

文章编号: 1009-3850(2007)04-0027-06

# 渤海湾盆地石炭—二叠系微量元素特征及其指相意义

苗耀<sup>1</sup>, 桑树勋<sup>1</sup>, 林会喜<sup>2</sup>, 陈世悦<sup>3</sup>, 李军<sup>1</sup>, 杨勇<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221008; 2. 胜利油田有限公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015; 3. 中国石油大学 地球与信息科学学院, 山东 东营 257000)

**摘要:** 本文采用 ICP-MS 测试分析技术, 对渤海湾盆地 4 口钻井 42 件石炭—二叠系岩心样进行了 Sr、Ba、Ga、V、Ni、Co 等沉积环境敏感元素的系统测试分析, 讨论 6 种元素含量及 Sr/Ba、Ba/Ga、Ni/Co 等比值的变化特征。除去 5 件样品中的异常点, 测试元素大多数集中的变化范围: Sr( $100 \sim 200 \times 10^{-6}$ ), Ba( $100 \sim 700 \times 10^{-6}$ ), Ga( $10 \sim 40 \times 10^{-6}$ ), V( $80 \sim 200 \times 10^{-6}$ ), Co( $5 \sim 30 \times 10^{-6}$ ), Ni( $15 \sim 45 \times 10^{-6}$ ), Sr/Ba 0.2~0.9, Ba/Ga 2~20, Ni/Co 1~4。根据微量元素指标特点结合岩相资料, 认为渤海湾盆地本溪组发育海相沉积, 太原组发育过渡相沉积, 山西组及其以上地层发育陆相沉积。元素指标中 Ba、Sr/Ba 和 Ba/Ga 沉积环境指示意义显著, 在判断渤海湾盆地石炭—二叠纪沉积相方面具有实用价值。

**关键词:** 渤海湾盆地; 石炭—二叠系; 微量元素; 沉积相

中图分类号: P512.2

文献标识码: A

渤海湾盆地位于华北地台东部, 是我国重要的油气产区之一<sup>[1]</sup>。区内的负向构造包括黄骅、冀中、临清、东濮、济阳、渤中、辽河等拗陷(图 1), 对于古生界来说, 所谓“渤海湾盆地”只是华北巨型克拉通盆地的一个组成部分<sup>[2]</sup>。渤海湾盆地中奥陶世以前基本全部为海水覆盖, 中奥陶纪以后, 在加里东运动影响下, 曾抬升为陆地, 遭受剥蚀。区内普遍缺失晚奥陶世至早石炭世地层。侏罗纪以前, 华北地台一直是一个冷和强的大陆岩石圈, 晚石炭世晚期到三叠纪, 华北地台由海陆交互相沉积逐渐转变为陆相盆地沉积<sup>[3,4]</sup>。华北地台在石炭—二叠纪发育过渡型陆表海潮坪沉积, 期间可能发生多期海水进退<sup>[5]</sup>。

用微量元素作为古环境恢复指标, 前人著述颇丰。Hatch(1992)等用 V/Ni、Ni/Co 等比值反演水体分层和氧化环境<sup>[6]</sup>; Walker(1963, 1968)和 Couch(1971)等用 B 元素含量和粘土矿物的吸附性恢复古盐度<sup>[7,8]</sup>; 海陆相地层划分的 Ga-Ba-Rb 图解, Sr/Ba、B/Ga 等指标已经被常规地用于区分海陆相。王益

友(1979)等在《几种地化标志在金湖拗陷阜宁群沉积环境中的应用》中提出该地区 Sr/Ba 比值大于 1.0 为海相沉积, 小于 0.6 是陆相沉积; B/Ga 小于 4 为淡水沉积, 大于 7 或 20 为海水沉积。判定沉积环境的元素指标数值具有地区差异。

笔者对渤海湾盆地罗 22、车古 207、曲古 2 井和曲古 3 井等 4 口钻井 42 件石炭—二叠系岩心样品, 采用 ICP-MS 测试分析技术, 进行了 Sr、Ba、Ga、V、Co、Ni 等多个沉积环境敏感元素的系统测试分析, 并结合已有的岩相资料, 寻求微量元素特征与沉积环境的对应关系。结果显示, 研究区内 Ba 元素含量和 Sr/Ba 比可以作为判断沉积相的较好指标, 海陆相分界值 Ba 为  $300 \times 10^{-6}$ , Sr/Ba 比为 0.4。元素 Sr、Ga 和 Ni/Co 比值可以作为辅助判据。

## 1 样品与测试

测试样品是渤海湾盆地内罗 22、车古 207、曲古 2 和曲古 3 井的石炭—二叠系岩心样, 共 42 件。其



图1 渤海湾盆地区域构造及采样点示意图

Fig. 1 Regional tectonics and sampling sites in the Bohai Gulf Basin

中,本溪组3件、太原组15件、山西组12件、下石盒子组9件、上石盒子组3件。岩性主要为碳质泥岩、暗色泥岩和泥岩(表1)。采集样品时,尽量保证样品的新鲜及代表性,避开副矿物等干扰,遵照有关标准统一缩分样品。测量元素为Sr、Ba、Ga、V、Co、Ni。样品粉碎至200目(0.074mm)后,经烘干、酸溶,制成溶液测试。烘干温度设计为100℃左右,溶样采用常规HCl+HNO<sub>3</sub>+HF+HClO<sub>4</sub>酸溶法。制成的待测溶液基本都为澄清溶液,个别样品中有少量沉淀残余。

测试在中国矿业大学分析测试中心质谱机组美国Thermo Elemental X7等离子源质谱仪上完成,质谱仪测试检出限小于 $0.5 \times 10^{-9}$ 。不同元素测试结果精密度(RSD/%,  $n=3$ )有所不同,V元素测试精密度较差,在20%左右;其他元素测试精密度一般都控制在5%以内。

## 2 测试结果与分析

全部测试数据中,Sr元素为(93.79~917.20) $\times 10^{-6}$ ,平均值为 $172 \times 10^{-6}$ ;Ba元素为(18.29~1160) $\times 10^{-6}$ ,平均值为 $455 \times 10^{-6}$ ;Ga元素为(0.25~44.20) $\times 10^{-6}$ ,平均值为 $26 \times 10^{-6}$ ;V元素

(0.01~237.70) $\times 10^{-6}$ ,平均值为 $124 \times 10^{-6}$ ;Co元素为(2.47~175.10) $\times 10^{-6}$ ,平均值为 $17 \times 10^{-6}$ ;Ni元素为(15.81~149.90) $\times 10^{-6}$ ,平均值为 $37 \times 10^{-6}$ (所列平均值均为去掉个别异常点以后的算术平均值)。异常点共计11个,分布在5个样品中,分别为3号样Ba、Ga、V异常低;6号样Sr异常高,Ba、Ga异常低值点;14号样Ba异常高;15号样品Co、Ni异常高;41号灰岩样品Ba、Ga异常低。除了41号灰岩样品位于本溪组,有异常点的样品都是山西组和太原组的。剔除11个异常点,4口钻井所在地区各元素测试结果后平均值见表2。

曲古2和曲古3井所在地理位置非常接近,推测石炭—二叠纪时沉积环境差别不大,如果把曲古2和曲古3井两地元素值看作相同环境内的小幅度变化,根据表2内数据,认为元素的地区差异不明显。

剔除异常点,测试元素数据与对应元素对,按地层分类,平均值分布见表3。测试结果中本溪组有一个灰岩样品,分析将其剔除。表3数据显示,Sr/Ba比与Sr、Ga, Ba/Ga比与Sr、Ba都具有良好的相关性,相关系数都在0.80以上。

表1 渤海湾盆地石炭—二叠系微量元素( $w_B/10^{-6}$ )测试结果

样品号	井名	深度/m	地层	岩性	Sr	Ba	Ga	V	Co	Ni
1	罗22	1771.3	山西组	碳质泥岩	213.70	647.50	31.53	237.70	24.32	61.04
2	罗22	1783.1	山西组	泥岩	130.30	694.70	29.74	125.20	12.12	30.51
3	罗22	1784.7	山西组	暗色泥岩	303.10	24.01	0.56	0.01	2.47	49.24
4	罗22	1793.1	山西组	泥岩	191.20	590.10	28.03	138.40	17.31	40.39
5	罗22	1796.6	山西组	泥岩	121.40	590.30	27.90	137.10	12.29	27.90
6	罗22	1804.0	太原组	泥岩	917.20	33.57	1.05	58.48	2.76	17.18
7	罗22	1808	太原组	泥岩	124.90	458.20	20.43	105.50	8.18	15.81
8	罗22	1812.8	太原组	暗色泥岩	130.80	435.20	18.88	102.60	18.22	31.48
9	罗22	1822.8	太原组	暗色泥岩	122.60	444.20	19.07	125.70	10.54	21.69
10	车古207	3478	下石盒子组	泥岩	150.10	423.00	21.57	104.60	12.06	32.07
11	车古207	3576	下石盒子组	泥岩	138.00	524.40	25.47	114.60	12.79	28.69
12	车古207	3622	山西组	泥岩	128.40	504.90	23.68	109.30	15.12	43.27
13	车古207	3678	山西组	泥岩	167.90	669.10	29.33	111.00	14.76	30.75
14	车古207	3730	太原组	泥岩	150.40	1160.00	44.20	122.90	16.54	31.58
15	车古207	3759	太原组	泥岩	94.01	173.60	13.98	134.50	175.10	149.90
16	车古207	3888	太原组	泥岩	134.00	205.70	13.14	122.80	15.38	24.10
17	车古207	3923	太原组	泥岩	152.40	688.40	30.01	142.70	16.32	31.57
18	车古207	3949.6	本溪组	暗色泥岩	130.60	227.80	23.21	154.90	19.76	40.65
19	曲古2	2844.7	上石盒子组	泥岩	105.60	106.50	37.16	122.60	10.40	27.19
20	曲古2	2849.9	上石盒子组	泥岩	105.30	278.80	19.36	99.37	14.02	17.07
21	曲古2	3480.5	太原组	泥岩	158.10	421.70	22.00	117.90	15.47	35.87
22	曲古2	3484.4	太原组	暗色泥岩	178.50	535.40	29.84	169.40	16.79	34.74
23	曲古2	3489.2	太原组	泥岩	132.00	476.60	25.63	114.30	25.33	46.19
24	曲古2	3502.7	太原组	碳质泥岩	378.10	309.90	23.41	227.70	16.29	40.39
25	曲古2	3503.4	太原组	泥岩	335.90	266.20	17.19	114.50	18.43	41.86
26	曲古3	3917.3	上石盒子组	泥岩	135.30	247.20	24.59	105.60	15.64	20.73
27	曲古3	4012.8	下石盒子组	泥岩	114.50	572.00	33.12	100.50	22.00	30.82
28	曲古3	4015.2	下石盒子组	泥岩	170.90	619.30	31.91	94.39	9.30	38.02
29	曲古3	4019.2	下石盒子组	碳质泥岩	148.20	583.80	30.04	137.90	55.78	70.68
30	曲古3	4021.7	下石盒子组	泥岩	177.60	636.70	33.38	99.21	12.36	26.74
31	曲古3	4042.9	下石盒子组	泥岩	196.30	717.60	38.17	98.00	69.81	84.87
32	曲古3	4047.5	下石盒子组	泥岩	104.80	563.70	26.53	115.60	9.10	21.69
33	曲古3	4056.2	下石盒子组	泥岩	155.40	659.00	33.39	101.00	22.75	80.24
34	曲古3	4058.6	山西组	泥岩	154.50	536.20	25.28	77.51	21.53	38.22
35	曲古3	4062.3	山西组	泥岩	150.80	566.50	31.90	146.60	8.53	35.72
36	曲古3	4063.8	山西组	泥岩	152.40	463.40	20.38	91.79	13.75	28.57
37	曲古3	4065.8	山西组	暗色泥岩	362.80	663.90	31.91	150.40	6.65	41.92
38	曲古3	4069.9	山西组	泥岩	165.10	635.40	34.81	111.90	9.66	32.18
39	曲古3	4255.8	太原组	暗色泥岩	184.20	318.90	22.82	146.70	12.34	23.01
40	曲古3	4257.2	太原组	泥岩	172.70	201.90	22.91	119.30	21.72	49.67
41	曲古3	4283.7	本溪组	灰岩	434.30	18.29	0.25	73.18	2.49	19.58
42	曲古3	4285.3	本溪组	泥岩	93.79	102.90	33.38	209.10	26.44	74.36

表2 各研究井中元素均值( $w_B/10^{-6}$ )一览表Table 2 Average contents of the trace elements ( $w_B/10^{-6}$ ) in individual wells

井	元素	Sr	Ba	Ga	V	Co	Ni
车古207		138.4	427.1	25.0	124.1	15.3	32.8
罗22		167.3	551.5	25.1	128.8	12.0	32.8
曲古	地区	186.1	455.8	27.1	122.7	19.0	40.0
	曲古2	199.1	342.2	24.9	138.0	16.7	34.8
	曲古3	180.8	505.5	27.9	116.4	20.0	42.2

### 3 曲古3井微量元素特征与沉积相浅析

前人研究认为,华北地台晚古生代时期发育海陆过渡相沉积,海水进退频繁,整体表现为海退沉积序列<sup>[10~12]</sup>。本文选取曲古3井为代表研究渤海湾地区的微量元素特征与沉积相变化。

曲古3井测试岩心共计17件,除去一个上石盒子组样品和一个本溪组灰岩样品,微量元素指标在岩性柱状上的变化见图2。

图2中,对于沉积相变化响应明显的指标有Ba、Sr/Ba和Ba/Ga,这三项指标表现出一致的三段式分布。其中,Ba值在本溪组靠近局限台地的潮坪相接近 $100 \times 10^{-6}$ ,太原组潮坪相在 $(200 \sim 320) \times 10^{-6}$ 间变化,山西组以上的河流相沉积物中增加到 $500 \times 10^{-6}$ 以上(仅有一低值点为 $463 \times 10^{-6}$ )。Ba含量由低到高的变化反映出海退沉积序列。这种海退现象在另一项常规的海陆相指标Sr/Ba比的变化上也有所表现: Sr/Ba本溪组时为0.91,太原组内从0.86变化到0.58,山西组以上大致在0.2~0.3间变化,仅在山西组内有一个异常高值点0.55(临近前述的Ba异常低值点)。Ba与Ga变化线相似,因此分析Ba/Ga变化情况,发现Sr/Ba与Ba/Ga具有良好

的相关性,相关系数为0.85;Ba/Ga值也表现为三阶变化:3.8~14.17~23。

Ni/Co比值也是一种常用的指示沉积环境的地化指标,可以用来反演富氧情况。颜佳新在他的文章中总结前人研究成果:Ni/Co比值小于5.0是富氧环境,比值在5.0~7.0之间是贫氧环境<sup>[13]</sup>。曲古3井Ni/Co比值在地层中的变化表现出一定的随机性,变化范围1.2~4.2,反映富氧环境,且可以用当时华北地台的陆表海沉积古地理解释。山西组内有一个异常高点6.3,同一点Sr、Sr/Ba异常高,且相邻点有Ba异常低值,推测此处发生海侵。

### 4 讨论与结论

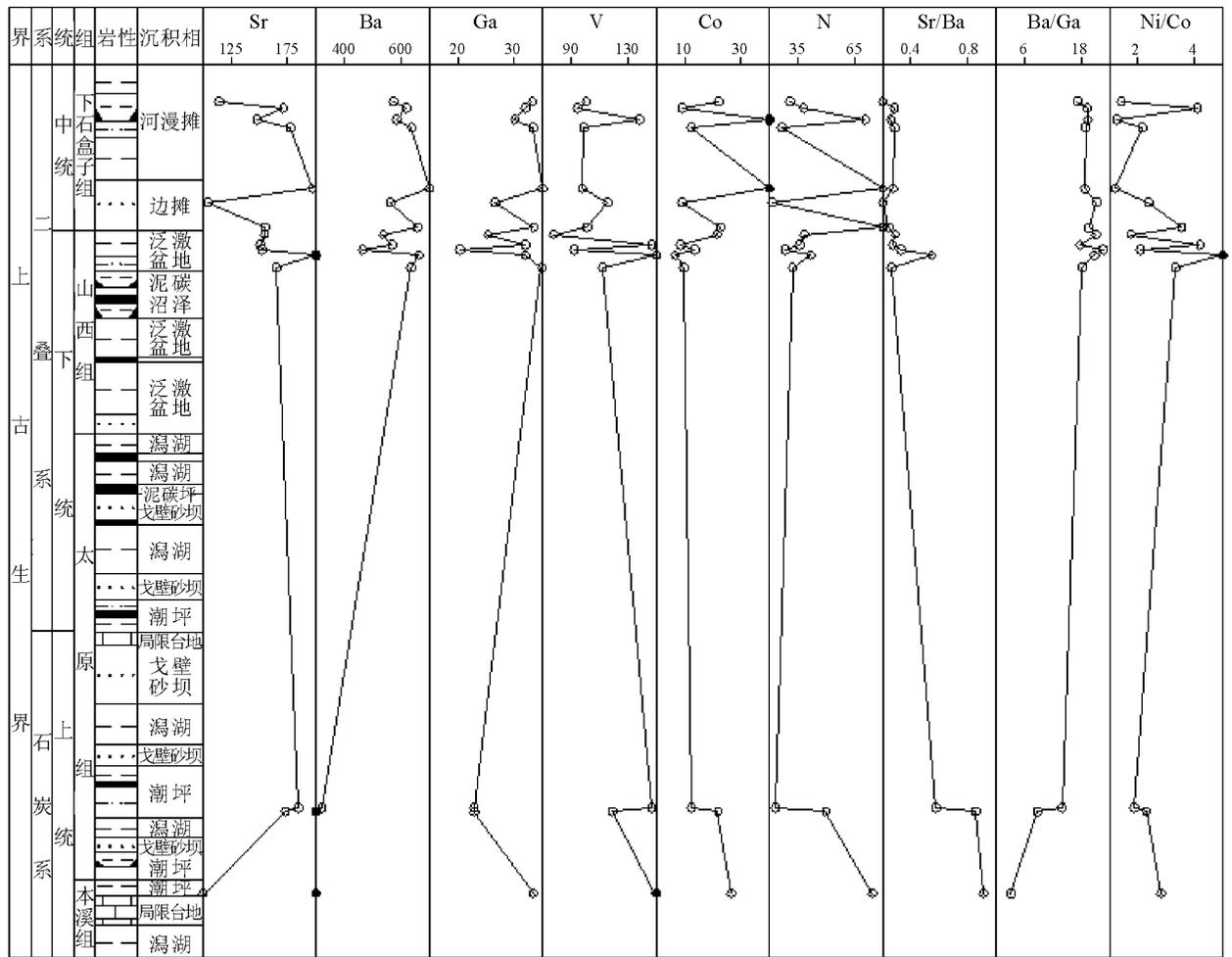
根据样品微量元素测试结果,除去个别异常点,几种测试元素在渤海湾地区石炭—二叠系中的变化范围是: Sr $(100 \sim 200) \times 10^{-6}$ , Ba $(100 \sim 700) \times 10^{-6}$ , Ga $(10 \sim 40) \times 10^{-6}$ , V $(80 \sim 200) \times 10^{-6}$ , Co $(5 \sim 30) \times 10^{-6}$ , Ni $(15 \sim 45) \times 10^{-6}$ 。

Sr、Ba是化学性质相似的碱土金属,在不同环境中会由于地球化学行为发生分离<sup>[14]</sup>。通常,陆相沉积物相对富Ba贫Sr,海相沉积物相对富Sr贫Ba; Sr/Ba比是应用广泛的古盐度恢复指标,通常Sr/Ba比值大于1指示海相环境,而具体分界值可以因地区不同而有所差别,但共同的规律是Sr/Ba比值越大,盐度越大。曲古3井中Sr/Ba比值从本溪组的0.9逐渐减小到0.2,很明显地反映了海陆相变化,这种沉积环境的变化也可以从Ba值从 $100 \times 10^{-6}$ 逐渐图中数值单位:  $10^{-6}$ ; 实测数值超出示数 $\pm 20\%$ 用实心点区分增加到 $500 \times 10^{-6}$ 以上的变化现象中得到验证。

曲古3井中,Sr变化规律不明显,其中在本溪组出现异常低值,推测是因为受到附近局限台地相内生屑灰岩发育的影响; Sr、Ba变化趋势大致相同,估

表3 微量元素指标均值( $w_B/10^{-6}$ )在区域地层组中的分布Table 3 Average contents of the trace elements ( $w_B/10^{-6}$ ) and relative ratios in individual formations

地层	元素	Sr	Ba	Ga	V	Co	Ni	Sr/Ba	Ba/Ga	Ni/Co
上石盒子组		115.4	210.8	27.0	109.2	13.4	21.7	0.5	9.1	1.7
下石盒子组		150.6	588.8	30.4	107.3	25.1	46.0	0.3	19.5	2.3
山西组		186.8	596.5	28.6	130.6	13.2	38.3	0.3	21.0	2.9
太原组		174.9	379.7	23.1	128.3	26.0	39.7	0.4	17.5	2.3
本溪组		112.2	165.4	28.3	182.0	23.1	57.5	0.7	6.4	2.4



图中数值单位:  $10^{-6}$ ; 实测数值超出示数 $\pm 20\%$ 用实心点区分

图2 曲古3井元素变化曲线与岩性、沉积相柱状图

Fig. 2 Column showing the variations in trace element curves, lithology and sedimentary facies in the Qugu-3 well

计是因为采集的样品多数位于山西组及其上部的陆相沉积地层中, 沉积环境相对稳定, 元素赋存主要表现为同为碱土元素的相似性。Ga 位于元素周期表第三主族, 是一种亲石元素。Ga、Ba 都是陆相指标, 在陆相环境中含量较高。在元素地球化学中, 常用性质相似的元素互相比, 通过研究元素对的变化反演沉积环境, 如 Sr/Ba、B/Ga 和 Co/Ni 等。研究曲古3井 Ba/Ga 比值, 其数值分布具有相当的规律性, 可以与 Sr/Ba、Ba 等指标互相验证。

根据微量元素特征, 结合前人研究成果, 认为渤海湾盆地晚古生代本溪组发育海相沉积, 太原组发育过渡相, 山西组及其上部地层发育陆相沉积。微量元素指标中 Ba 含量、Sr/Ba 比和 Ba/Ga 比指相意义显著(表4)。

表4 沉积相的微量元素指标

Table 4 Trace element indicators for sedimentary facies

沉积相	Ba/ $10^{-6}$	Sr/Ba	Ba/Ga
陆相	> 400	< 0.4	> 16
过渡相	100 ~ 400	0.8 ~ 0.4	10 ~ 16
海相	< 150	> 0.8	< 10

参考文献:

[1] 张文昭. 中国含油气盆地的演化[J]. 中国矿业, 1995, 4(6): 139-146.  
 [2] 朱炎铭, 秦勇, 范炳恒, 等. 渤海湾盆地三叠系沉积厚度恢复及其意义[J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30(2): 147-153.  
 [3] 邱瑞照, 邓晋福, 周肃, 等. 华北地区岩石圈类型. 地质与地球物理证据[J]. 中国科学 D 辑, 2004, 34(8): 104-118.

- [4] 梅孜文, 黎彤. 华北地台沉积盖层的构成及演化[J]. 沉积学报, 1994, 12(3): 111—119.
- [5] 陈世悦, 刘焕杰. 华北地台东部石炭—二叠纪岩相古地理特征[J]. 中国区域地质, 1997, 16(4): 132—140.
- [6] HATCH J R, LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas U. S. A [J]. Chemical Geology, 1992, 99: 65—82.
- [7] COUCH E L. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data [J]. AAPG Bull. 1971, 55: 1829—1839.
- [8] Walker CT, Evaluation of Boron as a Palaeosalinity Indicator and its Application to Off-shore Prospects [J]. AAPG, 1968 55: 571—778.
- [9] 王益友, 郭文莹, 张国栋. 几种地化标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用[J]. 同济大学学报, 1979, 7(2): 51—60.
- [10] 李明娟, 张洪年, 胡宗全. 济阳拗陷上古生界层序划分与等时格架划分[J]. 石油物探, 2006, 45(1): 105—111.
- [11] 陈世悦, 刘焕杰. 华北地台东部石炭—二叠纪岩相古地理特征[J]. 中国区域地质, 1997, 16(4): 132—140.
- [12] 张泓, 何宗莲, 王安民. 华北地台北部晚石炭世古植被演替及其古气候解释[J]. 西北地质科学, 1997, 18(2): 123—134.
- [13] 颜佳新, 徐四平, 李方林. 湖北巴东栖霞组缺氧沉积环境的地球化学特征[J]. 岩相古地理, 1998, 18(6): 27—33.
- [14] 史忠生, 陈开远, 史军, 等. 运用锶钡比判定沉积环境的可行性分析[J]. 断块油气田, 2003, 10(2): 12—16.
- [15] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.

## Trace element signatures of the Carboniferous—Permian deposits in the Bohai Gulf Basin and their facies significance

MIAO Yao<sup>1</sup>, SANG Shu-xun<sup>1</sup>, LIN Hui-xi<sup>2</sup>, CHEN Shi-yue<sup>3</sup>, LI Jun<sup>1</sup>, YANG Yong<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu, China; 2. Research Institute of Geological Sciences, Shengli Oil Field Corporation, Dongying 257015, Shandong, China; 3. College of Geo-resources and Information, China University of Petroleum, Dongying 257000, Shandong, China)

**Abstract:** The present paper deals with the contents of the elements Sr, Ba, Ga, V, Ni and Co, and the ratios of Sr/Ba, Ba/Ga and Ni/Co analyzed by using ICP-MS technique for 42 pieces of the Carboniferous—Permian core samples from four wells in the Bohai Gulf Basin, and gives the following analyses: Sr =  $(100 \sim 200) \times 10^{-6}$ , Ba =  $(100 \sim 700) \times 10^{-6}$ , Ga =  $(10 \sim 40) \times 10^{-6}$ , V =  $(80 \sim 200) \times 10^{-6}$ , Co =  $(5 \sim 30) \times 10^{-6}$ , Ni =  $(15 \sim 45) \times 10^{-6}$ , Sr/Ba = 0.2 ~ 0.9, Ba/Ga = 2 ~ 20, Ni/Co = 1 ~ 4. The results of research show that the marine deposits are developed in the Benxi Formation, the transitional deposits in the Taiyuan Formation, and the continental deposits in the Shanxi Formation and its overlying strata in the Bohai Gulf Basin.

**Key words:** Bohai Gulf Basin; Carboniferous—Permian deposits; trace element; sedimentary facies