

引用格式:毛光周,刘晓通,安鹏瑞,等.无机地球化学指标在古盐度恢复中的应用及展望[J].山东科技大学学报(自然科学版),2018,37(1):92-102.

MAO Guangzhou, LIU Xiaotong, AN Pengrui, et al. Application and outlook of inorganic geochemical indexes reconstruction of palaeosalinity[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2018, 37(1): 92-102.

# 无机地球化学指标在古盐度恢复中的应用及展望

毛光周<sup>1,2,3</sup>,刘晓通<sup>1,2</sup>,安鹏瑞<sup>1</sup>,孟令强<sup>1</sup>,杨锋杰<sup>1,3</sup>,陈雷<sup>1,3</sup>

(1. 山东科技大学 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室,山东 青岛 266590;

2. 山东省地质科学研究院 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室,

山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室,山东 济南 250013;

3. 现代古生物学和地层学国家重点实验室(中国科学院南京地质古生物研究所),江苏 南京 210008)

**摘要:**古盐度是古环境研究中的热点问题之一,无机地球化学指标在古盐度的恢复中起着重要的作用。本文通过对沉积磷酸盐法、硼元素法、同位素法、稀有气体元素法、元素比值法、 $\text{Na}^+$ 浓度法进行归纳与总结,结合地质实际,简述各方法在古盐度重建中的应用及注意事项,并根据各方法的研究现状及局限性,对无机地球化学方法的发展作出展望,为海陆相划分、古环境恢复以及新方法的探索等提供参考。

**关键词:**同位素;元素比值;古盐度;沉积环境;地球化学

中图分类号:P595;P597

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2018)01-0092-11

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2018.01.009

## Application and Outlook of Inorganic Geochemical Indexes in Reconstruction of Palaeosalinity

MAO Guangzhou<sup>1,2,3</sup>, LIU Xiaotong<sup>1,2</sup>, AN Pengrui<sup>1</sup>,

MENG Lingqiang<sup>1</sup>, YANG Fengjie<sup>1,3</sup>, CHEN Lei<sup>1,3</sup>

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource Utilization Subordinated to the Ministry of Land and Resources, Key Laboratory of Metallogenic Geological Process and Resources Utilization in Shandong Province, Shandong Institute of Geological Science, Jinan, Shandong 250013, China;

3. State Key Laboratory of Palaeobiology and Stratigraphy

(Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, CAS), Nanjing, Jiangsu 210008, China)

**Abstract:** Palaeosalinity is a hotspot in palaeoenvironment research and the indexes of inorganic geochemistry play a significant part in the reconstruction of palaeosalinity. This paper first summarized the methods used in the reconstruction of palaeosalinity, including the sedimentary phosphate method, boron element methods, isotope methods, noble gas methods and  $\text{Na}^+$  concentrations method. Then it sketched the applications of these methods and corre-

收稿日期: 2017-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(41572063,U1663201);国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室和山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室开放课题(2013003);国家重点研发计划深地资源勘查开采重点专项(2016YFC0601001);现代古生物学和地层学国家重点实验室(中国科学院南京地质古生物研究所)开放课题(173118);山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室开放课题(DMSM201403)

作者简介:毛光周(1978—),男,甘肃甘谷人,副教授,博士,主要从事岩矿地球化学、能源地质方面的教学与研究工作。

E-mail: gzmaonjunwu@163.com

sponding precautions based on geological evidence. Finally, it gave the outlook of the development of inorganic geochemistry method according to the research status and limitations of these methods. This study could provide some references for the division of marine facies and continental facies, the reconstruction of palaeoenvironment, and the exploration of new methods.

**Key words:** isotope; element ratio; palaeosalinity; sedimentary environment; geochemistry

古盐度恢复对于了解古环境的形成与演变、划分海陆沉积环境、研究矿产资源的储存与富集都具有重要意义<sup>[1-5]</sup>。而不同盐度条件形成沉积物的元素分配及其同位素的组成差异使得无机地球化学指标成为古盐度恢复的重要方法与手段<sup>[5-7]</sup>。孙顺才<sup>[8]</sup>通过沉积磷酸盐法对高邮凹陷的古盐度进行探讨,认为该方法有助于区分海陆相地层,但受沉积环境影响较大。许璟等<sup>[9]</sup>利用 Adams 和 Couch 古盐度计算公式、Walker 相当硼判定法及锶钡比值法定量-半定量地分析了塔里木盆地不同地区石炭系泥岩沉积时的古盐度特征,并对沉积环境演化进行分析。Yang 等<sup>[10]</sup>利用介形纲动物壳体的微量元素比值对西藏纳木错湖近 12 000 a 古盐度进行了研究,其中 Mg/Ca、Sr/Ca 指标在研究区具有较强的适用性。黄云飞等<sup>[11]</sup>利用硼元素法、锶钡比值、硼镓比值等对准噶尔盆地玛湖下三叠统百口泉组古盐度进行了恢复,认为当时的水体环境为淡水-微咸水环境。

无机地球化学指标类型多样,前人对各指标进行过总结,但往往较为笼统地介绍指标类型及判别意义,忽略对其适用的地质背景、具体方法、影响因素以及校正方式等的阐述<sup>[12-13]</sup>。为此,本文结合地质背景,阐述不同指标的应用条件、注意事项及展望,以期为不同沉积环境、不同地史时期的古盐度恢复工作寻找较为合理的方法。

## 1 沉积磷酸盐法

在海相和非海相沉积物中,都含有一定量的磷酸盐矿物。Nelson<sup>[14]</sup>通过对美国海湾、海槽、河口三角洲现代沉积物的研究,总结出古盐度的计算公式:

$$F_{\text{cap}} = 0.09 \pm 0.026 S_p. \quad (1)$$

其中:  $F_{\text{cap}}$  为磷酸钙比值( $F_{\text{cap}}$ (磷酸钙组分)=磷酸钙/(磷酸铁+磷酸钙));  $S_p$  为古盐度,单位‰。

该公式适用于海陆相地层盐度的划分,为沉积相的研究提供某些定性或定量标志<sup>[15]</sup>。蓝先洪等<sup>[16]</sup>通过对国内外现代和古代湖相和海相沉积磷酸盐的  $F_{\text{cap}}$  以及相应的盐度值比较发现,  $F_{\text{cap}}$  与盐度呈正相关关系,  $F_{\text{cap}} < 0.4$  为陆相,  $F_{\text{cap}} > 0.80$  为海相<sup>[16]</sup>。张翔等<sup>[17]</sup>利用该方法对鄂尔多斯盆地西部石千峰组  $F_{\text{cap}}$  进行计算(表 1),其值为 0.008 6~0.816 7,平均 0.183,认为该区沉积时的水体环境为淡水-微咸水,与其他指标的判定结果基本一致。

该方法的局限性:①分析的样品不能混有碎屑含磷杂质,因此河流和河口沉积物样品不适于该方法<sup>[15]</sup>;② $\text{CaPO}_4$  在成岩阶段相对富集,而磷酸铁在有  $\text{H}_2\text{S}$  存在的还原环境中,常转变为  $\text{FeS}_2$ ,这使得计算出的盐度高于真实值<sup>[18]</sup>。

## 2 硼元素法

硼元素对盐度的变化反应灵敏,可以利用硼元素进行古盐度分析,主要有以下 3 种方法:

### 2.1 Walker 法

Walker 等<sup>[19]</sup>认为,相当硼含量可用于划分盐度区间(划分标准见表 2),其计算公式为:

$$\text{相当硼含量} = 8.5 \times \text{吸附硼含量}/\text{样品 K}_2\text{O} \text{ 百分含量} \quad (2)$$

硼、钾换算曲线见图 1。

表 1 鄂尔多斯盆地西部石千峰组  $F_{\text{cap}}$  值<sup>[17]</sup>

Tab. 1 The  $F_{\text{cap}}$  values of Shiqianfeng formation in Western Ordos basin

剖面	$F_{\text{cap}}$	剖面	$F_{\text{cap}}$
深井	0.268 5	马拉盖图	0.176 65
二道沟	0.075 1	卡布棋	0.024 37
紫石崖	0.409 9	沙巴太	0.049 9
三道沟	0.665 4	汝箕沟	0.162 65
周公庙	0.010 71	呼鲁斯太	0.816 68

Walker 方法适用盐度范围广<sup>[20]</sup>,但样品仅限于成分简单、以伊利石为主的泥岩样品<sup>[11]</sup>。

## 2.2 Adams 法

Admas<sup>[21]</sup>通过大量分析,得到计算古盐度的回归方程:

$$Y = 0.0977X - 7.043。 \quad (3)$$

其中:Y 为水介质的古盐度,单位‰;X 为粘土岩中的相当硼含量, $\times 10^{-6}$ 。

Adams 方法适用盐度范围较广(16‰~33‰),但未考虑粘土矿物的多样性,仅适用于粘土矿物较为单一,以伊利石为主的样品<sup>[22]</sup>。

## 2.3 Couch 法

佛伦德奇吸收方程表明,粘土矿物从水体中吸收的硼元素含量与古水体的盐度呈双对数关系,即:

$$\lg B = C_1 \lg S + C_2。 \quad (4)$$

其中:B 为吸收硼含量,单位为  $10^{-6}$ ;S 为盐度,单位为‰;C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 是常数。

Couch<sup>[23]</sup>根据佛伦德奇吸收方程得出如下方程:

$$S_p = \lg B * -0.11, \quad (5)$$

其中:B \* 为“校正 B”含量,‰。计算古盐度时需换算成  $10^{-6}$ 。

考虑到粘土矿物对硼的吸附作用,Couch 提出了新的“校正硼”的公式:

$$B_k = B_t / (4X_i + 2X_m + X_k)。 \quad (6)$$

其中:S<sub>p</sub> 为古盐度;B<sub>k</sub> 为高岭石吸附的硼含量;B<sub>t</sub> 为粘土矿物吸收硼总量;X<sub>i</sub>、X<sub>m</sub>、X<sub>k</sub> 分别为伊利石、蒙脱石、高岭石百分数。

Couch 方法适用于盐度变化范围较广(1‰~35‰),粘土矿物成分复杂的泥岩样品<sup>[23]</sup>。

在运用硼元素法时,一定要先确认样品的矿物成分,根据矿物组成确定具体的方法,前人<sup>[2,11,24]</sup>研究成果表明,Couch 公式不仅可以排除非粘土矿物的影响,而且考虑了多种粘土矿物的存在及其吸附能力的差别,古盐度适用范围较广,因此 Couch 法计算的古盐度较为准确。陈洪德等<sup>[2]</sup>利用 Couch 法对鄂尔多斯山西组古盐度进行计算,发现太原组-石盒子组底部盐度具有明显降低的趋势,且在山 1 段与山 2 段存在明显的古盐度旋回,表明该时期存在两个较大级别的海侵-海退旋回,且山 1 期的海侵规模较山 2 期有所减小。

## 3 同位素法

同位素的分馏作用与盐度之间存在一定相关关系<sup>[25]</sup>。目前利用同位素恢复古盐度的方法主要有硼同位素法、碳氧同位素法、锶同位素法等。

### 3.1 硼同位素

通常情况下,把<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B 比值作为硼同位素的表征,在进行古盐度推测时,常采用 δ<sup>11</sup>B 指标,其计算公式为<sup>[26]</sup>:

$$\delta^{11}B(\%) = [(^{11}B/^{10}B)_{\text{样品}} / (^{11}B/^{10}B)_{\text{标准}} - 1] \times 1000。 \quad (7)$$

其中,(<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B)<sub>标准</sub> 为美国国家标准局(National Institute of Standards and Technology, NIST)推荐的 SRM951 硼酸样品<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B,该比值为  $4.04362 \pm 0.00137$ 。

对于蒸发成因的硼酸盐,海相硼酸盐 δ<sup>11</sup>B = +18‰~+32‰,平均 +25‰,陆相硼酸盐硼同位素组成变化较大,δ<sup>11</sup>B 值为 -31‰~-+10‰,平均 -4‰<sup>[26]</sup>,非海相与海相蒸发岩

表 2 相当硼含量判别古盐度标准<sup>[19]</sup>

Tab. 2 Standard of EBC for distinction of palaeosalinity

相当硼含量/ $10^{-6}$	古盐度环境
>400	超盐度
300~400	正常海水
200~300	半咸水
<200	低盐度

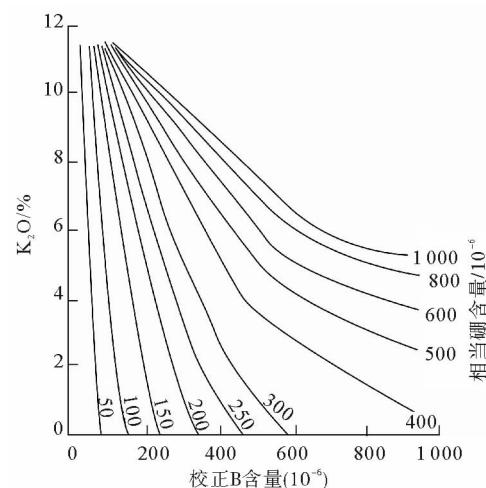


图 1 计算相当硼含量偏离曲线<sup>[19]</sup>

Fig. 1 Departure curves for computed equivalent boron

$\delta^{11}\text{B}$  值的显著差可用来判别其沉积环境<sup>[27]</sup>。根据前人研究结果,Xiao 等<sup>[27]</sup>认为负的  $\delta^{11}\text{B}$  值通常表征非海相蒸发沉积,而正  $\delta^{11}\text{B}$  值则表征卤水沉积和海相蒸发沉积。虽然硼同位素在海洋古 Ph 重建方面被广泛应用<sup>[28-29]</sup>,但在古盐度恢复方面,目前尚未找到理想方法,部分学者<sup>[30-32]</sup>采用将研究区样品  $\delta^{11}\text{B}$  值与前人所测不同环境沉积岩的  $\delta^{11}\text{B}$  值进行比较的方法,推测当时的沉积环境。唐启亮等<sup>[31]</sup>对比了老挝龙湖矿区  $\delta^{11}\text{B}$  值与不同硼源的  $\delta^{11}\text{B}$  值,发现研究区  $\delta^{11}\text{B}$  值介于海水与陆相地下水之间(图 2),推测其为半咸水沉积环境。

### 3.2 碳氧同位素

Keith 和 Weber<sup>[33]</sup>根据数百个侏罗纪以来沉积的海相灰岩和淡水灰岩的同位素数据,提出同位素系数( $Z$ )的经验公式:

$$Z = 2.048(\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498(\delta^{18}\text{O} + 50) \quad (8)$$

若  $Z > 120$ , 则为海相灰岩; 若  $Z < 120$ , 则为淡水灰岩(湖相碳酸岩)。

碳同位素也可用于古盐度的恢复: 淡水沉积物  $\delta^{13}\text{C} (\text{‰})$  在  $-5\text{‰} \sim 15\text{‰}$  范围内; 海相灰岩  $\delta^{13}\text{C}$  在  $-5\text{‰} \sim 5\text{‰}$  范围内<sup>[34]</sup>。

也可单独利用氧同位素进行古盐度的定量恢复: 陈萍等<sup>[35]</sup>利用有孔虫壳体氧同位素值  $\delta^{18}\text{O}_F$  与  $SST_{\text{Mg/Ca}}$  求出海水氧同位素背景值  $\delta^{18}\text{O}_w$ , 利用 Rostek 等<sup>[36]</sup>计算出的北印度洋  $\delta^{18}\text{O}_w$  古盐度的线性关系式对东北印度洋 260 Ka 以来的古盐度进行恢复, Rogers<sup>[37]</sup>也利用该方法重建了澳大利亚西部近 35 Ka 的海水古盐度。但该方法适用盐度范围小, 且  $\delta^{18}\text{O}_w$  与古盐度的相关性也因研究区的不同而存在差异, 运用时需建立该研究区  $\delta^{18}\text{O}_w$  与古盐度的关系方程。

值得注意的是, 由于较老岩层(侏罗纪之前)多经受了较强的成岩作用, 致使原生沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  发生了改变<sup>[14,38]</sup>, 其中, 碳酸盐中氧同位素对沉积期后的变化最敏感, 这就降低了其指示古盐度的准确性, 而对中新生代碳酸盐岩而言, 该类方法常常是有效的<sup>[38]</sup>, 因此, 在运用时, 应注意碳酸盐岩的形成时代及其对古环境原始信息保存的完好性。碳酸盐岩对古环境原始信息的保存性检验常采用以下方法: ①当  $\text{Mn/Sr} < 10$ (更严格的标准:  $\text{Mn/Sr} < 2 \sim 3$ ) 时, 表明碳酸盐岩保留了原始碳同位素组成<sup>[39]</sup>; ②当  $\delta^{18}\text{O} < -5\text{‰}$  时, 已经遭受沉积期后蚀变; 当  $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$  时, 数据已不能使用<sup>[38,40]</sup>; ③ $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  不具明显的相关性, 则岩石基本未受到成岩作用的影响<sup>[25]</sup>。

### 3.3 锶同位素

假设混合水体仅为淡水与海水的混合, 且沉积时混合水体的组分与现今的组分相似, 那么便可以利用锶同位素进行古盐度的恢复<sup>[41-42]</sup>。根据混合水体中壳体或碳酸盐岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值就可定量求出混合水体的(古)盐度或哪种水体占主导地位, 来进行(古)沉积环境的判别<sup>[37]</sup>。目前有以下 2 种传统方法:

①利用  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ —盐度关系图或混合水体的  $\epsilon_{\text{Sr}}$ —盐度关系图, 投点求得古盐度及其变化<sup>[42-43]</sup>。

②通过河水端元的 Sr 含量、 $\epsilon_{\text{sr}}$  比值以及样品的 Sr 含量先求出(古)海水端元占混合水体的比例  $X$  ( $X = 1\%, 2\% \dots 100\%$ ), 再利用公式  $S_{\text{sr}} = 35\% X$  计算出古盐度<sup>[36]</sup> ( $X$  值求法及公式推导详见文献[42])。

Widerlund 等<sup>[42]</sup>测定了波罗的海海水端元的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和 Sr 含量, 并计算或测量了次级盆地河水端元的 Sr 含量及  $\epsilon_{\text{sr}}$ , 绘制混合水体  $\epsilon_{\text{Sr}}-\text{S}_{\text{sr}}$  关系图(图 3), 并通过软体动物壳体半化石的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $\epsilon_{\text{Sr}}$ , 与  $^{14}\text{C}$  定年结合, 得到 Bothnian 湾和 Bothnian 海在 6 500~3 000 cal. B. P. 的古盐度变化(图 4)。此外, Jan 等<sup>[44-45]</sup>根据鲨鱼牙齿化石的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与  $\delta^{18}\text{O}_P$  的关系对古盐度进行了定性恢复。需要注意的是成岩作用可能会使碳酸盐岩或生物壳体的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  发生较大偏差, 测试前需判断成岩作用对样品的影响<sup>[42,44]</sup>。

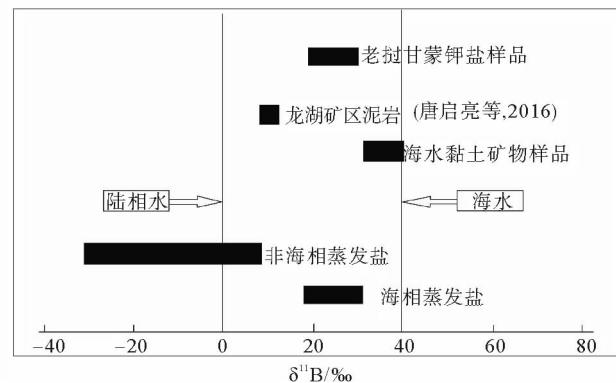


图 2 不同硼源的  $\delta^{11}\text{B}$  值<sup>[31]</sup>

Fig. 2 The values of  $\delta^{11}\text{B}$  from different sources

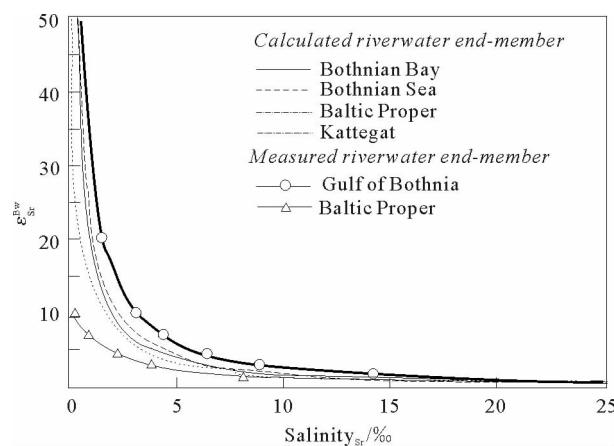
图 3 波罗的海主要次级盆地锶同位素—古盐度曲线<sup>[42]</sup>

Fig. 3 Strontium isotope data ( $\epsilon_{\text{Sr}}^{\text{Bw}}$ ) vs. Salinity<sub>Sr</sub> for the major Baltic sub-basins

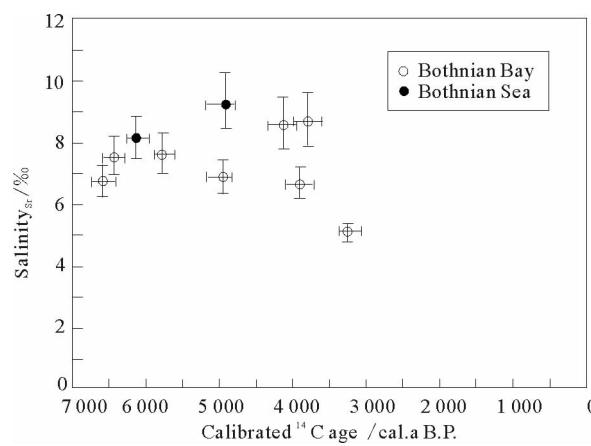
图 4 古盐度—软体动物壳体化石校正<sup>14</sup>C 年龄投点图<sup>[42]</sup>

Fig. 4 Calculated palaeosalinities (Salinity<sub>Sr</sub>) vs. calibrated <sup>14</sup>C age ranges ( $2\sigma$ ) for subfossil mollusc shells

#### 4 稀有气体法

水中稀有气体的浓度取决于水中气体与大气交换时的物理条件(水温、气压、盐度)。与空气分离之后,水中稀有气体的浓度基本保持不变,从而较好地保存了水体与大气最后一次接触的物理条件,因此利用稀有气体可以对古环境进行重建<sup>[46-47]</sup>。由于放射性成因的 He 元素存在,使得水中 He 浓度无法真实地反应水体与大气最后一次接触时的物理条件,因此在古盐度重建中 He 并不能得到有效的应用。除了元素 He 以外,地下水所含的其他稀有气体主要有 2 个来源:①平衡状态下溶解于水中的稀有气体;②过量空气的补充<sup>[47]</sup>。因此,稀有气体的浓度可描述为:

$$C_{i,m} = C_{i,eq} + C_{i,ex} \quad (9)$$

其中,  $i$  为 Ne, Ar, Kr, Xe;  $C_{i,m}$  表示实测稀有气体的浓度(以摩尔浓度计,下同);  $C_{i,eq}$  表示平衡时的稀有气体浓度;  $C_{i,ex}$  表示过量气体浓度。

在封闭的地下水体系中,稀有气体浓度的非线性方程可表示为:

$$C_{i,m}(T, S, P, A, M) = C_{i,ep}(T, S, P) + (1-F)AZ_i/(1+FAZ_i/C_{i,m}) \quad (10)$$

其中,  $F$  为过剩气体的分馏参数;  $C_{i,ep}(T, S, P)$  表示在某温度、盐度、大气压下潮湿空气的稀有气体平衡浓度;  $A$  表示单位水体中溶解的干燥气体初始量;  $Z_i$  表示干燥空气中稀有气体  $i$  的浓度。详细推导过程见文献[48-49]。理论上,根据海水(或 NaCl 为主的水体)沉积物中处于封闭状态的稀有气体的浓度,利用式(10)便可计算出某一时期的古盐度<sup>[48-49]</sup>。然而,由于每一种稀有气体的实测浓度存在误差,受误差传递影响较大,如需考虑 3 个及以上变量时,采用加权最小二乘法可以减小误差的影响,获得较准确的结果<sup>[47,50-51]</sup>(计算方法详见[50])。

而在非海相沉积如碱水沉积中,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  含量较高,对气体捕获能力较 NaCl 弱<sup>[51]</sup>,因此,在利用稀有气体法时,需利用盐度因子  $\alpha_i$ (计算方法见文献[52])对  $C_{i,ep}$  进行校正<sup>[52-53]</sup>。Tomonaga 等<sup>[52]</sup>通过该方法对凡湖沉积物中孔隙水的古盐度进行计算,重建了湖底沉积序列顶部 20 m 的古盐度(大约 55 ka BP),与实测孔隙水的盐度具有较好的一致性(图 5)。Tomonaga 等<sup>[53]</sup>、Ballentine 等<sup>[5]</sup>也指出,稀有气体法仅能对古盐度进行粗略计算,且计

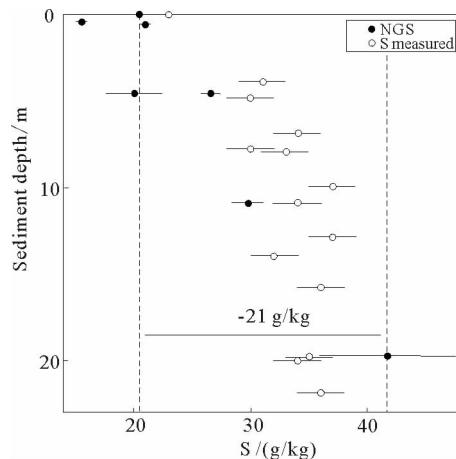
图 5 稀有气体古盐度与实测孔隙水古盐度<sup>[47]</sup>

Fig. 5 Inferred noble-gas salinities (NGSs) and measured pore water salinities

算值较真实值偏低。由于扩散作用的影响,稀有气体的浓度信号会随着埋藏时间的增加而减弱,因此可重建古盐度的年代(深度)有限<sup>[54]</sup>,运用时需对气体的分子扩散率进行检测<sup>[52-53]</sup>。

## 5 元素比值法

元素的比值可指示古盐度环境,在古环境研究中得到了广泛的应用<sup>[55-58]</sup>。 $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Fe})$ 、 $(\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3) \times 100$ 、 $\text{B}/\text{Ga}$ 、 $\text{Sr}/\text{Ba}$ 、 $\text{Rb}/\text{K}$ 、 $\text{K}/\text{Na}$ 是常用的定性判别指标,各指标的划分标准见表3。

值得注意的是, $\text{Sr}/\text{Ba}$ 、 $\text{B}/\text{Ga}$ 反映的是沉积介质盐度的变化,在咸化的陆相沉积环境中可具有很高比值,不能直接作为海陆相划分的标志<sup>[55,58]</sup>,因此在利用其区别海侵时应非常谨慎<sup>[11,58]</sup>,需结合矿物岩石标志、古生物标志、沉积相标志等综合分析<sup>[60]</sup>。此外,也可以利用介壳类壳体的元素比值定量模拟湖水古盐度,其公式为<sup>[61]</sup>:

$$S = [([\text{M}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{介壳}}/K_D(\text{M}^{2+}) - B]/A ; \quad (11)$$

其中,S为湖水盐度,A、B为常数,可根据现代湖水 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 含量与盐度的测定获得。 $K_D(\text{M}^{2+}) = ([\text{M}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{介壳}}/[\text{M}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{宿生水}}$ , $\text{M}^{2+}$ 指所涉及的微量元素,通常为 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 等, $[\text{M}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 为摩尔浓度比。

该方法在湖泊沉积物分析中较为常用,如曹建廷等<sup>[62]</sup>利用现生介形虫*Limnocythere cf. inopinata*与湖水的 $\text{Sr}/\text{Ca}$ 比值分析得出 $K_D$ 平均值为1.064,又根据岱海不同地点采集水样湖水盐度(S)与湖水 $\text{Sr}/\text{Ca}$ 比值,模拟建立岱海湖水盐度与湖水 $\text{Sr}/\text{Ca}$ 比值函数关系式:

$$S = 0.370\,151 \times [\text{N}(\text{Sr})/\text{N}(\text{Ca})] \times 103 + 1.441\,71, R^2 = 0.996. \quad (12)$$

利用公式(12),根据不同深度该介形类壳体的 $\text{Sr}/\text{Ca}$ 比值,重现了近800 a来不同沉积环境的湖水盐度变化(图6)<sup>[62]</sup>。但 $[\text{M}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 法在应用时易受到形成的文石、介壳种属及连续性的影响<sup>[55,57]</sup>,因此选择时,要选择文石含量低、贫营养化水体环境中形成的壳体,且壳体的连续性好并属于同一个种属<sup>[61,63]</sup>。一般而言, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 法在应用时较为容易,更为可靠<sup>[61,63]</sup>,另有研究发现,介壳类壳体的 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 与古盐度高度相关,可能是一种更为理想的指标<sup>[64]</sup>。另外,还需注意,在盐度极高(盐度>10%<sup>[60]</sup>)或极低时,壳体的 $[\text{M}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 与盐度的相关性并不稳定,反应的古盐度信息可能会出现较大偏差<sup>[65-66]</sup>。

利用浮游有孔虫壳体的 $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (摩尔浓度比值)也可进行表层海水古盐度(SSS)的定量重建<sup>[67]</sup>。该方法原理与利用介形虫壳体恢复湖水古盐度一致。王倩等<sup>[68]</sup>通过建立*G. rubber*壳体的 $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与SSS的关系方程,重现了近4 099 a亚马逊冲积扇西部海域的古盐度变化(图7)。

## 6 $\text{Na}^+$ 浓度法

研究表明,自显生宙以来,海水中 $\text{Na}^+$ 浓度并没有发生明显改变<sup>[69]</sup>,保存完好的碳酸盐类壳体化石中 $\text{Na}^+$ 浓度可能与现代贝壳的 $\text{Na}^+$ 浓度基本相同,成岩作用对其浓度的影响微乎其微<sup>[70]</sup>,而且 $\text{Na}^+$ 浓度与 $\text{Sr}^{2+}$ 浓度呈较好的正相关关系,因此,可以根据 $\text{Na}^+$ 浓度定性恢复古盐度<sup>[70]</sup>。Genevive等<sup>[70]</sup>通过对海相与非海相软体动物壳体化石中的 $\text{Na}^+$ 浓度研究发现, $\text{Na}^+$ 浓度<2 000 ppm时,指示非海相沉积;>2 000 ppm时,指示海相沉积。目前该方法有待进一步完善和发展。

表3 比值法的古盐度判别

Tab. 3 Distinctions of ratios on palaeosalinity

指标	比值	古盐度
$\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Fe})$ (据文献[56])	<0.2 0.2~0.5 >0.5	低盐度 中盐度 高盐度
$(\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3) \times 100$ (据文献[57])	<1 1~10 >10	淡水 过渡 海水
$\text{B}/\text{Ga}$ (据文献[11])	<1.5 5~6 >7	淡水相 近岸海相 海相
$\text{Sr}/\text{Ba}$ (据文献[58])	<0.5 0.5~1 >1	淡水-微咸水 半咸水 咸水
$\text{Rb}/\text{K}$ (据文献[59])	>0.006 0.004~0.006 0.002 8	海相 微咸水 河流相
$\text{K}/\text{Na}$ (据文献[34])	无具体划分标准	值越大,介质盐度越高

## 7 关于无机地球化学方法的几点认识

沉积岩的无机地球化学特征可较为直观地反映古盐度变化,对古盐度进行定性或定量分析,受不同沉积环境的影响,化学元素的迁移与富集规律不同,元素的赋存状态存在差异。因此,运用时须从地质实际出发,寻求理想的判别指标。本文通过对国内外研究方法分析,得出以下认识:

1) 沉积磷酸盐法可为海陆地层盐度的划分提供定性或定量分析,但分析样品须为泥岩,不适用于水动力较强的沉积环境。

2) 硼元素法主要有 Walker 法、Adams 法、Couch 法,适用于不同组分的泥岩样品,运用时需对样品成份进行确定,Couch 法考虑了多种粘土矿物的影响,所得结果更符合地质实际,应用较为广泛。

3) 蒸发岩的硼同位素可较好地反映古盐度变化,可用于海相-非海相沉积的定性分析;碳氧同位素法适用于碳酸盐岩,可对古盐度进行定性恢复,但后期成岩作用会影响古盐度判别的准确性;而锶同位素法适用于淡水和海水混合的沉积环境的定性或定量古盐度恢复,但成岩作用也会影响其判别的精度。

4) 在封闭条件下的地下水,稀有气体的浓度可以记录水体与大气最后一次接触时的盐度信息。考虑实测误差的影响,目前多采用最小二乘法进行古盐度计算;另外,时间效应也会降低稀有气体浓度,因此稀有气体法适用于较新地质年代。

5) 元素比值法可以定性地反映沉积介质盐度的变化,应用较为广泛,此外,利用生物壳体化石的元素摩尔浓度比值可对湖水和表层海水的古盐度进行恢复。

## 8 展望

随着对元素迁移与富集规律认识的不断深入,无机地球化学方法也在不断发展,今后可能在以下几方面取得进展和突破:

1) 随着测试方法与分析技术的改进,硼同位素在沉积环境研究中,尤其是古海洋 Ph 值、大气  $pCO_2$  等方面,得到越来越广泛的应用。目前硼同位素在古盐度恢复方面的研究主要针对不同沉积环境的  $\delta^{11}B$  进行测定与统计,基本为定性分析,未建立硼同位素与古盐度的定量函数关系,且缺乏对生物体与硼同位素的循环、积累以及分馏的影响研究。因此,深入探讨硼地球化学循环的影响因素、量化硼同位素分馏机制、建立硼同位素—古盐度模型等尤为重要。另外,利用沉积物中碳酸盐(如贝壳、介形虫等)的硼同位素进行古盐度恢复也非常值得探讨。

2) 水生脊椎动物(如鲨鱼等)的牙齿和骨骼、鳞屑等化石在时空上分布广泛,能很好地保存在磷灰石中,具有抵抗成岩作用破坏的优良特性,可以较好地保存地球化学信息,且其中  $^{13}C$ 、 $^{15}N$ 、 $^2H$ 、 $^{18}O$ 、 $^{34}S$  和  $^{44}Ca$  甚至

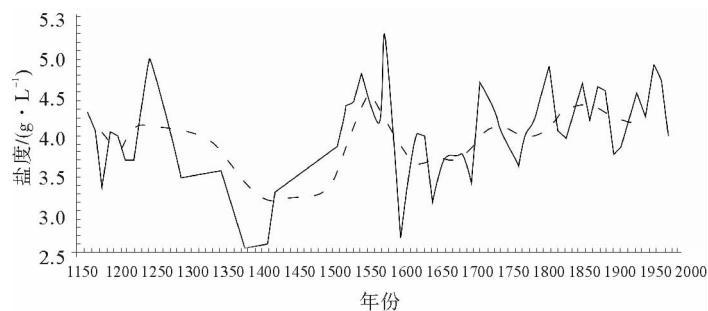


图 6 近 800 年来的岱海湖水盐度定量复原<sup>[62]</sup>

Fig. 6 The quantitative reconstruction of palaeosalinity of Daihai lake water during the last 800 years

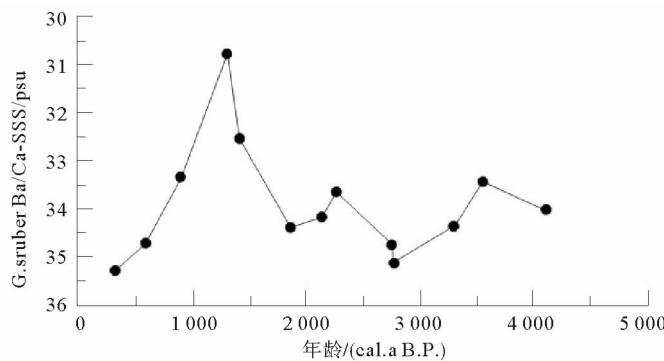


图 7 近 4 099 a B P 亚马逊冲积扇海域表层海水的古盐度变化<sup>[68]</sup>

Fig. 7 Changes in palaeosalinity of surface ocean water over the Amazon fan during 4 099 a B P

是硼、镁同位素含量较高,可能为古环境(盐度)重建提供丰富的同位素信息,因此,保存于水生脊椎动物化石中的相关地球化学信息在研究古盐度时空演化、全球性沉积事件等方面起到重要作用。

3) 元素比值法在定性分析古盐度变化方面应用广泛,但复杂多变的沉积环境限制了其在定量分析方面的发展,仍需探讨优良指标,例如软体动物 *Donax deltoides* 等壳体的 Ba/Ca 比值与古盐度的相关性要高于常用的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值,而且适用的时间域更为广泛,值得开展进一步研究。因此,深化化学元素在沉积过程中迁移和富集规律的研究,对元素比值判别的量化发展以及新指标的发现与运用具有深远意义。

4) 碳酸盐岩(化石)的 Na<sup>+</sup>浓度与 Sr<sup>2+</sup>浓度呈明显的正相关关系,可以很好地反映沉积时水体的盐度,且成岩作用对碳酸岩中 Na<sup>+</sup>含量的影响微弱,因此,Na<sup>+</sup>浓度是理想的判别指标。但存在以下问题:①对生物因素对 Na<sup>+</sup>浓度影响的认识不足;②部分 Na<sup>+</sup>可能被硅酸盐、铁锰质杂质等非碳酸盐物质所吸附,使碳酸盐岩中 Na<sup>+</sup>浓度所反映的盐度信息出现偏差。因此,加强上述两方面研究对 Na<sup>+</sup>法的应用具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] STEWART A D, PARKER A. Palaeosalinity and environmental interpretation of red beds from the late Precambrian ('Torridonian') of Scotland[J]. *Sedimentary Geology*, 1979, 22(3): 229-241.
- [2] 陈洪德,李洁,张成弓,等.鄂尔多斯盆地山西组沉积环境讨论及其地质启示[J].*岩石学报*,2011,27 (8):2213-2229.
- CHEN Hongde, LI Jie, ZHANG Chenggong, et al. Discussion of sedimentary environment and its geological enlightenment of Shanxi formation in Ordos basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27 (8):2213-2229.
- [3] SHAN X Q, ZHANG B M, ZHANG J, et al. Paleofluid restoration and its application in studies of reservoir forming: A case study of the Ordovician in Tarim basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42 (3) 301-310.
- [4] 刘腾,朱志军.滇西兰坪古近系盆地硼元素法定量恢复古盐度及其意义[J].*盐湖研究*,2016(3):8-16.
- LIU Teng, ZHU Zhijun. Paleosalinity quantitative recovery by boron element method and its significance for Paleogene Lanping basin in the Western Yunnan[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2016(3):8-16.
- [5] 凌智永,李廷伟,王建萍,等.近20年来青藏高原盐湖沉积与环境演化研究综述[J].*地球与环境*,2014,42(1):25-33.
- LING Zhiyong, LI Tingwei, WANG Jianping, et al. A review on the saline sedimentation and environmental evolution of Tibet Plateau in recent 20 years [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(1):25-33.
- [6] 张祥玉,李守军,赵秀丽,等.Ca/Mg 比值对古环境的指示意义及其影响因素[J].*山东科技大学学报(自然科版)*,2017,36 (3):9-16.
- ZHANG Xiangyu, LI Shoujun, ZHAO Xiuli, et al. Indicative significance of Ca/Mg ratio to paleoenvironment and its influencing factors[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Nature Science)*, 2017, 36(3): 9-16.
- [7] 贾艳艳,邢学军,孙国强,等.柴北西段古-新近纪古气候演化[J].*地球科学:中国地质大学学报*,2015(5):1955-1967.
- JIA Yanyan, XING Xuejun, SUN Guoqiang, et al. The Paleogene-Neogene paleoclimate evolution in western sector of Northern margin of Qaidam basin[J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2015(5):1955-1967.
- [8] 孙顺才.沉积磷酸盐方法对古盐度的测定及其意义[J].*石油实验地质*,1980,2(4) :58-62.
- SUN Shuncui. The significance and measurement of sedimentary phosphate method[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 1980, 2(4) :58-62.
- [9] 许璟,蒲仁海,杨林,等.塔里木盆地石炭系泥岩沉积时的古盐度分析[J].*沉积学报*,2010,28(3):509-517.
- XU Jing, PU Renhai, YANG Lin, et al. The palaeosalinity analysis of Carboniferous mudstone, Tarim basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(3):509-517.
- [10] YANG Q, JOCHUM K P, STOLL B, et al. Trace element variability in single ostracod valves as a proxy for hydrochemical change in Nam Co, central Tibet, during the Holocene[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2014, 399(2): 225-235.
- [11] 黄云飞,张昌民,朱锐,等.准噶尔盆地玛湖凹陷下三叠统百口泉组古盐度恢复[J].*新疆石油地质*,2017,38(3):269-275.
- HUANG Yunfei, ZHANG Changmin, ZHU Rui, et al. Paleosalinity restoration of Lower Triassic Baikouquan formation in Mahu sag, Junggar basin[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2017, 38(3): 269-275.
- [12] 熊小辉,肖加飞.沉积环境的地球化学示踪[J].*地球与环境*,2011,39(3):405-414.
- XIONG Xiaohui, XIAO Jiafei. Geochemical indicators of sedimentary environments: A summary[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(3): 405-414.

- [13] 谢建磊,赵宝成,战庆,等.元素地球化学在古环境和古生态研究中的应用综述[J].上海国土资源,2015(3):64-70.  
XIE Jianlei, ZHAO Baocheng, ZHAN Qing, et al. Review of geochemical applications for paleoenvironmental and paleoecological analyses[J]. Shanghai Land & Resources, 2015(3): 64-70.
- [14] NELSON B W. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities[J]. Science, 1967, 168: 917-920.
- [15] 游海涛,程日辉,刘昌岭.古盐度复原法综述[J].世界地质,2002,21(2):8-14.  
YOU Haitao, CHENG Rihui, LIU Changling. Review of paleosalinity recovering methods[J]. World Geology, 2002, 21(2): 8-14.
- [16] 蓝先洪,马道修,徐明广,等.珠江三角洲若干地球化学标志及指相意义[J].海洋地质与第四纪地质,1987(1):41-51.  
LAN Xianhong, MA Daoxiu, XU Mingguang, et al. Some geochemical indicators of the Pearl River Delta and their facies significance[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1987(1): 41-51.
- [17] 张翔,田景春,陈洪德,等.鄂尔多斯盆地西部上二叠统石千峰组沉积环境地球化学表征[J].地球科学与环境学报,2008,30(2):139-143.  
ZHANG Xiang, TIAN Jingchun, CHEN Hongde, et al. Geochemistry evidence of sedimentary environment of upper Permian Shiqianfeng formation, Western Ordos basin[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2008, 30(2): 139-143.
- [18] MULLER G. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities: Limited applicability[J]. Science, 1969, 163 (3869): 812-812.
- [19] WALKER C T, PRICE N B. Departure curves for computing paleosalinity from boron in illites and shales[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1963, 47(5): 833-841.
- [20] 李进龙,陈东敬.古盐度定量研究方法综述[J].油气地质与采出率,2003,10(5):1-3.  
LI Jinlong, CHEN Dongjing. Summary of quantified research method on paleosalinity[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2003, 10(5): 1-3.
- [21] ADAMS T D, HAYNES J R, WALKER C T. Boron in Holocene illites of the Dovey estuary, Wales, and its relationship to palaeosalinity in cyclothem[J]. Sedimentology, 1965, 4(3): 189-195.
- [22] 李智超,李文厚,赖绍聪,等.渭河盆地古近系细屑岩的古盐度分析[J].沉积学报,2015,33(3):480-485.  
LI Zhichao, LI Wenhui, LAI Shaocong, et al. The palaeosalinity analysis of Paleogene lutite in Weihe basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, 33(3): 480-485.
- [23] COUCH E L. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1971, 55(10): 1829-1839.
- [24] 文华国,郑荣才,唐飞,等.鄂尔多斯盆地耿湾地区长6段古盐度恢复与古环境分析[J].矿物岩石,2008,28(1):114-120.  
WEN Huaguo, ZHENG Rongcai, TANG Fei, et al. Reconstruction and analysis of paleosalinity and paleoenvironment of the Chang 6 member in the Gengwan region, Ordos basin[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2008, 28(1): 114-120.
- [25] 任影,钟大康,高崇龙,等.四川盆地东部下寒武统龙王庙组碳、氧同位素组成及古环境意义[J].海相油气地质,2016,21(4):11-20.  
REN Ying, ZHONG Dakang, GAO Chonglong, et al. Carbon and oxygen isotope compositions and its paleoenvironment implication of Lower Cambrian Longwangmiao formation in the east part of Sichuan basin[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2016, 21(4): 11-20.
- [26] 蒋少涌.硼同位素及其他地质应用[J].高校地质学报,2000,6(1):1-16.  
JIANG Shaoyong. Boron isotope and its geological applications[J]. Geological Journal of China Universities, 2000, 6(1): 1-16.
- [27] BASSETT R E. A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron[J]. Applied Geochemistry, 1990, 5(5/6): 541-554.
- [28] XIAO J, XIAO Y K, JIN Z D, et al. Boron isotope variations and its geochemical application in nature [J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2013, 60(4): 431-447.
- [29] LENG M J. Isotopes in palaeoenvironmental research[M]. Berlin: Springer, 2006: 269-271.
- [30] ZHANG S, HENEHAN M J, Hull P M, et al. Investigating controls on boron isotope ratios in shallow marine carbonates [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2016, 458: 380-393.
- [31] 唐启亮,张西营,李雯霞,等.老挝龙湖矿区泥岩层B同位素地球化学初步研究:以ZK308为例[J].矿床地质,2016,35

- (1):196-202.
- TANG Qiliang, ZHANG Xiying, LI Wenxia, et al. Boron isotope geochemical study of mudstone in Longhu mining area of Laos: A case study of ZK309[J]. Mineral Deposits, 2016, 35(1): 196-202.
- [32] 马茹莹, 韩凤清, 马海州, 等. 青海可可西里盐湖水化学及硼同位素地球化学特征[J]. 地球学报, 2015(1): 60-66.
- MA Ruying, HAN Fengqing, MA Haizhou, et al. Hydrochemical characteristics and boron isotope geochemistry of Brine in Hoh Xil, Qinghai province [J]. Acta Geoscientica Sinica , 2015(1):60-66.
- [33] 孙国强, 吕婧文, 赵明君, 等. 柴达木盆地鄂博梁1号中新统成岩作用及沉积环境[J]. 沉积学报, 2015, 33(2) :337-347.
- SUN Guoqiang, LÜ Jingwen, ZHAO Mingjun, et al. Diagenesis and sedimentary environment of miocene series in Eboliang III area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015,33(2) :337-347.
- [34] 王敏芳, 黄传炎, 徐志诚, 等. 综述沉积环境中古盐度的恢复[J]. 新疆石油天然气, 2006, 2(1):9-12.
- WANG Minfang, HUANG Chuanyan, XU Zhicheng, et al. Review on paleosalinity recovery in sedimentary environment [J]. Xinjiang Oil & Gas, 2006, 2(1):9-12.
- [35] 陈萍, 方念乔, 胡超涌. 浮游有孔虫壳体氧同位素的古水温及古盐度意义:以东北印度洋 260 ka 以来沉积记录为例[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(2):141-145.
- CHEH Ping, FANG Nianqiao, HU Chaoyong, et al. Reconstruction of sea surface temperature and salinity based on planktonic foraminiferal  $\delta^{18}\text{O}$ : Sediment records of the NE Indian ocean during the last 260 ka[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2005,25(2):141-145.
- [36] ROSTEK F, RUHLAND G, BASSINOT F, et al. Reconstructing sea surface temperature and salinity using delta  $^{18}\text{O}$  and alkenone records[J]. Nature, 1993, 364(6435):319-321.
- [37] ROGERS J. Monsoonal and other climatic influences on radiolarian species abundance over the last 35 ka, as recorded in core FR10/95-GC17, off North West Cape (Western Australia) [J]. Revue de Micropaléontologie, 2016,59(3):275-293.
- [38] 罗顺社, 汪凯明. 河北宽城地区中元古代高于庄组碳酸盐岩碳氧同位素特征[J]. 地质学报, 2010,84(4):492-499.
- LUO Shunshe, WANG Kaiming. Carbon and oxygen isotope composition of carbonatic rock from the mesoproterozoic Gaoyuzhuang formation in the Kuancheng area, Hebei province[J]. Acta Geologica Sinica, 2010,84(4):492-499.
- [39] 黄思静, 李小宁, 胡作维, 等. 四川盆地东部开江—梁平海槽东西两侧三叠系飞仙关组碳酸盐岩碳氧同位素组成对比及古海洋学意义[J]. 地球化学, 2016,45(1) :24-40.
- HUANG Sijing, LI Xiaoning, HU Zuowei, et al. Comparison of carbon and oxygen isotopic composition of Feixianguan carbonates, Early Triassic, between east and west sides of Kaijiang-Liangping trough, Sichuan basin, and the significance for paleoceanography[J]. Geochimical, 2016,4(1):24-40.
- [40] KAUFMAN A J, KNOLL A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications [J]. Precambrian Research, 1995,73(1-4):27-49.
- [41] ANDERSSON P S, WASSERBURG G J, INGRI J. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2010,113:459-472.
- [42] WIDERLUND A, ANDERSSON P S. Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic sea [J]. Chemical Geology, 2006,232(1):54-66.
- [43] 刘秀明, 王世杰, 孙承兴. (古)盐度研究的一种重要工具—锶同位素[J]. 矿物学报, 2000,20(1):91-96.
- LIU Xiuming, WANG Shijie, SUN Chengxing, et al. Strontium as an essential indicator of Paleosalinity [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2000,20(1) :91-96.
- [44] FISCHER J, VOIGT S, FRANZ M, et al. Palaeoenvironments of the late Triassic Rhaetian sea: Implications from oxygen and strontium isotopes of hybodont shark teeth [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2012,353-355(4) : 60-72.
- [45] FISCHER J, SCHNEIDER J W, VOIGT S, et al. Oxygen and strontium isotopes from fossil shark teeth: Environmental and ecological implications for Late Palaeozoic European basins[J]. Chemical Geology, 2013,342(1):34-62.
- [46] BRENNWALD M S, SCHEIDECKER Y, TOMONAGA Y, et al. New applications of noble gases as environmental proxies in unusual aquatic environments[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006,70(18):A66.
- [47] BALLENTINE C J, HALL C M. Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999,63(16) : 2315-2336.

- [48] KIPFER R, AESCHBACH-HERTIG W, PEETERS F, et al. Noble gases in lakes and ground waters[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2002, 47(1): 615-700.
- [49] AESCHBACH-HERLLG W, PEETERS F, BEYERLE U, et al. Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air[J]. *Nature*, 2000, 405(6790): 1040.
- [50] AESCHBACH-HERLLG W, PEETERS F, BEYERLE U, et al. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters[J]. *Water Resources Research*, 1999, 35(9): 2779-2792.
- [51] BATTINO R, RETTICH T, TOMINAGA T. The solubility of nitrogen and air in liquids[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1984, 13(2): 563-600.
- [52] TOMONAGA Y, BLÄTTLER R, BRENNWALD M S, et al. Interpreting noble-gas concentrations as proxies for salinity and temperature in the world's largest soda lake (Lake Van, Turkey)[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 59: 99-107.
- [53] TOMONAGA Y, BRENNWALD M S, MEYDAN A F, et al. Noble gases in the sediments of Lake Van esolute transport and palaeoenvironmental reconstruction[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 104: 117-126.
- [54] ZIMMERMANN L, SANO Y. The noble gases as geochemical tracers: History and background[M]. Berlin: Springer, 2013.
- [55] 张金亮, 张鑫. 塔里木盆地志留系古海洋沉积环境的地球化学元素特征[J]. *中国海洋大学报*, 2006, 36(2): 200-208.  
ZHANG Jinliang, ZHANG Xin. The element geochemical features of ancient oceanic sedimentary environments in the Silurian period in the Tarim basin [J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2006, 36(2): 200-208.
- [56] 雷亚军, 阙洪培, 胡宁, 等. 鄂西古生代硅质岩的地球化学特征及沉积环境[J]. *沉积与特提斯地质*, 2002, 22(2): 70-79.  
LEI Bianjun, QUE Hongpei, HU Ning, et al. Geochemistry and sedimentary environments of the Palaeozoic siliceous rocks in western Hubei [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2002, 22(2): 70-79.
- [57] 田洋, 赵小明, 王令占, 等. 重庆石柱二叠纪栖霞组地球化学特征及其环境意义[J]. *沉积学报*, 2014, 32(6): 1035-1045.  
TIAN Yang, ZHAO Xiaoming, WANG Lingzhan, et al. Geochemical characteristics and its paleoenvironmental implication of Permian Qixia formation in Shizhu, Chongqing[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2014, 32(6): 1035-1045.
- [58] 孟苗苗, 康志宏, 樊太亮, 等. 痕量元素和碳氧同位素在塔里木盆地西南缘棋盘组沉积环境研究中的应用[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2016(1): 77-85.  
MENG Miaomiao, KANG Zhihong, FAN Tailiang, et al. Application of trace elements and carbon-oxygen isotopes on the research of sedimentary environment of the Qipan formation in the southwest margin of Tarim basin, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2016(1): 77-85.
- [59] 明承栋, 侯读杰, 赵省民, 等. 内蒙古东部索伦地区中二叠世哲斯组古环境与海平面相对升降的地球化学记录[J]. *地质学报*, 2015, 89(8): 1484-1494.  
MING Chengdong, HOU Dujie, ZHAO Shengmin, et al. The geochemistry records of paleoenvironment and sea-level relative movement of Middle Permian Zhesi formation in Eastern Inner Mongolia[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(8): 1484-1494.
- [60] 袁文芳, 陈世悦, 曾昌民. 渤海湾盆地古近纪海侵问题研究进展及展望[J]. *沉积学报*, 2005, 23(4): 604-612.  
YUAN Wenfang, CHEN Shiyue, ZENG Changmin. Research development and prospects on paleogene sea transgression in Bohai Bay basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(4): 604-612.
- [61] 曾承, 安芷生, 刘卫国, 等. 湖泊沉积物记录的湖水古盐度定量研究进展[J]. *盐湖研究*, 2007, 15(4): 13-19.  
ZENG Cheng, AN Zhisheng, LIU Weiguo, et al. Quantitative research progress on palaeosalinity deduced from lacustrine sediments [J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2007, 15(4): 13-19.
- [62] 曹建廷, 段学军, 王苏民, 等. 近 800 a 来内蒙古岱海湖水的盐度定量及其气候意义[J]. *地学前缘*, 2003, 9(1): 187-192.  
CAO Jianting, DUAN Xuejun, WANG Sumin, et al. An 800-year reconstruction of paleosalinity in Daihai lake water and its implications of climate change [J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 9(1): 187-192.
- [63] 李军, 余俊清. 湖相介形类壳体地球化学在环境变化研究中的应用与进展[J]. *湖泊科学*, 2001, 13(14): 367-375.  
LI Jun, YU Junqing. Lacustrine ostracodes as environmental change indicators: Application and advance[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2001, 13(14): 367-375.