

湘西地区下寒武统牛蹄塘组 页岩沉积环境与有机质富集

祝庆敏^{1,2,3}, 卢龙飞^{1,2,3}, 潘安阳^{1,2,3}, 陶金雨^{1,2,3}, 丁江辉^{1,2,3}, 刘旺威^{1,2,3}, 黎茂稳^{1,2,3}

(1. 中国石化 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126;

2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126;

3. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126)

摘要:下寒武统牛蹄塘组是我国中上扬子地区发育的一套极为重要的海相页岩层系。为进一步明确我国南方下寒武统牛蹄塘组页岩有机质的富集环境与条件,以湘西沅陵地区牛蹄塘组页岩为研究对象,开展了岩石学、有机地球化学和元素地球化学分析等系统研究。结果表明:牛蹄塘组富有机质页岩沉积期处于干冷型气候向暖湿型气候转换期,从沉积早期到晚期其生物生产力水平、水体还原程度和热液作用强度表现为低—高一中高的变化趋势。湘西地区牛蹄塘组页岩有机质的富集并非受控于单一因素,而是古气候、生物生产力、水体氧化—还原性质、沉积速率和热液活动等多个要素相互配置与耦合的结果。牛蹄塘组页岩沉积早期水体较浅,整体处于偏氧化环境,初级生产力水平较低,不利于有机质富集;沉积中期早寒武世发生的大规模海侵使水体加深,伴生的上升洋流携带大量营养盐类进入表层水体,促使藻类大量勃发,同时底层水体缺氧和硫化的环境使有机质大量保存;晚期尽管水体氧化程度有所增加,但受华南持续拉张作用的影响,大陆边缘较强的热液活动提供了丰富的营养物质,生产力仍保持较高水平;且具有相对较高的沉积速率,从而使有机质得以快速埋藏、保存和富集。

关键词:沉积环境;富集机理;有机质;黑色页岩;牛蹄塘组;下寒武统;湘西地区

中图分类号:TE121.31

文献标识码:A

Sedimentary environment and organic matter enrichment of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale, western Hunan Province, China

ZHU Qingmin^{1,2,3}, LU Longfei^{1,2,3}, PAN Anyang^{1,2,3}, TAO Jinyu^{1,2,3},

DING Jianghui^{1,2,3}, LIU Wangwei^{1,2,3}, LI Maowen^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Accumulation Mechanism and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The Lower Cambrian Niutitang Formation shale is an extremely crucial marine source rock developed at the mid-upper Yangtze block of China. To clarify the paleoenvironment and conditions which are responsible for organic matter enrichment of the Niutitang Formation shale in South China, a systematic study of petrology, organic geochemistry and elemental geochemistry was carried out by focusing on the Niutitang Formation shale in Yuanling, western Hunan Province. Results showed that the paleoclimate was transforming from dry-cold to warm-wet during deposition of Niutitang Formation. The level of biological productivity, the redox properties of water and the intensity of hydrothermal activity showed a consistent trend of low-high-medium-high from the early to the late stage of deposition. Rather than being controlled by a single factor, the enrichment of organic matter in the Niutitang Formation shale was the result of the mutual configuration and coupling of multiple factors such as paleoclimate, biological productivity, water redox properties, deposition rate and hydrothermal activity. The water was shallow and oxic with a low-level of productivity in the course of deposition of the lower Niutitang Formation, which was not conducive to the enrichment of organic matter. A large-scale of Early Cambrian transgression occurred during deposition of the medium Niutitang Formation, and the associated upwelling carried extensive substances such as nutrients and sulfates entered the surface water, which promoted the blooming of algae. The anoxic-euxinic environment at the bottom water was conducive to the preservation of organic matter. Although the degree of water oxidation increased during deposition of the upper Niutitang

收稿日期: 2021-05-20; 修订日期: 2021-09-01。

作者简介: 祝庆敏 (1992—), 男, 博士, 从事地球化学研究。E-mail: zhuqm2008@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(企业创新发展联合项目 U19B6003-01 和面上项目 41972164)资助。

Formation, the strong hydrothermal activity triggered by the continuous extension of South China provided rich nutrients, which kept a high-level biological productivity. Meanwhile, the relatively high deposition rate led to organic matter insufficiently degraded, resulting in rapid burial, preservation and enrichment.

Key words: sedimentary environment; enrichment mechanism; organic matter; black shale; Niutitang Formation; Lower Cambrian; western Hunan Province

新元古代晚期—早古生代早期是华南克拉通地质演化历史上关键的转换期之一,这个时期发生了一系列重要的地质事件,包括罗迪尼亚超大陆裂解和冈瓦纳超大陆聚合^[1]、全球性 Sturtian 和 Marinoan 冰期(华南称为江口和南沱冰期)形成与消退^[2]、后生动物的起源与早期演化^[3-4]及古海洋环境演变^[5]等。寒武纪生命大爆发为有机质富集以及烃源岩形成创造了条件,在全球多个地区形成了广泛分布的黑色岩系。晚震旦世至早寒武世扬子地台过渡地层沉积于被动大陆边缘背景之下,由西北到东南依次为浅水碳酸盐台地、局限潟湖盆地、台地边缘和斜坡—深水盆地^[6]。在早寒武世早期,扬子克拉通盆地沉积了以黑色碳质页岩、碳硅质页岩、黑色粉砂页岩为主的牛蹄塘组黑色岩系,其具有分布范围广、厚度大、脆性矿物含量高、有机质丰度高、热演化程度高等特征,为中国南海相区域主力烃源岩之一^[7]。

黑色页岩中有机质富集涉及一系列复杂的物理化学过程^[8-12]。前人^[8-10]对有机质富集的主控因素进行过大量讨论,并提出“生产力模式”与“保存模式”两种有机质富集模式。“生产力模式”强调有机质的富集主要受控于水体表层的生物初始产率,而沉积水体的氧化还原条件影响较为有限。在该模式中,有机质氧化分解速率与硫酸盐还原菌对有机质分解速率大致相当,以大陆边缘上升洋流区域为“生产力模型”的典型代表^[8-9]。“保存模式”认为有机质富集主要受有机质保存沉积水体氧化还原条件控制,在还原甚至硫化的水体环境中,即使海洋表层初级生产力条件比较低,也可能造成沉积物中有机质的富集。在该模式中,有机质氧化分解速率远高于硫酸盐还原菌分解速率,形成以现代缺氧盆地黑海和白垩纪海洋缺氧事件(OAE)为代表的“保存模式”区域^[10]。此外部分学者认为,适当沉积速率也是有机质富集的主控因素^[13],沉积速率过低将导致有机质在氧化水体中遭受氧化分解,而沉积速率过高又会导致有机质稀释作用增强。有机质富集与保存受到古生产力、水体氧化还原性质和沉积速率等要素的相互耦合与制约^[14],但各因素在不同环境中对有机质富集的

相对贡献和作用还存在一定的争议^[11]。

针对中上扬子地区下寒武统牛蹄塘组富有机质黑色页岩的沉积环境、烃源岩发育及储集特征,前人开展了诸多研究工作,然而在牛蹄塘组页岩有机质富集控制因素及富集机理方面还存在一些争议。有学者认为还原—硫化的底水环境是牛蹄塘组页岩有机质富集的主控因素^[15],也有学者认为较高的海洋表层初级生产力控制着牛蹄塘组有机质富集^[11,16]。此外还有部分学者认为,低温热水沉积作用、沉积速率以及陆源碎屑的输入也与牛蹄塘组页岩有机质富集密不可分^[17-18]。本文对湘西沅陵地区牛蹄塘组黑色页岩开展扫描电镜、有机地球化学、微量元素和稀土元素(REE)地球化学等测试分析,探讨牛蹄塘组页岩沉积时期古气候、古生产力、水体氧化—还原环境、沉积速率和热液活动对有机质富集的控制作用,以揭示该地区下寒武统牛蹄塘组黑色页岩有机质富集机理。

1 地质背景及剖面特征

扬子地台由太古宇—古元古界中深变质岩系以及中元古界浅变质岩系组成的古老地台基底和上覆沉积盖层组成。扬子地台在震旦纪—寒武纪转折期开始产生台—盆沉积相分异^[19],震旦纪后进入相对稳定的地台发展阶段。晚震旦世,扬子板块东南缘在不断拉张背景下转变为被动大陆边缘,并广泛接受浅海沉积充填^[20-21]。在早寒武世早期,扬子板块表现为西高东低的古地理构造格局,随着拉张活动达到高潮,泛大陆逐渐解体,全球海平面快速上升,扬子地台发生寒武纪最大规模的海侵,导致浅海碳酸盐台地被淹没,由北西向南东形成了稳定潮坪相、浅水陆棚相、深水陆棚相和斜坡—盆地相依次展布的古地理格局(图1)。湘西地区牛蹄塘组为富有机质细粒硅质沉积岩系,岩性以黑色富有机质页岩、硅质岩、硅质页岩及少量磷块岩为主^[21-22],不整合覆盖在留茶坡组之上,其厚度自西向东也逐渐增加。

研究剖面位于湘西怀化市沅陵县借母溪乡(简称借母溪剖面),处于中上扬子区东南缘,属深水斜坡相沉积。该剖面下寒武统牛蹄塘组出露完

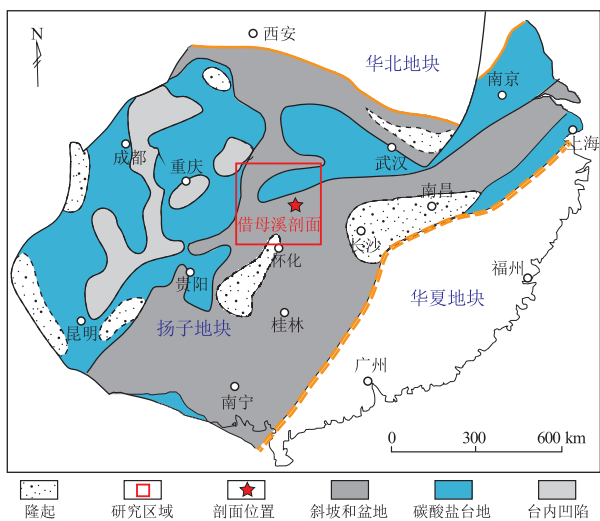


图1 中国南方扬子地台北寒武纪—寒武纪过渡期古地理据参考文献[16]修改。

Fig.1 Paleogeographic map of the Yangtze block in South China during Ediacaran-Cambrian transition

整新鲜,不整合于留茶坡组灰质白云岩之上,与上覆杷榔组呈整合接触。根据岩性特征将借母溪剖面牛蹄塘组划分为下、中、上三段,其中下段岩性以黑色硅质页岩和硅质岩为主,常见硅质结核;中段泥质含量升高,岩性主要为黑色硅质页岩、硅质泥岩、粉砂质泥岩、硅质岩和泥质粉砂岩,发育少量碳酸盐岩夹层,局部可见黑色块状粉砂质泥岩与泥质粉砂岩互层;上段岩性以黑色硅质页岩夹薄层碳酸盐岩为主。本文对该剖面进行了连续密集样品采集,采样间隔平均为1~1.5 m。

2 样品分析

选择表面无任何污染的页岩样品,实验样品用纯水清洗后烘干,通过碳化钨研磨盘碎样后将其研磨成粒度为200目的粉末,并选用同一批次处理的样品分别进行总有机碳(TOC)含量测试、主量和微量元素分析以及REE分析。TOC含量分析时先准确称取(200±0.2) mg样品粉末,通过加入体积分数为10%的HCl进行预处理,然后通过去离子水去除其中的盐酸并尽可能避免有机质的损失,而后对处理好的样品在预热50℃烘箱中进行烘干40 min,最后通过LECO CS-230碳硫分析仪分析烘干后残余物中TOC含量。测试流程遵循国标《沉积岩中总有机碳的测定:GB/T19145—2003》,测试精度优于3%。微量和REE测试:首先准确称取同一批次50 mg烘干的样品粉末放置于Teflon溶样罐中,加入1:1的HNO₃和HF进行加热蒸干去硅操作;其次加入HNO₃和HF进行高压高温溶样;

最后进行赶酸和定容操作。测试过程共设计6个平行样和5个空白样,选用国家标准参考物质GBW07112、GBW07114和SGR-1B作为标样进行质量监控。使用美国Thermo Scientific公司的X Series 2型高分辨率电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)分析,测试流程遵循国标《硅酸盐岩石化学分析方法:GB/T14506.30—2010》,测试精度优于8%。

3 实验结果

3.1 有机质丰度

湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组黑色硅质页岩有机碳丰度普遍较高(图2),除底部一个样品(JMX-7)外,剩余41个页岩样品TOC均大于1.0%(表1),达到有效烃源岩标准(TOC大于1.0%^[23])。TOC与岩性具有较好的对应关系,呈明显的三分结构:下段黑色页岩TOC平均为1.69%,最高可达2.53%,TOC大于1.0%的页岩连续厚度约为10.9 m;中段黑色页岩厚度和TOC均显著增加,TOC均值为9.27%,最高可达14.44%,中段TOC大于1.0%的页岩连续厚度大于47.4 m;上段黑色页岩TOC相对于中段有所降低,其均值为6.65%,最高可达9.40%,TOC大于1.0%的页岩连续厚度大于11.4 m(表1)。借母溪剖面牛蹄塘组黑色页岩中SiO₂含量最高(分布于52.45%~84.23%,平均值为67.62%),其次为Al₂O₃(4.19%~13.61%,平均值为7.85%),然后依次为Fe₂O₃(平均值为3.62%)、K₂O(平均值

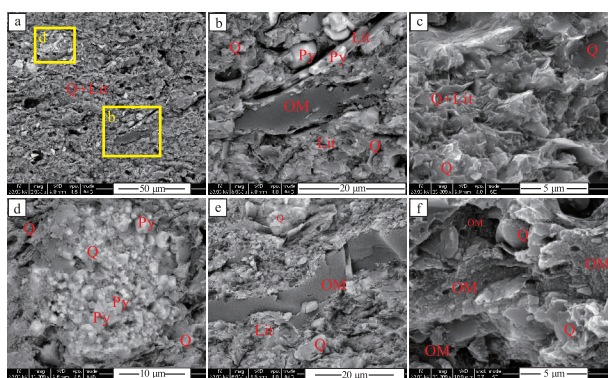


图2 湘西地区借母溪剖面下寒武统牛蹄塘组富有机质页岩(样品号JMC-10)电镜照片

a.借母溪剖面牛蹄塘组富硅页岩显微结构;b.富硅质页岩中石英颗粒与有机质(条状和絮状)和片状黏土矿物伴生;c.富有机质页岩中的自形一半自形石英和片状黏土矿物显微结构;d.富有机质页岩中的草莓状黄铁矿;e.富硅质页岩中条状有机质,孔隙不发育;f.石英颗粒粒间孔隙中絮状有机质,发育微孔

Q代表石英;Py代表黄铁矿;Lit代表黏土矿物;OM代表有机质

Fig.2 Electron microscopic images of organic-rich shale in Lower Cambrian Niutitang Formation, Jiemuxi profile, western Hunan Province

表 1 湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组样品 TOC 和主量元素含量

Table 1 TOC and major element contents of Niutitang Formation samples in western Hunan Province

样品号	层段	深度/ m	岩性	$\omega(\text{TOC})/\%$	主量元素含量/%							CIA
					Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	
JMX-45		0.7	黑色硅质页岩	5.41	7.49	0.05	9.07	1.91	0.65	0.81	0.43	68.1
JMX-44		2.5	黑色硅质页岩	4.86	8.51	0.04	4.78	1.89	1.36	0.87	0.39	70.5
JMX-43		3.7	黑色硅质页岩	5.95	8.56	0.15	4.34	2.07	1.00	0.94	0.43	67.7
JMX-42	上段	5.7	黑色硅质页岩	7.90	7.91	0.03	1.47	2.20	0.63	0.67	0.46	69.0
JMX-41		7.3	黑色硅质页岩	7.41	6.36	0.10	0.65	1.84	0.47	0.41	0.45	69.0
JMX-40		9.3	黑色硅质页岩	9.40	8.67	0.03	1.61	2.47	0.84	0.71	0.46	69.0
JMX-39		10.5	黑色硅质页岩	7.03	8.16	0.07	3.92	2.34	0.75	0.80	0.41	67.3
JMX-38		12.1	黑色硅质页岩	5.27	7.44	0.26	1.77	2.33	0.50	0.71	0.45	65.3
JMX-37		13.7	黑色中—厚层粉砂岩	4.21	7.22	0.61	0.57	2.31	0.47	0.85	0.40	59.0
JMX-36		15.8	黑色中—厚层粉砂岩	5.51	8.83	0.09	2.71	2.75	0.74	0.71	0.47	67.2
JMX-35		17.8	黑色中—厚层粉砂岩	7.41	7.74	0.02	0.61	1.02	0.27	0.30	0.18	65.3
JMX-34		19.8	黑色薄层状粉砂岩	9.08	6.82	0.08	0.57	2.20	0.48	0.81	0.46	63.9
JMX-33		21.8	黑色中层状泥质粉砂岩	5.52	7.03	0.04	2.72	1.43	1.28	0.17	0.23	78.7
JMX-32		23.3	黑色中层状泥质粉砂岩	9.37	4.59	0.14	0.84	1.43	0.48	0.41	0.27	64.8
JMX-31		25.3	黑色泥质粉砂岩	12.86	4.71	0.18	0.67	1.97	0.29	0.46	0.62	59.4
JMX-30		26.0	黑色薄层炭质粉砂岩	9.54	6.41	0.06	1.52	2.43	0.29	0.96	0.52	59.8
JMX-29		27.5	黑色薄层硅质泥岩	8.88	7.31	0.10	5.92	2.61	0.28	1.27	0.45	58.9
JMX-28		29.5	黑色薄层硅质泥岩	9.30	7.07	0.33	4.22	2.41	0.36	1.26	0.44	57.2
JMX-27		31.5	黑色厚层块状硅质泥岩	7.01	7.41	0.29	6.69	2.39	0.51	1.32	0.43	58.3
JMX-26		33.5	黑色厚层块状硅质岩	6.62	9.65	5.47	4.76	2.99	0.85	1.48	0.57	60.2
JMX-25		34.8	黑色硅质页岩	10.45	11.49	0.06	4.93	3.84	0.90	1.42	0.82	63.5
JMX-24	中段	35.8	黑色硅质页岩	9.52	7.06	0.26	4.17	1.87	2.20	1.06	0.42	62.5
JMX-23		37.8	黑色硅质页岩	10.51	4.58	0.20	2.68	1.38	0.69	0.65	0.22	61.0
JMX-22		39.3	黑色硅质页岩	8.95	4.19	0.23	6.35	1.32	0.51	0.61	0.23	59.6
JMX-21		41.3	黑色硅质页岩	9.34	7.24	0.18	1.75	2.22	0.69	0.96	0.40	62.6
JMX-20		43.3	黑色硅质页岩	12.45	5.13	0.19	2.88	1.77	0.38	0.70	0.31	60.1
JMX-19		45.3	黑色硅质页岩	14.44	5.12	0.22	3.21	1.20	2.26	0.60	0.29	65.6
JMX-18		47.3	黑色中层状硅质岩	11.19	4.60	0.33	4.42	1.18	0.85	0.75	0.26	59.5
JMX-17		48.8	黑色块状硅质岩	10.14	7.70	0.18	2.64	1.85	0.80	0.88	0.36	67.1
JMX-16		49.8	黑色块状硅质岩	9.43	7.49	0.29	2.15	1.98	1.01	0.96	0.38	63.7
JMX-15		51.5	黑色块状硅质岩	9.69	6.55	1.04	2.41	1.73	1.21	0.65	0.33	57.6
JMX-14	52.7	黑色硅质页岩	1.91		43.61	1.35	0.08	2.27	0.04	0.04		
JMX-13	54.3	黑色硅质页岩	11.72	5.78	0.27	2.25	1.60	0.69	0.46	0.31	66.0	
JMX-12	56.3	黑色硅质页岩	10.59	7.30	1.03	2.84	1.87	0.92	0.80	0.35	58.3	
JMX-11	58.3	黑色硅质页岩	11.70	8.86	0.18	4.58	2.63	1.18	0.66	0.44	67.5	
JMX-10	59.9	黑色硅质页岩	12.01	0.13	1.63	0.47	0.31	0.04	0.07			
JMX-9	61.1	黑色硅质页岩	9.63	10.78	0.38	5.32	3.38	1.10	0.70	0.50	66.2	
JMX-8	62.1	黑色硅质页岩	2.53	13.28	0.14	6.58	4.52	1.87	0.43	0.73	69.4	
JMX-7	下段	64.2	黑色硅质页岩	0.72	13.61	0.66	8.30	4.27	2.09	0.95	0.86	64.8
JMX-6		65.8	黑色硅质页岩	1.16	12.23	1.17	7.00	3.30	2.66	1.21	0.79	61.3
JMX-5		67.2	黑色硅质页岩	2.24	11.59	0.18	6.42	3.51	2.07	0.90	0.83	67.3
JMX-4		68.8	黑色硅质页岩	1.79	11.73	0.36	8.03	3.50	2.55	0.87	0.81	66.7

为 2.23%)、CaO(平均值为 1.40%)、MgO(平均值为 0.98%)和 Na₂O(平均值为 0.77%)，其余主量元素氧化物含量均不超过平均 0.5%(表 1)。总体上借母溪剖面牛蹄塘组黑色页岩具有较高的硅和相对较低的铝含量。

3.2 微量元素和 REE 特征

湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组下、中、上段黑色页岩的微量元素(表 2)和 REE(表 3)特征具有

较大差异。牛蹄塘组下段页岩样品稀土元素总量(ΣREE)在(95.6~171.6) $\times 10^{-6}$ ，平均为 130.2 $\times 10^{-6}$ (表 3)，经后太古宙澳大利亚页岩(PAAS)标准化后呈弱右倾型 REE 配分模式(图 3a)；(La/Yb)_N比值在 1.29~1.96，均值为 1.52(表 3)，具有显著正 Eu 异常($\delta\text{Eu}=1.21\sim 7.83$ ，均值为 3.93)和微弱负 Ce 异常($\delta\text{Ce}=0.62\sim 0.79$ ，均值为 0.72)。PAAS 标准化微量元素显著富集 Ba(富集系数 EF_{Ba} 均值

表 2 湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组页岩微量元素含量
Table 2 Trace element contents of Niutitang Formation samples in western Hunan Province

样品号	微量元素含量/ 10^{-6}													U/Th	V/Cr	Ni/Co
	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zr	Mo	Sc	Th	Hf	U			
JMX-45	1 959.1	5.54	69.0	49.5	41.4	50.0	118.1	82.9	32.3	7.51	6.94	2.20	8.7	1.25	1.71	7.48
JMX-44	4 360.6	9.61	74.5	96.2	79.0	67.9	138.3	76.6	41.9	9.58	8.65	2.11	16.0	1.85	1.86	8.22
JMX-43	2 372.3	7.40	77.8	67.7	46.9	70.4	152.3	88.2	39.4	9.33	9.43	2.36	14.2	1.51	1.96	6.34
JMX-42	3 401.1	2.72	75.4	17.1	20.5	43.6	244.5	95.1	64.6	7.44	7.84	2.56	19.4	2.47	3.24	7.54
JMX-41	3 801.0	1.15	57.1	8.8	13.2	28.9	186.5	96.7	64.8	6.22	8.65	2.60	17.6	2.04	3.27	11.54
JMX-40	6 731.7	0.59	64.6	23.5	8.3	47.3	156.4	95.7	28.3	7.71	9.08	2.55	15.0	1.65	2.42	14.01
JMX-39	5 057.8	10.02	74.9	58.0	30.5	40.5	172.8	91.6	64.2	7.88	10.06	2.48	20.2	2.01	2.31	3.04
JMX-38	8 705.9	2.27	86.5	21.9	21.6	63.5	507.9	96.8	64.8	7.30	9.04	2.58	16.4	1.81	5.87	9.51
JMX-37	6 805.6	0.76	72.8	14.3	15.6	72.5	534.6	81.9	91.8	5.67	7.95	2.24	20.1	2.53	7.35	20.53
JMX-36	9 040.7	0.64	133.0	25.5	20.7	72.4	1 892.0	107.3	146.1	9.45	9.58	2.75	21.3	2.22	14.22	32.50
JMX-35	1 823.1	0.29	36.7	8.2	11.3	21.3	470.2	39.2	48.0	2.93	3.76	1.01	11.9	3.16	12.82	38.85
JMX-34	8 748.1	1.21	55.1	20.4	14.5	38.3	256.3	107.7	109.1	7.33	9.64	2.71	52.8	5.48	4.65	11.96
JMX-33	2 885.9	1.91	258.8	941.7	99.7	47.0	3 471.8	58.0	206.6	6.39	5.29	1.42	85.1	16.10	13.42	52.25
JMX-32	3 250.7	0.56	74.6	144.3	36.0	45.1	516.5	68.8	278.6	8.23	6.02	1.66	181.3	30.11	6.92	63.87
JMX-31	9 362.8	3.42	70.1	15.0	50.6	78.2	234.8	163.7	34.3	6.64	6.52	4.30	48.2	7.39	3.35	14.78
JMX-30	9 229.1	0.83	91.4	19.3	29.5	63.2	350.6	138.9	70.1	7.50	7.36	3.80	53.8	7.31	3.84	35.54
JMX-29	6 630.2	5.97	113.0	39.8	60.8	41.5	250.7	119.8	77.8	7.01	5.54	3.24	29.5	5.32	2.22	10.17
JMX-28	6 520.5	4.40	102.0	40.3	27.0	55.0	144.7	117.6	65.2	7.30	7.06	3.07	29.7	4.21	1.42	6.14
JMX-27	6 244.4	8.75	124.0	48.8	76.2	55.0	419.2	106.1	80.0	9.34	7.15	2.90	55.5	7.75	3.38	8.71
JMX-26	5 476.4	8.49	236.4	76.7	232.6	39.8	2 127.8	139.7	1 496.0	18.48	15.32	3.51	356.3	23.26	9.00	27.38
JMX-25	6 013.1	5.88	510.7	98.5	186.6	68.5	4 949.3	206.5	200.7	13.07	10.23	5.00	74.4	7.27	9.69	31.75
JMX-24	3 813.1	9.39	142.5	43.8	236.0	47.8	865.4	114.2	151.8	7.79	7.34	3.05	129.3	17.61	6.07	25.14
JMX-23	2 941.2	4.11	94.5	33.9	74.0	43.2	595.3	56.2	73.5	6.13	4.64	1.46	52.7	11.37	6.30	18.01
JMX-22	2 803.9	6.72	105.0	48.0	125.5	35.7	279.1	53.1	89.9	4.57	3.49	1.47	52.0	14.89	2.66	18.69
JMX-21	2 616.5	5.44	594.7	253.8	122.4	33.9	3 018.3	105.6	49.8	8.92	5.85	2.75	11.6	1.99	5.08	22.51
JMX-20	3 433.4	5.08	103.6	55.7	73.6	34.5	658.7	85.6	144.7	6.81	6.21	1.84	93.6	15.06	6.36	14.49
JMX-19	2 042.9	14.87	104.0	93.9	274.2	37.0	290.4	79.2	94.0	5.57	5.19	1.94	105.5	20.33	2.79	18.44
JMX-18	2 421.7	6.25	122.6	57.9	80.5	46.9	325.9	67.9	107.6	6.50	3.96	1.59	57.2	14.43	2.66	12.87
JMX-17	1 955.7	11.00	243.3	94.8	236.2	35.9	4 119.9	93.1	83.6	9.19	5.55	2.36	87.4	15.73	16.93	21.47
JMX-16	3 158.6	9.61	242.9	241.1	172.5	50.3	3 271.4	97.8	59.4	8.99	5.85	2.44	32.4	5.53	13.47	17.95
JMX-15	1 793.4	6.98	583.7	507.7	144.6	77.5	2 742.1	89.5	72.1	8.73	5.29	2.18	50.4	9.53	4.70	20.72
JMX-14	2 022.5	15.29	20.2	280.1	191.8	123.6	324.6	14.1	15.9	4.51	0.72	0.27	83.4	115.82	16.06	12.54
JMX-13	1 375.1	5.58	229.3	89.2	187.8	47.5	6 338.8	74.9	146.8	7.63	4.63	1.92	20.5	4.43	27.64	33.63
JMX-12	1 710.3	11.47	542.6	771.5	362.8	63.8	5 708.2	91.9	130.2	8.48	5.49	2.33	50.3	9.15	10.52	31.64
JMX-11	2 816.9	3.28	2 762.0	271.4	105.9	55.4	3 032.6	99.2	55.6	9.34	7.49	2.51	12.1	1.61	1.10	32.24
JMX-10	760.9	3.37	393.6	979.0	167.1	22.5	2 499.8	23.8	40.0	2.40	1.44	0.57	73.2	50.82	6.35	49.60
JMX-9	7 867.3	8.39	251.3	124.3	144.0	50.5	1 372.0	93.6	32.3	11.12	8.82	2.18	38.0	4.30	5.46	17.15
JMX-8	15 946.1	11.74	150.9	53.3	59.0	38.8	141.1	100.9	1.7	12.14	10.75	2.75	3.8	0.35	0.94	5.03
JMX-7	15 767.0	17.62	133.7	90.6	65.4	83.8	111.0	150.0	1.6	13.58	12.25	3.93	3.4	0.28	0.83	3.71
JMX-6	11 984.0	15.25	131.6	226.8	76.8	68.7	140.9	138.4	3.1	12.82	9.91	3.71	7.5	0.76	1.07	5.04
JMX-5	12 819.9	11.72	134.5	52.4	44.9	50.3	107.0	148.7	2.4	11.38	9.77	4.08	3.9	0.40	0.80	3.83
JMX-4	12 549.2	12.29	122.3	49.5	42.6	57.6	124.8	152.4	2.3	13.32	8.83	4.04	2.5	0.28	1.02	3.47

为 250.4) 和 Ga (EF_{Ga} 均值为 528.6), 微弱富集 Cu (EF_{Cu} 均值为 27.8) 和 Zn (EF_{Zn} 均值为 43.8) (图 3d); $\omega(\text{Co} + \text{Ni})$ 介于 $(54.9 \sim 92.0) \times 10^{-6}$, 均值为 71.48×10^{-6} 。

牛蹄塘组中段页岩样品 ΣREE 在 $(52.93 \sim 251.64) \times 10^{-6}$, 均值为 115.75×10^{-6} , 具有左倾式

PAAS 标准化 REE 配分模式 (图 3b); $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比值在 0.29~1.27, 均值为 0.82, 具有正 Eu 异常 ($\delta\text{Eu} = 1.19 \sim 4.08$, 均值 2.05) 和负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce} = 0.54 \sim 0.96$, 均值为 0.78)。在 PAAS 标准化微量元素蛛网图 (图 3e) 中, 牛蹄塘组中段页岩样品显著富集 Mo (EF_{Mo} 均值为 466.2)、U (EF_U 均值为 182.6)、

表 3 湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组 REE 含量
Table 3 Rare earth element contents of Niutitang Formation samples in western Hunan Province

Table with 19 columns: 样品号, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, ΣREE, (La/Yb)N, δEu. Rows list samples JMX-45 to JMX-4.

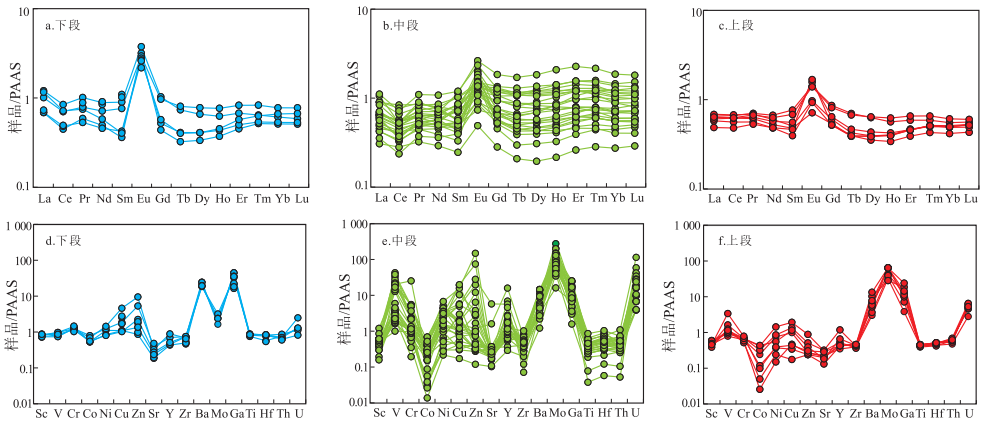


图 3 湘西地区借母溪剖面下寒武统牛蹄塘组页岩 PAAS 标准化 REE 配分曲线和 PAAS 标准化微量元素蛛网图
Fig.3 PAAS-normalized REE patterns and PAAS-normalized multi-element diagrams of organic-rich shale in Niutitang Formation, Jiemuxi profile, western Hunan Province

V(EF_V 均值为175.7)和Zn(EF_{Zn} 均值为104.3),亏损Co、Zr、Hf和Th, ω (Co+Ni)为(11.6~374.3) $\times 10^{-6}$,均值为122.9 $\times 10^{-6}$ 。

牛蹄塘组上段页岩样品 ΣREE 在(89.7~123.2) $\times 10^{-6}$,均值为109.2 $\times 10^{-6}$,具有弱右倾的PAAS标准化REE配分模式(图3c);(La/Yb)_N在0.98~1.52(均值为1.21),具有正Eu异常($\delta Eu=1.41\sim 3.43$,均值为2.13),无明显Ce异常($\delta Ce=0.94\sim 1.00$,均值为0.98)。在PAAS标准化的微量元素蛛网图(图3f)中,显著富集Mo(EF_{Mo} 均值为256.5)、Ga(EF_{Ga} 均值为184.1)和U(EF_U 均值为56.5),亏损Co; ω (Co+Ni)为(14.4~88.6) $\times 10^{-6}$,均值为44.8 $\times 10^{-6}$ 。

4 讨论

4.1 古气候特征与构造背景

4.1.1 古气候与化学风化特征

古气候可以影响页岩母岩的风化、侵蚀和搬运,同时也制约着沉积水体的分层、生物种属、种群密度等条件^[23]。温湿型气候有助于加速母岩的化学风化,促进营养物质输送到水体,进而引起表层水体微生物繁盛^[24]。本文选取陆源碎屑占比较高、硅质矿物粒度较大的样品,利用NESBITT等^[25]提出的化学蚀变指数(CIA),间接评价湘西地区牛蹄塘组

页岩母岩的化学风化程度,进而获得研究区页岩沉积时期的古气候条件。其计算公式如下:

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{CaO^* + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O} \times 100$$

式中:CaO*仅指硅酸盐矿物中的CaO摩尔含量。前人^[26]研究表明,当CIA=50~65时反映沉积体系处于弱化学风化背景下的干冷型气候;当CIA=65~85时指示沉积体系处于中等化学风化背景下的暖湿型气候;当CIA=85~100时反映强化学风化背景下的热湿型气候。研究区牛蹄塘组下段页岩样品CIA值在61.3~69.4,均值为65.9;中段页岩样品CIA值在57.2~78.7,均值为63.2(表1);下段和中段页岩的CIA值均明显低于PAAS的对应值(CIA=69^[27]),说明研究区牛蹄塘组在沉积早中期具有较弱的化学风化物源,整体处于干冷型气候条件(图4a)。牛蹄塘组上段页岩样品CIA值为65.3~70.5,均值为68.2,接近于PAAS对应值,指示研究区牛蹄塘组沉积晚期母岩风化程度升高,整体转变为具有中等化学风化背景下的暖湿型气候(图4a)。 $\omega(Th)/\omega(U)$ 比值也可用于反映母岩的风化程度,随着母岩化学风化程度增强,该值将逐渐增大^[28]。研究区牛蹄塘组页岩样品 $\omega(Th)/\omega(U)$ 比值均小于4,且上段页岩相较于中、下段页岩的

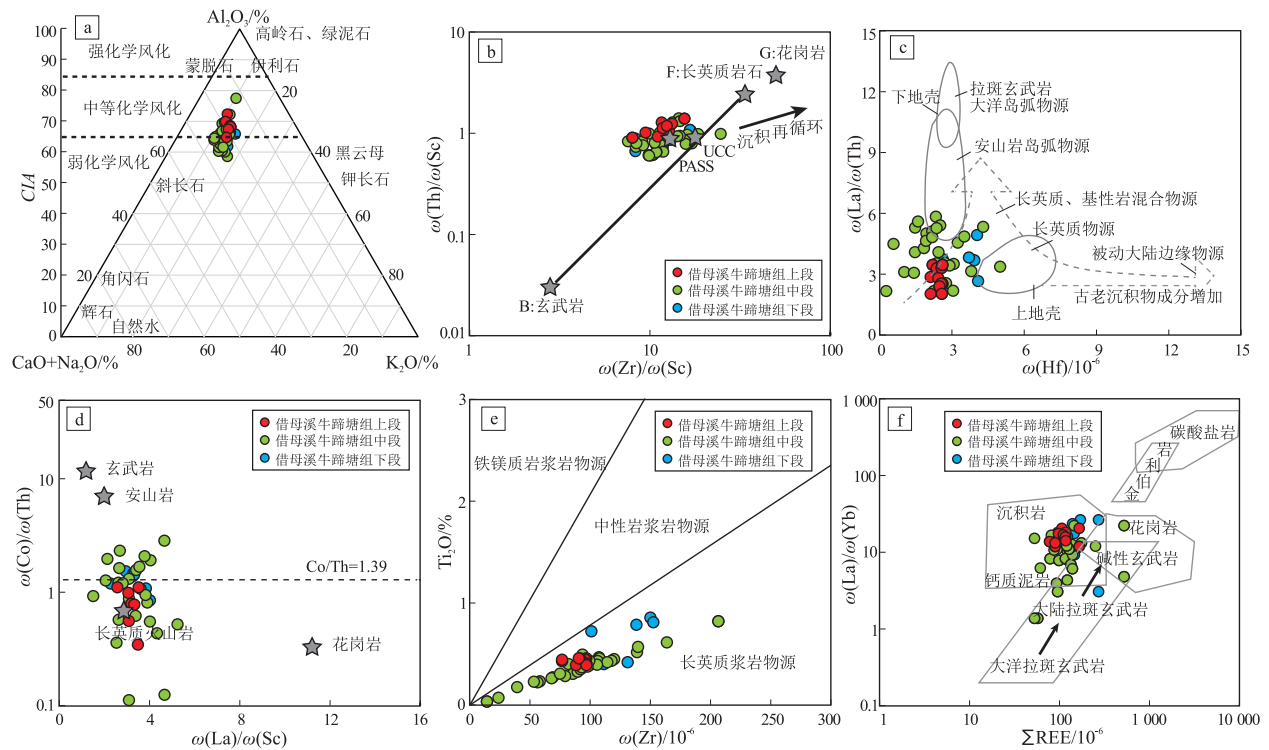


图4 湘西地区借母溪剖面下寒武统牛蹄塘组页岩物源类型判别图解

Fig.4 Source types of shale from Lower Cambrian Niutitang Formation, Jiemuxi profile, western Hunan Province

$\omega(\text{Th})/\omega(\text{U})$ 比值略微升高,指示牛蹄塘组黑色页岩的母岩总体风化程度较低,沉积晚期比早中期风化程度有所升高,这与利用 CIA 值判别结果一致。

4.1.2 母岩类型与构造背景

一般而言页岩与物源区母岩的化学成分具有较强的亲缘性,母岩类型直接影响页岩的元素地球化学特征,特殊的母岩类型也可以用来反演特定的古构造和古地质事件^[29]。从源区到沉积区搬运的过程中,母岩会经历化学风化作用和沉积分选与再循环作用,因此在判别物源类型之前,首先应对沉积分选与再循环对页岩化学成分的影响进行探讨。 $\omega(\text{Zr})/\omega(\text{Sc})$ 和 $\omega(\text{Th})/\omega(\text{Sc})$ 由于其特殊的地球化学属性,在风化、搬运和沉积分选等地质过程中可以保持相对稳定,是识别母岩化学成分变化及分选程度的重要指标^[28]。研究区牛蹄塘组富有机质页岩样品成分接近于 PAAS 和上陆壳,靠近玄武岩+长英质岩石+花岗岩(BFG)成分演化线(图 4b),表明页岩成分受长英质母岩成分控制,未经历沉积分选与再循环。此外,富有机质页岩中的 REE 和微量元素在不同母岩中具有差异的地球化学属性,因此其相对含量和比值 $[\omega(\text{La})/\omega(\text{Sc})$ 、 $\omega(\text{La})/\omega(\text{Co})$ 、 $\omega(\text{Th})/\omega(\text{Sc})$ 、 $\omega(\text{Th})/\omega(\text{Co})$ 和 $\omega(\text{Cr})/\omega(\text{Th})]$ 常被用于母岩类型研究。FLOYD 等^[30] 建立了 Hf— $\omega(\text{La})/\omega(\text{Th})$ 协变图用于判别物源母岩类型,研究区牛蹄塘组页岩以长英质与基性岩混合物源为主,少量中段页岩样品含有岛弧安山岩物源(图 4c)。WRONKIEWICZ 等^[31] 提出利用 $\omega(\text{Co})/\omega(\text{Th})$ — $\omega(\text{La})/\omega(\text{Sc})$ 来区分长英质组分和铁镁质组分物源,研究区牛蹄塘组页岩母岩类型均以长英质火山岩为主,中段页岩母岩含少量安山岩成分(图 4d)。同样在 Zr—TiO₂ 图解中,研究区牛蹄塘组页岩样品全部落在了长英质岩浆岩物源区域

(图 4e)。在 ΣREE — $\omega(\text{La})/\omega(\text{Yb})$ 物源类型判别协变图上,研究区牛蹄塘组页岩样品大部分位于沉积岩区域,少量中段页岩样品落在了沉积岩、碱性玄武岩和大陆拉斑玄武岩的交互区域(图 4f)。

由上述讨论可知,牛蹄塘组富有机质页岩经历了中等偏低的化学风化程度,以长英质岩物源为主,沉积分选与再循环较弱,保存了较好的物源信息,可以应用地球化学指标进行构造背景判别。研究区牛蹄塘组页岩样品的 ΣREE 、LREE/HREE 和 $\omega(\text{La})/\omega(\text{Yb})$ 比值与被动大陆边缘背景的对应该值相当(表 3)。在 La—Th—Sc 和 Th—Co—Zr/10 判别图中可直观反映富有机质沉积物形成时期的构造环境,研究区牛蹄塘组页岩样品多数落在了大陆边缘与大陆岛弧区域(图 5),指示早寒武世中上扬子区处于泛大陆裂解的被动大陆边缘的构造背景。

4.2 氧化还原条件

富有机质黑色页岩中的特定微量元素(如 U、V 和 Th) 及其比值 $[\omega(\text{U})/\omega(\text{Th})$ 、 $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr})$ 以及 $\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co})]$ 是沉积水体古氧化还原环境的有效指示剂^[32-33]。前人研究表明,黑色页岩中 V、U 和 Th 含量随着沉积体系氧化程度的增加而增加^[34],研究区牛蹄塘组黑色页岩样品中 V、U 和 Th 与 Al₂O₃ 含量没有明显相关性,指示研究区黑色页岩中 V、U 和 Th 含量主要受控于氧化还原条件下的自生沉积作用^[35]。前人研究表明,黑色页岩中 $\omega(\text{U})/\omega(\text{Th})$ 、 $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr})$ 和 $\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co})$ 比值与沉积水体氧化程度具有负相关性,当 $\omega(\text{U})/\omega(\text{Th}) < 0.75$ 、 $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr}) < 2$ 及 $\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co}) < 5$ 时,指示沉积体系处于偏氧化环境;当 $0.75 < \omega(\text{U})/\omega(\text{Th}) < 1.25$ 、 $2 < \omega(\text{V})/\omega(\text{Cr}) < 4.25$ 及 $5 < \omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co}) < 7$ 时,指示沉积体系处于贫氧环境;当 $\omega(\text{U})/\omega(\text{Th}) > 1.25$ 、 $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr}) > 4.25$ 及

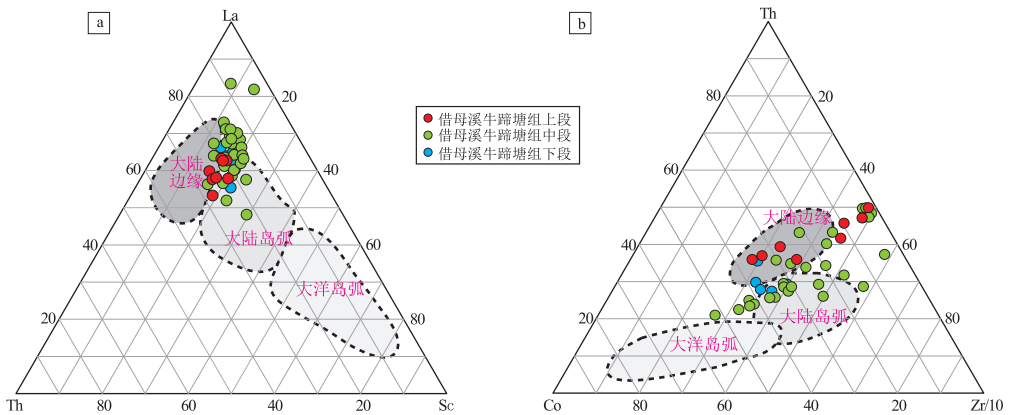


图 5 湘西地区早寒武世构造背景判别图解

Fig.5 Tectonic discrimination of La—Th—Sc and Th—Co—Zr/10 in the Early Cambrian of western Hunan Province

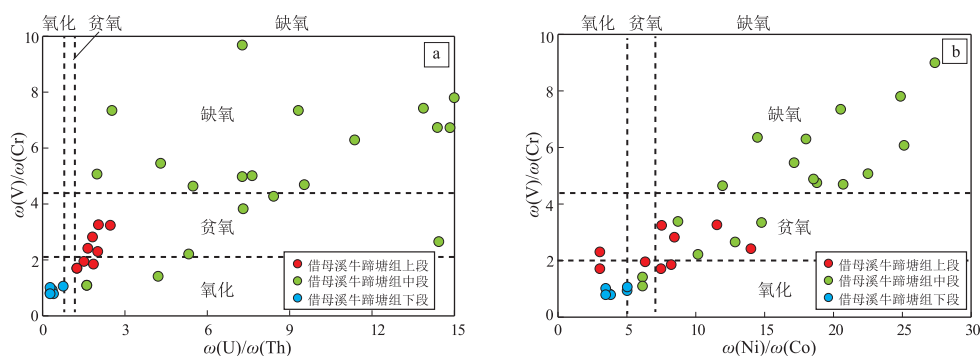


图 6 湘西地区下寒武统牛蹄塘组沉积期水体氧化还原指数

Fig.6 Redox index of water body during the sedimentary period of Lower Cambrian Niutitang Formation in western Hunan Province

$\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co}) > 7$ 时, 指示沉积体系处于还原环境。研究区牛蹄塘组下段页岩样品 $\omega(\text{U})/\omega(\text{Th})$ 、 $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr})$ 和 $\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co})$ 分别为 0.28~0.76 (均值为 0.41), 0.80~1.07 (均值为 0.93), 3.47~5.04 (均值为 4.22), 指示牛蹄塘组页岩沉积早期水体整体处于氧化状态(图 6)。牛蹄塘组中段页岩样品 $\omega(\text{U})/\omega(\text{Th})$ 比值为 1.61~115.8 (均值为 4.99), $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr})$ 比值为 1.1~27.6 (均值为 7.82), $\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co})$ 比值为 6.1~63.9 (均值 24.9), 指示牛蹄塘组页岩沉积中期水体整体处于还原状态(图 6, 表 2)。牛蹄塘组上段页岩样品 $\omega(\text{U})/\omega(\text{Th})$ 比值为 1.3~2.5 (均值为 1.8), $\omega(\text{V})/\omega(\text{Cr})$ 比值为 1.7~5.9 (均值为 2.8), $\omega(\text{Ni})/\omega(\text{Co})$ 比值为 3.0~14.0 (均值为 8.5), 指示牛蹄塘组页岩沉积晚期水体整体处于贫氧—还原状态(图 6, 表 2)。

EF_U — EF_{Mo} 协变图可为富有机质页岩沉积水体氧化还原环境提供有效的信息^[8, 36]。在 EF_U — EF_{Mo} 协变图中, 研究区牛蹄塘组下段页岩样品总体处于偏氧化环境, 而中段页岩样品落在较大范围内的还原—硫化环境中(图 7), 与微量元素比值判别结果一致。牛蹄塘组上段页岩沉积水体氧化程

度比中段页岩略有增加, 整体处于贫氧—还原环境(图 7)。前人研究表明, 在贫氧但非硫化条件下, U 和 V 会在氧化还原界面以自生相沉淀^[32], U 和 V 含量会受有机质富集程度的影响, 导致其含量与 TOC 具有正相关性^[15]。但硫化条件下, 由于体系中存在 H_2S 或 SO_2 , U 和 V 将以硫化物或氢氧化物形式从沉积水体中沉淀^[33], 导致其含量与 TOC 相关性减弱。Mo 在硫化条件下将以 Mo-Fe-S 立方晶系形式富集, 与黄铁矿或富硫有机质密切相关^[37], 导致 Mo 与 TOC 间具有较强的相关性^[34]。湘西地区牛蹄塘组中段页岩的 Mo 与 TOC 具有明显正相关性, 但 U 和 V 与 TOC 的相关性较弱, 指示牛蹄塘组页岩沉积时期水体氧化还原性质经历了早期氧化—中期还原局部硫化—晚期贫氧的周期变化(图 8), 这与早寒武世早期海平面升降周期相吻合。牛蹄塘组沉积早期水体较浅, 氧化程度整体较高; 中期伴随早寒武世最大规模的海侵, 水体发生分层, 上层整体处于氧化环境, 下层整体处于还原局部硫化状态; 牛蹄塘组沉积晚期发生区域性海平面下降, 水体变浅, 整体处于偏氧化环境。

4.3 古生产力条件

生物生产力水平与沉积水体富营养化程度密切相关, 水体营养物质供应越充沛, 生物通过光合作用固碳的水平就越高, 对应生物生产力也就越高^[11]。前人^[36]研究指出, 富有机质页岩中 Mo 含量可用于定性评价沉积水体生物生产力水平, 富有机质页岩中 TOC 与 Mo 含量间存在明显的正相关性。研究区借母溪剖面牛蹄塘组下、中、上段页岩 Mo 含量(表 2)变化较大: 下段页岩样品 Mo 含量在 $(1.6\sim 3.1)\times 10^{-6}$, 平均为 2.2×10^{-6} ; 中段页岩样品 Mo 含量在 $(15.9\sim 1496.0)\times 10^{-6}$, 平均为 146.6×10^{-6} , 明显高于 PAAS 对应值 1×10^{-6} ^[33]; 上段页岩样品 Mo 含量在 $(28.3\sim 64.8)\times 10^{-6}$, 平均为 50.0×10^{-6} , 指示研究区牛蹄塘组在沉积早期初级生产力水平相对

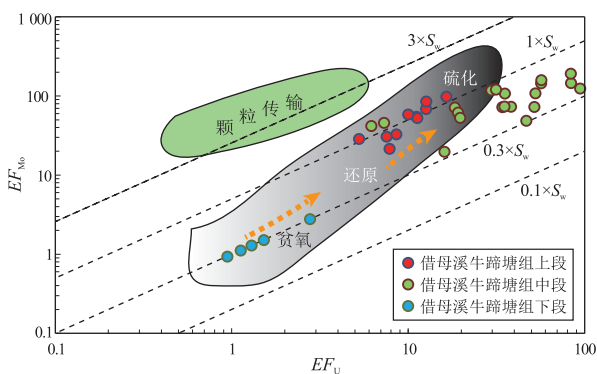


图 7 湘西地区下寒武统牛蹄塘组

黑色页岩 U 和 Mo 富集系数(EF_U — EF_{Mo})协变模式

Fig.7 Cross-plots of EF_U vs. EF_{Mo} for organic-rich shale in Lower Cambrian Niutitang Formation, western Hunan Province

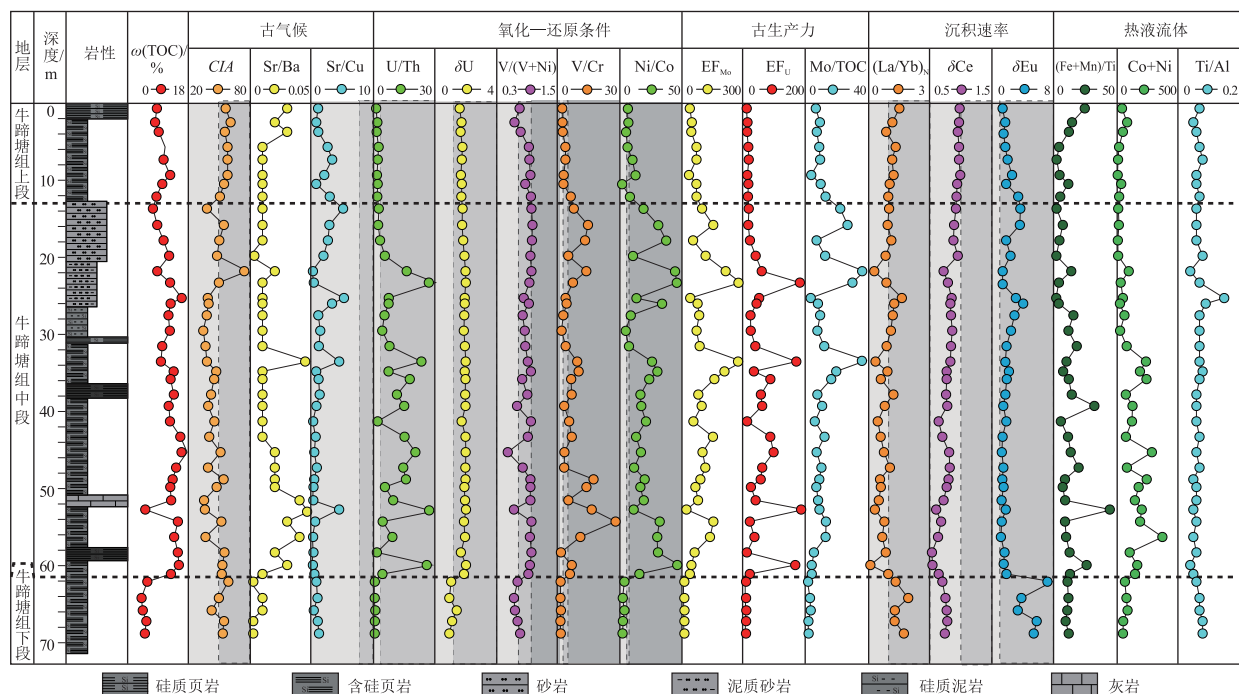


图 8 湘西地区牛蹄塘组富含有机质页岩地球化学指标垂向变化特征

Fig.8 Geochemical characteristics of organic-rich shale in Lower Cambrian Niutitang Formation, western Hunan Province

较低,沉积中期生物生产力迅速升高,沉积晚期生物生产力水平略有下降但仍保持较高的水平。总体而言,研究区牛蹄塘组富含有机质页岩样品纵向上 TOC 与 Mo 含量变化趋势一致(图 8),且与中上扬子区早寒武世区域性海平面升降结果相吻合。

ALGEO 等^[36]提出了利用 Mo—TOC 相关性来判断沉积水体的滞留程度(图 9a)。研究区牛蹄塘

组页岩早、中、晚期沉积环境存在明显差异:沉积早期处于较强的滞留环境;中期页岩沉积水体滞留环境变化范围较大,类似于现代黑海和 Framvaren 海湾水体流通受阻的中等—强滞留环境;晚期页岩沉积水体滞留程度相对减弱,整体处于中等滞留环境。牛蹄塘组中段页岩沉积水体滞留程度在强烈和中等之间波动,可能是由于区域性海平面波动带

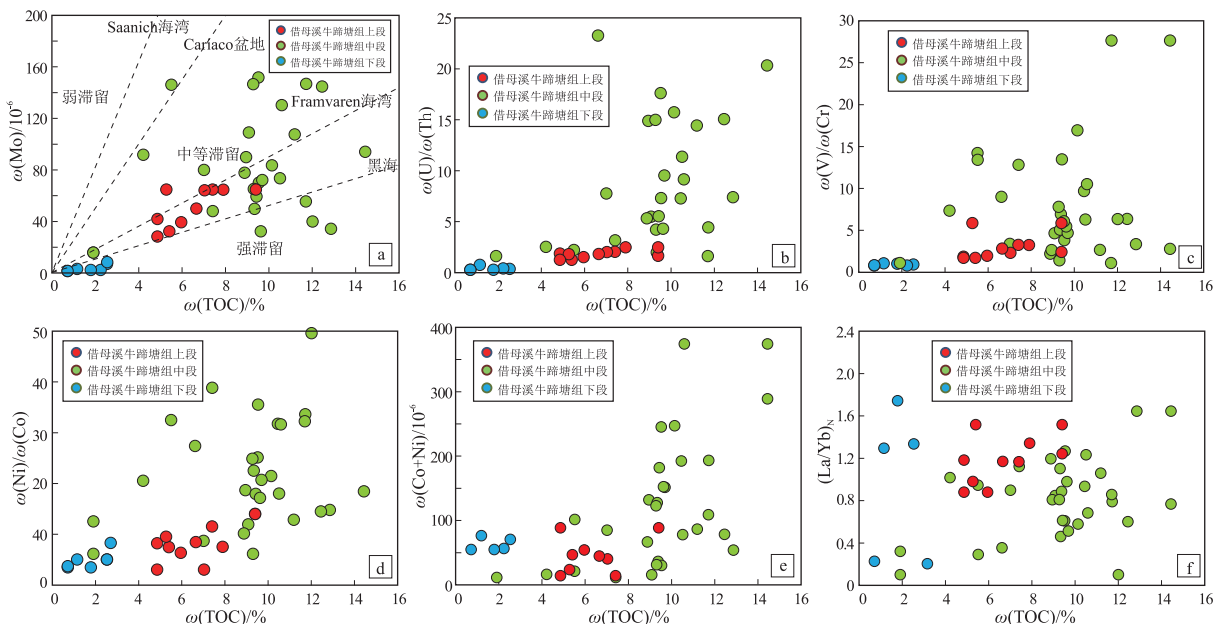


图 9 湘西地区牛蹄塘组古生产力指标(a)、氧化还原指标(b-d)、热水作用指标(e)、沉积速率指标(f)与 TOC 的相关关系

Fig.9 Correlation between TOC and paleo-productivity index (a), redox index (b-d), hydrothermal water interaction index (e) and deposition rate index (f) of Niutitang Formation, western Hunan Province

来的上升洋流与表层水体交换导致的结果。由于海水分层作用,表层水体含氧量较高,上升洋流携带大量富营养物质,促使疑源类和单细胞与多细胞藻类大量勃发,水体生产力增高。底层水体整体处于还原环境,局部硫化环境,有利于有机质和 Mo 的快速保存和富集。

4.4 沉积速率

页岩中有机质的富集与沉积速率存在一定相关性,当沉积速率小于 5 cm/ka 时,有机质随沉积速率的增加而增大;当沉积速率大于 5 cm/ka 时,有机质随着沉积速率的增加而降低^[14]。过低的沉积速率导致生成的有机质在沉积水体中发生氧化分解或被生物消耗,而过高的沉积速率可能导致有机质被黏土等无机矿物稀释,因此沉积速率只有在一定的范围内才有利于有机质的富集。前人^[38]研究表明,页岩 $(La/Yb)_N$ 比值和 REE 配分模式可定性评价沉积速率,在沉积水体中 REE 通过与碎屑或悬浮物结合形式存在,其在水体中滞留时间会引起 REE 分异程度的差异^[39]。当沉积速率较高时,REE 与黏土矿物接触时间较短,其分异程度较弱或基本无分异, $(La/Yb)_N$ 比值接近 1.0;当沉积速率较低时,REE 有充足的时间与黏土矿物接触导致分异程度较强, $(La/Yb)_N$ 比值将明显高于或低于 1.0。研究区牛蹄塘组下段页岩样品呈弱右倾式 PAAS 标准化 REE 配分模式, $(La/Yb)_N$ 在 1.29~1.96,均值为 1.52;中段页岩样品呈左倾式 REE 配分模式, $(La/Yb)_N$ 在 0.29~1.27,均值为 0.82;上段页岩样品具有弱右倾式 REE 配分模式, $(La/Yb)_N$ 在 0.98~1.52,均值为 1.21(表 3,图 8),指示研究区牛蹄塘组沉积早期具有较高的沉积速率,不利于早期有机质的保存。而牛蹄塘组沉积中期和晚期沉积速率相对沉积早期降低,有利于有机质的埋藏、保存和富集。

4.5 热液作用

受罗迪尼亚泛大陆裂解的影响,在强烈拉张背景下,中上扬子东南缘热液活动频繁,早寒武世沉积的牛蹄塘组黑色页岩具有显著的热液沉积特征^[17]。热液沉积速率数倍高于正常海相沉积速率,热液沉积物通常会引起沉积物中 REE 分异以及 Cu、Co 和 Ni 等微量元素的富集^[40]。标准化 REE 配分模式和 $(La/Yb)_N$ 比值是判断 REE 分异程度的重要参数^[41]。研究区牛蹄塘组上、中、下段页岩样品具有不一致的 REE 和微量元素配分特征:下段页岩样品 PAAS 标准化后呈微弱右倾式 REE 配分模式(图 3a), $(La/Yb)_N$ 均值为 1.52,REE(除 Eu

外)含量低于 PAAS 对应值,Cu 和 Ni 相对 PAAS 发生富集(图 3d), $\omega(Co+Ni)$ 均值为 71.48×10^{-6} ,指示研究区牛蹄塘组沉积早期热液活动影响较为有限。牛蹄塘组中段页岩样品呈左倾式 REE 配分模式(图 3b), $(La/Yb)_N$ 均值为 0.82,相对 PAAS 富集 HREE、V、Cu、Zn、Mo 和 U(图 3e), $\omega(Co+Ni)$ 均值为 122.9×10^{-6} ,指示牛蹄塘组沉积中期具有明显热液活动影响的特征,上升的海底热液为菌藻类生物繁盛提供充沛的营养物质,提高了初级生产力水平^[42]。牛蹄塘组上段页岩样品 REE 配分模式(图 3c)与下段页岩类似, $(La/Yb)_N$ 均值为 1.21,但上段页岩的 V、Mo、U 含量(图 3f)和 $\omega(Co+Ni)$ (均值为 44.77×10^{-6})相对降低,指示其热液活动相较于沉积中期减弱。

4.6 有机质富集控制因素与富集机理

湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组下段黑色页岩 TOC 较低(均值为 1.69%),且与古生产力指标 Mo 含量(图 9a)、水体氧化还原指标 $\omega(U)/\omega(Th)$ (图 9b)、 $\omega(V)/\omega(Cr)$ (图 9c)和 $\omega(Ni)/\omega(Co)$ (图 9d)之间具有弱相关性,TOC 与 CIA(图 8)和热液流体指标 $\omega(Co+Ni)$ (图 9e)之间无明显相关性;牛蹄塘组中段黑色页岩 TOC 显著升高(均值为 9.27%),且与 Mo 含量(图 9a)、 $\omega(U)/\omega(Th)$ (图 9b)和 $\omega(Ni)/\omega(Co)$ (图 9d)及 $\omega(Co+Ni)$ (图 9e)的纵向变化具有明显正相关性,TOC 与 CIA(图 8)、 $(La/Yb)_N$ (图 9f)和 $\omega(Sr)/\omega(Cu)$ 相关性较弱。尽管牛蹄塘组上段黑色页岩 TOC 与 Mo 含量也存在正相关性(图 9a),但其 Mo 含量明显降低(均值为 6.65%),而 TOC 与 CIA(图 8)、 $\omega(U)/\omega(Th)$ (图 9b)、 $\omega(V)/\omega(Cr)$ (图 9c)、 $\omega(Co+Ni)$ (图 9e)和沉积速率指标 $(La/Yb)_N$ (图 9f)之间具有正相关性。因此借母溪剖面牛蹄塘组黑色页岩从沉积早期到晚期其生物生产力水平、水体还原程度和热液活动强度均表现为由低到高到中等偏高的变化趋势,与 TOC 纵向变化趋势具有较好的对应关系(图 8),指示其有机质富集可能并不是由单一因素所控制,而是由古气候、古生产力、水体氧化还原环境、沉积速率以及热液流体等多个要素共同配置与相互耦合的结果。牛蹄塘组沉积中期表层水体较高的初级生产力和还原—硫化的底水环境对有机质的富集和保存起到主导作用。沉积晚期在暖湿气候和热液流体共同作用下也保持相对较高的初级生产力,同时较高沉积速率对有机质快速埋藏、保存和富集起到了积极作用。

中上扬子湘西地区在早寒武世早期继承了晚

震旦世的古地理格局^[19],处于被动大陆边缘,沉积水体较浅,整体处于偏氧化状态(图 6a-b),生物初级生产力水平较低(图 8 和图 9a),不利于有机质富集。沉积中期伴随着泛大陆裂解达到高潮,海底扩张导致全球海平面上升^[20],湘西地区发生大规模海侵,沉积水体加深,滞留程度增强且形成明显分层:上升洋流与海底火山活动引起的热液流体导致大量营养盐进入到氧化的表层水体,并引起浮游生物大量繁殖,较高的生物生产力为牛蹄塘组中段富有机质页岩的形成提供了良好的物质基础;底层水体整体处于还原环境,局部硫化环境(图 7),有利于有机质保存与富集。沉积晚期发生区域性海退,水体变浅且水动力条件增强。气候由干冷型向暖湿型转换,促进了生物地球化学作用和母岩化学风化作用。此外受华南持续拉张作用的影响,大陆边缘火山活动及热液作用持续带来丰富的营养物质,两者共同保持水体相对较高的生物初级产率。尽管牛蹄塘组沉积后期水体氧化程度升高(图 6a-b),相对较高的沉积速率使得有机质来不及被大量降解,造成部分有机质快速埋藏和保存。

5 结论

(1)湘西地区借母溪剖面牛蹄塘组页岩为被动大陆边缘斜坡相沉积,沉积时处于由干冷型气候向暖湿型气候转换期,母岩以长英质岩石为主,具有中等偏低的化学风化程度,沉积分选与再循环作用较弱,保存了较好的物源信息。

(2)湘西地区牛蹄塘组沉积早期整体处于偏氧化环境;沉积中期发生全球性海侵,沉积水体明显分层,表层水体整体处于氧化环境且富营养物质,底层水体整体处于还原—硫化环境;晚期发生区域性海退,沉积水体变浅且水动力条件增强,整体处于贫氧环境。

(3)湘西地区牛蹄塘组页岩有机质的富集是古气候、生物生产力、水体氧化还原性质、沉积速率和热液活动等多个要素相互配置与耦合共同导致的结果。牛蹄塘组沉积中期表层水体较高的初级生产力和底层水体还原—硫化环境为牛蹄塘组富有机质页岩的形成提供了良好的物质基础和保存条件;牛蹄塘组沉积晚期增强的母岩化学风化作用、被动大陆边缘持续的热液活动以及相对较高的沉积速率相互配置作用下,也导致了有机质的富集。

参考文献:

[1] ZHAO G C, WANG Y J, HUANG B C, et al. Geological recon-

structions of the east Asian blocks; from the breakup of Rodinia to the assembly of Pangea [J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 186: 262–286.

[2] 赵彦彦, 郑永飞. 全球新元古代冰期的记录和时限 [J]. *岩石学报*, 2011, 27(2): 545–565.

ZHAO Yanyan, ZHENG Yongfei. Record and time of Neoproterozoic glaciations on earth [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(2): 545–565.

[3] SHU D G, ISOZAKI Y, ZHANG X L, et al. Birth and early evolution of metazoans [J]. *Gondwana Research*, 2014, 25(3): 884–895.

[4] Zhu M Y, Li X H. Introduction: from snowball Earth to the Cambrian explosion—evidence from China [J]. *Geological Magazine*, 2017, 154: 1187–1192.

[5] WANG G Z, WANG J S, WANG Z, et al. Carbon isotope gradient of the Ediacaran cap carbonate in the Shennongjia area and its implications for ocean stratification and palaeogeography [J]. *Journal of Earth Science*, 2017, 28(2): 187–195.

[6] 江卓斐, 扬子西缘新元古代冰川启动时间、期次及其构造—岩相古地理演化 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.

JIANG Zhuofei. Onset time and periods of the Neoproterozoic glaciers in western Yangtze block and the tectonic–lithofacies palaeogeography [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.

[7] 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一): 南方四套区域性海相烃源岩的分布 [J]. *海相油气地质*, 2008, 13(2): 1–16.

Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 1): distribution of four suits of regional marine source rocks [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2): 1–16.

[8] SAGEMAN B B, MURPHY A E, WERNE J P, et al. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian Basin [J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1/4): 229–273.

[9] GALLEGO-TORRES D, MARTÍNEZ-RUIZ F, PAYTAN A, et al. Pliocene–Holocene evolution of depositional conditions in the eastern Mediterranean: role of anoxia vs. productivity at time of sapropel deposition [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 246(2/4): 424–439.

[10] MORT H, JACQUAT O, ADATTE T, et al. The Cenomanian/Turonian anoxic event at the Bonarelli level in Italy and Spain: enhanced productivity and/or better preservation? [J]. *Cretaceous Research*, 2007, 28(4): 597–612.

[11] WEI H Y, CHEN D Z, WANG J G, et al. Organic accumulation in the Lower Chihhsia Formation (Middle Permian) of South China: constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 353–355: 73–86.

[12] DING J H, ZHANG J C, TANG X, et al. Elemental geochemical evidence for depositional conditions and organic matter enrichment of black rock series strata in an inter-platform basin: the Lower Carboniferous Datang Formation, southern Guizhou, Southwest China [J]. *Minerals*, 2018, 8(11): 509.

- [13] CANFIELD D E. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments; implications for organic carbon preservation in euxinic environments [J]. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 1989, 36(1): 121-138.
- [14] 丁江辉, 张金川, 石刚, 等. 宣城地区龙潭组页岩沉积环境与有机质富集[J]. *沉积学报*, 2021, 39(2): 324-340.
DING Jianghui, ZHANG Jinchuan, SHI Gang, et al. Sedimentary environment and organic matter accumulation for the Longtan Formation shale in Xuancheng area [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021, 39(2): 324-340.
- [15] ALGEO T J, MAYNARD J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [16] YEASMIN R, CHEN D Z, FU Y, et al. Climatic-oceanic forcing on the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (age 2 through 3) in the mid-upper Yangtze block, NE Guizhou, South China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 134: 365-386.
- [17] 贾智彬, 侯杰凌, 孙德强, 等. 热水沉积区黑色页岩稀土元素特征及其地质意义: 以贵州中部和东部地区下寒武统牛蹄塘组页岩为例 [J]. *天然气工业*, 2018, 38(5): 44-51.
JIA Zhibin, HOU Dujie, SUN Deqiang, et al. Characteristics and geological implications of rare earth elements in black shale in hydrothermal sedimentation areas: a case study from the Lower Cambrian Niutitang Fm shale in central and eastern Guizhou [J]. *Natural Gas Industry*, 2018, 38(5): 44-51.
- [18] WANG S F, ZOU C N, DONG D Z, et al. Multiple controls on the paleoenvironment of the Early Cambrian marine black shales in the Sichuan Basin, SW China: geochemical and organic carbon isotopic evidence [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 66: 660-672.
- [19] 刘宝珺, 许效松, 潘杏南, 等. 中国南方古大陆沉积地壳演化与成矿 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 50-53.
LIU Baojun, XU Xiaosong, PAN Xingnan, et al. Depositional crustal evolution and mineralization of paleo-continent in southern China [M]. Beijing: Science Press, 1993: 50-53.
- [20] 夏鹏, 王甘露, 周豪, 等. 黔北凤冈区块典型残余隐伏向斜特征及其页岩气选区选带意义 [J]. *东北石油大学学报*, 2018, 42(2): 71-79.
XIA Peng, WANG Ganlu, ZHOU Hao, et al. The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou [J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2018, 42(2): 71-79.
- [21] 吴诗倩, 郭建华, 王玺凯, 等. 湘中地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系地球化学特征与有机质富集机理 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2020, 51(8): 2049-2060.
WU Shiqing, GUO Jianhua, WANG Xikai, et al. Geochemical characteristics and organic matter enrichment mechanism of the Lower Cambrian Niutitang Formation black rock series in central Hunan [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(8): 2049-2060.
- [22] 张淼林, 段轲, 刘早学, 等. 鄂西下寒武统牛蹄塘组页岩特征及页岩气富集主控因素 [J]. *石油实验地质*, 2019, 41(5): 691-698.
ZHANG Yanlin, DUAN Ke, LIU Zaoyue, et al. Characteristics of shale and main controlling factors of shale gas enrichment of Lower Cambrian Niutitang Formation in western Hubei [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2019, 41(5): 691-698.
- [23] 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 中国海相烃源岩发育控制因素 [J]. *地质前缘*, 2005, 12(3): 39-48.
ZHANG Shuichang, ZHANG Baomin, BIAN Lizeng, et al. Development constraints of marine source rocks in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 39-48.
- [24] 陈代钊, 汪建国, 严德天, 等. 扬子地区古生代烃源岩有机质富集的环境动力学机制与差异 [J]. *地质科学*, 2011, 46(1): 5-26.
CHEN Daizhao, WANG Jianguo, YAN Detian, et al. Environmental dynamics of organic accumulation for the principal Paleozoic source rocks on Yangtze block [J]. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*, 2011, 46(1): 5-26.
- [25] NESBITT H W, YOUNG G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715-717.
- [26] BAI Y Y, LIU Z J, SUN P C, et al. Rare earth and major element geochemistry of Eocene fine-grained sediments in oil shale- and coal-bearing layers of the Meihe Basin, northeast China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 97: 89-101.
- [27] KASANZU C, MABOKO M A H, MANYA S. Geochemistry of fine-grained clastic sedimentary rocks of the Neoproterozoic Ikorongo Group, NE Tanzania; implications for provenance and source rock weathering [J]. *Precambrian Research*, 2008, 164(3/4): 201-213.
- [28] MCLENNAN S M, HEMMING S, MCDANIEL D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics [M] // JOHNSON M J, BASU A. Processes controlling the composition of clastic sediments. Geological Society of America, 1993, 284: 21-40.
- [29] Xiao D, Cao J, Luo B, et al. Neoproterozoic postglacial paleoenvironment and hydrocarbon potential: a review and new insights from the Doushantuo Formation Sichuan Basin, China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, (212): 1-30.
- [30] FLOYD P A, LEVERIDGE B E. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho Basin, south Cornwall; framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones [J]. *Journal of the Geological Society*, 1987, 144(4): 531-542.
- [31] WRONKIEWICZ D J, CONDIE K C. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa; source-area weathering and provenance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(9): 2401-2416.
- [32] ROSENTHAL Y, LAM P, BOYLE E A, et al. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: precipitation and postdepositional mobility [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 132(1/4): 99-111.
- [33] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [34] ZHOU L, KANG Z H, WANG Z X, et al. Sedimentary geochemical investigation for paleoenvironment of the Lower Cambrian Niutitang Formation shales in the Yangtze Platform [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 159: 376-386.

- on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs[J]. Fuel, 2007, 86(17/18): 2696-2706.
- [24] KIM C, JANG H, LEE J. Experimental investigation on the characteristics of gas diffusion in shale gas reservoir using porosity and permeability of nanopore scale[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 133: 226-237.
- [25] CURTIS M E, CARDOTT B J, SONDERGELD C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford shale with increasing thermal maturity[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103: 26-31.
- [26] CUI X, BUSTIN A M M, BUSTIN R M. Measurements of gas permeability and diffusivity of tight reservoir rocks: different approaches and their applications[J]. Geofluids, 2009, 9(3): 208-223.
- [27] WU Keliu, CHEN Zhangxin, LI Xiangfang, et al. A model for multiple transport mechanisms through nanopores of shale gas reservoirs with real gas effect: adsorption-mechanic coupling[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 93: 408-426.
- [28] 周庆华, 宋宁, 王成章, 等. 湖南常德地区牛蹄塘组页岩特征及含气性[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(2): 301-311.
ZHOU Qinghua, SONG Ning, WANG Chengzhang, et al. Characteristics of shale and gas content of Niutitang Formation in Changde region of Hunan Province[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(2): 301-311.
- [29] 付德亮, 田涛, 秦建强, 等. 大竹坝—回军坝向斜牛蹄塘组页岩吸附性研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(12): 3453-3460.
FU Deliang, TIAN Tao, QIN Jianqiang, et al. Characterization of methane adsorption on the shales in Niutitang Formation at Dazhuba-Huijunba Oblique[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(12): 3453-3460.
- [30] 谢舟, 卢双舫, 于玲, 等. 泥质气源岩层内天然气扩散损失量评价: 以黔南坳陷黄页 1 井九门冲组页岩为例[J]. 矿物学报, 2014, 34(1): 137-143.
XIE Zhou, LU Shuangfang, YU Ling, et al. Assessment of natural gas loss from mudstone gas source rocks: an example from Jiumenchong Formation of Huangye 1 well, Lower Cambrian, southern Guizhou Sag[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2014, 34(1): 137-143.
- [31] 谢卫东. 川南长宁地区龙马溪组储层特征与页岩气保存条件[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
XIE Weidong. Reservoir characteristics and shale gas preservation of the Longmaxi Formation in the Changning area, south Sichuan[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [32] 王濡岳, 丁文龙, 龚大建, 等. 黔北地区海相页岩气保存条件: 以贵州岑巩区块下寒武统牛蹄塘组为例[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(1): 45-55.
WANG Ruyue, DING Wenlong, GONG Dajian, et al. Gas preservation conditions of marine shale in northern Guizhou area: a case study of the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Cen'gong block, Guizhou Province[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 45-55.
- [33] 钟宁宁, 赵喆, 李艳霞, 等. 论南方海相层系有效供能能力的主要控制因素[J]. 地质学报, 2010, 84(2): 149-158.
ZHONG Ningning, ZHAO Zhe, LI Yanxia, et al. An approach to the main controls on the potential of efficient hydrocarbon supply of marine sequences in South China[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(2): 149-158.
- (编辑 黄娟)
-
- (上接第 809 页)
- [35] TRIBOVILLARD N P, DESPRAIRIES A, LALLIER-VERGÈS E, et al. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1994, 108(1/2): 165-181.
- [36] ALGEO T J, LYONS T W, BLAKEY R C, et al. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 256(3/4): 204-230.
- [37] VORLICEK T P, KAHN M D, KASUYA Y, et al. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(3): 547-556.
- [38] CAO J, YANG R F, YIN W, et al. Mechanism of organic matter accumulation in residual bay environments: the Early Cretaceous Qiangtang Basin, Tibet[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(2): 1024-1037.
- [39] MURRAY R W, TEN BRINK M R B, GERLACH D C, et al. Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: assessing REE sources to fine-grained marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(7): 1875-1895.
- [40] 张玉祥, 曾志刚, 殷学博, 等. 冲绳海槽海底热液区附近浮岩气孔充填沉积物中热液活动的地球化学记录[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38(5): 102-111.
ZHANG Yuxiang, ZENG Zhigang, YIN Xuebo, et al. Geochemical records of hydrothermal activities in the sediment fillings within pumice's vesicles in the vicinity of a seafloor hydrothermal field in the Okinawa Trough[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2018, 38(5): 102-111.
- [41] 江文剑, 侯明才, 邢凤存, 等. 川东南地区娄山关群白云岩稀土元素特征及其意义[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(4): 473-482.
JIANG Wenjian, HOU Mingcai, XING Fengcun, et al. Characteristics and indications of rare earth elements in dolomite of the Cambrian Loushanguan Group, SE Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(4): 473-482.
- [42] 赵建华, 金之钧, 林畅松, 等. 上扬子地区下寒武统筲竹寺组页岩沉积环境[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(4): 701-715.
ZHAO Jianhua, JIN Zhijun, LIN Changsong, et al. Sedimentary environment of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation shale in the Upper Yangtze region[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(4): 701-715.
- (编辑 徐文明)