矿业科学学报
JOURNAL OF MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY

川东北地区陡山沱组页岩地球化学特征与古环境分析

郭楚媛, 胡国艺, 田连杰, 李贤庆, 郭谨豪, 张天怡

Geochemical characteristics and paleoceanic environment analysis of black shale in Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin

引用本文:
郭楚媛, 胡国艺, 田连杰, 李贤庆, 郭谨豪, 张天怡. 川东北地区陡山沱组页岩地球化学特征与古环境分析[J]. 矿业科学学报, 2024, 9(3): 315–326.
GUO Chuyuan, HU Guoyi, TIAN Lianjie, et al. Geochemical characteristics and paleoceanic environment analysis of black shale in Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2024, 9(3): 315–326.

郭楚媛,胡国艺,田连杰,等. 川东北地区陡山沱组页岩地球化学特征与古环境分析[J]. 矿业科学学报,2024,9(3):315-326. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2024.03.001

GUO Chuyuan,HU Guoyi,TIAN Lianjie,et al. Geochemical characteristics and paleomarine environment analysis of black shale in Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin [J]. Journal of Mining Science and Technology,2024,9(3):315-326. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2024.03.001

川东北地区陡山沱组页岩地球化学特征与古环境分析

郭楚媛[1,2,3],胡国艺[3],田连杰[3],李贤庆[1,2],郭谨豪[3],张天怡[1,2,3]

1. 中国矿业大学(北京)煤炭精细勘探与智能开发全国重点实验室,北京 100083;
2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083;
3. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083

摘 要:下震旦统陡山沱组页岩是四川盆地震旦系成藏的主要烃源岩,是近年来海相古老地层天然气勘探的重点层位。根据川东北城口地区白包溪、柿坪两个剖面的46件样品的有机地球化学(总有机碳、岩石热解、干酪根碳同位素)和元素地球化学(主微量元素、稀土元素)特征,分析了陡二段和陡四段烃源岩的地球化学特征与沉积环境的变化情况。结果表明,该地区陡山沱组页岩有机质丰度高,总有机碳(TOC)含量在0.19% ~20.38%(均值4.76%),有机质类型为Ⅰ型干酪根,成熟度已达到过成熟;黑色页岩较高的δEu异常值与异常富集V、Mn、Mo、Ba和U微量元素,揭示了该时期强烈的热液作用;稀土元素配分模式与氧化还原指标识别出川东北地区陡二段沉积时期水体在缺氧-贫氧-硫化的水体条件下反复波动,陡四段水体环境则由贫氧演变为缺氧-硫化环境,总体盆地环境水体连通性较强,沉积速率较高,上升流携带热液来源的营养元素造成了生产力的繁盛,促进了有机质页岩的形成。

关键词:川东北;陡山沱组;黑色页岩;古海洋环境;有机质富集

中图分类号:TD 15;TE 122.1 **文献标志码**:A **文章编号**:2096-2193(2024)03-0315-12

Geochemical characteristics and paleoceanic environment analysis of black shale in Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin

GUO Chuyuan[1,2,3],HU Guoyi[3],TIAN Lianjie[3],LI Xianqing[1,2],GUO Jinhao[3],ZHANG Tianyi[1,2,3]

1. State Key Labortaory for Fine Exploration and Intelligent Development of Coal Resources, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China;
2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China;
3. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China

Abstract: The shale in Doushantuo Formation is the main source rock of the Ediacaran in Sichuan Basin and the major hydrocarbon source layer of the ancient marine strata for natural gas exploration in recent years. Forty-six samples were collected from two outcrops (Baibaoxi and Shiping) in Chengkou county in northeastern Sichuan Basin. We analyzed the change of the sedimentary environment of the

收稿日期:2023-10-24 **修回日期**:2024-02-27

基金项目:国家自然科学基金(U22B6002);中国石油科技项目(2021DJ0601)

作者简介:郭楚媛(1992—),女,湖北荆州人,博士研究生,主要从事油气地球化学方面的研究工作。E-mail:465565635@qq.com

通信作者:李贤庆(1967—),男,浙江富阳人,教授,博士生导师,主要从事煤油气地质、有机地球化学和有机岩石学等方面的教学与科研工作。E-mail:lixq@cumtb.edu.cn

Member II and IV of Doushantuo Formation in terms of their organic geochemical characteristics (total organic carbon, rock pyrolysis, kerogen carbon isotopes) and element geochemical characteristics (major elements, trace elements and rare earth elements). Results show that the shale of Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin exhibit a high abundance of organic matter, with TOC content ranging from 0.19% to 20.38% (mean value is 4.76%). The dominant type of organic matter is type I kerogen, and it has reached over-maturity stage. High δEu anomalies and abnormally richness in V, Mn, Mo, Ba and U elements of the black shale revealed strong hydrothermal action during this period. The distribution pattern of rare earth elements and various redox indexes indicated that the redox fluctuates repeatedly under the conditions of anaerobic-anoxic-sulfidic environment during the depositional period of the Member II. The water environment of Member IV changed from anoxic to anaerobic-sulfidic environment. In general, the water connectivity of the basin is strong, the depositional rate is relative high. The nutrients carried by upwelling from hydrothermal sources proliferate productivity, which promotes the formation of organic shale.

Key words: northeastern Sichuan Basin; Doushantuo Formation; black shale; palaeomarine environment; organic matter enrichment

前寒武系黑色页岩是化石能源勘查研究的前沿热点之一。新元古代埃迪卡拉纪 Marinoan 冰期之后,沉积了一套全球可对比的黑色页岩,在中国境内以扬子板块震旦系陡山沱组较为典型。震旦系陡山沱组黑色页岩富含有机质[1],鄂西地区的页岩气勘察结果中,鄂阳页1井、鄂宜页1井、秭地2井均见到良好页岩气显示,都预示着陡山沱组有良好的勘探前景。陡山沱组作为 Marinoan 冰期之后第一套间冰期泥页岩,目前对该套烃源岩的有机质富集机制的研究还较为薄弱。环境缓慢升温,海洋环境巨变,水体逐渐氧化分层[2],这使得黑色页岩沉积环境具有强烈的空间非均质性。受南华裂谷盆地不断凹陷沉积与冰蚀裂谷的影响[3],Marinoan 冰期之后华南地区古地貌复杂,沿被动大陆边缘主要发育台地相、斜坡相、盆地相三种沉积相[4]。川东北地区属于水体低能、缺氧—贫氧的深水陆棚环境,而鄂西地区属于水体高能、缺氧的台内盆地环境[5-6],不同沉积环境下烃源岩品质及有机质富集机制不同,因此深入考察其环境变化及成因机制,有利于后续加深烃源岩资源评价与油气成藏机理的认识。

已有学者对川东北地区城口县陡山沱组的古海洋环境的变化做过研究[6-8],但样品主要集中于陡二段[9],缺乏对陡四段的系统采样,或者存在小层划分不精确导致古海洋环境变化、有机质富集机制主控机制难以分析的情况[10]。本研究在川东北地区城口县白包溪剖面陡二段、柿坪剖面陡四段采集了样品,在有机地球化学特征分析的基础之上,通过研究富有机质黑色页岩的主、微量元素等参数指标,旨在探究陡山沱组城口地区黑色页岩的古海洋环境变化及有机质富集的模式。

1 地质背景

晚震旦世到早寒武世发生了著名的雪球地球事件,这一全球性冰期事件主要包括约720 Ma的斯图特冰期和635 Ma的 Marinoan 冰期。在这两次冰期之后,华南板块上扬子地区分别沉积了大塘坡组和陡山沱组两套间冰期泥页岩,是潜在的富有机质烃源层系。陡山沱组不整合接触于南沱组冰碛含砾砂岩之上,其厚度变化极大(0~420 m),由海槽内部向两侧发展,厚度逐渐减小。陡山沱组沉积于635~550 Ma之间,沉积速率较低。

川东北地区的城口明月剖面的陡山沱组划分[11]如下:一段为紫红色、灰绿色层状凝灰质细粒砂岩夹紫红色页岩互层;二段为富有机质页岩和含铁泥质灰岩、白云质灰岩互层;三段为灰色厚层状白云岩、白云质灰岩及网格状方解石细脉,含黄铁矿;四段主要为黑色页岩段,与硅质岩不等厚互层。其中陡二段与陡四段是主要的震旦系的烃源岩(图1)。研究区位于盆地东北部褶皱逆冲带。重庆城口一带陡山沱组沉积水体总体较深,位于四川古陆边缘地带,坡度快速变陡,形成深水陆棚,并迅速过渡为深水盆地。沉积富有机质黑色页岩,分布稳定、厚度大(图2),主要为黑色炭质页岩、硅质页岩,是重要的烃源岩发育层段[1,12]。

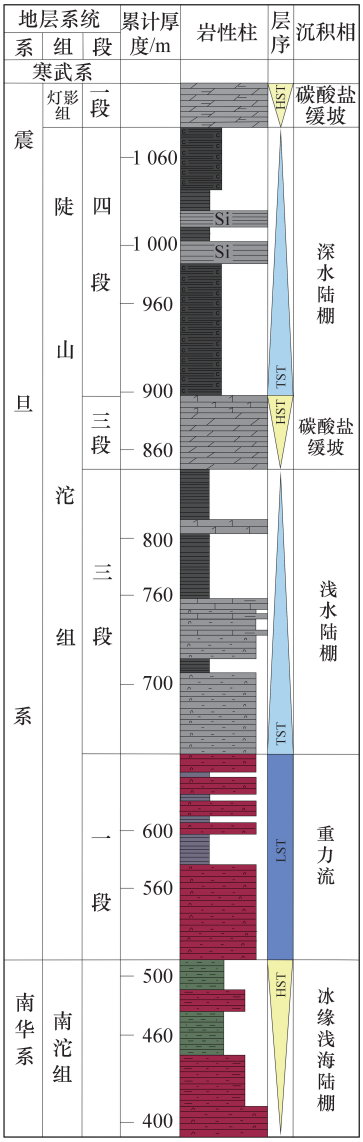


图 1　川东北城口明月剖面新元古代地层柱状图(据文献[11]改编)

Fig. 1　Formation histogram of the Neoproterozoic Ediacaran in Chengkou-Mingyue profile of the northeastern Sichuan Basin(adapeted from reference [11])

2　样品与分析方法

本次采集陡二段样品 32 个、陡四段样品 14 个,共计 46 个,采样间隔 2 m。陡二段样品采自于川东北城口县白包溪剖面的露头,陡四段样品采自于川东北城口县与白包溪剖面临近的柿坪剖面。为了避免成岩作用的影响,样品避开了黄铁矿、锰矿等矿脉,采集的样品质量大于 500 g,岩性为黑色泥页岩、碳质页岩、硅质泥岩等。测试之前,首先去掉岩石表层的风化面以及页岩中可见的黄铁矿晶体,以保证结果的可靠性。每个样品取约 50 g 碎样至 200 目粉末(筛孔尺寸为 0.075 mm),在 70 ℃干燥 24 h 后备用,分别进行总有机碳含量、岩石热解、干酪根碳同位素、主微量元素等分析测试。

总有机碳含量、岩石热解、干酪根碳同位素的测定均在中国石油勘探开发研究院油气地球化学重点实验室完成。首先用 15% 盐酸溶液(HCl)浸泡 50 ~ 60 mg 粉末样品 24 h 以去除碳酸盐矿物,随后用去离子水反复冲洗无碳酸盐部分直至中性,干燥后用 ELEMENTRAC CS-i 分析仪进行 TOC 含量测试,使用 ROCK-EVAL6 热解仪进行热解分析,使用 Delta V Advantage IRMS 进行干酪根碳同位素的测定。

元素的测定在北京科荟测试技术有限公司完成。主量元素测定采用熔片 X 荧光光谱法(XRF),仪器型号为岛津 XRF-1800,测试精度优于±5%;全岩微量元素含量采用溶样法利用高分辨电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析完成,仪器为 Jena PQ MS,铟作为内标(浓度为 1×10^{-6}),分析测试精度优于±5%。

3　烃源岩地球化学特征

3.1　有机地球化学特征

有机地球化学特征通常通过有机质成熟度、丰度和类型描述。川东北地区陡山沱组样品的 T_{max} 在 598 ~ 608 ℃之间,平均值为 606 ℃,均达到过成熟阶段。川东北地区白包溪剖面陡二段 32 件烃源岩样品,TOC 含量在 0.19% ~ 8.22%,平均含量为 2.75%。陡山沱组黑色页岩成熟度过高,由于干酪根的碳同位素受成岩作用和热演化程度影响较小,因此使用干酪根的碳同位素指标来对高成熟、过成熟页岩中的有机质类型进行判识。根据黄籍中[13]提出的稳定碳同位素划分标准,城口地区 46 件陡山沱组黑色页岩样品的 $\delta^{13}C_{干酪根}$ 值为-35.2‰ ~ 30.5‰,平均为-32.16‰(图 3),川东北地区震旦系下统陡山沱组页岩有机质类型为以腐泥质为主的Ⅰ型干酪根。

3.2　主量元素特征

样品的主量元素中含量较高的为 SiO_2 和 Al_2O_3,SiO_2 含量 6.18% ~ 84.43%,平均值为 56.59%,Al_2O_3 的含量 0.98% ~ 18.44%,平均值为 10.02%。CaO、Fe_2O_3、MgO、K_2O 含量依次降低,CaO 含量 0.02% ~ 27.32%,平均值为 6.05%;Fe_2O_3(含 FeO)含量 0.43% ~ 7.08%,平均值为 2.47%;K_2O 含量 0.08% ~ 3.83%,MgO 含量 0.29% ~ 19.14%;Na_2O、MnO、TiO_2 以及 P_2O_5 含量最低,在 1% 以下。陡山沱组二段、四段页岩主量

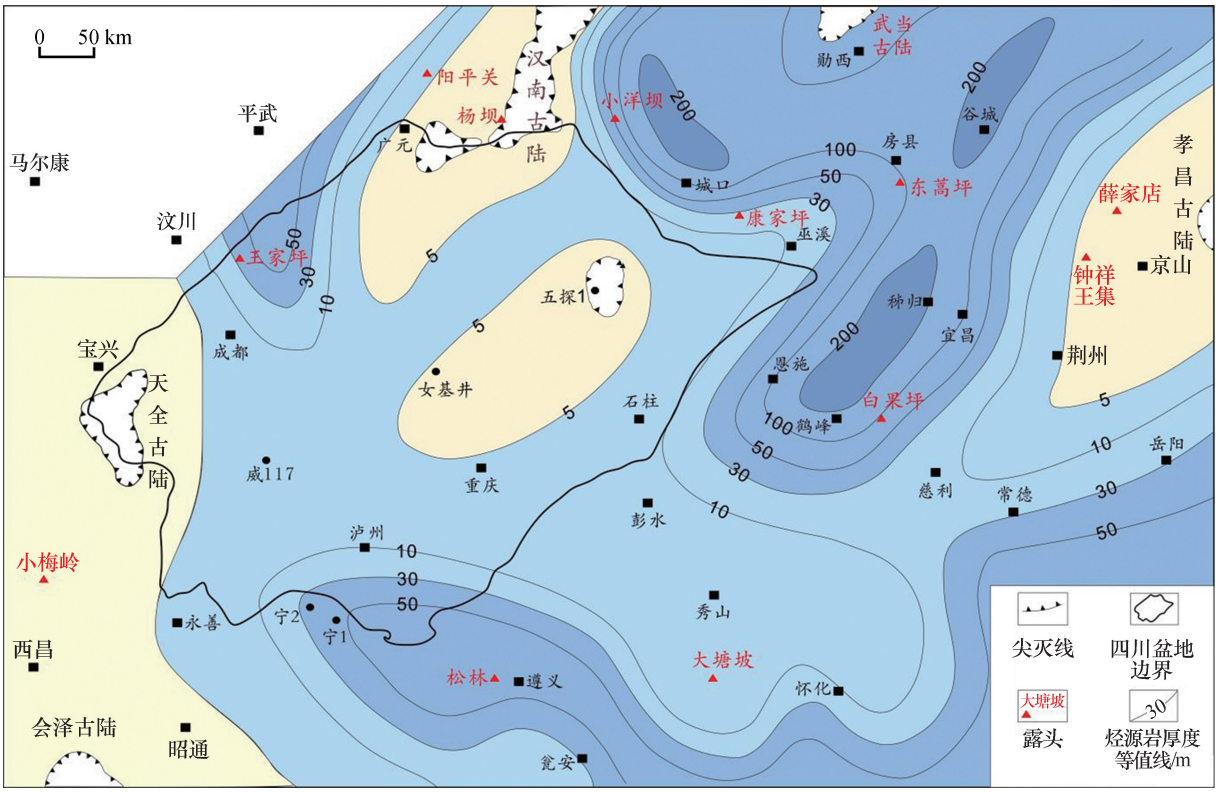
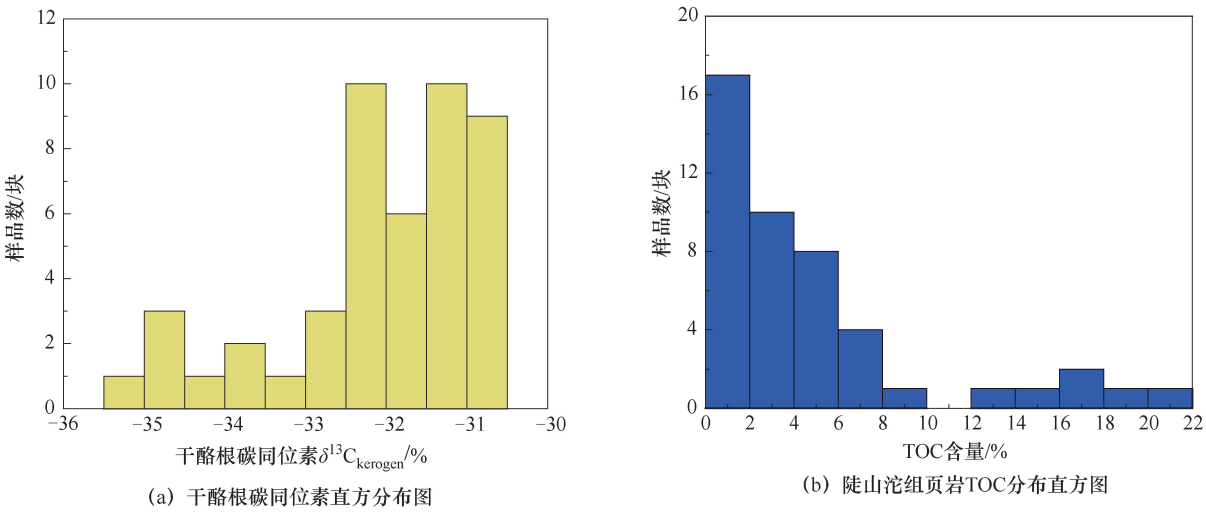


图 2 中—上扬子地区震旦系陡山沱组烃源岩厚度等值线图(据文献[12]修改)

Fig. 2 Thickness contour of hydrocarbon source rock of Doushantuo Formation in medium-upper Yangtze Region(adapeted from reference [12])



(a) 干酪根碳同位素直方分布图

(b) 陡山沱组页岩TOC分布直方图

图 3 川东北地区陡山沱组有机地球化学特征

Fig. 3 Organic geochemical characteristics of Doushantuo Formation in the northeastern Sichuan Basin

元素平均值与澳大利亚后太古代页岩(PAAS)相比,表现为明显的 MgO、CaO、MnO 和 P_2O_5 的富集,SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 和 K_2O、Na_2O、TiO_2 则相对亏损。

3.3 微量与稀土元素特征

采用富集系数(K,页岩中微量元素含量与上地壳岩石圈元素含量之比)分析法,研究陡山沱组页岩中微量元素的富集和亏损情况,结果如图 4 所示。可以看到,与上地壳岩石圈相比,V、Mn、Mo、Ba、U 富集,K>1,甚至 Mo 的 K>10;Ti、Cr、Ni、Zn、Cu 属于轻度富集或正常水平,K 值略微大于 1;其余元素均相对亏损,K<1。氧化还原敏感元素 Mo、U、V、Ni 的富集表明,页岩沉积时期呈现还原的状态,Mo、U、V 越富集表明水体越还原。

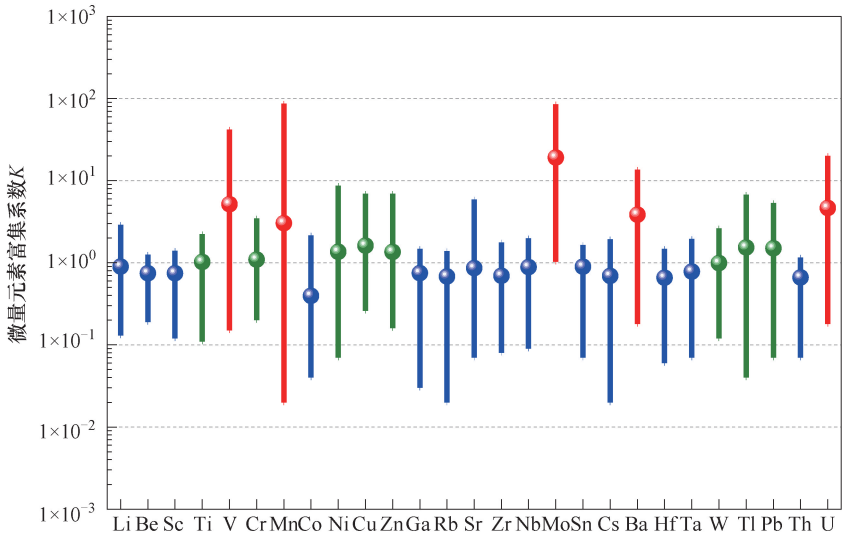


图 4　震旦系陡山沱组页岩微量元素富集程度

Fig. 4　Trace elements enrichment of source rocks in Doushantuo Formation

陡山沱组页岩稀土总量(ΣREE)为 $34.83\times10^{-6}\sim311.76\times10^{-6}$,平均为 174.99×10^{-6},相较于北美页岩(200.21×10^{-6})稀土总量亏损[14]。重稀土与轻稀土的比值(ΣLREE /ΣHREE)能反映稀土元素(REE)的分异程度[15],陡山沱组黑色页岩的ΣLREE/ΣHREE 为 1.17 ~ 6.66,平均为 3.09,明显低于北美页岩值 7.44,表明轻稀土相对亏损。

以澳大利亚后太古代页岩(PAAS)为标准对黑色页岩的稀土元素含量进行标准化,结果(图 5)表明,陡二段有 5 类稀土分布模式,根据配分模式的

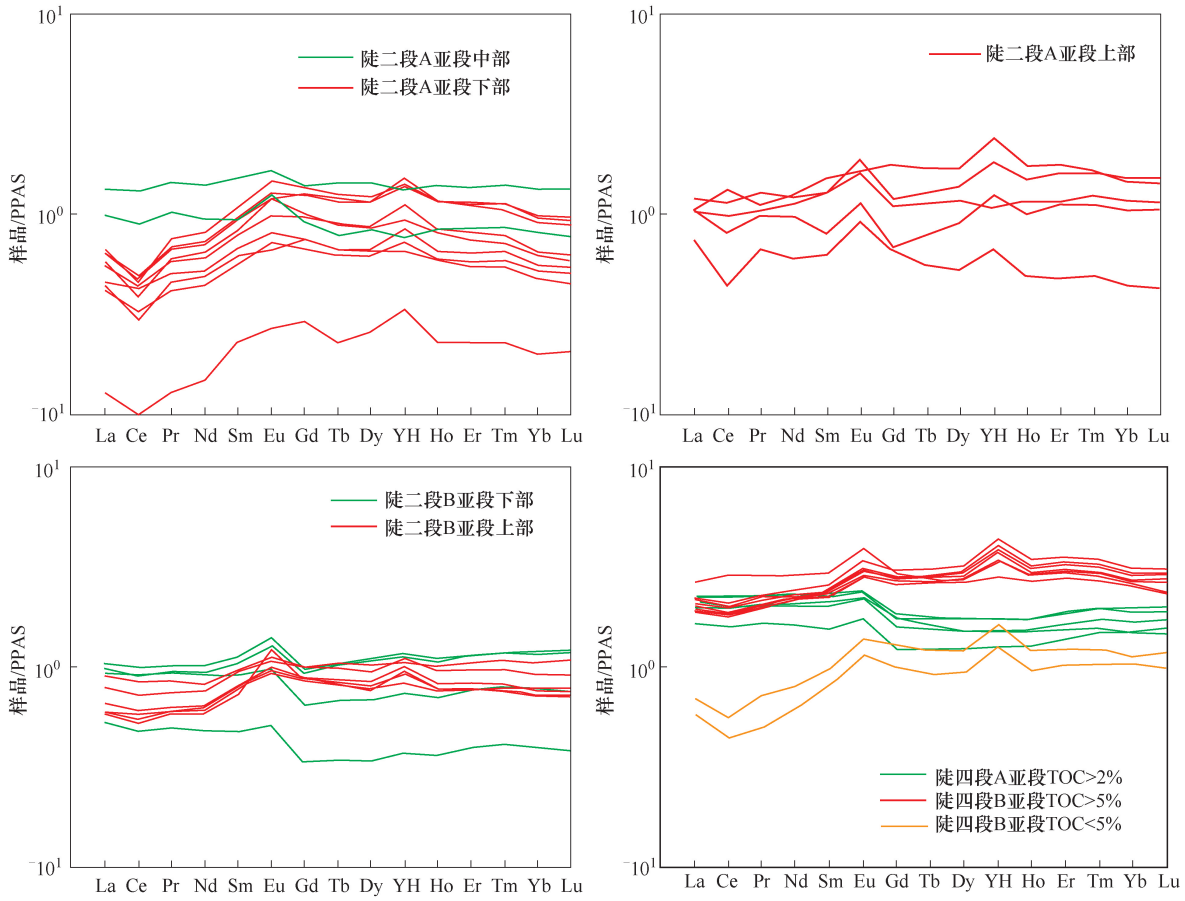


图 5　震旦系陡山沱组页岩黑色页岩 PAAS 标准化 REE 配分模式

Fig. 5　PAAS-normalized REE patterns of Ediacaran black shale of Doushantuo Formation

差异,可将陡二段由下至上划分为 5 个小层段,分别为陡二段 A 亚段下部、A 亚段中部、A 亚段上部、陡二段 B 亚段下部、B 亚段上部。陡四段总体划分为 2 个小层段,即陡四段 A 亚段、B 亚段。陡二段、陡四段样品总体 δEu 为 0.99 ~ 4.39,平均 1.41,表现为正异常;δCe 为 0.62 ~ 1.21,平均为 0.87,表现为轻微负异常,反映缺氧的沉积环境。总体而言,陡山沱组稀土总含量低,δCe 表现出负异常,δEu 表现出正异常,指示海相热水沉积特征,可能在页岩形成的时候有热液参与。

4 陡山沱组古环境特征

4.1 构造背景与热液作用

SiO_2-log(K_2O/Na_2O)判识图版可用于识别沉积物源的构造背景[16-17]。如图 6 所示,陡山沱组样品基本处于被动大陆边缘区域,表明研究区此时的构造背景相对稳定。上扬子地区在晚震旦世—早寒武世是位于冈瓦纳大陆北缘的被动大陆边缘盆地[18],与本次研究数据结果相吻合。

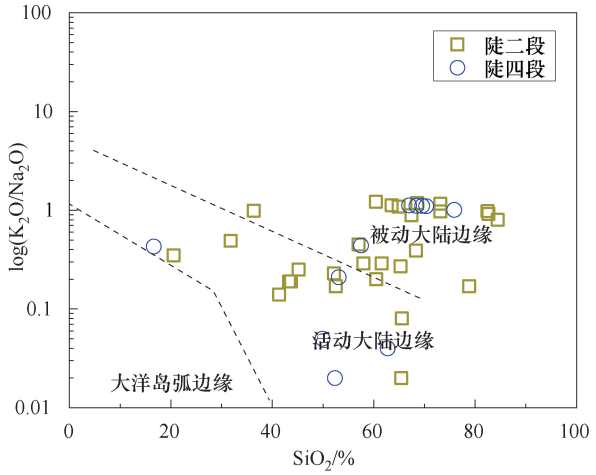


图 6 陡山沱组 SiO_2-log(K_2O/Na_2O)构造背景判别(据文献[17]修改)

Fig. 6 Tectonic setting discrimination of SiO_2-log(K_2O/Na_2O) of Doushantuo Formation (adapted from reference [17])

陡山沱组黑色页岩 V、Mn、Mo、Ba 和 U 元素异常富集,平均含量分别是上地壳平均含量的 6.9、1083、31、2.47 和 7.69 倍。根据微量元素特征,微量元素的异常富集往往被认为与海底热水有关。海水中由于海底热液活动往往富集 Zn、Ni、Cu 等元素,而 Co 元素则主要来自水成的沉积环境[19]。根据 Ni-Co-Zn 三角图(图 7),数据点均靠近 Ni-Zn 边界,基本落入热液沉积区。高温热液容易从地下超基性/基性岩中淋滤出 Eu^{2+},因此 δEu 的正异常也是海底热液活动良好指标[20]。陡山沱组数据点 δEu 异常值为 0.99 ~ 4.39,平均 1.42,陡二段、四段 δEu 异常值较高,表明热液活动剧烈。四川盆地北缘沿河剖面及东北缘城口剖面的陡山沱组中存在硅质岩以及火山灰夹层[21],是陡山沱组沉积阶段存在广泛的海底热液活动的证据。

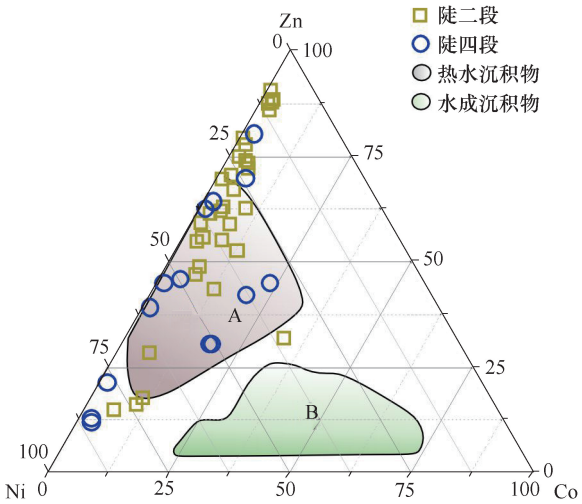


图 7 震旦系陡山沱组页岩 Ni-Co-Zn 三角分类图(据文献[19]修改)

Fig. 7 Ternary diagram of Ni-Co-Zn in Doushantuo Formation (adapted from reference [19])

4.2 古气候与陆源输入

化学风化过程中,Na^+、Ca^+和 K^+等不稳定阳离子易从系统中流失,Al^{3+}和 Ti^{4+}等稳定离子易保留,据此提出母岩区的化学风化强度指数(CIA),以此来指示古气候。CIA 用主量元素氧化物 Al_2O_3、CaO、Na_2O、K_2O 的摩尔比按式(1)[22]计算得到。

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O} \times 100 \quad (1)$$

$$CaO^* = CaO - \frac{10}{3}P_2O_5 \quad (2)$$

通常来说,低的 CIA 值(低于 50)指示寒冷干燥气候条件下弱的化学风化作用,高值(接近 100)则意味着温暖潮湿条件下较为强烈的化学风化作用。使用该指标应注意,为避免搬运过程的分选作用造成 CIA 值变化,应采用细粒沉积物样品。陡四段比陡二段更加接近后太古代澳大利亚页岩(PAAS)的 CIA 值 70。大部分样品 CIA 值都高于 50,表明陡山沱组沉积时期气候相对温暖潮湿。此外,从该地区陡山沱组页岩 Ga/Rb 和 K_2O/Al_2O_3 交汇图(图 8)看,数据也主要落在左上角温暖潮湿

区域,表明陡山沱组经历了强度适中的化学风化作用。这与前寒武时期华南古陆扬子地台处于低纬度的结论相吻合[23]。

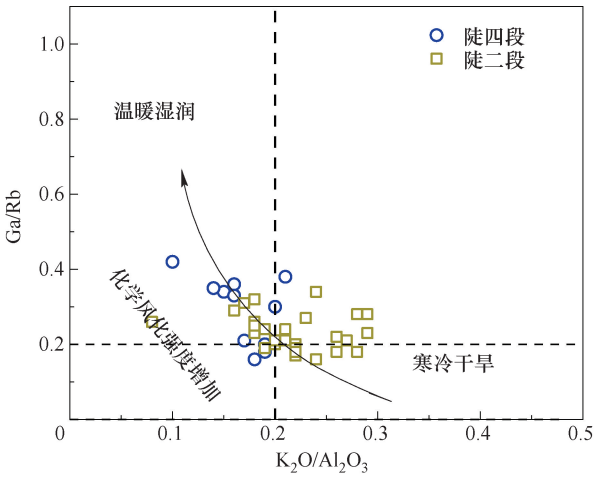


图 8　陡山沱组页岩 K_2O/Al_2O_3 和 Ga/Rb 交汇图

Fig. 8　Crossplot of K_2O/Al_2O_3 and Ga/Rb of shale in Doushantuo Formation

陆源碎屑的输入影响页岩有机质的富集。稀土元素长时间停留在水中会导致其分异加剧。$(La/Yb)_N$(N 表示 PAAS 标准化值)可反映稀土元素分异程度和沉积物沉积速率[24],高沉积速率将导致稀土元素之间分异程度变弱,其值越接近 1,说明沉积速率越高。据此,川东北地区陡山沱组黑色页岩分异不显著,沉积速率较高。

4.3　水体局限性与氧化还原条件

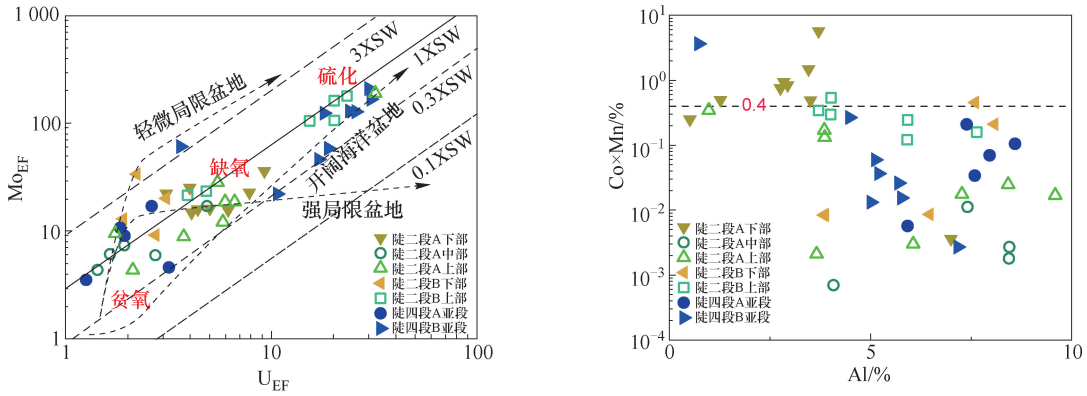
自生 U 的富集始于贫氧条件下 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的氧化还原界面,而自生 Mo 富集相对较晚且要求 H_2S 存在。海洋沉积物中除了硫化环境导致 Mo 高度富集外,铁-锰氢氧化物微粒"搬运机"的吸附效应也会加速自生 Mo 向沉积物中转移,但自生 U 富集并不受此过程的影响,这一差异将导致不同水体环境中 U-Mo 含量的差异。为了排除陆源碎屑输入的影响,U-Mo 不能直接用于判断水体氧化还原条件,通常使用富集系数计算微量元素的富集程度,公式[25]为

$$X_{EF} = (X/Al)_{样品}/(X/Al)_{PAAS} \quad (3)$$

式中,X_{EF} 为所计算微量元素的富集系数;X、Al 分别为该微量元素与铝的质量分数。

根据海洋中 Mo_{EF}/U_{EF} 值,建立开阔、轻微局限和强局限 3 种 U-Mo 协变模式[26],如图 9(a)所示。当处于开放性水体时,Mo 在该环境中不断得到补充,同时金属氢氧化物颗粒作为自生 Mo 摄入的载体,提高了 Mo 的富集效率,此时 Mo_{EF}/U_{EF} 介于 3~10,甚至更高;当盆地水体局限性变强时,Mo 无法得到有效补充,富集效率变低,Mo_{EF}/U_{EF} 值不再增加。城口地区陡山沱组各层段样品基本落入 0.3×SW~1×SW 的 Mo_{EF}/U_{EF} 的范围之间,指示为局限程度低的水体环境。其中,陡二段 A 亚段下部的数据点分布呈现出平缓变化的趋势,表明该阶段的海水中 Mo 质量分数降低,水体的局限性较强。

在上升流系统中,深部海水上涌带来的营养物质中匮乏 Co 与 Mn,其含量往往较低。然而在局限盆地中,Co 与 Mn 的供应主要来自富 Co 与富 Mn 的淡水注入。通常,将 Co×Mn 值(Co 与 Mn 元素质量分数之积)0.4 定为上升流与局限水体的界限值,大于 0.4 表明沉积物为局限水体环境[27],反之则为上升流环境。陡二段 A 亚段下部的样品 Co×Mn 值高于 0.4,为局限水体条件,而其余层段样品低于 0.4,如图 9(b)所示。



(a) UEF 与MoEF 交汇图　　(b) Co×Mn 与 Al交汇图 (据文献[27])

图 9　川东北地区震旦系陡山沱组水体局限性判识

Fig. 9　Discrimination map for hydrographically restricted settings of the Edicaran Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin

微量元素 U、V 和 Mo 在海水中存在多种价态,受氧化还原环境影响显著,是重建古氧化还原环境的理想指标。但页岩中微量元素含量低,常常受到碎屑物质的干扰,因此重建水体氧化还原条件时,应注意选取受陆源碎屑与热液影响小的元素。Al、Th 和 Ti 属于陆源来源,且在后期成岩过程中性质稳定,选择古环境复原指标前,应考察陆源碎屑的影响。U、V 与 Th 和 Al 的相关性分析结果如图 10 所示。可以看出,无论是 U 还是 V,均与 Th 或 Al 无明显相关性,说明 U 与 V 含量不受陆源输入的控制,适用于该区域震旦系古沉积环境的分析。铈异常(δCe)可用来反映氧化还原环境的变化。在还原条件下,铁锰等氧化物的溶解使得 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 释放回海水中,造成海水中 Ce 富集而沉积物中 Ce 亏损。

综上所述,确定城口地区陡山沱组底水氧化还原条件判识指标见表 1。

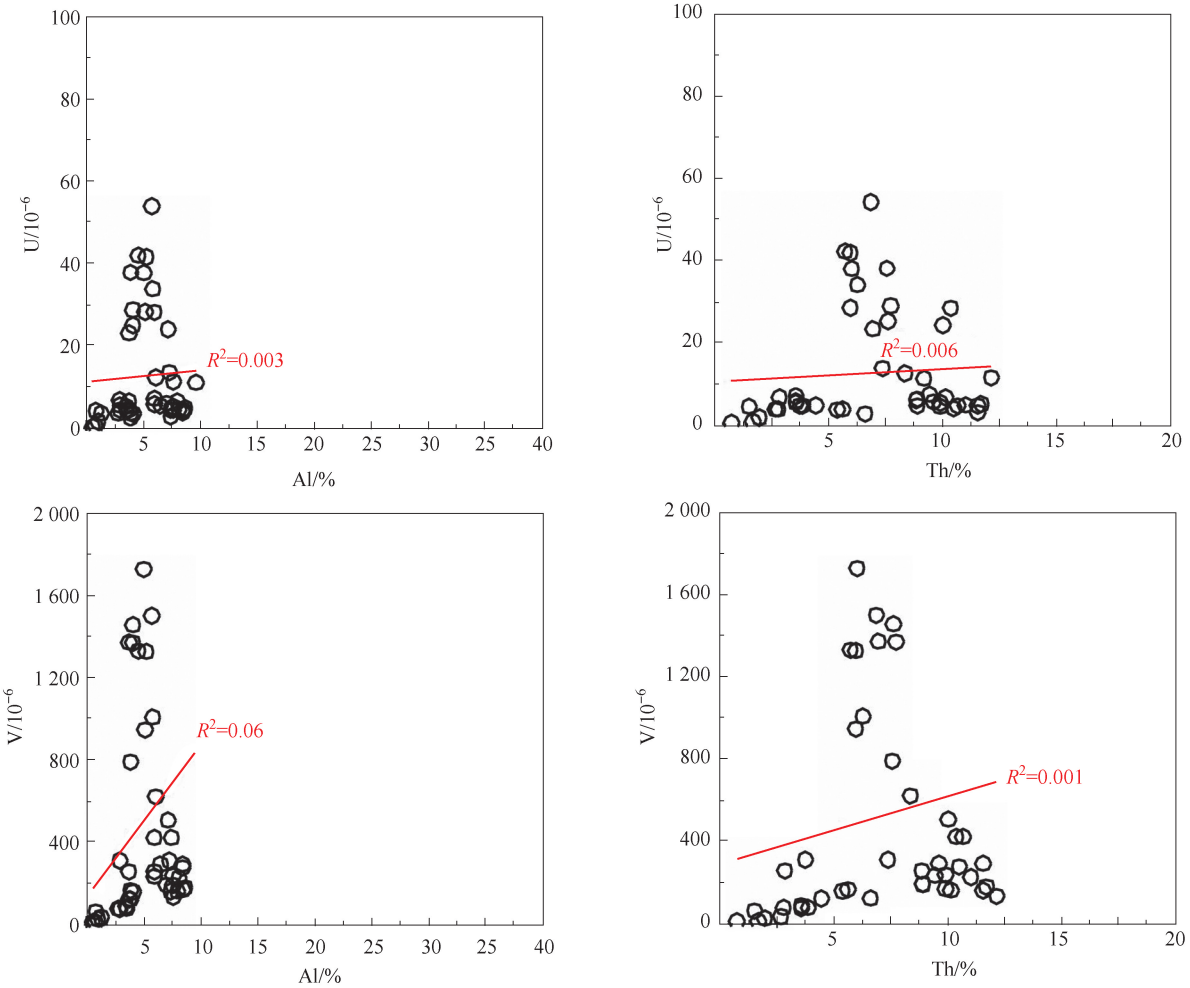


图 10 U、V 含量与 Th、Al 含量之间的相关性分析

Fig. 10 Correlation analysis between the content of U and V and content of Th and Al

表 1 川东北地区震旦系陡山沱组水体氧化还原条件判识指标

Table 1 Criteria for identifying redox conditions in water bodies of Ediacaran Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin

指示参数	硫化环境	缺氧环境	贫氧环境	氧化条件	文献来源
U/Th	>1.25	0.75~1.25	<0.75	–	[28]
V/Cr	–	>4.25	2.00~4.25	<2.00	[29]
δCe		<1		>1	[30]
Mo_{EF}、U_{EF}		$Mo_{EF}>U_{EF}$,缺氧		$Mo_{EF}>U_{EF}$,氧化	[25]

陡山沱组页岩沉积时期水体环境的 U/Th、V/Cr 和铈异常(δCe)、Mo_{EF}、U_{EF} 等指标变化情况如图 11 所示。可以看出,陡二段纵向上,各参数数值波动频繁,水体状态不断发生变化。陡二段 A 亚段下

部整体属于缺氧环境,陡二段 A 亚段中部水体在贫氧-缺氧之间波动,陡二段 A 亚段上部对应着缺氧-硫化的水体环境。陡二段 B 亚段 δCe 波动较小,说明水体交换趋于平缓;U/Th、V/Cr、Mo_{EF}、U_{EF} 各参数值自层段底部向上变小,到 B 亚段上部达到相对低值。B 亚段下部整体属于贫氧的水体环境;B 亚段上部的 U/Th 分布于 0.77 ~ 3.72,均值 2.46,对应缺氧-硫化环境。陡四段各参数指标变化由下至上分为两个阶段,陡四段 A 亚段属于贫氧环境,陡四段 B 亚段 δCe 负偏明显,对应为缺氧-硫化环境。

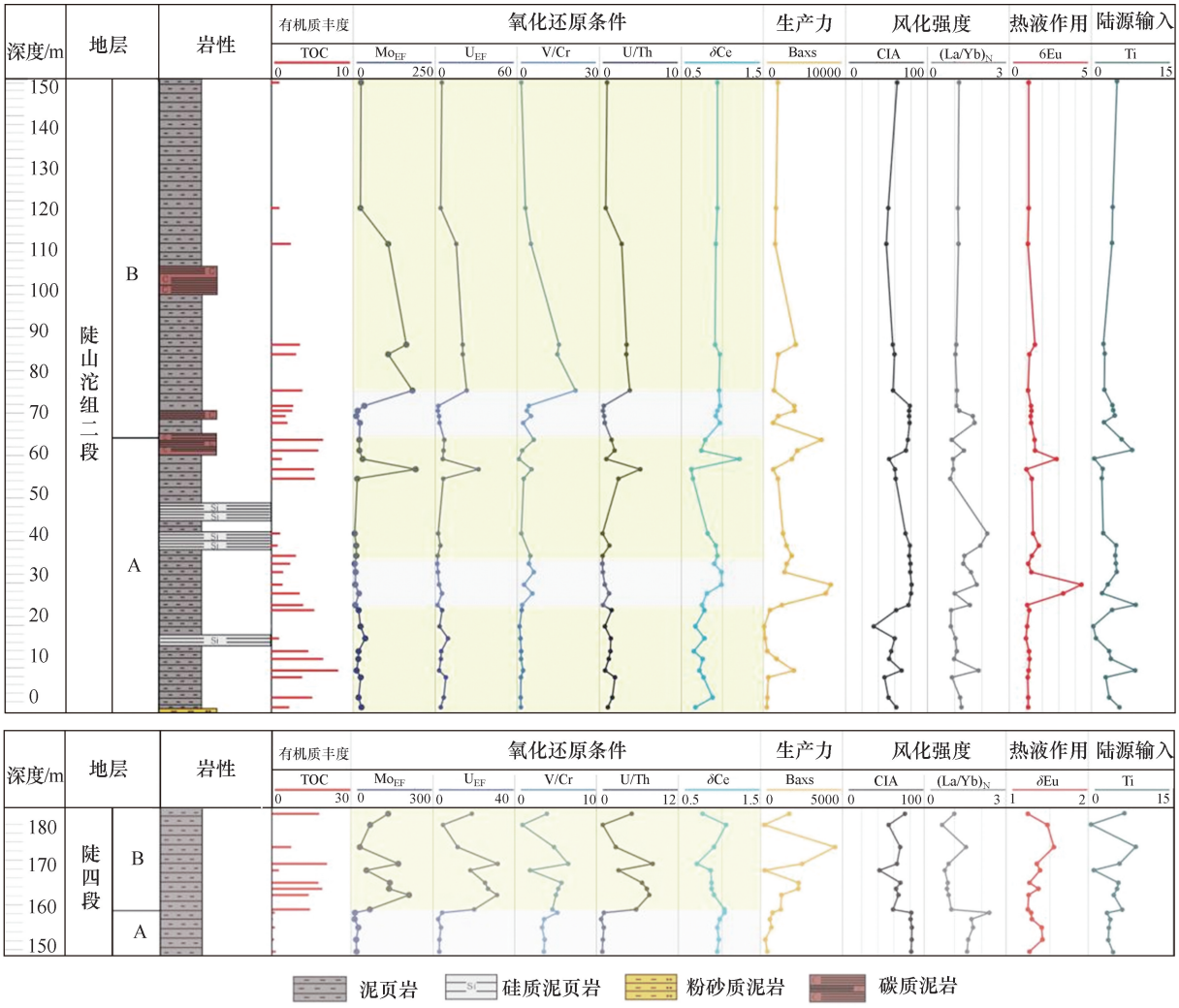


图 11　川东北地区陡二段、陡四段时期古环境参数

Fig. 11　Paleo-environmental parameters of the Member II and IV of Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin

4.4　古生产力恢复

生产力的变化与营养元素的供应状况有关,而后者同时会受到海底热液或火山活动、地表径流输入等的影响。研究使用生物成因钡质量分数恢复海洋古生产力。生物成因钡质量分数用钡的总质量分数减去陆源碎屑的钡组分来估算。

现代赤道附近的太平洋高生产力地区生物成因钡质量分数在 0.1% ~0.5% 之间,一般认为在该范围之间就属于高生产力。陡山沱组生物成因钡质量分数在 0.005 5% ~0.823 9% 之间,平均为 0.211%,小于 0.1% 的样品仅 14 件,因此认为川东北地区陡山沱组样品属于较高古生产力。生物死亡后,生物体内的有机磷与生物残体一同转移到沉积物中,经矿化作用形成自生磷而保存下来,因此磷对海洋初级生产力有重要指示作用。通常用 Ti 校正之后的 P 相对含量(P/Ti)来表征古海洋生产力。澳大利亚后太古代页岩(PAAS)的 P/Ti 值平均为 0.13,远洋黏土的 P/Ti 值平均为 0.33,而现代赤道附近太平洋生产率较高地区的 P/Ti 值介于 2 ~ 8。城口地区震旦纪陡山沱组 P/Ti 值介于 0.07 ~ 44.71,平均值为 1.78,已达到较高的生产力水平。

5 有机质富集模式

基于前述分析可知,川东北地区白包溪剖面陡山沱组二段、柿坪剖面陡山沱组四段整体地化特征为有机质含量较高,在 0.19% ~20.38%,平均值为 4.76%,CIA 值中等偏高,陡二段至陡四段气候逐步变得温暖潮湿,化学风化较强,陆源输入量由低变高,V/Cr 值较高,氧化还原环境总体缺氧-硫化,水体局限性弱,古生产力较高,热液活动强烈。

陡山沱组沉积时 Marinoan 冰期刚结束,气温开始升高,古气候逐渐变得温暖湿润,岩石的化学风化持续性增强,冰川融化形成的冰融淡水注入海洋,使得海平面升高。陡山沱组早期大规模海侵作用[31-32]使得水体与广海连通,广海的冰融水循环进入盆地内,带来大量营养物质。川东北地区该时期为隆坳相间沉积格局[33],陡二段裂陷活动表现尤为明显,拉张的构造背景造成裂陷槽底部断裂活动造成岩浆频繁上涌,火山喷发形成的热液产生热液型上升流,其漂浮物中也含有丰富的营养物质,海洋生物在吸收大量营养的情况下繁荣生长。

陡二段 A 亚段下部古生产力较高,并且此时水体总体处于缺氧环境,保存条件良好,陆源碎屑输入有限时,沉积速率还保持较高的水平,因此形成了高丰度的页岩。陡二段 A 亚段中部古生产力比下部更高,但水体条件氧化性变强(贫氧-缺氧),有机质的保存变差,有机碳含量有所下降。陡二段 A 亚段上部,水体环境还原性变得更强(缺氧-硫化),较高的古生产力与良好的保存条件,有机质含量较高。陡二段 B 亚段下部贫氧,还原性较弱,不利于有机质的保存,此时沉积的黑色页岩有机质丰度降低;陡二段 B 亚段上部,再次变为硫化环境,但热液活动平息,生产力也变弱,TOC 含量与 B 段下部相当。

陡四段沉积期间,在城口地区强烈的裂陷活动影响下,裂陷槽向南延伸到盆地内部,形成城口—开县裂陷,再次发生了一次海侵作用[31],该地区地势快速变陡,水体不断变深。陡四段 A 段为深水陆棚相,B 段为深海盆地相,水体经历了贫氧至缺氧-硫化的演变,厌氧硫化环境的发展时期长,还原性增强。硫化环境的形成与热液活动形成的上升流有关[33],火山喷发大量的 H_2S、CO_2 等酸性物质沉入海底(图 12),在半局限古地理格局中,海水分层形成硫化环境,为强还原性水体条件提供了有利条件。热液型上升流同时也带来了高的古生产力,因此陡四段 B 亚段深海盆地硫化相发育的黑色页岩有机质含量高,均值可达 12.39%。

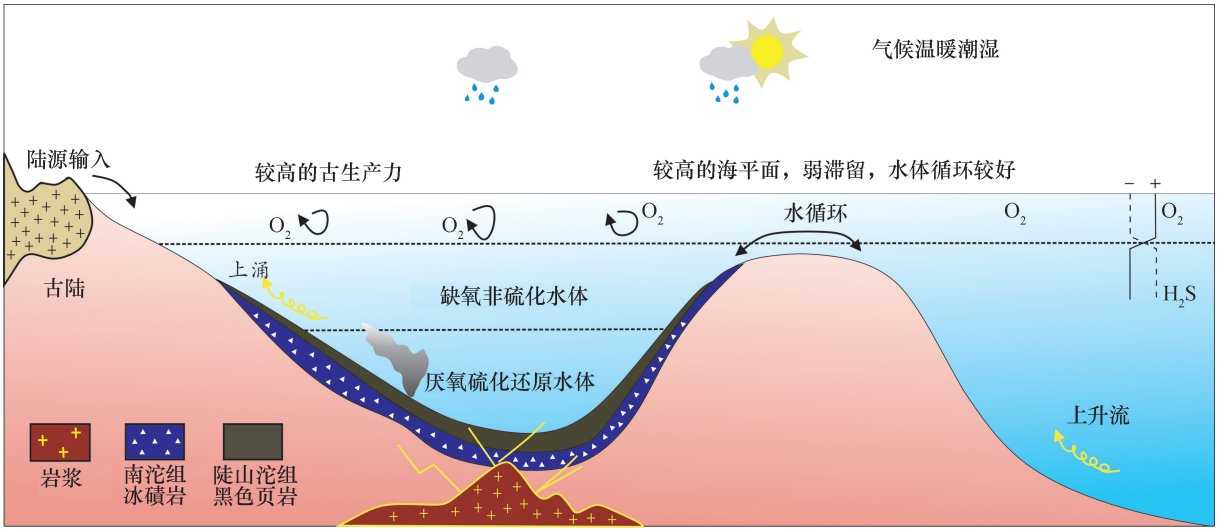


图 12 川东北地区震旦系陡山沱组沉积时期有机质富集模式

Fig. 12 Sedimentary models of Ediacaran Doushantuo Formation in northeastern Sichuan Basin

6 结 论

(1) 四川盆地城口地区陡山沱组页岩有机质丰度高,TOC 含量在 0.19% ~20.38% 之间,平均为 4.76%。该套页岩有机质类型为Ⅰ型干酪根,目前处于过成熟热演化阶段。微量元素分析结果表明,陡山沱组黑色页岩 V、Mn、Mo、Ba 和 U 元素富集。

(2) 稀土元素配分模式与 U/Th、V/Cr 与 δCe 等氧化还原指标指示,城口地区白包溪剖面陡二段沉积时期古海洋水体环境变化频繁、剧烈,水体条件经历了缺氧-贫氧-硫化的环境,存在反复波动

的现象;柿坪剖面陡四段水体环境则由贫氧演变为缺氧-硫化环境。

(3) 陡山沱组城口地区富有机质黑色页岩发育于被动大陆边缘环境。受到海底热液活动影响,陆源碎屑输入随气候变暖逐渐增加,沉积速率较高,总体盆地环境水体连通性较强,上升流携带热液来源的营养元素促进了生产力的提高和黑色页岩的形成。

参考文献

[1] 魏国齐,王志宏,李剑,等. 四川盆地震旦系、寒武系烃源岩特征、资源潜力与勘探方向[J]. 天然气地球科学,2017,28(1):1-13.
WEI Guoqi,WANG Zhihong,LI Jian,et al. Characteristics of source rocks,resource potential and exploration direction of Sinian and Cambrian in Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience,2017,28(1):1-13.

[2] LI C,SHI W,CHENG M,et al. The redox structure of Ediacaran and early Cambrian Oceans and its controls [J]. Science Bulletin,2020,65(24):2141-2149.

[3] 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, 212:103453.

[4] JIANG G Q,KENNEDY M J,CHRISTIE-BLICK N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates[J]. Nature,2003,426(6968):822-826.

[5] 朱光有,赵坤,李婷婷,等. 中国华南陡山沱组烃源岩的形成机制与分布预测[J]. 地质学报,2021,95(8):2553-2574.
ZHU Guangyou,ZHAO Kun,LI Tingting,et al. Formation mechanism and distribution prediction of source rocksin the Ediacaran Doushantuo Formation,South China[J]. Acta Geologica Sinica,2021,95(8):2553-2574.

[6] 张道亮,杨帅杰,王伟锋,等. 川东北—鄂西地区下震旦统陡山沱组烃源岩特征及形成环境[J]. 石油实验地质,2019,41(6):821-830.
ZHANG Daoliang,YANG Shuaijie,WANG Weifeng,et al. Source rock characteristics and depositional environment of Lower Sinian Doushantuo Formation in northeastern Sichuan and western Hubei[J]. Petroleum Geology & Experiment,2019,41(6):821-830.

[7] 王宁. 震旦系-寒武系页岩有机质生源和沉积环境的地球化学响应:以上扬子区为例[D]. 北京:中国石油大学(北京),2020.
WANG Ning. Geochemical response of biological source and sedimentary environment of Sinian-Cambrian shale [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing),2020.

[8] 王文之,肖文摇,和源,等. 四川盆地震旦系陡山沱组烃源岩地球化学特征与有机质富集机制[J]. 高校地质学报,2019,25(6):860-870.
WANG Wenzhi,XIAO Wenyao,HE Yuan,et al. Geochemical characteristics of the sinian Doushantuo Formation source rocks of the Sichuan Basin:implications for the organic matter accumulation[J]. Geological Journal of China Universities,2019,25(6):860-870.

[9] 王剑,肖洒,杜秋定,等. 四川盆地东北部地区陡山沱组黑色页岩古海洋环境与有机质富集机制[J]. 天然气工业,2023,43(4):76-92.
WANG Jian,XIAO Sa,DU Qiuding,et al. Paleomarine environment and organic matter enrichment mechanism of Doushantuo black shale in the northeastern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry,2023,43(4):76-92.

[10] 张旋. 鄂西地区及其邻区下震旦统陡山沱组黑色页岩特征研究[D]. 成都:成都理工大学,2013.
ZHANG Xuan. The study of the features of the black shale of the lower sinian Doushantuo formation in western Hubei and adjacent area[D]. Chengdu:Chengdu University of Technology,2013.

[11] 汪正江,汪泽成,余谦,等. 川东北新元古代克拉通裂陷的厘定及其深层油气意义[J]. 沉积与特提斯地质,2021,41(3):361-375.
WANG Zhengjiang,WANG Zecheng,YU Qian,et al. Reconfirmation of Neoproterozoic intra-cratonic rift in northeast Sichuan Basin and its significance of deep oil and gas [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology,2021,41(3):361-375.

[12] 汪泽成,刘静江,姜华,等. 中—上扬子地区震旦纪陡山沱组沉积期岩相古地理及勘探意义[J]. 石油勘探与开发,2019,46(1):39-51.
WANG Zecheng,LIU Jingjiang,JIANG Hua,et al. Lithofacies paleogeography and exploration significance of Sinian Doushantuo depositional stage in the middle-Upper Yangtze Region,Sichuan Basin,SW China[J]. Petroleum Exploration and Development,2019,46(1):39-51.

[13] 黄籍中. 干酪根的稳定碳同位素分类依据[J]. 地质地球化学,1988,16(3):66-68.
HUANG Jizhong. Classification basis of stable carbon isotope of kerogen[J]. Geology-geochemistry,1988,16(3):66-68.

[14] TAYLOR S R,MCLENNAN S M,MCCULLOCH M T. Geochemistry of loess,continental crustal composition and crustal model ages[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1983,47(11):1897-1905.

[15] 李娟,于炳松,郭峰. 黔北地区下寒武统底部黑色页岩沉积环境条件与源区构造背景分析[J]. 沉积学报,2013,31(1):20-31.
LI Juan, YU Bingsong, GUO Feng. Depositional setting and tectonic background analysis on lower Cambrian black shales in the north of Guizhou Province[J]. Acta Sedimentologica Sinica,2013,31(1):20-31.

[16] ROSER B P, KORSCH R J. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO_2 content and K_2O/Na_2O ratio[J]. The Journal of Geology, 1986,94(5):635-650.

[17] HUANG B J, TIAN H, WILKINS R W T, et al. Geochemical characteristics, palaeoenvironment and formation model of Eocene organic-rich shales in the Beibuwan Basin, South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology,2013,48:77-89.

[18] 王立成,刘成林,张华. 华南地块震旦纪晚期—早寒武世古大陆位置暨灯影组蒸发岩成钾条件分析[J]. 地球学报,2013,34(5):585-593.
WANG Licheng, LIU Chenglin, ZHANG Hua. Tectonic and sedimentary settings of evaporites in the Dengying formation, South China Block: implications for the potential of Potash formation[J]. Acta Geoscientica Sinica,2013,34(5):585-593.

[19] CHOI J H, HARIYA Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan[J]. Economic Geology, 1992,87(5):1265-1274.

[20] DOUVILLE E, BIENVENU P, CHARLOU J L, et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1999,63(5):627-643.

[21] LIU Q Y, ZHU D Y, JIN Z J, et al. Influence of volcanic activities on redox chemistry changes linked to the enhancement of the ancient Sinian source rocks in the Yangtze craton[J]. Precambrian Research,2019,327:1-13.

[22] NESBITT H W, YOUNG G M, MCLENNAN S M, et al. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies[J]. Journal of Geology,1996,104(5):525-542.

[23] ZHANG S H, LI H Y, JIANG G Q, et al. New paleomagnetic results from the Ediacaran Doushantuo Formation in South China and their paleogeographic implications[J]. Precambrian Research,2015,259:130-142.

[24] TENGER, LIU W H, XU Y C, et al. Comprehensive geochemical identification of highly evolved marine hydrocarbon source rocks: organic matter, paleoenvironment and development of effective hydrocarbon source rocks[J]. Chinese Journal of Geochemistry,2006,25(4):333-340.

[25] ALGEO T J, TRIBOVILLARD N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. Chemical Geology,2009,268(3/4):211-225.

[26] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, BAUDIN F, et al. Analysis of marine environmental conditions based onmolybdenum-uranium covariation—applications to Mesozoic paleoceanography[J]. Chemical Geology, 2012, 324/325:46-58.

[27] SWEERE T, VAN DEN BOORN S, DICKSON A J, et al. Definition of new trace-metal proxies for the controls on organic matter enrichment in marine sediments based on Mn, Co, Mo and Cd concentrations[J]. Chemical Geology,2016,441:235-245.

[28] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994,111(1/2/3/4):111-129.

[29] MURRAY R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications[J]. Sedimentary Geology,1994,90(3):213-232.

[30] WINDLEY B F. The continental crust: its composition and evolution[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors,1986,42(3):196-197.

[31] JIANG G Q, KAUFMAN A J, CHRISTIE-BLICK N, et al. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: implications for a large surface-to-deep ocean δ13C gradient[J]. Earth and Planetary Science Letters,2007,261(1/2):303-320.

[32] 杨爱华,朱茂炎,张俊明,等. 扬子板块埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组层序地层划分与对比[J]. 古地理学报,2015,17(1):1-20.
YANG Aihua, ZHU Maoyan, ZHANG Junming, et al. Sequence stratigraphic subdivision and correlation of the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation of Yangtze Plate, South China[J]. Journal of Palaeogeography,2015,17(1):1-20.

[33] 李智武,冉波,肖斌,等. 四川盆地北缘震旦纪—早寒武世隆-坳格局及其油气勘探意义[J]. 地学前缘,2019,26(1):59-85.
LI Zhiwu, RAN Bo, XIAO Bin, et al. Sinian to Early Cambrian uplift-depression framework along the northern margin of the Sichuan Basin, central China and its implications for hydrocarbon exploration[J]. Earth Science Frontiers,2019,26(1):59-85.

(责任编辑:陈贵仁)