

黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系

夏鹏^{1,2)}, 付勇^{1,2)}, 杨镇^{1,3)}, 郭川^{1,2)}, 黄金强^{1,2)}, 黄明勇⁴⁾

1) 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳, 550025; 2) 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州大学, 贵阳, 550025; 3) 贵州民族大学生态环境工程学院, 贵阳, 550025; 4) 贵州省地质矿产勘查开发局 115 地质大队, 贵阳, 550004

内容提要:通过矿物组分、主量元素、微量元素、碳氧同位素等特征, 分析了黔北地区镇远县 ZX 井牛蹄塘组黑色页岩的岩相类型和不同岩相页岩的沉积环境及其与有机质富集间的关系。结果表明, 牛蹄塘组下段以硅质页岩为主, TOC 含量 4.96%~10.10%; 上段以富泥硅质页岩为主, TOC 含量 1.43%~9.04%。下段硅质页岩沉积于水流停滞的深水陆棚环境, 沉积古水体为贫氧的还原状态; 上段富泥硅质页岩沉积时期, 仍为贫氧的还原环境, 但水体滞留程度、还原性较下段硅质页岩沉积期弱。贫氧的还原环境是影响牛蹄塘组黑色页岩有机质富集的主要因素, 热液作用和陆源碎屑对牛蹄塘组黑色页岩有机质富集的影响较小。

关键词: 贵州; 牛蹄塘组; 黑色页岩; 古环境; 有机质

黑色页岩的发育大多处于地质历史上的特殊时期, 不仅记录了古环境、古气候和古生物等的演变特点, 也是有机质、油气和多种金属矿床的载体 (Ye Jie et al., 2000)。牛蹄塘组黑色页岩是我国华南地区从新元古代进入早古生代的标志性沉积, 伴生了“寒武纪生命大爆发”和“雪球地球”等重要地质事件, 富含 Ni、Mo、V、Mn 等金属矿产和页岩气资源 (Guo et al., 2007; Yang Jian, 2009; Li Jin, 2018)。牛蹄塘组黑色页岩中多金属矿产和有机质的富集机制, 及其与沉积环境间的耦合关系是地质和资源领域的关键科学问题 (Fan Delian et al., 1987; Han et al., 2015)。目前对牛蹄塘组黑色页岩中有机质富集机制存在较大争议。有学者指出厌氧环境是有机质富集的主控因素 (Algeo et al., 2004; He Jin, 2018); 也有学者提出表层海水的高生产力是造成有机质富集的主要原因 (Wei et al., 2012; Yeasmin et al., 2017); Yin et al. (2017), Jia Zhibin et al. (2018) 认为低温热水沉积作用是牛蹄

塘组有机质富集的控制因素; 沉积速率、陆源输入和有机质性质等也会影响有机质的富集 (Wang et al., 2015; He Long et al., 2019)。目前对黔北地区黑色页岩沉积环境及其对有机质富集的影响机制尚不清楚, 其原因主要是有机质富集控制因素多且各控制因素相互关联导致研究难度加大, 此外, 黑色页岩质软、易风化, 难以找到理想的地质剖面也给相关研究带来了很大困难。因此, 岩芯样品成为有机质富集控制因素研究的重要对象。

镇远位于黔北地区南缘, 目前区内缺少牛蹄塘组黑色页岩沉积环境及有机质富集关系的相关研究。本文基于镇远页岩气参数井 ZX 井岩芯样品, 开展页岩有机质地球化学性质、主量元素、微量元素、碳氧同位素等分析工作, 通过元素地球化学特征和碳氧同位素特征揭示研究区早寒武世牛蹄塘组沉积时期古环境特征及其演化规律, 结合有机质分布规律讨论沉积环境与有机质富集的关系, 为页岩油气的勘探评价提供参考。

注: 本文为贵州省基础研究计划项目 (黔科合基础 [2019] 1065)、贵州省科技计划项目 (黔科合平台人才 [2017] 5788)、贵州省人才基金项目 (编号 RCJD2018-21) 资助的成果。

收稿日期: 2019-04-16; 改回日期: 2020-01-21; 网络发表日期: 2020-02-05; 责任编辑: 邱楠生; 责任编辑: 周健。

作者简介: 夏鹏, 男, 1989 年生。博士, 讲师, 主要从事非常规天然气地质与开发研究工作。Email: pxia@gzu.edu.cn。

引用本文: 夏鹏, 付勇, 杨镇, 郭川, 黄金强, 黄明勇. 2020. 黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系. 地质学报, 94(3): 947~956. doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020136.

Xia Peng, Fu Yong, Yang Zhen, Guo Chuan, Huang Jinqiang, Huang Mingyong. 2020. The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou. Acta Geologica Sinica, 94(3): 947~956.

1 区域地质背景

镇远位于江南造山带黔南坳陷区铜仁复式褶皱变形区,黔中隆起与黔北坳陷的过渡带(贵州省地调院,2016)。晚震旦世,区内沉积盆地类型属于扬子东南被动大陆边缘沉积盆地(Xia Peng et al., 2018a)。早寒武世早期,南方大陆的拉张活动达到高潮,泛大陆逐渐解体,海底扩张造成全球海平面快速上升,导致扬子碳酸盐台地被淹没。海平面的上升带来的上升洋流,使陆架边缘下部海水柱形成还原环境,扬子板块边缘海域发育黑色岩系、扬子板块克拉通海水变深,为黑色页岩覆盖(蒲心纯等, 1993)。该套黑色页岩即为下寒武统牛蹄塘组黑色页岩。区内牛蹄塘组以富有机质页岩为主,平均厚度约 90m,属于深水-浅水陆棚沉积。

2 样品采集与实验分析

本文共采集镇远县 ZX 井(图 1)牛蹄塘组页岩岩芯样品 14 组,样品采集后立即密封并送到实验室。所有样品经洗净、冻干后研磨至 200 目,分别进行矿物成分、总有机碳含量、主量元素、微量元素和碳氧同位素分析。矿物成分分析在 D/MAX2000 型 X 射线衍射仪上完成,总有机碳含量在 TL851-5A 型硫碳分析仪上完成,主量元素通过 Axios PW4400 型 X 射线荧光光谱(XRF)仪测定。微量元素通过 ELAN DRC-e 型等离子体质谱(ICP-MS)仪测定,取 50mg 粉末样品置于 Telfon 高压密封容器中,加入 1mL HF 和 2 mL HNO₃,震荡后于 190℃ 下密封加热 72h 蒸干。将蒸干后的样品溶于 2 mL HNO₃,加入 Rh 内标液,以 1% HNO₃ 稀释至 40g 用于 ICP-MS 分析测试(Han et al., 2015)。碳氧同位素的测定方法:将样品与 100% H₃PO₄ 混合,在真空条件下 25℃ 恒温反应 12h,用冷冻法分离生成的水并收集纯净的 CO₂ 气体,在 Isoprime 同位素质谱仪上测定碳氧同位素。

3 结果

3.1 页岩岩相类型

根据长英质矿物、碳酸盐矿物、黏土矿物含量,可将页岩划分为硅质页岩、钙质页岩、黏土质页岩和混合页岩 4 种主要岩相类型。硅质页岩可细分为硅质页岩、富泥硅质页岩、富钙硅质页岩、富钙/泥硅质页岩;钙质页岩可细分为钙质页岩、富泥钙质页岩、富硅钙质页岩、富泥/硅钙质页岩;黏土质页岩可细

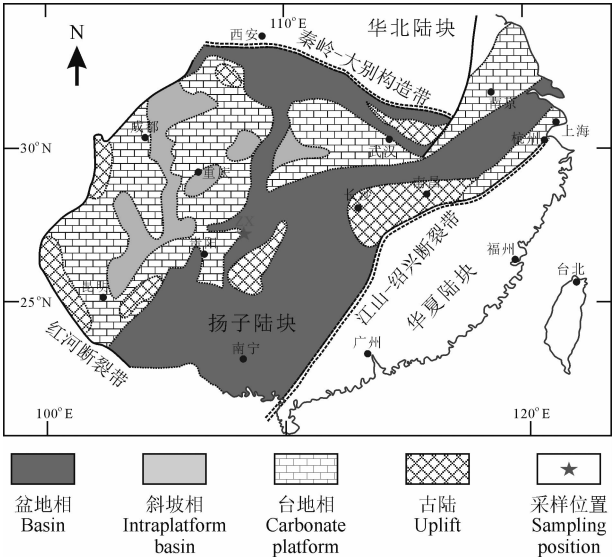


图 1 埃迪卡拉纪-寒武纪转折期扬子陆块古地理图
(改自 Yeasmin et al., 2017)

Fig. 1 Synthesized paleogeographic map of the Yangtze Block during the Ediacaran-Cambrian transition (modified from Yeasmin et al., 2017)

分为黏土质页岩、富钙黏土质页岩、富硅黏土质页岩、富钙/硅黏土质页岩;混合页岩可细分为混合页岩、富泥/硅混合页岩、富泥/钙混合页岩、富钙/硅混合页岩(Wang et al., 2013; Wang Yuman et al., 2016)。如图 2,本文样品包括硅质页岩、富泥硅质页岩、富泥/钙混合页岩和富硅/泥混合页岩,其中以硅质页岩和富泥硅质页岩为主,富泥/钙混合页岩和富硅/泥混合页岩均只有 1 个样品。据此,可将区内页岩划分为两组岩相,即硅质页岩相和富泥硅质页岩相。

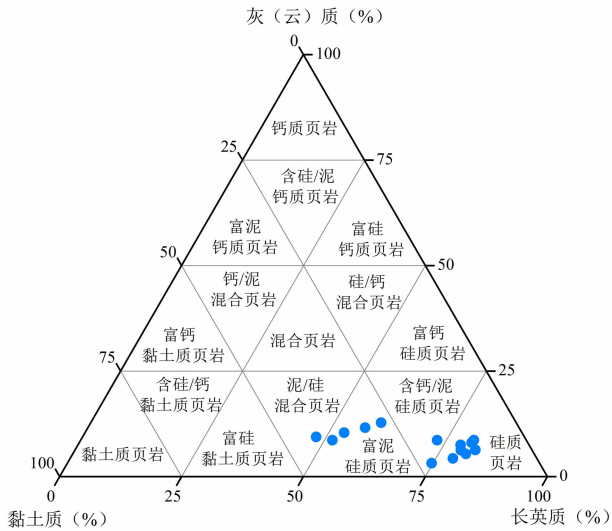


图 2 ZX 井牛蹄塘组页岩岩相分类
Fig. 2 Lithofacies classification of Niutitang shale at well ZX

岩相。硅质页岩位于牛蹄塘组下段(图 3),石英含量 34%~49%,平均 43.63%;长石含量 19%~44%,平均 29.38%;碳酸盐矿物含量 8%~12%,平均 10%;黏土矿物含量 26%~41%,平均 33.8%;TOC 含量 1.43%~9.04%,平均 4.03%。富泥硅质页岩位于牛蹄塘组上段,石英含量 34%~75%,平均 47.11%;长石含量 26%~44%,平均 30.86%;碳酸盐矿物含量 3%~8%,平均 6%;黏土矿物含量 10%~21%,平均 13.89%;TOC 含量 4.96%~10.10%,平均 7.74%。相比硅质页岩,富泥硅质页岩含有较高的黏土矿物和较低的有机质(表 1)。硅质页岩和富泥硅质页岩中黏土矿物均以伊/蒙混层和伊利石为主,二者占黏土矿物总量的 97%~100%,仅在 S01、S02 样品中发现少量高岭石和绿泥石。

3.2 元素组成特征

ZX 井牛蹄塘组页岩中含量最高的主量元素为 SiO₂(图 4a),为 54.12%~66.49%,平均 61.59%。

MnO 含量最低,仅 0.01%~0.05%,平均 0.02%。样品烧失量(LOI)较高,介于 8.54%~17.22%,这是页岩中富含有机质所致。Fe₂O₃和 TiO₂在硅质页岩、富泥硅质页岩中分布稳定。硅质页岩中 SiO₂含量(平均 64.37%)高于富泥硅质页岩(56.58%);Al₂O₃(10.49%)、CaO(1.74%)、MgO(0.92%)和 MnO(0.02%)等均低于富泥硅质页岩(15.26%、2.47%、2.2%和 0.03%)。与北美页岩和地壳相比,本文中硅质页岩和富泥硅质页岩均亏损 MgO 和 MnO,富泥硅质页岩中亏损更严重;硅质页岩和富泥硅质页岩均富集 Na₂O,富泥硅质页岩中富集程度更高。

ZX 井牛蹄塘组页岩微量元素总量介于 3947.86×10⁻⁶~24622.01×10⁻⁶,其中以 Ba(2510×10⁻⁶~20500×10⁻⁶,平均 6420.71×10⁻⁶)、V(209×10⁻⁶~4070×10⁻⁶,平均 1299.93×10⁻⁶)最富集(图 4b),Zn(52.1×10⁻⁶~1570×10⁻⁶,平均 434.04×10⁻⁶)、Sr(110×10⁻⁶~881×10⁻⁶,平均

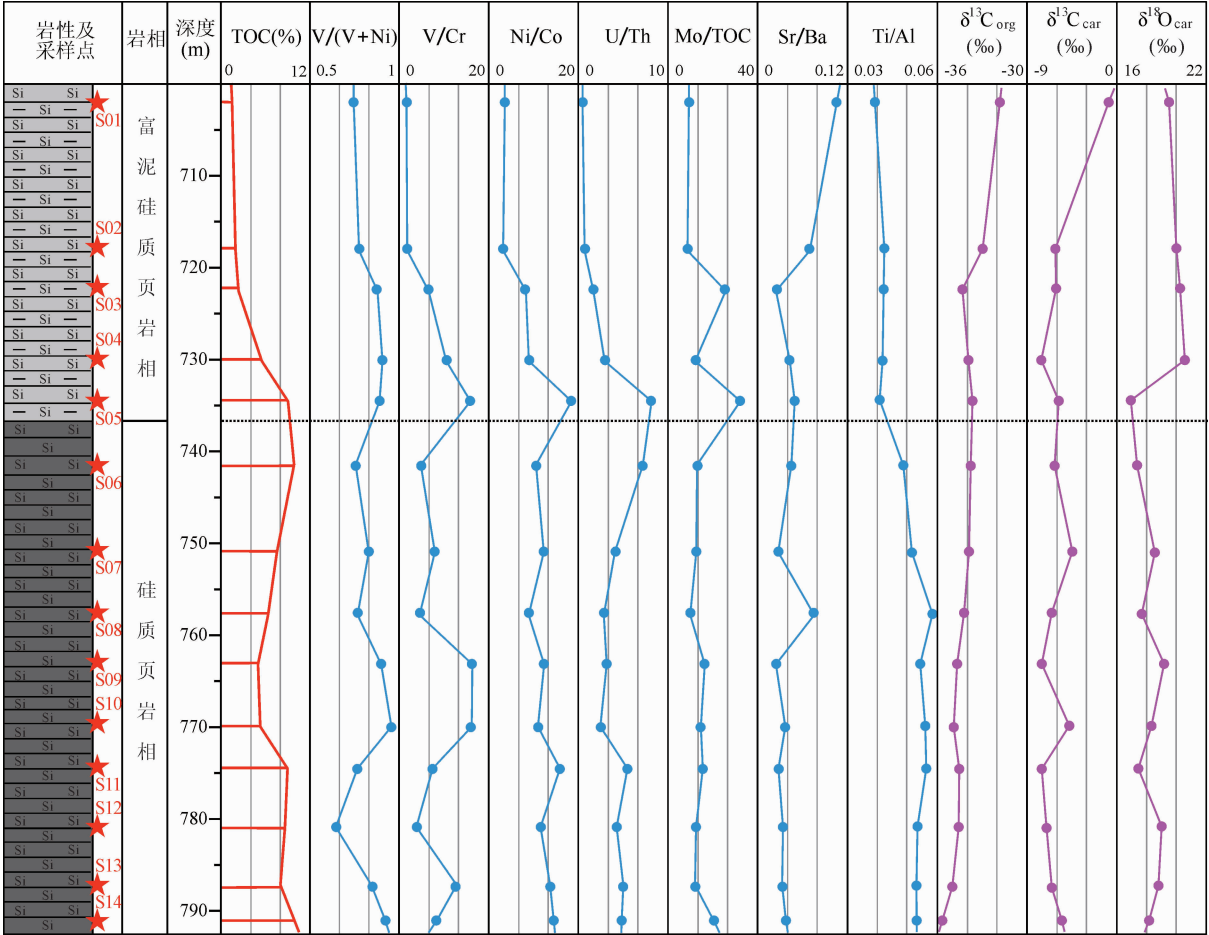


图 3 ZX 井牛蹄塘组页岩地球化学参数分布综合柱状图(据 Xia et al. , 2019 修改)

Fig. 3 Stratigraphic variation of geochemical parameters of Niutitang shale at well ZX (modified from Xia et al. , 2019)

表 1 ZX 井牛蹄塘组页岩矿物组成及有机质含量

Table 1 Mineral compositions and TOC content of Niutitang shale at well ZX

样品 编号	深度(m)	全岩定量分析(%)						TOC (%)	黏土矿物相对含量(%)				岩相
		石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物		K	C	I	I/S	
S01	701.96	33	17	4	4	4	35	1.43	1	2	29	68	CSL
S02	718.15	33	13	2	7	4	41	1.90		1	43	56	S/CML
S03	722.54	36	15	2	8	4	35	2.31			39	61	CSL
S04	730.17	36	18		11	5	30	5.48			28	72	CSL
S05	734.54	39	17	2	10	6	26	9.04			18	82	CSL
S06	741.45	49	19		8	7	17	9.87			39	61	C/ASL
S07	750.97	46	27		4	7	16	7.53			26	74	SL
S08	757.8	34	44		6	5	11	6.33			21	79	SL
S09	763.17	44	29		7	7	13	4.96			36	64	SL
S10	769.95	41	30		3	5	21	5.27			16	84	SL
S11	774.51	42	33		5	7	13	8.98			1	99	SL
S12	780.88	44	26		7	7	10	8.63			40	60	SL
S13	787.18	75			8	7	10	8.01			37	63	SL
S14	791.41	49	27		6	4	14	10.1			46	54	SL

注:K—高岭石;C—绿泥石;I—伊利石;I/S—伊/蒙混层;CSL—富泥硅质页岩;S/CML—钙/硅混合页岩;C/ASL—泥/钙硅质页岩;SL—硅质页岩。

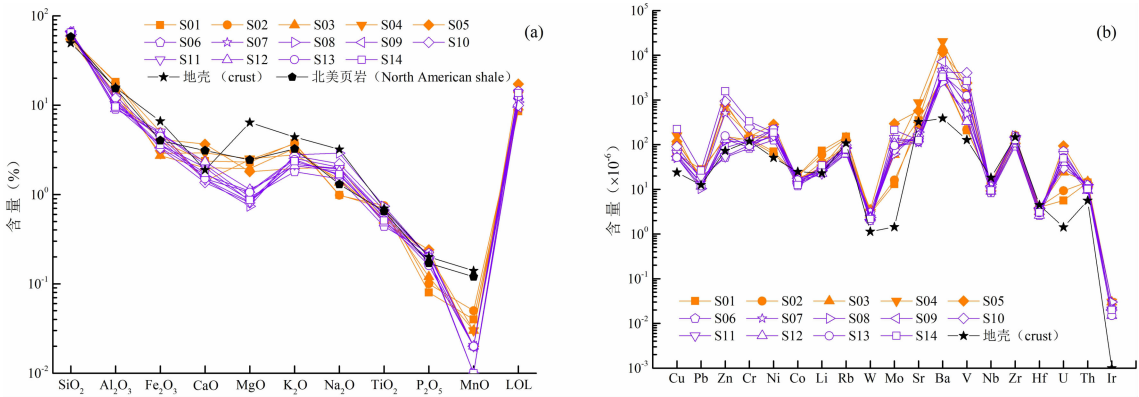


图 4 ZX 井牛蹄塘组页岩主要元素(a)、微量元素(b)分布
Fig. 4 Major elements (a) and trace elements (b) of Niutitang shale at well ZX

262.07×10⁻⁶),Ni(62.1×10⁻⁶~285×10⁻⁶,平均166.84×10⁻⁶),Cr(83.2×10⁻⁶~331×10⁻⁶,平均142.88×10⁻⁶),Zr(92.9×10⁻⁶~161×10⁻⁶,平均133.49×10⁻⁶),Mo(13.1×10⁻⁶~294×10⁻⁶,平均103.27×10⁻⁶)等微量元素平均含量也高于100×10⁻⁶。大部分微量元素在硅质页岩、富泥硅质页岩中相对稳定,但Sr、Ba、Mo元素却有明显差异。硅质页岩中Sr含量110×10⁻⁶~191×10⁻⁶,平均139.11×10⁻⁶,富集系数(与大陆地壳相比)为0.43,为亏损元素;Ba含量2510×10⁻⁶~7220×10⁻⁶,平均4006.67×10⁻⁶,富集系数10.27,为富集元素;Mo含量61.9×10⁻⁶~214×10⁻⁶,平均110.77×10⁻⁶,富集系数77.46,是富集系数最高的微量元素。富泥硅质页岩中Sr含量249×10⁻⁶~881×10⁻⁶,平均483.4×10⁻⁶,富集系数为1.49,为较富集元素;Ba含量3280×10⁻⁶~20500×10⁻⁶,平

均10766×10⁻⁶,富集系数27.61,富集程度较硅质页岩更高;Mo含量13.1×10⁻⁶~294×10⁻⁶,平均89.78×10⁻⁶,富集系数62.78。

3.3 同位素组成特征

ZX井牛蹄塘组页岩干酪根有机碳同位素δ¹³C_{org}值为-35.8‰~-31.7‰(PDB标准,下同)(图3)。硅质页岩δ¹³C_{org}值普遍低于富泥硅质页岩:硅质页岩为-35.8‰~-33.5‰,平均-34.62‰;富泥硅质页岩介于-33.5‰~-31.7‰,平均-33.26‰。除样品S01的δ¹³C_{car}(碳酸盐矿物无机碳同位素)值异常高(-1.0‰,PDB标准,下同)外,其他样品δ¹³C_{car}为-7.9‰~-4.5‰,其中,硅质页岩介于-7.7‰~-4.5‰,平均-6.3‰,富泥硅质页岩介于-7.9‰~-5.9‰,平均-6.5‰,二者差别不大。页岩中碳酸盐矿物氧同位素δ¹⁸O_{car}值为16.9‰~20.6‰(SMOW标准,

下同)。硅质页岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 值介于 $17.3\text{‰}\sim 19.1\text{‰}$, 平均 18.23‰ ;富泥硅质页岩介于 $16.9\text{‰}\sim 20.6\text{‰}$, 平均 19.46‰ ,富泥硅质页岩略高。

4 讨论

4.1 氧化还原环境

沉积水体氧化还原环境影响着各种元素在水体中的循环、分异和富集,环境的变化在沉积岩(物)中留下了丰富的地球化学记录,因此岩石中相关元素指标是定性恢复古氧化还原环境的重要证据(Lin Zhijia et al., 2008;Meyer et al., 2012; Maslov et al., 2018)。其中,V/(V+Ni)、V/Cr、Ni/Co 和 U/Th等指标对海相页岩氧化还原环境具有较强的指示性(Pi et al., 2014; Zhu et al., 2018; He Long et al., 2019)。镇远 ZX 井牛蹄塘组页岩沉积于浅水-深水陆棚环境(Li Juan et al., 2013; Xia Peng et al., 2018b)。本文碳酸盐矿物碳氧同位素值计算得到 Z 值($Z = 2.048\delta^{13}\text{C} + 0.498\delta^{18}\text{O} + 126.3$,Keith et al., 1964)为 $119.25\text{‰}\sim 126.25\text{‰}$, 平均 122.54‰ ,同样反映成岩环境为盐度较大的海水环境。

V/(V+Ni)比值能反映水体分层性和氧化还原性,V/(V+Ni) >0.46 指示水体分层弱的厌氧环境。ZX 井牛蹄塘组富泥硅质页岩 V/(V+Ni)比值为 $0.75\sim 0.91$,平均 0.84 ;硅质页岩样品为 $0.65\sim 0.96$,平均 0.82 (表 2,图 3)。V/(V+Ni)比值指示牛蹄塘组沉积时期古水体整体为贫氧的还原状态。V/Cr 比值可指示古水体氧化还原性,V/Cr 比值 <2 指示富氧环境, $2<V/Cr<4.24$ 指示贫氧环境,比值越大代表水体还原性越强(Hu Junjie et al., 2017)。ZX 井牛蹄塘组富泥硅质页岩样品 V/Cr 比值为 $1.54\sim 16.07$ (平均 7.29),硅质页岩样品为 $3.79\sim 16.48$ (平均 9.14),也指示古水体为厌氧的还原状态。Ni/Co 值 >7 代表厌氧环境,ZX 井牛蹄塘组富泥硅质页岩 Ni/Co 值平均 8.5 ,硅质页岩 Ni/Co 值平均 12.38 。

U 在氧化环境海水中常以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 存在,并具有高溶解度,还原环境中 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 以扩散方式从海水进入沉积物,并被还原成 UO_2 、 U_3O_7 或 U_3O_8 固定在沉积物中,造成沉积物中 U 的富集(Tribovillard et al., 2006)。Th 在海水温度下是一种相对惰性的元素,通常富集在黏土碎屑中。因此,依据 U、Th 行为的差异,U/Th 值可以作为鉴别氧化还原环境的一个重要参数。通常 $\text{U/Th}>1.25$

代表缺氧环境, $0.75<\text{U/Th}<1.25$ 代表贫氧环境, $\text{U/Th}<0.75$ 代表氧化环境(Patan et al., 2005)。ZX 井牛蹄塘组富泥硅质页岩样品 U/Th 值为 $0.40\sim 8.23$,平均 2.76 ,硅质页岩 U/Th 值为 $2.42\sim 5.49$,平均 4.36 ,指示古水体为缺氧的还原环境。

表 2 ZX 井牛蹄塘组页岩部分元素地球化学分析数据
Table 2 Geochemical data of Niutitang shale at well ZX

样品 编号	V/Cr	U/Th	V/ (V+Ni)	Ni/ Co	Sr/ Ba	Mo/TOC ($\times 10^{-4}$)	Ti/Al
S01	1.54	0.40	0.75	3.51	0.11	9.16	0.039
S02	1.72	0.63	0.78	3.12	0.07	8.53	0.042
S03	6.57	1.63	0.88	8.29	0.02	25.84	0.042
S04	10.56	2.91	0.91	8.96	0.04	12.03	0.042
S05	16.07	8.23	0.89	18.63	0.05	32.52	0.041
平均值	7.29	2.76	0.84	8.50	0.06	17.62	0.041
S06	4.80	7.24	0.76	10.58	0.05	12.87	0.049
S07	7.98	4.06	0.83	12.34	0.03	12.51	0.052
S08	4.51	2.81	0.77	8.93	0.08	9.78	0.058
S09	16.48	3.14	0.90	12.43	0.02	16.35	0.054
S10	16.35	2.42	0.96	11.02	0.04	14.59	0.056
S11	7.47	5.49	0.77	16.01	0.03	15.48	0.056
S12	3.79	4.27	0.65	11.61	0.03	12.40	0.053
S13	12.90	5.02	0.85	13.77	0.03	11.96	0.053
S14	8.01	4.82	0.93	14.68	0.04	21.19	0.053
平均值	9.14	4.36	0.82	12.37	0.04	14.13	0.054

上述氧化还原条件地球化学指标综合反映黔北镇远牛蹄塘组页岩沉积时期古水体为贫氧的还原状态,且从早期(沉积硅质页岩)至晚期(沉积富泥硅质页岩),其还原性逐渐减弱。

4.2 热水沉积作用影响

热水沉积是指地球内部物质和能量释放到近地表及地表所发生的以沉积为主,包括复杂的结晶、交代、充填等作用及其形成物的总称。与正常沉积作用不同,热水沉积作用是一种受构造运动控制、在热水介质中发生运移、堆积的特殊成岩作用,主要发生在张性的构造环境和壳-幔相互作用环境(Jia Zhibin et al., 2016)。热水沉积物常见于大陆和大洋的裂谷系、大陆边缘区域和岛弧盆地等能够长期持续发生岩浆及热水活动的环境中(Zhou Yongzhang et al., 2000)。热水活动常携带大量的成矿元素,发生沉积作用后会使得沉积物中元素含量产生异常且以热水喷溢口为异常中心向四周呈放射状分布。元素异常是热水沉积地球化学的重要特点,是热水沉积区别于正常沉积、判别热水沉积成因的重要标志。热水沉积普遍富集 Si、Fe、Mn、P、Cu、Pb、Zn、Ba、Sr、U 等元素,可高出正常沉积数十倍,而 Al、Ti、Mg、Cr、Th、Zr、Rb 等元素则表现为亏损(Jia Zhibin et al., 2016)。ZX 井牛蹄塘组页岩主量元素 Si、

Fe、Mn、P 含量之和为 58.52%~70.06%，高于地壳的 56.44%；Al、Ti、Mg 含量之和为 10.37%~21.16%，低于地壳的 22.9%。微量元素 Cu、Pb、Zn、Ba、Sr、U 含量之和为 $2924 \times 10^{-6} \sim 22442.5 \times 10^{-6}$ ，是地壳 (491.42×10^{-6}) 的 5.95~45.67 倍，Cr、Th、Zr、Rb 之和为 $250.1 \times 10^{-6} \sim 546.9 \times 10^{-6}$ ，仅是地壳 (253.6×10^{-6}) 的 0.98~2.15 倍(图 5)，明显反映牛蹄塘组页岩沉积受到了热水作用的影响，且下段硅质页岩受热液影响程度更大。

Sr/Ba 值在正常海相沉积岩大于 1，在现代海底热水沉积物中小于 1，其值越小反映沉积岩受热水作用的程度越高(Jiang et al., 2007)。ZX 井牛蹄塘组页岩 Sr/Ba 值(0.024~0.107)均远小于 1(表 2)，其中，富泥硅质页岩 0.024~0.107，硅质页岩 0.024~0.076，总体反映受热水作用影响较明显。此外，ZX 井牛蹄塘组页岩样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 16.9‰~20.6‰(图 3)，落于热水沉积岩氧稳定同位素分布范围(12.2‰~23.7‰，Douthitt, 1982；Liu Jiajun et al., 1993)内，碳稳定同位素介于-7.9‰~-1.0‰，位于热液成因沉积岩分布范围内(Liu Shaobo et al., 1996)，同样反映页岩具有热水沉积特征。Wei et al. (2012)和 Jia Zhibin et al. (2018)分别借助古生物和稀土元素特征证实黔北牛蹄塘组黑色页岩具有热水沉积特征。

研究区位于镇远-贵阳断裂带附近(图 1)，该断裂带在早古生代就已存在，为深切基底的大断裂带(Liu Yanliang et al., 2009)。早寒武世牛蹄塘组沉积时期，深部热液沿断裂带上涌进入沉积水体中后沉积、冷却，热液携带的微量元素以 Ba 为主，导致页岩中 Ba 异常富集(图 4b)。从牛蹄塘组沉积早期到沉积晚期，热液作用逐渐减弱，导致牛蹄塘组富泥

硅质页岩段受热液影响比硅质页岩段小。

4.3 碎屑注入影响

陆源碎屑的输入可对页岩中有机质的富集产生多方面的影响，如作为稀释剂直接降低了有机质的含量，或裹挟陆源有机质进入海底，增加沉积物中有机质的丰度，还可通过影响埋藏速率破坏有机质在海底沉积物中的保存(Canfield, 1994)。Al 和 Ti 是陆壳的主要成分，可用于评价注入海底的陆源碎屑水平，Al 主要以铝硅酸盐的形式(如长石、黏土矿物等)进入海底沉积物中，Ti 则是多种重矿物(如钛铁矿等)的主要成分，因而，Ti/Al 值可有效评估陆源碎屑对有机质富集造成的影响。ZX 井牛蹄塘组页岩 Ti/Al 值分布较集中，介于 0.039~0.058(图 3，表 2)，反映牛蹄塘组沉积时期陆源碎屑注入变化小。牛蹄塘组下部硅质页岩 Ti/Al 值 0.049~0.058，平均 0.054，上部富泥硅质页岩 Ti/Al 值 0.039~0.042，平均 0.041，反映从牛蹄塘组沉积早期到沉积晚期，陆源碎屑注入的影响减弱。

4.4 盆地水体局限程度

封闭局限的海盆往往因底层水的循环流通受阻，而造成沉积环境中微量元素的富集差异。Algeo et al. (2006)提出 Mo-TOC 模式判断盆地的水体滞留程度(图 6)。Mo 作为一种氧化还原敏感元素，一般在缺氧还原条件下富集，但同时也易受沉积物中的有机质影响，并且 Mo/TOC 值与海水中的 Mo 浓度存在耦合关系。在开放流通的水体环境下，海水具有充足的 Mo 元素，相应的进入沉积物中的 Mo/TOC 值也较高；在局限封闭的环境中，Mo 元素的补给缓慢甚至停止，造成底层水中 Mo 浓度的降低，尤其在缺氧还原条件下，Mo 元素被沉积物吸收富集的速率大于补给速率，而底层水中的低

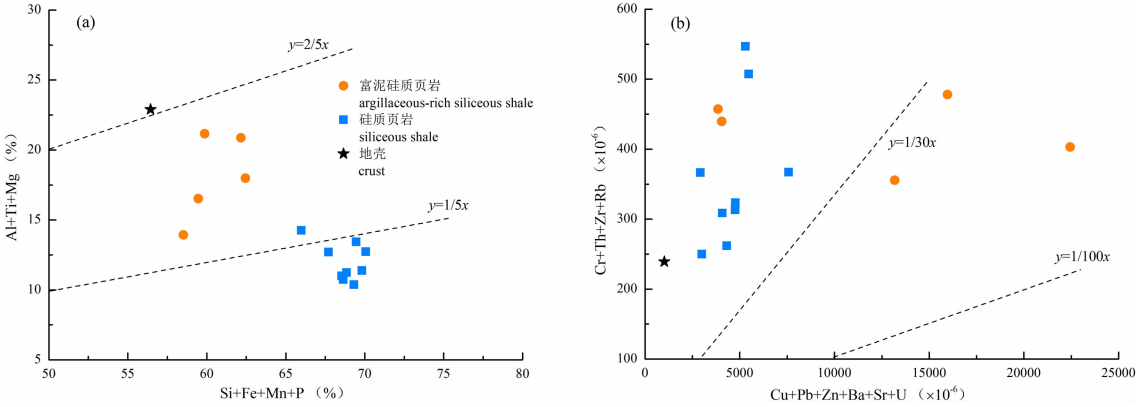


图 5 ZX 井牛蹄塘组页岩主量元素(a)、微量元素(b)组合关系判断热水沉积

Fig. 5 Relationship of different major elements groups (a) and trace element groups (b) of Niutitang shale at well ZX

Mo 浓度又由于供给不足导致沉积物对 Mo 元素的吸收处于“饥饿状态”,因而 Mo/TOC 值也较低(Tribovillard et al. , 2012)。

ZX 井牛蹄塘组页岩 Mo/TOC 值介于 $8.29 \times 10^{-4} \sim 32.52 \times 10^{-4}$, 平均 15.37×10^{-4} 。其中,牛蹄塘组下部硅质页岩 Mo-TOC 投点均落在中等—强烈局限滞留区(图 6);上部富泥硅质页岩除一个样品可能因厌氧硫化环境造成 Mo 值偏高外,其余样品均落在中等滞留区。Mo-TOC 关系表明,牛蹄塘组沉积时期研究区水体滞留程度整体较强,且牛蹄塘组沉积早期水体滞留程度比沉积晚期更强。

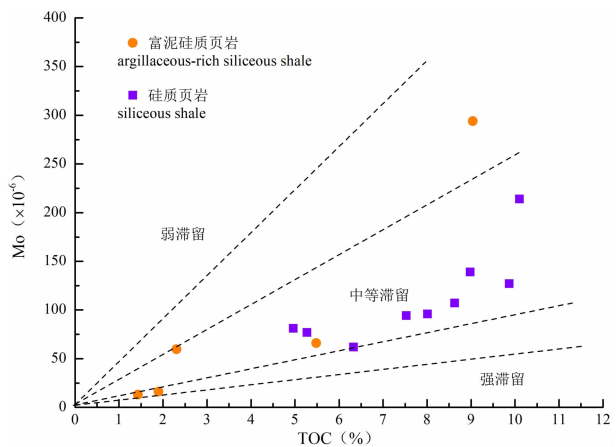


图 6 ZX 井牛蹄塘组页岩 Mo-TOC 相关性
Fig. 6 Relationship of Mo and TOC of Niutitang shale at well ZX

4.5 有机质富集环境与模式

“生产力模式”和“保存条件模式”都强调各自在有机质的富集过程中起到主导作用,但有机质的富集是一个复杂的物理化学过程,无论是氧化还原条件、热液作用、碎屑注入、水体流动状态等任一变量都可能对其造成影响。ZX 井牛蹄塘组页岩有机质丰度高,其中富泥硅质页岩 TOC 介于 1.43%~9.06%,平均 4.03%;硅质页岩 TOC 介于 4.96%~10.1%,平均 7.74%。本文计算了 ZX 井牛蹄塘组富泥硅质页岩样品和硅质页岩样品 TOC 含量与 V/Cr、U/Th、Sr/Ba、V/(V + Ni)、Ni/Co、Mo/TOC、Ti/Al 等元素地球化学参数的相关系数(图 7)。结果显示:① 富泥硅质页岩样品和硅质页岩样品 TOC 与 U/Th 明显正相关,相关系数分别为 0.97 和 0.85;② 富泥硅质页岩 TOC 除与 U/Th 明显正相关外,还与 V/Cr、Ni/Co、V/(V + Ni)等参数有较高相关性,相关系数分别为 0.97、0.95、0.70,而硅质页岩与他们相关性较差,甚至表现为负相关,

这可能与较强的热液作用有很大关系;③ 富泥硅质页岩样品和硅质页岩样品 TOC 与 Sr/Ba、Mo/TOC、Ti/Al 相关性较弱。以上特征反映牛蹄塘组页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原环境,厌氧的还原环境是有机质富集最主要的条件,有机质富集表现为“保存模式型”。

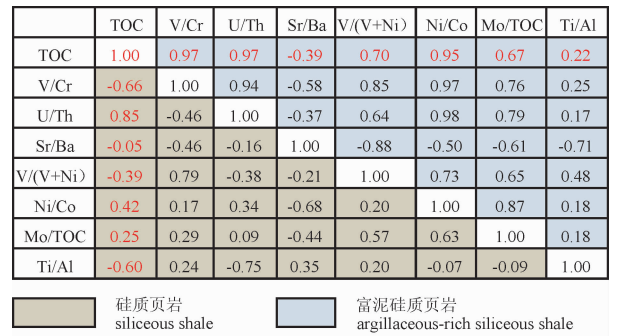


图 7 ZX 井牛蹄塘组硅质页岩和富泥硅质页岩部分地化参数相关系数
Fig. 7 Correlation coefficients among geochemical parameters of Niutitang siliceous shale and argillaceous-rich siliceous shales at well ZX

研究区牛蹄塘组页岩中干酪根类型为 I 型,主要来源于藻类和菌类(Yang Jian, 2009)。牛蹄塘组沉积早期,研究区为深水陆棚环境(Li Juan et al. , 2013),上升洋流提供大量的营养物质,使得大量的浮游生物生长繁盛,同时在热液喷口附近的蠕虫、海绵、细菌等热水生物大爆发,为有机质提供了充足的物质来源。该时期内,海平面上升,水体向陆地加深较快,容纳空间大,沉降速率低,海水氧化—还原分层明显,深部为贫氧-缺氧带(刘宝珺等,1993)。大量浮游生物死亡后,在贫氧-缺氧带沉积,有机质得以大量保存。同时,在贵阳-镇远断裂带影响下,海底热液喷发带来大量成矿元素,导致多种金属矿产与有机质伴生,形成富有机质多金属矿层(Fan Delian et al. , 1987; Liu Yanliang et al. , 2009; Yang Xu et al. , 2013)。牛蹄塘组有机质富集模式见图 8,有机质主要来源于海洋生物遗体的腐烂分解,陆源贡献少。至牛蹄塘组沉积晚期,海平面下降,水体变浅,海底热液活动逐渐减弱,有机质保存条件不如早期优越。

5 结论

(1)研究区牛蹄塘组黑色页岩以硅质页岩和富泥硅质页岩为主,且硅质页岩分布于牛蹄塘组下段,富泥硅质页岩分布于牛蹄塘组上段。两种岩相页岩

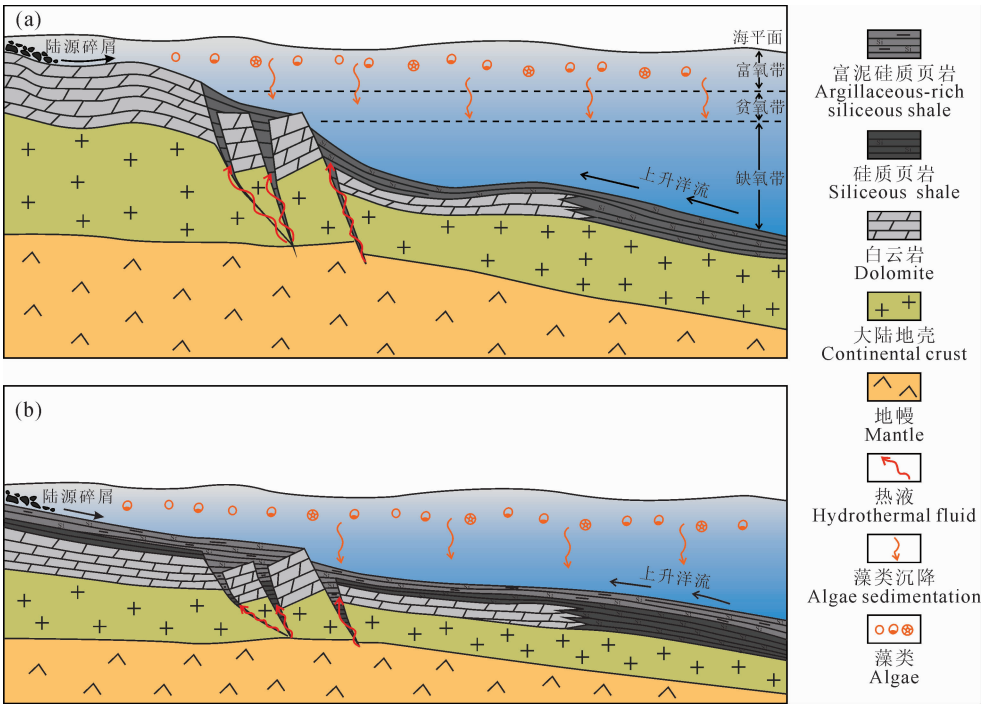


图 8 牛蹄塘组沉积早期(a)和晚期(b)有机质富集模式(据 Yang Xu et al. , 2013;Xia et al. , 2019 修改)

Fig. 8 Accumulation pattern of organic matter in Lower (a) and Upper (b) Niutitang shales
(modified from Yang Xu et al. , 2013; Xia et al. , 2019)

均富含有机质,硅质页岩 TOC 为 4.96% ~ 10.10%,平均 7.74%,富泥硅质页岩 TOC 为 1.43%~9.04%,平均 4.03%。与北美页岩和地壳相比,该黑色页岩主要富集 Na₂O、Mo、Ba,亏损 MgO 和 MnO。

(2)研究区牛蹄塘组沉积时期总体上为水流较停滞的深水-浅水陆棚环境,古水体为贫氧的还原状态。TOC 与 U/Th、V/Cr、Ni/Co、V/(V+Ni)、Sr/Ba、Mo/TOC、Ti/Al 等参数的关系反映牛蹄塘组页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原环境,厌氧的还原环境是有机质富集最主要的条件,有机质富集表现为“保存模式型”。

(3)从牛蹄塘组沉积早期(沉积硅质页岩)到沉积晚期(沉积富泥硅质页岩),水流滞留程度、水体还原性、热液作用的影响逐渐减弱。

References

Algeo T J, Lyons T W. 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic condition. *Paleoceanography*, 21(1): 1016~1038.
Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3/4): 289~318.
Canfield D E. 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 111(3): 315~329.

Douthitt C B. 1982. The geochemistry of the stable isotopes of silicon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (8): 1449 ~1458.
Fan Delian, Ye Jie, Yang Ruiying, Huang Zhongxiang. 1987. The geological events and ore mineralization nearby the Precambrian-Cambrian boundary in Yangtze platform. *Acta Sedimentologica Sinica*, 5(3): 81~96 (in Chinese with English abstract).
Guo Qingjun, Shields G A, Liu Congqiang, Strauss H, Zhu Maoyan, Pi Daohui, Goldberg T, Yang Xinglian. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 254: 194 ~216.
Han Tao, Zhu Xiaoqing, Li Kun, Jiang Lei, Zhao Chenghai, Wang Zhonggang. 2015. Metal sources for the polymetallic Ni-Mo-PGE mineralization in the black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China. *Ore Geology Reviews*, 67: 158~169.
He Long, WangYunpeng, Chen Duofu, Wang Qinxian, Wang Cheng. 2019. Relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the black shale of Wufeng-Longmaxi formations in Nanchuan area, Chongqing. *Natural Gas Geosciences*, 30(2): 203~218 (in Chinese with English abstract).
Hu Junjie, Ma Yinsheng, Wang Zongxiu, Liu Yongqing, Gao Wanli, Qian Tao. 2017. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle to Late Jurassic revealed by geochemical records in northern margin of Qaidam Basin. *Journal of Palaeogeography*, 19(3): 480~490 (in Chinese with English abstract).
Jia Zhibin, Hou Dujie, Sun Deqiang, Huang Yixiong. 2016. Hydrothermal sedimentary discrimination criteria and its coupling relationship with the source rocks. *Natural Gas Geoscience*, 27 (6): 1025 ~ 1034 (in Chinese with English abstract).

- Jia Zhibin, Hou Dujie, Sun Deqiang, Jiang Yuhan, Zhao Zhe, Zhang Ziming, Hong Mei, Chang Zhe, Dong Licheng. 2018. Characteristics and geological implications of rare earth elements in black shale in hydrothermal sedimentation areas: A case study from the Lower Cambrian Niutitang formation shale in central and eastern Guizhou. *Natural Gas Industry*, 38(5): 44~51 (in Chinese with English abstract).
- Keith M L, Weber J N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestone and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(10-11): 1787~1816.
- Li Jin. 2018. Study on paleo-environmental reconstruction and organic matter accumulation of the Lower Cambrian Niutitang formation in northern Guizhou. Ph. D thesis of China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Li Juan, Yu Bingsong, Guo Feng. 2013. Depositional setting and tectonic background analysis on Lower Cambrian Black shales in the north of Guizhou Province. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31(1): 20~31 (in Chinese with English abstract).
- Lin Zhijia, Chen Duofu, Liu Qian. 2008. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 27(1): 72~80 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jiajun, Zheng Minghua. 1993. Geochemistry of hydrothermal sedimentary silicalite. *Acta Geologica Sichuan*, 13(2): 110~118 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shaobo, Wang Liankui, Zhang Sheng. 1996. Discussion on carbon isotope source tracing in hydrothermal (gold) deposits. *Geology and Geochemistry*, (4): 21~24 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yanliang, Yang Kunguang, Deng Xin. 2009. Activities history of Zhenyuan-Guiyang fault belts and constraint on the evolution of Centre Guizhou. *Geological Science and Technology Information*, 28(3): 41~47 (in Chinese with English abstract).
- Maslov A V, Podkovyrov V N. 2018. Ocean redox state at 2500-500 Ma; Modern concepts. *Lithology and Mineral Resources*, 53(3): 190~211.
- Meyer E E, Quicksall A N, Landis J D, Link P K, Bostick B C. 2012. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho; evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition. *Precambrian Research*, 192-195: 89~106.
- Pattan J N, Pearce N J G, Mislankar P G. 2005. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the central Indian Ocean basin. *Chemical Geology*, 221: 260~278.
- Pi Daohui, Jiang Shaoyong, Luo Li, Yang Jinghong, Ling Hongfei. 2014. Depositional environments for stratiform witherite deposits in the Lower Cambrian black shale sequence of the Yangtze Platform, southern Qinling region, SW China; Evidence from redox-sensitive trace element geochemistry. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 398(S1): 125~131.
- Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F, Riboulleau A. 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology*, 324(S1): 46~58.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies-An update. *Chemical Geology*, 232: 12~32.
- Wang Guochang, Carr T R. 2013. Organic-rich Marcellus Shale lithofacies modeling and distribution pattern analysis in the Appalachian Basin. *AAPG Bulletin*, 97(12): 2173~2205.
- Wang Shufang, Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Yuman, Li Xinjing, Huang Jinliang. 2015. Multiple controls on the paleoenvironment of the Early Cambrian marine black shales in the Sichuan Basin, SW China; Geochemical and organic carbon isotopic evidence. *Marine and Petroleum Geology*, 66: 660~672.
- Wang Yuman, Wang Shufang, Dong Dazhong, Li Xinjing, Huang Jinliang, Zhang Chenchen, Guan Quanzhong. 2016. Lithofacies characterization of Longmaxi Formation of the Lower Silurian, southern Sichuan. *Earth Science Frontier*, 23(1): 119~133 (in Chinese with English abstract).
- Wei Hengye, Chen Daizhao, Wang Jianguo, Yu Hao, Tucker M E. 2012. Organic accumulation in the lower Chihshia formation (Middle Permian) of South China: constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 353-355: 73~86.
- Wei Huairui, Yang Ruidong, Gao Junbo, Chen Jiyan, Liu Kun, Cheng Wei. 2012. New evidence for hydrothermal sedimentary genesis of the Ni-Mo deposits in black rock series of the Basal Cambrian, Guizhou Province: Discovery of coarse-grained limestones and its geochemical characteristics. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 86(3): 579~589.
- Xia Peng, Fu Yong, Yang Zhen, Guo Chuan, Huang Jinqiang, Huang Mingyong. 2019. Relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation of Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 93(supp. 2): 323~324.
- Xia Peng, Wang Ganlu, Zhou Hao, Mou Yuliang, Zhang Haotian, Liu Jiegang. 2018a. Typical characteristics of synclines in Fenggang block and its implication for shale gas exploration. *Journal of Northeast Petroleum University*, 42(2): 71~79 (in Chinese with English abstract).
- Xia Peng, Wang Ganlu, Zeng Fangui, Mu Yuliang, Zhang Haotian, Liu Jiegang. 2018b. The characteristics and mechanism of high-over matured nitrogen-rich shale gas of Niutitang Formation, northern Guizhou area. *Natural Gas Geosciences*, 29(9): 1345~1355 (in Chinese with English abstract).
- Yang Jian. 2009. Study on the formation environment and geochemistry of Lower Cambrian black shale series, northern Guizhou Province, China. Ph. D thesis of Chang'an University, 1~132 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xu, Yang Jie, Xiang Wenqin, Liu Zhichen. 2013. Mineralization of Ni, Mo, V in black shale series and regional metallogenic model in Lower Cambrian in Guizhou. *Guizhou Geology*, 30(2): 107~113 (in Chinese with English abstract).
- Yeasmin R, Chen Daizhao, Fu Yong, Wang Jianguo, Guo Zenghui, Guo Chuan. 2017. 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. *Journal of Asian Earth Sciences*, 134: 365~386.
- Ye Jie, Fan Delian. 2000. Characteristics and mineralization of ore deposits related to black shale series. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 19(2): 95~102 (in Chinese with English abstract).
- Yin Leiming, Borjigin T, Knoll A H, Bian Lizeng, Xie Xiaomin, Bao Fang, Ou Zhiji. 2017. Sheet-like microfossils from hydrothermally influenced basinal cherts of the lower Cambrian (Terreneuvian) Niutitang Formation, Guizhou, South China. *Paleoworld*, 26(1): 1~11.
- Zhou Yongzhang, Liu Jianming, Chen Duofu. 2000. Thread and knowledge to fossil sea-floor hydrothermal sedimentation of South China. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 19(2): 114~118 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Bin, Jiang Shaoyong, Pi Daohui, Ge Lu, Yang Jinghong. 2018. Trace elements characteristics of black shales from the Ediacaran Doushantuo Formation, Hubei Province, South China; Implications for redox and open vs. restricted basin conditions. *Journal of Earth Science*, 29(2): 342~352.

参 考 文 献

范德廉,叶杰,杨瑞英,黄忠祥. 1987. 扬子地台前寒武—寒武纪界线附近的地质事件与成矿作用. *沉积学报*, 5(3): 81~96.

- 贵州省地质调查院. 2016. 贵州省区域地质志. 北京:地质出版社, 1~320.
- 何龙,王云鹏,陈多福,王钦贤,王成. 2019. 重庆南川地区五峰组—龙马溪组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系. 天然气地球科学, 30(2):203~218.
- 胡俊杰,马寅生,王宗秀,柳永清,高万里,钱淘. 2017. 地球化学记录揭示的柴达木盆地北缘地区中一晚侏罗世古环境与古气候. 古地学报, 19(3):480~490.
- 贾智斌,侯读杰,孙德强,黄奕雄. 2016. 热水沉积判别标志及与烃源岩的耦合关系. 天然气地球科学, 27(6):1025~1034.
- 贾智斌,侯读杰,孙德强,姜玉涵,赵喆,张自鸣,洪梅,畅哲,董立成. 2018. 热水沉积区黑色页岩稀土元素特征及其地质意义. 天然气工业, 38(5):44~51.
- 李进. 2018. 黔北下寒武统牛蹄塘组页岩古环境恢复与有机质富集研究. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 1~160.
- 李娟,于炳松,郭峰. 2013. 黔北地区下寒武统底部黑色页岩沉积环境与源区构造背景分析. 沉积学报, 31(1):20~31.
- 林治家,陈多福,刘芊. 2008. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标. 矿物岩石地球化学通报, 27(1):72~80.
- 刘宝珺,许效松,潘杏南,黄慧琼,徐强. 1993. 中国南方大陆沉积地壳演化与成矿. 北京:科学出版社, 1~60.
- 刘家军,郑明华. 1993. 热水沉积硅岩的地球化学. 四川地质, 13(2):110~118.
- 刘彦良,杨坤光,邓新. 2009. 黔中镇远-贵阳断裂带构造变形特征及

- 其区域构造活动响应. 地质科技情报, 28(3):41~47.
- 柳少波,王联魁,张生. 1996. 热液(金)矿床中碳同位素矿源示踪综述和讨论. 地质地球化学, (4):21~24.
- 蒲心纯,周浩达,王熙林,罗安屏,李善姬,王剑,叶红专,潘杏南,曾若兰,黄志英,林明. 1993. 中国南方寒武系岩相古地理与成矿作用. 北京:地质出版社, 1~191.
- 王玉满,王淑芳,董大忠,李新景,黄金亮,张晨晨,管全中. 2016. 川南志留统龙马溪组页岩岩相表征. 地学前缘, 23(1):119~133.
- 夏鹏,王甘露,周豪,牟雨亮,张昊天,刘杰刚. 2018a. 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. 东北石油大学学报, 42(2):71~79.
- 夏鹏,王甘露,曾凡桂,牟雨亮,张昊天,刘杰刚. 2018b. 黔北地区牛蹄塘组高一过成熟页岩气富氮特征及机理探讨. 天然气地球科学, 29(9):1345~1355.
- 杨剑. 2009. 黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究. 长安大学博士学位论文, 1~132.
- 杨旭,杨捷,向文勤,刘志臣. 2013. 贵州下寒武统黑色岩系中镍、钼、钒成矿作用与区域成矿模式. 贵州地质, 30(2):107~113.
- 叶杰,范德廉. 2000. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征. 矿物岩石地球化学通报, 19(2):95~102.
- 周永章,刘建明,陈多福. 2000. 华南古海洋热水沉积作用研究概述及若干认识. 矿物岩石地球化学通报, 19(2):114~118.

The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou

XIA Peng^{*1,2)}, FU Yong^{1,2)}, YANG Zhen^{1,3)}, GUO Chuan^{1,2)}, HUANG Jinqiang^{1,2)}, HUANG Mingyong⁴⁾

1) College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025;

2) Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Guizhou University, Guiyang, 550025;

3) College of Eco-Environmental Engineering, GuizhouMinzu University, Guiyang, 550025;

4) 115 Geological Team, Guizhou Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, Guiyang, 550004

* Corresponding author: pxia@gzu.edu.cn

Abstract

The mineral composition, major and trace elements, carbon and oxygen isotopes were used to analyze the lithofacies type, as well as sedimentary environments of different lithofacies and their relationship with organic matter accumulation in the Niutitang black shale from the well ZX in Zhenyuan County, northern Guizhou area. The results show that the lower member of Niutitang Formation is mainly composed of siliceous shale with TOC of 4.96%~10.1%, and the upper member is mainly composed of mud-rich siliceous shale with TOC of 1.43%~9.04%. Even though both siliceous shale and mud-rich siliceous shale were deposited in a reducing environment, the sedimentary environment of siliceous shale was more reductive than that of the mud-rich siliceous shale. In this study area, oxygen-deficient reducing environment has a stronger influence on organic matter enrichment than hydrothermal action and terrigenous detrital content.

Key words: Guizhou; Niutitang Formation; black shale; paleoenvironment; organic matter