文章编号: 1009-3850(2016) 01-0046-09

沉积与特提斯地质

四川广元-陕西镇巴地区上奥陶统五峰组 地球化学特征及沉积环境意义

孙小勇¹², 牟传龙²³, 葛祥英²³, 王远翀¹², 门 欣¹²

(1. 成都理工大学沉积地质研究院,四川 成都 610059; 2. 中国地质调查局成都地质调查中 心,四川 成都 610081; 3. 国土资源部沉积盆地与油气资源重点实验室,四川 610081)

摘要: 上奥陶统五峰组黑色页岩有机质含量高, 生烃潜力巨大, 为南方海相油气勘探的重点层位。对于上奥陶统五 峰组的沉积环境, 历来争议较大, 主要为浅水成因论和深海成因论。本文从前人的研究成果出发, 运用元素地球化 学方法。对研究区五峰组的古氧相、古气候、古水深等沉积环境进行分析。分析结果显示。研究区 V/(V + Ni) 平均值 为 0. 64; U/Th 为 1. 87; V/Cr 为 2. 98; Ni/Co 为 15. 07, V/(V + Ni)、V/Cr、U/Th 等值均指示研究区五峰组沉积环境为 强还原环境。MnO/TiO₂比值在 0.02~1.89 之间 其平均值为 0.23 指示离陆地较近的边缘浅海环境; 样品总体上表 现为高 Ba 低 Sr 的趋势 Sr/Ba 比值普遍较低 平均值为 0.02 远远小于 1 指示五峰组沉积环境应该为淡水沉积。稀 土元素总体表现为轻稀土富集。8Ce 值位于 0.77~1.57 之间,平均值为 1.11,为 Ce 正异常或不明显的 Ce 负异常, Ce/La 平均值为 2.22 &Eu 平均值为 0.59 表明研究区五峰组形成于贫氧-厌氧的浅海沉积环境。

关键词: 广元; 镇巴; 上奥陶统; 五峰组; 沉积环境; 地球化学

中图分类号: P596 文献标识码: A

引言

上奥陶统五峰组泥页岩在中上扬子地区广泛 发育,为良好的油气生烃潜力层位,五峰组的沉积 环境研究具有重要意义。关于五峰组页岩的沉积 环境 前人已经进行了大量细致的研究 ,但依然争 议较大,大致分为浅水成因论和远洋成因论两种观 点。浅水成因论者认为五峰页岩生成的环境为陆 表浅海或是半封闭的滞留浅水海盆环境[142]。穆恩 之、陈旭、戎嘉余等通过对古生物的研究,推断五峰 期的沉积环境大致位于"BA4—BA5"与"BA2—

BA3"之间。1986 年 耿良玉从海平面升降幅度、生 态地层、地形等方面论证后认为五峰组为陆表海沉 积。1987年 陈旭、戎嘉余等提出了五峰期上扬子 海顶部淡化富氧层和底部未被淡化缺氧层的沉积 模式。成汉均等在 1991 年运用 C/S 法对五峰期的 古盐度进行分析 结果显示五峰期从底到顶为连续 的淡化海。1993年,方一亭等从沉积相及稀土元素 地球化学特征等方面,分析扬子板块在晚奥陶世五 峰期的沉积模式 认为五峰期扬子板块中部广泛分 布的五峰组黑色页岩形成干陆表浅海而非深海小 洋盆。深海成因论者认为五峰组形成于与大洋连

收稿日期: 2015-08-08; 改回日期: 2015-09-20

作者简介: 孙小勇(1987 –) 男 ,硕士研究生 ,沉积学与岩相古地理研究。E-mail: 461747760@ qq. com

通讯作者: 牟传龙(1965 –) ,男 ,研究员 ,博士生导师 ,主要从事沉积地质与油气地质研究。E-mail: cdmchuanlong@

163. com

项目资助: 该项研究受到中国地质调查局基础地质调查项目"四川盆地多种能源综合评价"(12120114009401)资助

通的深海盆地[13-6]。他们的依据主要有古生物特征、岩石特征、沉积速率和海平面变化等。1996年,肖传桃等通过对中上扬子地区代表性的宜昌奥陶系剖面进行层序地层分析,认为五峰组为典型的深海远洋沉积,观音桥段为深海等深流沉积。2008年高振中等对观音桥段进行了深入研究后指出,观音桥段为深水异地沉积,不是"浅水介壳相"。此外在1983年南京召开的"寒武—奥陶、奥陶—志留系界线国际学术讨论会"上,有学者指出了五峰组页岩形成的水体深度为CCD面(碳酸盐补偿面)之下。但是,越来越多的证据证明,中上扬子地区的五峰组页岩形成于半封闭的陆表浅水滞流海盆缺氧环境。

1 地质概况

四川盆地位于扬子台地的西北部,周围被多个造山带所包围,北部有米仓山隆起和大巴山褶皱带,南部有峨眉山-凉山褶皱冲断带,西部为龙门山褶皱带,东部则有湘黔鄂冲断带。广元-镇巴地区位于四川盆地的东北缘(图1),地处中上扬子北部,属于扬子板块的边缘地带。研究区位于四川盆地东北部,包括四川东北部,陕西南部等地区,北至广元-汉中一线,南至凤岗-思南-松桃一线,西至泸州-南充一线,东至镇巴-万源一线。

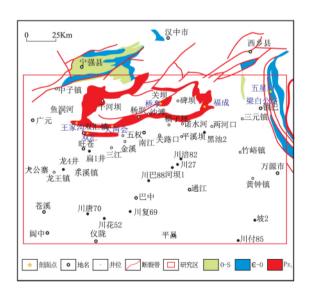


图 1 研究区地质简图

Fig. 1 Simplified geological map of the Upper Ordovician Wufeng Formation from the Guangyuan region , northern Sichuan to the Zhenba region , southern Shaanxi

晚奥陶世,上扬子海三面为古陆所包围,西起康滇古陆、龙门山古陆,南临滇黔桂古陆,东到江南

古陆、华夏古陆,形成了一个半封闭的滞流海湾。 由于受到加里东运动的影响,扬子板块与华夏陆块 发生构造挤压碰撞,使上扬子海边缘的隆起进一步 抬升,周围的陆地继续扩张,扬子海的海域面积进 一步缩小[17] 使上扬子地区由原本的克拉通海相盆 地转变为被隆起围限的隆后盆地。 奥陶纪五峰期, 华夏板块不断由东向西挤压扬子板块,海盆周缘的 隆起不断抬升,致使相对海平面升高,大量的降雨 和海盆周围的陆地淡水不断向海域注入,使上扬子 海域的水体含盐度不断下降,在表面逐渐形成了一 层淡化水层。淡化水层的存在又使水体的循环受 阻,导致海域底部水体严重缺氧,滋生大量的厌氧 细菌 形成强烈的还原环境[18]。从五峰期到观音桥 期,发生了地史时期上又一次大规模的冰川事件。 观音桥期已被广大学者认为是南大陆冰盖增生的 极限时期,冰盖的增生会消耗掉大量的水,从而导 致海平面的巨幅下降,多数学者认为下降的深度为 50~100m。海平面如此大幅度的下降 必然会引起 研究区沉积环境的改变。另外,由于海平面的不断 下降,海域的含氧量开始相对升高,还原层的顶界 面不断向海域的中心移动,研究区以往的顶层富 氧、底层缺氧的双层结构环境也开始发生改变,尤 其是海域底部,一改过去的缺氧环境,含氧量明显 升高 逐渐开始形成单层的富氧结构。在这种富氧 的环境下 Hirnantia 动物群开始大量繁衍。

2 样品的采集与测试

本次研究的样品全部采自于广元·镇巴地区,包括旺苍双汇剖面、旺苍大两会剖面、南江桥亭剖面、南郑福成剖面、镇巴梁白公路剖面和镇巴五星村剖面等6个剖面,采集层位为上奥陶统五峰组,共采集样品25件,其岩性主要为硅质岩、硅质页岩、炭质页岩、粉砂质页岩、钙质页岩和泥灰岩等,岩石内部含有丰富的笔石化石,地层厚度不大,多为3.5~7.8m。本次研究采集的样品均由国家地质实验测试中心进行测试,包括主量元素、微量元素和稀土元素。主量元素用X射线荧光光谱仪(PW4400)测量。检测方法依据为GB/T 14506.28-2010;微量元素和稀土元素采用等离子质谱仪(PE300D)测试,检测方法依据GB/T 14506.28-2010。研究区五峰组样品的元素分析结果如表1、表2、表3所示,测试结果均在允许误差范围内。

3 地球化学特征及意义

在各种不同的沉积环境中,沉积物与沉积介质

之间发生各种复杂的化学反应 .化学元素会发生沉积、分离、组合等 .从而使不同的沉积环境有着不同的化学元素含量和组合。因此 ,可以利用化学元素的组合与含量 ,来推断沉积物沉积时的古环境。随着地球化学测试分析技术的不断提高 ,主微量元素 稀土元素 ,稳定同位素等方法在古环境分析中的应用越来越多 .并取得了大量成果[1923]。

研究区主量元素、微量元素和稀土元素特征见表 1.2.3 所示,样品总体特征相似, SiO_2 含量较高,大部分样品 SiO_2 含量都大于 90%,其次为 Al_2O_3 。 微量元素中,Ba 的含量较高,为($212\sim41120$) × 10^6 平均值为 4117.24×10^6 ;而 Sr 的含量则明显要低许多 除了样品 XLP-B 4-I 的含量为 1042×10^6 以外,其余样品的 Sr 含量均小于 100×10^6 ,总体表现为高 Ba 低 Sr。稀土元素方面,LREE 含量介于 $21.01\sim2010$ 之间,平均值为 245.34; HREE 含量介于 $10.21\sim1112$ 之间 平均值为 99.38; LREE

均大于 1,位于 1.6~4.8 之间,平均值为 3.1 表现为 LREE 明显比 HREE 富集; 稀土总量 \sum REE 为 34.25~3122 之间,平均值为 344.7 含量较高。

3.1 古氧相

氧化还原性敏感元素(U、Th、V、Cr、Ni等)在沉积物中的富集程度受沉积环境中的氧化还原性质控制 这些敏感元素通常在富氧环境下溶解度较高 在缺氧环境中溶解度则较低 "从而较为富集^[24]。所以 利用氧化还原敏感性元素重建沉积水体的古氧相 是一种行之有效的方法。

微量元素与稀土元素常常被用作推断沉积环境的古氧相的重要手段,与之相关的氧化还原环境的识别标准也越来越多样化和定量化。J. R. Hatch (1992) 和 B. Jones (1994) 对北美黑色页岩的地球化学特征作了深入的研究后,提出了几种识别古氧相的方法,包括 V/(V+Ni)、V/Cr、U/Th、Ni/Co等,并制定了几种比值的相关判定标准(表4)。

表 1 研究区五峰组主量元素含量及特征参数

Table 1 Major element contents and diagnostic parameters for the samples from the Wufeng Formation

							•									
样品号	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	$\mathrm{Fe_2O_3}$	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	${ m TiO}_2$	CO_2	H ₂ O ⁺	LOI	MgO/	MnO/
件四写							%	,							Al_2O_3	TiO ₂
WXP-B7	61. 83	14. 19	0. 1	3. 35	0. 63	4. 73	1. 55	< 0.01	0. 32	0. 18	0. 62	0. 5	3. 98	12. 62	10. 92	0. 02
WXP-B8	26. 86	9. 5	0. 12	34. 38	1.46	3. 05	1. 12	0.08	0. 11	0. 03	0. 3	0. 5	4. 24	21. 39	11. 79	0. 27
XLP-B3	62. 54	17. 75	0. 45	4. 06	0. 79	6. 19	2. 26	0. 02	0. 2	0.09	0. 82	0. 17	5. 08	4. 55	12. 73	0. 02
XLP-B4-I	35. 85	2. 36	26. 11	0. 88	0. 85	0. 79	0. 31	0.04	0. 47	19. 05	0.06	0. 79	1. 34	3. 15	13. 14	0. 67
XLP-B5	44. 45	21. 56	0. 56	10. 85	0. 2	6. 21	2. 57	0.09	0. 14	0.09	1.01	0.42	8. 28	7. 05	11. 92	0. 09
XLP-B6	65. 29	16. 4	0. 34	3. 99	0.64	5. 52	2. 1	0. 02	0. 11	0.09	0. 74	0. 16	4. 82	4. 41	12. 8	0. 03
SHP-B2	53. 13	16. 33	4. 35	1. 88	2. 89	5. 38	3. 55	0.09	0. 38	0.08	0. 78	5. 59	3. 62	10. 53	21. 74	0. 12
SHP-B5	93. 3	2	0. 11	0. 69	0. 37	0. 57	0. 14	< 0.01	0. 01	0. 02	0. 07	< 0. 1	1. 02	2. 53	7	0. 14
SHP-B8	91. 24	1. 49	0. 15	2. 47	0. 83	0. 42	0.09	< 0.01	0. 03	0. 02	0.06	0. 62	0. 86	3. 41	6. 04	0. 17
SHP-B11	90. 01	3. 23	0. 22	0. 63	0. 28	0. 88	0. 24	0.04	0.04	0.04	0. 15	0. 16	1. 32	3. 9	7. 43	0. 27
SHP-B15	94. 56	0. 97	0. 38	0.06	0. 32	0. 2	0.04	0. 02	< 0.01	0. 03	0. 04	0. 29	0. 74	2. 97	4. 12	0. 5
SHP-B16	77. 97	9. 95	0. 55	3. 13	0. 2	2. 04	0. 7	0.4	0. 39	0. 21	0. 47	0. 15	3. 54	4. 18	7. 04	0. 85
DLHP-B2	61. 32	18. 14	0. 43	2. 85	2. 08	5. 32	2. 33	0. 03	0. 59	0.08	0. 86	0. 55	4. 54	4. 8	13. 12	0. 03
DLHP-B4	34. 63	10. 08	14. 1	1. 57	4. 62	3. 07	7. 13	0. 91	0. 32	0.05	0. 48	19. 67	3	22. 08	70. 73	1. 89
DLHP-B6	61. 82	16. 19	0. 37	4. 53	2. 18	4. 69	2. 03	0.06	0. 61	0.08	0. 76	0. 33	4. 08	5. 77	12. 54	0.08
DLHP-B9	70. 7	10. 73	0. 07	2. 54	1. 39	3. 19	0. 86	0. 02	0. 37	0. 1	0. 51	0. 18	2. 84	9. 28	8. 01	0. 04
NFP-B3	94. 18	1. 79	0. 05	0. 24	0. 28	0. 48	0. 1	< 0.01	0. 03	0.04	0. 08	0. 48	0. 74	3. 14	5. 59	0. 13
NFP-B4	80. 85	8. 83	0. 04	0. 89	0. 25	2. 73	0. 79	< 0.01	0.05	0.06	0.41	0.76	2. 12	4. 96	8. 95	0. 02
NFP-B6	88. 45	5. 26	0. 04	0. 49	0.11	1. 57	0. 45	< 0.01	0.05	0. 03	0. 25	0. 92	0. 82	4. 06	8. 56	0.04
NFP-B7	92. 36	2. 03	0. 05	0. 43	< 0. 01	0. 57	0. 14	< 0.01	0. 01	0. 02	0. 09	0. 51	1. 52	3. 61	6. 9	0. 11
NFP-B9	86. 88	5. 13	0. 05	0. 81	0. 27	1. 47	0. 43	< 0.01	0.08	0.04	0. 24	0. 88	1. 78	4. 52	8. 38	0. 04
NFP-B11	86. 89	5. 41	0. 19	1. 29	0. 22	1. 25	0.4	0. 01	0.46	0. 07	0. 21	0. 56	1.5	3. 43	7. 39	0. 05
NFP-B13	85. 04	5. 89	0. 05	2. 69	0. 13	1. 58	0. 49	< 0.01	0. 17	0. 13	0. 26	0.74	1. 9	4. 13	8. 32	0.04
NFP-B16	89. 16	2. 96	0. 36	1.6	0. 36	0. 57	0. 18	< 0.01	0. 15	0. 12	0. 13	0.71	1. 26	3. 99	6. 08	0.08
NFP-B17	45. 64	12. 47	3. 47	21. 17	0. 14	1. 51	0. 57	0. 04	1. 54	3. 97	0. 43	0. 34	7.7	8. 03	4. 57	0. 09

Table 2 Trace element contents and diagnostic parameters for the samples from the Wufeng Formation

样品号	Cr	Co	Ni	Cu	Sr	Ba	Th	U	Zr	V	V/(V	V/Cr	Sr/Ba	U/Th	Ni/Co	Sr/Cu	δU
1+111 5		×10 ⁻⁶										v/Gr	or/ ba	U/In	111/ 00	3F/Cll	00
WXP-B7	204	11.5	118	114	24. 2	1698	18. 2	12. 2	188	912	0. 89	4. 47	0. 01	0. 67	10. 26	0. 21	1. 34
WXP-B8	91.1	52. 4	286	82. 7	20. 8	5835	16. 4	2. 8	179	177	0. 38	1. 94	0. 01	0. 17	5. 46	0. 25	0. 68
XLP-B3	84. 3	9. 23	50. 4	104	60. 4	1561	24. 7	3. 7	160	106	0. 68	1. 26	0. 04	0. 15	5. 46	0. 58	0. 62
XLP-B4-1	16. 3	20. 7	37. 3	37. 7	1042	41120	2. 5	25. 4	20. 3	16. 1	0.3	0. 99	0. 03	10. 16	1.8	27. 64	1. 94
XLP-B5	7. 14	24. 2	94. 4	39. 2	84. 2	32330	22. 2	4. 03	360	80. 6	0.46	11. 29	< 0.01	0. 18	3.9	2. 15	0.71
XLP-B6	81.5	7. 96	36. 8	49. 9	51	1428	19. 6	4. 67	188	125	0. 77	1. 53	0. 04	0. 24	4. 62	1. 02	0. 83
SHP-B2	71.3	45. 3	127	160	75. 8	707	21. 1	3. 33	149	158	0. 55	2. 22	0. 11	0. 16	2. 8	0. 47	0. 64
SHP-B5	17. 1	2. 69	23. 5	25	13	242	1. 84	2. 95	15. 5	51. 3	0. 69	3	0. 05	1.6	8. 74	0. 52	1.66
SHP-B8	14. 5	0. 92	13. 9	24. 1	18. 1	212	1. 56	2. 19	13.8	39. 5	0. 74	2. 72	0. 09	1.4	15. 1	0.75	1.62
SHP-B11	31.9	7. 38	52. 1	45. 2	24. 2	238	3. 72	3. 61	28	74. 4	0. 59	2. 33	0. 1	0. 97	7. 06	0. 54	1.49
SHP-B15	6. 21	1. 38	25. 8	21. 8	19. 9	544	1. 02	2. 05	8. 59	34. 6	0. 57	5. 57	0.04	2. 01	18. 7	0. 91	1. 72
SHP-B16	95	12. 7	545	156	27. 3	646	13. 4	9. 12	124	368	0.4	3. 87	0. 04	0. 68	42. 91	0. 18	1.34
DLHP-B2	81.3	20. 2	126	727	95. 7	3411	25	3. 3	174	267	0. 68	3. 28	0. 03	0. 13	6. 24	0. 13	0. 57
DLHP-B4	46	57. 7	120	65. 5	182	784	12. 8	2. 19	94. 5	88. 5	0. 42	1. 92	0. 23	0. 17	2. 08	2. 79	0.69
DLHP-B6	77. 8	33. 2	118	118	53	1276	21. 9	3. 88	141	164	0. 58	2. 11	0.04	0. 18	3. 55	0.45	0.69
DLHP-B9	99. 3	6. 53	85	79. 6	33.8	829	13. 4	6. 85	90. 9	195	0. 7	1. 96	0.04	0. 51	13. 02	0.42	1. 21
NFP-B3	25. 1	0. 37	15. 8	11. 3	12. 9	860	2. 2	3. 44	21. 1	148	0. 9	5. 9	0. 02	1. 56	42. 7	1. 14	1.65
NFP-B4	67. 7	0.75	19. 3	10. 9	44. 3	1628	10. 2	5. 41	105	122	0.86	1.8	0. 03	0. 53	25. 73	4. 06	1. 23
NFP-B6	34. 8	0. 32	15	9. 87	15. 4	629	1.81	2. 39	19. 1	100	0. 87	2. 87	0. 02	1. 32	46. 88	1. 56	1.6
NFP-B7	54. 4	0.46	8. 8	9. 19	28. 2	1256	7. 15	3. 75	46. 2	84. 8	0. 91	1. 56	0. 02	0. 52	19. 13	3. 07	1. 22
NFP-B9	64. 8	0. 82	17. 7	9. 75	45. 7	976	6. 33	3. 29	41.9	76. 9	0. 81	1. 19	0. 05	0. 52	21.59	4. 69	1. 22
NFP-B11	49. 8	1.6	27. 3	34. 4	76. 7	1216	6. 17	4. 89	55. 2	72. 2	0. 73	1. 45	0.06	0. 79	17. 06	2. 23	1.41
NFP-B13	72. 3	2. 14	50. 8	46. 1	50. 4	1243	6. 65	5. 63	51.9	102	0. 67	1.41	0.04	0. 85	23. 74	1.09	1. 44
NFP-B16	14. 7	3. 81	59. 8	94. 6	35. 1	921	3. 63	24. 4	35. 4	66. 5	0. 53	4. 52	0. 04	6. 72	15. 7	0. 37	1. 91
NED R17	55.4	41.0	521	154	358	13/11	0 /13	139	00.5	182	0.26	3 20	0.27	14 63	12 /3	2 32	1 06

表 2 研究区五峰组微量元素含量及特征参数

NFP-B17 | 55. 4 | 41. 9 | 521 | 154 | 358 | 1341 | 9. 43 | 138 | 90. 5 | 182 | 0. 26 | 3. 29 | 0. 27 | 14. 63 | 12. 43 | 2. 32 | 1. 96 本次研究区五峰组所采 25 个样品中 ,V/(V + Ni) 比值在 0.26~0.91 之间(图 2) 其中 21 个样品 的 V/(V + Ni) 比值大于 0.46 7 个在 0.46~0.60 之 间 ,19 个大于 0.54 ,平均值为 0.64。 V/(V + Ni) 比 值总体较高 由此可推断研究区五峰组的沉积环境

研究区 25 个样品中 JJ/Th 比值分布范围较广, 位于 0.13~14.6 其中大多数样品比值在 0.5~2.0 之间(图2),U/Th 平均值为1.87,比值总体较高, 部分样品甚至 U/Th > 10 表明研究区五峰组沉积环 境为贫氧一厌氧环境。

为水体分层的还原-强还原环境。

五峰组 Ni/Co 比值较高 介于 1.8~46.88 之间 (图2) 25 个样品中只有6个样品的 Ni/Co 比值小 于 5.00 其余样品的 Ni/Co 比值全部大于 7.00 ,16 个样品的 Ni/Co > 7.00 ,最高者甚至达到了 46.88 , Ni/Co 比值总体较高,平均值为15.07,指示的五峰 组沉积环境古氧相为强烈的还原环境。

U 与 Th 的相互关系(δU) 也能指示沉积物沉积

环境的古氧相 ,当 δU > 1 的时候 ,指示缺氧环境 ,当 δU < 1 时 指示的则是正常的富氧海水环境。广元-镇巴地区 &U 值分布在 0.57~1.96 之间(图 2) ,采 集的 25 个样品中 17 个样品的 $\delta U > 1 8$ 个样品 δU <1,&U 平均值为 1.26,表明研究区五峰组为缺氧 环境。

$$\delta U = \frac{2U}{U + Th/3}$$

3.2 古水深

(1) 沉积物中的 MnO/TiO, 比值可以作为离岸 远近分析的定性指标。一般情况下 ,当 MnO/TiO,比 值较小,通常为 MnO/TiO, < 0.5 时,反映离陆地较 近的边缘浅海沉积环境; 而当 MnO/TiO。比值介于 0.5~3.5 之间时,代表的则是远离大陆的深海环 境。研究区 25 个页岩样品的 MnO/TiO2 比值在 0.02~1.89 之间(图3) 其中3个样品0.5 < MnO/ TiO₂ < 3.5,22 个样品 MnO/TiO₂ < 0.5,平均值为 0.23 表明研究区五峰组沉积物是在离陆地较近的

表 3 研究区五峰组稀土元素值及特征参数

Table 3 REE contents and diagnostic parameters for the samples from the Wufeng Formation

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	LREE	HREE	ΣREE	LREE	Ce/La	S Co	δEu
原号					×10 ⁻⁶									/HREE		0 Ce	o Eu		
WXP-B7	37. 6	63. 3	7. 19	27. 4	5. 47	0. 72	3. 16	0.5	3. 61	0.6	18. 2	21.8	141. 68	56. 5	198. 18	2. 51	1.68	0. 93	0. 53
WXP-B8	17. 7	32. 4	3. 46	11.6	5. 7	0. 76	2. 2	0.49	3. 3	0.5	4. 98	21.6	71. 62	40. 8	112. 42	1. 76	1.83	1	0. 66
XLP-B3	70. 5	186	15. 7	44. 3	10. 9	1. 79	7. 99	0. 58	3. 59	0. 58	20. 8	34. 1	329. 19	81. 09	410. 28	4. 06	2. 64	1. 35	0. 59
XLP-B4-1	264	877	91.3	572	171	34. 4	166	5. 85	29. 4	4. 07	6. 25	665	2009. 7	1112.3	3121. 97	1. 81	3. 32	1. 36	0. 62
XLP-B5	81. 3	263	25	78. 7	45. 5	5. 83	16. 4	1.02	6. 09	0. 91	28. 6	55. 6	499. 33	134. 39	633. 72	3. 72	3. 23	1.4	0. 65
XLP-B6	78. 4	190	17. 4	50. 3	11.6	1. 92	8. 68	0.71	4. 96	0.74	21. 1	40. 6	349. 62	93. 54	443. 16	3. 74	2. 42	1. 24	0. 59
SHP-B2	67. 8	210	15. 2	40. 4	9. 82	1.4	6. 79	0.49	3. 31	0. 49	21. 4	27. 4	344. 62	71. 22	415. 84	4. 84	3. 1	1. 57	0. 52
SHP-B5	10. 9	24. 2	2. 66	10. 5	1. 98	0.4	1. 88	0. 1	0. 68	0.1	2. 21	7. 06	50. 64	14. 78	65. 42	3. 43	2. 22	1.08	0. 64
SHP-B8	7. 14	14. 4	1.6	6. 36	1. 22	0. 22	1. 05	0.07	0. 45	0. 07	1. 44	4. 83	30. 94	9. 69	40. 63	3. 19	2. 02	1.03	0. 59
SHP-B11	17	32. 7	3. 93	16. 8	3. 34	0. 67	3. 43	0. 22	1. 39	0. 22	3. 39	18. 5	74. 44	32. 81	107. 25	2. 27	1. 92	0. 96	0. 61
SHP-B15	5. 25	8. 3	1. 2	4. 82	1. 22	0. 22	1. 07	0. 1	0. 61	0.09	1. 2	8	21. 01	13. 24	34. 25	1. 59	1.58	0.8	0. 59
SHP-B16	36. 4	66. 4	7. 53	29. 6	5. 57	0. 94	5. 72	0. 53	3. 5	0. 56	11. 1	35. 4	146. 44	68. 24	214. 68	2. 15	1.82	0. 97	0. 51
DLHP-B2	68. 7	197	15. 8	44. 5	12. 1	1. 78	8. 38	0. 53	3. 43	0. 53	21.5	31.9	339. 88	79. 53	419. 41	4. 27	2. 87	1. 44	0. 54
DLHP-B4	43. 4	104	9.3	35. 8	7. 17	1. 36	7. 39	0.6	3. 98	0. 61	16. 8	38. 3	201. 03	82. 46	283. 49	2. 44	2. 4	1. 25	0. 57
DLHP-B6	64. 3	181	13. 5	37. 4	9. 25	1. 44	7. 87	0.46	3. 06	0. 47	20. 3	26. 9	306. 89	70. 78	377. 67	4. 34	2. 81	1.49	0. 52
DLHP-B9	25. 9	46. 1	5. 4	20. 6	3. 56	0. 56	2. 59	0. 25	1. 76	0. 28	10. 9	13.4	102. 12	34. 31	136. 43	2. 98	1. 78	0. 94	0. 56
NFP-B3	6. 24	12	1.42	5. 7	1. 69	0. 35	0. 93	0.08	0. 55	0. 08	2. 45	4. 27	27. 4	10. 21	37. 61	2. 68	1. 92	0. 97	0. 85
NFP-B4	40. 2	77. 2	8. 27	29. 6	5. 51	0. 86	3. 8	0.4	2. 78	0. 46	10. 1	20. 2	161. 64	45. 62	207. 26	3. 54	1. 92	1.01	0. 57
NFP-B6	10. 9	22. 9	2. 61	9. 77	2. 16	0. 35	1. 72	0. 13	0. 82	0. 12	1. 83	9. 07	48. 69	17. 05	65. 74	2. 86	2. 1	1. 03	0. 56
NFP-B7	29. 4	60. 9	6. 64	24. 5	4. 7	0. 73	3. 19	0. 21	1.4	0. 21	5. 41	11.5	126. 87	26. 82	153. 69	4. 73	2. 07	1.05	0. 58
NFP-B9	30. 2	67. 3	7. 53	31. 1	6.06	1.01	4. 48	0. 22	1.41	0. 21	5. 18	13	143. 2	30. 26	173. 46	4. 73	2. 23	1. 07	0. 59
NFP-B11	27. 2	61.7	6. 78	27. 8	5. 57	0. 91	4. 33	0. 3	1. 93	0. 3	6. 37	18. 5	129. 96	38. 76	168. 72	3. 35	2. 27	1.09	0. 57
NFP-B13	29. 8	58. 7	6. 81	27. 7	5. 57	0. 92	4. 24	0. 28	1. 91	0. 29	7. 16	17. 6	129. 5	38. 39	167. 89	3. 37	1. 97	0. 99	0. 58
NFP-B16	20	33. 2	5. 45	27. 8	6. 66	1. 61	11. 3	0. 65	3.6	0. 59	2. 83	92. 8	94. 72	129. 78	224. 5	0. 73	1.66	0. 77	0. 57
NFP-B17	55. 9	102	13. 7	62. 8	14. 7	3. 33	18. 6	0. 97	5. 85	0. 87	7. 63	90. 3	252. 43	152. 08	404. 51	1.66	1. 82	0. 89	0. 62
_					_			_											

注: $\delta Ce = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$ $\delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ 其中 $Ce_N \cdot La_N \cdot Pr_N \cdot Eu_N \cdot Sm_N \cdot Gd_N$ 均为元素球粒陨石标准化值

表 4 缺氧环境和富氧环境的基本特征及对应识别标准[25-26]

Table 4 Comparison of the recognition criteria for the oxic and anoxic environments

	沉积环境	缺氧·	不境	富氧环境	研究区
	识别指标	厌氧	贫氧	田羊/パス	五峰组
	水体溶氧量	<0.1ml/L	$0.1 \sim 1 \mathrm{ml/L}$	>1ml/L	
	古地理	低能 滞	充 局限	高能 循环畅通	低能、滞流
	氧化态/还原态	Fe ²⁺ /Fe	e ³⁺ >1	$Fe^{2+}/Fe^{3+} < 1$	
元	微量元素含量	过渡金属 有机硫 H_2S 含量高	过渡金属 ,有机硫 , $ m H_2S$ 含量较低	过渡金属含量极低	
元素地球化学	V/(V + Ni)	>0.54	0.46 ~ 0.60	< 0.46	0. 26 ~ 0. 91
球化	V/Cr	>4. 25	2. 00 ~ 4. 25	< 2. 00	0. 99 ~ 11. 29
学	Ni/Co	>7.00	5. 00 ~ 7. 00	< 5.00	1. 8 ~ 46. 88
	U/Th	>1.25	0.75 ~ 1.25	< 0.75	0. 13 ~ 14. 63
	δU	>	1	<1	0. 57 ~ 1. 96
稀	δCe	正常~ 正异	常 δCe > 1	负异常 ,δCe < 1	0.77 ~ 1.57
稀土元素	δEu	正常~ ፲	E异常	负异常	0. 51 ~ 0. 85
素	Ce/La	>2.00	1. 50 ~ 1. 80	< 1.50	1. 58 ~ 3. 32

注: $\delta U=2U/(~U+Th/3~)$, $\delta Ce=Ce_N/(~La_N\times Pr_N)^{-1/2}~\delta Eu=Eu_N/(~Sm_N\times Gd_N)^{-1/2}$

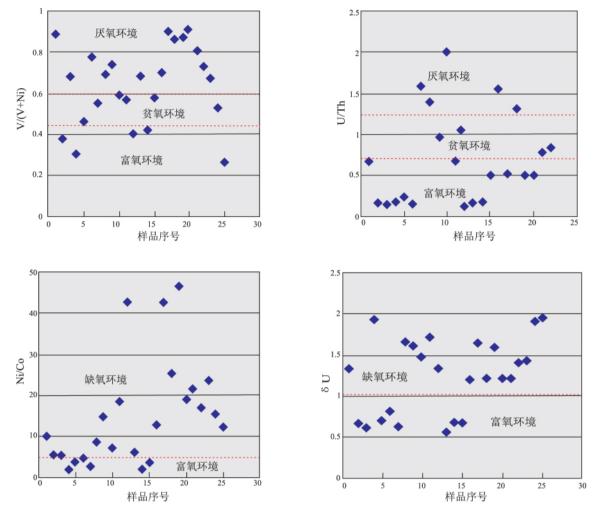


图 2 研究区五峰组黑色页岩 V/(V+Ni)、U/Th、Ni/Co、&U 值图解

Fig. 2 Diagrams showing the distribution of V/(V $\,$ + Ni) . U/Th , Ni/Co and δU ratios for the black shales in the Wufeng Formation

边缘浅海环境下沉积的 而不是远洋深海环境。

(2) Sr/Ba 比值是较常用且有效的古水深和离岸距离的研究手段。Sr 和 Ba 两种化学元素的化学性质较为相似 Sr 的迁移能力要高于 Ba ,化合物也较 Ba 化合物更易溶解 ,故它可以迁移到远海较深水处。而 Ba^{2+} 与海水中的 SO_4^{2-} 离子相遇时 ,会产生化学反应形成较难溶解的 $BaSO_4$ 而沉淀下来 ,因此 , Ba^{2+} 多在近岸沉积物中富集 ,只有较少部分能迁移到深海处。故 Sr/Ba 值常被用来判别淡水环境和咸水环境。一般认为 ,当 Sr/Ba > 1 时 ,沉积环境为咸水环境 ,当 Sr/Ba < 1 时 ,为淡水介质。

研究区页岩 Sr 的含量多在(12.9~95.7) × 10^{-6} 之间 少数样品 Sr 含量较高。Ba 的含量要比 Sr 高很多 主要分布在(212~1698) × 10^{-6} 之间 ,平均值为 1281.78 × 10^{-6} 。总体上表现为高 Ba 低 Sr 的趋势 ,Sr/Ba 比值普遍较低(图 4) ,25 个样品的 Sr/Ba 值小于 1 ,分布在 0.01 ~ 0.27 之间 ,平均值为

0.02 远远小于1 指示的五峰组沉积环境应该为淡水沉积。

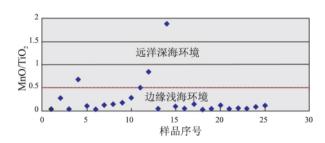


图 3 五峰组黑色页岩 MnO/TiO2比值图解

Fig. 3 Diagram showing the distribution of MnO/TiO_2 ratios for the black shales in the Wufeng Formation

3.3 古盐度

利用沉积物中 MgO 的亲海性和 Al_2O_3 的亲陆性 .张 士三建立了镁铝之间的比值关系: $m=100MgO/Al_2O_3$ 。m 值的大小能反映沉积环境的水

体古盐度特征,由陆向海,沉积环境的水体由淡水变为海水,m值也会随着水体中盐度的增加而变大。不同的m值对应着不同的沉积环境:当m<1时指示淡水环境;1<m<10时,为海水环境(含盐度>30.63%);当m>500时,则为陆表海环境或潟湖沉积环境。研究区五峰组m值分布在4.12~70.73之间(图5)25个样品中,15个样品的m值介于1~10之间,为海陆过渡性沉积环境,剩余10个样品m值介于10~500之间,为海水沉积环境。m值平均值为11.83,位于张士三提出的陆海过渡相的高值和海水沉积的较低值,指示的是淡化了的海水沉积。

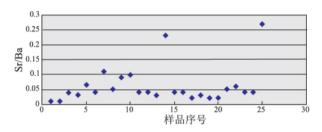


图 4 五峰组黑色页岩 Sr/Ba 比值图解

Fig. 4 Diagram showing the distribution of Sr/Ba ratios for the black shales in the Wufeng Formation

3.4 古气候

Sr/Cu 比值是对古气候研究的一种重要手段,它对古气候的变化十分敏感。一般情况,Sr/Cu 比值位于 1~10 之间反映的是温暖潮湿的气候;Sr/Cu 比值大于 10 反映的则是干旱炎热的气候。研究区五峰组 Sr/Cu 比值主要位于 0.13~4.69 之间,只有XLP-B 4-1 异常高,为 27.64(图 6)。25 个样品中,24 个样品的 Sr/Cu 比值均小于 5 平均值为 2.38 指示研究区五峰组沉积时的古气候为温暖潮湿的气候。

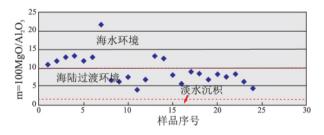


图 5 五峰组样品 m = 100MgO/Al₂O₃值图解

Fig. 5 Diagram showing the distribution of Mg/Al ratios for the black shales in the Wufeng Formation

3.5 稀土元素特征

稀土元素是一类化学性质极为相似的元素,这

类元素对沉积环境的变化十分敏感,其运移、分异 和富集与其沉积介质的性质有着密不可分的联系, 因而被广泛运用于沉积环境的分析当中。大量研 究表明 Ce 异常程度是一种非常有效的判断沉积环 境和其氧化还原性质的方法,在深海洋盆的碱性氧 化环境中 ,Ce3+被氧化成 Ce4+ ,从海水介质中析出 , 使得水体介质中出现明显的 Ce 异常。与深海环境 相比 相对封闭还原的浅海陆棚环境中,Ce³⁺ 很难 被氧化成 Ce4+。与此同时 由于受到大陆淡水的影 响 海水通常不会具有 Ce 异常或具轻微的负异 常[27]。Richard 认为 在洋中脊 400km 范围内 ,页岩 具有明显的 Ce 负异常 δ Ce 平均值为 0.3 左右; 在 洋盆环境中沉积的页岩 ,Ce 负异常程度也较高 ,δ Ce 平均值为 0.55 左右; 浅海陆架环境中沉积的页 岩则通常不具 Ce 负异常或具微弱的 Ce 负异常 & Ce 值为 0.79~1.54。从浅海环境到远洋深海环境, 稀土元素具有一定的变化规律: 稀土元素总量∑ REE 降低 連稀土元素 HREE 相对富集 Ce 亏损负 异常明显[28-29]。

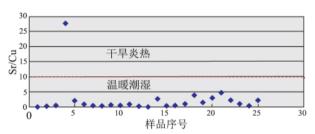


图 6 五峰组黑色页岩 Sr/Cu 值图解

Fig. 6 Diagram showing the distribution of Sr/Cu ratios for the black shales in the Wufeng Formation

球粒陨石、上地幔、太平洋深海粘土的 LREE/HREE 比值通常都小于 1,而东海浅海大陆架沉积物的 LREE/HREE 比值为 3.33,说明浅海区较深海区轻稀土更为富集。四川广元-陕西镇巴地区稀土元素的含量如表 3 所示,稀土总量 \(\times\) REE 为 34.25~3122 之间,平均值为 344.7,含量较高,LREE 含量介于 21.01~2010 之间,平均值为 245.34; HREE 含量介于 10.21~1112 之间,平均值为 99.38; LREE/HREE 均大于 1,位于 1.6~4.8 之间,平均值为 3.1,表现为 LREE 明显比 HREE 富集。这与东海浅海大陆架沉积物的稀土元素特征较为相似,而与深海区沉积物的稀土元素特征差异较大,表明五峰组黑色页岩沉积环境与洋壳、深海等沉积环境不是同一个体系,而是陆壳、浅海等水体较浅的沉积环境。

Ce 异常在判别沉积环境的古氧化还原环境时相

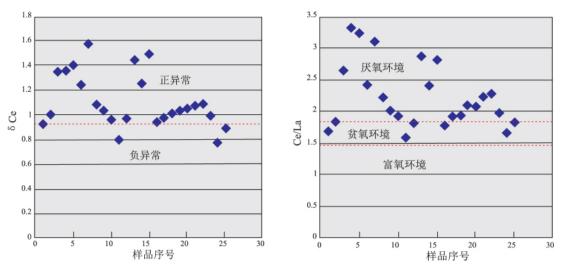


图 7 五峰组样品 δCe、Ce/La 值图解

Fig. 7 Diagrams showing the distribution of δCe values and Ce/La ratios for the black shales in the Wufeng Formation

当有效 ,一般情况 & Ce < 0.95 时 ,表现为负异常 ,指示的是氧化环境; & Ce > 1 时 ,表现为正异常或不明显的负异常 ,此时指示的是还原环境。此外 ,Ce 异常可以用 Ce/La 值代替 ,当 Ce/La < 1.5 时 ,对应的沉积环境为富氧环境; 当 1.5 < Ce/La < 1.8 时 指示贫氧环境; 当 Ce/La > 2.0 时 ,指示厌氧环境。研究区 25 个样品中 & Ce 值位于 0.77 ~ 1.57 之间 \oint 个样品 & Ce < 0.95(图 7) 表现为 Ce 负异常; 16 个样品的 & Ce < 1 ,为不明显的 Ce 异常; 剩余 4 个样品0.95 < & Ce < 1 ,为不明显的 Ce 异常 & Ce 平均值为1.11 表明研究区位于贫氧一厌氧的浅海环境。Ce/La 比值较高 ,位于 1.58 ~ 3.32 之间 ,14 个样品的 Ce/La 比值均大于 2.00 ,平均值为 2.22 ,也指示研究区沉积环境为贫氧-厌氧环境。

4 结论

通过对研究区上奥陶统五峰组所采的 25 个样品进行的元素地球化学分析结果显示,四川广元一陕西镇巴地区五峰组黑色页岩 V/(V + Ni) 值、U/Th值、Ni/Co值、V/Cr值等均指示研究区五峰组沉积环境为强还原环境; MnO/TiO2 比值、Sr、Ba含量及Sr/Ba比值指示沉积环境为离陆地较近的边缘浅海淡水沉积环境。稀土含量较高, 经稀土较为富集, δCe值表现为 Ce正异常或不明显的 Ce负异常,Ce/La值和 δEu值均指示研究区位于贫氧-厌氧的陆壳、浅海等水体较浅的沉积环境, 这与 V/(V + Ni)、Sr/Ba、m值等指示的结果相一致。综上所述,研究区五峰组沉积时期水体不深,气候温暖湿润,降水丰富,由于大量的淡水注入,致使表层海水淡化,底

层海水严重缺氧,分层明显,为滞流、还原、淡化强烈的局限浅海坏境。

此外,由于当时的构造运动,整个中上扬子地区三面为古陆包围,形成了局限的海盆环境,水流不畅,底层水体滞流。水体底层安静、滞流的强还原环境加上表层淡化海水的高生物产率,使生物遗体能很好的保存下来,这对五峰期高有机质黑色笔石页岩的形成是极为有利的。

参考文献:

- [1] 穆恩之. 晚奥陶世五峰期扬子板块沉积模式 [J]. 古生物学报, 1954 2(2):153-170.
- [2] 陈旭. 华南五峰期笔石动物群的分异及缺氧环境[J]. 古生物学报 1987 26(3)326-338.
- [4] 成汉钧 ,王玉忠. 五峰期上扬子淡化海成因之探讨 [J]. 地层学 杂志 ,1991 ,15(2):109-114.
- [5] 方一亭 .边立曾 .愈剑华. 晚奥陶世五峰期上扬子板块沉积模式[J]. 沉积学报 .1993 .11(3):7-12.
- [6] 冯洪真 愈剑华 ,方一亭. 五峰期上扬子海古盐度分析 [J]. 地层学杂志 ,1993 ,17(3):179-185.
- [7] 何卫红 浜啸风 , 卜建军. 晚奥陶世五峰期扬子海盆海平面变化旋回与古水体深度[J]. 沉积学报 2002 20(3):367-375.
- [8] 牟传龙 周恳恳 梁薇 等. 中上扬子地区早古生代烃源岩沉积 环境与油气勘探[J]. 地质学报 2011 83(4):526-532.
- [9] 葛祥英 牟传龙 周恳恳 等. 湖南晚奥陶世桑比期 凯迪期早期沉积特征及沉积模式 [J]. 古地理学报,2013: 15(1): 59 -68.
- [10] 牟传龙 .葛祥英 .周恳恳 .等. 川西南晚奥陶世五峰期岩相古地理[J]. 中国地质 2015 ,42(1):192-198.
- [11] 刘伟, 许效松, 冯心涛, 等. 中上扬子上奥陶统五峰组含放射

- 虫硅质岩与古环境 [J]. 沉积与特提斯地质 2010 30(3):65
- [12] 刘伟 .许效松 .余谦 .等. 中上扬子晚奥陶世赫南特期岩相古地理[J]. 成都理工大学学报(自然科学版) 2012 .39(1):32 -38.
- [13] 肖传桃 李建明 郭成贤. 中上扬子地区五峰组沉积环境的再 认识[J]. 四川地质学报 ,1996 ,16(4): 294 - 298.
- [14] 徐伦勋 ,肖传桃 ,龚文平 ,等. 论扬子地区上奥陶统五峰组观 音桥段的深海成因[J]. 地质学报 2004 ,78(6):726 -732.
- [15] 高振中 何幼斌 李罗照等. 中国南方上奥陶统五峰组观音桥段成因讨论: 是"浅水介壳相" 还是深水异地沉积[J]? 古地理学报 2008 [10(5):487-494.
- [16] 蔡俊 何幼斌 涨来 ,等. 中上扬子地区五峰组沉积环境分析 [J]. 海洋地质动态 2010 26(6):24-29.
- [17] 冯增昭 彭勇民 念振奎等. 中国南方中及晚奥陶世岩相古地 理. 古地理学报 2001 3(4):10-23.
- [18] 陈旭 邱金玉. 宜昌奥陶纪的古环境变迁[J]. 地层学杂志, 1986, 10(1):1-15.
- [19] 陈建芳. 古海洋研究中的地球化学新指标 [J]. 地球科学进展 2002 ,17(3):402-410.
- [20] 郭天旭,包书景,任收麦,等.元素分析在判别沉积环境中的应用——以柴北缘侏罗系大煤沟组为例[A].中国地质学会2013年学术年会议文集[C].北京:中国地质学会,2013,(5):2-6.
- [21] 刘刚 周东升. 微量元素分析在判别沉积环境中的应用[J]. 石油实验地质 2007,29(3):307-314.

- [22] 席胜利 郑聪斌 李振宏. 鄂尔多斯盆地西缘奥陶系地球化学 特征及其沉积环境意义 [J]. 古地理学报 ,2004 ,6(2): 196 -206.
- [23] 熊小辉 肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 405-414.
- [24] 常华进 储雪蕾 冯连君 等. 氧化还原敏感微量元素对古海 洋沉积环境的指示意义[J]. 地质论评 2009 55(1):91-99.
- [25] HATCH J R ,LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennaylvanian (Missourian) Strark Shale Member of the Dennis Limestone. Wabaunsee County ,Kansas ,USA [J]. Chemical Geology ,1994 ,99(1-3):65-82.
- [26] JONES B ,MANNING A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in anicient mudstones [J]. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 1995 , 111:111 – 129.
- [27] 王中刚,于学元,赵振华,等.稀土元素地球化学[M].北京: 科学出版社,1989.
- [28] RICHARD L S ,RONALD S O. Big Soda Lake (Nevada): Pelagic sulfate reduction [J]. Limnology and Oceanography ,1987 ,32 (4): 794 – 803.
- [29] MURRAY R W ,BRINK M R B ,GERLACH D C ,et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale [J]. Geology ,1990 ,18(3):268 -271.

Geochemistry and sedimentary environments of the Upper Ordovician Wufeng Formation in Guangyuan, northern Sichuan and Zhenba, southern Shaanxi

SUN Xiao-yong^{1,2}, MOU Chuan-long^{2,3}, GE Xiang-ying^{2,3}, WANG Yuan-ehong^{1,2}, MEN Xin^{1,2} (1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China; 3. Key Laboratory of Sedimentary Basin and Oil & Gas Resources, Ministry of Land and Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China)

Abstract: The black shales with a great potential in the Upper Ordovician Wufeng Formation from the Guangyuan region , northern Sichuan to the Zhenba region , southern Shaanxi is interpreted as the key horizons for the marine oil and gas exploration in southern China. Referenced to the previous results , the present paper focuses on the analysis of palaeoclimate , palaeodepth and palaeoredox conditions in the study areas. The analytical results including 0.64 for the average V/(V + Ni) ratio; 1.87 for the average U/Th ratio; 2.98 for the average V/Cr ratio ,15.07 for the average Ni/Co ratio and 0.23 for the average MnO/TiO₂ ratios suggest the highly reduced conditions in the marginal shallow sea during the deposition of the Wufeng Formation. The high Ba contents , and low Sr contents and Sr/Ba ratios for the black shale samples from the Wufeng Formation indicate that the Wufeng Formation was once laid down in the fresh water environments. Geochemically , the samples display LREE enrichment. The δCe values vary between 0.77 and 1.57 with an average of 1.11 , indicating positively Ce anomalies or slightly negative Ce anomalies. The average Ce/La ratio (2.22) and average δEu (0.59) indicate the dysaerobic to anaerobic shallow marine environments in the study areas.

Key words: Guangyuan; Zhenba; Upper Ordovician; Wufeng Formation; sedimentary environment; geochemistry