

四川盆地东部五峰组—龙马溪组黑色页岩 有机质富集规律探讨

葛祥英^{1,2}, 牟传龙^{1,2,3}, 余 谦^{1,2}, 刘 伟^{1,2},
门 欣^{1,2,3}, 何江林^{1,2}, 郑斌嵩^{1,2}, 梁 薇^{1,2,3}

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2. 自然资源部沉积盆地与油气资源重点实验室, 四川 成都 610081; 3. 山东科技大学, 山东 青岛 266590)

摘要: 奥陶—志留交替时期是地球历史时期中的关键时期, 该时期华南地区沉积的五峰组—龙马溪组黑色页岩是现阶段我国页岩气勘探的重点层位, 多套斑脱岩存在于黑色页岩内, 指示该时期研究区经历过多期连续的火山活动。本文选取了四川盆地东部华地1井和武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组剖面, 以黑色页岩和斑脱岩为研究对象, 通过野外考察、元素地球化学等分析方法, 系统地分析了有机质富集的主控因素(陆源输入、古生产力、古氧化还原条件), 并在此基础上分析斑脱岩与页岩有机质富集间的关系。结果显示, 研究区五峰组—龙马溪组黑色页岩 TOC 呈高—低—高模式, 氧化还原指标($V/V + Ni$ 、 V/Cr 、 Ni/Co)表明水体经历了厌氧—富氧—厌氧的过程, 生产力指标(Cu 、 Ba_{bio} 、 Si_{bio})、陆源输入指标(Ti/Al 、 Zr/Al 、 Th/Al)表明五峰和龙马溪组具有较高的生产力和陆源输入, 观音桥组较两者均低, 三者与有机碳的相关关系反映氧化还原条件对有机质富集作用最大, 生产力次之, 陆源输入最弱。从斑脱岩发育特征与有机碳、生产力和氧化还原条件的关系看, 频繁的火山活动可能对五峰和龙马溪组有机质的保存产生双促进作用, 一是为海洋提供营养物质, 提升其生物生产力; 二是火山灰飘落至海水表面阻止了部分光照进入, 海底缺氧环境加剧, 造成生物大量死亡并落入海底, 作为有机质埋藏。

关键词: 四川盆地东部; 五峰组—龙马溪组; 黑色页岩; 斑脱岩; 古生产力; 氧化还原条件; 有机质富集

中图分类号: P534.4

文献标识码: A

近年来随着页岩气勘探程度的不断深入, 四川盆地及其周缘发育的晚奥陶世—早志留世五峰组—龙马溪组黑色页岩资源潜力巨大, 是我国未来天然气产量增长和勘探开发的重要层位(郭旭生等, 2016; 马永生等, 2018; 邹才能等, 2015)。五峰组—龙马溪组黑色页岩厚度大且分布稳定, 一直以来都将其称为“大龙马溪组”黑色页岩来进行页岩气勘探研究(冯伟明等, 2020; 余谦等, 2020; 汪正江等, 2020; 何利等, 2020), 而实际上五峰组和龙马溪组下段黑色页岩分属两套黑色页岩, 在两套黑色页岩之间往往发育一套薄层的浅水介壳相沉积, 通常被称为观音桥组或观音桥段, 该组或段在四川盆地

及其周缘分布普遍且以发育凉水型赫南特贝动物群(Hirnantia Fauna)为特征。五峰组和龙马溪组下段两套黑色页岩其有机质富集主控因素是怎样的? 另外五峰组—龙马溪组黑色页岩内发育多套斑脱岩层(Su et al., 2003, 2007, 2009; 苏文博等, 2002, 2006, 2007; 胡艳华等, 2008, 2009a, 2009b, 2012; 汪隆武等, 2015; 谢尚克等, 2012; 罗华等, 2016, 2017), 斑脱岩(火山灰)的发育对于黑色页岩有机质的富集又会产生怎样的作用呢? 本文以四川盆地东部华地1井和武隆黄莺乡俩剖面点为研究对象, 尝试探讨该地区五峰组—龙马溪组黑色页岩的有机质富集规律。

收稿日期: 2020-10-20; **改回日期:** 2020-12-11

作者简介: 葛祥英(1986—), 女, 工程师, 主要从事沉积学与盆地分析工作。E-mail: gexiangying-2006@163.com

资助项目: 中国地质调查局项目“四川盆地地下古生界海相页岩气基础地质调查”(编号: DD20160176); “西南主要成矿带铀矿资源调查”(编号: DD20190122)

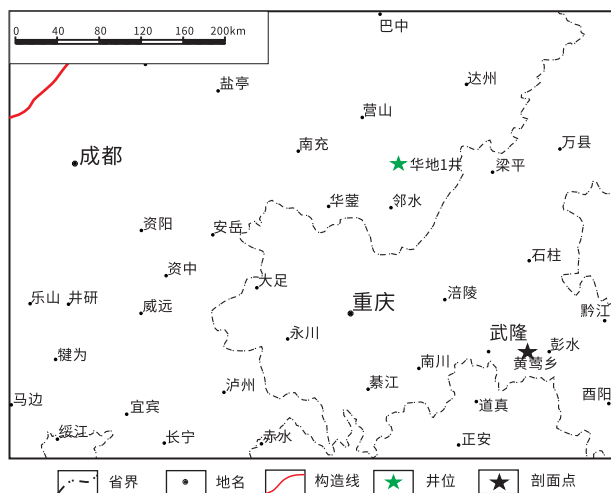


图1 四川盆地东部剖面及钻井位置图

Fig. 1 The location of drilling well and section in eastern Sichuan Basin

1 地层特征

中晚奥陶世时期,中国华南地区发生加里东构造运动,扬子陆块与华夏陆块由构造拉张状态转变为挤压碰撞状态,川中、黔中、江南—雪峰等边缘古隆起面积不断抬升扩大,海平面相对上升。中上扬子地区的镶边型碳酸盐岩台地被淹没逐渐演化为碳酸盐缓坡沉积,即宝塔组、临湘组的龟裂纹、瘤状泥质灰岩等,末期由于边缘古隆起面积的继续扩大中上扬子地区由克拉通盆地逐渐变为被各隆起所围限的隆后盆地(Ge et al., 2019; 葛祥英, 2020),沉积岩性也由碳酸盐灰岩相转变为五峰组黑色笔石页岩相,赫南特期因短暂冰川作用使得扬子地区相对海平面出现短暂下降,从而沉积了薄层的观音桥组介壳灰岩相,之后因冰川的消融及碰撞挤压的加剧,继续沉积龙马溪组黑色页岩相。

华地1井位于四川省广安市前锋区龙潭乡黄连村(GPS: N30°35'6.42", E107°0'49.86"),构造位置上处于川东高陡隔挡带华蓥山背斜四海山构造高点,该井于2015年10月20日开钻,2016年4月15日完钻,完钻井深1386.00m,完钻层位为中奥陶统十字铺组。

华地1井临湘组厚度约2.66m,岩性主要为灰色瘤状泥晶灰岩,灰岩组分以泥晶方解石为主,含量大于90%以上,见三叶虫化石,其内黄铁矿集合体发育。五峰组厚度约5.33m,下部4.13m为灰黑色碳质泥岩,碳质泥岩内发育至少四层0.5~1cm的灰色斑脱岩层,底部黄铁矿脉体发育(图2-a, b,

d),脉体多平行于层面,上部1.2m为灰黑色碳硅质泥岩,发育放射虫生物(图2-f),该段裂缝非常发育。观音桥组厚度约1.5m,主要岩性为深灰色泥质粉砂岩,粉砂质条带非常发育,在层面上呈灰白色纹层状分布,砂质条带宽度约1~2mm,近顶部30cm处见有两层斑脱岩发育,厚度约2~3cm(图2-c)。龙马溪组总厚近600m,其下段岩性主要为灰黑色—黑色碳质泥岩,含碳泥岩,其间也见有数层斑脱岩发育,该段黑色碳质泥岩厚度仅20m左右(图2-e),向上岩石颜色逐渐变为灰色—深灰色,且砂质含量

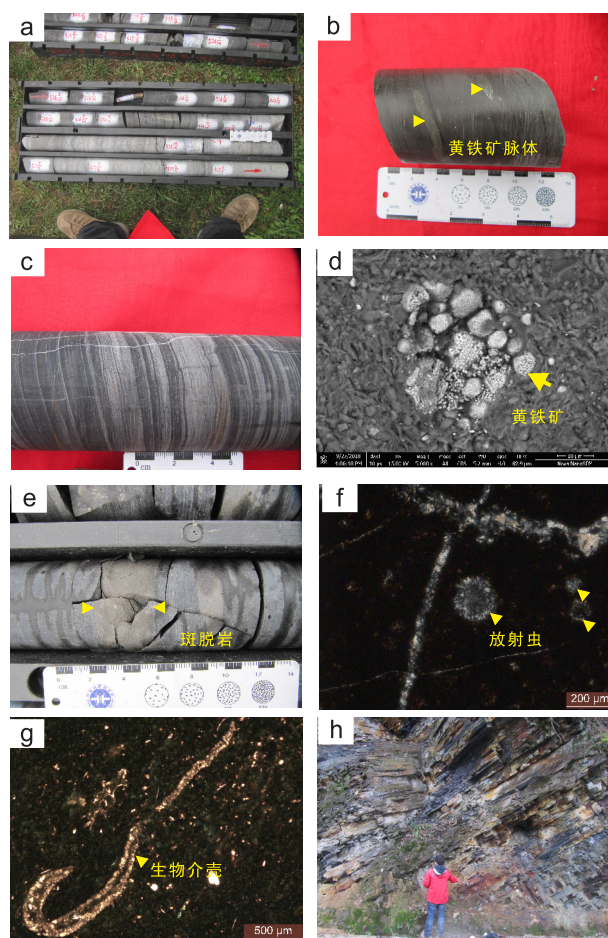


图2 华地1井和武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组岩性特征
a. 临湘组灰白色瘤状灰岩与五峰组黑色碳质页岩界线特征,华地1井;b. 五峰组内发育的黄铁矿脉体(透镜体),华地1井;c. 观音桥组深灰色泥质粉砂岩,粉砂质条带非常发育,华地1井;d. 五峰组黑色页岩内发育的草莓状黄铁矿,华地1井;e. 龙马溪组内部所夹的斑脱岩层,华地1井;f. 五峰组上段碳硅质泥岩内发育的放射虫化石,华地1井;g. 观音桥组灰岩内发育的生物介壳,武隆黄莺乡;h. 龙马溪组下段黑色碳质泥页岩宏观特征,武隆黄莺乡。

Fig. 2 Photos showing petrological characteristics of the Wufeng to Longmaxi Formations from the Huadi No.1 well and the section in Huangying, Wulong

逐渐增多,以灰色泥岩、粉砂岩与深灰色含碳泥岩灰层为主,此段厚度约 65m 左右,继续向上岩石颜色继续变浅,以灰色—灰绿色为主,该段岩性主要为灰色—灰绿色粉砂质泥岩、粉砂岩为主,该段厚度最大,仅 500 多米的厚度,从沉积岩性的颜色及矿物成分的变化来看,龙马溪组体现了一个向上水体逐渐变浅的沉积过程。

黄莺乡剖面位于重庆市武隆县黄莺乡村,该剖面 GPS 点位为 N 29°12'48", E 107°41'36",剖面涉及地层临湘组、五峰组、观音桥组和龙马溪组底部,整体来说该剖面露头良好,顶底界限清楚。五峰组为黑色碳质页岩,内夹多层斑脱岩,其底部与临湘组瘤状灰岩以 4cm 厚的灰白色斑脱岩层为界,五峰组分为两层,下段主要为黑色碳质泥岩,内夹大于 7 层斑脱岩,斑脱岩厚度约 1~4cm,上段主要为黑色薄层状碳硅质泥岩,五峰组总厚约 6.1m,观音桥组为厚 24cm 的粉砂质生物灰岩,赫南特贝等生物多集中在上段(图 2-g),龙马溪组下段为黑色碳质页岩与观音桥组整合接触,龙马溪组下段以黑色碳质泥岩(图 2-h)、含粉砂碳质泥岩、含碳泥岩为主,泥岩内均见有笔石生物发育,但该剖面未见到龙马溪组上段灰绿色粉砂岩、粉砂质泥岩的沉积,下段黑色泥页岩可见厚度约 15m 左右。

2 样品采集及分析方法

本文选取了华地 1 井五峰组—龙马溪组自下而上 34 个样品及武隆黄莺乡剖面 15 个样品进行试验,首先对华地 1 井奥陶—志留系界线附近的五峰组、观音桥组和龙马溪组最下部的黑色页岩段进行精细采样,样品间距通常为 0.5~1m,在靠近界线的位置加密至每个样品之间 0.1m,该井共采集到五峰组页岩样品 17 个,观音桥组粉砂岩样品 3 个,龙马溪组页岩样品 14 个。武隆黄莺乡剖面 15 个样品均采自五峰组、观音桥组和龙马溪组,相应五峰组和观音桥组采样间距较密集,约 0.3~0.8m,龙马溪组因露头样品风化较严重其采样间距拉大至 1.5~3m,其中五峰组页岩样品 8 个,观音桥组含生物泥灰岩样品 1 个,龙马溪组页岩样品 6 个。所有样品磨碎之后均用蒸馏水进行清洗,干燥之后将其研磨至 200 目用于之后的分析测试。该 49 件样品主要进行了有机碳丰度、主量、微量及稀土元素分析测试。

主量、微量以及稀土元素分析是在北京核工业地质研究院完成的,主量元素利用 Phillips 4400 X

荧光光谱仪进行分析测试,FeO 采用 HF、H₂SO₄ 对样品稀释后用重铬酸钾滴定法测定,灼失量的计算则是通过对样品加热至 1000℃ 后 1h 然后称量样品前后重量的变化得到的。微量和稀土元素分析都是利用电感耦合等离子体质谱仪 PE300D(ICP-MS)来进行测定的,对于 ICP-MS 分析,将 25 mg 的样品放入到 1ml 的 HF 和 0.5 ml 的 HNO₃ 的器皿内加热至 190℃ 并维持 24 h,之后将不溶残余物放入 5 ml 30% (v/v) HNO₃ 中加热至 130℃ 维持 3h,然后稀释至 25ml。

总有机碳(TOC)在华北油田勘探开发研究院用 Leco CS-200 碳硫测定仪完成,分析精度为 0.1%。经蒸馏水次超声波洗净的样品烘干后,用玛瑙研钵人工磨碎至 200 目,取 0.01~1.00g 的岩石样品放入坩埚中,之后置于容器中,沿着容器壁以不没过坩埚为标准加入 1:7(体积比)盐酸,然后将溶液放入到水浴锅(60~80℃)中加热 2h 以上直至完全反应。之后将坩埚继续放至新的干净的瓷盘内,用蒸馏水对坩埚进行浸泡,直至蒸馏水将酸液的残样洗净后,将其放入的电恒温干燥箱内进行加热至 60~80℃ 烘干,去掉无机碳后,然后对其进行有机碳测试。

生物钡是国际上研究的比较早的古生产力地球化学指标,它在海水中的停留时间相对较长,因而具有较高的保存率(Dymond and Suess, 1992)。沉积物中的钡主要来源于陆源碎屑铝硅酸盐和生物源硫酸钡晶体,其中生物钡与海洋生产力相关,海洋生产力大小取决于沉积物中生物钡含量的多少。生物钡的计算方法一般都是从沉积物中的 Ba 的总含量减去陆源碎屑 Ba 的部分,相应的计算公式为 $Ba_{bio} = Ba_{\text{样品}} - Al_{\text{样品}} (Ba/Al)_{PAAS}$ (Murray and Leinen, 1996); 式中 Ba 和 Al 样品分别为所测岩石样品中的 Ba 和 Al 的总含量,PAAS 为后太古宙澳大利亚页岩(Taylor and McLennan, 1985); $(Ba/Al)_{PAAS}$ 为该页岩中这两元素的比值 0.0077。

生物硅在海底的富集一般与上覆水体的初级生产力有关,常被用来作为重构海洋古生产力的参数。生物硅的计算方法同样是用岩石样品中硅的总含量减去陆源碎屑硅的部分,计算公式即: $Si_{bio} = Si_{\text{样品}} - Al_{\text{样品}} (Si/Al)_{PAAS}$; 式中 Si 样品和 Al 样品分别为所测岩石样品中的 Si 和 Al 的总含量,PAAS 为后太古宙澳大利亚页岩(Taylor and

McLennan, 1985); (Si/Al) PAAS 为该页岩中这两元素的比值 3.11。

3 四川盆地东部五峰组—龙马溪组页岩地球化学特征

3.1 华地 1 井

3.1.1 有机质丰度

有机质丰度是判断黑色页岩是否富含有机质的一个重要评价指标,常用的判别指标有残余有机碳含量(TOC)、生烃潜力 $S_1 + S_2$ 值、氯仿沥青“A”和总烃含量等。一般情况下,如果页岩的成熟度低,以上几个指标都可以作为有机质丰度评价的标准,但是当页岩的成熟度高时,其生烃潜力以及氯仿沥青“A”并不能正确地反映黑色页岩的有机质丰度(郭龙, 2014),四川盆地下古生界的黑色页岩多已达到过成熟阶段,绝大多数的有机质在随着页岩埋藏深度的不断增加在热演化过程中已转变成油气,因此要用生烃潜力 $S_1 + S_2$ 值、氯仿沥青“A”和总烃含量这些指标来评价其有机质丰度也不够准确的,现阶段在页岩气的勘探调查过程中,有机碳含量是页岩气藏评价中的一个非常重要的指标,它既是页岩生气的物质基础,同时也决定了页岩的生烃强度、吸附气含量以及页岩新增游离气的能力。因此,本文笔者选择用残余的有机碳含量 TOC 来反映四川盆地东部地区五峰组—龙马溪组黑色页岩的有机质丰度。

华地 1 井五峰组—龙马溪组 34 个样品中的 TOC 分析结果表明(表 3),TOC 含量变化具明显的三分性特征,五峰组底部 TOC 含量 2.66% ~ 2.73%,但其含量在逐渐增加至 3% 以上,中下段 TOC 含量在 3% ~ 4.31%,平均值为 3.42%;到五峰组近顶部,其 TOC 含量开始下降至 3%,观音桥组 TOC 含量维持在 2.96% ~ 3.2%,其平均值为 3.05%;至龙马溪组底部时 TOC 开始上升至 3.06%,龙马溪组底段 TOC 含量在 3.16 ~ 3.34% 之间,平均值 3.23%,继续向上 TOC 出现升高又降低的趋势,一开始含量开始逐渐增加至 4.43%,其范围介于 3.62% ~ 4.43% 之间,平均值为 4.05%;而后 TOC 又开始降低至 3% 左右,平均值 3.25%。从有机碳含量的变化可以看出,五峰组时期在从碳酸盐岩缓坡环境临湘组瘤状灰岩沉积开始逐渐变为黑色页岩沉积时,其 TOC 含量总体呈现向上增长的模式,到其顶部沉积时 TOC 开始有所下降,直至

观音桥组 TOC 含量达到最低值 2.96% 左右,而开始到龙马溪组沉积时,依旧出现了一个逐渐升高的过程,此时 TOC 含量逐渐由 3% 升至 4.43%,但继续向上 TOC 又开始呈下降趋势,逐渐降至 3% 或者 3% 以下。总体来说华地 1 井五峰组—龙马溪组黑色页岩 TOC 含量变化趋势为增高—降低—增高—降低,五峰组中下段和龙马溪组中下段黑色页岩的有机质含量高且相对稳定,当属页岩气勘探中的最有利段。

3.1.2 元素地球化学

华地 1 井五峰组—龙马溪组共 34 个岩石样品,其主量和稀土元素的分析结果分别见表 1 和表 2。其中对于五峰组的黑色泥页岩来说,主量元素中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量最多, SiO_2 含量为 38.26% ~ 91.18%, Al_2O_3 含量在 1.49% ~ 15.48%,这与其 X 衍射分析结果是一致的,衍射结果同样显示石英和黏土矿物含量最多, CaO 、 Fe_2O_3 和 K_2O 为含量次多的元素,分别为 CaO (0.548% ~ 10.92%), Fe_2O_3 (0.961% ~ 7.75%), K_2O (0.324% ~ 4.13%)。 MgO 在五峰组黑色页岩内含量 0.554% ~ 6.74%, FeO 含量(0.7% ~ 2.11%)略低于 Fe_2O_3 ,而剩下的其它几个主量元素如 Na_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 和 MnO 均低于 1.0%。

观音桥组粉砂岩的 SiO_2 含量介于 30.09% ~ 56.61% 之间,而 CaO 含量第二(8.07% ~ 29.81%),略高于 Al_2O_3 的含量(3.22% ~ 9.49%), Fe_2O_3 的含量(3.1% ~ 4.05%)依旧略高于 FeO 的含量(0.69% ~ 1.23%), MgO 的含量于 1.23% ~ 3.02% 之间,剩余的几个主量元素 Na_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 和 MnO 含量较低,都小于或近于 1%。

龙马溪组的黑色页岩以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,其含量分别为 42.09% ~ 65.72% 和 8.14% ~ 13.64%。其次为 CaO (2.01% ~ 12.22%, avg. 5.68%), Fe_2O_3 含量为(3.40% ~ 6.03%, avg. 4.34%), FeO (0.91% ~ 2.3%, avg. 1.56%) 和 K_2O (1.8% ~ 3.33%, avg. 2.11%) 与五峰组相应元素的含量基本一致, Na_2O 含量(0.856% ~ 1.49%, avg. 1.30%) 和 MgO (1.57% ~ 7.29%, avg. 3.16%) 都略高于五峰组黑色页岩的 Na_2O (avg. 0.52%) 和 MgO (avg. 2.00%), MnO (0.016% ~ 0.181%), TiO_2 (0.442% ~ 0.621%) 和 P_2O_5 (0.101% ~ 0.281%) 都低于 1%。

与 PAAS 值(Post-Archean Average Shale, Taylor and McLennan, 1985)相比,五峰组黑色页岩的结果

显示其 SiO_2 (avg. 65.92%) 和 CaO (avg. 2.91%) 含量略高于其值, 另外 Al_2O_3 (avg. 10.26%) 和 K_2O (avg. 2.71%) 含量相对低于 PAAS, 表明在该黑色页岩样品内黏土矿物含量相对较低, 剩余的 Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , P_2O_5 和 TiO_2 的含量相对于 PAAS 均较贫乏。

而龙马溪组黑色页岩富 Na_2O 和 CaO , 贫 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 和 MnO , 其中 SiO_2 (avg. 56.49%) 和 Al_2O_3 (avg. 11.34%) 的缺乏可能暗示黏土矿物的减少, 而 Na_2O (avg. 1.3%) 和 CaO (avg. 5.68%) 相对于 PAAS 富集的原因可能是由于一些钙质结核或钙质层内斜长石和方解石的出现

表 1 华地 1 井五峰组—龙马溪组页岩及粉砂岩主量元素含量

Table 1 Major elements of shales and siltstones from the Wufeng to Longmaxi Formations in Huadi No. 1 well

地层组	样品编号	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3^T	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	LOI	Total
五峰组	B1	57.02	15.36	4.16	3.3	1.19	4.62	4.09	2.59	0.057	0.796	0.066	0.769	9.71	99.11
	B2	54.12	15.09	4.38	4.8	1.31	6.26	4.14	2.73	0.059	0.721	0.069	0.726	9.01	97.16
	B3	56.19	15.48	3.1	5.64	0.95	6.7	4.13	2.2	0.041	0.771	0.062	0.761	9.62	98.95
	B4	56.27	15.39	3.3	5.3	1.05	6.47	4.03	2.48	0.044	0.847	0.084	0.725	9.54	99.06
	B5	54.15	14.06	4.36	5.26	1.56	6.99	3.68	2.92	0.06	0.841	0.099	0.693	10.79	98.47
	B6	53.71	14.23	3.68	6.09	1.3	7.53	3.75	3.18	0.065	0.739	0.073	0.684	10.79	98.29
	B7	38.26	10.21	10.92	6.92	2.11	9.26	2.87	6.74	0.177	0.453	0.066	0.482	18.26	97.47
	B8	73.24	8.69	1.82	3.75	1.06	4.93	2.08	1.51	0.031	0.534	0.08	0.407	7.57	100.77
	B9	69.45	13.35	0.647	3.02	1.26	4.42	3.54	1.17	0.018	0.528	0.071	0.619	7	100.67
	B10	68.59	9.81	0.549	7.75	1.23	9.12	2.6	0.919	0.018	0.416	0.064	0.609	8.1	100.66
	B11	60.58	13.79	2.43	3.42	0.91	4.43	3.74	2.36	0.03	0.608	0.1	0.49	10.35	98.81
	B12	68.55	8.36	0.559	7.13	0.8	8.02	2.21	0.791	0.01	0.394	0.079	0.299	10.41	99.59
	B13	91.18	1.57	0.943	1.09	0.7	1.87	0.324	0.554	0.009	0.127	0.023	0.064	3.54	100.12
	B14	82.35	3.48	1.95	2.06	0.98	3.15	0.879	1.13	0.02	0.118	0.065	0.155	6.76	99.95
	B15	91.57	1.49	0.885	0.961	0.77	1.82	0.324	0.49	0.008	0.084	0.032	0.058	3.56	100.23
	B16	76.47	7.69	0.548	2.01	0.84	2.94	2.03	0.83	0.009	0.449	0.08	0.345	8.96	100.26
	B17	69.01	6.36	5.27	3.28	0.88	4.26	1.61	1.38	0.052	0.458	0.122	0.306	10.13	98.86
观音桥组	B18	30.09	3.22	29.81	3.35	0.69	4.12	0.803	2.2	0.256	0.315	0.256	0.142	25.17	96.3
	B19	56.61	4.82	13.71	3.1	1.22	4.46	1.22	1.23	0.094	0.463	0.119	0.25	14.26	97.1
	B20	55.44	9.49	8.07	4.05	1.23	5.42	2.11	3.02	0.143	1.23	0.147	0.447	12.73	98.11
龙马溪组	B21	63.69	13.43	2.01	3.8	0.91	4.81	3.26	1.57	0.016	1.42	0.117	0.548	8.03	98.8
	B22	64.54	10.78	3.68	3.4	1.32	4.87	2.48	1.72	0.024	1.47	0.125	0.579	9.69	99.81
	B23	49.45	13.64	6.65	3.84	1.17	5.14	3.33	4.36	0.06	1.35	0.101	0.495	13.58	98.03
	B24	53.36	12.93	5.8	5.73	1.39	7.27	3.18	2.57	0.038	1.36	0.109	0.601	11.16	98.23
	B25	56.3	11.55	5.88	4.58	1.94	6.74	2.7	3.03	0.054	1.47	0.12	0.621	10.5	98.75
	B26	65.72	11.15	2.9	3.91	1.19	5.23	2.65	1.9	0.023	1.38	0.118	0.581	7.58	99.1
	B27	59.6	11.12	3.91	4.66	1.66	6.5	2.75	2.36	0.033	1.23	0.11	0.575	11.06	99.07
	B28	50.91	10.47	6.82	6.03	1.93	8.17	2.58	3.98	0.09	1.14	0.109	0.546	12.73	97.34
	B29	42.09	8.88	12.22	4.18	2.3	6.74	2.07	7.29	0.181	1.1	0.109	0.448	19.89	100.76
	B30	62.85	11.32	3.45	3.83	1.55	5.55	2.66	2.06	0.024	1.46	0.115	0.587	8.54	98.45
	B31	64.25	12.14	2.66	4.23	1.68	6.1	2.85	1.87	0.021	1.49	0.118	0.619	7.68	99.61
	B32	51.52	8.14	9.35	3.75	1.69	5.63	1.8	5.47	0.171	1.3	0.125	0.442	15.33	99.09
	B33	58.53	11.43	4.63	4.16	1.29	5.59	2.83	2.62	0.044	1.24	0.14	0.556	12.08	99.55
	B34	48.02	11.84	9.56	4.59	1.82	6.61	3.13	3.42	0.071	0.856	0.281	0.557	15.13	99.28
PAAS		62.8	18.9	1.3	7.2	-	4.87	3.7	-	2.2	1.2	0.16	1	-	-

注:各主量元素含量单位为 wt%

(Lee, 2009), TiO_2 (avg. 0.55%) 和 K_2O (avg. 2.73%) 的贫乏则表明页岩内一些层状硅酸盐矿物相对较少 (Condie et al., 1992; Moosavirad et al., 2011)。

观音桥组的粉砂岩相对富 CaO , 贫 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 和 MnO , P_2O_5 (avg. 0.17%) 含量与 PAAS(P_2O_5 , 0.16%) 接近。

表 2 中所有岩石的稀土总量 ΣREE 含量变化

较大, ΣREE 其范围介于 $(27.17 \sim 334.01) \times 10^{-6}$ 之间, 平均含量为 168.30×10^{-6} , 略低于 PAAS 平均值 $(184.77 \times 10^{-6}$; Taylor and McLennan, 1985); 轻稀土相对于重稀土富集, 轻稀土含量为 $(21.23 \sim 299.83) \times 10^{-6}$, 平均为 149.99×10^{-6} , 重稀土为 $(3.66 \sim 34.18) \times 10^{-6}$, 平均为 18.31×10^{-6} 。LREE/HREE 比值为 5.80 ~ 11.29, La_N/Yb_N 比值为 6.09 ~

表 2 华地 1 井五峰组—龙马溪组页岩及粉砂岩的稀土元素数据 ($\times 10^{-6}$)

Table 2 Trace elements ($\times 10^{-6}$) of shales and siltstones from the Wufeng to Longmaxi Formations in Huadi No. 1 well

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	La_N/Yb_N	Eu/Eu*
B1	52.8	115	11.8	42.6	7.26	1.18	6.26	1.09	5.37	1.09	2.91	0.49	3.35	0.475	251.7	230.6	21.03	10.97	11.31	0.54
B2	48.8	108	11.2	42.4	7.2	1.23	6.48	1.09	5.54	1.12	3.03	0.51	3.38	0.478	240.5	218.8	21.63	10.12	10.36	0.55
B3	53.7	117	11.5	42.6	6.9	1.24	6.17	1.03	5.29	1.02	3	0.46	3.19	0.465	253.6	232.9	20.63	11.29	12.07	0.58
B4	50.2	105	11.1	42.1	7.08	1.3	6.37	1.08	5.59	1.12	3.07	0.51	3.43	0.52	238.5	216.8	21.69	10	10.5	0.59
B5	49.8	109	11.5	43.4	7.98	1.52	6.77	1.21	6.04	1.23	3.4	0.51	3.67	0.531	246.6	223.2	23.37	9.55	9.73	0.63
B6	52.1	117	12	46.1	8.25	1.39	7.14	1.19	5.87	1.18	3.27	0.56	3.57	0.567	260.2	236.8	23.34	10.15	10.47	0.55
B7	36.2	76.6	8.06	30.6	6.04	1.29	5.89	1.14	6.41	1.33	3.6	0.61	4.13	0.597	182.5	158.8	23.7	6.7	6.29	0.66
B8	28.6	54.5	6.44	25	4.75	0.86	4.09	0.75	3.9	0.76	2.01	0.33	2.15	0.314	134.5	120.2	14.31	8.4	9.54	0.6
B9	38.1	72.6	8.99	33.8	5.89	1.1	4.9	0.94	5.38	1.21	3.45	0.61	4.29	0.624	181.9	160.5	21.4	7.5	6.37	0.63
B10	48.8	103	13.3	50.5	8.78	1.53	7	1.12	6.12	1.29	4.22	0.74	5.11	0.75	252.3	225.9	26.35	8.58	6.85	0.6
B11	69	131	17.5	67.7	12.5	2.13	10.2	1.72	8.88	1.72	5	0.79	5.14	0.733	334	299.8	34.18	8.77	9.63	0.58
B12	21	37.4	4.88	19.4	3.89	0.75	3.68	0.68	3.82	0.8	2.08	0.35	2.47	0.355	101.6	87.32	14.23	6.13	6.1	0.6
B13	5.43	9.86	1.3	5.42	1.05	0.25	1.01	0.2	1.08	0.21	0.56	0.09	0.631	0.086	27.17	23.31	3.86	6.04	6.17	0.75
B14	11.9	22.1	2.97	12.2	2.64	0.623	2.5	0.47	2.31	0.52	1.27	0.2	1.31	0.186	61.19	52.43	8.76	5.99	6.52	0.74
B15	4.77	8.82	1.22	5.06	1.11	0.253	1.01	0.18	1.01	0.2	0.55	0.08	0.562	0.072	24.89	21.23	3.66	5.8	6.09	0.73
B16	28.3	44.8	5.75	20.4	3.71	0.67	3.3	0.61	3.42	0.75	2.32	0.39	2.58	0.432	117.4	103.6	13.8	7.51	7.87	0.59
B17	22.8	37.4	4.7	17.7	3.17	0.596	3.02	0.53	2.95	0.64	1.8	0.31	1.98	0.29	97.88	86.37	11.52	7.5	8.26	0.59
B18	28.5	49.2	6.52	26.8	5.18	1.05	4.78	0.893	4.7	0.974	2.46	0.369	2.38	0.322	134.1	117.3	16.88	6.95	8.59	0.65
B19	21.4	36.8	4.35	16.7	3.17	0.592	2.94	0.523	2.79	0.546	1.6	0.252	1.55	0.233	93.45	83.01	10.43	7.96	9.9	0.59
B20	37.3	67.8	8.33	33.1	6.37	1.09	5.78	1.15	6.6	1.35	3.87	0.629	4.36	0.598	178.3	154	24.34	6.33	6.14	0.55
B21	50.9	101	12.6	47.2	8.22	1.28	6.74	1.09	5.55	1.11	3.25	0.489	3.26	0.491	243.2	221.2	21.98	10.06	11.2	0.53
B22	41.4	76.9	9.42	36.3	6.65	1.12	5.73	0.997	5.36	1.05	3.01	0.493	3.06	0.447	191.9	171.8	20.15	8.53	9.7	0.55
B23	47.1	89.8	11	40.6	7.37	1.47	6.26	1.04	5.59	1.12	3.34	0.542	3.38	0.534	219.2	197.3	21.81	9.05	10	0.66
B24	42	77.1	9.33	35.6	6.43	1.21	5.56	0.968	5.13	1.01	3.03	0.466	3.05	0.437	191.3	171.7	19.65	8.74	9.88	0.62
B25	44.1	78.5	9.47	36.3	6.75	1.2	6.04	1.06	5.39	1.11	3	0.479	3.1	0.474	197	176.3	20.65	8.54	10.2	0.57
B26	39.2	73.7	9.01	35.4	6.37	1.15	5.5	0.951	4.83	0.933	2.67	0.379	2.61	0.375	183.1	164.8	18.25	9.03	10.77	0.59
B27	38.1	69	8.21	31.9	5.71	1.03	5.02	0.885	4.65	0.927	2.54	0.402	2.7	0.386	171.5	154	17.51	8.79	10.12	0.59
B28	37.5	68.3	8.1	31.9	5.73	1.05	5.06	0.864	4.67	0.945	2.67	0.423	2.65	0.382	170.2	152.6	17.66	8.64	10.15	0.6
B29	36.9	64.6	7.8	30.5	5.81	1.03	4.88	0.886	4.84	0.934	2.56	0.413	2.72	0.382	164.3	146.6	17.62	8.32	9.73	0.59
B30	43.5	77	9.78	37.1	7.02	1.16	6.2	1.02	5.55	1.12	3.04	0.501	3.11	0.489	196.6	175.6	21.03	8.35	10.03	0.54
B31	41.9	75.5	9.27	35.9	6.4	1.03	5.6	0.958	4.86	1	2.77	0.433	2.91	0.399	188.9	170	18.93	8.98	10.33	0.53
B32	35.1	60.7	7.45	29	5.62	1.01	4.7	0.874	4.63	0.89	2.47	0.418	2.62	0.369	155.9	138.9	16.97	8.18	9.61	0.6
B33	46.6	85.5	9.98	39	6.96	1.25	6.32	1.09	5.83	1.16	3.33	0.542	3.38	0.537	211.5	189.3	22.19	8.53	9.89	0.58
B34	52.5	84.9	10.4	38.3	6.51	1.35	6.16	1.06	5.45	1.04	3.02	0.446	2.98	0.409	214.5	194	20.57	9.43	12.64	0.65
PAAS	38.2	79.6	8.83	33.9	5.55	1.08	4.66	0.77	4.68	0.99	2.85	0.41	2.82	0.43	184.8	167.2	17.61	9.49	9.72	0.65

12.64, Eu/Eu^* 比值为 0.53 ~ 0.75。从球粒陨石标准化的稀土配分图解中可看出(图3),就稀土元素的含量而言,样品的轻和重稀土含量都稍微低于 PAAS 的轻、重稀土含量。所有的岩石样品也体现出基本一致的展布特点,表现为明显的轻稀土富集、重稀土平坦,并有轻度的 δEu 亏损。

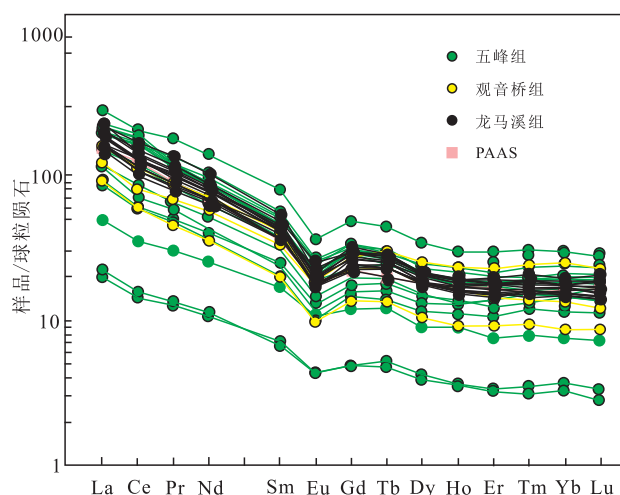


图3 华地1井五峰组—龙马溪组样品球粒陨石稀标准化土配分图解(标准化值来自 Taylor and Mclennan, 1985)

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns for samples from the Wufeng to Longmaxi Formations in HD1 well (normalization values after Taylor and Mclennan, 1985)

3.1.3 古氧化还原条件

氧化还原敏感元素 U、Mo、V、Ni、Co、Th 等在富氧水体中均呈可溶状态,而缺氧条件被还原为难溶价态保存在沉积物中,这些微量元素的含量或比值可以用来指示古沉积海水的氧化还原状态 (Tribollivard et al., 2006)。通常富氧条件下 V 呈 V^{5+} 溶于海水中,而在缺氧条件下, V^{5+} 则被还原为 V^{4+} 与有机物进行结合并富集到沉积物中。Cr 主要是通过陆源碎屑(铬铁矿、黏土矿物、铁镁矿物等),其中 Cr 经常替代其中的 Al 和 Mg 进入到沉积物中,由于其地化性质比较稳定,因而 V/Cr 也经常被用作氧化还原指标,同理 Ni/Co、V/V + Ni 等都被广泛应用于对古海水氧化还原环境的判别 (Algeo and Maynard, 2004; Algeo and Lyons, 2006; Tribovillard et al., 2006; Algeo and Tribovillard, 2009),其中 Ni/Co > 7 为厌氧环境, $5 < \text{Ni}/\text{Co} < 7$ 为贫氧环境, $\text{Ni}/\text{Co} < 5$ 为富氧环境; V/Cr > 4.25 为厌氧环境, $2 < \text{V}/\text{Cr} < 4.25$ 为贫氧环境, V/Cr < 2 为富氧环境; V/V + Ni > 0.6 为厌氧环境, $0.46 < \text{V}/\text{V} + \text{Ni} < 0.6$ 为

贫氧环境, $\text{V}/\text{V} + \text{Ni} < 0.46$ 为富氧环境。

按照上述指标分析华地1井,其中五峰组自下而上 B1-B11 样品 Ni/Co 比值在 1.74 ~ 4.31 之间,为富氧环境,但数值呈不断增大的趋势,也就是说开始要向贫氧或厌氧环境演变,至 B12-B16 样品 Ni/Co 在 7.76 ~ 10.38 之间,指示厌氧环境,到其顶部 Ni/Co 忽然降低至 5.74,而观音桥组 B18-B20 三个样品 Ni/Co 均很低,在 3.38 ~ 4.52 之间,指示相应的富氧环境,直至龙马溪组底段其 Ni/Co 虽然开始升高,但是依旧处于富氧—贫氧范围内 (Ni/Co: 2.67 ~ 5.29),再向上至龙马溪组 B34 样品 Ni/Co 达到 6.32 为厌氧环境,同理 V/Cr 比值也显示出相同的规律,即五峰组下段为富氧—贫氧环境 (V/Cr: 1.22 ~ 2.64),五峰组上段为贫—厌氧环境 (V/Cr: 4.13 ~ 11.01),观音桥组为贫氧环境 (V/Cr 比值为 2.8 ~ 4.14),龙马溪组下段富—贫氧 (V/Cr 比值为 1.48 ~ 3.16),但 V/Cr 在不断增大显示龙马溪组(下段黑色页岩段)在逐渐向上开始转为厌氧环境。V/V + Ni 值普遍都比较高,均指示贫—厌氧环境,五峰组 V/V + Ni 介于 0.66 ~ 0.90 之间,均指示厌氧环境,但从其数值不断增加的趋势来看,五峰组的厌氧环境是不断形成的,而观音桥组 V/V + Ni 介于 0.51 ~ 0.61 之间,平均值为 0.58,指示观音桥组应为贫氧环境,龙马溪组(仅指其黑色页岩段) V/V + Ni 介于 0.61 ~ 0.72 之间,指示厌氧环境,其数值增长趋势与五峰组类似,也指示龙马溪组下段黑色页岩来说其厌氧环境应该也是不断形成的。

从以上氧化还原指标可以看出华地1井五峰组氧化还原状态是从贫富氧—厌氧转变,观音桥组一致处于富氧—贫氧状态,龙马溪组下段黑色页岩来说也是从贫—富氧—厌氧状态不断转变。

3.1.4 古生产力

(1) Cu

Cu 元素可以与浮游有机质进行结合或者可以形成相应的有机质络合物进而沉淀埋藏起来,高的 Cu 含量表明有高的有机碳输入,同时也反映了较高的古生物生产力。从华地1井 Cu 含量的变化规律显示五峰组 Cu 含量介于 $(27.5 \sim 126.00) \times 10^{-6}$,平均值为 83.65×10^{-6} ,整体来说含量相对较高,显示五峰组较高的生产力,其 Cu 含量自下而上先增多后减少,而观音桥组 Cu 含量为 $(35.3 \sim 47.5) \times 10^{-6}$,与五峰组相比古生产力明显下降,龙马溪组下段黑色页岩 Cu 含量 $(26.2 \sim 69.10) \times 10^{-6}$,与观音

桥组相比生产力提高,但比五峰组生产力低。

(2) 生物硅(Si_{bio})

生物硅是指化学方法测定的无定型硅的含量,亦称为生物蛋白石或蛋白石,它主要是由硅藻、放射虫等硅质浮游生物利用光合作用在表层海水中形成。 Si_{bio} 主要由沉积物中 Si 的含量除去陆源碎屑输入的硅质。

从华地 1 井的生物硅纵向分布来看,五峰组最底部 B1-B7 样品 Si_{bio} 在 0.41% ~ 2.12% 之间,显示生产力相对较高,但从样品 B8 开始 Si_{bio} 忽然增高至 19.84%,直到其顶部其 Si_{bio} 一直都保持很高的范围 5.57% ~ 40.28%,平均值达到 22.77%,观音桥组 Si_{bio} 含量在 8.74 ~ 18.48%,平均值为 12.49%,龙马溪组下段的黑色页岩 Si_{bio} 变化较大,除 23 号样品 Si_{bio} 为 0.62% 外,其余在 2.92% ~ 12.37% 之间,平均值为 8.23%。生物硅含量的变化特征显示华地 1 井五峰组生产力最高,至观音桥组后生产力明显降低,龙马溪组虽然整体的生物硅平均值低于观音桥组,但是其多个样品的生物硅均大于观音桥组的,所以其生产力总体来说应高于观音桥组,低于五峰组。

(3) 生物钡(Ba_{bio})

Ba 元素一直以来都是作为评价古海洋生产力的重要指标之一,有机质在腐烂过程之中会产生 SO_4^{2-} 离子,从而与水体当中的 Ba^{2+} 发生反应形成 $BaSO_4$,在沉积物中保存下来,Ba 的来源主要有生物成因和陆源成因两个,其中生物 Ba 与古海洋的生产力密切相关(严德天等,2009),生物钡的计算方法同样是用沉积物中 Ba 的总量减去陆源碎屑 Ba 的含量。

华地 1 井五峰组生物钡含量在 $(273.99 \sim 609.95) \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 487.49×10^{-6} ,其生产力相对较高,而且其生物钡含量自底向顶呈逐渐增多趋势,说明生产力也是逐渐增大的。观音桥组生物钡含量在 $(338.99 \sim 546.956) \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 472.31×10^{-6} ,相较于五峰组生产力相对下降,龙马溪组生物钡含量介于 $(495.95 \sim 1042.96) \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 616.88×10^{-6} 。从数值上来看,龙马溪组的生产力应属最高,但是要考虑到两点原因,首先水体的氧化还原环境会影响生物钡的含量(Schoepfer et al., 2015; Shen et al., 2015; 李艳芳, 2017),当水体处于氧化状态时,硫酸钡处在相对饱和的状态,从而 Ba 能够很好的保存,但是当处于还

原水体中,硫酸盐则容易被硫化细菌还原,进而导致硫酸钡被分解掉,影响其生物钡的含量(Schoepfer et al. 2015; Shen et al., 2015),现阶段所研究的五峰组—龙马溪组黑色页岩其氧化还原环境多数处于贫氧—厌氧状态,因此,可以说用生物钡的含量来指示五峰组—龙马溪组沉积物的生产力是不够准确的。

综合以上 Cu 含量、生物硅和生物钡三个生产力指标,得出如下结论,华地 1 井五峰组生产力应该最高,且自底向顶应该是逐渐升高的,而观音桥组与五峰组相比古生产力明显下降,龙马溪组下段黑色页岩生产力比观音桥组高,但比五峰低。

3.1.5 陆源输入

沉积物中的多数微量元素多为陆源碎屑输入和自生成因来源,可以说陆源碎屑是沉积物最主要的来源,陆源输入对于沉积物的沉积环境有非常大的影响,陆源碎屑在成为沉积岩之前要经过大气及流水的搬运和风化作用等的影响(Tribovillard et al., 2006; Lézin et al., 2013; Young and Nesbitt, 1998)。

华地 1 井五峰组—龙马溪组 34 个岩石样品其 Ti/Al 比值变化范围不大,基本维持在 0.04 ~ 0.07 之间,五峰组自下而上均未发生较大的变化,其 Ti/Al 平均值为 0.05,观音桥组三个样品平均值为 0.55,而龙马溪组也略微升高,多数 Ti/Al 平均值为 0.06。Zr/Al 和 Th/Al 比值自下而上变化趋势较为明显,五峰组 Zr/Al 和 U/Th 比值分别为 16.77 ~ 40.05,1.81 ~ 3.64,其中 Zr/Al 平均值为 22.24,而 Th/Al 平均值为 2.47;观音桥组 Zr/Al 和 Th/Al 分别为 27.94 ~ 44.19,2.76 ~ 3.47,其中 Zr/Al 平均值 34.00,而 Th/Al 平均值为 3.21;龙马溪组下段的 Zr/Al 和 Th/Al 分别为 24.09 ~ 48.96,2.43 ~ 2.96,其中 Zr/Al 平均值 34.87,而 Th/Al 平均值为 2.73。从三者的比值来看,华地 1 井自五峰组到龙马溪组下段黑色页岩沉积时,其陆源碎屑的输入量是不断增加的,这与加里东构造运动不断加剧有着直接的关系,由于扬子—华夏陆块构造挤压作用的不断增加,从而导致川中、黔中、汉南古陆等隆起范围不断增大,为海洋提供了更多的陆源碎屑物质,导致晚奥陶世末期—早志留世初期沉积物内的陆源输入量不断增多。

3.2 武隆黄莺乡剖面

3.2.1 有机质丰度

武隆黄莺乡 15 个岩石样品中,五峰组 TOC 中下段含量在 3.76%~4.85 之间(表 6),平均含量为 4.46%,可以看出其底部有机质含量相对较高,但到顶部 TOC 含量开始下降,顶部样品 B12 和 B13 的 TOC 分别为 2.96%,2.75%,观音桥组 TOC 为

2.82%,到龙马溪组近底部 TOC 开始升高至 2.98%,黑色页岩段自下而上一致持续升高其 TOC 范围介于 2.98%~4.48% 之间,平均值为 3.76%。从其变化特征来看,其呈现的规律大致与华地 1 井保持一致,从五峰组到观音桥组再到龙马溪组的 TOC 变化趋势为高-低-高的过程。

表 3 华地 1 井有机碳含量及古生产力、氧化还原条件、陆源输入各指标值

Table 3 The TOC, productivity, the redox conditions and terrigenous inputs indices of shales and siltstones from the Wufeng to Longmaxi Formations in Huadi No. 1 well

地层	样品	TOC	Ba	SiO ₂	Cu	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Zr	Th	V	Ni	Co	Ba _{bio}	Si _{bio}	Ti/Al	Zr/Al	Th/Al	V/V+Ni	Ni/Co	V/Cr
五峰组	B1	2.66	472	57.02	80	0.769	15.36	165	22.4	99.1	46.3	17.6	471.9	1.32	0.06	20.29	2.75	0.68	2.63	1.31
	B2	2.73	452	54.12	67.3	0.726	15.09	134	20.4	89.9	43.8	20.5	451.9	0.41	0.05	16.77	2.55	0.67	2.14	1.22
	B3	3	497	56.19	96	0.761	15.48	147	22.7	93.8	47.3	27.2	496.9	0.73	0.06	17.94	2.77	0.66	1.74	1.24
	B4	3.06	450	56.27	118	0.725	15.39	146	21.1	136	53.9	21.5	449.9	0.92	0.05	17.92	2.59	0.72	2.51	1.59
	B5	3.22	433	54.15	122	0.693	14.06	136	18.8	120	50.2	17.1	432.9	2.12	0.06	18.27	2.53	0.71	2.94	1.4
	B6	3.28	477	53.71	102	0.684	14.23	136	27.4	96.8	49.1	19.9	476.9	1.64	0.05	18.05	3.64	0.66	2.47	1.23
	B7	3.12	383	38.26	76.2	0.482	10.21	108	12.5	102	38.8	11.2	383	1.04	0.05	19.98	2.31	0.72	3.46	1.7
	B8	3.01	460	73.24	97.5	0.407	8.69	83.1	11.7	94.5	37.2	9.87	460	19.87	0.05	18.06	2.54	0.72	3.77	1.72
	B9	3.36	610	69.45	77	0.619	13.35	177	12.8	116	38.8	10.8	610	10.43	0.05	25.04	1.81	0.75	3.59	2.05
	B10	3.78	566	68.59	82.1	0.609	9.81	208	16.1	80.9	40.3	11.3	566	15.86	0.07	40.05	3.1	0.67	3.57	2.64
	B11	3.76	533	60.58	126	0.49	13.79	180	17.1	156	53.5	12.4	532.9	5.57	0.04	24.66	2.34	0.74	4.31	2.04
	B12	3.98	567	68.55	107	0.299	8.36	88	9.8	558	88.5	9.66	567	18.23	0.04	19.88	2.21	0.86	9.16	9.82
	B13	4.02	545	91.18	28.5	0.06	1.57	18.1	1.55	131	26.8	3.11	545	39.97	0.05	21.78	1.86	0.83	8.62	11.01
	B14	4.08	405	82.35	62.3	0.16	3.48	42.8	3.9	293	50.7	6.53	405	32.7	0.05	23.23	2.12	0.85	7.76	10.93
	B15	4.31	274	91.57	27.5	0.06	1.49	16.2	1.46	132	33.3	3.49	274	40.28	0.04	20.54	1.85	0.8	9.54	4.13
	B16	3	596	76.47	93.4	0.35	7.69	117	9.64	619	65.9	6.35	596	23.02	0.05	28.74	2.37	0.9	10.38	8.29
	B17	4.21	568	69.01	58.5	0.31	6.36	90.5	9.02	271	88.9	15.5	568	21.73	0.05	26.88	2.68	0.75	5.74	5.47
观音桥组	B18	3.2	339	30.09	35.3	0.14	3.22	50.9	5.91	79.1	74.6	22.1	339	8.74	0.05	29.86	3.47	0.51	3.38	4.14
	B19	2.96	531	56.61	47.5	0.25	4.82	71.3	7.05	135	87.2	19.3	531	18.48	0.06	27.94	2.76	0.61	4.52	4.1
	B20	2.99	547	55.44	38.3	0.45	9.49	222	17.1	106	67	17	547	10.25	0.05	44.19	3.4	0.61	3.94	2.8
龙马溪组	B21	3.16	569	63.69	53.2	0.548	13.43	225	17.3	107	69.3	13.1	569	7.61	0.05	31.65	2.43	0.61	5.29	2.14
	B22	3.2	516	64.54	47.4	0.579	10.78	243	15.8	126	61.4	12.3	516	12.37	0.06	42.58	2.77	0.67	4.99	2.31
	B23	3.34	537	49.45	33.7	0.495	13.64	226	21.4	94.4	48.7	11.1	536.9	0.62	0.04	31.3	2.96	0.66	4.39	2.07
	B24	4.3	547	53.36	67.8	0.601	12.93	201	18.7	121	73.5	14.9	547	3.61	0.05	29.36	2.73	0.62	4.93	1.93
	B25	4.23	496	56.3	56.3	0.621	11.55	225	16	101	56.4	14.8	496	7.26	0.06	36.8	2.62	0.64	3.81	1.61
	B26	4.43	517	65.72	39.6	0.581	11.15	208	15.7	111	46	14.3	517	12.31	0.06	35.24	2.66	0.71	3.22	2.11
	B27	3.69	564	59.6	53.2	0.575	11.12	189	16.6	110	54.7	14.3	564	9.5	0.06	32.1	2.82	0.67	3.83	1.75
	B28	3.89	657	50.91	69.1	0.546	10.47	171	14	102	50.4	14.3	657	6.52	0.06	30.85	2.53	0.67	3.52	1.68
	B29	4.23	1043	42.09	26.2	0.448	8.88	179	13.9	63.5	34.6	10.3	1043	5.02	0.06	38.08	2.96	0.65	3.36	1.48
	B30	4.06	540	62.85	40.6	0.587	11.32	244	16.8	112	55.7	14.3	540	10.69	0.06	40.71	2.8	0.67	3.9	1.84
	B31	3.62	541	64.25	44.5	0.619	12.14	212	17.1	121	59.9	15.3	541	10	0.06	32.99	2.66	0.67	3.92	1.81
	B32	3.39	897	51.52	28.4	0.442	8.14	211	12.6	85.9	51.3	11.5	897	10.64	0.06	48.96	2.92	0.63	4.46	2.13
	B33	3.34	646	58.53	53.7	0.556	11.43	203	17.2	129	50.4	18.9	646	8.49	0.06	33.55	2.84	0.72	2.67	1.99
	B34	3.02	567	48.02	51.9	0.557	11.84	151	15.5	225	94.8	15	567	2.92	0.05	24.09	2.47	0.7	6.32	3.16

注: TOC 单位为 wt%; Ba, Cu, Zr, Th, V, Ni, Co 单位为 $\times 10^{-6}$; SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 单位为 wt%

3.2.2 元素地球化学

武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组 15 个岩石样品的主量和稀土元素分析结果见表 4 和表 5。其中对于五峰组的黑色泥页岩来说,其主量元素含量最多的是 SiO_2 和 Al_2O_3 , SiO_2 含量在 74.19% ~ 85.17%, Al_2O_3 含量在 3.9% ~ 8.73%, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 和 K_2O 为含量次多的元素,分别为 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (0.404% ~ 1.69%), K_2O (1.08% ~ 2.52%)。 CaO (0.064% ~ 0.629%), MgO 在五峰组黑色页岩内含量为 0.278% ~ 0.717%, Na_2O 和 TiO_2 含量相近,分别为 0.126% ~ 0.543%、0.205% ~ 0.452%,而剩下的 P_2O_5 , MnO 均低于 1.0%。

观音桥组样品仅一个 B9,为含生物泥灰岩,其 SiO_2 含量较低仅 26.07%,而 CaO 含量第二 (18.46%), MgO 含量仅次于 CaO ,为 10.75%, Al_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 的含量比较相近,分别为 4.07% 和 4.84%。剩余的几个主量元素 Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 , K_2O 和 MnO 含量较低,都小于或近于 1%。

龙马溪组的黑色页岩以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,其含量分别为 17.26% ~ 80.58% 和 3.69% ~ 8.67%。其次为 Fe_2O_3 含量 1.2% ~ 5.76%, CaO 以及 MgO 的含量除样品 B10 的含量比较高以外 (CaO , 22.13%; MgO , 12.9%),其余样品的含量均低于 1%, K_2O (0.73% ~ 2.49%, 平均值 1.81%) 略高于五峰组相应元素的含量,剩而 Na_2O , MnO , TiO_2 和 P_2O_5 都低于 1%。

表 5 中所有岩石的稀土总量 ΣREE 含量变化较大, ΣREE 其范围介于 $(68.78 \sim 211.60) \times 10^{-6}$ 之间,平均含量为 110.48×10^{-6} ,略低于 PAAS 平均值 (184.77×10^{-6} ; Taylor and McLennan, 1985); 轻稀土相对于重稀土富集,轻稀土含量为 $(62.93 \sim 196.33) \times 10^{-6}$,平均为 98.67×10^{-6} ,重稀土为 $(5.84 \sim 25.96) \times 10^{-6}$,平均为 11.80×10^{-6} 。 LREE/HREE 比值为 3.43 ~ 12.85, $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 比值为 3.26 ~ 12.60, δEu 值为 0.57 ~ 0.68。在球粒陨石标准化的稀土配分图解中(图 4),稀土元素的含量表明样品的轻、重稀土含量都稍微低于 PAAS 的轻、重稀土含量。所有岩石样品的分布特征大体一致,轻稀土略富集、重稀土相对平坦的,并伴有 δEu 轻度亏损。

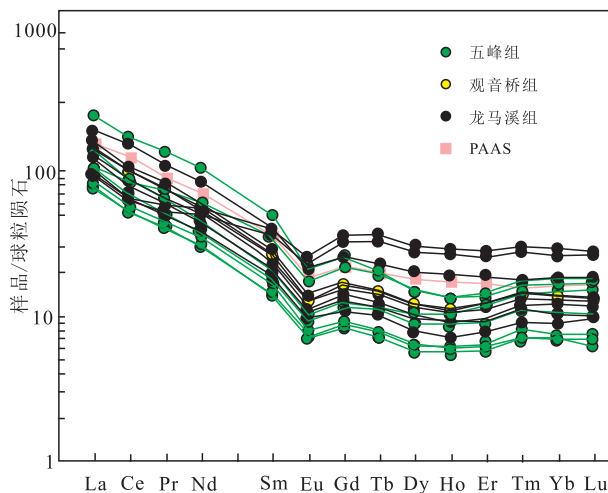


图 4 武隆黄莺乡剖面五峰组—龙马溪组样品球粒陨石稀标准化土配分图解(标准化值来自 Taylor and McLennan, 1985)

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns for samples of the Wufeng to Longmaxi Formations from the section in Huangying, Wulong (normalization values after Taylor and McLennan, 1985)

3.2.3 古氧化还原条件

武隆黄莺乡 15 个样品中,其中五峰组自下而上 B1-B8 样品 Ni/Co 比值均较高,在 12.63 ~ 55.90 之间,为厌氧环境,而观音桥组 Ni/Co 忽然降至 5.56,指示相应的贫氧环境,龙马溪组最底段样品 B10 其 Ni/Co 为 5.84,仍处于贫氧环境中,上部黑色页岩样品 B11-B15 的 Ni/Co 在 20.39 ~ 48.36 之间,显示为厌氧环境, V/Cr 比值在该剖面上 15 个样品都比较高,在 5.07 ~ 12.39 之间,按照该指标标准,五峰组—龙马溪组都处于厌氧环境中,但从其数值的变化来看,五峰组 V/Cr 平均值为 6.46,而观音桥组 V/Cr 为 6.05,龙马溪组 V/Cr 平均值最高为 10.21。虽然三个组的氧化还原状态均为缺氧环境,但观音桥组有明显的弱氧化状态。

五峰组 $\text{V}/\text{V} + \text{Ni}$ 介于 0.83 ~ 0.93 之间,均指示厌氧环境,到观音桥组 $\text{V}/\text{V} + \text{Ni}$ 降至 0.47,指示观音桥组为贫氧环境,到龙马溪组(仅指其黑色页岩段) $\text{V}/\text{V} + \text{Ni}$ 介于 0.45 ~ 0.91 之间,平均值为 0.81,仍然指示厌氧环境,虽然其最底部仅一个样品 $\text{V}/\text{V} + \text{Ni}$ 为 0.45,指示富氧环境,总体来说龙马溪组下段这套黑色页岩应该为厌氧环境。

从以上氧化还原指标可以看出武隆黄莺乡剖面五峰组—观音桥组—龙马溪组下段黑色页岩氧化还原状态是厌氧—贫氧—厌氧。

3.2.4 古生产力

(1) Cu

武隆黄莺乡五峰组样品 B1-B8 Cu 含量介于 $4.42 \times 10^{-6} \sim 79.3 \times 10^{-6}$, 平均值为 19.66×10^{-6} , 而观音桥组样品 B9 的 Cu 含量为 51×10^{-6} , 高出五峰组很多, 龙马溪组下段黑色页岩 Cu 含量 $11.5 \times 10^{-6} \sim 65.1 \times 10^{-6}$, 平均值为 25.83×10^{-6} , 其生产力也较观音桥组低, 从 Cu 含量来看, 武隆黄莺乡作为地表剖面, Cu 含量值与华地 1 井相比明显降低很多, 可能受到风化作用的影响, 加之该剖面观音桥组的样品仅一个样品, 并不能反映其真实的生产力, 所以导致了相应的结果显示观音桥组的古生产力最高。

(2) 生物硅 (Si_{bio})

就生物硅含量而言, 黄莺乡剖面五峰组生物硅含量在 21.21% ~ 34.27% 之间, 平均值为 29.09%, 到观音桥组时其生物硅含量忽然降至 5.46%, 可见其古生产力下降很多, 龙马溪组的生物硅含量除最底部的样品 B10 为 1.98% 之外, 其余样品的生物硅含量均在 20% 以上, 其范围介于 20.48% ~ 28.32% 之间, 平均值为 24.36%。生物硅含量的变化特征显示华地 1 井五峰组生产力最高, 至观音桥组后生产力明显降低, 龙马溪组生产力也相对较高。

(3) 生物钡 (Ba_{bio})

该剖面五峰组生物钡含量在 $(826.98 \sim 1201.96) \times 10^{-6}$ 之间, 平均值为 940.48×10^{-6} , 其生产力相对较高, 观音桥组生物钡含量降至 $638.98 \times$

10^{-6} , 相较于五峰组生产力相对下降, 龙马溪组生物钡含量介于 $655.98 \times 10^{-6} \sim 1306.96 \times 10^{-6}$ 之间, 平均值为 1108.64×10^{-6} , 从数值上来看该剖面龙马溪组的生产力最高。同样基于之前提到的氧化还原状态可能会是生物钡的含量有所变化, 所以应综合考虑。

综合以上 Cu 含量、生物硅和生物钡三个生产力指标, 认为武隆黄莺乡和华地 1 井整个五峰到龙马溪组黑色页岩沉积期的生产力变化特征是一致, 即五峰组和龙马溪组黑色页岩沉积时古生产力相对较高, 而观音桥组沉积期时古生产力较两者要低。

3.2.5 陆源输入

黄莺乡五峰组—龙马溪组 15 个岩石样品其 Ti/Al 比值变化与华地 1 井相似, 基本维持在 0.05 ~ 0.07 之间, 无明显的区别。五峰组 Zr/Al 和 Th/Al 分别 15.46 ~ 29.09, 1.97 ~ 2.78, 其中 Zr/Al 平均值 22.53, 而 Th/Al 平均值为 2.20, 观音桥组 Zr/Al 和 U/Th 分别为 16.34 和 2.07, 龙马溪组下段的 Zr/Al 和 Th/Al 比值分别为 13.68 ~ 17.15, 1.97 ~ 2.52, 其中 Zr/Al 平均值 14.59, 而 Th/Al 平均值为 2.25, 从三者的比值来看, 虽然五峰组的 Zr/Al 和 Th/Al 的数值均是最高, 但是可以肯定的是观音桥组的陆源碎屑输入量均较低, 至于五峰组和龙马溪组两者的 Ti/Al、Zr/Al 和 Th/Al 均值相差均不是很大, 可以认为就该剖面而言似乎陆源碎屑输入量并没有很大程度上增加多少。

表 4 武隆黄莺乡剖面五峰组—龙马溪组岩石样品主量元素数据 (%)

Table 4 Major elements (wt%) of rock samples of the Wufeng to Longmaxi Formations from the section in Huangying, Wulong

组名	样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ ^T	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI
五峰组	B1	85.07	5.11	0.064	0.425	-	1.49	0.415	0.003	0.126	0.025	0.271	6.91
	B2	76.26	8.73	0.078	1.11	-	2.52	0.699	0.003	0.421	0.031	0.399	9.71
	B3	80.91	6.92	0.085	0.873	-	1.95	0.543	0.004	0.458	0.029	0.347	7.84
	B4	84.95	4.13	0.085	0.805	-	1.15	0.314	0.004	0.324	0.018	0.213	7.48
	B5	84.08	4.59	0.073	0.498	-	1.28	0.341	0.004	0.348	0.019	0.279	8.49
	B6	87.3	3.93	0.144	0.404	-	1.08	0.29	0.004	0.317	0.014	0.205	6.29
	B7	85.17	3.9	0.119	0.607	-	1.08	0.278	0.004	0.329	0.018	0.22	7.91
	B8	74.19	7.83	0.629	1.69	-	2.23	0.717	0.004	0.543	0.036	0.452	11.3
观音桥	B9	26.07	4.07	18.46	4.84	-	0.92	10.75	0.43	0.44	0.1	0.19	33.73
龙马溪组	B10	17.26	3.69	22.13	5.76	-	0.73	12.92	0.52	0.41	0.11	0.17	36.14
	B11	76.4	7.51	0.2	1.68	-	2.19	0.57	0	0.63	0.05	0.4	10.34
	B12	76.6	7	0.62	1.7	-	2	0.55	0	0.61	0.08	0.36	10.01
	B13	74.48	8.67	0.34	1.71	-	2.49	0.71	0	0.72	0.09	0.46	10.32
	B14	80.58	5.64	0.2	1.2	-	1.6	0.44	0	0.49	0.05	0.3	9.03
	B15	78.26	6.7	0.16	1.79	-	1.9	0.52	0	0.56	0.09	0.36	9.1

表 5 武隆黄莺乡剖面五峰组—龙马溪组岩石样品稀土元素数据

Table 5 Trace elements of rock samples of the Wufeng to Longmaxi Formations from the section in Huangying, Wulong

组名	样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LREE/ HREE	La _N / Yb _N	Eu/ Eu*
五峰组	B1	21.9	43.6	5.99	25	4.82	0.9	4.07	0.68	3.48	0.68	2.11	0.38	2.53	0.4	116.53	102.21	14.32	7.14	6.21	0.62
	B2	48.3	88	10.9	41.3	6.73	1.1	4.76	0.69	3.37	0.69	2.18	0.41	2.75	0.42	211.6	196.33	15.27	12.85	12.6	0.59
	B3	28.2	46.5	5.34	18.8	2.87	0.54	2.37	0.4	2.39	0.53	1.73	0.34	2.26	0.35	112.62	102.25	10.37	9.86	8.95	0.63
	B4	16	28.3	3.43	12.8	2.01	0.39	1.65	0.28	1.49	0.32	0.99	0.19	1.16	0.18	69.17	62.93	6.24	10.08	9.89	0.65
	B5	21.9	36.6	4.22	15.4	2.54	0.47	2.17	0.38	2.12	0.45	1.39	0.26	1.65	0.24	89.8	81.13	8.67	9.36	9.52	0.61
	B6	16.2	28.3	3.45	12.6	2.01	0.38	1.6	0.25	1.35	0.29	0.91	0.17	1.11	0.17	68.78	62.94	5.84	10.77	10.47	0.65
	B7	17.7	30.9	3.79	14.6	2.31	0.43	1.75	0.28	1.52	0.32	0.95	0.17	1.12	0.15	75.98	69.73	6.25	11.15	11.34	0.65
	B8	30	52.7	6.22	23.4	3.73	0.63	3.08	0.52	2.82	0.59	1.78	0.33	2.12	0.31	128.22	116.68	11.54	10.11	10.15	0.57
观音桥	B9	19.1	33.2	4.43	20.5	4.86	1.19	5.86	1.09	6.24	1.33	3.78	0.64	3.91	0.59	106.72	83.28	23.44	3.55	3.5	0.68
龙马溪组	B10	19.8	35.3	4.86	22.4	5.44	1.31	6.55	1.22	6.93	1.46	4.13	0.69	4.35	0.63	115.07	89.11	25.96	3.43	3.26	0.67
	B11	29.6	51.5	6.21	22.7	3.5	0.67	2.95	0.48	2.62	0.55	1.73	0.31	2.01	0.3	125.12	114.18	10.94	10.43	10.56	0.63
	B12	26.6	45.5	5.56	20.8	3.28	0.59	2.63	0.42	2.21	0.46	1.43	0.26	1.62	0.24	111.59	102.33	9.26	11.05	11.78	0.61
	B13	32.7	55.8	6.74	24.8	3.93	0.74	3.19	0.51	2.82	0.57	1.85	0.33	2.17	0.32	136.47	124.71	11.76	10.6	10.81	0.64
	B14	20.7	34.8	4.19	15.8	2.61	0.52	2.07	0.35	1.84	0.38	1.18	0.21	1.4	0.23	86.27	78.62	7.65	10.27	10.61	0.68
	B15	25.1	41.9	4.98	18.2	2.97	0.56	2.39	0.4	2.29	0.47	1.5	0.28	1.88	0.28	103.2	93.71	9.48	9.88	9.58	0.64

注:各微量元素含量(La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,ΣREE,LREE,HREE)单位为×10⁻⁶

表 6 武隆黄莺乡剖面五峰组—龙马溪组岩石样品有机碳含量及古生产力、氧化还原条件、陆源输入各指标值

Table 6 The TOC, productivity, the redox conditions and terrigenous inputs indices of shales and siltstones of the Wufeng to Longmaxi Formations from the section in Huangying, Wulong

组名	样品	TOC	Ba	SiO ₂	Cu	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Zr	Th	V	Ni	Co	Ba _{bio}	Si _{bio}	Ti/Al	Zr/Al	Th/Al	V/V+Ni	Ni/Co	V/Cr
五峰组	B1	4.85	852	31.29	79.3	0.271	5.11	76.8	7.51	320	22.9	0.556	851.98	31.29	0.06	28.39	2.78	0.93	41.19	7.98
	B2	4.79	1202	21.21	18.5	0.399	8.73	116	10.5	435	47.4	0.848	1202	21.21	0.05	25.1	2.27	0.9	55.9	7.47
	B3	4.58	951	26.36	10.1	0.35	6.92	94.1	7.59	365	37.8	0.815	950.97	26.36	0.06	25.69	2.07	0.91	46.38	7.31
	-852	4.33	827	32.84	11.5	0.21	4.13	33.8	4.52	196	25.9	2.05	826.98	32.84	0.06	15.46	2.07	0.88	12.63	6.53
	B5	4.46	1014	31.68	10.3	0.28	4.59	70.7	5.2	186	21.2	0.597	1014	31.68	0.07	29.09	2.14	0.9	35.51	5.44
	B6	3.76	871	34.27	4.42	0.21	3.93	45	4.12	201	23.4	0.478	870.98	34.27	0.06	21.63	1.98	0.9	48.95	6.22
	B7	2.96	927	33.32	7.22	0.22	3.9	37	4.86	188	31.6	1.89	926.98	33.32	0.06	17.92	2.35	0.86	16.72	5.68
	B8	2.75	880	21.73	15.9	0.45	7.83	70.4	8.16	288	59.5	4.19	879.97	21.73	0.07	16.98	1.97	0.83	14.2	5.07
观音桥	B9	2.82	639	5.46	51	0.19	4.07	35.2	4.47	135	150	27	638.98	5.46	0.05	16.34	2.07	0.47	5.56	6.05
龙马溪组	B10	2.98	656	1.98	65.1	0.17	3.69	33.5	4.92	148	180	30.8	655.98	1.98	0.05	17.15	2.52	0.45	5.84	6.46
	B11	3.25	1168	23.29	11.5	0.404	7.51	56.2	8.48	823	79.8	1.65	1168	23.29	0.06	14.14	2.13	0.91	48.36	12.39
	B12	3.36	1103	24.22	29.4	0.363	7	50.7	8.57	575	82	2.77	1103	24.22	0.06	13.68	2.31	0.88	29.6	10.81
	B13	4.23	1307	20.48	18.3	0.46	8.67	64.3	10.5	787	84	4.12	1307	20.48	0.06	14.01	2.29	0.9	20.39	10.98
	B14	4.26	1108	28.32	15.2	0.3	5.64	44.1	5.87	442	76.8	3.32	1108	28.32	0.06	14.77	1.97	0.85	23.13	10.47
	B15	4.48	1310	25.49	15.5	0.36	6.7	49	8.05	551	91	3.14	1310	25.49	0.06	13.81	2.27	0.86	28.98	10.17

注:TOC 单位为%; Ba, Cu, Zr,Th,V, Ni, Co 单位为×10⁻⁶; SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 单位为%

4 有机质丰度与各因素之间的关系

有机质的富集离不开多种因素,对于五峰组—龙马溪组黑色页岩来说,就是看其有机碳含量与各

因素是否存在相关关系,从华地 1 井和武隆黄莺乡有机碳含量与古氧化还原条件,古生产力以及陆源输入的变化趋势以及相关性关系来看(图 8,9),古生产力方面生物钡、生物硅和 Cu 含量变化基本与

有机碳丰度呈现比较弱的正相关关系,古氧化还原条件方面三个指标 $V/V + Ni$, V/Cr , Ni/Co 均与 TOC 变化趋势基本一致,也保持着较弱的正相关关系,其相关系数略比古生产力大,而陆源输入方面三指标中除 Zr/Al 表现弱的正相关关系外,其余两指标并未表现出和有机碳含量很明显的相关关系。从三个控制因素与有机碳含量的相关性来看,可能古氧化还原条件在有机质的富集方面作用最大,古生产力次之,陆源输入最弱(图 5,6,7)。

5 四川盆地东部奥陶纪末—志留纪初火山灰与黑色页岩有机质保存的关系

根据斑脱岩在五峰组—龙马溪组黑色页岩的厚度及层数将黑色页岩分为两类,一类为斑脱岩密集发育黑色页岩段,一类为斑脱岩欠发育黑色页岩段。以华地 1 井及武隆黄莺乡俩剖面点为例,将斑脱岩的分布与黑色页岩有机质丰度(TOC)、古生产力、古氧化还原条件分析其之间的关系。

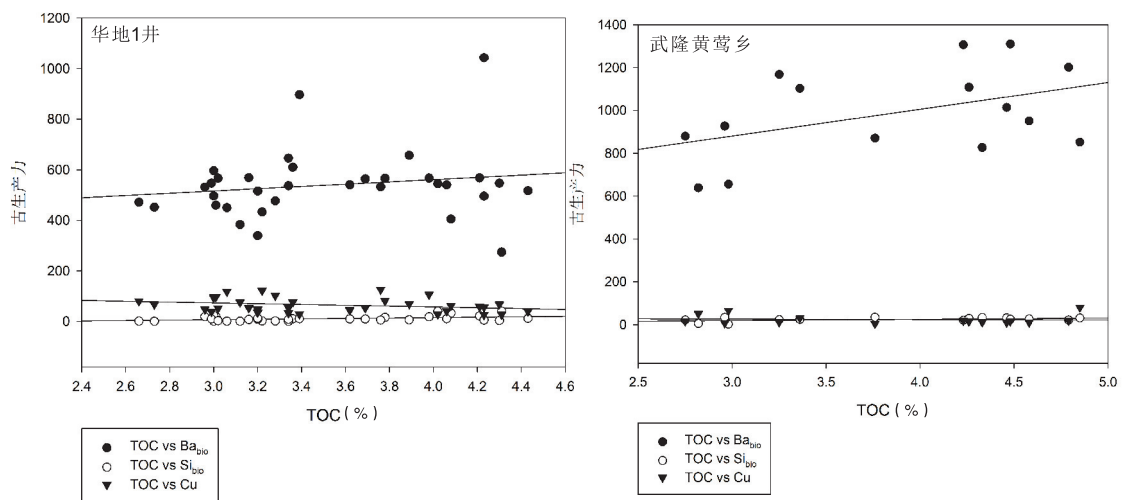


图 5 华地 1 井与武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组黑色页岩 TOC 与古生产力之间的相关关系

Fig. 5 The relationships between the TOC and the productivity of samples of the Wufeng to Longmaxi Formations from the Huadi No. 1 well and the section in Huangying, Wulong

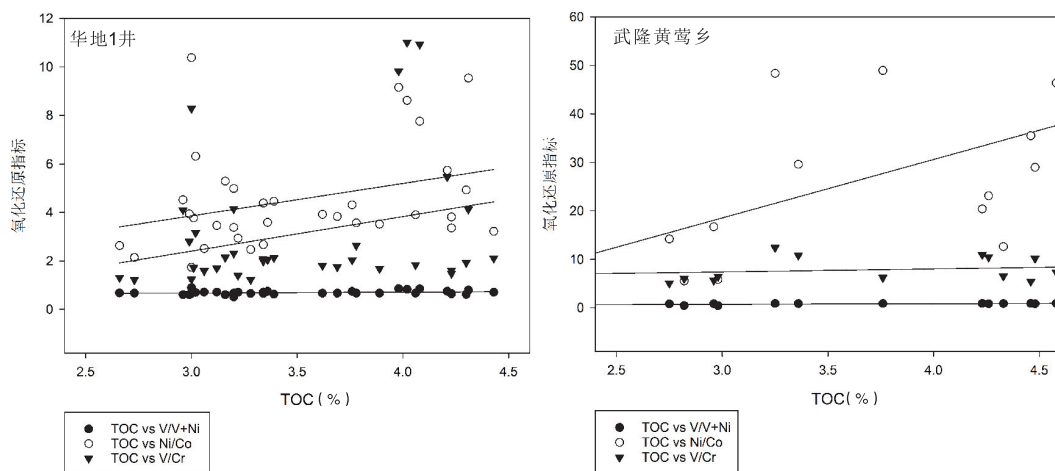


图 6 华地 1 井与武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组黑色页岩 TOC 与古氧化还原条件之间的相关关系

Fig. 6 The relationships between the TOC and the redox conditions of samples of the Wufeng to Longmaxi Formations from the Huadi No. 1 well and the section in Huangying, Wulong

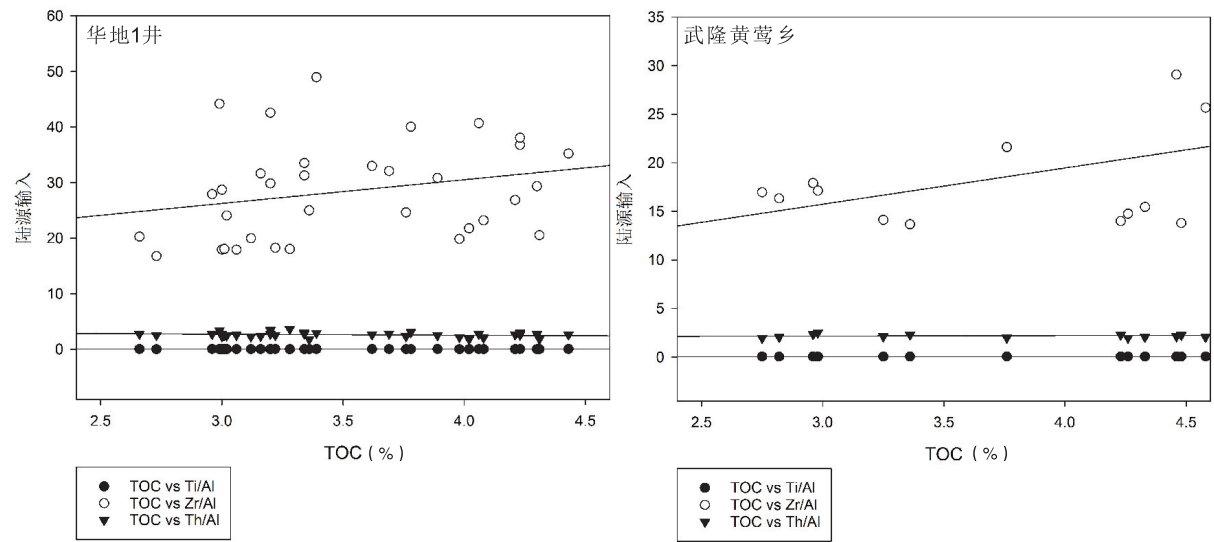


图7 华地1井与武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组黑色页岩 TOC 与陆源输入之间的相关关系

Fig. 7 The relationships between the TOC and the terrigenous inputs of samples of the Wufeng to Longmaxi Formations from the Huadi No. 1 well and the section in Huangying, Wulong

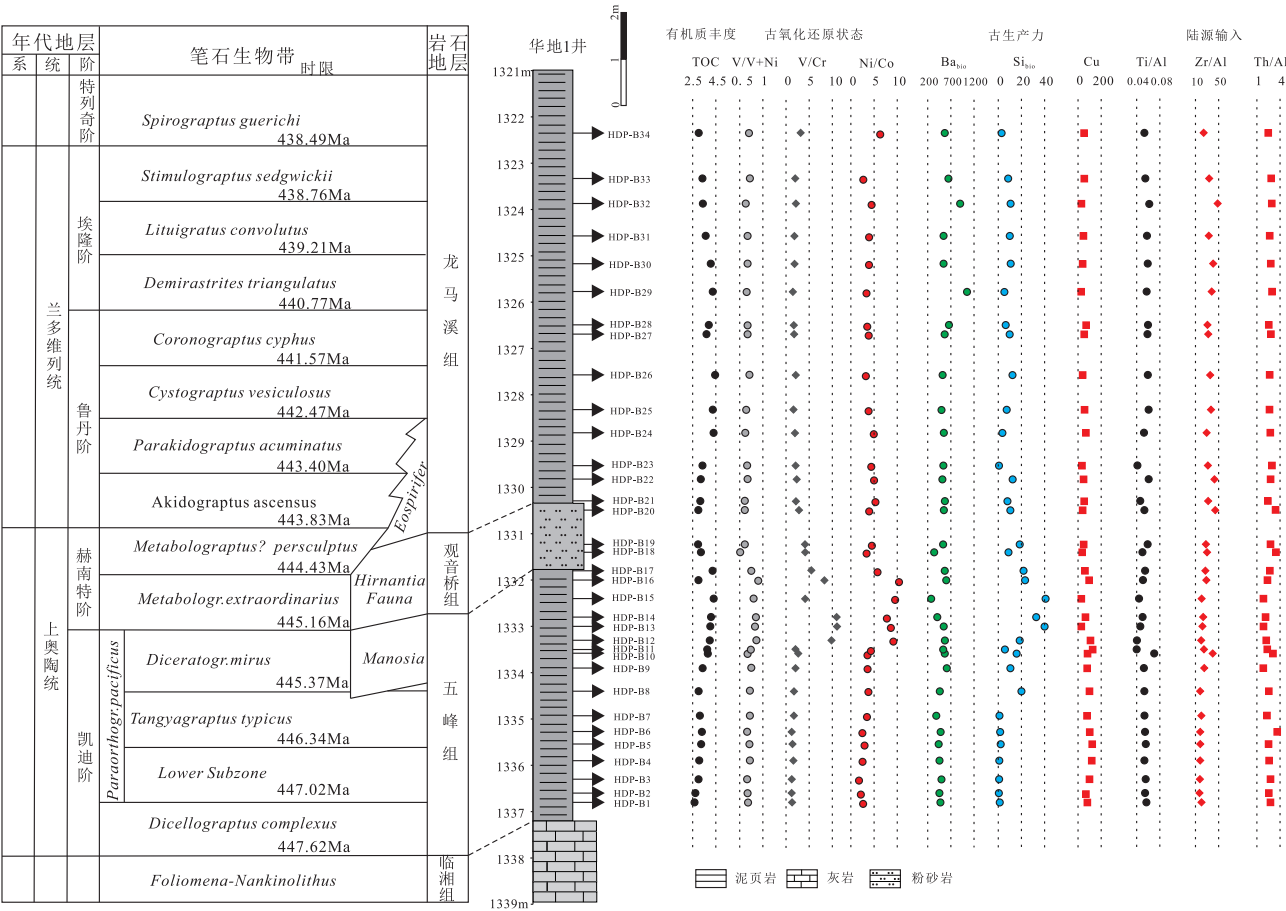


图8 华地1井五峰组—龙马溪组样品 TOC 与古生产力、古氧化还原条件、陆源输入的变化图

Fig. 8 The variations of the TOC, productivity, the redox conditions and terrigenous inputs of shales and siltstones of the Wufeng to Longmaxi Formations from the Huadi No. 1 well

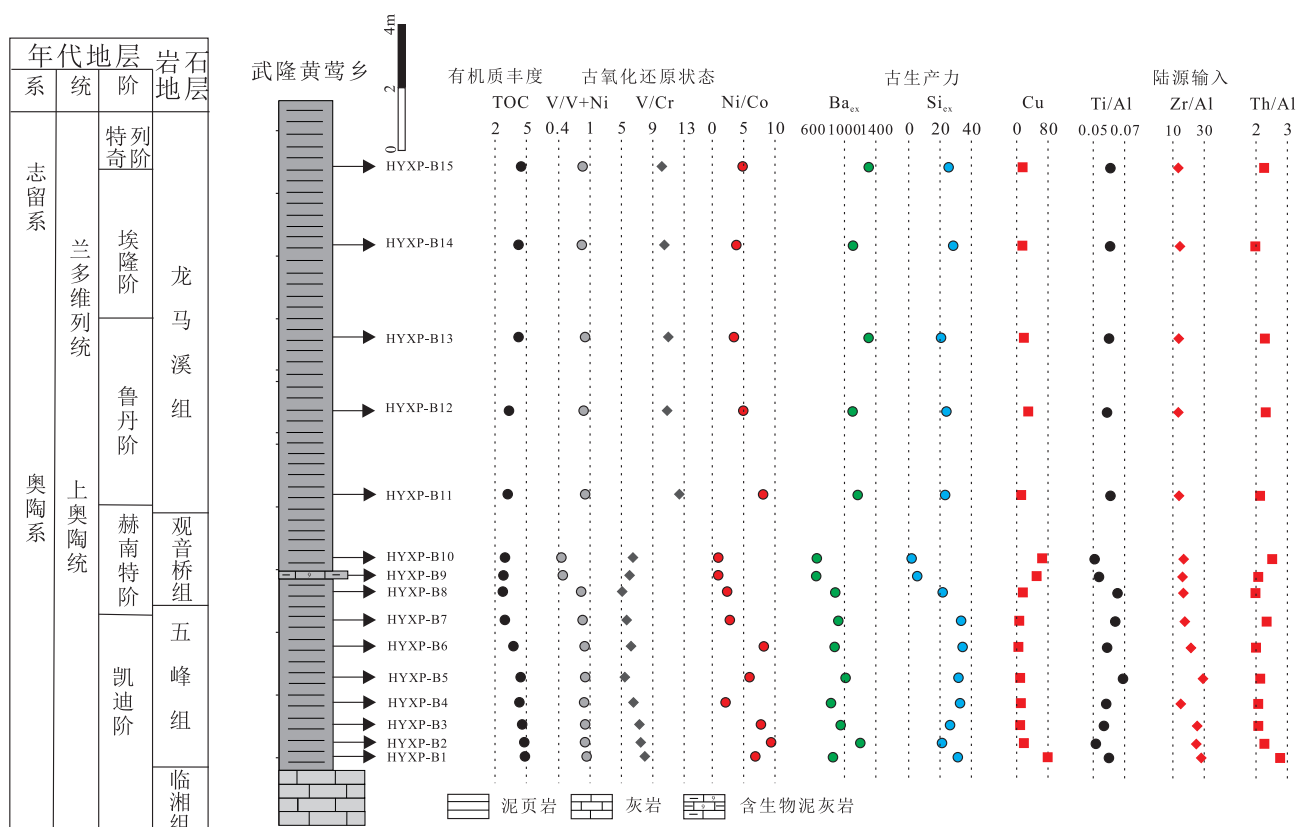


图9 武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组样品 TOC 与古生产力、古氧化还原条件、陆源输入的变化图

Fig. 9 The variations of the TOC, productivity, the redox conditions and terrigenous inputs of shales and siltstones of the Wufeng to Longmaxi Formations from the section in Huangying

将华地1井和黄莺乡两个剖面斑脱岩密集发育段及稀疏段分别与古生产力和古氧化还原条件指标进行比对,发现斑脱岩密集发育段(五峰组中下段和龙马溪组下段)的古氧化还原条件除华地1井的 Ni/Co 显示为富氧环境外,其余均处于贫-厌氧环境,古生产力方面同样的规律,斑脱岩密集发育段较稀疏段其对应的生物钡、生物硅和 Cu 含量处于相对比较高或者不断升高的特点(图10)。

从斑脱岩发育的特点与古生产力和古氧化还原条件的关系来看,笔者认为奥陶纪末期—志留纪初期频繁的火山活动可能对于五峰组和龙马溪组黑色页岩有机质的保存产生了相应的两方面促进作用。作用一,火山灰不断的飘落至海水表面,为海洋提供了非常丰厚的营养物质(Fe 、 P_2O_5 等),造成海洋表层生物藻类、硅质生物(放射虫、海绵骨针)迅速繁荣,生物的大量发育促使海洋内的生产力不断提高,生产力的提高造成生物革新换代能力的增强,另外火山灰还会释放出一些有毒元素(Pb 、 Hg),这些元素可能对某些生物会产生一定的毒害作用,并且火山灰内有些不可溶的物质可能会使得

海水的清澈度下降,对海洋上层的某些浮游生物的生长产生威胁,导致不少浮游生物死亡,此时即有相当多的生物遗体落入海底,促进有机质的富集。作用二,火山灰飘落至海水表面为生物提供营养物质的同时,火山灰在海水表面从某种角度阻止了部分光照进入透光带,海底环境缺氧程度从而加剧,透光带的生物因得不到足够的阳光而不断的死亡,遗体落入海底作为有机质埋藏保存。值得说明的是,火山灰虽然促进了海底缺氧环境的加剧,但其不应作为造成海水缺氧的主要诱因,只能说是某种程度上的一种助推剂。

6 结论

本文选取了四川盆地东部华地1井钻井和武隆黄莺乡两条连续的五峰组—龙马溪组页岩剖面,以黑色页岩和斑脱岩层为研究对象,通过野外考察、有机碳、元素地球化学等分析测试手段,分析黑色页岩有机碳含量、古生产力、古氧化还原条件,以及陆源输入和斑脱岩的发育情况等特征,尝试探讨斑脱岩的发育与否与黑色页岩有机质富集保存的关系、

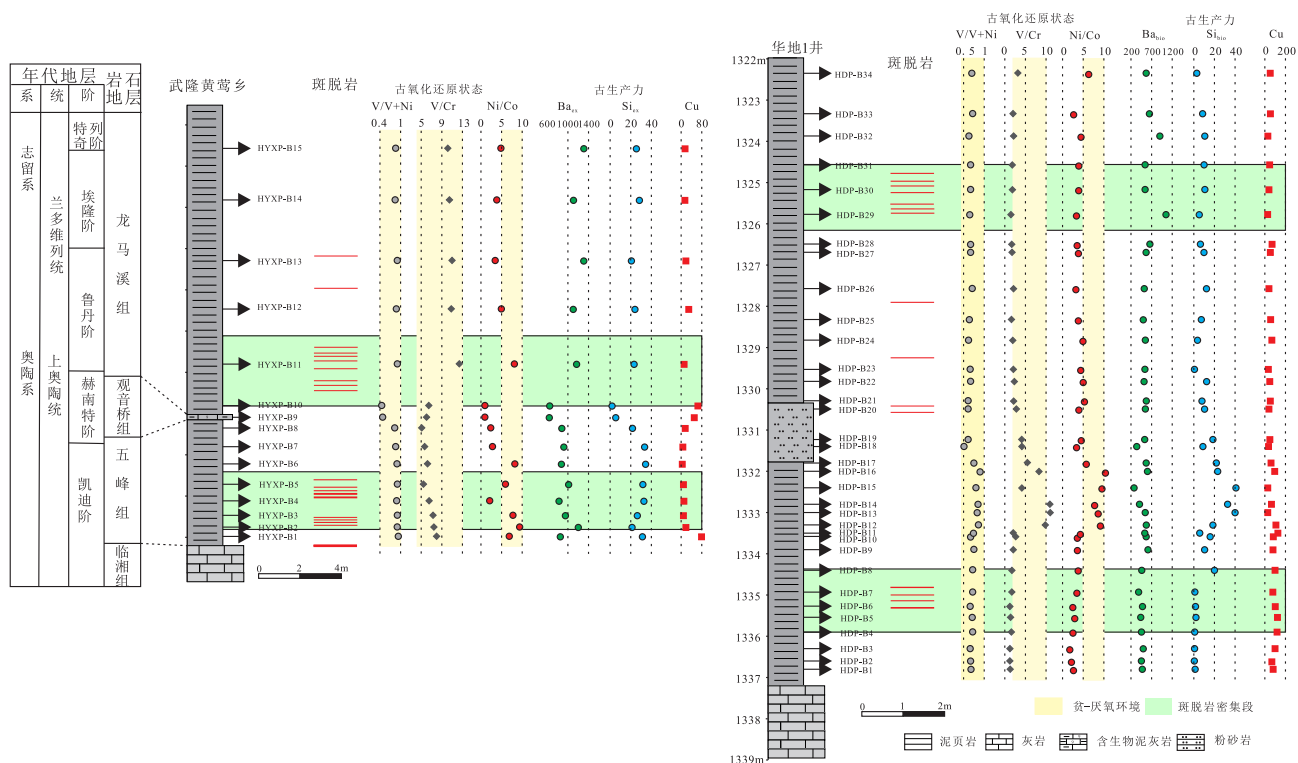


图 10 华地 1 井、武隆黄莺乡五峰组—龙马溪组斑脱岩分布与古氧化还原条件、古生产力的关系

Fig. 10 The relationships between the distribution of bentonites and the productivity and redox conditions of the Wufeng to Longmaxi Formations (samples are from the Huadi No. 1 well and the section in Huangying, Wulong).

有机质富集的规律及其主控因素,并得出了以下结论:

(1) 五峰组—龙马溪组黑色页岩 TOC 含量自下而上变化较大,主要可能受到沉积环境及古气候条件的影响,五峰组层段呈现一个爬坡式升高后到其顶部开始降低,观音桥组整体为 TOC 低值区,而到了龙马溪组底部又开始呈现五峰组相同的模式,爬坡式升高保持一段时间稳定高值后开始降低;氧化还原指标 ($V/V + Ni$ 、 V/Cr 、 Ni/Co) 指示五峰组—龙马溪组下段黑色页岩沉积时期古水体经历了厌氧—富氧—厌氧的过程,两套黑色页岩形成于缺氧环境中,古生产力指标 (Cu 、 Ba_{bio} 、 Si_{bio})、陆源输入指标 (Ti/Al 、 Zr/Al 、 Th/Al) 表明五峰组和龙马溪组下段黑色页岩均具有较高的生产力和陆源输入量,而观音桥组生产力及陆源输入较两者低;从三者与有机碳含量之间的相关关系,可能古氧化还原条件在有机质的富集方面作用最大,古生产力次之,陆源输入最弱。

(2)从斑脱岩密集发育段及稀疏段与有机碳含量、古生产力和古氧化还原条件的关系来看,斑脱岩密集出现的地方,页岩有机碳含量、古生产力和

古氧化还原条件指标均呈升高趋势,表明奥陶纪末期—志留纪初期频繁的火山活动可能对于五峰组和龙马溪组黑色页岩有机质的保存产生了相应的两方面促进作用,作用一,火山灰源源不断的落至海水中,为海洋提供了丰富的营养物质(Fe 、 P_2O_5 等),造成海洋表层生物藻类、硅质生物(放射虫、海绵骨针)迅速繁盛起来,生物的大量发育促使海洋内的生产力不断提高,同时也加速了生物的革新换代;作用二,火山灰飘落至海水表面为生物提供营养物质的同时,火山灰在海水表面从某种角度阻止了部分光照进入透光带,从而加剧了海底环境缺氧,透光带的生物因得不到足够的阳光而不断的死亡,大量的生物遗体落入海底作为有机质埋藏保存。

致谢:非常感谢审稿专家们对笔者所进行的指导及所提出的建议。

参考文献 (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 conditions[J]. *Paleoceanography*, 21(21):279–298.
- Algeo T J and Maynard J B, 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 206(3–4):289–31.
- Algeo T J and Tribouillard N, 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation [J]. *Chemical Geology*, 268(3–4):211–225.
- Condie K C, Boryta M D, Liu J Z, et al., 1992. The origin of khondalites: geochemical evidence from the Archean to Early Proterozoic granulite belt in the North China craton [J]. *Precambrian Research*, 59, 207–223.
- Dymond J, Suess E, Lyle M, 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity [J]. *Paleoceanography*, 7(2):163–181.
- Ge X Y, Mou C L, Wang C S, et al., 2019. Mineralogical and geochemical characteristics of K-bentonites from the Late Ordovician–Early Silurian in South China and their geological significance [J]. *Geological Journal*, 54:514–528.
- Lee Y I, 2009. Geochemistry of shales of the Upper Cretaceous Hayang Group, SE Korea: implications for provenance and source weathering at an active continental margin [J]. *Sedimentary Geology*, 215:1–12.
- Lézin C, Andreu B, Pellenard P, et al., 2013. Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe [J]. *Chemical Geology*, 341:1–15.
- Moosavirad S M, Janardhana M R, Sethumadhav M S, et al., 2011. Geochemistry of lower Jurassic shales of the Shemshak Formation, Kerman Province, Central Iran: provenance, source weathering and tectonic setting [J]. *CHEMIE DER ERDE*, 71(3):279–288.
- Murray R W and Leinen M, 1996. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(20):3869–3878.
- Schoepfer S D, Shen J, Wei H, et al., 2015. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity [J]. *Earth-Science Reviews*, 149:23–52.
- Shen J, Schoepfer S D, Feng Q, et al., 2015. Marine productivity changes during the end-Permian crisis and Early Triassic recovery [J]. *Earth-Science Reviews*, 149:136–162.
- Su W B, He L Q, Wang Y B, et al., 2003. K-bentonite beds and high-resolution integrated stratigraphy of the uppermost Ordovician Wufeng and the lowest Silurian Longmaxi formations in South China [J]. *Science China Series D*, 46:1121–1133.
- Su W B, Huff W D, Etensohn F R, et al., 2009. K-bentonite, black-shale and flysch successions at the Ordovician–Silurian transition, South China: Possible sedimentary responses to the accretion of Cathaysia to the Yangtze Block and its implications for the evolution of Gondwana [J]. *Gondwana Research*, 15:111–130.
- Su W B, Li Z M, Etensohn F R, et al., 2007. Tectonic and eustatic control on the distribution of black-shale source beds in the Wufeng and Longmaxi Formations (Ordovician–Silurian), South China [J]. *Frontiers of Earth Science in China*, 1:470–481.
- Taylor S R and McLennan S M, 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, UK, Oxford, Blackwell.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 232(1–2):12–32.
- Young G M and Nesbitt H W, 1998. Processes controlling the distribution of Ti and Al in weathering profiles, siliciclastic sediments and sedimentary rocks [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 68(3):448–455.
- 冯伟明, 赵瞻, 李嵘, 等, 2020. 滇东北 DD1 井五峰—龙马溪组页岩气地质特征及其勘探启示 [J]. *沉积与特提斯地质*, 40(4):17–24.
- 葛祥英, 2020. 四川盆地东部奥陶—志留纪交替时期事件沉积与有机质富集 [D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 郭龙, 2014. 上扬子下寒武统黑色页岩地质特征与页岩气远景评价 [D]. 成都: 成都理工大学.
- 郭旭升, 胡东风, 魏志红, 等, 2016. 涪陵页岩气田的发现与勘探认识 [J]. *中国石油勘探*, 21(3):24–37.
- 何利, 宋春彦, 刘建清, 何平, 2020. 川南马边上奥陶统一志留统黑色页岩铂族元素地球化学特征及成因分析 [J]. *沉积与特提斯地质*, 40(4):36–44.
- 胡艳华, 周继彬, 宋彪, 等, 2008. 中国湖北宜昌王家湾剖面奥陶系顶部斑脱岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 38(1):72–77.
- 胡艳华, 刘健, 周明忠, 等, 2009a. 奥陶纪和志留纪钾质斑脱岩研究评述 [J]. *地球化学*, 38(4):390–401.
- 胡艳华, 孙卫东, 丁兴, 等, 2009b. 奥陶纪—志留纪边界附近火山活动记录: 来华南周缘钾质斑脱岩的信息 [J]. *岩石学报*, 25(12):198–208.
- 胡艳华, 钱俊峰, 褚先尧, 等, 2012. 华南加里东运动研究综述及其性质初探 [J]. *科技通报*, 28(11):42–48.
- 李艳芳, 2017. 上扬子地区晚奥陶世—早志留世页岩地球化学特征、有机质富集及古环境意义 [D]. 兰州: 兰州大学.
- 罗华, 何仁亮, 蟠龙克, 等, 2016. 湖北宣恩县麻阳寨晚奥陶—早志留世龙马溪组斑脱岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义 [J]. *资源环境与工程*, 30(4):547–550.
- 罗华, 蟠龙克, 何仁亮, 2017. 湖北省麻阳寨地区晚奥陶—早志留世龙马溪组斑脱岩地球化学特征及其地质意义 [J]. *资源环境与工程*, 31(1):1–12.
- 马永生, 蔡勋育, 赵培荣, 2018. 中国页岩气勘探开发理论认识与实践 [J]. *石油勘探与开发*, 45(4):1–14.
- 苏文博, 何龙清, 王永标, 等, 2002. 华南奥陶—志留系五峰组及龙马溪组底部斑脱岩与高分辨综合地层 [J]. *中国科学*, 32(3):207–209.
- 苏文博, 李志明, 史晓颖, 等, 2006. 华南五峰组—龙马溪组与华北下马岭组的钾质斑脱岩及黑色岩系——两个地史转折期板块构造运动的沉积响应 [J]. *地学前缘*, 13(6):82–95.
- 苏文博, 李志明, Frank, 等, 2007. 华南五峰组—龙马溪组黑色岩系时

- 空展布的主控因素及其启示[J]. 地球科学, 32(6):819–827.
- 汪隆武, 张建芳, 陈津华, 等, 2015. 浙江安吉上奥陶统钾质斑脱岩特征[J]. 地层学杂志, 39(2):155–168.
- 汪正江, 杨菲, 刘家洪, 等, 2020. 滇东北地区五峰—龙马溪组沉积转换及其页岩气地质意义[J]. 沉积与特提斯地质, 40(3):129–139.
- 谢尚克, 汪正江, 王剑, 等, 2012. 湖南桃源郝坪奥陶系五峰组顶部斑脱岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄[J]. 沉积与特提斯地质, 32(4):65–69.
- 严德天, 汪建国, 王卓卓, 2009. 扬子地区上奥陶—下志留统生物钼特征及其古生产力意义[J]. 西安石油大学学报:自然科学版, 24(4):16–19.
- 余谦, 程锦翔, 张海全, 等, 2020. 盐源地区古生界页岩气地质条件分析[J]. 沉积与特提斯地质, 40(3):118–128.
- 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等, 2015. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. 石油勘探与开发, 42(6):689–701.

A study on the enrichment of organic materials in black shales of the Wufeng to Longmaxi Formations in eastern Sichuan Basin

GE Xiangying^{1,2}, MOU Chuanlong^{1,2,3}, YU Qian^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, MEN Xin^{1,2,3}, HE Jianglin^{1,2}, ZHENG Binsong^{1,2}, LIANG Wei^{1,2,3}

(1. Chengdu Center, China Geological survey, Chengdu 610081, China; 2. Key Laboratory of Sedimentary Basin and Oil and Gas Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu 610081, China; 3. Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Black shales of the Wufeng to Longmaxi Formations, the main target strata for exploration of shale-type gas in South China, were formed from the Late Ordovician to the Early Silurian, a crucial transitional period in the Earth's history. In this paper, based on geochemical data of black shales and bentonites from the Huadi No. 1 well and the Huangying section in Wulong, the enrichment mechanism of organic materials of black shales of the Wufeng to Longmaxi Formations in the eastern Sichuan Basin is studied in detail. The results show that the TOC varies in a high-low-high mode from the Wufeng Formation to Longmaxi Formation, and the redox indices ($V/V + Ni$, V/Cr , Ni/Co) imply that the water experienced an anoxic-oxic-anoxic process. The productivity (Cu , Ba_{bio} , Si_{bio}) and terrigenous inputs indices indicate that black shales of the Wufeng and Longmaxi Formations are with higher productivity and terrigenous inputs, compared with those of Guanyinqiao Formation. The correlations between the TOC in the sediments and redox indexes, productivity and terrigenous inputs show that the enrichment process of organic materials in black shales is controlled by the redox indexes, the productivity and terrigenous inputs. The redox indexes played the most important role, the productivity was in the second place and terrigenous inputs were in the third. It is found that frequent volcanic activities maybe have dual effects on organic-rich shale: on one hand, volcanic ash provided a sufficient supply of nutrients, which triggered high marine productivity; on the other hand, volcanic ash prevented more sunshine coming into the ocean. The extremely anoxic environment led to more death of living things, and enhanced the amount of organic materials buried and preserved.

Key words: eastern Sichuan Basin; Wufeng-Longmaxi Formations; black shale; bentonite; enrichment of organic materials