

# 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

何 龙<sup>1</sup>,王云鹏<sup>1</sup>,陈多福<sup>2</sup>,王钦贤<sup>1</sup>,王 成<sup>1</sup>

(1.中国科学院广州地球化学研究所,广东 广州 510640;

2.上海海洋大学海洋生态与环境学院,上海 201306)

**摘要:**利用有机碳、硫以及主量元素和微量元素等地球化学方法,分析了重庆东南部南川县三泉剖面的上奥陶统五峰组黑色页岩、观音桥段泥灰岩、下志留统龙马溪组黑色页岩的沉积环境与有机质的富集关系。结果表明,五峰组中上段和龙马溪组下段为有机质富集层段,Ba、P显示晚奥陶世—早志留世四川盆地内具有较高的生产力水平;V/Cr、Ni/Co和S/C等指示五峰组沉积时为缺氧还原条件,冰期观音桥段为富氧—贫氧环境,龙马溪组为厌氧硫化环境;Mo/TOC表明五峰组页岩受局限盆地控制,观音桥段和龙马溪组为中等—弱滞留环境;Ce异常揭示了冰期前后古海平面的变化对海底氧化还原条件造成的影响;TOC与Ba、Ti/Al的弱相关性表明初级生产力水平与陆源碎屑对五峰组—龙马溪组黑色页岩有机质的富集影响较小;而与V/Cr、Ni/Co的正相关性则表明缺氧还原的沉积环境是影响五峰组—龙马溪组黑色页岩有机质富集的主要因素。

**关键词:**四川盆地;黑色页岩;沉积环境;五峰组;龙马溪组;观音桥段

中图分类号:TE122.2 文献标志码:A 文章编号:1672-1926(2019)02-0203-16

引用格式:He Long, Wang Yunpeng, Chen Duofu, *et al.* Relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the black shale of Wufeng-Longmaxi Formations in Nanchuan area, Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 30(2): 203-218. [何龙, 王云鹏, 陈多福, 等. 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[J]. 天然气地球科学, 2018, 30(2): 203-218.]

## 0 引言

黑色页岩的发育大多处于地质历史上的特殊时期,不仅记录了古海洋、古生物以及古气候等环境演变的特点<sup>[1]</sup>,其富含有机质,也是多种金属矿床和油气资源的载体。因此,黑色页岩中有机质的富集机理也备受关注。国际上学者们在有机质富集的“生产力模式”和“保存条件模式”2种模式上争论不休<sup>[2,3]</sup>,前者主张海水表层高初级生产力水平下,有机质的埋藏速率增加导致了海底沉积物的有机质聚集,后者则认为有机质的富集得益于底层水的缺氧

还原条件,减少有机碳的分解消耗,保证大量有机质埋藏于海底沉积物中的结果。而事实上黑色页岩中有机质的富集是一个极其复杂的过程,往往是2种模式共同作用的结果。多年研究也表明,沉积速率、陆源碎屑的注入,甚至构造活动和气候变化等其他环境因素都会对页岩的有机质富集产生一定影响,因而需要从多方面恢复黑色页岩发育的古环境,才能明确其中有机质的富集机理<sup>[4]</sup>。

四川盆地上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组黑色页岩是我国下古生界的一套重要烃源岩,也是国内页岩气勘探和古环境研究的重点层位<sup>[5]</sup>。早在

收稿日期:2018-07-27;修回日期:2018-10-18.

基金项目:国家自然科学基金创新研究群体项目(编号:41621062);中国科学院战略性先导科技专项(B类)(编号:XDB10010300)联合资助.

作者简介:何龙(1988-),男,广西柳州人,博士研究生,主要从事沉积地球化学研究.E-mail:helong@gig.ac.cn.

20世纪80年代,Rong等<sup>[6]</sup>、陈旭等<sup>[7]</sup>、汪啸风等<sup>[8]</sup>一批国内学者就对扬子地区五峰组—龙马溪组黑色页岩的岩相古地理、生物地层学和岩石地球化学等方面进行了大量研究,认为该套页岩主要发育于板块挤压背景下,志留纪初期全球海平面上升,造成扬子地区发生广泛海侵而形成的深水沉积环境。最近的研究则集中在该套页岩的储层评价、成藏条件以及资源潜力等方面,对五峰组—龙马溪组黑色页岩发育的沉积环境和有机质富集机理的探讨相对较少。严德天等<sup>[9]</sup>、李双建等<sup>[10]</sup>在研究扬子地区上奥陶统一志留统烃源岩发育条件时认为高生物生产率是主导有机碳富集的关键因素,而周炼等<sup>[11]</sup>、王淑芳等<sup>[12]</sup>则认为优质烃源岩的发育是缺氧还原的沉积环境保存了大量有机碳的结果。然而,五峰组—龙马溪组黑色页岩的发育处于奥陶纪与志留纪之交,彼时冰川事件、生物灭绝事件甚至火山作用频发,任一事件都可对烃源岩的发育造成影响,因此恢复古环境演化对明确有机质的聚集显得尤为重要。另外,过往学者们常常把五峰组和龙马溪组2套页岩视作相同的一套“黑色岩系”来研究,忽视了奥陶纪—志留纪之交冰川作用造成的海平面升降变化以及生物灭绝等地质事件对2套页岩产生的差异性影响,并且以往的研究多集中在湘鄂西等中下扬子地区,处于岩相古地理上较开阔的扬子海域,相对局限的盆地内则研究不足,直到近年页岩气勘探的发展,学者们才把目光再次聚焦到盆地内黑色页岩的沉积环境研究中。由此可见,无论是了解奥陶纪—志留纪之交沉积环境的演化或是对页岩气资源潜力进行评价,四川盆地内五峰组—龙马溪组黑色页岩有机质的富集过程都是一个亟待解决的问题。

主量、微量元素等地球化学方法常用于恢复古环境特征。例如Ba、P等生物营养元素的含量直接反映了沉积盆地的古生产力水平<sup>[13]</sup>;而氧化还原敏感元素V、Ni、Cr、Mo和U等也是指示沉积环境古氧相的常用指标<sup>[14]</sup>;另外,C、N、S等有机元素在生物圈、岩石圈、水圈不断循环,无机物和有机物之间转换的过程,也是伴随着沉积环境变化和有机质聚集的过程。本研究拟采用以上地球化学手段,探讨四川盆地上奥陶统一志留统龙马溪组黑色页岩的有机质富集和环境演化的关系,同时为页岩油气的勘探评价提供借鉴。

## 1 区域地质背景

四川盆地位于中上扬子地区,是扬子地块内的

次级克拉通盆地,也是我国重要的油气资源储集地之一。晚奥陶世,扬子海域由早中奥陶世的开阔陆表海环境,转变为受水下隆起控制的局限海域。由于东南部华夏板块的汇聚挤压作用影响<sup>[15]</sup>,扬子地台南缘的黔中、武陵、雪峰古隆起发生抬升露出水面,并与西南缘的康滇古陆相连,形成滇黔桂古陆<sup>[16]</sup>;同时北部的被动大陆边缘也向华北板块俯冲,秦岭洋开始收缩汇聚;在高度挤压状态下,板块西缘的川中古隆起范围也不断扩大。至此,扬子地块形成了“三隆围一坳”的沉积格局,大部分中上扬子海域被古隆起围限,成为低能的局限海盆<sup>[17]</sup>(图1)。在此背景之下,全盆地内发育了分布广泛、厚度稳定的五峰组—龙马溪组黑色页岩<sup>[18]</sup>。

## 2 样品采集和测试方法

本研究所选剖面位于四川盆地东南部南川县三泉镇,为避免风化作用带来的影响,研究样品全部采自于浅钻三泉1井,该井钻穿五峰组—龙马溪组,保证了样品的完整连续性。采样间距一般在0.1~0.5m之间,按照等间距原则,在界线附近加密采样,共采集了33个新鲜样品进行分析测试,其中五峰组黑色页岩段7个,观音桥段3个,龙马溪组23个。所有样品均经过洗净冻干后由人工碾磨至200目,分别进行有机碳、硫、主量和微量元素测试分析。其中有机碳含量(TOC)采用酸溶法,将样品加入浓度为4mol/L的HCl溶解12h后,分3次加入去离子水并离心分离,干燥后将去除无机碳的样品通过元素分析仪进行测试,最后经计算得到TOC;主量元素用碱熔玻璃片方法(XRF)进行测试,将样品进行920℃烧失后,称取0.5g样品与8倍样品质量的Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>均匀混合,加入1~2滴LiBr-NH<sub>4</sub>I助溶剂,倒入铂金坩埚中进行1150℃熔融制片后上机测试,分析精度优于5%。微量元素采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)进行分析测试,先将样品进行700℃烧失去除有机质,称取40mg样品加入HNO<sub>3</sub>和HF各0.8mL,于190℃密封高压釜中溶解48h后蒸干,再加入3%纯化HNO<sub>3</sub>稀释至2000倍,加入Rh-Re内标后上机测试。所有分析测试均在中国科学院广州地球化学研究所完成。

## 3 实验和计算结果

### 3.1 沉积和岩石学特征

三泉剖面五峰组—龙马溪组黑色页岩以陆棚相沉积为主。自底而上分别为五峰组深水陆棚相灰黑

色硅质页岩,厚度约为 4m,发育大量黄铁矿和水平层理[图 2(c)];五峰组上段为厚度约 0.2m 的观音

桥段泥灰岩浅水陆棚沉积,富含腕足类、腹足类生物碎屑[图2(b)];龙马溪组下段为深黑色炭质页岩,有

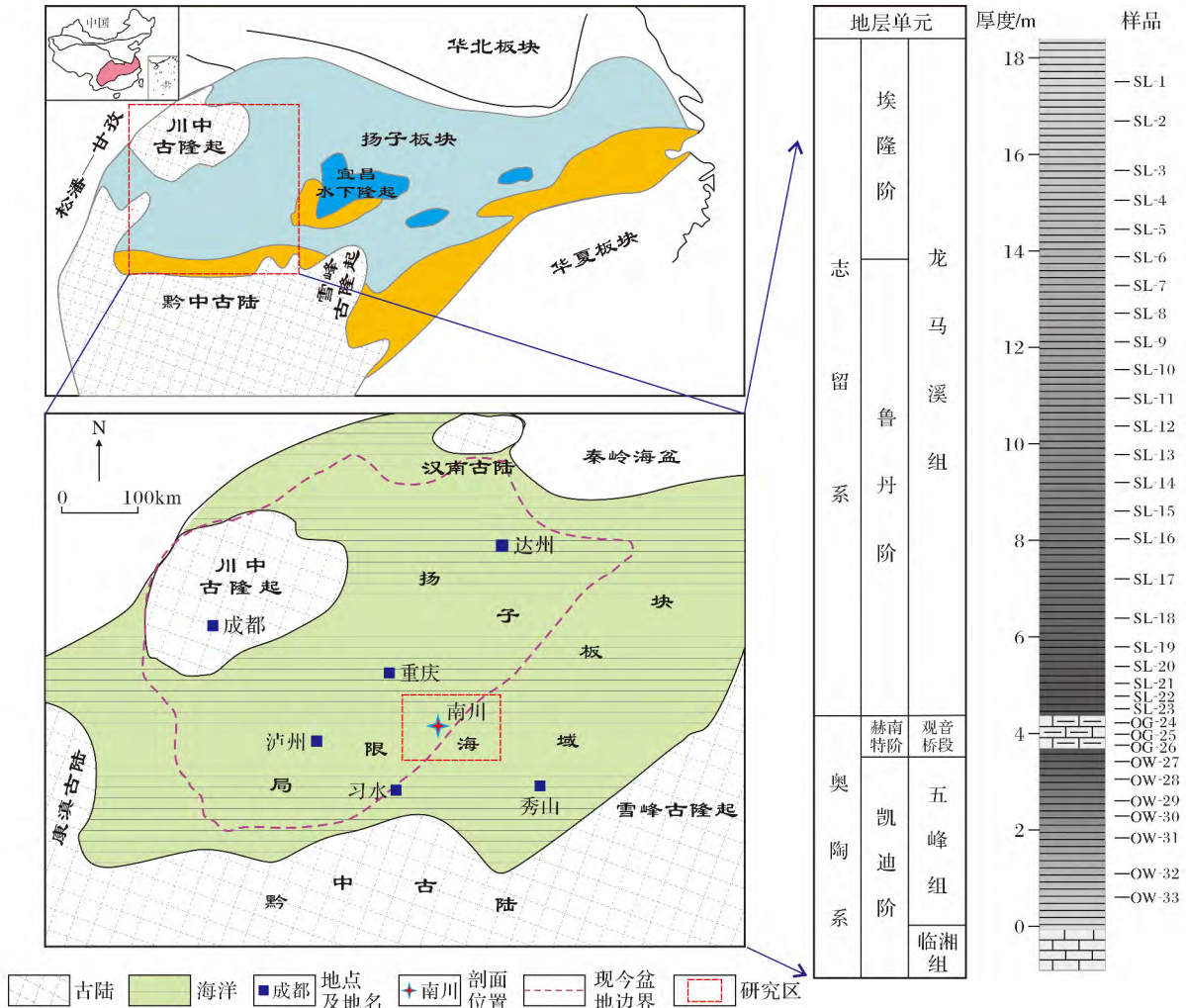


图 1 晚奥陶世—早志留世扬子地区岩相古地理(据 Yan 等<sup>[19]</sup>,修改)

Fig.1 The Late Ordovician-Early Silurian palaeogeography of Yangtze block(modified from Yan, et al.<sup>[19]</sup>)

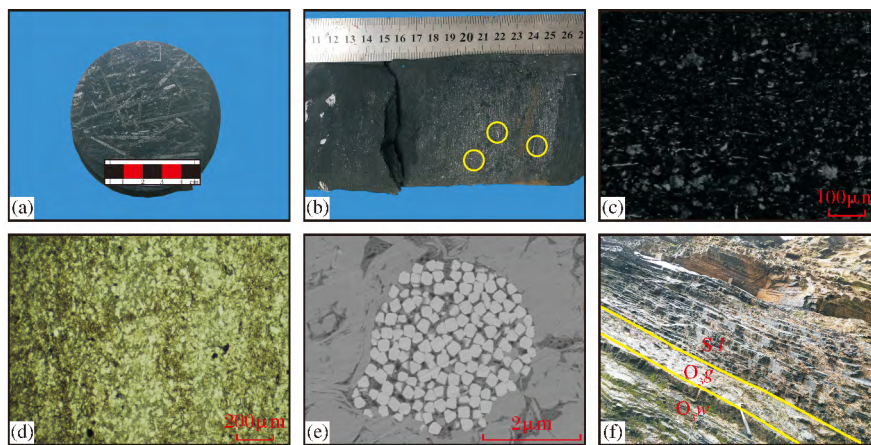


图 2 三泉剖面五峰组—龙马溪组页岩岩石学特征

Fig.2 Lithological characteristic of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Sanquan section

(a)龙马溪组页岩中笔石化石;(b)观音桥段泥灰岩中腕足、双壳碎屑;(c)五峰组硅质页岩镜下照片,20×10(+);  
(d)观音桥段泥灰岩镜下特征镜下照片,10×10(-);(e)龙马溪组页岩下段草莓状黄铁矿电镜照片;(f)剖面野外露头特征

机质含量高且厚度大,可达 10~20m,继续向上页岩颜色变浅,砂质含量增加,过渡为粉砂质页岩甚至粉砂岩<sup>[20]</sup>。五峰组—龙马溪组黑色页岩含有丰富的笔石化石[图 2(a)],可占其中有机质体积的 20%~90%,被认为是页岩气重要的成烃母质<sup>[21]</sup>,此外,不同笔石的化石组合也是指示环境古水深的生物标志之一,水体越深,笔石单体越大并且对称性越好,水体越浅,笔石个体越小,梁狄刚等<sup>[22]</sup>认为龙马溪组一旦出现耙笔石,水深则开始变浅,同时页岩 TOC 含量也明显下降。笔石的生物带划分,也是确定晚奥陶世—早志留世生物地层对比和页岩沉积序列的重要工作,尽管三泉剖面五峰组和龙马溪组存在着若干笔石带的缺失,但其中五峰组仍可划分出 *D.complexus* 带、*P.pacificus* 带、*M.extraordinarius* 带和 *N.persculptus* 带 4 个笔石带,对应晚奥陶世凯迪阶和赫南特阶;

龙马溪组则分出 *C.vesiculosus* 带、*C.cyphus* 带和 *D.triangulatus* 带,对应早志留世鲁丹阶和埃隆阶<sup>[23]</sup>,为一套完整的陆棚相沉积序列。

### 3.2 有机碳、硫含量

目前,国际上一般将黑色页岩作为有效烃源岩的 TOC 下限值设为 2%,而对于热演化成熟度较高的页岩,一些学者认为其下限值可降低至 1.5%<sup>[24]</sup>。三泉剖面五峰组和龙马溪组的有机碳含量较高,其中五峰组黑色页岩段 TOC 含量为 2.26%~5.66%,平均值为 4.39%;观音桥段 TOC 含量为 0.61%~0.84%,平均值为 0.71%;龙马溪组底部 5m 厚的黑色页岩 TOC 含量较高,为 2.5%~4.3%,平均值为 3.07%,中段黑色页岩的有机碳含量有所降低,但仍在 2.4%~2.7%之间,再向上 TOC 含量继续减小,最低为 1.3%(表 1)。总体上,五峰组—龙马溪组黑

表 1 四川盆地三泉剖面五峰组—龙马溪组主量元素、微量元素组成及计算结果

Table 1 Calculated results and major and trace element components of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Sanquan section, Sichuan Basin

| 样品编号                              | SL-1  | SL-2  | SL-3  | SL-4  | SL-5  | SL-6  | SL-7  | SL-8  | SL-9  | SL-10 | SL-11 | SL-12 | SL-13 | SL-14 | SL-15 | SL-16 | SL-17 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 层位                                | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  |
| 深度/m                              | 17.68 | 17.07 | 16.46 | 15.85 | 15.24 | 14.63 | 14.02 | 13.41 | 12.8  | 12.19 | 11.58 | 10.97 | 10.36 | 9.75  | 9.14  | 8.53  | 7.92  |
| TOC/%                             | 1.32  | 2.27  | 2.52  | 2.14  | 2.71  | 2.67  | 2.98  | 2.60  | 2.73  | 2.86  | 2.43  | 2.46  | 3.02  | 2.86  | 3.08  | 3.00  | 2.50  |
| S/%                               | 0.89  | 1.40  | 1.68  | 1.50  | 1.33  | 1.21  | 1.75  | 1.30  | 1.51  | 1.75  | 1.29  | 1.95  | 2.00  | 1.67  | 1.57  | 1.63  | 1.60  |
| SiO <sub>2</sub> /%               | 48.94 | 62.53 | 61.26 | 62.82 | 63.90 | 62.94 | 63.49 | 55.94 | 65.21 | 64.89 | 59.79 | 55.70 | 64.13 | 62.76 | 68.72 | 67.64 | 59.37 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | 9.62  | 15.08 | 12.84 | 12.98 | 12.02 | 12.14 | 12.43 | 11.31 | 12.55 | 11.49 | 9.98  | 14.30 | 10.79 | 10.97 | 9.71  | 9.64  | 10.45 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | 6.19  | 5.04  | 5.42  | 4.87  | 5.04  | 5.21  | 4.97  | 5.58  | 4.69  | 4.51  | 4.80  | 5.52  | 4.86  | 4.32  | 3.98  | 4.06  | 4.37  |
| CaO/%                             | 9.62  | 2.08  | 3.72  | 2.89  | 2.89  | 3.34  | 2.93  | 6.56  | 3.00  | 3.81  | 6.37  | 5.27  | 4.68  | 5.16  | 3.29  | 4.16  | 6.21  |
| K <sub>2</sub> O/%                | 2.55  | 3.97  | 3.36  | 3.44  | 3.17  | 3.20  | 3.30  | 3.03  | 3.28  | 3.03  | 2.68  | 3.78  | 2.80  | 2.95  | 2.52  | 2.56  | 2.70  |
| TiO <sub>2</sub> /%               | 0.43  | 0.68  | 0.62  | 0.64  | 0.59  | 0.61  | 0.62  | 0.54  | 0.59  | 0.53  | 0.46  | 0.59  | 0.52  | 0.53  | 0.47  | 0.47  | 0.42  |
| V/(μg/g)                          | 76.2  | 192.2 | 163.2 | 176.3 | 204.5 | 231.3 | 224.1 | 179.6 | 174.6 | 182.5 | 198.8 | 275.8 | 189.0 | 305.3 | 219.8 | 275.1 | 180.6 |
| Cr/(μg/g)                         | 33.4  | 85.8  | 66.9  | 74.5  | 71.9  | 72.2  | 73.2  | 68.3  | 69.4  | 67.9  | 58.2  | 68.4  | 68.9  | 68.6  | 59.0  | 68.0  | 51.8  |
| Co/(μg/g)                         | 12.8  | 18.8  | 17.9  | 19.6  | 20.3  | 21.5  | 21.0  | 17.7  | 19.0  | 17.8  | 14.3  | 17.4  | 19.4  | 15.8  | 15.2  | 14.1  | 13.0  |
| Ni/(μg/g)                         | 52.6  | 81.7  | 79.8  | 82.5  | 103.8 | 111.9 | 112.5 | 83.8  | 83.4  | 87.8  | 80.7  | 110.7 | 105.2 | 101.1 | 108.8 | 93.8  | 79.9  |
| Th/(μg/g)                         | 12.4  | 19.0  | 18.4  | 19.3  | 16.5  | 17.6  | 17.8  | 15.8  | 18.8  | 16.6  | 14.3  | 21.3  | 14.8  | 14.9  | 14.4  | 13.8  | 16.5  |
| Mo/(μg/g)                         | 10.8  | 15.3  | 23.5  | 20.1  | 26.0  | 24.0  | 22.3  | 18.1  | 18.8  | 24.2  | 22.0  | 30.3  | 34.7  | 30.7  | 32.4  | 30.1  | 26.8  |
| U/(μg/g)                          | 6.2   | 9.9   | 12.1  | 13.3  | 12.6  | 13.6  | 12.9  | 10.5  | 11.2  | 11.9  | 9.8   | 11.7  | 17.2  | 13.0  | 14.3  | 12.7  | 10.2  |
| Ce/(μg/g)                         | 72.87 | 98.68 | 95.51 | 97.33 | 81.26 | 85.84 | 85.79 | 77.85 | 94.6  | 84.2  | 76.7  | 97.21 | 74.3  | 74.11 | 68.95 | 68.16 | 78.74 |
| Ba/(μg/g)                         | 712.4 | 905.3 | 798.9 | 841.2 | 804.0 | 819.9 | 810.6 | 761.5 | 814.4 | 800.1 | 772.3 | 931.5 | 789.5 | 797.3 | 786.3 | 786.8 | 825.1 |
| P/(μg/g)                          | 472.8 | 461.4 | 519.1 | 523.7 | 500.3 | 530.2 | 502.1 | 481.9 | 515.0 | 486.5 | 430.3 | 519.4 | 544.3 | 506.9 | 476.6 | 479.6 | 461.5 |
| V/(V+Ni)                          | 0.59  | 0.70  | 0.67  | 0.68  | 0.66  | 0.67  | 0.67  | 0.68  | 0.68  | 0.68  | 0.71  | 0.71  | 0.64  | 0.75  | 0.67  | 0.75  | 0.69  |
| V/Cr                              | 2.28  | 2.24  | 2.44  | 2.37  | 2.84  | 3.21  | 3.06  | 2.63  | 2.52  | 2.69  | 3.42  | 4.03  | 2.74  | 4.45  | 3.72  | 4.05  | 3.49  |
| Ni/Co                             | 4.11  | 4.34  | 4.45  | 4.22  | 5.10  | 5.21  | 5.36  | 4.73  | 4.40  | 4.93  | 5.65  | 6.38  | 5.43  | 6.39  | 7.18  | 6.67  | 6.15  |
| U/Th                              | 0.50  | 0.52  | 0.66  | 0.69  | 0.76  | 0.77  | 0.73  | 0.67  | 0.59  | 0.72  | 0.69  | 0.55  | 1.16  | 0.88  | 0.99  | 0.92  | 0.61  |
| P/Al                              | 92.8  | 57.8  | 76.4  | 76.2  | 78.7  | 82.5  | 76.3  | 80.5  | 77.5  | 79.9  | 81.5  | 68.6  | 95.3  | 87.3  | 92.7  | 93.9  | 83.4  |
| Ba(bio)                           | 330.4 | 306.5 | 289.2 | 325.9 | 326.9 | 337.8 | 317.0 | 312.5 | 315.9 | 343.7 | 376.2 | 363.6 | 361.2 | 361.6 | 400.9 | 403.9 | 410.1 |
| Ti/Al                             | 0.06  | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0.05  | 0.06  | 0.05  |
| S/C                               | 0.67  | 0.62  | 0.67  | 0.70  | 0.49  | 0.45  | 0.59  | 0.50  | 0.55  | 0.61  | 0.53  | 0.79  | 0.66  | 0.58  | 0.51  | 0.54  | 0.64  |
| Mo/TOC                            | 5.93  | 6.73  | 9.34  | 7.03  | 8.18  | 7.66  | 6.91  | 6.94  | 6.87  | 11.32 | 9.05  | 12.34 | 11.50 | 10.73 | 10.54 | 10.01 | 10.70 |
| δCe                               | 0.94  | 0.94  | 0.93  | 0.95  | 0.93  | 0.93  | 0.92  | 0.92  | 0.96  | 0.93  | 0.95  | 0.94  | 0.94  | 0.92  | 0.94  | 0.94  | 0.94  |

表 1 四川盆地三泉剖面五峰组—龙马溪组主量元素、微量元素组成及计算结果(续)

Table 1 Calculated results and major and trace element components of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Sanquan section, Sichuan Basin (continue)

| 样品编号                              | SL-18 | SL-19 | SL-20 | SL-21 | SL-22 | SL-23 | OG-24  | OG-25  | OG-26  | OW-27 | OW-28 | OW-29 | OW-30 | OW-31 | OW-32 | OW-33 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 层位                                | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 龙马溪组  | 观音桥段   | 观音桥段   | 观音桥段   | 五峰组   | 五峰组   | 五峰组   | 五峰组   | 五峰组   | 五峰组   | 五峰组   |
| 深度/m                              | 7.31  | 6.7   | 6.09  | 5.59  | 5.09  | 4.59  | 4.31   | 4.05   | 3.74   | 3.43  | 3.03  | 2.63  | 2.23  | 1.83  | 1.03  | 0.63  |
| TOC/%                             | 2.91  | 2.59  | 3.18  | 3.13  | 3.23  | 4.34  | 0.68   | 0.84   | 0.62   | 3.50  | 2.26  | 4.83  | 5.08  | 5.66  | 5.43  | 4.00  |
| S/%                               | 1.67  | 1.64  | 1.67  | 1.69  | 1.70  | 1.72  | 0.40   | 0.51   | 0.32   | 1.73  | 0.98  | 1.76  | 2.15  | 1.58  | 0.68  | 0.70  |
| SiO <sub>2</sub> /%               | 67.74 | 69.50 | 72.70 | 71.93 | 69.82 | 66.08 | 19.77  | 30.92  | 16.31  | 68.13 | 63.09 | 78.66 | 66.07 | 70.63 | 66.46 | 58.10 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | 10.03 | 9.61  | 8.55  | 9.30  | 8.96  | 12.15 | 4.45   | 5.99   | 3.92   | 9.88  | 13.98 | 5.56  | 9.99  | 9.00  | 11.78 | 15.42 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | 3.79  | 3.67  | 3.57  | 3.25  | 3.89  | 4.12  | 5.60   | 5.14   | 5.28   | 4.71  | 5.62  | 2.87  | 5.70  | 3.78  | 3.26  | 4.35  |
| CaO/%                             | 3.65  | 3.84  | 3.29  | 2.92  | 3.32  | 2.07  | 23.60  | 18.60  | 25.42  | 3.35  | 3.02  | 1.31  | 2.33  | 3.08  | 1.45  | 2.95  |
| K <sub>2</sub> O/%                | 2.58  | 2.49  | 2.14  | 2.26  | 2.24  | 3.20  | 1.21   | 1.68   | 0.94   | 2.55  | 3.37  | 1.47  | 2.61  | 2.35  | 3.10  | 4.19  |
| TiO <sub>2</sub> /%               | 0.44  | 0.41  | 0.41  | 0.44  | 0.44  | 0.59  | 0.22   | 0.29   | 0.18   | 0.51  | 0.64  | 0.27  | 0.64  | 0.42  | 0.59  | 0.76  |
| V/(μg/g)                          | 193.1 | 212.5 | 155.8 | 177.7 | 129.0 | 239.0 | 25.4   | 55.3   | 28.1   | 189.8 | 182.9 | 283.8 | 607.0 | 190.7 | 672.3 | 209.3 |
| Cr/(μg/g)                         | 57.1  | 55.8  | 58.1  | 50.8  | 57.3  | 71.2  | 25.3   | 29.5   | 19.1   | 58.7  | 60.8  | 55.8  | 105.1 | 54.8  | 120.3 | 144.5 |
| Co/(μg/g)                         | 14.7  | 12.3  | 14.4  | 13.6  | 15.8  | 17.7  | 7.1    | 7.6    | 5.1    | 22.7  | 17.5  | 12.1  | 22.5  | 14.4  | 8.1   | 17.6  |
| Ni/(μg/g)                         | 88.5  | 77.9  | 92.7  | 93.0  | 86.9  | 125.4 | 34.5   | 43.3   | 29.3   | 125.7 | 52.6  | 133.8 | 222.4 | 97.5  | 98.5  | 121.0 |
| Th/(μg/g)                         | 15.2  | 15.5  | 11.4  | 13.3  | 13.3  | 16.6  | 7.3    | 9.9    | 6.3    | 14.3  | 17.9  | 7.7   | 14.7  | 13.6  | 17.0  | 23.2  |
| Mo/(μg/g)                         | 28.8  | 25.4  | 27.6  | 24.2  | 27.5  | 50.3  | 4.3    | 5.9    | 2.9    | 51.2  | 6.5   | 58.9  | 99.5  | 27.7  | 6.9   | 3.1   |
| U/(μg/g)                          | 11.6  | 10.6  | 10.4  | 12.2  | 31.0  | 20.1  | 4.3    | 3.4    | 4.5    | 33.9  | 16.8  | 5.9   | 31.8  | 13.4  | 8.6   | 6.4   |
| Ce/(μg/g)                         | 70.55 | 64.52 | 58.68 | 67.71 | 76.62 | 92.5  | 57.35  | 66.99  | 36.71  | 72.57 | 82.7  | 51.49 | 81.42 | 68.82 | 70.21 | 106.6 |
| Ba/(μg/g)                         | 836.5 | 837.3 | 775.2 | 797.5 | 735.9 | 877.8 | 1302.8 | 1127.7 | 1584.3 | 749.5 | 693.2 | 691.3 | 781.6 | 803.6 | 846.5 | 880.0 |
| P/(μg/g)                          | 451.4 | 410.1 | 471.5 | 513.4 | 488.7 | 555.1 | 755.7  | 738.2  | 1034.7 | 558.8 | 513.7 | 358.5 | 535.4 | 429.2 | 535.2 | 565.0 |
| V/(V+Ni)                          | 0.69  | 0.73  | 0.63  | 0.66  | 0.60  | 0.66  | 0.42   | 0.56   | 0.49   | 0.60  | 0.60  | 0.68  | 0.73  | 0.66  | 0.87  | 0.63  |
| V/Cr                              | 3.38  | 3.81  | 2.68  | 3.50  | 2.25  | 3.36  | 1.00   | 1.88   | 1.47   | 3.24  | 3.01  | 5.09  | 5.78  | 3.48  | 5.59  | 1.45  |
| Ni/Co                             | 6.03  | 6.31  | 6.45  | 6.86  | 5.50  | 7.10  | 4.85   | 4.95   | 4.81   | 5.53  | 5.93  | 11.09 | 9.88  | 6.76  | 12.14 | 6.88  |
| U/Th                              | 0.76  | 0.69  | 0.91  | 0.92  | 2.34  | 1.21  | 0.60   | 0.34   | 0.71   | 2.38  | 0.94  | 0.76  | 2.16  | 0.99  | 0.51  | 0.28  |
| P/Al                              | 85.0  | 80.6  | 104.2 | 104.3 | 103.0 | 86.3  | 320.9  | 232.7  | 498.1  | 106.9 | 69.4  | 121.9 | 101.2 | 90.1  | 85.8  | 69.2  |
| Ba(bio)                           | 438.2 | 455.6 | 435.9 | 428.3 | 380.0 | 395.2 | 1126.1 | 889.8  | 1428.5 | 357.3 | 137.9 | 470.6 | 384.8 | 446.2 | 378.8 | 267.7 |
| Ti/Al                             | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0.05  | 0.06  | 0.06  | 0.06   | 0.06   | 0.05   | 0.06  | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0.05  | 0.06  | 0.06  |
| S/C                               | 0.57  | 0.63  | 0.53  | 0.54  | 0.53  | 0.40  | 0.58   | 0.61   | 0.52   | 0.50  | 0.43  | 0.36  | 0.42  | 0.28  | 0.12  | 0.18  |
| Mo/TOC                            | 9.88  | 9.80  | 10.19 | 9.04  | 9.22  | 12.45 | 6.33   | 7.01   | 4.61   | 14.64 | 2.88  | 12.19 | 19.57 | 4.89  | 1.28  | 0.78  |
| δCe                               | 0.94  | 0.94  | 0.94  | 0.95  | 0.94  | 0.93  | 0.84   | 0.83   | 0.86   | 0.93  | 0.95  | 0.93  | 0.91  | 0.95  | 0.86  | 0.91  |

色页岩具有较高的有机碳含量,但富集的层位有所不同,五峰组集中在页岩的中上段,而龙马溪组有机质则集中在黑色页岩中下段,并呈向上逐渐降低的趋势(图 3)。另外,硫含量与 TOC 变化趋势一致,但五峰组变化较大,为 0.6%~2.1%,平均为 1.4%,龙马溪组则较为稳定,在 1.6%~1.7%之间,其中观音桥段 TOC 与硫含量均为最低。

### 3.3 主量元素

页岩中的主量元素包括 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 等 6 种地壳主要造岩元素。五峰组—龙马溪组黑色页岩中最高主量元素为

SiO<sub>2</sub>,其中五峰组的含量最高(58.1%~78.6%,平均为 67.3%),至观音桥段降至最低(16.3%~30.9%,平均为 22.3%),龙马溪组的(48.9%~72.7%,平均为 63.8%)略低于五峰组。其次为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(五峰组为 9%~15.4%,平均为 10.8%;龙马溪组为 8.5%~14.3%,平均为 11.2%;观音桥段为 3.9%~5.9%,平均为 4.8%)。在五峰组和龙马溪组黑色页岩中 CaO 含量较低,在 3%~4%之间,而观音桥段泥灰岩中 CaO 含量最高可达到 25%,可见,岩性对主量元素的含量具有一定影响。除以上 3 种主量元素外,含量最高的主量元素为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,五

峰组  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量在 2.8%~5.7% 之间, 平均为 4.3%; 龙马溪组介于 3.2%~6.2% 之间, 平均为 4.6%; 观音桥段介于 5.1%~5.6% 之间, 平均为 5.3% (表 1)。与陆源碎屑相关的  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  含量比较稳定, 其中  $\text{K}_2\text{O}$  含量介于 2.5%~3.5% 之间,  $\text{TiO}_2$  含量在

0.5% 之间浮动。Ti/Al 值较低且变化小, 五峰组 Ti/Al 值介于 0.051~0.06 之间, 平均为 0.056; 观音桥段介于 0.051~0.055 之间, 平均为 0.054; 龙马溪组介于 0.045~0.056 之间, 平均为 0.053。稳定的低 Ti/Al 值可能指示了五峰组—龙马溪组黑色页岩发

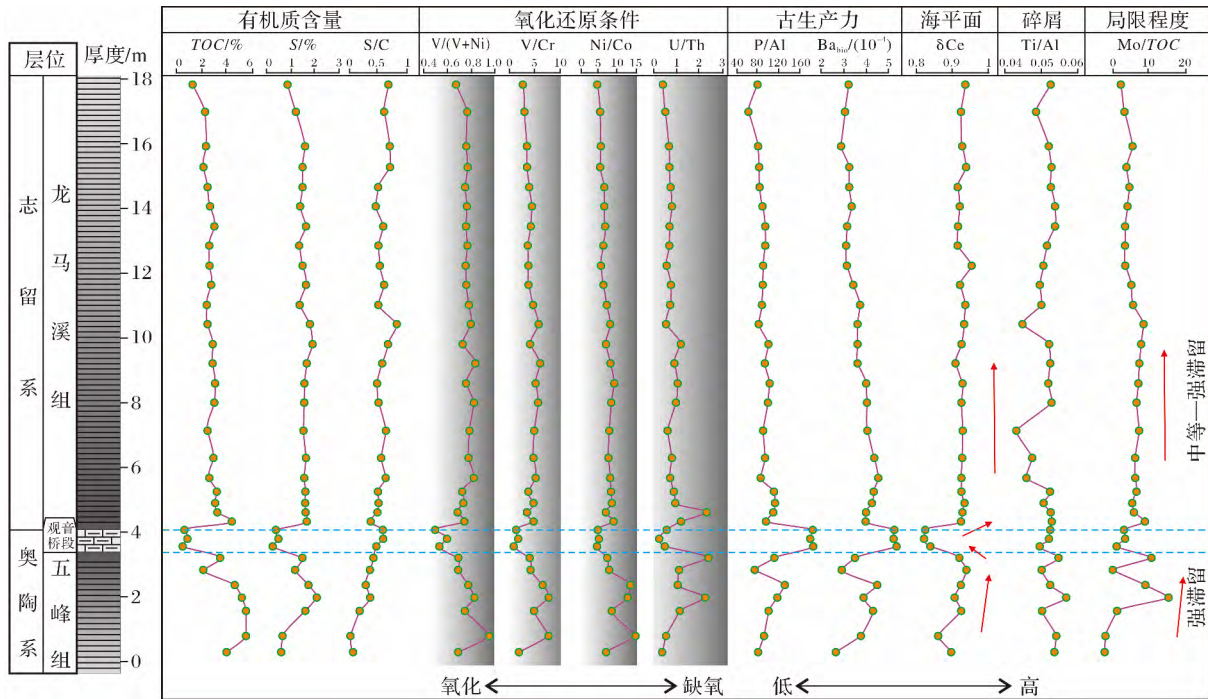


图3 三泉剖面五峰组—龙马溪微量元素分布综合柱状图

Fig.3 The stratigraphic variation of paleoenvironment proxies of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Sanquan section

育时缓慢的沉积速率和相对稳定的水体环境。

### 3.4 微量元素

页岩相比其他沉积岩更富集各种微量元素, 尤其是 V、Ni、Mo、U、Co 和 Ba、Cu 等氧化还原敏感性强并与生物活动息息相关的元素。国际上一般用富集系数 (EF) 来评估页岩中不同元素的富集程度<sup>[25]</sup>, 富集系数的计算公式为:

$$X_{EF} = (X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{平均页岩}} \quad (1)$$

式中:  $X$  为微量元素,  $X_{EF} > 1$  表明样品  $X$  元素相对平均页岩更富集, 本文以澳大利亚后太古宙地壳平均页岩 (PAAS) 作为标准页岩参考<sup>[26]</sup>。计算结果显示, 五峰组—龙马溪组黑色页岩中 V、Ni、Mo、U、Co 等氧化还原敏感元素较为富集, 其中五峰组  $V_{EF}$  (1.7~7.6, 平均为 4.2)、 $Ni_{EF}$  (1.3~8.2, 平均为 4.4)、 $Mo_{EF}$  (3.8~200.1, 平均为 81.1)、 $U_{EF}$  (2.5~20.9, 平均为 10.1)、 $Co_{EF}$  (0.5~1.8, 平均为 1.3) 变化较大, 且略高于龙马溪组  $V_{EF}$  (0.9~3.6, 平均为 2.3)、 $Ni_{EF}$  (1.8~3.8, 平均为 2.9)、 $Mo_{EF}$  (19.1~78.2, 平均为 44.8)、 $U_{EF}$  (3.9~21.1, 平均为 7.3)、 $Co_{EF}$  (0.9~1.4,

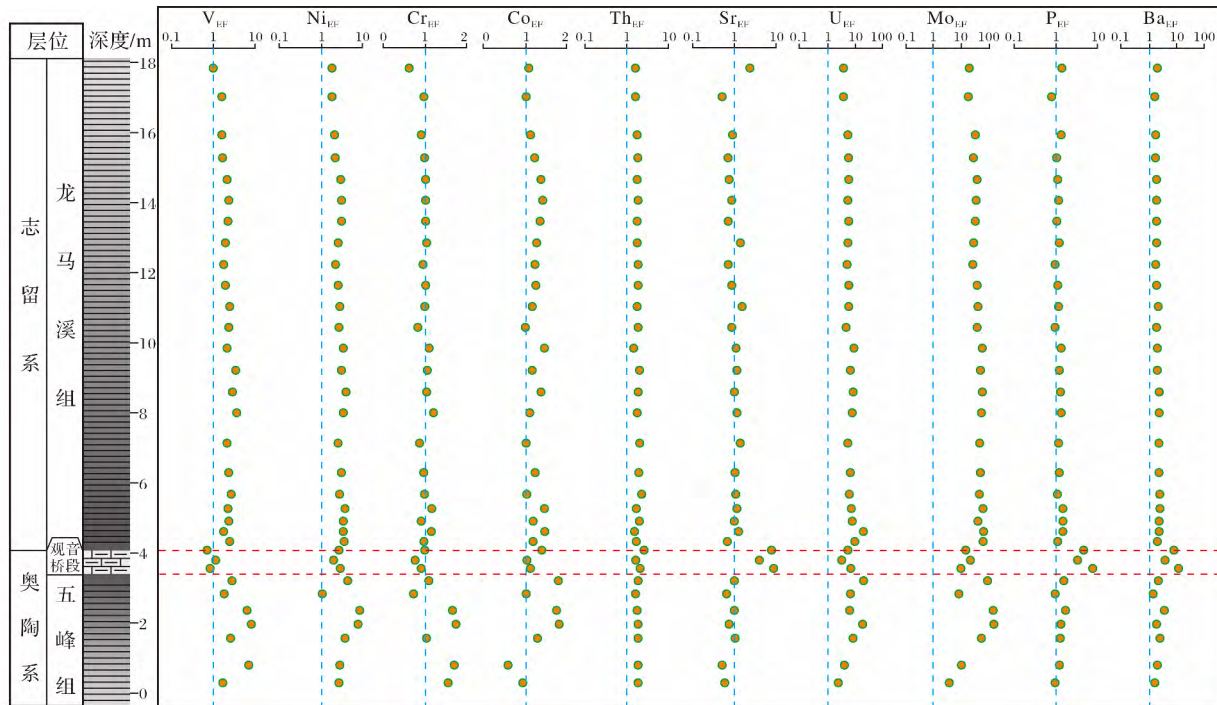
平均为 1.2), 而观音桥段  $V_{EF}$  (0.7~1.1, 平均为 0.9)、 $Ni_{EF}$  (2.4~2.6, 平均为 2.5)、 $Mo_{EF}$  (13.7~18.6, 平均为 16.9)、 $U_{EF}$  (3.4~6.9, 平均为 5.4)、 $Co_{EF}$  (1.0~1.3, 平均为 1.1) 富集程度相对较弱甚至亏损。除了 Mo、U、V 等氧化还原敏感性强的元素外,  $P_{EF}$  (0.8~7.1, 平均为 1.6)、 $Ba_{EF}$  (1.4~11.7, 平均为 2.8) 等生物营养元素在全井段都呈现一定程度的富集 (图 4)。

总体上看, 氧化还原敏感元素的富集与 TOC 变化趋势相似,  $V/(V+Ni)$ 、 $V/Cr$ 、 $Ni/Co$  和  $U/Th$  等值也随 TOC 增加而增大。其中五峰组黑色页岩段的  $V/(V+Ni)$  (0.61~0.87)、 $V/Cr$  (1.45~5.78)、 $Ni/Co$  (5.5~11.1) 和  $U/Th$  (0.3~2.4) 在中段出现最高值, 向上逐渐降低, 至观音桥段降到最低, 平均值分别为 0.49、1.44、4.87 和 0.55, 过渡至龙马溪组时则出现快速增加, 分别为  $V/(V+Ni)$  (0.59~0.75)、 $V/Cr$  (2.23~4.45)、 $Ni/Co$  (4.11~7.17) 和  $U/Th$  (0.51~2.34)。

P、Ba 含量在五峰组—龙马溪组黑色页岩中总

体较高。其中五峰组 P 含量变化较大,在 358.5~565.1 $\mu\text{g/g}$  之间,平均为 499.4 $\mu\text{g/g}$ ;龙马溪组较为稳定,为 410.1~555.1 $\mu\text{g/g}$ ,平均为 491.4 $\mu\text{g/g}$ ,观音桥段 P 含量最高,平均为 842.9 $\mu\text{g/g}$ 。Ba 含量与 P 的变

化规律相似,分别为:五峰组在 691.3~880 $\mu\text{g/g}$  之间,平均为 778 $\mu\text{g/g}$ ;龙马溪组在 712.4~931.5 $\mu\text{g/g}$  之间,平均为 809.4 $\mu\text{g/g}$ ;观音桥段 Ba 含量最高可达 1 584.3 $\mu\text{g/g}$ ,平均为 1 338.3 $\mu\text{g/g}$ 。



注:蓝色虚线为平均页岩标准值

图4 三泉剖面五峰组—龙马溪组微量元素富集系数分布

Fig.4 Enrichment factors of trace elements of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Sanquan section

生物钡是指与生物活动过程相关的 Ba 元素,其排除了陆源碎屑中 Ba 的影响,可直接反映海洋水体的生产力水平,生物钡的计算校准公式为<sup>[27]</sup>:

$$\text{Ba}_{\text{生物}} = \text{Ba}_{\text{总}} - (\text{Al}_{\text{总}} \times \text{Ba}/\text{Al}_{\text{碎屑}}) \quad (2)$$

公式(2)假设除了陆源碎屑 Ba 以外沉积物中所有过量 Ba 均为生物源,其中 $(\text{Ba}/\text{Al})_{\text{碎屑}}$ 为陆源铝硅酸盐平均值<sup>[28]</sup>,此处以 PAAS 为标准计算。结果显示,三泉剖面五峰组—龙马溪组黑色页岩段的生物钡含量变化较大,其中五峰组黑色页岩段在 137.9~470.6 $\mu\text{g/g}$  之间,平均为 349.1 $\mu\text{g/g}$ ,观音桥段为 889.8~1 428.5 $\mu\text{g/g}$ ,平均为 1 148.2 $\mu\text{g/g}$ ;龙马溪组底部黑色页岩生物钡含量明显高于上部粉砂质页岩,为 379.9~455.6 $\mu\text{g/g}$ ,平均为 416.5 $\mu\text{g/g}$ 。

铈异常是反映氧化还原条件一项常用指标,也被用于还原古海平面的变化<sup>[29,30]</sup>。Ce 异常的计算公式为<sup>[29]</sup>:

$$\delta\text{Ce} = \text{Ce}_n / (\text{La}_n \times \text{Pr}_n)^{1/2} \quad (3)$$

式中:n 为平均页岩标准化的值。一般  $\delta\text{Ce} > 1$  为正

异常, $\delta\text{Ce} < 1$  为负异常,也有学者认为  $\delta\text{Ce} < 0.95$  为负异常,因为海水中普遍存在 Ce 的亏损<sup>[30]</sup>。研究区的五峰组—龙马溪组黑色页岩具有明显的 Ce 负异常。其中五峰组 Ce 异常为 0.86~0.95,变化较大,观音桥段为 0.83~0.85,为明显的负异常,龙马溪组在 0.91~0.96 之间,表现为 Ce 的明显或弱的负异常。

## 4 讨论

### 4.1 古生产力

页岩中有机质的富集需要环境提供充足的有机碳来源,即海水需要保持较高的初级生产力水平,而生物活动所需要的营养元素在持续高效的新陈代谢和生物化学降解过程中必不可少。P 元素不仅是生物代谢过程中最关键的营养元素之一,还是许多海洋生物骨骼的组成部分,可随着生物体消亡后进入沉积物中,因而被广泛应用于判别古生产力水平<sup>[31]</sup>。五峰组—龙马溪组黑色页岩中 P 含量总体

较高,表现出较高的生产力水平,但由于龙马溪组上段砂质碎屑的增加,陆源以及自生矿物中的P会对识别古生产力水平造成误差,为了去除陆源碎屑的影响,P/Al或P/Ti比P的绝对含量更能代表古海洋的初级生产力<sup>[32]</sup>。全剖面P/Al的变化情况显示,在五峰组黑色页岩段中,P/Al( $\times 10^{-4}$ )值由低到高,表明五峰期的生产力水平逐渐增加的趋势,并在中上段达到最高;在龙马溪组页岩中,下段P/Al( $\times 10^{-4}$ )值稳定在80.6~104.3之间,指示较高且长期稳定的生产力水平,而在上段,P/Al( $\times 10^{-4}$ )值相对减小,最低为57.8,反映龙马溪组页岩向上初级生产力轻微减弱的趋势(图3)。总体上,黑色页岩中的生产力水平与有机质含量具有一定的对应关系,但是,观音桥段的P/Al值明显高于黑色页岩,这可能与其中的腕足、双壳类等生物遗体骨骼富含磷、钙元素有关,另外,在观音桥段中,尽管P/Al表现出很高的生产力水平,但有机质含量却很低。由于海水氧化还原条件的变化可对P的富集产生影响,在还原条件下,P会从沉积物中析出进入海水,而富氧条件下P也易吸附于铁和锰的氧化物中,因此,尽管黑色页岩的有机质含量高,但由于缺氧的环境造成P的流失,氧化环境下的观音桥段比黑色页岩段具有更高的P元素富集特征。

Ba在沉积物中的富集速率也与海水的初级生产力息息相关。与P元素相似,为避免陆源碎屑的影响,Ba的绝对含量不能直接反映古生产力水平,只有生物钡才是准确有效的判别指标。如图4所示,全井段上生物钡含量与P/Al值的变化趋势相一致。在五峰组生产力水平由下至上逐渐增加,中后期生物钡最高为470.6 $\mu\text{g/g}$ ,而观音桥段生物钡最高达到1428.3 $\mu\text{g/g}$ ,表现为高生产力水平,龙马溪组下段生产力水平则明显高于上段粉砂质页岩,且向上逐渐减弱(图3)。研究表明,具有高初级生产力的现代赤道太平洋水域的生物钡含量大约在1000~5000 $\mu\text{g/g}$ 之间,但五峰组—龙马溪组黑色页岩的生物钡平均含量(分别为349.1 $\mu\text{g/g}$ 、365.9 $\mu\text{g/g}$ )并不算高,这是由于在相对局限的环境内,生物钡可能受多种因素影响而造成其在黑色页岩中含量的偏低。例如,高生产力消耗了海水中大量的钡元素,而水体因滞留受限Ba得不到补给,造成生物钡含量的降低;另外,在缺氧还原的条件下,细菌硫酸盐还原作用加强,也可消耗沉积物中的BaSO<sub>4</sub>,造成Ba离子的析出,因而相对较低的生物钡含量并不能表明五峰组—龙马溪组黑色页岩沉积时

的古生产力水平偏低。此外,从观音桥段的高生物钡含量也可以看出,晚奥陶世赫南特冰期时,整个扬子海域具有较高的初级生产力水平,而在冰期前后,常常伴随着生物的消亡和爆发,此时海底的有机质埋藏速率也变大,大量有机碳随着生物遗体沉降进入到沉积物中,为黑色页岩的发育提供了物质来源。

综合P/Al、Ba的结果,四川盆地南川地区五峰组—龙马溪组黑色页岩发育时具有较高的初级生产力水平,然而2套页岩的生产力在冰期前后仍然存在差异。从三泉剖面研究结果显示,冰期观音桥段的生产力水平明显高于五峰组和龙马溪组,而在冰期的前后,五峰组顶部和龙马溪组底部分别有一个样品都出现了P和Ba的降低,不同的是五峰组页岩的TOC随着生产力降低而减小,龙马溪组的TOC则增加,表明生产力水平对2套页岩有机质富集的影响不同,而这2次生产力的降低可能与奥陶纪末生物灭绝的两幕式相关,但总体上仍具有较高的生产力水平。严德天等<sup>[32]</sup>在研究扬子地区的古生产力时也认为冰期的生产力要高于间冰期,这是由于气候变冷温度下降,使极地高纬度地区的富氧冷水形成深水流向低纬度地区运移,到达赤道地区后形成上升流,同时带来丰富的营养物质,导致了生物生产力的增加。

#### 4.2 氧化还原条件

V、Ni、Mo、U、Co等氧化还原敏感元素的含量和比值是常用来判断水体古氧相的地球化学指标。这些过渡元素通常以多价态的形式存在于海水中,利用其在不同氧化还原条件下的特性来判别水体含氧水平。在氧化条件下,V、Mo、U等元素呈高价态(V<sup>5+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、U<sup>6+</sup>)易溶解迁移,而还原条件下的低价态(V<sup>3+</sup>、Mo<sup>4+</sup>、U<sup>4+</sup>)则易沉淀富集,例如V、Ni等元素,在缺氧还原的条件下,V优先以有机络合物形式沉淀于沉积物中,当水体存在H<sub>2</sub>S时,Ni、Mo等也开始大量富集,而在富氧环境时,这些元素则转变为溶解态的离子形式游离于海水中,但也有一些元素如Th等不受氧化还原条件的影响,始终保持难溶状态。尽管有学者认为V/Ni等值可能受成岩作用影响而产生偏差,但V/(V+Ni)、V/Cr、Ni/Co和U/Th等常用指标的值总是随着底层水缺氧还原程度增加而增大的,即具有正相关关系<sup>[33]</sup>。当V/(V+Ni)>0.6时,指示厌氧环境,V/(V+Ni)值在0.45~0.6之间,指示贫氧环境,V/(V+Ni)<0.45时则表示富氧环境<sup>[34,35]</sup>,其他指标的判别参数如表2所示。



三泉剖面五峰组黑色页岩段的  $V/(V+Ni)$ 、 $V/Cr$ 、 $Ni/Co$  等平均值分别为 0.68、3.95、8.32, 指示以贫氧—厌氧环境为主, 但在底部一个样品各比值明显低于上段, 其中  $V/Cr$ 、 $U/Th$  最低值为 1.45、0.28, 指示富氧环境, 表明五峰组下段氧化还原条件的不稳定, 在底部出现间歇性氧化环境。龙马溪组底部黑色页岩的  $Ni/Co$  值均大于 5,  $U/Th$  值大于 0.75, 最高分别为 7.1 和 2.3, 指示为厌氧环境, 中上部与底部相似, 为贫氧—厌氧环境, 而顶部  $Ni/Co$ 、 $U/Th$  值分别为 4.1、0.5, 指示富氧条件, 表明相对底部的厌氧状态而言, 龙马溪组中上部的缺氧条件有所降低。在 2 套页岩之间, 观音桥段泥灰岩则表现为富氧或次氧环境。由此可见, 研究区五峰组—龙马溪组黑色页岩发育时的底层水环境以长期缺氧条件为主, 并伴随着多次短暂的氧化(图 3)。

表 2 氧化还原条件地球化学指标

Table 2 Geochemistry indices of redox condition

| 沉积环境<br>判别指标 | 缺氧环境       |           | 氧化环境       |
|--------------|------------|-----------|------------|
|              | 厌氧         | 贫氧        |            |
| $V/(V+Ni)$   | $>0.5$     | 0.45~0.6  | $<0.45$    |
| $V/Cr$       | $>4.25$    | 2~4.25    | $<2$       |
| $Ni/Co$      | $>7$       | 5~7       | $<5$       |
| $U/Th$       | $>1.25$    | 0.75~1.25 | $<0.75$    |
| $S/C$        | 高, $>0.36$ |           | 低, $<0.36$ |

海底在缺氧条件下的细菌硫酸盐还原作用(BSR), 可消耗有机质并产生  $H_2S$  与海水中的活性铁反应生成黄铁矿并进入沉积物中, 因此根据有机碳与黄铁矿共同埋藏的原理, 可利用页岩中有机碳—硫(C—S)的相关性有效评估底层水的含氧水平<sup>[36]</sup>。一般正常海相页岩的  $S/C$  值约为 0.36, 在缺氧还原条件下, 由于黄铁矿的生成和有机碳的消耗, 导致页岩中的  $S/C$  值升高, 并且在 S—C 交会图上表现出 S 的正截距(如黑海可为 1%~2%), 而在氧化条件时, 其趋势线倾向于穿过原点<sup>[37]</sup>。三泉剖面五峰组页岩的  $S/C$  值变化较大, 其中底部  $S/C$  值最低仅为 0.12, 而中上部样品基本均大于 0.36, 表明五峰组页岩底部曾偶有氧化发生, 但仍以缺氧还原条件为主, 与  $V$ 、 $Ni$  等氧化还原指标结果相一致。观音桥段泥灰岩的  $S/C$  值虽然较高(最高为 0.61), 但其 S、C 含量却很低(平均分别为 0.41%、0.71%), 并且在 S—C 交会图上的截距趋向原点, 甚至小于 0, 指示为富氧条件, 正因水体富氧, 有机碳无法保存而含量偏低, 进而导致观音桥段  $S/C$  值升高。龙马溪

组黑色页岩的  $S/C$  值虽然变化较大, 但均大于 0.36, 且在 S 轴为正截距, 指示缺氧还原的水体环境(图 5)。另外, 在龙马溪组底部, 无论  $S/C$  值如何变化, 黑色页岩中的 S 含量基本保持稳定(图 3), 此时则是由于在局限滞留的缺氧环境下, 细菌硫酸盐还原作用产生的  $H_2S$  消耗了大量海水中的活性铁, 而底层水因滞留受限, 活性铁得不到补给, 黄铁矿的生成随之停止, 进入沉积物中的 S 含量也因此保持了稳定, 此时, BSR 产生的  $H_2S$  若得不到消耗, 便会在底层水形成缺氧硫化的沉积环境。

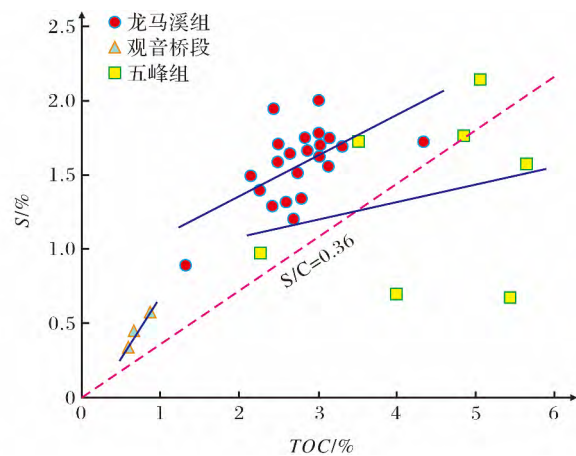


图 5 三泉剖面五峰组—龙马溪组 C—S 相关性

Fig.5 C—S crossplots for Wufeng Formation—Longmaxi Formation in Sanquan section

前人<sup>[11,12,38]</sup>运用了各种地球化学指标研究扬子地区晚奥陶世—早志留世海水的氧化还原条件, Yan 等<sup>[19]</sup>分析了湖北王家湾剖面和贵州南坝子剖面的 C—S—Fe 相关性, 认为晚奥陶世凯迪期和早志留世鲁丹期, 即五峰组和龙马溪组沉积时的底层水为厌氧硫化的环境, 而赫南特期观音桥期则为富氧条件, 这与本文  $S/C$  值揭示的结果一致。周炼等<sup>[11]</sup>则根据 Mo 同位素的结果认为盆地外由于水体更深, 其缺氧还原程度更大, 并且五峰组页岩比龙马溪组页岩的还原条件更为强烈, 但龙马溪组的缺氧条件持续时间更长, 甚至可持续至早—中志留世, 因而龙马溪组页岩的厚度也远大于五峰组页岩。

#### 4.3 盆地水体局限程度

封闭局限的古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 等<sup>[39]</sup>提出了利用 Mo—TOC 模式来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,海水中具有充足的 Mo 元素,相应的进入沉积物中的  $Mo/TOC$  值也较高;而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 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<sup>[40]</sup>。

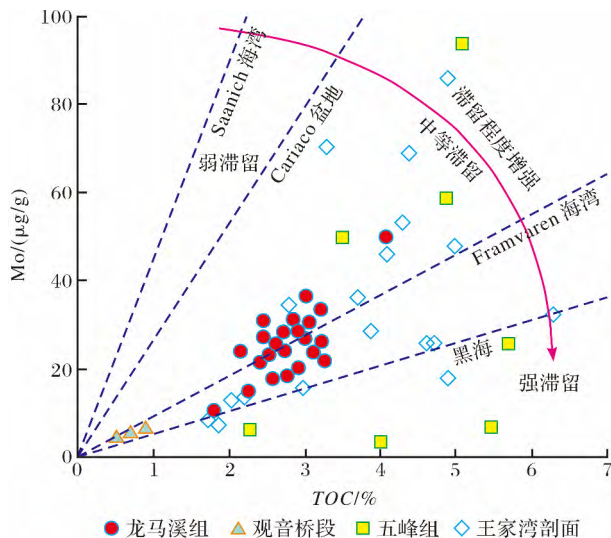


图 6 三泉剖面五峰组—龙马溪组 Mo—TOC 相关性  
Fig.6 Relationships between Mo and TOC of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Sanquan section

研究区五峰组页岩  $Mo/TOC$  值变化较大,平均为 8.1,最低仅为 0.8,除了一个样品可能因厌氧硫化的还原环境造成 Mo 的富集偏高外,有 2 个样品落于中等限制区域,其余样品均为强烈滞留局限环境,与现代的黑海环境相似,表明晚奥陶世扬子地区水下隆起的抬升限制了水体的流通,造成五峰期水体的强烈滞留,而滞留程度在强烈—中等间波动的原因,则可能是由于海平面的周期升降对水气交换产生的影响。观音桥段虽然  $Mo/TOC$  值较低,平均为 6,但此时 Mo 的富集主要受控于氧化还原条件,贫氧—富氧的环境不利于有机质的保存和 Mo 的富集,因而  $Mo/TOC$  值较低,但仍然落于中等—强烈局限滞留环境。龙马溪组页岩下段  $Mo/TOC$  值较高,平均为 10.1,为中等—强烈滞留程度,与现代挪威 Framvaren 海湾分层缺氧海盆相似,而上段因受氧化还原条件影响  $Mo/TOC$  值相对较低,但仍属于中等滞留环境。由此可见,2 套页岩发育的环境具有明显差异,五峰组页岩的发育形成于水体流通受阻的强烈局限滞留环境,而龙马溪组页岩的

滞留程度则相对减弱。另外, $Mo/TOC$  值也显示三泉剖面相比湖北王家湾奥陶系—志留系剖面局限性更强,表明构造隆升对盆地内的沉积环境和页岩发育具有重要影响。李艳芳等<sup>[41]</sup>利用 U—Mo 协变模式研究四川盆地水体滞留强度中也得出五峰期滞留程度更强的结果,然而,从本文结果看出,有机质的富集与水体的滞留程度并无明显相关性,尤其是在五峰组,强滞留条件下的 TOC 含量波动较大,最低为 2.6%,而中等滞留程度的样品 TOC 含量最高可达 5.1%,另外,同样是中等限制条件下的冰期观音桥段,有机质含量依然很低。可见,封闭局限环境只对高水位时期的底层水有影响,而在低水位时期则影响较弱,此时,古水深度的变化对有机质富集的影响更为关键。

#### 4.4 古海平面变化

Ce 异常通常被用来判别水体的氧化还原条件。在氧化条件下, $Ce^{4+}$  在海水中的溶解度很低,因此氧化水体相对亏损 Ce,表现为 Ce 的负异常 ( $\delta Ce < 1$ ),沉积物则为正异常或无明显负异常;而在还原条件下, $Ce^{3+}$  的溶解度增加,Ce 从沉积物中析出进入海水,表现为沉积物的负异常。海水中的溶解氧随着深度增加而减小,相应的 Ce 异常也发生规律性变化,而现代研究也表明(图 7),在海水的氧化—还

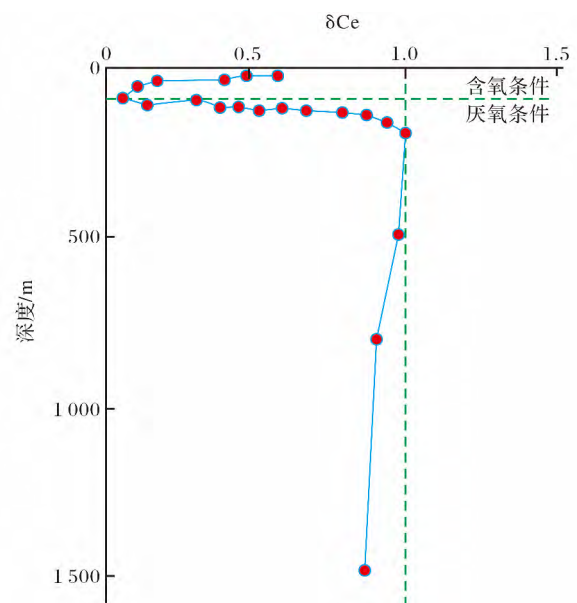


图 7 Ce 异常与深度变化关系(据文献[30])  
Fig.7 Relationships between Ce anomaly and depth(according to Ref.[30])

原界面处,Ce 异常出现明显大幅度负偏<sup>[30]</sup>,随着水深变化,氧化—还原界面的相对深度也发生变化,因此可根据 Ce 异常来间接判断古海平面的变化。

Wilde 等<sup>[28]</sup>利用 Ce 异常与海水溶解氧的关系来识别苏格兰 Dob'Linn 地区奥陶纪—志留纪的海平面变化,发现与全球古海平面变化一致。研究区五峰组—龙马溪组黑色页岩具有明显的 Ce 负异常(图 3),其中五峰组页岩的  $\delta Ce$  值为 0.86~0.95,为缺氧环境,并且海平面波动频繁,但总体上为先上升后下降,并在冰期前发生大规模海退;观音桥段  $\delta Ce$  值为 0.83~0.85,为明显负异常,正常情况下,含氧条件下的沉积物  $\delta Ce$  应为正异常或无明显负异常,但由于赫南特冰期低海平面影响,海水的氧化—还原界面也随之下降,在界面处 Ce 表现为强烈负偏,另外,富氧条件下,生物体从亏损 Ce 的海水中摄取营养,其富含钙、磷的生物骨骼也表现为 Ce 的负异常,赫南特期以腕足类、腹足类等好氧底栖生物为主,这些生物消亡后进入沉积物造成 Ce 的强烈负异常,此时的海平面处于最低位;冰期结束后,龙马溪期海平面快速上升,海水氧化—还原界面也同时

上升并与沉积物界面分离,Ce 的负异常也减弱回归到正常缺氧水平,稳定在 0.91~0.96 之间。从 Ce 异常结果表明,冰期前五峰组的海平面升降频繁,古水深的变化导致了缺氧还原条件的不稳定,在底部出现了间歇性氧化,但由于盆地水体的强烈局限滞留,仍以缺氧还原条件为主;冰期时海平面降至最低,水体由缺氧变为富氧,冰期结束后,龙马溪期的海平面快速上升,并且长期稳定在高位水平,而底层水的溶解氧被表层沉降的有机质不断消耗,最终在海底形成分层缺氧甚至硫化的还原条件,并且发育了大套龙马溪组富有机质黑色页岩<sup>[42]</sup>。

#### 4.5 构造环境分析

沉积碎屑的物质成分特征是反映古环境构造背景的常用方法。Roser 等<sup>[43]</sup>利用碎屑岩中的  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $K_2O/Na_2O$  等主量元素特征创建了沉积环境的构造判别图解。三泉剖面五峰组—龙马溪组页岩基本落于被动大陆边缘范围内(图 8),表明晚奥陶

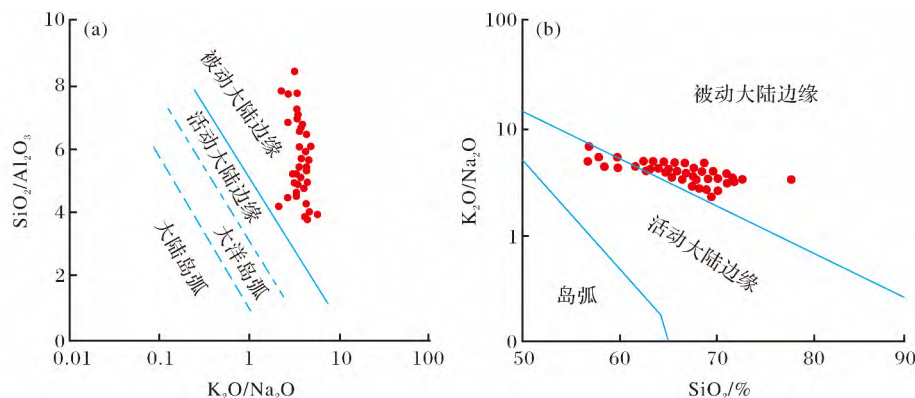


图 8 三泉剖面五峰组—龙马溪组构造判别图解<sup>[43]</sup>

Fig.8 Tectonic discrimination diagram of the Wufeng Formation-Longmaxi Formation<sup>[43]</sup>

世—早志留世该地区处于相对稳定的大陆边缘,沉积物的来源以再旋回的陆源碎屑为主。其中几个样品投于活动大陆边缘范围并向岛弧方向延伸,可能与火山喷发作用相关,这点从五峰组—龙马溪组底部发育的若干层斑脱岩也可证实,该套斑脱岩也被多名学者研究报道<sup>[44]</sup>,认为晚奥陶世—早志留世扬子地区曾发生过多次火山喷发作用,致使在扬子地台周缘发育了多层凝灰岩沉积,这些阶段性的火山喷发也为扬子海域内带来了丰富的营养物质,提高了海水表层的生产力水平。尽管如此,研究区仍以稳定大陆边缘环境为主,晚奥陶世,由于华夏板块与扬子板块的汇聚作用,致使板块周缘的古陆发生抬升,扬子地块东南缘开始由被动大陆边缘向前陆盆地转变,同时局部多发育水下古隆起、坳陷,在隆起

的前渊和隆后往往是沉积物快速堆积沉降区域,此时在板块内形成了川南、川东、川北等多个沉积中心,其深水的沉积环境一方面为五峰组—龙马溪组页岩的发育提供了良好的场所,另一方面也促进了古生产力、氧化还原条件、水体封闭性以及海平面等变化,形成了利于有机质富集的沉积环境<sup>[45]</sup>。

#### 4.6 碎屑注入

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,一方面作为稀释剂直接降低了有机质的含量,另一方面也可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<sup>[46]</sup>。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碎屑的主要成分, 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。三泉剖面的 Ti/Al 值波动较频繁, 尤其是在五峰组中, 由于受到海平面变化或古陆隆升的影响, 在初期陆源碎屑的注入较大, 但随着水体变深, 碎屑含量逐渐降低, 而在进入冰期之前, 顶部一个样品 Ti/Al 值明显增加, 可能与海平面快速下降或陆地风化作用加强有关, 而进入观音桥段后, 陆源碎屑则保持稳定, 一直持续至龙马溪组早期碎屑也未曾增加, 在中期甚至有 2 次明显的减弱, 直到顶部 Ti/Al 值才开始增加, 同时 TOC 含量也开始降低。较低的 Ti/Al 值表明, 尽管研究区的古陆隆升和海平面变化频繁, 但陆源碎屑对海底沉积物的影响可能较小, 主要集中在五峰早期和

龙马溪晚期, 而 Ti/Al 与 TOC 的交会图也显示碎屑与有机质富集无明显相关性 ( $R^2=0.07$ ) (图 9), 表示研究区在晚奥陶世—早志留世可能处于离岸距离较远、陆源注入较弱的外陆棚区, 但在龙马溪组上部, Ti/Al 值表现出增加的趋势, 显然与顶部粉砂质含量增加有关, 可见, 龙马溪组上部陆源碎屑的增加仍有可能造成页岩中有机质含量的减少。

#### 4.7 有机质富集与沉积环境的关系

“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, 无论是古生产力、氧化还原条件、亦或是碎屑注入等任一变量都可能对其造成影响。从图 9 结果显示, 研究区的五峰组—龙马溪组黑色页岩有机质含量与古生产力水平和缺

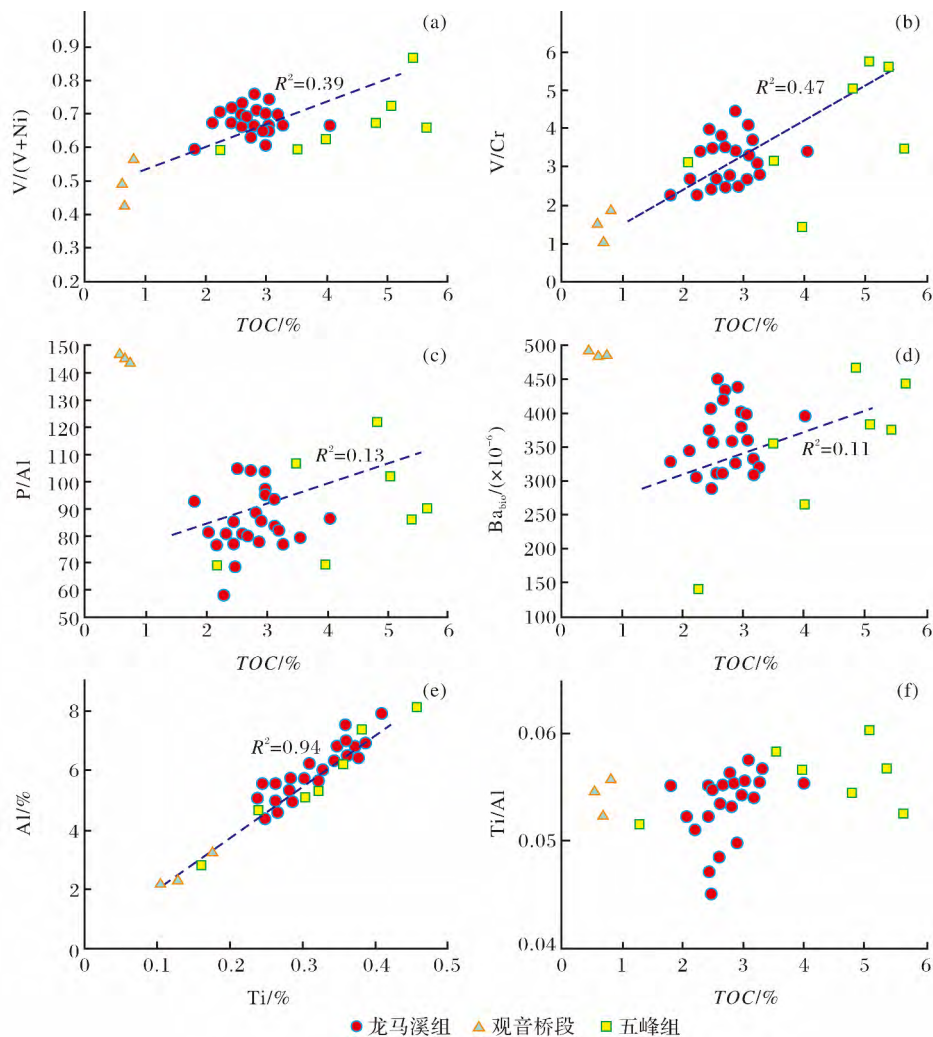


图 9 TOC 与氧化还原条件、生产力和碎屑相关性

Fig.9 Relationships between TOC and redox condition, primary productivity, clastics

氧还原环境都具有正相关性, 但 TOC 与 V/Cr、Ni/Co 等氧化还原指标的相关性 ( $R^2=0.47$ ) 明显高于

古生产力水平 Ba 和 P/Al ( $R^2=0.13$ )。表示氧化还原条件对有机质富集的影响更为关键。观音桥段也

显示,尽管具有较高的古生产力水平,而 TOC 含量则较低,甚至为负相关性,从 Ti/Al 与 TOC 的弱相关性也排除了低海平面时期陆源碎屑造成的影响,显然氧化的水体环境是造成有机质无法保存的原因,另外,在五峰组页岩底部间歇性富氧的样品,TOC 含量也随之波动,表明了缺氧还原的保存条件对该区五峰组—龙马溪组黑色页岩的有机质富集起到主导作用<sup>[47,48]</sup>。

尽管五峰组和龙马溪组 2 套页岩具有高的生产力水平和缺氧还原条件,但其形成机制却不同,近年来越来越多的学者也注意到两者在环境成因上的差异。晚奥陶世,扬子板块受华夏板块构造挤压作用影响,周缘古陆和下水隆起抬升,沉积环境由早期的开阔台地转变为局限盆地,五峰早期在构造抬升作用下,盆地水体逐渐加深,Mo—TOC 图解表明了强烈滞留的环境导致了底层水的逐渐缺氧还原,而古海平面升降产生的水气交换则造成了底层水缺氧还原条件的不稳定,在五峰组下段出现间歇性氧化特征,这点从 Ce 异常以及 V/Cr、Ni/Co 等氧化还原指标上可证实,另外黑色页岩中的多层凝灰岩薄夹层表明了活跃的构造运动引起的火山喷发,为海水表层提供了丰富的营养物质,P、Ba 等指标以及笔石等浮游生物的繁盛证实了海水的高生产力水平,此时在底层水缺氧还原和表层水高生产力条件下,有利于有机质的富集。以上皆表明构造作用是影响五峰组—龙马溪组页岩沉积初期水体深度、古生产力以及氧化还原条件等变化的主要因素。而进入冰期后,极地冰川的形成导致全球海平面下降,扬子地区发生大规模海退,深水滞留的环境转变为水气交换频繁的浅水陆棚沉积,尽管腕足类、腹足类等底栖生物繁盛,但由于缺氧还原条件也遭受破坏,有机质无法保存,这点与观音桥段 TOC、V/Cr、Ni/Co、Ba 等指标的相关性所揭示的结果一致;进入龙马溪期后,气候变暖冰川消融,扬子地区再次广泛海侵,水体快速加深使底层水分层缺氧,同时由极地冰川溶解的冷水向赤道对流形成上升流,带来丰富的营养物质,笔石等浮游生物再次繁盛,不断沉降的生物遗体持续消耗底层水溶解氧形成厌氧环境,并且还原海水中硫酸根产生 H<sub>2</sub>S 最终形成厌氧硫化的环境,大量有机质富集于龙马溪组页岩下段,一直持续到龙马溪晚期,陆源碎屑增加破坏了有机质的保存,导致页岩上段有机碳含量降低<sup>[49,50]</sup>。综上所述,五峰组—龙马溪组黑色页岩的有机质富集是奥陶纪—志留纪沉积环境演化的综合结果,构造条件、古生产力、氧

化还原条件、海平面变化以及沉积速率等因素共同控制着五峰组—龙马溪组页岩有机质富集<sup>[51,52]</sup>。

## 5 结论

(1)P/Al 和生物钡(Ba<sub>bio</sub>)揭示了五峰组—龙马溪组黑色页岩沉积时具有较高的古生产力水平,高有机碳通量为页岩的发育和有机质的富集提供了物质保障。

(2)五峰组—龙马溪组页岩主要形成于缺氧还原的沉积环境,其中五峰早期出现水体短暂氧化,中晚期则为强烈厌氧还原条件,至冰期时转变为富氧—一次氧的沉积环境,冰期结束后,在龙马溪组底部为厌氧硫化条件,中上段还原条件减弱并最终转变为富氧环境。缺氧还原条件与有机碳含量具有良好的相关性,是控制有机质富集的关键因素。

(3)五峰组沉积于强滞留局限环境,龙马溪组则为强—中等局限环境。五峰期的海平面变化频繁,于冰期观音桥段降到最低,冰期结束后龙马溪组底部发生广泛海侵,并且海平面长期保持在高位水平。

(4)陆源碎屑对有机质的富集具有一定影响。在五峰期碎屑波动较大,冰期陆源碎屑降低,龙马溪早期沉积速率较稳定,龙马溪晚期碎屑明显增加,并破坏了有机质的保存。

(5)五峰组页岩和龙马溪组页岩的发育模式存在差异,构造作用是主导 2 套页岩沉积初期古生产力、氧化还原条件、以及海平面变化等的重要因素,而龙马溪组则同时受冰期后大范围海侵影响,其持续时间长,沉积厚度也更大。

## 参考文献(References)

- [1] Arthur M A, Sageman B B. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. Annual Review of Earth & Planetary Sciences, 1994, 22(1): 499-551.
- [2] Demaison G J, Moore G T. Anoxic environments and oil source bed genesis[J]. Organic Geochemistry, 1980, 64(1): 9-31.
- [3] Sageman B B, Murphy A E, Werne J P, et al. A tale of shales: The relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian Basin[J]. Chemical Geology, 2003, 195(1-4): 229-273.
- [4] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [5] Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Develop-

- ment, 2010, 37(6): 641-653.
- 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-653.
- [6] Rong Jiayu, Chen Xu, Harper D A T. The Latest Ordovician Hirnantia Fauna (Brachiopoda) in time and space[J]. *Lethaia*, 2010, 35(3): 231-249.
- [7] Chen Xu, Rong Jiayu, Fan Juanxuan, *et al.* A global correlation of biozones across the Ordovician-Silurian boundary[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2000, 39(1): 100-114.
- 陈旭, 戎嘉余, 樊隽轩, 等. 奥陶—志留系界线处生物带的全球对比[J]. 古生物学报, 2000, 39(1): 100-114.
- [8] Wang Xiaofeng, Cai Zhifang. Terminal Ordovician mass extinction and its relationship to iridium and carbon isotope anomalies[J]. *Acta Geological Sinica*, 1989(3): 65-74.
- 汪啸风, 柴之芳. 奥陶系与志留系界线处生物绝灭事件及其与铱和碳同位素异常的关系[J]. 地质学报, 1989(3): 65-74.
- [9] Yan Detian, Wang Qingcheng, Chen Daizhao, *et al.* Sedimentary environment and development controls of the hydrocarbon sources beds: The Upper Ordovician Wufeng Formation and the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Yangtze area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(3): 321-327.
- 严德天, 王清晨, 陈代钊, 等. 扬子及周缘地区上奥陶统一志留统烃源岩发育环境及其控制因素[J]. 地质学报, 2008, 82(3): 321-327.
- [10] Li Shuangjian, Xiao Kaihua, Wo Yujin, *et al.* Palaeo-environment restoration of Upper Ordovician-Lower Silurian hydrocarbon source rock in Middle-Upper Yangtze area[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2009, 28(5): 873-880.
- 李双建, 肖开华, 沃玉进, 等. 中上扬子地区上奥陶统一志留统烃源岩发育的古环境恢复[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(5): 873-880.
- [11] Zhou Lian, Su Jie, Huang Junhua, *et al.* A new paleoenvironmental index for anoxic events—Mo isotopes in black shales from Upper Yangtze marine sediments[J]. *Science China Earth Science*, 2011, 54(7): 1024-1033.
- 周炼, 苏洁, 黄俊华, 等. 判别缺氧事件的地球化学新标志——钼同位素[J]. 中国科学: 地球科学, 2011, 41(3): 309-319.
- [12] Wang Shufang, Dong Dazhong, Wang Yuman, *et al.* Geochemistry evaluation index of redox-sensitive elements for depositional environments of Silurian Longmaxi organic-rich shale in the south of Sichuan Basin[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2014, 19(3): 27-34.
- 王淑芳, 董大忠, 王玉满, 等. 四川盆地南部志留系龙马溪组富有机质页岩沉积环境的元素地球化学判别指标[J]. 海相油气地质, 2014, 19(3): 27-34.
- [13] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, *et al.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [14] Rimmer S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian Basin (USA)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 373-391.
- [15] Wang Xiaofeng. Ordovician tectonic-paleogeography in South China and chrono-and bio-stratigraphic division and correlation[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(6): 253-267.
- 汪啸风. 中国南方奥陶纪构造古地理及年代与生物地层的划分与对比[J]. 地学前缘, 2016, 23(6): 253-267.
- [16] Wan Fang, Xu Xiaosong. Tectonic-lithofacies palaeogeography of the Silurian in Sichuan-Yunan-Guizhou-Guangxi region[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2003, 5(2): 180-186.
- 万方, 许效松. 川滇黔桂地区志留纪构造-岩相古地理[J]. 古地理学报, 2003, 5(2): 180-186.
- [17] Guo Yinghai, Li Zhuangfu. Lithofacies palaeogeography of the Early Silurian in Sichuan area[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2004, 6(1): 20-29.
- 郭英海, 李壮福. 四川地区早志留世岩相古地理[J]. 古地理学报, 2004, 6(1): 20-29.
- [18] Mu Chuanlong, Zhou Kenken, Liang Wei, *et al.* Early Paleozoic sedimentary environment of hydrocarbon source rocks in the Middle-Upper Yangtze Region and petroleum and gas exploration[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(4): 526-532.
- 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, 85(4): 526-532.
- [19] Yan Detian, Wang Hua, Fu Qilong, *et al.* Geochemical characteristics in the Longmaxi Formation (Early Silurian) of South China: Implications for organic matter accumulation[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 65(1): 290-301.
- [20] Wang Yuman, Dong Dazhong, Li Xinjing, *et al.* Stratigraphic sequence and sedimentary characteristics of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(3): 12-21.
- 王玉满, 董大忠, 李新景, 等. 四川盆地及周边下志留统龙马溪组地层层序与沉积特征[J]. 天然气工业, 2015, 35(3): 12-21.
- [21] Qiu Zhen, Dong Dazhong, Lu Bin, *et al.* Discussion on the Relationship between graptolite abundance and organic enrichment in shales from the Wufeng and Longmaxi Formation, south China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(6): 1011-1020.
- 邱振, 董大忠, 卢斌, 等. 中国南方五峰组—龙马溪组页岩中笔石与有机质富集关系探讨[J]. 沉积学报, 2016, 34(6): 1011-1020.
- [22] Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, *et al.* Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 3): Controlling factors on the sedimentary facies and development of Palaeozoic marine source rocks[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(2): 1-19.
- 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(三): 南方4套区域性海相烃源岩的沉积相及发育的控制因素[J]. 海相油气地质, 2009, 14(2): 1-19.
- [23] Fan Juanxuan. Biostratigraphy and geography of the Ordovician-Silurian Lungmachi black shales in South China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2012, 42(1): 130-139.
- 樊隽轩. 华南奥陶—志留系龙马溪组黑色笔石页岩的生物地层学[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(1): 130-139.

- [24] Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Shale gas accumulation conditions and gas content calculation: A case study of Sichuan Basin and its periphery in the Lower Paleozoic[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(2): 349-361.  
 聂海宽, 张金川. 页岩气聚集条件及含气量计算——以四川盆地及其周缘下古生界为例[J]. *地质学报*, 2012, 86(2): 349-361.
- [25] Wedepohl K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1971, 8(71): 307-333.
- [26] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[J]. *Journal of Geology*, 1985, 94(4): 632-633.
- [27] Algeo T J, Kuwahara K, Sano H. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic ocean[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 308(1): 65-83.
- [28] Averyt K B, Paytan A. A comparison of multiple proxies for export production in the equatorial Pacific[J]. *Paleoceanography*, 2004, 19(4): 4003-4016.
- [29] Wilde P, Mary S, Erdtmann B D. The whole-rock Cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies[J]. *Sedimentary Geology*, 1996, 101(1): 43-53.
- [30] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [31] Rimmer S, Thompson J. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: Geochemical and petrographic evidence [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2004, 215(2): 125-154.
- [32] Yan Detian, Wang Jianguo, Wang Zhuozhuo. Biogenetic barium distribution from the Upper Ordovician to Lower Silurian in the Yangtze area and its significance to paleoproductivity [J]. *Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition*, 2009, 24(4): 16-19.  
 严德天, 汪建国, 王卓卓. 扬子地区上奥陶—下志留统生物钡特征及其古生产力意义[J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2009, 24(4): 16-19.
- [33] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between Inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1-3): 65-82.
- [34] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(111): 111-129.
- [35] Tenger, Liu Wenhui, Xu Yongchang, *et al.* The discussion on anoxic environments and its geochemical identifying indices [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(2): 365-372.  
 滕格尔, 刘文汇, 徐永昌, 等. 缺氧环境及地球化学判识标志的探讨——以鄂尔多斯盆地为例[J]. *沉积学报*, 2004, 22(2): 365-372.
- [36] Leventhal J S. Carbon and sulfur relationships in Devonian shales from the Appalachian basin as an indicator of environment of deposition[J]. *American Journal of Science*, 1987, 287(1): 33-49.
- [37] Berner R A, Raiswell R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks [J]. *Geology*, 1984, 12(6): 365.
- [38] Zhang Chunming, Jiang Zaixing, Guo Yinghai, *et al.* Geochemical characteristics and paleoenvironment reconstruction of the Longmaxi Formation in southeast Sichuan and northern Guizhou[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2013, 32(2): 124-130.  
 张春明, 姜在兴, 郭英海, 等. 川东南—黔北地区龙马溪组地球化学特征与古环境恢复[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(2): 124-130.
- [39] Algeo T J, Lyons T W. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions[J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(1): 1016-1038.
- [40] Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F, *et al.* Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography [J]. *Chemical Geology*, 2012, (324/325): 46-58.
- [41] Li Yanfang, Lv Haigang, Zhang Yu, *et al.* U—Mo covariation in marine shales of Wufeng-Longmaxi Formations in Sichuan Basin, China and its implication for identification of water-mass restriction[J]. *Geochimica*, 2015, 44(2): 109-116.  
 李艳芳, 吕海刚, 张瑜, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩 U—Mo 协变模式与古海盆水体滞留程度的判识[J]. *地球化学*, 2015, 44(2): 109-116.
- [42] Feng Hongzhen. Early Paleozoic whole rock Ce anomalies and secular changes in the Upper Yangtze Region [J]. *Science in China Series: D*, 2000, 30(1): 66-72.  
 冯洪真. 上扬子区早古生代全岩 Ce 异常与海平面长缓变化 [J]. *中国科学: D 辑*, 2000, 30(1): 66-72.
- [43] Roser B P, Korsch R J. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data [J]. *Chemical Geology*, 1988, 67(1/2): 119-139.
- [44] Su Wenbo, He Longqing, Wang Yongbiao, *et al.* K-bentonite beds and high-resolution integrated stratigraphy of the Uppermost Ordovician Wufeng and the Lowest Silurian Longmaxi Formation in South China [J]. *Science in China: Series D*, 2003, 46(11): 1121-1133.  
 苏文博, 何龙清, 王永标, 等. 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: D 辑*, 2002, 32(3): 207-219.
- [45] Wang Jian, Duan Taizhong, Xie Yuan, *et al.* The tectonic evolution and its oil and gas prospect of southeast margin of Yangtze block [J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(11): 1739-1749.  
 王剑, 段太忠, 谢渊, 等. 扬子地块东南缘大地构造演化及其油气地质意义 [J]. *地质通报*, 2012, 31(11): 1739-1749.

- [46] Canfield D E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(3): 315-329.
- [47] Xiong Xiaohui, Wang Jian, Yu Qian, *et al.* Element geochemistry inversion of the environment and background of organic-rich black shale formations: A case study of the Wufeng-Longmaxi black shale in the Tianba section in northeastern Chongqing[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(4): 25-32.  
熊小辉, 王剑, 余谦, 等. 富有机质黑色页岩形成环境及背景的元素地球化学反演——以渝东北地区田坝剖面五峰组—龙马溪组页岩为例[J]. *天然气工业*, 2015, 35(4): 25-32.
- [48] Zhang Qin, Liang Feng, Wang Hongyan, *et al.* Elements geochemistry and paleosedimentary significance: A case study of the Wufeng-Longmaxi shale in southeast Chongqing[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2018, 47(2): 349-359.  
张琴, 梁峰, 王红岩, 等. 页岩元素地球化学特征及古环境意义——以渝东南地区五峰—龙马溪组为例[J]. *中国矿业大学学报*, 2018, 47(2): 349-359.
- [49] Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment model of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(1): 28-36.  
郭彤楼, 张汉荣. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(1): 28-36.
- [50] Guo Xusheng. Rules of two-factor enrichment for marine shale gas in southern China; understanding from the Longmaxi formation shale gas in Sichuan Basin and its surrounding area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(7): 1209-1218.  
郭旭升. 南海相页岩气“二元富集”规律——四川盆地及周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识[J]. *地质学报*, 2014, 88(7): 1209-1218.
- [51] Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Bao Shujing, *et al.* Shale gas accumulation conditions of the Upper Ordovician-Lower Silurian in Sichuan Basin and its periphery[J]. *Oil and Gas Geology*, 2012, 33(3): 335-345.  
聂海宽, 张金川, 包书景, 等. 四川盆地及其周缘上奥陶统一下志留统页岩气聚集条件[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(3): 335-345.
- [52] Pu Boling, Jiang Youlu, Wang Yi, *et al.* Reservoir-forming conditions and favorable exploration zones of shale gas in Lower Silurian Longmaxi Formation of Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 31(2): 225-230.  
蒲伯伶, 蒋有录, 王毅, 等. 四川盆地志留统龙马溪组页岩气成藏条件及有利地区分析[J]. *石油学报*, 2010, 31(2): 225-230.

## Relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the black shale of Wufeng-Longmaxi Formations in Nanchuan area, Chongqing

He Long<sup>1</sup>, Wang Yun-peng<sup>1</sup>, Chen Duo-fu<sup>2</sup>, Wang Qin-xian<sup>1</sup>, Wang Cheng<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** The enrichment of organic matter in black shale is a controversial issue among the researchers and critical problem in the exploration of shale gas. In order to discuss the relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in black shale of Wufeng Formation, Longmaxi Formation and limestone of Guanyinqiao Bed, multiple geochemical method, such as organic carbon, sulfur contents, major and trace elements, are tested from the Sanquan section in the southeast of Chongqing. Research results show that the organic carbon is enriched in the middle to upper part of Wufeng Formation and the bottom of Longmaxi Formation. Ba and P contents exhibit a high primary productivity during Late Ordovician-Early Silurian in Sichuan Basin. Redox proxies (V/Cr, Ni/Co and S/C) indicate that Wufeng Formation deposited in an anoxic environment and Longmaxi Formation deposited in euxinic condition, but Guanyinqiao Bed was predominated by oxic-dysoxic environment during the glaciation. Mo/TOC shows a strong restricted water mass controlled the accumulation of Wufeng Formation and a moderate-weak restriction of Longmaxi Formation and Guanyinqiao Bed, respectively. Ce anomaly reveals that the fluctuation of sealevel affected the redox condition of bottom water. The poor relation between TOC and Ba, Ti/Al suggests primary productivity and terrigenous clastics are not the major factors controlling the enrichment of organic matter, but an anoxic environment is the predominant condition causing the accumulation and preservation of organic matter suggested by a positive relation among TOC and V/Cr, Ni/Co.

**Key words:** Sichuan Basin; Black shale; Sedimentary environment; Wufeng Formation; Longmaxi Formation; Guanyinqiao Bed