

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.485>



桂北中奥陶统升坪组黑色页岩 沉积环境与有机质富集

余 烨^{1,2}, 蔡灵慧^{1,2}, 王 莉^{1*}, 吴海东^{1,2}

1. 湖南科技大学地球科学与空间信息工程学院, 湖南湘潭 411201

2. 湖南科技大学页岩气资源利用湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201

摘要: 为了探讨桂北中奥陶统升坪组黑色页岩沉积环境与有机质富集的关系, 利用有机碳、主量元素、微量元素及碳同位素等地球化学方法, 分析了广西北部全州县文桥镇溪水源剖面中奥陶统升坪组黑色页岩的古氧化还原条件、古生产力、热水沉积作用、碎屑注入及水体局限程度等古沉积环境。结果表明: 升坪组下段以富泥硅质页岩为主, TOC 含量为 1.45%~3.04%; 上段以硅质页岩为主, TOC 含量为 0.63%~2.69%。升坪组下段有机质来源为 I 型干酪根, 上段有机质来源除了 I 型干酪根外, 可能还有 II 型干酪根的参与。升坪组沉积时期总体为贫氧-厌氧的深水陆棚-盆地相环境。下段富泥硅质页岩中有机质富集为“生产力”和“保存条件”的双控模式; 上段硅质页岩中有机质富集为“保存条件”模式。

关键词: 黑色页岩; 沉积环境; 有机质富集; 升坪组; 桂北地区; 石油地质。

中图分类号: P595

文章编号: 1000-2383(2024)07-2315-15

收稿日期: 2022-07-08

Sedimentary Environment and Organic Matter Accumulation of Black Shale in Middle Ordovician Shengping Formation, Northern Guangxi

Yu Ye^{1,2}, Cai Linghui^{1,2}, Wang Li^{1*}, Wu Haidong^{1,2}

1. School of Earth Sciences and Spatial Information Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

Abstract: In order to discuss the relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in black shale of Middle Ordovician Shengping Formation, the Xishuiyuan Section in Wenqiao Town, Quanzhou County, northern Guangxi was chosen. The organic carbon content, kerogen carbon isotope, major and trace elements were analyzed to investigate paleo-redox, paleo-productivity, hydrothermal sedimentation, clastic influx and water limitation of the Middle Ordovician sedimentary environment in the northern Guangxi. The results show that the lower member of Shengping Formation is mainly composed of mud-rich siliceous shale with TOC of 1.45%–3.04%, and the upper member is mainly composed of siliceous shale with TOC of 0.63%–2.69%. The source of organic matter in the lower member of Shengping Formation is mainly type I kerogen, while the source of organic matter in the upper member may be type II kerogen in addition to type I

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(No.2023JJ30239); 湖南省教育厅资助科研项目(No.23B0467)。

作者简介: 余烨(1983—), 男, 副教授, 博士, 从事沉积学及页岩气勘探综合研究工作。ORCID:0000-0001-5548-7555. E-mail:yuye1983@163.com

* **通讯作者:** 王莉, ORCID:0000-0002-9458-4099. E-mail:wangli@hnust.edu.cn

引用格式: 余烨, 蔡灵慧, 王莉, 吴海东, 2024. 桂北中奥陶统升坪组黑色页岩沉积环境与有机质富集. 地球科学, 49(7): 2315–2329.

Citation: Yu Ye, Cai Linghui, Wang Li, Wu Haidong, 2024. Sedimentary Environment and Organic Matter Accumulation of Black Shale in Middle Ordovician Shengping Formation, Northern Guangxi. *Earth Science*, 49(7): 2315–2329.

kerogen. The sedimentary period of Shengping Formation in northern Guangxi is a suboxic and anoxic deep-water shelf and basin facies environment. The organic matter accumulation of mud-rich siliceous shale is a dual control pattern of productivity and preservation conditions. The organic matter accumulation of siliceous shale is a preservation condition pattern.

Key words: black shale; sedimentary environment; organic matter accumulation; Shengping Formation; northern Guangxi; petroleum geology.

0 引言

黑色页岩普遍被认为是特殊地质历史时期的产物,它们不仅记录了古环境、古气候及古生物的演变特征,同时也是有机质、油气及多种金属沉积矿床的载体,具有一定的勘探开发潜力(夏鹏等, 2020). 自 2014 年以来,中国地质调查局油气调查中心和武汉地质调查中心在广西启动了多个页岩气基础地质调查项目,并相继部署了环地 1 井、天地 1 井、丹页 2 井和东塘 1 井等 10 余口页岩气调查井,初步确定了中、下泥盆统塘丁组、罗富组和下石炭统鹿寨组黑色页岩为页岩气富集的有利层系(张子亚等, 2019; 王劲铸等, 2021). 与此同时,部分学者也通过大量的野外露头剖面 and 少量的钻探资料开展了黑色页岩沉积环境(陈粤等, 2017)、有机地球化学(王保忠等, 2018)、储层特征(周雯等, 2019)及保存条件(潘仁芳等, 2014)的研究,为广西上古生界页岩气勘探潜力评价提供了重要的参考资料. 而下古生界寒武系清溪组 and 奥陶系升坪组在桂北地区也广泛发育黑色页岩(王来军等, 2020), 但受华南前泥盆纪变质基底观念的影响,华南南部上古生界页岩地层均已变质成板岩,其页岩气勘探潜力有限(Charvet *et al.*, 2010; Shu *et al.*, 2015), 因此针对下古生界页岩气的勘探明显不足.

近几年,笔者一直在湘中南地区开展下古生界页岩气资源潜力的评价,在紧邻湖南东安县的全州县文桥镇溪水源奥陶系中发现了巨厚未变质的碳质页岩,通过广西地质资料的查阅以及区域剖面的对比认为该套碳质页岩属升坪组. 升坪组广泛发育在桂北地区,分布面积大,厚度一般在 90~276 m,笔石化石丰富,普遍含有机质及黄铁矿(陈旭等, 1981). 升坪组下伏和上覆地层分别为下奥陶统黄隘组 and 上奥陶统田岭口组,岩性均为灰绿、灰色页岩与同色砂岩互层(唐兰等, 2013; 张元动等, 2021). 由于升坪组碳质页岩具有厚度大、分布广、变质程度低的特点,无疑是桂北地区页岩气勘探的新目的层,但是目前对升坪组碳质页岩

沉积环境及其对有机质富集的影响机制尚不清楚,该套黑色页岩形成于什么环境?有机质富集程度怎么样?以及沉积环境与有机质富集是什么关系?还不明确. 本文以桂北地区全州县文桥镇溪水源中奥陶统升坪组黑色页岩露头剖面为基础,通过简易背包式钻机获取新鲜岩样,开展页岩有机地球化学和主微量元素分析,从而揭示研究区中奥陶统升坪组沉积时期古环境特征及其演化规律,并结合有机质分布规律探讨沉积环境与有机质富集的关系,为广西页岩油气的勘探评价提供参考.

1 区域地质背景

桂北地区属扬子陆块的东南缘,位于扬子陆块与华夏陆块的结合部位(王来军等, 2020),北东方向与湖南省接壤,北面与贵州省相邻(图 1). 中-晚元古代基底由扬子陆块和华夏陆块共同构造,晋宁运动使扬子古陆块东南缘的边界位置及构造性质发生巨大的变化,华南大洋板块(华夏板块)向扬子古陆块东南缘拼合、增生,形成统一的陆块(田景春和张长俊, 1995),此时桂北地区作为华南陆块的一部分也演变为较稳定的被动大陆边缘盆地,依次沉积了震旦系半深海-深海相碎屑岩和泥质岩、寒武系碎屑浊积岩和奥陶系富含笔石的砂质页岩和页岩(田景春和张长俊, 1995; 王来军等, 2020). 奥陶系以桂北地区发育较全,从下往上依次发育下奥陶统黄隘组、中奥陶统升坪组和上奥陶统田岭口组;黄隘组岩性主要以青灰色中-厚层变质含长石石英细-粗砂岩为主,夹灰黑色薄至中层状碳质板岩;升坪组总体为一套含碳质、硅质、粉砂质和含黄铁矿的板岩,局部夹中层状的细砂岩,颜色为深灰-黑色,风化后呈灰白色,单层厚度小,纹层状至微薄层状,生物化石丰富,全部为漂浮的笔石类,笔石带发育完整,序列清楚;田岭口组为一套灰白色至深灰色微薄层状粉砂质板岩夹硅质岩,含少量黄铁矿晶粒(唐兰等, 2013; 张元动等, 2021). 中奥陶统升坪组时期,华南板块继承了寒武纪-早奥陶世的台-坡-盆构造格局,广西地区自西向东也依次发育了以碳

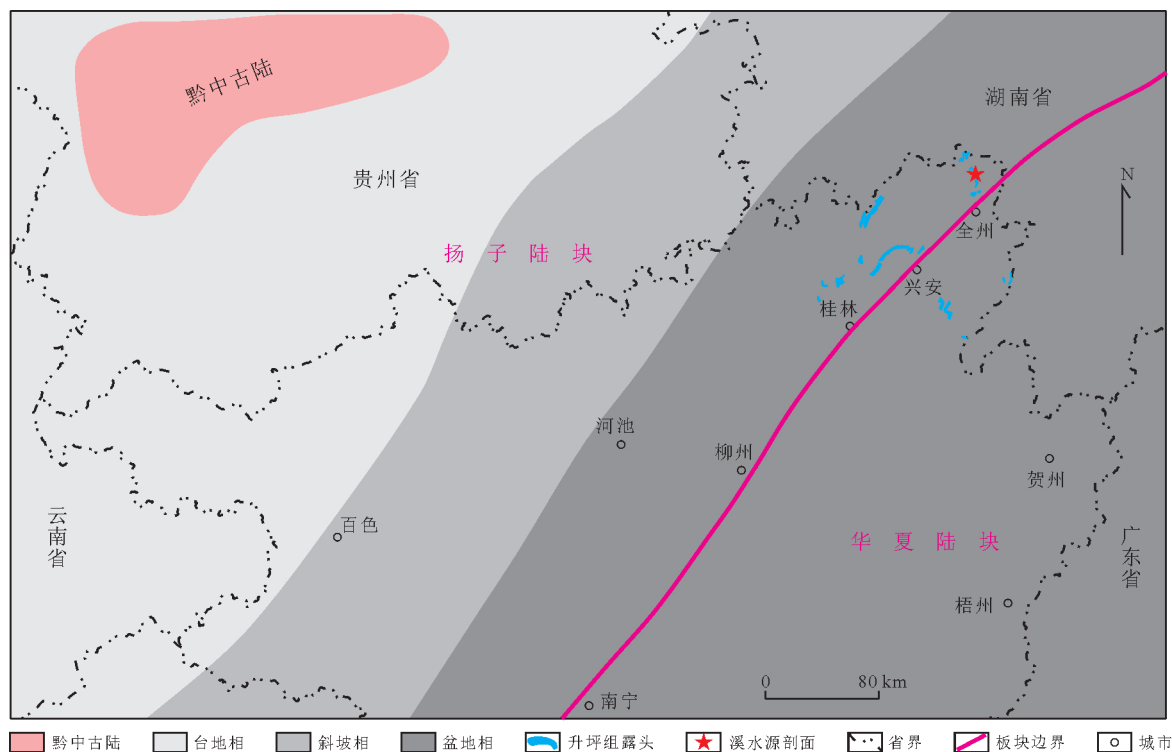


图1 中国南方广西及其周缘中奥陶世古地理图

Fig.1 Middle Ordovician paleogeographic map of Guangxi and its surrounding areas in southern China

据冯增昭等,2001;张允白等,2002;Chen *et al.*,2012

酸盐岩为主的台地相(扬子地层分区)、以灰色页岩为主夹少量砂岩的斜坡相(江南地层分区)和以黑色富含笔石的碳质页岩、硅质页岩为主的深水盆地相(珠江地层分区)(冯增昭等,2001;张允白等,2002;Chen *et al.*,2012)(图1).桂北地区主要位于斜坡相和盆地相的位置,中奥陶统升坪组以黑色富有机质页岩为主,平均厚度约184 m,属于深水陆棚-盆地相沉积(冯增昭等,2001;张允白等,2002;Chen *et al.*,2012).

2 样品采集与实验分析

本文共采集全州县溪水源地剖面升坪组黑色页岩浅钻样品14组,样品采集后立即密封保存并送往实验室.所有样品都经洗净、冻干后研磨至200目,并开展了矿物成分、主量元素、总有机碳含量、微量元素及碳同位素的分析测试.矿物成分分析在Bruker D8AA25型X射线衍射仪上完成,主量元素通过Axios PW4400型X射线荧光光谱仪测定,总有机碳含量在CS-230型碳硫分析仪上完成,微量元素通过Elan Drc-e型等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,干酪根碳同位素在DELTA V

Plus型稳定同位素质谱仪上完成.矿物成分、总有机碳含量及干酪根碳同位素的样品前处理及测试工作由中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所实验研究中心完成,主量和微量元素的样品前处理及测试工作由中南大学有色金属成矿预测与环境监测教育部重点实验室完成.

3 结果

3.1 黑色页岩岩相类型

黑色页岩属于细粒沉积岩的一种,主要形成于缺氧、还原的斜坡-深水环境,具有独特的沉积特征、生态特点以及元素地球化学特征(施振生等,2021).黑色页岩主要由石英、长石、方解石、白云石和黏土矿物等构成,其矿物组成的质量分数一般超过95%,而且这几类矿物含量都可以通过X衍射全岩测试半定量获得,为了避免人为认识不同(薄片鉴定、沉积构造识别和古生物对比等人为识别差异较大)造成页岩岩相划分的误差,多数学者以X衍射全岩测试的岩石矿物组成作为页岩岩相类型划分的依据(王玉满等,2016;夏鹏等,2020).根据长石+石英、方解石+白云石以及黏土矿物的含量,

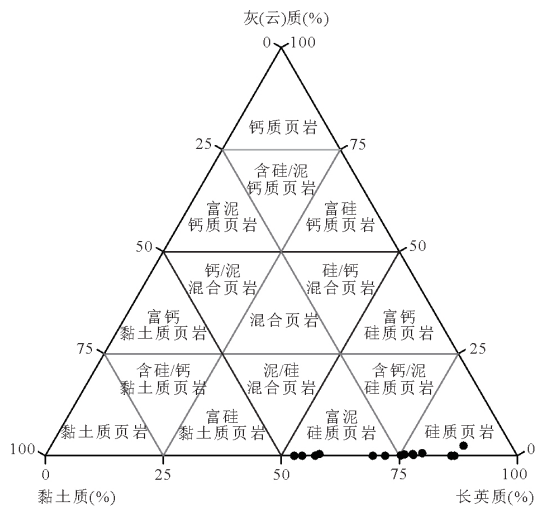


图 2 溪水源剖面升坪组页岩岩相分类

Fig.2 Lithofacies classification of Shengping Shale at Xishuiyuan

基于三端元定量方法可将页岩划分为硅质页岩、钙质页岩、黏土质页岩和混合页岩 4 种主要岩相类型,然后在此基础上根据长英质、黏土质

和灰(云)质含量的多少进一步细分为 16 种次要岩相类型.中奥陶统升坪组黑色页岩长英质含量相对较高,样品点主要落在富泥硅质页岩和硅质页岩区域,据此可将升坪组页岩划分为富泥硅质页岩相和硅质页岩相 2 种岩相类型(图 2).

富泥硅质页岩相主要位于升坪组下段(图 3),黏土矿物含量相对较高,为 22.6%~41.7%,黏土矿物类型主要为伊利石和伊/蒙混层,其次为高岭石和绿泥石;石英含量为 44.5%~66.7%,黄铁矿含量为 2.0%~14.5%,长石含量为 2.0%~3.7%,菱铁矿、硬石膏、方解石和白云石含量较少,总有机碳 TOC 含量为 1.45%~3.04%(表 1).硅质页岩相主要位于升坪组上段(图 3),黏土矿物含量较低,为 9.9%~22.9%,黏土矿物类型主要为伊利石、伊/蒙混层和高岭石,少量绿泥石;石英含量为 71.0%~85.3%,黄铁矿含量为 0.1%~3.1%,长石含量为 0.6%~2.2%,菱铁矿含量为 0.3%~1.2%,硬石膏含量为 0.4%~1.2%,方解石和白云石含量较少,总有机碳 TOC 含量为 0.63%~3.04%(表 1).

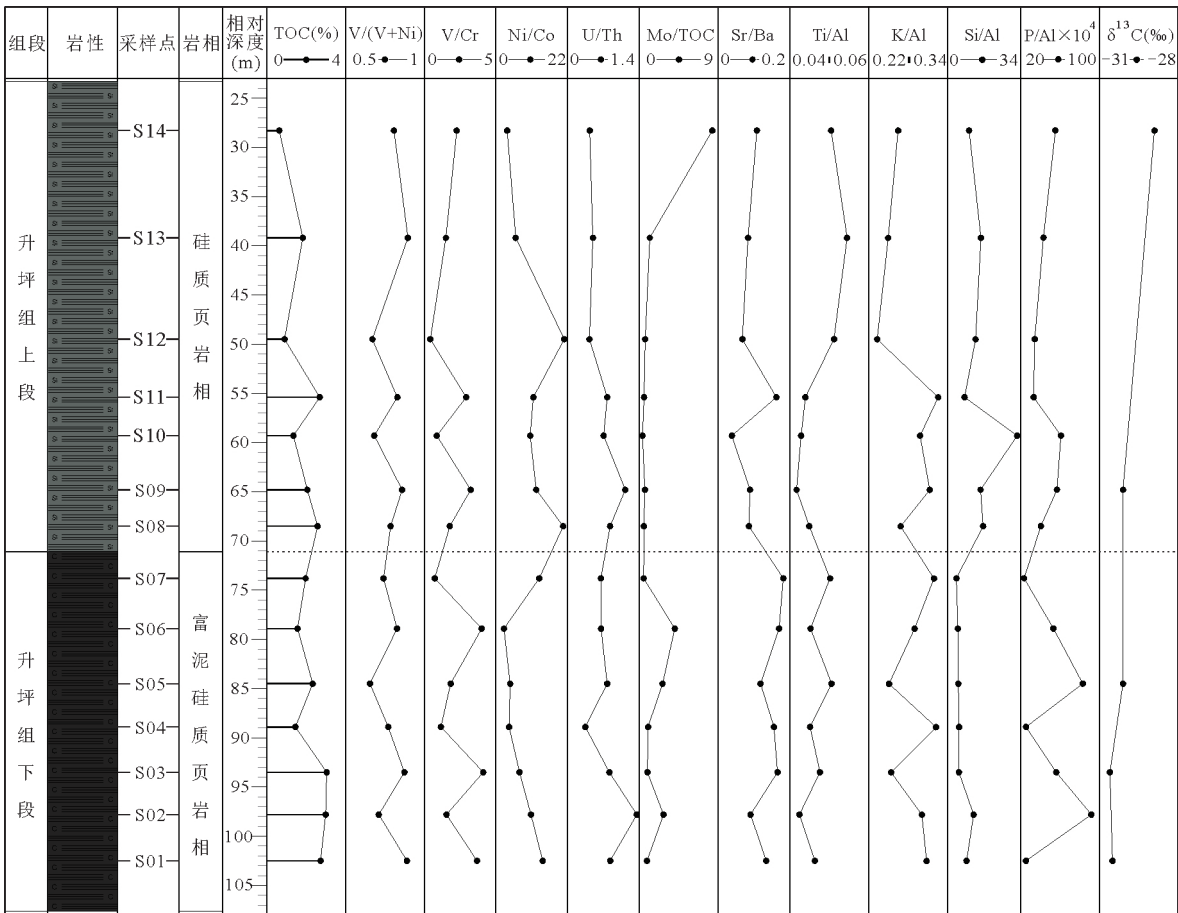


图 3 溪水源剖面升坪组页岩地球化学参数分布柱状图

Fig.3 Stratigraphic variation of geochemical parameters of Shengping Shale at Xishuiyuan

表 1 溪水源剖面升坪组页岩矿物组成及有机质含量
Table 1 Mineral compositions and TOC content of Shengping Shale at Xishuiyuan

组段	样品 编号	岩相	TOC (%)	全岩定量分析(%)									黏土矿物相对含量(%)			
				黏土	石英	长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	石膏	硬石膏	K	C	I	I/S
升坪组上段	S14	SS	0.63	9.9	84.4	0.7	-	2.4	0.4	1.5	0.1	0.4	5	2	50	43
	S13	SS	1.83	21.5	74.6	1.7	0.2	-	0.7	0.5	-	0.8	31	2	40	27
	S12	SS	0.90	13.2	85.3	0.6	-	-	0.3	0.1	-	0.5				
	S11	SS	2.69	20.7	71.0	2.2	0.3	0.1	1.2	3.1	-	1.2	3	1	53	43
	S10	SS	1.35	13.6	82.7	1.0	-	-	0.5	1.6	-	0.6				
	S09	SS	2.06	19.0	74.5	1.7	0.5	0.1	0.8	2.5	-	0.9	15	7	46	32
	S08	SS	2.58	22.9	71.5	1.7	0.3	-	0.8	2.0	-	0.8				
	平均值		1.72	17.3	77.7	1.4	0.12	0.37	0.7	1.6	0.01	0.7	13.5	3	47.3	36.3
升坪组下段	S07	MSS	1.97	41.7	46.1	3.7	-	-	1.8	4.5	0.1	1.9	5	3	50	42
	S06	MSS	1.56	35.5	44.5	2.9	-	-	1.1	14.5	0.1	1.4				
	S05	MSS	2.33	43.9	45.5	3.5	-	-	1.6	3.7	-	1.8	8	13	51	28
	S04	MSS	1.45	39.3	51.0	3.5	0.4	-	1.8	2.0	-	2.0				
	S03	MSS	3.04	26.7	66.6	2.0	-	-	1.0	2.8	-	0.9	9	13	48	30
	S02	SS	2.99	22.6	66.7	2.4	-	0.1	1.1	5.7	0.2	1.2				
	S01	MSS	2.73	27.8	60.5	2.5	-	-	1.2	6.7	-	1.3	18	1	50	31
	平均值		2.30	33.9	54.4	2.9	0.06	0.01	1.4	5.7	0.06	1.5	10	7.5	49.8	32.8

注:SS.硅质页岩;MSS.富泥硅质页岩;K.高岭石;C.绿泥石;I.伊利石;I/S.伊/蒙混层;“-”表示空值。

3.2 主量元素组成特征

升坪组页岩中主量元素以 SiO₂ 含量最高,为 62.37%~91.65%(总平均 77.19%),其中升坪组下段 SiO₂ 含量为 62.37%~80.39%(平均 70.01%),升坪组上段 SiO₂ 含量明显比下段高,为 76.40%~91.65%(平均 84.36%);Al₂O₃ 含量次高,为 2.88%~16.92%(总平均 9.57%),其中下段 Al₂O₃ 含量相对较高,为 7.07%~16.92%(平均 12.57%),上段 Al₂O₃ 含量相对较低,为 2.88%~10.27%(平均 6.57%);Fe₂O₃ 含量为 0.77%~8.49%(总平均 3.26%),其中下段 Fe₂O₃ 含量相对较高,为 1.78%~8.49%(平均 4.59%),上段 Fe₂O₃ 含量相对较低,为 0.77%~4.58%(平均 1.94%);K₂O 含量为 0.86%~5.41%(总平均 2.76%),其中下段 K₂O 含量相对较高,为 2.13%~5.41%(平均 3.86%),上段 K₂O 含量相对较低,为 0.86%~3.35%(平均 1.84%);MgO 含量为 0.27%~2.17%(总平均 0.89%),其中下段 MgO 含量相对较高,为 0.50%~2.17%(平均 1.24%),上段 MgO 含量相对较低,为 0.27%~0.98%(平均 0.54%);TiO₂、MnO、Na₂O、P₂O₅ 和 CaO 含量相对较低,在升坪组下段和上段页岩中分布比较稳定(表 2).与北美页岩(Gromet *et al.*, 1984)和地壳(Rudnick and Gao,2004)相比,升坪组

页岩 SiO₂、MgO 富集,Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、MnO、Na₂O、P₂O₅ 和 CaO 等亏损严重,其中下段亏损相对较少,上段亏损相对较多(表 2).与地壳(Rudnick and Gao, 2004)相比,升坪组下段页岩 K₂O 相对富集,上段页岩 K₂O 亏损严重(表 2).

3.3 微量元素组成特征

升坪组页岩微量元素总量介于 76.08×10⁻⁶~875.74×10⁻⁶ 之间,其中 Ba 含量相对较高,为 40.54×10⁻⁶~435.05×10⁻⁶(总平均 126.49×10⁻⁶);V 含量次高,为 5.19×10⁻⁶~85.62×10⁻⁶(总平均 32.52×10⁻⁶);Cr 含量为 6.53×10⁻⁶~50.44×10⁻⁶,总平均 19.57×10⁻⁶;Rb 含量为 2.60×10⁻⁶~52.65×10⁻⁶,总平均 16.68×10⁻⁶;Sr 含量为 2.23×10⁻⁶~50.10×10⁻⁶,总平均 15.37×10⁻⁶;Zr 含量为 1.51×10⁻⁶~38.55×10⁻⁶,总平均 12.58×10⁻⁶;Zn 含量为 0.80×10⁻⁶~54.72×10⁻⁶,总平均 12.21×10⁻⁶;与北美页岩(Gromet *et al.*, 1984)和地壳(Rudnick and Gao,2004)相比,升坪组页岩中除 Mo 元素相对富集外,其余大多数微量元素均亏损严重(表 3).升坪组下段页岩中 V、Co、Ni、Rb、Sr、Zr、Mo、Pb、Th 和 U 等微量元素含量比升坪组上段相对较高,其平均值分别为 35.95×10⁻⁶、1.75×10⁻⁶、9.94×10⁻⁶、17.51×10⁻⁶、16.64×10⁻⁶、15.15×10⁻⁶、3.99×10⁻⁶、

表 2 溪水源剖面升坪组页岩主量元素含量(%)及元素比值
Table 2 Major element contents (%) and element ratios of Shengping Shale at Xishuiyuan

组段	样品 编号	岩相	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ti/Al	K/Al	Si/Al	P/Al ×10 ⁴	Si+	Al+
																	Fe+ Mn+ P	Ti+ Mg
升坪组 上段	S14	SS	77.69	4.58	8.26	0.10	0.98	2.19	0.03	0.04	0.42	0.05	0.050	0.265	9.40	54.54	82.35	9.66
	S13	SS	86.44	1.52	5.96	0.05	0.42	1.49	0.03	0.07	0.33	0.03	0.055	0.250	14.49	42.46	88.05	6.71
	S12	SS	85.81	0.77	7.03	0.01	0.46	1.64	0.02	0.04	0.36	0.02	0.051	0.233	12.20	33.68	86.65	7.86
	S11	SS	76.40	1.95	10.27	0.01	0.71	3.35	0.06	0.03	0.45	0.03	0.044	0.326	7.44	32.49	78.42	11.43
	S10	SS	91.65	1.66	2.88	0.02	0.27	0.86	0.01	0.06	0.12	0.02	0.043	0.299	31.81	60.24	93.40	3.27
	S09	SS	86.22	1.77	6.00	0.02	0.56	1.88	0.03	0.03	0.25	0.03	0.042	0.313	14.36	56.15	88.05	6.81
	S08	SS	86.31	1.31	5.58	0.02	0.42	1.50	0.03	0.05	0.25	0.02	0.045	0.269	15.46	39.90	87.69	6.25
	平均值		84.36	1.94	6.57	0.03	0.54	1.84	0.03	0.04	0.31	0.03	0.047	0.279	15.03	45.64	86.37	7.43
升坪组 下段	S07	MSS	66.10	2.70	16.92	0.01	1.11	5.41	0.09	0.03	0.85	0.04	0.050	0.320	3.91	22.77	68.86	18.87
	S06	MSS	62.37	8.49	13.68	0.02	1.35	3.97	0.05	0.02	0.62	0.07	0.045	0.290	4.56	52.55	70.96	15.65
	S05	MSS	63.82	7.85	13.49	0.03	2.17	3.39	0.05	0.04	0.68	0.11	0.051	0.251	4.73	82.42	71.83	16.34
	S04	MSS	70.15	3.46	13.72	0.01	0.97	4.43	0.08	0.02	0.62	0.03	0.045	0.323	5.11	24.72	73.67	15.31
	S03	MSS	68.03	4.17	13.56	0.03	1.90	3.45	0.05	0.03	0.65	0.08	0.048	0.254	5.02	55.46	72.31	16.11
	S02	SS	80.39	3.68	7.07	0.07	0.51	2.13	0.03	0.03	0.30	0.06	0.042	0.301	11.37	91.11	84.17	7.88
	S01	MSS	79.21	1.78	9.53	0.02	0.70	2.94	0.05	0.03	0.44	0.02	0.046	0.308	8.31	24.66	81.04	10.68
	平均值		70.01	4.59	12.57	0.03	1.24	3.68	0.06	0.03	0.59	0.06	0.047	0.293	6.14	50.53	74.69	14.41
总平均值			77.19	3.26	9.57	0.03	0.89	2.76	0.04	0.04	0.45	0.04	0.047	0.286	10.58	48.08	80.53	10.92
北美页岩			64.80	7.18	16.90	3.56	2.85	3.99	1.15	0.06	0.78	0.11						
地壳			66.62	5.04	15.40	3.59	0.10	2.80	3.27	0.10	0.64	0.15						

注:SS.硅质页岩;MSS.富泥硅质页岩;北美页岩数据引自 Gromet *et al.*(1984);地壳数据引自 Rudnick and Gao (2004).

4.66×10^{-6} 、 2.28×10^{-6} 和 1.73×10^{-6} ;升坪组上段页岩中Cr、Cu、Zn和Ba等微量元素含量比升坪组下段相对较高,其平均值分别为 21.13×10^{-6} 、 10.75×10^{-6} 、 16.91×10^{-6} 和 136.67×10^{-6} (表3).

3.4 碳同位素组成特征

升坪组页岩干酪根有机碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值为 $-30.5\text{‰}\sim-28.8\text{‰}$,总平均 -29.94‰ (PDB标准)(图3、表4).升坪组下段富泥硅质页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值相对较低,为 $-30.5\text{‰}\sim-30.0\text{‰}$,平均 -30.3‰ ;升坪组上段硅质页岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值相对较高,为 $-30.0\text{‰}\sim-28.8\text{‰}$,平均 -29.4‰ .

4 讨论

4.1 氧化还原条件

氧化还原条件制约着沉积水体中各种元素的富集、分异和循环,沉积水体环境的变化在沉积物(岩)中通常具有一定的元素地球化学响应,因此,岩石中相关元素含量及其组合特征可以定性地恢复古氧化还原环境(Maslov and Podkovyrov,

2018).在氧化条件下,V、Mo、U等元素表现为易于溶解迁移的高价态离子,而在还原条件下则表现为易于沉淀富集的低价态络合物.V、Ni等元素,在缺氧还原条件下,V优先以三价态络合物沉淀于沉积物中,随着还原水体中硫化物的出现,Ni、Mo等元素也开始大量沉淀,而在富氧条件下,这些元素则会溶解呈高价态的离子游离于水体中,也有诸如Th之类的一些元素受氧化还原条件的影响较小,但与其他元素组合则能很好地指示氧化还原环境,如U/Th比值(何龙等,2019).

V/(V+Ni)比值能指示水体的分层性和氧化还原条件,当该比值大于0.6时,反映厌氧的还原环境,当该比值介于0.45~0.6之间时,反映贫氧的弱还原环境,当该比值小于0.45时,则反映富氧的氧化环境(Hatch and Leventhal,1992).中奥陶统升坪组页岩V/(V+Ni)比值为0.66~0.9(总平均0.79)(图3、表3),远大于0.6的界线,说明升坪组沉积时期古水体处于一个厌氧的还原环境.V/Cr比值也可以反映古水体氧化还原条件,该比值小于2时指示富氧环境,大于2时指示贫氧环境,该比值越大指示

表 3 溪水源剖面升坪组页岩微量元素含量(10^{-6})及元素比值
Table 3 Trace element contents (10^{-6}) and element ratios of Shengping Shale at Xishuiyuan

组段	样品编号	岩相	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb	Th	U	V/(V+Ni)	Ni/Co	U/Th	Sr/Ba	Mo/TOC
升坪组上段	S14	SS	85.62	41.55	6.41	20.43	28.51	54.72	52.65	50.10	31.29	5.26	435.05	9.92	4.95	1.98	0.81	2.06	0.40	0.12	8.31
	S13	SS	31.63	22.97	0.66	3.67	4.33	31.74	16.43	16.58	20.05	2.15	179.36	4.03	1.59	0.73	0.90	1.38	0.46	0.09	1.18
	S12	SS	18.92	49.31	0.44	9.31	2.64	3.05	14.07	7.75	4.32	0.59	98.99	2.52	0.94	0.37	0.67	0.38	0.40	0.08	0.65
	S11	SS	18.05	6.78	0.35	3.72	1.17	20.15	8.44	7.30	3.67	1.39	44.32	0.89	0.47	0.34	0.83	2.66	0.71	0.16	0.52
	S10	SS	5.19	6.53	0.25	2.42	1.53	1.86	2.60	2.33	1.51	0.44	45.07	0.77	0.19	0.13	0.68	0.79	0.65	0.05	0.33
	S09	SS	23.39	7.91	0.34	3.82	1.69	4.44	6.39	5.63	3.21	1.26	57.71	0.96	0.61	0.63	0.86	2.96	1.03	0.10	0.61
	S08	SS	20.78	12.83	0.30	5.66	35.35	2.40	10.35	9.12	6.03	1.28	96.19	2.07	0.78	0.60	0.79	1.62	0.76	0.09	0.49
	平均值		29.08	21.13	1.25	7.00	10.75	16.91	15.85	14.11	10.01	1.77	136.67	3.02	1.36	0.68	0.79	1.69	0.63	0.10	1.73
升坪组下段	S07	MSS	9.78	14.68	0.28	3.41	1.06	0.80	8.31	7.39	5.92	0.91	40.54	2.29	0.63	0.38	0.74	0.67	0.60	0.18	0.46
	S06	MSS	34.68	9.50	3.17	7.26	6.33	4.67	29.67	29.72	20.85	6.29	173.13	11.68	3.67	2.21	0.83	3.65	0.60	0.17	4.03
	S05	MSS	24.90	14.84	3.25	13.09	9.73	9.62	25.84	20.28	38.55	6.12	163.07	7.28	4.50	3.20	0.66	1.68	0.71	0.12	2.63
	S04	MSS	9.15	8.65	0.73	2.71	2.12	0.98	10.55	9.53	5.62	1.41	60.06	2.32	1.06	0.34	0.77	1.06	0.32	0.16	0.98
	S03	MSS	75.29	20.10	1.63	10.82	26.76	10.22	21.17	23.70	19.96	2.74	141.33	2.26	3.16	2.37	0.87	3.75	0.75	0.17	0.90
	S02	SS	71.28	50.44	2.94	29.02	9.67	22.62	17.93	17.24	9.59	8.17	174.11	5.18	2.35	3.17	0.71	1.41	1.35	0.10	2.74
	S01	MSS	26.59	7.94	0.25	3.28	1.42	3.62	9.10	8.60	5.57	2.32	61.94	1.60	0.60	0.46	0.89	3.35	0.76	0.14	0.85
	平均值		35.95	18.02	1.75	9.94	8.15	7.50	17.51	16.64	15.15	3.99	116.31	4.66	2.28	1.73	0.78	2.22	0.73	0.15	1.80
北美页岩地壳	总平均值		32.52	19.57	1.50	8.47	9.45	12.21	16.68	15.37	12.58	2.88	126.49	3.84	1.82	1.21	0.79	1.96	0.68	0.12	1.76
	北美页岩		97.00	92.00	17.30	47.00	28.00	67.00	84.00	320.0	193.0	1.10	624.00	17.00	10.5	2.70					
	地壳		130.0	124.5	25.70	58.00	45.00	95.00	125.0	142.0	20.00	2.60	636.00	20.00	12.3	2.66					

注:SS.硅质页岩;MSS.富泥硅质页岩;北美页岩数据引自 Gromet *et al.*(1984);地壳数据引自 Rudnick and Gao (2004).

表 4 溪水源剖面升坪组页岩干酪根有机碳同位素
Table 4 Organic carbon isotope of kerogen of Shengping Shale at Xishuiyuan

组段	样品编号	岩相	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}(\text{‰})$
升坪组 上段	S14	SS	-28.8
	S09	SS	-30.0
	平均值		-29.4
升坪组 下段	S05	MSS	-30.0
	S03	MSS	-30.5
	S01	MSS	-30.4
	平均值		-30.3
总平均值			-29.94

注:SS.硅质页岩;MSS.富泥硅质页岩.

水体还原性越强(Krejci-Graf, 1975). 升坪组下段页岩 V/Cr 比值为 0.67~3.75(平均 2.22), 上段页岩 V/Cr 比值为 0.38~2.96(平均 1.69)(图 3、表 3), 说明升坪组下段沉积时期古水体为贫氧的还原环境, 而上段沉积时期水体为相对富氧的沉积环境. Jones and Manning(1994)提出 Ni/Co 比值大于 7 时, 为厌氧的还原环境, 当该比值介于 5~7 时, 为贫氧弱还原环境, 当该比值小于 5 时, 为富氧的氧化环境. 中奥陶统升坪组页岩 Ni/Co 比值为 2.29~21.16, 总平均 9.44(图 3、表 3), 远大于 7 的界线, 说明升坪组沉积时期古水体整体为厌氧的还原环境. U/Th 比值也可以反映古水体氧化还原环境, Jones and Manning(1994)通过对挪威北海维京群上侏罗统至下白垩统 Draupne 和 Heather 组富有机质泥岩和英国陆地上的 Kimmeridge Clay 组泥岩开展了元素地球化学分析, 测试 Draupne 组 U/Th 值为 0~3.14(平均值 1.46), Heather 组 U/Th 值为 0~0.82(平均值 0.34), Kimmeridge Clay 组 U/Th 值为 0~1.18(平均值 0.44), 并结合前人对研究区这三套地层的古环境认识, 指出 Draupne 组沉积于永久性缺氧的水域(还原环境), 而 Heather 和 Kimmeridge Clay 组沉积于间歇性缺氧的环境(弱氧化弱还原环境). 升坪组页岩 U/Th 比值为 0.32~1.35(总平均 0.68)(表 3), 该比值远大于 Heather 组的 0.34 和 Kimmeridge Clay 组的 0.44, 表明升坪组沉积时期研究区古水体整体为弱还原或还原环境;同时, 升坪组下段页岩 U/Th 比值为 0.32~1.35(平均 0.73), 上段页岩 U/Th 比值为 0.40~1.03(平均 0.63)(图 3、表 3), 说明升坪组下段沉积时期水体比上段沉积水体还原条件更强.

综上所述, 元素地球化学参数 V/(V+Ni) 比值、V/Cr 比值、Ni/Co 比值及 U/Th 比值均指

示桂北中奥陶统升坪组沉积时期为贫氧-厌氧的还原环境, 而且升坪组下段沉积时期还原性更强, 升坪组上段沉积时期还原性相对较弱.

4.2 古生产力

初级生产力(古生产力)水平决定了页岩中有机质的富集, 而初级生产力水平与表层水体中生物的生产力息息相关, 因此, 可以通过生物活动所需的营养元素间接反映当时水体中的古生产力(郭伟等, 2021). P 元素作为生物活动中重要的营养元素之一, 不仅参与了生物代谢全过程, 而且是生物骨骼的重要组成, 因而被广泛应用于判别古生产力水平. 为了减少陆源矿物中的 P 对识别古生产力水平的影响, 何龙等(2019)指出 P/Al 比值更能指示古海洋的初级生产力.

溪水源剖面 P/Al 值变化特征显示(图 3、表 2), 在中奥陶统升坪组黑色页岩中, $\text{P}/\text{Al} \times 10^4$ 值为 22.77~91.11(总平均 48.08), 指示升坪组的生产力水平相对较高;其中升坪组下段时期 $\text{P}/\text{Al} \times 10^4$ 值为 22.77~91.11(平均 50.53), 升坪组上段时期 $\text{P}/\text{Al} \times 10^4$ 值为 32.49~60.24(平均 45.64), 说明升坪组下段生产力水平比上段生产力水平更高.

4.3 热水沉积作用影响

热水沉积作用是受构造运动控制, 在热水介质中发生运移、堆积的一种特殊成岩作用, 其沉积物常见于持续发生岩浆或热水活动的岛弧、裂谷及大陆边缘地区(贾智彬等, 2016). 由于热水活动的影响, 通常会携带大量的成矿元素, 使周围沉积物的地球化学元素含量产生异常, 在热水喷溢口附近及周围富集 Si、Fe、Mn、P、Cu、Pb、Zn、Ba、Sr、U 等元素, 而亏损 Al、Ti、Mg、Cr、Th、Zr、Rb 等元素(贾智彬等, 2016). 中奥陶统升坪组页岩主量元素 Si+Fe+Mn+P 含量为 68.86%~93.40%(总平均 80.53%), 高于地壳的 71.91%, 而 Al+Ti+Mg 含量为 3.27%~18.87%(总平均 10.92%), 低于地壳的 16.14%(表 2), 明显反映升坪组页岩沉积时期受到了热水作用的影响, 且升坪组上段沉积时期受热液影响的程度相对较大.

在正常的海相沉积岩中, Sr/Ba 比值一般大于 1, 但在有热水作用的沉积物中该比值小于 1, 而且该比值越小反映沉积物受热水活动的影响强度越大(夏鹏等, 2020). 中奥陶统升坪组页岩 Sr/Ba 比值为 0.05~0.18, 总平均 0.12(表 3), 该比值远小于 1, 指示升坪组页岩沉积时期受到了强烈的热水活动

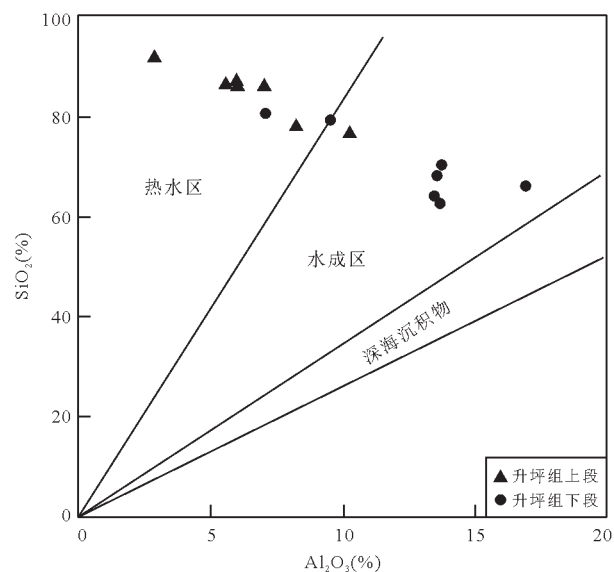


图4 溪水源剖面升坪组页岩 Al_2O_3 - SiO_2 判别图解(底图据 Spry, 1990)

Fig.4 Al_2O_3 - SiO_2 discrimination diagram of Shengping Shale at Xishuiyuan (modified from Spry, 1990)

的影响.正常碎屑沉积岩中长石、黏土矿物随石英含量的增加而逐渐减少,表现为负相关的关系,热水作用的沉积岩通常也表现为 SiO_2 相对富集、 Al_2O_3 相对贫乏,因此, Spry (1990) 提出了 Al_2O_3 - SiO_2 图解作为判别热水沉积的依据.从图4可以看出,升坪组上段除1个样品落在水成区外,其余都落在热水区,而升坪组下段有5个样品落在水成区、2个样品落在热水区,说明升坪组沉积时期总体还是受到了热水活动的影响,且升坪组上段受热水作用影响程度较大.

4.4 碎屑注入影响

陆源碎屑物质的注入可从多方面影响页岩的有机质富集,当大量碎屑物质输入参与页岩沉积时,可能作为稀释剂降低有机质的含量,而当碎屑物质裹挟大量陆源有机质时,则会增加页岩中有机质的含量;同时,碎屑物质注入量的多少直接影响了有机质的埋藏速率,进而制约着有机质的破坏和保存 (Canfield, 1994). Al 和 Ti 是陆壳的重要组成成分, Al 元素主要以铝硅酸盐的形式进入海底沉积物中, Ti 则以多种重矿物的形式赋存,因此,可根据 Ti/Al 比值间接评判陆源碎屑注入海底的水平,从而评价陆源碎屑注入对有机质富集的影响 (Rimmer *et al.*, 2004). 中奥陶统升坪组页岩 Ti/Al 比值相对集中,主要分布在 0.042~0.055 之间,总平均 0.047 (图3、表2),说明升坪组沉积时期陆源碎屑输入变化不大.升坪组下段

Ti/Al 比值主要集中在 0.042~0.051 之间,而升坪组上段该比值主要集中在 0.042~0.055 之间,且上段顶部的 S12、S13 和 S14 三个样品的 Ti/Al 比值均在 0.050 以上 (图3、表2),说明升坪组沉积早期到晚期,陆源碎屑注入的影响逐渐增强.

K/Al 比值也被用作碎屑注入的一个指标,该比值增加意味着更多的云母黏土输入或细粒钾长石的增加 (Rimmer *et al.*, 2004). 中奥陶统升坪组 K/Al 比值变化范围相对较大,主要分布在 0.233~0.326 之间,总平均 0.286 (图3、表2),说明升坪组沉积时期细粒黏土输入变化较大或化学风化作用变化频繁.升坪组下段 K/Al 比值为 0.251~0.323 (平均 0.293),而升坪组上段该比值为 0.233~0.326 (平均 0.279) (图3、表2),说明升坪组下段比上段沉积时期细粒黏土碎屑输入相对较多、化学风化作用相对较强.

4.5 盆地水体局限程度

封闭局限的海盆由于底层水流的流动循环受限,就会造成该环境下与其他环境下微量元素的差异富集. Mo 是一种环境敏感性较强的元素,在氧化环境下, Mo 或钼的化合物与氧气、水接触形成六价的 MoO_4^{2-} 游离于水体中,在还原环境下, Mo 则会还原成四价的 MoO_3^{2-} , 形成硫化物络合物沉积下来 (Rowe *et al.*, 2008). 与此同时,在厌氧的条件下,由于水体的还原性较强,不仅促使硫酸盐还原而且使大量的有机质得以保存,进而造成 Mo 元素快速地进入沉积物中富集,但由于滞留的厌氧海盆外界海水得不到快速的补给,造成此时海水中的 Mo 浓度亏损,形成一个 Mo 元素欠补偿的环境,从而使沉积物中 Mo/TOC 比值相对很低 (如黑海);相反,在一个开放的、水体循环流动顺畅的厌氧盆地中,海水中的 Mo 元素能得到源源不断的补充,沉积物中 Mo/TOC 比值相对较高;因此, Mo/TOC 比值及其相关图解可用来判别厌氧海盆中水体的局限程度 (Rowe *et al.*, 2008; Algeo and Rowe, 2012).

中奥陶统升坪组页岩形成于贫氧-厌氧的还原环境,表现为 TOC 含量相对不高, Mo 含量相对较低,其 Mo/TOC 比值介于 0.33~8.31 之间,总平均 1.76 (图3、表2),与黑海沉积物中 Mo/TOC 比值相当,说明中奥陶统升坪组沉积于滞留盆地.升坪组下段页岩 Mo/TOC 比值为 0.46~4.03 (平均 1.80),升坪组上段页岩 Mo/TOC 比值为 0.33~8.31 (平均 1.73) (表2),说明升坪组沉积晚期水体滞留程度可

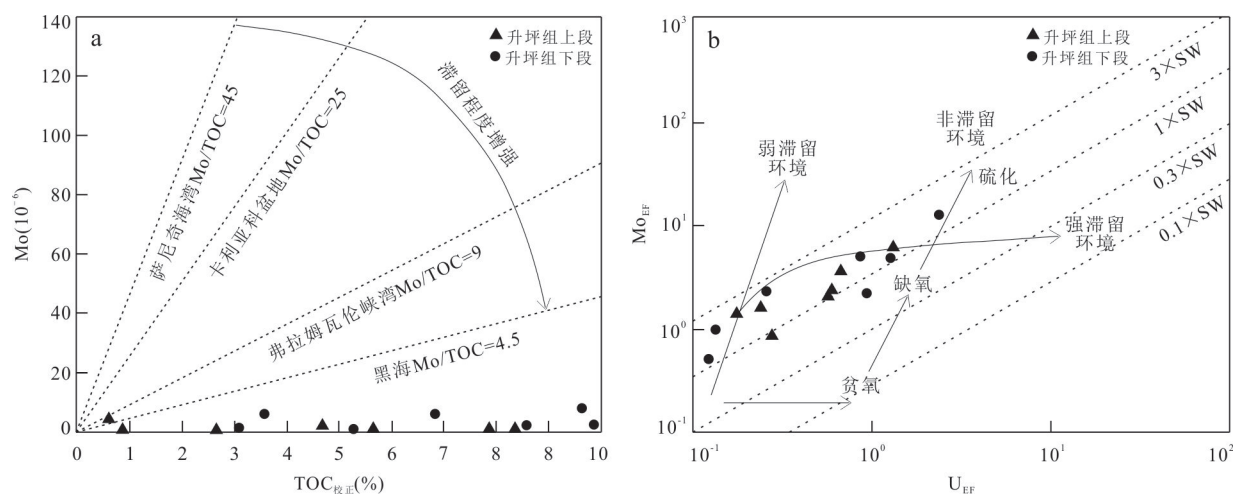


图5 溪水源剖面升坪组沉积水体局限程度判别

Fig.5 Discriminating the limitation of sedimentary water body of Shengping Formation at Xishuiyuan

a. Mo-TOC_{校正}关系与现代厌氧海盆对比(底图据 Algeo and Rowe, 2012), TOC_{校正}为恢复后的古 TOC 值; b. Mo_{EF}-U_{EF} 协变模式(底图据 Algeo and Tribouillard, 2009), 4条虚线分别代表 Mo/U 比值是海水 0.1 倍、0.3 倍、1 倍和 3 倍

能比沉积早期还要强。同样,在 Mo-TOC_{校正}关系图解中(TOC_{校正}值计算方法详见 Jarvie, 2012; Hart and Hofmann, 2022),升坪组页岩样品除上段的 S14 号样品落在弗拉姆瓦伦峡湾 Mo/TOC (~9)与黑海 Mo/TOC (~4.5)之间的偏中等滞留区域外,其余样品点都落在黑海 Mo/TOC (~4.5)之下(图 5a),说明升坪组沉积时期桂北地区属于强滞留海盆。从桂北中奥陶统升坪组 Mo 富集系数-U 富集系数协变模式图(图 5b)可以看出,研究区升坪组样品的 Mo 富集系数与 U 富集系数的比值随着富集系数增加具有下降的趋势(升坪组上段比下段下降的趋势更明显),沿着强滞留环境的协变趋势变化,与黑海中深海平原样品的 Mo 富集系数-U 富集系数协变模式相似(Algeo and Tribouillard, 2009; Tribouillard *et al.*, 2012),指示升坪组沉积时期桂北地区为强滞留海盆的特征,且升坪组上段海水滞留程度可能比下段强。同时,可以看出大部分样品点都位于缺氧环境到硫化环境之间(图 5b),说明升坪组沉积时期研究区为缺氧-厌氧的还原环境,与上述 V/(V+Ni) 比值、V/Cr 比值、Ni/Co 比值及 U/Th 比值等讨论的结果一致。

4.6 有机质富集环境与模式

有机质富集是一个复杂的物理化学过程,涉及到有机碳的来源、有机质的保存以及影响这两大因素的相关地质环境条件,包括氧化还原条件、古生产力水平、热水沉积作用、碎屑物质的注入以及盆地水体流动状态等(何龙等, 2019; 夏鹏等, 2020)。桂

北地区中奥陶统升坪组下段富泥硅质页岩有机质丰度较高,其 TOC 含量为 1.45%~3.04%,平均 2.30%;升坪组上段硅质页岩有机质丰度相对较低,其 TOC 含量为 0.63%~2.69%,平均 1.72%(表 1)。通过计算升坪组下段富泥硅质页岩和上段硅质页岩的 TOC 含量与 V/(V+Ni)、V/Cr、Ni/Co、U/Th、Sr/Ba、Mo/TOC、Ti/Al、Si/Al、P/Al 等比值的地球化学参数的相关系数(图 6),结果显示:①升坪组下段和上段页岩样品的 TOC 与指示氧化还原条件的 V/(V+Ni)、V/Cr、Ni/Co、U/Th 参数呈明显的正相关,且相关系数最高的为 TOC 与 U/Th,分别为下段 0.762 和上段 0.671,说明氧化还原环境是有机质富集的一个重要因素,且还原环境越强越有利于有机质的保存富集(升坪组下段还原条件比升坪组上段强,所以下段有机质含量比上段高);②升坪组下段和上段页岩样品的 TOC 与指示盆地水体局限性 Mo/TOC 参数呈负相关性,其中升坪组下段相关系数为 -0.175,上段相关系数为 -0.606,说明盆地水体滞留程度制约了有机质的富集,且升坪组上段制约得比较严重,这与上述升坪组上段盆地水体滞留程度较强、有机质含量相对较低的结果一致;③升坪组下段和上段页岩样品的 TOC 与指示碎屑物质输入 Ti/Al 参数也呈负相关性,说明陆源碎屑物质的输入同样制约了有机质的富集,即陆源碎屑的注入稀释了水体中原有有机质的浓度,其中升坪组上段(相关系数为 -0.486)制约得比较严重,升坪组下段(相关系数为 -0.088)制约得比较少;

	TOC	V/(V+Ni)	V/Cr	Ni/Co	U/Th	Sr/Ba	Mo/TOC	Ti/Al	K/Al	Si/Al	P/Al
TOC	1.000	0.461	0.507	0.210	0.671	0.456	-0.606	-0.486	0.556	-0.133	-0.369
V/(V+Ni)	0.150	1.000	0.731	-0.539	0.290	0.540	0.144	0.128	0.246	-0.483	-0.015
V/Cr	0.288	0.773	1.000	-0.376	0.641	0.711	0.168	-0.445	0.707	-0.479	0.122
Ni/Co	0.517	0.184	-0.155	1.000	0.161	-0.221	-0.586	-0.188	-0.237	0.006	-0.519
U/Th	0.762	-0.201	0.028	0.408	1.000	0.117	-0.467	-0.845	0.746	0.134	0.251
Sr/Ba	-0.526	0.447	0.173	-0.137	-0.750	1.000	0.206	-0.845	0.430	-0.794	-0.481
Mo/TOC	-0.175	-0.279	0.245	-0.574	0.294	-0.320	1.000	0.374	-0.228	-0.343	-0.325
Ti/Al	-0.088	-0.216	-0.144	0.045	-0.429	0.402	-0.338	1.000	-0.837	-0.339	-0.324
K/Al	-0.431	0.084	-0.458	0.407	-0.175	0.163	-0.313	-0.366	1.000	0.102	0.260
Si/Al	0.602	-0.024	-0.015	0.456	0.835	-0.811	0.137	-0.711	0.195	1.000	0.596
P/Al	0.457	-0.530	0.020	-0.280	0.710	-0.712	0.650	-0.13	-0.625	0.416	1.000

升坪组下段
 升坪组上段

图 6 溪水源剖面升坪组下段和上段页岩部分地球化学参数相关系数

Fig.6 Correlation coefficients among geochemical parameters of Lower and Upper Shengping Shale at Xishuiyuan

K/Al 参数在升坪组下段与 TOC 呈负相关,而在升坪组上段与 TOC 呈正相关,说明碎屑物中细粒黏土的输入在上段有利于有机质富集,而在下段不利于有机质富集,可能与下段整体碎屑输入较少有关;④升坪组下段页岩样品的 TOC 与指示初级生产力水平的 P/Al 的相关系数为 0.457,而升坪组上段页岩样品的相关系数为 -0.369,说明升坪组下段时期古生产力越高、有机质越有利于富集,升坪组上段时期古生产力反而制约了有机质的富集,这可能与上段相对偏氧化环境或碎屑物质注入有关;⑤升坪组下段页岩样品的 TOC 与指示热水活动的 Sr/Ba (比值越小热水活动越强)、Si/Al (比值越大热水活动越强)的相关系数分别为 -0.526 和 0.602,升坪组上段页岩样品的相关系数分别为 0.456 和 -0.133,说明在升坪组下段时期热水沉积作用对有机质富集的影响比较大,而上段时期热水沉积作用对有机质富集的影响较小,甚至出现了制约的作用(TOC 与 Sr/Ba 正相关、TOC 与 Si/Al 负相关)。以上特征反映升坪组下段页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原条件、初级生产力水平及热水沉积作用的影响,有机质富集表现为“生产力”和“保存条件”的双控模式;而升坪组上段页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原条件、水体滞留程度及陆源碎屑注入的影响,有机质富集表现为“保存条件”模式。

研究区中奥陶统升坪组页岩中干酪根碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值除升坪组上段 S14 样品大于 -29‰ 外,其余样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值都小于 -29‰ (表 4),说明升坪组下段有机质来源主要为 I 型干酪根(藻类和微生物),而升坪组上段有机质来源除了 I 型干酪根外,可能还有 II 型干酪根(浮游动、植物和微生物)的参与(Tuo *et al.*, 2016)。升坪组下段沉积时期,研究区为深水陆棚-盆地相环境(冯增昭等, 2001; 张允白等, 2002; Chen *et al.*, 2012),上升洋流(强)携带大量的营养物质,使表层藻类生物大量繁殖,同时在热液喷口附近的蠕虫、海绵、细菌等也大量发育,为有机质提供充足的物质来源。该时期海平面上升,可容纳空间增大,陆源碎屑物质输入较少,海水分层特征明显,深部表现为贫氧-厌氧的还原环境(冯增昭等, 2001; 张允白等, 2002; Luan *et al.*, 2017)。大量藻类生物和热水生物死亡后,在贫氧-厌氧带沉积下来,使有机质得以保存富集,其有机质富集模式见图 7a。至升坪组上段沉积时期,海平面下降,水体相对变浅,但此时水体仍然较深,为贫氧-厌氧的还原环境(苏文博等, 1999; 冯增昭等, 2001; 张允白等, 2002; Luan *et al.*, 2017)。虽然该时期生成有机质的生物种属类型增多,但受陆源碎屑物质输入增加,海底热液活动逐渐增强以及水体滞留程度(上升洋流弱)的影响,浮游动、植物和微生物数量相对减少。这些浮游生物和微生

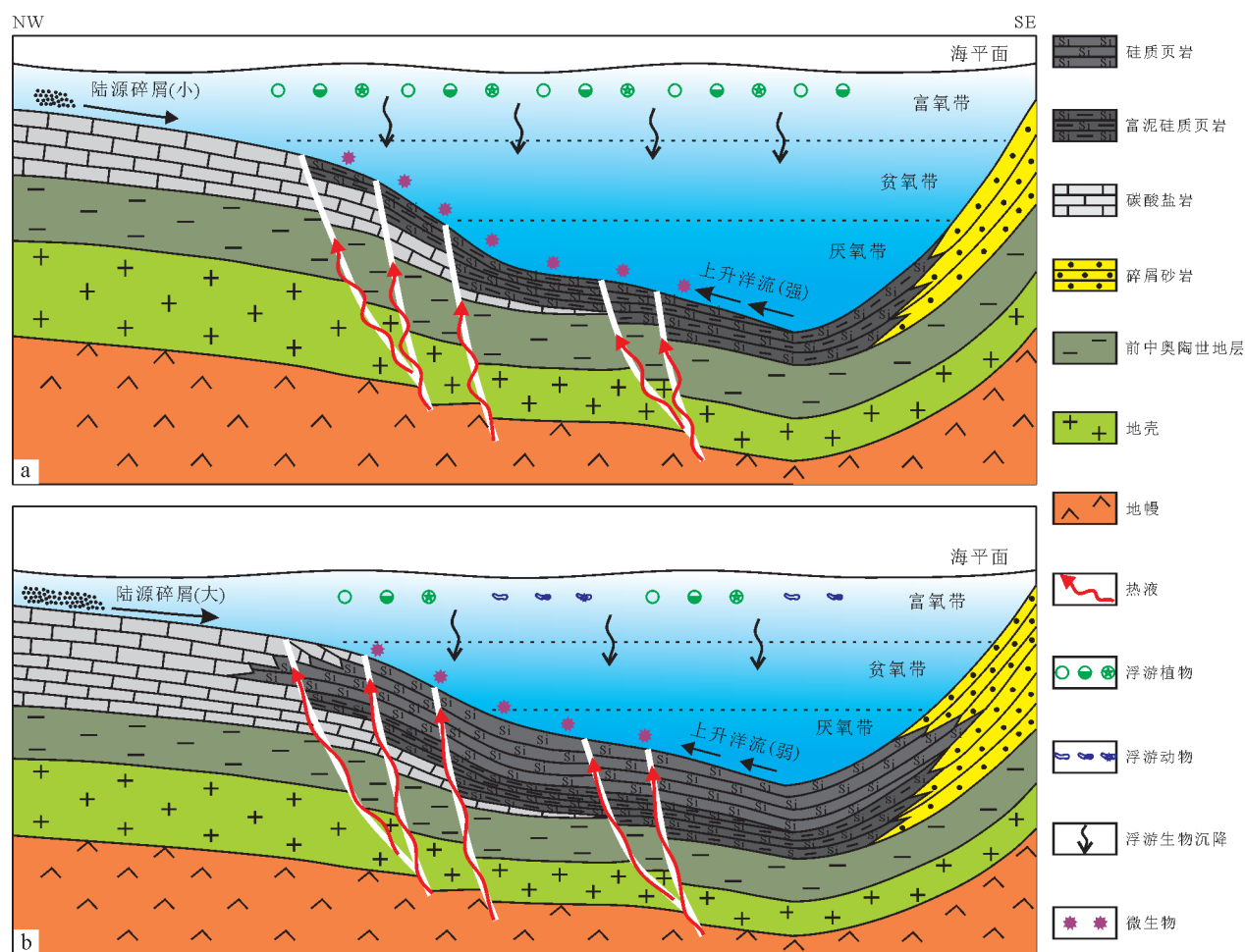


图7 升坪组下段(a)和上段(b)有机质富集模式(据冯增昭等,2001;夏鹏等,2020修改)

Fig.7 Accumulation pattern of organic matter in Lower (a) and Upper (b) Shengping Formation (modified from Feng *et al.*, 2001; Xia *et al.*, 2020)

物死亡后,同样在贫氧-厌氧带沉积下来,使有机质得以保存富集,其有机质富集模式见图7b.

5 结论

(1)桂北地区中奥陶统升坪组黑色页岩以富泥硅质页岩和硅质页岩为主,其中富泥硅质页岩主要分布在升坪组下段,硅质页岩主要分布在升坪组上段;两种岩相均富含有机质,富泥硅质页岩 TOC 含量为 1.45%~3.04%,平均 2.30%,硅质页岩 TOC 含量为 0.63%~2.69%,平均 1.72%.

(2)与北美页岩和地壳相比,升坪组黑色页岩 SiO_2 、 MgO 、 Mo 富集, Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 Co 、 Ni 和 Sr 等亏损,其中下段亏损相对较少,上段亏损相对较多;升坪组页岩干酪根有机碳同位素为 -30.5‰ ~ -28.8‰ ,指示下段有机质来源为 I 型干酪根,而上段有机质来源为 I 型和 II 型干酪根.

(3)升坪组沉积时期总体为贫氧-厌氧的深水陆棚-盆地相环境,从沉积早期(沉积富泥硅质页岩)到沉积晚期(沉积硅质页岩),水体还原性、古生产力水平逐渐减弱,而热水沉积作用、陆源碎屑物质输入及水体滞留程度则逐渐增强.

(4) TOC 与 $V/(V+Ni)$ 、 V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 、 Sr/Ba 、 Mo/TOC 、 Ti/Al 、 K/Al 、 Si/Al 、 P/Al 等参数的相关性反映升坪组下段页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原条件、初级生产力水平及热水沉积作用的影响,有机质富集表现为“生产力”和“保存条件”的双控模式;而升坪组上段页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原条件、水体滞留程度及陆源碎屑注入的影响,有机质富集表现为“保存条件”模式.

致谢:野外期间得到郭建华教授、黄俨然副教授和郭原草博士的大力支持和帮助,中国石化石油勘探开发研究院非常规研究所对《湘中地区及其周

缘中奥陶统烟溪组页岩气资源潜力评价》项目进行了资助,两位匿名审稿专家及编辑部对本文提出了诸多有益的建议和意见,在此深表谢意!

References

- Algeo, T. J., Rowe, H., 2012. Paleooceanographic Applications of Trace-Metal Concentration Data. *Chemical Geology*, 324–325: 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.002>
- Algeo, T. J., Tribovillard, N., 2009. Environmental Analysis of Paleooceanographic Systems Based on Molybdenum-Uranium Covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4): 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>
- Canfield, D. E., 1994. Factors Influencing Organic Carbon Preservation in Marine Sediments. *Chemical Geology*, 114(3): 315–329. [10.1016/0009-2541\(94\)90061-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90061-2)
- Charvet, J., Shu, L. S., Faure, M., et al., 2010. Structural Development of the Lower Paleozoic Belt of South China: Genesis of an Intracontinental Orogen. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39(4): 309–330. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2010.03.006>
- Chen, X., Yang, W.R., He, Z.Q., et al., 1981. Ordovician Graptolite-Bearing Strata in Xing'an, Guangxi. *Journal of Stratigraphy*, 5(1): 36–45 (in Chinese).
- Chen, X., Zhang, Y. D., Fan, J. X., et al., 2012. Onset of the Kwangsi Orogeny as Evidenced by Biofacies and Lithofacies. *Science China Earth Sciences*, 55(10): 1592–1600. <https://doi.org/10.1007/s11430-012-4490-4>
- Chen, Y., Huang, W.F., Liang, Y.P., et al., 2017. Analysis on Black Shale Feature and Depositional Environment of the First Member of Luzhai Formation, Luzhai Area of Guangxi. *Mineral Resources and Geology*, 31(3): 605–612 (in Chinese with English abstract).
- Feng, Z.Z., Peng, Y.M., Jin, Z.K., et al., 2001. Lithofacies Palaeogeography of the Middle and Late Ordovician in South China. *Journal of Palaeogeography*, 3(4): 10–24 (in Chinese with English abstract).
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., et al., 1984. The “North American Shale Composite”: Its Compilation, Major and Trace Element Characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2469–2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Guo, W., Feng, Q.L., Khan, M.Z., 2021. Organic Matter Enrichment Mechanism of Black Shale in Wufeng-Longmaxi Formations: A Case Study from Jiaoye 143-5 Well at Chongqing. *Earth Science*, 46(2): 572–582 (in Chinese with English abstract).
- Hart, B. S., Hofmann, M. H., 2022. Revisiting Paleoenvironmental Analyses and Interpretations of Organic-Rich Deposits: The Importance of TOC Corrections. *Organic Geochemistry*, 170: 104434. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104434>
- Hatch, J. R., Leventhal, J. S., 1992. 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. *Chemical Geology*, 99(1–3): 65–82. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90031-y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90031-y)
- He, L., Wang, Y.P., Chen, D.F., et al., 2019. Relationship between Sedimentary Environment and Organic Matter Accumulation in the Black Shale of Wufeng-Longmaxi Formations in Nanchuan Area, Chongqing. *Natural Gas Geoscience*, 30(2): 203–218 (in Chinese with English abstract).
- Jarvie, D. M., 2012. Shale Resource Systems for Oil and Gas: Part 1—Shale-Gas Resource Systems. In: Breyer, J. A., ed., *Shale Reservoirs—Giant Resources for the 21st Century*. AAPG Memoir, 97: 69–87. <https://doi.org/10.1306/13321446m973489>
- Jia, Z.B., Hou, D.J., Sun, D.Q., et al., 2016. Hydrothermal Sedimentary Discrimination Criteria and Its Coupling Relationship with the Source Rocks. *Natural Gas Geoscience*, 27(6): 1025–1034 (in Chinese with English abstract).
- Jones, B., Manning, D. A. C., 1994. Comparison of Geochemical Indices Used for the Interpretation of Palaeoredox Conditions in Ancient Mudstones. *Chemical Geology*, 111(1–4): 111–129. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90085-x](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-x)
- Krejci-Graf, K., 1975. Geochemical Facies of Sediments. *Soil Science*, 119(1): 20–23. <https://doi.org/10.1097/00010694-197501000-00004>
- Luan, X. C., Brett, C. E., Zhan, R. B., et al., 2017. Microfacies Analysis of the Lower-Middle Ordovician Succession at Xiangshuidong, Southwestern Hubei Province, and the Drowning and Shelf-Ramp Transition of a Carbonate Platform in the Yangtze Region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 485: 68–83. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.004>
- Maslov, A. V., Podkovyrov, V. N., 2018. Ocean Redox State at 2 500–500 Ma: Modern Concepts. *Lithology and Mineral Resources*, 53(3): 190–211. <https://doi.org/10.1016/j.lithol.2018.03.001>

- org/10.1134/S0024490218030057
- Pan, R.F., Tang, X.L., Meng, J.H., et al., 2014. Shale Gas Preservation Conditions for the Upper Paleozoic in Guizhong Depression. *Oil & Gas Geology*, 35(4): 534—541 (in Chinese with English abstract).
- Rimmer, S.M., Thompson, J.A., Goodnight, S.A., et al., 2004. Multiple Controls on the Preservation of Organic Matter in Devonian - Mississippian Marine Black Shales: Geochemical and Petrographic Evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215(1—2): 125—154. [https://doi.org/10.1016/s0031-0182\(04\)00466-3](https://doi.org/10.1016/s0031-0182(04)00466-3)
- Rowe, H. D., Loucks, R. G., Ruppel, S. C., et al., 2008. Mississippian Barnett Formation, Fort Worth Basin, Texas: Bulk Geochemical Inferences and Mo-TOC Constraints on the Severity of Hydrographic Restriction. *Chemical Geology*, 257(1—2): 16—25. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.006>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2004. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K., eds., *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Shi, Z.S., Qiu, Z., 2021. Main Bedding Types of Marine Fine-Grained Sediments and Their Significance for Oil and Gas Exploration and Development. *Acta Sedimentologica Sinica*, 39(1): 181—196 (in Chinese with English abstract).
- Shu, L. S., Wang, B., Cawood, P. A., et al., 2015. Early Paleozoic and Early Mesozoic Intraplate Tectonic and Magmatic Events in the Cathaysia Block, South China. *Tectonics*, 34(8): 1600—1621. <https://doi.org/10.1002/2015tc003835>
- Su, W.B., Li, Z.M., Chen, J.Q., et al., 1999. A Reliable Example for Eustacy Ordovician Sequence Stratigraphy on the Southeastern Margin of the Upper Yangtze Platform. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(3): 345—353 (in Chinese with English abstract).
- Spry, P. G., 1990. Geochemistry and Origin of Coticules (Spessartine-Quartz Rocks) Associated with Metamorphose Massive Sulfide Deposits. VSP Publishers, Utrecht, 49—75.
- Tang, L., Chen, X., Yang, J., et al., 2013. A Restudy of the Ordovician to Earliest Silurian Graptolite Sequence from Xing'an, North Guangxi, China. *Journal of Stratigraphy*, 37(1): 1—7 (in Chinese with English abstract).
- Tian, J.C., Zhang, C.J., 1995. Discussion on Structural Properties of Southeast Margin of Yangtze Block in Early Sinian. *Mineralogy and Petrology*, 15(2): 55—59 (in Chinese).
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Baudin, F., et al., 2012. Analysis of Marine Environmental Conditions Based on Molybdenum - Uranium Covariation—Applications to Mesozoic Paleooceanography. *Chemical Geology*, 324—325: 46—58. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.009>
- Tuo, J. C., Wu, C. J., Zhang, M. F., 2016. Organic Matter Properties and Shale Gas Potential of Paleozoic Shales in Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 28(57): 434—446. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.003>
- Wang, B.Z., Ou, W.J., Wang, C.S., et al., 2018. Geochemical Characteristics of the Early Carboniferous Shale in Guizhong Depression and Their Contribution to Adjacent Gas Reservoirs. *Earth Science*, 43(7): 2222—2233 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J.Z., Li, X.G., Xu, Z.J., et al., 2021. Shale Gas Accumulation Conditions and Favorable-Zone Prediction in Lower Carboniferous Luzhai Formation in Donglan Area of Nanpanjiang Depression, China. *Earth Science*, 46(5): 1814—1828 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L.J., Li, X.L., Jiang, K., et al., 2020. Analysis of Mud Shale Geological Characteristics and Shale Gas Potential of Qingxi Formation of Cambrian System in North Guangxi. *Mineral Resources and Geology*, 34(2): 266—272 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y.M., Wang, S.F., Dong, D.Z., et al., 2016. Lithofacies Characterization of Longmaxi Formation of the Lower Silurian, Southern Sichuan. *Earth Science Frontiers*, 23(1): 119—133 (in Chinese with English abstract).
- Xia, P., Fu, Y., Yang, Z., et al., 2020. The Relationship between Sedimentary Environment and Organic Matter Accumulation in the Niutitang Black Shale in Zhenyuan, Northern Guizhou. *Acta Geologica Sinica*, 94(3): 947—956 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y.B., Zhou, Z.Y., Zhang, J.M., 2002. Sedimentary Differentiation during the Latest Early Ordovician - Earliest Darriwilian in the Yangtze Block. *Journal of Stratigraphy*, 26(4): 302—314 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. D., Zhan, R. B., Yuan, W. W., et al., 2021. Lithostratigraphic Subdivision and Correlation of the Ordovician in China. *Journal of Stratigraphy*, 45(3): 250—270 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z.Y., Wu, C.W., Shi, D.S., et al., 2019. Potential Evaluation of the Lower Carboniferous Shale Gas in Northern Guangxi, China: A Case Study of Shimen Section at Daliang Village. *Journal of Chengdu University*

of Technology (Science & Technology Edition), 46(2): 162—170 (in Chinese with English abstract).

Zhou, W., Jiang, Z.X., Qiu, H.Y., et al., 2019. Shale Gas Accumulation Conditions and Prediction of Favorable Areas for the Lower Carboniferous Luzhai Formation in Guizhong Depression. *Acta Petrolei Sinica*, 40(7): 798—812 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

陈旭, 杨万容, 何自强, 等, 1981. 广西兴安奥陶纪含笔石地层. *地层学杂志*, 5(1): 36—45.

陈粤, 黄文芳, 梁裕平, 等, 2017. 广西鹿寨地区鹿寨组一段黑色页岩特征及沉积环境分析. *矿产与地质*, 31(3): 605—612.

冯增昭, 彭勇民, 金振奎, 等, 2001. 中国南方中及晚奥陶世岩相古地理. *古地理学报*, 3(4): 10—24.

郭伟, 冯庆来, Khan, M.Z., 2021. 重庆焦页143-5井五峰组-龙马溪组黑色页岩有机质富集机理. *地球科学*, 46(2): 572—582.

何龙, 王云鹏, 陈多福, 等, 2019. 重庆南川地区五峰组-龙马溪组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系. *天然气地球科学*, 30(2): 203—218.

贾智彬, 侯读杰, 孙德强, 等, 2016. 热水沉积判别标志及与烃源岩的耦合关系. *天然气地球科学*, 27(6): 1025—1034.

潘仁芳, 唐小玲, 孟江辉, 等, 2014. 桂中坳陷上古生界页岩气保存条件. *石油与天然气地质*, 35(4): 534—541.

施振生, 邱振, 2021. 海相细粒沉积层理类型及其油气勘探开发意义. *沉积学报*, 39(1): 181—196.

苏文博, 李志明, 陈建强, 等, 1999. 海平面变化全球可比性

的可靠例证——上扬子地台东南缘奥陶纪层序地层及海平面变化研究. *沉积学报*, 17(3): 345—353.

唐兰, 陈旭, 杨杰, 等, 2013. 桂北兴安奥陶纪至志留纪初笔石序列的再研究. *地层学杂志*, 37(1): 1—7.

田景春, 张长俊, 1995. 早震旦世扬子陆块东南缘构造性质探讨. *矿物岩石*, 15(2): 55—59.

王保忠, 欧文佳, 王传尚, 等, 2018. 桂中坳陷早石炭世泥页岩地球化学特征及近源气成藏模式. *地球科学*, 43(7): 2222—2233.

王劲铸, 李小刚, 徐正建, 等, 2021. 南盘江坳陷东兰地区下石炭统鹿寨组页岩气成藏条件及有利区预测. *地球科学*, 46(5): 1814—1828.

王来军, 李小林, 蒋魁, 等, 2020. 桂北寒武系清溪组泥页岩地质特征及页岩气潜力分析. *矿产与地质*, 34(2): 266—272.

王玉满, 王淑芳, 董大忠, 等, 2016. 川南下志留统龙马溪组页岩岩相表征. *地学前缘*, 23(1): 119—133.

夏鹏, 付勇, 杨镇, 等, 2020. 黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系. *地质学报*, 94(3): 947—956.

张允白, 周志毅, 张俊明, 2002. 扬子陆块早奥陶世末期-中奥陶世 Darriwilian 初期沉积分异. *地层学杂志*, 26(4): 302—314.

张元动, 詹仁斌, 袁文伟, 等, 2021. 中国奥陶纪岩石地层划分和对比. *地层学杂志*, 45(3): 250—270.

张子亚, 吴超伟, 石砥石, 等, 2019. 以石门剖面为例分析桂北地区下石炭统页岩气勘探潜力. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 46(2): 162—170.

周雯, 姜振学, 仇恒远, 等, 2019. 桂中坳陷下石炭统鹿寨组页岩气成藏条件和有利区预测. *石油学报*, 40(7): 798—812.