

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.274



下扬子二叠系泥页岩稀土元素地球化学特征及地质意义

赵晨君^{1,2,3}, 康志宏^{1,2,3*}, 侯阳红^{1,2,3}, 余旭东^{1,2,3}, 王恩博^{1,2,3}

1. 中国地质大学能源学院, 北京 100083
2. 中国地质大学页岩气勘查与评价自然资源部重点实验室, 北京 100083
3. 中国地质大学海相储层演化与油气富集教育部重点实验室, 北京 100083

摘要: 为探讨下扬子地区二叠系泥页岩的稀土元素特征、物质来源及其地质意义, 对研究区昌桥剖面大隆组、龙潭组和孤峰组的泥页岩样品进行了微量和稀土元素地球化学测试。测试结果表明该地区稀土元素(Σ REE)含量较高, Σ REE平均值为 259.15 $\mu\text{g/g}$, 轻稀土元素富集, 重稀土元素亏损。稀土元素的配分曲线整体表现为“右倾”, Eu 呈明显的负异常, Ce 有轻微的负异常。样品的 Ce_{anom} 值(平均值为 -0.07)和 δCe 值(平均值为 0.90)反映了沉积时水体为缺氧的还原环境, 有利于形成优质烃源岩, $(La/Yb)_N$ 值的变化反映研究区在垂向上的沉积速率为: 大隆组 < 孤峰组 < 龙潭组。稀土元素数据还表明研究区物源来自上地壳, 母岩为长英质岩石, 以花岗岩为主。利用 La-Th-Sc、Th-Sc-Zr/10、Th-Co-Zr/10 三角图版和 La/Th-Hf 图解, 判断得到研究区的构造背景为被动大陆边缘。

关键词: 下扬子; 二叠系; 稀土元素; 物源; 氧化还原条件; 构造背景; 地球化学。

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2020)11-4118-10

收稿日期: 2019-11-18

Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements and Their Geological Significance of Permian Shales in Lower Yangtze Area

Zhao Chenjun^{1,2,3}, Kang Zhihong^{1,2,3*}, Hou Yanghong^{1,2,3}, Yu Xudong^{1,2,3}, Wang Enbo^{1,2,3}

1. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
2. Key Laboratory for Shale Gas Exploitation and Assessment of Ministry of Natural Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
3. Key Laboratory for Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Abundance Mechanism of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: In order to find out the characteristics, provenance and geological significance of rare earth elements (REEs) in Permian shale in Lower Yangtze area, 16 samples collected from Dalong Formation, Longtan Formation and Gufeng Formation were selected for the trace and REE analyses. The results show that the REE distribution in research area is similar with upper crust, which is characterized by obvious “right-leaning” distribution pattern, with enrichment in LREE and depletion in HREE. In addition, Eu shows negative anomaly in a distinct “V” shape and Ce generally shows a slight negative anomaly based on REE curve. The characteristics of $Ce_{\text{anom}}(-0.07)$ and $\delta Ce(0.90)$ indicate that the mudstone is deposited in an anoxic environment which is

基金项目: 中国地质调查项目(Nos.DD20160183, DD20190085).

作者简介: 赵晨君(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事沉积学理论与应用方面的工作. ORCID: 0000-0003-4843-4062.

E-mail: zcj74520@163.com

*通讯作者: 康志宏, E-mail: kangzh98@163.com

引用格式: 赵晨君, 康志宏, 侯阳红, 等, 2020. 下扬子二叠系泥页岩稀土元素地球化学特征及地质意义. 地球科学, 45(11):4118-4127.

conductive to the formation of excellent source rock. The value of $(La/Yb)_N$ reflects the vertical sedimentation rate in the study area as follows: Longtan Formation < Gufeng Formation < Dalong Formation. In the diagrams of $La/Th-Hf$ and $La/Yb-\Sigma REE$, it can be found that the parent rock is feldspathic-quartz, mainly intermediate to granite. By the comparison of REE characteristic parameters from graywackes in different settings, combined with $La-Th-Sc$, $Th-Sc-Zr/10$, $Th-Co-Zr/10$ triangle diagram, a conclusion can be drawn that the tectonic setting of the study area is determined to be a passive continental margin.

Key words: Lower Yangtze area; Permian; rare earth element; provenance; tectonic setting; redox condition; geochemistry.

稀土元素(REE)是一类十分特殊的元素,在地层中分布广泛,具有良好的稳定性,其含量的差异性和元素组合参数可以很好地反映物源属性、沉积环境和构造背景等信息,因此被看作为重要的地球化学指示剂(刘建国等,2010;赵梦等,2013;邓义楠等,2014;蓝先洪等,2016;郑天亮,2017;唐坤等,2018)。

扬子地区是我国页岩气勘探开发的重点地区,发育有下寒武统、下志留统以及二叠系等多套有机质泥页岩,具有巨大的页岩气勘探潜力(Zou *et al.*, 2010).近年来,页岩气勘探主要集中在上扬子地区的四川盆地、渝东南地区以及黔北地区,且取得了许多突破性进展(董大忠等,2010;蒲泊伶等,2010;Liang *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2016).然而,同样具有勘探前景的下扬子地区的页岩气地质认识还不深入,勘探研究工作落后于中上扬子地区.部分学者对下扬子地区的页岩气进行了初步研究,黄保家等(2013)认为下扬子区有利于页岩气勘探的层系是上奥陶统五峰组一下志留统高家边组和二叠系孤峰组、龙潭组和大隆组.陈平等(2013)认为在巢湖—泾县地区,四大储集特性——“高硅、高脆性、高有机质丰度和孔隙发育”反映了大隆组海相黑色岩系具良好的勘探开发前景.闫德宇等(2016)通过实验结果发现下扬子区泥页岩有机质处于中—高成熟度阶段,且丰度较高,具有较大的页岩气生成潜能.潘磊等(2013)认为下扬子二叠系富有机质泥页岩发育大量的纳米级孔隙且具有较大的比表面积,十分有利于页岩气储存.下扬子地区二叠系泥页岩分布面积广,埋藏浅,具有很好的勘探开发前景(吴胜河等,1994;潘继平等,2011;吴浩等,2013).但是目前,由于下扬子地区独特的地质演化特点加大了研究难度,以及缺乏足够的采样数据支撑,使得二叠系泥页岩的赋存条件研究不明(Du *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2018).因此,为了深入地揭示下扬子二叠系泥页岩赋存的地质条件,笔者本次研究对该区野外剖面进行了详细观察和系统采样,以微量元素和稀土元素测试结果为依据,对比分析二叠

纪地层的地球化学元素差异,探讨上下二叠统在物源属性、沉积环境和构造背景方面的变化过程,为后续下扬子地区的页岩气勘探提供参考.

1 区域地质背景

下扬子区位于扬子板块的东北缘,从安徽、江西东部一直延伸到江苏和上海地区.它西部以郯庐大断裂为界,北部与苏鲁造山带相连,西南以赣江断裂为界与中扬子区相邻,南部及东南部以江绍断裂为界向南黄海延伸.下扬子地区古生界海相主要发育深水陆棚—盆地相环境,地层发育良好,震旦纪—中二叠世为海相沉积,晚三叠世以后多为陆相沉积.研究区(图1)位于下扬子区的西部,区内早古生代为陆缘海沉积环境,加里东时期受挤压应力作用整体发生抬升,到晚古生代演变为陆表海古构造地貌;随后的海西—印支活动期,区内构造活动较弱,岩性相对稳定(陈平等,2013;潘磊等,2013).二叠系在研究区内分布较广,根据岩性特征,自下而上可以分为栖霞组、孤峰组、龙潭组和大隆组.下二叠统孤峰组岩性为薄层硅质岩和泥页岩;上二叠统

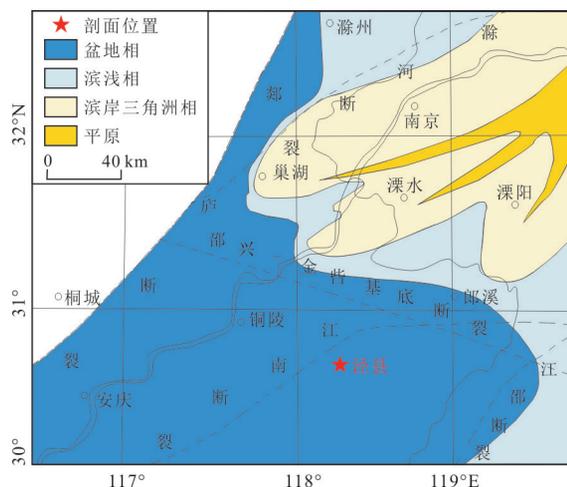


图1 研究区剖面位置

Fig.1 Map showing the study area and locations of the section

据蔡周荣等(2015)和Du *et al.*(2015)修改

大隆组发育灰黑色泥岩、硅质泥岩和炭质泥岩夹煤层,与上覆殷坑组呈不整合接触,与下伏龙潭组呈整合接触;龙潭组底部为黑色页岩,中部为细砂岩、粗砂岩和泥岩,顶部为页岩。

2 样品采集与测试

本次研究区样品均产自皖东南泾县地区的昌桥剖面(地理坐标:118°24'32.05"E,30°45'12.24"N,野外产状:149°∠25°)。昌桥剖面露出了较为完整的二叠纪地层,笔者在野外系统地采集了大量二叠系大隆组、龙潭组和孤峰组的新鲜泥页岩样品。样品受风化作用影响微弱,没有晶脉等后期污染。室内挑选了总共16件样品进行分析,其中大隆组8件,龙潭组3件,孤峰组5件,具体剖面采样点位置如图2所示。所有元素地球化学分析测试均由核工业北京地质研究院分析测试中心完成。测试中心采用电

感耦合等离子质谱法(ICP-MS),执行国家标准《硅酸盐岩石化学分析方法》(GB/T14506.30-2010),具体操作过程为:(1)将样品破碎并研磨至200目;(2)在干燥箱中干燥后取样100 mg,放入马弗炉内200℃加热2 h以去除有机质的影响;(3)使用HCl+HClO₄+HF+HNO₃进行样品分解,定容至25 mL,静置24 h后进行测试。测试采用的仪器为Element XR分析仪,测试误差控制在5%以内,各测试结果均为3次测试的平均值。

3 稀土元素地球化学特征

根据下扬子二叠系泥岩样品的稀土元素含量(表1)和微量元素含量(表2)计算得到反映地球化学特征参数(表3),稀土元素参数能够很好地反映稀土元素特征,根据不同的参数表征不同稀土元素的富集和来源。研究区稀土元素总量(Σ REE)为131.24~346.38 $\mu\text{g/g}$,平均值为259.15 $\mu\text{g/g}$,明显高于北美页岩的平均值(173.21 $\mu\text{g/g}$),表明昌桥剖面二叠系泥页岩具有较高的稀土元素含量。其中大隆组 Σ REE为131.24~336.85 $\mu\text{g/g}$,平均值为263.99 $\mu\text{g/g}$;龙潭组 Σ REE为151.63~346.38 $\mu\text{g/g}$,平均值为238.22 $\mu\text{g/g}$;孤峰组 Σ REE为254.79~268.90 $\mu\text{g/g}$,平均值为263.96 $\mu\text{g/g}$ 。大隆组和孤峰组的 Σ REE相近且含量较高,而龙潭组 Σ REE相对较低。 Σ REE值的变化波动较大,也反映了二叠系泥页岩的地球化学条件存在很大差异。

Σ LREE/ Σ HREE值为轻、重稀土元素的比值,可以有效地反映样品中轻、重稀土含量的分异程度。研究区样品的轻稀土元素(Σ LREE)为117.50~311.77 $\mu\text{g/g}$,平均值为236.13 $\mu\text{g/g}$,重稀土元素(Σ HREE)为13.74~42.60 $\mu\text{g/g}$,平均值为23.02 $\mu\text{g/g}$ 。轻、重稀土元素含量比(Σ LREE/ Σ HREE)为7.13~13.88,平均值为10.41,远高于北美页岩值7.44(Haskin, 1966),表明轻稀土元素相对富集,重稀土元素亏损。

(La/Yb)_N、(La/Sm)_N和(Gd/Yb)_N值是稀土元素经过球粒陨石标准化后图解中分布曲线的斜率,其中(La/Sm)_N和(Gd/Yb)_N分别反映轻、重元素间的分馏程度。研究区样品的(La/Yb)_N值为7.68~14.10,平均值为11.65;(La/Sm)_N值为2.08~5.35,平均值为4.22;(Gd/Yb)_N值为1.28~2.12,平均值为1.66。该结果表明轻稀土元素之间分异明显,而重稀土元素分异不明显。

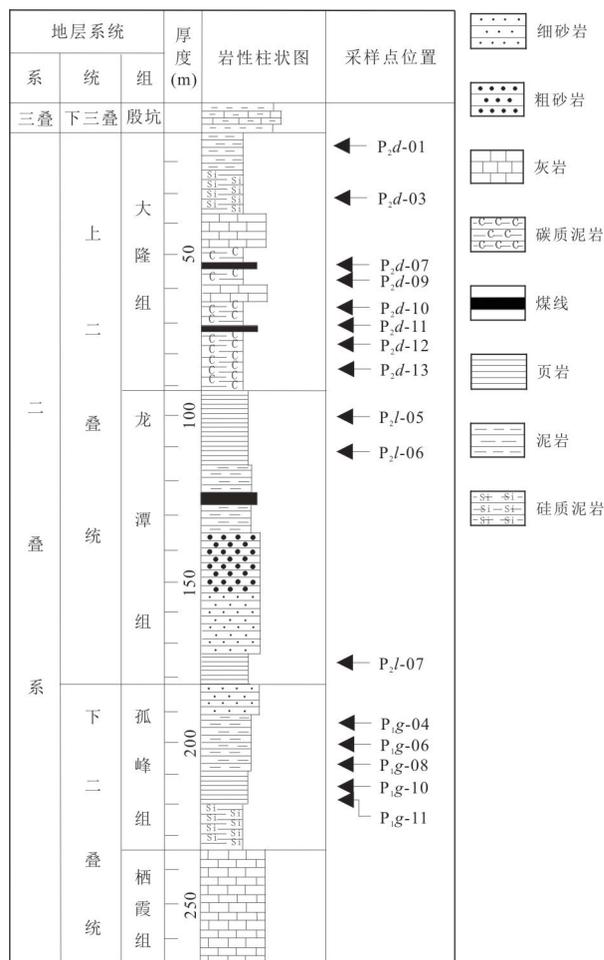


图2 研究区昌桥剖面综合柱状图

Fig.2 Comprehensive histogram of Changqiao Section in the study area

表 1 昌桥剖面稀土元素测试结果 (μg/g)

Table 1 Rare earth element contents in Changqiao Section (μg/g)

地层	样品号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
大隆组	P ₂ d-01	黑色泥岩	43.3	73.4	10.1	38.1	7.29	1.32	6.26	0.97	5.11	0.96	2.63	0.39	2.39	0.37
	P ₂ d-03	黑色泥岩	34.2	45.3	6.94	25.7	4.54	0.82	3.90	0.65	3.65	0.73	2.13	0.33	2.03	0.32
	P ₂ d-07	石煤	74.5	134	15.6	54.4	8.82	1.38	6.41	0.97	5.48	1.12	3.42	0.55	3.57	0.59
	P ₂ d-09	黑色泥岩	69.3	128	15.1	53.0	8.26	1.42	6.35	0.89	5.72	1.01	3.15	0.49	3.36	0.52
	P ₂ d-10	黑色泥岩	80.5	135	16.1	60.2	11.6	1.82	8.64	1.20	6.61	1.36	4.08	0.62	4.04	0.64
	P ₂ d-11	石煤	72.8	139	18.0	68.1	12.4	1.47	7.51	1.07	6.16	1.40	3.84	0.61	3.92	0.57
	P ₂ d-12	黑色泥岩	52.1	93.8	10.9	37.8	6.13	0.98	4.50	0.70	4.28	0.89	2.70	0.43	2.80	0.43
	P ₂ d-13	黑色泥岩	65.9	124	15.3	56.8	9.98	1.36	5.90	0.82	4.74	1.00	3.08	0.49	3.18	0.49
龙潭组	P ₂ l-05	黑色页岩	72.0	135	17.0	64.4	13.0	2.38	13.1	2.01	11.3	2.18	6.31	0.92	5.81	0.97
	P ₂ l-06	黑色页岩	50.9	91.1	10.7	37.1	6.30	1.20	5.07	0.84	5.03	1.05	3.14	0.49	3.21	0.51
	P ₂ l-07	黑色页岩	27.6	54.7	7.65	35.0	8.35	1.50	5.31	0.78	4.21	0.85	2.47	0.39	2.43	0.39
孤峰组	P ₁ g-04	灰黑色泥岩	56.5	106	12.6	46.1	8.59	1.66	7.38	1.11	5.91	1.17	3.38	0.52	3.32	0.55
	P ₁ g-06	灰黑色泥岩	58.2	110	13.1	48.6	9.19	1.78	7.78	1.17	6.45	1.27	3.69	0.57	3.63	0.59
	P ₁ g-08	灰黑色泥岩	59.0	111	13.2	48.9	9.24	1.81	7.90	1.21	6.66	1.31	3.79	0.57	3.70	0.61
	P ₁ g-10	灰黑色页岩	57.8	109	12.9	47.4	9.20	1.84	8.39	1.24	6.73	1.27	3.64	0.55	3.50	0.57
	P ₁ g-11	灰黑色页岩	58.8	110	13.2	49.0	9.03	1.69	7.43	1.12	6.20	1.24	3.61	0.56	3.58	0.59

表 2 昌桥剖面微量元素测试结果 (μg/g)

Table 2 Trace element contents in Changqiao Section (μg/g)

地层	样品号	岩性	Sc	Co	Zr	Th	Hf
大隆组	P ₂ d-01	黑色泥岩	10.6	8.97	104	15.4	3.46
	P ₂ d-03	黑色泥岩	8.01	6.23	73.9	9.62	2.49
	P ₂ d-07	石煤	13.6	4.67	222	19.2	7.00
	P ₂ d-09	黑色泥岩	13.0	3.09	223	16.5	6.60
	P ₂ d-10	黑色泥岩	15.4	2.61	284	20.2	7.84
	P ₂ d-11	石煤	13.1	3.87	220	19.3	6.99
	P ₂ d-12	黑色泥岩	9.71	2.15	223	18.0	7.05
	P ₂ d-13	黑色泥岩	10.5	1.38	219	19.4	6.81
龙潭组	P ₂ l-05	黑色页岩	18.9	4.27	193	25.1	6.17
	P ₂ l-06	黑色页岩	16.9	16.8	224	25.6	6.97
	P ₂ l-07	黑色页岩	15.8	15.9	211	19.4	6.32
孤峰组	P ₁ g-04	灰黑色泥岩	14.5	14.0	204	20.4	6.45
	P ₁ g-06	灰黑色泥岩	16.1	15.3	197	21.6	6.24
	P ₁ g-08	灰黑色泥岩	16.1	14.9	200	22.2	6.37
	P ₁ g-10	灰黑色页岩	15.4	15.0	200	21.8	6.45
	P ₁ g-11	灰黑色页岩	15.5	19.6	206	21.1	6.45

δEu 和 δCe 值也是稀土元素中重要的指标之一, 分别用来反映 Eu 和 Ce 的异常程度. Eu 是变价元素, 有 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 两种价态, 在还原环境中 Eu³⁺ 可以被还原成 Eu²⁺. 研究区样品的 δEu 值为 0.47~0.69, 平均值为 0.60, 与北美页岩标准值 (0.65) 十分接近, 表现为明显的负异常. Ce 受环境的氧化还原条件和 pH 变化的影响, 通常有 +3

和 +4 两种价态, 在氧化环境下 Ce³⁺ 会被氧化成 Ce⁴⁺, 造成 Ce³⁺ 浓度减小, 使得 Ce 发生亏损, 所以 Ce 异常在分析沉积环境和古水介质条件方面具有示踪作用. 研究区样品的 δCe 值为 0.69~0.94, 平均值为 0.90, 为轻微的负异常.

4 稀土元素特征的地质意义

4.1 沉积环境分析

沉积岩的稀土元素分布特征不仅受物源区母岩的控制, 在沉积过程中还受到沉积环境的影响, 所以某些元素的相关参数特征可以反映沉积时的沉积环境. Ce 元素作为一种变价元素, 可以很好地反映沉积时水体的氧化还原条件. Berry and Wilde (1978) 认为 δCe 值与水体深度有关, 当 δCe 值越小时, 表示水体越深、越缺氧; 反之, 当 δCe 值越大时, 表示水体越浅、越富氧. Elderfield and Greaves (1982) 提出的铈异常指数 (Ce_{anom}) 可以用来判断古水质的氧化还原条件, 他们认为 Ce_{anom} > -0.1 表示 Ce 富集, 水体表现为缺氧的还原环境; Ce_{anom} < -0.1 表示 Ce 亏损, 水体表现为氧化环境.

从表 2 可以看出, 研究区样品的 δCe 值为 0.69~0.94, 平均值为 0.90, 是轻微的 Ce 负异常, 为缺氧的深水状态; 而 Ce_{anom} 值为 -0.05~-0.19, 平均值为 -0.07, 大于 -0.1, 代表研究区沉积时水体呈现缺氧的还原条件. 从垂向演化图上看 (图 3), 大隆组

表 3 昌桥剖面稀土元素地球化学特征

Table 3 The REE geochemical characteristics in Changqiao Section

地层	样品号	TOC (%)	∑REE (mg/g)	LREE (mg/g)	HREE (mg/g)	L/H	La _N / Yb _N	La _N / Sm _N	Gd _N / Yb _N	δEu	δCe	La _N / Yb _N	Ce _{anom}
大隆组	P ₂ d-01	0.15	192.59	173.51	19.08	9.09	12.24	3.74	2.12	0.60	0.82	1.76	-0.10
	P ₂ d-03	0.47	131.24	117.50	13.74	8.55	11.38	4.74	1.56	0.60	0.69	1.63	-0.19
	P ₂ d-07	3.86	310.81	288.70	22.11	13.06	14.10	5.32	1.46	0.56	0.92	2.02	-0.05
	P ₂ d-09	1.25	296.57	275.08	21.49	12.80	13.94	5.28	1.53	0.60	0.93	2.00	-0.05
	P ₂ d-10	0.95	332.41	305.22	27.19	11.23	13.46	4.37	1.73	0.56	0.88	1.93	-0.08
	P ₂ d-11	7.72	336.85	311.77	25.08	12.43	12.55	3.70	1.55	0.47	0.90	1.80	-0.06
	P ₂ d-12	1.23	218.44	201.71	16.73	12.06	12.57	5.35	1.30	0.57	0.92	1.80	-0.05
	P ₂ d-13	0.66	293.04	273.34	19.70	13.88	14.00	4.16	1.50	0.54	0.91	2.01	-0.05
龙潭组	P ₂ l-05	1.28	346.38	303.78	42.60	7.13	8.37	3.49	1.83	0.56	0.90	1.20	-0.06
	P ₂ l-06	4.48	216.64	197.30	19.34	10.20	10.72	5.09	1.28	0.65	0.91	1.54	-0.05
	P ₂ l-07	1.06	151.63	134.80	16.83	8.01	7.68	2.08	1.77	0.69	0.88	1.10	-0.09
孤峰组	P ₁ g-04	0.46	254.79	231.45	23.34	9.92	11.50	4.14	1.80	0.64	0.93	1.65	-0.05
	P ₁ g-06	0.03	266.02	240.87	25.15	9.58	10.83	3.99	1.74	0.64	0.93	1.55	-0.05
	P ₁ g-08	0.63	268.90	243.15	25.75	9.44	10.78	4.02	1.73	0.65	0.93	1.54	-0.05
	P ₁ g-10	0.86	264.03	238.14	25.89	9.20	11.16	3.95	1.94	0.64	0.94	1.60	-0.05
	P ₁ g-11	0.72	266.05	241.72	24.33	9.94	11.10	4.10	1.68	0.63	0.93	1.59	-0.05

注：稀土元素总量∑REE=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu+Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu；轻稀土元素总量LREE=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu；重稀土元素含量HREE=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu；L/H为轻稀土含量与重稀土含量之比；La_N/Yb_N、La_N/Sm_N和Gd_N/Yb_N均为经过球粒陨石标准化后的比值；δEu=Eu_N/(Sm_N×Gd_N)^{1/2}；δCe=Ce_N/(La_N×Pr_N)^{1/2}；La_N/Yb_N为北美页岩标准化后的比值；Ce_{anom}(铈异常指数)=lg[3Ce_N/(2La_N+Nd_N)].

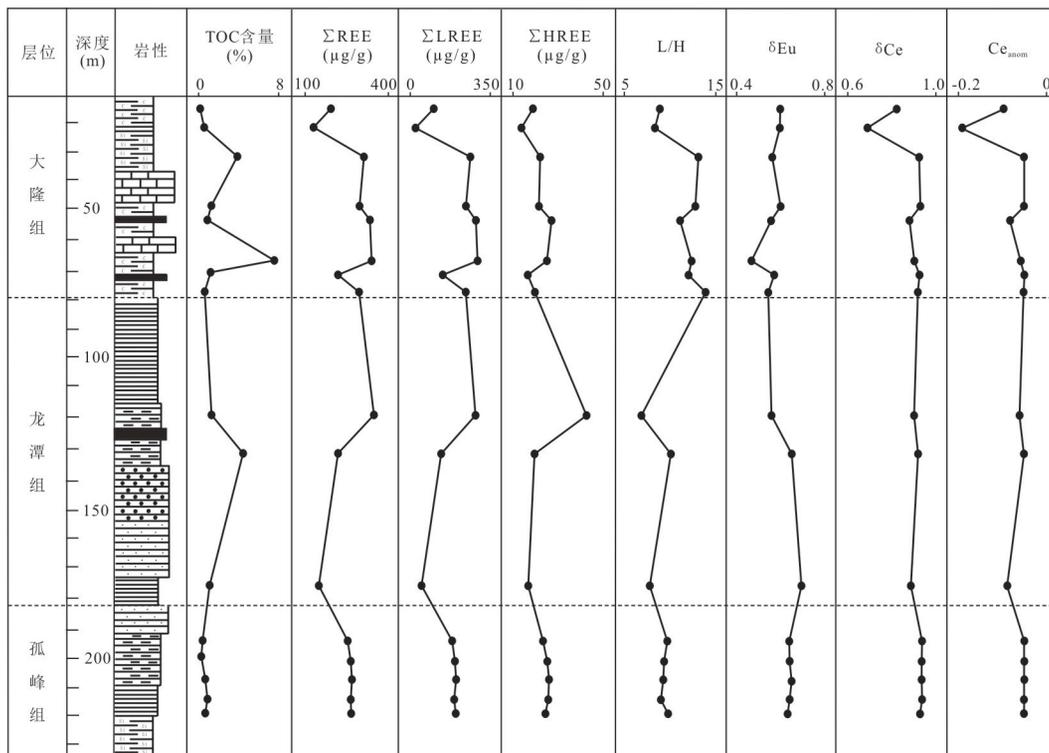


图 3 昌桥剖面泥页岩地球化学参数垂向演化图

Fig.3 Vertical distribution of mudstone geochemical parameters in Changqiao Section

的 Ce_{anom} 平均值为 -0.08 , 龙潭组的 Ce_{anom} 平均值为 -0.07 , 孤峰组的 Ce_{anom} 平均值为 -0.05 , 上二叠统沉积时期水体还原性更强, 更有利于有机质的保存, 形成优质的烃源岩. 这点从剩余有机碳数据也可以看出(表 2), 上二叠统大隆组和龙潭组样品的 TOC 含量平均值为 2.10% , 最高可达 7.72% ; 而下二叠统孤峰组 TOC 含量平均值仅为 0.54% . 陈平等(2013)对泾县地区的沉积环境研究时, 发现该区处于贫氧-厌氧的沉积环境, 古气候温暖, 生产力较高, 与本文结论具有一致性.

笔者认为造成研究区缺氧环境主要有 2 点原因. 第一, 从地理格局上来看, 该区位于华夏古陆的西北方, 与外海相连, 发育有上升洋流. 上升洋流一般是贫氧但富含营养物和硅质的洋流, 会使得表层水域的生物发育繁盛, 这些生物遗体沉没至水底增加了深水环境的耗氧条件, 从而形成缺氧环境. 第二, 该区处于低纬度地区, 表层海水的温度很高, 季节温差小, 水体的能量较低, 导致水体垂向的混合作用较弱, 表层的含氧水体难以下沉与深层水体混合.

4.2 沉积速率

稀土元素主要赋存于悬浮物和碎屑矿物入海, 悬浮物和碎屑矿物在海水中停留时间的长短决定了稀土元素的分异程度. 当悬浮物在海水中停留时间较短, 沉积速率较快, 其与海水发生物质交换较少, 分异弱, REE 配分曲线较为平缓; 反之, 停留时间长有利于悬浮物中的稀土元素发生分解, 被黏土吸附、与有机质络合发生一系列反应. 因此, 可以用 REE 分异程度作为一种指示剂来反映沉积速率(王中刚等, 1989).

REE 分异程度可以用稀土元素在球粒陨石配分曲线的斜率来表征, 斜率越大, 沉积速率越慢(王中刚等, 1989). 如表 2 所示, 研究区大隆组样品的 La_N/Yb_N 值为 $11.38\sim 14.30$, 平均值为 13.03 ; 龙潭组样品的 La_N/Yb_N 值为 $7.68\sim 10.72$, 平均值为 8.92 ; 孤峰组样品的 La_N/Yb_N 值为 $10.78\sim 11.50$, 平均值为 11.07 . 从结果中可以明显地发现, 对于 La_N/Yb_N 值: 大隆组 $>$ 孤峰组 $>$ 龙潭组, 即沉积速率: 大隆组 $<$ 孤峰组 $<$ 龙潭组. 造成沉积速率的变化与当时的古地理环境有很大的关系, 二叠纪时期海水进退十分频繁, 大致上有两个海侵海退的旋回, 第一个旋回是早二叠世栖霞期的初期到茅口期末期, 第二个旋回是晚二叠世吴家坪期的初期到长兴期末期, 一直

延续到早三叠世. 龙潭组沉积时处于海退过后, 整体水深较浅, 所以沉积速率较快. 从整体沉积速率上看, 皖东南地区二叠系的沉积物沉积速率较低, 反映出沉积区距离物源区较远的特点.

4.3 物源属性

稀土元素(REE)通常能够很好地保留源区的地球化学信息, 对沉积物示踪有很大的意义(杨守业和李从先, 1999). 本次研究区的样品主要包括了泥岩和页岩两种岩性, 为了降低岩性造成 Σ REE 的差异所造成的干扰, 本次研究使用经过校正的稀土元素配分模式方法来分析研究区的物源属性. 在研究过程中, 发现相同来源的物质往往具有相似的稀土配分模式曲线, 所以在反映物源区性质的诸多指标中, 稀土元素配分模式是最可靠的指标之一.

本文对研究区样品进行球粒陨石标准化, 从稀土元素配分模式图(图 4a, 4b, 4c)中可以看出, 大隆组、龙潭组和孤峰组具有基本一致的稀土元素配分模式(右倾分布模式), 具体表现为轻稀土含量富集, 重稀土含量稳定, 以及明显的 Eu 负异常和轻微 Ce 负异常. 研究区配分模式与上地壳的稀土元素配分特征一致, 表明皖东南地区二叠系沉积时的原始物质来自上地壳. 但是单独来看, 大隆组和龙潭组的样品存在差异性, LREE 含量分散, 整体波动幅度更大(图 4a, 4b), 表明上二叠统沉积时存在混合物源. 而孤峰组各个样品的 REE 配分模式差异极小, 并且 LREE 段含量较为稳定, 变化波动很小(图 4c), 表明下二叠统沉积时为单一物源.

刘英俊等(1984)研究认为 δEu 在稀土元素中判断母岩的物质来源具有重要的地位, 若母岩为花岗岩, 则沉积岩多具有负 Eu 异常; 若母岩为玄武岩, 则沉积岩无负 Eu 异常. 研究区 δEu 平均值为 0.60 , 是典型的负异常, 可以推断母岩以花岗岩为主. 另外, 利用 $La/Yb-\Sigma$ REE 图解也可以判断源岩属性(Allergre and Minster, 1978), 从图 4d 可以看出, 大隆组和孤峰组样品全部落在花岗岩区, 而龙潭组样品散落在碱性玄武岩区和花岗岩区, 表明皖东南地区下二叠统源岩主要来自花岗岩且物源稳定, 上二叠统沉积过程中存在混合物源, 这与配分模式曲线反映的结论一致.

4.4 构造背景判断

根据不同构造背景下元素的地球化学特征不同, 可以利用稀土元素特征来反演推断当时的构造环境. Bhatia(1985)总结了不同构造背景条件下

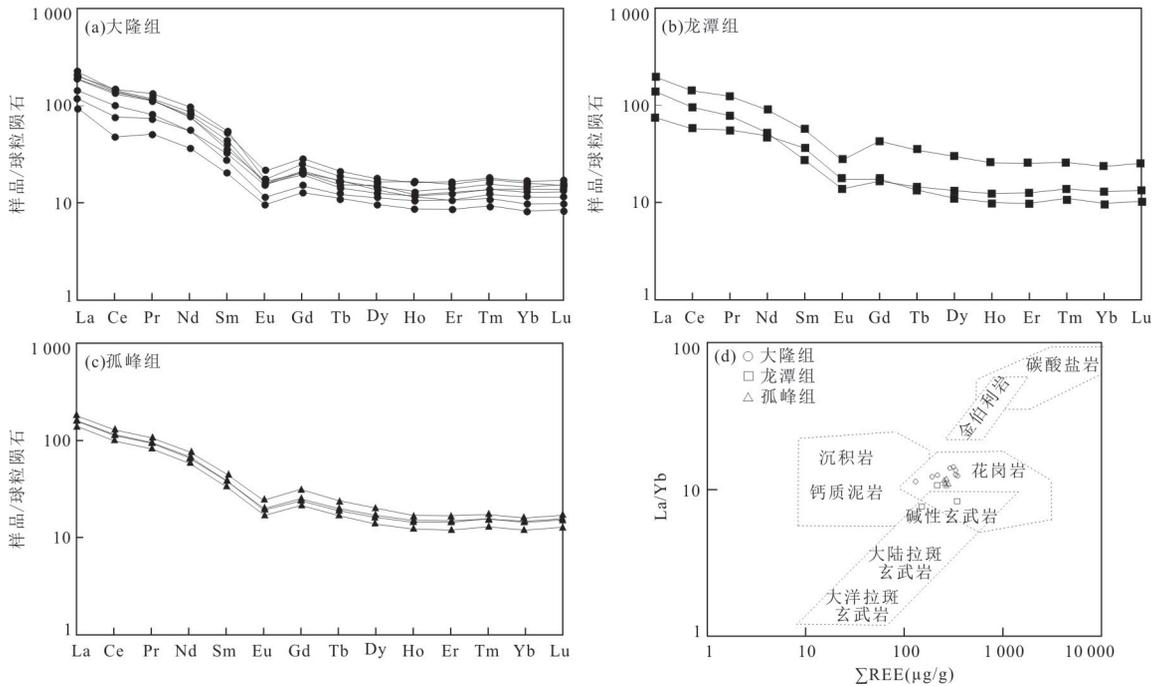


图4 二叠系稀土元素配分模式及La/Yb-ΣREE图解

Fig.4 REE distribution patterns of mudstone and La/Yb-ΣREE diagram

底图据 Allegre and Minster(1978)修改

杂砂岩的稀土元素特征及比值范围,Condie (1993)和许中节等(2013)研究发现泥岩样品比砂岩样品具有更高的稀土元素含量,需要将泥岩样品的稀土元素值除以 1.2 来校正以得到同期相当于砂岩的稀土元素值。

本文将昌桥剖面泥页岩样品校正后的稀土元素含量与其进行对比(表 4),结果表明:研究区二叠系稀土元素总量为 131.24~346.38 μg/g,校正后平均值为 215.96 μg/g,与被动大陆边缘的稀土元素总量(210.00 μg/g)十分接近;La、Ce 的校正后含量值为 48.62 μg/g 和 88.51 μg/g,均略高于被动大陆边缘;La/Yb、LREE/HREE、(La/Yb)_N值分别为 17.24、10.41 和 11.65,与活动大陆边缘等相距甚

远,与被动大陆边缘十分相似;Eu 的异常值平均 0.60,与被动大陆边缘(0.56)十分接近.结果表明研究区的构造背景以被动大陆边缘为主。

具有较强稳定性的稀土和微量元素(如 La、Th、Sc、Zr 等)的组合同样可以用来分析判断沉积区的构造背景(Bhatia and Crook, 1986),利用 Bhatia 建立的 La-Th-Sc、Th-Sc-Zr/10 和 Th-Co-Zr/10 图版进行构造背景分析,如图 5 所示,样品整体上表现一致,投影的结果大部分都落在被动大陆边缘区域,极少部分落到活动大陆边缘和大陆岛弧区域.Floyd and Leveridge (1987)提出 $w(La)/w(Th) - w(Hf)$ 图解可以作为源区构造背景的判别指标,对 La/Th 和 Hf 值进行投点后发现(图 6),研

表 4 研究区样品与不同构造背景沉积盆地杂砂岩的 REE 特征对比

Table 4 The comparison of REE characteristic parameters with those from graywackes in different settings

构造背景	La(μg/g)	Ce(μg/g)	ΣREE(μg/g)	La/Yb	LREE/HREE	La _N /Yb _N	δEu
大洋岛弧	8±1.7	19±3.7	58±10	4.2±1.3	3.8±0.9	2.8±0.9	1.04±0.11
大陆岛弧	27±4.5	59±8.2	146±20	11.0±3.6	7.7±1.7	7.5±2.5	0.79±0.13
活动大陆边缘	37.00	78.00	186.00	12.50	9.10	8.50	0.60
被动大陆边缘	39.00	85.00	210.00	15.90	8.50	10.80	0.56
研究区平均值	58.34	106.21	259.15	17.24	10.41	11.65	0.60
校正后	48.62	88.51	215.96	17.24	10.41	11.65	0.60

注:参考数据引自文献(Bhatia,1985),校正值=平均值/1.2.

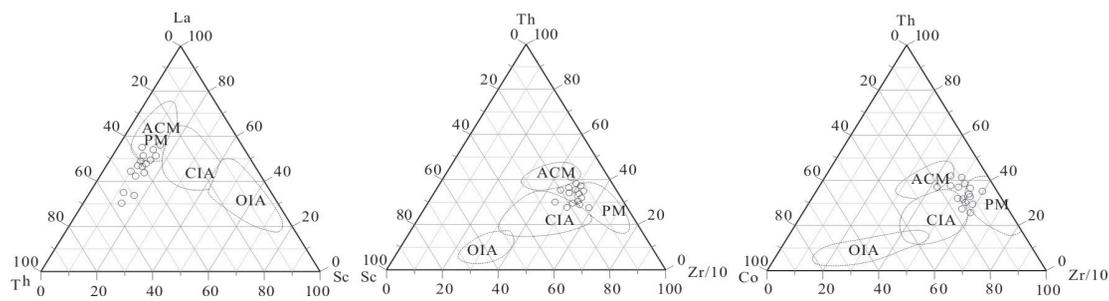


图 5 研究区碎屑岩 La—Th—Sc、Th—Sc—Zr/10 和 Th—Co—Zr/10 构造背景判别图解

Fig.5 The tectonic setting discrimination diagrams of clastic rocks according to La—Th—Sc、Th—Sc—Zr/10 and Th—Co—Zr/10 in the study area

据 Bhatia and Crook(1986)修改. OIA. 大洋岛弧; CIA. 大陆岛弧; ACM. 活动大陆边缘; PM. 被动大陆边缘

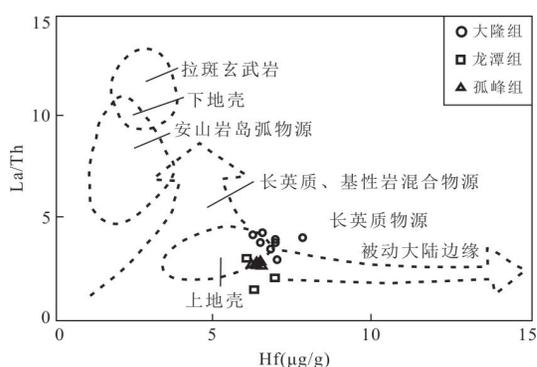


图 6 昌桥剖面二叠系泥页岩物源性判别图

Fig.6 Discrimination diagram for provenance attribute of Permian mud shale from Changqiao Section

据 Floyd and Leveridge(1987)修改

究区样品主要落在长英质物源区,源岩来自上地壳. 由于本次元素测试使用的是开放体系的四酸溶法来溶解样品,Hf和Zr元素难以完全溶解,可能会导致测量的Hf和Zr元素含量偏低,因此在投点分析时应该考虑这部分因素.所以使用 $w(La)/w(Th)-w(Hf)$ 图解判断时,将Hf元素含量适当增大,发现样品点依然落在被动大陆边缘处,由此可以判断构造背景倾向于为被动大陆边缘.

综合以上分析,笔者认为皖东南地区二叠系大隆组、龙潭组和孤峰组源区的构造背景为被动大陆边缘.

5 结论

(1)研究区样品的稀土元素总量(ΣREE)很高,轻稀土含量富集,重稀土含量亏损,稀土元素的配分模式表现为“右倾”,存在明显的负Eu异常和轻微负Ce异常. $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ 值、 $(La/Sm)_N$ 值和 $(Gd/Yb)_N$ 值反映轻稀土元素分馏程度较高,而重

稀土元素分馏程度低.其特点与上地壳的稀土元素配分模式基本一致,研究区属于典型的壳源沉积.

(2)研究区样品的 Ce_{anom} 值和 δCe 值指示泥页岩沉积过程中一直为缺氧的还原环境,有利于形成优质烃源岩.利用REE分异程度来反映沉积速率,发现整体沉积速率较低,其中龙潭组沉积最快,孤峰组次之,大隆组沉积最慢,同时也显示沉积区距离物源区较远.

(3)研究区样品的La/Yb—REE图解和 δEu 值指示源岩主要为长英质岩石,利用La—Th—Sc、Th—Sc—Zr/10、Th—Co—Zr/10及La/Th—Hf判别图解等可推断出研究区二叠系的构造环境为被动大陆边缘.

References

Allègre, C. J., Minster, J. F., 1978. Quantitative Models of Trace Element Behavior in Magmatic Processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1): 1—25. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(78\)90123-1](https://doi.org/10.1016/0012-821x(78)90123-1)

Berry, W. B. N., Wilde, P., 1978. Progressive Ventilation of the Oceans: An Explanation for the Distribution of the Lower Paleozoic Black Shales. *American Journal of Science*, 278(3): 257—275. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.3.257>

Bhatia, M. R., 1985. Rare Earth Element Geochemistry of Australian Paleozoic Graywackes and Mudrocks: Provenance and Tectonic Control. *Sedimentary Geology*, 45(1/2): 97—113. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(85\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0037-0738(85)90025-9)

Bhatia, M. R., Crook, K. A. W., 1986. Trace Element Characteristics of Graywackes and Tectonic Setting Discrimination of Sedimentary Basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92(2): 181—193. <https://doi.org/10.1007/BF01161444>

- org/10.1007/BF00375292
- Cai, Z.R., Xia, B., Huang, Q.T., et al., 2015. Comparative Study of the Tectonic Setting on the Formation and Preservation of Paleozoic Shale Gas between the Upper Yangtze and the Lower Yangtze Platforms. *Natural Gas Geoscience*, 26(8): 1446—1454 (in Chinese with English abstract).
- Chen, P., Zhang, M.Q., Xu, Y.Z., et al., 2013. The Shale Reservoir Characteristic of Dalong Formation, Upper Permian in Chaohu-Jingxian, Lower Yangtze Area. *Acta Petrologica Sinica*, 29(8): 2925—2935 (in Chinese with English abstract).
- Condie, K. C., 1993. Chemical Composition and Evolution of the Upper Continental Crust: Contrasting Results from Surface Samples and Shales. *Chemical Geology*, 104: 1—37. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E)
- Deng, Y.N., Guo, Q.J., Zhu, M.Y., et al., 2014. Black Rock Series in Western Hunan. *Earth Science*, 39(3): 283—292 (in Chinese with English abstract).
- Dong, D.Z., Cheng, K.M., Wang, Y.M., et al., 2010. Forming Conditions and Characteristics of Shale Gas in the Lower Paleozoic of the Upper Yangtze Region, China. *Oil & Gas Geology*, 31(3): 288—299, 308 (in Chinese with English abstract).
- Du, X. B., Song, X. D., Zhang, M. Q., et al., 2015. Shale Gas Potential of the Lower Permian Gufeng Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform, China. *Marine and Petroleum Geology*, 67(67): 526—543. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.05.031>
- Du, Y.L., Li, S.Y., Wang, B., et al., 2011. Diagenesis of the Lower-Middle Permian Carbonate in the Wuwei-Chaohui Area, Anhui Province. *Acta Geologica Sinica*, 85(4): 543—556 (in Chinese with English abstract).
- Elderfield, H., Greaves, M. J., 1982. The Rare Earth Elements in Seawater. *Nature*, 296(5854): 214—219. <https://doi.org/10.1038/296214a0>
- Floyd, P. A., Leveridge, B. E., 1987. Tectonic Environment of the Devonian Gramscatho Basin, South Cornwall: Framework Mode and Geochemical Evidence from Turbiditic Sandstones. *Journal of the Geological Society*, 144(4): 531—542. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.4.0531>
- Haskin, L. A., Wildeman, T. R., Frey, F. A., et al., 1966. Rare Earths in Sediments. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 71(24): 6091—6105. <https://doi.org/10.1029/jz071i024p06091>
- Huang, B.J., Shi, R.F., Zhao, X.B., et al., 2013. Geological Conditions of Paleozoic Shale Gas Formation and Its Exploration Potential in the South Anhui, Lower Yangtze Area. *Journal of China Coal Society*, 38(5): 877—882 (in Chinese with English abstract).
- Lan, X.H., Li, R.H., Mi, B.B., et al., 2016. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Surface Sediment and Their Provenance Discrimination in the Eastern Bohai and Northern Yellow Seas. *Earth Science*, 41(3): 463—474 (in Chinese with English abstract).
- Liang, C., Jiang, Z. X., Zhang, C. M., et al., 2014. The Shale Characteristics and Shale Gas Exploration Prospects of the Lower Silurian Longmaxi Shale, Sichuan Basin, South China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21: 636—648. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.09.034>
- Liu, J.G., Chen, Z., Yan, W., et al., 2010. Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements in the Fine-Grained Fraction of Surface Sediment from South China Sea. *Earth Science*, 35(4): 563—571 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.J., Cao, L.M., Li, Z.L., et al., 1984. Elemental Geochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese)
- Pan, J.P., Qiao, D.W., Li, S.Z., et al., 2011. Shale-Gas Geological Conditions and Exploration Prospect of the Paleozoic Marine Strata in Lower Yangtze Area, China. *Geological Bulletin of China*, 30(2): 337—343 (in Chinese with English abstract).
- Pan, L., Chen, G.H., Xu, Q., et al., 2013. Pore Structure Characteristics of Permian Organic-Rich Shale in Lower Yangtze Area. *Journal of China Coal Society*, 38(5): 787—793 (in Chinese with English abstract).
- Pu, B.L., Jiang, Y.L., Wang, Y., et al., 2010. Reservoir-Forming Conditions and Favorable Exploration Zones of Shale Gas in Lower Silurian Longmaxi Formation of Sichuan Basin. *Acta Petrologica Sinica*, 31(2): 225—230 (in Chinese with English abstract).
- Tang, K., Wang, X.Q., Chi, Q.H., et al., 2018. Concentration and Spatial Distribution of REE in Geochemical Transect of Xingmeng Orogenic Belt-North China Craton. *Earth Science*, 43(3): 655—671 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z.G., Yu, X.Y., Zhao, Z.H., et al., 1989. Rare Earth Element Geochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Wu, H., Yao, S.P., Jiao, K., et al., 2013. Shale-Gas Exploration Prospect of Longtan Formation in the Lower Yangtze Area of China. *Journal of China Coal Society*, 38(5): 870—876 (in Chinese with English abstract).
- Wu, S.H., Feng, Z.Z., He, Y.B., 1994. Study on Anoxic Environments of Permian in the Middle and Lower Yangtze Region. *Acta Sedimentologica Sinica*, 12(2):

- 29—36 (in Chinese with English abstract).
- Xu, Z.J., Cheng, R.H., Wang, L.L., et al., 2013. Mineralogical and Element Geochemical Characteristics of the Late-Triassic-Middle Jurassic Sedimentary Rocks in Southwestern Fujian Province: Constraints on Changes of Basin Tectonic Settings. *Acta Petrologica Sinica*, 29(8): 2913—2924 (in Chinese with English abstract).
- Yan, D.Y., Huang, W.H., Lu, X.X., et al., 2016. Contrast of Reservoir-Forming Conditions of Marine-Continental Transitional Shale Gas in Different Sedimentary Environments in the Lower Yangtze Area of China. *Journal of China Coal Society*, 41(7): 1778—1787 (in Chinese with English abstract).
- Yan, J. F., Men, Y. P., Sun, Y. Y., et al., 2016. Geochemical and Geological Characteristics of the Lower Cambrian Shales in the Middle-Upper Yangtze Area of South China and Their Implication for the Shale Gas Exploration. *Marine and Petroleum Geology*, 70: 1—13. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.11.010>
- Yang, S. Y., Li, C. X., 1999. Research Progress in REE Tracer for Sediment Source. *Advances in Earth Science*, 14(2): 164—167 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. Z., Li, X. Q., Zhang, X. Q., et al., 2018. Geochemical and Geological Characterization of Marine-Continental Transitional Shales from Longtan Formation in Yangtze Area, South China. *Marine and Petroleum Geology*, 96: 1—15. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.05.020>
- Zhao, M., Shao, L., Liang, J.S., et al., 2013. REE Character of Sediment from the Paleo-Red River and Its Implication of Provenance. *Earth Science*, 38(Suppl.1): 61—69 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, T.L., Deng, Y.M., Lu, Z.J., et al., 2017. Geochemistry and Implications of Rare Earth Elements in Arsenic-Affected Shallow Aquifer from Jiangnan Plain, Central China. *Earth Science*, 42(5): 693—706 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang, S. J., et al., 2010. Geological Characteristics and Resource Potential of Shale Gas in China. *Petroleum Exploration and Development*, 37(6): 641—653. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(11\)60001-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(11)60001-3)
- 二叠统大隆组泥页岩储层特征. *岩石学报*, 29(8): 2925—2935.
- 邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 等, 2014. 湘西寒武纪早期黑色岩系中干酪根的稀土元素地球化学特征. *地球科学*, 39(3): 283—292.
- 董大忠, 程克明, 王玉满, 等, 2010. 中国上扬子区下古生界页岩气形成条件及特征. *石油与天然气地质*, 31(3): 288—299, 308.
- 杜叶龙, 李双应, 王冰, 等, 2011. 安徽无为—巢湖地区中下二叠统碳酸盐岩成岩作用. *地质学报*, 85(4): 543—556.
- 黄保家, 施荣富, 赵幸滨, 等, 2013. 下扬子皖南地区古生界页岩气形成条件及勘探潜力评价. *煤炭学报*, 38(5): 877—882.
- 蓝先洪, 李日辉, 密蓓蓓, 等, 2016. 渤海东部和黄海北部表层沉积物稀土元素的分布特征与物源判别. *地球科学*, 41(3): 463—474.
- 刘建国, 陈忠, 颜文, 等, 2010. 南海表层沉积物中细粒组分的稀土元素地球化学特征. *地球科学*, 35(4): 563—571.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等, 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 潘继平, 乔德武, 李世臻, 等, 2011. 下扬子地区古生界页岩气地质条件与勘探前景. *地质通报*, 30(2—3): 337—343.
- 潘磊, 陈桂华, 徐强, 等, 2013. 下扬子地区二叠系富有机质泥页岩孔隙结构特征. *煤炭学报*, 38(5): 787—793.
- 蒲泊伶, 蒋有录, 王毅, 等, 2010. 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. *石油学报*, 31(2): 225—230.
- 唐坤, 王学求, 迟清华, 等, 2018. 兴蒙—华北地球化学走廊带稀土元素含量与空间分布. *地球科学*, 43(3): 655—671.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等, 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 吴浩, 姚素平, 焦堃, 等, 2013. 下扬子区上二叠统龙潭组页岩气勘探前景. *煤炭学报*, 38(5): 870—876.
- 吴胜和, 冯增昭, 何幼斌, 1994. 中下扬子地区二叠纪缺氧环境研究. *沉积学报*, 12(2): 29—36.
- 许中杰, 程日辉, 王嘹亮, 等, 2013. 闽西南地区晚三叠—中侏罗世沉积岩矿物和元素地球化学特征: 对盆地构造背景转变的约束. *岩石学报*, 29(8): 2913—2924.
- 闫德宇, 黄文辉, 陆小霞, 等, 2016. 下扬子区海陆过渡相不同沉积环境页岩气成藏条件对比. *煤炭学报*, 41(7): 1778—1787.
- 杨守业, 李从先, 1999. REE 示踪沉积物物源研究进展. *地球科学进展*, 14(2): 164—167.
- 赵梦, 邵磊, 梁建设, 等, 2013. 古红河沉积物稀土元素特征及其物源指示意义. *地球科学*, 38(增刊1): 61—69.
- 郑天亮, 邓娅敏, 鲁宗杰, 等, 2017. 江汉平原浅层含钾地下水稀土元素特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5): 693—706.

附中文参考文献

- 蔡周荣, 夏斌, 黄强太, 等, 2015. 上、下扬子区古生界页岩气形成和保存的构造背景对比分析. *天然气地球科学*, 26(8): 1446—1454.
- 陈平, 张敏强, 许永哲, 等, 2013. 下扬子巢湖—泾县地区上