

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.362>



湘中坳陷泥盆系碳氧同位素特征及其古环境意义

刘安¹, 陈林^{1*}, 陈孝红¹, 田巍¹, 李海¹, 郟文昆², 周鹏¹

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430205
2. 中国科学院南京地质古生物研究所, 江苏南京 210008

摘要: 基于系统碳氧同位素和有机碳测试, 在充分论证样品测试数据有效性的基础上, 对湘中坳陷地区泥盆系碳氧同位素特征展开分析, 探讨了研究区地层对比、古海洋环境发育特征及其对富有机质页岩形成的影响。结果表明, 湘中地区泥盆系 $\delta^{13}\text{C}$ 受后期蚀变成岩作用影响较小。区内泥盆系 $\delta^{13}\text{C}$ 表现出自下而上逐渐变轻, 并在欧家冲组底部发生显著的负偏、之后向上逐渐增大的发育趋势。以上曲线与全球泥盆系碳氧同位素曲线相似, 具有较为一致的变化趋势。区内泥盆系 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线形态及偏移程度与四川龙门山剖面、独山其林寨剖面、广西拉利剖面及欧美地台剖面可对比性强, 可作为区内地层划分与对比、古海洋环境演化分析的依据。对比结果显示, 区内棋梓桥组顶部—余田桥组底部 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线与海平面变化存在差异, 指示区域性地壳构造升降与全球海平面变化综合主导了区域的古水深变化。区内泥盆系 $\delta^{13}\text{C}$ 正漂移与高 TOC 页岩具有良好对应关系, 表明余田桥组下部、孟公坳组上部富有机质页岩发育层段是大范围海侵阶段的产物, 也是构成区内泥盆系页岩气勘探的主要目的层系。
关键词: 湘中坳陷; 泥盆系; 碳氧同位素; 沉积环境; 富有机质页岩; 页岩气。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2021)04-1269-13

收稿日期: 2020-05-06

Carbon and Oxygen Isotopic Characteristics of Devonian in Central Hunan Depression and Its Paleoenvironmental Significance

Liu An¹, Chen Lin^{1*}, Chen Xiaohong¹, Tian Wei¹, Li Hai¹, Qie Wenkun², Zhou Peng¹

1. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China

2. Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: Based on the systematic carbon and oxygen isotope and organic carbon testing, the carbon and oxygen isotope characteristics of the Devonian in the Central Hunan depression were analyzed by fully proving the validity of the testing data. Results show that the $\delta^{13}\text{C}$ values of Devonian are less affected by later alteration in the Central Hunan area. The $\delta^{13}\text{C}$ of Devonian gradually decreases from the bottom to the top and shows a significant negative shift at the bottom of the Oujiaichong Formation, and then gradually increases upward. The $\delta^{18}\text{O}$ curve shows a slowly increasing trend from Middle Devonian to Upper Devonian. The above curves are similar to the carbon and oxygen isotopic curves of the global Devonian strata, and have a relatively consistent trend of change. The shape and migration degree of $\delta^{13}\text{C}$ curve of Devonian strata in the area are highly comparable with Longmenshan Section in Sichuan Province, Qilinzhai Section in Dushan, Lali Section in Guangxi, and Euramerican platform section, which can be used as the basis for stratigraphic division and correlation in the area and analysis of paleo-marine environment evolution. Results show that there are differences between the $\delta^{13}\text{C}$ curve and the sea level change from the top of Qiziqiao Formation to the bottom part of Shetianqiao Formation, indicating that the regional paleowater depth change is comprehensively dominated by the regional tectonic activities and the global sea level changes. There is a significant correlation

基金项目: 国家科技重大专项(No.2016ZX05034001-002); 中国地质调查局基金项目(Nos.DD20190781, DD20190558).

作者简介: 刘安(1981—), 高级工程师, 从事页岩气成因及保存方面研究. ORCID: 0000-0003-2955-8342. E-mail: globstar@163.com

* **通讯作者:** 陈林, ORCID:0000-0002-4209-6608. E-mail:chenlin676@163.com

引用格式: 刘安, 陈林, 陈孝红, 等, 2021. 湘中坳陷泥盆系碳氧同位素特征及其古环境意义. 地球科学, 46(4):1269-1281.

between the $\delta^{13}\text{C}$ positive drift and the high TOC in the shale of this area, which indicates that the organic-rich shale intervals at the lower part of Shetianqiao Formation and the upper part of Menggongao Formation are the products of large-scale transgression. The intervals consist of the main shale gas exploration target strata of Devonian in the study area.

Key words: Central Hunan depression; Devonian; carbon and oxygen isotope; sedimentary environment; organic rich shale; shale gas.

0 引言

海相碳酸盐岩稳定同位素记录能够良好地保留古海洋环境信息. 其中, 碳同位素组成因能很好地反映地质历史时期的古气候、海平面变化、古海洋生产力和有机质埋藏率特征, 而被作为烃源岩发育条件评价的重要地球化学指标 (Hatch *et al.*, 1987; 腾格尔等, 2005; 陈强等, 2012; 李红敬等, 2012). 此外, 由于碳同位素地层学应用可以跨越整个地质年代 (Glumac and Spivak-Birndorf, 2002; 安显银等, 2018), 且同一地质时期地层中的碳酸盐岩碳同位素组成变化往往具备同时性、广泛性和相似性的特征, 因此, 揭示地层碳同位素发育特征及其地质意义成为全球不同地区地层划分与对比的重要研究内容. 湘中坳陷是个发育在下古生界变质基底上的晚古生代沉积盆地, 泥盆系碎屑岩和碳酸盐岩地层在湘中坳陷广泛分布. 近年来随着页岩气勘探的快速推进, 研究区上泥盆统页岩层系由于具备良好的物质基础, 而构成了区内主要的调查层系之一. 前人主要对区内泥盆系的生物地层、岩石地层、古地理演变方面有较多的研究 (张纯臣等, 1997; 马学平等, 2004; 侯鸿飞和马学平, 2005; Ma *et al.*, 2008; 马学平和宗普, 2010; 杨怀宇, 2014), 近年来对区内泥盆系页岩的沉积展布特征、地化特征、储层特征等取得了一定的认识 (敬乐等, 2012; 陈林等, 2019; 田巍等, 2019), 但是针对上泥盆统地层碳酸盐岩的碳氧同位素研究较少 (刘文均, 1987; 宗普等, 2017), 从而制约了区内地层序列的全球对比以及对该时期古海洋环境演化的系统认识. 因此, 加强湘中坳陷上泥盆统碳酸盐岩同位素研究对明确区内有机质页岩的成因及资源潜力具有重要意义. 本文主要以湘双地 1 井上泥盆统地层为研究对象, 通过系统的全岩碳氧同位素、有机碳丰度及地球物理测井等资料的测试与分析, 阐明研究区上泥盆统棋梓桥组—孟公坳组的碳氧同位素变化特征, 进而揭示该时期古海洋环境演化, 分析其对富有机质页岩发育的影响, 为研究区内页岩气目标层系的优选

和资源潜力评估提供一定的指导.

1 地质背景

湘中坳陷大地构造位置位于扬子大陆南缘和华南加里东褶皱构造带北部, 主要发育一套以上古生界—三叠系碳酸盐岩为主夹碎屑岩的连续厚层沉积 (图 1), 具有准地台型沉积坳陷的发育特征 (刘喜顺, 2008). 早泥盆世晚期, 海水自南西方向侵入湖南, 至中泥盆世, 跳马涧组及其上的易家湾组沉积已广泛分布于湘中地区. 晚泥盆世时期, 棋梓桥组灰岩沉积因区内裂谷活动加强而在区域上表现出强烈的岩相分异. 其中, 台盆相区主要沉积以榴江组硅质岩、碳质页岩为主的深水沉积, 而台地相区主要沉积大套礁灰岩等浅水碳酸盐岩. 直到法门期 (锡矿山组), 湘中地区才呈现相对均一稳定的岩相分布格局 (马学平和宗普, 2010).

研究区主要位于湘中坳陷中部 (图 1), 该区中泥盆世晚期—晚泥盆世早期主要处于台盆—台地相过渡区. 湘双地 1 井位于双峰县锁石镇新桥村, 该井开孔层位为泥盆系孟公坳组中下部, 由上而下依次钻遇泥盆系欧家冲组、锡矿山组、长龙界组、七里江组、余田桥组, 完钻层位为泥盆系棋梓桥组上部. 其中, 研究区棋梓桥组主要为灰色—深灰色薄—中层灰岩—泥质灰岩构成, 局部见燧石条带, 可见大量裂缝被后期方解石脉体充填, 见珊瑚、腕足 *Cyrtospirifer*、*Tenticospirifer* 等化石. 余田桥组整体可划分为 3 段, 下部主要由灰色中—薄层灰岩、泥质条带灰岩组成, 局部见星点状、结核状黄铁矿发育, 偶见腕足化石; 中部主要为深灰色中—厚层状泥灰岩、瘤状灰岩, 局部夹黑色钙质泥岩, 偶见腕足化石、黄铁矿; 上部主要由深灰色—灰黑色钙质泥岩、泥灰岩构成, 局部见海百合、层孔虫发育. 七里江组主要由青灰色—灰色中厚层状灰岩构成, 见黄铁矿顺层发育, 呈星点状, 局部见腕足类和层孔虫化石. 长龙界组主要以灰色泥灰岩、钙质页岩为主, 主要形成于浅海陆棚环境, 见腕足类化石. 锡矿山组主要为浅灰色—灰色中厚层状灰岩, 局部夹硅质结核, 为

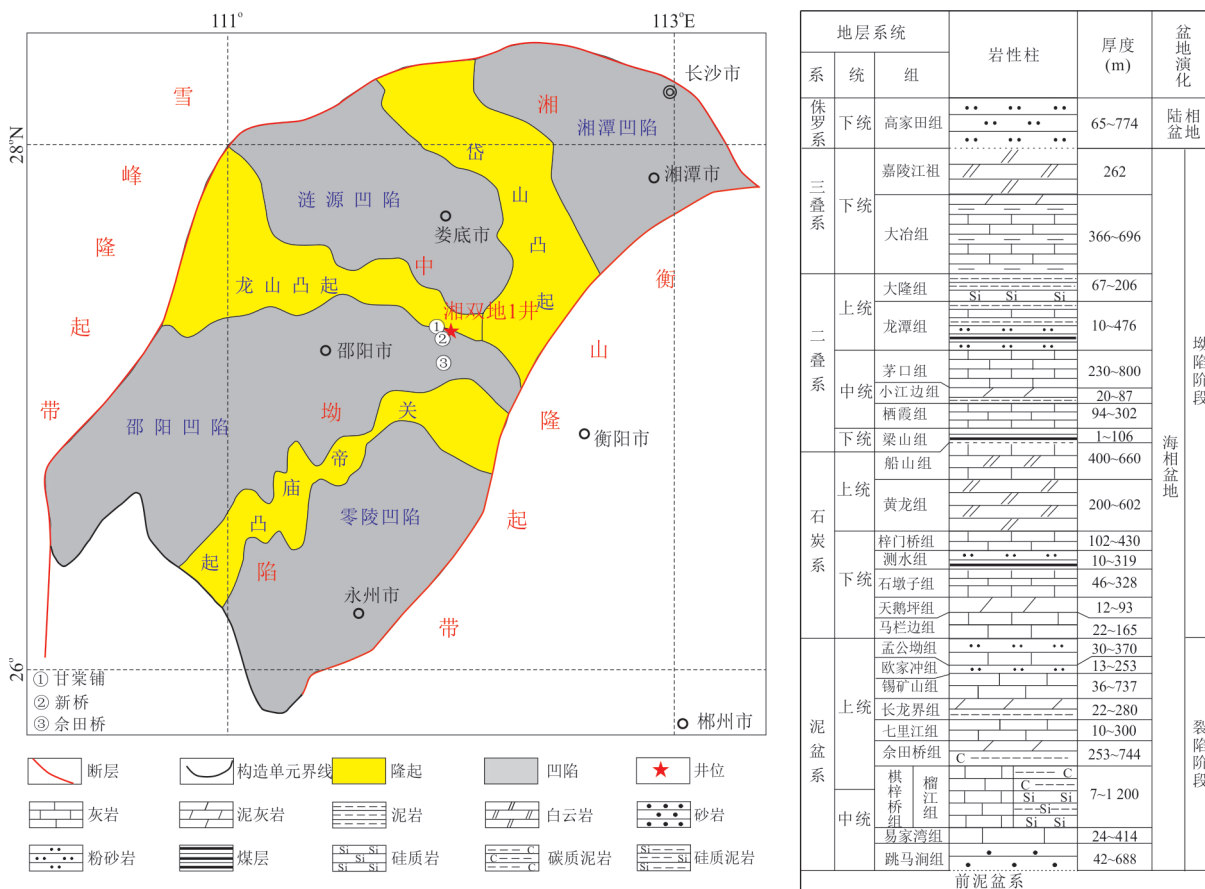


图 1 湘中坳陷构造区划及盆地沉积充填演化

Fig.1 Tectonic division and sedimentary filling evolution of Central Hunan depression

一套开阔碳酸盐台地沉积. 欧家冲组主要由灰色泥质粉砂岩组成, 为三角洲沉积. 孟公坳组主要由灰色薄层状泥灰岩组成, 见大量腕足类发育. 依据前人生物地层研究成果 (张纯臣等, 1997), 区内棋梓桥组上部沉积时期主要处于吉维特晚期—弗拉早期阶段, 余田桥组、七里江组沉积时期主要处于弗拉阶晚期, 长龙界组、锡矿山组、欧家冲组和孟公坳组沉积时期主要处于法门期.

2 样品测试及数据有效性评价

2.1 样品采集与测试

本次研究样品全部采自湘双地 1 井, 灰岩段共计采集样品 147 件, 采样间距 5~10 m, 暗色页岩段适当加大采样密度, TOC 样品采集先依据测井和岩石颜色排除含量低的样品, 主要采自暗色泥页岩, 共计 137 件. 用牙钻选取未经蚀变的新鲜样品, 溶蚀孔洞发育的灰岩层不取样, 避开裂缝及方解石脉发育部位, 从而降低蚀变成岩作用、后期流体侵入等作用对同位素组分的影响, 保证能够客观反映原始

沉积条件.

灰岩碳氧同位素测试和有机碳含量测试均在自然资源部中南矿产资源监督检测中心完成. 处理过程中, 首先将样品研磨至 200 目, 加热去除吸附水后, 置于真空反应器中, 采用磷酸法, 在 25 °C 恒温条件下反应 24 h, 然后纯化, 收集生成的 CO₂ 气体, 在 MAT253 型稳定同位素质谱仪上测定碳和氧同位素组成, 最后测试结果以相对 V-PDB 值的形式给出. 分析过程中, 采用标样 GBW04417 和 NBS19 进行质量监控, 分析误差 ±0.2‰. 页岩有机碳丰度测试过程中, 首先挑选新鲜样品粉碎至 200 目以下, 然后每个样品称取两等分约 100 mg 置于坩埚中, 其中一份在 80 °C 水浴条件下用稀盐酸反复淋滤 2 h, 以除去样品中存在的碳酸盐岩组分, 然后在 CS230 碳硫分析仪上测定样品 TOC.

2.2 碳氧同位素数据有效性评价

由于碳酸盐岩在埋藏成岩过程中易与周边环境发生碳氧同位素组分交换, 尤其以氧同位素组分含量的变化最为明显. 交换过程中, 通常导致 δ¹³C

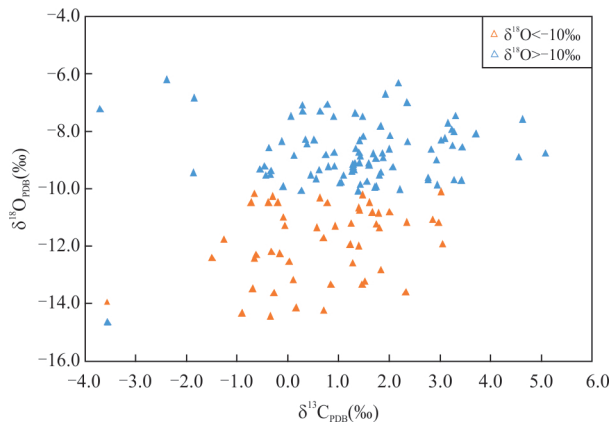


图2 湘双地1井泥盆系灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 相关性

Fig.2 Correlation diagram of Devonian limestone $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ in Xiangshuangdi-1 well

值的降低以及 $\delta^{18}\text{O}$ 值的明显降低,从而引起岩石中保存的古海洋沉积环境信息的丢失及误解.因此,在进行碳酸盐岩碳氧同位素组分特征分析及古环境意义解释前,需对碳酸盐样品碳氧同位素组分数据的有效保存性进行评价.通常碳酸盐岩中的 $\delta^{18}\text{O}$ 能够灵敏地指示成岩蚀变作用的影响程度.前人研究表明,当碳酸盐岩的 $-10\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < -5\text{‰}$ 时,表示已受蚀变作用影响,但不足以改变碳同位素的成分和含量;而当 $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$ 时,指示岩石已发生了强烈的蚀变,同位素数据不能代表原始碳氧同位素的组成(储雪蕾等,2003).但也有学者认为其区分下限为 -11‰ (Kaufman and Knoll,1995).本次研究以 -10‰ 为划分标准,样品中有49个数据 $\delta^{18}\text{O}$ 小于 -10‰ ,总体上占比较小,表明大部分测试数据有效.从数据的相关性分布来看(图2), $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数值不具有明显的相关性,表明海相碳酸盐岩基本保持了原始的碳、氧同位素信息(郝松立等,2011;王伟等,2011).从 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线分布图可以看出(图3),对比加上 $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$ 数据的分布曲线和原来以有效数据为基础的分布曲线可知,两者形态相比较并没有发生明显的变化.此外从图上可以看出,泥盆系灰岩氧同位素值总体偏低,判断可能为后期成岩流体影响所致.最终图件上保留了 $\delta^{18}\text{O}$ 小于 -10‰ 的数据,但以不同的图例来区分.以上分析表明,总体上样品的碳同位素组分受后期蚀变成岩作用影响较小,氧同位素组分受一定影响,但整体数据趋势性良好.

3 碳氧同位素组成与演化特征

研究区湘双地1井泥盆系灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围为 $-3.70\text{‰} \sim 5.08\text{‰}$,平均值为 1.18‰ ,灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布范围为 $-14.42\text{‰} \sim -6.19\text{‰}$,平均值为 -9.80‰ (图3).前人研究表明,地质历史时期海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围分别为 $-5\text{‰} \sim 5\text{‰}$ 和 $-10\text{‰} \sim -2\text{‰}$ (陈锦石和陈文正,1983).本次研究,研究区湘双地1井泥盆系灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本落在海相灰岩的分布范围内,氧同位素值相对较低.

其中,中-上泥盆统棋梓桥组 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $0.76\text{‰} \sim 4.55\text{‰}$,均值为 2.02‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-13.21\text{‰} \sim -8.31\text{‰}$,平均值为 -9.79‰ .整体上自下而上 $\delta^{13}\text{C}$ 有升高的趋势,而 $\delta^{18}\text{O}$ 没有明显的变化规律.上泥盆统余田桥组 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.34\text{‰} \sim 3.43\text{‰}$,均值为 1.73‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-14.42\text{‰} \sim -8.31\text{‰}$,平均值为 -10.13‰ ;且余田桥组自下而上整体上 $\delta^{13}\text{C}$ 具有降低的趋势,1170 m以下灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 普遍大于 2‰ ,平均值达到 2.56‰ ,1700 m以上普遍小于 2‰ ,平均值为 1.27‰ .上泥盆统七里江组 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.90\text{‰} \sim 0.58\text{‰}$,均值为 -0.21‰ ,具有向上逐渐减小趋势; $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-14.32\text{‰} \sim -11.35\text{‰}$,平均值为 -11.83‰ ,整体上变化不大.长龙界组 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.37\text{‰} \sim 0.12\text{‰}$,均值为 0.28‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-9.91\text{‰} \sim -9.47\text{‰}$,平均值为 -8.69‰ ,两者垂向上变化不大.上泥盆统锡矿山组 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.37\text{‰} \sim 0.92\text{‰}$,均值为 -0.55‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-4.37\text{‰} \sim -7.22\text{‰}$,平均值为 -10.05‰ ,与下伏长龙界组差异不大.上泥盆统欧家冲组主要以碎屑岩为主,因此未采集相关测试数据.上泥盆统孟公坳组 $\delta^{13}\text{C}$ 为变化较大,为 $-2.39\text{‰} \sim 5.08\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-11.76\text{‰} \sim -6.19\text{‰}$,平均值为 -8.04‰ .其大致可以分为2段,即109 m以上 $\delta^{13}\text{C}$ 值较大,普遍大于 2.5‰ ,109 m以下则普遍小于 2.0‰ .

总体上,研究区泥盆系碳氧同位素在纵向上表现出一定的差异性.自下部中泥盆统棋梓桥组至上泥盆统锡矿山组, $\delta^{13}\text{C}$ 逐渐变轻,并在上泥盆统欧家冲组附近发生显著的负偏, $\delta^{13}\text{C}$ 均值自 -1.0‰ 突变为 -3.6‰ ,然后迅速变化为上泥盆统孟公坳组 1.0‰ 左右,之后向上逐渐增大. $\delta^{18}\text{O}$ 整体上变化不大,表现出自中泥盆统向上泥盆统缓慢增大的趋势.研究区泥盆系碳氧同位素变化曲线与全球变化曲线基本相似,表现出较为一致的变化趋势.

此外,对研究区内暗色泥页岩主要发育层位余

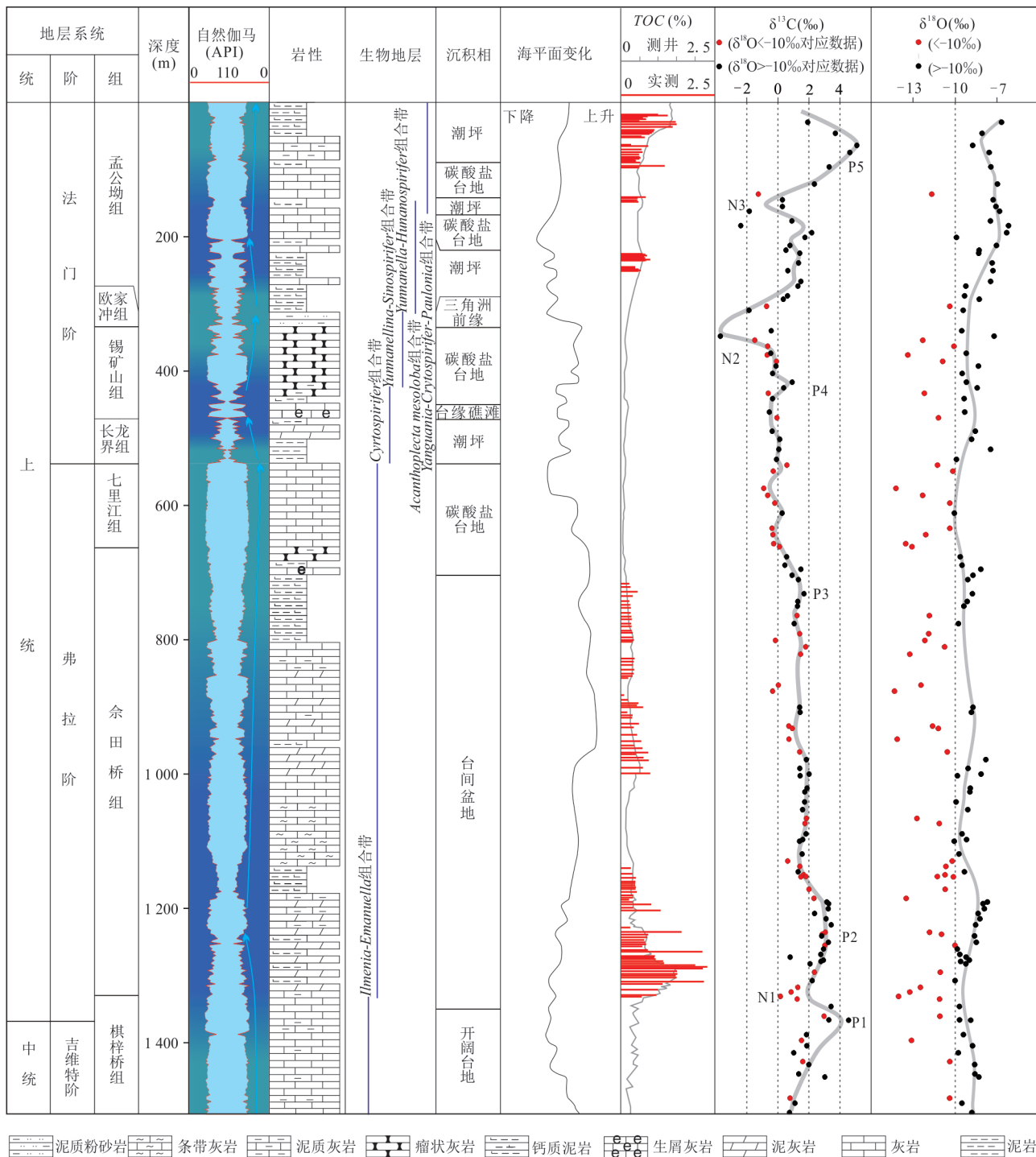


图 3 湘双地 1 井碳氧同位素及有机碳综合柱状图

Fig.3 Composite chart of carbon and oxygen isotopes and organic carbon of Xiangshuangdi-1 well
海平面变化曲线据 Ma *et al.* (2009) 修改

田桥组和孟公坳组进行了泥页岩 TOC 分析测试. 研究区湘双地 1 井测试结果表明, 余田桥组 TOC 变化范围为 0.29%~2.28%, 总体上表现出自下而上降低的变化趋势; 孟公坳组页岩 TOC 的变化范围为 0.28%~1.47%, 平均 0.63%, 表现出上部页岩段

TOC 相对较高的特征(图 3).

4 碳氧同位素地层对比意义

4.1 生物地层的约束

基于系统的岩心样品采集及分析, 获取了以上

地层的碳氧同位素发育特征,但由于受到钻井横向延伸空间的限制,难以获取钻遇地层的系统化石样品采样,因此结合区内 1:5 万、1:25 万区域地质研究成果资料,明确岩石地层单位的生物地层意义,构建井区范围内准确的地层格架单元,是开展进一步邻区及全球同位素地层对比研究的必备基础(图 4)。因研究区泥盆纪隆凹相间的格局导致岩性差异非常大,长龙界组以下地层岩性变化尤为明显,剖面 ①②③代表了从隆起—坳陷的地层序列(图 1,图 4),棋梓桥组灰岩向台盆内部尖灭,相变为榴江组硅质岩;余田桥组上部泥页岩则由台盆向台地方向尖灭,相变为七里江组。研究区泥盆系地层富含丰富的珊瑚、腕足、双壳、层孔虫等化石,因此依据已有资料将其划分为 8 个生物地层单位(湖南省地质调查院,2014,1:25 万区域地质调查报告邵阳市幅)。其中,*Chonetes supragibbosa* 组合带属于中泥盆世晚期重要分子,井区范围内在易家湾组下部有产出。*Stringocephalus* 延限带广泛分布于易家湾组上部或棋梓桥组近底部。*Ilmenia-Emanuella* 组合带产于棋梓桥组顶部,对应于中泥盆统顶部,亦可延伸至上泥盆统底部,大致相当于牙形刺 *S. hermanni* 带至 *Pa. punctata* 带。*Cyrtospirifer* 组合带分布于余田桥组、七里江组,一般以 *Cyrtospirifer* 的出现为底界,终止于弗拉阶—法门阶界线处。*Yunnanellina-Sinospirifer* 组合带见于长龙界组和锡矿山组下部,以带化石的出现为底界,时代范围大致相当于牙形刺 *Pa. triangularis* 带至上 *Pa. crepida* 带。*Yunnanella-Huanospirifer* 组合带分布在锡矿山组上部及欧家冲组,相当于法门期早中期。*Acanthoplectamesoloba* 组合带见于湘中孟公坳组下部,此带大致相当于珊瑚 *Caniniadorlodoti* 带。*Yanguania-Crytospirifer-Paulonia* 组合带位于湘中孟公坳组中上部,以 *Yanguania* 的首次出现为底,以 *Cyrtospirifer* 的绝灭为顶,并以带化石的共同产出为特征(图 3,图 4)。

4.2 碳同位素地层对比

因氧同位素受到后期蚀变成岩影响变化较大,规律性较差,因此本次研究主要开展碳同位素地层对比(图 5)。由于欧美地区泥盆系海相碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值标准曲线已由 Buggisch and Joachimski(2006)建立,但是不同地区和不同剖面之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势却存在一定差异(Qie *et al.*, 2019),因此本次研究在将湘双地 1 井和华南地区各个主要剖面进行生物

年代地层			岩石地层			生物地层单位	
系	统	阶	①	②	③		
泥盆系	上统	法门阶	组			8 7 6 5 4 3 2 1	8. <i>Yanguania-Crytospirifer-Paulonia</i> 组合带 7. <i>Acanthoplecta mesoloba</i> 组合带 6. <i>Yunnanella-Huanospirifer</i> 组合带 5. <i>Yunnanellina-Sinospirifer</i> 组合带 4. <i>Cyrtospirifer</i> 组合带 3. <i>Ilmenia-Emanuella</i> 组合带 2. <i>Stringocephalus</i> 延限带 1. <i>Chonetes supragibbosa</i> 组合带
			孟公坳组				
			欧家冲组				
			锡矿山组				
		弗拉阶	长龙界组				
			棋梓桥组	七里江组	余田桥组		
				余田桥组	榴江组		
				棋梓桥组	榴江组		
			吉维特阶	易家湾组			
				跳马涧组			

图 4 湘双地 1 井泥盆系生物地层划分(剖面位置①②③见图 1)

Fig.4 Biostratigraphic division of Devonian in Xiangshuagndi-1 well

地层制约对比的基础上,开展了同位素地层对比分析。整体而言,前人对广西宜州拉利(Zhang *et al.*, 2019)、四川龙门山剖面泥盆系(崔秉荃等, 1993; Qie *et al.*, 2019)做了较为系统的碳氧同位素采样分析,可对比性较强。本次研究显示,湘双地 1 井与华南上泥盆统碳氧同位素具有良好可对比性(图 5)。

湘双地 1 井棋梓桥组上部吉维特阶—弗拉阶界线附近发育明显碳同位素值正偏(P1),最大值为 4.55%,峰值也几乎为整个泥盆系最大值,偏移幅度为 3%。该正偏在象州鞍山和四川龙门山、广西拉利等剖面都有明显表现(王大锐和白志强, 2002; Qie *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019),且该正偏在欧洲、澳大利亚等多地均有出现(Buggisch and Joachimski, 2006),具有全球对比意义,其可能指示了一次全球性的碳循环异常事件(Qie *et al.*, 2019)。但就碳同位素组成及偏移的幅度而言,湘双地 1 井与龙门山剖面相似,其 $\delta^{13}\text{C}$ 最大值大于拉利、桂林龙门的最大值。

湘双地 1 井弗拉阶碳同位素值自下而上整体具有变小的演化趋势。其中,在弗拉阶底部见一明显负偏(N1)。负偏上部见一显著的正偏(P2,最大值为 3.34%),峰值略低于棋梓桥组上部的正偏移 P1(图 3)。整体上区内弗拉阶发育特征与龙门山剖面碳同

位素变化趋势一致、偏移程度接近.该发育特征与北美地区弗拉阶底部特征相近,其同样发育典型的负偏—正偏变化(*punctata* 同位素事件).其中负偏可能与行星撞击引起的甲烷释放有关(Lash, 2019),而正偏移与Middlesex事件中海侵和广泛的富有机质页岩沉积消耗了大量¹²C有关(House, 2002).

弗拉阶和法门阶界线附近的生物灭绝事件是显生宙以来的五大生物灭绝事件之一,其在湘双地 1 井中同样具有一定的表现.该事件主要由下、上 Kellwasser 事件组成,且在华南多数剖面碳同位素异常都有明确显示(Chen *et al.*, 2013;宗普等, 2017, Carmichael *et al.*, 2019; Qie *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019).下 Kellwasser 事件发生在 *rhenana* 带,湘双地 1 井下 Kellwasser 事件对应于余田桥组碳同

位素正偏 P3, $\delta^{13}C$ 最大值达到 1.68‰,向上降低到 0 以下, P3 正偏之下也有较强的负偏,但是考虑到对应的 $\delta^{18}O$ 值小于 -10‰,灰岩存在蚀变,因此相应的负偏暂不考虑.广西拉利剖面下 Kellwasser 事件则具有该剖面最强的正负异常,分别为 3.5‰、0.5‰,龙门山剖面下 Kellwasser 事件同位素特征则与湘双地 1 井类似.上 Kellwasser 事件同位素异常在湘双地 1 井发育不明显,主要原因可能是异常段太薄导致本次采样未采集到,例如湘中锡矿山剖面上该异常出现在 1 m 的范围内(宗普等, 2017),也可能是蚀变原因或者沉积侵蚀作用导致该异常不易被识别,在图 5 的湘双地 1 井碳同位素曲线图上, 540.2 m 处可见幅度为 1.5‰ 的较明显负异常.上 Kellwasser 在广西拉利与下 Kellwasser 事件同位素组成特征相似;湖南锡矿山 $\delta^{13}C$ 则普遍低于桂林付

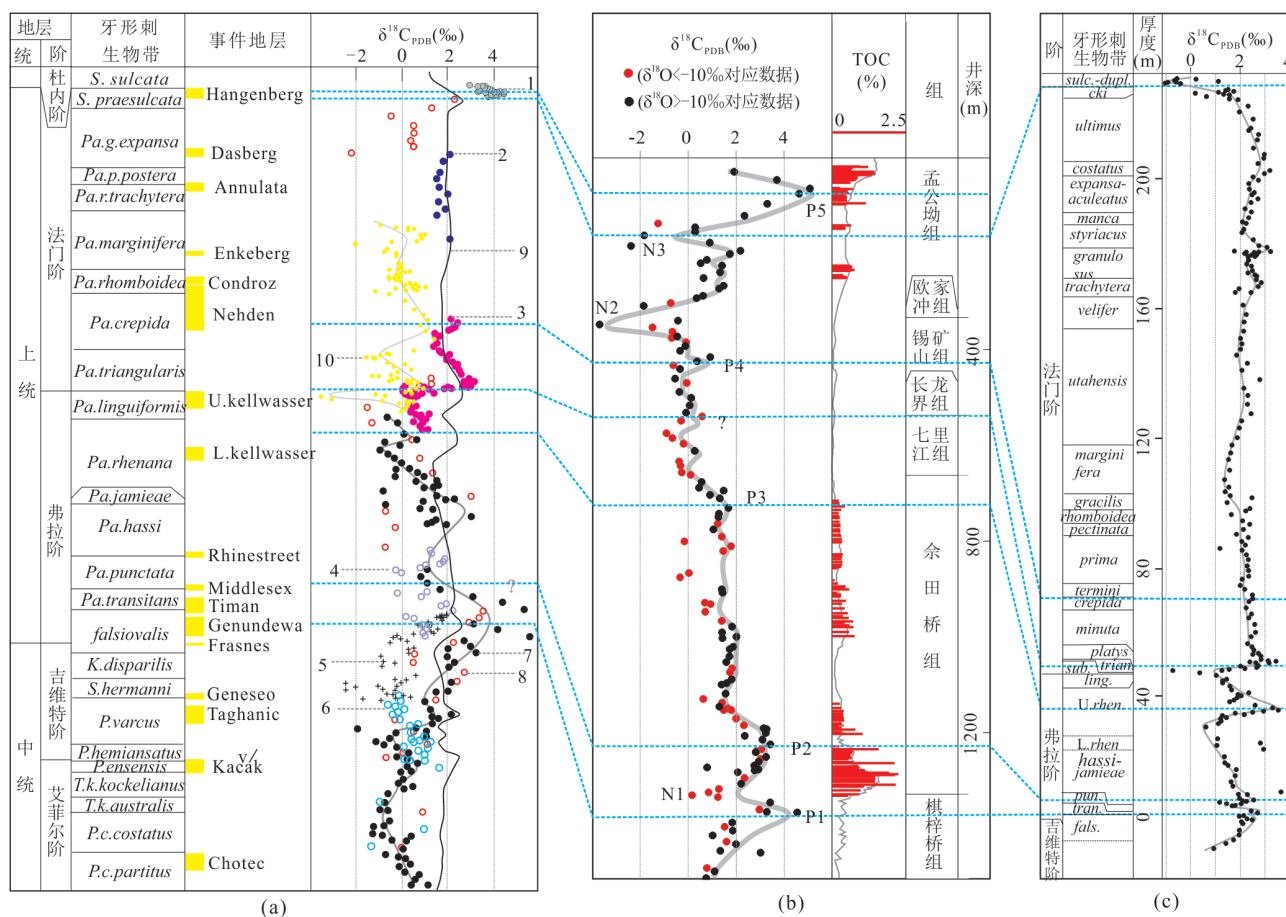


图 5 湘双地 1 井与其他泥盆系剖面碳同位素地层对比

Fig.5 Carbon isotope stratigraphic comparison of Xiangshuangdi-1 well and other Devonian section

a. 华南泥盆纪碳同位素地层综合柱状图,据 Qie *et al.* (2019), 图 a 中 1 据独山其林寨(Qie *et al.*, 2015), 2 据桂林铁山(Qie *et al.*, 2015), 3 据桂林付合(Chen *et al.*, 2013), 4 据桂林龙门(Ma *et al.*, 2008), 5 据象州马鞍山(王大锐和白志强, 2002), 6 据横县六景(刘疆和白志强, 2009), 7 据四川龙门山(Qie *et al.*, 2019), 8 据四川龙门山(崔秉荃等, 1993), 9 据欧美地区泥盆纪同位素值平均曲线(Buggisch and Joachimski, 2006), 10 据湖南锡矿山(宗普等, 2017); b. 湘双地 1 井碳同位素地层综合柱状图; c. 全球泥盆纪碳同位素地层综合柱状图,据 Zhang *et al.* (2019)

合剖面. Kellwasser事件两个正偏之下对应的两个负偏可能是晚期成岩或者区域性环境的反映,不是全球性碳循环的标志,而正异常则是全球性DIC库变化的反映(Zhang *et al.*, 2019).

湘双地1井、锡矿山剖面、桂林付合剖面 *crepida*带均见到正偏(P4),对应的是Nehden事件,但各个剖面异常程度差别较大,可能是由于沉积环境的不同而造成(Qie *et al.*, 2015; Brett *et al.*, 2020). 整体而言,浅水条件下同位素值偏高,可能反映了井区锡矿山组水体相对较浅并具备较高的初级生产力. 宗普等(2017)系统地研究了锡矿山剖面长龙界组—锡矿山组的碳同位素特征,其认为 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布于 $-1\text{‰}\sim 1\text{‰}$,自下而上有降低的趋势. 其数值和变化趋势与湘双地1井该段的同位素特征类似. 广西拉利剖面该阶段的变化趋势与之类似,但是 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布于 $1\text{‰}\sim 3\text{‰}$. 造成这种差异的主要原因可能是湘中地区晚泥盆世沉积表现为“台包盆”,黔桂地区则为“盆包台”(马学平和宗普, 2010; Zhang *et al.*, 2019). 而湘中地区该阶段沉积由于整体离古陆相对较近,从而受到淡水的混入影响较大.

湘双地1井锡矿山组顶部—欧家冲组—孟公坳组底部见明显的碳同位素负偏(N2),最小值达到 -3.7‰ ,该异常可能与沉积相发育较为密切. 研究区内欧家冲组为一套区域分布广泛的紫红色砂岩、泥岩沉积,因此同位素组成可能较为明显地受到了淡水注入的影响,而不具有全球对比意义.

湘双地1井泥盆纪末期碳同位素出现的明显负偏(N3, $\delta^{13}\text{C}$ 最小值为 -2.39‰),对应于泥盆纪末期 *S. praesulcata*带,即Hangenberg生物灭绝事件层位,在华南地区普遍发育,具有较好的全球可对比性. 湘双地1井泥盆纪末期碳同位素出现的急剧正漂移(P5,最大值为 5.08‰),为本井泥盆系灰岩碳同位素最高值,对应于泥盆纪末期 *S. praesulcata*带,该异常在独山其林寨剖面也非常明显,几乎达到了吉维特阶—弗拉阶界线附近的正偏程度(图5)(Qie *et al.*, 2015).

因此,整体上研究区内湘双地1井上泥盆统碳同位素数据记录了该时期主要的全球性地质事件. 其曲线形态及偏移程度与华南龙门山剖面、独山其林寨剖面、广西拉利等剖面的可对比性较强,指示研究区内泥盆系地层发育完整,为进一步揭示区内古海洋环境演变及泥页岩成因提供了良好的物质基础.

5 碳同位素组成的海平面变化及富有机质页岩发育意义

5.1 海平面变化、页岩TOC与碳同位素的关系

研究结果显示,研究区湘双地1井中一晚泥盆世时期大致经历3个海进—海退的沉积旋回;在此期间,主要发育了两套富有机质页岩,岩心编录、测井及TOC实验表明富有机质页岩主要分布于余田桥组下部、孟公坳组上部,均对应于 $\delta^{13}\text{C}$ 高值段.

吉维特阶末期海平面整体是降低的,弗拉期整体上经历了一个海侵—海退的旋回(Bond and Wignall, 2008; 马学平和宗普, 2010). 棋梓桥组上部—余田桥组中上部为该时期海侵阶段的沉积,七里江组沉积为海退阶段产物,自然伽马曲线整体上自下而上表现出由粗变细后变粗的发育趋势. 岩性上,在棋梓桥组上部以发育灰岩夹少量的页岩为主,偶夹少量的硅质结核或团块. 在余田桥组下部发育黑色碳质页岩夹灰岩,水平层理发育,为相对静水的台盆相沉积. 中部斜坡相沉积中见滑塌的瘤状灰岩. 七里江组台地相沉积见珊瑚、层孔虫化石. 总体上,弗拉阶的沉积演化是整个华南地区一个大的海侵—海退旋回的具体表现,该旋回在华南台地相区和台盆相区都有基本一致的海平面变化特征.

从弗拉期底部至弗拉期 *Pa. hassi*带在华南表现为持续海侵,海侵对湖南的生物群、沉积展布产生了较大的影响,在台盆相区出现了菊石类 *Mesoboloceras*及浮游介形虫,浅水台地相区出现了弓石燕类腕足动物(马学平和宗普, 2010). 总体上,弗拉期海侵可能是整个泥盆纪最大范围的海侵阶段(Ma *et al.*, 2009). 海侵致使海域的北部滨岸线由湘西地区推至鄂东南地区,而湘东的滨岸线推进至江西西部地区,并且一些早期孤岛也因此而消失(牟传龙, 1994). 就整个湘中地区而言,在海侵期间海平面变化还受到台盆格局的影响,余田桥组富有机质页岩广泛分布,但是各个地区页岩发育的时间和厚度具有一定的差别. 例如邵阳凹陷西部的HD2井余田桥组富有机质页岩的厚度超过400 m,其中TOC最高值可达4.82%, TOC大于2%的页岩段厚度超过200 m(陈林等, 2019),涟源凹陷的湘新地1井余田桥组底部发育超过200 m富有机质页岩,其TOC主要为1.28%~2.68%(田巍等, 2019),这些地区较湘双地1井表现为更长时间海平面持续上升.

法门早期长龙界组—锡矿山组下部沉积时期

是另一个海侵阶段.锡矿山组下部以深灰色瘤状灰岩、泥质灰岩为主.总体指示水体变浅的沉积特征,自然伽马曲线同样表现出中部粒度相对最细的特征.

孟公坳组是法门期欧家冲组沉积时期海退之后的一个重要的海侵阶段(Ma *et al.*, 2009).欧家冲组为一套三角洲相碎屑岩沉积,以石英砂岩、粉砂岩为主,夹砂质泥岩,富含植物化石,为三角洲前缘至三角洲平原沉积.在湘双地1井欧家冲组厚度仅为23 m(311.5~334.5 m),表明其远离物源,指示海退阶段碎屑岩沉积不发育.孟公坳期海侵在区域上沉积了一套潮坪相的碎屑岩与碳酸盐岩混合沉积,但湘双地1井孟公坳组岩心以大套泥质灰岩、黑色钙质泥岩沉积为主,碎屑岩不发育,偶见粉砂岩、细砂岩夹层,自然伽马测井曲线表现出相对细粒沉积特征.总体上,孟公坳期海侵阶段页岩在湘中地区也分布广泛,是上泥盆统重要的富有机质页岩段,黑色页岩厚度一般大于60 m, TOC为0.57%~4.19%,属于良好的烃源岩(曹清古等, 2015).

整体上,研究区湘双地1井碳同位素变化曲线指示的海平面变化趋势与高TOC段的发育具有高度一致性.

法门阶碳同位素的变化特征与TOC变化的一致性非常高.弗拉阶碳同位素变化曲线在余田桥组中上部与海平面高度吻合,碳同位素随着海平面上升而上升,期间次级海平面下降与碳同位素负偏相对应. TOC与碳同位素变化具有一致性,即余田桥组页岩的TOC整体上自下而上具有降低的趋势,余田桥组中上部碳同位素次级正偏移段与TOC高值具有一致性.但是棋梓桥组顶部—余田桥组底部碳同位素变化与该时期海平面变化并不一致,该阶段海平面表现为先下降后缓慢上升的过程,而碳同位素则表现为强正漂移(P1)之后一个弱负漂移(N1)再变为一个正漂移(P2),这种不一致可能是受到区域性构造活动影响的结果.

全球性海平面上升或下降会导致碳库碳组成的变化,从而传递到碳酸盐岩沉积,致使全球具有相似的碳同位素变化曲线,碳同位素变重反映了全球海平面相对上升,反之则相对下降.但是区域性的相对海平面变化除了受到全球海平面变化的影响外,还受到了区域地壳升降活动的影响,从而导致海平面变化与同位素组成具有不一致性(赵宗举, 2015).因此湘双地1井余田桥组P2漂移以上的

区域海平面变化与全球海平面变化一致,而P2漂移以下区域海平面变化更多的是反映区域性地壳构造升降活动与全球海平面变化综合作用导致的古水深变化.湘中台地区中一晚泥盆世之交也经历了海平面明显降低的过程,甚至导致弗拉期早期地层的缺失(马学平和宗普, 2010),该海退应与区域性构造作用相关,井区属于斜坡沉积区,该海退并没有明显的沉积显示.

5.2 碳质泥页岩发育与地质事件的关系

在地球的两大碳库中,无机碳主要赋存于碳酸盐岩中,有机碳则赋存于生物体和沉积有机质内(张水昌等, 2006),二者存在此消彼长的关系.地质历史中发生了突发性且大范围的古环境、古生态变化,生物集群灭绝事件,或因种种原因而导致沉积有机质的保存效率发生重大改变,都可能导致全球碳循环及储存的改变,进而造成古海洋中碳酸盐沉积的碳同位素组成波动.因此无机碳的同位素偏移反过来可以指示有机碳埋藏情况的变化.

弗拉阶底界附近碳同位素正漂移(P1)称为Frasne事件,在欧美地区表现为海侵事件和生物群落的明显更替,该事件与黑色页岩的形成密切相关(House, 2002).在北美、摩洛哥、阿尔及利亚(Belka and Wendt, 1992; Lüning *et al.*, 2004)等多地见到了该事件时期的黑色页岩.在华南地区表现为海退和弗拉阶底部地层的缺失(马学平和宗普, 2010).湘双地1井处于台地—台盆的过渡区域,中泥盆世以来的拉张作用导致台盆下沉、台地上隆,湘双地1井地层无明显的缺失;向盆地方向,棋梓桥组顶部对应的是等时异相发育的榴江组地层.榴江组为一套硅质岩与碳质页岩互层的沉积,分布局限,厚度变化大,主要分布在局部拉伸形成的深台沟,最大厚度在湄水桥一带达到350 m,榴江组TOC一般大于2%.因此弗拉阶底界碳同位素最大正漂移与湘中地区的榴江组富有机质页岩的形成是同时的,但是就湘中地区而言,榴江组页岩分布较为局限,碳同位素正偏与湘中该时间段整体海退的背景并不一致,对富有机质页岩面上分布不具有指示意义.

而弗拉阶下部碳同位素正漂移(P2)对应的Middlesex(*punctata*带)事件,主要形成于全球海侵阶段,形成了广泛的黑色页岩(House, 2002).湘双地1井余田桥组富有机质页岩也发育于Middlesex带,且余田桥组下部富有机质页岩在湘中地区分布广泛,是对全球性Middlesex事件的沉积响应,因此

构成了区域上页岩气勘探的主要目的层段。

法门阶顶部的碳同位素负漂移 N3 对应的是 Hangenberg 生物灭绝事件,该事件的特点是在欧洲、中国、北美分布广泛的灰色或黑色页岩(Walliser, 1996),在华南对应的是海平面上升之后的急剧海退(Ma *et al.*, 2009; Qie *et al.*, 2019)。但是湘双地 1 井该负偏并没有形成高 TOC 的页岩,因此高 TOC 页岩主要与该生物灭绝事件之后的海平面上升形成的碳同位素正异常(P5)关系更为密切,该套正异常对应的富有机质页岩在区域上分布广泛,构成了区域上另一个页岩气勘探的目的层系。

6 结论

(1)建立了湘中地区上泥盆统碳同位素曲线,与欧美地区、华南地区剖面具有良好可比性,可作为区内地层划分与对比、古海洋环境演化分析的重要依据。

(2)湘中拗陷地区泥盆纪海平面变化曲线与泥盆系碳同位素变化曲线一致性较好,表现出碳同位素值随着海平面下降而降低的趋势。其中,棋梓桥组顶部—余田桥组底部碳同位素曲线变化与海平面变化存在差异。对比结果表明区内余田桥组 P2 漂移以上的区域海平面变化与全球海平面变化一致,而 P2 漂移以下区域海平面变化更多地是反映区域性地壳构造升降活动与全球海平面变化综合作用导致的古水深变化。

(3)研究区内上泥盆统地层碳同位素正漂移与高 TOC 页岩发育具有良好对应关系。余田桥组下部、孟公坳组上部富有机质页岩发育层段对应了地层碳同位素高值或峰值。余田桥组下部、孟公坳组上部页岩是全球海平面上升的结果,在湘中地区分布广泛,是区域内泥盆系页岩气勘探的主要目的层系。

References

An, X. Y., Zhang, Y. J., Zhu, T. X., et al., 2018. Stable Carbon Isotope Characteristics of Permian-Triassic Boundary at the Selong Xishan Section. *Earth Science*, 43(8): 326–335(in Chinese with English abstract).

Belka, Z., Wendt, J., 1992. Conodont Biofacies Patterns in the Kellwasser Facies (Upper Frasnian/Lower Famennian) of the Eastern Anti-Atlas, Morocco. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 91(1–2): 143–173. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(92\)90037-6](https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90037-6)

Bond, D. P. G., Wignall, P. B., 2008. The Role of Sea-Level Change and Marine Anoxia in the Frasnian-Famennian (Late Devonian) Mass Extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 263(3–4): 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.02.015>

Brett, C. E., Zambito, IV, J. J., McLaughlin, P. I., et al., 2020. Revised Perspectives on Devonian Biozonation and Environmental Volatility in the Wake of Recent Time-Scale Revisions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 549:108843. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.06.037>

Buggisch, W., Joachimski, M. M., 2006. Carbon Isotope Stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(1–2): 68–88. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.03.046>

Cao, Q. G., Wei, Q. L., Xiao, Q. G., et al., 2015. Gas Accumulation and Exploration Prospect of Lower Carboniferous Menggongao Shale in Xiangzhong Depression. *Marine Origin Petroleum Geology*, 20(3): 43–49(in Chinese with English abstract).

Carmichael, S. K., Waters, J. A., Koenigshof, P., et al., 2019. Paleogeography and Paleoenvironments of the Late Devonian Kellwasser Event: A Review of Its Sedimentological and Geochemical Expression. *Global and Planetary Change*, 183: 102984. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.102984>

Chen, D., Wang, J., Racki, G., et al., 2013. Large Sulphur Isotopic Perturbations and Oceanic Changes during the Frasnian-Famennian Transition of the Late Devonian. *Journal of the Geological Society*, 170(3): 465–476. <http://dx.doi.org/10.1144/jgs2012-037>

Chen, J. S., Chen, W. Z., 1983. Introduction to Carbon Isotope Geology. Geological Publishing House, Beijing, 25–40 (in Chinese).

Chen, L., Zhang, B. M., Chen, X. H., et al., 2019. Sedimentary Characteristics and Depositional Environment of the Shetianqiao Formation in the Shaoyang Sag, Xiangzhong Depression. *Journal of Stratigraphy*, 43(2): 171–180 (in Chinese with English abstract).

Chen, Q., Zhang, H. Y., Li, W. H., et al., 2012. Characteristics of Carbon and Oxygen Isotopes of the Ordovician Carbonate Rocks in Ordos and Their Implication. *Journal of Palaeogeography*, 14(1): 117–124(in Chinese with English abstract).

Chu, X. L., Zhang, T. G., Zhang, Q. R., et al., 2003. Car-

- bon Isotope Changes of the Proterozoic Carbonate Rocks in Jixian County. *Science in China (Series D)*, 33(10): 951–959(in Chinese).
- Cui, B. Q., Lu, W. C., Yang, S. Q., 1993. Strontium and Carbon Isotopes and Sea Level Fluctuation of Devonian in Longmen Mountain Region. *Journal of Chengdu University of Technology (Sci. & Technol. Ed.)*, 20(2): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- Glumac, B., Spivak-Birndorf, M. L., 2002. Stable Isotopes of Carbon as an Invaluable Stratigraphic Tool: an Example from the Cambrian of the Northern Appalachians, USA. *Geology*, 30(6): 563–566. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0563:siocaa>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0563:siocaa>2.0.co;2)
- Hatch, J. R., Jacobson, S. R., Witzke, B. J., et al., 1987. Possible Late Middle Ordovician Organic Carbon Isotope Excursion: Evidence from Ordovician Oils and Hydrocarbon Source Rocks, Mid-Continent and East-Central United States. *AAPG Bulletin*, 7(11): 1342–1354. <https://doi.org/10.1306/703c8074-1707-11d7-8645000102c1865d>
- Hao, S. L., Li, W. H., Liu, J. P., et al., 2011. Characteristics of Carbon and Oxygen Isotopes Geochemistry of Organic Reef Facies Carbonates of Ordovician in Southern Margin of Ordos. *Geological Science and Technology Information*, 30(2): 52–56(in Chinese with English abstract).
- Hou, H. F., Ma, X. P., 2005. Devonian GSSPs and Division of the Devonian System in South China. *Journal of Stratigraphy*, 29(2): 154–159, 164(in Chinese with English abstract).
- House, M. R., 2002. Strength, Timing, Setting and Causes of Mid-Palaeozoic Extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1–3): 5–25. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00471-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00471-0)
- Jing, L., Pan, J. P., Xu, G. S., et al., 2012. Lithofacies-Paleogeography Characteristics of the Marine Shale Series of Strata in the Xiangzhong Depression, Hunan, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Sci. & Technol. Ed.)*, 39(2): 215–222(in Chinese with English abstract).
- Kaufman, A. J., Knoll, A. H., 1995. Neoproterozoic Variations in the C-Isotopic Composition of Seawater: Stratigraphic and Biogeochemical Implications. *Precambrian Research*, 73(1–4): 27–49. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00070-8](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00070-8)
- Lash, G. G., 2019. A Global Biogeochemical Perturbation during the Middle Frasnian Punctata Event: Evidence from Muted Carbon Isotope Signature in the Appalachian Basin, New York State (USA). *Global and Planetary Change*, 177: 239–254. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.01.006>
- Li, H. J., Xie, X. N., Huang, J. H., et al., 2012. Main Factors Controlling the Formation of Excellent Marine Source Rocks in Permian Maokou Formation of Northwest Sichuan, China. *Earth Science*, 37(1): 171–180(in Chinese with English abstract).
- Liu, X. S., 2008. Characteristics and Hydrocarbon Generation Model of Upper Paleozoic Carbonate Source Rocks in Xiangzhong Depression. *Marine Origin Petroleum Geology*, 13(1): 13–17(in Chinese with English abstract).
- Liu, J., Bai, Z. Q., 2009. Chemostratigraphy of Mg, Ca, Na, Sr, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ in Middle Devonian Strata of Liujiing Section, Guangxi. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 33(4): 417–423(in Chinese with English abstract).
- Liu, W. J., 1987. Compositional Characteristics of Oxygen and Carbon Isotopes in Devonian Carbonate Formations in Southern Hunan Province. *Geochimica*, 16(3): 243–248 (in Chinese with English abstract).
- Lüning, S., Wendt, J., Belka, Z., Kaufmann, B., 2004. Temporal – Spatial Reconstruction of the Early Frasnian (Late Devonian) Anoxia in NW Africa: New Field Data from the Ahnet Basin (Algeria). *Sedimentary Geology*, 163: 237–264. [https://doi.org/10.1016/s0037-0738\(03\)00210-0](https://doi.org/10.1016/s0037-0738(03)00210-0)
- Ma, X. P., Liao, W. H., Wang, D. M., 2009. The Devonian System of China, with a Discussion on Sea-Level Change in South China. In: Königshof, P., ed., Devonian Change: Case Studies in Palaeogeography and Palaeoecology. *Geological Society, London, Special Publications*, 314(1), 241–262. <https://doi.org/10.1144/sp314.13>
- Ma, X. P., Sun, Y. L., Bai, Z. Q., et al., 2004. New Advances in the Study of the Upper Devonian Frasnian Strata of the Shetianqiao Section, Central Hunan. *Journal of Stratigraphy*, 28(4): 369–374 (in Chinese with English abstract).
- Ma, X. P., Wang, C. Y., Racki, G., et al., 2008. Facies and Geochemistry across the Early-Middle Frasnian Transition (Late Devonian) on South China Carbonate Shelf: Comparison with the Polish Reference Succession. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 269(3/4): 130–151. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.04.034>
- Ma, X. P., Zong, P., 2010. Middle-Late Devonian Brachiopods, Sea Level Rise and Fall, and Paleogeography in

- Hunan. *Scientia Sinica Terrae*, 40(9): 1204–1218(in Chinese).
- Mu, C.L., 1994. Exposure Sequence Stratigraphy of the Devonian Strata in Hunan. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 14 (2): 1–9(in Chinese with English abstract).
- Qie, W., Liu, J., Chen, J., et al., 2015. Local Overprints on the Global Carbonate $\delta^{13}\text{C}$ Signal in Devonian–Carboniferous Boundary Successions of South China. *Palaeogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology*, 418: 290–303. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.11.022>
- Qie, W. K., Ma, X. P., Xu, H. H., et al., 2019. Devonian Integrative Stratigraphy and Timescale of China. *Science China Earth Sciences*, 62(1): 112–134. <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9259-9>
- Teng, G. E., Liu, W. H., Xu, Y. C., et al., 2005. Influence of Relative Sea Level Variation on Hydrocarbon Source Rock Development—Taking E' erduosi Basin as an Example. *Natural Gas Industry*, 25(5): 9–13 (in Chinese with English abstract).
- Tian, W., Wang, C. S., Bai, Y. S., et al., 2019. Shale Geochemical Characteristics and Enrichment Mechanism of Organic Matter of the Upper Devonian Shetianqiao Formation Shale in Lianyuan Sag, Central Hunan. *Earth Science*, 4(11): 3794–3811(in Chinese with English abstract).
- Walliser, O.H., 1996. Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic. Springer Verlag, Heidelberg, 333.
- Wang, D.R., Bai, Z.Q., 2002. Chemostratigraphic Characters of the Middle–Upper Devonian Boundary in Guangxi, South China. *Journal of Stratigraphy*, 26(1): 50–54(in Chinese with English abstract).
- Wang, W., Zhou, C.M., Yuan, X.L., et al., 2011. Variations of the Carbonate Carbon Isotope in Ediacaran Doushantuo Ocean of South China. *Journal of Stratigraphy*, 35(4): 349–360(in Chinese with English abstract).
- Yang, H. Y., 2014. Reconstruction of Devonian Lithofacies Palaeogeography in Hunan and Guangxi Provinces. *Journal of Southwest Petroleum Institute*, 36(1): 1–8(in Chinese with English abstract).
- Zhang, C. C., Tan, Z. X., Zhu, L. J., 1997. Comparative Study of Stratigraphic Divisions in Hunan, in China. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Zhang, S.C., Wang, R.L., Jin, Z.J., et al., 2006. The Relationship between the Cambrian–Ordovician High–TOC Source Rock Development and Paleoenvironment Variations in the Tarim Basin, Western China: Carbon and Oxygen Isotope Evidence. *Acta Geologica Sinica*, 80 (3): 459–466 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. S., Michael, M. J., Jeffrey, D. O., et al., 2019. Late Devonian Carbon Isotope Chemostratigraphy: A New Record from the Offshore Facies of South China. *Global and Planetary Change*, 182: 103024. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103024>
- Zhao, Z.J., 2015. Indicators of Global Sea–Level Change and Research Methods of Marine Tectonic Sequences: Take Ordovician of Tarim Basin as an Example. *Acta Petrolei Sinica*, 36(3): 262–273(in Chinese with English abstract).
- Zong, P., Ma, X.P., Zhang, M.Q., et al., 2017. Comparative Study of Famennian Carbon Isotope Characteristics of Junggar, Xinjiang and Central Hunan, South China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 53(5): 843–861(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 安显银, 张予杰, 朱同兴, 等, 2018. 西藏色龙西山二叠系—三叠系界线剖面稳定碳同位素特征. *地球科学*, 43(8): 326–335.
- 曹清古, 韦庆亮, 肖秋苟, 等, 2015. 湘中坳陷下石炭统孟公坳段页岩气成藏条件及勘探前景. *海相油气地质*, 20 (3): 43–49.
- 陈锦石, 陈文正, 1983. 碳同位素地质学概论. 北京: 地质出版社, 25–40.
- 陈林, 张保民, 陈孝红, 等, 2019. 湘中坳陷邵阳凹陷余田桥组沉积特征及沉积环境分析. *地层学杂志*, 43(2): 171–180.
- 陈强, 张慧元, 李文厚, 等, 2012. 鄂尔多斯奥陶系碳酸盐岩碳氧同位素特征及其意义. *古地理学报*, 14(1): 117–124.
- 储雪蕾, 张同钢, 张启锐, 等, 2003. 蓟县元古界碳酸盐岩的碳同位素变化. *中国科学(D辑)*, 33(10): 951–959.
- 崔秉荃, 卢武长, 杨绍全, 1993. 龙门山地区泥盆纪锶, 碳同位素与海平面变化. *成都地质学院学报*, 20(2): 1–8.
- 郝松立, 李文厚, 刘建平, 等, 2011. 鄂尔多斯南缘奥陶系生物礁相碳酸盐岩碳氧同位素地球化学特征. *地质科技情报*, 30(2): 52–56.
- 侯鸿飞, 马学平, 2005. 国际泥盆系 GSSP 与华南泥盆系划分. *地层学杂志*, 29(2): 154–159, 164.
- 敬乐, 潘继平, 徐国盛, 等, 2012. 湘中坳陷海相页岩层系岩相古地理特征. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 39(2): 215–222.
- 李红敬, 解习农, 黄俊华, 等, 2012. 川西北二叠系茅口组海相优质烃源岩发育控制因素. *地球科学*, 37(1): 171–180.

- 刘疆,白志强,2009.广西横县六景中泥盆统Mg、Ca、Na、Sr、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 化学地层学特征.物探与化探,33(4):417-423.
- 刘文均,1987.湘南泥盆系碳酸盐岩中氧、碳同位素组成特点.地球化学,16(3):243-248.
- 刘喜顺,2008.湘中坳陷上古生界碳酸盐岩烃源岩特征及生烃模式.海相油气地质,13(1):13-17.
- 马学平,孙元林,白志强,等,2004.湘中余田桥剖面上泥盆统弗拉斯阶地层研究新进展.地层学杂志,28(4):369-374.
- 马学平,宗普,2010.湖南中一晚泥盆世腕足动物组合、海平面升降及古地理演变.中国科学(地球科学),40(9):1204-1218.
- 牟传龙,1994.湖南泥盆纪露头层序地层研究.岩相古地理,14(2):1-9.
- 腾格尔,刘文汇,徐永昌,等,2005.相对海平面变化对烃源岩发育的影响:以鄂尔多斯盆地为例.天然气工业,25(5):9-13.
- 田巍,王传尚,白云山,等,2019.湘中涟源凹陷上泥盆统余田桥组页岩地球化学特征及有机质富集机理.地球科学,4(11):3794-3811.
- 王大锐,白志强,2002.广西中一上泥盆统界线附近的化学地层学特征.地层学杂志,26(1):50-54.
- 王伟,周传明,袁训来,等,2011.华南埃迪卡拉纪陡山沱海洋中无机碳同位素组成变化.地层学杂志,35(4):349-360.
- 杨怀宇,2014.湘桂地区泥盆纪岩相古地理重建.西南石油大学学报,36(1):1-8.
- 张纯臣,谭正修,朱伦杰,1997.全国地层多重划分对比研究(43)湖南省岩石地层.武汉:中国地质大学出版社.
- 张水昌,Wang, R. L., 金之钧,等,2006.塔里木盆地寒武纪-奥陶纪优质烃源岩沉积与古环境变化的关系:碳同位素新证据.地质学报,80(3):459-466.
- 赵宗举,2015.全球海平面变化指标及海相构造层序研究方法:以塔里木盆地奥陶系为例.石油学报,36(3):262-273.
- 宗普,马学平,张美琼,等,2017.新疆准噶尔与华南湘中法门期碳同位素特征的对比研究.北京大学学报(自然科学版),53(5):843-861.