

雪峰隆起西缘下寒武统牛蹄塘组斜坡相海相页岩有机质富集机制

刘达东¹, 赵帅¹, 田辉^{2*}, 陈祎^{3,4}, 冯霞^{3,4}, 尹巍¹, 范青青¹, 许名扬¹, 杜威^{3,4}

1 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249

2 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

3 自然资源部复杂构造区非常规天然气评价与开发重点实验室, 贵阳 550004

4 贵州省油气勘查开发工程研究院, 贵阳 550004

* 通信作者, tianhui@gig.ac.cn

收稿日期: 2024-05-20; 修回日期: 2024-09-23

国家杰出青年科学基金(41925014)、中国石油大学(北京)青年拔尖人才项目(2462021BJRC010)和贵州省地勘基金项目(52000024P0048BH10174M)联合资助

摘要 中上扬子地区在早寒武世沉积了一套富有机质页岩层系, 是该地区页岩气勘探的优选层位之一, 揭示该套富有机质页岩形成机制对于准确认识海洋生物环境系统与地球资源内在联系具有重要意义。本文以雪峰隆起西缘下寒武统牛蹄塘组斜坡相海相页岩为研究对象, 分析了其沉积古环境特征, 揭示了斜坡相海相页岩有机质富集主控因素。结果表明, 研究区牛蹄塘组有机质丰度高, 下段 TOC 整体要高于上段。沉积地球化学分析显示, 研究区牛蹄塘组页岩整体具有高古生产力水平, 处于贫氧-厌氧甚至硫化的强还原环境, 沉积晚期较早期还原程度逐渐降低。牛蹄塘组页岩整体处于中等滞留环境, 因处于斜坡带, 陆源碎屑输入程度较低, 且热液活动相对较弱。牛蹄塘组有机质富集主要受控于古氧化还原条件, 但上升洋流作用为有机质富集奠定了基础。牛蹄塘组沉积早期, 上升洋流带来的营养元素促进了初级生产力, 造成藻类生物勃发并引发后续的细菌硫酸盐还原作用(BSR)和海水缺氧硫化; 牛蹄塘组沉积晚期, 水体逐渐变浅, 还原程度下降导致有机质丰度较早期要偏低。成果对深化海相富有机质页岩形成机理认识具有重要意义。

关键词 寒武系; 牛蹄塘组; 古海洋; 沉积古环境; 有机质富集

中图分类号: P618.13; TE12

Enrichment mechanisms of organic matter in the marine slope facies shales from the Niutitang Formation in the western Xuefeng Uplift

LIU Dadong¹, ZHAO Shuai¹, TIAN Hui², CHEN Yi^{3,4}, FENG Xia^{3,4}, YIN Wei¹, FAN Qingqing¹, XU Mingyang¹, DU Wei^{3,4}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 刘达东, 赵帅, 田辉, 陈祎, 冯霞, 尹巍, 范青青, 许名扬, 杜威. 雪峰隆起西缘下寒武统牛蹄塘组斜坡相海相页岩有机质富集机制. 石油科学通报, 2024, 09(06): 853-865

LIU Dadong, ZHAO Shuai, TIAN Hui, CHEN Yi, FENG Xia, YIN Wei, FAN Qingqing, XU Mingyang, DU Wei. Enrichment mechanisms of organic matter in the marine slope facies shales from the Niutitang Formation in the western Xuefeng Uplift. Petroleum Science Bulletin, 2024, 09(06): 853-865. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.06.066

2 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3 Key Laboratory of Unconventional Natural Gas Evaluation and Development in Complex Tectonic Areas, Ministry of Natural Resources, Guiyang 550004, China

4 Guizhou Institute of Petroleum Exploration and Development Engineering, Guiyang 550004, China

Received: 2024-05-20; Revised: 2024-09-23

Abstract The lower Cambrian organic-rich shales are widely distributed in the middle-upper Yangtze platform, which are also the main target layers for shale gas exploration and extraction. Revealing the enrichment mechanisms of organic matter in these shales is of great significance for understanding the relationship between ocean bio-environmental systems and Earth resources. Through systematical geochemical analyses, this study investigated the lower Cambrian Niutitang Formation slope facies shales at the western Xuefeng Uplift, to elucidate the paleoenvironmental characteristics and their main controlling factors. The results show that the Niutitang Formation shales generally have high TOC contents, with higher TOC contents in the lower part than those in the upper part. Sedimentological geochemistry analyses indicate that the Niutitang Formation formed under high paleo-productivity and anoxic-anaerobic even sulfurized conditions. The formation generally has a lower degree of reduction in the late period of sedimentation than at earlier times, and was deposited in a moderately hydrologically restricted setting, with weak terrestrial input and hydrothermal activities. The enrichment of organic matter in the Niutitang Formation slope facies shales was mainly controlled by the redox conditions, however upwelling currents also contributed to the primary input of organic matter. During the early deposition stage of the Niutitang Formation, the nutrients brought by upwelling currents promoted primary paleo-productivity, resulting in the booming of algal organisms and subsequent bacterial sulfate reduction (BSR) and anoxic even sulfurized environments. During the late deposition stage of the Niutitang Formation, a drop in sea level led to a weaker degree of reduction and lower contents of TOC. Our results are of great significance to the enrichment mechanisms of marine organic-rich shales in petroliferous basins.

Keywords Cambrian; Niutitang Formation; paleoceanography; sedimentary environment; enrichment mechanisms of organic matter

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.06.066

0 引言

震旦纪冰期结束后, 全球古气候、古海洋环境和生物系统发生了重大变化^[1-2]。早寒武世, 全球发生大规模海侵, 扬子板块古地理格局也逐渐发生转变, 自北西向南东逐渐为陆棚海内陆架、陆架内盆地、陆架边缘及斜坡—盆地(图 1a)^[3]。该时期中上扬子地区沉积了一套优质烃源岩, 如四川盆地筇竹寺组, 黔—渝—湘地区牛蹄塘组和鄂西地区水井沱组等。该套烃源岩是中上扬子地区最主力的烃源岩之一, 也是我国目前页岩气勘探的重点层位之一^[4-6]。

前人研究表明, 富有机质页岩的形成受多种因素控制, 包括古生产力、水体氧化还原条件、陆源输入条件等^[7-10]。针对中上扬子地区早寒武世海相页岩有机质富集机制, 前人开展了大量研究, 但目前仍存在一定争议。部分学者认为高古生产力是早寒武世页岩有机质富集的主导因素, 类似于现代阿拉伯海^[11-12]; 也有部分学者认为缺氧—硫化的水体条件是早寒武世页岩有机质富集的主导因素, 类似于现代黑海^[13]。此外, 学者也认为上升洋流、热液活动、陆源碎屑输入等条件也对该套页岩有机质富集有影响^[14-15]。

贵州铜仁地区在早寒武世位于湘鄂西裂陷槽斜坡带(图 1a), 相较于陆棚沉积相, 斜坡带水体更深, 水体沉积环境、陆源输入和热液活动与陆棚相存在一定差异。斜坡带海相页岩有机质富集条件和主控因素尚不清楚, 有待进一步揭示。本文以贵州铜仁地区下寒武统牛蹄塘组海相页岩为研究对象, 开展系统的古沉积环境条件分析, 包括古生产力、古氧化还原条件、水体滞留程度、陆源输入和热液活动, 明确斜坡相页岩有机质富集主控因素及富集机制, 成果对于深入认识海相页岩有机质富集机理具有重要意义。

1 地质背景

震旦纪—寒武纪转折期, 扬子板块处于拉扭环境, 在正地貌单元形成了碳酸盐台地, 在负地貌单元形成了深水盆地^[16-17]。早寒武世, 海平面快速上升, 广泛沉积了一套富有机质页岩, 直接超覆在灯影组白云岩或留茶坡组硅质岩之上。扬子板块整体被淹没, 形成了西北高、东南低的古地理格局(图 1a)^[17]。

贵州铜仁地区位于陆棚相向盆地相过渡的斜坡带。下寒武统牛蹄塘组在该地区广泛分布, 是该地区物质

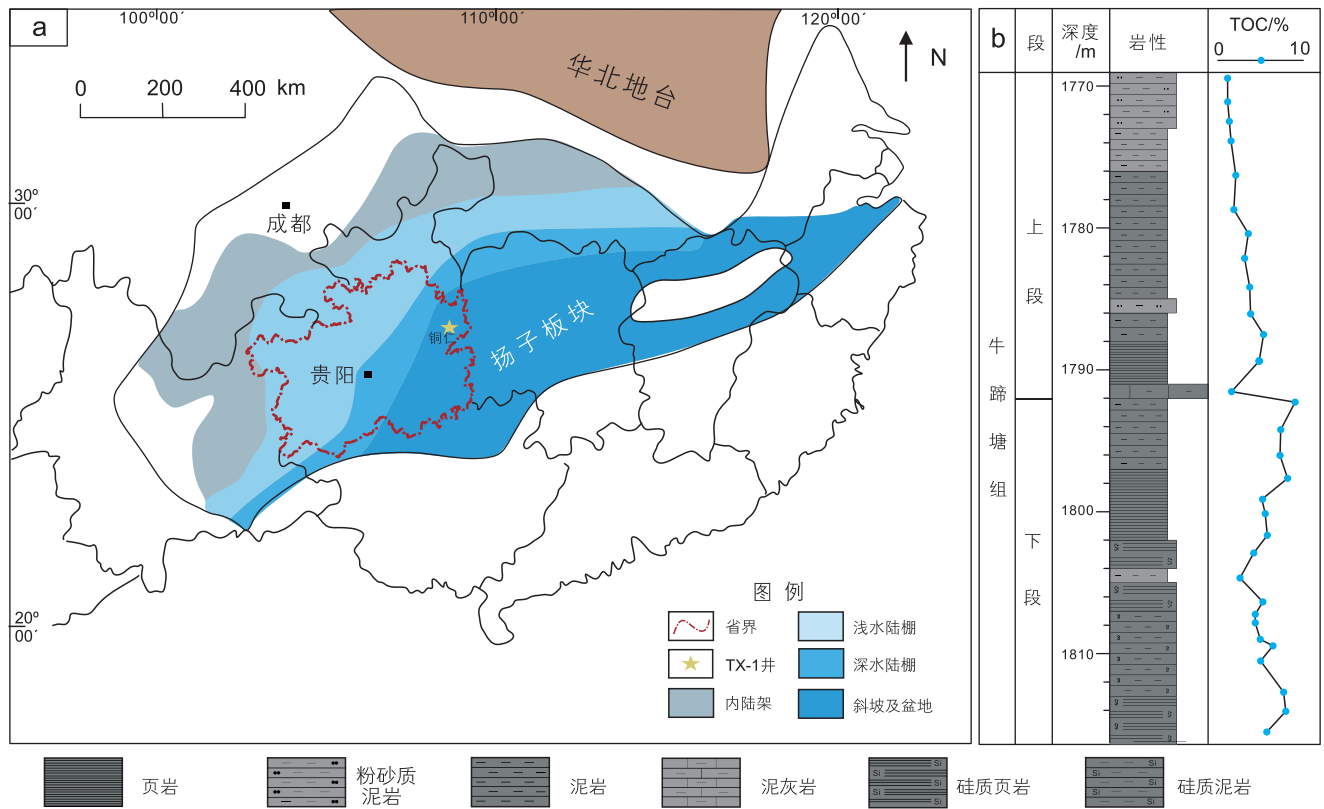


图 1 (a)早寒武世扬子板块古地理格局; (b)牛蹄塘组地层综合柱状图

Fig. 1 (a) Paleogeography of the Yangtze platform during the Early Cambrian; and (b) comprehensive geological column of the Niutitang Formation in the study area.

基础条件最好的一套的烃源岩，厚度约 20~105 m。牛蹄塘组自下而上可分为两段，牛蹄塘组下段(牛一段)主要为一套灰黑色碳质页岩、硅质页岩，上段(牛二段)主要为一套灰黑色、深灰色泥岩，夹灰色泥质粉砂岩、深灰色粉砂质泥岩(图 1b)。

2 样品及实验方法

通过对贵州铜仁地区TX-1井进行连续系统取样，共计 31 件样品，对样品进行预处理后，开展 TOC 含量、主量和微量元素分析。TOC 含量分析采用美国 Leco CS230 碳硫分析仪，在中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室完成，样品测试精度为 0.01%，分析误差低于 5%，检测方法依据 GB/T 19145-2022。主量元素和微量(含稀土)元素分析在中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室完成，主量元素分析采用 ICP-OES 仪器，检验结果相对误差小于 3%，检测流程方法依据 GB/T 14506.31-2019。微量(含稀土)元素分析采用 Agilent 7900 ICP-MS 仪器，检测方法依据 GB/T14506.30-2010，分析精度 1RSD<5%。

3 结果与讨论

研究区牛蹄塘组页岩 TOC 含量整体较高，上段与下段存在一定差异，牛蹄塘组下段页岩 TOC 含量介于 2.41%~8.83%，平均为 6.14%，牛蹄塘组上段页岩 TOC 含量介于 1.04%~5.83%，平均为 2.79%(图 2)，牛蹄塘组下段页岩 TOC 含量整体高于上段页岩。

3.1 古生产力

海洋表层古生产力是指浮游生物、藻类等通过光合作用制造有机物的能力。绝大多数有机质在埋藏和沉降的过程中会被氧化、分解，最终只有少量被保存下来，但高的初级生产力意味着更多的原始有机质输入量^[18]。Ba 元素在海洋环境中通常以生物重晶石的形式沉积，因此海洋沉积物中 Ba 的含量与初级生产力密切相关。P 元素主要通过生物作用聚集，因此 P 元素的富集往往代表着较高的古生产力^[19]。

由于沉积物中元素来源包括陆源碎屑来源、生物成因和热液成因等，在使用元素指标判识古生产力时，需剔除陆源和热液成因影响^[19]。Al 和 Ti 是良好的陆源

碎屑指标。通过计算元素含量与Al或Ti元素比值,可反应非陆源碎屑元素含量。另外, Schoepfer等^[20]提出以下公式来评价非陆源碎屑物质有关的元素浓度:

$$X_{\text{bio}} = X_{\text{sample}} - [Al_{\text{sample}} \times (X/Al)_{\text{PAAS}}] \quad (1)$$

式中, X为元素, X_{sample} 代表样品元素总含量, X_{bio} 代表了生物成因元素含量, Al_{sample} 代表了样品Al元素总含量, PAAS代表了澳大利亚后太古宙页岩。

Schoepfer等^[20]认为 $1000 < Ba_{\text{bio}} < 5000$ ppm时, 古海洋具有高生产力。牛蹄塘组下段页岩 Ba_{bio} 值为 2168.1~7996.3 ppm, 均值为 4166.1 ppm; 上段页岩 Ba_{bio} 值为 2013.9~16492.3 ppm, 均值为 5219.9 ppm, 表明牛蹄塘组页岩沉积时整体都具有高古生产力水平(图 3a)。另外, Algeo等^[21]认为 P/Ti 值大于 0.79 指示高古生产力水平, P/Ti 值介于 0.34~0.79 指示中等生产力水平。研究区牛蹄塘组下段页岩 P/Ti 值为 0.21~1.58, 均值为 0.55; 上段页岩 P/Ti 值为 0.16~0.76, 均值为 0.27, 证实了牛蹄塘组沉积时整体

为中—高古生产力水平(图 3b)。因此, 早寒武世生命大爆发及“雪球”事件使得海洋古生产力提高, 使得有机质迅速堆积, 为牛蹄塘组页岩有机质富集奠定了基础。

3.2 古氧化还原条件

根据 Tyson and Pearson^[22]提出的氧化还原状态标准, 水体氧化还原状态可分为氧化、贫氧、缺氧和硫化 4 种状态。氧化还原敏感元素(如 Mo、U、V、Cu 和 Ni 等)含量及比值是示踪水体氧化还原状态的最有效指标之一, 其在氧化水体中以高价态可溶离子形式存在, 而在还原性水体(贫氧、缺氧、硫化)中以低溶或不溶形式存在^[23-24]。由于元素含量容易收到多种因素影响, 故本文采用 $V/(V+Ni)$ 、 V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 来协同指示牛蹄塘组页岩的氧化还原状态。具体参数标准见表 1。

研究区牛蹄塘组下段页岩样品的 $V/(V+Ni)$ 值介于

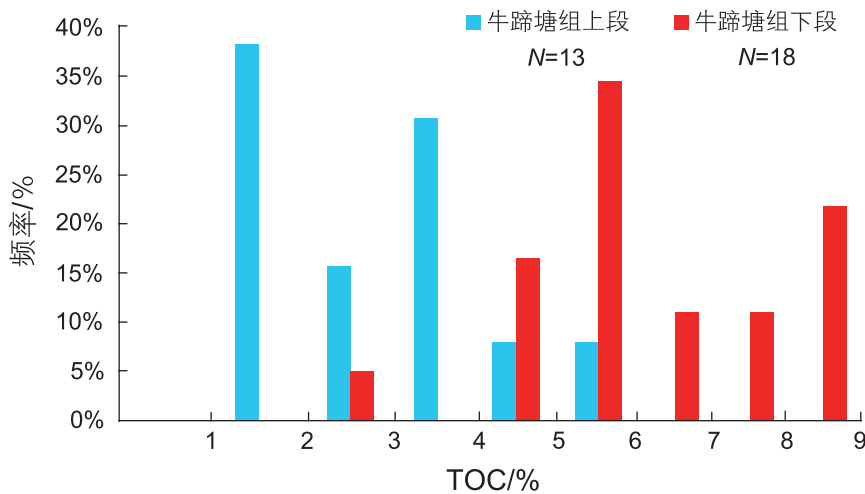


图 2 TX-1 井牛蹄塘组页岩 TOC 含量分布柱状图

Fig. 2 Histogram of TOC contents of the Niutitang Formation shales from well TX-1

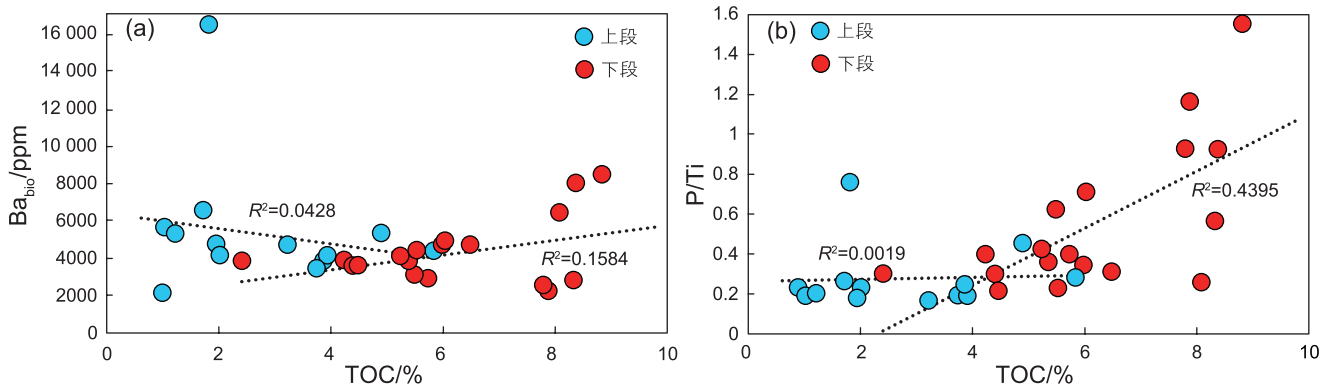


图 3 研究区牛蹄塘组页岩 TOC 与古生产力指标相关性图

Fig. 3 Crossplots of TOC and paleo-productivity indicators of the Niutitang Formation shales

0.66~0.89, 平均为 0.80, 指示缺氧—硫化环境; 上段页岩 V/(V+Ni) 值介于 0.50~0.81, 平均为 0.64, 指示贫氧—缺氧环境(图 4a)。另外, 牛蹄塘组下段页岩 V/Cr 值介于 4.15~17.72, 平均为 9.16, 同样指示厌氧环境; 上段页岩 V/Cr 值介于 2.28~10.37, 平均为 5.09, 指示贫氧—厌氧环境(图 4b)。牛蹄塘组下段页岩 Ni/Co 值介于 8.31~31.03 之间, 平均为 13.66, U/Th 值介于 1.86~14.29, 平均值为 6.47, 也指示厌氧环境; 上段页岩 Ni/Co 值介于 4.58~15.88 之间, 平均为 8.72, U/Th 值介于 1.01~5.09, 平均值为 2.47, 指示贫氧—厌氧环境(图 4c, d)。因此, 古氧化还原指标普遍指示研究区

牛蹄塘组页岩处于贫氧—厌氧甚至硫化的强还原环境, 下段页岩整体水体还原程度高于上段页岩。

3.3 水体滞留程度

海水的滞留程度影响着沉积环境和生物地球化学的循环。强滞留环境会造成水体缺氧从而有利于有机质的保存。因此, 水体滞留程度对于有机质的富集和保存具有重要作用^[27]。

微量元素 Mo 和 U 在含氧水体中不易进入沉积物, 而在缺氧环境下, 易沉淀并在沉积物中富集。另外, U 在较弱的还原环境下就开始富集, 而 Mo 在强还原环

表 1 海相页岩氧化还原条件指标及判别标准

Table 1 Redox condition index and criterion in Tongren area

古氧化还原条件 判别指标	氧化环境	缺氧环境		
		贫氧	厌氧	硫化
V/(V+Ni)	<0.46	0.46~0.60	0.60~0.84	>0.84
V/Cr	<2	2~4.25	>4.25	
Ni/Co	<5	5~7	>7	
U/Th	<0.75	0.75 ~1.25	>1.25	

注: 相关指标范围根据文献^[25-26]

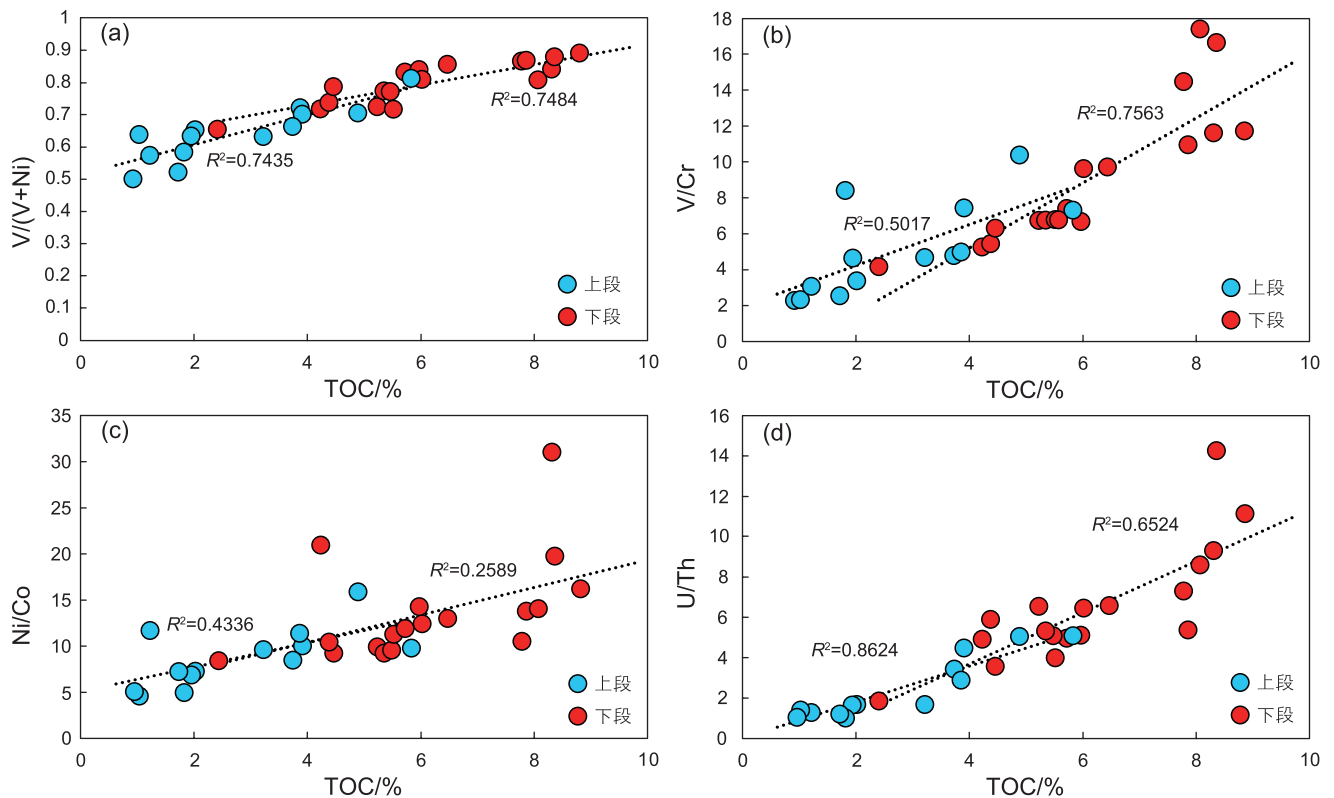


图 4 研究区牛蹄塘组页岩 TOC 与古氧化还原指标相关性图

Fig. 4 Crossplots of TOC and redox indicators of the Niutitang Formation shales

境下才开始沉淀。因此,二者地球化学性质的差异使得其可以标定水体的滞留程度^[28]。根据Mo、U元素在不同海盆类型中的分布差异,可划分为非滞留型海洋环境、弱滞留环境和强滞留环境。前人提出Mo和U元素富集系数 Mo_{EF} 和 U_{EF} 来判识水体滞留程度^[27]。元素富集系数采用以下公式计算:

$$X_{EF}=(X/Al)_{\text{sample}}/(X/Al)_{\text{standard}} \quad (2)$$

式中, X为元素, EF为富集系数, $(X/Al)_{\text{sample}}$ 为样品元素和Al元素比值, $(X/Al)_{\text{standard}}$ 为参考样品元素和Al元素比值,此处参考样品为上地壳(UCC),其元素含量据文献^[29]。

从 $Mo_{EF}-U_{EF}$ 协变图可知,研究区牛蹄塘组整体处于中等滞留环境,沉积早期水体为缺氧-硫化环境,晚期水体为缺氧环境(图5)。图5b也表明,随着还原性增强, Mo_{EF}/U_{EF} 比值并未有明显的增加的趋势,这可能是由于在中等滞留环境下,海水中的Mo元素浓度相对较低,限制了 Mo_{EF}/U_{EF} 比值持续增加^[30]。

另外, Sweere等^[31]提出 $Al-Co \times Mn$ 来判识水体滞留环境,认为 $Co \times Mn > 0.4$ 时,处于滞留环境,反之则处于开放/上升洋流环境。为了消除陆源碎屑的影响,根据公式(2)计算Co和Mn元素富集系数 Co_{EF} 和 Mn_{EF} 。从 $Al-Co_{EF} \times Mn_{EF}$ 图可以看出(图6),研究区牛蹄塘组页岩整体处于中等滞留环境,伴随着上升洋流作用。牛蹄塘组沉积早期到晚期水体滞留程度减弱(图6b)。

3.4 陆源碎屑输入

陆源碎屑的输入对海相页岩有机质的富集影响作用复杂。在高初级生产力条件下,陆源碎屑物质的输入通常会导致有机质颗粒的分散和分离,从而降低沉积区有机质的丰度;但在低能沉积环境下,陆源碎屑物质可以携带高有机质体进入水体,从而提高有机质的丰度。同时,陆源碎屑的输入也会对有机质的保存条件产生影响,陆源碎屑会携带氧气进入水体,破坏

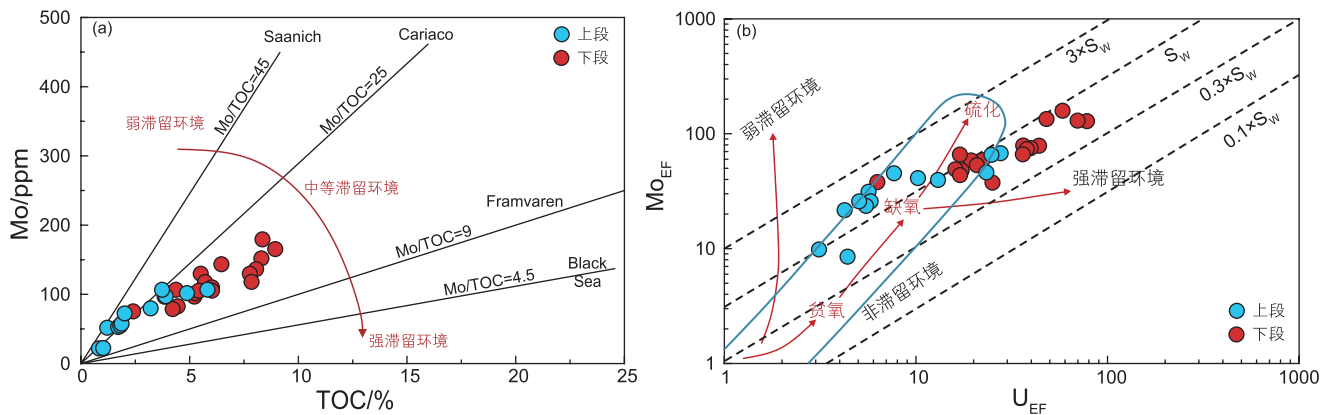


图5 研究区牛蹄塘组页岩(a)TOC与Mo含量相关性图;(b) Mo_{EF} 与 U_{EF} 相关性图

Fig. 5 (a) Crossplot of TOC and Mo contents of the Niutitang Formation shales; (b) crossplot of Mo_{EF} and U_{EF} of the Niutitang Formation shales

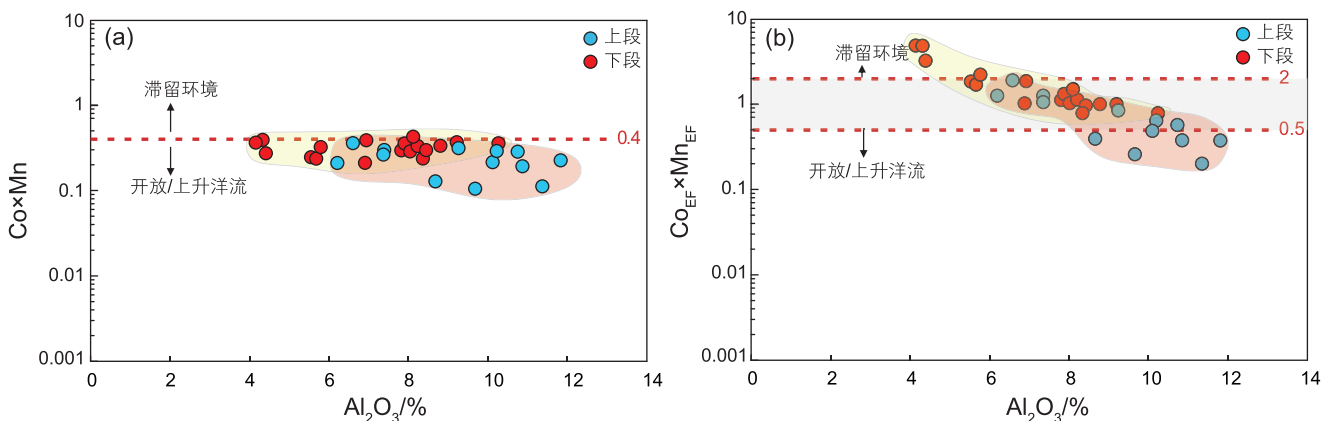


图6 研究区牛蹄塘组页岩(a) Al_2O_3 含量(%)与 $Co \times Mn$ 相关性图;(b) Al_2O_3 含量(%)与 $Co_{EF} \times Mn_{EF}$ 相关性图

Fig. 6 Crossplots of (a) Al_2O_3 contents vs. $Co \times Mn$; and (b) Al_2O_3 contents vs. $Co_{EF} \times Mn_{EF}$ of the Niutitang Formation shales

水体还原环境, 促进氧化和生物降解等作用^[32]。

Al是陆壳的主要成分, Al标准化的Si、Ti和Zr普遍被认为是示踪陆源碎屑输入量的良好指标。研究区牛蹄塘组Si/Al、Ti/Al、Zr/Al比值较稳定, 指示沉积时期陆源碎屑输入无明显变化, 表明陆源碎屑输入对有机质的携带和稀释作用影响较小(图7)。

3.5 热液活动

热液活动可以为海洋提供了大量的营养物质, 促进生物勃发, 提高水体的初级生产力。同时, 热液活动会携带金属离子(Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 As^{3+} 等)和还原性气体 H_2S 等, 促进厌氧—硫化环境的形成, 有利于有机质的保存^[7]。热液活动往往会携带Fe和Mn等金属元素, 因此, 前人常用Al/(Al+Fe+Mn)比值来指示热液活动的强弱。Al/(Al+Fe+Mn)值越小代表热液活动越强^[33]。Al-Fe-Mn三角图以及Fe/Ti和Al/(Al+Fe+Mn)交会图^[34]显示, 研究区牛蹄塘组页岩热液活动不明显, 多数样品处于非热液沉积区域(图8)。

另外, Cr/Sc值也可以衡量热液活动强度, 比值越大则代表热液活动越强, 前人认为 $\text{Cr}/\text{Sc} < 20$ 指示基本无热液活动, $20 \leq \text{Cr}/\text{Sc} < 300$ 为中等强度热液活动,

$\text{Cr}/\text{Sc} \geq 300$ 为高强度热液活动^[35]。Cr/Sc与TOC关系图显示(图9), 研究区牛蹄塘组页岩样品基本都处于非热液活动区域, 少数样品处于中等热液活动区域, 表明整体受热液活动影响相对较弱。

前人研究表明, 贵州地区在早寒武世存在热液活动, 尤其是牛蹄塘组底部硅质岩、硅质页岩的形成与热液活动密切相关^[36]。而铜仁地区牛蹄塘组页岩样品指示较弱的热液活动可能与该地区距离热液口相对较远有关, 热液作用强度有限, 导致其沉积受热液影响较弱。

3.5 牛蹄塘组斜坡相海相页岩有机质富集主控因素

有机质富集是一个复杂的物理化学过程, 是多种因素相互作用和影响的结果。研究区牛蹄塘组整体具有高古生产力水平, 处于贫氧—厌氧甚至硫化的强还原环境, 滞留条件中等, 陆源碎屑输入和热液活动程度相对较低。相关性分析表明, 古生产力指标 Ba_{bio} 和P/Ti与TOC相关性较差(图3, 图10)。前已述及, Ba元素在海底以生物重晶石的形式存在, 重晶石在氧化环境中相对稳定, 但在强还原环境中会通过细菌硫酸盐还原作用(BSR)而分解造成Ba元素的迁移^[37]。研究

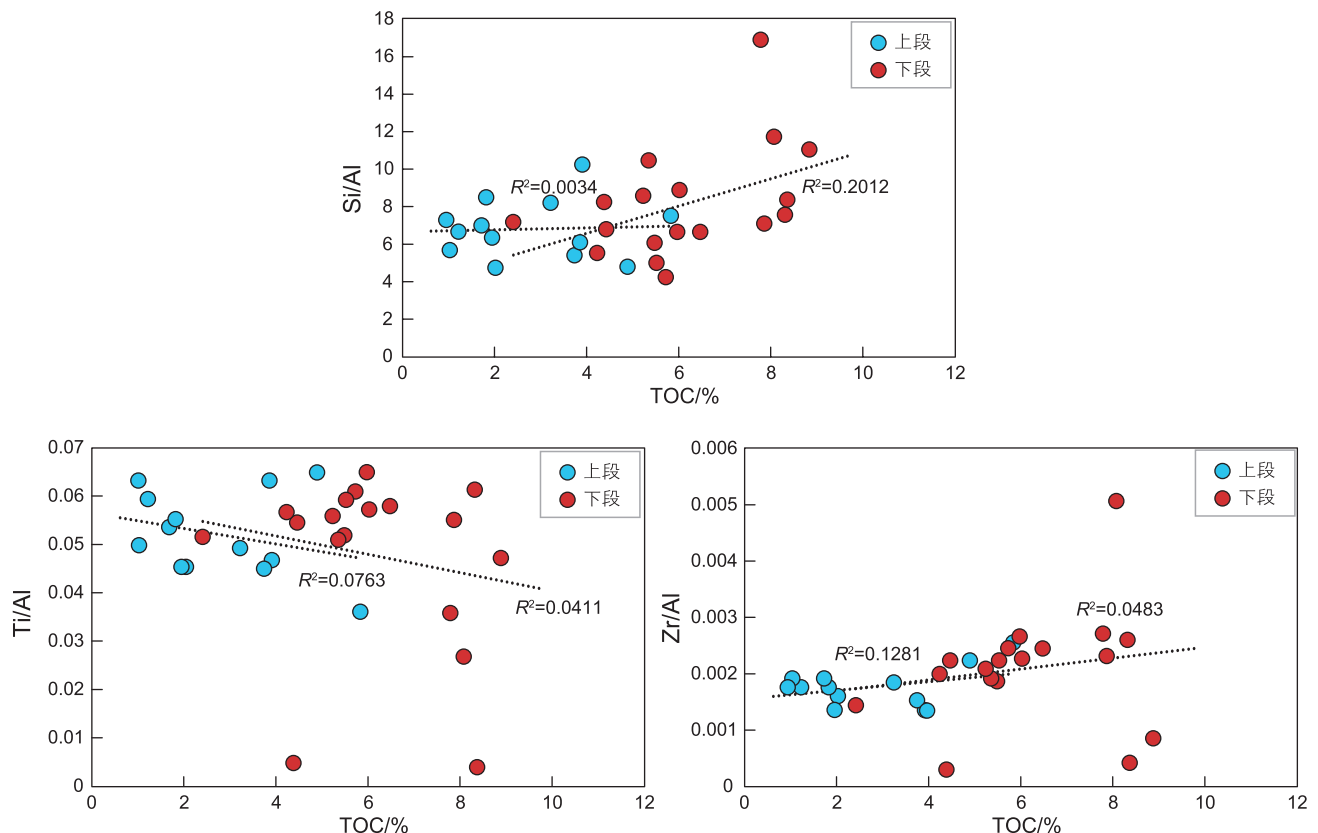


图7 研究区牛蹄塘组页岩与陆源碎屑指标相关性图

Fig.7 Crossplots of TOC and terrestrial clastic input indicators of the Niutitang Formation shales

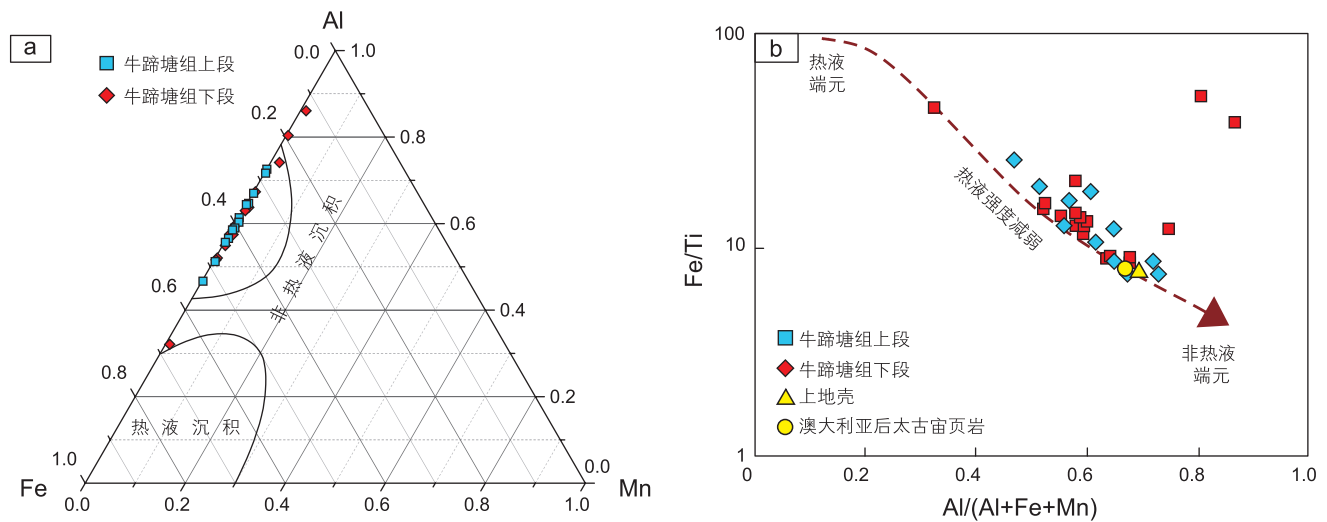


图 8 (a) Al-Fe-Mn 三角图; (b) Al/(Al+Fe+Mn) 和 Fe/Ti 相关性图

Fig. 8 (a) Triangle diagram of Al-Fe-Mn; (b) crossplot of Al/(Al+Fe+Mn) vs. Fe/Ti

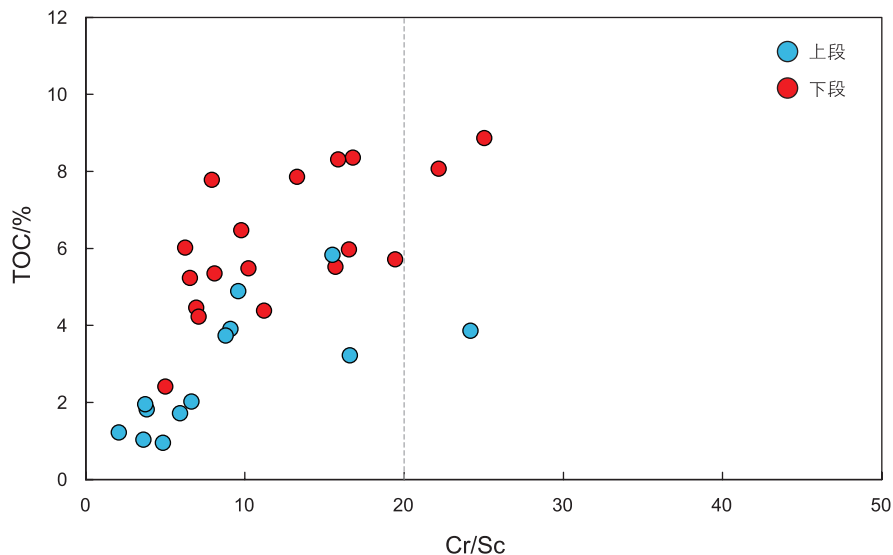


图 9 研究区牛蹄塘组页岩 TOC 与 Cr/Sc 相关性图

Fig. 9 Crossplot of TOC vs. Cr/Sc of the Niutitang Formation shales

区牛蹄塘组沉积水体整体为强还原环境,造成了部分重晶石的溶解,从而造成Ba含量失真。因此,这可能是造成 Ba_{bio} 与TOC含量相关性较差的原因之一。另外,研究区牛蹄塘组 Ba_{bio} 普遍大于2000 ppm,平均值大于4000 ppm,指示牛蹄塘组沉积时普遍具有高古生产力。当整体处于高古生产力条件下,古生产力指标与有机质丰度的相关性可能会随之降低,因古生产力并非决定有机质富集的最关键因素。

古氧化还原条件指标 $V/(V+Ni)$ 、 V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 与TOC含量整体都具有较好的相关性(图4,图10),表明研究区牛蹄塘组页岩有机质富集与氧化还原条件紧密相关。另外,水体滞留程度也对有机质保存

有重要作用。研究区牛蹄塘组下段页岩整体水体滞留程度高于上段页岩,有利于有机质的保存。

Sweere等^[31]基于不同类型现代海洋沉积物,包括上升洋流开放海盆(如纳米比亚海边缘、阿拉伯海边缘、加利福尼亚湾、秘鲁海边缘等)和强滞留海盆(如黑海、波罗的海、地中海、卡里亚科海盆等),提出 $Co \times Mn - Cd/Mo$ 来判别有机质富集主控因素,认为 $Cd/Mo > 0.1$ 时,有机质的富集主要受控于生产力,反之,有机质的富集主要受控于保存条件。从 $Co \times Mn - Cd/Mo$ 图版可以看出(图11),研究区牛蹄塘组页岩有机质富集主要受控于有机质的保存条件(古氧化还原条件、水体滞留程度),从沉积早期到晚期水体滞留程

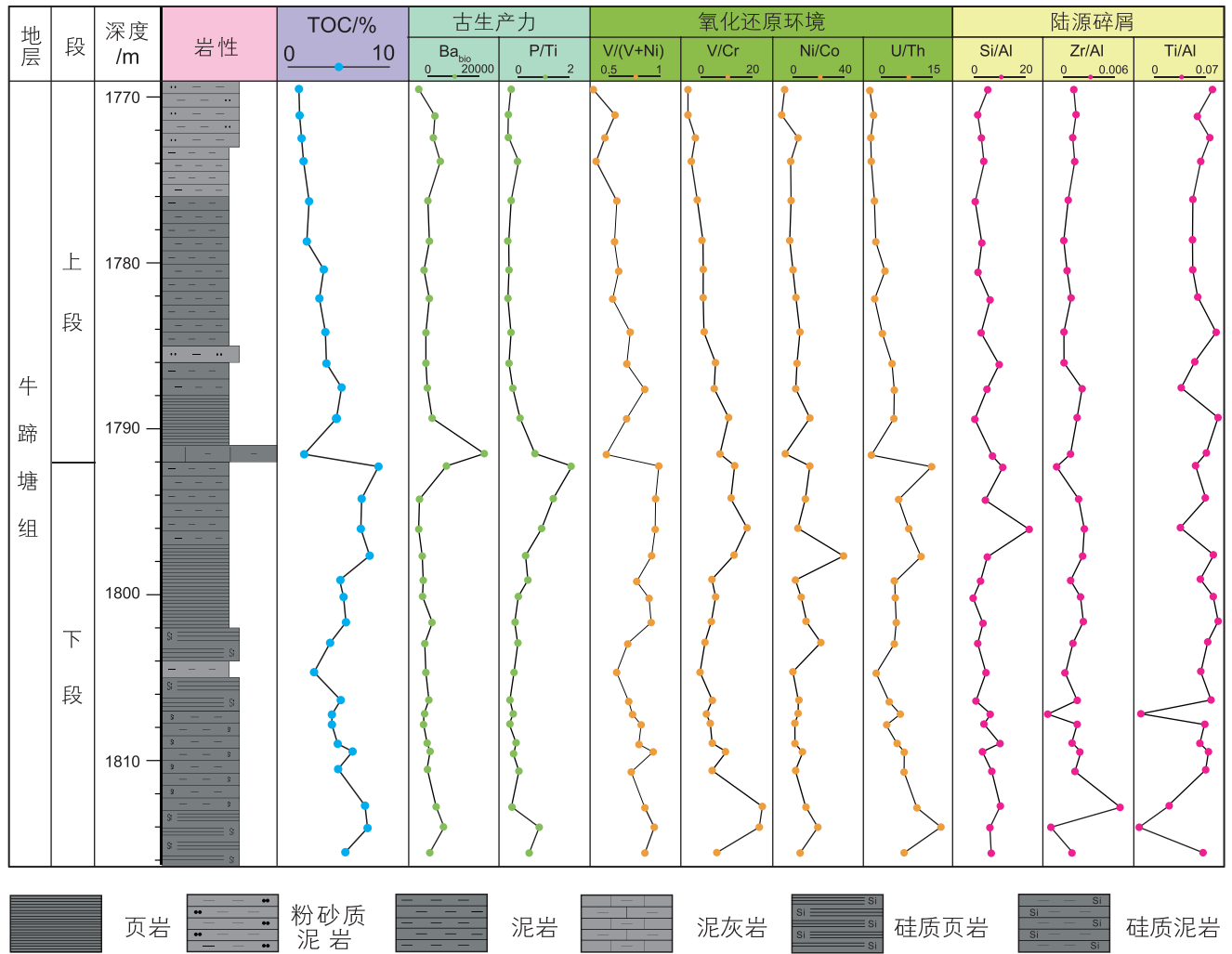


图 10 研究区牛蹄塘组页岩 TOC 与古环境相关指标综合柱状图

Fig. 10 Comprehensive lithological column of the Niutitang Formation shales showing the TOC and paleoenvironmental indicators

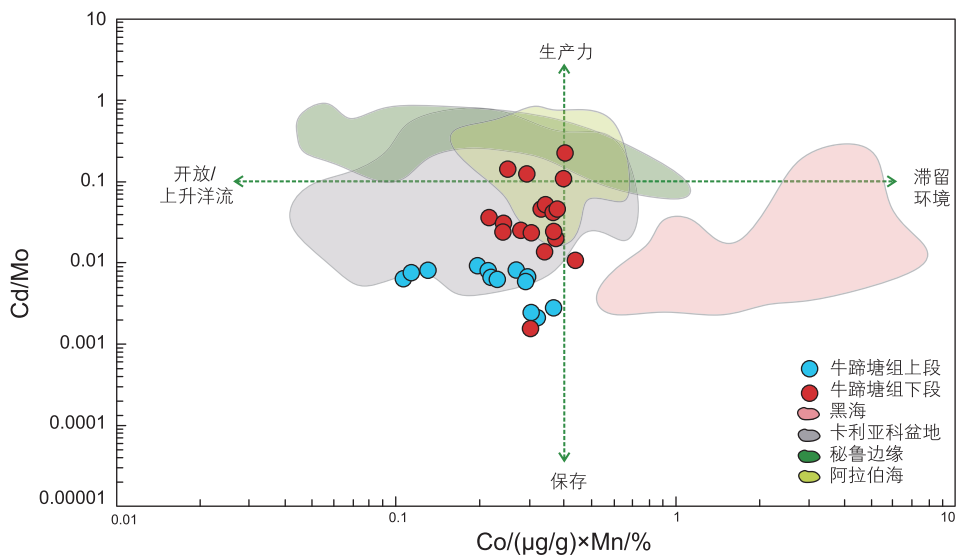


图 11 研究区牛蹄塘组页岩 Co × Mn 与 Cd/Mo 相关性图

Fig. 11 Crossplot of Co × Mn vs. Cd/Mo of the Niutitang Formation shales

度逐步减弱,同时上升洋流作用对有机质富集也有重要贡献。

牛蹄塘组上段和下段都具有较高的古生产力水平,但上段页岩TOC含量较下段明显降低,也证实了研究区牛蹄塘组页岩TOC主要受控于有机质的保存条件(古氧化还原条件、水体滞留程度)。值得强调的是,尽管古生产力水平并非直接决定了研究区牛蹄塘组页岩有机质富集过程,但高古生产力水平为有机质富集奠定了良好的基础,为有机质输入提供了丰富了来源,最终有机质的富集与否与后期有机质保存条件更相关。

3.6 牛蹄塘组斜坡相页岩有机质富集模式

震旦纪晚期,冈瓦纳大陆聚合伴随强烈的化学风化作用,陆源输入增加,极大地丰富了海洋营养元素库。震旦纪末期—寒武纪初期,气候变冷,海洋循环作用增强,加速了P和Fe等营养元素上涌(上

升洋流作用)。

牛蹄塘组沉积早期,扬子地区发生广泛海侵,研究区位于斜坡带,远离物源,陆源碎屑输入影响较小,整体沉积速率慢,古生产力水平高,整体具有中等滞留条件,处于贫氧—厌氧甚至硫化的强还原环境。前人通过对震旦系陡山沱组开展研究提出了“硫化楔”动态氧化还原模型^[38]。海洋表层氧化,陆架至斜坡地区受陆源硫酸盐供给影响为间歇性缺氧硫化(含游离 H_2S),深海地区为铁化环境。寒武纪早期,尽管海水硫酸盐浓度较低,陆源碎屑输入低,但上升流带来的营养元素增强了初始生产力,使得底栖藻类、浮游藻类等大量繁殖,水底氧气含量快速消耗,有利于海底形成缺氧还原条件,另外,更多的有机质促进了细菌硫酸盐还原作用(BSR),使得斜坡地区出现硫化作用(图12a)。

在牛蹄塘组沉积中期,存在一期快速的海平面变化或突发的沉积事件,岩性从泥页岩突变为泥灰岩。

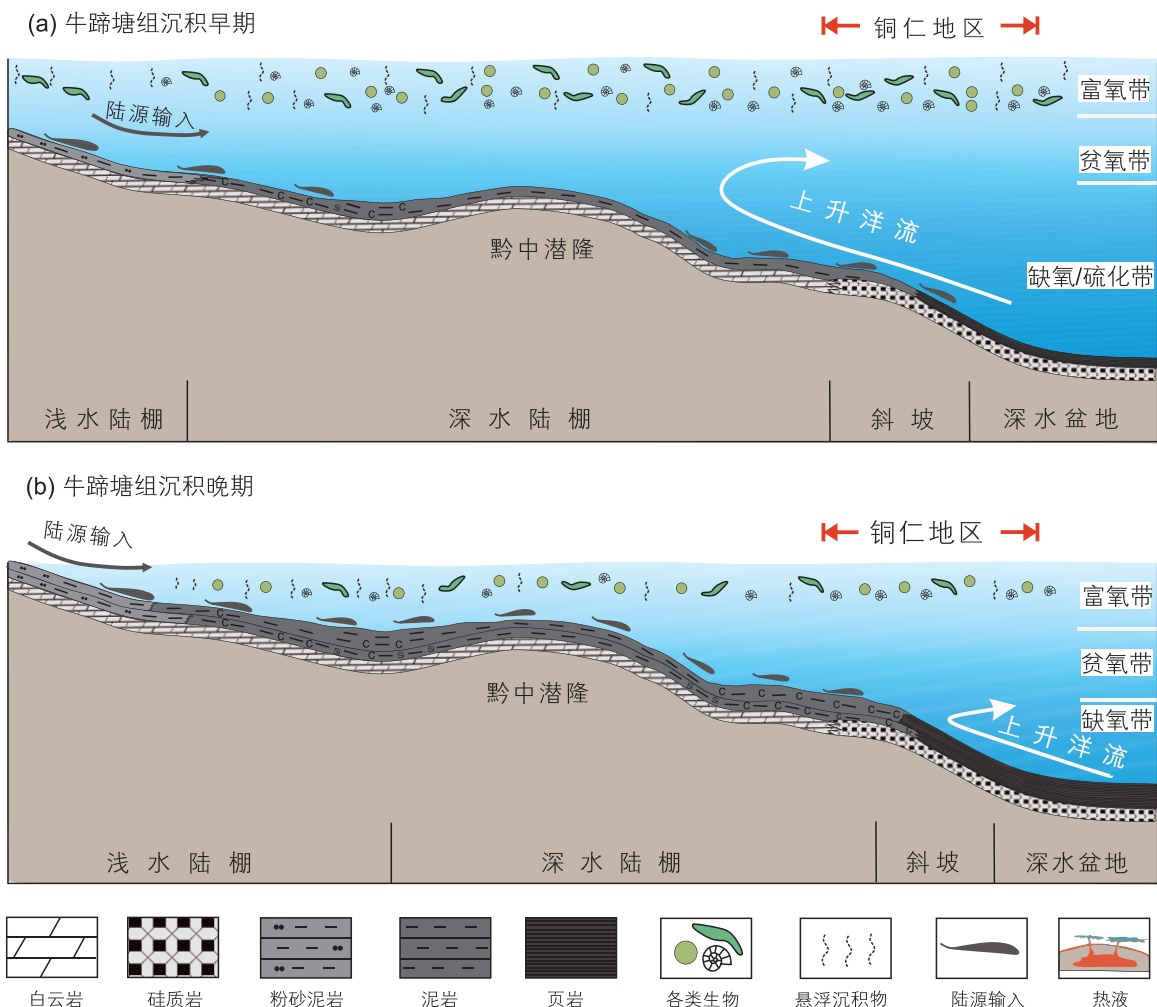


图12 下寒武统牛蹄塘组斜坡带海相页岩有机质富集模式

Fig. 12 Organic-matter enrichment model of slope facies marine shales in the lower Cambrian Niutitang Formation

该期短暂的充氧事件在贵州铜仁坝黄地区^[39]以及湘西三岔地区^[40]均有报道,前人认为其与洋流上涌作用有关,使得局部区域出现弱氧化环境,破坏了水体滞留条件,使得有机质保存条件变差,从而有机质丰度降低。

牛蹄塘组沉积晚期,海平面下降,水体逐渐向贫氧过渡,元素地球化学指标也证实了研究区牛蹄塘组上段海相页岩还原程度降低。随着上升洋流的减弱,BSR作用减弱,牛蹄塘组上段不再出现硫化作用,为贫氧—厌氧环境。即使该时期仍具备较高的生产力水平,但有机质的保存条件较下段要变差,使得有机质丰度较下段要偏低(图12b)。

因此,研究区牛蹄塘组斜坡相海相页岩有机质富集是有机质的保存条件(古氧化还原条件和水体滞留程度)和上升洋流作用共同作用的结果。上升洋流带来的营养物质提高了初级古生产力水平,为有机质富集奠定了基础,缺氧甚至硫化的还原环境是有机质保存的关键。

4 结论

(1)雪峰隆起西缘贵州铜仁地区下寒武统牛蹄塘组发育一套富有有机质页岩,TOC含量整体较高,下段页岩TOC含量要高于上段页岩。沉积地球化学分析表明,牛蹄塘组斜坡相海相页岩普遍具有高古生产力水平,下段处于厌氧甚至硫化的强还原环境,上段处于贫氧环境,滞留程度中等。因处于斜坡带,陆源碎屑输入程度较低,热液活动程度较弱。

(2)研究区牛蹄塘组页岩有机质的富集是厌氧—硫化的古氧化还原条件、中等滞留程度、上升洋流等多个要素相互配置与耦合共同导致的结果。牛蹄塘组沉积早期伴随着上升洋流作用,上升洋流带来的营养元素促进了初级生产力,造成藻类生物勃发并引发后续的细菌硫酸盐还原作用(BSR)和海水缺氧硫化;牛蹄塘组沉积晚期,水体逐渐变浅,还原程度下降导致有机质丰度较早期要偏低。

参考文献

- [1] 朱光有,陈斐然,陈志勇,等.塔里木盆地寒武系玉尔吐斯组优质烃源岩的发现及其基本特征[J].天然气地球科学,2016,27(1): 8–21. [ZHU G Y, CHEN F R, CHEN Z Y, et al. Discovery and basic characteristics of the high-quality source rocks of the Cambrian Yuertusi Formation in Tarim Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(1): 8–21.]
- [2] 腾格尔,高长林,胡凯,等.上扬子东南缘下组合优质烃源岩发育及生烃潜力[J].石油实验地质,2006,(4): 359–365. [TENGER, GAO C L, HU K, et al. High-quality source rocks in the Lower Combination in Southeast Upper-yangetze area and their hydrocarbon generating potential[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2006, (4): 359–365.]
- [3] WEI W, FREI R, GILLEAUDEAU G J, et al. Variations of redox conditions in the atmosphere and Yangtze Platform during the Ediacaran-Cambrian transition: Constraints from Cr isotopes and Ce anomalies[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, 543: 109598.
- [4] 张力钰,陈强路,黎茂稳,等.鄂西—黔东南地区早寒武世有机质富集机理对比研究[J].地学前缘,2023,30(6): 181–198. [ZHANG L Y, CHEN Q L, LI M W, et al. Comparative study on the organic enrichment mechanisms between western Hubei and northeastern Guizhou during the Early Cambrian[J]. Earth Science Frontiers, 2023, 30(6): 181–198.]
- [5] 马新华,张晓伟,熊伟,等.中国页岩气发展前景及挑战[J].石油科学通报,2023,8(4): 491–501. [MA X H, ZHANG X W, XIONG W, et al. Prospects and challenges of shale gas development in China[J]. Petroleum Science Bulletin, 2023, 8(4): 491–501.]
- [6] 聂海宽,张金川,李玉喜.四川盆地及其周缘下寒武统页岩气聚集条件[J].石油学报,2011,32(6): 959–967. [NIE H K, ZHANG J C, LI Y X. Accumulation conditions of the Lower Cambrian shale gas in the Sichuan Basin and its periphery[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(6): 959–967.]
- [7] 陈代钊,汪建国,严德天,等.扬子地区古生代主要烃源岩有机质富集的环境动力学机制与差异[J].地质科学,2011,46(1): 5–26. [CHEN D Z, WANG J G, YAN D T, et al. Environmental dynamics of organic accumulation for the principal Paleozoic source rocks on Yangtze block[J]. Scientia Geologica Sinica, 2011 46(1): 5–26.]
- [8] 王玉满,李新景,董大忠,等.上扬子地区五峰组—龙马溪组优质页岩沉积主控因素[J].天然气工业,2017,37(4): 9–20. [WANG Y M, LI X J, DONG D Z, et al. Main factors controlling the sedimentation of high-quality shale in Wufeng-Longmaxi Fm, Upper Yangtze region[J]. Natural Gas Industry, 2017 37(4): 9–20.]
- [9] 朱光有,赵坤,李婷婷,等.中国华南地区下寒武统烃源岩沉积环境、发育模式与分布预测[J].石油学报,2020,41(12): 1567–1586. [ZHU G Y, ZHAO K, LI T T, et al. Sedimentary environment, development model and distribution prediction of Lower Cambrian source rocks in South China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(12): 1567–1586.]
- [10] 连梦利,刘达东,林瑞钦,等.黔北地区五峰组—龙马溪组页岩沉积环境及有机质富集机理[J].中南大学学报(自然科学版),

- 2022, 53(9): 3756–3772. [LIAN M L, LIU D D, LIN R Q, et al. Sedimentary environment and organic matter enrichment mechanism of Wufeng-Longmaxi shale in the northern Guizhou area[J]. *Journal of Central South University of Science and Technology*, 2022, 53(9): 3756–3772.]
- [11] JIN C S, LI C, ALGEO, T J, et al. Controls on organic matter accumulation on the early-Cambrian western Yangtze Platform, South China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 111: 75–87.
- [12] WANG N, LI M J, TIAN, X W, et al. Climate-ocean control on the depositional watermass conditions and organic matter enrichment in lower cambrian black shale in the upper Yangtze Platform[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020 120: 104570.
- [13] CHEN L, ZHANG B M, CHEN X H, et al. Depositional environment and organic matter accumulation of the Lower Cambrian Shuijingtuo Formation in the middle Yangtze area, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 109339.
- [14] WU Y W, TIAN H, GONG D J, et al. Paleo-environmental variation and its control on organic matter enrichment of black shales from shallow shelf to slope regions on the Upper Yangtze Platform during Cambrian Stage 3[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 545: 109653.
- [15] 夏鹏, 付勇, 杨镇, 等. 黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系[J]. *地质学报*, 2020, 94(3): 947–956. [XIA P, FU Y, YANG Z, et al. The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(3): 947–956.]
- [16] CHEN D Z, WANG J G, QING H R, et al. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3–4): 168–181.
- [17] 汪建国, 陈代钊, 王清晨, 等. 中扬子地区晚震旦世—早寒武世转折期台—盆演化及烃源岩形成机理[J]. *地质学报*, 2007, (8): 1102–1109, 1162. [WANG J G, CHEN D Z, WANG Q C, et al. Platform Evolution and Marine Source Rock Deposition during the Terminal Sinian to Early Cambrian in the Middle Yangtze Region[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, (8): 1102–1109, 1162.]
- [18] 韦恒叶. 古海洋生产力与氧化还原指标元素地球化学综述[J]. *沉积与特提斯地质*, 2012, 32(2): 76–88. [WEI H Y. Productivity and redox proxies of palaeo-oceans: An overview of elementary geochemistry[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2012, 32(2): 76–88.]
- [19] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. *Chemical geology*, 2006, 232(1–2): 12–32.
- [20] SCHOEPFER S D, SHEN J, WEI H Y, et al. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 23–52.
- [21] ALGEO T J, KUWAHARA K, SANO H, et al. Spatial Variation in Sediment Fluxes, Redox Conditions, and Productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 308(1–2): 65–83.
- [22] TYSON R V, PEARSON T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society, London*[J], Special Publications, 1991, 58(1): 1–24.
- [23] ALGEO T J, ROWE, H. Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324: 6–18.
- [24] SCOTT C, LYONS T W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324: 19–27.
- [25] HATCH J R, LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA[J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1–3): 65–82.
- [26] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical geology*, 1994, 111(1–4): 111–129.
- [27] ALGEO T J, TRIBOVILLARD N. Environmental analysis of paleooceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3–4): 211–225.
- [28] ALGEO T J, LYONS T W. Mo—total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions[J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(1): 279–298.
- [29] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. *The continental crust: its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Pub, 1985, 1–312.
- [30] 李艳芳, 吕海刚, 张瑜, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩U-Mo协变模式与古海盆水体滞留程度的认识[J]. *地球化学*, 2015a, 44(2): 109–116. [LI Y F, LU H G, ZHANG Y, et al. U-Mo covariation in marine shales of WufengLongmaxi Formations in Sichuan Basin, China and its implication for identification of watermass restriction[J]. *Geochimica*, 2015a, 44(2): 109–116.]
- [31] SWEERE T, VAN DEN BOORN S, DICKSON A J, et al. Definition of new trace-metal proxies for the controls on organic matter enrichment in marine sediments based on Mn, Co, Mo and Cd concentrations[J]. *Chemical Geology*, 2016, 441: 235–245.
- [32] 李艳芳, 邵德勇, 吕海刚, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组海相页岩元素地球化学特征与有机质富集的关系[J]. *石油学报*, 2015b, 36(12): 1470–1483. [LI Y F, SHAO D Y, LV H G, et al. A relationship between elemental geochemical characteristics and organic

- matter enrichment in marine shale of Wufeng Formation-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015b, 36(12): 1470–1483.]
- [33] YAMAMOTO K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52(1–2): 65–108.
- [34] BOSTRÖM K, PETERSON M N A, JOENSUU O, et al. Aluminum-poor ferromanganoan sediments on active oceanic ridges[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1969, 74(12): 3261–3270.
- [35] 贾智彬, 侯读杰, 孙德强, 等. 贵州地区牛蹄塘组底部烃源岩地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(7): 1031–1041. [JIA Z B, HOU D J, SUN D Q, et al. Geochemical characteristics of source rocks in the Lower Cambrian Niutitang Formation, Guizhou Province[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018, 29(7): 1031–1041.]
- [36] 梁钰, 侯读杰, 张金川, 等. 海底热液活动与富有机质烃源岩发育的关系——以黔西北地区下寒武统牛蹄塘组为例[J]. *油气地质与采收率*, 2015, 21(4): 28–32. [LIANG Y, HOU D J, ZHANG J C, et al. Hydrothermal activities on the seafloor and evidence of organic-rich source rock from the lower Cambrian Niutitang formation, northwestern Guizhou[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2015, 21(4): 28–32.]
- [37] 唐书恒, 郗兆栋, 朱卫平, 等. 上扬子地台上奥陶统五峰组页岩有机质聚集主控因素[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(1): 285–295. [TANG S H, XI Z D, ZHU W P, et al. Factors controlling organic matter accumulation in the Upper Ordovician Wufeng shale from upper Yangtze Platform[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 285–295.]
- [38] LI C, LOVE G D, LYONS T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. *Science*, 2010, 328(5974): 80–83.
- [39] 白洋, 谢宏, 王孟斋, 等. 贵州铜仁坝黄牛蹄塘组黑色岩系有机质富集机理[J]. *地质科技通报*. 2023, 42(5): 115–127. [BAI Y, XIE H, WANG M Z, et al. Enrichment mechanism of organic matter in black rock series of the Niutitang Formation in Bahuang, Tongren, Guizhou[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2023, 42(5): 115–127.]
- [40] 李苗春, 姚素平, 丁海, 等. 湘西牛蹄塘组黑色岩系的地球化学特征及其油气地质意义[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 857–863. [LI M C, YAO S P, DING H, et al. Geochemistry, paleontology and sedimentary environment significance of Niutitang Formation in Western Hunan Province of China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 857–863.]

(编辑 杨雅露)

第一作者: 刘达东 (1987 年—), 博士、副研究员, 从事非常规油气地质评价研究, liudd@cup.edu.cn。

通信作者: 田辉 (1977 年—), 博士、研究员, 从事有机地球化学研究, tianhui@gig.ac.cn。