doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.09.002

江苏句容地区五峰组-高家边组泥页岩稀土元素 特征及沉积环境

李建青¹,方朝刚^{1,2,3*},吴通¹,章诚诚¹,王元俊¹,刘理湘⁴,赵松⁴ LI Jianqing¹, FANG Chaogang^{1,2,3*}, WU Tong¹, ZHANG Chengcheng¹, WANG Yuanjun¹, LIU Lixiang⁴, ZHAO Song⁴

1.中国地质调查局南京地质调查中心,江苏南京 210016;

2.古生物与地质环境演化湖北省重点实验室,湖北 武汉 430205;

3.云南大学国际河流与生态安全研究院,云南 昆明 650091;

4.江苏省有色金属华东地质勘查局,江苏南京210007

1. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China;

2. Hubei Key Laboratory of Paleontology and Geological Environment Evolution, Wuhan 430205, Hubei, China;

3. Institute of International Rivers and Eco-Security, Yunnan University, Kunming 650091, Yunnan, China;

4. East China Mineral Exploration and Development Bureau, Nanjing 210007, Jiangsu, China

摘要:为深入研究江苏句容地区五峰组-高家边组泥页岩的沉积环境、构造背景及物源属性,指导区域页岩气勘探,利用等离 子体质谱技术对江苏句容地区 SY1 井五峰组-高家边组泥页岩的稀土元素地球化学特征和沉积环境进行研究。结果表明,句 容地区五峰组泥页岩稀土元素总量低于北美页岩,高家边组泥页岩稀土元素总量高于北美页岩,且五峰组-高家边组泥页岩 都具有轻稀土元素富集的特征,轻、重稀土元素分馏程度较高,分异程度显示从底至顶逐步升高的趋势。*δCe_N*值为 0.76~ 0.91,平均值为 0.86,显示弱的负 Ce 异常;五峰组泥页岩 *δ*Eu_N平均值为 1.11,高家边组一段和二段泥页岩 *δ*Eu_N平均值分别为 1.71 和 1.11,表明高家边组一段分异最明显,变化范围较大,五峰组物源特征较单一,而高家边组母岩成分复杂,具有混合特 征。五峰组泥页岩的(La/Yb),平均值为 1.28,高家边组一段泥页岩的(La/Yb),平均值为 1.38,高家边组二段泥页岩的 (La/Yb),平均值为 1.51,反映出五峰组沉积速率小于高家边组,且有机质丰度与(La/Yb),值具有一定的负相关性。*δ*Eu_N*δ*Ce, U/Th、V/Cr、Ni/Co等参数特征揭示,五峰组-高家边组一段一高家边组二段沉积时期海水的还原性具有富氧-厌氧-富氧过 渡的变化特征,其中高家边组一段底部水体还原程度最高,为厌氧环境。奥陶纪末期—志留纪早期还原性水体及相对滞留的 沉积环境有利于有机质保存,使句容地区五峰组-高家边组富有机质泥页岩的厚度达到 30 m,由此初步认为,五峰组-高家边 组一段泥页岩为优质页岩气储层。

关键词:句容地区;泥页岩;稀土元素;沉积环境;等离子体质谱法;地质调查工程 中图分类号:P588.22;P595 文献标志码:A 文章编号:1671-2552(2022)09-1516-12

Li J Q, Fang C G, Wu T, Zhang C C, Wang Y J, Liu L X, Zhao S. Characteristics of REE and sedimentary environment of mud shale in Wufeng Formation–Gaojiabian Formation in Jurong area, Jiangsu Province. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(9):1516–1527

Abstract: In order to explore the depositional and tectonic environment as well as provenance feature of the mud shale of Wufeng Formation-Gaojiabian Formation and guide regional shale gas exploration, the rare earth element composition (REE) of these rocks in

收稿日期:2020-12-31;修订日期:2021-06-16

资助项目:中国地质调查局项目《苏皖地区页岩气地质调查》(编号:DD20190083)、《苏皖赣地区页岩油气战略选区调查》(编号: DD20190565)、《下扬子地区油气页岩气调查评价》(编号:DD20221662)和古生物与地质环境演化湖北省重点实验室开放基金 《下扬子地区奥陶纪—志留纪之交有机碳同位素异常研究》(编号:PEL-202206)

作者简介:李建青(1967-),男,博士,教授级高工,石油地质专业。E-mail:lijianqing1967@126.com

^{*} 通信作者:方朝刚(1987-),男,在读博士生,高级工程师,沉积学专业。E-mail:fangchaogang206@163.com

Well SY1 from Jurong area was analyzed by Inductively Coupled-Mass Spectrometry (ICP-MS) in this study. The result shows that the total amount of rare earth elements of mud shale in Wufeng Formation is lower than that in North American shale while that in Gaojiabian Formation is reverse.Both Wufeng Formation and Gaojiabian Formation of mud shale are characterized by enrichment of the light rare earth elements and by commonly high fractionation which gradually increases from the bottom to the top. δCe_{N} value is 0.76~ 0.91, with an average value of 0.86, showing a weak negative anomaly. The δEu_N mean value of mud shale in Wufeng Formation is 1.11, while that of the first member and the second member of Gaojiabian Formation is 1.71 and 1.11, respectively, indicating that the first member of Gaojiabian Formation has the most obvious differentiation and a large range of variation. The $\Sigma REE-La/Yb$ graphic shows that the provenance of mud shale in Wufeng Formation is relatively single, while the parent rocks of mud shale in Gaojiabian Formation have complex and mixed composition. The mean value of La/Yb indicates that the deposition rate of mud shale in Wufeng Formation is less than that of Gaojiabian Formation, and the abundance of organic matter is negatively correlated with the value of $(La/Yb)_{s}$ to a certain extent. δEu , δCe , U/Th, V/Cr, Ni/Co and other parameters suggest that the seawater reducibility were characterized by oxygen-enriched, anaerobic and oxygen-enriched transition from base to top. The reduced water and relatively euxinic sedimentary environment in the Late Ordovician and Early Silurian were favorable for the preservation of organic matter, which resulted in the organic-rich mud shales in the Wufeng Formation-Gaojiabian Formation in Jurong area reaching a thickness of about 30 meters. Accordingly, the shale of Wufeng Formation and the first member of Gaojiabian Formation in the Jurong area represent a high-quality shale gas reservoir.

Key words: Jurong area; mud shale; rare earth element; sedimentary environment; inductively coupled plasma - mass spectrometry; geological survey engineering

稀土元素(REE)作为一类在地壳岩石中广泛 分布的元素组合,具有化学性质相似、稳定性较好 的属性,同时能够记录元素内部化学性质的差异 性,因此常被作为良好的地球化学指示剂和示踪 剂^[1-5]。近年来,随着页岩气勘探的不断深入,稀土 元素常被用于页岩气地质背景的分析,在恢复页岩 形成环境、示踪页岩物质来源、解释页岩成因、重建 古环境等方面取得了重要认识^[6-10]。

随着四川盆地及其周缘页岩气田的不断发现, 志留系龙马溪组富有机质泥页岩已经被证实是扬 子板块最具潜力的优质页岩气储层之一,诸多学者 对其开展了稀土元素地球化学研究[6,11-12]。王淑芳 等60利用稀土元素探讨四川盆地志留系页岩氧化还 原条件和古沉积环境时,认为川南上奥陶统观音桥 段沉积于氧化环境,龙马溪组底部富有机质泥页岩 沉积于滞留缺氧的还原环境;张廷山等[11] 通过对川 东南志留系龙马溪组泥页岩稀土元素的分析,揭示 该区早志留世古海洋环境特点与沉积大地构造、古 生物学及其他地球化学分析得出的结论吻合,证明 稀土元素作为环境演化的示踪剂具有重要意义。 前人研究主要集中在中上扬子地区,而下扬子地区 五峰组-高家边组富有机质泥页岩的稀土元素研究 接近空白.且五峰组-高家边组底部富有机质泥页 岩往往易风化,受构造破坏严重,出露较差,缺乏完 整连续的剖面^[12]。本文应用 ICP-MS 分析方法,对 句容地区 SY1 井目标层开展重点剖析,分析五峰 组-高家边组富有机质泥页岩的稀土元素地球化学 特征,进一步探讨物源属性和沉积大地构造背景, 为页岩气勘探开发提供基础地质参数。

1 研究区地质概况

下扬子地区在震旦纪发育裂陷盆地,寒武纪— 奥陶纪中期转变为被动大陆边缘,具有"一台两盆" 的构造格局,中奥陶世后,随着加里东运动前幕的 到来,扬子板块向华夏板块俯冲,进入前陆盆地的 构造演化阶段^[13-17],晚奥陶世—早志留世,伴随着 板块间挤压作用的增强,"江南古陆"抬升,结束了 该区域长期存在的"一台两盆"古地理格局。"江南 古陆"隆升阻断了上中扬子的海水沟通,形成局限 滞留环境,为奥陶纪末富有机质泥页岩的发育创造 了条件^[18-20](图1)。

本文五峰组和高家边组页岩样品均采自江苏 省镇江市句容仑山水库东侧的 SY1 井。该钻由高 家边组钻至宝塔组,由顶至底依次钻遇志留系高家 边组笔石泥页岩和五峰组黑色炭质笔石泥页岩、汤 头组含钙质粉砂质泥岩、宝塔组瘤状灰岩。其中, 高家边组底部 40 m 厚的泥页岩按照岩性可以分为 2 段,一段以高炭质硅质泥页岩为主,偶夹粉砂质条 带,岩心污手,产丰富的笔石;二段以泥页岩为主,



图 1 SY1 井在奥陶纪晚期—志留纪早期扬子板块古地理图中的位置 Fig. 1 The location of well SY1 in the paleogeographic map of the Yangtze plate from Late Ordovician to Early Silurian

炭质减少,砂质条带增多且粒度变粗(表1)。

2 实验部分

2.1 样品采集

为保证取样点尽可能地反映样品地球化学参数连续变化的规律,在高有机质丰度段采用1m左右的采样间隔;在低有机质段采用3m左右的采样间隔。依据前期岩性划分和沉积环境的分析结果,选取了29个具有代表意义的样品,其中五峰组5个,高家边组24个(图2)。

2.2 样品分析方法

将样品处理洗净后烘干,用玛瑙研钵人工磨碎 至 200 目以下或 80 目,用于化学分析。80 目的样 品用于总有机碳(TOC)的测量,在中国石油化工股 份有限公司华东油气分公司实验研究中心用 CS-230 碳硫分析仪完成。200 目以下的样品主要用于 稀土元素的测试,在通标标准技术服务有限公司 (SGS)实验室完成,使用 X¬series II 电感耦合等离子 质谱仪测定。称取 0.1 g粉末样品放置在 50 mL 聚 四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL 氢氟酸、8 mL 硝酸、2 mL 高氯酸和 1 mL 硫酸混合溶剂,置于可控温电热 板上。首先将温度调至 180±5℃,使样品加热至湿 盐状,再升温至 280℃将样品烧干^[22-23]。停止加热 冷却样品 2 min 后,加逆王水 5 mL,然后保温 10 min,将消解好的溶液定容到 100 mL 容量瓶中,摇 匀后上机测定。在控制误差小于 5% 的情况下,取 3 次测定结果的平均值。

3 结果与讨论

3.1 稀土元素地球化学特征

3.1.1 稀土元素含量特征

根据 SY1 井泥页岩稀土元素含量(表 1),采用 北美页岩和球粒陨石标准化计算得出相应的稀土 元素参数(表 2)。稀土元素参数可反映稀土元素特 征,表征不同稀土元素的富集和来源。

SY1 井五峰组泥页岩的稀土元素总量(ΣREE) 为95.65×10⁻⁶~138.99×10⁻⁶(不含 Y 元素,见表 2), 平均值为 109.77×10⁻⁶,低于北美页岩(193.18× 10⁻⁶),表明稀土元素总量相对亏损;高家边组一段 泥页岩 ΣREE 为 181.68×10⁻⁶~288.52×10⁻⁶,平均值 为 218.63×10⁻⁶,略高于北美页岩;高家边组二段泥 页岩 ΣREE 为 148.07×10⁻⁶~229.09×10⁻⁶,平均值为 193.18×10⁻⁶,与北美页岩相当。五峰组泥页岩轻稀 土元素总量(ΣLREE)为 84.43×10⁻⁶~126.43×10⁻⁶, 平均值为 97.47×10⁻⁶,占比为 89%;重稀土元素总量 (ΣHREE)为 11.75×10⁻⁶~13.01×10⁻⁶,平均值为 12.29×10⁻⁶,占比为 11%。高家边组一段和二段泥 页岩 ΣLREE 平均值分别为 196.00×10⁻⁶和 174.57× 10⁻⁶,占比均为 90%;ΣHREE 平均值分别为22.63× 10⁻⁶和 18.61×10⁻⁶,占比均为 10%。张廷山等^[11]通

表1 SY1 井五峰组-高家边组泥页岩稀土元素含量

Table 1 Contents of rare earth elements of mud shale in Wufeng Formation –Gaojiabian Formation in well SY1

 10^{-6} 样品号 La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu SY1-10 21.83 38.43 4.78 17.15 3.09 1.15 0.53 3.28 0.59 1.82 0.27 0.27 3.3 1.69 SY1-13 33.4 24.34 3.68 1.42 3.27 2.11 0.37 2.21 56.786.81 0.46 3.11 0.69 0.34 SY1-16 28.33 43.33 5.88 21.12 4.17 1.44 3.91 0.56 3.23 0.62 2 0.3 2.050.34 SY1-19 22.87 36.72 4.71 18.14 3.21 1.16 3.36 0.5 3.09 0.63 1.89 0.3 1.860.31 SY1-22 20.92 36.04 4.63 17.65 3.18 1.01 3.74 0.56 3.15 0.64 1.85 0.28 1.73 0.27 SY1-24 51.99 92.69 11.41 42.69 8.58 4.39 8.05 1.28 7.69 1.57 4.82 0.74 4.45 0.76 SY1-25 3.72 51.08 89.05 10.53 38.6 7.03 6.83 0.95 5.77 1.2 0.62 3.64 0.55 4.66 0.5SY1-26 40.29 71.32 8.81 31.54 5.98 4.35 5.39 0.824.94 0.983.11 0.483.17 SY1-28 71.23 121.31 13.59 45.79 7.75 4.69 6.85 0.95 6.071.24 3.92 0.63 3.86 0.64 SY1-31 41.2 32.28 5.96 2.055.23 3.12 2.95 73.66 8.9 0.83 5.14 1.01 0.49 0.46SY1-37 46.4 78.44 9.12 31.53 5.4 1.71 5.38 0.9 5.57 1.09 3.25 0.533.14 0.47 SY1-40 52.12 91.44 11.25 43.44 7 2.346.28 0.89 5.52 1.13 3.31 0.523.34 0.5137.98 SY1-42 10.23 6.52 6.05 0.825.13 3.13 3.02 46.31 85.97 1.81 1.01 0.51 0.54SY1-43 36 65.11 7.68 29.18 4.94 1.5 5.18 0.76 4.32 0.86 2.52 0.39 2.47 0.4SY1-44 45.62 79.58 9.51 35.25 5.94 1.72 5.63 0.69 4.77 0.97 2.93 2.91 0.48 0.44 SY1-45 52.77 90.3 10.36 38.73 6.6 2.876.02 0.9 5.66 1.14 3.18 0.47 2.90.4279.93 7.39 2.04 0.79 4.92 SY1-46 45.49 9.46 35.25 5.82 1.05 3.05 0.48 3 0.45 SY1-49 40.94 1.77 5.54 4.91 0.97 74.11 8.96 34.26 5.58 0.85 3.03 0.46 2.840.47SY1-51 46.92 80.27 9.85 33.39 6.09 2.214.76 0.69 4.44 0.95 2.9 0.44 2.91 0.44 SY1-52 41.72 73.66 8.66 31.29 5.32 2.074.94 0.764.59 0.91 2.83 0.452.760.43 SY1-54 38.86 67.16 8.29 30.915.2 2.36 4.46 0.664.08 0.82.580.37 2.460.35 SY1-55 45.1 9.21 33.89 2.34 5.1 4.44 0.91 2.66 0.42 2.61 0.4 76.96 5.85 0.74 SY1-56 43.93 76.16 9.27 34.51 5.422.39 5.76 0.784.980.982.990.46 2.910.42SY1-57 44.45 76.73 9.38 33.64 6.67 2.315.2 0.79 4.83 0.93 2.85 0.47 2.83 0.45 SY1-59 30.28 58.49 7.22 28.56 5.4 1.43 5.32 0.79 4.39 0.82 2.36 0.35 2.29 0.37 SY1-62 43.67 80.04 9.21 35.38 6.861.85 5.98 0.88 5.03 0.99 2.94 0.46 2.850.45 SY1-65 52.25 89.62 10.73 39.84 7.17 2.095.59 0.885.12 1.07 3.24 0.49 3.2 0.48 5.05 SY1-68 44.06 77.87 9.15 33.39 5.85 1.86 0.714.56 1.013.05 0.46 2.920.46 SY1-71 9.76 5 0.710.9 2.9746.27 82.89 35.38 5.96 2.044.42 0.45 2.80.54 北美页岩[21] 73 7.9 32 33 5.7 1.24 5.2 0.85 5.8 1.04 3.4 0.5 3.1 0.48球粒陨石[21] 0.3 0.80.12 0.60.19 0.07 0.26 0.050.32 0.07 0.21 0.03 0.21 0.03

过研究对比发现,稳定的浅海环境富集轻稀土元素,而深海环境或构造活动区富集重稀土元素。研究区具有轻稀土元素富集的特征,说明其主要为陆架 浅海环境,与前人通过沉积层序和古生物组合得出的 认识吻合^[24-26]。宁镇山脉地区也有类似的稀土元素 特征,同样解释为浅海环境^[27]。结合该时期的大地构 造背景和构造位置^[28-29], 句容地区在晚奥陶世—早 志留世为浅海陆棚沉积。

3.1.2 稀土元素配分模式及 Ce-Eu 参数特征

依据测试结果,以北美页岩和球粒陨石分别对五 峰组-高家边组泥页岩样品进行标准化处理^[21,30](图 3)。北美页岩标准化配分模式图(图 3-a)显示曲线

表 2	SY1	井五峰组·	-高家边组;	泥页岩稀	土元素坩	也球化	学特征
· · -	~						

Table 2 REE geochemical characteristics of mud shale in Wufeng Formation – Gaojiabian Formation in well SY1

样号	Σree/	Σlree/	Σhree/	ΣLREE/	$(\mathbf{I}_{\mathbf{A}}/\mathbf{V}\mathbf{h})$	$(\mathbf{I}_{\mathbf{a}}/\mathbf{S}_{\mathbf{m}})$	$(C_{\alpha}/\mathbf{V}\mathbf{h})$	(I a/Vh)	8C .	\$E.c	8C	\$E.,	TOC (1)
	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	Σhree	$(La Ib)_{\rm N}$	$(La/SIII)_N$	(Ce/ ID) _N	$(Ld/ID)_s$	0Ce _N	0Lu _N	UCe _s	oras	100/%
SY1-10	98.18	86.43	11.75	7.36	9.04	4.47	5.97	1.25	0.85	1.13	0.83	1.58	2.08
SY1-13	138.99	126.43	12.56	10.07	10.58	5.75	6.74	1.46	0.84	1.27	0.81	1.80	1.17
SY1-16	117.28	104.27	13.01	8.01	9.67	4.30	5.55	1.34	0.76	1.11	0.85	1.57	2.47
SY1-19	98.75	86.81	11.94	7.27	8.61	4.51	5.18	1.19	0.79	1.11	0.82	1.55	2.47
SY1-22	95.65	83.43	12.22	6.83	8.46	4.17	5.47	1.17	0.83	0.93	0.77	1.28	2.47
SY1-24	241.11	211.75	29.36	7.21	8.18	3.84	5.47	1.13	0.86	1.65	0.87	2.32	1.86
SY1-25	224.23	200.95	23.28	8.63	9.82	4.60	6.42	1.36	0.86	2.10	0.84	2.95	2.85
SY1-26	181.68	162.29	19.39	8.37	8.90	4.27	5.91	1.23	0.86	2.38	0.85	3.36	_
SY1-28	288.52	264.36	24.16	10.94	12.92	5.82	8.25	1.79	0.86	2.00	0.82	2.83	2.71
SY1-31	183.28	164.05	19.23	8.53	9.78	4.38	6.55	1.35	0.87	1.14	0.84	1.61	1.83
SY1-37	192.93	172.6	20.33	8.49	10.34	5.44	6.56	1.43	0.85	0.99	0.82	1.39	1.10
SY1-40	229.09	207.59	21.5	9.66	10.92	4.72	7.19	1.51	0.85	1.10	0.86	1.55	0.16
SY1-42	209.03	188.82	20.21	9.34	10.73	4.50	7.47	1.49	0.90	0.90	0.82	1.27	0.33
SY1-43	161.31	144.41	16.9	8.54	10.20	4.62	6.92	1.41	0.88	0.93	0.80	1.30	0.13
SY1-44	196.44	177.62	18.82	9.44	10.97	4.86	7.18	1.52	0.86	0.93	0.83	1.31	0.39
SY1-45	222.32	201.63	20.69	9.75	12.74	5.06	8.17	1.76	0.86	1.42	0.82	2.00	0.16
SY1-46	199.12	179.56	19.56	9.18	10.61	3.90	6.99	1.47	0.87	0.95	0.83	1.36	0.58
SY1-49	184.69	165.62	19.07	8.68	10.09	4.65	6.85	1.40	0.88	1.00	0.84	1.40	0.24
SY1-51	196.26	178.73	17.53	10.20	11.29	4.88	7.24	1.56	0.84	1.25	0.84	1.80	0.99
SY1-52	180.39	162.72	17.67	9.21	10.58	4.97	7.01	1.46	0.87	1.26	0.81	1.77	0.74
SY1-54	168.54	152.78	15.76	9.69	11.06	4.73	7.17	1.53	0.85	1.51	0.86	2.15	1.80
SY1-55	190.63	173.35	17.28	10.03	12.10	4.88	7.74	1.67	0.85	1.33	0.82	1.88	1.70
SY1-56	190.96	171.68	19.28	8.90	10.57	5.13	6.87	1.46	0.85	1.35	0.82	1.87	1.89
SY1-57	191.53	173.18	18.35	9.44	10.99	4.22	7.12	1.52	0.85	1.20	0.84	1.72	1.60
SY1-59	148.07	131.38	16.69	7.87	9.26	3.55	6.70	1.28	0.91	0.84	0.82	1.17	0.08
SY1-62	196.59	177.01	19.58	9.04	10.73	4.03	7.37	1.48	0.90	0.89	0.73	1.27	0.13
SY1-65	221.77	201.7	20.07	10.05	11.43	4.62	7.35	1.58	0.85	1.01	0.84	1.44	0.28
SY1-68	190.4	172.18	18.22	9.45	10.56	4.77	7.00	1.46	0.87	1.06	0.83	1.50	0.36
SY1-71	200.09	182.3	17.79	10.25	11.57	4.92	7.77	1.60	0.88	1.15	0.84	1.64	0.46

注:稀土元素总量 $\Sigma REE = La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu+Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu;$ 轻稀土元素含量 $\Sigma LREE = La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu;$ 重稀土元素含量 $\Sigma HREE = Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu;(La/Sm)_N (La/Yb)_N 和(Gd/Yb)_N 为经球粒陨石标准化的比值; \deltaCe_N = 2Ce_N/(La+Pr)_N, \deltaEu_N = 2Eu_N/(Sm+Gd)_N, 此处的 N 代表经球粒陨石标准化的比值; \deltaEu_S = 2Eu_S/(Sm+Gd)_S, 此处 Eu_S (Sm_S, Gd_S, Ce_S, La_S 和 Nd_S) 为经北美页岩标准化后的值$

较平坦,且近于平行,表明研究区物源相对一致且 构造相对稳定^[30-31]。球粒陨石标准化配分模式图 显示曲线整体向右倾斜(图 3-b),轻稀土元素曲线 斜率大,重稀土元素曲线斜率小,表现为轻稀土元 素富集、重稀土元素亏损的特征,这与大陆边缘稀 土元素配分模式相似。Eu 异常值变化较大,δEu_N 值为 0.84~2.38,以正 Eu 异常为主,且明显的正异 常值集中在 SY1-24、SY1-25、SY1-26 和 SY1-28 这 4 个样品(图 3-b),对应的位置为五峰组和高家 边组界线附近,而 Eu 的正异常往往与高温流体相 关,推测奥陶系—志留系转换期研究区可能受到增 强的热水活动影响^[21,32-34],与该时期扬子板块不断 向华夏板块俯冲的大地构造背景吻合。

五峰组泥页岩轻、重稀土元素比值(ΣLREE/

地层				深度/	自然伽玛 015	1		岩性柱及			
系	统	组	段	m	25 自然电位 800	1浅侧向	5	采样位置			
				1055 -		55		$\begin{array}{c c} - si - \\ \hline - si - \\ \hline - si - \\ \hline \end{array}$	SY71	c ——	
志	下	高	<u> </u>	1060 -				$ \begin{array}{c c} -\underline{si} & -\underline{si} \\ \hline -\underline{si} & -\underline{si} \\ \hline -\underline{si} & -\underline{si} \\ \hline -\underline{si} & -\underline{si} \end{array} $	SY65	<u>——</u> c 炭质泥岩 <u>si——</u>	
				1065 -					SY62 SY59 SY57	si 硅质泥岩 si =====si	
		家		1070 -					SY55 SY54 SY52 SY51	硅质页岩	
留			段	1075 -					SY49 SY46 SY45 SY44	初心石 •••• ••• 细砂岩	
		边		1080 -				$ \begin{array}{c c} - s_1 \\ \hline \\ $	SY43 SY42 SY40	□ — ↓ 一 ↓ — 泥质灰岩	
系	统	细		1085 -				$ \begin{array}{c c} \hline \hline$	SY37	Sy37 采样标记	
			A	段	1090 -	5			$\begin{array}{c c} \hline s_1 \\ \hline c \\ \hline - s_i \\ \hline c \\ \hline - s_i \\ \hline c \\ \hline - s_i \\ \hline \hline c \\ \hline - s_i \\ \hline \end{array}$	SY31 SY28 SY26 SY25	
奥		五		1095 -				$\frac{-\operatorname{si}}{-\operatorname{si}} < -$	SY24 SY22 SY19		
陶	Ŀ	峰		1100				$ \begin{array}{c c} \hline & si \\ \hline & si \\ \hline si \\ \hline \\ c \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ c \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline$	SY16 SY13		
系	统	组		1100 -	$\left \right\rangle$				SY10		
		汤头 组		1105 -	\geq \leq	R					

图 2 SY1 井地层柱状图及样品分布 Fig. 2 Stratigraphic histogram and sample distribution of well SY1

ΣHREE)为6.83~10.07,平均值为7.91,略高于北美页岩(7.83)^[22];高家边组一段泥页岩ΣLREE/ **ΣHREE**值为7.21~10.94,平均值为8.70,高家边组 二段泥页岩ΣLREE/ΣHREE值为7.87~10.25,平均 值为9.37,具有明显的轻稀土元素富集、重稀土元素 亏损特征,为壳幔源物质沉积特征,符合页岩的稀土 元素分布规律。其中,高家边组泥页岩重稀土元素值 (**ΣLREE/ΣHREE**)高于五峰组,这与粘土矿物对轻 稀土元素具有较强的吸附能力相关^[33-34],也符合高家 边组沉积期陆源碎屑增加的特征。

(La/Yb)_N、(La/Sm)_N、(Ce/Yb)_N值常用来反 映轻、重稀土元素之间的分馏程度,值越大分馏程



图 3 SY1 井五峰组-高家边组泥页岩北美页岩(a)和球粒陨石(b)标准化稀土元素配分模式图

Fig. 3 NASC(a) and chondrite(b) normalized REEs patterns of mud shale in Wufeng Formation - Gaojiabian Formation in well SY1

度越高。研究区五峰组泥页岩的(La/Yb)_N值为 8.46~10.58,平均值为9.27,高家边组一段泥页岩的 (La/Yb)_N值为8.18~12.92,平均值为9.99,高家边 组二段泥页岩的(La/Yb)_N值为10.2~12.74,平均值 为10.91;(La/Sm)_N平均值在五峰组泥页岩为4.64, 高家边组一段泥页岩为4.72,高家边组二段泥页岩为 4.61;五峰组泥页岩(Ce/Yb)_N的平均值为5.78,高家 边组一段泥页岩平均值升高到6.53,高家边组二段泥 页岩的平均值达到最高 7.23(表 2)。(La/Yb)_N、 (La/Sm)_N、(Ce/Yb)_N值表明轻、重稀土元素之间的 分馏程度较高,且分异程度从五峰组至高家边组逐步 升高,与轻、重稀土元素比值(Σ LREE/ Σ HREE)反映 的趋势一致。

3.1.3 δEu 异常与 δCe 异常

五峰组泥页岩的 δEu_N值为 0.93~1.27, 平均值

为1.11;高家边组一段泥页岩的 δEu_N 值为0.99~ 2.18,平均值为1.71;高家边组二段泥页岩的 δEu_N 值为0.84~1.51,平均值为1.11,相对于球类陨石在 高家边组一段分异最明显。五峰组泥页岩的 δEu_s 值为1.28~2.32,平均值为1.68,高家边组一段泥页 岩的 δEu_s 为1.39~3.36,平均值为2.43,高家边组二 段泥页岩的 δEu_s 值为1.17~2.15,平均值为1.58,相 对于北美页岩,五峰组一高家边组 Eu 的平均值产生 正分异,分异程度先增大后缩小。 δCe_N 值为0.76~ 0.91,平均值为0.86; δCe_s 值为0.73~0.87,平均值为 0.83,呈现变化范围不大、微弱负异常特征。

Shields 等^[35] 研究发现,成岩作用会改变 Ce 的 异常值,通常会导致 δ Ce 与 δ Eu 具有较好的相关 性、 δ Ce 与 Σ REE 具较好的正相关性。句容地区 SY1 井五峰组 -高家边组泥页岩的 δ Ce_N与 δ Eu_N、 δ Ce_N与 Σ REE 均无明显的相关性(图 4),表明成岩 作用对稀土元素的影响有限。







3.2 沉积环境

3.2.1 氧化还原性

一些具有较稳定性质的稀土及微量元素,受后 期沉积作用的影响较小,能反映物源区岩石地球化 学成分的特征,如 Ce、Eu、U/Th、V/Cr、Ni/Co 等. 常用来确定古海洋水体的氧化还原环境[6,36]。在还 原环境下,不溶于水的 Ce⁴⁺易被还原成可溶的 Ce³⁺, 使海水中 Ce 富集, 沉积物中相对亏损, 而当 环境转化为氧化状态时相反^[21]。在还原条件下,Eu 元素与 REE³⁺因酸碱度的不同发生分离时,会由可 溶的 Eu³⁺还原成不溶 Eu²⁺,造成 δEu_s相对富集,氧 化条件下则相反^[32]。Jone 等^[37] 通过研究提出, Ni/ Co 值大于 7.00 为缺氧环境,5.00~7.00 为贫氧环 境,小于5.00为富氧环境; V/Cr 值大于4.25为静海 或缺氧环境,2.00~4.25 为贫氧环境,小于 2.00 为氧 化环境;U/Th值大于1.25为还原性较强的缺氧环 境,0.75~1.25为偏还原的贫氧环境,小于0.75为氧 化性较强的富氧环境。

根据 SY1 井五峰组泥页岩的 δCe_s(0.77~0.87, 平均值 0.82) 、δEu_s(1.55~2.32,平均值 1.68)、U/Th (0.20~0.93,平均值0.52)、V/Cr(1.40~11.5,平均 值 4.85)、Ni/Co 值(3.51~11.56,平均值 9.6),以及 稀土和微量元素综合判断,五峰组沉积期海水具有 富氧向厌氧过渡,还原性逐步增强的特征(图5)。 高家边组一段泥页岩的 δCe_s(0.82~0.85,平均值 0.83) 、δEu (1.39~3.36,平均值 2.43)、U/Th(0.32~ 1.69,平均值 0.93)、V/Cr(1.71~17.4,平均值6.41)、 Ni/Co(3.75~12.41,平均值8.22),显示高家边组底 部水体还原程度最高,为厌氧环境,之后过渡到氧化 还原界面附近;根据高家边组二段泥页岩的 δCe_s (0.73~0.86,平均值 0.82)、δEu_s(1.17~2.15,平均值 1.58)、U/Th(0.18~0.55,平均值0.24)、V/Cr(0.82~ 2.48,平均值1.37)、Ni/Co(1.20~7.33,平均值3.09), 推测该段处于稳定状态,即富氧环境。这在SY1井的 TOC含量也有体现,五峰组泥页岩的 TOC 值为 1.17%~2.47%,平均值为2.13%;高家边组一段泥页岩 的 TOC 值为 1.1%~2.85%,平均值为 2.07%;高家边 组二段泥页岩的 TOC 值为 0.18% ~1.89%, 平均值 为 0.67%, 说明五峰组-高家边组一段泥页岩富含有 机质,为优质页岩气储层,具有一定的页岩气勘探 意义,同时高有机质段也能说明水体的还原性。



图 5 SY1 并泥页岩地球化学参数垂向演化

Fig. 5 Vertical evolution of mud shale geochemical parameters in well SY1

3.2.2 沉积速率

稀土元素的分异度指标(La/Yb),常用来表征 沉积速率^[23]。SY1 井五峰组泥页岩的(La/Yb),值 在1.17~1.46之间,平均值为1.28;高家边组一段泥 页岩的(La/Yb),值在1.13~1.79之间,平均值为 1.38;高家边组二段泥页岩的(La/Yb),值在1.28~ 1.76之间,平均值为1.51。SY1 井五峰组泥页岩的 (La/Yb),平均值小于高家边组泥页岩的平均值,且 表现为(La/Yb),与 TOC 呈负相关性(表2;图5), 反映五峰组沉积速率低于高家边组,且志留系一奥 陶系之交沉积速率降为最低,有机质丰度最高,而 到高家边组二段,受加里东运动影响,陆源碎屑急 剧增加,沉积速率加大,有机质丰度降至最低,这与 该钻孔砂岩含量逐步增加的沉积特征一致。

3.2.3 页岩物源

稀土元素球粒陨石标准化配分模式可以反映 盆地物源区的性质。一般情况下,上地壳的稀土元 素具有轻稀土元素富集、重稀土元素含量稳定的特 征^[38]。SY1 井五峰组-高家边组泥页岩经球粒陨石标准化后,具有与上地壳基本相同的特征,显示五峰组-高家边组沉积岩的母岩来源于上地壳。母岩经过沉积以后仍然能够保持其原有的稀土元素特征,因此常用 Eu 反映母岩的属性。

Eu 的负异常表明母岩具有酸性花岗岩特征 ($\delta Eu_N < 0.9$),中性斜长石一般具有正 Eu 异常(1.01 < $\delta Eu_N < 2.33$),玄武岩表现为无异常(0.9 < $\delta Eu_N < 1$)。 SY1 井的 δEu_N 值为 0.84 ~ 2.14,平均值为 1.24,说明 源岩主要为酸性与中基性混合的特征。 $\Sigma REE - La/$ Yb 图解(图 6)显示,高家边组泥页岩样品点落在沉 积岩、花岗岩与碱性玄武岩交汇区域,反映该时期 泥页岩的物源较复杂,母岩岩性具有混合成因;而 五峰组泥页岩样品点全部落入沉积岩区域,反映物 源较单一。

五峰组沉积期物源特征较单一,这与区域上物 源少、欠补偿的沉积特征吻合,而高家边组沉积期 呈现物源多样和过补偿的特征^[26]。结合古地理背



景,可以推断句容地区高家边组沉积期随着扬子板 块向华夏板块俯冲的加剧,带来大量华夏古陆的碎 屑物质,为古老的沉积岩、花岗岩和碱性玄武岩混 合物源。

3.3 页岩有机质富集模式

五峰组沉积期,受冈瓦纳大陆冰川作用的影 响,全球海平面下降,扬子板块处于低纬度,由于和 高纬度地区温差较大,形成高低纬之间的上升 流^[39],上升流带来大量的营养物质,使生物大量繁 殖,消耗水体的氧气,使海水处于贫氧-缺氧状态, 更有利于有机质的保存;同时加里东运动使华南板 块碰撞作用加强,"江南古陆"抬升露出水面,封闭 了上扬子海盆的东南出口,使其形成半封闭和半滞 留一强滞留的沉积环境^[26,40],导致五峰组沉积时期 在障蔽性海盆内形成了有利于有机质保存的缺氧 环境(图7-a)。

高家边组一段沉积期,气候变暖冰川消融,扬 子地区再次广泛海侵,水体快速加深,使底层水分 层缺氧。泥页岩中的多层凝灰岩薄夹层表明,该阶 段构造活动活跃,触发大量的火山喷发。火山喷发 使硫化物进入水体,生物大量繁盛,海水中氧含量 急剧下降,导致海洋水体缺氧和间歇性硫化,海洋 表层的有机质能够较多地保存到沉积物中^[41]。此 外,火山灰水解和放射虫骨骼溶解,可以增加海水 中溶解硅和硅-粘土矿物胶体的含量。这些胶体吸附有机质颗粒快速沉积,使有机质得到较好保存(图7-b)。

高家边组二段沉积期,物源输入增加,尤其是粗粒碎屑物质输入,海盆的滞留程度进一步降低,向非滞留盆地转化。海水温度升高,底流活动减弱,水体也由贫氧环境向富氧环境转化,这些因素都极大地破坏了有机质的赋存(图7-c)。

4 结 论

(1) SY1 井五峰组泥页岩稀土元素总 量低于北美页岩,高家边组稀土元素总量 高于北美页岩,LREE/HREE、(La/Yb)_N、 (La/Sm)_N、(Ce/Yb)_N等比值表明轻、重 稀土元素分异明显,具有轻稀土元素富集 的特征。 δCe_N 显示弱的负异常,而 δEu_N 均产生正分异。



图 7 下扬子地区五峰组-高家边组泥页岩 有机质富集模式示意图

Fig. 7 Schematic diagram of organic matter enrichment model of mud shale in Wufeng Formation–Gaojiabian Formation in the Lower Yangtze Region (2)SY1 井泥页岩 δEu、δCe、U/Th、V/Cr、Ni/ Co等参数特征显示,五峰组-高家边组一段-高家 边组二段沉积时期海水的氧化还原条件呈现富氧-厌氧-富氧过渡的变化特征,其中高家边组一段底 部水体还原程度最高,为厌氧环境;(La/Yb)。表征 的沉积速率显示五峰组低于高家边组。页岩物源 分析显示,五峰组泥页岩样品全部落入沉积岩区 域,反映该区域物源较单一;高家边组泥页岩样品 落在沉积岩、花岗岩与碱性玄武岩交汇区域,显示 物源较复杂,母岩岩性具有混合特征。

(3)五峰组沉积期,相对局限的滞留环境、上升 流带来大量的营养物质和低沉积速率是该阶段有 机质富集的主控因素;高家边组一段沉积期,冰川 融化,水体变深、缺氧,以及频繁的火山活动带来的 营养物质促进了该阶段的有机质富集;高家边组二 段沉积期,大量的陆源粗碎屑输入导致沉积速率加 大,海盆转化为富氧非滞留盆地,有机质的赋存遭 到破坏。

致谢:感谢中国地质科学院季长军老师的指导,感谢审稿专家提出的宝贵意见。

参考文献

- [1] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian(Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S. A[J]. Chemical Geology, 1992, 99(1/3): 65-82.
- [2]朱志军,陈洪德,林良彪,等.川东南—湘西地区志留系小河坝组砂 岩微量元素地球化学特征及意义[J].地质科技情报,2010,29(2): 24-30.
- [3] 万友利,王剑,万方,等.羌塘盆地南部古油藏带布曲组碳酸盐岩稀 土元素特征及意义[J].石油实验地质,2017,39(5):655-665.
- [4] 郭春涛,李德武,陈树民.塔里木盆地古城地区上寒武统白云岩稀 土元素地球化学特征及成因模式[J].石油实验地质,2017,39(5): 666-674.
- [5] 田景春,张翔.沉积地球化学[M].北京:地质出版社,2016.
- [6] 王淑芳,董大忠,王玉满,等.四川盆地南部志留系龙马溪组富有机 质页岩沉积环境的元素地球化学判别指标[J].海相油气地质, 2014,19(3):27-34.
- [7]梁世友,陈迎宾,赵国伟,等.四川盆地川西坳陷雷口坡组四段稀土 元素地球化学特征及意义[J].石油实验地质,2017,39(1):94-98.
- [8] 赵立鹏,王冉,钟方军,等.赣东北重点泥页岩层系地球化学特征分析[J].特种油气藏,2017,24(1):64-69.
- [9] 何德军,陈洪德,钱利军.新场地区须二段泥岩稀土元素地球化学 特征及意义[J].断块油气田,2013,20(2):157-161.

- [10] 李双建,肖开华,沃玉进,等.湘西、黔北地区志留系稀土元素地球 化学特征及其地质意义[J].现代地质,2008,22(2):133-140.
- [11] 张廷山,陈晓慧,兰光志,等.川东南地区志留纪稀土元素分布及 其地质意义[J].西南石油大学学报(自然科学版),1998,20(3): 26-30.
- [12] 徐文礼,郑荣才,颜雪,等.下扬子地区早古生代黑色岩系地球化 学特征及其地质意义[J].吉林大学学报(地球科学版),2014,44 (4):1108-1122.
- [13] 刘宝珺,许效松,潘杏南,等.中国南方古大陆沉积地壳演化与成 矿[M].北京:科学出版社,1993.
- [14] 刘宝珺,许效松.中国南方岩相古地理图集: 震旦纪—三叠纪[M].北 京: 科学出版社, 1994.
- [15] 万方,许效松.川滇黔桂地区志留纪构造-岩相古地理[J].古地理 学报,2003,5(2):180-186.
- [16] 吴俊,徐锦龙.江南断裂带周边地区志留系层序地层特征及页岩 气勘探前景[J].华东地质,2020,41(2):184-194.
- [17] 殷启春,方朝刚,郑红军,等.下扬子地区奥陶纪页岩气地质条件 及远景区优选[J].华东地质,2020,41(1):70-78.
- [18] 陈清,樊隽轩,张琳娜,等.下扬子区奥陶纪晚期古地理演变及华南 "台-坡-盆"格局的打破[J].中国科学:地球科学,2018,48(6):767-777.
- [19] 李建青,章诚诚,黄正清,等.下扬子复杂构造区超高压含气层的 发现及油气富集关键要素[J].地质通报,2021,40(4):577-585.
- [20] 赵青芳, 王建强, 陈建文, 等. 下扬子区海相古生界高成熟烃源岩 评价指标的优选[J]. 地质通报, 2021, 40(2/3): 330-340.
- [21] Cao J, Wu M, Chen Y, et al. Trace and rare earth element geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam Basin, northwest China[J]. Geochemistry, 2012, 72(3): 245–252.
- [22] Haskin L A, Wildeman T R, Freyfa, et al.Rare earths in sediments[J]. Journal of Geophysical Research, 1966, 71(24): 6091–6105.
- [23] 吴石头,王亚平,孙德忠,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定 稀土矿石中 15 种稀土元素——四种前处理方法的比较[J].岩矿 测试,2014,33(1):12-19.
- [24] 赖才根,金若谷,林宝玉,等.下扬子地区奥陶纪的生物相、沉积相 机古地理特征[M].北京:地质出版社,1993.
- [25] 吴浩若.下扬子区加里东期构造古地理问题[J].古地理学报, 2005,7(2):243-248.
- [26]方朝刚,黄正清,滕龙,等.下扬子地区晚奥陶世凯迪期—早志留 世鲁丹期岩相古地理及其油气地质意义[J].中国地质,2020,47 (1):144-160.
- [27] 孟楚洁,胡文瑄,贾东,等.宁镇地区上奥陶统五峰组—下志留统 高家边组底部黑色岩系地球化学特征与沉积环境分析[J].地学 前缘,2017,24(6):304-315.
- [28] 吴跃东,钟华明.皖南地区奥陶系层序地层学分析[J].现代地质, 2002,16(1):45-52.
- [29]朱洪发,张渝昌,秦德余,等.论浙皖赣闽地区早古生代盆地沉积 特征及其构造环境[J].石油实验地质,1990,12(2):121-134.
- [30] 毛瑞勇,张杰,冷济高,等.岑巩页岩气区块牛蹄塘组黑色页岩稀土 元素地球化学特征及沉积环境分析[J].矿物岩石,2016,36(4):66-73.
- [31]张春明,姜在兴,郭英海,等.川东南—黔北地区龙马溪组地球化

学特征与古环境恢复[J].地质科技情报,2013,32(2):124-130.

- [32] 秦燕,王登红,梁婷,等.广西大厂锡多金属矿区深部碳酸盐岩的 稀土元素特征及其地质意义[J].岩矿测试,2014,33(2):296-302.
- [33] 王中刚,于学元,赵振华.稀土元素地球化学[M].北京:科学出版 社,1989.
- [34] 刘锐娥,卫孝峰,王亚丽,等.泥质岩稀土元素地球化学特征在物源分析中的意义:以鄂尔多斯盆地上古生界为例[J].天然气地球科学,2005,16(6):788-791.
- [35] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J].Chemical Geology,2001,175(1/2):29–48.
- [36]常华进,储雪蕾,冯连君,等.氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意[J].地质论评,2009,55(1):91-99.
- [37] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of depositional environments in ancient

mudstones[J].Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 112-129.

- [38] 王欣欣,郑荣才,闫国强,等.基于稀土元素地球化学特征的泥岩 沉积环境及物源分析——-以鄂尔多斯盆地陇东地区长9油层组 泥岩为例[J].天然气地球科学,2014,25(9):1387-1394.
- [39] Yang S, Hu W, Yao S, et al. Constraints on the accumulation of organic matter in Upper Ordovician–lower Silurian black shales from the Lower Yangtze region, South China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 120: 104544.
- [40] 黄正清,方朝刚,李建青,等.宁镇地区五峰组-高家边组页岩 U-Mo协变模式与古海盆水体滞留程度[J].成都理工大学学报:自 然科学版,2020,47(4):443-450.
- [41] Shen J, Lei Y, Algeo T J, et al. Volcanic Effects on Microplankton during the Permian – Triassic Transition (Shangsi and Xinmin, South China) volcanism and Permian – Triassic microplankton [J]. Palaios, 2013,28(8): 552–567.