doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.10.010

康滇古陆西侧早志留世古海洋氧化 -还原环境及 优质烃源岩发育模式

——以盐源地区 CYD2 井为例

程锦翔^{1,2},邓敏^{1,2}*,王正和^{1,2},余谦^{1,2},张海全^{1,2},刘伟^{1,2},赵安坤^{1,2},杨贵来^{1,2} CHENG Jinxiang^{1,2}, DENG Min^{1,2}*, WANG Zhenghe^{1,2}, YU Qian^{1,2}, ZHANG Haiquan^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, ZHAO Ankun^{1,2}, YANG Guilai^{1,2}

- 1.中国地质调查局成都地质调查中心,四川 成都 610081;
- 2.自然资源部沉积盆地与油气资源重点实验室,四川 成都 610081
- 1. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China;
- 2. Key Laboratory of Sedimentary Basin and Oil and Gas Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China

摘要:在系统的地质调查和沉积学、地球化学研究的基础上,以康滇古陆西侧盐源盆地南缘 CYD2 井龙马溪组为研究对象,探讨早志留世古氧化还原环境、古水文条件、热液影响及有机质富集因素,总结优质烃源岩发育模式,为该区优质烃源岩预测提供基础。研究表明:盐源地区优质烃源岩发育于龙马溪组下部(L1~L3),经历了由初期(L1)滞留程度较高的硫化环境到晚期(L5)较开阔氧化环境的演化过程;且在志留纪早期古海洋遭受了强烈的热液活动影响,表现为轻稀土元素显著富集,Ce略有亏损,Eu显著富集。康滇古陆早期构造演化造成了强烈的热液活动和差异隆升,控制盐源地区龙马溪初期古海洋氧化还原特征及海盆局限程度,与海平面持续上升共同控制了盐源地区志留纪龙马溪期古海洋环境及优质烃源岩的形成和分布。

关键词:优质烃源岩;氧化还原环境;志留系龙马溪组;盐源地区

中图分类号: P534.43; P618.13 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2022)10-1813-16

Cheng J X, Deng M, Wang Z H, Yu Q, Zhang H Q, Liu W, Zhao A K, Yang G L. Paleo-marine redox conditions and development model of high-quality source rocks of the Early Silurian on the West side of Kangdian Oldland: a case study of CYD2 well in Yanyuan area. *Geological Bulletin* of China, 2022, 41(10):1813-1828

Abstract: Based on the systematic geological survey and sedimentology study of the Longmaxi Formation.in the large area of Yanyuan Basin and the detailed geochemical analysis on the core of CYD2 well drilled in its southern margin, an organic matter enrichment model of the Early Silurian Longmaxi Formation.is proposed. This model gives a good explanation for the mechanism of organic matter accumulation under several influences, and the well understanding of this mechanism will provide a good basis for further high-quality source rock evaluation of shale gas in this area. In this study, the influences including paleo—redox environment, paleo—hydrological conditions, hydrothermal influence, and the factors that affect organic matter enrichment are all discussed. The high—quality source rocks are developed at the bottom ($L1 \sim L3$) of Longmaxi Formation. in Yanyuan area. It has undergone an evolutionary process from the vulcanization environment with high retention in the early stage(L1) to the open and oxidic environment in the late stage(L5). In the early Silurian, the ancient oceans were strongly influenced by hydrothermal activities evidenced by the obvious LREE enrichment, slight

收稿日期:2020-08-01;修订日期:2020-10-20

资助项目:中国地质调查局项目《四川盆地下古生界海相页岩气基础地质调查》(编号:DD20160176)和《滇东北地区页岩气地质调查》(编号:DD20190080)

作者简介:程锦翔(1977-),男,高级工程师,从事沉积学及页岩气地质研究。E=mail:cjinxiang@mail.cgs.gov.cn

^{*} 通信作者:邓敏(1985-),男,高级工程师,从事沉积学研究。E-mail:dengmin911@126.com

Ce loss and significant Eu enrichment. The early tectonic evolution of the Kangdian Oldland resulted in the intense hydrothermal activities and crustal differential uplifts. It controlled the Paleo—redox condition of seawater and the extend of basin limitation of Yanyuan area during the Early Silurian. The early tectonic evolution of the Kangdian Oldland, together with the continuous rise of sea level, controlled the distribution of ancient marine environment and high—quality source rocks during the Longmaxi period of Silurian in the Yanyuan area.

Key words: high-quality source rocks; redox conditions; Silurian Longmaxi Formation; Yanyuan area

志留系龙马溪组黑色炭质泥页岩在中上扬子地区广泛发育,具有厚度大、有机碳含量高等特点^[1],其沉积充填经历了多重地质事件的作用和复杂的生物生态演化及古气候、古海洋变化^[2],诸多学者对其开展了详细研究^[3-8]。

戎嘉余[3]和陈旭等[4]通过对五峰组-龙马溪组 生物地层及古生态环境的研究,恢复了其生物演 化事件及古海洋环境。严德天等[5] 通过地球化学 分析探讨了晚奥陶世—早志留世古海洋环境,并 提出了相关古海洋演化模式。李艳芳等阿探讨了 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,认为龙马溪组有机 质的富集主要由海平面升降造成的海水缺氧程度 控制。郑宇龙等[7]以叙永地区田林剖面为例,分析 了四川盆地南缘五峰组-龙马溪组沉积地球化学 及有机质富集模式,认为五峰组-龙马溪组不同沉 积阶段的有机质富集模式不同。甘玉青等图对四 川盆地焦石坝地区五峰-龙马溪组页岩元素地球 化学特征进行了分析,认为有机质富集主要受氧 化还原条件控制,且化学元素比值与页岩含气性 之间存在相关性。

虽然上述研究成果充分揭示了中上扬子地区晚奥陶世—早志留世沉积环境演化及其构造作用机制、生物生态演化及古气候、古海洋变化等,但对康滇古陆西侧盐源盆地下志留统的研究较少,尤其是对沉积环境、古海洋变化等方面的研究相对缺乏,仅有少数学者进行了基础性研究。张茜等^[9]对与盐源地区相邻的宁蒗地区志留系龙马溪组沉积构造背景进行了分析;王正和等^[10]讨论了复杂的断裂体系及频繁的构造岩浆活动对下志留统龙马溪组页岩气保存条件的影响。

富有机质黑色页岩大多形成于缺氧条件[11],且因粘土质良好的封闭性,受后期成岩作用影响相对较小等因素,有利于有机质和氧化还原敏感元素的保存和分析[11]。因此,运用沉积物中氧化还原敏感元素富集度及其化学性质研究古海洋化学条件和

古代沉积环境的氧化还原特征成为可能。

本文以盐源盆地南缘 CYD2 井志留系龙马溪 组为研究对象,通过岩心观察、显微镜下描述及岩 石学和地球化学分析,对该套页岩沉积时期的氧化 还原环境、古水文条件及热液影响程度进行探讨, 并揭示其内在关联,从而恢复早志留世古海洋氧化 还原环境,总结优质烃源岩发育模式,为该区页岩 气勘探提供支撑。

1 地质背景

康滇古陆位于扬子陆块的西南缘,广泛出露元古宙基底地层。老一辈地质学家,如黄汲清称之为"康滇地轴";郭文魁称之为"康滇古陆";张文佑称其为"康滇台背斜"及"裂谷构造";丛柏林从岩石学角度提出康滇地区为大陆裂谷;而骆耀南则认为该带属海西期的古裂谷带,并称为"攀西裂谷带"[12-13]。康滇古陆在新元古代为发育于晋宁—四堡运动角度不整合界面之上的伸展断陷盆地。早古生代,康滇古陆经历了频繁剧烈的构造运动,地层不连续且经历多次隆升剥蚀;晚古生代构造活动剧烈,发生显著隆升及褶皱,构成了完整的地轴形态。中生代在三叠纪沉积后,整体隆升成陆,进入陆相湖盆演化阶段[12]。

盐源盆地位于康滇古陆西侧,属于盐源-丽江台缘坳陷(印支期—燕山期)[14]。该盆地主要由金河—箐河断裂和宁蒗断裂所围限(图 1-a)。据沉积地层发育特征,金淳泰[15]、何卫红等[16]将研究区归于扬子区盐源—丽江分区[15-16]。研究区出露的沉积地层从老到新为震旦系—第四系,缺失侏罗系与白垩系,三叠系以下除上二叠统玄武岩外,其余均属海相沉积地层。

CYD2 井位于盐源盆地南缘,钻遇龙马溪组厚 64.5 m,整体以黑色炭质硅质泥岩为主,夹炭质泥 岩、炭质泥灰岩。笔石序列完整,但未见奥陶系五 峰组笔石,结合区域地质特征^[17],认为盐源盆地缺 失上奥陶统。龙马溪组底部与奥陶系巧家组岩溶 角砾灰岩呈平行不整合接触,上部则与志留系稗子 田组瘤状灰岩整合接触。

依据岩性特征及地球化学差异,志留系龙马溪组可分为5段,从下到上为L1~L5(图1-b)。L1段位于龙马溪组底部,发育黑色炭质硅质泥页岩夹硅质岩,泥质结构,局部具贝壳状断口。硅泥质含量可达80%~90%以上。局部含粉砂岩质,碎屑颗粒以石英为主,不均匀分布,含量10%~20%。有机质含量较高,见硅质放射虫,形状多为不规则球形,被硅质完全交代,笔石发育,多不完整。具有炭质硅质含量高、笔石发育的特点。

L2 段位于龙马溪组下部,发育黑色炭质泥灰岩,泥质结构,泥质含量 60%~80%。钙质含量较高,20%~30%。见石英碎屑颗粒,不均匀分布,含

量 5%~10%。笔石不发育,厚度薄(图版 I -a)。

L3 段位于龙马溪组中下部,发育黑色硅质炭质泥页岩,泥质结构,局部具贝壳状断口。硅泥质含量 $60\% \sim 90\%$ 。局部含粉砂质,碎屑颗粒以石英为主,不均匀分布,含量 $10\% \sim 40\%$,向上粉砂质逐渐增多。见硅质放射虫,形状多为不规则球形,被硅质完全交代,笔石发育,较完整,见Atavograptus sp.(LM4)和 Coronograptus sp.(LM5)。具有硅质炭质含量高、笔石发育、厚度大的特征(图版 I-b、e)。

L4 段位于龙马溪组中上部,发育黑色粉砂质炭质泥页岩夹少量含粉砂硅质炭质泥岩,具泥质、粉砂质泥质结构。泥质含量 50%~80%。局部含粉砂质,碎屑颗粒以石英为主,不均匀分布,含量 20%~50%,

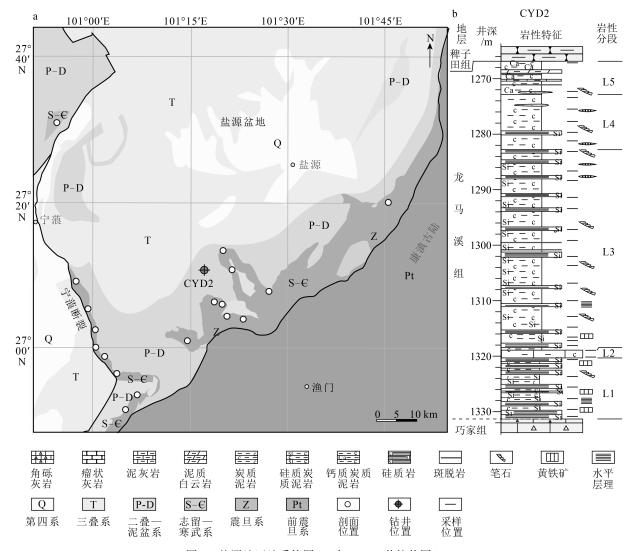
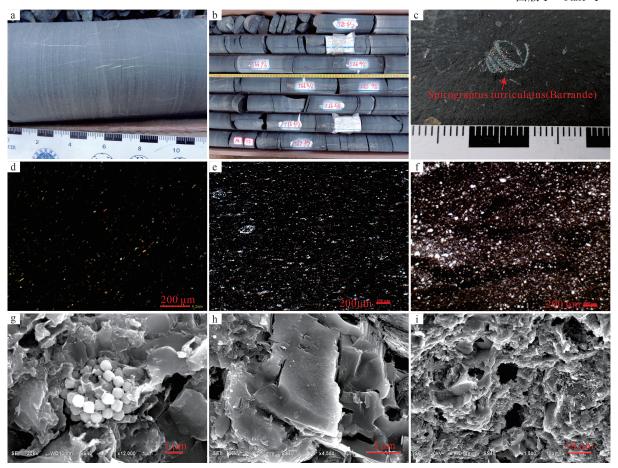


图 1 盐源地区地质简图(a)和 CYD2 井柱状图(b)

Fig. 1 Geological map(a) and CYD2 well columnar section(b) in Yanyuan area

图版 I Plate I



a.炭质泥灰岩,L2 段井深;1318.6 m;b.硅质炭质泥岩,L3 段,井深;1282.9~1288.3 m;c.炭质泥岩中的塔型螺旋笔石,N1 笔石带,L4 段,井深;1274.5 m;d.炭质硅质泥岩,L3 段,井深;1301.6 m 单偏光;e.龙马溪组炭质泥岩 L3 段,井深 1299.00 m 单偏光;f.龙马溪组炭质泥岩 L4 段,井深 1275.00 m 单偏光;g.炭质泥岩中的矿物溶蚀孔隙直径矿物溶蚀孔隙,黄铁矿晶间孔隙,0.050~1.204 μ m,L3 段,井深 1310.00 m;h.炭质泥岩中的矿物溶蚀孔隙直径 0.126~2.189 μ m,L4 段,井深 1285.00m;i.炭质泥岩中的矿物溶蚀孔隙直径 0.377~9.430 μ m,L4 段,井深 1277.00 m

向上粉砂质逐渐增多,见 2 层凝灰岩层,各厚 1 cm。 笔石 发 育,较 完 整,见 Petalolithus sp. (LM6), Lituigraptus sp. (LM7)及 Spirograptusturriculatus (Barrande)(N1)(图版 I-c)。具砂质含量高、炭质含量较高、笔石较发育的特征(图版 I-d,f)。

L5 段位于龙马溪组上部,发育黑色粉砂质炭质泥页岩夹深灰色粉砂质钙质炭质泥岩及深灰色粉砂质钙质炭质泥炭岩,泥质、粉砂质泥质结构,泥质含量40%~60%。钙质含量较高,为20%~30%。粉砂质石英颗粒均匀分布,含量10%~30%。笔石较少,呈碎片状,见三叶虫碎片,具粉砂质、钙质含量高、炭质含量较低、笔石不发育、厚度小的特征。

优质烃源岩主要集中在龙马溪组下部($L1\sim L3$),与康滇古陆东侧相比,龙马溪组底部硅质岩更发育,富有机质层段厚度增加,富含微孔隙(图版 $I-g\sim i$)。

2 样品测试与数据处理

2.1 样品测试方法

岩石样品采集自 CYD2 井,岩心完整,样品无污染。根据不同岩性和间距进行采集,采样间距一般在 0.70~2.5 m。主量、微量和稀土元素由自然资源部西南矿产资源监督检测中心完成测试,主量元素用 X 荧光光谱法测试,微量和稀土元素分析用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试,测试依据《电感耦合等离子体质谱方法通则》(DZ/T0223—200),执行标准为《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T0130—2006)。

有机碳含量分析由重庆地质矿产研究院分析测试所完成。使用德国耶拿 multi N/C 3100,重现性 TOC<2%,执行标准《沉积岩中总有机碳的测

定》(GB/T19145—2003)中的测试方法,称样量约 0.5 g,用过量的 5%~10%的稀盐酸溶样处理完成后上总碳分析仪测试。

古生物样品采集与鉴定由成都中心张娣完成, 采样间距在20~50 cm,笔石带(LM1-N1)划分标准 参考陈旭等^[4]华南地区的研究成果。

2.2 数据处理

微量元素的富集系数(Enrichment Factors, EF) 可用于快速评估样品中氧化还原敏感元素的自生组分的富集程度,并抵消由碳酸盐和有机质引起的稀释效应。选取澳大利亚后太古代平均页岩(Post-Archean Australian Shales, PAAS)对样品进行标准化,即 EF = (元素/Al) sample/(元素/Al) paas [18-19]。 EF(元素)>1,表明微量元素相对富集; EF(元素) < 1,表明微量元素相对亏损。对于稀土元素,选取澳洲后太古代平均页岩(PAAS)标准化: Eu 异常 δ Eu = Eu/Eu* = $3\times$ Eu_N/ $(2\times$ Sm_N+Tb_N) [20]; Ce 异常 δ Ce = Ce/Ce* = Ce_N/ $(La_N\times$ Pr_N) 1/2[21]。

3 测试结果

对 CYD2 井志留系龙马溪组 31 件岩石地球化学样品进行测试,其中黑色炭质硅质泥岩样品 28 件,碳酸盐岩 3 件。其中,志留系龙马溪组 L1 段样品 6 件,为黑色炭质硅质泥页岩;L2 段样品 2 件,为黑色炭质泥灰岩;L3 段样品 16 件,为黑色炭质硅质泥页岩;L4 段样品 5 件,为黑色炭质硅质泥页岩;L5 段样品 2 件。部分主量元素和有机碳分析结果见表 1,稀土元素分析结果见表 2。

3.1 主量元素

CYD2 井主量元素分布不均,变化范围大,变化规律与岩性特征一致,L2 段为泥灰岩,其主量元素SiO₂、Al₂O₃、CaO 表现为泥灰岩特征,与炭质硅质泥岩有较大区别(图 2;表 1)。炭质硅质泥岩 SiO₂含量在 35.20%~84.38%之间,平均为 71.10%。L1 段平均为 77.55%;至L3 段平均为 76.50%,L4 段平均为 49.90%,L5 段平均为 43.61%;整体而言,硅质含量随着深度的增加,由L5~L1 逐渐增加。异常高的 SiO₂含量可能与热液和生物淀硅作用有关。Al₂O₃含量在 2.14%~16.10%之间,平均为 7.46%,随着深度的增加,由L5~L1 逐渐减少,指示上部受陆源影响较大。CaO 含量在 0.63%~13.18%之间,平均为 3.98%,随着深度的增加,由 L5~L1 逐渐减少。

 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 总体随深度的增加而减少,但在 L2 段出现异常值, SiO_2 和 Al_2O 为异常低值,CaO 为异常高值(图 2;表 1),表明 L2 段为沉积环境转换阶段。

炭质硅质泥岩中 SiO_2 与 Al_2O_3 呈较明显的负相 关, SiO_2 与 CaO 呈较明显的负相关,而 Al_2O_3 与 CaO 无明显的相关关系。

3.2 微量元素

以澳大利亚后太古代页岩(PAAS)^[18]元素平均值为标准,评价微量元素相对丰度(图 2;表 1)。志留系龙马溪组 L1~L3 段, Mo 最富集, Cs 和 Sr 最亏损;L4~L5 段, Ba 最富集, Co 和 V 最亏损。整体而言,微量元素的富集程度为 Mo>Ba>U>Zn>V>Ni,均为氧化还原敏感元素;亏损程度为 Cs>Rb>Sr>Th> Cr>Ga。垂向上,志留系龙马溪组下部以富集Mo、U、Ba 和 V,上部以富集 Ba 为主, Mo 次之。各样品均显示出基本一致的曲线特征,反映它们具有相同或相似的物质来源。

3.3 稀土元素

硅质岩中的稀土元素相对而言受成岩改造的 影响较小^[22],而且其内部的分馏特征已被用作不同 时代和不同构造背景下硅质岩沉积环境判别的有 用指标^[23]。

CYD2 井稀土元素总量(ΣREE)为 27.31×10⁻⁶~345.19×10⁻⁶,平均为 134.13×10⁻⁶,介于大陆边缘与深海硅质岩稀土元素总量之间,随着深度的增加,ΣREE由 L5(平均 206.92×10⁻⁶)到 L1(平均 94.50×10⁻⁶)逐渐减少。轻稀土元素/重稀土元素比值(LREE/HREE)在 1.84~5.15 之间,平均为 3.06,均大于 1,显示出海底热水沉积特征。LREE/HREE 值由 L5(平均 3.58)到 L1(平均 2.47)显示向下递减趋势(图 3;表 2)。

澳大利亚后太古代页岩标准化的 Eu/Eu*均显示出明显的正 Eu 异常特征,其值在 1.25~5.89 之间,平均为 2.81,由 L5(平均 1.53)到 L1(平均 2.65)呈向下递增趋势,表明热液影响向下逐渐增加。澳大利亚后太古代页岩标准化的 Ce/Ce*显示较弱的负 Ce 异常特征,其值在 0.12~0.94 之间,平均为0.42,由 L5 (平均 0.58)到 L1(平均 0.34)呈向下递减趋势。

3.4 有机碳

有机碳含量是最直接的初级生产力指标,尽管受到保存、稀释等因素的影响,但仍被许多学者用于重建古代及现代海洋的初级生产力[24]。CYD2

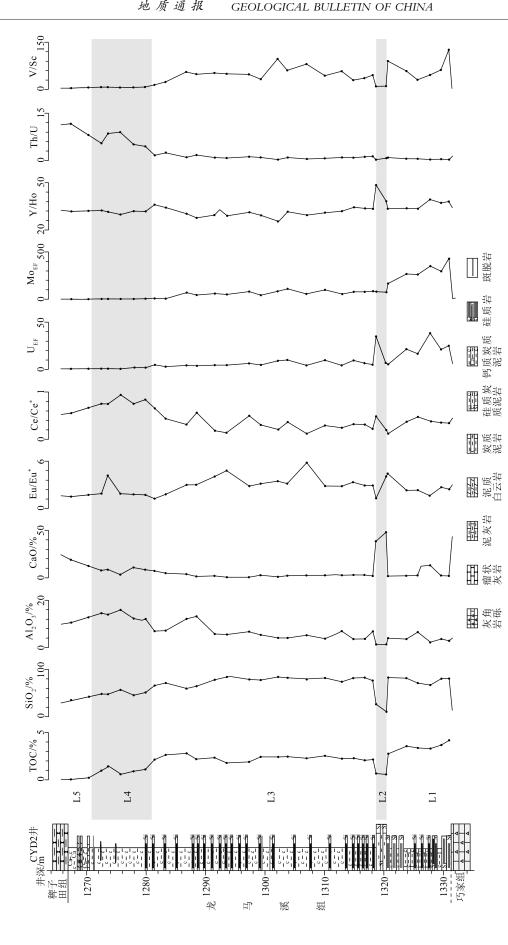
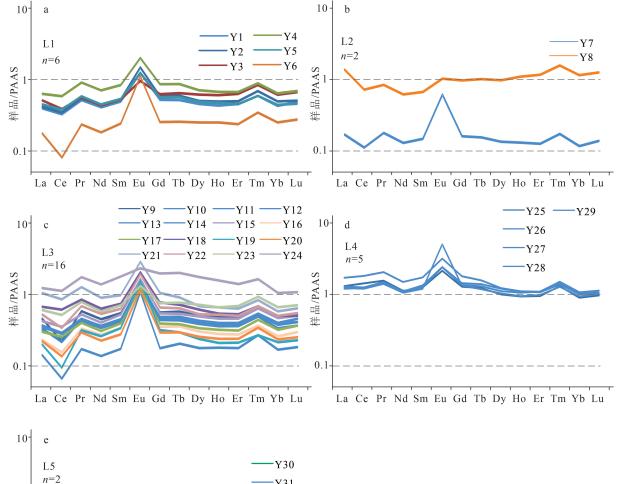


Fig. 2 Vertical distribution of geochemical proxies of the CYD2 well samples in Silurian Longmaxi Formation from Yanyuan area 图2 盐源地区CYD2井志留系龙马溪组地球化学指标的垂向分布



10 e
L5 — Y30 — Y31

WH

La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

井龙马溪组硅质炭质泥岩 TOC 在 0.24% ~ 4.19% 之间,平均为 2.25%;由 L5(平均 0.24%)到 L1(平均 3.48%) TOC > 2.0%的优质页岩段厚 50 m(图 2;表 1)。显示初级生产力向下逐渐增强。

4 讨论

4.1 陆源碎屑的影响

陆源碎屑的注入对有机质的富集有多重影响^[25]:或裹挟陆源有机质进入海底,增加沉积物中有机质的丰度,有机质富集;或作为稀释剂,直接降低有机质的含量;或通过影响埋藏速率破坏有机质在海底沉积物中的保存,从而破坏有机质富集。Al

图 3 盐源地区CYD2井志留系龙马溪组PAAS标准化 稀土元素配分型式

(PAAS标准化数据据参考文献[18])

Fig. 3 PAAS-normalized REE patterns of the CYD2 well samples in Silurian Longmaxi Formation from Yanyuan area

和 Ti 是陆壳的主要成分, Al 主要以铝硅酸盐的形式(如长石、粘土矿物等)进入海底沉积物中, Ti 则是多种重矿物(如钛铁矿等)的主要成分, 因而两者可有效评估陆源碎屑对有机质富集造成的影响。

龙马溪组中的 Al_2O_3 含量平均为 7.46%。下部 $(L1\sim L3)$ 含量较低,在 $1.34\%\sim 13.19\%$ 之间,平均为 5.27%;上部 $(L4\sim L5)$ 含量较高,在 $10.71\%\sim 16.10\%$ 之间,平均 13.68%。龙马溪组中的 TiO_2 含量平均 为 0.34%。下部 $(L1\sim L3)$ 含量较低,在 $0.06\%\sim 0.68\%$ 之间,平均为 0.25%;上部 $(L4\sim L5)$ 含量较高,在 $0.51\%\sim 0.79\%$ 之间,平均为 0.64%。 Al_2O_3 、 TiO_2 与 TOC 含量均呈负相关 $(R_2, 分别为 0.2795$ 和

0.2248)(图4;表1)。

随着陆源碎屑含量的增加,TOC含量逐渐减 少。Al,O,和 TiO,含量随着深度的增加,由 L5~L1 逐渐减少。表明下部受陆源碎屑影响较小,随着构 造隆升的逐渐加强,陆源碎屑的注入逐渐增强。 Al,O₃、TiO₂与 TOC 呈负相关,表明陆源碎屑的注 入没有增加沉积物中有机质的丰度,而是作为稀释 剂直接降低了有机质的含量,对有机质保存造成了 不利影响。

4.2 海平面变化

Ce 的存在形式主要受氧化还原条件控制,在氧 化条件下 Ce3+被氧化成 Ce4+,由于 Ce4+在水中的溶 解度很小,造成海水中 Ce 相对亏损,沉积物中 Ce 正异常或无明显负异常。海水中溶解氧浓度随着 海水深度的加深而降低, 当大洋水体深度增加时, 溶氧量逐渐降低,海水中 Ce 从负异常向正异常转 变,而沉积物中 Ce 亏损,出现负 Ce 异常。Ce 异常 的规律性变化,可以定量揭示海平面的连续 变化[26]。

龙马溪组 Ce/Ce* 值在 0.12~0.94 之间,平均 为0.42,显示负 Ce 异常,整体为缺氧的水体环境,下 部(L1~L3) Ce/Ce* 值在 0.12~0.65 之间(图 3:表 1),平均为0.32;龙马溪组上部(L4~L5)Ce/Ce*值 在 0.55~0.94 之间,平均为 0.74,可见由下而上整体 为海平面持续上升的过程,但在上升过程中也存在 短时间的海平面下降。在 L1 顶部, Ce/Ce*达到最 小值 0.12,对应的海平面下降到最小值,之后 Ce/ Ce*值开始逐渐增大,到 L4 中部达到最大,反映海 平面逐渐上升,在 L4 中期达到最高值,为海进过 程,这与早志留世全球性海平面上升事件一致[26]。

4.3 氧化还原条件

GEOLOGICAL BULLETIN OF CHINA

V/Sc 值是评估古海洋环境的重要指标,Kimura 等[27]的研究证实, V/Sc 值大于 24 时, 水体处于硫化 状态。龙马溪组下部(L1 和 L3)的 V/Sc 在 15.47~ 126.6 之间,平均为 54.65(图 3;表 1),指示为硫化 环境。下部 L2(V/Sc=10.93 和 10.49) 为非硫化环 境;龙马溪组上部(L4-L5)的 V/Sc 值在 4.58~8.95 之间,平均为6.90,为非硫化环境。

Th 相对稳定且受氧化还原环境影响较小,以不 易溶的 Th⁴⁺形式存在于水体中,U 在氧化条件下呈 可溶解的 U⁶⁺, 而在缺氧环境下被还原为难溶的 U⁴⁺ 富集于沉积物中。在不同的氧化还原条件下,Th 和 U表现出不同的特征,因此 Th/U 值也被用于评价 古海洋的氧化还原条件[27]。通常认为, Th/U 值介 于0~2之间指示缺氧环境,介于2~7之间指示氧化 海水环境。

龙马溪组下部(L1~L3)Th/U 值在 0.1~2.49 之间(图3;表1),平均为0.87,指示为缺氧环境, 其中由底部 L1(0.47)、L2(0.52)向上至 L3 (1.07),缺氧程度逐渐降低;龙马溪组上部(L4~ L5) Th/U 值在4.44~12.19 之间,平均值8.03,指 示为氧化环境。

总体而言,龙马溪组下部(L1~L3)为硫化-缺 氧环境,由下向上由硫化环境(L1)、缺氧环境(L2) 演化为硫化环境(L3):龙马溪组上部(L4~L5)为弱 氧化环境。整体由硫化环境-缺氧环境逐渐演化为 弱氧化环境。

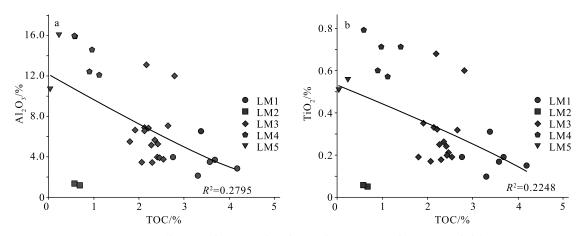


图 4 CYD2 井志留系龙马溪组陆源碎屑组分 Al, O, 、TiO, 与 TOC 相关分析

Fig. 4 Land source Al₂O₃, TiO₂ and TOC analysis for Silurian Longmaxi Formation samples of CYD2 well

4.4 古水文条件

Mo-U 协变与 Mo/TOC 模式分析被广泛用于 定量研究古海洋水体滞留和开放程度、细粒沉积物 的还原程度^[28-29]。氧化还原条件与水体循环效率 控制着 Mo 和 U 元素在水体中的富集程度,两者在全球海洋中滞留时间较长(Mo 元素约 78 ka, U 元素约 45 ka),浓度近似,但在还原条件下,存在化学行为差异。

U在 Fe(II) —Fe(II) 还原带活化并向沉积物中转移,而 Mo 仅当海水中含有 H_2S 时才向沉积物富集^[30],因而可根据 Mo 和 U 富集度的差别区分水体缺氧与硫化特征。利用 Mo 和 U 的差异性富集机制还可区分弱氧化—缺氧—硫化水体特征,并判断是否存在 Mo 的颗粒传输^[30]。

L1 段样品的 Mo_{EF}/U_{EF}值在 9.14~33.57 之间,平均为 16.99,多数落在硫化海水区域(图 5-a)。硫化海水被认为类似于现代黑海环境^[31],海水中含氧量为 0。此时 Mo 含量高度富集,U 富集程度较低。L2 段 2 个样品分别落在颗粒传输和开阔海区域,2个样品的 Mo_{EF}/U_{EF}值分别为 10.97 和 2.23。相对于 L1 段,L2 段 Mo 富集程度大幅下降,U 富集程度

增强,水体硫化程度减弱,逐步向缺氧环境转变。 其地球化学分析结果与岩性特征相符。盐源盆地 龙马溪期海盆硫化界面应位于 L1 顶部。L3 段样品 的 Moss/Uss值在 1.12~16.40 之间,平均为 10.71, 相对于 L2 段, L3 段 Mo 富集程度有所增强, U 的富 集程度减弱。样品多数落在颗粒传输区域。在缺 氧-硫化海相沉积盆地中, Mo 富集沉淀往往因颗粒 传输作用而增强。这种颗粒传输可能以 Mn-Fe 的 氢氧化物形式,或以 Mo 的硫化物形式出现[28]。一 般发生在开阔海盆地和局限盆地边缘,且与上升流 活动相关[29]。在发生颗粒传输的硫化沉积盆地,其 沉积物 Mo 浓度通常远高于缺乏颗粒传输机制的地 区。L4 段样品多数落在弱氧化-缺氧的区域, Mogg/Ugg值在 0.57~2.208 之间,平均为 1.17。相对 于 L3 段, L4 段 Mo 富集程度大幅减弱, U 富集程度 增强。水体表现为缺氧-弱氧化特征,由下向上,氧 化程度逐渐增强。L5 段样品多数落在弱氧化区域, Mo_{FF}/U_{FF}值在 0.98~1.84 之间,平均为 1.41。相对 于 L4 段, L5 段 Mo 富集程度减弱, U 富集程度增 强。水体表现为弱氧化—氧化特征。整体而言,盐 源盆地早志留世古海洋在持续海侵,海平面持续上

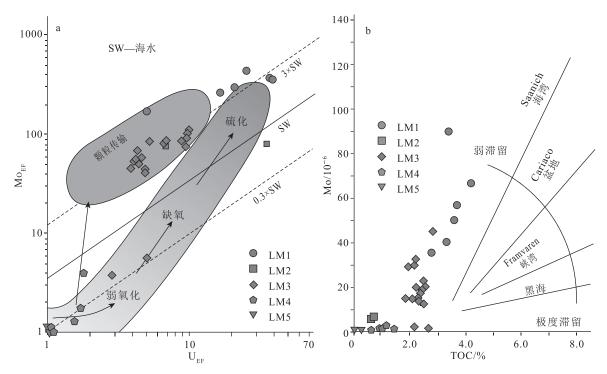


图 5 CYD2 井志留系龙马溪组 Mo-U 协变分析与 Mo/TOC 分析

Fig. 5 Mo-U covariation(a) and Mo/TOC analysis(b) for Longmaxi Formation samples of CYD2 well

表 1 盐源地区志留系龙马溪组 CYD2 井主要元素及比值特征

Table 1 The major and trace element contents ratios of the CYD2 well samples in Silurian Longmaxi Formation in Yanyuan area

	7 27011	211	Tara anna anna tafant ann					1			G				
样品编号	岩性	分段	%/OOL	$SiO_2/\%$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3/\%$	${\rm TiO}_2/\%$	CaO/%	Eu/Eu*	Ce/Ce*	$ m U_{BF}$	$\mathrm{Mo}_{\mathrm{EF}}$	$\mathrm{Mo}_{\mathrm{EF}}/\mathrm{U}_{\mathrm{EF}}$	Y/Ho	Th /U	V/Sc
Y1			4.19	81.11	2.91	0.15	2.21	2.44	0.34	25.36	431.34	17.01	38.37	0.35	126.60
Y2			3.68	80.64	3.64	0.19	2.41	2.68	0.35	20.94	293.94	14.04	37.35	0.41	62.83
Y3	进 市 年 市	+	3.31	67.21	2.14	0.10	13.18	1.68	0.37	38.75	354.22	9.14	39.67	0.24	46.30
Y4	灰贝哇瓜化石	1	3.38	71.63	6.52	0.31	2.68	2.36	0.47	16.55	259.78	15.69	33.58	0.49	31.50
Y5			3.58	81.77	3.55	0.17	2.27	2.28	0.37	21.30	265.72	12.48	33.83	0.43	58.48
¥6			2.76	82.96	3.96	0.19	1.88	4.47	0.13	5.02	168.51	33.57	33.60	0.87	91.11
Y7	出 出 社		0.58	10.32	1.34	90.0	47.94	4.07	0.19	6.83	74.91	10.97	38.46	0.79	10.93
Y8	灰凤光灰石	77	0.67	26.47	1.36	90.0	38.32	1.31	0.48	35.24	78.67	2.23	48.80	0.25	10.49
6А			2.14	76.36	6.82	0.33	2.05	2.93	0.22	5.24	85.93	16.40	33.40	1.24	45.99
Y10			2.07	83.20	3.58	0.17	2.99	2.92	0.32	6.51	78.15	12.01	34.00	1.10	36.74
Y111			2.30	82.27	3.57	0.18	3.10	3.33	0.32	9.48	76.25	8.04	34.47	0.82	30.30
Y12			2.22	74.14	6.94	0.32	2.81	2.86	0.25	4.08	55.29	13.56	32.16	0.91	58.56
Y13			2.54	82.31	3.90	0.19	2.54	2.89	0.29	9.57	99.85	10.43	31.11	98.0	44.33
Y14			2.28	79.02	5.24	0.25	2.59	5.89	0.12	4.21	56.64	13.44	29.44	0.52	80.41
Y15			2.47	82.34	4.01	0.21	2.38	3.14	0.36	86.6	113.14	11.34	31.52	0.92	62.01
Y16	岩压在压泥出	7	2.42	84.38	4.07	0.20	1.00	3.47	0.21	9.21	86.85	9.43	25.36	0.10	98.26
Y17	火火 油火焰在	3	2.42	77.55	5.37	0.24	2.96	3.18	0.31	4.91	44.71	9.11	29.38	0.92	32.92
Y18			1.92	78.77	6.77	0.35	89.0	2.80	0.50	6.63	82.37	12.43	31.48	1.20	49.20
Y19			1.81	84.37	5.60	0.19	0.63	4.80	0.13	4.41	51.31	11.63	29.05	0.75	49.68
Y20			2.36	78.09	5.74	0.26	2.06	4.09	0.19	4.63	59.61	12.87	29.58	0.89	52.16
Y21			2.19	64.46	13.19	0.68	1.57	3.00	0.56	3.87	46.43	11.99	27.58	1.73	48.90
Y22			2.81	59.50	12.10	09.0	3.86	3.02	0.31	4.31	66.69	16.24	30.19	1.03	56.54
Y23			2.65	71.21	7.24	0.32	4.91	1.82	0.44	2.90	3.79	1.31	34.39	2.49	23.92
Y24			2.14	65.95	6.94	0.33	7.36	1.25	0.65	5.01	5.61	1.12	36.24	1.59	15.47
Y25			1.12	51.68	12.09	0.57	8.50	1.72	0.84	1.81	3.97	2.20	31.94	4.44	8.95
Y26			0.91	45.44	12.36	09.0	10.78	1.78	0.75	1.72	1.74	1.02	31.91	5.06	6.77
Y27	炭质泥岩	L4	0.59	56.76	15.92	0.79	3.48	1.89	0.94	0.93	0.53	0.57	29.73	9.01	6.51
Y28			1.41	47.06	14.04	0.71	8.53	4.19	0.74	0.91	1.13	1.24	31.49	8.48	6.63
Y29			0.98	48.55	14.55	0.71	7.75	1.87	0.75	1.56	1.29	0.83	32.38	5.46	7.88
Y30	纸质器质泥型	ŗ	0.24	52.01	16.10	0.56	4.24	1.55	0.62	0.55	0.54	0.98	29.77	12.19	66.9
Y31	77.000.000.000日	3	0.03	35.20	10.71	0.51	18.99	1.51	0.55	0.70	1.29	1.84	31.96	11.54	4.58

GEOLOGICAL BULLETIN OF CHINA

表 2 盐源地区志留系龙马溪组 CYD2 井稀土元素地球化学特征

Table 2 The REE contents of the CYD2 well samples in Silurian Longmaxi Formation from Yanyuan area

	ı																			
	品 中	品本	分段	La	Ce	\Pr	N	Sm						ХЪ	Lu			HREE	SREE	LKEE/ HREE
接続 (۲1			15.2	26.1	3.66	13.9).21	16.5		24.87	87.79	2.53
	Y2			15.9	27.6	3.89	15.3	. ,				_	Ŭ).22	18.3	67.25	27.66	94.91	2.43
		计队员对计	-	19.5	30.9	4.02	14.8							 _	0.73	23.8	73.17	34.87	108.04	2.10
	Y4	《 则唯则化有	1	24.2	46.8	6.45	23.9		•				Ŭ		0.3		108.17	35.58	143.75	3.04
	Y5			17.2	30.3	4.14	15.3								0.2	15.9	71.27	24.71	95.98	2.88
 (47) (47) (48) (41) (42) (44) (42) (44) (42) (44) (45) (45) (45) (45) (45) (45) (45	9.K			6.73	6.5	1.68	6.2	1.3							0.12	8.4	23.66	12.87	36.53	1.84
	Y7	出 子 子	5	6.47	8.9	1.27	4.4	0.82							90.0	rC	22.52	7.45	29.97	3.02
 175	Υ8	灰原池水石	77	52	57	5.94	20.8								.54			71.27	211.8	1.97
 (15. 2.2. 3.19 12.5 3.2. 1.2 1.2 2.2 1.4 2.2 2.3 1.4 2.2 2.3 1.3 1.3 1.2 2.3 1.3 1.3 1.2 2.3 1.3 1.3 1.3 1.3 1.3 1.3 1.3 1.3 1.3 1	K9			17.6	17.8	4.18	15.4).23	16.7		25.96	85.79	2.30
	710			13.5	22.5	3.19	12.5						_).18	13.6	55.68	21.34	77.02	2.61
 12.8 17.3	711			14.2	23.3	3.28	12.3			_).18	13.1	57.16	20.39	77.55	2.80
砂砂	712			12.8	17.3	3.19	11.8								0.2	11.9	48.97	19.22	68.19	2.55
変质値形光	713			12	19.9	3.06	11.6).16	11.2	50.26	18.16	68.42	2.77
投援機能減率 15 28.4 3.76 13.8 2.92 1.8 2.92 1.8 2.92 1.8 2.92 1.8 2.92 0.4 1.32 0.26 1.33 0.2 1.4 0.2 1.4 0.2 0.4 1.32 0.2 1.3 0.2 1.4 0.2 1.4 0.2 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.4 0.1 0.1 0.1 0.4 0.0 0.1 0.1 0.1 0.1 0.2	714			5.43	5.32	1.23	4.69								80.0	5.3	18.82	8.49	27.31	2.22
機能機能 4.91 1.24 2.38 9.33 1.91 1.31 1.66 0.28 1.43 0.29 1.49 0.29 0.49 0.19 0.14 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.29 1.49 0.69 1.49 0.69 0.49 0.79 <t< td=""><td>715</td><td></td><td></td><td>16.4</td><td>28.4</td><td>3.76</td><td>13.8</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>).22</td><td>14.5</td><td>80.79</td><td>23.39</td><td>90.47</td><td>2.87</td></t<>	715			16.4	28.4	3.76	13.8).22	14.5	80.79	23.39	90.47	2.87
大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大		光压在	7	8.91	12.4	2.38	9.33).13	7.1	36.24	12.56	48.8	2.89
(4) (2) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4		灰灰年灰岩石	CI	11.6	20.5	2.87	10.5						_).16	9.4	49.02	15.61	64.63	3.14
(4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4)	718			25.9	49.2	80.9	21.7						_).22	17	109.28	28.08	137.36	3.89
表近 1.56 10.9 2.1 7.71 1.55 1.26 1.38 0.23 1.21 0.24 0.69 0.14 0.67 0.14 0.67 0.14 0.67 0.14 0.75 1.32 0.28 1.21 0.28 1.21 0.24 0.75 1.24 0.69 1.82 0.24 0.75 0.24 0.75 0.24 0.75 0	719			7.65	7.6	2.26	8.93								0.1	6.1	30.02	10.58	40.6	2.84
検債 68.7 9.06 30.8 5.48 0.71 3.24 0.66 1.82 0.34 1.65 0.34 1.65 0.34 1.65 0.34 1.65 0.34 1.65 0.34 1.65 0.34 0.34 0.66 1.89 0.34 1.65 1.69 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 1.89 0.34 0.89 1.89 0.69 0.59	720			8.56	10.9	2.1	7.71	1.5).11	7.1	32.08	11.77	43.85	2.73
数质能量 L4 C5.2	721			40.4	68.7	90.6	30.8						_		.28		157.56	31.84	189.4	4.95
表质的 41.5 5.62 19.9 3.53 1.44 3.55 0.6 3.39 0.66 1.99 0.38 1.89 0.31 22.7 95.71 35.47 131.18 47.5 90 12.5 47.2 9.99 2.53 9.26 1.57 8.29 1.57 4.03 0.67 2.99 0.47 5.09 48.49 1.57 4.03 0.67 2.99 0.47 5.09 8.77 1.71 9.77 1.72 8.73 6.79 0.79 0.79 2.79 0.79 2.79 9.79 9.74 1.71 9.70 9.70 9.70 9.70 9.74 9.74 9.74 9.74 9.74 9.74 9.74 9.75 9.74 9.74 9.75 9.74 9.75 9.74 9.74 9.74 9.75 9.74 9.75 9.74 9.75 9.74 9.75 9.74 9.75 9.74 9.75 9.75 9.75 9.75 9.75 9.75 9.75	722			20.1	27.3	4.92	18.3						_).24	15.7		25.71	101.96	2.97
表质化 47.5 90 12.5 47.2 9.99 2.53 9.26 1.57 8.29 1.57 4.03 0.67 2.99 0.47 56.9 0.47 56.9 0.47 56.9 0.47 56.9 0.47 56.9 0.47 56.9 0.45 4.03 0.71 6.75 0.42 6.75 20.7 20.7 85.4 20.7 20.7 85.4 20.7 1.7 20.7 6.7 96.4 87.1 1.7 3.12 0.53 2.55 0.42 0.57 2.7 0.45 96.7 1.7 3.04 0.58 2.7 0.58 0.59 0.7 2.7 0.7 2.7 <t< td=""><td>(23</td><td></td><td></td><td>23.3</td><td>41.5</td><td>5.62</td><td>19.9</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>0.31</td><td>22.7</td><td></td><td>35.47</td><td>131.18</td><td>2.70</td></t<>	(23			23.3	41.5	5.62	19.9								0.31	22.7		35.47	131.18	2.70
表质化制 114 11.1 38.2 6.97 2.32 6.09 <th< td=""><td>724</td><td></td><td></td><td>47.5</td><td>06</td><td>12.5</td><td>47.2</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>.47</td><td></td><td></td><td>85.75</td><td>295.47</td><td>2.45</td></th<>	724			47.5	06	12.5	47.2								.47			85.75	295.47	2.45
装质混岩 L4 65.6 1.46 6.66 1.1 6.16 6.16 6.75 6.76 1.1 3.16 6.28 6.94 35.1 202.68 56.79 259.47 装质混岩 L4 65.6 1.46 65.6 1.46 65.6 1.46 65.6 1.12 5.76 1.1 3.06 0.56 2.86 0.46 32.7 289.06 56.13 345.19 47.1 95.1 1.66 1.7 5.76 1.1 3.06 0.56 0.46 32.7 289.06 56.13 345.19 49.5 1.00 1.06 3.6 7.02 2.57 1.01 2.10 2.10 2.1	725			50.1	114	11.1	38.2								0.45			48.48	271.17	4.59
炎质混岩 L4 65.6 14.6 60.8 6.2 6.4 6.1 6.2 6.7 6.2 6.7 6.2 6.7 6.2 6.7 6.2 6.7 6.2 6.7 6.2 6.2 6.3 6.2 6.3 6.2 6.2 6.2 6.3 6.2 6.2 6.2 6.3 6.2 6.2 6.3 6.3 6.2 6.2 6.3 6.3 6.2 6.2 6.3 6.3 6.2 6.2 6.3 6.3 6.3 6.2 6.2 6.3 6.3 6.3 6.2 6.3	726			46.1	98.5	10.6	37.4		_						.49			56.79	259.47	3.57
47.1 96 10 36 6.7 5.43 6.22 6.92 4.85 0.94 2.8 0.52 2.09 4.85 0.94 2.8 0.52 2.10 1.05 3.13 0.61 3.03 0.44 29.6 201.23 48.95 25.18 转成表质混岩 43.5 77.4 9.58 73.2 1.01 5.21 1.05 3.13 0.61 3.0 34 20.6.5 54.85 261.45 特质表质混岩 43.5 77.4 9.58 34.3 6.18 1.85 5.6 0.87 4.73 0.48 2.43 0.38 25.9 172.81 43.44 216.25	(27	炭质泥岩	L4	9.59	145	14.6	50.8								.46			56.13	345.19	5.15
49.5 10.6 36.9 7.02 2.58 6.32 1.01 5.21 1.05 3.13 0.61 3.03 0.49 34 206.6 54.85 261.45 特质炭质泥岩 43.5 77.4 9.58 34.3 6.18 1.85 5.6 0.87 0.87 2.55 0.47 2.43 0.38 25.9 172.81 43.44 216.25 46.皮炎 6.3 65.3 86.3 30.5 6.09 1.83 5.42 0.9 4.73 0.92 2.6 0.48 2.4 0.39 29.4 150.35 47.24 197.59	728			47.1	96	10	36	6.7	-	_	_				.44			48.95	250.18	4.11
转质炭质泥岩L543.577.49.5834.36.181.855.60.854.390.872.550.472.430.3825.9172.8143.44216.253865.38.6330.56.091.835.420.94.730.922.60.482.40.3929.4150.3547.24197.59	729			49.5	100	10.6	36.9								.49			54.85	261.45	3.77
#5]與此級的語者 L3 38 65.3 8.63 30.5 6.09 1.83 5.42 0.9 4.73 0.92 2.6 0.48 2.4 0.39 29.4 150.35 47.24 197.59		奸 田 田 田 田 田 田	u F	43.5	77.4	9.58	34.3												216.25	3.98
		的现象现化有	C	38	65.3	8.63	30.5											47.24	197.59	3.18

注:稀土元素含量单位为10~6

升的情况下,经历了由早期硫化环境—中晚期缺氧 环境—晚期弱氧化-氧化环境演化过程。

龙马溪组下部(L1~L3)多数样品落在3倍海 水附近(图 5-a)。上部(L4~L5)绝大多数样品落在 了 1 倍海水等值线和 0.3 倍海水等值线之间,表明 龙马溪晚期的古海洋与现代海水的 Mogg/Ugg值十 分接近。

沉积物中的 Mo/TOC 值可大致反映沉积水体 中的 Mo 浓度[29],可用来指示古水体的循环效率和 滞留程度^[24,27]。Mo/TOC 的相关性也显示(图 5b),龙马溪组样品均位于 Saanich 海湾与 Y 轴之间, 古海洋类似于 Saanich 海湾,滞留程度弱,水体循 环快。

4.5 热液活动

前人认为,稀土元素特征是区分热水和非热水 成因的重要指标[30-31]。通常热液流体呈现轻稀土 元素富集,低 Σ REE,无明显 Ce 异常,显著的 Eu 正 异常特征[32-33]。

龙马溪组 LREE/HREE 值在 1.84~5.15 之间, 平均为 3.06, LREE 显著富集, ΣREE 平均为 134.13× 10⁻⁶.Ce/Ce* 值平均为 0.42. 略有亏损.Eu/Eu* 值 平均为 2.81,显著富集。整体具有热液沉积特征。

在海洋热液沉积中,正 Eu 异常是其重要标 志[34]。Brookinsml[33] 指出,在 25℃和 1 bar 的条件 下,只有在中性碱性水体且为极端还原状态时,三 价 Eu3+才能还原成二价 Eu2+。随着温度的升高,溶 液中 Eu²⁺稳定性增加,只有当温度高于 250℃时, Eu2+才能稳定存在[35]。在海洋环境中,海底玄武岩 中的斜长石在高温蚀变中释放的 Eu2+是其主要来 源^[34]。在EPR 和 MAR 剖面中,受海底热液(>230℃) 影响的沉积物的 Eu/Eu*值可达 10^[27]。因此, Eu 异 常多出现在海底热液喷流口或岩浆矿物周围,而热 液与正常海水的混合,也会在距离喷流口较远的沉 积物中继承正 Eu 异常特征[36]。

CYD2 井龙马溪组 Eu/Eu* 值在 1.25~5.89 之 间,平均为2.81,由下向上逐渐变小;所测31个样品 均受热液影响明显。下部 L1~L3, Eu/Eu* 值较高, 平均值在 1.25~ 5.89 之间,至上部 L4~L5,Eu/Eu* 平均值在 1.51~4.19 之间,推测在龙马溪组后期,热 液活动减弱并受到有机质降解的影响。

需要考虑的是,元素 Ba 的化合物(如 BaO/ BaOH)的干扰和强还原环境和陆源碎屑可导致正 Eu 异常[37]。因此,对 Eu 异常进行分析时需考虑其 干扰因素。盐源盆地龙马溪组样品的 Eu/Eu*与 Ba 和Al₂O₃相关性分别为 0.18 和 0.10, 可以认为本次 样品获得的正 Eu 异常不是元素 Ba 的化合物干扰 和陆源碎屑输入导致的。

Y/Ho-Th/U 图解常被用来区分正常海水沉积 与热液沉积[36-40]。平均火成岩 Y/Ho 值在 28 左右, 正常海相沉积岩 Y/Ho 值小于 28。海相沉积岩中 Th/U 值较高, 当沉积流体来自深部地壳或上地幔 时 Th/U 值非常低 [36-37]。在 Y/Ho -Th/U 图中,高 Th/U 值、低 Y/Ho 值体现了正常海水沉积的特征, 高 Y/Ho 值、低 Th/U 值体现了受深部热液影响的 特征[40]。

在 Y/Ho-Th/U 图解(图 6)中,龙马溪组下部 (L1~L3)样品点均落在与壳源热液及海底热水注 入的区域,与塔东上寒武统[38] 及肖尔布拉克寒武 系[39] 样品相似,龙马溪组上部(L4~L5)样品点均落 在正常海水沉积或海底热水与正常海水混合的区 域,与塔东下寒武统[38]和塔西北中寒武统[40]样品相 似。表明龙马溪组早期沉积受壳源热液或海底热 水注入影响较大,晚期沉积受海底热水注入影响较 大,这与 Eu/Eu*异常分析结果一致。

Eu 异常及 Y/Ho-Th/U 图解(图 6)表明,盐源 盆地志留纪早期古海洋遭受了强烈的热液活动影 响,这期热液事件与康滇古陆早期演化有关。从中 奥陶世开始,康滇古陆进入构造活跃期,与之相伴 生的背斜轴部地带先成的基底断裂发生张性松驰。 沿初始张裂带出现加里东晚期串珠状小型超基性 岩体群的侵位活动(400±20 Ma)[41]。上地幔物质 的挤入造成了规模较大且持续的热液活动。而康 滇古陆西侧志留纪早期沉积物中热液成分的广泛 存在是地壳隆升、构造活跃最直接的证据。

优质烃源岩发育模式

优质烃源岩以有机质高度富集为主要特征。 控制海相地层中有机质富集的主要因素是生物生 产率、保存条件、沉积速率等[42]。

龙马溪组中陆源碎屑含量由 L1~L5 逐渐增加。 指示下部受陆源碎屑影响较小,随着构造隆升的逐 渐加强,陆源碎屑的注入逐渐增强。作为稀释剂直 接降低了有机质的含量,对有机质保存造成不利 影响。

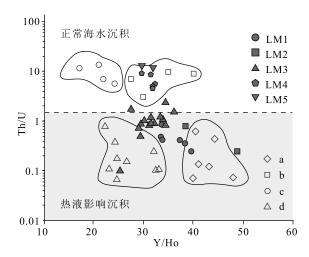


图 6 盐源地区 CYD2 井志留系龙马溪组 Y/Ho-Th/U 协变图解

Fig. 6 Y/Ho-Th/U covariation analysis for samples of CYD2 well Longmaxi Formation a—肖尔布拉克寒武系;b—塔西北中寒武统;c—塔东下寒武统;d—塔东上寒武统

Ce/Ce*值表明,龙马溪组整体为海平面持续上升的过程,到 L4 中部达到最大,但在上升过程中也存在短时间的海平面下降。Ce/Ce*与 TOC 相关图(图 7-a)显示,龙马溪组下部(L1~L3)海侵初期,水体逐渐加深,此时 TOC 含量高,有机质丰度较大;上部(L4~L5)海侵持续,此时 TOC 含量较低,有机质丰度较小。

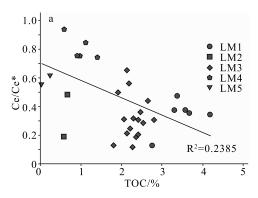
V/Sc、Th/U与TOC图解(图8)显示,龙马溪组下部(L1~L3) V/Sc值平均为50.98, Th/U值平均为0.87,为硫化-缺氧环境,此时TOC平均为2.45%,优质烃源岩发育;上部(L4~L5) V/Sc值平均为6.90, Th/U值平均为8.03,为弱氧化-氧化环

境中,TOC 平均为 0.75%,优质烃源岩不发育。表明缺氧条件是有机质聚集的主控因素之一^[43]。其原因在于,底水含氧量低或缺氧的地方,厌氧细菌对有机物的降解作用受到阻碍,有机质才得以保存。

近年的研究成果显示,海底热液流体活动对沉积有机质的富集也有明显的控制作用。如华南晚震旦世、早寒武世黑色岩系与海底热液流体活动或海底火山活动有关[44]。Eu/Eu*与TOC相关图(图7-b)显示,龙马溪组下部(L1~L3)Eu/Eu*值平均为2.81,正异常显著,热液影响明显,此时TOC平均为2.25%,为优质烃源岩富集层位。上部(L4~L5)TOC平均为0.58%,Eu/Eu*值平均为1.83,正异常,热液影响较弱,此时TOC平均为0.75%,优质烃源岩不发育。表明热液活动与有机质聚集有很强的相关性。事实上,热液活动主要是通过影响古海洋氧化还原条件,间接影响有机质聚集。

海洋盆地的局限程度与海平面变化和地形与构造因素相关^[27]。志留纪龙马溪组沉积初期(L1),康滇古陆进入相对活跃状态。地壳发生差异隆升,在 L1 中期,海平面达到短期的高值,此时陆源碎屑输入加强,但整体为小型半滞留海湾,水体受限,陆源碎屑少量输入。热液流体将大量还原性气体H₂S、CO₂、CH₄等注入海水,水体中存在游离的 H₂S,整体为半局限海湾的硫化环境(图9)。造成 Mo 的显著富集,U 的普通富集,有机碳的高度富集,形成龙马溪底部优质烃源岩。

龙马溪组沉积早期(L2),构造活动减弱至稳定阶段,海侵规模突然加大,新鲜海水大量注入使海水硫化环境发生变化,整体为半开阔的缺氧-弱氧



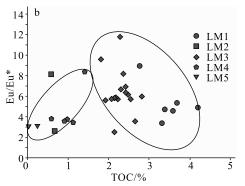


图 7 盐源地区 CYD2 井志留系龙马溪组 TOC-Ce/Ce*图解(a)和 TOC-Eu/Eu*图解(b)

Fig. 7 The correlation diagrams of TOC-Ce/Ce * (a) and TOC-Eu/Eu * (b) for samples of CYD2 well Longmaxi Formation in Yanyuan area

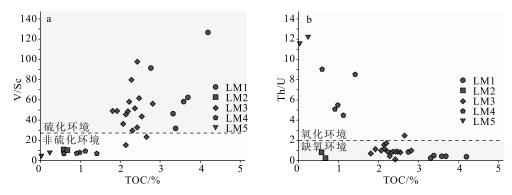
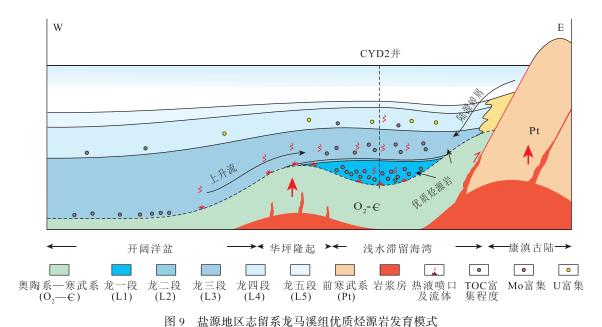


图 8 盐源地区 CYD2 井志留系龙马溪组 TOC-V/Sc 图解(a)和 TOC-Th/U 图解(b)

Fig. 8 The correlation diagrams of TOC-V/Sc(a) and TOC-Th/U(b) for samples of CYD2 well Silurian Longmaxi Formation in Yanyuan area



The development pattern of high-quality source rocks of Silurian Longmaxi Formation in Yanyuan area

化环境,陆源碎屑极少,钙质含量增加。出现薄层 泥灰岩沉积。Mo 和 U 均普通富集,有机碳含量降 低。此时,为志留纪龙马溪组早期古海洋由硫化环 境向缺氧环境转换的关键时期。

龙马溪组沉积中期(L3),构造活动相对稳定,但热液流体活动加强,沉积物受热液的影响增大,海侵规模持续扩大,陆源碎屑逐渐加强,整体为半开阔的缺氧环境。上升流开始活跃,大量营养物质迅速增加,生物繁盛,水体氧化还原条件发生强烈变化,Mo向沉积物的转移以Fe(Ⅱ)-Mo(Ⅵ)硫化物矿物的纳米颗粒形式直接发生[45],从而显著增强Mo元素从硫化水柱向沉积物的转移速率。造成Mo的显著富集,U的普通富集,有机碳的高度富

集,形成龙马溪中下部优质烃源岩。

志留纪龙马溪组沉积晚期(L4~L5),热液流体活动减弱,但海侵规模进一步加大,陆源碎屑大量注入,整体为半开阔的缺氧-弱氧化环境(图9)。造成 U 的显著富集,Mo 的普通富集。在此环境中有机碳富集降低,形成龙马溪组上部烃源岩。

构造的相对活跃使地壳发生差异隆升,形成半滞留海湾地形,同时热液流体注入大量还原性气体使初期海水硫化。随着海侵持续,海平面逐渐升高,水体快速循环,上升流活跃,地形限制作用减弱,由滞留海湾逐渐演化为开阔洋盆。整体而言,盐源地区志留纪龙马溪期古海洋环境受到构造因素及海平面变化的影响,构造因素控制了热液活动

及早期地形特征,进而控制了初期水体地球化学特征及海盆局限程度,影响了初期—早期古海洋氧化还原环境及有机质的富集,对陆源碎屑的影响较小,而海平面持续变化控制了古海洋的持续演化过程,进而控制了早期—晚期的古海洋氧化还原环境及有机质的富集。这为确定盐源地区志留系优质烃源岩发育层位提供了依据。

6 结 论

- (1)盐源地区龙马溪组自下而上可分为 5 段 (L1~L5)。其中,下部(L1~L3)以发育黑色炭质硅质泥岩为主,有机碳发育,为优质烃源岩发育层段。
- (2)盐源地区龙马溪整体沉积于滞留程度弱、较开阔的海洋环境。早期一中期(L1~L3)沉积于为滞留程度较高的硫化环境一滞留程度较低的缺氧环境中,造成 Mo 的显著富集,U 的普通富集,有机质高度富集,形成优质烃源岩发育的良好环境。晚期(L4~L5)沉积于滞留程度弱、缺氧—弱氧化的环境中,U 显著富集,Mo 普通富集。
- (3)盐源盆地志留系龙马溪组具有轻稀土元素显著富集、Ce 略亏损、Eu 显著富集的热液沉积特征,表明志留纪早期古海洋遭受了强烈的热液活动影响,且与康滇古陆早期演化有关。
- (4)康滇古陆早期构造演化造成了强烈的热液活动和差异隆升,控制盐源地区志留纪龙马溪初期古海洋氧化还原特征及海盆局限程度,而海平面持续上升控制古海洋的持续演化过程。志留纪早期古海洋氧化还原特征、海盆局限程度及活跃的上升流控制早期有机质的富集,形成早志留世优质烃源岩。因而,古构造演化和海平面变化共同控制了盐源地区志留纪龙马溪期古海洋环境及优质烃源岩的形成和分布。

致谢:野外工作和文章撰写中得中国地质调查 局成都地质调查中心张娣、张茜高级工程师的热忱 帮助。感谢审稿专家提出建设性的修改意见。

参考文献

- [1] 郭旭升.涪陵页岩气田焦石坝区块富集机理与勘探技术[M].北京: 科学出版社, 2014.
- [2] 陆扬博,马义权,王雨轩,等.上扬子地区五峰组-龙马溪组主要地质事件及岩相沉积响应[]].地球科学,2017,42(7):1169-1184.
- [3] 戎嘉余.上扬子区晚奥陶世海退的生态地层证据与冰川活动影响[J]. 地层学杂志,1984,8(1):19-29.

- [4] 陈旭,戎嘉余,周志毅,等.上扬子区奥陶—志留纪之交的黔中隆起和宜昌上升[J].科学通报,2001,46(12):1052-1056.
- [5] 严德天,王清晨,陈代钊,等.扬子及周缘地区上奥陶统—下志留统 烃源岩发育环境及其控制因素[J].地质学报,2008,82(3): 321-327.
- [6]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,2015,36(12): 1470-1483.
- [7] 郑宇龙,牟传龙,王秀平,等.四川盆地南缘五峰组-龙马溪组沉积地球化学及有机质富集模式——以叙永地区田林剖面为例[J].地球科学与环境学报,2019,41(5):541-560.
- [8] 甘玉青,王超,方栋梁,等.四川盆地焦石坝地区五峰-龙马溪组页岩元素地球化学特征及对页岩气开发的意义[J].石油实验地质,2018,40(1):78-89.
- [9] 张茜,王剑,余谦,等.康滇古陆西侧龙马溪组黑色页岩地球化学特征及其地质意义[]].沉积与特提斯地质,2017,37(1):97-107.
- [10] 王正和,邓敏,程锦翔,等.康滇古陆西侧断裂及岩浆活动对油气保存条件的影响: 以盐源地区为例[J]. 地球科学, 2018, 43(10): 3616-3624.
- [11] Pearce C R, Coe A L, Cohen A S. Seawater redox variations during the deposition of the Kimmeridge ClayFormation, United Kingdom (Upper Jurassic): Evidence from molybdenum isotopes and trace metal ratios[J]. Paleoceanography, 2010, 25(4): PA4213.
- [12] 钟康惠,刘肇昌,施央,等.盐源-丽江构造带是新生代陆内造山带[J]. 地质学报,2004,78(1): 36-43.
- [13] 胡受权,郭文平.云南宁蒗地区菱形构造格局及其联合构造型式[J]. 矿物岩石,1995,15(4):93-99.
- [14] 唐若龙.木里-盐源推覆构造特征与金铜、铅锌的成矿关系[J].四 川地质学报,1987,7(2):5-11.
- [15] 林宝玉,苏养正,朱秀芳,等.中国地层典·志留系[M].北京: 地质 出版社,1998.
- [16]何卫红,唐婷婷,乐明亮,等.华南南华纪—二叠纪沉积大地构造演化[J].地球科学,2014,39(8):929-953.
- [17]四川省地质矿产局.四川省区域地质志[M].成都: 地质出版社, 1991: 114-136.
- [18] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution: Blackwell [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1985, 42: 196–197.
- [19] McLennan S M.Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2001, 2: 10-21.
- [20] Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 1994, 350: 194–203.
- [21] McLennan S M.Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21: 170–182.
- [22] 张汉文.秦岭泥盆系的热水沉积岩及其与矿产的关系——概论 秦岭泥盆纪的海底热水作用[]].中国地质科学院西安地质矿产

- 研究所所刊,1991:15-42.
- [23] 余瑜,林良彪,高健,等.川东南中二叠统茅口组硅质岩地球化学 特征及形成环境[J].吉林大学学报(地球科学版),2015,(S1):921.
- [24] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas type cyclothems[J].Chemical Geology, 2004, 206: 289-318.
- [25] Algeo T J, Tribovillard N. Environmental analysis of paleoceano graphic systems based on molybdenum uranium covariation []]. Chemical Geology, 2009, 268: 211-225.
- [26] Tribovillard N, Algeo T J, Baudin F. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-applications to Mesozoic paleoceanography[J]. Chemical Geology, 2012, 324: 46-58.
- [27] 汤冬杰, 史晓颖, 赵相宽, 等. Mo-U 共变作为古沉积环境氧化还 原条件分析的重要指标——进展、问题与展望[J].现代地质, 2015,(1):1-13.
- [28] Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview [C]//Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia. Geological Society Sepcial Publications, London, 1991, 58: 1-24.
- [29] Tribovillard N, Du Chatelet E A, Gay, Aurélien, et al. Geochemistry of cold seepage- impacted sediments: Per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment? [J]. Chemical Geology, 2013, 340: 1-12.
- [30] Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, et al. Characterisation of Early Archaean Chemical Sediments by Trace Element Signatures[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2004, 222(1): 43-60.
- [31] Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. Geochemical Implications of Rare Earth Element Patterns in Hydrothermal Fluids from Mid-Ocean Ridges [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1994,58(23):5105-5113.
- [32] 杨宗玉,罗平,刘波,等.早寒武世早期热液沉积特征: 以塔里木盆 地西北缘玉尔吐斯组底部硅质岩系为例[J].地球科学,2019,44 (11):3845-3870.
- [33] Brookins D G. Aqueous geochemistry of rare earth elements [C] // Lipin B R, MeKay G A, eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare

- Earth Elements. Reviews in Minerology. Minerological Society of Amefica. 1989, 21: 221-225.
- [34] 樊奇, 樊太亮, 李一凡, 等. 塔里木地台北缘早寒武世古海洋氧化-还原环境与优质海相烃源岩发育模式[I].地球科学,2020,45(1): 1 - 31.

GEOLOGICAL BULLETIN OF CHINA

- [35] Kamber B S, Bolhar R, Webb G E. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas[J]. Precambrian Research, 2004, 132, 379-399.
- [36] McLennan S M, Taylor S R. Th and U in sedimentary rocks crustal evolution and sedimentary recycling [J]. Nature, 1980, 285 (5767): 621-624.
- [37] McLennan S M, Taylor S R. Sedimentary rocks and crustal evolution tectonic setting and secular trends[J].Journal Geology, 1991, (1): 1-21.
- [38] 陈永权,蒋少涌,周新源,等.塔里木盆地寒武系层状硅质岩与硅 化岩的元素、 δ^{30} Si、 δ^{18} O 地球化学研究[J].地球化学, 2006, 39 (2):159-170.
- [39] 于炳松,陈建强,李兴武,等.塔里木盆地肖尔布拉克剖面下寒武 统底部硅质岩微量元素和稀土元素地球化学及其沉积背景[J]. 沉积学报,2004,22(1):59-67.
- [40] 李庆,胡文瑄,张军涛,等.塔里木盆地西北缘中寒武统硅质岩特 征与形成环境[J].矿物学报,2010,30(3): 293-302.
- [41] 骆耀南. 康滇构造带的古板块历史演化[J]. 四川地质学报, 1982, (2):52-53.
- [42] 夏威, 于炳松, 孙梦迪. 渝东南 YK1 井下寒武统牛蹄塘组底部黑色 页岩沉积环境及有机质富集机制[]].矿物岩石,2015,35(2):70-80.
- [43] Loucks R G, Ruppel S C. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 579-601.
- [44] 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.
- [45] Helz G R, Elvira Bura Naki, Mikac N, et al. New model for molybdenum behavior in euxinic waters [J]. Chemical Geology, 2011,284(3/4):323-332.