贵州紫云地区早石炭世黑色岩系地球化学特征及油气地质意义

何 犇1,2,卢树藩1,代雅然1,符宏斌1,罗香建1,刘国栋1

(1. 贵州省地质调查院,贵州 贵阳 550081;2. 自然资源部基岩区矿产资源 勘查工程技术创新中心,贵州 贵阳 550081)

[摘 要]为了深入探讨贵州紫云地区早石炭世黑色岩系的沉积环境、海平面变化及有机质富集规律,笔者针对该地区早石炭世打屋坝组进行系统采样,重点进行元素地球化学和有机地球化学特征分析。通过结合研究区打屋坝组泥页岩 $\delta Ce_{\delta} \delta Eu_{\delta} V/(V+Ni)_{\delta} Sr/Ba 等值和前人研究成$ 果进行分析,认为紫云-长顺一带早石炭世打屋坝组沉积环境为还原环境-弱氧化环境,沉积相为槽盆边缘斜坡相→槽盆相;通过分析研究区打屋坝组泥页岩稀土元素地球化学参数及 TOC 值 $的垂向变化,认为 <math>\delta Ce$ 值越小, $\delta Eu_{\delta} REE$ 值越大,则海平面升高,水体越深,TOC 值越高,有机 质越富集,反之亦然。同时结合打屋坝组岩性的垂向变化,研究区早石炭世打屋坝组垂向上自 下而上主要经历了海退-海进-海退的过程;根据 $\delta Ce_{\delta} \delta Eu$ 等值及 $\omega(La) N/\omega(Yb) N 与 <math>\omega$ (SREE)关系图解,认为研究区打屋坝组母岩主要为花岗岩与沉积岩的混合,推测物源来自于北 东侧的雪峰山隆起区和北侧的黔中隆起区,沉积于被动大陆边缘;结合研究区打屋坝组泥页岩 有机地球化学参数和黔紫页 1 井含气性、气测录井资料,认为研究区打屋坝组一段为优质页岩 层段,具备良好的页岩气地质条件和勘探开发潜力,研究区南西部(侧)更有利于有机质富集,可 作为下一步页岩气勘探工作方向。

[关键词] 早石炭世; 打屋坝组; 贵州紫云; 地球化学; 沉积环境; 海平面; 有机质 [中图分类号] P618.13; P534.45; P588.2; P59 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943 (2022) 04-332-10

黑色岩系主要形成于缺氧海相沉积环境中, 往往与地球演化过程中大洋缺氧事件有关,是地 质历史时期演化过程中重要的沉积产物(高振敏 等,1997),同时,黑色岩系也是重要的页岩气目标 层位。近年来,页岩气勘探取得一系列重大突破 (安亚运等,2015;卢树藩等,2016;苑坤等, 2017),使得黑色岩系受到广泛关注。

贵州西南地区打屋坝组为一套沉积于早石炭 世的海相黑色岩系。近年来,该套黑色岩系的能 源资源潜力逐渐被众学者关注。有学者对黔西南 地区早石炭世打屋坝组页岩气地质条件、成藏条件及勘探前景进行了初步评价(苏慧敏等,2017; 李治等,2017;张海全等,2016;张海全等,2017; 陈榕等,2019),并在贵州西南地区取得了一系列 单井突破(安亚运等,2015;卢树藩等,2016;苑坤 等,2017)。此外,贵州紫云地区的黔紫页1井 (QZY1井),目的地层为打屋坝组,该井气测和含 气性较好,但目前对该地区打屋坝组元素地球化 学研究略显不足。虽然已取得了勘探突破,但其 黑色页岩沉积环境与有机质富集规律尚不清楚,

[[]收稿日期]2022-08-22 [修回日期]2022-10-26

[[]基金项目]贵州省紫云地区下石炭统打屋坝组沉积环境及烃源岩特征研究(2019 黔地矿科合 32 号);贵州威宁-赫章地 区石炭系烃源岩特征及页岩气成藏研究(2021 黔地矿科合 9 号);贵州关键页岩气目的层成藏条件对比研究(2021 黔地 矿科合 6 号)。

[[]作者简介]何犇(1991—),男,工程师,硕士,主要从事页岩气勘查研究工作。

[[]通讯作者]卢树藩(1984—),男,高级工程师,博士,主要从事页岩气勘查研究工作。

· 333 ·

制约了该地区页岩气勘探开发。因此,本次笔者 通过对贵州紫云地区打屋坝组黑色岩系开展有 机、元素地球化学研究,试图揭示其沉积环境、海 平面变化及有机质富集规律,为下一步页岩气勘 探开发提供参考。

1 区域地质概况

研究区区域构造位置位于江南复合造山带之 右江裂谷-前陆盆地区与黔南坳陷区的接触带 (图1)。加里东期为华南板块稳定发育期,该时 期黔南、黔西南等地呈南东低北西高的地势;海西 期为伸展裂陷发育期,在强烈的拉张应力背景下, 泥盆纪开始形成北西向展布的裂陷,裂陷底部开 始沉积黑色岩系,早石炭纪延续,晚石炭世之后黑 色岩系不发育,以碳酸盐岩沉积为主(张海全等, 2016,2017)。而伴随早泥盆世伸展裂陷开始形 成,海水从广西侵入到贵州裂陷内,至早泥盆世中 期,海水开始漫上上扬子台地,泥盆纪和石炭纪海 面升降频繁,赫章、普定、清镇、黄平、丹寨一线以 北、以东常因为海平面下降而暴露地表,该线以 南、以西为连续沉积区,裂陷盆地内部除深水原地 的泥质、硅质和碳酸盐沉积物外,还发育有以钙质 浊流为主的沉积物(何犇,2019)。



本次研究剖面位于紫云县罗岗乡,实测剖面 露头资料显示,目标地层打屋坝组底部整合于睦 化组灰色薄-中厚层状泥质生物屑灰岩之上,顶部 整合于南丹组灰色中厚层泥质泥晶灰岩之下。根 据岩性组合特征不同可将打屋坝组分为两个岩性 段。第一段以黑色泥页岩为主,夹深色泥质灰岩、 砂屑灰岩,黑色泥页岩占整体 80%左右,水平层理 发育,沉积厚度为 160 m;第二段岩性为黑色泥页 岩与砂屑灰岩、泥质灰岩、生物屑灰岩交替出现, 沉积厚度为 108 m。该剖面打屋坝组自下而上岩 石钙质、砂质成分有所增加,整套地层中常见滑塌 滑移沉积构造,说明在打屋坝组沉积时期总体为 海退过程,且在紫云罗岗一带地形具有一定坡度。

2 样品采集与分析方法

样品采于贵州紫云县罗岗乡打屋坝组实测剖 面,剖面总厚 315 m,其中打屋坝组厚 268 m。采 集新鲜且具代表性岩石样品 26 件进行有机质丰 度分析、6 件进行有机质热演化分析、19 件进行微 量元素分析、13 件进行稀土元素分析,以上样品 前处理及测试均由重庆泛嘉晟禾工程技术检查有 限公司实验室完成。

采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定 样品的稀土元素、微量元素含量,准确称取 25 mg 或 50 mg 试料于封闭溶样器的内罐中,加入1 mL 氢氟酸(p1.16 g/mL)、0.5 mL 硝酸(p1.42 g/mL) 密封,将溶样器放入烘箱中,加热24h,温度控制 在 185 ℃±5 ℃左右。冷却后取出内罐,置于电热 板上加热蒸至近干,再加入0.5 mL 硝酸(ρ1.42 g/ mL)蒸发近干,加入5mL硝酸(1+1),再次密封, 放入烘箱中,130℃加热3h,冷却后取出内罐,将 溶液定量转移至塑料瓶(容积 25 mL 或 50 mL) 中。用水稀释,定容至25 mL(或50 mL),摇匀,此 溶液直接用于 ICP-MS 测定。测试所得数据结果 以 ug/g 为单位,分析精度优于 5%。有机质丰度测 试仪器为美国 Leco CS-200 碳硫测定仪,将岩样磨 碎至粒径小于 0.2 mm 的样品,用天平称取 0.01 ~ 1.00g 岩样于坩埚中,然后将坩埚按顺序放入瓷盘

中,沿容器壁加入1:7(体积比)盐酸,将瓷盘放入 60℃~80℃的水浴锅中加热2h以上,直到反应完 全为止,将盛放洗净酸液样品的瓷盘放入电热恒温 干燥箱内,于60℃~80℃以内将样品烘干待用,分 别向烘干的样品坩埚中加入铁屑助熔剂约1.0g, 钨粒助熔剂1.0g,将瓷坩埚放在感应炉的坩埚托 架上,并开始分析,从而测出有机碳(TOC)的含量; 有机质热演化采用镜质体反射率法。

3 实验结果

3.1 稀土元素特征

研究区稀土元素分析结果表明(表 2),研究 区打屋坝组稀土总量(ΣREE)为(134.55~ 196.06)×10⁻⁶,平均值为163.88×10⁻⁶,较北美页 岩稀土总量(173.21×10⁻⁶)略低。

研究区打屋坝组 Σ LREE/ Σ HREE 值在 7.63 ~ 13.33 之间,平均值为 10.23,较北美页岩 Σ LREE/ Σ HREE 值(7.5)略高,轻稀土元素相对 富集。 δ Eu、 δ Ce 值的变化可以示踪沉积环境、构 造背景和物源(杨剑等,2005),研究区打屋坝组 δ Eu 值为 0.75 ~ 1.01,平均值为 0.85,略小于 1; δ Ce 值为 0.75 ~ 0.98,平均值为 0.84(表 2),略 小于 1,Eu、Ce 异常较弱。经北美页岩标准化后, 模式图曲线表现为整体略向右倾斜,轻稀土较重 稀土相对富集特征(图 2)。





表1 中国南方黑色页岩成熟阶段划分标准(据中石化研究院,2005)

Table 1 Mature stage classification standard of black shale in south area of China (after RIPP, 2005)

	8				· · · ·	<i>'</i>
成熟阶段	未熟期	成熟	高成熟	过成熟早期	过成熟晚期	变质期
Ro(%)	<0.5	0.5-1.3	1.3-2	2-3	3-4	>4
成烃阶段	生物气	成油期	凝析油-湿气	干	气	生烃终止

				表 2	贵州紫云地	区早石炭也	<u> </u>	希土元素分	析结果及桰	Ⅰ关参数(×1	10-e) ⁽¹⁾				
		Table 2	REE analy:	ses and relev	ant paramet	ers for the e	arly Carboni	iferous Dawı	uba formatio.	n in Ziyun a	trea of Guizh	hou province	$(\times 10^{-6})$		
样品号	SP1-4H1	SP1-6H1	SP1-8H1	SP1-12H1	SP1-14H1	SP1-15H1	SP1-19H1	SP1-22H1	SP1-23H1	SP1-33H1	SP1-35H1	SP1-37H1	SP1-45H1	平均值	NASC
La	44. 27	40.42	44.91	32.30	34.69	31.20	36.11	42.35	48.62	37.20	42.52	30. 53	28.17	37.95	32.00
Ce	71. 25	64.79	72. 75	52.70	58.88	56.91	60.15	73. 13	81.18	80.07	81.98	62.74	57.70	67.25	73.00
Pr	9.12	8.81	9.05	6.74	7.21	6.51	7.46	8. 64	10.01	8.54	9.48	7.04	6.23	8.06	7.90
Nd	34. 21	33.01	33. 85	25.20	27.00	25.44	27.99	31. 32	36.14	32. 93	34.23	27.70	24. 26	30.25	33.00
Sm	5.64	5.49	5.05	4.27	4.59	4.58	4. 75	4.85	5.34	5.76	5.34	5.36	4.43	5.03	5.70
Eu	1.21	1.10	0.82	0.73	0.78	0.75	0.85	0.79	1.04	0.95	0.98	0.95	0.76	0.90	1. 24
Gd	5.19	4.97	3.92	3.72	4.09	4.23	4.20	3. 63	3.85	4. 76	4.16	5.04	4.26	4.31	5.20
$_{\mathrm{Tb}}$	0.85	0.80	0.72	0.60	0.65	0.53	0.65	0.57	0.63	0.65	0.77	0.70	0.63	0.67	0.85
$\mathbf{D}\mathbf{y}$	4.24	4.12	2.97	3.12	3.44	3.12	3.30	2. 93	2.85	4.09	3.46	4.41	4.11	3.55	5.80
Ho	0.94	0.90	0.68	0.68	0.68	0.60	0.70	0.67	0.67	0.80	0.87	0.84	0.84	0.76	1.04
Er	1.85	1.86	1. 73	1.80	1.85	1.93	1.98	2. 32	2.51	2. 63	2.63	2. 78	2.66	2.19	3.40
Tm	0.29	0. 26	0. 25	0.26	0.31	0.27	0. 28	0.34	0.36	0.38	0.38	0.39	0.39	0.32	0.50
$\mathbf{Y}\mathbf{b}$	2.22	2.16	1.96	2.10	1.87	1.85	1.99	2.36	2.45	2. 64	2.73	2.70	2.66	2. 28	3.10
Lu	0.31	0. 29	0. 26	0.33	0. 29	0.27	0.30	0.34	0.41	0.38	0.43	0.44	0.39	0.34	0.48
ZREE	181.59	168.98	178.92	134.55	146.33	138. 19	150.71	174. 24	196.06	181.78	189.96	151.62	137.49	21.01	173. 21
LREE	165.70	153.62	166.43	121.94	133.15	125.39	137.31	161.08	182. 33	165.45	174. 53	134.32	121.55	163.88	152.84
HREE	15.89	15.36	12.49	12. 61	13. 18	12. 80	13.40	13. 16	13.73	16.33	15.43	17.30	15.94	144.40	20.37
ΗЛ	10.43	10.00	13. 33	9.67	10.10	9.80	10.25	12. 24	13.28	10. 13	11.31	7.76	7.63	14.12	7.50
δCeN	0.77	0.75	0.79	0.78	0.81	0.87	0.80	0. 83	0.80	0.98	0.89	0.93	0.95	10.23	
δEuN	0.98	0.92	0.81	0.80	0.79	0.75	0.84	0. 83	1.01	0.80	0.91	0.80	0.77	0.84	
(La/Yb)N	1.93	1.81	2. 22	1.49	1.80	1.63	1.76	1.74	1.92	1.37	1.51	1.10	1.03	1.59	
注: ①L/	H 为轻、重利	希土含量的比	;值;&Ce=Cel	N/(LaN×PrN)	$1^{1/2}$; $\delta Eu = Eu$	N/(SmN×Gd	N) ^{1/2} ; CeN,L	aN, PrN, EuN	N,SmN,GdN,	YbN 等值取:	北美页岩(N/	ASC)稀土元素	素质量分数标	准化。	
测试单(立:重庆泛嘉	晟禾工程技?	木检查有限么	同人											

第4期

• 335 •

	 素系数). 66). 93	. 98	1. 29). 74	5.31). 72	2. 26	1. 72	2.76). 37	1.42). 20	. 59	1.05	. 89). 61	3. 18). 27). 94	. 99	1. 35	1.44	2.11). 41). 56	1. 02	2.40	2.01	. 79	2.39						15H1	07 0
	き丰度 富	00 (). 00 (3.00	00.0) 00 (.40	. 60	. 10	. 70	.80). 00 (, 00.	0.00 (00.00	0. 00	30). 00 (50) 00	f 00 (3.00	. 09.	.40	00 -) 00 () 00 (40	.30	.20	. 10 (. 70					\sim	38H1 -	0 65
0_{-e})	9值 地壳	83 18	19 11(21 78	25 13(14 19	43 1.	16 1.	49 1.	32 1.	03 5.	38 39	82 21	54 130	5.33 64(63 14	45 1.	34 48(77 1.	22 63	58 94	80 18	81 0.	57 0.	34 12	15 25	46 85	43 1.	12 1.	40 0.	J8 0.	37 1.	75	35			$(\times 10^{-6})$	37H1	50
ice(×1	新平 IHI	2 11.	102	5 76.	6 167.	5 14.	7.4	1.	5.	5.	2 16.	7 143.	7 92.	4 255.	93 3 805	8 146.	5.	3 293.	4	I 17.	4 88.	17.	0.8	0.	25.	10.	(1.4	33	0.4	0.0	4.(.0	2.(ovince(36H2	00 0
ı provin	11 SP1-45	10.92		75.70	213. 3	16.3	7.58	1.13	2.74	3.26	14.52	140.4	54.5	106.7	5 4 500.	202.1	2.14	150.7	5.57	19.6	99.2	I	0.22	0.36	43.97	7.29	54.4(Ι	2.68	0.43	I	I	0.79	1.07			zhou pr	36H1	0.01
Guizhou	SP1-37F	12.10		44. 15	205.01	16.26	5.84	1.17	4.84	3.29	17.80	141.58	88. 29	155.12	4 494. 9	150.66	2.09	267.48	5.60	15.96	71.35	I	0.18	0.36	36.06	9.76	54.39	Ι	2.68	0.29	I	I	0.73	1.89	1		of Gui	35H1	0.61
rea of (SP1-36H1	14.11	103.39	75.79	210.73	16.69	7.94	1.27	1.77	2.52	16.62	36.30	90.26	286.80	4 746.28	154.80	2.44	291.60	I	14.52	126.42	19.84	0.36	0.90	29.75	10.88	41.19	1.19	1.83	0.23	0.09	4.15	0.79	8.03	1		ın area	33H1	0.62
Ziyun a	91-35H1	14.39	115.61	88.67	216.76	17.75	9.01	1.54	2.83	3.58	21.33	188.76	102.00	129. 14	097.74	179. 17	Ι	I	Ι	12. 34	76. 65	21.39	0.59	0.53	27.82	8.71	35.85	1. 28	1.87	0.12	0.11	5.33	0.83		1	10^{-6})	in Ziyı	31H1	0 65
ous in 1	1-33H1 SI	2.80		69 .1	85.06	8.37	6.68	1. 22	6. 03	3.14	7.45	66.31	22. 74	99.44	160.96 5	79.98	2.80	79.11	4.80	5.75	8.46	Ι	0.09	0.36	5.00	3.42	4.78	Ι	3.54	0.32		T	0.74	1.68	1	参数 (×	iiferous	25H1	72.0
bonifer	31H1 SP1	17 1	.34	49 5	. 18	25 1	91	37	81	33	83 1	38 10	95 11	.00	5.92 51	. 10	85	.00	1	88 1	25 6	33	58 (74 0	54 3	27 1	66 6	47	67	20	60	16	84	66		₹相关	Carbon	24H1	01 0
rly Carl	4H1 SP1-	5 15.	4 178	21 76.	96 240	0 20.	5 7.	5 1.	5 1.	7 2.	8 16.	72 40.	30 72.	20 293	00 4 94	05 200	5	242	1	4 13.	6 65.	8 19.	7 0.	1 0.	9 22.	8 11.	4 38.	7) I.	.0	.0	4.4	5 0.	5.		结果及	Early	23H2	0.06
n of ea	11 SP1-2/	12.4	98.5	104.	170.5	16.7	8.70	1. 3.	3.00	3.0	17.8	236.	106.	211.2	7 3 821.	164. (I	I	Ι	20.2	86.3	20.3	0.4	0.5	14. 3	10.7	53.2	1.5	0.6	0.0	0.0	4.8	0.75			学分析	ation of	23H1	7.06
ormatio	SP1-22I	12.73	99. 23	102.43	164.27	15.73	9.72	1.63	2.65	2.76	17.57	240.68	89.80	217.14	3 389. 2	141.26	Ι	Ι	Ι	23.57	94.36	19.65	0.59	0.54	21.03	13. 26	73.32	1.31	0.74	0.11	0.09	4.77	0.66			地球化	a Form	22H1	1 01
wuba f	SP1-19H1	12.07	95.79	72.57	160.65	15.09	6.75	1.22	2.26	2.43	17.39	183.81	74.90	462.88	3 377.58	107.94	I	I	I	16.89	108.37	14.63	0.59	0.46	22.41	11.23	52.13	1.22	0.61	0.13	0.09	3.80	0.67			且有机 [;]	Dawub	20H1	1 12
s in Da	P1-15H1	6.57		61.70	121.78	10.70	6.04	0.79	2.26	2.32	10.33	196.18	63.38	492.07	000.85	97.31	2.01	502.73	3.10	15.46	35.26	I	0.31	0.36	32.01	8.62	48.41	Ι	1.82	0.16	I	I	0.67	2.56		「屋坝纟	stry in	19H1	1 61
lement	-14H2 SI	8.84	2. 19	3.41	2. 38	3.31	H. 11	32	l. 58	2. 14	3. 32	9.26	0.16	33. 20	91.44 3	1.68	1.49	0.80	I	7.58	2. 27	0.80). 13). 70	9.66	5. 15	9.62	. 09). 73). 06). 04	. 99). 79	7. 11		炭世打	ochemi	16H1	75 0
trace e	14H1 SP1	99	16 8	26 4	.63 9	809	17 4	09	85	12	33 1	. 61 2	06 5	.47 53	4.06 21	. 84 7		- 5(53	88 3	52 1	50 (44	46 1	90	80 1	07	61 (60	07 (74]	73 (- 1		区早石	anic ge	15H1	0.64
ters of	HI SP1-	9.	4 77.	2 66.	3 122	10.	.9	0			0 13.	4 181	2 82.	6 349	26 2 86	5 105	I	I	I	9 13.	5 74.	5 I4.	0.	.0	9 18.	.6	8 39.	<u> </u>	0	0	0		0	I		* 小 志	of org	14H1	10 0
parame	1 SP1-12	7.03	85.9	49.6	118.9	9.28	4.55	0.48	1.76	2.06	10.4	141.2	55.5	229.4	5 2 536.	83. 5	I	I	Ι	10.6	4.1	11.7	0.46	0.44	15.3	7.07	27.6	0.80	1.06	0.08	0.06	3.34	0.75			贵州翡	ameters	12H1	7 76
related	SP1-11H	13.12	133.86	82.18	164.12	13.55	7.50	1.71	2. 22	3.34	18.35	44. 70	102.10	361.70	4 179.50	113.80	2.54	368.80	I	18.88	62.58	18.83	0.33	0.41	25.92	12.70	43.46	1.78	0.80	0.11	0.06	3.66	0.72	8. 25		表 4	ed para	11H1	1 26
s and 1	SP1-8H1	12. 17	98.91	72.18	175.47	14.69	6.16	1.06	2.38	2.82	17.88	180.29	120.10	145.86	3 817.31	142.88	I	I	Ι	16.07	55.94	19.16	0.56	0.51	22.07	10.45	37.14	1.41	1.18	0.11	0.08	4.80	0.79		限公司		nd relat	8H2	3000
l result	01-6H2	10.57	42.92	47.69	71.37	15.48	13.57	1.96	2.48	3.92	26. 23	45.85	63.10	37.90	423.36	242.50	3.27	05.70	I	31.84	56. 69	25. 23	3.29	0.43	34.16	12. 27	65.60	2.25	10.85	0.73	0.06	4.89	0.79	4.49	、检查有		sults ar	8H1	1 12
ıalytica	-6H1 SF	. 24	. 58 1	19 1	9.58 1	. 14	23	72	94	59	.46	3. 78	4.80 1	2 09 1	61.75 4	2.80 2	18	-	I	.46	3.30	. 34	56	32	.35	. 76	. 21	04	. 17	33	10	20	73	1	一程技术		tical re	6H1	1 68
3 Aı	4H2 SP1	28 13	38 8C	10 80	26 13	25 11	1 8.	0 0	6 1.	0 4	9 14	00 20	40 12	90 11	. 84 335	90 17:	6 2	40		95 22	25 15	54 17	3 2	6 1.	41 23	0 12	30 64	7 1.	5 15	д 2.	0.0	2 4	3	4	喜晟禾∃		Analy	5H1	1 7A
Table	H SP1-	14.2	64.8	63.) 166.	11.	6.1	0.8	0.9	1.8	8.6	5 61.0) 88.4) 263.	17 3 106	2 107.	3.1	124.	I	16.9) 235.	16.5	0.9	0.2	13.4	5.1	62.8	2.6	1.8	0.0	0.0	2.9	0.6	2.0	重 東 浜 泛 募		ble 4	4H2	1 73
	SP1-4F	12.53	75.58	89.84	138.20	10.46	8.62	0.62	1.90	3.96	14.13	260.2	112.1(168.19	3 295.	167.6	I	I	Ι	21.03	131.29	17.54	2.68	1.29	24.13	12.12	62.98	1.30	8.61	1.97	0.09	4.38	0.73		〕 〕单位:重		T_{a}	4H1	1 87
	样品号	s	Cr	Rb	Zr	Nb	$_{\rm Cs}$	Ta	M	Th	N	\mathbf{Ba}	Ľ	Mn	Ï	٨	Be	$\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$	Hf	Cu	\mathbf{Zn}	Ga	$\mathbf{S}\mathbf{b}$	II	Pb	C	Ni	Ge	Mo	Cd	In	Sn	V/(V+Ni	Sr/Ba	巡过			样品号	JUL

表3 贵州紫云地区早石炭世打屋坝组微量元素分析结果及相关参数(×10⁻⁶)

• 336 •

贵州地质

2.09

2.09

2.11

2.09 2.1

测试单位:重庆泛嘉晟禾工程技术检查有限公司 Ro 2.12

I

3.2 微量元素特征

根据微量元素富集系数可知(表 3),研究区打 屋坝组相对亏损亲铜元素(Cu)、亲石元素(Ba、Mn、 Sc、Sr、Ti)和亲铁元素(Co、Ni),相对富集亲铁元素 (Mo、Cd、Sn)、亲铜元素(Pb)和亲石元素(Cs、W、 Th、U、Li、Hf)。V/(V+Ni)值为0.63~0.84,平均 值为0.75;Sr/Ba值为1.07~17.11,平均值为2.05。

3.3 有机地球化学特征

本次针对紫云罗岗剖面打屋坝组泥页岩共取 样 26 件进行 TOC 分析(表4),结果显示紫云地区 石炭系打屋坝组 TOC 在 0.6%~2.76%之间,平均 1.28%。其中打屋坝组一段 TOC 在 0.64%~ 2.76%之间,普遍大于 1.5%,平均 1.65;第二段 TOC 明显降低,在 0.6%~ 0.89%之间,平均 0.73%。研究区石炭系打屋坝组泥页岩有机质热 演化成熟度(Ro)为 2.09%~2.12%(表4),处于 过成熟早期阶段(表1)。

4 讨论

4.1 古氧化还原环境

变价元素 Ce 和 Eu 通常被用于示踪沉积水体 的氧化还原环境。通常情况下,缺氧水体形成的沉 积物表现为 δEu>1、δCe<1;氧化环境水体形成的沉 积物则相反(苏慧敏等,2017;徐晓春等,2009;杨兴 莲等,2008;谢宏等,2012)。研究区打屋坝组泥页 岩 δCe 值为 0.75~0.98,平均值为 0.84,δEu 值为 0.75~1.01,平均值为 0.85,总体反映研究区打屋 坝组沉积环境为弱还原-弱氧化环境。

学者通过对北美、北欧黑色页岩地球化学特征 分析认为 V/(V+Ni)、Sr/Ba 等比值可以作为判断泥 质岩的古氧化还原条件,认为 V/(V+Ni)大于 0.54、 Sr/Ba 大于 1 均指示还原环境(B. Jones, 1994)。研究 区打屋坝组泥页岩 V/(V+Ni)值为 0.63 ~ 0.84,平 均值为 0.75; Sr/Ba 值为 1.07 ~ 17.11,平均值为 2.05,总体反映打屋坝组沉积环境为还原环境。结 合稀土元素与微量元素分析结果,研究区打屋坝组 沉积环境总体为还原环境-弱氧化环境。

此外,苏慧敏等(2017)对研究区东侧惠水地 区打屋坝组进行沉积环境分析,认为惠水地区打 屋坝组沉积环境为弱氧化-弱还原环境;张海全 等(2016—2017)对研究区东侧长顺地区的长页1 井进行了古环境分析,通过对 δCe 变化值和 V/ (Ni+V)变化值进行研究,认为长顺地区打屋坝组 沉积环境为还原环境;何犇(2019)对研究区进行 了沉积相划分,认为研究区早石炭世自北东向南 西水体逐渐加深,打屋坝组沉积相划分为槽盆边 缘斜坡相→槽盆相。

综上所述,可推断紫云-惠水-长顺地区早石 炭世打屋坝组沉积环境为还原环境-弱氧化环境, 沉积相为槽盆边缘斜坡相→槽盆相。

4.2 海平面变化及有机质富集控制 因素

ΣREE 随着海平面上升而呈现逐渐增大趋势 (徐晓春等,2009),结合 Ce 和 Eu 两种变价元素 对氧化-还原环境的敏感性,通常情况下, δ Ce 值 越小, δEu 、ΣREE 值越大,则海平面升高,水体越 深;反之, δ Ce 值越大, δ Eu、 Σ REE 值越小, 则海平 面下降,水体越浅(苏慧敏等,2017)。有机质主 要来源于上层海水中的浮游生物,当生物体死亡 后掉落到海底,由于缺氧使得有机物的降解受阻, 使得其更有效的保存。因此,有机碳(TOC)含量 与溶解氧含量密切相关,水体较深的环境下 TOC 明显偏高,还原环境是有机质富集的主控因素之 一(李德亮 等,2009)。一般来说,水体越深,则 TOC 值越高,有机质越富集;反之,水体越浅,则 TOC 值越低,则越不利于有机质保存。因此,水体 的氧化-还原环境、δCe、δEu、TOC、ΣREE 值以及 岩性的变化都会受到水体深度和海平面升降的影 响。从图 3 中可知,研究区 TOC、 Σ REE、 δ Eu 等值 的垂向变化曲线呈正相关,而三者与 δ Ce 值的垂 向变化曲线呈负相关。

在剖面下部(样品 4H1-15H1),岩性以碳质泥岩 为主,夹少许泥灰岩,从下往上 δEu、ΣREE 值逐渐减 小,δCe 值逐渐增大,整体表现为海退,TOC 值总体 表现逐渐降低,而在样品 8H1-14H1 间波动明显, TOC 出现高值,推测在此处出现了小规模的海进。

在剖面中下部(样品 19H1-23H1),该部分底 部岩性为碳质泥岩夹砂屑灰岩,其上为黑色页岩, 二者为渐变过渡接触关系,从下往上钙质和砂质 含量减少,δEu、ΣREE、TOC 值逐渐增大,δCe 值逐 渐减小,变化曲线总体表现为海进。





Fig. 3 Vertical distribution of lithologic characteristics and element geochemical parameters of early Carboniferous

Dawuba formation in Ziyun area of Guizhou province

在剖面中、上部(样品 24H1-45H1),该部分 下部岩性为碳质泥岩,上部岩性为泥灰岩、砂屑灰 岩夹碳质泥岩,不同岩性间呈渐变过渡接触关系, 从下往上钙质、砂质含量渐增,δEu、ΣREE、TOC 值逐渐减小,δCe 值逐渐增大,变化曲线总体表现 为海退,样品 35H1-36H1 间 δEu、ΣREE、TOC 出 现较高值,δCe 出现较低值,推测在此处出现了小 规模的海进。

因此,研究区早石炭世打屋坝组垂向上自下 而上主要经历了海退-海进-海退的过程,其中打 屋坝组第一段沉积时期海平面波动较为频繁,总 体经历了海退-海进,有机质较为富集;打屋坝组 第二段沉积时期海平面波动较弱,总体经历了持 续海退,区域岩性上逐渐过渡为南丹组灰岩,不利 于有机质富集。

4.3 物源分析及构造背景

研究区打屋坝组泥页岩稀土元素总量较高, Ce、Eu 异常不明显, LREE/HREE 值较大, 表现为 较强的轻、重稀土元素分异现象, 北美页岩标准化 后的曲线呈右倾状态, 整体表现为正常海水沉积 物特点(李胜荣等, 1995)。稀土元素中 Eu 异常 的变化可判断母岩的物质来源(苏慧敏等,2017; 张海全等,2017;刘英俊等,1987;杨国臣等, 2010;李双建等,2008;何德军等,2013),研究区 打屋坝组 LREE 相对富集, HREE 相对稳定, δEu 平均值为0.85<1,表现为弱负异常特征,与上地 壳的稀土元素的分布模式相同(苏慧敏等,2017; 张海全 等,2017; Mclennan S M, 1989、1995; 陈道 公等,1994;欧丽华等,2016),表明上地壳是研究 区早石炭世打屋坝组的主要物源。结合 ω(La) $N/\omega(Yb)N 与 \omega(\Sigma REE) 关系图(图 4),样品点主$ 要集中在花岗岩与沉积岩混合区,推测研究区打 屋坝组母岩主要为花岗岩与沉积岩的混合。结合 研究区构造背景,早石炭世上扬子地区为剥蚀区, 推测研究区早石炭世打屋坝组母岩中的花岗岩和 沉积岩来源于东北侧的雪峰山隆起区和北侧的黔 中隆起区。

沉积岩中 Ce、Eu 异常值可反映不同的构造环境。Murray 等(1990)对加利福利亚海岸圣弗朗西 斯科海湾侏罗纪-白垩纪的燧石和页岩研究表明, Ce 异常与其沉积的构造环境有关,距洋脊近源区 (400 km 之内),Ce 明显为负异常, &Ce 为 0. 29;大 洋盆地为中等 Ce 负异常, &Ce 为 0. 55; 而在大陆边

¹⁻⁻泥质生物屑灰岩;2-生物屑灰岩;3--泥质灰岩;4-砂屑灰岩;5-碳质泥岩



Fig. 4 $\omega(\Sigma REE) - \omega(La) N/\omega(Yb) N$ diagrams of blcak shale for the early Carboniferous Dawuba formation in Ziyun area of Guizhou province(after Allegre CT, 1978)

缘区(距大陆1000 km 以内)Ce 负异常消失或为 正异常, \deltaCe 为0.90~1.30;赵振华(1985)认为, 活动大陆边缘的沉积物富重稀土, 一般无 Eu 亏 损:被动大陆边缘的沉积物相对富轻稀土, 一般为 Eu 负异常。研究区早石炭世打屋坝组 δCe 平均 值为 0.84, 更接近大陆边缘区, δEu 平均值为 0.85,具有负异常特征。因此, 可推测贵州紫云地 区石炭系打屋坝组沉积于被动大陆边缘构造 环境。

4.4 油气地质意义

有机碳含量(TOC)的高低决定了泥页岩地层 的生烃总量,同时有机质发育的大量纳米级孔隙 可作为页岩油气储存的主要空间。而有机质热成 熟度(Ro)则反应了有机质的演化阶段和主要产 物。研究区早石炭世打屋坝组沉积环境为还原环 境-弱氧化环境,且底部(打屋坝组第一段)岩性 以碳质泥岩为主,还原性强,有利于有机质保存, TOC 普遍大于 1.5%,平均 1.65,且连续厚度较 大,而往上(打屋坝组第二段)岩性以灰泥互层为 主,钙质含量增加,TOC 明显降低,平均 0.73%。 打屋坝组整体 Ro 为 2.09%~2.12%,处于过成熟 早期阶段。此外,中国地质调查局油气资源调查 中心在研究区西部实施了一口页岩气参数井-黔 紫页 1 井,该井钻遇打屋坝组 319 m,总含气量最 高达 1.68 m³/t,其中打屋坝组底部气测值明显升 高,全烃最高达 2.58%,浸水试验气泡呈水幕状 (苑坤 等,2017)。因此,研究区早石炭世打屋坝 组第一段为优质页岩层段,具备良好的页岩气地 质条件和勘探开发潜力。平面上,研究区早石炭 世自北东向南西水体逐渐加深,打屋坝组沉积相 由槽盆边缘斜坡相逐渐过渡为槽盆相,沉积环境 逐渐过渡为强还原环境,因此,研究区南西部 (侧)更有利于有机质富集,可作为下一步页岩气 勘探工作方向。

5 结论

(1)贵州紫云地区早石炭世打屋坝组泥页岩 中 δCe 值为 0.75 ~ 0.98,平均值为 0.84;δEu 值 为 0.75 ~ 1.01,平均值为 0.85; V/(V+Ni)值为 0.63 ~ 0.84,平均值为 0.75; Sr/Ba 值为 1.07 ~ 17.11,平均值为 2.05。再结合前人研究成果和岩 相古地理,认为紫云-惠水-长顺一带早石炭世打 屋坝组沉积环境为还原环境-弱氧化环境,沉积相 为槽盆边缘斜坡相→槽盆相。

(2)通过分析研究区打屋坝组泥页岩稀土元 素地球化学参数及 TOC 变化值的垂向变化,认为 δCe 值越小,δEu、ΣREE 值越大,则海平面升高, 水体越深,TOC 值越高,有机质越富集,反之亦然。 同时结合打屋坝组岩性的垂向变化,研究区早石 炭世打屋坝组垂向上自下而上主要经历了海退-海进-海退的过程,其中打屋坝组第一段沉积时期 海平面波动较为频繁,总体经历了海退-海进,有 机质较为富集;打屋坝组第二段沉积时期海平面 波动较弱,总体经历了持续海退,不利于有机质 富集。

(3)通过对 ω(La) N/ω(Yb) N 与 ω(ΣREE) 关系图和 δCe、δEu 值进行分析,认为研究区早石 炭世打屋坝组母岩主要为花岗岩与沉积岩的混 合。结合研究区构造背景,推测研究区内打屋坝 组母岩中的花岗岩和沉积岩来源于北东侧的雪峰 山隆起区和北侧的黔中隆起区,沉积于被动大陆 边缘构造环境。

(4)结合研究区打屋坝组泥页岩有机地球化 学参数和黔紫页1井含气性、气测录井资料,认为 研究区早石炭世打屋坝组一段为优质页岩层段, 具备良好的页岩气地质条件和勘探开发潜力。研 究区南西部(侧)更有利于有机质富集,可作为下 一步页岩气勘探工作方向。

[参考文献]

- 安亚运,符宏斌,陈厚国,等.2015. 黔南下石炭统打屋坝组页岩气 储层物性特征及控制因素——以长页1井储层为例[J].贵 州地质,32(3):181-189.
- 陈榕,苑坤,张子亚,等.2019. 黔西地区打屋坝组富有机质页岩地 球化学特征及其意义[J]. 石油实验地质,41(1):10-15.
- 陈道公,支霞臣,杨海涛.1994. 地球化学[M]. 合肥:中国科技大学出版社,135-156.
- 高振敏,罗泰义,李胜荣.1997. 黑色岩系中贵金属富集层的成因: 来自固定铵的佐证[J]. 地质地球化学,1:18-23.
- 何犇.2019. 贵州紫云地区下石炭统打屋坝组沉积环境研究[D]. 贵阳:贵州大学资源与环境工程学院,49-51.
- 何德军,陈洪德,钱利军.2013. 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,20(2):157-161.
- 卢树藩,何犇,杜胜江.2016. 黔南代页1井下石炭统打屋坝组页 岩气地质条件及勘探前景[J].中国地质调查,3(4):6-11.
- 黎彤.化学元素的地球丰度[J].地球化学,1976,3:167-174.
- 李德亮.2009. 贵州纳雍地区寒武系牛蹄塘组黑色岩系沉积地球 化学研究[D]. 硕士学位论文.成都:成都理工大学,20-22.
- 李治,冉彬,王明晗,等. 2017. 贵州紫云地区石炭系打屋坝组沉 积相分析[J]. 河北地质大学学报,40(2):1-9.
- 李双建,肖开华,沃玉进,等.2008. 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,22(2):273.
- 李胜荣,高振敏.1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征—-兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报,2:225-229.
- 刘英俊,曹励明.1987. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版 社,34-56.
- 欧莉华,钱利军,林良彪,等.2016. 川西地区中侏罗统沙溪庙组砂 岩地球化学特征及构造意义[J]. 科学技术与工程,16(17): 1-8.
- 苏慧敏,杨瑞东,高军波,等.2017.贵州惠水早石炭世打屋坝组黑 色岩系稀土元素地球化学特征及沉积环境分析[J].中国稀 土学报,35(5):620-631.
- 王中刚,于学元,赵振华.1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科 学出版社,247-279.

- 徐晓春,王文俊,熊亚平,等.2009. 安徽石台早寒武世黑色岩系稀 土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志,28 (2):118-128.
- 谢宏.2012. 应用铈异常示踪沉积构造环境—以贵州铜仁坝黄磷 矿为例[J]. 地质与资源,21(4):406-409.
- 苑坤,王超,覃英伦,等.2017. 黔南地区(黔紫页1井)发现上古 生界海相页岩气[J].中国地质,44(6):1253-1254.
- 杨剑,易发成,刘涛,等.2005. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义[J].地质科学,1:84-94.
- 杨兴莲,朱茂炎,赵元龙,等.2008. 黔东震旦系一下寒武统黑色岩 系稀土元素地球化学特征[J]. 地质论评,1:3-015.
- 杨国臣,于炳松,陈建强,等.2010. 川西前陆盆地上侏罗统一白垩 系泥质岩稀土元素地球化学[J].现代地质,24(1):140.
- 张海全,王正和,王鹤,等. 2016. 黔南地区早石炭世黑色岩系稀 土元素地球化学特征及沉积-构造环境分析[J]. 沉积与特 提斯地质,36(3):30-36.
- 张海全,刘伟,安亚运,等.2016. 黔南地区早石炭世黑色岩系地球 化学特征与油气地质意义[J]. 矿物学报,36(4):595-599.
- 朱如凯,郭宏莉,何东博,等.2002. 中国西北地区石炭系泥岩稀土 元素地球化学特征及其地质意义[J].现代地质,2:130-136.
- 赵振华.1985. 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其 地球化学意义[J]. 地质地球化学,S1:11-14.
- Allegre C T. 1978. Quantitative models of trace planet. Earth Planet. Sci. Lett, 38(1):1.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements; Meteorits Studie [J]s. Developments in Geochemistry, 2:63-114.
- Jones B J, Manning A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 111:111-129.
- Mclennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes [J]. Reviewsin Mineralogy, 21:169-200.
- Mclennan S M, Hemming S R, Taylor S R. 1995. Early Proterozoic crustal evolution: Geochemical and Nd-Pb isotopicevidence from metasedimentary rocks, southwestern North Amercian. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59:1153-1177.
- Murry R W. 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale [J]. Geology, 18: 268-271.

Geochemical Characteristics and Petroleum Geological Significance of Black Rock Series in the Early Carboniferous of Ziyun Area, Guizhou province

HE Ben^{1,2}, LU Shu-fan¹, DAI Ya-ran¹, FU Hong-bin¹, LUO Xiang-jian¹, LIU Guo-dong¹

(1. Guizhou Geological Survey, Guiyang, 550081, Guizhou, China; 2. Innovation Center of Ore Resources Exploration Technology in the Region of Bedrock, Ministry of Natural Resources of People's Republic of China, Guiyang, 550081, Guizhou, China)

[Abstract] In order to further explore the sedimentary environment, sea level change and organic matter enrichment law of the Early Carboniferous black rock series in Ziyun area, Guizhou Province, it systematically sampled the Early Carboniferous Dawuba Formation in this area, and analyzed the elemental geochemistry and organic geochemistry characteristics. Based on the analysis of $\delta Ce_{,\delta} Eu_{,V/(V+Ni)}$, Sr/Ba values of shale in the Dawuba Formation in the study area and the previous research results, it is concluded that the sedimentary environment of Dawuba Formation in the Zivun-Changshun area of the Early Carboniferous is a reductive environment and a weak oxidation environment, and the sedimentary facies is the slope facies of trough and basin margin \rightarrow trough and basin facies. By analyzing the vertical variation of REE geochemical parameters and TOC values of shale in the Dawuba Formation in the study area, it is concluded that the smaller the δCE value is, the larger the δEu and σ REE value is the higher the sea level rises, the deeper the water is the higher the TOC value is and the more enriched the organic matter is, and vice versa. At the same time, combined with the lithologic changes of the Dawuba Formation in the vertical direction, the Dawuba Formation in the study area experienced the process of regressive, transgressive and regressive from vertical to bottom-up in the early Carboniferous. According to the diagram of δCE , δEu value, $\omega(La) N/\omega(Yb) N$ and $\omega(\sigma REE)$ relationship, it is believed that the parent rocks of the Dawuba Formation in the study area are mainly mixed granite and sedimentary rocks, and the provenance is inferred to be from the Xuefengshan uplift in the northeast and the central Guizhou uplift in the north, and deposited in the passive continental margin. Combining with the study area Dawuba Formation of organic geochemical parameters of the shale and Qianziye - 1 well hydrocarbon content, gas well logging data, author think the study area house dam group a high-quality shale section, good shale gas geologic conditions and exploration and development potential, South and west of the study area is more conducive to the enrichment of organic matter, it can be used as the next step of shale gas exploration direction.

[Key Words] Early Carboniferous; Dawuba Formation; Guizhou Ziyun; Geochemistry; Sedimentary environment; The sea level; Organic matter

(上接 321 页)

member of Datangpo formation (manganese-bearing rock series) of Nanhua System in Juxian area of Songtao were analyzed. The systematic analysis and study of the law, analogous to the characteristics of the Pujue(Xixibao) graben basin, was found in the early Nanhua period Datangpo, located in the Nanhua Rift Basin(Class I), the Wuling Secondary Rift Basin(Class II), Songtao ~ In the Juxian area of the Guzhang graben basin (grade III), there is a hidden grade IV graben basin, only the northwest edge of the basin is partially exposed to the surface, and most of it is hidden underground. It is predicted that the distribution direction of the basin is about 70° northeast, about 15km long and 3-5km wide. It has great potential for manganese ore resources and is one of the most favorable areas for finding hidden large and super-large manganese deposits. This prediction has been preliminarily confirmed through the first batch of deep drilling engineering verification.

[Key Words] Nanhua period; Manganese ore; Graben basin; Potential prediction; Songtao Guizhou