

皖南地区上二叠统大隆组页岩沉积环境与有机质富集机理

丁江辉^{1,2}, 张金川^{3,4}, 石刚⁵, 申宝剑^{1,2}, 唐玄^{3,4}, 杨振恒^{1,2}, 李兴起^{3,4}, 李楚雄^{1,2}

[1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126; 2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126; 3. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083; 4. 自然资源部页岩气资源战略评价重点实验室, 北京 100083; 5. 中国地质调查局 南京地质调查中心, 江苏 南京 210061]

摘要:皖南地区上二叠统大隆组富有机质页岩不仅是中国下扬子区重要的烃源岩,也是目前中国页岩气勘探的重要层位之一。为研究其沉积环境与有机质富集机理,对港地1井进行系统取样,开展了有机地球化学测试和元素地球化学分析等工作。结果表明:皖南地区大隆组页岩沉积时期处于暖湿型气候,具有高的生物生产力和沉积速率,早-中期伴随着区域性海平面上升,沉积水体加深且滞留程度增强,整体处于贫氧-厌氧环境;到了晚期区域性海平面下降,水体变浅且滞留程度减弱,整体处于氧化环境,且在二叠纪末期伴随有明显的火山热液活动。大隆组富有机质页岩的形成,不是由单一因素所决定,而是由古气候、水体氧化还原性质、生物生产力、沉积速率等多个要素相互配置与耦合的结果。皖南地区大隆组早-中期区域性海平面上升把深水的营养物质带到浅海的透光带,促进表层水体微生物大量繁殖,产生了高的生物生产力,且贫氧-厌氧的水体环境有利于有机质保存,形成了偏还原条件下的有机质富集模式;大隆组晚期沉积水体整体处于氧化状态,虽然含氧水体不利于有机质保存,但二叠纪末期大规模的火山热液活动蕴含了丰富的营养物质,促进生物大量繁殖,这样一方面可以形成高的生物生产力,另一方面生物的呼吸也可以加剧水体中氧的消耗,而且高的沉积速率也可以缩短有机质在水体中被氧化分解的时间,使得有机质快速埋藏和保存,形成了偏氧化条件下的有机质富集模式。

关键词:有机质;富集机理;沉积环境;黑色页岩;大隆组;二叠系;皖南地区

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Sedimentary environment and organic matter enrichment mechanisms of the Upper Permian Dalong Formation shale, southern Anhui Province, China

Ding Jianghui^{1,2}, Zhang Jinchuan^{3,4}, Shi Gang⁵, Shen Baojian^{1,2}, Tang Xuan^{3,4},
Yang Zhenheng^{1,2}, Li Xingqi^{3,4}, Li Chuxiong^{1,2}

[1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. School of Energy and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

4. Key Laboratory of Strategy Evaluation for Shale Gas, Ministry of Natural Resources, Beijing 100083, China;

5. Nanjing Center of China Geological Survey, Nanjing, Jiangsu 210061, China]

Abstract: The organic-rich shale in the Upper Permian Dalong Formation in southern Anhui Province is one of the major source rocks in the Lower Yangtze region and also the important shale gas exploration target in China. Its sedimentary environment and organic matter enrichment mechanisms were studied through organic geochemical tests and elemental geochemical analyses on samples from Well Gangdi-1 in the area. Results show that the shale was deposited in a warm and humid paleoclimate in which biotic productivity was high and sedimentary rate was relatively fast. The sedimentation experienced an environmental transition from an overall dysoxic-anaerobic setting with regional rising sea level that enhanced sediment retention during the early and middle stages to an oxydic setting with falling regional sea level (accompanied by regional volcanic hydrothermal activities at the end of the Permian) that reduced sediment retention

收稿日期:2020-05-06;修订日期:2020-12-12。

第一作者简介:丁江辉(1990—),男,博士、助理研究员,非常规油气地质。E-mail: djhdream2015@163.com。

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05034002-001, 2017ZX05036002);国家自然科学基金项目(41972132, 41972164)。

during the later stage. In other words, the Dalong Formation shale, rather than a child of a single factor, is the result of a mutual configuration and coupling of multiple factors such as paleoclimate, paleoredox, biotic productivity, and sedimentary rate. The rising regional sea level during the early sedimentary stage took with it abundant nutrients from deep up to the surface, leading to bacteria, algae and phytoplankton booms that significantly enhanced the biotic productivity and a dysoxic-anaerobic water body that aided in the preservation of organic matter in a partially reducing environment. The falling sea level that formed an oxydic environment during the late stage of sedimentation was unfavorable in terms of organic matter preservation. However, the organic matter was still well preserved when the Permian volcanic hydrothermal activities brought in rich nutrients that promoted the mass reproduction of microorganisms (both the source of high biotic productivity and the reason of a rapid consumption of oxygen), accelerated sedimentary rate to shorten the exposure time, and fasten the burial and preservation process of organic matter.

Key words: organic matter, enrichment mechanism, sedimentary environment, black shale, Dalong Formation, the Permian, South Anhui Province

皖南地区上二叠统大隆组富有机质页岩不仅是中国下扬子区重要的烃源岩,也是目前中国页岩气勘探的重要层位之一^[1-3]。2016年,中国地质调查局南京地质调查中心于皖南地区水东向斜实施的港地1井在上二叠统获得了页岩气、致密砂岩气、煤层气及页岩油“三气一油”的发现,揭示大隆组富有机质页岩厚约70 m,现场解析含气量在 $0.5 \sim 1.2 \text{ m}^3/\text{t}$,证实了下扬子区大隆组页岩气区域地质条件良好^[4]。前人针对下扬子区大隆组富有机质页岩的沉积环境、储层特征、烃源岩品质、页岩气资源潜力评价等做了大量工作^[1,3,5-6],总体上认为大隆组页岩具有厚度大、有机碳含量高、成熟度适中、含气性好、页岩气资源潜力大等特征^[2-3,6-7],很少有学者关注大隆组页岩有机质富集机理^[8]。特别地,早期研究表明有机质会影响富有机质沉积物的生烃能力、孔隙结构、吸附特性等,对含气性起着决定性作用^[9-12],因此搞清大隆组页岩沉积环境与有机质富集机理对于深化下扬子区页岩气富集规律认识具有重要的参考意义。

有机质聚集是个复杂的物理化学过程,会涉及诸多因素,如生物生产力、底水的氧化还原状态、沉积速率、事件沉积作用及沉积后的降解过程等^[13-19]。有关现代和古代海相沉积物中有机质富集主控因素在过去二十年期间已经做了大量讨论,目前基本认为有机质富集主要与生物质的大量保存密切相关,而大量生物质保存的前提是微生物的繁盛和有利的沉积埋藏条件(如缺氧和适当的沉积速率)^[20],因此有机质富集的控制因素可以归纳为海洋表层初级生产力和有利的保存条件。以 Pedersen 和 Calvert^[14]、Sageman 等^[21]、Gallego-Torres 等^[22]为代表的生产力学派认为,有机质富集主要受控于海洋表层的生物生产力,水体氧化还原性质影响有限,以大陆边缘上升洋流地区为典型代表。

以 Arthur 和 Sageman^[13]、Mort 等^[23]为代表的氧化还原学派认为,在水体缺氧特别是硫化环境中,低的海洋表层生物生产力也能形成富有机质沉积物,以现代缺氧盆地黑海和白垩纪海洋缺氧事件为典型代表。以 Ibach^[24]、Murphy 等^[25]为代表的学者认为适当的沉积速率是造成有机质富集的关键因素,过高或者过低的沉积速率均不利于有机质富集。

本研究通过对港地1井上二叠统大隆组泥页岩进行系统取样,并开展有机地球化学测试和元素地球化学分析,表征黑色页岩沉积时期的古环境,探讨古气候、水体氧化还原性质、生物生产力、沉积速率、热液活动对有机质富集的控制作用,揭示大隆组页岩沉积环境与有机质富集的关系,以期为下扬子区页岩有机质富集规律和页岩气成藏条件研究提供参考。

1 地质背景

皖南地区在构造位置上属于下扬子区的一部分,西部以庐断裂带为界,东南部以江绍断裂带为界,面积约 $4 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[2](图1)。自古生代以来,皖南地区经历了多期复杂构造运动改造和沉积环境的变迁,沉积了厚度超过万米的地层,除局部地区缺失中下泥盆统、下石炭统、中三叠统及部分中新生界外,其他地层发育齐全(图2a)。其中,具有区域代表性的3套富有机质页岩层系分别为下寒武统荷塘组(又称幕府山组)、上奥陶统五峰组-下志留统高家边组和上二叠统龙潭组-大隆组,它们不仅是优质烃源岩,而且是下扬子区页岩气勘探的重要目标层系^[1,3,5]。研究区上二叠统龙潭组-大隆组广泛分布于上古生界残留盆地中,保存相对完整,二者均经历了一次完整的区域性海

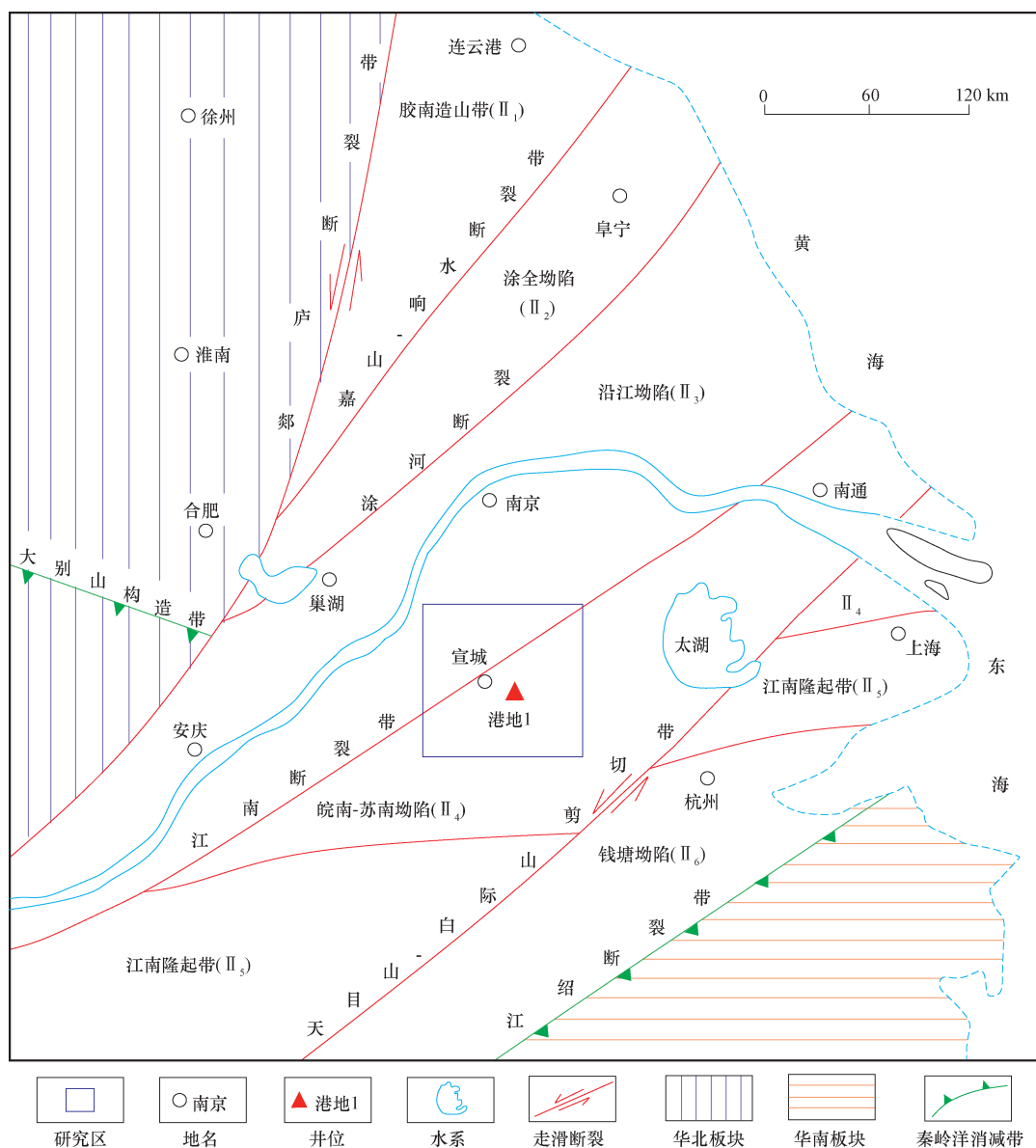


图1 皖南地区港地1井构造位置(据文献[5]修改)

Fig. 1 Tectonic location of Well Gangdi-1 in southern Anhui Province(modified from reference[5])

侵-海退过程。龙潭组为一套海陆交互的煤系地层,厚度一般超过200 m,最厚可达379 m,与上覆大隆组整合接触。大隆组同龙潭组相依出露,为一套黑色硅质页岩、炭质页岩、粉砂岩及凝灰岩等岩性组合,厚度可达200 m,与上覆三叠系呈整合-微角度不整合接触^[3]。

港地1井位于安徽省宁国市港口镇境内,完钻井深超过1 500 m,主要揭示三叠系殷坑组和二叠系大隆组、龙潭组、孤峰组。根据区域海平面变化,港地1井大隆组(埋深916.7~986.7 m)大致可以分为两段:中下部形成于区域海平面上升阶段,以黑色硅质页岩和炭质页岩为主,局部夹薄层粉砂质泥岩和粉砂岩,向上硅质含量降低,水平层理发育,岩心破碎严重,为深水

陆棚-盆地相沉积(图2b);上部形成于区域海平面下降阶段,以黑色硅质泥页岩和粉砂质泥岩为主,相较中下部砂质成分增加,岩心可见高角度裂缝,被方解石脉充填,顶界与三叠系殷坑组灰岩呈整合-微角度不整合接触,为浅水陆棚相沉积(图2b)。

2 样品与分析方法

2.1 实验方法

本次研究共采集港地1井大隆组泥页岩样品33块,采样间隔平均约1~2 m,其中大隆组中下部22块,大隆组上部11块。样品编号、深度、岩性等详见表1和图2b。

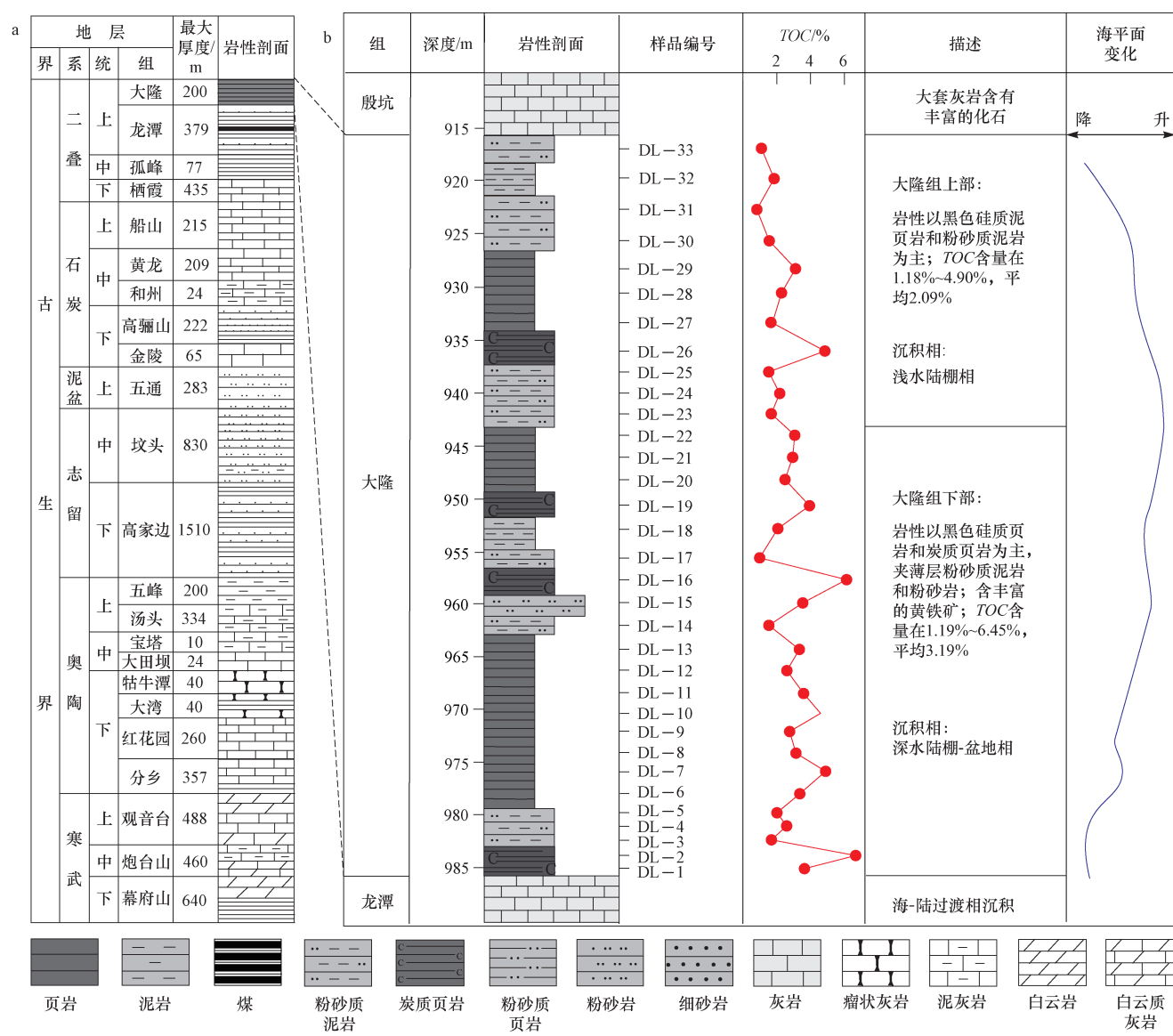


图 2 皖南地区上二叠统大隆组地层综合柱状图

Fig. 2 Stratigraphic column of the Upper Permian Dalong Formation in southern Anhui Province

a. 皖南地区古生界地层综合柱状图(据文献[3]修改);b. 港地 1 井大隆组地层综合柱状图

将采集的 33 块岩石样品磨成粒径小于 75 μm 的粉末,分别用于有机碳含量(TOC)、岩石热解、干酪根镜检和主量、微量、稀土元素分析,实验步骤详见丁江辉等^[26]。岩石热解和干酪根镜检在中国石油大学重质油国家重点实验室分析测试中心完成,其余实验在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。其中, TOC 含量测定利用 LECOCS-400 碳硫分析仪,测试流程遵循国标《GB/T 19145—2003》,测试精度优于 3%。岩石热解借助 Rock-Eval 热解仪进行,可以根据热解参数 S_2 与 TOC 的关系,计算氢指数($HI = S_2/TOC \times 100$)。有机显微组分鉴定是利用光学显微镜在反射光和荧光下进行,实验流程遵循国标《SY/T 5125—1996》,根据显微组分可计算干酪根类型指数,进一步用于确定干

酪根类型。主量元素含量测定借助 X 射线荧光光谱仪(XRF),测试流程遵循国标《GB/T 14506. 28—2010》,测试精度优于 3%。微量和稀土元素测试采用美国 PE 公司的 ELAN DRC-E 型高分辨率电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),以国家标准参考物质(GSR3)为标样进行质量监控,测试流程遵循国标《GB/T 14506. 30—2010》,测试精度优于 5%。

2.2 元素富集系数计算

岩石中的微量元素通常由自生组分和碎屑组分两部分构成,然而只有自生组分才能反映地质历史时期的沉积环境演化特征。此外,岩石成分变化较大,仅凭借微量元素含量高于或低于标准页岩含量来判定其富

表1 皖南地区上二叠统大隆组页岩样品 TOC 和主量元素氧化物含量

Table 1 TOC and major element oxide contents of the Upper Permian Dalong Formation shale samples, southern Anhui Province

样品 编号	深度/ m	TOC/ %	氧化物含量/%												CIA	元素含量比		
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P/Ti	Fe/Ti	(Fe + Mn)/Ti		
DL-1	984.9	3.54	47.33	15.71	2.60	0.55	1.15	10.95	1.39	2.03	0.11	0.29	0.13	69.89	0.33	12.87	13.34	
DL-2	983.8	6.45	54.58	8.87	1.93	0.58	1.13	11.71	0.92	1.47	0.06	0.27	0.29	65.75	0.80	11.29	11.58	
DL-3	982.0	1.89	50.20	11.67	2.21	0.67	2.04	12.51	0.80	1.08	0.08	0.22	0.25	75.40	0.82	15.53	15.99	
DL-4	981.0	2.33	68.03	10.08	3.85	0.86	1.57	3.32	0.83	1.59	0.09	0.31	0.10	69.42	0.23	18.09	18.45	
DL-5	979.3	2.02	56.52	13.60	2.36	0.91	2.10	9.17	0.77	1.05	0.08	0.20	0.05	78.80	0.19	19.66	20.19	
DL-6	977.7	3.16	52.01	12.38	2.71	0.88	1.96	11.56	0.94	1.28	0.07	0.25	0.10	73.38	0.28	16.94	17.27	
DL-7	975.5	4.35	57.41	13.43	4.35	0.82	1.18	5.06	1.52	2.03	0.04	0.45	0.13	65.11	0.21	13.76	13.86	
DL-8	973.7	3.05	48.35	14.81	3.87	0.77	1.33	12.53	1.15	1.13	0.07	0.28	0.58	74.74	1.51	19.62	19.93	
DL-9	971.7	2.67	63.41	12.46	3.65	0.77	1.29	3.84	1.49	1.85	0.03	0.45	0.15	64.35	0.24	11.76	11.85	
DL-10	970.5	4.56	55.69	13.38	3.74	0.91	1.41	6.85	1.32	1.93	0.03	0.40	0.10	67.54	0.19	13.96	14.05	
DL-11	967.5	3.68	51.21	16.56	5.45	1.60	1.96	4.64	1.46	2.36	0.03	0.56	0.77	69.24	1.01	15.17	15.23	
DL-12	966.8	2.59	56.05	19.02	5.92	2.08	1.57	0.59	0.94	2.95	0.02	0.61	0.12	77.48	0.14	15.77	15.81	
DL-13	964.0	3.20	54.35	18.99	6.20	1.51	1.61	0.86	0.90	2.80	0.02	0.63	0.09	76.42	0.10	14.50	14.53	
DL-14	961.5	1.42	36.18	10.42	6.74	4.53	4.95	15.69	1.03	1.73	0.09	0.36	0.10	66.45	0.20	38.58	38.90	
DL-15	959.1	3.52	57.14	9.80	6.40	2.77	3.53	7.40	0.87	1.60	0.08	0.54	0.10	68.03	0.14	20.44	20.63	
DL-16	957.2	6.10	43.83	13.31	5.70	2.26	2.04	10.36	1.29	2.09	0.07	0.50	0.12	67.17	0.18	19.08	19.25	
DL-17	955.6	1.19	59.88	16.84	5.00	1.61	1.55	2.34	0.96	2.12	0.04	0.37	0.09	75.51	0.17	21.23	21.36	
DL-18	953.5	2.05	58.90	18.45	5.01	1.37	1.36	0.89	0.71	2.70	0.02	0.39	0.09	77.87	0.17	19.44	19.50	
DL-19	950.4	3.94	52.72	19.35	6.22	1.49	1.34	1.32	0.74	2.56	0.03	0.44	0.08	78.78	0.13	21.07	21.15	
DL-20	948.4	2.61	57.02	19.66	5.20	2.22	1.61	0.43	0.81	2.96	0.02	0.49	0.07	79.25	0.10	18.11	18.17	
DL-21	945.9	2.81	34.38	10.64	5.33	3.16	3.14	18.52	0.82	1.62	0.11	0.43	0.16	70.51	0.28	24.04	24.37	
DL-22	943.6	2.94	53.01	12.40	3.59	1.70	1.69	9.75	1.21	1.92	0.05	0.36	0.12	67.18	0.23	17.61	17.78	
DL-23	941.8	1.86	57.05	17.36	5.08	1.15	1.55	2.96	1.05	2.75	0.03	0.42	0.07	72.97	0.13	17.58	17.66	
DL-24	940.1	2.04	58.09	16.20	5.37	1.69	1.69	2.56	1.15	2.66	0.04	0.41	0.09	70.86	0.16	20.47	20.59	
DL-25	937.8	1.70	57.76	16.55	4.66	1.56	1.64	3.45	1.20	2.53	0.04	0.42	0.10	71.23	0.17	17.72	17.85	
DL-26	936.1	4.90	50.22	12.74	4.36	1.43	1.45	9.71	2.44	1.74	0.06	0.29	0.16	56.25	0.41	24.35	24.61	
DL-27	934.2	1.71	56.33	15.12	4.51	1.32	1.91	5.09	1.58	2.29	0.05	0.33	0.09	66.33	0.20	21.00	21.18	
DL-28	932.5	2.18	55.31	13.65	4.65	1.22	1.76	6.58	1.58	2.21	0.05	0.32	0.11	64.27	0.24	21.69	21.87	
DL-29	929.5	2.89	61.97	10.82	3.77	1.22	1.22	6.28	1.17	1.87	0.03	0.22	0.08	64.82	0.27	26.94	27.10	
DL-30	928.6	1.50	59.47	13.79	4.67	1.07	1.43	5.06	1.10	2.32	0.03	0.34	0.06	69.23	0.13	19.99	20.10	
DL-31	920.7	1.18	60.95	15.51	4.66	2.28	1.61	1.87	1.02	2.96	0.02	0.46	0.09	70.28	0.14	18.32	18.39	
DL-32	918.4	1.80	62.10	13.45	4.10	2.01	1.37	3.33	1.19	2.62	0.02	0.38	0.11	66.58	0.20	19.29	19.37	
DL-33	916.7	1.24	54.33	10.92	3.28	1.84	1.33	12.16	0.95	2.09	0.06	0.28	0.09	67.03	0.25	22.59	22.87	
平均值		2.82	54.60	14.18	4.46	1.54	1.77	6.65	1.13	2.09	0.05	0.38	0.15	70.25	0.30	19.04	19.24	

注: CIA 代表化学蚀变指数 (Chemical Index of Alteration)。

集或亏损则会产生一定的偏差。为了排除陆源碎屑组分对自生组分的影响,常用在成岩过程中稳定的 Al 元素对微量元素进行标准化^[27]。为使标准化结果便于解释,一般将其与平均页岩 (Average Shale, 据 Wedepohl^[28]) 值进行比较,用富集系数 (EF) 表示,计算公式如下:

$$EF_x = (X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{平均页岩}} \quad (1)$$

式中: X 代表某种元素或其氧化物含量, %; EF_x 代表元素 X 或其氧化物的富集系数, 无量纲。当 $EF_x > 1$ 时, 说明元素 X 或其氧化物相对于平均页岩富集; 当

$EF_x < 1$ 时, 则表明元素 X 或其氧化物相对于平均页岩亏损^[27]。

3 结果与讨论

港地 1 井 33 块大隆组泥页岩样品的 TOC 和主量元素氧化物含量见表 1。其中, 大隆组中下部页岩样品的 TOC 含量介于 1.19% ~ 6.45%, 平均为 3.19%, 明显高于大隆组上部页岩样品的相应值 (TOC 含量介于 1.18% ~ 4.90%, 平均为 2.09%), 这与区域性

海平面升降结果相吻合。通常情况下,海平面上升能把富营养底流带到表层,有利于有机质形成。主量元素氧化物以 SiO_2 最为丰富,含量在 34.38% ~ 68.03%, 平均为 54.60%; 其次为 Al_2O_3 , 含量在 8.87% ~ 19.66%, 平均为 14.18%; 然后是 CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , FeO , Na_2O , 其含量分别介于 0.43% ~ 18.52%, 1.93% ~ 6.74%, 1.05% ~ 2.96%, 1.13% ~ 4.95%, 0.55% ~ 4.53%, 0.71% ~ 2.44%, 平均为 6.65%, 4.46%, 2.09%, 1.77%, 1.54%, 1.13%; 其余

主量元素氧化物含量均不超过均 1.0% (表 1)。

大隆组泥页岩样品的微量元素含量见表 2。富集系数可以反映沉积岩中元素的富集程度,按照公式 (1) 计算可得到微量元素的富集系数。结果显示,相对富集的元素 ($EF > 1$) 主要包括 Mo (9.80), U (4.77), V (3.46), Cr (1.59), Th (1.27), Ni (1.23), 它们很可能与有机质或粘土矿物伴生^[15,26]; 相对亏损的元素 ($EF < 1$) 仅包括 Co (0.69)。

大隆组泥页岩样品的稀土元素总量 (ΣREE) 在

表 2 皖南地区上二叠统大隆组页岩样品微量元素含量及相关参数

Table 2 Trace element contents and several calculated parameters of the Upper Permian Dalong Formation shale samples in southern Anhui Province

样品 编号	微量元素含量/ 10^{-6}							计算参数							
	V	Cr	Co	Ni	Mo	Th	U	U/Th	V/Cr	Ni/Co	EF_U	EF_{Mo}	ΣREE	$(\text{La/Yb})_N$	δCe
DL-1	444.0	69.0	10.6	91.4	26.5	11.3	13.9	1.23	6.43	8.62	3.97	10.99	151.12	1.18	0.87
DL-2	384.0	75.0	6.8	74.6	60.8	10.2	18.7	1.83	5.12	10.92	9.47	44.65	114.33	0.76	0.75
DL-3	306.0	61.0	6.2	45.9	4.8	6.1	8.0	1.31	5.02	7.36	3.09	2.67	87.24	1.01	0.70
DL-4	334.0	76.0	7.8	62.7	8.7	9.5	14.1	1.49	4.39	8.08	6.30	5.60	222.55	1.38	0.85
DL-5	404.0	90.0	6.2	43.7	10.0	7.6	16.6	2.18	4.49	7.07	5.48	4.79	89.71	1.06	0.86
DL-6	379.0	68.0	7.1	55.3	33.5	8.9	16.3	1.84	5.57	7.80	5.92	17.63	89.33	1.02	0.83
DL-7	491.0	94.0	11.9	108.0	35.9	12.9	13.9	1.08	5.22	9.08	4.65	17.41	131.72	1.11	0.85
DL-8	525.0	114.0	9.2	68.0	39.2	7.4	14.0	1.88	4.61	7.39	4.25	17.24	150.25	0.76	0.78
DL-9	463.0	92.0	9.5	69.2	18.1	15.8	18.1	1.14	5.03	7.28	6.52	9.46	182.88	0.93	0.86
DL-10	528.0	103.0	11.3	87.3	32.9	13.6	20.7	1.52	5.13	7.73	6.96	16.02	176.88	1.18	0.86
DL-11	447.0	98.0	13.8	107.3	33.6	14.5	31.4	2.17	4.56	7.78	8.53	13.22	288.94	1.07	0.87
DL-12	643.0	139.0	12.3	95.3	13.0	17.5	17.2	0.98	4.63	7.75	4.06	4.45	173.06	1.20	0.86
DL-13	616.0	125.0	10.4	80.9	24.4	17.4	21.6	1.24	4.93	7.78	5.12	8.37	170.82	1.07	0.87
DL-14	337.0	63.0	8.1	64.4	16.5	10.2	14.8	1.45	5.35	7.95	6.37	10.31	108.17	0.89	0.83
DL-15	355.0	85.0	8.6	64.4	8.7	13.2	15.5	1.18	4.18	7.51	7.12	5.76	128.39	0.96	0.83
DL-16	498.0	105.0	14.5	110.0	51.8	13.0	26.7	2.05	4.74	7.59	9.02	25.35	149.00	0.76	0.83
DL-17	557.0	123.0	6.5	41.4	15.8	18.2	18.8	1.03	4.53	6.37	5.01	6.11	202.41	1.32	0.88
DL-18	512.0	117.0	8.6	68.6	13.3	18.3	27.3	1.49	4.38	7.98	6.64	4.70	192.93	0.98	0.85
DL-19	715.0	135.0	11.4	111.0	36.1	19.6	21.9	1.12	5.30	9.74	5.09	12.15	201.41	1.21	0.88
DL-20	485.0	94.0	9.6	70.0	3.5	17.4	25.6	1.47	5.16	7.29	5.86	1.17	174.30	1.25	0.95
DL-21	281.0	65.0	7.3	53.5	4.2	11.0	17.5	1.59	4.32	7.33	7.40	2.57	164.77	0.80	0.84
DL-22	290.0	155.0	7.6	55.2	10.8	11.0	16.8	1.53	1.87	7.26	6.09	5.67	116.52	1.14	0.85
DL-23	244.0	135.0	17.1	66.1	15.7	17.4	7.1	0.41	1.81	3.87	1.84	5.89	167.34	1.06	0.88
DL-24	255.0	133.0	16.2	60.5	29.0	16.1	7.8	0.48	1.92	3.73	2.16	11.66	161.22	1.12	0.88
DL-25	243.0	174.0	15.0	61.4	10.7	16.6	5.8	0.35	1.40	4.09	1.57	4.21	171.14	1.21	0.88
DL-26	219.0	208.0	13.3	99.1	17.6	12.3	8.2	0.67	1.05	7.45	2.91	9.00	131.77	0.92	0.86
DL-27	206.0	144.0	11.8	47.6	11.3	15.6	6.5	0.42	1.43	4.03	1.94	4.87	156.38	1.22	0.87
DL-28	310.0	197.0	15.9	67.0	16.3	13.1	7.2	0.55	1.57	4.21	2.36	7.78	147.42	1.09	0.87
DL-29	227.0	143.0	10.1	59.4	19.6	9.0	7.9	0.88	1.59	5.88	3.29	11.80	124.56	1.11	0.85
DL-30	245.0	169.0	12.8	50.0	19.3	14.4	7.3	0.51	1.45	3.91	2.38	9.12	148.75	1.20	0.87
DL-31	196.0	172.0	14.7	46.6	12.5	15.8	5.9	0.38	1.14	3.17	1.72	5.25	185.43	1.29	0.90
DL-32	191.0	178.0	14.0	51.8	10.4	13.9	7.5	0.54	1.07	3.70	2.51	5.04	171.70	1.19	0.92
DL-33	145.0	132.0	11.0	37.3	4.1	10.9	4.8	0.44	1.10	3.39	1.96	2.46	129.44	1.14	0.86
平均值	378.0	119.1	10.8	68.9	20.3	13.3	14.7	1.16	3.65	6.70	4.77	9.80	156.42	1.08	0.85

注: $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_N / (\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{1/2}$ 。下标 N 代表北美页岩 (NASC) 标准化。

$(87.24 \sim 288.94) \times 10^{-6}$, 平均为 156.42×10^{-6} (表 2), 略高于上陆壳 (Upper Continental Crust, UCC) 稀土总量 146.40×10^{-6} [29], 明显低于北美页岩 (North American Shale Composite, NASC) 稀土总量 173.01×10^{-6} [30] 和后太古宙澳大利亚页岩 (Post-Archaean Australian Shale, PAAS) 的稀土总量 184.77×10^{-6} [29]。本研究采用 NASC 浓度对稀土元素进行标准化, 结果显示大隆组上部和大隆组下部稀土元素配分曲线形态相似 (图 3), 均相对较为平坦, 都具有弱的 Ce 负异常 (δCe 在 $0.70 \sim 0.95$; 表 2), 反映它们具有相同的陆源碎屑输入 [31]。

3.1 有机质来源及生烃潜量

研究区港地 1 井 9 块页岩样品的干酪根镜检结果显示以腐泥组最为丰富, 并含有少量的碎块状镜质组和惰质组分, 壳质组基本不发育 (表 3)。干酪根类型指数在 $53.7 \sim 90.3$, 且多数大于 80.0 , 表明大隆组页岩干酪根以 I 型为主, 少数为 II₁ 型, 即主体偏腐泥型。丰富的腐泥无定形体, 表明皖南地区在晚二叠世大隆期主要接受了来自水体浮游藻类及低等微生物的有机质输入, 而藻类体在沉积成岩早期即受菌解作用基本降解为腐泥无定形体。另外, 腐殖组分的存在则表明有少量陆源高等植物输入。岩石热解参数 S_1, S_2, S_3 分别介于 $0.22 \sim 0.90, 0.81 \sim 4.33, 0.14 \sim 0.28 \text{ mg/g}$, 生烃潜量 ($S_1 + S_2$) 在 $1.03 \sim 5.23 \text{ mg/g}$, 平均为 2.38 mg/g , 氢指数 HI 在 $22.01 \sim 122.32 \text{ mg/g}$, 平均为 79.74 mg/g (表 3)。对比大隆组下部 and 上部页岩样品可以发现, 大隆组下部页岩样品的热解烃 S_2 和生烃潜量 ($S_1 + S_2$) 均相对高于大隆组上部, 推测可能与二者不同的沉

积环境有关。热解峰温 T_{max} 介于 $448 \sim 455 \text{ }^\circ\text{C}$, 反映大隆组页岩整体处于成熟 - 高成熟的生油气阶段。

3.2 古气候条件

古气候不仅影响海流、水体分层、母岩风化、沉积物侵蚀和搬运等, 而且对于海洋内部生物种属、种群密度也有着重要影响 [32]。温湿型气候有助于大气水循环, 加速母岩化学风化, 引起营养物向海、湖输送, 进而促进表层水体微生物繁盛, 有机质埋藏量增加, 底层水体进一步缺氧, 有利于有机质的富集和保存 [33]。由于古气候变化会在某种程度上影响岩石的化学成分, 因此反过来可以通过岩石化学成分的变化反映沉积物沉积时期的古气候。化学蚀变指数 CIA (Chemical Index of Alteration) 被广泛用于评价古气候变化 [34-35]。本研究采用 Nesbitt 和 Young [34] 提出的 CIA 来评价下扬子皖南地区大隆组页岩沉积时期的古气候, 其计算公式如下:

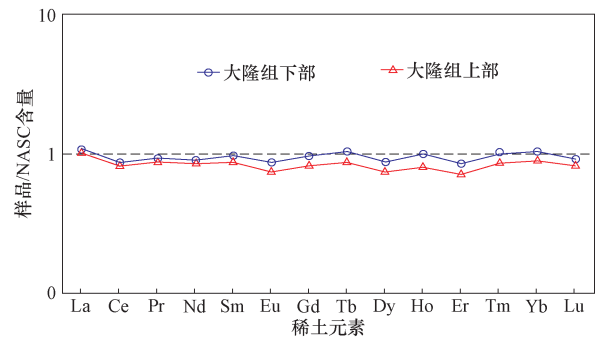


图 3 皖南地区上二叠统大隆组页岩稀土元素标准化配分模式
Fig. 3 NASC-normalized rare earth element distribution patterns of the Upper Permian Dalong Formation shale samples in southern Anhui Province

表 3 皖南地区上二叠统大隆组页岩样品热解参数及干酪根显微组成

Table 3 Pyrolytic parameters and maceral compositions of the Upper Permian Dalong Formation shale samples, southern Anhui Province

样品 编号	热解参数/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)			$T_{\text{max}}/$ $^\circ\text{C}$	$(S_1 + S_2)/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$HI/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	组分含量/%				类型指数	类型
	S_1	S_2	S_3				腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组		
DL-1	0.90	4.33	0.28	453	5.23	122.32	73.7	0	25.0	1.3	53.7	II ₁
DL-5	0.37	1.61	0.14	455	1.98	79.70	92.7	0	6.7	0.7	87.0	I
DL-8	0.61	2.67	0.25	452	3.28	87.54	89.7	0	9.3	1.0	81.7	I
DL-11	0.22	0.81	0.27	455	1.03	22.01	87.7	0	10.7	1.7	78.0	II ₁
DL-13	0.65	2.40	0.20	454	3.05	75.00	—	—	—	—	—	—
DL-18	0.41	1.52	0.16	450	1.93	74.15	86.6	3.0	9.3	1.1	80.0	I
DL-21	0.51	2.00	0.22	453	2.51	71.17	94.5	0	5.0	0.5	90.3	I
DL-23	0.29	1.19	0.18	448	1.48	63.98	90.2	0	8.4	1.4	82.5	I
DL-25	0.47	1.73	0.21	450	2.20	101.76	—	—	—	—	—	—
DL-28	0.33	1.42	0.18	452	1.75	65.14	91.8	0	7.4	0.8	85.5	I
DL-31	0.35	1.35	0.18	448	1.70	114.41	86.3	1.0	11.8	0.9	77.1	II ₁
平均值	0.46	1.91	0.21	452	2.38	79.74	88.1	0.4	10.4	1.0	79.5	

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{CaO^* + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O} \times 100 \quad (2)$$

式中:所有氧化物单位均采用摩尔制,且 CaO^* 仅指硅酸盐矿物中的 CaO 。由于没有方法能够直接测定样品中非硅酸盐矿物和硅酸盐矿物的相对含量,本次利用 P_2O_5 含量间接进行计算^[36],公式如下:

$$CaO^* = CaO - P_2O_5 \times 10/3 \quad (3)$$

当 $m(Na_2O) \leq m(CaO^*)$ 时,则 $m(CaO^*) = m(Na_2O)$;反之,当 $m(Na_2O) > m(CaO^*)$ 时, $m(CaO^*) = m(CaO)$ 。需要特别强调的是,这里的 m 是指某种氧化物的摩尔数,不是百分含量。

一般情况下,高 CIA 值指示温热湿润的古气候,而低 CIA 值反映干冷的古气候。特别地,当 CIA 在 50 ~ 65 时,反映低化学风化背景下的干冷型气候;当 CIA 在 65 ~ 85 时,反映中等化学风化背景下的暖湿型气候;当 CIA 在 85 ~ 100 时,反映强化学风化背景下的热湿型气候^[35]。研究区大隆组页岩样品的 CIA 在 56.25 ~ 79.71,平均为 70.77(表 1;图 4),反映大隆组页岩沉积时期整体处于暖湿型气候,这与陈平等^[7] 基于巢湖-泾县地区马家山剖面大隆组沉积环境参数判别结果一致。

3.3 水体氧化还原性质

U/Th , V/Cr 和 Ni/Co 等元素比值被广泛用于判别水体的氧化还原性质,且这些比值越小反映水体的氧化程度越高,比值越大反映水体的还原程度越强^[37-38]。本次研究利用这些比值和 $EF_U - EF_{M_0}$ 协变模式来判别研究区大隆组页岩沉积时期水体的氧化还原性质。早期研究认为^[27,37-38], $U/Th < 0.75$ 指示氧化环境, $0.75 < U/Th < 1.25$ 指示贫氧环境, $U/Th > 1.25$ 指示还原环境; $V/Cr < 2$ 指示氧化环境, $2 < V/Cr < 4.25$ 指示贫氧环境, $V/Cr > 4.25$ 指示还原环境; $Ni/Co < 5$ 指示氧化环境, $5 < Ni/Co < 7$ 指示贫氧环境, $Ni/Co > 7$ 指示还原环境。港地 1 井大隆组中下部 22 块岩石样品的 U/Th , V/Cr , Ni/Co 比值分别在 0.98 ~ 2.18, 1.87 ~ 6.43, 6.37 ~ 10.92(表 2), 均值分别为 1.49, 4.77, 7.89, 指示大隆组早中期沉积水体整体处于贫氧-厌氧的还原状态(图 5,图 6)。相反,大隆组上部 11 块岩石样品的 U/Th , V/Cr , Ni/Co 比值分别在 0.35 ~ 0.88, 1.05 ~ 1.92, 3.17 ~ 7.45(表 2), 均值分别为 0.51, 1.41, 4.31, 指示大隆组晚期沉积水体处于氧化状态(图 5,图 6)。

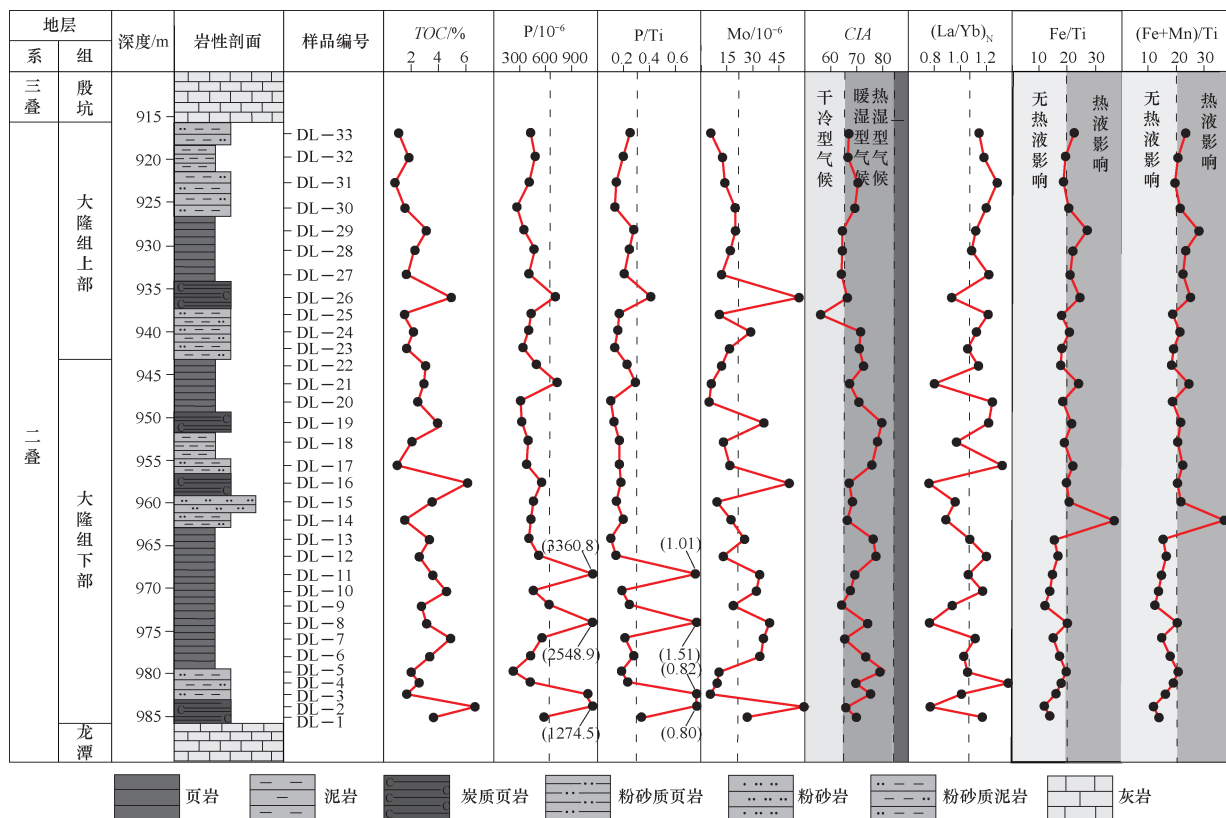


图 4 皖南地区港地 1 井上二叠统大隆组页岩 TOC 、古生产力、古气候、沉积速率和热液判别指标垂向变化趋势

Fig. 4 Vertical variations of TOC , paleoproductivity, paleoclimate, sedimentary rate, and hydrothermal fluid indicator for the Upper Permian Dalong Formation shale from Well Gangdi-1, southern Anhui Province

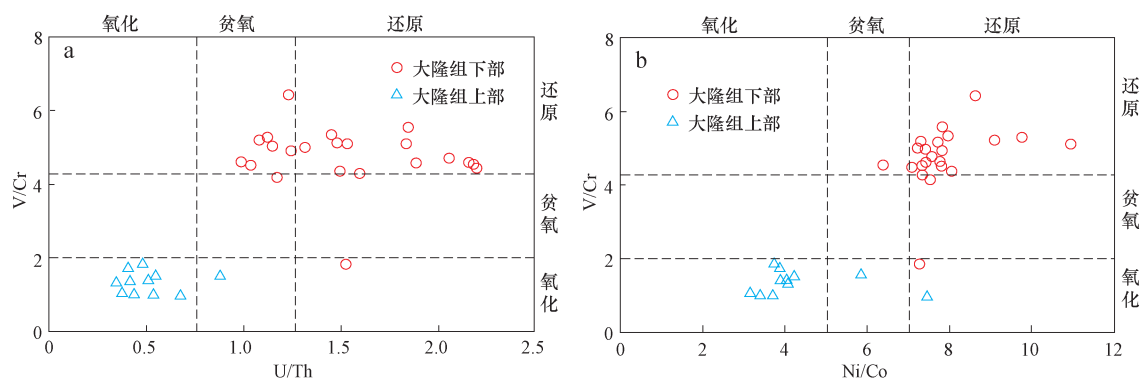
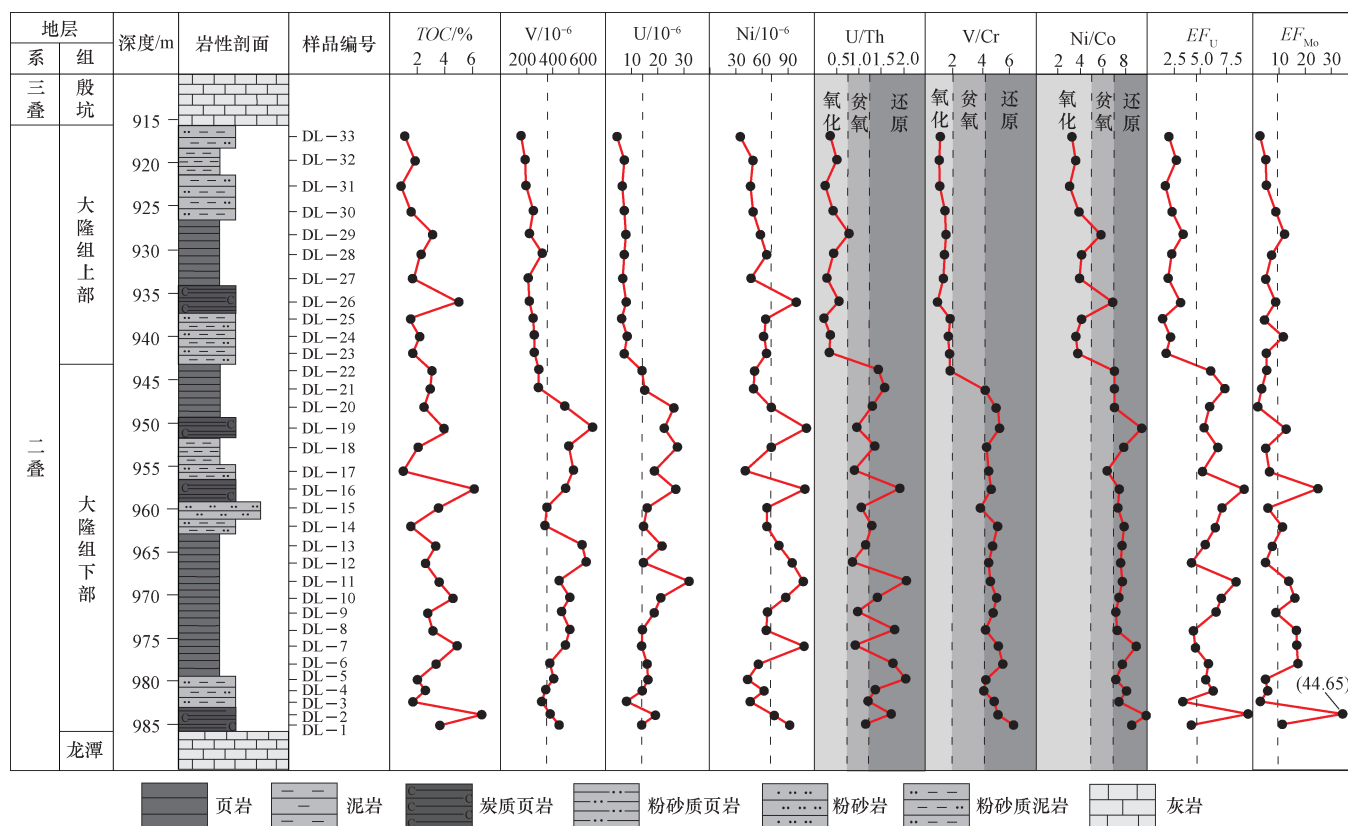


图5 皖南地区上二叠统大隆组页岩微量元素比值交汇图

Fig. 5 Cross plots of trace element ratios for the Upper Permian Dalong Formation shale samples in southern Anhui Province

a. V/Cr 与 U/Th 交汇图; b. V/Cr 与 Ni/Co 交汇图

图6 皖南地区港地1井上二叠统大隆组页岩 TOC, V, U, Ni, U/Th, V/Cr, Ni/Co, EF_U , EF_{Mo} 垂向变化趋势Fig. 6 Vertical variations of TOC, V, U, Ni, U/Th, V/Cr, Ni/Co, EF_U , and EF_{Mo} for the Upper Permian

Dalong Formation shale from Well Gangdi-1 in southern Anhui Province

此外, $EF_U - EF_{Mo}$ 协变模式也可用于判别水体的氧化还原性质^[39]。由图7可以看出, 港地1井大隆组下部22个数据点主体落在了贫氧-还原区域, 而大隆组上部11个数据点均落在了氧化-贫氧区域, 与微量元素比值判别结果一致。皖南地区大隆组页岩沉积时期水体氧化还原性质与大隆组经历了一个完整的区域性海平面升降周期相吻合, 在大隆组早中期, 区域性海平面上升, 水体加深且滞留程度增强, 整体处于偏还原环境; 到了大隆组中晚期, 区域性海平面下降, 水体变

浅且滞留程度减弱, 整体处于偏氧化环境。

3.4 生物生产力

生物生产力(古生产力)高低与水体的营养程度有关, 营养供给越充沛, 生物生命活动越繁盛, 通过光合作用固定碳的能力就越强, 生物生产力也就越大^[17]。古生产力不易直接测定, 本研究从定性的角度进行讨论。用于定性评价古生产力的指标较多, 如主量元素 P 和微量元素 Ba, Mo, Cu, Zn 等, 但不同指标均

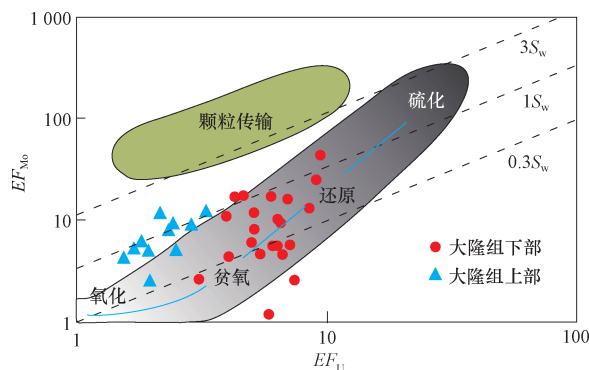


图7 皖南地区上二叠统大隆组页岩样品 $EF_U - EF_{Mo}$ 协变模式(底图据文献[39]修改)

Fig. 7 Cross plot of $EF_U - EF_{Mo}$ for the Upper Permian Dalong Formation shale samples in southern Anhui Province (base map modified from reference[39])

有各自的适用性。Ba 有多种来源^[40], 仅有生源钡才能反映古生产力大小, 研究区二叠纪末期存在明显的热液活动, 无法准确计算生源钡含量; Cu 和 Zn 作为古生产力指标仅适用于硫酸盐还原环境。本研究选取 P 和 Mo 作为古生产力的特征指示元素。

3.4.1 磷(P)

P 不仅是生物代谢过程中的一个关键营养元素, 而且还是许多生物骨骼的重要组成部分, 可随着生物死亡后埋藏在沉积物中, 因而也可用于表征生物生产力^[41]。皖南地区大隆组页岩 P 含量总体较高, 但由于受陆源碎屑输入的影响, P 的绝对含量不能直接用于评价古生产力大小, 为了排除陆源碎屑的影响, P/Ti 或 P/Al 能更准确地反映生物生产力大小^[29,42]。港地 1 井大隆组 33 块岩石样品的 P/Ti 值在 0.10 ~ 1.51, 平均为 0.30 (表 1; 图 4), 明显高于 PAAS 的 P/Ti 值 0.12^[29], 指示较高的生物生产力。特别地, 大隆组下部页岩样品的 P/Ti 值(0.35) 高于大隆组上部页岩样品的 P/Ti 值(0.21), 反映大隆组下部地层具有更高的生物生产力, 这也反映出随着区域性海平面上升, 水体中不断增加的营养物质提高了生物生产力。

3.4.2 钼(Mo)

Mo 富集主要取决于水体或孔隙水中的 H_2S 和铁的硫化物含量, 有机质分解会发生强烈的硫酸盐还原作用, 产生的 H_2S 与钼酸盐进一步发生反应生成硫代钼酸盐, 再与铁的硫化物和未分解的有机质共同保存下来。近年来, 越来越多的研究证实富有机质沉积物中 TOC 与 Mo 含量存在明显的正相关关系^[39,43], 说明富有机质沉积物中的 Mo 含量也可用于定性评价古生

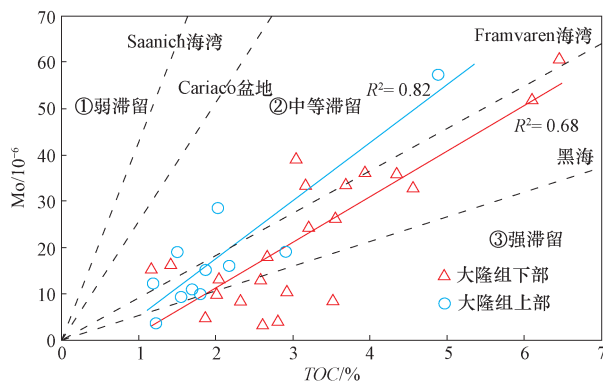


图8 皖南地区上二叠统大隆组页岩样品 TOC 与 Mo 含量的相关性

Fig. 8 Correlation between TOC and Mo values of the Upper Permian Dalong Formation shale samples in southern Anhui Province

(4 条虚线代表黑海、Framvaren 海湾、Saanich 海湾、Cariaco 盆地四个现代海洋体系^[43]。)

产力大小。港地 1 井大隆组 33 块页岩样品的 Mo 含量在 $(3.5 \sim 60.8) \times 10^{-6}$, 平均为 20.3×10^{-6} (表 2; 图 4), 明显高于 PAAS 的对应值 1.0×10^{-6} ^[29], 同样反映皖南地区大隆组页岩沉积时期具有高的生物生产力水平。进一步, 由图 4 可以看出, 总体上大隆组页岩样品的 Mo 与 TOC 含量在纵向上的变化趋势一致, 且大隆组下部页岩样品的 Mo 含量(22.8×10^{-6}) 略高于大隆组上部页岩样品的 Mo 含量(18.8×10^{-6}), 与皖南地区大隆组区域性海平面升降结果相吻合。

此外, Algeo 和 Lyons^[43] 提出了利用 Mo - TOC 相关性来判断沉积水体的滞留程度(图 8)。港地 1 井大隆组下部 22 个样品点落在了强 - 中等滞留环境, 与现代黑海环境类似, 而水体滞留程度在强烈和中等之间波动的原因, 则可能是由于区域性海平面上升带来的富营养底流与表流交换产生的影响。而大隆组上部 11 个样品点均落在了中等滞留环境, 与现代 Framvaren 海湾环境类似, 此时 Mo 的富集主要受控于水体的氧化还原状态, 富氧水体环境虽然不利于有机质保存和 Mo 富集, 但快速沉降也可造成它们富集。由此可见, 大隆组早中期和晚期页岩形成环境存在明显的差异, 早中期页岩形成于水体流通受阻的强 - 中等滞留环境, 而晚期页岩形成的水体滞留程度则相对减弱, 为中等滞留环境。

3.5 沉积速率

TOC 与沉积速率(SR)具有一定的关系, 当 $SR < 5 \text{ cm/ka}$ 时, TOC 随着 SR 的增加而增大, 说明一定范围内相对较高的沉积速率有利于有机质保存; 当 $SR >$

5 cm/ka 时, TOC 随着 SR 的增加而降低, 反映过高的沉积速率会对有机质进行稀释, 不利于有机质富集与保存^[15,24]。这种现象可以解释为过低的沉积速率使得有机质在氧化水体中遭受氧化分解和底栖生物的消耗, 而过高的沉积速率使得有机质受矿物的稀释作用增强, 在一定程度上会降低沉积物中的 TOC 。因此, 沉积速率并非越高越好, 只有在一定数值范围内才是最有利的。

稀土元素配分模式及 $(La/Yb)_N$ 可用于定性评价沉积速率^[44]。REE 通过与碎屑或悬浮物结合存在于水体中, 而在水体中停留时间长短不同, 势必会引起 REE 分异程度的差异^[44-45]。当沉积速率较高时, 沉积物快速沉积, REE 与粘土矿物接触时间短, 导致分异程度弱; 相反, 当沉积速率较低时, 沉积物缓慢沉积, REE 有充足的时间与粘土矿物接触, 导致分异程度强^[44-45]。据此, 可根据 REE 分异程度反推沉积物的沉积速率。而 $(La/Yb)_N$ (下标 N 代表 NASC 标准化) 比值是表征 REE 分异程度的可靠指标, 当 $(La/Yb)_N$ 比值接近 1.0 时, 反映 REE 基本无分异或分异程度弱, 对应高的沉积速率; 当 $(La/Yb)_N$ 比值明显高于或低于 1.0 时, 反映 REE 分异程度强, 对应低的沉积速率。港地 1 井大隆组页岩稀土元素配分曲线总体较为平坦 (图 3), 且 33 块岩石样品的 $(La/Yb)_N$ 比值在 0.76~1.38, 平均为 1.08 (表 2), 反映皖南地区整个大隆组沉积时期具有较高的沉积速率, 并且沉积速率相对稳定。

3.6 热液活动

海底热液富含丰富的营养元素, 可以为菌藻类等生物群落繁盛提供充沛的营养, 因此热液有助于提高生物生产力水平^[46-47]。主量元素 Fe/Ti 和 $(Fe + Mn)/Ti$ 比值可用于判别海底热液流体活动, 当 $Fe/Ti > 20 \pm 5$ 或 $(Fe + Mn)/Ti > 20 \pm 5$ 时, 沉积物通常被认为受热液流体影响^[48]。由图 4 可以直观地看出, 港地 1 井大隆组底部 (965 m 以深) 页岩的 Fe/Ti 和 $(Fe + Mn)/Ti$ 比值均低于 20, 而大隆组中、上部 (965 m 以浅) 页岩的 Fe/Ti 和 $(Fe + Mn)/Ti$ 比值主体都大于 20, 说明大隆组早期热液活动不明显或者微弱, 到大隆组中后期热液活动变强。由于热液流体总是与火山活动相伴生, 前人在下扬子区开展野外地质调查时, 在下扬子皖南区^[2]和下扬子华南区^[49]的二叠纪末期地层中发现了多层、单层厚度约 3 cm 的火山灰或火山成因的斑脱岩, 该类岩石的粒度很细, 为泥质结构, 表面受到一定程度的风化, 去除表面风化层后, 岩石细腻光滑, 部分具有光泽

和滑感, 遇水后粘性增强, 脱水后易碎, 与上覆、下伏地层往往呈突变整合接触, 在横向上连续性较好, 说明下扬子区晚二叠世沉积时期伴随着强烈的火山活动, 且在全区具有普遍性, 与利用主量元素比值判别的结果一致。

3.7 有机质富集控制因素

通过上述分析得出, 皖南地区大隆组页岩沉积时期处于暖湿型气候, 具有高的生物生产力和沉积速率, 早中期伴随着区域性海平面上升, 沉积水体加深且滞留程度增强, 整体处于贫氧-厌氧的环境, 到了晚期区域性海平面下降, 水体变浅且滞留程度减弱, 整体处于氧化环境, 且在二叠纪末期存在明显的火山热液活动。海相富有机质沉积物中直接影响有机质富集的因素可以归纳为古生产力和埋藏保存条件 (包括水体氧化还原性质和沉积速率)^[17,26]。为了判断是哪种或者哪几种因素控制了大隆组页岩有机质的富集, 本研究利用 TOC 代表有机质富集程度, 分析 TOC 与古气候指标 (CIA)、水体氧化还原指标 (U/Th , V/Cr , Ni/Co)、古生产力参数 (P/Ti 和 Mo 含量) 和沉积速率指标 [$(La/Yb)_N$] 之间的相关性。结果显示, 对于大隆组下部页岩样品, TOC 与 Mo 含量具有相对较好的正相关性 (相关系数 $R^2 = 0.68$; 图 8), 与 Ni/Co 具有弱的正相关性 ($R^2 = 0.40$; 图 9a), 与 CIA 和 $(La/Yb)_N$ 没有明显的相关性 ($R^2 = 0.20$ 和 $R^2 = 0.13$; 图 9c, d); 对于大隆组上部页岩样品, TOC 与 Mo 含量具有好的正相关性 (相关系数 $R^2 = 0.82$; 图 8), 与 Ni/Co 和 U/Th 也具有明显的正相关性 ($R^2 = 0.94$ 和 $R^2 = 0.43$; 图 9a, b), 与 CIA 和 $(La/Yb)_N$ 具有明显的负相关性 ($R^2 = 0.67$ 和 $R^2 = 0.71$; 图 9c, d)。由此我们认为, 皖南地区大隆组富有机质页岩的形成, 不是由单一因素所决定, 而是由古气候、水体氧化还原性质、生物生产力、沉积速率等多个要素相互配置与耦合的结果, 这些因素都会直接或者间接地影响有机质的供给或者有机质的埋藏和保存。

前人提出的有关有机质富集“生产力模式”^[14,21]和“保存模式”^[13,23]分别强调海洋表层初级生产力和良好的保存条件在有机质富集过程中起到主导作用, 但实际上有机质富集是一个极其复杂的物理化学过程, 无论是古气候、古生产力、水体氧化还原条件, 亦或是沉积速率等任一因素变化都可能对其造成影响。基于上述相关性分析可以看出, 皖南地区大隆组页岩中有机质富集不是单一的“生产力模式”或者“保存模式”, 而是多因素共同作用的结果, 这里称之为“综合模式”。

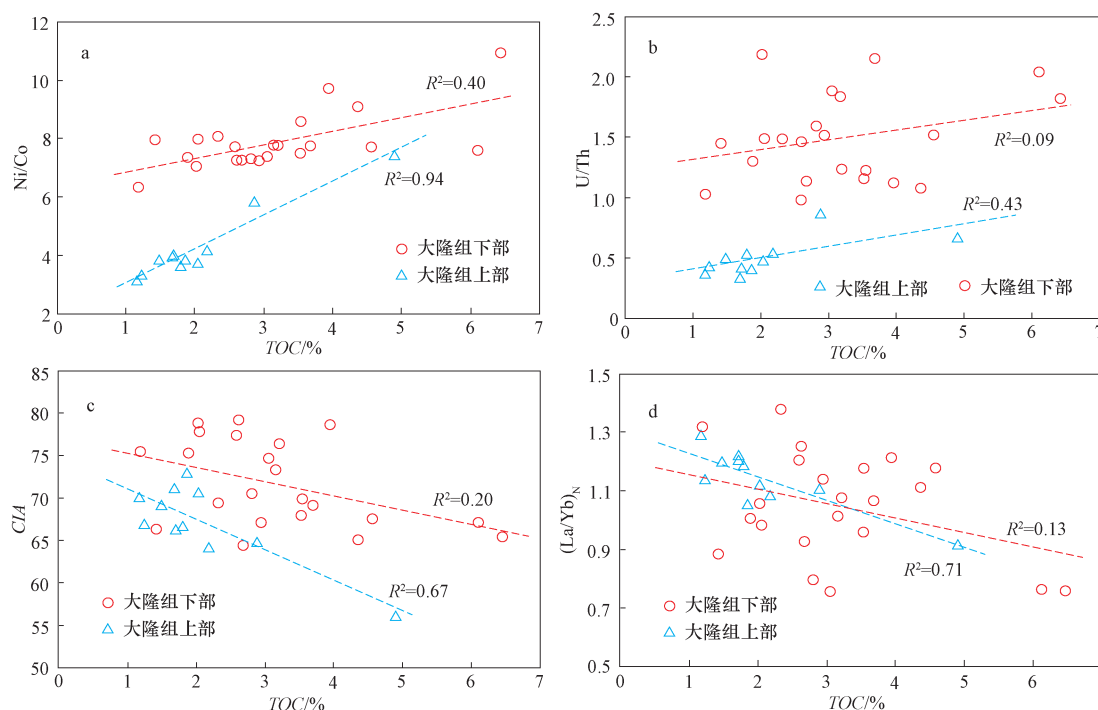


图9 皖南地区上二叠统大隆组页岩样品 TOC 与水体氧化还原性质、古气候、沉积速率指标相关性

Fig.9 Correlations between TOC and indicators of paleoredox, paleoclimate, and sedimentary rate for the Upper Permian Dalong Formation shale samples in southern Anhui Province

a. TOC 与 Ni/Co 相关性; b. TOC 与 U/Th 相关性; c. TOC 与 CIA 相关性; d. TOC 与 $(La/Yb)_N$ 相关性

3.8 有机质富集机理

皖南地区大隆组沉积时期高的生物生产力为富有机质页岩的形成提供了物质基础,有机质产生后,会进一步接受埋藏和保存,只有当有机质的堆积速率大于分解速率时,才能造成有机质富集。整个下扬子区大隆组经历了一个完整的区域性海侵-海退过程,泥页岩整体上形成于地质条件较为封闭的环境,菌藻类有机质供给丰富,是有机质富集的理想场所。整个大隆组沉积时期处于温湿型气候,会促进生物地球化学作用,使得母岩化学风化程度加大,向海洋输入的营养物质增多。大隆组早中期沉积古水深大,且沉积水体滞留严重,区域性海平面上升把深水的营养物质带到浅海的透光带,促进表层水体微生物大量繁殖,产生了高的生物生产力,构成了有机质富集的物质基础,贫氧-厌氧的水体环境有利于有机质保存,形成了偏还原条件下的有机质富集模式(图 10a)。大隆组晚期区域性海平面逐渐下降,沉积水体变浅且滞留程度减弱,整体处于偏氧化环境,含氧水体虽然不利于有机质保存,但二叠纪末期全区广泛存在的火山热液中蕴含了丰富的营养物质,促进生物大量繁殖,这样一方面可以形成高的生物生产力,另一方面生物的呼吸也可以加剧水体中氧的消耗,而且高的沉积速率也可以缩短有机质在

水体中被氧化分解的时间,使得有机质快速沉积和埋藏,形成了偏氧化条件下的有机质富集模式(图 10b)。基于上述分析也发现,虽然富氧水体环境不利于有机质保存,但在高的生物生产力和高的沉积速率等地质条件约束下,也可造成有机质富集。

4 结论

1) 根据区域海平面变化,港地 1 井大隆组可以分为两段。下部形成于区域海平面上升阶段,以黑色硅质页岩和炭质页岩为主,局部夹薄层粉砂质泥岩和粉砂岩,为深水陆棚-盆地相沉积,TOC 含量介于 1.19%~6.45%,平均为 3.19%;上部形成于区域海平面下降阶段,以黑色硅质泥页岩和粉砂质泥岩为主,相较下部砂质成分相对增加,为浅水陆棚相沉积,TOC 含量介于 1.18%~4.90%,平均为 2.09%。

2) 皖南地区大隆组页岩沉积时期处于暖湿型气候,具有高的生物生产力和沉积速率,早中期伴随着区域性海平面上升,沉积水体加深且滞留程度增强,整体处于贫氧-厌氧的还原环境,到了晚期区域性海平面下降,水体变浅且滞留程度减弱,整体处于氧化环境,且在二叠纪末期存在明显的火山热液活动。

3) 皖南地区大隆组富有机质页岩的形成,不是由

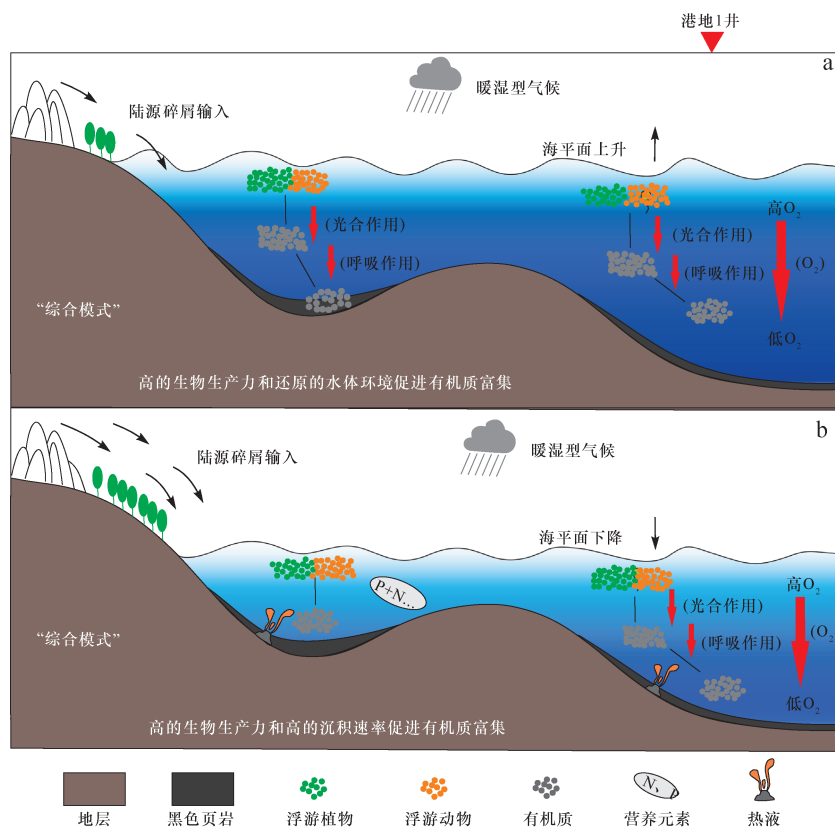


图 10 皖南地区上二叠统大隆组页岩有机质富集模式

Fig. 10 Organic matter enrichment models of the Upper Permian Dalong Formation shale in southern Anhui Province

a. 大隆组早中期; b. 大隆组晚期

单一因素所决定,而是由古气候、水体氧化还原性质、生物生产力、沉积速率等多个要素相互配置与耦合的结果,这些因素都会直接或者间接地影响有机质的供给或者有机质的埋藏和保存。因此有机质富集不是单一的“生产力模式”或者“保存模式”,而是多因素共同作用的结果,这里称之为“综合模式”。

4) 皖南地区大隆组沉积时期高的生物生产力为有机质的形成提供了物质基础,有机质产生后,会进一步接受埋藏和保存。大隆组早中期区域性海平面上升把深水的营养物质带到浅海的透光带,促进表层水体微生物大量繁殖,产生了高的生物生产力,贫氧-厌氧的水体环境有利于有机质保存,形成了偏还原条件下的有机质富集模式;大隆组晚期水体整体处于氧化状态,虽然富氧水体不利于有机质保存,但二叠纪末期全区广泛存在的热液中蕴含了丰富的营养物质,促进生物大量繁殖,这样一方面可以形成高的生物生产力,另一方面生物的呼吸也可以加剧水体中氧的消耗,而且高的沉积速率也可以缩短有机质在水体中被氧化分解的时间,使得有机质快速沉积和埋藏,形成了偏氧化条件下的有机质富集模式。

致谢: 特别感谢中国地质调查局南京地质调查中

心提供的港地 1 井岩心样品。审稿专家和编辑部老师对本文提出了建设性意见,在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一): 南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 1-16.
Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, Southern China (Part 1): Distribution of four suits of regional marine source rocks[J]. Marine Origin Hydrocarbon Geology, 2008, 13(2): 1-16.
- [2] 廖志伟,胡文瑄,曹剑,等. 下扬子皖南大隆组黑色岩系发育特征及油气资源潜力初探[J]. 高校地质学报, 2016, 22(1): 138-151.
Liao Zhiwei, Hu Wenxuan, Cao Jian, et al. A preliminary investigation of the development and hydrocarbon potential of the black shales in the Upper Permian Dalong Formation, Southern Anhui Province in the Lower Yangze Region, China[J]. Geological Journal of China Universities, 2016, 22(1): 138-151.
- [3] 张金川,霍志鹏,唐玄,等. 中国页岩气地质[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2016: 73-79.
Zhang Jinchuan, Huo Zhipeng, Tang Xuan, et al. Shale gas geological characteristics in China [M]. East China University of Technology Press: Shanghai in China, 2016: 73-79.

- [4] 石刚,黄正清,郑红军,等. 下扬子地区二叠系“三气一油”钻探发现[J]. 中国地质,2018,45(2):416-417.
Shi Gang, Huang Zhengqing, Zheng Hongjun, et al. Drilling discovery of “three gas and one oil” in the Permian strata of Lower Yangtze area[J]. *Geology in China*, 2018, 45(2):416-417.
- [5] 黄保家,施荣富,赵幸滨,等. 下扬子皖南地区古生界页岩气形成条件及勘探潜力评价[J]. 煤炭学报,2013,38(5):877-882.
Huang Baojia., Shi Rongfu, Zhao Xingbin, et al. Geological conditions of Paleozoic shale gas formation and its exploration potential in the South Anhui, Lower Yangtze area[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5):877-882.
- [6] 潘继平,乔德武,李世臻,等. 下扬子地区古生界页岩气地质条件与勘探前景[J]. 地质通报,2011,30(2-3):337-343.
Pan Jiping, Qiao Dewu, Li Shizhen, et al. Shale gas geological conditions and exploration prospect of the Paleozoic marine strata in lower Yangtze area, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(2-3):337-343.
- [7] 陈平,张敏强,许永哲,等. 下扬子巢湖-泾县地区上二叠统大隆组泥页岩储层特征[J]. 岩石学报,2013,29(8):2925-2935.
Chen Ping, Zhang Minqiang, Xu Yongzhe, et al. The shale reservoir characteristic of Dalong Formation Upper Permian in Chaohu-Jingxian, Lower Yangtze area[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(8):2925-2935.
- [8] 遇昊,陈代钊,韦恒叶,等. 鄂西地区上二叠统乐平统大隆组硅质岩成因及有机质富集机理[J]. 岩石学报,2012,28(3):785-800.
Yu Hao, Chen Daizhao, Wei Hengye, et al. Origin of bedded chert and organic matter accumulation in the Dalong Formation of Upper Permian in western Hubei Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3):1017-1027.
- [9] 胡文瑄,姚素平,陆现彩,等. 典型陆相页岩油层系成岩过程中有机质演化对储集性的影响[J]. 石油与天然气地质,2019,40(5):947-956.
Hu Wenxuan, Yao Suping, Lu Xiancai, et al. Effects of organic matter evolution on oil reservoir property during diagenesis of typical continental shale sequences[J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(5):947-956.
- [10] Ross D J K, Bustin R M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian-Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin[J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1-2):1-19.
- [11] 聂海宽,张柏桥,刘光祥,等. 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩气高产地质原因及启示——以涪陵页岩气田 JY6-2HF 为例[J]. 石油与天然气地质,2020,41(3):463-473.
Nie Haikuan, Zhang Baiqiao, Liu Guangxiang, et al. Geological factors contributing to high shale gas yield in the Wufeng-Longmaxi Fms of Sichuan Basin: A case study of Well JY6-2HF in Fuling shale gas field[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(3):463-473.
- [12] 金之钧,胡宗全,高波,等. 川东南地区五峰组-龙马溪组页岩气富集与高产控制因素[J]. 地学前缘,2016,23(1):1-10.
Jin Zhijun, Hu Zongquan, Gao Bo, et al. Controlling factors on the enrichment and high productivity of shale gas in the Wufeng-Longmaxi Formations, southeastern Sichuan Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1):1-10.
- [13] Arthur M A, Sageman B B. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1994, 22:499-551.
- [14] Pedersen T F, Calvert S E. Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74:454-466.
- [15] Ding J H, Zhang J C, Tang X, et al. Elemental geochemical evidence for depositional conditions and organic matter enrichment of black rock series strata in an inter-platform basin: The Lower Carboniferous Datang Formation, Southern Guizhou, Southwest China[J]. *Minerals*, 2018, 8(11):509.
- [16] 王鹏万,张磊,李昌,等. 黑色页岩氧化还原条件与有机质富集机制——以昭通页岩气示范区 A 井五峰组-龙马溪组下段为例[J]. 石油与天然气地质,2017,38(5):933-943.
Wang Pengwan, Zhang Lei, Li Chang, et al. Redox conditions and organic enrichment mechanisms of black shale: A case from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in Well A in Zhaotong shale gas demonstration area[J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(5):933-943.
- [17] Wei H Y, Chen D Z, Wang J G, et al. Organic accumulation in the lower Chihshia Formation (Middle Permian) of South China: Constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 353-355(3):73-86.
- [18] 袁伟,柳广弟,徐黎明,等. 鄂尔多斯盆地延长组 7 段有机质富集主控因素[J]. 石油与天然气地质,2019,40(2):326-334.
Yuan Wei, Liu Guangdi, Xu Liming, et al. Main controlling factors for organic matter enrichment in Chang 7 member of the Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(2):326-334.
- [19] 张玉玺,陈建文,周江羽. 苏北地区早寒武世黑色页岩地球化学特征与有机质富集模式[J]. 石油与天然气地质,2020,41(4):838-851.
Zhang Yuxi, Chen Jianwen, Zhou Jiangyu. Geochemical features and organic matter enrichment in the Early Cambrian black shale, northern Jiangsu area[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(4):838-851.
- [20] Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview[J]. *Arctic & Alpine Research*, 1991, 58(1):1-24.
- [21] Sageman B B, Murphy A E, Werne J P, et al. A tale of shales: The relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian Basin[J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1):229-273.
- [22] Gallego-Torres D, Martinez-Ruiz F, Paytan A, et al. Pliocene-Holocene evolution of depositional conditions in the eastern Mediterranean: Role of anoxia vs. productivity at time of sapropel deposition [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 246(2):424-439.
- [23] Mort H, Jacquat O, Adatte T, et al. The Cenomanian/Turonian anoxic event at the Bonarelli level in Italy and Spain: Enhanced productivity and/or better preservation? [J]. *Cretaceous Research*, 2007, 28(4):597-612.
- [24] Ibach, L E J. Relationship between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments[J]. *AAPG Bulletin*, 1982, 66:170-183.
- [25] Murphy A E, Sageman B B, Hollander D J, et al. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian Basin: Clastic starvation, seasonal water-column mixing, and efficient biolimiting nu-

- trient recycling[J]. *Paleoceanography*, 2000, 15: 280 – 291.
- [26] 丁江辉, 张金川, 李兴起, 等. 黔南坳陷下石炭统台间黑色岩系有机质富集特征及控制因素[J]. *岩性油气藏*, 2019, 31(2): 83 – 95.
- Ding Jianghui, Zhang Jinchuan, Li Xingqi, et al. Characteristics and controlling factors of organic matter enrichment of Lower Carboniferous black rock series deposited in inter-platform region, Southern Guizhou Depression[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2019, 31(2): 83 – 95.
- [27] Tribouillard 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.
- [28] Wedepohl K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays[J]. *Physics & Chemistry of the Earth*, 1971, 8(71): 305 – 333.
- [29] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. London: Blackwell Scientific Publications, 1985: 312.
- [30] Haskin L A, Wildeman T R, Haskin M A. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation[J]. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1968, 1: 337 – 348.
- [31] Johannesson K H, Hendry M J. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1493 – 1509.
- [32] 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 中国海相烃源岩发育控制因素[J]. *地质前缘*, 2005, 12(3): 39 – 48.
- Zhang Shuichang, Zhang Baomin, Bian Lizeng, et al. Development constraints of marine source rocks in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 39 – 48.
- [33] 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 Daizhao, Wang Jianguo, Yan Detian, et al. Environmental dynamics of organic accumulation for the principal Paleozoic source rocks on Yangtze block[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2011, 46(1): 5 – 26.
- [34] Nesbitt H W, Young G M. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715 – 717.
- [35] Bai Y Y, Liu Z J, Sun P C, et al. Rare earth and major element geochemistry of Eocene fine-grained sediments in oil shale- and coal-bearing layers of the Meihe Basin, Northeast China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 97(97): 89 – 101.
- [36] McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[J]. *Special Paper of the Geological Society of America*, 1993, 284: 21 – 40.
- [37] 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.
- [38] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(111): 111 – 129.
- [39] Algeo T J, Tribouillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3–4): 211 – 225.
- [40] 丁江辉, 张金川, 石刚, 等. 宣城地区龙潭组页岩沉积环境与有机质富集[J]. *沉积学报*, <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550>. 2020. 056.
- Ding Jianghui, Zhang Jinchuan, Shi Gang, et al. Sedimentary environment and organic matter accumulation for the Longtan Formation shale in Xuancheng area[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550>. 2020. 056.
- [41] Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production[J]. *Nature*, 1999, 400, 523 – 531.
- [42] Rimmer S M, Thompson J A, Goodnight S A, et al. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: Geochemical and petrographic evidence[J]. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 215(1–2): 125 – 154.
- [43] 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): PA1016.
- [44] Cao J, Yang R F, Yin W, et al. Mechanism of organic matter accumulation in residual bay environments: The Early Cretaceous Qiangtang Basin, Tibet[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1024 – 1037.
- [45] Murray R W, Brink M R B T, Gerlach D C. Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(7): 1875 – 1895.
- [46] 陈践发, 张水昌, 孙省利, 等. 海相碳酸盐岩优质烃源岩发育的主要影响因素[J]. *地质学报*, 2006, 80(3): 467 – 472.
- Chen Jianfa, Zhang Shuichang, Sun Shengli, et al. Main factors influencing marine carbonate source rock formation[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(3): 467 – 472.
- [47] 赵建华, 金之钧, 林畅松, 等. 上扬子地区下寒武统筇竹寺组页岩沉积环境[J]. *石油与天然气地质*, 2019, 40(4): 701 – 715.
- Zhao Jianhua, Jin Zhijun, Lin Changsong, et al. Sedimentary environment of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation shale in the Upper Yangtze region[J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(4): 701 – 715.
- [48] 储呈林, 陈强路, 张博, 等. 热液活动对东二沟剖面玉尔吐斯组烃源岩形成的影响[J]. *沉积学报*, 2016, 34(4): 803 – 810.
- Chu Chenglin, Chen Qianglu, Zhang Bo, et al. Influence on formation of Yuertusi source rock by hydrothermal activities at Dongergou Section, Tarim Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(4): 803 – 810.
- [49] Shen S Z, Crowley J L, Wang Y, et al. Calibrating the end-Permian mass extinction[J]. *Science*, 2011, 334(6061): 1367 – 1372.