

贵州地区下寒武统牛蹄塘组烃源岩热水沉积成因鉴别与强度评价

贾智彬^{1,2,3}, 侯读杰^{1,2,3}, 孙德强⁴, 姜玉涵^{1,2,3}, 张自鸣^{1,2,3}, 洪梅^{1,2,3}

[1. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083; 2. 海相储层演化与油气富集机理教育部重点实验室, 北京 100083; 3. 国土资源部页岩气资源战略评价重点实验室, 北京 100083; 4. 中国科学院科技战略咨询研究院, 北京 100190]

摘要:为了准确地判别烃源岩是否受热水沉积作用影响并对其影响强度进行评价,以贵州地区下寒武统牛蹄塘组烃源岩为主要研究对象,通过对其微量元素进行分析后发现,V/Sc-V/Cr图能够用于判别研究区烃源岩是否为热水沉积成因并反映其氧化还原环境的变化,还可利用斜率Sc/Cr比值来评价热水沉积作用的影响强度。当 $Sc/Cr \geq 0.144$ 时,以正常沉积作用为主,很少受到热水沉积作用的影响,V/Cr比值和V/Sc比值之间呈线性相关关系,能够反映氧化还原环境的变化;当 $Sc/Cr \leq 0.120$ 时,以热水沉积作用为主。受热水沉积物中元素含量异常影响,V/Cr比值受到干扰,无法反映真实的氧化还原环境变化,但V/Sc比值仍可用于指示氧化还原环境。当 $0.120 \leq Sc/Cr \leq 0.144$ 时,受两种沉积作用共同影响,此时V/Cr比值对氧化还原变化的指示作用受到影响,但仍能反映氧化还原环境的变化趋势,V/Sc比值则仍能用于反映氧化还原环境的变化。V/Sc-V/Cr图能够准确地判别烃源岩受热水沉积作用影响并对其影响强度进行评价。

关键词:微量元素;热水沉积;烃源岩;牛蹄塘组;寒武系;贵州地区

中图分类号:TE121.1

文献标识码:A

Genesis and intensity of hydrothermal sedimentation in hydrocarbon source rocks in the Lower Cambrian Niutitang Formation, Guizhou area

Jia Zhibin^{1,2,3}, Hou Dujie^{1,2,3}, Sun Deqiang⁴, Jiang Yuhan^{1,2,3}, Zhang Ziming^{1,2,3}, Hong Mei^{1,2,3}

[1. School of Energy Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory for Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Abundance Mechanism(Ministry of Education), China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Shale Gas Exploration and Evaluation, Ministry of Land and Resources, Beijing 100083, China; 4. Institutes of Science and Development, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China]

Abstract: The study case is the source rocks of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou area. Their trace element content is analyzed to accurately identify the hydrothermal sedimentation effect on source rocks and evaluate the intensity of the effect. The results show that (1) the diagram V/Sc-V/Cr can be used to judge whether hydrothermal sedimentation effect is a contributing factor for the composition of source rocks in the study area, which in turn, can reflect the redox environment change; (2) the slope Sc/Cr ratio is applicable for evaluating the intensity of hydrothermal sedimentation; when the Sc/Cr ratio is more than or equal to 0.144, normal sedimentation dominates and hydrothermal sedimentation effect is weak, and there is a linear correlation between V/Sc and V/Cr ratios, reflecting the redox environment change; when the Sc/Cr ratio is less than or equal to 0.120, hydrothermal sedimentation dominates, and the V/Cr ratio, which is distorted by the element content anomaly in the hydrothermal sediments, can not indicate the actual change of the redox environment, but remain useful to indicate the environment change; however, when the Sc/Cr ratio varies from 0.120 to 0.144 (with both ends included), both sedimentary processes function, and the value of V/Cr ratio is influenced by the hydrothermal sediments, but can still indicate the trend of redox environment change, and thus can be applied nor-

收稿日期:2017-09-26; 修订日期:2018-05-10。

第一作者简介:贾智彬(1985—),男,博士,油气成藏与地球化学。E-mail:didajiazhbin@163.com。

通讯作者简介:侯读杰(1964—),男,教授、博士生导师,油气运移与成藏及地球化学。E-mail:hdj@cugb.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41472108)。

mally. The conclusion can be drawn that the diagram V/Sc-V/Cr can accurately identify the influence and indicate the intensity of the hydrothermal sedimentation on source rocks.

Key words: trace element, hydrothermal sedimentation, source rock, Niutitang Formation, Cambrian Guizhou area

热水沉积是当今地质学和地球化学的研究热点之一,被认为是继板块运动以来地学界的又一重大突破^[1-6]。研究发现,现代海底热水流体中大多含有丰富的有机成分,许多优质的烃源岩也形成于古热水沉积区^[7-12],这些证据表明热水沉积作用和优质烃源岩形成之间有着紧密的联系。

研究发现,V,Cr,As,Sb和U等微量元素在热水沉积物中普遍富集,而Al,Ti,Sc和Th等陆源输入标志性元素则相对亏损。前人根据热水沉积物中元素含量异常的特征总结出许多判别指标,如 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 图、Al-Fe-Mn三元图解、Fe-Mn-(Cu+Ni+Co)三元图解、Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn)图、U-Th图、Zr-Cr图、 $\text{MnO}/\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 图、REE标准化配分模式图和Eu异常系数等^[13-20]。

早寒武世,上扬子地区同时受陆源输入和热水活动共同影响^[6,9-12,21],普遍存在元素含量异常现象。但由于沉积环境复杂,一些常用的判别指标无法有

效地区分热水沉积物与正常沉积物。因此,本文通过对贵州地区牛蹄塘组烃源岩的元素地球化学特征进行详细研究,并与有效的热水沉积判别指标相结合,从而找出能够判别和评价热水沉积作用的新指标,为研究受热水沉积影响形成的优质烃源岩提供新的理论依据。

1 地质背景

新元古代至早古生代,劳亚古陆中国南方区域发生强烈的拉张活动,生成扬子-华夏板块,并在早寒武世沿扬子板块南缘形成水体自西北向东南逐渐加深的地堑式槽状深水盆地,张性断裂剧烈程度达到峰值,岩浆和热水活动频繁^[22-25],热水沉积物在埃迪卡拉系、寒武系广泛分布(图1)^[26]。研究表明,在贵州地区发现的寒武系牛蹄塘动物群、遵义动物群等生物群与海底热水活动密切相关。

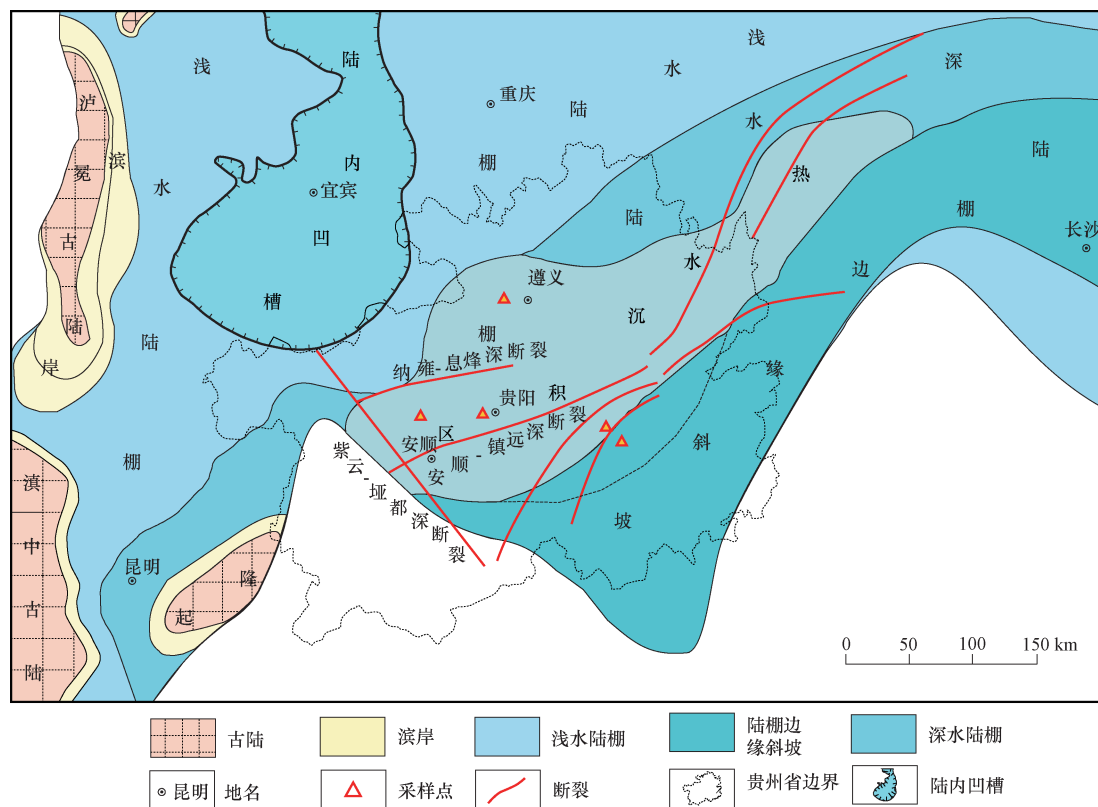


图1 贵州地区寒武纪早期牛蹄塘组岩相古地理、断裂体系及采样点分布(据罗超,2014,有修改)

Fig. 1 Lithofacies paleogeography, fault system and distribution of sample points in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou area(modified from Luo,2014)

早古生代,上扬子板块分布有若干近东西向和北东向的张性断裂,明显控制该时期广泛沉积的一套黑色岩系。该地区自下而上为上震旦统灯影组浅灰、灰白色白云岩及条带状白云岩、夹碎屑状白云岩(Z_2d)、寒武系牛蹄塘组黑色、灰黑色硅质岩、含炭质泥岩、粉砂质泥岩、硅质粉砂岩及深灰黑色炭质页岩(C_1n),两组地层呈假整合接触^[27]。贵州牛蹄塘组硅质岩系在区域构造特征上属于稳定区向活动区过渡的部位,受控于紫云-垭都深大断裂,纳雍-息烽深大断裂和安顺-镇远深大断裂^[28]。

2 样品采集及实验方法

野外露头剖面分别位于贵州省毕节市联兴村(LXC-01—04,硅质页岩)、贵阳市温水村(WSC-01—13,硅质页岩、页岩和钙质页岩)、遵义市中南村(ZNC-01—05,硅质页岩)、黔东南州羊跳村(YTC-01—03、05和06,硅质页岩)和黔东南州九门村(JMC-04—14,硅质页岩和钙质页岩),共计 38 件样品,均为下寒武统牛蹄塘组黑色岩系,自下而上进行编号(图 2)。

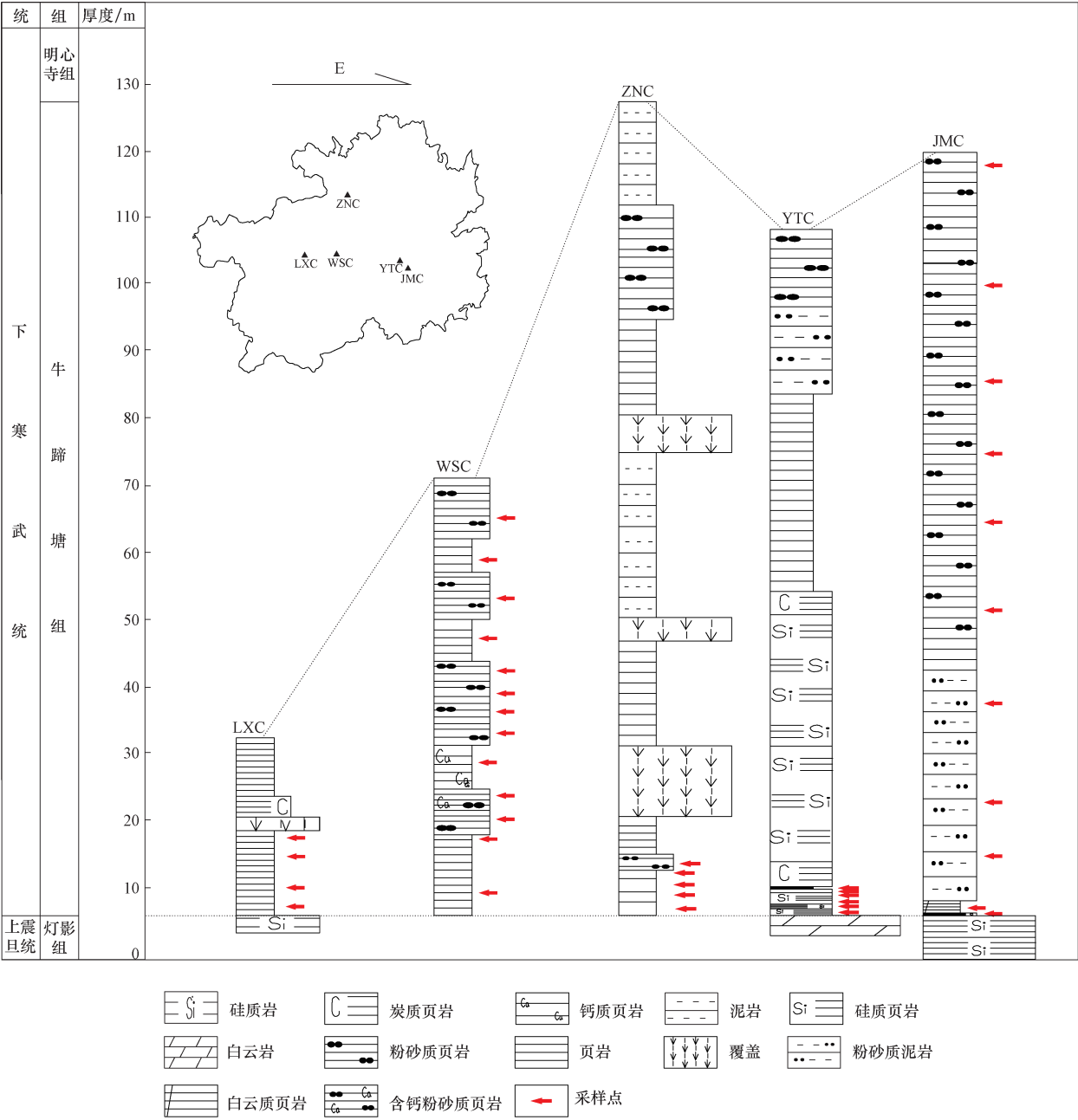


图 2 贵州地区下寒武统牛蹄塘组岩性柱状图

Fig. 2 Lithological columns of the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou area

微量元素测试在中核集团核工业北京地质研究院完成。样品采用 ELEMENT XR 等离子体质谱仪进行分析(GB/T 14506.30—2010)。元素富集系数(EF)用来表征元素在沉积物中的富集程度。选用平均页岩(AS)作为标准进行 EF 的计算^[29-30],元素 X 的富集系数 EF_X 计算公式如下:

$$EF_X = (X/Al)_{\text{样品}} \div (X/Al)_{\text{AS}} \quad (1)$$

式中: X 为某元素的含量,%; Al 为 Al 元素的含量,%。

如果 $EF_X > 1$, 表明某元素相对于平均页岩富集; 如果 $EF_X < 1$, 则说明该元素相对亏损。

3 热水沉积作用的判别

研究区受陆源输入、生物活动和热水活动等多种作用共同影响,沉积成因复杂。牛蹄塘组黑色页岩石英含量普遍较高,碳酸盐类矿物含量相对较少,以常见的热水沉积岩——硅质岩为主。许多热水沉积判别指标因成因复杂而无法应用(如含 Mn 的参数或关系图),或者不能准确地区分热水沉积作用、正常海水沉积作用和生物沉积作用(如 Zr - Cr 图和 $SiO_2 - Al_2O_3$ 图等)等。因此本文选用 Sb, As, Cr 和 U 等热水沉积特征元素异常富集系数、U - Th 图等对研究区热水沉积作用的存在与否进行判别。

3.1 U - Th 图

研究区受陆源和生物输入等影响较大,许多判别标志无法准确判别热水沉积作用的发生。本文选择 U - Th 关系图^[27,31]来判别研究区的热水沉积作用的发生:U 作为氧化还原敏感元素,容易因高的热水沉积速率和还原环境影响而大量富集,而 Th 受氧化还原环境变化影响较小,作为陆源输入的代表元素,易因沉积速率过快而相对贫乏^[32]。因此,U/Th 值在热水沉积物中常大于 1,在非热水沉积物则小于 1。

样品元素含量和比值见表 1。表 1 和图 3 表明样品中 U 元素明显富集,其中 YTC 系列样品的富集系数最大(14.3 ~ 145),且其 Th 富集系数较小(0.64 ~ 1.65),基本无异常。YTC 和 JMC 部分样品点落于已知热水沉积物范围内,与典型的热水沉积物特征相似,而其他样品位于已知热水沉积物与正常海相沉积物区域之外,相对靠近热水沉积物的分布区域,可知样品同时受到两种作用控制,受热水沉积作用影响越强,越靠近热水沉积物的分布范围。除 LXC - 04 和 JMC - 14 样品外,其余样品 U/Th > 1。因此,热水沉积作用在研究区牛蹄塘组样品中广泛分布,U/Th 值的差异应该是由于热水沉积作用影响强度的不同所导致的。

3.2 元素富集系数

与正常海水沉积速率(约 10 cm/ka)相比,热水沉积速率较大(大于 40 cm/ka),可在短时间内堆积大量沉积物^[2]。岩浆热液常携带大量 H_2S 气体等,导致水体向缺氧的还原环境转变。受沉积速率和氧化还原变化等影响,元素在热水沉积物中会表现为异常富集或亏损^[33]。

样品的微量元素含量经计算可知(表 1), EF_{Sc} 为 0.29 ~ 1.64, EF_V 为 0.77 ~ 181, EF_{Cr} 为 0.92 ~ 261, EF_{Sb} 为 0.46 ~ 80.4, EF_{Th} 为 0.81 ~ 2.08, EF_U 为 1.88 ~ 145。根据各元素的富集系数变化范围可知,Sc 和 Th 两种元素含量以亏损或无明显富集特征为主。而氧化还原敏感元素 V, Cr, Sb 和 U 主要在少数样品中出现异常富集,元素最大富集系数均出现在 YTC 系列(以 YTC - 02 样品最富集)样品中,表明研究区以缺氧的还原环境为主,部分层位存在异常高浓度的元素来源——即受到热水沉积作用影响,从而导致沉积物中元素发生异常富集。

4 V/Sc - V/Cr 图对热水沉积及氧化还原变化的指示作用

4.1 V/Sc 和 V/Cr 比值指示氧化还原变化

V 和 Cr 属于氧化还原敏感元素。在氧化条件下, V^{3+} 和 Cr^{3+} 常被氧化为易溶的钒酸络阴离子(VO_4^{3-})和铬酸根离子(CrO_4^{2-})而发生迁移,遇还原环境和大量有机质则易被还原则发生聚集^[34-37]。因此, Jones 等^[38]提出 V/Cr 值可反映沉积环境氧化还原条件: V/Cr < 2 为氧化环境; V/Cr = 2 ~ 4.25 为贫氧环境; V/Cr > 4.25 为次氧至缺氧环境。Sc 属于非变价元素,不受氧化还原作用所左右,常形成 $Sc(OH)_3$ 沉淀,或被粘土和铁锰氧化物所吸附^[36]。由于 V 和 Sc 都具不可溶性, V 随 Sc 呈正相关变化,因此缺氧环境 V/Sc 值较高,氧化环境下值较低^[39]。

在扬子地区下寒武统底部黑色页岩中, V 的富集程度比较罕见,其富集主要受热水沉积作用所影响,与有机质之间没有明显的相关性^[37]。而 Cr 在地幔中的丰度最大($1\ 600 \times 10^{-6} \sim 2\ 000 \times 10^{-6}$),素有“地幔型元素”之称,因此在岩浆热液中亦大量存在。Sc 常代表沉积物中陆源碎屑所占的比例,在岩浆热液中 Sc 的含量较低($2.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$, Виноградов, 1962)^[40]。利用 V/Sc 值与 V/Cr 值分析研究区热水沉积物氧化还原变化时,发现两比值之间存在两种特殊的相关关系(图 4a)。

表 1 贵州地区牛蹄塘组样品微量元素分析结果

Table 1 Trace element of source rocks from the Niutitang Formation in Guizhou area

样品编号	岩性	Sc		V		Cr		Sb		Th		U		V/Sc	V/Cr
		含量/ $\times 10^{-6}$ m	EF	含量/ $\times 10^{-6}$ m	EF	含量/ $\times 10^{-6}$ m	EF	含量/ $\times 10^{-6}$ m	EF	含量/ $\times 10^{-6}$ m	EF	含量/ $\times 10^{-6}$ m	EF		
LXC-01	页岩	15.30	1.16	127.0	0.96	84.5	0.92	5.28	3.47	12.20	1.00	23.40	6.23	5.08	1.01
LXC-02	页岩	12.10	1.08	1 002.0	8.93	119.0	1.53	9.90	7.65	10.30	0.99	17.30	5.42	2.99	0.55
LXC-03	页岩	10.30	0.96	286.0	2.66	87.5	1.17	12.8	10.30	8.33	0.84	19.50	6.36	1.27	0.24
LXC-04	页岩	14.00	1.24	99.7	0.88	76.1	0.97	2.95	2.27	11.30	1.08	6.03	1.88	6.65	1.24
WSC-01	页岩	14.90	1.30	309.0	2.70	87.5	1.10	6.02	4.56	12.70	1.20	25.10	7.70	7.95	1.80
WSC-02	页岩	14.30	1.25	68.3	0.59	84.4	1.06	1.14	0.86	13.20	1.25	26.50	8.11	6.69	1.38
WSC-03	粉砂质页岩	13.30	1.32	82.8	0.82	77.8	1.11	0.88	0.76	11.70	1.26	24.80	8.63	5.75	1.29
WSC-04	含钙粉砂质页岩	13.80	1.36	222.0	2.19	82.6	1.18	1.25	1.07	11.90	1.27	21.90	7.58	6.83	1.43
WSC-05	钙质页岩	12.90	1.27	78.1	0.77	75.2	1.07	4.53	3.85	11.40	1.21	23.50	8.10	5.96	1.10
WSC-06	粉砂质页岩	11.50	1.39	74.7	0.90	63.0	1.10	0.80	0.84	10.00	1.31	17.00	7.21	6.18	1.16
WSC-07	粉砂质页岩	13.60	1.37	77.3	0.78	74.6	1.08	0.83	0.73	11.90	1.30	18.40	6.51	6.04	1.16
WSC-08	粉砂质页岩	7.28	1.32	202.0	3.67	42.5	1.11	2.17	3.41	6.50	1.28	26.20	16.70	7.58	2.32
WSC-09	粉砂质页岩	12.10	1.19	540.0	5.32	93.7	1.33	4.29	3.66	11.50	1.23	33.60	11.60	6.23	1.33
WSC-10	页岩	9.09	0.91	80.3	0.81	78.7	1.14	0.91	0.79	8.73	0.95	11.90	4.20	4.19	0.86
WSC-11	粉砂质页岩	9.87	0.95	207.0	1.99	76.3	1.06	2.66	2.22	11.80	1.23	28.70	9.71	10.40	1.97
WSC-12	页岩	10.00	0.93	136.0	1.27	81.5	1.10	3.10	2.51	6.12	0.62	19.60	6.43	3.29	0.66
WSC-13	粉砂质页岩	8.81	0.94	116.0	1.23	69.8	1.07	1.62	1.49	6.74	0.78	19.30	7.20	2.97	0.58
ZNC-01	页岩	4.71	0.29	1 077.0	6.73	151.0	1.36	5.70	3.09	30.70	2.08	54.50	12.00	29.00	2.63
ZNC-02	页岩	8.55	1.18	646.0	8.91	1 289.0	25.70	3.15	3.77	7.88	1.18	33.10	16.00	7.58	1.48
ZNC-03	页岩	8.27	1.28	2 775.0	42.90	1 803.0	40.30	5.69	7.63	6.54	1.10	24.50	13.30	4.40	1.03
ZNC-04	页岩	12.80	1.27	2 519.0	25.00	895.0	12.80	10.50	9.03	10.40	1.12	27.40	9.55	4.52	0.95
ZNC-05	粉砂质页岩	11.80	1.31	346.0	3.84	91.7	1.47	5.88	5.65	11.30	1.36	29.20	11.40	4.79	1.18
YTC-01	硅质页岩	2.58	1.19	1 050.0	48.50	1 642.0	110.00	9.96	39.90	3.30	1.65	27.50	44.60	3.65	3.51
YTC-02	硅质页岩	0.29	1.16	447.0	181.00	446.0	261.00	2.29	80.40	0.24	1.05	10.20	145.00	0.37	1.65
YTC-03	硅质页岩	0.28	0.63	171.0	38.40	167.0	54.20	2.27	44.20	0.26	0.64	14.50	114.00	0.34	0.17
YTC-05	硅质页岩	0.25	0.81	53.7	17.50	62.7	29.50	0.51	14.40	0.23	0.81	2.79	31.90	0.41	0.17
YTC-06	硅质页岩	6.19	0.90	443.0	6.42	59.3	1.24	10.00	12.60	6.51	1.02	28.20	14.30	2.55	0.70
JMC-04	炭质页岩	4.77	1.56	986.0	32.20	142.0	6.70	22.60	64.00	3.37	1.19	72.70	83.50	16.70	6.01
JMC-05	白云质页岩	3.63	1.64	81.8	3.69	19.2	1.25	1.78	6.95	2.09	1.02	36.90	58.40	5.34	1.44
JMC-06	粉砂质泥岩	11.50	1.18	655.0	6.71	82.8	1.23	9.74	8.65	9.40	1.04	33.60	12.10	5.24	1.91
JMC-07	粉砂质泥岩	12.10	1.33	412.0	4.52	78.8	1.25	2.72	2.59	8.66	1.03	39.40	15.20	4.12	1.18
JMC-08	粉砂质泥岩	9.43	1.01	128.0	1.37	73.8	1.14	1.65	1.53	9.38	1.09	21.30	8.03	4.08	1.17
JMC-09	粉砂质页岩	7.72	0.90	395.0	4.61	65.9	1.11	2.22	2.25	8.87	1.12	22.00	9.03	4.63	1.98
JMC-10	粉砂质页岩	10.40	1.33	743.0	9.54	80.4	1.49	3.66	4.07	9.22	1.28	40.20	18.10	5.71	2.33
JMC-11	粉砂质页岩	7.85	1.16	232.0	3.44	56.7	1.21	2.08	2.67	6.74	1.08	30.80	16.00	2.64	0.68
JMC-12	粉砂质页岩	9.12	1.01	979.0	10.90	113.0	1.81	7.26	6.98	7.06	0.85	22.70	8.85	2.67	0.60
JMC-13	粉砂质页岩	15.30	1.31	322.0	2.76	87.3	1.08	1.70	1.26	11.40	1.06	21.20	6.38	6.32	1.27
JMC-14	粉砂质页岩	13.70	1.36	97.1	0.96	70.4	1.01	0.54	0.46	11.00	1.18	9.48	3.30	7.36	1.44

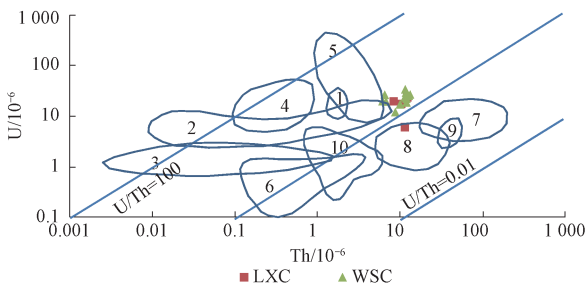


图 3 贵州地区下寒武统牛蹄塘组样品 U-Th 关系

Fig. 3 U-Th diagram of source rocks from the Early

Cambrian Niutitang Formation in Guizhou area

1. TAG 热水沉积物区 - TAG 热水沉积物区; 2. Galapagos 热水沉积物区;
3. Amphitrite 热水沉积物区; 4. 红海热水沉积物区; 5. 太平洋中脊热水沉积物区;
6. Langban 热水沉积物区; 7. 锰结核区; 8. 普通深海沉积物;
9. 铝土矿区; 10. 古老石化的热水沉积物区

第一种关系是在图的左侧呈线性正相关关系—— $y = 0.124x (R^2 = 0.92)$, 两比值的变化范围较小 ($V/Cr < 10, V/Sc < 90$), $Sc/Cr \approx 0.124$, 主要是 LXC、WSC 和 JMC 系列样品, 有个别 ZNC 和 YTC 样品。这类样品的元素富集程度相对较低, Cr 和 Sc、Th 之间具有很好线性相关关系, 表明这类样品的 Cr 主要来自于陆源碎屑的输入, 热水沉积作用影响相对较弱, 元素富集主要受陆源输入和生物活动等常见作用影响。

第二种关系是在第一种线性关系的右下方, 无明显的相关关系。这类样品的 V/Cr 值变化范围较小 ($0.24 \sim 6.01$), V/Sc 值的范围较大 ($71.6 \sim 1\ 563$), 样品斜率 Sc/Cr 值普遍小于第一类样品。主要是 YTC 和 ZNC 系列样品, 有个别 JMC 样品。一般情况下, 低

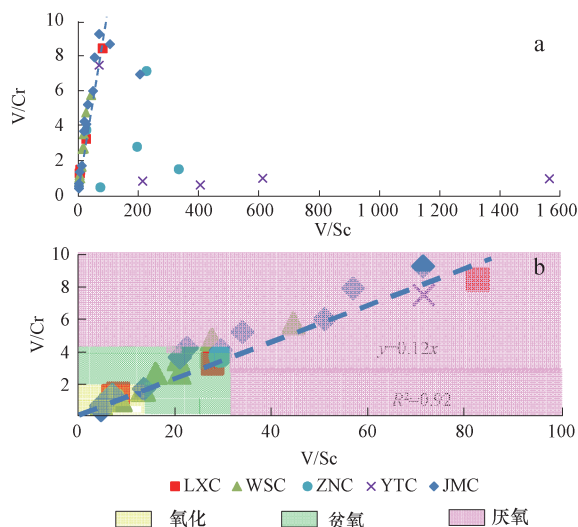


图4 贵州地区下寒武统牛蹄塘组样品 V/Sc-V/Cr 图(a)及氧化还原环境指示图(b)

Fig. 4 Diagram of the V/Sc-V/Cr ratio for source rocks(a) and redox environment(b) in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou area

V/Cr 值和高 V/Sc 值代表两种相反的氧化还原环境,而在热水沉积作用影响下水体应倾向于还原环境,因此该类样品应与高 V/Sc 值代表的还原环境相符合,而与低 V/Cr 值代表的氧化环境相矛盾,所以 V/Cr 值在第二种样品中对氧化还原变化的指示作用失灵。

4.2 V/Sc - V/Cr 图指示热水沉积作用的发生

根据元素富集系数计算结果可知,V、Cr、Sb 和 U 等元素发生异常富集,且元素的异常系数之间均具有较好的相关性。由于 Sb 在岩浆热液中普遍存在,是热水沉积作用的代表元素之一,其富集系数 EF_{Sb} 可代表热水沉积作用强度^[1,41],因此本文选用 EF_{Sb} 值作为热水沉积作用强度的评价指标。

将样品的斜率 Sc/Cr 值与元素富集系数 EF_{Sb} 值进行对比分析后(图5)可知:第一类样品主要表现为低 EF_{Sb} (0.46 ~ 12.6)、高 Sc/Cr,而第二类样品的 EF_{Sb} 值则较大,为 3.08 ~ 80.4, EF_{Sb} 随 Sc/Cr 值减小而快速增大,两者之间具有一定的负相关关系 ($R^2_{Sb} = 0.51$)。这表明 Sc/Cr 值与热水沉积作用强度之间存在较好的负相关性,可用来评价不同样品的热水沉积作用强度。图中 JMC-04 样品存在异常,该样品 Cr 的含量明显高于 Sb 的含量,结果抗污染能力更强,表明 Sc/Cr 值比 EF_{Sb} 更能反映热水沉积强度。此外,除样品测试过程受到污染外也有可能与该样品的特殊矿物组成有关,但其具体机理还不清楚。

4.3 V/Sc - V/Cr 沉积作用模式

对国内部分已知的水热沉积物的 Sc、V 和 Cr 含量进行统计分析后发现^[26,42-45],V/Sc 值和 V/Cr 值也存在与本文相似的分布特征(图6)。

根据不同学者对地壳中 Sc 和 Cr 元素丰度的计算(表2)得知,全球地壳元素丰度的 Sc/Cr 值介于 0.12 ~ 0.22^[46],沉积岩(以平均页岩计)的 Sc/Cr 值为 0.144^[29],而岩浆岩的 Sc/Cr 值(以 Виноградов 统计结果计)则介于 0.002 5 ~ 0.12^[40],岩浆岩的 Sc/Cr 值明显小于沉积岩中的 Sc/Cr 值。由于热水沉积物是岩浆热液与海水混合后沉积的产物,因此本文认为 $Sc/Cr \geq 0.144$ 的样品是以正常沉积成岩作用为主(以平均页岩为标准); $Sc/Cr \leq 0.120$ 的样品以热水沉积成岩作用及岩浆成岩作用为主(以酸性岩浆岩为标准);而 Sc/Cr 值介于两者之间的样品为混合沉积成岩作用。

1) 第一种相关关系——正常沉积作用及氧化还原变化的指示

第一种相关关系代表以正常沉积作用为主,沉积物主要分布在 V/Sc - V/Cr 关系图最左侧,拟合直线

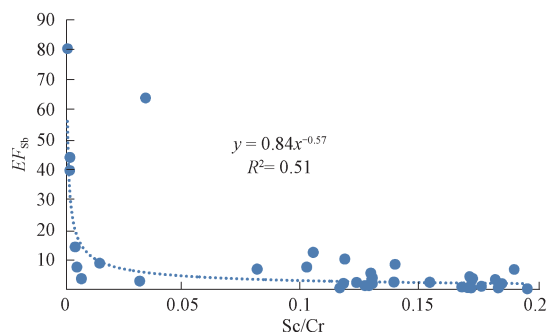


图5 贵州地区下寒武统牛蹄塘组样品 Sc/Cr- EF_{Sb} 关系
Fig. 5 Relationship of Sc/Cr - EF_{Sb} in source rocks in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou area

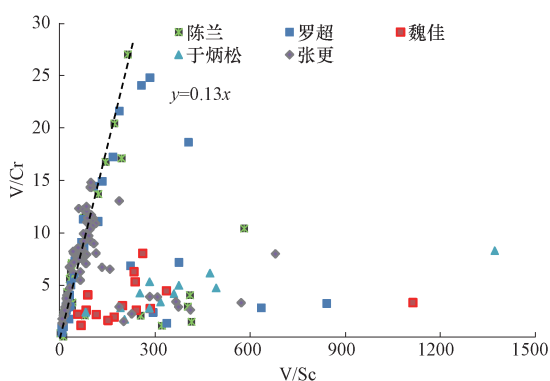


图6 国内海相热水沉积物 V/Sc-V/Cr 关系^[26,42-45]
Fig. 6 V/Sc-V/Cr relationship of marine hydrothermal sediments in China^[26,42-45]

表 2 不同标准中 Sc 和 Cr 元素丰度^[27,35,40]
Table 2 Abundance of Sc and Cr under varying criteria^[27,35,40]

岩石类型		数据来源	微量元素丰度/ 10^{-6}		Sc/Cr
			Sc	Cr	
地壳		Виногра́дов(1962)	10.0	83	0.120 0
		Taylor(1964)	22.0	100	0.220 0
		Mason(1966)	22.0	100	0.220 0
		黎彤(1976)	18.0	110	0.164 0
沉积岩		Wedepohl(1991)	13.0	90	0.144 0
岩浆岩	超基性岩		5.0	2 000	0.002 5
	中性岩	Виногра́дов(1962)	2.5	50	0.050 0
	酸性岩		3.0	25	0.120 0

的斜率 $Sc/Cr \geq 0.144$, V/Sc 值和 V/Cr 值呈线性正相关关系。根据正常沉积物的拟合直线($y = 0.144x$) 在 $V/Sc - V/Cr$ 关系图对氧化还原环境界线划分如下(图 4b):

- ① 当 $V/Sc < 14$ (等同于 $V/Cr < 2$) 时, 水体处于氧化环境;
- ② 当 $14 < V/Sc < 30$ (等同于 $2 < V/Cr < 4.25$) 时, 水体处于贫氧环境;
- ③ 当 $V/Sc > 30$ (等同于 $V/Cr > 4.25$) 时, 水体处于厌氧环境。

根据图 4 可知, 第一类样品主要呈线性分布在 $V/Sc - V/Cr$ 关系图的最左侧, 拟合直线的斜率 $k = 0.124$, 略高于 Виногра́дов 得出的岩浆岩 Sc/Cr 值(0.12), 明显低于平均页岩的 Sc/Cr 值(0.144), 且 Cr 主要来自于陆源碎屑的输入, 表明研究区样品介于热水沉积成因和正常沉积成因之间, 同时受两种沉积成岩作用影响。由于该类样品的特殊成因, 研究区该类样品的 V/Sc 值和 V/Cr 值仍能大致反映氧化还原环境的变化。

2) 第二种相关关系——热水沉积作用的判别及氧化还原环境指示失效

以热水沉积作用为主的沉积物主要分布在正常沉积物拟合直线的右下方, 样品的斜率 $Sc/Cr \leq 0.120$ 。

造成该类样品 V/Cr 值对氧化还原变化指示异常的主要原因是由于岩浆热液中 V/Cr 值很低(从超基性岩到酸性岩 V/Cr 值为 0.02 ~ 1.6, Виногра́дов, 1962)。热水活动在富集 V 的同时, 还会富集更多的 Cr, 使热水沉积物的 V/Cr 值介于正常沉积物的高 V/Cr 值和岩浆热液的低 V/Cr 值之间, 具体数值取决于热液所占的比例, 与热水活动强度有关, 因此 V/Cr 值对氧化还原环境的指示作用在热水活动较强的环境中不适用。虽然高 V/Sc 值也可代表还原环境, 但由于 V 元素的含量受热水沉积作用所影响异常富集, 因此 V/Sc 值对氧化还原能力的指示明显受到干扰, 不

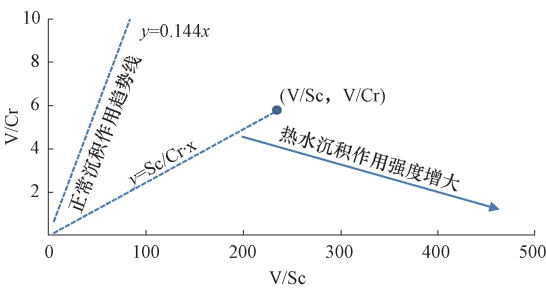


图 7 不同成因沉积物 $V/Sc - V/Cr$ 关系

Fig. 7 $V/Sc - V/Cr$ relationship of sediments with diverse geneses

能准确反映氧化还原能力的变化。

综上所述, $V/Sc - V/Cr$ 关系图(图 7) 和 Sc/Cr 值可用来判别和评价热水沉积作用——样品在图中的位置越趋向正常沉积作用趋势线的右下方, Sc/Cr 值越小, 热水沉积作用的强度越强。

5 结论

1) 通过对贵州地区下寒武统牛蹄塘组热水沉积烃源岩的研究可知, 研究区内牛蹄塘组热水沉积作用与正常沉积作用交替控制, 热水沉积作用控制的样品存在 V, Cr, U 和 Th 等热水沉积代表元素含量异常的现象。

2) $V/Sc - V/Cr$ 图可判断热水沉积作用的发生, Sc/Cr 值可用于指示热水沉积作用影响的强度, 且热水沉积作用下 V/Cr 值对氧化还原变化的指示作用失效, 具体表现为: 当 $Sc/Cr > 0.144$ 时, 处于正常沉积成岩作用。 V/Sc 值和 V/Cr 值均可用来指示氧化还原环境。 $V/Sc < 13$ 时, 氧化环境。 $13 < V/Sc < 30$ 时, 贫氧环境。 $V/Sc > 30$ 时, 次氧或缺氧环境, 但不同地区 V/Sc 值的分界线会存在较小的偏移。当 $Sc/Cr < 0.120$ 时, 沉积过程主要受热水沉积过程影响。 V/Cr 值对氧化还原环境变化的指示会失效。当 $0.120 < Sc/Cr < 0.144$ 时, 沉积过程受两种沉积作用共同控制, 需要确定元素异常的主要原因, 从而确定主控的

沉积作用。

3) $V/Sc - V/Cr$ 关系图对热水沉积作用的判别及 Sc/Cr 值对热水沉积作用强度的定量评价为今后研究热水沉积作用及其与烃源岩的形成之间的关系提供了新的理论依据。

参 考 文 献

- [1] 涂光炽,高振敏,程景平. 低温地球化学[M]. 北京:科学出版社,1998.
Tu Guangzhi, Gao Zhenmin, Cheng Jingping. Low temperature geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [2] 薛春纪,祁思敬,郑明华,等. 热水沉积研究及相关科学问题[J]. 矿物岩石地球化学通报,2000,19(3):155-163.
Xue Chunji, Qi Sijing, Zheng Minghua, et al. Hydrothermal sediment research and associated scientific problems[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(3): 155-163.
- [3] 陈代钊. 构造-热液白云岩化作用与白云岩储层[J]. 石油与天然气地质,2008,29(5):614-622.
Chen Daizhao. Structure-controlled hydrothermal dolomitization and hydrothermal dolomite reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2008, 29(5): 614-622.
- [4] Fan H F, Wen H J, Zhu X K, et al. Hydrothermal activity during Ediacaran-Cambrian transition: Silicon isotopic evidence[J]. Precambrian Research, 2013, 224(224): 23-35.
- [5] 贾智彬,侯读杰,孙德强,等. 热水沉积判别标志及与烃源岩的耦合关系[J]. 天然气地球科学,2016,27(6):1025-1034.
Jia Zhibin, Hou Dujie, Sun Deqiang, et al. Hydrothermal sedimentary discrimination criteria and its coupling relationship with the source rocks[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(6): 1025-1034.
- [6] Han T, Fan H F, Zhu X Q, et al. Submarine hydrothermal contribution for the extreme element accumulation during the early Cambrian, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 297-308.
- [7] Peng X T, Li J W, Zhou H Y, et al. Characteristics and source of inorganic and organic compounds in the sediments from two hydrothermal fields of the Central Indian and Mid-Atlantic Ridges[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 41(3): 355-368.
- [8] 舒晓辉,张军涛,李国蓉,等. 四川盆地北部栖霞组-茅口组热液白云岩特征与成因[J]. 石油与天然气地质,2012,33(3):442-448.
Shu Xiaohui, Zhang Juntao, Li Guorong, et al. Characteristics and genesis of hydrothermal dolomites of Qixia and Maokou Formations in northern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 442-448.
- [9] Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. Precambrian Research, 2013, 225(1): 218-229.
- [10] Liu Z H, Zhuang X G, Teng G E, et al. The lower Cambrian Niutitang Formation at Yangtiao (Guizhou, SW China): Organic matter enrichment, source rock potential, and hydrothermal influences[J]. Journal of Petroleum Geology, 2015, 38(4): 411-432.
- [11] Och L M, Cremonese L, Shields-Zhou G A, et al. Palaeoceanographic controls on spatial redox distribution over the Yangtze Platform during the Ediacaran-Cambrian transition[J]. Sedimentology, 2016, 63(2): 378-410.
- [12] Yin L M, Borjigin T, Knoll A H, et al. Sheet-like microfossils from hydrothermally influenced basinal cherts of the lower Cambrian (Terreneuvian) Niutitang Formation, Guizhou, South China[J]. Palaeoworld, 2017, 26(1): 1-11.
- [13] Marchig V, Gundlach H, Möller P, et al. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. Marine Geology, 1982, 50(3): 241-256.
- [14] Murray R W, Ten M R B, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. Geology, 1990, 18(3): 268-271.
- [15] Taylor S R, McLennan S M, McCulloch M T. Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(11): 1897-1905.
- [16] Michard A, Albarede F, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13N)[J]. Nature, 1983, 303(5920): 795-797.
- [17] Michard A, Albarede F. The REE content of some hydrothermal fluids[J]. Chemical Geology, 1986, 55(1): 51-60.
- [18] Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer G P, et al. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge[J]. Nature, 1988, 335(6190): 514-519.
- [19] Fouquet Y, Von Stackelberg U, Charlou J L, et al. Metallogenesis in back-arc environments; the Lau Basin example[J]. Economic Geology, 1993, 88(8): 2154-2181.
- [20] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1-2): 29-48.
- [21] 胡明毅,邓庆杰,胡忠贵. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件[J]. 石油与天然气地质,2014,35(2):272-279.
Hu Mingyi, Deng Qingjie, Hu Zhonggui. Shale gas accumulation conditions of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Upper Yangtze region[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(2): 272-279.
- [22] 张位华,姜立君,高慧,等. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报,2003,22(2):174-178.
Zhang Weihua, Jiang Lijun, Gao Hui, et al. Study on sedimentary environment and origin of black siliceous rocks of the Lower Cambrian in Guizhou Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(2): 174-178.
- [23] Yang R D, Wei H R, Bao M, et al. Discovery of hydrothermal venting community at the base of Cambrian barite in Guizhou Province, Western China: Implication for the Cambrian biological explosion[J]. Progress in Natural Science, 2008, 18(1): 65-70.
- [24] 沃玉进,汪新伟. 中、上扬子地区地质结构类型与海相层系油气保存意义[J]. 石油与天然气地质,2009,30(2):177-187.
Wo Yujin, Wang Xinwei. Geologic configuration types of the Middle-Upper Yangtze region and their significance for hydrocarbon preservation

- tion in marine strata[J]. *Oil & Gas Geology*, 2009, 30(2): 177–187.
- [25] 王濡岳, 丁文龙, 龚大建, 等. 黔北地区海相页岩气保存条件——以贵州岑巩区块下寒武统牛蹄塘组为例[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(1): 45–55.
- Wang Ruyue, Ding Wenlong, Gong Dajian, et al. Gas preservation conditions of marine shale in northern Guizhou area: A case study of the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Cen'gong block, Guizhou Province[J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(1): 45–55.
- [26] 罗超. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩特征研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- Luo Chao. Geological characteristics of gas shale in the Lower Cambrian Niutitang Formation of the Upper Yangtze Platform[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [27] 吴承泉, 张正伟, 李玉娇, 等. 贵州省纳雍县水东铅镍多金属矿床地球化学及成因研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(6): 759–768.
- Wu Chengquan, Zhang Zhengwei, Li Yujiao, et al. Geochemistry and Genesis of the Shuidong Mo-Ni Polymetallic Deposit, Nayong, Guizhou[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(6): 759–768.
- [28] 黄燕, 林丽, 杨永军, 等. 湘西北张家界地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系镍钼矿层生物标志物的特征[J]. *地质通报*, 2011, 30(1): 126–133.
- Huang Yan, Lin Li, Yang Yongjun, et al. Characteristics of biomarkers of Ni-Mo ore bed of black shale of Early Cambrian Niutitang Formation in the Zhangjiajie area, northwestern Hunan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(1): 126–133.
- [29] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recentoxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 1993, 113(1–2): 67–88.
- [30] Turgeon S, Brumsack H J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian boundary event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy[J]. *Chemical Geology*, 2006, 234(3): 321–339.
- [31] Wignall P B. Model for transgressive black shales? [J]. *Geology*, 1991, 19(2): 167–170.
- [32] 王淑芳, 邹才能, 董大忠, 等. 四川盆地富有机质页岩硅质生物成因及对页岩气开发的意义[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 50(3): 476–486.
- Wang Shufang, Zou Caineng, Dong Dazhong, et al. Biogenic silica of organic-rich shale in sichuan basin and its significance for shale gas[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, 50(3): 476–486.
- [33] Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, et al. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254(1–2): 194–216.
- [34] Böning P, Brumsack H J, Böttcher M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4429–4451.
- [35] Hild E, Brumsack H J. Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggles KB 40)[J]. *Cretaceous Research*, 1998, 19(5): 615–633.
- [36] 赵一阳, 鄯明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- Zhao Yiyang, Yan Mingcai. Geochemistry of sediments of the China shelf sea[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [37] 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 等. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- Zhang Aiyun, Wu Damao, Guo Lina, et al. Geochemistry and mineralization of marine black shales[M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [38] Jones B, Manning DA C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(111): 111–129.
- [39] Kimura H, Watanabe Y. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 2001, 29(11): 995–998.
- [40] Rösler H J, Lange H, 卢焕章, 等. 地球化学表[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- Rösler H J, Lange H, Lu Huanzhang, et al. Geochemical table[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [41] 文华国, 郑荣才, 范铭涛, 等. 青藏高原北缘酒泉盆地青西凹陷白垩系湖相热水沉积原生白云岩[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(4): 591–604.
- Wen Huaguo, Zheng Rongcai, Fan Mingtao, et al. Primary dolostone related to the Cretaceous lacustrine hydrothermal sedimentation in Qingxi Sag, Jiuquan Basin on the Northern Tibetan Plateau[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(4): 591–604.
- [42] 陈兰. 湘黔地区早寒武世黑色岩系沉积学及地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2006.
- Chen Lan. Sedimentology and geochemistry of the Early Cambrian black rock series in the Hunan-Guizhou area, China[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [43] 魏佳. 若尔盖铀矿田含矿岩系中硅质岩成因及其成矿意义[D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- Wei Jia. The origin study and metallogenic significance of siliceous rocks in the Ore-Hosted strata of uranium orefield in Zoige[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.
- [44] 于炳松, 陈建强, 李兴武, 等. 塔里木盆地寒武统底部黑色页岩地球化学及其岩石圈演化意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2002, 32(5): 374–382.
- Yu Bingsong, Chen Jianqiang, Li Xingwu, et al. Geochemistry of black shales and its lithosphere evolution at the bottom of the Lower Cambrian in Tarim Basin[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2002, 32(5): 374–382.
- [45] 张更. 上扬子板块陡山沱组黑色页岩的地球化学[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- Zhang Geng. Geochemistry of selenium of Doushantuo Formation in Yangtze Platform[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [46] 魏菊英. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- Wei Juying. Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1986.