



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2403855

引用格式:吴海东,余烨,王莉,等.桂北中奥陶统升坪组页岩元素地球化学特征及其地质意义[J].科学技术与工程,2025,25(8):3110-3122.

Wu Haidong, Yu Ye, Wang Li, et al. Element geochemistry characteristics and geological significance of Middle Ordovician Shengping Formation shale in northern Guangxi[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(8): 3110-3122.

桂北中奥陶统升坪组页岩元素地球化学特征及其地质意义

吴海东^{1,2}, 余烨^{1,2*}, 王莉¹, 刘泽华^{1,2}

(1. 湖南科技大学地球科学与空间信息工程学院, 湘潭 411201; 2. 湖南科技大学页岩气资源利用湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘要 为了研究桂北中奥陶统升坪组黑色页岩的形成机理、形成区的古环境和古气候、构造背景和物源等,在广西壮族自治区桂林市全州县文桥镇栗水村溪水源剖面升坪组采集 16 件黑色页岩以及黑色硅质页岩样品,并对其进行元素地球化学测试和分析。结果表明:溪水源剖面升坪组黑色页岩中主量元素 SiO₂ 的含量最高(62.37%~91.65%,平均值为 78.04%),其次为 Al₂O₃(2.88%~16.92%,平均值为 9.15%),研究区微量元素与北美页岩(NASC)的含量相比所有元素均表现为亏损。样品(La/Yb)_N 值为 7.185~15.858,平均值为 10.678,轻稀土元素(LREE)/重稀土元素(HREE)为 8.165~15.440,平均值为 11.029。表明轻重稀土分异现象较明显,LREE 相对 HREE 富集; δ Eu 值表现负异常(0.589~0.950,平均值为 0.758); δ Ce 值表现正异常(1.165~1.412,平均值为 1.259)。地球化学特征显示:溪水源剖面升坪组黑色页岩源区构造背景为被动大陆边缘,源岩类型为沉积岩;源区遭受了中等偏强程度的化学风化,受化学风化作用影响较大,以温湿气候为主;沉积环境以缺氧的还原环境为主。

关键词 黑色页岩;沉积环境;地球化学;升坪组;桂北地区

中图法分类号 P595;

文献标志码 A

Element Geochemistry Characteristics and Geological Significance of Middle Ordovician Shengping Formation Shale in Northern Guangxi

WU Hai-dong^{1,2}, YU Ye^{1,2*}, WANG Li¹, LIU Ze-hua^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Spatial Information Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

[Abstract] In order to study the formation mechanism, paleoenvironment, paleoclimate, tectonic background, and source of black shale in the Shengping Formation of the Middle Ordovician in northern Guangxi, sixteen samples of black shale and black siliceous shale were collected from the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County, Guilin City, Guangxi Zhuang Autonomous Region, and element geochemistry testing and analysis were conducted on them. The results show that the content of the main element SiO₂ in the black shale of the Shengping Formation at Xishuiyuan section is the highest (62.37%~91.65%, average 78.04%), followed by Al₂O₃ (2.88%~16.92%, average 9.15%). Compared with the North American shale (NASC), the content of trace elements in the study area shows a loss for all elements. The value of the sample (La/Yb)_N is 7.185~15.858, with an average of 10.678. The light rare earth elements (LREE)/heavy rare earth elements (HREE) values are 8.165~15.440, with an average of 11.029. It indicates that the differentiation phenomenon of light and heavy rare earth elements is more obvious, and LREE are relatively enriched compared to HREE. The δ Eu value exhibits negative anomalies (0.589~0.950, with an average value of 0.758); The δ Ce value exhibits positive anomalies (1.165~1.412, with an average of 1.259). The geochemical characteristics show that the structural background of the black shale source area in the Shengping Formation of the Xishuiyuan profile is passive continental margin, and the source rock type is sedimentary rock. The source area has undergone moderate to strong chemical weathering, which is greatly affected by chemical weathering, with a predominantly warm and humid climate. The sedimentary environment is mainly a deoxidizing environment with oxygen deficiency.

[Keywords] black shale; sedimentary environment; geochemistry; Shengping Formation; northern Guangxi region

在地质演化的过程中,不同的元素富集在不同的环境中。受到演化过程中环境的气候、盐度、氧

化还原条件等的影响,会表现出不同的地球化学平衡。通过对其中主微量元素的分析,可以定性或者

收稿日期:2024-04-16; 修订日期:2025-01-05

基金项目:湖南省自然科学基金(2023JJ30239,2023JJ30231);湖南省教育厅资助科研项目(23B0467)

第一作者:吴海东(2000—),男,汉族,湖南衡阳人,硕士研究生。研究方向:油气地质。E-mail:1659488561@qq.com。

* 通信作者:余烨(1983—),男,汉族,湖南娄底人,博士,副教授,硕士研究生导师。研究方向:沉积学及页岩气勘探。E-mail:yuye1983@163.com。

投稿网址:www.stae.com.cn

半定量的分析其古环境特征,如古气候、古氧化还原条件等^[1]。通过对稀土元素的分析,可以很好地判断出源岩的属性。Jones 等^[2]、Tribovillard 等^[3]通过利用 V、Cr、Ni、Co、U、Th 等元素的数值关系判断区域的氧化还原条件。田景春等^[4]通过利用 Li、Sr、Ni、Ga、Sr 等元素的数值关系指示古盐度。Lerman^[5]提出利用 Sr/Cu 比值进行古气候划分。稀土元素因其低溶解度和化学稳定性,在受到风化、剥蚀、搬运、再沉积和成岩作用的影响时,其组成和分布模式很少改变^[6]。Bhatia^[7]研究表明,沉积物中的稀土元素主要受源岩属性控制,可以反映物源成分、沉积环境以及构造变化等因素。

近年来,随着对广西壮族自治区区域内页岩气勘探的加深,发现广西壮族自治区区域存在多套页岩气富集的有利层系,如中、下泥盆统塘丁组、罗富组和下石炭统鹿寨组黑色页岩等^[8-9]。与此同时,部分学者也通过大量的野外露头剖面 and 少量的钻探资料开展了黑色页岩沉积环境^[10]、有机地球化学^[11]及储层特征的研究^[12],为广西壮族自治区上古生界页岩气勘探潜力评价提供了重要的基础数据。而下古生界奥陶系升坪组在桂北地区也广泛发育黑色页岩^[13],但受华南前泥盆纪变质基底观念的影响,长期以来认为华南南部上古生界绝大多数页岩地层均已变质为板岩,不具备生烃潜力^[14],但笔者在开展湘中南地区上古生界页岩气资源潜力

评价时,在靠近湖南东安县的全州县文桥镇溪水源奥陶系地层中发现巨厚未变质的碳质页岩,通过广西地质资料的查阅以及区域剖面的对比认为该套碳质页岩属升坪组。升坪组广泛发育在桂北地区,分布面积大,厚度一般在 90~276 m,笔石动物丰富,普遍含有有机质及黄铁矿^[15-16]。由于升坪组碳质页岩具有厚度大、分布广、变质程度低特点,无疑是桂北地区页岩气勘探的新的目的层,但是目前对升坪组碳质页岩形成机理、形成区的古环境和古气候、构造背景和物源尚不清楚。

鉴于此,以桂北地区全州县文桥镇溪水源中奥陶统升坪组黑色页岩露头剖面为基础,通过最新开挖露头剖面获取新鲜岩样 16 件,对样品进行元素地球化学特征的分析测试,通过研究其主量元素、微量元素、稀土元素的化学特征,进而推断其源岩属性、古气候、古氧化还原条件和构造背景,以期为溪水源剖面中奥陶统升坪组黑色页岩的地质特征和油气勘探潜力提供地球化学的证据。

1 区域地质背景

桂北地区位于扬子陆块与华夏陆块的结合部位,北东方向与湖南省接壤,北面与贵州省相邻,如图 1(根据文献[17]修改)所示。其中一晚元古代基底由扬子陆块和华夏陆块共同构造^[18],在晋宁运动之后,扬子古陆块的东南缘的边界位置和构造性

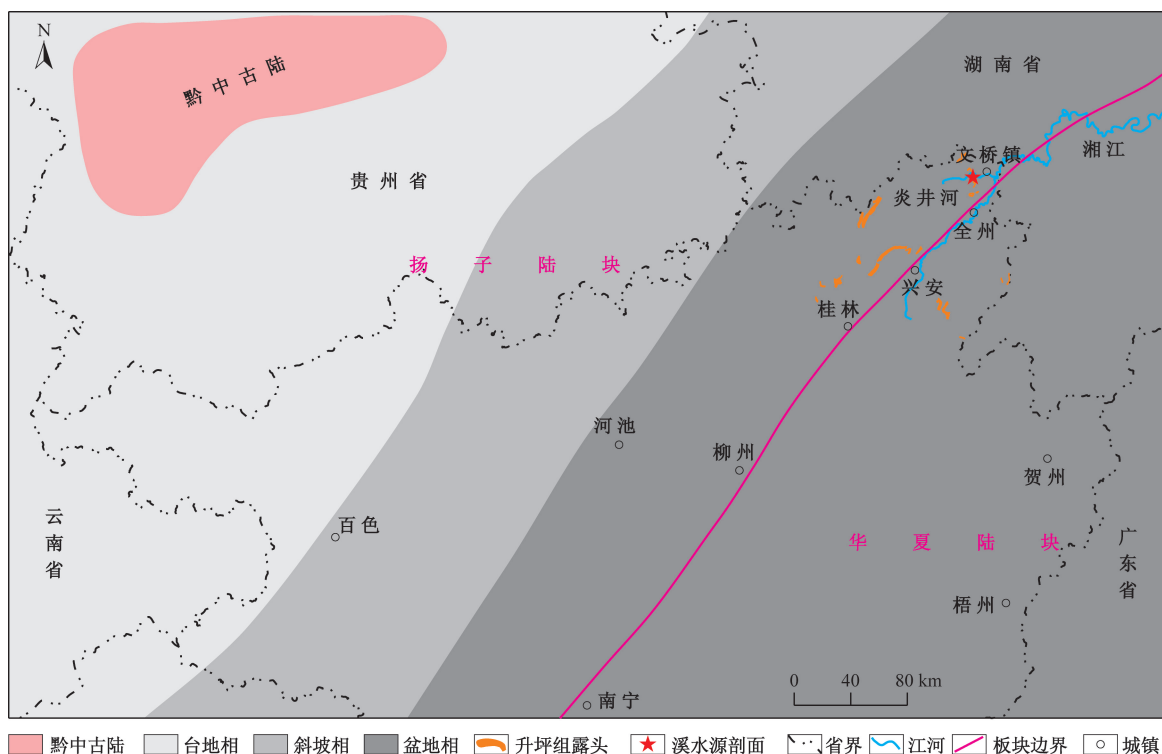


图 1 中国南方广西及其周缘中奥陶世古地理图(根据文献[17]修改)

Fig. 1 Paleogeographic map of the Ordovician in Guangxi, Southern China and its vicinity(revise according to ref. [17])

质发生了巨大的变化。此时,华南大洋板块(华夏板块)向扬子古陆块的东南缘拼合和增生,形成了统一的陆块。作为华南陆块的一部分,桂北地区也演变为较稳定的被动大陆边缘盆地。在这个盆地中,依次沉积了震旦系半深海-深海相碎屑岩和泥质岩、寒武系碎屑浊积岩以及奥陶系富含笔石的砂质页岩和页岩^[19]。

在桂北地区,奥陶系发育较为完整,从下到上依次发育下奥陶统黄隘组、中奥陶统升坪组 and 上奥陶统田岭口组。黄隘组的主要岩性为青灰色中到厚层的变质含长石石英细到粗砂岩,间夹灰黑色薄到中层状的碳质板岩。升坪组主要由碳质、硅质、粉砂质和含黄铁矿的板岩组成,有些地方夹杂着中层状细砂岩,颜色在风化后呈现灰白色,原本为深灰到黑色(图2)。该组的单层厚度较薄,呈纹层状或微薄层状,含有漂浮的笔石类生物化石,笔石带完整,序列清晰。田岭口组是一种微薄层状粉砂质板岩,颜色从灰白到深灰不等,其中夹杂着一些硅质岩,还含少量黄铁矿晶粒^[20]。在中奥陶统升坪组时期,华南板块继承了寒武纪到早奥陶世的台-坡-盆构造格局。在广西地区,自西向东依次发育了碳酸盐岩台地相、页岩夹砂岩的斜坡相以及富含笔石碳质页岩和硅质页岩的深水盆地相^[21](图1)。桂北地区主要位于斜坡相和盆地相的位置,升坪组时期沉积了一套厚约184 m的黑色富有机质页岩^[22]。

2 样品采集与分析方法

共采集全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩新鲜样品16件。取样地点位于广西壮族自治区桂林市全州县文桥镇栗水村溪水源,层位为中奥陶统升坪组,取样位置及相关岩性描述如图3所示,部分岩石样品特征如图4所示。

样品的主量元素、微量元素、稀土元素的前处理和分析测试在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成。主量元素采用荷兰帕纳克公司的AxiosPW4400型X射线荧光光谱仪进行检测,而微量和稀土元素则采用美国珀金埃尔默公司的ElanDCR-e型等离子体质谱分析仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行测试。分析误差低于5%,同一样品的测试结果一致,因此测试结果具有高度的准确性和可靠性。

3 分析测试结果

3.1 主量元素地球化学特征

升坪组页岩中主量元素测试结果如表1所示,



(a) 升坪组中部黑色薄层状碳质页岩



(b) 升坪组上部黑色薄中层状硅质页岩夹薄层碳质页岩



(c) 奥陶统升坪和上奥陶统田岭口组分界



(d) 图(a)中局部放大,黑色薄层状碳质页岩

图2 全州县溪水源剖面升坪组剖面野外照片
Fig. 2 Field photo of the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

SiO_2 的含量为 62.37% ~ 91.65%, 平均值为 78.04%; Al_2O_3 的含量为 2.88% ~ 16.92%, 平均值

地层系统		层号	厚度/m	深度/m	岩性剖面	采样点	岩性描述		
系	统								
奥陶系	上统	田岭口组	O _{3t}	11	6.78	10	深灰色中-厚层状泥质粉砂岩, 地层厚度约6.8 m, 田岭口组底界, 地层产状60°/75°		
				10	6.52	15		黑色中层状硅质岩, 地层厚度约6.5 m, 升坪组顶界, 地层产状60°/73°	
	中段	升坪组	上段	9	17.0	20	S16 S15 S14	黑色硅质岩夹薄层碳质页岩, 地层厚度约17 m, 地层产状65°/75°	
				8	9.84	25			黑色硅质岩与碳质页岩互层, 地层厚度约9.8 m, 地层产状68°/66°
				7	9.22	30	S13 S12 S11 S10 S9 S8 S7 S6 S5 S4	黑色薄层状碳质页岩, 地层厚度约9.2 m, 地层产状55°/60°	
				6	14.5	35			黑色微薄层状碳质页岩(石英脉发育, 揉皱严重), 地层厚度约14.5 m, 地层产状60°/88°, 笔石发育
				5	21.4	40			黑色薄层状碳质页岩(发育石英脉), 地层厚度约21.4 m, 地层产状48°/85°, 笔石发育, 富含黄铁矿星点
	下段	升坪组	下段	4	5.92	45	S3 S2 S1	黑色碳质页岩夹硅质岩, 地层厚度约5.9 m, 地层产状30°/88° 黑色碳质页岩与硅质岩互层, 地层厚3.1 m, 地层产状65°/83° 黑色薄层状硅质岩, 发育石英脉, 厚3.3 m, 地层产状75°/82°	
				3	3.13	50			
				2	3.32	55			
	下统	黄隘组	O _{1h}	1	7.49	60	灰绿色薄-中层状粉砂质泥岩(黄隘组顶界), 地层厚度约7.5 m, 地层产状70°/80°		

图3 全州县溪水源剖面升坪组页岩取样位置及岩性描述
Fig.3 Sampling location and lithological description of the Shengping Formation shale at Xishuiyuan section in Quanzhou County

为 9.15% ;Fe₂O₃ 的含量为 0.78% ~ 8.49% ,平均值为 3.16% ;CaO 的含量为 0.01% ~ 0.37% ,平均值为 0.05% ;MgO 的含量为 0.27% ~ 2.17% ,平均值为 0.86% ;K₂O 的含量为 0.86% ~ 5.41% ,平均值为 2.65% ;Na₂O 的含量为 0.01% ~ 0.09% ,平均值为 0.04% ;MnO 的含量为 0.02% ~ 0.07% ,平均值为 0.04% ;TiO₂ 的含量为 0.12% ~ 0.85% ,平均值为 0.44% ;P₂O₅ 的含量为 0.02% ~ 0.11% ,平均值为 0.05% ;与北美页岩(north american shale composite, NASC) 的元素组成进行对比(图 5),发现在整个升坪组期间样品的 SiO₂ 含量较 NASC 表现为富集。升坪组下段的 6 号、7 号样品的 Fe₂O₃ 含量较 NASC 表现为富集,升坪组下段的 5 号,中段的 8 号样品的 K₂O 含量较 NASC 表现为富集,升坪组上段的 15 号样品的 MnO 含量较 NASC 表现为富集。其余各样品的 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、TiO₂、P₂O₅、Na₂O 含量对比 NASC 都表现为亏损。

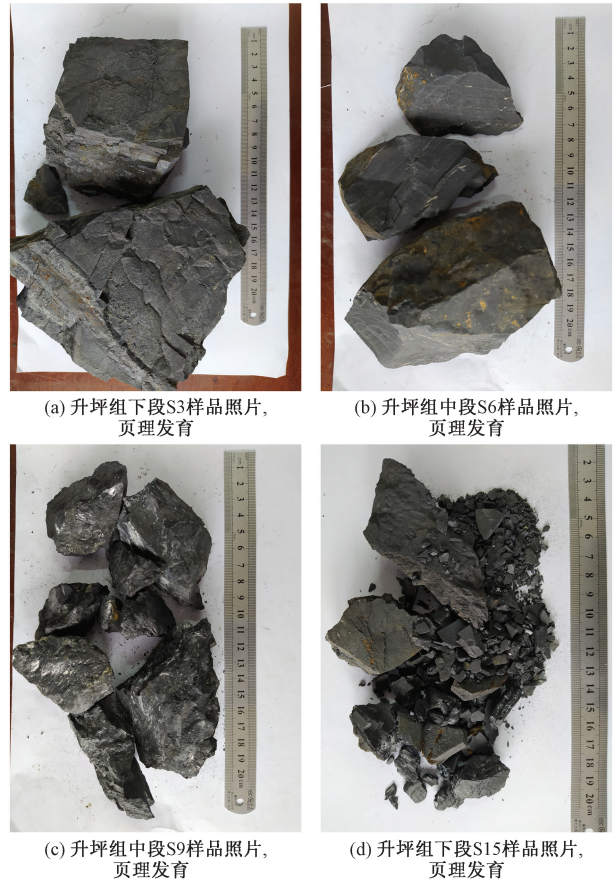


图4 全州县溪水源剖面升坪组剖面样品图片
Fig.4 Sample image of the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

样品的主量元素、微量元素、稀土元素的前处理和分析测试在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成。主量元素采用荷兰帕纳克公司的 AxiosPW4400 型 X 射线荧光光谱仪进行检测,而微量和稀土元素则采用美国珀金埃尔默公司的 ElanDCR-e 型等离子体质谱分析仪(ICP-MS)进行测试。分析误差低于 5% ,同一样品的测试结果一致,因此测试结果具有高度的准确性和可靠性。

3.2 微量元素地球化学特征

升坪组页岩中微量元素的测定结果如表 2、表 3 (其中球粒陨石标准化数据来自文献[23]) 所示。所有样品中富集了微量元素,如 Ba、Sr、V、Cr、Ni、Cu、Co、Th、U 等。从表 2 可以看出,Ba 含量最高,范围为 40.54 ~ 563.97 μg/g,平均值为 152.02 μg/g。V 的含量相对较高,从 5.19 μg/g 变化到 85.62 μg/g,平均值为 33.75 μg/g。Sr 的含量在 2.33 ~ 50.15 μg/g,平均值为 17.432 μg/g。Ni 和 Cr 的含量次之,分别为 2.42 ~ 29.02 μg/g 和 6.53 ~ 50.44 μg/g,平均值分别为 9.06 μg/g 和 21.16 μg/g。其余元素的含量

表 1 全州县溪水源地剖面升坪组主要元素分析结果

Table 1 Main element analysis results of the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

主量元素	采样点																NASC ^[7]
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	
SiO ₂ 含量/%	83.194	79.209	80.390	68.031	70.153	63.823	62.371	66.099	86.307	86.224	91.653	76.405	85.815	86.437	84.949	77.694	58.10
Fe ₂ O ₃ 含量/%	0.855	1.777	3.685	4.172	3.464	7.854	8.492	2.698	1.313	1.765	1.663	1.951	0.775	1.517	4.037	4.577	4.02
Al ₂ O ₃ 含量/%	7.778	9.534	7.073	13.565	13.723	13.488	13.677	16.915	5.581	6.003	2.881	10.268	7.033	5.964	4.580	8.263	15.40
CaO 含量/%	0.026	0.016	0.071	0.025	0.011	0.028	0.017	0.012	0.022	0.016	0.017	0.011	0.015	0.054	0.374	0.103	3.11
MgO 含量/%	0.563	0.702	0.508	1.901	0.967	2.168	1.350	1.107	0.418	0.560	0.265	0.711	0.464	0.418	0.702	0.977	2.44
K ₂ O 含量/%	2.482	2.945	2.132	3.454	4.427	3.387	3.974	5.406	1.504	1.884	0.855	3.351	1.642	1.493	1.240	2.186	3.24
Na ₂ O 含量/%	0.046	0.052	0.027	0.046	0.079	0.049	0.054	0.089	0.030	0.029	0.013	0.057	0.023	0.031	0.017	0.034	1.30
MnO 含量/%	0.047	0.030	0.034	0.028	0.016	0.041	0.023	0.028	0.046	0.028	0.063	0.028	0.041	0.068	0.068	0.035	0.12
TiO ₂ 含量/%	0.404	0.442	0.300	0.646	0.619	0.682	0.619	0.849	0.251	0.250	0.123	0.451	0.360	0.325	0.215	0.417	0.65
P ₂ O ₅ 含量/%	0.025	0.024	0.064	0.075	0.034	0.111	0.072	0.039	0.022	0.034	0.017	0.033	0.024	0.025	0.082	0.045	0.17
烧失量/%	4.415	5.063	5.506	7.782	6.274	8.110	9.098	6.494	4.362	3.037	2.337	6.542	3.677	3.538	3.587	5.486	—
CIA	75.282	75.992	76.389	79.371	75.235	79.565	77.174	75.441	78.201	75.680	76.596	75.023	80.720	79.316	78.238	78.060	—

注: CIA 为化学蚀变指数; 北美页岩 (NASC) 数据来自文献 [7]。

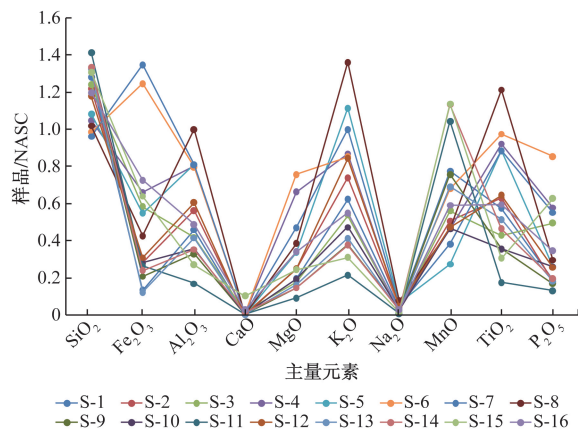


图 5 升坪组主要元素较 NASC 对比图
Fig. 5 Comparison of major elements in the Shengping Formation with NASC

相对较低。研究区微量元素与北美页岩^[7] (NASC) 的含量相比所有元素均表现为亏损^[24]。

3.3 稀土元素地球化学特征

升坪组页岩中稀土元素的测定结果如表 4 所示。稀土元素总含量 (∑REE) 范围为 2.66 ~ 50.95 μg/g, 平均值为 20.361 μg/g, 明显低于北美页岩 (NASC) 的稀土元素总含量^[25] (173.21 μg/g) 和大陆地壳 (UCC) 的均值^[26] (148.10 μg/g), 反映稀土元素总量严重亏损。

轻稀土元素 (∑LREE) 范围为 2.424 ~ 47.556 μg/g, 平均值为 18.610 μg/g; 重稀土元素 (∑HREE) 范围为 0.195 ~ 4.294 μg/g, 平均值为 1.751 μg/g。样品的轻稀土元素和重稀土元素比值 (LREE/HREE) 为

8.165 ~ 15.440, 平均值为 11.029, 高于北美页岩的比值^[25] (7.5), 表明轻稀土元素 (LREE) 相对富集。轻稀土元素和重稀土元素标准化后的比值 (La/Yb)_N 范围为 7.185 ~ 15.858, 平均值为 10.678, 也表明明显的轻稀土富集和重稀土亏损^[27]。通常情况下, 陆相沉积物相对富集重稀土, 而海相沉积物相对富集轻稀土^[28]。

经过球粒陨石标准化处理后, 样品稀土元素含量的变化如图 6 所示, (La/Sm)_N 和 (Gd/Yb)_N 分别反映轻、重稀土元素之间的分馏程度^[29]。研究区样品的 (La/Sm)_N 范围为 3.17 ~ 7.24, 平均值为 4.48; (Gd/Yb)_N 值范围为 0.69 ~ 1.79, 平均值为 1.19。结果表明, 轻稀土元素之间的分异较为明显, 而重稀土元素的分异程度较低。

从稀土元素配分图像 (图 4) 可以看出, 在 La-Eu 轻稀土元素段, 配分曲线陡峭, 斜率较大, 显示出轻稀土元素之间的明显分馏。而在 Gd-Lu 重稀土元素段, 配分曲线较为平坦, 斜率较小, 表明重稀土元素之间的分馏程度较低^[30]。此外, Eu 元素呈现明显的“谷”状, δEu 在 0.589 ~ 0.950, 平均值为 0.758, 表现负异常。与此相反, δCe 在 1.165 ~ 1.412, 平均值为 1.259, 表现正异常。

4 讨论

4.1 物源分析

稀土元素和一些微量元素常常用来确定物源特征和物源类型, 因为它们具有稳定的化学性质, 较小地受到风化、剥蚀、搬运、沉积和成岩作用的影响^[31]。

表 2 全州县溪水源剖面升坪组部分微量元素分析结果

Table 2 Analysis results of trace elements in the Shengping Formation of the creek water source profile in Quanzhou County

样品编号	微量元素含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)												
	Ba	Cd	Co	Cr	Ni	Cu	Rb	Sr	Zr	Hf	V	Th	U
S-1	97.54	0.20	0.65	23.31	7.66	1.98	13.56	13.51	9.06	0.25	22.33	0.80	0.64
S-2	61.94	0.06	0.25	7.94	3.28	1.42	9.10	8.60	5.57	0.24	26.59	0.60	0.46
S-3	174.11	0.46	2.94	50.44	29.02	9.67	17.93	17.24	9.59	0.38	71.28	2.35	3.17
S-4	141.33	0.15	1.63	20.10	10.82	26.76	21.17	23.70	19.96	0.51	75.29	3.16	2.37
S-5	60.06	0.09	0.73	8.65	2.71	2.12	10.55	9.53	5.62	0.16	9.15	1.06	0.34
S-6	163.07	0.09	3.25	14.84	13.09	9.73	25.84	20.28	38.55	1.00	24.90	4.50	3.20
S-7	173.13	0.08	3.17	9.50	7.26	6.33	29.67	29.72	20.85	0.60	34.68	3.67	2.21
S-8	40.54	0.08	0.28	14.68	3.41	1.06	8.31	7.39	5.92	0.14	9.78	0.63	0.38
S-9	96.19	0.12	0.30	12.83	5.66	35.35	10.35	9.12	6.03	0.16	20.78	0.78	0.60
S-10	57.71	0.09	0.34	7.91	3.82	1.69	6.39	5.63	3.21	0.09	23.39	0.61	0.63
S-11	45.07	0.07	0.25	6.53	2.42	1.53	2.60	2.33	1.51	0.03	5.19	0.19	0.13
S-12	44.32	0.07	0.35	6.78	3.72	1.17	8.44	7.30	3.67	0.11	18.05	0.47	0.34
S-13	98.99	0.30	0.44	49.31	9.31	2.64	14.07	7.75	4.32	0.17	18.92	0.94	0.37
S-14	179.36	0.11	0.66	22.97	3.67	4.33	16.43	16.58	20.05	0.39	31.63	1.59	0.73
S-15	563.97	0.20	6.18	41.17	18.68	34.97	43.23	50.15	27.32	0.66	62.47	4.13	1.56
S-16	435.05	0.14	6.41	41.55	20.43	28.51	52.65	50.10	31.29	0.93	85.62	4.95	1.98

表 3 全州县溪水源剖面升坪组部分元素比值分析结果

Table 3 Analysis results of element ratios in the Shengping Formation of the stream water source profile in Quanzhou County

样品编号	Th/U	Rb/Sr	Sr/Cu	V/(V + Ni)	Ce/La	δEu	δCe	铈异常指数	Ce_{anom}	$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$
S-1	1.24	1.00	6.82	0.75	1.79	0.77	1.24	0.06	7.92	
S-2	1.31	1.06	6.06	0.89	1.98	0.76	1.25	0.08	10.12	
S-3	0.74	1.04	1.78	0.71	1.90	0.95	1.17	0.07	9.23	
S-4	1.35	0.89	0.89	0.87	1.86	0.67	1.17	0.06	8.66	
S-5	3.12	1.11	4.49	0.77	1.99	0.59	1.24	0.09	15.86	
S-6	1.41	1.27	2.09	0.66	1.98	0.72	1.22	0.08	8.42	
S-7	1.66	1.00	4.70	0.83	2.00	0.71	1.22	0.09	10.30	
S-8	1.67	1.13	6.99	0.74	1.99	0.71	1.22	0.09	14.46	
S-9	1.31	1.14	0.26	0.79	2.02	0.7	1.23	0.09	9.06	
S-10	0.97	1.14	3.33	0.86	2.10	0.75	1.27	0.11	12.55	
S-11	1.55	1.12	1.52	0.68	2.23	0.60	1.41	0.15	10.91	
S-12	1.41	1.16	6.22	0.83	1.97	0.87	1.18	0.08	7.19	
S-13	2.53	1.82	2.93	0.67	2.24	0.88	1.41	0.15	12.16	
S-14	2.19	0.99	3.83	0.90	2.07	0.74	1.31	0.12	9.08	
S-15	2.65	0.86	1.43	0.77	2.11	0.82	1.32	0.12	11.53	
S-16	2.50	1.05	1.76	0.81	2.06	0.88	1.30	0.11	13.41	

注: $\delta\text{Eu} = \frac{\text{Eu}_{\text{N}}}{\sqrt{\text{Sm}_{\text{N}}\text{Gd}_{\text{N}}}}$, 其中 Eu_{N} 、 Sm_{N} 、 Gd_{N} 为球粒陨石标准化值; $\delta\text{Ce} = \frac{\text{Ce}_{\text{N}}}{\sqrt{\text{La}_{\text{N}}\text{Pr}_{\text{N}}}}$, 其中 Ce_{N} 、 La_{N} 、 Pr_{N} 为球粒陨石标准化值; 球粒陨石标准化数据来自文献[23]。

经过球粒陨石标准化处理后,全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩的稀土元素配分模式呈现出轻稀土元素相对富集、重稀土元素相对贫乏且含量稳定、Eu 元素呈现负异常的特点。这与上地壳中的稀土元素配分模式相一致^[32](图 6)。这表明研究区的母岩可能来源于上地壳。

过渡族元素 Sc、Cr、Co 通常富集于镁铁质基性岩石,而高场强元素 La、Zr、Th 则主要在长英质岩石中富集。这些元素的比值可用于区分源岩的岩性。

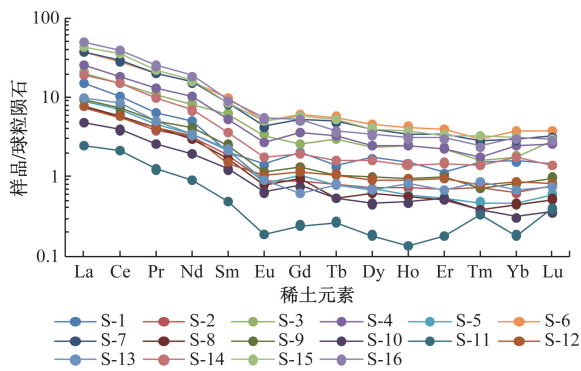
基于此,Allegre^[33]提出了利用 La/Yb- Σ REE 的源岩属性判别图解。Floyd 等^[34]提出了利用 La/Th-Hf 的源岩属性判别图解。Gu 等^[35]提出了 Co/Th-La/Sc 的源岩属性判别图解。利用 La/Yb- Σ REE 判别图解对溪水源剖面升坪组黑色页岩样品进行投点[图 7(a)],结果显示,点位大多位于沉积岩区域,少数点位位于大陆拉斑玄武岩区域,表明源区主要为沉积岩,夹杂极少数玄武岩。在 La/Th-Hf 的判别图解上[图 7(b)],可以看出投点偏向长英质、基性

表 4 全州县溪水源剖面升坪组稀土元素分析结果

Table 4 Rare earth element analysis results of the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

样品 编号	稀土元素含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S-1	3.54	6.35	0.61	2.37	0.31	0.08	0.42	0.05	0.44	0.08	0.19	0.04	0.27	0.04
S-2	1.79	3.54	0.37	1.49	0.29	0.05	0.18	0.03	0.18	0.04	0.11	0.02	0.11	0.02
S-3	4.80	9.10	1.03	3.82	0.95	0.20	0.53	0.11	0.62	0.14	0.37	0.05	0.31	0.07
S-4	6.03	11.24	1.25	4.81	0.80	0.15	0.74	0.12	0.62	0.14	0.37	0.05	0.41	0.06
S-5	2.14	4.26	0.45	1.65	0.35	0.05	0.22	0.03	0.18	0.03	0.09	0.01	0.08	0.02
S-6	8.84	17.49	1.89	7.31	1.49	0.29	1.25	0.21	1.15	0.24	0.64	0.09	0.62	0.09
S-7	8.76	17.48	1.91	7.23	1.28	0.24	1.06	0.18	0.98	0.19	0.55	0.08	0.51	0.08
S-8	1.84	3.66	0.39	1.38	0.25	0.05	0.19	0.02	0.16	0.03	0.08	0.01	0.08	0.01
S-9	2.17	4.39	0.48	1.94	0.38	0.07	0.27	0.04	0.25	0.05	0.16	0.02	0.14	0.02
S-10	1.11	2.33	0.24	0.89	0.19	0.04	0.15	0.02	0.12	0.03	0.09	0.01	0.05	0.01
S-11	0.57	1.27	0.12	0.42	0.08	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01
S-12	1.77	3.48	0.40	1.54	0.23	0.06	0.24	0.04	0.23	0.05	0.16	0.02	0.15	0.02
S-13	2.33	5.21	0.48	1.58	0.34	0.05	0.13	0.03	0.17	0.05	0.11	0.03	0.11	0.02
S-14	4.46	9.25	0.91	3.18	0.55	0.10	0.40	0.06	0.40	0.08	0.24	0.04	0.29	0.04
S-15	9.95	21.03	2.06	7.43	1.29	0.29	1.15	0.19	1.01	0.21	0.54	0.10	0.51	0.07
S-16	11.44	23.57	2.34	8.53	1.36	0.31	1.07	0.14	0.86	0.18	0.49	0.07	0.51	0.07
球粒陨石	0.237	0.612	0.095	0.047	0.153	0.058	0.206	0.037	0.254	0.056	0.166	0.026	0.170	0.025

注:球粒陨石数据来自文献[23]。



球粒陨石数据据文献[23]

图 6 全州县溪水源剖面升坪组稀土元素配分模式

Fig. 6 Rare earth element distribution pattern of the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

岩混合物源和安山质岛弧物源。在 Co/Th-La/Sc 判别图解中[图 7(c)],研究区样品显示出与长英质火山岩相近的特征。

综合稀土元素的配分模式, La/Yb- Σ REE, La/Th-Hf 和 Co/Th-La/Sc 图解,反映出源岩母岩物质复杂,以来源于上地壳的长英质、基性岩混合物物质为主的特点,源岩类型为沉积岩。

4.2 古气候

元素比值可以更好地反映古气候变化,如 Sr 和 Cu 的含量比值。Sr/Cu 比值通常用来指示古气候变化。一般来说,在温湿条件下,Sr 元素含量较低,Cu 元素含量较高, $1 < \text{Sr}/\text{Cu} < 10$ 表征温湿气候, $\text{Sr}/\text{Cu} > 10$ 表征干热气候^[36]。在研究区, Sr/Cu 值范围

为 0.26 ~ 6.99,所有样品的 Sr/Cu 值均 < 10 ,平均值为 3.44(表 3、图 8),表明研究区主要为温湿气候,其中下段的 1 号和 2 号,中段的 7 号、8 号和 12 号样品的 Sr/Cu 值较总样品 Sr/Cu 的平均值较大,表明该时期气候较其他时期干旱。

在风化过程中,Sr 元素容易流失,而 Rb 元素相对稳定。在温暖潮湿的气候条件下,降水量较大,风化作用较强,导致 Sr 元素容易流失,从而使 Rb/Sr 比值升高;而在干燥炎热的气候条件下,降水量较少,风化作用较弱,沉积岩中会残留更多 Sr 元素,使 Rb/Sr 比值相对降低。因此,高 Rb/Sr 比值指示的是温暖潮湿的气候环境,而低 Rb/Sr 比值指示的是干燥寒冷的气候环境^[37]。在样品中,Rb/Sr 比值为 0.86 ~ 1.82,平均值为 1.11(表 3)。这个比值相对较高,所有样品值均高于澳大利亚后太古界平均页岩(约 0.8),反映出温暖潮湿的气候环境。其中下段的 1 号、2 号和 3 号样品,中段的 4 号和 7 号样品的 Rb/Sr 比值较总样品 Rb/Sr 的平均值较小,表明该时期气候较其他时期干旱。

La 和 Yb 分别是轻稀土元素和重稀土元素的标志性元素。La_N/Yb_N反映了轻重稀土元素之间的分化程度。高 La_N/Yb_N表明轻稀土元素相对富集,而低 La_N/Yb_N值表示重稀土元素相对富集。在温暖湿润的环境中,风化和生物作用导致重稀土元素比轻稀土元素更易形成碳酸盐和有机络合物,从而更早溶解和迁移。这导致轻稀土元素在风化残留物中

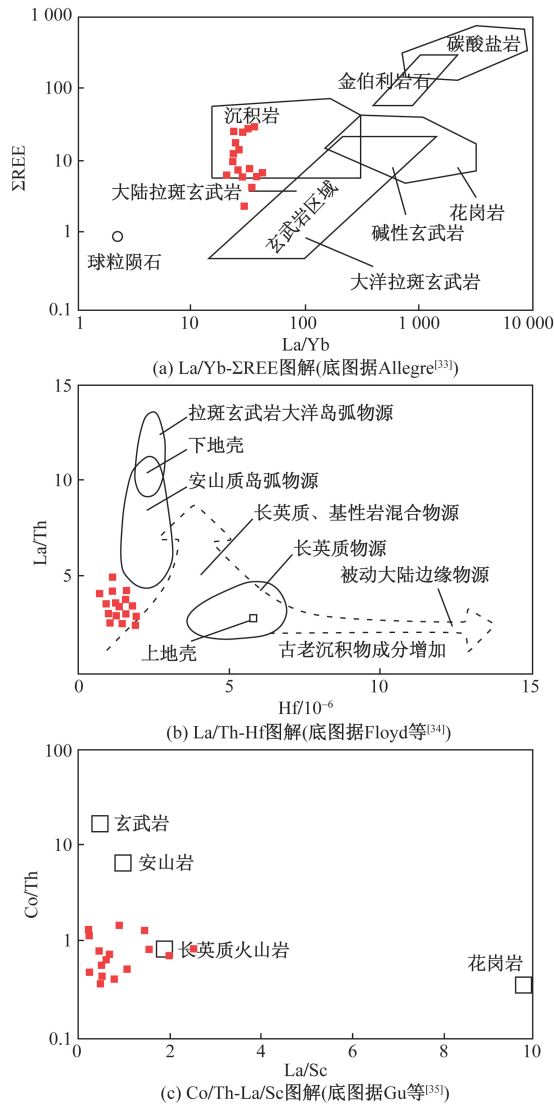


图7 全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩物源性质判别图
Fig. 7 Identification of the source properties of the black shale in the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

相对富集。因此,高 La_N/Yb_N 指示温暖湿润气候,低 La_N/Yb_N 指示干燥炎热气候^[38]。本文样品的检测数据中, La_N/Yb_N 为 7.92 ~ 15.86, 平均值为 10.68 (表 3), 高于平均大陆上地壳(9.19)。这一整体偏高的数值反映了沉积时温暖潮湿程度的相对较高水平。其中下段的 1 号、2 号和 3 号样品, 中段的 4 号、6 号、7 号和 12 号样品 La_N/Yb_N 的比值较总样品 La_N/Yb_N 的平均值较小, 表明该时期气候较其他时期干旱。

综合 Sr/Cu、Rb/Sr 和 La_N/Yb_N 值的分析, 3 种判别参数对全州县溪水源剖面升坪组的古气候的反映基本一致, 全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩沉积时期以温湿气候为主, 在升坪组下段以及中段的部分时期, 出现过相对干旱的气候。

4.3 源区风化程度

化学蚀变指数(CIA)是一种用来评估源岩风化程度的指标,其计算公式为

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中:所有氧化物均为摩尔含量; CaO^* 为硅酸盐中 CaO 的摩尔含量,需要校正碳酸盐矿物和磷酸盐矿物中的 Ca,如果经过校正后的 CaO 值小于等于 Na_2O 值,则采用 CaO 值;如果 CaO 值大于 Na_2O 值,则采用 Na_2O 值^[39]。

当 CIA 值超过 80 时,表示物源区经历了非常强烈的化学风化作用。当 CIA 在 60 ~ 80 时,表示物源区经历了中等程度的化学风化;当 CIA 在 55 ~ 60 时,表示物源区经历了较弱的化学风化;当 CIA 在 45 ~ 55 时,表示物源区没有经历化学风化^[40]。升坪组黑色页岩的 CIA 在 73.2 ~ 79.2, 平均值为 75.6 (表 1), 这表明源区经历了中等偏高程度的化学风化。

稀土元素也可以较好地反映源区的风化程度。风化和生物作用导致重稀土元素比轻稀土元素更易形成碳酸盐和有机络合物,从而更早溶解和迁移。这导致轻稀土元素在风化残留物中相对富集。高 La_N/Yb_N 值表明轻稀土元素相对富集,而低 La_N/Yb_N 值表示重稀土元素相对富集。本文样品的 La_N/Yb_N 为 7.92 ~ 15.86, 平均值为 10.68 (表 3), 高于平均大陆上地壳(9.19)。这一整体偏高的数值反映了源区的化学风化作用较强烈。

在源区,风化作用和沉积物再循环过程会使难溶的 U^{4+} 氧化成易溶的 U^{6+} , 从而导致铀元素的流失。因此,沉积岩的 Th/U 与风化作用的强度呈正相关^[41]。样品的 Th/U 值相对一致,主要集中在 0.74 ~ 3.12, 平均值为 2.5 (表 3), 表明源区的化学风化程度中等较弱。

需要说明的是, CIA 和 Th/U 两种参数在衡量化学风化强度的数值范围上存在差异^[42], 因此在使用这两种参数来判断样品的化学风化强度时,可能会出现细微差别。通过对照稀土元素,以及源区古气候综合分析,认为源区的化学风化强度为中等偏强。

4.4 古氧化还原条件

不同的元素对氧化还原环境的敏感性不同。对于对氧化还原敏感的微量元素,在氧化环境下比在还原环境下更容易溶解。而在缺氧沉积环境下,这些元素会被富集到自生矿物中。

根据文献[43],为了判断沉积水体的氧化还原环境,可以利用以下指标:在缺氧还原环境中,

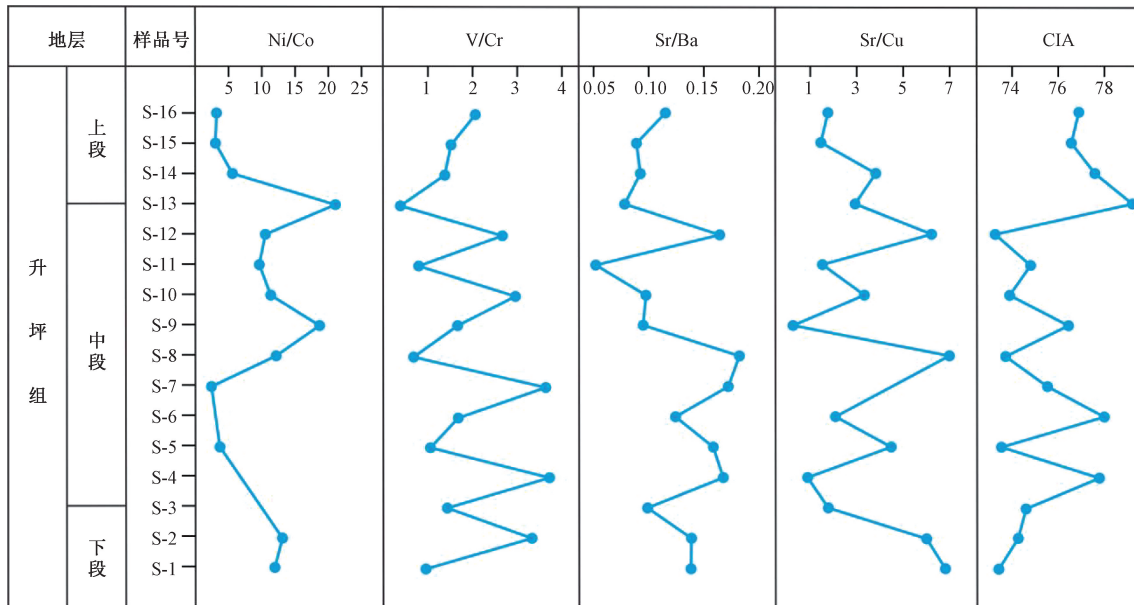


图8 全州县溪水源剖面升坪组元素比值及相关参数图

Fig. 8 Element ratios and related parameters of the Shengping Formation in the water source profile of Quanzhou County

$Ce/La > 1.8$, $V/(V + Ni) > 0.54$; 在贫氧环境中, Ce/La 为 $1.5 \sim 1.8$, $V/(V + Ni)$ 为 $0.46 \sim 0.6$; 在富氧化环境中, $Ce/La < 1.5$, $V/(V + Ni) < 0.46$ ^[44]。本文样品中的 Ce/La 介于 $1.79 \sim 2.24$ (表 3), 平均值为 2.02 ; $V/(V + Ni)$ 介于 $0.66 \sim 0.90$, 平均值为 0.78 (表 3), 这表明在沉积过程中为缺氧还原环境。

从稀土元素的角度来看, Ce 元素的氧化还原状态和 pH 会受到环境的影响。通常情况下, 铈以 $+3$ 和 $+4$ 两种价态存在。在还原环境下, Ce^{4+} 会被还原成 Ce^{3+} , 导致 Ce^{3+} 浓度增加, 使得铈含量增加。因此, 铈异常在分析沉积环境和古水介质条件方面具有示踪作用。铈异常指数 ($Ceanom$) 和 δCe 值可以作为判断古环境下水介质氧化还原条件的标志^[45]。如果 $Ceanom > -0.1$, 表示铈的富集, 反映水体呈现缺氧的还原环境; 如果 $Ceanom < -0.1$, 表示铈亏损, 反映水体呈氧化环境; 如果 δCe 大于 1 , 表示正异常, 代表还原环境; 如果 δCe 小于 0.95 , 表示负异常, 代表氧化环境。对研究区样品的分析结果显示, 其 $Ceanom$ 为 $0.059 \sim 0.154$, 均大于 -0.1 , 同时其 δCe 为 $1.165 \sim 1.246$, 均大于 1 (表 3)。结果表明, 在沉积时期, 研究区域内的水体呈缺氧的还原环境^[46]。

此外, 岩石的颜色也是判断氧化还原环境的直观指标。一般情况下, 岩石颜色为红色、褐色指示氧化环境; 岩石颜色为深灰色、黑色指示还原条件。采集的 16 个样品均呈现深灰色或者黑色 (图 4), 且黄铁矿含量较为丰富, 指示为还原环境下的产

物^[47]。综上可知, 全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩沉积环境为缺氧的还原环境。

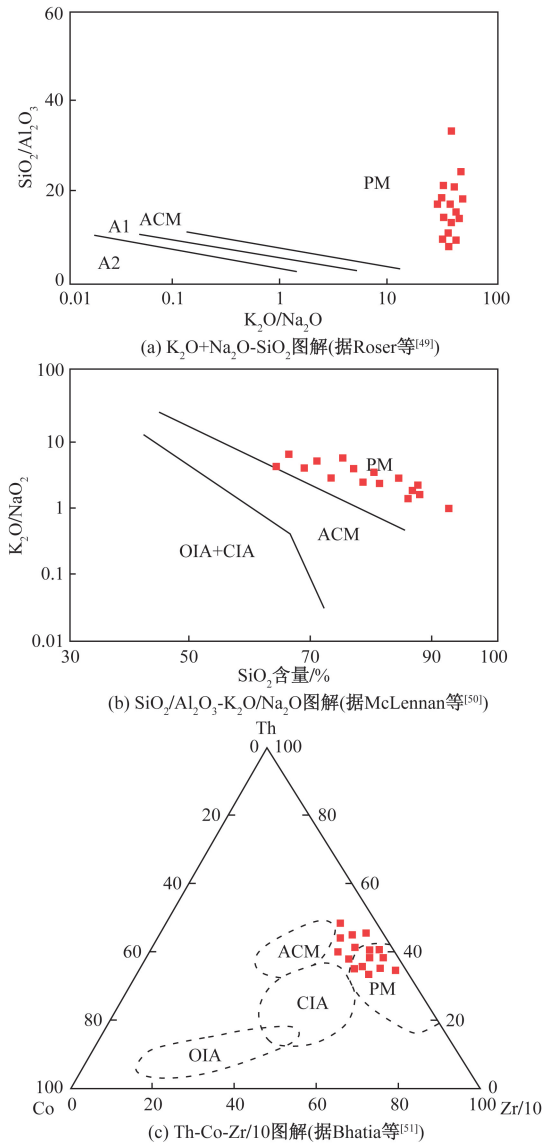
4.5 构造背景

在不同的构造环境中, 沉积岩的稀土元素表现会有明显差异。如活动大陆边缘的沉积物重稀土元素富集, 且不出现 Eu 亏损; 而被动大陆边缘的沉积物轻稀土富集, 同时 Eu 呈现负异常^[48]。研究区样品的稀土元素表现为轻稀土元素相对富集, δEu 值为 $0.59 \sim 0.95$, 出现负异常。根据这些数据, 可以推断全州县溪水源剖面的升坪组黑色页岩源区的构造环境属于被动大陆边缘。

Roser 等^[49] 提出了通过 $K_2O + Na_2O - SiO_2$ 图解来鉴别泥岩物源区的构造背景的方法。对研究区的页岩样品进行实验发现, 所有样品都位于被动大陆边缘区域 [图 9(a)]。McLennan 等^[50] 通过研究不同构造背景下沉积物的地球化学特征, 提出了应用 $SiO_2/Al_2O_3 - K_2O/Na_2O$ 图解来鉴别沉积物源区的构造背景的方法。对样品进行分析, 结果表明, 所有样品都位于被动大陆边缘区域 [图 9(b)]。这些结果表明研究区的泥岩和页岩样品的物源区构造背景均为被动大陆边缘。

Bhatia 等^[51] 提出了一种方法, 通过分析非迁移性微量元素, 可以构建 $Th-Co-Zr/10$ 构造背景图解。应用 Bhatia 的构造背景判别图解 [图 9(c)], 对研究区的黑色页岩样品进行分析, 发现它们主要分布于被动大陆边缘区域或其附近区域。

由图 9 可知, 全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩源区的构造背景为被动大陆边缘。



PM 为被动大陆; ACM 为活动大陆; OIA 为大洋岛弧; CIA 为大陆岛弧;
A1 为岛弧构造; A2 为演化岛弧; OIA 为大洋岛弧

图9 全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩构造背景判别图解

Fig. 9 Diagram for distinguishing the background of the black shale structure in the Shengping Formation at Xishuiyuan section in Quanzhou County

5 结论

(1)综合 CIA、稀土元素、Th/U 3 种参数分析,认为全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩母岩经历的化学风化强度为中等偏强。综合稀土元素的配分模式, $La/Yb-\Sigma REE$, $La/Th-Hf$ 和 $Co/Th-La/Sc$ 图解,认为全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩的原始物质较复杂,主要来源于上地壳的长英质、基性岩混合物质,源岩类型为沉积岩。

(2)综合 Sr/Cu 、 Rb/Sr 和 La_N/Yb_N 值的分析,3 种判别参数对全州县溪水源剖面升坪组的古气候

的反映基本一致,全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩沉积时期以温湿气候为主,在升坪组下段以及中段的部分时期,出现过相对干旱的气候。

(3)通过分析 V/Cr 、 $V/(V+Ni)$ 、 Ni/Co 、铈异常指数 (Ceanom) 和 δCe ,认为全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩沉积环境以缺氧的还原环境为主。

(4)综合分析 δEu 值、 $K_2O+Na_2O-SiO_2$ 图解、 $SiO_2/Al_2O_3-K_2O/Na_2O$ 图解、和 $Th-Co-Zr/10$,表明全州县溪水源剖面升坪组黑色页岩源区构造背景为被动大陆边缘。

参 考 文 献

[1] 师晶, 黄文辉, 吕晨航, 等. 鄂尔多斯盆地临兴地区上古生界泥岩地球化学特征及地质意义[J]. 石油学报, 2018, 39(8): 876-889.
Shi Jing, Huang Wenhui, Lü Chenhang, et al. Geochemical characteristics and geological significance of Upper Paleozoic mudstone in the Linxing area of the Ordos Basin[J]. Journal of Petroleum, 2018, 39(8): 876-889.

[2] Jones B, Manning A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/4): 111-129.

[3] Tribovillard 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.

[4] 田景春, 张翔. 沉积地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2016: 63-64.
Tian Jingchun, Zhang Xiang. Sedimentary geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2016: 63-64.

[5] Lerman A. Lakes: chemistry, geology, physics [M]. Berlin: Springer Verlag, 1978: 79-83.

[6] 王旭影, 姜在兴. 苏北东台拗陷古新统阜宁组三段微量、稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 地质论评, 2021, 67(2): 355-366.
Wang Xuying, Jiang Zaixing. Geochemical characteristics and geological significance of trace and rare earth elements in the third member of the Funing Formation of the Paleocene in the Dongtai Depression of northern Jiangsu [J]. Geological Review, 2021, 67(2): 355-366.

[7] Bhatia M R. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywacks and mudrocks: provenance and tectonic control[J]. Sedimentary Geology, 1985, 45(1/2): 97-113.

[8] 叶杰, 范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(2): 95-102.
Ye Jie, Fan Delian. The formation process of black rock series type deposits and their occurrence characteristics in China[J]. Bulletin of Mineral and Rock Geochemistry, 2000, 19(2): 95-102.

[9] 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.
Xia Peng, Fu Yong, Yang Zhen, et al. The relationship between the sedimentary environment of black shale and organic matter enrichment in the Yuannitutang Formation of Qianbei Town[J]. Jour-

- nal of Geology, 2020, 94 (3): 947-956.
- [10] 彭中勤, 王传尚, 李志宏, 等. 广西桂中坳陷东缘早石炭世斜坡相层序地层研究[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1503-1514. Peng Zhongqin, Wang Chuanshang, Li Zhihong, et al. A study on the early carboniferous slope facies sequence stratigraphy of the eastern margin of the Guizhong Depression in Guangxi[J]. Geology of China, 2014, 41(5): 1503-1514.
- [11] 王保忠, 欧文佳, 王传尚, 等. 桂中坳陷早石炭世泥页岩地球化学特征及近源气成藏模式[J]. 地球科学, 2018, 43(7): 2222-2233. Wang Baozhong, Ou Wenjia, Wang Chuanshang, et al. Geochemical characteristics of early Carboniferous shale in the Guizhong Depression and its near source gas accumulation model[J]. Earth Science, 2018, 43(7): 2222-2233.
- [12] 周雯, 姜振学, 仇恒远, 等. 桂中坳陷下石炭统鹿寨组页岩气成藏条件和有利区预测[J]. 石油学报, 2019, 40(7): 798-812. Zhou Wen, Jiang Zhenxue, Qiu Hengyuan, et al. Prediction of shale gas accumulation conditions and favorable areas in the Lower Carboniferous Luzhai Formation of the Guizhong Depression[J]. Journal of Petroleum, 2019, 40(7): 798-812.
- [13] 余焯, 吴海东, 王莉, 等. 桂北中奥陶统升坪组页岩气储层特征:以溪水源剖面为例[J]. 地质科学, 2023, 58(4): 1309-1324. Yu Ye, Wu Haidong, Wang Li, et al. Shale gas reservoir characteristics of the Middle Ordovician Shengping Formation in northern Guangxi: a case study of Xishuiyuan section at Wenqiao Town, Quanzhou County[J]. Chinese Journal of Geology, 2023, 58(4): 1309-1324.
- [14] 舒良树. 华南前泥盆纪构造演化:从华夏地块到加里东期造山带[J]. 高校地质学报, 2006, 12(4): 418-431. Shu Liangshu. Pre Devonian tectonic evolution in South China: from the Huaxia Block to the Caledonian orogenic belt[J]. Journal of University Geology, 2006, 12(4): 418-431.
- [15] Charvet J, Shu L S, Faure M, et al. Structural development of the Lower Paleozoic belt of South China: genesis of an intracontinental orogen[J]. Journal Asian Earth Science, 2010, 39(4): 309-330.
- [16] 陈旭, 杨万容, 何自强, 等. 广西兴安奥陶纪含笔石地层[J]. 地层学杂志, 1981, 5(1): 36-45. Chen Xu, Yang Wanrong, He Ziqiang, et al. Ordovician graptolite bearing strata in Xing'an, Guangxi[J]. Journal of Stratigraphy, 1981, 5(1): 36-45.
- [17] 余焯, 蔡灵慧, 王莉, 等. 桂北中奥陶统升坪组黑色页岩沉积环境与有机质富集[J]. 地球科学, 2024, 49(7): 2315-2329. Yu Ye, Cai Linghui, Wang Li, et al. Sedimentary environment and organic matter enrichment of black shale in the Shengping Formation of the Middle Ordovician in northern Guangxi[J]. Earth Science, 2024, 49(7): 2315-2329.
- [18] 广西壮族自治区地质矿产局. 广西壮族自治区区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1985: 60-76. Geological and Mineral Resources Bureau of Guangxi Zhuang Autonomous Region. Regional geological records of Guangxi Zhuang Autonomous Region[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 60-76.
- [19] 王来军, 李小林, 蒋魁, 等. 桂北寒武系清溪组泥页岩地质特征及页岩气潜力分析[J]. 矿产与地质, 2020, 34(2): 266-272. Wang Laijun, Li Xiaolin, Jiang Kui, et al. Geological characteristics and shale gas potential analysis of the Qingxi Formation of the Cambrian in northern Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(2): 266-272.
- [20] 张元动, 詹仁斌, 袁文伟, 等. 中国奥陶纪岩石地层划分和对比[J]. 地层学杂志, 2021, 45(3): 250-270. Zhang Yuandong, Zhan Renbin, Yuan Wenwei, et al. Classification and correlation of the Ordovician rock strata in China[J]. Journal of Stratigraphy, 2021, 45(3): 250-270.
- [21] 冯增昭, 彭勇民, 金振奎, 等. 中国南方中及晚奥陶世岩相古地理[J]. 古地理学报, 2001, 3(4): 10-28. Feng Zengzhao, Peng Yongmin, Jin Zhenkui, et al. Lithofacies and paleogeography of the Middle and Late Ordovician in Southern China[J]. Journal of Paleogeography, 2001, 3(4): 10-28.
- [22] Chen X, Zhang Y D, Fan J X, et al. Onset of the Kwangian orogeny as evidenced by biofacies and lithofacies[J]. Science China; Earth Science, 2012, 55(10): 1592-1600.
- [23] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes[J]. Geological Society London Special Publications, 1989, 42(1): DOI:10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19.
- [24] 蒋美霞, 刘平辉, 向龙, 等. 内蒙古二连盆地川井坳陷赛汉组泥岩地球化学特征[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(26): 11118-11128. Jiang Meixia, Liu Pinghui, Xiang Long, et al. Geochemical characteristics of mudstone in the Saihan Formation of the Chuanjing Depression in the Erlian Basin, Inner Mongolia[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(26): 11118-11128.
- [25] Haskin L A, Haskin M A, Frey F A, et al. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths[J]. Origin & Distribution of the Elements, 1968, 2: 889-912.
- [26] Rudnick R L, Gao S. Treatise on geochemistry composition of the continental crust[J]. Treatise on Geochemistry, 2003, 3(1): 61-64.
- [27] 石平舟, 李婷, 朱永峰, 等. 缝洞充填物地球化学特征及环境指示意义:以塔里木盆地富满地区中奥陶统一间房组为例[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(11): 4527-4535. Shi Pingzhou, Li Ting, Zhu Yongfeng, et al. Geochemical characteristics and environmental implications of fracture-cave fillings: a case study of the Middle Ordovician Yijianfang Formation in Fuman area, Tarim Basin[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(11): 4527-4535.
- [28] 林晓慧, 詹兆文, 邹艳荣, 等. 准噶尔盆地东南缘芦草沟组油页岩元素地球化学特征及沉积环境意义[J]. 地球化学, 2019, 48(1): 67-78. Lin Xiaohui, Zhan Zhaowen, Zou Yanrong, et al. Element geochemical characteristics of oil shale of Lucaogou Formation in the southeast margin of the Junggar Basin and significance of sedimentary environment[J]. Geochemistry, 2019, 48(1): 67-78.
- [29] 赵晨君, 康志宏, 侯阳红, 等. 下扬子二叠系泥页岩稀土元素

- 地球化学特征及地质意义[J]. 地球科学, 2020, 45(11): 4118-4127.
- Zhao Chenjun, Kang Zhihong, Hou Yanghong, et al. Geochemical characteristics and geological significance of rare earth elements in the Permian shale of the Lower Yangtze River[J]. Earth Science, 2020, 45(11): 4118-4127.
- [30] 王旭影, 姜在兴. 苏北东台拗陷古新统阜宁组三段微量、稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 地质论评, 2021, 67(2): 355-366.
- Wang Xuying, Jiang Zaixing. Geochemical characteristics and geological significance of trace and rare earth elements in the third member of the Funing Formation of the Paleocene in the Dongtai Depression of northern Jiangsu[J]. Geological Review, 2021, 67(2): 355-366.
- [31] 张衡, 李仁涛, 巴金, 等. 川西南美姑地区下三叠统飞仙关组地球化学特征及其对物源和构造环境的指示意义[J]. 矿物岩石, 2019, 39(3): 52-59.
- Zhang Heng, Li Rentao, Ba Jin, et al. Geochemical characteristics of the Lower Triassic Feixianguan Formation in the Meigu area of southwestern Sichuan and their indicative significance for provenance and tectonic environment[J]. Mineral and Rock, 2019, 39(3): 52-59.
- [32] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21(8): 169-200.
- [33] Allegre C T. Quantitative models of trace planet[J]. Earth Planet Science Letters, 1978, 38(1): 1-25.
- [34] Floyd P A, Leveridge B E. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho Basin, South Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones[J]. Journal of the Geological Society of London, 1987, 144(4): 531-542.
- [35] Gu X X, Liu J M, Zheng M H, et al. Provenance and tectonic setting of the Proterozoic turbidites in Hunan, South China: geochemical evidence[J]. Journal of Sedimentary Research, 2002, 72(3): 393-407.
- [36] 孟潇, 李春霞, 归榕. 延安地区上古生界山2段-盒8段微量元素揭示的古沉积环境意义[J]. 非常规油气, 2014, 1(2): 26-30.
- Meng Xiao, Li Chunxia, Gui Rong. Paleosedimentary environmental significance revealed by trace elements in the Shan2 to He8 sections of the Upper Paleozoic in the Yan'an area[J]. Unconventional Oil and Gas, 2014, 1(2): 26-30.
- [37] 罗情勇, 钟宁宁, 朱雷, 等. 华北北部中元古界洪水庄组埋藏有机碳与古生产力的相关性[J]. 科学通报, 2013, 58(11): 1036-1047.
- Luo Qingyong, Zhong Ningning, Zhu Lei, et al. Correlation between buried organic carbon and paleoproductivity in the Hongshuizhuang Formation of the Middle Proterozoic in northern North China[J]. Science Bulletin, 2013, 58(11): 1036-1047.
- [38] 沈立建, 刘成林, 王立成. 云南兰坪盆地云龙组上段稀土、微量元素地球化学特征及其环境意义[J]. 地质学报, 2015, 89(11): 2036-2045.
- Shen Lijian, Liu Chenglin, Wang Licheng. Geochemical characteristics and environmental significance of rare earth and trace elements in the upper part of the Yunlong Formation in the Lanping Basin, Yunnan[J]. Journal of Geology, 2015, 89(11): 2036-2045.
- [39] 张妮, 武毅, 张霞, 等. 辽河拗陷大屯凹陷古近系沙河街组三段地球化学特征及其地质意义[J]. 地质学报, 2021, 95(2): 517-535.
- Zhang Ni, Wu Yi, Zhang Xia, et al. Geochemical characteristics and geological significance of the third member of the Paleogene Shahejie Formation in the Damintun Depression of the Liaohe Depression[J]. Journal of Geology, 2021, 95(2): 517-535.
- [40] 张洪亮, 杨文光, 周羽璇, 等. 重庆云阳恐龙化石埋藏地沙溪庙组一段碎屑岩地球化学特征及地质意义[J]. 矿物岩石, 2020, 40(2): 26-35.
- Zhang Hongliang, Yang Wenguang, Zhou Yuxuan, et al. Geochemical characteristics and geological significance of detrital rocks in the Shaximiao Formation of the Yunyang dinosaur fossil burial site in Chongqing[J]. Mineral and Rock, 2020, 40(2): 26-35.
- [41] McLennan S M, Hemming S R, Taylor S R, et al. Early Proterozoic crustal evolution: geochemical and Nd-Pb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(6): 1153-1177.
- [42] 侯阳红, 康志宏, 赵晨君, 等. 下扬子地区下寒武统幕府山组黑色岩系地球化学特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 2020, 38(4): 886-897.
- Hou Yanghong, Kang Zhihong, Zhao Chenjun, et al. Geochemical characteristics and geological significance of the black rock series of the Lower Cambrian Mufushan Formation in the Lower Yangtze region[J]. Journal of Sedimentology, 2020, 38(4): 886-897.
- [43] 熊小辉, 王剑, 余谦, 等. 富有机质黑色页岩形成环境及背景的元素地球化学反演——以渝东北地区田坝剖面五峰组-龙马溪组页岩为例[J]. 天然气工业, 2015, 35(4): 25-32.
- Xiong Xiaohui, Wang Jian, Yu Qian, et al. Elemental geochemical inversion of the formation environment and background of organic rich black shale: taking the Wufeng Formation to Longmaxi Formation shale in the Tianba section of the northeastern Chongqing region as an example[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(4): 25-32.
- [44] 孟张勇, 崔军平, 金玮, 等. 松辽盆地南部上二叠统杨家沟组泥岩地球化学特征及地质意义[J]. 矿物岩石, 2022, 42(1): 81-89.
- Meng Zhangyong, Cui Junping, Jin Wei, et al. Geochemical characteristics and geological significance of mudstone in the Yangjiagou Formation of the Upper Permian in the southern Songliao Basin[J]. Mineral and Rock, 2022, 42(1): 81-89.
- [45] 胡亚, 陈孝红. 三峡地区前寒武纪-寒武纪转折期黑色页岩地球化学特征及其环境意义[J]. 地质科技情报, 2017, 36(1): 61-71.
- Hu Ya, Chen Xiaohong. Geochemical characteristics and environmental significance of black shale during the Precambrian Cambrian transition period in the Three Gorges Region[J]. Geological Science and Technology Information, 2017, 36(1): 61-71.
- [46] 林义华, 梁定勇, 魏昌欣, 等. 海南岛西北部晚更新世海滩岩地球化学特征及其古环境意义[J]. 科学技术与工程, 2023,

- 23(10): 4079-4090.
- Lin Yihua, Liang Dingyong, Wei Changxin, et al. Geochemical characteristics of late pleistocene beach rocks in northwest Hainan Island and their paleoenvironment implications[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(10): 4079-4090.
- [47] 林景昱, 褚庆忠, 邵先杰, 等. 柳江盆地上寒武统崮山组微量元素地球化学特征及古环境指示意义[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(7): 2749-2758.
- Lin Jingyu, Chu Qingzhong, Shao Xianjie, et al. Geochemical characteristics of trace elements of the Upper Cambrian Kushan Formation in the Liujiang Basin and paleoenvironmental implications [J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(7): 2749-2758.
- [48] 赵振华. 锶地球化学特征的控制因素[J]. 南京大学学报(地球科学版), 1993(5): 271-280.
- Zhao Zhenhua. Control factors of geochemical characteristics of europium[J]. Journal of Nanjing University (Earth Science Edition), 1993(5): 271-280.
- [49] Roser B P, Korsch R J. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO_2 content and $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio [J]. The Journal of Geology, 1986, 94(5): 635-650.
- [50] McLennan S M, Hemming S, Medaniel D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[J]. Special Paper of the Geological Society of America, 1993, 284: 21-40.
- [51] Bhatia M R, Crook A W. Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins [J]. Contrib Mineral Petrol, 1986, 92: 181-193.