

文章编号: 1009-3850(2016)03-0030-07

黔南地区早石炭世黑色岩系稀土元素地球化学特征 及沉积-构造环境分析

张海全¹, 王正和¹, 王鹤², 刘伟¹

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2. 成都北方石油勘探开发技术有限公司, 四川 成都 610500)

摘要: 为了深入探讨黔南地区早石炭世黑色岩系沉积-构造环境, 笔者对页岩气钻孔 CY1 井打屋坝组黑色岩系进行了详细采样测试, 并重点分析了页岩稀土元素地球化学特征。分析结果表明, 该区早石炭世页岩稀土元素总量(ΣREE)为 $(213.08 \sim 308.1) \times 10^{-6}$, 平均值为 251.43×10^{-6} , 大于北美页岩的平均值(173.21×10^{-6}); $w(\Sigma\text{LREE})/w(\Sigma\text{HREE})$ 及 $w(\text{Ce})_N/w(\text{Yb})_N$ 等地球化学参数表明, 轻、重稀土元素分异明显; REE 分布模式呈平坦状, 表现出轻稀土富集、重稀土元素亏损; δEu 值为 $0.53 \sim 0.67 < 1$, 显示中等程度的负 Eu 异常, Ce 异常表现不明显。根据 δCe 和 Ce 异常值的变化, 反映研究区早石炭世为缺氧还原环境。根据稀土元素组合特征、 δEu 值的变化及 $w(\text{La})_N/w(\text{Yb})_N - \Sigma\text{REE}$ 的图解特征, 结合区域地质背景, 认为黔南地区打屋坝组黑色页岩的物源来自黔中隆起和雪峰山隆起, 母岩为沉积岩和花岗岩的混合, 沉积区构造环境为被动大陆边缘构造背景。

关键词: 黔南长顺; 打屋坝组; 稀土元素; 沉积-构造环境; 物源

中图分类号: P534.45

文献标识码: A

引言

黑色岩系是一套以富含有机质、富集各种微量、稀土元素为特征的细粒沉积物, 是在特定时期、特殊环境中形成的产物^[1]。近年来, 页岩气勘探的大获成功, 使得黑色细粒泥页岩的研究获得极大的关注。

稀土元素是一类特殊的元素, 具有分布广泛、化学性质稳定、分馏作用强等特性^[2], 其含量、总量及元素组合参数能客观反映地质体的演化过程、形成环境及物质来源, 常被用作地球化学作用的示踪剂^[3-4]。黑色细粒泥页岩常与丰富的稀土元素相伴生, 利用稀土元素地球化学性质可以揭示泥页岩沉积的古环境、古气候、物质来源及构造环境^[5-8]。

黔南地区下石炭统打屋坝组发育一套厚度大、富含有机质的黑色泥页岩, CY1 井、DY1 井在该泥页岩层中获得了良好的页岩气显示, 现场测试的页岩气含气量较高。钻井岩心资料显示, 黑色页岩层主要发育在打屋坝组地层下部, 向上碳酸盐成分增多, 沉积环境变化明显。焦大庆(2003)^[9]将早石炭世地层划分为 3 个三级层序, 打屋坝组相当于第 2 个三级层序, 在台盆中主要沉积一套黑色细粒沉积物; 彭军(2000)^[10]根据碳同位素特征、岩石和古生物特征, 认为打屋坝组沉积期是一个相对海平面上升期; 韦宝东(2005)^[11]认为黔桂地区下石炭统泥页岩 TOC 含量在 1.61% ~ 7.06%, 平均 4.14%, Ro 在 2.6% ~ 3.49%, 具有较强的生烃潜力。因此, 黔南地区石炭系泥页岩在层序划分、古地理分布及古生

收稿日期: 2015-03-06; 改回日期: 2015-05-12

作者简介: 张海全(1981-), 男, 硕士, 现主要从事沉积岩相古地理及非常规油气地质研究。E-mail: zhq433@126.com

资助项目: 国土资源部“全国油气资源战略选区调查与评价”专项(2009GYXQ15-13)

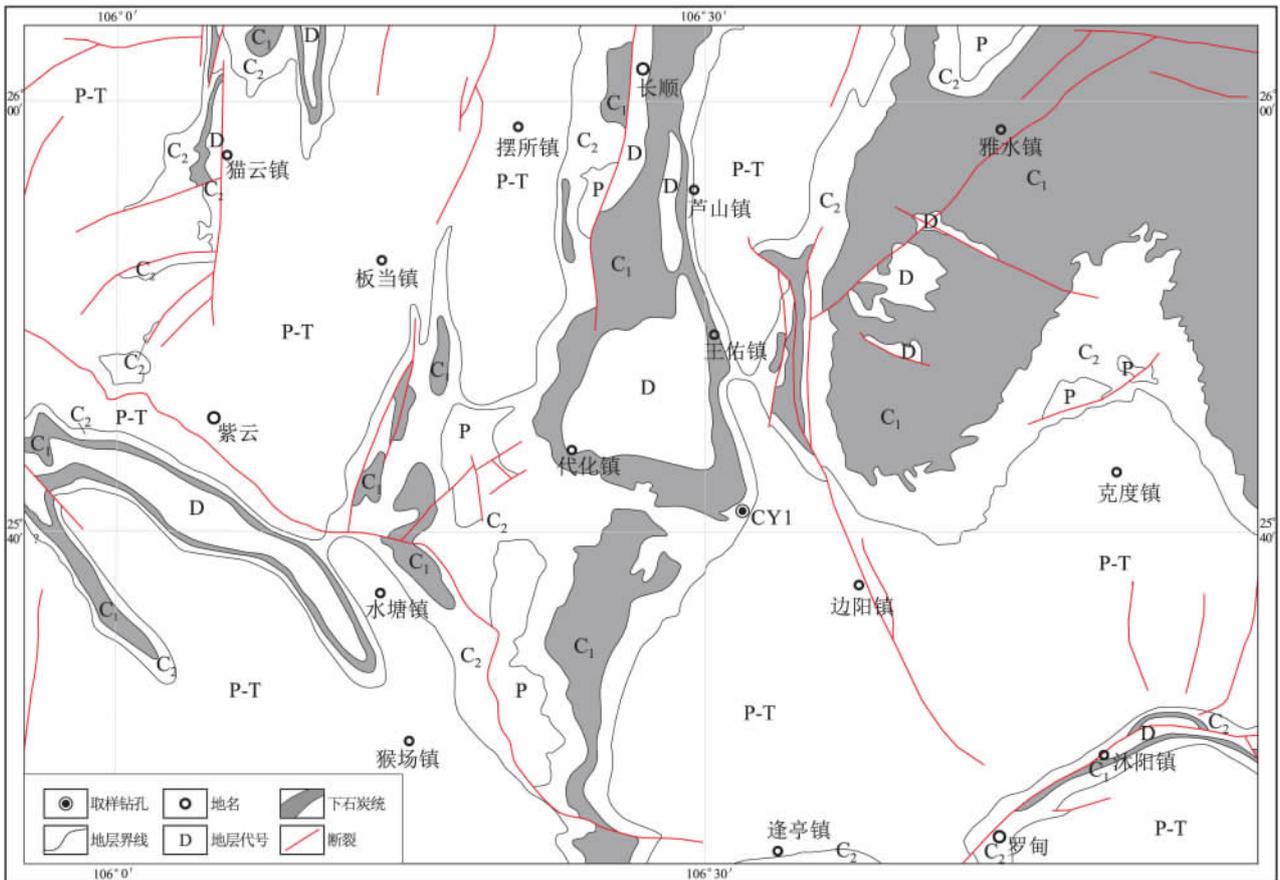


图1 研究区地质略图及采样位置

Fig. 1 Simplified geological map and sampling site in the study area

物、有机地化特征等方面研究程度较高,而通过稀土元素地球化学特征探讨早石炭世泥页岩形成的沉积-构造古环境、古物源的研究工作较薄弱。笔者利用页岩气钻井岩心资料,通过稀土元素地球化学特征的系统研究,揭示该套泥页岩形成的古环境以及物源区的构造背景。

1 区域地质概况

研究区位于长顺代化-紫云-罗甸地区(图1),区域构造位置主体位于扬子被动大陆西南缘,属于黔南拗陷的长顺凹陷,该区经历了多期构造运动。加里东期是华南板块统一、稳定发育期,此时的黔南拗陷整体地势呈西北高东南低,晚期受东西和南部物源的联合控制;海西期是断拗发育期,在强烈的拉张应力作用下,泥盆纪开始形成北西向西断陷槽地;石炭纪延续,二叠纪进一步发展,后期黑色页岩不发育,以碳酸盐岩沉积为主。

本文研究层系下石炭统打屋坝组建组剖面在贵州省长顺县睦化打屋坝村,指整合于睦化组泥晶灰岩之上、南丹组灰岩之下的一套厚 130m 的黑色

岩系。下部主要为黑色泥页岩、粉砂质泥页岩,上部灰黑色灰岩夹钙质泥页岩,自下而上钙质成分有所增多,代表了岩关期海退之后的又一次海侵。从空间区域上看,黔南拗陷在大塘期自北向南水体逐渐变深,相带展布呈现遵义地区的滨岸相、独山地区的台地相、长顺地区的陆棚-斜坡至盆地相格局。

2 样品采集和分析方法

本文样品产自黔南页岩气钻孔之 CY1 井,该钻孔揭露打屋坝组地层厚度 218.26m,黑色页岩厚约 140m。按照一定的间距,共采集页岩样品 31 件(图 2)进行了详细的有机质丰度分析,选取了 10 件页岩样品进行稀土元素分析。

样品前处理和样品稀土元素分析在国土资源部西南矿产资源监督检测中心完成。样品破碎后在对辊机中研磨至 200 目,然后装袋备用。稀土元素前处理步骤为:称取 0.1g 样品,分别加入 2ml HNO₃、1ml HF、1ml HClO₄,拧紧盖子在 150°C 电热板上静置搁放 48h;然后拧开盖子在 120°C 下蒸干 HNO₃、HF,调高温度到 185°C 至白烟(HClO₄)冒尽;

最后降低温度到 60°C, 加 (1 + 5) HNO₃ 约 3ml 复溶提取样品, 采用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 测定, 分析精度优于 5%。

3 黑色页岩稀土元素地球化学特征

3.1 稀土元素含量特征

黔南地区早石炭世黑色岩系的稀土元素分析结果表明 (表 1), CY1 井稀土总量 (ΣREE) 为 $(213.08 \sim 308.1) \times 10^{-6}$, 平均值为 251.43×10^{-6} , 各样品稀土元素总量值相差不大, 均大于北美页岩的平均值 (173.21×10^{-6})^[12]。从图 2 可见, 打屋坝组地层自下而上稀土元素含量发育两个低-高-低的旋

回, 其分布特征与黑色页岩有机碳含量略呈负相关关系, 这主要因为 ΣREE 分析结果反映的是陆源碎屑、化学沉积以及有机质等组分不同比例混合后的综合特征, 有机质的增加会降低全岩中 ΣREE 的总量^[13]。

3.2 稀土元素地球化学参数

轻、重稀土比值 $w(\Sigma\text{LREE})/w(\Sigma\text{HREE})$ 在一定程度上能反映同类样品轻、重稀土的分异程度^[14], 若比值越大, 表明轻、重稀土分异越明显, 而且能间接反映物质来源。黔南 CY1 井页岩轻、重稀土元素分布特征与稀土总量 (ΣREE) 分布特征有一定相似性 (图 2) $w(\Sigma\text{LREE})/w(\Sigma\text{HREE})$ 比值为 4.63

表 1 黔南地区早石炭世黑色岩系稀土元素分析结果及有关参数 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1 REE analyses and relevant parameters for the Early Carboniferous black shales in southern Guizhou ($w_B/10^{-6}$)

样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	球粒陨石 ①	北美页岩 ②
送样号	CY1-1	CY1-4	CY1-7	CY1-10	CY1-13	CY1-16	CY1-19	CY1-22	CY1-25	CY1-29			
岩石定名	钙质页岩	含钙页岩	含钙页岩	黑色页岩	灰黑色页岩	灰黑色页岩	灰黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩	黑色页岩			
La	51.00	55.03	62.07	54.49	64.00	46.49	51.77	52.47	56.64	49.58	54.35	0.31	32.00
Ce	93.70	107.00	119.60	117.90	113.00	95.12	105.60	110.60	99.40	120.40	108.23	0.81	73.00
Pr	10.80	11.64	13.88	12.42	14.00	10.40	11.62	11.58	15.75	11.35	12.34	0.12	7.90
Nd	36.60	39.34	48.77	42.74	48.20	36.11	40.20	39.47	62.78	38.30	43.25	0.60	33.00
Sm	5.46	6.20	8.67	7.21	8.22	6.29	6.88	6.71	15.40	6.56	7.76	0.20	5.70
Eu	0.87	1.08	1.52	1.33	1.49	1.03	1.15	1.26	3.45	1.13	1.43	0.07	1.24
Gd	4.70	5.47	7.24	6.10	7.14	5.31	5.86	6.05	15.93	6.05	6.99	0.26	5.20
Tb	0.54	0.70	0.93	0.78	0.92	0.68	0.78	0.80	2.99	0.87	1.00	0.05	0.85
Dy	3.25	4.41	5.55	5.05	5.74	4.19	4.98	4.80	18.30	5.97	6.22	0.32	5.80
Ho	0.66	0.87	1.03	0.98	1.08	0.79	0.96	0.90	2.78	1.15	1.12	0.07	1.04
Er	2.48	3.09	3.51	3.53	3.72	2.72	3.22	3.11	7.21	3.88	3.65	0.21	3.40
Tm	0.37	0.45	0.50	0.52	0.54	0.39	0.47	0.46	0.83	0.58	0.51	0.03	0.50
Yb	2.97	3.62	4.08	4.23	4.32	3.13	3.68	3.74	5.89	4.57	4.02	0.21	3.10
Lu	0.41	0.50	0.56	0.59	0.60	0.43	0.50	0.53	0.75	0.63	0.55	0.03	0.48
ΣREE	213.81	239.40	277.91	257.87	272.97	213.08	237.67	242.48	308.10	251.02	251.43	3.29	173.21
ΣLREE	198.43	220.29	254.51	236.09	248.91	195.44	217.22	222.09	253.42	227.32	227.37	2.11	152.84
ΣHREE	15.38	19.11	23.40	21.78	24.06	17.64	20.45	20.39	54.68	23.70	24.06	1.18	20.37
L/H	12.90	11.53	10.88	10.84	10.35	11.08	10.62	10.89	4.63	9.59	9.45	1.78	7.50
$(\text{La}/\text{Sm})_N$	5.88	5.58	4.50	4.75	4.90	4.65	4.73	4.92	2.31	4.75	4.41	/	3.53
$(\text{Ce}/\text{Yb})_N$	21.27	19.93	19.76	18.79	17.64	20.49	19.35	19.94	11.38	17.76	18.14	/	15.88
$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$	1.28	1.22	1.43	1.16	1.33	1.37	1.28	1.31	2.18	1.07	1.40	/	1.35
δEu_N	0.53	0.57	0.59	0.61	0.59	0.54	0.55	0.60	0.67	0.55	0.59	/	0.70
δCe_N	0.96	1.02	0.98	1.09	0.91	1.04	1.04	1.08	0.80	1.22	1.01	/	1.11
δEu_S	0.75	0.81	0.84	0.88	0.85	0.78	0.80	0.87	0.97	0.79	0.85	1.44	/
δCe_S	0.87	0.92	0.89	0.99	0.82	0.94	0.94	0.98	0.72	1.11	0.91	0.90	/
Ce 异常值	-0.05	-0.02	-0.04	0.01	-0.07	-0.01	-0.01	0.01	-0.12	0.07	-0.02	/	/

注:①引自 Haskin M A 和 Haskin L A, 1996;②引自 Boynton W V, 1984。L/H 为轻、重稀土含量的比值; La_N 、 δEu_N 、 δCe_N 等值的计算取球粒陨石稀土元素质量分数进行标准化; Eu_S 、 δCe_S 等值的计算取北美页岩稀土元素质量分数标准化; $\delta\text{Eu}_N = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2}$; $\delta\text{Ce}_S = \text{Ce}_S / (\text{La}_S \times 20r_S)^{1/2}$; Ce 异常值 = $\lg(3\text{Ce}_N / 2\text{La}_N + \text{Nd}_N)$

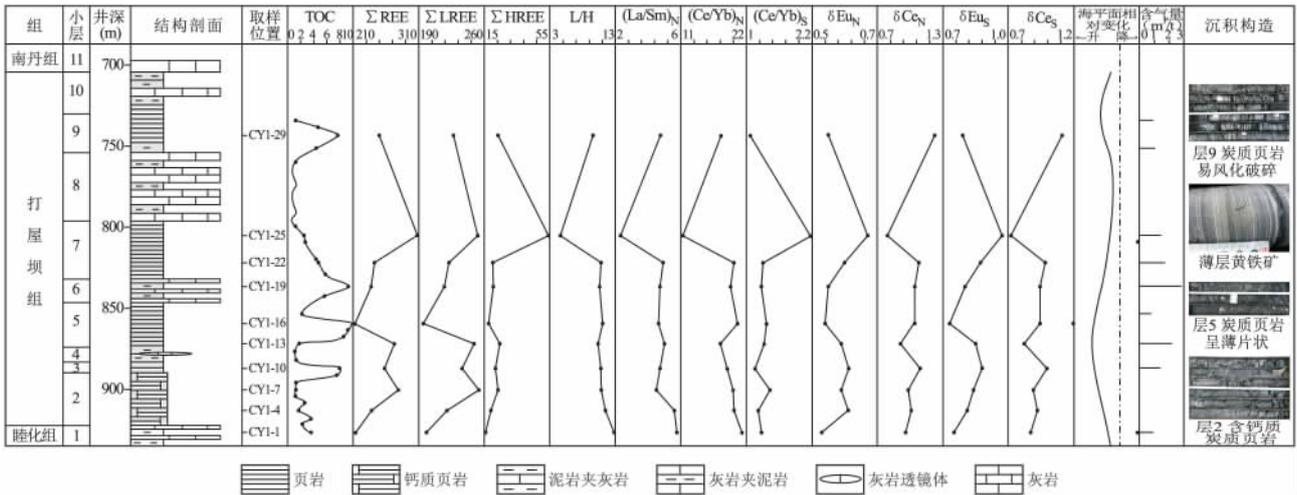


图2 黔南地区 CY1 井岩性特征及稀土元素地球化学参数垂向分布图

Fig. 2 Vertical section and distribution of the REE geochemical signatures for the Early Carboniferous black shales from the CY1 well in southern Guizhou

~12.9, 平均值为 9.45, 略高于北美页岩的比值 (7.50), 表明该区相对富集轻稀土元素, 显示出正常海水沉积物的特征^[15]。

$w(Ce)_N/w(Yb)_N$ 值是稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率, 主要反映曲线的倾斜程度。研究区黑色岩系 $w(Ce)_N/w(Yb)_N$ 值为 11.38 ~ 21.27, 平均为 18.14, 轻稀土右倾明显, 表明区内样品轻、重稀土元素分异较大。

$w(La)_N/w(Sm)_N$ 和 $w(Gd)_N/w(Yb)_N$ 分别反映轻稀土之间、重稀土之间的分馏程度, 前者比值越大, 表明轻稀土越富集; 后者比值越小, 表明重稀土越富集。CY1 井样品 $w(La)_N/w(Sm)_N$ 值为 2.31 ~ 5.88 > 1, 平均为 4.41, 为 LREE 富集型; $w(Gd)_N/w(Yb)_N$ 值为 1.07 ~ 2.18, 平均为 1.40, 表明重稀土段相对平缓, 分异不明显。

δEu 、 δCe 等异常系数的变化既可灵敏地反映元素的特征, 又可作为判断物质来源和沉积-构造环境演化的指示剂^[16]。 $\delta Eu > 1$ 时为正异常, $\delta Eu < 1$ 时为负异常。本区黑色岩系 δEu 值为 0.53 ~ 0.67, 平均值为 0.59, 略小于北美页岩标准值 ($\delta Eu = 0.70$), 显示中等程度的负 Eu 异常; 但 δEu_S 值为 0.75 ~ 0.97, 平均值为 0.85, 表明该黑色岩系相对球粒陨石和北美页岩均产生了明显分异。 δCe 值为 0.80 ~ 1.22, 平均值为 1.01, 与北美页岩标准值 ($\delta Ce = 1.11$) 相近; δCe_S 值为 0.72 ~ 1.11, 平均值为 0.91, Ce 异常表现的不明显。

3.3 稀土元素分布特征

分别以球粒陨石标准值和北美页岩标准值对

黔南地区 CY1 井下石炭统样品进行标准化 (图 3、图 4), 两图分布趋势基本相似, 分布曲线整体向右倾斜。LREE 段具有较大的斜率, HREE 段则相对平坦,

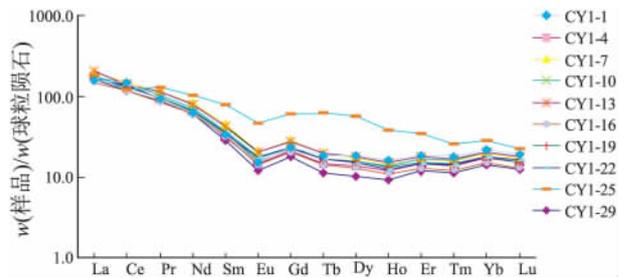


图3 黔南地区 CY1 井页岩球粒陨石标准化稀土元素配分模式图

Fig. 3 Chondrite-normalized REE distribution patterns for the Early Carboniferous black shales from the CY1 well in southern Guizhou

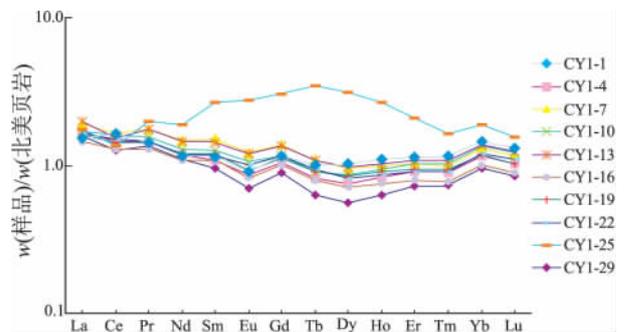


图4 黔南地区 CY1 井页岩北美页岩标准化稀土元素配分模式图

Fig. 4 NASC-normalized REE distribution patterns for the Early Carboniferous black shales from the CY1 well in southern Guizhou

表现为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损。CY1-25号样品的模式曲线有一些差异,北美页岩标准化配分模式图中部曲线呈明显上凸,MREE富集,显示出明显的Tb和Sm异常。

4 讨论

4.1 元素地球化学特征与古环境

前人研究表明,沉积岩中的稀土元素地球化学特征能够反映沉积古环境^[17-18], δCe 和 δEu 是较为灵敏的参数,可作为古环境响应的指示剂。Ce元素是变价元素,在氧化环境下, Ce^{3+} 会被氧化成 Ce^{4+} , Ce^{3+} 的浓度会降低,Ce为显著负异常;反之,在还原环境下, Ce^{3+} 的浓度会增大,Ce负异常消失,甚至出现正异常。因此,稀土元素Ce的变化可作为古环境氧化、还原的指示剂^[19-20]。Ce异常主要用稀土元素Ce及邻近元素La和Nd之间的相关性值来表示。据Elderfield(1986)^[19]Ce异常值 > -0.1 表示Ce富集,反映水体为缺氧环境;Ce异常值 < -0.1 表示Ce负异常,反映水体为氧化环境。

研究区打屋坝组页岩样品的Ce异常值范围为 $-0.12 \sim 0.07$,均值为 -0.02 ,反映整体沉积于缺氧环境,Ce异常不明显,甚至CY1-29样品还出现明显的Ce正异常。其中,CY1-25号样品Ce异常值为 -0.12 ,负异常较明显,表现出氧化环境特征。从岩性特征看,主要为海平面快速下降,细粒碎屑岩向碳酸盐岩转化。本区 $\delta Ce_N = 0.80 \sim 1.22$ (平均值 $1.01 > 1$),结合岩相古地理分析,本区打屋坝组页岩主要是在暖湿气候缺氧的陆棚-斜坡环境下形成。杨兴莲等(2008)^[4]根据 δCe_S (S表示以北美页岩标准化)的变化,以 δCe_S 值为0.78作为划分氧化还原环境的参考值^[21]。打屋坝组页岩 δCe_S 值为 $0.72 \sim 1.11$ (平均0.91),除CY1-25号样品为0.72外,均大于0.78,表现出明显的还原环境。从图2同样可看出,Ce的异常变化与黑色页岩TOC含量呈很好的正相关关系,高有机碳往往对应Ce的正异常和 ΣREE 值的相对低值。

4.2 物源分析

沉积岩对其母岩中的稀土元素特征具有较好的继承性,沉积岩中稀土元素的分布模式及其比值对于判断岩石的物质来源及母岩性质具有较好的指示意义^[22]。研究区页岩稀土元素总量较高,LREE/HREE较大,Ce可见正异常,北美页岩组合标准化曲线明显右倾,表现出正常海水沉积物的特点^[15]。稀土元素中以Eu异常变化作为鉴别母岩物

质来源的重要参数。若母岩中斜长石丰富,沉积岩中多具Eu正异常;若母岩为花岗岩,沉积岩多具负Eu异常;若母岩为玄武岩,沉积岩多无Eu异常^[23]。研究区早石炭世页岩经球粒陨石标准化后,具有轻稀土富集、重稀土含量稳定和明显的Eu异常等特征,显示与上地壳的稀土元素相同的分布模式^[24],说明黔南地区早石炭世沉积岩的原始物质应来自上地壳。区内页岩 δEu_N 值为 $0.53 \sim 0.67$,平均为0.59; δEu_S 值为 $0.75 \sim 0.97$,平均为0.85(表1),页岩Eu具明显负异常。结合 $w(La)_N/w(Yb)_N$ 与 ΣREE 关系图(图5),样品点集中在沉积岩、花岗岩与碱性玄武岩交汇区,但是玄武岩的Eu无异常,样品点负异常较明显。因此,玄武岩作为沉积岩母岩应该排除,早石炭世页岩母岩应为沉积岩与花岗岩的混合。

早石炭世沉积期,上扬子地区依然为隆起剥蚀区,东侧的雪峰古隆起主要出露前寒武系变质岩系。黔南地区岩相古地理格局严格受被动大陆边缘裂谷系中的断裂扩张和走滑活动控制,形成台盆相间的沉积分异格局。结合早石炭世页岩稀土元素对物源的指示和区域构造-古地理成果,作者推断早石炭世页岩物质来源很可能为沉积岩和花岗岩混合成因,沉积岩和花岗岩来自黔中隆起和雪峰山隆起。

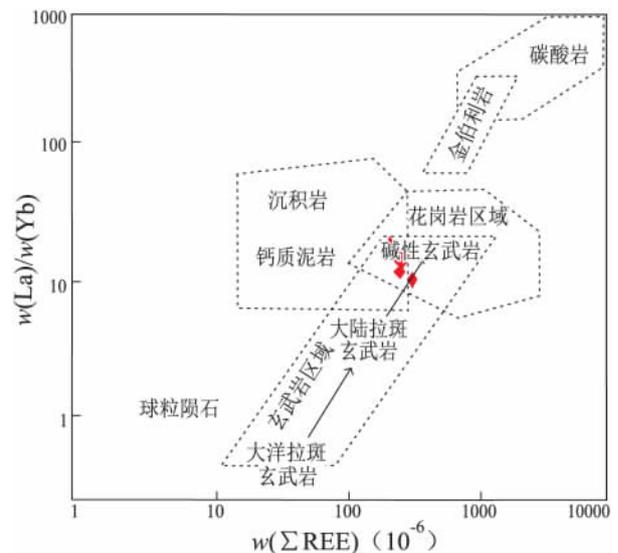


图5 研究区早石炭世页岩 $w(\Sigma REE) - w(La)/w(Yb)$ 图解(底图据Allegre等转引自文献李娟(2013)^[25])

Fig. 5 $w(\Sigma REE)$ vs. $w(La)/w(Yb)$ diagram for the Early Carboniferous black shales from the CY1 well in southern Guizhou(Li Juan et al., 2013; base map from Allegre et al., 1974)

4.3 构造环境分析

不同构造环境下的沉积岩具有不同的地球化学特征。Murray (1990)^[18] 根据加利福尼亚海岸圣弗朗西斯科海湾的燧石和页岩资料为基础总结认为,距洋脊近源区,Ce明显为负异常, δCe 为0.29;大洋盆地为中等Ce负异常, δCe 为0.55;大陆边缘区(距大陆1000km以内)Ce负异常消失或为正异常, δCe 为0.90~1.30。本区页岩 δCe 为0.80~1.08,平均值为1.01,为被动大陆边缘的构造环境。

赵振华(1985)^[26]认为,活动大陆边缘的沉积物富重稀土,一般无Eu亏损;被动大陆边缘的沉积物相对富轻稀土,一般为Eu负异常。本区页岩样品 δEu 值为0.53~0.67,平均值为0.59,具有负异常特征,与被动大陆边缘沉积物 δEu 的特征一致,同样说明黔南地区早石炭世页岩沉积于被动大陆边缘构造环境。

5 结论

(1)黔南地区早石炭世黑色岩系中的稀土元素总量较高,大于北美页岩的平均值, $w(\Sigma LREE)/w(\Sigma HREE)$ 、 $w(Ce)_N/w(Yb)_N$ 等地球化学参数比值均表明,轻、重稀土元素分异明显,轻稀土明显富集。 δEu 值为(0.53~0.67)<1, δCe 值为0.80~1.22,具中等程度的负Eu异常,Ce异常变化不明显。

(2) δCe_N 和Ce异常值能够反映沉积古环境。打屋坝组黑色页岩样品中Ce异常值为-0.12~0.07,均值为-0.02,反映研究区在早石炭世为缺氧还原环境,这与岩石有机地化特征、岩石学特征等有较好一致性。

(3)根据岩石的稀土元素分布模式及其参数比值变化,结合区域地质背景认为,黔南地区打屋坝组黑色页岩的物源来自黔中隆起和雪峰山隆起,母岩为沉积岩和花岗岩的混合,沉积区构造环境为被动大陆边缘构造背景。

参考文献:

[1] 高振敏,罗泰义,李胜荣. 黑色岩系中贵金属富集层的成因:来自固定铍的佐证[J]. 地质地球化学,1997,1:18-23.
 [2] 孟庆涛,刘招君,胡菲,等. 桦甸盆地始新统油页岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2013,43(2):390-399.
 [3] 刘云. 皖南晚震旦世硅质岩的成因研究[J]. 地层学杂志,1998,22(2):154-160.
 [4] 杨兴莲,朱茂炎,赵元龙,等. 黔东震旦系一下寒武统黑色岩系

稀土元素地球化学特征[J]. 地质论评,2008,54(1):3-15.
 [5] CONDIE K C. Another look at rare earth elements in shales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1991,55(9):2527-2531.
 [6] BHATIA M R. Rare earth elements geochemistry of Australian Paleozoic graywacks and mudstones provenance and tectonic control [J]. Sedimentary Geology,1985,45(1/2):97-113.
 [7] NANCE W B,TAYLOR S R. Rare earth element patterns and crustal evolution I: Australian post Archean sedimentary rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1976,40:1539-1551.
 [8] 于炳松,陈建强,刘兴武,等. 塔里木盆地肖尔布拉克剖面下寒武统底部硅质岩微量元素和稀土元素地球化学及其沉积背景[J]. 沉积学报,2004,22(1):59-64.
 [9] 焦大庆,马永生,邓军,等. 黔桂地区石炭纪层序地层格架及古地理演化[J]. 现代地质,2003,17(3):294-302.
 [10] 彭军,陈洪德,田景春,等. 川滇黔桂地区石炭系层序地层研究[J]. 沉积学报,2000,18(2):190-197.
 [11] 韦宝东,盘鹏慧. 南盘江拗陷烃源岩再认识[J]. 南方油气,2005,18(3):7-8.
 [12] BOYNTON W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorites Studies [J]. Developments in Geochemistry,1984,2:63-114.
 [13] 皮道会,刘丛强,邓海琳,等. 贵州遵义牛蹄塘组黑色岩系有机质的稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报,2008,28(3):303-310.
 [14] 朱如凯,郭宏莉,何东博,等. 中国西北地区石炭系泥岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 现代地质,2002,16(2):130-136.
 [15] 李胜荣,高振敏. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征—兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报,1995,15(2):225-229.
 [16] 杨剑,易发成,刘涛,等. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义[J]. 地质科学,2005,40(1):84-94.
 [17] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989.247-279.
 [18] MURRY R W. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale [J]. Geology,1990,18:268-271.
 [19] ELDERFIELD H,GREAVES M J. The rare earth elements in seawater [J]. Nature,1982,296(5854):214-219.
 [20] ELDERFIELD H,PAGETT R. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment [J]. Sci. Total Environ.,1986,49:175-197.
 [21] WRIGHT J,SCHRADER H,HOLSER W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1987,51:631-644.
 [22] MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. Reviews in Mineralogy,1989,21:169-200.
 [23] 刘英俊,曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社,1987.34-56.
 [24] 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

- Americian [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 1153 – 1177.
- [25] 李娟, 于炳松, 郭峰. 黔北地区下寒武统底部黑色页岩沉积环境与源区构造背景分析[J]. *沉积学报*, 2013, 31(1): 20 – 30.
- [26] 赵振华. 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义[J]. *地质地球化学*, 1985, S1: 11 – 14.

REE geochemistry and sedimentary-tectonic setting of the Early Carboniferous black rock series in southern Guizhou

ZHANG Hai-quan¹, WANG Zheng-he¹, WANG He², LIU Wei¹

(1. *Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China*; 2. *Chengdu North Petroleum Exploration and Development Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, Sichuan, China*)

Abstract: In order to explore the sedimentary-tectonic setting of the Early Carboniferous black rock series in southern Guizhou, the emphasis of the present paper is placed upon the REE geochemistry of the Early Carboniferous black shale samples from the CY1-well through the Dawuba Formation in the Changshun region, southern Guizhou. The results of research show that the ΣREE values for the Early Carboniferous black shales vary from 213.08×10^{-6} and 308.1×10^{-6} , with an average of 251.43×10^{-6} greater than that (173.21×10^{-6}) for the North American Shale Composites (NASC). The geochemical parameters such as $w(\Sigma\text{LREE})/w(\Sigma\text{HREE})$ and $w(\text{Ce})_N/w(\text{Yb})_N$ ratios indicate the highly differentiation of ΣLREE and ΣHREE . The smooth REE distribution patterns display the enrichment of LREE and the depletion of HREE. The δEu values range from 0.53 to 0.67 (< 1), indicating the moderately negative Eu anomalies and slightly Ce anomalies. The changes in δCe and Ce anomalies suggest a redox environment of the study area during the Early Carboniferous. It is inferred from the REE distribution patterns and relevant parameters such as δEu values and $w(\text{La})_N/w(\text{Yb})_N$ vs. ΣREE diagram in combination with regional geological data that the principal source of the black shales from the Dawuba Formation in southern Guizhou lay to the Central Guizhou uplift and Xuefengshan uplift, and the source rocks are interpreted as the mixtures of granites and sedimentary rocks. The tectonic setting of the study area should be attributed to the passive continental margin.

Key words: Changshun in Guizhou; Dawuba Formation; REE; sedimentary-tectonic setting; provenance