川东一武陵山地区下寒武统牛蹄塘组页岩 有机质富集模式

周 磊^{1,2}, 王宗秀^{1,2}, 李会军^{1,2}, 张林炎^{1,2}, 张凯逊^{1,2}, 梁明亮^{1,2} (1. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081;

2. 中国地质科学院页岩油气评价重点实验室,北京 100081)

摘要:有机质富集、保存对页岩气资源评价、勘探选区和开发具有重大的指导意义。以川东 一武陵山地区下寒武统牛蹄塘组页岩为例,利用岩石地球化学、油气地球化学和沉积岩石学方 法和技术对牛蹄塘组有机质丰度、有机质来源及古环境演化进行了分析,对川东一武陵山地区 页岩有机质富集和保存条件进行了评价。结果表明:牛蹄塘组页岩有机质主要来自于蓝藻、红 藻、褐藻等自生海洋藻类;相比于牛蹄塘组高位体系域,在牛蹄塘组海侵体系域页岩沉积期, 温暖湿润的古气候和大规模海侵使得海平面快速上升,海侵导致深水陆棚、斜坡甚至部浅水陆 棚处于贫氧—缺氧环境,该深水贫氧—缺氧还原环境(部分硫化还原环境)有利于有机质保存, 在川东—武陵山地区上形成大面积富有机质页岩。

关键词: 有机质; 富集模式; 页岩; 牛蹄塘组; 川东—武陵山地区 中图分类号: P618.13; P622 文献标识码: A

ACCUMULATION PATTERN OF ORGANIC MATTER IN SHALES OF THE LOWER CAMBRIAN NIUTITANG FORMATION, CHUANDONG-WULINGSHAN AREA

ZHOU Lei^{1, 2}, WANG Zongxiu^{1, 2}, LI Huijun^{1, 2}, ZHANG Linyan^{1, 2}, ZHANG Kaixun^{1, 2}, LIANG Mingliang^{1, 2}

(1. Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China;

2. Key Lab of Shale Oil and Gas Geological Survey, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The accumulation and preservation of organic matter have great guiding significance for the evaluation of oil and gas reservoirs and the survey and exploration of targeting exploration area. Based on the technologies and methods of lithogeochemistry, petroleum geochemistry and sedimentology, the richness and source of organic matter and paleoenvironent evolution of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Chuandong-Wulingshan area were analyzed. The enrichment and preservation conditions of organic matter were evaluated preliminarily. The results show that planktonic algae (including blue-green algae, rhodophyta and phaeophyta) are the primary producers of organic matter. Compared with the upper domain of Niutitang Formation, during the deposition period of transgression, the warm and humid

基金项目:博士后基金项目(2018M631541);中国地质调查局项目(DD20160183);中国地质科学院基本科研业务费项目 (JYYWF20181201) 作者简介:周磊(1987-),男,博士,从事页岩沉积环境和储层表征研究。E-mail:zhoulei4010@126.com 通讯作者:王宗秀(1959-),男,博士,教授,从事大地构造和非常规油气研究。E-mail:wangzongxiu@sohu.com 收稿日期:2018-05-04;修回日期:2018-07-25 吴芳编辑 paleoclimate and large-scale transgression made the sea level rise rapidly, and the transgression caused deep continental shelf, slope and even shallow continental shelf to be in an oxygen-deficient or anoxic environment. This deep water oxygen-deficient and anoxic reduction environment (partial sulfide reduction environment) is favorable for the preservation of organic matter, and a large area of organic-rich shales were formed in the area of Chuandong-Wulingshan area.

Key words: organic matter; accumulation model; shale; Niutitang Formation; Chuandong-Wulingshan area

0 引言

细粒沉积油气藏的研究,特别是页岩气藏理 论的革新和勘探实践的成功,吸引了国内外诸多 专家和学者的关注。川东一武陵山地区是中国南 方页岩气勘探主要突破区,而下寒武统牛蹄塘组 页岩亦是页岩气主要勘探层系^[1]。国内诸多学者 从岩相^[2-3]、古生物^[4]、岩石地球化学^[5-6]等多方 面对页岩沉积环境进行了探讨;依据页岩岩相组 合样式^[7]、沉积构造^[8]以及层序地层学研究^[9-10], 确定了牛蹄塘组暗色富有机质页岩主要发育于深 水陆棚;基于页岩古生物及其序列组合分析,从 古生态方面论述了牛蹄塘组沉积期古水体氧化还 原分层和水动力条件变化^[4,11];通过有机地化和 岩石地球化学分析和对比,详尽阐明了牛蹄塘组 页岩有机质来源^[12],源区构造背景^[13]、沉积环境 变化^[14],以及上升洋流^[15]对有机质富集的影响。

川东一武陵山地区牛蹄塘组页岩有机质富集 模式研究相对匮乏。因此,在层序等时地层格架 研究基础上^[2,8],选取湖南龙山县岩茨塘和湖北鹤 峰县走马两条基干剖面,应用岩石地球化学、油 气地球化学和沉积岩石学方法,对川东一武陵山 地区牛蹄塘组页岩沉积期有机质来源、古盐度、 古气候和水体氧化还原条件进行了系统研究,探 索页岩有机质富集的关键因素,建立川东一武陵 山地区牛蹄塘组页岩有机质富集模式。

1 有机质丰度

震旦纪末期至下寒武世出现的大规模快速海 侵导致了牛蹄塘组细粒沉积物直接覆盖在灯影组 白云岩之上,形成一个以快速加深为特征的淹没 不整合面^[16]。根据野外地质调查露头地质接触关 系、地层沉积作用转换面以及岩相组合特征,在 川东一武陵山地区牛蹄塘组地层识别一个最大海 泛面^[2,8-9],划分出一个基准面上升半旋回和基准 面下降半旋回,将牛蹄塘组地层划分为1个三级层 序(海侵体系域和高位体系域),在层序格架内探 讨牛蹄塘组页岩有机质丰度垂向上变化规律。

岩茨塘剖面揭示牛蹄塘组地层厚 145 m,海侵 体系域以黑色、灰黑色炭质页岩为主,偶夹薄层 灰岩,有机碳含量在 1.3% ~4.2%,高位体系域 以灰黑色、灰色炭质页岩、页岩为主,上部为灰 绿色粉砂质页岩,有机碳含量在 0.6% ~3.6%。 走马剖面揭示牛蹄塘组地层厚 138 m,海侵体系域 为黑色、灰黑色炭质页岩夹中薄层状粉砂岩和灰 岩,底部为黑色硅质岩,有机碳含量在 0.6% ~ 4.5%;高位体系域以灰黑色、深灰色炭质页岩、 页岩为主,夹灰色泥质粉砂岩,有机碳含量 0.2% ~ 1.4% (见图 1)。

2 有机质来源

2.1 正构烷烃特征

下寒武统牛蹄塘组页岩正构烷烃色谱图呈双 峰型,前峰群的整体高度一般低于后峰群的高度, 前峰由 nC14~nC21 的化合物构成峰群,以 nC16、 nC17 或 nC18 为主峰碳;后峰由 nC22~nC36 的化 合物构成峰群,多以 nC24、C25 或 C26 为主峰碳 (见图 2)。

正构烷烃呈双峰型反映了具有的不同脂肪链 结构藻类有机质。部分藻类可能以 C₂₁以前的低碳 数脂肪链为主,而另一部分藻类(蓝绿藻)可能 以 C₂₂以后的高碳数脂肪链为主,牛蹄塘组页岩有 机质由多种不同类别的藻类组成。

2.2 甾烷和萜烷化合物特征

川东一武陵山地牛蹄塘组页岩的 C₂₇ 甾烷相对 丰度在 18% ~ 30%, C₂₈ 甾烷相对丰度在 15% ~ 22%, C₂₉ 甾烷相对丰度在 29% ~ 55%。页岩中 C₂₇ 甾烷 > C₂₈ 甾烷 < C₂₉ 甾烷, 呈 V 型, C₂₇ 甾烷/C₂₉ 甾 烷在 0.33~1 (见图 3)。规则甾烷 C₂₇—C₂₈—C₂₉











呈不对称 V 型,反映低等水生生物(褐藻)对有 机质母源的贡献^[5]。

川东一武陵山地区牛蹄塘组页岩的萜烷碳数 分布在 C₂₀ ~ C₃₅,且五环三萜烷、三环萜烷和四环 萜烷的相对丰度依次递减(见图 4)。奥利烷是有 机质高等植物输入的标志,所有样品中均未检测 出奥利烷,说明川东一武陵山牛塘组页岩不存在 陆源有机质混入。在 C₂₁、C₂₃和 C₂₄三环萜烷中, C₂₃三环萜烷相对丰度最高。C₃₁ 藿烷类化合物是细 菌输入标志,其主要来自细菌细胞膜的组成化合 物 C₃₀藿烷醇。三环萜烷 C₂₁—C₂₃—C₂₄呈不对称倒 V型,表明细菌和藻类低等生物有机质输入。伽马 蜡烷相对丰度较低,表明牛蹄塘组页岩有机质中 原生动物、光合细菌和其他生物的输入。



图 3 川东---武陵山地区牛蹄塘组页岩甾烷质量色谱图 (m/z 217)

Fig. 3 Representative m/z 217 mass chromatograms of the Niutitang Formation shales in Chuandong-Wulingshan Area



图 4 川东—武陵山地区牛蹄塘组页岩萜烷质量色谱图 (m/z 191) Fig. 4 Mass chromatograms of terpane in Niutitang Formation shales in Chuandong-Wulingshan Area (m/z 191)

3 古环境演化

3.1 古盐度

由于钾离子和铷离子半径大小相当,铷离子 易取代伊利石矿物内钾离子^[17]。海水中铷离子丰 度(0.12×10⁻⁶)远大于淡水条件下铷离子丰度 (0.0013×10⁻⁶),使得海相沉积的黏土矿物中 Rb/ K比值增高。因此,泥页岩中 Rb/K 与盐度呈正相 关,在淡水向咸水过渡时, Rb/K 比值相应从 0.003 增长至 0.005^[18]。

归因于硼和镓元素含量在沉积环境差异, B/ Ga 比值成为古盐度的指标。淡水环境下沉积物中 镓含量要远高于海洋咸水环境下沉积物中镓含量, 与之相反,硼在咸水环境沉积物中含量远高于淡 水环境沉积物中含量^[19]。因而,在海洋咸水环境 中 B/Ga 比值要高于淡水条件下 B/Ga 比值。

川东一武陵山地区牛蹄塘组页岩的 Rb/K 比值 为 0.003~0.005, B/Ga 比值为 3~9,属于半咸水 一咸水沉积环境。在走马剖面牛蹄塘组海侵体系 域 Rb/K 比值从 0.005 减小至 0.003,整体具有减 小趋势, B/Ga 比值具有相似的减小趋势,指示在 海侵体系域沉积时,水体的盐度下降;在走马剖 面高位体系域 Rb/K 比值从 0.003 增大至 0.005, 整体具有增大趋势, B/Ga 比值具有相似的增大趋势,指示在高位体系域沉积时,水体的盐度反而上升(见图5)。在岩茨塘牛蹄塘组剖面, Rb/K 比值变化不明显,而 B/Ga 比值是有先减后增大的变化趋势,指示古盐同样具有先下降后上升的趋势(见图6)。

3.2 古气候

CIA 指数可定量地表征页岩风化程度,气候变化 可控制岩石矿物的风化程度,因而 CIA 指数有效地指 示气候变化^[20-21]。低 CIA 指数值(50~65)指示寒 冷干燥气候,中等 CIA 指数值(65~85)指示温暖湿 润气候,高 CIA 指数(85~100)指示炎热潮湿气 候^[22]。与此同时,Rb和 Sr 元素风化能力的差异,在 湿润气候条件,Sr 元素进入沉积物的丰度增大,导致 Rb/Sr 比值减小;在干旱气候条件下,Sr 元素进入沉 积物的丰度减小,使得 Rb/Sr 比值增大^[23]。

川东武陵山地区牛蹄塘组页岩的 CIA 指数值 为 69~79,整体上处于温暖湿润的气候。相比于 海侵体系域,牛蹄塘组高位体系域 Rb/Sr 比值具有 明显上升、CIA 指数值微弱的降低(见图 5、图 6)。总体来看,牛蹄塘组气候变化不明显,不足 以使得有机碳含量产生巨大的分异。

3.3 古水体环境

川东--武陵山地区牛蹄塘组页岩处于成熟--



图 5 川东—武陵山地区走马剖面牛蹄塘组古气候和古盐度演化特征 Fig. 5 Evolution characteristics of paleo-climate and paleo-salinity of the Niutitang Formation shales from ZM field section in Chuandong-Wulingshan Area



图 6 川东—武陵山地区岩茨塘剖面牛蹄塘组古气候和古盐度演化特征 Fig. 6 Evolution characteristics of paleo-climate and paleo-salinity of the Niutitang Formation shales from YCT field section in Chuandong-Wulingshan Area



图 7 川东—武陵山地区牛蹄塘组页岩 V/Cr、Ni/Co 和 TOC 关系图 Fig. 7 Relations between Ni/Co, V/Cr and TOC contents for the Niutitang Formation shales in Chuandong-Wulingshan Area

过成熟阶段,但 Ni/Co 和 V/Cr 比值随着有机碳含量的增加而增加(见图 7)。虽然川东一武陵山地区牛蹄塘组页岩有机质热演化成熟度高,但氧化还原敏感元素并未产生分异和再迁移;页岩经历不同程度热演化作用,Ni/Co 和 V/Cr 比值仍可以指示有机质富集的沉积环境^[25]。

在硫化的还原条件下, Mo 在有机质参与下形成 Fe-Mo-S 簇状复合体^[24], Mo 大量进入沉积物中,因而 Mo 丰度可反映水体的氧化还原条件^[25]。 Mo/Al 与有机碳含量呈正相关,而 U/Al、V/Al 与 有机碳含量没有明显相关性(见图 8)。在缺氧非 硫化条件下,有机质基质吸附并捕捉 U、V^[26],形 成自生 U、V 进入沉积物中,因而 U/Al、V/Al 与 有机碳含量呈正相关。在硫化闭塞条件下,因为 水体环境中高含 H₂S,U、V 以硫化物或氢氧化物 形式从水中或水一岩界面沉淀进入沉积物中,从 而使得 U/Al、V/Al 与有机碳含量没有明显相关 性。在硫化闭塞条件下,Mo 转化为易迁移硫代钼 酸盐而非形成硫化钼,硫代钼酸盐增加了硫化有 机质捕捉 Mo 能力,同时,硫代钼酸盐易与黄铁矿 和硫化有机质形成 Fe-Mo-S 簇状复合物沉淀进入沉 积物中^[27]。川东一武陵山地区牛蹄塘组页岩 Mo/ Al、U/Al、V/Al 与有机碳含量不同相关性,反映 硫化闭塞沉积环境。





走马剖面和岩茨塘剖面牛蹄塘组海侵体系域 泥页岩的 Ni/Co 比值分别在 2.9~26.7、18.8~ 47.9, V/Cr 比值分别在 0.86~1.21、11.1~14.9, 而牛蹄塘组高位体系域泥页岩 Ni/Co 比值在 2.1~ 10.7、7.3~14.7, V/Cr 比值在 0.64~1.16、7.8 ~10.9,海侵体系域 Ni/Co 和 V/Cr 比值高于高位 体系域 (见图 9、图 10)。Ni 和 V 在还原环境下随 着有机质进入沉积物^[28,29], Co 和 Cr 主要来源于陆 源碎屑而非受氧化还原影响,随着水体含氧量降低导致 Ni 和 V 丰度增加,沉积物中 Ni/Co 和 V/Cr 比值增大。相对于高位体系域,牛蹄塘组海侵体 系域泥页岩的高 Ni/Co 和 V/Cr 比值,指示在海侵 体系域沉积期含氧量较低。

牛蹄塘组页岩 Ni/Al 和 V/Al 比值的平均值分 别为 7.85 × 10⁻⁴, 68.63 × 10⁻⁴, 其值与黑海的 Ni/Al 和 V/Al 比值相当, 表明在牛蹄塘组页岩沉



图9 走马剖面页岩氧化还原敏感元素比(元素对 Al标准化,×10⁻⁴)

Fig. 9 Distributions ZM field section with selected ratios and Al-normalized trace element concentrations ($\times 10^{-4}$)



图 10 岩茨塘剖面页岩氧化还原敏感元素比(元素对 Al 标准化, ×10⁻⁴) Fig. 10 Distributions YCT section with selected ratios and Al-normalized trace element concentrations (×10⁻⁴) 积时,水体环境为缺氧/硫化沉积环境。牛蹄塘组 海侵体系域页岩 V/(V+Ni)在0.64~0.92,平 均值为0.82;牛蹄塘组高位体系域 V/(V+Ni) 在0.71~0.98,平均值为0.88,牛蹄塘组页岩 V/ (V+Ni)整体上大于0.84,指示硫化沉积环境。 相比于牛蹄塘组高位体系域,牛蹄塘组海侵体系 域页岩具有较高 V/(V+Ni)比值,表明海侵体 系域沉积期水体处于较强的缺氧/硫化沉积环境。

4 有机质富集模式

华夏板块与扬子板块在新元古代晚期完成最 终碰撞拼合^[30-31],在扬子陆块东南缘的黔阳一四 堡一益阳一九岭一伏川一线形成岛弧。在 Rodinia 泛大陆裂解全球构造背景下,古华南大陆进入拉 张裂谷阶段,经历早震旦世的准平原化,只残留 部分规模不大岛弧。因此,川东一武陵山地区整 体上形成了一个残余局限弧后盆地。

在牛蹄塘组海侵体系域时期,温暖湿润的古 气候和大规模海侵使得海平面快速上升,可容纳 空间增大,川东一武陵山地区整体上处于欠补偿 状态(见图11)。上升洋流给水体提供大量营养物 质, 蓝藻、红藻和褐藻等自生光合作用的藻类大 量繁殖,同时在热液喷口附近的蠕虫、海绵、细 菌等热水生物大爆发,为牛蹄塘组页岩有机质提 供充足物质来源。海水盐度分层不明显,而海侵 导致深水陆棚、斜坡甚至部分浅水陆棚处于贫 氧--缺氧环境。藻类、细菌以及热水生物缓慢沉 积,而深水贫氧--缺氧还原环境(部分硫化还原 环境)有利有机质保存,在川东--武陵山地区上 形成大面积富有机质页岩。在牛蹄塘组高位体系 域时期,川东---武陵山地区整体上依然处于温暖 湿润古气候,随着相对海平面下降,水下残余岛 弧暴露于海面之上,形成一个相对闭塞的沉积环 境。伽马蜡烷、Rb/K、B/Ga 比值反映了由于盐度 差异,导致水体分层形成浅水陆棚和深水陆棚水 体处于贫氧--富氧环境,局部深水处于缺氧还原 环境。由于缺乏远洋营养物质供给、盐度增加, 海水生产力降低 (Mo、Ni 丰度降低), 同时贫 氧---富氧环境使得沉积有机质遭受氧化、呼吸作 用破坏,导致页岩中有机碳含量降低。



图 11 川东---武陵山地区牛蹄塘组页岩有机质富集模式图

Fig. 11 Accumulation pattern of organic matter in shales from Niutitang Formation in Chuandong-Wulingshan Area

5 结论

借助主量元素、微量元素和生物标志化合物 等参数,以层序格架内研究有机质来源、古盐度、 古气候和水体氧化还原条件演化为基础,分析了 在川东一武陵山地区牛蹄塘组地层识别一 个最大海泛面,牛蹄塘组地层划分为1个三级层序 (海侵体系域和高位体系域),有机质丰度垂向上 海侵体系域优于高位体系域。

2. 基于牛蹄塘组页岩有机质中正构烷烃、 C27—C28—C29 规则甾烷和 C21—C23—C24 三环 萜烷分布形态、类异戊二烯烷烃 Pr/Ph 比值、伽马 蜡烷丰度等生物标志化合物特征,确定牛蹄塘组 页岩有机质主要来自于蓝藻、红藻、褐藻等自生 海洋藻类、细菌、原核生物;

 4 蹄塘组海侵体系域时期,海水古盐度和 古气候降低,而高位体系域时期,海水古盐度和 古气候微弱上升。

 相比于牛蹄塘组高位体系域,海侵体系域 沉积期水体处于较强的缺氧/硫化沉积环境,有利 于有机质富集保存。

参考文献/References

[1] 康玉柱,周磊.中国非常规油气的战略思考 [J].地学前 缘,2016,23 (2):1~7.

KANG Yuzhu, ZHOU Lei. The strategic thinking of unconventional petroleum and gas in China [J]. Earth Science Frontier, 2016, 23 (2): 1 ~ 7. (in Chinese with English abstract)

 [2] 梁超,姜在兴,郭岭,等. 陆棚相黑色泥岩发育特征、沉积 演化及页岩气勘探前景——以瓮安永和剖面牛蹄塘组为例
 [J].大庆石油学院学报,2011,35 (6):22~27.
 LIANG Chao, JIANG Zaixing, GUO Ling, et al. Characteristics

of black shale, sedimentary evolution and shale gas exploration prospect of shelf face taking Wenan Yonghe profile Niutitang group as an example [J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2011, 35 (6): 13 ~ 21. (in Chinese with English abstract)

[3] 梁狄刚, 郭彤楼, 边立曾, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(三)南方四套区域性海相烃源岩的沉积相及发育的控制因素[J]. 海相石油地质, 2009, 14(2): 1~19.

LIANG Digang, GUO Tonglou, BIAN Lizeng, et al. Some Progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, Southern China (Part 3): controlling factors on the sedimentary facies and development of palaeozoic marine source rocks [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14 (2): 1 ~ 19. (in Chinese with English abstract)

[4] 赵明胜,王约,田景春,等.从生物化石组合特征剖析黑色页岩的沉积环境——以鄂西长阳地区寒武系牛蹄塘组为例
 [J].中国地质,2013,40 (5):1484~1492.

ZHAO Mingsheng, WANG Yue, TIAN Jingchun, et al. A sedimentary environment analysis of black shales based on fossil assemblage characteristics: A case study of Cambrian Niutitang Formation in Changyang area, western Hubei [J]. Geology in China, 2013, 40 (5): 1484 ~ 1492.

[5] 杨平,王正江,谢渊,等. 黔北下寒武统牛蹄塘组烃源岩的 生物标志物特征和沉积环境[J]. 地质通报, 2012, 31 $(11): 1910 \sim 1921.$

YANG Ping, WANG Zhengjiang, XIE Yuan, et al. The biomarker characteristics and sedimentary environment of Lower Cambrian Niutitang Formation source rock in northern Guizhou [J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31 (11): 1910 ~ 1921. (in Chinese with English abstract)

 [6] 毛瑞勇,张杰,冷济高,等.岑巩页岩气区块牛蹄塘组黑色 页岩稀土元素地球化学特征及沉积环境分析 [J].矿物岩 石,2016,36 (4):66~73.
 MAO Ruiyong, ZHANG Jie, LENG Jigao, et al. Geochemical

characteristics of rare earth elements and depositional environments of the Niutitang Formation black shales in Cengong shale gas block [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2016, 36 (4): 66 ~ 73. (in Chinese with English abstract)

[7] 庞维华,丁孝忠,高林志,等.湖南下寒武统层序地层特征
 与古环境演化变迁 [J].中国地质,2011,38 (3):560
 ~576.

PANG Weizhong, DING Xiaozhong, GAO Linzhi, et al. Characteristics of sequence stratigraphy and plaeoenvironmental evolution of Lower Cambrian strata in Hunan Province [J]. Geology in China, 2011, 38 (3): 560 ~ 576. (in Chinese with English abstract)

[8] 梁超,姜在兴,郭岭,等. 黔北地区下寒武统黑色页岩沉积 特征及页岩气意义 [J]. 断块油气田,2012,19 (1):22~26.

LIANG Chao, JIANG Zaixing, GUO Ling, et al. Sedimentary characteristics and shale gas significance of Lower Cambrian black shale in Qianbei Area [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2012, 19 (1): 22 ~ 26.

[9] 伍岳,樊太亮,丁怀宇.上扬子区下寒武统海相页岩岩相
 类型及沉积模式 [J].现代地质,2017,31 (6):1222
 ~1232.

WU Yue, FAN Tailiang, DING Huaiyu. Lithofacies and sedimentary model of the Lower Cambrian marine shale in the Upper Yangtze Platform [J]. Geoscience, 2017, 31 (6): 1222 ~ 1232. (in Chinese with English abstract)

- [10] 徐政语,蒋恕,熊绍云,等.扬子陆块下古生界页岩发育特征与沉积模式 [J]. 沉积学报,2015,33 (1):21~35.
 XU Zhengyu, JIANG Shu, XIONG Shaoyun, et al. Characteristics and depositional model of the lower Paleozoic organic rich shale in the Yangtze continental block [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, 33 (1):21~35. (in Chinese with English abstract)
- [11] 程立雪,王元君,陈洪德,等.上扬子地区震旦系-早古生界黑色页岩的沉积和埋藏环境[J].岩石学报,2013,29(8):2906~2912.
 CHENG Lixue, WANG Yuanjun, CHEN Hongde, et al. Sedimentary and burial environment of black shales of Sinian to Early Palaeozoic in Upper Yangtze region [J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29 (8): 2906 ~ 2912. (in Chinese with
- [12] 李苗春,姚素平,丁海,等.湘西牛蹄塘组黑色岩系的地球 化学特征及其油气地质意义[J].煤炭学报,2013,38
 (5):857~863.

English abstract)

LI Miaochun, YAO Suping, DING Hai, et al. Geochemistry,

paleontology and sedimentary environment significance of Niutitang Formation in Western Hunan Province of China [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38 (5): 857 ~863. (in Chinese with English abstract)

[13] 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条件与源区构造背景分析 [J]. 沉积学报, 2013, 31 (1): 20~31.

LI Juan, YU Bingsong, GUO Feng. Depositional setting and tectonic background analysis on Lower Cambrian black shales in the North of Guizhou Province [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2013, 31 (1): 20 ~ 31. (in Chinese with English abstract)

[14] 夏威,于炳松,王运海,等.黔北牛蹄塘组和龙马溪组沉积 环境及有机质富集机理——以RY1 井和 XY1 井为例 [J]. 矿物岩石,2017,37 (3):77~89.

> XIA Wei, YU Bingsong, WANG Yunhai, et al. Study on the depositional environment and organic accumulation mechanism in the Niutitang and Longmaxi Formation, North Guizhou Province: a case study of Well Renye 1 and Well Xiye 1 [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2017, 37 (3): 77 ~ 89. (in Chinese with English abstract)

[15] 吕炳全,王红罡,胡望水,等.扬子地块东南古生代上升流 沉积相及其与烃源岩的关系 [J].海洋地质与第四纪地 质,2004,24 (4):29~35.

> LV Bingquan, WANG Honggang, HU Wangshui, et al. Relationship between Paleozoic upwelling facies and hydrocarbon in Southeastern marginal Yangtze Block [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2004, 24 (4): 29 ~ 35. (in Chinese with English abstract)

[16] 梅冥相,张海,孟晓庆,等.上扬子区下寒武统的层序地层划分和层序地层格架的建立[J].中国地质,2006,33
 (6):1292~1304.

MEI Mingxiang, ZHANG Hai, MENG Xiaoqing, et al. Sequence stratigraphic division and framework of the Lower Cambrian in the Upper Yangtze region [J]. Geology in China, 2006, 33 (6): 1292 ~ 1304. (in Chinese with English abstract)

- [17] Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, et al. The structure of the potassium channel: molecular basis of K⁺ conduction and selectivity [J]. Science, 1998, 280 (5360): 69 ~ 77.
- [18] Campbell F A, Williams G D. Chemical composition of shales of Mannville Group (Lower Cretaceous) of central Alberta, Canada [J]. AAPG Bulletin, 1965, 49 (1): 81~87.
- [19] Potter P E, Shimp N F, Witters J. Trace elements in marine and fresh - water argillaceous sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963, 27 (6): 669 ~ 694.
- [20] Nesbitt H W, Young G. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. Nature, 1982, 299 (5885): 715 ~717.
- [21] 谭元隆,乔彦松,赵志中,等.成都平原风尘堆积的化学风化特征及其古气候意义[J].地质力学学报,2013,19(1):26~34.

TAN Yuanlong, QIAO Yansong, ZHAO Zhizhong, et al. Chemical weathering characteristics and paleoclimatic significance of the eolian deposits in Chengdu Plain [J]. Journal of Geomechanics, 2013, 19 (1): 26 \sim 34. (in Chinese with English abstract)

 [22] 冯连君,储雪蕾,张启锐,等.化学蚀变指数(CIA)及其 在新元古代碎屑岩中的应用[J].地学前缘,2003,10 (4):539~544.
 FENG Lianjun, CHU Xuelei, ZHANG Qirui, et al. CIA

(Chemical Index of Alteration) and its applications in the Neoproterozoic clastic rocks [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10 (4): $539 \sim 544$. (in Chinese with English abstract)

 [23] 王书宝,孙钰,钟建华,等.松辽盆地晚白垩世古气候变化 对层序发育的影响 [J].石油地质与工程,2008,22 (4): 29~32.

WANG Shubao, SUN Yu, ZHONG Jianhua, et al. Effect of palaeoclimate change at the late Cretaceous period on lithologic sequences in Songliao basin [J]. Petroleum Geology and Engineering, 2008, 22 (4): 29 ~ 32. (in Chinese with English abstract)

- [24] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26 (6): 916~927.
- [25] 常华进,储雪蕾,冯连君,等.氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义 [J].地质论评,2009,55 (1):91~99.
 CHANG Huajin, CHU Xuelei, FENG Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies [J].

Geological Review, 2009, 55 (1): 91 ~ 99. (in Chinese with English abstract)

- [26] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems
 [J]. Chemical Geology, 2004, 206 (3/4): 289 ~ 318.
- [27] Vorlicek T P, Kahn M D, Kasuya Y, et al. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68 (3): 547 ~ 556.
- [28] Lewan M D, Maynard J B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46 (12): 2547 ~ 2560.
- [29] Breit G N, Wanty R B. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis [J]. Chemical Geology, 1991, 91 (2): 83~97.
- [30] 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 (2): 418~431.
 SHU Liangshu. Predevonian tectonic evolution of South China: from Cathaysian Block to Caledonian Period Folded Orogenic Belt [J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12 (2): 418~431. (in Chinese with English abstract)
- [31] 张国伟,郭安林,王岳军,等.中国华南大陆构造与问题
 [J].中国科学:地球科学,2013,43 (10):1553~1582.
 ZHANG Guowei, GUO Anlin, WANG Yuejun, et al. Tectonics of South China continent and its implication [J]. Science China Earth Sciences, 2013, 56 (11): 1804~1828. (in Chinese with English abstract)