

张茜, 余谦, 王剑, 等. 应用 ICP - MS 研究川西南龙马溪组泥页岩稀土元素特征及沉积环境[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 217 - 224.

ZHANG Qian, YU Qian, WANG Jian, et al. Application of ICP-MS to Study the Rare Earth Element Characteristics and Sedimentary Environment of Black Shale in the Longmaxi Formation in the Southwestern Sichuan Basin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2):217 - 224. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201705090078]

应用 ICP - MS 研究川西南龙马溪组泥页岩稀土元素特征及沉积环境

张茜^{1,2}, 余谦^{1*}, 王剑^{1,2,3}, 肖渊甫², 程锦翔¹, 赵安坤^{1,2}, 张彬¹

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081;

2. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059;

3. 国土资源部沉积盆地与油气资源重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要: 为深入研究盐源盆地龙马溪组黑色岩系的沉积环境、构造背景及物源属性, 指导区域页岩气勘探及相关研究, 本文利用电感耦合等离子体质谱技术研究了盐源盆地南缘龙马溪组黑色页岩的稀土元素地球化学特征和沉积环境。结果表明: 该区稀土总量偏低, 轻稀土富集重稀土亏损, 轻重稀土分异较大; δCe_N 均值为 0.87, 显示弱的负异常, δEu_N 值为 0.66 ~ 1.43, 变化范围较大, 说明源岩成分复杂; La_S/Yb_S 均值为 1.31, 说明研究区构造背景主要为被动大陆边缘, 源岩为古老沉积岩、花岗岩及中基性岩的混合物, 推测康滇古陆为其提供了主要物源。 δCe_S 为负异常, δEu_S 为正异常, $La/Ce < 1$ 等特征均指示沉积期水体为还原环境, 推测为深水陆棚沉积, 且受到一定程度热水沉积影响。深海热液带来丰富的营养元素有利于有机质形成, 还原水体环境有利于有机质保存, 使得研究区龙马溪组泥岩页岩富含有机质, 且富有机质页岩段厚度较大, 由此初步认为龙马溪组泥页岩为优质烃源岩储层。

关键词: 盐源盆地; 泥页岩; 稀土元素; 沉积环境; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 研究了盐源盆地龙马溪组富有机质黑色页岩的稀土元素特征。

(2) 沉积构造背景为被动大陆边缘。

(3) 源岩成分较为复杂, 为古老沉积岩、花岗岩及中基性岩的混合物。

(4) 沉积水体为还原环境且受到一定程度热水沉积影响。

中图分类号: P588.22; O657.63 **文献标识码:** A

稀土元素(REEs)作为一类比较特殊的元素在地球化学研究中占有相当重要的地位, 其地球化学行为相近, 稳定性好, 在自然界总是共生在一起, 往往呈一个“整体”运移, 但不同的稀土元素原子结构上存在微小的差别, 导致各元素之间化学性质仍然存在差异, 在特定环境下分异并记录在地质体中, 灵

敏地反映地质作用过程, 是良好的地球化学指示剂^[1]。在沉积岩的研究中, 稀土元素不仅可以反映不同类型沉积物间的差异, 也可揭示沉积水体的演化过程, 因此对揭示物源及沉积环境有重要的意义。近年来, 随着国家对非常规能源勘探开发的重视, 稀土元素的研究广泛应用于页岩气地质背景分析, 并

收稿日期: 2017-05-09; 修回日期: 2017-10-24; 接受日期: 2018-01-08

基金项目: 国家科技重大专项——页岩气勘查评价技术试验与应用推广(2016ZX05034-004)

作者简介: 张茜, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为沉积地球化学。E-mail: 76517507@qq.com。

通信作者: 余谦, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为油气地质学。E-mail: 383609899@qq.com。

且在分析沉积构造背景、确定物源属性、重建古环境等方面取得了重要认识。

志留系龙马溪组黑色页岩是一套广泛分布于上扬子板块的优质烃源岩,是我国页岩气勘探开发的重点层系^[2-3],诸多学者对其开展了详细研究^[4-6]。例如,李双建等^[4]通过研究黔北地区志留系稀土元素地球化学特征,探讨了该区的物源属性及沉积古环境。张廷山等^[5]对川东南志留系龙马溪组稀土元素的分析结论与采用沉积学、大地构造和其他地球化学手段所得出的结论相对比,证明了 REEs 作为环境演化的示踪剂具有重要意义。王淑芳等^[2]和张春明等^[6]通过稀土元素特征研究,探讨了川东南地区龙马溪组页岩的沉积环境,认为该组黑色页岩主要沉积于还原性的深水陆棚环境。然而,位于康滇古陆西侧的盐源盆地,由于其构造复杂,断裂发育,龙马溪组出露较差,因此页岩气基础地质调查研究工作接近空白,罕见文献报道。本文选取盐源盆地南缘沟口剖面作重点剖析,利用 ICP-MS 分析龙马溪组黑色页岩中的稀土元素地球化学特征,进一步探讨其沉积期的沉积构造背景、源岩属性及沉积环境,旨在提高对该层系地质成因的认识,为以后该地区页岩气勘探工作提供基础。

1 研究区地质概况

盐源盆地地处川西高原川滇交界处,区域上位于川西—藏东南北向构造带上,地质构造上位于松潘—甘孜印支褶皱系与扬子地台西缘的衔接部位,属滇中推覆冲断带组成部分。其西缘以国宝山—岩风断裂为界,与菱形的宁蒗盆地相邻;东缘以金河—箐河断裂为界,与南北向的康滇地轴毗邻(图1)。研究区地层出露较为齐全,出露自震旦纪至三叠纪地层,缺失侏罗系和白垩系。志留系地层主要出露在本区东南缘,沿康滇古陆边缘呈条形展布,为本论文的主要研究层位。龙马溪组岩性以灰黑色碳质硅质泥岩为主,夹灰黑、黑褐色泥质粉砂岩、粉砂岩,局部发育硅质岩、细砂岩,向上逐渐出现泥灰岩夹层、笔石发育。通过岩性识别推测该区龙马溪组黑色页岩主要发育于深水陆棚相^[7]。

2 实验部分

2.1 样品采集

采样点沟口剖面(样品编号 G)位于盐源盆地南缘,四川省攀枝花市盐边县格萨拉乡(图1),龙马溪组厚约 90 m,出露较为连续。按照岩性特征,共采集样品 20 件,采样位置与岩性特征见图 1b。

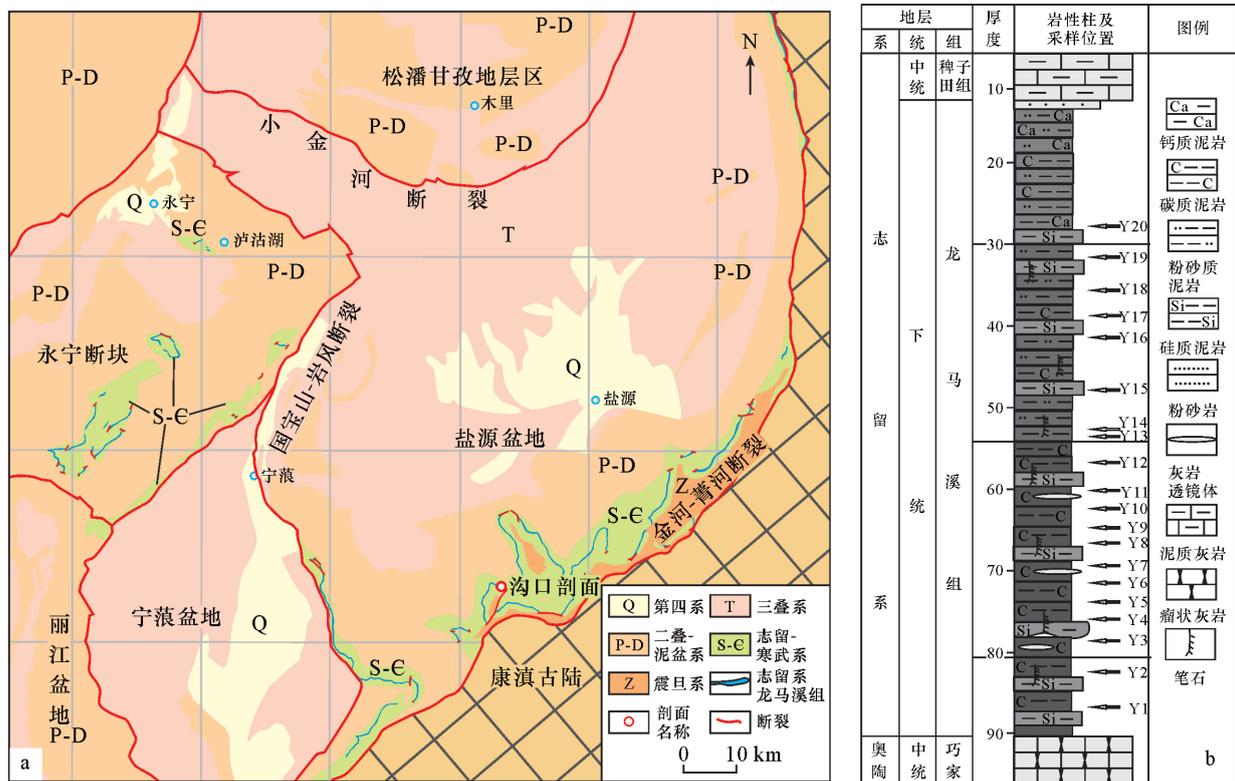


图1 盐源地区(a)地质简图及(b)采样位置

Fig. 1 Simplified geological map (a) and sampling sections (b) of Yanyuan area

为了最大限度地减少外来物质污染,保证分析精度,尽量采集新鲜无蚀变样品。在无污染条件下,将新鲜样品磨制到200目,用于稀土元素分析^[8];将样品磨碎至粒径小于0.2 mm,用于总有机碳(TOC)分析^[9]。

2.2 样品分析方法

所有样品分析均在重庆地质矿产研究院完成。

稀土元素测定:依据 DD2005-01《多目标区域地球化学调查规范》,使用 X-series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)测定。实验步骤为:所有岩样均称取 0.1000 ± 0.0001 g 放置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL 氢氟酸、8 mL 硝酸、2 mL 高氯酸和 1 mL 硫酸,置于可控温电热板上。在 $180^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 加热至湿盐状,再将电热板升温至 280°C ,将试样蒸干至白烟冒尽。关闭电热板,待试样冷却约 2 min 后加逆王水 5 mL,保温约 10 min 后将消解好的溶液定容到 100 mL 容量瓶中,摇匀后上机测定。标准样品(GBW07122、GBW07108、GBW07430)所测稀土元素的线性较好,分析误差基本都小于 5%,各测试结果取 3 次测定的平均值。该方法具有充足反应时间及较高反应温度使稀土元素充分溶解,且干扰效正方程的应用有效消除了干扰,使得检出限、精密度及准确度都较理想^[10-11]。

总有机碳测定:依据国家标准 GB/T 19145—2003《沉积岩中总有机碳的测定》,使用 multi N/C 3100 总碳分析仪(德国耶拿公司)进行检测。实验步骤为:称取已磨碎的 0.0100~0.2000 g 试样至预处理好的燃烧舟中(在马弗炉中灼烧 20 min),加入

过量盐酸(体积比 1:7)去除无机碳,然后将试样放入烘箱 105°C 中烘 1 h 以上至反应完全,上机测定。该仪器测定主要采用非散射红外线检测法,将除去无机碳的样品在高温氧气流中燃烧,使总有机碳转化为 CO_2 ,并进入非散射红外检测器(NDIR),测得 CO_2 含量。

3 结果与讨论

3.1 稀土元素地球化学特征

3.1.1 稀土元素含量特征

测试结果表明,研究区龙马溪组黑色页岩的稀土总量($\sum\text{REEs}$)较低,为 $29.51 \sim 129.15 \mu\text{g/g}$,均值 $80.36 \mu\text{g/g}$,稀土总量远小于大陆上地壳(UCC)平均稀土总量($146.4 \mu\text{g/g}$)及北美页岩(NASC)平均稀土总量($167.41 \mu\text{g/g}$)^[12-15]。轻稀土元素总量($\sum\text{LREEs}$)为 $24.91 \sim 117.41 \mu\text{g/g}$,均值 $71.12 \mu\text{g/g}$,占 88.51%;重稀土元素总量($\sum\text{HREEs}$)为 $3.80 \sim 13.32 \mu\text{g/g}$,均值 $9.24 \mu\text{g/g}$,占 11.49%。研究表明,构造较为稳定的浅海区富集轻稀土,而深海区和构造活动区沉积物贫轻稀土^[5],研究区明显富集轻稀土,说明其主要为陆架浅海沉积。结合大地构造背景,盐源地区在早志留世为一靠近康滇古陆的深水陆棚沉积,构造相对稳定。

3.1.2 稀土元素分配模式及铈钕参数特征

根据测试结果及相应的计算结果,分别制作研究区黑色页岩球粒陨石标准化^[12]稀土元素分配模式图(图 2a)和北美页岩标准化^[13]稀土元素分配模式图(图 2b)。研究区球粒陨石标准化稀土元素分布曲线整体向右倾斜,在 LREEs 处具有较大的斜

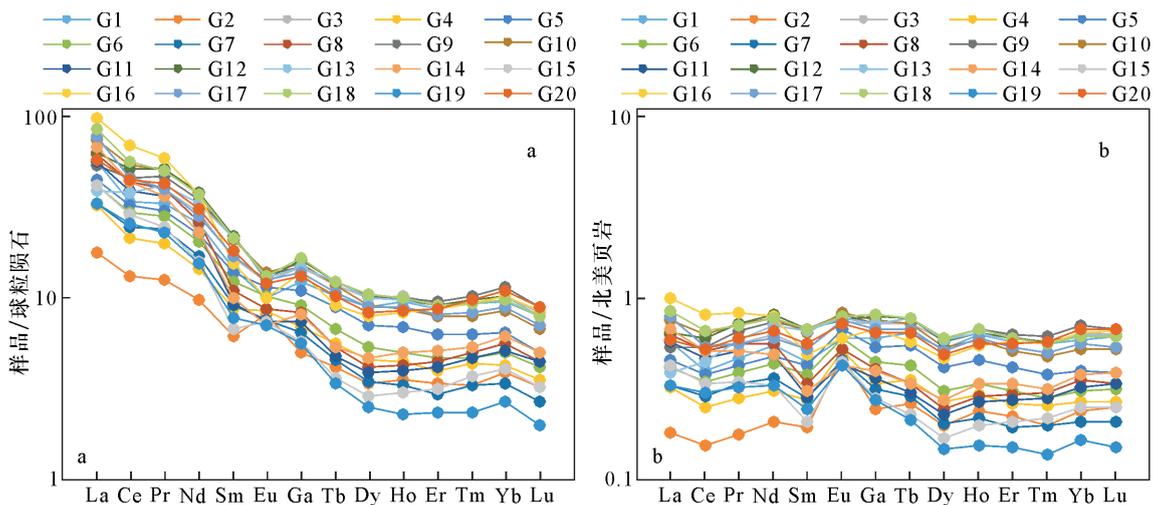


图2 盐源盆地龙马溪组(a)稀土元素球粒陨石和(b)北美页岩标准化分布型式图

Fig.2 (a) Chondrite-normalized and (b) NASC normalized REEs patterns of Longmaxi Formation

率,而在 HREEs 处较为平坦,表现为 LREEs 富集、HREEs 亏损,显示弱的铈负异常,这与大陆边缘构造背景下稀土分配模式相似^[1,14],说明其沉积背景为靠近大陆边缘。而铈异常值变化较大, δEu_N 为 0.66 ~ 1.43,均值 0.89(图 2a),正负均有。一般的,铈的正异常可反映流体的高温条件^[1,12,16],表明其海相沉积过程中流体的复杂性,推测可能受到一定程度热水沉积的影响。北美页岩标准化稀土元素分布曲线较平坦,各岩石的稀土元素曲线近于平行,表明其物源相对一致且构造相对稳定^[1,6-7],同时显示微弱的铈负异常及较明显的铈正异常,指示其沉积环境为缺氧的还原环境^[2,4,6]。

$\Sigma\text{LREEs}/\Sigma\text{HREEs}$ 值反映了轻、重稀土元素的分馏程度,该值越大表明 LREEs 越富集, HREEs 越亏损。研究区龙马溪组黑色页岩的 $\Sigma\text{LREEs}/\Sigma\text{HREEs}$ 值为 5.42 ~ 11.80,均值 8.16,具有明显轻稀土富集、重稀土亏损特征,为壳幔源物质沉积特征^[12,14,17],符合页岩中稀土元素的分布规律^[1]。因此,轻稀土元素含量的变化总体上决定了稀土总量的变化。

$(\text{La}/\text{Yb})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{Ce}/\text{Yb})_N$ 分别反映了轻、重稀土元素之间的分馏程度,这些值越大表明轻稀土越富集。研究区黑色页岩的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 3.83 ~ 12.21,均值 8.09, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 1.83 ~ 6.76,均值 4.16, $(\text{Ce}/\text{Yb})_N$ 值为 1.84 ~ 5.85,均值 3.88,表明样品的 LREEs 和 HREEs 分异程度较大。

3.1.3 δEu 异常与 δCe 异常

测量数据显示,龙马溪组黑色页岩样品的 δEu_N 值为 0.66 ~ 1.43,均值 0.89,变化范围较大,表明相对于球粒陨石分异明显; δEu_s 值为 1.02 ~ 2.19,均值 1.37,为明显的 Eu 正异常,表明相对于北美页岩,龙马溪组黑色页岩产生明显正分异; δCe_N 值为 0.79 ~ 0.97,均值 0.87, δCe_s 值为 0.80 ~ 0.92,均值 0.86,呈现出变化范围不大且微弱负异常特征。

一些学者^[18]通过对稀土元素的研究指出成岩作用会改变 Ce 异常值,而导致 δCe 与 δEu 具有较好相关性, δCe 与 ΣREEs 呈较好的正相关,从而不能真实反映原生沉积的地球化学特征。本次测试数据(图 3)表明, δCe 与 δEu 以及 δCe 与 ΣREEs 均无明显相关性,表明成岩作用对稀土元素的影响十分有限,因此可利用稀土元素特征进行古沉积环境的探讨。

3.2 研究区沉积环境分析

3.2.1 稀土元素对沉积构造背景环境的指示

泥页岩稀土元素的分布和富集与陆源碎屑物质

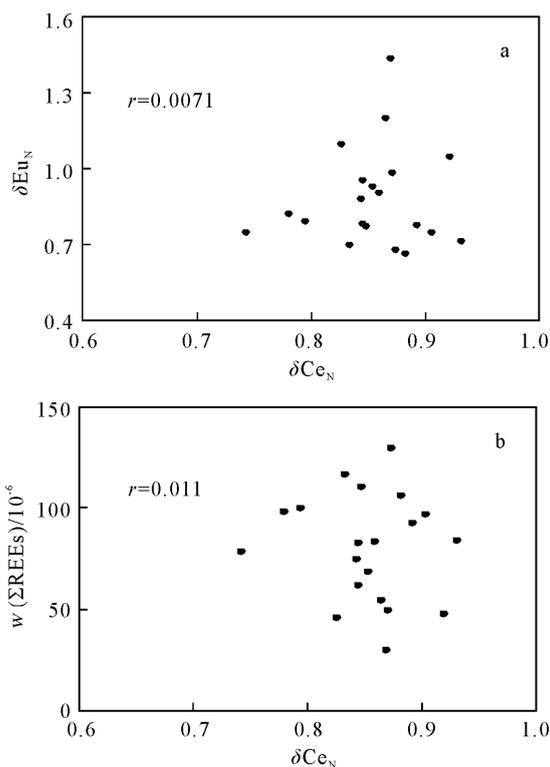


图 3 龙马溪组页岩 (a) $\delta\text{Ce}_N - \delta\text{Eu}_N$ 和 (b) $\delta\text{Ce}_N - w(\Sigma\text{REEs})$ 相关性图解

Fig. 3 Diagrams of (a) $\delta\text{Ce}_N - \delta\text{Eu}_N$ and (b) $\delta\text{Ce}_N - w(\Sigma\text{REEs})$ of Longmaxi Formation

的输入有关。研究表明,被动大陆边缘沉积物来自循环的沉积碎屑、古老侵入岩等,具有较高的稀土总量,轻稀土元素富集,且具有明显 Eu 负异常的右倾型^[12,14]。研究区龙马溪组黑色泥页岩经球粒陨石标准化的稀土模式(图 2)与被动大陆边缘沉积模式相似,说明其主要沉积背景为被动大陆边缘。已有多位学者^[1,12,18-19]对加利福尼亚海岸圣弗朗西斯科湾侏罗纪—白垩纪的燧石和页岩研究表明:Ce 异常与其沉积的构造环境有关, δCe_N 明显负异常, δCe_N 值为 0.29 指示距洋中脊顶 400 km 以内的扩张洋脊近源区沉积,洋盆区的 δCe_N 以中等值(0.55)为特征;而大陆边缘区(距大陆边缘 1000 米以内)的 δCe_N 负异常不明显,甚至为正异常, δCe_N 值变化范围为 0.79 ~ 1.54。研究区 δCe_N 值为 0.79 ~ 0.97,均值 0.87,指示其沉积环境为大陆边缘。

一般在受陆源影响的环境中,轻稀土元素较为富集, $(\text{La}/\text{Yb})_s$ 值为 1.49 ~ 1.74,而在远洋和深海盆地中,轻稀土元素明显亏损,其 $(\text{La}/\text{Yb})_s$ 值约为 0.70,大陆边缘其值则介于这两个值之间^[1,7],说明随着陆源碎屑输入的减少, $(\text{La}/\text{Yb})_s$ 有规律的递

减。研究区 $(La/Yb)_s$ 值为 0.62 ~ 1.98, 均值 1.31, 指示其主要形成于大陆边缘环境, 受陆缘碎屑物质影响较大, 同时受到上升洋流或深海热水影响, 沉积了深海沉积物。在常温常压下 Eu^{2+} 只能在极端还原的碱性水体中出现, 而当温度高于 250℃ 时, Eu^{2+} 能够大量存在, 即 Eu^{2+} 能够在还原性热流体中富集, 所以正 Eu 异常反映了海底热液的影响^[18,20]。研究区少数样品如 G2 ($\delta Eu_N = 1.43$)、G15 ($\delta Eu_N = 1.20$)、G19 ($\delta Eu_N = 1.04$) 显示正异常, 这与 $(La/Yb)_s$ 判别环境相一致。表明区内早志留世黑色页岩是正常海水与热水沉积作用的混合产物。

3.2.2 稀土元素对源岩属性的指示

稀土元素的球粒陨石标准化分配模式是反映物源区性质的可靠指标之一。一般认为, 源自上地壳的稀土元素具有轻稀土富集、重稀土含量稳定和明显负 Eu 异常等特征^[12,14,17]。研究区黑色泥页岩经球粒陨石标准化后, 显示与上地壳基本相同的模式, 说明研究区志留系龙马溪期系沉积岩的原始物质应主要来自上地壳。

沉积岩对其母岩和稀土元素具有很强的继承性, 因此常用 Eu 异常来指示物源属性。Eu 的负异常说明母岩为酸性花岗岩, 中性斜长石一般具有 Eu 的正异常 ($1.01 < \delta Eu_N < 2.33$), 玄武岩则以沉积岩中的 δEu_N 为无异常为特征 ($0.9 < \delta Eu_N < 1$)^[1,7,20]。研究区 δEu_N 值为 0.66 ~ 1.43, 均值 0.89, 变化范围较大, 说明源岩主要为酸性花岗岩, 也不乏中基性物质的加入。另外, 在 $w(\Sigma REEs) - w(La)/w(Yb)$ 图解中^[12,17,20], 显示样品多数落于沉积岩、花岗岩和碱性玄武岩的交汇区附近, 再一次反映了母岩岩性的混合成因。

结合研究区龙马溪组黑色页岩对物源属性的指示和野外古地理背景研究成果, 可以推断盐源盆地南缘志留系的沉积构造为一被动大陆边缘, 物源主要来自于康滇古陆, 成分较为复杂, 受到热液影响, 为古老沉积岩、花岗岩及中基性岩的混合物源。

3.2.3 稀土元素的古环境响应

稀土元素因其稳定性及整体性, 同时对指示沉积环境变化时十分灵敏而广泛应用于古环境研究。当沉积水体为还原环境时, 易被黏土物质吸附且不溶的 Ce^{4+} 被还原为可溶的 Ce^{3+} 而使水体中 Ce 富集, 沉积物中 Ce 亏损。因此, 沉积物中 δCe_s 亏损则指示水体还原。当沉积水体为氧化环境条件时则相反^[1,12-15]。一般情况下, Eu^{3+} 与其他稀土元素性质

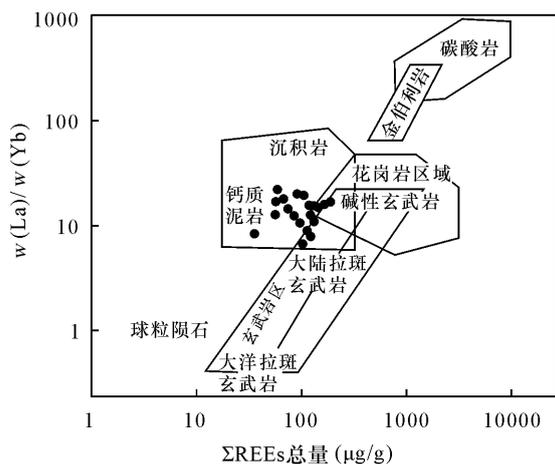


图4 龙马溪组黑色页岩的 REEs - La/Yb 图解(底图据文献[17])

Fig. 4 REEs-La/Yb diagram for black shale of Longmaxi Formation (Base map modified from Reference [17])

相似, 但是在还原条件下可溶的 Eu^{3+} 还原成不溶的 Eu^{2+} , 因 Eu^{2+} 碱性度与 $REEs^{3+}$ 整体差别较大而发生分离, 因此当沉积物中 δEu_s 亏损时为氧化环境, 还原条件下则相反^[1,13,16,20]。研究区 δCe_s 值为 0.80 ~ 0.92, 均值 0.86, 均为负异常, 而 δEu_s 值为 1.02 ~ 2.19, 均值 1.37, 均为正异常, 指示了研究区龙马溪组形成的水体为还原环境。

根据 La/Ce 值同样可以确认沉积水体的氧化还原条件和相应的沉积环境。一般的, $La/Ce < 1$, 指示沉积水体为还原环境且受到热水影响, 当 $La/Ce = 0.25$ 时, 沉积物为 Fe - Mn 热水成因。而当 $La/Ce = 2.8$ 时, 沉积物为热液结壳或者古代海水造成^[1,20]。研究区的 La/Ce 值为 0.42 ~ 0.69, 均值 0.57, 均小于 1, 显示水体的还原环境及热液影响。还原环境及热水影响是形成富有机质页岩的关键因素, 上升洋流可以以热海水的形式将营养元素从海洋底部带到表层, 为表面有机质的富集提供养分, 进而导致有机质富集^[2,4,21], 而还原环境决定了有机质是否能有效地保存下来形成富有机质页岩^[3,7,12]。这一点在研究区高 TOC 值也有所反映, 研究区的 TOC 值为 0.25% ~ 5.98%, 均值 2.90%, 且 TOC 含量大于 2% 的样品占总样品数的 70%, 有效厚度在 55 m 左右; 龙马溪组中下段的 TOC 含量较高, 上段较低, 但仍然大于 1%, 说明龙马溪组黑色页岩富含有机质, 为优质烃源岩储层, 具有一定的页岩气地质研究意义^[2-3], 同时高 TOC 值本身也说明沉积水体的还原性^[2-3,6]。

4 结论

研究表明研究区龙马溪组稀土总量较低,轻稀土富集,重稀土亏损,结合 δEu 及 δCe 等参数特征说明研究区沉积构造背景靠近被动大陆边缘,为深水陆棚沉积且沉积水体欠氧还原;沉积期受陆缘碎屑物质影响较大,同时受到一定程度深海热水及上升洋流的影响,是正常海水与热水沉积作用的混合产物。因此源岩成分较为复杂,为混合成因。

结合地质构造背景,在晚奥陶至早志留,由于前陆盆地的不断隆升,古陆东侧的四川盆地为一局限滞留海盆环境,推测古陆西侧的盐源盆地沉积环境与东侧略有不同,为一靠近被动大陆边缘的广海深水陆棚环境,康滇古陆为其提供了丰富的物源,同时受到深海热液或者上升洋流的影响较大,带来了海底丰富的营养元素而富集有机质,加之还原性水体有利于有机质保存,因此形成研究区广泛分布的马溪组富有机质泥页岩,可初步认为龙马溪组是优质烃源岩储层。

致谢: 感谢重庆地质矿产研究院在样品测定中给予的指导和帮助,感谢中国地质调查局成都地质调查中心葛祥英工程师团队、张娣工程师、雷子慧博士在样品采集中给予的帮助。

5 参考文献

- [1] 田景春,张翔. 沉积地球化学[M]. 北京:地质出版社, 2016.
Tian J C, Zhang X. Sedimentary Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2016.
- [2] 王淑芳,董大忠,王玉满,等. 四川盆地南部志留系龙马溪组富有机质页岩沉积环境的元素地球化学判别指标[J]. 海相油气地质, 2014, 19(3): 27-34.
Wang S F, Dong D Z, Wang Y M, et al. Geochemistry evaluation index of redox-sensitive elements for depositional environments of silurian Longmaxi organic-rich shale in the south of Sichuan Basin [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2014, 19(3): 27-34.
- [3] 郭旭升. 涪陵页岩气田焦石坝区块富集机理与勘探技术[M]. 北京:科学出版社, 2014.
Guo X S. Enrichment Mechanism and Exploration Technology in Jiao Shiba Block of Fuling Shale Gas Field [M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [4] 李双建,肖开华,沃玉进,等. 湘西、黔北地区志留系稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 现代地质, 2008, 22(2): 133-140.

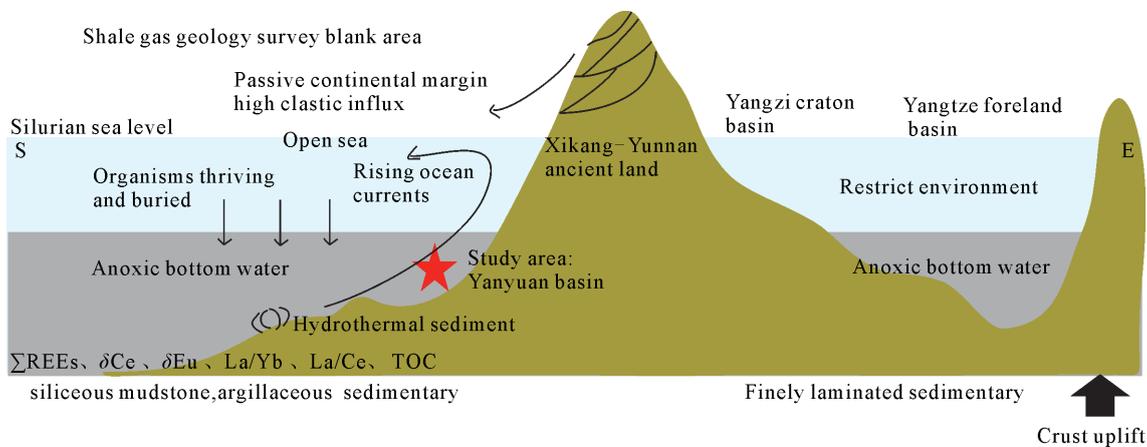
- Li S J, Xiao K H, Wo Y J, et al. REE Geochemical characteristics and their geological signification in silurian west of Hunan Province and north of Guizhou Province[J]. Geoscience, 2008, 22(2): 133-140.
- [5] 张廷山,陈晓慧,兰光志,等. 川东南地区志留纪稀土元素分布及其地质意义[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 1998, 20(3): 26-30.
Zhang T S, Chen X H, Lan G Z, et al. Distribution and geological significance of REE in the Silurian of Southeast Sichuan [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Natural Science Edition), 1998, 20(3): 26-30.
- [6] 张春明,姜在兴,郭英海,等. 川东南—黔北地区龙马溪组地球化学特征与古环境恢复[J]. 地质科技情报, 2013, 32(2): 124-130.
Zhang C M, Jiang Z X, Guo Y H, et al. Geochemical characteristics and paleoenvironment reconstruction of the Longmaxi Formation in Southeast Sichuan and Northern Guizhou [J]. Geological Science and Technology Information, 2013, 32(2): 124-130.
- [7] 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 J, Yu B S, Guo F. 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.
- [8] 赵平,李爱民,刘建中,等. 应用 ICP-MS 研究黔西南地区构造蚀变体稀土元素地球化学特征[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 89-96.
Zhao P, Li A M, Liu J Z, et al. Application of ICP-MS to study REE geochemistry of structure alteration rocks in Southwestern Guizhou Province, China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 89-96.
- [9] 邱灵佳,黄国林,帅琴,等. 灼烧法中有机质与总有机碳换算关系的重建及其在页岩分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2015, 34(2): 218-223.
Qiu L J, Huang G L, Shuai Q, et al. Reconstruction of the conversion relationship between organic matter and total organic carbon in calcination method and its application in shale analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(2): 218-223.
- [10] 郭振华,何汉江,田凤英. 混合酸分解-电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中 15 种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 25-28.
Guo Z H, He H J, Tian F Y. Determination of rare earth elements in phosphate ores by inductively coupled

- plasma-mass spectrometry with mixed acid dissolution [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 25-28.
- [11] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 12-19.
Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 12-19.
- [12] 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 R Y, Zhang J, Leng J G, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements and depositional environment of the Niutitang Formation black shale in Cengong shale gas block [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2016, 36(4): 66-73.
- [13] Cao J, Wu M, Chen Y, et al. Trace and rare earth element geochemistry of Jurassic mudstones in the Northern Qaidam Basin, Northwest China [J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 2012, 72(3): 245-252.
- [14] Hu J J, Li Q, Li J, et al. Geochemical characteristics and depositional environment of the Middle Permian mudstones from central Qiangtang Basin, Northern Tibet [J]. *Geological Journal*, 2016, 51(4): 560-571.
- [15] Fu X, Wang J, Zeng Y, et al. Geochemistry and origin of rare earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, Northern Tibet, China [J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 2011, 71(1): 21-30.
- [16] 秦燕,王登红,梁婷,等. 广西大厂锡多金属矿区深部碳酸盐岩的稀土元素特征及其地质意义[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 296-302.
Qin Y, Wang D H, Liang T, et al. Characteristics of rare earth elements in the deep carbonate rocks and their geological significance in the Dachang tin-polymetallic deposit of Guangxi [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(2): 296-302.
- [17] 王欣欣,郑荣才,闫国强,等. 基于稀土元素地球化学特征的泥岩沉积环境及物源分析——以鄂尔多斯盆地陇东地区长9油层组泥岩为例[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(9): 1387-1394.
Wang X X, Zheng R C, Yan G Q, et al. The mudstone sedimentary environment and provenance analysis based on the geochemical evidence of rare earth elements: Take Chang 9 oil-bearing layer in Longdong area of Ordos Basin as an example [J]. *Nature Gas Geoscience*, 2014, 25(9): 1387-1394.
- [18] Eker C S, Sipahi F, Kaygusuz A. Trace and rare earth elements as indicators of provenance and depositional environments of Lias cherts in Gumushane, NE Turkey [J]. *Chemie der Erde-Geochemistry—Interdisciplinary Journal for Chemical Problems of the Geosciences and Geoecology*, 2012, 72(2): 167-177.
- [19] Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3-4): 213-232.
- [20] 侯东壮,吴湘滨,刘江龙,等. 黔东南州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 546-552.
Hou D Z, Wu X B, Liu J L, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in Lower Cambrian black shale in Southeast Qian [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 546-552.
- [21] 夏威,于炳松,孙梦迪. 渝东南YK1井下寒武统牛蹄塘组底部黑色页岩沉积环境及有机质富集机制[J]. *矿物岩石*, 2015, 35(2): 70-80.
Xia W, Yu B S, Sun M D. Depositional setting and enrichment mechanism of organic matter of the black shales of Niutitang Formation at the bottom of lower Cambrian, in well Yuke1, Southeast Chongqing [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2015, 35(2): 70-80.

Application of ICP-MS to Study the Rare Earth Element Characteristics and Sedimentary Environment of Black Shale in the Longmaxi Formation in the Southwestern Sichuan Basin

ZHANG Qian^{1,2}, YU Qian^{1*}, WANG Jian^{1,2,3}, XIAO Yuan-fu², CHENG Jin-xiang¹, ZHAO An-kun^{1,2}, ZHANG Bin¹

- (1. Chengdu Geological Survey Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China;
2. School of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
3. Key Laboratory of Sedimentary Basin and Oil & Gas Resources, Ministry of Land and Resources, Chengdu 610081, China)



HIGHLIGHTS

- (1) The characteristics of rare earth elements of the organic-rich black shales of the Longmaxi Formation in Yanyuan Basin have been studied.
- (2) Black shales of the Longmaxi Formation formed on the edge of the passive continent.
- (3) The genesis of the source rocks was more complicated, and was the mixture of ancient sedimentary rocks, granites and intermediate.
- (4) The sedimentary water was reduction condition and affected by a certain hydrothermal fluid.

ABSTRACT: In order to study the sedimentary environment, tectonic background, and source features of the Longmaxi Formation black shale in the Yanyuan Basin, southwest Sichuan and guide regional shale gas exploration and related research, the rare earth element (REE) composition of these rocks was analyzed by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) in this study. The results show that Σ REEs are low with the enrichment of light rare earth and the depletion of heavy rare earth, and significant differentiation between them. These rocks have an average δCe_N value of 0.87, indicating a weakly negative Ce anomaly. They have δEu_N values of 0.66 – 1.43 with a large variation, indicating that the composition of the source rock is complex. Average $(La/Yb)_S$ value of 1.31 indicates that tectonic background of the study area is mainly passive continental margin. The source rocks are mixed ancient sedimentary rocks, granites, and intermediate-mafic rocks. Neagitive δCe_S and positive δEu_S anomalies, as well as $La/Ce < 1$ indicate that the sedimentary water body is a reducing environment formed by a deep-water shelf sedimentation and affected by a certain degree of hydrothermal sedimentation. Deep-sea hydrothermal fluids can bring rich nutrients, which favours the formation of organic matter. The reduction of a water environment is helpful for the preservation of organic matter, hence making the study area rich in organic matter with a large thickness. It is inferred that the black shale in Longmaxi Formation is a high-quality source rock reservoir.

KEY WORDS: Yanyuan Basin; black shale; rare earth elements; sedimentary environment; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry