

引用本文:王龙樟,刘灵,谢兴友,等.破译结核中的沉积环境和同沉积构造活动信息——以黔湘边界地区黑色岩系为例[J].石油实验地质,2023,45(5):926-935.DOI:10.11781/sydz202305926.
WANG Longzhang, LIU Ling, XIE Xingyou, et al. Decoding sedimentary environment and syndepositionary tectonic activity information in nodules: a case study of the black rock series in the border areas of Guizhou and Hunan provinces[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2023, 45(5): 926-935. DOI: 10.11781/sydz202305926.

破译结核中的沉积环境和同沉积构造活动信息

——以黔湘边界地区黑色岩系为例

王龙樟¹, 刘灵², 谢兴友³, 石睿², 冯开友³

1. 中国地质大学(武汉)海洋学院, 武汉 430074;

2. 贵州省地质矿产勘查开发局 101 地质大队, 贵州 凯里 556000;

3. 贵州省地质矿产勘查开发局 103 地质大队, 贵州 铜仁 554300

摘要:黑色岩系赋存油气、煤、页岩气等能源资源和铁、锰、磷、钡等多种固体资源, 沉积成藏和沉积成矿条件的恢复是资源预测的基石, 古沉积环境和同沉积构造的恢复因而受到额外重视。在黔湘边界地区的黑色岩系中有大量结核, 而结核对原始记录有封存特性, 因此, 在对野外露头剖面观察和室内显微分析的基础上, 通过沉积作用—构造作用的一体化分析, 发现不同层位的结核在矿物成分和结构类型上差别很大: (1) 上震旦统一寒武系组芬兰统留茶坡组(Z_{ε1})的结核是重晶石、钙质、磷质和硅质等多成分的集合体, 砾屑或砂屑结构; 两层结核的胶结温度不同, 直接覆盖重晶石矿的结核层温度较高; (2) 寒武系第二统把榔组(Є_{2p})的结核以黄铁矿为主要成分, 发育三期生长构造: 核心层呈草莓状结构, 外面两层呈肾状结构; (3) 寒武系第二统乌训组(Є_{2w})结核的矿物成分为钙质和黄铁矿, 并以钙质为主, 黄铁矿呈星点状散布其中, 有四期生长构造, 第一和第三期黄铁矿含量较高。从不同层位的结核中分别破译出不同的古沉积环境条件和同沉积构造的活动信息: (1) 留茶坡组含重晶石结核属低温热液成因, 还原环境局限在断裂带附近; (2) 把榔组黄铁矿结核形成于氧化还原界面附近, 环境具备高浓度活性铁的介质条件; (3) 乌训组钙质—黄铁矿结核形成于低浓度铁的周期性还原环境, 推测为基底的幕式陷落引发频繁的相对海平面变化, 从而导致水介质氧化还原性的频繁变化。因此, 结核研究有助于重建黑色岩系的介质条件, 对资源预测有重要意义。

关键词:结核; 黑色岩系; 环境介质条件; 上震旦统一寒武系; 黔湘边界地区

中图分类号: TE121.3

文献标识码: A

DOI: 10.11781/sydz202305926

Decoding sedimentary environment and syndepositionary tectonic activity information in nodules: a case study of the black rock series in the border area of Guizhou and Hunan

WANG Longzhang¹, LIU Ling², XIE Xingyou³, SHI Rui², FENG Kaiyou³

1. College of Marine Science and Technology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Geology Team 101, Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development of Guizhou Province, Kaili, Guizhou 556000, China;

3. Geology Team 103, Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development
of Guizhou Province, Tongren, Guizhou 554300, China

Abstract: The black rock series contains energy resources such as oil and gas, coal, shale gas, and various solid resources such as iron, manganese, phosphorus, and barium. The restoration of sedimentary reservoir formation and sedimentary mineralization conditions is the cornerstone of resource prediction, and the restoration of ancient sedimentary environments and syndepositionary tectonics has therefore received additional attention. There are a large number of nodules in the black rock series in the border area of Guizhou and Hunan, and the nodules have

收稿日期(Received): 2023-02-26; 修订日期(Revised): 2023-08-11; 出版日期(Published): 2023-09-28.

作者简介: 王龙樟(1965—), 男, 博士, 教授, 从事矿产地质和沉积地质研究。E-mail: longz_wang@cug.edu.cn.

通信作者: 刘灵(1965—), 男, 高级工程师, 从事矿产勘查及基础地质调查。E-mail: liulin6303@163.com.

基金项目: 贵州省找矿突破战略行动重大协同创新项目“贵州稀土、钡、氟等特色资源成矿规律与找矿预测研究”(黔科合战略找矿[2022] ZD004)资助。

sealing properties on the original records. Therefore, based on the observation of exposed profiles in the field and laboratory microscopic analysis, and through the integrated analysis of sedimentation and tectonic processes, it is found that there are significant differences in mineral composition and textural types among nodules in different layers: (1) The nodules of Upper Sinian Series–Cambrian Terreneuvian Series Liuchapo Formation (Z_{c1}) are an assemblage of multi-components such as barite, calcium, phosphorus, and silicon, with texture of gravel or sand fragments. The cementation temperature of the two nodule layers is different, and the one directly covering the barite ore is relatively higher; (2) The nodules of Cambrian Series 2 Palang Formation (C_{2p}) are mainly composed of pyrite and three stages of growth structure are developed: the core layer shows a framboidal texture, and the outside two layers show a nephritic shape; (3) The nodule components of Cambrian Series 2 Wuxun Formation (C_{2w}) are calcium and pyrite, of which calcium is dominated, with scattered pyrite. There are four stages of growth structures, with relatively higher content of pyrite in the first and third stages. Different paleosedimentary environmental conditions and syndimentary tectonic activity information can be decoded from nodules at different layers: (1) The barite bearing nodules in the Liuchapo Formation belong to low-temperature hydrothermal origin, and the reduction environment is limited near the fault zone; (2) The pyrite nodules in the Palang Formation are formed near the redox interface, and the environment has medium conditions of high concentration of active iron; (3) The calcareous and pyrite nodules of the Wuxun Formation were formed in a periodic reducing environment of low concentration iron, which is speculated to be caused by frequent relative sea level fluctuation caused by episodic subsidence of the basement, leading to frequent changes in the redox properties of the water medium. Therefore, the study of nodules helps to reconstruct the medium conditions of black rock series and is of great significance for resource prediction.

Key words: nodule; black rock series; medium conditions of environment; Upper Sinian–Cambrian; the border area of Guizhou and Hunan

贵州—湖南边界地区黑色岩系中发现了大量矿产资源。贵州天柱和湖南新晃有大型重晶石矿; 贵州松桃发现了四个隐伏超大型锰矿, 并建立了“大塘坡式”裂谷盆地沉积型锰矿模式^[1-2]。除这些锰、钡等超大型矿产资源外, 页岩气资源也具有勘探前景。

在雪峰隆起带北部和西部边缘有大量油气显示^[3], 地化指标显示有些油苗刚刚进入生油门限, 有机质尚未碳化, 生烃演化与储层演化相匹配, 具备页岩油气富集条件^[4-5]。通过有机地球化学研究和油源对比分析, 黔东南的固体沥青主要来自下寒武统黑色页岩^[6], 凯里下古生界的原油来自下古生界和二叠系烃源岩的混合^[7]。因此, 贵州东部雪峰隆起以西地区有重要的油气资源前景。

但是, 研究区地处雪峰隆起边缘地带, 多期构造运动模糊了原始沉积、成岩作用信息, 使得成藏条件评价变得愈发困难。研究区经历了雪峰运动之后, 进入了铁、锰、磷、钡、油气等多矿种的成矿时代, 但加里东、印支、燕山、喜马拉雅等多期构造运动对矿产资源造成不同程度的改造和破坏, 同时还丢失了大量沉积、成矿信息。大量结核形成于早成岩期, 封存了大量原始环境信息, 并且在后期不易

遭受破坏和改造, 因此本文拟通过结核研究, 获取原始沉积、成矿过程信息, 还原成藏、成矿条件。

1 地质背景

研究区地处贵州省东部天柱县的北部, 与湖南省西部的新晃县毗邻。区内出露新元古界青白口系、南华系、震旦系, 古生界寒武系、二叠系, 中生界侏罗系和新生界第四系(图1)。青白口系为海相沉积的陆源碎屑岩和火山碎屑岩, 南华系为滨浅海相冰碛岩和地下水重力流沉积^[8], 震旦系为陆棚碳酸盐岩夹碎屑岩和硅质岩(图2), 整个新元古界已发生浅变质。寒武系纽芬兰统一第二统为碳质碎屑陆棚滞留盆地沉积(图2), 寒武系苗岭统一芙蓉统为陆棚碳酸盐岩夹碎屑岩, 二叠系则为碳酸盐岩局限台地沉积, 侏罗系为内陆盆地河湖相沉积, 第四系为山地松散沉积物堆积。地层累积厚度 6 400 m^[9]。

在构造演化进程中, 研究区构造位置比较特殊。新元古代—早古生代早期, 研究区位于扬子地台边缘, 沉积物源主要来自扬子地台。加里东运动后, 雪峰山地区隆升为剥蚀区, 并向研究区提供物源。印支—燕山运动是一次大规模的推覆构造运动, 滑动距离据估算超过 37.5 km, 属大型拆离构

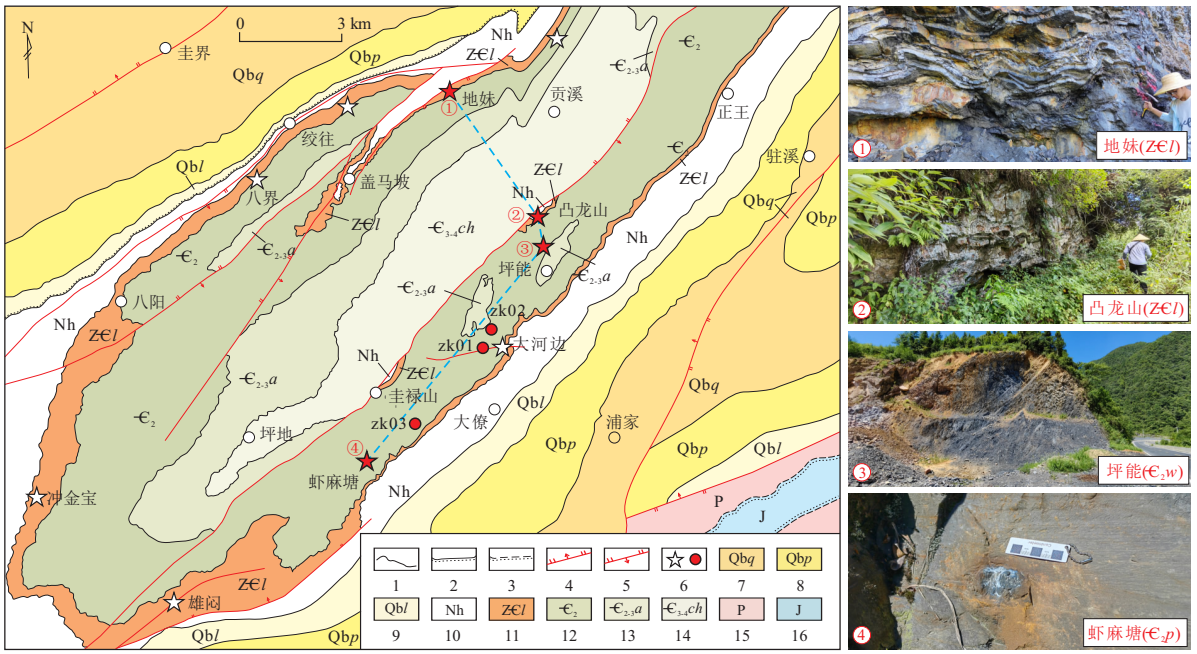


图 1 黔湘边界地区地质简图及观察点位置

1. 地层界线; 2. 平行不整合; 3. 角度不整合; 4. 正断层; 5. 逆断层; 6. 观察点及钻孔; 7. 清水江组; 8. 平略组; 9. 隆里组; 10. 南华系; 11. 留茶坡组; 12. 寒武系第二统; 13. 敖溪组; 14. 车夫组; 15. 二叠系; 16. 侏罗系。

Fig.1 Geological sketch map of the border area of Guizhou and Hunan and location of observation points



图 2 黔湘边界地区地层综合柱状图

1. 含砾砂泥岩(冰碛砾岩); 2. 粉砂岩; 3. 粉砂质泥岩; 4. 泥岩; 5. 碳质粉砂质泥岩; 6. 碳质泥岩; 7. 白云岩; 8. 泥质白云岩; 9. 灰岩; 10. 泥质灰岩; 11. 硅质岩; 12. 重晶石矿层; 13. 重晶石透镜体及硅质、磷质结核。

Fig.2 Comprehensive histogram of strata in the border area of Guizhou and Hunan

造^[10-11]。在推覆作用下,泥盆系—石炭系断缺,仅残存二叠系部分地层,侏罗系属于推覆带内山间盆地沉积。

2 观察与采样

结核层赋存在上震旦统一寒武系底部黑色岩系中,留茶坡组是重晶石矿的主要产出层位,其中就有超大型的大河边矿床,紧邻矿层的上下层位结核尤其发育。留茶坡组出露在贡溪复向斜的两翼,向核部依次为纽芬兰统的牛蹄塘组,第二统的九门冲组、变马冲组、杷榔组、乌训组,第二统一苗岭统的敖溪组,以及苗岭统一芙蓉统的车夫组(图1)。观察点和采样点沿向斜两翼布设,重点观察黑色岩系,采样层位为留茶坡组、杷榔组和乌训组。

观察点包括野外露头 and 钻孔岩心。野外露头有湖南省贡溪镇凸龙山,贵州省天柱县大河边、坪能、虾麻塘、八界、绞往、地妹,三穗县登都—雄闷、冲金宝等地(图1中的☆位置),钻孔全孔取心,包括zk01、zk02、zk03等(图1中的红色圆圈位置)。野外露头易于横向追索,是主要观察对象,钻孔在大河边—虾麻塘一线,作为野外露头的重要补充。

对所有观察点及钻孔岩心进行了结核的部分采样,并进行了薄片观察和测试分析。采样的原则是结核在所在层位有普遍性;留茶坡组是重晶石含

矿层,其顶底板在矿区内普遍含有重晶石、黄铁矿及方解石结核层,本文在地妹和凸龙山的矿层顶板采集了样品(图1①、②);杷榔组粉砂质泥岩中普遍见有黄铁矿结核,成层分布(图1④);乌训组碳质泥岩中,常有灰质夹层,水平层理,纹层面上有大量的黄铁矿,呈现黄铁矿、方解石等各种成分的结核(图1③)。对个别结核整体切割抛光,并进行了显微分析。

3 结核的成分和结构

结核在研究区不同的层位都可以看到,但其成分和结核构造差别很大,下面重点分析上震旦统一寒武系纽芬兰统留茶坡组($Z_2-\epsilon_1l$,缩写为Zel)、寒武系第二统杷榔组(ϵ_2p)和乌训组(ϵ_2w)的结核层。

3.1 留茶坡组复成分结核

留茶坡组结核层发育在重晶石矿层的顶底板,包括重晶石、钙质、磷质和硅质等多种成分,结核呈砾屑或砂屑结构。在砾屑结构中,砾石成分多为灰岩、白云岩、硅质岩等组分,与下伏地层的组分相似,有可能来自破碎带,再由热液中结晶的重晶石、黄铁矿等胶结形成(图3a)。在砂屑结构中,碎屑成分很复杂,除硅质岩、泥晶灰岩和白云岩以外,还有胶磷矿、藻类生物碎屑,表明除了破碎带的岩石

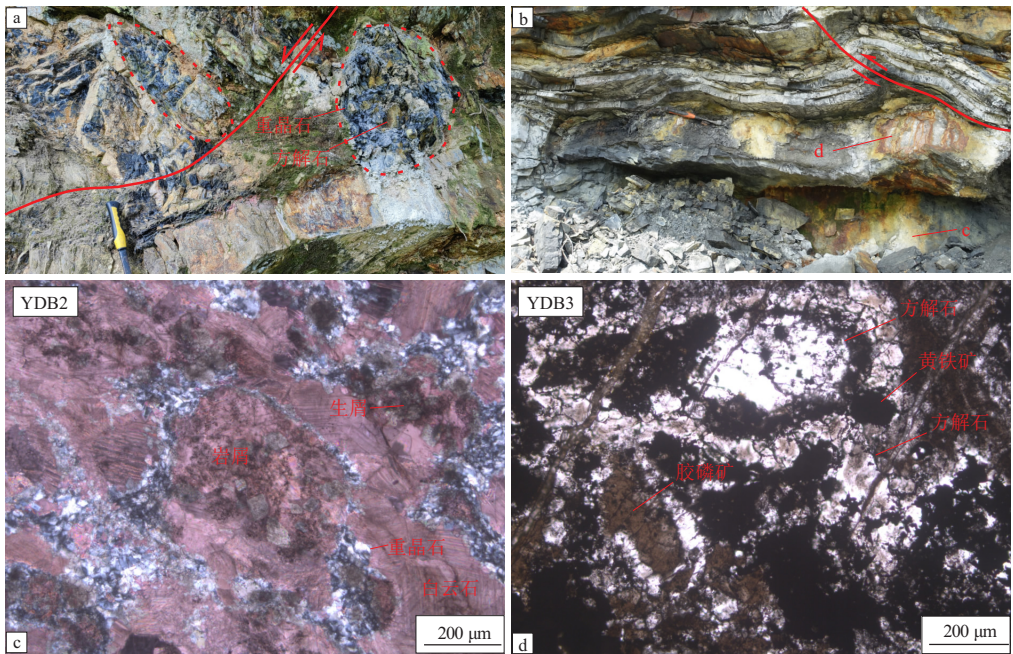


图3 黔东南上震旦统一寒武系纽芬兰统留茶坡组重晶石矿上覆结核层

a.凸龙山结核层,断层重力滑移;b.地妹结核层,两层结核层,其上断层逆冲滑移;c.地妹下结核层显微结构,正交偏光,10×10;d.地妹上结核层显微结构,单偏光,10×10。

Fig.3 Nodule layer overlying barite ore in the Upper Sinian Series - Cambrian Terreneuvian Series Liuchapo Formation in the southeast of Guizhou Province

形成结核以外,还有海洋生物的加入。胶结物有两期:早期是黄铁矿和重晶石,温度较高,形成于喷流末期;晚期是方解石,温度较低,形成于喷流结束后的热液渗流(图 3c,d)。

结核呈椭球状或饼状,长轴 10~30 cm,长短轴比 1.2~3.0。结核赋存地层为硅质岩夹碳质页岩。根据其成分、标型矿物特征判断,硅质岩主要来自热水沉积^[12-13]。碳质页岩属于正常海相沉积,环境相对滞留和闭塞。

结核的形成与重晶石层的形成过程有密切关系,重晶石矿属于喷流沉积^[12-13],结核层是相对较弱的热液喷溢作用所致,是喷流末期的标志。根据结核的砂屑或砾屑颗粒以及第一期胶结物重晶石和黄铁矿判断,结核的形成过程也与喷流作用有关;砾屑或砂屑来自于断层破碎带,随喷流进入海底,只是深部来的卤水与海水的混合比例有所下降,热水温度也大幅下降,才有同层的硅质和碳质页岩沉积。

结核层的褶皱和破裂面,代表结核层在形成过程中断裂带的应力释放,也是喷流末期断裂带持续保持导通的力学响应,喷流活动一般与活动断层相联系。

3.2 杷榔组黄铁矿结核

虾麻塘杷榔组结核层形成于粉砂质泥岩内,成分以黄铁矿为主。杷榔组以粉砂质泥岩为主,夹碳质泥岩,粉砂质泥岩在野外呈黄褐色,见未风化的灰色斑块,层位相当的岩心显示为灰色—灰黑色,说明杷榔组的沉积环境是在氧化—还原界面附近,甚至是水偏深的位置。结核呈扁平椭球状或肾状,层理绕着结核发育(图 4a)。

结核大部分呈复合构造,可分出三期(图 4b):第一期呈葡萄状集合体,直径约 1.5 cm,单颗“葡萄”粒也是集合体,草莓状,直径约 3 mm;第二、三

期约 1 cm 厚,包裹第一期,形成肾状集合体。

杷榔组粉砂质泥岩中含草莓状黄铁矿,黄铁矿形成过程中以无定形的形式形成草莓状集合体,再通过不断凝聚,形成葡萄状形态,并在成岩早期浅埋藏过程中形成两层外壳,最终外形为肾状。

3.3 乌训组钙质结核

坪能乌训组以碳质泥岩为主,层面见大量黄铁矿晶体,夹薄层灰岩,灰岩比例向上增多。

碳质泥岩中发育大量椭球状钙质结核,扁平方向与层面平行(图 5a),结核中发育水平纹层;也有结核内没有层理(图 5b),所在地层发育块状构造。

部分结核具多期性。大结核上留有两个小结核印模(图 5c),推测印模是第一期结核留下的,实体是第二期结核。上述为不完全包裹的情况,也有完全包裹的(图 5d),而且有四期:第一期黄铁矿,不规则集合体;第二期均匀钙质结核,椭球状;第三期也是钙质结核,同心圆状,由成层星点状黄铁矿显示同心纹层,这一期结核部分缺失或被溶蚀;第四期也是钙质结核,椭球状,水平层理,深灰与浅灰色条纹相间,纹层厚度与乌训组的纹层厚度一致,推断结核中的纹层本与地层的层理相连。

结核以微晶方解石为主,这种成分来自灰岩夹层。结核中含两层粗颗粒的亮晶方解石层,并且有明显的正粒序,推测粗颗粒层是重力流沉积(图 5e)。粒序层中含自形黄铁矿晶体(图 5f),说明所在环境为还原环境。在底界面有显著粒度突变(图 5e,f,g),说明其水动力能量突然增强,推测方解石层是以碳酸盐台地为物源的浊流沉积;底界面平整,说明浊流能量微弱,属于浊流的极远端环境。

4 讨论

4.1 氧化还原条件

在沉积—早成岩期形成的结核,由于受后期影



图 4 黔东南虾麻塘寒武系杷榔组结核层

a. 结核沿层分布,粉砂岩;b. 三期结核,第一期葡萄状/草莓状,第二、三期同心圆状。

Fig. 4 Nodule layer of the Cambrian Palang Formation in Xiamatang in the southeast of Guizhou Province

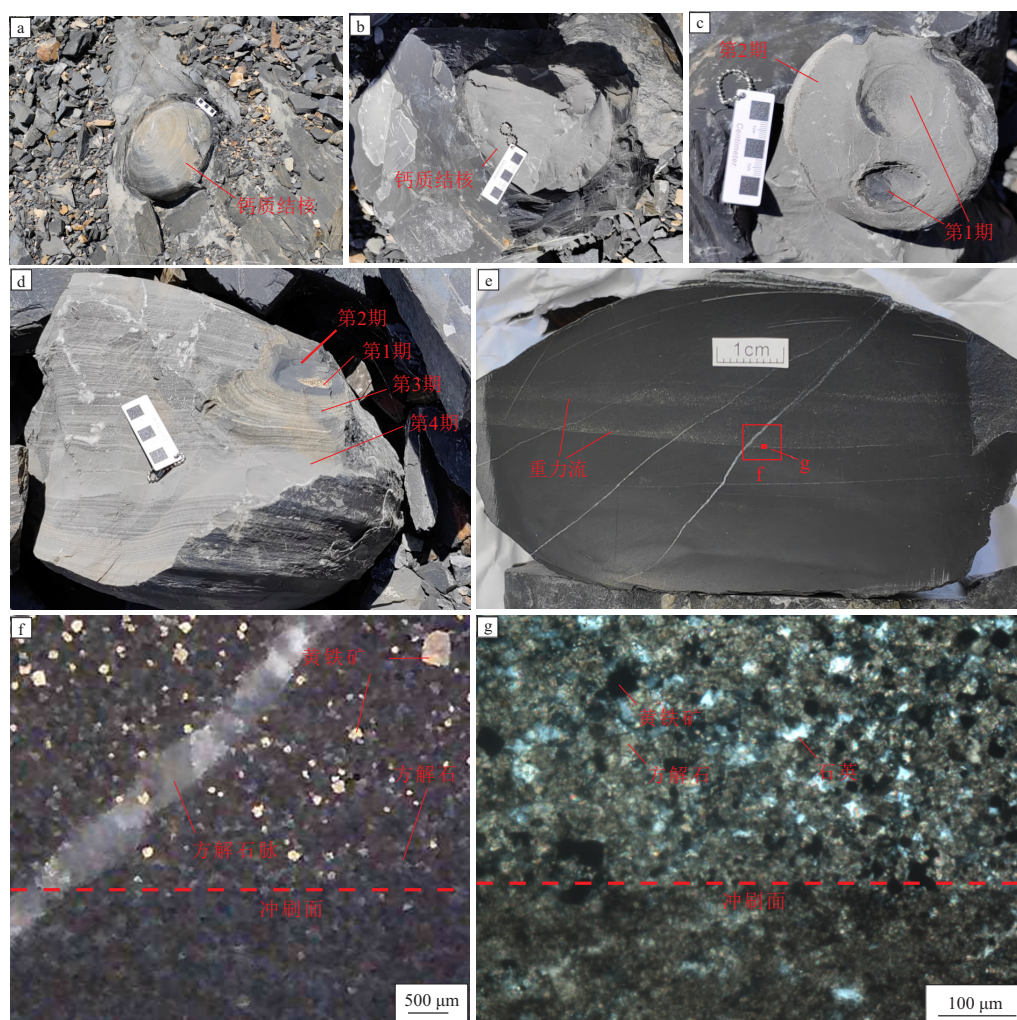


图5 黔东南坪能寒武系乌训组结核层

a. 钙质结核顺层分布; b. 浅色结核; c. 两期结核: 实体和印模; d. 四期结核, 各期间成分和结构不同; e. 结核内部结构, 两期重力流沉积; f. 结核微观结构, 反射光; g. 结核显微结构, 透射光, 10×20。

Fig.5 Nodule layer of the Cambrian Wuxun Formation in Pingeng in the southeast of Guizhou Province

响小,基本上保留了沉积环境中的物理化学条件,特别是氧化还原条件。

4.1.1 留茶坡组局部还原环境

矿层上方的结核层内有黄铁矿析出:黄铁矿呈不透明的黑色粉晶,包裹在方解石晶体组成的内核,最终又被自形方解石充填和胶结(图3d)。黄铁矿是热液喷溢析出物,外层方解石有两期:第一期基本上只留下印模,比内层的粉晶黄铁矿略晚,在温度略有下降的情况下析出;第二期是重结晶的,形成于成核后期。

紧邻结核的也有重晶石细晶析出的,后期被白云石胶结(图3c)。重晶石是热液的产物,白云石则是成核的关键。

方解石重结晶与白云石胶结的机理相似,都有外部物质——钙质的带入,从纹石到方解石,是源源不断的钙质带入,并渐渐减小了孔隙空间,而且

减少了流动通道,从而阻碍了结核内与外界的物质交换;结核内保留了结核的环境信息,即较高的重晶石结晶温度(200℃)^[13-14]和黄铁矿的还原条件。

当然,热液的还原性是较局部的,一般在断裂带的喷口附近是还原环境,远离断裂带就逐渐向弱还原和氧化环境转变(图6a)。重晶石层中发现了生物群,尤其是蓝绿藻^[15],结核中也见有藻类等生物化石,说明远离喷口、远离断裂带是氧化环境,生物是从氧化环境掉入还原环境的。

还有一种可能:结核不是直接来自于热液的喷溢,而是喷溢后经过短距离的搬运,与海水有不同程度的混合,并导致温度有所下降,喷溢的温度超过200℃,混合海水后降到200℃以下,结核处于喷溢水流的运输通道上(图6a₁,a₂)。结核赋存在碳质泥岩中,说明周围是以羽流为主的静水环境,

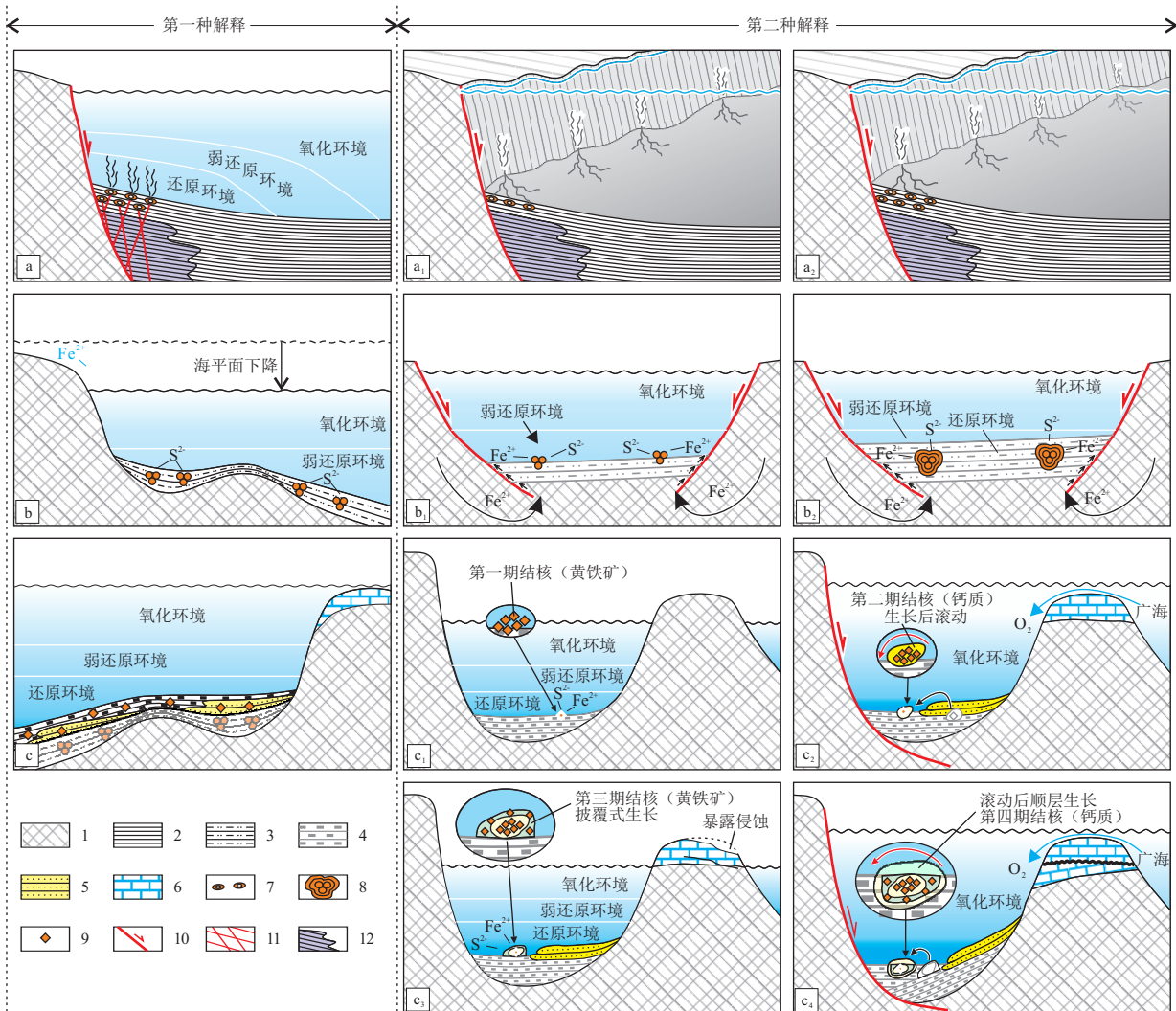


图6 结核形成过程

a.留茶坡组(ZC1);b.把榔组(C_{2p});c.乌洲组(C_{2w});1.下伏地层;2.硅质岩;3.粉砂质泥岩;4.碳质泥岩;5.浊流沉积;6.碳酸盐岩;7.椭球状结核;8.葡萄状结核;9.自形晶体;10.断裂;11.裂隙;12.重晶石矿。

Fig.6 Schematic diagram of nodule formation processes

结核中的岩屑和重晶石等物质可能是通过水下重力流输送到所在位置的。

两种解释都是混合的过程,前一种解释是海水渗滤混合,热液通过盆地边界断层派生的羽状断层提供,混合过程在地层内;后一种解释是海水直接混合,热液通过盆地边界断层补给,混合过程在海底沉积物表面。两种解释都符合混合水温度和物质要求,但尚未发现与结核有连通的派生断裂,因此后一种解释更合理。

留茶坡组在区域上相当于南方普遍发育的牛蹄塘组,是南方油气田特别是页岩气田的重要烃源岩,区域上普遍处在还原环境。研究区的留茶坡组早期也是放在下寒武统^[16],也有人把下部的重晶石层放在上震旦统,而把顶部的碳质泥岩归入牛蹄塘组^[9]。无论地层如何划分,结核层发育在碳质

页岩中,随即与留茶坡组顶部的碳质页岩整合接触(图2)。因此,结核的还原环境虽然与热液活动有关,但其保存环境更与有机质的富集有关。

4.1.2 把榔组弱还原环境

把榔组在粉砂质泥岩中发育葡萄状/肾状黄铁矿结核。核心葡萄状/草莓状集合体形成于氧化—还原界面附近,处于弱还原环境(图6b)。与还原环境的区别是水更浅、离陆源碎屑剥蚀区更近,可能与相对海平面下降有关。而外层的黄铁矿不同于核心,一般形成于浅埋藏环境,也是弱还原环境,每一期都与海水的渗流有关,推测是压实脱水带来了生长物质。外层对葡萄状的核心起到隔绝作用,核心最能反映弱还原环境。在这种条件下,铁质可能来自于陆源风化剥蚀的输入。

还有一种可能:弱还原环境形成于大陆边缘裂

陷,渐渐与开阔海域有局部的隔离,导致环境从氧化转为弱还原;铁质有可能来自于地层的渗滤和断层的导通作用(图 6b₁)。沉积阶段形成了葡萄状结核,浅埋藏阶段形成外层结核(图 6b₂)。这种解把榔组以粉砂质黏土岩和黏土页岩为主,碳质明显减少(图 2)。这与结核核心的弱还原环境相吻合。结核外层所反映的还原性增强,可能与快速的埋藏作用有关,有可能源自断层的幕式活动,因此后一种解释更合理。

4.1.3 乌训组还原环境

乌训组碳质泥岩中发育钙质结核,结核内见星点状、自形黄铁矿晶体(图 5f)。自形黄铁矿形成于还原环境(图 6c),其还原性来自于碳质泥岩中有机碳的分解。这种还原性还可以从地层界面中含有大量自形的黄铁矿晶体得到验证。结核与地层最大的区别是黄铁矿的数量和晶体大小,结核内黄铁矿小而分散,地层界面上的黄铁矿不但密集,而且晶体粗大,说明结核的封闭与阻滞作用,结核保持了原始的还原性和水体的离子浓度。

乌训组的多期结核可以找到环境变化的轨迹。第一期是自形黄铁矿集合体,形成于还原环境,原地活性铁浓度虽较低,但生长时间长,推测水体与广海可能是隔离的(图 6c₁)。第二期是均匀的钙质结核,无黄铁矿,进入氧化环境,可能与广海是连通的,连通的原因有可能是海平面上升,也可能是基底因生长断层而滚动沉降(图 6c₂)。第三期是黄铁矿同心圈层,自形黄铁矿形成于还原环境,水较深;这期结核有残缺,而且越接近残缺面,同心层的厚度略大,因此推断残缺部分是结核的基面,因与海水没有接触而没有生长,同心层呈披覆式生长,因此越靠近顶部越薄(图 6c₃)。第四期呈水平层状,部分层呈块状,可能再次进入氧化环境,水体与广海再次连通,与第二层存在相同的连通机理;第四期的水平层与第三期的残缺基面有交角,说明结核发生了滚动,可能是箕状断陷的滚动断层所致(图 6c₄)。通过四期结核的氧化还原性变化,推断该结核形成于海水深度和氧化还原性的周期性变化,并推断其驱动机制是箕状断陷的幕式断裂活动。

4.2 温度与介质离子浓度

4.2.1 留茶坡组低温热液活动

在凸龙山留茶坡组的两层结核中,成分和结构差别很大:下层核心是灰岩岩屑、藻(团)粒等碎屑颗粒,被细粒重晶石晶体包裹,再被白云石胶结(图 3c),重晶石及其包裹的碎屑是约 200 °C 的喷流产物^[13-14],而白云石是高镁介质条件下准成岩

释比较容易被接受,与贵州东部早古生代的裂陷作用相吻合^[17]。

岩性变化也说明环境的还原性在减弱:下伏变马冲组以碳质粉砂质黏土岩和碳质黏土岩为主,而期胶结的结果;上层核心是方解石、胶磷矿等碎屑颗粒,被黄铁矿粉晶包裹,再被方解石胶结,不但温度有所下降,成核介质的离子浓度也下降。因此,从两层的变化可以看出,在结核形成过程中温度和离子浓度迅速下降,结核指示了浅表层热液活动的环境。

另外,结核赋存在碳质页岩中,其中的有机质来自于藻类等早期生物群的产物,也体现了浅表层的沉积环境,也佐证了相对低温的环境。

4.2.2 把榔组高浓度活性铁介质条件

在原地活性铁浓度较高的情况下,活性 Fe^{2+} 与 HS^- 发生反应生成四方硫铁矿 (Fe_9S_8),失去部分铁后转为胶黄铁矿 (Fe_3S_4);胶黄铁矿有磁性,通过相互吸引成草莓状;胶黄铁矿再失去铁便转为黄铁矿^[18-20]。

葡萄状/草莓状黄铁矿一般形成于氧化—还原界面靠下的位置,因为此处是硫酸盐还原速率达到最大的位置^[21];草莓状黄铁矿往往作为沉积水体的氧化还原条件的指标^[20-24]。

把榔组粉砂质泥岩夹碳质泥岩,岩性特征符合弱还原条件,属于浅水沉积。与把榔组不同的是,牛蹄碛组、九门冲组、变马冲组、乌训组都是以碳质泥岩为主,有机碳含量都比把榔组高,因此,把榔组代表短暂的弱还原条件,有可能是相对海平面下降所致(图 6b)。

4.2.3 乌训组低浓度活性铁介质条件

在原地活性铁浓度较低的情况下,自形黄铁矿可以从溶液中直接快速结晶,而无需从其他形态的硫化物转化^[25]。有两种情况有利于黄铁矿的形成:(1)较高的有机碳、快速的硫酸盐还原反应以及低的 pH 值条件。在酸性条件下,溶液对于硫化亚铁 (FeS) 来说是未饱和的,而对于黄铁矿来说却是饱和的,此时黄铁矿快速成核并生长成晶体^[26]。(2)早期成岩作用的晚期,孔隙水处于封闭环境,原地活性铁的浓度不高,铁与 HS^- 直接形成黄铁矿^[27-30]。显然,乌训组的结核属于第一种情况,高有机质和快速的硫酸盐还原作用促进黄铁矿晶体的形成;而周围的地层也有黄铁矿自型晶体,则属于第二种情况。

5 结论

结核层普遍发育于贵州—湖南边界地区上震

且统一寒武系下部的黑色岩系中。利用结核的封闭性,可以获得古沉积环境和同沉积构造活动的信息。通过系统的野外观察和室内显微分析,取得了如下认识:

(1)留茶坡组(Z_{cl})发育含重晶石、钙质、磷质和硅质等多种成分的结核,见粉晶黄铁矿,砾屑或砂屑结构;两层结核的胶结温度不同,直接覆盖重晶石矿的结核层温度较高。结核属于低温热液成因,还原环境一般局限在断裂带附近。

(2)把榔组(ε_{2p})发育葡萄状—肾状黄铁矿结核,发育三期生长构造:核心层呈草莓状结构,外面两层呈肾状结构。结核形成于氧化还原界面附近,水较浅,环境具有高浓度活性铁的介质条件。

(3)寒武系第二统乌训组发育钙质结核,结核中含星点状自形黄铁矿,有四期生长构造,第一和第三期黄铁矿含量较高。黄铁矿形成于水较深的还原环境,环境具有低浓度铁的介质条件,有些层的结核最多可发育四期,推测为基底的幕式陷落引发频繁的相对海平面变化,导致水介质氧化还原性的频繁变化。

因此,结核中含丰富的环境信息,可用于判断沉积环境氧化还原性、温度以及介质离子浓度等介质条件,对于矿产资源预测有重要意义。

致谢:本文得到了贵州省地质矿产勘查开发局 101 和 103 地质大队的大力支持,在此致以衷心感谢!同时,特别感谢评审专家的建设性意见和建议!

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

王龙樟参加野外观测并且是主要撰写人;刘灵参加了野外测量、室内镜下分析等工作并参与部分内容的写作和修改;谢兴友部署了观测路线并参与野外测量工作;石睿和冯开友参与野外测量工作。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

WANG Longzhang participated in field observation and is the main author. LIU Ling participated in field measurement, laboratory microscopy analysis, and some content writing and editing. XIE Xingyou designed observation routes and participated in field measurement work. SHI Rui and FENG Kaiyou participated in field measurement work. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] 周琦,杜远生,袁良军,等.古天然气渗漏沉积型锰矿床找矿模型:以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[J].地质学报,2017,91(10):2285-2298.

ZHOU Qi, DU Yuansheng, YUAN Liangjun, et al. Exploration

models of ancient natural gas seep sedimentary-type manganese ore deposit: a case study of the Nanhua period “Datangpo” type manganese ore in the conjunction area of Guizhou, Hunan and Chongqing[J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(10): 2285-2298.

- [2] ZHOU Qi, WU Chonglong, HU Xiangyun, et al. A new metallogenic model for the giant manganese deposits in northeastern Guizhou, China[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 149: 1-11.
- [3] 武蔚文. 贵州东部若干古油藏的形成和破坏[J]. 贵州地质, 1989, 6(1): 9-22.
- WU Weiwen. The formation and destruction of palaeo-oil-reservoirs in the east of Guizhou province[J]. Guizhou Geology, 1989, 6(1): 9-22.
- [4] 范小林, 翟常博, 邓模. 中生代构造运动在南方海相油气勘探中的意义[J]. 石油实验地质, 2006, 28(6): 539-543.
- FAN Xiaolin, ZHAI Changbo, DENG Mo. Significance of Mesozoic tectonic movements in marine petroleum explorations in the South of China[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2006, 28(6): 539-543.
- [5] 马龙, 徐学金, 闫剑飞, 等. 古隆起边缘页岩气富集规律与选区: 以雪峰西南缘下寒武统牛蹄塘组为例[J]. 沉积与特提斯地质, 2022, 42(3): 426-443.
- MA Long, XU Xuejin, YAN Jianfei, et al. Enrichment laws and regional selection of shale gas at the edge of palaeohigh: a case study on the Lower Cambrian Niutitang Formation on the southwestern margin of Xuefeng Uplift[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2022, 42(3): 426-443.
- [6] 王强, 张渠, 腾格尔, 等. 黔东南地区寒武系固体沥青的油源分析[J]. 石油实验地质, 2009, 31(6): 613-615.
- WANG Qiang, ZHANG Qu, TENGGER, et al. Oil-source analysis of Cambrian solid bitumen in the southeastern Guizhou Province[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(6): 613-615.
- [7] 高林, 刘光祥. 贵州凯里地区下古生界原油油源分析[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 186-191.
- GAO Lin, LIU Guangxiang. Analysis on oil source of Lower Palaeozoic crude oil from Kaili area in Guizhou Province[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2008, 30(2): 186-191.
- [8] 王砚耕, 尹恭正, 郑淑芳, 等. 贵州上寒武系及震旦系—寒武系界线[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1984.
- WANG Yangeng, YIN Gongzheng, ZHENG Shufang, et al. The Upper Precambrian and Sinian-Cambrian boundary in Guizhou[M]. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 1984.
- [9] 陈建书, 蒲元强, 石磊, 等. 贵州大河边一带重晶石矿成矿地质背景及找矿潜力[J]. 贵州地质, 2011, 28(2): 86-91.
- CHEN Jianshu, PU Yuanqiang, SHI Lei, et al. Mineral geologic background and prospecting potential of barite deposit in Dahebian area, Guizhou[J]. Guizhou Geology, 2011, 28(2): 86-91.
- [10] 丁道桂, 郭彤楼, 刘运黎, 等. 对江南—雪峰带构造属性的讨论[J]. 地质通报, 2007, 26(7): 801-809.
- DING Daogui, GUO Tonglou, LIU Yunli, et al. Structural attribute of the Jiangnan-Xuefengshan belt, China: a discussion[J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(7): 801-809.
- [11] 丁道桂, 郭彤楼, 胡明霞, 等. 论江南—雪峰基底拆离式构造:

- 南方构造问题之一[J].石油实验地质,2007,29(2):120-127.
- DING Daogui, GUO Tonglou, HU Mingxia, et al. Basement decoupling structure in Jiangnan-Xuefeng; series 1 of the southern structure studies[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2007, 29(2): 120-127.
- [12] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪一天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1999, 35(6): 774-785.
- WU Chaodong, YANG Chengyun, CHEN Qiyong. The hydrothermal sedimentary genesis of barite deposits in west Hunan and east Guizhou[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1999, 35(6): 774-785.
- [13] 江永宏. 黑色岩系中海底热液 SEDEX 矿床的研究概况[J]. 地质找矿论丛, 2010, 25(3): 177-187.
- JIANG Yonghong. Introduction of the research on submarine hydrothermal SEDEX mineral deposits in the black rock series[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2010, 25(3): 177-187.
- [14] WANG Shujie, LI Huaiming, ZHAI Shikui, et al. Geochemical features of sulfides from the Deyin-1 hydrothermal field at the southern Mid-Atlantic Ridge near 15° S[J]. Journal of Ocean University of China, 2017, 16(6): 1043-1054.
- [15] 杨瑞东, 鲍淼, 魏怀瑞, 等. 贵州天柱寒武系底部重晶石矿床中热水生物群的发现及意义[J]. 自然科学进展, 2007, 17(9): 1304-1309.
- YANG Ruidong, BAO Miao, WEI Huairui, et al. The discovery and significance of hydrothermal biota in the bottom of the Cambrian barite deposit in Tianzhu, Guizhou [J]. Progress in Natural Science, 2007, 17(9): 1304-1309.
- [16] 余洪云. 贵州天柱大河边重晶石矿床地质特征及找矿方向[J]. 贵州地质, 1988, 5(1): 1-9.
- YU Hongyun. Geological characteristics of Dahebian barite deposit in Tianzhu, and direction in looking for the ore, Guizhou Province[J]. Geology of Guizhou, 1988, 5(1): 1-9.
- [17] 蒲心纯, 周浩达, 王熙林, 等. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 2-45, 77-105.
- PU Xinchun, ZHOU Haoda, WANG Xilin, et al. Cambrian lithofacies paleogeography and mineralization in South China[M]. Beijing: Geology Press, 1993: 2-45, 77-105.
- [18] MORSE J W, WANG Qiwei. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter[J]. Marine Chemistry, 1997, 57(3/4): 187-193.
- [19] BUTTERFIELD D A, FOUQUET Y, HALBACH M, et al. Group report: how can we describe fluid-mineral processes and the related energy and material fluxes? [M]//HALBACH P M, TUNNICLIFFE V, HEIN J R, eds. Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems. Berlin: Dahlem University Press, 2003: 183-209.
- [20] KETTANAH Y, ZENTILLI M, HANLEY J, et al. Geological setting and fluid inclusion characteristics of a lead-copper-barium occurrence hosted in a Neoproterozoic mafic sill at Kiatak, Northumberland Island, Northwestern Greenland[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 79: 268-287.
- [21] WILKIN R T, BARNES H L, BRANTLEY S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(20): 3897-3912.
- [22] WILKIN R T, BARNES H L. Formation processes of framboidal pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(2): 323-339.
- [23] WILKIN R T, ARTHUR M A. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea: evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the O₂-H₂S redox transition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(9): 1399-1416.
- [24] 王东升, 张金川, 李振, 等. 草莓状黄铁矿的形成机制探讨及其对古氧化-还原环境的反演[J]. 中国地质, 2022, 49(1): 36-50.
- WANG Dongsheng, ZHANG Jinchuan, LI Zhen, et al. Formation mechanism of framboidal pyrite and its theory inversion of paleoredox conditions[J]. Geology in China, 2022, 49(1): 36-50.
- [25] GIBLIN A E, HOWARTH R W. Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes[J]. Limnology and Oceanography, 1984, 29: 47-63.
- [26] BERNER R A, BALDWIN T, HOLDREN JR G R. Authigenic iron sulfides as paleosalinity indicators [J]. Journal of Sedimentary Research, 1979, 49(4): 1345-1350.
- [27] RAISWELL R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron[J]. American Journal of Science, 1982, 282(8): 1244-1263.
- [28] 张光荣, 聂海宽, 唐玄, 等. 页岩中黄铁矿类型及其对页岩气富集的影响: 以四川盆地及其周缘五峰组—龙马溪组页岩为例[J]. 石油实验地质, 2020, 42(3): 459-466.
- ZHANG Guangrong, NIE Haikuan, TANG Xuan, et al. Pyrite type and its effect on shale gas accumulation: a case study of Wufeng-Longmaxi shale in Sichuan Basin and its periphery[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(3): 459-466.
- [29] 王濡岳, 胡成全, 包汉勇, 等. 四川盆地中奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组页岩关键矿物成岩演化及其控储作用[J]. 石油实验地质, 2021, 43(6): 996-1005.
- WANG Ruyue, HU Zongquan, BAO Hanyong, et al. Diagenetic evolution of key minerals and its controls on reservoir quality of Upper Ordovician Wufeng-Lower Silurian Longmaxi shale of Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(6): 996-1005.
- [30] 卢正伟, 唐玄, 张同伟, 等. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩中黄铁矿特征及其地质意义[J]. 石油实验地质, 2021, 43(4): 599-610.
- LU Zhengwei, TANG Xuan, ZHANG Tongwei, et al. Existence and geological significance of pyrite in the organic-rich shale of Lower Cambrian Niutitang Formation in Upper Yangtze region[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(4): 599-610.