石英结晶度指数: 中国四川盆地及周缘晚奥陶世-早志留世富有机质页岩中硅质为生物成因的定量性新证据

刘国恒^{1,2*}, 翟刚毅^{2†}, 杨锐³, 何廷鹏⁴, 魏斌⁵

1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 青岛 266580;

2. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083;

3. 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室, 武汉 430074;

4. 重庆地质矿产研究院, 重庆 401120;

5. 中国石油集团辽河石油勘探局, 盘锦 124010

* 通讯作者, E-mail: liuguoheng123@yeah.net

† 同等贡献

收稿日期: 2020-08-25; 收修改稿日期: 2020-12-31; 接受日期: 2021-01-12; 网络版发表日期: 2021-04-06

国家自然科学基金青年科学基金项目(批准号: 41902148)、国家科技重大专项项目(编号: 2016ZX05034-002)和国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项项目(编号: 2017YFE0106300)资助

摘要 采用石英结晶度指数(QCI)来表征晚奥陶世五峰组(WF)和早志留世龙马溪组(LM)页岩硅质和芦草沟组凝灰质页岩中的“空降型”火山灰脱玻化成因硅质的结晶状态, 以期将两种硅质区分开来. 研究发现, 五峰-龙马溪组不同笔石带页岩中硅质的QCI值不同. WF2~3、LM1~4笔石带页岩中硅质的QCI值明显比LM5~9笔石带页岩和芦草沟组样品中硅质的QCI值低. 笔石生物为硅元素在地层中的积累和富集起到了吸附、固定和沉淀的积极作用. WF2~3和LM1~4笔石带页岩中硅质的结晶状态差的原因是此类硅质为生物成因. 芦草沟组凝灰质页岩中的硅质来源于“空降型”火山灰脱玻化作用, 由于其经历的成岩作用强度较弱, 其结晶状态也较差. 总体而言, 虽然WF2~3和LM1~4笔石带页岩中的硅质经历了较强的成岩作用, 且部分样品含有碎屑石英颗粒, 但是其QCI值仍低于芦草沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰脱玻化成因硅质的QCI值. 换句话说, 生物成因硅质的结晶状态比“空降型”火山灰脱玻化成因硅质的结晶状态差得多. 因此, QCI是证明富有机质、富硅页岩中的硅质为生物成因的有效的定量指标.

关键词 生物成因硅质, “空降型”火山灰硅质, 石英结晶度指数, 晚奥陶世五峰组, 早志留世龙马溪组

中文引用格式: 刘国恒, 翟刚毅, 杨锐, 何廷鹏, 魏斌. 2021. 石英结晶度指数: 中国四川盆地及周缘晚奥陶世-早志留世富有机质页岩中硅质为生物成因的定量性新证据. 中国科学: 地球科学, 51(7): 1135–1149, doi: [10.1360/N072020-0288](https://doi.org/10.1360/N072020-0288)

英文引用格式: Liu G, Zhai G, Yang R, He T, Wei B. 2021. Quartz crystallinity index: New quantitative evidence for biogenic silica of the Late Ordovician to Early Silurian organic-rich shale in the Sichuan Basin and adjacent areas, China. Science China Earth Sciences, 64(5): 773–787, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9718-2>

1 引言

中国涪陵-焦石坝、威远、长宁和昭通等地区均发育晚奥陶世五峰组(WF)和早志留世龙马溪组(LM)页岩,且页岩气主要产自于这两套页岩中的富有机质、富硅质层段而非整套页岩层(Yan等, 2010; Zou等, 2010; Jiang等, 2017; Ma等, 2018; Yang等, 2018; Zhang L C等, 2018; Yang等, 2020). 根据笔石鉴定和分类,晚奥陶世五峰组到早志留世龙马溪组页岩可以分别划分为WF1~4和LM1~9笔石带(陈旭, 1990; 陈旭等, 2000, 2015, 2017; Yan等, 2018; Han等, 2019). 富有机质、富硅质页岩段主要对应五峰组顶部的WF2~3笔石带和龙马溪组底部的LM1~4笔石带(Jin等, 2018). 由于地层剥蚀, LM5~9笔石带在某些地区缺失. 观音桥段发育碳酸盐岩,是晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组分界标志层,也同样在某些地区缺失(Wang等, 2016; Qiu等, 2018).

前人研究认为富有机质、富硅质页岩层段中的硅质是生物成因,所具证据包括有生物结构的硅质碎屑、石英、硅质或过量硅($\text{Si}_{\text{excess}}$)含量与总有机碳(TOC)含量、生物钡(Ba_{bio})之间呈正相关性,硅质含量与锆元素之间呈负相关性,以及一系列的比值参数,如 Si/Al 、 $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Si}+\text{Ca})$ 和 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 等(Boström等, 1973; Adachi等, 1986; Yamamoto, 1987; Dymond等, 1992; Rowe等, 2008; Wright等, 2010; 王淑芳等, 2014; Zhao等, 2016; Dong等, 2017; He等, 2017; Huang等, 2017; Zhao等, 2017; Yan等, 2018; Yang等, 2018; Zhang L C等, 2018; Zhang等, 2019). 但是,目前有研究认为上述生物碎屑、各种相关性以及各种比值参数并不能定量且准确地证明所含硅质是生物成因,因为这些方法不能将五峰-龙马溪组富有机质、富硅质页岩段中的硅质和芦草沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰脱玻化成因硅质定量地区分开来(Liu等, 2019a, 2019b). 研究发现,五峰-龙马溪组富有机质、富硅质页岩段与芦草沟组凝灰质页岩中均含有大量的石英,但是两者石英晶体形态相差很大. 前者石英晶体形态不完整,存在缺陷;后者则晶体形态完好(Liu等, 2019a, 2019b). 石英结晶度指数(QCI)经常用来反映硅质母岩类型、结晶状态以及形成条件,如温度、构造应力和结晶速度等(Murata和Norman, 1976; Marinoni和Broekmans, 2013). 因此该参数或许可以有效且定量性地表征五峰-龙马溪组富有机质、富硅质页岩段的硅质和芦草

沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰脱玻化成因硅质在晶体形态上的差异性. 目前计算石英结晶度指数的主要方法有红外光谱法(FT-IR)、X射线衍射法(XRD)和差热分析法(DTA)(Murata和Norman, 1976; Plyusnina, 1978; Deutsch等, 1989; Shoval等, 1991). 此次研究使用的是X射线衍射法. 该方法主要是对粉末样品进行X射线衍射分析,并利用Murata和Norman(1976)提出的公式($\text{QCI}=F \times (a/b)$)进行计算. 其中 F 为设备校正系数, a 代表 $67.74^\circ/2\theta$ 波峰和 $67.85^\circ/2\theta$ 波谷之间的衍射强度差,而 b 则代表 $67.74^\circ/2\theta$ 波峰衍射强度. X射线衍射分析以 $1^\circ/2\theta/\text{min}$ 的扫描速度对样品进行 $65^\circ\sim 70^\circ$ 范围内的精细扫描. 使用Jade 5.0软件,在扣除背景值的前提下读取衍射强度值. 人工石英样品作为标样,认为其结晶度指数为10,用来计算设备校正系数 F .

在X射线衍射分析之前要先进行笔石鉴定和笔石带划分. 为了能够尽可能多地观察到笔石体,将岩芯和露头样品沿着页理面敲成尽可能薄的片状,然后进行细致的观察描述,确保带笔石首现位置. 此次研究共使用100个样品,其中五峰-龙马溪组样品90块,来自于9口井和2个露头剖面;Ghl6井芦草沟组样品9块;人工石英样品1件,作为对比标样(图1). 此次研究对晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组整套页岩的硅质结晶状态进行了表征,展示出富有机质、富硅质页岩段中硅质结晶状态的特殊性. 研究表明QCI可以证明晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组富有机质、富硅质页岩段中的硅质是生物成因.

2 笔石带与石英结晶度指数

2.1 笔石带划分

研究中确定了每个页岩样品所属的笔石带. 以LGH-2井岩芯样品的笔石鉴定和笔石带划分为例,在井深3603.60m处发现*Hirsutograptus sinitzini* (Chaletzkaya)笔石体,并且在井深3606.51m处发现腕足类生物化石*Paromalomena polonica* (Temple),以此确定了LM3笔石带和观音桥段的位置. 但是在3603.60~3606.51m深度段内并没有观察到用来划分LM1和LM2笔石带的典型带笔石,因此这两个笔石带之间的界限无法确定(图2). 相同原因,WF4和WF3笔石带之间也没有划分开. 带笔石的首现位置代表了某个笔石带的底界深度. 由于没有取芯,LM8和LM9笔

图 1 四川盆地和三塘湖盆地位置以及取样点分布图 (a) 四川盆地与三塘湖盆地位置; (b) 四川盆地及周围露头及野外露头剖面位置; (c) 三塘湖盆地岩芯位置

图 2 LGH-2井笔石带划分和石英结晶度指数分布柱状图

石带之间的界线, 以及WF1笔石带也无法划分出来(图2). 一些重要笔石、典型分带笔石及腕足类生物化石见图3. 每个样品所属的笔石带详见网络版附表1 (<http://earthcn.scichina.com>).

2.2 石英结晶度指数

晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组不同笔石带页岩样品中硅质的QCI值差异很大(图2). 大部分LM5~9

笔石带页岩样品中硅质的QCI值大于8, 而LM1~4笔石带页岩样品中硅质的QCI值全部小于8, 且主要是在4~6范围内(图4a、4b). 部分LM1~4笔石带页岩样品中硅质的QCI值甚至小于4(图4a). WF2~3笔石带页岩样品中硅质的QCI值变化范围大, 而芦苇沟组样品中硅质的QCI值都在5~9范围内(图4c、4d). LM1~4笔石带页岩样品中硅质的QCI值明显小于LM5~9笔石带页岩样品中的硅质(图2). 在一定程度上, LM1~4、WF2~3笔石带页岩

图 3 LGH-2井重要笔石、典型分带笔石及腕足类生物化石照片

1, *Parapetalolithus* cf. *elongatus* (Boucek and Přibyl), 3505.70m, LM8; 2, *Cephalograptus cometa* (Geinitz), 3510.99m, LM7~8; 3, *Stimulograptus* sp. 3512.05m, LM7~8; 4, *Pseudoretiograptus daironi* (Lapworth), 3515.80m, LM8; 5, *Paramonoclimacis chengkouensis* (Ge), 3526.49m, LM7; 6, *Cephalograptus tubulariformis* (Nicholson), 3529.59m, LM7; 7, *Rastrites longispinus* (Perner), 3566.10m, LM6; 8, *Coronograptus* cf. *cyphus* (Lapworth), 3584.80m, LM5; 9, *Dimorphograptus nankingensis*, 3585.20m, LM4; 10, *Cystograptus vesiculosus* (Nicholson), 3594.00m, LM4; 11, *Hirsutograptus sinizini* (Chaletzkaya), 3603.60m, LM3; 12, *Paromalomena polonica* (Temple), 3606.51m, Kuanyinchiao Member; 13, *Paraorthograptus pacificus* (Ruedemann), 3608.49m, WF3; 14, *Dicellograptus complexus* (Davies), 3613.67m, WF2. 图上红线均代表1mm

样品和芦草沟组样品(特别是凝灰质页岩样品)中硅质的QCI值存在相似性, 而与LM5~9笔石带页岩样品中硅质的QCI值相差很大(网络版附表1)。似乎QCI值这一参数很容易将LM1~4、WF2~3笔石带页岩样品中的硅质与LM5~9笔石带页岩样品中的硅质区分开来, 却并不能将其与芦草沟组凝灰质页岩中的硅质完全区分开。

总的来说, LGH-9井LM1~4、WF2~3笔石带页岩样品中硅质的QCI值最低(网络版附表1)。

3 硅质富集中的生物作用

通过对氩离子抛光后的样品进行扫描电子显微镜

图4 晚奥陶世五峰组、早志留世龙马溪组不同笔石带页岩样品以及芦草沟组样品石英结晶度指数频率分布直方图

观察发现五峰组和龙马溪组页岩中存在两种赋存类型的硅质。第一种是自生石英集合体, 每个石英颗粒直径小, 且被有机质紧紧包围; 第二种是碎屑石英颗粒, 颗粒直径更大, 被其他矿物而不是有机质包围(图5)。WF2~3和LM1~4笔石带页岩中自生石英集合体较多, 而LM5~9笔石带页岩中碎屑石英较多。WF2~3、LM1~4笔石带页岩中的硅质与LM5~9笔石带页岩中的碎屑硅质在赋存类型上的差异性也可以通过对具有新鲜破裂面的样品进行扫描电子显微镜观察进一步证实(图6、7)。这种差异性可以用来阐明在硅质的积累和富集过程中生物所起的作用。在WF2~3、LM1~4笔石带页岩中, 不同形态和粒径的自生石英颗粒从笔石体中结晶生长出来(图6a~6i、7a~7g)。这些笔石体主要是由碳(含量超过50wt.%)、氧和硅元素组成, 而且其硅/铝比值大于10(图6j~6l、7h~7i)。首先, 虽然成岩压实作用导致这些笔石形状的片状体厚度很薄, 但是通过口刺和正胞管等可以识别它们是实实在在的笔石体, 而不是笔石形状的印记。其次, 可以看到自生石英被笔石体其他部分紧紧包裹, 在自生石英颗粒和其他

部分之间并没有空隙。这也就是说, 这些自生石英颗粒是从笔石体中结晶生长出来, 而不是恰好与笔石体的其他部分共生。第三, 大量的碳元素说明这些硅质是来自于笔石体的重结晶, 而不是来源于其他作用的硅质进入到笔石形状的孔隙之后进行的重结晶, 即次生孔隙中的充填-胶结-重结晶过程。比如, 黏土矿物转化和碎屑石英颗粒溶蚀释放的二氧化硅进入到次生孔隙之后也会发生重结晶, 但是不会被碳质物质或有机质紧紧包裹。这种在WF2~3、LM1~4笔石带页岩中硅质-有机质的共生状态与芦草沟组凝灰质页岩中两者的共生状态完全不同, 详见Liu等(2019a)。首先, 在芦草沟组凝灰质页岩中自生石英结晶生长于凝灰质物质, 并没有生物结构的硅质碎屑。其次, 芦草沟组凝灰质页岩中的自生石英虽同样与有机质共生, 但由于自生石英颗粒非亲油性, 两者之间存在明显的分界线(Liu等, 2019a)。

LM5~9笔石带页岩中的笔石体则表现出完全不同的结晶形式(图8)。可以清楚地观察到, 在LM5~9笔石带页岩中, 不同形态和粒径的钾长石颗粒从笔石体中

图 5 WF2~3和LM1~4笔石带页岩离子抛光样品扫描电子显微镜图

(a) LGH-4, WF2, 1136.38m; (b) LGH-2, LM1~2, 3603.63m; (c) LGH-7, WF2, 2413.00m; (d) LGH-3, LM3, 3309.12m. 黄色箭头指示碎屑石英颗粒, 红色箭头指示生物成因硅质

结晶生长出来, 而不是石英颗粒(图8a~8f). 此外, 笔石体是由碳、铝、硅、钾、铁等元素组成, 且其硅/铝值约为4~5(图8g~8h). 事实上, 在LM5~9笔石带页岩样品中更容易观察到的硅质类型是被黏土矿物紧紧包围的碎屑石英颗粒(图9).

笔石生物的周皮(骨骼)是由几丁质或胶原蛋白组成, 也就意味着笔石生物体周皮(骨)骼是碳质物质(Kozłowski, 1949; Towe和Urbanek, 1972; Crowther和Richards, 1977; Combaz, 1980; Liu等, 1995; Suchý等, 2002). 但是WF2~3和LM1~4笔石带页岩中笔石周皮(骨骼)主要是由碳、硅和氧元素组成, 也就是碳硅质物质. 这表明笔石生物体的碳质周皮在成岩阶段发生了一定程度的硅化. 可以说, 笔石生物体在硅质积累过程中起到了吸附、固定和沉淀的积极作用, 说明

WF2~3和LM1~4笔石带页岩中的硅质为生物成因. 然而在LM5~9笔石带页岩中, 笔石周皮(骨骼)主要是由碳、硅、铝和钾元素组成, 也就是碳铝硅酸盐物质. 这表明笔石生物体的碳质周皮在成岩阶段经历了一定程度的铝硅酸盐化. 笔石生物体则对硅、铝和钾三种元素的积累和富集起到了吸附、固定和沉淀的积极作用. 矿物结晶的差异也表明元素富集种类由WF2~3、LM1~4笔石带向LM5~9笔石带逐渐发生了变化. 图10也可以证明这一点. 在WF2~3和LM1~4笔石带细粒沉积物沉积时期, 海水中含有大量硅元素, 这一点可由该时期硅质海绵的勃发证明(Botting等, 2018). 而对于LM5~9笔石带中硅、铝和钾元素的富集, 可能是在LM5~9笔石带细粒沉积物沉积时期海水中含有大量的硅、铝和钾元素, 也可能是陆源碎屑沉积增多. 总

图 6 WF2-3笔石页岩样品扫描电子显微镜图

(a)~(i) 样号 58, LGH-7, 2413.00m, WF2. (a)~(c), (d)~(f)和(g)~(i) 分别对应同一笔石体, 黄色箭头指示石英, 白色箭头指示黄铁矿. 黄色曲线标出了笔石体轮廓. (j) 图(d)红框位置能谱分析图; (k) 图(f)红框位置能谱分析图; (l) 图(i)红框位置能谱分析图

图 7 LM1~4 笔石带页岩样品扫描电子显微镜图

(a)~(g) 样号 1, LGH-1, 2851.00m, LM4. (a)~(c) 和 (d)~(g) 分别对应同一笔石体。白色箭头指示笔石体, 黄色箭头指示石英。蓝色箭头指示笔石正胞管, 黄色曲线标出了笔石体轮廓。(h) 图(b)红框位置能谱分析图; (i) 图(e)红框位置能谱分析图

之, WF2~3、LM1~4 笔石带页岩样品的硅元素含量明显高于 LM5~9 笔石带页岩样品, 而钾和铝元素含量明显低于 LM5~9 笔石带页岩样品(图 10)。这些元素富集种类变化的原因有待进一步研究。芦草沟组凝灰质页岩中, 硅质与有机质虽然是共生状态(Liu 等, 2019a), 但两者更像是幸运巧合导致的共存, 而不是相互之间发生了地质作用。浮游生物在火山爆发时大规模死亡, 然后随火山灰沉积下来。这些死亡的浮游生物作为沉

积有机质保存下来, 并在成岩过程中与火山灰蚀变释放生长的石英一起出现。

4 成因和地层温度对石英结晶度指数的影响

成因和地层温度都会影响石英结晶度指数。事实上, 最大埋藏深度可以一定程度上反映样品所经历的

图 8 LM5-9 笔石带页岩样品扫描电子显微镜图 (a)~(c) 样品 61, LGH-8, LM6; (d)~(f) 样品 61, LGH-8, LM6; (g) 图 (b) 红框位置能谱分析图

图9 LM5-9笔石带页岩样品扫描电子显微镜图

(a)~(d) 样号53, LGH-6, 4008.00m, LM7; (e)~(g) 样号54, LGH-6, 4008.20m, LM7. 黄色箭头指示石英. (h) 图(d)红框位置能谱分析图; (i) 图(g)红框位置能谱分析图

地层温度和成岩作用强度, 而其可以通过镜质体反射率体现. 地层温度越高, 说明样品埋藏越深, 成岩作用强度越大, 因此这些样品中有机质的镜质体反射率也越高.

对于同一口井或露头剖面来讲, LM1~4和WF2~3笔石带页岩的埋藏深度并不比LM5~9笔石带页岩深多少. 以LGH-2井为例, LM1~4和WF2~3笔石带页岩样品的埋藏深度比LM5~9笔石带页岩样品大, 但不超过

90m. 整套五峰-龙马溪组页岩从上到下镜质体反射率相差不大, 可以推断成岩作用期间外部因素, 如地层温度等, 变化不大, 对石英结晶影响差别不大(Hu等, 2017, 2018; Yang等, 2020). 因此, 对于同一口井或露头剖面样品, WF2~3、LM1~4和LM5~9笔石带页岩硅质QCI值的差异只可能是由内在因素造成的, 即硅质不同的成因类型. 这也表明硅质成因对石英结晶作用有重要影响.

图 10 LGH-2井对应笔石带划分石英结晶度指数和硅、钾及铝元素分布柱状图

对于同一笔石带页岩样品，QCI值也有很大差异。以LM1~4和WF2~3笔石带页岩样品为例，LGH-9井页岩样品中硅质的QCI值明显低于其他井和露头样品(网络版附表1)。对于LM1~4和WF2~3笔石带页岩样品，LGH-9井样品中硅质的最大QCI值为4.02。除了LGH-1井的一个样品(QCI: 3.89)之外，LGH-9井样品比其他井和露头样品中硅质的QCI值都要小很多。LGH-1、LGH-2、LGH-7井均位于威远、长宁、焦石坝页岩气区，镜质体反射率(R_o)均大于3.0%(Hu等, 2018; Liu等, 2019b)。然而，LGH-9井的镜质体反射率仅在1.05~1.33%范围内(Luo等, 2017)。换句话说，LGH-9井页岩仅经历了较低的成岩阶段和较弱的成岩作用，表明经历较低的地层温度。这说明地层温度对石英结晶

有促进作用。

5 生物成因硅质和“空降型”火山灰硅质石英结晶度指数上的差异

从QCI值反映出的石英结晶状态来看，WF2~3、LM1~4笔石带页岩中的生物成因硅质与芦草沟组凝灰质页岩中的“空降型”火山灰脱玻化成因硅质在一定程度上具有相似性，特别是在QCI 5~8范围内(图4)。这似乎表明，石英结晶度指数，作为一个定量参数，来区分生物成因硅质和“空降型”火山灰硅质是无效的。事实上，样品所经历的地层温度较低(反映经历弱成岩作用)是导致芦草沟组“空降型”火山灰脱玻化成因硅质

的QCI值较低的主要原因. 芦草沟组页岩镜质体反射率主要在0.7~0.9%范围内(Liu B等, 2018; Liu G H等, 2018; Zhang S H等, 2018), 而除LGH-9井样品外($R_o=1.05\sim1.33\%$), 大部分晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组页岩样品 R_o 均大于3.0%(Luo等, 2017; Hu等, 2018; Liu等, 2019b). 因此, 芦草沟组根本没有经历像五峰-龙马溪组那样很强的成岩作用. 可以进行推断若火山灰硅质在经历了强烈的成岩作用, 也会表现出更高的QCI值. 晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组页岩富有机质、富硅质页岩层段经历了很强的成岩作用, 但其部分硅质的QCI值仍低于芦草沟组凝灰质页岩“空降型”火山灰脱玻化成因硅质. 此外, LGH-9井样品的镜质体反射率($R_o=1.05\sim1.33\%$)并不比芦草沟组样品大多少, 说明两者经历成岩作用强度相近, 但其WF2~3和LM1~4笔石带页岩样品中硅质的QCI值远低于芦草沟组样品. 因此, 在相似的成岩作用强度下, QCI参数可以有效地区分生物成因硅质和“空降型”火山灰脱玻化成因硅质. 即使生物成因硅质经历了较强的成岩作用, QCI也可在一定程度上作为区分生物成因硅质的参数.

然而, 使用QCI参数来确定样品中的生物成因硅质并不完全准确, 因为此次研究中硅质的QCI值是根据全岩样品计算, 而不是纯生物成因硅质或碎屑硅质. LM5~9笔石带页岩碎屑石英具有更高的QCI值. 从图5可以看出, 富有机质、富硅质页岩层段也含有碎屑石英颗粒. 考虑到碎屑石英颗粒对QCI值的影响, 可以推测WF2~3和LM1~4笔石带页岩中纯生物成因硅质的QCI值要低得多. 因此, 也很难确定一个准确的QCI值的分界点来代表纯生物成因硅质, 即当QCI值低于该值时认为样品中的硅质全部是生物成因. 或许“当QCI值越低时样品中生物成因硅质所占的百分比越高”这样的描述更准确. 也许确定生物成因硅质和“空降型”火山灰硅质QCI值之间差异性的最好方法是将生物成因硅质和“空降型”火山灰硅质分别从LM1~4和WF2~3笔石带页岩和芦草沟组凝灰质页岩中分离出来直接进行测量.

综上所述, 在LM1~4和WF2~3笔石带页岩中硅质结晶状态最差是由生物成因造成的. 然而, 芦草沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰硅质结晶相对较差是由于成岩作用强度较低造成的. 考虑到成岩作用强度和碎屑石英颗粒混入的基础上, 纯生物成因硅质QCI值

会远低于“空降型”火山灰硅质. 因此, QCI值所反映的石英结晶状态可以作为一个有效的定量参数来说明晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组页岩中硅质是生物成因.

6 结论

在笔石带分类基础上, 整个晚奥陶世五峰组和早志留世龙马溪组页岩硅质结晶状态表现出巨大的多样性. 总的来说, WF2~3和LM1~4笔石带页岩中的硅质比LM5~9笔石带页岩中的硅质的结晶状态明显差. 在WF2~3和LM1~4笔石带页岩硅富集过程中, 笔石生物体起到吸附、固定和沉淀的积极作用. 芦草沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰脱玻化成因硅质也表现出相对较差的结晶状态. 然而, WF2~3和LM1~4笔石带页岩生物成因硅质的结晶状态总体上仍比芦草沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰脱玻化成因硅质的结晶状态差. 生物成因导致了LM1~4和WF2~3笔石带页岩中硅质结晶状态较差, 而芦草沟组凝灰质页岩中“空降型”火山灰硅质的结晶状态较差是成岩作用较弱造成的. 因此, 尽管在某种程度上LM1~4和WF2~3笔石带页岩的硅质与芦草沟组凝灰质页岩“空降型”火山灰硅质结晶状态都很差, 但考虑到成岩强度差异和碎屑石英混入的影响, 石英结晶度指数仍可以被视为一种有效的量化参数来证明硅质的生物成因.

致谢 感谢中国科学院南京地质古生物研究所陈旭院士、戎嘉余院士在笔石生物、腕足类生物鉴定与笔石带划分工作中给予的帮助.

参考文献

- 陈旭. 1990. 论笔石的深度分带. 古生物学报, 29: 507-526
- 陈旭, 樊隽轩, 王文卉, 王红岩, 聂海宽, 石学文, 文治东, 陈冬阳, 李文杰. 2017. 黔渝地区志留系龙马溪组黑色笔石页岩的阶段渐进展布模式. 中国科学: 地球科学, 47: 720-732
- 陈旭, 樊隽轩, 张元动, 王红岩, 陈清, 王文卉, 梁峰, 郭伟, 赵群, 聂海宽, 文治东, 孙宗元. 2015. 五峰组及龙马溪组黑色页岩在扬子覆盖区内的划分与圈定. 地层学杂志, 39: 351-358
- 陈旭, 戎嘉余, 樊隽轩, 詹仁斌, 张元动, 李荣玉, 王铎, Mitchell C E, Harper D A T. 2000. 奥陶-志留系界线地层生物带的全球对比. 古生物学报, 39: 100-114
- 王淑芳, 邹才能, 董大忠, 王玉满, 黄金亮, 郭召杰. 2014. 四川盆地富

- 有机质页岩硅质生物成因及对页岩气开发的意义. 北京大学学报(自然科学版), 50: 476–486
- Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. 1986. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sediment Geol*, 47: 125–148
- Boström K, Kraemer T, Gartner S. 1973. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelagic sediments. *Chem Geol*, 11: 123–148
- Botting J P, Muir L A, Wang W, Qie W, Tan J, Zhang L, Zhang Y. 2018. Sponge-dominated offshore benthic ecosystems across South China in the aftermath of the end-Ordovician mass extinction. *Gondwana Res*, 61: 150–171
- Combaz A. 1980. Les kérogènes vus au microscope (in French). In: Durand B, ed. Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris: Editions Technip. 55–111
- Crowther P R, Richards R B. 1977. Cortical bandages and the graptolite zooid. *Geol Palaeontol*, 11: 9–46
- Deutsch Y, Sandler A, Nathan Y. 1989. The high-low inversion of quartz. *Thermochim Acta*, 148: 467–472
- Dong T, Harris N B, Ayranci K, Yang S. 2017. The impact of rock composition on geomechanical properties of a shale formation: Middle and Upper Devonian Horn River Group shale, Northeast British Columbia, Canada. *AAPG Bull*, 101: 177–204
- Dymond J, Suess E, Lyle M. 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7: 163–181
- Han C, Han M, Jiang Z X, Han Z Z, Li H, Song Z G, Zhong W J, Liu K X, Wang C H. 2019. Source analysis of quartz from the Upper Ordovician and Lower Silurian black shale and its effects on shale gas reservoir in the Southern Sichuan Basin and its periphery, China. *Geol J*, 54: 439–449
- He Z, Hu Z, Nie H, Li S, Xu J. 2017. Characterization of shale gas enrichment in the Wufeng Formation-Longmaxi Formation in the Sichuan Basin of China and evaluation of its geological construction-transformation evolution sequence. *J Nat Gas Geosci*, 2: 1–10
- Hu H Y, Hao F, Guo X S, Dai F Y, Lu Y C, Ma Y Q. 2018. Investigation of methane sorption of overmature Wufeng-Longmaxi shale in the Jiaoshiba area, Eastern Sichuan Basin, China. *Mar Pet Geol*, 91: 251–261
- Hu H Y, Hao F, Lin J F, Lu Y C, Ma Y Q, Li Q. 2017. Organic matter-hosted pore system in the Wufeng-Longmaxi (O₃w-S₁l) shale, Jiaoshiba area, Eastern Sichuan Basin, China. *Int J Coal Geol*, 173: 40–50
- Huang Z L, Liu G H, Li T J, Li Y T, Yin Y, Wang L. 2017. Characterization and control of mesopore structural heterogeneity for low thermal maturity shale: A case study of Yanchang Formation Shale, Ordos Basin. *Energy Fuels*, 31: 11569–11586
- Jiang S, Tang X, Cai D, Xue G, He Z, Long S, Peng Y, Gao B, Xu Z, Dahdah N. 2017. Comparison of marine, transitional, and lacustrine shales: A case study from the Sichuan Basin in China. *J Pet Sci Eng*, 150: 334–347
- Jin Z J, Nie H K, Liu Q Y, Zhao J H, Jiang T. 2018. Source and seal coupling mechanism for shale gas enrichment in upper Ordovician Wufeng Formation-Lower Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its periphery. *Mar Pet Geol*, 97: 78–93
- Kozłowski R. 1949. Les graptolites et quelques nouveaux groupes d'animaux due Tremadoc de la Pologne. *Palaeontol Pol*, 31: 1–235
- Liu B, Bechtel A, Gross D, Fu X F, Li X N, Sachsenhofer R F. 2018. Middle Permian environmental changes and shale oil potential evidenced by high-resolution organic petrology, geochemistry and mineral composition of the sediments in the Santanghu Basin, Northwest China. *Int J Coal Geol*, 185: 119–137
- Liu D, Hou X, Jiang J. 1995. A study on composition and structure of graptolites using micro-FT-IR and TOF-SIMS. *Sci Geol Sin*, 4: 105–110
- Liu G H, Liu B, Huang Z L, Chen Z Y, Jiang Z X, Guo X B, Li T W, Chen L. 2018. Hydrocarbon distribution pattern and logging identification in lacustrine fine-grained sedimentary rocks of the Permian Lucaogou Formation from the Santanghu Basin. *Fuel*, 222: 207–231
- Liu G H, Zhai G Y, Huang Z L, Zou C N, Xia X H, Shi D S, Zhou Z, Zhang C, Chen R, Yu S F, Chen L, Zhang S H. 2019a. The effect of tuffaceous material on characteristics of different lithofacies: A case study on Lucaogou Formation fine-grained sedimentary rocks in Santanghu Basin. *J Pet Sci Eng*, 179: 355–377
- Liu G H, Zhai G Y, Zou C N, Cheng L J, Guo X B, Xia X H, Shi D S, Yang Y R, Zhang C, Zhou Z. 2019b. A comparative discussion of the evidence for biogenic silica in Wufeng-Longmaxi siliceous shale reservoir in the Sichuan Basin, China. *Mar Pet Geol*, 109: 70–87
- Luo Q Y, Hao J Y, Skovsted C B, Luo P, Khana I, Wu J, Zhong N N. 2017. The organic petrology of graptolites and maturity assessment of the Wufeng-Longmaxi Formations from Chongqing, China: Insights from reflectance cross-plot analysis. *Int J Coal Geol*, 183: 161–173
- Ma Y, Cai X, Zhao P. 2018. China's shale gas exploration and development: Understanding and practice. *Pet Expl Dev*, 45: 589–603
- Marinoni N, Broekmans M A T M. 2013. Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index. *Cement Concrete Res*, 54: 215–225
- Murata K J, Norman M B. 1976. An index of crystallinity for quartz.

- Am J Sci*, 276: 1120–1130
- Plyusnina II. 1978. Study of the disorder in the structure of chalcedony by infrared spectroscopy (in Russian). *Doklady Akademii Nauk USSR*, 240: 839–842
- Qiu Z, Zou C, Li X, Wang H, Dong D, Lu B, Zhou S, Shi Z, Feng Z, Zhang M. 2018. Discussion on the contribution of graptolite to organic enrichment and gas shale reservoir: A case study of the Wufeng-Longmaxi shales in South China. *J Nat Gas Geosci*, 3: 147–156
- Rowe H D, Loucks R G, Ruppel S C, Rimmer S M. 2008. Mississippian Barnett Formation, Fort Worth Basin, Texas: Bulk geochemical inferences and Mo-TOC constraints on the severity of hydrographic restriction. *Chem Geol*, 257: 16–25
- Suchý V, Sýkorová I, Stejskal M, Šafanda J, Machovič V I, Novotná M. 2002. Dispersed organic matter from Silurian shales of the Barrandian Basin, Czech Republic: Optical properties, chemical composition and thermal maturity. *Int J Coal Geol*, 53: 1–25
- Shoval S, Ginott Y, Nathan Y. 1991. A new method for measuring the crystallinity index of quartz by infrared spectroscopy. *Mineral Mag*, 55: 579–582
- Towe K M, Urbanek A. 1972. Collagen-like structures in Ordovician graptolite periderm. *Nature*, 237: 443–445
- Wang Y M, Dong D Z, Huang J L, Li X J, Wang S F. 2016. Guanyinqiao Member lithofacies of the Upper Ordovician Wufeng Formation around the Sichuan Basin and the significance to shale gas plays, SW China. *Pet Exploration Dev*, 43: 45–53
- Wright A M, Spain D, Ratcliffe K T. 2010. Application of inorganic whole rock geochemistry to shale resource plays. In: Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Calgary, Alberta, Canada. October, 19–21. SPE-137946-MS
- Yamamoto K. 1987. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes. *Sediment Geol*, 52: 65–108
- Yan C N, Jin Z J, Zhao J H, Du W, Liu Q Y. 2018. Influence of sedimentary environment on organic matter enrichment in shale: A case study of the Wufeng and Longmaxi Formations of the Sichuan Basin, China. *Mar Petrol Geol*, 92: 880–894
- Yan D T, Chen D Z, Wang Q C, Wang J G. 2010. Large-scale climatic fluctuations in the latest Ordovician on the Yangtze block, South China. *Geology*, 38: 599–602
- Yang R, Jia A Q, He S, Hu Q H, Dong T, Hou Y G, Yan J P. 2020. Water adsorption characteristics of organic-rich Wufeng and Longmaxi Shales, Sichuan Basin (China). *J Pet Sci Eng*, 193: 107387
- Yang X R, Yan D T, Wei X S, Zhang L W, Zhang B, Xu H W, Gong Y, He J. 2018. Different formation mechanism of quartz in siliceous and argillaceous shales: A case study of Longmaxi Formation in South China. *Mar Pet Geol*, 94: 80–94
- Zhang K, Song Y, Jiang S, Jiang Z, Jia C, Huang Y, Wen M, Liu W, Xie X, Liu T, Wang P, Shan C, Wu Y. 2019. Mechanism analysis of organic matter enrichment in different sedimentary backgrounds: A case study of the Lower Cambrian and the Upper Ordovician-Lower Silurian, in Yangtze region. *Mar Pet Geol*, 99: 488–497
- Zhang L C, Li B, Jiang S, Xiao D S, Lu S F, Zhang Y Y, Gong C, Chen L. 2018. Heterogeneity characterization of the lower Silurian Longmaxi marine shale in the Pengshui area, South China. *Int J Coal Geol*, 195: 250–266
- Zhang S H, Liu C Y, Liang H, Wang J Q, Bai J K, Yang M H, Liu G H, Huang H X, Guan Y Z. 2018. Paleoenvironmental conditions, organic matter accumulation, and unconventional hydrocarbon potential for the Permian Lucaogou Formation organic-rich rocks in Santanghu Basin, NW China. *Int J Coal Geol*, 185: 44–60
- Zhao J H, Jin Z J, Jin Z K, Geng Y K, Wen X, Yan C N. 2016. Applying sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of organic-rich shale deposition in the Sichuan Basin, China. *Int J Coal Geol*, 163: 52–71
- Zhao J H, Jin Z J, Jin Z K, Wen X, Geng Y K. 2017. Origin of authigenic quartz in organic-rich shales of the Wufeng and Longmaxi Formations in the Sichuan Basin, South China: Implications for pore evolution. *J Nat Gas Sci Eng*, 38: 21–38
- Zou C, Dong D, Wang S, Li J, Li X, Wang Y, Li D, Cheng K. 2010. Geological characteristics and resource potential of shale gas in China. *Pet Explor Dev*, 37: 641–653

(责任编辑: 谢树成)