

黔西南下石炭统打屋坝组黑色页岩中有机质富集与黏土矿物形成的耦合机制

罗淦^{1,2}, 付勇^{1,2*}, 杨黔闽^{1,2}, 杨立^{1,2}

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 下石炭统打屋坝组黑色页岩 TOC 含量高, 是贵州省重要的潜在页岩气勘探层位; 与此同时, 该层页岩有着极为丰富的黏土矿物含量, 占全岩矿物组分的 50% 以上, 以高伊利石型黏土矿物与有机质的共生富集为显著特征。系统揭示有机质与黏土矿物在沉积-成岩过程中的成因耦合关系, 对理解该区页岩气富集机理至关重要。前人研究多侧重于黏土矿物对有机质的吸附保存或孔隙结构影响等单一地球化学过程, 未系统厘清黏土矿物的多成因机制及沉积成岩过程中二者的动态耦合关系。本研究通过野外调查、钻井资料分析及岩性、地球化学与纳米尺度矿物微观特征测试, 揭示二者耦合机制。结果表明: 1) 黏土矿物呈多成因富集, 含陆源输入与自生转化等多种成因的伊利石, 绿泥石作为造岩矿物风化早期产物, 为伊利石形成提供物质基础; 2) 早石炭世温室-冰室气候转换驱动沉积环境演变, 二段海进期化学风化与反风化强烈, 黏土矿物富集, 一段、三段气候偏冷, 绿泥石含量较高、黏土矿物含量整体偏低; 3) 有机质与黏土矿物富集存在协同机制但主控因素不同: 黏土矿物受化学风化与反风化控制, 有机质则依赖陆源输入, 导致二段水体较深时二者相关性弱, 一段、三段呈正相关。本研究对类似间冰期温室气候环境下富有机质页岩沉积学研究及油气勘探具有重要意义。

关键词: 早石炭世; 古环境; 黏土矿物; 伊利石; 有机质富集

中图分类号: P66 **文献标志码:** A

第一作者: 罗淦, 男, 2000 年生, 硕士研究生, 地质学专业。E-mail: lordluogan@163.com。

The coupling mechanism of organic matter enrichment and clay mineral formation of the black shales within the Lower Carboniferous Dawubaba Formation in southwestern Guizhou

LUO Gan^{1,2}, FU Yong^{1,2*}, YANG Qianmin^{1,2}, YANG Li^{1,2}

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guiyang Guizhou 550025, China; 2. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education, Guiyang Guizhou 550025, China)

Abstract: The black shales, characterized with high TOC contents, of the Lower Carboniferous Dawuba Formation in the southwestern Guizhou represent a significant potential targeting layer for exploring shale gas in the region. Concurrently, these shales have extremely high contents of clay minerals, typically comprising >50% of their total mineral compositions. They are significantly characterized with the intergrowth and enrichment of illite-rich clay minerals and organic matters. To systematically reveal the genetic coupling relationship between organic matters and clay minerals in the sedimentary and diagenetic processes is of crucial importance for understanding the mechanism of shale gas enrichment in this region. Previous studies have largely focused on single geochemical processes, such as the adsorption/preservation of organic

收稿日期: 2026-02-11。

基金项目: 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合战略找矿 (2022) ZD005); 战略性矿产成矿理论和找矿技术贵州省科技创新领军人才工作站项目 (编号: 黔科合平台 KXJZ (2024) 016)。

*通信作者, E-mail: byez1225@126.com。

matters by clay minerals or their influence on the pore structure. They have not systematically clarified the multiple formation mechanisms of clay minerals and the dynamic coupling relationship between organic matters and clay minerals in the sedimentary and diagenetic processes. In this study, we carried out the field geological survey, drilling data analysis, core logging, integrated lithological and geochemical investigation, and nanoscale microscopic characterization of mineral features, in order to reveal the coupling mechanism between the organic matter enrichment and clay mineral formation. The results indicate that clay minerals are enriched via multiple genetic pathways, with various genetic illites including the terrigenous input illite and authigenic transformed illite. Chlorite, as an early product of the weathering of rock-forming minerals, provided the material basis for the illite formation. The transition of greenhouse-icehouse climates during the Early Carboniferous period drove the evolution of sedimentary environment. The intensive chemical weathering and counter-weathering during the transgressive stage of Member 2 of the Dawuba Formation led to its significant enrichment of clay minerals, whereas the relatively cold climates of Members 1 and Member 3 of the Dawuba Formation resulted in their relatively high contents of chlorite and relatively low overall contents of clay minerals. There is a synergistic mechanism with different major controlling factors for the enrichment of organic matters and clay minerals. The enrichment of clay minerals was mainly controlled by the chemical and counter-weathering, while the enrichment of organic matters relied on the terrigenous input. This caused a weak correlation between the organic matters and clay minerals in the deep-water setting of Member 2 and positive correlations between them in Members 1 and Member 3. This study is of great significance for the sedimentological research of organic-rich shales deposited under similar interglacial greenhouse climate conditions and for the oil and gas exploration.

Keywords: Early Carboniferous; paleoenvironment; clay minerals; Illite; organic matter enrichment

黑色页岩作为重要的烃源岩和页岩气储层,其有机质富集机制一直是沉积地质学、油气地质学关注的核心科学问题^[1,2]。传统观点强调初级生产力和底部水体缺氧状态对有机质保存的控制作用,认为高有机碳(TOC)沉积主要反映高生物生产力或水体分层导致的氧化还原条件变化^[3]。然而,近年来人们发现黏土矿物的形成与有机质的埋藏通量之间关系紧密^[4,5],黏土矿物可以通过吸附、孔隙支撑等机制调控有机碳埋藏效率^[6-8],是影响碳循环的关键因素之一。因此,系统研究黏土矿物与有机质之间的耦合关系,不仅能还原石炭纪气候转变过程中古环境特征,还能探明黏土成因与有机质富集的内在联系,为深入理解该时期碳循环过程提供关键的理论支撑。黔西南地区作为中国南方下石炭统页岩气勘探的核心区域^[9],其打屋坝组页岩具有独特的矿物组合特征(黏土矿物含量>50%),显著高于地质历史时期其他层位的页岩^[10-12]。这种“高黏土-高有机质富集”耦合特征,使其成为探讨地质历史时期碳循环过程及页岩气烃源岩评价的理想研究平台。

近年来,黑色页岩中有机质与黏土矿物之间的耦合关系受到了广泛关注,研究表明,总有机碳(TOC)与矿物表面积(MSA)存在极高相关性^[13],黏土矿物因其具备较高的比表面积和表面官能团使得其对有机质能够产生强吸附作用^[14]。吸附机制包含配体反应、离子交换等,以及通过形成有机-黏土纳米复合体提供物理屏障包裹^[8,15],同时黏土矿物的孔隙结构为有机质提供了储存空间^[7],这些相互作用显著促进了有机质在沉积环境中的保存和演化过程。然而,目前研究往往侧重于有机质或者无机矿物等较为单一的维度^[2,16,17],大多聚焦于黏土矿物对有机质的吸附能力、孔隙对有机质提供的保存或聚焦于有机质的来源、演化及富集规律,对二者在沉积成岩过程中的动态耦合机制研究较少。事实上,基于现代海洋的研究表明,二者在沉积成岩过程中具有较强的关联性,黏土矿物的形成受到沉积环境、气候及物源的共同控制^[18,19],其比表面积、晶体结构等特征与有机碳的含量存在显著的相关性^[6,7]。石炭纪植物的快速发展辐射导致陆源输入增加、全球气候变化,黏土矿物与有机质的耦合关系更加复杂,通过高分辨率透射电镜等新技术的应用,从微观矿物学角度揭示黏土矿物形成过程对有机质富集的影响成为可能。

基于上述认识,本文以贵州省西南部打屋坝组黑色页岩为研究对象。采用扫描电镜、高分辨率透

射电镜分析, 聚焦高分辨率黏土矿物特征, 旨在探究黏土矿物形成机制。其目的在于识别和复原黏土矿物形成过程对有机质的关键调控作用, 从而系统探究沉积与成岩过程中有机质与黏土矿物的相互作用机制。本研究对完善黏土矿物形成机制及揭示黑色页岩有机质富集机制具有重要意义, 也为油气勘探、碳封存和碳循环研究等提供理论参考。

1 区域地质

研究区位于贵州省西南部, 地处扬子台地西南缘、右江盆地北缘 (图 1a), 独特的构造演化背景控制了研究区沉积格局的发育。随着古特提斯洋扩张, 右江盆地经历了裂陷作用和被动大陆边缘发育^[20], 形成了台地和槽盆交替分布的古地理格局^[21]。位于黔西南地区的垭都-紫云-罗甸断裂带是一条北西向构造带, 北界是黔中隆起, 东界是黔南凹陷, 西界是滇东隆起, 南界是黔西南凹陷^[22]。垭紫罗断裂带的沉积和演化是特提斯洋形成演化的重要组成部分。早泥盆世, 右江盆地内裂谷系向北西发展^[21], 垭都-紫云断裂带已具基本雏形^[23]。同时, 海水自东南向西北侵入海槽盆地, 形成了多岛海古地理格局。中泥盆世裂陷作用加剧, 海侵范围变大, 形成了随盆地发展的滨岸-浅水陆棚的连续过渡相沉积^[24]。石炭纪伸展作用增强, 海侵持续扩大, 基底断陷加深, 逐渐形成台盆相间古地理格局^[24], 石炭系总体继承了上泥盆统的沉积格局。这一过程打破了浅水碳酸盐岩生产速率和沉降速率之间的平衡, 水体加深的过程中, 水体封闭性增强, 有利于有机质的富集和埋藏; 同时加深水体下形成了一套广泛分布的高黏土矿物含量页岩, 这一事件为打屋坝组黑色页岩的广泛沉积提供了关键的环境背景。

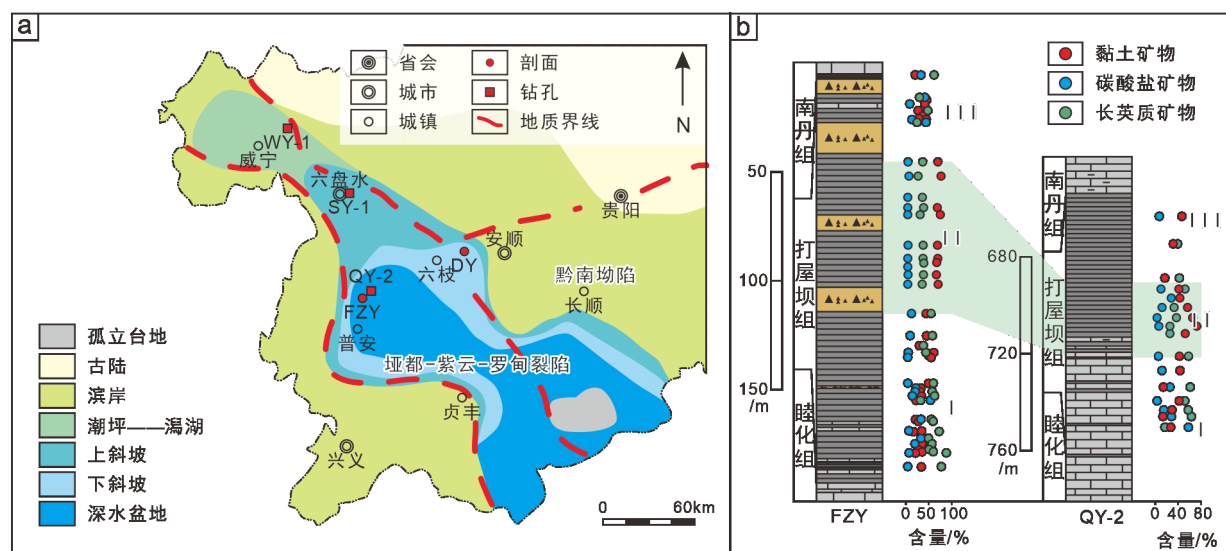


图1 黔西南早石炭世岩相古地理图^[24] (a) 和打屋坝组岩性柱状图 (b)

Fig. 1. The Early Carboniferous lithofacies palaeogeographic map of the southwestern Guizhou (a) and lithological column of the Dawubaba Formation (b)

研究选取FZY剖面、QY-2井钻孔打屋坝组黑色页岩为研究对象, 样品位置位于贵州省黔西南布依族苗族自治州晴隆县。下伏地层为陆化组, 岩性组合为燧石泥质灰岩, 夹少量页岩; 上覆地层为南丹组, 岩性组合为灰色燧石泥晶灰岩、生物泥晶灰岩。打屋坝组岩性组合以泥岩、页岩为主, 下部为灰黑色薄层页岩与粉砂质页岩, 夹薄层粉砂岩; 中部以黑色薄层泥岩和页岩、灰黑色薄至中厚层泥灰岩以及灰色薄层硅质岩为主, 夹灰黑色薄层硅质岩; 上部岩性以灰黑色薄层页岩、硅质页岩和粉砂岩为主。

2 样品采集与分析方法

针对 FZY 剖面、QY-2 井钻孔样品, 选取了 57 件样品开展 TOC 测试、XRD 测试、全岩主微量测试及矿物微观观测。所有样品的采集均为未经风化的新鲜样品, 经过等离子水清洗后自然风干。风干后对全部样品进行薄片制备, 同时研磨至 300 目制成粉末样品, 用于部分实验分析测试。

2.1 总有机碳测试

对 FZY、QY-2 的 57 件页岩样品进行了总有机碳 (TOC) 测试, 委托诚谱检测技术 (廊坊) 有限公司使用力可公司 CS230 碳硫分析仪检测。将样品粉碎并研磨至 0.075~0.18 mm 粒径, 准确称样并酸化除杂、干燥。在烘干的盛有试样的坩埚中加入铁屑助熔剂约 1 g、钨粒助熔剂约 1 g, 上机测定。每测定 20 个试样清刷燃烧管一次, 并插入仪器标样 501-506、501-679。误差范围 $\pm 5\%$ 。

2.2 XRD 矿物含量检测

对 FZY、QY-2 的 57 件页岩样品进行了 XRD 矿物含量检测, 委托诚谱检测技术 (廊坊) 有限公司使用 Tescan 综合矿物分析仪检测。在温度 24 °C、湿度 55% 的条件下, 将页岩样品粉碎至小于 300 目, 使用点阵模式扫描, 束斑 72.92 nm, 电压 25 kV, 扫描波长 SE-4.5 μm ×BSE-1.5 μm 。误差范围 $\pm 5\%$ 。

2.3 主量元素、微量元素测定

对 FZY、QY-2 的 57 件页岩样品进行了主量元素、微量元素测定, 实验委托诚谱检测技术 (廊坊) 有限公司完成。在温度 24 °C、湿度 55% 的条件下, 将页岩样品粉碎至小于 300 目; 主量元素采用 ICP-OES 检测, 使用 PE 8300V 仪器检测。检测条件为, 等离子体射频功率 1200 W, 等离子气 (Ar) 流量 15 L/min, 辅助气 (Ar) 流量 0.2 L/min, 雾化气 (Ar) 流量 0.8 L/min, 蠕动泵泵速 1.5 mL/min, 重复测量次数 3 次。微量元素测定采用 ICP-MS 检测, 使用 Agilent7700 系列仪器检测。检测条件为, 射频功率 1300 W, 载气 (Ar) 流量 0.9 L/min, 辅助气 (Ar) 流量 1.2 L/min, 等离子气 (Ar) 流量 15 L/min; 镜头电压 6 V; 脉冲阶段电压 850 V; 四极杆偏移标准 0; 检测区真空度 1×10^{-6} Pa; 样品提升率 1.0 mL/min。误差范围 $\pm 5\%$ 。

2.4 扫描电子显微镜观察

对 FZY 的 8 件页岩样品进行了扫描电子显微镜观察, 实验在贵州大学资源与环境工程学院进行。首先, 将样品制成 2 cm² 的薄片。然后, 用细砂纸研磨样品, 并用氩离子束抛光, 使其表面平整。利用场发射扫描电子显微镜 (Thermo Fisher Quattro S) 和能量色散谱仪 (Bruker XFlash 7.0), 对各矿物形貌进行观测, 对矿物组成进行半定量分析。加速电压约为 10 kV, 孔径为 30 μm , 工作距离约为 10 mm, 确保获得最佳高分辨率环境。图像采用二次电子模式。该扫描电子显微镜能够进行自动矿物分析, 加速电压为 20 kV, 孔径为 50 μm , 工作距离约为 10 mm, 确保获得最佳高分辨率和能谱的高计数率。矿物分析数据使用赛默飞 MLA 矿物自动分析软件处理。

2.5 高分辨率透射电镜观察

对 FZY 的 2 件页岩样品进行了高分辨率透射电镜观察, 实验在中国地质科学院矿产资源研究所进行。首先将样品压入树脂制成薄片, 随后委托核工业北京地质研究院利用聚焦离子束技术对其进行减薄, 切至 100 nm 以内, 并最终将样品置于铜网上进行测试, 使用 JEM-2100 仪器检测。该仪器操作加

速电压 200 kV, 高分辨极靴 (HR), 点分辨率 0.23 nm, 线分辨率 0.14 nm, 放大倍率 50~1 500 000, 配备的能谱尺寸为 15 nm。

3 分析结果

3.1 矿物组分特征

打屋坝组矿物组分以长英质和黏土矿物为主, 且不同地层深度存在垂向序列上规律性。根据矿物组分差异可以将打屋坝组分为三段, FZY 一段为 101.43~197.04 m, 二段为 45.23~101.43 m, 三段为 5.00~45.23 m; QY-2 井一段为 721.04~767.70 m, 二段为 693.41~721.04 m, 三段为 659.44~693.41 m。打屋坝组二段以黏土矿物为主, 以 FZY 为例 (图2), 二段黏土矿物含量均值为 70.51%, 一段、三段主要为长英质、黏土矿物混合, 黏土矿物均值分别为 35.08%、36.31% (表1)。其中, 一段长英质含量更高。QY-2 井呈相似规律 (图3), 二段黏土矿物均值为 53.60%, 一段、三段分别为 28.45%、31.90% (表1)。

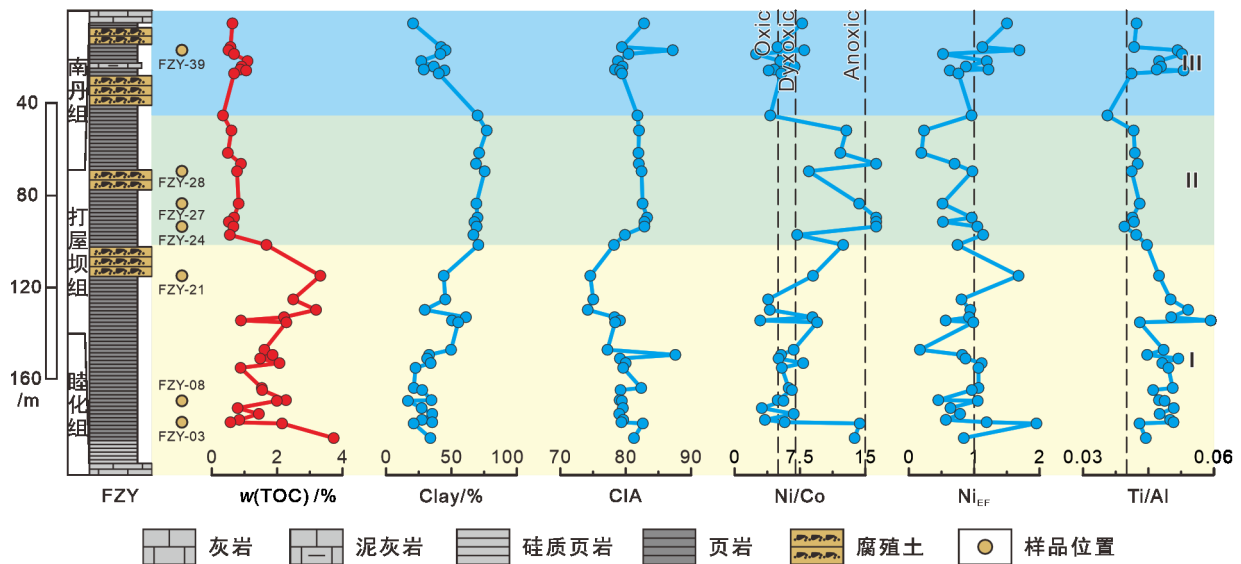


图2 FZY剖面黑色页岩样品元素垂直变化特征

Fig. 2. Elemental vertical variation characteristics of black shale samples from the FZY section

表1 本研究黑色页岩样品矿物组成

Table 1. Mineral composition of black rock samples in this study

FZY					FZY					QY-2				
样品 编号	深度 /m	长英质 矿物/%	碳酸盐 岩矿物/%	黏土矿 物/%	样品 编号	深度 /m	长英质 矿物/%	碳酸盐岩 矿物/%	黏土 矿物/%	样品 编号	深度 /m	长英质 矿物/%	碳酸盐 岩矿物/%	黏土 矿物/%
FZY-41	5.2	51.8	28.9	20.6	FZY-20	125.1	48.3	5.2	45.3	QY2-3	663.5	43.2	3.8	46.9
FZY-40	15.5	23.1	37.3	42.0	FZY-19	129.6	30.7	36.3	29.6	QY2-6	674.8	35.9	28.4	31.8
FZY-39	16.9	25.0	30.5	45.5	FZY-18	132.8	35.6	1.2	61.1	QY2-22	688.9	38.9	42.4	17.0
FZY-38	18.5	37.5	4.3	41.5	FZY-17	134.3	45.5	0	50.4	QY2-27	693.4	49.0	6.8	41.6
FZY-37	21.6	39.5	31.6	26.9	FZY-16	135.0	43.2	0	55.2	QY2-31	697.1	31.4	24.9	43.3
FZY-36	24.0	26.1	34.5	36.5	FZY-15	147.0	50.3	0	49.7	QY2-33	701.0	29.8	8.7	56.7
FZY-35	25.3	31.7	36.5	28.8	FZY-14	149.2	47.6	17.8	32.9	QY2-38	705.2	33.9	0	65.6

(续表 1)

FZY					FZY					QY-2				
样品 编号	深度 /m	长英质 矿物/%	碳酸盐 岩矿物/%	黏土矿 物/%	样品 编号	深度 /m	长英质 矿物/%	碳酸盐岩 矿物/%	黏土 矿物/%	样品 编号	深度 /m	长英质 矿物/%	碳酸盐 岩矿物/%	黏土 矿物/%
FZY-34	25.7	41.4	9.1	44.7	FZY-13	150.8	48.1	16.3	31.4	QY2-39	708.7	22.5	3.0	72.8
FZY-33	27.0	18.2	39.9	40.3	FZY-12	152.8	52.8	10.1	34.1	QY2-42	711.8	22.5	23.8	52.7
FZY-32	45.2	29.4	0.6	70.0	FZY-11	154.8	25.1	49.6	22.5	QY2-52	721.0	55.2	2.3	42.5
FZY-31	51.7	20.4	2.6	77.0	FZY-10	163.6	46.4	28.9	21.2	QY2-57	727.0	43.3	8.6	43.6
FZY-30	61.5	28.8	0	71.2	FZY-09	164.5	49.8	19.1	27.6	QY2-62	733.8	58.0	22.6	14.5
FZY-29	66.2	31.2	0	68.8	FZY-08	168.8	61.6	2.6	34.7	QY2-65	739.5	48.6	0	42.2
FZY-28	69.5	24.4	0	75.4	FZY-07	169.1	61.9	18.6	16.7	QY2-68	743.2	54.5	11.6	29.5
FZY-27	83.5	30.3	0.6	69.1	FZY-06	172.3	40.8	28.7	27.2	QY2-71	745.9	60.2	25.1	13.6
FZY-26	89.5	30.1	0	69.9	FZY-05	174.8	47.6	15.7	35.3	QY2-73	750.4	13.8	54.9	27.3
FZY-25	91.4	31.4	0.7	67.5	FZY-04	177.4	42.1	28.3	27.4					
FZY-24	93.4	30.7	0	69.3	FZY-03	178.4	50.1	11.8	35.3					
FZY-23	97.1	30.9	0.6	66.8	FZY-02	179.0	75.9	3.0	21.1					
FZY-22	101.4	28.4	0	70.6	FZY-01	185.3	66.1	0.0	33.9					
FZY-21	114.8	45.9	8.3	44.1										

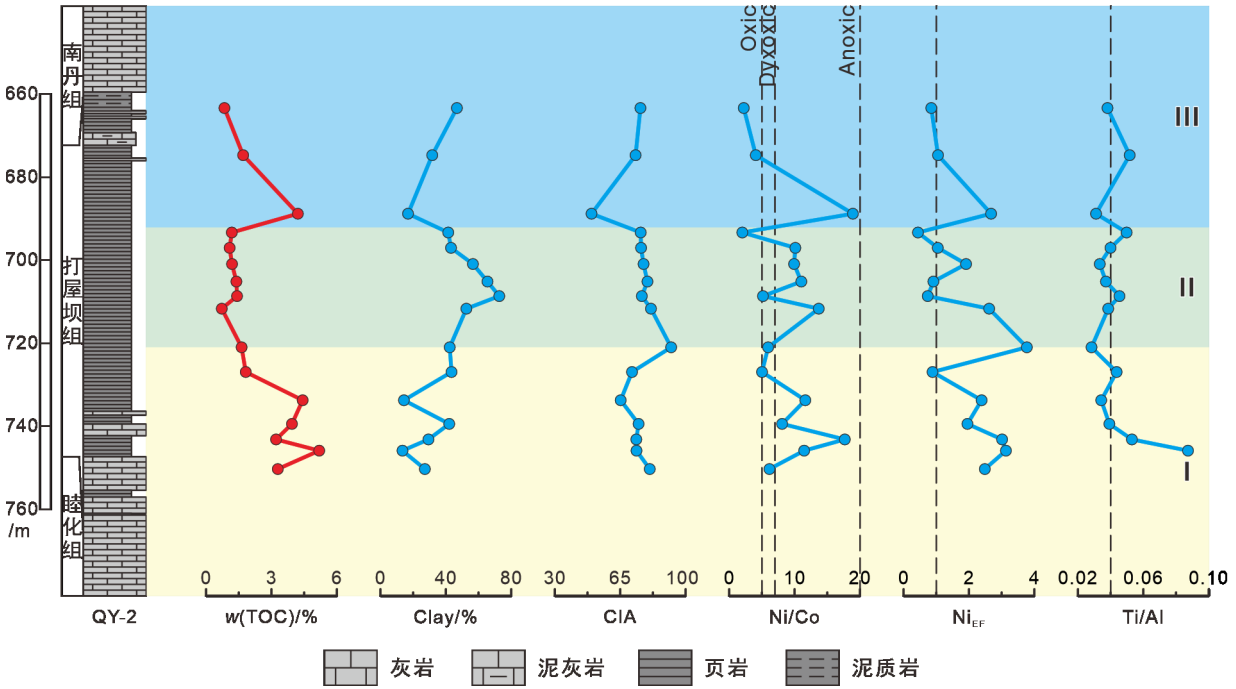
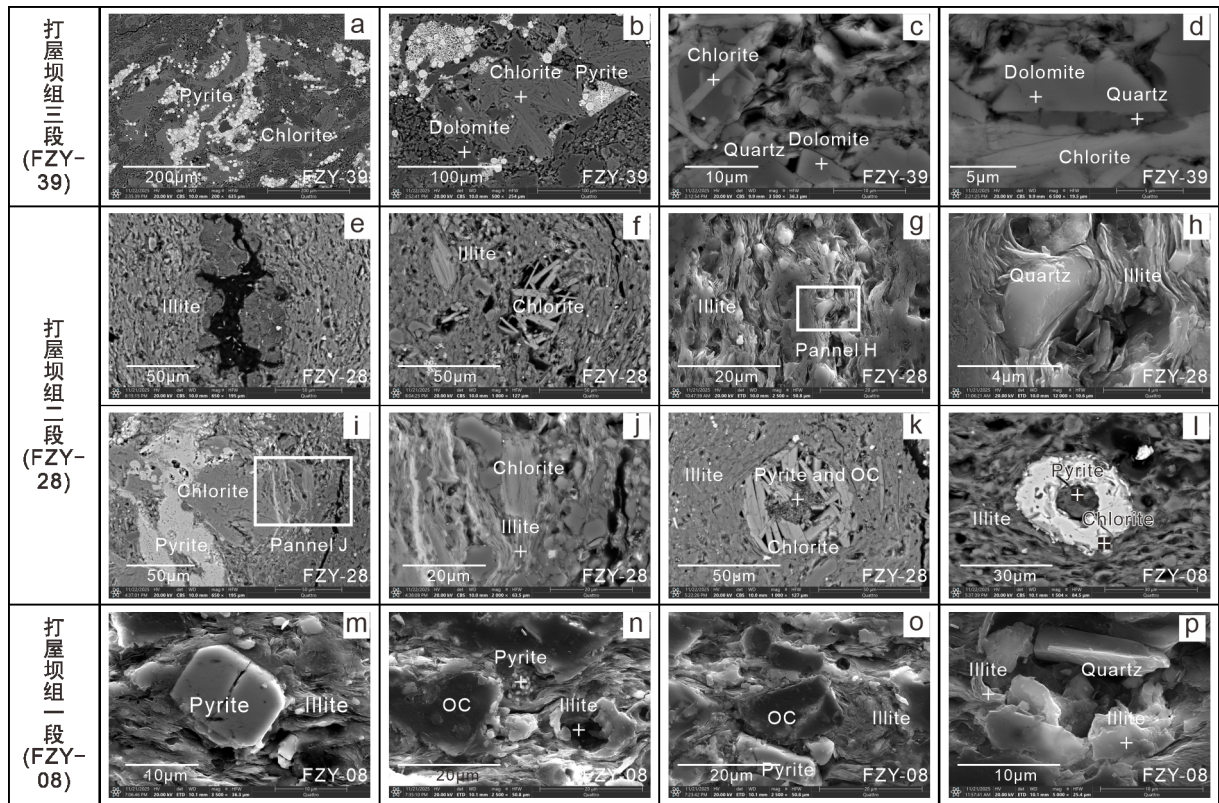


图3 QY-2井黑色页岩样品元素垂直变化特征

Fig. 3. Elemental vertical variation characteristics of black shale samples from well QY-2

该区富黏土型地层以纹层状富有机质页岩组合^[25]为主，主要黏土矿物为伊利石，根据XRD数据伊利石在黏土矿物含量中占比平均92.55%；该区伊利石呈鳞片状（图4g, n），分布广泛。绿泥石是该区常见黏土矿物之一，呈板状结构（图4b, f），自形程度相较于伊利石更好，一段含量相对较多。石英、

黄铁矿呈多期次发育特征, 有些黏土矿化明显 (图4h, m), 石英粒径普遍较小, 自形程度完整 (图4j), 黄铁矿粒径大小不一。



a. 绿泥石与黄铁矿共生, 黄铁矿呈多期次发育; b. 白云石、绿泥石、黄铁矿共生; b. 绿泥石穿插石英; d. 白云石、石英、绿泥石共生; e. 伊利石与陆源碎屑定向沉积; f. 定向沉积的伊利石与板状绿泥石; g. 鳞片状伊利石; h. 伊利石与石英共生; i. 绿泥石与黄铁矿、伊利石共生; j. 绿泥石与伊利石共生; k. 绿泥石被蚀变为黄铁矿, 有机质与黄铁矿在绿泥石孔隙中共存; l. 绿泥石、黄铁矿、伊利石共生; m. 黄铁矿碎屑发生黏土矿化; n. 有机质、黄铁矿与伊利石共生; o. 有机质碎屑颗粒; p. 自形程度完好的石英颗粒。

图4 FZY矿物组合及形态特征

Fig. 4. Assemblages and morphological characteristics of minerals for samples from the FZY profile

结合自动矿物分析 (图5) 与镜下分析 (图4) 可以发现, 打屋坝组一段黏土矿物组分以伊利石为主, 伊利石呈鳞片结构, 与黄铁矿、碎屑有机质共生; 打屋坝组二段可见绿泥石向伊利石过渡转化 (图4j), 占全岩矿物组分含量高; 打屋坝组三段绿泥石含量较一段二段显著升高, 但伊利石仍占主导地位。整体来看, 伊利石呈现自下而上先增多后减少的变化趋势 (图5)。

3.2 有机地球化学特征

本文所研究的页岩展示出较高的有机碳含量 (图2、3), TOC 浓度变化范围为 0.34%~5.20%, 平均为 1.61%。其中, FZY 剖面页岩 TOC 含量范围为 0.34%~3.73%, 平均为 1.32%, QY-2 含量范围为 0.73%~5.20%, 平均为 2.34%。

TOC 含量由底到顶逐渐减少, 有机质在打屋坝组一段最为富集, 二段最低, 三段有所增加。FZY 剖面二段 TOC 含量平均为 0.73%, 一段 TOC 含量平均为 1.86%; QY-2 井二段 TOC 含量平均为 1.24%, 一段平均为 3.66%。如图6所示, 打屋坝组的高 TOC 样品黏土矿物含量或长英质矿物含量占全岩矿物组分较高。

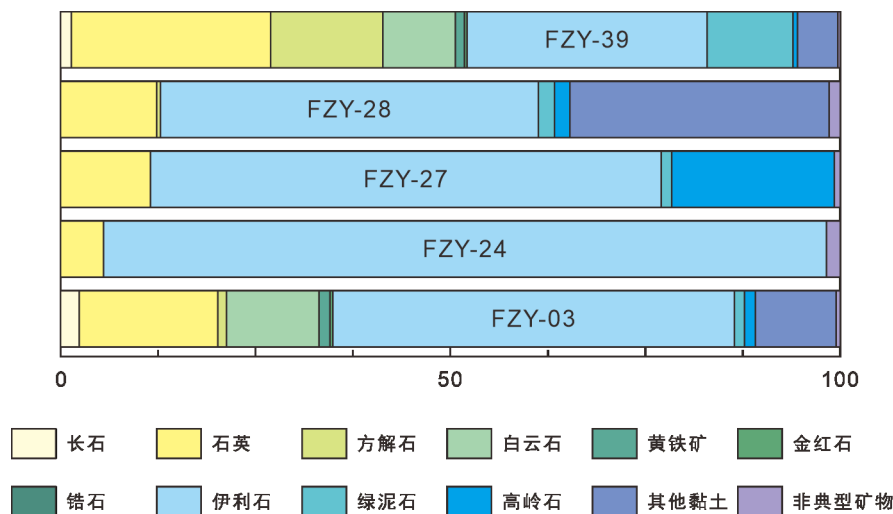


图5 FZY剖面自动矿物分析百分比堆积条形图

Fig. 5. The percentage stacked bar chart of minerals based on the automatic mineral analysis of samples from the FZY profile

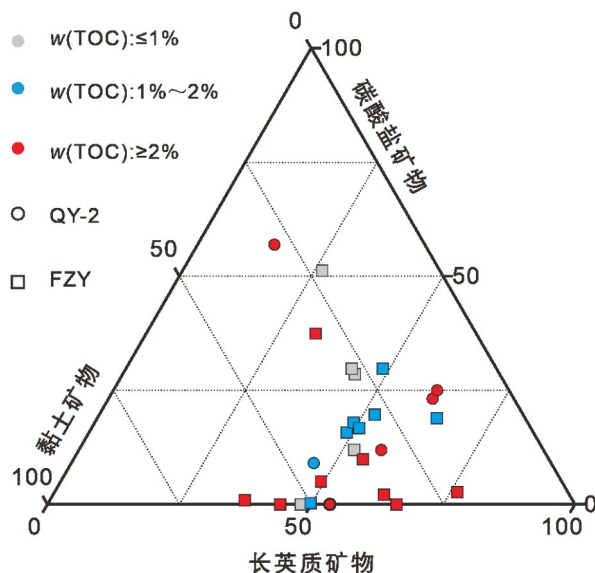


图6 打屋坝组一段富有机质页岩矿物组分

Fig. 6. Mineral compositions of organic-rich shale samples from Member 1 of the Dawubaba Formation

3.3 主量与微量元素特征

Ni、Co等元素对氧化还原条件较为敏感，其比值（Ni/Co）常被用来表征沉积环境的氧化还原条件^[26,27]。FZY剖面Ni/Co均值为8.08、QY-2井Ni/Co均值为8.98，显示打屋坝组页岩氧化还原条件主要集中在缺氧、次缺氧环境^[17]，用平均页岩^[28]归一化后的Ni元素含量可以指示古生产力水平^[29]：

$$Ni_{EF} = (Ni/Al)_{\text{样品}} / (Ni/Al)_{\text{平均页岩}}$$

得出，QY-2数据均值为1.87、FZY数据均值为0.91，显示打屋坝组沉积期间古生产力水平较高。

风化程度与古气候有着重要联系，因而化学风化指数（CIA）可以指示古气候条件^[30]，一般来说，气候越炎热潮湿风化程度越高，气候越寒冷干燥风化程度越低。化学风化指数采用如下公式^[31]：

$$CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O - K_2O) \times 100$$

式中，CaO*指代硅酸盐中CaO含量^[32]。FZY的化学风化指数均值为80.24、QY-2均值为74.97。二

者在打屋坝组二段均指示了更强烈的化学风化。

化学风化指数 CIA 的适用性可通过 A-CN-K 图判定^[33], A-CN-K 图是一种以摩尔分数表示的 Al_2O_3 、 $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ 、 K_2O 三元图解。在理想风化状态下, 钙、钠等易溶元素会优先被淋滤流失, 铝元素相对富集, 使得样品在图中沿与 A-CN 轴近似平行的方向分布, 若样品显著偏离此趋势并向 K_2O 端元方向偏移, 则指示埋藏成岩阶段的钾交代作用对 CIA 值产生了干扰。如图 7 所示, 本研究样品线性分布, 未出现向 K_2O 端元的异常离散偏移, 表明研究区样品的 CIA 数据可以真实记录物源区化学风化强度。

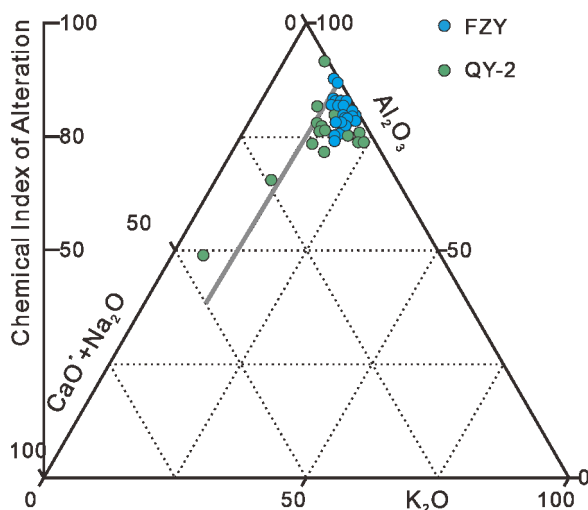


图7 本研究黑色页岩样品 A-CN-K 图

Fig. 7. Diagram of A-CN-K for black shale samples in this study

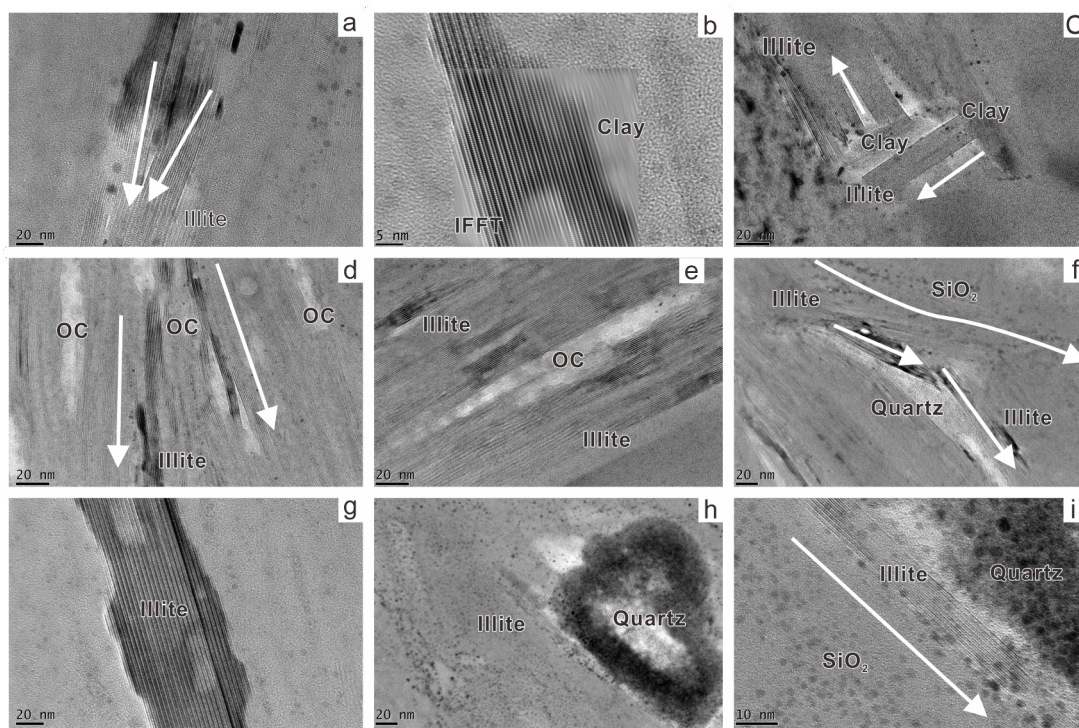
4 讨论

4.1 打屋坝组页岩矿物成因

打屋坝组页岩中黏土矿物以高含量伊利石为典型特征, 伊利石的成因机制复杂, 不同成因的伊利石在结构、构造上具有明显差异。源自碎屑的黏土矿物, 若未发生转变, 在成岩期间会被压实和搬运, 表现出明显的颗粒边界和长轴定向分布特征 (图 4e)。同时部分黏土矿物保留了原岩的晶体大小和颗粒形态, 并且由于先前存在的矿物颗粒支撑 (图 4b), 其轮廓边缘显示出一些挤压的特征。而由反风化形成的自生黏土通常以粒间充填物的形式出现, 充填在石英、白云石等碎屑颗粒之间的原生孔隙中^[34] (图 4g), 有些会在孔隙上形成桥状结构 (图 4h)。

打屋坝组大多数页岩都含有伊利石多形体的混合物, 不同成因的伊利石在晶体结构上有所不同^[35]。在沉积岩中, 常见的伊利石晶型多为 1M/1Md 型, 2M 型伊利石通常反映火成或高级变质作用形成的黏土, 页岩中的这类伊利石通常为陆源输入^[33]。1M 型通常为自生来源, 在碎屑颗粒孔隙间生长的伊利石通常为 1M 型伊利石, 1M 伊利石的螺旋或者阶梯生长机制与自生伊利石镜下形态观测结果一致 (图 4n, h)。在透射电镜下, 2M 型伊利石 (图 8) 比 1M/1Md 型伊利石显著更容易辨识和鉴定, 图样显示尖锐、明确定义的反射斑点, 几乎没有条纹化^[35]; 但也可见反风化背景下生物来源的硅与可溶性阳离子 K^+ 、 Al^{3+} 结合转化为 1M/1Md 伊利石 (图 9f, h, i)^[36]。同时, 本研究发现了大量绿泥石。绿泥石通常被认为是一种典型的自生黏土矿物, 在沉积物与海水接触界面结晶沉淀, 通常在富含 Fe 的环境下, 与海洋中的溶解态硅结合形成自生黏土矿物; 加之伊利石与碎屑黄铁矿同期沉积且黄铁矿边缘发生黏土矿化 (图 4m)。由此可以得出, 打屋坝组黏土矿物主要形成于表生风化过程输入的碎屑黏土

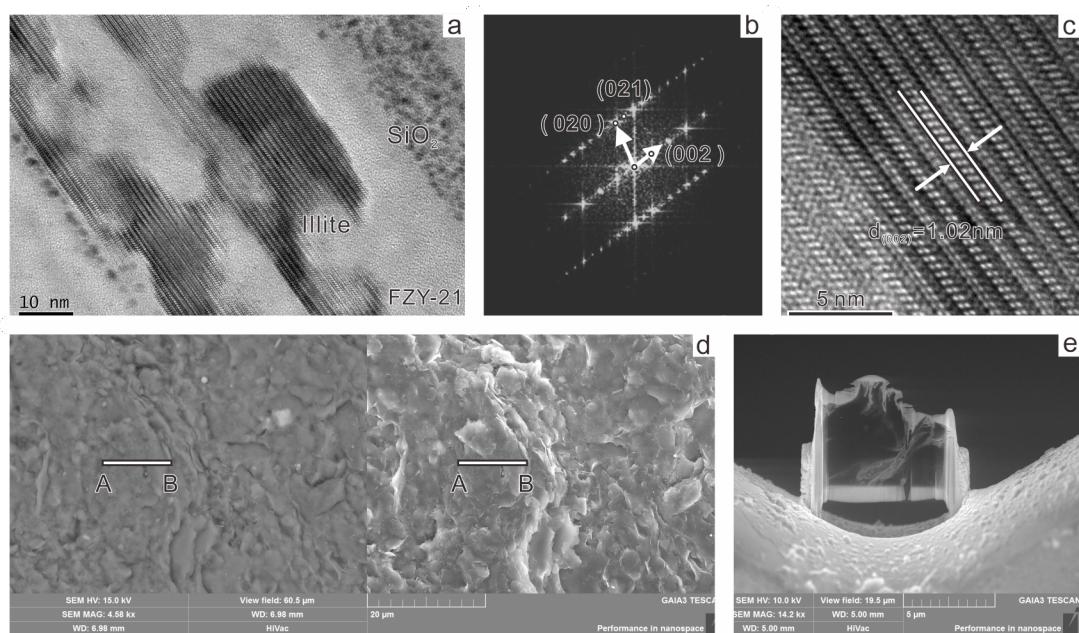
和反风化作用形成的自生黏土。



a. 两期次不同角度伊利石; b. 微观尺度下的黏土矿物; c. 黏土矿物向伊利石转化; d. 有机质赋存于伊利石粒间; e. 有机质赋存于伊利石粒间; f. 石英与伊利石; g. 镜下观察到的伊利石; h. 伊利石赋存于石英周边; i. 石英与伊利石。

图8 FZY 高分辨率透射电镜下的矿物形貌特征

Fig. 8. The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images showing morphological characteristics of minerals in samples from the FZY profile



a. 伊利石与 SiO_2 ; b. 图a傅里叶变换; c. 图a反傅里叶变换; d. 取样位置为线段AB; e. 图a样品切片照片。

图9 高分辨率透射电镜下的伊利石矿物形貌特征

Fig. 9. Morphological characteristics of illite minerals under the HRTEM

通过镜下微观结构特征发现, 其黏土矿物结构、形态具有显著差异。底部打屋坝组一段碎屑黏土矿物特征显著, 伊利石呈鳞片状结构, 受挤压变形明显 (图4l, m, n), 可见有机质碎屑 (图4o) 与石英颗粒 (图4p), 搬运作用显著表明陆源物质供给丰富。二段, 伊利石含量显著增加 (图5), 石英颗粒较小, 粒径在 $10\ \mu\text{m}$ 以内 (图4h), 为生物成因^[37], 黄铁矿呈他形发育 (图4i, k), 指示水体加深、陆源供给减弱。逐渐向上至三段表现出明显与自生矿物类似的特征, 可见较多板状绿泥石 (图4b, c), 主要源于长石类矿物的化学风化水解, 继承了长石的矿物晶形结构特征, 集中聚集在矿物原位^[14], 长英质矿物到顶段含量也有所增加 (图5)。

4.2 黏土矿物成因过程中的环境控制因素

黏土矿物的形成与演化是沉积-成岩过程中多环境因素协同作用的结果, 其物源供给、成岩环境等因素直接调控黏土矿物的大规模形成与保存。中国南方在石炭纪和早二叠世气候剧烈变化, 并在早石炭世气候整体由温室气候逐渐转为冰室气候^[38,39], 加之打屋坝组沉积区构造复杂沉积相多样, 这些因素共同控制了黏土矿物的发育。化学风化指数 (CIA) 已被更广泛地用于评估气候变化。高CIA值表明在强烈的风化作用下, 沉积物中易失活阳离子相对于不易失活阳离子大量流失, 可以指示温暖湿润的气候条件。相反, 低CIA值反映了化学风化的几乎缺失, 可以指示寒冷干燥的气候条件^[17,40,41]。

打屋坝组沉积早期, 全球气候偏冷, 沉积水体较浅, 得益于该区纬度较低^[42], 依然记录了较高的CIA值, QY-2井打屋坝组一段CIA均值为73.37, 指示该地区气候温暖湿润, 化学风化较弱。该段绿泥石含量最为丰富 (图10), 伊利石含量相对较低。扫描电镜观察可见绿泥石与白云石、黄铁矿密切共生 (图4b, c, l)。这表明造岩矿物在浅水、弱风化条件下主要转化为绿泥石, 未大规模向伊利石转化; 且陆源输入较强, 水体浅且波动明显, 限制了黏土矿物进一步富集。

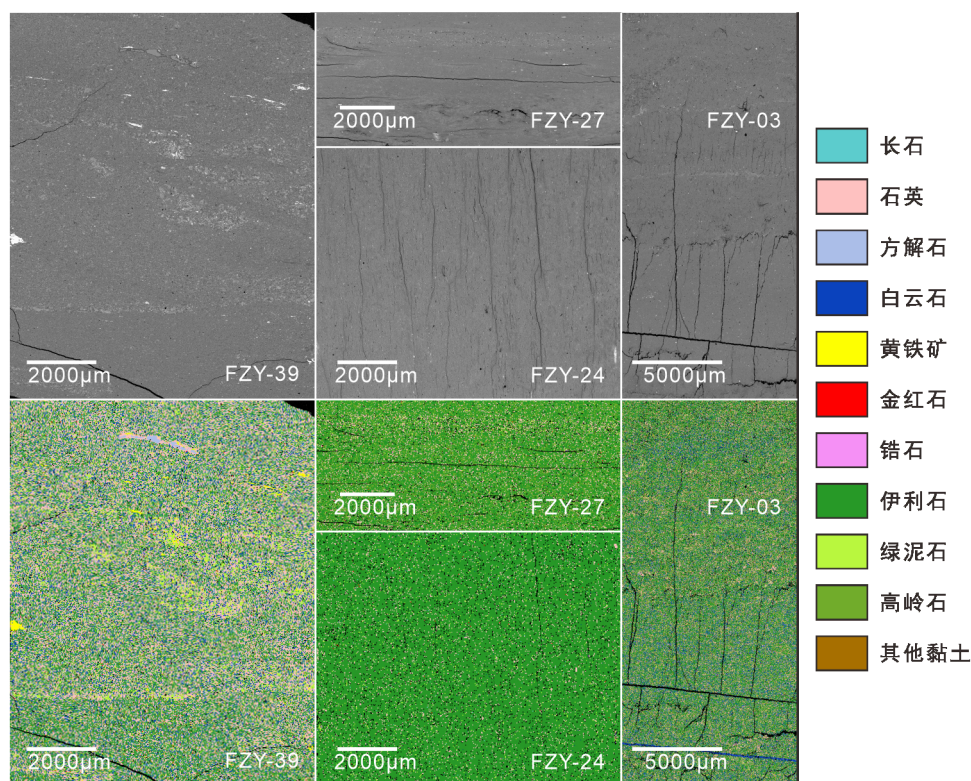


图10 FZY剖面样品自动矿物分析扫描图

Fig. 10. Mapping images by the Automated Mineral Analysis for samples from the FZY profile

打屋坝组沉积中期气候显著变暖引发海进, 打屋坝组二段CIA值大幅升至80.04 (QY-2), 标志气候炎热潮湿; 氧化还原指标佐证了这一结论——Ni与Co对沉积环境氧化还原变化响应敏感: 氧化环境中 Co^{2+} 易被铁锰氧化物吸附或共沉淀而相对富集, 而在还原缺氧条件下, 铁锰氧化物溶解导致 Co^{2+} 释放并相对活跃易迁移, 同时 Ni^{2+} 易被还原态硫化物捕获固定, 致使沉积物中Ni相对富集、Co相对亏损^[29]。该段Ni/Co值显著升高, 印证海平面上升、水体加深导致的急剧缺氧。打屋坝组二段黏土矿物含量显著提高, 均值70.51% (FZY)、53.6% (QY-2), 伊利石大量富集 (图4g, i)。该段沉积于气候湿热、水体较深的海进期, 强烈化学风化促使硅酸盐矿物分解, 释放充沛的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 K^{+} 等阳离子, 推动绿泥石等黏土矿物基本完成向伊利石的转化 (图4j)。此外, 反风化也是打屋坝组二段伊利石的主要来源之一, 生物来源的硅与可溶性阳离子 K^{+} 、 Al^{3+} 结合转化为伊利石^[36] (图9e, f), 此阶段水体加深、陆源输入减弱, 但强烈的反风化作用导致黏土矿物大量富集。

打屋坝组沉积晚期气候再度转冷进入冰室气候阶段, CIA值回落至63.35, 指示气候寒冷, 化学风化强度减弱, 该段黏土矿物富集程度相对较弱, 伊利石含量减少 (图4a, c)。

4.3 黏土矿物富集与有机质富集的耦合关系

有机质的埋藏受古气候、古生产力、氧化还原条件等多因素共同控制^[43]。早石炭世贵州省西南部古地理环境以湿热气候为主, 广泛发育热带森林, 从而提供了充足的有机质来源和较高的古生产力^[44,45], 构成有机质富集的物质基础。Ti化学性质稳定, 主要以碎屑矿物的形式被机械搬运, 其与Al的比值可以消除沉积过程中分选作用的影响, 因此, Ti/Al是可以信赖的物源通量指标^[8]。研究区打屋坝组的Ti/Al均值呈现物源混合输入特征, 但沉积早期Ti/Al相对偏高, FZY剖面、QY-2井打屋坝组一段Ti/Al分别为0.05、0.07, 均高于均值 (0.04、0.05), 指示了打屋坝组一段陆源输入更强; 这与岩石学证据吻合, 打屋坝组一段图4n, o均可见有机质碎屑颗粒。除陆源输入外, 海底营养物质输入也是该区打屋坝组有机质富集的重要物质来源之一。Ni富集主要是通过有机质形成络合物被捕获并搬运至沉积物中, 因而Ni富集可以有效指示初级生产力^[46]。根据平均页岩^[28,40]处理后的 Ni_{EF} 数据显示, QY-2均值为1.87、FZY均值为0.91, 远高于秘鲁海岸上升流的0.81^[47], 指示打屋坝组沉积期间有较高的古生产力。

深水盆地相普遍缺氧的沉积环境为有机质保存提供了有利条件, 地球化学指标^[17]证实该时期水体呈缺氧—次缺氧环境 (图11)。V、Cr、Ni、Co均为氧化还原敏感元素, 在不同的氧化还原条件下有不同的地球化学行为。该区页岩样品V/Cr值虽变化较大, 但总体以次氧化—缺氧环境为主; Ni/Co值主要集中在7.0以上, 大量样品远大于7.0, 最高达22.92, 明确指示强缺氧环境; V/(V+Ni)值主要集中在0.75~0.95之间, 指示缺氧环境; 不同元素对于沉积环境反映的敏感度有关, 但综合分析来看, 结合发现沉积时期受挤压变形的黄铁矿提供的矿物学证据 (图4n), 可以认定打屋坝组在沉积期间即处于偏还原的环境。这种状态有效抑制了有机质的分解损耗, 为富有机质页岩的形成提供了关键保障。

前人研究表明, 黏土矿物可以以分子级的力将有机质固定在黏土矿物的表面或层间域^[6]; 也有人认为黏土矿物颗粒与有机质颗粒通过静电引力和机械缠绕作用, 结合成更大的絮状体或聚集体, 从而共同沉降, 促进有机质的富集^[7]。镜下观察发现, 有机质呈纺锤状分布在伊利石的粒间 (图9d~f), 未见其他黏土矿物与有机质共生, 反映了伊利石具有更高的结构稳定性、低渗透性以及保护有机质免受微生物和氧化损失的能力^[37]。值得注意的是, 处于海进环境的打屋坝组二段有机质含量低, 与黏土矿物含量的相关性较弱 (图2、3); 处于海退环境的打屋坝组一段黏土矿物与有机质呈现耦合富集关系 (图5)。打屋坝组一段氧化还原条件更为氧化, 这反映出在氧化条件下黏土矿物对有机质的保存作用更为强烈, 但即使是打屋坝组一段, 黏土矿物对有机质的富集仍未表现出绝对主导的控制性。

本研究区黏土矿物以伊利石为主, 虽然伊利石仍具备高比表面积但因层间 K^+ 固定膨胀性相对较低, 相对蒙脱石、伊蒙混层而言并非有机质富集最理想的载体^[6,13], 意味着有机质主要赋存于矿物外表面及成岩重组后的粒间孔隙(图9d, e)。此外, 受打屋坝组沉积时期复杂地质背景影响, 构造与气候共同驱动, 带动陆源碎屑输入、海洋初级生产力、氧化还原条件等因素持续变化, 致使黏土矿物无法成为有机质富集的唯一决定因素。综合来看, 这表明伊利石是有机质保存的必要载体而非充分原因。

该区打屋坝组黏土矿物含量呈现二段海进期高, 一段、三段含量低的变化规律, 而TOC含量呈现出一段高, 三段次之, 二段最低的变化规律。这一方面是因为有机质富集的物质来源与黏土矿物富集的物质来源存在差异性, 另一方面是因为高黏土含量实际上会稀释有机质, 导致TOC降低^[7]。与其他受高沉积速率和大量陆源碎屑输入控制的富黏土矿物地层不同, 打屋坝组主要沉积于深水安静水体环境。成岩过程中, 长英质矿物经反风化作形成伊利石富集, 反风化的物质基础——长英质矿物, 为粒径小于 $10\ \mu m$ 的自生生物成因石英。另一方面, 打屋坝组二段气候更加湿热, 化学风化作用强烈, 大量硅酸盐矿物化学风化提供了 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 等元素, 不仅形成了次生黏土矿物, 也为反风提供了充沛的物质来源。这些因素综合导致了中段海进期黏土矿物的大量富集。

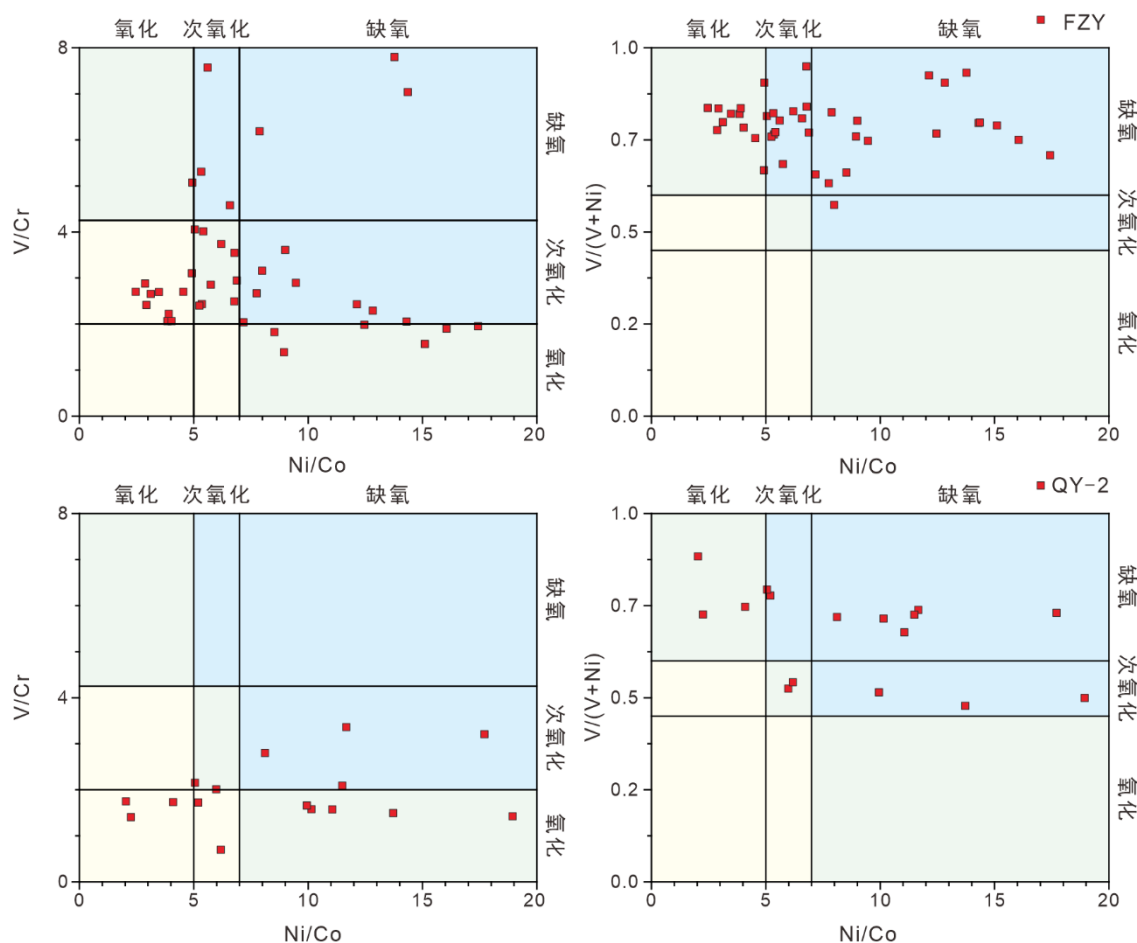


图11 FZY、QY-2样品氧化还原指标相关性图

Fig. 11. Correlation diagrams of redox indicators for samples from the FZY profile and Well QY-2

上述证据共同揭示了打屋坝组有机质与黏土矿物的协同富集模式: 在水深相对较浅的区域, 有机质营养物质源于陆源输入与海洋生物输入的共同贡献, 黏土矿物与有机质呈正相关; 当水体加深, 陆源物质输入急剧减少, 导致TOC含量降低, 而强烈的化学风化与反风化作催生黏土矿物大量集, 使

得本段 TOC 与黏土矿物含量相关性不明显；至三段沉积期，气候转为冰室气候，化学风化作用减弱，黏土矿物含量降低，有机质再度富集但富集程度不及沉积早期的一段（图12）。

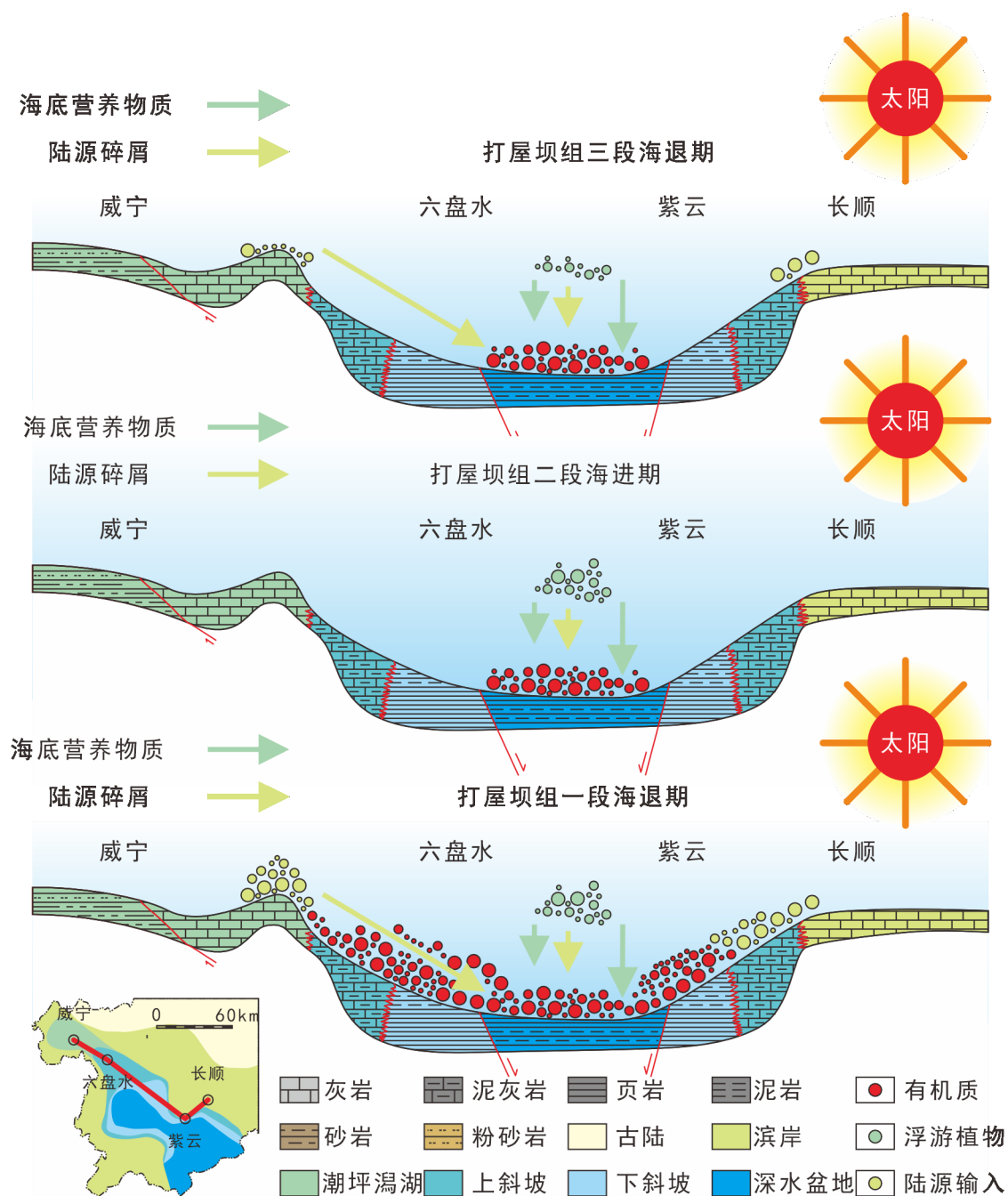


图12 黔西南早石炭世沉积模式图

Fig. 12. A model for sedimentary of the Early Carboniferous sedimentary rocks in the southwestern Guizhou

5 结论

1) 打屋坝组黑色页岩黏土矿物以伊利石为主，呈现碎屑输入、自生转化多成因特征。陆源碎屑黏土矿物经机械搬运沉积，表现出颗粒定向分布、挤压变形的特征；自生黏土矿物主要通过反风化作用形成，多以粒间充填或桥状结构产出。绿泥石作为造岩矿物风化转化的早期产物，常与黄铁矿、白云

石共生, 为次生伊利石的形成提供物质基础, 上述多成因机制共同构成了黏土矿物的富集体系。

2) 早石炭世气候变化是黏土矿物发育的核心环境驱动因素, 化学风化指数 (CIA) 与氧化还原指标共同记录了这一过程。打屋坝组整体沉积于缺氧的深水盆地环境; 沉积早期, 气候温暖湿润, 化学风化较弱, 绿泥石富集、伊利石含量相对较低; 打屋坝组二段显示, 气候炎热潮湿, 发生海进, 水体缺氧加剧, 强烈化学风化促使硅酸盐矿物分解, 推动绿泥石向伊利石转化, 同时, 发生反风化作用, 黏土矿物含量显著提升; 沉积晚期, 气候转冷, 化学风化减弱, 黏土矿物富集程度降低。

3) 黏土矿物与有机质的富集存在协同关联但主控因素各异。微观上, 有机质呈纺锤状赋存于伊利石外表面及伊利石成岩重组后的粒间, 伊利石的结构稳定性与低渗透性为有机质提供保护; 宏观上, 早石炭世湿热气候与热带森林发育为有机质富集提供充足的物质来源, 高古生产力与深水缺氧环境提供了有机质富集的有利条件。一段、三段水体较浅, 陆源输入较强, 虽然水体氧含量相对较高但在黏土矿物的保护作用下有机质依然发生了富集; 二段海进期水体加深, 陆源输入减少, 黏土矿物因强烈化学风化与反风化大量富集, 而有机质受物源供给不足与黏土稀释效应影响含量偏低, 二者相关性减弱。

致谢: 感谢审稿专家对本文提出的宝贵意见和建议。同时, 室内分析得到贵州大学施春华副教授的指导和帮助, 在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Arthur M A, Sageman B B. MARINE BLACK SHALES: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1994, 22: 499-551.
- [2] 张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. *天然气工业*, 2004, 24(7): 15-18, 131-132.
- [3] Pedersen T F, Calvert S E. Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks?[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(4): 454-466.
- [4] Ransom B, Kim D, Kastner M, et al. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(8): 1329-1345.
- [5] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(2/3): 81-115.
- [6] Zhao T X, Xu S, Hao F. Differential adsorption of clay minerals: Implications for organic matter enrichment[J]. *Earth-Science Reviews*, 2023, 246: 104598.
- [7] Liu B, Mastalerz M, Schieber J, et al. Organic matter enrichment in black shales: How important are clay minerals?[J]. *Organic Geochemistry*, 2025, 210: 105058.
- [8] Cai C, Cai J G, Liu H M, et al. Occurrence of organic matter in argillaceous sediments and rocks and its geological significance: A review[J]. *Chemical Geology*, 2023, 639: 121737.
- [9] 苑坤, 方欣欣, 王婷, 等. 贵州紫云地区打屋坝组成藏条件研究及有利区优选[J]. *中国地质调查*, 2022, 9(3): 11-22.
- [10] 蔡灵慧. 湘中南地区中奥陶统烟溪组黑色页岩沉积环境与有机质富集[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2023.
- [11] 李委员. 江西省富有机质页岩岩石学特征与页岩气富集[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
- [12] 施翌. 四川盆地仪陇-平昌地区侏罗系凉山组页岩储层特征及甜点预测[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2023.
- [13] Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. Mineral surface control of organic carbon in black shale[J]. *Science*, 2002, 295(5555): 657-660.
- [14] Kang Y, Zhu R K, Liu K Q, et al. Detrital and authigenic clay minerals in shales: A review on their identification and applications[J]. *Heliyon*, 2024, 10(20): e39239.
- [15] Kennedy M J, Lohr S C, Fraser S A, et al. Direct evidence for organic carbon preservation as clay-organic nanocomposites in a Devonian black shale; from deposition to diagenesis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 388: 59-70.
- [16] Ross D J K, Bustin R M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian - Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin[J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1/2): 1-19.
- [17] 何龙. 四川盆地东南缘五峰组—龙马溪组页岩有机质富集机制及沉积环境演化[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2020.
- [18] Meng D, Yankwa Djoko J N, Segura I P, et al. Clay activation: A review[J]. *Materials Today*, 2026, 92: 519-551.
- [19] Nayak K, Garzanti E, Lin A T, et al. Taiwan river muds from source to sink: Provenance control, inherited weathering, and offshore dispersal pathways [J]. *Sedimentary Geology*, 2022, 438: 106199.

- [20] Liu Y Z, Shi W Z, Hu Q H, et al. The mechanism of organic matter accumulation in the Archipelago marine sediments: Insights from the Middle Devonian Givetian mudstone with low TOC in the Youjiang Basin, South China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2024, 160: 106626.
- [21] Shao T B, Zhou Y, Cai Y F, et al. Detrital zircon U-Pb ages and Hf isotopes of Lower-Middle Devonian to Middle Jurassic sandstones in the Qinfang basin, southern South China block: Constraints on provenance and tectonic setting[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 204: 104578.
- [22] Liu S X, Wu C F, Li T, et al. Multiple geochemical proxies controlling the organic matter accumulation of the marine-continental transitional shale: A case study of the Upper Permian Longtan Formation, western Guizhou, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 56: 152-165.
- [23] 梅冥相, 马永生, 邓军, 等. 加里东运动构造古地理及滇黔桂盆地的形成: 兼论滇黔桂盆地深层油气勘探潜力[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 227-236.
- [24] 卢树藩. 贵州石炭系打屋坝组页岩气成藏规律及勘探选区研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [25] Wang E Z, Li M W, Ma X X, et al. Can clay-rich reservoirs in predominantly-freshwater lacustrine shale systems serve as primary exploration targets in low-medium maturity? A case study of the Triassic Yanchang Formation of the Ordos Basin[J]. *Petroleum Science*, 2025, 22(10): 3925-3938.
- [26] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A[J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/2/3): 65-82.
- [27] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.
- [28] Wedepohl K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1971, 8: 307-333.
- [29] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [30] Fedo C M, Nesbitt H W, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. *Geology*, 1995, 23(10): 921.
- [31] Algeo T J, Hong H L, Wang C W. The chemical index of alteration (CIA) and interpretation of ACNK diagrams[J]. *Chemical Geology*, 2025, 671: 122474.
- [32] 曹莹. 化学风化指标对华北二叠纪—三叠纪陆地风化及气候变化的指示意义[D]. 武汉: 中国地质大学, 2018.
- [33] Tosca N J, Johnston D T, Mushegian A, et al. Clay mineralogy, organic carbon burial, and redox evolution in Proterozoic oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(5): 1579-1592.
- [34] Han S J, Löhr S C, Abbott A N, et al. Authigenic clay mineral evidence for restricted, evaporitic conditions during the emergence of the Ediacaran Doushantuo Biota[J]. *Communications Earth & Environment*, 2022, 3: 165.
- [35] Baxter Grubb S M, Peacor D R, Jiang W T. Transmission electron microscope observations of illite polytypism[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1991, 39(5): 540-550.
- [36] 杨守业, 贾琦, 许心宁, 等. 海底反风化作用与关键元素循环[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2023, 43(3): 26-34.
- [37] Huang Z, Wang C Y, Yu Z J, et al. Consistency and environmental variability in mineral - organic interactions: The role of illite in organic carbon preservation in the northern South China Sea[J]. *Global and Planetary Change*, 2025, 253: 104983.
- [38] Yu W C, Algeo T J, Yan J X, et al. Climatic and hydrologic controls on upper Paleozoic bauxite deposits in South China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 189: 159-176.
- [39] 巩恩普, 黄文韬, 关长庆, 等. 石炭纪生物礁与晚古生代冰期的耦合关系[J]. *地质学报*, 2021, 95(6): 1671-1692.
- [40] 白卢恒. 中上扬子二叠统海相和海陆过渡相富含有机质页岩成因及源储系统差异性分析[D]. 武汉: 中国地质大学, 2024.
- [41] Zhang G J, Chen D Z, Huang K J, et al. Dramatic attenuation of continental weathering during the Ediacaran-Cambrian transition: Implications for the climatic-oceanic-biological co-evolution[J]. *Global and Planetary Change*, 2021, 203: 103518.
- [42] Yang Z Y, Sun Z M, Yang T, et al. A long connection (750 - 380 Ma) between South China and Australia: Paleomagnetic constraints[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220(3/4): 423-434.
- [43] Harris N. The deposition of organic-carbon-rich sediments : models, mechanisms, and consequences [M]. SEPM Society for Sedimentary Geology, 2005.
- [44] 熊聪慧, 黄璞, 王德明, 等. 华南板块古生代维管植物数据集[J]. *中国科学数据*, 2021, 6(1): 165-176.
- [45] 王军, 吴秀元. Cathaysiodendron(华夏木属)在甘肃靖远早石炭世的发现[J]. *自然科学进展*, 2004, 14(6): 709-712.
- [46] Xie G L, Shen Y L, Liu S G, et al. Trace and rare earth element (REE) characteristics of mudstones from Eocene Pinghu Formation and Oligocene Huagang Formation in Xihu Sag, East China Sea Basin: Implications for provenance, depositional conditions and paleoclimate[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 92: 20-36.
- [47] Böning P, Fröllje H, Beck M, et al. Underestimation of the authigenic fraction of Cu and Ni in organic-rich sediments[J]. *Marine Geology*, 2012, 323: 24-28.