

下扬子中二叠统孤峰组热液硅质岩地球化学约束及其意义

邹怡^{1,2}, 韦恒叶^{1,2}

1.西南石油大学地球科学与技术学院, 成都 610500

2.西南石油大学羌塘盆地研究院, 成都 610500

摘要 【目的】下扬子地区在中二叠世沉积了一套富含有机质的孤峰组黑色硅质岩, 热液硅质岩的分析可能是该区硅质岩与异常高有机质富集关系研究的关键, 进而为该区页岩气勘探提供理论依据。【方法】利用主量、微量和稀土元素地球化学结合岩相学特征分析安徽铜陵和巢湖地区孤峰组硅质岩的成因及其构造背景。【结果】巢湖地区孤峰组黑色薄层硅质岩中富含硅质海绵骨针以及放射虫, 而铜陵地区孤峰组青灰色硅质岩中几乎不含硅质生物, 由微晶石英组成。热液活动指标 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 、 Eu/Eu^* 、 $Al-Fe-Mn$ 三角图、 Lu_N/La_N 比值指示铜陵地区孤峰组青灰色硅质岩为热液成因, 巢湖地区孤峰组黑色薄层硅质岩为生物成因。微量和稀土元素 $La-Th-Sc$ 三角图以及 La/Sc 与 Ti/Zr 交汇图指示铜陵地区孤峰组沉积期为洋岛弧构造背景, 而巢湖地区为陆岛弧和主动大陆边缘背景。【结论】铜陵地区孤峰组硅质岩为原生热液硅质沉积, 是斜坡带活跃的构造裂隙活动带来的热液硅酸沉积而成。下扬子地区孤峰组黑色层状硅质岩虽然为生物成因, 但其硅的来源与斜坡带的热液活动有关。下扬子地区孤峰组富含有机质沉积可能与热液活动带来大量的营养物质造成浮游生物的繁盛有关。

关键词 孤峰组; 热液活动; 硅质岩; 下扬子地区; 中二叠世; 有机质富集

第一作者简介 邹怡, 女, 2000年出生, 硕士研究生, 沉积学与地球化学, E-mail: zouyiyi26@163.com

通信作者 韦恒叶, 男, 博士, 教授, 沉积学与地球化学, E-mail: hy.wei@swpu.edu.cn

中图分类号 P595 文献标志码 A

0 引言

我国华南地区中二叠统孤峰组地层是一套暗色硅质岩(或称为硅岩)夹页岩的沉积, 同时也是一个穿时的地层单位。在中扬子和上扬子地区孤峰组主要属于卡匹敦期(Capitanian)沉积^[1], 而在下扬子地区孤峰组的底部和顶部分别对应中二叠瓜德鲁普世的底和顶界线, 沉积时限为整个瓜德鲁普世^[2-3], 包括了罗德期、沃德期和卡匹敦期。相比中上扬子区在有限的台内盆地沉积的孤峰组硅质岩, 下扬子地区的黑色硅质岩分布很广, 涉及皖南、苏西、浙西北和部分赣北地区。如此大规模的黑色富有机质硅质岩是页岩气资源、沉积矿产(如锰矿)资源物质基础, 其硅质岩成因、沉积成岩过程与沉积环境控制了这些化石能源与矿产资源的形成与聚集, 开展基础沉积学的研究具有十分重要的意义。

下扬子地区孤峰组硅质岩自20世纪八九十年代以来受到了广泛的关注, 对孤峰组硅质岩

的成因与沉积环境已经有了较为成熟的认识。最初的研究从孤峰组的化石开始,认为孤峰组含大量的放射虫、海绵骨针化石^[4-6]和薄壳的腕足^[7],是一种典型的生物成因硅质岩,为上升流形成的沉积^[8]。早期对孤峰组的岩相和沉积相的研究认为,下扬子孤峰组硅质岩属于台地陆棚外带环境^[9],相当于威尔逊碳酸盐岩台地相模式中的斜坡和陆棚相。孤峰组层状硅质岩的沉积成岩过程被认为是硅质生物死亡后,硅质骨骼发生溶解,形成硅质生物软泥,成岩形成层状硅质岩^[10]。随后,对下扬子孤峰组硅质岩的地球化学分析得出关于硅质岩成因的两种观点,一种认为下扬子孤峰组层状硅质岩是热水沉积^[11],热泉喷出后海水硅酸浓度升高而沉淀,同时促使硅质生物的繁盛;另一种观点则认为孤峰组是典型的生物成因硅质岩,可能混有少量热水成因硅质岩^[12-13]。从古地理和构造背景上来看,下扬子地区孤峰组沉积时期属于华南板块陆内裂陷沉积阶段,形成于拉张裂陷的盆地环境中^[14]。下扬子孤峰组硅质岩沉积于东特提斯多岛洋环境^[15],信风带内特提斯洋东岸的洋流上涌^[16]、瓜德鲁普世早期的海侵以及断陷引发的海水加深形成孤峰组沉积早期的环境分异^[17],引发碳酸盐岩台地的消亡。形成了一个富含有机质的滞留缺氧硫化盆地^[18-19],这也是目前该区非常规油气勘探在孤峰组钻获页岩气的原因所在^[20]。

最近对巢湖地区孤峰组下部的泥岩和火山碎屑岩夹层的研究有了一些新的发现。高精度的锆石 U-Pb 同位素定年技术 CA-ID-TIMS 测试结果发现孤峰组底部正是中二叠瓜德鲁普世与早二叠乌拉尔世的分界线^[2]。针对孤峰组的火山灰开展地球化学分析认为,孤峰组沉积早期的火山活动与峨眉山幔柱无关,是小规模频繁的岛弧中-酸性岩浆活动的结果^[21]。进一步的分析认为下扬子孤峰组硅质岩沉积时期正是华夏板块由被动大陆边缘转变为古太平洋俯冲引起的主动大陆边缘的转折时期^[22]。基于这些新的古地理和大地构造背景的进展和发现,本文结合安徽铜陵浅颜色热液硅质岩的发现,开展详细的地球化学分析,重新审视下扬子地区孤峰组的硅质岩的成因和形成过程。

1 地质背景

中二叠世时期,华南地块是古特提斯洋东部的一个大型热带孤立地台(图1)^[18],台地内部主要发育浅滩碳酸盐岩浅海环境以及台内较深水硅质岩盆地环境。下扬子地区整体上处在华南地块的北部,位于江绍断裂带和郟庐断裂带之间,西北与华北地块相邻,东南与华夏板块相连,东北部延伸至黄海,以西为中上扬子地块。该区自显生宙以来经历了多个构造阶段和多旋回的盆地生成、发展、改造、叠加过程,形成了极富个性的构造格局^[23]。中二叠世期间,该区拗陷形成下扬子盆地,沉积了深水相的孤峰组黑色硅质岩^[24]。Wu *et al.*^[2]和

Zhang *et al.* [25] 分别对巢湖地区孤峰组底部和顶部地层进行了锆石 U-Pb 定年实验，获得了较为精确的年龄，较好地限定了孤峰组的沉积时间，也即孤峰组底部为中二叠世与早二叠世的界线，而孤峰组顶部与银屏组的界线为卡匹敦晚期。

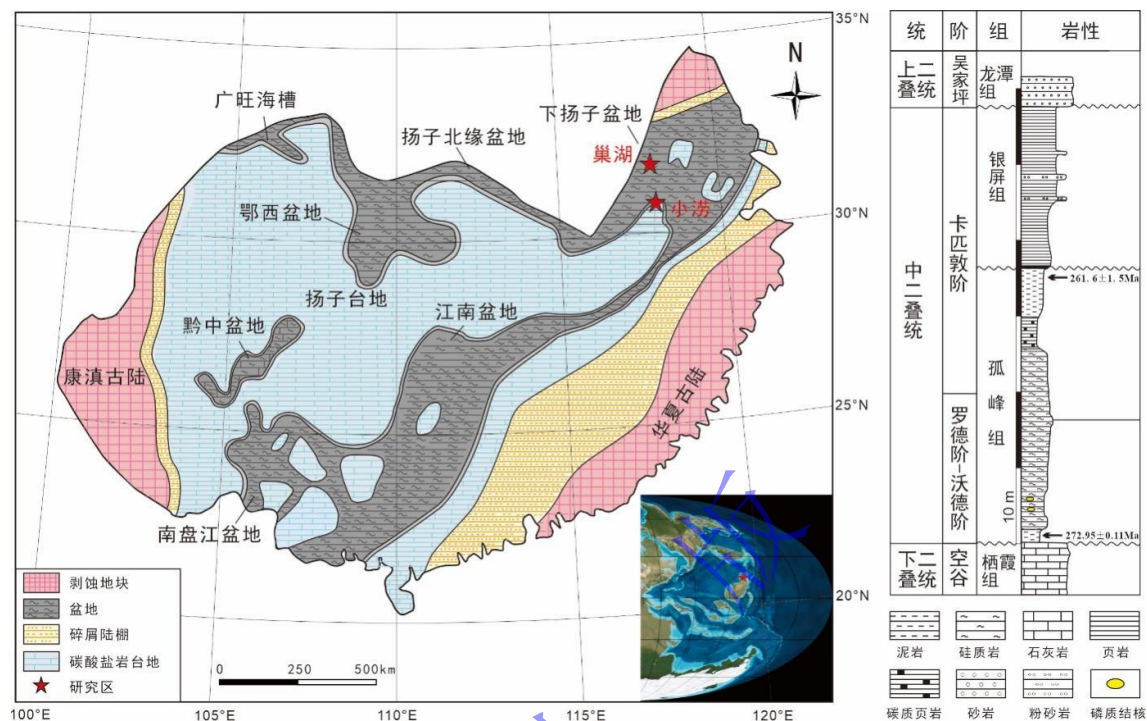


图 1 下扬子地区古地理^[28]与中二叠统地层综合柱状图

Fig.1 Paleogeography and stratigraphy of the Middle Permian in the Lower Yangtze Region

2 实验方法

主量元素的测定采用熔片法，在 X 射线荧光光谱仪（型号为 SHIMADZU SEQUENTIAL XRF-1800）进行测定。粉末样品经过马弗炉高温煅烧之后与混合溶剂高温熔融制作成玻璃片而测定。试验结果分析误差优于 1%。微量和稀土元素测定采用高分辨率电感耦合等离子质谱仪（型号 PE350D）测定。前处理采用稀盐酸、稀硝酸、氢氟酸以及高氯酸在烘箱高温高压溶解，在电热板进行近干蒸发消解，直至所有粉末全部溶解为溶液。加内标 AGV-2、BCR-2 和 BHVO-2，用 2% 的稀硝酸进行定量稀释后测定。所有的主量、微量和稀土元素的测定均是在中国地质大学（武汉）生物地质与环境地质国家重点实验室完成，其分析精度优于 5%。稀土元素采用澳大利亚后太古宙平均页岩（PAAS）进行标准化，Ce 异常值 Ce/Ce^* 计算公式为标准化后的 $Ce/(La+Pr)/2$ ，Eu 异常值 Eu/Eu^* 计算公式为标准化后的 $Eu/(Sm+Gd)/2$ 。

3 岩石学特征

巢湖剖面（25° 01'44"N，113° 44'18"E）为深水盆地沉积环境，依次出露早二叠世栖霞

组、中二叠世孤峰组、银屏组地层。栖霞组由灰色生物碎屑灰岩组成，有丰富的海百合、有孔虫、介形虫、腕足类及腹足类和双壳类，栖霞组和孤峰组呈不整合接触，表明存在沉积间断。孤峰组岩性为黑色薄层硅质岩夹页岩（图 2a），有机碳含量平均高达 6 wt.%^[26]，硅质岩中含丰富的硅质海绵骨针（图 2b）和放射虫（图 2c）。这些硅质骨骼生物以硅质海绵骨针为主，放射虫次之，且放射虫主要见于孤峰组的硅质岩的上部层段。银屏组由深灰色页岩组成，在风化作用下变成紫色、深灰色和白色的混合色。

铜陵小涝剖面（30° 56' 47" N, 118° 00' 52" E）为台地斜坡沉积环境，依次出露早二叠世栖霞组、中二叠世孤峰组，二者呈整合接触。剖面的孤峰组同样为硅质岩，根据形状分为两部分：下部地层为青灰色层状硅质岩，几乎不含页岩夹层（图 2d），局部含瘤状石灰岩结核，其内部含层状硅质岩（图 2e）；上部为灰色非层状硅质岩，其内部含深灰色早成岩硅质结核（图 2f）。小涝剖面孤峰组硅质岩镜下为微晶石英结构（图 2g），下部层状硅质岩在镜下发育水平纹层（图 2h）。孤峰组硅质岩局部发育角砾岩（图 2i），角砾颗粒内部发育早成岩硅质脉（图 2j）。位于孤峰组下部的青灰色层状硅质岩见少量硅质海绵骨针（图 2k），而位于孤峰组上部的灰色非层状硅质岩见较多的钙质生物例如绿藻中的裸海松藻属、钙扇藻属（图 2l, m）。整个孤峰组硅质岩中常见细小的钙质海绵骨针，在岩石中已经硅化为硅质（图 2n, o）。

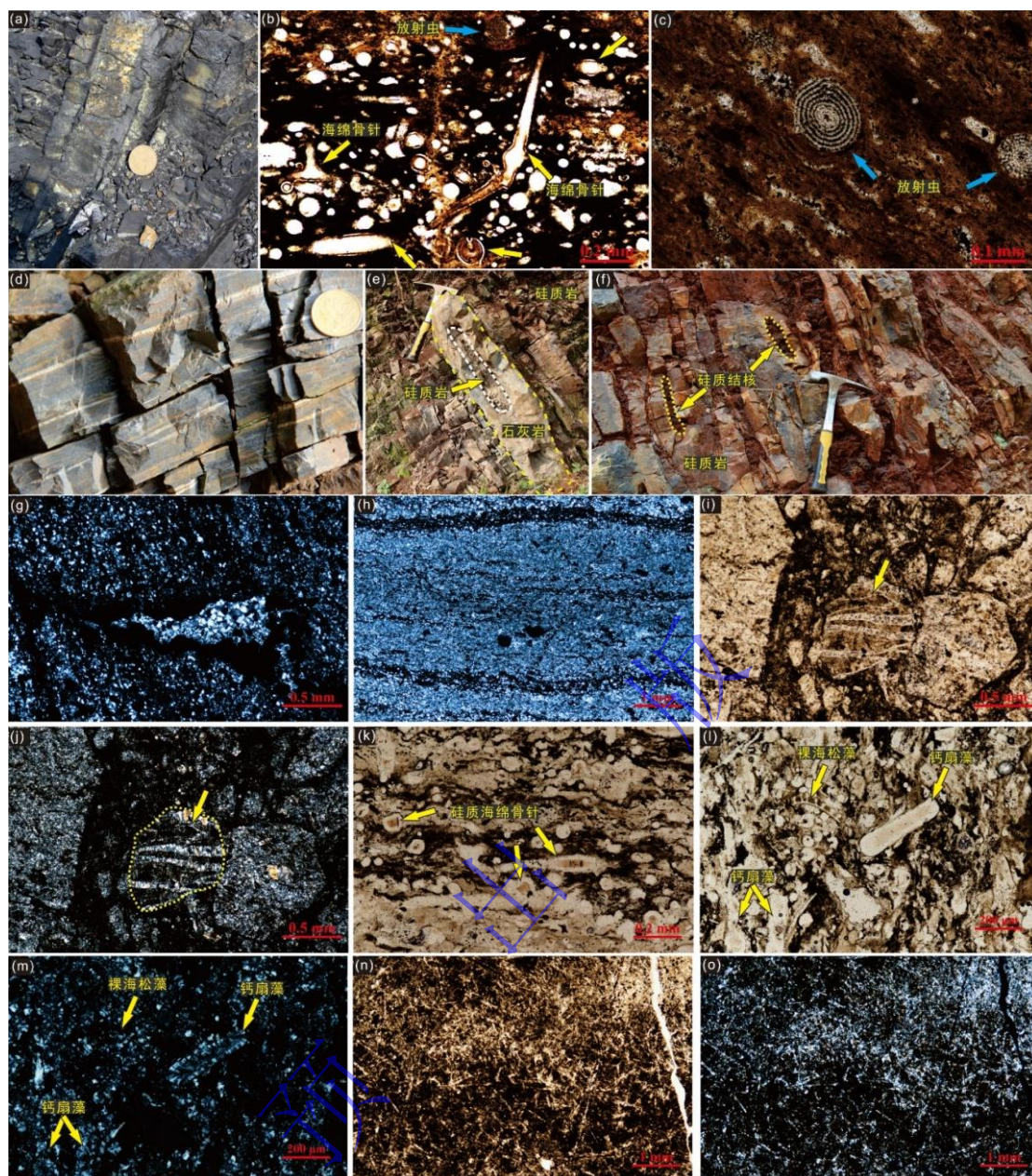


图 2 安徽巢湖和铜陵小枞剖面孤峰组岩相特征

(a) 巢湖孤峰组黑色薄层硅质岩；(b, c) 巢湖孤峰组黑色薄层硅质岩中富含硅质海绵骨针以及放射虫等硅质化石，单偏光；(d) 铜陵小枞剖面孤峰组青灰色薄层硅质岩；(e) 层状硅质岩中夹结核状石灰岩，该结核状石灰岩内部包含层状硅质岩；(f) 非层状硅质岩内部含早期硅质岩结核；(g) 层状硅质岩中矿物以微晶石英为主，正交偏光；(h) 硅质岩中的纹层，正交偏光；(i, j) 非层状硅质岩中的硅质角砾，分别为单偏光和正交偏光，角砾中发育早成岩不规则脉；(k) 层状硅质岩中部分样品含硅质海绵骨针，样品 XL23，单偏光；(l, m) 层状硅质岩中含大量的绿藻，样品 XL20，分别为单偏光和正交偏光；(n, o) 层状和非层状硅质岩中含大量的钙质海绵骨针在早成岩过程中被硅质交代，两个图像分别为单偏光和正交偏光

Fig.2 Petrologic characteristics of the Kuhfeng Formation in the Chaohu and Tongling sections. Anhui Province (a) black thin-bedded cherts of the Kuhfeng Formation at ChaoHu; (b, c) black thin-bedded cherts with abundant siliceous sponge spicules and siliceous fossils such as radiolaria, (-); (d) blue-grey thin-bedded cherts of the Kuhfeng Formation at XiaoLao; (e) bedded cherts interbedded with nodular limestone, the latter contains bedded cherts inside; (f) the interior of non-bedded cherts contains chert nodules during early diagenesis; (g) the minerals in bedded cherts are mainly microcrystalline quartz, (+); (h) lamination in cherts, (+); (i, j) siliceous breccia in non-bedded cherts, with irregular veins of early diagenetic rocks developed within the breccia, (-)(+); (k) bedded

cherts with abundant sponge spicules, Sample XL23, (-); (l, m) bedded cherts with a large amount of green algae, Sample XL20, (-)(+); (n, o) bedded and non-bedded cherts contain a large amount of calcareous sponge spicules that were replaced by siliceous rocks during early diagenesis, (-)(+)

4 元素地球化学实验结果

巢湖剖面孤峰组下部泥岩段和磷质结核段的二氧化硅含量介于 45%~72% (表 1), 硅质泥岩至泥质硅质岩; 而孤峰组中部和上部的三个段(下放射虫硅质岩段、海绵—放射虫硅质岩段、上放射虫硅质岩段)的二氧化硅含量很高, 介于 85%~94%, 是典型的硅质岩, 但具有少量的泥质含量。TOC 含量介于 0.48%~21.48%, 平均值为 4.52%^[26], Fe/Ti 比值介于 2.9~19.1, 平均值为 11.1; Al/(Al+Fe+Mn) 比值介于 0.37~0.81, 平均值为 0.64。微量元素 Sc 含量介于 1.48×10^{-6} ~ 13.2×10^{-6} , 平均值为 5.38×10^{-6} (表 2); Th 含量介于 0.57×10^{-6} ~ 9.17×10^{-6} , 平均值为 2.95×10^{-6} ; Ti/Zr 比值介于 7.7~32.3, 平均值为 20.4; La/Sc 比值介于 1.0~6.1, 平均值为 2.6。稀土元素 La 元素含量介于 2.2×10^{-6} ~ 71.8×10^{-6} , 平均值为 15.8×10^{-6} ; Eu 异常值 Eu/Eu* 介于 0.70~1.03, 平均值 0.89; 标准化后 Lu_N/La_N 比值介于 0.45~2.2, 平均值 1.23 (表 3)。

铜陵小涝剖面孤峰组硅质岩的二氧化硅含量很高, 为 96%~99% (表 4), 是很纯的硅质岩, 泥质含量极低。TOC 含量在 0.03%~0.66%, 平均值为 0.22%^[26], Fe/Ti 比值介于 16.4~46.7, 平均值为 30.6; Al/(Al+Fe+Mn) 比值介于 0.05~0.49, 平均值为 0.29。微量元素 Co、Ni、Cu、Cr、Ba 含量变化很大, 局部可高达几百甚至近千 ppm(表 5)。Sc 含量介于 0.9×10^{-6} ~ 10.1×10^{-6} , 平均值为 2.3×10^{-6} ; Th 含量介于 0.2×10^{-6} ~ 18.7×10^{-6} , 平均值为 1.3×10^{-6} ; La/Sc 比值介于 0.6~4.8, 平均值为 1.9; Ti/Zr 比值介于 16.2~97.2, 平均值为 52.9。铜陵小涝剖面稀土元素 La 含量介于 1.7×10^{-6} ~ 48.2×10^{-6} , 平均值为 7.3×10^{-6} ; Eu 异常值 Eu/Eu* 介于 0.66~1.37, 平均值 1.05; 标准化后 Lu_N/La_N 比值介于 0.63~2.77, 平均值 1.38 (表 6)。

表 1 巢湖剖面孤峰组主量元素特征 (wt.%)

Table 1 Major element data in the Kuhfeng Formation, Chaohu section (wt.%)

样品编号	CH05	CH10	CH15	CH20	CH25	CH30	CH35	CH40	CH45	CH50	CH55	CH60	CH65	CH70	CH75	CH80	CH85	CH90	CH95
SiO ₂	57.57	56.38	45.27	72.13	91.81	93.72	93.91	92.86	94.16	92.44	93.02	80.56	78.47	80.10	85.89	89.95	93.03	92.85	90.00
TiO ₂	0.63	0.38	0.43	0.38	0.06	0.05	0.08	0.12	0.05	0.05	0.05	0.16	0.22	0.19	0.14	0.10	0.09	0.12	0.20
Al ₂ O ₃	13.43	9.04	8.53	7.96	1.36	1.17	2.15	2.34	1.04	1.18	1.13	4.06	5.45	3.56	1.96	3.09	1.09	2.29	3.83
Fe ₂ O ₃	4.52	3.91	5.54	2.67	0.98	0.54	1.07	1.01	0.63	0.73	0.32	1.23	1.08	1.42	0.35	1.31	1.42	0.45	1.14
MnO	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.04	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.01
MgO	1.27	0.74	0.86	0.65	0.02	0.04	0.07	0.13	0.05	0.05	0.05	0.17	0.26	0.14	0.09	0.13	0.03	0.11	0.19
CaO	2.80	2.18	6.29	1.23	0.59	0.32	0.19	0.25	0.30	0.25	0.21	0.62	0.56	0.11	0.63	0.30	0.40	0.38	0.24
Na ₂ O	0.10	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K ₂ O	2.99	1.84	1.87	1.69	0.18	0.11	0.15	0.33	0.14	0.12	0.13	0.43	0.64	0.50	0.29	0.27	0.12	0.28	0.46
P ₂ O ₅	2.45	0.98	6.55	1.28	0.13	0.04	0.05	0.07	0.02	0.04	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03
LOI	14.66	25.04	27.16	11.59	5.21	3.76	2.40	3.23	3.91	4.76	5.48	13.19	15.17	16.44	12.65	4.44	4.00	3.82	3.95
Fe/Ti	8.38	12.01	15.04	8.20	19.07	12.61	15.62	9.83	14.71	17.05	7.47	8.98	5.73	8.73	2.92	15.30	18.42	4.38	6.66
Al/(Al+Fe+Mn)	0.69	0.64	0.54	0.69	0.50	0.62	0.60	0.64	0.56	0.55	0.73	0.71	0.79	0.65	0.81	0.64	0.37	0.79	0.72

表 2 巢湖剖面孤峰组微量元素特征 (×10⁻⁶)

Table 2 Minor element data in the Kuhfeng Formation, Chaohu section (×10⁻⁶)

样品	CH05	CH10	CH15	CH20	CH25	CH30	CH35	CH40	CH45	CH50	CH55	CH60	CH65	CH70	CH75	CH80	CH85	CH90	CH95
Sc	13.2	9.38	10.4	11.7	2.5	1.48	2.57	3.24	2.31	2.3	2.88	6.04	7.16	6.51	3.86	5.65	2.78	3.42	4.81
Cr	421	962	1282	674	298	121	136	394	245	216	213	855	802	769	402	413	75.1	267	169
Co	10.4	7.25	3.01	0.75	1.61	0.69	2.28	0.43	0.84	1.23	0.76	1.45	1.52	0.65	0.57	1.45	1.03	0.59	11.3
Ni	132	193	203	125	63.7	42.1	59.2	38.5	41.9	44.7	36.9	98.9	155	51.4	124	64	75.4	50.2	38.5
Cu	55.3	124	56.5	46.4	31.3	21.5	25.4	15.9	20.4	80.7	25.1	56.5	151	93.8	18	43.1	26.2	36.1	58.6
Th	9.17	6.32	6.15	7.62	0.79	0.57	1.36	1.49	0.91	0.73	0.63	2.33	4.09	3.07	2.1	1.85	1.82	2.14	2.98
Ba	204	175	441	167	42.8	57.6	63.9	36	30.7	27.8	25.6	40	98	69.6	85.8	105	127	117	110
La/Sc	2.3	3.1	2.9	6.1	1.6	1.5	2.1	2.1	1.5	2.3	1.1	2.1	3.2	2.6	4.4	1.0	3.4	2.6	3.1
Ti/Zr	32.3	20.5	32.1	18.5	13.2	31.5	24.5	31.8	21.3	20.1	24.6	24.5	16.4	15.0	13.3	9.6	7.7	17.9	13.7

表3 巢湖剖面孤峰组稀土元素特征 ($\times 10^{-6}$)Table 3 Rare-earth element (REE) data in the Kuhfeng Formation, the Chaohu section ($\times 10^{-6}$)

样品编号	CH05	CH10	CH15	CH20	CH25	CH30	CH35	CH40	CH45	CH50	CH55	CH60	CH65	CH70	CH75	CH80	CH85	CH90	CH95
La	30.2	29.3	30.1	71.8	3.94	2.19	5.48	6.92	3.56	5.31	3.03	12.7	22.6	17.1	16.9	5.76	9.41	9.05	15.1
Ce	53.3	36.7	43.8	109	5.74	3	7.37	11	5.28	7.3	4.32	18	46.2	34	33.1	12.3	19.1	14.7	25.4
Pr	6.86	5.69	6.45	11.9	0.93	0.49	1.18	1.65	0.91	1.18	0.72	2.76	5.01	3.75	3.44	1.44	1.8	2.11	3.05
Nd	27.2	22.6	25.9	41.7	3.72	1.96	4.7	6.13	3.67	4.64	2.92	10.5	18.6	14.1	12.6	5.71	5.78	7.91	10.4
Sm	5.27	4.56	5.27	6.49	0.69	0.41	0.91	1.09	0.63	0.97	0.62	1.86	3.04	2.51	1.96	1.37	0.8	1.18	1.27
Eu	1.07	0.97	1.15	1.01	0.14	0.096	0.19	0.2	0.12	0.19	0.13	0.35	0.41	0.39	0.34	0.28	0.15	0.22	0.25
Gd	5.21	5.12	5.43	5.81	0.77	0.46	1.07	1	0.6	1.11	0.63	1.92	2.53	1.97	1.85	1.42	0.78	1.11	1.55
Tb	0.78	0.82	0.81	0.7	0.12	0.07	0.16	0.14	0.085	0.17	0.091	0.29	0.38	0.3	0.24	0.22	0.11	0.17	0.23
Dy	4.58	5.28	4.81	3.54	0.83	0.42	1.06	0.8	0.49	1.12	0.54	1.75	2.47	1.88	1.34	1.33	0.65	1.04	1.49
Ho	0.89	1.1	0.95	0.67	0.19	0.086	0.23	0.16	0.1	0.23	0.1	0.36	0.52	0.41	0.29	0.27	0.15	0.22	0.33
Er	2.61	3.37	2.74	2.09	0.61	0.25	0.7	0.48	0.3	0.68	0.32	1.09	1.61	1.22	0.9	0.8	0.53	0.71	1.07
Tm	0.39	0.51	0.39	0.33	0.095	0.035	0.1	0.071	0.046	0.098	0.047	0.16	0.25	0.19	0.13	0.13	0.096	0.12	0.17
Yb	2.62	3.42	2.46	2.35	0.64	0.25	0.64	0.44	0.29	0.63	0.3	1.12	1.66	1.25	0.89	0.86	0.71	0.76	1.14
Lu	0.4	0.54	0.38	0.37	0.1	0.035	0.1	0.07	0.044	0.097	0.047	0.18	0.24	0.19	0.14	0.13	0.11	0.12	0.18
Eu/Eu*	0.96	0.94	1.01	0.77	0.90	1.03	0.89	0.90	0.92	0.85	0.98	0.87	0.70	0.83	0.84	0.94	0.89	0.90	0.82
Lu _N /La _N	1.15	1.60	1.10	0.45	2.20	1.39	1.58	0.88	1.07	1.59	1.35	1.23	0.92	0.96	0.72	1.96	1.01	1.15	1.03

表 4. 铜陵小涝剖面孤峰组主量元素 (wt.%)

Table 4 Major element data in the Kuhfeng Formation, Xiaolao section (wt.%)

样品编号	XL05	XL10	XL15	XL20	XL25	XL30	XL35	XL40	XL45	XL50	XL55	XL60	XL65	XL70	XL75	XL80	XL85	XL90
SiO ₂	58.20	4.10	96.39	96.7	97.23	97.89	97.09	96.88	97.18	96.55	96.96	97.83	97.86	98.7	98.57	98.51	98.08	98.37
TiO ₂	<0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	12.53	0.13	0.21	0.69	0.76	0.47	0.67	0.57	0.55	0.99	0.9	0.46	0.58	0.26	0.34	0.29	0.67	0.42
TFe ₂ O ₃	4.77	0.35	0.8	0.42	0.81	0.97	1.05	0.47	1.01	1.41	1.06	1.02	0.42	0.8	0.79	0.85	0.46	0.78
MnO	5.71	1.40	0.13	0.13	0.17	0.13	0.13	0.09	0.19	0.17	0.08	0.1	0.04	0.12	0.09	0.12	0.11	0.09
MgO	4.51	2.33	0.2	0.07	0.08	0.04	0.09	0.1	0.08	0.06	0.09	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.05	0.03
CaO	<0.01	43.79	1.12	0.42	0.13	0.15	0.22	0.4	0.17	0.09	0.04	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.11	0.07
Na ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K ₂ O	3.64	0.05	0.07	0.1	0.08	0.06	0.08	0.1	0.08	0.13	0.21	0.06	0.1	0.04	0.06	0.05	0.07	0.05
P ₂ O ₅	4.04	0.04	0.05	0.17	0.02	0.06	0.02	0.05	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01
LOI	8.55	47.79	1.37	1.05	0.59	0.57	0.95	1.15	0.74	0.92	0.99	0.65	0.87	0.36	0.4	0.46	0.73	0.46
总计	102	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mn	4.42	1.08	0.10	0.10	0.13	0.10	0.10	0.07	0.15	0.13	0.06	0.08	0.03	0.09	0.07	0.09	0.09	0.07
Al	6.63	0.07	0.11	0.37	0.40	0.25	0.35	0.30	0.29	0.52	0.48	0.24	0.31	0.14	0.18	0.15	0.35	0.22
Fe	3.34	0.25	0.56	0.29	0.57	0.68	0.74	0.33	0.71	0.99	0.74	0.71	0.29	0.56	0.55	0.60	0.32	0.55
Fe/Ti		17.51	46.71	16.35	31.53	37.75	40.87	18.29	39.31	41.16	30.94	39.70	16.35	31.14	30.75	33.08	17.90	30.36
Al/(Al+Fe+Mn)	0.46	0.05	0.14	0.48	0.37	0.24	0.30	0.43	0.25	0.32	0.37	0.24	0.49	0.17	0.22	0.18	0.47	0.27

表 5 铜陵叶山小涝剖面孤峰组微量元素含量表 ($\times 10^{-6}$)Table 5 Minor element data in the Kuhfeng Formation, Xiaolao section ($\times 10^{-6}$)

样品	XL05	XL10	XL15	XL20	XL25	XL30	XL35	XL40	XL45	XL50	XL55	XL60	XL65	XL70	XL75	XL80	XL85	XL90
Sc	10.1	1.55	2.26	2.27	0.92	1.71	1.79	1.66	2.05	2.33	2.14	1.81	1.97	1.89	1.59	1.22	1.47	3.45
Cr	226	9	57	39	353	94	72	30	76	83	72	64	27	65	69	63	11	60
Co	10.2	3.31	1.39	115	18	1.27	1.66	136	1.47	1.93	1.66	1.31	163	1.45	0.89	1.21	167	0.96
Ni	199	47	16	48	903	7	11	55	11	16	14	9	62	12	6	6	68	5
Cu	57	2	4	8	37	6	7	11	14	12	8	7	9	6	6	5	7	5
Th	18.7	0.26	0.26	0.2	0.42	0.31	0.42	0.34	0.37	0.5	0.48	0.26	0.42	0.17	0.26	0.21	0.36	0.27
Ba	390	17	11	17	13	9	23	164	27	28	15	16	22	11	10	21	21	15
La/Sc	4.8	4.6	1.0	2.0	1.8	1.3	1.1	1.2	1.6	2.9	1.4	2.3	2.0	0.9	1.3	1.6	1.6	0.6
Ti/Zr		61.6	53.3	76.9	40.0	51.7	42.9	42.1	40.7	40.6	37.1	58.0	41.8	97.2	56.6	86.1	55.9	16.2

表 6 铜陵叶山小涝剖面孤峰组稀土元素含量表 ($\times 10^{-6}$)

Table 6 REE data in the Kuhfeng Formation, the Xiaolao section ($\times 10^{-6}$)

样品编号	XL05	XL10	XL15	XL20	XL25	XL30	XL35	XL40	XL45	XL50	XL55	XL60	XL65	XL70	XL75	XL80	XL85	XL90
La	48.2	7.19	2.36	4.59	1.67	2.16	1.91	2.04	3.35	6.7	3	4.17	3.94	1.74	2.1	1.94	2.37	1.98
Ce	80.7	4.14	1.56	3.73	2.37	2.52	2.65	2.45	2.81	3.82	3.2	1.76	4.89	2.33	2.77	2.12	2.45	1.63
Pr	10.4	0.86	0.4	0.85	0.36	0.58	0.55	0.51	0.63	1.49	0.76	0.9	0.94	0.34	0.46	0.43	0.54	0.47
Nd	42.7	3.36	1.6	3.46	1.58	2.6	2.58	2.36	2.61	5.91	3.11	3.48	3.7	1.3	1.81	1.7	2.29	1.88
Sm	9.12	0.6	0.29	0.69	0.4	0.7	0.66	0.6	0.58	1.3	0.79	0.78	0.83	0.31	0.41	0.39	0.54	0.39
Eu	1.29	0.14	0.061	0.15	0.092	0.16	0.15	0.19	0.14	0.29	0.19	0.17	0.2	0.074	0.097	0.094	0.12	0.084
Gd	9.31	0.72	0.34	0.81	0.46	0.77	0.71	0.69	0.59	1.22	0.78	0.69	0.83	0.31	0.43	0.36	0.55	0.35
Tb	1.47	0.11	0.045	0.12	0.078	0.13	0.12	0.12	0.093	0.19	0.14	0.11	0.16	0.055	0.075	0.061	0.085	0.054
Dy	8.94	0.74	0.28	0.74	0.48	0.83	0.77	0.77	0.59	1.15	0.92	0.64	0.95	0.34	0.49	0.39	0.53	0.33
Y	63.8	8.88	3	7.46	3.98	6.24	6.54	6.94	4.01	7.01	5.73	3.36	5.33	1.95	2.89	1.93	3.78	1.82
Ho	1.78	0.16	0.057	0.15	0.094	0.16	0.16	0.16	0.11	0.21	0.18	0.11	0.18	0.061	0.091	0.07	0.1	0.058
Er	5.18	0.49	0.15	0.42	0.27	0.44	0.45	0.44	0.32	0.58	0.5	0.31	0.49	0.17	0.26	0.2	0.28	0.16
Tm	0.75	0.065	0.02	0.06	0.037	0.063	0.067	0.061	0.046	0.081	0.075	0.045	0.075	0.025	0.039	0.03	0.042	0.023
Yb	4.67	0.4	0.12	0.34	0.23	0.38	0.43	0.37	0.29	0.51	0.49	0.3	0.45	0.16	0.26	0.2	0.27	0.15
Lu	0.7	0.061	0.017	0.051	0.033	0.054	0.061	0.054	0.043	0.074	0.069	0.038	0.065	0.021	0.035	0.027	0.038	0.021
Eu/Eu*	0.66	0.99	0.90	0.93	1.00	1.02	1.02	1.37	1.12	1.08	1.14	1.09	1.13	1.12	1.08	1.18	1.03	1.07
Lu _N /La _N	1.26	0.74	0.63	0.96	1.72	2.17	2.77	2.30	1.11	0.96	2.00	0.79	1.43	1.05	1.45	1.21	1.39	0.92

5 硅质岩成因及其意义

5.1 硅质岩成因

Al 和 Ti 共同出现在铝硅酸盐矿物相中, 是指示陆源输入的良好指标; 而铁一般富集于洋中脊富金属沉积物中, 是指示热液活动输入的优质参数^[27]。Adachi *et al.*^[28]通过统计现代海洋热液系统和正常生物成因的硅质岩制作了 Al-Fe-Mn 三角图版, 以区分热液和非热液成因的硅质岩。海相沉积物中 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值也被用于测量热液活动对沉积物沉积的贡献^[29]。他们认为东太平洋洋脊热液的沉淀物中 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值低至 0.01, 而半远洋硅质岩沉积物中该比值为 0.60。热液的影响越强, $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值越低, 热液的影响越弱, 该比值则越高^[28]。安徽巢湖平顶山剖面 and 铜陵小涝剖面的孤峰组硅质岩的 Al-Fe-Mn 三角图表明, 巢湖平顶山剖面孤峰组硅质岩为非热液成因硅质岩, 而铜陵小涝剖面孤峰组硅质岩大部分样品均为热液成因 (图 3)。这些结论与沉积物岩相特征吻合, 巢湖平顶山剖面孤峰组硅质岩中富含硅质海绵骨针以及放射虫 (图 2a~c), 说明硅质岩为生物成因, 而不是热液成因; 铜陵小涝剖面硅质岩为青灰色层状和非层状, 几乎不含硅质生物, 以微晶石英为主要矿物 (图 2d~h), 这从侧面上也支持了热液成因, 而非生物成因。

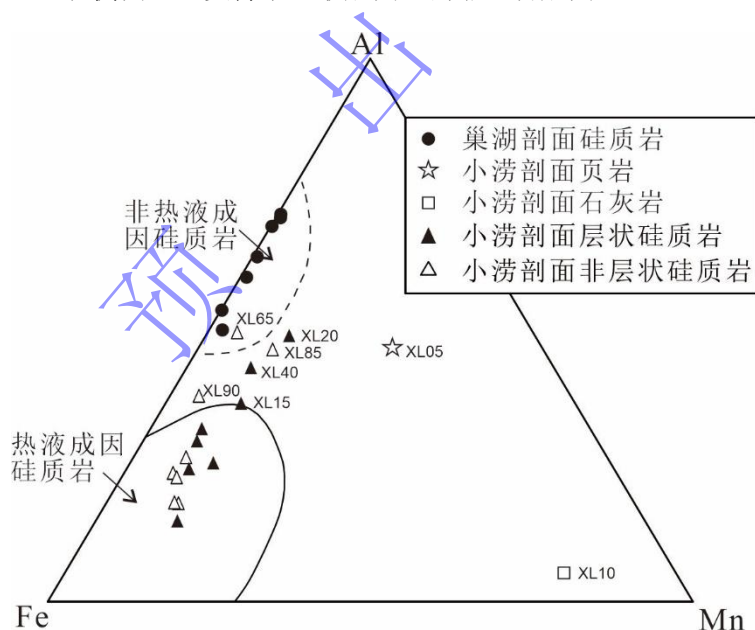


图 3 安徽巢湖平顶山和铜陵叶山小涝剖面孤峰组硅质岩 Al-Fe-Mn 三角图解 (据文献[28])

Fig.3 Al-Fe-Mn diagram of the Kuhfeng Formation in the Pingdingshan, Chaohu and Xiaolao, Tongling sections (after reference[28])

巢湖平顶山剖面孤峰组硅质岩的 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值大部分大于 0.6, 仅在孤峰组下部的下硅质岩段中出现小于 0.6 的样品 (图 4), 说明巢湖地区在孤峰组硅质岩沉积早期可能会受到热液作用的影响。除了巢湖地区, 夏邦栋等^[11]对繁昌桃冲、泾县昌桥三个地区的孤峰

组黑色层状硅质岩样品 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 分析同样指示存在热液作用的影响。这说明下扬子地区黑色层状硅质岩虽然表面上是生物成因，但其硅的来源很可能与热液活动有关。巢湖剖面孤峰组硅质岩部分样品较高的 Fe/Ti 比值与铜陵小滂剖面的样品接近（表 1，4）也支持了这一结论。这是因为当沉积物经历了热液活动的输入，其 Fe/Ti 比值较高^[28]。

稀土元素 Eu 的异常也同样可以指示硅质岩的热液活动特征。由于稀土元素在海水中一般为 III 价态的离子形式存在，而 Eu 除了 Eu^{3+} ，还存在一个 Eu^{2+} 离子。这种特殊价态的存在，致使 Eu 常常出现异常的特征值。在岩浆活动过程中， Eu^{3+} 常常被还原为 Eu^{2+} ，后者的离子半径更大，比其周围的稀土元素半径均比较大，进而出现分馏特征^[30]。 Eu 的还原现象常出现在洋中脊的热液系统中^[31]。在强烈还原环境中， Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} ，其离子半径与 Ba^{2+} 离子半径类似，经常被重晶石吸附而沉淀下来^[30]。在热液系统中， Eu 常常产生分馏而形成 Eu 的正异常^[31]，这是因为结晶化学的亲缘性致使还原形成的 Eu^{2+} 常常被长石或其他矿物结合而形成 Eu 的分馏^[32]，造成 Eu 的富集。洋中脊热液流体的上覆海水中 Eu 的正异常最为明显，其 Eu/Eu^* 比值可高达约 10^[33]，洋中脊附近的硅质岩中 Eu/Eu^* 比值随着远离洋中脊由 1.35 逐渐下降至 1.02^[34]。远离热液喷口 25 km（或 100 km）以后指示热液活动的 Eu 正异常信号基本上不再保存下来，虽然热液的对区域性的海水影响仍然存在^[34]。巢湖平顶山剖面孤峰组硅质岩的 Eu/Eu^* 值大部分小于 1.0（表 3），仅在孤峰组下部的下硅质岩段中出现少量样品的 Eu/Eu^* 接近 1.0（图 4，5），这同样说明巢湖地区孤峰组硅质岩为非热液成因，但下部硅质岩段可能受到热液作用微弱的影响，但由于远离热液喷口，其 Eu 的正异常无法保存下来。而铜陵小滂剖面的 Eu/Eu^* 值大部分大于 1.0，最高可达 1.4（表 6），且孤峰组上部的非层状硅质岩段比下部的层状硅质岩段 Eu 正异常更为明显（图 4，6）。这说明小滂剖面离热液喷口很近，保存了热液系统中 Eu 的正异常信号，为典型的热液硅质岩沉积。

在正常的海水中，由于重稀土比重稀土具有更强的无机络合作用而表现为更稳定的流体化学行为^[35-36]，因此轻稀土比重稀土更容易从海水中被清除，从而在海水的稀土元素配分模式图中显示轻稀土亏损的特征^[30]。洋盆的热液流体具有轻稀土富集的特征^[33]，在洋中脊热液将海水中大量的轻稀土吸收导致其周围海水具有轻稀土亏损的特征。因此在洋中脊的硅质岩中，由于硅质岩主要吸附海水或者被热液改造过的海水的稀土元素，硅质岩稀土元素配分模式显示明显的轻稀土亏损的特征，此时 Lu_N/La_N 比值高达 3^[37-38]。随着远离洋中脊，沉积物中 Lu_N/La_N 比值由 1.55 逐渐下降至 0.87，至正常的洋盆则下降为 0.37^[34]。而在开放的大陆边缘海环境中，轻稀土被清除出海水而显示出轻稀土亏损的特征，此时沉积物中 Lu_N/La_N 比值又升高至 1.10 左右^[34]。巢湖平顶山剖面孤峰组硅质岩中 Lu_N/La_N 比值主要分布在 1.2 左

右, 仅在下部硅质岩段中出现部分高 Lu_N/La_N 比值的样品 (表 3), 同时稀土元素配分曲线同样表明没有存在明显的轻稀土亏损的特征 (图 4, 5)。但铜陵小涝剖面的孤峰组硅质岩中 Lu_N/La_N 比值普遍较高, 最高接近 3.0, 平均值达 2.3 (表 6), 存在明显的轻稀土亏损的特征 (图 4, 6), 这也说明小涝剖面孤峰组硅质岩很可能为热液成因。

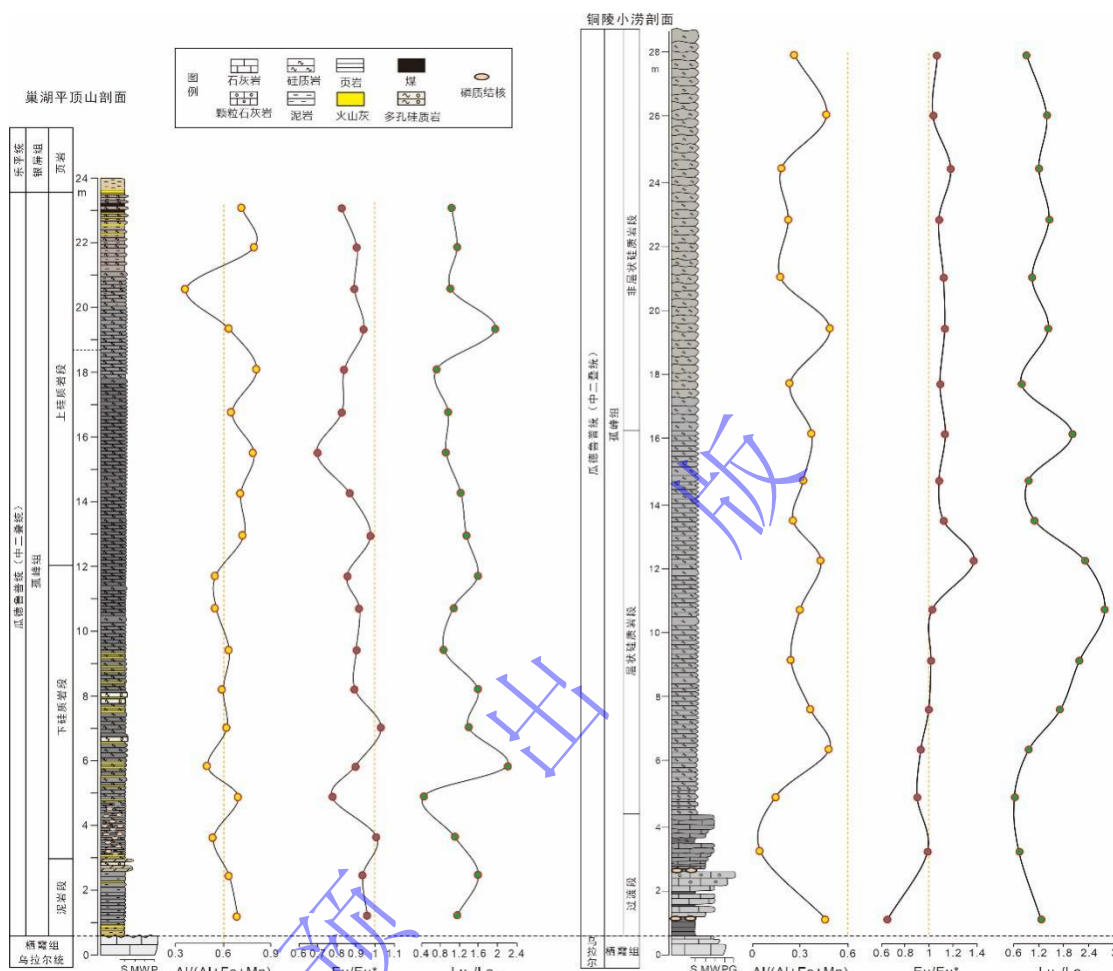


图 4 安徽巢湖平顶山剖面以及铜陵小涝剖面孤峰组硅质岩热液指标垂向变化曲线图

Fig.4 Chemostratigraphic profiles for the hydrothermal proxies in the Kuhfeng Formation in the Pingdingshan, Chaohu and Xiaolao, Tongling sections in Anhui Province

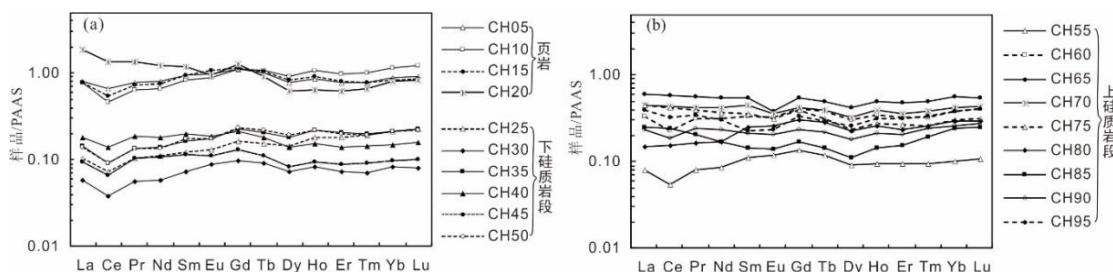


图 5 安徽省巢湖平顶山剖面孤峰组硅质岩稀土元素配分曲线

(a) 下部硅质岩段; (b) 上部硅质岩段

Fig.5 Post Archean Australian Shale (PAAS)-normalized REE pattern of the Kuhfeng Formation in the Pingdingshan, Chaohu section

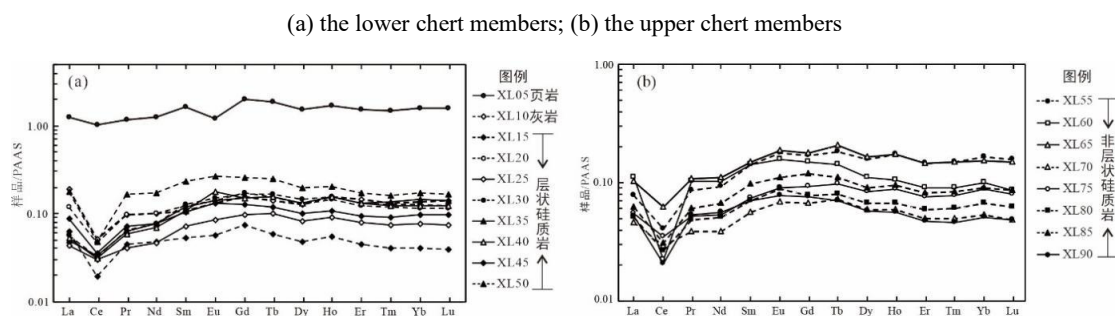


图 6 安徽省铜陵小涝剖面孤峰组稀土元素配分曲线

(a) 下部层状硅质岩; (b) 上部非层状硅质岩

Fig.6 PAAS-normalized REE pattern of the Kuhfeng Formation in the Xiaolao, Tongling section

(a) the lower bedded chert members ; (b) the upper nodular chert members

5.2 硅质岩的沉积构造背景

上述热液硅质岩的形成可能与下扬子区特定的构造背景有关。某些惰性微量元素能指示物源构造背景，例如元素 La、Zr、Ce、Nd、Y、Hf、Nb、Ti、Sc、Th 由于在沉积过程中迁移度较低以及海水居留时间较短，可以用于约束物源和构造背景^[39]。在风化和搬运过程中，这些元素被定量地搬运到碎屑沉积岩中，因而能指示母源的信号^[40]。La-Th-Sc 三角图能区分不同的构造背景。洋岛弧样品往往展示较高的 Sc 含量以及较低的 La/Sc 比值（平均为 0.55 ± 0.2 ），大陆边缘样品往往展示较高的 La 含量以及较高的 La/Sc 比值（ $La/Sc=4$ ），而陆岛弧样品则处于上述两种环境的中间，表现为中等的 La/Sc 比值（平均值为 0.8 ± 0.3 ）^[41]。该图能区分古生代洋和陆岛弧环境，但难于区分主动大陆边缘和被动大陆边缘。La/Sc 与 Ti/Zr 的交汇图则可以区分大陆边缘的构造背景。洋岛弧样品以 Ti/Zr 比值大于 40 以及 La/Sc 比值大于 1 为特征；陆岛弧样品一般以 Ti/Zr 比值为 10~35 以及 La/Sc 比值为 1~3 为特征；主动大陆边缘样品以较高的 La/Sc 比值（3~6）与陆岛弧样品相区分；被动大陆边缘样品以 Ti/Zr 比值小于 10 以及较高的 La/Sc 比值（3~9）与其他构造背景样品相区分^[41]。巢湖平顶山剖面和铜陵小涝剖面孤峰组硅质岩均不属于被动大陆边缘构造属性，巢湖平顶山孤峰组反映陆岛弧和主动大陆边缘的构造属性（图 7a），而铜陵小涝剖面孤峰组反映洋岛弧构造背景（图 7b）。主动大陆边缘和洋岛弧构造环境中热液活动较为常见，这从构造上解释了铜陵小涝孤峰组热液硅质岩存在的成因，以及巢湖地区孤峰组硅质岩部分样品保留微弱的热液活动信号的原因。

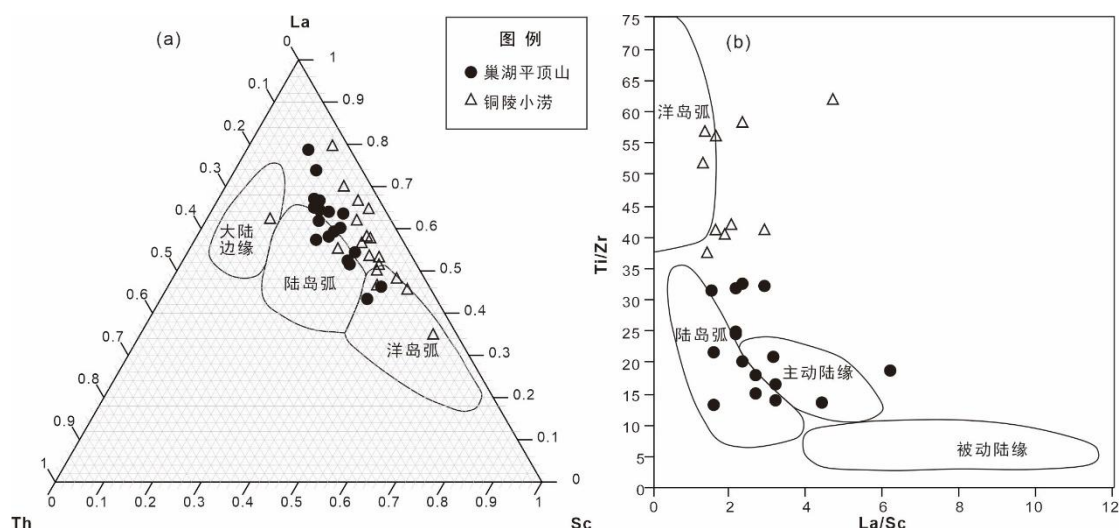


图7 安徽巢湖平顶山剖面以及铜陵小涝剖面孤峰组硅质岩构造背景指示图(底图据文献[41])

(a) La-Th-Sc 三角图; (b) La/Sc 与 Ti/Zr 交会图

Fig.7 Indicative tectonic setting maps of Kuhfeng cherts in the Pingdingshan, Chaohu and Xiaolao, Tongling sections in Anhui Province (base map after reference [41])

(a) La-Th-Sc diagram; (b) cross-plot between La/Sc and Ti/Zr

5.3 下扬子孤峰组热液硅质岩的意义

前文分析表明,铜陵地区孤峰组青灰色层状和非层状硅质岩均为明显的热液成因。层状硅质岩内部发育结核状石灰岩,后者内部含薄板状硅质岩(图2e),表明硅质岩为原生沉积作用形成,而不是交代成因。局部发育的角砾状硅质岩的砾石成分为含石英脉的硅质岩(图2i, j),反映砾岩形成时其砾石为半固结的硅质岩,同样指示了硅质岩的原生沉积成因。非层状硅质岩内部含大量的钙质生物如绿藻的裸海松藻属、钙扇藻属以及钙质海绵骨针等(图2l~o),表明热液硅质岩沉积时期混有较多的钙质骨骼生物化石,但硅质岩中的二氧化硅成分最低为96wt.%(表4),说明这些骨骼在成岩过程中全部被交代形成了硅质,其镜下正交偏光特征均为微晶石英结构也支持了这一点(图2)。青灰色—灰色非层状硅质岩内部含深灰色硅质结核反映了沉积时期热液硅质与钙质混积在成岩过程中交代钙质的同时在局部富有机质内部形成了自生的硅质结核。同时,在热液硅质岩内部富含绿藻、钙质海绵骨针等底栖钙质生物化石说明铜陵地区附近的热液活动并没有对海水化学产生显著的影响,底栖生物的活动没有受到太大的威胁,热液活动带来的还原性物质可能无法改变海水的氧化还原条件。从这一点上看,热液活动地质事件难以从形成缺氧环境的方式引发有机质的富集。

巢湖平顶山地区距离铜陵小涝地区直线距离约80 km,远离热液喷口,其黑色薄层硅质岩的沉积虽然很难保存热液活动的信号,但很可能会受到热液带来的硅的影响。巢湖平顶山孤峰组硅质岩中Eu异常以及 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 中微弱的热液信号也证实了这一点。说明位于江南台地斜坡环境(如铜陵与池州一带)中的热液活动带来大量的硅质可能是下扬子地区孤

峰组沉积丰富的黑色薄层硅质岩的主要原因。但是, 孤峰组黑色硅质岩中异常高的有机质富集^[26]与热液活动是否有关? 从构造上看, 下扬子盆地周边斜坡环境中主动大陆边缘与洋岛弧性质的构造活动形成频繁的热液活动, 为下扬子海带来大量的营养物质, 构造裂陷形成的较深水下扬子盆地^[10]是汇聚营养物质的优质古地理场所, 从理论上讲热液可能是该区孤峰组富有机质的主要原因之一。但目前还没有相关的证据证明这一点, 而且热液活动频繁的小涝剖面有机碳含量并不高^[18], 这可能与其较浅水且水动力条件较强的上斜坡环境不利于有机质保存有关, 有机质含量的高低不能真实反映热液带来营养水平。此外, 巢湖地区营养物质的汇聚也可能来自周围古陆例如华夏古陆或苏北地区的古陆, 以及洋流上涌^[16]和多个火山灰层^[2]指示的火山活动。

6 结论

安徽铜陵地区孤峰组青灰色硅质岩为热液成因, 矿物呈微晶石英结构, 是由热液带来的硅酸原生沉积而成, 混有部分钙质生物化石沉积。铜陵地区距离热液喷口较近(小于 25 km), 其孤峰组硅质岩保存显著的热液地球化学信号。铜陵地区位于江南浅水台地与下扬子盆地之间的过渡带斜坡环境, 因而下扬子地区中二叠世斜坡环境中可能存在频繁的热液活动。巢湖地区孤峰组黑色薄层硅质岩为典型的生物成因硅质岩, 含丰富的硅质海绵骨针和放射虫, 但部分层段硅质岩中元素地球化学仍然记录微弱的热液活动信号。这表明巢湖地区的黑色薄层硅质岩虽然为生物成因, 但其硅质的最终来源可能是附近的热液活动, 只是由于与热液喷口存在一定的距离(如大于 25 km), 导致其热液信号的地球化学记录较为微弱。据此, 下扬子地区中二叠统孤峰组普遍黑色硅质岩的硅来源可能与其盆地周围斜坡环境的热液活动有关。同时下扬子盆地周围频繁的热液活动可能会给盆地带来大量的营养物质, 造成该区孤峰组异常高有机质富集。

致谢 感谢评审专家以及编辑提出建设性的评审意见。野外露头剖面样品的采集得到了张璇、唐瞻文、耿梓傲、江增光以及东华理工大学王安东副教授的帮助, 在此一并致谢。

参考文献 (References)

- [1] Ma Q F, Feng Q L, Caridroit M, et al. Integrated radiolarian and conodont biostratigraphy of the Middle Permian Gufeng Formation (South China)[J]. *Comptes Rendus Palevol*, 2016, 15(5): 453-459.
- [2] Wu Q, Ramezani J, Zhang H, et al. Calibrating the Guadalupian series (Middle Permian) of South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 466: 361-372.
- [3] Wu Q, Ramezani J, Zhang H, et al. High-precision U-Pb zircon age constraints on the Guadalupian in West Texas, USA[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 548: 109668.
- [4] 盛金章, 王玉净. 南京龙潭孤峰组的放射虫化石[J]. *古生物学报*, 1985, 24(2): 171-180. [Sheng Jinzhang, Wang

- Yujing. Fossil radiolaria from Kufeng Formation at Longtan, Nanjing[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 1985, 24(2): 171-180.]
- [5] 王汝建. 南京湖山地区孤峰组硅质岩中的放射虫化石[J]. *微体古生物学报*, 1993, 10(4): 459-468. [Wang Rujian. Fossil radiolarians from the Kufeng Formation, Hushan area, Nanjing[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 1993, 10(4): 459-468.]
- [6] 王玉净, 齐敦伦. 苏皖南部孤峰组放射虫动物群[J]. *微体古生物学报*, 1995, 12(4): 374-387. [Wang Yujing, Qi Dunlun. Radiolarian fauna of the Kuhfeng Formation in southern part of Jiangsu and Anhui provinces[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 1995, 12(4): 374-387.]
- [7] 金玉环, 胡世忠. 安徽南部及宁镇山脉孤峰组的腕足化石[J]. *古生物学报*, 1978, 17(2): 101-127. [Jin Yugan, Hu Shizhong. Brachiopods of the Kuhfeng Formation in South Anhui and Nanking hills[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 1978, 17(2): 101-127.]
- [8] 王汝建, 沈高平, Sashida K. 苏皖地区孤峰组放射虫动物群及其古环境意义[J]. *同济大学学报*, 1997, 25(5): 559-564. [Wang Rujian, Shen Gaoping, Sashida K. Studies on radiolarian fauna from Gufeng Formation in Anhui and Jiangsu provinces, East China and its paleoenvironmental significance[J]. *Journal of Tongji University*, 1997, 25(5): 559-564.]
- [9] 刘宝珺, 朱同兴. 安徽中南部二叠统栖霞组和孤峰组沉积环境及成岩历史[J]. *成都地质学院学报*, 1990, 17(1): 5-12. [Liu Baojun, Zhu Tongxing. Sedimentary environments and diagenetic history of Qixia and Gufeng Formations, Lower Permian in central and southern Anhui, SE China[J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 1990, 17(1): 5-12.]
- [10] 朱同兴. 安徽南部二叠统结核状硅质岩和层状硅质岩的沉积学特征及其成因探讨[J]. *岩相古地理*, 1989(5): 1-8. [Zhu Tongxing. Sedimentological features and the genesis of Lower Permian nodular and thin-bedded siliceous rocks in southern Anhui[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 1989(5): 1-8.]
- [11] 夏邦栋, 钟立荣, 方中, 等. 下扬子区早三叠世孤峰组层状硅质岩成因[J]. *地质学报*, 1995, 69(2): 125-137. [Xia Bangdong, Zhong Lirong, Fang Zhong, et al. The origin of Cherts of the early Permian Gufeng Formation in the Lower Yangtze area, eastern China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 1995, 69(2): 125-137.]
- [12] 杨玉卿, 冯增昭. 华南下二叠统层状硅岩的形成及意义[J]. *岩石学报*, 1997, 13(1): 111-120. [Yang Yuqing, Feng Zengzhao. Formation and significance of the bedded siliceous rocks of the Lower Permian in South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1997, 13(1): 111-120.]
- [13] 杨水源, 姚静. 安徽巢湖平顶山中二叠统孤峰组硅质岩的地球化学特征及成因[J]. *高校地质学报*, 2008, 14(1): 39-48. [Yang Shuiyuan, Yao Jing. Geochemistry and origin of siliceous rocks from the Gufeng Formation of Middle Permian in the Pingdingshan area, Chaohu region, Anhui province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2008, 14(1): 39-48.]
- [14] 李红中, 周永章, 杨志军, 等. 软-杭结合带硅质岩的分布特征及其地质意义[J]. *地学前缘*, 2015, 22(2): 108-117. [Li Hongzhong, Zhou Yongzhang, Yang Zhijun, et al. A study of the distribution characteristics of siliceous rocks in Qinzhou (Bay)-Hangzhou (Bay) joint belt and its geological significances[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(2): 108-117.]
- [15] 颜佳新, 赵坤. 二叠—三叠纪东特提斯地区古地理、古气候和古海洋演化与地球表层多圈层事件耦合[J]. *中国科学(D辑): 地球科学*, 2002, 32(9): 751-759. [Yan Jiaxin, Zhao Kun. The coupling of paleogeography, paleoclimate, and paleoceanic evolution with multiple layers of the Earth's surface layer in the Permian-Triassic East Tethys region[J]. *Science China (Seri. D): Earth Sciences*, 2002, 32(9): 751-759.]
- [16] Zhang B L, Yao S P, Wignall P B, et al. Widespread coastal upwelling along the eastern Paleo-Tethys Margin (South China) during the Middle Permian (Guadalupian): Implications for organic matter accumulation[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 97: 113-126.
- [17] 何卫红, 吴顺宝, 张克信, 等. 下扬子区孤峰组放射虫化石带划分及环境分析[J]. *江苏地质*, 1999, 23(1): 17-23. [He Weihong, Wu Shunbao, Zhang Kexin, et al. Classification of radiolarian fossil zones and environmental analysis of Gufeng Formation in Lower Yangtze region[J]. *Jiangsu Geology*, 1999, 23(1): 17-23.]
- [18] Wei H Y, Tang Z W, Yan D T, et al. Guadalupian (Middle Permian) ocean redox evolution in South China and its implications for mass extinction[J]. *Chemical Geology*, 2019, 530: 119318.

- [19] 耿梓傲, 韦恒叶. 下扬子巢湖地区中二叠统孤峰组富有机质硅质岩有机地球化学特征[J]. 高校地质学报, 2019, 25(6): 823-837. [Geng Zi'ao, Wei Hengye. Organic geochemistry of organic-rich Cherts in the Middle Permian Gufeng Formation in Chaohu, Lower Yangtze area[J]. Geological Journal of China Universities, 2019, 25(6): 823-837.]
- [20] 石刚, 李建青, 廖圣兵, 等. 安徽宣城地区皖油地 1 井钻获二叠系页岩气[J]. 中国地质, 2021, 48(2): 669-670. [Shi Gang, Li Jianqing, Liao Shengbing, et al. Discovery of Permian shale gas in the Wanyoudi-1 well of Xuancheng, Anhui province[J]. Geology in China, 2021, 48(2): 669-670.]
- [21] Ge L K, Xie J C, Li Q Z, et al. Geochronology and geochemistry of Middle Permian tuff in Chaohu region, China: Implications for their origin and geological significance[J]. Solid Earth Sciences, 2021, 6(4): 354-366.
- [22] Zhang B L, Yao S P, Ma A L, et al. New geochemical constraints on the development of active continental margin in Southeast China during the Middle Permian and its tectonic implications[J]. Gondwana Research, 2022, 103: 458-472.
- [23] 姚柏平, 陆红, 郭念发. 论下扬子地区多期构造格局叠加及其油气地质意义[J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(4): 10-13. [Yao Baiping, Lu Hong, Guo Nianfa. The multi-stage structure frame of Lower Yangtze Basin evolution and its significance in petroleum geology[J]. Petroleum Exploration and Development, 1999, 26(4): 10-13.]
- [24] 李双应, 孟庆任, 万秋, 等. 长江中下游地区二叠纪碳酸盐斜坡沉积及其成矿意义[J]. 岩石学报, 2008, 24(8): 1733-1744. [Li Shuangying, Meng Qingren, Wan Qiu, et al. Deposition of carbonate slope and ore-forming in Permian strata in the Middle-Lower Reaches of the Yangtze river, East China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(8): 1733-1744.]
- [25] Zhang B L, Yao S P, Wignall P B, et al. New timing and geochemical constraints on the Capitanian (Middle Permian) extinction and environmental changes in deep-water settings: Evidence from the Lower Yangtze region of South China[J]. Journal of the Geological Society, 2019, 176(3): 588-608.
- [26] Wei H Y, Geng Z A, Zhang X. Guadalupian (Middle Permian) $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ changes in the Lower Yangtze, South China[J]. Acta Geochimica, 2020, 39(6): 988-1001.
- [27] 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.
- [28] Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. Sedimentary Geology, 1986, 47(1/2): 125-148.
- [29] Boström K, Peterson M N A. The origin of aluminum-poor ferromanganous sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise[J]. Marine Geology, 1969, 7(5): 427-447.
- [30] De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G, et al. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(9): 1943-1959.
- [31] Michard A, Albarède F, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N)[J]. Nature, 1983, 303(5920): 795-797.
- [32] Kimata M. The crystal structure of non-stoichiometric Eu-anorthite: An explanation of the Eu-positive anomaly[J]. Mineralogical Magazine, 1988, 52(365): 257-265.
- [33] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(3): 745-750.
- [34] Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(7): 1875-1895.
- [35] Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A, et al. Rare-earth distributions in the marine environment[J]. Journal of Geophysical Research, 1963, 68(14): 4209-4217.
- [36] Turner D R, Whitfield M, Dickson A G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(6): 855-881.
- [37] Baker R A. Trace inorganics in water[M]//Høgdahl O T, Melsom S, Bowen V T. Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea water. Washington DC: Jenne E A, 1968: 308-325.

- [38] Klinkhammer G, Elderfield H, Hudson A. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents[J]. *Nature*, 1983, 305(5931): 185-188.
- [39] Holland H D. The chemistry of the atmosphere and oceans[M]. New York: Wiley, 1978.
- [40] McLennan S M, Taylor S R, Kröner A. Geochemical evolution of Archean shales from South Africa. I. The Swaziland and Pongola Supergroups[J]. *Precambrian Research*, 1983, 22(1/2): 93-124.
- [41] Bhatia M R, Crook K A W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1986, 92(2): 181-193.

Geochemical Constraints on the Hydrothermal Chert of the Kuhfeng Formation in the Middle Permian in the Lower Yangtze and Its Significance

ZOU Yi^{1,2}, WEI HengYe^{1,2}

1. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. Qiangtang Institute of Sedimentary Basin, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

Abstract: [Objective] The organic-enriched black bedded cherts in the Kuhfeng Formation were deposited in the Lower Yangtze during the Middle Permian. The hydrothermal cherts may be the key part for the relationship analysis between chert deposits and the extra-ordinarily high organic matter enrichment. This would be the basic theories for the shale gas exploration in this area. [Methods] This work uses major, minor, and rare-earth elements, combined with the petrology, to analyze the origin of chert and their tectonic setting for the Kuhfeng Formation in the Chaohu and Tongling areas. [Results] The black bedded cherts in the Chaohu area contain abundant siliceous sponge spicules and radiolarians. The cinerous cherts in the Kuhfeng Formation in the Tongling area contain extremely rare siliceous fossils and consist of micro-quartz. Hydrothermal proxies, such as $Al/(Al+Fe+Mn)$, Eu/Eu^* , Al-Fe-Mn diagram, and Lu_N/La_N , indicate a hydrothermal and biotic origin for the chert in the Kuhfeng Formation in the Tongling and Chaohu areas, respectively. The La-Th-Sc diagram and crossplot between La/Sc and Ti/Zr indicate oceanic island arc and active continental margin origins for the Tongling and Chaohu areas. [Conclusion] The chert in the Kuhfeng Formation in the Tongling area was primary deposited by hydrothermal activity. The silicic acid was brought by a hydrothermal vent near the slope environments. The black bedded cherts in the Lower Yangtze area are biotic in origin, but the source of silicon was related to the hydrothermal activity. The organic matter enrichment in the Kuhfeng Formation in the Lower Yangtze area may be related to the phytoplankton flourishing induced by the nutrient element input from hydrothermal activity.

Key words: Kuhfeng Formation; hydrothermal activity; chert; Lower Yangtze area; Middle Permian; organic matter enrichment