

异常高有机质沉积富集过程与元素地球化学特征

邱振¹, 韦恒叶², 刘翰林¹, 邵男³, 王玉满¹, 张磊夫¹, 张琴¹

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 西南石油大学地球科学与技术学院, 四川 成都 610500;

3. 中国石油天然气集团有限公司科技管理部, 北京 100007)

摘要:非常规油气甜点段形成与有机质沉积富集过程密切相关,特别是页岩油气,它们所赋存或与之紧密联系的细粒沉积岩中总有机碳含量(*TOC*)一般大于3.0%。提出*TOC*含量 $\geq 3.0\%$ 的细粒沉积(物)岩称为异常高有机质沉积,以及异常高有机质沉积富集的概念性假设,并指出高的初级生产力水平是其形成的前提和决定性因素,缺氧的水体环境更易形成大规模异常高有机质沉积。基于对有机质沉积聚集过程相关元素的生物地球化学循环特征解剖,以四川盆地五峰组-龙马溪组为例,深入探讨高精度元素地球化学数据约束条件下的异常高有机质沉积富集过程,证实了异常高有机质沉积富集的概念性假设,并得出它们的形成是水体表层高的初级生产力及其与水体循环共同控制着的氧化还原条件这两大因素动态演化的结果。异常高有机质沉积富集过程的研究有助于深化对页岩油气甜点段形成机理的认识,是非常规油气沉积学的重要研究内容之一,可为非常规油气资源勘探开发提供重要理论支撑。

关键词:异常高含量有机质;细粒沉积(物)岩;页岩油气;非常规油气沉积学;龙马溪组;四川盆地

中图分类号:TE 135

文献标识码:A

Accumulation of sediments with extraordinary high organic matter content:
Insight gained through geochemical characterization of indicative elementsQiu Zhen¹, Wei Hengye², Liu Hanlin¹, Shao Nan³, Wang Yuman¹, Zhang Leifu¹, Zhang Qin¹

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;

2. School of Earth Science and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China;

3. Science and Technology Management Department, CNPC, Beijing 100007, China)

Abstract: Organic matter (OM) accumulation plays a key role in the development of sweet spots in unconventional oil and gas plays, especially in shale. Fine-grained sedimentary rocks containing or associated with sweet spots generally have *TOC* content of higher than 3.0%. We define these sediments or sedimentary rocks with *TOC* $\geq 3.0\%$ as the extraordinary high organic matter (EHOM) deposits, and propose conceptual hypotheses for the accumulation process of EHOM. We suggest that high primary productivity provides prerequisites for OM accumulation and that the anoxia is prone to enhance large scale accumulation of EHOM. We use the Wufeng-Longmaxi formations in the Sichuan Basin to carry out a case study for the discussion on the elemental bio-geochemical cycles during the EHOM accumulation processes. The conceptual hypothesis for EHOM enrichments constrained by elementary geochemistry is verified. Our result shows that the EHOM enrichment in the Wufeng-Longmaxi formations was the results of dynamic evolutions of the high primary productivity and the redox conditions jointly controlled by high primary productivity and water circulation. As one of the research targets of unconventional petroleum sedimentology, this study could help better understanding the forming mechanism of the “sweet-spots” and further support unconventional petroleum exploration and development.

Key words: extraordinary high organic matter content, fine-grained deposits, shale oil and gas, unconventional petroleum sedimentology, Longmaxi Formation, Sichuan Basin

全球非常规油气资源丰富且类型较多,其中致密油/页岩油、油页岩油等非常规油可采资源量约2 500 ×

收稿日期:2021-04-27;修订日期:2021-06-20。

第一作者简介:邱振(1984—),男,博士、高级工程师,非常规油气沉积学。E-mail: qiu zhen316@163.com; qiu zhen@petrochina.com.cn。

通讯作者简介:韦恒叶(1980—),男,博士、研究员,有机质富集机理、中二叠世生物大灭绝事件等。E-mail: weihengye@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(41602119, 41762003);中石油科技管理部课题项目(2021DJ2001);中石油勘探开发研究院院级项目。

10^{12} t, 致密气、页岩气、煤层气等非常规天然气可采资源量约 $200 \times 10^{16} \text{ m}^3$ [1]。2017—2018 年连续两年全球非常规油、气产量分别占全球石油与天然气总产量的 14% 和 25%; 2019 年中国非常规油、气产量分别占石油与天然气总产量的 11% 和 35% [2]。目前, 非常规油气已成为石油工业增储上产的重要领域。不同于常规油气的“圈闭”富集特征, 非常规油气主要聚集于富有机质沉积“烃源层”之中, 形成页岩油气、油页岩油、煤层气等, 或与此紧密相邻的致密“储集层”之中, 形成致密油气 [3-4]。这一特征决定了非常规油气资源品质相对偏差, 往往仅在局部层段内富集形成甜点段, 在区域上可形成甜点区。一般来说, 非常规油气甜点段形成与有机质沉积富集过程密切相关, 这是因为大量有机质沉积是油气大量生成与聚集的物质基础。非常规油气勘探开发诸多实践表明, 特别是页岩油气, 它们的甜点段发育与高有机碳含量 (TOC 或 C_{org}) 层段密切相关 [5-10]。作为非常规油气沉积学的重要研究内容之一, 探讨有机质沉积富集机理, 可从成因上预测页岩

油气等甜点段(区)分布, 为其高效勘探开发提供重要理论支撑。

细粒沉积物中一般会含有一定量的有机质, 通常将 TOC 含量小于 0.5% 的称为贫有机质, 大于 1.0% 的称为富有机质, 而大于 3.0% 的称为异常高有机质沉积物 [11-12]。而国内学者多以 TOC 的 2.0% 和 4.0% 分别作为低、中、高含量有机质的两个界限值 [13-14]。在非常规油气等勘探开发过程中, 一般认为有机质处于未成熟—低成熟阶段的油页岩甜点段 $TOC \geq 6.0\%$ (含油 $\geq 3.5\%$) [15-17], 高成熟—过成熟阶段形成的页岩气甜点段 TOC 含量为 3.0% (含气量 $\geq 3.0 \text{ m}^3/\text{t}$) [18] (图 1)。这是因为这些资源主要赋存或储存于有机质内, 故在特定成熟度条件下, 可以通过 TOC 含量变化识别出相关的甜点段。对于中—高成熟阶段致密油/页岩油而言, 它们的甜点段形成过程中存在着石油近源聚集或源内聚集, 更注重储集岩内可动油含量 (或游离烃含量) 评价 [19]。然而, 这些甜点段一般发育于富有机质泥页岩层系之中, TOC 含量一般高

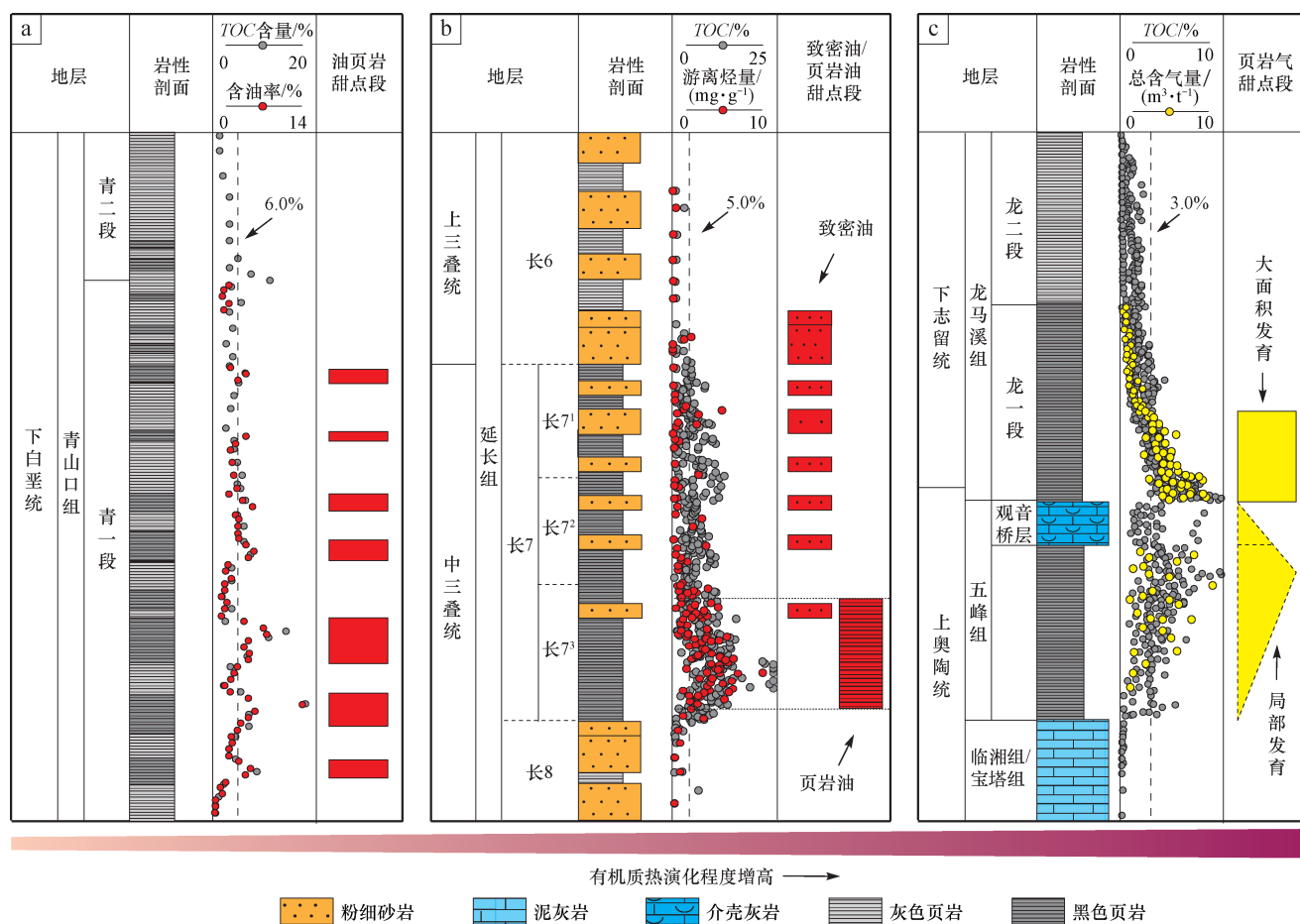


图 1 中国典型盆地非常规油气沉积层系及其有机质沉积富集示意图

Fig. 1 Distribution of unconventional reservoirs and organic matter enrichment in typical basins, China

a. 油页岩油 (松辽盆地青山口组); b. 致密油/页岩油 (鄂尔多斯盆地延长组); c. 页岩气 (四川盆地五峰组—龙马溪组) (青山口组油页岩数据来自文献 [15-17]; 延长组致密油/页岩油和五峰组—龙马溪组页岩气相关图修改自文献 [9], 其中延长组游离烃含量数据仅来自泥页岩。)

于5.0%,如美国威利斯顿盆地 Bakken 层系^[20]与中国鄂尔多斯盆地三叠系延长组7段^[5]。综合上述因素,本文建议将 $TOC \geq 3.0\%$ 上述的细粒沉积(物)岩称为异常高有机质沉积,它是形成页岩油气等非常规油气甜点段的重要沉积层段。

异常高有机质沉积富集主要受控于水体表层海洋初级生产力(即光合作用碳合成速率)、沉积水体化学性质(循环强弱或缺氧程度)、沉积速率等因素。现代海洋初级生产力高低一般通过海洋表层水中浮游生物含量多少表示,沉积物中浮游藻类,如钙质颗石藻、硅藻等,常作为海洋生产力的评价指标^[21-22]。但在古代海洋沉积物中,由于浮游生物分布和保存局限性,且这些微体化石的分离及其丰度的定量评估较为繁琐,研究者常用一些地球化学指标,包括 $TOC(C_{org})$ 含量、元素 P, Fe, Cu, Zn, Cd 和 Ba 等,开展古海洋初级生产力的评价^[23-25]。而对于沉积水体化学性质(循环强弱),常用元素 Mo, U 和 V 等相关指标进行表征^[25-26]。故本文基于异常高有机质沉积富集假设,通过综述与有机质沉积富集相关的元素地球化学特征与聚集过程,并以中国四川盆地页岩气重要勘探开发层系——五峰组-龙马溪组为例,探讨元素地球化学约束的异常高有机质沉积聚集过程,以期明确有机质沉积富集机理,助力非常规油气资源勘探开发。

1 异常高有机质沉积富集过程假设

异常高有机质沉积物中一般 $TOC \geq 3.0\%$,有机碳呈分散状或条带状分布于沉积物中,因而一般表现出暗颜色,为典型黑色岩系。其形成一般是由大量有机质输入到海(湖)底或者(和)底部水体出现强(缺氧)还原条件如硫化缺氧环境所致,其沉积富集主要受控于两大因素:高初级生产力和缺氧保存条件。

从本质上来讲,沉积水体的溶解氧含量取决于垂

向与侧向上氧的供应以及有机质分解对氧气的消耗两个方面^[27],这两者的动态平衡调节着沉积水体中的氧化还原状态。沉积水体中氧气供应方面:垂向上氧的供应主要与表层水体溶解的氧含量以及波浪水动力能量大小有关,在水动力条件的辅助下,表层水体高浓度氧向深部水体扩展输入;侧向上的氧供应主要与等深流或(和)海洋温盐环流带来的氧气供应有关。而沉积水体中氧气消耗方面,有机质分解可以消耗沉积水体中的氧气或氧化物,引发水体的缺氧。一般来说,在特定水动力和地理因素决定水体氧气输入稳定条件下,水体缺氧程度一般取决于表层水体生物初级生产力^[11]:初级生产力越高,有机质沉积埋藏过程中消耗的氧气越多,沉积水体越缺氧。

从有机质聚集埋藏过程的角度来看,在营养水平较低及其初级生产力水平较低条件下,即使水体循环变弱能够形成相对缺氧的底部水体,但由于偏低有机质输入,最终也难以形成一定规模的异常高有机质沉积(图2a)。相反,在水动力循环较强、氧气输入较高的沉积条件下,如果表层水体具有异常高的初级生产力,通过光合作用可生成大量有机质,即使在沉降埋藏过程中会部分有机质被分解了,但也可最终形成一定规模的异常高有机质沉积(图2b)。在这种情况下,有机质富集与营养输入表现为非线性相关关系,即沉积早期虽然营养物质较高,有机质并不富集,只有营养物质持续输入一定时期之后才突然富集,形成局部层段有机质的富集。异常高初级生产力需要异常高的营养物质的输入,主要包括陆地来源和沉积水体内部来源。陆地输入较高的营养物质一般与高的陆地化学风化或(和)严重水土流失有关,而水体内部来源的营养物质一般与洋流上涌或(和)热液活动等有关。故异常高的营养物质输入一般受持续时间较短的地质事件影响,由此形成的异常高有机质沉积一般持续的时间也相对较短。如果上述过程能够在沉积水体底部形

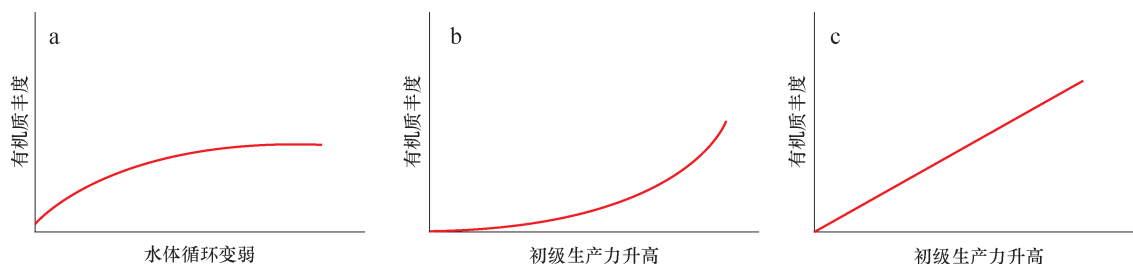


图2 异常高有机质沉积富集过程的3种概念性假设

Fig. 2 Three conceptual hypotheses for accumulation of EHOM

- a. 低的初级生产力背景下,水体循环减弱(缺氧发育)环境可发育异常高有机质沉积,但难以大规模富集;b. 水体循环较强(氧化-贫氧)环境背景下,随初级生产力水平逐步提高可形成大规模异常高有机质沉积富集;c. 水体循环较弱(贫氧-缺氧)环境背景下,随初级生产力水平逐步提高更易形成大规模异常高有机质沉积富集

成一定程度缺氧条件,可使得有机质携带的营养元素(比如磷)再循环至沉积水体之中以保持较高营养物质水平,从而可延长异常高有机质沉积时间,形成较大规模沉积。然而,最为显著的是,在已形成水体循环不畅的环境下(如海湾环境、潟湖环境、局限陆棚环境),水体中氧气供应少,有机质的埋藏聚集可能与初级生产力高低表现出线性相关的关系,较高的初级生产力更易形成异常高有机质沉积(图2c)。即异常高有机质富集与高营养物质输入同时出现,并持续较长时间,能够形成大规模时空分布的有机质富集层段。

2 与有机质沉积富集相关的元素地球化学特征与富集过程

富有机质沉积物一般含有较高的有机碳以及自生营养元素和微量(痕量)元素含量^[28]。这些元素的富集可以通过生物营养的摄取、锰和铁氧化物的吸附、有机金属配合物、不溶硫化物相的形成或者被还原为难溶相沉淀等方式来完成的^[23,29]。海水中的元素一般以溶解态或吸附态存在,其沉淀过程包括生物或非生物过程。生物过程主要涉及浮游植物对营养元素的摄取。水体表层浮游植物在光合作用过程中,摄取营养元素(例如P-Fe-Si-Cu-Zn-Cd和Ni等),降低其在水体中的浓度。随着有机质颗粒在水体沉降过程中发生部分分解,这些营养元素一部分会被释放到水体中,重新参与循环(图3)。而另一部分则随着颗粒有机质沉降至海底沉积物之中,进一步接受细菌分解而重新释放到上覆水体中,最终残留的部分则被埋藏保存下来。元素的非生物作用在氧化水体环境中沉积富集不明显,而在贫氧和缺氧等还原环境中,一些痕量金属元素(Mo-U和V)沿着氧化还原梯度从上覆水体穿过沉积物-水界面聚集在沉积物中(图3)^[23]。基于前人研究成果,对与有机质沉积富集相关的重要元素地球化学特征与聚集过程进行梳理,简述如下。

2.1 磷(P)

磷是生物体核酸的主要组分,也是所有生命形态新陈代谢不可缺少的成分^[30]。磷作为主要营养元素,被认为是生物初级生产力水平变化的最终限制因素^[31-32],同时也是温室气候时期深海黑色页岩形成的控制因素^[33]。水体中溶解态磷的浓度与陆地磷的输入及其最终在沉积物的埋藏^[34]以及周围水体氧化还原状态有关。其中后者决定磷的埋藏与再循环至水体

的比率^[35-36]。陆地上硅酸岩、碳酸盐岩和泥岩等的风化作用形成正磷酸盐、羟基磷灰石以及有机磷^[37],并通过河流系统将这些溶解和颗粒磷带入到海洋,其中颗粒磷可释放出磷酸盐和有机磷酸盐溶解到水体中。同时,水体中磷化合物也可以转变成可被细菌、藻类和植物吸收利用的正磷酸盐,例如 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} ^[30]。

现代海洋中可供生物利用的溶解磷一般通过3种形式进入沉积物之中:①束缚于有机质的磷 P_{org} ;②吸附于铁氧化物或共同沉积等有关的磷 P_{Fe} ;③赋存于自生矿物形成的自生磷 P_{auth} (如自生钙氟磷灰石或蓝铁矿)^[38-40]。它们与以陆源磷灰石为主的碎屑磷 P_{det} 一起构成沉积物中磷的4种主要组分。水体与沉积物之间的磷循环主要涉及其中3种组分磷:有机磷 P_{org} 、铁氧化物吸附磷 P_{Fe} 与自生磷 P_{auth} ,统称为活性磷 P_{reac} ,其含量变化明显受沉积水体氧化还原条件的控制^[41-42]。在(硫化)缺氧条件下活性磷 P_{reac} 能够释放大量的溶解态磷,这些溶解态磷返回至水体中进一步促进表层水体的初级生产力,增强底部水体的有机质输入,从而维持水体的缺氧还原环境^[33,35]。

沉积物中有机碳与磷的含量比值($\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$)可以将有机碳和磷的埋藏联系起来,是评估沉积环境底部水体氧化还原条件的可靠指标^[12,25,33]。 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 是一个摩尔比值,其单位为mol/mol,具体计算公式为 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P} = (\text{TOC}/12)/(\text{P}/30.97)$,其中12和30.97分别是C和P的摩尔质量。现代海洋浮游植物的 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 比值约为106,即Redfield比值^[43],实际上该比值分布在50~150^[31,44-45],平均值接近117^[46]。更为重要的是,水体缺氧程度差异控制着沉积水体与沉积物之间的磷循环, $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 比值具有相应的变化,可以此推测沉积环境的氧化还原条件。如在缺氧环境中, $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 比值一般大于100,平均值为150~200,最高值达1000以上;贫氧环境下 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 比值平均值为75至130;氧化环境下 $\text{C}_{\text{org}}/\text{P}$ 比值小于50,平均值为40,最低值可小于10^[12,25]。

2.2 铜(Cu)和锌(Zn)

相对于主量营养元素(P,N和Si),痕量金属微量元素(Cu和Zn等)在海水中的浓度很低,生物生命功能的活动对其需求量也很低,但它们在海洋浮游植物光合作用过程中却扮演着关键角色^[47]。这些微量元素是光合作用生理过程中的必需组分,也是酶催化辅助因子,能影响浮游植物的生长^[48-49]。现代海水中Cu和Zn浓度随水深均表现出类似于海洋营养水平垂向分布的特征,即浅层水体的浓度低,而最小含氧带

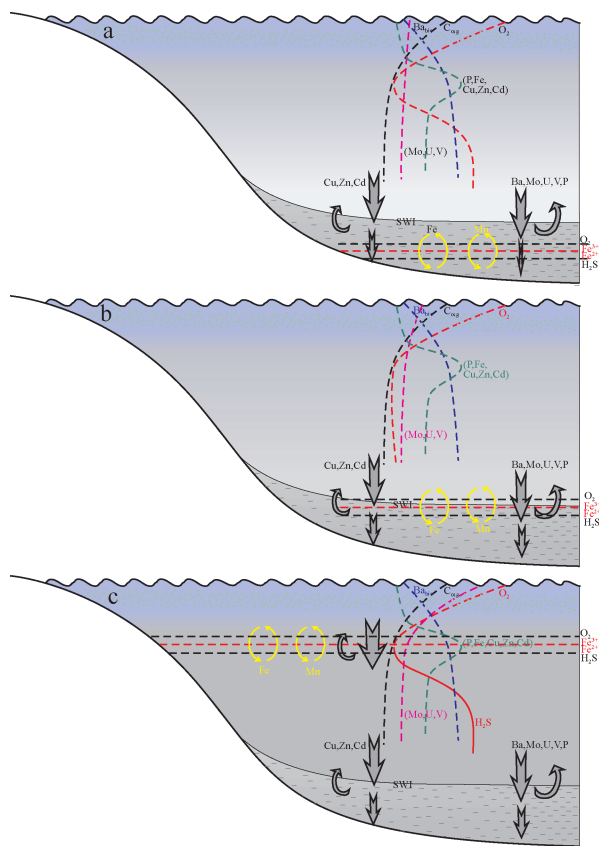


图3 不同沉积条件下与有机质有关的元素富集过程示意图

Fig. 3 Enrichment of elements related to organic matter under different redox conditions

- a. 底部水体为氧化-贫氧条件; b. 底部水体为缺氧条件;
c. 底部水体为硫化缺氧条件

(水体中元素曲线变化向左为减小, 向右为增大;
SWI 为沉积物-水体界面。)

和底部水体的浓度高(图3)^[50-51]。这是因为浅层水体浮游植物生长会摄取营养物质包括 Cu 和 Zn 等元素, 而深部水体特别是海底沉积物有机质的重新矿化过程会将这些元素再释放到水体之中。因此, Cu 和 Zn 元素含量变化被认为与水体表层生物初级生产力水平密切相关^[24]。

海洋 Cu 的浓度分布一般在 $(0.5 \sim 6) \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ^[50]。沉积水体中的 Cu 通过生物生长摄取、有机质的络合作用以及铁锰氧化或氢氧化物的吸附作用沉降并富集在海底沉积物中^[52-53]。随着有机质的分解以及(或者)铁锰氧化或氢氧化物的还原溶解, Cu 可被释放到孔隙水中。在还原环境中, Cu^{2+} 可被还原为 Cu^+ , 与黄铁矿结合形成固溶体, 也可能与硫化氢形成铜的硫化物 CuS 和 CuS_2 ^[54]。总体而言, Cu 主要与有机质一起沉淀埋藏下来, 是指示有机质输入通量的有效参数^[23], Cu 浓度大小与生物初级生产力水平呈正相关关系^[55]。Cu 越富集, 说明古水体的营养水平越高。

作为微量元素, Zn 是多种金属酶(例如碳酸酐酶、碱性磷酸酶和乙醇脱氢酶)不可分割的一部分, 也是调节这些金属酶活性的催化剂, 因而它是具有生命功能的痕量金属元素^[56]。Zn 通过调节碳酸酐酶的催化作用来控制光合作用碳合成过程中某个生化反应的速率^[57], 进而影响浮游植物生长^[58]。海洋和湖泊水体 Zn 浓度的升高会刺激浮游植物的生长和勃发^[59-60]。Zn 在氧化环境中大部分以腐殖或富里酸络合物的形式存在, 也可能以 Zn^{2+} 或者 ZnCl^+ 形式存在或者吸附于铁锰氧化物或氢氧化物表面^[61-62]。当有机质被分解时, Zn 被重新释放到孔隙水中; 在还原环境中 Zn 以 ZnS 的形式与黄铁矿形成固溶体, 一小部分的 Zn 还可能形成锌的硫化物(闪锌矿等)^[54, 63]。现代海洋沉积物 Zn 与 P 具有良好的正相关关系^[51], 故 Zn 可用来重构古海洋的生物初级生产力水平。

2.3 钡(Ba)

海洋溶解钡 Ba 随水深的分布与营养元素 P 和 Cu 等分布特征类似: 表层水体浓度低, 深层水体浓度高^[64]。但与这些营养元素 P 和 Cu 等被浮游植物生长摄取方式不同, Ba 不是营养元素, 不能诱发生物勃发, 且大多数海洋生物难以摄取并沉淀 Ba^[65]。Ba 的沉积富集被认为与有机质输入至海底沉积物有关, 这是因为沉积物中重晶石 Ba 的富集主要涉及到上层海水溶解 Ba 转变为固态 Ba(主要为重晶石晶体)过程^[66-67], 而这一过程与有机质的分解密切相关。在沉积物-水界面附近, 重晶石的溶解以及富 Ba 不稳定颗粒的成岩作用可将 Ba 重新释放到上覆水体中。在氧化-贫氧的沉积物中, 孔隙水对重晶石是饱和的^[68], 而在缺氧的沉积物中, 由于硫酸盐还原细菌的作用, 硫酸盐还原带底部的硫酸盐是亏损的, 从而造成孔隙水中 BaSO_4 不饱和, 进而溶解重晶石, 释放 Ba^{2+} ^[69]。总体而言, 海洋中 Ba 的循环主要涉及上层水体溶解 Ba 生成重晶石^[67]以及海底沉积物重晶石的部分溶解及重新活化^[70]。

现代海洋研究表明, 海洋表层水体光合作用碳合成速率(初级生产力)与硫酸钡的聚集速率或者沉积物生源 Ba 含量呈良好的正相关关系^[69, 71-73], 而古代沉积物生源 Ba 含量大小与沉积物中有机碳通量也存在着强烈的正相关关系^[65, 72]。因此, 海洋沉积物生源 Ba 的堆积速率或含量大小是指示古海洋初级生产力大小的良好指标^[69, 71, 73-74]。但在沉积物水体缺氧环境下, Ba 的成岩活化限制了 Ba 作为生产力指标的应用^[75]。不过, 可以肯定的是, 在缺氧环境中高的生源 Ba 可以指示高生产力, 但较低的生源 Ba 不

一定代表着偏低的生产力水平。然而在氧化和贫氧环境中,生源 Ba 含量高低是指示初级生产力高低的可靠指标。

2.4 钼(Mo)和铀(U)

Mo 和 U 元素在浮游植物中含量很低,沉积物富集 U 和 Mo 一般是源于元素的自生富集。在氧化的海水中,Mo 以稳定且不活泼的钼酸根离子(MoO_4^{2-})形式存在。自生 Mo 在氧化环境下的聚集很有限,现代大陆边缘海底沉积物中的浓度仅为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ [76-77]。在缺氧-硫化条件下,当硫化氢达到一定浓度[大约 $(50 \sim 250) \times 10^{-6} \text{ mol/L}$] 时,Mo 变得活泼,促使钼酸根转变为硫代钼酸根($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$, $x = 0 \sim 3$) [76,78],而后者易与硫化的有机质或铁的硫化物相伴沉积富集[79]。在氧化条件下,U 主要以可溶的六价态铀酰碳酸盐络合物形式存在,表现为化学惰性[61,80]。自生 U 的富集在氧化环境下较为有限,现代大陆边缘海底沉积物中 U 浓度仅为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ [81]。而在缺氧条件下,六价态的 U(VI) 被还原为四价态的 U(IV),可形成难溶的铀酰离子 UO_2^{+} 或者弱溶的铀氟化物络合物。

自生 Mo 沉积富集程度取决于沉积物-水体系中的氧化还原界面的深度(图3) [26],具体可分为以下3种情况。①沉积底水为氧化或贫氧的沉积物-水界面,其氧化还原界面在沉积物-水界面之下(图3a),锰和铁的氧化物和氢氧化物在还原环境中被还原而释放出其络合的钼酸根,后者进入孔隙水中。由于孔隙水缺乏硫化氢,钼酸根会继续扩散进入上覆水体,因而 Mo 并没有随之被永久地埋藏下来[82-83],造成其沉积物 Mo 的浓度较低。②在持续硫化的分层缺氧水体(如黑海)中,氧化还原界面出现在沉积水体中(图3c)。上层氧化水体中锰和铁的氢氧化物吸收钼酸盐下沉到沉积物水界面时,锰和铁的氢氧化物被还原而溶解释放出与其络合的钼酸盐,Mo 被重新释放进入水体中。在此过程中部分钼酸盐能被还原为硫代钼酸根,随之被颗粒有机质吸附而沉淀下来,并随有机质富集于沉积物中。③在底部水体为弱氧化至弱硫化环境中,特别是氧化还原条件变化频繁(例如季节性变化)的时候,氧化还原界面在沉积物-水界面附近频繁地下沉和上升(图3b)。在氧化还原界面下沉至沉积物表层时,沉积水体中锰和铁的氢氧化物吸收钼酸盐,并下沉至海底沉积物之中,并一起保存在沉积物之中。随之,氧化还原界面从沉积物中上升至底部水体,沉积物中锰和铁氧化物被还原溶解,钼酸根以及锰和铁均重新释放到底部水体之中,锰和铁通过扩散重新参与吸收

钼酸盐的循环[84]。而释放的钼酸根在底部水体硫化氢的作用下被还原为硫代钼酸根,从而被有机质吸附而保存下来。由于该过程发生在沉积物水界面附近,有机质颗粒停留时间较长,有利于 Mo 沉积富集[29]。Mo 和 U 元素的上述化学特征表明,它们可用作评估古水体氧化还原条件的指标。2 000 年以前的研究主要从这些元素的原始浓度以及两个元素的比值来分析[85],而近年的研究偏向于利用 Al 标准化的富集系数来评估古水体氧化还原条件[23,25-26]。富集系数的计算公式为:

$$X_{\text{EF}} = (X/\text{Al})_{\text{样品}} / (X/\text{Al})_{\text{UCC/PAAS}} \quad (1)$$

式中: X 和 Al 代表元素 X 和 Al 的质量浓度 10^{-6} 量组,样品一般用土地壳岩石(UCC)[86]或澳大利亚后太古宙平均页岩(PAAS)来标准化[87]。 $\text{U}/\text{Al}_{\text{UCC}}$ 值为 0.35×10^{-4} , $\text{Mo}/\text{Al}_{\text{UCC}}$ 值为 0.19×10^{-4} ;而 $\text{U}/\text{Al}_{\text{PAAS}}$ 和 $\text{Mo}/\text{Al}_{\text{PAAS}}$ 值分别为 0.31×10^{-4} 和 0.10×10^{-4} 。也可用世界平均页岩(WSA)来标准化[88-89], $\text{U}/\text{Al}_{\text{WSA}}$ 和 $\text{Mo}/\text{Al}_{\text{WSA}}$ 值分别为 0.34×10^{-4} 和 0.15×10^{-4} 。土地壳、澳大利亚后太古宙平均页岩以及世界平均页岩部分元素数据见表1。一般元素富集系数大于3代表该元素具有较好的自生富集,而富集系数大于10则代表大规模的自生富集。

Algeo 和 Tribovillard (2009) [26] 基于 U 和 Mo 地球化学行为特征差异,通过 U_{EF} 和 Mo_{EF} 交汇图来表达 U-Mo 谐变方式与氧化还原条件以及海洋沉积系统的关系(图4)。相比现代海水的 Mo/U 比值(S_{w}),贫氧环境下的沉积物 Mo/U 比值一般较低(约 $0.3 S_{\text{w}}$),弱缺氧环境下的 Mo/U 比值中等(约 $1 S_{\text{w}}$),而强硫化环境下 Mo/U 比值较高(约 $3 S_{\text{w}}$) [90]。这是因为在还原程度较高的沉积水体之下,沉积物更加富集 U 和 Mo,当水体中存在游离 H_2S 时,Mo 的吸收速率比 U 更快。利用该图解可以有效判别出沉积物所形成的底部水体条件[26]。在开放海洋环境下,贫氧相能引起自生 Mo 和 U 的适量富集,富集系数均小于10, U_{EF} 大于 Mo_{EF} ;缺氧相能引起强烈富集自生 Mo 和 U,一般 Mo_{EF} 大于10, U_{EF} 大于5, Mo_{EF} 大于 U_{EF} ;缺氧至硫化环境下 Mo 比 U 更为富集,一般 Mo_{EF} 大于50, U_{EF} 大于10。在轻微局限的盆地环境中,短暂($<5 \text{ a}$)缺氧条件能在短时间内大量富集自生 Mo [76],形成很高的自生 Mo/U 比值。而在强烈局限盆地的水体分层缺氧环境中,氧化还原界面出现在水体中,Mo 的富集程度不高,而 U 富集程度偏高。此时,随着自生 U 逐渐富集以及富集系数的升高,自生 Mo/U 比值会逐渐降低(小于现代海水的 Mo/U 比值)(图4)。

表 1 痕量元素和 Al 的地球化学数据(部分数据来自文献[26])

Table 1 Geochemical data of trace elements and Al (modified after reference [26])

元素	平均海水中浓度/ ($10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	海水居留 时间/ka	平均上地壳 ^[86] (UCC)中浓度/ 10^{-6}	澳大利亚后太古宙平均页岩 ^[87] (PAAS)中浓度/ 10^{-6}	世界平均页岩 ^[88-89] (WSA)中浓度/ 10^{-6}
Ba	109.00	10	550.0	650.0	650.0
Cd	0.62	50	0.1	0.1	0.3
Cr	4.04	8	83.0	110.0	90.0
Cu	2.36	5	25.0	50.0	45.0
Mo	105.00	800	1.5	1.0	1.3
Ni	8.18	6	44.0	55.0	68.0
U	13.40	400	2.8	3.1	3.0
V	39.30	50	107.0	150.0	130.0
Zn	5.35	50	71.0	85.0	95.0
Al			80 400.0	100 024.0	88 900.0

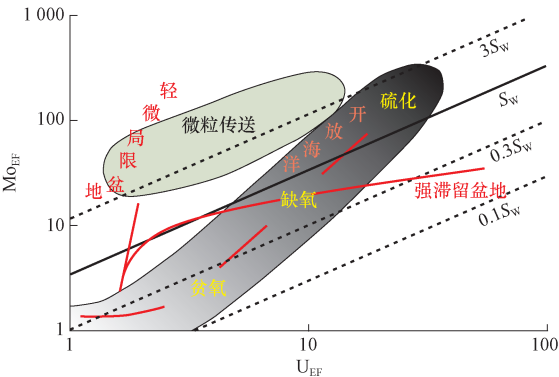


图 4 自生 U_{EF} 和 Mo_{EF} 富集模式变化(修改自文献[26,90])

Fig. 4 Authigenic U_{EF} and Mo_{EF} enrichment patterns

(Modified after references [26,90])

3 实例分析:四川盆地及周缘五峰组 – 龙马溪组异常高有机质富集过程

从上述这些与有机质密切相关的重要元素地球化学特征与沉积机制来看,水体的营养水平、生物初级生产力以及底部水体的氧化还原条件等因素共同影响和调节着有机质沉积聚集过程。因此,反过来,可以依据沉积物中元素的丰度/含量来推断其沉积时期底部水体的氧化还原条件、表层水体营养水平与初级生产力等沉积环境条件。

四川盆地及周缘五峰组 – 龙马溪组页岩层系沉积于奥陶纪一志留纪转折时期扬子陆棚海环境,是当前中国页岩气规模上产的主要层系。该层系页岩气已探明地质储量约为 $2.0 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (截至 2020 年底),2020 年产量约为 $200 \times 10^8 \text{ m}^3$,是继北美之后的全球第二大页岩气产区。五峰组 – 龙马溪组页岩层系以富含笔石为特征,自底至上发育 13 个典型笔石带(WF1—4;

LM1—9)^[91],可用于区域地层对比划分(图 5)。该层系底部集中发育页岩气甜点段,厚度一般为 10 ~ 40 m^[10,18],是典型的异常高有机质富集段(TOC 型的异常高)(图 1),主要对应笔石带为 WF3—LM5。以上述与有机质沉积富集相关的重要元素地球化学特征为基础,针对扬子陆棚海自深变浅 3 条五峰组 – 龙马溪组典型露头剖面(图 5),结合高精度元素地球化学数据^[92-96],探讨该页岩层系中异常高有机质沉积富集过程,以此深化有机质沉积富集机理认识。

3.1 异常高有机质富集段沉积时期底部水体氧化还原条件

考虑到底部沉积水体氧化还原条件对营养元素 P、Cu 和 Zn 等以及与有机质沉积密切相的 Ba_{bio} 循环具有重要影响,需先确定底部水体氧化还原条件。以 Mo 、 U 和 C_{org}/P 比值作为判别水体氧化还原条件指标,并依据公式(1)计算 Mo 与 U 对应的富集系数 Mo_{EF} 与 U_{EF} 。3 个剖面的 Mo_{EF} 、 U_{EF} 与 C_{org}/P 比值之间均具有较好的相关性(图 6),指示着这些指标所推断的沉积水体氧化还原条件可靠性较强。其中异常高含量有机质富集段(笔石带 WF3 – 4 和 LM1—5)的 Mo_{EF} 、 U_{EF} 与 C_{org}/P 比值均较高,平均值范围分别为 72 ~ 251,13 ~ 22 和 190 ~ 1 299,明显高于其他层段(表 2;图 5,图 6)。通过 U_{EF} – Mo_{EF} 交会图(图 6a—c),五峰组 – 龙马溪组异常高有机质富集段(笔石带 WF3 – 4 和 LM1—5)总体上为硫化缺氧的沉积条件。这与其他指标,如铁组分^[92]、草莓状黄铁矿粒径^[93]等,所得出结果具有较好地一致性。其次为 LM6 – 8 和 WF1 – 2 层段,其中 LM6—8 层段的 Mo_{EF} 、 U_{EF} 与 C_{org}/P 比值平均值分别为 21,5 和 289,而 WF1 – 2 层段相应的平均值分别为 4.1 ~ 17.0,2.9 ~ 5.2 和 184 ~ 497,它们指示着

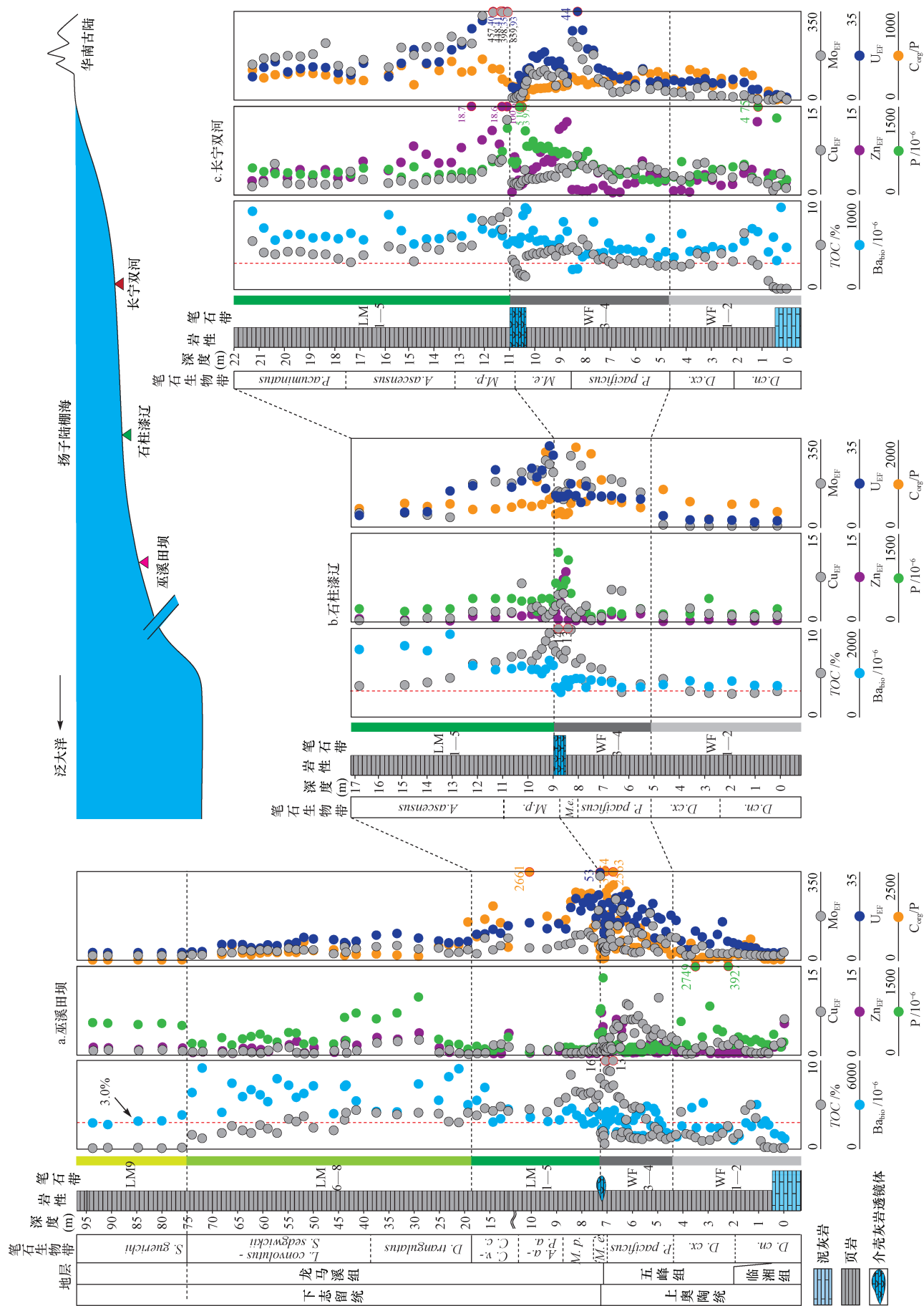


图5 华南地区五峰组-龙马溪组重要元素地球化学特征与异常高含量有机质富集段 (WF3-4和LM1-5) 综合分布 (部分数据和水体深度变化来自文献[92-97])
Fig. 5 Geochemical characteristics of main elements and intervals of extraordinary high organic matter content in the Wufeng-Longmaxi formations, South China (some data from references [92-97])

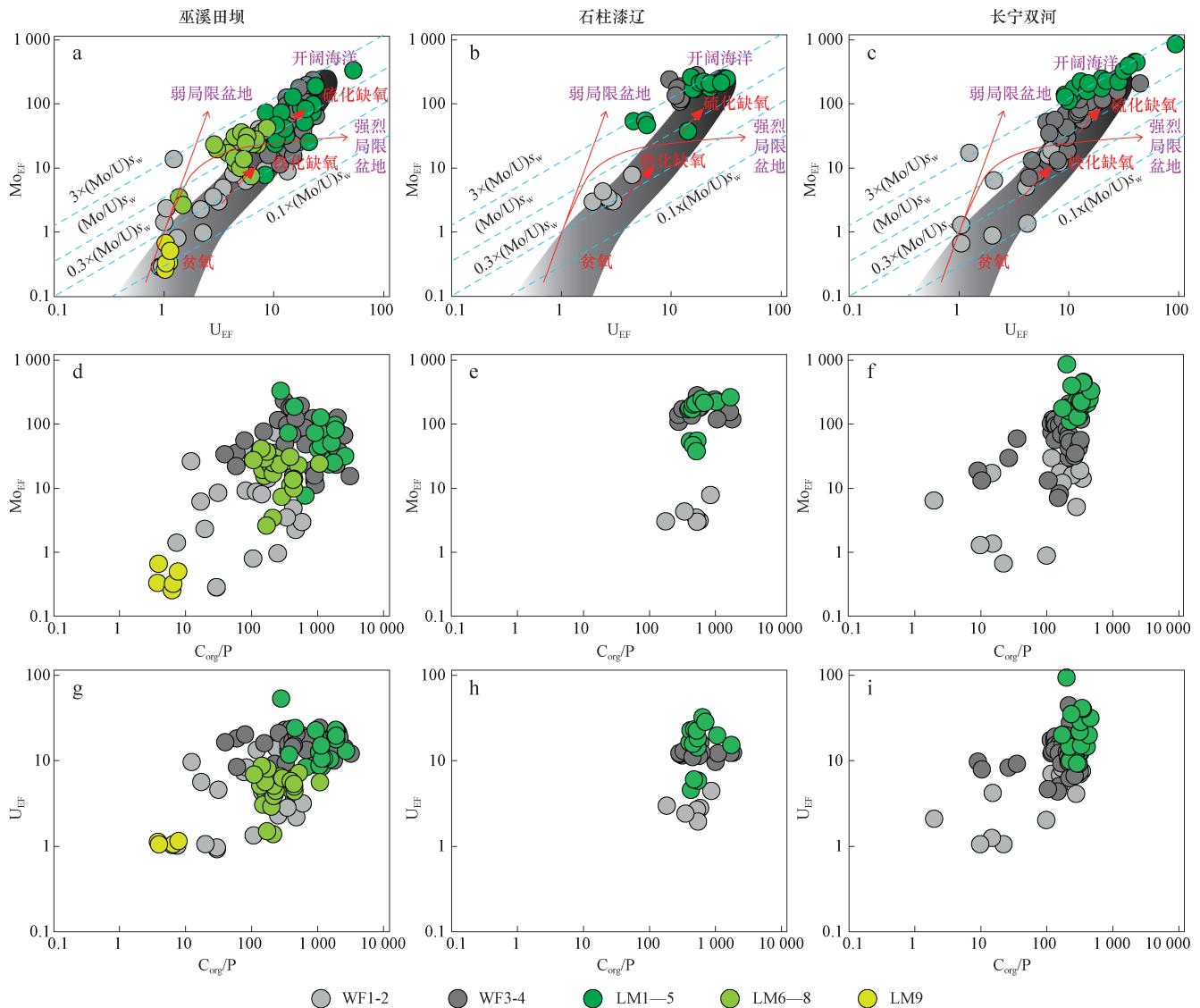


图6 华南地区五峰组-龙马溪组 Mo_{EF} , U_{EF} 与 C_{org}/P 比值交会图及沉积水体氧化还原条件识别
Fig. 6 Cross plots of Mo_{EF} and U_{EF} vs. C_{org}/P ratios in the Wufeng-Longmaxi formations in South China and identification of redox conditions

a—c. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河3个剖面的 Mo_{EF} 与 U_{EF} 交会图; d—f. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河3个剖面的 Mo_{EF} 与 C_{org}/P 比值交会图; g—i. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河3个剖面的 U_{EF} 与 C_{org}/P 比值交会图。

贫氧-缺氧的沉积水体条件; 而 LM9 层段的 Mo_{EF} , U_{EF} 与 C_{org}/P 比值最低, 平均值分别为 0.4, 1.1 和 5.6, 均指示着其为氧化沉积条件(表2; 图5, 图6)。

3.2 异常高有机质富集段沉积时期水体表层初级生产力

沉积物中营养元素如 P, Cu 和 Zn 等, 以及与有机质沉积密切相关的 Ba_{bio} 等, 它们含量高低或富集程度常用来指示其沉积时期水体表层初级生产力高低。3 个典型剖面不同层段的 Ba_{bio} 和 P 含量及 Cu 与 Zn 对应的富集系数 Cu_{EF} 与 Zn_{EF} 具有较大差异(表2; 图5, 图7)。在长宁双河和石柱漆辽, 异常高有机质富集段

(笔石带 WF3-4 和 LM1-5) 的 Ba_{bio} 和 P 含量、 Cu_{EF} 与 Zn_{EF} 总体上高于 WF1-2 层段, 它们平均值分别为 $(537 \sim 1269) \times 10^{-6}$, $(293 \sim 572) \times 10^{-6}$, 1.7 ~ 3.6 和 0.9 ~ 10.7。这些特征均指示着异常高有机质富集段沉积时期总体上具有较高的初级生产力。在巫溪田坝, 异常高有机质富集段(笔石带 WF3-4 和 LM1-5) 的 Ba_{bio} 含量[平均值 $(1749 \sim 2370) \times 10^{-6}$] 及 Cu_{EF} 与 Zn_{EF} (平均值 0.8 ~ 3.7 和 1.1 ~ 1.6) 也总体上高于 WF1-2 层段, 而它们的 P 含量则明显降低[平均值 $(146 \sim 161) \times 10^{-6}$] (表2; 图5)。这说明 P 含量受到水体缺氧条件影响更为明显, 一部分 P 重新循环至上覆水体之中, 从而保存于沉积物中的 P 含量明显偏低。

表 2 华南地区五峰组-龙马溪组重要元素地球化学数据分布统计(部分数据来自文献[92-96])
Table 2 Main elements geochemical data in the Wufeng-Longmaxi Formation, South China (some data are from references [92-96])

参数	笔石带 WF1 -2						笔石带 WF3 -4					
	巫溪田坝		石柱漆辽		长宁双河		巫溪田坝		石柱漆辽		长宁双河	
TOC /%	1.7 (0 ~5)	N =22	2.9 (2.6 ~4.3)	N =6	2.5 (0.1 ~6.4)	N =16	4.3 (1.1 ~16)	N =34	6.9 (2.8 ~14)	N =15	3.8 (2.3 ~5.7)	N =31
Ba _{bio} /10 ⁻⁶	1536 (611 ~3 153)	N =21	753 (697 ~824)	N =6	523 (327 ~930)	N =16	1749 (885 ~2 930)	N =34	748 (563 ~878)	N =15	537 (226 ~925)	N =35
P/10 ⁻⁶	284 (87 ~829)	N =20	189 (131 ~393)	N =6	355 (175 ~567)	N =14	146 (44 ~786)	N =33	319 (87 ~698)	N =13	572 (218 ~916)	N =31
Cu _{EF}	1.5 (0.2 ~6.1)	N =22	1.3 (0.8 ~2.3)	N =6	3.0 (0.7 ~5.5)	N =16	3.7 (0.5 ~9.7)	N =34	2.7 (0.3 ~5.5)	N =15	3.6 (1.6 ~6.6)	N =35
Zn _{EF}	0.7 (0.2 ~5.3)	N =22	0.2 (0.1 ~0.4)	N =6	3.1 (0.5 ~12.4)	N =15	1.6 (0.3 ~7.2)	N =34	1.9 (0.2 ~8.5)	N =15	3.7 (0.3 ~12.4)	N =35
Mo _{EF}	15 (0.3 ~77)	N =22	4.1 (3.0 ~7.9)	N =6	17 (0.7 ~53.6)	N =16	72 (11 ~234)	N =34	162 (109 ~282)	N =15	87 (7.1 ~231)	N =31
U _{EF}	5.2 (0.9 ~16)	N =22	2.9 (1.9 ~4.4)	N =6	5.1 (1 ~8.4)	N =16	15 (6.9 ~24)	N =34	13 (9.7 ~17)	N =15	14 (4.3 ~44)	N =31
C _{org} /P	184 (7.4 ~591)	N =19	497 (177 ~848)	N =6	188 (10 ~343)	N =14	950 (59 ~3 154)	N =33	723 (277 ~1 804)	N =13	190 (105 ~325)	N =31

参数	笔石带 LM1—5			笔石带 LM6—8		笔石带 LM9				
	巫溪田坝		石柱漆辽	长宁双河		巫溪田坝				
TOC /%	5.6 (3.8 ~8.4)	N =19	6.3 (3.5 ~9.5)	N =14	5.1 (3.1 ~8.8)	N =23	2.9 (1.2 ~4.4)	N =24	0.1 (0.1 ~0.2)	N =5
Ba _{bio} /10 ⁻⁶	2 370 (1 704 ~4 173)	N =19	1 269 (988 ~1 882)	N =14	638 (513 ~887)	N =23	3 822 (2 393 ~5 497)	N =24	1 901 (1 652 ~2 302)	N =5
P /10 ⁻⁶	161 (44 ~742)	N =19	293 (131 ~339)	N =14	451 (305 ~1 135)	N =23	343 (98 ~983)	N =24	528 (500 ~548)	N =5
Cu _{EF}	0.8 (0.2 ~1.8)	N =19	1.7 (0.1 ~6.5)	N =14	3.4 (1.4 ~12.7)	N =23	0.8 (0.1 ~2.6)	N =24	0.8 (0.7 ~0.9)	N =5
Zn _{EF}	1.1 (0.2 ~7.5)	N =19	0.9 (0.2 ~1.5)	N =14	10.7 (2.4 ~100.6)	N =23	1.2 (0.3 ~3.7)	N =24	1.2 (0.9 ~1.3)	N =5
Mo _{EF}	80 (7.7 ~332)	N =19	164 (38 ~264)	N =14	251 (112 ~859)	N =23	21 (2.6 ~42)	N =24	0.4 (0.3 ~0.7)	N =5
U _{EF}	17 (8.3 ~53)	N =19	18 (4.5 ~32)	N =14	22 (9.2 ~93)	N =23	5.0 (1.4 ~8.7)	N =24	1.1 (1.0 ~1.1)	N =5
C _{org} /P	1 299 (278 ~2 661)	N =19	622 (394 ~1 695)	N =14	304 (172 ~461)	N =23	289 (108 ~1 078)	N =24	5.6 (3.8 ~7.7)	N =5

值得指出的是,尽管 LM6—8 和 LM9 层段的 Cu_{EF}与 Zn_{EF}平均值分别为 0.8 和 1.2,略低于其他层段,但它们具有较高的 Ba_{bio}和 P 含量,平均值分别为(1 901~3 822)×10⁻⁶和(343~528)×10⁻⁶,指示着其沉积水体也可能具有较高的初级生产力。

3.3 异常高有机质沉积富集过程探讨

五峰组-龙马溪组异常高有机质富集段(笔石带 WF3-4 和 LM1—5)的 TOC 含量(平均值为 3.8%~6.9%)明显高于其他层段(WF1-2:1.7%~2.5%;LM6—8:2.9%;LM9:0.1%)(表 2;图 5)。由于有机质聚集埋藏过程主要受控于两大因素,即水体表层初级生

产力和底部水体保存(氧化还原)条件,对比分析异常高有机质沉积富集段形成前期(WF1-2)与后期(LM6—8 和 LM9)主控因素,有助于深入探讨其沉积富集过程。

自 WF1-2 层段至 WF3-4 层段, Ba_{bio}和 P 含量及 Cu_{EF}与 Zn_{EF}总体上显示为逐渐增加(图 5),指示着它们沉积时期水体表层初级生产力在逐步增高。如果考虑到底部水体缺氧所造成 Ba_{bio}和 P 再循环的影响,WF3-4 层段沉积时期水体表层初级生产力会更高。尽管 U_{EF}-Mo_{EF}交会图(图 6a—c)显示 3 个剖面在五峰组-龙马溪组沉积时期总体上为相对开阔海洋沉积背景,这与扬子陆棚海古地理背景相吻合^[92,97-98],指示着它们沉积时期基本为相对弱局限甚至强循环的水

体条件,可能不利于有机质沉积富集。但较高的初级生产力可产出大量有机质并输送至水体底部,在这一沉降埋藏过程中,有机质分解可在一定程度上消耗底部水体中氧气。随着初级生产力逐渐增高,造成有机质沉降埋藏量增多,即使在水体循环较强的条件下,也能够在水底底部逐渐形成缺氧甚至硫化的环境,从而造成异常高有机质富集。这一时期水体表层初级生产力变化趋势与其 TOC 含量变化趋势具有较好一致性。这与 WF1-2 层段所显示贫氧-缺氧至 WF3-4 层段硫化缺氧的水体条件变化趋势(图 5,图 6),以及它们 TOC 含量逐渐增高的趋势(图 5,图 7)相吻合。因此,可以认为高的初级生产力是 WF3-4 层段的异常高有机质沉积富集的控制因素,同时也促进了底部水体形成缺氧甚至硫化,是异常高有机质沉积富集模式第二种类型(图 2b)向第三种类型演化的实例代表(图 2c)。

在 LM1—5 层段沉积时期, Ba_{bio} 和 P 含量及 Cu_{EF} 与 Zn_{EF} 总体上仍相对较高,指示着水体表层初级生产力仍处在较高水平。而在这一时期初期,全球海侵作用将较深部硫化缺氧水体带至相对浅水的陆棚,形成了全球性硫化缺氧事件^[9,99]。扬子陆棚海是这一事件影响的典型代表,发育大规模硫化缺氧水体。LM1—5 层段各样品 TOC 含量与它们的 Mo_{EF} , U_{EF} 与 C_{org}/P 比值均具有较好相关性(图 5,图 8),同时与初级生产力各指标总体上也具有一定相关性(图 5,图 7)。由于高的初级生产力能够产出大量有机质,而硫化缺氧水体则有利于有机质保存,故这些特征指示着它们共同控制着该层段中异常高有机质沉积富集。与 WF3-4 段相比,LM1—5 层段 TOC 含量总体上明显偏高(平均值一般大于 5.0%),这一定程度上说明了高的初级生产力背景下,(硫化)缺氧水体条件更易形成较大规模的异常高有机质沉积富集,它是异常高有机质沉积富集概念性假说第三种类型的实例代表(图 2c)。

LM6—8 层段的 Ba_{bio} 和 P 含量平均值分别为 $3\ 822 \times 10^{-6}$ 和 343×10^{-6} ,明显高于 WF1-2 层段,它们平均值分别为 $(523 \sim 1\ 536) \times 10^{-6}$ 和 $(189 \sim 355) \times 10^{-6}$ 。而 LM6—8 和 WF1-2 层段沉积时期水体均为贫氧-缺氧,但前者的缺氧程度更强一些(图 5,图 6)。故可以认为 LM6—8 层段沉积时期水体表层初级生产力水平明显高于 WF1-2 时期。该层段内各样品 TOC 含量与氧化还原条件指标均具有较好相关性(图 5,图 8),与初级生产力各指标相关性均较差(图 5,图 7),指示着该时期在高的初级生产力背景下,水体缺氧条件控制着有机质沉积富集。这一特征对于 LM9 层段更为典型,虽然它沉积时期具有较高的初级生产力,但

底部氧化的水体条件明显不利于有机质聚集(平均 TOC 含量仅为 0.1%)(表 2;图 5)。

由上可知,从有机质聚集埋藏过程角度分析,五峰组-龙马溪组异常高有机质沉积富集段是水体表层高的初级生产力及其与水体循环共同控制着氧化还原条件动态演化的结果。故在以后开展异常高有机质沉积富集控制因素研究中,不仅仅针对该富集段,而且需要对其所在相邻层段(系)一起系统地开展研究。

4 存在的挑战与研究展望

4.1 元素指标适用性

依据沉积物中一些重要元素的丰度/含量来推断其沉积时期表层水体的初级生产力(营养水平)、以及底部水体的氧化还原条件等沉积环境过程中,需要特别注意的是,这些元素的高含量并不是高初级生产力(高营养水平)和强还原状态环境参数的充分必要条件。元素的丰度与环境参数还受到多种因素的影响,仅利用一个参数来推测或解释沉积环境是不可靠的^[23],需要用多种参数来共同约束一种古环境条件。

采用某些重要元素(如 Ba , Cu , Zn , Cd , Mo , U 和 V)作为环境参数的前提是具有一定生源成因,因而在讨论之前需要评估元素的来源。一个简单的方法是将元素与 Al (或 Ti)作相关性分析。如果相关性较好,说明元素的主要来源可能为陆源碎屑,不宜用作环境的参数^[23]。更为重要的是,即使这些元素可用于指示环境参数,它们相关的指标也均存在着一定的适用范围。

总之,虽然元素地球化学指标能较好的判别古水体氧化还原条件等环境因素,但由于其判别的方式很多是建立在统计学基础之上,所以不能过分依赖和相信地球化学指标的古环境分析。还需要更多的从沉积地质上寻找证据。例如古沉积系统中氧化和贫氧相的区分其实应该主要从沉积和古生物方面去判别^[25]。

4.2 有机质沉积富集控制因素识别

诸多研究表明,异常高有机质沉积富集往往伴随着缺氧甚至硫化环境^[9,100-103]。缺氧、硫化环境的形成可能只是高的初级生产力形成高碳输入消耗氧而引发的一个“症状”而已。然而,一般难以严格区分缺氧、硫化环境是由高碳输入还是由于水动力条件本身引起。因为一方面初级生产力形成的碳输入可能会消耗水体中的氧,导致初级生产力指标与氧化还原指标存在一定的相关性。其相关性达到何种才能是表明水体

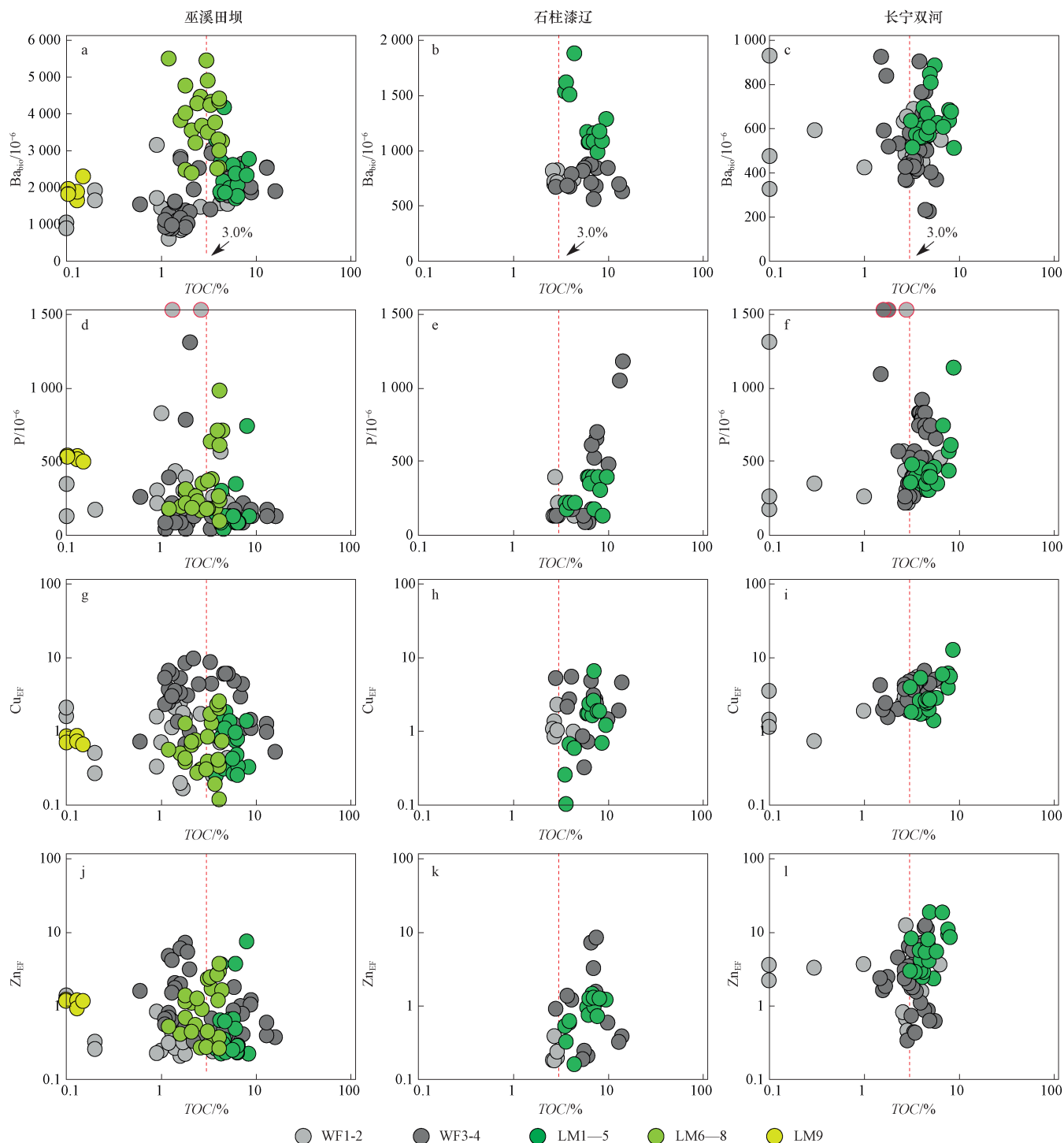


图7 华南地区五峰组-龙马溪组 Ba_{bio} 和 P 含量、 Cu_{EF} 和 Zn_{EF} 与 TOC 含量交会图

Fig. 7 Crossplots of Ba_{bio} , P, Cu_{EF} and Zn_{EF} vs. TOC in the Wufeng-Longmaxi formations, South China

a—c. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河 3 个剖面的 Ba_{bio} 和 TOC 含量交会图; d—f. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河 3 个剖面的 P 和 TOC 含量交会图; g—i. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河 3 个剖面的 Cu_{EF} 和 TOC 含量交会图; j—l. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河 3 个剖面的 Zn_{EF} 和 TOC 含量交会图。

氧化还原条件究竟是主要受水动力条件还是初级生产力的影响, 目前尚未有定论和判断, 但这两种成因的区分可能影响着油气勘探评价^[104]。

虽然缺氧沉积条件不是异常高有机质富集的决定性因素, 但相对氧化环境而言, 缺氧环境更加有利于异常高有机质富集。在不同的氧化还原结构模式中, 异

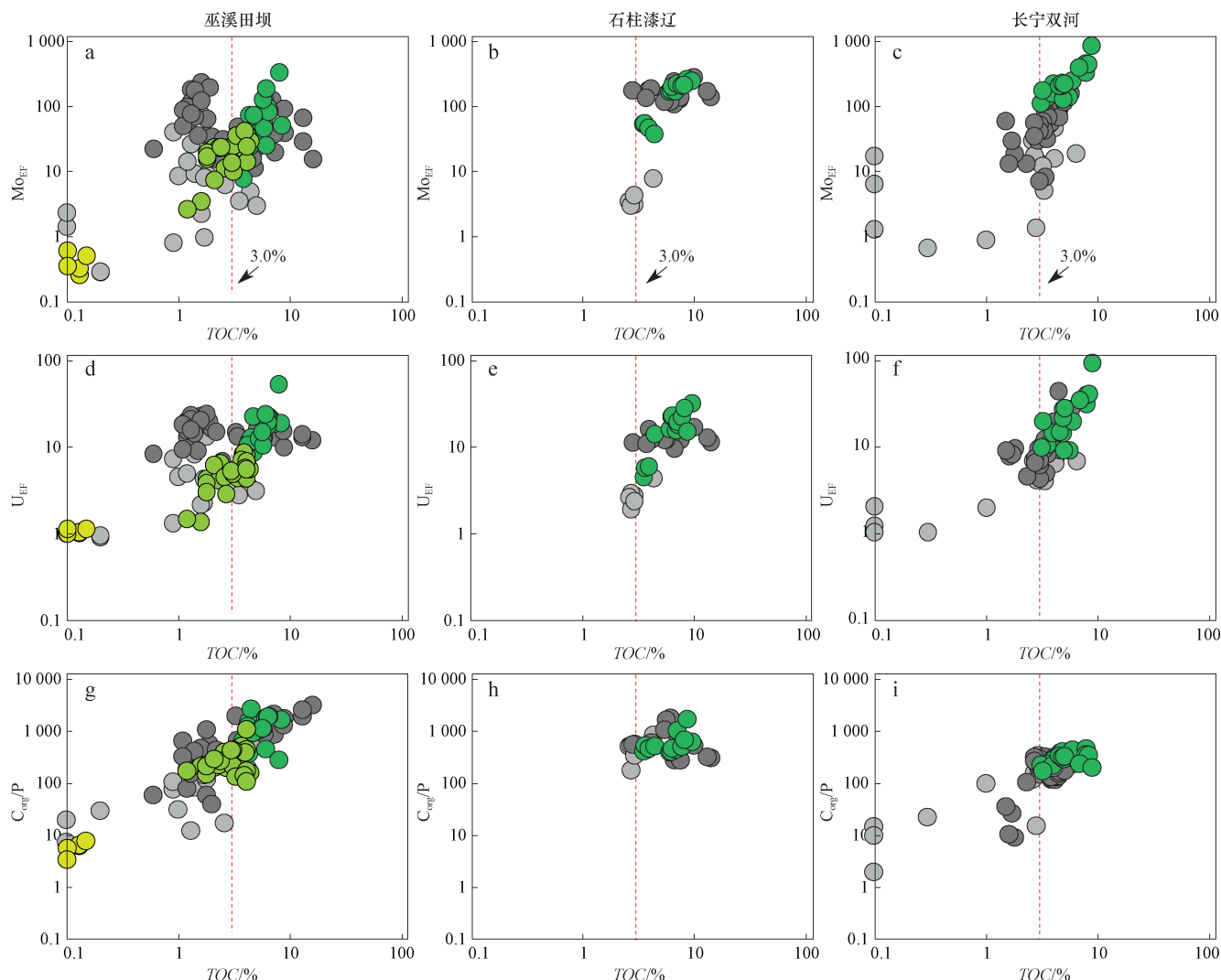


图8 华南地区五峰组-龙马溪组 Mo_{EF} , U_{EF} 和 C_{org}/P 比值与 TOC 含量交会图

Fig. 8 Crossplots of Mo_{EF} , U_{EF} and C_{org}/P ratios vs. TOC in the Wufeng-Longmaxi formations, South China

a—c. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河3个剖面的 Mo_{EF} 与 TOC 含量交会图; d—f. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河3个剖面的 U_{EF} 与 TOC 含量交会图; g—i. 分别为巫溪田坝、石柱漆辽和长宁双河3个剖面的 C_{org}/P 比值与 TOC 含量交会图。

常高有机质富集的位置有所不同。常见的氧化还原结构模式包括最小氧化带模式^[105-107]、硫化楔模式^[108]以及黑海模式^[109-110]。前两者都具有中部水体含氧水平最低,而其上下层水体含氧量逐渐升高的特点,缺氧扩张是由中部水体最小含氧带向下扩大。后者也就是滞留盆地水体分层缺氧模式,也可称为缺氧盆地模式,分层面氧化还原界面以下水体均为缺氧环境,缺氧的扩张是由盆地海底向上扩张的模式。对于最小含氧带模式和硫化楔模式来讲,异常高有机质富集一般出现在最小含氧带与海底相接触的地带。该地带的向陆或向海一侧由于水体还原程度较弱,不利于异常高有机质富集。所以异常高有机质富集常常出现在外陆棚斜坡带。而对于缺氧盆地模式来讲,异常高有机质富集一般出现在分层水体以下的深水斜坡和盆地环境。其

中斜坡环境与氧化还原界面相接触的地带有机碳通量最高。此外,较浅的水深避免了在深水沉降过程中有机质的厌氧分解,并能快速地埋藏下来。如果该盆地总体上缺乏快速大量的陆源碎屑输入,斜坡与盆地环境的岩性较为统一(例如均为页岩相),斜坡环境沉积物有机质受到稀释作用影响较少,其有机质丰度比盆地环境还要高。闭塞的海湾、潟湖环境的有机质富集与缺氧盆地模式类似。因此,有机质富集的空间分布特点与古水体氧化还原结构模式及其变化是密切相关的。正如上述实例研究结果,异常高有机质沉积是水体表层高的初级生产力及其与水体循环共同控制着氧化还原条件动态演化的结果,以后开展其控制因素研究需对其富集层段所在相邻层段(系)一起系统地研究。

4.3 沉积速率影响

沉积速率通过控制有机质接受氧化和细菌分解的时间长短来控制有机质埋藏聚集的规模,被认为是调控有机质聚集埋藏的主要因素之一^[111]。沉积速率对有机质沉积聚集的影响虽然不是决定性的,但却扮演着重要的角色。海洋表层通过光合作用制造的初级生物总量由于有机体的分解作用只有很小的一部分被保存下来^[112],只有0.4%~6%的藻类有机质生物总量以及10%~17%的高等植物生物的总量能被保存下来^[113]。在沉积速率较快的地方如斜坡环境以及近岸生态系统,有机质暴露在氧化或缺氧水体中的时间较短,水体的氧化还原条件对其影响不大,例如沼泽环境中泥炭堆积。而在那些沉积速率较慢的地方如洋盆、深湖盆环境,由于有机质在水柱沉降以及沉积物-水界面停留时间较长,水体的氧化还原条件对有机质的分解程度影响较大。有研究表明,沉积速率在海洋陆棚或非深湖环境的变化能跨越不同的数量级^[114]。在陆棚环境(小于200 m水深)水体中沉降的有机质接受分解的程度一般较低,有利于异常高有机质沉积富集,例如扬子陆棚上广泛发育五峰组-龙马溪组底部页岩气“甜点段”。

大规模异常高有机质富集一般不会出现沉积速率很缓慢的沉积环境当中。Tyson(2001)^[115]的建模研究认为沉积速率在5 cm/ky时最有利于有机质的埋藏聚集,而小于5 cm/ka时,有机质丰度会随着沉积速率的下降而降低。在一定的沉积速率下,异常高有机质富集层段一般缺乏陆源碎屑的稀释或生物骨骼的自我稀释作用,形成“饥饿”沉积。因此,该层段的厚度一般较薄,其成因一般与多种因素的耦合有关。需要指出的是,沉积速率大小也是研究缺氧增强有机质保存作用的一个重要的考虑因素。在高沉积速率(例如大于35 cm/ky)条件下缺氧的保存作用退居次要地位^[115],而在低沉积速率(例如小于10 cm/ky)条件下缺氧的保存作用就显得尤为重要。

尽管如此,沉积速率在有机质埋藏过程中的作用需要辩证的分析。如果沉积速率差异表现为岩性的较大变化,较高的沉积速率能够稀释沉积物中的有机质丰度,那么沉积速率与有机质丰度之间就不一定存在相关性^[116]。例如,页岩沉积变为石灰岩沉积所引起沉积速率的升高,不会引起有机质丰度的升高,这是因为碳酸盐岩颗粒或者砂岩颗粒沉积的加大并没有引起有机质埋藏量的升高,反而起到稀释的作用。另一方面,如果沉积速率的升高是由构造沉降较快等因素引

起,同时沉积物质来源基本不变,此时较高的沉积速率缩短了有机质在沉积物表面发生细菌分解的时间,可提高有机质的质量和丰度。

综上所述,由于同沉积及成岩时期各种生物地球化学作用对化合物的改造,元素地球化学的约束可能难以完整重现有机质的沉积富集过程。这些地质过程更多地依赖于直接的地质证据,今后的研究需要在微观沉积现象中寻找答案。由于现今地层中地质证据只展示“过去式”,并不能完整地记录其动态过程。尽管如此,有机质沉积富集作为地质作用过程中保存的阶段性的“时间胶囊”,或许它是解开有机质富集机理一把钥匙。

5 结论

1) 非常规油气甜点段形成与有机质沉积富集过程密切相关,特别是页岩油气甜点段,它们TOC含量一般大于3.0%。建议将TOC≥3.0%的细粒沉积(物)岩称为异常高有机质沉积。基于影响有机质沉积富集的两大因素即水体表层初级生产力和水体循环相关的底部水体氧化还原条件,提出了异常高有机质沉积富集的3种概念性假设,明确了高的初级生产力水平是其形成的前提和决定性因素,缺氧的水体环境更易形成大规模异常高有机质沉积。

2) (异常高)有机质沉积富集必然会引起与其相关的一些元素相对富集(P, Cu, Zn, Ba, Mo 和 U等)。指示初级生产力水平的营养元素赋存于有机体特别是浮游植物之中,这些元素随着有机体死亡、分解并沉降进入沉积物埋藏下来。指示氧化还原条件的元素在还原的环境中以各种还原态化合物的形式沉淀进入沉积物之中,并随着有机质进一步的微生物分解或还原态化合物的溶解而重新释放进入上覆水体之中,只有一小部分最终埋藏保存下来。这些元素的生物地球化学循环过程均与有机质沉积聚集过程有关,能较好地指示有机质沉积富集的控制因素。

3) 基于四川盆地五峰组-龙马溪组高精度元素地球化学特征,探讨该页岩层系中异常高有机质沉积富集过程,证实了异常高有机质沉积富集的概念性假设,并得出它们形成是水体表层高的初级生产力及其与水体循环共同控制着氧化还原条件这两者动态演化的结果。

4) 有机质沉积富集过程探讨需更多地依赖于直接的地质证据,今后的研究要注重于在微观沉积现象中寻找答案。现今地层中地质证据只展示“过去式”,并不能完整地记录其动态过程。尽管如此,它可

作为地质作用过程中保存的阶段“时间胶囊”,或许是解开有机质富集机理的一把钥匙。

致谢:在研究工作中得到中国石油勘探开发研究院邹才能院士、王红岩、赵群、董大忠、刘洪林、胡志明、卢斌等专家及吉林大学柳蓉教授支持与帮助。

参 考 文 献

- [1] 王红军,马锋,童晓光,等.全球非常规油气资源评价[J].石油勘探与开发,2016,43(6):850-863.
Wang Hongjun, Ma Feng, Tong Xiaoguang, et al. Assessment of global unconventional oil and gas resources [J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 850-863.
- [2] 邹才能,邱振.中国非常规油气沉积学新进展——“非常规油气沉积学”专辑前言[J].沉积学报,2021,39(1):1-9.
Zou Caineng, Qiu Zhen. Preface: new advances in unconventional petroleum sedimentology in China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2021, 39(1): 1-9.
- [3] 邹才能.非常规油气地质[M].北京:地质出版社,2011:1-310.
Zou Caineng. Unconventional petroleum geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 1-310.
- [4] 金之钧,白振瑞,高波,等.中国迎来页岩油气革命了吗? [J].石油与天然气地质,2019,40(3):451-458.
Jin Zhijun, Bai Zhenrui, Gao Bo, et al. Has China ushered in the shale oil and gas revolution? [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 451-458.
- [5] 杨华,李士祥,刘显阳,等.鄂尔多斯盆地致密油、页岩油特征及资源潜力[J].石油学报,2013,34(1):1-11.
Yang Hua, Li Shixiang, Liu Xianyang, et al. Characteristics and resource prospects of tight oil and shale oil in Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(1): 1-11.
- [6] 马永生,蔡勋育,赵培荣.中国页岩气勘探开发理论认识与实践[J].石油勘探与开发,2018,45(4):1-14.
Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Zhao Peirong. China's shale gas exploration and development: Understanding and practice [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 1-14.
- [7] 焦方正.非常规油气之“非常规”再认识[J].石油勘探与开发,2019,46(5):803-810.
Jiao Fangzheng. Re-recognition of “unconventional” in unconventional oil and gas [J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(5): 803-810.
- [8] 马新华,谢军,雍锐.四川盆地南部龙马溪组页岩气地质特征及高产控制因素[J].石油勘探与开发,2020,47(5):841-855.
Ma Xinhua, Xie Jun, Yong Rui. Geological characteristics and high production control factors of shale gas in Silurian Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(5): 841-855.
- [9] 邱振,邹才能.非常规油气沉积学:内涵与展望[J].沉积学报,2020,38(1):1-29.
Qiu Zhen, Zou Caineng. Unconventional petroleum sedimentology: Connotation and prospect [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2020, 38(1): 1-29.
- [10] 邱振,邹才能,王红岩,等.中国南方五峰组-龙马溪组页岩气差异富集特征与控制因素[J].天然气地球科学,2020,31(2):163-175.
Qiu Zhen, Zou Caineng, Wang Hongyan, et al. Discussion on characteristics and controlling factors of differential enrichment of Wufeng-Longmaxi formations shale gas in South China [J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(2): 163-175.
- [11] Tyson R V. Organic matter preservation: the effects of oxygen deficiency [M]//Tyson R V. Sedimentary organic matter: Organic facies and palynofacies. Berlin: Springer-Verlag, Chapman and Hall, 1995: 119-142.
- [12] Algeo T J, Ingall E. Sedimentary C_{org} : P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric PO_2 [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 256(3): 130-155.
- [13] 姜在兴,梁超,吴靖,等.含油气细粒沉积研究的几个问题[J].石油学报,2013,34(6):1031-1039.
Jiang Zaixing, Liang Chao, Wu Jing, et al. Several issues in sedimentological studies on hydrocarbon-bearing fine-grained sedimentary rocks [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(6): 1031-1039.
- [14] 冉波,刘树根,孙玮,等.四川盆地及周缘下古生界五峰组-龙马溪组页岩岩相分类[J].地学前缘,2016,23(2):96-107.
Ran Bo, Liu Shugen, Sun Wei, et al. Lithofacies classification of shales of the Lower Paleozoic Wufeng-Longmaxi Formations in the Sichuan Basin and its surrounding areas, China [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 96-107.
- [15] 刘招君,杨虎林,董清水,等.中国油页岩[M].北京:石油工业出版社,2009:38-116.
Liu Zhaojun, Yang Hulin, Dong Qingshui, et al. Oil Shale in China [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 27-27.
- [16] Xu Jinjun, Liu Zhaojun, Bechtel A, et al. Organic matter accumulation in the Upper Cretaceous Qingshankou and Nenjiang Formations, Songliao Basin (NE China): Implications from high-resolution geochemical analysis [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 102: 187-201.
- [17] 郑国栋,孟庆涛,刘招君.松辽盆地北部青一段油页岩地球化学特征及其记录的古湖泊学信息[J].吉林大学学报(地球科学版),2020,50(2):392-404.
Zheng Guodong, Meng Qingtao, Liu Zhaojun. Geochemical characteristics and paleolimnological information of oil shale in 1st member of Qingshankou Formation in Northern Songliao Basin [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2020, 50(2): 392-404.
- [18] Qiu Zhen, Zou Caineng. Controlling factors on the formation and distribution of “sweet-spot areas” of marine gas shales in South China and a preliminary discussion on unconventional petroleum sedimentology [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2020, 194: 103989.
- [19] Li Jinbu, Wang Min, Lu Shuangfang, et al. A new method for predicting sweet spots of shale oil using conventional well logs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 113: 104097.
- [20] Bhattacharya S, Carr T R. Integrated data-driven 3D shale lithofacies modeling of the Bakken Formation in the Williston basin, North Dakota, United States [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 177: 1072-1086.
- [21] Rageneau O, Tréguer P, Leynaert A, et al. A review of the Si cycle in

- the modern ocean; recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy[J]. *Global and Planetary Change*, 2000, 26(4): 317–365.
- [22] Levinton J S, Marine biology: function, biodiversity, ecology[M]. Oxford: Oxford University Press, 2008: 1–640.
- [23] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T W, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies; an update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1–2): 12–32.
- [24] Calvert SE, Pedersen T. Elemental proxies for paleoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application[M]//Hillaire-Marcel C, Vernal A. *Developments in marine geology, proxies in Late Cenozoic Paleooceanography*. Oxford: Elsevier, 2007.
- [25] Algeo T J, Li C. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 287: 8–26.
- [26] Algeo T J, Tribouillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3–4): 211–225.
- [27] Keeling RF, Körtzinger A, Gruber N. Ocean deoxygenation in a warming world[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2010, 2: 199–229.
- [28] Piper D Z, Calvert S E. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition[J]. *Earth-Science Reviews*, 2009, 95(1–2): 63–96.
- [29] Crusius J, Calvert S E, Pedersen T F, et al. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and anoxic conditions of deposition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 145(1–4): 65–78.
- [30] Correll D L. The role of phosphorus in the Eutrophication of receiving waters; A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(2): 261–266.
- [31] Broecker W S, Peng T H. *Tracers in the Sea*[M]. New York: Eldigio Press, 1982: 1–690.
- [32] Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on ocean primary production[J]. *Nature*, 1999, 400: 525–531.
- [33] Tsandev I, Slomp C P. Modeling phosphorus cycling and carbon burial during Cretaceous Oceanic Anoxic Events[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286(1–2): 71–79.
- [34] Wallmann K. Phosphorus imbalance in the global ocean? [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(4): GB4030.
- [35] Van Cappellen P, Ingall E D. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia; a model of the coupled marine biogeochemical cycle of carbon and phosphorus[J]. *Paleoceanography*, 1994, 9(5): 677–692.
- [36] Slomp C, Van Cappellen P. The global marine phosphorus cycle: sensitivity to oceanic circulation[J]. *Biogeosciences*, 2007, 4: 155–171.
- [37] Spivakov B Y, Maryutina T A, Huntaw H. Phosphorus speciation in water and sediments[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1999, 71(11): 2161–2176.
- [38] Ruttenberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(5): 991–1007.
- [39] Egger M, Jilbert T, Behrends T, et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 217–235.
- [40] Xiong Y, Guilbaud R, Peacock C L, et al. Phosphorus cycling in Lake Cadagno, Switzerland: A low sulfate euxinic ocean analogue[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251: 116–135.
- [41] Poulton S W. Biogeochemistry: Early phosphorus redigested[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10: 75.
- [42] Alcott L J, Mills B J W, Poulton S W. Stepwise Earth oxygenation is an inherent property of global biogeochemical cycling[J]. *Science*, 2019, 366(6471): 1333–1337.
- [43] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of seawater[M]. New York: Wiley, 1963: 26–77.
- [44] Li Y H, Peng T H. Latitudinal change of remineralization ratios in the oceans and its implication for nutrient cycles[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 1130–1145.
- [45] Van der Zee C, Slomp C P, Van Raaphorst W. Authigenic P formation and reactive P burial in sediments of the Nazare canyon on the Iberian margin (NE Atlantic) [J]. *Marine Geology*, 2002, 185(3–4): 379–392.
- [46] Anderson L A, Sarmiento J L. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8(1): 65–80.
- [47] Vance D, de Souza G F, Zhao Y, et al. The relationship between zinc, its isotopes, and the major nutrients in the North-East Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 525: 115748.
- [48] Bruland K W, Middag R, Lohan M C. Controls of trace metals in seawater[M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on geochemistry* (2nd edition). Holland: Elsevier, 2014.
- [49] Morel F M M, Milligan A J, Saito M A. Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of the major nutrients[M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry* (2nd edition). Holland: Elsevier, 2014.
- [50] Boyle E A, Sclater F R, Edmond J M. The distribution of dissolved copper in the Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 37(1): 38–54.
- [51] John S G, Conway T M. A role for scavenging in the marine biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 394: 159–167.
- [52] Nameroff T J, Calvert S E, Murray J W. Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals[J]. *Paleoceanography*, 2004, 19(1): PA1010.
- [53] Naimo D, Adamo P, Imperato M, Stanzione D. Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy[J]. *Quaternary International*, 2005, 140–141: 53–63.
- [54] Huerta-Diaz M A, Morse J W. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 2681–2702.
- [55] Pinedo-Gonzalez P, West A J, Tovar-Sanchez A, et al. Surface distribution of dissolved trace metals in the oligotrophic ocean and their influence on phytoplanktonic biomass and productivity[J]. *Global Biogeochemistry Cycles*, 2015, 29(10): 1763–1781.

- [56] Moore J W, Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment [M]. New York: Springer, 1984: 1–268.
- [57] Goldman C R, Horne A J. Limnology [M]. New York: McGraw-Hill, 1983: 1–464.
- [58] Goldman C R. Micronutrient limiting factors and their detection in natural phytoplankton populations [M]//Goldman C R. Primary productivity in aquatic environments. California: University of California Press, 1966.
- [59] Sunda W G, Huntsman S A. Cobalt and zinc interreplacement in marine phytoplankton: biological and geochemical implications [J]. Limnology and Oceanography, 1995, 40: 1404–1417.
- [60] Wang W X, Guo L. Bioavailability of colloid-bound Cd, Cr and Zn to marine plankton [M]. New York: Marine Ecology Progress Series, 2000.
- [61] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record [J]. Marine Geology, 1993, 113 (1–2): 67–88.
- [62] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. Chemical Geology, 2004, 206 (3–4): 289–318.
- [63] Morse J W, Luther III G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (19–20): 3373–3378.
- [64] Chan L H, Drummond D, Edmond J M, et al. On the barium data from the Atlantic GEOSECS Expedition [J]. Deep Sea Research, 1977, 24 (7): 613–649.
- [65] Paytan A, Griffith E. Marine barite: recorder of variations in ocean export productivity [J]. Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography, 2007, 54 (5–7): 687–705.
- [66] Dehairs F, Goeyens L, Stroobants N, et al. On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean [J]. Global Biogeochemistry Cycles, 1990, 4 (1): 85–102.
- [67] Bishop J K B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter [J]. Nature, 1988, 332: 341–343.
- [68] Church T M, Wolgemuth K. Marine barite saturation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1972, 15 (1): 35–44.
- [69] Dymond J, Suess E, Lyle M. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity [J]. Paleoceanography, 1992, 7 (2): 163–181.
- [70] McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, et al. Remobilization of barium in continental margin sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58 (22): 4849–4907.
- [71] Francois R, Honjo S, Manganini S, et al. Biogenic barium fluxes to the deep sea; implications for paleoproductivity reconstruction [J]. Global Biogeochemistry Cycles, 1995, 9 (2): 289–303.
- [72] Griffith E, Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications [J]. Sedimentology, 2012, 59 (6): 1817–1835.
- [73] Paytan A, Kastner M, Chavez F P. Glacial to interglacial fluctuation in productivity in the Equatorial Pacific as indicated by marine barite [J]. Science, 1996, 274: 1355–1357.
- [74] Schoepfer S D, Shen J, Wei H, et al. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity [J]. Earth Science Reviews, 2015, 149: 23–52.
- [75] Von Breymann M T, Emeis K C, Suess E. Water depth and diagenetic constraints on the use of barium as a palaeoproductivity indicator [M]//Summerhayes C P, Prell W L, Emeis K C. Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene. London: Geological Society, 1992.
- [76] Zheng Y, Anderson R F, van Geen A, et al. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64 (24): 4165–4178.
- [77] Morford J L, Martin W R, Carney C M. Uranium diagenesis in sediments underlying bottom waters with high oxygen content [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73 (10): 2920–2937.
- [78] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, Mosselmans J L W, et al. Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60 (19): 3631–3642.
- [79] Tribouillard N, Riboulleau A, Lyons T, et al. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Mesozoic formations [J]. Chemical Geology, 2004, 213: 385–401.
- [80] Klinkhammer G P, Palmer M R. Uranium in the oceans: where it goes and why [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55 (7): 1799–1806.
- [81] Morford J L, Martin W R, Francois R, Carney C M. A model for uranium, rhenium, and molybdenum diagenesis in marine sediments based on results from coastal locations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73 (10): 2938–2960.
- [82] Johnson K S, Berelson W M, Coale K H, et al. Manganese flux from continental margin sediments in a transect through the oxygen minimum zone [J]. Science, 1992, 257 (5074): 1242–1245.
- [83] Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (11–12): 1735–1750.
- [84] Algeo T J, Lyons T W. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: implication for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions [J]. Paleoceanography, 2006, 21 (1): PA1016.
- [85] 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 (1–4): 111–129.
- [86] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust [J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2001, 2 (4): 2000GC000109.
- [87] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution [M]. United States: Blackwell, Malden, Mass, 1985: 1–312.
- [88] Ahrens L H, Press F, Runcom S K, Urey H C (Eds.), Physics and Chemistry of the Earth [M]//Wedepohl K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. Oxford: Pergamon, 1971: 305–333.
- [89] Wedepohl K H. The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. In: Merian E (Eds.), Metals and their Compounds in the Environment [M]. Weinheim: VCH-Verlags-

- gesellschaft, 1991: 3–17.
- [90] Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F, Riboulleau A. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation: Applications to Mesozoic paleoceanography [J]. *Chemical Geology*, 2012, 324–325: 46–58.
- [91] 陈旭, 樊隽轩, 张元动, 等. 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 [J]. *地质学杂志*, 2015, 39(4): 351–358.
- Chen Xu, Fan Junxuan, Zhang Yuandong, et al. Subdivision and delineation of the Wufeng and Lungmachi black shales in the subsurface areas of the Yangtze Platform [J]. *Journal of stratigraphy*, 2015, 39(4): 351–358.
- [92] Zou C N, Qiu Z, Poulton S W, et al. Ocean euxinia and climate change "double whammy" drove the Late Ordovician mass extinction [J]. *Geology*, 2018, 46(6): 535–538.
- [93] Zou C N, Qiu Z, Wei H Y, et al. Euxinia caused the Late Ordovician extinction: Evidence from pyrite morphology and pyritic sulfur isotopic composition in the Yangtze area, South China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 511: 1–11.
- [94] 邱振, 江增光, 董大忠, 等. 巫溪地区五峰组—龙马溪组页岩有机质沉积模式 [J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(5): 1134–1143.
- Qiu Zhen, Jiang Zengguang, Dong Dazhong, et al. Organic matter enrichment model of the shale in Wufeng-Longmachi Formation of Wuxi area [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(5): 134–1143.
- [95] 邱振, 卢斌, 陈振宏, 等. 火山灰沉积与页岩有机质富集关系探讨—以五峰组—龙马溪组含气页岩为例 [J]. *沉积学报*, 2019, 37(6): 1296–1308.
- Qiu Zhen, Lu Bin, Chen Zhenhong, et al. Discussion of the relationship between volcanic ash layers and organic enrichment of black shale: A case study of the Wufeng-Longmaxi gas shales in the Sichuan Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2019, 37(6): 1296–1308.
- [96] Lu Bin, Qiu Zhen, Zhang Baohua, et al. Geochemical characteristics and geological significance of the bedded chert during the Ordovician and Silurian transition in the Shizhu area, Chongqing, South China [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2019, 56(4): 419–430.
- [97] 戎嘉余, 黄冰. 华南奥陶纪末生物大灭绝的肇端标志 [J]. *地质学报*, 2019, 93(3): 509–527.
- Rong Jiayu, Huang Bing. An indicator of the onset of the end Ordovician mass extinction in South China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(3): 509–527.
- [98] Rong Jiayu, Harper D A T, Huang Bing, et al. The latest Ordovician Hirnantian brachiopod faunas: New global insights [J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 208: 103280.
- [99] Stockey R G, Cole D B, Planavsky N J, et al. Persistent global marine euxinia in the early Silurian [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1804.
- [100] Richards F A. The enhanced preservation of organic matter in anoxic marine environments [M]//Hood DW. Organic matter in natural waters. University of Alaska; Occasional Publication of the Institute of Marine Science, 1976, 1: 399–411.
- [101] Slater R D, Kroopnick R. Controls on the dissolved oxygen distribution and organic carbon deposition in the Arabian Sea [M]//Haq B U, Milliman JD. Marine geology and oceanography of Arabian Sea and Coastal Pakistan. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984: 305–313.
- [102] Raiswell R, Buckley F, Berner R A, et al. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, 58(5): 812–819.
- [103] Lash G G, Blood D R. Organic matter accumulation, redox, and diagenetic history of the Marcellus Formation, southwestern Pennsylvanian, Appalachian basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57: 244–263.
- [104] Tyson RV. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks [M]//Brooks J, Fleet AJ. Marine petroleum source rocks. London: Geological Society Special Publication, 1987.
- [105] Schulte S, Rostek F, Bard E, et al. Variations of oxygen-minimum and primary productivity recorded in sediments of the Arabian Sea [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 173(3): 205–221.
- [106] Schulte P, Schwark L, Stassen P, et al. Black shale formation during the Latest Danian Event and the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in central Egypt: Two of a kind? [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 371: 9–25.
- [107] Karstensen J, Stramma L, Visbeck M. Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans [J]. *Progress Oceanography*, 2008, 77(4): 331–350.
- [108] Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean [J]. *Science*, 2010, 328(5874): 80–83.
- [109] Glenn C R, Arthur M A. Sedimentary and geochemical indicators of productivity and oxygen contents in modern and ancient basins: the Holocene Black Sea as the "type" anoxic basin [J]. *Chemical Geology*, 1985, 48(1–4): 325–354.
- [110] Murray J W, Jannasch H W, Honjo S, et al. Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea [J]. *Nature*, 1989, 338: 411–413.
- [111] Sageman B B, Murphy A E, Werne J P, et al. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin [J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1–4): 229–273.
- [112] Cebrian J. Variability and control of carbon consumption, export and accumulation in marine communities [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(1): 11–22.
- [113] Duarte C M, Cebrian J. The fate of marine autotrophic production [J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(8): 1759–1766.
- [114] Middleburg J J, Soetaert K, Herman P M J. Empirical relationships for use in global diagenetic models [J]. *Deep-sea Research I*, 1997, 44(2): 327–344.
- [115] Tyson RV. Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: some results of a modelling study [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(2): 333–339.
- [116] Nielsen S L, Pedersen M F, Banta G T. Attempting a synthesis-plant/nutrient interactions [M]//Nielsen SL, Banta GT, Pedersen MF. Estuarine nutrient cycling: The influence of primary producer. London: Kluwer Academic Publishers, 2004: 281–292.