

火山活动对鄂尔多斯盆地三叠系长7段淡水湖盆富营养化与沉积水体介质环境的影响

高嘉洪^{1,2},金之钧^{1,2,3},梁新平^{1,2},李士祥⁴,杨伟伟⁴,朱如凯¹,杜晓宇^{1,2},刘全有^{1,2},李彤²,董琳²,李鹏³,张旺⁵

(1. 北京大学 能源研究院, 北京 100871; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 中国石化 石油勘探开发研究院, 北京 102206; 4. 中国石油 长庆油田公司 勘探开发研究院, 陕西 西安 710021; 5. 中国科学院 地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:大规模富有机质页岩多见于盐盆,但鄂尔多斯盆地作为典型的淡水盆地,其三叠系延长组7段(长7段)的总有机碳含量(TOC)最高却达30%,远超咸化湖盆的平均水平,亦使其有机质富集主控因素成为热点问题。大量研究表明,长7段页岩较高TOC层段中普遍伴生多套凝灰岩层,指示长7段页岩沉积时期伴随着强烈的火山活动,也暗示淡水湖盆富有机质页岩的异常高有机质富集程度与火山活动存在着一定的内在联系。通过对长7段页岩主、微量元素数据分析,发现页岩受火山活动影响,Al和K等为黏土矿物富集元素,Ni,Cr和V等为指示高古生产力和还原环境的元素,而Zr,Th和Hf等不易流失的高场强元素含量相对较高。同时,凝灰岩层段上部有机质明显富集,生烃强度逐渐升高,指示凝灰层上段古生产力的提升。长7段富有机质页岩整体上 $Fe_{HR}/Fe_T \geq 0.38$, $Fe_{py}/Fe_{HR} \leq 0.8$,指示缺氧、含铁的还原环境。随着有机质富集程度的提高, Fe_{py}/Fe_{HR} 逐渐升高,指示有硫化的趋势。当长7段有机质富集程度较高时(TOC>6%),较高的Mo元素含量及 EF_{Mo}/EF_U 比等均说明长7段沉积时期部分富有机质页岩层段形成于Mo富集的硫化环境的形成。综上,火山活动向淡水湖盆输入的火山物质和无机元素提高了古生产力,并促进形成了短时性有利于有机质保存的还原环境,从而发育了有机质异常富集的页岩层段。因此在淡水湖盆富有机质页岩的勘探和开发,应当将含凝灰质层段之上的富有机质页岩层段纳入重点关注对象之一。

关键词:富营养化;还原环境;火山活动;富有机质页岩;长7段;鄂尔多斯盆地

中图分类号:TE121.3

文献标识码:A

The impact of volcanism on eutrophication and water column in a freshwater lacustrine basin: A case study of Triassic Chang 7 Member in Ordos Basin

GAO Jiahong^{1,2}, JIN Zhijun^{1,2,3}, LIANG Xinping^{1,2}, LI Shixiang⁴, YANG Weiwei⁴, ZHU Rukai¹, DU Xiaoyu^{1,2}, LIU Quanyou^{1,2}, LI Tong², DONG Lin², LI Peng³, ZHANG Wang⁵

(1. Institute of Energy, Peking University, Beijing 100871, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102206, China; 4. Research Institute of Exploration and Development, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 5. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Large-scale organic-rich shales are usually formed in saline basins rather than freshwater basins. However, the Ordos Basin, as a typical freshwater lacustrine basin, has a maximum total organic carbon content (TOC) of 30 % in its Triassic Chang 7 Member shale, way above the average TOC content of shales in saline basins, leaving the main controlling factors a hot topic for discussion. The multiple tuff layers occurred frequently in high TOC sections of the member indicate intense volcanic events and a subtle connection between the events and the high TOC value. Analysis

收稿日期:2023-02-27;修回日期:2023-05-20。

第一作者简介:高嘉洪(1998—),男,博士研究生,非常规油气地质与勘探。E-mail: 2101210101@stu.pku.edu.cn。

通信作者简介:金之钧(1957—),男,教授,中国科学院院士,石油地质理论和能源战略研究。E-mail: jinzhj1957@pku.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(42090025,42172151,42002139);中国石油长庆油田项目(长研2021-06);中国石化科技部攻关项目(P20049-1)。

of main and trace elements of the shale confirms the impact of volcanic events as indicated by the relatively higher content of elements enriched in clay minerals like Al and K, of elements as proxy of paleo-productivity and reducing environment including Ni, Cr and V, as well as of high field strength elements (Zr, Th, and Hf). The upper parts of these tuff are even richer in organic matter with increasing hydrocarbon generation intensity that indicates the elevated paleoproductivity. There are trends of $Fe_{HR}/Fe_T \geq 0.38$ and $Fe_{py}/Fe_{HR} \leq 0.8$ in organic-rich shale but with Fe_{py}/Fe_{HR} up to 0.8 with the increase of TOC. The (EF_{Mo}/EF_U) (auth) ratios is 1–3 when the TOC is greater than 6%. Both the iron speciation and (EF_{Mo}/EF_U) (auth) ratios indicate that there was an euxinic environment for Mo and Fe_{py} enrichment, but the sulfate reduction strength was low ($SRI \leq 1.375$). In summary, the input of volcanic materials and inorganic elements into the freshwater increased paleoproductivity and promoted the formation of a reducing environment. This is favorable for the organic-rich matter accumulation and preservation. The upper shales of the tuff-bearing section are suggested to be one of the key targets for future exploration and development in the basin.

Key words: eutrophication, reducing environment, volcanism, organic-rich shale, Chang 7 Member, Ordos Basin

引用格式:高嘉洪,金之钧,梁新平,等.火山活动对鄂尔多斯盆地三叠系长7段淡水湖盆富营养化与沉积水体介质环境的影响[J].石油与天然气地质,2023,44(4):887–898. DOI:10.11743/ogg20230407.

GAO Jiahong, JIN Zhijun, LIANG Xinping, et al. The impact of volcanism on eutrophication and water column in a freshwater lacustrine basin: A case study of Triassic Chang 7 Member in Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(4):887–898. DOI:10.11743/ogg20230407.

通过对现代湖盆的生产力统计发现,湖盆水体适量咸化有利于有机质的保存^[1–2]。湖盆水体适量的盐度利于水生生物的生长发育,同时底水层游离氧被微生物呼吸作用耗尽,使得咸水湖盆形成了高生产率表水层和缺氧环境底水层的组合,利于有机质在咸化湖盆的富集和保存^[3]。正常条件下,整个淡水湖盆的生物死亡后大部分会落入相对闭塞缺氧的深湖–半深湖环境中,易形成一定规模的富有机质页岩。然而,淡水湖盆是否能够形成与咸水湖盆等同规模和质量的富有机质页岩仍然存在争议。

火山活动是导致全球气候变化和生物种群灭绝的一种潜在的地质营力,而气候变化和生物种群灭绝均对有机质的富集和保存有重要影响。同时,火山活动通过改变水体环境,进而影响淡水湖盆有机质富集。例如,火山物质进入到淡水湖盆后会释放诸多无机元素,可能会使淡水湖盆形成类似于咸化湖盆的高生产力和缺氧的沉积环境。其中,营养元素的加入在促使水体中生物的勃发或死亡因而影响古生产力的同时,还会使水体分层并导致底水缺氧。由于海相和陆相盆地存在较大的差异,导致海相盆地的生产力和还原环境评价体系是否适用于陆相盆地存在争议。在相对局限的湖盆体系中,过量的硫酸盐易触发硫酸盐细菌还原作用(BSR),虽然该过程会消耗部分有机质,但产生的H₂S使得底水层向强还原环境转化。水体盐度不高,且分层不显著的淡水湖盆中想要形成同咸水盆地一样规模的富有机质页岩,火山活动带来的高生产力和还原环境显得格外重要。

中国陆相淡水和咸化湖盆均可形成富有机质页岩,且淡水湖盆的页岩油气资源量并不逊于咸化湖盆。淡水湖盆页岩层系有鄂尔多斯盆地延长组和松辽盆地青山口组,咸化湖盆页岩层系有准噶尔盆地芦草沟组、渤海湾盆地孔店组和柴达木盆地古近系。鄂尔多斯盆地油气资源极为丰富,其三叠系延长组7段(长7段)总有机碳含量(TOC)最高达30%,同时一些远离盆地沉积中心的地区也具有较高的TOC,是盆地中生界的主力油源岩。长7段页岩异常高有机质富集的原因至今仍是一个讨论的热点问题。研究表明,长7段页岩较高TOC层段中伴生的多套凝灰岩层指示沉积时期伴随着强烈的火山活动^[4],暗示淡水湖盆的异常高有机质富集程度可能与火山活动存在着一定的内在联系。当前,对陆相淡水湖盆富营养化过程的研究仍然较为薄弱,特别是以火山活动为代表的地质事件如何影响沉积水体介质环境,进而影响有机质富集的研究有待深化。

综上,本文以中国陆相典型淡水湖盆——鄂尔多斯盆地长7段为例,通过对含凝灰岩富有机质页岩层系的研究,综合岩石学、地球化学等特征,探索火山活动对淡水湖盆的富营养化与沉积水体环境的影响,丰富非常规油气地质理论,为陆相页岩油的勘探开发提供理论基础。

1 地质概况

鄂尔多斯盆地位于华北板块的中部,是一个大型多旋回克拉通盆地^[5],构造上可细分为6个一级构造

单元,发育新生界风成黄土及河流相沉积、中生界内陆河流-三角洲-湖盆相沉积、上古生界海-陆交互相沉积和中上元古界-下古生界海相碳酸盐台地相沉积等^[6](图1a)。

上三叠统延长组页岩段具有极高的有机质含量,是鄂尔多斯盆地的主力烃源岩层段之一^[7]。延长组可细分为10个段,从上到下命名为长1段至长10段,其中长7段页岩油资源量超过 $20\times 10^8\text{ t}$ ^[8]。长7段优质烃源岩发育于湖相淡水-微咸水、半深湖-深湖相沉积环境(图1b)。研究表明,长7段富有机质页岩段形成时的湖盆水体盐度不高,水体分层不显著,底水层属于缺氧环境^[9]。高初级生产力、底水缺氧环境和低陆源补偿速度是长7段有机质富集的主要因素^[10]。

2 样品与分析方法

选取盐56、罗254、午100、塔11、正8和瑶页1等井的长7段页岩作为研究对象,共采集了149个样

本。这些样本被研磨到200目以下,然后对样品进行了C-S-Fe元素相关的测试,其中包括碳和硫的分析。*TOC*分析使用的是中国科学院地质与地球物理研究所有机地球化学实验室的Skyray CS-188碳硫分析仪。铁组分分析在中国地质大学(武汉)和中科院地质与地球物理所完成。*Fepy*是以使用Canfield等人(1986)^[11]提出的铬还原法提取的黄铁矿硫作为 Ag_2S 沉淀物的重量百分比进行随机计算,通过Poulton和Canfield(2005)^[12]描述的顺序提取程序回收 Fe_{carb} (碳酸盐结合态铁), Fe_{ox} (氧化铁)和 Fe_{mag} (磁铁矿)。总铁(Fe_T)数据是在中国科学院地质与地球物理研究所岩石矿物制备与分析实验室通过X射线荧光分析(XRF)测试获得的。180个主、微量元素数据和对应的*TOC*数据来自Zhang(2017)^[13]发表的文章,利用这些数据进行了化学蚀变参数(*CIA*)和U-Mo富集系数($EF_{\text{U-Mo}}$)的计算和相关图件的绘制。收集的火山灰数据来源于Zhang等(2009)和Qiu等(2011)^[14-15]。

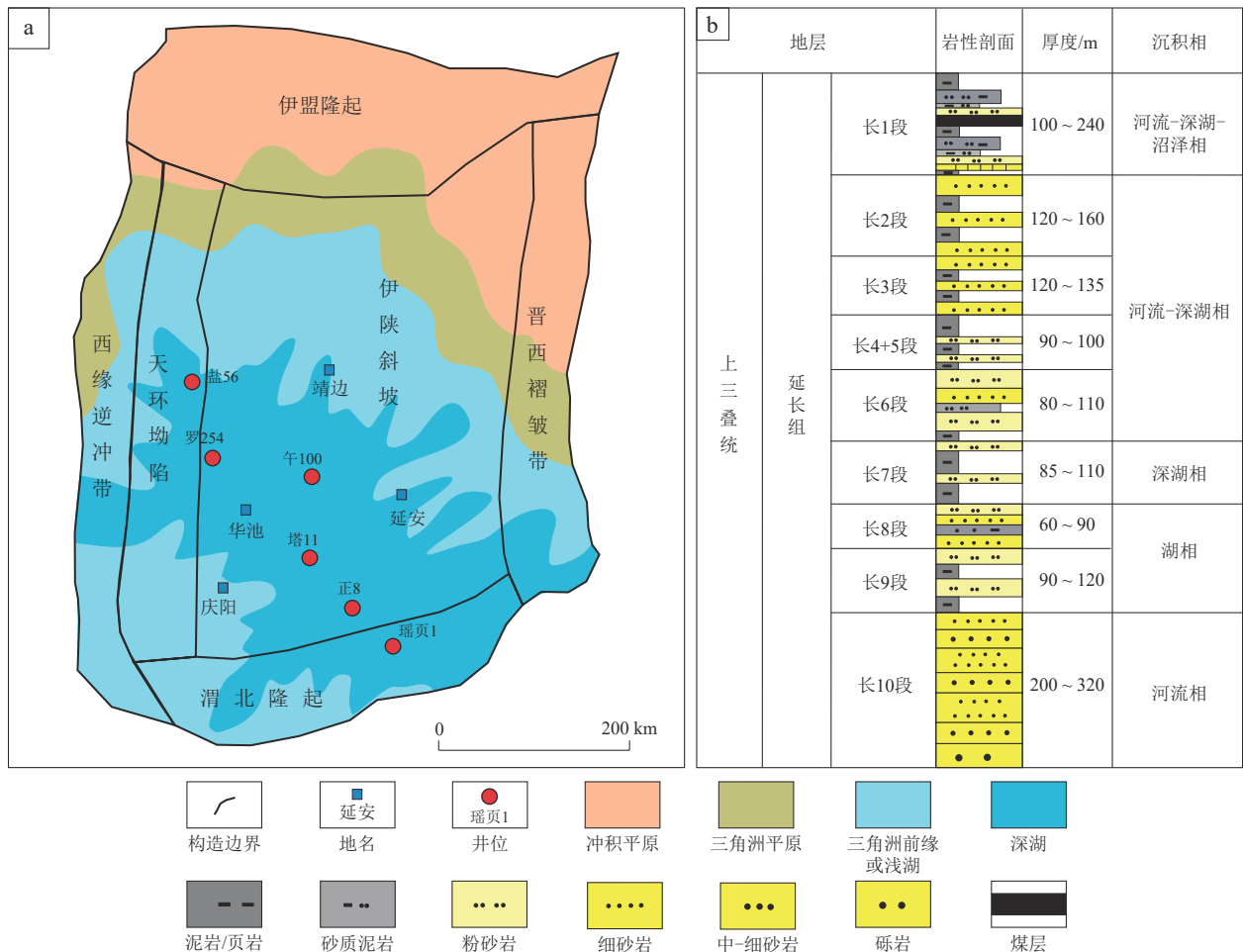


图1 鄂尔多斯盆地上三叠统沉积环境(a)和延长组地层柱状图(b)

Fig. 1 Sedimentary environment of the Late Triassic in Ordos Basin (a) and stratigraphic column of the Upper Triassic Yanchang Formation (b)

3 沉积特征与地球化学指标

3.1 沉积特征

鄂尔多斯盆地在印支运动的影响下,伴随着古特提斯洋的闭合,盆地内延长组在持续拗陷和稳定沉降过程中,形成了一套内陆河流-三角洲-湖盆相陆源碎屑岩沉积体系。长7段沉积期是湖盆演化阶段的鼎盛期。根据岩性组合及沉积旋回将长7段自下而上划分为长7³、长7²和长7¹亚段。长7³亚段沉积时期是最大湖侵期,深湖-半深湖相带展布面积达 $6.5 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。该时期鄂尔多斯盆地的中部-西南部发育了一套累计厚度达15~50 m的泥页岩和粉-细砂岩混积层系,这一套高有机质含量的混积层系是鄂尔多斯盆地内中生界油气藏重要的烃源基础。火山活动期沉凝灰岩发育层位,可见明显的浊积岩成因的变形构造(图2a,b)。通过对比长7³亚段含凝灰岩层段的白光和荧光照射图像,可以在宏观层面识别出岩心中的含凝灰岩(图2a—d)。

长7段凝灰岩主要分为玻屑凝灰岩、晶屑凝灰岩和沉凝灰岩^[16]。玻屑凝灰岩具有凝灰结构,玻屑含量占比超过75%,且多为刚性玻屑。玻屑凝灰岩普遍发生蚀变作用,且蚀变产物以黏土矿物为主。镜下可见边界清晰的玻屑和石英,正交偏光下玻屑全消光。晶屑凝灰岩中晶屑含量较高,可达75%,且晶屑以长石及石英为主,且矿物颗粒自型程度相对较好,边棱尖锐。沉凝灰岩主要以火山碎屑物质为主,并含有其他磨圆度较好的陆源碎屑沉积物质(图2e,f)。

3.2 地球化学指标

纯火山灰层和页岩有不同的物质来源和形成过程。一般而言,页岩主要由陆源碎屑和生物碎屑组成,主要矿物是黏土矿物(伊利石,45%~55%;绿泥石和高岭土,约14%)、石英(20%)、长石类矿物(10%~15%)和碳酸盐矿物(约3%)^[17]。由于沉降速度慢和生物的富集,页岩通常具有相对较高的有机物含量^[18-19]。相比之下,火山灰层由火山喷发的岩石碎片和火山玻璃组成。黏土矿物和碎屑占火山灰层的85%~90%。其他成分有较少的石英和保存完好的岩浆副矿物,如锆石、磷灰石和锐钛矿^[20-24]。尽管来自周围岩石的含有机物流体偶尔会改变凝灰岩的有机质含量,但火山灰层的TOC丰度仍然有限^[25]。火山灰层和页岩的来源和形成过程的差异,决定了它们不同的

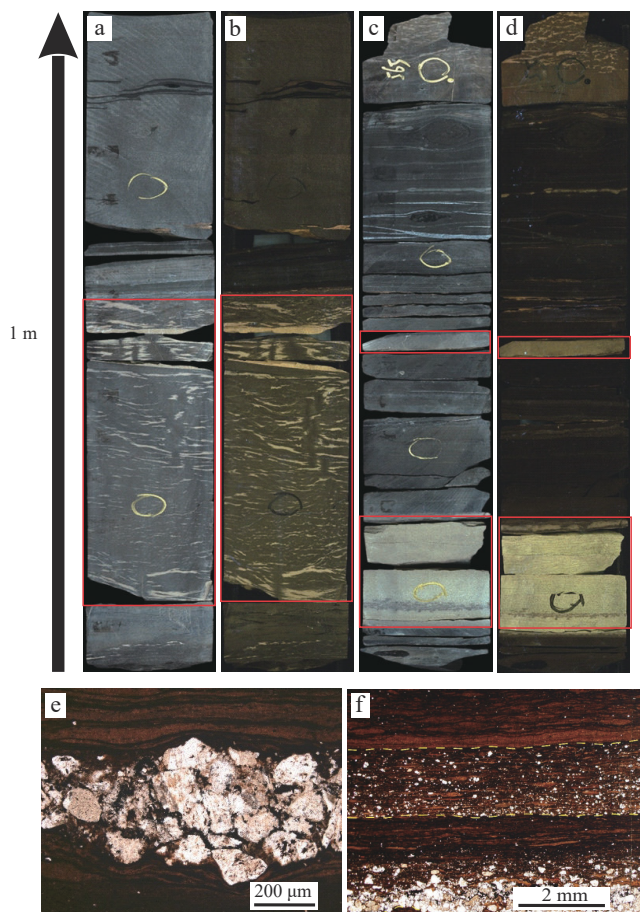


图2 鄂尔多斯盆地瑶页1井长7段含凝灰岩层段岩心照片与荧光照片

Fig. 2 Core and fluorescence photos of tuff-bearing intervals of Well YY1, Ordos Basin

a, b. 埋深240.00~241.00 m,分别为岩心照片和荧光照片; c, d. 埋深243.00~244.00 m,分别为岩心照片和荧光照片; e. 埋深228.44 m,火山晶屑,单偏光照片; f. 埋深229.60 m,透镜状黏土-火山晶屑,粒序层理,单偏光照片

(红框内为含凝灰岩层段;e和f图来自文献[27]。)

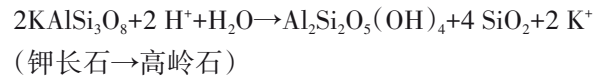
矿物成分和地球化学特征,并有助于从地球化学角度确定火山活动对富有机质页岩形成的贡献。

张瑞(2020)引入旋回地层学手段确定高分辨率沉积速率曲线,通过高斯带滤波提取特定频段的信号,进行天文调谐建立“浮动”天文年代标尺(FATS)并刻画沉积速率曲线,分辨率达到0.4 Myr。天文调谐利用的天文周期解决方案为La2004长偏心率方案。其结果表明^[26],长7段黑色页岩沉积速率为1.20~1.44 cm/kyr,低沉积速率使页岩中的有机质避免陆源碎屑的稀释。长7段磁化率(MS)数据的时间序列分析揭示出405 kyr长偏心率周期、173 kyr斜率调制周期、约100 kyr短偏心率周期、33.5 kyr斜率周期以及17~21 kyr岁差周期等地球轨道信号在陆相盆地的稳

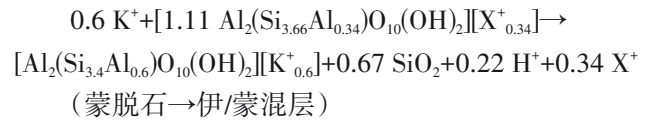
健记录。长7段黑色页岩地球化学行为具有岁差尺度的高频振荡,反映了偏心率对岁差调制作用下季风环流的影响^[27]。长7段化学蚀变参数 $[CIA=Al_2O_3/(Al_2O_3+Na_2O+CaO+K_2O)\times 100]$ 范围在45.3~86.8,平均74.4,反映其主要为温暖湿润环境下的中等风化程度。长7段的低沉积速率和岁差尺度的高频振荡,以及CIA指示的中等风化程度($CIA=50\sim 60$,风化程度较弱; $CIA=60\sim 80$,风化程度中等; $CIA=80\sim 100$,风化程度较高)和岩心记录的火山灰层,说明了长7段页岩的元素的改变主要来自于火山事件。

新鲜的火山灰含有许多火山碎屑和玻璃^[28-30]。这些火山物质在成岩阶段被水解成黏土矿物、白云石和沸石^[31-34]。火山碎片和玻璃的脱玻化可以明显地改变火山灰层的元素特征,特别是Si, K和Mg^[35-36]。大量的可溶性元素浸入含水层,在成岩过程中降低了火山灰层中Si和Na的相对丰度。收集的火山灰层的平均Si含量低于56.2%,高于页岩的平均Si含量58.9%^[17](图3a)。火山物质脱玻化过程中,长石(反应1)和云母的改变可能为伊利化提供了必要的K⁺(反应2)^[37]。因此,纯火山灰层的K, Al和Mg含量比一般页岩的高得多(图3b, c)。

反应1:



反应2:



其中X⁺是蒙脱石上的交换阳离子^[37]。

由于沉降速度快,有机物含量少^[25],火山灰层的生产力指标和氧化还原指标比页岩的要低得多。高场强元素[如Zr, Hf, Th和稀土元素(REEs)]在成岩作用过程中通常是不流动的,可用于重建母体岩浆和构造环境^[23]。尽管不同类型的岩浆可能会形成具有不同元素特征的火山灰层,但火山灰层中的高场强元素丰度明显高于由陆相碎屑组成的页岩。根据因火山物质水解和脱玻化而改变的Si, Al和K含量,生产力指标Ni, V和Cr含量(图3d, f),以及高场强元素Zr, Hf和Th含量(图3g—i),可以判断长7段富有机质页岩是否受到了火山活动的影响。从图版中可以看出,长7段富有机质页岩的Si, Al和K含量变化不明显,生产力指标Ni, V和Cr含量向火山灰含量方向偏移,同时高场强元素Zr, Hf和Th的含量明显较高。

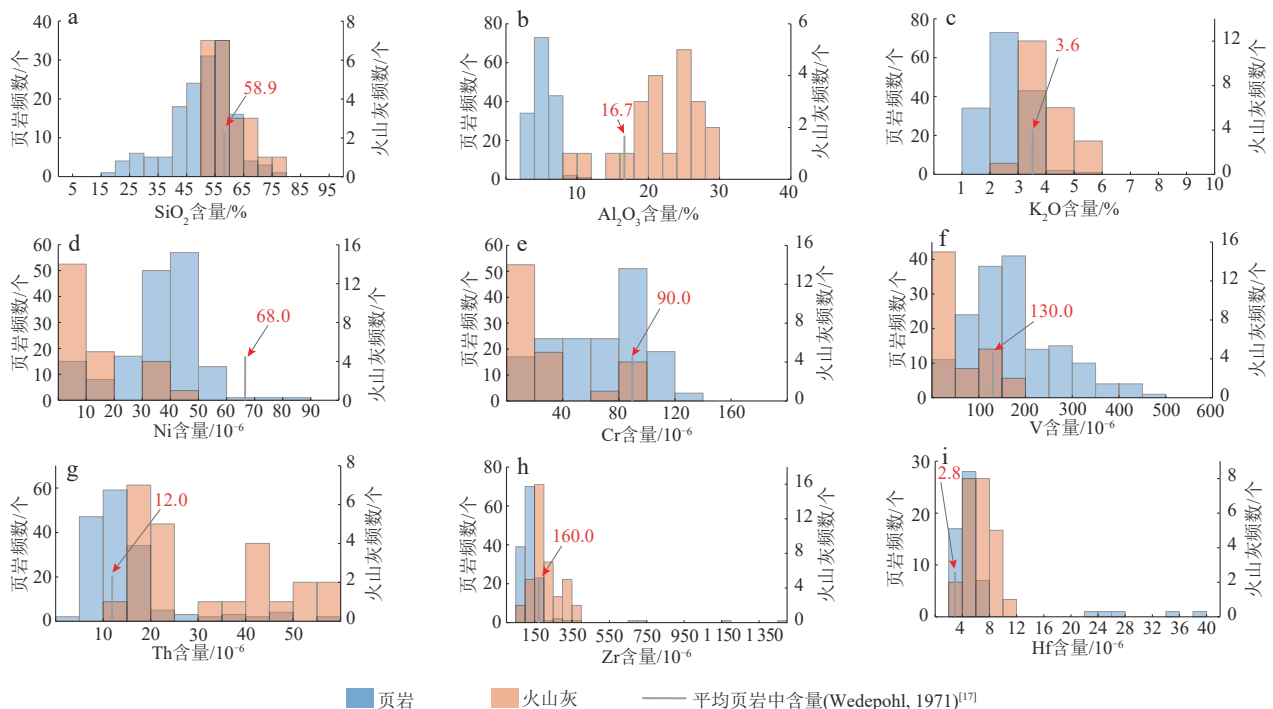


图3 鄂尔多斯盆地长7段页岩与火山灰中特征元素含量对比

Fig. 3 Comparison of characteristic elements content between shale and volcanic ash of the Chang 7 Member, Ordos Basin

a. SiO₂; b. Al₂O₃; c. K₂O; d. Ni; e. Cr; f. V; g. Th; h. Zr; i. Hf

(长7段页岩数据来自文献[13],火山灰数据来自文献[14-15],平均页岩数据来自文献[17]。)

4 火山活动对富有机质页岩的影响

4.1 火山活动对水体富营养化的影响

磷元素(P)能够指示水体的古生产力^[38]。由于P直接参与了生物的新陈代谢,所以是生物繁荣生长过程中必须具备的营养元素。在生物死亡后,其体内含有的P会以有机磷的形式随着生物体的埋藏共同沉积到沉积物中。在成岩演化初期,有机磷会随着有机质的矿化释放至沉积物中。在沉积物中,P要吸附到铁氧化物的表面或者随着自生磷矿物的沉淀才能被长时间保留,所以水体的氧化还原条件和铁化合物的含量会影响沉积物对P的吸附能力。在缺氧环境中,P从有机质中释放出来后缺少铁氧化物对其的吸附,导致在生产力较高的缺氧环境的水体中,沉积物中的P含量可能不高。相反,氧化环境反而对P在沉积物中的保存有利。所以有机P在沉积物中的保存受到较低的Fe离子浓度的制约。

相对于主量营养元素(P, N和Si),痕量金属微营

养元素(Cu和Zn等)在海水中的浓度很低,生物生长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

利用长庆油田提供的罗254、盐56、午100、塔11、正8等井的长7段页岩的主量、微量元素数据,对P, Cu, Zn和Ba元素与TOC的关系进行了分析。随着TOC的提高,P和Cu元素含量有着明显的升高趋势(图4a,b),但是当TOC达到20%左右后,P含量出现轻微的降低。Zn元素含量没有明显随TOC的变化而变化(图4c)。Ba元素含量随TOC的增加有着降低的趋势(图4d),这有可能是由于硫酸盐细菌还原作用导致硫酸盐还原带底部的硫酸盐处于亏损状态,从而造成孔隙水中 BaSO_4 不饱和,进而溶解重晶石,释放 Ba^{2+} 。

凝灰岩层段上部有机质明显富集,生烃强度逐渐升高。Lin等(2022)研究表明^[39],凝灰质层之下的页岩TOC均小于6%, S_1 (可游离烃)小于1.5 mg/g, S_2 (热解烃)小于24 mg/g,且在凝灰质层更低,但是凝灰质层之上页岩的TOC逐渐升高至12%, S_1 升高至2.5 mg/g, S_2 升高至40 mg/g(图5)。刘全有等(2022)^[40]研究表明火山活动使得湖盆出现由藻类、细菌等多种成烃生物向

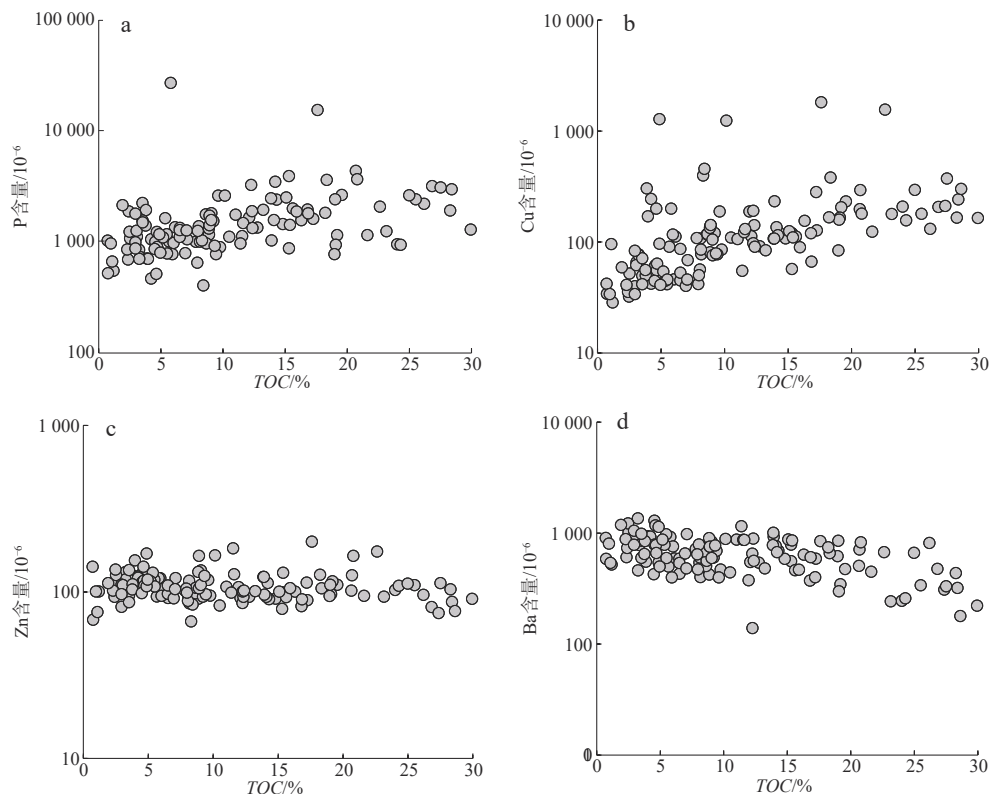


图4 鄂尔多斯盆地长7段富有机质页岩TOC与主量、微量元素含量关系

Fig. 4 Cross plots of TOC respectively vs. P, Cu, Zn, and Ba in organic-rich shale in Chang 7 Member, Ordos Basin

a. P; b. Cu; c. Zn; d. Ba

(数据来自文献[13]。)

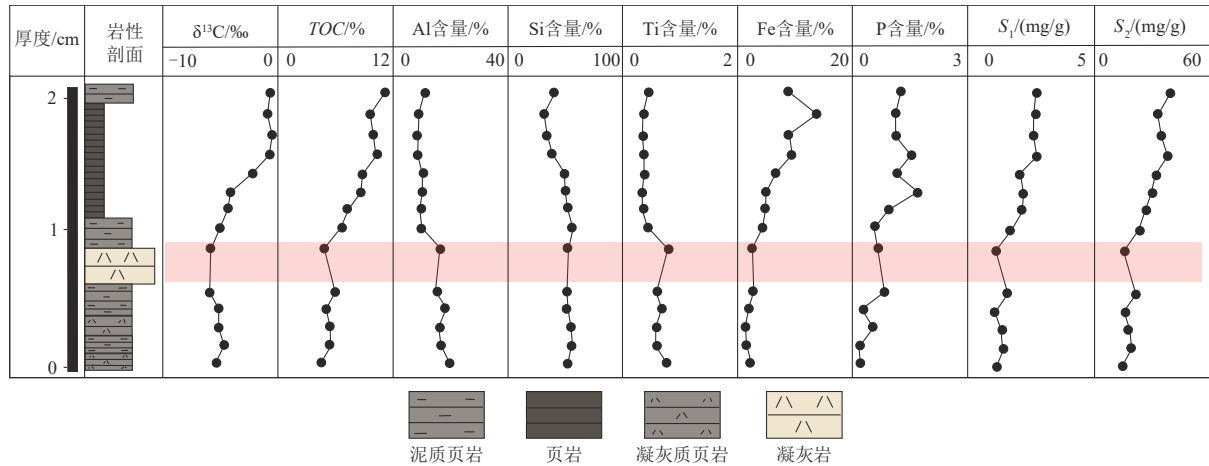


图5 鄂尔多斯盆地长7段凝灰岩层上、下层热解结果和部分元素含量对比(据文献[41]修改)

Fig. 5 Comparison of pyrolysis results and some elements of layers overlying and underlying the tuffs in Chang 7 Member, Ordos Basin (modified after [41])

以藻类单一成烃生物为主的转变,并且单一藻类成烃生物显示的古生产力超过原有的以多种成烃生物组成的湖盆的古生产力,导致凝灰岩层段之上页岩的有机质纹层增厚。最终结果是在低 TOC 的凝灰岩层段之上的页岩 TOC 较高,且高于凝灰岩层之下的页岩^[40]。

4.2 火山活动对沉积水体介质性质的影响

4.2.1 Mo-U富集特征

前人研究的现代低氧海洋系统Mo-U共变模式的差异表明,多种因素可能影响沉积物对自生微量金属的吸收。可能的控制因素分为3类:①底栖氧化-还原条件;②可加速清除沉积物中微量金属的微粒羽流;③上覆水体的化学变化。在这个系统中,氧化-还原条件与自生Mo-U富集的关系是清晰的:①氧化区域表现出很少或没有Mo-U富集;②亚氧化区域表现出适度的Mo-U富集,且Mo/U含量比率明显低于其在水体中的比率;③缺氧区域表现出强烈的Mo-U富集,且随着自生微量金属总浓度的增加,Mo/U比率逐步升高。在亚氧化条件下,U比Mo更容易被吸收,因为在控制Mo积累的硫化环境开始之前,U(VI)在Fe(II)-Fe(III)氧化-还原边界被还原^[40-43]。在缺氧条件下,氧化-还原边界上升到接近(或高于)沉积物/水界面,硫代钼酸盐的形成很可能将水中的Mo转化为颗粒,并加强沉积物对Mo的吸收^[44-45]。这种情况导致Mo的吸收率大大超过U的吸收率,导致随着Mo-U富集程度的增加,沉积物Mo/U比率逐渐增加。这种模式反映了当沉积物/水界面的氧化-还原条件徘徊在亚氧化状态时,U比Mo更容易被吸收,而当海底氧化-

还原条件强烈和/或经常被硫化时,Mo比U更容易被吸收。

根据长庆油田提供的罗254、盐56、午100、塔11、庄66、正8井、里68、城96等井的长7段的主、微量元素数据,绘制了长7段的 $EF_{Mo}-EF_U$ 关系图(EF 为富集系数)。随着有机质富集程度增加,长7段Mo和U的含量也逐渐增加,具有良好的正相关关系。当长7段 TOC 小于6%时,Mo/U比率为海水中的1倍左右。当长7段 TOC 大于6%,Mo/U比率为海水中的1~3倍。长7段的 $EF_{Mo}-EF_U$ 关系图指示长7段高 TOC 的层段是一种适合Mo富集的硫化环境,但是由于Mo/U比率未超过海水中的3倍,所以硫化程度可能较低(图6)。

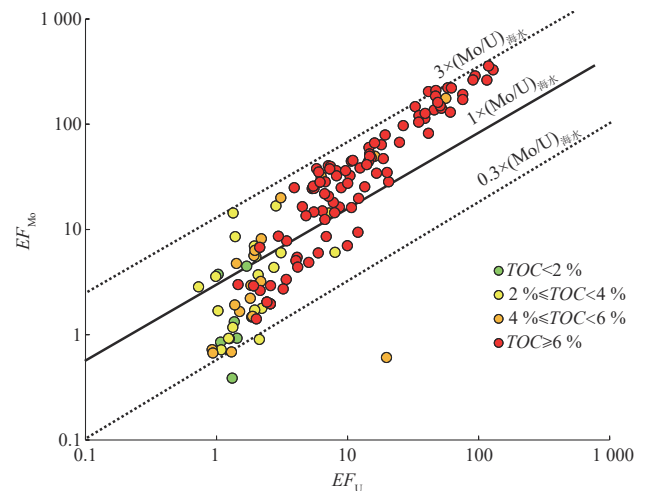


图6 鄂尔多斯盆地长7段Mo-U富集沉积环境判别图
(数据来自文献[13])

Fig. 6 Relationship between Mo and U of Chang 7 Member, Ordos Basin (data from [13])

4.2.2 铁组分特征

沉积物铁富集的识别和矿物学特征是识别铁化还原环境的关键因素。对于地质历史上的某些特殊时期,例如在前寒武纪的某些时期,富含铁的海洋化学沉积物的广泛沉积(BIF铁矿)表明了偶发的铁化还原海洋条件。然而,这些矿床在空间和时间上的局限性,严重限制了它们用于识别地球历史上大部分地区的铁化还原环境。同时,识别硫化还原条件可以使用的指标有一系列的微量金属元素、同位素和生物标志化合物,而识别铁化还原环境的指标相对较少。

通常,识别正常海洋页岩中铁富集的地球化学手段更适合识别铁化还原环境。 Fe/Al 含量比率在识别沉积物铁富集方面有很大的应用潜力,并已成功用于一些案例^[46]。Poulton和Canfield(2005)^[47]开发的一种新的铁的顺序提取技术相对于 Fe/Al 比率更适合用于识别铁化还原环境,因为在缺氧条件下存在着对生物和非生物还原具有高度活性的高活性铁(Fe_{HR})。高活性铁被分为4种不同的类型:①碳酸盐矿物相关的铁(Fe_{carb}),例如菱铁矿、安卡石;②铁氧化物矿物(Fe_{ox}),例如铁水石、鳞铁矿、戈壁石、赤铁矿;③磁铁矿(Fe_{mag});④硫化铁(Fe_{py}),也就是黄铁矿。这些类型铁的含量之和即是高活性铁的总浓度($\text{Fe}_{\text{HR}}=\text{Fe}_{\text{carb}}+\text{Fe}_{\text{ox}}+\text{Fe}_{\text{mag}}+\text{Fe}_{\text{py}}$)。

对现代和近现代海洋沉积物的广泛研究表明^[46,48],在氧化水体条件下的正常沉积期间, $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 含量比值不超过0.38(使用 Fe_{T} 对 Fe_{HR} 归一化处理,以考虑有机物、二氧化硅碳酸盐沉淀对 Fe_{HR} 绝对浓度的不同稀释,并尽量减少与不同颗粒大小分布有关的变化)。相比之下,当沉积发生在缺氧条件下时,通常会出现该含量比高于这一阈值的现象。事实上,0.38的比率代表了氧化沉积的一个极端上限,前人的研究表明,古代氧化海洋的沉积物的平均 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 比率为 0.14 ± 0.08 ^[48]。这些观察结果使得缺氧($\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} \geq 0.38$)和氧化($\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} \leq 0.22$)沉积条件得以区分。 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 的中间值可能仍然反映了缺氧的沉积条件,但在这些情况下,水体的铁富集可能被快速沉积所掩盖,这在重力流沉积期间是很常见的^[46-48]。或者由于在埋藏或变质过程中,一部分未硫化的矿物转化为活性较低的片状硅酸盐矿物,导致 Fe_{HR} 减少^[46-47]。还应注意的是,除非活性铁富集仅仅是热液铁通量增强的结果,否则沉积物铁富集不可能在整个缺氧海洋中出现(即简单的质量平衡约束,部分沉积物活性铁较低时,同时期的其他沉积物才会富集活性铁)。然而,由于海洋沉

积物的 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 必然会出现0.38以下(即低于缺氧沉积环境的下限),这种 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ 的低值而导致铁化环境被识别。这可能是由于活性铁富集更集中出现在能够促进水体铁沉淀的特定环境中(通常发生在大陆坡和大陆架之间)。因此,少量的活性铁损失反而可以解释其他地方显著的活性铁富集。

通过计算高活性铁的黄铁矿化程度($\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$),可以将铁化还原环境与硫化还原环境区分开来。对黑海沉积物中高活性铁黄铁矿矿化程度的观察表明, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}=0.8$ 是铁质沉积的上限特征^[49]。然而, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}=0.8$ 只是一个基于铁组分提取方案来定义的硫化边界,它不能完全量化 Fe_{carb} 或 Fe_{mag} ,0.7的上限值可能更适合于区分铁化环境^[50],所以将 $0.7 \leq \text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} \leq 0.8$ 定为可能硫化的区域。

前人对海相盆地 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 的硫化边界进行了讨论,但选用的样品均为海相地层的黑色页岩,而将海相盆地 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 的硫化边界应用于陆相盆地有一定的局限性。陆相盆地相对于海相盆地面积较小,且构造类型多,分割性较强,造就了不同环境类型的陆相盆地。在海相盆地中,硫化铁的形成主要有两个成因:①上层富铁层发生硫酸盐还原反应,有机质在水体富含铁的区域被硫酸盐还原而降解,产生的 H_2S 形成局部过饱和的 H_2S 区域,从而产生硫化铁沉淀^[51];②水体的垂向流动将溶解的铁输送到较低的含硫化物层,或者将硫化物输送到含铁区域。例如,黑海的涡流扩散将铁向下输送到硫化物区,将硫化物向上输送到含铁区域^[52-54],在这两种情况下都可能出现硫化铁沉淀。规模更大的垂向环流是海相盆地形成的硫化物相对于陆相盆地较多的因素之一,所以陆相盆地的 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 的硫化边界应当比 $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 的硫化边界更低。

Yuan等(2021)研究表明,长7段富有机质页岩整体 $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} \geq 0.38$, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}} \leq 0.8$,整体上属于铁化还原环境(图7a),但是随着 TOC 的提高, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 逐渐升高,标志着有硫化的趋势(图7b)。本次研究测试的铁组分数据指示长7段富有机质页岩整体属于铁化还原环境,但是 $\text{TOC} > 6\%$ 的样品,特别是 $\text{TOC} > 8\%$ 的样品,明显落在可能的硫化区域,甚至硫化区域。在长7段页岩碳-硫-铁(C-S-Fe)元素含量三角图中也可看出部分样品总硫/总铁(TS/Fe)含量比值低(< 0.42)(图8),表明黄铁矿矿化度(DOP)低。但是也有部分样品TS/Fe比值达到了0.75。同时从长7段页岩 TOC -DOP关系图可以看出,随着DOP的变大,样品的 TOC 也逐渐变大(图9)。这说明长7段富有机质页岩存在硫化环境,并且往往会形成高 TOC 的页岩。Liu等(2021)研究表

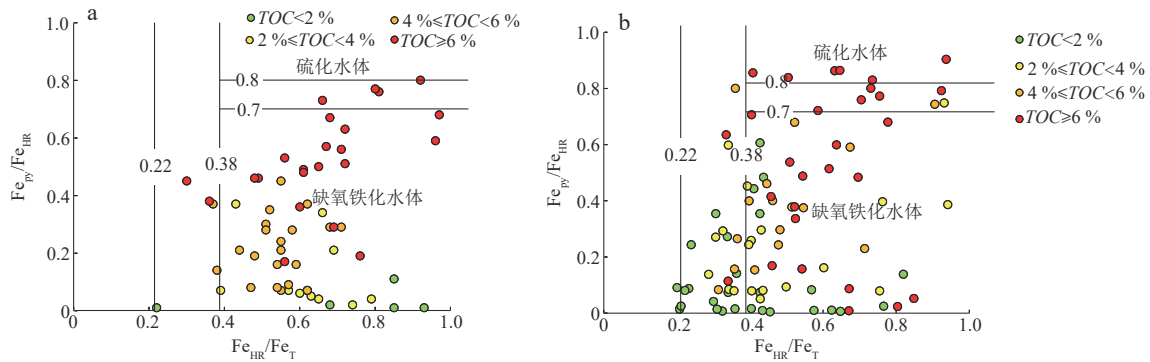


图7 鄂尔多斯盆地长7段基于铁组分的还原环境判别图

Fig. 7 Determination of reducing environment based on iron composition of Chang 7 Member, Ordos Basin

a. 袁伟等人长7段铁组分数据; b. 本次研究铁组分数据

(a图数据来自文献[55]。)

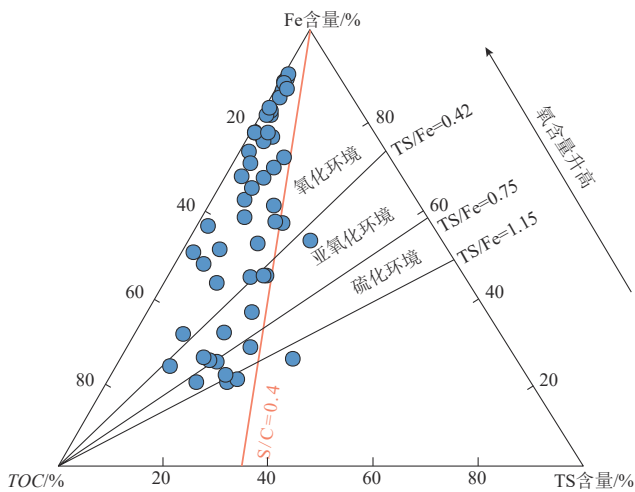


图8 鄂尔多斯盆地长7段页岩C-S-Fe元素含量三角图

Fig. 8 Ternary diagram of C-S-Fe in Chang 7 Member, Ordos Basin

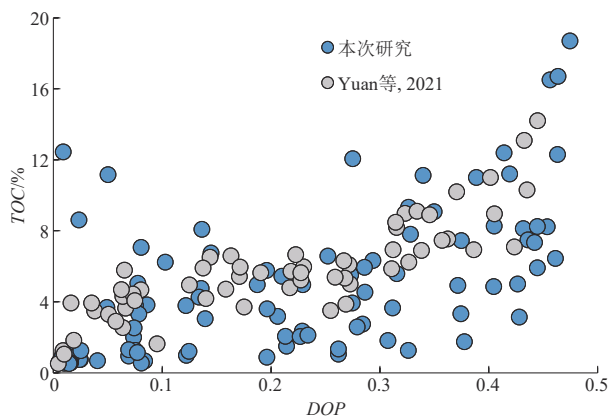
图9 鄂尔多斯盆地长7段页岩TOC-DOP关系
(灰色圆点数据来自文献[55])

Fig. 9 Cross plot of TOC vs. DOP of Chang 7 Member, Ordos Basin (gray data from [55])

明^[40],长7段富有机质页岩TOC和总硫(TS)含量多数分布在淡水沉积环境,部分样品则沿现代海相沉积线

分布,说明在沉积过程中外部硫酸盐的介入使得水体呈现为咸水环境,整体上硫化静水分布范围有限,同时期秦岭造山带频繁的火山喷发会使大量硫酸盐注入水体,湖水中硫酸盐浓度增加触发BSR发生。

4.2.3 讨论

长7段沉积时期底水氧化-还原条件是目前一个具有争议的话题。高的Pr/Ph(姥鲛烷/植烷)含量比率表明,在长7段的沉积过程中,水体处于氧化状态,但是微量元素含量比V/(V+Ni),U/Th和V/Sc是指示缺氧特征。植物中含丰富的植醇,植醇在氧化和还原条件下可分别转化为姥鲛烷与植烷,因此其比值可以指示沉积环境的氧化-还原水平,并被广泛应用。Pr/Ph在0.2~0.8为强还原环境、0.8~2.8为还原环境、2.8~4.0为弱氧化-弱还原环境。长7段构造活动强烈,火山和热液频发,可能导致微量元素来源复杂。使用微量元素判断长7段的还原环境可能不准确,因为大量的物源输入陆源碎屑和火山活动会改变微量元素含量。此外,根据微量元素很难判断氧化-还原界面位置。

长7段优质烃源岩具有富有机质纹层、富草莓状黄铁矿和富胶磷矿特征,因而陆源碎屑和黏土矿物相对含量较低。长7段优质烃源岩较低的总稀土元素含量反映了有机质快速堆积、陆源细碎屑补给速度慢的深湖相沉积特征。在亚氧到弱硫化的深水环境中,特别是在短时间的氧化-还原变化中,Mo比U更容易被吸收。随着Mo-U富集程度的提升,EF_{Mo}/EF_U比值逐渐升高,TOC也逐渐升高,指示有机质富集较多的地层是硫化环境。但是EF_{Mo}/EF_U比值始终在海水中的1~3倍之间徘徊,代表硫化强度不高。由于火山活动输入的营养物质提高了古生产力,消耗了水体的氧气,使得水体氧气含量降低,底水环境向还原环境转变^[56]。火

山活动触发了短时性的高古生产力,同时短时间向湖盆补充大量微量元素,促进了短时性还原环境的形成,在此时期有机质大量富集,导致了长7段异常高的有机质富集程度。

5 结论

1) 长7段富有机质页岩形成时期,火山活动向淡水湖盆输入了大量火山物质,这些物质富含营养元素,改变了页岩沉积的氧化-还原条件,促进了有机质的富集,提高了古生产力;同时,由火山活动导致的湖盆富营养化,产生了由藻类、细菌等多种成烃生物向以藻类单一成烃生物为主的转变,导致凝灰岩层段之上页岩的有机质纹层增厚,凝灰岩层段之上的页岩的 *TOC* 高于凝灰岩层之下的页岩。

2) 长7之段富有机质页岩形成时期,沉积水体整体为缺氧含铁的还原环境。淡水湖盆的高古生产力会消耗水体的氧气,底水环境向还原环境转变。火山活动触发了短时性的高古生产力,同时短时间内向湖盆补充大量具有还原性质的元素,促进了短时性还原环境的形成,在此时期有机质大量富集,这可能是导致长7段有机质富集的主要因素之一。

致谢:感谢长庆油田提供井位等数据,感谢中科院地质与地球物理研究所、中国地质大学(武汉)的数据分析与测试,感谢3位匿名审稿专家对文章提出的宝贵修改意见。

参 考 文 献

- [1] POWELL T G. Petroleum geochemistry and depositional setting of lacustrine source rocks[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1986, 3(3): 200-219.
- [2] GRANT W D, THINDALL B J. The alkaline, saline environment [C]//HERBERT R A, CODD G A. *Microbes in Extreme Environments*, Dundee, 1984. London: Academic Press, 1986: 22-54.
- [3] GRANT W D. Introductory chapter: Half a lifetime in soda lakes [M]//VENTOSA A. *Halophilic Microorganisms*. Berlin: Springer, 2004: 17-31.
- [4] 袁伟, 柳广弟, 徐黎明, 等. 鄂尔多斯盆地延长组7段有机质富集主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2019, 40(2): 326-334.
YUAN Wei, LIU Guangdi, XU Liming, et al. Main controlling factors for organic matter enrichment in Chang 7 member of the Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(2): 326-334.
- [5] 刘池洋, 王建强, 张东东, 等. 鄂尔多斯盆地油气资源丰富的成因与赋存-成藏特点[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(5): 1011-1029.
- LIU Chiyang, WANG Jianqiang, ZHANG Dongdong, et al. Genesis of rich hydrocarbon resources and their occurrence and accumulation characteristics in the Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(5): 1011-1029.
- [6] 范柏江, 晋月, 师良, 等. 鄂尔多斯盆地中部三叠系延长组7段湖相页岩油勘探潜力[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(5): 1078-1088.
FAN Bojiang, JIN Yue, SHI Liang, et al. Shale oil exploration potential in central Ordos Basin: A case study of Chang 7 lacustrine shale [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(5): 1078-1088.
- [7] 张亚雄. 鄂尔多斯盆地中部地区三叠系延长组7段暗色泥岩烃源岩特征[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(5): 1089-1097.
ZHANG Yaxiong. Source rock characterization: The dark mudstone in Chang 7 Member of Triassic, central Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(5): 1089-1097.
- [8] 付锁堂, 姚泾利, 李士祥, 等. 鄂尔多斯盆地中生界延长组陆相页岩油富集特征与资源潜力[J]. *石油实验地质*, 2020, 42(5): 698-710.
FU Suotang, YAO Jingli, LI Shixiang, et al. Enrichment characteristics and resource potential of continental shale oil in Mesozoic Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(5): 698-710.
- [9] 张文正, 杨华, 杨奕华, 等. 鄂尔多斯盆地长7优质烃源岩的岩石学、元素地球化学特征及发育环境[J]. *地球化学*, 2008, 37(1): 59-64.
ZHANG Wenzheng, YANG Hua, YANG Yihua, et al. Petrology and element geochemistry and development environment of Yanchang Formation Chang-7 high quality source rocks in Ordos Basin [J]. *Geochimica*, 2008, 37(1): 59-64.
- [10] 杨华, 张文正. 论鄂尔多斯盆地长7段优质油源岩在低渗透油气成藏富集中的主导作用: 地质地球化学特征[J]. *地球化学*, 2005, 34(2): 147-154.
YANG Hua, ZHANG Wenzheng. Leading effect of the Seventh Member high-quality source rock of Yanchang Formation in Ordos Basin during the enrichment of low-penetrating oil-gas accumulation: Geology and geochemistry [J]. *Geochimica*, 2005, 34(2): 147-154.
- [11] CANFIELD D E, RAISWELL R, WESTRICH J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales [J]. *Chemical Geology*, 1986, 54(1/2): 149-155.
- [12] POULTON S W, CANFIELD D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates [J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3/4): 209-221.
- [13] ZHANG Wenzheng, YANG Weiwei, XIE Liqin. Corrigendum to "Controls on organic matter accumulation in the Triassic Chang 7 lacustrine shale of the Ordos Basin, central China" [Int. J. Coal

- Geol. 183 (2017) 38–51 [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 191: 157.
- [14] 张文正, 杨华, 彭平安, 等. 晚三叠世火山活动对鄂尔多斯盆地长7优质烃源岩发育的影响[J]. *地球化学*, 2009, 38(6): 573–582.
- ZHANG Wenzheng, YANG Hua, PENG Ping'an, et al. The influence of late Triassic volcanism on the development of Chang 7 high grade hydrocarbon source rock in Ordos Basin [J]. *Geochimica*, 2009, 38(6): 573–582.
- [15] 邱欣卫, 刘池洋, 毛光周, 等. 鄂尔多斯盆地延长组火山灰沉积物岩石地球化学特征[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2011, 36(1): 139–150.
- QIU Xinwei, LIU Chiyang, MAO Guangzhou, et al. Petrological-geochemical characteristics of volcanic ash sediments in Yanchang Formation in Ordos Basin [J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2011, 36(1): 139–150.
- [16] 李庆, 卢浩, 吴胜和, 等. 鄂尔多斯盆地南部三叠系长73亚段凝灰岩沉积成因及储层特征[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(5): 1141–1154.
- LI Qing, LU Hao, WU Shenghe, et al. Sedimentary origins and reservoir characteristics of the Triassic Chang 73 tuffs in the southern Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(5): 1141–1154.
- [17] WEDEPOHL K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1971, 8: 307–333.
- [18] PARVIAINEN A, LOUKOLA-RUSKEENIEMI K. Environmental impact of mineralised black shales [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 192: 65–90.
- [19] ZOU Caineng, ZHU Rukai, CHEN Zhongqiang, et al. Organic-matter-rich shales of China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 189: 51–78.
- [20] KOLATA D R, HUFF W D, BERGSTRÖM S M. Ordovician K-bentonites of eastern North America [M]. Boulder: Geological Society of America, 1996: 1–84.
- [21] HUFF W D, BERGSTRÖM S M, KOLATA D R, et al. The Lower Silurian Osmundsberg K-bentonite. Part II: Mineralogy, geochemistry, chemostratigraphy and tectonomagmatic significance [J]. *Geological Magazine*, 1998, 135(1): 15–26.
- [22] SELL B K, SAMSON S D. Apatite phenocryst compositions demonstrate a miscorrelation between the Millbrig and Kinnekulle K-bentonites of North America and Scandinavia [J]. *Geology*, 2011, 39(4): 303–306.
- [23] DAI Shifeng, WARD C R, GRAHAM I T, et al. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance [J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 175: 44–74.
- [24] YANG Shengchao, HU Wenxuan, WANG Xiaolin, et al. Duration, evolution, and implications of volcanic activity across the Ordovician-Silurian transition in the Lower Yangtze region, South China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 518: 13–25.
- [25] KOEHLER M C, STÜEKEN E E, HILLIER S, et al. Limitation of fixed nitrogen and deepening of the carbonate-compensation depth through the Hirnantian at Dob's Linn, Scotland [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, 534: 109321.
- [26] 张瑞. 鄂尔多斯盆地中生代波动沉积响应及对烃源岩的控制 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
- ZHANG Rui. Sedimentary response to the Mesozoic Ordos Basin's wave rhythms and its implications for source rocks [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2020.
- [27] 李森, 朱如凯, 崔景伟, 等. 鄂尔多斯盆地长7段细粒沉积岩特征与古环境——以铜川地区瑶页1井为例 [J]. *沉积学报*, 2020, 38(3): 554–570.
- LI Sen, ZHU Rukai, CUI Jingwei, et al. Sedimentary characteristics of fine-grained sedimentary rock and paleo-environment of Chang 7 member in the Ordos Basin: A case study from Well Yaoe 1 in Tongchuan [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(3): 554–570.
- [28] DELANO J W, TICE S J, MITCHELL C E, et al. Rhyolitic glass in Ordovician K-bentonites: A new stratigraphic tool [J]. *Geology*, 1994, 22(2): 115–118.
- [29] MITCHELL C E, GOLDMAN D, DELANO J W, et al. Temporal and spatial distribution of biozones and facies relative to geochemically correlated K-bentonites in the Middle Ordovician Taconic foredeep [J]. *Geology*, 1994, 22(8): 715–718.
- [30] PLUNKETT G, PILCHER J R. Defining the potential source region of volcanic ash in northwest Europe during the Mid-to Late Holocene [J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 179: 20–37.
- [31] FISHER R V, SCHMINCKE H U. *Pyroclastic rocks* [M]. Berlin: Springer, 1984.
- [32] HUFF W D. K-bentonites: A review [J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(1): 43–70.
- [33] HONG Hanlie, ALGEO T J, FANG Qian, et al. Facies dependence of the mineralogy and geochemistry of altered volcanic ash beds: An example from Permian-Triassic transition strata in southwestern China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 190: 58–88.
- [34] HONG Hanlie, ZHAO Lulu, FANG Qian, et al. Volcanic sources and diagenetic alteration of Permian-Triassic boundary K-bentonites in Guizhou Province, South China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, 519: 141–153.
- [35] HUFF W D, TÜRKMEENOGLU A G. Chemical characteristics and origin of Ordovician K-bentonites along the Cincinnati arch [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1981, 29(2): 113–123.
- [36] CHRISTIDIS G E, HUFF W D. Geological aspects and genesis of bentonites [J]. *Elements*, 2009, 5(2): 93–98.
- [37] ALTANER S P, HOWER J, WHITNEY G, et al. Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana [J]. *Geology*, 1984, 12(7): 412–415.
- [38] ALGEO T J, KUWAHARA K, SANO H, et al. Spatial variation

- in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 308(1/2): 65–83.
- [39] LIN Senhu, HOU Lianhua, LUO Xia, et al. A millimeter-scale insight into formation mechanism of lacustrine black shale in tephra deposition background [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 11511.
- [40] 刘全有, 李鹏, 金之钧, 等. 湖相泥页岩层系富有机质形成与烃类富集——以长7为例[J]. *中国科学:地球科学*, 2022, 52(2): 270–290.
- LIU Quanyou, LI Peng, JIN Zhijun, et al. Organic rich formation and hydrocarbon enrichment of lacustrine shale rock series: A case study of Chang 7 [J]. *Science China Earth Sciences*, 2022, 52(2): 270–290.
- [41] 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.
- [42] ZHENG Yan, ANDERSON R F, VAN GEEN A, et al. Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(17): 3085–3092.
- [43] MORFORD J L, EMERSON S R, BRECKEL E J, et al. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(21): 5021–5032.
- [44] HELZ G R, MILLER C V, CHARNOCK J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3631–3642.
- [45] ZHENG Yan, 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.
- [46] LYONS T W, SEVERMANN S. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5698–5722.
- [47] POULTON S W, RAISWELL R. The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition [J]. *American Journal of Science*, 2002, 302(9): 774–805.
- [48] RAISWELL R, CANFIELD D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments [J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(3): 219–245.
- [49] POULTON S W, FRALICK P W, CANFIELD D E. The transition to a sulphidic ocean ~ 1.84 billion years ago [J]. *Nature*, 2004, 431(7005): 173–177.
- [50] ANDERSON T F, RAISWELL R. Sources and mechanisms for the enrichment of highly reactive iron in euxinic Black Sea sediments [J]. *American Journal of Science*, 2004, 304(3): 203–233.
- [51] MÄRZ C, POULTON S W, BECKMANN B, et al. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(15): 3703–3717.
- [52] CANFIELD D E, LYONS T W, RAISWELL R. A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments [J]. *American Journal of Science*, 1996, 296(7): 818–834.
- [53] BREWER P G, SPENCER D W. Distribution of some trace elements in Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases [M]//DEGENS E T, ROSS D A. *The Black Sea: Geology, Chemistry, and Biology*. Tulsa; American Association of Petroleum Geologists, 1974: 137–143.
- [54] LEWIS B L, LANDING W M. The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea [J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1991, 38 (Supplement 2): S773–S803.
- [55] YUAN Wei, LIU Guangdi, BULSECO A, et al. Iron speciation in organic-rich shales from the Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, Northern China: Implications for depositional environment [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2021, 220: 104917.
- [56] 刘晓宁, 姜在兴, 袁晓冬, 等. 滦平盆地白垩系细粒火山物质对页岩油气形成的影响 [J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(2): 390–406.
- LIU Xiaoning, JIANG Zaixing, YUAN Xiaodong, et al. Influence of the Cretaceous fine-grained volcanic materials on oil/gas, Luanping Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(2): 390–406.

(编辑 张亚雄)