

doi: 10.12029/gc20200518001

林飞,付修根,王剑,宋春彦. 2023. 残留海湾环境有机质富集影响因素分析——以羌塘盆地早白垩世富有机质页岩为例[J]. 中国地质, 50(4): 1093–1106.

Lin Fei, Fu Xiugen, Wang Jian, Song Chunyan. 2023. Mechanism of organic matter accumulation in a marine–terrestrial transitional residual bay environment: A case of Early Cretaceous organic–rich shales in the Qiangtang Basin[J]. Geology in China, 50(4): 1093–1106(in Chinese with English abstract).

残留海湾环境有机质富集影响因素分析 ——以羌塘盆地早白垩世富有机质页岩为例

林飞^{1,2}, 付修根^{3,4}, 王剑^{3,4}, 宋春彦²

(1. 中国地质科学院, 北京 100037; 2. 自然资源部沉积盆地与油气资源重点实验室, 四川 成都 610081; 3. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川 成都 610500; 4. 西南石油大学地球科学与技术学院, 四川 成都 610500)

摘要:【研究目的】羌塘盆地从海相向陆相转换的过程中,形成了残留海湾盆地,该过渡沉积环境能够形成富有机质的页岩,由于其生物母源复杂,有机质富集机理尚不清楚。【研究方法】本文选择长梁山地区残留海湾环境沉积的页岩,开展有机质富集机理研究。EF 值、Mn 含量、U/Th 等氧化还原指标揭示页岩沉积期水体为次还原—还原环境,生物钼含量指示水体具有较低的初始生产力。【研究结果】氧同位素、Mg/Ca、Fe/Mn 等气候指标表明页岩沉积期发生了明显的气候变化,由泥灰岩沉积期的干燥寒冷转换为页岩沉积期的温暖潮湿。【结论】结合相对较快的沉积速率及页岩以 II 型干酪根为主的情况,长梁山页岩的有机质富集可能与温暖潮湿的气候条件、相对较快的沉积速率和高的陆源有机质输入有关。

关键词:石油天然气;富有机质页岩;有机质富集机理;残留海湾沉积;早白垩世;羌塘盆地;油气地质调查工程;西藏
创 新 点:(1)揭示复杂母源情况下页岩有机质的富集机理;(2)研究羌塘盆地北部富有机质页岩,为后续石油地质调查工作提供依据,具有一定的现实意义。

中图分类号:P595 文献标志码:A 文章编号:1000–3657(2023)04–1093–14

Mechanism of organic matter accumulation in a marine–terrestrial transitional residual bay environment: A case of Early Cretaceous organic–rich shales in the Qiangtang Basin

LIN Fei^{1,2}, FU Xiugen^{3,4}, WANG Jian^{3,4}, SONG Chunyan²

(1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Key Laboratory for Sedimentary Basin and Oil and Gas Resources, Ministry of Land and Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China; 3. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology Exploitation (Southwest Petroleum University), Chengdu 610500, Sichuan, China; 4. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

收稿日期:2020–05–18; 改回日期:2020–06–01

基金项目:国家自然科学基金项目(91955204)和第二次青藏高原科学考察研究计划(STEP)(2019QZKK2704)联合资助。

作者简介:林飞,男,1994年生,硕士,从事地球化学及地层学研究;E-mail: linfeigeo@126.com。

通讯作者:付修根,男,1976年生,博士,研究员,从事沉积地质与石油地质工作;E-mail: fuxiugen@126.com。

Abstract: This paper is the result of oil and gas exploration engineering.

[Objective] Residual bay basin was developed during the transition from marine to continental deposition in the Qiangtang Basin. This transition environment enables Qiangtang Basin to generate organic-rich shales. The mechanism of organic matter accumulation is still controversial due to its complicated organism origin. **[Methods]** In this study, we choose residual bay organic-rich shales from the Changliangshan section to study the mechanism of organic material accumulation. Redox-sensitive indices including EF values, Mn contents and U/Th ratios reveal that the water volume was dyoxic to anoxic condition during the shale deposition. The relatively low primary productivity during deposition is supported by the relatively low biogenic barium concentrations. **[Results]** Climate change indices including oxygen-isotope, Mg/Ca and Fe/Mn ratio show that a significant climatic change has taken place during the shale deposition. Climate has changed into warm and humid during the shale deposition compared with dry and cold during underlying marl deposition. **[Conclusions]** Combined with sedimentary rate and type II kerogen, this paper proposed that warm and humid climate conditions, relatively high sedimentation rate, and high input from terrigenous higher plants are the main factors controlling organic matter accumulation in the Changliangshan shales.

Key words: oil-gas; organic-rich shale; mechanism of organic material accumulation; residual bay deposition; Early Cretaceous; Qiangtang Basin; oil and gas exploration engineering; Tibet

Highlights: (1) Revealing the enrichment mechanism of organic matter in shale under complex source rock conditions. (2) It is of practical significance to study organic rich shale in the north of Qiangtang Basin to provide basis for subsequent oil geological survey.

About the first author: LIN Fei, male, born in 1994, master, mainly engaged in the study of geochemistry and stratigraphy; E-mail: linfeigeo@126.com.

About the corresponding author: FU Xiugen, male, born in 1976, doctor, researcher, engaged in the study of sedimentary geology and petroleum geology; E-mail: fuxiugen@126.com.

Fund support: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.91955204) and the second Tibetan Plateau Scientific Expedition and Research Program (STEP) (No.2019QZKK2704).

1 引 言

烃源岩的沉积环境可以分为两种主要环境,即海相和陆相,而随着研究的深入,人们逐渐认识到,过渡环境也能形成较好的烃源岩(Cao et al., 2018;李琪琪等,2022)。从海相向陆相转换的过程中,形成残留海湾盆地,该沉积环境是烃源岩形成的有利环境,如现代的渤海湾盆地(Cao et al., 2018)。然而,由于过渡环境条件下,生物母源复杂,不仅与低等水生生物有关,而且也受陆源高等植物的影响。因此,该沉积环境下烃源岩有机质富集机理尚不明确。

位于青藏高原腹地的羌塘盆地由于其特殊的地理位置和构造背景,受到了广泛关注(Kapp et al., 2000;王成善等,2004;王剑等,2010;Shen et al., 2023)。近年来,在羌塘盆地胜利河—长梁山地区发现了广泛分布的早白垩世富有机质页岩,具有典型残留海湾沉积的特征(王剑等,2010;曾胜强等,2014;Fu et al., 2020),是研究残留海湾盆地页岩(泥

岩)有机质富集的理想地区。本文选择了羌塘盆地胜利河—长梁山地区的长梁山剖面,开展沉积地球化学的研究,其目的是揭示具有复杂生物母源的过渡环境中页岩有机质富集机理。

2 地质背景

羌塘盆地位于青藏高原北部,构造上属于特提斯构造域东段(王成善等,2004)。盆地南北分别以班公湖—怒江缝合带和可可西里—金沙江缝合带为界(图1a)(Kapp et al., 2000),从南向北依次由三个次级构造单元组成,即南羌塘拗陷、中央隆起带和北羌塘拗陷(图1a)(尹福光等,2004)。一般认为,可可西里—金沙江缝合带和班公湖—怒江缝合带分别代表古特提斯洋和中特提斯洋(王剑等,2018)。早白垩世,受班公湖—怒江洋盆关闭的影响,羌塘盆地发生了大规模的海退,在北羌塘地区形成了一个向西北开口的相对闭塞的海湾(谭富文等,2004)。在这一时期,羌塘盆地沉积了较大规模的富有机质页岩,包括长梁山页岩、胜利河页岩和

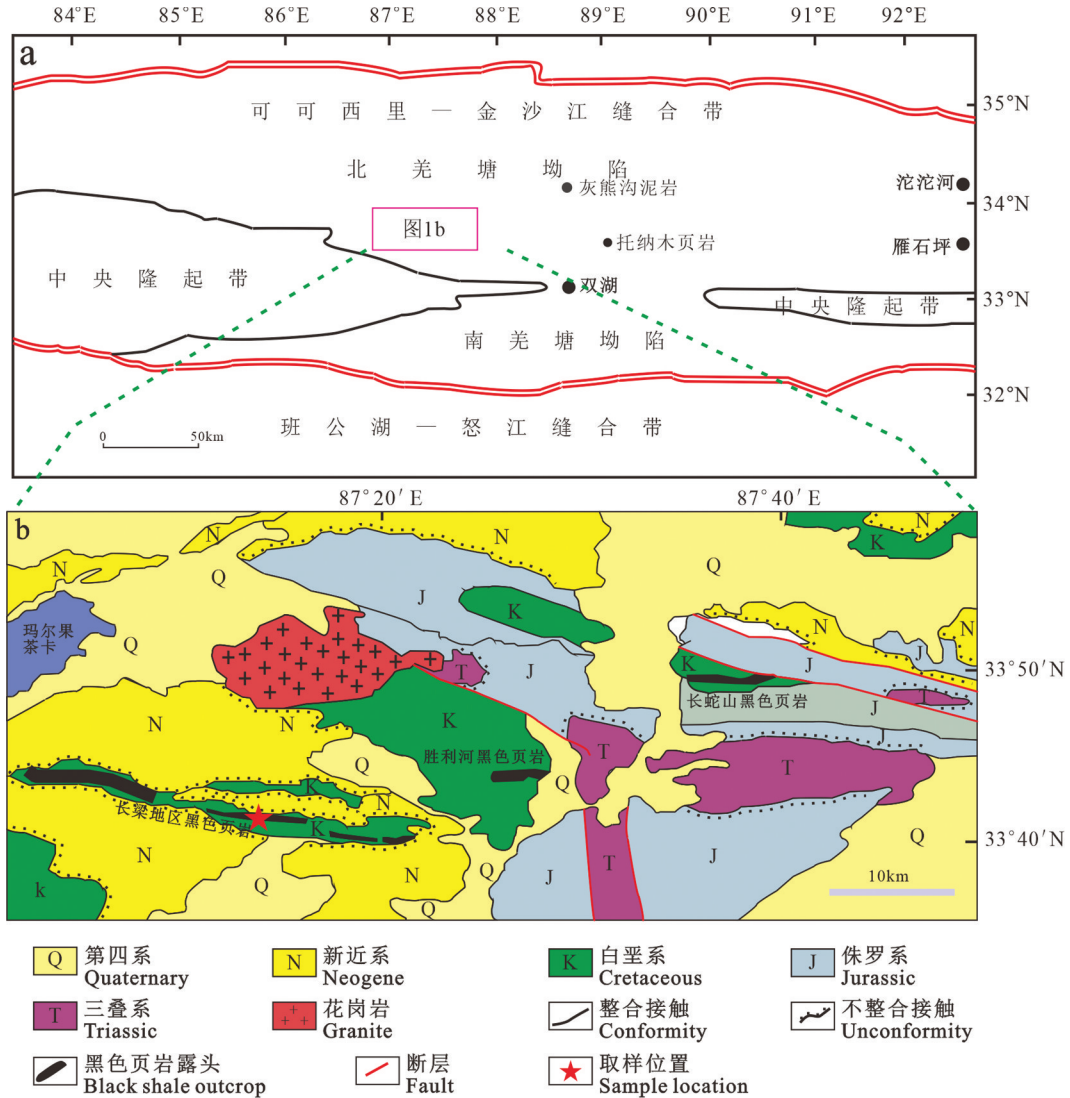


图1 羌塘盆地构造单元划分(a)及研究区地质图(b)
Fig.1 The structure units of the Qiangtang Basin (a) and geologic map of study area (b)

长蛇山页岩和托纳木页岩(图 1a、b),这些页岩通常和海相灰岩和膏岩共生。在胜利河地层中发现了丰富的具有早白垩世代表性的孢粉化石 *Jiaohepollis*、*Cerebropollenites*、*Ephedripites*、*Cycadpites* (付修根等,2007)。Re-Os 同位素获得胜利河页岩全岩等时线年龄为 (101 ± 24) Ma (王剑等,2007; Fu et al., 2008),进一步证明了其位于早白垩世。

3 样品特征及实验方法

长梁山富有机质页岩位于北羌塘坳陷西南部(图 1a、b),剖面垂向厚度大于 20 m,岩性组合较为简单,底部为灰黑色薄层状泥灰岩,中部为黑色薄

层状富有机质页岩,顶部为灰黑色中—薄层状泥灰岩夹薄层状膏岩。泥灰岩新鲜断面为灰褐—黑褐色,风化后显灰色,呈泥状结构,滴稀盐酸后产生气泡并在起泡处有暗色泥质物出现。页岩以手触摸具有油腻感,用小刀刮切时,切面较为光滑,页岩易破碎,燃烧时伴有浓烈的油味,并发育水平层理。在该剖面共采集了 35 件样品,包括 8 件页岩和 27 件泥灰岩,采样间距约为 1.0 m。采集样品时尽量保证为新鲜的岩石样品,并用小刀刮去样品表面风化后松散的物质。在实验分析之前,样品被粉碎成小于 200 目的粉末。总有机碳含量(TOC)分析在中国石油化工有限公司石油勘探开发研究院无锡石

油地质研究所完成,分析采用《海洋监测规范 第5部分:沉积物分析》(GB 17378.5-2007)。主量元素采用AB104L, Axios-max 波长色散X射线荧光光谱仪测试,测试标准为GB/T 14506.14-2010。微量元素采用DRC-E等离子体质谱仪进行测试,标准为《硅酸盐岩石化学分析方法 第14部分:氧化亚铁量测定》(GB/T 14506.30-2010)。主微量测试均在核工

业地质分析测试研究中心完成。

4 地球化学特征

4.1 TOC

由长梁山地区样品 TOC 及主量元素含量分析结果(表1)可知,长梁山地区泥灰岩的 TOC 分布在 0.10%~0.38%,平均值为 0.18%;页岩中 TOC 较高,

表1 长梁山地区样品 TOC 及主量元素含量(%)

Table 1 Contents of TOC and major elements in samples from the Changliangshan section (%)

样品编号	岩性	TOC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
18L-1	泥灰岩	0.19	3.88	1.00	0.44	0.81	51.68	0.04	0.28	0.04	0.05	0.05
18L-2	泥灰岩	0.23	4.16	1.00	0.37	0.72	51.68	0.04	0.26	0.04	0.05	0.04
18L-3	泥灰岩	0.17	5.86	1.32	0.54	0.72	49.90	0.06	0.33	0.05	0.06	0.04
18L-4	泥灰岩	0.23	3.97	1.00	0.59	0.76	51.08	0.06	0.26	0.05	0.05	0.05
18L-5	泥灰岩	0.26	4.44	1.11	0.50	0.77	51.31	0.03	0.30	0.05	0.06	0.05
18L-6	泥灰岩	0.10	4.53	1.09	0.45	0.74	51.36	0.04	0.28	0.05	0.05	0.04
18L-7	泥灰岩	0.33	4.33	1.10	0.51	0.77	51.28	0.05	0.30	0.04	0.05	0.04
18L-8	泥灰岩	0.29	6.43	1.58	0.68	0.77	49.62	0.05	0.41	0.06	0.09	0.04
18L-9	泥灰岩	0.32	5.02	1.21	0.50	0.73	50.78	0.05	0.32	0.05	0.06	0.04
18L-10	泥灰岩	0.10	16.25	2.10	1.22	0.77	43.17	0.08	0.46	0.05	0.17	0.04
18L-11	泥灰岩	0.10	13.95	2.09	0.98	0.78	44.70	0.07	0.47	0.05	0.16	0.04
18L-12	泥灰岩	0.11	9.03	2.23	0.92	0.94	47.44	0.09	0.55	0.05	0.13	0.03
18L-13	泥灰岩	0.12	8.89	2.25	1.02	1.10	47.24	0.09	0.53	0.05	0.12	0.03
18L-14	泥灰岩	0.12	7.92	1.88	0.88	1.09	48.26	0.09	0.45	0.05	0.12	0.03
18L-15	泥灰岩	0.10	8.14	1.94	0.83	1.02	48.12	0.06	0.47	0.05	0.12	0.03
18L-16	泥灰岩	0.11	7.79	1.89	0.74	0.93	47.98	0.06	0.45	0.05	0.11	0.03
18L-17	泥灰岩	0.10	7.96	1.88	0.81	1.03	48.33	0.06	0.45	0.06	0.12	0.03
18L-18	泥灰岩	0.11	7.88	1.83	0.79	1.12	48.26	0.06	0.44	0.06	0.11	0.03
18L-19	泥灰岩	0.10	8.14	2.01	0.87	0.96	48.29	0.04	0.47	0.05	0.12	0.03
18L-20	泥灰岩	0.12	9.05	2.25	0.91	1.14	47.16	0.11	0.55	0.05	0.13	0.03
18L-21	页岩	6.27	4.21	0.98	1.70	7.85	39.30	0.11	0.21	0.04	0.05	0.40
18L-22	页岩	10.90	11.43	2.36	1.99	1.49	38.80	0.15	0.54	0.03	0.16	0.70
18L-23	页岩	5.44	4.32	1.06	2.14	7.33	40.00	0.13	0.23	0.05	0.06	0.37
18L-24	页岩	4.10	5.80	1.27	1.83	6.00	40.03	0.13	0.28	0.04	0.07	0.50
18L-25	页岩	8.40	7.33	1.70	1.77	4.27	40.01	0.21	0.40	0.03	0.09	0.61
18L-26	页岩	4.79	3.51	0.91	2.78	4.33	42.33	0.21	0.20	0.03	0.04	0.50
18L-27	页岩	4.74	1.76	0.45	2.40	3.38	45.72	0.09	0.11	0.02	0.02	0.24
18L-28	页岩	2.45	1.88	0.47	0.99	1.83	50.25	0.09	0.11	0.02	0.02	0.17
18L-29	泥灰岩	0.28	0.94	0.25	0.39	0.98	53.23	0.06	0.06	0.04	0.02	0.08
18L-30	泥灰岩	0.38	1.78	0.48	0.70	1.13	52.18	0.11	0.09	0.04	0.02	0.08
18L-31	泥灰岩	0.36	0.65	0.16	0.16	0.53	54.22	0.04	0.04	0.03	0.01	0.05
18L-32	泥灰岩	0.12	3.14	0.65	0.28	0.68	52.18	0.06	0.15	0.04	0.03	0.04
18L-33	泥灰岩	0.23	0.92	0.24	0.21	0.60	53.63	0.04	0.06	0.02	0.01	0.03
18L-34	泥灰岩	0.10	2.69	0.58	0.17	0.72	52.50	0.06	0.15	0.03	0.04	0.03
18L-35	泥灰岩	0.12	6.42	1.43	0.42	0.71	49.51	0.06	0.34	0.03	0.08	0.03
平均值	-	1.49	5.84	1.31	0.93	1.70	48.04	0.08	0.31	0.04	0.08	0.13

分布范围为2.45%~10.89%,平均值为5.89%。

4.2 主量元素

SiO₂、Al₂O₃和CaO通常被认为是泥岩/页岩的三大组成部分(Ross and Bustin, 2009)。而在长梁山地区页岩中(表1),MgO含量(1.49%~7.85%,平均值4.56%)大于Al₂O₃(0.45%~2.36%,平均值1.15%)。MgO与SiO₂(1.76%~11.43%,平均值5.03%)、CaO(38.80%~52.25%,平均值42.06%)是长梁山地区页岩中氧化物含量最多的部分。第二大组成为Fe₂O₃(0.99%~2.78%,平均值1.95%)和Al₂O₃。其他的氧化物包括Na₂O、K₂O、MnO、TiO₂和P₂O₅,其平均值均小于1%。相比页岩,泥灰岩中CaO含量更高,为43.17%~54.22%,平均含量49.82%,其他组分Fe₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O、MnO、TiO₂和P₂O₅含量较低,均小于1%。

4.3 微量元素

长梁山地区页岩及泥灰岩的微量元素分析结果(表2)显示,Sr($272 \times 10^{-6} \sim 1794 \times 10^{-6}$,平均值 456×10^{-6})和Zn($10 \times 10^{-6} \sim 1193 \times 10^{-6}$,平均值 165×10^{-6})是页岩及泥灰岩含量最高的元素。其次为V($22 \times 10^{-6} \sim 43 \times 10^{-6}$,平均值 34×10^{-6})、Ni($54 \times 10^{-6} \sim 84 \times 10^{-6}$,平均值 62×10^{-6})、Ba($8 \times 10^{-6} \sim 84 \times 10^{-6}$,平均值 43×10^{-6})和B($23 \times 10^{-6} \sim 48 \times 10^{-6}$,平均值 35×10^{-6})。其他微量元素含量较低。

4.4 稀土元素

表3为长梁山地区样品稀土元素(REE)测试结果,页岩中的总稀土含量(Σ REE)在 $10 \times 10^{-6} \sim 43 \times 10^{-6}$,平均值 22×10^{-6} ,远低于后太古代澳大利亚平均页岩的 212×10^{-6} (Taylor and McLennan, 1985)和北美页岩的 167×10^{-6} (Gromet et al., 1984)。与页岩样品相比,泥灰岩样品平均具有更高的REE含量,其值在 $5 \times 10^{-6} \sim 55 \times 10^{-6}$,平均值为 32×10^{-6} 。页岩样品中的轻重稀土比值(LREE/HREE)略微大于泥灰岩样品,其平均值分别为3.0和2.6。页岩样品中(La/Yb)_N为1.19~1.70,平均值1.49,轻微地大于泥灰岩中的(La/Yb)_N平均值(1.27)。

5 讨论

5.1 古氧化还原环境

5.1.1 元素富集与氧化还原环境

水体氧化还原条件是有机质保存的重要因素,

在缺氧条件下,沉积有机质往往具有较好的保存条件,从而导致有机质的富集(郭旭升等,2014;商斐等,2020)。在沉积过程中,一些微量元素可以吸附到沉积物颗粒和有机物中,也可以与铁-硫化物或硫化物颗粒共同沉淀(Algeo and Maynard, 2004; Tribouillard et al., 2006)。基于这个原理,沉积物中的微量元素Mo、V、U、Cr、Co、Ni、Cu、Zn和Pb的富集程度能够用来反映沉积过程中的还原条件(Lipinski et al., 2003; Algeo and Maynard, 2004)。然而,在还原条件下,这些微量元素表现为不同的富集模式:Mo、V、U、Zn和Pb高度富集并与有机质含量呈弱相关性;而Cr、Co、Ni和Cu低富集与有机质含量呈强相关性(Algeo and Maynard, 2004)。另外,Steiner et al.(2001)认为,沉积岩中Mo、V、Cr、Ni、和U的高度富集不仅仅与还原条件有关,还可能与热液活动有关。因此,在评价缺氧条件时,微量元素的富集程度指标应谨慎应用,碎屑来源和热液来源的微量元素,不适合用来评价缺氧条件。

在长梁山地区,沉积物中微量元素V、Cr、Co与Al₂O₃的相关系数分别为0.47、0.99和0.63,呈现出中等一强的正相关关系,表明这些元素主要为碎屑来源,不适于作为研究氧化还原的指标。而元素Ni、U、Mo、Zn、Pb、Cu与Al₂O₃的相关系数分别为-0.41、0.07、-0.02、-0.13、0.04和0.05,表明这些元素的富集可能并不是受陆源源区的影响,而与水介质条件有关。

富集系数EF可用于计算沉积物中元素的富集程度,其公式为 $EF = (X/Al)_{\text{sample}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}$,X和PAAS分别代表某一元素X在样品中的含量和其在后太古代澳大利亚平均页岩中的含量(Taylor and McLennan, 1985)。EF>1表示元素的富集,而EF<1则反映了元素的亏损。Al标准化是一种用来规范微量元素浓度的有效方法,便于在不同的单位之间进行比较。但Al标准化在实际应用中受到一定的限制:(1)具有低(低于3%~5%)碎屑来源的沉积物不适合采用Al标准化(Kryc et al., 2003);(2)包含成岩成分的页岩可能会造成EF值的低估。长梁山页岩及泥灰岩中,除受碎屑来源影响较大的元素V、Cr和Co外,微量元素Ni、U、Mo、Zn、Pb和Cu的富集程度为中等富集,平均EF分别为27.24(8.48~136.83)、28.49(6.98~89.60)、92.33(4.61~454.45)、39.14(2.02~290.23)、18.54

表2 长梁山地区泥岩样品微量元素含量(10^{-6})Table 2 Contents of trace elements in samples from the Changliangshan section (10^{-6})

样品编号	岩性	Li	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Mo	Pb	Th	U	B
18L-1	泥灰岩	3.58	28.00	10.90	5.81	62.40	3.57	66.20	387.00	1.14	7.44	0.85	1.15	36.50
18L-2	泥灰岩	3.66	28.00	10.50	5.75	56.60	3.32	42.20	341.00	0.91	8.06	0.98	1.55	30.50
18L-3	泥灰岩	4.00	31.10	11.50	6.67	58.50	3.96	22.10	333.00	1.07	12.20	1.13	1.62	32.80
18L-4	泥灰岩	3.33	27.40	10.70	5.52	58.50	4.32	11.10	339.00	1.30	8.78	0.92	2.23	34.90
18L-5	泥灰岩	3.77	27.70	11.60	5.72	56.70	4.11	16.40	362.00	1.26	8.64	1.04	1.27	32.10
18L-6	泥灰岩	3.81	28.00	10.80	5.35	57.00	4.06	13.80	321.00	1.26	6.35	1.01	1.92	33.40
18L-7	泥灰岩	3.75	29.40	11.80	5.54	58.30	4.12	10.00	387.00	1.51	9.12	0.99	1.60	31.90
18L-8	泥灰岩	5.02	34.00	15.50	8.67	58.00	6.07	15.70	319.00	1.16	10.50	1.50	2.28	37.80
18L-9	泥灰岩	4.10	33.90	12.00	5.78	54.00	3.95	24.60	303.00	0.85	7.21	1.09	1.79	32.70
18L-10	泥灰岩	7.18	40.10	21.80	8.88	54.20	9.41	48.40	324.00	0.73	27.30	2.51	3.43	40.50
18L-11	泥灰岩	6.74	40.80	20.90	9.01	54.30	8.84	44.20	306.00	0.62	23.50	2.40	2.92	43.10
18L-12	泥灰岩	7.02	40.40	21.50	10.30	55.00	8.25	34.30	311.00	0.81	18.70	2.23	4.72	41.80
18L-13	泥灰岩	7.26	38.10	22.20	10.70	56.30	8.19	30.60	306.00	0.64	19.10	2.38	3.36	42.50
18L-14	泥灰岩	6.56	35.50	18.50	10.20	57.10	8.08	38.10	334.00	0.66	18.60	2.00	3.50	41.90
18L-15	泥灰岩	6.38	36.10	20.20	9.78	58.60	7.91	43.00	344.00	0.62	18.10	1.95	3.15	42.10
18L-16	泥灰岩	6.10	37.60	17.50	9.48	58.90	7.32	35.50	349.00	0.60	16.80	1.98	3.21	43.10
18L-17	泥灰岩	6.06	33.80	18.10	9.22	59.40	7.61	38.40	332.00	0.56	18.00	1.85	2.90	44.30
18L-18	泥灰岩	6.51	34.80	19.40	9.72	61.50	7.74	50.60	350.00	0.56	18.10	2.02	2.52	44.70
18L-19	泥灰岩	6.59	34.30	19.80	9.86	58.00	7.98	40.30	334.00	0.80	19.60	1.96	2.88	47.80
18L-20	泥灰岩	7.61	39.30	22.30	11.00	59.70	9.08	67.80	327.00	0.55	20.80	2.35	2.71	27.50
18L-21	页岩	4.29	35.40	9.81	5.53	60.40	29.10	726.00	464.00	11.00	5.15	0.98	7.05	26.10
18L-22	页岩	9.81	39.50	19.70	8.65	74.60	101.00	197.00	397.00	28.00	22.60	2.34	10.10	33.70
18L-23	页岩	3.99	33.90	10.20	6.20	62.00	68.30	576.00	450.00	13.50	60.80	0.85	8.61	34.40
18L-24	页岩	5.40	41.20	13.30	8.08	68.60	75.60	984.00	568.00	13.30	31.50	1.36	15.10	36.90
18L-25	页岩	7.54	33.10	16.30	8.92	73.40	47.50	572.00	503.00	17.90	45.60	1.68	13.60	39.70
18L-26	页岩	4.18	34.90	9.17	8.93	72.70	69.90	1193.0	1099.0	13.30	82.10	0.86	9.84	23.00
18L-27	页岩	2.38	32.40	6.61	8.87	83.90	70.20	515.00	1515.0	10.70	61.60	0.46	6.54	26.50
18L-28	页岩	2.61	37.10	5.54	6.86	71.10	13.70	125.00	1794.0	10.90	20.80	0.45	5.39	31.20
18L-29	泥灰岩	1.37	43.20	4.99	6.14	62.10	9.13	44.30	492.00	2.10	15.70	0.24	3.04	24.00
18L-30	泥灰岩	1.76	38.50	5.51	8.59	63.60	7.43	44.10	384.00	5.09	15.00	0.31	5.07	28.10
18L-31	泥灰岩	0.93	29.30	3.41	6.91	65.30	3.92	13.90	331.00	1.58	7.56	0.16	1.96	25.30
18L-32	泥灰岩	2.58	27.20	7.42	8.39	67.30	5.62	22.90	272.00	1.46	13.00	0.64	4.01	29.50
18L-33	泥灰岩	1.05	28.70	4.04	7.50	70.80	4.03	15.10	383.00	1.40	4.58	0.21	2.23	25.30
18L-34	泥灰岩	2.28	21.60	5.66	7.35	62.50	3.39	19.20	318.00	1.09	7.97	0.57	2.16	29.90
18L-35	泥灰岩	4.85	34.30	13.10	7.33	60.60	7.66	42.80	282.00	1.18	16.90	1.55	3.18	42.60
平均值	-	4.69	34.00	13.20	7.90	62.10	18.40	165.00	456.00	4.29	20.20	1.31	4.25	34.80

(4.39~115.59)和7.32(1.13~59.63)。长梁山地区的页岩及泥灰岩中等富集还原敏感的元素表明,沉积期水体环境为次还原—还原环境。

5.1.2 锰含量及氧化还原环境

锰(Mn)作为一种氧化还原敏感元素,一般在氧

化沉积物中较为富集(Quinby–Hunt and Wilde, 1994; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006)。在氧化条件下,锰元素生成高度不溶于水的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 氧化物,并以颗粒的形式沉淀;而在还原条件下,锰元素被还原成可溶的 Mn^{2+} 离子

表3 长梁山地区样品稀土元素含量(10^{-6})
Table 3 Contents of rare earth elements in samples from the Changliangshan section (10^{-6})

样品编号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
18L-1	泥灰岩	4.34	6.94	0.89	3.30	0.77	0.17	0.85	0.12	0.54	0.11
18L-2	泥灰岩	4.48	7.27	0.89	3.73	0.82	0.15	0.80	0.14	0.60	0.12
18L-3	泥灰岩	4.87	8.51	1.10	4.68	1.06	0.24	1.12	0.19	0.82	0.16
18L-4	泥灰岩	4.40	7.12	0.88	3.68	0.70	0.20	0.93	0.14	0.62	0.12
18L-5	泥灰岩	4.63	7.72	0.90	3.80	0.72	0.18	0.84	0.15	0.61	0.13
18L-6	泥灰岩	4.65	7.67	0.95	4.04	0.81	0.20	0.97	0.15	0.62	0.14
18L-7	泥灰岩	4.71	7.37	0.88	3.66	0.74	0.20	0.84	0.14	0.55	0.12
18L-8	泥灰岩	6.55	10.70	1.26	5.24	1.10	0.28	1.33	0.20	0.93	0.17
18L-9	泥灰岩	4.73	8.22	0.98	4.21	0.85	0.21	1.01	0.15	0.70	0.14
18L-10	泥灰岩	9.13	15.90	1.84	7.96	1.61	0.41	1.77	0.29	1.28	0.27
18L-11	泥灰岩	9.56	15.90	1.99	8.39	1.84	0.46	1.86	0.32	1.46	0.29
18L-12	泥灰岩	8.86	14.90	1.81	7.66	1.77	0.44	1.70	0.32	1.38	0.29
18L-13	泥灰岩	9.09	15.10	1.92	7.83	1.80	0.43	1.91	0.31	1.41	0.30
18L-14	泥灰岩	8.63	13.90	1.75	7.58	1.68	0.39	1.74	0.29	1.39	0.28
18L-15	泥灰岩	8.65	13.50	1.71	7.03	1.61	0.39	1.68	0.29	1.28	0.28
18L-16	泥灰岩	8.78	13.80	1.78	7.68	1.66	0.43	1.80	0.32	1.39	0.25
18L-17	泥灰岩	7.82	13.40	1.64	7.02	1.60	0.41	1.78	0.28	1.28	0.27
18L-18	泥灰岩	8.71	14.30	1.78	7.73	1.77	0.45	1.87	0.31	1.47	0.28
18L-19	泥灰岩	9.04	14.20	1.76	7.85	1.81	0.41	1.87	0.30	1.49	0.28
18L-20	泥灰岩	9.94	16.30	1.97	8.77	1.81	0.46	2.05	0.34	1.57	0.32
18L-21	页岩	4.31	6.47	0.76	2.99	0.59	0.15	0.68	0.10	0.52	0.10
18L-22	页岩	8.92	14.50	1.70	6.46	1.36	0.29	1.28	0.21	0.97	0.18
18L-23	页岩	3.75	5.56	0.65	2.56	0.53	0.13	0.60	0.10	0.47	0.10
18L-24	页岩	5.80	8.54	1.01	3.96	0.80	0.16	0.88	0.13	0.58	0.12
18L-25	页岩	6.50	9.47	1.07	4.26	0.83	0.18	0.85	0.14	0.68	0.13
18L-26	页岩	3.34	4.73	0.55	2.16	0.43	0.11	0.51	0.09	0.42	0.08
18L-27	页岩	2.27	3.00	0.37	1.50	0.32	0.08	0.34	0.06	0.26	0.05
18L-28	页岩	2.33	3.43	0.40	1.71	0.32	0.08	0.35	0.06	0.26	0.05
18L-29	泥灰岩	1.24	1.62	0.19	0.80	0.15	0.05	0.19	0.03	0.14	0.04
18L-30	泥灰岩	1.93	2.64	0.31	1.19	0.25	0.06	0.31	0.06	0.22	0.05
18L-31	泥灰岩	1.34	1.41	0.18	0.68	0.17	0.05	0.18	0.03	0.14	0.02
18L-32	泥灰岩	3.45	4.80	0.63	2.80	0.55	0.15	0.69	0.10	0.44	0.09
18L-33	泥灰岩	1.75	2.14	0.26	1.07	0.20	0.06	0.25	0.04	0.16	0.04
18L-34	泥灰岩	2.75	4.37	0.51	2.34	0.51	0.13	0.53	0.09	0.38	0.08
18L-35	泥灰岩	6.88	10.90	1.32	5.58	1.20	0.32	1.28	0.22	1.00	0.21
平均值	—	5.66	9.04	1.10	4.63	0.99	0.24	1.07	0.18	0.80	0.16

续表3

样品编号	岩性	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE	LREE	HREE	L/H	(La/Yb) _N
18L-1	泥灰岩	0.28	0.06	0.30	0.05	3.65	22.36	16.41	5.95	2.76	1.44
18L-2	泥灰岩	0.36	0.06	0.31	0.05	4.14	23.92	17.34	6.58	2.64	1.41
18L-3	泥灰岩	0.49	0.09	0.46	0.07	5.32	29.18	20.46	8.72	2.35	1.04
18L-4	泥灰岩	0.35	0.06	0.31	0.06	3.96	23.55	16.99	6.56	2.59	1.39
18L-5	泥灰岩	0.32	0.06	0.37	0.05	4.03	24.50	17.95	6.55	2.74	1.24
18L-6	泥灰岩	0.38	0.06	0.37	0.05	4.44	25.48	18.31	7.17	2.56	1.24
18L-7	泥灰岩	0.33	0.06	0.38	0.05	3.88	23.91	17.55	6.36	2.76	1.22
18L-8	泥灰岩	0.52	0.08	0.55	0.08	5.74	34.73	25.13	9.60	2.62	1.17
18L-9	泥灰岩	0.37	0.06	0.38	0.06	4.48	26.55	19.20	7.35	2.61	1.21
18L-10	泥灰岩	0.73	0.13	0.81	0.12	7.52	49.78	36.85	12.93	2.85	1.10
18L-11	泥灰岩	0.77	0.15	0.90	0.12	8.28	52.28	38.14	14.14	2.70	1.05
18L-12	泥灰岩	0.75	0.14	0.80	0.12	8.31	49.26	35.44	13.82	2.56	1.08
18L-13	泥灰岩	0.79	0.14	0.84	0.12	8.28	50.27	36.17	14.10	2.57	1.06
18L-14	泥灰岩	0.73	0.13	0.82	0.12	8.39	47.82	33.93	13.89	2.44	1.04
18L-15	泥灰岩	0.73	0.13	0.76	0.12	7.83	45.99	32.89	13.10	2.51	1.12
18L-16	泥灰岩	0.72	0.14	0.83	0.12	8.16	47.86	34.13	13.73	2.49	1.04
18L-17	泥灰岩	0.67	0.13	0.74	0.11	7.93	45.08	31.89	13.19	2.42	1.03
18L-18	泥灰岩	0.73	0.14	0.74	0.12	8.63	49.02	34.74	14.28	2.43	1.17
18L-19	泥灰岩	0.80	0.14	0.80	0.12	8.2	49.08	35.07	14.01	2.50	1.11
18L-20	泥灰岩	0.78	0.15	0.94	0.14	9.47	55.01	39.25	15.76	2.49	1.04
18L-21	页岩	0.26	0.05	0.34	0.05	3.18	20.54	15.27	5.27	2.90	1.25
18L-22	页岩	0.52	0.10	0.56	0.10	6.18	43.32	33.23	10.09	3.29	1.57
18L-23	页岩	0.28	0.05	0.31	0.04	3.21	18.33	13.18	5.15	2.56	1.19
18L-24	页岩	0.32	0.06	0.35	0.06	3.66	26.42	20.27	6.15	3.29	1.65
18L-25	页岩	0.36	0.06	0.41	0.07	4.05	29.06	22.31	6.75	3.31	1.58
18L-26	页岩	0.23	0.04	0.23	0.04	2.53	15.48	11.31	4.17	2.72	1.44
18L-27	页岩	0.18	0.03	0.14	0.03	1.63	10.24	7.53	2.71	2.78	1.55
18L-28	页岩	0.12	0.03	0.14	0.03	1.47	10.75	8.27	2.48	3.33	1.70
18L-29	泥灰岩	0.09	0.02	0.10	0.02	1.11	5.78	4.05	1.73	2.35	1.24
18L-30	泥灰岩	0.14	0.02	0.13	0.02	1.55	8.88	6.38	2.50	2.55	1.45
18L-31	泥灰岩	0.07	0.01	0.06	0.01	0.97	5.30	3.82	1.48	2.59	2.20
18L-32	泥灰岩	0.22	0.04	0.21	0.03	2.91	17.12	12.39	4.73	2.62	1.59
18L-33	泥灰岩	0.10	0.01	0.08	0.02	1.3	7.46	5.48	1.99	2.76	2.27
18L-34	泥灰岩	0.20	0.04	0.21	0.03	2.47	14.64	10.61	4.02	2.64	1.30
18L-35	泥灰岩	0.54	0.09	0.59	0.09	5.87	36.08	26.20	9.88	2.65	1.15
平均值	-	0.43	0.08	0.46	0.07	4.94	29.86	21.66	8.20	2.68	1.32

注:L/H = LREE/HREE; LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu; HREE = Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Tm + Yb + Lu + Y; La_N、Yb_N为NASC标准化值。

(Tribovillard et al., 2006)。Quinby-Hunt and Wilde (1994)对古生代沉积岩的研究发现,氧化环境中, Mn以+3、+4态存在, Mn平均含量为 1300×10^{-6} ;而在还原环境中, Mn以+2态存在, Mn平均值较低,为 310×10^{-6} 。在本次研究的长梁山页岩中, Mn的含量为 $178 \times 10^{-6} \sim 356 \times 10^{-6}$, 平均值 248×10^{-6} ;而泥灰岩中, Mn的含量为 $186 \times 10^{-6} \sim 442 \times 10^{-6}$, 平均值 352×10^{-6} 。页岩及泥灰岩中 Mn含量的范围及平均值较为接近,与 Quinby-Hunt and Wilde(1994)描述的还原环境中 Mn平均值一致,相对较低的 Mn含量反映了长梁山页岩及泥灰岩沉积期水体环境均为还原环境。

5.1.3 元素比率及氧化还原环境

V/Cr、Ni/Co和U/Th也经常用作判断沉积过程中氧化还原情况的指标(Jones and Manning, 1994; Rimmer, 2004; Yan et al., 2009; 徐银波等, 2022)。虽然氧化还原条件的分类在不同的文献中有所不同,但总的来说, V/Cr、Ni/Co和U/Th的比值随着水体中氧的含量增高而降低。Jones and Manning(1994)将 $Ni/Co < 5.00$ 划分为氧化环境,对应 $V/Cr < 2.00$ 和 $U/Th < 0.75$; $5.00 < Ni/Co < 7.00$ 划分为贫氧环境,对应 $2.00 < V/Cr < 4.25$ 和 $0.75 < U/Th < 1.25$; $Ni/Co > 7.00$ 划分为准缺氧-缺氧环境,对应 $V/Cr > 4.25$ 和 $U/Th < 1.25$ 。但需要注意的是,利用元素比率判断水体氧化还原条件时,元素V、Cr、Co、Ni和U的源区主要为水生源区。上文的研究表明,长梁山

页岩及泥灰岩中元素V、Cr和Co主要为碎屑来源,因此,含有这些元素的比率值并不能作为水体氧化还原环境的依据。事实上,元素V、Cr和Co的环境判断图中,水体环境显示了差别较大的氧化—还原环境(图2)。在这些元素比率中,只有U受陆源碎屑的影响较小,而Th受风化或成岩作用的影响很小,其本身就是判断陆源碎屑输入量的指标(Zeng et al., 2015),因此本文采用了相对可信的U/Th比率。研究表明,长梁山地区页岩及泥灰岩U/Th比值在1.15~16.25(图2),处于次还原—还原的水体环境。

5.2 古生产力特征

地球化学指标能够用来重建古生产力,这些指标包括:碳同位素、氮同位素、生物标志物和元素P、Ba、Cu、Ni、Cd、Zn的含量(Tribovillard et al., 2006; Algeo and Rowe, 2012)。其中有机磷(P_{org})和生物钡(Ba_{bio})是最广泛用于重建现代和古代沉积物中初始生产力的参数(Schoepfer et al., 2015)。在本研究中,TOC随岩性和深度的变化而产生明显的波动,其表现为:底部泥灰岩的TOC无明显变化,其最大值均小于0.38%,而在向上进入页岩后,TOC明显增高,并在18L-22处达到最大值10.89%,随后TOC降低,并在上部泥灰岩中稳定在0.33%以内。高生产力有助于有机质的富集,页岩中较高的TOC可能表明长梁山地区页岩沉积期水体中具有更高的有机质输入,为了验证这一认识,本文开展了更多的研究。

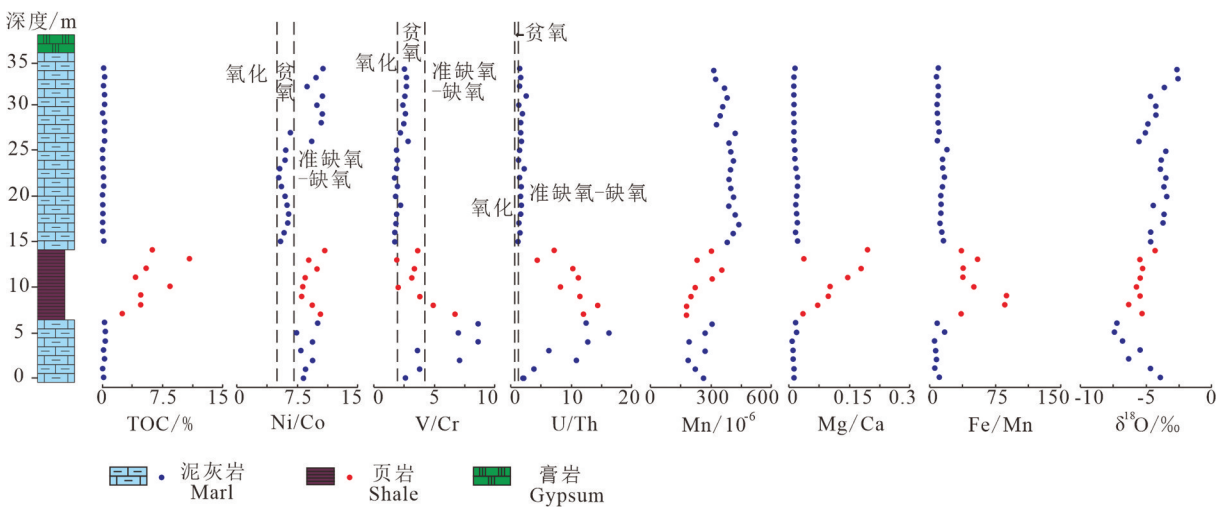


图2 长梁山地区 TOC、氧化还原敏感指标(Ni/Co, V/Cr, U/Th, Mn 含量)和古气候指标(Mg/Ca, Fe/Mn, 氧同位素)的纵向变化
Fig.2 Vertical variations of productivity (TOC), redox-sensitive (Ni/Co, V/Cr, U/Th, Mn contents) and palaeoclimatic proxies (Mg/Ca, Fe/Mn, oxygen-isotope) in the Changliangshan section

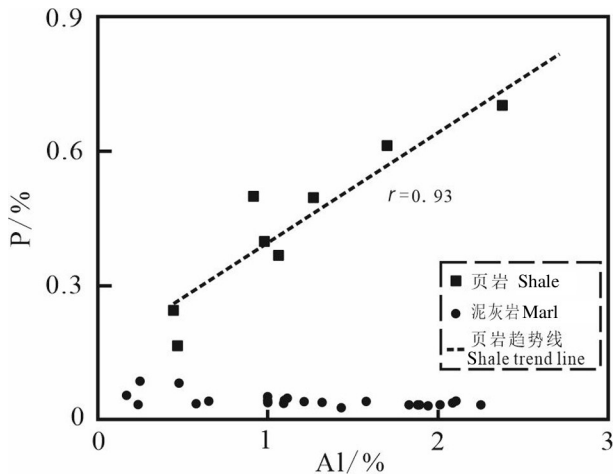


图3 长梁山地区样品P与Al的相关性
Fig.3 Correlations of P vs. Al of samples from the Changliangshan section

磷(P)是一种生物生长重要的营养元素,研究表明,磷与沉积时水体的初始生产力有着重要的关系(Ingall et al., 1993; Slomp et al., 2003; Shen et al., 2015)。富有机质沉积物一般具有较高的磷含量,并且磷是以多种形式存在于海洋沉积物中(Böning et al., 2004; Schenau et al., 2005; Fu et al., 2014, 2015)。这些形式包括自生的磷、可交换的磷、与铁结合的磷、碎屑磷和有机磷(Algeo and Ingall, 2007)。Montero-Serrano et al. (2015)将其归纳为: $P_{\text{总}} = P_{\text{碎屑}} + P_{\text{反应}}$, 其中 $P_{\text{反应}} = P_{\text{自生}} + P_{\text{与氧化物相关}} + P_{\text{有机}}$ 。正如前文所述,只有有机磷 P_{org} 是判断古生产力的重要指标。而在长梁山地区,根据P与Al的对比图(图3)可知,页岩段 $P_{\text{总}}$ 与Al的相关性较好($r=0.93, n=8$), 其总磷大部分来源于碎屑输入,因此不适合用于初始生产力的研究。海洋沉积物和悬浮颗粒物中的重晶石是钡元素的主要载体,其来源可划分为陆源碎屑、生物(自生)成因、热液沉淀等,而与海洋生物活动有关的则是生物成因的重晶石中所含的钡,称之为生物钡。研究表明,在高初始生产力的海域,沉积物中生物钡的含量也相应地出现高值,如在大西洋海域和赤道太平洋都观察到生物钡的沉积速率与生产力之间呈正相关关系,表明生物钡记录可揭示海洋生物生产力的历史(Dymond et al., 1992; Paytan et al., 1996)。在长梁山地区,并未发现明显的热液活动。为了消除碎屑来源的钡对总钡含量的影响,采取如下公式: $Ba_{\text{bio}} = Ba_{\text{tot}} - (Al_{\text{tot}} \times (Ba/$

$Al)_{\text{PAAS}}$)。式中 Ba_{tot} 和 Al_{tot} 为Ba和Al的全岩含量, $(Ba/Al)_{\text{PAAS}}$ 用来假定向海洋输入的碎屑来源Ba的含量。长梁山地区页岩及泥灰岩的生物钡含量很低,在 $0.1 \times 10^{-6} \sim 12.7 \times 10^{-6}$, 平均值为 4.2×10^{-6} 。显然低于具有高初始生产力的典型现代海洋沉积物中生物钡的含量 ($1000 \times 10^{-6} \sim 5000 \times 10^{-6}$, Murray and Leinen, 1993)。长梁山页岩及泥灰岩低的生物钡含量表明,尽管页岩显示轻微高的初始产率,但无论页岩还是泥岩沉积期,水体中总体具有低的初始生产力。

5.3 环境变化及页岩中有机质富集的特征

有机质的富集常与有机质的输入、保存条件有关,同时,有机质的稀释对有机质的富集是一个不利因素(Wei et al., 2012; Fu et al., 2020)。有机质的保存主要与氧化还原条件有关,而有机质的输入主要由初始生产力决定。在长梁山地区页岩和泥灰岩中,EF值、锰含量以及U/Th指示其沉积期水体处于次还原—还原环境,然而,页岩中TOC与Mn含量和U/Th的变化趋势并不相同(图2),并且页岩中TOC和U、Mn显示非常低的正相关关系($r=0.32, 0.08$, 图4),因此,页岩次还原—还原条件并不是有机质富集的主要因素。长梁山地区页岩及泥灰岩的生物钡含量较低,显示低的初始生产力,这样的条件并不利于有机质的富集。因此,古生产力条件不可能是长梁山地区页岩有机质富集的主要因素。

有机质的稀释则与碎屑输入有关,丰富的雨水会携带大量碎屑物质进入到海水中。研究发现,在还原环境下,低的沉积速率有利于有机质的富集(Tyson, 2001; Algeo and Heckel, 2008; Schoepfer et al., 2015; Shen et al., 2015; Yan et al., 2015; Zeng et al., 2015); 而在氧化环境中,相对较高的沉积速率则有利于有机质的富集(Ibach, 1982; Schoepfer et al., 2015)。(La/Yb)_N通常被用来估算碎屑岩的沉积速率,其中N代表北美页岩(NASC)标准化,相对较快的沉积速率会导致稀土元素的弱分馏,因此(La/Yb)_N ≈ 1时,沉积速率较高(Zhang et al., 2013; Zeng et al., 2015; Doner et al., 2019)。长梁山地区页岩的La_N/Yb_N比值在1.19~1.70,平均值1.49,表明具有相对较快的沉积速率,不利于有机质的保存。

在长梁山地区页岩及泥灰岩中,TOC在下部泥灰岩段含量较低,随后在页岩段含量快速增加(图

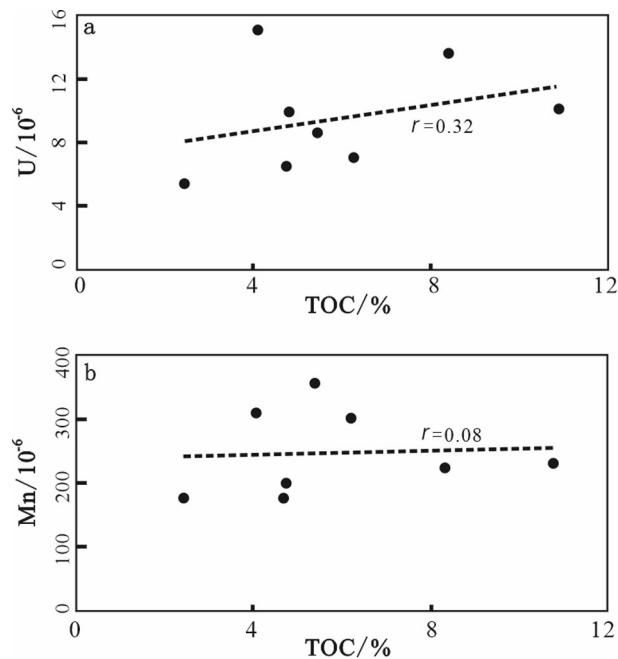


图4 长梁山地区页岩中TOC与U、Mn的相关性
Fig.4 Correlations of TOC vs. U and Mn of shale samples from the Changliangshan section

2)。这种岩相的变化可能反映了页岩沉积期的气候变化(Föllmi, 2012; Huck et al., 2013)。Godet et al. (2006)在其研究Angles地区古气候时发现, $\delta^{18}\text{O}$ 值随着温度升高而降低。长梁山地区的页岩沉积期表现为明显的氧同位素负偏(图2),可能指示了气候的变暖。Mg/Ca、Fe/Mn 比值及孢粉组合可以更多地支撑这一认识。Mg来源于镁硅酸盐并在特定的温度和湿度下沉淀,高的Mg/Ca值预示着温暖潮湿的气候(Zhang et al., 2002);而Mn在干旱环境下含量比较高,在相对潮湿的环境下含量较低,Fe在潮湿环境中易以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体快速沉淀,因而沉积物中高的Fe/Mn比值对应暖湿气候,低的比值是干热气候的响应(宋明水, 2005)。在长梁山地区, Mg/Ca、Fe/Mn值在页岩沉积段显示明显的增加,表明了温暖潮湿的气候条件(图2)。Fu et al. (2009)在胜利河页岩中发现了大量的孢粉,包括 *Chasmatosporite*、*Apiculatisporites*、*Ephedripites* cf. *notensis*、*Jiaohepollis*等,这些孢粉的发现同样表明页岩沉积期温暖潮湿的气候条件。这样的气候条件有利于生物的大量繁殖,较高的沉积速率带来了大量陆源有机质,从而形成了页岩沉积期高的有机质富集。长梁山页岩干酪根类型为II型(包含II₁型

和II₂型)(王剑等, 2007; Fu et al., 2009),更多地支持上述认识。因此,温暖潮湿的气候条件、相对较快的沉积速率、高的陆源有机质输入是长梁山地区页岩有机质富集的主要控制因素。

6 结论

(1)氧化还原指标EF值、Mn含量及U/Th比值揭示长梁山地区页岩及泥灰岩均处于次还原—还原的环境,尽管这种沉积环境有利于有机质的富集,但并不是长梁山地区页岩有机质富集的主要原因。

(2)相对较低的生物钡含量指示长梁山地区页岩及泥灰岩初始生产力水平较低。

(3)长梁山地区的页岩沉积期表现为明显的氧同位素负偏,结合Mg/Ca、Fe/Mn值和孢粉特征,表明了页岩沉积期温暖潮湿的气候条件。

(4)通过长梁山页岩有机质富集机理的研究,揭示了温暖潮湿的气候条件、相对较快的沉积速率、高的陆源有机质输入是残留海湾环境页岩有机质富集的主要控制因素。

Reference

- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. *Chemical Geology*, 206(3/4): 289–318.
- Algeo T J, Ingall E. 2007. Sedimentary C_{org}-P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 256(3/4): 130–155.
- Algeo T J, Heckel P H. 2008. The Late Pennsylvanian Midcontinent Sea of North America: A review[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 268(3/4): 205–221.
- Algeo T J, Rowe H. 2012. Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data[J]. *Chemical Geology*, 324/325: 6–18.
- Böning P, Brumsack H J, Böttcher M E, Schnetger B, Kriete C, Kallmeyer J, Borchers S L. 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4429–4451.
- Cao J, Yang R F, Yin W, Hu G, Bian L Z, Fu X G. 2018. Mechanism of organic matter accumulation in residual bay environments: The Early Cretaceous Qiangtang Basin, Tibet[J]. *Energy & Fuels*, 32: 1024–1037.
- Doner Z, Kumral M, Demirel I H, Hu Q H. 2019. Geochemical characteristics of the Silurian shales from the central Taurides, southern Turkey: Organic matter accumulation, preservation and depositional environment modeling[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 102: 155–175.

- Dymond J, Suess E, Lyle M. 1992. Barium in deep sea sediments: A geochemical proxy for paleoproductivity[J]. *Paleoceanography*, 7(2):163–181.
- Föllmi K B. 2012. Early Cretaceous life, climate and anoxia[J]. *Cretaceous Research*, 35:230–257.
- Fu Xiugen, Wang Jian, Wang Zhengjiang, Chen Wenxi. 2007. Marine oil shale depositional environment of Qiangtang Basin in Northern Tibet[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 28(5): 529–533(in Chinese with English abstract).
- Fu X G, Wang J, Qu W J, Duan T Z, Du A D, Wang Z J, Liu H. 2008. Re–Os (ICP–MS) dating of marine oil shale in the Qiangtang basin, northern Tibet, China[J]. *Oil Shale*, 25(1): 47–55.
- Fu X G, Wang J, Zeng Y H, Li Z X, Wang Z J. 2009. Geochemical and palynological investigation of the Shengli River marine oil shale (China): Implications for paleoenvironment and paleoclimate[J]. *International Journal of Coal Geology*, 78(3): 217–224.
- Fu X G, Tan F W, Feng X L, Wang D, Chen W B, Song C Y, Zeng S Q. 2014. Early Jurassic anoxic conditions and organic accumulation in the eastern Tethys[J]. *International Geology Review*, 56(12):1450–1465.
- Fu X G, Wang J, Chen W B, Feng X L, Wang D, Song C Y, Zeng S Q. 2015. Organic accumulation in lacustrine rift basin: Constraints from mineralogical and multiple geochemical proxies[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 104(2): 495–511.
- Fu X G, Wang J, Wen H G, Wang Z W, Zeng S Q, Song C Y, Wang D, Nie Y. 2020. Carbon–isotope record and paleoceanographic changes prior to the OAE 1a in the Eastern Tethys: Implication for the accumulation of organic–rich sediments[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 113:104049.
- Godet A, Bodin S, Föllmi K B, Vermeulen J, Gardin S, Fiet N, Adatte T, Berner Z, Stüben D, Van de Schootbrugge B. 2006. Evolution of the marine stable carbon–isotope record during the early Cretaceous: A focus on the late Hauterivian and Barremian in the Tethyan realm[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 242: 254–271.
- Gromet L P, Dymek R F, Haskin L A, Korotev R L. 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2469–2482.
- Guo Xusheng, Hu Dongfeng, Wen Zhidong, Liu Ruobing. 2014. Major factors controlling the accumulation and high productivity in marine shale gas in the Lower Paleozoic of Sichuan Basin and its periphery: A case study of the Wufeng–Longmaxi Formation of Jiaoshiba area[J]. *Geology in China*, 41(3): 893–901(in Chinese with English abstract).
- Huck S, Heimhofer U, Immenhauser A, Weissert H. 2013. Carbon–isotope stratigraphy of Early Cretaceous (Urgonian) shoal–water deposits: Diachronous changes in carbonate–platform production in the north–western Tethys[J]. *Sedimentary Geology*, 290: 157–174.
- Ibach L E J. 1982. Relationship between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments[J]. *AAPG Bulletin*, 66: 170–188.
- Ingall E D, Bustin R M, Van Cappellan P. 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2): 303–316.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111(1/4): 0–129.
- Kapp P, Yin A, Manning C E, Murphy M, Harrison T M, Spurlin M, Ding L, Deng X G, Wu C M. 2000. Blueschist–bearing metamorphic core complexes in the Qiangtang block reveal deep crustal structure of northern Tibet[J]. *Geology*, 28(1): 19–22.
- Kryc K A, Murray R W, Murray D W. 2003. Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P, and Ba in five marine sedimentary reference materials: Results from sequential extractions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 487(1): 117–128.
- Li Qiqi, Xu Shang, Chen Ke, Song Teng, Meng Fanyang, He Sheng, Lu Yongchao, Shi Wanzhong, Gou Qiyang, Wang Yuxuan. 2022. Analysis of shale gas accumulation conditions of the Upper Permian in the Lower Yangtze Region[J]. *Geology in China*, 49(2): 383–397 (in Chinese with English abstract).
- Lipinski M, Warning B, Brumsack H J. 2003. Trace metal signatures of Jurassic/Cretaceous black shales from the Norwegian shelf and the Barents Sea[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 190(1): 459–475.
- Montero–Serrano J C, Föllmi K B, Adatte T, Spangenberg J E, Tribouillard N, Fantasia A, Suan G. 2015. Continental weathering and redox conditions during the early Toarcian oceanic anoxic event in the northwestern Tethys: Insight from the posidonia shale section in the Swiss Jura Mountains[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 429: 83–99.
- Murray R W, Leinen M. 1993. Chemical transport to the seafloor of the equatorial Pacific Ocean across a latitudinal transect at 135°W: Tracking sedimentary major, trace, and rare earth element fluxes at the Equator and the Intertropical Convergence Zone[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(17): 4141–4163.
- Paytan A, Kastner M, Chavez F P. 1996. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine[J]. *Science*, 274(5291): 1355–1357.
- Quinby–Hunt M S, Wilde P. 1994. Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron–manganese–vanadium content[J]. *Chemical Geology*, 113(3/4): 297–317.

- Rimmer S M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA) [J]. *Chemical Geology*, 206(3/4): 373–391.
- Ross D J K, Bustin R M. 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic–rich strata: Examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin [J]. *Chemical Geology*, 260: 1–19.
- Schenau S J, Reichart G J, De Lange G J. 2005. Phosphorus burial as a function of paleoproductivity and redox conditions in Arabian Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 919–931.
- Schoepfer S D, Shen J, Wei H, Tyson R V, Ingall E, Algeo T J. 2015. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity [J]. *Earth Science Reviews*, 149: 23–52.
- Shang Fei, Zhou Haiyan, Liu Yong, Zhou Xuexian, Wang Lan, Bi He, Wang Guochang, Song Li, Chen Ruiqian. 2020. A discussion on the organic matter enrichment model of the Nenjiang Formation, Songliao Basin: A case study of oil shale in the 1st and 2nd members of the Nenjiang Formation [J]. *Geology in China*, 47(1): 236–248 (in Chinese with English abstract).
- Shen J, Schoepfer S D, Feng Q, Zhou L, Yu J X, Song H Y, Wei H Y, Algeo T J. 2015. Marine productivity changes during the end–Permian crisis and Early Triassic recovery [J]. *Earth Science Reviews*, 149: 136–162.
- Shen Lijun, Zhang Jianyong, Xiong Shaoyun, Wang Jian, Fu Xiugen, Zheng Bo, Wang Zhongwei. 2023. Evaluation of the oil and gas preservation conditions, source rocks, and hydrocarbon-generating potential of the Qiangtang Basin: New evidence from the scientific drilling project [J]. *China Geology*, 6: 187–207.
- Slomp C P, Thomson J, de Lange G J. 2003. Controls on phosphorus regeneration and burial during formation of eastern Mediterranean sapropels [J]. *Marine Geology*, 203(1/2): 141–159.
- Song Mingshui. 2005. Sedimentary environment geochemistry in the Shasi Section of Southern Ramp, Dongying Depression [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 25(1): 67–73 (in Chinese with English abstract).
- Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, Zhao Y L, Yang R D. 2001. Submarine–hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils—insights into a Lower Cambrian facies and bio–evolution [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 169(3/4): 165–191.
- Tan Fuwen, Wang Jian, Li Yongtie, Du Baiwei, Zhu Zongfa. 2004. Late Jurassic–Early Cretaceous strata and their sedimentary characteristics in the Qiangtang basin, northern Tibet [J]. *Geology in China*, 31(4): 400–405 (in Chinese with English abstract).
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Blackwell Scientific Publication, 1–312.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 232(1/2): 12–32.
- Tyson R V. 2001. Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: Some results of a modelling study [J]. *Organic Geochemistry*, 32: 333–339.
- Wang Chengshan, Yi Haisheng, Liu Chiyang, Li Yaling, Zou Yanrong, Wu Xinhe, Dengbin. 2004. Discovery of paleo–oil–reservoir in Qiangtang basin in Tibet and its geological significance [J]. *Oil and Gas Geology*, 25(2): 139–143 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jian, Fu Xiugen, Du Andao, Wang Zhengjiang, Chen Wenxi. 2007. Organic geochemistry and Re–Os dating of marine oil shale in Shenglihe Area, Northern Tibet, China [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 12(3): 21–26 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jian, Fu Xiugen, Li Zhongxiong, Xiong Song. 2010. Formation and significance of the oil shales from the North Qiantang Basin [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 30(3): 11–17 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jian, Fu Xiugen. 2018. Sedimentary evolution of the Qiangtang Basin [J]. *Geology in China*, 45(2): 237–259 (in Chinese with English abstract).
- Wei H Y, Chen D Z, Wang J G, Yu H, Tucher M E. 2012. Organic accumulation in the lower Chihsia Formation (Middle Permian) of South China: Constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 353/355: 73–86.
- Xu Yinbo, Sun Pingchang, Li Zhao, Zhang Jiaqiang, Li Feng, Tong Lihua, Tao Shu, Zheng Fanshi. 2022. The geochemical characteristics and metallogenic condition of Permian Lucaogou formation oil shale in Jimusaer, Junggar Basin [J]. *Geology in China*, 49(1): 311–323 (in Chinese with English abstract).
- Yan D T, Chen D Z, Wang Q C, Wang J G. 2009. Geochemical changes across the Ordovician–Silurian transition on the Yangtze Platform, South China [J]. *Science in China*, 52(1): 38–54.
- Yan D T, Wang H, Fu Q L, Chen Z H, He J, Zhan G. 2015. Geochemical characteristics in the Longmaxi Formation (Early Silurian) of South China: Implications for organic matter accumulation [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 59: 348–358.
- Yin Fuguang, Pan Guitang, Li Xingzhen, Meng Debao, Bai Daoyuan, Liu Wei. 2004. Geological and geochemical characteristics of the ophiolite complex in the central section of the Kunlun Mountains [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 28(2): 194–200 (in Chinese with English abstract).
- Zeng S Q, Wang J, Fu X G, Chen W B, Feng X L, Wang D, Song C Y, Wang Z W. 2015. Geochemical characteristics, redox conditions,

- and organic matter accumulation of marine oil shale from the Changliang Mountain area, northern Tibet, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 64: 203–221.
- Zeng Shengqiang, Wang Jian, Fu Xiugen, Feng Xinglei, Chen Wenbin, Sun Wei. 2014. Characteristic and formation condition of the Cretaceous marine oil shale in the Qiangtang Basin[J]. *Geological Review*, 60(2): 449–463(in Chinese with English abstract).
- Zhang H C, Wünnemann B, Ma Y Z, Peng J L, Pachur H J, Li J J, Qi Y, Chen G J, Fang H B. 2002. Lake level and climate changes between 42,000 and 18,000 ¹⁴C yr B.P. in the Tengger Desert, Northwestern China[J]. *Quaternary Research*, 58(1): 62–72.
- Zhang M M, Liu Z J, Xu S C, Sun P C, Hu X F. 2013. Element response to the ancient lake information and its evolution history of argillaceous source rocks in the Lucaogou Formation in Sangonghe Area of southern margin of Junggar Basin[J]. *Journal of Earth Science*, 24(6): 987–996.
- ### 附中文参考文献
- 付修根, 王剑, 汪正江, 陈文西. 2007. 藏北羌塘盆地海相油页岩沉积环境[J]. *新疆石油地质*, 28(5): 529–533.
- 郭旭升, 胡东风, 文治东, 刘若冰. 2014. 四川盆地及周缘下古生界海相页岩气富集高产主控因素——以焦石坝地区五峰组—龙马溪组为例[J]. *中国地质*, 41(3): 893–901.
- 李琪琪, 徐尚, 陈科, 宋腾, 孟凡洋, 何生, 陆永潮, 石万忠, 苟启洋, 王雨轩. 2022. 下扬子地区上二叠统页岩气成藏条件分析[J]. *中国地质*, 49(2): 383–397.
- 宋明水. 2005. 东营凹陷南斜坡沙四段沉积环境的地球化学特征[J]. *矿物岩石*, 25(1): 67–73.
- 商斐, 周海燕, 刘勇, 周学先, 王岚, 毕赫, 王国昌, 宋力, 陈睿倩. 2020. 松辽盆地嫩江组泥页岩有机质富集模式探讨——以嫩江组一、二段油页岩为例[J]. *中国地质*, 47(1): 236–248.
- 谭富文, 王剑, 李永铁, 杜佰伟, 朱忠发. 2004. 羌塘盆地侏罗纪末—早白垩世沉积特征与地层问题[J]. *中国地质*, 31(4): 400–405.
- 王成善, 伊海生, 刘池洋, 李亚林, 邹艳荣, 伍新和, 邓斌, 杨兴科. 2004. 西藏羌塘盆地古油藏发现及其意义[J]. *石油与天然气地质*, 25(2): 139–143.
- 王剑, 付修根, 杜安道, 汪正江, 陈文西. 2007. 羌塘盆地胜利河海相油页岩地球化学特征及Re–Os定年[J]. *海相油气地质*, 12(3): 21–26.
- 王剑, 付修根, 李忠雄, 熊松. 2010. 北羌塘盆地油页岩形成环境及其油气地质意义[J]. *沉积与特提斯地质*, 30(3): 11–17.
- 王剑, 付修根. 2018. 论羌塘盆地沉积演化[J]. *中国地质*, 45(2): 237–259.
- 徐银波, 孙平昌, 李昭, 张家强, 李锋, 仝立华, 陶树, 郑凡石. 2022. 准噶尔盆地吉木萨尔地区二叠系芦草沟组油页岩地球化学特征与成矿条件[J]. *中国地质*, 49(1): 311–323.
- 尹福光, 潘桂棠, 李兴振, 孟德宝, 柏道远, 刘伟. 2004. 昆仑造山带中段蛇绿混杂岩的地质地球化学特征[J]. *大地构造与成矿学*, 28(2): 194–200.
- 曾胜强, 王剑, 付修根, 冯兴雷, 陈文彬, 孙伟. 2014. 羌塘盆地白垩系海相油页岩特征及其形成条件分析[J]. *地质论评*, 60(2): 449–463.