

基于元素 Mn、Co、Cd、Mo 的海相沉积岩有机质富集因素判别指标在四川盆地北缘的应用

肖斌, 刘树根, 冉波, 杨迪, 韩雨樾

成都理工大学能源学院, 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都, 610059

内容提要: 基于金属元素 Mn、Co、Cd、Mo 的海洋富有机质沉积岩沉积环境和有机质富集主控因素判别指标 $Al-Co \cdot Mn$ 和 $Co \cdot Mn-Cd/Mo$, 能够有效地区分促进有机碳埋藏的两种海洋端元沉积环境: 大陆边缘开放/上升洋流环境和滞留的边缘海盆环境。利用这种方法研究了四川盆地北缘城口县月亮坪剖面五峰组和龙马溪组页岩沉积时期的水体环境和有机质富集的主控因素。研究表明五峰组 Mn、Co 富集程度低, Mo 富集程度自下而上明显增大; 龙马溪组 Mn 整体亏损, Co 富集程度低, Mo 富集程度自下而上明显减小。 $Al-Co \cdot Mn$ 方法的使用发现滞留环境主要出现在五峰组早期和龙马溪组晚期, 以及观音桥段附近, 而五峰组中晚期和龙马溪组早—中期水体主要处于开放/上升洋流区。剖面 $[w(Co)/(μg/g)] \cdot [w(Mn)/(%)]$ 值均小于平均页岩值 1.615; 五峰组 Cd/Mo 值整体大于正常海水值 0.006, 全部小于平均页岩值 0.308, 龙马溪组整体小于正常海水值。Co · Mn—Cd/Mo 联合图版的使用发现月亮坪剖面五峰组和龙马溪组有机质富集主要受到保存条件控制, 与使用 U/Th、V/Cr、P/Ti、Ba/Al 与 TOC 相关性分析得出的结论一致。基于金属元素 Mn、Co、Cd、Mo 的判别指标对于判断古生代大陆边缘地区富有机质页岩沉积环境及有机质富集主控因素有较好的效果。

关键词: 沉积环境; 有机质富集; Mn、Co、Cd、Mo 判别指标; 上升洋流; 页岩; 四川盆地

在沉积物中微量金属元素的富集有特别的倾向, 它们受沉积过程的控制, 并且控制着有机质的生产和保存 (Algeo et al., 2004)。许多微量金属研究主要集中在受限的滞留盆地环境, 那里海底隆起阻碍深部水体更新, 并且导致缺氧—静海相底部水体的形成 (Skei et al., 1988; Morford et al., 2001; Lyons et al., 2003; Tribovillard et al., 2008)。然而, 水体受限盆地和大陆边缘上升流背景所表现出的贫氧水体, 其形成机理是不同的 (Paulmier et al., 2008)。因此, 有效的识别沉积水体的滞留程度, 对于海相沉积岩中有机质富集机理的研究具有深刻意义。

前人 (Crusius et al., 1996; Algeo et al., 2006; Algeo et al., 2009; Scott et al., 2012) 基于 U 和 Mo 独特的地球化学性质, 提出了用沉积物中 Mo/TOC 和 U—Mo 协变模式来判别水体的滞留程度, 该项研究已经被广泛应用, 尤其是在障壁性厌氧盆地的研究中 (李艳芳等, 2015; Ma Yiquan et al., 2016; Li Yanfang et al., 2017)。但是, 由于一些原因, 例如

Mn 和 Fe 的氢氧化物颗粒可以吸附海水中的 Mo, 导致沉积物中 Mo 的大量富集 (Bertine et al., 1973; Helz et al., 1996), 使得 Mo/TOC 和 U—Mo 协变模式在对于大陆边缘海洋系统的研究中不能够有效的判别水体的滞留程度。Sweere 等 (2016) 基于对金属元素 Mn、Co、Cd、Mo 在现代海洋水柱中的行为和/或迁移到沉积物中路径的研究总结, 发现: ①由于活性氧从水柱中清除的结果, 海洋中溶解的 Mn 和 Co 随着海水深度增加而损耗 (Landing et al., 1980; Knauer et al., 1982; Statham et al., 1986); ②现代海洋中溶解的 Cd 的浓度受控于浮游植物的吸收和释放 (Bruland, 1980; Conway et al., 2015); ③在含氧水柱中 Mo 的浓度随深度的变化不大 (Emerson et al., 1991; Nakagawa et al., 2012); ④在强烈的还原条件下, Mn 具有更强的可溶性, 而 Co、Cd、Mo 则更有效地进入到沉积物中 (Huerta-Diaz et al., 1992; Erickson et al., 2000; Vorlicek et al., 2004; Tribovillard et al., 2006; Little et al., 2015)。据此, Sweere 等

注: 本文为十三五国家重大专项“四川盆地地下组合油气成藏机理及富集规律”(编号:2017ZX05005003-007); 国家自然科学基金资助项目(编号:41602153)的成果。

收稿日期:2018-11-27; 改回日期:2019-05-15; 责任编辑:李曼、刘志强。Doi:10.16509/j.georeview.2019.06.002

作者简介:肖斌,男,1988年生,博士研究生,主要从事页岩地球化学研究,Email:binxiao2013@126.com。通讯作者:刘树根,男,1964年生,博士,教授,主要从事油气地质和沉积盆地构造演化研究,Email:lsg@cdu.edu.cn。

(2016) 提出 Al—Co · Mn 来判别水体是处于滞留环境,还是处于开放/上升洋流区,以及 Co · Mn 和 Cd/Mo 的联合使用,来判别沉积物中有机质的富集主控因素。金属元素 Mn、Co、Cd、Mo 在地球水体中的一般特征和分布见表 1。

上扬子地台上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组沉积的两套富有机质黑色页岩是目前我国南方页岩气开发的主力层位。目前对于四川盆地五峰组—龙马溪组沉积时期为一个半封闭的局限浅海环境的观点得到广泛的认可 (Chen Xu, 1984; 李艳芳等, 2015; Ran Bo et al., 2015; Chen Chao et al., 2016; Ma Yiquan et al., 2016)。但是前人的研究重点,主要集中在盆地内部,也就是局限的滞留水体环境 (李艳芳等, 2015; Chen Chao et al., 2016; Ma Yiquan et al., 2016; Nie Haikuan et al., 2017), 对于北部开放的海域五峰组—龙马溪组的水体环境特征及有机质富集的主控因素探讨的较少。因此,本研究拟运用 Al—Co · Mn 和 Cd/Mo 两个新的金属元素指标,为四川盆地北缘五峰组—龙马溪组沉积时期海盆水体的滞留/开放条件提供可信的地球化学证据,并探讨有机质富集的主控因素。

表 1 综述微量金属特征和地球主要储库浓度

Table 1 Overview of trace metal characteristics and concentrations in the Earth's main reservoirs

元素	Mn	Co	Mo	Cd
原子序数	25	27	42	48
海洋溶解浓度 (a, b) (pmol/g)	0.182	0.034	105	0.6
河流溶解浓度 (a, b) (pmol/g)	149	3	5	0.1~0.4
海水中滞留时间 (a, b) (ka)	0.04	0.35	800	30~150
平均上地壳 (c) ($\mu\text{g/g}$)	600	17	1.5	0.098
平均页岩 (d) ($\mu\text{g/g}$)	850	19	2.6	0.8

数据来源/Data sources: a—Mcelroy, 2006; b—Morford et al., 1999; c—Mclennan, 2001; d—Wedepohl, 1971。

1 区域地质背景

华南在晚奥陶世至早志留世期间仍与冈瓦纳大陆边缘相连 (Metcalfe, 1994; Robertson, 2012; Nie Shiqi et al., 2015) (图 1a)。此时,华南地体由西北部的扬子地块和东南部的华夏地块组成 (Su Wenbo et al., 2009; Zhang Guowei et al., 2013)。同时,华夏地块对扬子地块的挤压,和正在进行的陆内造山运动导致扬子地块的大部分地区与外海隔绝 (Zhang Guowei et al., 2013)。上扬子地台的现今四川盆地范围被川中、黔中、雪峰隆起和康滇古陆等一些列隆

起和古陆所包围,形成晚奥陶世向北开放的半封闭局限浅海/海湾 (Chen Xu, 1984; Xiao Bin et al., 2017; Wei Xiangfeng et al., 2017; Wang Chao et al., 2018) (图 1b)。

研究区城口县明中乡月亮坪剖面 ($31^{\circ}45'32.8''\text{N}$, $108^{\circ}46'44.7''\text{E}$) 位于四川盆地北缘,区内五峰组—龙马溪组页岩露头发育良好,从底部向上依次发育上奥陶统临湘组、五峰组和下志留统龙马溪组 (图 1c)。临湘组是一套灰黄绿色粉砂质页岩。五峰组由含大量放射虫的硅质页岩段、笔石页岩段、粉砂质页岩段和顶部的灰黑色硅质白云岩薄层“观音桥段”组成。该剖面龙马溪组厚度大,按岩性特征划分为下、中和上三段:下段以黑色笔石页岩和灰黑色粉砂质页岩为主;中段以灰黑色泥岩和粉砂质泥岩为主,产丰富的笔石,上部泥岩与沉凝灰岩互层,泥岩中含大量重晶石结核;上段为灰绿色粉砂质泥岩夹粉—细砂岩条带。

2 分析方法

样品采自城口县明中乡月亮坪剖面的五峰组和龙马溪组下段。根据剖面各组段岩性特征,选取了 26 件具有代表性的样品,其中五峰组 11 件,龙马溪组 15 件。主量元素在中国广州澳实矿物实验室完成。首先,采集的样品经洗净烘干后,粉碎并研磨到 200 目以下 (DZG 20.10-1990 1990; DZ/T 0223-2001 2001) (Chen Chao et al., 2016)。样品先使用硼酸锂 ($\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 熔融法,熔片后再使用荷兰进口仪器型号为 Philips PW2424 的 X 射线荧光光谱仪分析了主量元素的氧化物,包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 TiO_2 和 P_2O_5 。分析程序符合中国国家标准 GB/T14506.28-2010 (Markhand, 2017)。分析精度通常优于 5%。微量元素测试在中国科学院青藏高原研究所完成。具体处理过程如下:将粉碎至 200 目以下的样品在 55°C 烘箱中干燥 12 h 后称取 20~25 mg 于 Teflon 容器中,加入少量超纯水润湿,同时准备好全流程空白样和标样;加 1 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸于 10 mL Teflon 容器中,超声 20 min,放入不锈钢罐中,拧紧后置于 190°C 烘箱中消解 40 h;取出冷却后将 Teflon 容器取出置于 150°C 加热板上蒸至近干,加 1 mL 硝酸蒸至近干,重复两次,赶掉氢氟酸;加 2 mL 硝酸和 3 mL 超纯水。放入不锈钢罐中,拧紧后置于 150°C 烘箱中提取 30 h;取出后用超纯水定容至样品重量 2000 倍左右,使用德国进口电感耦合等离子

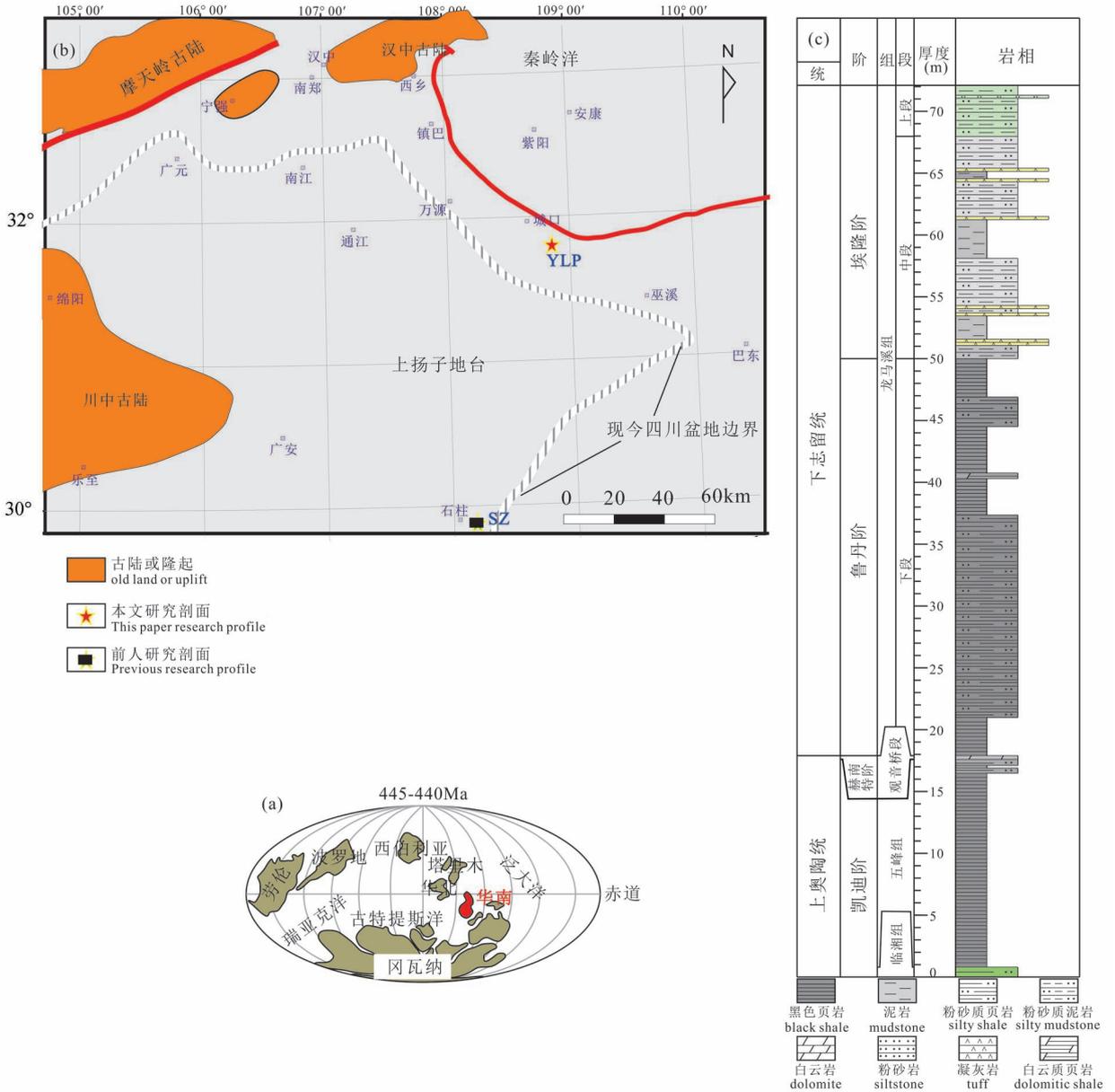


图 1 (a)重建的全球古地理地图上华南地块的位置(据聂仕琪等,2015); (b)上扬子地台北部晚奥陶世—早志留世构造格局(据 Zhou Kenken et al.,2014; 据 Metcalfe, 1994, 修改)和重庆城口月亮坪(缩写 YLP)剖面的位置; (c)月亮坪剖面五峰组和龙马溪组地层柱状图

Fig. 1 (a) The location of South China Block on the reconstructed global paleogeographical map (from Nie Shiqi et al.,2015); (b) the structural framework of the northern of the Upper Yangtze Platform during the Late Ordovician—Early Silurian and the location of the Yueliangping (abbreviated as YLP) profile in Chengkou, Chongqing province (from Zhou Kenken et al.,2014; modified from Metcalfe, 1994); (c) stratigraphic column of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation of the Yueliangping profile

体质谱仪 ICP-MS X SERIES 进行分析。分析程序符合中国国家标准 GB/T14506.30-2010。每种元素的检出限为 $0. n \times 10^{-12} \sim n \times 10^{-12}$ ($n = 1 \sim 9$)。元素浓度的分析相对误差 $< 5\%$ 。样品经稀盐酸处理后除去碳酸盐,总有机碳(TOC)含量在核工业北京地质研

究院用德国进口 CS580A 碳硫分析仪进行测试。根据对标样的重复分析,TOC 含量分析的精度优于 $\pm 0.5\%$ (Ye Yuehao et al., 2017)。

在对元素数据进行处理时,常引用富集系数 ($X_{[EF]}$) 的方法,使用 AI-进行标准化,这样做有利于

去除碎屑贡献和稀释效应的影响(Tribovillard et al., 2006)。某一元素的富集系数($X_{[EF]}$)的计算公式(1)如下:

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

式中:(X/Al)_{样品}中 X 和 Al 代表样品中某一元素和 Al 的含量。(X/Al)_{PAAS} 中 X 和 Al 代表代表 PAAS (后太古宙澳大利亚页岩) 中某一元素和 Al 的含量(Zheng Yan et al., 2000)。如果 $X_{[EF]} > 1$ 即表示该元素相对 PAAS 富集,反之即亏损。

3 结果和讨论

五峰组和龙马溪组页岩有机碳、元素含量及相关地球化学参数见表2。

3.1 TOC、元素含量及地球化学参数在五峰组、龙马溪组垂向上的变化

五峰组 Mn、Co、Cd、Mo 和 U 的含量变化范围分别为 0.008% ~ 0.248% (YLP12 为五峰组顶部观音桥段样品 Mn 含量为 0.248%)、1.66 ~ 30.35 $\mu\text{g/g}$ 、0.04 ~ 3.67 $\mu\text{g/g}$ 、0.97 ~ 127.30 $\mu\text{g/g}$ 和 1.15 ~ 15.09 $\mu\text{g/g}$, Mn、Co 的富集程度很低,部分显示为亏损, U 的富集程度较低,富集系数小于 30。Mo 的富集程度在五峰组底部 7 m 层段范围较低,而在上部层段富集明显,富集系数大于 100。五峰组 Cd/Mo 值为 0.002 ~ 0.087, 大部分大于正常海水值(0.006),全部小于平均页岩值(0.308)。 $[w(\text{Co})/(\mu\text{g/g})] \cdot [w(\text{Mn})/(\%)]$ 值为 0.013 ~ 1.267, 小于平均页岩值(1.615)。龙马溪组 Mn、Co、Cd、Mo 和 U 的含量变化范围分别为 0.008% ~ 0.070%、

表2 月亮坪剖面五峰组—龙马溪组 TOC、Mn、Co、Cd、Mo 和 U 分析结果及计算结果

Table 2 Analytical and calculated results of TOC, Mn, Co, Cd, Mo and U of Wufeng—Longmaxi Formation shale from Yueliangping profile

样品	层位	TOC (%)	Al (%)	Mn (%)	Co ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Mo ($\mu\text{g/g}$)	U ($\mu\text{g/g}$)	$Mn_{[EF]}$	$Co_{[EF]}$	$Mo_{[EF]}$	$U_{[EF]}$
YLP01	O _{3w}	0.86	0.89	0.031	30.35	0.04	0.97	1.15	4.35	14.84	10.88	4.15
YLP02	O _{3w}	1.56	1.97	0.008	7.92	0.04	1.18	2.85	0.49	1.74	5.97	4.66
YLP03	O _{3w}	1.86	1.54	0.023	3.13	0.11	1.88	2.73	1.89	0.89	12.25	5.73
YLP04	O _{3w}	4.18	2.12	0.008	1.66	0.09	57.91	10.41	0.46	0.34	273.46	15.86
YLP05	O _{3w}	3.44	2.45	0.023	10.11	3.67	42.03	13.39	1.19	1.80	171.84	17.66
YLP06	O _{3w}	2.4	2.18	0.023	14.03	1.40	56.09	11.67	1.33	2.80	257.15	17.26
YLP07	O _{3w}	1.82	2.36	0.008	16.22	0.09	34.93	8.79	0.41	2.99	147.93	12.01
YLP08	O _{3w}	2.17	1.85	0.023	11.10	2.57	25.09	6.69	1.57	2.61	135.79	11.69
YLP10	O _{3w}	3.93	5.57	0.008	12.31	0.35	127.30	14.97	0.17	0.96	228.35	8.66
YLP11	O _{3w}	3.68	3.32	0.008	11.30	3.11	67.80	15.09	0.29	1.48	204.25	14.66
YLP12	O _{3w}	3.25	1.48	0.248	5.11	1.57	23.92	4.93	20.98	1.51	161.94	10.76
YLP13	S _{1l}	4.81	4.34	0.008	10.46	1.27	55.93	11.75	0.22	1.05	128.99	8.74
YLP14	S _{1l}	2.7	2.32	0.015	16.05	4.49	38.72	10.41	0.84	3.01	166.98	14.48
YLP15	S _{1l}	2.64	2.25	0.015	21.59	1.31	44.44	11.58	0.86	4.17	197.51	16.60
YLP16	S _{1l}	4.6	4.89	0.008	10.33	0.23	93.03	16.21	0.20	0.92	190.18	10.69
YLP17	S _{1l}	3.08	2.40	0.015	70.21	0.12	33.23	8.71	0.81	12.70	138.26	11.69
YLP18	S _{1l}	3.18	2.15	0.015	16.41	0.37	43.62	8.51	0.90	3.31	202.44	12.75
YLP19	S _{1l}	4.87	3.94	0.008	13.72	1.99	90.20	21.12	0.25	1.51	228.70	17.27
YLP20	S _{1l}	4.98	4.52	0.008	12.82	4.40	89.31	22.03	0.21	1.23	197.54	15.72
YLP21	S _{1l}	4.96	5.81	0.008	13.79	16.82	122.50	18.37	0.17	1.03	210.74	10.19
YLP22	S _{1l}	5.41	4.26	0.008	10.66	0.16	87.18	11.56	0.23	1.09	204.82	8.76
YLP23	S _{1l}	3.19	5.32	0.008	1.76	0.04	19.44	7.89	0.18	0.14	36.54	4.78
YLP24	S _{1l}	2.12	4.85	0.070	18.12	0.49	19.00	9.04	1.80	1.62	39.14	6.01
YLP25	S _{1l}	2.79	8.15	0.008	1.96	0.02	9.07	13.31	0.12	0.10	11.13	5.27
YLP26	S _{1l}	3.93	5.65	0.008	1.58	0.03	11.43	13.42	0.17	0.12	20.23	7.66
YLP27	S _{1l}	3.44	6.17	0.008	18.29	0.15	36.66	10.60	0.16	1.29	59.44	5.54

1.58~70.21 $\mu\text{g/g}$ 、0.02~16.82 $\mu\text{g/g}$ 、9.07~122.50 $\mu\text{g/g}$ 和 7.89~22.03 $\mu\text{g/g}$, Mn 的富集系数大部分小于 1, Co 的富集程度很低, 部分显示为亏损, U 的富集程度较低, 富集系数小于 20。Mo 的富集程度在龙马溪组中下部富集明显, 富集系数大于 100, 而

在中上部富集程度较低, 富集系数小于 60。

龙马溪组 Cd/Mo 值为 0.002~0.1370, 大部分小于正常海水值 (0.006), 全部小于平均页岩值 (0.308)。[w(Co)/($\mu\text{g/g}$)] · [w(Mn)/(%)] 值为 0.013~1.268, 小于平均页岩值 (1.615)。TOC <

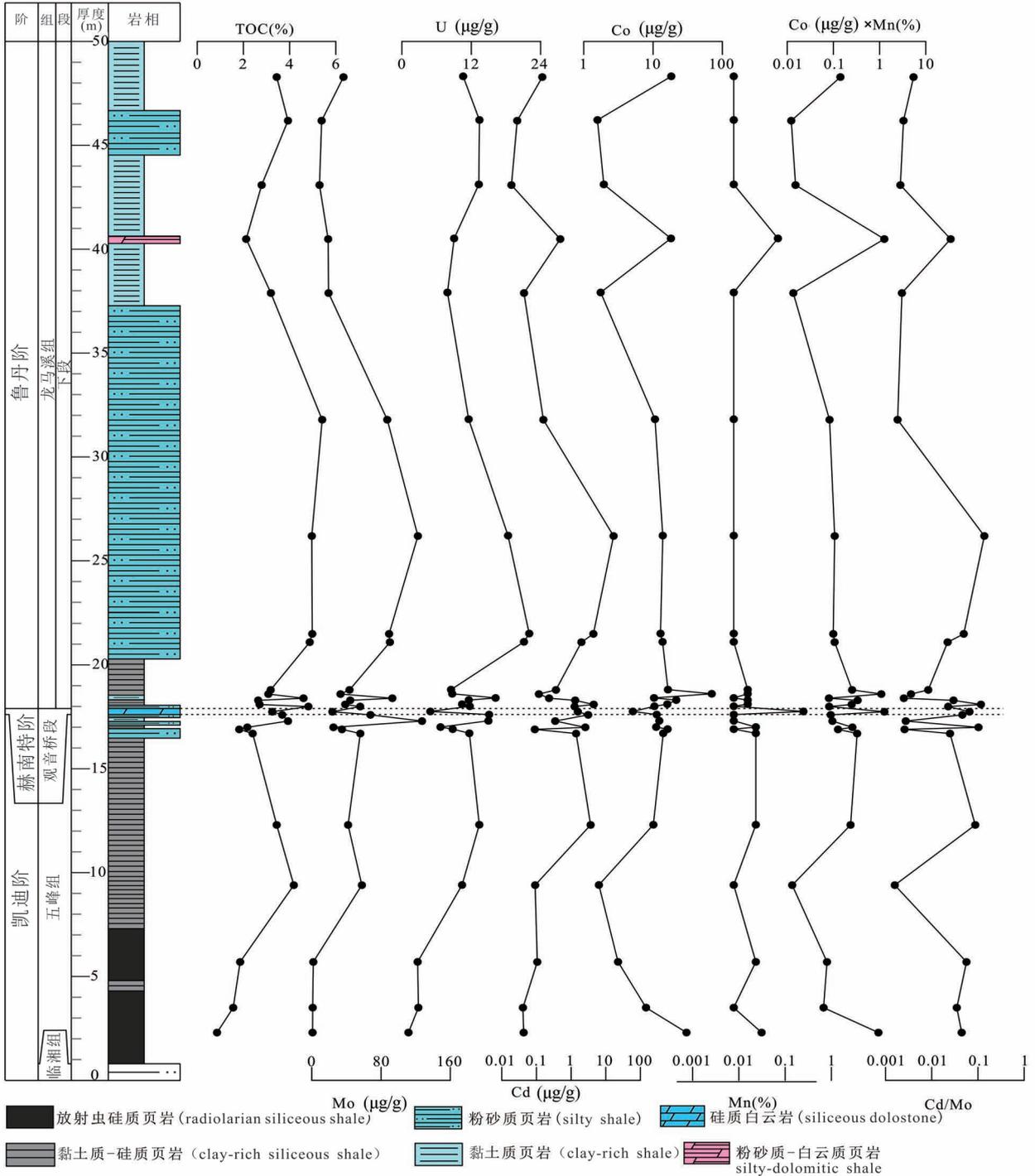


图 2 月亮坪剖面五峰组—龙马溪组页岩 TOC、Mn、Co、Cd、Mo 和 U 在垂向上的变化

Fig. 2 Vertical variation characteristic of TOC, Mn, Co, Cd, Mo and U of Wufeng—Longmaxi Formation shale from Yueliangping profile

2%的层段主要集中在剖面底部 7 m 范围内,在五峰组顶部观音桥段上下 2 m 范围内 TOC 含量出现波动,变化范围为 1.82%~4.81%,平均 3.19%。此外,在龙马溪组下段的中上部 TOC 含量也出现了 2.12%~2.79%的低值层段(表 2)。图 2 为月亮坪剖面 TOC 和 Mo 含量等在垂向上的变化特征。由图可见,Mo、U 与 TOC 之间存在较好的正相关关系,变化趋势基本一致,Co、Mn 与 TOC 之间存在弱的负相关关系。

3.2 页岩 Mo/TOC 和 U—Mo 协变模式对水体滞留程度的判别

在正常海水中,Mo 元素在水柱中稳定的行为,说明其分布不被生物摄取过程显著影响(Nakagawa et al.,2012)。而在滞留的海水环境中,占据主导的缺氧至静水条件,不仅促进有机质的保存,同时也促进了 Mo 的强烈富集(Algeo et al.,2006)。从以上可以看出,沉积物中 Mo 的含量受到氧化还原条件的强烈影响,但如果给出厌氧环境的前提条件,那么氧化还原条件这一关键因素便可忽略,剩下的影响沉积物中 Mo 元素含量的因素主要是有机碳含量和海水中 Mo 的浓度,并且推导出如下关系式(Algeo et al.,

2012):

$$[Mo]_s = [TOC]_s \cdot [Mo]_{aq}$$

或者

$$[Mo/TOC]_s = [Mo]_{aq} \quad (2)$$

式中:TOC 代表总有机碳含量(%),下标 s 代表沉积物,aq 代表海水。

前人(Algeo et al.,2006)便是利用关系式(2)沉积物中 Mo/TOC 值与海水中 Mo 元素浓度之间的对应关系,通过对现今典型不同海洋环境的沉积物,如强烈滞留的黑海(Brumsack,1989;Baturin,2011),弱滞留的 Cariaco Basin(Piper et al.,2002)等进行对比研究,最后总结出 Mo—TOC 水体滞留程度的判别图版。

从图 3a 我们可以看出,在位于四川盆地内部的石柱剖面(缩写为 SZ,下同)所采集的五峰组和龙马溪组的页岩样品(Li Yanfang et al.,2017),五峰组 Mo/TOC 值小于 4.5,显示为强烈滞留环境,龙马溪组样品 Mo/TOC 主要集中在 4.5~25.0,显示为中等滞留环境。这一结论与前人(Ran Bo et al.,2015;Chen Chao et al.,2016;Ma Yiquan et al.,2016;Li Yanfang et al.,2017;Nie Haikuan et al.,2017)关于四川盆地

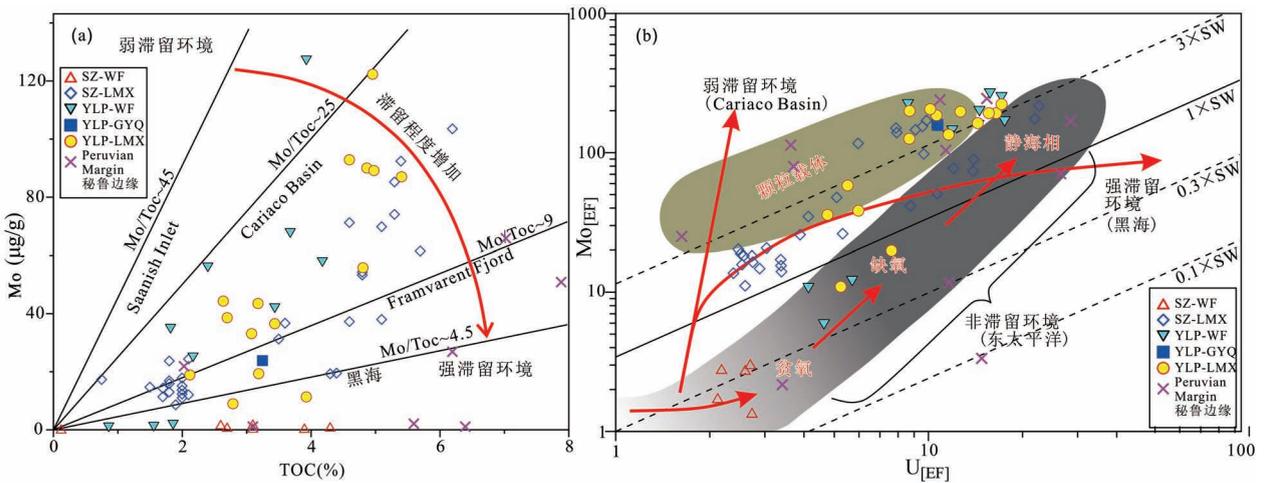


图 3 (a) 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩 Mo—TOC 关系与现代厌氧海盆的对比图(据 Rowe et al.,2008;Tribovillard et al.,2012);(b) 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩 $U_{[EF]}$ — $Mo_{[EF]}$ 协变图(据 Algeo and Tribovillard,2009;Algeo et al.,2012)

Fig. 3 (a) Comparison of Mo—TOC relationship for Wufeng and Longmaxi Formation in Sichuan Basin and those for modern anoxic basins(from Rowe et al.,2008;Tribovillard et al.,2012);(b) $U_{[EF]}$ versus $Mo_{[EF]}$ covariation for Wufeng—Longmaxi Formation shales in Sichuan Basin(from Algeo and Tribovillard,2009;Algeo et al.,2012)

在(b)中实线代表海水中的 Mo/U 摩尔浓度值(SW=7.9);WF 代表五峰组页岩样品、GYQ 代表五峰组观音桥段样品、LMX 组代表龙马溪组页岩样品;SZ 代表石柱剖面、YLP 代表月亮坪剖面(下同);石柱剖面数据来源于文献(Li Yanfang et al.,2017),Peruvian Margin 数据来源于文献(Böning et al.,2004)

The solid line represents the Mo/U ratios of sea water in (b); WF represents the Wufeng Formation shale. LMX represent the Longmaxi Formation shale;SZ represents the Shizhu profile. YLP represents the Yueliangping profile (the same below); Shizhu profile data are derived from literature (Li Yanfang et al.,2017);Peruvian Margin data are derived from literature (Böning et al.,2004)

内部五峰组和龙马溪组页岩沉积水体为滞留环境的结论基本一致。但是,值得注意的是,将典型的开放/上升洋流环境的 Peruvian Margin 沉积物的样品 (Böning et al., 2004) Mo 和 TOC 值在图 3a 中进行投图发现,其落点基本集中在 Mo/TOC 值小于 9 的范围,按图解释为中等—强烈滞留环境,这显然与实际情况不符。同样的将月亮坪剖面(缩写为 YLP,下同)的五峰组和龙马溪组的页岩样品 Mo 和 TOC 值在图 3a 中进行投图,其落点主要集中在 Mo/TOC 值为 4.5~25.0,显示为中等—强滞留环境,这个结果也与其位于四川盆地北缘即上扬子地台北缘的实际情况不符。

Algeo 和 Tribovillard (2009) 通过对现代海盆的研究区分了非滞留、弱滞留和强滞留 3 种海洋环境的 $U_{[EF]}$ — $Mo_{[EF]}$ 协变模式(图 3b)。 $U_{[EF]}$ — $Mo_{[EF]}$ 协变模式能够同时判识海盆的氧化还原条件和水体滞留情况。在非滞留环境中,贫氧条件下 U 富集开始于 Fe^{3+} — Fe^{2+} 氧化还原反应界限,此时 Mo 的富集还未开始,导致 $Mo_{[EF]}/U_{[EF]}$ 值为正常海水的 0.1~0.3 倍。随着海水还原程度增强,Mo 沉淀进入沉积物的速率超过 U,导致沉积物中的 $Mo_{[EF]}/U_{[EF]}$ 值增加为正常海水的 1~3 倍。在厌氧的弱滞留环境中,适当的水体交换使 Mo 元素不断得到补充,海水中的 Mo 浓度相对较高,导致 $Mo_{[EF]}/U_{[EF]}$ 值为正常海水的 3~10 倍,甚至更高(如 Cariaco Basin)。在强滞留环境,Mo 元素补给缓慢,海水中 Mo 浓度较低,沉积物中 $Mo_{[EF]}/U_{[EF]}$ 值为正常海水的 1 倍以下(如黑海)(Algeo et al., 2009; Tribovillard et al., 2012; 李艳芳等, 2015)。

从图 3b 中可以看出,石柱剖面五峰组样品 $Mo_{[EF]}/U_{[EF]}$ 值介于正常海水的 1.0~0.1 倍,位于以东太平洋为代表的非滞留环境区域。石柱剖面的龙马溪组表现出在未达到受锰、铁颗粒载体吸附作用影响的区域之前,随着 $Mo_{[EF]}$ 的增加, $Mo_{[EF]}/U_{[EF]}$ 值并未表现出降低的趋势,这表明石柱剖面不属于强滞留海盆模式。对于典型的开放/上升洋流环境的 Peruvian Margin 沉积物样品投图发现,大部分样品落在受锰、铁颗粒载体吸附作用影响的区域;同样的对于月亮坪剖面五峰组和龙马溪组的样品,其大部分样品也是落在受锰、铁颗粒载体吸附作用影响的区域。由此可见在大陆边缘开放/上升洋流环境 Mo 元素受到锰、铁颗粒载体吸附的影响较大,导致 Mo 的强烈富集,从而影响了处于这种环境下的沉积物在 $U_{[EF]}$ — $Mo_{[EF]}$ 协变模式图中对海盆实际环境的

判识。

综合以上分析,认为 Mo/TOC 值和 $U_{[EF]}$ — $Mo_{[EF]}$ 协变的方法对于古生代大陆边缘开放的海洋环境或许并不适用,其原因可能是:①在大陆边缘或者受长期上升洋流影响的海水环境,会出现典型的最小含氧带 OMZ,在这个 OMZ 中水柱同样出现类似于强烈滞留环境中的海水,表现出缺氧—静水硫化,在这种条件下 Mo 离子易转变成硫代硫酸根离子,这些硫代硫酸根离子很容易吸附到有机质、Mn 和 Fe 的氢氧化物中而沉淀进入沉积物导致 Mo 元素的强烈富集;②在这里由于上升洋流带来的营养物质,导致表层海水的富营养化,较高的初级生产力,再加上 OMZ 导致海洋水柱分层,使得 TOC 沉淀下来得到良好的保存,Mo 与 TOC 同时得到富集,从而表现出 Mo/TOC 值较低。

3.3 Al—Co·Mn 对于水体滞留和开放/上升洋流环境的判识

Sweere 等(2016)在对全球 5 种不同程度滞留水体,如黑海, Cariaco Basin, Saanich Inlet, Baltic Sea (Bornholm and Arkona Basin), Mediterranean Sea (sapropels); 以及现代海洋中 4 个著名的上升洋流区,如 Namibian Margin, Peruvian Margin, Gulf of California, Arabian Sea 沉积物的 Co 和 Mn 元素含量的研究,发现 Co 和 Mn 两种元素显示出相似的分布模式,但不同环境之间存在强烈差异。Co 和 Mn 在行为上的相似性表明这些元素在沉积物中的富集/消耗受到相似过程控制。在图 4a 中,使用 Co·Mn 来更好的反应二者的富集,Al 作为示踪陆源碎屑矿物输入的元素。图 4a 中来自 Cariaco Basin 和 Peruvian Margin 的样品,Co·Mn 的富集程度的缺乏和 Al 与 Co·Mn 相对较好的相关性,表明这些样品的 Co 和 Mn 含量受陆源碎屑矿物存在的强烈控制。相反,来自黑海和 Baltic Sea (Bornholm and Arkona Basin) 的样品具有更高的 Co 和 Mn 含量,Co·Mn 没有显示与 Al 的系统关系,表示自生富集 Co 和/或 Mn 超过陆源碎屑背景值。因此,推断影响滞留环境和上升洋流环境之间 Co 和 Mn 含量差异的原因主要与金属元素向水体供应的系统差异相关。一方面,根据上升洋流的定义,在上升洋流系统中,来自上升洋流大规模驱动的更深部的海洋水体,其供应的营养成分包括多种物质,但是那里典型地缺乏 Co 和 Mn (Sweere et al., 2016),因此在上升洋流区沉积物中 Co 和 Mn 的富集受到金属元素供应不足的限制。另一方面,在滞留盆地环境,Co 和 Mn 的供应

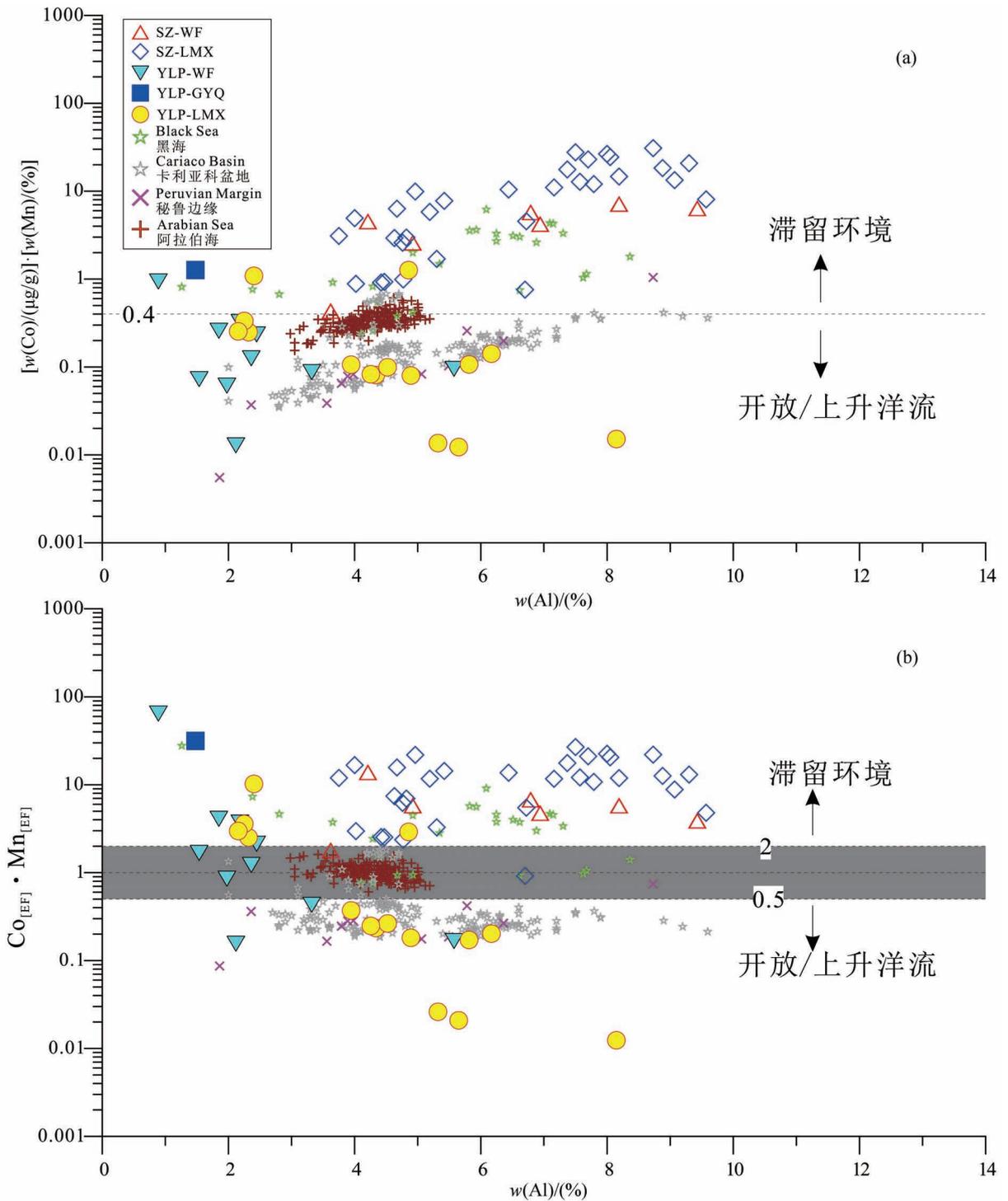


图 4 (a) Al—Co · Mn 图, 提出以 $[w(\text{Co})/(\mu\text{g/g})] \cdot [w(\text{Mn})/(\%)]$ 值 >0.4 为滞留环境, <0.4 为开放/上升洋流环境; (b) Al— $\text{Co}_{[\text{EF}]} \cdot \text{Mn}_{[\text{EF}]}$ 图 (据 Sweere et al., 2016)

Fig. 4 (a) Al versus Co · Mn diagram, a boundary $[w(\text{Co})/(\mu\text{g/g})] \cdot [w(\text{Mn})/(\%)]$ value of ~ 0.4 is proposed for the distinction between open/upwelling (>0.4) and restricted settings (<0.4); (b) Al versus $\text{Co}_{[\text{EF}]} \cdot \text{Mn}_{[\text{EF}]}$ diagram (from Sweere et al., 2016)

石柱剖面数据来源于 Li Yanfang 等 (2017); 黑海盆地数据自 Brumsack (1989)、Baturin (2011); Cariaco Basin 数据自 Piper 等 (2002); Peruvian Margin 数据自 Böning 等 (2004); Arabian Sea 数据自 van der Weijden 等 (2006); Shizhu profile data are derived from Li Yanfang et al. (2017); Black sea basin data are derived from Brumsack (1989) and Baturin (2011); Cariaco Basin data are derived from Piper et al. (2002); Peruvian Margin data are derived from Böning et al. (2004)

受控于富 Co 和 Mn 河水流入(表 1),因此在滞留环境不太可能发展到自生富集受供应限制的阶段。此外,还有一个过程可能在阻碍 Mn 在上升洋流区富集发挥了重要作用,就是所谓的“Mn 传送带”(Brumsack, 2006)。因为 Mn 在富氧水体中形成不可溶的 Mn(IV) 化合物,但在缺氧条件下则可溶解和迁移(Calvert et al., 1993; Tribouillard et al., 2006)。因此, Mn(氢氧化物)氧化物离子的形式存在于好氧表层水中,这些来自风和/或河水活动以尘粒的形式传递到表层水体,当它们沉淀经过 OMZ 时被溶解,这些再活化的 Mn 随后被输送到开放的海洋。尽管,在强滞留海盆也存在 Mn 的再活化,但由于与开放海洋有限的交流,这些溶解载荷的 Mn 仍被圈闭在海盆水体内部,如果没有出现明显 Mn 的流失,当 Mn 的浓度达到进入矿物的饱和阈值时,最终导致自生富集(如黑海)。虽然,水柱中 Co 循环迁移的基本原理不太清楚,但观测到的 Co 和 Mn 之间的相似性表明,类似的过程也控制着 Co 进入沉积物的行为。鉴于以上理论, Sweere 等(2016)给出了 Al—Co · Mn 对于滞留环境和开放/上升洋流判别图版(图 4)。

图 4 中列出了几个现今典型滞留环境和开放/上升洋流环境搜集的样品。图 4a 中作为弱滞留环境代表的 Cariaco Basin 的样品基本在 Co · Mn 值为 0.4 附近,即,滞留环境与开放/上升洋流判别界限附近,鉴于其 Co · Mn 与 Al 之间较好的相关性,表明其 Co · Mn 值受控于陆源碎屑矿物,并且推断其受到季节性上升洋流的影响,此外其弱滞留环境也反映 Cariaco Basin 与开放的海域存在一定的连通性,这一推断与 Cariaco Basin 实际地理环境相一致(Lyons et al., 2003)。图 4b 中对 Co 和 Mn 使用了富集因子的计算,这有利于消除来自碎屑矿物的贡献和稀释。从图 4 中,我们可以看到,石柱剖面的五峰组和龙马溪组样品,基本全部位于滞留环境。月亮坪剖面的五峰组在图 4a 中有两件样品(包括一件观音桥段样品 YLP12)落入滞留环境,而在图 4b 中有五件样品(包括一件观音桥段样品 YLP12)落入滞留环境,这表明月亮坪剖面五峰组这几件样品的 Co 和 Mn 受到了来自陆源碎屑物质的稀释。同样的现象也出现在月亮坪剖面龙马溪组样品中。结合图 2,可以发现,月亮坪剖面滞留环境主要出现在五峰组早期和龙马溪组晚期,以及五峰组观音桥段附近,五峰组中—晚期,龙马溪组早—中期水体主要处于开放/上升洋流区。这些变化与五峰组和龙马溪组

沉积时期全球海平面变化,以及赫南特阶冰期事件导致的全球海平面下降等有着良好的对应关系(Yan Detian et al., 2010; 李艳芳等, 2015)。位于图 4b 中 $Co_{[EF]} \cdot Mn_{[EF]}$ 值为 0.5~2.0 的样品,没有精确的区分开其水体环境,推测可能是这些样品受到不稳定季节性上升洋流的影响。

前人(Cook, 1976; Parrish, 1987; Parrish 和 Gautier, 1993)对现代及古生代富有机质岩石的研究发现许多发育良好的上升洋流沉积物,具有独特的成分,其中之一就是特殊的矿物—岩石组合:如碳—硅泥岩组合、碳—硅—磷泥岩组合。

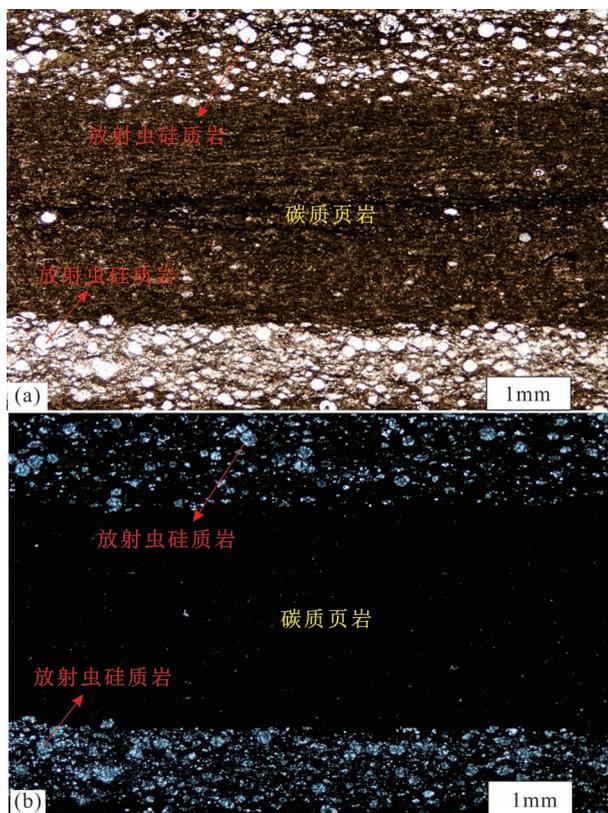


图 5 YLP 剖面放射虫硅质岩与碳质页岩互层显微照片;(a)单偏光镜下显微照片;(b)正交偏光镜下显微照片
Fig. 5 Photomicrography of the thin Radiolarian siliceous rock and Carbonaceous shale interbeds in the YLP section; (a) Microscope photograph with single-polarization; (b) Microscope photograph with orthogonal polarization

本文对月亮坪剖面五峰组页岩的薄片观察发现了类似的碳—硅泥岩组合,如图 5 中所示,薄层状放射虫硅质页岩与碳质页岩组合,反映其受到上升洋流作用的影响。此外,吕炳全等(2004)对扬子地块东南缘和李双建等(2008)对川东北南江—巫溪一带五峰组和龙马溪组底部黑色碳质页岩、硅质页岩、

硅质条带等沉积物的研究认为是古特提斯海中上升流作用形成的。王玉满等(2018)在对川东北五峰组和龙马溪组页岩的研究证实,四川盆地北缘巫溪地区在奥陶纪和志留纪之交处于低纬度被动大陆边缘,紧邻秦岭洋,是上升洋流活跃地区。

综合以上分析,可以发现 Al—Co·Mn 图版在对水体滞留与开放/上升洋流环境的判识中,相较于 Mo/TOC 和 $U_{[EF]}—Mo_{[EF]}$ 协变模式,能够有效的识别出滞留环境和开放/上升洋流环境,避免了 Mn、Fe 等颗粒物对于 Mo 元素富集的影响,避免了 TOC 对 Mo、U、Co、Mn 元素富集的影响。但是,对于滞留程度的识别没有 Mo/TOC 和 $U_{[EF]}—Mo_{[EF]}$ 协变模式精细,且不能有效的判别水体氧化还原条件。因此,Al—Co·Mn 图版作为 Mo/TOC 和 $U_{[EF]}—Mo_{[EF]}$ 协变模式的补充和发展,两种方法相辅相成,能够更加有效的对一个地区沉积岩沉积水体环境进行综合评价。

3.4 Co·Mn 和 Cd/Mo 的联合使用对沉积物中有机质富集主控因素的判别

在缺氧/静水条件 Cd 与 Mo 被认为分别通过硫化物的形成和颗粒活性硫钼酸盐的形成而有效地迁移进入沉积物中(Erickson et al., 2000; Emerson et al., 1991)。因为所有强烈滞留环境都经历了强烈地还原底部水体演化,Cd 和 Mo 将可能以类似的方式从海水中被移除,从而导致沉积的 Cd/Mo 值接近海水(Sweere et al., 2016)。对于强滞留环境的黑海,那里的初级生产力和有机质积累的速率都很低,因此通过下沉浮游生物量增强的 Cd 到沉积物水界面的运输是有限的,沉积物 Cd/Mo 比接近海水值。在其他盆地相对较高水平的初级生产力可能导致 Cd 元素更有效的进入更深的水体和沉积物,当与 Mo 相比较时,可以观察到 Cd 的轻微富集。此外,可能对于 Cd 富集发挥作用的其他因素有羟磷灰石中 Cd 取代 Ca(Tribouillard et al., 2006)和在贫氧(非硫化)环境下 Cd 相对 Mo 更有效的进入沉积物(Little et al., 2015)。Sweere 等(2016)总结 Cd/Mo 在不同滞留程度海盆中的差异,将有机质富集的两大控制因素生产力和保存条件之间的界限定在 Cd/Mo 值为 0.1。这是一个经验值,认为 Cd/Mo 值大于 0.1,沉积物中有机质的富集主要受控于生产力,Cd/Mo 值小于 0.1,沉积物中有机质的富集主要受控于保存条件。

Co·Mn 和 Cd/Mo 的联合指标作为一种新颖和高效的方法去区分不同海洋环境,以及这些环境对

富有机质形成的主控因素(Sweere et al., 2016)。在这个 Co·Mn 和 Cd/Mo 联合图版中,代表强烈滞留和静水盆地的黑海沉积物,基本全部落入 Co·Mn—Cd/Mo 图版右下角(图 6)。高的 Co·Mn 值与盆地强滞留和较长的深水更新时间相一致。强烈的分层水体和缓慢的底水更新速度导致底部静水条件的形成,具有相对较低的沉积物和有机碳堆积速率,因此黑海作为一个富有机质形成主控因素以保存条件而不是生产力驱动型为主的典型案例,这与其低的 Cd/Mo 值相一致。另一个端元是 Peruvian Margin 的沉积物,作为高生产力上升洋流环境端元。终年的上升洋流和非常高的初级生产力以及高有机碳富集是此种环境的典型特征(Böning et al., 2004)。其样品基本都落在 Co·Mn—Cd/Mo 图版的左上角,提高的初级生产力引起 Cd/Mo 值的升高,最小含氧带 OMZ 和“Mn 传送带”相关水动力学导致低的 Co·Mn 值。其他环境具有更中间的 Co·Mn 和 Cd/Mo 值,原因是它们具有混合的性质(如 Cariaco Basin 具有上升洋流和滞留特征)或者偶尔的氧化事件(如 Arabian Sea)。

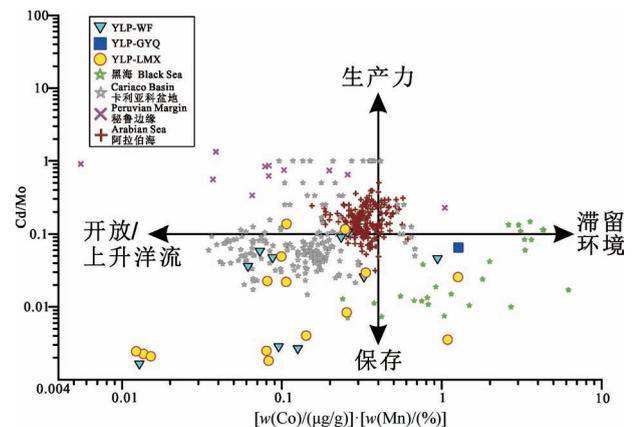


图 6 Co·Mn—Cd/Mo 联合图版;这些箭头线的位置(生产力—保存,开放/上升洋流—滞留环境)旨在提供不同端元之间的近似边界(据 Sweere et al, 2016)

Fig. 6 Co·Mn—Cd/Mo joint chart. The position of the lines (productivity—preservation, open/upwelling—restricted) are meant to provide approximate boundaries between the different settings (from Sweere et al, 2016)

黑海盆地数据自 Brumsack, 1989; Baturin, 2011; Cariaco Basin 数据自 Piper et al., 2002; Peruvian Margin 数据自 Böning et al., 2004; Arabian Sea 数据 Van der Weijden et al., 2006

Black sea basin data are derived from literature from Brumsack, 1989; Baturin, 2011; Cariaco Basin data are derived from literature from Piper et al., 2002; Peruvian Margin data are derived from literature from Böning et al., 2004; Arabian Sea data are derived from literature from Van der Weijden et al., 2006

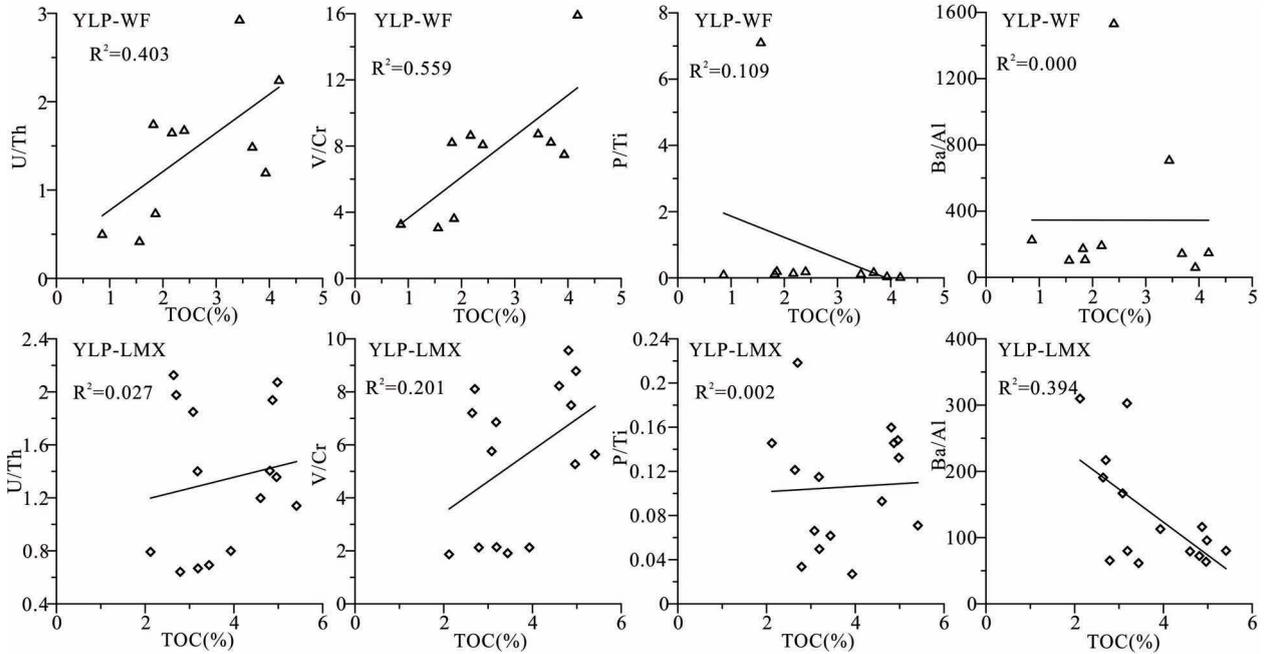


图7 月亮坪剖面 TOC 与 U/Th、V/Cr、P/Ti、Ba/Al 相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis of TOC and U/Th, V/Cr, P/Ti, Ba/Al in Yueliangping profile

月亮坪剖面的五峰组和龙马溪组样品,基本上全部落入 Co·Mn—Cd/Mo 图版左下角,仅有 4 件样品落入右下角,尽管没有与之对应的现代海盆的案例,但从图中我们还是能够得出以下认识:①月亮坪剖面五峰组和龙马溪组的有机质富集主要受到保存条件控制;②月亮坪剖面五峰组和龙马溪组沉积环境处在上扬子地台的北缘曾长期受到上升洋流的影响;③上升洋流的发育可能受到全球海平面变化的制约。

为了进一步验证 Co·Mn—Cd/Mo 图版在月亮坪剖面五峰组和龙马溪组富有机质形成主控因素判断正确与否,我们将总有机碳(TOC)与以氧化还原条件判别指标 U/Th、V/Cr (Calvert et al., 1993; Algeo et al., 2004) 为代表的保存条件和海洋初级生产力指标 P/Ti、Ba/Al (Dymond et al., 1992; Calvert et al., 1993; Dymond et al., 1996) 进行相关性分析。从图 7 中可以看出月亮坪剖面五峰组和龙马溪组样品的 TOC 与 U/Th、V/Cr 呈现良好的相关性,而与 P/Ti、Ba/Al 呈现弱相关,甚至负相关关系,这些都显示月亮坪剖面五峰组和龙马溪组有机质富集是以保存条件为主控因素而非生产力驱动型。这一结论与通过 Co·Mn—Cd/Mo 图版判断的结果相一致。这也说明 Co·Mn—Cd/Mo 图版对于研究区五峰组和龙马溪组有机质富集主控因素判断的有效性。

4 结论

通过对 Mo/TOC、U—Mo 协变模式、Al—Co·Mn 等方法的探讨,以及 Co·Mn—Cd/Mo 联合图版的应用,得出以下结论:

(1) 对月亮坪剖面五峰组和龙马溪组应用 Al—Co·Mn 方法判断富有机质页岩沉积环境发现,月亮坪剖面滞留环境主要出现在五峰组早期和龙马溪组晚期,以及五峰组观音桥段附近,而五峰组中—晚期和龙马溪组早—中期水体主要处于开放/上升洋流区。

(2) 对月亮坪剖面五峰组和龙马溪组应用 Co·Mn—Cd/Mo 联合图版判断有机质富集的主控因素发现,月亮坪剖面五峰组和龙马溪组的有机质富集主要受到保存条件控制,并且这一判断与使用 U/Th、V/Cr、P/Ti、Ba/Al 与 TOC 相关性分析得出的结论一致。

(3) Al—Co·Mn 和 Co·Mn—Cd/Mo 联合图版对于判断古生代大陆边缘地区富有机质页岩沉积环境及有机质富集主控因素有较好的效果。

致谢: 中国科学院青藏高原研究所高少鹏研究员在样品微量元素测试实验中给予了大量的帮助,笔者在此一并表示感谢。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 李双建, 肖开华, 沃玉进, 龙胜祥, 蔡立国. 2008. 南方海相上奥陶统一志留统优质烃源岩发育的控制因素. 沉积学报, 26(5): 872~880.
- 李艳芳, 吕海刚, 张瑜, 张小龙, 邵德勇, 闫建萍, 张同伟. 2015. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩 U—Mo 协变模式与古海盆水体滞留程度的判别. 地球化学, 44(2): 109~116.
- 吕炳全, 王红罡, 胡望水, 沈伟锋, 张玉兰. 2004. 扬子地块东南古生代上升流沉积相及其与烃源岩的关系. 海洋地质与第四纪地质, 24(4): 29~35.
- 聂海宽, 金之钧, 马鑫, 刘忠宝, 林拓, 杨振恒. 2017. 四川盆地及邻区上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组底部笔石带及沉积特征. 石油学报, 38(2): 160~174.
- 聂仕琪, 黄金水, 李三忠. 2015. 奥陶纪到志留纪全球板块重建: 中国三大陆块位置及其洋陆格局的运动学检验. 海洋地质与第四纪地质, 35(4): 177~188.
- 肖斌, 刘树根, 冉波, 李智武, 叶羽豪, 李金玺, 姜磊, 王瀚, 唐卫. 2017. 渝东北地区页岩的稀土元素地球化学特征. 煤炭学报, 42(11): 2936~2944.
- 王超, 张柏桥, 陆永潮, 舒志国, 陆亚秋, 包汉勇, 孟志勇, 陈雷. 2018. 焦石坝地区五峰组—龙马溪组一段页岩岩相展布特征及发育主控因素. 石油学报, 39(6): 631~644.
- 王玉满, 陈波, 李新景, 王皓, 常立诚, 蒋珊. 2018. 川东北地区下志留统龙马溪组上升洋流相页岩沉积特征. 石油学报, 39(10): 1092~1102.
- 魏祥峰, 赵正宝, 王庆波, 刘珠江, 周敏, 张晖. 2017. 川东南綦江山地区上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组页岩气地质条件综合评价. 地质论评, 63(1): 153~164.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3~4): 289~318.
- Algeo T J, Lyons T W. 2006. Mo—total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21(1): 279~298.
- Algeo T J, Tribovillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum—uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3~4): 211~225.
- Algeo T J, Rowe H. 2012. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chemical Geology*, 324~325: 6~18.
- Baturin G N. 2011. Geochemistry of sapropel in the Black Sea. *Geochemistry International*, 49(5): 531~535.
- Bertine K K, Turekian K K. 1973. Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6): 1415~1434.
- Böning P, Brumsack H, Böttcher M E, Schnetger B, Kriete C, Kallmeyer J, Borchers S L. 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4429~4451.
- Bruland K W. 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the north Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(2): 176~198.
- Brumsack H J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78(3): 851~882.

- Brumsack H J. 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 232(2): 344~361.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1~2): 67~88.
- Chen Chao, Mu Chuanlong, Zhou Kenken, Liang Wei, Ge Xiangying, Wang Xiuping, Wang Qiyu, Zheng Binsong. 2016. The geochemical characteristics and factors controlling the organic matter accumulation of the late Ordovician—Early Silurian black shale in the upper Yangtze basin, south China. *Marine and Petroleum Geology*, 76: 159~175.
- Chen Xu. 1984. Influence of the late Ordovician glaciation on basin configuration of the Yangtze platform in China. *Lethaia*, 17(1): 51~59.
- Conway T M, John S G. 2015. Biogeochemical cycling of cadmium isotopes along a high-resolution section through the North Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148: 269~283.
- Cook F J. 1976. Sedimentary phosphate deposits. In: Wolfe K H, eds. *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*, V. 7, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co, 505~535.
- Crusius J, Calvert S, Pedersen T, Sage D. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth & Planetary Science Letters*, 145(1~4): 65~78.
- Dymond J, Collier R. 1996. Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 43(4~6): 1283~1308.
- Dymond J, Suess E, Lyle M. 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7(2): 163~181.
- Emerson S R, Huested S S. 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry*, 34(3~4): 177~196.
- Erickson B E, Helz G R. 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7): 1149~1158.
- Helz G R, Miller C V, Charnock J M, Mosselmann J F W, Patrick R A D, Garner C D, Vaughan D J. 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: exafs evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19): 3631~3642.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7): 2681~2702.
- Knauer G A, Martin J H, Gordon R M. 1982. Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature*, 297(5861): 49~51.
- Landing W M, Bruland K W. 1980. Manganese in the north Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(1): 45~56.
- Li Shuangjian, Xiao Kaihua, Wo Yujin, Long Shengxiang, Cai Ligu. 2008. Developmental controlling factors of upper Ordovician—Lower Silurian high quality source rocks in marine sequence, south China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 6(5): 872~880.
- Li Yanfang, Lü Haigang, Zhang Yu, Zhang Xiaolong, Shao Deyong, Yan Jianping, Zhang Tongwei. 2015. U—Mo covariation in marine shales of Wufeng—Longmaxi formations in Sichuan Basin, China and its implication for identification of watermass restriction. *Geochimica*, 44(2): 109~116.
- Li Yanfang, Zhang Tongwei, Ellis G S, Shao Deyong. 2017. Depositional

- environment and organic matter accumulation of Upper Ordovician—Lower Silurian marine shale in the upper Yangtze platform, South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 466: 252~264.
- Little S H, Vance D, Lyons T W, Mcmanus J. 2015. Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: insights from modern oxygen-deficient settings. *American Journal of Science*, 315(2): 77~119.
- Lü Bingquan, Wang Honggang, Hu Wangshui, Shen Weifeng, Zhang Yulan. 2004. Relationship between paleozoic upwelling facies and hydrocarbon in southeastern marginal Yangtze Block. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 24(4): 29~35.
- Lyons T W, Werne J P, Hollander D J, Murray R W. 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195(1): 131~157.
- Ma Yiquan, Fan Majie, Lu Yongchao, Guo Xusheng, Hu Haiyan, Chen Lei, Wang Chao, Liu Xiaochen. 2016. Geochemistry and sedimentology of the lower Silurian Longmaxi mudstone in southwestern China; implications for depositional controls on organic matter accumulation. *Marine & Petroleum Geology*, 75: 291~309.
- Markhand Akhtar Hussain. 2017. Elemental geochemistry and zircon U-Pb dating of the rocks from Nagar Parkar igneous complex, Sindh, Pakistan. Supervisor: Dr. Xia Qunke. Hefei: University of Science and Technology of China, Doctor degree, 1~132.
- McElroy M B. 2006. Ocean biogeochemical dynamics. Princeton University Press. 1~65.
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2(4): 203~236.
- Metcalfe I. 1994. Late Palaeozoic and Mesozoic palaeogeography of eastern Pangea and Tethys. *Canadian Society of Petroleum Geologists, Memoir*, 17: 97~111.
- Morford J L, Emerson S. 1999. The Geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11~12): 1735~1750.
- Morford J L, Russell A D, Emerson S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. *Marine Geology*, 174(1~4): 355~369.
- Nakagawa Y, Takano S, Firdaus M L, Norisuye K, Hirata T, Vance D, Sohrin Y. 2012. The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochemical Journal*, 46(2): 131~141.
- Nie Haikuan, Jin Zhijun, Ma Xin, Liu Zhongbao, Lin Tuo, Yang Zhenheng. 2017. Graptolites zone and sedimentary characteristics of Upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi Formation Sichuan basin and its adjacent areas. *Acta Petrolei Sinica*, 38(2): 160~174.
- Nie Shiqi, Huang Jinshui, Li Sanzhong. 2015. Global plate reconstruction from Ordovician to Silurian kinematics test of their locations of three China's continents and ocean—continent configuration. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35(4): 177~188.
- Parrish J T. 1987. Palaeo-upwelling and the distribution of organic-rich rocks. In: Brooks J, Fleet A J, eds. *Marine Petroleum Source Rocks*. Geological Society of London Special Publication, 26: 199~205.
- Parrish J T, Gautier D L. 1993. Sharon Springs Member of Pierre Shale: upwelling in the Western Interior Seaway? In: Caldwell W G E, Kauffman E G, eds. *Evolution of the Western Interior Basin*. Geological Association of Canada Special Paper, 39: 319~332.
- Paulmier A, Ruiz-Pino D. 2008. Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Progress in Oceanography*, 80(3): 113~128.
- Piper D Z, Dean W E. 2002. Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela Shelf, Under sulfate-reducing conditions—a history of the local hydrography and global climate, 20 Ka to the present. Center for Integrated Data Analytics Wisconsin Science Center, 1~41.
- Ran Bo, Liu Shugen, Jansa L, Sun Wei, Yang Di, Ye Yuehao, Wang Shiyu, Luo Chao, Zhang Xuan, Zhang Changjun. 2015. Origin of the Upper Ordovician—Lower Silurian cherts of the Yangtze Block, South China, and their palaeogeographic significance. *Journal of Asian Earth Sciences*, 108: 1~17.
- Robertson A H F. 2012. Late Palaeozoic—Cenozoic tectonic development of Greece and Albania in the context of alternative reconstructions of Tethys in the eastern Mediterranean region. *International Geology Review*, 54(4): 373~454.
- Rowe H D, Loucks R G, Ruppel S C, Rimmer S M. 2008. Mississippian Barnett formation, Fort Worth Basin, Texas; bulk geochemical inferences and Mo—TOC constraints on the severity of hydrographic restriction. *Chemical Geology*, 257(1): 16~25.
- Scott C, Lyons T W. 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks; refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 324~325: 19~27.
- Skei J M, Loring D H, Rantala R T T. 1988. Partitioning and enrichment of trace metals in a sediment core from Framvaren, South Norway. *Marine Chemistry*, 23(3~4): 269~281.
- Statham P J, Burton J D. 1986. Dissolved manganese in the North Atlantic Ocean, 0~35°N. *Earth and Planetary Science Letters*, 79(1~2): 55~65.
- Su Wenbo, Huff W D, Etensohn F R, Liu Xiaoming, Zhang Jien, Li Zhiming. 2009. K-bentonite, black-shale and flysch successions at the Ordovician—Silurian transition, South China; possible sedimentary responses to the accretion of Cathaysia to the Yangtze Block and its implications for the evolution of Gondwana. *Gondwana Research*, 15(1): 111~130.
- Sweere T, Boom S V D, Dickson A J, Reichart, G J. 2016. Definition of new trace-metal proxies for the controls on organic matter enrichment in marine sediments based on Mn, Co, Mo and Cd concentrations. *Chemical Geology*, 441: 235~245.
- Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F, Riboulleau A. 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum—uranium covariation—applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology*, 324~325: 46~58.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1~2): 12~32.
- Tribouillard N, Bout-Roumazielles V, Algeo T, Lyons T W, Sionneau T, Monteroserrano J C, Riboulleau A, Baudin F. 2008. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geology*, 254(1~2): 62~72.
- Weijden C H V D, Reichart G J, Os B J H V. 2006. Sedimentary trace element records over the last 200 kyr from within and below the northern Arabian sea oxygen minimum zone. *Marine Geology*, 231(1~4): 69~88.
- Vorlicek T P, Kahn M D, Kasuya Y, Helz G R. 2004. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68

(3): 547~556.

Wang Chao, Zhang Boqiao, Lu Yongchao, Shu Zhiguo, Lu Yaqiu, Bao Hanyong, Meng Zhiyong, Chen Lei. 2018. Lithofacies distribution characteristics and main development controlling factors of shale in Wufeng Formation—Member 1 of Longmaxi Formation in Jiaoshiba area. *Acta Petrolei Sinica*, 39(6): 631~644.

Wang Yuman, Chen Bo, Li Xinjing, Wang Hao, Chang Licheng, Jiang Shan. 2018. Sedimentary characteristics of upwelling facies shale in lower Silurian Longmaxi formation, northeast Sichuan area. *Acta Petrolei Sinica*. 39(10): 1092~1102.

Wedepohl K H. 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 8(71): 307~333.

Wei Xiangfeng, Zhao Zhengbao, Wang Qingbo, Liu Zhujiang, Zhang Hui. 2017. Comprehensive evaluation on geological conditions of the shale gas in upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi formation in Dingshan area, Qijiang, southeastern Sichuan. *Geological Review*. 63(1): 153~164.

Xiao Bin, Liu Shugen, Ran Bo, Li Zhiwu, Ye Yuehao, Li Jinxi, Jiang Lei, Wang Han, Tang Wei. 2017. Distribution characteristic of rare earth elements of shale in northeastern Chongqing. *Journal of*

China Coal Society, 42(11): 2936~2944.

Yan Detian, Chen Daizhao, Wang Qingchen, Wang Jianguo. 2010. Large-scale climatic fluctuations in the latest Ordovician on the Yangtze Block, South China. *Geology*, 38(7): 599.

Ye Yuehao, Liu Shugen, Ran Bo, Luba J, Wang Shiyu, Sun Wei, Yang Di, Luo Chao. 2017. Characteristics of black shale in the upper Ordovician Wufeng and lower Silurian Longmaxi formations in the Sichuan Basin and its periphery, China. *Australian Journal of Earth Sciences*. 64(4): 1~21.

Zhang Guowei, Guo Anlin, Wang Yuejun, Li Sanzhong, Dong Yunpeng, Liu Shaofeng, He Dengfa, Cheng Shunyou, Lu Rukui, Yao Anping. 2013. Tectonics of south china continent and its implications. *Science China Earth Sciences*, 56(11), 1804~1828.

Zheng Yan, Anderson R F, Geen A V, Kuwabara J. 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24), 4165~4178.

Zhou Kenken, Mou Chuanlong, Xu Xiaosong, Ge Xiangying, Liang Wei. 2014. Early Silurian paleogeography and source—reservoir—cap rocks of the middle—upper Yangtze region in South China. *Petroleum Exploration & Development*, 41(5): 684~694.

Identification of organic matter enrichment factors in marine sedimentary rocks based on elements Mn, Co, Cd and Mo: application in the northern margin of Sichuan Basin, South China

XIAO Bin, LIU Shugen, RAN Bo, YANG Di, HAN Yuyue

College of Energy and State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, 610059

Objectives: The geochemical characteristics of organic-rich shales in Wufeng and Longmaxi Formations of Yuelingping profile in Chengkou County, northern margin of Sichuan Basin have been studied, which purpose is to further understand the watermass conditions and the main factors controlling organic matter enrichment during the sedimentary period of this shale successions.

Methods: The Al—Co · Mn and Co · Mn—Cd/Mo are proxies which based on Mn, Co, Cd and Mo elements can effectively distinguish the two kinds of marine end-member depositional environments that promote organic carbon burial: continental margin open/upwelling environment and restricted marginal basin environment. These methods are mainly used in this paper.

Conclusions: The results indicate that the enrichment of Mn and Co in the Wufeng Formation is low, and the enrichment of Mo increased significantly from bottom to top. Longmaxi Formation has an overall loss of Mn, low Co enrichment, and significantly reduced Mo enrichment from bottom to top. Using the Al—Co · Mn method, it is found that the restriction environment of the Yueliangping profile mainly occurs in the early stage of Wufeng Formation, the late stage of Longmaxi Formation and the vicinity of Guanyinqiao Member of Wufeng Formation, while the watermass of the middle—late stage of Wufeng Formation and the early—middle stage of Longmaxi Formation are mainly in the open/upwelling environment. The values of $[w(\text{Co})/(\mu\text{g/g})] \cdot [w(\text{Mn})/(\%)]$ in profile are all less than the average shale value of 1.615; the Cd/Mo ratios of Wufeng Formation are larger than the normal sea water value of 0.006, all less than the average shale value of 0.308, and those of Longmaxi Formation are generally less than the normal sea water value. The use of the Co · Mn—Cd/Mo joint chart shows that the organic matter enrichment of Wufeng Formation and Longmaxi Formation in the Yueliangping profile is mainly controlled by the preservation conditions, which is consistent with the correlation analysis between U/Th, V/Cr,

P/Ti, Ba/Al and TOC. The discriminant proxies based on the metal elements Mn, Co, Cd and Mo have a good effect on judging the sedimentary environment and main controlling factors of organic matter enrichment in organic rich shale from the Paleozoic continental margin.

Keywords: sedimentary environment; organic matter enrichment; the discriminant proxies of Mn, Co, Cd and Mo; upwelling; shale; Sichuan Basin

Acknowledgements: This study is supported by the National Science and Technology Major Project of China (No. 2017ZX05005003-007) and National Science Foundation of China (No. 41602153)

First author: XIAO Bin, male, born in 1988, is a Ph. D. student from Chengdu University of Technology, Chengdu. Now he is mainly engaged in shale geochemistry and sedimentology, and petroleum geology. Email: binxiao2013@126.com

Corresponding author: LIU Shugen, male, born in 1964, is a professor and Ph. D. supervisor from Chengdu University of Technology, is mainly engaged in the teaching and research of petroleum geology and tectonic evolution of sedimentary basins. Email: lsg@cdut.edu.cn

Manuscript received on: 2018-11-27; Accepted on: 2019-05-15; Edited by: LI Man, LIU Zhiqiang

Doi: 10.16509/j.georeview.2019.06.002

地质科技创新服务国家经济社会高质量发展

——中国地质学会2019年学术年会在昆明成功召开

10月17日~19日,以“地质科技创新服务国家经济社会高质量发展”为主题的中国地质学会2019年学术年会在云南昆明成功召开。本届年会旨在广泛交流近两年我国在地质研究和地质调查中取得的重要成果,深入探讨新时代我国经济社会发展过程中面临的重大资源环境科技问题和地球系统科学前沿问题,推动地质科技创新,为实现“两个一百年”目标作出新的更大的贡献。

中国地质学会常务副理事长兼秘书长、中国地质调查局副局长李金发,云南省地矿局党委书记、局长马文龙出席会议开幕式并致辞。国家自然科学基金委员会副主任侯增谦院士,国家能源页岩油研发中心主任金之钧院士,中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院党委书记、院长赵文智院士等11位知名学者围绕当前地学前沿、热点、难点议题,分别以我国地学前沿及发展趋势、中国陆相页岩油开发现状与发展展望、我国油气供给形势与陆相页岩油革命新机遇、砂岩型铀矿跌宕成矿模型、稀土矿产调查进展及其战略意义、支撑服务生态文明建设和自然资源管理的地质工作新领域等议题作了大会报告。会议由中国地质学会副理事长兼常务副秘书长、中国地质调查局副总工程师兼科外部主任朱立新主持。

李金发研究员在致辞中表示,党的十九大以来,我国经济社会发展和生态文明建设对地质科技创新的需求发生了重大变化,地质科技创新面临着前所未有的机遇与挑战。广大地质科技工作者必须认清形势,担负起时代赋予的使命任务。未来10~15年,地质科技工作必须瞄准国际地学前沿,实现重大理论、核心技术与关键装备突破,全面提升我国地质科技创新水平,解决我国资源环境领域中的“卡脖子”重大科技问题。他要求,中国地质学会要以科技和人才为核心,加大改革创新力度,进一步全面提升服务能力,在学术交流、

科技引领、人才育荐、科学普及、国际合作等方面积极发挥作用,为广地质科技工作者提供精品服务。

在总结大会主题报告时,朱立新研究员表示,新时代地质工作正在发生重大转变,既要做到实现从地质大国向地质强国的转变,也要服务经济社会发展的重大需求,还要保障人民生命财产安全、促进生态文明建设,这些都对地质工作者提出了重要要求。

会上颁发了中国地质学会第十七届青年地质科技奖(金、银锤奖)和第二届优秀女地质科技工作者奖。

会议由中国地质学会主办,各分会场召集人,学会有关分支机构、理事单位承办,云南省地质学会、云南省地质矿产勘查开发局、昆明理工大学协办。会议设36个分会场,分别围绕基础地质、能源资源、勘查与分析测试技术、生态保护、城市地质、新兴学科、科普与教育等领域的相关课题进行了交流与研讨。会议吸引了国内外20余家地质领域的设备、仪器、软件、图书等生产、供应、服务商在会议期间进行产品展览。会议共收录论文摘要900余篇,反映了近年来我国地质科学领域的研究现状和最新成果。与会代表普遍反映,本次学术年会的召开将对推动我国地质科技进步、支撑地勘转型发展起到积极的促进作用。来自全国地勘行业的地质科技工作者、中国地质学会广大会员、科研院所、高校师生、新闻媒体界等共计2200余人参加了此次学术年会。

(中国地质学会 王涛 供稿 章雨旭 编辑)

WANG Tao: Geological science and technology innovation to serve the country's economic and social high quality development—The 2019's annual academic conference of the Geological Society of China successfully held in Kunming