

四川盆地南部志留系龙马溪组富有机质页岩沉积环境的元素地球化学判别指标

王淑芳^{1,2}, 董大忠², 王玉满², 黄金亮², 蒲泊伶²

(1 北京大学地球与空间科学学院; 2 中国石油勘探开发研究院)

摘要 氧化还原敏感元素是确定古海洋水体氧化还原环境的重要指标,常用的环境判别指标有 U/Th, V/Sr, V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni), δU , Ce/Ce*, Eu/Eu* 等元素比值。对四川盆地南部宁 203 井志留系龙马溪组页岩沉积环境的元素地球化学研究结果表明,龙马溪组底部富有机质页岩沉积于缺氧环境,上部为氧化环境。有机碳含量与 V/Cr 和 Ni/Co 呈正相关关系,且生物生产力相关元素富集,说明有机质保存与缺氧环境有关。认为在对页岩沉积水体氧化还原条件进行研究时,应将地球化学指标与沉积和古生物特征综合起来得出科学解释。

关键词 四川盆地; 龙马溪组; 页岩; 沉积环境; 地球化学特征; 微量元素; 有机碳含量

中图分类号: TE135.2

文献标识码: A

1 概况

随着国内外页岩气的成功勘探开发,产气页岩的沉积环境等基础研究得到越来越多的重视^[1-7]。页岩沉积时期水体氧化还原环境,是富有机质页岩发育的主控因素之一,它对有机质的保存、富集以及形成页岩气藏具有重要意义。因此建立页岩沉积古氧化还原条件的判别标志,确定页岩的沉积环境,对优选页岩气的有利勘探区具有重要意义。

在中国南方,志留系龙马溪组页岩分布很广,在川南、渝、鄂西、黔北和滇东等地区均有分布(图 1)。四川盆地目前已经进入页岩气的勘探开发阶段,是中国页岩气突破的重点地区。近年来,诸多学者针对龙马溪组页岩开展了大量研究工作^[8-10],但由于研究尚处于初期,钻井资料少,一般只限于露头剖面,如严德天等^[11]对湖北宜昌王家湾剖面和贵州桐梓南坝子剖面的龙马溪组页岩中微量元素和稀土元素的研究,提出龙马溪组处于缺氧环境;张春明等^[12]对重庆綦江观音桥和秀山溶溪、湖南张家界大庸、重庆石柱和南川三泉剖面的龙马溪组页岩进行了地球化学

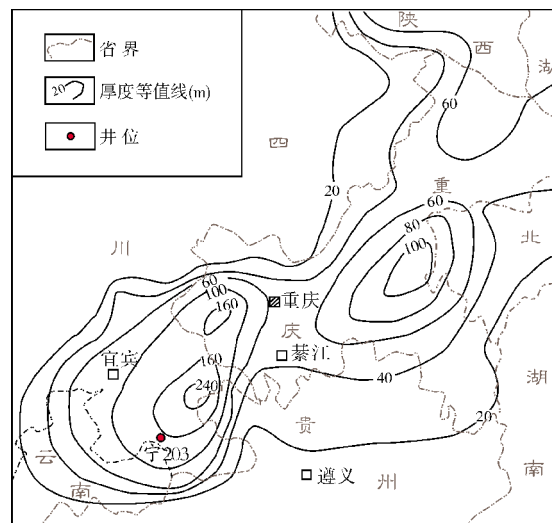


图1 四川盆地南部及其周边志留系龙马溪组页岩等厚图

特征研究,并探讨了页岩的沉积古环境特征;周炼等^[7]对湖北宜昌王家湾剖面龙马溪组页岩进行微量元素和 Mo 同位素研究,提出 Mo 同位素是判别缺氧环境的新指标。但这些前人的研究,都只是针对龙马溪组页岩的剖面,并未对取心井进行地球化

收稿日期: 2013-05-31; 改回日期: 2013-11-20

本文受国家重点基础研究发展计划“973”项目“中国南方海相页岩气高效开发的基础研究”(编号:2013CB228000)和国家重大科技专项课题“页岩气重点地区资源评价”(编号 2011ZX05018-001)资助

王淑芳:女,1987年生,博士。主要从事构造地质、沉积和油气方面的研究工作。2013年北京大学地球与空间科学学院毕业,获博士学位。通讯地址:100083北京市海淀区学院路20号中国石油勘探开发研究院;电话:(010)83595269;E-mail:shfwang1987@163.com

学研究。随着龙马溪组页岩的勘探获得突破,目前该组地层已有多口钻井获取岩心,其中以四川盆地南部长宁构造的龙马溪组页岩发育较好,分布稳定,且钻井取心相对完整。本文通过钻井筛选,选取长宁构造区宁203井作重点剖析。通过对样品的精细描述和高密度采样,以及大量的有机地球化学分析测试,结果表明:宁203井龙马溪组页岩的TOC值最高至6.39%,其中TOC>2%的页岩连续厚度达到30m,页岩具有良好含气性。本文重点通过微量元素分析,以初步探讨该套页岩沉积时期的氧化还原环境特征。

2 地质背景

四川盆地是一个经历了多期构造运动的叠合盆地,长宁构造位于四川盆地南部,与黔北接壤,面积大于2 000 km²,构造内志留系十分发育且保存完整。本文选取的宁203井(位置见图1),其龙马溪组取心层段深度为2 091.01~2 392.66 m(厚301.65 m)。根据岩心观察,龙马溪组由下往上可划分为A、B、C和D四个岩性段(表1),其中底部A段页岩的TOC>2%,为富有机质页岩。

表1 四川盆地南部长宁构造宁203井龙马溪组地层岩性单元

系/统	地 层		深度 (m)	厚度 (m)	岩 性	TOC (%)	
	组	段				范围值	平均值
下志留统	石牛栏组		2090				
	龙马溪组	D段	2170	79	钙质页岩夹钙质粉砂岩。单层厚0.5~5cm,最厚可达24cm。生物扰动构造发育	0.11~0.17	0.12
		C段	2275	105	钙质页岩夹泥灰岩或互层。钙质页岩单层厚6~26cm,泥灰岩单层厚2~5cm	0.14~0.90	0.47
		B段	2360	85	含钙页岩、含钙粉砂质页岩和粉砂质页岩	0.47~1.36	0.89
		A段	2393	33	黑色粉砂质页岩和含钙粉砂质页岩。富有机质	1.24~6.39	3.04
	奥陶系						

3 氧化还原环境的判别

3.1 样品选择和分析方法

对宁203井龙马溪组87个页岩样品进行了微量元素和稀土元素的含量分析。测试分析由核工业北京地质研究院分析测试研究所完成,采用ICP-MS方法测定,分析误差小于5%。

3.2 微量元素和稀土元素分析

微量元素 测试结果(表2)表明:宁203井龙马溪

组页岩中V、Cr、Ni、Mo等微量元素的含量范围波动较大,其中V为11.0~164.0 μg/g, Cr为10.2~104.0 μg/g, Ni为5.51~106.00 μg/g, Mo为0.25~72.2 μg/g。整体上,Y和Mo等微量元素呈明显富集(图2),其中A段富有机质页岩的Mo最为显著(图2a),最高含量达到72.2 μg/g(表2)。

稀土元素(REE) 宁203井龙马溪组页岩稀土元素的ΣREE值在58.64~809.37 μg/g之间变化(平均187.2 μg/g),四个段的样品的ΣREE分布形式均相当平坦(图3),这一特征反映了陆源物质影响较弱、构造相对稳定的沉积环境。

表2 四川盆地南部宁203井龙马溪组页岩主要微量元素和稀土元素含量

地层单元	微 量 元 素(μg/g)							稀土元素(μg/g)	
	Sc	V	Cr	Co	Ni	Mo	Ba	Th	U
D段	8.46~13.50	50.7~85.0	51.4~79.4	8.62~19.80	21.80~34.50	0.25~0.84	827~1401	10.60~16.40	1.78~2.33
C段	2.18~12.90	11.0~164.0	12.8~76.2	3.68~16.90	5.51~42.30	0.27~4.80	444~1363	2.57~14.00	0.58~4.38
B段	9.77~18.30	20.4~128.0	10.2~101.0	4.42~22.20	9.23~52.90	2.46~8.72	443~2164	11.40~50.40	2.32~9.84
A段	4.57~20.40	68.8~157.0	17.1~104.0	5.64~19.50	55.10~106.00	2.32~72.20	764~2500	5.87~48.80	4.73~19.70
总体	2.18~20.40	11.0~164.0	10.2~104.0	3.68~22.20	5.51~106.00	0.25~72.20	443~2500	2.57~50.40	0.58~19.70

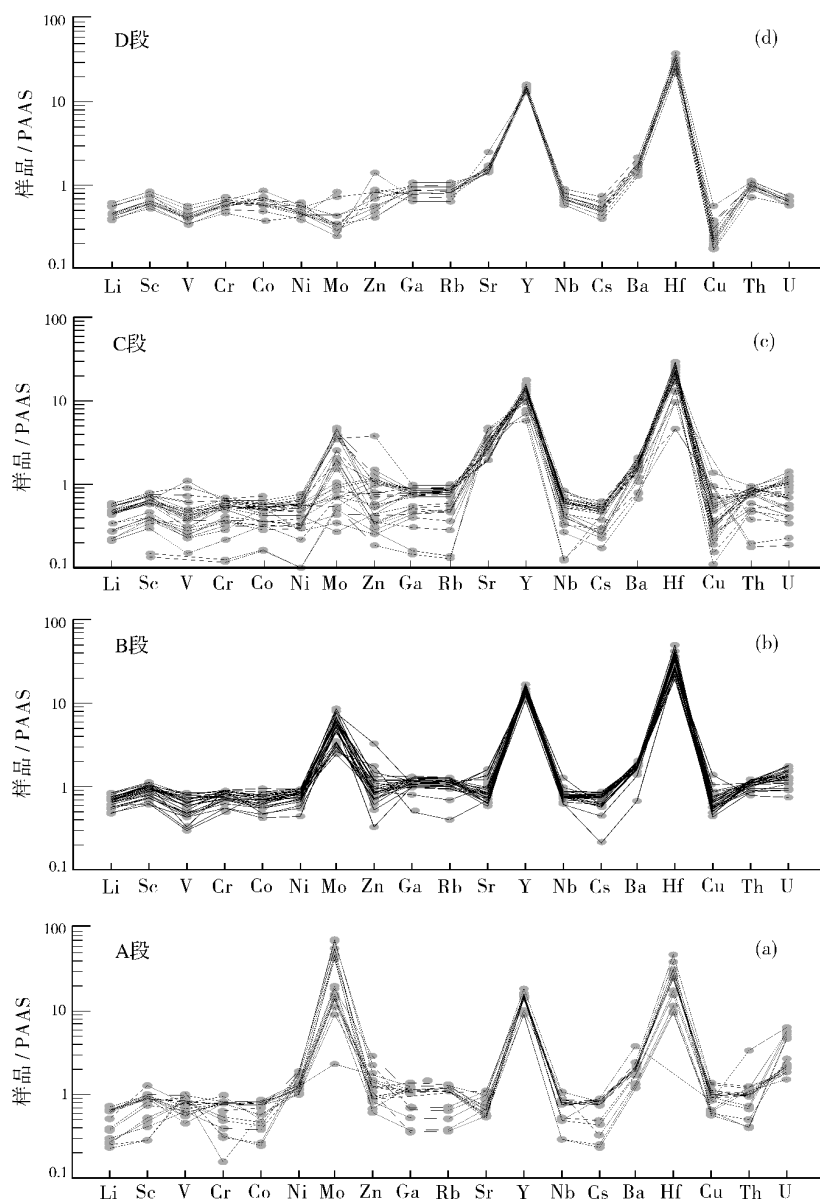


图2 四川盆地南部宁203井龙马溪组页岩微量元素和稀土元素的PAAS标准化图
PAAS为“后太古宙澳大利亚页岩”标准数据

3.3 判别指标

氧化还原敏感元素是确定古海洋水体氧化还原环境的重要指标。常用的元素判别指标有 V/Cr 、 V/Sc 、 Ni/Co 、 $V/(V+Ni)$ 、 V/Mo 、 U/Mo 、 Re/Mo 、 U/Th 、 Ce/Ce^* 、 Eu/Eu^* 等^[13-14]。宁203井龙马溪组页岩沉积水体环境判别指标的测定结果见表3和表4。

3.3.1 V/Cr 值和 V/Sc 值

高 V 含量一般出现在还原条件下^[15]。由于 V 在有

机质(卟啉)中优先被结合,而 Cr 通常出现在沉积物碎屑中,因此 V/Cr 可作为含氧量指标。一般 $V/Cr < 2$ 为含氧环境, V/Cr 值在2~4.25为贫氧条件,而 $V/Cr > 4.25$ 为次氧至缺氧条件^[15]。 V 的富集还可用 Sc 丰度来校正。由于 V 和 Sc 都具不可溶性, V 随 Sc 呈正相关变化,因此缺氧环境下 V/Sc 值较高,氧化环境下值较低^[17]。

宁203井龙马溪组页岩A段的 V/Cr 值平均为2.41, V/Sc 值平均12.5(表3),解释为缺氧、贫氧或含氧环境(图4a和图5a)。B段的 V/Cr 值平均为1.12, V/Sc 值平均

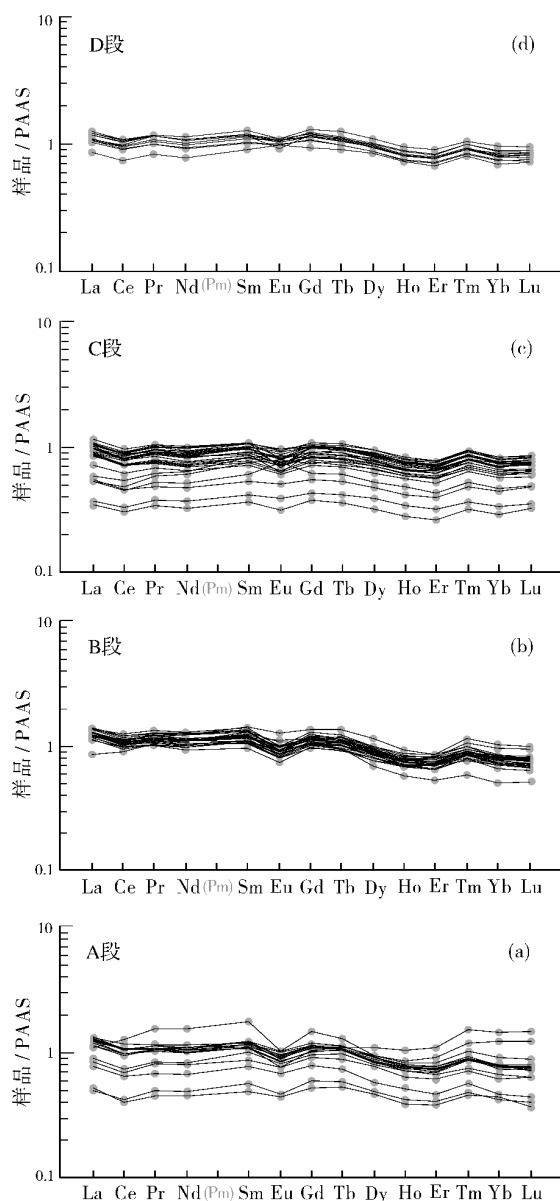


图3 四川盆地南部宁203井龙马溪组页岩镧系稀土元素的PAAS标准化图

PAAS为“后太古宙澳大利亚页岩”标准数据

为6.01; C段的V/Cr值平均为1.14, V/Sc值平均为6.99; D段的V/Cr值平均为0.96, V/Sc值平均为5.88, 上部这三个岩性组合的V/Cr值绝大多数小于2.00(表3), 且随着岩性单元向上, V/Sc值逐渐减小, 即岩性段向上变为氧化环境(图4a, 图5a)。

3.3.2 Ni/Co值

Ni在H₂S存在的还原环境下通常形成硫化物沉

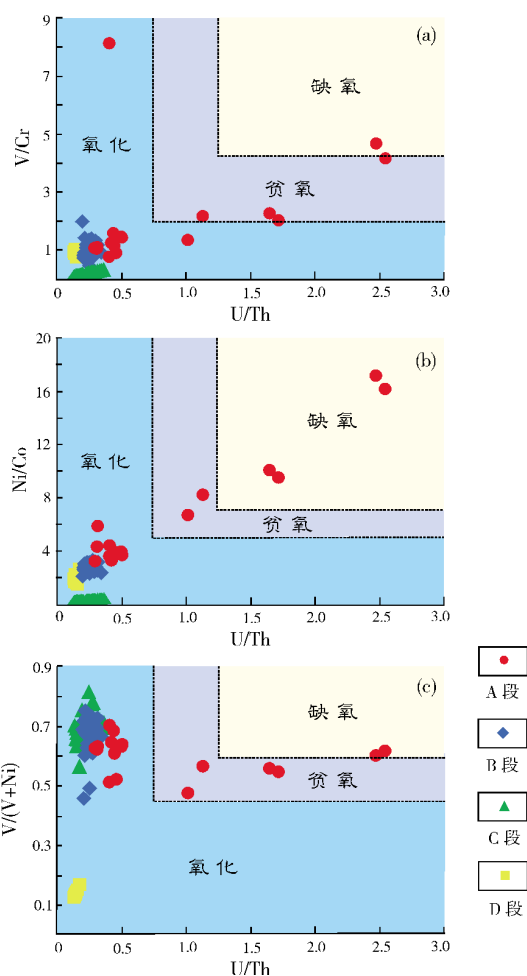


图4 四川盆地南部宁203井氧化还原环境的微量元素判别指标

淀,而在氧化环境中则以离子形式存在。Co在氧化环境下以Co²⁺离子溶于水中,缺氧环境下则以固溶体进入自生黄铁矿^[18]。一般Ni/Co<5为氧化环境, Ni/Co值在5~7为贫氧环境, Ni/Co>7为次氧至缺氧环境^[15]。

宁203井龙马溪组底部A段富有机质页岩的Ni/Co值平均为6.97,多数大于7(表3),为缺氧条件; B段的Ni/Co值平均为2.77; C段的平均为2.38; D段的平均为1.96。上部这三段岩性组合的Ni/Co值均小于5(表3),为含氧条件(图4b)。

3.3.3 V/(V+Ni)值

在还原条件下, V比Ni以更有效的有机络合物形式沉淀下来,因此Ni的优先富集可指示硫化还原环境, V/(V+Ni)值可指示水体氧化还原条件^[19]。Hatch等人^[20]在研究美国宾夕法尼亚系页岩沉积环

表 3 四川盆地南部宁 203 井龙马溪组页岩氧化还原环境判别指标(微量元素)

地层 单元	V/Cr		V/Sc		Ni/Co		V/(V+Ni)		V/Mo		U/Mo		Re/Mo	
	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值
D 段	0.78~1.07	0.96	4.50~6.35	5.88	1.50~2.68	1.96	0.64~0.73	0.70	62.40~294.00	177.00	2.17~7.85	5.43	0.0050~0.0200	0.0100
C 段	0.58~3.15	1.14	3.57~16.08	6.99	1.28~3.15	2.38	0.57~0.81	0.69	12.92~203.00	53.29	0.59~5.54	1.94	0.0010~0.0100	0.0040
B 段	0.49~2.00	1.12	1.65~8.42	6.01	2.09~3.31	2.77	0.46~0.75	0.66	4.76~38.94	19.06	0.60~2.29	0.92	0.0007~0.0020	0.0010
A 段	0.80~8.13	2.41	4.71~34.35	12.50	3.24~17.20	6.97	0.48~0.70	0.60	1.70~50.43	9.80	0.20~2.50	0.58	0.0001~0.0050	0.0009
总体	0.49~8.13	1.39	1.65~34.35	7.40	1.28~17.19	3.28	0.46~0.81	0.67	1.70~294.12	48.72	0.20~7.85	1.77	0.0001~0.0160	0.0032

表 4 四川盆地南部宁 203 井龙马溪组页岩氧化还原环境判别指标(稀土元素)

地层 单元	U/Th		δU		Ce/Ce*		Eu/Eu*	
	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值
D 段	0.13~0.17	0.14	0.55~0.68	0.59	0.83~0.86	0.84	0.97~1.01	0.99
C 段	0.13~0.36	0.23	0.57~1.03	0.79	0.80~0.85	0.83	0.98~1.02	1.00
B 段	0.20~0.34	0.26	0.73~1.01	0.86	0.82~0.90	0.83	0.99~1.09	1.02
A 段	0.29~2.54	0.93	0.93~1.77	1.29	0.77~0.92	0.83	0.97~1.09	1.02
总体	0.13~2.54	0.35	0.55~1.77	0.88	0.77~0.92	0.84	0.97~1.10	1.01

注: Ce* 和 Eu* 为 Ce 和 Eu 的理论值

境时,将V/(V+Ni)值与其他地球化学氧化还原指标进行对比,提出V/(V+Ni)>0.84为静海环境,V/(V+Ni)在0.54~0.84为缺氧环境,在0.46~0.60指示贫氧环境。

宁 203 井龙马溪组底部 A 段富有机质页岩的 V/(V+Ni)值为 0.48~0.70(多数小于 0.60),平均为 0.60(表 3),解释为缺氧或贫氧环境。B 段的 V/(V+Ni)值为 0.46~0.75,平均 0.66;C 段的为 0.57~0.81,平均 0.69;D 段的为 0.64~0.73,平均 0.70(表 3);上部这三个段均可解释为缺氧环境(图 4c)。

3.3.4 V/Mo、U/Mo和Re/Mo值

Mo可作为缺氧环境的指标^[21],高Mo含量指示持续缺氧环境。在还原环境下(缺氧和静海),V从底水中移出并沉积在沉积物中,Mo只在存在自由H₂S的沉积物中富集(如静海环境)^[13]。

U/Mo值可作为氧化还原环境的判别指标^[25]。在不同的成岩阶段,U、V和Mo的相对富集随着氧化还原环境变化而存在差异,U/Mo值与Mo和U的自生富集呈负相关关系^[7]。

Re由于碎屑含量很低且与Fe或Mn循环无关,因此是确定氧化还原环境很有价值的方法^[13],它在有氧和缺氧环境下属性差别很大。Re与V类似,次氧条件下在海水中相对不溶,但在缺氧至静海沉积物中明显富集。因此,Re/Mo可用来区分缺氧和次氧沉积环境^[13],沉积物中的高Re含量和低Mo含量,以及大于海水(0.4×10⁻³)的Re/Mo值(>9×10⁻³)指示了次氧化环

境,而低Re/Mo值和高Mo含量指示静海条件,缺氧或硫化环境的底水具有低的Re/Mo值(<9×10⁻³),与现代海水的Re/Mo值(0.8×10⁻³)接近^[13]。

宁203井龙马溪组页岩底部A段的V/Mo值平均为9.8,U/Mo值平均为0.58,Re/Mo值平均为0.0009(表3),Re和Mo同时相对富集,且具有低的Re/Mo值,指示缺氧环境(图5b,5c,5d)。B段的V/Mo值平均为19.01,U/Mo值平均为0.92,Re/Mo值平均为0.0010;C段的V/Mo值平均为53.29,U/Mo值平均为1.94,Re/Mo值平均为0.0040;D段的V/Mo值平均为177,U/Mo值平均为5.43(在高值范围),Re/Mo值平均为0.010(表3);指示缺氧环境(图5b,5c,5d)。

3.3.5 U/Th 值和 δU 值

U在强还原条件下以不溶的U⁴⁺存在,可造成沉积物中U的富集,而在氧化条件下以可溶的U⁶⁺存在;Th不受水体氧化还原条件的影响,因此U/Th值可反映沉积氧化还原条件。一般来说,U/Th>1.25代表缺氧环境,U/Th值在0.75~1.25代表贫氧环境,U/Th<0.75代表氧化环境^[15]。Wignall^[16]提出了 δU 指标: $\delta U=U/[1/2(U+Th/3)]$, $\delta U>1$ 指示缺氧环境, $\delta U<1$ 为正常海水沉积环境。

表4、图4和图5表明:宁203井龙马溪组页岩底部A段富有机质页岩的U/Th值平均为0.93,多数值大于1.25,表明为缺氧或贫氧环境(图4); δU 值平均为1.29,表明为缺氧环境(图5e)。B段含钙页岩

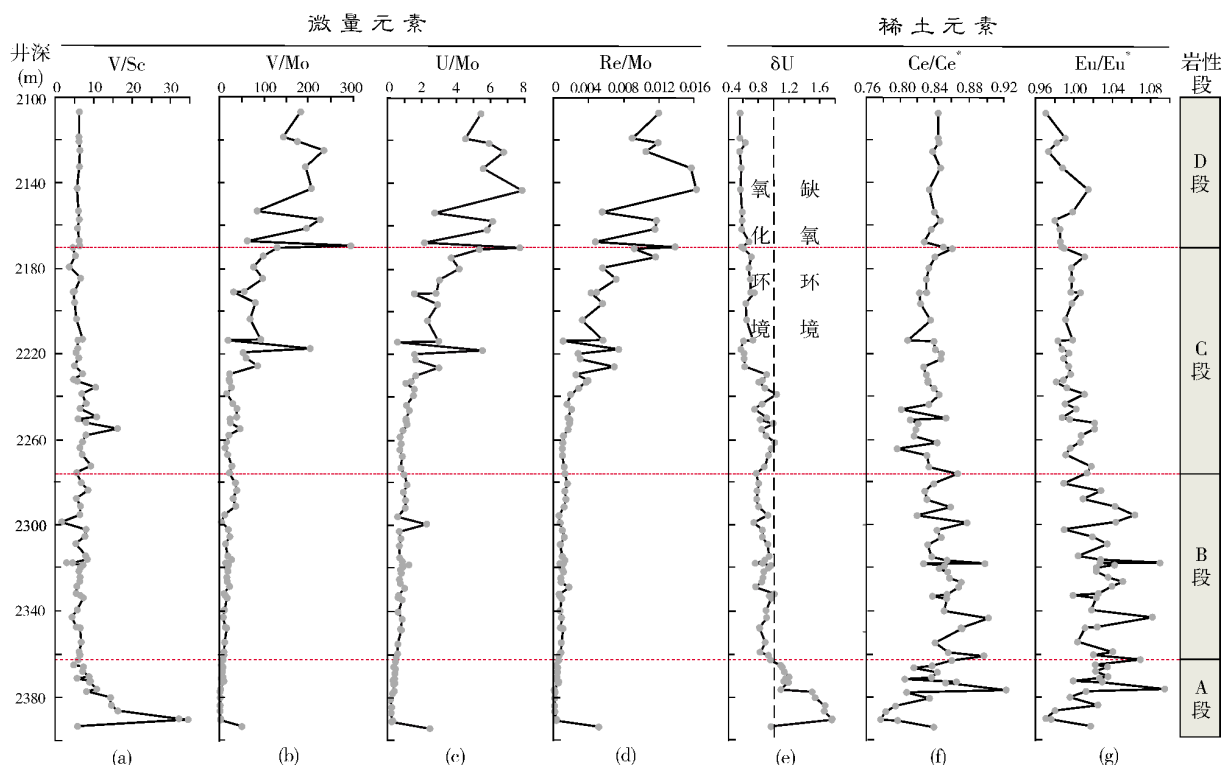


图5 四川盆地南部宁203井氧化还原环境的微量元素和稀土元素判别指标

段 U/Th 值平均为 0.26 (小于 0.75), 表明为含氧环境 (图4); δU 值平均为 0.86, 多数值为氧化环境 (图5e)。C 段的 U/Th 值平均为 0.23, δU 值平均为 0.79, 为氧化环境 (图5e)。顶部 D 段 U/Th 值平均为 0.14 (图4), δU 值平均 0.59, 表明含氧条件更高 (图5e)。

3.3.6 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 值

由于稀土元素具稳定性^[22], 可应用到沉积环境研究中的常用指标有 Ce 异常和 Eu 异常。Elderfield 等人^[23]提出的 Ce 异常概念, 是研究页岩沉积古海洋氧化还原环境的化学指标^[24]。Taylor 等人提出了 Ce 异常 (Ce/Ce^*) 和 Eu 异常 (Eu/Eu^*) 的计算公式^[25]。表 4 为根据 Taylor 等人公式^[25]计算的 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 结果。

通常, Ce 在氧化环境沉积物中显示负异常 ($Ce/Ce^* < 1$), 在次氧化或缺氧环境沉积物中显示正异常 ($Ce/Ce^* > 1$), 但也有学者提出: $Ce/Ce^* > 1.05$ 为正异常, $Ce/Ce^* < 0.95$ 为负异常^[25]; Eu 负异常 ($Eu/Eu^* < 1$) 为氧化环境, Eu 正异常 ($Eu/Eu^* > 1$) 为还原环境, 但也有学者提出: $Eu/Eu^* > 1.05$ 为正异常, $Eu/Eu^* < 0.95$ 为负异常^[26]。

宁 203 井龙马溪组页岩底部 A 段 Ce/Ce^* 为 0.77~0.92, 平均 0.83; Eu/Eu^* 为 0.97~1.09, 平均 1.02。B 段 Ce/Ce^* 为 0.82~0.90, 平均 0.83; Eu/Eu^* 为 0.99~1.09, 平均 1.02。C 段钙质页岩与泥灰岩段 Ce/Ce^* 为 0.80~0.85, 平均 0.83; Eu/Eu^* 为 0.98~1.02, 平均 1.00。上部 D 段钙质页岩与粉砂岩段 Ce/Ce^* 为 0.83~0.86, 平均 0.84; Eu/Eu^* 为 0.97~1.01, 平均 0.99 (表4; 图5f, 5g)。

3.4 合理运用氧化还原环境的判别指标

综上所述, 根据氧化还原条件的微量元素判别指标, 宁 203 井底部 A 段富有机质页岩为缺氧环境, 上部为含氧环境, 且向上含氧条件增强。V/Cr、Ni/Cr、 U/Th 和 δU 等指标相互吻合 (图 4, 图 5), 但 $V/(V+Ni)$ 所有样品中都显示为缺氧—贫氧环境。 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 异常整体上差别不大, 难以通过它们来判别氧化还原环境。

因此在对页岩沉积水体氧化还原环境进行研究时, 选用不同判别指标可能得到不同结果。这是因为除了氧化还原环境, 有机质类型、沉积速率以及后期成岩作用等也可能对元素富集产生影响, 从而导致判别时出现多解性。如 Lewan 等人^[27]认为, V 和 Ni 在具

有缺氧孔隙水的沉积物中富集,但并不一定沉积于缺氧底水。因此在利用 $V/(V+Ni)$ 、 V/Cr 和 Ni/Co 等地球化学指标来指示水体氧化还原环境时应慎重,各种氧化还原环境指标应该与沉积特征和古生物紧密结合,才能获得页岩沉积时期可靠的水体氧化还原环境。

4 有机碳含量(TOC)

在底水含氧量很低或无的地方,厌氧细菌对有机物的降解作用受到阻碍,因而氧的缺乏可阻止大型和小型底栖生物的生存。宁203井龙马溪组页岩中 TOC 含量与 V/Mo 、 V/Cr 和 Ni/Co 具有很好的相关性(图 6), TOC 含量随着 V/Cr 和 Ni/Co 增加而增加,说明缺氧环境是控制有机质保存的主要原因。稀有元素 V 和生物循环有关的元素(如 Cr 、 Cu 、 Ni 和 Zn)在龙马溪组下部富有机质页岩中相对富集(图 2a),说明有机碳与生物富集有关;水体中有机质滞留时间和金属吸附量的增加,说明龙马溪组沉积于富产生物的水体。

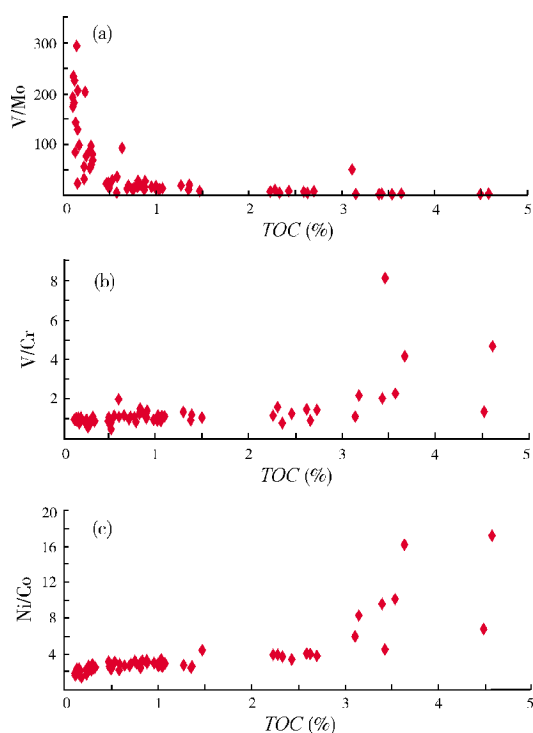


图 6 四川盆地南部宁 203 井龙马溪组页岩 TOC 与 V/Mo 、 V/Cr 、 Ni/Co 指标关系图

5 结 论

对宁 203 井龙马溪组页岩氧化还原环境的元素地球化学判别指标研究表明,底部 A 段富有机质页岩(产气页岩段)沉积于缺氧环境,而上部非含气段

为含氧环境。

TOC 含量与 V/Cr 和 Ni/Co 等具有很好的相关性,且 V 、 Mo 和其他生物相关元素含量高,表明有机质保存与缺氧环境有关。

V/Cr 、 Ni/Cr 、 U/Th 和 δU 等环境判别指标解释相互吻合,但 $V/(V+Ni)$ 、 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 整体差别不大,难以判别氧化还原环境。因此在对页岩沉积水体氧化还原环境进行研究时,应将地球化学指标与沉积和古生物特征综合起来而得出科学解释。

参 考 文 献

- [1] SCHIEBER J, BAIRD G. On the origin and significance of pyrite spheres in Devonian black shales of North America[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2001, 71(1): 155 - 166.
- [2] RIMMER S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian - Mississippian black shales, central Appalachian Basin(USA)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 373 - 391.
- [3] LOUCKS R G, RUPPEL S C. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 579 - 601.
- [4] HICKEY J J, HENK B. Lithofacies summary of the Mississippian Barnett Shale, Mitchell 2 T.P. Sims well, Wise County, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 437 - 443.
- [5] RUE S R, ROWE H D, RIMMER S M. Palynological and bulk geochemical constraints on the paleoceanographic conditions across the Frasnian-Famennian boundary, New Albany Shale, Indiana[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, (71): 72 - 84.
- [6] 梁狄刚,郭彤楼,边立曾,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(三):南方四套区域性海相烃源岩的沉积相及发育的控制因素[J]. *海相油气地质*, 2009, 14(2): 1 - 19.
- [7] 周炼,苏洁,黄俊华,等. 认识缺氧事件的地球化学新标志——钼同位素[J]. *中国科学:地球科学*, 2011, 41(3): 309 - 319.
- [8] 王社教,王兰生,黄金亮,等. 上扬子区志留系页岩气成藏条件[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 45 - 50.
- [9] 王世谦,陈更生,董大忠,等. 四川盆地地下古生界页岩气藏形成条件与勘探前景[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 51 - 58.
- [10] 蒲泊伶,蒋有录,王毅,等. 四川盆地志留统龙马溪组页岩气成藏条件及有利地区分析[J]. *石油学报*, 2010, 31(2): 225 - 230.
- [11] 严德天,陈代钊,王清晨,等. 扬子地区奥陶系—志留系界限附近地球化学研究[J]. *中国科学:D辑 地球科学*, 2009, 39(3): 285 - 299.
- [12] 张春明,姜在兴,郭英海,等. 川东南—黔北地区龙马溪组地球化学特征与古环境恢复[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(2): 124 - 131.
- [13] CRUSIUS J, CALVERT S, PEDERSEN T, et al. Rhenium and

- molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 145(1/4):65-78.
- [14] ABANDA P A, HANNIGAN R E. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales[J]. *Chemical Geology*, 2006, 230(1/2):42-59.
- [15] JONES B, MANNING A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/4): 111-129.
- [16] WIGNALL P B. *Black shales*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994: 46.
- [17] EMERSON S R, HUESTED S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 34(3/4): 177-196.
- [18] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2):12-32.
- [19] ARTHUR M A, SAGEMAN B B. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits [C]//WETHERILL G W, ALBEE A L, BURKE K C. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1994, 22:449-551.
- [20] HATCH J R, LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/3): 65-82.
- [21] WILKIN R T, ARTHUR M A, DEAN W E. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboids size distributions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(3/4): 517- 525.
- [22] MURRA J W, BREWER P G. Mechanisms of removal of manganese, iron and other trace elements from seawater[M]// GLASBY G P, et al. *Marine Manganese deposits*. Amsterdam: Elsevier, 1977: 238-291.
- [23] ELDERFIELD H, GREAVES M J. The rare earth elements distribution in seawater[J]. *Nature*, 1982, 296: 214-219.
- [24] WILDER P, QUINBY M S, ERDTMANN B D. The whole-rock cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of anoxic facies[J]. *Sedimentary Geology*, 1996, 101(1/2): 43-53.
- [25] TAYLOR S R, MCCLENNAN S M. *The continental crust: Its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell, 1985.
- [26] 姜在兴. 沉积学[M]. 北京:石油工业出版社, 2003: 255-256.
- [27] LEWAN M D, MAYNARD J B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(12): 2547-2560.

编辑:赵国宪

Geochemistry Evaluation Index of Redox-sensitive Elements for Depositional Environments of Silurian Longmaxi Organic-rich Shale in the South of Sichuan Basin

Wang Shufang, Dong Dazhong, Wang Yuman, Huang Jinliang, Pu Boling

Abstract: Redox-sensitive elements are the important indicators to determine the redox conditions of ancient ocean environments, and the trace and rare earth element ratios, such as V/Sr, V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni), U/Th, δU , Ce/Ce⁺ and Eu/Eu⁺ ratios, are commonly used as the indices of oxic and/or anoxic depositional environments. The analytic samples are selected from Silurian Longmaxi shale of Well Ning-203 in the south of Sichuan Basin, which is representative of regionally-distributed Longmaxi shale. The analysis of element geochemistry shows that the shale in the downmost part of Longmaxi Formation is organic-rich, which indicates the anoxic depositional environment and the shale in the upper part indicates the oxic environment. The relationships of TOC values with V/Cr or Ni/Co ratios are all positively correlated, and enrichment of biological productivity-related elements reveals that preservation of organic-rich shale is related to anoxic environment. It is suggested that geochemical indices should be combined with sedimentary and paleontological features in studying the redox conditions of ancient sedimentary environments of shale.

Key words: Silurian; Longmaxi Formation; Shale; Depositional environment; Geochemical characteristics; Trace element; Rare earth element; TOC; Sichuan Basin

Wang Shufang; female, DSc.. Add: PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, 20 Xueyuan Rd., Beijing, 100083, China