

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2019081

引用格式: 马小祥, 姚素平, 张柏林, 张云献, 彭君. 2019. 渤海湾盆地东濮凹陷古近系古湖盆氧化还原条件及其优质烃源岩的发育模式[J]. 高校地质学报, 25 (6): 801-812

## 渤海湾盆地东濮凹陷古近系古湖盆氧化还原条件及其优质烃源岩的发育模式

马小祥<sup>1</sup>, 姚素平<sup>1\*</sup>, 张柏林<sup>1</sup>, 张云献<sup>2</sup>, 彭君<sup>2</sup>

1. 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 中国石化 中原油田分公司, 濮阳 457001

**摘要:** 通过分析东濮凹陷古近系沙河街组烃源岩样品的主微量元素含量, 研究了东濮凹陷沙河街组优质烃源岩形成时的古氧化还原条件、古生产力水平及古水体的局限性, 探讨了沙河街组沙三段优质烃源岩的发育模式。研究表明, 东濮凹陷的北部沙三段优质烃源岩发育属于“深水窄盆水体分层沉积”模式。水体主要是咸水—超咸水, 水体局限性较强, 深度较深形成了稳定的盐度分层, 从而造成底层水处于稳定的缺氧条件, 有利于有机质的保存。根据主微量元素分析及古生产力的还原, 沙三段沉积时水体表层富氧, 发育大量有机质, 生物死亡后有机质发生絮凝, 在氧化还原界面吸附于铁锰氧化物的表面, 沉降到底部, 底部水体缺氧到还原的性质, 适合保存有机质。东濮凹陷南部沙三段优质烃源岩发育属于“浅水广盆缺氧沉积”模式。湖泊水体为淡水, 湖水局限性很弱, 属于开阔水域, 由于地表河流及洪水带来大量营养物质, 表层水体古生产力较高, 缺乏缺氧的保存条件, 有机质生化阶段消耗较多, 但是局部也可以发育弱还原水体, 进而形成优质烃源岩。

**关键词:** 东濮凹陷; 古近系; 烃源岩; 氧化还原; 古生产力; 保存条件; 发育模式

中图分类号: P618.13

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2019) 06-801-12

## Redox Conditions of Paleogene Paleolake and Development Models of High-quality Source Rocks in the Dongpu Sag, Bohai Bay Basin

MA Xiaoxiang<sup>1</sup>, YAO Suping<sup>1\*</sup>, ZHANG Bolin<sup>1</sup>, ZHANG Yunxian<sup>2</sup>, PENG Jun<sup>2</sup>

1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. Zhongyuan Oilfield Branch Company, SINOPEC, Puyang 457001, China

**Abstract:** Based on the analysis of major and trace elements in source rock samples of the Paleogene Shahejie Formation in the Dongpu sag, the paleoredox conditions, paleoproductivity level and limitations of paleo-water body during the formation of high-quality source rock of the Shahejie Formation in the Dongpu sag were studied, and the development model of high-quality source rock of Shahejie Formation was discussed. The results show that the development of high-quality source rocks in the third member of Shahejie Formation in the north of Dongpu sag belongs to the model of “stratified sedimentation of deep-water narrow basin water body”. The water body is mainly brackish-super-brackish water, which has strong limitations and deep salinity stratification, which results in stable anoxic conditions of bottom water and is conducive to the preservation of organic matter. According to the analysis of major and trace elements and the reduction of paleoproductivity, the surface layer of Sha 3 member is rich in oxygen, and a large amount of organic matter is

收稿日期: 2019-10-12; 修回日期: 2019-11-12

基金项目: “十三五” 国家科技重大专项 “东濮凹陷油气富集规律与增储领域” (2016ZX05006-004) 资助

作者简介: 马小祥, 男, 1993年生, 硕士, 从事有机地球化学研究; E-mail: xiaoxiang7337@163.com

\*通讯作者: 姚素平, 1965年生, 博士, 教授, 从事有机地球化学研究; E-mail: spyao@nju.edu.cn

developed. After biological death, organic matter flocculates, adsorbs on the surface of ferromanganese oxide at the redox interface, and settles to the bottom, and the bottom water is anoxic to reductive, which is suitable for preserving organic properties. The development of high-quality source rocks in the third member of Shahejie Formation in the south of Dongpu sag belongs to the model of "shallow wide basin and basin anoxic deposition". The lake water body is fresh water, and its limitation is very weak. It belongs to open water area. Because surface rivers and floods bring a lot of nutrients, surface water body has high paleoproductivity, lacking of oxygen-deficient preservation conditions, and consumes more organic matter in biochemical stage. However, weak reducing water body can also be developed locally, thus forming high-quality hydrocarbon source rocks.

**Key words:** Dongpu sag; Paleogene; source rocks; redox; paleoproductivity; preservation conditions; development model

**Corresponding author:** YAO Suping, Professor; E-mail: spyao@nju.edu.cn

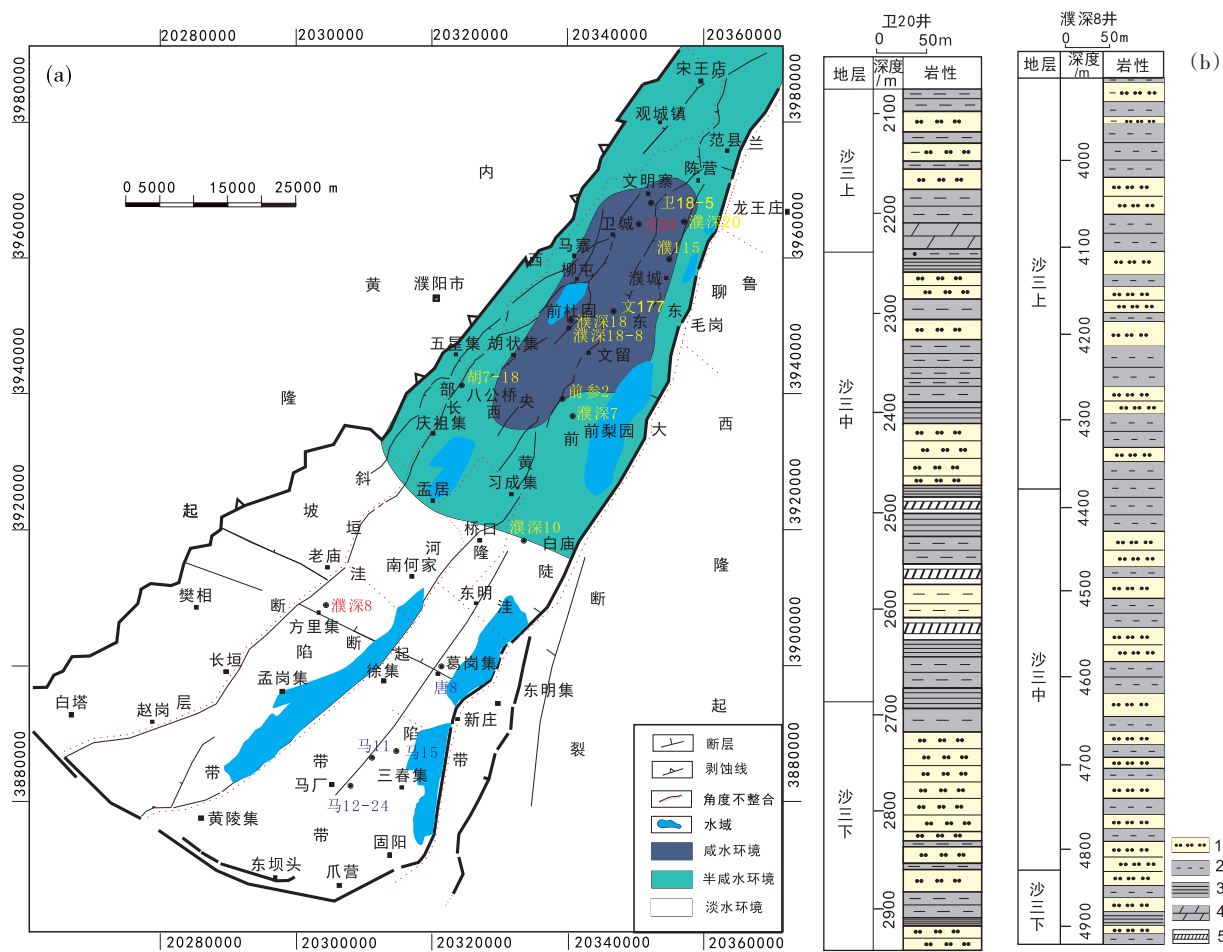
目前对优质烃源岩发育模式的研究还有很多没有解决的问题,东濮凹陷盐岩历来有“深水成盐”和“浅水成盐”两种学说(陈发亮等,2000;金强等,1985;苏慧等,2006)。“深水成盐”模式是依据“分层卤水结构”的观念,如盐岩与暗色泥页岩伴生,其间夹有水平层理的泥岩或页岩认为东濮凹陷在沙三段沉积时期水体深,整体的水柱上部盐度非常小,非常适合生物生长;水柱的中部水体逐渐变咸,可以为生物的生长发育提供盐分;水柱的底部水体咸化程度很高,石盐晶体析出,有利于有机质保存。“浅水成盐”模式依据是沙三段盐岩岩心中发现有浅水和暴露的沉积特征,如多处的红色泥岩等浅水氧化标志;冲刷面、泥裂、波痕和交错层理等浅水沉积特征。不同的氧化还原条件代表不同的沉积环境和不同的保存条件,好的保存条件可以使得有机质富集后并成功保存下来。高有机质生产力可以形成于很多沉积环境,但是有机质要保存下来并形成富有有机质沉积岩则需要一定的条件,一般水底缺氧环境有利于有机质的保存。烃源岩的生烃潜力主要取决于沉积环境的氧化还原程度,在沉积阶段和成岩早期阶段若为氧化环境则有机碳含量就低,反之则有机碳含量高。古生产力也是优质烃源岩发育的重要因素,Calvert等(1987)和张水昌等(2005)认为原始生产力是优质烃源岩发育最重要的因素,原始生产力高不仅有利于增加烃源岩的有机碳含量,而且过剩的有机质的氧化作用会造成水底缺氧,有利于有机质的保存。东濮凹陷古近系沙河街组的烃源岩发育的模式存在高生产力模式和保存模式的争议,本文通过TOC(总有机碳含量)、主微量元素分析,研究了东濮凹陷沙河街组沉积时期古湖盆的氧化还原条件、原始生产力水平及水体的局限性特征,进而探讨

东濮凹陷古近系沙河街组优质烃源岩的发育模式。

## 1 地质背景

东濮凹陷是渤海湾含油气盆地的一个次级构造单元,位于渤海湾盆地西南端,是一个呈北北东向延伸的、具有多沉积韵律的新生代含盐盆地。东濮凹陷东侧以兰聊断裂为界与鲁西隆起为邻,西侧以长垣断裂为界与内黄隆起相接,南以封丘北断层和垌阳断层与兰考凸起相邻,北以马陵断层为界与莘县凹陷相望。在构造格局上具明显的“东西分带、南北分块”的特征,受北北东向的断层控制,形成“两洼一隆一陡一斜坡”的构造格局(陈发亮等,2000,2006)。(图1)。研究表明:东濮凹陷北部为咸水沉积,南部为淡水—微咸水沉积(图1)。北部咸水区沙三上段上部主要为泥岩与砂泥岩互层,其中发育很厚的砂岩岩层,沙三上段底部发育石灰岩与白云岩。沙三中段以泥岩与砂泥岩互层,但是发育大量的盐层。沙三下段主要为泥岩与砂泥岩互层。淡水区沙三上段以砂泥岩为主;沙三中段主要为粉砂岩与泥岩互层为主;沙三下段以粉砂岩与泥岩沉积为主。

研究区北部咸水区沉积以泥岩、砂泥岩与盐层互层为主(图1,图2a),特别是在研究区盐岩上下皆为薄层—极薄纹层状分布的页岩,纹层状的结构显示咸水区水体稳定且深度较大,如图2a的岩心样品采自北部咸水区卫18-5井沙三下段,岩性为灰黑色页岩,页岩的纹层沉积于静水环境中,为半深水与深水区环境特征沉积。在显微镜下也可见咸水区烃源岩样品有机质纹层或微藻类勃发形成的富有机质纹层和粘土矿物纹层交互沉积特征,如图2c的样品采自北部咸水区沙三上段,岩性为褐色油页岩,显微镜下呈现纹层状结



1, 砂岩(sandstone); 2, 泥岩(mudstone); 3, 页岩(shale); 4, 白云岩(dolomite); 5, 岩盐(halite); 图1b为咸水区卫20井柱状图和淡水区濮深8井柱状图

图1 东濮凹陷古近系沉积环境示意图(修改自陈发亮等, 2000)

Fig. 1 Diagram of Paleogene sedimentary environment in Dongpu sag

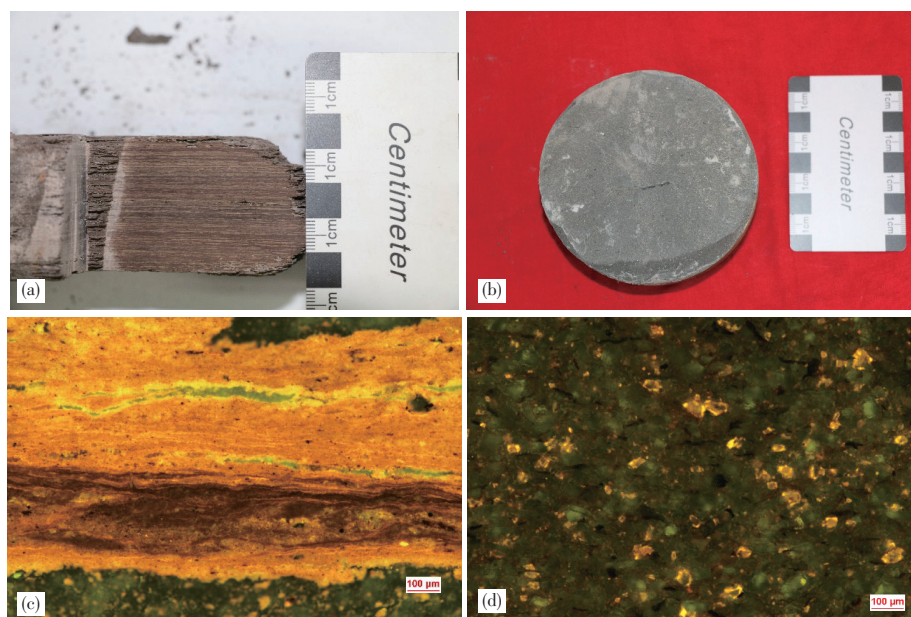


图2 东濮凹陷古近系沙河街组泥页岩

Fig. 2 Shales of Paleogene Shahejie Formation in Dongpu sag



构,纹层为碳酸盐与泥岩互层,泥岩中含有丰富的有机质;根据水体局限性分析(图3),咸水区水体局限性较高,水体较深,水体稳定且分层的水体。淡水区以砂泥岩沉积为主,水体扰动较为明显,如图2b的岩心样品采自淡水区沙三上段,岩性为浅灰色泥质粉砂岩,层面可见高等植物碎屑分布,为浅水活跃性高的环境特征沉积。在显微镜下可见淡水区烃源岩样品中有机质呈分散状分布于泥岩中,如图2d的样品采自南部淡水区沙三中段,岩性为浅灰色泥岩,显微镜下鉴定可见丰富的有机质分散在块状泥页岩中,这与咸水区有机质呈纹层状集中分布有明显差异。淡水区整体呈现浅水、水体活跃度高,局限性弱的水体环境。烃源岩的宏观和显微结构表明咸水区和淡水区有机质赋存的差异,咸水区样品有机质成层状分布,淡水区的有机质则表现为分散的有机质颗粒赋存于块状泥岩中。

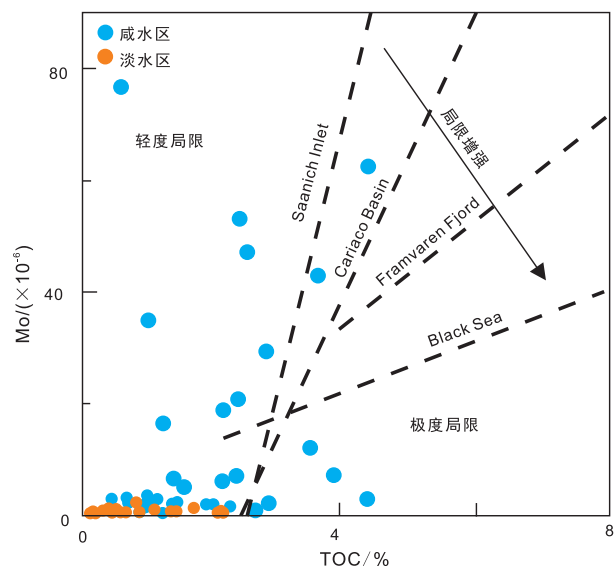
## 2 样品与方法

### 2.1 实验样品

本次实验选取东濮凹陷沙河街组整体平面上28口井的泥岩与页岩样品(表1)。

### 2.2 ICP-MS测量岩石微量元素

用HF+HNO<sub>3</sub>,密封溶解样品、以USGS标准岩



Saanich Inlet: 加拿大萨尼奇海湾; Cariaco Basin: 委内瑞拉中北部卡里亚科盆地; Framvaren Fjord: 挪威弗拉姆瓦伦峡湾; Black Sea: 黑海

图3 Mo/TOC比共变反应水体环境局限度(修改自Harry,2008)

Fig. 3 Co-variation of Mo/TOC ratio the limitation of water environment

表1 实验样品及岩性

Table 1 Experimental samples and lithology

区位	地层层位	井号	岩性
北部咸水区	沙三上段	文33-105井、濮深18-1井	泥岩、砂岩
	沙三中段	濮115井、卫20井、文177井、卫79-13井、濮深7井	泥岩、页岩、盐层
	沙三下段	濮深7井、濮6-33井、濮63井、文248井、前参2井	泥岩、砂岩
南部淡水区	沙三上段	马15井	泥岩、砂岩
	沙三中段	马11-16井、马15井、濮深8井、马11-7井、徐14-14井、唐8井、徐10井	泥岩、砂岩
	沙三下段	马11-16井、濮深8井、马15井、马11-7井	泥岩、页岩

石样品BCR-1作参考标准、外加质量监控样品,测定岩石样品中微量元素的ICP-MS分析。用该方法对USUG和AGSO的标准岩石样品中40余种微量元素进行测定,结果表明,绝大多数元素的分析结果与推荐值偏差在5%以内。

将选取的岩石样品磨成200目的粉末,90℃干燥24h以上,称取50mg岩石粉末样品于10mL特氟龙密封熔样罐中。加二次蒸馏的氢氟酸进行溶解,置于130℃电热板上进行加热,直至蒸干成湿盐状。再次加入1mL氢氟酸、1.5mL硝酸,密封,放进钢套,放入恒温150℃烘箱72小时。再次取出,放置在电热板上设置130℃,直至蒸干,加入1mL的硝酸,直到蒸干,再加入1.5mL硝酸直到蒸干,加入1mL硝酸,2mL纯化水,密封,放入钢套,然后放入恒温130℃烘箱12小时,冷却后,移入10%硝酸溶液浸泡过的离心管中,加入1mL的Rh溶液,加入纯化水到50mL。待测。所用试剂均为市售高纯试剂、水为电阻率达18.2MΩ·cm的纯化水;塑料器皿或特氟龙器皿使用前均在10%硝酸溶液中充分浸泡,纯水洗净,备用。

用高温电热板高压密封溶样优于烘箱效果,样品置于电热板上,密封溶样器底部温度较高,有利于样品分解,室温环境可防止溶样罐变形泄漏,确保高压密封。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氧化还原条件

氧化还原敏感金属(Redox Sensitive Trace Metals, RSM)通常是一些拥有特殊化学行为的金

属元素, 它们在不同的氧化还原条件的沉积环境中具有不同的价态, 导致这类元素的地球化学行为为差异明显。RSM 在氧化条件的水体中化学性质很保守, 而在缺氧水体中还原活化并向沉积物中转移 (Tribovillard et al., 2006; Algeo and Rowe, 2012)。

Mo 和 U 元素在氧化环境中以高价态的氧化形式出现, 均具可溶性的特征, 它们的化学性质保守, 很少与其他元素相结合。但是在缺氧—还原条件下则可以活化, 转化为低价态, 可与其他元素或有机质发生络合, 形成不溶于水的化合物而沉淀 (Tribovillard et al., 2006; Algeo and Tribovillard, 2009)。U 往往在三价铁离子  $\text{Fe}^{3+}$ —二价铁离子  $\text{Fe}^{2+}$  的还原界面上被获取, 因此 U 所发生的沉淀时间较早。U 在沉积物中的富集浓度只取决于沉积环境的缺氧条件, 而 Mo 仅在沉积水体中存在  $\text{H}_2\text{S}$  的情况下才能够被沉积物所捕获, 另外一种状况是当沉积物中存在硫化孔隙水时, 它也可以被沉积物所捕获 (Glass et al., 2013)。在水体氧化还原界面发生较大波动的地区, 硫化沉积物中的 Mo 有可能被再活化, 发生转移, 使得最终沉积物与沉积岩中的沉积记录中 Mo 浓度下降 (Helz et al., 1996; Glass et al., 2013)。此外, Mo 向沉积物的转移还可以被颗粒传输机制所加速, 导致富集度增大。Mo 和 U 因为具有相近的化学性质, 在缺氧—硫化的沉积物中具有明显较高的富集度, 且往往共生出现, 由于它们所具有的不同化学行为和捕获机制, 就有可能用于进一步区分不同的底层海水缺氧—硫化条件 (Algeo and Tribovillard, 2009; Algeo and Rowe, 2012; Piper and Calvert, 2009; Tribovillard et al., 2006)。

根据东濮凹陷不同古地理分区综合钻井的数据研究发现, 咸水区在沙河街组沙三段沉积时, Mo 含量值均大于  $2 \mu\text{g/g}$ , 指示缺氧的沉积水体; Mo 含量值均小于  $2 \mu\text{g/g}$ , 指示较为氧化的沉积水体 (汤冬杰等, 2015), 由表 2 可知, 咸水区 Mo 含量在沙河街组沙三段不同层位有不同的平均含

量, 沙三上平均值为  $10.38 \mu\text{g/g}$ , 沙三中平均值为  $6.42 \mu\text{g/g}$ , 沙三下平均值为  $14.89 \mu\text{g/g}$ 。Mo 含量在沙三段中分布是不均匀的, 含量差异非常大, 指示水体不同时期氧化还原条件变化较大。淡水区 Mo 含量在沙河街组沉积阶段, 沙三上平均值为  $0.26 \mu\text{g/g}$ , 沙三中平均值为  $1.17 \mu\text{g/g}$ , 沙三下为  $0.61 \mu\text{g/g}$ , 均具有小于  $2 \mu\text{g/g}$  的 Mo 含量临界值, 指示氧化的沉积水体。从 Mo 含量的变化特征看, 自咸水区至淡水区, 沙河街组沉积时期的 Mo 含量值均由大变小, 显示水体的含氧程度逐渐升高的分布特征。

根据综合指标确定 U 含量值大于  $3 \mu\text{g/g}$ , 指示缺氧的沉积水体, U 含量值小于  $3 \mu\text{g/g}$ , 指示含氧环境 (Algeo and Lyons, 2006; 汤冬杰等, 2015)。咸水区在沙河街组沙三段沉积时, 由表 2 可知, U 元素含量在沙三上平均值为  $3.89 \mu\text{g/g}$ , 沙三中平均值为  $2.66 \mu\text{g/g}$ , 沙三下平均值为  $4.00 \mu\text{g/g}$ , 具有较大的 U 含量值, 在沙三上和沙三下都大于  $3 \mu\text{g/g}$  的临界值, 指示缺氧—还原的沉积水体。淡水区在沙三中沉积阶段, U 含量在沙三上平均值为  $1.60 \mu\text{g/g}$ , 沙三中平均值为  $4.34 \mu\text{g/g}$ , 沙三下平均值为  $2.74 \mu\text{g/g}$ 。沙三中 U 元素含量平均值大于  $3 \mu\text{g/g}$  的临界值, 指示缺氧的沉积水体, 而在沙三上、沙三下沉积阶段则具有小于  $3 \mu\text{g/g}$  临界值的 U 含量值, 指示较为氧化的沉积水体。U 含量指示在沙三沉积阶段呈现自咸水区至淡水区水体的含氧程度呈现逐渐升高的特征 (表 2)。

为了准确评估 U 和 Mo 元素相对于平均海相页岩的富集程度, 本次研究运用富集系数 ( $X_{\text{EF}}$  元素) 这一概念 (Algeo and Lyons, 2006)。某一元素的富集系数 ( $X_{\text{EF}}$  元素) 利用公式 (1) 进行计算。

$$X_{\text{EF}} \text{元素} = (\text{X 元素}/\text{Al})_{\text{样品}}/(\text{X 元素}/\text{Al})_{\text{PAAS}} \quad (1)$$
式中: X 元素和 Al 代表了样品中的某一元素和 Al 的含量。样品用 PAAS (后太古宙澳大利亚页岩) 进行标准化。Al 标准化通常用来减少碳酸盐等对沉积物不同稀释程度的影响。如果  $X_{\text{EF}}$  元素  $> 1$  则表示该元素相对于平均海相页岩富集, 反之则亏损。

Mo—U 共变作为古沉积环境氧化还原条件分析的重要指标已具有普遍共识。Algeo 和 Tribovillard (2009) 依据现代缺氧盆地研究结果, 建立对数图解分析的方法, 对缺氧沉积进行有效分析, 颗粒传输主要分布在 Mo/U 比值超过 2 的区域, 表示强

表 2 咸淡水区 Mo、U 不同地层平均值

Table 2 Average values of Mo and U in different strata in brackish water area

地层	咸水区 Mo	淡水区 Mo	咸水区 U	淡水区 U
沙三上	10.38	0.26	3.89	1.60
沙三中	6.42	1.17	2.66	4.34
沙三下	14.89	0.61	4.00	2.74

缺氧并有颗粒传输的特征。 $Mo_{EF}-U_{EF}$ 交会图可以反映沉积盆地的氧化还原强度。图4是本次分析的样品在 $Mo_{EF}$ 与 $U_{EF}$ 交汇图上的分布。从图4可以看出,整体上东濮凹陷沙河街组烃源岩沉积时的氧化还原条件变化较大,其中咸水区从氧化到缺氧均有分布,但缺氧程度仍未达到硫化条件,整体分布较为分散,其中有很大一部分样品 $Mo_{EF}-U_{EF}$ 比值大于海水的比值,到达了缺氧条件甚至达到了颗粒传输的强缺氧环境。淡水区的样品主要分布在氧化到厌氧区域,未能达到缺氧程度。因此,咸水区相对淡水区具有更加还原的水体条件,并具有强缺氧还原—氧化的波动变化特征;而淡水区则具有更加氧化的水体条件,具有氧化—弱还原厌氧的变化特征。

### 3.2 古生产力

许多微量元素是以溶解态或吸附态存在于湖水中,这些元素由于生物作用和物理化学作用使得保存在沉积物中。生物作用富集的元素主要是作为浮游生物必不可少的生命元素随着生物死亡一起沉降到沉积物中的。物理化学作用则是元素吸附在已经死亡的生物与残骸的表面,从而共同沉降到沉积物中。即使在元素沉积过程中需要发生复杂的生物、物理、化学过程,但部分元素在沉积物中的沉积通量仍被认为与表层的生产力密切相关(Ragueneau et al., 2000; Zhang et al., 2007)。由于湖底沉积物中的元素有陆源成因和生物成因,只有生物成因的才可以对反演古生产力有贡献(Tribouillard, 2006)。铝硅酸盐矿物作为地壳主

要组分,主要分布在矿物中,在成岩过程中不易流失,所以Al常用来表示陆源输入(Brumsack et al., 2006; 任景玲等, 2005)。本次研究采用X/Al的比值来消除陆源碎屑供给所带来的影响,来进一步运用各指标来评价古生产力水平。

#### (1) TOC

由于有机碳含量是最直接的初级生产力指标,尽管它可能受到保存及稀释等因素的影响,但仍被许多学者用来重建古代及现代海洋或湖泊的初级生产力(Algeo et al., 2013; )。

根据东濮凹陷不同古地理区综合钻井的数据研究发现,从图5和表3中可以看出沙三段沉积时,TOC值大于0.5%,指示较高的古生产力条件;TOC值小于0.5%,指示较低的古生产力条件(Algeo et al., 2013)。咸水区域内,沙河街组烃源岩TOC含量自下而上总体上呈现了低—高—低的变化特征,最高可达3.6%,最低为0.25%,其中咸水区TOC值在沙三上段平均值为0.76%;在沙三中段平均值为1.14%;在沙三下段平均值为0.76%;咸水区整个沙三段的TOC平均值都大于0.5%,指示咸水区有较高的古生产力。淡水区域内,沙三段沉积阶段TOC值最高为1.05%,最低仅0.0908%,其中在沙三上段平均值为0.182%;在沙三中段平均值为0.33%;在沙三下段平均值为0.64%。淡水区沙三段整体上古生产力较低,其中沙三上段最低,沙三中段中等,沙三下段较高。淡水区沙河街组烃源岩TOC含量自下而上呈现高—低的变化趋势。从TOC值的分布看,咸水区的TOC值总体上远大于淡水区的TOC值,表明咸水区的古生产力要明显高于淡水区。

#### (2) P

初级生产力还受光层的营养元素控制(Morel and Price, 2003)。P元素因为没有气相状态,所以湖泊中P元素的主要获取途径是通过河流和风的带入。P元素在地壳的平均含量是0.01%,但是在一些特别的水体沉积物或沉积岩中的P元素浓度可以富集到很高的水平。

从图5可以看出,咸水区在沙三段沉积时,P/Al值远大于平均上地壳值,其中最高值为1.99,最低为0.19。其中沙三上段平均值为0.33;沙三中段平均值为0.52;沙三下段平均值为0.31,均指示了较高的古生产力条件。淡水区P/Al整体比较

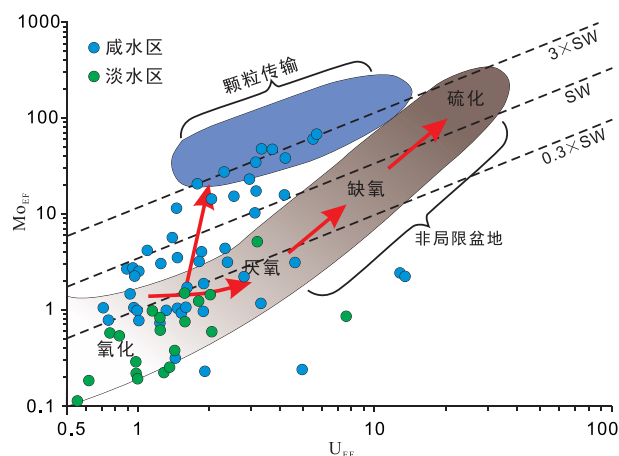


图4 东濮凹陷古近系样品 $Mo_{EF}$ 与 $U_{EF}$ 交汇图  
Fig. 4 Intersection of  $Mo_{EF}$  and  $U_{EF}$  of Paleogene samples in Dongpu sag



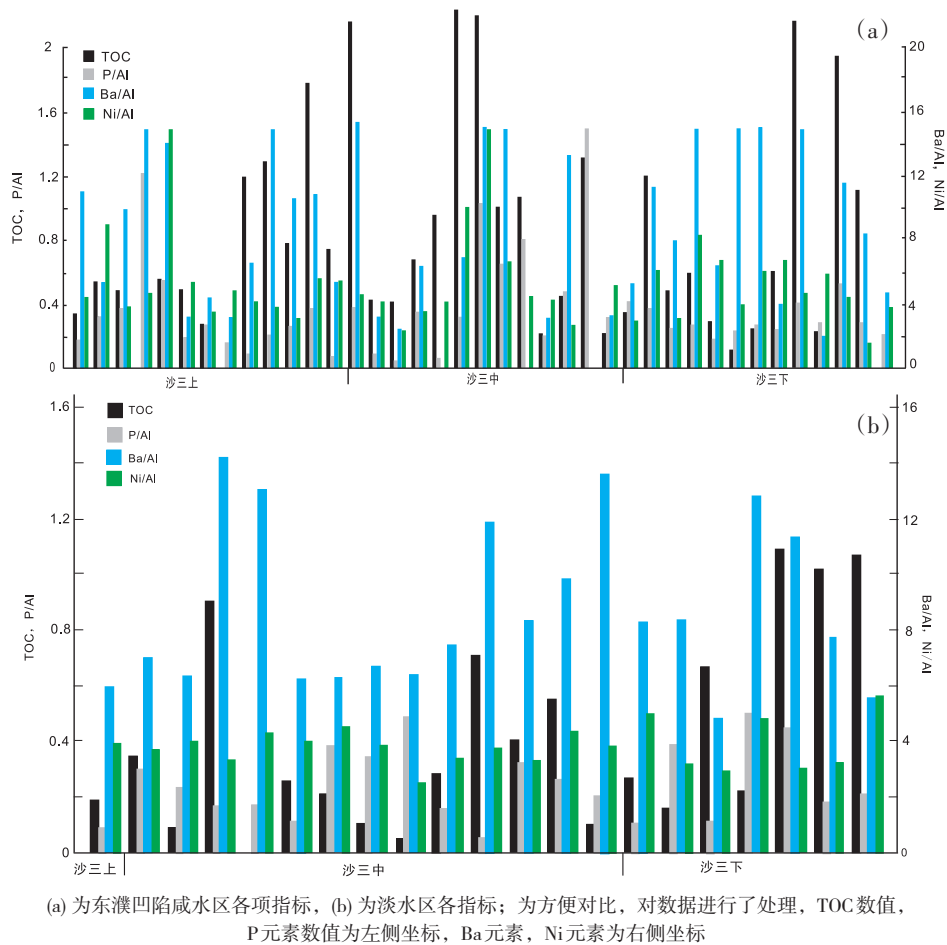


图5 东濮凹陷古近系古生产力指标对比图

Fig. 5 Contrast diagram of Paleogene paleoproductivity indices in Dongpu sag

表3 古生产力各指标各层位平均值

Table 3 Average values of paleoproductivity indices at of different layers

地点	层位	TOC	Ni/Al	Ba/Al	P/Al
咸水区	沙三上	0.76	5.73	96.16	0.33
	沙三中	1.14	8.64	132.14	0.52
	沙三下	0.76	4.98	119.73	0.31
淡水区	沙三上	0.182	3.89	59.10	0.05
	沙三中	0.33	3.73	90.14	0.25
	沙三下	0.64	3.97	83.79	0.28

低,最高仅为0.50,最低为0.05,在沙三上段平均值为0.05,在沙三中段平均值为0.25,在沙三下段平均值为0.28。从P/Al比值看,淡水区在沙三中、沙三下段也具有较大的P/Al值,但波动较大,整体上指示较高的古生产力的特征,而在沙三上沉积阶段则具有较低的P/Al值,仅略高于平均上地壳,指示了相对较低古生产力的特征。

### (3) Ba

Ba是研究古生产力比较成熟的元素指标,Ba在海水中的滞留时间比较长,保存情况较好(可以高达30%;田正隆等,2004)。地层中Ba元素的丰度一定程度上可以反映沉积期的古生产力。在中国东部上地壳Ba元素平均含量为 $585 \times 10^{-6}$ ,Al元素在中国东部上地壳含量为 $12.60 \times 10^{-6}$ ,Ba/Al比值为46.43(迟清华和鄢明才,2005)。

据东濮凹陷不同古地理区综合钻井的数据研究发现,从图5和表3可以看出咸水区在沙三段沉积时,Ba/Al值平均值均远大于中国东部平均上地壳值,最高值为291.95,最低值为20.02。Ba/Al值在沙三上段平均值为96.16,沙三中段平均值为132.14,沙三下段为119.73,指示较高的古生产力条件。淡水区Ba/Al值在沙三段最高值为126.85,最低值为48.20。在沙三上段平均值为59.10,沙三

中段平均值为90.14,沙三下段平均值为83.79,和咸水区域相比,淡水区的Ba/Al值相对较低,但也大于中国东部泥质岩平均上地壳值,表明具备一定的古生产力条件。

#### (4) Ni

Ni在氧化水体中主要以有机金属配位体的形式存在,少数为二价离子( $\text{Ni}^{2+}$ ),随着有机质的沉降到达水底(Algeo and Maynard, 2004)。此外,它们也可以吸附在Fe、Mn氢氧化物上沉降到水底。在水底随着有机质分解或(和)Fe、Mn氢氧化物的解吸附作用,它们会释放到孔隙水中,在还原条件下会形成各自的硫化物而沉积下来(Huertadiaz and Morse, 1992; Welle et al., 2010)。Ni在上地壳平均含量为 $47 \times 10^{-6}$ , Al取上地壳平均值 $9.4 \times 10^{-6}$ ,可以得到Ni/Al上地壳平均值为5(任景玲等, 2005)。

从图5及表3可以看出,咸水区在沙三段沉积时, Ni/Al比值最高值为20.50,最低值为1.59。Ni/Al在沙三上段平均值为5.73,在沙三中平均值为8.64,在沙三下平均值为4.98。咸水区在沙三下沉积时, Ni/Al值均略低于平均上地壳值5,指示较低的古生产力条件;而在沙三上及沙三中沉积时, Ni/Al值均高于平均上地壳值,指示相对较高的古生产力条件。淡水区在沙三段沉积时Ni/Al的最高值为5.65,最低值为2.40。淡水区Ni/Al在沙三上段平均值为3.89;在沙三中段平均值为3.73;在沙三下段平均值为3.97。淡水区在沙三段沉积阶段则具有较低的Ni/Al值,且略低于平均上地壳,指示古生产力低。在沙三沉积阶段,古生产力的变化呈现空间上的变化规律,即自咸水区至淡水区, Ni/Al值均由大变小,表明生产力逐渐降低的分布特征。

由上述指标的分析来看,多个指标互相进行验证可以更好的还原古生产力水平。元素的迁移富集规律由元素本身的物理化学性质决定,同时受地质环境的影响,因此多个元素综合使用,在一定程度上可以消除单个元素受地质环境因素的影响。由上述各指标与TOC之间的相关关系可见(图6), Ni/Al、P/Al及Ba/Al与TOC均具有很好的正线性相关关系,其相关性系数都大于统计要求的显著相关性0.5,表明这三个指标均可用来进一步指示古生产力的变化趋势及估算古生产力的值。

根据TOC、Ni/Al、P/Al及Ba/Al值的综合分析

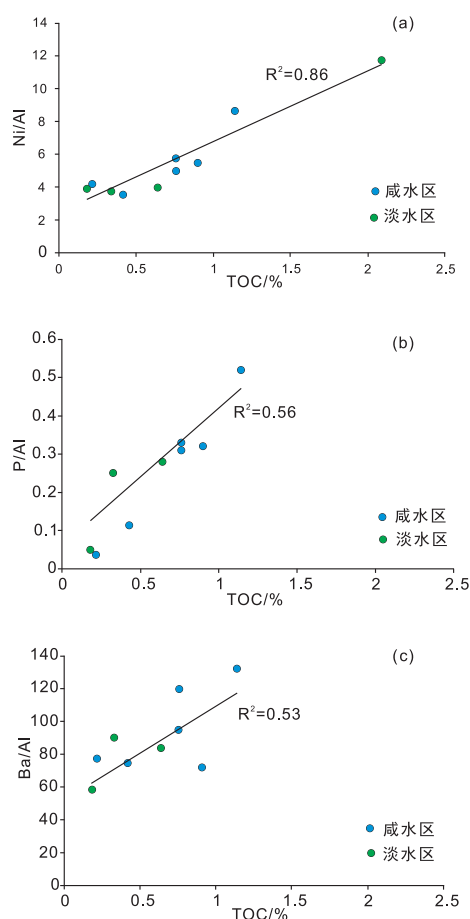


图6 东濮凹陷古近系咸水区—淡水区各指标与TOC交汇图  
Fig. 6 Intersection diagrams of indices and TOC of Paleogene saltwater-freshwater area in Dongpu sag

表明:咸水区具有相对更大的TOC、Ni/Al、P/Al及Ba/Al值,表明其具有更大的古生产力值,其中咸水区沙三中、上段表现为中等古生产力水平,沙三下段则表现为较高的古生产力水平。而淡水区则呈现相对低的TOC、Ni/Al、P/Al及Ba/Al值,指示相对较低的古生产力。其中淡水区在沙三上、下段古生产力水平较差,沙三中则具有中等古生产力水平。整体而言,自咸水区至淡水区,古生产力具有波动降低的趋势。

### 3.3 盆地水体局限程度讨论

对缺氧海洋淤积盆地(黑海,弗拉姆瓦伦峡湾,卡里亚科盆地和萨尼奇湾)的综合研究表明TOC所代表的有机质积累程度与特定盆地的Mo含量之间的密切关系(Algeo and Lyons, 2006; Rowe et al., 2008)。在四个现代缺氧盆地中,较开放的加拿大萨尼奇海湾, Mo/TOC 比为0~45;在局限程度较轻的委内瑞拉中北部卡里亚科盆地 Mo/TOC



比为 0~25; 在半局限较强的挪威弗拉姆瓦伦峡湾 Mo/TOC 为 0~9; 而在强烈局限的黑海 Mo/TOC 变为 0~4.5 (Algeo et al., 2006; Rowe et al., 2008; 汤冬杰等, 2015)。通过对研究区与其他四个地区样品的 Mo/TOC 元素指标对比研究, 显示研究区沙河街组沉积时期的古湖盆水体局限性程度与轻度局限的加拿大萨尼奇湾比较相似, 但要弱于其它三个缺氧盆地。其中北部咸水区也有部分样品分布水体局限性较强或极度局限的环境。淡水区样品投点基本分布在现代开放的环境, 局限性很低 (图 3)。水体局限性是探讨优质烃源岩发育模式的重要因素, 局限性强, 水体稳定, 容易出现水体分层现象 (熊国庆等, 2010; 李艳芳等, 2015)。由于研究区北部咸水区部分层段处于局限性较强甚至极度局限的环境, 因此, 北部咸水区极易出现盐度水体分层, 这对有机质保存将起到极大的促进作用。

### 3.4 优质烃源岩发育模式

咸化湖盆因水体的重力作用而发生分层现象, 高盐度水体因为密度较大位于水体底部, 密度较小的低盐度水体位于表层, 因为水体密度的不同导致沉积水体的氧化还原条件随着深度的变化发生相应变化 (金强等, 1985, 2006, 2008)。

根据东濮凹陷沙河街组烃源岩形成的构造和环境因素的差异性 (殷杰等, 2017), 结合微量元素揭示的古湖泊氧化还原条件及古生产力特征, 研究区沙河街组烃源岩主要有两种发育模式, 分别为北部深水窄盆咸化期水体分层烃源岩沉积模式以及南部浅水广盆洪水期深凹缺氧烃源岩沉积模式。

MnOOH 分别代表颗粒氧化锰, 形成絮凝核沉积到水底。Mn<sup>+2</sup>代表水体还原锰元素重新变成游离态; Mn 元素的循环是水体有机质富集过程中非常重要的一个环节。(Algeo et al., 2009)。

#### 3.4.1 深水窄盆咸化期水体分层烃源岩沉积模式

东濮凹陷北部沙三段沉积时期, 湖盆主要为咸水—半咸水 (图 7)。沙三段具有高的初级生产力, 主要为光合作用生成的有机质, 陆源有机质的输入对整套烃源岩有机质的贡献有限。优质烃源岩主要形成于超咸水—咸化的水体环境, 水体深度较大, 水体发生盐度分层。根据前人研究结果, 东濮凹陷咸水区古近系古湖泊水深可能超过 10 m (纪友亮等, 2005), 据古盐度推测水深 6 m 左右为盐跃层 (Warren, 2016)。从图 4 和表 3 可以看出, TOC 值在沙三上可以到 0.76, 沙三中可以达到 1.14, 沙三下可以达到 0.76, 根据 Ba/Al、P/Al、Ni/Al 综合比值可以看到咸水区古生产力水平较高。水体表层可能为富氧的淡水—微咸水环境, 其下有大量的营养盐的供给, 导致湖水表层有机质发育大量, 有机质死亡后发生絮沉作用, 在水深 6 m 左右的氧化还原界面或附着在铁锰氧化物表面, 随着铁锰氧化物一起沉淀到水深 6~9 m 盐跃层以下的水体硫化还原的底部, 或者有机质直接沉淀到底部。根据图 4 的 Mo<sub>EF</sub>-U<sub>EF</sub> 比值图可以看出咸水区水体主要为厌氧和缺氧的水体环境, 在沙三上平均值为 10.38 μg/g, 沙三中平均值为 6.42 μg/g, 沙三下平均值为 14.89 μg/g。远远大于 2 μg/g, 属于典型的厌氧—缺氧环境。U 元素含量在沙三上平均值为 3.89 μg/g, 沙三中平均值为 2.66 μg/g, 沙三下平均值为 4.00 μg/g, 具有较大的 U 含量值, 在沙三上和

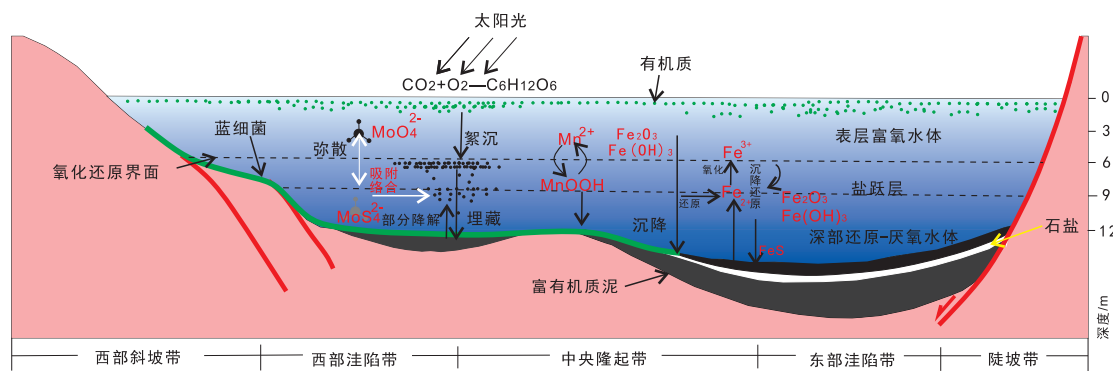


图 7 东濮凹陷古近纪沙河街组沙三段含盐段沉积环境及氧化还原模式图

Fig. 7 Sedimentary environment and redox model of salt-bearing of sha3 member of Shahejie Formation of Paleogene in Dongpu sag

沙三下都大于  $3\text{ }\mu\text{g/g}$  的临界值, 指示缺氧-还原的沉积水体。在有机质生长和沉积阶段, 水体中主要发生的生物及物理化学过程: (1) 湖水表层生物生长过程: 水体富营养的表层水体中的自养生物在太阳光的催化作用下发育大量有机物, 这些有机物可作为水生动物的营养原料, 也为藻类的生长提供一定的营养物质, 促进藻类的繁育。不过水体中很容易发育过量的有机质, 这些颗粒态和溶解态有机物存在时, 会严重影响太阳辐射, 减弱藻类的光合作用。大量有机物死亡后, 有机物的降解过程中消耗水中大量的氧气, 如果水体中溶氧不足, 则会造成嫌气环境, 致使还原性毒物的积累, 产生  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  等有害物质, 恶化水质, 影响生物的生长甚至造成大量的死亡 (刘诚刚等, 2010; 蔡进功等, 2019), 形成富有机质纹层, 并造成有机质沉积间断, 进而形成粘土矿物沉积纹层或碳酸盐沉积纹层, 氧气条件改善时再次形成藻类勃发的生长环境, 周而复始, 形成了富有机质的纹层状页岩。(2) 水柱中的生物化学过程: 以  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mo}$  为例,  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$  在水体中的状态是随着氧化还原条件的变换进行转化的一个循环过程,  $\text{Mo}$  元素是水体氧化还原变化的指标性元素。 $\text{Fe}$  在表层水体富氧层主要是以氧化物和氢氧化物的形式进入水体, 经过水深  $0\sim 6\text{ m}$  的表层富氧水体、水深  $6\sim 9\text{ m}$  的盐跃层、水深  $9\text{ m}$  以上的深部还原-厌氧水体, 最终沉降到水底。 $\text{Fe}$  在经过盐跃层和厌氧水体时, 其中一部分可以被还原成  $\text{Fe}^{2+}$  的状态, 其余的不溶性  $\text{Fe}^{3+}$  因为重力等因素影响直接沉淀到水体底部, 有一部分  $\text{Fe}^{2+}$  可以穿越水体被重新氧化成三价的状态。但是在缺氧的环境中  $\text{Fe}^{3+}$  再次被有机质溶解与还原, 部分的有机质被消耗掉, 从而完成  $\text{Fe}$  价态转化的一个循环 (Dale et al., 2012; 罗莎莎等, 2003)。 $\text{Mn}$  元素以游离态进入表层富氧水体, 在水深  $6\text{ m}$  附近的氧化还原界面, 进入盐跃层, 生成锰氢氧化物,  $\text{Mo}$  元素与  $\text{Mn}$  元素都在氧化还原界面发生, 而且反应是可逆的 (Algeo and Tribovillard, 2009)。 $\text{Mo}$  元素在水深  $0\sim 6\text{ m}$  的表层富氧水体中,  $\text{Mo}$  以钼酸盐 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 形式存在,  $\text{Mo}$  元素通过弥散作用进入盐跃层, 在缺氧条件下,  $\text{Mo}$  元素被还原, 若水体中存在游离的  $\text{H}_2\text{S}$ , 则  $\text{Mo}$  与之结合形成可反应的微粒硫代钼酸盐或  $\text{MoS}_3$  形式 (Neubert et al., 2007), 钼的硫代硫

酸盐可吸附(或络合)于腐殖质以及铁锰氢氧化物表面, 或掺入其内被沉积物捕获而沉淀 (Dhal et al., 2010)。盐跃层下的还原条件十分有利于机质的沉降和保存, 并使  $\text{Mo}$  元素也保存于沉积物中。

由此可见, 高生产力是这类烃源岩发育的主控因素, 同时由盐跃层形成的稳定分层水体下的缺氧环境为有机质保存创造了优越的条件。水体分层可以使石盐层在深部超盐度的卤水层沉积下来, 石盐沉积层也有利于有机质的保存。沉积中心有机质堆积及与石盐的互层, 高生物产率与缺氧环境的叠加, 导致北部咸水区沙河街组优质烃源岩的形成。

由于裂谷盆地的构造分割性, 一个凹陷又由若干没有明显隔栏的洼陷组成。湖盆咸化期水体较深的洼陷盐度大, 缺氧条件优越, 优质烃源岩发育; 水体较浅的洼陷盐度小, 缺氧程度变小, 烃源岩有机质丰度降低。同时, 由于裂谷盆地碎屑物质的近源性, 季节性的洪水可以将大量碎屑物带入盆内, 甚至形成浊流, 导致湖盆水体淡化, 水体盐度分层结构破坏, 湖盆深处缺氧环境消失, 沉积事件性的砂泥岩或浊流形成了东濮凹陷古近系纵向上的咸化湖盆沉积(以优质烃源岩为主)与淡化砂泥岩互层的沉积现象。

#### 3.4.2 浅水广盆洪水期深凹缺氧沉积模式

东濮凹陷南部沙三段沉积时期, 凹陷内广泛发育以滨浅湖为主的沉积, 局部较深为半深湖。表层水体富含氧气, 自养生物的光合作用制造了大量有机质。当雨季来临时, 河流注入量大于蒸发量, 湖平面上升, 湖盆范围扩大, 河流带来大量的营养物质, 进一步放大了这种表层水体的富营养化的循环过程, 从而造成藻类的勃发 (李真等, 2010)。此外, 由于河流作用产生大量陆源有机质的输入, 进一步扩大了沉积有机质的来源, 这些陆源腐殖质更易于铁锰氧化物及微粒有机质的吸附, 是很重要的沉积有机质源的补充和光合作用产生的有机质沉降的原因之一 (图8)。从图5可以看到, 淡水区域内, 沙三段沉积阶段  $\text{TOC}$  值最高为  $1.05\%$ , 最低仅  $0.0908\%$ , 从表3中得到淡水区  $\text{TOC}$  值在沙三上段平均值为  $0.182\%$ ; 在沙三中段平均值为  $0.33\%$ ; 在沙三下段平均值为  $0.64\%$ , 根据  $\text{Ba/Al}$ 、 $\text{P/Al}$ 、 $\text{Ni/Al}$  综合比值显示较低的古生产力水平, 但是局部较高可以达到

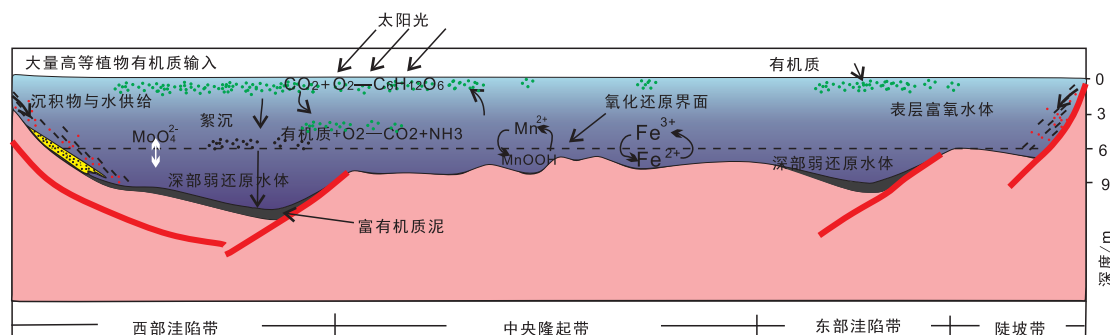


图8 东濮凹陷南部沙河街组沙三段烃源岩沉积环境及氧化还原模式图

Fig. 8 Sedimentary environment and redox model of source rocks of sha3 member of Shahejie Formation, southern Dongpu sag

1.05%，这些区域是生成优质烃源岩的主力。但是由于水体深度较浅，水体活跃，局限性弱，底部缺乏缺氧的保存条件，铁锰氧化物等沉积物质与氧气发生反应进行了分解，从固定的铁锰氧化物变成了游离态的 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 重新回到了表层水体。因为絮凝核的消耗和减少，底部沉积的有机质再次被氧化分解，同时水体氧含量高的情况下也可使水柱中死亡有机质在沉降过程中发生分解，生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NH}_3$ ，这种循环下有机质消耗较大，保存率较低。形成的烃源岩一般较差（图8）。根据图3的 $\text{Mo}_{\text{EF}}-\text{U}_{\text{EF}}$ 比值图可以看出淡水区水体主要为氧化和厌氧的水体环境，淡水区Mo含量在沙河街组沉积阶段，沙三上平均值为 $0.26 \mu\text{g/g}$ ，沙三中平均值为 $1.17 \mu\text{g/g}$ ，沙三下为 $0.61 \mu\text{g/g}$ ，均具有小于 $2 \mu\text{g/g}$ 的Mo含量临界值，指示氧化的沉积水体。淡水区在沙三中沉积阶段，U含量在沙三上平均值为 $1.60 \mu\text{g/g}$ ，沙三中平均值为 $4.34 \mu\text{g/g}$ ，沙三下平均值为 $2.74 \mu\text{g/g}$ 。沙三中U元素含量平均值大于 $3 \mu\text{g/g}$ 的临界值，指示缺氧的沉积水体，而在沙三上、沙三下沉积阶段则具有小于 $3 \mu\text{g/g}$ 临界值的U含量值，指示较为氧化的沉积水体。Mo元素在氧化水体中以钼酸盐（ $\text{MoO}_4^{2-}$ ）形式存在，但在缺氧条件下与硫化氢反应生成的微粒硫代钼酸盐，这个过程是可逆的。缺氧条件下生成的硫代钼酸盐吸附于铁锰氧化物和腐殖质表面，但是因为腐殖质及铁锰氧化物在氧化条件下进行了分解，及本身硫代钼酸盐在氧化条件下不够稳定，所以大部分硫代钼酸盐都氧化为游离的钼酸盐（ $\text{MoO}_4^{2-}$ ）形式（汤冬杰等，2015）。但在洪水期，湖平面上升，湖水深度总体加深，在广盆中一些凹陷地的深水区亦可形成缺氧环境条

件，使沉降到水底的有机质得以保存，局部地区也可形成优质烃源岩。

## 4 结论

(1) 东濮凹陷北部沙河街组沙三段沉积时期，整体水体局限性较强，水体缺氧条件好的保存条件，水体稳定，呈现明显的盐度分层现象。优质烃源岩发育的主要因素是高的古生产力和有利的保存条件，生产力主要是表层富营养水体发育大量有机质，保存条件得益于深度适当盐跃层及底部水体缺氧到还原的水体。

(2) 东濮凹陷南部沙河街组沙三段沉积时期，整体水域开阔，水体富氧，水体比较活跃。但是因为陆源碎屑的输入与局部地区可出现缺氧的底部水体状态。优质烃源岩发育的主要因素是高生产力，其次是部分地区缺氧水体利于保存有机质。高生产力主要来自表层富氧淡水生物的发育，还有部分河流及洪水的陆源碎屑的输入补给。

(3) 东濮凹陷古近系主要发育两种不同类型的烃源岩，分别为咸水区的富有机质纹层页岩和淡水区富有机质的块状泥岩，这两种烃源岩分别形成于深水窄盆咸化期水体分层烃源岩沉积模式和浅水广盆洪水期深凹缺氧烃源岩沉积模式。

## 参考文献(References):

- 蔡进功, 曾翔, 韦海伦, 等. 2019. 从水体到沉积物: 探寻有机质的沉积过程及其意义[J]. 古地理学报, 21(1): 49-66.
- 陈发亮, 韩福明, 刘忠亮, 等. 2006. 东濮凹陷湖盆陡坡带构造演化史恢复研究. 华东地质, 27(3): 188-194.
- 陈发亮, 李绪涛, 朱晖, 等. 2000. 东濮凹陷下第三系沙河街组层序地层划分及盐岩成因探讨[J]. 沉积学报, (3): 384-388.
- 迟清华, 鄢明才. 2005. 中国东部岩石地球化学图[M]. 地球化学, 34(2): 97-108.
- 李艳芳, 吕海刚, 张瑜, 等. 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识[J]. 地球化学, 44(2): 109-116.
- 李真, 黄民生, 何岩, 等. 2010. 铁和硫的形态转化与水体黑臭的关系[J]. 环境科学与技术, 33(S1): 1-3+7.
- 刘诚刚, 宁修仁, 郝镔, 等. 2010. 海洋浮游植物溶解有机碳释放研究进展[J]. 地球科学进展, 25(2): 123-132.
- 罗莎莎, 万国江, 黄荣贵. 2003. 云阳宗海沉积物—水界面铁、锰、硫的循环特征[J]. 城市环境与城市生态, (5): 75-77.
- 纪友亮, 冯建辉, 王声朗, 等. 2005. 东濮凹陷古近系沙河街组沙三段沉积期湖岸线的变化及岩相古地理特征[J]. 古地理学报, 7(2): 145-156.
- 金强, 黄醒汉. 1985. 东濮凹陷早第三纪盐湖成因的探讨——一种深水成因模式[J]. 华东石油学院学报(自然科学版), (1): 4-16.
- 金强, 朱光有. 2006. 中国中生代咸化湖盆烃源岩沉积的问题及相关进展[J]. 高校地质学报, 12(4): 483-492.
- 金强, 朱光有, 王娟. 2008. 咸化湖盆优质烃源岩的形成与分布[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 32(4): 19-23.
- 南京大学地质学系编. 1979. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 361-363
- 任景玲, 张经, 刘素美, 等. 2005. 以Al/Ti比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展[J]. 地球科学进展, 20(12): 1314-1320.
- 苏惠, 许化政, 张金川, 等. 2006. 东濮凹陷沙三段盐岩成因[J]. 石油勘探与开发, 33(5): 600-605.
- 汤冬杰, 史晓颖, 赵相宽, 等. 2015. Mo-U共变作为古沉积环境氧化还原条件分析的重要指标——进展、问题与展望[J]. 现代地质, (1): 1-13.
- 同济大学海洋地质系编. 1980. 海陆相地层辨认标志[M]. 北京: 科学出版社.
- 熊国庆, 江新胜, 伍皓. 2010. 用Mo-TOC相关性估算海相泥质烃源岩原始有机碳的一种新方法——以藏南白垩系海相泥岩、页岩为例[J]. 沉积与特提斯地质, 30(2): 66-72.
- 殷杰, 王权, 郝芳, 等. 2017. 渤海湾盆地饶阳凹陷沙一下亚段古湖泊环境与烃源岩发育模式[J]. 地球科学——中国地质大学学报, (7): 1209-1222.
- 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 2005. 中国海相烃源岩发育控制因素[J]. 地质前缘, 12(3): 39-48.
- Algeo T J and Lyons T W. 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions [J]. *Paleoceanography*, 21(1): PA1016.
- Algeo T J, Lyons T W, Blakey R C, et al. 2007. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 256(3-4): 204-230.
- Algeo T J and Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 206(3): 289-318.
- Algeo T J and Rowe H. 2012. Paleocceanographic applications of trace-metal concentration data [J]. *Chemical Geology*, 324-325: 6-18.
- Algeo T J and Tribouillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation [J]. *Chemical Geology*, 268(3): 211-225.
- Brumsack H J. 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 232(2-4): 344-361.
- Calvert S E. 1987. Oceanographic controls on the accumulation of OM in marine sediments [J]. *Geological Society of London Special Publications*, 26(1): 137-151.
- Dale A W, Meyers S R, Aguilera D R, et al. 2012. Controls on organic carbon and molybdenum accumulation in Cretaceous marine sediments from the Cenomanian-Turonian interval including Oceanic Anoxic Event 2 [J]. *Chemical Geology*, 324-325(none).
- Glass J B, Chappaz A, Eustis B, et al. 2013. Molybdenum geochemistry in a seasonally dysoxic Mo-limited lacustrine ecosystem [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 204-219.
- Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19): 3631-3642.
- Huerta-diaz M A and Morse J W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7): 2681-2702.
- Morel F M M and Price N M. 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans [J]. *Science (Washington D C)*, 300(5621): 944-947.
- Neubert N, Nägler T F and Böttcher M E. 2007. In situ Mo isotope fractionation in the water columns of Euxinic Basins [J]. *American Geophysical Union*.
- Piper D Z and Calvert S E. 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition [J]. *Earth Science Reviews*, 95(1): 63-96.
- Rowe H D, Loucks R G, Ruppel S C, et al. 2008. Mississippian Barnett Formation, Fort Worth Basin, Texas: Bulk geochemical inferences and Mo-TOC constraints on the severity of hydrographic restriction [J]. *Chemical Geology*, 257(1): 16-25.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 232(1-2): 12-32.
- Warren J K. 2016. *Evaporites: A Geological Compendium* [M]. Heidelberg: Springer Berlin.
- Marlies E W, Van Der Welle, Alfons J P, et al. 2007. Biogeochemical interactions between iron and sulphate in freshwater wetlands and their implications for interspecific competition between aquatic macrophytes [J]. *Freshwater Biology*, 52(3): 434-447.