

doi: 10.12029/gc20160415

张国涛, 彭中勤, 王传尚, 等. 贵州独山下二叠统梁山组地球化学特征及其沉积环境意义[J]. 中国地质, 2016, 43(4): 1291–1303.

Zhang Guotao, Peng Zhongqin, Wang Chuanshang, et al. Geochemical characteristics of the Lower Permian Liangshan Formation in Dushan area of Guizhou Province and their implications for the paleoenvironment[J]. Geology in China, 2016, 43(4): 1291–1303(in Chinese with English abstract).

贵州独山下二叠统梁山组地球化学特征 及其沉积环境意义

张国涛 彭中勤 王传尚 李志宏

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

摘要:通过贵州南部独山地区二叠纪梁山组黑色页岩稀土与微量元素含量及其指标分析,探讨梁山组地球化学特征与沉积环境之间的对应关系。结果表明:稀土元素总量(ΣREE)在 127.23×10^{-6} ~ 450.07×10^{-6} , 平均值 271.09×10^{-6} 明显大于北美页岩稀土总量;轻重稀土比值(LREE/HREE)在 7.66~15.67, 平均为 9.51, 轻稀土相对富集。 δCe 与 δEu 、 Dy/Sm_n 、 ΣREE 三者之间的相关性表明,梁山组稀土元素在沉积转换期受到一定程度成岩作用的影响, δCe 异常值作为氧化还原判别指标不太可靠,经过筛选,通过微量元素比值指标 $\text{Ni}/\text{Co} \approx 0.20$, $\text{U}/\text{Th} \approx 0.2$, $\text{V}/\text{Cr} \approx 1.09$, $\delta\text{U} \approx 0.73$, $\text{V}/\text{Sc} \approx 7.43$ 等综合判定梁山组沉积期处于充氧-贫氧的海水环境,底栖生物的大量发育也是有利佐证。本文推测梁山组沉积期所处的海水环境并非单纯的充氧、缺氧或者还原环境,更有可能具动态变换的演化过程,初始的海水环境为有利生物繁殖充氧环境,随后逐渐进入贫氧甚至还原环境,阻碍了有机质降解,可能情况分二种:①温湿气候的高有机质沉降通量及浅水沉积的快速堆积埋藏,大量消耗了底层水的氧气,海水环境由充氧向贫氧直至还原演化;②梁山组沉积物-水界面与贫氧-缺氧界面重合或者附近上下波动,持续慢速的海侵过程使得贫氧-缺氧界面上升,早期生物死亡的有机质堆积下来进入贫氧环境,沉积物与水体的氧气交换越来越少,直至变成还原环境。

关键词:贵州独山;稀土元素;微量元素;黑色页岩;氧化还原

中图分类号:P534.46 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2016)04-1291-13

Geochemical characteristics of the Lower Permian Liangshan Formation in Dushan area of Guizhou Province and their implications for the paleoenvironment

ZHANG Guo-tao, PENG Zhong-qin, WANG Chuan-shang, LI Zhi-hong

(Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China)

Abstract: Corresponding relationship between geochemical characteristics and depositional environments was established through analyzing distribution of mudstone, content and indexes of the trace and rare earth elements from the Liangshan Formation, Lower Permian, Guizhou Province.

收稿日期:2015-07-10; 改回日期:2015-11-25

基金项目:中国地质调查局项目“湘黔桂地区海西—印支期盆地演化及其对油气资源的制约”(1212011121104)资助。

作者简介:张国涛,男,1985年生,工程师,硕士,研究方向以沉积学,岩石地层学为主;E-mail: wolfcastle@sina.com。

Permian, Dushan area, southern Guizhou. The results show that the gross amount of REE (Σ REE) varies from 127.23×10^{-6} to 450.07×10^{-6} with an average of 271.09×10^{-6} , which is obviously higher than the gross amount of American shale REE. And the ratio of LREE/HREE is usually between 7.66 and 15.67 with an average of 9.51, which indicates enrichment of LREE. Relevance between Ce anomalies and Eu anomalies, Dy_n/Sm_n ratios, and bulk REE show that diagenesis had some effects on REE of the Liangshan Formation during the depositional transformation period, and it seems that abnormal values of Ce anomalies are not a reliable redox indicator. An oxygen and oxygen-depleted seawater environment was judged through trace element ratio indexes, such as $Ni/Co \approx 0.20$, $U/Th \approx 0.2$, $V/Cr \approx 1.09$, $\delta U \approx 0.73$, $V/Sc \approx 7.43$; in addition, abundant development of benthos can be a strong evidence. The authors argue that the seawater environment of sedimentary period during the Liangshan Formation was an evolution process with dynamic transformation, rather than a pure oxygenate, low oxygen or reducing environment. More specifically, the initial seawater environment represented oxygenate condition for biological reproduction, then gradually evolved into low oxygen or even reducing environment which hindered degradation of organic matter. The authors put forward two possible cases: (1) Deposition flux of high organic-matter under humid climate and rapid accumulation of shallow-water deposit used much oxygen of bottom water, which resulted in a transformation from oxygenate to low oxygen until the reducing environment; (2) The water interface overlapped or fluctuated near the oxygenate to low oxygen interface of the Liangshan Formation, and the oxygenate to low oxygen interface rose gradually with continuous transgressive process, then a low oxygen environment appeared with the death of early organisms, and oxygen exchange between deposits and water became less and finally transferred into a reducing environment.

Key words: Dushan in Guizhou; REE; trace elements; black shale; redox

About the first author: ZHANG Guo-tao, male, born in 1985, engineer, engages in the study of sedimentology and petrostratigraphy; E-mail: wolfcastle@sina.com.

Fund support: Supported by China Geological Survey Program (No. 1212011121104).

沉积环境影响着沉积岩中微量元素的分布,元素地球化学特征也能反映沉积古环境方面的信息^[1-2]。目前元素地球化学分析在海相地层划分、物源区岩石成分分析、沉积古气候条件与海平面变化曲线恢复及古氧化还原环境等方面已经得到越来越广泛的应用^[3-5],自20世纪90年代以来相继有人提出了各种地球化学指标来判别氧化还原环境,这些指标在各类细粒沉积岩中被证实具较好的效果^[6-8]。

黔南地区梁山组分布范围广泛,赋含多种类型沉积矿产,如铝土矿、煤矿、菱铁矿等多种沉积矿产^[9],其黑色炭质页岩层也可以作为页岩气潜力层位,弄清黔南坳陷梁山组黑色页岩地层沉积成因,对推动黔南地区页岩气地质勘探具有重要的意义。然而,目前为止黔南地区梁山组地层研究主要集中于利用岩相、古生物标志等手段来判定本区的沉积环境与岩相古地理格局,为数不多的学者仅针对含煤层、铝土矿等层系做了相关的研究^[10-11],利用微量和稀土元素地球化学分析的方法对完整梁山组黑色炭质页岩层系沉积环境系统性研究还不够。

基于黔南地区研究近况与地球化学沉积环境分析理论,本文试图以黔南地区的独山陈家坝剖面

为例,通过地球化学数据分析,重点选用6种对沉积环境敏感的微量元素、稀土数据以及U/Th、 $\delta U^{[12]}$ 、V/Cr、Ni/Co等比值数据进行分析,探讨沉积环境判别指标的可靠性,借此量化判断本地区梁山组沉积期氧化还原条件及成因,为区域页岩地层分析与岩相古地理提供地球化学依据。

1 地质背景

扬子区从志留纪开始了持续的隆起,石炭纪与二叠纪过渡时期大幅度慢速海侵作用改变了这种局面,开始进入了大片海域发育的时期,出现大范围的超覆沉积^[13-15],梁山组即是这种慢速海侵过程中形成的海陆过渡相沉积地层。黔南坳陷位于扬子准地台的西南部,处于特提斯与滨太平洋构造域结合地带,是中元古代活动大陆边缘盆地、新元古代—早古生代被动大陆边缘盆地、中生代前陆盆地和晚中生代—新生代陆内改造盆地叠加而成的叠合盆地。

独山鼻状凸起为黔南坳陷的一个次级构造,古生代以海相沉积为主,三叠纪以后盆地逐渐消亡转为陆相沉积,并在后期构造运动中发生强烈变形,

使原来已沉积地层发生不同程度的剥蚀与改造。研究剖面位于独山鼻状凸起次级构造的西侧(起点坐标:25°47.399'N,107°30.318'E)(图1)。

独山陈家坝剖面马平组是一套穿时的岩石地层单元,跨越了上石炭统与下二叠统^[16],岩性相对较为单一,主要为一套开阔台地相生物屑泥晶灰岩沉积,顶部夹薄层黑色页岩,与上覆地层梁山组为平行不整合接触关系,中间缺失下二叠统部分地层。

梁山组总厚度为94.6 m,中下部为一套灰白色、褐黄色厚层状砂岩沉积,间夹薄层黑色页岩,上部主要为黑色页岩,夹少量薄层状硅质泥岩,至顶部则以泥灰岩沉积为主。梁山组底部与顶部地层均可见到较多的遗迹化石,黑色页岩地层中可见较丰富的植物化石碎片,为过渡相沉积标志,灰岩中腕足类、介壳类、海百合化石较常见。

上覆地层栖霞组以生屑泥晶灰岩为主,间夹钙质泥岩,水平层理发育。生屑有腕足类、珊瑚及有孔虫化石等。

2 样品采集与测试方法

本次分析测试样品采自贵州独山陈家坝剖面,按顺序以平均6~7 m的间距系统性采集晚石炭—早二叠世马平组、早二叠世梁山组地球化学样品共计15件,其中马平组2件,梁山组13件(图2),样品均为黑色页岩,马平组及梁山组顶部2件样品含少量钙质成分。所采样品新鲜,未受蚀变、矿化、破碎等影响,无方解石脉,采集样品时去掉了表层风化物质。

样品微量元素的前处理:首先通过称取50 mg样品于聚四氟乙烯塑料坩锅中,依次加入1 mL HClO₄、3 mL HF、2 mL HNO₃,置于电热板上加热至坩锅中HClO₄白烟冒尽,取下冷却,加入1 mL (1+1) HCl,8 mL H₂O,放在电热板上微热完全溶解盐类后定容10 mL,分取1 mL至10 mL比色管中并补加0.2 mL HNO₃,定容至10 mL,待测。

稀土元素的前处理过程为:称取全岩样品0.05 g于聚四氟乙烯塑料坩锅中,依次缓慢加入0.5 mL H₂SO₄、0.5 mL HClO₄、3 mL HF、1 mL HNO₃,于控温

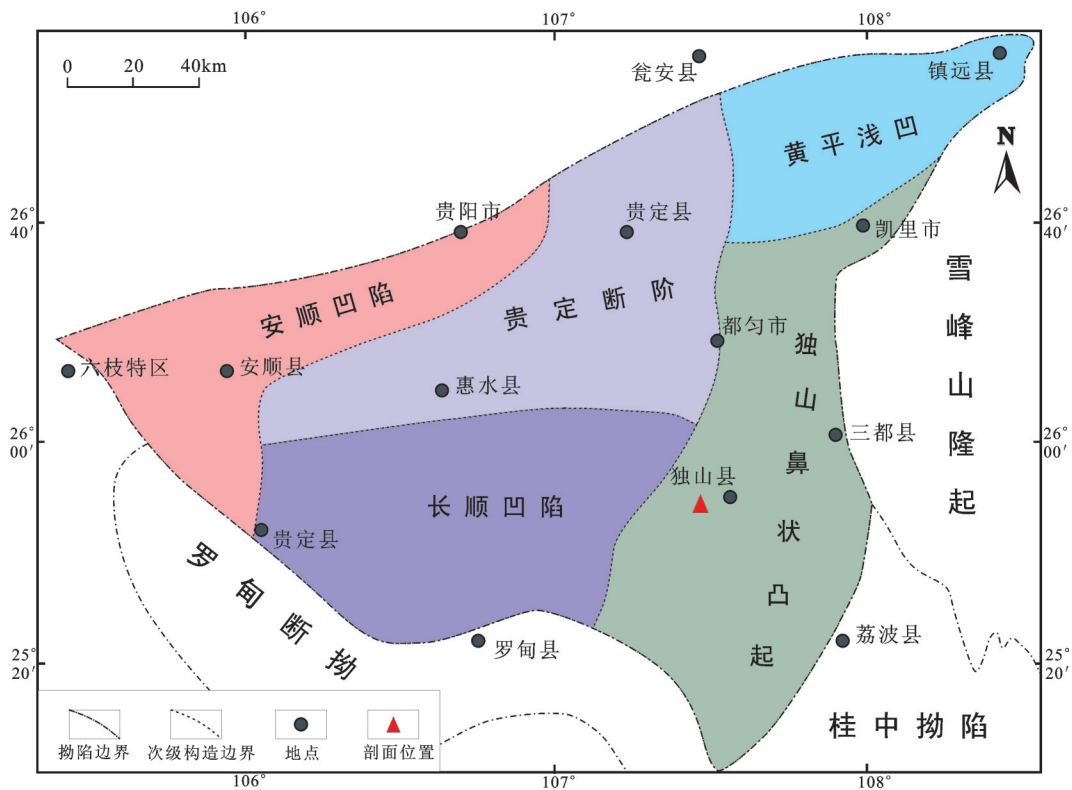


图1 黔南地质构造单元简图及剖面位置

Fig.1 Schematic map of tectonic units in southern Guizhou with location of Chengjiaba section

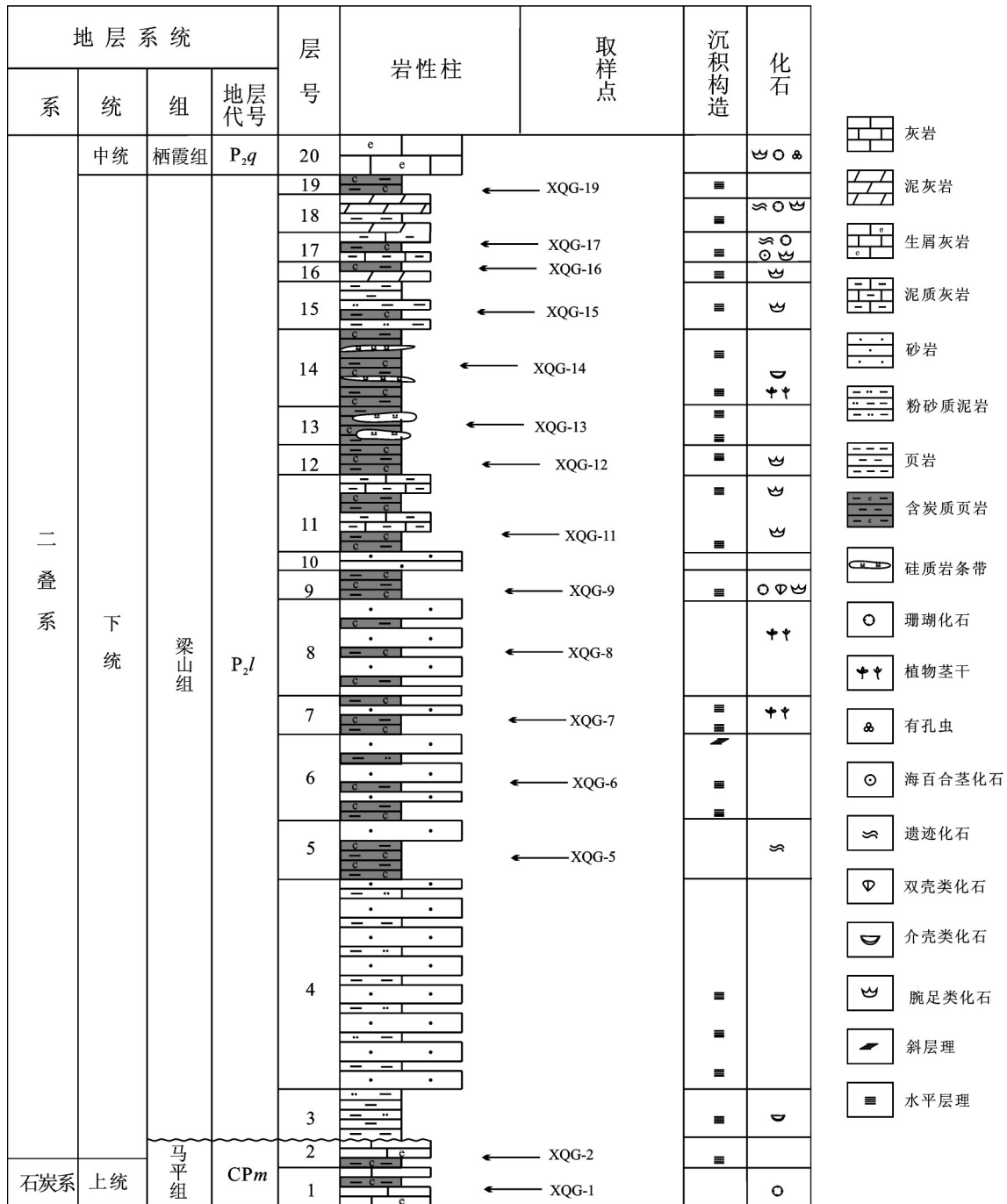


图2 陈家坝剖面柱状图及采样点
Fig.2 Stratigraphic column of the Chenjiaba section with sampling points

电热板上加热至坩锅中白烟冒尽,取下冷却,加入 1 mL (1+1) HCl, 8 mL H₂O,放在电热板上微热完全溶解盐类后定容 10 mL,分取 1 mL 至 10 mL 比色管中并补加 0.2 mL HNO₃,定容至 10 mL,待测。

采用等离子质谱仪 ICP-MS 分析微量元素及稀土元素的含量。所有样品的测试都在国土资源部中南矿产资源监督检测中心完成。微量元素的分析精度都优于 5%。除 Tb、Dy、Ho、Tm 和 Lu 的精度

表1 稀土元素、微量元素测试结果(10^{-6})及计算结果
 Table 1 Analytical results (10^{-6}) and calculation results of rare earth elements and trace elements

分析项目	XQG-5	XQG-6	XQG-7	XQG-8	XQG-9	XQG-11	XQG-12	XQG-13	XQG-14	XQG-15	XQG-16	XQG-17	XQG-19	平均值
La	80.30	70.30	57.70	81.00	57.00	42.80	52.90	41.10	75.40	38.00	48.30	34.20	26.90	54.30
Ce	155.00	135.00	109.00	160.00	132.00	95.90	115.00	81.60	177.00	76.30	102.00	67.50	50.20	112.04
Pr	19.00	16.40	13.20	20.10	13.80	10.90	15.80	9.72	22.60	8.97	12.60	8.15	6.43	13.67
Nd	75.50	60.30	46.80	76.30	45.00	38.20	63.30	34.40	90.40	32.50	47.40	29.30	23.50	50.99
Sm	15.10	12.90	8.85	13.30	6.07	6.05	16.80	6.45	21.60	5.75	10.00	5.45	4.50	10.22
Eu	2.47	2.42	1.63	2.03	0.80	0.89	4.18	1.24	5.07	1.01	1.93	0.99	1.00	1.97
Gd	11.40	11.30	7.68	9.08	4.83	4.49	18.80	5.48	21.00	5.01	8.20	4.64	4.34	8.94
Tb	1.71	1.83	1.14	1.20	0.66	0.61	3.05	0.84	3.24	0.89	1.33	0.77	0.70	1.38
Dy	8.84	9.91	6.02	6.24	3.54	3.32	14.80	4.58	15.60	5.16	6.87	4.43	3.89	7.17
Ho	1.76	1.86	1.18	1.27	0.76	0.68	2.53	0.93	2.64	1.06	1.28	0.87	0.74	1.35
Er	4.78	4.99	3.24	3.80	2.33	2.07	6.32	2.66	6.51	3.02	3.43	2.57	2.03	3.67
Tm	0.83	0.82	0.57	0.68	0.44	0.38	1.00	0.48	1.08	0.53	0.62	0.47	0.36	0.64
Yb	5.27	5.61	3.70	4.62	3.23	2.52	6.12	3.20	6.97	3.60	3.89	3.01	2.30	4.16
Lu	0.77	0.78	0.53	0.68	0.46	0.38	0.88	0.46	0.96	0.53	0.53	0.45	0.34	0.60
ΣREE	382.73	334.42	261.24	380.30	270.92	209.19	321.48	193.14	450.07	182.33	248.38	162.80	127.23	271.09
LREE/HREE	9.82	8.01	9.86	12.79	15.67	13.48	5.01	9.37	6.76	8.21	8.50	8.46	7.66	9.51
La _n /Sm _n	3.35	3.43	4.10	3.83	5.91	4.45	1.98	4.01	2.20	4.16	3.04	3.95	3.76	3.71
Dy _n /Sm _n	0.35	0.47	0.41	0.28	0.35	0.33	0.53	0.43	0.44	0.54	0.42	0.49	0.52	0.43
La _n /Yb _n	10.30	8.47	10.54	11.85	11.92	11.48	5.84	8.68	7.31	7.13	8.39	7.68	7.90	9.04
Gd _n /Yb _n	1.75	1.63	1.68	1.59	1.21	1.44	2.49	1.39	2.44	1.13	1.71	1.25	1.53	1.63
Y/Ho	24.72	24.84	23.90	24.17	21.45	23.09	25.14	23.87	21.44	23.40	20.31	24.48	24.59	23.49
δ Ce	0.91	0.91	0.90	0.91	1.08	1.02	0.93	0.93	1.00	0.94	0.95	0.92	0.87	0.94
δ Eu	0.55	0.60	0.59	0.53	0.44	0.50	0.72	0.62	0.72	0.56	0.63	0.59	0.68	0.60
Ce	-0.05	-0.04	-0.05	-0.04	0.04	0.02	-0.02	-0.03	0.01	-0.02	-0.01	-0.03	-0.06	-0.02
Pb	15.40	13.40	13.00	9.18	25.30	31.00	14.00	21.60	7.49	14.40	13.40	20.30	11.40	16.14
Cr	108.00	90.00	77.20	116.00	98.50	107.00	111.00	107.00	119.00	79.40	75.60	78.10	63.60	94.65
Ni	10.60	21.00	8.29	10.80	17.80	67.20	80.90	64.10	37.30	26.70	69.50	31.40	25.00	36.20
Co	1.49	2.22	1.76	1.85	5.56	26.30	56.90	32.00	8.19	18.80	30.70	15.70	14.30	16.60
Rb	71.20	87.50	78.60	66.60	80.20	42.90	27.50	25.80	62.30	76.40	55.90	99.90	76.40	65.48
Sr	70.90	117.00	53.60	90.60	90.30	258.00	177.00	200.00	157.00	280.00	80.60	316.00	408.00	176.85
Ba	264.00	808.00	224.00	307.00	228.00	194.00	164.00	173.00	254.00	168.00	195.00	190.00	146.00	255.00
V	116.00	94.10	74.40	128.00	126.00	127.00	104.00	116.00	134.00	83.30	85.50	90.70	63.90	103.30
Sc	33.20	17.90	10.10	8.89	7.81	18.80	19.60	15.80	7.97	15.70	7.76	15.00	13.20	14.75
Nb	22.80	21.10	17.10	22.40	14.60	14.00	14.40	14.20	16.50	13.30	13.60	11.50	8.03	15.66
Ta	2.09	1.98	1.67	2.09	1.32	1.24	1.35	1.30	1.46	1.23	1.22	1.02	0.70	1.44
Zr	221.00	294.00	345.00	189.00	135.00	109.00	130.00	208.00	174.00	197.00	222.00	144.00	81.10	188.39
Hf	7.22	9.36	9.91	6.42	4.61	3.48	4.21	6.40	5.67	6.12	7.02	4.50	2.57	5.96
B	112.00	117.00	104.00	132.00	126.00	173.00	145.00	140.00	159.00	135.00	138.00	143.00	109.00	133.31
U	2.46	2.44	3.14	1.69	1.65	2.77	3.32	2.58	0.84	2.42	1.69	2.89	1.74	2.28
Th	16.60	18.30	14.00	13.00	10.30	13.30	12.40	11.80	6.78	11.90	7.52	10.50	7.38	11.83
Mn	16.20	31.30	27.60	16.40	141.00	238.00	2970.00	1140.00	24.10	512.00	37.20	347.00	902.00	492.52
U/Th	0.15	0.13	0.22	0.13	0.16	0.21	0.27	0.22	0.12	0.20	0.22	0.28	0.24	0.20
V/Cr	1.07	1.05	0.96	1.10	1.28	1.19	0.94	1.08	1.13	1.05	1.13	1.16	1.00	1.09
Ni/Co	0.15	0.13	0.22	0.13	0.16	0.21	0.27	0.22	0.12	0.20	0.22	0.28	0.24	0.20
δ U	0.62	0.57	0.80	0.56	0.65	0.77	0.89	0.79	0.54	0.76	0.81	0.90	0.83	0.73
V/Sc	3.49	5.26	7.37	14.40	16.13	6.76	5.31	7.34	16.81	5.31	11.02	6.05	4.84	8.47
V/(V+Ni)	0.92	0.82	0.90	0.92	0.88	0.65	0.56	0.64	0.78	0.76	0.55	0.74	0.72	0.76
Sr/Ba	0.27	0.14	0.24	0.30	0.40	1.33	1.08	1.16	0.62	1.67	0.41	1.66	2.79	0.93

优于10%以外,其他稀土元素分析精度均优于4%。

3 结 果

3.1 稀土元素

样品稀土元素及异常计算结果见表1。Ce异常(Ce/Ce*)计算公式 $\delta Ce = Ce_n / (La_n \times Pr_n)^{1/2}$, Eu异常(Eu/Eu*)的计算公式采用 $\delta Eu = Eu_n / (Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$; (n 代表球粒陨石平均含量标准化数据,数据引自文献[17])。

结果显示梁山组 ΣREE 变化范围在 $127.23 \times 10^{-6} \sim 450.07 \times 10^{-6}$,平均为 271.09×10^{-6} (表1),数值明显高于北美页岩 ΣREE 的 173.21×10^{-6} 以及上地壳(146.4×10^{-6})。马平组含灰质泥岩稀土总量和平均值都略低于北美页岩总量与平均值,总体数值基本相近。从岩性上看,马平组与梁山组顶部的黑色页岩样品均含少许钙质成分,对应的 ΣREE 数值明显低于其它页岩,表明细粒碎屑岩、黏土岩比碳酸盐岩对稀土元素具有更好的吸附作用。

轻重稀土元素的比值一定程度上反映了轻、重稀土元素的分馏程度,梁山组LREE/HREE值为7.66~15.67,平均为9.51,相对北美页岩的7.44略高,轻稀土相对富集。 La_n/Yb_n 比值在5.84~11.92,平均值为9.04,表明标准化稀土配分模式曲线右倾,轻重稀土分异程度较大。 La_n/Sm_n 、 Gd_n/Yb_n 分别指示轻重稀土各自的分异程度,梁山组 La_n/Sm_n 介于

1.98~5.91,平均为3.71,说明轻稀土之间具中等分异; Gd_n/Yb_n 比值1.13~2.49,平均值为1.63,重稀土之间分异不明显。

δCe 介于0.87~1.08,平均为0.94,具不明显负异常特征,总体上趋于正常; δEu 介于0.44~0.72,平均值为0.60,具有明显的负异常特征。稀土配分型式较为稳定相似(图3),较好地反映了物源一致性,整体特征与酸性花岗岩的稀土配分模式相近。

3.2 微量元素

梁山组微量元素及比值计算结果见表1。本文主要分析了泥岩样品中的Pb、Mn、Cr、Co、V、Ni、Sr、Ba、Zr、Rb等17种微量元素,大部分元素平均含量与上地壳元素平均含量相近,Ni、Sc、Rb、Sr、Ba相对上地壳亏损(图4),其中Ni、Sc轻微亏损,而Rb、Sr、Ba亏损较大;梁山组B含量 $104 \times 10^{-6} \sim 1737 \times 10^{-6}$,平均为 133.37×10^{-6} ,相对上地壳平均含量(15×10^{-6})重度富集,说明当时海水盐度较高,为咸化环境。

由部分元素含量变化(图5)可见,梁山组Ni与Co、U与Th、Zr与Hf、Cr与V具很好的正相关性,而Rb与Sr趋势较为相近,也具有一定正相关性。

整个梁山组Sc含量较一致稳定,变化不大,平均值 14.7×10^{-6} 非常接近上地壳平均值,略大于平均黏土含量。Ba变化趋势没有太明显的规律,仅在XQG-6号样品突变增大;Mn元素变化趋势不大,仅XQG-12号样品中急剧增大到 2970×10^{-6} ,此突变

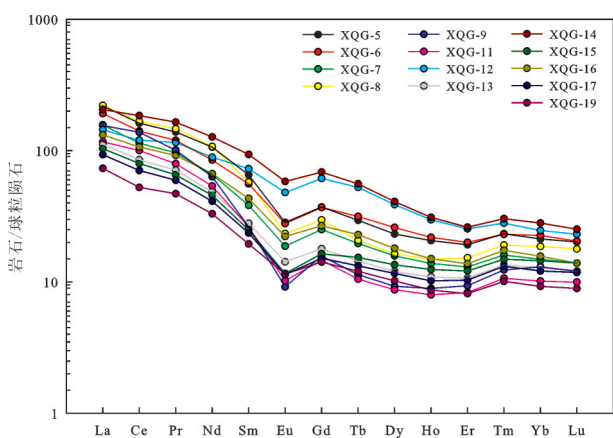


图3 梁山组样品稀土元素配分模式

Fig.3 Chondrite-normalized REE patterns of the samples from the Liangshan Formation

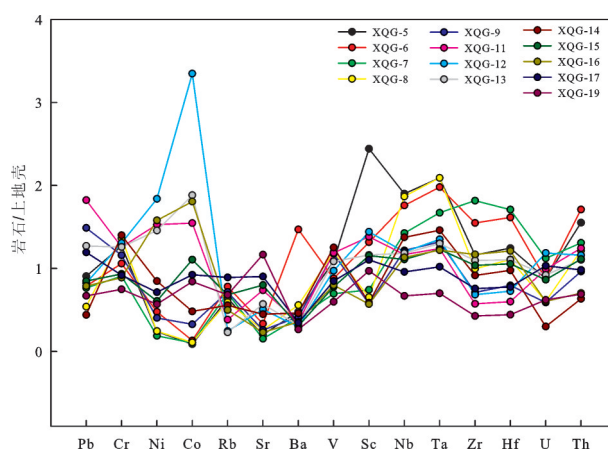


图4 梁山组页岩上地壳标准化微量元素蛛网图

Fig.4 Spider diagram of standardized trace elements in the upper crust shale, the Liangshan Formation

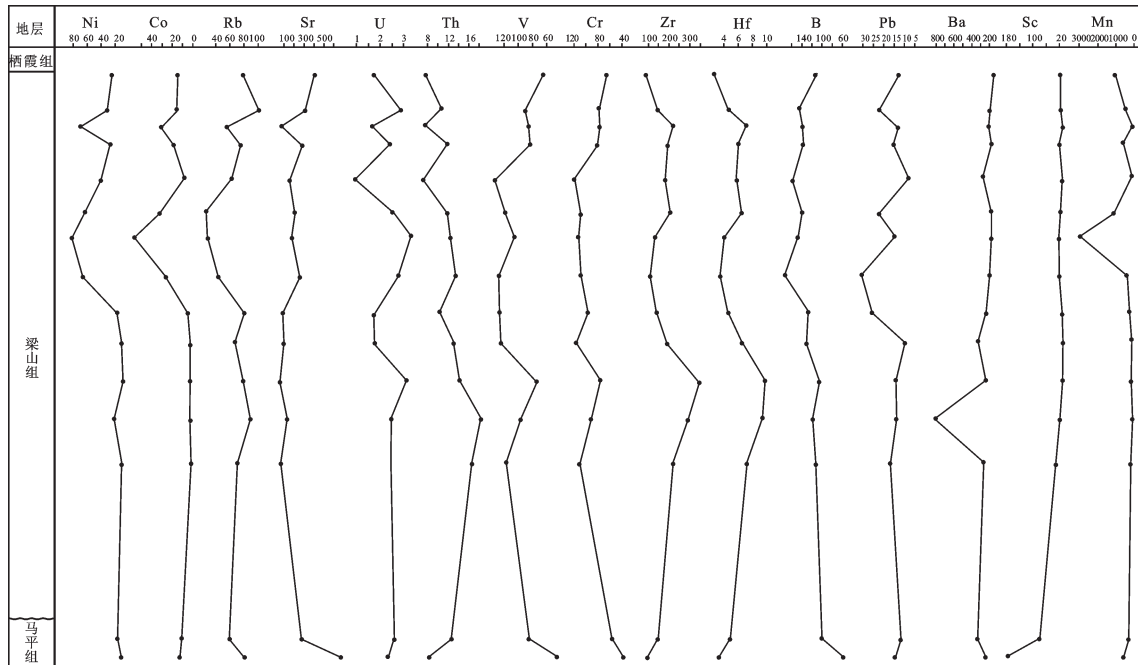


图5 微量元素含量(10^6)演变图
Fig.5 Evolution of trace element content(10^6)

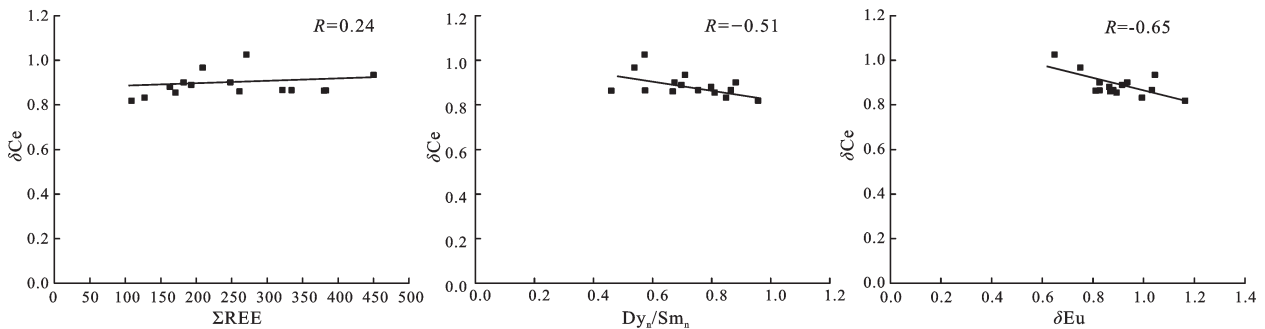


图6 样品 δCe 与 ΣREE 、 Dy_n/Sm_n 、 δEu 相关图
Fig.6 Cross-plots of Ce anomalies versus bulk REE, Dy_n/Sm_n ratios, Eu anomalies for samples

与Ni、Co、U及Th有对应关系。

4 讨论

4.1 成岩作用的影响

Morad and Felitsyn 对世界范围内的磷灰石样品进行研究发现, La_n/Sm_n 小于0.35时与 Ce/Ce^* 相关性很好, 而 La_n/Sm_n 大于0.35时其比值与 Ce/Ce^* 开始呈现无相关性, 这种情况下的 Ce/Ce^* 才能用作海洋氧化还原状态的指示剂^[18]。Shields 通过对稀土元

素的研究发现, 成岩作用会改变Ce异常值, 通常会导致 δCe 与 δEu 具有很好的相关性, δCe 与 Dy_n/Sm_n 具有较好的负相关性, δCe 与 ΣREE 具有较好的正相关性^[19]。

梁山组 δCe 与 ΣREE 相关系数 $R=0.24$, 无明显相关性; δCe 与 $(Dy/Sm)_n$ 相关系数 $R=-0.51$, δCe 跟 δEu 的相关系数 $R=-0.65$, 具有一定的反相关性(图6)。以上相关性结论表明梁山组稀土元素可能受到了一定程度后期成岩作用影响, δCe 值做为氧化还

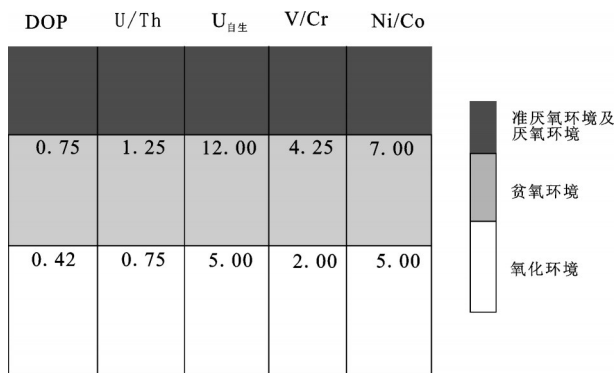
原的条件判别指标不太可信。

4.2 微量元素地球化学

U、V和Mo具有多种化学价态,沉积时受氧化还原状态影响显著;在沉积物或沉积岩中它们多数为自生组分,成岩作用中几乎不发生迁移,保持了沉积时的原始记录,因此U、V和Mo是恢复古海洋氧化还原状态的理想指标^[20]。当U和V发生富集而Mo不怎么富集时,可能指示缺氧的环境;而当它们同时显著富集则指示硫化的,即水体中含有一定量H₂S的环境^[21]。这3个变量一定程度上指示了氧化还原环境,梁山组U平均含量为2.31×10⁻⁶,V平均含量为101.9×10⁻⁶,这两个数据与上地壳的平均2.8×10⁻⁶、107×10⁻⁶相差不多,这表明梁山组炭质泥岩并不是缺氧或者还原环境,而可能是贫氧或氧化环境。

然而单一的主量元素及比值数据,或者单一的微量元素及比值数据都不能很好地反映硅质岩的沉积环境及位置,而利用两者的相关关联则可以有更好更稳定的效果。

Jones and Manning用8种地球化学指标:DOP、C/S、U/Th、自生U、V/Cr、Ni/Co、Ni/V与(Cu+Mo)/Zn,对一系挪威北海及英国海岸的上侏罗统泥页岩地层取样计算,研究黏土岩当时底层水的氧化还原条件。通过因素分析法来验证,发现DOP、U/Th、自生U、V/Cr、Ni/Co五种比值指标特性一致,它们之间具较强的内在统一性,是作为氧化还原条件判断的较佳组合指标(图7),而其他3种指标关联性较差,指示意义弱,不太可靠。这里结合其因素分析法及独山地区具体情况确定U/Th、δU、V/Cr、Ni/Co及V/



Sc五种综合指标来判断梁山组沉积氧化还原环境(图8)。

(1)U/Th比值

富U沉积物容易受二次氧化而导致U的流失,并影响铀作为古氧相替代指标的可靠性,因此将铀与其他指标相结合综合分析才能更好地确定沉积环境的氧化还原条件^[22]。U/Th比值的大小很早就被用作氧化还原环境的指示剂,U和Th在还原状态下地球化学性质相似,在氧化状态下差别很大。U元素在U⁶⁺情况下是可溶的,所以很容易在风化过程中随溶液流失,在强还原条件下为U⁶⁺会被还原成U⁴⁺,而U⁴⁺不溶解于水,会沉淀下来在沉积物中富集,而Th在低温环境中相对稳定,它会在风化残留物质中富集。基于这两种元素的地球化学性质差异,沉积物或沉积岩中Th/U比值可以作为环境的氧化还原状态指示^[23]。梁山组U/Th值介于0.12~0.29,平均值为0.20,根据指标可以判断为氧化沉积环境。

(2)δU值

Wignall and Myers^[24]提出自生U来作用沉积序

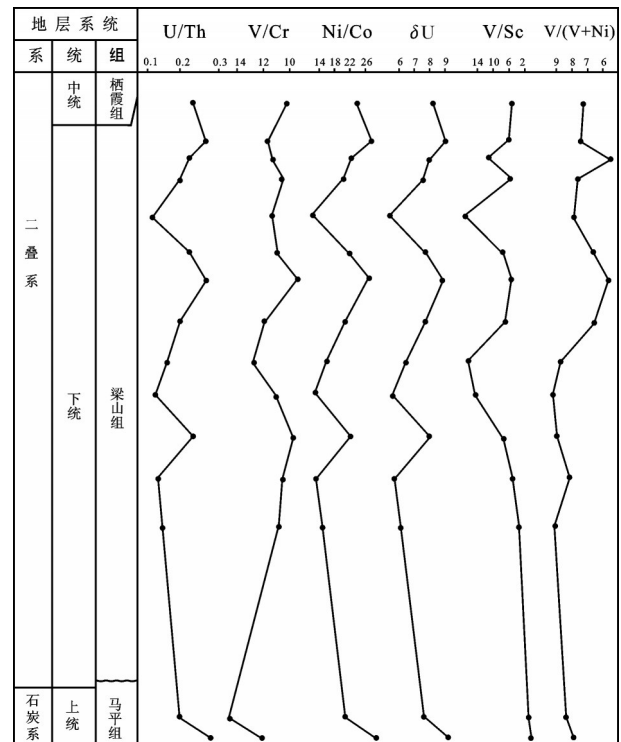


图7 氧化—还原条件判定指标(据文献[20])

Fig.7 Oxidation - reduction condition judgment index (modified after reference [20])

图8 微量元素比值指标演化曲线图

Fig.8 Curve graph showing evolution of trace element ratio indexes

列中底层水氧化还原环境的指标,并拟合公式 $U_{\text{自生}} \approx U_{\text{全}} - \text{Th}/3$ 。吴朝东等提出判定公式 $\delta U = U/[0.5 \times (U + \text{Th}/3)]^{[12]}$, $\delta U > 1$ 还原环境, $\delta U < 1$ 为正常的海水环境。根据此公式,梁山组的 δU 介于0.54~0.9,平均值为0.73,这表明梁山组沉积于正常海水环境。

(3) V/Cr

V是一种对氧化还原环境敏感的元素,当在缺氧或者近缺氧的环境中会优先进入沉积物,在泥质岩中含量最高,砂岩与粉砂岩含量较低,此外有机质对钒也有吸附作用^[4]。Cr往往富集在黑色页岩中,可能与有机质富集作用和黑色页岩形成时的还原条件有关。V/Cr比值很早就已经被用作氧化还原的指示剂^[25]。V/Cr比值在2以上被认为是还原环境,并有H₂S出现于沉积物上覆水体中,比值低于2被认为更偏向于氧化环境;如比值约为1则沉积物处于O₂-H₂S界面附近^[26]。综合分析认为,前人运用多种数据进行研究,并用DOP值进行校正,结论更为可信。独山地区梁山组炭质页岩V/Cr介于0.94~1.28,平均值为1.09<2,表明梁山组为氧化环境。

(4) Ni/Co

Ni和Co都会在还原环境的沉积物中富集,又因各自地球化学行为的差异性而表现出一定的含量相关关系: Ni/Co<5.0指示氧化环境, 5.0<Ni/Co<7.0代表次富氧环境, Ni/Co>7.0指示贫氧或缺氧环境^[27]。梁山组Ni/Co比值在0.12~0.28,均值为0.20<5,同样反映了梁山组此时期为氧化环境。

另外, Kimura et al.^[23]认为用V/Sc比值来表示V的富集程度比单用V含量更有效,因为还原态的V和Sc具有相似的不溶性,沉积物中V含量相对于Sc成比例变化而与其他不溶元素;在其研究伊朗北部生物化石丰富地层的沉积记录时利用Th/U比值和V/Sc比值研究,显示Th/U<2并且V/Sc比值较高为缺氧环境。梁山组Th/U比值5.45,且V/Sc比值为3.39~16.81,变化幅度较大,平均值为8.39,小于黏土岩的平均比值13,这也表明了梁山组的氧化环境特征。

然而, V/(V+Ni)比值所判定的结果与上述结论不同。通常情况下, V和Ni的地球化学行为较为相近,但它们之间的细微差别却可以反映古环境的变化。V在氧化环境下具有很好的稳定性,而Ni在还原条件下会迁移流失。全岩Ni/V比值在20世纪90

年代初被用来解释沉积环境^[28]。Rimmer研究表明沉积岩中普遍高的V/(V+Ni)比值(均>0.7)指示缺氧的沉积环境^[29]。梁山组砂岩段V/(V+Ni)比值介于0.55~0.92,平均为0.76,得出的结果有悖于之前几种指标。吴朝东等^[31]认为在埋藏成岩作用过程中被还原成的V³⁺易被黏土矿物吸附,因此,全岩分析样品的V/(Ni+V)值会有所变化。Jones and Manning通过因素分析法排除了Ni/V比值。由本文图6也可以看出Ni/Co、Th/U、V/Cr、V/Sc及 δU 五类数据趋势较为一致稳定,结论较为可信,而V/(Ni+V)与其他比值判别指标趋势不太一致,相关性差,综合分析认为V/(Ni+V)指示的结果有待商榷,在这里不适合作氧化还原判别指标。

除了地球化学指标外,生物化石标志也是氧化还原环境的有利证据。底栖生物种的分异度随水体含氧量的减少而降低,在贫氧带和缺氧带的界线处几乎降低至零,这说明底栖动物的生存环境应有一定氧量的存在,而梁山组发育大量底栖生物(图9),所以我们可以综合判定梁山组沉积期处于充氧-贫氧海水环境。

前人研究至今发现在通过这些指标来指示环境还是有些不确定性的,甚至有些结论自相矛盾,这就需要多学科交叉研究,联合古生态学、岩石学、地球化学等来确定最好的地球化学指标来判断沉积环境。在不同的沉积环境不同区域,这些指标不可能完美地指示氧化还原环境,在具体地区应该针对不条地质条件,筛选不同的判断指标组合。

4.3 黑色页岩氧化环境成因探讨

黑色页岩一般为富含有机质的暗色细粒泥质沉积,常常可以作为烃源岩,其中所富含的有机质也可以和矿物以不同形式结合或吸附许多微量元素,形成具有经济意义的矿产^[30-31]。以往人们普遍认为黑色炭质页岩沉积于缺氧或滞流还原环境中,然而事实并不是一尘不变的, Erbacher et al.^[32]在法国Vocontian盆地下白垩统的黑色页岩段中,根据有孔虫组合,从缺氧背景的黑色页岩中识别出了形成于次氧化条件下的黑色页岩。于炳松等研究认为塔里木盆地北部下寒武统底部的黑色页岩形成于一种受陆源物质和上升洋流共同影响的次氧化条件的大陆边缘环境中^[33]。Sahoo et al.根据中国南方陡山沱组地球化学资料分析得出南沱冰期之后海

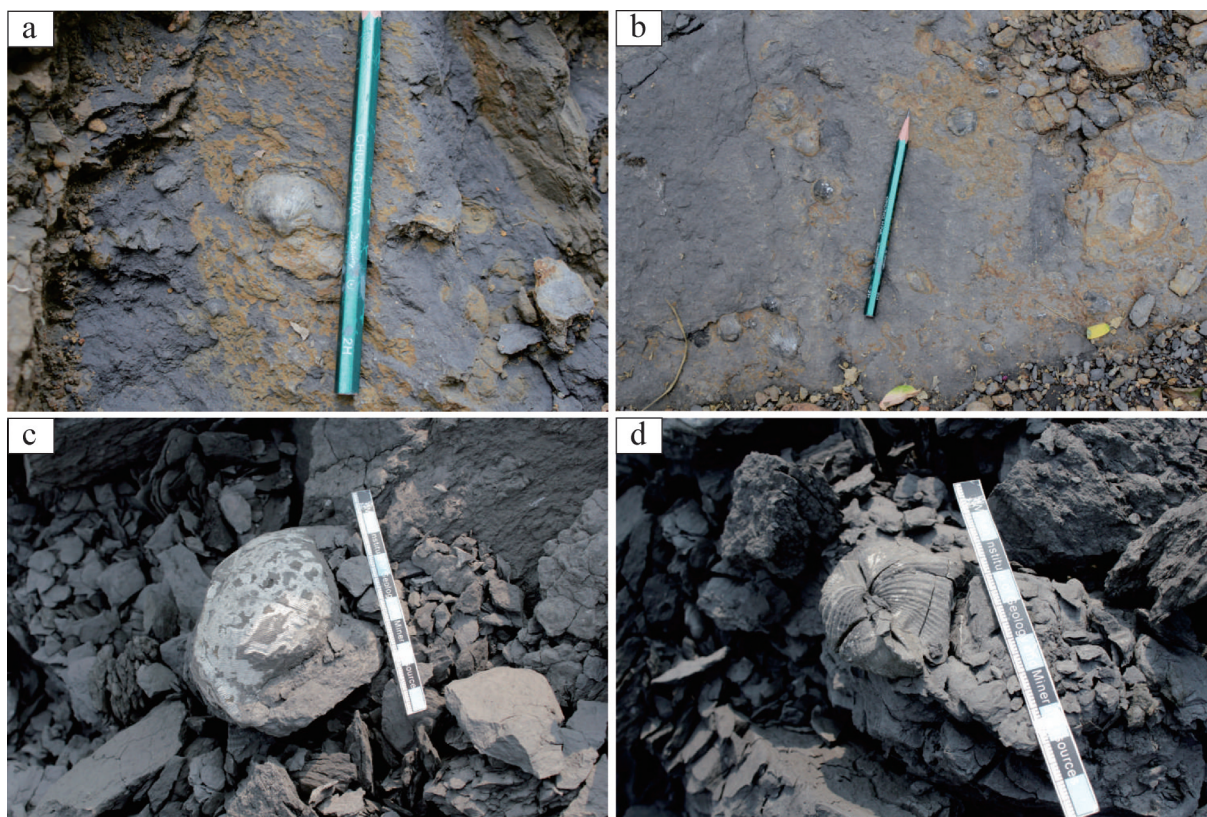


图9 梁山组黑色页岩中底栖生物化石

(a~d均为长身贝类化石,其中a、b化石背面可见;c腹面可见;d背腹面均可见)

Fig.9 Benthos fossils from the Liangshan Formation black shale

(a~d are fossils of productides. a and b show the back; c shows the abdomen; d shows both the back and abdomen.)

洋海水为氧化环境,并提出地球上最大的几大冰期、地球表面环境的氧化及早期生物多样性之间有联系。程立雪等从黑色页岩的沉积构造以及生物生态的角度研究其沉积环境和埋藏条件,认为黑色页岩沉积于水体上部充氧而水体下部贫氧的环境^[34]。这些都无疑说明黑色页岩沉积并不单纯出现在还原或者缺氧环境中。

Piper and Calvert^[35]研究认为有机质微粒沉降通量与埋藏速率决定了现代海洋沉积物氧化还原条件。初始生产力高及埋藏速率快(一般是指浅水)的区域,仅少量不稳定有机质微粒被氧化降解,而大多数有机质微粒能够避免被氧化从而保存下来。

La_n/Yb_n 值可反映母岩在搬运过程中的风化程度,当 La_n/Yb_n 值较低时,反映当前沉积物中的HREE相对富集,说明母岩中携带的HREE以及被溶解出的以溶液形式迁移的HREE经历了较长距离的迁移后,共同沉淀于当前沉积物中,即 La_n/Yb_n 值越低,母岩的搬运距离越远^[36],反之则搬运距离越

近,梁山组 La_n/Yb_n 比值介于5.84~11.92,平均为9.04,显然梁山组沉积物质并没有经过长距离搬运。另外Murray et al.^[37]对大陆边缘硅质岩研究发现, La_n/Ce_n 比值大约等于1,反映了 $La_n/Ce_n \approx 1$ 的陆源微粒输入的影响,同时也反映了无Ce亏损的大陆边缘海洋的吸附源。梁山组 La_n/Ce_n 比值较稳定,介于0.90~1.13,平均值为1.03。综合来看,梁山组为受到陆源物质供给影响的近源浅水沉积。

泥岩中某些微量元素的分布组成与相对含量能指示古气候与古环境^[38]。V、Cr、Mn、Ni、Co在潮湿环境中相对富集;而K、Ca、Mg、Na、Sr、Ba一般情况要相对富集于干燥环境中,潮湿环境中相对亏损。梁山组微量元素V含量与上地壳的相当,Cr相对小幅度富集;Ni、Co则有波动,部分亏损部分富集但是平均值与上地壳相当;而Sr、Ba有明显亏损,一定程度说明梁山组沉积期为潮湿环境。温暖潮湿的气候为初始生产力以及陆源物质输送通道提供了有利条件,同期产生的高有机质沉降通量大量消耗了底层海水的氧

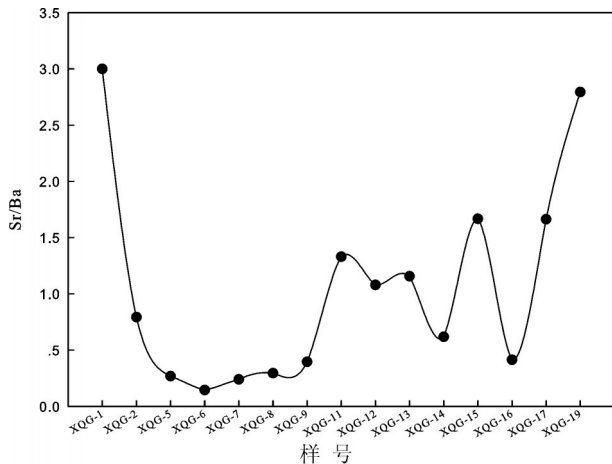


图10 马平组与梁山组 Sr/Ba 比值曲线图

Fig.10 Curve graph showing Sr/Ba ratio between the Mapping Formation and the Liangshan Formation

气,与此同时充足的陆源物质供给使得下伏沉积物被迅速埋藏,加速了氧气消耗的程度,海水环境由充氧渐渐演变为缺氧直至还原环境。

此外,通过 Sr/Ba 比值计算古水深^[39],马平组 Sr/Ba 比值从 3 下降到 0.7(图 10),表明水深减小的趋势,至 XQG-6 号样品 Sr/Ba 比值下降到最低。梁山组从 XQG-6 之后 Sr/Ba 比值缓慢上升,进入后期 Sr/Ba 比值有所振荡但是总体明显增大。Sr/Ba 比值的演变反映梁山组经过了由低水位到高水位的海侵过程,这与前人提到的二叠系早期处于一个慢速海侵的过程是吻合的。

由此也可以推测认为,初始的充氧的海水环境为生物繁殖发育提供了有利条件,而梁山组沉积期沉积物-水界面由于近岸浅水的原因很可能与缺氧-缺氧界面重合或者附近上下波动,而持续慢速的海侵过程使得缺氧-缺氧界面上升,导致早期生物死亡残留有机质堆积下来进入缺氧环境,阻碍了有机质降解,后期由于富水泥质沉积物厚度不断增大,在相对缺乏氧气的环境中,沉积物与水体的氧气交换越来越少,直至变成还原环境。由此推测梁山组沉积期所处氧化还原环境可能具有一个动态变换过程,而不是单纯的充氧、缺氧或者缺氧环境。

5 结 论

(1)梁山组 Σ REE 在 $127.23 \times 10^{-6} \sim 450.07 \times 10^{-6}$, 平均为 271.09×10^{-6} , 数值明显高于北美页岩

(173.21×10^{-6}), 并且具较大的变化幅度, 低值明显集中于梁山组顶部分含钙质页岩样品, 说明泥质岩比碳酸盐岩具更好的稀土元素吸附性。LREE/HREE 平均为 9.51, 相对北美页岩的比值(7.44)略高, 轻稀土相对相对富集。

(2) δ Ce 与 δ Eu、 Dy_n/Sm_n 相关性较高, 表明元素 Ce 可能受到一定程度成岩作用改造, δ Ce 不太适合做判断氧化还原环境的指标, 同样在排除了 V/(V+Ni) 比值指标的情况下, 最终通过 Ni/Co, Th/U, V/Cr, δ U 及 V/Sc 等比值指标, 综合判定梁山组沉积时处于充氧-贫氧环境, 底栖生物的大量发育也验证了此观点。

(3)梁山组沉积期所处的海水环境可能是动态变换的过程, 分两种可能情况: ①高有机质沉降通量及浅水沉积的快速埋藏速率, 大量消耗了底层水的氧气, 海水环境由充氧向贫氧直至还原演化, 从而使大部分不稳定有机质微粒避免被降解; ②初始海水氧化环境为生物植物的大量繁盛发育提供了有利条件, 由于慢速海侵过程使得缺氧-缺氧界面上升, 早期生物死亡的有机质堆积下来进入缺氧环境, 在相对缺乏氧气的环境中, 沉积物与水体的氧气交换越来越少, 直至变成还原环境。

参考文献(References):

- [1] 毛光周, 刘池洋. 地球化学在物源及沉积背景分析中的应用[J]. 地球科学与环境学报, 2011, 33(4): 337-348.
Mao Guangzhou, Liu Chiyang. Application of geochemistry in provenance and depositional setting analysis[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2011, 33(4): 337-348(in Chinese with English abstract).
- [2] 李红敬, 解习农, 颜佳新, 等. 扬子地区典型剖面二叠系不同沉积相地球化学特征[J]. 地质科技情报, 2010, 29(2): 16-23.
Li Hongjing, Xie Xinong, Yan Jiabin, et al. Geochemical characteristics of different facies of Permian typical sections in the Yangtze region[J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(2): 16-23(in Chinese with English abstract).
- [3] 熊小辉, 肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 405-414.
Xiong Xiaohui, Xiao Jiafei. Geochemical indicators of sedimentary environments[J]. Earth and Environment, 2011, 39(3): 405-414(in Chinese with English abstract).
- [4] 邓宏文, 钱凯. 沉积地球化学与环境分析[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993.
Deng Hongwen, Qian Kai. Sedimentary Geochemistry and Environmental Analysis[M]. Lanzhou: Gansu Science and

- Technology Press, 1993(in Chinese with English abstract).
- [5] 程岳宏, 于兴河, 韩宝清, 等. 东濮凹陷北部古近系沙三段地球化学特征及地质意义[J]. 中国地质, 2010, 37(2): 357-366.
Cheng Yuehong, Yu Xinghe, Han Baoqing, et al. Geochemical characteristics of the 3rd Member of Paleogene Shahejie Formation in Dongpu Depression and their geological implications[J]. *Geology in China*, 2010, 37(2): 357-366(in Chinese with English abstract).
- [6] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element Behavior and Redox Facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas- type Cyclothems[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3): 289-318.
- [7] Mcmanus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, et al. Authigenic Uranium: Relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(1): 95-108.
- [8] Murray R W. Chemical Criteria to Identify the depositional environment of chert: General principles and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3): 213-232.
- [9] 李传班, 储潇妹, 刘幼平, 等. 黔东南地区中二叠统梁山组沉积相特征及其控矿作用[J]. 矿产勘查, 2013, 4(4): 435-440.
Li Chuanban, Chu Xiaoshu, Liu Youping, et al. Characteristics of sedimentary facies of the Middle - Permian Liangshan Formation and the ore - controlling process of the bauxite deposit in southeastern Guizhou[J]. *Mineral Exploration*, 2013, 4(4): 435-440 (in Chinese with English abstract).
- [10] 张正伟, 李玉娇, 周灵洁, 等. 黔东南铝土矿含矿岩系“煤-铝-铁结构”及地球化学特征[J]. 地质学报, 2012, 86(7): 1119-1131.
Zhang Zhengwei, Li Yujiao, Zhou Lingjie, et al. The coal-bauxite-iron structure and geochemistry feature of ore-bearing rock series for bauxites in southeast Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(7): 1119-1131(in Chinese with English abstract).
- [11] 吴艳艳, 秦勇, 易同生. 贵州凯里梁山组高硫煤中稀土元素的富集及其地质成因[J]. 地质学报, 2010, 84(2): 280-285.
Wu Yanyan, Qin Yong, Yi Tongsheng. Enrichment of rare earth elements in high sulfur coal of Liangshan formation from Kaili, Guizhou, China and geological origin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(2): 280-285(in Chinese with English abstract).
- [12] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1): 26-39.
Wu Chaodong, Yang Chengyun, Chen Qiyang. The origin and geochemical characteristics of upper Sinian- lower Cambrian black shales in western Hunan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1999, 18(1): 26-39(in Chinese with English abstract).
- [13] 李国新, 范昱, 陈洪德, 等. 黔南独山地区晚石炭世—早二叠世早期沉积特征及层序地层研究[J]. 中国地质, 2011, 38(2): 346-355.
Li Guoxin, Fan Yu, Chen Hongde, et al. Sedimentary characteristics and sequence characteristics of Late Carboniferous and early Early Permian period in Dushan, southern Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 2011, 38(2): 346-355(in Chinese with English abstract).
- [14] 金玉玕, 方润森. 云南陆良下二叠统矿山组的腕足动物化石兼论梁山期古地理特征[J]. 古生物学报, 1985, 24(2): 216-228.
Jin Yugan, Fang Runseng. Early Permian brachiopods from the Kuangshan formation in Luliang County, Yunnan with notes on Paleogeography of south China during the Liangshannian stage[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 1985, 24(2): 216-228(in Chinese with English abstract).
- [15] 毛家仁. 贵阳乌当上古生界的海侵-海退层序[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 119-126.
Mao Jiaren. Transgressive-regressive sequences of the upper Paleozoic at the Wudang section in Guiyang[J]. *Geoscience*, 2005, 19(1): 119-126(in Chinese with English abstract).
- [16] 石和, 黄思静, 赵鹏肖. 贵州惠水石炭纪锶同位素曲线及年代地层对比[J]. 中国地质, 2003, 30(2): 138-143.
Shi He, Huang Sijing, Zhao Pengxiao. Strontium isotopic curve of the Carboniferous in Huishui, Guizhou, and chronostratigraphic correlation[J]. *Geology in China*, 2003, 30(2): 138-143(in Chinese with English abstract).
- [17] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. 1985.
- [18] Morad S, Felitsyn S. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: Implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 143(1): 259-264.
- [19] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian Phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1): 29-48.
- [20] 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. 地质论评, 2009, 55(1): 91-99.
Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies[J]. *Geological Review*, 2009, 55(1): 91-99(in Chinese with English abstract).
- [21] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An Update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1): 12-32.
- [22] 汤冬杰, 史晓颖, 裴云鹏, 等. 华北中元古代陆表海氧化还原条件[J]. 古地理学报, 2011, 13(5): 563-580.
Tang Dongjie, Shi Xiaoying, Pei Yunpeng, et al. Redox status of the Mesoproterozoic epeiric sea in North China[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2011, 13(5): 563-580(in Chinese with English abstract).
- [23] Kimura H, Watanabe Y. Oceanic anoxia at the Precambrian-cambrian boundary[J]. *Geology*, 2001, 29(11): 995-998.
- [24] Wignall P B, Myers K J. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach[J]. *Geology*, 1988, 16(5): 452-455.

- [25] Dill H, Teschner M, Wehner H. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian carbonaceous Fan sequences ("brandschiefer Series") —federal Republic of Germany: Constraints to their paleogeography and assessment of their source rock potential[J]. *Chemical Geology*, 1988, 67(3): 307–325.
- [26] Ernst W. *Geochemical Facies Analysis*[M]. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- [27] Jones B, Manning D A. Comparison of geochemical Indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1): 111–129.
- [28] Telnaes N, Cooper B, Jones B. *Organic Geochemistry, Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*[M]. [S. l.]: Manchester University Press Manchester, 1991.
- [29] Rimmer S M. Geochemical Paleoredox Indicators in Devonian – Mississippian Black Shales, Central Appalachian Basin (USA)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3): 373–391.
- [30] 万晓樵, 刘文灿, 李国彪, 等. 白垩纪黑色页岩与海水含氧量变化——以西藏南部为例[J]. *中国地质*, 2003, 30(1): 36–47.
Wan Xiaojiao, Liu Wenchan, Li Guobiao. Cretaceous black shale and dissolved oxygen content—A case study in southern Tibet[J]. *Geology in China*, 2003, 30(1): 36–47(in Chinese with English abstract).
- [31] 吴朝东, 储著银. 黑色页岩微量元素形态分析及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 20(1): 14–20.
Wu Chaodong, Chu Xuyin. Sequential extraction of trace elements and the geological significance of fractions in black shales, west Hunan and East Guizhou[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2001, 20(1): 14–20(in Chinese with English abstract).
- [32] Erbachen J, Gerth W, Schmiedl G, et al. Benthic foraminiferal assemblages of late Aptian–early Albian black shale intervals in the Vocontian Basin, Se France[J]. *Cretaceous Research*, 1998, 19(6): 805–826.
- [33] 于炳松, 王黎栋, 陈建强, 等. 塔里木盆地北部下寒武统底部黑色页岩形成的次氧化条件[J]. *地学前缘*, 2003, 10(4): 545–550.
Yu Bingsong, Wang Lidong, Chen Jianqiang, et al. The suboxic depositional setting of black shales in lower Cambrian from northern Tarim basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(4): 545–550(in Chinese with English abstract).
- [34] 程立雪, 王元君, 陈洪德, 等. 上扬子地区震旦系—早古生界黑色页岩的沉积和埋藏环境[J]. *岩石学报*, 2013, 29(8): 2906–2912.
Cheng Lixue, Wang Yuanjun, Chen Hongde, et al. Sedimentary and burial environment of black shales of Sinian to Early Palaeozoic in Upper Yangtze region[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(8): 2906–2912(in Chinese with English abstract).
- [35] Piper D, Calvert S. A Marine Biogeochemical Perspective on Black Shale Deposition[J]. *Earth–science Reviews*, 2009, 95(1): 63–96.
- [36] 张妮, 林春明, 周健, 等. 苏北盆地高邮凹陷始新统戴南组一段稀土元素特征及其物源指示意义[J]. *地质论评*, 2012, 58(2): 369–378.
Zhang Ni, Lin Chunming, Zhou Jian, et al. REE characteristics of the 1st Member of Eocene Dainan Formation in Gaoyou Depression of North Jiangsu basin, and its significance in provenance instruction[J]. *Geological Review*, 2012, 58(2): 369–378(in Chinese with English abstract).
- [37] Murray R W, Brink M R B, Brumsack H J, et al. Rare Earth Elements in Japan Sea Sediments and Diagenetic Behavior of Ce/Ce³⁺: Results From Odp Leg 127[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(9): 2453–2466.
- [38] Worash G, Valera R. Rare earth element geochemistry of the antalo supersequence in the Mekele Outlier (tigray Region, Northern Ethiopia)[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2): 395–407.
- [39] 许中杰, 程日辉, 张莉, 等. 华南陆缘晚三叠—早、中侏罗世海平面相对升降与古气候演化的地球化学记录[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2012, 37(1): 113–124.
Xu Zhongjie, Cheng Rihui, Zhang Li, et al. The geochemistry records of sea– level relative movement and paleoclimatic evolution of the south China continental margin in Late Triassic–Early– middle Jurassic[J]. *Earth Science——Journal of China University of Geosciences*, 2012, 37(1): 113–124(in Chinese with English abstract).