

川南下古生界深层海相页岩沉积环境对比与原始有机质丰度恢复

方立羽¹, 徐昉昊^{1*}, 徐国盛¹, 刘佳欣², 唐廷科², 梁浩然¹, 龚鑫¹

1. 成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 成都 610059;

2. 中国石油西南油气田分公司, 成都 610051

[摘要] 四川盆地筇竹寺组和龙马溪组页岩是页岩气勘探的重点层系, 研究其沉积环境特征及原始有机质丰度恢复对川南地区下古生界深层海相页岩气资源评价具有重要意义。本文以德阳—安岳裂陷槽筇竹寺组和川南泸州—渝西地区龙马溪组深层海相页岩为研究对象, 通过有机地球化学及元素地球化学等实验数据, 对比分析两套页岩沉积古环境差异, 恢复原始有机质(TOC_o)含量, 并探讨 TOC_o 含量的控制因素及其富集模式。研究结果表明: (1) 川南地区下古生界深层海相页岩形成于干旱—温湿气候, 经历弱—中等强度化学风化; (2) 两套页岩硅质以生物成因为主, 可通过 Si_{bio}/Si 比值恢复其原始氢指数和 TOC_o 含量, 筇竹寺组 TOC_o 含量和 TOC 变化量(平均值分别为 4.48% 和 2.40%) 均高于龙马溪组(平均值分别为 3.88% 和 1.48%); (3) 筇竹寺组 TOC_o 含量受古生产力和还原条件的协同控制, 陆源输入也有一定影响, 而龙马溪组主要受还原条件和古生产力控制, 陆源输入影响较小; (4) 对于深层海相高—过成熟页岩, 仅依据现今 TOC 含量评价会显著低估原始生烃潜力, 建议基于古生产力指标恢复 TOC_o 含量后再进行对比与评价。该研究成果可为川南下古生界高—过成熟深层海相页岩气生烃潜力评价提供理论基础。

[关键词] 川南地区; 筇竹寺组; 龙马溪组; 沉积古环境; 原始有机质丰度恢复

[分类号] P618.13

[文献标志码] A

Comparison of sedimentary environment and restoration of original total organic carbon content in deep marine shales of the Lower Paleozoic in Southern Sichuan, China

FANG Liyu¹, XU Fanghao^{1*}, XU Guosheng¹, LIU Jiaxin², TANG Tingke²,
LIANG Haoran¹, GONG Xin¹

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of
Technology, Chengdu 610059, China;

收稿日期: 2025-03-07; 改回日期: 2025-05-08。 责任编辑:。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42302186); 成都理工大学研究生教改项目(2023YJG212)。

第一作者: 方立羽(1995—), 男, 博士研究生, 研究方向: 油气地质与勘探, E-mail: fangliyu95@qq.com。

*通信作者: 徐昉昊(1988—), 男, 副教授, 研究方向: 油气地质与勘探, E-mail: xufanghao17@cdut.edu.cn。

引用格式: 方立羽, 徐昉昊, 徐国盛, 等, 2025. 川南下古生界深层海相页岩沉积环境对比与原始有机质丰度恢复[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 53(0): 1—20.

Fang L Y, Xu F H, Xu G S, et al., 2025. Comparison of sedimentary environment and restoration of original total organic carbon content in deep marine shales of the Lower Paleozoic in Southern Sichuan, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 53(0): 1—20.

2. PetroChina Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu 610051, China

Abstract: The Qiongzhusi and Longmaxi Formations in the Sichuan Basin are key strata for shale gas exploration. Investigating their sedimentary environment characteristics and the restoration of total organic carbon content is of significant importance for evaluating deep-marine shale gas resources in the Lower Paleozoic of southern Sichuan. This study focuses on the deep-marine shales of the Qiongzhusi Formation in the Deyang–Anyue Rift Trough and the Longmaxi Formation in the Luzhou and western Chongqing areas of southern Sichuan. By utilizing experimental data from organic geochemistry, and elemental geochemistry, it conducts a comparative analysis of the differences in the paleo-sedimentary environments between the two shale formations, restores the total organic carbon (TOCo) content, and explores the controlling factors of the TOCo content and their enrichment models. The results indicate that: (1) The deep-marine shales of the Lower Paleozoic in southern Sichuan were formed under arid to warm-humid climatic conditions and underwent weak to moderate chemical weathering; (2) The silica in both shale formations is primarily of biogenic origin, and the original hydrogen index (HIo) and TOCo content can be restored using the Si_{bi}/Si ratio. The TOCo content and TOC variation (ΔTOC) of the Qiongzhusi Formation (average values of 4.48% and 2.40%, respectively) are higher than those of the Longmaxi Formation (average values of 3.88% and 1.48%, respectively); (3) The TOCo content of the Qiongzhusi Formation is jointly controlled by paleoproductivity and redox conditions, with some influence from terrigenous input, while the Longmaxi Formation is mainly controlled by redox conditions and paleoproductivity, with less influence from terrigenous input; (4) For deep-marine shales with high to over-maturity, relying solely on TOC content for evaluation significantly underestimates the original hydrocarbon generation potential. Therefore, it is recommended to restore TOCo content based on paleoproductivity elements before conducting comparative studies and evaluations. This research provides a theoretical foundation for evaluating the hydrocarbon generation potential of highly to over-mature deep-marine shales in the Lower Paleozoic of southern Sichuan.

Key words: Southern Sichuan Basin; Qiongzhusi Formation; Longmaxi Formation; paleo-sedimentary environment; restoration of original total organic carbon content

在全球能源需求持续增长的背景下,页岩气作为传统油气资源的重要补充,已成为全球重要的非常规天然气资源(Loucks and Ruppel, 2007; Hu et al., 2020)。中国在四川盆地地下古生界奥陶系—志留系海相页岩气勘探中取得了显著进展,目前四川盆地五峰—龙马溪组已形成完整的中浅层(埋深 3 500 m 以浅)和深层(埋深大于 3 500 m)页岩气富集理论(Ma et al., 2021),已在长宁、焦石坝、昭通等中浅层区块以及泸州、渝西等深层区块实现商业开采(Hu et al., 2020; 雍锐等, 2024; 郭彤楼等, 2025)。此外,四川盆地地下古生界寒武系筇竹寺组页岩因其沉积厚度大、分布广、有机质丰度高等特征,成为下一步海相页岩气勘探的重点目标层系(杨永祯等, 2024)。2023—2024 年,德阳—安岳裂陷槽内 Z1 井和 ZY2 井分别获得 $73.88 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 和 $125.76 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的高产气流,证实了筇竹寺组页岩的勘探潜力(杨雨然等, 2024; 郭彤楼等, 2025)。

前人针对四川盆地及其周缘的五峰组—龙马

溪组深层页岩研究较为丰富,主要集中在页岩岩相、储层表征、保存条件及页岩气富集机制等方面(吴蓝宇等 2016; Hu et al., 2020; Wu et al., 2024)。相比之下,筇竹寺组页岩的研究较少,早期主要作为烩源岩,近年才逐渐作为页岩气储层探讨,研究重点包括裂陷槽外的储层微观孔隙结构、孔隙类型影响因素及沉积古环境等(刘慧萍等, 2024; 沈均均等, 2025)。裂陷槽内的研究则集中在沉积古地貌、页岩气成藏地质条件和有利勘探区等方面(杨雨然等, 2024; 雍锐等, 2024)。值得注意的是,这两套下古生界海相页岩均属于高一过成熟页岩(Feng et al., 2023; 史洪亮等, 2024),传统基于现今有机碳(TOC)含量的评价方法存在明显局限性。一方面,深埋过程中持续的生排烃作用导致有机质丰度显著降低,有机质损失率可达 23%~40%(秦建中等, 2005),使得现今 TOC 含量严重低估了原始生烃潜力;另一方面,两套页岩成熟度存在差异(筇竹寺组等效镜质体反射率 ERo 平均 2.46%,龙马溪组 ERo 平均 2.27%),直

接对比现今 TOC 含量会造成偏差(郭秋麟等, 2019)。因此, 形成可靠的原始有机质(TOC₀)含量恢复方法, 是准确评价和对比高一过成熟页岩气储层生气潜力的前提(Gai et al., 2018; 郭秋麟等, 2019)。

近年来, 原始有机质丰度恢复研究取得了显著进展, 多种方法被应用于不同地区、不同层系泥页岩的 TOC₀ 含量恢复。如秦建中等(2005)通过热压模拟实验, 提出了海相 I 型干酪根页岩的 TOC₀ 含量恢复系数为 1.7 左右; 庞雄奇等(2014)基于干酪根热降解生烃理论, 建立了 TOC 含量演化的地质模型, 推算出泥质烃源岩 TOC₀ 含量恢复系数介于 1.4~3.0 之间; 郭秋麟等(2019)从岩石热解参数入手, 提出了一种改进的原始氢指数(HI₀)计算模型, 并推导出含 I 型和 II 型母质的页岩 TOC₀ 含量恢复系数介于 1.31~2.9 之间; Xiao et al (2021)针对上扬子地区下寒武系牛蹄塘组页岩, 建立了一种基于无机地球化学指标的 HI₀ 恢复方法, 利用有机磷和生物成因铜作为代理指标, 对牛蹄塘组页岩 HI₀ 和 TOC₀ 含量进行了定量恢复。尽管这些方法在各自研究区域取得了良好效果, 但由于不同区域、不同层系页岩的沉积古环境存在显著差异, 现有方法均存在一定的适用局限性。值得注意的是, 目前四川盆地筇竹寺组和龙马溪组海相页岩的研究主要集中在沉积古环境重建、储层孔隙表征和有利区优选等方面, 而关于这两套页岩原始有机质丰度恢复的研究较为缺乏, 特别是两套页岩原始有机质富集机理与模式等方面的研究尚未见报道, 亟需开展深入系统的对比研究。

本文以川南地区筇竹寺组和龙马溪组深层海相页岩为研究对象, 通过有机地球化学及元素地球化学等实验数据, 系统对比了两套页岩的地球化学特征, 并探讨了其沉积古环境的差异性。基于澳大利亚和北非相似沉积背景低熟页岩的有机地球化学特征, 形成了适用于筇竹寺组和龙马溪组的 TOC₀ 含量恢复方法。在此基础上, 系统对比了两套页岩 TOC₀ 含量特征及其主控因素, 建立了不同沉积时期的有机质富集模式, 并揭示了其油气地质意义。研究结果不仅为筇竹寺组和龙马溪组页岩气资源潜力的客观评价提供了科学依据, 同时也为四川盆地地下古生界高一过成熟深层海相页岩气的勘探开发奠定了理论基础。

1 区域地质背景

早古生代寒武纪至志留纪期间, 华南板块整体位于赤道附近低纬度地区(张光亚等, 2019)(图 1-A)。该板块由扬子板块与华夏板块拼合组成, 其中四川盆地位于上扬子板块西北部, 形成于华南前震旦纪的变质岩和岩浆岩基底之上, 属于典型的多期叠合含油气沉积盆地(Feng et al., 2023; 刘慧萍等, 2024)(图 1-B)。研究区位于川中平缓构造带和川南低陡构造带, 是四川盆地页岩气开采的主要区域(图 1-C)。

研究区筇竹寺组位于德阳—安岳裂陷槽中段, 自下而上可划分为筇一段和筇二段, 其中筇一段可进一步细分为筇一 1 亚段和筇一 2 亚段(杨雨然等, 2024), 埋深介于 4 000~5 500 m, 属深层页岩气勘探层系。筇竹寺组沉积时期受全球大规模海侵事件和裂陷槽拉张作用影响, 海平面快速上升, 上扬子地区发生整体沉降, 裂陷槽进入填平补齐阶段, 槽内主要发育深水陆棚相—浅水陆棚相沉积(杨丽亚等, 2022; 沈均均等, 2025)。其中, 筇一段以黑色页岩为主, 局部发育深灰色粉砂质页岩; 而筇二段粒度变粗, 岩性过渡为灰色泥质粉砂岩和粉砂岩, 反映了筇竹寺组沉积早期快速海侵和晚期缓慢海退的沉积背景(杨雨然等, 2024)(图 1-D)。

研究区龙马溪组龙一段受海平面升降沉积旋回变化的影响, 自下而上可分为龙一 1 亚段和龙一 2 亚段。其中, 龙一 1 亚段可进一步划分为龙一₁¹小层、龙一₁²小层、龙一₁³小层、龙一₁⁴小层(简称为 1 小层、2 小层、3 小层、4 小层)(赵圣贤等, 2016)。埋藏深度为 3 300~4 500 m, 同样属于典型深层页岩气储层范畴。龙一段沉积期以缺氧深水陆棚向浅水陆棚过渡的沉积环境为主, 沉积了一套富有机质黑色页岩(Ma et al., 2021; 杨雪等, 2022)。其中, 龙一 1 亚段沉积早期(1~2 小层沉积时期), 受全球变暖和冰盖融化影响, 发生大规模海侵, 水体深度增加, 研究区处于深水陆棚沉积中心, 岩性以黑色页岩为主(赵圣贤等, 2016; 杨雪等, 2022; Zhang et al., 2022); 龙一 1 亚段沉积晚期(3~4 小层沉积时期)至龙一 2 亚段, 随着海平面波动下降, 水体逐渐变浅, 沉积环境过渡为半深水陆棚相, 还原条件减弱, 陆源输入增加, 导致有机质含量降低, 岩性以

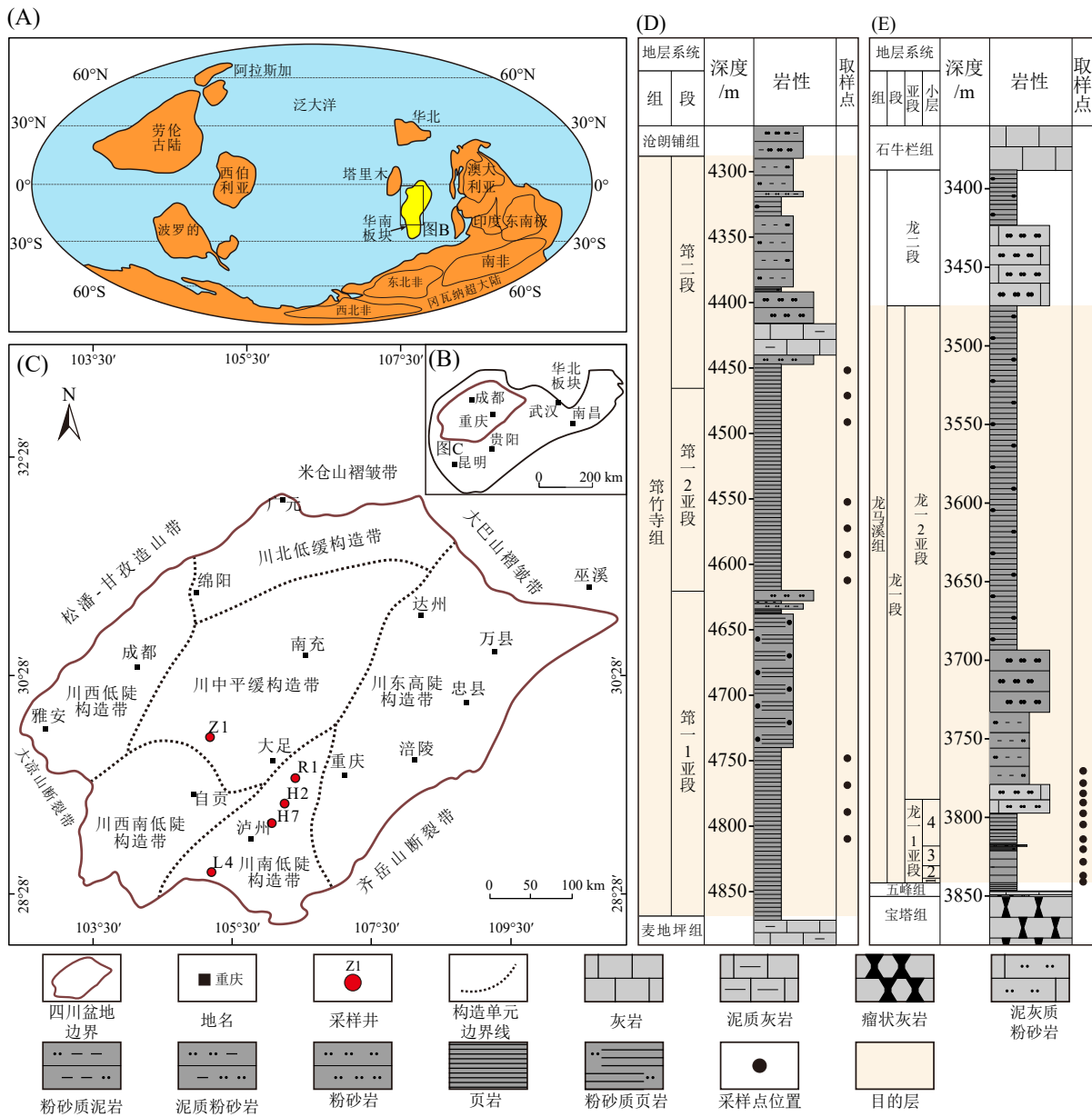


图 1 (A)寒武纪全球古地理示意图(据张光亚等, 2019; 李文杰等, 2024 修改); (B)上扬子地块和四川盆地的位置(据 Feng et al., 2023 修改); (C)四川盆地构造纲要图及采样井位置(据吴蓝宇等, 2016 修改); (D)筇竹寺组 Z1 井综合柱状图; (E)龙马溪组 L4 井综合柱状图

Fig. 1 (A) Cambrian global paleogeography map; (B) Location map of the Upper Yangtze Block and Sichuan Basin; (C) Structural outline map of Sichuan Basin and sampling well locations; (D) Comprehensive histogram of Well Z1 of the Qiongzhusi Formation; (E) Comprehensive histogram of Well L4 of the Longmaxi Formation

深灰色页岩和粉砂质页岩为主, 局部见泥质粉砂岩(Ma et al., 2021; 杨雪等, 2022)(图 1-E)。

2 样品采集与实验方法

2.1 样品采集

本研究选取的样品采集位置如图 1-C 所示。其中, 筇竹寺组页岩样品取自四川盆地德阳—安岳裂隙槽中段的 Z1 井, 共计 24 块; 龙马溪组页

岩样品则分别采自川南泸州—渝西地区稳定克拉通盆地背景的 L4 井、H2 井、H7 井和 R1 井, 共计 69 块, 对上述 93 块样品进行了有机地球化学实验测试。基于实验结果, 进一步筛选出 Z1 井筇竹寺组 11 块样品(图 1-D), 其中筇一 1 亚段 4 块、筇一 2 亚段 5 块、第二段 2 块; 同时选取 L4 井龙马溪组 11 块样品(图 1-E), 包括龙一 1 亚段 7 块和龙一 2 亚段 4 块样品进行主微量元素分析。

2.2 实验方法

本文所有页岩样品的分析测试在四川省来源工程技术测试中心和中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院分析实验中心完成。TOC 含量测试参照 GB/T 19 145-2003《沉积岩中总有机碳的测定》进行测试, 实验仪器为 CS-230 碳硫分析仪。镜质体反射率参照 SY/T5124-2012《沉积岩中镜质体反射率测定方法》进行测试, 测试仪器为 Zeiss Axioskop 显微镜及 J&M TIDAS MSP210 光度计。岩石热解实验参照 GB/T 18 602-2012《岩石热解分析》进行测试, 测试仪器为 YQ-VII 油气显示评价仪。主微量元素参照 GB/T14506.28-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 28 部分: 16 个主成分测定》和 GB/T14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分: 44 个元素量测定》进行测试, 测试仪器为 AXios-mAX 荧光光谱仪和 Nex ION 350X 电感耦合等离子质谱仪。

3 页岩基本特征

3.1 有机地球化学与显微组分特征

有机地化与镜检实验数据表明, 研究区寒武系下统筇竹寺组和志留系下统龙马溪组页岩的有机质类型、成熟度和热解参数总体变化不大, 而筇竹寺组和龙马溪组不同亚段之间的 TOC 含量具有一定差异(附表 1)。

显微镜检分析结果显示, 研究区筇竹寺组和龙马溪组页岩均以腐泥组为主, 仅龙一 2 亚段含较多沥青组。筇竹寺组和龙马溪组腐泥组含量分别为 88%~98%(平均 94.3%)和 22%~100%(平均 80.7%)。此外, 两套页岩样品中含少量镜质组, 平均含量小于 6%(附表 1)。干酪根类型指数(TI)显示, 筇竹寺组 TI 为 79~96.5, 平均 90.1; 龙马溪组 TI 为 82.8~100, 平均 94.7, 表明两套页岩有机质类型主要为 I 型干酪根, 仅第一 1 亚段底部为 II₁ 型, 母质来源以藻类为主。由于筇竹寺组埋藏更深, 其等效镜质体反射率(ERo)(Suárez-Ruiz et al., 2016)更高, 筇竹寺组 ERo 为 2.28%~2.61%, 平均 2.46%; 龙马溪组 ERo 为 2.11%~2.47%, 平均 2.27%(附表 1)。两套页岩均已达到过成熟阶段, 表明经历了深埋和大规模生烃过程(Hu et al., 2020)。由于埋藏深、成熟度高, 热解参数 S₀(气态烃), S₁(液态烃)和 S₂(热解烃)值普遍偏低, 因此无法获取有效的 Tmax 值(Yang and Horsfield,

2020; Xiao et al., 2021)。

两套页岩的 TOC 含量因沉积环境差异在纵向上表现出显著的分异性(沈均均等, 2025)(图 2)。具体而言, 第一 1 亚段(半深水—深水陆棚相) TOC 含量较高, 为 1.93%~5.59%, 平均 3.37%; 第一 2 亚段 TOC 含量除个别异常高值外, 整体有所降低, 为 1.22%~5.46%, 平均 2.10%; 第二段(浅水陆棚相) TOC 含量明显降低, 为 0.28%~1.58%, 平均 0.95%(杨雨然等, 2024; 沈均均等, 2025)。龙马溪组龙一 1 亚段(深水陆棚相) TOC 含量较高, 为 1.29%~5.50%, 平均 2.52%; 龙一 2 亚段(半深水陆棚相) TOC 含量降低至 0.51%~2.56%, 平均 1.57%。

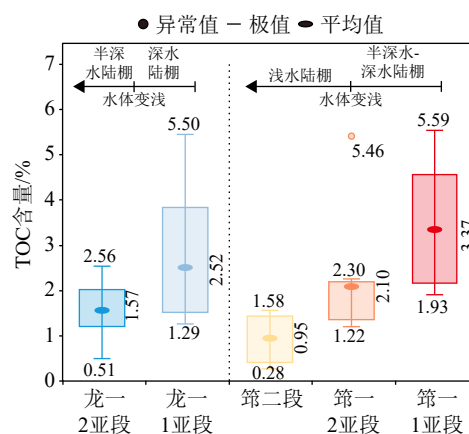


图 2 川南地区筇竹寺组和龙马溪组深层海相页岩不同段 TOC 含量统计图

Fig. 2 Statistical diagram of TOC content in different layers of deep-marine shales from the Qiongzhusi and Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

总体而言, 研究区下古生界两套深层海相页岩 TOC 含量在垂向上呈现明显分带特征, 从深部到浅部, 随着沉积环境从深水陆棚相向浅水陆棚相转变, TOC 含量逐渐降低。富有机质页岩主要发育于层系底部的深水陆棚相环境中, 且筇竹寺组底部页岩的 TOC 含量略高于龙马溪组底部。

3.2 主微量元素特征

研究区页岩的主量元素中 SiO₂ 含量最高, 筇竹寺组和龙马溪组分别为 54.31%~68.98%(平均 61.5%)和 57.28%~67.68%(平均 60.87%)。Al₂O₃ 含量次之, 两组分别为 9.9%~15.47%(平均 13.18%)和 6.03%~17.1%(平均 13.49%)(图 3-A, 附表 2)。值得注意的是, 两套页岩均显示出自下而上 SiO₂ 减少、Al₂O₃ 增加的趋势。

在微量元素组成方面, Ba 元素含量最高, 其中筇竹寺组平均含量为 1 490.9×10⁻⁶, 龙马溪组平

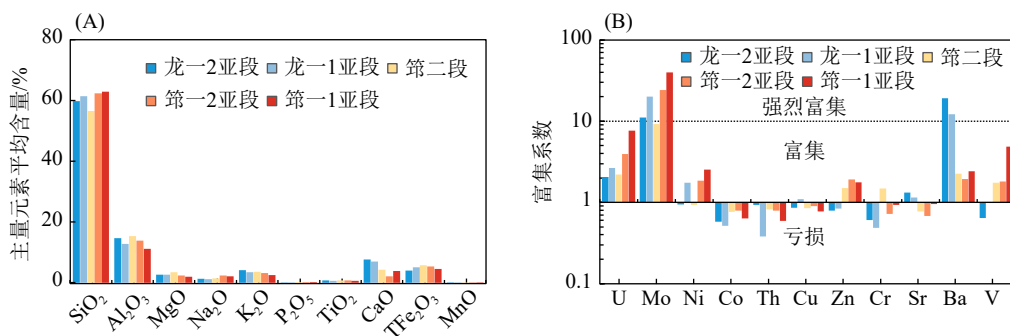


图3 深层海相页岩主量元素含量图(A)和微量元素富集系数图(B)

Fig. 3 Major element contents (A) and trace element enrichment coefficients (B) of deep-marine shale

微量元素富集系数采用澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化, PAAS数据来自 Taylor and McLennan (1985)

均含量高达 $9\,527.3 \times 10^{-6}$ 。其次为 Sr 和 V 元素, 筇竹寺组的平均含量分别为 161.6×10^{-6} 和 437.2×10^{-6} , 龙马溪组分别为 241.2×10^{-6} 和 128.5×10^{-6} 。此外, Zn 和 Ni 元素含量也较高, 筇竹寺组平均含量分别为 154.3×10^{-6} 和 112.3×10^{-6} , 龙马溪组则分别为 69.6×10^{-6} 和 79.4×10^{-6} 。其他微量元素的详细数据见附表 3, 这一元素含量特征为揭示研究区筇竹寺组和龙马溪组深层海相页岩的沉积环境提供了重要地球化学依据。

微量元素标准化配分模式图(图 3-B)显示, 研究区页岩中 U、Mo、Ni 和 Ba 富集, 而 Co、Th、Cu、Cr 亏损。其中 Ba 的富集程度差异显著: 龙马溪组强烈富集(12.2~19), 筇竹寺组相对富集(1.9~2.4), 这一特征可能与生物和陆源 Ba 的共同作用有关(韦恒叶, 2012)。值得注意的是, Mo 的富集程度最高, 筇竹寺组和龙马溪组分别为 9.2~39.6 和 11~19.9, 尤其在第一-1、第一-2 和龙-1 亚段最为显著, 向上递减, 反映了沉积水体从厌氧向氧化环境的转变(张治波等, 2024)。此外, U 的富集规律与 Mo 相似, 结合 Th 和 Co 的亏损特征, 进一步证实了两套页岩底部还原程度较高, 向上逐渐降低的趋势。

4 沉积古环境讨论分析

4.1 陆源碎屑输入和古气候特征

4.1.1 陆源碎屑输入

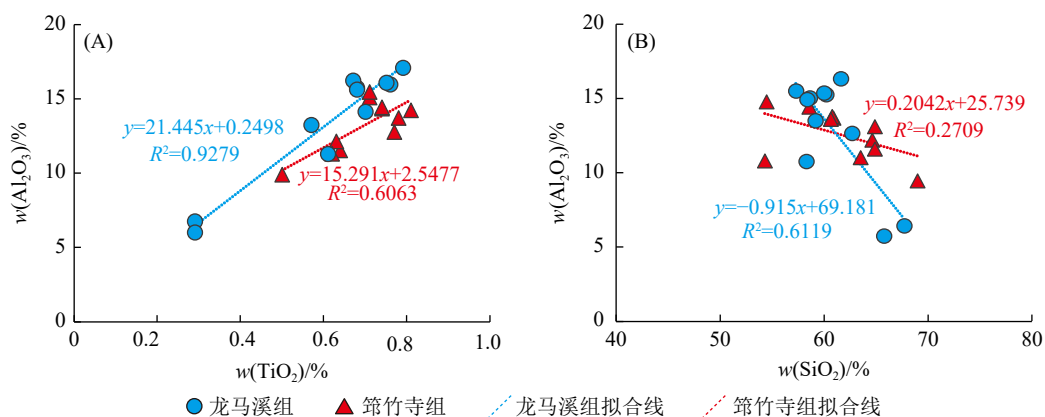
陆源碎屑输入常通过稀释作用影响页岩原始有机质富集, 由于 Al 和 Ti 元素化学性质稳定, 受风化和成岩作用影响较小, 因此 Al_2O_3 和 TiO_2 含量可有效反映陆源输入通量(Tribouillard et al., 2006; 顾天甫等, 2024; 沈均均等, 2025)。

主量元素分析结果显示(附表 2), 筇竹寺组 Al_2O_3 的质量分数为 9.9%~69.0%(均值 13.2%), TiO_2 的质量分数为 0.5%~0.8%(均值 0.7%); 龙马溪组 Al_2O_3 的质量分数为 6.0%~17.1%(均值 13.5%), TiO_2 的质量分数为 0.3%~0.8%(均值 0.6%)。通过元素相关性分析发现, 研究区筇竹寺组和龙马溪组页岩中 Al_2O_3 与 TiO_2 均呈显著正相关关系(图 4-A), 证实了 Al 元素的陆源输入特征。此外, 两套页岩的 Al_2O_3 与 SiO_2 均呈负相关关系(图 4-B), 表明陆源输入对页岩中硅质的贡献相对有限。

从纵向分布特征来看(图 5), 筇竹寺组底部第一-1 亚段 Al_2O_3 和 TiO_2 质量分数相对较低(图 5-B), 指示该时期陆源输入较弱, 这可能与第一段沉积期裂隙槽拉张导致水体持续加深有关(杨丽亚等, 2022; 杨雨然等, 2024); 而第二段向上 Al_2O_3 和 TiO_2 质量分数呈现递增趋势, 反映了沉积期陆源输入的持续增加, 这一现象可能与第二段沉积期裂隙槽拉张作用减弱及海平面下降密切相关(刘树根等, 2016; 沈均均等, 2025)。龙马溪组 Al_2O_3 和 TiO_2 质量分数则表现出先增后减的变化趋势, 其中底部龙-1 亚段 1~2 小层陆源输入较少, 向上逐渐增加并在 4 小层达到峰值, 表明陆源输入的增加, 随后在龙-2 亚段开始缓慢降低(图 5-A), 这一变化特征可能与该期持续海退背景下沉积环境由深水泥质陆棚相向半深水砂质陆棚相的转变有关(杨雪等, 2022; 张治波等, 2024)。

4.1.2 古气候

化学蚀变指数(CIA)是评估古气候和风化强度的重要地化指标(Nesbitt and Young, 1982; Peng et al., 2022)。然而, 泥页岩的非均质性可能导致

图 4 陆源碎屑输入指标与 Al_2O_3 含量交汇图Fig. 4 Crossplots of terrigenous input indicators versus Al_2O_3 content(A) TiO_2 - Al_2O_3 交汇图; (B) SiO_2 - Al_2O_3 交汇图

CIA 值受钾交代作用干扰(吴蓓娟等, 2016)。钾交代作用发生在硅酸盐风化过程中, 会引起钾含量异常升高, 导致 CIA 值失真。因此, 为消除这一干扰, 常采用校正后的 CIA_{corr} 值进行古气候和风化强度评价(刘慧萍等, 2024; 杨永祯等, 2024)。本研究综合采用 CIA、 CIA_{corr} 、化学风化指数(CIW)、 $\text{Ln}(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O})$ 值和 Sr/Cu 值-C 值图版(Montero-Serrano et al., 2006; 吴飘等, 2023), 对研究区下古生界海相页岩的风化强度和古气候特征进行系统评价。

研究区筇竹寺组和龙马溪组的 CIA、 CIA_{corr} 、CIW 及 $\text{Ln}(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O})$ 值如附表 2 所示。纵向变化显示, 两套页岩的 $\text{Ln}(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O})$ 值与 CIA、 CIA_{corr} 值变化规律一致(图 5), 表明 CIA 或 CIA_{corr} 值具有较高可靠性, 可用于古气候评价。筇竹寺组 CIA_{corr} 值纵向变化较小, 呈缓慢上升趋势, 反映沉积期间气候逐渐变暖(图 5-B); 龙马溪组 CIA_{corr} 值纵向变化显著, 底部 1 小层值较低, 指示弱风化的寒冷环境, 向上逐渐增大, 转变为中等风化的温湿气候, 至龙一 2 亚段略微下降(图 5-A)。这一变化可能与志留纪早期温室效应导致的全球温暖化及海侵事件相关(Chen et al., 2004; Feng et al., 2023)。

根据 A-CN-K 三角图(图 6-A)和 Sr/Cu 值-C 值图(图 6-B)显示, 研究区下古生界两套深层海相页岩形成于干旱—温湿气候, 整体经历了弱—中等强度化学风化。两套页岩古气候及风化特征存在差异, 龙马溪组沉积时期气候较为潮湿, 化学风化较强, 气候从干旱到潮湿均有分布, 以半潮湿—半干旱为主; 筇竹寺组形成于半潮湿—半干旱气候, 其中第一段风化作用较弱, 向上至筇

二段风化作用逐渐增强。

4.2 古氧化—还原水体环境

沉积水体氧化—还原条件是控制原始有机质富集的关键因素之一(刘慧萍等, 2024; 刘鑫等, 2024)。氧化还原敏感元素(如 U、Th、Mo、Co、Ni 等)可有效反映沉积水体的氧化还原条件及滞留程度(Algeo and Li, 2020; Algeo and Liu, 2020)。为了准确评估研究区下古生界深层海相页岩的水体氧化还原条件及滞留程度特征, 本文综合运用了多种地球化学特征参数, 包括金属元素比值(U/Th、Ni/Co 和 V/Cr 比值)以及元素富集系数(Mo_{EF} 和 U_{EF})进行系统分析。相关参数见附表 3, 评价标准参考前人研究成果(吴飘等, 2023; 刘慧萍等, 2024)。

研究区筇竹寺组和龙马溪组金属元素比值纵向变化一致(图 5), 表明所选指标能有效指示沉积水体的氧化还原条件。第一 1 亚段比值较高(U/Th 均值 2.92, Ni/Co 均值 9.67, V/Cr 均值 6.44), 为厌氧环境; 第一 2 亚段比值降低(U/Th 均值 1.43, Ni/Co 均值 7.01, V/Cr 均值 4.15), 转为厌氧—贫氧环境; 第二段比值进一步降低(U/Th 均值 0.55, Ni/Co 均值 2.92, V/Cr 均值 1.61), 指示富氧环境(图 5-B)。龙马溪组变化相似, 底部龙一 1 亚段 1~2 小层和 3 小层下部比值较高, 为厌氧环境; 3 小层上部至 4 小层顶部比值下降, 沉积环境从厌氧过渡为贫氧环境; 龙一 2 亚段比值低(U/Th 均值 0.51, Ni/Co 均值 3.84, V/Cr 均值 1.41), 以富氧环境为主(图 5-A)。

Mo/TOC 比值可用于判断缺氧海盆的水体滞留程度(杨丽亚等, 2022)。同时, Mo_{EF} 和 U_{EF} 是

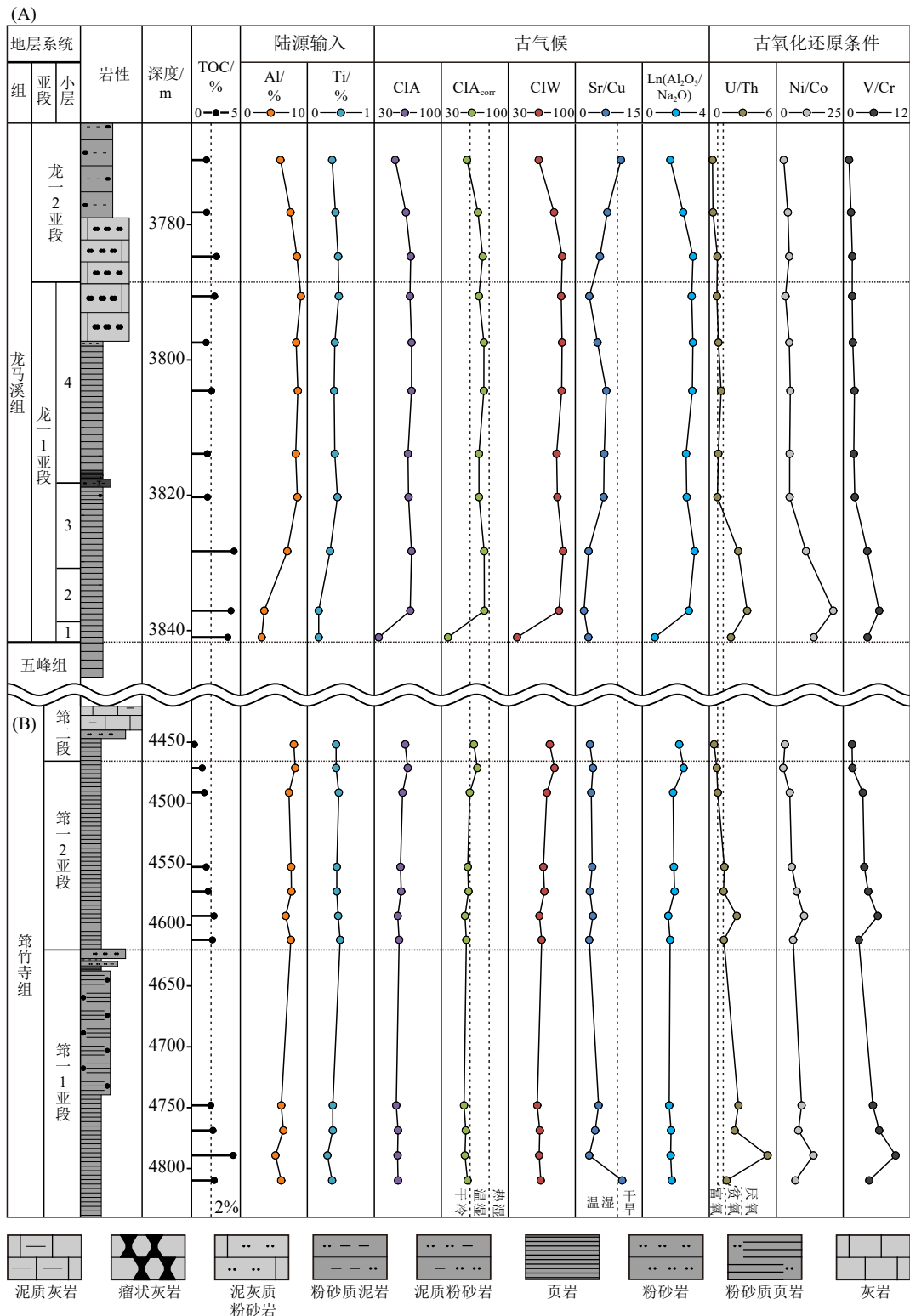


图 5 川南地区筇竹寺和龙马溪组页岩沉积时期古环境综合地球化学柱状图

Fig. 5 Comprehensive geochemical histogram illustrating paleoenvironment during shale deposition of the Qiongzhusi and Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

(A)龙马溪组柱状图;(B)筇竹寺组柱状图

反映水体滞留程度和氧化还原条件的有效参数 (Tribovillard et al., 2012; 吴飘等, 2023; 顾天甫等,

2024)。由于第二段和龙一 2 亚段沉积于富氧环境,其 Mo/TOC 比值及 Mo_{EF}、U_{EF} 值不适用于水体滞

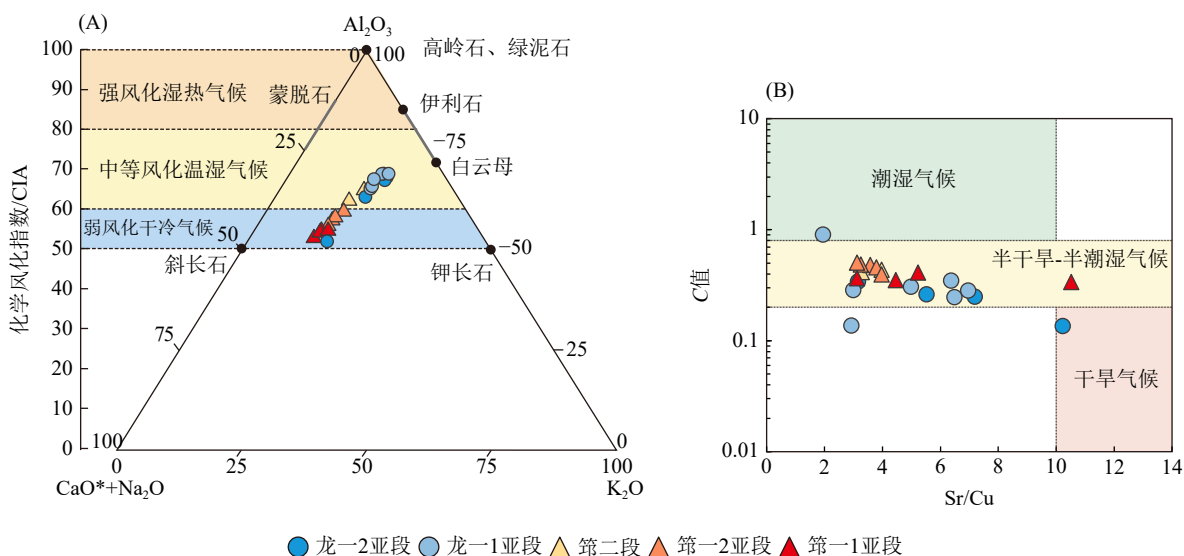


图 6 川南地区深层海相页岩风化作用强度和古气候判别图 (底图据吴飘等, 2023; 顾天甫等, 2024)
 Fig. 6 Discrimination diagrams of weathering intensity and paleoclimate for deep-marine shales in southern Sichuan Basin
 (A) A-CN-K 三角图; (B) Sr/Cu 值-C 值图

留程度的判别 (杨丽亚等, 2022; 沈均均等, 2025)。因此本研究重点针对第一-1 亚段、第一-2 亚段和龙-1 亚段开展水体滞留程度分析。Mo-TOC 相关性分析显示 (图 7-A), 第一-1 亚段和 2 亚段页岩的 Mo/TOC 值在 9~25 之间, 指示中等滞留环境; 而龙-1 亚段 Mo/TOC 值均小于 9, 滞留程度更高。其中, 龙-1 亚段中除 1 小层和 4 小层的少量样品 Mo/TOC 值小于 4.5 外, 其余大部分样品 Mo/TOC 值集中在 4.5~9 范围内, 指示整体处于中等-强滞留环境。Mo_{EF}-U_{EF} 协变图 (图 7-B)

进一步揭示, 两套页岩 Mo_{EF}/U_{EF} 值总体为正常海水的 0.3~1 倍, 且随富集系数增加保持恒定, 表明两者均处于中等滞留环境 (半滞留海盆)。值得注意的是, 龙-1 亚段比值略高于第一段, 说明龙-1 亚段水体滞留程度更高, 与 Mo-TOC 结果一致。

研究区龙-1 亚段 4 小层和第一-2 亚段页岩 U_{EF} 较低, 指示贫氧-缺氧环境; 而 1~3 小层和第一-1 亚段页岩 U_{EF} 明显偏高, 表明还原性增强, 为缺氧-厌氧环境, 且第一-1 亚段略高于 1~3 小

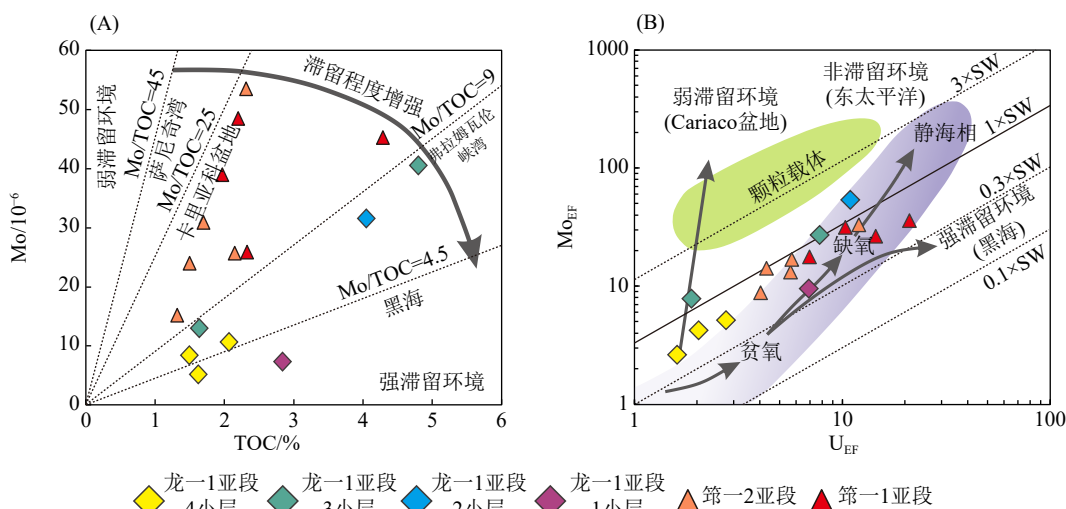


图 7 川南地区深层海相页岩水体滞留程度判别图
 Fig. 7 Discrimination diagrams of water mass restriction for deep-marine shales in southern Sichuan Basin
 (A) Mo-TOC 相关关系图; (B) Mo_{EF}-U_{EF} 富集协变模式图

注: SW-海水中 Mo/U 摩尔浓度比值, SW=7.9; 底图据 Tribouillard et al. (2012); 杨丽亚等 (2022); 吴飘等 (2023)

层,说明第一 1 亚段还原性更强,与 U/Th 比值特征(第一 1 亚段 U/Th 均值 2.92 大于 1~3 小层 U/Th 均值 2.64)相吻合。这种第一 1 亚段滞留程度较弱但还原性更强的特征,可能与筇竹寺组沉积早期上扬子地区整体沉降和快速海侵事件有关:一方面海平面上升增强了海盆与大洋的水体交换,降低了滞留程度;另一方面大规模海侵导致水体分层加剧,形成了更强的还原环境(杨丽亚等, 2022; 杨雨然等, 2024)。

综合上述分析认为,研究区筇竹寺组主要形成于厌氧—富氧的中等滞留水体环境,而龙马溪组则发育于厌氧—富氧的中等—强滞留水体环境。

5 原始有机质丰度恢复及其油气地质意义

5.1 原始有机质丰度恢复

对于高一过成熟页岩,建立适用的原始有机质丰度恢复方法具有重要意义,这不仅为准确评价页岩气资源潜力提供依据,更是理解不同层系页岩有机质富集机理的关键前提(Gai et al., 2018; 郭秋麟等, 2019; Feng et al., 2023)。原始氢指数(HI₀)是指未成熟页岩中测得的氢指数,代表原始(或最大)生烃潜力,是原始有机质(TOC₀)含量恢复的关键参数(Jarvie et al., 2007; Gai et al., 2018)。研究表明,在海相沉积环境中,较高的古生产力水平代表较高比例的富氢有机质,因此可以通过古生产力特征参数恢复 HI₀(Xiao et al., 2021; Feng et al., 2023)。

5.1.1 代理指标的选择

由于不同地区及层系页岩的沉积环境存在差异,各古生产力指标的适用性和敏感性表现出明显的区域性特征。因此,在开展原始有机质丰度恢复研究时,需基于目标层系的实验数据,系统分析各古生产力指标的适用性,筛选出最具代表性的古生产力代理指标(Xiao et al., 2021)。Ba、Si、P、Ni 等元素常用于古生产力评价(邱振等, 2017; Feng et al., 2023; 刘鑫等, 2024)。其中, Ba 元素主要以重晶石(BaSO₄)形式存在,其中仅生物成因的生物钡(Ba_{bio})可有效表征古生产力(邱振等, 2017)。Si 元素的来源主要为生物来源和陆源输入,其中只有生物来源硅(Si_{bio})才可反映古生产力, Si_{bio} 作为浮游生物骨架或细胞膜的主要成分,其富集程度与表层水初级生产力呈正相关,

是评价古生产力的可靠指标(韦恒叶, 2012; 王登等, 2022)。P 作为浮游生物的重要营养元素,常通过自生磷矿物保存于沉积物中,可用于古生产力评价(Chen et al., 2022; Qiu et al., 2022; 张治波等, 2024)。Ni 是海洋浮游植物光合作用的重要元素,常通过与生物有机质结合形成络合物埋藏于沉积物中(顾天甫等, 2024)。为消除陆源输入的干扰,通常采用元素比值法(P/Al、Ni/Al)进行古生产力评价(韦恒叶, 2012; 薄尚尚等, 2024)。

古生产力指标适用性分析结果显示(图 8),研究区下古生界两套页岩 Ba_{bio} 含量与 TOC 含量几乎无相关性(图 8-A),这可能与两套页岩下部样品形成于还原环境有关,还原条件下硫酸盐被还原导致 BaSO₄ 分解,造成 Ba_{bio} 表征失真(Tribovillard et al., 2006; 杨丽亚等, 2022; 沈均均等, 2025)。相比之下,两套页岩 Si_{bio} 含量与 TOC 含量呈正相关(图 8-B),结合 Al-Fe-Mn 三角图(图 9-A)和 Al₂O₃/TiO₂-Al/(Al+Fe+Mn)交汇图(图 9-B)表明石英主要为生物成因,且属正常海相沉积,排除了热液成因硅的影响。两套页岩 P/Al 比值与 TOC 含量相关性较差(图 8-C),推测是由于 P 易受氧化还原条件的影响(Feng et al., 2023),考虑到这两套页岩沉积环境从底部厌氧条件到上部富氧条件均有发育,因此 P/Al 比值不适合作为古生产力的评价指标。值得注意的是,两套页岩 Ni/Al 比值与 TOC 含量呈较强正相关(图 8-D),这是由于 Ni 通过与有机质形成稳定络合物得以保存,在经过 Al 标准化处理后,能有效消除陆源碎屑输入的影响,因此对古生产力变化表现出较高的敏感性。

综合以上分析结果,研究区两套页岩中 Si_{bio} 含量和 Ni/Al 比值与 TOC 含量均呈正相关关系,其中两套深层海相页岩硅质来源主要为生物成因,且为正常海相沉积,受陆源碎屑和热液作用的影响较小。因此,本研究选择 Si_{bio} 作为 HI₀ 的恢复指标, Ni/Al 比值作为恢复结果验证参数以及古生产力评价指标。

5.1.2 原始有机质丰度恢复方法

如前文所述,研究区两套深层海相页岩形成于正常海相沉积环境,排除了热液活动的影响。在这种沉积背景下,页岩样品中的总硅含量(Si)主要由生物来源硅(Si_{bio})和陆源输入硅(Si_{terr})两部分组成。当样品中 Si 含量确定时, Si_{bio} 含量与 Si_{terr} 含量呈现明显的此消彼长关系:当 Si_{bio} 含量

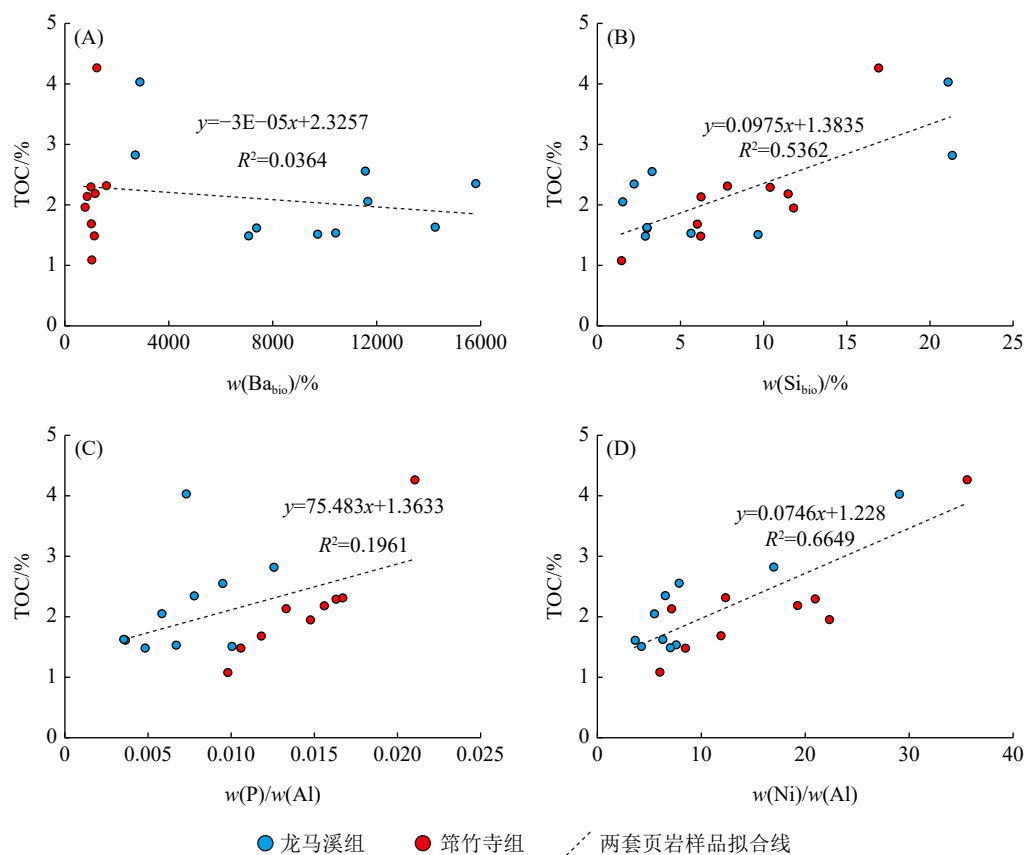


图 8 古生产力指标与 TOC 含量交汇图

Fig. 8 Crossplots of paleoproductivity indicators versus TOC content

(A) Ba_{bio}-TOC 交汇图; (B) Si_{bio}-TOC 交汇图; (C) P/Al 比值-TOC 交汇图; (D) Ni/Al 比值-TOC 交汇图
注: 已剔除两套页岩 TOC 含量的极高、极低值数据点

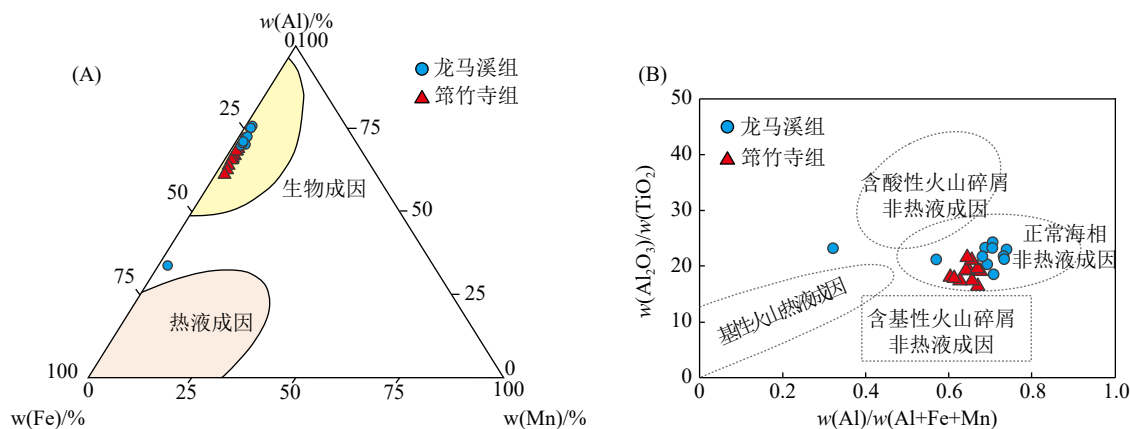


图 9 川南地区深层海相页岩硅质成因判别图(底图据王登等, 2022; Feng et al., 2023)

Fig. 9 Discrimination diagrams of silica origin for deep-marine shales in southern Sichuan Basin (after Wang Deng et al., 2022; Feng et al., 2023)

(A) 主量元素 Al-Fe-Mn 三角图版; (B) Al₂O₃/TiO₂-Al/(Al+Fe+Mn) 交汇图

越高时, 相应 Si_{terr} 含量越低, 这一特征指示了较高的古生产力水平, 同时也意味着沉积有机质中富氢组分比例的增加, 从而反映为较高的 HI_o 值; 相反, 当 Si_{bio} 含量较低而 Si_{terr} 含量较高时, 则表

明古生产力水平较低, 沉积有机质中富氢组分比例相应减少, 因而反映出较低的 HI_o 值。基于这一认识, 本研究采用 Si_{bio}/Si 比值作为关键参数来定量表征页岩原始有机质中富氢组分的相对比

例。对于以富氢组分(I型干酪根)为主的海相页岩层系,前人研究已证实富氢组分的比例与HIo之间存在着良好的线性相关关系(Xiao et al., 2021; Feng et al., 2023)。因此,本研究采用 $S_{i_{bio}}/Si$ 比值恢复筇竹寺组和龙马溪组页岩的HIo,计算公式为:

$$HIo = a \times \frac{Si_{bio}}{Si} + b \quad (1)$$

式中:HIo为恢复的原始氢指数(mg/g); a, b 为端元值对应的系数; Si_{bio} 为生物硅的质量分数(%); Si 为样品中硅元素的质量分数(%)。

此方法需要获取下古生界两套页岩各自的端元值,即当页岩原始沉积有机质中富氢组分占比(即 $S_{i_{bio}}/Si$ 比值)分别为0%和100%时所对应的HIo值,以此确定线性回归方程中的系数 a 和 b 。然而,由于四川盆地筇竹寺组和龙马溪组页岩普遍处于高一过成熟阶段,难以直接通过实验获取未成熟样品的HI值来代表未经历热演化的HIo值。为解决这一问题,本研究通过寻找沉积背景相似的未成熟—低成熟页岩获取端元值参数,通过对比全球典型页岩沉积环境发现,研究区筇竹寺组页岩在沉积环境与澳大利亚乔治纳(Georgina)盆地寒武纪页岩相似,而龙马溪组页岩与北非志留纪热页岩(Hot shale)具有相似性,因此在有机质属性上具有可对比性(Liang et al., 2014)。根据文献报道,澳大利亚乔治纳盆地寒武纪页岩的HIo为600~900 mg/g(Xiao et al., 2021),北非志留纪热页岩的HIo为350~800 mg/g(Albriki et al., 2022; Arfaoui et al., 2024)。基于此,对于筇竹寺组页岩,当富氢组分占比为0%时,即 $S_{i_{bio}}/Si=0\%$ 时取HIo下限为600 mg/g,则 $b_{\text{筇}}=600$,当富氢组分占比为100%时,即 $S_{i_{bio}}/Si=100\%$ 时取HIo上限为900 mg/g,结合 $b_{\text{筇}}$ 计算得到 $a_{\text{筇}}=300$;对于龙马溪组页岩,则HIo上下限分别取350 mg/g和800 mg/g,计算得到 $a_{\text{龙}}=450, b_{\text{龙}}=350$ 。

本研究采用Jarvie et al., 2007和Xiao et al., 2021基于质量守恒原理建立的TOCo计算方法,通过岩石热解参数和HIo计算页岩样品的原始有机质含量。具体而言,根据式(1)计算获得筇竹寺组和龙马溪组页岩的HIo值,随后结合实测岩石热解参数,通过式(2)计算原始有机质含量。

$$TOCo = \frac{TOC - (S_1 + S_2) \times 0.085 - 0.0004 \times HIo}{1 - HIo/1177} \quad (2)$$

式中:TOCo为恢复的原始有机质含量(%); S_i 为

液态烃量(mg/g); S_2 为热解烃量(mg/g);HIo为恢复的原始氢指数(mg/g)。

5.2 原始有机质丰度恢复特征及主控因素

5.2.1 原始有机质丰度恢复特征

研究区筇竹寺组和龙马溪组页岩具有较高的TOCo含量,其中筇竹寺组TOCo含量为1.77%~11.11%(均值4.48%),略高于龙马溪组页岩的2.0%~8.43%(均值3.88%)(附表4)。两套页岩的恢复系数K值为1.34~2.6,与前人关于I型和II型干酪根的恢复系数范围一致(秦建中等, 2005; 庞雄奇等, 2014; 郭秋麟等, 2019)。筇竹寺组页岩的TOC变化量(ΔTOC)为0.68%~6.84%,平均2.40%,龙马溪组页岩为0.51%~4.39%,平均1.48%(附表4)。值得注意的是,筇竹寺组页岩因埋藏深度更大、成熟度更高,其转化率(TR)平均达51%,显著高于龙马溪组的33%。

纵向上,筇竹寺组与龙马溪组的TOCo含量和Ni/Al比值呈现明显的协同变化规律(图10)。具体而言,筇竹寺组第一亚段Ni/Al比值高(均值22.3),表明古生产力处于较高水平,对应的TOCo含量高(均值6.29%),且相较于现今TOC含量的变化幅度也最大(ΔTOC 均值3.61%);向上过渡至第二段,Ni/Al比值和TOCo含量逐渐降低至最低值,反映出古生产力水平的持续下降,相应的 ΔTOC 值也维持在较低水平(图10-A)。与之相比,龙马溪组底部龙一1亚段1~3小层同样表现出高Ni/Al比值(均值6.07%)与高TOCo含量(均值6.07%)的特征,且 ΔTOC 均值达2.75%;然而,从3小层顶部开始,Ni/Al比值降低,至4小层上部达到最低值,TOCo含量及 ΔTOC 亦随之降至较低水平;而龙一2亚段虽然显示出Ni/Al比值和TOCo含量的轻微回升,但整体仍维持在较低水平,变化幅度小。此外,两套页岩的TR在纵向上的变化趋势与TOCo含量变化一致,且筇竹寺组的TR整体高于龙马溪组。

5.2.2 原始有机质丰度的主控因素

恢复结果相关性分析显示(图11),TOCo含量与古生产力指标(Ni/Al)、氧化还原指标(U/Th)以及陆源输入指标(Al_2O_3)的相关性优于现今TOC含量,说明原始有机质含量对古环境条件的响应更敏感,同时也验证了恢复结果的可靠性。

两套页岩TOCo含量与Ni/Al比值和U/Th比值均呈强正相关关系(图11-A, B),表明高古生产

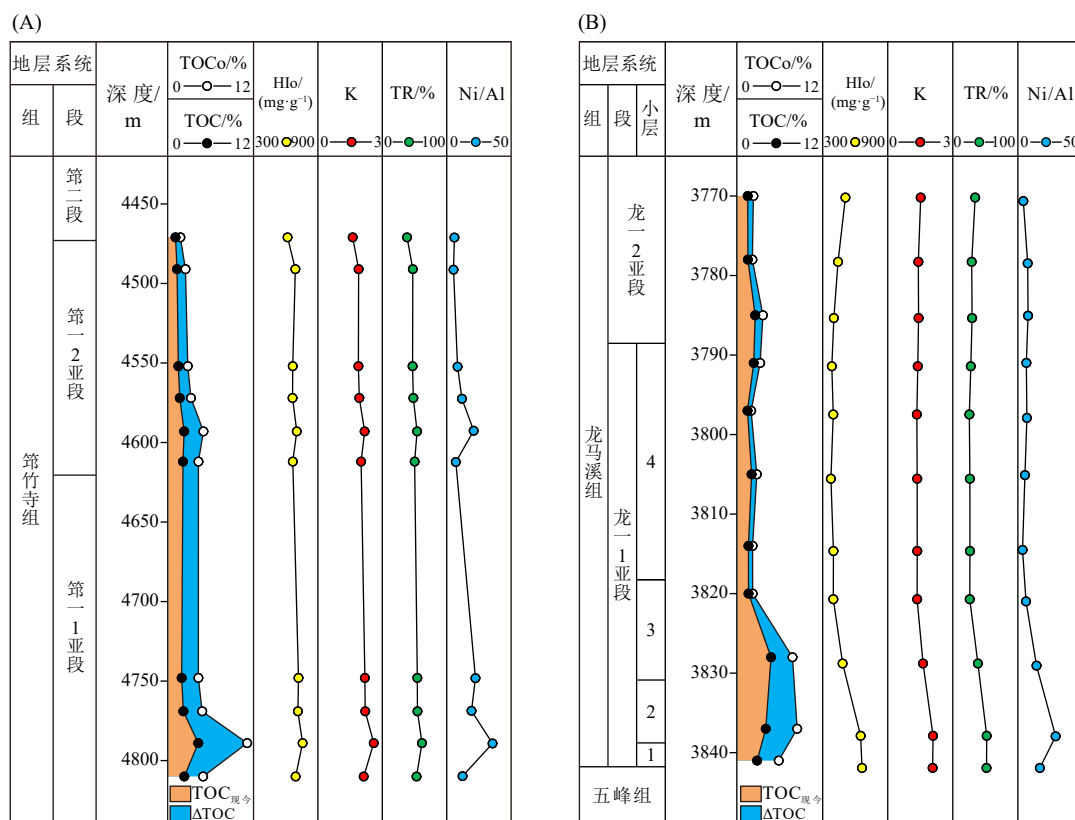


图 10 川南地区筇竹寺和龙马溪组页岩原始有机质丰度恢复相关参数柱状图

Fig. 10 Columnar diagrams showing parameters for restoration of original total organic carbon content in shales from the Qiongzhusi and Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

(A) 筇竹寺组柱状图; (B) 龙马溪组柱状图

力和良好的还原环境是影响这两套页岩原始有机质富集的主要因素。具体而言, 在古生产力方面, 第一 1 亚段 Ni/Al 比值明显高于龙马溪组, 指示第一 1 亚段的古生产力水平更高, 这是由于筇竹寺沉积期扬子海盆与古大洋水体连通性较好(中等滞留环境)(图 7), 营养物质进入扬子海盆, 促进了浮游生物繁盛, 提高了古生产力(沈均等, 2025)。在氧化还原条件方面, 龙马溪组相关性($R^2=0.98$)较筇竹寺组($R^2=0.88$)更强, 表明缺氧—厌氧环境是龙马溪组页岩原始有机质富集的关键因素。同时, 两套页岩 U/Th 比值与 Ni/Al 比值均呈强正相关关系(图 11-C), 说明高古生产力条件下有机质降解增强了水体还原程度, 提高了有机质保存效率(顾天甫等, 2024)。

此外, 筇竹寺组页岩中 TOC₀ 含量与 Al₂O₃ 呈中等负相关($R^2=0.65$), 而龙马溪组页岩中 TOC₀ 含量与 Al₂O₃ 呈弱负相关($R^2=0.32$)(图 11-D), 表明陆源输入对筇竹寺组页岩有机质具有一定的稀释作用, 而对龙马溪组页岩影响较小。同

时, TR 与 Al₂O₃ 呈强负相关(图 11-E), 其中龙马溪组负相关性最显著($R^2=0.92$), 表明陆源碎屑输入抑制了有机质向油气的转化, 可能是由于陆源输入增加导致有机质分散, 降低了生排烃能力(Xiao et al., 2021; Feng et al., 2023)。

值得注意的是, TR 与现今 TOC 含量呈正相关关系(图 11-F), 表明现今 TOC 含量高的样品在成熟过程中原始有机质生成并排出的烃类占比更高, 导致 ΔTOC 值更大。综合来看, 第一 1 亚段的古生产力水平和还原条件均优于龙一 1 亚段 1~3 小层, 导致其 TOC₀ 含量更高, 加之更高的 TR 值, 指示其排出了更多烃类, 具有更大的生烃潜力。

5.3 原始有机质富集模式及油气地质意义

通过对研究区筇竹寺组和龙马溪组页岩不同层段的沉积环境分析, 结合原始有机质丰度主控因素研究, 建立了不同沉积时期原始有机质富集模式(图 12), 并揭示了其油气地质意义。

5.3.1 原始有机质富集模式

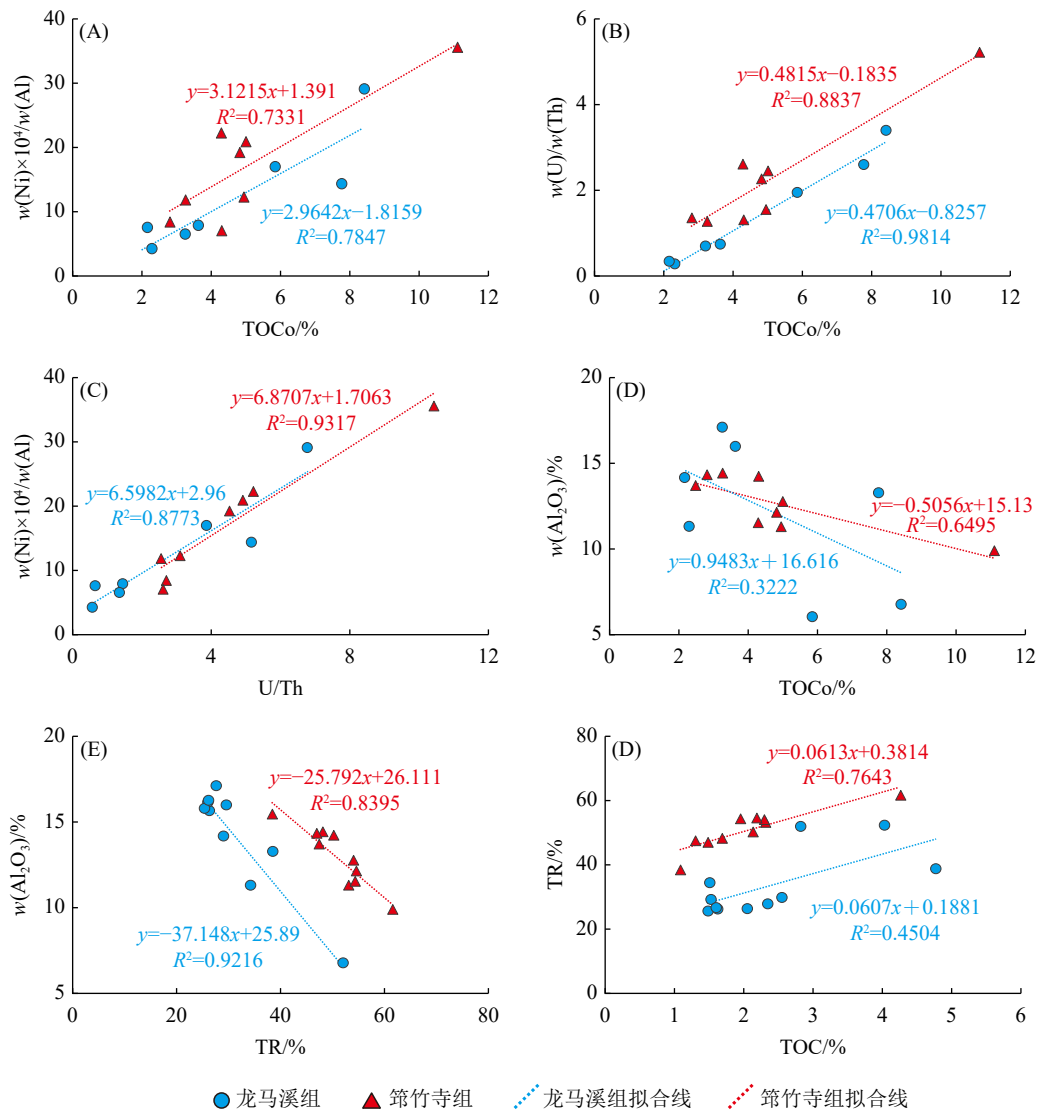


图 11 川南地区筇竹寺和龙马溪组页岩原始有机质丰度恢复相关参数与古环境指标交汇图

Fig. 11 Crossplots of parameters for restoration of original total organic carbon content versus paleoenvironmental indicators in shales from the Qiongzhusi and Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

(A) TOCo - Ni/Al 比值交汇图; (B) TOCo-U/Th 比值交汇图; (C) U/Th-Ni/Al 比值交汇图; (D) TOCo-Al₂O₃ 交汇图; (E) TR-Al₂O₃ 交汇图; (F) TOC-TR 交汇图

第一 1 亚段沉积期(图 12-A), 海平面快速上升, 促使表层水体营养物质丰富, 古生产力高, 富氢组分有机质占比高 ($\text{Si}_{\text{bic}}/\text{Si}$ 比值高); 由于水深大, 沉积水体出现明显分层, 裂隙槽内底部水体氧循环受限, 形成稳定的厌氧环境。同时, 高古生产力形成的有机质在悬浮沉降过程中降解进一步增强了水体的还原性, 显著提高了有机质保存效率。值得注意的是, 该时期干冷的气候条件和有限的降雨量导致古陆剥蚀作用较弱, 加之广泛的海侵范围, 使得裂隙槽内陆源输入少, 有机质稀释效应不明显。上述因素共同作用, 促使该时期形成了富有机质灰黑色页岩, 表现出高

TOCo 含量和高富氢组分占比, 在热演化过程中表现出较高的 TR 值。

第一 2 亚段沉积期(图 12-B), 随着裂隙槽拉伸作用减弱和海平面下降, 古生产力水平降低, 槽内沉积水体含氧量升高, 保存条件变差, 沉积环境转变为缺氧—贫氧环境。此时期气候变暖降雨量增加, 陆源输入增强, 在裂隙槽边缘发育粉砂岩沉积, 槽内则以深灰色粉砂质页岩和灰黑色页岩为主。至第二段沉积期(图 12-C), 海平面持续下降使得沉积环境发生根本性转变: 水体变浅, 含氧量升高, 形成富氧环境; 陆源输入持续增加, 粉砂岩沉积范围向裂隙槽边缘斜坡带扩展,

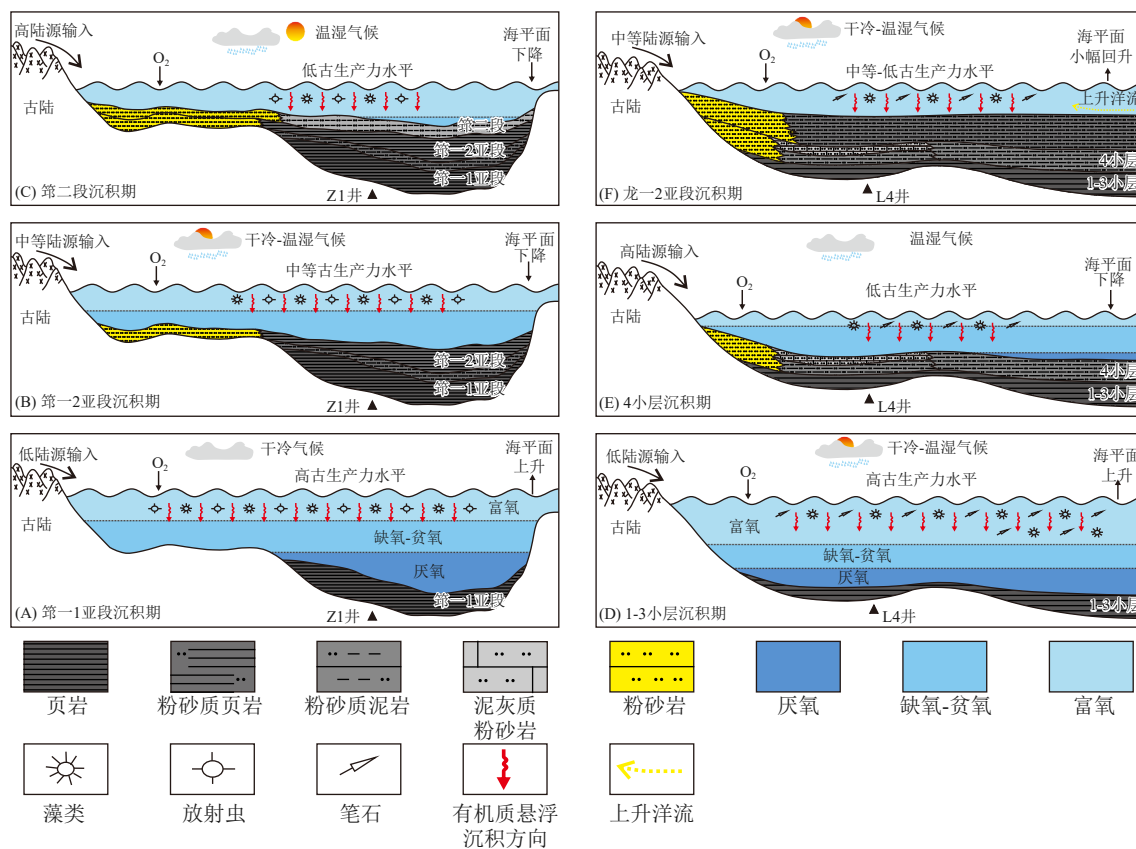


图 12 川南地区筇竹寺组(A-C)和龙马溪组(D-F)页岩不同时期原始有机质富集模式图

Fig. 12 Original organic matter enrichment models for the different deposition periods of the Qiongzhusi (A-C) and Longmaxi (D-F) Formations, southern Sichuan Basin

槽内主要沉积灰色粉砂质泥岩。这一时期的泥页岩表现出最低的 TOC_0 含量和富氢组分占比, 导致其 TR 值显著降低。

龙马溪组龙一1亚段1~3小层沉积期(图12-D), 与第一1亚段具有相似的沉积环境特征, 亦是海平面上升导致高古生产力和高富氢组分占比, 深水厌氧环境发育, 陆源输入有限, 形成了一套高 TOC_0 含量以及高富氢组分的灰黑色富有机质页岩。然而, 龙一1亚段4小层沉积期(图12-E), 海平面下降, 受水下古隆起限制, 水体滞留程度较强, 古生产力低; 研究区底部水体为贫氧环境; 温湿气候, 降雨量大, 陆源输入增强, 形成以深灰色粉砂质页岩和灰色泥灰质粉砂岩为主的沉积组合, 其 TOC_0 含量降至最低。

龙一2亚段沉积早期, 沉积学和地球化学证据共同揭示了一次小规模的海侵事件。具体而言, 龙一2亚段底部岩性由灰色泥质粉砂岩向上渐变为深灰色粉砂质泥岩, 反映了水体逐渐加深的过程(图5-A); 同时, Al_2O_3 和 TiO_2 质量分数的逐渐降低进一步证实了陆源输入的减弱, 这些

特征共同指示了海平面的短暂回升, 这一现象与川南地区龙马溪组前人研究成果相吻合(朱逸青等, 2021; 杨雪等, 2022; 陈浩等, 2024; 刘鑫等, 2024)。值得注意的是, 该时期较低的 $\text{Co}_{\text{EF}} \times \text{Mn}_{\text{EF}}$ 值(0.13~0.32)(附表3)表明上升洋流活动较强(Sweere et al., 2016), 上升洋流能够为表层水体带来了丰富的营养物质, 从而促使古生产力出现短期提升。然而, 由于此时期水体含氧量较高, 处于富氧环境, 有机质分解作用强烈, 最终形成了一套 TOC_0 含量较低、TR 值偏低的深灰色粉砂质页岩(图12-F)。

5.3.2 油气地质意义

综上所述, 通过原始有机质丰度恢复, 重新认识了川南地区下古生界筇竹寺组和龙马溪组深层海相页岩不同层段的原始有机地球化学特征, 并揭示了两套页岩的原始有机质富集机制。研究区筇竹寺组和龙马溪组页岩原始有机质富集受“古生产力—保存条件—陆源输入”三元耦合控制。筇竹寺组和龙马溪组富有机质页岩层段均位于底部(第一1亚段和龙一1亚段1~3小

层),具有高古生产力水平、良好保存条件和较低的陆源碎屑输入特征,表现出高 TOCo 含量和高富氢组分,在热演化过程中表现出较高的 TR 值,是页岩气勘探开发最有利层段。纵向上,筇竹寺组 TOCo 含量降低主要受古生产力降低和还原条件变差的协同控制,同时陆源碎屑输入的增大也有一定影响;而龙马溪组则主要受还原条件变差和古生产力降低的控制,陆源碎屑输入影响相对有限。

值得注意的是,高一过成熟深层海相页岩中存在明显的有机质热演化损耗现象,且 TR 与现今 TOC 含量呈正相关关系,这说明现今 TOC 含量高的样品在成熟过程中生排烃作用更强,原始有机质生成并排出的烃类占比更高,导致 Δ TOC 值更大(最高可达 6.84%)。这意味着,对于富有机质层段(如:筇竹寺组龙一 1 亚段和龙一 1 亚段 1~3 小层),仅依据现今 TOC 含量进行评价可能会较大低估原始生烃潜力。因此,在类似地质背景的高一过成熟页岩生烃潜力研究中,建议先通过古生产力指标恢复原始有机质含量后,再进行对比研究与评价,以提高评估的准确性。

6 结论

a. 川南地区筇竹寺组和龙马溪组深层海相页岩整体形成于干旱—温湿气候条件下,经历了弱—中等强度化学风化。其中,龙马溪组沉积时期气候更为潮湿,化学风化作用较强,气候范围从干旱到潮湿均有分布,但以半潮湿—半干旱为主;筇竹寺组则主要形成于半潮湿—半干旱气候,风化作用向上逐渐增强,经历了弱—中等风化强度;

b. 研究区下古生界两套页岩的硅质来源以生物成因为主, Si_{bio} 含量可作为原始有机质丰度恢复的关键参数。将沉积环境相似的澳大利亚乔治纳盆地寒武纪页岩和北非志留纪热页岩的 HIo 作为端元值,利用 Si_{bio}/Si 比值恢复了这两套页岩的 HIo 及 TOCo 含量。结果表明,筇竹寺组页岩的 TOCo 含量(均值 4.48%)和 Δ TOC(均值 2.40%)均高于龙马溪组页岩(TOCo 均值 3.88%, Δ TOC 均值 1.48%);

c. 筇竹寺组页岩 TOCo 含量主要受古生产力和还原条件的协同控制,同时陆源碎屑输入也有一定影响,而龙马溪组页岩主要受还原条件和古生产力的控制,陆源碎屑输入影响相对有限。筇

竹寺组龙一 1 亚段和龙一 1 亚段 1~3 小层具有高古生产力水平、良好保存条件和较低的陆源碎屑输入,表现出高 TOCo 含量和高 TR 值,是勘探的有利层段;

d. 下古生界深层海相高一过成熟页岩的 Δ TOC 和 TR 值变化范围大,且现今 TOC 含量高的样品通常 TR 值更高,导致 Δ TOC 值更大。因此,仅依据现今 TOC 含量评价可能会显著低估原始生烃潜力。建议在类似地质背景的高一过成熟页岩研究中,先基于古生产力指标恢复 TOCo 含量后再进行对比评价。

附加材料:附表由作者提供,数据真实性由作者负责。

利益冲突声明:本文所有作者声明本研究无任何利益冲突。

作者贡献声明:方立羽负责论文写作、完成初稿和修改;徐昉昊、徐国盛负责论文构思、研究方法和技术手段的实践应用;刘佳欣、龚鑫参与数据分析和绘图;梁浩然参与论文构思、研究方法和修改;唐廷科参与资料收集、样品处理、采样测试分析。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

致谢:感谢成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室提供的帮助;同时感谢中国石油西南油气田分公司提供的基础地质资料,以及领导与专家的指导与支持。

[参 考 文 献]

- 薄尚高,田继先,王晔桐,等,2024. 四川盆地东北部须家河组海陆过渡相沉积环境演化——来自元素地球化学的证据[J]. 天然气地球科学, 35(4): 645—660
- Bo S S, Tian J X, Wang Y T, et al., 2024. Sedimentary environment evolution of marine-continental transitional facies in Xujiahe Formation, northeastern Sichuan Basin: Evidence from element geochemistry[J]. Natural Gas Geoscience, 35(4): 645—660. (in Chinese)
- 陈浩,沈均均,谭光超,等,2024. 被动大陆边缘页岩沉积古环境及其对有机质富集的控制: 以上扬子渝北地区下志留统龙马溪组为例[J]. 古地理学报, 26(5): 1072—1089
- Chen H, Shen J J, Tan G C, et al., 2024. Passive margins sedimentary paleoenvironment and their controls over organic matter enrichment: a case study of the Lower Silurian Longmaxi Formation in northern Chongqing, upper Yangtze[J]. Journal of Palaeogeography, 26(5): 1072—

1089. (in Chinese)
- 郭秋麟,米敬奎,王建,等,2019.改进的烃源岩生烃潜力模型及关键参数模板[J].中国石油勘探,24(5):661—669
- Guo Q L, Mi J K, Wang J, et al., 2019. An improved hydrocarbon generation model of source rocks and key parameter templates[J]. China Petroleum Exploration, 24(5): 661—669. (in Chinese)
- 郭彤楼,熊亮,何建华,等,2025.川南下寒武统筇竹寺组新类型页岩气勘探发现及启示[J/OL].西南石油大学学报(自然科学版),1-14
- Guo T L, Xiong L, He J H, et al., 2025. New type shale gas exploration discovery and enlightenment in the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation, Southern Sichuan Basin[J/OL]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 1-14. (in Chinese)
- 顾天甫,陈世加,孙豪飞,等,2024.沉积分异对页岩有机质富集的控制机理:以川东北地区上二叠统为例[J/OL].成都理工大学学报(自然科学版),1-24
- Gu T F, Chen S J, Sun H F, et al., 2024. Control mechanisms of sedimentary differentiation on organic matter accumulation in shale: A case study of the Upper Permian, northeastern Sichuan Basin[J/OL]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 1-24. (in Chinese)
- 李文杰,施泽进,田亚铭,等,2024.川东南地区下奥陶统桐梓组白云岩成因机制与控制因素[J/OL].成都理工大学学报(自然科学版),1-28
- Li W J, Shi Z J, Tian Y M, et al., 2024. Genetic mechanisms and controlling factors of the dolostone in the Lower Ordovician Tungtzu Formation in southeastern Sichuan Basin[J/OL]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 1-28. (in Chinese)
- 刘慧萍,戎佳,刘自亮,等,2024.四川盆地广元北部寒武系筇竹寺组元素地球化学特征及地质意义[J/OL].天然气地球科学,1-31
- Liu H P, Rong J, Liu Z L, et al., 2024. Element geochemical characteristics and geological significance of the Cambrian Qiongzhusi Formation in northern Guangyuan, Sichuan Basin[J/OL]. Natural Gas Geoscience, 1-31. (in Chinese)
- 刘树根,王一刚,孙玮,等,2016.拉张槽对四川盆地海相油气分布的控制作用[J].成都理工大学学报(自然科学版),43(1):1—23
- Liu S G, Wang Y G, Sun W, et al., 2016. Control of intracratonic sags on the hydrocarbon accumulations in the marine strata across the Sichuan Basin, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 43(1): 1—23. (in Chinese)
- 刘鑫,郝芳,柳卓,等,2024.川南自贡和泸州地区五峰组—龙马溪组一段页岩有机质富集机制[J].中国石油大学学报(自然科学版),48(6):1—14
- Liu X, Hao F, Liu Z, et al., 2024. Mechanism of organic matter enrichment from Wufeng-1st member in Longmaxi Formation shale in Zigong and Luzhou areas of the Southern Sichuan Basin[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 48(6): 1—14. (in Chinese)
- 庞雄奇,李倩文,陈践发,等,2014.含油气盆地深部高过成熟烃源岩古 TOC 恢复方法及其应用[J].古地理学报,16(6):769—789
- Pang X Q, Li Q W, Chen J F, et al., 2014. Recovery method of original TOC and its application in source rocks at high mature-over mature stage in deep petroliferous basins[J]. Journal of Palaeogeography, 16(6): 769—789. (in Chinese)
- 秦建中,金聚畅,刘宝泉,2005.海相不同类型烃源岩有机质丰度热演化规律[J].石油与天然气地质,(2):177—184
- Qin J Z, Jin J C, Liu B Q, 2005. Thermal evolution pattern of organic matter abundance in various marine source rocks[J]. Oil & Gas Geology, (2): 177—184. (in Chinese)
- 邱振,江增光,董大忠,等,2017.巫溪地区五峰组—龙马溪组页岩有机质沉积模式[J].中国矿业大学学报,46(5):1134—1143
- Qiu Z, Jiang Z G, Dong D Z, et al., 2017. Organic matter enrichment model of the shale in Wufeng-Longmachi formation of Wuxi area[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 46(5): 1134—1143. (in Chinese)
- 沈均均,杨丽亚,王玉满,等,2025.中扬子西部下古生界页岩沉积古环境[J].沉积学报,43(1):314—334
- Shen J J, Yang L Y, Wang Y M, et al., 2025. Sedimentary Palaeoenvironment of the Lower Paleozoic Shale in the Western Middle Yangtze[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 43(1): 314—334. (in Chinese)
- 史洪亮,邓明全,周桦,等,2024.川南筇竹寺组页岩储层孔隙连通及油气充注特征[J].西南石油大学学报(自然科学版),1-17
- Shi H L, Deng M Q, Zhou H, et al., 2024. Pore connectivity and oil and gas filling characteristics of shale reservoirs in the Qiongzhusi Formation, Southern Sichuan[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 1-17. (in Chinese)
- 韦恒叶,2012.古海洋生产力与氧化还原指标—元素地球化学综述[J].沉积与特提斯地质,32(2):76—88
- Wei H Y, 2012. Productivity and redox proxies of palaeo-oceans: An overview of elementary geochemistry[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 32(2): 76—88. (in Chinese)
- 王登,周豹,冷双梁,等,2022.鄂西咸丰地区五峰组—龙马溪组硅质岩地球化学特征及地质意义[J].岩性油气藏,34(1):52—62
- Wang D, Zhou B, Leng S L, et al., 2022. Geochemical characteristics and geological significance of siliceous rocks of Wufeng-Longmaxi Formation in Xianfeng area, western Hubei[J]. Lithologic Reservoirs, 34(1): 52—62. (in

- Chinese)
- 王恒, 张航, 马华灵, 等, 2024. 四川盆地东部下寒武统筇竹寺组烩源岩评价[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 51(5): 727—744
- Wang H, Zhang H, Ma H L, et al., 2024. Evaluation of source rocks of Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in eastern Sichuan Basin[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 51(5): 727—744. (in Chinese)
- 吴蓝宇, 胡东风, 陆永潮, 等, 2016. 四川盆地涪陵气田五峰组—龙马溪组页岩优势岩相[J]. 石油勘探与开发, 43(2): 189—197
- Wu L Y, Hu D F, Lu Y C, et al., 2016. Advantageous shale lithofacies of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in fuling gas field of Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 43(2): 189—197. (in Chinese)
- 吴蓓娟, 彭渤, 张坤, 等, 2016. 黑色页岩化学风化程度指标研究[J]. 地质学报, 90(4): 818—832
- Wu B J, Peng B, Zhang K, et al., 2016. A new chemical index of identifying the weathering degree of black shales[J]. Acta Geologica Sinica, 90(4): 818—832. (in Chinese)
- 吴飘, 陈建文, 张银国, 等, 2023. 南海海地区二叠系孤峰组硅质烩源岩的地球化学特征及上升流成因[J]. 海洋地质与第四纪地质, 43(1): 138—158
- Wu P, Chen J W, Zhang Y G, et al., 2023. Geochemical characteristics and upwelling origin of siliceous source rocks in the Permian Gufeng Formation of the South Yellow Sea area[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 43(1): 138—158. (in Chinese)
- 杨丽亚, 沈均均, 陈孔全, 等, 2022. 基于矿物岩石学和地球化学分析的页岩古环境演化与有机质富集关系—以川西地区下寒武统筇竹寺组为例[J]. 东北石油大学学报, 46(5): 40—54+7-8
- Yang L Y, Shen J J, Chen K Q, et al., 2022. Relationship between paleoenvironmental evolution and organic matter enrichment of shale of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in Western Sichuan: evidence from mineral petrology and geochemistry[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 46(5): 40—54+7-8. (in Chinese)
- 杨雪, 石学文, 朱逸青, 等, 2022. 四川盆地南部泸州地区凯迪阶—埃隆阶深水页岩沉积演化与有机质富集[J]. 石油学报, 43(4): 469—482
- Yang X, Shi X W, Zhu Y Q, et al., 2022. Sedimentary evolution and organic matter enrichment of Katian-Aeronian deep-water shale in Luzhou area, southern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 43(4): 469—482. (in Chinese)
- 杨永祯, 郭岭, 方泽鑫, 等, 2024. 康滇古陆东缘筇竹寺组沉积物源的风化特征——以云南省楚雄市武定县乌龙村剖面为例[J]. 沉积学报, 42(1): 324—341
- Yang Y Z, Guo L, Fang Z X, et al., 2024. Weathering characteristics of sedimentary source area of Qiongzhusi Formation, eastern margin of ancient Kangding-Yunnan Land: case study of the Wulongcun section of Wuding district, Chuxiong city, Yunnan province, China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 42(1): 324—341. (in Chinese)
- 杨雨然, 石学文, 李彦佑, 等, 2024. 四川盆地德阳—安岳裂陷槽筇竹寺组古地貌、沉积模式与勘探方向[J]. 中国石油勘探, 29(6): 67—81
- Yang Y R, Shi X W, Li Y Y, et al., 2024. Paleogeomorphology, sedimentary model, and exploration direction of the Qiongzhusi Formation in the Deyang-Anyue rift trough, Sichuan Basin[J]. China Petroleum Exploration, 29(6): 67—81. (in Chinese)
- 雍锐, 吴建发, 吴伟, 等, 2024. 四川盆地寒武系筇竹寺组页岩气勘探发现及其意义[J]. 石油学报, 45(9): 1309—1323
- Yong R, Wu J F, Wu W, et al., 2024. Exploration discovery of shale gas in the Cambrian Qiongzhusi Formation of Sichuan Basin and its significance[J]. Acta Petrolei Sinica, 45(9): 1309—1323. (in Chinese)
- 张光亚, 童晓光, 辛仁臣, 等, 2019. 全球岩相古地理演化与油气分布(一)[J]. 石油勘探与开发, 46(4): 633—652
- Zhang G Y, Tong X G, Xin R C, et al., 2019. Evolution of lithofacies and paleogeography and hydrocarbon distribution worldwide (I)[J]. Petroleum Exploration and Development, 46(4): 633—652. (in Chinese)
- 张治波, 郭英海, 郑伟清, 等, 2024. 川东北地区五峰组—龙马溪组页岩地球化学特征及有机质富集模式[J]. 煤炭科学技术, 52(8): 124—138
- Zhang Z B, Guo Y H, Zheng W Q, et al., 2024. Geochemical characteristics and organic matter enrichment model of Wufeng-Longmaxi formations shale in northeast Sichuan China[J]. Coal Science and Technology, 52(8): 124—138. (in Chinese)
- 赵圣贤, 杨跃明, 张鉴, 等, 2016. 四川盆地志留统龙马溪组页岩小层划分与储层精细对比[J]. 天然气地球科学, 27(3): 470—487
- Zhao S X, Yang Y M, Zhang J, et al., 2016. Micro-layers division and fine reservoirs contrast of Lower Silurian Longmaxi Formation shale, Sichuan Basin, SW China[J]. Natural Gas Geoscience, 27(3): 470—487. (in Chinese)
- 朱逸青, 陈更生, 刘勇, 等, 2021. 四川盆地南部凯迪阶—埃隆阶层序地层与岩相古地理演化特征[J]. 石油勘探与开发, 48(5): 974—985
- Zhu Y Q, Chen G S, Liu Y, et al., 2021. Sequence stratigraphy and lithofacies paleogeographic evolution of Katian Stage—Aeronian Stage in southern Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 48(5): 974—985. (in Chinese)
- Albriki K, Wang F Y, Li M J, et al., 2022. Silurian hot shale occurrence and distribution, organofacies, thermal maturation

- tion, and petroleum generation in Ghadames Basin, North Africa[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 189: 104497.
- Algeo T J, Li C, 2020. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287(3/4): 8—26.
- Algeo T J, Liu J S, 2020. A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis[J]. *Chemical Geology*, 540: 119549.
- Arfaoui I, Hamdi O, Boulvain F, 2024. Geochemical and mineralogical characterizations of Silurian “Hot” shales: Implications for shale gas/oil reservoir potential in Jeffara basin-southeastern Tunisia, North Africa[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 212: 105213.
- Chen H, Tang D Z, Chen S D, et al., 2022. Geochemical characteristics of mudstones from the lower cretaceous strata of the Jixi Basin, NE China: Implications for organic matter enrichment[J]. *International Journal of Coal Geology*, 249: 103904.
- Chen X, Rong J Y, Li Y, et al., 2004. Facies patterns and geography of the Yangtze region, South China, through the Ordovician and Silurian transition[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204: 353—372.
- Feng Y, Xiao X M, Gao P, et al., 2023. Restoration of sedimentary environment and geochemical features of deep marine Longmaxi shale and its significance for shale gas: a case study of the Dingshan area in the Sichuan Basin, South China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 151: 106186.
- Gai H F, Tian H, Xiao X M, 2018. Late gas generation potential for different types of shale source rocks: implications from pyrolysis experiments[J]. *International Journal of Coal Geology*, 193: 16—29.
- Hu G, Pang Q, Jiao K, Hu C W, et al., 2020. Development of organic pores in the Longmaxi Formation overmature shales: combined effects of thermal maturity and organic matter composition[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 116: 104314.
- Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al., 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. *AAPG Bulletin*. 91: 475—499.
- Liang C, Jiang Z X, Zhang C M, et al., 2014. The shale characteristics and shale gas exploration prospects of the Lower Silurian Longmaxi shale, Sichuan Basin, South China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21: 636—648.
- Loucks R G, Ruppel S C, 2007. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas[J]. *AAPG Bulletin*. 91: 579—601.
- Ma X H, Wang H Y, Zhou S W, et al., 2021. Deep shale gas in China: Geological characteristics and development strategies[J]. *Energy Reports* 7, 1903—1914.
- Montero-Serrano J C, Foellmi K B, Adatte T, et al., 2006. Continental weathering and redox conditions during the early Toarcian oceanic anoxic event in the northwestern Tethys: insight from the Posidonia shale section in the Swiss Jura Mountains[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 429: 83—99.
- Nesbitt H W, Young G M, 1982. Early Proterozoic Climates and Plates Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites[J]. *Nature*, 299(5885): 715—717.
- Peng J W, Fu Q L, Janson X, 2022. Dynamic climatic changes during the Late Pennsylvanian icehouse: new insight from high-resolution geochemical records in the Cline Shale, North America[J]. *Gondwana Research*, 106: 247—258.
- Qiu Z, Zou C N, Mills, B J W, et al., 2022. A nutrient control on expanded anoxia and global cooling during the Late Ordovician mass extinction[J]. *Communications earth and environment*, 3(1): 1—9.
- Suárez-Ruiz I, Juliao T, Suárez-García F, et al., 2016. Porosity development and the influence of pore size on the CH₄ adsorption capacity of a shale oil reservoir (Upper Cretaceous) from Colombia[J]. *Role of solid bitumen*[J]. *International Journal of Coal Geology*, 159: 1—17.
- Sweere T, Boorn S V D, Dickson A J, et al., 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[J]. *Chemical Geology*, 441: 235—245.
- Taylor S R, McLennan S M, 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution, an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*[J]. Blackwell Scientific Publication, 94: 632—633.
- Tribovillard N, Algeo T J, Baudin F, et al., 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324-325: 46—58.
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. *Chemical Geology*, 232: 12—32.
- Wu S C, Chen L, Xiong M, et al., 2024. Depositional conditions of shale lithofacies during the Late Ordovician–Early Silurian in the Upper Yangtze area, SW China: Responses to sea-level changes[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 161: 106696.
- Xiao W Y, Cao J, Liao Z W, et al., 2021. Elemental geochemistry proxies recover original hydrogen index values and total organic carbon contents of over-mature shales: Lower Cambrian South China[J]. *Chemical Geology*, 562: 120049.
- Yang S Y, Horsfield B, 2020. Critical review of the uncertainty of Tmax in revealing the thermal maturity of organic matter in sedimentary rocks[J]. *International Journal of Coal Geology*, 225: 103500.

Zhang K, Song Y, Jia C Z, et al., 2022. Formation mechanism of the sealing capacity of the roof and floor strata of marine organic-rich shale and shale itself, and its influence on the

characteristics of shale gas and organic matter pore development[J]. Marine and Petroleum Geology 140, 105647.