

川东北地区二叠纪晚期古海洋环境与有机质富集

葛小瞳^{1,2,3}, 汪远征⁴, 陈代钊^{5,6,7}, 张恭境⁸, 黄泰誉⁹, 李王鹏^{1,2,3}

1. 页岩油气富集机理与高效开发全国重点实验室, 北京 102206
2. 中国石化页岩油气勘探开发重点实验室, 北京 102206
3. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206
4. 中国石化石油勘探开发研究院, 无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214126
5. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029
6. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029
7. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049
8. 太原理工大学矿业工程学院, 太原 030024
9. 中国煤炭地质总局勘查研究总院, 北京 100039

摘要 【目的】二叠纪晚期是一个关键的地质历史时期, 地球系统在构造、火山活动、气候、古海洋环境和生物群落等方面都发生了巨大变化。重建这一时期的古地理、古气候、古海洋环境有助于理解不同地质因素的相互作用机制, 及其对该时期富有机质岩系及生物演化的重要影响。【方法】通过对四川盆地建峰剖面上二叠系深水序列的沉积学和地球化学(主微量元素含量、有机碳同位素、总有机碳含量)研究, 明确了该时期的古地理环境, 重建了海洋初级生产力和氧化还原环境的时空演化, 探讨了多种因素对有机质富集的控制作用。【结果】建峰剖面的氧化还原环境依次经历了氧化—铁化—硫化—氧化四个阶段(I-IV), 初级生产力和陆源输入均在阶段 II₂ 和阶段 III 较高, 上升流在阶段 II₂、II₃、III 和 IV 较为发育, 火山活动仅在阶段 IV 较为频繁。因此, 建峰剖面高级初级生产力可能主要受陆源物质输入的影响, 而上升流的影响次之, 火山活动的贡献较小。【结论】结合西北乡剖面, 推测该时期川东北地区硫化水团的形成受高生产力的控制, 其上侵、下退则与海平面的波动有关; 大隆组沉积期间盆地中部的初级生产力受上升流影响更大, 而盆地边缘的初级生产力受陆源输入影响更大; 初级生产力对大隆组的有机质富集起主导作用。

关键词 二叠纪晚期; 川东北地区; 氧化还原环境; 初级生产力; 有机质富集

第一作者简介 葛小瞳, 女, 1995 年出生, 博士, 工程师, 沉积地球化学, E-mail: gexiaotong_geology@163.com

通信作者 陈代钊, 男, 研究员, E-mail: dzh-chen@mail.iggcas.ac.cn

中图分类号 P512.2 **文献标志码** A

0 引言

二叠纪晚期是地质历史上的重要转折期, 全球构造、火山活动、气候、古海洋环境和生物群落等方面都发生了巨变。期间, 全球大多数板块陆续汇聚拼接并达到鼎盛时期, 形成了泛大陆(Pangea)^[1]; 温度突然升高, 发生极热事件^[2-4]; 大部分海洋底水出现了不同程度的

缺氧环境^[5-7]；西伯利亚大火成岩省爆发^[8]，生物即将迎来古生代最大的一次灭绝事件^[9]。地球各圈层在该时期都发生了剧烈波动，所以对这种关键时期的海洋环境的研究就显得尤为重要。在此背景下，我国川东北地区陆棚内盆地沉积了序列完整的大套富有机质黑色岩系，很好地响应了全球构造格局和海洋化学环境的变化，也是普光气田的重要生烃来源之一^[10]。同时，这种具有特定沉积相的沉积序列记录了该时期古地理环境变化的丰富信息，是细致探寻古海洋氧化还原状态时空演化、有机质富集机理的重要窗口，具有重要的研究意义和经济价值。

黑色岩系的有机质富集可能受到多种环境因素的共同影响。现阶段的研究表明，有机质的富集主要受其产率、保存效率和沉积速率的控制。有机质的产率，主要取决于初级生产力，与大陆风化、海底热液、火山活动和上升流等因素有关；有机质的保存效率主要受控于沉积水体的氧化还原条件，且沉积速率过快也会导致有机质的稀释^[11]。有机质的富集主要有以下三种模式：以黑海为代表的分隔缺氧—保存模式、以秘鲁海岸与纳米比亚海岸为代表的洋流上涌—生产力模式和以白垩纪大洋缺氧事件为代表的大洋缺氧模式^[12-14]。

针对二叠纪晚期的海洋环境与有机质富集机制，前人进行了一系列研究，但仍存在争议。有学者认为上扬子地区上寺剖面的大隆组有机质富集是受到缺氧、高生产力和低沉积速率的共同控制^[15]，中扬子地区景山、新民、峡口剖面的大隆组有机质富集是受控于初级生产力^[16-17]，赵家坝剖面则是主要受缺氧环境控制^[18]，下扬子地区平顶山剖面的大隆组有机质富集是受到缺氧和高生产力的共同影响^[19]。由此可见，有机质富集主控因素的空间异质性较大，并且前人对于上升流、陆源输入和火山活动对大隆组有机质积累的影响仍缺少明确的讨论与确凿的证据。本文以川东北地区建峰剖面的大隆组富有机质岩系为研究对象，通过系统的沉积学（剖面详测、薄片观察）和地球化学（总有机碳含量、有机碳同位素、主微量元素含量）的手段，结合西北乡剖面，分析了大隆组沉积期间研究区沉积环境的变化，重建了古海洋初级生产力和氧化还原环境的时空演化，并进一步讨论了古地理、古气候、古海洋环境、生物圈的相互作用及其对有机质富集的作用与影响。

1 地质背景

全球大多数板块在晚古生代陆续汇聚拼接，并在二叠纪晚期达到鼎盛时期，形成了联合古大陆（又称泛大陆 Pangea）。华南板块在乐平世是一个独立的板块，由扬子板块和华夏板块拼合而成（图 1），位于泛大陆以东的古特提斯洋东缘的赤道暖水区（Equatorial Warm Water Province, EWWP），纬度约 23°~25° N，从二叠纪晚期乐平世到今天经历了约 90°的逆

大隆组与下伏吴家坪组整合接触，下部主要为中—厚层灰岩和 中层硅质灰岩；中部为黑色页岩、薄板—薄层状碳质灰岩夹硅质岩（图 2b），可见丰富的介壳类生物化石，夹有一层火山灰；上部为碳质泥岩与放射虫硅质岩互层（图 2c），与深水陆棚相的结论一致^[24]；顶部夹两层火山灰。向上为长兴组，与大隆组整合接触，底部为深灰色中薄层硅质灰岩或灰岩（图 2d）夹一层火山灰，硅质成分减少且灰质成分增多，反映了海平面下降以及水体变浅的过程^[24]。

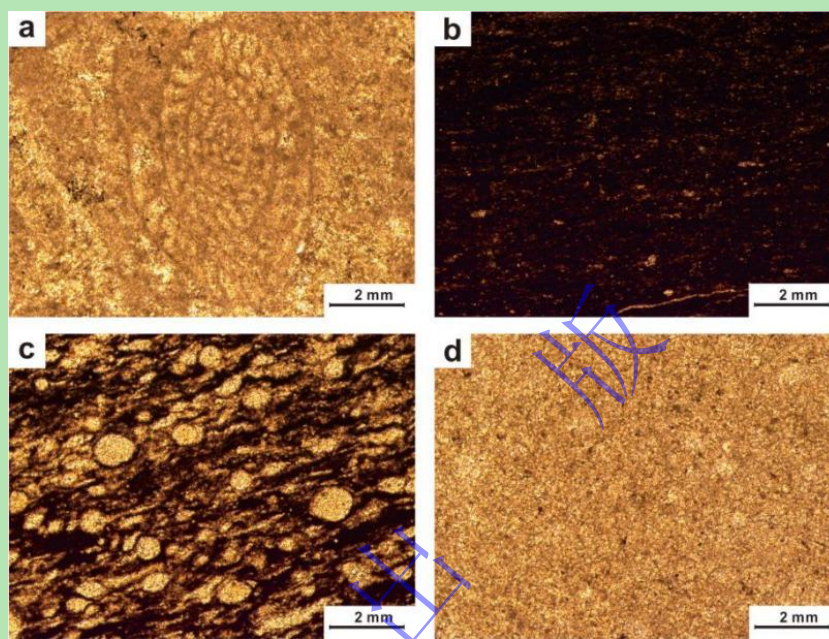


图 2 建峰剖面显微镜下照片

(a) 吴家坪组上部的蠕类化石 (4.00 m)；(b) 大隆组中部的碳质灰岩 (22.65 m)；(c) 大隆组上部的放射虫硅质岩 (27.00 m)；(d) 长兴组底部灰岩 (31.75 m)

Fig.2 Photomicrographs at the Jianfeng section

(a) fusulinid in the upper Wuchiaping Formation (4.00 m); (b) chert in the middle of the Dalong Formation (22.65 m); (c) bedded chert bearing radiolarian in the upper Dalong Formation (27.00 m); (d) limestone in the bottom of the Changhsing Formation (31.75 m)

2 样品采集与实验方法

建峰剖面的取样间距在 0.5 m 左右，且在大隆组中上部取样相对密集，而吴家坪组和长兴组取样则相对稀疏。在对采集的 38 个样品进行所有地球化学实验之前，已仔细去除每个样品中所有肉眼可见的风化面、后期成岩脉体、孔洞、结核或条带，以保证用于实验的部分样品成分均匀且不受外围物质影响。随后用锤子将样品敲成小块，并使用 Rocklabs BTRM 设备将其进一步粉碎磨细成小于 200 目的粉末。取干燥均质的粉末样品用于后续地球化学分析。

2.1 主量元素和微量元素含量分析

主量元素含量测试采用 X 荧光光谱分析法。首先将全岩样品粉末放在 105 °C 的烘箱内烘 1~2 h，去除吸附水。随后精确称取 500 mg 烘干的样品放入已称重的陶瓷坩埚，置于马弗炉内 1 000 °C 高温下灼烧 1 小时。待样品冷却到室温后称量剩余重量，计算灼烧前后质量之差，即烧失量(LOI)。随后将灼烧后的样品与 5 000 mg 准确称量的助溶剂粉末(67%Li₂B₄O₇和 33%无水 LiBO₂) 混合均匀，再转移到白金坩埚中，滴入 4 滴脱模剂溴化锂 (NH₄Br)，用 M-4 燃气自动熔样机在 1 200 °C 高温下将其熔化，冷却后得到均匀的玻璃片，标记样品编号待上机测试。上机测试在中国科学院地质与地球物理研究所岩矿分析实验室完成，测试仪器为 AXIOS Minerals (PANalytical) 顺序式 X 射线荧光谱仪。采用中国国家岩石标准样 GSR-4、GSR-5、GSR-6 对数据进行校正，主量元素以 wt.% 的形式报道，分析精度为 0.1%~1% (RSD，即相对标准偏差)。

微量元素含量的测试首先要准确称取 40 mg 全岩样品粉末于聚四氟乙烯 (Teflon) 溶样罐中，加入体积比为 1: 1 的 HNO₃-HF 的混合酸后在电热板上加热至湿盐状，加盖拧紧，超声 20 分钟。随后套上热缩管，拧紧不锈钢外套，放入烘箱，285 °C 加热 48 h。然后打开聚四氟乙烯溶样罐盖子将样品蒸干至粉末，再次加入 2 mL 3 mol/L 的 HNO₃，并置于高压反应釜内，于 165 °C 温度下加热 24 h，保证样品完全溶解。最后使用 Rh 作内标，将溶解后的溶液用超纯水 (18 MΩ) 稀释 2 000 倍，待上机测试。待测溶液通过中国地质大学 (北京) 化学分析检测实验室的 Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 进行分析，采用中国国家岩石标准样 AGV-2、GSR-1、GSR-3 进行数据校正。样品分析误差分为：Cr, Sc, Cu, Zn, Sr < 10%；剩余元素 < 5%。微量元素以 μg/g 的形式报道，分析精度小于 5% (RSD)。

为了衡量微量元素的富集程度，我们计算元素富集系数为 $X_{EF} = (X/Al)_{\text{sample}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}$ 。为了扣除微量元素含量中的陆源碎屑成分并突出自生组分对分析结果的影响，我们计算 $X_{XS} = X_{\text{sample}} - Al_{\text{sample}} \times (X/Al)_{\text{PAAS}}$ 。其中， X_{sample} 和 Al_{sample} 代表样品中元素 X 和 Al 的含量， $(X/Al)_{\text{PAAS}}$ 是指 PAAS (Post-Archean Australian shale, 澳大利亚后太古代页岩) 中元素 X 和 Al 的比值^[25-26]。因为一些自生组分会在沉积或成岩过程中丢失， X_{XS} 的值会出现负数的情况。我们在对数据的分析解释中统一把这些负值设置为 0.01 μg/g，以便于绘制微量元素与深度的对数交会图。

2.2 总有机碳含量

总有机碳含量测试的前处理采用酸洗法^[27]。首先称量并记录 50 mL 离心管的重量 $m_{\text{容}}$ ，再称取约 200 mg 干燥后的粉末样品，记录样品加入离心管后的总重量 $m_{\text{初}}$ 。加入 6 mol/L 的盐酸 (HCl) 溶液，并置于 60 °C 左右的水浴中使其充分反应 24 h。该过程重复一次以溶

解样品中的碳酸盐组分。离心并倒掉上清液后，将残余沉淀物用超纯水清洗样品数次，以去除任何酸性残留物，直到 $\text{pH} > 5.0$ 。最后将残余样品置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的烘箱中烘干，称量并记录离心管与样品的总质量 $m_{\text{后}}$ 。将样品从离心管中取出并用玛瑙研钵研磨至 200 目以下，收集待上机测试。测试分析在中国科学院地质与地球物理研究所 (IGGCAS) 沉积学与沉积地球化学实验室的 Euro-EA3000 元素分析仪上进行，测得的含碳量 C 通过公式 $\text{TOC} = C \times (m_{\text{后}} - m_{\text{容}}) / (m_{\text{初}} - m_{\text{容}})$ 计算得到总有机碳 (TOC) 含量。

2.3 有机碳同位素

对于有机碳同位素测试，在进行上机测试前先对样品进行酸洗 (同总有机碳含量测试方法中的酸洗法)，以去除无机碳成分。有机碳同位素分析采用稳定同位素质谱仪 (MAT253)，每测 6 个样品测量一个标样 UREA 进行稳定性检测， $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值以 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) 标准的千分之一 (‰) 表示，精度高于 0.2‰ 。测试在中国科学院地质与地球物理研究所 (IGGCAS) 的气体稳定同位素实验室中进行。

3 实验结果

3.1 有机碳同位素和总有机碳含量

建峰剖面的有机碳同位素在吴家坪组顶部以及大隆组底部发生了正漂移 (剖面显示不完全)，在大隆组中部逐渐负偏 (-7.76‰)，而在顶部又再次发生正偏 (7.64‰) (图 3)。建峰剖面 TOC 含量在大隆组中部和上部较高，介于 $0.02\sim 18.65\text{ wt.}\%$ ，平均值为 $3.66\text{ wt.}\%$ 。

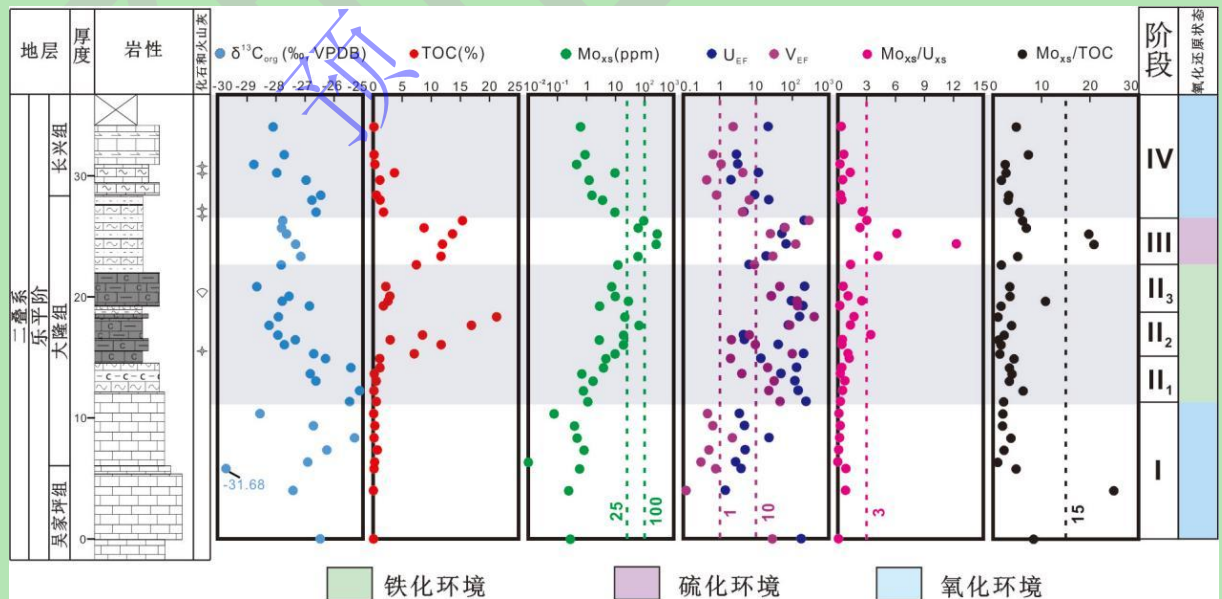


图 3 建峰剖面大隆组氧化还原环境与古水文综合化学地层柱状图 (岩性图例见图 1)

Fig.3 Stratigraphic variations of the redox condition and hydrographic environment during the Dalong Formation in the Jianfeng section (See Fig.1 for lithologies)

3.2 主元素和微量元素含量

建峰剖面去除陆源碎屑后钼的含量介于 $0.15\sim 269.00 \mu\text{g/g}$ (平均值为 $25.52 \mu\text{g/g}$)。铀元素的富集系数 U_{EF} 为 $1.42\sim 236.74$ (平均值为 63.53)，钒元素的富集系数 V_{EF} 介于 $0.12\sim 393.52$ (平均值为 43.38)， U_{EF} 和 V_{EF} 值的变化趋势十分相似 (图 3)。 $Mo_{\text{XS}}/U_{\text{XS}}$ 值介于 $0\sim 12.29$ (平均值为 1.43)。此外，去除陆源碎屑后的锌、铜、镍 (Zn_{XS} 、 Cu_{XS} 和 Ni_{XS}) 含量与 TOC 值呈近似的变化趋势 (图 4)，范围分别为 $0\sim 442.13$ 、 $0\sim 217.02$ 和 $0\sim 242.41 \mu\text{g/g}$ ，并且在长隆组中上部出现两个峰值。Al 含量在 $0.03 \text{ wt.}\%$ 至 $7.38 \text{ wt.}\%$ 之间波动 (平均值为 $1.93 \text{ wt.}\%$)，Zr 含量在 $1.72 \mu\text{g/g}$ 至 $1772.20 \mu\text{g/g}$ 之间波动 (平均值为 $101.51 \mu\text{g/g}$)，Ti 含量在 $0 \text{ wt.}\%$ 至 $0.87 \text{ wt.}\%$ 之间波动 (平均值为 $0.11 \text{ wt.}\%$)，K/Al 比值在 0.21 至 0.74 之间变化 (平均值为 0.45)，Ti/Al 比值在 0.02 至 0.14 之间变化 (平均值为 0.05)。 $Co \times Mn$ 值在 0.004 至 $0.64 \mu\text{g/g}\cdot\text{wt.}\%$ 之间 (平均值为 $0.13 \mu\text{g/g}\cdot\text{wt.}\%$)，Cd/Mo 值在 0.002 至 0.26 之间变化 (平均值为 0.05)。

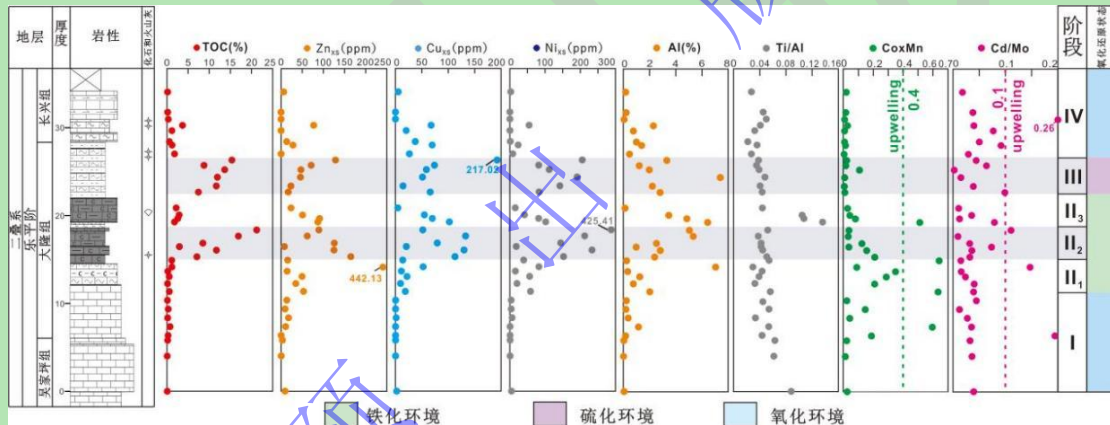


图 4 建峰剖面大隆组初级生产力、陆源输入、上升流综合化学地层柱状图 (岩性图例见图 1)

Fig.4 Stratigraphic variations of the paleoproductivity, terrigenous input, and upwelling currents during the Dalong Formation in the Jianfeng section (See Fig.1 for lithologies)

4 讨论

4.1 氧化还原环境

本文中水体的氧化还原状态定义采取 Tyson et al.^[28]提出的划分方案，即分为氧化 (底水氧气含量大于 2 mL/L)、次氧化 (底水氧气含量为 $0.2\sim 2 \text{ mL/L}$)、缺氧 (底水氧气含量为 $0\sim 0.2 \text{ mL/L}$) 和硫化 (底水氧气含量为 0 mL/L 且 H_2S 含量大于 0 mL/L) 环境。氧化还原敏感微量元素 (RSTEs)，特别是钼 (Mo)、铀 (U) 和钒 (V) 的丰度，可以用来判断底水氧化还原状态。

Mo 元素在上地壳中含量很低，主要来源于陆源有氧风化输入，在现代海洋中可被视为

均一分布的^[29-30]。钼在氧化环境下主要以钼酸根 (MoO_4^{2-}) 的形式存在, 易于被铁锰的氧化物或氢氧化物吸附, 并跟随 Fe-Mn 传送带一同在铁锰结核富集的区域(多为大陆架)沉降^[31]。通过对现代海洋和地质历史时期海洋沉积物中 Mo 含量的统计研究发现, $[\text{Mo}] < 25 \mu\text{g/g}$ 指示非硫化环境, $[\text{Mo}] > 100 \mu\text{g/g}$ 指示稳定的硫化环境, 而 $[\text{Mo}]$ 介于 25~100 $\mu\text{g/g}$ 则有以下几种可能: (1) 大量陆源碎屑的输入导致沉积速率过快, Mo 和其他氧化还原敏感微量元素被稀释; (2) 水体中 Mo 含量已亏损(如局限环境); (3) 海水 pH 值的波动; (4) 间歇性硫化环境或处于缺氧铁化和缺氧硫化的过渡状态(图 3)^[32]。然而, Mo 的富集也受许多其他因素的影响, 例如: (1) 铁锰氧化物的吸附可以造成 Mo 在氧化或次氧化环境下大量沉淀(如秘鲁海湾^[33]); (2) 在极其局限的环境下, 水体中的 Mo 无法得到广海及时的补充而造成亏损, 即使在硫化环境下也不会明显富集^[26]; (3) 高成熟度的富有机质岩石在热化学硫酸盐还原作用(Thermal Sulfate Reduction, TSR)下 Mo 含量会偏高^[34]。因此, 在运用 Mo 含量来重建古代海洋氧化还原环境时, 需要综合多种指标共同判断。

V 元素在氧化水体中主要以五价形式存在, 性质保守; 在缺氧但非硫化环境下, V 由五价还原为四价, 通过与有机质吸附或络合的方式进入沉积物; 在缺氧硫化环境下, V 会被进一步还原为三价, 进而被卟啉捕获或形成 V_2O_3 、 $\text{V}(\text{OH})_3$ 沉淀进入沉积物^[26]。铀(U)在氧化海水中, 主要以溶解态的六价 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 离子形式存在, 且不易被任何颗粒捕获沉淀; 在次氧化和缺氧海水中, 六价铀被还原为四价铀进入沉积物, 或被有机质颗粒吸附并沉淀。缺氧盆地、富含有机质的大陆架和远离海岸的斜坡地区都是自生 U 的主要沉积区^[26]。Mo 和 U 在海水中的行为很相似, 但仍有一些不同点: (1) U 在次氧化环境下就能被还原沉淀, 而 Mo 只有在硫化条件下才可以; (2) 铁锰氧化物的吸附只与 Mo 有关。因此, 根据二者富集机制的异同点, Mo-U 协变模式图也被用作辅助判断海洋氧化还原环境的一种手段: U 相对 Mo 更富集可能指示次氧化的沉积环境; Mo 相对 U 更富集可能指示有铁锰氧化物颗粒传输机制的存在; Mo 和 U 同时高富集则指示缺氧环境, 富集系数越高环境越硫化^[35]。此外, 较高的 $\text{Mo}_{\text{XS}}/\text{U}_{\text{XS}}$ 比率也可以识别出硫化条件^[35]。此次研究在仔细评估不同指标之间的一致性后, 综合氧化还原敏感微量元素(U、V 和 Mo)含量、Mo-U 协变模式图和 $\text{Mo}_{\text{XS}}/\text{U}_{\text{XS}}$ 比值等指标, 明确了建峰剖面的海洋氧化还原条件。

基于氧化还原指标的变化特征, 建峰剖面的大隆组也可划分出 I~IV 四个氧化还原环境的阶段(图 3)。阶段 I (0~10.35 m) 为吴家坪组上部至大隆组下部的灰岩部分, U_{EF} 和 V_{EF} 均保持在低值(U_{EF} 平均值为 6.28, V_{EF} 平均值为 0.71), 表明当时水体处于氧化环境下, 与低 Mo_{XS} 含量(0.01~0.82 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 0.36 $\mu\text{g/g}$)的结论一致(图 3)。此外, $\text{Mo}_{\text{XS}}/\text{U}_{\text{XS}}$

保持低值（平均值为 0.30）以及 Mo_{EF}/U_{EF} 比值小于 0.3 倍的 SW（即现代海洋中的 Mo/U 比值，图 5）都说明当时沉积的水体环境为氧化状态。

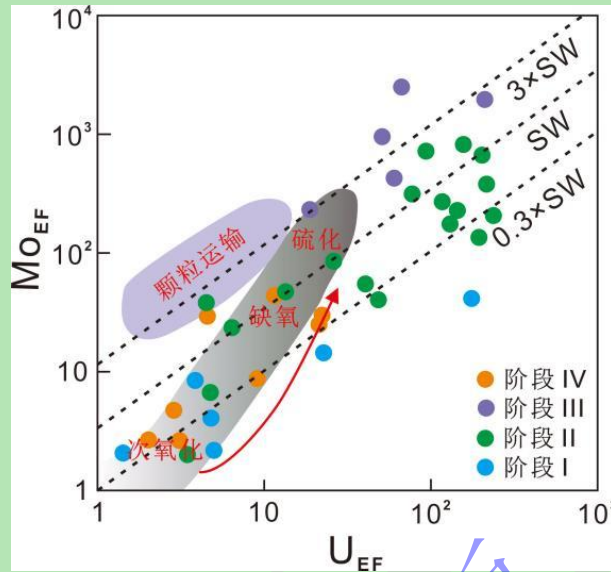


图 5 建峰剖面大隆组 Mo_{EF} - U_{EF} 协变图（边界条件引自文献[35]）

Fig.5 Crossplot of Mo_{EF} versus U_{EF} of the Dalong Formation in the Jianfeng section (boundary conditions from reference[35])

阶段 II（10.35~23.35 m）处于大隆组中部碳质灰岩段。在该阶段， U_{EF} 和 V_{EF} 显著增加到 10 以上（ U_{EF} 平均值为 95.30， V_{EF} 平均值为 62.99），表明该沉积阶段水体处于缺氧条件下。同时， Mo_{XS} 含量逐渐增加，但绝大部分依然低于 25 $\mu\text{g/g}$ （0.69~63.57 $\mu\text{g/g}$ ，平均值为 12.11 $\mu\text{g/g}$ ），指示非硫化环境，较低的 Mo_{XS}/U_{XS} 比值也可以从侧面印证（图 3）。此外， Mo_{EF}/U_{EF} 比值介于 $0.3 \times SW \sim 3 \times SW$ （图 5），也表明存在缺氧环境。总而言之，阶段 II 的水体处于缺氧铁化状态。

阶段 III（23.35~27.00 m）对应大隆组的上部，该阶段的 U 和 V 仍强烈富集（ U_{EF} 平均值为 81.30， V_{EF} 平均值为 104.90），表明严重的缺氧环境。另一方面， Mo_{XS} 含量显著增加并达到峰值 268.72 $\mu\text{g/g}$ （平均值为 145.42 $\mu\text{g/g}$ ），反映了硫化水体的存在，与 Mo_{XS}/U_{XS} 比值的激增（最大值为 12.29）结论一致（图 3）。此外，该阶段大多数 Mo_{EF}/U_{EF} 值落在 SW 三倍左右的区间内（图 5）。因此，综合以上指标，阶段 III 的沉积环境以硫化为主。

向上到阶段 IV（27.00~34.05 m），即大隆组顶部到长兴组下部， U_{EF} 和 V_{EF} 分别骤降至 2.02 和 0.44（ U_{EF} 平均值为 9.59， V_{EF} 平均值为 2.54），指示水体氧化还原状态由缺氧向氧化转变。该推论也与 Mo_{XS} 含量逐渐降低并均小于 25 $\mu\text{g/g}$ （0.46~9.48 $\mu\text{g/g}$ ，平均值为 3.39 $\mu\text{g/g}$ ）和低 Mo_{XS}/U_{XS} 值能够互相印证（图 3）。因此，该阶段水体可能逐渐转变为氧化或次氧化状态。

将建峰剖面的氧化还原状态与同在开江—梁平海槽的西北乡剖面^[36]综合对比, 可以发现二者氧化还原状态的变化存在时空异质性(表 1、图 6)。在吴家坪组上部到大隆组下部地层沉积期间, 即阶段 I 的浅水灰岩段, 二者都处于相对含氧量较高的环境中; 到了大隆组中部的碳质灰岩段沉积期间(阶段 II), 二者都随着水深的加深进入缺氧状态, 区别在于西北乡剖面位于硫化水团中而建峰剖面位于铁化水体中; 再向上到大隆组上部的深水富硅段沉积期间(阶段 III), 西北乡剖面在硫化和铁化环境之间震荡, 建峰剖面则进入硫化状态; 而最后的硅质灰岩段沉积期间(阶段 IV), 建峰剖面已经恢复氧化环境, 西北乡剖面仍处于硫化—铁化过渡阶段, 这也与西北乡剖面比建峰剖面沉积水深更深相符。

表 1 西北乡剖面和建峰剖面大隆组氧化还原状态对比(西北乡剖面数据引自文献[36])

Table 1 Redox changes in the Dalong Formation at the Xibeixiang and Jianfeng sections (Xibeixiang section data from reference[36])

阶段	西北乡剖面	建峰剖面
阶段 I 浅水灰岩段	氧化	次氧化
阶段 II 碳质灰岩段	铁化	硫化
阶段 III 深水富硅段	硫化	硫化—铁化过渡
阶段 IV 硅质灰岩段	氧化	硫化

注: 西北乡剖面氧化还原环境以铁组分数数据为主进行判断, 建峰剖面氧化还原环境以 U、V、Mo 含量、MoEF-UEF 关系和 MoXS/UXS 比值等指标综合进行判断。

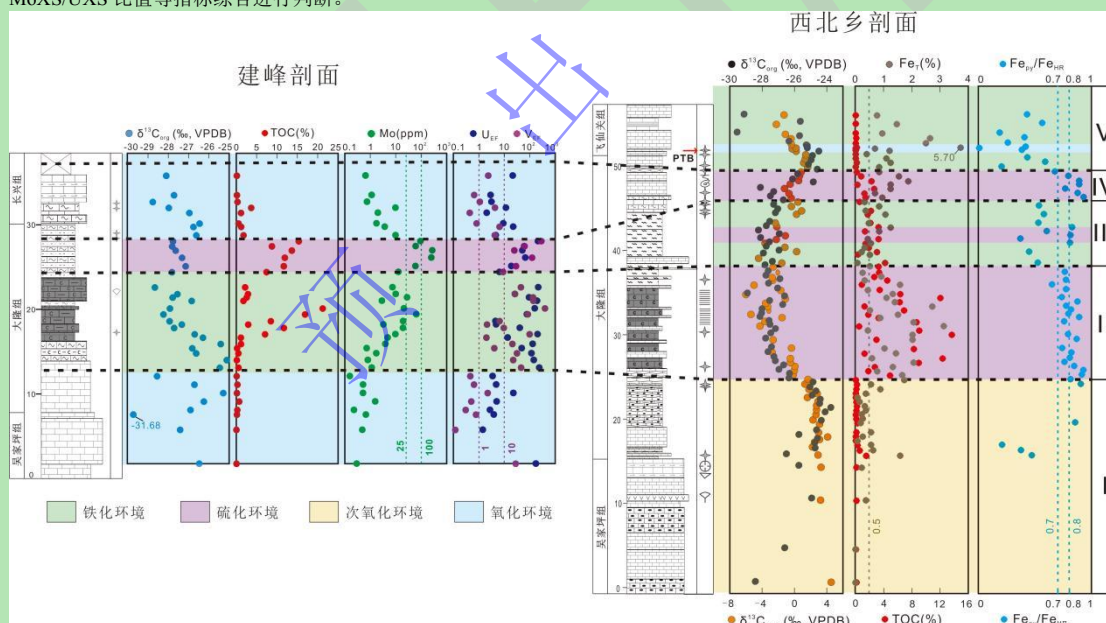


图 6 西北乡剖面和建峰剖面大隆组综合化学地层对比图(西北乡剖面数据引自文献[36])

Fig.6 Spatial (lateral) redox changes in the Dalong Formation at the Xibeixiang and Jianfeng sections (Xibeixiang section data from reference[36])

4.2 古水文环境

古地理和古水文环境控制着海底地形、陆地输入和水体循环, 这将进一步影响海洋水化学分层和初级生产力。在局限或半局限盆地中, 水体循环的停滞可能会阻碍与广海的主微量

元素交换补充，并导致缺氧分层^[37]。因此，重建大隆组古地理和古水文环境有助于加深对海洋元素循环的认识。

自瓜德鲁普世晚期开始，上扬子地区西北缘形成了开江—梁平海槽等几个西北—东南向的陆架内盆地（图 1）。这种一端开口的长条状盆地可能在一定程度上限制了其与广海（秦岭洋或古特提斯洋）的水体交换，特别是远离开口的一端^[37]。本文选取的建峰剖面位于海槽开口处西南缘，所以局限程度可能比位于开口处中间西北乡剖面更高^[36]，但较盆地内陆一端更低。

Mo/TOC 比值常用作评估古水文条件的地化指标^[38]。前人对上升流区域（纳米比亚陆架）和缺氧盆地（黑海、Framvaren 湾、Cariaco 盆地和 Saanich 湾）的研究统计显示，Mo/TOC 高于 $35 \times 10^{-4} \mu\text{g/g/wt.}\%$ 指示弱局限盆地，介于 $15 \times 10^{-4} \sim 35 \times 10^{-4} \mu\text{g/g/wt.}\%$ 指示中等局限盆地，低于 $15 \times 10^{-4} \mu\text{g/g/wt.}\%$ 指示强局限盆地^[38]。建峰剖面 Mo/TOC 比值介于 0.93~24.86 $\mu\text{g/g/wt.}\%$ （平均值为 5.08 $\mu\text{g/g/wt.}\%$ ），大部分小于 15 $\mu\text{g/g/wt.}\%$ （图 3）。而西北乡剖面的 Mo/TOC 平均值为 20.46 $\mu\text{g/g/wt.}\%$ ^[36]，表明建峰剖面比西北乡剖面的水体环境更为封闭，与古地理环境也基本一致。盆地与广海之间有限的水体交换也可能是造成缺氧环境的原因之一，并进一步降低了有机质的降解速度。

4.3 古生产力

沉积物中的营养元素（如 P、Ba、Zn、Cu、Ni 等）的富集程度可以在一定程度上指示浮游植物等初级生产者的生产力大小，因此在某些特定情况下被用作评估初级生产力的指标^[26]。

与磷（P）和钡（Ba）不同，锌（Zn）、铜（Cu）和镍（Ni）元素的含量主要应用于缺氧环境中判断初级生产力的大小^[39-40]。Zn、Cu 和 Ni 元素被浮游生物捕获吸收后，随着有机体或粪球粒等部分或完全降解释放到上覆水体中。当沉积环境中出现 H_2S 时，Zn、Cu 和 Ni 就会反应形成硫化物，并进一步保存在沉积物中^[39-40]。如第 4.1 节所述，在大隆组沉积期间的扬子板块北缘陆棚内盆地中，缺氧（甚至硫化）环境在有机质富集阶段占主导地位。因此，本研究选取去除陆源碎屑影响后的 Zn_{XS} 、 Cu_{XS} 和 Ni_{XS} 含量为古生产力的主要指标，辅以 P、Ba 含量综合分析判断。

建峰剖面的初级生产力变化趋势与根据氧化还原状态划分的阶段有很好的对应性。 $[\text{Zn}_{\text{XS}}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{XS}}]$ 和 $[\text{Ni}_{\text{XS}}]$ 在阶段 I 和阶段 II₁ 保持较低水平，然后在阶段 II₂ 急剧增加（ $[\text{Zn}_{\text{XS}}]$ 最大值为 432.13 $\mu\text{g/g}$ ， $[\text{Cu}_{\text{XS}}]$ 最大值为 132.66 $\mu\text{g/g}$ ， $[\text{Ni}_{\text{XS}}]$ 最大值为 425.41 $\mu\text{g/g}$ ），但在阶段 II₃ 则出现明显的下降趋势（图 3）。随后，这些营养元素的含量在阶段 III 又逐渐上升（ $[\text{Zn}_{\text{XS}}]$

最大值为 128.35 $\mu\text{g/g}$, $[\text{Cu}_{\text{xs}}]$ 最大值为 270.02 $\mu\text{g/g}$, $[\text{Ni}_{\text{xs}}]$ 最大值为 205.18 $\mu\text{g/g}$), 最后在阶段 IV 中突然下降(图 3)。由此可见, 阶段 II₂ 和 III 的初级生产力较高, 而其他阶段的初级生产力相对较低, 这与 TOC 含量的变化趋势相似。

4.4 营养物质来源

4.4.1 火山活动

火山活动被认为是营养物质输入的可能来源之一。火山活动引起的营养物质增加和随之而来的全球变暖会加速浮游植物的繁盛, 从而进一步提高初级生产力^[41]。但强烈的火山活动也会向生物圈输入有毒物质并释放温室气体 (CO_2 、 CH_4 和 SO_2 等), 对陆地和海洋生态系统以及全球生物地球化学循环造成重大干扰^[42]。全球多地的上二叠系地层中已发现了强烈的火山活动信号^[42-48], 但扬子板块北缘大隆组的初级生产力是否会因频繁的火山事件增强而发生扰动仍然存在争议^[49]。

建峰剖面仅在阶段 IV 出现了大量火山灰夹层, 表明在大隆组顶部和长兴组沉积期间火山活动较为频繁。但正如 4.3 节所述, 建峰剖面的初级生产力和有机质富集都是在阶段 II₂ 和阶段 III 呈现出异常高值, 与火山活动并不同步, 可能表明了火山活动和营养物质输入之间的关系并不密切。这一结论也得到了西北乡剖面晚二叠世的 Hg/TOC 正异常不与高有机质层段一致的佐证^[36], 因此可以推测强烈的火山活动没有导致营养物质大量输入开江—梁平海槽, 对大隆组沉积期间的微生物繁盛和高初级生产力也贡献甚微。

4.4.2 陆源输入

陆源物质主要以河流或风为载体输入到海洋中, 并为浮游植物提供生命必需营养元素, 故在有机质的产生和累积中发挥着重要作用。但另一方面, 过多的陆源输入也会加快沉积物的沉降速率, 并且稀释有机物。

前人研究认为, 由于铝 (Al)、钛 (Ti)、锆 (Zr) 元素在运输、沉积和成岩过程中的稳定性质, 不易受到沉积环境和成岩环境的影响, 所以 Al、Ti、Zr 含量被认为是评估陆源通量的可靠指标^[50]; 此外, 还可以通过样品中硅酸盐风化期间易迁移的元素 (如钾元素 K) 含量与上地壳中不活跃的元素 (如 Al) 含量的比值 (如 K/Al) 来反映长时间尺度上的陆源输入和风化强度的变化^[50]。温暖潮湿的古气候条件下更易于发生强烈的化学风化, 与此同时陆源沉积物中的 Al 会被淋滤出, 并通过河流输送到海洋水体中。然而, 在干旱的气候条件下, 陆源沉积物中的 Ti 会更易于通过风成途径进入海洋^[51]。因此, Ti/Al 比值可以在一定程度上反映陆源物质的运输途径和古气候, 当 $\text{Ti/Al} > 0.2$ 时表示干旱气候, 并且陆源输入以风成为主; 反之亦然, $\text{Ti/Al} < 0.2$ 时表示湿热气候, 并且陆源输入以河流为主^[50]。

建峰剖面阶段 II₂、阶段 III 的 Al、Ti、Zr 含量和 K/Al 比值较高（图 7），说明陆源输入通量仅在大隆组中部和上部较为明显。而 TOC 值、Zn_{NXS}、Cu_{NXS} 和 Ni_{NXS} 含量表明，初级生产力的强盛和有机质的富集主要发生在阶段 II₂ 和阶段 III（图 4）。对比发现，Al、Ti、Zr 含量和 K/Al 比值的变化趋势与 Zn_{NXS}、Cu_{NXS} 和 Ni_{NXS} 十分相似，在阶段 II₂ 和阶段 III 急速上升到高值，而在阶段 II₃ 中部又处于低值，说明陆源输入在阶段 II₂ 和阶段 III 有明显增加；结合建峰剖面陆源输入指标（以 Al 含量为例）和 TOC、生命必需营养元素（以 Zn_{NXS} 为例）含量的较强相关性（图 8a, c），推测陆源物质的输入对初级生产力的增强具有不可忽视的贡献。

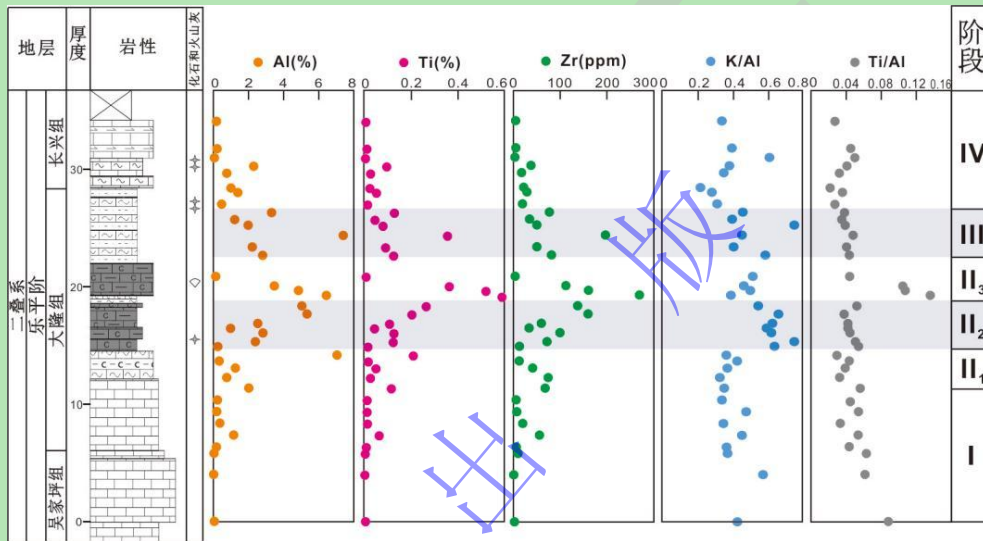


图 7 建峰剖面大隆组陆源输入指标综合柱状图（岩性图例见图 1）

Fig.7 Stratigraphic variations of terrigenous input proxies during deposition of the Dalong Formation at the Jianfeng section (See Fig. 1 for lithologies)

建峰剖面 Ti/Al 比值均小于 0.2，表明河流携带沉积物是大隆组陆源输入的主要途径。但值得注意的是，Ti/Al 比值在大隆组大部分沉积期间都保持稳定，只有在阶段 II₃ 出现异常高值（最大值为 0.14），反映了在相对于旱气候下风沙通量的显著增加；且阶段 II₃ 也是生产力突然降低的区间，可以推断短暂的干旱条件和沉积过程中的强风可能对盆地初级生产力起到不利影响。同时，相对阶段 II₃ 而言，阶段 II₂ 和阶段 III 岩性都为相对更细粒的沉积，单层厚度也更薄，“粒度效应”可能会导致海底沉积物中细颗粒陆源碎屑物质含量的增加促进了 Zn_{NXS}、Cu_{NXS}、Ni_{NXS}、Al 和有机质的保存^[52]，进而导致阶段 II₂ 和阶段 III 的初级生产力和 TOC 均高于中间的阶段 II₃。

通过建峰剖面和西北乡剖面风化输入和古生产力的相关性对比可知，二者呈正相关关系，并且建峰剖面不论是 Al 含量和 TOC 的相关性还是和 Zn_{NXS} 含量的相关性都更强一些(图 8)。这也说明在建峰剖面，陆源输入通量对初级生产力繁盛和有机质大量累积的影响比在西北乡

剖面更大。这可能是由于建峰剖面所处的古地理位置是在开江—梁平海槽的边缘，沉积于陆棚内盆地中水深相对较浅的位置，与康滇古陆等可能提供陆源物质的物源区距离也较近，受陆源输入的影响可能更大。而西北乡剖面位于开江—梁平海槽正对广海（古特提斯洋）的开口处中间，水深更深，与广海的水体交换更频繁，距离物源更远，所以其受陆源输入的影响可能更小。

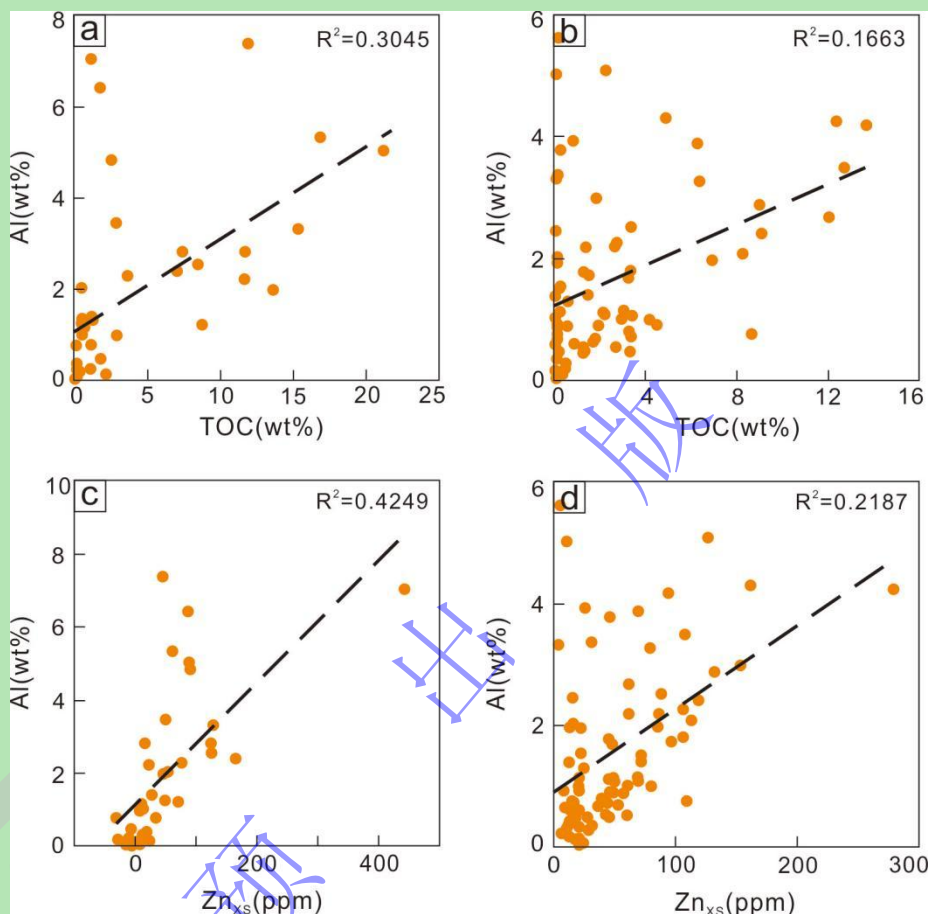


图8 (a) 建峰剖面 Al 含量和 TOC 交会关系图；(b) 西北乡剖面 Al 含量和 TOC 交会关系图；(c) 建峰剖面 Al 和 Zn_{XS} 含量交会关系图；(d) 西北乡剖面 Al 和 Zn_{XS} 含量交会关系图（西北乡剖面数据引自文献[36]）

Fig.8 Cross-plots of (a) Al vs. total organic carbon (TOC) contents in the Jianfeng section, (b) Al vs. TOC contents in the Xibeixiang section, (c) Al vs. Zn_{XS} contents in the Jianfeng section, and (d) Al vs. Zn_{XS} contents in the Xibeixiang section (Xibeixiang section data from reference[36])

4.4.3 上升流

上升流是一种重要的营养物质供应来源，它可以将海洋中深水的生命必需营养元素带到浅水，并刺激浮游植物的繁盛，从而提高初级生产力。从沉积学的角度，在对上升流带沉积物的研究中，高磷硅含量的岩相组合一般被认为与上升流有较大的关系，例如 Pangea 大陆西北部加拿大沿岸的晚二叠纪生物成因硅质岩就被认为是受到上升流影响而形成的^[53]。因此，在西北乡剖面和建峰剖面的大隆组上部都观察到了大套放射虫硅质岩，这也为上升流的

存在提供了证据。尽管其他因素（例如火山活动和风化速率）也可能有利于生物成因硅质岩的沉积和保存^[54]，但西北乡剖面 Si 与 Al 含量、Hg/TOC 比值以及建峰剖面 Si 与 Al 含量的明显不相关性（图 9）表明，只有上升流可能是引起大隆组上部大量放射虫硅质岩形成的关键因素。此外，大隆组的岩性由灰泥岩/泥灰岩变为富含有机质的碳质灰岩再变为硅质岩，说明其在长时间尺度上海平面不断上涨，持续性的海侵也为上升流的形成提供了有利因素。

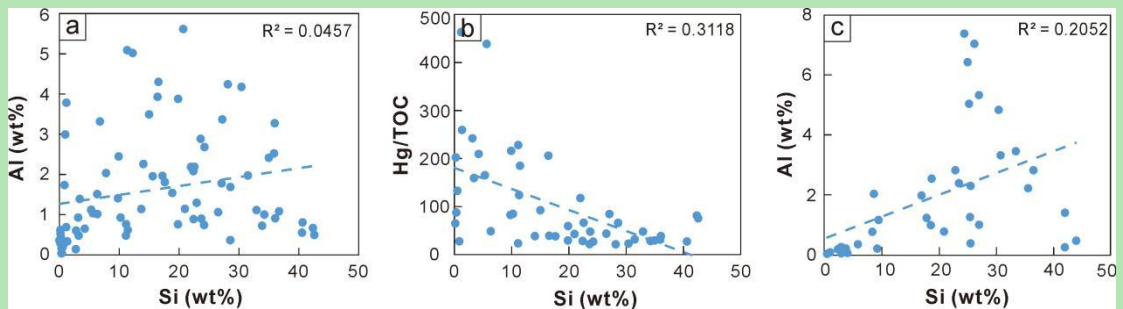


图 9 (a) 西北乡剖面 Si 与 Al 含量交汇关系图；(b) 西北乡剖面 Si 含量与 Hg/TOC 比值交汇关系图；
(c) 建峰剖面 Si 与 Al 含量交汇关系图（西北乡剖面数据引自文献[36]）

Fig.9 Cross-plots of (a) Si vs. Al contents in the Xibeixiang section, (b) Si contents vs. Hg/TOC values in the Xibeixiang section, and (c) Si vs. Al contents in the Jianfeng section (Xibeixiang section data from reference[36])

从地球化学的角度，最近的研究表明，上升流十分发育的沿海区域的沉积物（例如纳米比亚边缘和秘鲁边缘）通常具有低 $Co \times Mn$ 值 (< 0.4) 和高 Cd/Mo 比值 (> 0.1) 的特征，这可以与其他缺氧环境（例如黑海）区分开来^[55]。上升流区域低的钴 (Co) 和锰 (Mn) 浓度可能一是由于深水中缺乏钴和锰元素，二是由于锰传送带可以将氧极小带中溶解的锰的氢氧化物重新输送回广海^[55-56]。反之，由于河流输入携带大量的钴和锰，这些钴和锰可能会在上升流不发育的局限盆地中大量累积，出现 $Co \times Mn$ 的高值^[55-56]。另一方面，铬 (Cd) 含量与初级生产力密切相关，Cd 的富集主要是由富含 Cd 的浮游生物引起的，而钼 (Mo) 含量的变化趋势则受到沉积环境是否局限以及氧化还原条件的显著影响^[38,55]。然而，值得注意的是具有混合性质的海洋系统（例如同时具有上升流和局限环境特征的 Cariaco 盆地），以及间歇性氧化的海洋系统（例如阿拉伯海）可能出现高 $Co \times Mn$ 值但低 Cd/Mo 比率的情况^[55]。因此，综合运用 $Co \times Mn$ 和 Cd/Mo 指标，并结合古地理环境和古水文条件，有利于更有效地分析判断上升流体系和局限环境。

建峰剖面 $Co \times Mn$ 值在阶段 I 和阶段 II₁ 中相对较高（平均值为 $0.23 \mu\text{g/g} \cdot \text{wt}\%$ ），随后从阶段 II₂ 开始急剧下降并保持低值（平均值为 $0.06 \mu\text{g/g} \cdot \text{wt}\%$ ）（图 4）。表明上升流在大隆组中部的碳质灰岩开始沉积后显著增强并对海洋水化学条件产生影响。西北乡剖面的 $Co \times Mn$ 值也表明上升流在大隆组中上部（阶段 II、阶段 III）显著增强^[36]。然而，建峰剖面大隆组大部分阶段的 Cd/Mo 比值小于 0.1（平均值为 0.05，图 4），反映了局限的沉积环境。

与全球典型盆地的数据相比，建峰剖面 $\text{Co} \times \text{Mn}$ 和 Cd/Mo 的分布特征与现代 Cariaco 盆地相似（图 10），这可能是由于盆地同时具备（半）局限环境和发育上升流两种特性^[55]。有研究认为，扬子板块北缘在乐平世期间存在由陆向海的夏季季风，为上升流的存在提供了支持^[57-58]。二叠纪晚期至三叠纪早期，大气环流模式和气候系统模拟都表明 Pangea 大陆北部在夏季会出现一个低压区^[57-58]，导致赤道附近的古特提斯洋（Paleo-Tethys）区域受东南季风的影响，并且扬子板块在该时期处于赤道信风带，可能进一步在扬子板块北缘诱发离岸流和上升流^[58]。然而在冬季，赤道附近的季风就会减弱或改变方向^[57-58]。建峰剖面和西北乡剖面均处于开江—梁平海槽靠近与广海连接口的一端，同时受上升流和局限环境的影响，水体呈现出二者的混合性质。此外，前人基于对大隆组初级生产力的定量计算，并与现代上升流带（如 Cariaco 盆地等）的数据进行对比^[59]，也同样推测大隆组沉积时华南克拉通北部位于赤道上升流区。总体而言，扬子台地北缘上升流的发育可向内陆棚带来充足的营养元素，并进一步刺激初级生产力增高和有机质富集。

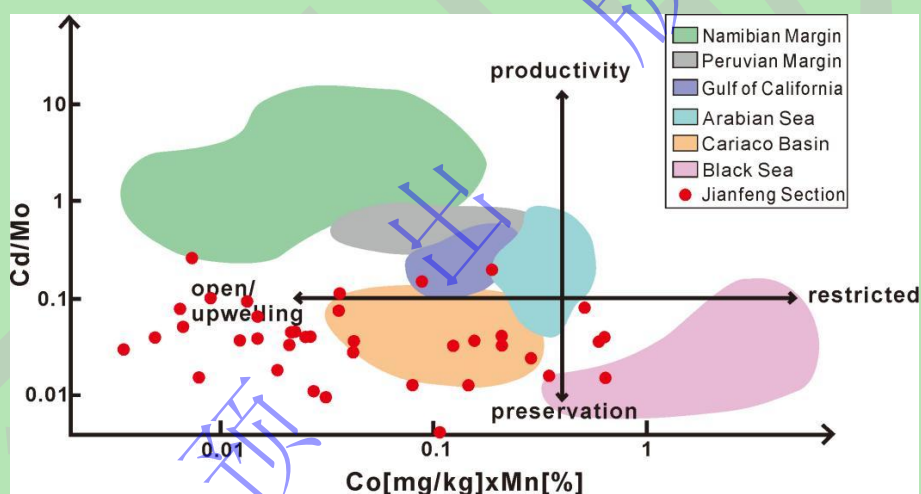


图 10 建峰剖面 Co ($\mu\text{g}/\text{g}$) $\times\text{Mn}$ (%)和 Cd/Mo 交汇图（现代海洋盆地数据来自文献^[55]）

Fig. 10 Cross plots of Co ($\mu\text{g}/\text{g}$) $\times\text{Mn}$ (%) versus Cd/Mo in the Jianfeng section (modern marine basin data from reference^[55])

综上所述，建峰剖面的低 $\text{Co} \times \text{Mn}$ 值与高营养元素含量、高 TOC 值不同时出现，而西北乡剖面大隆组高生产力和有机质富集的区间则与上升流发育区间基本吻合。因此，上升流对西北乡剖面初级生产力增高的影响比建峰剖面更大。而建峰剖面大隆组生产力增高和有机质富集集中在阶段 II₂ 和阶段 III，其演化趋势与 Al 含量的变化更为相似，说明陆源输入可能是控制建峰剖面初级生产力的主要因素，并且粒度效应对初级生产力和有机质富集也有积极影响。火山活动对两个剖面初级生产力的影响都十分不明显。总之，由于古地理位置和水文条件等因素的限制，上升流可能对盆地中部（如西北乡剖面）的初级生产力影响更大，而陆源输入可能对盆地边缘（如建峰剖面）的初级生产力影响更大。

4.5 氧化还原时空演化及有机质富集机制

结合位于开江—梁平海槽与广海连接处中间的西北乡剖面的古海洋水化学条件^[36]，并综合上述各关键因素的阶段性变化，川东北地区乐平世—早三叠世的氧化还原时空演化和有机质富集可以划分为五个阶段（图 11）。

在吴家坪组上部到大隆组下部的浅水灰岩段沉积期间（阶段 I，图 11a），西北乡剖面处于次氧化环境下，建峰剖面处于氧化环境下。厚层泥晶灰岩的沉积和丰富的底栖动物群化石（例如珊瑚、腕足动物和海百合）说明海平面处于低位，碳酸盐岩台地位于透光带内。过量的 O_2 和碳酸盐沉淀可能会加速有机物的分解和稀释，阻碍有机质的积累保存（图 11a）。另一方面，由底栖贫营养动物群主导的生物群落和极低的生命必需营养元素（即 Fe、Zn、Ni、Cu）含量可能会大大限制初级生产力。因此，这些因素可能共同导致了水体的氧化状态（图 11a）。

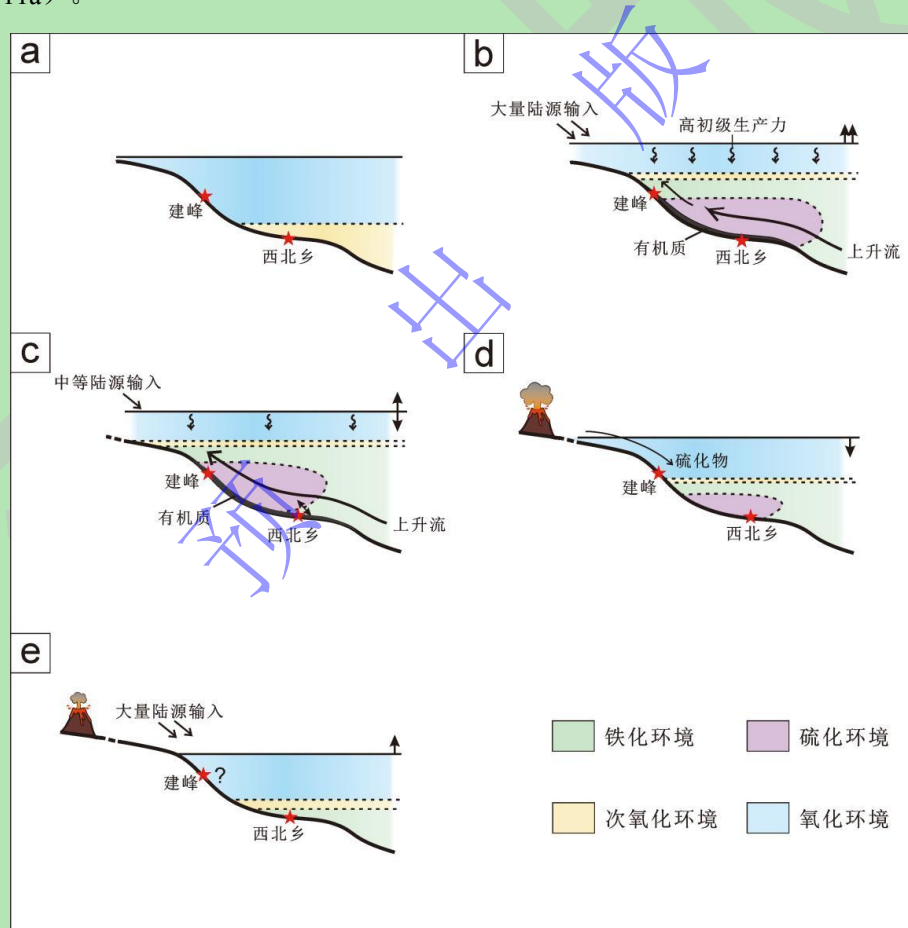


图 11 四川盆地乐平世—早三叠世氧化还原状态时空演化及有机质富集控制因素示意图（西北乡剖面数据引自文献[36]）

(a) 阶段 I; (b) 阶段 II; (c) 阶段 III; (d) 阶段 IV; (e) 阶段 V

Fig.11 Schematic diagrams showing the redox spatiotemporal variations and controlling factors on the organic accumulation in Sichuan basin during the Lopingian-Early Triassic (Xibeixiang section data from reference[36])

(a) interval I; (b) interval II; (c) interval III; (d) interval IV; (e) interval V

随后在大隆组中部的碳质灰岩段（阶段 II，图 11b）沉积期间，相对海平面迅速上升，碳酸盐工厂沉没到补偿深度以下，碳酸盐岩的沉淀急剧减少。在海侵、季风和信风共同作用下，上升流逐渐形成，但由于古地理原因，其对建峰剖面的影响稍弱于对西北乡剖面的影响；同时，陆表风化的增强也导致了陆源输入的大幅增加。得益于上升流和陆源输入带来的大量生命必需营养元素（Zn、Cu、Ni），浮游植物迅速繁盛，初级生产力急剧增加。高生产力导致了大量有机质的产生，而大量有机质的降解也增加了氧气的消耗，加剧了氧化还原敏感微量元素的富集和缺氧水体的形成。在这种情况下，海洋中有机物积累的增加和充足的硫酸盐浓度进一步增强了细菌硫酸盐还原作用（BSR），并导致过量的 H_2S 释放到上覆水体中，形成硫化楔^[60]。西北乡剖面处于硫化水团中，而建峰剖面位于硫化水团之外的缺氧铁化水体中。而缺氧环境也有利于沉积物中有机质的保存，与西北乡剖面 and 建峰剖面中所记录的高 TOC 一致。现代上升流陆架区域和深时地层记录中也广泛报道了类似的高产区、缺氧区和有机质高度富集区的耦合模式^[61]。

到大隆组上部的深水富硅段（阶段 III，图 11c）沉积期间，相对海平面缓慢增高并保持在高位波动。上升流继续发育并且对两个剖面的影响都较大；陆源输入有所减少，只对建峰剖面有较大贡献。因此，建峰剖面的初级生产力高于西北乡剖面，也进一步导致了有机质在空间上的差异富集，即盆地边缘（建峰剖面）有机质大量埋藏，而盆地中央（西北乡剖面）有机质的累积减少。正因如此，在海平面缓慢升高和有机质分解造成的 BSR 的共同助力下，硫化水团逐渐上移（由西北乡附近向建峰附近推移），建峰进入硫化阶段，西北乡则根据硫化楔边界的波动而在硫化状态和铁化状态之间波动。

到了阶段 IV 的硅质灰岩段（图 11d）沉积期间，海平面开始下降，西北乡和建峰剖面的硅质成分逐渐减少，而灰质成分逐渐增多。在该阶段陆源输入逐渐减弱，上升流也慢慢消失，因此初级生产力较低，有机质的产量和积累也大大减少。减少的有机质也减慢了氧气消耗速度和 BSR 速率，硫化水团缩小；海平面下降带动了化跃层的下降，氧化—还原界面下降到了建峰和西北乡剖面之间；同时，相对海平面下降也驱动了硫化楔后撤。但火山活动向盆地输入了大量硫化物，导致硫化水团仍然存在，西北乡剖面处于硫化楔中。因此，该阶段西北乡处于硫化环境下，建峰处于氧化环境下。

最后的二叠纪—三叠纪（P-T）过渡期（阶段 V，图 11e），相对海平面快速上升，西北乡剖面沉积薄板—薄层状泥质灰岩。上升流完全不发育，陆源输入虽有所增加，但增加的部分大多是由风化带来的火山灰等^[36]，对初级生产力的贡献较小。初级生产力的降低，以及陆源输入的稀释共同引起了有机质的匮乏。因有机质降解消耗的氧气也进一步减少，盆地

开始向氧化环境转变。在该阶段，西北乡处于铁化（偶尔氧化）的状态下，建峰则可以推测仍处于氧化环境下。

综上所述，乐平世—早三叠世高初级生产力诱发了硫化环境的形成，而硫化水团的上侵、下退则随海平面的升降而波动。初级生产力可能是有机质富集的主要控制因素。古地理、古水文背景导致大隆组沉积期间盆地中部的初级生产力受上升流影响更大，而盆地边缘的初级生产力受陆源输入影响更大，火山活动对初级生产力影响甚微。

5 结论

(1) 建峰剖面大隆组沉积期间的氧化还原状态经历了氧化—铁化—硫化—氧化四个阶段，并且与西北乡剖面的水体环境存在时空异质性。

(2) 建峰剖面的生产力在阶段 II₂ 和阶段 III 较高，与大量陆源输入发生的阶段吻合；上升流在阶段 II₂、II₃、III 和 IV 均较为发育，火山活动则在阶段 IV 较为频繁。因此，陆源输入可能对建峰剖面附近的盆地边缘部分的初级生产力贡献较大，上升流次之，火山活动影响甚微。而西北乡剖面等盆地中部地区的初级生产力则受上升流的影响更大。

(3) 乐平世—早三叠世硫化水团的形成与初级生产力相关，其上侵、下退则与海平面的波动有关。初级生产力对有机质的富集起主导作用。

致谢 衷心感谢各位评审专家及编辑在审稿过程中对于文本提出的宝贵修改意见。

参考文献 (References)

- [1] Scotese C R. Late Proterozoic plate tectonics and palaeogeography: A tale of two supercontinents, Rodinia and Pannotia[J]. Geological Society, London, Special Publications, 2009, 326(1): 67-83.
- [2] Huey R B, Ward P D. Hypoxia, global warming, and terrestrial Late Permian extinctions[J]. Science, 2005, 308(5720): 398-401.
- [3] Joachimski M M, Lai X L, Shen S Z, et al. Climate warming in the latest Permian and the Permian-Triassic mass extinction[J]. Geology, 2012, 40(3): 195-198.
- [4] Benton M J, Newell A J. Impacts of global warming on Permo-Triassic terrestrial ecosystems[J]. Gondwana Research, 2014, 25(4): 1308-1337.
- [5] Isozaki Y. Permo-Triassic boundary superanoxia and stratified superocean: Records from lost deep sea[J]. Science, 1997, 276(5310): 235-238.
- [6] Grice K, Cao C Q, Love G D, et al. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event[J]. Science, 2005, 307(5710): 706-709.
- [7] Zhang B L, Yao S P, Wignall P B, et al. Widespread coastal upwelling along the eastern Paleo-Tethys Margin (South China) during the Middle Permian (Guadalupian): Implications for organic matter accumulation[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 97: 113-126.
- [8] Ivanov A V, He H Y, Yan L K, et al. Siberian Traps large igneous province: Evidence for two flood basalt pulses around the Permo-Triassic boundary and in the Middle Triassic, and contemporaneous granitic magmatism[J]. Earth-Science Reviews, 2013, 122: 58-76.

- [9] Erwin D H, Bowring S A, Jin Y G. End-Permian mass extinctions: A review[M]//Koeberl C, MacLeod K G. Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond. Boulder: Geological Society of America Bulletin, 2002: 363-383.
- [10] 马永生. 普光气田天然气地球化学特征及气源探讨[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(1): 1-7. [Ma Yongsheng. Geochemical characteristics and origin of natural gases from Puguang gas field on eastern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(1): 1-7.]
- [11] Arthur M A, Sageman B B. MARINE BLACK SHALES: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1994, 22: 499-551.
- [12] Murray J W, Ľzdar E. The 1988 Black Sea oceanographic expedition: Overview and new discoveries[J]. Oceanography, 1989, 2(1): 15-21.
- [13] Rullkötter J. Organic matter: The driving force for early diagenesis[M]//Schulz H D, Zabel M. Marine geochemistry. Berlin: Springer, 2006: 125-168.
- [14] Jenkyns H C. Geochemistry of oceanic anoxic events[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2010, 11(3): Q03004.
- [15] 张毅, 郑书毅, 高波, 等. 四川广元上寺剖面上二叠统大隆组有机质分布特征与富集因素[J]. 地球科学, 2017, 42(6): 1008-1025. [Zhang Yi, Zheng Shucan, Gao Bo, et al. Distribution characteristics and enrichment factors of organic matter in Upper Permian Dalong Formation of Shangsi section, Guangyuan, Sichuan Basin[J]. Earth Science, 2017, 42(6): 1008-1025.]
- [16] Shen J, Zhou L, Feng Q L, et al. Paleo-productivity evolution across the Permian-Triassic boundary and quantitative calculation of primary productivity of black rock series from the Dalong Formation, South China[J]. Science China Earth Sciences, 2014, 57(7): 1583-1594.
- [17] 陈斌, 肖明元, 吴丽云, 等. 湖北京山地区大隆组沉积特征与烃源岩的关系[J]. 沉积与特提斯地质, 2017, 37(1): 41-47. [Chen Bin, Xiao Mingyuan, Wu Yiyun, et al. Sedimentary characteristics and their bearings to the source rocks in the Dalong Formation, Jingshan region, Hubei[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2017, 37(1): 41-47.]
- [18] 遇昊, 陈代钊, 韦恒叶, 等. 鄂西地区上二叠统乐平统大隆组硅质岩成因及有机质富集机理[J]. 岩石学报, 2012, 28(3): 1017-1027. [Yu Hao, Chen Daizhao, Wei Hengye, et al. Origin of bedded chert and organic matter accumulation in the Dalong Formation of Upper Permian in western Hubei province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(3): 1017-1027.]
- [19] 雷勇, 冯庆来, 桂碧雯. 安徽巢湖平顶山剖面上二叠统大隆组有机质富集的地球生物学模式[J]. 古地学报, 2010, 12(2): 202-211. [Lei Yong, Feng Qinglai, Gui Biwen. Geobiological model for organic enrichment in the Upper Permian Dalong Formation of Pingdingshan section at Chaohu, Anhui[J]. Journal of Palaeogeography, 2010, 12(2): 202-211.]
- [20] 罗进雄, 何幼斌. 中上扬子地区二叠纪缺氧环境[J]. 古地学报, 2011, 13(1): 11-20. [Luo Jinxiong, He Youbin. Anoxic environments of the Permian of Middle and Upper Yangtze area[J]. Journal of Palaeogeography, 2011, 13(1): 11-20.]
- [21] Scotese C R, Langford R P. Pangea and the paleogeography of the Permian[M]//Scholle P A, Peryt T M, Ulmer-Scholle D S. The Permian of northern Pangea. Berlin: Springer, 1995: 3-19.
- [22] Mei S L, Henderson C M. Evolution of Permian conodont provincialism and its significance in global correlation and paleoclimate implication[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2001, 170(3/4): 237-260.
- [23] 王立亭, 陆彦邦, 赵时久, 等. 中国南方二叠纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 60-61. [Wang Liting, Lu Yanbang, Zhao Shijiu, et al. Permian lithofacies paleogeography and metallogenesis in South China[M]. Beijing: Geology Press, 1994: 60-61.]
- [24] 罗志立. 扬子古板块的形成及其对中国南方地壳发展的影响[J]. 地质科学, 1979, 4(2): 127-138. [Luo Zhili. On the occurrence of Yangze old plate and its influence on the evolution of lithosphere in the southern part of China[J]. Scientia Geologica Sinica, 1979, 4(2): 127-138.]
- [25] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[J]. The Journal of Geology, 1985, 94(4): 57-72.
- [26] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [27] Wang J G, Chen D Z, Yan D T, et al. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran-Cambrian transition and implications for bioradiation[J]. Chemical Geology, 2012, 306-307: 129-138.

- [28] Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1991, 58(1): 1-24.
- [29] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3631-3642.
- [30] Algeo T J, Tribovillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 211-225.
- [31] Tossell J A. Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(12): 2981-2993.
- [32] Scott C, Lyons T W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324-325: 19-27.
- [33] Scholz F. Identifying oxygen minimum zone-type biogeochemical cycling in Earth history using inorganic geochemical proxies[J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 184: 29-45.
- [34] Ardakani O H, Chappaz A, Sanei H, et al. Effect of thermal maturity on remobilization of molybdenum in black shales[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 449: 311-320.
- [35] Tribovillard N, Algeo T J, Baudin F, et al. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324-325: 46-58.
- [36] Ge X T, Chen D Z, Zhang G J, et al. Marine redox evolution and organic accumulation in an intrashelf Basin, NE Sichuan Basin during the Late Permian[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 140: 105633.
- [37] Algeo T J, Rowe H. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324-325: 6-18.
- [38] Algeo T J, Lyons T W. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions[J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(1): PA1016.
- [39] 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(3/4): 289-318.
- [40] Piper D Z, Perkins R B. A modern vs. Permian black shale-the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 177-197.
- [41] Shen J, Algeo T J, Zhou L, et al. Volcanic perturbations of the marine environment in South China preceding the latest Permian mass extinction and their biotic effects[J]. *Geobiology*, 2012, 10(1): 82-103.
- [42] Grasby S E, Shen W J, Yin R S, et al. Isotopic signatures of mercury contamination in latest Permian oceans[J]. *Geology*, 2017, 45(1): 55-58.
- [43] Sanei H, Grasby S E, Beauchamp B. Latest Permian mercury anomalies[J]. *Geology*, 2012, 40(1): 63-66.
- [44] Grasby S E, Sanei H, Beauchamp B, et al. Mercury deposition through the Permo-Triassic Biotic Crisis[J]. *Chemical Geology*, 2013, 351: 209-216.
- [45] Wang X D, Cawood P A, Zhao H, et al. Mercury anomalies across the end Permian mass extinction in South China from shallow and deep water depositional environments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 496: 159-167.
- [46] Wang X D, Cawood P A, Zhao H, et al. Global mercury cycle during the end-Permian mass extinction and subsequent Early Triassic recovery[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 513: 144-155.
- [47] Shen J, Algeo T J, Planavsky N J, et al. Mercury enrichments provide evidence of Early Triassic volcanism following the end-Permian mass extinction[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 195: 191-212.
- [48] Shen J, Chen J B, Algeo T J, et al. Evidence for a prolonged Permian-Triassic extinction interval from global marine mercury records[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1563.
- [49] Shen J, Algeo T J, Hu Q, et al. Volcanism in South China during the Late Permian and its relationship to marine ecosystem and environmental changes[J]. *Global and Planetary Change*, 2013, 105: 121-134.
- [50] Yarincik K M, Murray R W, Peterson L C. Climatically sensitive eolian and hemipelagic deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from Al/Ti and K/Al[J]. *Paleoceanography*, 2000, 15(2): 210-228.

- [51] Beckmann B, Flögel S, Hofmann P, et al. Orbital forcing of Cretaceous river discharge in tropical Africa and ocean response[J]. *Nature*, 2005, 437(7056): 241-244.
- [52] 熊尚发, 朱园健, 周茹, 等. 白水黄土—红粘土化学风化强度的剖面特征与粒度效应[J]. *第四纪研究*, 2008, 28(5): 812-821. [Xiong Shangfa, Zhu Yuanjian, Zhou Ru, et al. Chemical weathering intensity and its grain-size dependence for the loess-red clay deposit of the Baishui section, Chinese loess plateau[J]. *Quaternary Sciences*, 2008, 28(5): 812-821.]
- [53] Beauchamp B, Baud A. Growth and demise of Permian biogenic chert along northwest Pangea: Evidence for end-Permian collapse of thermohaline circulation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2002, 184(1/2): 37-63.
- [54] Racki G, Cordey F. Radiolarian palaeoecology and radiolarites: Is the present the key to the past?[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(1/2/3): 83-120.
- [55] Sweere T, van den Boorn S, Dickson A J, et al. 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*, 2016, 441: 235-245.
- [56] Brumsack H J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale Formation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232(2/3/4): 344-361.
- [57] Fluteau F, Besse J, Broutin J, et al. The Late Permian climate. What can be inferred from climate modelling concerning Pangea scenarios and Hercynian range altitude?[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2001, 167(1/2): 39-71.
- [58] Winguth A, Winguth C. Precession-driven monsoon variability at the Permian-Triassic boundary-Implications for anoxia and the mass extinction[J]. *Global and Planetary Change*, 2013, 105: 160-170.
- [59] Winguth A M E, Maier-Reimer E. Causes of the marine productivity and oxygen changes associated with the Permian-Triassic boundary: A reevaluation with ocean general circulation models[J]. *Marine Geology*, 2005, 217(3/4): 283-304.
- [60] Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, et al. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean[J]. *Science*, 2002, 298(5602): 2372-2374.
- [61] Huang T Y, Chen D Z, Fu Y, et al. Development and evolution of a euxinic wedge on the ferruginous outer shelf of the early Cambrian Yangtze sea[J]. *Chemical Geology*, 2019, 524: 259-271.

Marine Redox Environment and Organic Accumulation in Northeastern Sichuan Basin During the Late Permian

GE XiaoTong^{1,2,3}, WANG YuanZheng⁴, CHEN DaiZhao^{5,6,7}, ZHANG GongJing⁸, HUANG TaiYu⁹, LI WangPeng^{1,2,3}

1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Efficient Development, Beijing 102206, China

2. Sinopec Key Laboratory of Shale Oil/Gas Exploration and Production Technology, Beijing 102206, China

3. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102206, China

4. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China

5. Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

6. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

7. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

8. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

9. General Prospecting Institute, China National Administration of Coal Geology, Beijing 100039, China

Abstract: [Objective] The Late Permian was a critical interval in geological history, with dramatic changes in tectonics, paleoclimate, paleo-oceanic environment, volcanic activities, and the biosphere. Reconstruction of the

paleogeography, paleoclimate, and paleo-oceanic environment during this interval could provide a more complete picture of the interactions and relationships among different geological factors, as well as their influence on organic matter enrichment and the evolution of the biosphere. **[Methods]** Organic-rich rock series were widely deposited during this period in the Sichuan Basin of the upper Yangtze Block, providing insights into the co-evolution of the geosphere and biosphere. To better address the coeval temporal and spatial changes in the paleogeographic settings, paleo-oceanic environment, primary productivity, and organic enrichment, we conducted a detailed sedimentological investigation integrated (major and trace) element contents, organic carbon isotopes and total organic carbon (TOC) contents in the Jianfeng section, located in an intrashelf basin in northeastern Sichuan Basin. **[Results and Discussion]** The redox-sensitive trace element data (Mo_{XS} , U_{XS} , V_{XS} contents, Mo_{XS}/U_{XS} ratios, and $Mo_{EF}-U_{EF}$ relationship) show that the redox environment of the Jianfeng section has experienced four intervals (I–IV). Interval I (0–10.35 m, spanning from the upper part of the Wuchiaping Formation to the lower part of the Dalong Formation) was dominated by an oxic environment during deposition, Interval II (10.35–23.35 m, the middle Dalong Formation) experienced a ferruginous-dominant anoxic condition, Interval III (23.35–27.00 m, the upper Dalong Formation) was mainly a euxinic environment, and Interval IV (27.00–34.05 m, from the top of the Dalong Formation to the bottom of the Changhsing Formation) was dominated by an oxic or suboxic environment. Compared with the Xibeixiang section in the deeper water of the Kaijiang-Liangping trough, the redox environment in the intrashelf basin exhibits spatiotemporal heterogeneity. The micronutrient-limiting elements (Zn_{XS} , Cu_{XS} , Ni_{XS}) contents demonstrate that primary productivity is high in both intervals II₂ and III, coincident with the increasing terrestrial inputs (dedicated by Al, Zr, and Ti contents and K/Al values). However, the $Co \times Mn$ and Cd/Mo values indicated that the upwelling currents arose in intervals II₂, II₃, III, and IV, and the volcanic activities were only frequent in Interval IV, disagreeing with the eutrophication and organic matter enrichment in the middle Dalong Formation. Therefore, the high primary productivity of the Dalong Formation may be principally affected by a large number of terrestrial inputs. Furthermore, the upwelling currents also made contributions to the prosperity of plankton, but the volcanic activities have poor relationships with it. **[Conclusions]** Combined with the Xibeixiang section in the study area, the formation of euxinic water mass was found to be closely related to the high primary productivity, whereas its spatiotemporal fluctuations were controlled by the sea-level changes, which could drive its upslope incursion in intervals II and III, downslope retreat in the Interval IV, and even demise in the Interval V. In turn, the primary productivity could be further controlled by the upwelling currents particularly on the basinal slope, and terrigenous inputs on the more updipping basinal margin. In this case, the primary productivity played a leading role in the enrichment of organic matter.

Key words: Late Permian; northeastern Sichuan Basin; redox environment; primary productivity; organic matter enrichment