六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩稀土元素 地球化学特征及地质意义

马风华,张勇,潘进礼,吴文忠 宁夏回族自治区地质调查院,银川,750021

内容提要: 以六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩为研究对象,通过稀土地球化学元素测试分析,结果表明六盘 山盆地马东山组泥页岩 REE 为 125. 2×10⁻⁶~175. 1×10⁻⁶,均值为 153. 4×10⁻⁶,略低于北美页岩; Σ LREE 为 114. 4× 10⁻⁶~160. 6×10⁻⁶,均值 140. 2×10⁻⁶, Σ HREE 值为 10. 78×10⁻⁶~14. 69×10⁻⁶,均值 13. 26×10⁻⁶; La_N/Sm_N、Gd_N/Yb_N、 Σ LREE/ Σ HREE 及经标准化 REE 分布模式均反映出 LREE 相对富集且分异明显、HREE 相对亏损且分异不明显。 Eu 明显负异常, Ce 弱负异常,成岩作用对 REE 影响有限。REE 配分模式显示马东山组泥页岩沉积物源较为一致, Σ REE—La/Yb 图解表明其母岩为沉积岩,负 Eu 异常说明该沉积岩母岩具有花岗岩物源特性。w(Σ REE)与 w(Al₂O₃)、w(SiO₂)、w(TiO₂)及w(CaO)相关性说明马东山组泥页岩 REE 受近源陆源碎屑供应、水体自身元素分异 及生物作用共同控制。REE 总量、Eu 负异常、Ce_{anom}、 δ Ce、La_N/Yb_N 等指标显示马东山组泥页岩沉积时期气候温暖湿 润,泥页岩主要沉积于具有一定深度水体的氧化还原界面以下,沉积速率稳定且缓慢,为有机质的保存提供良好 条件。

关键词:六盘山盆地; 白垩系; 马东山组; 稀土元素; 物源

稀土元素是一类非常特殊的元素组合,具有化 学性质稳定、均一化程度高、受各种地质作用影响小 等独特的地球化学性质,因此在讨论盆地沉积物物 源、古环境、古气候方面具有重要的指示意义(柳荣 等,2010;孟勤涛等,2013;毛瑞勇等,2016;王克兵 等,2017;曹婷婷等,2018;赵晨君等,2019)。近年 来,诸多学者将稀土元素的特殊性质广泛运用于页 岩、泥页岩等沉积矿产的深入研究并良好的服务于 泥页岩等沉积矿产的勘探开发,以提高对泥页岩沉 积环境、构造背景、物源信息及成矿条件的研究程 度,从而丰富泥页岩等沉积矿产研究的基础资料 (李娟等,2013;肖斌等,2017;杨瀚等,2017;苏敏慧 等,2017;张玉松等,2019)。

六盘山盆地白垩系马东山组是近年来西北地区 "新区新层系"页岩油气勘探的重要层位,宁夏地质 调查院及西安地质调查中心自 2014 年以来先后在 该盆地开展了页岩油气勘探相关工作,总体认为该 盆地马东山组泥页岩有机质丰度良好,孔裂隙类型 多样、储层易于压裂但热成熟度相对较低,有必要进 一步开展工作。因此,为了更好的揭示马东山组沉 积学信息,本次研究以固页1井白垩系马东山组泥 页岩为研究对象,通过稀土元素地球化学特征分析, 探讨该套泥页岩稀土地球化学特征、物源信息、沉积 环境及水体介质条件,为该地区白垩系页岩油气资 源勘探开发提供基础研究资料。

1 地质背景

六盘山盆地位于鄂尔多斯盆地西南缘,总体呈 NW—SE向展布,在大地构造体系中位于鄂尔多斯、 青藏和阿拉善等3个地块汇聚部位(图1),即所谓 的"似三联点"(施炜等,2006)。六盘山盆地形成于 早白垩世,古近纪—新近纪复活(汤锡元等,1992)。 早白垩世早期,受到区域近 E—W 向引张应力作用 而发生断线,自下而上沉积了三桥组、和尚铺组、李 洼峡组、马东山组、乃家河组构成的一套巨厚河湖相 六盘山群沉积建造(施炜等,2006)。其中马东山组 普遍为一套灰色、灰黑色湖相泥岩、页岩、泥灰岩及 灰岩沉积建造,是一套较好的页岩油气勘探层位。 早白垩世晚期—晚新生代受 NW—SE 向及 E—W 向挤压,盆地发生强烈的褶皱和断裂变形,六盘山盆 地快速隆升,形成现今构造格局(施炜等,2006)。

收稿日期;2020-04-02;改回日期;2020-08-28;责任编辑;刘志强。Doi;10.16509/j.georeview.2021.01.017 作者简介;马风华,男,1988年生,工程师,主要从事非常规油气地质及勘探工作;Email;mfhatcug@163.com。



Basin (from Ma Fenghua et al., 2019a&)

2 样品处理与测试方法

样品采集于固页 1 井 1060~1320 m 马东山组 泥页岩段,岩性为灰色、深灰色、浅灰黑色钙质泥岩、 泥灰岩及页岩(图 2)。本次测试由西北大学大陆动 力学国家重点实验室完成。稀土元素测试仪器为日 本理学(RIGAKU)产 RTX2100 型、ZSXPrimus II 型 X 射线荧光光谱仪。微量元素测试仪器为美国 Agilent 公司生产的 Agilent7500a 等离子体质谱仪。 制样分7个步骤:①将样品置于烘箱中,于 105 ℃ 烘干3h;②取出样品,称取样品 50±1 mg 于高压密 闭 Teflon 溶样器中,缓慢加入 1.5 mL 的高纯硝酸, 1.5 mL 的高纯氢氟酸,0.01 mL 高纯氯酸;③在电 热板上于 140℃将样品蒸至小体积,缓慢加入 1.5 mL 高纯硝酸,1.5 mL 高纯氢氟酸,加盖并旋紧溶样 器钢套;④将装有样品的容器放入烘箱中,于 190℃ 保温加热48h;⑤待溶样器冷却后开盖,在电热板上 于140℃将溶液蒸干,再加入3mL高出硝酸蒸至湿 盐状;⑥然后缓慢加入3mL50%的高纯硝酸,加盖 并旋紧溶样器钢套,再次置于烘箱150℃过夜,提取 盐类;⑦待溶样器冷却后,将提取液用2%的硝酸稀 释于清洗干净的PET(聚酯)瓶中,至80g(稀释因 子1:1600)密闭保存,上机完成测定。

3 稀土元素地球化学特征

根据固页1井白垩系马东山组泥页岩稀土元素 含量(表1)计算得到反映地球化学特征的参数(表 2).稀土元素参数能够较好的反映稀土元素特征, 其不同的参数表征不同的稀土元素富集和来源。马 东山组泥页岩稀土元素总量(REE)为125.2×10⁻⁶~ 175.1×10⁻⁶,均值为153.4×10⁻⁶,略低于北美页岩的 170.12×10⁻⁶(Haskin et al., 1966)。轻稀土元素 $(\Sigma LREE)$ 与重稀土元素 $(\Sigma HREE)$ 的比值可以有 效的反映样品中轻、重稀土含量的分异程度。马东 山组∑LREE 值为 114.4×10⁻⁶~160.6×10⁻⁶,均值 140.2×10⁻⁶, 与北美页岩 139.98×10⁻⁶ 一致; ∑HREE 值为 10.78×10⁻⁶~14.69×10⁻⁶,均值 13.26 ×10⁻⁶,低于北美页岩的 20.14×10⁻⁶;轻、重元素比值 (∑LREE/∑HREE)为9.8~11.1,均值10.5,高于 北美页岩值 6.95,表明马东山组泥页岩轻稀土元素 相对富集、重稀土元素亏损。垂向上马东山组泥页 岩∑REE、LREE、HREE 含量自下而上变化趋势基 本一致,呈由高至低的3个旋回; Σ LREE/ Σ HREE 值则无明显变化规律:说明在相对稳定的物源供给 及沉积构造背景下, Σ REE、LREE、HREE 含量虽然 呈3个旋回,但LREE、HREE 配比相对稳定,整体保 持轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的总特征不变 (图2)。

 $La_N/Yb_N, La_N/Sm_N 和 Gd_N/Yb_N 值是稀土元素经$ 过球粒陨石标准化后图解中分布曲线的斜率,其中 $<math>La_N/Yb_N 和 Gd_N/Yb_N分别反映轻、重元素间的分馏$ $程度。研究区样品的 La_N/Yb_N 值为 10.5~12.9,均$ $值为 11.7; La_N/Sm_N 值为 3.89~4.31,均值为 4.10;$ $Gd_N/Yb_N 值为 1.52~1.99,平均值为 1.75。该结果$ 表明轻稀土元素之间分异明显,而重稀土元素分异不明显(赵晨君等,2019)。垂向上马东山组泥页岩 $<math>La_N/Yb_N 和 Gd_N/Yb_N 曲线变化规律较为相似,自下$ 而上整体可近似划分为 2 个由大变小的旋回,而 $<math>La_N/Sm_N$ 自下而上与前两者几乎呈相反变化特征 (图 2)。



图 2 鄂尔多斯六盘山盆地固页 1 井白垩系马东山组泥页岩稀土元素地球化学参数垂向分布 Fig. 2 Changes of REE geochemical index in the Cretaceous Madongshan Fm. in the Well Guye-1, the Liupanshan Basin

表 1 鄂尔多斯六盘山盆地固页 1 井白垩系马东山组泥页岩稀土元素测试结果(×10⁻⁶) Table 1 The rare earth element (REE) contents of the Cretaceous Madongshan Formation mud—shale in the Well Guye-1, Liupanshan Basin (×10⁻⁶)

编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
GS-25	27.19	55.8	5.68	21.04	3.97	0.76	3	0.51	2.88	0.57	1.75	0.23	1.6	0.24	16.67
GS-24	36.89	78.17	8.11	30.78	5.65	1.01	4.24	0.66	3.83	0.79	2.25	0.32	2.04	0.31	22.44
GS-22	35.08	70.61	7.42	28.03	5.25	0.93	4.28	0.64	3.57	0.78	2.13	0.3	2.05	0.32	20.33
GS-20	35.76	73.8	7.94	29.71	5.3	0.95	4.41	0.64	3.54	0.7	2.03	0.28	2.04	0.29	21.35
GS-19	29.18	61.57	6.41	23.3	4.32	0. 79	3.73	0.56	2.98	0.58	1.73	0.23	1.53	0.22	18.92
GS-17	34.63	70.72	7.59	28.65	5.26	0.94	4.47	0.68	3.51	0.71	1.88	0.28	1.82	0.26	21.85
GS-15	33.31	69.36	7.34	27.82	5.23	0.95	4.46	0.63	3.84	0.8	2.18	0.32	2.15	0.31	22.74
GS-12	33.25	69.11	7.52	28.28	5.38	0.97	4.19	0.68	3.76	0.72	2.11	0.31	1.94	0.28	21.71
GS-11	28.83	60.95	6.46	24.02	4.44	0.89	3.73	0.6	3.4	0.67	1.87	0.27	1.79	0.29	20.01
GS-9	33.77	69.07	7.54	27.23	5.45	0.9	4.31	0.64	3.73	0.74	2.02	0.29	1.94	0.27	21.02
NASC	31.5	66.5	7.9	27	5.9	1.18	5.2	0. 79	5.8	1.04	3.4	0.5	2.97	0.44	-
球粒陨石	0.367	0.957	0.137	0.711	0.231	0.087	0.306	0.058	0.381	0.0851	0.249	0.0356	0.248	0.0381	-

注:NASC 稀土元素数据来源于 Haskin et al., 1966; 球粒陨石稀土元素数据来源于 Taylor and McLennan, 1985。

δEu 和 δCe 值是反映稀土元素 Eu 和 Ce 的异常 程度重要指标之一。一般而言,δEu 值大于 1.05 为 正异常,δEu 小于 0.95 为负异常(熊林芳,2015);马 东山组泥页岩样品具有明显 Eu 负异常,其 δEu 值 为 0.55 ~ 0.65,均值 0.60,与北美页岩的 δEu 值 0.638 相近。沉积体系中 Ce 异常有效反映水体氧 化—还原条件的变化,一般而言,δCe 值大于 1 为正 异常,代表还原环境,δCe 小于 0.95 为负异常,代表 氧化环境(熊林芳,2015),马东山组泥岩 δCe 值为 0.98~1.02,均值 1.0,与北美页岩 δCe 值 0.97 十分 接近,弱负异常或负异常并不明显。垂向上 δEu 和 δCe 值变化不明显,说明马东山组泥页岩沉积时期 水体环境整体趋于还原环境、且相对稳定。

现行泥页岩稀土分配模式主要包括球粒陨石标 准化(Taylor and McLennan, 1985)和北美页岩标准 化两种途径(马中豪等, 2016)。根据测试数据绘制 马东山组泥页岩球粒陨石和北美页岩标准化稀土元 素分配模式图(图3)。稀土元素球粒陨石标准配分 模式图显示,马东山组泥页岩稀土元素分布曲线中 等程度右倾,具体表现为轻、重稀土元素分异明显, 轻稀土含量富集,重稀土含量稳定,以及明显的 Eu 负异常;该分配模式与上地壳稀土元素分配特征一 致,说明六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩物源主 要来源于上地壳。北美页岩标准化稀土元素分配模

表 2 鄂尔多斯六盘山盆地固页 1 井白垩系马东山组泥页岩稀土元素地球化学特征

Table 2 The REE geochemical characters of the Cretaceous Madongshan Formation mud-shale

in the Well Guye-1, Liupanshan Basin

编号	Σree	LREE	HREE	LREE/HREE	${\rm La}_{\rm N}/{\rm Yb}_{\rm N}$	La_N/Sm_N	$\mathrm{Gd}_{\mathrm{N}}/\mathrm{Yb}_{\mathrm{N}}$	δEu	δCe	La_N/Yb_N	$\mathrm{Ce}_{\mathrm{anom}}$
GS-25	125.22	114.44	10.78	10.62	11.48	4.31	1.52	0.65	1.01	1.60	0.00
GS-24	175.05	160.61	14.44	11.12	12.22	4.11	1.68	0.61	1.02	1.71	0.01
GS-22	161.39	147.32	14.07	10.47	11.56	4.21	1.69	0.58	0.99	1.61	-0.01
GS-20	167.39	153.46	13.93	11.02	11.85	4.25	1.75	0.58	0.99	1.65	-0.01
GS-19	137.13	125.57	11.56	10.86	12.89	4.25	1.98	0.59	1.02	1.80	0.01
GS-17	161.4	147.79	13.61	10.86	12.86	4.14	1.99	0.58	0.99	1.79	-0.01
GS-15	158.7	144.01	14.69	9.80	10.47	4.01	1.68	0.59	1.00	1.46	0.00
GS-12	158.50	144.51	13.99	10.33	11.58	3.89	1.75	0.60	0.99	1.62	-0.01
GS-11	138.21	125.59	12.62	9.95	10.88	4.09	1.69	0.65	1.01	1.52	0.00
GS-9	157.9	143.96	13.94	10.33	11.76	3.90	1.80	0.55	0. 98	1.64	-0.01

 Yb_N 均为经过球粒陨石标准化后的比值; $\delta Eu = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}}$; $\delta Ce = \frac{Ce_N}{\sqrt{La_N \times Pr_N}}$; La_n / Yb_n 为北美页岩标准化后的比值; Ce_{anom} (铈异常指

数) = lg $\left[\frac{3Ce_n}{2La_n + Nd_n}\right]$ 。

式可以看出,马东山组稀土元素分布曲线整体近于 平缓、略微右倾,无明显峰、谷异常,说明马东组泥页 岩相对于北美页岩无明显分异。

4 讨论

4.1 物源分析

稀土元素是沉积物源良好的示踪剂,上地壳稀 土元素配分具有轻稀土富集,重稀土亏损及 Eu 负 异常等特征(熊林芳,2015)。马东山组泥页岩稀土 元素配分模式与上地壳稀土元素配分特征基本一 致,说明其主要物源来自于上地壳。各个样品稀土 元素分布模式一致,表明物源较为一致,物源稳定性 好。利用ΣREE—La/Yb 图解可以判别沉积物来源 及物源区特征(毛瑞勇等,2016)。马东山组泥页岩 样品均位于沉积岩区,反映出母岩为沉积岩(图4)。 沉积岩对母岩的稀土元素具有很强的继承性,δEu 在稀土元素地球化学参数中占有重要地位,是判别 母岩物质来源的重要参数,马东山组泥岩为负 Eu 异常,表明先期沉积岩母岩具有花岗岩物源特性。 六盘山盆地在区域上处于北祁连褶皱带、华北板块 鄂尔多斯地块及阿拉善地块夹持的三角区域,刘俊 伟(2010)、王建强(2010)通过古水流分析及砾石定 向分析认为,六盘山盆地在早白垩世早期(三桥组 与和尚铺组沉积时期)古水流方向多变,但总体呈 向西北、东、东南方向变迁;砾石成分以北祁连褶皱 带花岗岩、片岩及鄂尔多斯地块灰岩为主。认为六



图 3 鄂尔多斯六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩球粒陨石标准化(a)与北美页岩标准化(b) REE 分布模式图 Fig. 3 Chondrite-normalized(a) and NASC-normalized(b) REE patters of the Cretaceous Madongshan Formation mud—shale





盘山盆地在三桥组与和尚铺组沉积期,处于六盘山 盆地形成初期,受西南缘祁连褶皱带隆升及应力松 弛状态下盆地范围的扩大,至马东山组沉积时期,以 六盘山西麓断裂带为界,西南缘北祁连褶皱带成为 六盘山盆地稳定的南边界,该时期水流方向主体为 东、东南及西北方向,其物源以鄂尔多斯地块,阿拉 善地块乃至河西走廊、贺兰山坳拉槽的灰岩等沉积 岩为主。因此,六盘山盆地白垩纪古水流具有多变、 物源具有"二分"性特征,即早期以祁连褶皱带花岗 岩、片麻岩为主,晚期以鄂尔多斯地块及阿拉善地块 沉积岩为主。

不同构造环境下的沉积岩具有不同的地球化学特征, Murray(1990)根据加利福尼亚圣弗朗西斯科 海湾的燧石和页岩资料为基础总结认为,大陆边缘 (据大陆 1000 km 以内)Ce 负异常消失或为正异常, δCe 为 0.9~1.3。马东山组泥页岩样品 δCe 为 0.98 ~1.02,均值 1.0,为被动大陆边缘边缘的构造环境。 赵振华(1985)认为被动大陆边缘的沉稳相对富轻 稀土,一般为 Eu 负异常。马东山组泥页岩具有富 轻稀土、Eu 负异明显的特征,这与六盘山盆地为典



图 5 六盘山盆地固页 1 井白垩系马东山组泥页岩 $w(\Sigma REE) = w(TiO_2) (w(SiO_2)) (w(Al_2O_3)) = w(CaO)$ 相关关系图 (主量元素为内部资料)

Fig. 5 Relationship between ΣREE and TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ and CaO of the Cretaceous Madongshan Fm.

mud-shale in the Well Guye-1, the Liupanshan Basin

2021年

型内陆盆地性质一致。

从相关性分析可以看出, w (Σ REE)与 $w(Al_{2}O_{3}), w(SiO_{2}), w(TiO_{2}) 呈正相关关系(图)$ 5),相关系数 r 分别为 0.55、0.37、0.34, 与 w(CaO) 呈负相关关系,相关系数r为0.15。说明马东山组 泥页岩中稀土元素主要来源于陆源碎屑,但也不能 排除生物作用及水体自身元素分异沉积,这与前述 该层位轻稀土元素相对富集、重稀土元素相对亏损 的结论一致。分析认为,一方面是马东山组泥页岩 段沉积于年平均古气温应大于 15℃的温暖潮湿气 候气候条件下,水体为半深湖—滨浅湖的半咸水— 咸水环境(马风华等,2019a),有机质主要来源于水 生浮游动植物和藻类(马风华等,2019b),轻稀土元 素因其离子半径更小,更易被这种低等生物及咸水 导致水体自身元素分异沉积条件下的细粒沉积物吸 附沉积,故而更易聚集(谢尚克等,2015);另一方面 是在陆源搬运过程中,轻稀土元素更易被细粒沉积 无吸附沉积,越靠近物源区轻稀土元素越相对富集 (张国伟等,2017),六盘山盆地沉积物属于近源堆 积,轻稀土元素要比重稀土元素相对更加富集。

4.2 古环境

REE 总量的高低可以指示气候的变化,较高指示温暖潮湿的气候,较低指示寒冷干旱的气候(熊玲芳,2015)。马东山组泥页岩 REE 总量与北美页岩相近,表明马东山组泥岩沉积期间气候较为温暖潮湿,史基安等(2003)与彭淑贞等(2000)通过对黄土、湖泊和古土壤等研究认为,明显的 Eu 负异常通

常指示温暖湿润的气候环境,马东山组泥页岩具有 明显的 Eu 负异常,说明其可能形成与温暖湿润的 气候条件下。

沉积体系中的 Ce 异常指数 Ce_{anom} 可用来反映 水体的氧化—还原条件, Elderfield 和 Greaves (1982)以 Ce_{anom} 大于-0.1 表示 Ce 富集,代表还原 环境,以 Ce_{anom} 小于-0.1 表示 Ce 亏损,代表氧化环 境(熊林芳,2015;毛瑞勇等,2016);马东山组泥页 岩 Ce_{anom} 值大于等于-0.1,说明马东山组泥页岩段 沉积环境总体上处于氧化还原界面附件及还原界面 以下,且在垂向上差别不大(图 2),这为有机质的保 存提供了良好的保存条件。

杨兴莲等(2008)认为ΣREE 具有随水体深度 增加而升高的特点。Berry(1978)认为δCe可用来 指示水体深度,δCe 越小水体越深、越缺氧。马东山 组泥页岩的ΣREE 中等富集,Ce 为弱负异常,说明 形成与一定深度的浅水环境,与处于氧化还原界面 及其以下的水体介质相适应。

4.3 成岩作用影响

六盘山盆地马东山组泥页岩镜质体反射率 Ro主体介于 0.5%~1.3%,长石及碳酸盐岩颗粒溶蚀 现象封存丰富,次生孔隙发育,处于中成岩阶段 A 期(马风华等,2019c;周树勋等,2019)。Shields 和 Stille(2001)认为成岩作用可以改变 Ce 异常值,通 常会造成 δ Ce 与 δ Eu 具有较好的负相关性、 δ Ce 与 Σ REE 具有较好的正相关性。马东山组泥页岩 δ Ce 和 δ Eu 呈正相关性, $r=0.47,\delta$ Ce 和 Σ REE 呈负相



图 6 鄂尔多斯六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩 δCe 与 δEu 、δCe 与∑REE 相关性图解 Fig. 6 Diagrams of δCe vs δEu and δCe vs ∑REE for the Cretaceous Madongshan Formation mud—shale in the Well Guye-1, the Liupanshan Basin

关性,r=0.24,说明这三者之间并不具备较好的相 关性(图6),反映成岩作用对马东山组泥页岩 REE 的影响十分有限(毛瑞勇等,2016)。

4.4 沉积速率

稀土元素主要存在与悬浮物和矿物碎屑进入水体,悬浮物和碎屑矿物在水体中停留时间的长短决定了稀土元素的分异度。REE的分异程度是沉积物沉降速率快慢的响应,可利用其表征沉积物的沉积速率。REE分异度可以用稀土元素在球粒陨石配分曲线的斜率来表征,斜率越大,沉积速率越慢(毛瑞勇等,2016;赵晨君等,2019)。马东山组泥页岩 La_N/Yb_N值为10.5~12.9,均值为11.7,与其球粒陨石标准配分模式图明显右倾相适应,说明马东山组泥页岩沉积时期沉积速率总体相对较为缓慢。

5 结论

(1)六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩 REE 为 125. 2×10⁻⁶~175. 1×10⁻⁶,均值为 153. 4×10⁻⁶,略低 于北美页岩; Σ LREE 为 114. 4×10⁻⁶~160. 6×10⁻⁶, 均值 140. 2×10⁻⁶, Σ HREE 值为 10. 78×10⁻⁶~14. 69 ×10⁻⁶,均值 13. 26×10⁻⁶; La_N/Sm_N、Gd_N/Yb_N、 Σ LREE/ Σ HREE 及经标准化 REE 分布模式均反映 出 LREE 相对富集且分异明显、HREE 相对亏损且 分异不明显。Eu 明显负异常, Ce 弱负异常, 成岩作 用对 REE 影响有限。

(2)一致的 REE 配分模式显示马东山组泥页岩 沉积物源较为一致, Σ REE—La/Yb 图解表明其母 岩为沉积岩, 负 Eu 异常说明该沉积岩母岩具有花 岗岩物源特性。 $w(\Sigma$ REE)与 $w(Al_2O_3)$ 、 $w(SiO_2)、$ $w(TiO_2) 及 w(CaO) 相关性说明马东山组泥页岩$ REE 受近源陆源碎屑供应、水体自身元素分异及生物作用共同控制。

(3) REE 总量、Eu 负异常、Ce_{anom}、δCe、La_N/Yb_N 等指标显示马东山组泥页岩沉积时期气候温暖湿 润,泥页岩主要沉积于具有一定深度水体的氧化还 原界面以下,沉积速率稳定且缓慢,为有机质的保存 提供良好条件。

参考文献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

曹婷婷, 徐思煌, 王约. 2018. 川东北下寒武统筇竹寺组稀土元素 特征及其地质意义——以南江杨坝剖面为例. 石油实验地质, 40(5): 716~723.

- 李娟,于炳松,郭峰. 2013. 黔北地区下寒武统底部黑色页岩沉积 环境条件与源区构造背景分析. 沉积学报,31(1):20~31.
- 刘俊伟. 2010. 早白垩世六盘山盆地沉积—构造演化. 导师:戴霜. 兰州大学硕士学位论文.
- 柳蓉,刘招君,郭魏,陈会军,胡晓峰,周人杰. 2010. 巴格毛德油 页岩中稀土元素特征研究及其地质意义. 地球化学,39(4): 364~370.
- 马风华,潘进礼,马瑞赟,吴文忠,张勇,马小娟. 2019a. 华北板块 南缘六盘山盆地固页1井马东山组泥页岩段古沉积环境研究. 地质论评,65(5):1123~1130.
- 马风华,潘进礼,马瑞赟,张勇,马小娟. 2019b. 六盘山盆地马东山组低熟泥页岩有机质类型划分. 天然气地球科学,30(9): 1370~1377.
- 马风华,潘进礼,张勇,马小娟. 2019c. 六盘山盆地固页1井白垩 系马东山组泥页岩储层特征.现代地质,23(3):662~671.
- 马中豪,陈清石,史忠旺,王铖,杜武刚,赵长缨. 2016. 鄂尔多斯 盆地南缘延长组长7油页岩地球化学特征及其地质意义. 地质 通报,35(9):1550~1558.
- 毛瑞勇,张杰,冷济高,李鹏,王沙.2016. 岑巩页岩气区块牛蹄塘 组黑色页岩稀土元素地球化学特征及沉积环境分析.矿物岩 石,36(4):66~73.
- 孟勤涛,刘招君,胡菲,孙平昌,柳蓉,周人杰,甄甄. 2013. 桦甸 盆地始新统油页岩稀土元素地球化学特征及其地质意义. 吉林 大学(地球科学报),43(2):391~399.
- 彭淑贞, 郭正堂. 2000. 西峰地区晚第三纪红土稀土元素的初步研 究. 海洋地质与第四纪地质, 20 (2): 39~43.
- 施炜,张岳桥,马寅生,刘刚,武丽. 2006. 六盘山盆地形成和改造 历史及构造应力场演化. 中国地质,33(5):1066~1074.
- 史基安, 郭雪莲, 王琪, 严宁珍, 王疆霞. 2003. 青海湖 QH1 孔晚全 新世沉积物稀土元素地球化学与气候环境关系探讨. 湖泊科 学, 15 (1): 28~34.
- 苏慧敏,杨瑞东,高军波,徐世林,张泽.2017.贵州惠水早石炭世 打屋坝组黑色岩系稀土元素地球化学特征及沉积环境分析.中 国稀土学报,35(5):620~631.
- 汤锡元, 郭忠铭, 陈荷立, 等. 1992. 陕甘宁盆地西缘逆冲推覆构造 及油气勘探. 西安: 西北大学出版社: 1~1156.
- 王建强. 2010. 鄂尔多斯盆地南部中新生代演化—改造及盆山耦合 关系. 导师: 刘池阳. 西北大学博士学位论文. 西安: 西北大 学.
- 王克兵,孟庆涛,刘招君,孙平昌,徐银波,白悦悦. 2017. 柴北缘 鱼卡地区中侏罗统石门沟组页岩段稀土元素地球化学特征与地 质意义.世界地质,36(3):862~879.
- 肖斌,刘树根,冉波,李智武,叶玥豪,李金玺,姜磊,王瀚,唐卫. 2019. 渝东北地区页岩的稀土元素地球化学特征. 煤炭学报, 42(11):2936~2944.
- 谢尚克,杜佰伟,王剑. 2015. 伦坡拉盆地丁青湖组油页岩稀土元 素特征及其地质意义. 地质科技情报, 34(2):57~62.
- 熊林芳. 2015. 鄂尔多斯盆地盐 56 并长7 段泥页岩稀土元素地球化 学特征分析. 地下水, 37(3): 206~208.
- 杨兴莲,朱茂炎,赵元龙,张俊明,郭庆军,皮道会.2008. 黔东震 旦系—下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征.地质论评, 54(1):3~15.
- 杨瀚,谢渊,王正和,张海全,陆俊泽.2017. 准噶盆地东南缘芦草 沟组黑色泥页岩稀土元素地球化学特征及其地质意义. 沉积与 特提斯地质,37(1):88~96.
- 张国伟,陶树,汤达祯,徐银波,崔义,王琼. 2017. 三塘湖盆地二 叠系芦草沟组油页岩微量元素和稀土元素地球化学特征.煤炭 学报,42(8):2081~2089.

- 张玉松,张杰,毛瑞勇. 2019. 贵州下寒武统黑色页岩稀土元素组成及示踪特征研究.稀土,40(3):7~19.
- 赵晨君, 康志宏, 侯阳红, 余旭东, 王恩博. 2019. 下扬子二叠系泥 页岩稀土元素地球化学特征及地质意义. 地球科学, 网络首 发. doi: 10. 3799/dqkx. 2019. 274.
- 赵振华. 1985. 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地 球化学意义. 地质地球化学,(增刊1):11~14.
- 周树勋,郑荣才,高进省,邓宝康,郭愿刚,王昌勇,马茗茗. 2019. 西峰东部长 8 油层组成岩作用特征及对储层的影响.成都理工 大学学报(自然科学版),46(6):711~721.
- Allegre C J, Minster J F. 1978. Quantitative models of trace element behavior in magmatic process. Earth and Planetary Science Letters, 38(1): 1~25.
- Berry W B N, Wilde P. 1978. Progressive ventilation of the oceans: an explanation for the distribution of the Lower Paleozoic black shale. American Journal of Science, 278: 257~275.
- Cao Tingting, Xu Sihuang, Wang Yue. 2018&. Characteristics of rare earth elements in Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in northeastern Sichuan Basin and its geological implications: a case study of Yangba section, Nanjiang. Petroleum Geology & Experiment, 40(5): 716~723.
- Elderfield H, Greaves M J. 1982. The rare earth elements in seawater. Nature, $5\colon\,271\,{\sim}\,280.$
- Haskin L A, Wildeman T R, Frey F A, Collins K A, Keedy C R, Haskin M A. 1966. Rare Earths in Sediments. Journal of Geophysical Research, 71 (24): 6091 ~ 6105. doi: 10. 1029/ JZ071i024p06091.
- Liu Junwei. 2010&. The early Cretaceous Deposit and Tectonic Evolution of Liupashan Basin. Supervisor: Dai Shuang. Master Degree dissertation of Lanzhou University.
- Li Juan, Yu Bingsong, Guo Feng. 2013&. Depositional setting and tectonic background analysis on Lower Cambrian black shales in the north of Guizhou Province. Acta Sedimentologica Sinica, 31(1): 20~31.
- Liu Rong, Liu Zhaojun, Guo Wei, Chen Huijun, Hu Xiaofeng, Zhou Renjie. 2010&. Rare earth element characteristics of Bagemaode oil shale, Inner Mongolia, China. Geochimica, 39(4): 364~370.
- Ma Fenghua, Pan Jilin, Ma Ruiyun, Wu Wenzhong, Zhangyong, Ma Xiaojuan. 2019a&. Paleo-sedimentary environmental study of mud—shale member of Madongshan Formation of well Guye-1 in Liupanshan Basin, North China Plate. Geological Review, 65(5): 1123~1130.
- Ma Fenghua, Pan Jinli, Ma Ruiyun, Zhang Yong, Ma Xiaojuan. 2019b&. Divison of immature mud—shale organic type of Madongshan Formation in Liupanshan Basin. Natural Gas Geoscience, 30(9): 1370~1377.
- Ma Fenghua, Pan Jinli, Zhang Yong, Ma Xiaojuan. 2019c&. Shale Reservoir Characteristics of Cretaceous Madongshan Formation of Well Guye 1 in Liupanshan Basin. Geoscience, 33(3): 662 ~ 671.
- Ma Zhonghao, Chen Qingshi, Shi Zhongwang, Wang Cheng, Du Wugang, Zhao Changying. 2016&. Geochemistry of oil shale from Chang 7 reservoir of Yanchang Formation in south Ordos Basin and its geological significance. Geological Bulletin of China, 35(9): 1550~1558.
- Mao Ruiyong, Zhang Jie, Leng Jigao, Li Peng, Wang Sha. 2016&. Geochemical characteristics of rare earth elements and depositional environments of the Niutitang formation black shale in cengong shale

gas block. J. Mineral. Petrol., 36(4): 66~73.

- Meng Qintao, Liu Zhaojun, Hu Fei, Sun Pingchang, Liu Rong, Zhou Renjie, Zhen zhen. 2013&. Geochemical characteristics of Eocene oil shale and its geological significances in Huadian Basin. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 43(2): 391~399.
- Murry R W. 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. Geology, 18: 268 ~ 271.
- Peng Shuzhen, Guo Zhengtang. 2000&. A preliminary studyon REE of the late tertiary laterite in Xifeng Area. Marine Geology & Quaternary Geology, 20(2): 39~43.
- Shi Ji´an, Guo Xuelian, Wang Qi, Yan Ningzhen, Wang Jiangxia. 2003&. Geochemistry of REE in QH1 sediments of Qinghai Lake since Late Holocene and its paleoclimatic significance. Journal of Lake Sciences, 15 (1): 28~34.
- Shi Wei, Yu Bingsong, Ma Yinsheng, Liu Gang, Wu Li. 2006&. Formation and modification history of the Liupanshan basin on the southwestern margin of the Ordos block and tectonic stress field evolution. Geology in China, 33(5): 1066~1074.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constrains on the ues of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. Chemical Geplpgy, 175: 29~48.
- Su Huimin, Yang Ruidong, Gao Junbo, Xu Shilin, Zhang Ze. 2017&. REE geochemical signatures and sedimentary environments of the Early Carboniferous Dawuba Formation black rock series in Huishui, Guizhou. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 35(5): 620~631.
- Tang Xiyuan, Guo Zhongming, Chen Heli, et al. 1992#. The Thrust Nappe Tectonic Thrust of the Western Margin of Shan—Gan—Ning Basin and Its Petroleum Exploration. Xi´an: Northwest University Press: 1~156.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. The Journal of Geology, 94(4): 57 ~ 72.
- Wang Jianqiang. 2010&. Mesozoic—Cenozoic basin evolution reforming and basin—mountain coupling in southern Ordos basin. Supervisor: Liu Chiyang. Doctoral Dissertation of Northwest University.
- Wang Kebing, Meng Qingtao, Liu Zhaojun, Sun Pingchang, Xu Yinbo, Bai Yueyue. 2017&. Rare earth element geochemical characteristics and geological significance of shale member in Middle Jurassic Shimengou Formation in Yuqia area of northern margin of Qaidam Basin. Global Geology, 36(3): 862~879.
- Xiao Bin, Liu Shugen, Ran Bo, Li Zhiwu, Ye Yuehao, Li Jinxi, Jiang Lei, Wang Han, Tang Wei. 2017&. Distribution characteristic of rare earth elements of shale in northeastern Chongqing. Journal of China Coal Society, 42(11): 2936~2944.
- Xie Shangke, Du Baiwei, Wang Jian. 2015&. Characteristics and geological implications of rare earth element of oil shale in Lunpola Basin, Tibet. Geological Science and Technology Information, 34 (2): 57~62.
- Xiong Linfang. 2015&. Geochemical characteristics analysis of rare earth elements in mud—shale Section 7 of Yan56 Well, Ordos Basin. Ground Water, 37(3): 206~208.
- Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, Zhang Junming, Guo Qingjun, Pa Daohui. 2008&. REE geochemical chaacteristics of the Ediacaran—Lower Cambrian black rock series in eastern Guizhou. Geological Review, 54(1): 3~15.

- Yang Han, Xie Yuan, Wang Zhenghe, Zhang Haiquan, Lu Junze. 2017& Black mudstones and shales from the Lucaogou Formation on the southeastern margin of the Junggar Basin: REE geochemistry and geological implications. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 37(1): 88~96.
- Zhang Guowei, Tao Shu, Tang Dazhen, Xu Yinbo, Cui Yi, Wang Qiong. 2017&. Geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements in Permian Lucaogou oil shale. Santanghu Basin. Journal of China Coal Society, 42(8): 2081~2089.
- Zhang Yusong, Zhang Jie, Mao Ruiyong. 2019&. REE composition and tracing characteristics of Lower Cambrian black shale in Guizhou. Chinese Rare Earths, 40(3): 7~19.

Zhao Chenjun, Kang Zhihong, Hou Yanghong, Yu Xudong, Wang

Enbo. 2019&. Geochemical characteristics of rare earth element and their geological significance of Permian shales in lower Yangtze area. Earth Science, doi: 10. 3799/dqkx. 274.

- Zhao Zhenhua. 1985&. Calculation methods of geochemical parameters of some common rare earth elements and their geochemical significance. Geology and Geochemistry, (Supp. 1): 11~ 14.
- Zhou Shuxun, Zheng Rongcai, Gao Jinsheng, Deng Baokang, Guo Yuangang, Wang Changyong, Ma Mingming. 2019&. The diagenetic characteristics of Chang 8 oil layer and its influence on the reservoir, eastern Xifeng area, Ordos Basin, China. Journal of Chengdu University of Technolofy(Science & Technology Edition), 46(6): 711~721.

Geochemical characteristics of rare earth element and their geological significance of mud—shale in Cretaceous Madongshan Formation, Liupanshan Basin

MA Fenghua, ZHANG Yong, PAN Jinli, WU Wenzhong Geological Survey Insitute of Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan, Ningxia, 750021

Objectives: Rare earth element(REE) study of mud—shale of the Cretaceous Madongshan Formation in the Liupanshan Basin through 10 samples collected from the Well Guye-1 in the basin. In this paper, we focus on REE characteristics and its geological significance.

Methods: Samples for REE analysis were first crushed and ground to a particle size of less than 200 mesh, and measured by RTX2100 and ZSXPrimus II sreies X-Ray fluorescence spectrometry which made in Japan.

Results: The results show that the total content of REE (Σ REE) of mud—shale in the Madongshan Fm. varied from 125. 2×10^{-6} to 175. 1×10^{-6} with an average at 152. 9×10^{-6} , which is slightly less than the content of NASC, the Σ LREE content is varied from 114. 4×10^{-6} to 160. 6×10^{-6} with an average at 139. 7×10^{-6} , while the Σ HREE content is varied from 10. 78×10^{-6} to 14. 69×10^{-6} with an average at 13. 28×10^{-6} .

Conclusions: Geochemical parameters such as ratios of $La_N/Sm_N \subseteq d_N/Yb_N \subseteq LREE/\Sigma$ HREE indicate an obverious differentiation of Σ LREE and Σ HREE. The distribution of normalized REE patters show that the LREE is obviously richer than HREE. The obviously negative Eu abnormity and weak negative Ce abnormity indicated the diagenesis had a limited impact on REE The distribution of REE patters show that the sedimentary sources of mud—shale in Madongshan Fm. are relatively consistent, and the Σ REE—La/Yb chart means that its source rock is sedimentary rocks, and the negative Eu abnormity indicated this sedimentary rocks have granite provenance characteristics. The relationship of $w(\Sigma REE)$ with $w(Al_2O_3)$, $w(SiO_2)$, $w(TiO_2)$ and w(CaO) show that the REE content are jointly controlled by the supply of near-source terrigenous debris, water-body element differentiation, and biological effects. The Σ REE, negative Eu abnormity, and Ce_{anom} , δCe , La_N/Yb_N index show that the climate of the mud—shale in the Madongshan Fm. was warm and humid, the mud—shale is mainly deposited below the redox interface of water bodies with a certain depth. The stable and slow deposition rate providing a good conditions for the preservation of organic matter.

Keywords: Liupanshan Basin; Cretaceous; Madongshan Formation; rare earth element; provenance

First author: MA Fenghua, male, born in 1988, Engineer, is mainly engaged in geology and exploration of unconventional oil and gas; Email: mfhatcug@ 163. com

Manuscript received on: 2020-04-02; Accepted on: 2020-08-28; Edited by: LIU Zhiqiang **Doi**: 10. 16509/j. georeview. 2021. 01. 017