

黑色页岩氧化还原条件与有机质富集机制

——以昭通页岩气示范区A井五峰组-龙马溪组下段为例

王鹏万¹, 张磊², 李昌^{1,3}, 李娴静¹, 邹辰², 张朝², 李君军², 李庆飞²

(1. 中国石油 杭州地质研究院, 浙江 杭州 310023; 2. 中国石油 浙江油田分公司, 浙江 杭州 310023;

3. 中国石油天然气集团公司 碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要:五峰组-龙马溪组下段为昭通示范区页岩气勘探开发的主要目的层段,基于A井样品有机碳、微量元素及稀土元素的系统测试,结合岩石学及测井资料,系统分析A井黑色页岩相关元素地球化学参数的变化特征,揭示黑色页岩形成的氧化还原条件,探讨有机质富集机制。研究结果表明:昭通页岩气示范区五峰组-龙马溪组下段I亚段TOC含量最高,平均为3.13%,向上含量逐渐降低,且相关元素富集程度与TOC含量相关。微量元素及稀土元素等氧化还原参数指示:五峰组-龙马溪组下段,纵向上水体整体由厌氧还原环境向次氧化环境过渡,I亚段为贫氧-厌氧环境,II亚段为贫氧环境,III亚段为贫氧-富氧环境。其中,I-1小层、I-3及I-4小层水体还原性强于I-2小层与I-5小层。在高古生产力背景下,五峰组与龙马溪组黑色页岩有机质富集的氧化还原环境形成机制存在差异。五峰组为水体滞留形成厌氧-贫氧环境使有机质有效保存,龙马溪组底部则主要由于海平面上升形成厌氧环境而使有机质有效保存富集。五峰组-龙马溪组下段I亚段有机质最为富集,为页岩气开发的最优层段。

关键词:氧化还原条件;有机质富集;微量元素;稀土元素;页岩气;黑色页岩

中图分类号:TE121.1

文献标识码:A

Redox conditions and organic enrichment mechanisms of black shale: A case from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in Well A in Zhaotong shale gas demonstration area

Wang Pengwan¹, Zhang Lei², Li Chang^{1,3}, Li Xianjing¹, Zou Chen², Zhang Zhao², Li Junjun², Li Qingfei²

(1. Hangzhou Institute of Petroleum Geology, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development,

Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 2. PetroChina Zhejiang Oilfield Company, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

3. CNPC Key Laboratory of Carbonate Reservoirs, Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

Abstract: The Wufeng-lower Longmaxi Formations are the main exploration targets of the Zhaotong shale gas demonstration area. Based on systematic tests of organic carbon, trace elements and REE (rare earth elements) upon samples from Well A in the area, as well as petrological and logging data, we analyzed the variations of geochemical parameters of relevant elements in black shale samples from Well A and tried to reveal the redox conditions of black shale and discuss the possible mechanisms of organic matter enrichment in the area. The results show that the sub-member I of the Wufeng-lower Longmaxi Formations in the area have the highest content of TOC, which is averaged at 3.13% and displays an upward decreasing trend. The enrichment of relevant elements is also observed to be connected with TOC content. Redox parameters such as trace elements and REE indicate that the Wufeng-lower Longmaxi Formations had once experienced anaerobic redox water body turning to a suboxidizing water body with the sub-member I in an anoxic-anaerobic environment, the sub-member II in an anoxic environment and the sub-member III in an anoxic-oxygen enriched environment. Among them the water body reducibility of layers I-1, I-3, and I-4, is stronger than that of layers I-2 and I-5. And there were still disparities in the forming mechanisms of redox environment for organic matter enrichment in black shale of the Wufeng and Longmaxi Formations against a high paleo-productivity in the area. For the Wufeng Formation, it was a stagnant water body that preserved the organic matter in an anaerobic-anoxic environment, and for the lower Longmaxi Forma-

收稿日期:2016-06-12;修订日期:2017-08-20。

第一作者简介:王鹏万(1981—),男,硕士、工程师,石油地质。E-mail:wangpw_hz@petrochina.com.cn。

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05004-002);中国石油深层专项(2014E-32-02);中国石油科技管理部项目(2012B-0505)。

tion, it was sea level rising that kept a rich organic matter in an anaerobic environment. The sub-member I at the Wufeng-lower Longmaxi Formations has the richest *TOC* and thus is regarded as the best target for shale gas development.

Key words: redox condition, organic matter enrichment, trace element, rare earth element, shale gas, black shale

黑色页岩泛指粒径小于 $63\ \mu\text{m}$ 且富含有机质、具页状或薄层状层理的暗色细粒沉积岩^[1-2], 其主要包括硅质页岩、粘土质页岩、钙质页岩及粉砂质页岩等^[3-4]。在常规油气勘探中, 黑色页岩通常作为优质烃源岩, 主要从有机地球化学等角度开展评价^[5-7]。目前, 针对南方海相页岩气的研究主要集中在页岩沉积层序与储层、成藏与富集规律及选区评价等方面^[8-15], 并从元素地球化学角度探讨了下寒武统筇竹寺组黑色页岩的沉积环境演化特征^[16-17], 而昭通示范区五峰组-龙马溪组底部黑色页岩元素地球化学环境研究相对薄弱, 且存在一定争议^[18]。

中国页岩气勘探开发主要集中在四川盆地及周缘, 以五峰组-龙马溪组的黑色页岩为主要目的层, 目前已发现重庆涪陵焦石坝、四川长宁-昭通、威远、富顺-永川 4 个千亿立方米级页岩气大气田^[14-15], 落实

地质储量超 $1.0 \times 10^{12}\ \text{m}^3$, 其中探明储量 $5\,441.29 \times 10^8\ \text{m}^3$ 。2015 年完成 $75 \times 10^8\ \text{m}^3$ 产能建设, 累计生产页岩气 $60.55 \times 10^8\ \text{m}^3$ ^[14]。中国石油浙江油田公司在昭通示范区 YS108 井区, 已探明五峰组-龙马溪组含气面积 $68.47\ \text{km}^2$, 页岩气探明储量 $527.16 \times 10^8\ \text{m}^3$ 。本文旨在通过微量元素及稀土元素地球化学分析, 探讨昭通示范区黑色页岩形成的古氧化还原条件, 厘清有机质富集机制, 为页岩气优质页岩层段优选及甜点区评价提供地质依据。

1 地质概况

昭通页岩气示范区地理位置位于云贵川三省交界处, 大地构造位置主体处于四川盆地南缘的滇黔北坳陷^[19], 其横跨五个次级构造带(图1), 面积约 $15\,000\ \text{km}^2$ 。

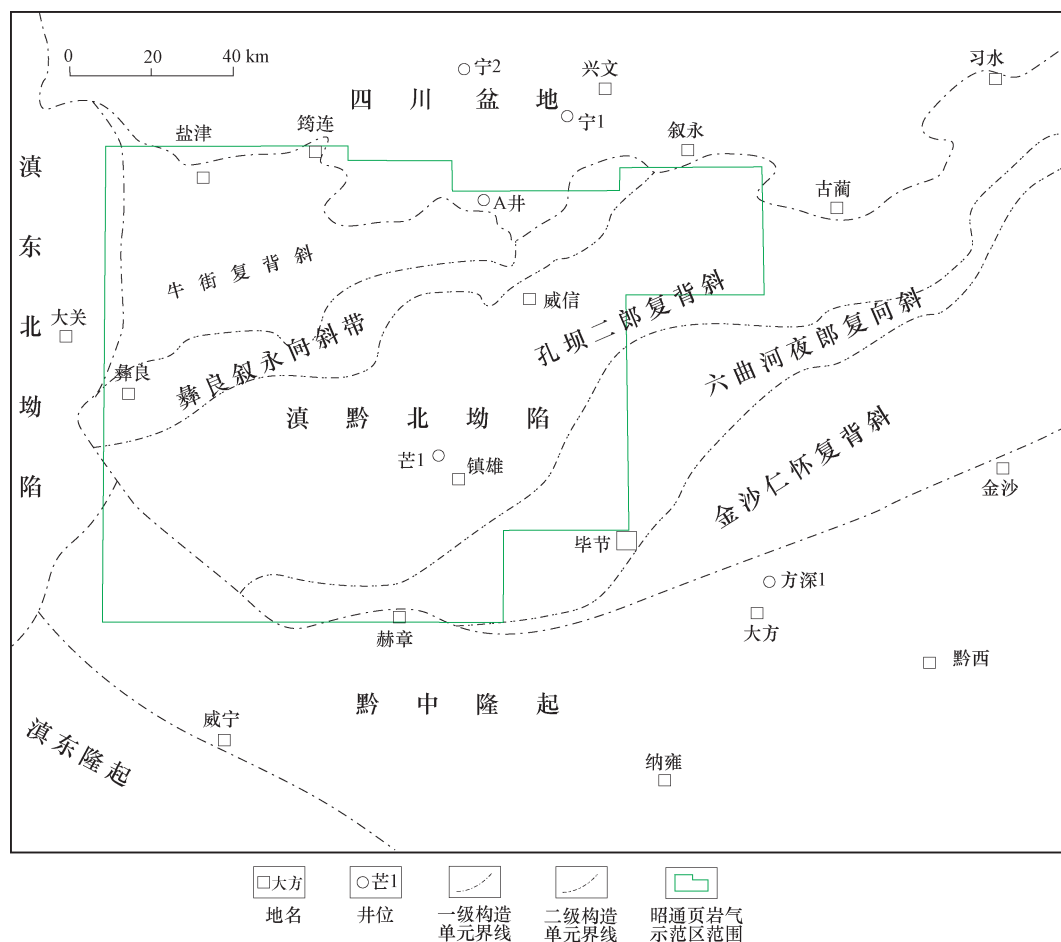


图1 昭通页岩气示范区构造区划

Fig.1 Structural units in Zhaotong shale gas demonstration area

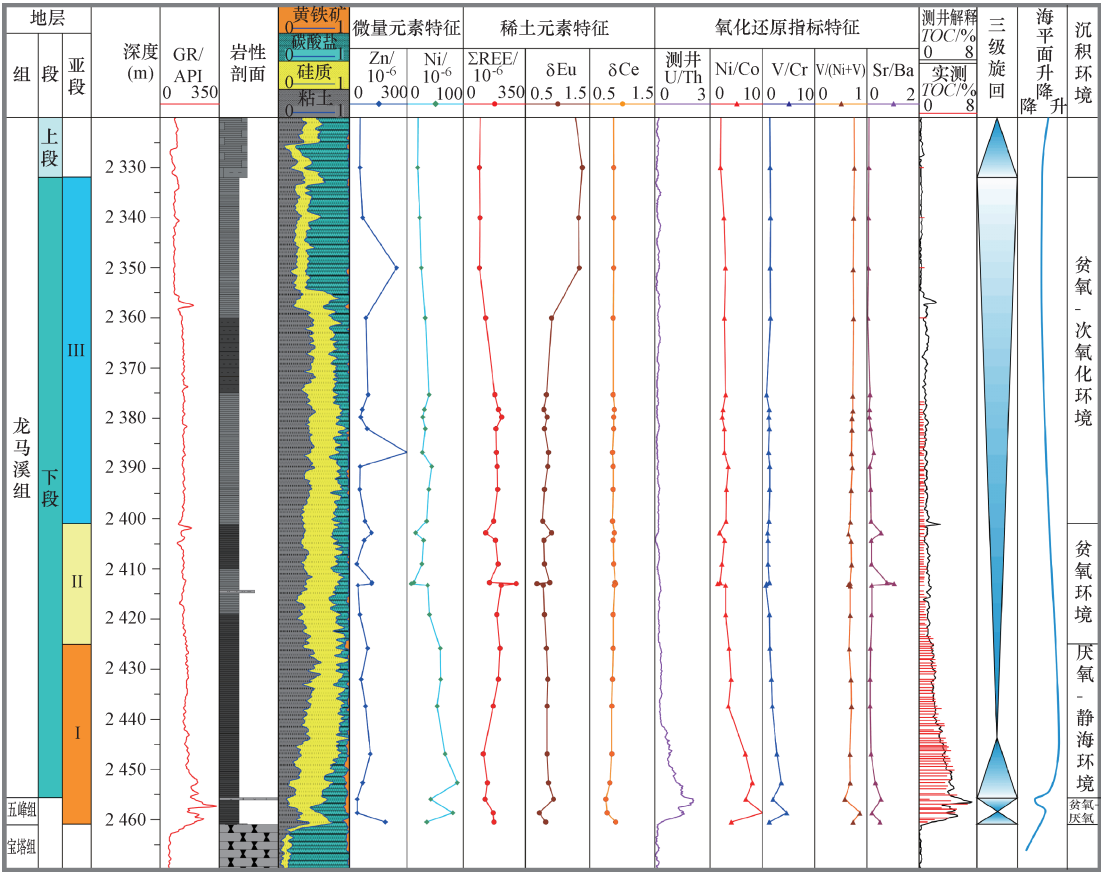


图 2 昭通示范区 A 井五峰组 - 龙马溪组微量元素及稀土元素变化特征

Fig. 2 Variations of trace elements and rare earth elements in samples from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in Well A, Zhaotong shale gas demonstration area

晚奥陶世—早志留世,受川中隆起及黔中隆起扩张影响,昭通页岩气示范区北部一定程度上形成滞留、低能及缺氧的海洋环境^[20]。区内北部地区上奥陶统五峰组厚度为 5~10 m,主要由灰黑—黑色硅质页岩、钙质页岩及粉砂质页岩组成,顶部发育观音桥段介壳灰岩;下志留统龙马溪组厚度一般 100~300 m,以灰色—黑色页岩、泥质粉砂岩、粉砂岩及泥质灰岩为主,龙马溪组下段富含黄铁矿和笔石化石(图 2)。五峰组—龙马溪组底部为一套深水陆棚相沉积,富有机质的黑色页岩稳定发育,厚度一般稳定在 30~40 m^[21],为页岩气勘探开发的主要层段。

2 样品采集与测试结果

2.1 样品采集与分析

为开展昭通示范区五峰组—龙马溪组黑色页岩氧化还原条件及有机质富集机制研究,针对 A 井五峰组—龙马溪组岩心和岩屑系统采样 163 件(井位见图 1),完成总有机碳分析。选取五峰组—龙马溪组下段 27 件样品,进行主微量元素及稀土元素测试。

主量元素与微量元素分析在中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室完成。采用压模法进行 X 射线荧光光谱分析(XRF),仪器为 PANalytical Axios,执行标准为《硅酸盐岩石化学分析方法 第 28 部分:16 个主成分量测定》(GB/T 14506.28—2010)及《X 射线荧光光谱法测定石灰岩中 CO、MgO、SiO₂ 含量》(YS/T 703—2009)。实验条件为温度 21℃,湿度 23%。

稀土元素分析在国土资源部杭州矿产资源监督检测中心完成。分析方法及流程依据 DZ/T0223—2001(电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法),分析仪器为 Thermo X Series II 电感耦合等离子体质谱联用仪。检测温度为 22℃,湿度 41%。

2.2 测试结果

昭通页岩气示范区 A 井五峰组—龙马溪组下段黑色页岩样品微量元素分析结果如表 1 及图 2 所示。本次测试元素与上地壳元素丰度相比^[16]:Ba, Ni, V, Zn, Cr, Zr, Y 及 Rb 等浓集系数在 1~2 左右,弱富集。由底向上,富集程度降低(表 1;图 2);Sr 与 Co 浓集系数为 0.9,代表弱亏损(表 1)。微量元素与 TOC 关系表

表1 昭通示范区A井五峰组-龙马溪组下段微量元素及有机碳分析结果

Table 1 Analyses of trace elements and organic carbon in samples from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in Well A₁ Zhaotong shale gas demonstration area

序号	样品编号	井段/m	层位	元素质量分数/(μg·g ⁻¹)											V/Cr	Ni/Co	Sr/Ba	V/ (Ni+V)	TOC/ %			
				Ba	Ni	Ti	V	Zn	P	Cr	Sr	Zr	Co	Rb						Y	Pb	
1	YS-y1	2 330.00	Sl ^l	10 730.7	19.1	3 074.3	60.8	55.4	282.7	42.3	802.7	47.7	9.6	83.8	14.0	<5.0	1.437	1.990	0.075	0.761	0.67	
2	YS-y2	2 340.00	Sl ^l	13 610	22.7	3 760.8	67.7	69.3	307.2	44.9	768.8	61.3	8.6	98.3	15.1	<5.0	1.508	2.640	0.056	0.749	0.80	
3	YS-y3	2 350.00	Sl ^l	14 578.6	25.9	4 172.8	73.8	246.5	321.5	50.8	808.8	55.8	8.8	94.2	15.4	<5.0	1.453	2.943	0.055	0.740	0.78	
4	YS-y4	2 360.00	Sl ^l	11 628.7	32.6	4 548.8	95.8	85.7	333.4	63.3	410.7	110.5	11.9	143.8	19.3	14.7	1.513	2.739	0.035	0.746	1.07	
5	YS-y5	2 375.26	Sl ^l	1 378.1	39.4	4 249.8	107.0	97.4	382.3	137.2	159.7	256.7	13.2	164.9	24.3	21.7	0.780	2.985	0.116	0.731	0.77	
6	YS-y6	2 378.24	Sl ^l	1 257.2	31.1	3 820.6	86.0	66.9	329.9	67.7	124.4	268.5	12.6	166.9	27.4	18.7	1.270	2.468	0.099	0.734	0.52	
7	YS-y7	2 379.73	Sl ^l	1 423.3	28.4	3 572.1	72.4	59.0	325.2	60.5	123.9	158.5	12.2	203.4	27.8	18.0	1.197	2.328	0.087	0.718	0.31	
8	YS-y8	2 382.08	Sl ^l	1 054.7	32.8	3 865.2	82.6	91.9	375.3	63.8	143.8	253.0	12.0	158.5	25.2	21.3	1.295	2.733	0.136	0.716	0.58	
9	YS-y9	2 386.78	Sl ^l	832.3	27.7	3 628.9	67.0	426.5	624.2	57.4	218.7	164.7	10.1	119.2	28.1	17.0	1.167	2.743	0.263	0.707	0.31	
10	YS-y10	2 389.57	Sl ^l	1 250.1	44.3	4 377.3	115.9	56.4	375.8	85.6	132.9	159.1	12.7	202.7	21.2	23.3	1.354	3.488	0.106	0.723	0.74	
11	YS-y11	2 394.15	Sl ^l	1 037.3	38.9	4 067.8	91.5	53.6	404.2	67.8	149.0	243.1	12.4	172.6	23.1	22.7	1.350	3.137	0.144	0.702	0.75	
12	YS-y12	2 400.49	Sl ^l	872.8	35.2	3 564.4	77.2	80.9	382.9	63.0	140.7	259.7	11.5	141.0	22.5	24.8	1.225	3.061	0.161	0.687	0.72	
13	YS-y13	2 402.76	Sl ^l	454.3	15.4	1 800.3	28.2	114.9	405.6	28.8	245.7	170.5	8.4	52.0	26.0	11.9	0.979	1.833	0.541	0.647	0.77	
14	YS-y14	2 404.35	Sl ^l	907.0	29.8	3 821.5	69.6	76.9	434.9	65.6	151.9	269.7	10.7	148.3	22.3	21.2	1.061	2.785	0.167	0.700	0.75	
15	YS-y15	2 409.05	Sl ^l	930.9	26.9	3 634.6	66.0	38.8	447.4	62.7	163.4	238.5	11.9	149.0	23.7	19.1	1.053	2.261	0.176	0.710	0.65	
16	YS-y16	2 412.75	Sl ^l	332.1	12.3	1 605.0	26.2	118.1	411.7	20.0	255.3	149.7	6.4	29.3	31.9	9.3	1.310	1.922	0.769	0.681	0.75	
17	YS-y17	2 412.97	Sl ^l	261.7	7.9	3 406.4	14.3	115.3	542.7	18.7	273.4	823.2	5.4	23.2	55.9	12.0	0.765	1.463	1.045	0.644	0.76	
18	YS-y18	2 413.28	Sl ^l	901.8	36.8	4 077.1	78.9	44.0	401.8	123.4	162.8	342.9	12.4	153.5	24.8	24.3	0.639	2.968	0.181	0.682	0.76	
19	YS-y19	2 419.15	Sl ^l	891.5	40.1	3 931.0	86.2	54.9	417.4	65.7	157.7	290.8	13.4	148.5	24.9	21.7	1.312	2.993	0.177	0.683	0.93	
20	YS-y20	2 425.88	Sl ^l	976.9	59.3	4 482.6	117.2	94.7	401.5	82.7	129.5	145.6	16.3	206.0	24.2	30.0	1.417	3.638	0.133	0.664	1.96	
21	YS-y21	2 431.98	Sl ^l	1 000.4	60.0	4 206.3	137.9	61.4	381.2	81.4	117.7	146.0	14.9	200.3	24.4	28.3	1.694	4.027	0.118	0.697	2.15	
22	YS-y22	2 437.38	Sl ^l	939.1	53.9	3 547.3	131.0	83.6	405.4	70.5	109.6	106.4	15.4	177.7	22.3	23.7	1.858	3.500	0.117	0.708	2.58	
23	YS-y23	2 446.91	Sl ^l	699.4	68.0	2 194.9	143.2	108.5	301.3	51.9	111.6	74.9	10.1	108.0	17.2	14.7	2.759	6.733	0.160	0.678	3.69	
24	YS-y24	2 452.67	Sl ^l	643.0	89.7	2 373.6	192.4	68.9	339.6	53.6	211.9	118.9	11.1	101.6	23.5	18.7	3.590	8.081	0.330	0.682	3.60	
25	YS-y25	2 455.90	O _{3w}	774.2	42.3	1 204.9	57.6	40.6	1203.3	29.0	414.6	76.9	6.2	55.2	30.0	13.2	1.986	6.823	0.536	0.577	1.43	
26	YS-y26	2 458.68	O _{3w}	1 004.9	81.6	3 099.2	532.2	40.6	295.0	114.6	193.7	190.6	6.9	177.6	33.0	29.4	4.644	11.826	0.193	0.867	5.02	
27	YS-y27	2 460.51	O _{3w}	804.0	35.3	3 225.9	99.5	187.5	315.9	77.6	402.4	117.3	8.7	124.8	24.9	45.4	1.282	4.057	0.500	0.738	1.10	
平均值				2 636.1	38.4	3 456.1	102.9	97.7	412.9	64.8	262.4	196.3	10.9	133.5	24.9		1.552	3.636	0.240	0.706	1.29	
上地壳丰度				640.0	21.0		70.0	63.0		44.0	300.0	170.0	12.0	95.0	18.0	18.0						
浓集系数				4.1	1.8		1.5	1.6		1.5	0.9	1.2	0.9	1.4	1.4							

明,微量元素向上含量减小,与 TOC 含量变化趋势相近(表 1;图 2)。其中氧化还原敏感元素 U, V 及 Ni 等,与 TOC 的含量演化趋势一致,呈强正相关关系。

A 井五峰组-龙马溪组下段黑色页岩稀土总量(ΣREE)为 $105.44 \times 10^{-6} \sim 342.05 \times 10^{-6}$,平均为 192.41×10^{-6} (表 2),与北美页岩稀土含量 200.21×10^{-6} 相当^[22]。LREE/HREE 比值能反映 REE 的分异程度,A 井黑色页岩的 LREE/HREE 比值为 2.36 ~ 5.53,平均为 4.00(表 2),证实轻稀土富集。经北美页岩标准化计算 A 井黑色页岩样品 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 0.84 ~ 2.30, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为 0.53 ~ 1.24,体现轻稀土段富集; $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 1.17 ~ 1.90,重稀土段相对平缓(表 2)。 δEu 值为 0.68 ~ 1.39,平均值为 0.88,表现为中等偏弱的负异常; δCe 值为 0.75 ~ 0.90,平均值为 0.86,同样表现为弱的负异常(表 2;图 2)。此外,La/Yb 及 REE 值(表 2)反映黑色页岩在沉积过程中具有热液活动的参与^[16-17]。

3 黑色页岩氧化还原条件

3.1 岩石学特征

A 井五峰组-龙马溪组下段以富-高碳含粘土钙质页岩、富-高碳含粘土硅质页岩、含碳-低碳含粘土粉砂质页岩为主(图 2,图 3),整体为深水陆棚沉积环境^[23]。五峰组-龙马溪组底部实测 I 亚段 TOC 为 1.10% ~ 6.70%,平均为 3.13%; II 亚段 TOC 为 0.14% ~ 1.99%,平均为 0.91%; III 亚段 TOC 为 0.22% ~ 0.98%,平均为 0.69%,TOC 含量整体具有向上减小的趋势(图 2),表明水体总体具有自下而上变浅的演化过程。

ECS 元素测井解释反映硅质及粘土含量向上增加再减少、碳酸盐含量整体减少再增加的变化趋势(图 2);向上岩心样品水平层理愈发明显(图 3e,f),同样证实水体向上变浅的演化规律。根据五峰组底部到龙马溪组下段顶的海平面变化,代表黑色页岩沉积的水体由下往上具有变深—变浅—变深—变浅的演化过程,暗示氧化还原条件可能也具有此变化阶段。

3.2 古氧化还原环境判别

3.2.1 微量元素特征

微量元素记录了沉积环境相关的氧化还原性质,常见的微量元素 U, Th, V, Ni, Co, Sr 及 Ba 的相互比值

能反映沉积时期氧化还原条件^[24]。微量元素测试显示 Sr 亏损(表 1),指示该区还原环境占主导地位。

$V/(V+Ni)$ 作为判断氧化还原环境的地球化学指标, $V/(V+Ni)$ 值为 1.0 ~ 0.83 时,代表厌氧环境;介于 0.83 ~ 0.57,为贫氧环境;而 0.57 ~ 0.46 则为氧化环境^[16-17]。A 井五峰组-龙马溪组下段黑色页岩的 $V/(V+Ni)$ 值为 0.58 ~ 0.87,平均为 0.70(表 1;图 2),代表一种厌氧-贫氧强烈水体分层的沉积环境^[24]。就五峰组-龙马溪组下段黑色页岩样品所反映的 $V/(V+Ni)$ 值总体向上减小趋势(图 2),其中目的层 I 亚段 1—5 小层的 $V/(V+Ni)$ 平均值依次为 0.803, 0.577, 0.682, 0.678 及 0.69,反映 I 亚段总体处于厌氧环境,但其微量元素比值震荡变化,反映黑色页岩形成的古氧化还原条件变化频繁。其中 I-2 小层出现低值,暗示古水体深度存在剧烈变化。

A 井样品 V/Cr 值整体偏小,但五峰组-龙马溪组底部即 I 亚段(埋深 2 425.0 ~ 2 461.0 m) V/Cr 值平均为 2.55(表 1;图 2),指示为贫氧-厌氧环境。由 I 亚段向上至 III 亚段,其 V/Cr 平均值分别为 2.404, 1.017 及 1.289(表 1;图 2),指示水体环境由贫氧到富氧环境的渐变过程^[25]。

前人研究表明^[26]: $\text{Ni}/\text{Co} > 7.00$ 为贫氧-厌氧环境, Ni/Co 值介于 7.00 ~ 5.00 为贫氧沉积环境, $\text{Ni}/\text{Co} < 5.00$ 为氧化沉积环境。A 井黑色页岩 I 亚段 Ni/Co 值 3.5 ~ 11.83,平均值 5.83(表 1;图 2),说明 I 亚段黑色页岩形成于一种贫氧-厌氧的还原环境,向上至 III 亚段逐渐过渡到富氧的环境(表 1)。

在五峰组-龙马溪组底部 I 亚段 4 小层下部(埋深 2 450 ~ 2 460 m),其测井解释的 U/Th 值大于 1(图 2),代表贫氧的还原环境。其 I 亚段 1 ~ 5 号小层 U/Th 平均值向上递减(其值分别为 1.392, 1.326, 0.775 及 0.323)。 U/Th 最大值出现在 I-1 小层上部及 I-3 小层(图 2),暗示 I 亚段 1 小层上部及 I-3 小层沉积期水体缺氧的程度可能强于其他沉积时期。

半深海、深海或滞流海域的沉积物中 Sr/Ba 值小于 1^[17],而 A 井样品 Sr/Ba 值均远小于 1(表 1;图 2),其 I 亚段、II 亚段及 III 亚段 Sr/Ba 平均值分别为 0.261, 0.437 及 0.111。沉积相研究证实五峰组-龙马溪组下段沉积环境总体为深水陆棚相^[23],水体较深、海水能量较低、阳光不充足、粘土或细碎屑沉积物发育,故形成较低的 Sr/Ba 值^[17]。就 A 井样品而言, I 亚段 1—5 小层 Sr/Ba 平均值为 0.193, 0.536, 0.330, 0.160 及 0.123(图 2),说明 I-2 及 I-3 小层沉积期古海水深度整体相对浅于 I 亚段其他小层。

Table 2 Analyses of rare earth elements in samples from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in Well A, Zhaotong shale gas demonstration area

序 号	样品编号	井段/ m	层位	稀土元素含量/(10 ⁻⁶)														LREE/ HREE		(La/Yb) _N	(Gd/Yb) _N	δEu	δCe				
				La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE					LREE	HREE		
1	YS-y1	2 160.00	Sl ¹	11.4	23.8	3.31	14.8	3.01	1.17	2.63	0.36	2.07	0.41	1.17	0.17	1.23	0.23	12.3	78.06	57.49	20.57	2.79	0.90	0.67	1.27	1.83	0.84
2	YS-y2	2 190.00	Sl ¹	13.0	28.3	4.00	18.7	3.72	1.18	3.21	0.45	2.54	0.49	1.42	0.21	1.52	0.27	14.7	93.71	68.90	24.81	2.78	0.83	0.62	1.26	1.50	0.85
3	YS-y3	2 220.00	Sl ¹	14.9	27.2	3.52	16.7	3.77	2.58	3.36	0.43	2.44	0.47	1.38	0.23	2.14	0.53	13.4	93.05	68.67	24.38	2.82	0.67	0.70	0.94	3.18	0.82
4	YS-y4	2 250.00	Sl ¹	12.6	26.2	3.42	15.0	2.87	0.91	2.46	0.35	1.95	0.39	1.13	0.16	1.14	0.20	11.5	80.28	61.00	19.28	3.16	1.07	0.78	1.29	1.50	0.87
5	YS-y5	2 280.00	Sl ¹	17.4	35.3	4.73	21.0	4.03	1.02	3.48	0.47	2.64	0.53	1.51	0.21	1.45	0.25	15.3	109.32	83.48	25.84	3.23	1.16	0.77	1.43	1.20	0.85
6	YS-y6	2 300.00	Sl ¹	19.4	40.2	5.37	23.4	4.48	0.98	3.65	0.52	2.88	0.57	1.63	0.22	1.53	0.24	16.2	121.27	93.83	27.44	3.42	1.23	0.77	1.42	1.06	0.86
7	YS-y7	2 330.00	Sl ¹	16.6	34.9	4.65	20.6	3.89	1.12	3.22	0.42	2.45	0.48	1.39	0.19	1.40	0.23	13.9	105.44	81.76	23.68	3.45	1.15	0.76	1.37	1.39	0.87
8	YS-y8	2 340.00	Sl ¹	16.9	36.2	4.83	21.5	3.99	1.12	3.44	0.47	2.63	0.51	1.48	0.21	1.46	0.25	14.6	109.59	84.54	25.05	3.37	1.12	0.75	1.40	1.33	0.87
9	YS-y9	2 350.00	Sl ¹	16.2	34.5	4.61	20.7	3.96	1.11	3.36	0.47	2.66	0.52	1.51	0.21	1.54	0.26	14.9	106.51	81.08	25.43	3.19	1.02	0.73	1.30	1.34	0.87
10	YS-y10	2 360.00	Sl ¹	22.1	47.7	6.68	30.1	5.64	1.05	4.53	0.62	3.37	0.64	1.92	0.26	1.82	0.30	18.0	144.73	113.27	31.46	3.60	1.18	0.70	1.48	0.91	0.86
11	YS-y11	2375.26	Sl ¹	38.3	72.6	8.88	36.6	6.36	1.09	5.24	0.69	3.76	0.73	2.15	0.30	1.92	0.28	20.0	198.90	163.83	35.07	4.67	1.93	1.07	1.63	0.83	0.86
12	YS-y12	2 378.24	Sl ¹	39.7	79.5	9.67	40.4	7.58	1.23	6.22	0.91	5.21	1.04	3.28	0.47	3.17	0.48	27.9	226.76	178.08	48.68	3.66	1.21	0.93	1.17	0.79	0.88
13	YS-y13	2 379.73	Sl ¹	45.7	88.1	10.7	43.4	7.48	1.31	6.24	0.88	5.12	1.05	3.19	0.44	2.94	0.42	29.4	246.37	196.69	49.68	3.96	1.51	1.09	1.27	0.84	0.87
14	YS-y14	2 382.08	Sl ¹	40.2	75.7	9.00	36.7	6.54	1.10	5.55	0.74	4.07	0.79	2.30	0.31	2.04	0.30	21.8	207.14	169.24	37.90	4.47	1.91	1.09	1.62	0.80	0.87
15	YS-y15	2 386.78	Sl ¹	36.7	72.5	9.37	41.3	8.17	1.46	6.75	0.87	4.71	0.88	2.52	0.32	2.12	0.31	24.9	212.88	169.50	43.38	3.91	1.68	0.80	1.90	0.86	0.85
16	YS-y16	2 389.57	Sl ¹	43.1	79.1	9.33	37.6	6.20	1.12	5.37	0.68	3.81	0.75	2.22	0.31	2.04	0.30	20.5	212.43	176.45	35.98	4.90	2.05	1.24	1.57	0.85	0.86
17	YS-y17	2 394.15	Sl ¹	42.3	79.6	9.54	39.3	6.92	1.13	5.60	0.73	3.92	0.76	2.22	0.30	2.00	0.29	20.8	215.41	178.79	36.62	4.88	2.05	1.09	1.67	0.80	0.86
18	YS-y18	2 400.49	Sl ¹	38.4	69.8	8.32	33.7	6.01	0.98	5.14	0.66	3.63	0.70	2.04	0.28	1.78	0.27	19.1	190.81	157.21	33.60	4.68	2.09	1.14	1.72	0.77	0.85
19	YS-y19	2 402.76	Sl ¹	21.6	47.2	6.30	29.2	6.06	1.14	5.01	0.73	4.05	0.78	2.24	0.29	1.85	0.27	22.9	149.62	111.50	38.12	2.92	1.13	0.63	1.61	0.91	0.88
20	YS-y20	2 404.35	Sl ¹	40.3	75.0	9.00	36.5	6.32	1.05	5.36	0.68	3.60	0.69	2.05	0.28	1.82	0.26	18.8	201.71	168.17	33.54	5.01	2.15	1.14	1.76	0.79	0.86
21	YS-y21	2 409.05	Sl ¹	41.9	80.3	9.67	39.8	7.21	1.19	5.87	0.77	4.19	0.81	2.39	0.33	2.16	0.32	22.7	219.61	180.07	39.54	4.55	1.88	1.04	1.62	0.80	0.87
22	YS-y22	2 412.75	Sl ¹	22.5	53.7	7.63	36.3	7.55	1.36	6.09	0.88	5.13	1.02	2.97	0.40	2.58	0.37	29.2	177.68	129.04	48.64	2.65	0.84	0.53	1.41	0.88	0.89
23	YS-y23	2 412.97	Sl ¹	55.0	119	15.1	66.4	12.6	1.75	10.1	1.39	7.62	1.47	4.25	0.57	3.59	0.51	42.7	342.05	269.85	72.20	3.74	1.48	0.78	1.68	0.68	0.90
24	YS-y24	2 413.28	Sl ¹	46.3	89.2	10.6	43.6	7.47	1.19	5.97	0.71	3.80	0.73	2.16	0.28	1.95	0.28	20.0	234.24	198.36	35.88	5.53	2.30	1.10	1.83	0.78	0.88
25	YS-y25	2 419.15	Sl ¹	41.1	77.4	9.26	38.0	6.76	1.12	5.57	0.79	4.18	0.81	2.38	0.33	2.10	0.31	22.5	212.61	173.64	38.97	4.46	1.90	1.08	1.58	0.80	0.86
26	YS-y26	2 425.88	Sl ¹	44.9	84.7	10.3	42.1	7.27	1.26	6.11	0.77	4.18	0.80	2.39	0.32	2.17	0.31	22.5	230.08	190.53	39.55	4.82	2.00	1.10	1.68	0.83	0.86
27	YS-y27	2 431.98	Sl ¹	44.7	80.8	9.57	38.5	6.62	1.18	5.56	0.75	4.17	0.83	2.48	0.35	2.27	0.34	23.3	221.42	181.37	40.05	4.53	1.91	1.20	1.46	0.85	0.85
28	YS-y28	2 437.38	Sl ¹	37.0	67.5	8.33	34.3	6.12	1.08	5.18	0.68	3.74	0.71	2.14	0.28	1.89	0.28	20.4	189.63	154.33	35.30	4.37	1.90	1.08	1.63	0.84	0.84
29	YS-y29	2 446.91	Sl ¹	24.2	45.3	5.68	23.6	4.24	0.76	3.68	0.48	2.66	0.52	1.55	0.21	1.38	0.20	15.2	129.66	103.78	25.88	4.01	1.70	1.02	1.59	0.84	0.84
30	YS-y30	2 452.67	Sl ¹	30.5	52.4	6.58	27.6	5.00	0.93	4.51	0.63	3.49	0.69	2.06	0.29	1.85	0.28	22.6	159.41	123.01	36.40	3.38	1.60	1.09	1.45	0.86	0.81
31	YS-y31	2 455.9	O ₃ ^w	27.5	43.9	5.91	25.6	4.91	1.02	4.63	0.69	3.96	0.81	2.40	0.32	2.02	0.30	31.0	154.97	108.84	46.13	2.36	1.32	1.00	1.37	0.94	0.75
32	YS-y32	2 458.68	O ₃ ^w	37.3	62.5	8.31	34.9	6.44	0.99	5.64	0.81	4.68	0.95	2.95	0.42	2.88	0.44	28.7	197.91	150.44	47.47	3.17	1.25	1.03	1.17	0.72	0.77
33	YS-y33	2 460.51	O ₃ ^w	37.3	71.6	8.01	32.6	6.15	1.06	5.27	0.78	4.47	0.87	2.54	0.35	2.32	0.34	23.9	197.56	156.72	40.84	3.84	1.56	1.08	1.35	0.82	0.90
	平均值			24.4	47.7	5.66	23.7	4.58	1.12	3.95	0.57	3.27	0.64	1.86	0.26	1.78	0.29	18.1	174.87	138.89	35.98	3.83	1.51	0.93	1.48	1.03	0.85
	北美页岩组合样			32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48	30									

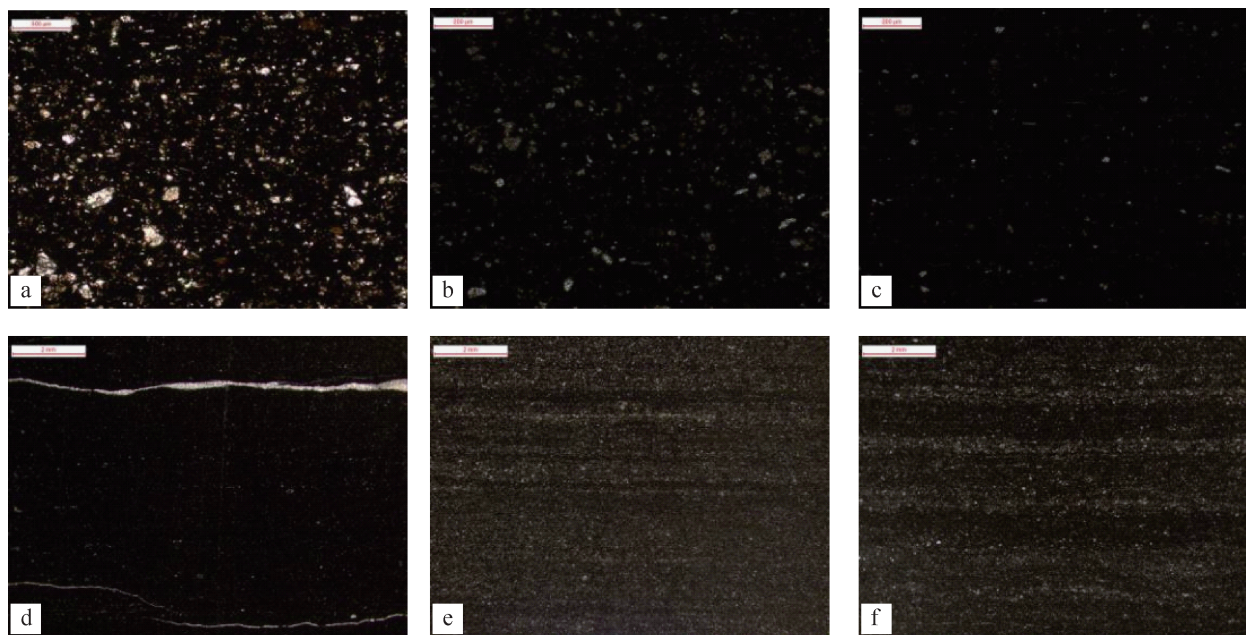


图3 昭通示范区 A 井五峰组-龙马溪组下段黑色页岩薄片照片

Fig3 Photos of black shale thin sections of samples from the Wufeng-lower Longmaxi

Formations in Well A in Zhaotong shale gas demonstration area

a. O_3w , I -1, 埋深 2 459.69 m, TOC :3.98%, 石英:20.7%, 方解石:24.76%, 白云石:19.34%. 富碳含粘土钙质页岩; b. S_1l , I -3, 埋深 2 453.83 m, TOC :3.70%, 石英:3.62%, 方解石:22.35%, 白云石:42.29%, 富碳含粘土钙质页岩; c. S_1l , I -4, 埋深 2 448.32 m, TOC :4.40%, 石英:41.33%, 富碳含粘土硅质页岩; d. S_1l , I -5, 埋深 2 439.57 m, TOC :2.57%, 石英:39.67%. 高碳含粘土硅质页岩; e. S_1l , II -6, 埋深 2 421.20 m, TOC :1.03%, 石英:30.86%, 显水平层理, 低碳含粘土粉砂质页岩; f. S_1l , III -8, 埋深 2 390.37 m, TOC :0.73%, 石英:23.37%, 水平层理, 含碳含粘土粉砂质页岩

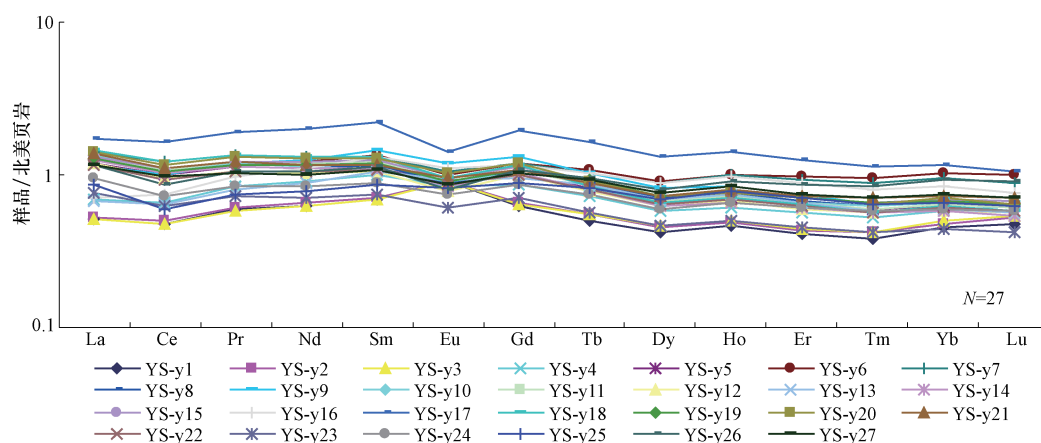


图4 昭通示范区 A 井五峰组-龙马溪组下段黑色页岩稀土元素北美页岩标准化图

Fig4 NASC normalized REE patterns of black shale from the Wufeng-lower Longmaxi

Formations in Well A in Zhaotong shale gas demonstration area

3.2.2 稀土元素特征

REE 总量具有随海水深度增大而升高的特点^[27], 其 REE 值大小能够反映古海洋海水的深度及相对变化^[26-27]。A 井五峰组-龙马溪组下段 REE 整体相对富集(表 2; 图 2), 暗示 I 亚段至 III 亚段沉积期水体相对较深。

A 井样品北美页岩标准化稀土元素配分模式曲线显示: 轻稀土元素具有略显右倾, 而重稀土段趋于平坦(图 4), 整体表现为具有轻稀土元素富集、重稀土元素亏损及 Eu 和 Ce 轻微负异常特征。且各样品稀土元素分配曲线近于平行, 同时表明其物源具有相对的一致性^[26]。

变价元素 Ce 和 Eu 对氧化还原状况最为敏感^[24]。Ce 负异常($\delta Ce < 1$)主要是由于含金属氧化物沉淀时

Ce 发生亏损或分馏,指示贫氧的还原环境,而 Ce 正异常($\delta\text{Ce} > 1$)则表明 Ce 富集,反映海水处于富氧的氧化环境^[24-27]。A 井样品 δCe 值平均为 0.86,均小于 1(表 2),且小于北美页岩($\delta\text{Ce} = 0.94$)^[28],I 亚段、II 亚段及 III 亚段 δCe 平均值为 0.828,0.877 及 0.865,均指示黑色页岩沉积时处于缺氧封闭的还原环境(表 2;图 2)。其中 I 亚段 1—5 号小层的 δCe 平均值分别为 0.835,0.75,0.81,0.84 及 0.85。I-1~3 小层 δCe 值相对小于 I-4~5 小层(图 2),反映 I-1~3 小层沉积期水体还原性较 I-4~5 小层强。A 井样品 δEu 为负异常,且 LREE/HREE 比值同样证实黑色页岩富集轻稀土元素,反映其沉积期古构造背景可能处于被动大陆边缘^[26]。

3.2.3 黄铁矿特征

沉积期的黄铁矿通常呈草莓状集合体或自形晶的形态产出^[24-25],对其氧化还原条件有一定的指示作用^[24,29]。根据草莓状黄铁矿粒径大小,可判断氧化还原条件的相对强弱^[30]。在贫氧-厌氧环境中形成的草莓状黄铁矿粒径偏小,其平均粒径一般为 2.7~3.2 μm ,且粒径发育稳定^[30-31]。A 井五峰组-龙马溪组下段 I 亚段样品宏观上黄铁矿多沿层面分布(图 5a,b),其黄铁矿大部分以球形的草莓状集合体出现,自形晶体黄铁矿较少见(图 5c,d)。大部分草莓状黄铁矿个体保存完整,边缘清晰,其粒径多分布在 2~5 μm ,与 Wilkin 所测黑海的草莓状黄铁矿大小相近^[29],表明黑色页岩主要形成于闭塞的贫氧-厌氧的还原沉积环境^[29-31]。

A 井 ECS 元素测井显示纵向 I 亚段相对 II 亚段及 III 亚段黄铁矿相对富集, I 亚段中 I-1, I-3 及 I-4 小层黄铁矿相对 I-2 及 I-5 小层发育(图 2),暗示 I-1, I-3 及 I-4 小层沉积期水体的还原性比 I-2 及 I-5 小层相对较强。

3.2.4 氧化还原条件综合判别

五峰组顶部的介壳灰岩即 I-2 小层,从沉积学角度看其沉积水体深度相对较浅,因而水体还原程度应相对较低,此结论与微量元素 U/Th 值、Sr/Ba 值及 δCe 值等元素地球化学参数所判识的氧化还原条件有所差异。故仅用一个指标判别古氧化还原条件并不可靠,应尽可能结合多个指标进行综合判识^[18]。

利用 A 井五峰组-龙马溪组下段岩心样品的岩石学、微量元素、稀土元素及测井等资料,综合判断 A 井 I 亚段整体为贫氧-厌氧环境,II 亚段整体为贫氧环境,III 亚段整体为贫氧-富氧环境(图 2)。其中, I-1, I-3 及 I-4 小层沉积期水体缺氧程度相较 I-2 及 I-5 小层强。

4 有机质富集机制

控制海相地层中有机质富集的主要因素是生物生产率、保存条件和沉积速率等^[24-25],有机质的来源和保存是探讨有机质富集机理和赋存形式的根本,按照有机质富集机制的差异大致总结为两种模式^[18,32-33],即由于盆地蔽塞引起水体缺氧进而有利于有机质保存的“保存模式”和由于高古生产力消耗水体中的氧气而形成有利于有机质保存的缺氧环境的“生产力模式”^[33]。可见,不论有机质富集机制有何差异,其保存富集都要以水体还原环境为基础^[25]。

4.1 古生产力

有机质的来源往往与古生产力、上升洋流和陆源碎屑供给有关^[25]。Ni、Zn 及 Cu 等营养元素作为古生产力替代指标,其质量分数能有效反映古生产力的高低。A 井 Ni 及 Zn 古生产力参数随深度变化趋势与 TOC 的基本呈正相关关系(图 6),纵向上变化趋势与

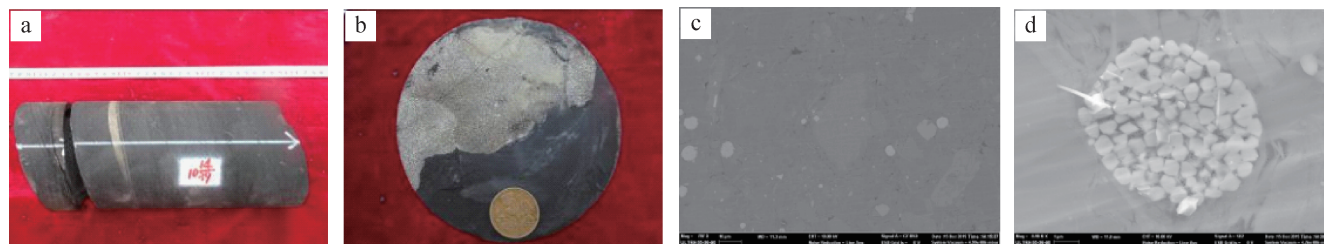


图 5 昭通示范区 A 井五峰组-龙马溪组下段岩心及场发射扫描电镜黄铁矿照片

Fig5 Core photos and SEM images of pyrite from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in Well A in Zhaotong shale gas demonstration area

a. S_1l , I-1,埋深 2 457.69~2 457.91 m,黑色页岩,TOC:3.13%,宽约 8 mm 黄铁矿脉沿层面分布一圈;b. S_1l , I-4,埋深 2 448.59 m,黑色页岩,TOC:4.40%,黄铁矿晶体沿层面分布;c. S_1l , I-5,埋深 2 426.35 m,TOC:1.90%,草莓状黄铁矿晶体粒径多集中在 2~5 μm ;d. S_1l , I-5,埋深 2 435.99 m,TOC:2.26%,草莓状黄铁矿晶体粒径在 4 μm 左右

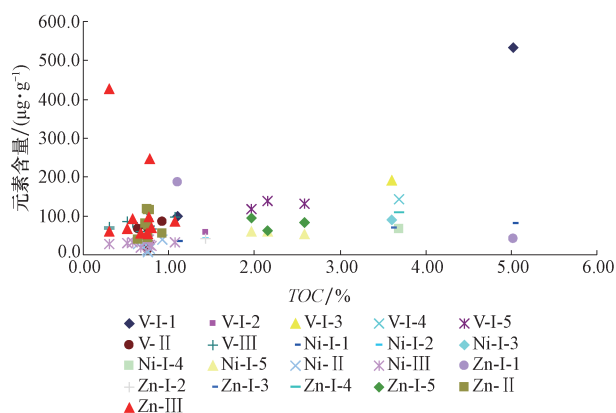


图6 昭通示范区A井五峰组-龙马溪组下段
V, Ni及Zn与有机碳含量关系

Fig 6 Relationship between organic carbon and V, Ni and
Zn in samples from the Wufeng-lower Longmaxi Formations in
Well A in Zhaotong shale gas demonstration area

TOC曲线基本一致(图2)。此外, P与Ba等古生产力参数均指示五峰组-龙马溪组下段沉积时期具有高生产力背景(表1)。如I亚段1—5小层到III亚段营养元素Ni平均值分别为58.5, 42.3, 89.7, 68.0, 57.0, 25.6及31.17 $\mu\text{g/g}$ (表1;图6), 即其Ni值从I-1小层到III亚段, 具有减小—增大—减小—增大—减小的变化趋势(图2), 且与古氧化还原条件基本相互对应。因此, Ni, Zn及Cu等营养元素的在对应的古氧化还原条件下浓缩, 且深部热液与上升洋流活动的存在, 其可大幅提高有机质的生产率^[25], 直接促进黑色页岩有机质的产生与富集。

但高的古生产力只是提供了充足的原始有机质, 为富有机质黑色页岩的形成提供良好的物质基础^[34], 客观上建立了的“生产力模式”, 也进一步促进了五峰组-龙马溪组下段还原环境的形成^[35]。

4.2 有机质保存富集的差异性

判识造成五峰组-龙马溪组下段沉积期水体缺氧环境的原因, 是厘定有机质富集机制的关键。五峰组沉积期(I-1~2小层), 中上扬子区发生大规模海退^[20], 局部上升的古隆起, 将中上扬子地区分割成特殊的欠补偿滞流盆地^[18-19]。此时昭通页岩气示范区由于被康滇古陆、川中隆起及黔中隆起所夹持, 导致其水体循环不畅, 滞留程度增强^[35], 故其水体还原性增加, 形成有利于有机质保存的贫氧-厌氧环境^[18]。五峰组沉积虽经历海退, 但其有机碳含量却仍较高(表1;图2), 进而证实其有机质相对富集。

龙马溪组早期, 冰盖快速消融而发生大规模的海侵(I-3至I-4小层上部)^[18,35], 昭通示范区滞留

程度持续减弱, 氧化还原条件的因素逐渐占据主导地位^[36], 缺氧环境的形成有利于海侵期富含有机质黑色页岩的保存。尔后伴随海平面逐步下降(I-4小层上部至III亚段), 深层海水和表层海水长时间混合, 使其底部缺氧环境遭受破坏^[18], 有机质保存条件逐渐变差。同时, 陆源碎屑供给相对增多^[20], 使得龙马溪组整体由下至上有机碳含量逐渐变低, 氧化还原敏感元素富集程度降低(图2), 具体表现为有机质富集程度即有机碳含量的相对变化。

由此可见, 五峰组与龙马溪组下段在高古生产力背景下, 水体氧化还原性造成有机质有效保存而富集, 其富集均属于“保存模式”。但两者使有机质富集的氧化还原条件的形成根本原因则全然不同, 五峰组主要是水体滞留造成的还原环境使有机质得到有效保存; 而海平面升降形成的氧化还原程度则控制了龙马溪组有机质的富集程度。五峰组-龙马溪组I亚段形成黑色页岩的氧化还原条件明显优于II亚段与III亚段, I亚段有机碳富集程度即TOC含量明显高于其他层段(图2), 故I亚段为该区页岩气开发的最有利层段。

5 结论

1) 昭通页岩气示范区A井元素地球化学特征表明, 五峰组-龙马溪组下段I亚段沉积水体主体为厌氧环境, II亚段为贫氧环境, III亚段为富氧-贫氧环境。其中I-1, I-3及I-4小层水体还原性强于I-2与I-5小层。

2) 五峰组与龙马溪组下段黑色页岩有机质生产力高, 但形成两者有机质富集保存的氧化还原条件机制差异明显。五峰组由于水体滞留形成缺氧环境使有机质有效保存, 龙马溪组则为由于海平面上升形成缺氧环境而使有机质有效保存富集。

3) 元素地球化学可为页岩气有利层段优选提供了地质依据, 五峰组-龙马溪组I亚段水体还原性最强, 其有机质最为富集, 为页岩气开发有利层段。

参 考 文 献

- [1] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 1-20.
Zou Caineng, Tao Shizhen, Hou Lianhua, et al. Unconventional Oil and Gas Geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2013: 1-20.
- [2] 姜在兴, 梁超, 吴靖, 等. 含油气细粒沉积岩研究的几个问题[J]. 石油学报, 2013, 34(6): 1031-1039.

- Jiang Zaixing, Liang Chao, Wu Jing, et al. Several issues in sedimentological studies on hydrocarbon-bearing fine-grained sedimentary rocks[J]. *Acta Petroli Sinica*, 2013, 34(6): 1031–1039.
- [3] 赵建华, 金之钧, 金振奎, 等. 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩岩相类型与沉积环境[J]. *石油学报*, 2016, 37(5): 572–586.
- Zhao Jianhua, Jin Zhijun, Jin Zhenkui, et al. Lithofacies types and sedimentary environment of shale in Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. *Acta Petroli Sinica*, 2016, 37(5): 572–586.
- [4] 刘树根, 王世玉, 孙玮, 等. 四川盆地及其周缘五峰组-龙马溪组黑色页岩特征[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2013, 40(6): 621–639.
- Liu Shugen, Wang Shiyu, Sun Wei, et al. Characteristics of black shale in Wufeng Formation and Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2013, 40(6): 621–639.
- [5] 王清晨, 严德天, 李双建. 中国南方志留系底部优质烃源岩发育的构造-环境模式[J]. *地质学报*, 2008, 82(2): 289–297.
- Wang Qinchun, Yan Detian, Li Shuangjian, et al. Tectonic-environmental model of the Lower Silurian high-quality hydrocarbon source rocks from South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(2): 289–297.
- [6] 牟传龙, 周恩恩, 梁薇, 等. 中上扬子地区早古生代烃源岩沉积环境与油气勘探[J]. *地质学报*, 2011, 85(4): 526–532.
- Mu Chuanlong, Zhou Kenken, Liang Wei, et al. Early Paleozoic Sedimentary Environment of Hydrocarbon Source Rocks in the Middle-Upper Yangtze Region and Petroleum and Gas Exploration[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(4): 526–532.
- [7] 梁狄刚, 郭彤楼, 边立曾, 等. 中国南海相生烃成藏研究的若干新进展(三)-南方四套区域性海相烃源岩的沉积相及发育的控制因素[J]. *海相油气地质*, 2009, 14(2): 1–19.
- Liang Digang, Guo Tonglou, Bian Lizeng, et al. Some Progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part3): Controlling factors on the sedimentary facies and development of Palaeozoic marine source rocks[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(2): 1–19.
- [8] 董大忠, 程克明, 王玉满, 等. 中国上扬子区下古生界页岩气形成条件及特征[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 288–299, 308.
- Dong Dazhong, Cheng Keming, Wang Yuman, et al. Forming conditions and characteristics of shale gas in the Lower Paleozoic of the Upper Yangtze region, China[J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 288–299, 308.
- [9] 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641–653.
- Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641–653.
- [10] 王祥, 刘玉华, 张敏, 等. 页岩气形成条件及成藏影响因素研究[J]. *天然气地球科学*, 2010, 21(2): 350–356.
- Wang Xiang, Liu Yuhua, Zhang Min, et al. Conditions of Formation and Accumulation for Shale Gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2010, 21(2): 350–356.
- [11] 董大忠, 程克明, 王世谦, 等. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 33–39.
- Dong Dazhong, Cheng Keming, Wang Shiqian, et al. An evaluation method of shale gas resource and its application in the Sichuan basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 33–39.
- [12] 张琴, 刘畅, 梅啸寒, 等. 页岩气储层微观储集空间研究现状及展望[J]. *石油与天然气地质*, 2015, 36(4): 666–674.
- Zhang Qin, Liu Chang, Mei Xiaohan, et al. Status and prospect of research on microscopic shale gas reservoir space[J]. *Oil & Gas Geology*, 2015, 36(4): 666–674.
- [13] 郭彤楼, 刘若冰. 复杂构造区高演化程度海相页岩气勘探突破的启示-以四川盆地东部盆缘 JY1 井为例[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(4): 643–651.
- Guo Tonglou, Liu Ruobing. Implications from marine shale gas exploration breakthrough in complicated structural area at high thermal stage: Taking Longmaxi Formation in well JY1 as an example[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(4): 643–651.
- [14] 董大忠, 邹才能, 戴金星, 等. 中国页岩气发展战略对策建议[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(3): 397–406.
- Dong Dazhong, Zou Caineng, Dai Jinxing, et al. Suggestions on the development strategy of shale gas in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(3): 397–406.
- [15] 王鹏万, 张磊, 邹辰, 等. 中国西南镇雄-赫章地区筇竹寺组高演化页岩气勘探方向[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(5): 530–538.
- Wang Pengwan, Zhang Lei, Zou Chen, et al. The exploration direction of the Qiongzhusi Group with high maturity in Zhengxiong-Hezhang area[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2015, 42(5): 530–538.
- [16] 李娟, 于炳松, 郭峰. 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[J]. *沉积学报*, 2013, 31(1): 20–31.
- Li Juan, Yu Bingsong, Guo Feng. Depositional Setting and Tectonic Background Analysis on Lower Cambrian Black Shales in the North of Guizhou Province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(1): 20–31.
- [17] 徐文礼, 郑荣才, 颜雪, 等. 下扬子地区早古生代黑色岩系地球化学特征及其地质意义[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2014, 44(4): 1108–1122.
- Xu Wenli, Zhen Rongcai, Yan Xue, et al. Trace and rare earth element geochemistry of the Early Paleozoic black shales in the Lower Yangtze area and its geological significances[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2014, 44(4): 1108–1122.
- [18] 李艳芳, 邵德勇, 吕海刚, 等. 四川盆地五峰组-龙马溪组海相页岩元素地球化学特征与有机质富集的关系[J]. *石油学报*, 2015, 36(12): 1470–1483.
- Li Yanfang, Shao Deyong, Lv Haigang, et al. A relation-ship between elemental geochemical characteristics and organic matter enrichment in marine shale of Wufeng Formation-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. *Acta Petroli Sinica*, 2015, 36(12): 1470–1483.
- [19] 王鹏万, 张润合, 斯春松, 等. 滇黔川地区灯影组储层特征及其主控因素[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 29(6): 35–41.
- Wang Pengwan, Zhang Runhe, Si Chunsong, et al. Reservoir characteristics of Dengying Formation in Dian-Qian-Chuan area and their

- control factors [J]. Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition), 2014, 29(6): 35-41.
- [20] 李双建,肖开华,沃玉进,等. 中上扬子地区上奥陶统-下志留统烃源岩发育的古环境恢复[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(5): 873-880.
- Li Shuangjian, Xiao Kaihua, Wo Yujin, et al. Palaeo-environment restoration of upper Ordovician-lower Silurian hydrocarbon source rock in middle-upper Yangtze area [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009, 28(5): 873-880.
- [21] 陈志鹏,梁兴,张介辉,等. 昭通国家级示范区龙马溪组页岩气储层超压成因浅析[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(3): 442-448.
- Chen Zhipeng, Liang Xing, Zhang Jiehui, et al. Genesis analysis of shale reservoir overpressure of Longmaxi Formation in Zhaotong Demonstration Area, Dianqianbei Depression [J]. Nature Gas Geoscience, 2016, 27(3): 442-448.
- [22] 徐晓春,王文俊,熊亚平,等. 安徽石台早寒武世黑色岩系稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(2): 118-128.
- Xu Xiaochun, Wang Wenjun, Xiong Yaping, et al. REE geochemical characteristics of the Lower Cambrian black shale series in Shitai area, Anhui Province, and their geological significance [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009, 28(2): 118-128.
- [23] 王同,杨克明,熊亮,等. 川南地区五峰组-龙马溪组页岩层序地层及其对储层的控制[J]. 石油学报, 2015, 36(8): 915-925.
- Wang Tong, Yang Keming, Xiong Liang, et al. Shale sequence stratigraphy of Wufeng-Longmaxi Formation in southern Sichuan and their control on reservoirs [J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 36(8): 915-925.
- [24] 熊小辉,王剑,余谦,等. 富有机质黑色页岩形成环境及背景的元素地球化学反演-以渝东北地区田坝剖面五峰组-龙马溪组页岩为例[J]. 天然气工业, 2015, 35(4): 25-32.
- Xiong Xiaohui, Wang Jian, Yu Qian, et al. Element geochemistry inversion of the environment and background of organic-rich black shale formations: A case study of the Wufeng-Longmaxi black shale in the Tianba section in northeastern Chongqing [J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(4): 25-32.
- [25] 夏威,于炳松,孙梦迪. 渝东南 YK1 井下寒武统牛蹄塘组底部黑色页岩沉积环境及有机质富集机制[J]. 矿物岩石, 2015, 35(2): 70-80.
- Xia Wei, Yu Bingsong, Sun Mengdi. Depositional setting and enrichment mechanism of the organic matter of the black shales of Niutitang Formation at the bottom of Lower Cambrian, in well Yuke1, southeast Chongqing [J]. Journal Mineralogy and Petrology, 2015, 35(2): 70-80.
- [26] 凌斯祥,巫锡勇,任勇,等. 大巴山早寒武世黑色岩层稀土元素特征及沉积环境分析[J]. 地质科技情报, 2015, 34(5): 31-37.
- Ling Sixiang, Wu Xiyong, Ren Yong, et al. Analysis of REE geochemical characteristics and sedimentary environment of the Early Cambrian black rock strata in Daba Mountain [J]. Geological Science and Technology Information, 2015, 34(5): 31-37.
- [27] 杨兴莲,朱茂炎,赵元龙,等. 黔东震旦系-下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征[J]. 地质评论, 2008, 54(1): 3-15.
- Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, et al. REE Geochemical Characteristics of the Ediacaran-Lower Cambrian Black Rock Series in Eastern Guizhou [J]. Geological Review, 2008, 54(1): 3-15.
- [28] 赵振华. 铀地球化学特征的控制因素[J]. 南京大学学报: 地球科学版, 1993, 5(2): 271.
- Zhao Zhenhua. Geochemistry control factors of U [J]. Journal of Nanjing University: the Earth Science Edition, 1993, 5(2): 271.
- [29] 常华进,储雪蕾. 草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复[J]. 地球科学进展, 2011, 26(5): 475-481.
- Chang Huajin, Chu Xuelei. Pyrite framboids and palaeo-ocean redox condition reconstruction [J]. Advances in Earth Science, 2011, 26(5): 475-481.
- [30] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(20): 3897-3912.
- [31] 徐祖新,韩淑敏,王启超. 中扬子地区陡山沱组页岩储层中黄铁矿特征及其油气意义[J]. 岩性油气藏, 2015, 27(2): 31-37.
- Xu Zuxin, Han Shumin, Wang Qichao. Characteristics of pyrite and its hydrocarbon significance of shale reservoir of Doushantuo Formation in middle Yangtze area [J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(2): 31-37.
- [32] Roser B, Korsch R. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data [J]. Chemical Geology, 1988, 67(1-2): 119-139.
- [33] 樊馥,蔡进功,张永生,等. 泥质烃源岩有机质保存研究[J]. 新疆石油地质, 2011, 32(6): 686-690.
- Fan Fu, Cai Jingong, Zhang Yongsheng, et al. A review of studies on organic matter preservation in muddy source rock [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2011, 32(6): 686-690.
- [34] 孙梦迪,于炳松,夏威,等. 渝东南地区下志留统底部黑色岩系沉积环境及有机质富集机制-以鹿角剖面为例[J]. 东北石油大学学报, 2014, 38(5): 51-60.
- Sun Mengdi, Yu Bingsong, Xia Wei, et al. Depositional Setting and enrichment mechanism of organic matter of the Lower Silurian black shale series in the Southeast of Chongqing: A case study from Lujiao outcrop section [J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2014, 38(5): 51-60.
- [35] 严德天,王清晨,陈代钊,等. 扬子及周缘地区上奥陶统-下志留统烃源岩发育环境及其控制因素[J]. 地质学报, 2008, 82(3): 322-327.
- Yan Detian, Wang Qingchen, Chen Daizhao, et al. Sedimentary environment and development controls of the hydrocarbon sources beds: the Upper Ordovician Wufeng Formation and the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Yangtze area [J]. Acta Geological Sinica, 2008, 82(3): 322-327.
- [36] 李艳芳,吕海刚,张瑜,等. 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩 U-Mo 协变模式与古海盆水体滞留程度的判识[J]. 地球化学, 2015, 44(2): 109-116.
- Li Yanfang, Lv Haigang, Zhang Yu, et al. U-Mo covariation in marine shales of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China and its implication of watermass restriction [J]. Geochimica, 2015, 44(2): 109-116.