

四川盆地焦石坝地区五峰—龙马溪组页岩 元素地球化学特征及对页岩气开发的意义

甘玉青, 王超, 方栋梁, 杨兰芳, 周新科, 张萍

(中国石化江汉油田分公司勘探开发研究院, 武汉 430223)

摘要: 选择四川盆地焦石坝地区 JYA、JYD 两口井的 85 块页岩岩心样品, 进行了有机碳和主、微量元素测试分析。通过分析主、微量元素在剖面上的纵向变化特征, 对焦石坝地区五峰组—龙马溪组含气页岩的氧化还原条件和古生产力状况进行了研究, 讨论了五峰组—龙马溪组有机质富集的主控因素; 探讨了地球化学元素对页岩可压性的影响和含气性的指示。研究区五峰组—龙马溪组下部优质气层段有机质含量高, 平均值为 3.07%。与含气页岩段相比, 优质气层段页岩中的 SiO_2 和 CaO 含量较高, Mo 、 Cr 、 V 、 Ni 、 Th 和 U 等氧化还原敏感元素富集。 V/Cr 、 V/Sc 、 U/Th 和 Ni/Co 等氧化还原条件判别指标表明, 五峰组沉积期以缺氧—贫氧环境为主, 龙马溪组沉积期下部以缺氧环境为主, 往上则主要为含氧环境。古生产力指标 $\text{Ba}_{(\text{ss})}$ 指示五峰组—龙马溪组页岩沉积期具有高等生产力背景。优质气层段有机碳含量与 Mo/Al 、 U/Th 、 Ni/Co 、 V/Sc 值之间存在明显的正相关, 说明有机质富集主要受氧化还原条件控制。另外, 优质气层段页岩生物成因的硅质含量高, 且有机碳含量与 SiO_2 含量呈正相关, 有利于形成天然裂缝和后期人工压裂改造。优质气层段的地化元素比值明显高于含气页岩段, 说明化学元素比值与页岩含气性之间存在一定的相关性。

关键词: 主、微量元素; 有机质富集; 可压性; 含气性; 页岩; 五峰组—龙马溪组; 焦石坝地区

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

Element geochemical characteristics of the Wufeng–Longmaxi shale in Jiaoshiba area, Sichuan Basin and their significance to shale gas development

GAN Yuqing, WANG Chao, FANG Dongliang, YANG Lanfang, ZHOU Xinke, ZHANG Ping

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, SINOPEC Jianghan Oilfield Company, Wuhan, Hubei 430223, China)

Abstract: A total of 85 shale core samples from wells JYA and JYD in Jiaoshiba area of Sichuan Basin were selected to test their organic carbon contents, major and trace elements. The redox conditions and paleoproductivity of the gas-bearing shale in the Wufeng–Longmaxi formations in the Jiaoshiba area were studied by analyzing the vertical variation characteristics of the major and trace elements in the profile. Meanwhile, the controls for organic matter enrichment in the Wufeng–Longmaxi formations were explored. Moreover, the impact of geochemical elements on shale compressibility and gas-bearing property were studied. The organic carbon content in the high gas-bearing interval from the Wufeng Formation to the lower part of Longmaxi Formation is high with an average value of 3.07%. Compared with the common gas-bearing shale, SiO_2 and CaO contents are higher in the high gas-bearing shale, and redox-sensitive elements such as Mo , Cr , V , Ni , Th and U are enriched. The redox condition indicators such as V/Cr , V/Sc , U/Th and Ni/Co indicated that the Wufeng Formation was mostly deposited in suboxic to anoxic conditions, whereas the anoxic environment dominated during the early sedimentary stage of Longmaxi shale and evolved into aerobic conditions later on. The contents of biological productivity-related element $\text{Ba}_{(\text{ss})}$ reflected a high paleoproductivity, whereas TOC content has an obvious positive correlation with redox proxies (Mo/Al , U/Th , Ni/Co and V/Sc) in the high gas-bearing interval, suggesting that the enrichment of organic matter was predominantly controlled by redox environment. In addition, the biogenic siliceous content of high-quality gas-bearing shale is high, and the organic carbon content is positively correlated with the SiO_2 content, which is conducive to the formation of natural fractures and the later artificial fracturing. The ratio of geochemical elements in the high gas-bearing interval is significantly higher than that of common interval, indicating that there is a certain correlation between chemical element ratios and shale gas.

Key words: major and trace elements; organic matter enrichment; compressibility; gas-bearing; shale; Wufeng–Longmaxi formations; Jiaoshiba area

收稿日期: 2017-10-13; 修订日期: 2017-12-27。

作者简介: 甘玉青 (1981—), 女, 硕士, 工程师, 从事油气藏地质评价工作。E-mail: iamagan@126.com。

基金项目: 国家科技重大专项 (2016ZX05060) 和中国石化科技项目 (P17014-3) 资助。

页岩气是一种典型的非常规天然气藏,作为一种新型的绿色能源已引起国内外的广泛关注。近年来,随着我国页岩气勘探开发的异军突起,特别是四川盆地涪陵页岩气田的商业开发,越来越多的学者将元素地球化学应用到页岩的沉积环境判别、物源分析及页岩气富集机制探讨上。元素地球化学不仅可以有效用来解释黑色页岩沉积时期的氧化还原环境,表征古生产力状况,分析有机质的富集机制,而且可以为页岩气勘探开发提供重要的参考和有效的指导^[1-2]。本文通过系统的主、微量元素地球化学分析,结合 TOC 含量的变化特征,对焦石坝地区五峰组—龙马溪组下部页岩形成时的氧化还原条件和古生产力进行了阐述,并在此基础上,探讨了焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩有机质富集的主控因素。另外,鉴于国外生物成因硅质页岩重要的油气地质意义,此次还开展了含气页岩的硅质成因分析及地球化学元素在可压性、含气性方面的指示性研究,以期为类似区域内页岩有机质的富集和页岩气开发甜点区的预测与评价提供有利依据。

1 区域地质背景

焦石坝地区构造上隶属于川东高陡褶皱带,西侧以华蓥山深大断裂为界,东侧以齐西深大断裂为界,北侧与秦岭褶皱带相接^[3]。焦石坝构造主体表现为受大耳山断裂控制的宽缓断背斜构造,呈北东向展布。在上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组沉积期,研究区沉积了大套的深灰色、灰黑色泥岩、碳质泥岩夹薄层的泥质粉砂岩,属于深海陆棚相。该套含气页岩在区域上分布较稳定,厚度一般在 60~100 m,为涪陵页岩气田开发的主要目的层段,自下而上可划分为 9 个小层,岩性上具有明显的三分性。依据页岩岩相、总有机碳含量和含气性等纵向变化,将五峰组—龙马溪组下部含气页岩自下而上划分为两段:优质气层段(①~⑤小层)和含气页岩段(⑥~⑨小层)。其中,下部优质气层段厚度一般为 40 m 左右,岩性以高/中碳黏土质粉砂/硅质页岩为主,笔石、放射虫和藻类发育,TOC 含量一般大于 2.5%;上部含气页岩段为厚 45~60 m 的中/低碳黏土质粉砂页岩/粉砂质黏土页岩相,TOC 含量一般小于 2%。

2 样品采集与分析方法

本次主要对焦石坝地区 JYA、JYD 两口取心井 85 块页岩样品的主、微量元素进行测定分析,研究

其元素含量和比值变化特征。主、微量元素的测试主要在核工业北京地质研究院实验室完成。其中,主量元素采用 AL104、PW2404X 射线荧光光谱仪测试,实验温度为 20 ℃,相对湿度为 29%。测试流程参见 GB/T 14506.14-2010 和 GB/T14506.28-2010。微量元素采用 PerkinElmer 和 Elan DCR Ge 等离子体质谱分析仪测定,测试方法和依据参见 GB/T14506.30-2010,实验温度为 20 ℃,相对湿度为 30%。有机碳含量(TOC)分析由江汉油田勘探开发研究院采用 CS844 碳硫测定仪完成,测试依据参见 GB/T 19145-2003。

3 元素地球化学特征

3.1 主量元素

对页岩样品进行主量元素分析,部分元素的测试结果见表 1。焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,3 种成分总含量介于 73.41%~86.05%之间,平均为 80.89%。其中, SiO_2 的含量最高(54.67%~77.25%),其次为 Al_2O_3 (6.02%~18.89%), Fe_2O_3 的含量介于 2.60%~8.18%之间; K_2O 、 FeO 、 MgO 、 CaO 和 Na_2O 的含量分别为 1.58%~5.19%,1.04%~4.91%,0.97%~3.77%,0.22%~7.72%,0.58%~1.86%; TiO_2 、 P_2O_5 和 MnO 的含量都在 1%以下。和世界页岩平均值(WEDEPOHL^[4],下同)相比,优质气层段表现为明显的 SiO_2 和 CaO 富集, Al_2O_3 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 FeO 和 TiO_2 相对亏损, P_2O_5 含量相当。

从主量元素纵向分布特征来看(图 1),五峰组主量元素变化较大,龙马溪组 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 K_2O 和 TiO_2 含量自下而上整体上呈缓慢增加趋势, P_2O_5 分布较稳定。主量元素含量在下部优质气层段、上部含气页岩段存在较大差异。优质气层段的 SiO_2 和 CaO 的含量高于含气页岩段,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 K_2O 和 TiO_2 的含量却低于含气页岩段, P_2O_5 在优质气层段和含气页岩段差异不大,基本保持稳定。

3.2 微量元素

沉积物中的微量元素仅有自生来源部分才能准确判定古沉积环境特征,为了扣除陆源成分对自生微量元素的影响,常用的方法是利用来源于陆源且在成岩过程中稳定的 Al 元素标准化样品中微量元素的含量^[5]。焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩样品部分微量元素分析及计算结果见表 2。图 2 为利用世界页岩平均值对微量元素进行标准化后的曲线。和世界页岩平均值相比,研究区五峰组—

表 1 四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩主量元素分析及计算结果
Table 1 Analytical and calculated results of major elements from gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

井名	样品号	层位	w(TOC)/%	测试结果/%											计算结果	
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al/(Fe+Al+Mn)
JYA	JYA-4-11	⑨	0.66	59.08	18.31	7.20	3.01	0.22	0.89	4.94	0.037	0.725	0.107	4.28	3.23	0.54
JYA	JYA-4-49	⑧	1.70	62.16	14.14	4.16	2.36	3.45	1.12	3.80	0.030	0.639	0.120	3.11	4.40	0.58
JYA	JYA-4-102	⑦	1.67	61.65	13.94	5.24	2.38	3.17	1.28	3.62	0.026	0.724	0.130	2.95	4.42	0.55
JYA	JYA-4-126	⑥	1.57	59.21	16.41	5.78	2.65	1.86	1.27	4.35	0.031	0.764	0.122	3.40	3.61	0.56
JYA	JYA-4-158	⑤	2.80	62.41	12.55	4.63	1.98	2.93	1.06	3.50	0.027	0.650	0.111	2.55	4.97	0.56
JYA	JYA-4-196	④	2.56	63.11	10.49	3.79	2.07	5.45	1.04	2.89	0.034	0.584	0.117	1.98	6.02	0.57
JYA	JYA-4-219	③	3.85	68.87	9.29	3.65	1.27	2.73	0.91	2.68	0.017	0.510	0.125	1.61	7.41	0.56
JYA	JYA-4-238	②	5.65	70.67	9.11	2.60	1.06	1.44	1.08	2.59	0.011	0.477	0.109	1.61	7.76	0.61
JYA	JYA-4-247	①	3.85	77.25	6.02	2.78	0.97	1.02	0.58	1.58	0.010	0.297	0.098	1.33	12.83	0.52
JYD	JYD-5-68	⑨	0.63	59.60	18.33	6.64	2.98	0.31	0.96	4.74	0.040	0.670	0.103	4.36	3.25	0.55
JYD	JYD-5-181	⑧	2.32	57.43	13.83	5.38	2.75	5.18	0.92	3.64	0.052	0.663	0.145	2.99	4.15	0.54
JYD	JYD-5-247	⑦	1.36	62.46	13.26	5.37	2.46	3.29	1.21	3.46	0.032	0.687	0.125	2.44	4.71	0.55
JYD	JYD-5-277	⑥	1.41	60.35	14.11	4.81	2.55	4.02	1.61	3.50	0.034	0.739	0.131	2.82	4.28	0.57
JYD	JYD-5-323	⑤	2.27	60.96	14.27	5.09	2.28	3.00	1.25	3.73	0.029	0.724	0.127	3.98	4.27	0.53
JYD	JYD-5-379	④	2.81	59.79	13.38	4.47	1.96	4.89	1.06	3.68	0.024	0.727	0.139	2.60	4.47	0.58
JYD	JYD-5-463	③	3.90	68.95	9.50	3.24	1.48	3.08	1.00	2.61	0.020	0.508	0.152	2.87	7.26	0.53
JYD	JYD-5-494	②	4.35	64.53	12.49	3.46	1.41	1.69	1.35	3.38	0.010	0.592	0.125	1.75	5.17	0.64
JYD	JYD-5-529	①	3.06	61.16	15.38	4.13	2.51	1.82	1.05	4.30	0.039	0.763	0.091	2.58	3.98	0.62

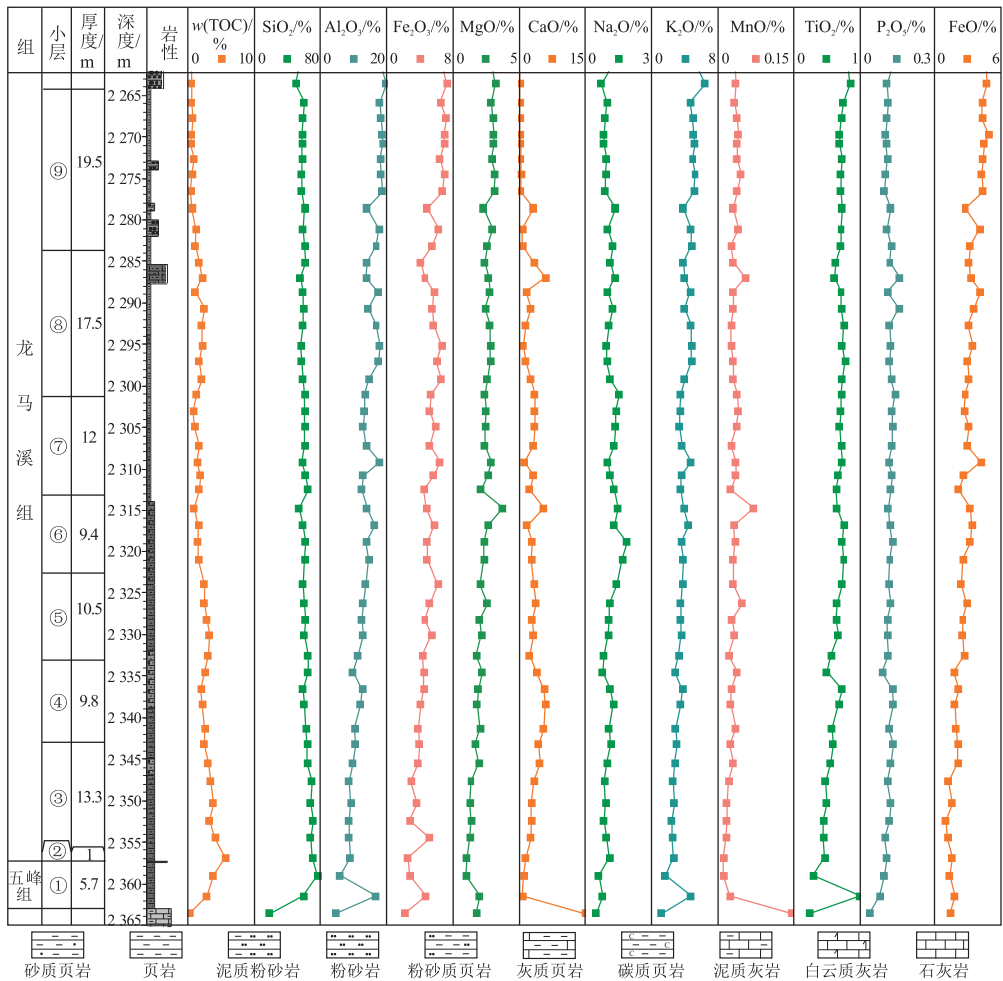


图 1 四川盆地焦石坝地区 JYA 井五峰组—龙马溪组页岩主量元素纵向变化特征
Fig.1 Vertical distribution of major elements from gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations in well JYA, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

表 2 焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩微量元素分析及计算结果
Table 2 Analytical and calculated results of trace elements from gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

井名	样品号	层位	w(TOC)/%	测试结果/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)										计算结果				
				Mo	V	Cr	Co	Ni	Sc	Th	U	Ba	V/Cr	Ni/Co	V/Sc	U/Th	V/(V+Ni)	Ba _(xs) /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
JYA	JYA-4-11	⑨	0.66	8.41	193	118.0	22.3	77.1	24.30	25.10	6.56	2 637	1.64	3.46	7.94	0.26	0.71	2 118.90
JYA	JYA-4-49	⑧	1.70	20.50	392	140.0	14.4	93.3	16.30	21.50	6.72	2 590	2.80	6.48	24.05	0.31	0.81	2 130.16
JYA	JYA-4-102	⑦	1.67	10.70	158	102.0	20.7	68.2	14.20	17.90	6.97	2 231	1.55	3.29	11.13	0.39	0.70	1 669.34
JYA	JYA-4-126	⑥	1.57	9.03	111	109.0	19.8	59.8	16.40	22.10	6.73	2 145	1.02	3.02	6.77	0.30	0.65	1 586.65
JYA	JYA-4-158	⑤	2.80	17.30	203	95.2	20.4	85.1	13.90	17.50	8.86	2 301	2.13	4.17	14.60	0.51	0.70	1 764.74
JYA	JYA-4-196	④	2.56	29.60	271	145.0	14.8	112.0	10.60	16.00	9.59	1 784	1.87	7.57	25.57	0.60	0.71	1 103.48
JYA	JYA-4-219	③	3.85	56.60	180	135.0	16.5	128.0	8.96	13.50	17.90	1 690	1.33	7.76	20.09	1.33	0.58	972.96
JYA	JYA-4-238	②	5.65	123.00	410	79.5	12.6	173.0	8.68	12.90	54.20	1 643	5.16	13.73	47.24	4.20	0.70	1 064.91
JYA	JYA-4-247	①	3.85	65.30	250	137.0	12.9	151.0	6.73	8.73	19.40	1 101	1.82	11.71	37.15	2.22	0.62	416.06
JYD	JYD-5-68	⑨	0.63	6.32	175	119.0	19.3	68.1	18.30	21.40	6.13	1 922	1.47	3.53	9.56	0.29	0.72	1 249.68
JYD	JYD-5-181	⑧	2.32	20.70	124	117.0	19.6	102.0	14.90	20.90	9.90	1 694	1.06	5.20	8.32	0.47	0.55	1 029.22
JYD	JYD-5-247	⑦	1.36	11.00	103	102.0	19.5	77.7	11.80	16.00	5.91	1 501	1.01	3.98	8.73	0.37	0.57	792.00
JYD	JYD-5-277	⑥	1.41	16.10	104	169.0	17.5	96.2	12.90	17.80	6.08	1 555	0.62	5.50	8.06	0.34	0.52	479.44
JYD	JYD-5-323	⑤	2.27	20.80	176	153.0	21.3	100.0	14.60	18.80	7.86	1 693	1.15	4.69	12.05	0.42	0.64	611.31
JYD	JYD-5-379	④	2.81	28.50	285	134.0	22.2	125.0	15.20	20.80	11.50	1 774	2.13	5.63	18.75	0.55	0.70	688.60
JYD	JYD-5-463	③	3.90	55.00	261	131.0	16.7	144.0	10.40	13.80	16.40	1 444	1.99	8.62	25.10	1.19	0.64	684.48
JYD	JYD-5-494	②	4.35	130.00	645	79.6	12.7	184.0	10.60	14.70	37.90	1 449	8.10	14.49	60.85	2.58	0.78	884.33
JYD	JYD-5-529	①	3.06	14.90	131	128.0	18.1	74.2	12.10	20.20	4.70	1 591	1.02	4.10	10.83	0.23	0.64	974.20

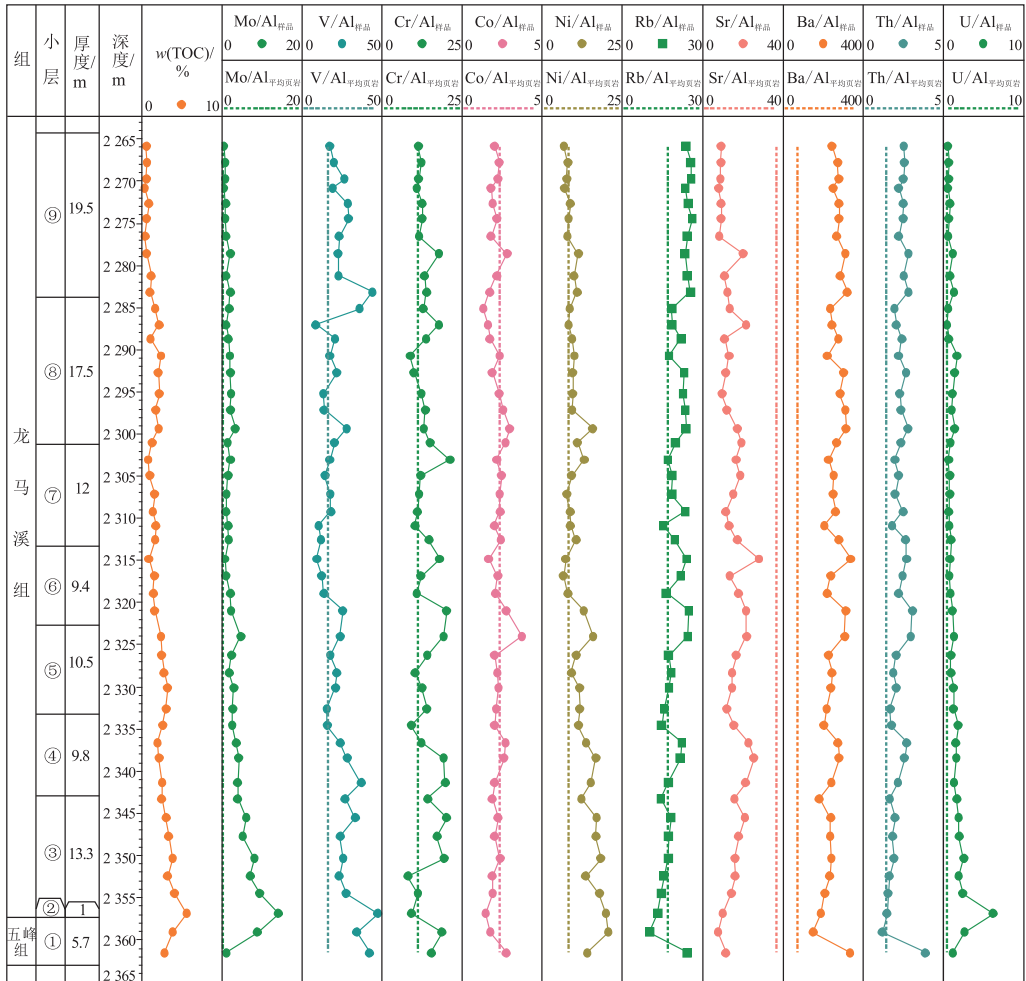


图 2 四川盆地焦石坝地区 JYA 井五峰组—龙马溪组页岩微量元素 Al 标准化值
Fig.2 Vertical distributions of Al-normalized trace elements from gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations in well JYA, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

龙马溪组页岩 Mo、Ba、Cr、V、Ni、Th 和 U 在整个剖面上表现出明显的富集,含量分别为 3.62~130/24.08, 1 101~3 062/2 010.64, 56~193/120.66, 65.3~645/200.62, 52.1~197/97.09, 8.73~30.4/19.07, 3.91~54.2/10.36 $\mu\text{g/g}$ (最小值~最大值/平均值)。Sr 整体上表现为亏损,含量为 56.2~254/126.98 $\mu\text{g/g}$ 。在优质气层段,Mo、V、Ni 和 U 的富集程度较高,远远高于世界页岩平均值,尤其是在底部。而在含气页岩段,Rb、Ba 和 Th 的富集程度较高,和下部优质气层段相比,含量明显增加。

从微量元素 Al 标准化曲线和 TOC 曲线纵向分布特征来看(图 2),Mo/Al、U/Al、V/Al 和 Ni/Al 的比值与 TOC 的变化趋势相一致,都表现为自上而下增大的特点,说明以上微量元素的富集和有机质的富集存在一致性。但是,Ba/Al、Th/Al 和 Rb/Al 的比值与 TOC 存在相反的对应关系。

4 元素地球化学对页岩气开发的意义

4.1 有机质富集

4.1.1 氧化还原条件

氧化还原敏感元素如 U、V、Mo、Ni、U、Th 及其比值可作为判断古海洋水体氧化还原环境的良好指标^[6]。WINGNALL^[7]利用 $V/(V+Ni)$ 比值反映沉积环境的氧化—还原性,比值小于 0.46 为氧化环境,0.46~0.57 为弱氧化环境,0.57~0.83 为缺氧环境,0.83~1 为静海环境。焦石坝地区五峰组页岩样品 $V/(V+Ni)$ 值为 0.62~0.75,平均为 0.69,指示缺氧环境;龙马溪组页岩样品 $V/(V+Ni)$ 值为 0.52~0.81,平均为 0.66,整体指示弱氧化—缺氧环境。JONES 等^[8]提出 Ni/Co 值大于 7.00 时指示还原环境,5.00~7.00 时指示缺氧环境,小于 5.00 时指示氧化环境。研究区五峰组页岩 Ni/Co 值为 4.10~12.47,平均为 8.34,指示还原环境;龙马溪组页岩 Ni/Co 平均值为 5.27,指示以缺氧环境为主;下部②~⑤小层的氧化程度(Ni/Co 平均值为 6.92)明显强于上部含气页岩段((Ni/Co 平均值为 4.29)。一般 $V/Cr < 2$ 指示含氧环境,2~4.25 指示贫氧环境,大于 4.25 指示次氧至缺氧环境^[8]。焦石坝地区五峰组页岩样品 V/Cr 变化范围较大,介于 1.02~4.30 之间,平均值为 2.48,表明氧化还原环境变化较大;龙马溪组下部②~⑤小层 V/Cr 平均值为 2.07,表现为贫氧环境;含气页岩段 V/Cr 值在 0.49~3.18,指示往上过渡为含氧环境。KIMURA 等^[9]发现海洋的缺氧可造成 V/Sc 值增大,可以反映氧化还原条件。V/Sc < 9.1 为含氧环境,V/Sc > 9.1 为缺氧—贫

氧环境。研究区五峰组页岩 V/Sc 值在 10.83~63.99 之间,平均值为 33.57,表现为明显的缺氧—贫氧环境;龙马溪组下部②~⑤小层 V/Sc 值介于 10.83~60.85 之间,平均值为 21.02,指示缺氧—贫氧环境,上部含气页岩段 V/Sc 值在 5.06~24.05 之间,指示含氧量增加。U/Th 值也可作为氧化还原指标,当 $U/Th > 1.25$ 时表示缺氧环境, $U/Th < 0.75$ 时表示含氧环境,在 0.75~1.25 之间时表示贫氧环境^[8]。焦石坝地区五峰组页岩的 U/Th 值也变化较大,范围在 0.23~2.22,最大值位于五峰组顶部,指示五峰组底部往上还原性逐渐增强,至五峰组顶部还原性最强。龙马溪组页岩的 U/Th 值整体表现为自下而上逐渐减小的趋势,底部②、③小层 U/Th 值均大于 0.75,范围在 0.85~4.20,显示贫氧、缺氧的沉积环境,④小层往上 U/Th 值均小于 0.75,指示含氧环境。Mo 可作为确定缺氧环境的重要指标^[10],Mo 含量高指示持续缺氧环境。研究区五峰组—龙马溪组 Mo 元素富集,五峰组页岩样品 Mo/Al 值变化范围大,介于 1.17~20.77 之间,平均值 8.17。龙马溪组页岩样品 Mo/Al 平均值在 3.45,自下而上呈明显的递增趋势,指示底部为缺氧环境,往上含氧量增加。

综上所述,焦石坝地区五峰组沉积时期,以缺氧—贫氧环境为主,但各氧化还原指标变化较大,说明该时期氧化还原条件发生较大变化。龙马溪组沉积时期底部还原性最强,下部 TOC 大于 2.5% 的优质气层段的②~⑤小层形成于缺氧环境,上部 TOC 小于 2% 的含气页岩段主要形成于含氧环境。微量元素中的 V/Cr、V/Sc、U/Th 和 Ni/Co 等指标相互吻合,对五峰组—龙马溪组的氧化/还原环境有较好的指示作用(图 3)。但 $V/(V+Ni)$ 变化趋势不明显,龙马溪组所有样品都指示弱氧化—缺氧环境。说明在判定氧化还原环境的时候,由于各个氧化还原敏感元素指标的可靠性不同,建议结合地质背景采用一套微量元素指标进行综合分析,探讨氧化还原指标与沉积环境的关系。

4.1.2 古生产力

古生产力是指地质历史时期古海洋生物单位面积、单位时间内所产生的有机物的量^[11],是沉积有机质形成的物质来源。表层水初始生产力的变化被认为是影响有机质富集的关键因素^[12]。

Ba(钡)元素主要是以稳定的 BaSO_4 (重晶石)形式存在,而 BaSO_4 的沉积速率与表层水的初始生产力密切相关,因此被广泛用来反映古生产力状况^[12]。利用 Ba 元素来表征古生产力必须扣除陆

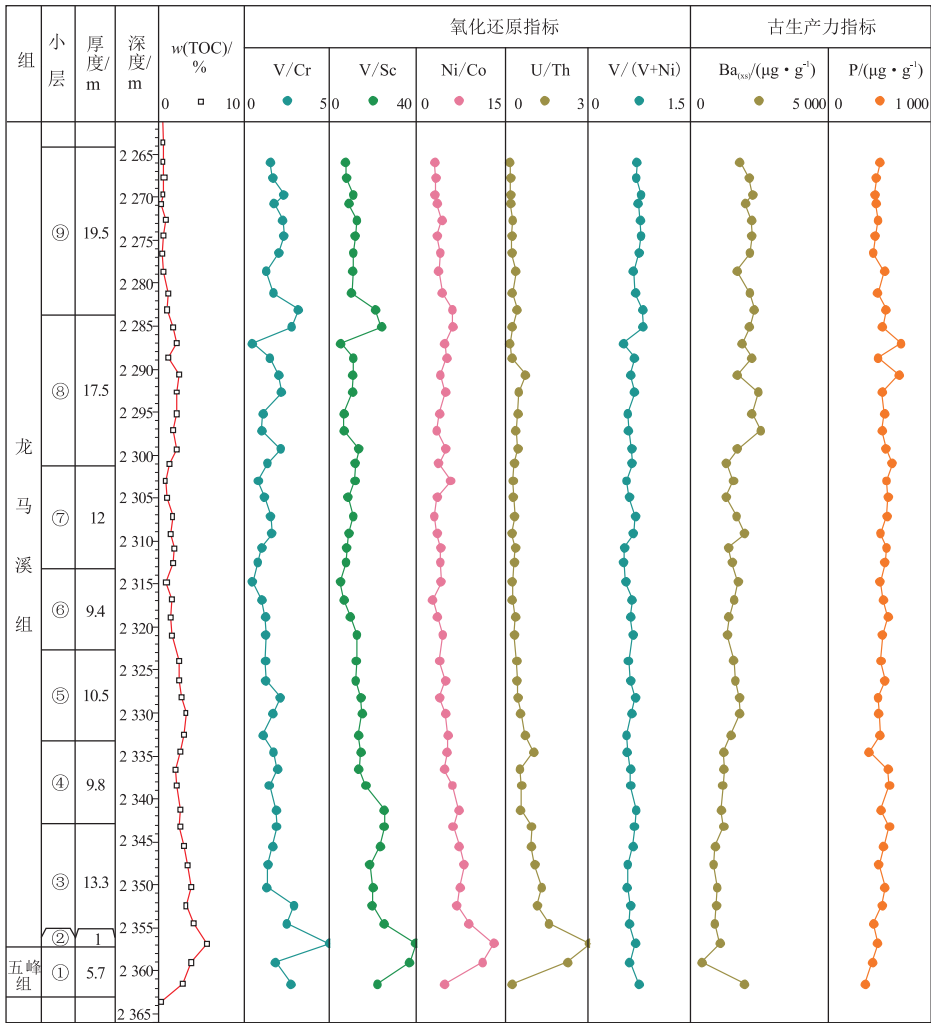


图 3 四川盆地焦石坝地区 JYA 井五峰组—龙马溪组页岩地球化学指标纵向变化特征分布

Fig.3 Vertical distribution of geochemical indicators of gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations in well JYA, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

源成分,本文采用测定的 Ba 总量与估算的陆源碎屑 Ba 的差值来计算生物成因 Ba 总量^[14]。公式如下:

$$w(\text{Ba}_{(\text{xs})}) = w(\text{Ba}_{\text{样品}}) - w(\text{Ti}_{\text{样品}}) \times [w(\text{Ba}_{(\text{PAAS})}) / w(\text{Ti}_{(\text{PAAS})})]$$

式中: $w(\text{Ba}_{(\text{xs})})$ 代表生物成因钡的含量; $w(\text{Ba}_{(\text{PAAS})}) / w(\text{Ti}_{(\text{PAAS})}) = 0.11$, $w(\text{Ti}_{\text{样品}}) \times [w(\text{Ba}_{(\text{PAAS})}) / w(\text{Ti}_{(\text{PAAS})})]$ 代表陆源碎屑 Ba 的含量。

通常认为, $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量介于 1 000~5 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,沉积环境具有高等生产力;介于 200~1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,沉积环境具有中等古生产力^[15]。焦石坝地区五峰组和龙马溪组页岩的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量变化较大。五峰组的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量在 416.06~1 969.23 $\mu\text{g}/\text{g}$,平均值为 1 119.83 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。龙马溪组的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量在 459.03~2 552.53 $\mu\text{g}/\text{g}$,平均值为 1 361.86 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。五峰组—龙马溪组下部优质气层段和上部含气页岩段 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量平均值分别为 981.76 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和

1 571.21 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。从 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量的纵向分布特征来看(图 3),上部含气页岩段的生产力水平明显高于下部优质气层段,推测在贫氧—厌氧环境下,下部优质气层段曾发生 BaSO_4 的溶解,导致生物钡的部分损失。因此,只有形成于正常含氧环境的上部含气页岩段的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 才能准确地反映古生产力状况。根据含气页岩段 1 571.21 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 均值判定,五峰—龙马溪组下部沉积期整体处于高生产力。

除 Ba 元素以外,P 元素也是重要的浮游生物营养元素之一,可作为指示古海洋生产力的良好指标^[16]。用 P 元素评价古生产力状况时,会受到海水氧化还原条件以及 Fe 化合物对其吸附性能的影响^[17]。氧化条件有利于 P 元素在沉积物中保留下来,还原环境和水体中较低的 Fe 浓度则不利于 P 元素的沉淀和在沉积物中的保存,造成在高生产力背景下水体还原性较强的地区,沉积物中的 P 元素不一定表现为高值^[15,18]。焦石坝地区五峰组页

岩的 P 元素含量在 353.47~427.65 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 392.74 $\mu\text{g/g}$; 龙马溪组页岩样品的 P 元素含量普遍高于五峰组, 介于 397.11~720.03 $\mu\text{g/g}$ 之间, 平均为 529.91 $\mu\text{g/g}$ 。下部优质气层段 P 元素平均值为 518.27 $\mu\text{g/g}$, 略低于上部含气页岩段 (平均值为 526.91 $\mu\text{g/g}$), 反映出五峰组和龙马溪组底部沉积时期, 水体的强还原性在一定程度上促进了 P 元素在下部优质气层段的释放。

由图 4 可以看出, 五峰组—龙马溪组下部优质气层段 TOC 含量 (平均值 3.07%) 普遍高于上部含气页岩段 (平均值 1.29%), 古生产力指标 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 表现为与 TOC 含量随深度的变化相反的趋势, 上部含气页岩段的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 含量反而高于下部优质气层段。而另一个古生产力指标 P 元素与有机碳含量之间的关系不密切, 在上部含气页岩段和下部优质气层段变化不大。

4.1.3 有机碳、氧化还原条件与古生产力

TOC、古生产力和氧化还原条件的关系图 (图 4) 表明, 焦石坝地区五峰组—龙马溪组含气页岩段 TOC 和 Mo/Al 、 U/Th 值之间相关性好, 优质气层段 TOC 和 Mo/Al 、 U/Th 、 Ni/Co 、 V/Sc 呈正相关, 研究区页岩有机质富集的主控因素是古氧化还原条件。分析认为, 含气页岩段和优质气层段虽然都形成于高等古生产力背景下, 但与有机质富集没有明显的正相关关系, 在水体还原性较强的下部优质气层段, 沉积物中的 $\text{Ba}_{(\text{xs})}$ 和 P 元素并没有表现为明显的高值, 推测可能是由于优质气层段发生过营养元素的溶解作用造成的。

总体来看, 五峰组沉积时期, 发育广泛的海侵, 海平面不断上升, 水体较深, 沉积物主体为灰黑色碳质硅质页岩, 研究区及周缘表现为深水陆棚沉积

环境。V/Cr、V/Sc、U/Th 和 Ni/Co 比值迅速增加, 至五峰组顶部达到最大, 表现为滞流强还原环境, 有机碳含量高。龙马溪组沉积时期, V/Cr、V/Sc、U/Th 和 Ni/Co 值均表现为自下而上逐渐减小的趋势, 指示研究区龙马溪组页岩底部还原性最强, 且整体表现为自下而上还原性逐渐减弱的特点: ②~⑤小层是整个龙马溪组沉积水体最深的时期, ②~③小层沉积时期海平面不断上升, 海洋环境持续缺氧, 陆源输入影响极少, 发育大量笔石, 放射虫繁盛等生物沉积作用, 共同导致了该时期形成大套富含有机质的碳质页岩和硅质页岩, 同时该时期区域火山活动依然频繁, 导致火山灰加入该时期的沉积, 从而使得该时期沉积物种夹杂有凝灰岩层; ④~⑧小层沉积时期, 海平面开始下降, 较弱还原环境及底流作用共同导致该时期页岩中陆源碎屑物质增多, 岩性上表现为页岩、粉砂岩韵律互层沉积为主, 页岩中有机碳、硅质含量开始降低; ⑥~⑦小层相对②~⑤小层沉积早期, 沉积水体略浅, 沉积物中含氧量增加, 有机碳含量降低; ⑧小层的有机碳相对⑥~⑦小层呈增加的趋势, 指示沉积环境由之前较强的缺氧环境转变为弱氧化—还原环境; ⑨小层沉积时期, 海平面进一步下降, 陆源碎屑物质输入充足, 造成对有机质的破坏, 沉积了一套低有机碳、低硅质的粉砂质黏土页岩, V/Cr、V/Sc、U/Th 和 Ni/Co 值表现为明显的往上减小趋势, 指示底层沉积环境演变为氧化—弱还原, 页岩中有机碳含量最低, 水体还原性差, 有机质难以保存。

4.2 可压性指示

一般认为, 石英或硅质含量越高, 页岩脆性越大, 越有利于天然裂缝形成和后期压裂改造, 是国内一些页岩气田高产的关键原因^[19-20]。美国密歇

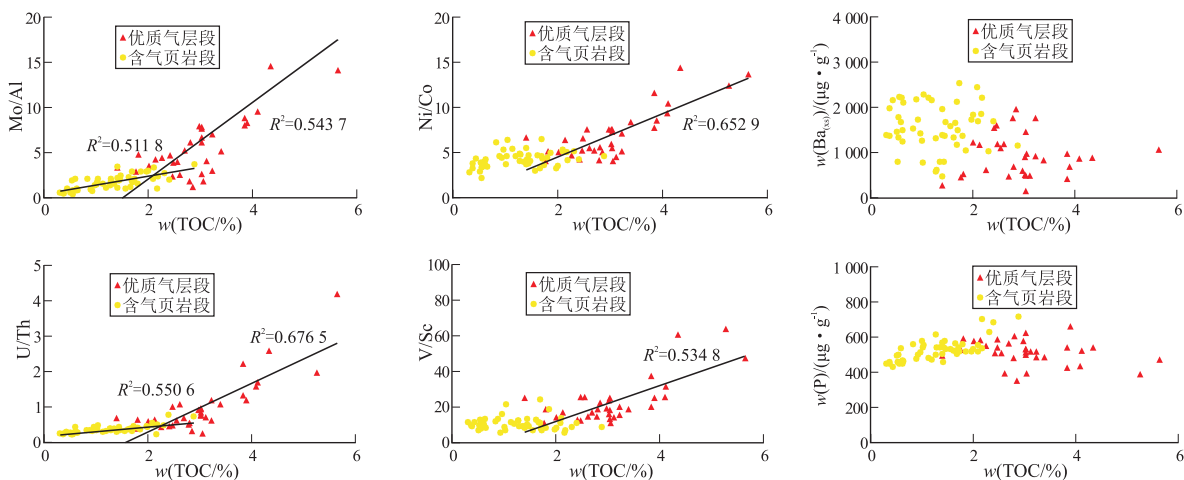


图 4 四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组 TOC、古生产力和氧化还原条件的关系

Fig.4 Relationship between TOC content, paleo-productivity and redox condition of gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

根盆地 Antrim 页岩两套主力产层(Norwood 段和 Lachine 段)为海相生物成因硅质页岩,发育大量高角度裂缝,储层脆性好。BOWKER^[21]分析认为,美国 Barnett 页岩岩性主要为黑色硅质页岩、灰岩及少量白云岩,岩石中的硅质来源于以隐晶质 SiO₂形式存在的放射虫介壳的溶解和沉淀。O' BRIEN 和 SLATT 研究认为,美国俄克拉荷马州 Woodford 页岩石英含量高达 63%,硅质成因的富含放射虫的燧石层广泛发育,有利于形成天然裂缝,易于压裂改造。以上研究表明,生物成因的硅质页岩一般富含有机质,有机质孔隙和天然裂缝发育,对后期人工压裂具有重要意义。刘江涛等^[22]分析认为焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩硅质成分属于生物成因。

4.2.1 页岩生物成因证据

TAYLOR 等^[23]对陆壳中 Si 和 Al 元素的研究发现,以陆源为主的 SiO₂/Al₂O₃ 值约为 3.6,当 SiO₂/Al₂O₃ 值超过 3.6 且值较高时,表明主要受到热水或生物活动影响。焦石坝地区五峰组—龙马溪组含气页岩的该项比值在 2.71~12.83,平均为 4.72,指示页岩为热水或生物成因。

海相沉积物中 Al/(Al+Fe+Mn) 值是判断硅质成因的重要指标,纯生物成因的比值约为 0.6,而纯热水成因的比值接近 0.01,受热水作用影响后其值则小于 0.35^[24-25]。研究区五峰组—龙马溪组页岩样品 Al/(Al+Fe+Mn) 值在 0.37~0.65 之间,平均为 0.55,与纯生物成因硅的比值较接近。在 Al-Fe-Mn 三角图上,绝大部分样品位于非热水成因区(图 5),指示研究区含气页岩中的硅质成分主要为

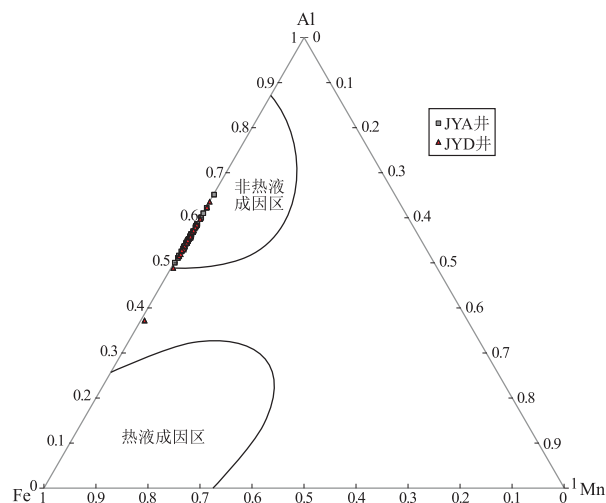


图 5 四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩 Al-Fe-Mn 三端元图

Fig.5 Al-Fe-Mn ternary diagram of gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiha area, Sichuan Basin

生物成因。

YAMAMOTO^[25]分析认为热水活动会导致 Fe、Mn 元素富集;ADACHI^[26]指出 Fe₂O₃ 富集是热水成因硅质岩的重要特征。而焦石坝地区五峰组—龙马溪组黑色页岩中的 Fe₂O₃ 含量不高,介于 2.6%~8.18%之间,平均值为 5.19%,MnO 含量低,平均值仅为 0.03%,不具备典型的热热水成因特点。

Mo 和 V 元素是生物活动性元素,其高度富集说明页岩中硅质的形成与生物活动有关^[27]。研究区五峰组—龙马溪组页岩样品显示 Mo 含量平均值为 24.08 μg/g,普遍高于世界页岩平均值 2.6 μg/g,是世界页岩丰度的 9.26 倍。V 含量也表现出普遍高于世界页岩平均值 130 μg/g,是世界页岩丰度的 1.54 倍,平均值为 200.62 μg/g。表明五峰组—龙马溪组含气页岩的形成经历过很强的生物作用,并且在五峰组—龙马溪组底部表现为 Mo、V 异常高值,龙马溪组自下而上 Mo、V 丰度逐渐变小,指示生物活动性逐渐减弱。

海相页岩中生物来源的硅质通常与 TOC 含量呈较好的正相关。图 6 显示焦石坝地区优质气层段有机碳含量与 SiO₂ 呈正相关,这表明焦石坝地区页岩样品中的硅质至少部分为生物来源。结合岩心上优质气层段有机碳含量高,以笔石、放射虫为代表的生物化石数量较多,认为优质气层段的高硅质含量与生物活动有关,笔石、放射虫等生物活动比较强烈导致生物硅含量增加。

4.2.2 有利于裂缝形成和后期压裂改造

WRIGHT 等^[28]指出,在页岩气藏中,主量元素含量与页岩中的矿物组分密切相关,可以作为矿物学研究的重要参考,其中, SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO+MgO 等氧化物的含量基本可以与硅质(或石英)、黏土矿物和碳酸盐三种矿物组分相对应。主量元素分析结果表明,焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩化学成

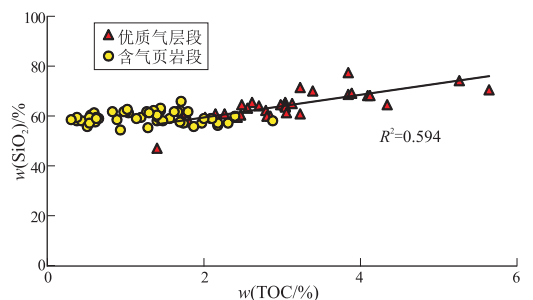


图 6 四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组 TOC 与 SiO₂ 的关系

Fig.6 Relationship between TOC and SiO₂ contents of gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiha area, Sichuan Basin

分以 SiO₂ 为主,含量在 54.67%~77.25% 之间;优质气层段的 SiO₂ 含量介于 57.56%~77.25% 之间,平均为 64.74%,高于世界页岩平均值(58.9%),和北美页岩相当(64.8%)。含气页岩段的 SiO₂ 含量介于 54.67%~65.82% 之间,平均为 59.54%,也高于世界页岩平均值。

可压性评价是页岩气开发中关键的评价参数,国外学者通常利用页岩的脆性矿物含量或岩石力学参数(杨氏模量、泊松比参数)来表征可压性^[29]。全岩和黏土 X 衍射实验结果显示,焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩中脆性矿物主要以石英为主,脆性矿物含量高,平均值为 62.34%,且自下而上呈现逐渐减小趋势。优质气层段实测脆性矿物含量 48.70%~84.40%,平均值为 63.91%,页岩具备良好

的可压性。脆性指数也常被用来是考量地层的可压性,研究区五峰组—龙马溪组页岩储层脆性指数自下而上逐渐减小,具有明显的三分性特征,优质气层段脆性指数平均值均在 60% 以上,为有利的可压层段。

从图 7 来看,焦石坝地区五峰组—龙马溪组下部优质气层段有机质和硅质含量高,脆性指数较高,杨氏模量较高,泊松比较低,储层可压性较好。五峰组—龙马溪组沉积早期,研究区主体为深水陆棚沉积环境,火山活动导致的海底上升洋流使得海水富含硅质和各类营养物质,对硅质、有机质的富集十分有利,造成了优质气层段高有机质丰度、高硅质含量的典型特征。高有机质丰度为优质气层段页岩气的富集高产奠定了坚实的物质基础;高硅

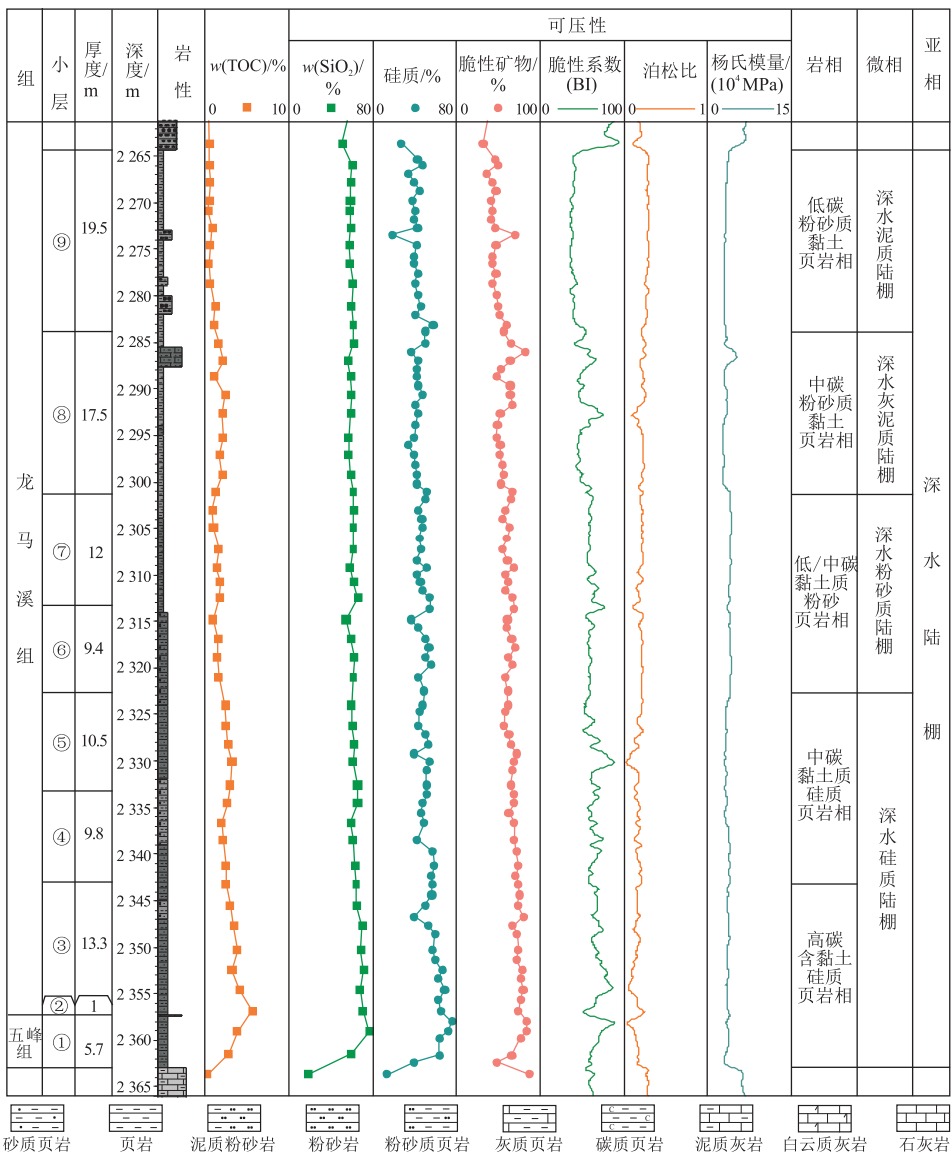


图 7 四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩可压性特征(以 JYA 井为例)

Fig.7 Vertical distribution of compressibility property of gas-bearing shale in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiba area, Sichuan Basin(taking well JYA for example)

质含量则指示脆性大,容易形成天然裂缝,并有利于后期页岩储层压裂改造,两者正相关的耦合关系有效保障了页岩气井的高产、稳产。

4.3 含气性分析

页岩的含气性受到多种因素的影响,其中有机碳含量、储集条件及保存条件是焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩气富集的主控因素。本次研究通过对比分析焦石坝地区不同页岩层段在含气量和含气饱和度方面的变化特征,结合地化元素比值,初步探讨了地球化学元素比值与页岩气含气性之间的关系。

从目前焦石坝地区已钻的几口导眼井气测异常显示情况来看,目的层均钻遇较好的气测异常显示,优质气层段气测异常显示活跃,具备整体含气的特征,自上而下气测值逐渐增加。岩心现场解析法含气量测试、含气量测井解释和含气饱和度测试结果(表 3),JYA、JYD 井五峰组—龙马溪组页岩自上而下含气性逐渐变好,纵向上可划分为三段:①~⑤小层实测总含气量平均值为 $3.60 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $3.34 \text{ m}^3/\text{t}$ (测井解释含气量 $5.58 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $5.03 \text{ m}^3/\text{t}$),实测含气饱和度平均值为 65.39% 和 68.18%,为高含气层段;⑥~⑧小层实测总含气量平均值为 $2.00 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $1.81 \text{ m}^3/\text{t}$ (测井解释含气量 $3.96 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $3.42 \text{ m}^3/\text{t}$),实测含气饱和度平均值为 45.61% 和 56.91%,为中等含气层段;⑨小层实测含气量平均值为 $1.07 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $0.66 \text{ m}^3/\text{t}$ (测井解释含气量 $2.95 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $2.33 \text{ m}^3/\text{t}$),实测含气饱和度平均值为 33.37% 和 50.49%,为低含气层段。含气页岩段的实测、测井解释总含气量和实测含气饱和度低于优质气层段,且自上而下气测值、含气量和含气饱和度值逐渐增加。

通过纵向上对比各小层含气量以及地球化学元素比值数据可以看出(表 3),五峰组—龙马溪组页岩样品的元素地球化学比值在优质气层段与含气页岩段差异明显,优质气层段的元素比值明显高于含气页岩段。另外,分析认为 V/Cr、Ni/Co、V/Sc 和 U/Th 等元素比值与含气量具备不典型的三分性特征:①~⑤小层高含气段元素比值普遍较高,但五峰组上、下段存在较大差异;⑥~⑧小层中含气段元素比值较低;⑨小层低含气段元素比值相对最低,局部存在高值。综上分析认为,五峰组—龙马溪组页岩地球化学元素比值与含气性之间存在一定的相关性。

5 结论

(1) 焦石坝地区五峰组—龙马溪组优质气层段的 SiO_2 和 CaO 含量较高,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 K_2O 和 TiO_2 含量相对较低;微量元素 Mo、Ba、Cr、V、Ni、Th 和 U 在优质气层段表现出明显的富集,TOC 与 Mo/Al、U/Al、V/Al 和 Ni/Al 的比值在剖面上都表现为自上而下增大的趋势,说明以上氧化还原敏感微量元素的富集和有机质的富集存在一致性;另外,由于优质气层段存在营养元素的溶解,Ba/Al 在剖面上表现为与 TOC 相反的趋势,P 与 TOC 在剖面上不存在对应关系。

(2) 根据 V/Cr、V/Sc、U/Th 和 Ni/Co 等微量元素氧化还原指标判别,焦石坝地区五峰组(①小层)主要形成于缺氧—贫氧环境,氧化还原条件变化较大。龙马溪组沉积时期底部还原性最强,下部优质气层段的②~⑤小层以缺氧环境为主,上部含气页岩段则以含氧环境为主。

表 3 四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组各小层页岩含气量、含气饱和度与元素地球化学统计

Table 3 Statistical results of geochemical elements, gas content and gas saturation in different layers in Wufeng-Longmaxi formations, Jiaoshiba area, Sichuan Basin

组	小层	JYA 井						JYD 井							
		元素比值 (最小值/最大值)				总含气量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)		元素比值 (最小值/最大值)				总含气量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)		实测 含气 饱和度/ %	
		V/Cr	Ni/Co	V/Sc	U/Th	实测	测井 解释	V/Cr	Ni/Co	V/Sc	U/Th	实测	测井 解释		
龙 马 溪 组	⑨	1.28/3.18	3.37/6.42	7.49/21.25	0.22/0.48	1.07	2.95	33.37	1.36/2.28	2.16/4.24	6.53/12.86	0.23/0.29	0.66	2.33	50.49
	⑧	0.49/2.80	3.64/6.48	5.37/24.05	0.22/0.77	2.24	4.28	50.72	0.98/2.48	3.31/5.34	7.21/18.71	0.33/0.73	1.86	3.64	55.83
	⑦	0.81/1.62	3.29/6.15	7.68/11.69	0.28/0.41	2.06	3.80	37.53	1.01/1.29	3.98/4.69	8.73/13.00	0.35/0.37	2.12	3.27	
	⑥	0.51/1.26	3.02/4.76	5.06/12.80	0.30/0.42	1.69	3.79	46.40	0.51/1.26	4.64/5.50	6.51/12.05	0.33/0.39	1.46	3.35	58.97
	⑤	1.11/2.13	4.17/5.57	12.17/15.23	0.45/0.74	4.09	5.34	63.45	1.02/1.30	4.10/4.69	10.83/13.94	0.38/0.69	2.48	4.59	59.16
	④	1.47/1.94	5.04/7.57	13.8/25.57	0.58/1.06	3.50	4.80	63.37	1.17/2.36	5.17/6.68	15.98/25.06	0.55/0.77	2.61	4.20	64.32
	③	1.33/2.91	6.57/9.37	18.71/25.60	0.96/1.58	3.25	5.99	68.40	1.12/3.09	7.30/10.51	17.97/31.47	0.85/1.69	3.91	5.47	76.88
	②	5.16	13.73	47.24	4.20	2.68	6.72		8.10	14.49	60.85	2.58	3.74	6.70	
	五 峰 组	①	1.82/2.76	5.09/11.71	22.31/37.15	0.31/2.22	3.84	6.24		1.02/4.30	4.10/12.47	10.83/63.99	0.23/1.98	4.41	5.71

(3) 生物成因钡 [$Ba_{(xs)}$] 含量指示研究区五峰组—龙马溪组页岩沉积时期具有高等生产力背景。TOC 在优质气层段与 Mo/Al、U/Th、Ni/Co、V/Sc 值呈正相关, 在含气页岩段与 Mo/Al、U/Th 值相关性好; 但 TOC 与古生产力指标 $Ba_{(xs)}$ 、P 相关性不好, 显示研究区五峰组—龙马溪组页岩中有机质的富集主要受控于水体的氧化还原条件。

(4) 焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩的沉积环境为深水陆棚相, 优质气层段页岩中的有机碳与硅质含量呈正相关, 高含量的硅质成分有利于页岩中天然裂缝的形成和后期人工压裂改造, 是目前涪陵页岩气田开发的主力层系, 可为国内类似区块高成熟海相页岩气的开发提供借鉴和指导, 其分布层段可成为页岩气开发的优选目标层位。

(5) 五峰组—龙马溪组页岩含气性具有典型的三段性特征, 且自上至下含气性呈增加趋势。五峰组—龙马溪组页岩含气性与地化元素比值之间具有一定的相关性, 优质气层段的地化元素比值明显高于含气页岩段, 可以为页岩气“甜点区”的预测与评价提供地球化学方面的依据。

参考文献:

- [1] EQUENUDDIN S M, TRIPATHY S, SAHOO P K, et al. Geochemical characteristics and mode of occurrence of trace elements in coal at West Bokaro coalfield [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2016, 3(4): 399-406.
- [2] SINGH P K, RAJAK P K, SINGH M P, et al. Geochemistry of Kasnau-Matasukh lignites, Nagaur Basin, Rajasthan (India) [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2016, 3(2): 104-122.
- [3] 胡润, 陈义才, 郑海桥, 等. 涪陵—重庆地区龙马溪组页岩地化特征及页岩气资源潜力评价 [J]. *石油地质与工程*, 2016, 29(5): 33-37.
HU Run, CHEN Yicai, ZHENG Haiqiao, et al. The shale geochemical characteristics and the potential evaluation of shale gas resources in Fuling area, Chongqing [J]. *Journal of Petroleum Geology and Engineering*, 2016, 29(5): 33-37.
- [4] WEDEPOHL K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays [M]//AHRENS L H, PRESS F, RUNCORN S K, et al. *Physics and Chemistry of the Earth*. Oxford: Pergamon, 1971: 305-333.
- [5] TRIBOVILLARD 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.
- [6] TURGEON S, BRUMSACK H J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian—Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria—Marche Basin of central Italy [J]. *Chemical Geology*, 2006, 234(3/4): 321-339.
- [7] WINGNALL P B. *Black shales* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1994: 45-89.
- [8] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of depositional environments in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111: 112-129.
- [9] KIMURA H, WATANABE Y. Ocean anoxia at the Precambrian—Cambrian boundary [J]. *Geology*, 2001, 29: 995-998.
- [10] WILKIN R T, ARTHUR M A, DEAN W E. History of water column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboids size distributions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(3/4): 517-525.
- [11] 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 中国海相烃源岩发育控制因素 [J]. *地质前缘*, 2005, 12(3): 39-48.
ZHANG Shuichang, ZHANG Baomin, BIAN Lizeng, et al. Development constraints of marine source rocks in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 39-48.
- [12] 罗情勇, 钟宇宁, 朱雷, 等. 华北北部中元古界洪水庄组埋藏有机碳与古生产力的相关性 [J]. *科学通报*, 2013, 58(11): 1036-1047.
LUO Qingyong, ZHONG Ningning, ZHU Lei, et al. Correlation of burial organic carbon and paleoproductivity in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation, northern North China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(11): 1299-1309.
- [13] XIONG Zhifang, LI Tiegang, ALGEO T, et al. Paleoproductivity and paleoredox conditions during late Pleistocene accumulation of laminated diatom mats in the tropical West Pacific [J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 77-91.
- [14] 邱振, 王清晨. 来宾地区中晚二叠世之交烃源岩沉积的主控因素及大地构造背景 [J]. *地质科学*, 2012, 47(4): 1085-1098.
QIU Zhen, WANG Qingchen. Main factors controlling the deposition of the Middle—Upper Permian source rocks in Laibin area and its tectonic setting [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2012, 47(4): 1085-1098.
- [15] PI D H, LIU C Q, SHEILDS-ZHOU G A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou province, South China; constraints for redox environments and origin of metal enrichments [J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 218-229.
- [16] HOLLAND H D. *The chemistry of the atmosphere and oceans* [M]. New York: Wiley-Interscience, 1978: 1117-1118.
- [17] RIMMER S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian—Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA) [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [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 relationship between elemental geochemical characteristics and organic matter enrichment in marine shale of Wufeng Formation—Longmaxi Formation, Sichuan Basin [J]. *Acta Petroleum Sinica*, 2015, 36(12): 1470-1483.
- [19] 李登华, 李建忠, 王社教, 等. 页岩气藏形成条件分析 [J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 22-26.
LI Denghua, LI Jianzhong, WANG Shejiao, et al. Analysis on the

- formation conditions of shale gas reservoir[J]. *Journal of Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 22–26.
- [20] 王淑芳, 邹才能, 董大忠, 等. 四川盆地富有机质页岩硅质生物成因及对页岩气开发的意义[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 50(3): 476–486.
WANG Shufang, ZOU Caineng, DONG Dazhong, et al. Biogenic silica of organic-rich shale in Sichuan Basin and its significance for shale gas [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, 50(3): 476–486.
- [21] BOWKER K. A. Recent development of the Barnett Shale play, Fort Worth Basin [J]. *West Texas Geological Society Bulletin*, 2003, 42(6): 4–11.
- [22] 刘江涛, 刘双莲, 李永杰, 等. 焦石坝地区奥陶系五峰组—志留系龙马溪组页岩地球化学特征及地质意义[J]. *油气地质与采收率*, 2016, 23(3): 53–57.
LIU Jiangtao, LIU Shuanglian, LI Yongjie, et al. Geochemistry characteristics and its geological significance of shale in the Ordovician Wufeng Formation and Silurian Longmaxi Formation, Jiaoshiba area [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2016, 23(3): 53–57.
- [23] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: Its composition and evolution, an examination of the Geochemical record preserved in sedimentary rocks [J]. *Journal of Geology*, 1985, 94(4): 632–633.
- [24] BOSTRÖM K, KRAEMER T, GARTNER S. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelagic sediments [J]. *Chemical Geology*, 1973, 11(2): 123–148.
- [25] YAMAMOTO K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto terranes [J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52(1/2): 65–108.
- [26] ADACHI M, YAMAMOTO K, SUIGISKI R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity [J]. *Sedimentary Geology*, 1986, 47: 125–148.
- [27] 田洋, 赵小明, 牛志军, 等. 鄂西南利川二叠纪吴家坪组硅质岩成因及沉积环境[J]. *沉积学报*, 2013, 31(4): 591–599.
TIAN Yang, ZHAO Xiaoming, NIU Zhijun, et al. Petrogenesis and sedimentary environment of Permian Wujiaping Formation siliceous rocks in Lichuan, southwestern Hubei [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(4): 591–599.
- [28] WRIGHT A M, SPAIN D, RATCLIFFE K T. Application of inorganic whole rock geochemistry to shale resource plays [C]// *Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference*, Calgary, Alberta, October 19–21, 2010. SPE Paper 137946.
- [29] 唐颖, 邢云, 李乐忠, 等. 页岩储层可压裂性影响因素及评价方法[J]. *地学前缘*, 2012, 19(5): 356–363.
TANG Ying, XING Yun, LI Lezhong, et al. Influence factors and evaluation methods of the gas shale fracability [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(5): 356–363.

(编辑 徐文明)

(上接第 77 页)

- [16] HAYDEL J J, Kobayashi R. Adsorption equilibria in methane-propane-silica gel system at high pressures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1967, 6(4): 546–554.
- [17] MENON P G. Adsorption at high pressures [J]. *Chemical Reviews*, 1968, 68(3): 277–294.
- [18] AMBROSE R J, HARTMAN R C, DIZA-CAMPOS M, et al. Shale gas-in-place calculations Part I: New pore-scale considerations [J]. *Society of Petroleum Engineers*, 2010, 17(1): 219–229.
- [19] VERMESSE J, VIDAL D, MALBRUNOT P. Gas adsorption on zeolites at high pressure [J]. *Langmuir*, 1996, 12(17): 4190–4196.
- [20] ROSS D J K, BUSTIN R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs [J]. *Fuel*, 2007, 86(17/18): 2696–2706.
- [21] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 页岩中超临界甲烷等温吸附模型研究[J]. *石油钻探技术*, 2015, 43(3): 96–102.
XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. Isothermal adsorption model of supercritical methane in shale [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2015, 43(3): 96–102.
- [22] GASPARIK M, GHANIZADEH A, BERTIER P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 4995–5004.
- [23] REXER T F T, BENHAM M J, APLIN A C, et al. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 3099–3109.
- [24] 张庆玲, 曹利戈. 煤的等温吸附测试中数据处理问题研究[J]. *煤炭学报*, 2003, 28(2): 131–135.
ZHANG Qingling, CAO Lige. Study of data processing in coal sorption isotherm testing [J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28(2): 131–135.
- [25] TAN Z M, GUBBINS K E. Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(15): 6061–6069.
- [26] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 温度对页岩等温吸附/解吸特征影响[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4): 481–485.
GUO Wei, XIONG Wei, GAO Shusheng, et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(4): 481–485.
- [27] 何斌, 宁正福, 杨峰, 等. 页岩等温吸附实验及实验误差分析[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(S1): 177–184.
HE Bin, NING Zhengfu, YANG Feng, et al. Shale isothermal adsorption experiment and experimental error analysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(S1): 177–184.

(编辑 韩 或)