

文章编号: 0253-2697(2015)12-1470-14 DOI:10.7623/syxb201512002

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

李艳芳 邵德勇 吕海刚 张 瑜 张小龙 张同伟

(兰州大学地质科学与矿产资源学院 甘肃省西部矿产资源重点实验室 甘肃兰州 730000)

摘要:选择四川盆地长宁县双河镇上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组新鲜露头剖面,对 24 个页岩样品进行了有机碳、硫含量和主、微量元素测试。分析了主、微量元素含量在剖面垂向上的变化特征及其与海盆古沉积环境的关系,讨论了控制四川盆地奥陶纪—志留纪页岩有机质富集的主要因素。研究表明:五峰组—龙马溪组底部约 20 m 的层段有机碳含量(TOC)较高,达 2.2%~7.76%,向上有机碳含量变低(0.81%~1.83%)并趋于稳定。页岩的主要成分为 SiO₂ (55.67%)、Al₂O₃ (10.13%)和 CaO (9.51%)。TiO₂ 和 Al₂O₃ 含量在剖面底部低,向上增大,指示陆源碎屑物质输入增加。富有机质页岩的 SiO₂ 和 CaO 含量明显高于贫有机质页岩的含量,而 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 含量较低;同时,在富有机质层段中氧化还原敏感元素 Mo、U、V、Ni、Co、Cr 和营养型元素 Ba 明显富集。Ni/Co、V/Cr、U/Th 和黄铁矿矿化度(DOP_T)指示五峰组沉积时期水体氧化还原条件变化较大,以贫氧—厌氧环境为主,龙马溪组底部水体还原性比五峰组强,为具有一定 H₂S 含量的静海相环境,而中上部则为正常富氧环境。页岩中 P 和过剩钡(Ba_{ex})含量指示五峰组—龙马溪组沉积期具有高生产力特征,且 TOC 与氧化还原指标呈正相关关系,表明有机质含量的变化主要受控于氧化还原环境。Mo/TOC 与 DOP_T 图解表明控制龙马溪组页岩微量元素富集的主要因素是氧化还原条件,而控制五峰组的则是水体滞留。龙马溪组有机质的富集主要是由海平面升降造成的海水缺氧程度所控制,而五峰组主要是水体滞留造成的海底缺氧使有机质得到了较好的保存。

关键词:四川盆地;沉积环境;五峰组—龙马溪组;有机质富集;微量元素

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标识码:A

A relationship between elemental geochemical characteristics and organic matter enrichment in marine shale of Wufeng Formation—Longmaxi Formation, Sichuan Basin

Li Yanfang Shao Deyong Lv Haigang Zhang Yu Zhang Xiaolong Zhang Tongwei

(School of Earth Sciences, Lanzhou University; Key Laboratory of Western China's Mineral Resources of Gansu Province, Gansu Lanzhou 730000, China)

Abstract:In this study, a test was carried out on organic carbon, sulfur content, major and trace elements of 24 shale samples from fresh outcrop sections in Upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi Formation, Shuanghe Town, Changning County, Sichuan Basin. Moreover, this study analyzed the vertical variation characteristics of major and trace element contents and their relationship with sea-basin paleo-sedimentary environment and explored the major controlling factors for organic matter enrichment in Ordovician—Silurian shale of Sichuan Basin. Research results show that the organic carbon content is higher (2.2%-7.76%) in the reservoir intervals about 20 m above Wufeng Formation to the bottom of Longmaxi Formation, then decreased upwards to stable value of 0.81%-1.83%. Major components of shale include SiO₂ (55.67%), Al₂O₃ (10.13%) and CaO (9.51%). The contents of TiO₂ and SiO₂ are lower at the bottom of profile and then increased upwards, indicating the increased input of terrigenous clastics. The SiO₂ and CaO contents of organic-rich shale are apparently higher than those of organic-poor shale, but the contents of Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ are lower. Meanwhile, redox sensitive elements (Mo, U, V, Ni, Co, Cr) and nutritional elements Ba are significantly enriched in the organic-rich interval. Ni/Co, V/Cr, U/Th and the degree of pyritization(DOP_T) indicate that Wufeng Formation presents large changes in water mass redox conditions, dominated by suboxic and anoxic conditions. The water mass at the bottom of Longmaxi Formation has a higher reducibility than Wufeng Formation, indicating a euxinic environment with certain content of H₂S. However, normal oxygen enrichment environment exists in the middle and upper part. The contents of P and excess Ba

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2012CB214701)资助。

第一作者:李艳芳,女,1989年10月生,2011年获兰州大学学士学位,现为兰州大学博士研究生,主要从事石油天然气地球化学研究。Email:liyf13@lzu.edu.cn

通信作者:张同伟,男,1965年10月生,1986年获西北大学学士学位,1999年获中国科学院兰州地质研究所地球化学专业博士学位,现为兰州大学翠英特聘教授、博士生导师,主要从事石油、天然气地质地球化学及成藏地球化学研究工作。Email:zhangtw@lzu.edu.cn

(Ba_{xs}) in shale demonstrate a higher productivity in the sedimentary stage of Wufeng Formation—Longmaxi Formation, while TOC content has a positive correlation with redox proxies, suggesting that the changes in organic matter content is predominantly controlled by redox environment. The cross plots of Mo/TOC and DOP_T show that redox condition and water retention is the major controlling factor for trace element enrichment in Longmaxi Formation shale and Wufeng Formation, respectively. Organic matter enrichment in Longmaxi Formation is mainly controlled by the degree of seawater anoxic resulting from the rise and fall of sea level. However, anoxic environment in Wufeng Formation caused by water retention leads to favorable preservation of organic matter.

Key words: Sichuan Basin; sedimentary environment; Wufeng Formation—Longmaxi Formation; organic matter enrichment; trace element

引用:李艳芳,邵德勇,吕海刚,张瑜,张小龙,张同伟.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.

Cite:Li Yanfang,Shao Deyong,Lv Haigang,Zhang Yu,Zhang Xiaolong,Zhang Tongwei.A relationship between elemental geochemical characteristics and organic matter enrichment in marine shale of Wufeng Formation—Longmaxi Formation,Sichuan Basin[J].Acta Petrolei Sinica,2015,36(12):1470-1483.

四川盆地是中国页岩气勘探开发的重要基地,有效烃源岩以川东南地区的下古生界海相黑色页岩为主,其中上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组页岩是主要的烃源岩之一^[1-3]。有机质含量决定了页岩的生烃能力、储集空间和吸附能力,对页岩的含气量起着决定性的作用^[4-6]。研究表明有机碳含量与吸附气含量之间具有正相关关系,有机质含量越高,总含气量越大^[4,5]。因此该套页岩中有机质富集控制因素的研究是南方古生界页岩气赋存富集机理和资源潜力评价的基础性问题。

国内外众多学者认为决定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^[7]。目前,这三种因素在烃源岩形成过程中的相对重要性尚存争议,主要可归结为“保存模式”和“生产力模式”。前者强调由于盆地蔽塞引起的水体缺氧有利于有机质的保存^[8],后者强调高有机质的形成得益于较高的初始生产力通过消耗水体中的氧气而形成有利于有机质保存的缺氧环境^[9,10]。古沉积环境在一定程度上决定了盆地的初始生产力和氧化还原条件,沉积地球化学则记录了古环境的特征及演化信息^[11,12]。

页岩中主、微量元素特征已经被有效地用于古沉积环境重建^[12-15]。其中 V、Co、Cr、Ni、Mo 和 U 等氧化还原敏感元素常被用来判识水体的氧化还原条件^[14,16],这是由于这些元素在还原环境中不可溶而易于进入沉积物,从而造成在厌氧环境中中强烈富集而在富氧环境中亏损^[14,17]。P、Ba 和 Cu 等生物营养元素与生产力变化之间存在强烈的正相关关系,因此常被用来评估海盆中的古生产力^[8,14,17]。近几年通过对现代和古代海相盆地的研究,Algeo^[18]提出了用沉积物中 Mo/TOC 比值与氧化还原指标 DOP 的图解来判识在特定的古海洋环境中控制微量元素富集的主导因素。

五峰组—龙马溪组页岩在上扬子地区广泛发育,具有沉积相有利、厚度大、有机碳含量高、成熟度高、孔隙微裂缝发育、脆性矿物含量高和含气量高等特点,是页岩气的重要有利勘探层系^[19-21]。众多学者对龙马溪组和五峰组优质海相烃源岩发育的控制因素进行了研究^[3,10,12,22]。梁狄刚^[23]提出上奥陶统一下志留统优质烃源岩的形成受板内活动、三大古隆起、两大转换期(被动大陆边缘向前陆盆地的转换期和冰期向间冰期的转换期)和沉积-生物相等 4 个因素的控制,形成模式可概括为深水陆棚—底栖藻栖模式。张春明^[4]通过对沉积环境的研究认识到:龙马溪组底部缺氧的滞留环境和缓慢的沉积速率是龙马溪组优质烃源岩发育的主要控制因素;V/V + Ni 等地球化学数据指示,龙马溪组页岩形成与厌氧环境有关,且具有较高的生物生产力^[3,12];张宝民^[10]认为上扬子地区龙马溪组高有机质页岩的形成机理为湿润气候-静海模式。李双建^[12]提出五峰组优质烃源岩的形成是由于扬子地区上升的洋流提高了生产力,而龙马溪组是由于志留纪初期海平面的快速上升造成的缺氧环境使有机质得以保存^[12]。严德天^[22]指出扬子地区上奥陶统一下志留统烃源岩的形成与生烃母质生物的高生产力和高埋藏率、冰期—冰后期之交的气温快速转暖、海平面快速上升以及黏土矿物在有机质富集保存过程中的赋存驻留作用等密切相关。

本研究采用系统的元素地球化学分析,包括常量和微量元素,并结合 TOC 和硫含量的变化,分析了四川盆地五峰组—龙马溪组页岩微量元素比值在剖面垂向上的变化特征及其与古沉积环境的关系,进而结合构造条件、古气候和古沉积相等对控制四川盆地奥陶纪—志留纪页岩有机质富集的因素进行了探讨,以期页岩中有机质的富集机制和优质烃源岩评价提供基础理论依据。

1 区域地质背景

中奥陶世后,由于扬子板块与华夏陆块的汇聚作用,扬子板块结束了被动大陆边缘的发育史,进入前陆盆地的构造演化阶段^[24,25]。四川盆地位于上扬子地台西部,为扬子前陆盆地之隆后盆地的一部分。晚奥陶世一早志留世,伴随着华夏板块向扬子板块挤压作用的增强,扬子周缘的古陆开始上升,形成众多隆起,特别是雪峰隆起、黔中隆起和川中隆起出露在海平面之上,使中奥陶世具有广泛特征的海域演变为局限海域,形成了大面积低能、欠补偿、缺氧的沉积环境(图1)^[26,27]。

研究区长宁县双河镇露头剖面位于四川盆地东南

缘(图1),从底部向上依次发育上奥陶统洞草沟组、五峰组(O_3w)和下志留统龙马溪组(S_1l)。洞草沟组是一套含钙质粉砂质泥岩和含铁质黏土岩。五峰组由笔石页岩段和暗色泥灰质壳相—混合相沉积“观音桥段”组成,厚度约9m,其中观音桥段厚度约1m。下段(笔石页岩段)主要为黑色硅质页岩,笔石含量丰富;上段(观音桥段)主要为灰黑色泥灰岩,发育腕足类化石 *Hirnantia* 生物群。该剖面龙马溪组厚度大,按岩性特征也分为上、下两段,下段以黑色笔石页岩为主,夹少量粉砂质页岩或薄层粉砂岩,微细层理发育,富含黄铁矿星点、团块或结核,上段为粉砂质页岩和泥质粉砂岩互层,产丰富的笔石。

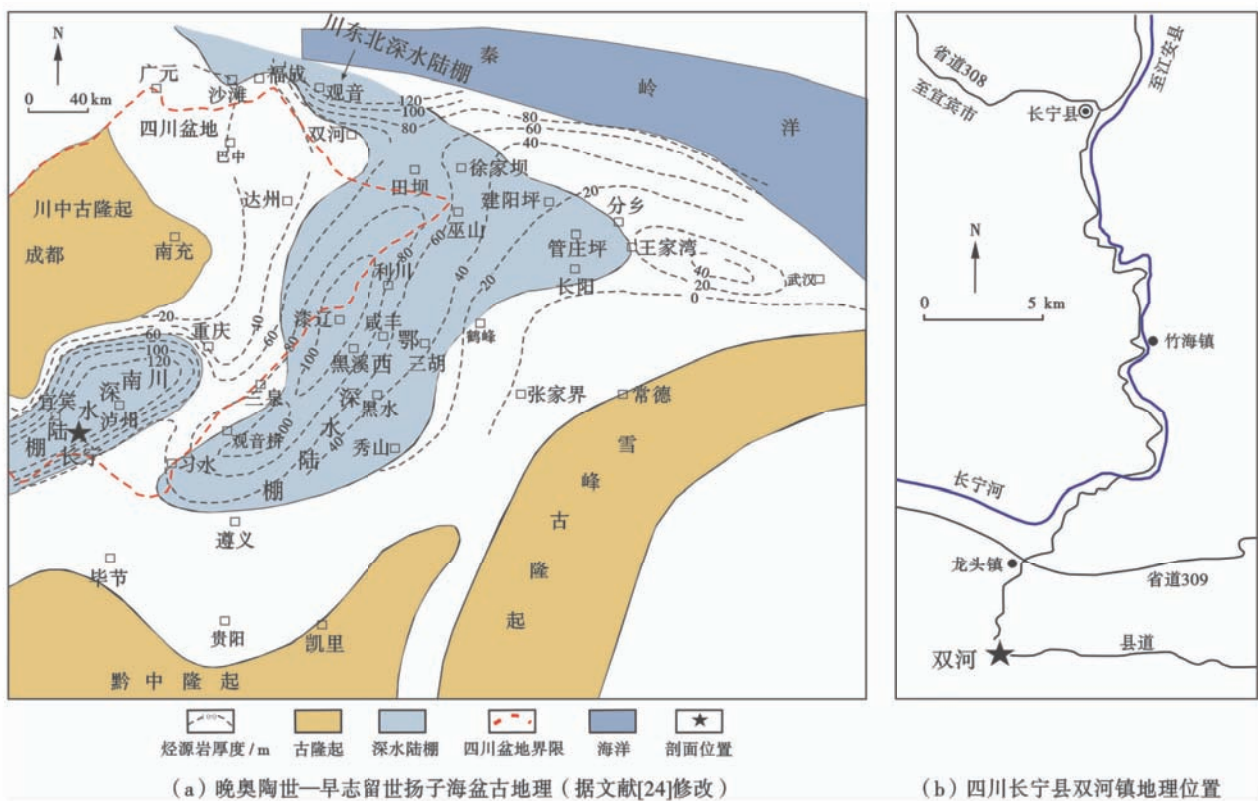


图1 研究区位置及上奥陶统一下志留统沉积相

Fig.1 Location and Upper Ordovician—Lower Silurian sedimentary facies of study area

2 样品采集和分析方法

2.1 样品采集

样品采自四川省宜宾市长宁县双河镇上奥陶统五峰组(O_3w)—下志留统龙马溪组(S_1l)新鲜露头剖面($N 28^{\circ}23'53.3''$, $E 104^{\circ}52'32.4''$)。为研究页岩在较短地层间隔内的地球化学变化特征,在富有机质的层段基本按照1~2m间隔进行密集取样。并根据前期有机质特征和沉积环境的研究结果^[26],选取了具有代表性的样品24个,其中五峰组6个,龙马溪组18个。详细的长宁剖面地质特征和分层见张小龙等^[28]。

2.2 分析方法

经去离子水多次超声波洗净的样品烘干后,用玛瑙研钵人工磨碎至<200目和80目,用于化学分析。80目的样品用于总有机碳(TOC)和总硫含量(TS)分析,在中国科学院兰州地质所用CS-344碳硫分析仪完成。<200目的样品用于主、微量元素分析,在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。主量元素采用碱熔玻璃片法。将样品放入高温炉中920℃煅烧去除有机质。称取约0.5g煅烧后的样品,加入样品质量8倍的 $Li_2B_4O_7$,混合均匀,加入1滴2%LiBr-1% NH_4I 混合助溶剂于

XRF 专用铂金坩埚中,倒入混合样品,1150℃熔融制成玻璃片,在 Rigaku 100e 型波长色散型 X 荧光光谱仪(XRF)上进行测试。微量元素用酸溶法。将烘干恒重的样品粉末放入 700℃ 的高温炉中煅烧 3 小时去除有机质。称取 0.37~0.45 mg 烧失后的样品放入干净的聚四氟乙烯密闭溶样瓶(bomb)中,滴入 HNO₃、HF 和 HClO₄ 溶解样品。溶解稀释后的样品在 PE Elan6000 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)上进行测试分析。

2.3 数据处理

沉积物中的微量元素一般由碎屑成分和自生成分 2 部分组成,然而仅有自生成分才能反映地质历史时期的古沉积环境特征和海水中化学成分的变化^[29]。另外,沉积岩物质成分变化较大,仅根据微量元素高于或低于平均地壳(或页岩)值而认定微量元素富集或亏损则会产生偏差。为了消除陆源成分对自生微量元素的干扰和减少碳酸盐等对沉积物稀释程度不同的影响^[14],常用的方法是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^[14]。为使标准化值易于解释,通常将其与 Wedepohl^[30] 的平均页岩值比较,以富集因子(EF 元素) = (元素/Al)_{样品} / (元素/Al)_{平均页岩} 的形式表示。EF 元素 > 1,表明微量

元素相对平均页岩富集;EF 元素 < 1,则亏损。EFs 可有效地用于快速评估大量样品中金属元素的自生成分。

仅来源于生物作用的 Ba 称为过剩钡(Ba_{XS}),一般用 Ba 的总含量减去陆源碎屑 Ba 的估算含量^[31][本文的计算方法见公式(1)]。

$$Ba_{XS} = Ba_{\text{样品}} - Al_{\text{样品}} (Ba/Al)_{\text{PAAS}} \quad (1)$$

式中:Ba_{样品} 和 Al_{样品} 分别为所测样品中的 Ba 和 Al 的总含量;PAAS 为后太古宙澳大利亚页岩^[32]; (Ba/Al)_{PAAS} 为该页岩中这两元素的比值,为 0.0077。

黄铁矿矿化度 DOP(degree of pyritization)是判断氧化还原环境最常用的指标^[33],为黄铁矿中的铁与总活性铁(黄铁矿中的铁加上盐酸溶解的铁)的比值。由于黄铁矿中的铁与总铁的比值 DOP_T 与 DOP 的值相接近^[34],本研究用 DOP_T 代替 DOP。估算黄铁矿中的铁含量时,假定所有的硫元素以黄铁矿(FeS₂)的形式存在^[16,35],并根据公式(2)计算 DOP_T^[16]。

$$DOP_T = (55.85/64.16) \times S/Fe \quad (2)$$

式中:55.85 和 64.16 是黄铁矿中 Fe 和 S 元素的原子质量;S 为所测的硫含量;Fe 为样品中总 Fe 的含量。

表 1 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩主量元素组成分析结果

Table 1 Analytical results of major elemental components of shale in Wufeng Formation—Longmaxi Formation, Sichuan Basin

样品	层位	TOC/%	主量元素含量/%										
			S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
SH-WF-02	O ₃ w	6.04	0.42	70.77	10.64	1.16	1.70	2.99	1.93	0.32	0.02	0.50	0.09
SH-WF-03	O ₃ w	4.01	0.98	59.48	10.32	6.63	2.22	2.96	3.02	0.43	0.04	0.48	0.13
SH-WF-06	O ₃ w	2.34	1.31	42.31	6.70	18.73	4.70	1.96	4.16	0.28	0.10	0.59	0.23
SH-WF-10	O ₃ w	2.84	0.70	73.70	3.37	8.28	0.93	0.89	1.24	0.25	0.04	0.16	0.05
SH-WF-14	O ₃ w	4.81	1.02	51.89	7.55	21.25	2.78	2.03	3.18	0.70	0.08	0.36	0.13
SH-WF-17	O ₃ w	2.20	2.46	50.80	6.97	9.54	1.74	1.82	1.91	0.83	0.03	0.36	0.13
SH-WF-19	S ₁ l	7.76	0.67	76.52	5.07	1.82	1.29	1.30	1.05	0.36	0.01	0.25	0.12
CN-SH-02	S ₁ l	7.13	0.82	74.29	5.43	2.98	1.44	1.43	1.31	0.37	0.01	0.26	0.13
CN-SH-05	S ₁ l	3.29	0.50	71.29	4.80	6.36	1.00	1.25	1.29	0.33	0.02	0.22	0.07
CN-SH-07	S ₁ l	3.04	1.26	52.46	4.74	16.23	1.76	1.29	3.03	0.53	0.04	0.21	0.10
CN-SH-09	S ₁ l	3.38	1.01	55.72	5.21	14.93	1.40	1.42	2.01	0.38	0.03	0.24	0.08
CN-SH-11	S ₁ l	3.42	0.89	53.84	5.07	15.08	1.46	1.39	3.28	0.33	0.03	0.23	0.08
CN-SH-13	S ₁ l	3.35	1.21	55.96	5.04	12.71	4.20	1.36	3.18	0.43	0.04	0.24	0.07
CN-SH-19	S ₁ l	1.67	0.87	54.65	16.57	4.43	5.91	4.31	3.21	0.74	0.03	0.66	0.10
CN-SH-22	S ₁ l	1.40	0.94	53.86	15.88	5.46	5.73	4.10	3.48	0.71	0.04	0.64	0.10
CN-SH-27	S ₁ l	1.80	1.09	54.49	16.53	4.70	5.49	4.30	3.33	0.66	0.03	0.64	0.10
CN-SH-30	S ₁ l	1.71	1.41	54.93	17.36	3.49	5.83	4.55	3.23	0.85	0.03	0.67	0.10
CN-SH-32	S ₁ l	1.31	1.22	52.58	15.04	7.01	4.93	3.95	3.39	0.76	0.04	0.61	0.10
CN-SH-35	S ₁ l	1.17	1.08	45.03	12.95	11.52	5.06	3.56	4.48	0.53	0.08	0.51	0.09
CN-SH-40	S ₁ l	1.43	1.08	43.01	12.68	11.80	5.27	3.42	5.14	0.47	0.10	0.49	0.09
CN-SH-42	S ₁ l	1.17	1.04	52.81	16.97	5.03	5.46	4.58	3.80	0.62	0.03	0.64	0.09
CN-SH-51	S ₁ l	1.34	0.95	51.31	15.81	7.05	4.80	4.30	3.37	0.62	0.03	0.61	0.09
CN-SH-58	S ₁ l	1.06	0.57	43.00	11.73	14.98	3.85	3.34	4.05	0.57	0.06	0.48	0.10
CN-SH-59	S ₁ l	1.02	0.63	41.31	10.71	17.18	3.53	2.95	3.84	0.62	0.07	0.45	0.10

表2 四川盆地五峰组—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 of shale in Wufeng Formation—Longmaxi Formation, Sichuan Basin

样品	测试结果/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$									计算结果				
	V	Cr	Co	Ni	Th	U	Mo	Sc	Ba	V/Cr	Ni/Co	U/Th	DOP _T	Baxs/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
SH-WF-02	409.40	98.95	6.55	89.36	14.91	11.60	9.54	10.22	987.20	4.14	13.64	0.78	0.31	553.64
SH-WF-03	165.00	93.28	8.38	86.10	13.99	8.61	5.87	8.73	879.30	1.77	10.28	0.62	0.55	458.63
SH-WF-06	135.80	48.12	16.19	115.60	12.07	13.89	36.14	6.64	789.10	2.82	7.14	1.15	0.35	515.86
SH-WF-10	92.70	32.08	5.30	48.42	4.89	3.27	7.82	3.29	567.10	2.89	9.14	0.67	0.95	429.73
SH-WF-14	360.10	69.74	9.93	140.30	12.14	9.41	29.56	9.65	850.30	5.16	14.13	0.77	0.46	542.71
SH-WF-17	75.59	35.31	8.25	64.58	11.71	4.83	1.68	7.67	744.40	2.14	7.83	0.41	1.77	460.36
SH-WF-19	487.10	50.14	8.17	178.40	7.74	36.38	83.73	5.05	903.10	9.71	21.83	4.70	0.65	696.49
CN-SH-02	563.80	57.76	8.36	171.40	8.75	36.43	124.30	6.00	835.40	9.76	20.50	4.17	0.71	614.15
CN-SH-05	319.90	35.77	6.36	113.40	7.05	14.28	55.32	4.85	789.50	8.94	17.83	2.03	0.62	593.89
CN-SH-07	175.90	33.35	6.15	88.18	8.12	14.21	42.26	5.18	736.80	5.27	14.35	1.75	0.89	543.77
CN-SH-09	182.30	38.80	7.79	107.50	8.35	13.09	55.48	5.73	769.00	4.70	13.79	1.57	0.90	556.71
CN-SH-11	182.50	36.32	6.42	85.52	8.31	14.17	48.12	5.70	802.20	5.02	13.33	1.71	0.76	595.66
CN-SH-13	130.10	31.58	6.72	79.94	8.02	12.24	52.78	5.55	771.80	4.12	11.89	1.53	0.36	566.28
CN-SH-19	135.90	90.15	18.55	63.27	19.20	6.30	11.26	17.25	1468.00	1.51	3.41	0.33	0.18	792.44
CN-SH-22	126.00	88.11	16.93	54.03	20.07	5.81	7.59	17.51	1291.80	1.43	3.19	0.29	0.21	644.32
CN-SH-27	124.30	92.29	16.36	57.38	20.91	9.97	10.69	17.38	1463.40	1.35	3.51	0.48	0.25	789.48
CN-SH-30	122.10	94.96	17.44	48.79	19.50	7.92	11.21	17.98	1958.50	1.29	2.80	0.41	0.30	1250.77
CN-SH-32	104.10	53.61	11.71	46.15	17.00	5.86	7.43	13.28	1527.90	1.94	3.94	0.34	0.31	914.60
CN-SH-35	118.50	67.60	15.38	57.15	17.34	8.57	8.94	15.33	1740.40	1.75	3.72	0.49	0.27	1212.70
CN-SH-40	101.40	60.42	12.64	46.84	14.56	6.74	6.87	12.40	1558.70	1.68	3.71	0.46	0.26	1041.80
CN-SH-42	136.60	101.50	15.08	51.45	21.60	6.94	6.71	17.84	2125.20	1.35	3.41	0.32	0.24	1433.55
CN-SH-51	117.30	80.68	11.78	47.12	15.58	7.13	7.35	13.58	1627.50	1.45	4.00	0.46	0.25	983.04
CN-SH-58	103.40	65.10	11.90	47.54	14.57	5.69	6.99	10.19	1599.50	1.59	3.99	0.39	0.19	1121.20
CN-SH-59	104.60	61.17	12.72	44.12	17.02	7.13	7.34	12.62	1617.50	1.71	3.47	0.42	0.22	1181.09

3 实验结果

五峰组—龙马溪组页岩有机碳、硫含量和主量元素测试结果见表1,微量元素测试结果见表2。

3.1 有机碳、硫含量

在五峰组和龙马溪组底部共20 m范围内的层段有机碳含量较高,达2.2%~7.76%,平均为4.12%。剖面向上残余有机质含量变低,为0.81%~1.83%,普遍小于2%,并基本保持稳定。硫含量在0.42%~2.46%,平均为1.01%。从五峰组底部到龙马溪组顶部,硫含量表现为底部20 m较高且稳定,中部10 m不连续增高,上部逐渐降低并趋于稳定(图2)。当TOC<2%时,有机碳含量与硫含量之间存在明显的正相关关系;而TOC>2%时,有机碳含量与硫含量之间没有明显的相关关系^[29]。

3.2 主量元素特征

五峰组—龙马溪组页岩的主要成分为SiO₂、Al₂O₃和CaO,3种成分的总含量高达67%至85%。其中,SiO₂含量最高,为41.32%~76.52%,平均为55.67%;Al₂O₃含量次之,为3.37%~17.36%,平均为10.13%;CaO的含量最低,为1.16%~21.25%,平均为9.51%。除这3种主要成分之外,五峰组—龙马

溪组页岩中含有少量的Fe₂O₃(0.93%~5.91%,平均为3.44%)、TiO₂(0.16%~0.67%,平均为0.44%)和P₂O₅(0.05%~0.23%,平均为0.10%)。从图2可知,主量元素含量在五峰组和龙马溪组底部富有机质层段和龙马溪组中上部贫有机质层段存在重大差异。在富有机质层段,SiO₂和CaO含量较高,分别为42.32%~76.52%(平均为60.70%)和1.16%~21.25%(平均为10.44%),而Al₂O₃、Fe₂O₃和TiO₂含量较低,分别为3.37%~10.64%(平均为6.22%)、0.93%~4.70%(平均为2.05%)和0.16%~0.59%(平均为0.31%)。相反,在贫有机质层段,SiO₂和CaO含量较低,分别为41.31%~54.93%(平均为49.72%)和3.49%~17.18%(平均为8.72%),而Al₂O₃、Fe₂O₃和TiO₂含量较高,分别为10.71%~17.36%(平均为14.64%)、3.53%~5.91%(平均为5.08%)和0.45%~0.67%(平均为0.58%)。P₂O₅含量在富有机质层段和贫有机质层段相差不大,基本保持稳定。

主量元素SiO₂、Al₂O₃和CaO的含量,基本可以与石英或富含SiO₂的脆性矿物、黏土矿物和碳酸盐3种矿物组分相对应^[36]。在五峰组和龙马溪组底部的富有机质层段中石英含量高。研究表明海相页岩

中生物来源的石英与 TOC 之间存在较强的正相关关系,而陆源输入的石英与 TOC 之间存在负相关关系^[37,38]。因此推测五峰组—龙马溪组页岩中石英与 TOC 之间的正相关关系可能是由于在五峰组和龙马溪组底部 TOC 高的地方,生物活动比较强烈导致生物硅含量增加。在该层段,碳酸盐矿物含量也较高,而黏土矿物含量低。相反,在龙马溪组中上部贫有

机质层段,石英含量降低,碳酸盐矿物也降低,而黏土矿物含量增大,这表明在富有机质层段,脆性矿物含量高,有利于压裂改造。 Al_2O_3 和 TiO_2 在五峰组和龙马溪组底部较低,而在龙马溪组中上部含量较高,两者共同反映剖面向上陆源碎屑物质输入增多,这与剖面上观察到的自下而上页岩颗粒粒度变粗相一致^[3]。

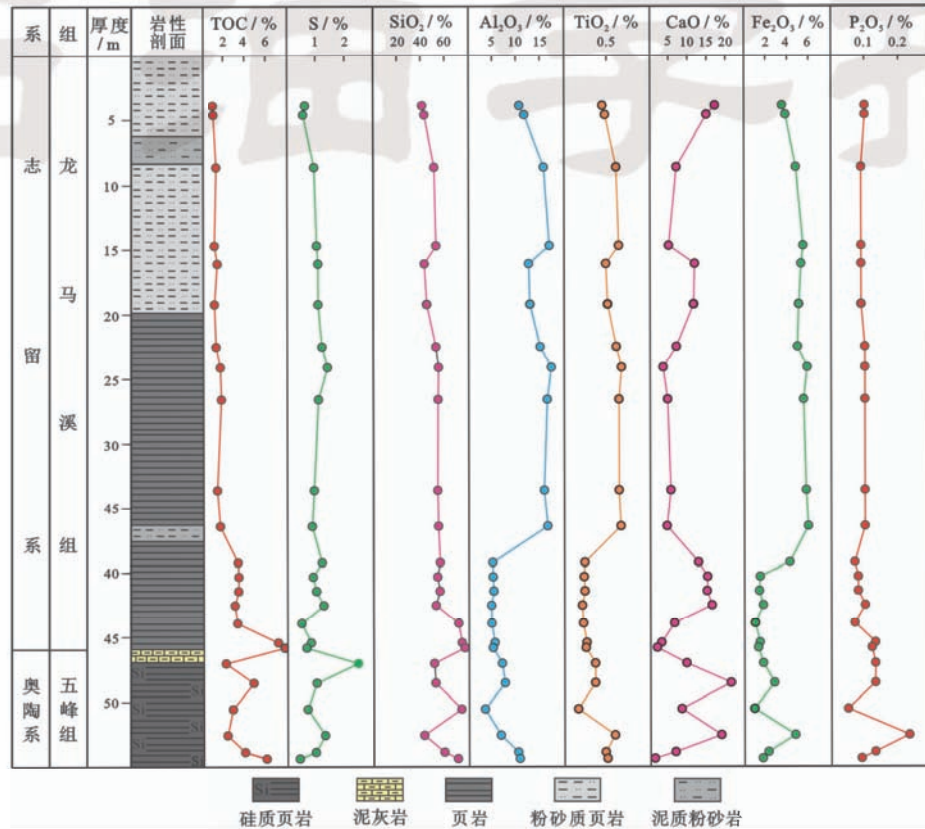


图 2 五峰组—龙马溪组页岩有机碳、硫和主量元素在剖面上的变化特征

Fig. 2 Variation characteristics of TOC, S and major elements of shale in Wufeng Formation—Longmaxi Formation on section

3.3 微量元素特征

长宁剖面页岩与 Wedepohl^[30]的平均页岩微量元素 Al 标准化值相比, U、Mo、Ba、P、Sc 和 Th 在整个剖面上都富集, V、Ni、Co 和 Cr 在五峰组和龙马溪组底部富集,而在龙马溪组中上部亏损(图 3)。富有机质层段和贫有机质层段的微量元素含量仍然存在差异。在富有机质层段, Mo、U、V、Ni、Co、Cr 和 Ba 富集程度较高,这种富集在龙马溪组底部尤为明显。而在贫有机质层段, Mo、U、V、Ni、Co、Cr 和 Ba 含量突然降低,其中 V、Ni、Co 和 Cr 含量与平均页岩相比表现出亏损, Mo 和 U 含量接近于平均页岩中的含量, Ba 含量依旧远高于平均页岩。碎屑成因的 Sc 和 Th 含量在富有机质层段和贫有机质层段差别不大,且明显高于平均页岩。从微量元素与 TOC 的关系可知,除 Sc/Al 外,其余元素 Al 标准化值随着剖面向上,比值都减

少,与 TOC 的变化趋势相似,其中氧化还原敏感元素 Mo/Al、U/Al、V/Al 和 Ni/Al 与 TOC 变化趋势完全一致,存在强烈的正相关关系,可以推测控制微量元素富集和 TOC 富集的因素或许相同。

图 4 为一些微量元素比值的变化趋势。Ni/Co、V/Cr 和 U/Th 的变化趋势与 TOC 的变化趋势完全一致,表现为五峰组向上出现先减小后增大又减小的趋势,紧接着在龙马溪组底部出现最大值,之后在中上部比值降低并保持稳定。但 DOP_T 的变化趋势与此略微不同,在五峰组与 Ni/Co、V/Cr 和 U/Th 存在相反的变化趋势,这说明仅用一个指标判别水体氧化还原条件并不可靠,应结合多个指标进行综合判识^[16]。P 含量在五峰组变化较大,在龙马溪组基本保持稳定。 Ba_{XS} 含量随着剖面向上表现出逐步增大的趋势。P 和 Ba_{XS} 的变化趋势都与 TOC 不存在对应关系。

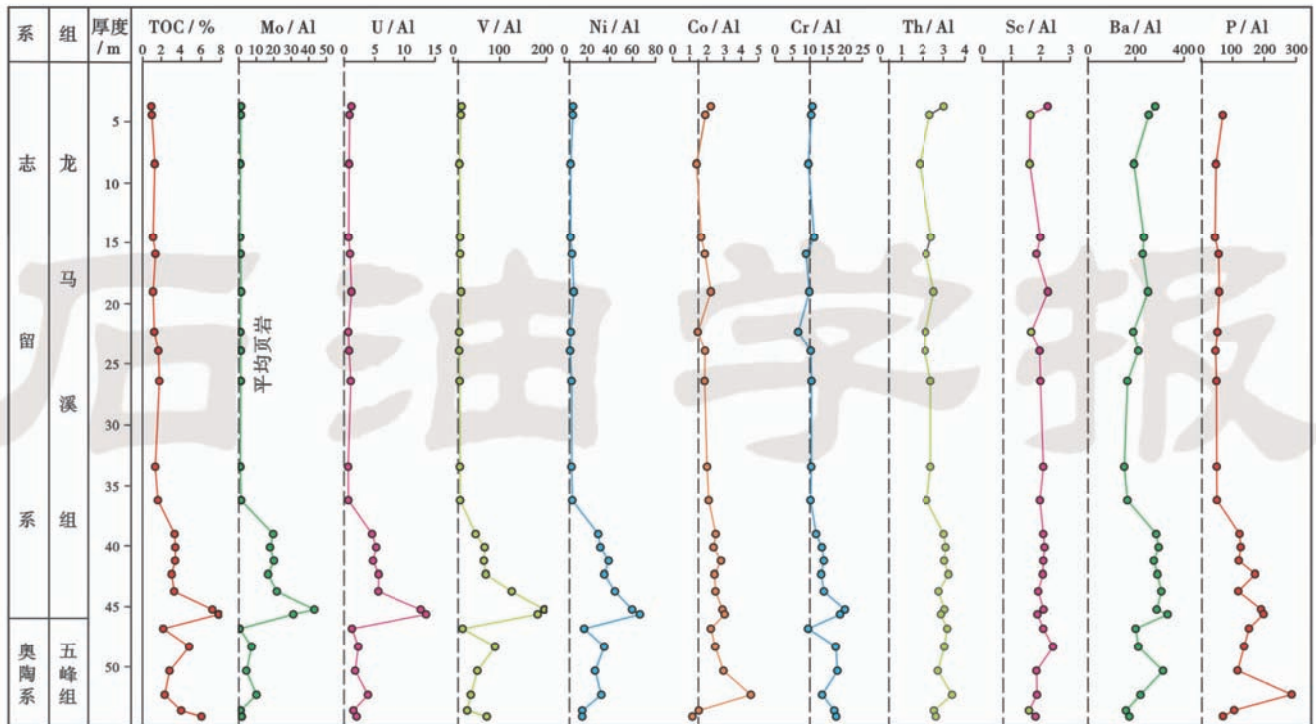


图3 五峰组—龙马溪组微量元素 Al 标准化值 ($\times 10^{-4}$) 随剖面垂向上分布 (虚线为平均页岩微量元素 Al 标准化值)

Fig. 3 Vertical distributions of Al-normalized trace elements ($\times 10^{-4}$) of Wufeng Formation—Longmaxi Formation shale (the dashed line is the Al-normalized value of average shale)

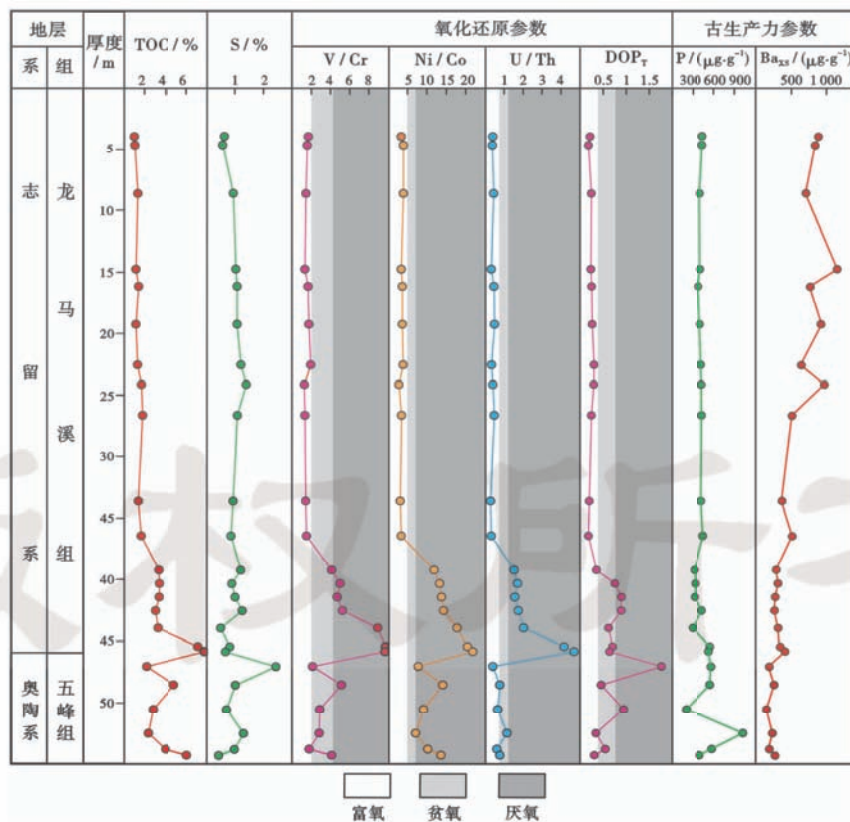


图4 五峰组—龙马溪组页岩微量元素在剖面上的变化特征

Fig. 4 Variation characteristics of trace elements of shale in Wufeng Formation—Longmaxi Formation on section

4 讨 论

4.1 古氧化还原条件

古氧相是判别水体中溶解氧含量的重要指标(单位为 mL/L),一般分为常氧(Oxic, 氧气浓度 > 2 mL/L)、贫氧(Dysoxic, 氧气浓度为 0.2~2.0 mL/L)、厌氧非硫化相(Suboxic, 氧气浓度为 0~0.2 mL/L)和厌氧硫化相(硫化静海相)(Anoxic, 氧气浓度为 0 mL/L)^[39,40]。研究古氧化还原条件最常用的指标是 DOP。Raiswell 等^[33]定义了 3 种沉积环境下的 DOP 特征:(1)在含氧的环境中(正常海水), $DOP < 0.42$; (2)在没有氧气存在和有 H₂S 出现的厌氧水体中, $DOP > 0.75$; (3)在无 H₂S 的厌氧环境中, $0.42 < DOP < 0.75$ 。

Ni/Co、V/Cr 和 U/Th 等微量元素指标也被广泛用于古氧化还原条件判别^[41,42], 其判别参数见表 3。Jones and Manning^[42]提出 Ni/Co 比值大于 7.00 为厌氧环境, 5.00~7.00 为贫氧环境, 小于 5.00 为富氧环境。V/Cr 比值 > 4.25 为厌氧或静海相环境, 2.00~

表 3 氧化还原环境的元素判别参数

Table 3 Element discrimination parameters in redox condition

沉积环境 判别参数	缺氧环境		富氧环境
	厌氧	贫氧	
DOP _T	无 H ₂ S 时, 0.42~0.75 含 H ₂ S 时 > 0.75		< 0.42
V/Cr	> 4.25	2.0~4.25	< 2.00
Ni/Co	> 7.00	5.00~7.00	< 5.00
U/Th	> 1.25	0.75~1.25	< 0.75

4.25 为贫氧环境, 小于 2.00 为富氧环境。U/Th 比值较高时, 海水的还原性更强, 大于 1.25 为厌氧环境, 0.75~1.25 为贫氧环境, U/Th 比值小于 0.75 为富氧环境。

由表 4 可知, 五峰组样品 DOP_T 值为 0.31~1.77, 平均为 0.73, 指示水体氧化还原条件变化较大, 整体上以不含 H₂S 的厌氧环境为主, 但富氧环境和含 H₂S 的厌氧环境也偶尔存在。龙马溪组底部 DOP_T 值为 0.36~0.90, 平均为 0.76, 指示以含 H₂S 的厌氧环境为主。龙马溪组中上部 DOP_T 值都小于 0.42, 指示为富氧环境。从 V/Cr 比值来看, 五峰组样品为 1.77~5.16, 平均为 3.15, 指示以贫氧环境为主, 但变化较大, 偶尔有富氧环境和厌氧环境存在。V/Cr 比值在龙马溪组底部增大, 为 4.12~9.76, 平均为 6.79, 指示为含 H₂S 的静海相环境; 在龙马溪组中上部均小于 2, 指示为正常的富氧环境。Ni/Co 比值在五峰组和龙马溪组底部均大于 5.0, 指示为厌氧环境, 而在龙马溪组中上部均小于 5.0, 属于富氧环境。U/Th 比值在五峰组为 0.41~1.15, 指示为贫氧环境; 龙马溪组底部为 1.53~4.70, 为厌氧环境; 在龙马溪组中上部均小于 0.75, 代表了富氧环境。

综上所述, 四川盆地五峰组在沉积历史时期氧化还原条件变化较大, 以贫氧—厌氧环境为主。龙马溪组底部水体还原程度比五峰组高, 为含有一定量 H₂S 的静海相环境, 之后在龙马溪组中上部氧化还原环境处于一个稳定状态, 即富氧环境。

表 4 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩氧化还原判别结果

Table 4 Discrimination results of redox environment of shale in Wufeng Formation—Longmaxi Formation, Sichuan Basin

层位	DOP _T		V/Cr		Ni/Co		U/Th	
	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值	范围值	平均值
五峰组	0.31~1.77	0.73	1.77~5.16	3.15	7.14~14.13	10.36	0.41~1.15	0.73
龙马溪组底部	0.36~0.90	0.76	4.12~9.76	6.79	11.89~21.83	16.22	1.53~4.70	2.12
龙马溪组中上部	0.18~0.31	0.22	1.29~1.94	1.55	2.8~4.0	3.56	0.62~0.77	0.40

4.2 古生产力

影响有机质富集的生物因素包括表层水的生物生产力和微生物对有机质的生物化学降解作用^[9,10]。初始生产力的变化对有机质的富集起着关键性的作用^[43]。Ba 是目前运用最为广泛的古海洋生产力指标之一^[44]。腐烂的有机质表面存在高浓度、由 H₂S 氧化(reoxidized)而成的 SO₄²⁻ 离子, 与海水中的 Ba²⁺ 会发生沉淀, 故高生产力的地区重晶石(BaSO₄)的含量一般也较高^[31]。通常认为, Ba_{Xs} 含量在 1 000~5 000 μg/g 时, 沉积环境中具有高的生产力^[29]。

长宁剖面五峰组页岩 Ba_{Xs} 含量在 429.70~553.60 μg/g, 平均为 493.5 μg/g; 龙马溪组底部 Ba_{Xs} 含量为

543.80~696.50 μg/g, 平均为 595.30 μg/g; 龙马溪组中上部 Ba_{Xs} 含量最高, 介于 792.40~1 433.60 μg/g, 平均为 1 033.20 μg/g。在垂向上, 生物钡含量的变化表现为五峰组小于龙马溪组底部, TOC > 2% 的龙马溪组底部小于 TOC < 2% 的龙马溪组中上部。严得天^[45]等曾对扬子地区王家湾剖面上奥陶统一志留统页岩的生物钡特征进行研究。王家湾剖面五峰组—龙马溪组页岩生物钡的含量略大于长宁剖面, 但在垂向上也表现为五峰组黑色页岩小于龙马溪组。

五峰组和龙马溪组底部的 Ba_{Xs} 平均含量较低, 但不能因此判定沉积时期古生产力较低, 这是由于在贫氧—厌氧环境下, BaSO₄ 中的硫酸根离子可能会被硫

化细菌还原,使 BaSO_4 大量溶解而损失一部分生物 Ba^[46],造成形成于贫氧—厌氧环境的五峰组和龙马溪组底部页岩中出现了较低的生物钡含量。因此,只有形成于正常富氧环境的龙马溪组中上部页岩中的过剩钡才能真正揭示沉积时期的古生产力,1 033.2 $\mu\text{g/g}$ 的平均过剩钡含量表明五峰组和龙马溪组沉积时期具有高生产力。

另一个能指示古生产力的地球化学指标是 P 元素^[31]。它是生物生息繁衍的必须营养元素,参与生物的大部分新陈代谢活动,海水中磷的分布明显受生物作用控制。生物死亡后遗体中所含的磷元素随生物体一起沉积,并主要以有机 P 的形式转移到沉积物中,随后大多数的 P 通过有机质的再矿化作用从沉积物中释放。沉积物中长期的 P 保留需要吸附到 Fe 氧化物表面和随后自生 P 矿物的沉淀^[31,47]。P 作为古生产力指标时,会受到海水氧化还原条件和 Fe 化合物对 P 吸附能力的影响^[47]。还原环境会促进 P 从有机质中释放出来^[48],造成在水体环境相对还原的地区,在高生产力条件下,沉积物中 P 含量不一定出现高值^[29],氧化环境则有利于 P 在沉积物中的保留。另外,较低的 Fe 浓度(由于碎屑输入量少)会限制有机 P 在沉积物中的保存^[31]。

P 含量在五峰组变化较大,为 207.22~1 020.69 $\mu\text{g/g}$,平均为 551.27 $\mu\text{g/g}$ 。龙马溪组底部 P 含量略小于五峰组,在 326.70~548.18 $\mu\text{g/g}$,平均为 401.18 $\mu\text{g/g}$;龙马溪组中上部 P 含量介于 377.39~448.85 $\mu\text{g/g}$,平均为 417.46 $\mu\text{g/g}$ 。五峰组和龙马溪组底部贫氧—厌氧的环境或许使一部分 P 元素从有机质中释放出来,导致五峰组和龙马溪组底部高有机碳层段中 P 含量并没有明显高于龙马溪组中上部的低有机碳层段,且在水体还原性最强的龙马溪组底部表现出最低值,表明在富有机质页岩中存在 P 元素的溶解。

4.3 TOC 与古生产力和氧化还原条件的关系

高生产力和缺氧的保存条件是海相烃源岩中 TOC 富集的 2 个最重要因素^[43]。为了判定是生产力还是氧化还原条件控制了五峰组—龙马溪组页岩中 TOC 的富集,本文讨论了 TOC 与生产力参数和古氧化还原指标之间的关系。

从图 5 可以看出,五峰组—龙马溪组页岩中 TOC 与 V/Cr、Ni/Co 和 U/Th 之间存在强烈的正相关关系(相关系数 R^2 分别为 0.68、0.82、0.67)。王淑芳等^[49]对四川盆地南部宁 203 井龙马溪组页岩沉积环境的研究表明有机碳含量与 V/Cr 和 Ni/Co 之间也呈明显的正相关关系。DOP_T 与 TOC 的相关性与其他氧化还原指标不同,在龙马溪组呈弱正相关关系,在五峰组呈

负相关关系,这可能是由于黄铁矿的形成与 TOC、S 和 Fe 三者之间复杂的关系造成的,在本文不做详细解释。但除了 DOP_T 这一氧化还原指标外,其余氧化还原指标都与 TOC 呈强烈的正相关关系。另外,TOC 与氧化还原指标 V/Cr、Ni/Co 和 U/Th 随深度变化趋势一致(图 4)。Ba_{XS} 指示在龙马溪组中上部低有机质层段仍具有高生产力,而在五峰组和龙马溪组底部富有机质层段含量相对较低,表明在富有机质页岩中存在营养元素的溶解,这可能是造成 TOC 与古生产力指标 P 和 Ba_{XS} 之间呈弱或无直接相关性的原因(图 5)。因此,笔者认为无论是 TOC>2% 还是 TOC<2% 的五峰组—龙马溪组页岩都形成于高古生产力背景下,但 TOC 的变化主要受控于氧化还原条件,即四川盆地五峰组—龙马溪组页岩中有机质的富集属于“保存模式”。

4.4 页岩微量元素富集的主导因素

在海洋体系中,微量元素的富集一般由氧化还原条件和海盆地地貌条件(hydrographic)(主要指滞留程度)控制^[17]。通常而言,在含氧和低氧环境中氧化还原条件占主导地位,而在厌氧环境中盆地滞留更加重要。通过对现代和古代海盆的观察,Algeo^[18]提出了用 Mo/TOC 与 DOP_T 图解来判断古海洋体系中是氧化还原条件还是盆地滞留在微量元素富集过程中起了主导作用。Mo/TOC 代表了海水中的 Mo 浓度^[18],DOP_T 代表氧化还原条件。如果 DOP_T 发生变化,但 Mo/TOC 比值保持不变,即水中的 Mo 浓度变化与 DOP_T 没有关系,这是盆地滞留程度控制了微量元素富集的特征,以黑海最为典型;如果 Mo/TOC 发生变化,但与 DOP_T 没有明显的相关关系,则是由于海水中 Mo 浓度发生缓慢变化的结果,以 Cariaco Basin 为例;如果 Mo/TOC 与 DOP_T 的变化呈强烈的正相关关系,这是氧化还原条件控制微量元素富集的特征,以东太平洋为代表。

龙马溪组形成于富氧环境的页岩样品(TOC<2%),Mo/TOC 比值较低,即海水中的 Mo 浓度较低,这是由于氧化的环境不利于 Mo 元素沉淀而造成的。随着 DOP_T 从富氧环境变化到厌氧环境时,DOP_T 和 Mo/TOC 呈正相关关系,表明氧化还原环境控制了当时微量元素的富集,而盆地滞留对其影响不大(图 6)。而形成于厌氧环境的样品(TOC>2%),Mo/TOC 比值较高,即海水的 Mo 浓度较高,但随着 DOP_T 的增大,Mo/TOC 基本保持恒定,这表明海盆滞留程度影响了海水的 Mo 浓度。

五峰组样品 Mo/TOC 与 DOP_T 图解与龙马溪组的变化趋势截然不同。五峰组页岩除一个样品表现出

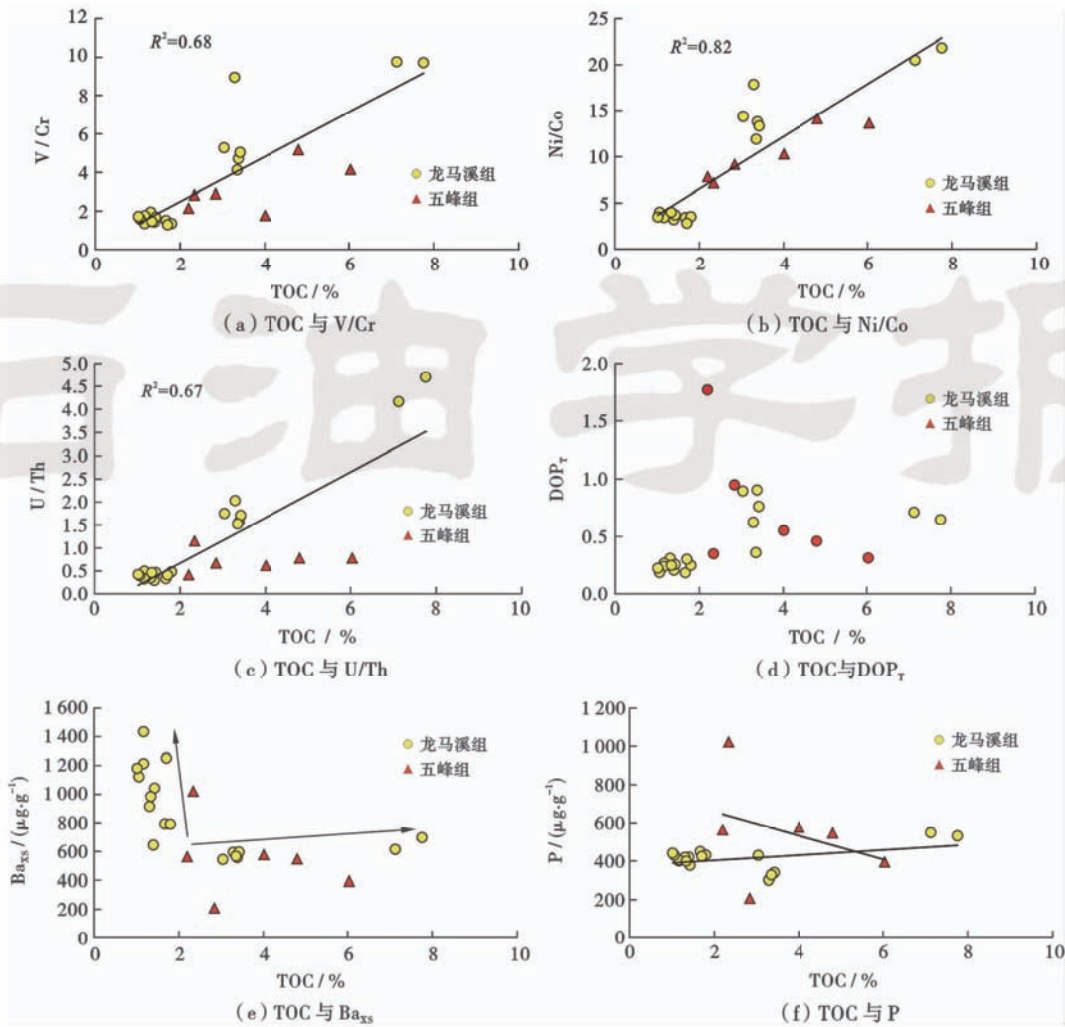


图 5 TOC 与古生产力和氧化还原条件的关系

Fig. 5 Relationship between TOC, paleo-productivity and redox condition

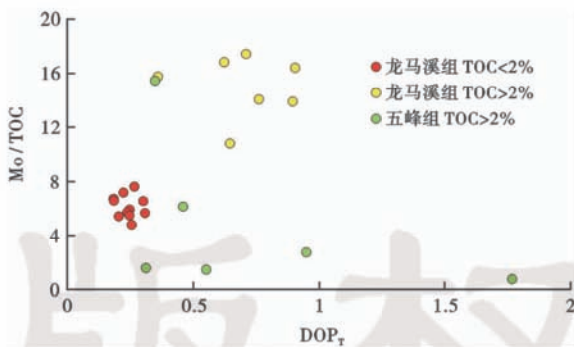


图 6 五峰组—龙马溪组页岩 Mo/TOC 与 DOP_T 的关系

Fig. 6 Relationship between Mo/TOC and DOP_T of shale in Wufeng Formation—Longmaxi Formation

较高的 Mo/TOC 比值以外,其余样品尽管 DOP_T 表现出较大范围的变化,从富氧环境变化到厌氧环境,但 Mo/TOC 基本保持恒定,这说明五峰组沉积时期水体滞留相对于氧化还原条件占主导地位,控制了微量元素的富集^[50]。

综上所述,龙马溪组沉积时期从常氧环境变化到

厌氧环境时,氧化还原条件对微量元素的控制占了主导地位,仅在底部的厌氧环境中,盆地滞留影响了海水的 Mo 浓度。五峰组沉积时期氧化还原条件对微量元素的富集基本没有影响,而水体滞留占了主导地位。

4.5 页岩有机质富集的控制因素

长期以来学者们习惯于忽略奥陶纪—志留纪之交的海平面升降以及曾经发生的构造隆升等造成的地层缺失等,把五峰组和龙马溪组视为“同一套”黑色—暗色岩系来对待,进而比较笼统地将其成因全部归之于志留纪初期全球海平面迅速上升导致的缺氧事件^[27]。近几年,众多学者通过研究龙马溪组和五峰组沉积时期扬子海的古地理和古海洋条件,提出控制五峰组烃源岩与龙马溪组烃源岩发育的主要因素不同^[12,27]。笔者通过微量元素对古环境的恢复,从地球化学角度证实了五峰组和龙马溪组页岩有机质富集的控制因素存在重大差异。

晚奥陶世,川中、黔中和江南雪峰三大古隆起的活动,导致前陆拗陷带分布在“三隆夹一坳”之中(图 1),

扬子海域为古隆起所包围的半局限—局限浅海环境。同时,北边秦岭洋的向南侵入,使扬子海域形成了 4 个海湾体系^[23]。研究区长宁剖面位于 4 个海湾体系中的川南深水陆棚。由于海湾体系靠陆,营养丰富,使得五峰组—龙马溪组沉积时期具有高的古生产力^[23]。这与生产力参数 Ba_{XS} 所揭示的高生产力结果相一致。但有机碳含量与反映古生产力的参数(P 和 Ba_{XS})呈弱或无直接相关性,而与氧化还原环境指标(V/Cr、Ni/Co 和 U/Th)呈正相关,说明尽管五峰组—龙马溪组沉积时期具有高生产力背景,但页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原环境。

在龙马溪组中上部, Ba_{XS} 指示四川盆地具有高的古生产力,但水体却处于富氧状态,说明高的古生产力只是提供了充足的原始有机质,但并不是形成五峰组和龙马溪组厌氧环境的主要因素。判定造成五峰组和龙马溪组沉积时期底部水体缺氧环境的原因,是解决有机质富集控制因素的关键问题。

五峰组沉积时期,冈瓦纳大陆冰川的形成导致全球海平面大幅度下降^[22],同时因构造挤压,扬子海盆开始收缩^[20,26],局部上升形成众多古隆起,将扬子地区分割成特殊的欠补偿滞流海域盆地^[22,26]。这一点可以在 Mo/TOC 与 DOP_T 图解上得到证实,图解表明五峰组沉积时期盆地滞留在海洋体系中占主导地位,控制了微量元素的富集。这可能是由于五峰组沉积处于海退时期^[12],水体相对较浅,而较浅的水体会在障壁性的盆地中被隆起分割,阻碍与大洋水体的交换,导致滞留程度较强^[50]。而较强的滞留环境会使水体的还原性增强,形成有利于有机质保存的贫氧—缺氧环境,表现为氧化还原敏感元素 Mo、U、V、Ni、Co 和 Cr 等富集,V/Cr、Ni/Co、U/Th 和 DOP_T 比值较大。故五峰组沉积虽处于海退时期,有机碳含量却仍较高。

进入志留纪,古气候迅速转暖而冰盖快速消融,消融的冰水入海造成海水体积大幅度增加,发生大规模的海侵。这次海侵阶段与全球性志留纪初的海侵界限一致^[12,22,50]。海平面上升,造成海盆在区域上扩大,水体变深并缺氧,形成含 H_2S 的厌氧(静海相)环境,表现为氧化还原敏感元素强烈富集,V/Cr、Ni/Co、U/Th 和 DOP_T 比值很高,致使有机质得到较好的保存;也使海水漫过障壁,致使海盆与大洋的流通性增强,海盆的滞留程度相对减弱,氧化还原条件在海洋体系中占据主导地位^[51]。随后海平面缓慢下降,加上陆缘碎屑物质供给逐步增加,甚至有砂质碎屑输入,表现为 Al_2O_3 和 TiO_2 含量变大,使底部缺氧环境遭受破坏,海盆由龙马溪组底部的厌氧环境转变为不利于有机质

保存的正常富氧环境,低的 Mo、U、V、Ni、Co、Cr 元素含量和 V/Cr、Ni/Co、U/Th、 DOP_T 比值对此具有良好的指示性。因此,认为海平面升降造成的氧化还原条件变化控制了龙马溪组微量元素的富集,也控制了龙马溪组底部有机质的富集,而盆地滞留程度对有机质和微量元素富集的影响不大,造成龙马溪组底部富有机质层段在四川盆地广泛分布,且横向展布具有较好的可比性。

有机质含量与页岩原地气体保存量以及吸附气量之间具有正相关关系,有机质含量越高,则总含气量越大^[4,5,52]。对龙马溪组页岩含气性进行钻井现场测试结果显示,黔江地区龙马溪组页岩总含气量在 0.150 5~2.483 m^3/t ,平均为 0.562 6 m^3/t ,总含气量与 TOC 之间存在明显的正相关性,龙马溪组底部富有机质页岩含气量较高,向上逐渐变小,这表明有机质含量是控制页岩含气量的关键因素^[53]。本文研究表明页岩的元素地球化学特征在富有机质层段与贫有机质层段存在重大差异,这对识别高、过成熟海相页岩的有效层段具有指示意义,也为页岩气“甜点区”的预测提供了元素地球化学方面的依据。

5 结 论

(1) 主、微量元素与有机质含量的关系表明,在富有机质层段, SiO_2 和 CaO 含量较高,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 含量较低;另外,在富有机质层段中氧化还原敏感微量元素 Mo、U、V、Ni、Co、Cr 和营养型元素 Ba 明显富集。这为页岩气“甜点区”的预测提供了元素地球化学方面的依据。

(2) 五峰组沉积时期水体氧化还原条件变化较大,以贫氧—厌氧环境为主,龙马溪组底部水体还原性比五峰组强,为含一定量 H_2S 的静海相环境,而在龙马溪组中上部以正常富氧环境为主。

(3) 五峰组—龙马溪组沉积时期具有高生产力背景。但页岩中有机质的富集主要受控于氧化还原环境,即五峰组和龙马溪组页岩有机质富集属于“保存模式”。

(4) 整体上控制龙马溪组微量元素富集的因素是氧化还原条件,仅在底部的静海相环境中,盆地的滞留程度影响了微量元素的富集,而控制五峰组微量元素富集的主要是盆地滞留。

(5) 龙马溪组和五峰组页岩微量元素富集模式的差异,反映了控制有机质富集的因素不同。龙马溪组有机质的富集程度主要是由海平面升降造成的海水缺氧程度所控制,而五峰组主要是水体滞留造成的海底缺氧使有机质得到了较好的保存。

参 考 文 献

- [1] 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):288-300.
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):288-300.
- [2] 王玉满,董大忠,李建忠,等. 川南下志留统龙马溪组页岩气储层特征[J]. 石油学报,2012,33(4):551-561.
Wang Yuman, Dong Dazhong, Li Jianzhong, et al. Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the lower Silurian, southern Sichuan[J]. Acta Petroli Sinica, 2012, 33(4):551-561.
- [3] 张春明,张维生,郭英海. 川东南—黔北地区龙马溪组沉积环境及对烃源岩的影响[J]. 地质前缘,2012,19(1):137-143.
Zhang Chunming, Zhang Weisheng, Guo Yinghai. Sedimentary environment and its effect on hydrocarbon source rocks of Longmaxi Formation in Southeast Sichuan and northern Guizhou[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(1):137-143.
- [4] 郭少斌,王义刚. 鄂尔多斯盆地石炭系本溪组页岩气成藏条件及勘探潜力[J]. 石油学报,2013,34(5):445-452.
Guo Shaobin, Wang Yigang. Shale gas accumulation conditions and exploration potential of Carboniferous Benxi Formation in Ordos Basin[J]. Acta Petroli Sinica, 2013, 34(5):445-452.
- [5] 谢忱,张金川,李玉喜,等. 渝东南渝科 1 井下寒武统富有机质页岩发育特征与含气量[J]. 石油与天然气地质,2013,34(1):11-15.
Xie Chen, Zhang Jinchuan, Li Yuxi, et al. Characteristics and gas content of the Lower Cambrian dark shale in Well Yuke 1, Southeast Chongqing[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(1):11-15.
- [6] 李玉喜,乔德武,姜文利,等. 页岩气含气量和页岩气地质评价综述[J]. 地质通报,2011,30(2/3):308-317.
Li Yuxi, Qiao Dewu, Jiang Wenli, et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3):308-317.
- [7] Passey Q R, Bohacs K M, Esch W L, et al. Form oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir-geologic and petrophysical characterization of unconventional shale-gas reservoirs[R]. SPE 131350, 2010.
- [8] Demaison G J, Moore G T. Anoxic environments and oil source bed genesis[J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(8):1179-1209.
- [9] Pedersen T F, Calver S E. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? [J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(4):454-466.
- [10] 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.
- [11] 常华进,储雪蕾,冯连君,等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. 地质论评,2009,55(1):91-99.
Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies[J]. Geological Review, 2009, 55(1):91-99.
- [12] 李双建,肖开华,沃玉进,等. 南海海相上奥陶统—下志留统优质烃源岩发育的控制因素[J]. 沉积学报,2008,26(5):872-880.
Li Shuangjian, Xiao Kaihua, Wo Yujin, et al. Developmental controlling factors of Upper Ordovician-Lower Silurian high quality source rocks in marine sequence, South China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(5):872-880.
- [13] 熊小辉,肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境, 2004, 39(3):405-413.
Xiong Xiaohui, Xiao Jiafei. Geochemical indicators of sedimentary environments: a summary[J]. Earth and Environment, 2004, 39(3):405-413.
- [14] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T W, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2):12-32.
- [15] Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F, et al. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation: applications to Mesozoic Paleooceanography [J]. Chemical Geology, 2012, 324-325:46-58.
- [16] Rimmer S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA) [J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4):373-391.
- [17] 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.
- [18] Algeo T J, Rowe H. Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data[J]. Chemical Geology, 2012, 324-325:6-18.
- [19] 刘树根,马文辛, Luba J, 等. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. 岩石学报, 2011, 27(8):2239-2252.
Liu Shugen, Ma Wenxin, Luba J, et al. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan basin, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(8):2239-2252.
- [20] 陈尚斌,朱炎铭,王红岩,等. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义[J]. 石油学报, 2011, 32(5):776-782.
Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Characteristics and significance of mineral compositions of Lower Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoir in the southern margin of Sichuan Basin[J]. Acta Petroli Sinica, 2011, 32(5):776-782.
- [21] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等. 中国南方海相生成藏研究的若干新进展(一):南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2):1-16.
Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 1): distribution of four suits of regional marine source rocks[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2008, 13(2):1-16.
- [22] 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 Geologica Sinica*, 2008, 82(3): 322-327.
- [23] 梁狄刚, 郭彤楼, 边立曾, 等. 中国南方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 (Part 3): controlling factors on the sedimentary facies and development of Palaeozoic marine source rocks[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(2): 1-19.
- [24] 尹福光, 许效松, 万方, 等. 华南地区加里东期前陆盆地演化过程中的沉积响应[J]. *地球学报*, 2001, 22(5): 425-428.
Yin Fuguang, Xu Xiaosong, Wan Fang, et al. The sedimentary response to the evolutionary process of Caledonian Foreland Basin system in South China[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2001, 22(5): 425-428.
- [25] 万方, 许效松. 川滇黔桂地区志留纪构造-岩相古地理[J]. *古地理学报*, 2003, 5(2): 180-186.
Wan Fang, Xu Xiaosong. Tectonic-lithofacies palaeogeography of the Silurian in Sichuan-Yunnan-Guizhou-Guangxi region [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2003, 5(2): 180-186.
- [26] 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.
- [27] 苏文博, 李志明, Ettensohn F R, 等. 华南五峰组-龙马溪组黑色岩系时空展布的主控因素及其启示[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2007, 32(6): 819-827.
Su Wenbo, Li Zhiming, Ettensohn F R, et al. Distribution of black shale in the Wufeng-Longmaxi Formations (Ordovician-Silurian), South China; major controlling factors and implications [J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2007, 32(6): 819-827.
- [28] 张小龙, 李艳芳, 吕海刚, 等. 四川盆地志留系龙马溪组有机质特征与沉积环境的关系[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 850-856.
Zhang Xiaolong, Li Yanfang, Lü Haigang, et al. Relationship between organic matter characteristics and depositional environment in the Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin[J]. *Journal of Coal Society*, 2013, 38(5): 850-856.
- [29] Pi D H, Liu C Q, Shields-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.
- [30] 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.
- [31] Algeo T J, Kuwahara K, Sano H, et al. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 308(1/2): 65-83.
- [32] Taylor S R, McLennan S M. *The continental crust: its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [33] Raiswell R, Buckley F, Berner R A, et al. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, 58(5): 812-819.
- [34] Raiswell R, Berner R A. Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(9): 1967-1976.
- [35] Rowe H D, Loucks R G, Ruppel S C, et al. Mississippian Barnett Formation, Fortworth Basin, Texas; bulk geochemical inferences and Mo-TOC constraints on the severity of hydrographic restriction [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1/2): 16-25.
- [36] Ross D J K, Bustin R M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: examples from the Devonian-Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin [J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1/2): 1-19.
- [37] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field mission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus and Doig units [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [38] Tian H, Pan L, Xizo X M, et al. A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 8-19.
- [39] Wignall P B. *Black shales*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994: 127.
- [40] 周炼, 苏洁, 黄俊华, 等. 判识缺氧事件的地球化学新标志——钼同位素[J]. *中国科学: 地球科学*, 2011, 41(3): 309-319.
Zhou Lian, Su Jie, Huang Junhua, et al. A new paleoenvironmental index for anoxic events-Mo isotopes in black shales from Upper Yangtze marine sediments [J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(7): 1024-1033.
- [41] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/3): 65-82.
- [42] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/4): 111-129.
- [43] Wei H Y, Chen D Z, Wang J G, et al. Organic accumulation in the

- lower Chihsia Formation (Middle Permian) of South China; constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 353-355:73-86.
- [44] Xiong Z F, Li T G, 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.
- [45] 严德天,汪建国,王卓卓. 扬子地区上奥陶-下志留统生物钡特征及其古生产力意义 [J]. *西安石油大学学报:自然科学版*, 2009, 24(4):16-19.
- Yan Detian, Wang Jianguo, Wang Zhuozhuo. Bingenetic barium distribution from the Ordovician to Lower Silurian in the Yangtze area and its significance to paleoproductivity [J]. *Journal of Xi'an Shiyou Unveristy: Natural Science Edition*, 2009, 24(4):16-19.
- [46] McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, et al. Geochemistry of barium in marine sediments; implications for its use as a paleoproxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(21/22):3453-3473.
- [47] Algeo T J, Ingall E. Sedimentary Corg; P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric PO₂ [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 256(3/4):130-155.
- [48] Westermann S, Stein M, Matera V, et al. Rapid changes in the redox conditions of the western Tethys Ocean during the early Aptian oceanic anoxic event [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 121:467-486.
- [49] 王淑芳,董大忠,王玉满,等. 四川盆地南部志留系龙马溪组富有机质页岩沉积环境的元素地球化学判别指标 [J]. *海相油气地质*, 2014, 19(3):27-33.
- Wang Shufang, Dong Dazhong, Wang Yuman, et al. Geochemistry evaluation index of redox-sensitive elements for depositional environments of Silurian Longmaxi Organic-rich Shale in the South of Sichuan Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2014, 19(3):27-33.
- [50] 王志峰,张元福,梁雪莉,等. 四川盆地五峰组-龙马溪组不同水动力成因页岩岩相特征 [J]. *石油学报*, 2014, 35(4):623-632.
- Wang Zhifeng, Zhang Yuanfu, Liang Xueli, et al. Characteristics of shale lithofacies formed under different hydrodynamic conditions in the Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(4):623-632.
- [51] 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认识 [J]. *地球化学*, 2015, 44(2):109-116.
- Li Yanfang, Lü Haigang, Zhang Yu, et al. U-Mo covariation in marine shales of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China and its implication for identification of watermass restriction [J]. *Geochimica*, 2015, 44(2):109-116.
- [52] Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 47:120-131.
- [53] 张同伟,张铭杰,妥进才,等. 南方古生界海相页岩含气性影响因素的研究 [C] // 第十四届全国有机地球化学学术会议论文摘要汇编. 珠海, 2013.
- Zhang Tongwei, Zhang Mingjie, Tuo Jincan, et al. The study of influence factor of gas-bearing in Pleozoic marine shales of South China [C] // The Fourteenth National Conference on Organic Geochemistry in China. Zhuhai, 2013.

(收稿日期 2015-06-11 改回日期 2015-10-26 责任编辑 张怡)

《石油学报》自 2016 年 1 月 1 日起改为自办国内发行

为提高发行效率,提升服务质量,中国石油学会主办的学术期刊《石油学报》自 2016 年 1 月 1 日起改为自办国内发行,国内发行不再通过邮局订阅,敬请广大读者留意。

《石油学报》为大 16 开月刊,每期 126 页,每月 25 日出版,每册定价 125 元,全年订价 1500 元,国内外公开发行。国内订阅请直接与本刊编辑部联系(或在线订阅 <http://www.syxb-cps.com.cn>),国外发行由中国国际图书贸易总公司代理。如需补订过刊,请通过电子邮件、电话与编辑部联系。款到后编辑部将期刊寄往您处,如需发票请告之,并把发票抬头写清楚,编辑部会将发票以挂号信寄出。

订刊电话:010-62067128

订刊传真:010-62067128

订刊邮箱:syxb4@cnpc.com.cn

在线订刊:<http://www.syxb-cps.com.cn>

中国石油学会《石油学报》编辑部