

doi: 10.12029/gc20190217

高莉, 王宗秀, 梁明亮, 张林炎, 李会军, 李春麟, 高万里. 2019. 湘西北地区五峰—龙马溪组页岩物质组成特征与页岩气潜力分析[J]. 中国地质, 46(2): 407-418.

Gao Li, Wang Zongxiu, Liang Mingliang, Zhang Linyan, Li Huijun, Li Chunlin, Gao Wanli. 2019. Material composition and hydrocarbon potential of the shale of Wufeng-Longmaxi Formation in northwestern Hunan[J]. Geology in China, 46(2): 407-418(in Chinese with English abstract).

湘西北地区五峰—龙马溪组页岩物质组成特征与页岩气潜力分析

高莉, 王宗秀, 梁明亮, 张林炎, 李会军, 李春麟, 高万里

(中国地质科学院地质力学研究所, 页岩油气调查评价重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了研究湘西北龙山—永顺地区上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组页岩气资源勘探潜力, 利用野外典型露头地质剖面资料, 通过对典型剖面页岩样品的系统观测、采样、利用有机地球化学和矿物组成特征研究, 评价研究区目标地层页岩的成烃成藏物质基础。研究表明, 研究区五峰—龙马溪组黑色泥页岩普遍具有有机碳含量高、残留可溶有机质氯仿沥青“A”低、生烃潜能 S_1+S_2 指数略低。分子生物标志化合物分析显示, 正构烷烃无明显奇偶优势, 受一定程度的微生物降解影响, 多表现为双峰型(C_{18}/C_{25}), $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22-}$ 值为0.45~1.11, 显示轻烃组分缺失, 重烃组分占绝对优势; Pr/Ph 值范围在0.27~0.44, 具有植烷优势, 显示原始有机质发育于较强还原沉积环境。烃源岩样品饱和烃组成相对丰度五环三萜烷>三环萜烷>四环萜烷, 三环萜烷中 C_{21} 、 C_{23} 、 C_{24} 呈倒V字形分布, Ts/Tm为0.39~0.66。 C_{27} 规则甾烷含量略大于 C_{29} 规则甾烷, 显示沉积母质以浮游生物及海洋型自养菌为主, 亦含有部分藻类为主的有机质输入。镜质组反射率 R_o 均在2.57%~3.01%, 普遍小于3%, 已经达到了过成熟阶段。全岩矿物组成成分分析显示, 页岩中脆性矿物为主要组成成分, 其次为黏土矿物。综合页岩有机和无机物质组成分析结果, 提出研究区湘西北五峰—龙马溪组页岩具备页岩气成烃成藏的物质条件基础, 有机质含量高、热演化程度适中、脆性和吸附性较好, 为深入开展页岩气勘探目标区优选奠定了工作基础。

关键词: 湘西北; 下古生界; 五峰—龙马溪组; 物质组成; 页岩气

中图分类号: TE122.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2019)02-0407-12

Material composition and hydrocarbon potential of the shale of Wufeng—Longmaxi Formation in northwestern Hunan

GAO Li, WANG Zongxiu, LIANG Mingliang, ZHANG Linyan,
LI Huijun, LI Chunlin, GAO Wanli

(Institute of Geomechanics / Key Lab of Shale Oil and Gas Geological survey, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

收稿日期: 2017-03-06; 改回日期: 2017-09-30

基金项目: 中国地质调查局项目“南方地区构造演化控制页岩气形成与分布调查”(121201104000150006)资助。

作者简介: 高莉, 女, 1988年生, 博士生, 构造地质学专业; E-mail: gaoli2015cags@163.com。

通讯作者: 王宗秀, 男, 1959年生, 研究员, 主要从事构造地质学方面的研究; E-mail: wangzongxiu@soho.com。

Abstract: In order to investigate source material and sedimentary environment of Lower Paleozoic Wufeng–Longmaxi Formations shale in northwestern Hunan, the authors studied the organic matters, biomarkers and mineral composition. The results show that they have the following characteristics: No odd–even carbon dominance appears; N–alkanes mostly have bimodal performance (C_{18}/C_{25}), and the ratios of $\sum C_{21-}/\sum C_{22+}$ are 0.45–1.11, indicating the dominant role of heavy hydrocarbon components; the average ratios of Pr/Ph vary from 0.27 to 0.44, showing reduction conditions. The tricyclic terpane values of C_{21} , C_{23} and C_{24} show inverted V–shaped distribution, and the ratios of Ts/ Tm are between 0.39 and 0.66. The related content of C_{27} sterane is slightly higher than that of C_{29} sterane. Based on these features of biomarker, it is believed that the shales of Wufeng–Longmaxi Formation were formed in a reduction environment in shallow water in the Early Paleozoic, with high degree of thermal evolution of organic matter, and the main sources were bacteria, algae and other aquatic organisms. The vitrinite reflectance equivalent values vary from 2.57% to 3.01%, suggesting that all of the shale samples have reached the mature stage. The mineral compositions of the shale samples indicate that quartz and clay minerals dominate the mineral composition, indicating a good brittleness index and adsorption capability. It is concluded that exist favorable geological conditions for shale gas enrichment in the marine shale in the present study area: organic–rich intervals, moderate thermal evolution, good brittleness index and adsorption capability. The results obtained by the authors have laid an important basis for preference of shale gas exploration target area and further gas exploration in this area.

Key words: northwestern Hunan; Lower Paleozoic; Wufeng–Longmaxi Formation; shale composition; shale gas

About the first author: GAO Li, female, born in 1988, doctor candidate, majors in the study of structure geology; E–mail: gaoli2015cags@163.com.

About the corresponding author: WANG Zongxiu, male, born in 1959, professor, mainly engages in the study of structural geology; E–mail: wangzongxiu@soho.com.

Fund Support: Supported by Geological Survey Program of China Geological Survey (No. 121201104000150006).

1 引 言

近年来中国南方海相油气勘探成果进一步表明南方下组合具有良好的勘探前景(腾格尔等, 2006; 刘洪林等, 2010; 李艳霞等, 2011; 郭旭升等, 2014; 伍坤宇等, 2016; 翟刚毅等, 2017; Zhai et al, 2018), 中上扬子地区震旦系一下古生界广泛发育多套优质泥页岩, 其中上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组在该区广泛分布, 厚度大、有机质丰富、生气潜力好(梁狄刚等, 2009; 聂海宽等, 2011; 刘伟等, 2012; 赵文智等, 2016; 陈孝红等, 2018;)。目前, 中国南方地区五峰—龙马溪组已经在四川盆地及其周缘发现了涪陵、长宁—威远、昭通、富顺—永川、正安、宜昌等页岩气富集区, 页岩气探明地质储量达 5000 m^3 , 并在多区块成功实现了工业开发, 取得了显著勘探开发成效(刘洪林等, 2010; 李艳霞等, 2011; 周志等, 2018)。围绕相关页岩层系, 前人已经做过较多的探索和研究。湖南地处扬子陆块与华南陆块过渡的区域, 是中国南方地区海相页岩气勘探的重点地区之一。湘西北地区靠近黔中—雪峰隆起带西北侧, 大部分位于扬子地区, 是构造—

盆地演化的敏感响应区, 区内地层除石炭系外, 自震旦系至三叠系均有发育和出露(谢湘雄, 1992; 庞维华, 2011; 秦明阳等, 2015)。区域上黑色页岩有利层位较多、分布面积较广、厚度较为稳定、有机质含量丰富, 页岩气富集成藏条件十分优越, 其中, 上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组黑色富有机质页岩是该区最主要的页岩气目的层(刘伟等, 2012; 陈旭等, 2015; 秦明阳等, 2015; 翟刚毅等, 2017; 周志等, 2018)。近年来, 随着页岩气勘探开发热潮, 不少学者从该区页岩气资源角度对相关层系页岩的构造背景、沉积古地理以及成藏作用进行了研究, 但以下寒武统牛蹄塘组页岩为多, 对上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组黑色富有机质页岩研究相对较少(聂海宽等, 2011; 庞维华, 2011; 秦明阳等, 2015), 且相对于四川盆地等原常规油气热点地区, 泥页岩烃源岩特性被忽略, 特别是其有机质物质组成的精细刻画还较欠缺。

本文在大量野外详查和实验分析的基础上, 结合湘西北地区有利页岩层分布规律优选上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组优质页岩层段进行探讨和分析, 首先从页岩有机地球化学组成特别是分

子生物标志化合物组成特征入手研究页岩有机物质组成,进而对其无机矿物组成特征进行讨论,并结合前人关于研究区相关页岩层系页岩气地质特征和成藏条件的认识,旨在全面、详细的评价湘西北地区五峰—龙马溪组页岩气物质组成特征和页岩气资源潜力。

2 地质背景

研究区位于湖南省湘西北地区,大地构造位置系花垣—张家界一线西北部地区(杨绍祥,1988)(图1),属于桑植—石门复向斜内,区块内构造相对简单,在燕山期构造运动作用下,发育了隔档式复向斜。向斜开阔,断层不发育;背斜紧闭,核部发育有规模较大的逆断层或走滑断层,且核部往往遭受严重剥蚀。区内地层除石炭系外,自震旦系至三叠系均有发育和出露。页岩样品采自永顺地区,该地区位于国土资源部优选的页岩气资源调查评价有利区带内,上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组富有机质页岩是该区重要的页岩气目的层。

中—上扬子流域在奥陶纪晚期和志留纪早期,广布着以五峰组和龙马溪组为代表的黑色笔石页岩(刘伟等,2012;陈旭等,2015)。在扬子流域的大多数区域还夹含了一层厚仅30 cm左右的壳相泥质灰岩,称为观音桥层。五峰组一般厚度在3~5 m,在个别地点较厚一些,但一般不超过10 m;龙马溪组下部的黑色页岩地层一般也都不超过80 m。五峰组至龙马溪组是跨越奥陶系和志留系之间的界线

地层(陈旭等,2015),在扬子区的大多数地点发育连续完整,往往被页岩气研究者并称为五峰—龙马溪组页岩,本文延续这种划分和称谓。五峰—龙马溪组富有机质页岩是研究区重要的页岩气目的层。

3 样品与实验

奥陶系—志留系露头分布范围主要集中在湘西北永顺—石门地区,五峰—龙马溪组下段黑色薄至中厚层硅质页岩、炭质页岩为烃源岩发育层位,主要分布在龙山、永顺、张家界一带。平面上黑色页岩的厚度中心位于龙山附近,往东南变薄直至尖灭;龙马溪组在研究区北桑植北部地区厚度最大,可达57.6 m,平均24 m(图2)。沉积相自下而上发育有深水陆棚、浅水陆棚、潮坪、潮控三角洲沉积体系,代表一个水体变浅的海退过程(腾格尔等,2006;刘伟等,2012;翟刚毅等,2017)。岩性由黑色硅质页岩、炭质页岩往上为灰绿色粉砂质页岩再到粉砂岩、细砂岩、石英砂岩。由于龙山处于黑色页岩沉积中心,平面上往东南永顺、桑植、张家界、慈利和石门变薄直至尖灭,是页岩厚度向东南变薄、水体变浅的过程(图2),龙山—永顺物质条件较好。且龙山—永顺地区为开阔复向斜区,不发育大的开放性断裂(Liang,2017),保存条件也较好,为页岩气勘探开发潜力区。

作为自生自储的非常规油气藏,页岩气成烃成藏主要受页岩本身的物质组成特征影响,包括页岩的岩性及厚度、有机质丰度、有机质成熟度、储层孔

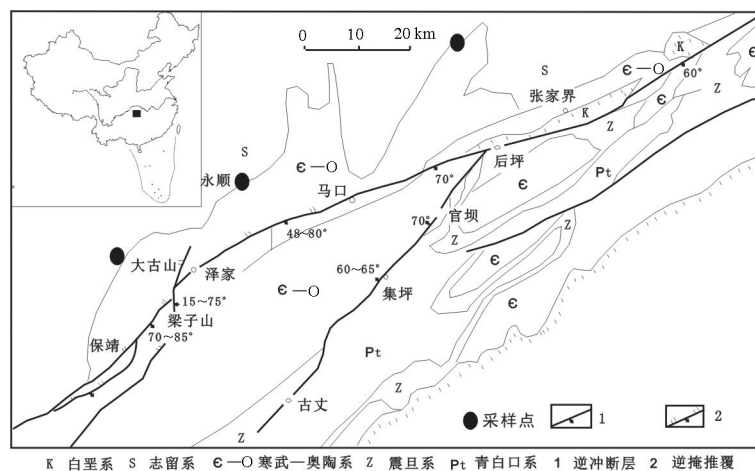


图1 采样位置图(据杨绍祥,1988修改)

Fig. 1 Sampling sites (modified from Yang Shaoxiang,1988)

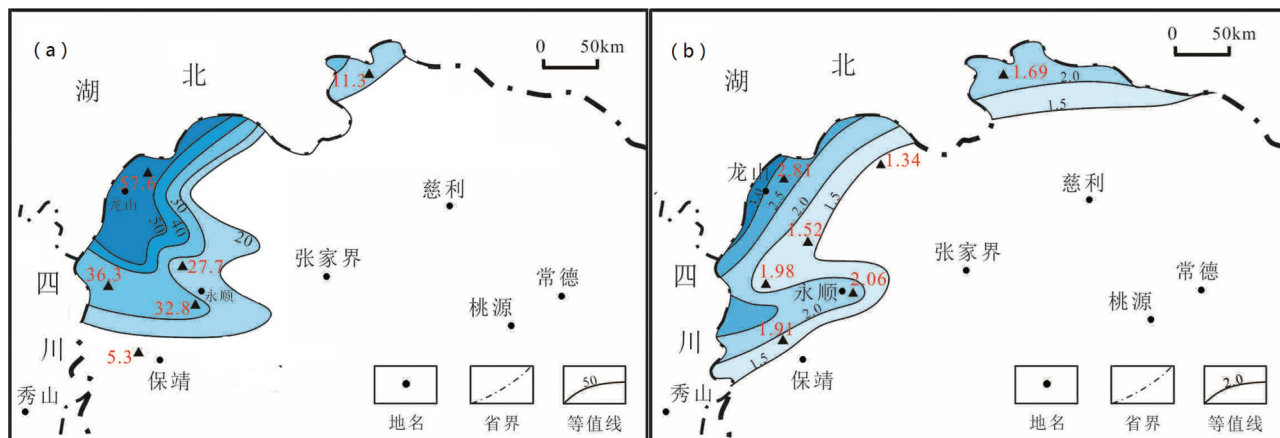


图2 湘西北地区五峰—龙马溪组烃源岩厚度分布(a)及TOC等值线图(b)
Fig. 2 Thickness (a) and TOC% (b) distribution of Wufeng-Longmaxi Formation shale

渗性、脆性矿物含量、页岩吸附能力、埋藏深度以及保存条件等诸多因素控制(腾格尔等,2006;刘洪林等,2010;李艳霞等,2011;郭旭升等,2014;陈旭等,2015;伍坤宇等,2016;翟刚毅等,2017),其中,页岩的有机和无机物质组成是关键条件,物质组成受原始沉积环境控制,也受到后期构造改造影响。研究区五峰—龙马溪组页岩以薄至中厚层硅质页岩为主,富含笔石,真厚度普遍大于20 m。本次研究中,通过剖面观测,重点对永顺县城附近典型剖面的样品进行有机地球化学组成(有机碳 TOC%,成熟度 R_o %,生烃潜力热解 S_1+S_2 ,分子生物标志化合物等)和无机矿物组成特征的系统测试分析。

4 结果与讨论

4.1 有机质丰度

泥页岩做烃源岩评价的过程中,常用总有机碳(TOC)、氯仿沥青“A”、生烃潜力(S_1+S_2)等有机地球化学参数来表征有机质含量和丰度(腾格尔等,2006)。有机碳含量是页岩含气量最重要的影响因素,并与页岩吸附气量呈正相关关系,通常有机质含量越高,生烃能力越高,吸附甲烷气的能力也越强(刘伟等,2012;秦明阳等,2015;翟刚毅等,2017)。研究区湘西北五峰—龙马溪组页岩有机碳含量在剖面上变化较大,自下而上 TOC 降低,页岩样品中有机碳质量分数最高达到 6.62%,最小值仅为 0.14%(图 3)。其中五峰组与龙马溪组过渡段主要为薄层硅质页岩,富含笔石等生物化石,TOC 含量普遍较高,均大于 0.95%。所有样品的残留可溶

有机质氯仿沥青“A”含量都很低,含量范围为 $15 \times 10^{-6} \sim 54 \times 10^{-6}$,其族组成特征以饱和烃和芳烃馏分为主,其中饱和烃馏分数倍于芳烃馏分。 S_1+S_2 (mg/g)可代表残余有机质生烃潜力,本研究中样品的 S_1+S_2 (mg/g)值略低,为 0.02~0.37 mg/g,表明样品已经过了生烃高峰期。受热演化程度影响,烃源岩氯仿沥青“A”含量及热解生烃潜量均很低,已不能真实反映其原始面貌(贺训云等,2012)。即使在遭受严重氧化作用的岩层中,平均有机碳含量仍可达 2%以上,有机质的数量与有机碳的含量之间的经验比为 1.16~1.60,目前,国内外一般以 1.22 为准,即有机碳的 1.22 倍为岩层中有机碳的数量(秦建中等,2007;王明艳等,2010)。同时,考虑到目前岩层中沉积有机质的数量是经氧化、生化、热催化与热裂解,挥发物与液态生成物离去之后的残余有机质,所以原始有机碳的含量是很丰富的。

4.2 有机质成熟度

有机质成熟度是确定有机质生油、生气或有机质向烃类转化的关键指标。一般有机质成熟度越高,含气量和产气量越大(陈旭等,2015)。但当 $R_o > 2\%$ 后,有机质进入过成熟期,生气量明显减少,而且有机质的大量减少也不利于吸附气的形成。由于南方上奥陶统一志留统页岩中普遍缺失标准镜质组分(来自高等植物),据经验公式 $R_o = 0.6569R_b + 0.3364$ (其中 R_o 为等效镜质体反射率; R_b 为沥青反射率)将沥青反射率转换为镜质体反射率来评价海相泥页岩成熟度(丰国秀等,1988)。分析结果显示,湘西北五峰—龙马溪组页岩 R_o 在 2.57%~3.01%,大部分小于 3%,

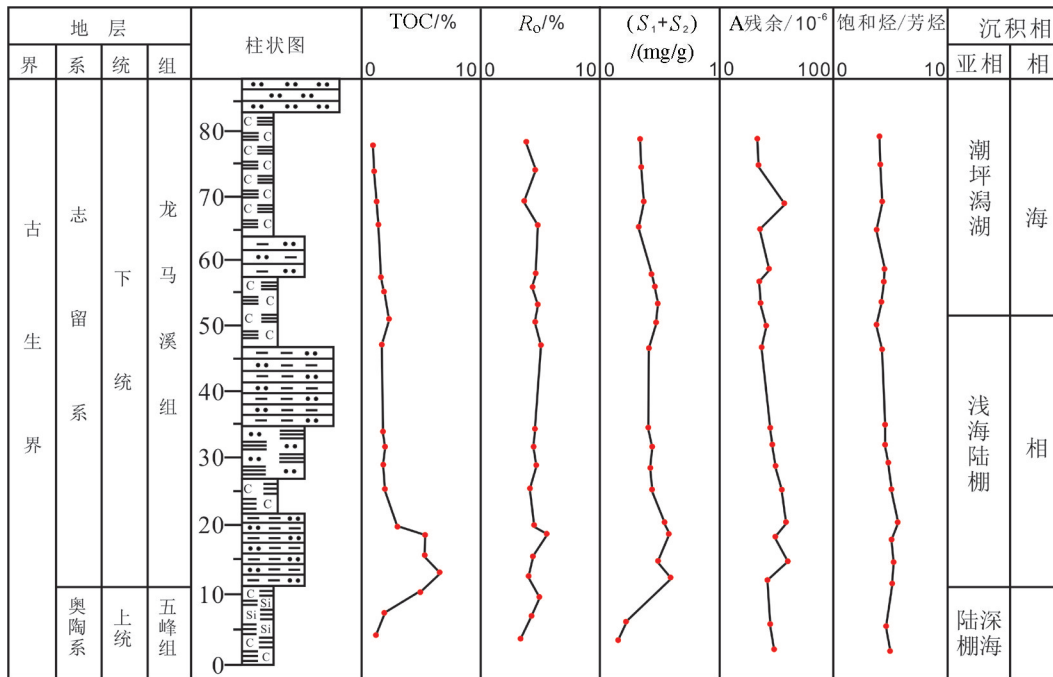


图3 湘西北地区五峰—龙马溪组页岩地球化学参数柱状图

Fig. 3 Geochemical parameters distribution of shale in Wufeng - Longxaxi Formation

达到了过成熟阶段,以生成干酪根热解气和原油裂解气为主。湘西北五峰—龙马溪组露头剖面泥页岩成熟度较高,反映了该地区经历了多期构造运动和挤压作用,在抬升剥蚀前具有较深的埋藏深度和高温演化程度。对于热成因的页岩气藏,高成熟度不是制约聚集的主要因素,页岩气主要来源于热成熟作用产物,因此较高成熟度的龙马溪组页岩也能发育热成因的页岩气藏(郭世钊等,2016)。

4.3 有机质分子生物标志物组成

对页岩饱和烃生物标志化合物特征参数进行了计算,包括正构烷烃与类异戊二烯烷烃(表1)、萜烷和甾烷系列(表2)的相关参数及数据。

4.3.1 正构烷烃

正构烷烃分布范围为 C₁₅~C₃₀,且以碳数大于 C₂₂ 的中-高碳数烃占优势。所有样品的主峰碳均为双峰型(图4),主峰碳分别为 C₁₈和 C₂₅,而且 C₂₅含量普遍大于 C₁₈,亦可视为弱的后主峰型。考虑到样品有机质母源缺乏高等植物,并以低等浮游微生物、细菌和藻类等水生生物为物源的地质背景,认为样品中 C₂₂后的高碳数占优势(表1),并非代表陆源高等植物的母质输入,而可能是由于液态轻烃部分在高成熟阶段容易发生碳链断裂作用转化为气体烃。

表1 页岩样品正构烷烃及类异戊二烯烷烃参数
Table 1 Parameters of n-alkanes and isoprenoid of shale samples

样品编号	主峰碳	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	ΣC ₂₁ /ΣC ₂₂₊
15-171-1	C ₁₈ /C ₂₄	0.4	0.67	1.26	0.9
15-194-1-01	C ₁₈ /C ₂₅	0.42	0.6	1.26	1.11
15-194-1-02	C ₁₈ /C ₂₅	0.31	0.51	1.19	0.59
15-194-1-03	C ₁₈ /C ₂₅	0.33	0.62	1.41	0.45
15-194-2-01	C ₁₈ /C ₂₅	0.27	0.48	1.16	0.5
15-194-2-02	C ₁₈ /C ₂₅	0.38	0.53	1.21	0.48
15-194-2-03	C ₁₈ /C ₂₅	0.3	0.45	1.1	0.64
15-194-2-04	C ₁₈ /C ₂₅	0.44	0.46	0.99	0.81
15-194-2-05	C ₁₈ /C ₂₅	0.36	0.41	0.96	0.58
15-194-2-06	C ₁₈ /C ₂₅	0.39	0.49	0.97	0.8
15-194-3-01	C ₁₈ /C ₂₄	0.28	0.57	1.24	0.49
15-194-3-02	C ₁₈ /C ₂₅	0.32	0.45	1.08	0.53
15-194-3-03	C ₁₈ /C ₂₄	0.31	0.48	1.16	0.55
15-195-1	C ₁₈ /C ₂₅	0.39	0.56	1.22	0.53
15-195-2	C ₁₈ /C ₂₅	0.41	0.55	1.17	0.47
15-195-3	C ₁₈ /C ₂₅	0.43	0.66	1.28	0.82

同时,较高的主峰碳反映该样品遭受过微生物降解,正构烷烃很容易被微生物降解,且微生物对 C₂₁

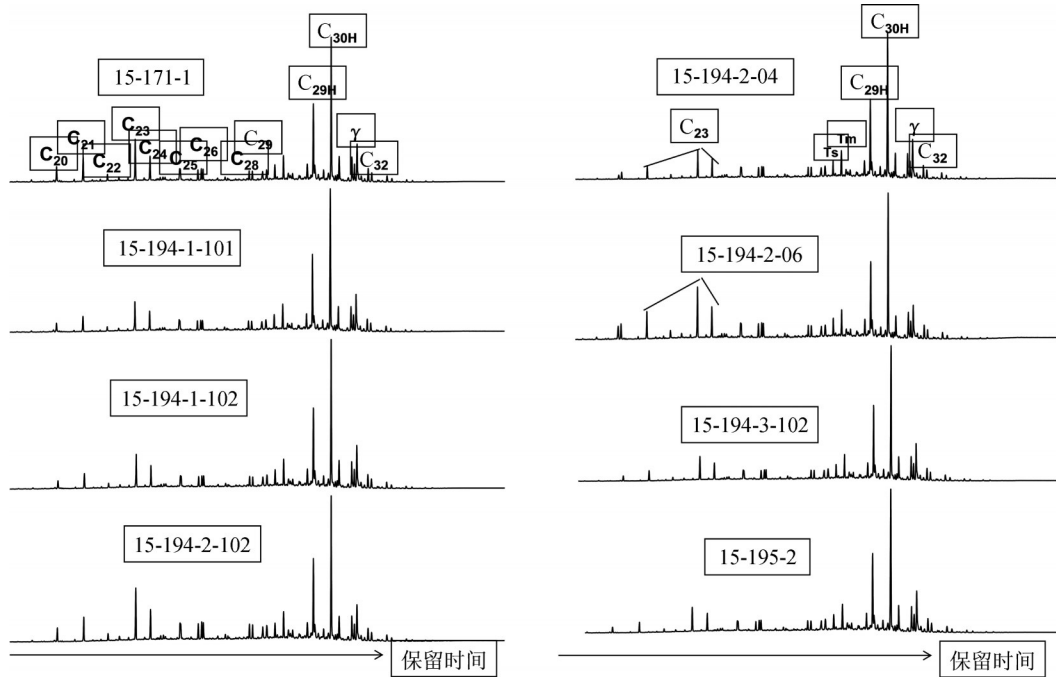
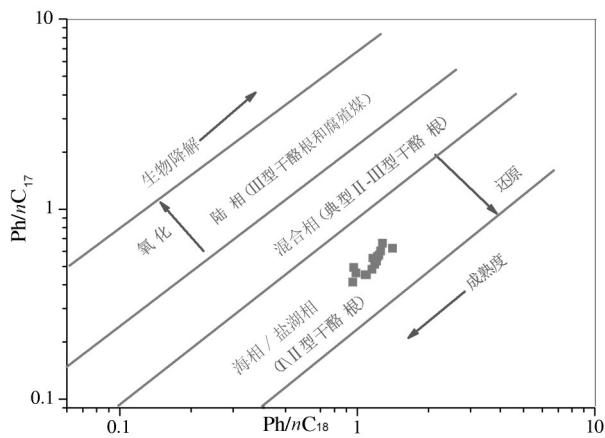


图4 样品饱和烃质量色谱图(m/z 85)

Fig.4 The mass chromatogram (m/z 85) of saturated hydrocarbon of samples

图5 样品Pr/C₁₇与Ph/C₁₈关系图Fig.5 The crossplot of Pr/C₁₇ and Ph/C₁₈ of shale samples

以下的低碳数正构烷烃的降解程度要大一些,从而会造成低碳数正构烷烃的相对丰度减少。

4.3.2 类异戊二烯烷烃

姥鲛烷(Pr)、植烷(Ph)等类异戊二烯烷烃的相对含量及其与相邻正构烷烃的比值常用于衡量沉积环境的氧化还原程度和有机质类型。一般认为,当Pr/Ph比值小于1,指示沉积环境为较还原环境,而当Pr/Ph比值低于0.5时,可以指示有机质原始沉积环境为海相强还原且是高盐的环境,相反的,当Pr/

Ph大于2.5时,则指示弱氧化-氧化条件下的陆源有机质的输入(傅家谟,1991)。从图5及表2的分析结果可以看出,样品检测出所有页岩样品的Pr/Ph均在0.27~0.44,全部小于0.5,具有明显的植烷优势,显示了较强的还原缺氧的海相沉积环境。

可溶有机质中类异戊二烯烷烃特征可以用来表征原始有机质的类型,Pr/nC₁₇与Ph/nC₁₈的直角图(图5)是划分有机质类型非常有效的图版(游先军等,2009;Chen et al.,2009;Wang et al.,2012)。从图5可知:湘西北五峰—龙马溪组黑色泥页岩有机质类型主要为I型和II₁型。综合研究样品的饱和烃m/z85质量色谱图(图4)和对以上正构烷烃和类异戊二烯烷烃生物标志化合物参数特征的分析结果表明:所研究样品有机质母质类型为I和II₁型,原始沉积环境为海相还原环境,成熟度较高,且大多经历过一定程度的生物降解,生物降解和高热演化共同作用造成残余有机质饱和烃的双峰和高碳数优势特征。

4.3.3 萜类化合物

甾萜类化合物作为沉积物中一类重要的分子化石,因为其特殊的成因和结构特征,其分布和相对含量分析被广泛用于油气资源的勘探和开发研

表2 页岩样品萜类和甾类化合物参数
Table 2 Parameters of terpane and sterane of shale samples

样品编号	萜烷					甾烷			
	Ts/Tm	$\gamma/C_{30}H$	$C_{31}22S/(S+R)$	$C_{32}22S/(S+R)$	$C_{29}\beta\beta/(a\alpha+\beta\beta)$	$C_{29}20S/(S+R)$	相对含量		
							$C_{27}\%$	$C_{28}\%$	$C_{29}\%$
15-171-1	0.62	0.35	0.6	0.57	0.38	0.46	38.64	29.46	31.9
15-194-1-01	0.58	0.3	0.61	0.58	0.39	0.47	39.2	29.89	30.91
15-194-1-02	0.64	0.31	0.61	0.58	0.39	0.46	36.51	30.92	32.57
15-194-1-03	0.46	0.29	0.62	0.59	0.42	0.5	29.45	37.84	32.71
15-194-2-01	0.58	0.3	0.61	0.57	0.38	0.44	35.84	29.86	34.3
15-194-2-02	0.56	0.28	0.62	0.58	0.39	0.46	34.03	31.71	34.26
15-194-2-03	0.58	0.31	0.61	0.58	0.37	0.44	36.92	29.69	33.39
15-194-2-04	0.57	0.31	0.61	0.58	0.39	0.46	37.56	30.42	32.02
15-194-2-05	0.59	0.31	0.61	0.58	0.38	0.45	36.86	29.88	33.26
15-194-2-06	0.66	0.26	0.61	0.58	0.39	0.45	34.06	30.84	35.1
15-194-3-01	0.39	0.29	0.63	0.59	0.42	0.49	27.5	37.49	35.01
15-194-3-02	0.6	0.3	0.61	0.58	0.39	0.47	36.74	31.21	32.05
15-194-3-03	0.57	0.3	0.61	0.58	0.37	0.45	36.78	29.61	33.61
15-195-1	0.5	0.29	0.62	0.58	0.39	0.47	37.16	31.06	31.78
15-195-2	0.6	0.34	0.6	0.58	0.38	0.45	37.17	29.79	33.04
15-195-3	0.6	0.3	0.61	0.58	0.38	0.45	38.95	28.74	32.31

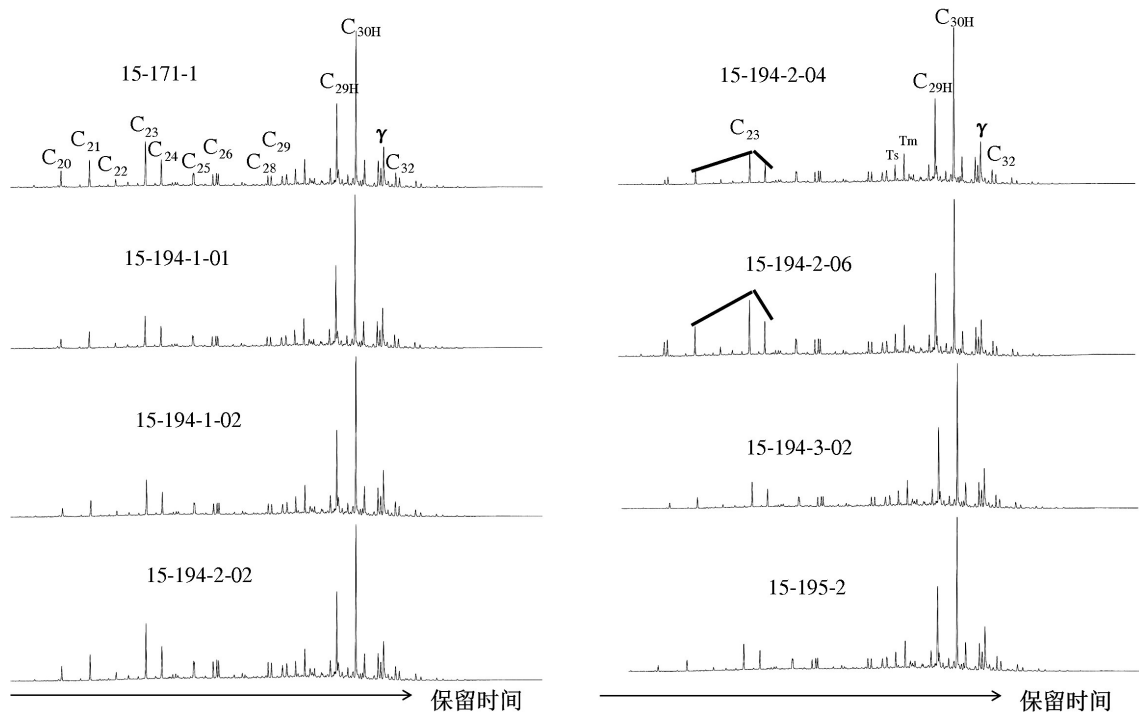


图6 样品饱和烃质量色谱图(m/z 191)
Fig.6 The mass chromatogram (m/z 191) of saturated hydrocarbon of samples

究, 判识沉积物中有机质的来源、类型、热演化程度和原始沉积环境等(王作栋等, 2008; Chen et al., 2009; 孙涛等, 2011; Wang et al., 2012)。

利用饱和烃 m/z191 质量色谱图可以对样品萜烷特征进行研究, 图6、表2 所示, 样品中均检测出了

一定含量的藿烷系列、三环萜烷系列和少量的四环萜烷, 其相对丰度对比关系为五环三萜烷>三环萜烷>四环萜烷。三环萜烷中 C_{22T} 相对丰度较低, 以 C_{23} 丰度最高, C_{21} 、 C_{23} 、 C_{24} 呈倒“V”字型分布, 一般认为三环萜烷的这种分布特征与咸水环境有关, 同时

也成为菌藻类等低等生物输入的标志。五环三萜类在研究样品中很丰富,以 C_{30} 藿烷($C_{30}H$)占优势,而 C_{31} 以上的升藿烷丰度也较高,代表了低等生物的母质输入(王作栋等,2009;孙涛等,2011)。Ts/Tm介于大于0.50,该值已经达到热平衡,表明成熟度较高(郑建军等,2003)。一般认为G蜡烷是高盐度的指标,是指示沉积环境盐度的可靠指示物(潘长春等,2006;游先军等,2006),样品中检测出了较高的G蜡烷,G蜡烷与 C_{30} 藿烷的比值普遍大于0.3,指示有机质来源于高盐海相和湖相沉积物中,表明有机质生存及沉积环境的水体盐度较高,有机质母源可能为菌藻类等低等浮游生物(欧阳慧子,2017)。 C_{31} 及 C_{32} 升藿烷异构体参数通常可以用来指示泥页岩自低成熟向成熟阶段的热演化过程,样品分析显示,该二值均达到0.6左右,已经达到热平衡,不会再升高,再次印证样品已经达到过熟阶段。

4.3.4 甾类化合物

研究认为,甾烷及其前驱物甾醇等甾族化合物的母质生物体只能来自于生存在有氧环境中的真核生物(孟凡巍等,2006)。其中, C_{27} 甾烷主要来源于微生物和水生生物, C_{29} 甾烷主要来源于藻类和高等植物, C_{28} 甾烷主要来源于藻类、苔藓及地衣等。在饱和烃 m/z 217质量色谱图中(图7)可以看

到,样品检测出的甾类化合物的主要成分是规则甾烷($C_{27}-C_{29}$),也含有一定的重排甾烷和4-甲基甾烷,值得注意的是,所有样品均检测到为孕甾烷(C_{21})升孕甾烷(C_{22}),表明样品后期经历过一定的微生物降解作用。所有样品中都含有丰富的甾类化合物,说明有机质海相输入的可能性较大,而不是陆源物质大量输入。规则甾烷是用来判断母质输入的重要指标,一般认为 C_{27} 甾烷主要是海相水生生物来源,包括藻类和一些浮游动植物,而 C_{29} 甾烷主要是高等植物来源,且不同藻类含有不同特征的甾醇,其中硅藻、褐藻和绿藻以富含 C_{29} 甾醇为特点(欧阳慧子等,2017)。一般认为,在上古生界海相石油和泥页岩中,规则甾烷 $C_{27}/C_{29}>1$,代表浅海环境; $C_{27}/C_{29}<1$,代表河口或者远岸深水环境;而 $C_{27}/C_{29}\approx 1$,代表半深水环境。本研究中,所测试样品规则甾烷呈不对称V字形分布,表现为 $C_{27}>C_{29}>C_{28}$,规则甾烷 C_{27}/C_{29} 比值均大于1,说明有机质母质为代表浅海环境的低等水生生物来源为主。所有样品中均检测出孕甾烷、升孕甾烷、重排甾烷及4-甲基甾烷,虽然丰度较规则甾烷低,但仍普遍存在,4-甲基甾烷起源于甲藻,但也存在于细菌之中。研究认为,样品中存在一定丰度的4-甲基甾烷和其他异构甾烷,表示现阶段有机质的形成一定经历过微生物降解的

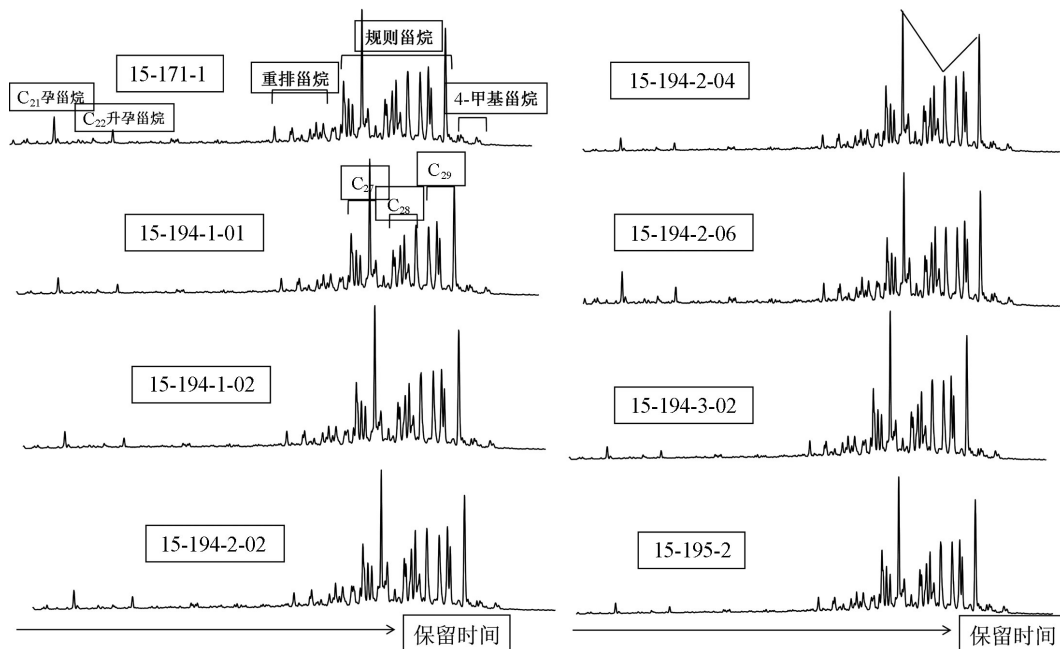


图7 样品饱和烃质量色谱图(m/z 217)

Fig.7 The mass chromatogram (m/z 217) of saturated hydrocarbon of samples

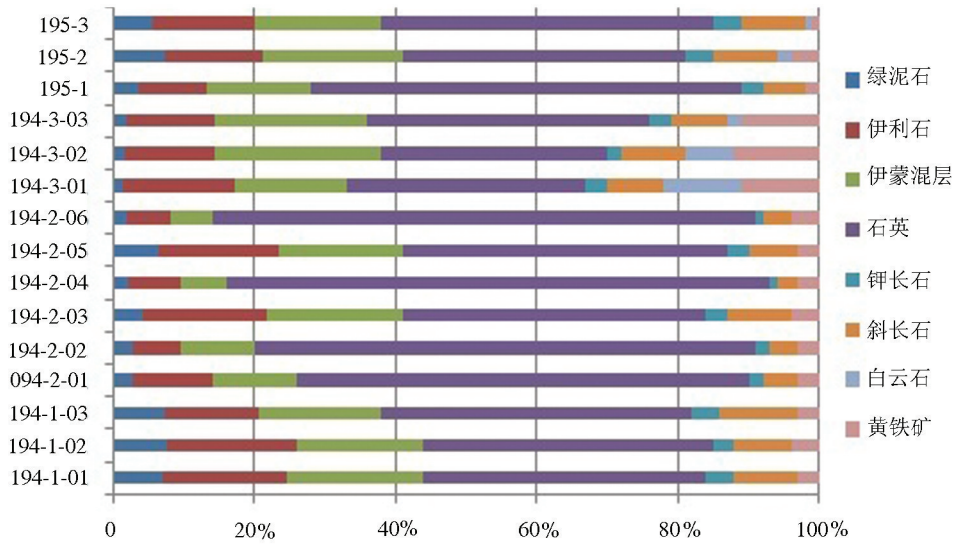


图8 样品矿物组成含量简图

Fig.8 The mineral composition content of samples

作用。甾烷 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/20(R+S)$ 参数也可以用来评价泥页岩和原油的成熟度。诸多研究者认为, $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/20(R+S)$ 参数 < 0.2 时为低—未成熟, $0.2\sim 0.4$ 为低成熟, > 0.4 为成熟。几乎所有样品的 $C_{29} 20S/(S+R)$ 和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值均在 0.4 左右, 达到热平衡阶段, 这符合前述镜质体反射率 R_o 及其他生物标志物热成熟度参数所指示的高—过成熟阶段。

4.4 无机矿物组成

研究区湘西北五峰—龙马溪组页岩全岩矿物组成以石英为主 ($32\%\sim 77\%$), 黏土次之 ($14\%\sim 44\%$), 含少量长石, 碳酸盐岩矿物含量甚微, 大部分样品不含碳酸盐矿物(图8)。泥页岩的矿物组成特征对页岩气的成藏和开发过程均具有重要影响, 一般认为, 除有机质吸附以外, 黏土矿物对页岩气的吸附作用是页岩气重要的赋存方式之一。成岩演化程度越高, 泥(页)岩中高岭石和蒙脱石越少, 而伊利石和绿泥石越多。研究区黏土中伊利石含量在 $34\%\sim 48\%$, 平均 40% ; 伊蒙混层含量在 $41\%\sim 62\%$, 平均 48% ; 绿泥石平均含量 12% 。伊利石/蒙脱石混层与伊利石的比值可以反映水分条件的好坏, 比值越小水分条件越差, 含气量越高(郭伟等, 2012)。从黏土矿物类型、含量及热成熟度等推测研究区页岩成岩演化均已达成岩阶段后期。

页岩以脆性矿物和黏土矿物组合为主, 两者含量相加普遍大于 80% 以上, 而石英、长石、碳酸盐岩

等脆性矿物的丰度高, 决定了页岩开发过程的可压裂性, 研究区脆性指数(石英、长石、云母和碳酸盐岩矿物占总矿物百分比) $50\%\sim 82\%$ (Jin et al., 2014)。同时, 富有机质页岩的石英矿物部分来自于放射虫等生物硅质, 与有机质丰度和孔隙结构也存在一定的联系。从矿物组成上看, 研究区五峰—龙马溪组页岩与焦石坝五峰—龙马溪组下部I亚段高产页岩层段无机矿物组分也具有较高程度的相似性, 对于页岩气的勘探开发和含气量都可能是十分有利的层位。

5 结论

(1) 湘西北地区上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组页岩有机质丰度高, 成熟度好, 具有形成丰富页岩气的有机物质基础。

(2) 分子生物标志化合物分析表明, 湘西北地区五峰—龙马溪组页岩干酪根类型为I和II1型, 有机质原始沉积环境为海相还原环境, 有机质母质来源以低等水生生物为主, 有机质埋藏过程中经历了一定程度的微生物降解作用。

(3) 湘西北地区五峰—龙马溪组页岩矿物含量组成特征表明, 研究区目标层系页岩具有较好的吸附性能, 并具有良好的开发物性条件。

(4) 综合研究样品的地质背景以及页岩的有机地化和无机矿物组成特征, 认为在湘西北地区五峰—龙马溪组页岩气勘探开发潜力较大, 需要更加深

人的研究。

致谢:中国地质科学院地质力学研究所、中国地质大学(北京)、中南大学、长江大学、中国科学院兰州油气中心的同仁在野外地质调查及样品采集过程中给予了许多帮助与支持,长江大学地球化学系文志刚教授、徐耀辉教授在样品有机地球化学测试分析和解释过程中提供了支持和帮助,在此一并致谢。

References

- Chen D Z, Wang J G, Qing H R. 2009. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints[J]. *Chemical Geology*, 258:168–181.
- Chen Xiaohong, Wei Kai, Zhang Baoming, Li Peijun, Li Hai, Liu An, Luo Shengyuan. 2018. Main geological factors controlling shale gas reservoir in the Cambrian Shuijingtuo Formation in Yichang of Hubei Province as well as its enrichment patterns[J]. *Geology in China*, 45(2): 207–226(in Chinese with English abstract)
- Dong Dazhong, Cheng Keming, Wang Yuman. 2010. Forming conditions and characteristics of shale gas in the Lower Paleozoic of the Upper Yangtze region, China[J]. *Oil & Gas Geology*, 31(3): 288–299 (in Chinese with English abstract)
- Feng Guoxiu, Chen Shengji. 1988. Relationship between the reflectance of bitumen and vitrinite rock[J]. *Natur. Gas Ind.*, 8(1), 20–25(in Chinese with English abstract).
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou. 1991. Application of biomarker compounds in assessment of paleoenvironments of Chinese terrestrial sediments[J]. *Geochimica*, (1):1–12 (in Chinese with English abstract).
- Guo Shizhao, Guo Jianhua, Liu Chensheng. 2016. Shale gas accumulation potential of Lower Silurian Longmaxi Formation in northern Guizhou[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*: 47(2), 1973–1980 (in Chinese with English abstract).
- Guo Wei, Liu Honglin, Li Xiaobo. 2012. Reservoir characteristics and factors controlling gas-bearing capacity of black rocks in the Yuannan Province[J]. *Natur. Gas Ind.*, 32(9): 22–27.
- Guo Xusheng, Hu Dongfeng, Wen Zhidong, Liu Ruobing. 2014. Marine shale gas in the Lower Paleozoic of Sichuan Basin and its periphery: A case study of the Wufeng–Longmaxi Formation of Jiaoshiba area[J]. *Geology in China*: 41(3): 893–901(in Chinese with English abstract).
- Gong Shuhua, Cai Ningbo, Zhu Lifan. 2016. Analysis on characteristics of Longmaxi Formation reservoir in northwest of Hunan Province and adsorption influence factor[J]. *Zhongzhou Coal*, 11: 121–126(in Chinese with English abstract).
- He Xunyun, Yao Genshun, Cai Chunfan. 2012. Geochemical characteristics and origins of the Lower Cambrian source rocks from the southern Guizhou depression, SW China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30(4): 761–769.
- Huang Jinliang, Zou Caineng, Li Jianzhong. 2012. Shale gas generation and potential of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in Southern Sichuan Basin, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 39(1):69–75 (in Chinese with English abstract).
- Jin Xiaochun, Shah S N, Roegiers J C. 2014. Fracability Evaluation in shale reservoirs—An integrated petrophysics and geomechanics approach [R].SPE 168589: 1–13.
- Jin Xiaochun, Shah S N, Roegiers J C. 2014. Fracability evaluation in shale reservoirs—An integrated petrophysics and geomechanics approach [R].SPE 168589, 1–13.
- Li Yanxia, Lin Juanhua, Long Youkang. 2011. Exploration prospect of gas-bearing marine mudstone–shale in Lower Palaeozoic in the central Yangtze area, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 30(2/3):349–356. (in Chinese with English abstract)
- Liang Digang, Guo Tonglou, Bian Lizeng. 2009. Controlling factors on the sedimentary facies and development of Palaeozoic marine source rocks[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 14(2):1–19(in Chinese with English abstract).
- Liang Mingliang, Wang Zongxiu, Gao Li. 2017. Evolution of pore structure in gas shale related to structural deformation[J]. *Fuel*. 197, 310–319.
- Liu Honglin, Wang Hongyan, Liu Renhe. 2010. China shale gas resources and prospect potential[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(9): 1374–1378 (in Chinese with English abstract).
- Liu Wei, Yu Qian, Yan Jianfei. 2012. Characteristics of organic-rich mudstone reservoirs in the Silurian Longmaxi Formation in Upper Yangtze region[J]. *Oil & Gas Geology*, 33(3):346–352(in Chinese with English abstract).
- Meng Fanwei, Zhou Chuanming, Yan Kui, Biological. 2006. Origin of Early Palaeozoic and Precambrian hydrocarbon source rocks on C27/C29 sterane ratio and organic carbon isotope[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 23(1):51–56(in Chinese with English abstract).
- Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Li Yuxil. 2011. Accumulation conditions of the Lower Cambrian shale gas in the Sichuan Basin and its periphery[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 32(6):959–967 (in Chinese with English abstract).
- Ouyang Huizi, Yang Wenguang, Xie Long, Tao Gang, Li Chao, He Bi, Li Chao. 2017. Geochemical characteristics and oil–gas potential analysis of source rock of Upper Permian Rejuechaka Formation in Laxiongcuo area, Qiangtang Basin[J]. *Geology in China*, 44(1): 61–74(in Chinese with English abstract).

- Pan Changcun, Geng Jinzhong, Zhong Ningning. 2006. The effects of minerals and water on hydrocarbon generation from Kerogen: III. Steranes and triterpane generation and maturation[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(3):446–53(in Chinese with English abstract).
- Pang Weihua. 2011. The lower Cambrian Sequence Stratigraphic Framework and Paleoenvironment Evolution of Hunan Province [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Qing Jianzhong, Zheng Linju, Teng Geer. 2007. Study on the restitution coefficient of original total organic carbon for high mature marine hydrocarbon source rocks[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, (6): 131–138.
- Qin Mingyang, Cai Ningbo, Zheng Zhenhua. 2015. Marine shale gas target area optimization—A case study of a bid winning block in Hunan[J]. *Coal Geology of China*, 27(3): 24–28 (in Chinese with English abstract).
- Strategic Research Center of Oil and Gas Resources, MLR. 2011. Nationwide survey to shale gas resource potential evaluation and favorable area optimization [J]. *Management and Research on Scientific & Technological Achievements*, 44–83.
- Wang Pengwan, Chen Ziliao, He Xun Yun. 2011. Accumulation of Lower Cambrian niutitang shale gas and prediction of potential area in Qiannan Sag[J]. *Natural Gas Geoscience*, 22(3):518–524 (in Chinese with English abstract).
- Sun Tao, Duan Yi. 2011. Geochemical characteristics of steranes of coal generated hydrocarbons: A case of high temperature and fined simulated experiment[J]. *Natural Gas Geoscience*, 22(6):1082–1087 (in Chinese with English abstract).
- Tenger, Gao Changlin, Hu Kai. 2006. High-quality source rocks in the Lower Combination in southeast Upper- Yangtze Area and their hydrocarbon generating potential[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 28(4):359–364 (in Chinese with English abstract).
- Wang J G, Chen D Z, Wang D. 2012. Petrology and geochemistry of chert on the marginal zone of Yangtze Platform, western Hunan, South China, during the Ediacaran- Cambrian transition[J]. *Sedimentology*, 59:809 – 829.
- Wang Mingyan, Guo Jianhua, Kuang Lixiong, Zhu Rui. 2010. Geochemical characteristics and evolution of the hydrocarbon source rocks from Lianyuan Depression in the middle of Hunan Province[J]. *Natural Gas Geoscience*, 21(5): 721–726.
- Wang Zuodong, Meng Qianxiang, Tao Mingxin. 2009. Identification of C19- C29 steranes and 25- norhopanes in source rock and geological significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 27(1): 77–82.
- Wang Zuodong, Tao Mingxin, Meng Qianxiang. 2008. Research progress of source rocks and formation of low evolution oil and gas in Turpan- Hami Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 19(6):754–760 (in Chinese with English abstract).
- Wu Kunyu, Zhang Tingshan, Yang Yang, Liang Xing, Zhou Songyuan, Zhang Zhao. 2016. Geological characteristics of Wufeng- Longmaxi shale- gas reservoir in the Huangjinba gas field, Zhaotong national shale gas demonstration area[J]. *Geology in China*, (1): 275–287 (in Chinese with English abstract).
- Xie Xiangxiang. 2009. Tectonic units division and geophysical field characteristics of Hunan [J]. *Hunan Geology*, 14(2):1– 19 (in Chinese with English abstract).
- Yang Ning, Tang Shuheng, Zhang Songhang. 2014. Geological Conditions and Favorable Exploration Zones of Shale Gas in Longmaxi Formation of Northwestern Hunan Area[J]. *Coal Science and Technology*, 42(8): 104–108 (in Chinese with English abstract).
- Yang Shaoxiang. 1988. Geological characteristics and deposit-controlled significance of Hua Yuan- Zhang Jiajie thrust fault zone in Western Hunan[J]. *Hunan Geology*, (2): 96–99 (in Chinese with English abstract).
- You Xianjun, Dai Tagen, Xi Chaozhuang 2009. Geochemical characteristics of Lower Cambrian black rock series in northwestern Hunan, China[J]. *Geotectonic et Metallogenia*, 33(2): 304–312. (in Chinese with English abstract)
- Zhai Gangyi, Bao Shujing, Pang Fei, Ren Shoumai, Chen Ke, Wang Yufang, Zhou Zhi, Wang Shengjian. 2017. Reservoir- forming pattern of “four- storey” hydrocarbon accumulation in Anchang syncline of northern Guizhou Province[J]. *Geology in China*, (1): 1–12 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Gangyi, Wang Yufang, Zhou Zhi, Yu Shufang, Chen Xianglin, Zhang Yunxiao. 2018. Exploration and research progress of shale gas in China[J]. *China Geology*, 1(2), 257–272.
- Zhao wenzhi, Li Jianzhong, Yang Tao. 2016. Geological difference and its significance of marine shale gases in South China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 43(4): 499– 510 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Jianjing, Wen Deshun, Meng Qianxiang. 2003. Characteristics of geochemical parameters of coal measures source rock in the thermal simulation experiment[J]. *Natural Gas Geoscience*, 14(2): 134–139 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhi, Ren Shoumai, Bao Shujing, Chen Ke, Guo Tianxu, Xu Qiufeng. 2018. The discovery of tight gas and shale gas in Silurian strata in Jianshi, Hubei Province [J]. *Geology in China*, 45 (4): 855–856. (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈孝红, 危凯, 张保民, 李培军, 李海, 刘安, 罗胜元. 2018. 湖北宜昌寒武系水井沱组页岩气藏主控地质因素和富集模式[J]. *中国地质*, 45(2):207–226.
- 董大忠, 程克明, 王玉满. 2010. 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,31(3):288-299.
- 丰国秀,陈盛吉.1988.岩石中沥青反射率与镜质体反射率之间的关系[J].天然气工业,8(1):20-25.
- 傅家谟,盛国英,许家友.1991.应用生物标志化合物参数判识古环境[J].地球化学,(1):1-12.
- 郭世钊,郭建华,刘辰生.2016.黔北地区志留系下统龙马溪组页岩气成藏潜力[J].中南大学学报(自然科学版),47(6):1973-1980.
- 国土资源部油气资源战略研究中心.2011.全国页岩气资源潜力调查评价及有利区优选[J].科技成果管理与研究,44-83.
- 郭伟,刘洪林,李晓波,等.2012.滇东北黑色岩系储层特征及含气性控制因素[J].天然气工业,32(9):29-34.
- 郭旭升,胡东风,文治东,刘若冰.2014.四川盆地及周缘下古生界海相页岩气富集高产主控因素——以焦石坝地区五峰组—龙马溪组为例[J].中国地质,41(3):893-901.
- 巩书华,蔡宁波,朱丽芬.2016.湘西北龙马溪组页岩储层特征与吸附影响因素分析[J].中州煤炭,11:121-126.
- 贺训云,姚根顺,蔡春芳,沈安江,吴敬武.2012.黔南坳陷下寒武统烃源岩地球化学特征及成因[J].沉积学报,30(4):761-769.
- 黄金亮,邹才能,李建忠.2012.川南下寒武统筇竹寺组页岩气形成条件及资源潜力[J].石油勘探与开发,39(1):69-75.
- 李艳霞,林娟华,龙幼康.2011.中扬子地区下古生界海相泥—页岩含气勘探远景[J].地质通报,30(2/3):349-356.
- 梁狄刚,郭彤楼,边立曾.2009.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,14(2):1-19.
- 刘洪林,王红岩,刘人和.2010.中国页岩气资源及其勘探潜力分析[J].地质学报,84(9):1374-1378.
- 刘伟,余谦,闫剑飞.2012.上扬子地区志留系龙马溪组富有机质泥岩储层特征[J].石油与天然气地质,33(3):346-352.
- 孟凡巍,周传明,燕夔.2006.通过C27/C29甾烷和有机碳同位素来判断早古生代和前寒武纪的烃源岩的生物来源[J].微体古生物学报,23(1):51-56.
- 聂海宽,张金川,李玉喜.2011.四川盆地及其周缘下寒武统页岩气聚集条件[J].石油学报,32(6):959-967.
- 欧阳慧子,杨文光,解龙,陶刚,李超,何碧,李超.2017.羌塘盆地拉雄错地区上二叠统热觉茶卡组烃源岩地球化学特征及油气潜力分析[J].中国地质,44(1):61-74.
- 潘长春,耿金钟,钟宁宁.2006.矿物和水对干酪根热解生烃作用的影响—Ⅲ.甾、藿烷(烯)的形成与热演化[J].地质学报,80(3):446-53.
- 庞维华.2011.湖南下寒武统层序地层格架与古环境演化变迁[D].北京:中国地质科学院.
- 秦建中,郑伦举,腾格尔.2007.海相高演化烃源岩总有机碳恢复系数研究[J].地球科学,(6):131-138.
- 秦明阳,蔡宁波,郑振华.2015.海相页岩气目标区优选研究——以湖南某中标区块为例[J].中国煤炭地质,27(3):24-28.
- 王鹏万,陈子焯,贺训云.2011.黔南坳陷下寒武统页岩气成藏条件与有利区带评价[J].天然气地球科学,22(3):518-524.
- 孙涛,段毅.2011.煤系有机质生成烃类中甾烷系列化合物地球化学特征[J].天然气地球科学,22(6):1082-1087.
- 腾格尔,高长林,胡凯.2006.上扬子东南缘下组合优质烃源岩发育及生烃潜力[J].石油实验地质,28(4):359-364.
- 王明艳,郭建华,旷理雄,朱锐.2010.湘中坳陷涟源凹陷烃源岩油气地球化学特征[J].天然气地球科学,21(5):721-726.
- 王作栋,孟任祥,陶明信.2009.烃源岩中C19-C29甾烷系列和25-降藿烷系列的检出及其地质意义[J].沉积学报,27(1):77-82.
- 王作栋,陶明信,孟任祥.2008.吐哈盆地烃源岩研究进展与低演化油气的形成[J].天然气地球科学,19(6):754-760.
- 伍坤宇,张廷山,杨洋,梁兴,周松源,张朝.2016.昭通示范区黄金坝气田五峰—龙马溪组页岩气储层地质特征[J].中国地质,2016,(1):275-287.
- 谢湘雄.1992.湖南大地构造单元划分及其地球物理场特征[J].湖南地质,11(4):334-342.
- 杨宁,唐书恒,张松航.2014.湘西北龙马溪组页岩气地质条件及有利区优选[J].煤炭科学技术,42(8):104-108.
- 杨绍祥.1988.湘西花垣—张家界逆冲断裂带地质特征及其控矿意义[J].湖南地质,(2):96-99.
- 游先军,戴塔根,息朝庄.2009.湘西北下寒武统黑色岩系地球化学特征[J].大地构造与成矿学,33(2):304-312.
- 翟刚毅,包书景,庞飞,任收麦,陈科,王玉芳,周志,王胜建.2017.贵州遵义地区安场向斜“四层楼”页岩油气成藏模式研究[J].中国地质,(1):1-12.
- 赵文智,李建忠,杨涛.2016.中国南方海相页岩气成藏差异性比较与意义[J].石油勘探与开发,43(4):499-510.
- 郑建京,温德顺,孟任祥.2003.煤系烃源岩热模拟演化过程的地球化学参数特征[J].天然气地球科学,14(2):134-139.