



移动阅读

何洪茜, 肖加飞, 杨海英, 等, 2024. 黔北地区下寒武统牛蹄塘组泥岩沉积环境及页岩气勘探潜力[J]. 沉积与特提斯地质, 44(2): 267-277. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.03002

HE H X, XIAO J F, YANG H Y, et al., 2024. Sedimentary environment and shale gas exploration potential of Lower Cambrian Niutitang Formation in northern Guizhou[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 44(2): 267-277. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2023.03002

黔北地区下寒武统牛蹄塘组泥岩沉积环境及页岩气勘探潜力

何洪茜^{1,2}, 肖加飞^{1*}, 杨海英¹, 兰青¹, 黄明亮¹

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 寒武系下统牛蹄塘组是中国南方海相碳质页岩赋存的主要层位之一, 在贵州北部、中部及东部广泛分布, 层位稳定。牛蹄塘组以黑色炭质泥岩为主, 岩层多为薄层状, 具水平层理, 其组分主要为黏土矿物、石英及少量的碳质组分和黄铁矿。与澳大利亚后太古代页岩(PAAS)平均值相比, 泥岩V、Mo、U含量较高, 而Co、Cu、Zn和Th含量较低。V/Cr、Ni/Co、U/Th、V/(V+Ni)的元素比值以及AU含量表明, 牛蹄塘组黑色泥岩沉积环境呈缺氧还原状态。样品(La/Yb)_N值明显大于1, 轻、重稀土元素分异程度较大, 指示沉积速率较低。有机质丰度较高, 有机质成熟度为高一过成熟阶段, 脆性矿物含量较高, 有效厚度约为30~100 m。综上, 黔北牛蹄塘组黑色泥岩存在形成页岩气藏的较好物质条件, 具有良好的页岩气勘探潜力。

关键词: 牛蹄塘组; 页岩气; 沉积环境; 勘探潜力; 黔北

中图分类号: P618.13

文献标识码: A

Sedimentary environment and shale gas exploration potential of Lower Cambrian Niutitang Formation in northern Guizhou

HE Hongxi^{1,2}, XIAO Jiafei^{1*}, YANG Haiying¹, LAN Qing¹, HUANG Mingliang¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Lower Cambrian Niutitang Formation is one of the major marine carbonaceous shale horizons in southern China, which is widely distributed in northern, central and eastern Guizhou with stable horizons. The Niutitang Formation is mainly composed of black carbonaceous mudstone, which is thin-bedded and horizontally bedded. Its components are mainly clay minerals, quartz and a small amount of carbonaceous components and pyrite. Compared with the mean values of Australian Post-Archean Shale (PAAS), the contents of V, Mo, and U in the mudstone of Niutitang Formation are higher, while the contents of Co, Cu, Zn, and Th are lower. The content of AU, as well as the element content ratios of V/Cr, Ni/Co, U/Th, and V/(V+Ni) indicate that the sedimentary environment of the black mudstone in the Niutitang Formation is in a state of hypoxia reduction. The (La/Yb)_N ratio is

收稿日期: 2022-02-20; 改回日期: 2022-10-14; 责任编辑: 黄春梅; 科学编辑: 崔晓庄

作者简介: 何洪茜(1997—), 女, 硕士, 研究方向为沉积矿产。E-mail: hehongxi9@163.com

通讯作者: 肖加飞(1961—), 男, 研究员, 从事沉积地球化学及沉积矿产研究。E-mail: xiaojiafei5@163.com

资助项目: 国家自然科学基金项目(41830432, 41972095); 贵州省科技计划项目(黔科合字基础[2017]1194)

significantly greater than 1, with a large degree of differentiation between light rare earth elements and heavy rare earth elements, indicating a low deposition rate. The TOC abundance of the mudstone in the Niutitang Formation is high, at the stage of high maturity to over maturity, with a high content of brittle minerals, and an effective thickness of approximately 30 to 100 meters. In conclusion, the black mudstone of the Niutitang Formation in northern Guizhou Province possesses good material conditions for the formation of shale gas reservoirs, indicating its promising potential for shale gas exploration.

Key words: Niutitang Formation; shale gas; sedimentary environment; exploration potential; northern Guizhou

0 引言

中国的页岩气主要发育于四川盆地及其周缘等勘探开发区和鄂尔多斯盆地的延安勘探开发区。目前,其勘探开发范围小,这使页岩气资源的后续储备量受到影响(张金川等, 2021),而越来越大的能源需求量,仅依靠煤炭、石油等常规能源的开采难以达到要求(潘继平, 2019),并且煤炭、石油的燃烧会造成环境污染。因此,页岩气在解决能源需求和保护环境方面具有重要意义。

贵州作为中国南方页岩气研究的一个重要地区,主要研究层位为下寒武统牛蹄塘组和下志留统龙马溪组(夏威等, 2017; 彭安钰, 2017; 张鹏等, 2019)。整体上来说,二者均为黑色高碳质泥页岩,厚度大且分布广,是生成且储存页岩气的良好层位,非常具有形成页岩气气藏的可能性(李俊良等, 2012; Wang et al., 2021)。其中牛蹄塘组具有明显成藏特征,一直备受关注(吕艳南等, 2015; 卢树藩和陈厚国, 2017; 贾智彬等, 2018; Ge et al., 2020)。

许多学者针对贵州省黔北地区下寒武统牛蹄塘组做过大量的研究分析,取得了较为丰富的基础资料。现有研究大都是对于牛蹄塘组页岩储层特征、沉积环境等单方面的探讨(杨瑞东等, 2012; 易同生和赵霞, 2014; 张大权等, 2022),结合泥岩页岩气勘探潜力和沉积环境的研究较少,因此,有必要开展这方面的研究工作。沉积岩的形成受到当时环境的影响和控制,不同的沉积环境形成了不同的沉积特征和地球化学特征,同时也制约着黑色泥岩的生烃潜力。沉积环境的分析有利于阐明牛蹄塘组黑色泥岩的形成背景和探讨页岩气勘探潜力,而页岩气勘探潜力的探讨则有利于页岩气资源预测和明确勘探方向。

本文以黔北地区牛蹄塘组黑色泥岩为研究对象,开展了野外剖面观察、镜下岩矿鉴定、主量和微量元素(含稀土元素)无机地球化学实验、有机碳含量、岩石热解和镜质体反射率有机地球化学

分析测试。利用多种地球化学指标判定泥岩沉积古环境并探究该地层的页岩气勘探潜力。

1 地质背景

研究区位于贵州省北部(图 1),紧邻黔中隆起的北缘和四川盆地的南缘,广泛分布了早寒武世的页岩气储层。从大地构造位置上看,其位于上扬子地台(潘桂棠等, 2009)。黔北地区与扬子地台其它地方的构造演化一致(秦川等, 2016),经历了多期次的构造运动,形成了现在复杂的构造特征(久凯等, 2012; 戴传固等, 2013)。

下寒武统牛蹄塘组在研究区内普遍发育,且厚度大,分布稳定,主要由灰黑—黑色薄层泥岩组成,以富含碳质和底部沉积一套灰色薄层硅质岩为特征。其中,主体灰黑—黑色泥岩为低能的沉积缓慢的陆棚相沉积,灰色硅质岩形成于滞留海环境的热液沉积作用(张位华等, 2003)。

黔北地区在埃迪卡拉纪—早寒武世早期,由西北至东南方向,依次发育台地相,斜坡相和深水盆地相(Jin et al., 2020; 宁诗坦等, 2021)。在早寒武世初,埃迪卡拉纪灯影时期的碳酸盐岩台地被淹没,随后海侵事件发生,转变为以细粒硅质沉积为主的陆棚环境,并继承了之前的地形,后续黑色泥岩沉积受该地形控制(Yeasmin et al., 2017)。陆源物质主要来源于西北部,沉积和沉降中心位于东南部,呈北东—南西向展布(王丽波等, 2013)。

2 岩性特征

牛蹄塘组与上覆明心寺组整合接触,与下伏灯影组白云岩以及硅质岩整合或平行不整合接触(杨长清, 2016; 宁诗坦等, 2021)。

牛蹄塘组岩性相对稳定,以黑色炭质泥岩为主,偶夹砂质泥岩和硅质泥岩;岩层多为薄层状,具水平层理。总体上具有由下往上碳质含量逐渐减少,而由西往东碳质含量逐渐增加的特点。其厚度变

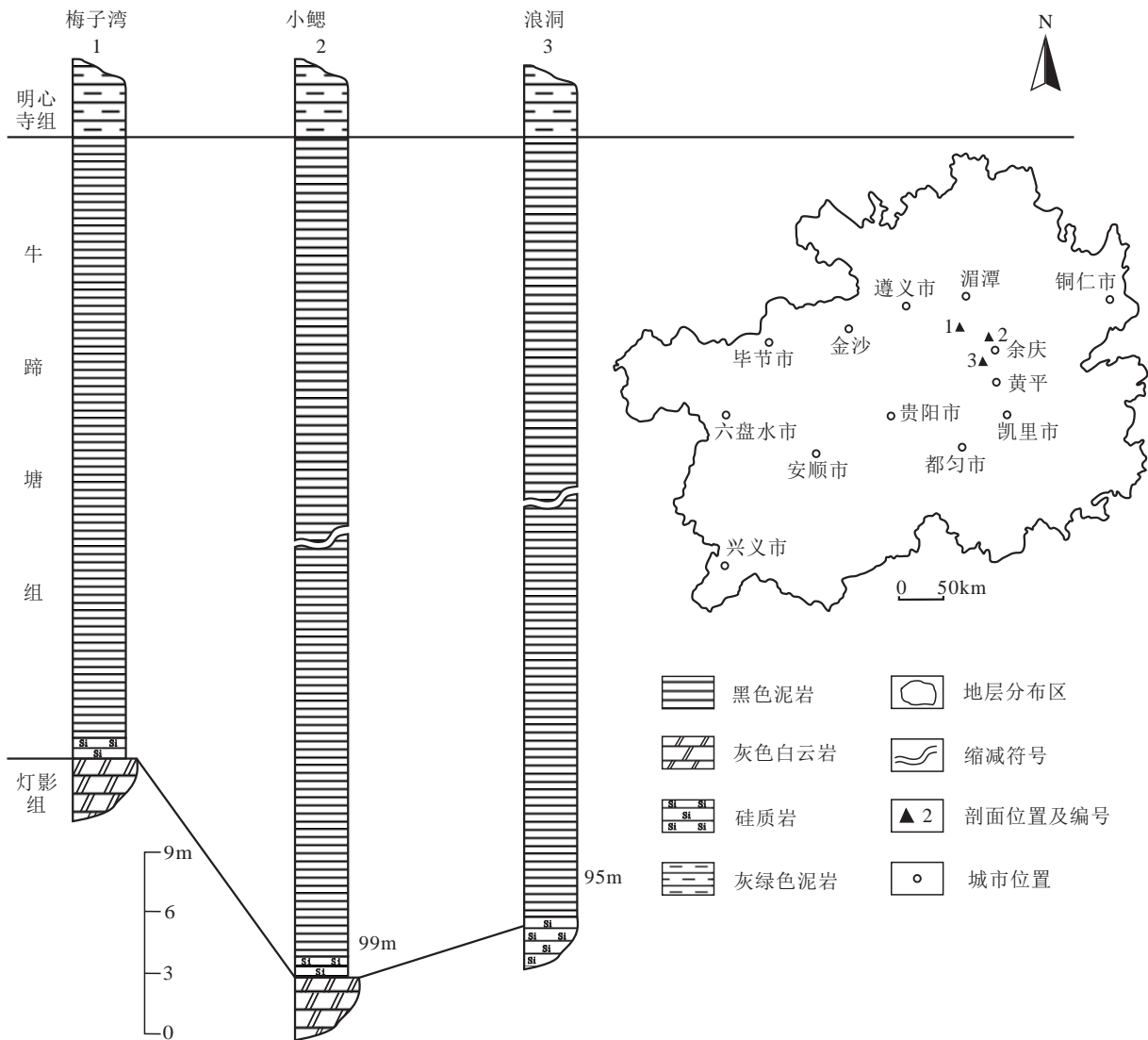


图1 黔北牛蹄塘组剖面的分布和对比

Fig. 1 Distribution and comparison of the sections in Niutitang Formation, northern Guizhou

化大,厚 30~100 m,东南部厚度相对更大,湄潭县梅子湾剖面厚约 30 m,余庆县小鳃剖面厚约 100 m,黄平县浪洞剖面厚约 95 m(图 1)。

岩石具泥质结构或粉砂泥质结构,其组分主要为黏土矿物、石英及少量的碳质组分和黄铁矿。黏土矿物含量在 55%~65% 之间。石英呈粒状,分选差,磨圆度低,多为棱角状,含量 35%~44%,平均为 40% 左右。碳质组分主要沿层理及矿物边缘富集,含量 0.5%~3%。黄铁矿呈粒状,非自形,呈星点状分布,含量约 0.5%~1%。

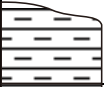
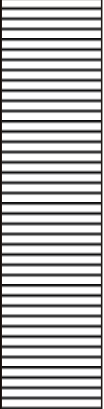
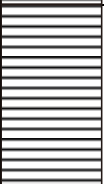
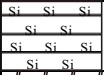

湄潭县梅子湾剖面牛蹄塘组如图 2,底部硅质岩与下伏灯影组顶部白云岩整合接触,顶部黑色炭质泥岩与上覆明心寺组底部灰绿色泥岩整合接触。

牛蹄塘组主体为灰黑色薄层泥岩,其底部为 3 m 左右的黑色薄层硅质岩;下部(厚约 8 m)为灰黑色薄层泥岩,单层厚 5~15 cm;中上部(厚 18 m)为灰黑色薄层泥岩,单层厚 1~5 cm。

3 样品与分析方法

通过野外露头采取黑色泥岩新鲜岩样,共选取 11 件保存较好的样品进行化学分析。其中湄潭县梅子湾剖面 5 件,余庆县小鳃剖面 3 件,黄平县浪洞剖面 3 件。

全岩主量元素在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,使用 X 射线荧光光谱仪分析(型号: PANalytical AXIOS)。首先

地层系统				分层号	厚度(m)	岩性柱	取样位置	沉积构造	岩性描述	沉积相
系	统	组	段							
寒武系	下统	蹄塘组	明心寺组	5	>4			≡	灰绿色薄层泥岩, 单层厚1-2cm, 具有水平层理	陆棚
			牛蹄塘组	4	18		MZW-20 MZW-15 MZW-11 MZW-8		灰黑色薄层泥岩, 单层厚1-5cm	
				3	7.8		MZW-3		灰黑色薄层泥岩, 单层厚5-15cm	
				2	3				灰黑色薄层硅质岩	
震旦系	上统	灯影组		1	>1				灰色厚层细-中晶白云岩, 晶洞发育, 晶洞中有石英	

注: 与图1图例一致

图2 湄潭县梅子湾牛蹄塘组剖面柱状图

Fig. 2 Histogram of the section in Niutitang Formation, Meiziwan, Meitan County

将样品研磨至200目左右,称取试样并加入四硼酸-偏硼酸锂混合助熔剂,充分混合后,在DY501型电热熔融设备上制成玻璃片,再上机测试。另外称取一份试样,在马弗炉1000℃下灼烧1小时,冷却后称重,测定样品烧失量(LOI)。

全岩微量元素和稀土元素在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析(型号为PlasmaQuant MS Elite)。首先将样品研磨至200目左右,准确称取50mg样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入1mLHF和1mLHNO₃,其次将坩埚放入钢套中密封,置于烘箱于190℃加热24个小时以上,消解样品,然后冷却后取出坩埚,置于低温电热板上蒸干,加入1mLHNO₃继续蒸干完全,最后于坩埚

中准确加入200mg的Rh(铑)内标溶液(配好的内标溶液1mL)、2mLHNO₃、3mL去离子水。重新置于钢套中,于140℃加热5小时。冷却后取出坩埚,摇匀。取0.4mL溶液至15mL离心管中,定容至10mL,再进行ICP-MS测定(Qi et al., 2000)。

黑色泥岩的有机碳、岩石热解和镜质体反射率的分析测试,在河南理工大学完成。岩石热解实验使用岩石热解仪分析(型号为OGE-VI)。将样品粉碎至粒径为0.07~0.15mm。称取待测样品0.1g,通氮气加热到90℃并恒温2min,测定S₀;继续加热到300℃并恒温3min,测定S₁;接着从300℃以50℃/min速率升温到600℃,测定S₂,在测定S₂同时检测S₂峰最高点峰顶温度T_{max}。镜质体反射率在温度23℃±3℃,相对湿度小于70%条件下,根

据 SY/T 5124—2012《沉积岩中镜质体反射率测定方法》,使用偏光显微镜(Leica DM4500P)和显微光度计(Craic QDI 302)完成测定。

4 黑色泥岩的实验结果

4.1 主量元素特征

研究区牛蹄塘组黑色泥岩的主量元素含量大致相似,但也存在地区变化和层位差别(附表 1*)。与澳大利亚后太古代页岩(PAAS)平均值(Taylor and McLennan, 1985)相比, SiO₂ 轻微富集,总体上, Al₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂ 轻微亏损,而 Fe₂O₃、CaO、MnO 显著亏损,特别是 MnO 的亏损特征最为明显。

梅子湾剖面泥岩 SiO₂ 轻微富集,含量在 62.06%~74.26% 之间,平均为 67.40%; Al₂O₃ 轻微富集,含量在 11.99%~20.92% 之间,平均为 16.45%; Fe₂O₃ 明显亏损,含量在 0.68%~4.09% 之间,平均为 2.44%; MgO 轻微亏损,含量在 1.12%~1.71% 之间,平均为 1.36%; CaO 明显亏损,平均为 0.08%; Na₂O 明显亏损,含量在 0.10%~0.32% 之间,平均为 0.21%; K₂O 轻微富集,含量在 3.32%~4.22% 之间,平均为 3.80%; MnO 明显亏损,含量在 0.003%~0.012% 之间,平均为 0.007%; P₂O₅ 轻微亏损,含量在 0.051%~0.106% 之间,平均为 0.072%; TiO₂ 轻微亏损,含量在 0.708%~0.946% 之间,平均为 0.817%。

小鳃剖面泥岩 SiO₂ 轻微富集,含量在 71.20%~73.50% 之间,平均为 72.34%; Al₂O₃ 轻微亏损,含量在 6.40%~9.90% 之间,平均为 7.66%; Fe₂O₃ 明显亏损,含量在 0.17%~0.29% 之间,平均为 0.24%; MgO 轻微亏损,含量在 0.28%~0.52% 之间,平均为 0.37%; CaO 明显亏损,含量在 0.08%~0.12% 之间,平均为 0.10%; Na₂O 轻微亏损,含量在 0.60%~1.35% 之间,平均为 0.91%; K₂O 轻微亏损,含量在 1.72%~2.50% 之间,平均为 2.01%; MnO 明显亏损,含量在 0.002%~0.003% 之间,平均为 0.002%; P₂O₅ 轻微亏损,含量在 0.050%~0.088% 之间,平均为 0.075%; TiO₂ 轻微亏损,含量在 0.451%~0.820% 之间,平均为 0.582%。

浪洞剖面泥岩 SiO₂ 轻微富集,含量在 70.81%~74.89% 之间,平均为 72.59%; Al₂O₃ 轻微亏损,含量

在 8.43%~13.50% 之间,平均为 10.56%; Fe₂O₃ 明显亏损,含量在 0.75%~1.95% 之间,平均为 1.17%; MgO 轻微亏损,含量在 0.16%~0.30% 之间,平均为 0.22%; CaO 明显亏损,含量在 0.02%~0.08% 之间,平均为 0.05%; Na₂O 轻微亏损,含量在 0.02%~1.01% 之间,平均为 0.35%; K₂O 轻微亏损,含量在 1.97%~2.93% 之间,平均为 2.38%; MnO 明显亏损,含量在 0%~0.001% 之间,平均为 0.000 3%; P₂O₅ 轻微亏损,含量在 0.045%~0.169% 之间,平均为 0.101%; TiO₂ 轻微亏损,含量在 0.575%~1.064% 之间,平均为 0.810%。

4.2 微量元素特征

研究区样品的 V、Mo、U、Cr 含量高于澳大利亚后太古代页岩(PAAS)的平均值(Taylor and McLennan, 1985),特别是 V、Mo、U 的含量显著高于 PAAS。然而,与 PAAS 相比,这些样品的 Co、Ni、Cu、Zn 和 Th 的含量则相对较低(附表 2*)。

梅子湾剖面泥岩 V 含量较高,为 194 μg/g~1 757 μg/g,平均 594 μg/g; Mo 含量较高,为 3.12 μg/g~32.5 μg/g,平均 22.6 μg/g; U 含量较高,为 6.19 μg/g~43.9 μg/g,平均 23.8 μg/g; Cr 含量较高,为 108 μg/g~125 μg/g,平均 117 μg/g; Co 含量较低,为 3.04 μg/g~9.55 μg/g,平均 5.16 μg/g; Ni 含量较低,为 14.1 μg/g~64.4 μg/g,平均 38.4 μg/g; Cu 含量较低,为 10.7 μg/g~53.8 μg/g,平均 33.3 μg/g; Zn 含量较高,为 24.3 μg/g~247 μg/g,平均 111 μg/g; Th 含量较低,为 8.33 μg/g~15.3 μg/g,平均 12.6 μg/g。

小鳃剖面泥岩 V 含量较高,为 99.7 μg/g~632 μg/g,平均 285 μg/g; Mo 含量非常高,为 54.2 μg/g~95.4 μg/g,平均 68.7 μg/g; U 含量较高,为 34.1 μg/g~50.9 μg/g,平均 43.4 μg/g; Cr 含量较低,为 69.7 μg/g~96.4 μg/g,平均 81.1 μg/g; Co 含量较低,为 2.35 μg/g~2.90 μg/g,平均 2.56 μg/g; Ni 含量较低,为 21.7 μg/g~35.7 μg/g,平均 30.3 μg/g; Cu 含量较低,为 6.21 μg/g~11.0 μg/g,平均 9.06 μg/g; Zn 含量较低,为 9.53 μg/g~19.1 μg/g,平均 12.8 μg/g; Th 含量较低,为 7.22 μg/g~11.5 μg/g,平均 8.85 μg/g。

浪洞剖面泥岩 V 含量较高,为 511 g/g~1965 μg/g,平均 1 221 μg/g; Mo 含量较高,为 18.3 μg/g~52.1 μg/g,平均 37.9 μg/g; U 含量较高,为 15.1 μg/g~47.7 μg/g,平均 30.4 μg/g; Cr 含量与 PAAS 值

*数据资料联系编辑部或者登录本刊网站 <https://www.cjyttdsz.com.cn/> 获取。

接近,为 93.2 $\mu\text{g/g}$ ~108 $\mu\text{g/g}$, 平均 101 $\mu\text{g/g}$; Co 含量较高,为 9.27 $\mu\text{g/g}$ ~52.4 $\mu\text{g/g}$, 平均 25.0 $\mu\text{g/g}$; Ni 含量较高,为 39.5 $\mu\text{g/g}$ ~107 $\mu\text{g/g}$, 平均 81.3 $\mu\text{g/g}$; Cu 含量较低,为 13.9 $\mu\text{g/g}$ ~34.1 $\mu\text{g/g}$, 平均 22.8 $\mu\text{g/g}$; Zn 含量较低,为 14.8 $\mu\text{g/g}$ ~98.1 $\mu\text{g/g}$, 平均 45.1 $\mu\text{g/g}$; Th 含量较低,为 6.47 $\mu\text{g/g}$ ~13.7 $\mu\text{g/g}$, 平均 8.97 $\mu\text{g/g}$ 。

4.3 稀土元素特征

研究区样品的标准化稀土配分曲线如图 3, 轻稀土相对富集, 重稀土相对亏损, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值比北美页岩(NASC)的平均值更大(Gromet et al.,

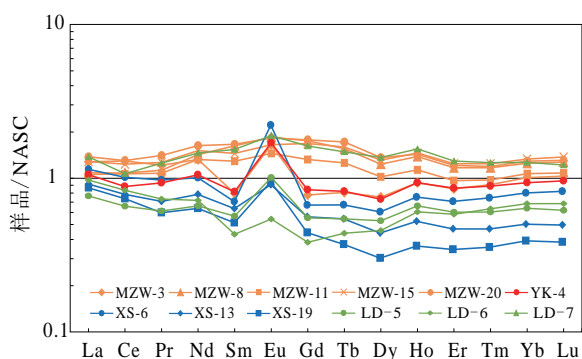


图 3 牛蹄塘组黑色泥岩稀土配分曲线

Fig. 3 REE distribution curves of black mudstone of Niutitang Formation

1984)。Eu 元素所处位置明显上凸, 偏离其他稀土元素, 正 Eu 异常特征非常明显。各样品中 Ce/Ce* 接近于 NASC, Ce 异常特征不明显。研究区牛蹄塘组黑色泥岩 ΣREE 以梅子湾剖面最高(180.38~226.40 $\mu\text{g/g}$), 小鳃剖面最低(109.71~158.84 $\mu\text{g/g}$), 总体上轻微低于 NASC。各样品的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值相比于 NASC 明显更高(附表 3*)。

4.4 有机地球化学特征

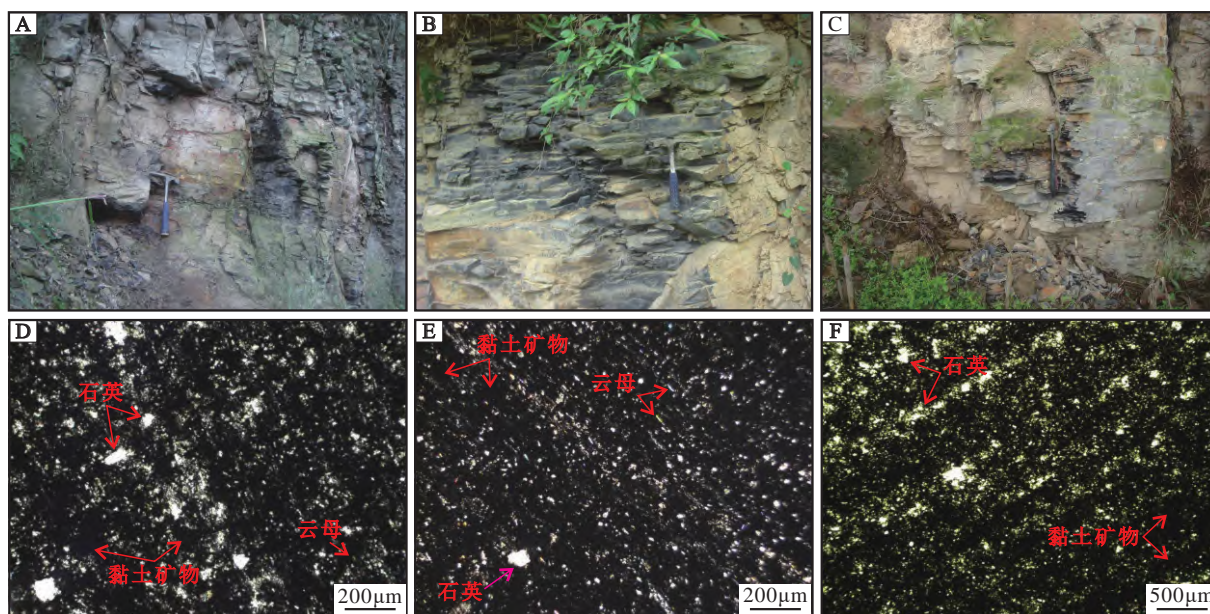
根据本次获得的资料, 并结合部分前人在研究区的实验结果, 牛蹄塘组 TOC 为 0.36%~20.57%。岩石热解峰温(T_{max})为 370 $^{\circ}\text{C}$ ~556 $^{\circ}\text{C}$, 平均温度为 505.60 $^{\circ}\text{C}$ 。生烃潜力(S_1+S_2)在 0.00 mg/g~1.74 mg/g 之间。镜质体反射率(R_0)在 0.79%~5.28% 之间(附表 4*)。

5 讨论

5.1 泥岩沉积的氧化还原状态和沉积速率

5.1.1 沉积标志

由于早寒武世初期海侵扩大, 海水遍及贵州全境。总体上, 牛蹄塘组为一套海侵体系域沉积。岩石新鲜面呈灰黑色或黑色, 通常为泥质结构或粉砂泥质结构, 薄层至极薄层状(图 4), 具水平层理, 富含碳质, 及分散状黄铁矿颗粒及结核。沉积特征表明其形成于沉积缓慢的还原环境。



A-C. 薄层泥岩露头; D-E. 泥质结构; F. 粉砂泥质结构

图 4 牛蹄塘组黑色泥岩的露头 and 结构特征

Fig. 4 Outcrop and structural characteristics of black mudstone in Niutitang Formation

5.1.2 地球化学标志

沉积环境是影响沉积物地球化学特征的重要因素。沉积环境的氧化还原状态则可以通过 Mo、U、V 等氧化还原敏感元素的富集亏损等和 REE (稀土元素) 特征来进行判别。将相应的地球化学指标及结果列于附表 5*、附表 6*。

Mo、U、V 等变价元素的迁移、沉淀受氧化还原反应的制约(腾格尔等, 2004), U 和 V 通常在缺氧环境中富集, 而 Mo 的异常富集常与环境中富集 H₂S 有关, Mo、U 和 V 在厌氧硫化环境中表现为显著富集(Chaillou et al., 2002; 常华进等, 2009; Algeo and Tribovillard, 2009; 付勇等, 2021)。Th、Sc 等元素一般不受氧化还原条件改变的控制(Hiroto and Yoshio, 2001)。Mn 在缺氧沉积物中亏损, 氧化沉积物中富集(Calvert and Pedersen, 1993; 腾格尔等, 2004)。可以利用氧化还原敏感元素在沉积物中的富集程度、V/Cr 以及 U/Th 元素比值等来判断古沉积环境。EF(元素富集系数)的计算公式: $EF_{\text{elementX}} = (X/Al_{\text{sample}})/(X/Al_{\text{PAAS}})$, 当 $EF_X > 1$, 说明元素 X 相对于 PAAS(澳大利亚后太古代平均页岩)富集; 当 $EF_X < 1$, 则元素 X 相对亏损(Tribovillard et al., 2006)(附表 6*)。研究区牛蹄塘组黑色泥岩 Mo、V、U 的富集系数均大于 1, 尤其是 Mo 的富集系数远大于 1, 富集程度最高, 指示厌氧硫化环境。泥岩中 Mn 的极度亏损可能也表明沉积环境是缺氧的。

Jones et al.(1994)认为 V/Cr、Ni/Co、U/Th 和 AU(自生铀 $AU = U_{\text{total}} - Th/3$)是判别沉积环境氧化还原的有效标志, 并提出有关标准。V/(V+Ni)也可以作为反映水体氧化还原的有效指标(Hatch and Leventhal, 1992; Wignall, 1994)。Hatch 等(1992)研究北美黑色页岩后提出, 高金属含量(Cd、Mo、V、Zn 等), 高硫含量和 $V/(V+Ni) \geq 0.54$, 指示含 H₂S 的厌氧环境; 低金属含量以及 V/(V+Ni) 为 0.46~0.60 的元素比值, 指示贫氧环境(附表 6*)。研究区牛蹄塘组黑色泥岩的 V/Cr 为 1.43~14.64(平均 6.70), Ni/Co 为 3.68~14.82(平均 8.05), U/Th 为 0.40~6.50(平均 3.54), AU 为 1.09~48.29 $\mu\text{g/g}$ (平均 29.13 $\mu\text{g/g}$), 具有较高的金属含量且 V/(V+Ni) 元素比值为 0.79~0.97(平均 0.90), 代表贫氧—厌氧的环境。

REE 的地球化学行为具有特殊性, 可以反映沉积环境氧化还原状态和沉积速率。Ce、La 和 Nd 的相关关系被 Wright 等(1987)称为铈异常, $\delta Ce = \text{Log}[3Ce_N/(2La_N + Nd_N)]$, 用来判别古环境氧化

还原状态(附表 6*)。陈衍景等(1996)针对沉积物中的 REE, 提出了判断古环境的氧化还原模式。在氧化环境中, ΣREE 高、 $(La/Yb)_N$ 低、 Eu/Eu^* 低; 还原环境中, ΣREE 低、 $(La/Yb)_N$ 高、 Eu/Eu^* 高。研究区牛蹄塘组黑色泥岩的 δCe 为 0.00~-0.12(平均为 -0.05), 为极弱的负 Ce 异常, ΣREE 低(平均为 166.61×10^{-6}), $(La/Yb)_N$ 高(平均为 1.30), Eu/Eu^* 高(平均为 1.59), 指示缺氧还原环境。

轻、重稀土元素的分异程度往往与沉积速率的快慢相关。 $(La/Yb)_N$ 值接近于 1, 稀土配分型式为平坦型, 则轻重稀土分异程度较小, 沉积速率较快。 $(La/Yb)_N$ 值明显大于或小于 1, 稀土配分型式非平坦型, 则轻重稀土分异程度较大, 沉积速率较慢(刘江斌等, 2020; 何德军等, 2013)。研究区样品轻稀土相对富集, 重稀土相对亏损, $(La/Yb)_N$ 值明显大于 1, 表明沉积速率较低。

沉积速率的快慢影响有机质的富集程度(Ding et al., 2015)。沉积环境的氧化还原条件在有机质的保存上发挥着关键作用。因此, 泥岩的沉积环境控制着形成页岩气的基本物质条件。黑色泥岩的沉积特征、主量、微量以及稀土元素特征表明, 研究区牛蹄塘组黑色泥岩沉积时处于缺氧相对平静的深水陆棚环境, 为有机质大量的聚集提供了最合适的环境条件, 奠定了良好的物质基础, 有利于形成页岩气藏。

5.2 页岩气勘探潜力

生烃能力、脆性矿物含量、有效厚度和埋藏深度等参数是评价页岩气勘探潜力的有效指标。评价生烃能力主要从有机质类型、有机质丰度和有机质成熟度三个方面进行(董大忠等, 2010; 姜呈馥等, 2013; 郝兆栋等, 2018)。

有机质类型是影响生烃潜力的关键因素之一, 不同的有机质类型具有不同的油气生成能力。有机质类型分为腐泥型(I), 生油潜力大; 腐殖—腐泥型(II₁), 腐泥—腐殖型(II₂), 生油潜力较大; 腐殖型(III), 生气潜力大(国家能源局, 1996)。当热演化程度高时, 所有类型的有机质均具有大的生气潜力。根据前人相关研究, 黔北地区牛蹄塘组黑色泥岩有机质主要来源为菌藻类, 有机质类型主要以 I 型为主(陈兰等, 2006; 何金先等, 2011; 罗超等, 2014; 郭慧等, 2015)。

有机质丰度常用有机碳含量(TOC)来评价。一般页岩中有机碳含量和含气量具有正相关

(Bowker, 2003)。Boyer 等(2006)对北美地区页岩气盆地 TOC 进行统计,认为 $\text{TOC} \geq 2\%$ 是页岩形成商业性气藏的必要条件。黔北地区有机碳含量在 0.36%~20.57% 之间,遵义松林剖面有机碳含量最高(平均 10.01%),梅子湾剖面有机碳含量最低(平均 1.90%)。总体来看,黔北地区黑色炭质泥岩的有机碳含量较高,具备良好的物质条件。

有机质成熟度可用镜质体反射率(R_o)和岩石热解最高峰温(T_{\max})来反映。通常热演化程度越高, R_o 和 T_{\max} 越大。黔北地区牛蹄塘组黑色泥岩的 R_o 为 0.79%~5.28%,金沙剖面最高(平均 3.02%),浪洞剖面最低(平均 1.37%)。根据聂海宽等(2012)对成熟度的划分标准,研究区属于高成熟阶段,以生成凝析油—湿气为主。研究区牛蹄塘组黑色泥岩的 T_{\max} 分别为 509.5~554.6℃(梅子湾)、540.8~556.0℃(小鳃)和 370.0~480.0℃(浪洞),总平均 495.6℃。按照刚文哲和林壬子(2011)的划分标准,指示热演化总体上已达过成熟阶段,以生成干气为主。综合来看,牛蹄塘组黑色泥岩已处于高一过成熟阶段。

脆性矿物含量是评价页岩气是否具有勘探潜力的重要参数。一般来说,高脆性矿物含量(>40%),有利于前期有机质孔的发育和保存,以及后期开采时的储层压裂造缝(高波等,2020;张素荣等,2021)。研究区脆性矿物主要为石英,一般呈粒状,分选性和磨圆度差,平均含量为 40% 左右。

有效厚度是形成页岩气藏的关键,埋深与页岩气藏保存以及后期的开采密切相关。牛蹄塘组页岩以有效厚度大于 30 m 为宜,埋深以 500~4 000 m 为宜(王宁等,2020)。研究区牛蹄塘组黑色泥岩的有效厚度约为 30~100 m,具有从西北往东南逐渐增厚的趋势。

根据上述页岩气勘探潜力的判别标志,并结合黔北地区牛蹄塘组前人在孔隙度、渗透率等方面的研究。虽然研究区牛蹄塘组黑色泥岩有机质类型主要为 I 型,但高成熟度使其具有较大的生烃能力。有机质丰度较高,表明具备优质的物质基础,生烃潜力大。牛蹄塘组黑色泥岩具有高脆性矿物含量,以微孔隙为主,裂缝较为发育,孔隙度较高,渗透率较低,有较好的储集和开采条件(李娟等,2012;易同生和赵霞,2014;郭慧等,2015)。在构造背景上,研究区地层位于上扬子地台,演化过程经历了加里东、海西、印支、燕山和喜马拉雅等多期

构造运动的叠加,未见大型的断裂褶皱,改造强度较小。牛蹄塘组在黔北地区广泛稳定的分布,具适宜的有效厚度和埋深,且地层自身的封闭性并未受到严重破坏,含气量较高(吕艳南等,2015;王宁等,2020),表明保存条件较好,具备后期可开采性。以上特征说明研究区牛蹄塘组黑色泥岩存在形成页岩气藏的可能性,具有较好的页岩气勘探前景。

6 结论

(1)黔北地区牛蹄塘组以黑色炭质泥岩为主,具水平层理。微量元素 Mo、V、U 富集, Mn 极度亏损, V/Cr、Ni/Co、U/Th、V/(V+Ni) 的元素比值以及 AU 含量均在贫氧至厌氧区间。稀土元素总量(ΣREE)低、Eu/Eu* 值较高、(La/Yb)_N 值明显大于 1,轻、重稀土分异程度较大。沉积和地球化学标志反映其形成于沉积速率低的缺氧还原环境,有益于有机质的大量积累。

(2)黔北地区牛蹄塘组黑色泥岩具有有机质丰度较高、有机质类型好、有机质成熟度高的特点,其有效厚度大,平均厚度在 30~100 m 之间,并且脆性矿物含量较高,因此该区具备优质的生烃条件,具有良好的页岩气勘探潜力。

References

- Algeo T J, Tribouillard N, 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 268 (3-4): 211 - 225.
- Bowker K A, 2003. Recent development of the Barnett Shale play, Fort Worth Basin[J]. *West Texas Geological Society Bulletin*, 42 (6): 4 - 11.
- Boyer C, Kieschnick J, Suarez R R, et al., 2006. Producing gas from its source[J]. *Oilfield Review*, 18: 36 - 49.
- Calvert S E, Pedersen T F, 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 113 (1-2): 67 - 88.
- Chaillou G, Anschutz P, Lavaux G, et al., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay[J]. *Marine Chemistry*, 80 (1): 41 - 59.
- Chang H J, Chu X L, Feng L J, et al., 2009. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies[J]. *Geological Review*, 55 (1): 91 - 99 (in Chinese with English abstract).
- Chen L, Zhong H, Hu R Z, et al., 2006. Early Cambrian oceanic anoxic event in northern Guizhou: biomarkers and organic carbon isotope[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22 (9): 2413 - 2423 (in Chinese with English abstract).

- Chen Y J, Deng J, Hu G X, 1996. Environmental constraints on the content and distribution patterns of trace elements in sediments[J]. *Earth and Environment*, 24 (3) : 97 – 105 (in Chinese with English abstract).
- Dai C G, Zheng Q Q, Chen J S, et al., 2013. The metallogenic geological background of the Xuefeng-Caledonian tectonic cycle in Guizhou, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 20 (6) : 219 – 225 (in Chinese with English abstract).
- Ding X J, Liu G D, Zha M, et al., 2015. Relationship between total organic carbon content and sedimentation rate in ancient lacustrine sediments, a case study of Erlian Basin, northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 149: 22–29.
- Dong D Z, Cheng K M, Wang Y M, et al., 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+308 (in Chinese with English abstract).
- Fu Y, Zhou W X, Wang H J, et al., 2021. The relationship between environment and geochemical characteristics of black rock series of Lower Cambrian in northern Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95 (2) : 536 – 548 (in Chinese with English abstract).
- Gang W Z, Lin R Z, 2011. *Hydrocarbon Geochemistry Application*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press.
- Gao B, Liu Z B, Shu Z G, et al., 2020. Reservoir characteristics and exploration of the Lower Cambrian shale gas in the Middle-Upper Yangtze area[J]. *Oil & Gas Geology*, 41 (2) : 284 – 294 (in Chinese with English abstract).
- Ge M N, Chen K, Chen X L, et al., 2020. The influence factors of gas-bearing and geological characteristics of Niutitang Formation shale in the southern margin of Xuefeng Mountain ancient uplift: A case of Well Huangdi 1[J]. *China Geology*, 3 (04) : 533 – 544.
- Gromet L P, Dymek R F, Haskin L A, et al., 1984. The “North American shale composite” : Its compilation, major and trace element characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (12) : 2469 – 2482.
- Guo H, Wang Y B, Zhang C C, et al., 2015. Reservoir forming condition and favorable zones of shale gas in Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou[J]. *Journal of Henan Polytechnic university (Natural Science)*, 34 (4) : 491 – 497 (in Chinese with English abstract).
- Hatch J R, Levetthal J S, 1992. Relationship between inferred redox potential of 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*, 99: 65 – 82.
- He D J, Chen H D, Qian L J, 2013. Geochemical characteristics of rare earth elements and its geological signification for mudstones of the second member of Xujiache Formation in Xinchang Area[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 20 (2) : 157 – 161 (in Chinese with English abstract).
- He J X, Duan Y, Zhang X L, et al., 2011. Hydrocarbon generation conditions of the shale in Niutitang Formation of Lower Cambrian, southern Chongqing and northern Guizhou[J]. *Marine Geology Frontiers*, 27 (7) : 34 – 40 (in Chinese with English abstract).
- Hiroto K, Yoshio W, 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 29 (11) : 995 – 998.
- Jia Z B, Hou D J, Sun D Q, et al., 2018. Geochemical characteristics of source rocks in the Lower Cambrian Niutitang Formation, Guizhou Province[J]. *Natural Gas Geoscience*, 29 (7) : 1031 – 1041 (in Chinese with English abstract).
- Jiang C F, Wang X Z, Zhang L X, et al., 2013. Geological characteristics of shale and exploration potential of continental shale gas in 7th member of Yanchang Formation, southeast Ordos Basin[J]. *Geology in China*, 40 (6) : 1880 – 1888 (in Chinese with English abstract).
- Jin C S, Li C, Algeo T J, et al., 2020. Controls on organic matter accumulation on the early-Cambrian western Yangtze Platform, South China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 111 (C) : 75 – 87.
- Jiu K, Ding W L, Li Y X, et al., 2012. Structural features in northern Guizhou area and reservoir fracture of Lower Cambrian shale gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 23 (4) : 797 – 803 (in Chinese with English abstract).
- Jones B, Manning D A C, 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111: 111 – 129.
- Li J L, Xie R Y, You J J, et al., 2012. Reservoir forming condition and exploration prospect of shale-gas in Guizhou qianbei area[J]. *China Mining Magazine*, 21 (2) : 55 – 59 (in Chinese with English abstract).
- Li J, Yu B S, Zhang J C, et al., 2012. Reservoir characteristics and their influence factors of the Lower Cambrian dark shale in northern Guizhou[J]. *Oil & Gas Geology*, 33 (3) : 364 – 374 (in Chinese with English abstract).
- Liu J B, Li W H, Ren Z L, et al., 2020. Characteristics and sedimentary environment of the hydrocarbon source rock of the Triassic Yanchang Formation in Jingchuan area, Ordos Basin[J]. *Chinese Journal of Geology*, 55 (4) : 989 – 1000 (in Chinese with English abstract).
- Lu S F, Chen H G, 2017. Shale characteristics and shale gas exploration prospect in Cambrian Niutitang Formation in Well MY-1, southern Guizhou[J]. *China Petroleum Exploration*, 22 (3) : 81 – 87 (in Chinese with English abstract).
- Lü Y N, Zhang J C, Zhang P, et al., 2015. Gas accumulation conditions of Lower Cambrian Niutitang shale and prediction of potential zones in northwestern Guizhou[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 20 (2) : 37 – 44 (in Chinese with English abstract).
- Luo C, Liu S G, Sun W, et al., 2014. Basic characteristics of shale gas in the Upper Yangtze Region: Taking Nangao section in Danzhai as an example[J]. *Natural Gas Geoscience*, 25 (3) : 453 – 470 (in Chinese with English abstract).
- National Energy Administration, 1996. Identification and classification of transmitted light-fluorescent kerogen macerals: SY/T 5125-1996[S]. Beijing: Petroleum Industry Press.
- Nie H K, Zhang J C, Bao S J, et al., 2012. Shale gas accumulation conditions of the Upper Ordovician - Lower Silurian in Sichuan Basin and its periphery[J]. *Oil & Gas Geology*, 33 (3) : 335 – 345 (in Chinese with English abstract).

- Ning F, 2021. Shale gas accumulation rule and exploitation technology analysis of Niutitang Formation in northern Guizhou area[J]. Science and Technology & Innovation, (24) : 108 – 110 (in Chinese with English abstract).
- Ning S T, Xia P, Hao F, et al., 2021. Shale facies and its relationship with sedimentary environment and organic matter of Niutitang black shale, Guizhou Province[J]. Natural Gas Geoscience, 32 (9) : 1297 – 1307 (in Chinese with English abstract).
- Pan G T, Xiao Q H, Lu S N, et al., 2009. Subdivision of tectonic units in China[J]. Geology in China, 36 (1) : 1 – 16+255+17-28 (in Chinese with English abstract).
- Pan J P, 2019. Status quo, prospects and policysuggestions for unconventional natural gas E&DinChina[J]. International Petroleum Economics, 27 (02) : 51 – 59 (in Chinese with English abstract).
- Peng A Y, 2017. Exploration prospect of shale gas in the northern Guizhou area, Guizhou Province[J]. China Petroleum and Chemical Standards and Quality, 37 (10) : 67 – 69 (in Chinese with English abstract).
- Qi L, Hu J, Gregoire D C, 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 51 (3) : 507 – 513.
- Qin C, Yu Q, Liu W, et al., 2016. Reservoir characteristics and exploration prospect of organic-rich mudstone, Longmaxi Formation in northern Guizhou[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 40 (5) : 86 – 93+9 (in Chinese with English abstract).
- Taylor S R, McLennan S M, 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- Teng G E, Liu W H, Xu Y C, et al., 2004. The Discussion on Anoxic Environments and Its Geochemical Identifying Indices[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 22 (2) : 365 – 372 (in Chinese with English abstract).
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 232: 12 – 32.
- Wang L B, Jiu K, Zeng W T, et al., 2013. Characteristics of Lower Cambrian marine black shales and evaluation of shale gas prospective area in Qianbei area, Upper Yangtze region[J]. Acta Petrologica Sinica, 29 (9) : 3263 – 3278 (in Chinese with English abstract).
- Wang N, Xu F, Wang Z, et al., 2020. Geological conditions and exploration potential of Lower Cambrian Niutitang Formation marine-facies shale gas in the northern margin of Upper Yangtze platform, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 42 (3) : 329 – 341 (in Chinese with English abstract).
- Wang Y F, Zhai G Y, Liu G H, et al., 2021. Geological Characteristics of Shale Gas in Different Strata of Marine Facies in South China[J]. Journal of Earth Science, 32 (4) : 725 – 741.
- Wignall P B. 1994. Black Shales. Oxford: Clarendon Press, 45–89.
- Wright J, Schrader H, Holser W T, 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 631 – 644.
- Xi Z D, Tang S H, Wang J, et al., 2018. Evaluation parameters study of selecting favorable shale gas areas in southern China[J]. Acta Geologica Sinica, 92 (6) : 1313 – 1323 (in Chinese with English abstract).
- Xia W, Yu B S, Wang Y H, et al., 2017. Study on the depositional environment and organic accumulation mechanism in the Niutitang and Longmaxi Formation, northern Guizhou Province: A case study of Well Renye 1 and Well Xiye 1[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 37 (3) : 77 – 89 (in Chinese with English abstract).
- Yang C Q, 2016. Shale gas exploration potential of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Qianzhong Uplift and its periphery[J]. Mineral Resources and Geology, 30 (4) : 640 – 645 (in Chinese with English abstract).
- Yang R D, Cheng W, Zhou R X, 2012. Characteristics of organic-rich shale and exploration area of shale gas in Guizhou Province[J]. Natural Gas Geoscience, 23 (2) : 340 – 347 (in Chinese with English abstract).
- Yeasmin R, Chen D Z, Fu Y, et al., 2017. Climatic-oceanic forcing on the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (Age 2 through 3) in the mid-upper Yangtze Block, NE Guizhou, South China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 134: 365 – 386.
- Yi T S, Zhao X, 2014. Characteristics and distribution patterns of the Lower Cambrian Niutitang shale reservoirs in Guizhou, China[J]. Natural Gas Industry, 34 (8) : 8 – 14 (in Chinese with English abstract).
- Zhang D Q, Zou N N, Du W, et al., 2022. Geological features and evaluation of Niutitang Formation shale gas in Fenggang Block, Northern Guizhou[J]. Natural Gas Geoscience, 02 (14) : 1 – 17 (in Chinese with English abstract).
- Zhang J C, Shi M, Wang D S, et al., 2021. Fields and directions for shale gas exploration in China[J]. Natural Gas Industry, 41 (8) : 69 – 80 (in Chinese with English abstract).
- Zhang P, Huang Y Q, Zhang J C, et al., 2019. Difference analysis of hydrocarbon generation and reservoir capacity between the Cambrian Niutitang Formation and the Silurian Longmaxi Formation in Northwest Guizhou[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 24 (3) : 83 – 90 (in Chinese with English abstract).
- Zhang S R, Dong D Z, Liao Q S, et al., 2021. Geological characteristics and resource prospect of deep marine shale gas in the southern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 41 (9) : 35 – 45 (in Chinese with English abstract).
- Zhang W H, Jiang L J, Gao H, et al., 2003. Study on sedimentary environment and origin of black siliceous rocks of the Lower Cambrian in Guizhou Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 22 (2) : 174 – 178 (in Chinese with English abstract).
- Zhao L, He Y Z, Yang P, et al., 2015. Characteristics of Lower Palaeozoic hydrocarbon source strata and a primary study of the shale gas accumulation in northern Guizhou Province[J]. Geology in China, 42 (6) : 1931 – 1943 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等, 2009. 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, 55 (1) : 91 – 99.

- 陈兰, 钟宏, 胡瑞忠, 等, 2006. 黔北早寒武世缺氧事件: 生物标志化合物及有机碳同位素特征[J]. 岩石学报, 22(9): 2413-2423.
- 陈衍景, 邓健, 胡桂兴, 1996. 环境对沉积物微量元素含量和配分型式的制约[J]. 地质地球化学, 24(3): 97-105.
- 戴传固, 郑启铃, 陈建书, 等, 2013. 贵州雪峰—加里东构造旋回期成矿地质背景研究[J]. 地学前缘, 20(6): 219-225.
- 董大忠, 程克明, 王玉满, 等, 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+308.
- 付勇, 周文喜, 王华建, 等, 2021. 黔北下寒武统黑色岩系的沉积环境与地球化学响应[J]. 地质学报, 95(2): 536-548.
- 刚文哲, 林壬子, 2011. 应用油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社.
- 高波, 刘忠宝, 舒志国, 等, 2020. 中上扬子地区下寒武统页岩气储层特征及勘探方向[J]. 石油与天然气地质, 41(2): 284-294.
- 郭慧, 王延斌, 张崇崇, 等, 2015. 贵州下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件与有利区分析[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 34(4): 491-497.
- 何德军, 陈洪德, 钱利军, 2013. 新场地区须二段泥岩稀土元素地球化学特征及意义[J]. 断块油气田, 20(2): 157-161.
- 何金先, 段毅, 张晓丽, 等, 2011. 渝南—黔北地区下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏的生烃条件[J]. 海洋地质前沿, 27(7): 34-40.
- 贾智彬, 侯读杰, 孙德强, 等, 2018. 贵州地区牛蹄塘组底部烃源岩地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 29(7): 1031-1041.
- 姜呈馥, 王香增, 张丽霞, 等, 2013. 鄂尔多斯盆地东南部延长组长7段陆相页岩气地质特征及勘探潜力评价[J]. 中国地质, 40(6): 1880-1888.
- 久凯, 丁文龙, 李玉喜, 等, 2012. 黔北地区构造特征与下寒武统页岩气储层裂缝研究[J]. 天然气地球科学, 23(4): 797-803.
- 李俊良, 谢瑞永, 游君君, 等, 2012. 贵州黔北地区页岩气成藏条件与勘探前景[J]. 中国矿业, 21(2): 55-59.
- 李娟, 于炳松, 张金川, 等, 2012. 黔北地区下寒武统黑色页岩储层特征及其影响因素[J]. 石油与天然气地质, 33(3): 364-374.
- 刘江斌, 李文厚, 任战利, 等, 2020. 鄂尔多斯盆地泾川地区三叠系延长组烃源岩特征及其沉积环境[J]. 地质科学, 55(4): 989-1000.
- 卢树藩, 陈厚国, 2017. 黔南地区麻页1井寒武系牛蹄塘组页岩特征及页岩气勘探前景[J]. 中国石油勘探, 22(3): 81-87.
- 吕艳南, 张金川, 张鹏, 等, 2015. 黔西北下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件与有利勘探区预测[J]. 海相油气地质, 20(2): 37-44.
- 罗超, 刘树根, 孙玮, 等, 2014. 上扬子区下寒武统牛蹄塘组页岩气基本特征研究—以贵州丹寨南皋剖面为例[J]. 天然气地球科学, 25(3): 453-470.
- 国家能源局, 1996. 透射光—荧光干酪根显微组分鉴定及类型划分方法: SY/T 5125—1996[S]. 北京: 石油工业出版社.
- 聂海宽, 张金川, 包书景, 等, 2012. 四川盆地及其周缘上奥陶统—下志留统页岩气聚集条件[J]. 石油与天然气地质, 33(3): 335-345.
- 宁凡, 2021. 黔北地区牛蹄塘组页岩气成藏规律及开采技术分析[J]. 科技与创新, (24): 108-110.
- 宁诗坦, 夏鹏, 郝芳, 等, 2021. 贵州牛蹄塘组黑色页岩岩相划分及岩相—沉积环境—有机质耦合关系[J]. 天然气地球科学, 32(9): 1297-1307.
- 潘桂棠, 肖庆辉, 陆松年, 等, 2009. 中国大地构造单元划分[J]. 中国地质, 36(1): 1-16+255+17-28.
- 潘继平, 2019. 中国非常规天然气开发现状与前景及政策建议[J]. 国际石油经济, 27(02): 51-59.
- 彭安钰, 2017. 贵州黔北地区页岩气的勘探前景[J]. 中国石油和化工标准与质量, 37(10): 67-69.
- 秦川, 余谦, 刘伟, 等, 2016. 黔北地区龙马溪组富有机质泥岩储层特征与勘探前景[J]. 东北石油大学学报, 40(5): 86-93+9.
- 腾格尔, 刘文汇, 徐永昌, 等, 2004. 缺氧环境及地球化学判识标志的探讨—以鄂尔多斯盆地为例[J]. 沉积学报, 22(2): 365-372.
- 王丽波, 久凯, 曾维特, 等, 2013. 上扬子黔北地区下寒武统海相黑色泥页岩特征及页岩气远景区评价[J]. 岩石学报, 29(9): 3263-3278.
- 王宁, 许锋, 王喆, 等, 2020. 上扬子地台北缘下寒武统牛蹄塘组海相页岩气地质条件及勘探潜力[J]. 地球科学与环境学报, 42(3): 329-341.
- 郝兆栋, 唐书恒, 王静, 等, 2018. 中国南方海相页岩气选区关键参数探讨[J]. 地质学报, 92(6): 1313-1323.
- 夏威, 于炳松, 王运海, 等, 2017. 黔北牛蹄塘组和龙马溪组沉积环境及有机质富集机理——以RY1井和XY1井为例[J]. 矿物岩石, 37(3): 77-89.
- 杨长清, 2016. 黔中隆起及周缘下寒武统牛蹄塘组页岩气勘探前景[J]. 矿产与地质, 30(4): 640-645.
- 杨瑞东, 程伟, 周汝贤, 2012. 贵州页岩气源岩特征及页岩气勘探远景分析[J]. 天然气地球科学, 23(2): 340-347.
- 易同生, 赵霞, 2014. 贵州下寒武统牛蹄塘组页岩储层特征及其分布规律[J]. 天然气工业, 34(8): 8-14.
- 张大权, 邹姐姐, 杜威, 等, 2022. 黔北凤冈地区海相牛蹄塘组页岩气成藏地质特征及评价[J]. 天然气地球科学, 02(14): 1-17.
- 张金川, 史淼, 王东升, 等, 2021. 中国页岩气勘探领域和发展方向[J]. 天然气工业, 41(8): 69-80.
- 张鹏, 黄宇琪, 张金川, 等, 2019. 黔西北寒武系牛蹄塘组与志留系龙马溪组页岩生烃和储集能力差异分析[J]. 海相油气地质, 24(3): 83-90.
- 张素荣, 董大忠, 廖群山, 等, 2021. 四川盆地南部深层海相页岩气地质特征及资源前景[J]. 天然气工业, 41(9): 35-45.
- 张位华, 姜立君, 高慧, 等, 2003. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22(2): 174-178.
- 赵磊, 贺永忠, 杨平, 等, 2015. 黔北下古生界烃源层系特征与页岩气成藏初探[J]. 中国地质, 42(6): 1931-1943.