

文章编号: 1000-4734(2018) 01-0074-11

页岩气储层浅表样品垂向风化特征

——以贵州习水龙马溪组页岩为例

俞忠彬^{1,2}, 谷渊涛^{1,2}, 聂信¹, 覃宗华¹, 于文彬¹, 万泉^{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 地球科学学院, 北京 100049)

摘 要: 页岩风化作用较为复杂, 风化页岩由于有机质和矿物组成等发生改变, 在页岩气资源评估过程中不能直接利用地表样品。前人主要利用露头样品关注其对环境的影响, 少有从影响页岩气资源评估的角度进行研究。本文以页岩气重要储层下志留龙马溪组黑色页岩为研究对象, 采集了贵州省习水龙马溪组垂直钻孔样品共 5 m, 运用主微量元素分析、X 射线衍射、总有机碳含量测试、热分析以及扫描电镜等方法, 系统研究了该储层浅表样品的垂向风化特征。结果表明, 研究区地表 0 m 处页岩严重风化, 0.5~1.5 m 范围内中等风化, 2~5 m 范围内可视为未风化的母岩。因此在页岩气资源初期评估时需要尽可能采集 2 m 以下新鲜样品。本研究查明了贵州习水龙马溪组页岩垂向风化作用规律, 为页岩气早期资源评估野外采样提供了科研依据。

关键词: 页岩; 风化; 资源评估; 龙马溪组; 垂向

中图分类号: P593

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.009

作者简介: 俞忠彬, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: 629589143@qq.com

Vertical weathering characteristics of surface samples of shale gas reservoirs—A case study of Longmaxi Formation shale, in Xishui, Guizhou Province, China

YU Zhong-bin^{1,2}, GU Yuan-tao^{1,2}, NIE Xin¹, QIN Zong-hua¹, YU Wen-bin¹, WAN Quan^{1*}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Weathering of shale is known to be a very complicated process. Because of the significant alteration in organic matter and mineral composition, etc., surface samples do not fit the purpose of resource evaluation directly. While most previous studies focused on the impact of shale weathering on environment by using outcrop samples, its influence on the assessment of shale gas resource was much less investigated. Considering lower Silurian Longmaxi Formation black shale is a promising shale gas reservoir, we have collected 5 meters of core samples of such shale from Xishui County, Guizhou Province, China and systematically examined the vertical weathering characteristics of superficial shale samples using major and trace element analysis, XRD, TOC, thermal analysis, SEM, and etc. We found that samples from the survey site at different depths including 0m (surface), 0.5~1.5m and 2~5m exhibited varying degree of weathering, i. e., severely weathered, moderately weathered and arguably unweathered, respectively. Therefore, in the early assessment of shale gas resource, sampling of fresh shale below 2m is highly recommended. This work has revealed the vertical weathering pattern of the Longmaxi Formation shale in Xishui, Guizhou, which will provide a scientific basis for the practices of preliminary assessment of shale gas resource as well as associated field sampling.

Keywords: Shale; Weathering; Resource assessment; Longmaxi Formation; Vertical direction

收稿日期: 2017-04-18

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 中国国家自然科学基金(编号: 41473064); 矿床地球化学国家重点实验室(编号: SKLODG-ZY125-09)

*通讯作者 E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

页岩气是指页岩地层系统中主体上以吸附态和游离态赋存、少量以溶解态赋存的天然气^[1-2]。近年来,随着北美水平井和水力压裂技术的突破,页岩气的战略地位越来越受到广泛重视,其勘探开发也在全球范围形成热潮^[3]。初步调查表明,中国页岩气资源量大约是其常规天然气资源量的2倍,可采资源量名列世界前茅^[4-5]。扬子地台是中国最有潜力的页岩气富集区之一,发育了早古生代寒武纪和志留纪富有机质海相页岩,地层具有厚度大、分布稳定、有机质页岩段具高伽马测井响应、孔隙及裂隙发育等特点,具备良好的生烃和气体储存条件。贵州省位于扬子地台及其东南大陆边缘,页岩气地质储量为 $13.54 \times 10^{12} \text{ m}^3$,排名全国第3,具有巨大的页岩气开采潜力^[6]。志留系龙马溪组是我国目前开发比较成功的地层,在贵州省龙马溪组含气量为 $1.83 \times 10^{12} \text{ m}^3$,占全省页岩气总量的13.52%^[6]。

页岩气资源地质调查初期,由于成本原因往往缺少钻孔或钻井样品,一般利用野外露头样品进行烃源岩评价和资源量计算。由于页岩易发生风化,并且风化作用可能使野外露头样品的有机碳含量、脆性矿物含量(石英、长石、方解石、黄铁矿等)、孔隙率等重要的资源评估参数会发生大的改变,因而导致对页岩储层性质(如生油生气潜力、可压裂性等)产生错误的判断^[1,7-8]。另外,由于黑色页岩富含有机质和硫化物以及Co、Ni、V、U、Mo、Mn、P和PGE等一系列微量元素^[9-10],在风化过程中有机质和硫化物等会分解造成水体大面积酸化及重金属污染等一系列环境问题^[11],所以前人已经关注黑色页岩风化过程带来的环境问题的研究^[12-16]。然而,目前却很少有研究者从影响黑色页岩资源评估的角度去研究风化作用,这可能带来不必要的误差甚至错误。因此,一方面,需要十分谨慎地使用地表样品的有机地球化学、矿物学等分析结果^[7,17],在进行储层评估时尽可能选取未风化的新鲜样品。更重要的是,有必要摸清黑色页岩风化作用规律,从而为指导野外采样和储层评估提供科学依据。

页岩风化作用可以划分为物理风化和化学风化,其中物理风化作用通常发生在地表附近^[18],化学风化作用所能达到的深度却鲜有研究。根据野外工作经验,风化严重的页岩易于通过肉眼判断,通常呈灰色或灰白色偶见铁锈色,岩石显易裂的薄片状构造以及发生定向剥蚀。然而,中等至弱风化的页岩与新鲜页岩外观表现可能十分相

似,难以通过肉眼有效地区分。另外,虽然前人已提出很多风化指标来表征风化程度,如SA($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$),Si为迁移性元素,Al为稳定元素,主要适用于火山岩和花岗岩^[19];Kr($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$),Si为迁移性元素,Al和Fe为稳定元素,主要适用于高粘土矿物含量的土壤^[19];β($I_{\text{weathered}}/I_{\text{parent}} = [(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3]$),K和Na为迁移性元素,Al为稳定性元素,主要适用于花岗岩质土壤^[19];WIP(帕克风化指数)主要适用于酸性、中性和基性岩^[20];CIA(化学蚀变指数)主要适用于泥质碎屑岩^[21],该指数通过反映长石向粘土矿物的转化程度来反映泥质碎屑岩的化学风化程度,Na、Ca、K含量随着风化程度的增加而减少;CIW(化学风化指数)主要适用于土壤,对富钾长石的岩石风化不灵敏^[22];STI(二氧化硅-二氧化钛指数)主要适用于高级片麻岩和石英岩风化程度的厘定,对其它类型岩石则不合适^[23];W(风化指数)主要适用于火山岩的风化,不适用于沉积岩等其它类型岩石的风化^[24],但是每个风化指标都有与其相适应的岩石类型,往往不能很好地评价页岩的风化程度。总之,页岩风化是一个较为复杂的过程,而且不同地理位置的页岩往往表现出一定特殊性的风化规律。前人对页岩风化作用的研究尚有不足,例如仅采用剖面露头样品进行实验分析,可能会造成一定的误差^[7,17,25]。因此,本文选取具有代表性的贵州省习水骑龙村龙马溪组地层作为研究对象,通过钻孔获得从严重风化到中等风化再到母岩的1套完整样品,研究页岩垂向风化作用规律,包括元素的淋滤、富集特征,矿物组成及有机碳含量在垂向上的变化规律,不同风化程度样品的热分析特征和不同风化程度样品在微观尺度下的形貌特征等。根据研究结果划分出严重风化、中等风化以及母岩的大致空间位置,从而对野外采样和顺利开展页岩气勘探开发起到一定的指导作用。

1 区域概况

贵州省习水县骑龙村地处中国西南云贵高原山区,属亚热带季风湿润型气候,四季分明,平均气温在 15°C 左右,平均年降水量达1100~1300mm之间^[26],风化作用强烈,是研究龙马溪组页岩风化的理想地点。研究区位于黔中隆起北缘,层位为下志留统龙马溪组,主要岩性为富含有机质的黑色页岩,该层位普遍被认为是上扬子地区最有利的页岩气研究对象^[27,28]。该采样点地表露

头风化严重,从地表垂直向下钻取 5 m 岩芯,用于研究风化作用的规律和探究垂向风化的深度,为野外采样提供参考。图 1 和图 2 分别为采样点区域地质图和贵州习水骑龙村五峰组-龙马溪组下段地层柱状图。

2 样品采集和分析

研究区的样品采自贵州省习水县骑龙村龙马溪组底部,利用浅层钻机采集岩芯。取样深度分别为 0、0.5、1、1.5、2、3、4 和 5 m。样品编号如表 1。

2.1 主微量元素分析

使用 X 射线荧光光谱仪 (PANalytical PW2424) 进行主量元素分析。先将样品研磨至 200 目左右,再加入包含硝酸锂在内的助熔剂,充分混合和高温熔融。熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃后,再用 X 荧光光谱分析。测试精度好于 5%。使用电感耦合等离子体质谱 (ELAN DRC-e 四级杆型) 进行微量元素分析。先将样品研磨至 200 目左右,准确称取 50 mg 样品于聚四

氟乙烯坩埚中,加入 1 mL HF 和 2 mL HNO₃。将坩埚放入钢套中密封,置于 190 °C 烘箱加热 24 h 以上消解样品。冷却后取出坩埚,置于低温电热板上蒸干,加入 1 mL HNO₃ 继续蒸干完全。于坩埚中准确加入 500 ng 的 Rh 内标溶液在 140 °C 烘箱中加热 5 h。测试精度好于 10%^[30]。

2.2 矿物组成分析

使用 X 射线衍射仪 (Panalytical Empyrean) 进行矿物组成分析,测试角度从 5°~80°。样品研磨成 200 目的粉末,按照中国油气工业标准 (SY/T) 5163-2010 进行分析测试。

2.3 总有机碳测试

使用有机元素分析仪 (A vario MACRO cube) 进行样品总有机碳含量 TOC 测试。将研磨成 200 目的粉末样品,在盐酸溶液 (36% 盐酸与去离子水的体积比为 1:7) 中于 60~80 °C 下加热 2 h 以上,除去碳酸盐,然后用离心机进行固液分离,反复离心 4 次倒出上清液,再置于 60 °C 烘箱中烘干。按

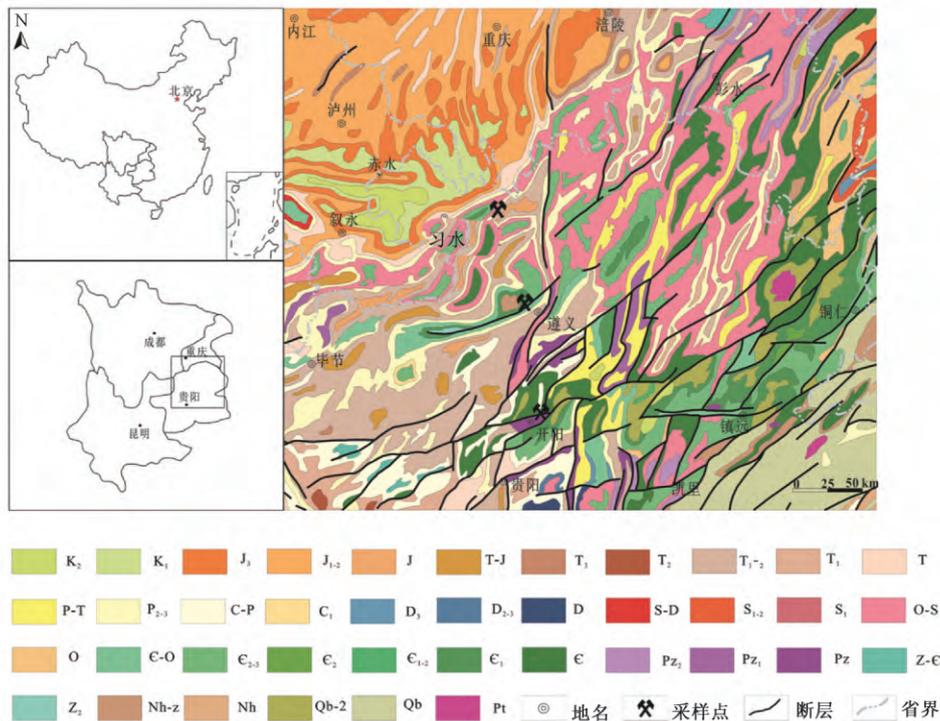


图 1 采样点区域地质图(据文献[29])

Fig.1. Geological map of sampling point area.

表 1 样品编号

Table 1. Number of samples of different depths

样品编号	QLC-0	QLC-1	QLC-2	QLC-3	QLC-4	QLC-5	QLC-6	QLC-7
取样深度/m	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0

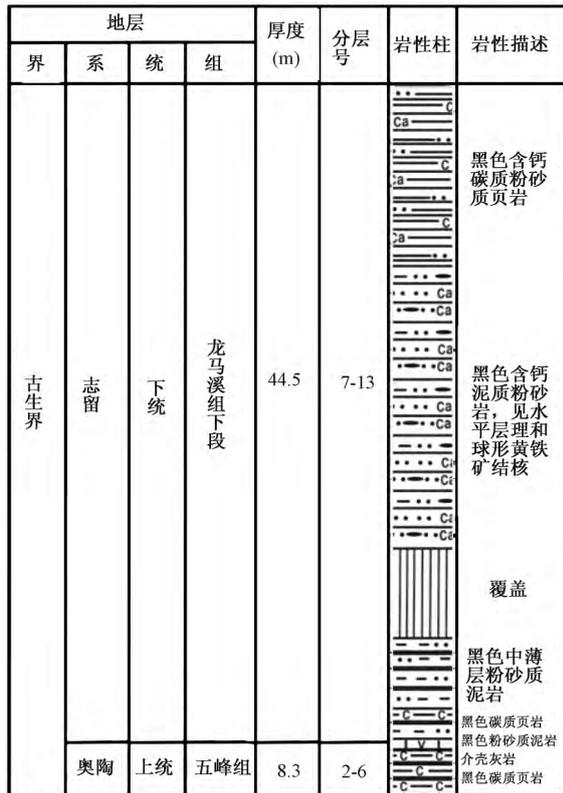


图 2 贵州习水骑龙村五峰组-龙马溪组下段地层柱状图(据文献[27])

Fig.2. Stratigraphic histogram of the Wufeng-Longmaxi (lower) Formation, Xishui County, Guizhou Province, China

照沉积岩中总有机碳的测定标准(GB/T) 1945-2003 进行分析测试。测试精度好于 5%。

2.4 热分析及热红联用

使用同步热分析仪(德国耐驰 STA449) 进行热重分析。将粉末样品于空气气氛中采用 10 °C/min 的升温速率进行加热,温度范围 50 ~ 1200 °C。将逸出的气体用傅里叶变换红外光谱仪(Bruker VERTEX70) 进行红外光谱分析,测定波数范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。扫描次数为 64 次。

描次数为 64 次。

2.5 扫描电镜

将样品切割为约 0.5~1 cm 大小的岩块,喷金作导电膜。使用扫描电镜(FEI Scios) 观察样品微观形貌特征。通过能谱仪(EDS) 测定微区的物质组成。

3 结果与讨论

3.1 主量元素垂向变化规律

Nesbitt 和 Young^[21] 提出了化学蚀变指数(CIA) 通过反映长石向粘土矿物的转化程度来反映泥质碎屑岩的化学风化程度。该指数已经被广泛地应用于风化作用的研究^[30-33]。其定义如下:

$$CIA = [(Al_2O_3) / ((Al_2O_3) + (CaO^*) + (Na_2O) + (K_2O))] \times 100$$

式中各氧化物都以摩尔百分比计算,CaO* 是指硅酸盐矿物中的 CaO,计算时当 CaO>Na₂O 时,CaO* = Na₂O;当 CaO<Na₂O 时,CaO* = CaO^[34]。CIA 值越高,表示风化程度越高。表 2 为钻孔样品主量元素含量和其相应的 CIA 值。从表 2 可以看出,骑龙村钻孔样品的 CIA 值从地表至深度为 5 m 处呈现由大变小的趋势,反映了离地表越近风化程度越大。

图 3a 为骑龙村龙马溪组钻孔样品 CIA、图 3b 为龙马溪组钻孔样品在 Al₂O₃-(CaO* + Na₂O)-K₂O 三角图解中的演化趋势。由图 3b 可知,深部样品到地表样品 CIA 值由小变大,其数据点向 Al₂O₃ 端靠近,说明一些含 Ca、Na 的易风化矿物(如斜长石等)随着风化程度的增加其含量越来越少,粘土矿物(如伊利石、蒙脱石等)含量增加。因此,页岩垂向风化的演化趋势是形成富 Al 的粘土矿物。从图 3 可以看出,5 m 处样品 CIA 较 2、3 和 4 m 处 CIA 略低。为了判

表 2 骑龙村龙马溪组钻孔样品全岩主量元素含量(w_B/%) 和 CIA 值

Table 2. Whole rock major element content and CIA for drill hole shale samples of the Qilongcun Longmaxi Formation

样品	深度/m	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	其他	总量	CIA
QLC-0	0	9.45	0.10	0.35	2.43	0.44	87.23	100	73.6
QLC-1	0.5	9.04	0.22	0.49	2.33	0.42	87.50	100	70.8
QLC-2	1.0	9.19	0.23	0.52	2.32	0.42	87.32	100	70.8
QLC-3	1.5	8.54	0.14	0.55	2.23	0.41	88.13	100	70.5
QLC-4	2.0	9.66	3.86	0.57	2.54	0.43	82.94	100	67.6
QLC-5	3.0	8.11	2.59	0.49	2.14	0.37	86.30	100	67.3
QLC-6	4.0	8.21	2.80	0.52	2.14	0.38	85.95	100	67.1
QLC-7	5.0	11.49	4.56	0.89	2.95	0.54	79.57	100	65.2

断 2、3、4 和 5 m 处样品主量元素组分是否主要受物源控制而不受其他作用影响(如风化作用),做了该种元素对铝或钛元素的相关性图^[35]。如果相关性好,则可以推测该元素主要受物源碎屑控制^[36-38]。由于主量元素 K、Na、Ca 和 Mg 为组成造岩矿物的主要元素,所以我们选择该 4 种元素分别做对铝元素相关性图。图 4 a、b、c、d 分别代表 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 与 Al_2O_3 含量关系图。从图 4 可以看出 2~5 m 处的样品 K、Na、Ca、Mg 元素和 Al 元素含量呈很好的相关性。我们推测这些元素含量主要受物源

碎屑控制,在成岩作用过程中受海水的成分影响几乎很小或在后期没有遭受风化作用的影响(而 0~1.5 m 处样品 Na、Ca、Mg 元素和 Al 元素相关性很弱,说明样品已经受到了风化作用的影响,此处未展示)。同时注意到,黑色页岩本身就是前期岩石风化-搬运-沉积成岩作用的产物,斜长石、辉石、角闪石等易风化的矿物在成岩之前就已经发生分解,因此即使是新鲜样品也具有古风化指数。5 m 处 CIA 值与前人在该地区同一层位所测得新鲜样品的平均古风化指数^[18]相近。所以,我们认为 5 m 处样品并未受

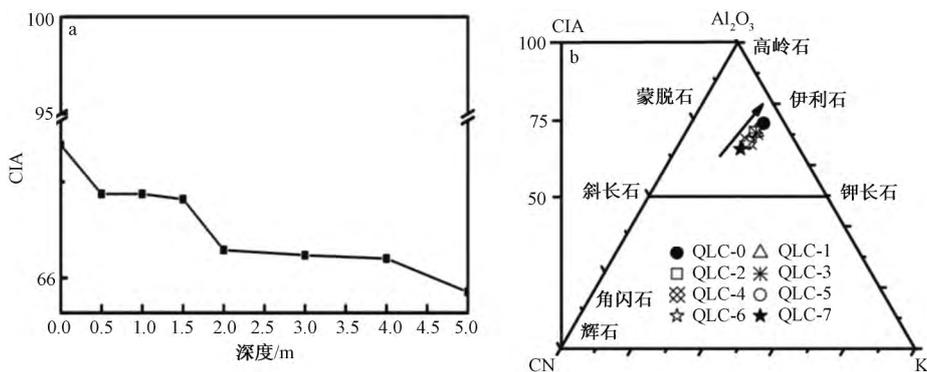


图 3 骑龙村龙马溪组钻孔样品 CIA 及 A-CN-K 图解(图中实线箭头为样品的风化演化趋势)

Fig.3. CIA and A-CN-K patterns for drill hole shale samples of the Qilongcun Longmaxi Formation.

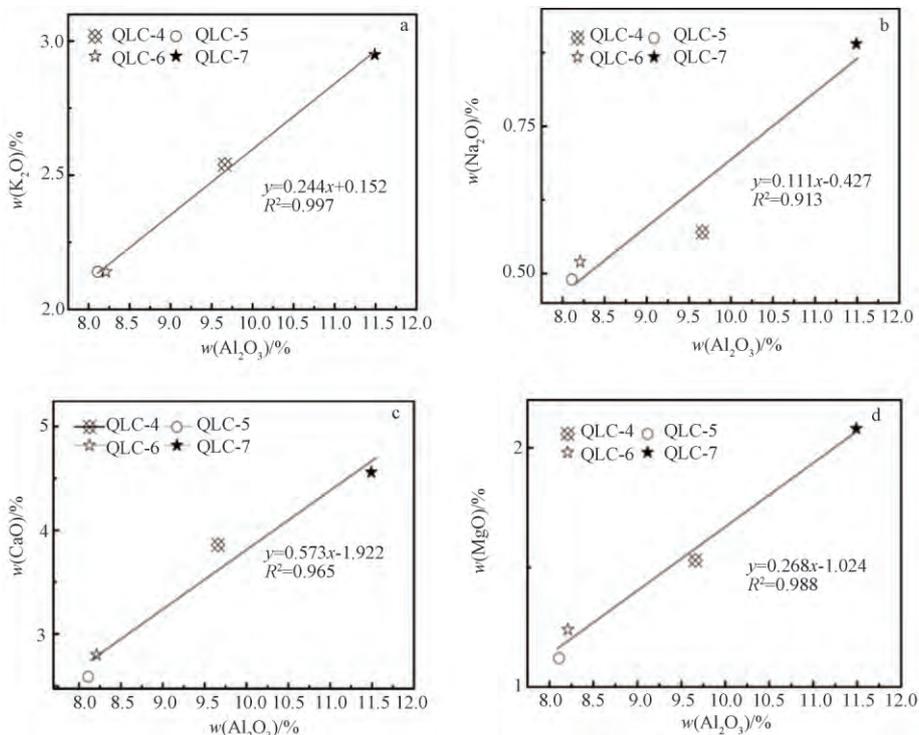


图 4 骑龙村龙马溪组钻孔样品(2~5 m)主要氧化物与 Al_2O_3 含量关系图

Fig.4. Relationship between content of Al_2O_3 and major oxides of drill hole shale samples of the Qilongcun Longmaxi Formation.

a、b、c、d 分别代表 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 与 Al_2O_3 含量关系图

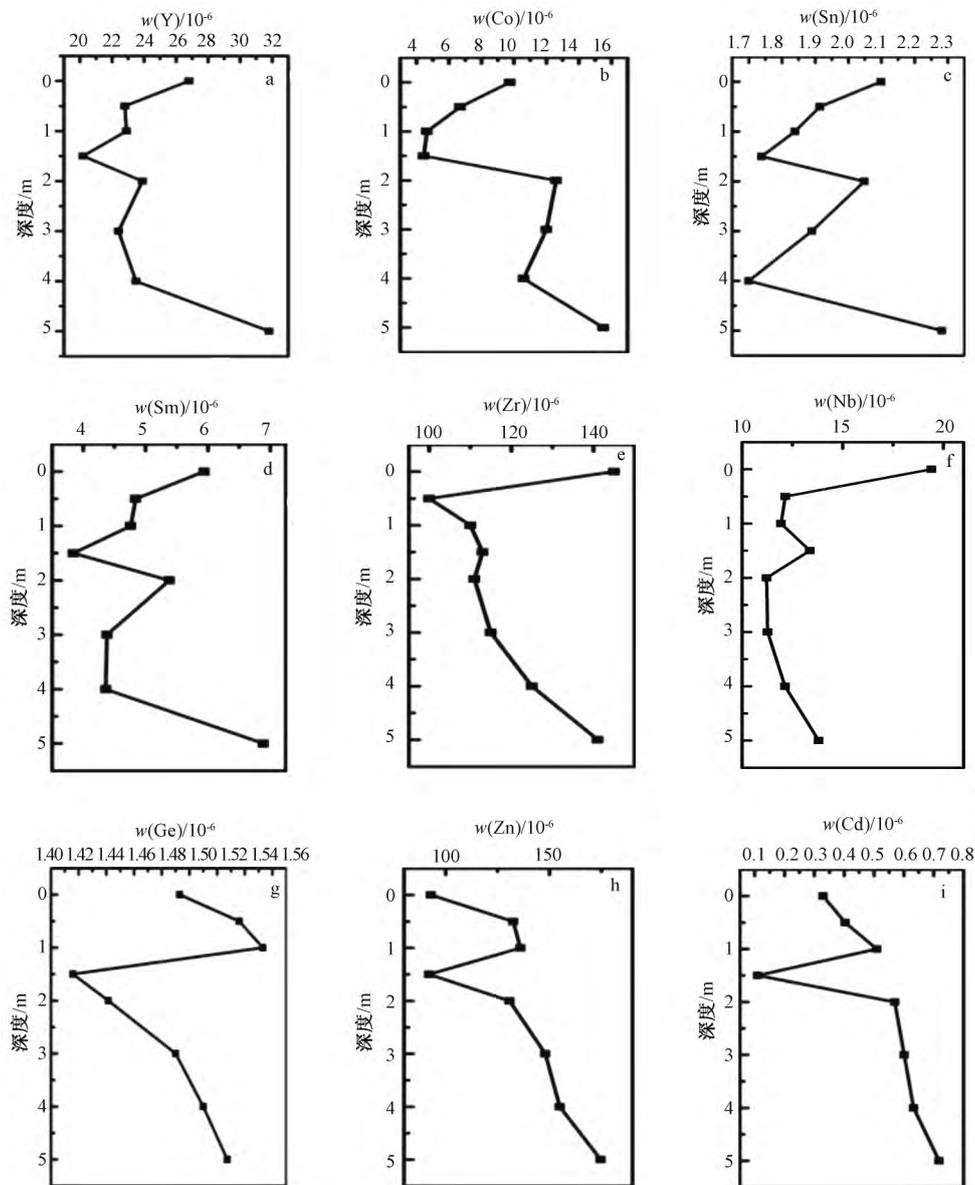
到风化作用的影响。综合以上讨论,我们将样品分为 3 个不同的风化程度:0 m (CIA 73.6) 严重风化、0.5~1.5 m (CIA 70.5~70.8) 中等风化和 2~5 m (CIA 65.2~67.6) 未风化母岩。

3.2 微量元素垂向变化规律

根据元素的迁移富集特征,风化剖面自上而下可以分为淋溶带、淀积带、过渡带和母岩带^[39-41]。根据元素地球化学行为将元素划分为 3 类^[39]: (1) 淋溶元素,从风化剖面迁出,整体上表现为亏损的元素; (2) 淀积元素,从淋溶带迁出并

到淀积带富集的元素; (3) 残留元素,在风化过程中不发生明显迁移,通常在表土层富集的元素。

我们选取了一些具有代表性的元素(如 Y、Co、Sn、Sm、Zr、Nb、Ge、Zn 和 Cd) 来研究骑龙村龙马溪组钻孔样品微量元素含量随深度变化的情况。从图 5a、b、c 和 d 中可以看出,从地表到母岩, Y、Co、Sn 和 Sm 元素含量在 0~1.5 m 呈下降趋势,在 1.5~2 m 区间元素含量有所回升。在 3~5 m 处 Y 元素含量增加(图 5a), Co、Sn 和 Sm 含量先降低后增加(图 5b、c、d)。整体上表现为地表比母岩亏损 Y、Co、Sn 和 Sm。Zr 在 0~0.5 m 处



a、d、c、d 分别为元素 Y、Co、Sn 和 Sm; e、f 分别为元素 Zr 和 Nb; g、h、i 分别为元素 Ge、Zn 和 Cd

图 5 骑龙村龙马溪组钻孔样品微量元素分布特征

Fig.5. Distribution characteristics of trace element for drill hole shale samples of the Qilongcun Longmaxi Formation.

剧烈下降,在 0.5~1.5 m 处含量上升(图 5e); Nb 元素含量在 0~1 m 剧烈下降(图 5f)。Nb 和 Zr 在 1.5~5 m 含量先减少后增加,整体上表现为地表比母岩富集 Nb 和微弱富集 Zr。Ge、Zn 和 Cd 元素含量在 0~1 m 增加,在 1~1.5 m 元素含量剧烈下降,在 1.5~5 m 元素含量增加,整体上表现为地表比母岩亏损 Ge、Cd 和 Zn(图 5g、h、i)。通过对比骑龙村钻孔黑色页岩元素分布和理想分布模式,可解释黑色页岩风化剖面中元素分布特征。在骑龙村钻孔中,Ge、Cd 和 Zn 有淀积倾向(图 5g、h、i); Sm、Y、Sn 和 Co 有淋溶倾向(图 5a、b、c、d); Zr 和 Nb 有残留倾向(图 5e、f)。结合钻孔剖面元素的分布特征和理想剖面元素分布模式我们大致可以将 0~0.5 m 和 0.5~1.5 m 划分为严重风化的淋溶带和中等风化的沉淀带,将 2~5 m 划分为未风化的母岩带。

3.3 矿物组成垂向分布特征

黑色页岩组成矿物主要包括石英、长石、方解石、伊利石、蒙脱石、黄铁矿和石膏等。然而,在黑色页岩遭受风化过程中会发生矿物的蚀变和次生矿物的生成。例如,在潮湿的亚热带气候条件下,黄铁矿易于发生氧化反应^[9]。当黄铁矿被氧化,释放出 Fe^{2+} 和 H^+ ,导致周围环境的酸化,从而加快其他矿物的分解和次生矿物的生成。在酸性条件下,长石向粘土矿物转变,最终转变成高岭石^[42]。方解石被溶解,释放出 Ca^{2+} 离子, Ca^{2+} 离子从淋滤带向下迁移,当到达沉淀带时,由于氧化还原环境发生改变,与 SO_4^{2-} 结合生成次生矿物石膏。一旦黄铁矿被消耗完,多余的酸将被铝硅酸盐慢慢反应中和,导致 pH 增大,从而形成针铁矿和一些无定型铁的氧化物。由于黄铁矿比有机质更容易失去电子,所以有机质一般在黄铁矿被消耗完时才开始被氧化^[9]。在酸性介质中,石英则基本可被视为惰性矿物而不参与反应^[42]。

从表 3 XRD 分析数据可以看出,从深部至地表一些矿物含量发生了有规律的改变。例如,长石在 0 m 处严重风化的页岩中含量为 4.6%; 0.5~1.5 m 处中等风化的页岩中含量为 6.2%~15%,平均含量为 9.7%;而在 2~5 m 处未风化页岩中含量为 8.6%~19.2%,平均含量为 13.2%。方解石在 0 m 和 0.5~1.5 m 处含量都低于 0.5%;在 2~5 m 处含量为 3.4%~5.5%,平均含量为 4.4%。黄铁矿在 0 m 和 0.5~1.5 m 处含量都低于 0.5%,在 2~5 m 处含量为 1.6%~6.5%,平均含量为 3.0%。石膏除了在 1.5 m 和 2 m 的样品含量分别为 1.6%和 0.7%,其他深度样品的含量都低于 0.5%。粘土矿物(伊利石+蒙脱石)在 0 m 处的含量为 22.8%;0.5~1.5 m 处含量为 14.5%~28.7%,平均含量为 21.5%;而 2~5 m 处粘土矿物(伊利石+蒙脱石)含量为 11.0%~33.9%,平均含量为 9.03%。矿物组成的这些规律性变化与黑色页岩风化规律相一致,即在 0 m 和 0.5~1.5 m 处黑色页岩发生风化作用,导致黄铁矿的氧化分解,进而促进其他矿物(如长石和方解石)的分解和伊利石等粘土矿物的生成。石膏的垂向分布规律(SEM 观察到次生石膏(图 7d))可能是由淋滤出来的 Ca^{2+} 离子渗透到淀积带与 SO_4^{2-} 结合而造成。

3.4 有机质丰度垂向分布特征

地表的风化、氧化作用会对有机质产生影响,尤其是对可溶有机质有非常大的影响,对不溶有机质氧化作用相对要小^[43]。从表 3 可以看出除了在 1.5 m 处 TOC 含量略高于深部 2 m 和 3 m 处外,整体上看从地表至深度 TOC 含量逐渐升高。淀积层是一些铁铝氧化物、碳酸盐、硅酸盐和其他盐类以及腐殖质等物质聚集的场所。由于本研究中 1.5 m 为淀积层,所以该处

表 3 骑龙村龙马溪组钻孔样品矿物组成及有机碳含量($w_B/\%$)

Table 3. Mineral compositions and TOC for drill hole shale samples of the Qilongcun Longmaxi Formation

样品	深度/m	石英	长石	方解石	石膏	伊利石	蒙脱石	黄铁矿	TOC
QLC-0	0	72.5	4.6	<0.5	<0.5	13.4	9.4	<0.5	3.0
QLC-1	0.5	70.4	7.9	<0.5	<0.5	13.1	8.3	<0.5	3.0
QLC-2	1.0	56.4	15	<0.5	<0.5	22.7	6.0	<0.5	3.7
QLC-3	1.5	77.8	6.2	<0.5	1.6	7.0	7.5	<0.5	4.0
QLC-4	2.0	60.5	13.5	4.8	0.7	10.5	3.6	6.5	3.7
QLC-5	3.0	69.6	11.5	4.0	<0.5	5.4	7.8	1.8	3.8
QLC-6	4.0	73.1	8.6	5.5	<0.5	9.6	1.4	1.9	4.3
QLC-7	5.0	41.9	19.2	3.4	<0.5	28.3	5.6	1.6	5.0

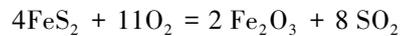
偏高的 TOC 含量可能由于上部有机质通过淋滤作用而带入到淀积层中^[44]。总体而言,由地表至深部风化作用对有机质含量的影响强度有逐渐减弱的趋势。

3.5 热分析及热红联用

为更深入地了解风化作用对页岩样品性质的影响,采用热分析及热红联用对页岩样品进行了研究(图 6)。在图 6 a 和 6c(热重)中标注了样品的总体失重量,图 6b 和 6 d(微分热重)中标注了失重峰和通过热红联用获得的逸出气体成分鉴定。图 6 a 为 0~1.5 m 页岩样品热重(TG)曲线,从图中可以看出,该页岩样品大致可以分为以下几个大的热失重阶段:(1)低温失重阶段,从初始温度到 250 °C 左右,该阶段失重的原因可能是由于水分和一些游离有机质的析出,同时 250 °C CO₂ 的析出则有可能来自于页岩内部有机质分解产生的或是由于浅表样品中微生物活动较旺盛产生的;(2)有机质分解阶段,约在 300~600 °C,这一阶段主要是有机质分解逸出并在空气气氛下氧化形成 CO₂^[45],该阶段是页岩热失重的主要部分,反映干酪根剩余生烃潜力,该阶段 TG 曲线较陡,失重量较大。从总体上看,0~1.5 m 样品

QLC-0、QLC-1、QLC-2 和 QLC-3 的整体失重量分别为 6.9%、6.9%、7.1% 和 7.2%,600 °C 以上失重不明显。从图 6b 微分热重 DTG 曲线中可以看出样品 QLC-0、QLC-1、QLC-2 和 QLC-3 的最大失重温度(相当于岩石热解的最大热解温度 t_{max})分别为 460、450、475 和 555 °C。QLC-3(1.5 m)样品最大失重温度明显更高可能与 3.4 中所述淀积层有机质的赋存形态(如吸附态)有关。

图 6c 为 2~5 m 页岩样品(含黄铁矿和方解石)的热重曲线,可以看出,该页岩样品大致包括以下几个大的热失重阶段:(1)黄铁矿分解阶段(400~500 °C),当温度达到 400 °C 以上时,2~5 m 页岩中的含硫矿物(大部分为黄铁矿)开始分解,反应方程式为:



(2)有机质分解阶段 500~600 °C,该阶段分解过程类似于 0~1.5 m 的有机质分解,TG 曲线较陡,失重量较大;(3)碳酸盐分解阶段,当温度高于 600 °C 时,失重主要是由于碳酸盐(方解石、白云石等)分解造成的^[43]。2~5 m 样品 QLC-4、QLC-5、QLC-6 和 QLC-7 的总体失重量分别为 11.0%、9.3%、10.0% 和 13.8%。总体失重量比 0~1.5 m 样品失重量更大,与 2~5 m 样品含有易分解的黄

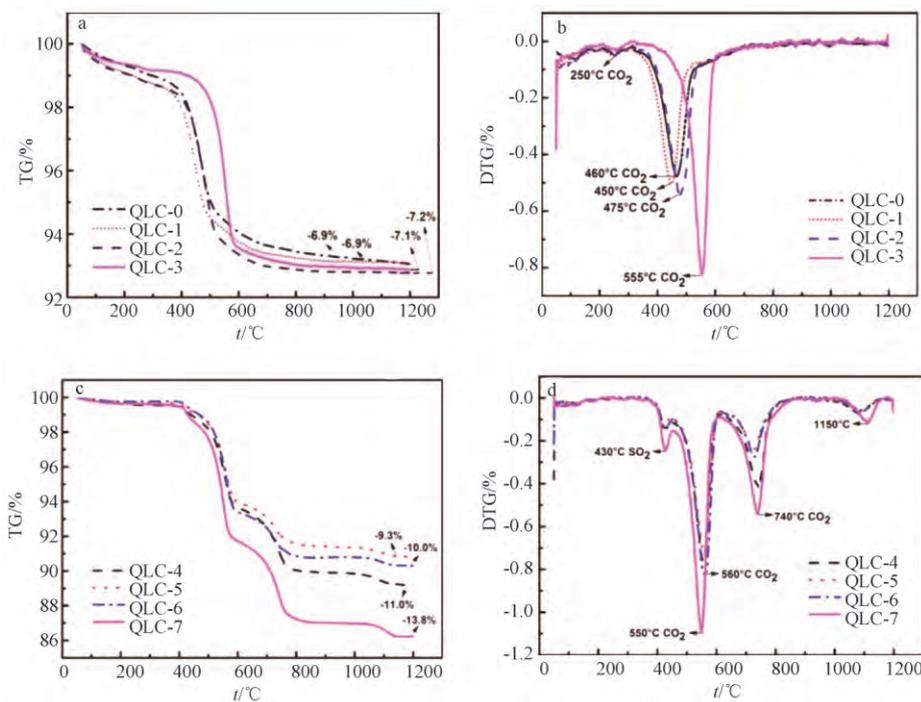
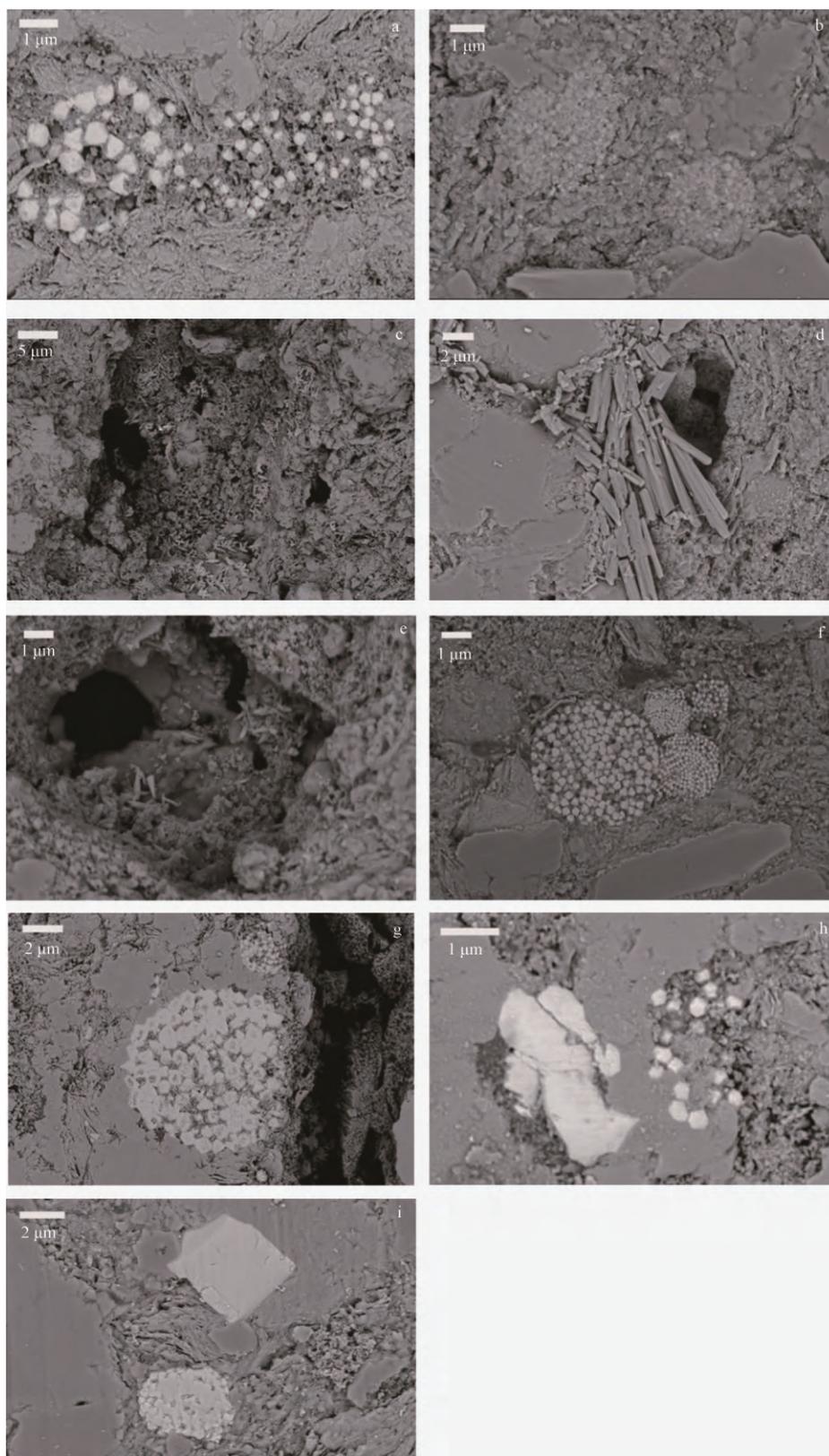


图 a 和 b 分别为骑龙村龙马溪组钻孔 0~1.5 m 样品 TG 和 DTG 图; c 和 d 分别为 2~5 m 样品 TG 和 DTG 图

图 6 骑龙村龙马溪组钻孔样品 TG 和 DTG

Fig.6. TG and DTG for drill hole shale of the Qilongcun Longmaxi Formation.



a-0 m 样品及被风化的黄铁矿; b-0.5 m 样品及黄铁矿被淋滤后留下的孔隙; c-1 m 样品及风化凹坑;
d-1.5 m 样品石膏; e-1.5 m 样品及次生铁氧化物; f~i-2~5 m 样品及新鲜黄铁矿

图 7 骑龙村龙马溪组钻孔样品 SEM 图

Fig.7. SEM images for drill hole shale from the Qilongcun Longmaxi Formation.

铁矿、方解石和更多的 TOC 相符(见表 3)。从图 6dDTG 曲线中可以看出 2~5 m 样品的最大失重温度(相当于岩石热解的最大热解温度 t_{\max}) 为 550~560 °C, 比 0~1.5 m 样品失重温度更高。浅部样品(0~1.5 m) 有机质分解温度较深部样品(2~5 m) 低, 可能是因为有机质在风化作用过程中结构被破坏, 导致热稳定性降低。热分析实验结果不仅与前述页岩样品组成的垂向变化规律(如 0~1.5 m 含黄铁矿以及方解石含量更低) 相一致, 也表明风化作用可能影响页岩样品中有机质结构、赋存状态以及热稳定性。

3.6 岩石微观形貌观测

通过 SEM 观察, 证实了 0~1.5 m 已风化样品存在一些典型的风化现象。地表样品(图 7 a) 中可以发现少量粒径较小、呈现不规则形态且不易分辨其晶面和棱角的黄铁矿(根据 EDS 判断), 其表面被一些附着物覆盖, 可能为铁的氧化物或一些生物附着物。从图 7b(0.5 m)、c(1 m)、d(1.5 m)、e(1.5 m) 中可以看出许多大小不一、形状不规则的凹坑, 同时在黄铁矿颗粒或凹坑上有许多絮状附着物。从图 7b(0.5 m) 可以看到由于风化作用对黄铁矿的影响而留下的孔隙。从图 7c(0.5 m)、d(1.5 m)、e(1.5 m) 中可以看到风化凹坑中有次生矿物生成, 可能是如 3.3 所述机制形成的针铁矿(图 7c(1 m)、e(1.5 m)) 或石膏类(图 7 d(1.5 m)) 矿物。与风化样品相比, 电镜下 2~5 m 母岩样品(图 7 g~i) 则显示完全不同的另一些现象。可以看到具有较好晶型的立方体和五角十二面体黄铁矿, 且黄铁矿表面比较光洁无附着物; 未风化母岩样品表面较平整, 矿物与矿物之间排列更致密。

4 结论

(1) 根据样品主微量元素分布特征, 将骑龙村龙马溪组钻孔从地表至深部分为 3 个风化程度等级, 即地表严重风化带(CIA 值为 73.6)、0.5~1.5 m 中等风化带(平均 CIA 值为 70.7) 和 2~5 m 未风化母岩带(平均 CIA 值为 66.8)。样品的矿物组成对比显示风化过程中长石逐渐向粘土矿物等稳定矿物转化。

(2) 通过 XRD 分析、热分析及热红联用以及 SEM 观察, 证实了风化作用对矿物组成以及样品微观形貌造成了显著的影响。0~1.5 m 风化带样品在矿物组成上表现为缺少方解石和黄铁矿且长石含量较低, 富集伊利石等粘土矿物; 在热解过

程中风化样品总体失重量小于未风化样品, 且最大失重峰温度更低, 暗示风化作用可能造成有机质结构破坏、热稳定性降低。相对于未风化样品, 风化样品微观形貌上表现为矿物表面不平整, 多风化凹坑和孔隙, 黄铁矿晶型差以及表面有许多附着物。

(3) 从资源评价角度看, 研究表明, 风化作用显然会导致一系列的烃源岩指标和储层性质的改变, 如 TOC 降低、最大热解温度(t_{\max}) 下降、脆性矿物含量改变等, 也可能使、氢指数、烃指数、气产率指数和母质类型指数等发生改变。在进行野外采样时, 研究区 0~1.5 m 深度范围内的页岩样品不适合做储层评价分析, 采样垂向深度至少应达到 2 m 才能保证样品受风化作用影响较小。

参 考 文 献:

- [1] 邹才能, 陶士振, 侯连华. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2011.
- [2] 张金川, 徐波, 聂海宽, 邓飞涌. 中国天然气勘探的两个重要领域. 天然气工业, 2007, 27(11): 1-6.
- [3] 黄籍中. 四川盆地页岩气与煤层气勘探前景分析[J]. 岩性油气藏, 2009, 21(02): 116-120.
- [4] Zou C N, Dong D Z, Wang S J, et al. Geological characteristics and resource potential of shale gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641-653.
- [5] 闫存章, 黄玉珍, 葛春梅 等. 页岩气是潜力巨大的非常规天然气资源[J]. 天然气工业, 2009(5): 1-6.
- [6] 贵州省国土资源厅. 贵州省页岩气资源调查评价[R]. 贵阳: 贵州省国土资源厅, 2003.
- [7] Litke R, Klussmann U, Krooss B, et al. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3369-3378.
- [8] Forsberg A, BJORØY M. Sedimentological and organic geochemical study of the Botneheia Formation, Svalbard, with special emphasis on the effects of weathering on the organic matter in shales[J]. *Organic Geochemistry*, 1981, 5: 60-68.
- [9] Tuttle M L W, Breit G N. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky, USA: I. Weathering zones defined by mineralogy and major-element composition [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(8): 1549-1564.
- [10] Horan M F, Morgan J W, Grauch R I, et al. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(1): 257-265.
- [11] Lavergren U, Åström M E, Bergbäck B, et al. Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2009, 9(1): 71-79.

- [12] Jaffe L A , Peucker-Ehrenbrink B , Petsch S T. Mobility of rhenium , platinum group elements and organic carbon during black shale weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 2002 , 198(3-4) : 339-353.
- [13] Peng B , Song Z L , Tu X L , et al. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian Black Shales in western Hunan , China [J]. *Environmental Geology* , 2004 , 45 (8) : 1137-47.
- [14] Peng B , Tang X Y , Yu C X , et al. Heavy metal geochemistry of the acid mine drainage discharged from the Hejiacun uranium mine in central Hunan , China [J]. *Environmental Geology* , 2009 , 57(2) : 421-434.
- [15] Petsch S T , Berner R A , Eglinton T I. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter [J]. *Organic Geochemistry* , 2000 , 31(5) : 475-487.
- [16] Fu X G , Wang J , Tan F W , et al. Minerals and potentially hazardous trace elements in marine oil shale: new insights from the Shengli River North surface mine , northern Tibet , China [J]. *Environmental Earth Sciences* , 2015 , 73 (7) : 3137-3157.
- [17] Leythaeuser D. Effects of weathering on organic matter in shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1973 , 37(1) : 113-120.
- [18] Liu Y , Zhang J C , Tang X , et al. Weathering characteristics of the Lower Paleozoic black shale in northwestern Guizhou Province , South China [J]. *Journal of Earth System Science* , 2016 , 125(5) : 1061-1078.
- [19] Rocha-Filho P , Antunes F S , Falcao M F G. Quantitative influence of the weathering degree upon the mechanical properties of a young gneiss residual soil [A]. *Proceedings of First International Conference on Geomechanics in Tropical Lateritic and Saprolitic Soils* [C]. Sao Paulo , Brasilia: IUGS , 1985: 281-294. [20] Parker A. An index of weathering for silicate rocks [J]. *Geological Magazine* , 1970 , 107(6) : 501-504.
- [21] Nesbitt H W , Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. *Nature* , 1982 , 299(5885) : 715-717.
- [22] Harnois L. The CIW index: a new chemical index of weathering [J]. *Sedimentary Geology* , 1988 , 55(3-4) : 319-322.
- [23] De S Jayawardena U , Izawa E. A new chemical index of weathering for metamorphic silicate rocks in tropical regions: a study from Sri Lanka [J]. *Engineering Geology* , 1994 , 36(3-4) : 303-310.
- [24] Ohta T , Arai H. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: a new tool for evaluating the degree of weathering [J]. *Chemical Geology* , 2007 , 240(3-4) : 280-297.
- [25] Clayton J L , Swetland P J. Subaerial weathering of sedimentary organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1978 , 42(3) : 305-312.
- [26] 罗宁 , 许炳南 , 文继芬 , 等. 贵州大气降水的时空分布规律研究 [J]. *贵州气象* , 2006 , 30(4) : 3-7.
- [27] 王世玉. 黔北地区上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组黑色页岩 (气) 特征研究 [D]. 成都: 成都理工大学 (硕士论文) , 2013.
- [28] 王世玉 , 刘树根 , 孙玮 , 等. 黔中隆起北部上奥陶统一下志留统页岩特征 [J]. *成都理工大学学报 (自然科学版)* , 2012 , 39(6) : 599-605.
- [29] Gu Y T , Wan Q , Qin Z H , et al. Nanoscale pore characteristics and influential factors of niutitang formation shale reservoir in guizhou province [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 2017 , 17(9) : 6178-6189.
- [30] Liang Q , Jing H , Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta* , 2000 , 51(3) : 507-513.
- [31] Sharma A , Rajamani V. Major Element , REE , and other trace element behavior in amphibolite weathering under semiarid conditions in southern India [J]. *The Journal of Geology* , 2000 , 108(4) : 487-496.
- [32] 陈骏 , 季峻峰 , 仇纲 , 等. 陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究 [J]. *中国科学 (D 辑)* , 1997 , 27(6) : 531-536.
- [33] 杨守业 , 李从先 , 李徐生 , 等. 长江下游下蜀黄土化学风化的地球化学研究 [J]. *地球化学* , 2001 , 30(4) : 402-406.
- [34] McLennan S M. Weathering and global denudation [J]. *The Journal of Geology* , 1993 , 101(2) : 295-303.
- [35] Tribouillard N , Algeo T J , Lyons T , et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update [J]. *Chemical Geology* , 2006 , 232(1-2) : 12-32.
- [36] Caplan M L , Bustin R M. Devonian-Carboniferous Hangenberg mass extinction event , widespread organic-rich mudrock and anoxia: causes and consequences [J]. *Palaeogeography , Palaeoclimatology , Palaeoecology* , 1999 , 148(4) : 187-207.
- [37] 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.
- [38] Hild E , Brumsack H J. Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggelsen KB 40) [J]. *Cretaceous Research* , 1998 , 19 (5) : 615-633.
- [39] 宋照亮. 湖南下寒武统黑色页岩风化的环境地球化学初步研究 [D]. 广州: 中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所) (硕士论文) , 2003.
- [40] Brimhall G H , Dietrich W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition , volume , density , porosity , and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1987 , 51(3) : 567-587.
- [41] Nesbitt H W , Markovics G. Weathering of granodioritic crust , long-term storage of elements in weathering profiles , and petrogenesis of siliciclastic sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1997 , 61(8) : 1653-1670.
- [42] 巫锡勇 , 贺玉龙 , 魏有仪 , 等. 黑色岩层的风化特征研究 [J]. *地球与环境* , 2001 , 29(2) : 17-23.
- [43] 陈立军. 柴达木盆地德令哈地区古生界烃源岩地球化学特征研究 [D]. 成都: 成都理工大学 (硕士论文) , 2010.
- [44] 涅于诺夫. 土壤学讲义 [M]. 北京: 北京农业大学 , 1954: 13-39.
- [45] 王攀 , 孙斌 , 刘洪鹏 , 等. 油页岩热解过程矿物质行为分析 [J]. *燃料化学学报* , 2013 , 41(2) : 163-168.