

谢小敏, 李利, 袁秋云, 等. 应用 TIMA 分析技术研究 Alum 页岩有机质和黄铁矿粒度分布及沉积环境特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 50 - 60.

XIE Xiao - min, LI Li, YUAN Qiu - yun, et al. Grain Size Distribution of Organic Matter and Pyrite in Alum Shales Characterized by TIMA and Its Paleo - environmental Significance[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 50 - 60.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202007120103】

应用 TIMA 分析技术研究 Alum 页岩有机质和黄铁矿粒度分布及沉积环境特征

谢小敏^{1,2}, 李利², 袁秋云², 吴芬婷¹, 林静文¹, 豆浩然²

(1. 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 长江大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430100;
2. 南京宏创地质勘查技术服务有限公司, 江苏 南京 211111)

摘要: Alum 页岩(中寒武—早奥陶世)是北欧一套重要的海相烃源岩,其成熟度跨度从为成熟—过成熟度阶段。由于我国下古生界海相烃源岩均已过成熟,未成熟—低成熟度的 Alum 页岩是研究下古海相的烃源岩生烃潜力特征的重要参照样品。因此,对这套成熟度较低的 Alum 页岩的生物组成特征、矿物组成及其沉积环境的分析,可为后续国内外下古生界海相烃源岩的对比研究奠定基础。本文以欧洲上寒武统富含有机质 Alum 页岩为主要研究对象,在有机碳含量(TOC)和有机岩石学观察的基础上,应用综合矿物分析技术(TIMA)进行扫描,通过细化样品扫描参数,获得了页岩矿物组成、含量及粒度分布。Alum 页岩有机质成熟度较低(固体沥青反射率为 0.30),TOC 含量在 11.16%~12.24% 之间。有机质主要为浮游藻类降解形成的层状藻类体、底栖藻类来源的海相镜状体和裂缝中充填的固体沥青。TIMA 扫描获得的有机质相对质量百分含量为 9.79%~10.64%,略低于碳硫分析仪测定的 TOC 含量;黄铁矿含量为 4.17%~4.49%。TIMA 扫描获得的有机质与黄铁矿比值与化学法的 C/S 比值相近,均分布在 2.18~2.55 范围。粒径分布特征上,有机质粒径主要分布在 0.9~27.0 μm 之间(80% 以上颗粒分布在 1.2~5.5 μm);草莓状黄铁矿粒径分布在 0.9~17.0 μm 之间(小于 0.5 μm 的颗粒占 78% 以上),反映了缺氧甚至硫化的环境。综合 C/S 比、有机岩石学与 TIMA 黄铁矿粒度分布特征,认为该页岩形成于闭塞封闭甚至硫化的沉积水体体系。该研究为油气地质领域的烃源岩(包括页岩)的研究提供了一种新的技术支持。

关键词: TIMA 分析技术; Alum 页岩; 矿物组成; 有机质; 黄铁矿; 粒度统计; 沉积环境

要点:

- (1) 应用 TIMA 技术分析了页岩中矿物相分布及相对矿物含量组成特征。
- (2) 定量分析了有机质与黄铁矿粒径分布及其强还原环境特征的指示意义。
- (3) 综合分析揭示该套 Alum 页岩形成于闭塞封闭甚至硫化的沉积水体体系。

中图分类号: P619.227; P578.292 **文献标识码:** A

烃源岩为富含有机质,能大量生产油气或已经生成过油气的岩石^[1];岩性主要为暗色、细粒的富含黏土泥岩与页岩及碳酸盐岩^[2-4];富含有机质,常发现指示还原环境的草莓状黄铁矿^[5-7]。页岩是一

种特殊的烃源岩,其成分以泥质成分为主,也是一类特殊的泥岩。近年来,随着非常规油气勘探开发的逐渐深入,烃源岩不仅作为主要的生油岩,也是重要的非常规储集岩^[8-11]。非常规油气资源,在页岩高

收稿日期: 2020 - 07 - 12; 修回日期: 2020 - 08 - 03; 接受日期: 2020 - 09 - 19

基金项目: 国家自然科学基金面上基金项目(41972163)

作者简介: 谢小敏,博士,教授,主要研究方向为有机岩石学、地球化学与石油地质学。

E - mail: xiaominxie2019@ sina. com。

过成熟阶段,以页岩气资源为主;在生油窗到高成熟度阶段,以页岩油资源为主。北美页岩油气勘探开发的成功推动了国际上页岩油气的勘探开发探索,中国是继北美后成功实施页岩油气勘探开发的较早的国家。在我国,四川盆地及其周缘是页岩气主要产区,其地质储量为 $62.56 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[12];页岩油资源主要分布在渤海湾盆地、鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地以及江汉盆地均有发现^[4,13-15]。

烃源岩作为非常规勘探目标层系,其岩石中的有机质发育与分布特征直接控制了页岩油气产能。四川盆地五峰—龙马溪组页岩气优质储层通常位于该套页岩层系底部,其页岩中有机碳(TOC)含量高($> 2\%$),含气量高($> 2 \text{ m}^3/\text{t}$)。吴蓝宇等^[16](2016)对涪陵地区五峰组—龙马溪组下部优质页岩TOC含量与总含气量的相关性作了统计性分析,发现两者具有较好的正相关性($R^2 = 0.667$);即有机碳含量越高,总含气量也越高^[17-19]。页岩油系统中,Xie等^[4]探讨了济阳坳陷樊页1井不同沉积微相,岩石中矿物组成、烃类赋存及含油饱和指数的特征,研究结果发现富含有机质层段的泥质层,由于有机质对烃类的吸附作用,导致其含油饱和度相对较差。因此,在常规烃源岩与非常规储层研究领域,岩石中有机质的分布特征及其含量对烃源岩生烃潜力及储集特征具有重要作用。

烃源岩有机质含量的实验分析方法较为成熟,主要有两种化学测定方法,即有机碳含量测定和Rock—Eval热解分析,都广泛应用于石油地质研究领域^[20-22]。这两种方法属于化学方法,将样品磨成粉末进行化学测试,能准确获得烃源岩样品中有机质含量(TOC参数),但无法提供样品中有机质赋存的空间信息。岩石学分析方法,包括光学显微镜下显微特征分析与扫描电镜下超显微特征分析,是观察有机质在样品中分布特征的主要技术^[4,20]。其中,继邹才能等^[23]于2011年利用扫描电镜分析了四川盆地烃源岩中有机质及其内部孔隙特征后,扫描电镜成为研究非常规页岩储层孔隙发育特征的重要手段。随后大量的研究都展示了扫描电镜在非常规页岩中的应用,但主要获得页岩中有机质或矿物特征的定性结果^[24-26],而缺乏烃源岩中有机质或矿物颗粒面上及粒径分布特征的定量化数据。

烃源岩中的黄铁矿发育非常普遍,其形态特征、含量及粒径能指示烃源岩形成的沉积环境^[27-29]。一些学者已经就烃源岩中的黄铁矿粒径大小特征进行了分析和统计^[27-29]。对黄铁矿粒径大小特征进

行分析和统计所采用的分析方法,主要是针对扫描电镜放大的背散射电子图像,首先利用能谱对颗粒进行成分分析确定是否为黄铁矿,再对黄铁矿球粒的直径进行测量和记录,然后进行统计和分析^[29]。这种方法相对来说非常繁琐,且耗时耗力,随机性相对较强。TESCAN综合矿物分析仪(TESCAN integrated mineral analyzer,简称TIMA)是一款结合扫描电镜(SEM)和能谱(EDX)的自动矿物分析扫描电镜,其快速的扫描系统及强大的分析功能已经成功应用于矿床学与岩石学(主要集中在火山岩与变质岩)研究^[30-31]。因此,本文在常规有机岩石学与地球化学研究的基础上,借助TIMA分析技术,对欧洲瑞典中部成熟度较低Alum页岩进行详细研究,综合分析了样品中矿物定量组成及相图、有机质与黄铁矿粒径定量分布,从岩石学角度揭示该套优质烃源岩的形成环境。

1 实验部分

1.1 实验样品

2件(E-1与E-2)黑色碳质页岩为Alum页岩样品,于2018年底采自欧洲瑞典中部废弃的矿坑中,是当地居民以往焚烧页岩与灰岩造石灰的采石场。该剖面地质时代属于寒武第三世古丈期到芙蓉世排碧期^[32],总厚度6.2m,岩性上分为三层:上部碳质泥页岩(E-1);中部灰岩层段;下部碳质泥页岩(E-2)。该研究的样品主要采自上部碳质泥页岩与下部碳质泥页岩层段。

1.2 实验方法

样品采集后,挑选新鲜样品进行总有机碳(TOC)测定、有机岩石学分析、常规扫描电镜形貌特征分析及TIMA矿物组合分析。前三项分析是在无锡石油地质研究所完成,TIMA扫描分析在南京宏创地质勘查技术服务有限公司完成。

1.2.1 总有机碳(TOC)测定

将样品磨成粉末,用10%的稀盐酸去除岩石中的碳酸盐岩等无机物,剩余物在高温和纯氧流环境下,用强氧化剂(CrO_3)与溶液反应,收集 CO_2 气体,通过Leco CS-200碳硫测定仪测定 CO_2 含量而获得TOC含量。

1.2.2 有机岩石学分析

将样品磨成光薄片,置于Leica DM4500P型显微镜下进行表面形貌观察与分析;反射率测定在该显微镜外置J&M光度计下进行,双标法测定,标样反射率分别为0.59%和0.89%。

1.2.3 常规扫描电镜分析

垂直层面取新鲜平坦断面一小块样品,首先进行超声波清洗去除表面碎屑,干燥后进行氩离子抛光处理,后置于 FEI - Philips ESEM - FEG Quanta 200F 型环境扫描电镜下进行形貌特征观察。

1.2.4 TIMA 矿物组合分析

TIMA 配备了场发射扫描电镜和 4 个能谱仪,扫描速度和精度更准确。操作步骤如下:将由样品制成的光薄片用酒精擦拭表面,待干后放入喷金仪中进行喷金处理;将镀有金膜的样品放入 TESCAN MIRA3 场发射扫描电镜中,使用 TIMA 软件进行校准、对焦。工作条件为:电压 25kV,电流 9.18nA,束斑大小 75.42 nm,工作距离 15.0mm,扫描模式 High resolution mapping,Pixel spacing 为 0.1 μ m。待扫描完成后对结果进行处理分析,其分析处理软件考虑到了各种矿物的密度参数,直接获得样品的质量百分含量。

2 结果与讨论

2.1 有机质组成与地球化学特征

2.1.1 有机碳含量及成熟度

E-1 与 E-2 两件样品的 TOC 含量较高,分别为 11.16% 与 12.24%,总还原性有机硫 (TRS) 含量在 4.30% ~ 5.31% 左右。有机质成熟度较低,其中固体沥青反射率 (%Rb) 为 0.29 ~ 0.31,镜状质反射率 (%VLRo) 为 0.51 ~ 0.51,均显示还处于未成熟阶段。Alum 页岩是波罗的海盆地 (Baltic Basin) 一套重要的烃源岩,这套页岩的厚度在丹麦可达 180m^[33],瑞典南部约 90m^[34]。TOC 含量普遍高于 2%^[35],最高可达 22%^[36]。Kakeled 剖面的 Alum 页岩 Rock - Eval 氢指数 (HI) 在 381 ~ 384mg HC/g TOC^[37]。本项研究的样品属于 Alum 页岩中有机碳含量较高的低成熟度烃源岩样品。

2.1.2 有机质生物来源特征

有机岩石学分析结果显示,该样品的页理发育 (图 1a,b,c,d),有机质以层状藻类体、镜状体和固体沥青为主,草莓状黄铁矿普遍发育。层状藻类体顺层分布,具暗的黄绿色荧光,长度从几微米至 50 μ m,宽度为 0.5 ~ 3 μ m。层状藻类体被认为主要来源于蓝藻,且常作为湖相或相对闭塞的海相沉积环境的指示^[38]。镜状体为一类光性特征与镜质体类似的海相有机组分,不具荧光特征,内部有机质含量均一,扫描电镜下也未见内部结构 (图 1);形状呈长条形与近椭圆形,宽度为 10 ~ 25 μ m,长度为 20 ~ 50 μ m。在学术界对于海相镜质体的来源存在争议。

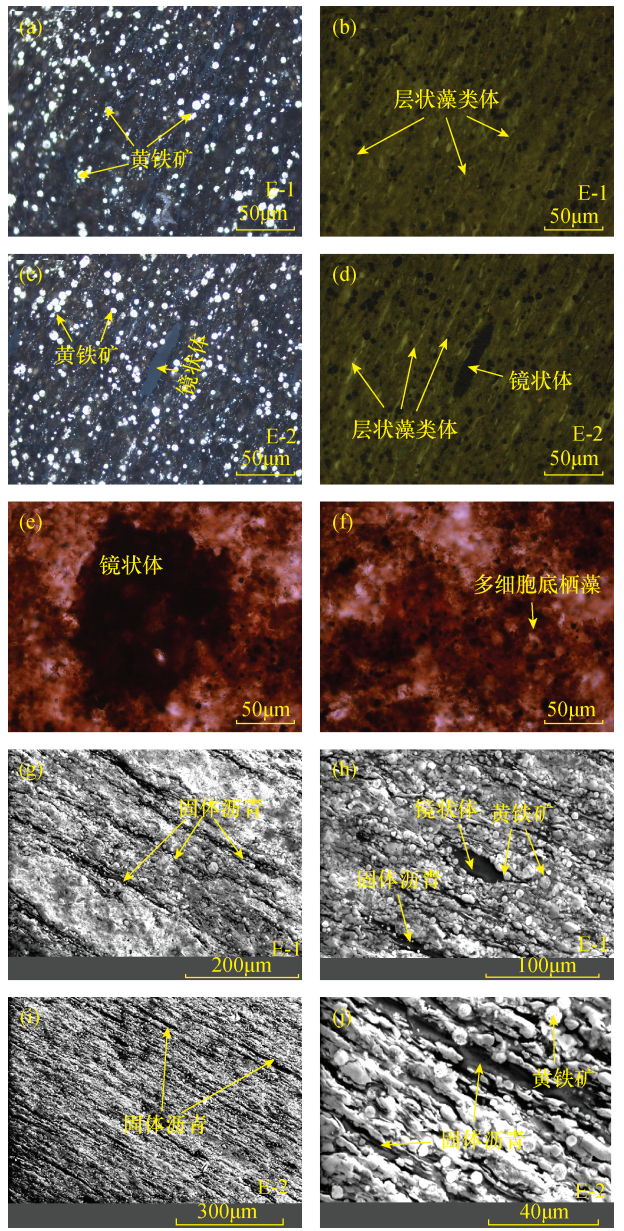


图 1 欧洲中寒武系 Alum 页岩显微与超显微岩石学照片: a~f 为显微镜下照片: a、c 为反射白光下显微照片; b、d 为反射荧光下显微照片; e、f 为透射光下显微照片,×500,油浸; g~j 为扫描电镜下二次电子照片

Fig. 1 Petrographical images under microscopy and SEM. (a, c) A - f are images under microscopy, including reflect light , (b, d) fluorescent light and (e, f) transmitted light, × 500, oil immersion. g - i are images from SEM

肖贤明与刘德汉 (1997)^[39] 认为来源于动物有机质; 王飞宇等 (1995, 2010)^[40-41] 认为来源于藻类体的热解残留物。本研究在该样品中见到多细胞藻类结构 (图 1e,f), 根据光性特征对比认为, 样品中的镜状体很可能来源于底栖多细胞藻类。固体沥青主要沿层间裂缝充填, 扫描电镜下能较好地识别出层间

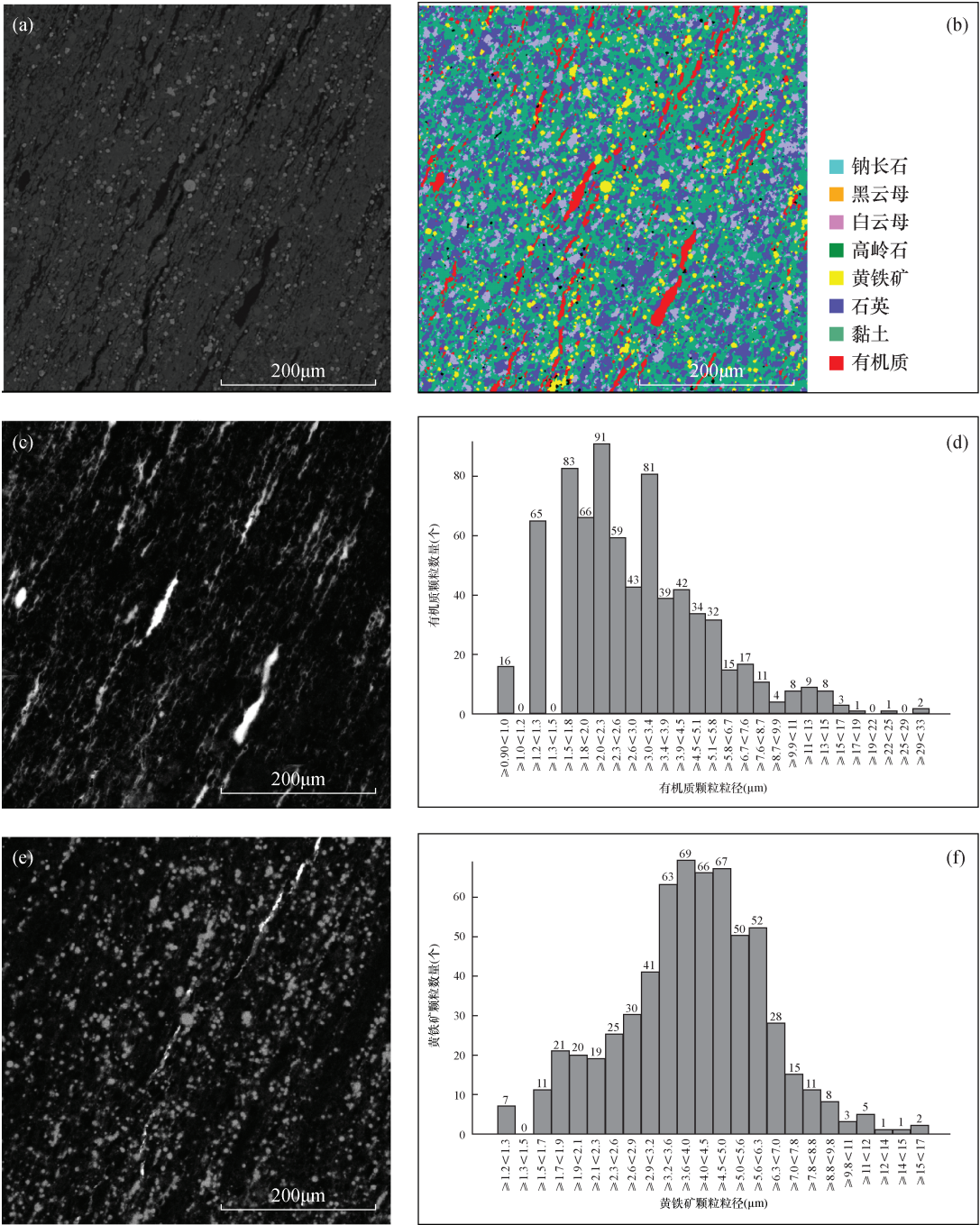
裂缝充填的固体沥青(图 1g,h,j),说明该层段有机质已经生烃。

2.2 矿物组成及特殊矿物粒度特征

2.2.1 矿物组成特征

考虑到页岩样品组成比较均一,为了提高分析

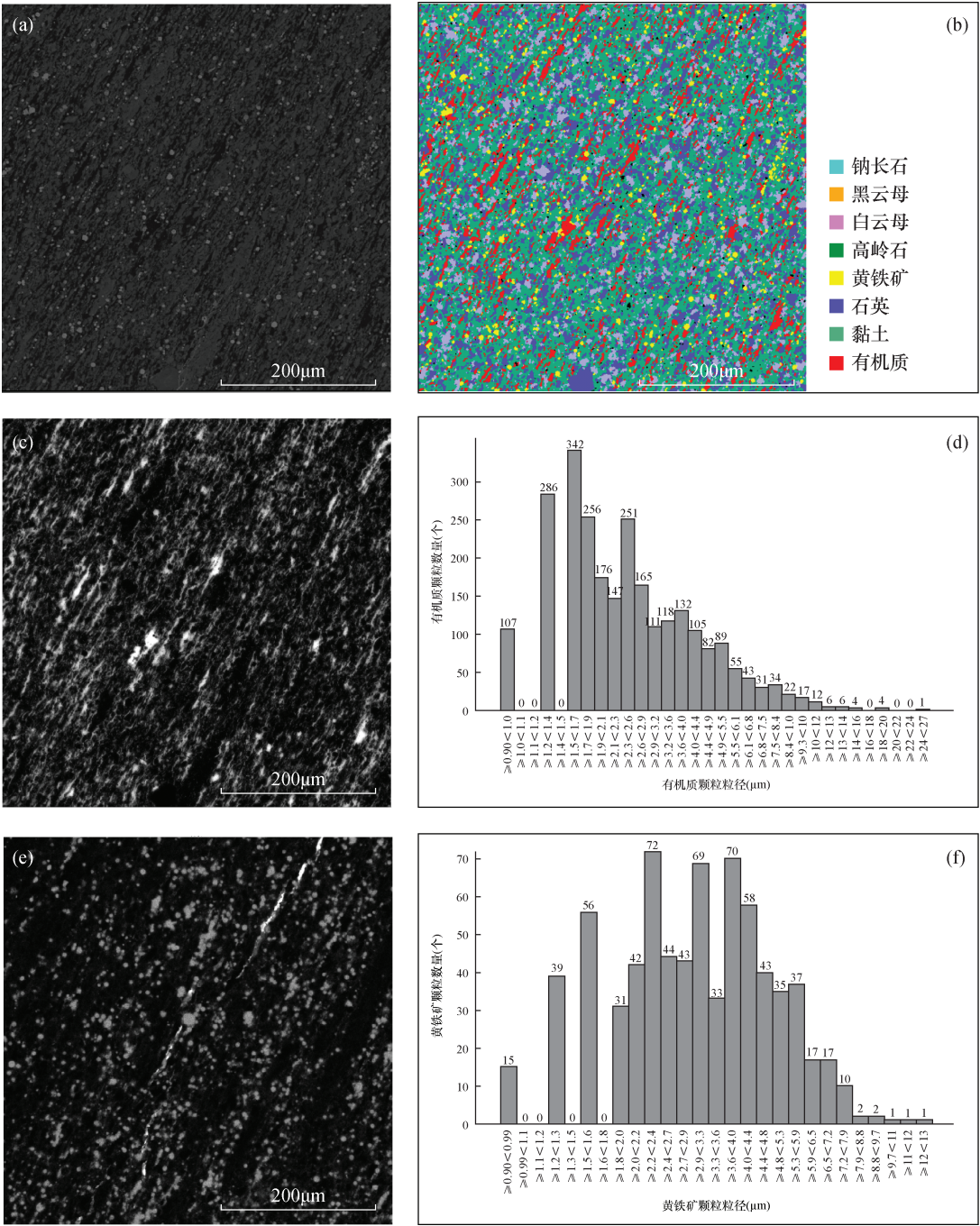
效率及扫描精度,选取了 E-1 和 E-2 的一部分进行矿物组成与粒度分析,扫描结果如图 2 和图 3 所示,矿物组成定量结果列于表 1。两个页岩均以黏土矿物和石英为主,占整个样品的 70% 以上。长石含量较高(10.65%~11.57%),以正长石为主。



a—背散射图; b—相图; c—有机质面上分布图(灰白色为有机质); d—有机质颗粒粒径分布图; e—黄铁矿面上分布图(灰白色为黄铁矿); f—黄铁矿颗粒粒径分布图。

图 2 欧洲中寒武系 Alum 页岩样品 E-1 的 TIMA 扫描电镜照片及粒度分布图

Fig.2 TIMA images and grain size distribution of Alum shale sample E-1, including (a) BSE image, (b) facies image, (c) organic matter distribution image, (d) grain size distribution of organic matter particles, (e) pyrite distribution image and (f) grain size distribution of pyrite



a—背散射图；b—相图；c—有机质面上分布图（灰白色为有机质）；d—有机质颗粒粒径分布图；e—黄铁矿面上分布图（灰白色为黄铁矿）；f—黄铁矿颗粒粒径分布图。

图3 欧洲中寒武系 Alum 页岩样品 E-2 的 TIMA 扫描电镜照片及粒度分布图

Fig.3 TIMA images and grain size distribution of Alum shale sample E-2, including (a) BSE image, (b) facies image, (c) organic matter distribution image, (d) grain size distribution of organic matter particles, (e) pyrite distribution image and (f) grain size distribution of pyrite

黄铁矿遍布整个页岩样品,但因其颗粒较小,含量不到5%。有机质含量为9.79%~10.64%,小于化学法测定的TOC含量(分别为11.16%和12.24%)。E-1与E-2样品的有机质与黄铁矿比值分别为2.18和2.55,与地化分析的C/S比值(2.58和

2.31)相近。说明该统计方法具有可对比性及准确性。

2.2.2 有机质与黄铁矿粒度分布特征

有机质与黄铁矿粒度分布特征如图2和图3所示,粒径分布统计信息列于表2。从样品E-1有机

表 1 欧洲中寒武系 Alum 页岩矿物组成 TIMA 定量分析结果

Table 1 Mineral compositions of Alum shale analyzed by TIMA

矿物名称	矿物质量百分含量(%)	
	E-1	E-2
黏土	53.64	56.10
石英	21.35	17.81
正长石	10.11	10.25
有机质	9.79	10.64
黄铁矿	4.49	4.17
钠长石	0.54	0.32
白云母	0.05	0.07
未识别矿物	0.01	0.64
总计	100.0	100.0

质面上分布图来看,有机质主要呈基质状分布于泥质岩中和条带状充填在微裂缝中(图 2c)。E-1 样品中有机质颗粒分布在 0.9~27.0 μm 之间,其中大部分有机质颗粒分布在 1.2~5.8 μm 之间,占总有机质的 87.0%(图 2d)。样品 E-1 中黄铁矿颗粒分布在 1.2~17.0 μm 之间,其中大部分黄铁矿颗粒分布在 1.7~7.0 μm 之间,占总黄铁矿的 89.6%(图 2e,f)。

样品 E-2 中有机质面上分布与样品 E-1 相似(图 3c),条带状充填于微裂缝中的有机质较 E-1 的少。该样品中有机质颗粒分布在 0.9~27.0 μm 之间,大部分有机质颗粒分布在 1.2~5.5 μm 之间,占总有机质的 86.9%(图 3d)。黄铁矿颗粒分布在 0.9~13.0 μm 之间,其中 91.0% 的黄铁矿颗粒分布在 1.2~5.9 μm 之间(图 3e,f)。

2.3 沉积环境

下古生界 Alum 页岩是斯堪的纳维亚半岛(Scandinavia)地区一套非常重要的烃源岩,沉积厚度大,有机碳含量高(2%~25%)^[42-44]。欧洲 Alum 页岩中层状藻类体发育,该有机质主要来自于蓝细菌与浮游藻类的降解形成,因此被认为是湖相或闭塞海相的沉积环境指示依据^[45]。C/S 比值也是分析样品沉积环境的一项重要指标^[46-47]。高的 C/S 比值通常发育在海相沉积环境中,一般为 2.8±

0.8^[46]。从本研究 TIMA 扫描结果得出,有机质与黄铁矿比值分别为 2.18 和 2.50;两件样品的 C/S 比值分别为 2.58 和 2.31,正好落在 Morse 等(1995)^[46]研究所获得的海相沉积环境范围内。

研究样品 Alum 页岩中草莓状黄铁矿含量很丰富,局部呈草莓状结合体。“草莓状黄铁矿”最初由 Richard^[48]提出,是指由亚微米级的黄铁矿晶体或微晶体组成的,大小为几微米至几十个微米的草莓状黄铁矿集合体。岩石中的草莓状黄铁矿的赋存特征及粒径大小,可指示沉积时水体的氧化还原状态^[49]。在缺氧环境下,有机质还原产生大量 HS⁻,能与 Fe²⁺ 快速结合。在成核和生长时间段,导致所形成的黄铁矿颗粒较小(一般小于 5 μm)^[50]。在富氧环境下,黄铁矿莓球在水截止下的沉积物孔隙水中成核与生长,生长时间充裕。因此,粒径较大,且粒径分布范围比较宽^[51-52]。

秦艳等(2009)^[27]在鄂尔多斯盆地延长组 7 段烃源岩中也发现了大量的草莓状黄铁矿,其黄铁矿大小为 10~20 μm ,指示一直缺氧的还原环境。遇昊等(2012)^[29]对鄂西地区二叠系大隆组硅质岩中草莓状黄铁矿粒径的统计分析表明 64%~89% 的草莓状黄铁矿粒径≤5 μm ,反映缺氧甚至硫化的环境。本研究样品中的黄铁矿粒径大部分均小于 5 μm ,且分布范围窄。草莓状黄铁矿的大量分布和高有机硫含量指示了该样品形成于闭塞封闭硫化的沉积水体体系中,这与 Schovsbo(2002)^[53]通过研究页岩中铀含量得出的结论一致。

3 结论

本文对欧洲中寒武统 Alum 页岩进行了地球化学与岩石学分析,结果显示该页岩具有高有机碳和高有机硫含量,岩石学特征显示有机质以层状藻类体、镜状体和固体沥青为主。在此基础上,对两个样品进行 TIMA 高精度矿物组合分析,定量化揭示了有机质和草莓状黄铁矿的面上赋存及粒径分布特征。通过有机质发育、C/S 比及黄铁矿粒径分布特征,

表 2 欧洲中寒武系 Alum 页岩有机质与黄铁矿粒径分布参数

Table 2 Particles distribution parameters of organic matter and pyrite in Alum shale

样品编号	有机质		黄铁矿		
	粒径分布范围(μm)	主要粒径分布范围(μm)及占比(%)	粒径分布范围(μm)	主要粒径分布范围(μm)及占比(%)	小于 5 μm 粒径占比(%)
E-1	0.9~27.0	1.2~5.8(87.0)	1.2~17.0	1.7~7.0(89.6)	76.38
E-2	0.9~27.0	1.2~5.5(86.9)	0.9~13.0	1.2~5.9(91.0)	88.03

认为样品形成于闭塞封闭甚至硫化的沉积水体体系。

通过该研究,展示了TIMA矿物组合分析技术在烃源岩中的应用前景。对于富含有机质的页岩都能有较好的数据呈现,该技术在颗粒较粗的碳酸盐岩、储集岩、砂岩的应用将会更加方便快捷。因此,希望本研究工作能为石油地质研究者打开一个新的窗口,也为推动岩石学从定性逐步走向量化的进程作出微薄的努力。

致谢:感谢丹麦地质调查局Niels H. Schovsbo教授,奥胡斯大学Hamed Sanei教授,中石化徐旭辉教授、饶丹教授、郑伦举教授提供野外采样帮助。感谢边立曾教授就有机质生物来源及沉积环境方面给予的建议和意见。感谢评审老师对本文提出宝贵的修改意见和建议。

4 参考文献

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence [M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1978.
- [2] 朱光有,陈斐然,陈志勇,等.塔里木盆地寒武系玉儿吐斯组优质烃源岩的发现及其基本特征[J].天然气地球科学,2016,27(1):8-21.
Zhu G Y, Chen F R, Chen Z Y, et al. Discovery and basic characteristics of the high-quality source rocks of the Cambrian Yuertusi Formation in Tasim Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(1): 8-21.
- [3] 赵坤,李婷婷,朱光有,等.下寒武统优质烃源岩的地球化学特征与形成机制——以鄂西地区天柱山剖面为例[J].石油学报,2020,41(1):13-26.
Zhao K, Li T T, Zhu G Y, et al. Geochemical characteristics and formation mechanism of high-quality Lower Cambrian source rocks: A case study of the Tianzhushan profile in western Hubei[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(1): 13-26.
- [4] Xie X M, Li M W, Littke R, et al. Petrographic and geochemical characterization of microfacies in a lacustrine shale oil system in the Dongying Sag, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, eastern China [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 165: 49-63.
- [5] 朱光有,杜德道,陈玮岩,等.塔里木盆地西南缘古老层系巨厚黑色泥岩的发现及勘探意义[J].石油学报,2017,38(12):1335-1342.
Zhu G Y, Du D D, Chen W Y, et al. The discovery and exploration significance of the old thick black mudstones

in the southwest margin of Tarim Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(12): 1335-1342.

- [6] 付小东,邱楠生,秦建中,等.四川盆地龙潭组烃源岩全硫含量特征及其对沉积环境的响应[J].石油与天然气地质,2014,35(3):342-349.
Fu X D, Qiu N S, Qin J Z, et al. Total sulfur distribution of source rock of the Upper Permian Longtan Formation and its response to sedimentary environment in Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3): 342-349.
- [7] 刘子驿,张金川,刘飏,等.湘鄂西地区五峰—龙马溪组泥页岩黄铁矿粒径特征[J].科学技术与工程,2016,16(26):34-41.
Liu Z Y, Zhang J C, Liu Y, et al. The particle size characteristics of pyrite in western Hunan and Hubei areas' Wufeng—Longmaxi Formation shale[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(26): 34-41.
- [8] 孙玮,刘树根,冉波,等.四川盆地及周缘地区牛蹄塘组页岩气概况及前景评价[J].成都理工大学学报(自然科学版),2012,39(2):170-175.
Sun W, Liu S G, Ran B, et al. General situation and prospect evaluation of the shale gas in Niutitang Formation of Sichuan Basin and its surrounding areas [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2012, 39(2): 170-175.
- [9] 谢小敏,腾格尔,秦建中,等.贵州凯里寒武系底部硅质岩系生物组成、沉积环境与烃源岩发育关系研究[J].地质学报,2015,89(2):425-439.
Xie X M, Tenger, Qin J Z, et al. Depositional environment, organisms components and source rock formation of siliceous rocks in the base of the Cambrian Niutitang Formation, Kaili, Guizhou [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(2): 425-439.
- [10] 周泽,亢韦,熊孟辉,等.贵州凤冈地区牛蹄塘组页岩气储层特征及勘探前景[J].中国煤炭地质,2016,28(6):28-34.
Zhou Z, Kang W, Xiong M H, et al. Niutitang Formation shale gas reservoir features and exploration prospect in Fenggang Area, Guizhou [J]. Coal Geology of China, 2016, 28(6): 28-34.
- [11] Zhang K, Song Y, Jiang S, et al. Mechanism analysis of organic matter enrichment in different sedimentary backgrounds: A case study of the Lower Cambrian and the Upper Ordovician—Lower Silurian, in Yangtze Region [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 99: 488-497.
- [12] Zhang Y, He Z, Jiang S, et al. Fracture types in the Lower Cambrian shale and their effect on shale gas

- accumulation, Upper Yangtze [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 99: 282 – 291.
- [13] Li M W, Chen Z H, Cao T T, et al. Expelled oil and their impacts on Rock – Eval data interpretation, Eocene Qianjiang Formation in Jiangnan Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 191: 37 – 48.
- [14] 邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策 [J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40 (1): 14 – 26.
- Zou C N, Yang Z, Cui J W, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40 (1): 14 – 26.
- [15] 郭彤楼, 张汉荣. 四川盆地焦石坝页岩气田形成于富集高产模式 [J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41 (1): 28 – 36.
- Guo T L, Zhang H R. Formation and enrichment mode of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41 (1): 28 – 36.
- [16] 吴蓝宇, 胡东风, 陆永潮, 等. 四川盆地涪陵气田五峰组—龙马溪组页岩优势岩相 [J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43 (2): 189 – 197.
- Wu L Y, Hu D F, Lu Y C, et al. Advantageous shale lithofacies of Wufeng Formation—Longmaxi Formation in Fuling gas field of Sichuan Basin, SW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43 (2): 189 – 197.
- [17] 金之钧, 胡成全, 高波, 等. 川东南地区五峰组—龙马溪组页岩气富集与高产控制因素 [J]. *地学前缘*, 2016, 23 (1): 1 – 10.
- Jin Z J, Hu Z Q, Gao B, et al. Controlling factors on the enrichment and high productivity of shale gas in the Wufeng—Longmaxi Formations, southeastern Sichuan Basin [J]. *Earth Science Frontier*, 2016, 23 (1): 1 – 10.
- [18] Yang F, Ning Z F, Wang Q, et al. Pore structure characteristics of Lower Silurian shales in the southern Sichuan Basin, China: Insights to pore development and gas storage mechanism [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 156: 12 – 24.
- [19] Xu Z, Shi W, Zhai G, et al. A rock physics model for characterizing the total porosity and velocity of shale: A case study in Fuling Area, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 99: 208 – 226.
- [20] Xie X M, Volkman J, Qin J Z, et al. Petrology and hydrocarbon potential of micro – algal and macroalgal dominated oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 124 (4): 36 – 47.
- [21] Xie X M, Borjigin T, Zhang Q Z, et al. Intact microbial fossils in the Permian Lucaogou Formation oil shale, Junggar Basin, NW China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 146: 166 – 178.
- [22] Xie X M, Amann – Hildenbrand A, Littke R, et al. The influence of partial hydrocarbon saturation on porosity and permeability in a Palaeogene lacustrine shale – hosted oil system of the Bohai Bay Basin, eastern China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 207: 26 – 38.
- [23] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值 [J]. *岩石学报*, 2011, 27 (6): 1857 – 1864.
- Zou C N, Zhu R K, Bai B, et al. First discovery of nano – pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27 (6): 1857 – 1864.
- [24] 王羽, 金婵, 汪丽华, 等. 应用氩离子抛光 – 扫描电镜方法研究四川九老洞组页岩微观孔隙特征 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34 (4): 278 – 285.
- Wang Y, Jin C, Wang L H, et al. Characterization of pore structures of Jiulaodong Formation shale in the Sichuan Basin by SEM with Ar – ion milling [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34 (4): 278 – 285.
- [25] 于亮, 朱亚林, 闫昭圣, 等. 环境扫描电镜在石油地质研究中的应用 [J]. *电子显微学报*, 2016, 35 (6): 561 – 566.
- Yu L, Zhu Y L, Yan Z S, et al. Application of field emission – environment scanning electron microscope in petroleum geology [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2016, 35 (6): 561 – 566.
- [26] 程涌, 刘聪, 吴伟, 等. 氩离子抛光 – 环境扫描电镜在页岩纳米孔隙研究中的应用——以辽中凹陷JX地区沙一段为例 [J]. *电子显微学报*, 2018, 37 (1): 52 – 58.
- Cheng Y, Liu C, Wu W, et al. The application of argon ion polishing – environmental scanning electron microscopy to the research on shale nanometer – sized pores [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2018, 37 (1): 52 – 58.
- [27] 秦艳, 张文正, 彭平安, 等. 鄂尔多斯盆地延长组长7段富铀烃源岩的铀赋存状态与富集机理 [J]. *岩石学报*, 2009, 25 (10): 2469 – 2476.
- Qin Y, Zhang W Z, Peng P A, et al. Occurrence and concentration of uranium in the hydrocarbon source rocks of Chang 7 Member of Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25 (10):

- 2469–2476.
- [28] 遇昊,陈代钊,韦恒叶,等. 二叠纪末期海洋缺氧:来自黄铁矿形态的证据[J]. 地球科学,2011,46(1):83–91.
- Yu H, Chen D Z, Wei H Y, et al. Oceanic anoxia during the Late Permian: Evidence from pyrite morphology[J]. Chinese Journal of Geology, 2011, 46(1): 83–91.
- [29] 遇昊,陈代钊,韦恒叶,等. 鄂西地区上二叠统大隆组硅质岩成因及有机质富集机理[J]. 岩石学报, 2012, 28(3): 1017–1027.
- Yu H, Chen D Z, Wei H Y, et al. Origin of bedded chert and organic matter accumulation in the Dalong Formation of Upper Permian in western Hubei Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(3): 1017–1027.
- [30] Breiter K, Ďurišová J, Hrstka T, et al. Assessment of magmatic *vs.* metasomatic processes in rare – metal granites: A case study of the Cinovec/Zinnwald Sn – W – Li deposit, Central Europe[J]. Lithos, 2017, 292–293: 198–217.
- [31] Breiter K, Badanina E, Ďurišová J, et al. Chemistry of quartz—A new insight into the origin of the Orlovka Ta – Li deposit, eastern Transbaikalia, Russia [J]. Lithos, 2019, 348–359: 1–13.
- [32] Terfelt F. Upper Cambrian trilobite biostratigraphy and taphonomy at Kakeled on Kinnekulle, Västergötland, Sweden[J]. Acta Palaeontologica Polonica, 2003, 48(3): 409–416.
- [33] Nielsen A T, Schovsbo N H. Cambrian to basal Ordovician lithostratigraphy in southern Scandinavia[J]. Bulletin of the Geological Society of Denmark, 2006, 53: 47–92.
- [34] Pool W, Geluk M, Abels J, et al. Assessment of an unusual European shale gas play: The Cambro—Ordovician Alum shale, southern Sweden[C]//Proceedings of SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. Vienna: Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [35] Schovsbo N H. The geochemistry of Lower Palaeozoic sediments deposited on the margins of Baltica[J]. Bulletin of the Geological Society of Denmark, 2003, 50: 11–27.
- [36] Kosakowski P, Kotarba M J, Piestrzynski A, et al. Petroleum source rock evaluation of the Alum and Dictyonema shales (Upper Cambrian—Lower Ordovician) in the Baltic Basin and Podlasie Depression (eastern Poland) [J]. International Journal of Earth Science (Geologische Rundschau), 2016, 106: 743–761.
- [37] Yang S Y, Schulz H M, Horsfield B, et al. On the changing petroleum generation properties of Alum shale over geological time caused by uranium irradiation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 229: 20–35.
- [38] Peters K E, Moldowan J M 著. 姜乃煌译. 生物标记化合物指南[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995.
- Peters K E, Moldowan J M (Editor). Jiang N H (Translator). The biomarker guide [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995.
- [39] 肖贤明, 刘德汉, 傅家谟, 等. 海相镜质体——海相烃源岩中一种重要生烃母质[J]. 石油学报, 1997, 18(1): 44–48.
- Xiao X M, Liu D H, Fu J M, et al. Marine vitrinite—An important hydrocarbon source matter in marine source rocks[J]. Acta Petrologica Sinica, 1997, 18(1): 44–48.
- [40] 王飞宇, 何萍, 高岗, 等. 下古生界高过成熟烃源岩中的镜状体[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 1995, 19(增刊1): 25–30.
- Wang F Y, He P, Gao G, et al. Vitrinite – like macerals in Chinese Early Palaeozoic source rocks[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 1995, 19(Supplement 1): 25–30.
- [41] 王飞宇, 陈敬敏, 高岗, 等. 源于宏观藻类的镜状体反射率——前泥盆纪海相地层成熟度标尺[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(2): 250–257.
- Wang F Y, Chen J Y, Gao G, et al. Reflectance of macroalgae – derived vitrinite – like macerals: An organic maturity indicator for Pre – Devonian marine strata [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(2): 250–257.
- [42] Schovsbo N H. Uranium enrichment shorewards in black shales: A case study from the Scandinavian Alum shale [J]. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 2002, 124(2): 107–115.
- [43] Gautier D, Schovsbo N. Resource potential of the Alum shale in Denmark [C]//Proceedings of Unconventional Resources Technology Conference. 2014: 2731–2740.
- [44] Schovsbo N H, Nielsen A T, Gautier D L. The Lower Palaeozoic shale gas play in Denmark [J]. Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin, 2014, 31: 19–22.
- [45] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 700.
- [46] Morse J W, Berner R A. What determines sedimentary C/S ratios? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 1073–1077.
- [47] Huang Y J, Yang G S, Gu J, et al. Marine incursion events in the Late Cretaceous Songliao Basin: Constraints from sulfur geochemistry records[J]. Palaeogeography,

Palaeoclimatology,Palaeoecology,2013,385:152 – 161.

[48] Rickard D T. The origin of framboids[J]. Lithos,1970,3:269 – 293.

[49] Wilkin R T,Barnes H L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments; An indicator of redox conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1996,60:3897 – 3912.

[50] Wilkin R T,Arthur M A,Dean W E. History of water – column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions [J]. Earth and Planetary Science Letters,1997,148:517 – 525.

[51] Wilkin R T,Barnes H L. Formation processes of framboidal pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1997,61:323 – 339.

[52] 韦恒叶. 鄂西—湘西北二叠系栖霞组黑色岩系有机质富集机理[D]. 北京:中国科学院地质与地球物理研究所,2011.

Wei Y H. Accumulation mechanism of organic matter in black rock series of the Qixia Formation of Permian in western Hubei and northwestern Hunan [D]. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences,2011.

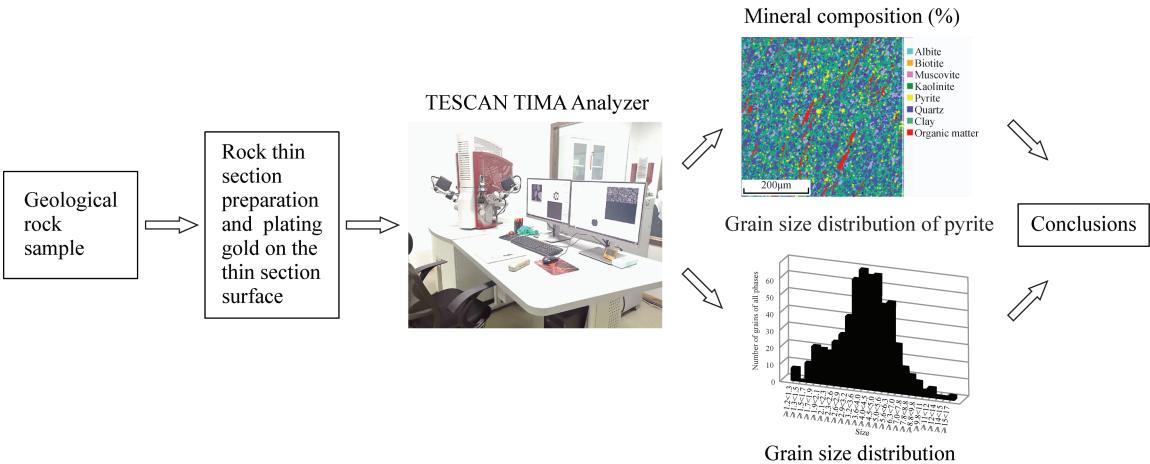
[53] Schovsbo N H. Uranium enrichment shorewards in black shales:A case study from the Scandinavian Alum shale [J]. Geologiska Föreningeni Stockholm Förhandlingar, 2002,124(2):107 – 115.

Grain Size Distribution of Organic Matter and Pyrite in Alum Shales Characterized by TIMA and Its Paleo – environmental Significance

XIE Xiao – min^{1,2}, *LI Li*², *YUAN Qiu – yun*², *WU Fen – ting*¹, *LIN Jing – wen*¹, *DOU Hao – ran*²
(1. Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration Technology, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China;
2. Nanjing Hongchuang Exploration Technology Service Co. , LTD, Nanjing 211111, China)

HIGHLIGHTS

- (1) TIMA has been used to analyze the mineral phases and quantitative mineral composition.
- (2) Grain size distribution of organic matter and pyrite has been characterized and its significance of the reductive sedimentary environment has been discussed.
- (3) The sedimentary environment of Alum shales was a closed or sulfurized sedimentary water system.



ABSTRACT

BACKGROUND: Alum shale (Middle Cambrian to Lower Ordovician) is a set of significant marine source rock in Northern Europe, and the maturity is from immature to over mature. Because of high maturities of the Lower – Paleozoic marine source rocks in China, the immature – early mature Alum shales are important samples for the comparative studies of hydrocarbon generation potential. Thus, the analyses of organic matter, mineral composition and sedimentary characteristics of the Alum shale with low maturity, are the fundamental for the comparative studies on the Lower Paleozoic marine source rocks at home and abroad.

OBJECTIVES: To uncover the mineral and organic matter compositions, and the sedimentary characteristics of Alum shales.

METHODS: Based on the organic carbon content (TOC) and organic petrological observations, the integrated mineral analysis (TIMA) technology was used to scan the sample. Scan parameters were refined to obtain the mineral composition, content and particle size distribution of shale.

RESULTS: The TOC and TRS contents of studied Alum shale ($\% \text{Rb} = 0.3$) were 11.16% – 12.24% and 4.30% – 5.31%, respectively. The maceral compositions included the lamalginites from planktonic algae degradation and vitrinite – like macerals from benthic algae. Solid bitumen filled in the fractures and pores. The organic matter (OM) and pyrite (Py) contents acquired from TIMA scanning analyses were 9.79% – 10.64% and 4.17% – 4.49%, respectively. The OM/Py ratios ranged from 2.18 to 2.55, similar to the C/S ratios from Rock – eval pyrolysis. Grain sizes of OM were 0.9 – 27.0 μm , and 80% grains had sizes of 1.2 – 5.5 μm . Grain size of Py distributed from 0.9 to 17.0 μm , and the proportion of grains with the size of lower than 0.5 μm was higher than 78%, indicating an oxygen – lacking or sulfurized environment.

CONCLUSIONS: A combination of C/S ratio, and characteristics of organic petrology and Py grain size distribution indicates the Alum shale was deposited in a closed or sulfurized water system. A new technical support for the research of source rocks (including shale) in the field of petroleum geology is provided through the methods used and discussed in this study.

KEY WORDS: TIMA technique; Alum shale; mineral composition; organic matter; pyrite; grain size distribution; sedimentary environment