

杨晋东, 于振锋, 郭旭, 等. 鄂尔多斯盆地东缘晚古生代泥岩地球化学特征及有机质富集机理[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1104–1119. doi: [10.15898/j.ykcs.202306060075](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202306060075).

YANG Jindong, YU Zhenfeng, GUO Xu, et al. Geochemical Characteristics and Organic Matter Enrichment Mechanism in Late Paleozoic Mudstone, Eastern Margin of Ordos Basin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1104–1119. doi: [10.15898/j.ykcs.202306060075](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202306060075).

鄂尔多斯盆地东缘晚古生代泥岩地球化学特征及有机质富集机理

杨晋东, 于振锋, 郭旭, 赵瑞熙

(山西蓝焰煤层气工程研究有限责任公司, 山西 晋城 048000)

摘要: 鄂尔多斯盆地东缘煤层气、致密砂岩气资源丰富且含气层位较多, 为探究煤系地层泥质烃源岩有机碳含量及其影响因素, 指导该区煤系气资源高效开发, 本文采集了石西地区石盒子组、山西组和太原组共计 26 块泥质岩样品, 利用 ICP-MS、SEM、XRF 和同位素质谱仪开展有机碳含量、干酪根碳同位素、主微量元素和黏土矿物组成等分析测试工作。基于实验结果, 对石炭—二叠系沉积环境(包括氧化还原条件、古气候及陆源碎屑)进行了分析, 并进一步探究其对有机质富集的控制作用。结果表明, 研究区山西组和太原组泥岩样品有机碳含量介于 0.31%~5.97%(均值 2.87%), 而石盒子组为 0.09%~2.75%(均值 0.72%)。太原组至石盒子组样品 Sr/Cu 和 Mg/Ca 值偏低, Fe/Mn 值较高, 指示该沉积时期整体属于温暖潮湿气候, 氧化还原敏感元素(RSEs)指标 $V/(V+Ni)$ 和 Ce/La 均值分别为 0.75、1.93, 呈现缺氧环境特征。TOC 值与 Sr/Cu、Fe/Mn 等气候指标相关性很弱, 当 TOC 值小于 1, 与氧化还原敏感元素(RSEs)无明显相关性; 当 TOC 值大于 1, TOC 和 Al、RSEs 元素之间分别存在显著正相关性。上述表明太原组和山西组有机质富集主要受水体氧化还原条件和陆源碎屑控制, 石盒子组沉积时期受鄂尔多斯盆地东缘晚古生代海退趋势影响, 由浅海陆棚相过渡为海陆过渡相, 处于动水、高能环境, 有机质不易富集保存。

关键词: 鄂尔多斯盆地; 有机质; 富集机理; 石西地区; 电感耦合等离子体质谱法; 扫描电镜

要点:

- (1) 泥岩主量元素氧化物 Al_2O_3 、 TiO_2 富集, CIA 值介于 85~100 区间, 黏土矿物镜下呈非自生成因特征, 表明碎屑物源区黏土矿物含量高。
- (2) 研究区泥质烃源岩 Sr/Cu 值、Mg/Ca 值偏低, Fe/Mn 值较高, $V/(V+Ni)$ 值和 Ce/La 值介于硫化和富氧环境之间, 指示温暖潮湿、还原环境。
- (3) 当 TOC 值大于 1, 其与 Al 和氧化还原敏感元素(RSEs)呈显著正相关, 表明有机质富集受沉积相的氧化还原条件和陆源碎屑组成控制。

中图分类号: TE132

文献标识码: A

煤层气作为中国非常规天然气的重要组成部分, 其开发具有降低煤矿瓦斯含量、利于安全生产, 助力双碳目标实现和补充清洁能源等多种价值。最新统计^[1]显示, 中国煤层气资源量为 $30.05 \times 10^{12} m^3$, 而 1000~2000m 埋深范围内的煤层气资源量为 $18.87 \times 10^{12} m^3$, 占总资源量的 62.8%, 反映了深部煤层

气是中国煤层气产业大规模发展的重要资源基础。近年来随着煤层气产业技术发展及中浅部资源逐渐枯竭, 深部煤层气开发势在必行。鄂尔多斯盆地作为中国第二大含油气盆地, 上古生界煤系地层发育, 众多层位含气, 在中深部煤层气勘探方面具有较大潜力, 仅鄂尔多斯盆地东缘 1500m 以浅煤层气资源

收稿日期: 2023-06-06; 修回日期: 2023-07-19; 接受日期: 2023-08-21

基金项目: 山西省重点研发计划项目“深部煤层气地质工程一体化高效联动开发技术与示范工程”(202202080301010)

作者简介: 杨晋东, 硕士, 助理工程师, 主要从事岩石地球化学研究。E-mail: yjd3801278@sina.com。

量就达到 $9 \times 10^{12} \text{m}^3$ [2]。但目前盆地东缘深部煤层气的沉积环境、构造特征和水动力条件仍缺乏深入研究,多因素综合控制下的深部煤层气运移、富集和成藏特征及地质控因尚不明确,导致深部煤层气井产量偏低,开采效果不佳。

鄂尔多斯盆地石西地区是该盆地东缘煤系气勘探开发的新区域,位于晋西挠褶带内,石炭—二叠系煤系地层主要发育于三角洲平原和前缘相带,显示良好的烃源岩发育条件 [3]。魏若飞等 [4] 通过石西区块煤系地层储层特征和构造发育特征分析,对该区煤系气资源及有利区进行了初步评价。康宇博 [5] 和刘超等 [6] 基于地球化学实验对研究区天然气伴生氦气成因及气水分布特征进行了研究,表明石西区块具备良好的非常规天然气及伴生资源开发潜力。但前人对煤系地层沉积环境方面的研究很少,有机质富集特征及其控因尚不明确,不利于后续深部煤系气富集成藏特征及地质控因、开发潜力评价及甜点区优选等工作。

本文基于前人研究成果和现存问题,采集石西区块探井岩心样品,通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、扫描电镜(SEM)、X射线荧光光谱仪(XRF)和同位素质谱仪开展主微量元素、黏土矿物、总有机碳含量和干酪根碳同位素等分析工作,通过元素地球化学特征分析,为揭示研究区晚古生代沉积时期古环境及构造演化特征提供更多的证据支撑,同时结合有机碳含量与干酪根碳同位素值,为进一步揭示有机质富集与沉积环境的关系提供佐证,为区内煤系气的勘探开发奠定地质基础。

1 区域地质背景

石西地区位于鄂尔多斯盆地东缘河东煤田,该煤田东以离石大断裂与山西地块相邻,北端与东西向的呼和断裂及其北部的东西向阴山隆起带相邻,南端以汾渭地堑系为界与东西向秦岭褶皱带相连 [7]。河东煤田总体呈现为南北长约 400km,东西宽 30~60km 的狭长条带状,岩层总体走向呈南北向,向西缓倾斜。石西区块奥陶系顶面为一总体倾向北西的单斜构造,区域内部构造稳定,断裂不发育,从地震解释资料来看,仅在区块中部和东界附近有少数断层发育(图 1)。

石西地区的地层区划隶属华北地层区鄂尔多斯地层分区正宁—佳县地层小区(图 1)。该区域地层由老到新发育有古生界、中生界和新生界,下古生界地层出露于河东煤田东部边缘,上古生界含煤地层

主要出露于离石煤盆地及临县—柳林一带 [8]。研究区主要发育地层包括上石炭统本溪组,下二叠统山西组、太原组,中二叠统上石盒子组、下石盒子组。本溪组岩性以灰质黏土岩和砂质泥岩为主,含薄层灰岩;太原组和山西组主要为煤、泥岩和砂质泥岩;石盒子组以砂岩、砂质泥岩为主。华北板块的抬升导致中奥陶世至早石炭世地层缺失,本溪组与中奥陶世上马家沟组存在不整合接触 [9]。

2 样品测试和质量控制

2.1 样品采集和测试

在河东煤田石西地区非常规气井 SX-01、SX-02、SX-03、SX-04、SX-05、SX-06 和 SX-07 岩心中选取 26 块泥岩样品。取样地点、取样位置、样品编号如图 1b 和表 1 所示。

将采集的泥岩样品进行分类编号,装入样品袋送至江苏地质矿产设计研究院测试中心进行分析实验,包括矿物组成、主微量元素、有机碳含量和干酪根碳同位素测试分析。具体分析方法如下。

(1) 样品矿物组成分析及流程,依据《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法》(SY/T 5163—2010)。分析仪器为 D/MAX2000 型 X 射线衍射仪,其中非黏土矿物含量的测定采用 K 值法,黏土矿物含量测定采用水悬浮液分离法。

(2) 样品主量元素分析及流程,依据《硅酸盐岩石化学分析方法 第 11 部分:氧化钾和氧化钠量测定》(GB/T 14506.11—2010)、《硅酸盐岩石化学分析方法 第 10 部分:氧化锰量测定》(GB/T 14506.10—2010)。分析仪器为 X 射线荧光光谱仪(Axiosmax,检测温度为 23℃,湿度为 38%,其中 Fe_2O_3 为全铁含量)。

(3) 样品微量元素分析及流程,依据《矿物岩石分析 第四版》第 2 部分和第 6 部分微量元素的测定。分析仪器为 Nex ION300D 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),检测温度为 22.4℃,湿度为 35.7℃。

(4) 样品有机碳含量测试方法及流程,依据《沉积岩中总有机碳的测定法》(GB/T 19145—2003)。首先用稀盐酸去除样品中无机碳,在高温氧气流中燃烧,使总有机碳转化为二氧化碳,最后采用 CS580A C/S 分光测色仪测定样品中有机碳含量。

(5) 样品干酪根碳同位素值测定,依据《地质样品有机地球化学分析方法 第 2 部分 有机质稳定碳同位素测定同位素质谱法》(GB/T 18340.2—2010)。

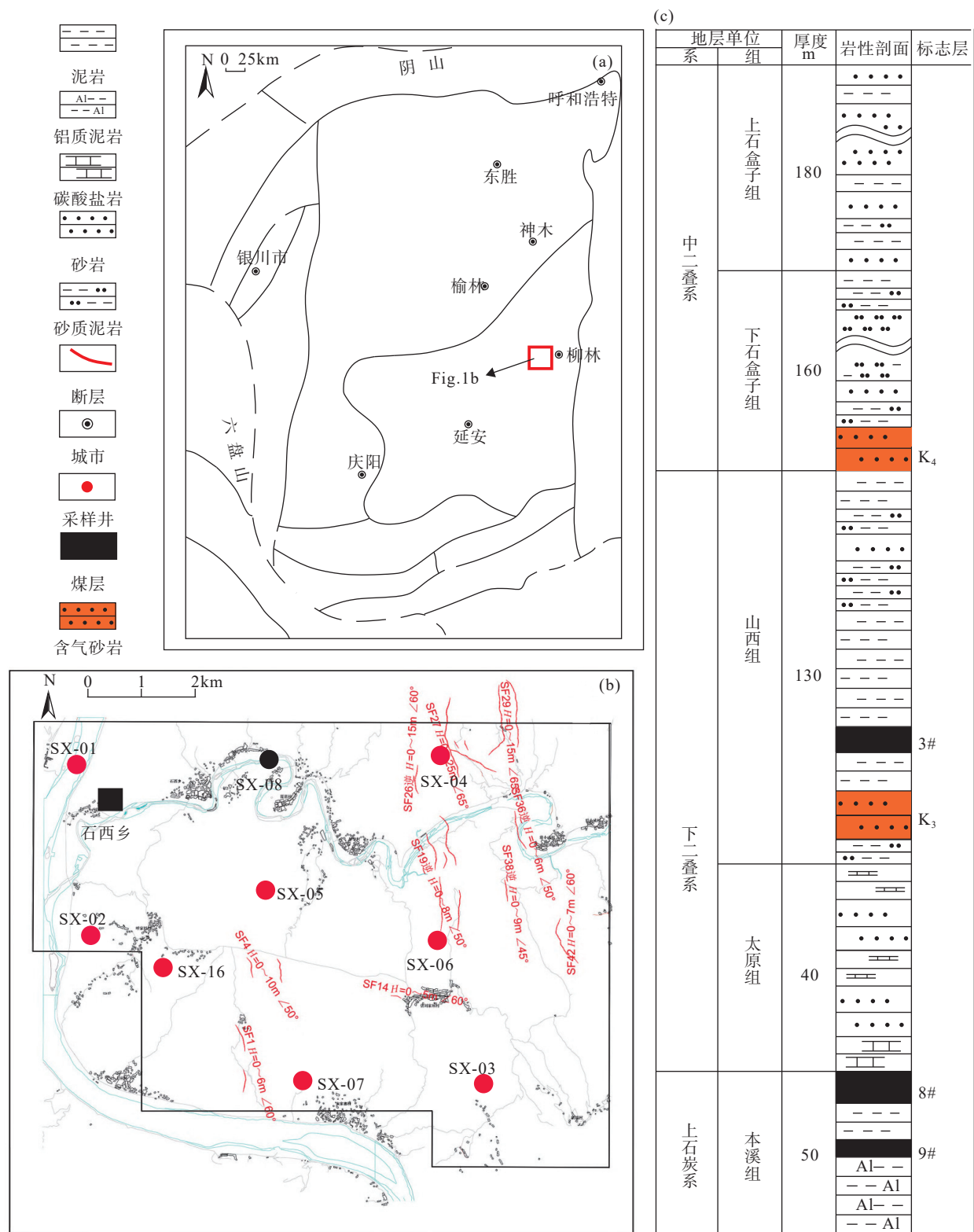


图1 研究区地质背景 (a)、采样点位 (b) 及地层柱状图 (c)
Fig. 1 Geological background (a), sampling site (b) and stratigraphic column (c) maps of the study area.

将样品在元素分析仪中分解燃烧并氧化, 转化为二氧化碳, 再将纯化后的二氧化碳收集到样品管中, 送入 ThermoFisher MAT253 稳定同位素比值质谱仪测

得结果, 碳同位素测定工作标准采用国际标准 PDB。
2.2 测试数据质量控制
本研究样品为煤层气勘探开发井所取岩心样品,

采用分析国家一级标准物质 (GWB) 的方法对分析方法准确度进行检验。插入国家一级标准物质比例为 4.3%, 元素准确度合格率达 100%, 插入密码样品比例 6.14%, 实验精密度合格率大于 90%, 即分析方法准确度和精密度满足规范要求。本文所有实验数据均经江苏地质矿产设计研究院测试中心专家进行质量控制及验收, 各项质量指标均达到有关规范要求, 实验数据质量可靠。

3 实验测试结果

3.1 地球化学特征

3.1.1 主量元素

泥岩样品主量元素含量及有机质特征参数列于表 1, 主量元素氧化物主要由 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 K₂O 组成。其中 SiO₂ 含量最高, 为 48.86% ~ 79.36%, 均值 58.46%; Al₂O₃ 含量介于 8.77% ~ 28.56%, 均值 21.98%, 呈现砂质泥岩特征。其他主量元素平均含量由高到低依次为: TFe₂O₃(全铁)、K₂O、MgO、TiO₂、

Na₂O、CaO 和 MnO, 各主量元素特征如下: TFe₂O₃ 含量为 0.51% ~ 13.03%, 均值 3.67%; K₂O 含量介于 0.56% ~ 5.37%, 均值 2.48%; MgO 含量为 0.23% ~ 1.51%, 均值 0.94%; TiO₂ 含量为 0.62% ~ 1.53%, 均值 0.85%; Na₂O 含量为 0.11% ~ 0.76%, 均值 0.38%; CaO 含量为 0.11% ~ 1.06%, 均值 0.35%; MnO 含量最低, 均值仅为 0.03%。

与华北板块上地壳常量元素数据^[10]相比, 石西地区石炭—二叠系泥质岩样品呈现 Al₂O₃ 和 TiO₂ 显著富集, TFe₂O₃、K₂O 和 P₂O₅ 轻度富集, 以及 SiO₂、MgO、Na₂O、CaO 和 MnO 亏损的特征。Al₂O₃/SiO₂ 值介于 0.11 ~ 0.58(均值 0.37, 高于上地壳 0.23), 表明石西地区样品黏土矿物含量较高。在风化过程中, 活跃碱元素 (K、Ca、Na 和 Mg) 容易淋滤流失^[11], 由此推测研究区泥质岩样品 MgO、Na₂O、CaO 的亏损可能是整个成岩过程中风化作用的结果。另外泥质岩中主量元素间的特定比值能够反映沉积岩的矿物组成情况, 样品 Al₂O₃/(CaO+K₂O) 值为 3.88 ~ 28.96

表 1 石西地区泥岩样品主量元素、有机碳含量及碳同位素值

Table 1 Concentrations of major elements, TOC value and δ¹³C (PDB) of mudstone samples in Shixi area.

样品编号	层位	岩性	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	TFe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	δ ¹³ C(PDB) (‰)	TOC (%)
SX-01-2	上石盒子组	深灰色泥岩	54.75	20.70	1.51	0.63	6.02	0.47	2.24	0.052	0.83	0.17	-23.7	2.75
SX-01-4		深灰色泥岩	57.09	23.22	1.35	0.27	4.10	0.52	2.77	0.021	0.75	0.06	-23.6	0.40
SX-01-5		灰黑色泥岩	58.26	22.40	1.08	0.27	3.38	0.50	2.98	0.024	0.67	0.06	-23.9	0.53
SX-01-10	下石盒子组	深灰色泥岩	79.36	8.77	0.36	0.44	0.51	0.11	0.56	0.026	1.53	0.09	-25.0	2.54
SX-01-11		深灰色粉砂质泥岩	62.12	18.83	1.38	1.06	1.92	0.42	3.80	0.011	0.86	0.24	-25.5	0.62
SX-02-2		灰绿色粉砂质泥岩	52.51	25.43	1.47	0.43	6.66	0.47	2.46	0.038	0.98	0.08	-24.0	0.14
SX-02-4		灰绿色泥岩	59.71	20.63	1.23	0.38	5.56	0.32	1.93	0.029	0.71	0.07	-24.1	0.16
SX-02-6		深灰色泥岩	58.01	23.08	0.86	0.33	2.76	0.38	4.12	0.009	0.76	0.05	-24.0	0.32
SX-05-1		深灰色泥岩	65.32	22.21	1.06	0.20	2.86	0.48	3.91	0.014	0.76	0.04	-24.0	0.51
SX-06-1		灰绿色泥岩	59.48	20.45	0.93	0.22	6.53	0.34	2.92	0.013	0.62	0.05	-23.7	0.09
SX-06-2	山西组	褐棕色泥岩	52.41	19.73	0.99	0.21	13.03	0.29	2.62	0.200	0.86	0.06	-23.9	0.46
SX-07-1		深灰色泥岩	48.86	27.80	1.23	0.30	4.72	0.43	5.37	0.026	1.20	0.10	-24.0	0.14
SX-02-8		黑色泥岩	58.52	22.60	0.82	0.16	2.08	0.31	1.69	0.013	0.76	0.04	-23.9	3.78
SX-03-1		灰色泥岩	65.00	18.66	1.20	0.29	4.27	0.21	3.29	0.021	0.94	0.05	-23.4	0.31
SX-03-4		灰色泥岩	62.62	22.44	0.54	0.18	1.77	0.20	2.48	0.013	1.02	0.05	-23.8	1.38
SX-04-2		深灰色泥岩	54.40	22.96	1.07	0.12	3.64	0.32	2.23	0.012	0.75	0.02	-24.1	4.04
SX-05-7		深灰色泥岩	63.62	23.68	1.04	0.38	3.22	0.33	2.57	0.106	0.78	0.05	-24.2	1.99
SX-06-4	太原组	灰黑色泥岩	58.83	23.59	1.05	0.11	1.31	0.29	2.49	0.004	0.83	0.05	-23.9	1.42
SX-07-2		灰黑色泥岩	61.01	17.82	1.42	0.37	5.08	0.55	2.79	0.063	0.70	0.09	-23.8	2.11
SX-07-3		灰黑色泥岩	54.11	19.72	1.17	0.47	6.70	0.76	3.00	0.092	0.71	0.12	-24.0	2.77
SX-07-5		黑色泥岩	49.01	28.56	0.42	0.19	1.32	0.58	0.79	0.005	0.89	0.06	-24.2	5.97
SX-02-11		黑色泥岩	65.74	18.44	0.71	0.42	1.60	0.19	1.57	0.028	0.88	0.09	-23.7	2.04
SX-04-4		灰黑色泥岩	55.94	24.27	0.32	0.80	1.56	0.31	1.28	0.019	0.79	0.10	-24.3	3.12
SX-03-6		黑色泥岩	53.97	25.76	0.25	0.23	0.77	0.14	1.07	0.004	0.76	0.04	-23.7	5.31
SX-06-6		深灰色泥岩	58.81	23.11	0.23	0.11	1.96	0.28	1.58	0.009	0.77	0.07	-23.7	2.58
SX-07-7		黑色泥岩	50.51	26.51	0.81	0.38	2.18	0.61	1.92	0.007	0.88	0.08	-23.9	3.63

注: 样品编号中的命名含义, 如 SX-a-b 中 SX 代表石西, “a”代表井号, “b”代表该井样品序号。

(均值 8.87), 指示石西地区二叠系泥质岩样品矿物组成中以高岭石等不稳定组分为主^[12]。

3.1.2 微量元素

微量元素的富集亏损是特定地质条件的产物, 对评价古沉积环境、示踪矿产资源意义重大。微量元素根据其化学性质可分为: 大离子亲石元素 Rb、Sr、Cs、Ba 和 Tl, 高场强元素 Nb、Ta、Zr 和 Hf, 过渡族元素 Sc、V、Cr、Co、Ni 和 Cu, 以及稀土元素 (REE+Y)。根据石西地区样品微量元素 (表 2) 及稀土元素 (表 3) 测试结果, 进一步统计发现 (图 2a), 研究区岩心样品 SX-01、SX-02、SX-03、SX-04、SX-05、SX-06 和 SX-07 井的微量元素变化趋势及变化范围基本一致, 除 Mo 和 Tl 元素外, 其他元素含量均大于 1.0μg/g。

与其他标准化岩石 (例如球粒陨石^[13], 后太古代澳大利亚页岩 PAAS^[14]) 相比, 华北大陆上地壳 (UCC) 与研究区具有相似的碎屑物源和岩石地球化学演化过程, 因此本文以 UCC 中微量元素平均值^[10]

作为石西地区样品微量元素标准化的背景值, 分别作出稀土元素和其他微量元素的分配模式图。由图 2c 可知, 相对于华北上地壳微量元素平均值, 鄂尔多斯盆地东缘石西地区的微量元素表现出不同程度的富集与亏损, 即 Li、Cs 元素显著富集, Sr 元素轻微亏损, Zn 和 Ba 元素显著亏损的特征。

整体上, 石西地区晚古生代泥岩样品稀土元素高度富集及含量差异较大, 稀土 (REEs+Y) 总含量介于 108.10 ~ 1287.99μg/g (均值 475.4μg/g), 高于华北大陆上地壳 UCC (174.074μg/g) 和澳大利亚后太古代页岩 PAAS (211.78μg/g), 与临近研究区的临县地区 (均值 283.88μg/g) 相比^[15], 石西地区在整个鄂尔多斯盆地东缘更加富集稀土元素, 表明该区陆源输送较强。LREY 含量为 79.54 ~ 1116.67μg/g (均值 395.38μg/g), 其中 (La/Sm)_N 值为 0.67 ~ 1.66 (均值 0.99), 指示轻稀土元素之间分馏程度较弱; HREY 含量为 28.55 ~ 194.28μg/g (均值 80.02μg/g), (Gd/Yb)_N 值介于 0.69 ~ 2.54 (均值 1.0), 表明重稀土之间较弱的

表 2 石西地区晚古生代泥岩样品微量元素含量

Table 2 Trace element contents of late Paleozoic mudstone samples in Shixi area.

样品编号	微量元素含量 (μg/g)																				
	Li	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Tl	Th	U	Nb	Ta	Zr	Hf
SX-01-2	54.0	20.6	124	83.0	26.4	36.3	48.4	122	29.3	110	209	0.77	5.33	533	0.67	19.4	3.99	25.6	1.83	295	8.77
SX-01-4	40.2	16.8	78	50.0	20.3	30.4	36.5	127	29.8	129	255	0.45	6.43	779	0.81	17.4	3.34	24.8	1.78	287	9.02
SX-01-5	45.2	18.2	113	65.7	12.2	28.2	30.9	91.8	33.5	164	259	0.41	9.84	890	0.93	18.7	3.57	26.2	1.92	289	8.85
SX-01-10	51.2	8.68	96	50.1	6.03	11.7	11.2	52.2	16.6	22.6	48	2.76	2.32	201	0.28	15.3	2.70	21.5	1.63	546	14.9
SX-01-11	78.6	21.2	129	92.8	6.77	19.8	33.5	34.1	33.6	174	233	0.54	9.87	455	0.85	17.6	2.93	20.7	1.70	269	8.57
SX-02-2	43.3	21.2	88	90.6	17.2	17.2	32.8	84.9	35.0	110	165	0.51	7.54	650	0.77	17.6	3.89	27.9	1.93	544	15.87
SX-02-4	32.6	18.4	98	58.9	15.9	15.9	29.1	77.0	30.3	99.1	148	0.76	6.48	504	0.66	17.6	4.08	23.3	1.65	277	8.25
SX-02-6	27.6	22.5	112	85.4	8.16	8.16	47.2	59.4	32.0	190	216	0.43	11.8	754	1.14	19.5	3.64	23.6	1.80	233	7.23
SX-02-8	52.0	19.7	113	83.3	16.4	16.4	35.6	161	31.2	102	190	1.34	6.42	551	0.70	20.7	4.69	28.3	2.12	320	9.75
SX-02-11	53.1	15.5	91	74.4	15.7	15.7	27.7	64.6	23.8	73.7	186	0.88	5.69	230	0.54	12.8	2.91	18.0	1.34	264	7.91
SX-03-1	27.9	17.5	72	74.4	20.1	20.1	20.1	20.1	25.9	133	127	0.48	5.18	596	0.75	17.6	3.68	23.3	1.64	361	10.1
SX-03-4	47.4	20.7	64	79.3	10.2	10.2	10.2	10.2	32.1	126	117	0.61	7.28	534	0.70	21.0	4.04	28.5	2.11	345	9.84
SX-03-6	88.4	19.1	55	59.0	4.42	4.42	4.42	4.42	32.5	48.6	110	0.94	6.14	174	0.41	14.9	3.32	17.7	1.32	260	7.88
SX-04-2	105	21.2	125	87.3	19.2	42.3	30.5	147	31.0	125	169	1.14	8.21	607	0.88	20.7	4.51	25.8	2.01	250	8.16
SX-04-4	74.3	16.6	73	68.1	7.44	17.6	16.3	71.0	28.5	55.9	141	0.81	5.39	291	0.56	17.0	3.09	19.7	1.37	343	11.3
SX-05-1	30.8	19.8	93	69.0	10.7	24.6	59.9	66.2	27.6	191	189	0.55	10.6	756	1.11	17.2	3.55	19.4	1.42	206	6.58
SX-05-7	51.3	18.2	83	66.9	17.8	30.8	33.2	116	30.9	122	214	1.40	7.05	445	0.71	20.0	3.84	27.0	2.00	274	8.50
SX-06-1	30.2	13.5	61	49.8	11.2	22.0	25.1	77.3	24.4	137	124	0.34	9.84	581	0.80	14.1	2.30	19.7	1.41	238	7.29
SX-06-2	37.4	16.2	83	55.2	14.9	34.7	24.2	95.7	30.4	137	257	0.46	9.12	548	0.81	15.2	3.38	20.4	1.43	246	7.42
SX-06-4	68.0	15.5	85	58.5	6.87	18.9	29.0	47.2	29.3	127	114	1.03	12.6	469	0.73	19.1	3.85	27.3	2.06	322	9.67
SX-06-6	62.1	15.2	73	57.4	15.9	17.7	16.3	76.1	27.3	52.7	149	0.80	4.42	186	0.48	13.0	2.38	16.9	1.16	323	10.2
SX-07-1	24.2	25.5	118	95.3	16.2	29.8	42.1	82.8	34.9	185	252	0.31	5.81	963	1.04	23.0	4.12	32.0	2.35	390	11.9
SX-07-2	29.9	13.0	58	51.1	11.6	21.7	30.2	105	24.1	126	238	1.25	7.67	915	0.71	18.7	3.47	26.0	1.77	264	8.43
SX-07-3	37.0	16.0	72	61.7	17.0	29.6	28.2	80.0	28.4	141	279	1.36	6.72	946	0.86	20.4	4.22	29.9	2.14	369	10.5
SX-07-5	204	15.3	69	60.1	10.0	28.7	16.7	119	34.8	42.7	166	1.36	7.01	308	0.42	21.6	3.77	27.9	2.09	291	9.54
SX-07-7	90.6	21.5	147	94.1	18.9	41.8	33.2	99.5	33.1	119	219	1.81	8.02	601	1.10	24.2	5.56	28.3	2.20	292	9.64

表3 石西地区晚古生代泥岩样品稀土元素含量及特征值

Table 3 REY contents and characteristic parameters of late Paleozoic mudstone samples in Shixi area.

样品编号	稀土元素含量 (μg/g)																	L/H (La/Sm) _N (Gd/Yb) _N (La/Yb) _N δCe δEu						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREY	HREY						REY	
SX-01-2	91.4	180	20.3	77.5	13.6	2.95	10.9	1.55	8.56	44.4	1.76	4.71	0.74	4.79	0.74	385.98	77.40	463.38	4.99	0.92	1.08	1.04	0.90	0.98
SX-01-4	85.3	151	20.8	84.4	15.6	2.92	11.2	1.75	10.2	59.4	2.17	5.76	0.89	5.76	0.89	360.46	97.17	457.64	3.71	0.75	0.93	0.80	0.79	0.85
SX-01-5	74.0	148	17.6	68.0	11.8	1.92	9.74	1.63	10.1	56.9	2.16	5.68	0.90	5.70	0.89	320.94	92.84	413.78	3.46	0.86	0.81	0.70	0.87	0.69
SX-01-10	26.2	50.2	6.57	26.1	5.33	1.61	5.15	1.08	6.87	31.9	1.35	3.21	0.49	2.80	0.41	115.99	52.82	168.81	2.20	0.67	0.87	0.51	0.81	1.13
SX-01-11	66.4	128	14.8	55.3	9.01	1.79	7.02	1.00	5.57	30.2	1.15	3.41	0.56	3.76	0.59	275.57	52.66	328.23	5.23	1.01	0.89	0.96	0.87	0.91
SX-02-2	226	446	54.4	213	34.9	7.35	30.0	4.35	23.0	105	4.71	12.4	1.96	13.3	2.09	981.52	194.28	1175.79	5.05	0.89	1.07	0.92	0.85	0.93
SX-02-4	80.1	145	17.8	68.1	11.4	2.07	9.79	1.51	8.59	45.7	1.78	4.92	0.82	5.35	0.85	324.25	78.51	402.76	4.13	0.96	0.87	0.81	0.83	0.78
SX-02-6	116	198	21.6	72.6	9.52	1.51	9.38	1.32	8.02	45.2	1.86	5.32	0.90	5.77	0.94	418.45	77.74	496.19	5.38	1.66	0.77	1.09	0.82	0.67
SX-02-8	104	199	22.2	85.0	14.4	2.51	12.0	1.81	10.1	47.1	2.00	5.18	0.80	5.00	0.74	427.54	83.99	511.53	5.09	0.99	1.14	1.13	0.92	0.76
SX-02-11	50.1	97.9	11.1	42.7	7.23	1.68	6.28	1.00	5.98	30.3	1.20	3.27	0.53	3.39	0.52	210.74	51.93	262.67	4.06	0.95	0.88	0.80	0.90	0.99
SX-03-1	81.8	164	18.6	61.3	11.3	1.69	9.30	1.28	6.96	32.0	1.31	3.96	0.60	4.07	0.61	338.69	59.48	398.17	5.69	0.99	1.09	1.09	0.78	0.68
SX-03-4	105	207	23.2	77.1	15.1	2.25	12.8	1.79	10.7	54.4	2.02	5.81	0.87	5.89	0.84	429.65	94.28	523.93	4.56	0.95	1.03	0.97	0.79	0.67
SX-03-6	85.9	191	21.2	66.2	13.1	2.71	11.3	1.66	10.3	45.6	1.92	5.51	0.84	5.70	0.79	380.11	82.83	462.94	4.59	0.90	0.94	0.82	0.75	0.90
SX-04-2	80.5	158	18.7	71.9	12.3	2.46	10.1	1.51	9.17	48.2	1.94	5.15	0.83	5.25	0.81	343.41	82.15	425.56	4.18	0.90	0.91	0.83	0.87	0.88
SX-04-4	70.5	134	14.7	54.0	8.61	1.55	7.98	1.23	6.86	32.3	1.39	3.53	0.55	3.43	0.51	283.38	57.27	340.65	4.95	1.12	1.10	1.12	0.90	0.76
SX-05-1	63.7	119	12.8	42.8	5.44	0.97	5.42	0.81	5.03	27.4	1.13	3.30	0.57	3.71	0.59	244.61	47.94	292.55	5.10	1.61	0.69	0.93	0.83	0.74
SX-05-7	80.2	161	18.1	67.4	11.1	1.98	9.63	1.48	8.72	47.7	1.82	4.81	0.76	4.81	0.73	339.77	80.43	420.20	4.22	0.99	0.95	0.91	0.88	0.77
SX-06-1	21.4	33.1	4.57	16.5	3.07	0.95	2.82	0.51	3.15	17.6	0.62	1.72	0.29	1.83	0.30	79.54	28.55	108.10	2.79	0.96	0.73	0.63	0.70	1.23
SX-06-2	206	472	62.5	241	39.7	7.74	29.3	3.64	14.9	44.9	2.48	6.51	0.85	5.47	0.80	1028.78	108.10	1136.87	9.52	0.71	2.54	2.04	0.78	0.95
SX-06-4	54.9	103	11.5	42.8	7.52	1.33	6.63	1.05	5.93	28.6	1.15	3.03	0.48	3.03	0.46	220.60	49.95	270.54	4.42	1.00	1.04	0.98	0.88	0.74
SX-06-6	64.5	123	13.8	51.2	7.62	1.52	6.16	0.88	5.05	26.9	1.09	3.15	0.51	3.26	0.51	261.78	47.02	308.79	5.57	1.16	0.90	1.08	0.89	0.90
SX-07-1	268	543	59.2	213	29.0	4.93	26.6	3.38	16.8	95.9	3.75	11.0	1.77	12.18	1.99	1116.67	171.32	1287.99	6.52	1.27	1.04	1.20	0.88	0.76
SX-07-2	69.3	131	14.6	54.0	8.85	1.42	7.72	1.23	7.21	38.4	1.49	3.96	0.63	4.15	0.65	278.67	64.82	343.50	4.30	1.07	0.88	0.91	0.88	0.68
SX-07-3	84.3	172	18.9	71.5	12.0	2.06	9.93	1.53	8.90	48.6	1.86	4.92	0.79	5.38	0.78	360.62	81.93	442.54	4.40	0.96	0.88	0.85	0.91	0.75
SX-07-5	51.2	84.4	9.50	34.1	7.12	2.10	6.60	1.12	6.51	33.8	1.25	3.09	0.49	3.13	0.49	188.43	56.02	244.45	3.36	0.99	1.00	0.89	0.85	1.20
SX-07-7	84.4	174	18.6	67.2	11.0	2.11	9.90	1.64	9.30	44.4	1.87	4.80	0.74	4.66	0.71	357.40	77.32	434.73	4.62	1.06	1.01	0.98	0.90	0.80

分馏。LREY/HREY(L/H)、(La/Yb)_N通常用于判断轻、重稀土元素之间的分异程度,样品 LREY/HREY、(La/Yb)_N值分别为 2.20~9.52(均值 4.7)、0.51~2.04(均值 0.96),结合稀土元素分配模式图(图 2b),均表明研究区泥质岩样品轻、重稀土元素之间分异程度不明显,分配图呈平坦型。

3.2 有机碳特征

有机碳(TOC)含量是指单位质量岩石中有机质的碳含量,对评价烃源岩中有机质丰度和生烃潜力具有重要意义。而烃源岩中干酪根的碳同位素特征被广泛应用于研究烃源岩类型和沉积环境。泥岩的 δ¹³C(PDB)值介于-25.5‰~-23.4‰,均值-24‰(表 1)。有机质中干酪根类型是影响干酪根碳同位素组成的主要因素,腐泥型干酪根相对富集¹²C,而腐植型干酪根相对富集¹³C,一般腐植型干酪根 δ¹³C(PDB)

值介于-26‰~-20‰^[16],并以-24.5‰为界,进而划分为含腐泥腐植型和标准腐植型干酪根。整个鄂尔多斯盆地东缘在石炭—二叠纪以海陆过渡相为主,大多数泥岩样品干酪根类型为标准腐植型,源岩主要来自高等陆源植物供给,与前人研究结果^[17]一致。其中, SX-01 井中下石盒子组底部样品 δ¹³C(PDB)值(SX-01-10 和 SX-01-11 分别为-25‰、-25.5‰)表现出含腐泥腐植型的特征[δ¹³C(PDB) < -24.5‰],这可能与研究区沉积环境的水平变化特征有关。在华北地台隆升过程中,海水从鄂尔多斯盆地边缘退去,导致沉积环境从海相向陆相演化^[18]。然而,受构造运动的影响,石西地区西北缘沉积环境的演化表现出滞后性,导致下石盒子组底部的有机质记录了海相特征。

研究区泥质烃源岩 TOC 含量介于 0.09%~

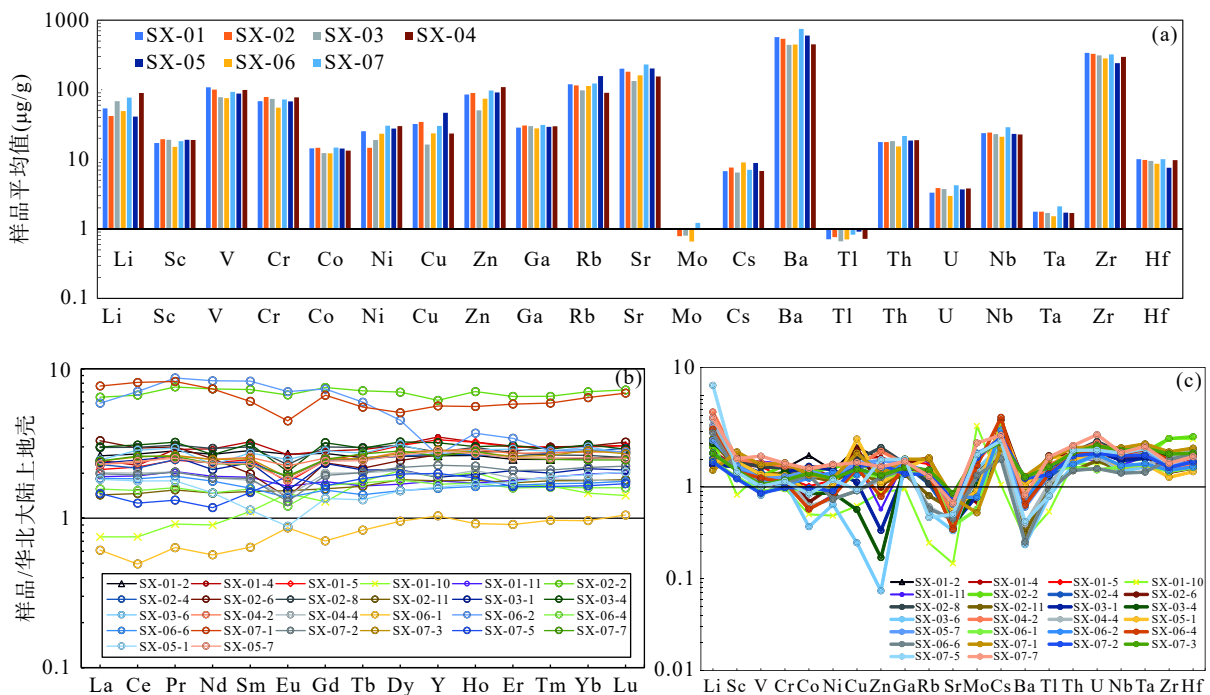


图2 研究区样品微量元素均值对比柱状图 (a)、稀土元素 (b) 和微量元素 (c) UCC 标准化配分图

Fig. 2 Comparison bar chart of trace element mean value (a), UCC-normalized pattern of rare earth elements (b) and trace elements (c) of samples in study area.

5.97%, 平均含量 1.89%。从地层垂向来看, 泥岩中 TOC 含量变化范围较大 (表 1), 山西组和太原组含煤地层泥岩样品 TOC 含量显著高于石盒子组。鄂尔多斯盆地东南部上古生界暗色泥岩 TOC 含量均值为 2.4%, 略低于研究区山西组、太原组有机碳含量 (均值 2.87%)^[17]。

3.3 黏土矿物特征

黏土矿物主要包括伊利石、绿泥石、蒙脱石和高岭石, 通常伊利石和绿泥石属于干冷气候条件下的物理风化成因, 蒙脱石是温湿气候条件的产物, 而高岭石的形成指示炎热潮湿环境, 因此通过黏土矿物相对含量可以有效地揭示气候环境特征^[19-20]。研究区样品黏土矿物包括高岭石、绿泥石、伊利石和伊/蒙间层 (表 4), 其中伊利石含量介于 15%~57% (均值 28.54%), 伊/蒙间层含量介于 2%~50% (均值 26.85%), 而高岭石含量介于 14%~76% (均值 39.27%), 绿泥石含量相对较低 (含量为 5%~24%, 均值 10.7%), 且仅在部分样品中检出。上述实验结果表明, 研究区晚古生代泥质岩黏土矿物中以高岭石和伊利石为主。另外扫描电镜观察发现样品发育有大量具有陆源碎屑成因特征的黏土矿物, 主要是高岭石和伊利石, 在扫描电镜下高岭石呈现书页状, 弯曲明显, 略具定向排列, 晶形破坏显著 (图 3 中 a~d)。

伊利石呈叶片状充填于粒间孔隙内, 片状微晶将孔隙分割, 晶体边缘不平直, 形状不规则, 呈现剥蚀搬运特征 (图 3e)。

4 讨论

4.1 沉积环境与有机质富集的关系

4.1.1 氧化还原环境

泥质烃源岩有机质富集影响因素众多, 主要包括生物碎屑的供应、古气候、盐度、古生产力和氧化还原环境等^[19-22]。本文从地球化学的角度分析研究区沉积环境特征, 以揭示古沉积环境对烃源岩的形成和有机质富集的控制作用。

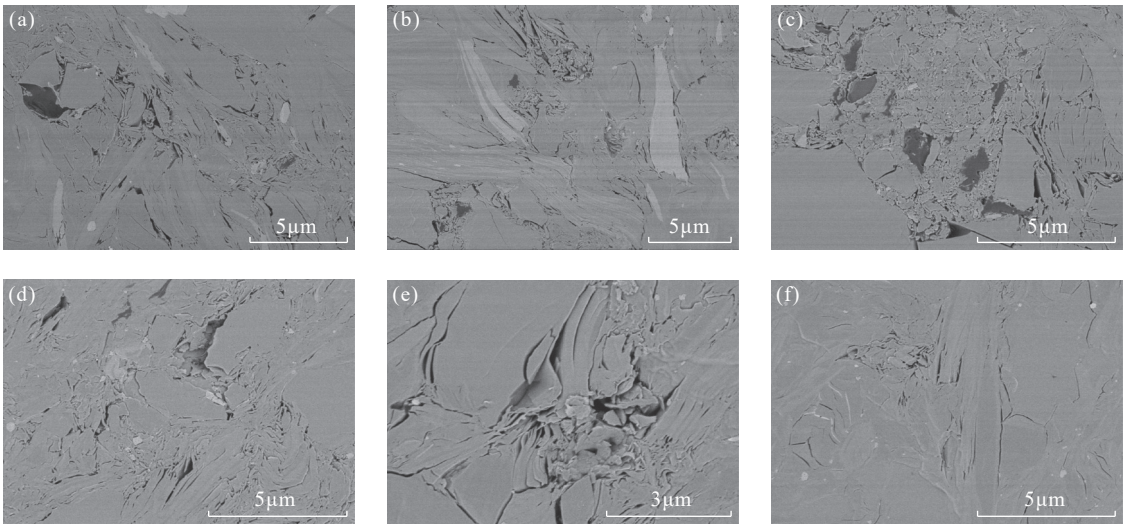
水体的氧化还原性对有机质的富集具有重大影响, 缺氧环境下有机质的有限降解更有利于有机质的保存, 而沉积水体的氧化还原性同样会影响各类化学元素在水体中的溶解、分异与沉淀, 并记录在沉积岩体中。据此, 可根据沉积岩中元素的富集和亏损情况来恢复古氧化还原环境^[23-24]。研究表明, 泥质岩中氧化还原敏感元素 (简称 RSEs, 主要为 Mo、V、U 和 Ni) 陆源输入占比很小^[25], RSEs 的富集主要由沉积水体环境控制。在氧化或次氧化条件下, Mo、U 和 V 以高价态溶解于水体中; 而在缺氧或硫化条件下, Mo、U 和 V 呈现低价态, 形成低溶解度的

表 4 石西地区泥岩样品黏土矿物组成

Table 4 Clay minerals composition of mudstone samples in Shixi area.

样品编号	黏土矿物相对含量 (%)					混合层比例 (%S)			样品编号	黏土矿物相对含量 (%)						混合层比例 (%S)	
	S	I/S	I	K	C	C/S	I/S	C/S		S	I/S	I	K	C	C/S	I/S	C/S
SX-01-2	—	21	24	44	11	—	20	—	SX-04-2	—	7	40	41	12	—	5	—
SX-01-4	—	50	21	22	7	—	25	—	SX-04-4	—	2	23	75	—	—	5	—
SX-01-5	—	40	28	25	7	—	20	—	SX-05-1	—	45	32	18	5	—	15	—
SX-01-10	—	6	18	76	—	—	10	—	SX-05-7	—	23	34	43	—	—	10	—
SX-01-11	—	26	57	17	—	—	10	—	SX-06-1	—	38	23	21	18	—	15	—
SX-02-2	—	36	16	37	11	—	20	—	SX-06-2	—	20	34	22	24	—	10	—
SX-02-4	—	29	15	41	15	—	25	—	SX-06-4	—	22	30	48	—	—	10	—
SX-02-6	—	45	30	19	6	—	15	—	SX-06-6	—	24	18	58	—	—	15	—
SX-02-8	—	16	30	42	12	—	10	—	SX-07-1	—	38	40	16	6	—	10	—
SX-02-11	—	15	30	55	—	—	10	—	SX-07-2	—	47	34	14	5	—	15	—
SX-03-1	—	46	28	26	—	—	15	—	SX-07-3	—	47	37	16	—	—	15	—
SX-03-4	—	29	28	43	—	—	15	—	SX-07-5	—	10	20	70	—	—	10	—
SX-03-6	—	12	22	66	—	—	10	—	SX-07-7	—	4	30	66	—	—	5	—

注: K—高岭石; C—绿泥石; I—伊利石; S—蒙皂石; I/S—伊/蒙间层; C/S—绿/蒙间层; %S—间层比。“—”表示实验未检出。



a, b, c—SX-01 井泥岩扫描电镜图像; d, e, f—SX-02 井泥岩扫描电镜图像。

图3 石西地区泥岩样品黏土矿物显微特征

Fig. 3 Microscopic characteristics of clay minerals of mudstone samples in Shixi area.

化合物, 易被泥质岩中有机质吸收, 或通过铁锰氧化还原循环聚集在沉积物中^[26], 导致沉积物中元素富集。本文以 RSEs 的富集因子 (Enrichment Factor) 进行量化, 元素富集系数 X_{EF} 的计算公式为:

$$X_{EF} = \left(\frac{X}{Al} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{X}{Al} \right)_{UCC}$$

(1)

式中: X_{EF} 代表元素 X 的富集系数; UCC 为华北大陆上地壳标准值。

结果表明, Mo_{EF} 值各层位差异较大, 山西组和太原组 Mo 富集系数介于 0.59 ~ 1.59(均值 1.09), 石

盒子组泥岩 Mo 含量偏低, Mo_{EF} 均值为 0.53, 可能与石盒子组泥岩有机质含量较低、吸附性较弱有关^[26]。当研究区样品有机碳含量大于 1% 时, TOC 值分别与 U、Mo、Ni 和 V 含量相关性显著(图 4 中 a, b, c, d), 且样品中 RSEs 元素普遍富集; 上石盒子组和下石盒子组大多数泥岩样品有机碳含量小于 1%, 且与 RSEs 元素无明显相关性, 表明了水体的氧化还原性并非是有有机质富集的主控因素。

另外 $V/(V+Ni)$ 值和 Ce/La 值也常用于判别水体氧化还原环境^[27], $V/(V+Ni)$ 的高值 (>0.84) 通

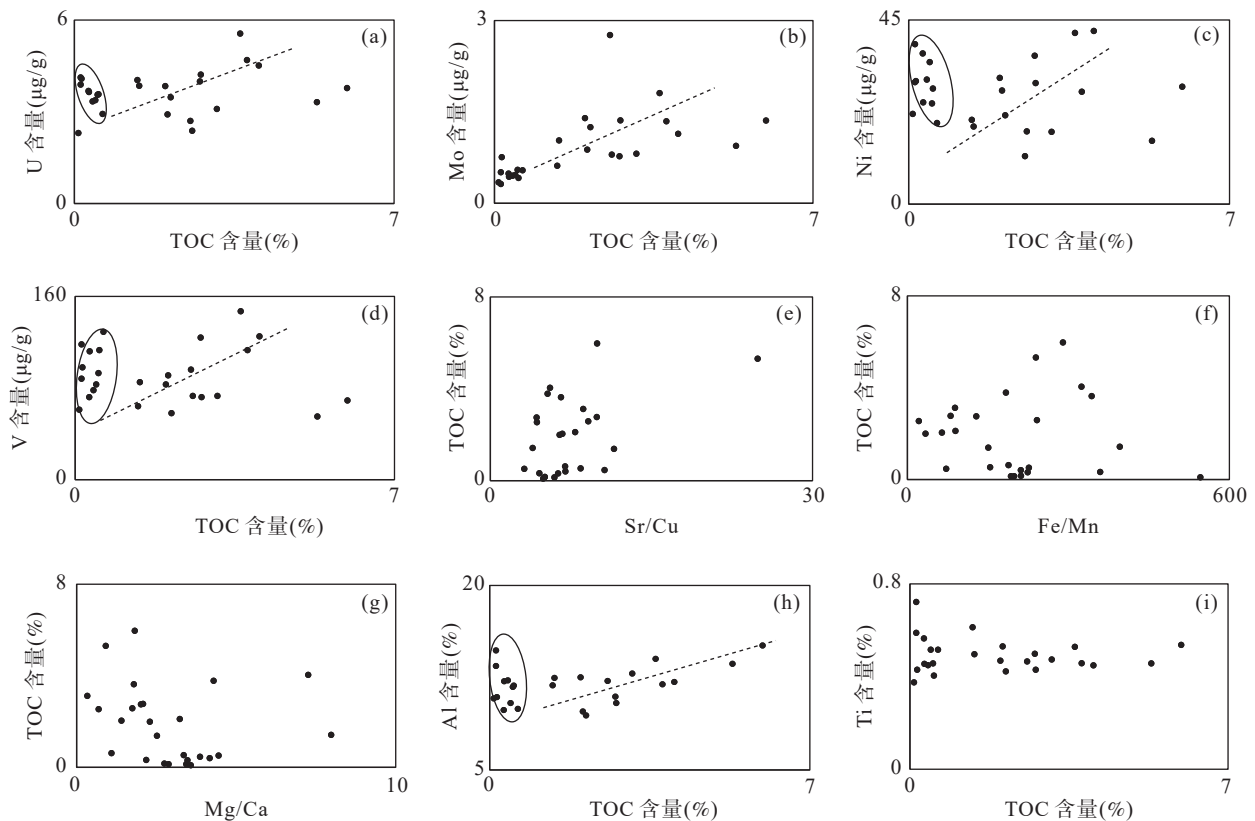


图4 泥岩样品元素与有机碳含量相关性散点图

Fig. 4 Bivariate plots for TOC and element content in mudstone samples.

常指示水体分层明显且底层出现 H_2S 的厌氧环境, 其低值 (<0.46) 指示富氧沉积环境, 介于两者之间属于贫氧环境^[28]。石西地区泥质岩样品 $V/(V+Ni)$ 值为 $0.61 \sim 0.89$ (均值 0.75), 且各层位分异不明显 (石盒子组均值 0.79 , 山西组均值 0.74 , 太原组均值 0.78), 表明晚古生代沉积时期底层水体中等分层^[29]; Ce/La 值大于 2 代表还原环境, 该值小于 1.5 代表富氧环境, 介于 $1.5 \sim 2$ 之间指示贫氧环境。研究区样品 Ce/La 值介于 $1.55 \sim 2.3$ 之间 (均值为 1.93)。综合 $V/(V+Ni)$ 和 Ce/La 指标, 表明研究区石炭—二叠系沉积时期整体属于水体含氧量较低的贫氧环境。鄂尔多斯盆地东缘哈尔乌素、临县晚古生代沉积岩 RSEs 元素地化特征与石西地区相似^[29], 且由太原组、山西组至石盒子组元素富集系数显著降低, 进一步证实整个盆地东缘在石炭—二叠系的海退趋势。

4.1.2 古气候特征

Ca、Na 和 K 等不稳定元素在地表风化过程中会优先从岩石中去除, 使得 Al 和 Ti 等移动性较小的元素相对富集, 据此通过这些元素组合反映化学风化作用的强弱。因此 Nesbitt 等^[11] 和 Panahi 等^[30] 提出了 CIA 指数, 用于判断沉积物源区地表岩石风

化程度和沉积时期的气候环境特征, 计算公式为:

$$CIA = \frac{n(Al_2O_3) \times 100}{n(Al_2O_3) + n(CaO^*) + n(Na_2O) + n(K_2O)} \quad (2)$$

式中: n 代表氧化物摩尔分数, CaO^* 指硅酸盐中的 CaO , 不包括碳酸盐、磷酸盐中的 CaO^* 含量。 CaO^* 的摩尔分数依据以下公式计算^[31]:

$$CaO' = n(CaO)_{\text{测试}} - 10/3 \times n(P_2O_5)_{\text{测试}} \quad (3)$$

若 $CaO' \leq Na_2O$, $n(CaO^*) = n(CaO')$; 若 $CaO' > Na_2O$, $n(CaO^*) = n(Na_2O)_{\text{测试}}$ 。

考虑到要去除钾交代作用的影响^[32], CIA 计算式中的 K_2O 为校正后的 K_2O 值, 由于本文主量、微量元素均使用 UCC 作为标准化参照物质, 故利用 UCC 中的 K_2O/Na_2O 比值和样品中测得的 Na_2O 含量对 K_2O 含量进行校正, 即:

$$n(K_2O)_{CIA} = (K_2O/Na_2O)_{UCC} \times n(Na_2O)_{\text{测试}} \quad (4)$$

基于上述公式, 得到研究区样品校正后的 CIA 值 (图 5)。石盒子组样品 CIA 值为 $90.77 \sim 94.57$ (均值 92.92); 山西组 CIA 值为 $86.88 \sim 96.29$ (均值 93.49); 太原组 CIA 值为 $91.75 \sim 97.6$ (均值 95.22)。

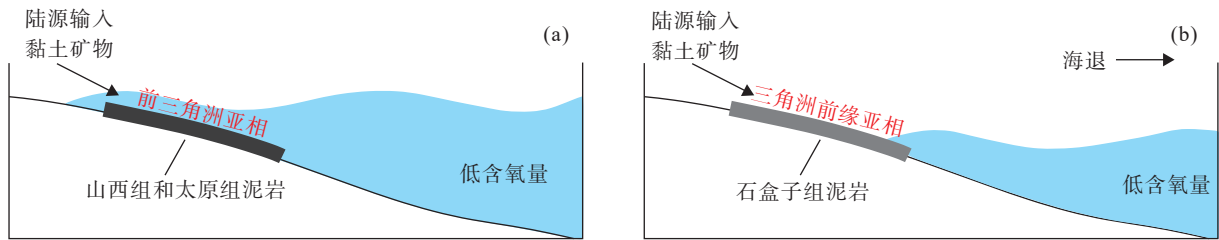


图5 石西地区山西组、太原组 (a) 和石盒子组 (b) 有机质富集模式

Fig. 5 The organic matter enrichment model of Shanxi Formation, Taiyuan Formation (a) and Shihezi Formation (b) in Shixi area.

当CIA值分别介于50~65、65~85和85~100时,反映物源区分别具有寒冷干燥、温暖湿润和炎热潮湿的环境特征^[11,33]。据此,认为物源区母岩受到炎热潮湿条件下的强烈风化作用。

Fe/Mn、Sr/Cu和Mg/Ca等元素比值常用于沉积区古气候条件的恢复。Mn元素一般在水体中以 Mn^{2+} 存在,当环境蒸发作用增强, Mn^{2+} 饱和浓度降低而沉淀,使得Mn在岩石中富集,而Fe元素在水体中易以胶体形式沉淀,因此Fe/Mn的高值和低值分别指示温湿和干热气候^[34];Sr/Cu值也是研究古气候的重要参数,当Sr/Cu值介于1.3~10表示温湿气候,该值大于10指示干热气候^[34];另外在非碱层中,若钠离子和硫酸根离子不参与沉淀,由于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的溶解度差异,Mg/Ca高值指示干旱炎热气候,而低值指示温暖潮湿的环境^[35]。石西地区样品Fe/Mn值、Sr/Cu值和Mg/Ca值如图5a所示,Sr/Cu值和Mg/Ca值分别介于3.16~24.89(均值7.43)和0.34~7.98(均值2.91),另外样品Fe/Mn值为21.35455~545.72(均值202.25),均表明石西地区在晚古生代以温湿气候为主。

古气候变化对沉积岩有机质生产能力有显著影响,温湿环境下会加速大气水循环,促使母岩风化后的陆源碎屑、地表径流和营养物向水体中的输入量增大,导致沉积水体中生物和有机质产率增大,干旱气候则相反^[36-37]。样品CIA值表明,物源区在晚古生代以炎热潮湿气候为主,Fe/Mn、Sr/Cu等地化指标指示石西地区整体上表现出温暖潮湿的气候特征。但TOC值与Sr/Cu值、Fe/Mn值和Mg/Ca值相关性很弱(图4中e,f,g),这表明在晚古生代研究区虽整体上处于有利于烃源岩发育的温湿气候条件下,但气候条件其并非是石西地区石炭—二叠系煤系烃源岩有机质富集的主控因素。

4.1.3 陆源碎屑的影响

陆源碎屑的输入会对泥质岩中有机质的富集产生多方面影响,如直接作为稀释剂降低沉积岩中有

机质含量,或携带陆源有机质输入增加沉积岩有机质丰度,还可通过影响沉积速率进而对沉积物中有机质产生保护或破坏作用^[38-39]。Al和Ti作为陆壳的主要组分且性质稳定,常用于评价沉积岩中陆源碎屑的混染程度^[39]。Al主要以黏土矿物、长石等铝硅酸盐形式进入沉积物中,而Ti则主要赋存于重矿物中。研究表明,黏土矿物对有机质具有较强的吸附作用^[40],当陆源碎屑中黏土矿物含量增加时,其裹挟的陆源有机质及沉积时吸附的有机质会随之增加。Ti/Al值可以有效地指示陆源碎屑对有机质富集的影响^[39],研究区样品Ti/Al值分布范围较为集中,石盒子组Ti/Al值为0.034~0.052(均值0.042,剔除样品SX-01-10的异常高值0.2),山西组Ti/Al值为0.035~0.057(均值0.042),太原组样品Ti/Al均值为0.041,表明从太原组至石盒子组沉积时期,陆源碎屑输入变化小。此外前文提及,当TOC值大于1时,Al和TOC之间存在呈显著的正相关(图4h),但Ti和TOC之间没有相关性(图4i),这表明黏土矿物对研究区晚古生代泥岩中有机质的富集有显著影响。

前文3.3章节说明,研究区泥岩样品中的黏土矿物在镜下呈现晶形显著破坏、遭受剥蚀搬运的特征,表明样品中黏土矿物主要来自陆源碎屑,非自生成因。受物源区气候环境控制,陆源碎屑携带大量黏土矿物进入沉积区后,利于有机质的富集。泥岩中的有机质和黏土矿物在沉积过程中可能形成有机质-黏土复合物,复合物受外部应力和内部颗粒挤压力影响可产生大量次生孔隙和黏土保护层,提升泥岩烃类储集能力^[41]。

4.2 有机质富集模式

有机质总体可以归纳为两种富集机制,即“生产力模式型”和“保存模式型”^[42]。生产力模式型主要强调表层水古生产力和陆源有机质供给对有机质输入量的影响,而保存模式型是指水体氧化还原条件、沉积速率和古水深等因素对沉积物中有机质的

保存作用。

如前文所述,研究区石盒子组沉积环境呈现气候温暖湿润和缺氧条件,利于有机质的保存,但该组样品有机碳含量较低(TOC值介于0.09%~2.75%,均值0.72%);山西组和太原组泥岩有机碳含量较高(TOC均值为2.87%),同时TOC值与RSEs元素和Al值呈显著正相关,与表征气候的元素相关性较差,表明山西组和太原组泥岩中有机质的富集主要受陆源碎屑中黏土矿物含量及氧化还原条件的影响。

干酪根碳同位素显示,研究区太原组、山西组和石盒子组泥质岩中干酪根类型均为Ⅲ型,母质主要来源于高等植物^[43]。山西组和太原组沉积时期,石西地区发育前三三角洲亚相^[29],水体深度大,具有明显的分层现象。底层水体中含氧量低,处于静水低能、还原环境中,有利于有机质、陆源细碎屑沉积,协同沉积的黏土矿物同时增加了沉积体对有机质的吸附能力,使沉积物中有机质含量增加(图5a)。受板块俯冲作用的影响,石盒子组沉积时期继承了鄂尔多斯盆地东缘晚古生代的海退趋势^[9,29],由浅海陆棚相过渡为海陆过渡相(以三角洲前缘沉积环境为主),水体深度小于浪基面深度,属于动水、高能环境,有机质不易富集保存,导致沉积岩中有机碳含量降低(图5b)。

5 结论

通过对鄂尔多斯盆地石西地区探井岩心样品的主微量元素、有机碳含量和碳同位素等地球化学实验数据分析,为该区晚古生代沉积环境演化提供了佐证,揭示了泥质烃源岩有机质富集的主控因素。晚古生代山西组、太原组和石盒子组泥质烃源岩Sr/Cu、Mg/Ca和Fe/Mn值呈现温湿气候特征,RSEs元素指示沉积水体为贫氧环境。样品CIA值整体偏高,介于85~100区间,且主量元素氧化物 Al_2O_3 显著富集,显示泥岩中黏土矿物含量较高。TOC值与Sr/Cu、Fe/Mn等气候指标相关性很弱。当TOC值小于1时,其与RSEs元素无明显相关性;当TOC值大于1时,其与Al和RSEs元素均呈显著正相关,表明有机质的富集主要受氧化还原条件和陆源碎屑中黏土矿物的控制。

本研究查明了石西地区晚古生代煤系地层泥质烃源岩有机质特征及其富集机理,丰富了该区非常规天然气成藏理论地质基础,并为煤层气、致密砂岩气有利区、有利层位优选提供了一定理论依据。但由于研究区含气层位较多,在厘清烃源岩发育特征的基础上,下一步需结合区内气体运聚特征及地质条件综合分析,为石西区块煤系气高效开发提供有力支撑。

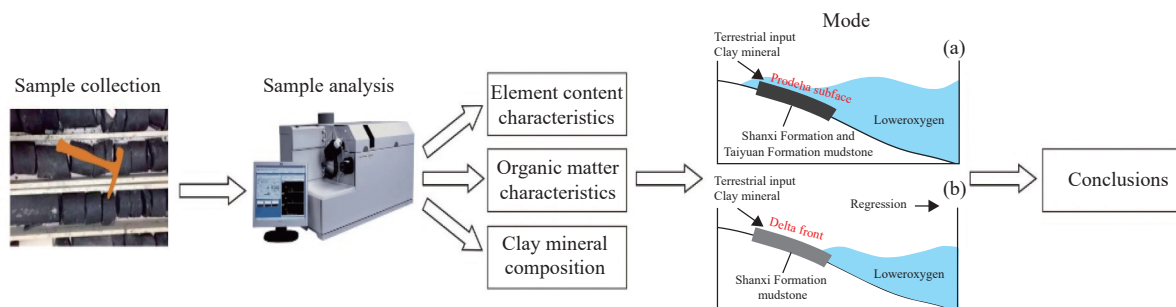
Geochemical Characteristics and Organic Matter Enrichment Mechanism in Late Paleozoic Mudstone, Eastern Margin of Ordos Basin

YANG Jindong, YU Zhenfeng, GUO Xu, ZHAO Ruixi

(Shanxi Lanyan Coalbed Methane Engineering Research Co., Ltd., Jincheng 048000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The mudstone is characterized by enrichment of main element Al_2O_3 and TiO_2 , the CIA value ranges from 85 to 100, and clay minerals present non-authigene characteristics with SEM, indicating high clay mineral content of terrigenous detrital.
- (2) The Sr/Cu and Mg/Ca values of the sample are low, and Fe/Mn value is relatively high, V/(V+Ni) and Ce/La values are between sulfurized and oxygen rich environments, indicating warm-humid and reduction environment.
- (3) When the TOC value is more than 1, it is significantly positively correlated with Al and redox sensitive elements (RSEs), indicating that the enrichment of organic matter is controlled by the redox conditions and the composition of terrestrial debris.



ABSTRACT

BACKGROUND: In the past two decades, with the development of CBM technology, the reduction of recoverable resources in shallow coalbed methane and the consumption of unconventional natural gas in China increasing year by year, the development of deep coalbed methane is imperative. The coalbed methane resources in China are about $30.05 \times 10^{12} \text{ m}^3$, and the coalbed methane resource within the burial depth range from 1000m to 2000m is about $18.87 \times 10^{12} \text{ m}^3$, accounting for 62.8% of the total resources, which reflects that deep coalbed methane is an important resource foundation for the large-scale development of China's coalbed methane industry. As the second largest petroliferous basin in China, the Ordos basin has great potential for exploration of deep coalbed methane. In the Eastern Ordos Basin, the coalbed methane resource less than 1500m in depth is about $9 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Although the eastern edge of the Ordos Basin is rich in deep coalbed methane and tight sandstone gas, the enrichment characteristics and controlling factors of organic matter in coal-bearing strata are unclear, which is not conducive to the study on the storage law of resource, evaluation of development potential, and selection of favorable areas.

OBJECTIVES: To reveal the organic carbon content and its influencing factors of mudstones in the coal measure strata and guide the efficient development of coal-measure gas in the eastern margin of the Ordos Basin.

METHODS: (1) Analytical method: A total of 26 mudstone samples from the Shihezi, Shanxi and Taiyuan Formations were collected in the Shixi area. The content of major and trace elements, organic carbon content and clay mineral characteristics were tested by XRF, ICP-MS and SEM. Carbon isotope of Kerogen was determined by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS). The working standard of carbon isotope adopted the international standard PDB. (2) The mode of organic matter enrichment: Based on the experimental results, the Carboniferous—Permian sedimentary environment (including redox conditions, paleoclimate and terrigenous clastic characteristics) was studied with geochemical indicators, then correlation between sedimentary environment and organic matter content was further explored.

RESULTS: (1) Organic and elemental geochemical characteristics of muddy source rocks. Compared with the data of major elements in the upper crust of the North China Plate, the Carboniferous—Permian mudstone samples in the study area show significant enrichment of Al_2O_3 and TiO_2 , and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ value ranges from 0.11 to 0.58 (mean value is 0.37), indicating that the sample has a high content of clay minerals. The trace elements are significant enrichment of Li and Cs, slight depletion of Sr, and significant depletion of Zn and Ba. Rare earth elements are highly enriched overall (mean value is $475.4 \mu\text{g/g}$), and higher than UCC ($174.074 \mu\text{g/g}$) and PAAS ($211.78 \mu\text{g/g}$). The organic carbon content of mudstone samples from the Shanxi and Taiyuan Formations in study area is relatively high (mean value is 2.87%), while the Shihezi Formation is relatively low (mean value is 0.72%).

(2) Redox-sensitive elements, mainly including Mo, V, U, Ni, Ce and La, are important indicators for characterizing the oxidation environment of sedimentary water bodies. $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ values range from 0.61 to 0.89

(mean value is 0.75), and the differentiation of each layer is not obvious (mean value of Shihezi Formation is 0.79, Shanxi Formation is 0.74, Taiyuan Formation is 0.78), and Ce/La values range from 1.55-2.3 (mean value is 1.93). The above indicators exhibit the characteristics of a poor oxygen environment. The corrected CIA index ranges from 85 to 100, reflecting the strong weathering of parent rock in the source area under a hot-humid environment. Besides, the Sr/Cu and Mg/Ca values of the sample range from 3.16 to 24.89 (mean value is 7.43) and 0.34 to 7.98 (mean value is 2.91), respectively. Fe/Mn values range from 21.35455 to 545.72 (mean value is 202.25), indicating a warm and humid climate during the late Paleozoic. The clay mineral content in the terrestrial debris of the sample is relatively high, which consists mainly of kaolinite (mean value is 39.27%) and illite (mean value is 28.54%).

(3) The sedimentary period from the Taiyuan Formation to the Shihezi Formation belongs to a warm and humid climate as a whole, and the bottom of the sedimentary water body is in an anoxic environment. There was no significant correlation among climatic indices of Sr/Cu, Mg/Ca, Fe/Mn and TOC values, however, when the TOC value was more than 1, it was significantly positively correlated with Al and redox sensitive elements (RSEs).

CONCLUSIONS: The enrichment of organic matter in the argillaceous rock of the Taiyuan Formation and Shanxi Formation is controlled mainly by water redox conditions and terrigenous debris. The Shihezi Formation inherits the regressive trend of the eastern margin of the Ordos Basin in the late Paleozoic, and its sedimentary environment changes from shallow shelf to marine-continental transitional facies, causing a dynamic ambient and high energy circumstance, in which organic matter is not easily enriched and preserved.

KEY WORDS: Ordos Basin; organic matter; enrichment mechanism; Shixi area; inductively coupled plasma-mass spectrometry; scanning electron microscope

参考文献

- [1] 徐凤银, 侯伟, 熊先钺, 等. 中国煤层气产业现状与发展战略[J]. 石油勘探与开发, 2023, 50(4): 669-682.
Xu F Y, Hou W, Xiong X Y, et al. The status and development strategy of coalbed methane industry in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2023, 50(4): 669-682.
- [2] 接铭训. 鄂尔多斯盆地东缘煤层气勘探开发前景[J]. 天然气工业, 2010, 30(6): 1-6, 121.
Jie M X. Prospects in coalbed methane gas exploration and production in the Eastern Ordos Basin[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(6): 1-6, 121.
- [3] 李增学, 王明镇, 余继峰, 等. 鄂尔多斯盆地晚古生代含煤地层层序地层与海侵成煤特点[J]. 沉积学报, 2006, 24(6): 834-840.
Li Z X, Wang M Z, Yu J F, et al. Sequence stratigraphy of late Paleozoic coal-bearing measures and the transgressive coal-formed features in Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(6): 834-840.
- [4] 魏若飞, 信凯. 鄂尔多斯盆地东缘石西区块煤层气及致密砂岩气资源潜力评价[J]. 中国煤炭地质, 2022, 34(7): 7-11, 38.
Wei R F, Xin K. CBM and compact sandstone gas resources potential assessment in Shixi Block, Ordos Basin eastern margin[J]. Coal Geology of China, 2022, 34(7): 7-11, 38.
- [5] 康宇博. 石西区块煤系气水分布模式及可动性研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2022: 35-71.
Kang Y B. Research on distribution pattern and mobility of coal measures gas and water in Shixi Block[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2022: 35-71.
- [6] 刘超, 孙蓓蕾, 曾凡桂, 等. 鄂尔多斯盆地东缘石西区块含氦天然气的发现及成因初探[J]. 煤炭学报, 2021, 46(4): 1280-1287.
Liu C, Sun B L, Zeng F G, et al. Discovery and origin of helium-rich gas on the Shixi area, eastern margin of the Ordos Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(4): 1280-1287.
- [7] 李家宏. 河东煤田中南部煤系页岩气与煤层气成藏特征对比研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2016: 28-44.
Li J H. Contrast of the reservoir forming characteristics between shale gas and coalbed methane in coal measure, Central and Southern Hedong Coalfield[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2016: 28-44.

- [8] Meng Y, Tang D, Xu H, et al. Geological controls and coalbed methane production potential evaluation: A case study in Liulin area, Eastern Ordos Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 21: 95–111.
- [9] 陈世悦. 论秦岭碰撞造山作用对华北石炭二叠纪海侵过程的控制[J]. 岩相古地理, 1998, 18(2): 48–54.
Chen S Y. The controls of the collisional orogenesis in the Qinling Mountains on the Carboniferous—Permian transgressional processes in North China[J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1998, 18(2): 48–54.
- [10] Yan M, Chi Q, Gu T, et al. Chemical composition of upper crust in Eastern China[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 1997, 40: 530–593.
- [11] Nesbitt H, Young G. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299: 715–717.
- [12] Bhatia M, Crook K. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1986, 92(2): 181–193.
- [13] Boynton W. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies[J]. *Developments in Geochemistry*, 1984, 2: 63–114.
- [14] 杨晋东, 赵峰华, 秦胜飞, 等. 华北克拉通北缘中元古界杨庄组碳酸盐岩地球化学特征及其地质意义[J]. 天然气地球科学, 2020, 31(2): 268–281.
Yang J D, Zhao F H, Qin S F, et al. Geochemical characteristics and geological significance of carbonate rocks in the middle Mesoproterozoic Yangzhuang Formation of northern margin of North China Craton[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31(2): 268–281.
- [15] 邹雨. 华北和扬子陆块中新元古代化学地层对比及意义[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020: 36–43.
Zou Y. Meso—Neoproterozoic chemostratigraphic correlation and significance in North China and Yangtze Block[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2020: 36–43.
- [16] 刘振庄, 白名岗, 杨玉茹, 等. 龙马溪组页岩不同显微形态有机质成因及其勘探潜力探讨[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 199–207.
Liu Z Z, Bai M G, Yang Y R, et al. Discussion on the genesis and exploration potential of different microscopic forms of organic matters in the Longmaxi Formation shale[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 199–207.
- [17] 师展, 赵靖舟, 孙雄伟, 等. 鄂尔多斯盆地东南部上古生界煤系烃源岩特征及生烃潜力评价[J/OL]. 天然气地球科学. [2023-05-20]. <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/62.1177.TE.20230615.1811.002.html>.
- Shi Z, Zhao J Z, Sun X W, et al. Characteristics and hydrocarbon generation potential of upper Paleozoic coal measure source rocks in the southeast of Ordos Basin[J/OL]. [2023-05-20]. <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/62.1177.TE.20230615.1811.002.html>.
- [18] Lu J, Shao L Y, Sun B, et al. Sequence-paleogeography and coal accumulation of Carboniferous—Permian coal measures in the Eastern Ordos Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37: 747–754.
- [19] 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 粘土矿物的环境意义[J]. 地学前缘, 2002, 9(2): 337–344.
Tang Y J, Jia J Y, Xie X D. Environment significance of clay minerals[J]. *Earth Science Frontiers*, 2002, 9(2): 337–344.
- [20] Meng Q, Liu Z, Bruch A A, et al. Palaeoclimatic evolution during Eocene and its influence on oil shale mineralisation, Fushun Basin, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 45: 95–105.
- [21] 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 X M, Li L, Yuan Q Y, 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.
- [22] 何伟, 吴亮, 魏向成, 等. 宁东煤田中侏罗统延安组稀有稀散稀土元素地球化学特征及其对沉积环境的指示意义[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 962–977.
He W, Wu L, Wei X C, et al. Geochemical characteristics of rare, dispersed, and rare earth elements in the middle Jurassic Yan'an Formation of the Ningdong Coalfield and their indication for a sedimentary environment[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(6): 962–977.
- [23] Meyer E, Quicksall A, Landis J, et al. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: Evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition[J]. *Precambrian Research*, 2013, 192(1): 89–106.
- [24] Maslov A, Podkovyrov V. Ocean redox state at 2500–500Ma: Modern concepts[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2018, 53: 190–211.
- [25] Sahoo S, Planavsky N, Jiang G, et al. Oceanic oxygenation events in the anoxic Ediacaran Ocean[J].

- Geobiology*, 2016, 14: 457–468.
- [26] 解兴伟, 袁华茂, 宋金明, 等. 海洋沉积物中氧化还原敏感元素对水体环境缺氧状况的指示作用[J]. 地质论评, 2019, 65(3): 671–688.
Xie X W, Yuan H M, Song J M, et al. Indication of redox sensitive elements in marine sediments on anoxic condition of water environment[J]. *Geological Review*, 2019, 65(3): 671–688.
- [27] 韦恒叶. 古海洋生产力与氧化还原指标——元素地球化学综述[J]. *沉积与特提斯地质*, 2012, 32(2): 76–88.
Wei H Y. Productivity and redox proxies of palaeo-oceans: An overview of elementary geochemistry[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2012, 32(2): 76–88.
- [28] Rimmer S. Geochemical paleoredox indicators in Devonian—Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3-4): 373–391.
- [29] 孙彩蓉. 鄂尔多斯盆地东缘石炭—二叠系页岩沉积相及微量元素地球化学研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017: 17–23.
Sun C R. Study on sedimentary facies and geochemistry of trace elements of Carboniferous—Permian shale in the Eastern Ordos Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017: 17–23.
- [30] Panahi A, Young G. A geochemical investigation into the provenance of the Neoproterozoic Port Askaig Tillite, Dalradian Supergroup, Western Scotland[J]. *Precambrian Research*, 1997, 85: 81–96.
- [31] McLennan S. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[M]//Johnson M J, Basu A. Processes controlling the composition of clastic sediments. Geological Society of America, 1993: 21–40.
- [32] 李绪龙, 张霞, 林春明, 等. 常用化学风化指标综述: 应用与展望[J]. 高校地质学报, 2022, 28(1): 51–63.
Li X L, Zhang X, Lin C M, et al. Overview of the application and prospect of common chemical weathering indices[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2022, 28(1): 51–63.
- [33] Young G, Wayne N. Paleoclimatology and provenance of the glaciogenic Gowganda Formation (Paleoproterozoic), Ontario, Canada: A chemostratigraphic approach[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1999, 111: 264–274.
- [34] 杨海欧, 王长城, 李文杰, 等. 基于微量元素比值分析方法研究川东南地区小河坝组沉积环境和古气候环境[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 289–296.
Yang H O, Wang C C, Li W J, et al. Research on the sedimentary and paleoclimate environment of the Xiaohaba Formation in Southeastern Sichuan based on the trace elements ratio method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(3): 289–296.
- [35] 熊小辉, 肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 405–414.
Xiong X H, Xiao J F. Geochemical indicators of sedimentary environments—A summary[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(3): 405–414.
- [36] 陈代钊, 汪建国, 严德天, 等. 扬子地区古生代主要烃源岩有机质富集的环境动力学机制与差异[J]. *地质科学*, 2011, 46(1): 5–26.
Chen D Z, Wang J G, Yan D T, et al. Environmental dynamics of organic accumulation for the principal Paleozoic source rocks on Yangtze Block[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2011, 46(1): 5–26.
- [37] 陈文彬. 西藏羌塘盆地上三叠统烃源岩有机地球化学特征[D]. 成都: 成都理工大学, 2012: 14–21.
Chen W B. Geochemistry characteristics of late-Triassic source rocks in Qiangtang Basin, Qinghai—Tibet Plateau[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012: 14–21.
- [38] 方朝刚, 章诚诚, 林洪, 等. 下扬子西南部前渊带晚奥陶世—早志留世黑色页岩沉积环境与有机质富集机理——以 WDD1 井为例[J]. 地球科学与环境学报, 2022, 44(2): 312–326.
Fang C G, Zhang C C, Lin H, et al. Sedimentary environment and genesis organic matter enrichment of late Ordovician—early Silurian black shale in the fore deep zone, the Southwestern lower Yangtze Basin, China[J]. *Journal of Earth Science and Environment*, 2022, 44(2): 312–326.
- [39] 夏鹏, 付勇, 杨镇, 等. 黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系[J]. 地质学报, 2020, 94(3): 947–956.
Xia P, Fu Y, Yang Z, et al. The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, Northern Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(3): 947–956.
- [40] 张慧芳, 吴欣松, 王斌, 等. 陆相湖盆沉积有机质富集机理研究进展[J]. 沉积学报, 2016, 34(3): 464–477.
Zhang H F, Wu X S, Wang B, et al. Research progress of the enrichment mechanism of sedimentary organics in Lacustrine Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(3): 464–477.
- [41] 李晓霞, 谷渊涛, 万泉, 等. 泥页岩中有机质-黏土复合体的微观结构、变形作用及源-储意义[J]. 石油与天然

- 气地质, 2023, 44(2): 452-467.
- Li X X, Gu Y T, Wan Q, et al. Micro-architecture, deformation and source-reservoir significance of organic-clay composites in shale[J]. Oil and Gas Geology, 2023, 44(2): 452-467.
- [42] 杜贵超, 杨兆林, 尹洪荣, 等. 鄂尔多斯盆地东南部长 7₃ 段泥页岩储层有机质发育特征及富集模式[J]. 油气地质与采收率, 2022, 29(6): 1-11.
- Du G C, Yang Z L, Yin H R, et al. Developmental characteristics of organic matter and its enrichment model in shale reservoirs of Chang 7₃ Member in Yanchang Formation of Southeast Ordos Basin[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2022, 29(6): 1-11.
- [43] 张洁. 鄂尔多斯盆地东部上古生界烃源岩评价[D]. 西安: 西安石油大学, 2012: 25-31.
- Zhang J. Source rock evaluation of the upper Palaeozoic in Eastern Ordos Basin[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2012: 25-31.