

基于笔石表皮体反射率和拉曼光谱评价海相页岩热成熟度的方法

——以川南下古生界五峰组-龙马溪组为例

孟江辉^{1,2}, 吕沛熙^{1,2}, 吴伟³, 潘仁芳^{1,2}, 朱逸青³

(1. 长江大学 非常规油气湖北省协同创新中心, 湖北 武汉 430100; 2. 长江大学 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 湖北 武汉 430100; 3. 中国石油 西南油气田分公司 页岩气研究院, 四川 成都 610051)

摘要: 五峰组(O_3w)-龙马溪组(S_1l)海相页岩是川南下古生界页岩气勘探的主力层系之一, 热成熟度是烃源岩和页岩气评价的一项重要指标。由于缺乏镜质体, 一直难以建立准确评价下古生界海相页岩热成熟度的方法。共采集33块川南五峰组-龙马溪组岩心样品, 用于观察源内固体沥青及笔石表皮体的光学特征, 并测试其随机反射率。同时, 利用样品中干酪根的拉曼光谱参数分析热成熟度的演化趋势。研究表明, 相较于源内固体沥青, 笔石表皮体来源单一、颗粒较大、特征明显, 且垂直层理切面上非粒状笔石表皮体随机反射率(GR_{or})数值分布更集中, 更适合作为反射率测试对象。干酪根的拉曼光谱参数特征表明, 热演化过程中 GR_{or} 与等效镜质体反射率(EqR_o)并非单一的线性关系。利用干酪根的拉曼光谱参数为中间变量, 建立了通过 GR_{or} 计算 EqR_o 的方法。计算结果表明, 五峰组-龙马溪组页岩在长宁、泸州-大足和威远地区的热成熟度依次降低, EqR_o 分布范围分别为 2.99%~3.91%, 2.87%~3.54% 和 2.46%~3.03%, 平均值分别为 3.44%, 3.22% 和 2.77%。长宁西部出现了异常高成熟度区域, 需要评价其对页岩气勘探的影响。

关键词: 固体沥青; 笔石表皮体; 拉曼光谱; 热成熟度; 海相页岩; 五峰组-龙马溪组; 下古生界; 四川盆地

中图分类号: TE122.1 **文献标识码:** A

A method for evaluating the thermal maturity of marine shale based on graptolite reflectance and Raman spectroscopy: A case from the Lower Palaeozoic Wufeng-Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin, SW China

Meng Jianghui^{1,2}, Lyu Peixi^{1,2}, Wu Wei³, Pan Renfang^{1,2}, Zhu Yiqing³

(1. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration Technology, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 3. Shale Gas Research Institute of Southwest Oil & Gasfield Company, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610051, China)

Abstract: The marine shale of Wufeng-Longmaxi Formations is one of the main targets of the Lower Palaeozoic shale gas exploration in southern Sichuan Basin. The thermal maturity is a vital indicator for source rock and shale gas evaluation. Due to the lack of vitrinite, it has been difficult to establish a method to accurately evaluate the thermal maturity of Lower Palaeozoic marine shale. In total, 33 core samples were selected from the Wufeng-Longmaxi Formations in southern Sichuan Basin to observe the optical characteristics of solid bitumen and graptolites and measure random reflectance. Simultaneously, Raman spectroscopic parameters of kerogen were also used to quantitatively analyze the change of thermal maturity. The results show that compared with solid bitumen, non-granular graptolites are more suitable for reflectance measuring because they have a single source, larger particle size and obvious characteristics, and the random reflectance (GR_{or}) values of non-granular graptolites on sections perpendicular to bedding are more concentrated. The characteristics of Raman spectroscopic parameters of kerogen show that the relationship between GR_{or}

收稿日期:2022-07-25;修订日期:2022-09-20。

第一作者简介:孟江辉(1983—),男,博士、副教授,非常规油气储层地质评价。E-mail: mjh@yangtzeu.edu.cn。

基金项目:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T201905);国家自然科学基金青年项目(41402114)。

and the equivalent vitrinite reflectance (EqR_o) is not a single linear relationship in the whole process of thermal evolution. By using Raman spectroscopic parameters of kerogen as mediators, a method for calculating EqR_o by GR_{or} was established. The calculation results show that the maturity of Wufeng-Longmaxi Formations in Changning, Luzhou-Dazu and Weiyuan areas decreases successively, their EqR_o falls in the range of 2.99 %–3.91 %, 2.87 %–3.54 % and 2.46 %–3.03 %, and the average EqR_o is 3.44 %, 3.22 % and 2.77 % respectively. There is an abnormally high maturity area in the western Changning that calls for evaluation of its impact on shale gas exploration.

Key words: solid bitumen, graptolite, Raman spectroscopy, thermal maturity, marine shale, Wufeng-Longmaxi Formations, Lower Palaeozoic, Sichuan Basin

引用格式: 孟江辉, 吕沛熙, 吴伟, 等. 基于笔石表皮体反射率和拉曼光谱评价海相页岩热成熟度的方法——以川南下古生界五峰组-龙马溪组为例[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(6): 1515-1528. DOI:10.11743/ogg20220620.

Meng Jianghui, Lyu Peixi, Wu Wei, et al. A method for evaluating the thermal maturity of marine shale based on graptolite reflectance and Raman spectroscopy: A case from the Lower Palaeozoic Wufeng-Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin, SW China[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(6): 1515-1528. DOI:10.11743/ogg20220620.

下古生界五峰组-龙马溪组海相页岩是目前中国页岩气勘探开发的一套主力层系^[1-4], 该套页岩在四川盆地广泛沉积^[5-6], 且在全世界范围内具有可对比性^[7]。有机质成熟度是烃源岩评价的关键指标之一^[8-9], 影响着页岩孔隙的形成与演化^[10-11]以及有机质对天然气的吸附能力^[8,12]。因此, 有机质成熟度的评价一直是页岩气勘探领域的一项重要研究内容。

镜质体反射率(R_o)是最常用且最可靠的热成熟度评价参数, 也是唯一具有可对比性的热成熟度指标^[13]。然而, 下古生界页岩缺乏来自高等植物的镜质体, 无法直接测量镜质体反射率, 对准确评价烃源岩的热成熟度造成了很大的困难。在川南地区, 五峰组-龙马溪组页岩普遍处于高-过成熟演化阶段, 以往许多学者所采用的成熟度测试方法与指标在该阶段的适用性都不理想。如高-过成熟阶段, 固体沥青次生裂解引起有机质孔的形成, 使固体沥青表面非均质程度增加^[14-15], 很难获取准确的沥青反射率(BR_o); 高演化样品热解烃含量(S_2)通常较低, 导致测得的岩石最高热解峰温(T_{max})值不可靠^[16]; 高-过成熟阶段藻类体荧光消失, 使得荧光光度法失效^[17]; 指示成熟度的生物标志物参数只有在评价低演化阶段样品时才比较准确, 对五峰组-龙马溪组页岩基本失去意义^[18]。

笔石是下古生界海相页岩中最为常见的生物碎屑之一, 由于笔石丰度高、特征明显、分布范围广、有可对比性, 被广泛用于生物地层对比、古生态判断、沉积环境演化等方面的研究^[19-21]。近年来, 越来越多的学者开始关注笔石表皮体反射率作为成熟度标尺的意义^[22-29]。仰云峰根据笔石表皮体反射率换算了川东南龙马溪组页岩的等效镜质体反射率^[23]; Luo等利用笔石表皮体最大反射率评价了渝东南地区五峰组-

龙马溪组页岩的热成熟度^[27], 并设计了低成熟含笔石页岩与煤的共置热压模拟实验, 建立了非粒状笔石表皮体随机反射率与等效镜质体反射率的换算关系^[24,28]; Wang等^[29]采用垂直层理切面上笔石表皮体的随机反射率探讨了四川盆地及其周缘五峰组-龙马溪组页岩的成熟度分布特征。然而目前尚未对笔石表皮体反射率与等效镜质体反射率的转换关系形成明确统一的认识。随着热演化程度的增加, 笔石表皮体与镜质体的演化过程存在差异, 笔石表皮体出现石墨化作用的时间晚于镜质体, 导致二者的反射率之间可能不遵循单一的换算关系^[29-31]。因此, 对于下古生界高-过演化海相页岩, 现有的公式很难将笔石表皮体反射率精确地转换为等效镜质体反射率。

近年来, 激光拉曼光谱以其制备简单、测点微小、不破坏样品、测试方便快捷等优势, 在有机质热成熟度评价领域越来越受到重视^[32-36]。拉曼光谱参数的适用性与样品的热成熟度相关, 低成熟度样品可能存在荧光干扰^[37-38], 使实验数据较分散, 而高-过成熟样品的拉曼光谱参数精度很高^[32]。前人研究通常需要区分有机质显微组分^[34,36,39-40], 然而高演化页岩有机质颗粒小、光学性质相似, 难以准确辨别。刘德汉等^[32]对四川桥口地区同一块过成熟黑色含笔石页岩中的不同显微组分进行了激光拉曼光谱分析, 发现高演化阶段各种显微组分拉曼参数计算的热演化程度差别很小。Wang等^[41]对五峰组-龙马溪组和筇竹寺组页岩样品的干酪根和全岩光片下的笔石及固体沥青, 分别进行拉曼光谱实验, 结果发现没有明显差异。表明对过成熟阶段的样品, 可以不用区分有机质显微组分而直接测试其干酪根的拉曼光谱。前人研究结果证实在成熟到高成熟阶段, G峰和D峰的峰间距(RBS)与有机质随机

反射率呈良好的正相关关系;从过成熟阶段开始,随着有机质随机反射率的增加, RBS 的变化规律发生倒转,且二者的相关性变差,但是此时峰高比(I_b/I_c)随热演化程度增加而明显增大^[29,32]。

因此,本研究在系统分析笔石表皮体随机反射率特征的基础上,将干酪根的拉曼光谱参数作为中间变量,建立起利用笔石随机反射率换算等效镜质体反射率的方法,以提高下古生界海相页岩热成熟度评价的精度,通过该方法对川南五峰组-龙马溪组页岩热成熟度进行更为客观、精确的评价。

1 地质背景

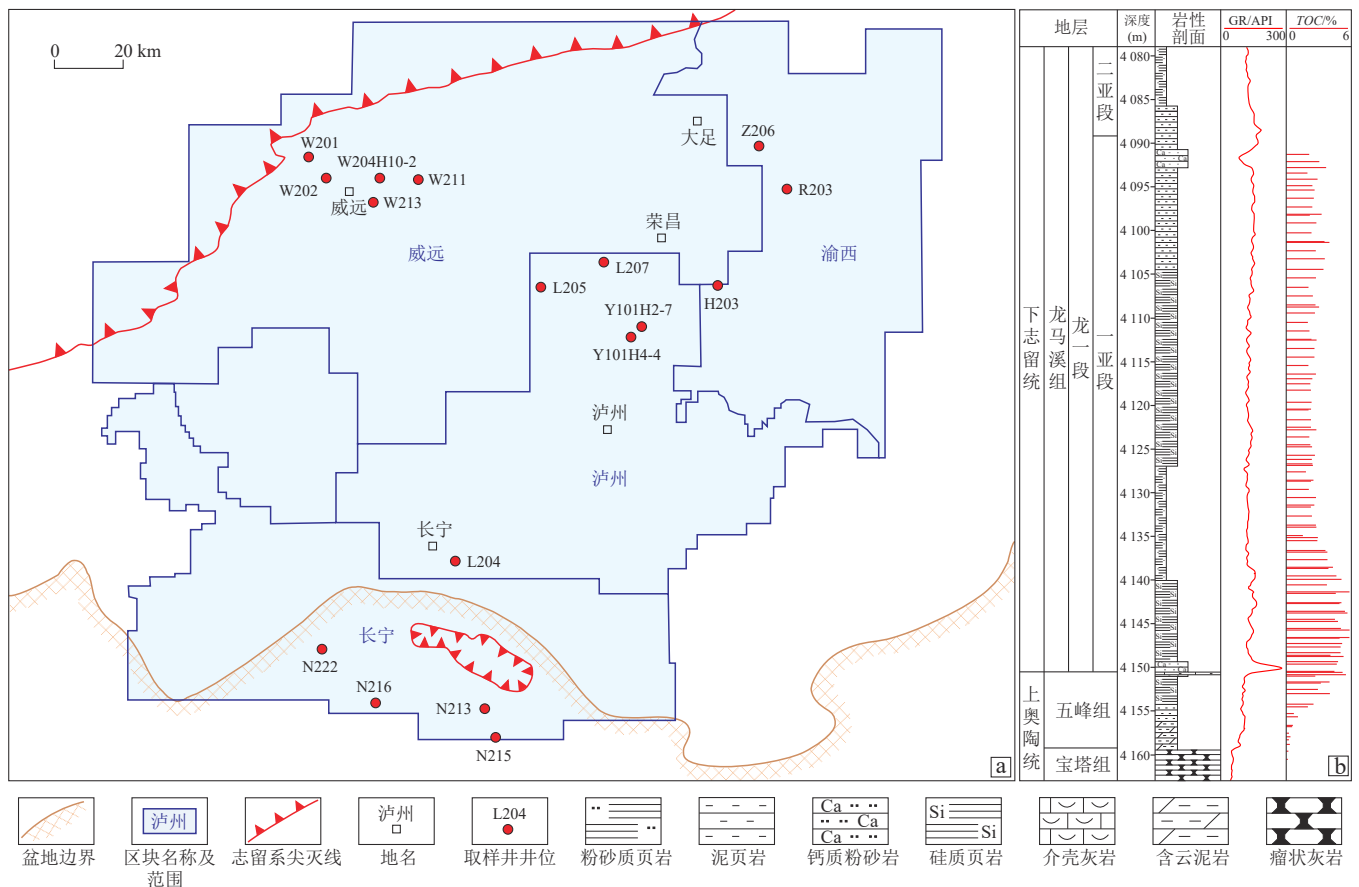
研究区为上扬子地区四川盆地南部及其周缘地区(图1),主要指被东部的华蓥山、南部的黔北凹陷、西部的大凉山及北部的乐山-龙女寺古隆起龙马溪组剥蚀线所围限的区域,面积约 $4 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。地理位置上处于四川省及周缘,构造上位于川南低陡构造带,区域构造稳定,褶皱构造呈直线形或弧形成带展布,背斜紧凑,向斜宽缓^[42-43]。川南五峰组-龙马溪组页岩的工作区划分

为泸州、渝西、长宁和威远四大区块,现今埋深主要为2 000~6 000 m。五峰组下部为黑色页岩夹数层薄层状斑脱岩,顶部为富含赫南特贝的灰岩或泥灰岩。龙马溪组自下而上可划分为龙一段(S_1l')和龙二段(S_1l''), S_1l' 主要为黑色层状页岩,夹多层薄层斑脱岩; S_1l'' 主要为灰绿色页岩或粉砂质页岩,砂质含量向上逐渐增加,构成向上变粗的沉积序列。其中,龙一段又划分为龙一¹($S_1l^{(1)}$)和龙一²($S_1l^{(2)}$)两个亚段。五峰组上部龙一¹亚段页岩具有富碳、高硅、富含笔石的特征,总有机碳含量(TOC)超过2%,最高可达8%,厚度在40~130 m。

2 样品与实验

2.1 样品信息

本次研究采集川南地区不同区块内17口钻井的岩心样品(图1),采样层位为 $O_3w-S_1l^{(1)}$,岩性主要为黑色硅质页岩,埋藏深度为1 540~4 340 m。根据 $O_3w-S_1l^{(1)}$ 在不同钻井中的厚度,每口井取1~4个样品,共采集了33块样品。



2.2 实验方法

2.2.1 显微组分分析及反射率测定

将全部样品沿垂直层理方向切割出大小约2 cm × 2 cm的块样,用环氧树脂固化后进行抛光处理,获得样品光片。为进行对比,从33件岩心样品中另外选取10个样品,沿平行层理方向切割并制作光片(处理方法同上)。使用配有J & M MSP 200显微光度计的Zessi Axio Scope. A1数字显微煤岩分析系统,在非偏光下进行全岩光片显微组分观察并测定随机反射率,光度计波长为546 nm。测定前分别用标样SAPHIR($R_o = 0.589\%$), GADOLINIUM-GALLIUM-GARNET($R_o = 1.717\%$)和CUBIC-ZIRKONIA($R_o = 3.160\%$)进行校正。随机反射率测定按照“沉积岩中镜质体反射率测定方法(SY/T 5124—2012)”进行,使用50倍油浸物镜,原油折射率为1.518,室温为26℃。

2.2.2 干酪根分离及拉曼光谱测定

分别称取一定量页岩样品,粉碎后置于反应容器内,在60℃下进行酸处理。按每克样品加入6~8 mL盐酸的比例,加入6 mol/L盐酸并搅拌,使碳酸盐充分分解。除去酸液后用热蒸馏水洗涤至中性,离心并除去清液。随后每克岩样加入6 mol/L盐酸2.4 mL和40%氢氟酸3.6 mL,搅拌2 h以上,除去酸液,用1 mol/L盐酸洗涤3次,离心并除去清液。重复以上酸处理操作,然后利用超声波清洗器使得到的干酪根充分分散在重液中,离心后取出上部干酪根,并对底部剩余物进行重液浮选取出上部干酪根。将两次浮选后得到的干酪根再用重液浮选一次,分层后取出上部干酪根,用蒸馏水清洗后放入烘箱烘干。

取适量烘干后的干酪根粉末置于载玻片上,压平、压实后在Renishaw in Via激光拉曼光谱仪上进行测定。测试前用硅片对激光拉曼光谱仪的波数进行标定,测试时使用氩离子激光器作为激发光源,激发波长532 nm。使用50倍物镜观测,光斑大小2 μm,光栅1 800 gr/mm。每个样品随机对5个点位进行单点扫描,激光输出功率为2 mW,曝光时间为10 s,拉曼位移范围为100~3 500 cm^{-1} ,拉曼光谱参数由wire4.1软件计算获得,然后对拉曼位移在900~2 000 cm^{-1} 范围内的原始谱图作Savitzky-Golay平滑滤波处理,经过3次多项式基线校准扣除背景值后获得各拉曼光谱参数。

3 结果与讨论

3.1 有机质光性及随机反射率特征

对全岩光片的镜下观察结果表明,川南地区五峰组-龙马溪组页岩主要的有机显微组分为笔石表皮体和源内固体沥青,准确区分二者是精确测定热成熟度的前提。

3.1.1 笔石表皮体

笔石表皮体具有非粒状和粒状两种形态特征^[22,26]。非粒状笔石表皮体通常呈条带状顺层分布,常见分节和断续现象(图2a,b);表面光滑,反射率高,各向异性明显;部分残留有体壁、胞管等生物结构,胞管内常充填有草莓状黄铁矿(图2c);在抛光效果良好的平行层理切面上很容易观察到纺锤层状的生物纹层结构(图2d),且成熟度越高这样的现象越明显。粒状笔石表皮体多呈椭圆形,其长轴方向通常与层理方向一致,表面粗糙,有明显的颗粒感,反射率低,各向异性弱(图2e,f)。

粒状和非粒状笔石表皮体的出现与岩性密切相关,粒状笔石表皮体多见于碳酸盐岩中,而非粒状笔石表皮体主要存在于页岩中^[44]。在本研究所选取的样品中,很少观察到粒状笔石表皮体,故随机反射率测试的主要对象为非粒状笔石表皮体。笔石在沉积埋藏过程中的排列方向不一致,在过演化阶段,非粒状笔石表皮体较强的各向异性会导致不同角度下测得的随机反射率值存在明显差异(图2g,h)。部分笔石表皮体周围可能附着有沥青(图2i),从而导致反射率值偏低^[26],所以要避免测试这类笔石表皮体。

3.1.2 源内固体沥青

源内固体沥青是川南五峰组-龙马溪组页岩中另一种常见的有机显微组分,它是烃源岩中的干酪根或原油裂解后的次生产物^[15,45]。源内固体沥青聚集模式多样,可以充填于孔隙和裂缝中或分散在粘土矿物之间,无特定形态^[46]。在油浸反射光下,源内固体沥青的反射能力不强,无生物结构特征,各向异性较弱。根据源内固体沥青的形态和光性特征(图3),将其分为I型和II型源内固体沥青。I型源内固体沥青颗粒较大,形态明显,以颗粒状独立地充填于孔隙内(图3a,b)或附着在矿物颗粒边缘(图3c,d),受孔隙形态影

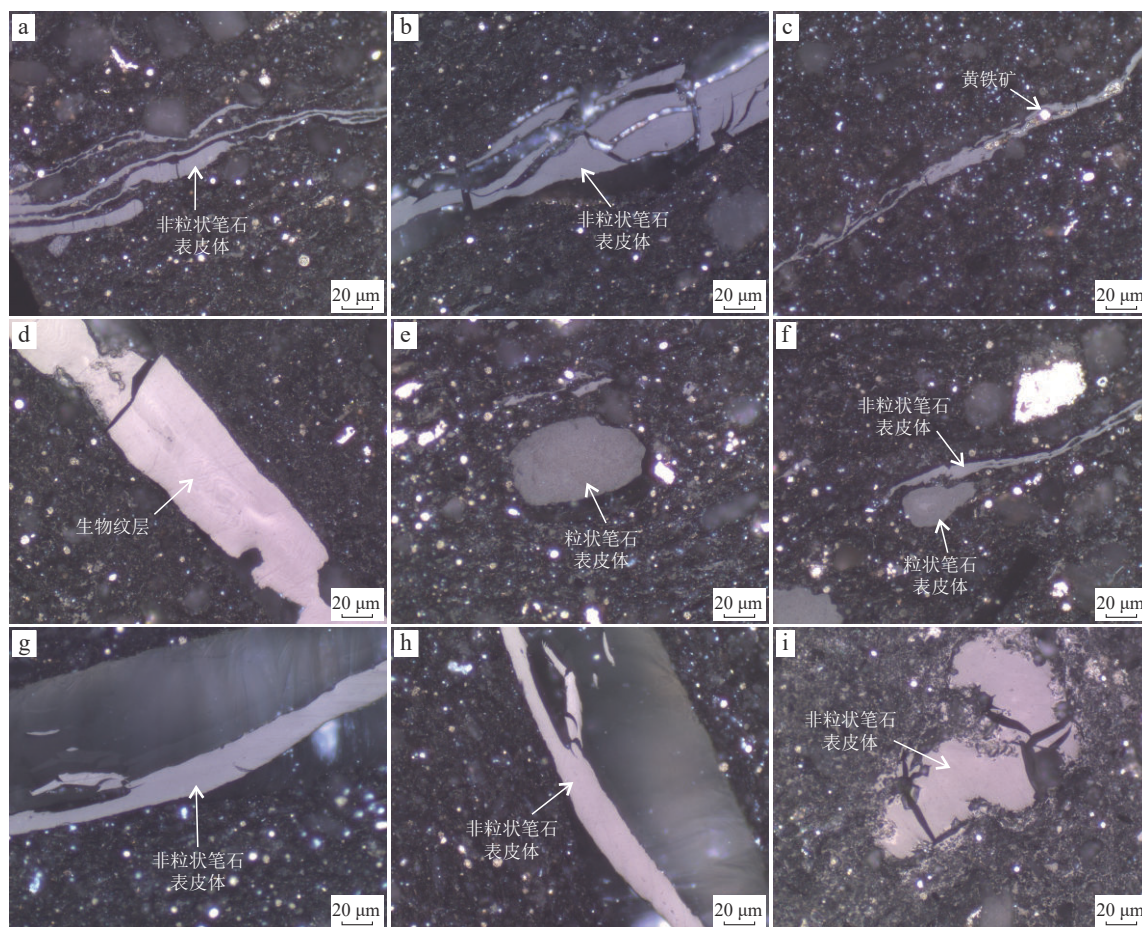


图2 川南五峰组-龙马溪组页岩笔石表皮体显微照片(非偏光)

Fig. 2 Microphotographs of graptolites from the Wufeng-Longmaxi Formations in the southern Sichuan Basin (non-polarized light)

a. 非粒状笔石表皮体,呈条带状顺层分布,样品 L207-32,埋深 3 450.92 m, $GR_{or} = 3.33\%$; b. 非粒状笔石表皮体,呈断续状顺层分布,样品 L207-32,埋深 3 450.92 m, $GR_{or} = 3.17\%$; c. 非粒状笔石表皮体,笔石胞管被草莓状黄铁矿充填,样品 W202-2,埋深 2 568.20 m, $GR_{or} = 3.03\%$; d. 非粒状笔石表皮体的生物纹层结构,样品 L204-34,埋深 3 842.21 m, $GR_{or} = 5.31\%$; e. 粒状笔石表皮体,样品 L207-32,埋深 3 450.92 m, $GR_{or} = 1.79\%$; f. 粒状和非粒状笔石表皮体,样品 L207-32,埋深 3 450.92 m; g. 非粒状笔石表皮体,样品 L204-17,埋深 3 824.30 m, $GR_{or} = 3.87\%$; h. 将图 g 的笔石表皮体旋转 90° ,样品 L204-17,埋深 3 824.30 m, $GR_{or} = 3.36\%$; i. 非粒状笔石表皮体可能被沥青侵染,样品 N222-4,埋深 4 327.14 m, $GR_{or} = 3.60\%$

响,轮廓可呈马赛克镶嵌状(图 3c,e)。Ⅱ型源内固体沥青以细小的微粒状、丝状、条带状、絮状、网状等形态(图 3f,g,h)散布在孔隙或基质中,也可以聚集形成固体沥青微粒集合体(图 3i),光学性质易受矿物干扰。Ⅱ型源内固体沥青可能是早期生成的重质油持续热裂解形成的次生组分,而Ⅰ型源内固体沥青可能形成于生油之前,来源于干酪根或某些生物体的固体残留物,经历了更完整的热演化过程,能够更准确地反映有机质的热演化程度。因此,选取具有更大颗粒的Ⅰ型源内固体沥青作为沥青反射率的主要测试对象。

3.1.3 随机反射率测试结果分析

根据前人研究,相较于最大反射率,笔石表皮体随机反射率数值分布更集中,且测试更简单^[47],因此本研究分别在垂直层理切面和平行层理切面上测定了非

粒状笔石表皮体的随机反射率(GR_{or}),同时测定了垂直层理切面上源内固体沥青的随机反射率(BR_0)。

表 1 为非粒状笔石表皮体和源内固体沥青的平均随机反射率测试结果。川南五峰组-龙马溪组页岩在垂直层理切面上的 GR_{or} 分布于 $2.43\% \sim 4.65\%$,其中长宁地区最高, GR_{or} 分布于 $3.14\% \sim 4.65\%$,平均值为 3.75% ;泸州和大足地区其次, GR_{or} 分布于 $2.97\% \sim 3.64\%$,平均值为 3.34% ;威远地区最低, GR_{or} 分布于 $2.43\% \sim 3.18\%$,平均值为 2.84% 。平行层理切面上的 GR_{or} 分布于 $2.88\% \sim 5.58\%$,明显高于垂直层理切面。选取 3 口井对平行和垂直层理切面上的 GR_{or} 进行对比(图 4),结果表明,垂直层理切面上的 GR_{or} 远低于平行于层理切面,且其标准偏差(SD)更小。

在垂直层理切面上,川南五峰组-龙马溪组页岩Ⅰ型源内固体沥青的平均随机反射率分布在 $2.11\% \sim$

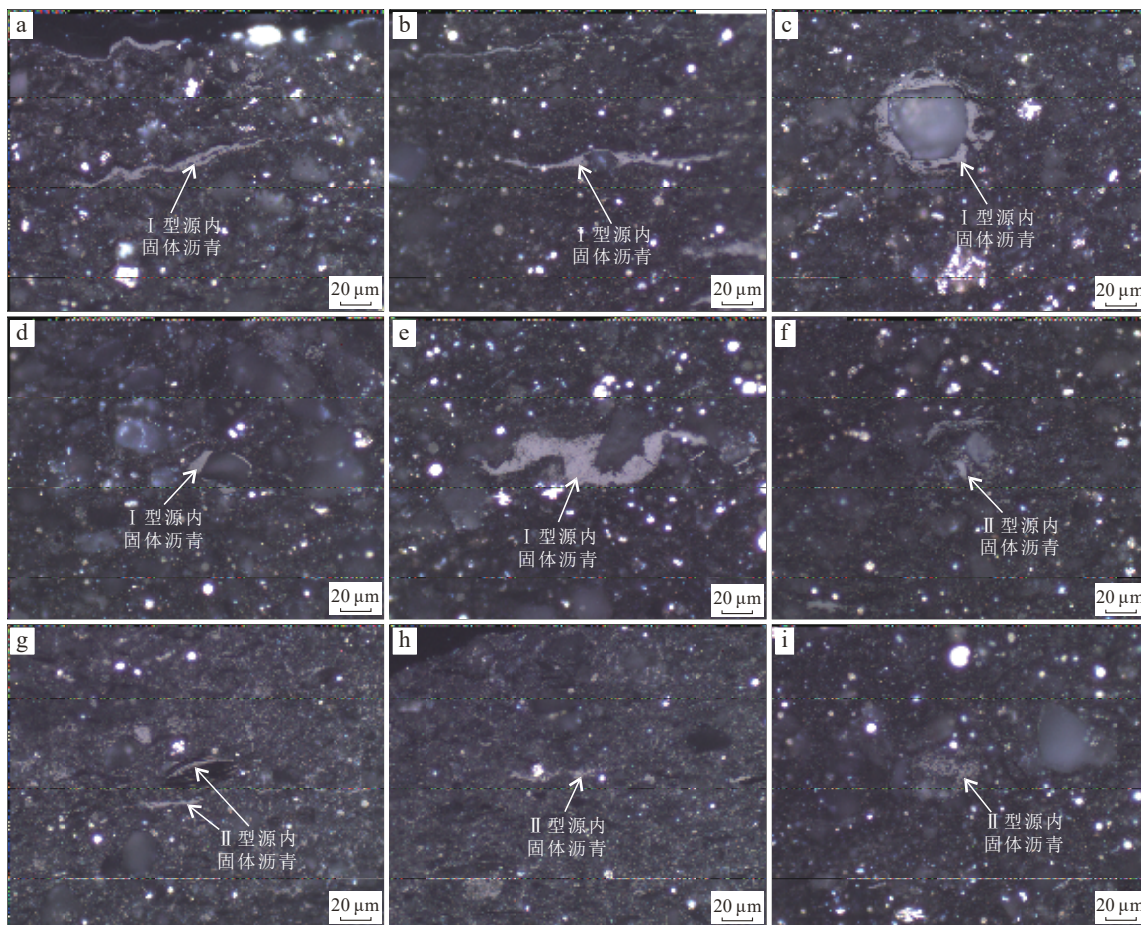


图3 川南五峰组-龙马溪组页岩源内固体沥青显微照片(非偏光)

Fig. 3 Microphotographs of solid bitumen in the Wufeng-Longmaxi Formations from southern Sichuan Basin (non-polarized light)

a. I型源内固体沥青,充填于孔隙中,样品 L204-34,埋深 3 842. 21 m, $BR_o=2.69\%$; b. I型源内固体沥青,充填于孔隙中,样品 Y101H4-4-44,埋深 4 140. 22 m, $BR_o=3.09\%$; c. I型源内固体沥青,附着在矿物颗粒边缘,样品 L205-26,埋深 4 034. 44 m, $BR_o=3.03\%$; d. I型源内固体沥青,附着在矿物颗粒边缘,样品 Y101H4-4-30,埋深 4 131. 55 m, $BR_o=2.21\%$; e. I型源内固体沥青,颗粒边缘呈现马赛克镶嵌结构,样品 L204-17,埋深 3 824. 30 m, $BR_o=3.29\%$; f. 棱角状 II型源内固体沥青微粒,样品 W213-1,埋深 3 745. 34 m, $BR_o=2.85\%$; g. II型源内固体沥青散布在基质孔隙中,样品 N222-4,埋深 4 327. 14 m; h. II型源内固体沥青散布在基质孔隙中,样品 N222-4,埋深 4 327. 14 m, $BR_o=2.67\%$; i. II型源内固体沥青微粒集合体,样品 L204-17,埋深 3 825. 79 m, $BR_o=1.46\%$

3.56%, 低于非粒状笔石表皮体。其中长宁地区最高, BR_o 分布在 2.48%~3.56%, 平均值为 2.92%; 泸州和大足地区其次, BR_o 分布在 2.31%~3.15%, 平均值为 2.73%; 威远地区最低, BR_o 分布在 2.11%~2.53%, 平均值为 2.39%。I型源内固体沥青与非粒状笔石表皮体的随机反射率之间存在良好的正相关关系(图5), 随热演化程度增加, 二者均呈增大趋势, 但后者的增速高于前者。这两类显微组分的随机反射率均可以用来评价川南地区五峰组-龙马溪组页岩的热成熟度, 但非粒状笔石表皮体的随机反射率更集中, 更精确(图6)。

3.2 干酪根拉曼光谱及参数特征

有机质的拉曼光谱由一级峰和二级峰组成, 一级峰主要包括D峰和G峰两个主峰。D峰出现在 $1\,320\text{ cm}^{-1}$

左右, 代表了石墨晶格结构的缺陷, 振动模式为 A_{1g} , 被称为无序峰或缺陷峰; G峰出现在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 左右, 代表了 $C=C$ 键的伸缩振动, 振动模式为 E_{2g} , 被称为石墨峰。热演化过程中, 有机质化学结构的变化具有规律性, 与之相对应的拉曼光谱参数也呈现出规律性的变化, D峰位移(W_D)、G峰位移(W_G)、D峰和G峰位移的峰间距(RBS)、D峰和G峰的面积比(A_D/A_G)、峰高比(I_D/I_G)、D峰半高宽($FWHM_D$)和G峰半高宽($FWHM_G$)等拉曼光谱参数被越来越多的学者用于有机质成熟度的定量表征^[32,34,48]。

基于高演化页岩的拉曼光谱特征^[32,36,39-41], 本研究选择直接对干酪根进行拉曼光谱测试, 所测得的拉曼光谱参数见表2。在一级峰区域内, D峰出现在 $1\,327\sim1\,347\text{ cm}^{-1}$ 范围内, G峰出现在 $1\,595\sim1\,603\text{ cm}^{-1}$ 范

表1 川南五峰组-龙马溪组页岩笔石表皮体和源内固体沥青的随机反射率与等效镜质体反射率

Table 1 Random reflectance and equivalent vitrinite reflectance for graptolites and solid bitumen in the Wufeng-Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

样品编号	样品深度/m	层位	垂直层理切面						平行层理切面			
			$GR_{or}/\%$	标准偏差 $SD/\%$	测点数 $n/\text{个}$	$BR_o/\%$ (I型源 内固体沥青)	标准偏差 $SD/\%$	测点数 $n/\text{个}$	$GR_{or}/\%$	$EqR_o-1/\%$	$RmcR_o/\%$	$EqR_o/\%$
Y101H4-4-30	4 131.55	$S_{1l}^{I(1)}$	3.52	0.41	18	3.03	0.38	29	—	3.56	3.53	3.50
Y101H4-4-44	4 140.22	$S_{1l}^{I(1)}$	3.58	0.29	21	2.91	0.28	15	5.49	3.63	3.56	3.52
Y101H4-4-52	4 144.14	$S_{1l}^{I(1)}$	3.64	0.36	22	2.88	0.29	12	—	3.69	3.53	3.54
Y101H4-4-68	4 150.60	O_3w	3.53	0.23	34	2.98	0.52	11	—	3.58	3.53	3.50
Y101H2-7-29	4 139.05	$S_{1l}^{I(1)}$	3.45	0.33	33	3.00	0.13	12	—	3.49	3.24	3.22
Y101H2-7-36	4 146.67	$S_{1l}^{I(1)}$	3.53	0.31	29	3.15	0.37	15	5.58	3.58	3.53	3.50
Z206-7	4 244.57	$S_{1l}^{I(1)}$	3.24	0.15	18	2.43	0.30	20	—	3.29	3.02	3.07
Z206-26	4 266.76	$S_{1l}^{I(1)}$	2.97	0.32	34	2.47	0.38	38	4.56	3.02	3.20	2.87
Z206-38	4 274.36	O_3w	—	—	—	—	—	—	—	—	3.22	—
L204-17	3 824.30	$S_{1l}^{I(1)}$	3.23	0.30	35	2.71	0.52	31	—	3.28	3.31	3.06
L204-34	3 842.21	$S_{1l}^{I(1)}$	3.50	0.25	16	2.70	0.26	15	5.49	3.55	3.55	3.27
L205-20	4 024.08	$S_{1l}^{I(1)}$	3.25	0.14	15	2.57	0.42	15	—	3.29	3.25	3.08
L205-26	4 034.44	O_3w	3.37	0.10	17	2.81	0.28	14	4.57	3.42	3.22	3.17
L207-30	3 448.05	$S_{1l}^{I(1)}$	3.11	0.06	3	2.31	0.47	32	—	3.15	2.91	2.97
L207-32	3 450.92	$S_{1l}^{I(1)}$	3.05	0.13	33	2.49	0.34	29	3.46	3.10	2.93	2.93
L207-36	3 457.41	O_3w	3.07	0.15	11	2.78	0.17	5	—	3.11	2.97	2.94
N213-14	2 575.28	$S_{1l}^{I(1)}$	3.14	0.23	35	2.48	0.55	3	5.50	3.18	3.26	2.99
N213-17	2 579.22	O_3w	3.32	0.27	29	2.83	0.49	18	—	3.36	3.31	3.13
N216-7	2 311.78	$S_{1l}^{I(1)}$	3.77	0.17	31	2.97	0.33	21	—	3.81	3.57	3.59
N216-10	2 320.68	$S_{1l}^{I(1)}$	3.80	0.13	24	2.65	0.43	11	4.97	3.84	3.56	3.60
W204H10-2-15	3 350.60	$S_{1l}^{I(1)}$	2.84	0.25	33	2.45	0.30	18	—	2.89	2.97	2.77
W204H10-2-23	3 355.30	$S_{1l}^{I(1)}$	2.86	0.15	30	2.53	0.29	31	—	2.91	2.84	2.78
H203-4	3 758.10	O_3w	3.17	0.22	9	—	—	—	—	3.22	3.21	3.02
W201-2	1 541.00	$S_{1l}^{I(1)}$	2.58	0.25	27	2.11	0.27	11	2.88	2.63	2.18	2.57
W201-3	1 548.80	O_3w	2.43	0.25	4	—	—	—	—	2.48	2.41	2.46
W202-1	2 561.50	$S_{1l}^{I(1)}$	3.18	0.22	35	2.40	0.35	11	—	3.23	3.15	3.03
W202-2	2 568.20	$S_{1l}^{I(1)}$	2.90	0.18	33	2.53	0.41	14	—	2.95	2.70	2.82
W213-1	3 745.34	$S_{1l}^{I(1)}$	3.02	0.22	35	2.32	0.44	26	—	3.07	2.86	2.90
W211-2	3 559.50	$S_{1l}^{I(1)}$	2.93	0.26	26	2.39	0.45	12	—	2.98	3.09	2.83
N222-1	4 301.60	$S_{1l}^{I(1)}$	4.65	0.59	24	3.56	0.49	8	—	4.69	3.88	3.91
N222-4	4 327.14	$S_{1l}^{I(1)}$	4.28	0.29	16	3.20	0.40	18	3.96	4.32	3.82	3.77
N215-1	2 502.95	$S_{1l}^{I(1)}$	3.27	0.36	31	2.75	0.36	19	—	3.32	3.38	3.09
R203-1	4 336.14	$S_{1l}^{I(1)}$	3.55	0.44	23	2.42	0.33	22	—	3.60	3.48	3.51

注: $EqR_o-1=0.99GR_{or}+0.08^{[28]}$; $RmcR_o=0.0537RBS-11.21(R_o\leq 3.5\%)$, $RmcR_o=1.1659I_D/I_G+2.7588(R_o>3.5\%)^{[32]}$, 通过 EqR_o-1 划分 R_o 范围; EqR_o 为本次研究评价结果。“—”为无数据。

围内,从形态上看,G峰比D峰更窄且更为尖锐。在热演化过程中,随着无定形碳的减少和石墨化程度的增加, $FWHM_D$ 从206.09 cm^{-1} 减小到100.83 cm^{-1} , $FWHM_G$ 从77.92 cm^{-1} 减少到56.76 cm^{-1} ,因此D峰和G峰的形状变得更窄、更尖。

为了建立笔石表皮体随机反射率与相同成熟度下干酪根拉曼光谱参数的关系,本文对比了前人发表的

不同类型有机质的随机反射率及对应的拉曼光谱参数^[29,32,34,39,48]。在热演化过程中,随着成熟度的增加,有机质的拉曼光谱参数呈现出规律性的变化(图7)。随着成熟度的增加,D峰位置呈现出向低波数移动的趋势,直到随机反射率达到3.5%左右时,这一变化规律开始发生倒转,D峰位置随成熟度增加向高波数移动(图7a)。而G峰位置仅在随机反射率低于2.5%左

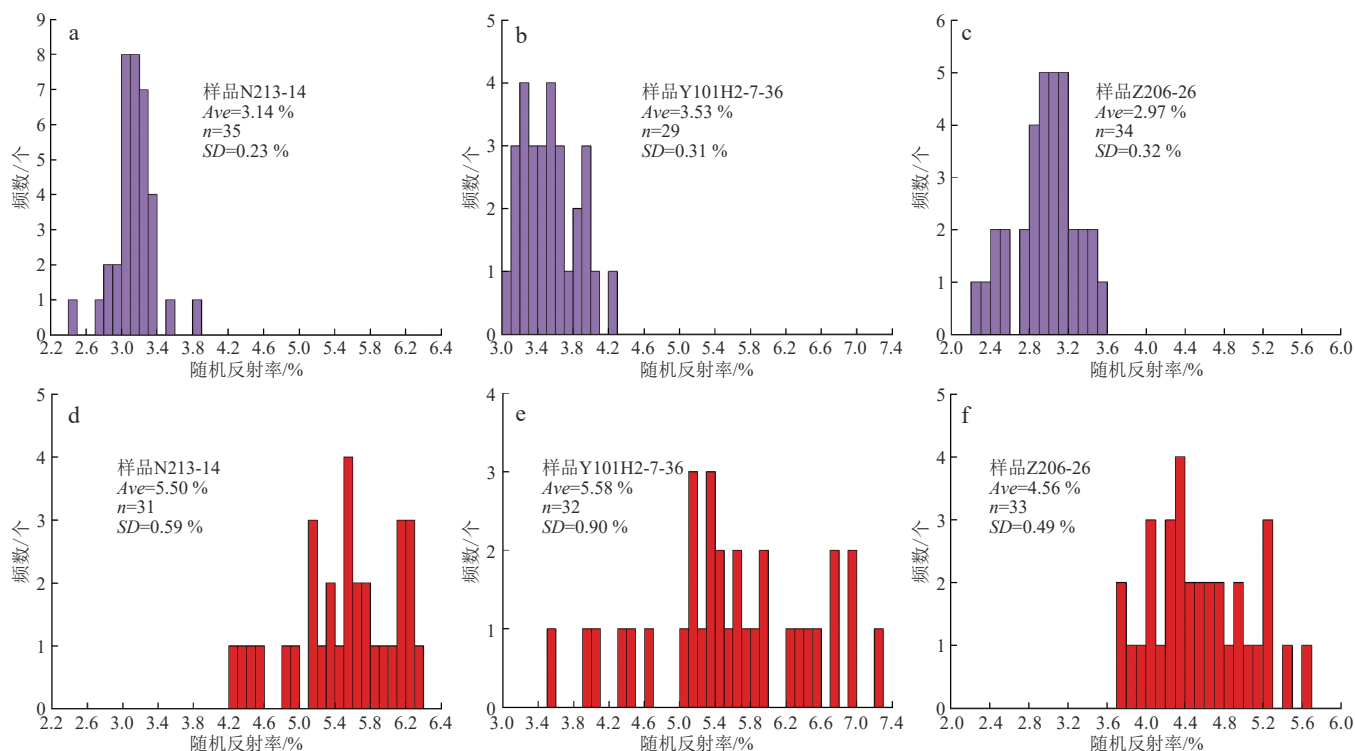


图4 川南五峰组-龙马溪组页岩笔石表皮体随机反射率在垂直层理(a-c)和平行层理(d-f)切面上的对比

Fig. 4 The comparison of the graptolite random reflectance on sections perpendicular to bedding (a, b and c) and sections parallel to bedding (d, e and f) from the Wufeng-Longmaxi Formations in southern Sichuan Basin (Ave. 随机反射率平均值; n. 测点数; SD. 标准偏差。)

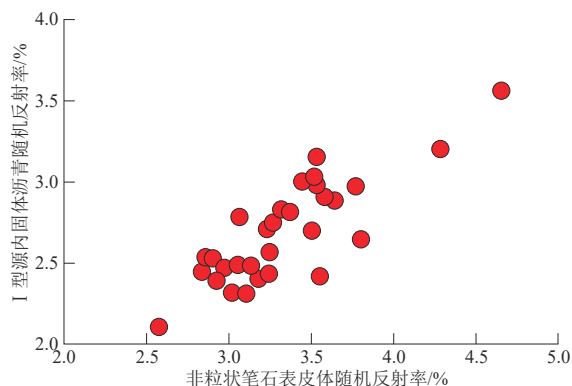


图5 川南五峰组-龙马溪组页岩笔石表皮体与I型源内固体沥青随机反射率的关系(垂直层理切面)

Fig. 5 Relationship between the random reflectance of graptolites and solid bitumen (Type I) in the Wufeng-Longmaxi Formations from southern Sichuan Basin (on sections perpendicular to bedding)

右的阶段呈现出向高波数位移的趋势,而后变化不明显(图7b)。受控于D峰和G峰的位置变化,峰间距(RBS)随成熟度的增加而增大,但随机反射率达到3.5%左右时开始减小,且数据点的离散程度明显增加(图7c)。随机反射率小于3.5%左右时,峰高比(I_D/I_C)随成熟度增加变化规律不明显,但当随机反射率达

到3.5%左右时, I_D/I_C 呈现明显增加的趋势(图7d)。由于拟合方法的不同,不同学者得到的 $FWHM_D$ 存在较大差异,随热演化程度的变化规律也不统一(图7e)。 $FWHM_C$ 随成熟度的增加而减小,但当随机反射率达到3.5%左右时, $FWHM_C$ 开始小幅度增加(图7f)。

3.3 笔石表皮体随机反射率和拉曼光谱综合评价海相页岩成熟度

前人建立了多种利用不同的热演化参数计算等效镜质体反射率的方法^[22,49-51],Luo等^[28]将低成熟度含笔石页岩与煤进行共置热压模拟实验,建立了非粒状笔石表皮体随机反射率与等效镜质体反射率的关系式:

$$EqR_o - 1 = 0.99GR_o + 0.08 \quad (1)$$

式中: EqR_o-1 为Luo等^[28]计算的等效镜质体反射率,%; GR_o 为非粒状笔石表皮体随机反射率,%。

刘德汉等^[32]使用532 nm激光波长,对不同热演化程度的标准煤样进行测试,建立了煤镜质组反射率与拉曼光谱参数(RBS和 I_D/I_C)的关系式:

$$RmcR_o = 0.0537RBS - 11.21 (R_o \leq 3.5\%) \quad (2)$$

$$RmcR_o = 1.1659(I_D/I_C) + 2.7588 (R_o > 3.5\%) \quad (3)$$

式中: $RmcR_o$ 为拉曼参数计算的反射率,%;RBS为D峰

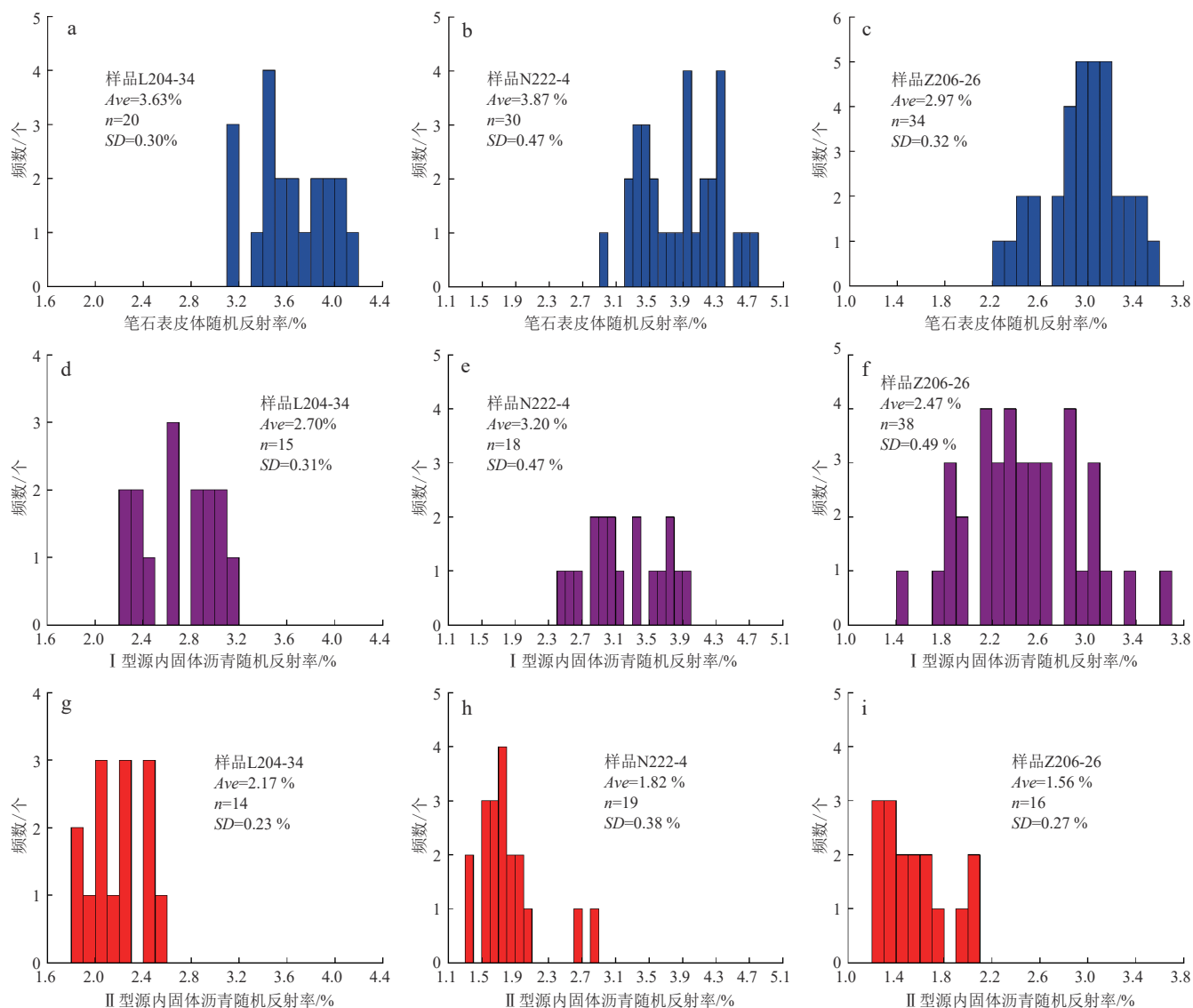


图6 川南五峰组-龙马溪组页岩笔石表皮体随机反射率(a—c)与源内固体沥青[I型(d—f), II型(g—i)]随机反射率对比
Fig. 6 The comparison of the random reflectance of graptolites (a—c) and solid bitumen [Type I(d—f), Type II(g—i)] in the Wufeng-Longmaxi Formations from southern Sichuan Basin
(Ave. 随机反射率平均值; n. 测点数; SD. 标准偏差。)

与G峰的峰间距, cm^{-1} ; I_D/I_G 为D峰与G峰的峰高比, 无量纲。

理论上, 由 GR_{or} 和拉曼光谱参数计算的等效镜质体反射率应该一致或近似。将本研究获得的 GR_{or} 代入公式(1)后得到一组等效镜质体反射率, 并对成熟度进行初步划分, 然后将对应的干酪根拉曼光谱参数代入公式(2)和公式(3), 得到第二组等效镜质体反射率。对比两组换算结果发现, 当 $GR_{or} \leq 3.5\%$ 时, 这两种方法得到的等效镜质体反射率相近, 相对误差几乎始终保持在10%以内, 说明在该成熟度阶段, 笔石表皮体与镜质组有相似的热演化轨迹; 但当 $GR_{or} > 3.5\%$ 时, 镜质组发生石墨化作用, 而笔石表皮体仍维持原来的热演

化趋势, 随着 GR_{or} 的继续增高, 这两种方法的换算结果差异显著增大(图8), 与前人研究结果一致^[29-31]。

因此, 在热演化过程中, GR_{or} 与 R_o 之间也不应该是单一的线性关系。结合郝婧玥等^[34]的研究数据, $GR_{or} \leq 3.5\%$ 时, RBS 与 GR_{or} 呈明显正相关 ($R^2 = 0.91$) (图7c), 将两组参数进行回归, 得到 RBS 与 GR_{or} 的换算公式:

$$RBS = 14.014GR_{or} + 220.62 \quad (4)$$

式中: RBS 为D峰与G峰的峰间距, cm^{-1} ; GR_{or} 为非粒状笔石表皮体随机反射率, %。

$GR_{or} > 3.5\%$ 时, RBS 发生倒转, 公式(4)在此阶段不再适用。而此时 I_D/I_G 随着 GR_{or} 的增加而增大

表2 川南五峰组-龙马溪组页岩干酪根拉曼光谱参数

Table 2 Raman spectroscopic parameters of kerogen in the Wufeng-Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

样品编号	$GR_{or}/\%$	W_G/cm^{-1}	W_D/cm^{-1}	RBS/cm^{-1}	I_D/I_G	$FWHM_D/\text{cm}^{-1}$	$FWHM_G/\text{cm}^{-1}$
Y101H4-4-30	3.52	1 599.54	1 328.13	271.41	0.66	147.70	51.55
Y101H4-4-44	3.58	1 598.57	1 328.13	270.44	0.68	156.71	58.05
Y101H4-4-52	3.64	1 599.21	1 328.13	271.08	0.66	147.39	50.57
Y101H4-4-68	3.53	1 599.54	1 328.47	271.07	0.66	149.05	51.55
Y101H2-7-29	3.45	1 599.21	1 330.15	269.06	0.68	150.35	53.50
Y101H2-7-36	3.53	1 600.19	1 330.49	269.70	0.66	149.77	50.90
Z206-7	3.24	1 598.24	1 333.18	265.06	0.64	185.68	58.70
Z206-26	2.97	1 599.21	1 330.82	268.39	0.63	167.60	53.18
Z206-38	—	1 601.48	1 332.84	268.64	0.62	155.81	49.59
L204-17	3.23	1 598.89	1 328.47	270.42	0.69	149.35	53.82
L204-34	3.50	1 599.54	1 330.15	269.39	0.67	148.37	52.53
L205-20	3.25	1 602.45	1 333.18	269.28	0.60	160.88	48.61
L205-26	3.37	1 597.92	1 329.14	268.78	0.65	170.95	55.13
L207-30	3.11	1 598.57	1 335.53	263.03	0.60	193.35	59.35
L207-32	3.05	1 597.59	1 334.19	263.41	0.61	197.42	59.04
L207-36	3.07	1 597.92	1 333.85	264.07	0.61	193.00	59.68
N213-14	3.14	1 599.86	1 330.49	269.38	0.65	141.31	49.27
N213-17	3.32	1 598.89	1 328.47	270.42	0.71	146.37	52.53
N216-7	3.77	1 599.54	1 327.46	272.08	0.70	139.27	51.55
N216-10	3.80	1 601.81	1 331.50	270.31	0.69	150.74	50.89
W204H10-2-15	2.84	1 597.92	1 333.85	264.07	0.62	199.43	60.98
W204H10-2-23	2.86	1 597.59	1 335.87	261.73	0.63	200.11	64.89
H203-4	3.17	1 597.92	1 329.48	268.44	0.64	176.66	57.41
W201-2	2.58	1 595.97	1 346.62	249.36	0.61	—	75.31
W201-3	2.43	1 596.30	1 342.59	253.71	0.61	—	70.74
W202-1	3.18	1 600.51	1 333.18	267.33	0.63	206.09	60.82
W202-2	2.90	1 598.89	1 339.90	258.99	0.59	203.46	62.93
W213-1	3.02	1 598.24	1 336.21	262.04	0.63	196.70	60.98
W211-2	2.93	1 599.86	1 333.52	266.35	0.60	184.37	55.45
N222-1	4.65	1 598.89	1 337.89	261.01	0.96	100.83	55.77
N222-4	4.28	1 598.57	1 335.87	262.70	0.91	114.98	57.08
N215-1	3.27	1 601.48	1 329.81	271.67	0.65	143.34	48.62
R203-1	3.55	1 601.81	1 331.16	270.65	0.62	159.81	50.57

注:“—”为无数据。

(图7d),结合郝婧玥等^[38]的研究数据,将 I_D/I_G 与 GR_{or} 进行回归,得到两者之间的换算公式($R^2=0.90$):

$$I_D/I_G = 0.308 2GR_{or} - 0.450 8 \quad (5)$$

式中: I_D/I_G 为D峰与G峰的峰高比,无量纲; GR_{or} 为非粒状笔石表皮体随机反射率,%。

参照公式(2)和公式(3),以 RBS 和 I_D/I_G 为中间变量,即可得到适用于下古生界海相页岩的 GR_{or} 与 EqR_o 的二阶段换算公式:

$$EqR_o = 0.75GR_{or} + 0.64(GR_{or} \leq 3.5\%) \quad (6)$$

$$EqR_o = 0.36GR_{or} + 2.23(GR_{or} > 3.5\%) \quad (7)$$

式中: EqR_o 为等效镜质体反射率,%; GR_{or} 为非粒状笔石

表皮体随机反射率,%。

该方法消除了单一指标在评价热成熟度时的不确定性,能够精确地应用于成熟-过成熟阶段下古生界海相含笔石页岩的热成熟度评价。尤其对于高-过成熟页岩,引入拉曼光谱参数作为中间变量建立二阶段换算公式,消除了笔石表皮体和镜质体在该阶段的热演化趋势差异导致的多解性,能够更精确地计算等效镜质体反射率。由于回归时使用的数据多集中于成熟-过成熟阶段,公式(6)在未成熟-低成熟阶段的精确性仍需要在今后的研究中进一步验证与提高。

利用公式(6)和公式(7)将被测试样品的 GR_{or} 换算

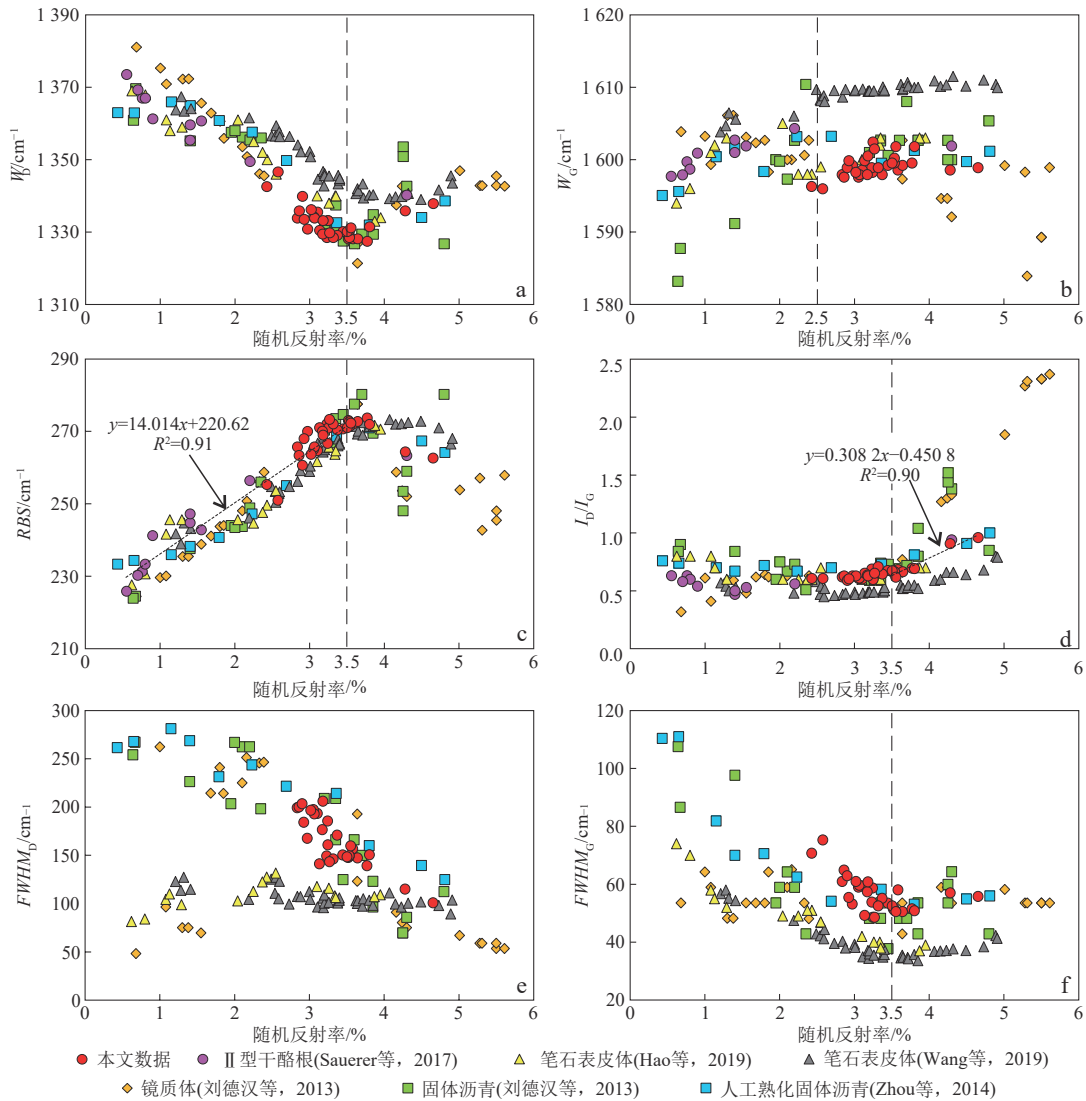


图7 不同类型有机质的随机反射率与拉曼光谱参数的关系

Fig. 7 Plots of random reflectance versus Raman spectroscopic parameters for different types of organic matter

a. W_D 与随机反射率的关系;b. W_C 与随机反射率的关系;c. RBS 与随机反射率的关系;d. I_D/I_G 与随机反射率的关系;e. $FWHM_D$ 与随机反射率的关系;f. $FWHM_G$ 与随机反射率的关系

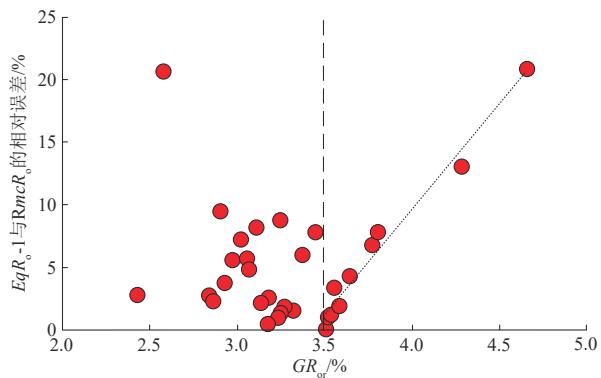


图8 川南五峰组-龙马溪组页岩 EqR_o-1 与 $RmcR_o$ 的相对误差和 GR_{or} 的关系

Fig. 8 The relationship between GR_{or} and relative error between the EqR_o-1 and $RmcR_o$ vs. GR_{or} of Wufeng-Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

成 EqR_o (表1),结果表明,川南地区五峰组-龙马溪组页岩普遍处于过成熟阶段(图9)。其中,长宁地区成熟度最高, EqR_o 介于2.99%~3.91%,平均值为3.44%;泸州和大足地区其次, EqR_o 介于2.87%~3.54%,平均值为3.22%;威远地区最低, EqR_o 介于2.46%~3.03%,平均值为2.77%。对于来自同一口井或相邻井的样品,该方法得到的 EqR_o 接近,且不同区域的 EqR_o 具有良好的区分度,能够为下古生界海相页岩气的勘探评价提供重要信息,也为埋藏史和热演化史的研究奠定了基础。

另外,长宁西部出现了过高成熟度区域,N222井龙马溪组两个样品的实测 GR_{or} 值高达4.28%和4.65%,对应的 EqR_o 分别为3.77%和3.91%。异常高的热成熟度说明中-晚二叠世发生在扬子板块西缘的

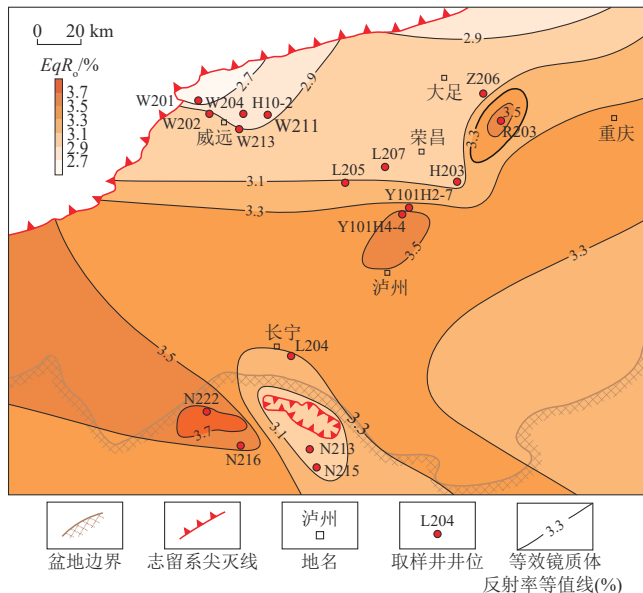


图9 川南五峰组-龙马溪组页岩等效镜质体反射率分布

Fig. 9 Contour map of equivalent vitrinite reflectance of the Wufeng-Longmaxi Formations, southern Sichuan Basin

峨眉山超级地幔柱活动对川南地区五峰组-龙马溪组页岩热演化起着重要的控制作用,需要进一步研究其对页岩气勘探的影响。

4 结论

1)川南五峰组-龙马溪组页岩中最主要的两类显微组分为笔石表皮体和源内固体沥青。相较于源内固体沥青,非粒状笔石表皮体来源单一,具有更大的颗粒和明显的特征,更容易识别和测量反射率,且垂直层理切面上非粒状笔石表皮体随机反射率更集中,更适合作为评价下古生界海相页岩热成熟度的参数。

2)干酪根的拉曼光谱参数与非粒状笔石表皮体随机反射率的相关性表明,热演化过程中 GR_{or} 与 VR_o 不是单一线性关系。以干酪根拉曼光谱参数为中间变量,建立了利用笔石表皮体随机反射率评价下古生界海相页岩热成熟度的方法,得到了 GR_{or} 与 EqR_o 的二阶段换算公式: $EqR_o=0.75GR_{or}+0.64$ ($GR_{or}\leq 3.5\%$)和 $EqR_o=0.36GR_{or}+2.23$ ($GR_{or}>3.5\%$)。这组公式能够精确地评价成熟-过成熟阶段下古生界海相含笔石页岩的热成熟度,尤其是提高了高-过成熟阶段页岩成熟度评价的有效性。

3)利用新的公式对川南地区五峰组-龙马溪组页岩进行了更为客观精确的热成熟度标定,长宁地区成熟度最高, EqR_o 介于2.99%~3.91%,平均3.44%;泸州和大足地区次之, EqR_o 介于2.87%~3.54%,平均

3.22%;威远地区最低, EqR_o 介于2.46%~3.03%,平均2.77%。受到峨眉山超级地幔柱的影响,长宁西部存在异常高成熟度区域,需要进一步评价其对页岩气勘探的影响。

参考文献

- [1] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一):南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 1-16.
Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 1): Distribution of four suits of regional marine source rocks [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2008, 13(2): 1-16.
- [2] 钟宁宁,赵喆,李艳霞,等. 论南方海相层系有效供烃能力的主要控制因素[J]. 地质学报, 2010, 84(2): 149-158.
Zhong Ningning, Zhao Zhe, Li Yanxia, et al. An approach to the main controls on the potential of efficient hydrocarbon supply of marine sequences in South China [J]. Acta Geological Sinica, 2010, 84(2): 149-158.
- [3] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-653.
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653.
- [4] 董大忠,程克明,王玉满,等. 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, 2010, 31(3): 288-299.
Dong Dazhong, Cheng Keming, Wang Yuman, et al. Forming conditions and characteristics of shale gas in the Lower Paleozoic of the Upper Yangtze region, China [J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31(3): 288-299.
- [5] 金之钧,胡宗全,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 Zhijun, Hu Zongquan, Gao Bo, et al. Controlling factors on the enrichment and high productivity of shale gas in the Wufeng-Longmaxi Formations, southeastern Sichuan Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(1): 1-10.
- [6] Chen X, Rong J, Mitchell C E, et al. Late Ordovician to earliest Silurian graptolite and brachiopod biozonation from the Yangtze region, South China, with a global correlation [J]. Geological Magazine, 2000, 137(6): 623-650.
- [7] Lüning S, Craig J, Loydell D K, et al. Lower Silurian 'hot shales' in North Africa and Arabia: regional distribution and depositional model [J]. Earth-Science Reviews, 2000, 49(1): 121-200.
- [8] Hao F, Zou H, Lu Y. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China [J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [9] 徐妹慧,何生,朱钢添,等. 鄂西渝东下古生界海相页岩饱和烃组成特征及其指示意义[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(2):

- 217–228.
- Xu Shuhui, He Sheng, Zhu Gangtian, et al. Characteristics of saturated hydrocarbons from Lower Paleozoic marine shales in western Hubei-eastern Chongqing area and their indications [J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(2): 217–228.
- [10] 杨熙雅,刘成林,刘文平,等. 四川盆地富顺-永川地区龙马溪组页岩有机孔特征及其影响因素[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(6): 1321–1333.
- Yang Xiya, Liu Chenglin, Liu Wenpin, et al. Characteristics of and factors influencing organic pores in the Lower Silurian Longmaxi Formation, Fushun-Yongchuan area, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(6): 1321–1333.
- [11] 徐亮,杨威,姜振学,等. 四川盆地川西坳陷三叠系须家河组页岩有机孔演化及成因[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(2): 325–340.
- Xu Liang, Yang Wei, Jiang Zhenxue, et al. Evolution and genesis of organic pores in Triassic Xujiahe Formation shale, Western Sichuan Depression, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(2): 325–340.
- [12] 陈康,张金川,唐玄,等. 湘鄂西地区下志留统龙马溪组页岩吸附能力主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(1): 23–29.
- Chen Kang, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, et al. Main controlling factors on shale adsorption capacity of the Lower Silurian Longmaxi Formation in western Hunan-Hubei area[J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(1): 23–29.
- [13] Hackley P C, Araujo C V, Borrego A G, et al. Standardization of reflectance measurements in dispersed organic matter: Results of an exercise to improve interlaboratory agreement[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59: 22–34.
- [14] 王晔,邱楠生,马中良,等. 固体沥青反射率与镜质体反射率的等效关系评价[J]. *中国矿业大学学报*, 2020, 49(3): 563–575.
- Wang Ye, Qiu Nansheng, Ma Zhongliang, et al. Evaluation of equivalent relationship between vitrinite reflectance and solid bitumen reflectance[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2020, 49(3): 563–575.
- [15] Mastalerz M, Drobnik A, Stankiewicz A B. Origin, properties, and implications of solid bitumen in source-rock reservoirs: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 14–36.
- [16] Carvajal-Ortiz H, Gentzis T. Critical considerations when assessing hydrocarbon plays using Rock-Eval pyrolysis and organic petrology data: Data quality revisited[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 152: 113–122.
- [17] Wilkins R W T, Wilmshurst J R, Hladky G, et al. Should fluorescence alteration replace vitrinite reflectance as a major tool for thermal maturity determination in oil exploration?[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 22(1): 191–209.
- [18] 卢双舫,张敏. 油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008: 171–191.
- Lu Shuangfang, Zhang Min. *Petroleum geochemistry*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008: 171–191.
- [19] 陈旭,樊隽轩,张元动,等. 五峰组及龙马溪组黑色页岩在扬子覆盖区内的划分与圈定[J]. *地层学杂志*, 2015, 39(4): 351–358.
- Chen Xu, Fan Junxuan, Zhang Yuandong, et al. Subdivision and delineation of the Wufeng and Lungmachi black shales in the subsurface areas of the Yangtze Platform[J]. *Journal of Stratigraphy*, 2015, 39(4): 351–358.
- [20] 陈旭,樊隽轩,王文卉,等. 黔渝地区志留系龙马溪组黑色笔石页岩的阶段渐进展布模式[J]. *中国科学:地球科学*, 2017, 47(6): 720–732.
- Chen Xu, Fan Junxuan, Wang Wenhui, et al. Stage-progressive distribution pattern of the Lungmachi black graptolitic shales from Guizhou to Chongqing, central China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2017, 60(6): 720–732.
- [21] 孙莎莎,芮昀,董大忠,等. 中、上扬子地区晚奥陶世—早志留世古地理演化及页岩沉积模式[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(6): 1087–1106.
- Sun Shasha, Rui Yun, Dong Dazhong, et al. Paleogeographic evolution of the Late Ordovician-Early Silurian in Upper and Middle Yangtze regions and depositional model of shale[J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(6): 1087–1106.
- [22] Petersen H I, Schovsbo N H, Nielsen A T. Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia: Correlation to vitrinite reflectance[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 114: 1–18.
- [23] 仰云峰. 川东南志留系龙马溪组页岩沥青反射率和笔石反射率的应用[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(4): 466–472.
- Yang Yunfeng. Application of bitumen and graptolite reflectance in the Silurian Longmaxi shale, southeastern Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(4): 466–472.
- [24] Luo Q, Hao J, Skovsted C B, et al. Optical characteristics of graptolite-bearing sediments and its implication for thermal maturity assessment [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 386–401.
- [25] Goodarzi F. Dispersion of optical properties of graptolite epiderms with increased maturity in early Paleozoic organic sediments [J]. *Fuel*, 1985, 64(12): 1735–1740.
- [26] Goodarzi F, Gentzis T, Harrison C, et al. The significance of graptolite reflectance in regional thermal maturity studies, Queen Elizabeth Islands, Arctic Canada [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(3): 347–357.
- [27] Luo Q, Zhong N, Dai N, et al. Graptolite-derived organic matter in the Wufeng-Longmaxi Formations (Upper Ordovician-Lower Silurian) of southeastern Chongqing, China: Implications for gas shale evaluation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 153: 87–98.
- [28] Luo Q, Goodarzi F, Zhong N, et al. Graptolites as fossil geothermometers and source material of hydrocarbons: An overview of four decades of progress[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 200: 103000.
- [29] Wang Y, Qiu N, Borjigin T, et al. Integrated assessment of thermal maturity of the Upper Ordovician-Lower Silurian Wufeng-Longmaxi shale in Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 100: 447–465.
- [30] Malinconico M A L. Reflectance cross-plot analysis of graptolites

- from the anchi-metamorphic region of northern Maine, U. S. A. [J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(2): 197–207.
- [31] Goodarzi F, Norford B S. Optical properties of graptolite epiderm A review [J]. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 1987, 35: 141–147.
- [32] 刘德汉,肖贤明,田辉,等. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用[J]. *科学通报*, 2013, 58(13): 1228–1241.
- Liu Dehan, Xiao Xianming, Tian Hui, et al. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(13): 1228–1241.
- [33] 王民, Li Zhongsheng. 激光拉曼技术评价沉积有机质热成熟度[J]. *石油学报*, 2016, 37(9): 1129–1136.
- Wang Min, Li Zhongsheng. Thermal maturity evaluation of sedimentary organic matter using laser Raman spectroscopy [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(9): 1129–1136.
- [34] Hao J, Zhong N, Luo Q, et al. Raman spectroscopy of graptolite periderm and its potential as an organic maturity indicator for the Lower Paleozoic in southwestern China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 213: 103278.
- [35] Schmidt Mumm A, İnan S. Microscale organic maturity determination of graptolites using Raman spectroscopy [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 162: 96–107.
- [36] 李纯泉,陈红汉,肖雪薇,等. 四川盆地中部高石梯-磨溪地区震旦系灯影组储层沥青拉曼光谱分析[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(2): 456–466.
- Li Chunquan, Chen Honghan, Xiao Xuewei, et al. Raman spectroscopy of bitumen from the Sinian Dengying Formation reservoirs, Gaoshiti-Moxi area, central Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(2): 456–466.
- [37] Quirico E, Rouzaud J, Bonal L, et al. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(10): 2368–2377.
- [38] Henry D G, Jarvis I, Gillmore G, et al. Assessing low-maturity organic matter in shales using Raman spectroscopy: Effects of sample preparation and operating procedure [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 191: 135–151.
- [39] Zhou Q, Xiao X, Pan L, et al. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121: 19–25.
- [40] Wilkins R W T, Wang M, Gan H, et al. A RaMM study of thermal maturity of dispersed organic matter in marine source rocks [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 150–151: 252–264.
- [41] Wang Y, Qiu N, Xie X, et al. Maturity and thermal evolution differences between two sets of Lower Palaeozoic shales and its significance for shale gas formation in south-western Sichuan Basin, China [J]. *Geological Journal*, 2021, 56(7): 3698–3791.
- [42] 马新华,谢军,雍锐,等. 四川盆地南部龙马溪组页岩气储集层地质特征及高产控制因素[J]. *石油勘探与开发*, 2020, 47(5): 841–855.
- Ma Xinhua, Xie Jun, Yong Rui, et al. Geological characteristics and high production control factors of shale gas reservoirs in Silurian Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin, SW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(5): 841–855.
- [43] 刘树根,邓宾,钟勇,等. 四川盆地及周缘下古生界页岩气深埋藏—强改造独特地质作用[J]. *地质前缘*, 2016, 23(1): 11–28.
- Liu Shugen, Deng Bin, Zhong Yong, et al. Unique geological features of burial and superimposition of the Lower Paleozoic shale gas across the Sichuan Basin and its periphery [J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1): 11–28.
- [44] Goodarzi F, Norford B S. Graptolites as indicators of the temperature histories of rocks [J]. *Journal of the Geological Society*, 1985, 142(6): 1089–1099.
- [45] Luo Q, Zhang L, Zhong N, et al. Thermal evolution behavior of the organic matter and a ray of light on the origin of vitrinite-like maceral in the Mesoproterozoic and Lower Cambrian black shales: Insights from artificial maturation [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 244: 103813.
- [46] Sanei H, Haeri-Ardakani O, Wood J M, et al. Effects of nanoporosity and surface imperfections on solid bitumen reflectance (BR_o) measurements in unconventional reservoirs [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 138: 95–102.
- [47] 罗情勇,郝婧玥,李可文,等. 下古生界有机质成熟度评价新参数: 笔石表皮体光学特征再研究[J]. *地质学报*, 2019, 93(9): 2362–2371.
- Luo Qingyong, Hao Jingyue, Li Kewen, et al. A new parameter for the thermal maturity assessment of organic matter from the Lower Palaeozoic sediments: A re-study on the optical characteristics of graptolite periderms [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(9): 2362–2371.
- [48] Sauerer B, Craddock P R, Aljohani M D, et al. Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 173: 150–157.
- [49] Hartkopf-Fröder C, Königshof P, Littke R, et al. Optical thermal maturity parameters and organic geochemical alteration at low grade diagenesis to anchimetamorphism: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 150–151: 74–119.
- [50] 王保忠,王传尚,汪啸风,等. 海相高过成熟页岩芳烃特征及页岩气意义[J]. *地球科学*, 2019, 44(11): 3705–3716.
- Wang Baozhong, Wang Chuanshang, Wang Xiaofeng, et al. Characteristics of aromatic compounds in high-over matured marine shale and its significance to shale gas [J]. *Earth Science*, 2019, 44(11): 3705–3716.
- [51] Haeri-Ardakani O, Sanei H. Dolomite fluorescence Red/Green quotient: A potential new thermal maturity indicator [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 137: 165–171.

(编辑 张亚雄)