

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

徐姝慧¹, 何生¹, 朱钢添¹, 刘若冰², 陆亚秋³, 魏思乐¹

[1. 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074; 2. 中国石化勘探分公司勘探研究院, 四川成都 610041; 3. 中国石化江汉油田分公司勘探开发研究院, 湖北潜江 433124]

摘要:鄂西渝东区下寒武统水井沱组(牛蹄塘组)、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组海相富有机质页岩是我国南方页岩气勘探的重要层位。研究表明,研究区水井沱组经历的最高古地温介于280~300℃,现今 R_o 为3.90%~4.50%;五峰组和龙马溪组最高古地温介于200~220℃,现今 R_o 为2.45%~3.00%,有机质处于高演化过成熟阶段。然而,页岩样品氯仿抽提物饱和烃组成仍较为完整,存在碳数分布多具双峰型的正构烷烃、部分类异戊二烯烷烃和甾萜类化合物。该现象说明在地层条件下页岩中较严格受限的液态烃向气态烃的热力转化即环化缩聚和加氢裂解受到限制,从而造成常见饱和烃生物标志化合物的基本碳骨架在地温为200~300℃和热力作用时间为50~180 Ma的条件下仍然可以保存。研究表明,过成熟页岩中的饱和烃生物标志化合物没有完全失去其指示成熟度和生源的意义。根据页岩样品中的正构烷烃碳数和双峰型分布特征以及 C_{23} 三环萜烷/ C_{30} 藿烷指标判断,水井沱组页岩有机质成熟度更高,有机质来源中以原核生物的母质贡献占优,而五峰组和龙马溪组页岩有机母质来源中主要为细菌和藻类。

关键词:有机质;过成熟;饱和烃;页岩;下古生界;鄂西渝东

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Characteristics of saturated hydrocarbons from Lower Paleozoic marine shales in western Hubei-eastern Chongqing area and their indications

Xu Shuhui¹, He Sheng¹, Zhu Gangtian¹, Liu Ruobing², Lu Yaqiu³, Wei Sile¹

(1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Key Laboratory of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Research Institute of Exploration Company, SINOPEC, Chengdu, Sichuan 610041, China; 3. Research Institute of Exploration and Development of Jiangnan Oilfield Company, SINOPEC, Qianjiang, Hubei 433124, China)

Abstract: Organic-rich marine shales in the Lower Cambrian Shuijingtuo (Niutitang) Formation, the Upper Ordovician Wufeng Formation and the Lower Silurian Longmaxi Formation of western Hubei-eastern Chongqing area are very attractive targets for shale gas exploration in southern China. This research shows that the maximum paleogeotemperature experienced by the Shuijingtuo Formation ranges from 280 °C to 300 °C, while the maximum paleogeotemperature of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation ranges from 200 °C to 220 °C. The organic matter of the three formations is over-mature, with the vitrinite reflectance (R_o) for the Shuijingtuo Formation varying from 3.90% to 4.50%, while that for the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation from 2.45% to 3.00%. However, nearly a complete series of n-alkanes mostly with bimodal distributions, isoprenoid alkenes, steranes, and terpanes have been observed in saturated hydrocarbons from the sampled shales' chloroform extract. This demonstrates that the conversion from liquid hydrocarbons to gaseous hydrocarbons (i. e. cyclo-polycondensation and hydrocracking) has been restricted within the shale strata, and thus the carbon skeleton of typical saturated hydrocarbon biomarkers could preserve at 200 °C to 300 °C for 50 to 180 Ma. What is also shown by the research is that some saturated hydrocarbon biomarkers in over-mature shales have not lost their ability to indicate maturity and biogenesis completely. Judging from the carbon number range and bimodal distributions

收稿日期:2017-06-21;修订日期:2018-01-02。

第一作者简介:徐姝慧(1993—),女,硕士研究生,油气地球化学。E-mail:shuhui_cug@qq.com。

通讯作者简介:何生(1956—),男,教授、博士生导师,油气地质。E-mail:shenghe@cug.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41672139);国家“十三五”油气重大专项(2016ZX05034002-003,2017ZX05005001-008);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CUGQYX1707);高等学校学科创新引智计划资助项目(B14031)。

of n-alkanes, and C_{23} tricyclic terpane/ C_{30} hopane ratios in the sampled shales, the shales in the Shuijingtuo Formation have a higher level of organic maturity and the prokaryote is a major source of their organic matter, while the organic parent substance for Wufeng shales and Longmaxi shales are mainly derived from bacteria and alga.

Key words: organic matter, over-maturity, saturated hydrocarbon, shale, Lower Paleozoic, western Hubei-eastern Chongqing area

我国南方下寒武统水井沱组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组海相富含有机质页岩是具有页岩气勘探潜力的重要页岩层系,国内在南方页岩气勘探开发和地质研究方面已开展了大量的工作^[1-6]。虽然下古生界海相页岩有机质处于高演化过成熟阶段,页岩抽提物含量很少,但是随着页岩气勘探开发和研究的不断深入,仍然有学者关注南方海相页岩抽提物可溶有机化合物的研究^[7-12]。目前已见报道的相关页岩研究区有黔西地区^[8]、黔北地区^[9-10]、四川盆地中部^[11]和四川盆地东南缘^[12]等,这些研究涉及高热演化页岩抽提物中烃类化合物的分布特征、指示意义及成因等方面。本次研究针对中扬子西部咸丰地区水井沱组页岩和焦石坝地区五峰组、龙马溪组页岩样品地化特征和页岩抽提物饱和烃化合物开展了多种相关测试分析,并进一步探讨了鄂西渝东区下古生界高演化过成熟海相页岩可溶抽提物中饱和烃的热稳定性及有机质来源等问题,以期正确认识高热演化海相页岩饱和烃的特征及指示意义,为页岩气地质评价提供依据。

1 区域地质背景

鄂西渝东区位于川东前陆褶皱带,西起万县-丰

都附近,东至恩施-咸丰一带。受多期构造运动叠加改造作用^[13-14],该区复背斜和复向斜相间发育,构造方向为 NE-SW 向(图 1)。本区在晋宁运动形成结晶基底后开始接受沉积,震旦纪—中三叠世为海相地层沉积时期,晚三叠世—新生代为海陆过渡相至陆相地层沉积时期。

受早寒武世扬子海侵扩大与奥陶纪末—志留纪初期发生的两次全球范围海侵的影响,研究区处于大范围低能缺氧的还原环境中,沉积了水井沱组、五峰组和龙马溪组 3 套区域性稳定分布的黑色岩系。其中,水井沱组以深灰色—灰黑色泥页岩为主,五峰组和龙马溪组以黑色碳质泥岩、灰黑色和深灰色泥页岩为主。

2 样品与实验方法

本文所选用的黑色页岩样品采自鄂西渝东区的 EY-A 井与 JY-A 井的下古生界水井沱组、五峰组和龙马溪组页岩岩心,共 18 块样品。对样品进行了 TOC (有机碳含量)测试、激光拉曼有机质成熟度估算和热演化史模拟、氯仿抽提、可溶烃分离、气-质谱(GC-MS)和全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)等测试分析。

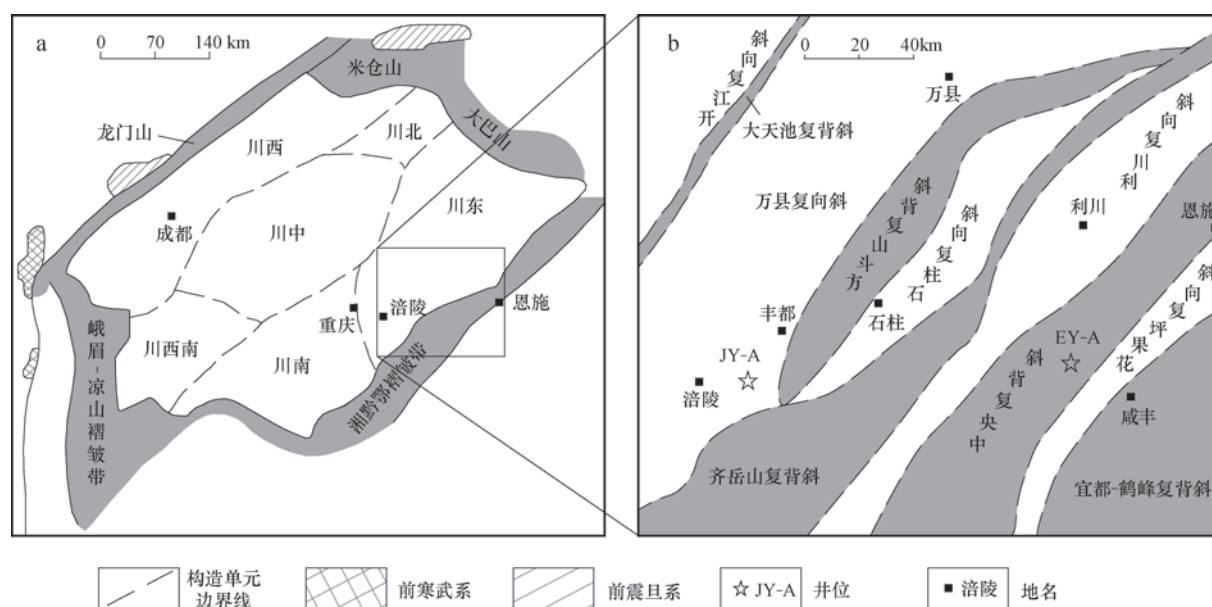


图 1 鄂西渝东区构造位置(a)及页岩样品取样井位(b)

Fig. 1 Tectonic location of western Hubei-eastern Chongqing area (a) and the well position map of shale samples (b)

由于下古生界海相页岩有机质缺乏镜质组,成熟度分析采用页岩有机质激光拉曼光谱测试(在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室完成)分析,并选用刘德汉等^[15]建立的拉曼参数法计算等效镜质体反射率($R_{\text{mc}}R_o$),详细计算公式及参数见表1。为确定热成熟史,利用 BasinMod 软件模拟有机质热演化史。模拟过程中,压实模型选取指数模型;地层抬升剥蚀时间、剥蚀厚度、古热流及现今热流参考前人研究成果^[16-20];有机质热成熟史选取 Sweeney 和 Burnham^[21]提出的 EASY% R_o 模型;有机质类型设置为 I 型,并利用实测地层温度和拉曼参数计算的等效镜质体反射率($R_{\text{mc}}R_o$)对模拟结果进行约束。

对选取的页岩样品(150~200 g)置于 40℃ 下烘干 4 h 并粉碎至粒径小于 0.075 mm(200 目),以三氯甲烷为溶剂,用 YS 全自动多功能抽提仪连续快速淋滤抽提 24 h,浓缩抽提液至 3~5 mL,自然挥干得氯仿沥青“A”。氯仿沥青“A”中可溶有机物分离实验参考

表1 鄂西渝东区 JY-A 井和 EY-A 井页岩样品信息及样品测试结果

Table 1 Details of shale samples from Well EY-A and JY-A in western Hubei-eastern Chongqing area and experimental measurement results

样品编号	深度/m	层位	TOC/%	氯仿沥青“A”含量/%	$R_{\text{mc}}R_o$ /%
JY-A01	2 330.70	S ₁ l	1.07	0.002	3.00
JY-A02	2 346.50	S ₁ l	2.47	0.004	2.74
JY-A03	2 359.50	S ₁ l	1.68	0.004	—
JY-A04	2 374.90	S ₁ l	1.58	0.003	2.83
JY-A05	2 380.50	S ₁ l	2.98	0.013	—
JY-A06	2 391.80	S ₁ l	3.48	0.008	—
JY-A07	2 399.60	S ₁ l	4.19	0.008	—
JY-A08	2 401.76	S ₁ l	4.43	0.012	2.45
JY-A09	2 404.80	S ₁ l	4.42	0.005	—
JY-A10	2 412.80	O ₃ w	4.05	0.024	2.81
JY-A11	2 414.20	O ₃ w	4.46	0.010	2.99
JY-A12	2 414.80	O ₃ w	4.47	0.023	2.86
EY-A01	3 807.10	Є ₁ sh	5.67	0.004	4.03
EY-A02	3 823.90	Є ₁ sh	6.70	0.003	3.94
EY-A03	3 879.65	Є ₁ sh	5.71	0.004	4.08
EY-A04	3 899.65	Є ₁ sh	5.97	0.001	4.02
EY-A05	3 911.35	Є ₁ sh	9.42	0.002	4.13
EY-A06	3 913.60	Є ₁ sh	7.21	0.008	4.04

注:Є₁sh. 下寒武统水井沱组;O₃w. 上奥陶统五峰组;S₁l. 下志留统龙马溪组; $R_{\text{mc}}R_o$. 拉曼参数计算的等效镜质体反射率, %。水井沱组选用拉曼峰高比参数计算等效镜质体反射率 $[R_{\text{mc}}R_o = 1.1659h(Dh/Gh) + 2.7588]$,五峰组和龙马溪组选用拉曼位移的峰间距参数计算等效镜质体反射率 $[R_{\text{mc}}R_o = 0.0537d(G-D) - 11.21]$ 。公式中, Dh 为D峰高, cm^{-1} ; Gh 为G峰高, cm^{-1} ; $h(Dh/Gh)$ 为峰高比; $d(G-D)$ 为拉曼位移的峰间距, cm^{-1} 。

石油天然气行业标准 SY/T 5119—2008。对分离所得饱和烃组分进行气-质谱(GC-MS)、全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)定性分析,分析采用的仪器分别为 Agilent 7890A/5975C 色质联用仪、Leco Pegasus IV GC×GC-TOFMS 联用仪。气-质谱(GC-MS)升温程序设定为初温 50℃(保留 1 min),以 20℃/min 升高到 100℃(保留 0 min),以 3℃/min 升高到 315℃(保留 20 min)。全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)一维色谱柱非极性为 HP-5MS,二维色谱柱中等极性为 DB-17HT;一维初温 50℃(保留 1 min),以 10℃/min 升高到 100℃(保留 0 min),以 2℃/min 升高到 300℃(保留 30 min);二维初温 60℃(保留 1 min),以 10℃/min 升高到 110℃(保留 0 min),以 2℃/min 升高到 310℃(保留 30 min);调制周期 6 s,1.5 s 冷喷,1.5 s 热喷。

3 实验结果

3.1 有机质丰度、类型和成熟度

鄂西渝东区水井沱组、五峰组和龙马溪组页岩为富含有机质的黑色页岩,从表1可知,水井沱组页岩样品残余有机碳含量分布在 5.67%~9.42%,平均为 6.78%;五峰组页岩样品分布在 4.05%~4.47%,平均为 4.33%;龙马溪组页岩样品分布在 1.07%~4.43%,平均为 2.92%。由于页岩热成熟度过高,各页岩层位样品氯仿沥青“A”含量很少,介于 0.001%~0.024%,水井沱组页岩样品氯仿沥青“A”含量介于 0.001%~0.008%,平均为 0.004%;五峰组和龙马溪组页岩样品氯仿沥青“A”含量介于 0.002%~0.024%,平均为 0.010%。

水井沱组、五峰组和龙马溪组 3 套页岩均为下古生界海相页岩,其原始有机质类型普遍被认为属 I 型干酪根^[22-23]。由于页岩的热演化程度过高,反映有机质类型的有机地化参数多已失效,根据本次研究中饱和烃生标化合物残留的有机质来源信息推断,3 套海相页岩的有机母质来源主要为低等水生生物,相关内容将在下文给出进一步讨论。

根据利用页岩有机质激光拉曼参数法估算的有机质成熟度($R_{\text{mc}}R_o$)结果(表1),水井沱组 $R_{\text{mc}}R_o$ 值介于 3.94%~4.13%,平均为 4.04%;五峰组 $R_{\text{mc}}R_o$ 值介于 2.81%~2.99%,平均为 2.89%;龙马溪组 $R_{\text{mc}}R_o$ 值介于 2.45%~3.00%,平均为 2.75%。3 套页岩层有机质均处于高演化过成熟阶段,其中水井沱组地质时代更老,成熟度更高,氯仿抽提物含量也更少。

根据已有相关研究选取参数,开展了 EY-A 井和 JY-A 井埋藏史和热成熟史模拟,模拟结果(图2)表明,水井沱组最高古地温介于 280~300 °C,在二叠纪至白垩纪中期的埋藏过程中,水井沱组地层温度均在 200 °C 以上,持续时间为 180 Ma 左右,现今 R_o 值为 4.30%~4.50%;五峰组和龙马溪组最高古地温介于 200~220 °C,在晚侏罗世至白垩纪中期的埋藏过程中,五峰组和龙马溪组地层温度均在 200 °C 以上,持续时间为 50 Ma 左右,现今 R_o 值为 2.60%~2.80%。

3.2 饱和烃化合物组成特征

3.2.1 饱和烃化合物总体特征

图3为全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×

GC-TOFMS)平面点阵图,其二维图谱的结构化优点可清晰地展示3套页岩典型样品中常见饱和烃生物标志化合物的总体分布特征,主要包括正构烷烃系列,姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)等类异戊二烯烷烃,三环萜烷、四环萜烷和五环三萜烷等萜类化合物,甾甾烷、升甾甾烷、重排甾烷和规则甾烷等甾类化合物。

在这些化合物中,正构烷烃系列分布较为完整,有较高的相对丰度,是饱和烃最主要的组成部分;异构烷烃以 Pr 和 Ph 等类异戊二烯烷烃相对丰度较高;甾萜类化合物相对丰度较低,水井沱组页岩样品三环萜烷和五环三萜烷丰度相当,五峰组和龙马溪组页岩样品三环萜烷丰度高于五环三萜烷。

从化合物碳数分布范围来看,甾萜类化合物在3套页岩层中分布类似,正异构烷烃碳数分布存在较大

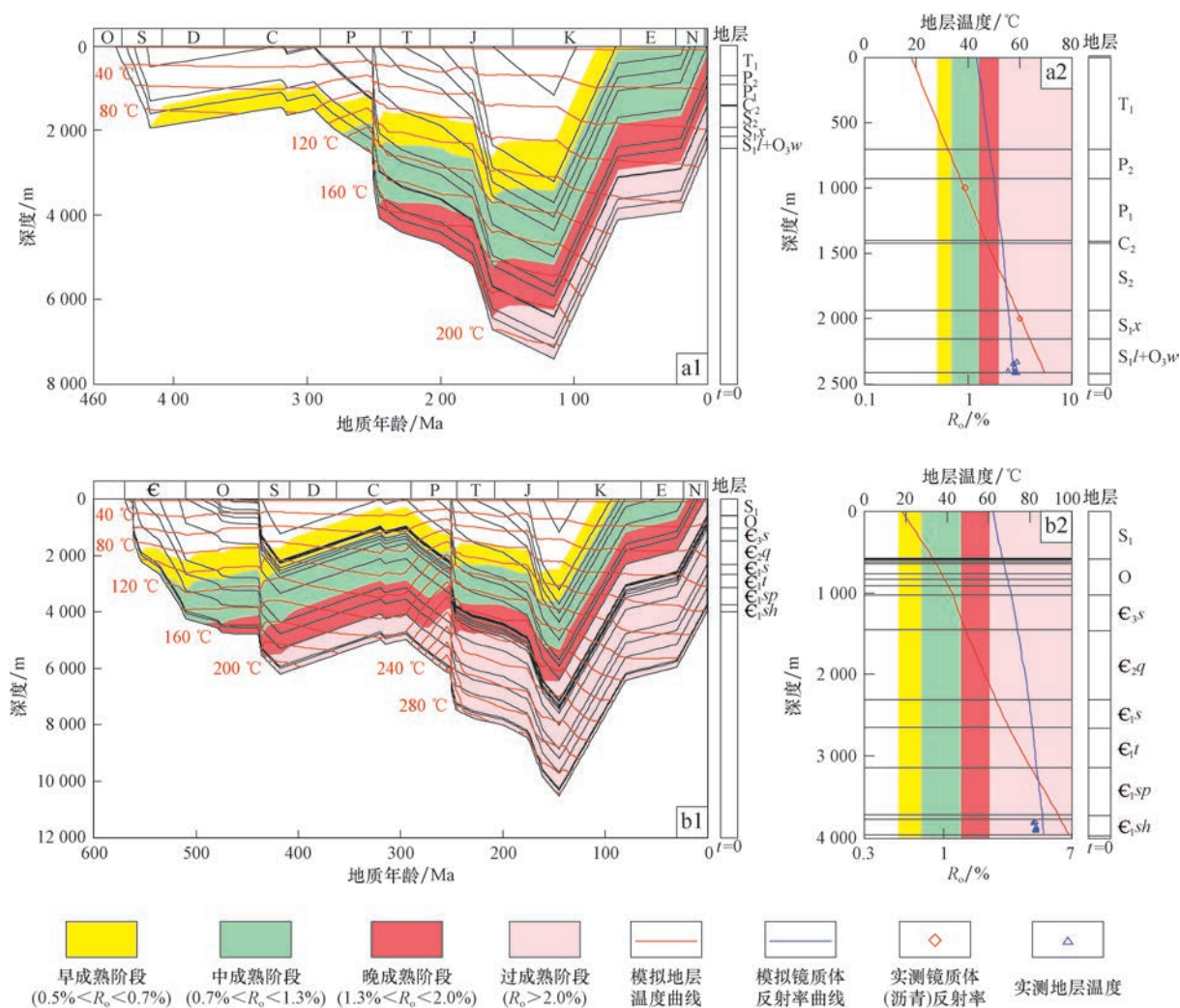


图2 鄂西渝东区 EY-A 井和 JY-A 井埋藏史和有机质成熟度模拟结果

Fig. 2 Simulation of burial history and organic matter maturity of Well EY-A and Well JY-A in western Hubei-eastern Chongqing area

a1. JY-A 井埋藏史; a2. JY-A 井有机质成熟度模拟结果; b1. EY-A 井埋藏史; b2. EY-A 井有机质成熟度模拟结果

€_{1sh}. 下寒武统水井沱组; €_{1sp}. 下寒武统石牌组; €_{1t}. 下寒武统天河板组; €_{1s}. 下寒武统石龙洞组; €_{2q}. 中寒武统覃家庙组;

€_{3s}. 上寒武统三游洞组; O_{3w}. 上奥陶统五峰组; S_{1l}. 下志留统龙马溪组; S_{1x}. 下志留统小河坝组

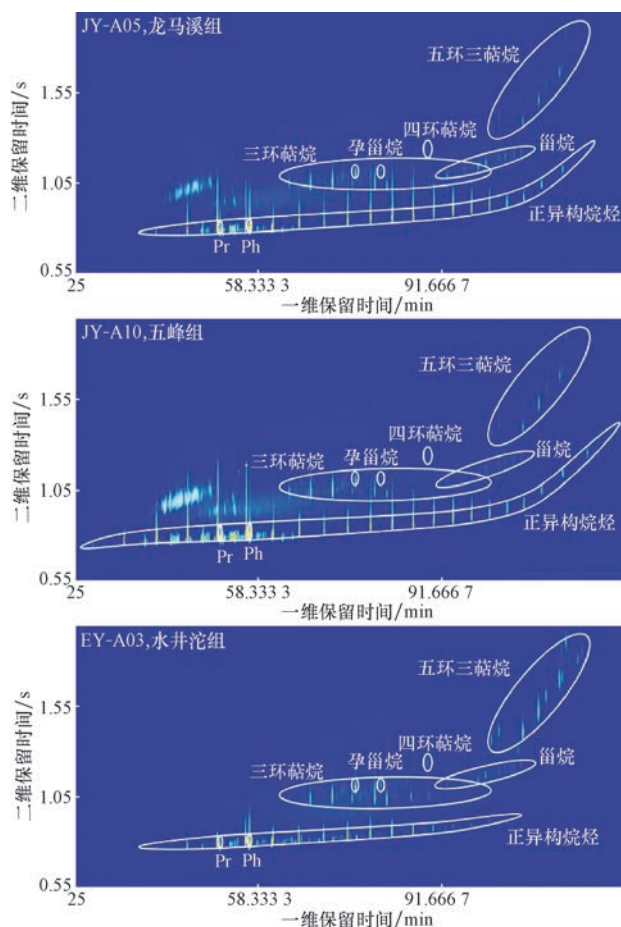


图3 鄂西渝东区典型页岩样品饱和烃组分 GC × GC - TOFMS 质量色谱 (m/z 85 + 191 + 217, EIC)

Fig. 3 GC × GC - TOFMS chromatograms of saturated hydrocarbons from typical shale samples in western Hubei-eastern Chongqing area (m/z 85 + 191 + 217, EIC) (样品编号信息见表1)

差异。从图3可知,水井沱组页岩碳数较高的正构烷烃系列分布较之五峰组和龙马溪组正构烷烃系列碳数分布范围窄;除Pr和Ph外,其它丰度较低的异构烷烃在水井沱组分布于 nC_{15} — nC_{30} ,在五峰组和龙马溪组主要分布在 nC_{15} — nC_{20} 。

3.2.2 正异构烷烃特征

3套页岩层的正构烷烃系列碳数分布介于 nC_{13} — nC_{35} ,不同层位有一定差异。其中,水井沱组正构烷烃碳数主要分布在 nC_{15} — nC_{30} ,五峰组正构烷烃碳数主要分布在 nC_{13} — nC_{35} ,龙马溪组正构烷烃碳数主要分布在 nC_{15} — nC_{34} 。从图3中可知,水井沱组页岩正构烷烃的较高碳数部分分布范围明显小于五峰组和龙马溪组页岩。此外,由表2可看出,水井沱组、五峰组和龙马溪组多数页岩样品的OEP(奇偶优势)值在0.9~1.1,无奇偶优势;但个别样品OEP值明显小于1或大于1。

在研究区页岩样品中,考虑到分析方法相同和低碳数正构烷烃的损失,3套页岩层的正构烷烃碳数分布以双峰形式为主但具有一些变化。从图4可知,水井沱组正构烷烃碳数分布形式较复杂,样品EY-A06碳数分布呈前峰型,主峰碳为 nC_{18} ;样品EY-A01, EY-A02, EY-A03, EY-A04和EY-A05的碳数分布呈不明显的双峰型或多峰型,主峰碳主要在 nC_{18} 和 nC_{23} 。五峰组正构烷烃碳数分布形式较一致,均呈前后均势的双峰型分布,其中前峰以 nC_{17} 或 nC_{18} 为主峰碳,主要分布在 nC_{14} — nC_{19} ;后峰以 nC_{25} 为主峰碳,主要分布在 nC_{21} — nC_{35} 。龙马溪组正构烷烃碳数分布具有单峰型和双峰型两种形式,其中样品JY-A02和JY-A08碳数分布呈单峰型,主峰碳为 nC_{17} ;样品JY-A01, JY-A04, JY-A05, JY-A09碳数分布呈前弱后强的双峰型,其中前峰以 nC_{17} 或 nC_{18} 为主峰碳,主要分布在 nC_{16} — nC_{19} ;后峰以 nC_{24} 或 nC_{25} 为主峰碳,主要分布在 nC_{21} — nC_{34} 。样品JY-A03, JY-A06, JY-A07碳数分布呈前后均势的双峰型,其中前峰以 nC_{18} 为主峰碳,主要分布在 nC_{16} — nC_{19} ;后峰以 nC_{23} , nC_{24} 或 nC_{25} 为主峰碳,主要分布在 nC_{21} — nC_{34} 。在研究区3套页岩层样品中,五峰组和龙马溪组页岩正构烷烃的碳数分布形式较为相似,均以前后两个峰的双峰型为主,但在龙马溪组呈双峰型分布的页岩样品中,前峰的碳数分布范围小于五峰组,而水井沱组页岩正构烷烃的碳数分布形式则与五峰组和龙马溪组页岩差异较大。

从图4可知,Pr和Ph等类异戊二烯烷烃在3套页岩层中相对丰度较高,且在各样品中均具有明显的植烷优势。计算各页岩层样品Pr/Ph值发现,水井沱组页岩Pr/Ph分布在0.1~0.25,五峰组页岩Pr/Ph分布在0.3~0.4,龙马溪组页岩Pr/Ph分布在0.2~0.3(表2)。除Pr和Ph外,其它异构烷烃丰度较低。在水井沱组,这些丰度较低的异构烷烃碳数分布范围较宽,在其正构烷烃系列碳数分布范围内均有分布;在五峰组和龙马溪组,这些丰度较低的异构烷烃主要分布在 nC_{15} — nC_{20} ,对于正构烷烃的碳数分布形式为双峰型的样品而言,丰度较低的异构烷烃主要分布在前峰碳数分布范围内。

3.2.3 甾萜类化合物特征

在研究区页岩样品中,可检测出一定含量的甾萜类化合物。其中甾类化合物主要包括孕甾烷、升孕甾烷、 C_{27} 重排甾烷、 C_{27} — C_{29} 规则甾烷,并在3套页岩层中具有相似的分布形式(图5)。规则甾烷 C_{27} , C_{28} , C_{29}

表2 鄂西渝东区页岩样品饱和烃地球化学参数计算

Table 2 Geochemical parameters of saturated hydrocarbons from shale samples in western Hubei-eastern Chongqing area

样品编号	深度/m	层位	正构烷烃碳数分布	峰型	主峰碳	$nC_{21} - /nC_{22} +$	OEP	Pr/Ph	C_{27}/C_{29} 甾烷	$C_{23} TT/C_{30} H$
JY-A01	2 330.70	S ₁ l	$nC_{15} - nC_{34}$	双	nC_{18}, nC_{24}	0.32	1.15	0.25	0.99	0.29
JY-A02	2 346.50	S ₁ l	$nC_{14} - nC_{33}$	单	nC_{17}	2.46	1.02	0.25	1.39	3.37
JY-A03	2 359.50	S ₁ l	$nC_{16} - nC_{33}$	双	nC_{18}, nC_{24}	0.58	1.07	0.20	1.61	1.82
JY-A04	2 374.90	S ₁ l	$nC_{16} - nC_{33}$	双	nC_{18}, nC_{24}	0.36	1.09	0.23	1.49	2.85
JY-A05	2 380.50	S ₁ l	$nC_{15} - nC_{33}$	双	nC_{17}, nC_{25}	0.36	1.07	0.30	1.31	2.60
JY-A06	2 391.80	S ₁ l	$nC_{15} - nC_{34}$	双	nC_{18}, nC_{25}	0.53	1.09	0.35	1.38	1.19
JY-A07	2 399.60	S ₁ l	$nC_{16} - nC_{35}$	双	nC_{18}, nC_{23}	0.63	0.99	0.31	1.33	1.54
JY-A08	2 401.76	S ₁ l	$nC_{14} - nC_{32}$	单	nC_{17}	3.15	0.99	0.25	2.94	3.71
JY-A09	2 404.80	S ₁ l	$nC_{16} - nC_{34}$	双	nC_{18}, nC_{24}	0.38	1.08	0.17	1.36	2.70
JY-A10	2 412.80	O ₃ w	$nC_{13} - nC_{35}$	双	nC_{17}, nC_{25}	0.88	1.07	0.36	1.42	1.97
JY-A11	2 414.20	O ₃ w	$nC_{15} - nC_{33}$	双	nC_{18}, nC_{25}	0.72	1.31	0.32	1.29	1.75
JY-A12	2 414.80	O ₃ w	$nC_{13} - nC_{35}$	双	nC_{17}, nC_{25}	0.62	1.09	0.46	1.67	3.29
EY-A01	3 807.10	€ ₁ sh	$nC_{16} - nC_{32}$	双	nC_{18}, nC_{23}	0.44	0.91	0.23	1.33	0.89
EY-A02	3 823.90	€ ₁ sh	$nC_{16} - nC_{27}$	双	nC_{18}, nC_{23}	1.95	1.02	0.17	1.43	0.88
EY-A03	3 879.65	€ ₁ sh	$nC_{15} - nC_{30}$	双	nC_{18}, nC_{23}	1.09	0.92	0.16	1.29	1.17
EY-A04	3 899.65	€ ₁ sh	$nC_{17} - nC_{30}$	双	nC_{20}, nC_{23}	1.00	0.72	0.09	1.31	0.92
EY-A05	3 911.35	€ ₁ sh	$nC_{17} - nC_{30}$	双/多	—	0.60	1.19	0.13	1.04	0.14
EY-A06	3 913.60	€ ₁ sh	$nC_{14} - nC_{27}$	单	nC_{18}	6.46	0.99	0.34	1.53	1.90

注:€₁sh. 下寒武统水井沱组;O₃w. 上奥陶统五峰组;S₁l. 下志留统龙马溪组;TT. 三环萜烷;H. 藿烷。

含量的平均值分别为45.06%,23.85%,32.02%,三者呈“L”型分布。计算各页岩层样品 C_{27}/C_{29} 甾烷比值发现,水井沱组页岩 C_{27}/C_{29} 甾烷比值介于1.04~1.53,平均值为1.32;五峰组和龙马溪组页岩 C_{27}/C_{29} 甾烷比值介于0.99~2.94,平均值为1.52(表2)。从 C_{27} — C_{29} 规则甾烷分布形式(图5)可看出,其甾类化合物的立体异构已没有指示成熟度的地球化学意义;据研究 C_{27} — C_{29} 规则甾烷均可来自低等水生生物^[24],但是 C_{27} 规则甾烷丰度相对与 C_{29} 规则甾烷占有显著优势,由此可能也说明,低等水生生物是下古生界海相页岩的原始母质。

在萜类化合物中,常见的三环萜烷和五环三萜烷组成较为完整。三环萜烷碳数分布介于 C_{19} — C_{29} (缺少 C_{27}),绝大多数样品以 C_{23} 为主峰碳, C_{21} , C_{23} , C_{24} 三者呈倒“V”字型分布;少数以 C_{21} 丰度为最高, C_{21} , C_{23} , C_{24} 三者呈阶梯形分布。五环三萜烷碳数分布介于 C_{27} — C_{33} (缺少 C_{28}),除样品 JY-A11 以 C_{29} 藿烷丰度最高外,其余所有样品均以 C_{30} 藿烷丰度最高。此外,三环萜烷和五环三萜烷的相对丰度在水井沱组与五峰组和龙马溪组中不尽相同。在水井沱组,绝大多数页岩样品三环萜烷与五环三萜烷丰度相当;而在五峰组和龙马溪组,绝大多数页岩样品以三环萜烷的丰度较高,五环三萜烷丰度相对较低(图6)。计算各页岩层样品 C_{23} 三环萜烷/ C_{30} 藿烷比值($C_{23} TT/C_{30} H$)发现,水

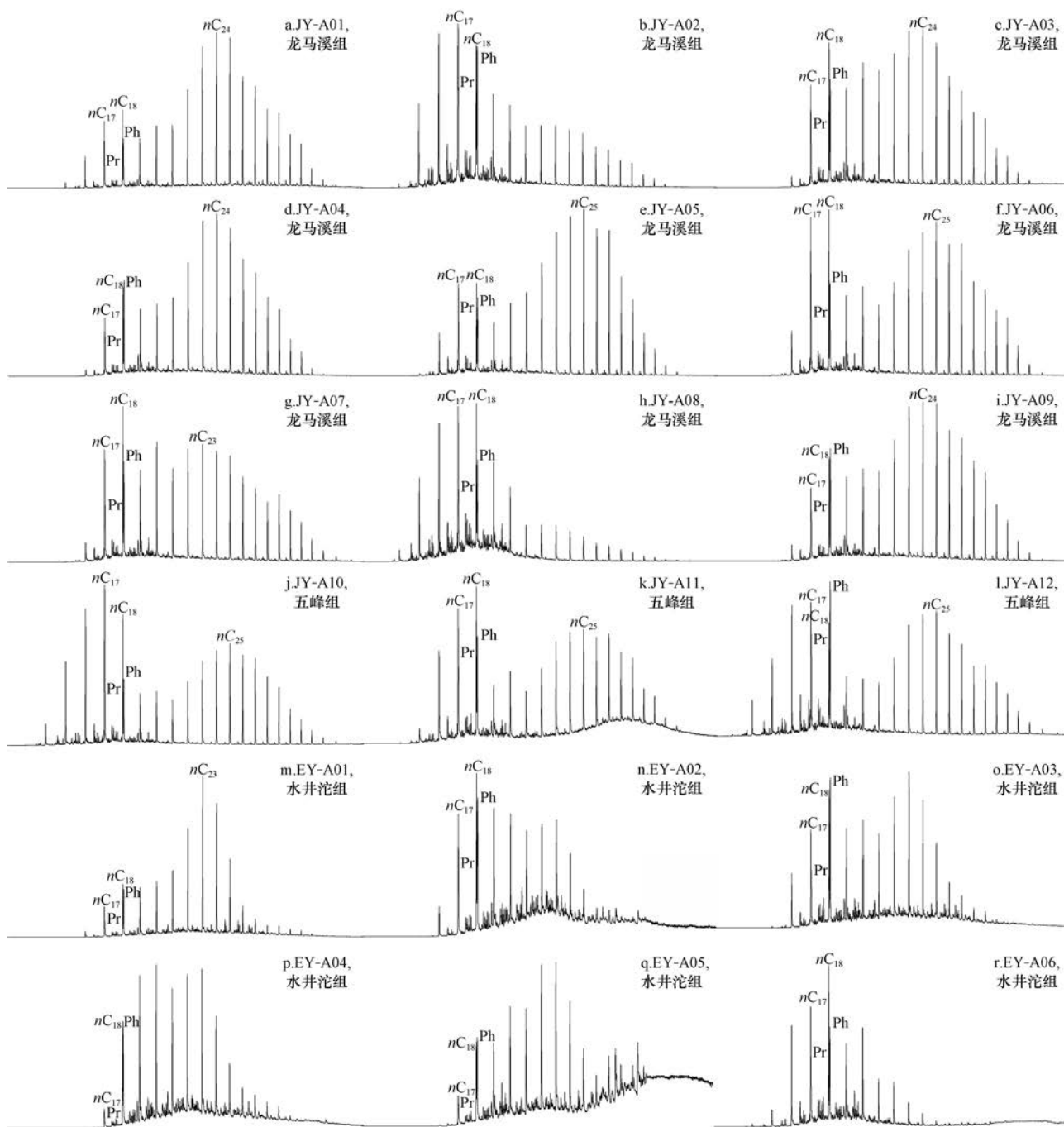
井沱组页岩5个样品介于0.14~1.17(样品 EY-A06 为1.90),6个样品的平均值为0.98;五峰组和龙马溪组页岩11个样品介于1.19~3.29(样品 JY-A01 为0.29),12个样品的平均值为2.26(表2),可见水井沱组与五峰组和龙马溪组页岩样品的 C_{23} 三环萜烷/ C_{30} 藿烷比值范围有明显差别。

4 指示意义讨论

4.1 高演化页岩中可溶液态烃的热稳定性探讨

通常认为, C_{15+} 烃类在 R_o 约为0.9%~1.3%时开始热裂解,在 R_o 约为2.0%时 C_{2+} 烃类基本被热裂解,有机质热演化进入热裂解甲烷阶段^[25-26]。根据这种认识,在研究区高演化过成熟页岩中,液态烃应已完全热裂解为甲烷,样品中应不存在可溶液态烃。而实验结果表明,鄂西渝东区下古生界页岩中仍抽提出很少量的可溶烃(氯仿抽提物含量为0.001%~0.024%),而且其组成中保留了较为完整的正构烷烃系列和部分类异戊二烯烷烃以及甾萜类化合物。其原因可从以下两个方面加以探讨。

首先,高热演化页岩中的有机质与粘土矿物结合形成有机粘土复合体可能使得少部分有机质处于受限环境而增强了有机质的抗热力破坏能力。正如热模拟

图4 鄂西渝东区页岩样品饱和烃组分 GC-MS 质量色谱 (m/z 85, EIC)Fig. 4 GC-MS chromatograms of saturated hydrocarbons from shale samples in western Hubei-eastern Chongqing area (m/z 85, EIC)

实验表明,封闭体系中液态烃存在的温度较开放体系高,可达 $250 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [27], 封闭体系中干酪根热解产物可能发生二次降解、合成和聚合,但反应效率较低 [28]; 已有的研究表明,在烃源岩中,有机质与粘土矿物可通过氢键、离子偶极力、阳离子交换和范德华力等键合方式结合成有机粘土复合体 [29], 而有机粘土复合体中的有机质占总有机质含量的 $80\% \sim 90\%$ 以上 [30-35], 因此,少部分与粘土矿物结合的有机质处于封闭或半封闭的受限环境,其烃类化合物即便在较高的热力学条

件下化学结构也可能较稳定。其次,本次研究的页岩样品在经历了较高热力学温度和充足的热力作用时间的条件下,高分子液态烃仍能够得以保存的现象可能说明,在地层条件下页岩中较严格受限的液态烃向气态烃的热力转化机制即环化缩聚和加氢裂解受到限制。

根据热史模拟结果和已有的相关研究 [20,36], 鄂西渝东区水井沱组页岩经历的最高古地温介于 $280 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 地质历史时期地温在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的持续时间为 180 Ma 左右; 五峰组和龙马溪组页岩经历的最高古

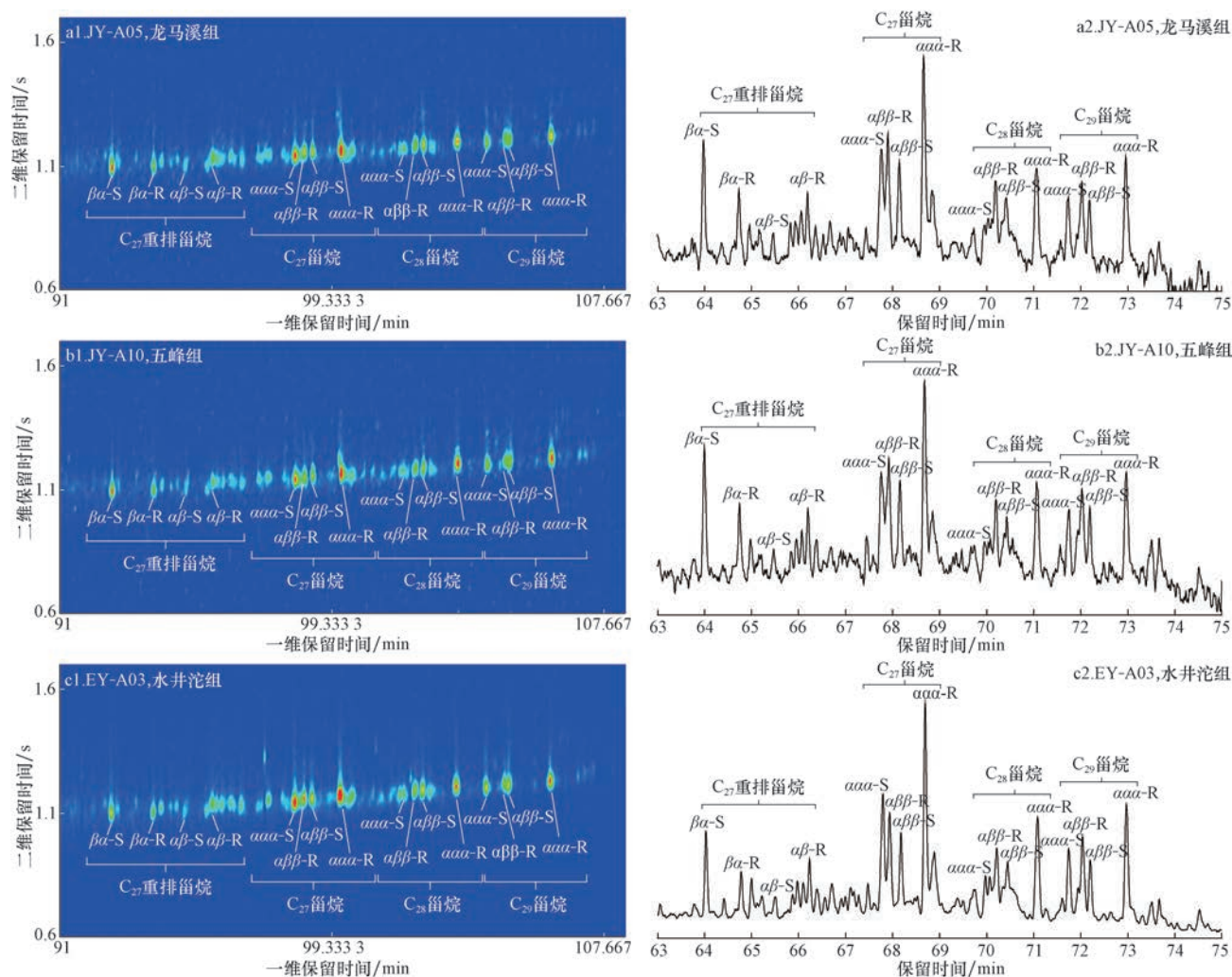


图 5 鄂西渝东区典型页岩样品甾烷组成 GC $\times$ GC-TOFMS 和 GC-MS 图谱对比 (m/z 217, EIC)

Fig. 5 Comparison of GC $\times$ GC-TOFMS and GC-MS chromatograms of steranes from typical shale samples in western Hubei-eastern Chongqing area (m/z 217, EIC)

地温介于 200 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$, 地温在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上的持续时间为 50 Ma 左右。这表明, 在较为封闭的体系中, 常见的饱和烃生标化合物的基本碳骨架在地层温度 200 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 、地质时间为 50 ~ 180 Ma 的热力作用下仍然较为稳定。然而, 在某种程度上水井沱组与五峰组和龙马溪组页岩中饱和烃的分布特征也反映了其页岩所经历的热力作用和有机质成熟度的差别。由表 2 可知, 从正构烷烃碳数分布来看, 水井沱组正构烷烃碳数主要分布在 $n\text{C}_{15}$ — $n\text{C}_{30}$, 而五峰组和龙马溪组正构烷烃碳数主要分布在 $n\text{C}_{13}$ — $n\text{C}_{35}$; 从轻重正构烷烃比 ($n\text{C}_{21-}/n\text{C}_{22+}$) 来看, 水井沱组主要分布于 1.0 以上, 平均为 1.92, 五峰组和龙马溪组主要分布于 1.0 以下, 平均为 0.92, 显示了水井沱组经历了更高的热力作用。

4.2 下古生界海相页岩有机质来源分析

鄂西渝东区水井沱组与五峰组和龙马溪组页岩中

的有机质来源可能存在差别, 而五峰组和龙马溪组生源可能较为一致, 未显示明显差别。研究区 3 套页岩层中保存的萜类化合物相对较多, 水井沱组页岩中三环萜烷和五环三萜烷丰度相当, 五峰组和龙马溪组页岩中三环萜烷相对五环三萜烷丰度较高 (图 6)。研究认为三环萜烷可能与细菌或藻类的脂类有关^[37-39], 藿烷则以细菌等原核生物为主要来源^[40], 且与藿烷相比, 三环萜烷具有更强的抵抗热成熟作用的能力^[40]。因此, C_{23} 三环萜烷/ C_{30} 藿烷相对丰度比值在一定程度上仍然可作为有机母源参数, 用于比较水井沱组与五峰组和龙马溪组页岩中细菌或藻类的脂类 (三环萜烷类) 与不同原核生物的标记物 (藿烷) 的相对贡献。计算该比值发现, 水井沱组该比值平均为 0.98, 明显低于五峰组和龙马溪组的平均值 2.26 (表 2), 这说明五峰组和龙马溪组页岩有机质以菌藻类为主要来源, 水井沱组页岩有机质以不同原核生物为主要母质来源。

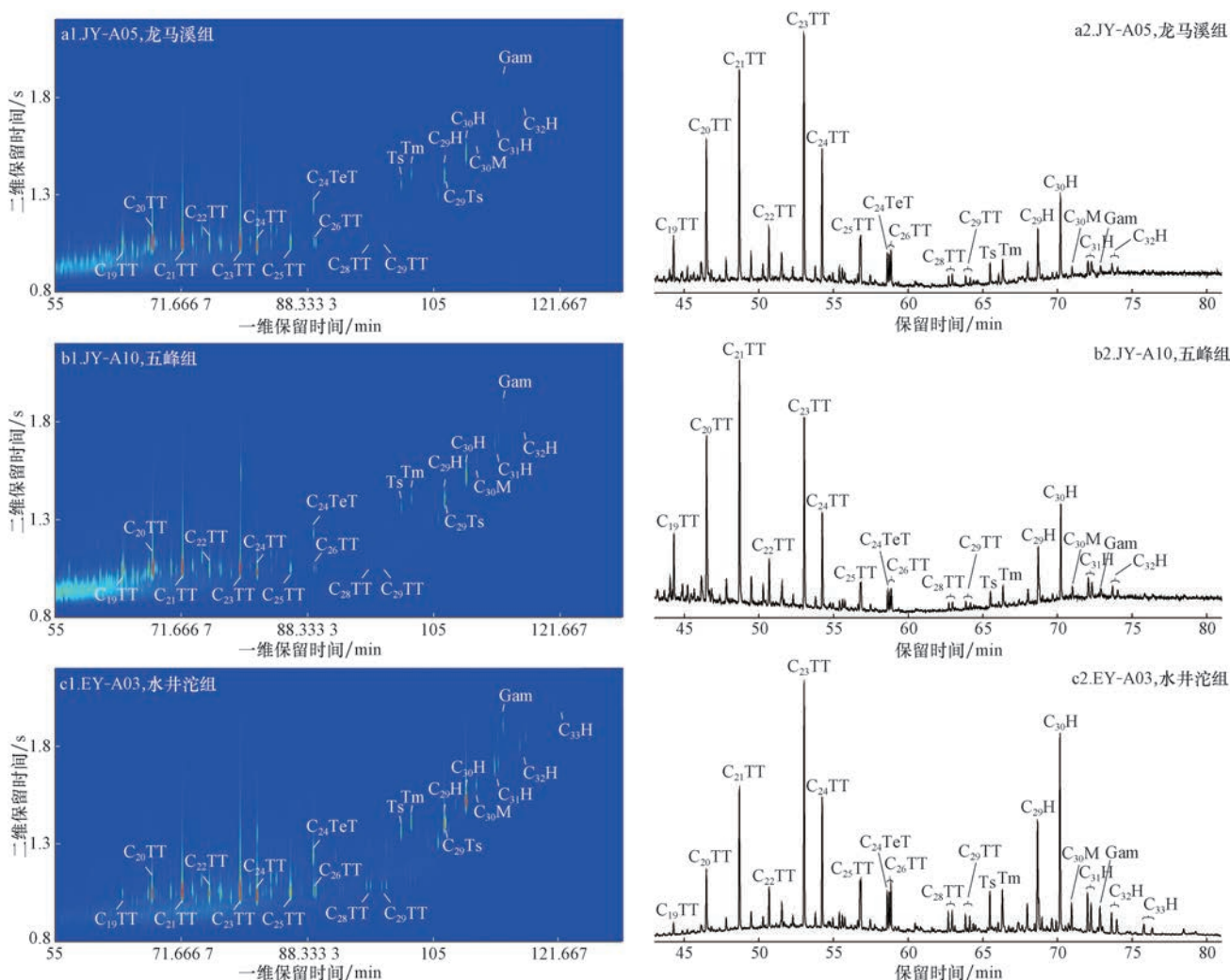


图6 鄂西渝东典型页岩样品萜烷组成 GC × GC - TOFMS 和 GC - MS 图谱对比 (m/z 191, EIC)

Fig. 6 Comparison of GC × GC - TOFMS and GC - MS chromatograms of terpanes from typical shale samples in western Hubei-eastern Chongqing area (m/z 191, EIC)

TT. 三环萜烷; TeT. 四环萜烷; H. 藿烷; M. 莫烷; Gam. 伽马蜡烷

这与水井沱组地质时代更老,生物种类较少,有机母质应以原核生物来源为主相一致。

在研究区高演化过成熟页岩样品中,正构烷烃的碳数分布形式以双峰型为主。已有研究表明,在不同地区不同层位过成熟样品中多存在此现象^[7,10,41-42],这在已有的文献谱图中可见到。不同学者对该现象及成因有过一些讨论,这里列出一些主要观点和认识:①过成熟海相碳酸盐岩抽提物中出现正构烷烃双峰态的分布现象的成因可能主要与烃源岩中的藻类有关^[41];②南方海相过成熟烃源岩正构烷烃的两个峰群分别代表两类具有高、低不同碳数脂肪链结构的藻类输入^[7];③该现象是有机质从未熟到过成熟的热演化过程中,正构烷烃分布重现了在未成熟到大量生油前期的分布特征即被称为“逆反”现象^[42-43];④此现象是腐泥型干酪根在热模拟实验中高温下进一步降解并

释放烃类的结果^[44-45];⑤这种现象可能是过成熟烃源岩中开放和封闭体系中不同赋存形式有机质的差异成熟作用所形成的具有不同分布特征的正构烷烃系列发生相互重叠的结果^[10]。

研究表明过成熟烃源岩中正构烷烃的双峰型分布现象在有机质主要为腐泥型的烃源岩中广泛分布,而在有机质主要为腐殖型的烃源岩中正构烷烃分布为前峰型^[46];此外,在热模拟实验中,腐泥型烃源岩样品在过成熟热演化阶段亦会出现双峰特征^[43-45,47],进一步证明此现象与腐泥型的有机质类型有关。从图4可知,研究区3套页岩样品中,有机质来源以菌藻类为主的水井沱组页岩的正构烷烃双峰型分布现象相对于有机质来源以不同原核生物为主的水井沱组页岩表现的更为明显,这与用浮游蓝藻培养物进行的热解生烃模拟实验在高温热解阶段既存在较低碳数的正

构烷烃又可产生较高浓度蜡质烃即较高碳数的正构烷烃^①有一致性。另外,水井沱组页岩具有更高的热成熟度也可能是造成与五峰组-龙马溪组页岩正构烷烃分布形式差异的原因之一。总之,这在一定程度上表明,在鄂西渝东区高演化过成熟页岩中,可溶有机质正构烷烃呈双峰型分布指示了与不同低等水生生物的有机母质来源即主要与原核生物或主要与菌藻类来源的I型干酪根的有机质有关。

5 结论

1) 鄂西渝东区下寒武统水井沱组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组海相页岩有机质处于高演化过成熟阶段。水井沱组最高古地温介于280~300℃,在200℃以上的热力作用下持续时间约为180Ma,现今 R_o 值为3.90%~4.50%;五峰组和龙马溪组最高古地温介于200~220℃,在200℃以上的热力作用下持续时间约为50Ma,现今 R_o 值为2.45%~3.00%。

2) 研究区过成熟页岩样品饱和烃组成中,存在较为完整的其碳数分布为双峰型的正构烷烃系列、部分类异戊二烯烷烃以及甾萜类化合物。水井沱组页岩正构烷烃碳数分布范围主要在 nC_{15} — nC_{30} ,五峰组和龙马溪组页岩正构烷烃碳数分布范围主要在 nC_{13} — nC_{35} ;3套页岩层中Pr,Ph和 nC_{17} , nC_{18} 均有较高的相对丰度;水井沱组页岩三环萜烷与五环三萜烷丰度相当,五峰组和龙马溪组页岩三环萜烷丰度高于五环三萜烷。

3) 页岩中仍存在微量可溶烃的现象说明,有机粘土复合体中少部分处于较严格受限环境的液态烃抵抗热力作用的能力较强,常见的饱和烃生标化合物的基本碳骨架在200~300℃和热力作用时间约在50~180Ma的封闭条件下仍然较稳定。在地层条件下,页岩中封闭环境的液态烃向气态烃的热力转化过程即环化缩聚和加氢裂解不充分,从而使得一些受限有机质的生标化合物碳骨架得以保存。

4) 下古生界海相高演化过成熟页岩样品中的微量可溶饱和烃化合物仍具有一定的油气地球化学指示意义。水井沱组、五峰组和龙马溪组页岩样品正构烷烃的碳数分布形式以双峰型为主,这可能是过成熟阶段海相页岩腐泥型有机质具有的特征;其正构烷烃双峰型分布形式的差异和 C_{23} 三环萜烷/ C_{30} 藿烷参数比值范围的差别表明,水井沱组页岩有机质来源中原核生物所占比例相对较高,而五峰组和龙马溪组页岩有

机质来源相近,主要为细菌和藻类。

参考文献

- [1] 张金川,徐波,聂海宽,等.中国页岩气资源勘探潜力[J].天然气工业,2008,28(6):136-140,159-160.
Zhang Jinchuan,Xu Bo,Nie Haikuan,et al. Exploration potential of shale gas resources in China[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(6):136-140,159-160.
- [2] 邹才能,董大忠,杨桦,等.中国页岩气形成条件及勘探实践[J].天然气工业,2011,31(12):26-39,125.
Zou Caineng,Dong Dazhong,Yang Hua,et al. Conditions of shale gas accumulation and exploration practices in China[J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(12):26-39,125.
- [3] 郭旭升,郭彤楼,魏志红,等.中国南方页岩气勘探评价的几点思考[J].中国工程科学,2012,14(6):101-105,112.
Guo Xusheng,Guo Tonglou,Wei Zhihong,et al. Thoughts on shale gas exploration in southern China[J]. Engineering Sciences, 2012, 14(6):101-105,112.
- [4] 王志刚.涪陵焦石坝地区页岩气水平井压裂改造实践与认识[J].石油与天然气地质,2014,35(3):425-430.
Wang Zhigang. Practice and cognition of shale gas horizontal well fracturing stimulation in Jiaoshiba of Fuling area[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3):425-430.
- [5] 何治亮,聂海宽,张钰莹.四川盆地及其周缘奥陶系五峰组-志留系龙马溪组页岩气富集主控因素分析[J].地学前缘,2016,23(2):8-17.
He Zhiliang,Nie Haikuan,Zhang Yuying. The main factors of shale gas enrichment of Ordovician Wufeng Formation-Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin and its adjacent areas[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2):8-17.
- [6] 翟刚毅,包书景,庞飞,等.武陵山复杂构造区古生界海相油气实现重大突破[J].地球学报,2016,37(6):657-662.
Zhai Gangyi,Bao Shujing,Pang Fei,et al. Breakthrough of the natural gas of Paleozoic marine strata in Wuling mountain complex tectonic zone[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2016, 37(6):657-662.
- [7] 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(二)南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J].海相油气地质,2009,14(1):1-15.
Liang Digang,Guo Tonglou,Chen Jianping,et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 2): Geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14(1):1-15.
- [8] 王琛,林丽,李德亮,等.黔西纳雍地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系生物标志物的特征[J].地质通报,2011,30(1):106-111.
Wang Chen,Lin Li,Li Deliang,et al. Characteristics of biomarkers of the black rock series of Lower Cambrian Niutitang Formation in the Nayong area, western Guizhou [J]. China. Geological Bulletin of China, 2011, 30(1):106-111.
- [9] 杨平,汪正江,谢渊,等.黔北下寒武统牛蹄塘组烃源岩的生物标

① 张景荣,等.塔里木盆地古生界海相藻碳酸盐地球化学有机相划分及有利相带圈定,科研报告.1994.

- 志物特征和沉积环境[J]. 地质通报, 2012, 31(11): 1910–1921.
- Yang Ping, Wang Zhengjiang, Xie Yuan, et al. The biomarker characteristics and sedimentary environment of Lower Cambrian Niutitang Formation source rock in northern Guizhou[J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31(11): 1910–1921.
- [10] 包建平, 斯春松, 蒋兴超, 等. 黔北坳陷过成熟烃源岩和固体沥青中正构烷烃系列的双峰态分布[J]. 沉积学报, 2016, 34(1): 181–190.
- Bao Jianping, Si Chunsong, Jiang Xingchao, et al. The bimodal distributions of n-alkanes in the post-mature marine source rocks and solid bitumen from the northern Guizhou depression[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2016, 34(1): 181–190.
- [11] Jin X, Pan C, Yu S, et al. Organic geochemistry of marine source rocks and pyrobitumen-containing reservoir rocks of the Sichuan Basin and neighbouring areas, SW China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 56(3): 147–165.
- [12] Tuo J, Wu C, Zhang M. Organic matter properties and shale gas potential of Paleozoic shales in Sichuan Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 28(57): 434–446.
- [13] 梅廉夫, 刘昭茜, 汤济广, 等. 南方多旋回构造作用制约下的中、古生界海相油气构造—成藏旋回[J]. 石油与天然气地质, 2009, 30(5): 589–597, 607.
- Mei Lianfu, Liu Zhaoqian, Tang Jiguang, et al. Tectonic-pooling cycles controlled by polycyclic tectonism in the Mesozoic-Paleozoic marine strata of South China[J]. Oil & Gas Geology, 2009, 30(5): 589–597, 607.
- [14] 王清晨, 林伟. 中国南方古生界海相烃源岩的主变形期[J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(5): 582–588, 622.
- Wang Qingchen, Lin Wei. Main deformation phases of the Paleozoic marine hydrocarbon source rocks in South China[J]. Oil & Gas Geology, 2008, 29(5): 582–588, 622.
- [15] 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.
- [16] 卢庆治, 马永生, 郭彤楼, 等. 鄂西—渝东地区热史恢复及烃源岩成烃史[J]. 地质科学, 2007, 42(1): 189–198.
- Lu Qingzhi, Ma Yongsheng, Guo Tonglou, et al. Thermal history and hydrocarbon generation history in western Hubei-eastern Chongqing area[J]. Chinese Journal of Geology, 2007, 42(1): 189–198.
- [17] 梅廉夫, 刘昭茜, 汤济广, 等. 湘鄂西—川东中生代陆内递进扩展变形: 来自裂变径迹和平衡剖面的证据[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2010, 35(2): 161–174.
- Mei Lianfu, Liu Zhaoqian, Yang Jiguang, et al. Mesozoic intra-continental progressive deformation in western Hunan-Hubei-eastern Sichuan provinces of China: Evidence from apatite fission track and balanced cross-section[J]. Earth Science(Journal of China University of Geosciences), 2010, 35(2): 161–174.
- [18] 王洪江, 刘光祥. 中上扬子区热场分布与演化[J]. 石油实验地质, 2011, 33(2): 160–164.
- Wang Hongjiang, Liu Guangxiang. Distribution and evolution of thermal field in Middle and Upper Yangtze region[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2011, 33(2): 160–164.
- [19] 石红才, 施小斌, 杨小秋, 等. 鄂西渝东斗山—石柱褶皱带中新生代隆升剥蚀过程及构造意义[J]. 地球物理学进展, 2011, 26(6): 1993–2002.
- Shi Hongcai, Shi Xiaobin, Yang Xiaoqiu, et al. Exhumation process of the Fangdoushan-Shizhu fold belt in Meso-Neozoic and its tectonic significance in western Hubei-eastern Chongqing[J]. Progress in Geophysics, 2011, 26(6): 1993–2002.
- [20] 张建坤, 何生, 易积正, 等. 岩石热声发射和盆模技术研究中扬子区西部下古生界海相页岩最高古地温和热成熟史[J]. 石油学报, 2014, 35(1): 58–67.
- Zhang Jiankun, He Sheng, Yi Jizheng, et al. Rock thermo-acoustic emission and basin modeling technologies applied to the study of maximum paleotemperatures and thermal maturity histories of Lower Paleozoic marine shales in the western Middle Yangtze area[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 35(1): 58–67.
- [21] Sweeney J, Burnham A. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559–1570.
- [22] 张琴, 王红岩, 拜文华, 等. 南方海相志留系页岩有机质类型恢复研究[J]. 断块油气田, 2013, 20(2): 154–156.
- Zhang Qin, Wang Hongyan, Bai Wenhua, et al. Restoration of organic matter type in Silurian marine shale, South China[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2013, 20(2): 154–156.
- [23] 腾格尔, 高长林, 胡凯, 等. 上扬子北缘下组合优质烃源岩分布及生烃潜力评价[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 254–259.
- Teng Ge'er, Gao Changlin, Hu Kai, et al. High quality source rocks of lower combination in the northern Upper-Yangtze area and their hydrocarbon potential[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 254–259.
- [24] 孟凡巍, 周传明, 燕夔, 等. 通过 C_{27}/C_{29} 甾烷和有机碳同位素来判断早古生代和前寒武纪的烃源岩的生物来源[J]. 微体古生物学报, 2006, 23(1): 51–56.
- Meng Fanwei, Zhou Chuanming, Yan Kui, et al. Biological origin of early Paleozoic and Precambrian hydrocarbon source rocks based on C_{27}/C_{29} sterane ratio and organic carbon isotope[J]. Acta Micropaleontologica Sinica, 2006, 23(1): 51–56.
- [25] Tissot B, Welte D. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration[M]. Berlin, DEU: Springer-Verlag. 1978: 148–184.
- [26] Price L. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57(20): 3261–3280.
- [27] 邱军利, 夏燕青, 雷天柱. 两种热模拟体系下热解产物的相关性研究[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(1): 144–148.
- Qiu Junli, Xia Yanqing, Lei Tianzhu. Correlation study of pyrolysis product between two different thermal simulation systems[J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22(1): 144–148.
- [28] 彭平安, 秦艳, 张辉, 等. 封闭体系有机质与有机碳氮恢复动力学研究[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 27–36.
- Peng Ping'an, Qin Yan, Zhang Hui, et al. Kinetics of kerogen trans-

- formation by heating in closed system[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2): 27–36.
- [29] Theng B. Formation and properties of clay-polymer complexes[M]. Amsterdam: Elsevier, 1979: 1–154.
- [30] Keil R, Hedges J. Sorption of organic matter to mineral surfaces and the preservation of organic matter in coastal marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 1993, 107(3–4): 385–388.
- [31] Mayer L. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(4): 1271–1284.
- [32] Bergamaschi B, Tsamakis E, Keil R, et al. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(6): 1247–1260.
- [33] Chenu C, Plante A. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: Revisiting the concept of the ‘primary organo-mineral complex’[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(4): 596–607.
- [34] 叶文青, 蔡进功, 樊馥, 等. 泥质烃源岩密度分级分离与有机碳分配[J]. *高校地质学报*, 2009, 15(4): 547–556.
Ye Wenqing, Cai Jingong, Fan Fu, et al. Argillaceous hydrocarbon source rock density separation and distribution of organic carbon[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2009, 15(4): 547–556.
- [35] 蔡进功, 卢飞龙, 丁飞, 等. 烃源岩中黏土与可溶有机质相互作用研究展望[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(12): 1679–1684.
Cai Jingong, Lu Longfei, Ding Fei, et al. Significance of interaction between soluble organic matter and clay minerals in muddy source rocks[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2009, 37(12): 1679–1684.
- [36] Yang R, He S, Hu Q, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gas from Wufeng-Longmaxi shales of the Fuling gas field, Sichuan Basin (China)[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 1–11.
- [37] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial biochemistry—from molecular fossils to procaryotic membranes[J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 1982, 7(7): 236–239.
- [38] Volkman J, Banks M, Denwer K, et al. Biomarker composition and depositional setting of Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia [C] // 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris. 1989: 18–22.
- [39] Azevedo D, Neto F, Simoneit B, et al. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(1): 9–16.
- [40] Peters K, Walters C, Moldowan J. The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 2005: 76–83.
- [41] 李景贵. 高过成熟海相碳酸盐岩抽提物不寻常的正构烷烃分布及其成因[J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(4): 8–11.
Li Jinggui. Unusual distribution and its origin of n-alkanes in extracts of marine carbonate rocks with high maturity and over maturity[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(4): 8–11.
- [42] 刘宝泉, 方杰. 冀北宽城地区中上元古界、寒武系有机质热演化特征及油源探讨[J]. *石油实验地质*, 1989, 11(1): 16–32.
Liu Baoquan, Fangjie. Research on petroleum source and maturation characteristics of the organic matter of Cambrian and Middle-Upper Proterozoic in Kuancheng region of northern Hubei province[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 1989, 11(1): 16–32.
- [43] 刘宝泉, 贾蓉芬. 中上元古界生油岩中正、异构烷烃热演化的特征及热模拟实验[J]. *地球化学*, 1990, (3): 242–248.
Liu Baoquan, Jia Rongfen. Thermal evolution features of normal and iso-alkanes in the Middle-Upper Proterozoic source rocks—A thermal simulating experiment[J]. *Geochimica*, 1990, (3): 242–248.
- [44] 王屿涛. 平地泉组泥岩热模拟实验中的生物标志化合物[J]. *新疆石油地质*, 1992, 13(3): 240–250.
Wang Yutao. Biomarkers from Pindiquan (P2) shale by thermal modelling experiments[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 1992, 13(3): 240–250.
- [45] 方杰, 刘宝泉, 郭树之, 等. 张家口下花园青白口系下马岭组灰质页岩热模拟实验[J]. *高校地质学报*, 2002, 8(3): 345–355.
Fang Jie, Liu Baoquan, Guo Shuzhi, et al. Thermal experiments on lime-shale from the Upper Proterozoic Xiamaling Formation at Xiahua-yuan, Zhangjiakou [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2002, 8(3): 345–355.
- [46] George S. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(5): 705–723.
- [47] 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究—II. 生物标志化合物的组成和演化[J]. *石油与天然气地质*, 2001, 22(1): 13–16.
Duan Yi, Zhou Shixin. Study on thermal simulation of carboniferous source rocks in Tarim Basin: II Composition and evolution of biomarkers[J]. *Oil & Gas Geology*, 2001, 22(1): 13–16.

(编辑 张玉银)