

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.197>



海陆相泥页岩气体生成的半封闭模拟实验

宋董军^{1,2}, 吴陈君¹, 陈科³, 张明峰¹, 何薇^{1,2}, 苏龙¹,
张东伟^{1,2}, 付爽^{1,2}, 妥进才^{1*}

1. 甘肃省油气资源研究重点实验室, 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃兰州 730000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083

摘要: 明确不同沉积环境下页岩气生成机理的差异性对于页岩气成因机理及页岩气地球化学特征研究具有重要意义. 选择低演化阶段的海相(中元古界洪水庄组)和陆相(三叠统延长组长7段)泥页岩进行了半封闭热模拟实验, 对其气体产物进行了组分和碳同位素分析. 结果表明, 洪水庄组页岩产气量要远远低于同温度条件下长7段泥岩的产气量. 同时, 长7段泥岩气体产物二次裂解程度比较高. 洪水庄组页岩有机质母源以生油性为主, 长7段泥岩沉积过程受到陆源混入, 有机质母源以相对偏生气性为主. 热模拟实验条件下黄铁矿转化成磁黄铁矿的过程也可能促进长7段泥岩烃类气的生成. 热模拟实验中所用样品的状态, 即柱状样或颗粒样, 也可能对气体的裂解行为产生影响. 在这种情况下, 南方地区页岩气高的甲烷产率以及碳同位素倒转可能与厚层页岩高的油气滞留率有关.

关键词: 海相页岩; 陆相泥岩; 半封闭模拟实验; 烃类气; 排烃效率; 差异性; 油气地质.

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2019)11-3639-14

收稿日期: 2019-08-05

Gas Generation from Marine and Terrestrial Shales by Semi-Closed Pyrolysis Experiments

Song Dongjun^{1,2}, Wu Chenjun¹, Chen Ke³, Zhang Mingfeng¹, He Wei^{1,2}, Su Long¹,
Zhang Dongwei^{1,2}, Fu Shuang^{1,2}, Tuo Jincal^{1*}

1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province; Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Oil & Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100083, China

Abstract: Understanding differences of shale gas generation in different sedimentary environments has great significance to fully elucidate genesis mechanisms and geochemical characteristics of shale gas. In this study, semi-closed pyrolysis experiments were conducted on two lower-mature shales, including a marine shale from Hongshuizhuang Formation of Mesoproterozoic and a terrestrial mudstone from the Chang 7 Member of Yanchang Formation of Upper Triassic. The pyrolyzed gas productions were performed for gas constituent and carbon isotope analysis, aiming to investigate influences on gas generation from the nature of organic matter, mineralogical characteristics and rock fabric. The results show the discrepancy of sources of organic matter exists in the two shales, causing the amount of gas generated from Hongshuizhuang shale was lower than that of the Chang 7 Member

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 41672127, 41602151); 中国科学院西部青年学者项目; 国家科技重大专项(No. 2017ZX05036003-007).

作者简介: 宋董军(1993—), 男, 博士研究生, 从事油气地质及地球化学研究. ORCID: 0000-0003-0587-9168. Email: songdongjun16@mails.ucas.ac.cn

***通讯作者:** 妥进才, E-mail: jctuo@lzb.ac.cn

引用格式: 宋董军, 吴陈君, 陈科, 等. 2019. 海陆相泥页岩气体生成的半封闭模拟实验. 地球科学, 44(11):3639-3652.

under the same pyrolysis temperature. Meanwhile, the secondary cracking content of gas productions in the Chang 7 Member mudstone was relatively high. Organic matter in Hongshuizhuang Formation is oil-prone, but organic matter in the Chang 7 Member mudstone is relatively gas-prone due to mixture of continental materials. Moreover, the transformation process from pyrite to pyrrhotine also can be conducive to advancing the generation of hydrocarbon gas in the Chang 7 Member mudstone. The rock fabrics used in the pyrolysis experiments would lead to different cracking behaviors of gas. In this scenario, the characteristics of high methane composition and rollover of carbon isotope of shale gas in the South China may be associated with higher retention of oil and gas in those thick shales.

Key words: marine shale; continental mudstone; semi-closed pyrolysis experiment; hydrocarbon gas; expulsion efficiency; difference; petroleum geology.

页岩气是指以游离相、吸附相以及溶解相存在于页岩层系中的一种非常规油气资源(Curtis, 2002),其生成过程受到有机质丰度、类型、热演化程度等因素控制(Hill *et al.*, 2007; Jarvie *et al.*, 2007).不同于国外海相页岩的广泛发育,我国范围内页岩的发育环境复杂,包括海相页岩、陆相页岩及海陆过渡相页岩(邹才能等, 2010).沉积环境的不同,造成了泥页岩岩石矿物组成、有机质组成、有机质丰度等存在较大的差异,进而导致页岩含气性的差异(张金川等, 2008).页岩气主要以有机成因为主,干酪根裂解气和原油裂解气是页岩气的 2 个重要生成过程(Tian *et al.*, 2012).目前,海相和陆相页岩气都已获得工业页岩气流,但相较于海相古生界页岩气勘探的重大突破,以鄂尔多斯盆地延长组页岩为主的陆相页岩气的勘探开发仍未获得较大的进展(董大忠等, 2016).因此,开展页岩气的地球化学特征研究对于研究不同沉积环境页岩气的形成、保存以及演化过程具有重要的意义.同时,明确不同沉积环境下干酪根裂解气和原油裂解气对页岩气形成的相对贡献,对页岩气基础地球化学理论的研究也有重要的科学意义.

有机质生气潜力是页岩气形成的重要物质基础(汤庆艳等, 2013; 张国涛等, 2019).热模拟实验利用温度补偿时间原理,可以有效地对一套页岩进行生气潜能的评价(Hill *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2019).本文拟选择 2 个不同沉积环境(海相和陆相)的泥页岩,利用半封闭模拟实验进行相同条件下的人工热成熟实验,对比不同沉积环境富有机质泥页岩在不同成熟阶段的生气行为的差异性,为揭示页岩气的形成机理以及论证其地球化学特征提供重要的理论依据.

1 样品与方法

1.1 样品地质背景

成熟度相对较低的海相页岩样品(KC)选自中元古界洪水庄组上段,采集自我国河北省宽城县地区露头.华北地区中元古界洪水庄组页岩是一套闭塞的陆表海环境沉积,洪水庄期地壳的抬升以及宽城地下隆起的发育,使得北华北亚浅海环境逐渐转变为一个水体滞留缺氧、狭小闭塞的局限海湾沉积环境(鲍志东等, 2004).有研究利用有机地球化学手段证实洪水庄组页岩有机质母源是以原核生物为主(Luo *et al.*, 2016).由于地层时代久远,洪水庄组页岩中有机质母源以菌藻类等低等水生生物为主,黑色页岩段显微组分中以藻类体占主要优势,大量的球形藻等藻类发育为洪水庄组有机质富集提供了良好的物质基础(秦婧等, 2010).该组 TOC 较高的页岩中发现的油珠、油膜等现象(秦婧等, 2010),表明洪水庄组页岩在地质历史时期已有少量烃类生成过.陆相泥岩样品(F14)采集自鄂尔多斯盆地三叠统延长组长 7 段钻井.鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7 段泥页岩有机质的富集除了受到湖水深度以及湖水水体地球化学特征控制外,还受到沉积相带的控制(袁选俊等, 2015).研究认为,长 7 段页岩主要发育于相对封闭的深湖相、湖盆中心,而泥岩则主要发育于三角洲前缘相、半深湖相以及深湖—浊流相(袁选俊等, 2015; 刘群等, 2018).同时,该段页岩由于陆源物质输入少,所以有机质母质来源多以湖相自生藻类为主;相反,泥岩由于沉积过程受到陆源物质的输入,有机质母质来源以陆源高等生物以及水生低等生物混合为主.另外,也有学者发现延长组烃源岩中发育大量高等植物的凝胶化角质体,对延长组油气的形成可能有重要的贡献(张明震等, 2017).

1.2 实验方法

露头样品在实验分析前首先利用砂纸将其风化面打磨干净,然后水洗晾干以尽可能降低风化对分析结果的影响.原始样品的有机碳含量测定是基于行业标准“GB/19145-2003”,通过 Leco CS230 碳硫分析仪完成.原始样品和热模拟后的固体残渣样品的 $T_{\max}$ 、 HI 、 OI 指数等有机地球化学数据是基于行业标准“SY5117-86”,通过 Rock-Eval 6 分析仪完成.全岩矿物组成信息利用 D/max-rA X 射线衍射仪根据行业标准“SY/T 5163-2010”获得.排出油甲基菲指标基于行业标准“GB/T 18606-2001”,通过气相色谱—质谱联用仪(GC-MS,型号 HP6890GC/5973MS)分析得到.2 个样品的有机地球化学特征与矿物组成如表 1 和表 2 所示.2 个页岩的有机地球化学特征差异不大,海相页岩样品的 TOC 为 5.18%,略高于陆相泥岩的 TOC=4.49%,成熟度二者相近,KC 页岩较低的 S_1 值可能与长期暴露于地面风化有关.根据 HI 、 OI 值,KC 样品和 F14 样品的有机质类型相近,均为 II 型.在矿物组成上,F14 泥岩样品主要由石英、钠长石、钾长石、黄铁矿以及粘土矿物等组成,粘土矿物以伊蒙混层和高岭石为主;KC 页岩样品矿物组成则主要为石英、钾长石以及粘土矿物等组成,粘土矿物以伊蒙混层矿物为主.黄铁矿在 KC 页岩样品中没有检测到.

半封闭热模拟实验在 WYMN-3 高温高压模拟仪上进行的,该仪器的优点在于相较于常规的封闭实验体系,可以有效地降低实验过程中重烃和沥青的二次裂解.该仪器通过上下 2 个轴向压力模拟岩石样品受到的实际地层压力,注入高压水实现不同流体压力下的实验模拟过程.通过设定一个排烃流体压力阈值(本次研究为 2 MPa),当实验过程中实际流体压力与初始流体压力差值大于该门限值时,系统的一个两位三通阀打开,生成的烃类将排出至一个气液分离器中保存;反之,当实际流体压力低于初始流体压力的值大于该门限值时,高压水泵阀

将打开注入去离子水,至流体压力为 50 MPa 时关闭.实验仪器原理图以及实验步骤可参考 Song *et al.* (2019).实验设置静岩压力为 50 MPa,并在整个系列实验中保持恒定值.模拟温度设置为 250~550 ℃,共 7 个温度点,温度间隔为 50 ℃.初始流体压力为 50 MPa.每个模拟实验通过 1.5 h 升至目标温度,然后在目标温度恒温 48 h.恒温时间一到,通过饱和食盐水排水集气法收集实验的气体产物.模拟实验中所用 KC 样品是用 5 mm 以下的颗粒样,而 F14 样品则为 2.5 cm 的小柱样.模拟实验后的样品固体残渣磨碎后进行索式抽提,得到的产物为实验残留油产物.所有实验均在中国科学院兰州油气资源研究中心地球化学测试部完成.

不同模拟温度所得的气体产物的组分分析:非烃气体组分通过 MAT-271 高分辨气体成分质谱仪分析完成,烃类气组分(主要是 C_1-C_5)通过 GC 5890C 气相色谱仪完成.气体碳同位素的分析通过 Delta V 稳定同位素质谱计完成.气体同位素测定重复 2~3 次,误差在 $\pm 0.5\text{‰}$ PDB 之内.

Merlin Compact 场发射扫描电镜(FE-SEM)用于定性观察部分热模拟实验后的固体残渣的储层孔隙特征,以方便评价流体与岩石的相互作用过程.在进行 FE-SEM 观察前,先利用 PECS II Model 685 型氩离子抛光系统对残渣表面进行氩离子抛光,以获得平坦面.

2 结果

2.1 泥页岩不同模拟温度下气体组分特征

2.1.1 海相页岩(KC)样品模拟实验气体组分产率变化 不同模拟温度条件下 KC 页岩样品的气体产率如表 3 和图 1 所示.根据岩石热解结果、排出油甲基菲指标和前人研究结果,关键温度节点 350 ℃、450 ℃、550 ℃所对应的成熟度范围为 0.9%~1.2% R_o 、1.5%~2.0% R_o 、2.5%~3.0% R_o (补充材料).模拟实验气态产物包括烃类气体和非烃气体,烃类气

表 1 原始样品的有机地球化学信息
Table 1 Organic geochemical characteristics of original samples

样品名	岩性	TOC (%)	R_o^* (%)	S_1 (mg HC/g)	S_2 (mg HC/g)	S_3 (mg CO_2 /g)	$T_{\max}$ ($^{\circ}C$)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO_2 /g TOC)
F14	泥岩	4.49	0.77	1.41	11.58	0.12	442	216.04	2.24
KC	页岩	5.18	0.76*	0.5	15.62	0.93	440	268.00	16.00

注: R_o 依据公式“ $R_o=0.018\times T_{\max}-7.16$ ”计算得到(Jarvie *et al.*, 2007).“*” R_o 估计依据见补充材料.

表 2 原始样品的矿物组成信息
Table 2 Mineralogical characteristics of original samples

样品名	石英 (%)	钠长石 (%)	钾长石 (%)	黄铁矿 (%)	粘土矿物(%)	
					伊蒙混层	高岭石
F14	40	15	11	4	21	9
KC	70	nd	14	nd	16	nd

注:“nd”代表未检测到。

体组成主要包括C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆等烷烃气;非烃气体主要由N₂与CO₂组成。随着模拟温度的逐渐升高,总气气体产率不断增加,由250℃时的44.00 mL/g TOC逐渐上升到550℃时的589.19 mL/g TOC(图1a)。烃类气体产率变化可以划分为2个阶段:在250~400℃时,烃类气产率变化不大,产率变化范围为0.35~5.13 mL/g TOC;400~550℃时,烃类气产率迅速增加,由5.13 mL/g TOC增加至364.79 mL/g TOC。非烃气产率随着模拟温度的增加逐渐增加,至450℃时达到最大值361.52 mL/g TOC,之后产率趋于下降。

CH₄的产率变化也表现为2个阶段:在250~350℃时,产率变化不大,产率变化范围为0.24~2.84 mL/g TOC;350~550℃时,CH₄产率迅速增加,由2.84 mL/g TOC增加至330.70 mL/g TOC(表3和图1b)。C₂₊气体的演化与CH₄产率相似,产

率变化范围为0.09~30.93 mL/g TOC,表明C₂₊裂解程度较低(表3和图1c)。CO₂产率变化呈现3个阶段:250~300℃,产率逐渐增加,从14.00 mL/g TOC增加至27.41 mL/g TOC;300~400℃,产率降低,从27.41 mL/g TOC降低至5.46 mL/g TOC;400~550℃,产率迅速增加,从5.46 mL/g TOC上升至109.20 mL/g TOC。N₂产率变化与总非烃气产率的变化一致,即在450℃时达到最大值336.33 mL/g TOC,之后趋于下降(表3和图1d)。

2.1.2 陆相泥岩样品(F14)模拟实验气体组分产率变化 不同模拟温度下F14泥岩的气体产物产率变化如表3和图2所示。模拟实验气态产物包括烃类气体和非烃类气体,烃类气体组成主要包括C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆等烷烃气;非烃类气主要由N₂与CO₂组成,同时还检测到少量的H₂S气体。在产率方面,陆相泥岩的气体产率要高于海相页岩的气体产率(图1a和图2a)。具体来讲,随着模拟温度的增加,陆相泥岩的气体产率呈不断增加的趋势:总气产率从250℃的127.22 mL/g TOC增加至550℃的880.38 mL/g TOC;烃类气从250℃的15.20 mL/g TOC增加至550℃的562.66 mL/g TOC;非烃气产率从250℃的112.02 mL/g TOC增加至550℃的317.72 mL/g TOC,其中350~400℃时非烃气产率出现下降,从228.11 mL/g TOC下降至182.07 mL/g TOC,之后随着模拟温度增加再次增加。

表 3 模拟气的气体组分特征
Table 3 Gas compositions of pyrolysis experiments

温度 (℃)	估计R _o * (%)	样品	非烃类气			烃类气					干燥系数 (%)	总气	烃类气	非烃气
			N ₂	CO ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄₊	C ₂₊				
			mL/g TOC											
250	0.9~1.2	KC	29.41	13.99	0.00	0.24	0.03	0.02	0.04	0.11	71.86	44.00	0.35	43.75
300			49.04	27.41	0.00	0.71	0.19	0.12	0.10	0.44	62.83	78.16	1.15	77.01
350			200.10	15.41	0.00	2.84	1.08	0.66	0.54	2.29	55.49	222.89	5.13	217.77
400			245.29	5.46	0.00	8.08	2.58	1.50	1.25	5.36	60.28	266.98	13.44	253.34
450	1.5~2.0		336.33	9.67	0.00	27.32	5.94	2.53	0.98	17.32	74.31	386.77	44.64	361.52
500			197.86	37.71	0.00	157.87	17.18	3.02	1.97	22.90	87.68	418.59	180.77	237.82
550	2.5~3.0		113.81	109.20	0.00	330.70	23.94	4.03	2.96	34.09	91.45	589.19	364.79	224.40
250	0.9~1.2	F14	90.17	20.82	0.00	0.46	1.38	6.68	6.67	14.73	3.06	127.22	15.20	112.02
300			127.95	52.42	0.00	0.85	0.63	3.54	5.77	9.94	7.86	192.57	10.79	181.78
350			155.33	71.16	0.00	8.42	3.53	4.11	5.25	12.90	39.50	249.44	21.33	228.11
400			78.25	103.57	0.02	76.77	29.04	21.41	20.47	70.91	51.98	330.21	148.14	182.07
450	1.5~2.0		74.84	109.92	0.46	164.16	54.05	31.43	16.50	101.98	61.68	453.46	267.60	185.86
500			123.69	118.15	0.02	246.64	39.53	10.66	6.50	56.69	81.31	548.09	304.83	243.26
550	2.5~3.0		66.37	250.27	0.06	509.66	37.85	6.70	3.51	48.06	91.38	880.38	562.66	317.72

注:“*”R_o估计依据见补充材料。

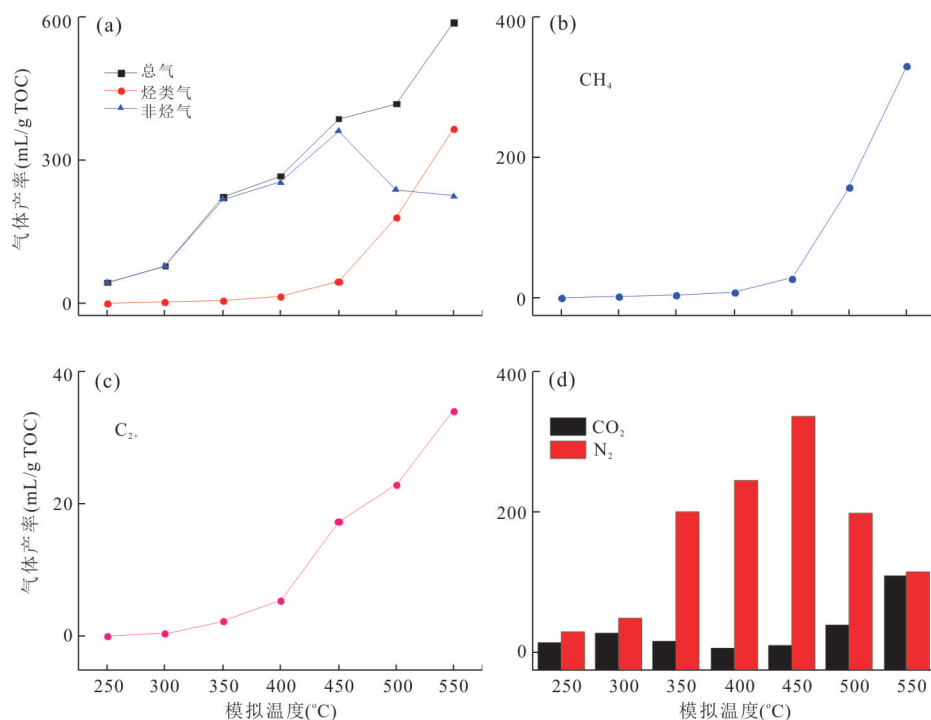


图 1 海相页岩(KC)热模拟气体产率

Fig. 1 Gas yields of the marine shale (KC) in the pyrolysis experiments

F14 泥岩 CH₄ 的产率变化(图 2b)与海相页岩 CH₄ 的产率变化(图 1b)相似,即在 250~350 °C 时,产率变化不大,产率变化范围为 0.46~8.42 mL/g TOC; 350~550 °C 时,CH₄ 产率迅速增加,由 8.42 mL/g TOC 增加至 509.66 mL/g TOC. C₂₊ 气体产率(图 2c)与海相页岩 C₂₊ 气体产率(图 1c)不同,呈现 3 个阶段的变化:250~350 °C,产率较低,变化范围为 9.94~14.73 mL/g TOC; 350~450 °C,产率急剧上升,从 12.90 mL/g TOC 增加至 101.98 mL/g TOC; 450~550 °C,产率趋于下降,从 101.98 mL/g TOC 下降至 48.06 mL/g TOC. CO₂ 产率随着热模拟温度的增加呈不断上升的趋势(图 2d),从 20.82 mL/g TOC 上升至 250.27 mL/g TOC. N₂ 产率变化呈现出 2 个阶段的变化,350 °C 之前产率上升,350 °C 之后产率总体趋于下降(图 2d). 随着模拟温度的升高,400 °C 之后有微量的 H₂S 气体生成(表 3),含量在 0.02~0.46 mL/g TOC 范围内变化.

2.2 干燥系数(C₁/C₂₊)比值变化

随着模拟温度的增加,海陆相泥页岩气体干燥系数的变化如表 3 和图 3 所示. 值得注意的是,二者干燥系数的变化模式截然不同. KC 页岩样品气体干燥系数随着温度的增加呈现先降低后增加的趋势(图 3a), F14 泥岩样品气体干燥系数随着模拟温度的升高呈现不断增高的趋势(图 3b),但二者的最

大值相近(表 3). 具体来讲, KC 页岩样品气体干燥系数在 250~350 °C 时减小,从 71.76% 下降至 55.50%; 350~550 °C 时迅速增加,从 55.50% 增加至 91.45%,其中 350~500 °C 时增加速率高于 500~550 °C 的增加速率. F14 泥岩样品气体干燥系数从 250 °C 的 3.06% 增加至 550 °C 的 91.38%,其中 250~300 °C 增加缓慢,之后迅速增加.

2.3 不同模拟温度下泥页岩气体产物碳同位素特征

模拟实验条件下海陆相泥页岩气体产物碳同位素组成特征如表 4 和图 4 所示. 总体上模拟烃类气体产物的碳同位素序列符合“ $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ ”的正常序列,表明烃类气是由于干酪根或者重烃裂解产生的.

海相页岩(KC)生成气的碳同位素值随着热模拟温度的增加呈现由重变轻再变重的趋势(图 4a): 250 °C 时 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值分别为 -41.9‰ , -34.5‰ , -32.6‰ ; 350 °C 时碳同位素降低至最小值, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值分别为 -51.0‰ , -42.2‰ , -40.7‰ . 之后随着热模拟温度的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值逐渐变重至 550 °C 的 -36.9‰ , -28.5‰ , -31.9‰ . 500~550 °C 时出现碳同位素的部分反转现象“ $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ”. 尽管在 400~450 °C 时 CH₄ 碳同位素变化趋势较为复杂,呈现一

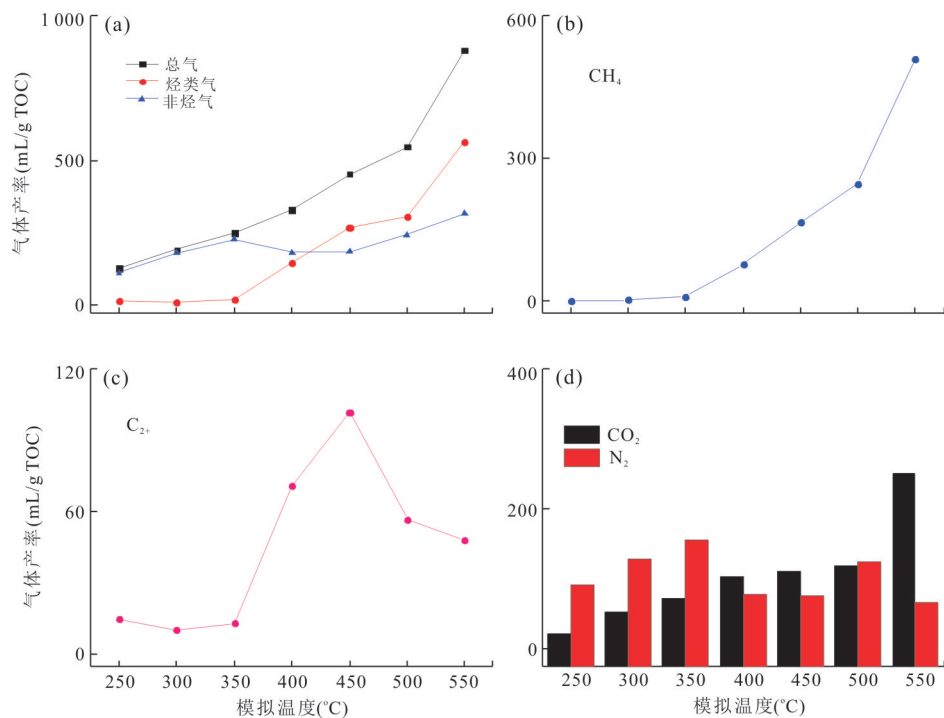


图 2 陆相泥岩(F14)热模拟气体产率

Fig. 2 Gas yields of the terrestrial mudstone (F14) in the pyrolysis experiments

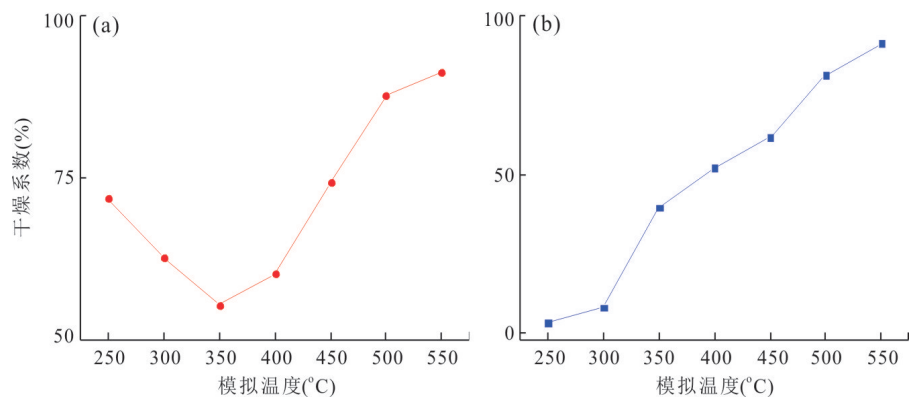


图 3 海陆相泥页岩热模拟气体干燥系数变化

Fig. 3 Changes of gas dryness coefficients of the marine and terrestrial shales in the pyrolysis experiments

a.海相页岩(KC);b.陆相泥岩(F14)

表 4 模拟气的碳同位素								
Table 4 Carbon isotope of pyrolysis gas productions								
温度 (°C)	KC (‰ PDB)				F14 (‰ PDB)			
	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
250	-41.9	-34.5	-32.6	-27.4	nd	-36.3	-36.1	-4.0
300	-44.7	-40.2	-40.0	-32.2	nd	-39.0	-37.7	-4.3
350	-51.0	-42.2	-40.7	-31.0	-48.5	-39.2	-38.2	-5.1
400	-47.8	-38.4	-37.3	-28.3	-47.4	-38.0	-36.6	-8.4
450	-50.6	-37.3	-34.9	-35.0	-44.7	-37.4	-33.4	-13.8
500	-37.4	-34.5	-34.4	-33.3	-39.8	-32.5	-32.0	-16.2
550	-36.9	-28.5	-31.9	-33.3	-36.0	-28.7	-31.0	-22.3

注:“nd”代表未检测到。

个先增加又减小的变化模式,但在 450 °C 时 $\delta^{13}\text{C}_1=50.6\text{‰}$,略重于 350 °C 时的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值。 CO_2 的碳同位素值变化复杂(图 4c):250~300 °C 时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 由 -27.4‰ 变轻为 -32.2‰ ,300~400 °C 时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 由 -32.2‰ 变重为 -28.3‰ ,之后随着模拟温度的增加再次变轻。

陆相泥岩(F14)生成的烃类气体产物碳同位素变化规律与海相页岩生成的烃类气碳同位素变化相似,区别在于 250~300 °C 时甲烷碳同位素未检测到,与呈现由重变轻再变重的趋势区别,在 350 °C 时

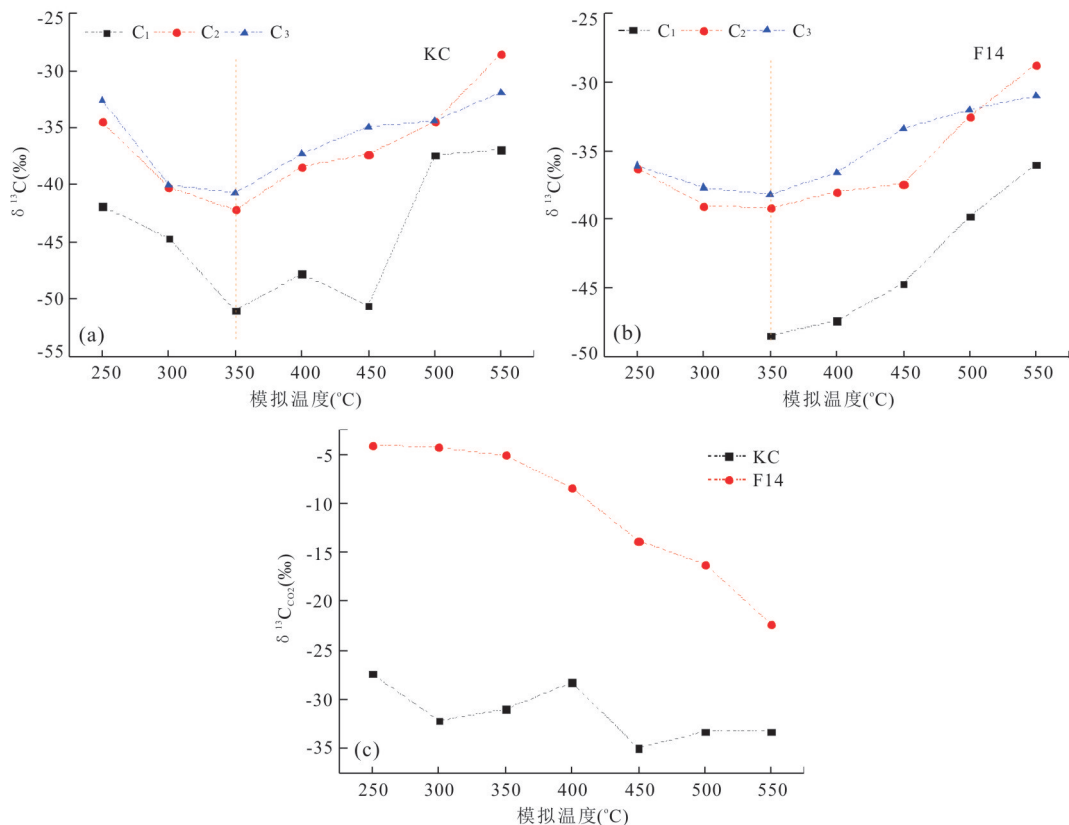


图 4 热模拟气体碳同位素变化

Fig.4 Variations of carbon isotope of gas productions in the pyrolysis experiments

碳同位素达到最轻(图 4b):250 °C 时 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值分别为 -36.3‰ 、 -36.1‰ ; 350 °C 时碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值分别为 -48.5‰ 、 -39.2‰ 、 -38.2‰ 。之后随着热模拟温度的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值逐渐变重至 550 °C 的 -36.0‰ 、 -28.7‰ 、 -31.0‰ 。500~550 °C 时出现碳同位素的部分反转现象“ $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ”。 CO_2 的碳同位素值随着模拟温度增加, 逐渐变轻, 由 250 °C 时的 -4.0‰ 变轻为 550 °C 时的 -22.3‰ (图 4c)。

2.4 不同模拟温度下泥页岩残留油产率变化

2 类样品的残留油产率变化如表 5 所示。总体上 F14 样品的残留油产率要远远大于相同温度时的 KC 样品的残留油产率。250~350 °C 时残留油率呈现不断增加的趋势; 二者都在 350 °C 时达到对应的产率高峰, 峰值分别为 189.23 mg/g TOC 及 34.44 mg/g TOC; 350 °C 之后残留油率急剧降低, 可能与液态烃的二次裂解有关。2 类泥页岩残留油产率的差异与有机质类型的差异有关, 也有可能与实验样品的岩石格架有关。

表 5 模拟实验条件下 2 类泥页岩残留油产率

Table 5 Residual oil yields of the studied shales under pyrolysis experiments

温度 (°C)	KC 残留油产率 (mg/g TOC)	F14 残留油产率 (mg/g TOC)
250	18.03	66.62
300	15.60	156.31
350	34.44	189.23
400	3.88	15.89
450	1.33	2.77
500	0.62	2.28
550	0.64	2.73

3 讨论

3.1 有机质母源物质对模拟实验生气量的影响

有机质母源物质是影响烃源岩生烃潜力的一个重要因素。整个热模拟实验过程中, KC 样品所生成的烃类气的总量为 610.27 mL/g TOC, 而 F14 所生成的烃类气产率达 1 330.55 mL/g TOC, 二者相差近一倍之多。汤庆艳等(2013)认为泥页岩热模拟的气体产物是主要与有机质类型有关, I 型有机质

所生成的烃类气产物最多,III型有机质生成的烃类气最少.但由于他们选择的样品成熟度差异较大,可能不能有效地代表不同类型有机质生气的特征.也有学者对冀中坳陷湖相烃源岩进行了加水封闭体系的热模拟实验,发现湖相I型有机质的生气潜力要远远高于II₁和II₂型(陈晓艳等, 2018).尽管有机质类型控制富有机质泥页岩的生烃过程,但归根到底有机质显微组成才是控制富有机质泥页岩生烃行为的基础因素.虽然2类泥页岩有机质类型相似,但是二者沉积环境的差异决定了相应泥页岩的不同的生烃演化过程.滞留缺氧水体中沉积的洪水庄组页岩其藻类体等水生生物贡献大,原生显微组分由腐泥组、壳质组以及类镜质组组成(秦婧等, 2010),形成的有机质相对偏生油性;而延长组长7段泥岩由于有机质富集受沉积相带的控制,湖相水生生物与陆源高等植物混合输入共同控制有机质的富集.由于陆源物质输入,增加了该泥岩中的有机质生气的能力.这些可能的存在导致模拟实验条件下泥页岩最大生气量(550 °C时)存在明显的差异(图1a和图2a).同时,也有研究发现洪水庄组生烃时间早,TOC较高的页岩中有明显的油珠、油膜等现象(秦婧等, 2010),表明洪水庄组页岩在地质历史时期曾发生过生排烃过程,这可能也是模拟实验条件下海相洪水庄组页岩产气量小于陆相延长组长7段泥岩产气量的原因之一.另外,由于原始样品选择过程中,KC样品采集自露头样品,即使在热模拟实验前已对样品的风化面进行了详细的处理,但风化对样品的影响可能无法完全消除;而F14样品采集自钻井岩心,保存条件优越,这也可能是2类样品烃类气产率存在差别的原因.

3.2 海陆相泥页岩烃类气生成的差异性以及影响因素

2类烃源岩模拟实验条件下烃类气体的差异性不仅体现在产率方面,还体现在气体组分演化路径上(图1和图2).有学者提出模拟实验所用岩石样品颗粒的大小对气体生成具有重要的影响(Inan *et al.*, 1998; Inan, 2000; Shao *et al.*, 2018).颗粒较大的样品,由于生成的气体不容易被排出,随着成熟度的增加易被裂解.Inan *et al.* (1998)认为颗粒大的样品中生成的油气排烃效率相对较低,易于滞留在烃源岩内部被二次裂解.Shao *et al.* (2018)利用黄金管封闭体系对比了粉末样品和柱状样品气体生成和排出的差异.他们发现在生油窗期,粉末样品

生成的C₁—C₅的量要明显高于柱状样品的.但是前人研究涉及的仪器多以封闭体系为主,即没有考虑到实际地质静岩压力的影响,这与实际地质条件存在一定的差异.本次研究所用的仪器为半封闭体系,通过仪器设置的2个轴向压力模拟实际的地层静岩压力(Song *et al.*, 2019),将疏松颗粒样品在热模拟实验中压实,但是由于缺乏实际成岩过程中的胶结作用,对比于柱样,仍存在一定量的间隙.因此,颗粒状样品在热模拟实验中生成的挥发性气体相较于柱样更容易被排出,造成C₂₊气体随着模拟温度的增加持续增加(图1c).反过来,柱状样品排烃效率低,生成的重烃气不能被及时排出而造成C₂₊气体在高温阶段被二次裂解(图2c).在这种背景下,排烃效率高的烃源岩早期生成排出的烃类气体干燥系数必然会降低,而随着热演化程度升高干燥系数会逐渐增加(图3a).但是如果排烃不畅,聚集在烃源岩中的重烃气会持续裂解,排出的烃类气体则多以轻烃气(甲烷等)为主,造成干燥系数的持续上升(图3b).表5所示F14柱样的残留油产率变化远远高于KC颗粒样品的残留油产率,这可能是与不同岩石格架对油气的滞留有关.然而,由于有机质类型的微弱差异,半封闭模拟实验条件下样品颗粒大小对于油气生成与排出的影响未来还需要进一步深入研究.

随着热模拟温度的升高,2类样品模拟气甲烷的产率在高温阶段(500~550 °C)增加速率变大,可能与生气窗焦沥青的形成有关(Pan *et al.*, 2012),焦沥青的形成会降低重烃气裂解所需的活化能,促进甲烷的生成.2类样品模拟气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值随着热模拟温度的升高呈现非单调的变化,随着热模拟温度(成熟度)呈现反转的现象,350 °C是一个转折点(图4a和4b).有学者认为甲烷碳同位素非单调性的变化主要与甲烷前系物碳同位素非均一性有关(Smith *et al.*, 1985),也可能与烃类气同位素分馏因子的变化有关(Tang *et al.*, 2000).2类烃源岩模拟烃类气碳同位素均在500~550 °C时出现部分反转现象“ $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ”,这种现象可能是天然气在高一过成熟阶段的特征(张敏等, 2008).Xia *et al.* (2013)认为烃类气碳同位素随着成熟度升高出现反转(roll-over)的原因可能是由于干酪根裂解气和原油裂解气不同程度的混合.在低演化阶段由于烃类气中二次裂解气的贡献小, $\delta^{13}\text{C}_1$ 呈现正常趋势;而随着成熟度的增加,二次裂解气的贡献增加, $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 趋于变

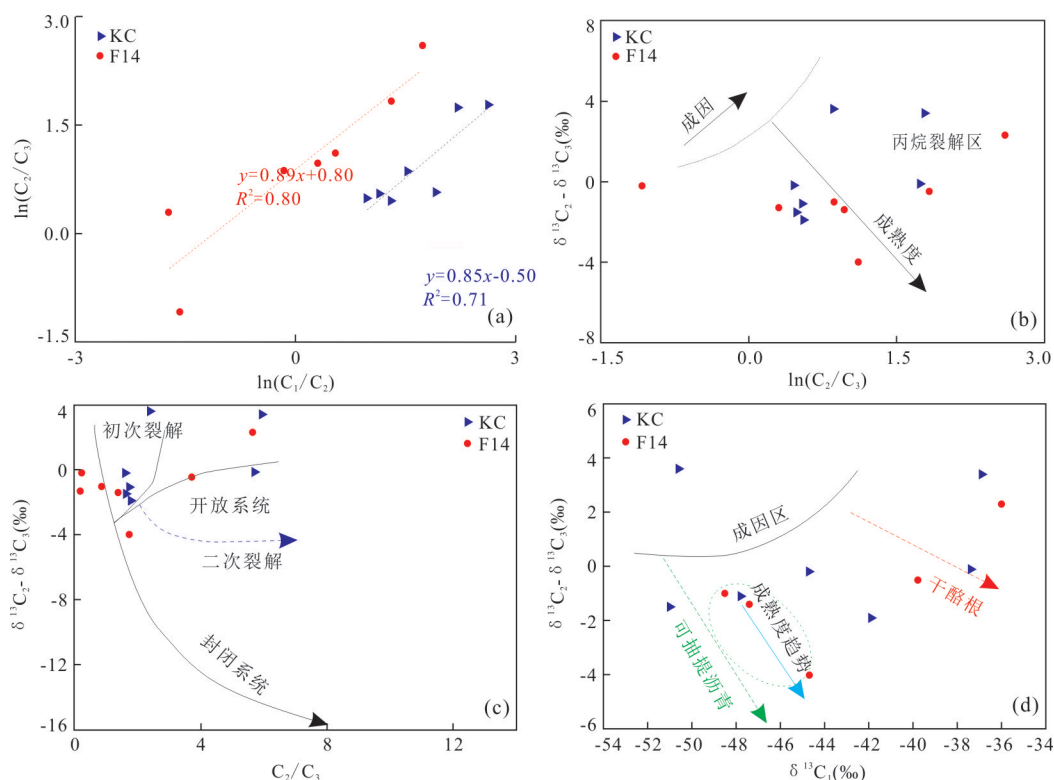


图 5 热模拟烃类气的 $\ln(C_1/C_2)$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ 图 (a)、 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ 图 (b)、 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. (C_2/C_3) 图 (c)、 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. $\delta^{13}C_1$ 图 (d)

Fig. 5 Plots of $\ln(C_1/C_2)$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ (a), $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ (b), $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. (C_2/C_3) (c) and $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. $\delta^{13}C_1$ (d) for the pyrolytic gases

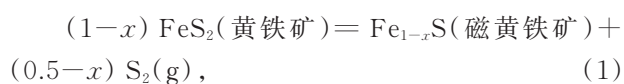
轻;但当演化程度进一步增加,由于二次裂解气贡献减小或二次裂解气本身富集重碳同位素,导致 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 值再次变重,从而出现碳同位素反转的现象(Xia *et al.*, 2013).

$\ln(C_1/C_2)$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ 图版常被用来区别干酪根裂解气和原油裂解气.原油裂解气在这个图版中表现为一条接近垂直的线,而干酪根裂解气则表现为一条近于水平的线(Behar *et al.*, 1992).图 5a 表明随着 $\ln(C_1/C_2)$ 值的增加, $\ln(C_2/C_3)$ 值也随之增加.这是由于 C_{2+} 气体的裂解速率超过了其生成速率,并且随着热模拟温度升高,由于 C_2 气体裂解为 C_1 ,这 2 个参数逐渐变大,表明高温阶段湿气主要是 C_2 气体(Li *et al.*, 2018),这与表 3 反映的结果一致.另外,尽管 2 类页岩参数的斜率在该图版中较为接近,但 F14 样品模拟气的 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 线性关系 ($R^2=0.80$) 好于 KC 样品模拟气的 ($R^2=0.71$),表明 F14 样品模拟气重烃裂解程度要高于 KC 样品模拟气重烃裂解程度.同时,由于 KC 样品油气生成后及时排出,350 °C 之前主要是油型伴生气,随着热演化程度增加,高演化阶段大量 CH_4 生

成,导致干燥系数出现先减小后增加的趋势(图 3a).不可否认的是,洪水庄组页岩由于生烃时间早,早期形成的液态烃可能会残留在该研究页岩样品中,在低温阶段的热模拟实验中受热挥发影响而造成干燥系数先降低的趋势.但前人在研究下马岭组页岩生气过程中也观察到了干燥系数的这种变化模式(谢柳娟等, 2013),说明干燥系数的这种变化并非样品烃类残留造成的.F14 样品热模拟烃类气干燥系数均小于同温度水平的 KC 样品的干燥系数,在 550 °C 时二者接近(表 3).张敏等(2008)认为在相同热模拟温度(热演化程度)条件下,原油裂解气的干燥系数明显低于干酪根裂解气的干燥系数.这表明 F14 样品由于油气生成后滞留在源岩内部,随着成熟度增加,原油裂解气在高演化阶段对于烃类气 CH_4 生成贡献要更大,在 550 °C 时 KC 和 F14 样品气体生成的机理逐渐趋于一致. $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ 图版(图 5b)和 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ 图版(图 5c)也常被用来区分干酪根裂解气和原油裂解气(Tian *et al.*, 2012; Gai *et al.*, 2019).一般情况下,相较于同成熟度条件下的干酪根裂解气,原油

裂解气的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_3$ 差值较大, C_2 和 C_3 的体积比更小. 不管是 KC 海相页岩模拟气, 还是 F14 陆相泥岩模拟气, 主要是与成熟度趋势有关 (图 5b). Tian *et al.* (2012) 认为气体落在成熟度趋势与乙烷和丙烷的裂解有关, 乙烷和丙烷的裂解增大了二者碳同位素之间的差异 ($\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$) 以及 C_2/C_3 的值. 图 5c 表明 F14 泥岩相对 KC 页岩具有更集中的 C_2/C_3 比值分布, 但具有更分散的 $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ 值分布, 即 F14 页岩生成的烃类气具有更高程度的 $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ 分馏, 而 KC 泥岩的则具有更高程度的 C_2/C_3 分馏, 也表明 F14 泥岩模拟烃类气的裂解程度相对 KC 页岩热模拟烃类气的裂解程度更高 (Li *et al.*, 2018; Gai *et al.*, 2019). Gai *et al.* (2019) 认为 $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ vs. $\delta^{13}\text{C}_1$ 图版可以很好地反映样品中可抽提沥青裂解对气体生成的影响: 从“可抽提沥青”端元到“干酪根”端元, 可抽提沥青的含量逐渐降低, 气体成因也由原油裂解气向干酪根裂解气过渡. 相较于 KC 样品的分散分布, F14 样品则在“可抽提沥青”端元有所集中 (图 5d 虚线圈内), 这表明 F14 样品的气体生成与原油裂解气相关性更强. 然而, 由于 350 °C 之前 F14 样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 并没有被检测出 (表 4), $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ vs. $\delta^{13}\text{C}_1$ 图版无法很好地分辨 2 类样品热模拟气的成因, 只能得到一个大概的结果.

黄铁矿的存在也可能促进了烃类气的生成. 由于黄铁矿在向磁黄铁矿转化过程中会形成硫, 促进和加速干酪根中自由基的形成, 从而提高干酪根向油气的转化 (Bakr *et al.*, 1991):



有学者发现油页岩中黄铁矿的加入对于油气的形成均有促进作用, 同时黄铁矿的分解温度也会有所降低, 并且在 500 °C 以后黄铁矿的存在会降低焦炭的产率, 极大地促进烃类气体的产生 (Gai *et al.*, 2014). 黄铁矿的加入对 III 型干酪根生气的促进效率高于蒙脱石的促进效率 (Ma *et al.*, 2016). F14 原始样品中含有 4% 的黄铁矿, 而 KC 原始样品则未检测到黄铁矿 (表 2). 在热模拟实验中, F14 陆相泥岩在 400 °C 之后有微量的 H_2S 气体生成 (表 3), 同时在气体产物收集过程中明显闻到了 H_2S 气体味道. 自然界天然气中 H_2S 的生成主要是生物成因 (BSR)、热成因 (有机分子热分解和 TSR) 以及火山

喷发 3 类. BSR、TSR 以及火山喷发成因的 H_2S 均不可能在热模拟实验中出现, 而含硫有机分子中 S—C 和 S—S 键的分解键能低于 C—C 键的分解键能, 其生成的 H_2S 应该在相对低温阶段出现. 所以, 高温阶段 H_2S 的生成应与黄铁矿等含硫矿物有关. 这表明 F14 样品在高温阶段黄铁矿发生了解离, 这可能是造成 F14 样品热模拟烃类气的产率高于 KC 样品的热模拟烃类气产率的另一重要原因.

3.3 海陆相泥页岩非烃气生成的差异性及影响因素

不论是有机质演化的早期, 还是有机质演化的晚期, 氮气均可以出现 (Boudou and Espitalié, 1995; 刘全有等, 2003). 刘全有等 (2003) 认为未熟—低熟阶段 N_2 的形成主要与成岩早期蛋白质水解形成氨基酸被催化氧化有关, 成熟阶段则主要与含氮化合物氨基的热断裂有关, 高演化阶段 N_2 的形成则主要与含氮有机质裂解脱氮有关. 同时随着有机质热演化程度升高, N_2 的含量趋于降低, 这与本研究中氮气含量变化一致 (图 1d 和 2d). 然而, 由于干酪根结构还尚不清楚, 有机质热演化过程中含氮化合物种类以及氮基断裂的顺序还需要更多的研究去证实.

CO_2 的生成机理复杂多样, 有机成因的 CO_2 的同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 通常小于 -10‰, 而无机成因的 CO_2 的同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 通常在 -8‰ 以上, 且 CO_2 的含量大于 60% (宋岩和徐永昌, 2005). 热模拟实验中 KC 样品热模拟气 CO_2 的气体地球化学特征与 F14 样品热模拟气 CO_2 的气体地球化学特征明显不同 (表 4 和图 4c). KC 样品由于可能在地质历史时期已有生烃现象 (秦婧等, 2010), 所以其在热演化过程中产生的有机酸可能相对较少, 这势必会导致有机酸对长石等矿物的溶蚀能力降低. 因此 CO_2 的产生主要依靠有机质的热降解作用以及生成的少量有机酸对长石等矿物的溶蚀作用. 250~300 °C 时 CO_2 的形成可能主要与有机质热降解作用有关, 致使碳同位素变轻; 300~400 °C 少量有机酸的生成对长石等矿物进行溶解, 导致其碳同位素出现变重的趋势; 400 °C 之后有机酸的分解以及干酪根热裂解产生的 CO_2 致使其碳同位素再次变轻 (图 4c). 相较于 KC 样品, F14 样品在 400 °C 以前, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 均大于 -8‰, 表明这些 CO_2 主要以无机成因的为主, 可能主要与有机酸对长石等矿物的溶蚀等作用有关 (图 6); 在 400 °C 以前, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 均小于 -10‰, 表明这些

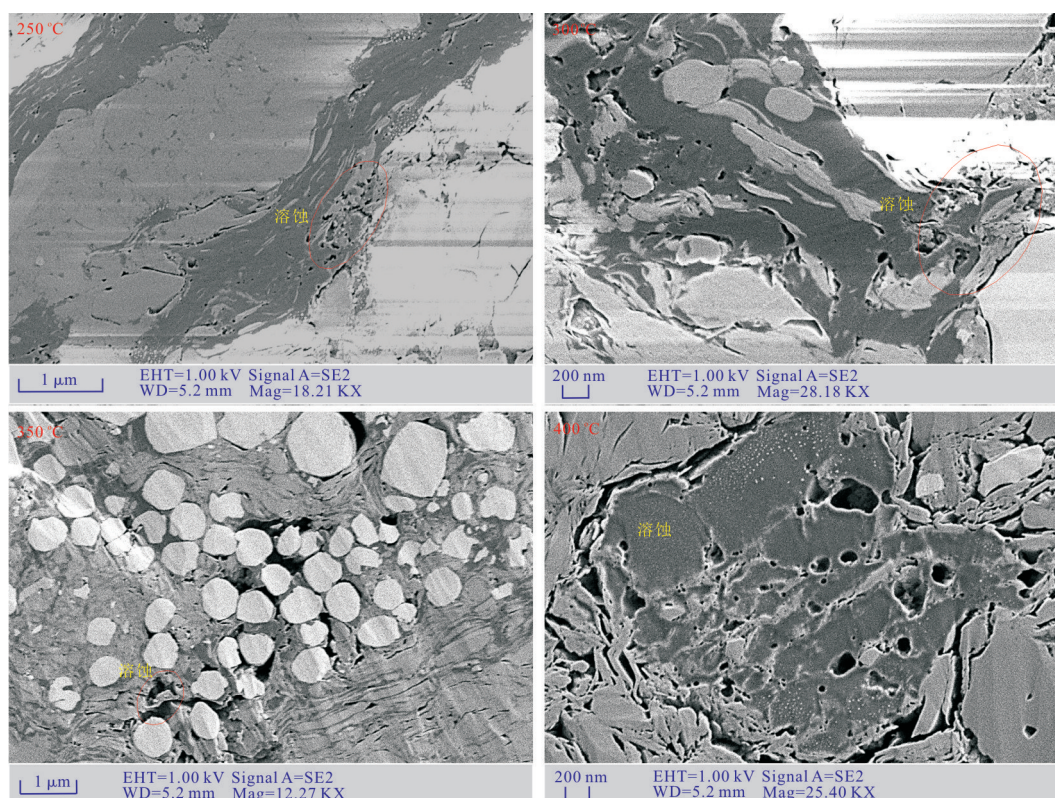


图6 场发射扫描电镜下F14泥岩样品部分热模拟固体残渣的矿物溶蚀现象

Fig.6 Mineral dissolution of parts of F14 solid residues after pyrolysis experiments under FE-SEM

CO₂主要以有机成因的为主,可能主要是由有机酸的分解以及干酪根的热降解等作用形成的.烃源岩生成的有机酸的量有限,不可能将所有的长石等易溶蚀的矿物全部溶蚀掉.这也就是说,模拟实验条件下,有机酸有可能在400~450 °C完全分解.

4 实际地质意义

当一套厚层到巨厚层黑色泥页岩发育时,这套页岩中间层位,由于厚度大导致形成的油气不能及时向两侧排出,排烃效率势必会低于同套源岩上下层位(Han *et al.*, 2015).本研究中柱状样品烃类气的生成特点揭示出由于排烃效率低,原油裂解气对于生成的总气体贡献量大,生成的重烃类气在热演化程度高的时候趋于裂解,焦沥青的生成量势必会增加,形成的气体组分以高的CH₄含量为特征.同时,重烃气的二次裂解更容易造成烃类气碳同位素在高一过成熟度时出现倒转.我国南方发育的厚层下古生界黑色页岩,有机质含量高,热演化程度在高一过成熟阶段,平均厚度为120~400 m,是页岩气勘探开发的核心区域(邹才能等, 2010; 翟刚毅等, 2017).同时,这些页岩形成的页岩气普遍具有

碳同位素倒转的特征,CH₄含量高(大于95%)(Dai *et al.*, 2016).厚层页岩中排烃不畅导致的重烃气裂解,可能是造成这些页岩气出现这种地球化学特征的原因之一.同时,这些巨厚层页岩的中间层位,可能形成了大量的焦沥青,对页岩孔隙演化研究具有重要的意义(Tuo *et al.*, 2016).

同时,鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长7段被认为是陆相页岩气勘探的有利区域,该段页岩的 $R_o=0.7\%\sim 1.5\%$,局部地区出现高一过成熟阶段的页岩(徐士林和包书景, 2009).根据半封闭热模拟实验的结果,F14样品在450 °C($R_o\sim 1.50\%$)时烃类气的产率为267 mL/g TOC,气体产率远远高于 $R_o\sim 2.0\%$ 时的北美Barnett页岩模拟产气量(200 mL/g TOC)(Hill *et al.*, 2007),表明该区域富有机质泥页岩好的生气潜能.

5 结论

利用颗粒状海相页岩样品和柱状陆相泥岩开展了半封闭模拟实验,结果表明在相似有机地球化学特征背景下,由于有机质母质来源的差异,相同模拟温度下上三叠统长7段泥岩的气体产率要高于

古老的海相洪水庄组页岩.模拟实验条件下黄铁矿的存在可能也有利于模拟烃类气的产率.半封闭模拟实验中, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 呈现先变轻后变重的趋势,与重烃气的二次裂解相关.同时,岩石格架对于页岩气的生成也有重要意义.柱状样品生成的 C_{2+} 气体随热模拟温度升高呈先增加后减少的模式,颗粒样品 C_{2+} 气体随热模拟温度升高呈持续增加的趋势.柱状样品由于排烃效率低,重烃气形成后更容易被裂解.而颗粒状样品中重烃气则更容易排出,故裂解程度低.高演化阶段,KC样品模拟烃类气中干酪根裂解气贡献较大,而F14样品模拟烃类气中原油裂解气贡献更大.模拟实验中高温阶段 N_2 主要形成于含氮化合物氮基的热断裂.2类泥页岩模拟实验条件下生成的 CO_2 随着热模拟温度增加均由无机成因向有机成因转变,400℃为转折点,表明模拟实验条件下有机酸在400~450℃时可能完全分解.研究认为,厚层页岩中含有的页岩气存在普遍高的甲烷含量和碳同位素倒转现象,与这些厚层页岩的排烃不畅造成重烃气的大量裂解有关.

致谢:感谢匿名审稿人对本文提出的宝贵意见和建议.

Reference

- Bakr, M. Y., Yokono, T., Sanada, Y., et al., 1991. Role of Pyrite during the Thermal Degradation of Kerogen Using In-situ High-Temperature ESR Technique. *Energy & Fuels*, 5(3): 441–444. <https://doi.org/10.1021/ef00027a014>
- Bao, Z. D., Chen, J. F., Zhang, S. C., et al., 2004. Sedimentary Environment and Development Controls of the Hydrocarbon Source Beds: Middle and Upper Proterozoic in Northern North China. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 34(Suppl.1): 114–119 (in Chinese).
- Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., et al., 1992. Experimental Simulation in a Confined System and Kinetic Modelling of Kerogen and Oil Cracking. *Organic Geochemistry*, 19(1/2/3): 173–189. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90035-v](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90035-v)
- Boudou, J. P., Espitalié, J., 1995. Molecular Nitrogen from Coal Pyrolysis: Kinetic Modelling. *Chemical Geology*, 126(3/4): 319–333. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00125-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00125-5)
- Chen, X. Y., Tian, F. Q., Zou, H. Y., et al., 2018. Study on Hydrocarbon-Generation of Lacustrine Source Rocks Based on Hydrous Pyrolysis Experiments of Source Rocks from Jizhong Depression, Bohai Bay Basin. *Natural Gas Geoscience*, 29(1): 103–113 (in Chinese with English abstract).
- Curtis, J. B., 2002. Fractured Shale-Gas Systems. *AAPG Bulletin*, 86(11): 1921–1938.
- Dai, J. X., Zou, C. N., Dong, D. Z., et al., 2016. Geochemical Characteristics of Marine and Terrestrial Shale Gas in China. *Marine and Petroleum Geology*, 76: 444–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.04.027>
- Dong, D. Z., Wang, Y. M., Li, X. J., et al., 2016. Breakthrough and Prospect of Shale Gas Exploration and Development in China. *Natural Gas Industry*, 36(1): 19–32 (in Chinese with English abstract).
- Gai, H. F., Tian, H., Cheng, P., et al., 2019. Influence of Retained Bitumen in Oil-Prone Shales on the Chemical and Carbon Isotopic Compositions of Natural Gases: Implications from Pyrolysis Experiments. *Marine and Petroleum Geology*, 101: 148–161. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.048>
- Gai, R. H., Jin, L. J., Zhang, J. B., et al., 2014. Effect of Inherent and Additional Pyrite on the Pyrolysis Behavior of Oil Shale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105(5): 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.022>
- Han, Y. J., Mahlstedt, N., Horsfield, B., 2015. The Barnett Shale: Compositional Fractionation Associated with Intraformational Petroleum Migration, Retention, and Expulsion. *AAPG Bulletin*, 99(12): 2173–2202. <https://doi.org/10.1306/06231514113>
- Hill, R. J., Zhang, E. T., Katz, B. J., et al., 2007. Modeling of Gas Generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 501–521. <https://doi.org/10.1306/12060606063>
- Inan, S., 2000. Gaseous Hydrocarbons Generated during Pyrolysis of Petroleum Source Rocks Using Unconventional Grain-Size: Implications for Natural Gas Composition. *Organic Geochemistry*, 31(12): 1409–1418. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00070-X)
- Inan, S., Yalçin, M. N., Mann, U., 1998. Expulsion of Oil from Petroleum Source Rocks: Inferences from Pyrolysis of Samples of Unconventional Grain Size. *Organic Geochemistry*, 29(1/2/3): 45–61. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00091-6)
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., et al., 2007. Unconventional Shale-Gas Systems: The Mississippian Barnett Shale of North-Central Texas as One Model for Thermogenic Shale-Gas Assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4): 475–499. <https://doi.org/10.1306/12190606068>
- Li, W., Zhu, Y. M., Liu, Y., 2018. Gas Evolution and Isotopic Fractionations during Pyrolysis on Coals of Different

- Ranks. *International Journal of Coal Geology*, 188: 136—144. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.02.009>
- Liu, Q., Yuan, X.J., Lin, S.H., et al., 2018. Depositional Environment and Characteristic Comparison between Lacustrine Mudstone and Shale: A Case Study from the Chang 7 Member of the Yanchang Formation, Ordos Basin. *Oil & Gas Geology*, 39(3): 531—540 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Q.Y., Liu, W.H., Chen, J.F., et al., 2003. Thermal Simulation Experiment of Jurassic Coals in Talimu Basin—Geochemical Characteristics and Significance of Nitrogen. *Natural Gas Industry*, 23(1): 26—29, 10 (in Chinese with English abstract).
- Luo, Q. Y., George, S. C., Xu, Y. H., et al., 2016. Organic Geochemical Characteristics of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation from Northern China: Implications for Thermal Maturity and Biological Sources. *Organic Geochemistry*, 99: 23—37. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.05.004>
- Ma, X. X., Zheng, J. J., Zheng, G. D., et al., 2016. Influence of Pyrite on Hydrocarbon Generation during Pyrolysis of Type-III Kerogen. *Fuel*, 167: 329—336. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.069>
- Pan, C. C., Jiang, L. L., Liu, J. Z., et al., 2012. The Effects of Pyrobitumen on Oil Cracking in Confined Pyrolysis Experiments. *Organic Geochemistry*, 45(2): 29—47. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.008>
- Qin, J., Zhong, N.N., Qi, W., et al., 2010. Organic Petrology of the Hongshuizhuang Formation in Northern North China. *Oil & Gas Geology*, 31(3): 367—374 (in Chinese with English abstract).
- Shao, D. Y., Ellis, G. S., Li, Y. F., et al., 2018. Experimental Investigation of the Role of Rock Fabric in Gas Generation and Expulsion during Thermal Maturation: Anhydrous Closed-System Pyrolysis of a Bitumen-Rich Eagle Ford Shale. *Organic Geochemistry*, 119: 22—35. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.01.012>
- Smith, J. W., Rigby, D., Gould, K. W., et al., 1985. An Isotopic Study of Hydrocarbon Generation Processes. *Organic Geochemistry*, 8(5): 341—347. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(85\)90013-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(85)90013-0)
- Song, D. J., Tuo, J. C., Zhang, M. F., et al., 2019. Hydrocarbon Generation Potential and Evolution of Pore Characteristics of Mesoproterozoic Shales in North China: Results from Semi-Closed Pyrolysis Experiments. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 62: 171—183. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.12.011>
- Song, Y., Xu, Y.C., 2005. Origin and Identification of Natural Gases. *Petroleum Exploration and Development*, 32(4): 24—29 (in Chinese with English abstract).
- Tang, Q. Y., Zhang, M. J., Yu, M., et al., 2013. Pyrolysis Constraints on the Generation Mechanism of Shale Gas. *Journal of China Coal Society*, 38(5): 742—747 (in Chinese with English abstract).
- Tang, Y., Perry, J. K., Jenden, P. D., et al., 2000. Mathematical Modeling of Stable Carbon Isotope Ratios in Natural Gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2673—2687. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00377-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00377-X)
- Tian, H., Xiao, X. M., Wilkins, R. W. T., et al., 2012. An Experimental Comparison of Gas Generation from Three Oil Fractions: Implications for the Chemical and Stable Carbon Isotopic Signatures of Oil Cracking Gas. *Organic Geochemistry*, 46: 96—112. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.013>
- Tuo, J. C., Wu, C. J., Zhang, M. F., 2016. Organic Matter Properties and Shale Gas Potential of Paleozoic Shales in Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 28(57): 434—446. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.003>
- Xia, X. Y., Chen, J., Braun, R., et al., 2013. Isotopic Reversals with Respect to Maturity Trends Due to Mixing of Primary and Secondary Products in Source Rocks. *Chemical Geology*, 339(2): 205—212. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.025>
- Xie, L. J., Sun, Y. G., Yang, Z. W., et al., 2013. Evaluation of Hydrocarbon Generation of the Xiamaling Formation Shale in Zhangjiakou and Its Significance to the Petroleum Geology in North China. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 43(9): 1436—1444 (in Chinese). <https://doi.org/10.1007/s11430-012-4538-5>
- Xu, S. L., Bao, S. J., 2009. Preliminary Analysis of Shale Gas Resource Potential and Favorable Areas in Ordos Basin. *Natural Gas Geoscience*, 20(3): 460—465 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, X.J., Lin, S.H., Liu, Q., et al., 2015. Lacustrine Fine-Grained Sedimentary Features and Organic-Rich Shale Distribution Pattern: A Case Study of Chang 7 Member of Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 42(1): 34—43 (in Chinese with English abstract).
- Zhai, G. Y., Wang, Y. F., Bao, S. J., et al., 2017. Major Factors Controlling the Accumulation and High Productivity of Marine Shale Gas and Prospect Forecast in Southern China. *Earth Science*, 42(7): 1057—1068 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/>

dqkx.2017.085

- Zhang, G. T., Chen, X. H., Zhang, B. M., et al., 2019. Gas-Bearing Characteristics and Origin Analysis of Shale Gas in Longtan Formation, Permian, Shaoyang Sag, Central Hunan. *Earth Science*, 44(2): 539–550 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.182>
- Zhang, J. C., Xu, B., Nie, H. K., et al., 2008. Exploration Potential of Shale Gas Resources in China. *Natural Gas Industry*, 28(6): 136–140, 159–160 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, M., Huang, G. H., Hu, G. Y., et al., 2008. Geochemical Study on Oil-Cracked Gases and Kerogen-Cracked Gases (I): Experimental Simulation and Products Analysis. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 38(Suppl.2): 1–8 (in Chinese).
- Zhang, M. Z., Ji, L. M., Du, B. X., et al., 2017. New Understanding to the Cutinite from Source Rocks of Triassic Yanchang Formation and Its Hydrocarbon-Generation Contribution. *Acta Petrolei Sinica*, 38(5): 525–532, 606 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang, S. J., et al., 2010. Geological Characteristics, Formation Mechanism and Resource Potential of Shale Gas in China. *Petroleum Exploration and Development*, 37(6): 641–653 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 鲍志东, 陈践发, 张水昌, 等, 2004. 北华北中上元古界烃源岩发育环境及其控制因素. *中国科学(D辑:地球科学)*, 34(S1): 114–119.
- 陈晓艳, 田福清, 邹华耀, 等, 2018. 湖相烃源岩热演化生烃研究: 基于冀中坳陷烃源岩加水热模拟实验. *天然气地球科学*, 29(1): 103–113.
- 董大忠, 王玉满, 李新景, 等, 2016. 中国页岩气勘探开发新突破及发展前景思考. *天然气工业*, 36(1): 19–32.
- 耳闯, 罗安湘, 赵靖舟, 等, 2016. 鄂尔多斯盆地华池地区三叠系延长组长 7 段富有机质页岩岩相特征. *地学前缘*, 23(2): 108–117.
- 刘群, 袁选俊, 林森虎, 等, 2018. 湖相泥岩、页岩的沉积环境和特征对比: 以鄂尔多斯盆地延长组 7 段为例. *石油与天然气地质*, 39(3): 531–540.
- 刘全有, 刘文汇, 陈践发, 等, 2003. 塔里木盆地侏罗系煤热模拟实验: 氮的地化特征与意义. *天然气工业*, 23(1): 26–29, 10.
- 秦婧, 钟宁宁, 齐雯, 等, 2010. 华北北部洪水庄组有机岩石学. *石油与天然气地质*, 31(3): 367–374.
- 宋岩, 徐永昌, 2005. 天然气成因类型及其鉴别. *石油勘探与开发*, 32(4): 24–29.
- 汤庆艳, 张铭杰, 余明, 等, 2013. 页岩气形成机制的生烃模拟研究. *煤炭学报*, 38(5): 742–747.
- 谢柳娟, 孙永革, 杨中威, 等, 2013. 华北张家口地区中元古界下马岭组页岩生烃演化特征及其油气地质意义. *中国科学(D辑:地球科学)*, 43(9): 1436–1444.
- 徐士林, 包书景, 2009. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组页岩气形成条件及有利发育区预测. *天然气地球科学*, 20(3): 460–465.
- 袁选俊, 林森虎, 刘群, 等, 2015. 湖盆细粒沉积特征与富有机质页岩分布模式: 以鄂尔多斯盆地延长组长 7 油层组为例. *石油勘探与开发*, 42(1): 34–43.
- 翟刚毅, 王玉芳, 包书景, 等, 2017. 我国南方海相页岩气富集高产主控因素及前景预测. *地球科学*, 42(7): 1057–1058.
- 张国涛, 陈孝红, 张保民, 等, 2019. 湘中邵阳凹陷二叠系龙潭组页岩含气性特征与气体成因. *地球科学*, 44(2): 539–550.
- 张金川, 徐波, 聂海宽, 等, 2008. 中国页岩气资源勘探潜力. *天然气工业*, 28(6): 136–140, 159–160.
- 张敏, 黄光辉, 胡国艺, 等, 2008. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究(I): 模拟实验和产物分析. *中国科学(D辑:地球科学)*, 38(S2): 1–8.
- 张明震, 吉利明, 杜宝霞, 等, 2017. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组陆相烃源岩中角质体组分新认识及生烃贡献. *石油学报*, 38(5): 525–532, 606.
- 邹才能, 董大忠, 王社教, 等, 2010. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力. *石油勘探与开发*, 37(6): 641–653.