

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.140>



皖南地区大隆组页岩生物标志 化合物特征及其地质意义

丁江辉^{1,2}, 孙金声¹, 张金川³, 杨向同¹, 石 刚⁴, 王如意¹, 黄 波¹, 李会丽¹

1. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

3. 中国地质大学能源学院, 北京 100083

4. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏南京 210061

摘 要: 为阐明下扬子皖南地区上二叠统大隆组页岩特征, 通过对港地 1 井岩心进行取样, 开展了大隆组页岩样品的有机地球化学测试、氩离子抛光-扫描电镜观察、矿物组成分析等工作。结果表明皖南地区大隆组页岩 TOC 含量为 1.18%~4.35%, 干酪根以 I 型为主, 少数为 II₁ 型, R_o 介于 1.15%~1.29%, 反映大隆组页岩整体处于成熟的生油气阶段。饱和烃气相色谱图呈典型的单峰型分布, 正构烷烃主峰碳数分布在 nC_{18} ~ nC_{22} 之间, nC_{25+} 高碳数正构烷烃含量较低。规则甾烷的丰度整体上表现为 $C_{27} \approx C_{29} > C_{28}$, 属于 V 型分布, 且高、低碳数的正构烷烃单体碳同位素 $\delta^{13}C$ 相差较大 (3.0‰~5.6‰), 略高于单一来源的不同碳数正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 变化 (一般小于 1.6‰), 反映大隆组页岩有机质主体来源于菌藻类等低等水生生物, 局部存在陆源高等植物。TOC 与 TS 的相关性、Pr/Ph 比值、Pr/ nC_{17} -Ph/ nC_{18} 图解共同指示皖南地区大隆组页岩形成于缺氧-贫氧环境, 有利于有机质保存。

关键词: 黑色页岩; 生物标志化合物; 有机质来源; 沉积环境; 大隆组; 皖南地区; 石油地质学。

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2023)01-235-17

收稿日期: 2022-01-23

Characteristics and Geological Significance of Biomarker for the Upper Permian Dalong Formation Shale in Southern Anhui Province

Ding Jianghui^{1,2}, Sun Jinsheng¹, Zhang Jinchuan³, Yang Xiangtong¹, Shi Gang⁴,
Wang Ruyi¹, Huang Bo¹, Li Huili¹

1. CNPC Engineering Technology R & D Company Limited, Beijing 102206, China

2. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China

3. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

4. Nanjing Center of China Geological Survey, Nanjing 210061, China

Abstract: In order to elucidate shale characteristics of the Upper Permian Dalong Formation in southern Anhui Province in the Lower Yangtze, a total of 20 shale samples collected from Gangdi-1 Well were analyzed by conducting organic geochemical test, argon ion polishing-scanning electron microscopy (SEM) observation, and mineral composition analysis. Results show that total

基金项目: 中国石油集团“十四五”前瞻性基础性技术攻关项目(No.2021DJ4504); 中国石油集团重大科技项目(Nos.2020F-50, 2021ZZ10-05); 国家自然科学基金项目(No.41927801)。

作者简介: 丁江辉(1990—), 男, 博士, 主要从事非常规油气地质评价研究。ORCID: 0000-0002-5563-628X。E-mail: djhdream2015@163.com

引用格式: 丁江辉, 孙金声, 张金川, 杨向同, 石刚, 王如意, 黄波, 李会丽, 2023. 皖南地区大隆组页岩生物标志化合物特征及其地质意义. 地球科学, 48(1): 235-251.

Citation: Ding Jianghui, Sun Jinsheng, Zhang Jinchuan, Yang Xiangtong, Shi Gang, Wang Ruyi, Huang Bo, Li Huili, 2023. Characteristics and Geological Significance of Biomarker for the Upper Permian Dalong Formation Shale in Southern Anhui Province. *Earth Science*, 48(1): 235-251.

organic carbon (TOC) content for the Dalong Formation shale in southern Anhui Province is in the range of 1.18%–4.35%. The kerogen type is dominated by type I and followed by type II₁. The vitrinite reflectance (R_o) is between 1.15% and 1.29%, demonstrating that the Dalong Formation shale is in a mature stage of hydrocarbon generation. Moreover, the Dalong Formation shale extracts display a full range of C₁₁–C₃₅ *n*-alkanes and acyclic isoprenoids. The chromatograms are characterized by a unimodal distribution of *n*-alkanes with carbon peak in the range of *n*C₁₈–*n*C₂₂ and low quantities of long-chain (*n*C₂₅₊) *n*-alkanes. Furthermore, the steranes are dominated by C₂₇, C₂₈, and C₂₉ sterane homologs of regular steranes, with the following relative distributions: C₂₇≈C₂₉>C₂₈ regular steranes, which belongs to the V-shaped distribution, indicating that the organic matters in Dalong Formation black shale are mainly originated from lower aquatic organisms (e.g., bacteria and algae) and followed by higher plants in a local area. This conclusion is also supported by the variations of the $\delta^{13}\text{C}$ values of C₁₃–C₂₆ *n*-alkanes for the target samples being in the range of 3.0‰–5.6‰ offset, which is slightly higher than the corresponding value (1.6‰) of *n*-alkanes from a single source. In addition, the cross plot of TOC vs. TS as well as the Pr/Ph ratio and the Pr/*n*C₁₇–Ph/*n*C₁₈ diagram indicate that Dalong Formation black shale was mainly formed in a marine anoxic-dysoxic environment, which is beneficial to the preservation of organic matter.

Key words: black shale; biomarker; organic matter source; sedimentary environment; Dalong Formation; southern Anhui Province; petroleum geology.

下扬子皖南地区地处长江经济带,能源供应不足与经济高速发展的矛盾日益凸显.上二叠统大隆组页岩油气区域地质条件良好,是目前下扬子区页岩油气勘探的重点层位(廖志伟等,2016;张金川等,2016;解习农等,2017;聂海宽等,2020).中国地质调查局在皖南地区实施了数口调查井(如港地1井和泾页1井),获得了页岩油气发现,在业界引起了广泛关注(白卢恒等,2021).与上扬子区下古生界页岩气相对较高的勘探开发程度相比,皖南地区页岩油气勘探程度低,研究工作滞后,近些年不少学者对下扬子区大隆组泥页岩的沉积特征(梁狄刚等,2008,2009;白卢恒等,2021)、有机质富集机理(Ding *et al.*, 2021;丁江辉等,2021a)、储层特征(陈平等,2013)、含油气性(潘继平等,2011;黄保家等,2013)等开展了研究,总体上认为大隆组泥页岩形成于深水陆棚–盆地相,经历了一个完整的区域性海进–海退沉积旋回,具有页岩厚度大、有机碳含量(TOC)高、热演化程度适中、纳米孔隙发育、含油气性好等特征,具备良好的页岩油气勘探开发前景.此外,前人对大隆组泥页岩的地球化学特征开展了研究(梁狄刚等,2009;陈平等,2013;廖志伟等,2016;丁江辉等,2021b;朱文博等,2021),总体上认为大隆组泥页岩具有较好的生烃潜力,但关于有机质类型认识方面存在一定的差异:有的学者认为以I–II₂型为主,即主体偏腐泥型(石刚等,2019;Ding *et al.*, 2021);还有不少学者认为是以II₂–III型为主,即主体偏腐殖型(陈平等,2013;廖志伟等,2016;朱文博等,2021).由于腐泥型干酪根和腐殖型干酪根在生烃方面存在明显的差

异,直接关系到下扬子区上二叠统大隆组是以页岩油为主还是以页岩气为主的勘探开发策略.

本研究通过对港地1井大隆组岩心进行系统取样,并开展有机地球化学测试、氩离子抛光–扫描电镜观察、岩矿组成分析等工作,首先系统解剖了下扬子皖南地区大隆组页岩油气形成地质条件;其次,详细阐述了皖南地区大隆组泥页岩的生物标志化合物组成与分布特征,探讨了大隆组泥页岩有机质来源和沉积时期水体的氧化还原性质;最后,综合对比了研究区大隆组页岩与四川盆地典型页岩层系特征,以期对下扬子区上二叠统页岩油气成藏条件和富集规律研究提供参考.

1 地质背景

皖南地区在地理位置上位于长江经济带核心地区,构造位置上位于下扬子区的西部,横跨沿江拗陷和皖南–苏南拗陷,面积约 $1.0\times 10^4\text{ km}^2$ (图1).自寒武纪以来,研究区经历了多期构造运动和沉积环境演变(潘继平等,2011;黄保家等,2013).具体而言,在澄江运动后,下扬子进入冰期阶段,形成了以碳酸盐岩为主的克拉通边缘海相沉积序列,构建了一台两盆构造格局.早古生代末期发生广西运动,一台两盆格局演化为东部抬升为隆起并主体向西倾覆的构造格局,掀斜构造作用使沉积环境演变为以西南方向为出海口的统一陆表海,并在浙北一带形成了沉降中心.晚古生代时期,地壳震荡性升降活动频繁,抬升剥蚀与不整合现象较为普遍,在此背景下先后形成了下部的碎屑岩建造(晚

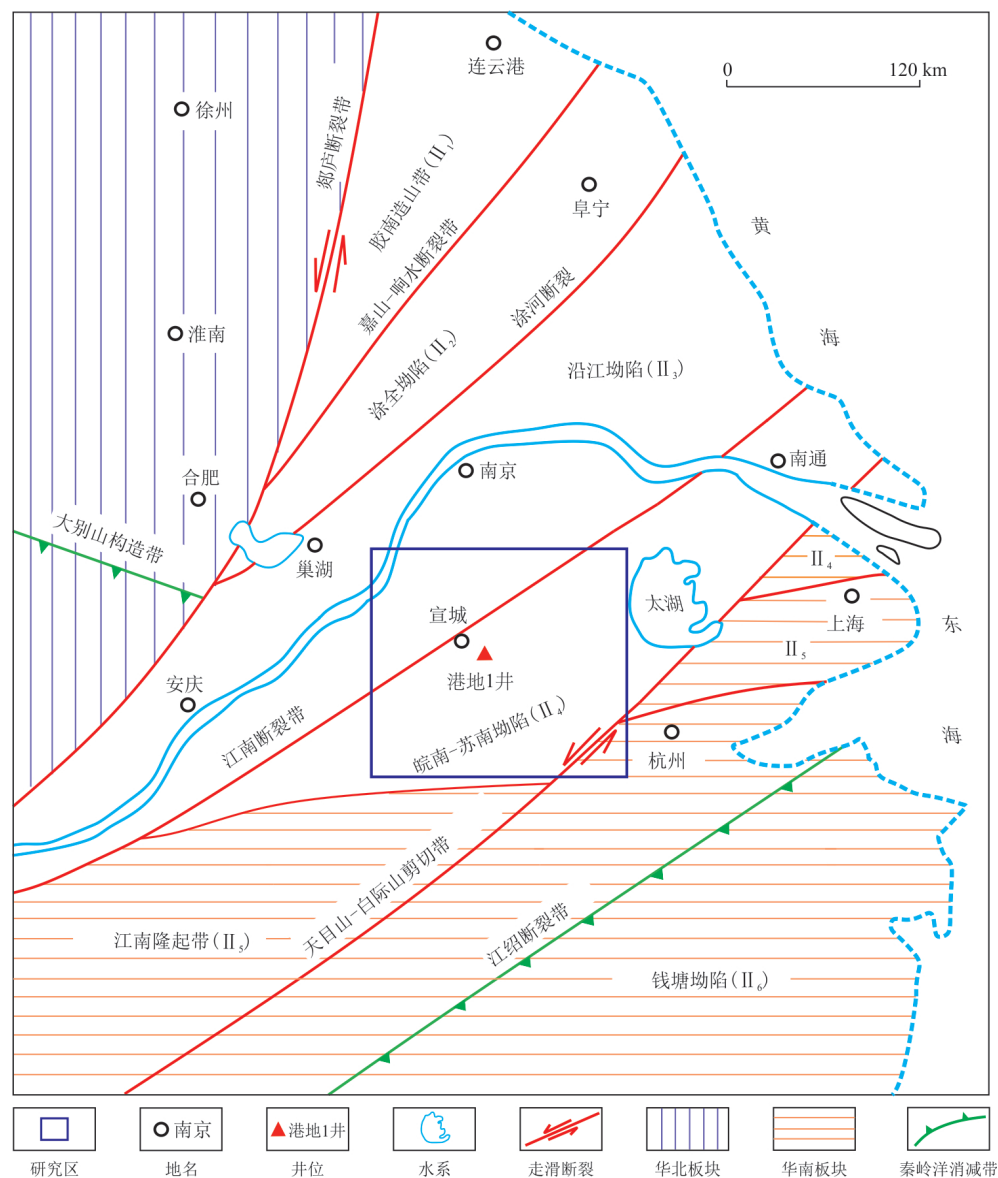


图 1 研究区范围及港地 1 井位置分布(据黄保家等, 2013 修改)

Fig.1 The scope of the studied area and the location distribution of Gangdi-1 Well (modified from Huang *et al.*, 2013)

泥盆-早石炭世)、中部的碳酸盐岩建造和含煤建造(中晚石炭-晚二叠世)及上部的碳酸盐岩建造(早中三叠世, 沉降-沉积中心逐渐转移至黄海方向)。晚三叠世发生的印支运动彻底改变了晚古生代时期的构造格局, 下扬子陆表海相盆地转变为区域上的陆相沉积。晚侏罗-早白垩世, 燕山运动强烈来袭, 火山活动、冲断剥蚀及逆掩推覆规模性发生, 为新生代的陆相盆地形成和演化奠定了基础。晚燕山-喜山期主要为拉张改造、块断升降及后期盆地叠加发育阶段, 下扬子构造应力背景复杂, 后期改造尤其强烈, 地块内部岩浆-火山活动明显, 加速了页岩有机质的热演化(张金川等, 2016)。

自古生代以来, 下扬子皖南地区沉积了厚度超

过万米的地层, 除中下泥盆统、下石炭统、中三叠统、部分中生界地层在局部缺失外, 其余地层保存齐全。在整个二叠纪, 皖南地区基本上处于连续下沉的海洋环境, 沉积了厚度在 200~1 000 m 的泥页岩、砂岩和碳酸盐岩地层, 其中龙潭组为一套海陆过渡相沉积。大隆组沉积时期, 整个下扬子区经历了一个完整的区域性海进-海退沉积旋回, 整体上处于深水低能环境, 沉积了一套黑色或者灰黑色硅质泥页岩、炭质页岩、粉砂岩及凝灰岩等岩性组合, 泥页岩厚度主体在 10~50 m, 地层厚度可达 200 m, 与下伏上二叠统龙潭组呈整合接触。

港地 1 井地理位置上位于安徽省宣城市泾县-水东地区, 完钻深度超过 1 500 m, 钻井揭示的地层自

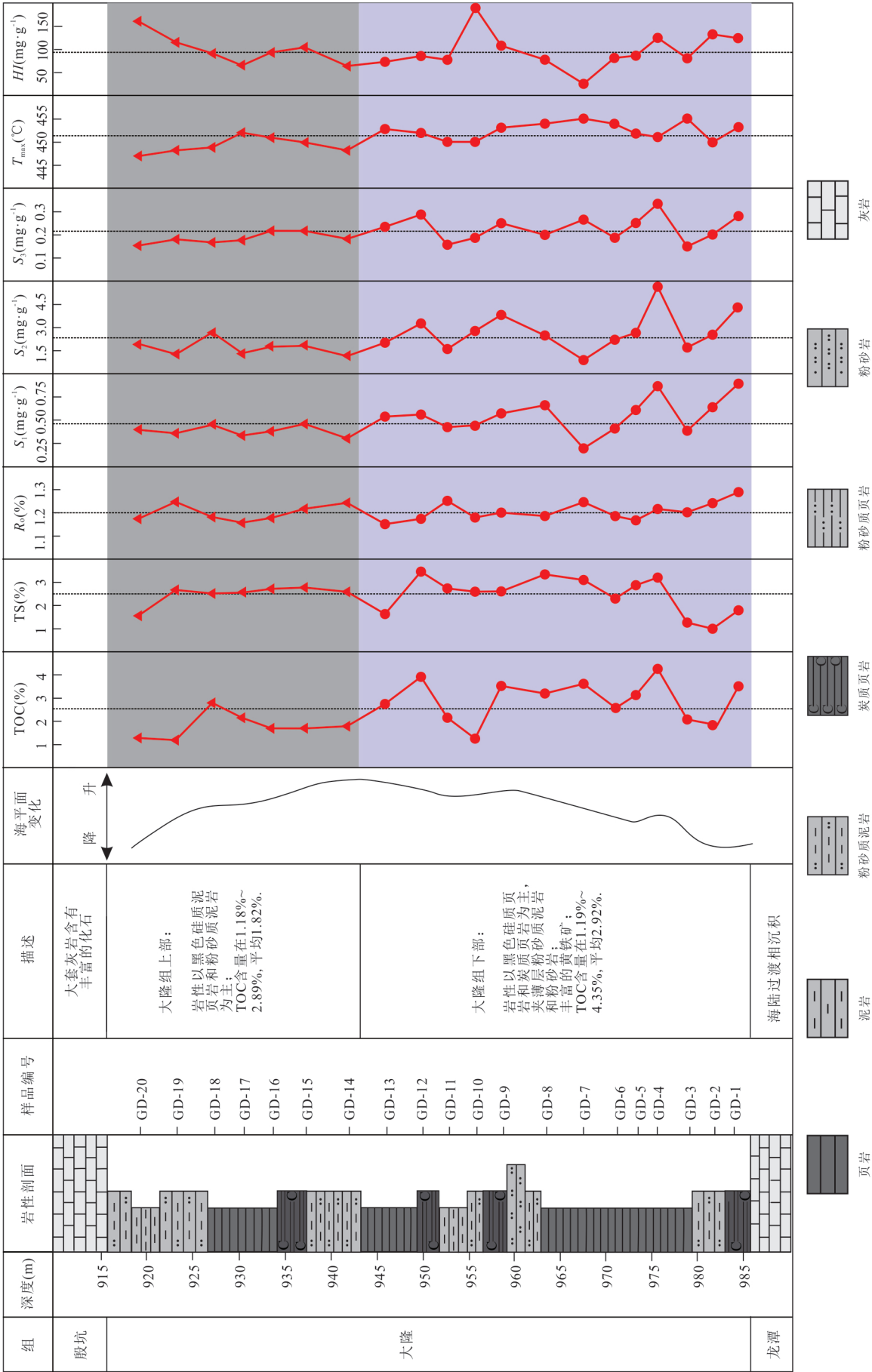


图2 港地1井上二叠统大隆组地层综合柱状图

Fig.2 Stratigraphic column of the Upper Permian Dalong Formation according to Gangdi-1 Well

下而上主要包括二叠系孤峰组、龙潭组、大隆组和三叠系殷坑组。基于区域性海平面变化规律,可将港地 1 井大隆组(986.7~916.7 m)划分为两段(Ding *et al.*, 2021):下部主体形成于区域性海平面上升过程,岩性以黑色或者灰黑色硅质页岩、炭质页岩、粉砂质泥岩为主,局部夹薄层粉砂岩条带,向上硅质矿物含量降低(图 2);上部主体形成于区域性海平面下降过程,岩性以灰黑色硅质页岩、硅质泥岩、粉砂质泥岩为主,相较下部陆源碎屑输入增加,导致砂质成分有所增加,沉积水体深度有所变浅。

2 样品与方法

本次研究共采集港地 1 井大隆组泥页岩样品 20 块,其中大隆组下部 13 块、大隆组上部 7 块。样品编号、深度、岩性等详见表 1 和图 2。

氦离子抛光-扫描电镜观察在中国石油大学(北京)能源材料微结构实验室完成,总有机碳含量(TOC)、总硫(TS)、全岩矿物、黏土矿物分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,岩石

热解、干酪根镜检、有机质抽提及族组分分离及定量、饱和烃单体碳同位素测试在中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室分析测试中心完成。其中,页岩储集空间类型识别和孔隙结构参数统计借助日立 SU8010 高分辨率场发射扫描电镜开展。TOC 含量测定利用 LECOCS-400 碳硫分析仪,测试精度优于 3%。岩石热解借助 Rock-Eval 热解仪进行,有机显微组分鉴定是利用光学显微镜在反射光和荧光下进行。各馏分的分离主要采用索氏抽提法完成。利用氯仿(CHCl_3)溶剂对制备好的粉末样品进行抽提,持续时间约 72 h。泥页岩抽提物用正己烷除去沥青质,再在硅胶、氧化铝层析柱上进行族组分分离,依次用正己烷、二氯甲烷+正己烷(体积比 2:1)、甲醇冲洗,分别得到饱和烃、芳烃、非烃馏分(Li *et al.*, 2012)。饱和烃气相色谱分析在 HP-6890GC 型气相色谱仪上进行,色谱-质谱分析在 Agilent 7890-5975C 型气相色谱-质谱联用仪上进行,详细的实验流程见王元杰等(2021)。饱和烃的生物标志化合物识别及定量通过对比保留时间、质谱图、特征离子质量色谱图来实现,化合物的相对含

表 1 皖南地区港地 1 井大隆组页岩有机地化参数

Table 1 Geochemical parameters of the Dalong Formation shale from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province											
样品 编号	深度 (m)	TOC (%)	TS (%)	R_o (%)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	S_3 (mg/g)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	HI (mg/g)	S_1+S_2 (mg/g)	PI
GD-20	919.5	1.24	1.69	1.17	0.39	1.96	0.15	447	158.06	2.35	0.17
GD-19	924.1	1.18	2.74	1.24	0.35	1.35	0.18	448	114.41	1.70	0.21
GD-18	927.4	2.89	2.48	1.19	0.45	2.72	0.17	449	94.12	3.17	0.14
GD-17	930.5	2.18	2.67	1.16	0.33	1.42	0.18	452	65.14	1.75	0.19
GD-16	934.2	1.71	2.81	1.18	0.37	1.68	0.21	451	98.25	2.05	0.18
GD-15	937.8	1.70	2.84	1.21	0.47	1.73	0.21	450	101.76	2.20	0.21
GD-14	941.8	1.86	2.67	1.24	0.29	1.19	0.18	448	63.98	1.48	0.20
GD-13	945.9	2.81	1.65	1.15	0.51	2.00	0.22	453	71.17	2.51	0.20
GD-12	950.0	3.94	3.40	1.17	0.54	3.21	0.29	452	81.47	3.75	0.14
GD-11	953.5	2.05	2.82	1.25	0.41	1.52	0.16	450	74.15	1.93	0.21
GD-10	955.6	1.19	2.68	1.18	0.46	2.37	0.19	450	199.16	2.83	0.16
GD-9	959.1	3.52	2.63	1.20	0.58	3.72	0.24	453	105.68	4.30	0.13
GD-8	964.0	3.20	3.33	1.19	0.65	2.40	0.20	454	75.00	3.05	0.21
GD-7	967.5	3.68	3.02	1.24	0.22	0.81	0.27	455	22.01	1.03	0.21
GD-6	971.7	2.67	2.31	1.19	0.41	2.12	0.19	454	79.40	2.53	0.16
GD-5	973.7	3.05	2.94	1.17	0.61	2.67	0.25	452	87.54	3.28	0.19
GD-4	975.5	4.35	3.10	1.21	0.87	5.59	0.33	451	128.51	6.46	0.13
GD-3	979.3	2.02	1.19	1.20	0.37	1.61	0.14	455	79.70	1.98	0.19
GD-2	982.0	1.89	0.99	1.24	0.68	2.54	0.20	450	134.39	3.22	0.21
GD-1	984.9	3.54	1.80	1.29	0.90	4.33	0.28	453	122.32	5.23	0.17
平均值		2.53	2.49	1.20	0.49	2.35	0.21	451	97.81	2.84	0.18

量通过峰面积来求取. 饱和烃单体碳同位素升温测试过程与 GC-MS 测试基本一致, 测试精度为 $\pm 0.2\%$, 统一采用国际 PDB 标准.

3 页岩油气形成地质条件

3.1 有机质丰度及成熟度

港地 1 井大隆组 20 块泥页岩样品的 TOC 含量和热解参数见表 1 和图 2. 其中, 大隆组下部页岩样品的 TOC 含量介于 $1.19\% \sim 4.35\%$, 平均为 2.92% , 明显高于大隆组上部页岩样品的相应值 (TOC 含量介于 $1.18\% \sim 2.89\%$, 平均为 1.82%), 这与区域性海平面升降结果相吻合 (Sousa Júnior *et al.*, 2013). 此外, 可通过 TOC 含量对泥页岩的品质进行评价, 由图 3 可以看出, 研究区大隆组页岩品质总体显示为好-非常好, 与梁狄刚等 (2008) 判别结果一致. 进一步对比大隆组下部和上部页岩样品可以发现, 大隆组下部页岩品质优于大隆组上部. TS 含量介于 $0.99\% \sim 3.40\%$, 平均为 2.49% , 与 TOC 含量基本相当. R_o 介于 $1.15\% \sim 1.29\%$, 平均为 1.20% ; 热解峰温 T_{max} 介于 $447 \sim 455\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均为 $451\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反映大隆组泥页岩整体处于成熟的生油气阶段. 岩石热解参数 S_1 、 S_2 、 S_3 分别介于 $0.22 \sim 0.90\text{ mg/g}$ 、 $0.81 \sim 5.59\text{ mg/g}$ 、 $0.14 \sim 0.33\text{ mg/g}$; 生烃潜量 ($S_1 + S_2$) 介于 $1.03 \sim 6.46\text{ mg/g}$, 平均为 2.84 mg/g ; 产烃指数 PI 介于 $0.13 \sim 0.21$, 平均为 0.18 (表 1). 对比大隆组下部和上部可以发现, 大隆组下部页岩样品的热解烃 S_2 和生烃潜量 ($S_1 + S_2$) 均相对高于大隆组上部.

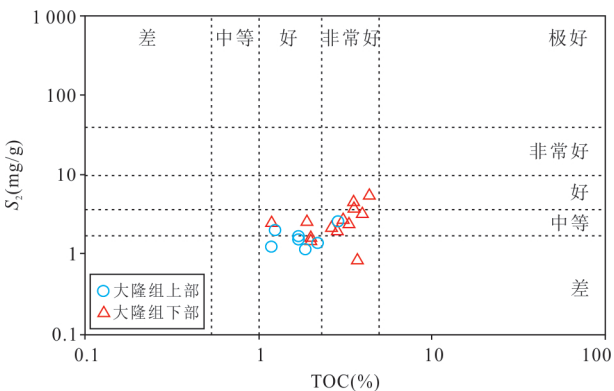


图3 TOC 与 S_2 交汇图判别皖南地区上二叠统大隆组页岩品质

Fig. 3 Plot of TOC vs. S_2 distinguishing the quality of the Upper Permian Dalong Formation shale in southern Anhui Province

表 2 皖南地区港地 1 井大隆组页岩样品干酪根显微组成
Table 2 Maceral compositions of the Dalong Formation shale samples from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

样品 编号	组分含量(%)				类型指数	类型
	腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组		
GD-20	90.7	1	7.5	0.8	84.8	I
GD-19	86.3	1	11.8	0.9	77.1	II ₁
GD-18	88.4	0	10.4	1.2	79.4	II ₁
GD-17	91.8	0	7.4	0.8	85.5	I
GD-16	89.6	1	8.3	1.1	82.8	I
GD-15	90.5	0	8.9	1.0	82.8	I
GD-14	90.2	0	8.4	1.4	82.5	I
GD-13	94.5	0	5.0	0.5	90.3	I
GD-12	91.2	0	8.1	0.7	84.4	I
GD-11	86.6	3	9.3	1.1	80.0	I
GD-10	89.7	1	8.5	0.8	83.0	I
GD-9	90.5	0	8.4	1.1	83.1	I
GD-8	89.4	0	9.4	1.2	81.2	I
GD-7	87.7	0	10.7	1.7	78.0	II ₁
GD-6	89.9	0	8.9	1.2	82.0	I
GD-5	89.7	0	9.3	1.0	81.7	I
GD-4	88.9	0	10.3	0.8	80.4	I
GD-3	92.7	0	6.7	0.7	87.0	I
GD-2	81.5	0	16.7	1.8	67.2	II ₁
GD-1	73.7	0	25.0	1.3	53.7	II ₁
平均值	88.7	0.4	10.0	1.1	80.3	

3.2 有机显微组成

对港地 1 井大隆组 20 块岩石样品进行了干酪根镜检分析, 发现大隆组泥页岩干酪根以腐泥组最为丰富 (表 2), 并含有少量的碎块状镜质组和惰质组, 壳质组基本不发育. 干酪根类型指数介于 $53.7 \sim 90.3$, 且多数大于 80.0 , 反映研究区大隆组页岩干酪根以 I 型为主, 少数为 II₁ 型, 即主体偏腐泥型 (表 2), 与上扬子地区五峰组-龙马溪组深水陆棚相页岩有机质类型一致 (聂海宽等, 2020). 此外, 前人基于干酪根碳同位素研究认为, 大隆组页岩有机质类型以 II₂-III 型为主, 即主体偏腐殖型 (陈平等, 2013; 廖志伟等, 2016), 与本次研究揭示的 I-II₂ 型有机质截然不同, 这种差异很可能是由于干酪根碳同位素受生烃母质和有机质热演化程度等多种因素综合影响. 特别地, 腐泥型干酪根和腐殖型干酪根在生烃方面存在明显的差异, 港地 1 井在上二叠统大隆组和龙潭组获得了页岩油、页岩气、致密砂岩气、煤层气“三气一油”的发现, 证实大隆组泥页

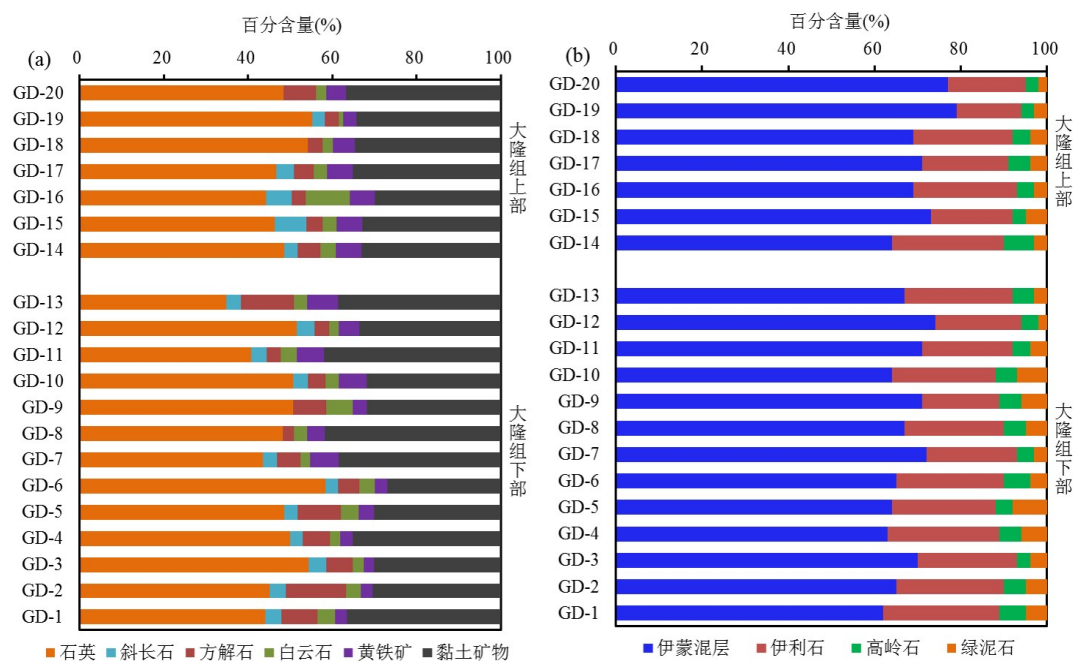


图 4 皖南地区港地 1 井大隆组页岩矿物组成

Fig. 4 Mineral compositions of the Dalong Formation shale from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

a. 全岩组成; b. 黏土组成

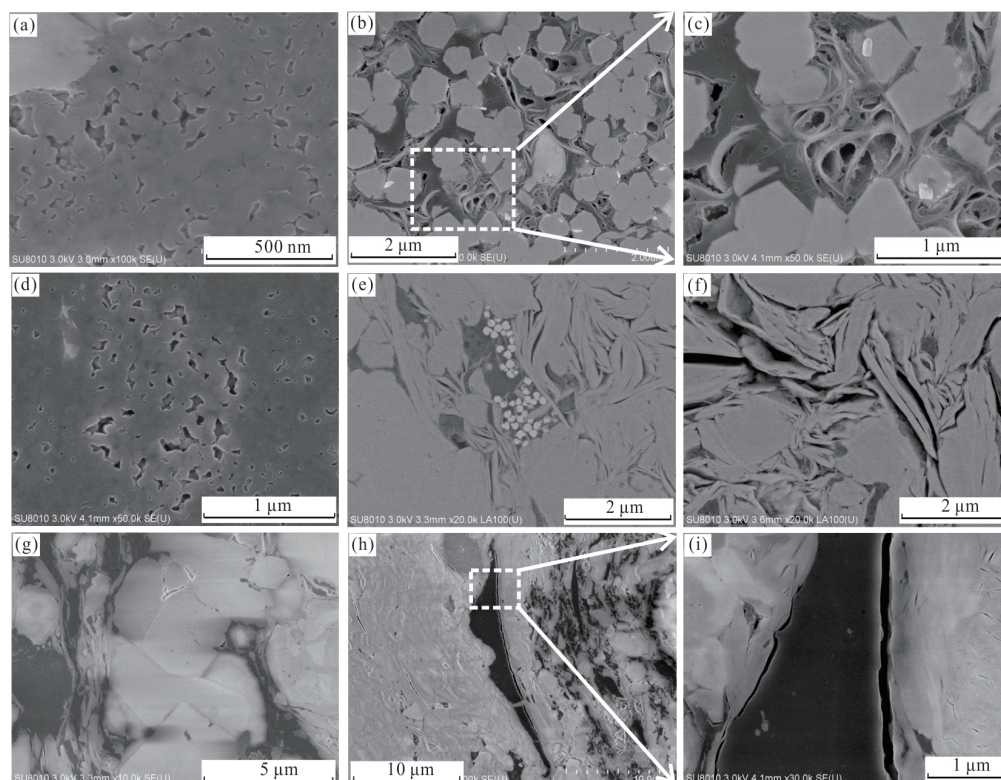


图 5 港地 1 井大隆组页岩孔隙发育特征

Fig. 5 Pore development characteristics of the Dalong Formation shale from Gangdi-1 Well

a. 有机孔大量发育, GD-1, 984.9 m; b. 有机孔, GD-6, 971.7 m; c. 图 b 局部放大, GD-6, 971.7 m; d. 有机孔大量发育, GD-7, 967.5 m; e. 有机孔和黏土矿物层间孔, GD-4, 975.5 m; f. 黏土矿物层间孔, GD-9, 959.1 m; g. 粒间孔, 具纸房构造, GD-19, 924.1 m; h. 黏土矿物层间孔和有机质边缘收缩缝, GD-7, 967.5 m; i. 有机质边缘收缩缝, 图 h 局部放大, GD-7, 967.5 m

岩具备生油能力,侧面反映大隆组泥页岩有机质类型偏腐泥型.丰富的腐泥无定形体,表明皖南地区在晚二叠世大隆期主要接受了来自水体浮游藻类及低等微生物的有机质输入,而藻类体在沉积成岩早期即受菌解作用基本降解为腐泥无定形体.

3.3 矿物组成

港地 1 井大隆组页岩以石英为主,含量为 34.9%~58.4%,平均 48.3%;其次为黏土矿物,含量为 26.9%~42.0%,平均 34.2%;然后为方解石,含量为 2.7%~14.3%,平均 6.1%.此外,还发育一定量的黄铁矿、斜长石、白云石,它们平均含量均低于 5.0%(图 4a).对比大隆组下部和上部,二者在页岩全岩组成上差别不大,但大隆组下部页岩碳酸盐矿物含量更高,说明研究区大隆组下部沉积时期海水相对较浅而且平静.港地 1 井大隆组页岩黏土矿物以伊蒙混层(I/S)占绝对优势,含量为 62.0%~79.0%,平均 68.9%,伊蒙混层比为 19.0~25.0,平均 22.9;其次为伊利石,含量为 15.0%~27.0%,平均 22.4%;高岭石和绿泥石含量较低,二者平均含量均低于 5.0%(图 4b).总体来看,大隆组页岩脆性矿物(石英+方解石+白云石)含量介于 47.8%~67.2%,平均 57.9%,反映皖南地区大隆组页岩具有较好的脆性,有利于后期压裂改造.

3.4 储集空间类型

港地 1 井大隆组页岩储集空间以有机孔和黏土矿物孔为主,局部发育有机质边缘收缩缝、粒间孔、黄铁矿晶间孔.有机孔主要发育于孤立有机质内部和草莓状黄铁矿晶粒间充填的有机质中(图 5a~5d),以片麻状、椭圆形、凹坑状等多种形态分布,孔径主体在几纳米至几十纳米.总体来看,研究区大隆组页岩有机孔较为发育.港地 1 井大隆组页岩无机孔主要有黏土矿物孔、粒间孔和黄铁矿晶间孔.黏土矿物孔主要为黏土矿物层间孔和层内孔,孔径相对较小,从几纳米至几十纳米,多呈絮状或者条带状分布(图 5e、5f).粒间孔一般形成于矿物颗粒接触处(图 5g),具纸房构造,通常呈现出多边形、不规则性分布,一般为原生孔隙,排列一般无规律,孔径可达几百纳米.有机质边缘收缩缝呈狭长条带状分布,具有一定的延伸性,长度多在数微米,宽度在几十纳米(图 5h~5i).

4 生物标志化合物组成

4.1 链烷烃系列

泥页岩样品链烷烃系列中的正构烷烃和类异戊二烯烷烃蕴藏了丰富的地质信息,能够有效反映泥页岩沉积环境、有机质来源与热演化程度等信息(程鹏等,2014;丁江辉等,2021b).皖南地区大隆组 13 块泥页岩样品的饱和烃质量色谱图呈典型的单峰型分布,碳数分布在 $nC_{12} \sim nC_{35}$ 之间,主峰碳数主要分布在 $nC_{18} \sim nC_{22}$ 之间, nC_{25+} 高碳数正构烷烃含量较低(表 3,图 6).研究区大隆组页岩样品正构烷烃的 nC_{17}/nC_{31} 介于 1.01~3.97,平均为 2.14; (nC_{21-}/nC_{22+}) 介于 0.46~1.22,平均为 0.76; $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 介于 1.13~2.06,平均为 1.61,反映低碳数正构烷烃占优;碳优势指数 CPI 介于 1.08~1.25,平均为 1.13,奇偶碳优势指数 OEP 介于 0.98~1.03,平均为 1.00,没有明显的奇偶碳优势分布(表 3).大隆组页岩样品中姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)较为丰富,在 GC 图上具有明显的峰值(图 6),Pr/Ph 介于 0.68~1.06,平均为 0.92,大部分样品表现出弱的 Ph 优势;Pr/ nC_{17} 介于 0.54~0.87,平均为 0.68;Ph/ nC_{18} 介于 0.52~0.77,平均为 0.65(表 3).

4.2 萜烷与藿烷系列

皖南地区大隆组 13 块泥页岩样品中检测出了一定量的三环萜烷和较为丰富的藿烷系列.从 m/z 191 质量色谱图上可以看出(图 7),除大隆组个别样品外(如 GD-1),大多数样品中三环萜烷和藿烷的分布较为类似,萜类化合物的相对丰度总体上表现为藿烷系列>三环萜烷.三环萜烷碳数分布范围相对较窄,主体在 $C_{23} \sim C_{29}$ 之间,且绝大多数以 C_{23} 为主峰, C_{24} -四环萜烷含量次之.研究区大隆组页岩中除检测出常规的 $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ -三环萜烷外,还发现了少量的 C_{19} , 14β (甲基)-三环萜烷.王铁冠等(1994)在研究水城藻煤时检测出了甲基三环萜烷,考虑到常规 $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ -三环萜烷与菌藻类微生物相伴生,推测甲基三环萜烷也可能是菌藻类微生物输入的产物.研究区大隆组页岩中检测出的藿烷类化合物主要包括 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -藿烷系列、 $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -莫烷系列、 C_{29} Ts、 $17\alpha(H)$ -重排藿烷等(图 7),碳数分布介于 $C_{27} \sim C_{34}$,以 C_{30} 藿烷最为丰富.重排藿烷在岩石中并不普遍, Moldowan *et al.* (1991)研究发现 $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷较藿烷热稳定

表 3 皖南地区港地 1 井上二叠统大隆组页岩样品正构烷烃相关参数

Table 3 Biomarker parameters of normal alkanes (m/z 85) for the Upper Permian Dalong Formation shale samples from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

样品 编号	主峰 碳数	nC_{17}/nC_{31}	nC_{21}/nC_{22+}	$(nC_{21} + nC_{22})/(nC_{28} + nC_{29})$	CPI	OEP	Pr/Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
GD-20	nC_{19}	2.16	0.81	1.64	1.12	1.00	0.98	0.73	0.70
GD-19	nC_{19}	2.24	0.83	1.52	1.09	1.01	1.06	0.80	0.72
GD-17	nC_{19}	1.86	0.73	1.43	1.08	1.01	0.94	0.75	0.75
GD-15	nC_{20}	2.33	0.79	1.52	1.09	1.00	0.92	0.67	0.68
GD-14	nC_{19}	1.86	0.72	1.54	1.25	1.01	0.92	0.72	0.69
GD-13	nC_{20}	2.74	0.93	1.68	1.14	1.00	1.06	0.76	0.68
GD-11	nC_{22}	1.01	0.46	1.13	1.14	0.99	0.95	0.87	0.77
GD-10	nC_{19}	1.89	0.64	1.69	1.13	1.01	0.88	0.62	0.59
GD-8	nC_{19}	3.97	1.22	2.04	1.15	1.03	1.02	0.60	0.56
GD-7	nC_{21}	1.17	0.55	1.39	1.15	1.01	0.83	0.54	0.52
GD-5	nC_{21}	1.45	0.65	1.78	1.12	1.01	0.68	0.58	0.59
GD-3	nC_{19}	1.71	0.68	1.52	1.09	1.01	0.86	0.64	0.63
GD-1	nC_{18}	3.47	0.92	2.06	1.11	0.98	0.90	0.57	0.57
平均值		2.14	0.76	1.61	1.13	1.00	0.92	0.68	0.65

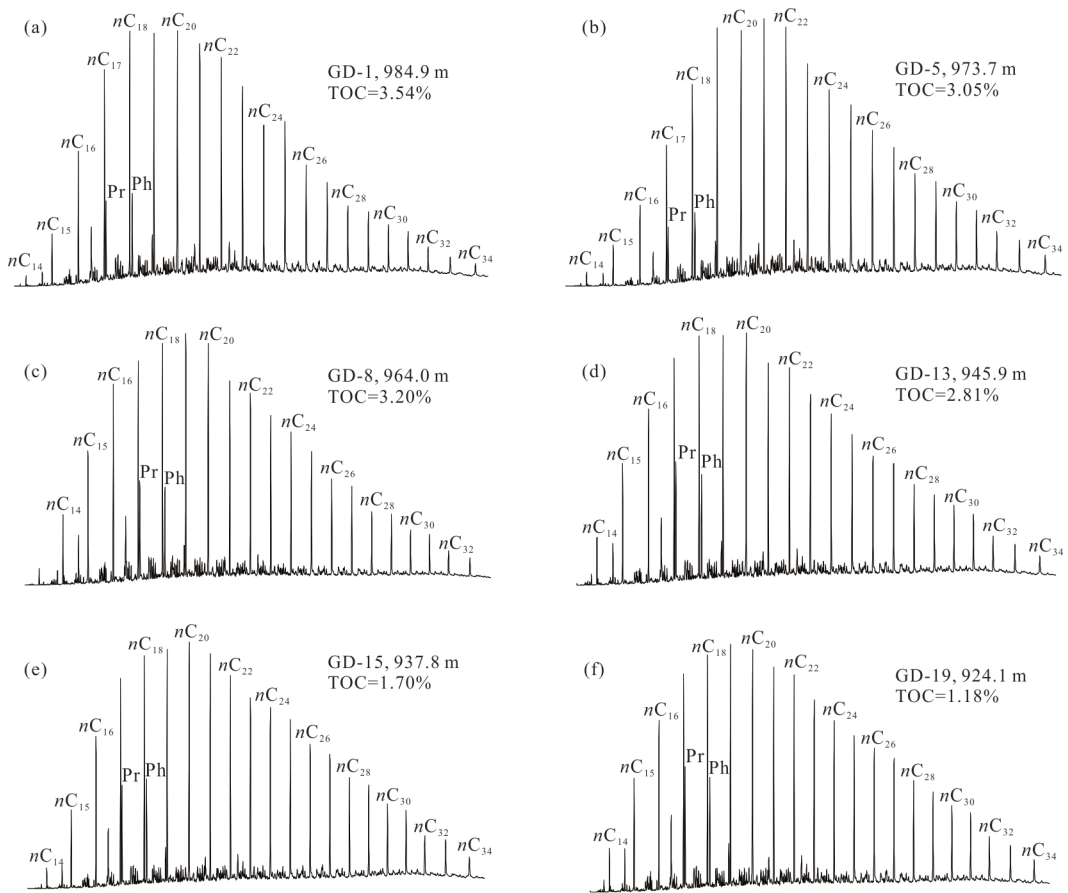


图 6 皖南地区港地 1 井上二叠统大隆组页岩饱和烃气相色谱图

Fig.6 The m/z 85 mass fragmentograms of the saturated hydrocarbons for the Upper Permian Dalong Formation shale samples from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

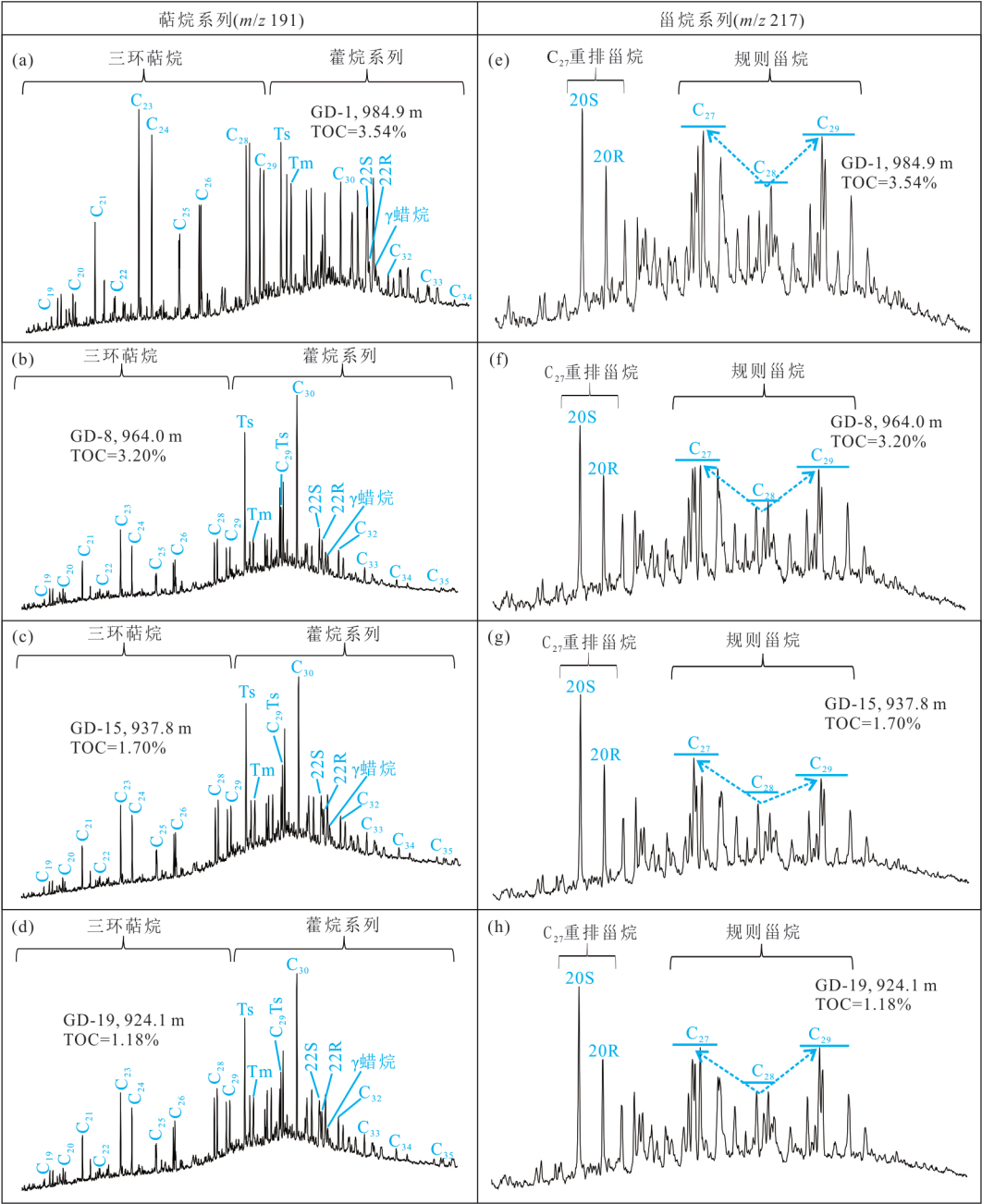


图7 港地1井上二叠统大隆组页岩饱和烃萜烷与甾烷气相色谱图

Fig.7 Mass chromatograms of terpane (m/z 191) and sterane (m/z 217) in saturated hydrocarbon fractions of Dalong Formation shale samples from Gangdi-1 Well

性更好,即使在高的热演化阶段仍然能够保存下来.另外,研究区大隆组多数页岩样品中均检测出了一定量的 γ -蜡烷(图7).

C_{27} , 18 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷(Ts)和 C_{27} , 17 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷(Tm)是最常见的藿烷类化合物,常用于表征有机质的热演化程度.大隆组13块泥页岩样品的Ts/(Ts+Tm)介于0.57~0.86,平均为0.69;Tm/Ts介于0.17~0.76,

平均为0.48; γ 蜡烷/ C_{30} 藿烷介于0.16~0.47,平均为0.24;三环萜烷/藿烷介于0.36~1.05,平均为0.59,反映藿烷系列较三环萜烷更加丰富(表4).

4.3 甾烷系列

皖南地区大隆组页岩中含有丰富的甾类化合物,通过 m/z 217质量色谱图上判别出来的甾类化合物主要包括规则甾烷(C_{27} ~ C_{29})和重排甾烷(C_{27} 和 C_{29}),以及少量孕甾烷(图7).根据 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 化

表 4 皖南地区港地 1 井上二叠统大隆组页岩萜烷与甾烷类化合物相关参数

Table 4 Biomarker parameters of terpanes (m/z 191) and steranes (m/z 217) for the Upper Permian Dalong Formation shale from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

样品 编号	$C_{29}/$ $C_{30}H$	$Tm/$ Ts	$Ts/$ ($Ts+Tm$)	γ 蜡烷/ C_{30} 藿烷	三环藜烷/藿烷	规则甾烷(%)			$C_{27}/$ C_{29}
						C_{27}	C_{28}	C_{29}	
GD-20	0.32	0.52	0.68	0.20	0.85	39.05	26.37	34.58	1.13
GD-19	0.28	0.49	0.67	0.19	0.96	36.43	27.24	36.33	1.00
GD-17	0.31	0.60	0.63	0.21	1.05	37.37	25.32	37.31	1.00
GD-15	0.31	0.45	0.69	0.20	0.56	38.25	25.74	36.00	1.06
GD-14	0.37	0.42	0.70	0.20	0.42	37.87	25.98	36.15	1.05
GD-13	0.34	0.17	0.86	0.16	0.40	34.46	27.37	38.17	0.90
GD-11	0.30	0.37	0.73	0.20	0.37	35.42	26.65	37.93	0.93
GD-10	0.34	0.43	0.69	0.28	0.36	40.56	25.72	33.72	1.20
GD-8	0.40	0.18	0.85	0.18	0.45	38.61	26.90	34.48	1.12
GD-7	0.36	0.49	0.67	0.19	0.49	38.99	23.88	37.13	1.05
GD-5	0.35	0.76	0.57	0.20	0.64	42.36	24.99	32.65	1.30
GD-3	0.32	0.61	0.62	0.38	0.56	44.52	23.86	31.62	1.41
GD-1	0.33	0.76	0.57	0.47	0.52	39.31	24.19	36.50	1.08
平均值	0.33	0.48	0.69	0.24	0.59	38.68	25.65	35.67	1.09

注: C_{29} 为 C_{29} -降藿烷; $C_{30}H$ 为 C_{30} -藿烷; Ts 为 C_{27} 18 α (H)-22,29,30-三降藿烷; Tm 为 C_{27} 17 α (H)-22,29,30-三降藿烷。

化合物的相对含量,可将规则甾烷化合物划分为 L 型 ($C_{27}>C_{29}\geq C_{28}$ 或 $C_{27}>C_{28}\geq C_{29}$)、反 L 型 ($C_{29}>C_{27}\geq C_{28}$)、V 型 ($C_{27}=C_{29}>C_{28}$)、钝角 V 型 ($C_{29}\geq C_{27}>C_{28}$ 且三者相差不大)、直线型 ($C_{27}\approx C_{28}\approx C_{29}$) 和直线上升型 ($C_{28}-C_{27}\approx C_{29}-C_{28}$) (孙平昌, 2013)。由表 4 可以看出,大隆组 13 块泥页岩样品的 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷相对含量分别为 34.46%~44.52%、23.86%~27.37%、31.62%~38.17%,均值分别为 38.51%、25.64%、35.84%,表现为 $C_{27}\approx C_{29}>C_{28}$,属于 V 型分布。 C_{27} 和 C_{29} 重排甾烷在研究区大隆组下部和上部富有机质页岩中也有一定量的分布,其相对含量表现为 $C_{27}>C_{29}$ 。

4.4 饱和烃单体碳同位素

饱和烃单体碳同位素可用于反映有机质的母质来源。前人研究发现,当正构烷烃及其同系物中的饱和烃单体碳同位素组成基本一致、数值基本相当时,反映它们属于同一来源,且同一来源的不同碳数正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 变化较小,一般小于 1.6‰ (Monson and Hayes, 1982)。对皖南地区大隆组 6 块页岩样品进行了饱和烃单体碳同位素测试,其组成和分布见图 8。总体来看,大隆组页岩样品 $nC_{13}\sim nC_{26}$ 单体碳同位素介于 -33.663‰~-27.487‰,平均为 -30.778‰。不同样品之间的正构烷烃单体碳同位素分布曲线基本相似(图 8),呈现负倾斜(即随着正构

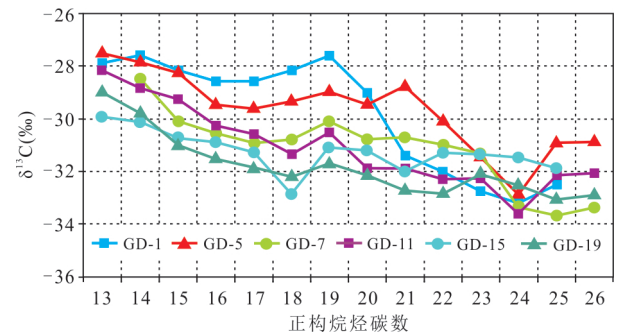


图 8 皖南地区港地 1 井上二叠统页岩正构烷烃单体碳同位素分布曲线

Fig.8 The $\delta^{13}C$ values of individual $C_{13}\sim C_{26}$ n -alkanes in the selected samples from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

烷烃碳数的增加,碳同位素逐渐贫 ^{13}C),变化幅度较大。

5 生物标志化合物地质意义

5.1 有机质来源

正构烷烃主要来源于生物体的脂肪酸、蜡质等脂类化合物,其碳数分布是一个重要的地化指标,能够反映母质生物类群的差异。一般认为,来源于低等浮游生物、藻类及细菌等的有机质,正构烷烃的主峰碳为 $nC_{15}\sim nC_{21}$;而来源于高等植物的有机质,正构烷烃的主峰碳为 $nC_{25}\sim nC_{33}$ 。皖南地区大隆

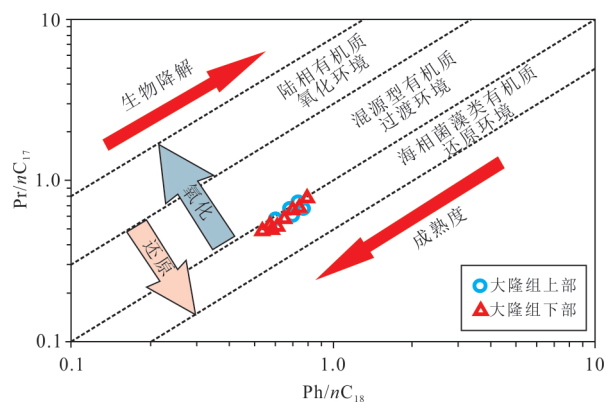


图9 皖南地区上二叠统大隆组页岩 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 交汇图(底图据 Rangel *et al.*, 2017 修改)

Fig. 9 Plot of Pr/nC_{17} versus Ph/nC_{18} of the Dalong Formation shale in southern Anhui Province (modified from Rangel *et al.*, 2017)

组 13 块泥页岩样品的主峰碳数主体分布在 $nC_{18} \sim nC_{21}$ 之间(除了 GD-11 的主峰碳数为 nC_{22}), 推测有机质主要来源于低等浮游生物、菌藻类等水生生物. CPI 为 1.08~1.25, 平均为 1.13, OEP 为 0.98~1.03, 平均为 1.00, 无奇偶碳优势分布. 这种无明显奇偶碳优势分布的相对低碳数正构烷烃, 可能具有两种来源: 一是细菌和其他微生物蜡, 二是被细菌改造过的陆源高等植物表皮蜡(傅家谟等, 1991). 此外, Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} 图解也可用于判别有机质母质来源, 由图 9 可以看出, 大隆组 13 块泥页岩样品均落在了海相菌藻类有机质区域, 指示皖南地区大隆组泥页岩有机质母质主要来源于低等水生生物的贡献.

富有机质沉积物中的甾烷分布也可以反映有机质生源. 一般认为, 岩石中的甾烷是由甾醇转化而来, 即生物体中的 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 甾醇经加氢脱羟基过程转化为相同碳数的甾烷, 该过程不改变 C-C 骨架. 不同生物体的 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 甾醇分布差异明显, 具体表现为浮游生物和菌藻类等低等生物以 C_{27} 甾醇为主, 而陆生高等生物以 C_{29} 甾醇为主(侯读杰和冯子辉, 2011). 因此, 一般认为 C_{27} 甾烷主要与菌藻类低等水生生物有关, 而 C_{29} 甾烷则主要来源于陆生高等植物(Peters *et al.*, 2005; 刘全有和刘文汇, 2007), 据此可利用 C_{27} - C_{28} - C_{29} 规则甾烷三角图来判识有机质来源. 由图 10 可以看出, 大隆组 13 块泥页岩样品均落在了浮游生物和细菌区域, 同样反映研究区大隆组页岩有机质母质主要来源于菌藻类等低等水生生物. 此外, 饱和烃单体碳同位素也可用于指示

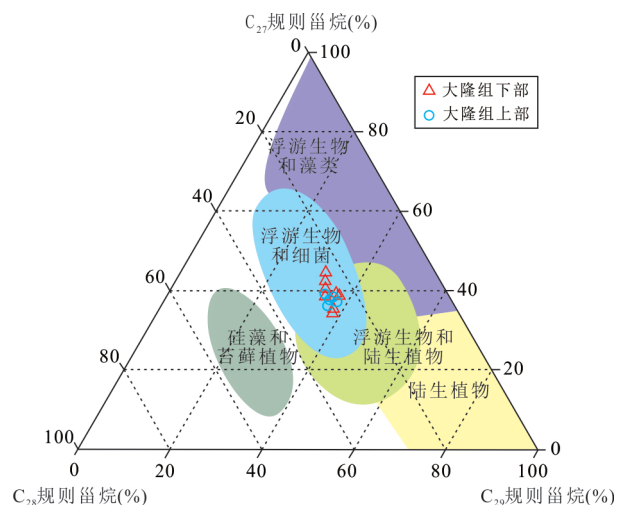


图10 皖南地区港地1井大隆组页岩规则甾烷 C_{27} - C_{28} - C_{29} 三角图(底图据 Hakimi *et al.*, 2016 修改)

Fig.10 Ternary diagram of C_{27} , C_{28} and C_{29} regular steranes of Dalong Formation rock samples from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province (modified from Hakimi *et al.*, 2016)

有机质的母质来源. 研究区大隆组 6 块页岩样品 $nC_{13} \sim nC_{26}$ 单体碳同位素介于 $-33.663\text{‰} \sim -27.487\text{‰}$ (平均为 -30.778‰), 高、低碳数的正构烷烃单体碳同位素 $\delta^{13}C$ 差值介于 $3.0\text{‰} \sim 5.6\text{‰}$ 之间, 略高于单一来源的不同碳数正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 变化(一般小于 1.6‰)(Monson and Hayes, 1982), 指示研究区大隆组页岩有机质可能不完全是单一来源.

综合 Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} 图解、 C_{27} - C_{28} - C_{29} 规则甾烷三角图、饱和烃单体碳同位素分布共同反映皖南地区大隆组页岩有机质母质主要来源于菌藻类和浮游生物等低等水生生物的贡献, 局部还有陆源高等植物的贡献, 与干酪根镜检结果显示大隆组页岩有机质以 I 型为主、少数为 II₁ 型相吻合(表 2), 进一步证实利用 Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} 图解、 C_{27} - C_{28} - C_{29} 规则甾烷三角图、饱和烃单体碳同位素分布判别有机质母质来源的有效性.

5.2 沉积水体氧化还原性质

TOC 与 TS 相关性可用于判别页岩沉积水体环境, 其理论基础是建立在海洋中有机质与黄铁矿中硫的形成和保存相关的基础上, 即有机质会按照“硝酸盐→氧化锰→铁的氧化物和氢氧化物→硫酸盐”逐次进行分解, 最终经硫酸盐还原反应(Bacterial Sulfate Reduction, BSR)形成硫酸盐, 而水体中的硫酸根离子(SO_4^{2-})会进一步被硫酸盐还原菌还原生成硫化物(H_2S 或 HS^-), 硫化物再与活性铁进一

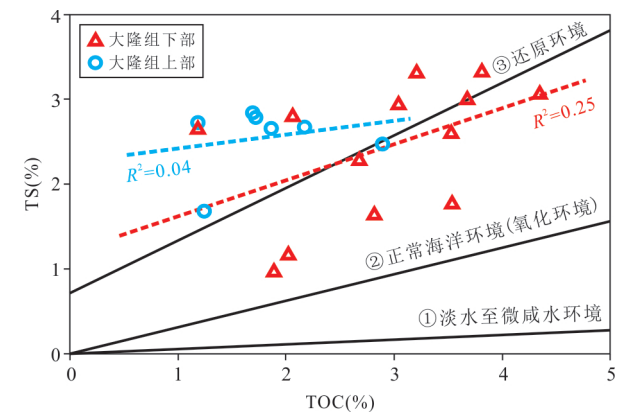


图 11 皖南地区港地 1 井上二叠统大隆组页岩 TOC 与 TS 交汇图

Fig.11 Crossplot of TOC versus TS contents for Dalong Formation rock samples from Gangdi-1 Well in southern Anhui Province

步反应生成 FeS,最终转化为黄铁矿,因此黄铁矿的形成是伴随着有机质的分解而进行的.前面已经论述,研究区大隆组泥页岩以石英和黏土矿物为主,还有少量的方解石、黄铁矿、白云石、斜长石,不含重晶石、石膏、硬石膏等硫酸盐矿物,硫主要以黄铁矿形式存在,因此可用 TOC 与 TS 相关性判别富有机质页岩沉积时水体的氧化还原性质.前人研究 (Mansour *et al.*, 2020)证实,在正常海相富氧水体环

境中,TOC 与 TS 具有很好的线性正相关性,回归直线过圆点(截距是 0).与之对应,在缺氧水体环境中,TOC 与 TS 没有明显的线性正相关性,回归直线在圆点上方或者截距是 1.如图 11 所示,皖南地区大隆组下部和上部泥页岩样品数据点呈分散状分布,主体位于还原环境曲线两侧,且 TOC 与 TS 没有明显的线性正相关性,TS 轴上的截距大于 1,反映大隆组泥页岩形成于缺氧的水体环境.此外,大隆组绝大多数样品 TS 含量超过了 2.0%,与 TOC 含量基本相当且二者没有明显的相关性,说明黄铁矿主要受活性铁供应的控制 (Mansour *et al.*, 2020),而不是受有机碳制约,进一步证实大隆组泥页岩沉积时期水体处于缺氧或者贫氧状态.

Pr/Ph 被广泛用于表征富有机质沉积物沉积时期水体的氧化还原性质.一般认为 Pr/Ph<1.0 指示缺氧(强还原)水体环境,1.0<Pr/Ph<3.0 指示贫氧(弱还原)水体环境,Pr/Ph>3.0 指示氧化水体环境.特别地,在缺氧水体环境中,常表现为明显的植烷优势;在贫氧水体环境中,表现为微弱的植烷优势;在氧化水体环境中,往往具有明显的姥鲛烷优势 (Peters *et al.*, 2005).皖南地区大隆组页岩样品的 Pr/Ph 介于 0.68~1.06,平均为 0.92,绝大多数样品小于 1.0,多数样品表现为弱的植烷优势,推测大隆组页岩形成时期水体处于缺氧-贫氧的状态.此

表 5 皖南地区大隆组页岩与四川盆地典型页岩特征对比

Table 5 Comparison of the characteristics between Dalong Formation shale in southern Anhui Province and typical shales in Sichuan Basin

页岩层系	龙马溪组		大隆组	大隆组
区块或地区	焦石坝	长宁-昭通	川东北	皖南
时代	奥陶系	奥陶系	二叠系	二叠系
典型钻井	焦页 1HF	宁 201-H1	乐坝 1	港地 1
沉积相	深水陆棚	深水陆棚、半深水陆棚	深水陆棚-盆地相	深水陆棚、浅水陆棚
埋深(m)	2 250~3 500	2 300~3 200	2 500~6 000	800~2 500
优质页岩厚度 TOC>2% (m)	38	37.8	15~40	12~35
TOC(%)	0.46~7.13/2.66	3.0~5.0/3.8	0.56~22.05/7.19	1.18~4.35/2.53
R _o (%)	2.42~2.80	2.14~2.87	1.49~2.99/2.15	1.15~1.29/1.20
有机质类型	I-II ₁	I-II ₁	I-II ₁	I 型为主,少数 II ₁ 型
孔隙度(%)	2.8~7.1/4.8	4.0~7.0/5.4	1.3~5.7/3.5	1.2~6.8/3.9
石英含量(%)	46.0~65.0/55.5	46.4	4.1~77.8/44.7	34.9~58.4/48.3
含气量(m ³ /t)	5.0~10.0/7.5	2.9~7.4/4.5	0.6~11.5/4.6	0.5~1.5
压力系数	1.6	1.2~2.0	1.4~1.7	/
天然裂缝发育程度	发育	不发育-发育	一般	不发育
天然裂缝脉体类型	方解石脉和石英脉	方解石脉	方解石脉	方解石脉
改造强度	较弱	较弱	较强	强

注:“/”后为平均值;长宁-昭通区块龙马溪组数据据梁兴等(2020)和马新华等(2020)汇编;川东北地区大隆组部分数据据王威等(2020).

外, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ - $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 图解也可用于判别沉积水体的氧化还原性质. 由图 9 可以看出, 大隆组 13 块泥页岩样品都落在了还原与过渡环境的分界线周缘, 同样指示大隆组富有机质页岩形成于缺氧-贫氧的水体环境, 与前人基于元素地球化学指标判别的结果一致(赵晨君等, 2020; 丁江辉等, 2021b), 进一步证实利用 Pr/Ph 、 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ - $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 图解、TOC 与 TS 交汇图判别页岩沉积水体环境的有效性.

6 皖南地区大隆组页岩与国内典型页岩层系对比

通过对比皖南地区大隆组页岩与四川盆地焦石坝区块和长宁-昭通区块龙马溪组、川东北地区大隆组页岩特征(表 5), 可以发现皖南地区大隆组在沉积相带、优质页岩厚度、TOC、有机质类型、孔隙度、石英含量与四川盆地龙马溪组和大隆组基本相当, 而热演化程度、含气量、天然裂缝发育程度等方面明显不及四川盆地龙马溪组和大隆组. 但总的来说, 下扬子皖南地区大隆组页岩厚度大、TOC 含量较高、热演化程度适中、纳米孔隙发育, 具备良好的生烃物质基础和油气赋存空间, 但页岩油气成藏过程复杂, 其富集程度受保存条件的影响. 特别地, 下扬子区上二叠统曾经遭受了多期构造改造, 使得皖南地区大隆组页岩部分出露地表, 页岩油气富集条件遭受严重破坏, 因此下扬子区页岩油气勘探应坚持“动中找静, 活动中找稳定”的原则, 有望在有机质富集条件好和后期构造改造条件相对弱的地区获得勘探突破.

7 结论

(1) 皖南地区大隆组页岩 TOC 含量为 1.18%~4.35%, 平均为 2.53%, TS 含量介于 0.99%~3.40%, 平均为 2.49%, 与 TOC 含量基本相当. 干酪根类型指数介于 53.7~90.3, 指示干酪根以 I 型为主, 少数为 II₁ 型, 即主体偏腐泥型. R_o 介于 1.15%~1.29%, T_{\max} 介于 447~455 °C, 反映大隆组页岩整体处于成熟的生油气阶段.

(2) 皖南地区大隆组页岩饱和烃质量色谱图呈典型的单峰型分布, 主峰碳数主要分布在 $n\text{C}_{18}$ ~ $n\text{C}_{22}$ 之间, $n\text{C}_{25+}$ 高碳数正构烷烃含量较低, 无奇偶碳优势分布. 萜类化合物的相对丰度总体上表现为藿烷系列 > 三环萜烷, 三环萜烷碳数分布范围相对较

窄, 主体在 C_{23} ~ C_{29} 之间, 且绝大多数均以 C_{23} 为主峰. $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ - $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 图解、 C_{27} - C_{28} - C_{29} 规则甾烷三角图、饱和烃单体碳同位素分布共同反映大隆组页岩有机质母质主要来源于低等水生生物的贡献, 陆源高等植物在局部有贡献.

(3) TOC 与 TS 的相关性、 Pr/Ph 比值、 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ - $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 图解共同指示皖南地区大隆组富有机质页岩形成于海相缺氧-贫氧水体环境, 有利于有机质保存, 是富有机质页岩形成的理想场所.

(4) 皖南地区大隆组页岩具备良好的生烃物质基础和油气赋存空间, 页岩油气成藏过程复杂, 构造保存条件是制约页岩油气富集的关键因素. 皖南地区页岩油气勘探应坚持“动中找静, 活动中找稳定”的原则, 有望在有机质富集条件好和后期构造改造弱的地区获得勘探突破.

致谢: 特别感谢中国地质调查局南京地质调查中心提供的港地 1 井岩心样品. 审稿专家和编辑部老师对本文提出了建设性意见, 在此深表谢意!

References

- Bai, L.H., Shi, W.Z., Zhang, X.M., et al., 2021. Characteristics of Permian Marine Shale and Its Sedimentary Environment in Xuanjing Area, South Anhui Province, Lower Yangtze Area. *Earth Science*, 46(6): 2204–2217 (in Chinese with English abstract).
- Chen, P., Zhang, M.Q., Xu, Y.Z., et al., 2013. The Shale Reservoir Characteristic of Dalong Formation Upper Permian in Chaohu - Jingxian, Lower Yangtze Area. *Acta Petrologica Sinica*, 29(8): 2925–2935 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, P., Xiao, X.M., Tian, H., et al., 2014. Effects of Maturity on the Pr/Ph Ratio of the Soluble Organic Matters in the Terrestrial Source Rocks. *Acta Sedimentologica Sinica*, 32(1): 182–188 (in Chinese with English abstract).
- Ding, J.H., Zhang, J.C., Huo, Z.P., et al., 2021. Controlling Factors and Formation Models of Organic Matter Accumulation for the Upper Permian Dalong Formation Black Shale in the Lower Yangtze Region, South China: Constraints from Geochemical Evidence. *ACS Omega*, 6(5): 3681–3692. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04979>
- Ding, J.H., Zhang, J.C., Shi, G., et al., 2021a. Sedimentary Environment and Organic Matter Accumulation for the Longtan Formation Shale in Xuancheng Area. *Acta*

- Sedimentologica Sinica*, 39(2): 324—340 (in Chinese with English abstract).
- Ding, J.H., Zhang, J.C., Shi, G., et al., 2021b. Sedimentary Environment and Organic Matter Enrichment Mechanisms of the Upper Permian Dalong Formation Shale, Southern Anhui Province, China. *Oil & Gas Geology*, 42(1): 158—172 (in Chinese with English abstract).
- Fu, J.M., Sheng, G.Y., et al., 1991. Application of Biomarker Compounds in Assessment of Paleoenvironments of Chinese Terrestrial Sediments. *Geochimica*, 20(1): 1—12 (in Chinese with English abstract).
- Hakimi, M. H., Abdullah, W. H., Alqudah, M., et al., 2016. Organic Geochemical and Petrographic Characteristics of the Oil Shales in the Lajjun Area, Central Jordan: Origin of Organic Matter Input and Preservation Conditions. *Fuel*, 181: 34—45. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.070>
- Hou, D.J., Feng Z.H., 2011. Hydrocarbon Geochemistry. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Huang, B.J., Shi, R.F., Zhao, X.B., et al., 2013. Geological Conditions of Paleozoic Shale Gas Formation and Its Exploration Potential in the South Anhui, Lower Yangtze Area. *Journal of China Coal Society*, 38(5): 877—882 (in Chinese with English abstract).
- Li, M. J., Wang, T. G., Lillis, P. G., et al., 2012. The Significance of 24-Norcholestanes, Triaromatic Steroids and Dinosteroids in Oils and Cambrian-Ordovician Source Rocks from the Cratonic Region of the Tarim Basin, NW China. *Applied Geochemistry*, 27(8): 1643—1654. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.006>
- Liang, D.G., Guo, T.L., Chen, J.P., et al., 2008. 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. *Marine Origin Petroleum Geology*, 13(2): 1—16 (in Chinese with English abstract).
- Liang, D.G., Guo, T.L., Chen, J.P., et al., 2009. 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. *Marine Origin Petroleum Geology*, 14(1): 1—15 (in Chinese with English abstract).
- Liang, X., Xu, Z.Y., Zhang, Z., et al., 2020. Breakthrough of Shallow Shale Gas Exploration in Taiyang Anticline Area and Its Significance for Resource Development in Zhaotong, Yunnan Province, China. *Petroleum Exploration and Development*, 47(1): 11—28 (in Chinese with English abstract).
- Liao, Z.W., Hu, W.X., Cao, J., et al., 2016. A Preliminary Investigation of the Development and Hydrocarbon Potential of the Black Shales in the Upper Permian Dalong Formation, Southern Anhui Province in the Lower Yangze Region, China. *Geological Journal of China Universities*, 22(1): 138—151 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Q. Y., Liu, W.H., 2007. Biomarker Evidences of Biodegradation for Jurassic Coal in Tarim Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 28(1): 50—53 (in Chinese with English abstract).
- Ma, X.H., Xie, J., Yong, R., et al., 2020. Geological Characteristics and High Production Control Factors of Shale Gas Reservoirs in Silurian Longmaxi Formation, Southern Sichuan Basin, SW China. *Petroleum Exploration and Development*, 47(5): 841—855 (in Chinese with English abstract).
- Mansour, A., Geršlová, E., Sýkorová, I., et al., 2020. Hydrocarbon Potential and Depositional Paleoenvironment of a Middle Jurassic Succession in the Falak-21 Well, Shushan Basin, Egypt: Integrated Palynological, Geochemical and Organic Petrographic Approach. *International Journal of Coal Geology*, 219: 103374. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103374>
- Moldowan, J. M., Fago, F. J., Carlson, R. M. K., et al., 1991. Rearranged Hopanes in Sediments and Petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3333—3353. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90492-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90492-N)
- Monson, K. D., Hayes, J. M., 1982. Biosynthetic Control of the Natural Abundance of Carbon 13 at Specific Positions within Fatty Acids in *Saccharomyces Cerevisiae*: Isotopic Fractionation in Lipid Synthesis as Evidence for Peroxisomal Regulation. *Journal of Biological Chemistry*, 257(10): 5568—5575. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)70310-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)70310-X)
- Nie, H.K., He, Z.L., Liu, G.X., et al., 2020. Status and Direction of Shale Gas Exploration and Development in China. *Journal of China University of Mining & Technology*, 49(1): 13—35 (in Chinese with English abstract).
- Pan, J.P., Qiao, D.W., Li, S.Z., et al., 2011. Shale-Gas Geological Conditions and Exploration Prospect of the Paleozoic Marine Strata in Lower Yangtze Area, China. *Geological Bulletin of China*, 30(2—3): 337—343 (in Chinese with English abstract).
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum

- Exploration and Earth History. Cambridge University Press, New York, 45—71.
- Rangel, A., Osorno, J. F., Ramirez, J. C., et al., 2017. Geochemical Assessment of the Colombian Oils Based on Bulk Petroleum Properties and Biomarker Parameters. *Marine and Petroleum Geology*, 86: 1291—1309. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.07.010>
- Shi, G., Xu, Z.Y., Zheng, H.J., et al., 2019. “Three-Gas-One - Oil” Drilling Findings and Reservoir Formation Geological Conditions in the Lower Yangtze Area: Exemplified by Gang Di 1 Well in South Anhui. *Geological Bulletin of China*, 38(9): 1564—1570 (in Chinese with English abstract).
- Sousa Júnior, G. R., Santos, A. L. S., de Lima, S. G., et al., 2013. Evidence for Euphotic Zone Anoxia during the Deposition of Aptian Source Rocks Based on Aryl Isoprenoids in Petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 63: 94—104. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.07.009>
- Sun, P.C., 2013. Environmental Dynamics of Organic Accumulation in the Oil Shale bearing Layers in the Upper Cretaceous, Southeast Songliao Basin (NE China) (Dissertation). Jilin University, Changchun (in Chinese with English abstract).
- Wang, T.G., Sheng, G.Y., Chen, J.H., et al., 1994. Identification and Genetic Significance of Methyltri- and Methyltetracyclic Terpanes. *Chinese Science Bulletin*, 39(10): 933—935 (in Chinese).
- Wang, W., Shi, W.B., Fu, X.P., et al., 2020. Shale Gas Exploration Potential and Target of Permian Dalong Formation in Northern Sichuan. *Petroleum Geology & Experiment*, 42(6): 892—899, 956 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y.J., Cai, C., Xiao, Y., et al., 2021. Geochemical Characteristics and Oil - Source Correlation of Crude Oils of Buried Hills in Shulu Sag, Jizhong Depression. *Earth Science*, 46(10): 3629—3644 (in Chinese with English abstract).
- Xie, X.N., Hao, F., Lu, Y.C., et al., 2017. Differential Enrichment Mechanism and Key Technology of Shale Gas in Complex Areas of South China. *Earth Science*, 42(7): 1045—1056 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J.C., Huo, Z.P., Tang, X., et al., 2016. Shale Gas Geological Characteristics in China. East China University of Technology Press, Shanghai, 73—80 (in Chinese).
- Zhao, C.J., Kang, Z.H., Hou, Y.H., et al., 2020. Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements and Their Geological Significance of Permian Shales in Lower Yangtze Area. *Earth Science*, 45(11): 4118—4127 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, W.B., Zhang, X.H., Zhou, D.R., et al., 2021. New Cognition on Pore Structure Characteristics of Permian Marine Shale in the Lower Yangtze Region and Its Implications for Shale Gas Exploration. *Natural Gas Industry*, 41(7): 41—55 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白卢恒, 石万忠, 张晓明, 等, 2021. 下扬子皖南宣泾地区二叠系海相页岩特征及其沉积环境. *地球科学*, 46(6): 2204—2217.
- 陈平, 张敏强, 许永哲, 等, 2013. 下扬子巢湖-泾县地区上二叠统大隆组泥页岩储层特征. *岩石学报*, 29(8): 2925—2935.
- 程鹏, 肖贤明, 田辉, 等, 2014. 成熟度对陆相烃源岩可溶有机质 Pr/Ph 比值的影响. *沉积学报*, 32(1): 182—188.
- 丁江辉, 张金川, 石刚, 等, 2021a. 宣城地区龙潭组页岩沉积环境与有机质富集. *沉积学报*, 39(2): 324—340.
- 丁江辉, 张金川, 石刚, 等, 2021b. 皖南地区上二叠统大隆组页岩沉积环境与有机质富集机理. *石油与天然气地质*, 42(1): 158—172.
- 傅家谟, 盛国英, 许家友, 等, 1991. 应用生物标志化合物参数判识古沉积环境. *地球化学*, 20(1): 1—12.
- 侯读杰, 冯子辉, 2011. *油气地球化学*. 北京: 石油工业出版社.
- 黄保家, 施荣富, 赵幸滨, 等, 2013. 下扬子皖南地区古生界页岩气形成条件及勘探潜力评价. *煤炭学报*, 38(5): 877—882.
- 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等, 2008. 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. *海相油气地质*, 13(2): 1—16.
- 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等, 2009. 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. *海相油气地质*, 14(1): 1—15.
- 梁兴, 徐政语, 张朝, 等, 2020. 昭通太阳背斜区浅层页岩气勘探突破及其资源开发意义. *石油勘探与开发*, 47(1): 11—28.
- 廖志伟, 胡文瑄, 曹剑, 等, 2016. 下扬子皖南大隆组黑色岩系发育特征及油气资源潜力初探. *高校地质学报*, 22(1): 138—151.
- 刘全有, 刘文汇, 2007. 塔里木盆地煤岩生物降解的生物标志化合物证据. *石油学报*, 28(1): 50—53.
- 马新华, 谢军, 雍锐, 等, 2020. 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. *石油勘探与开发*, 47(5): 841—855.
- 聂海宽, 何治亮, 刘光祥, 等, 2020. 中国页岩气勘探发现状与优选方向. *中国矿业大学学报*, 49(1): 13—35.

- 潘继平, 乔德武, 李世臻, 等, 2011. 下扬子地区古生界页岩气地质条件与勘探前景. 地质通报, 30(2-3): 337-343.
- 石刚, 徐振宇, 郑红军, 等, 2019. 下扬子地区“三气一油”钻探发现及成藏地质条件——以皖南港地1井钻探发现为例. 地质通报, 38(9): 1564-1570.
- 孙平昌, 2013. 松辽盆地东南部上白垩统含油页岩系有机质富集环境动力学(博士学位论文). 长春: 吉林大学.
- 王铁冠, 盛国英, 陈军红, 等, 1994. 甲基三环萜烷与甲基四环萜烷的鉴定及其生源意义. 科学通报, 39(10): 933-935.
- 王威, 石文斌, 付小平, 等, 2020. 川北二叠系大隆组页岩气勘探潜力及方向. 石油实验地质, 42(6): 892-899, 956.
- 王元杰, 蔡川, 肖阳, 等, 2021. 冀中坳陷束鹿凹陷潜山原油地球化学特征与油源对比. 地球科学, 46(10): 3629-3644.
- 解习农, 郝芳, 陆永潮, 等, 2017. 南方复杂地区页岩气差异富集机理及其关键技术. 地球科学, 42(7): 1045-1056.
- 张金川, 霍志鹏, 唐玄, 等, 2016. 中国页岩气地质. 上海: 华东理工大学出版社, 73-80.
- 赵晨君, 康志宏, 侯阳红, 等, 2020. 下扬子二叠系泥页岩稀土元素地球化学特征及地质意义. 地球科学, 45(11): 4118-4127.
- 朱文博, 张训华, 周道容, 等, 2021. 下扬子地区二叠系海相页岩孔隙特征新认识及页岩气勘探启示. 天然气工业, 41(7): 41-55.