

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.143



海相高过成熟页岩芳烃特征及页岩气意义

王保忠^{1,2}, 王传尚^{1,2*}, 汪啸风¹, 彭中勤¹, 危凯¹

1. 武汉地质调查中心地层古生物研究室, 湖北武汉 430205

2. 中国地质调查局古生物与生命-环境协同演化重点实验室, 湖北武汉 430205

摘要: 为了合理评价我国南方下古生界页岩有机质热演化程度, 研究其与页岩含气性关系; 采用气相色谱-质谱联用仪对中扬子地区 6 口调查井、3 个露头剖面的 20 件页岩样品的芳烃馏分进行了分析, 并对代表不同区域的 6 件样品进行显微激光拉曼测试. 分析结果显示拉曼 D、G 峰参数可以很好地计算过成熟至球粒石墨阶段高演化样品的有机质成熟度; 拉曼 D 峰的子峰包含有芳烃含量的重要信息, 随着有机质热演化程度的增加, 与芳烃含量有关的 D₄ 子峰强度不断降低. 芳烃中菲系列化合物和二苯并噻吩系列化合物在 $R_{mc}R_o=2.73\% \sim 4.67\%$ 范围内的演化具有明显规律性; 虽然甲基菲成熟度公式在该阶段已经不适用, 但表征 3-MP+2-MP 相对含量的参数 F_1 仍是很好的有机质成熟度指标; 在有机质过成熟演化阶段, F_1 先随成熟度增加逐渐增加至 0.74 附近 ($R_o=3\%$ 附近), 之后随成熟度增加逐渐减小. 二苯并噻吩化合物参数 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 在过成熟阶段随成熟度增加而增大, 两值分别增至 2 和 4.5 时对应页岩等效镜质体反射率为 4%. 页岩芳烃系列化合物在过成熟阶段随有机质热演化程度增加而发生的异构化作用和脱甲基作用与有机质的比表面积变化有较好的耦合作用, 与页岩气调查井的气显情况也有较好的相关性; 页岩芳烃特征对过成熟阶段页岩气的生成具有重要的指示意义, 可以作为我国南方下古生界有机质过成熟地区页岩气勘探的有效指标.

关键词: 芳香烃; 菲系列; 热成熟度; 拉曼光谱; 页岩气; 油气地质.

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2019)11-3705-12

收稿日期: 2019-06-16

Characteristics of Aromatic Compounds in High-over Matured Marine Shale and Its Significance to Shale Gas

Wang Baozhong^{1,2}, Wang Chuanshang^{1,2*}, Wang Xiaofeng¹, Peng Zhongqin¹, Wei Kai¹

1. Stratigraphic Paleontology Laboratory, Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China

2. Key Laboratory of Paleontology and Life-Environment Co-Evolution of China Geological Survey, Wuhan 430205, China

Abstract: In order to evaluate the thermal evolution degree of organic matter of Lower Paleozoic shale in South China and discuss its relationship with shale gas, gas chromatography-mass spectrometry analysis of aromatic compounds in 20 shale samples collected from 6 investigation wells and 3 outcrop profiles in the Central Yangtze region was made, and 6 samples representing different regions were determined by laser Raman spectroscopy. The results show that the parameters of Raman D and G bands can be used to calculate the maturity of organic matter from over-maturity to spheroidal graphite stage. The sub-bands of D band contain important information of aromatics content. The strength of D₄ sub-band, which is related to aromatics content, decreases with the increase of thermal evolution degree of organic matter. The evolution regularities of phenanthrene series compounds and dibenzothiophene series compounds are remarkable in the range of $R_{mc}R_o=2.73\% \sim 4.67\%$. Although the formula for maturity of methylphenanthrene is no longer applicable in this stage, the parameter F_1 which characterizes the relative content of 3-MP+2-MP

基金项目: 中国地质调查项目 (No. DD20160179).

作者简介: 王保忠 (1980—), 男, 博士, 主要从事油气地质综合研究工作. ORCID: 0000-0001-7261-9716. E-mail: shiyoudizhi@139.com

*通讯作者: 王传尚, E-mail: wangchuanshang@163.com

引用格式: 王保忠, 王传尚, 汪啸风, 等, 2019. 海相高过成熟页岩芳烃特征及页岩气意义. 地球科学, 44(11): 3705-3716.

is still a good maturity index of organic matter. $F1$ gradually increases to about 0.74($R_o=3\%$) firstly, and then decreases with the increase of maturity at the over-maturity stage. The parameters of dibenzothiophene compounds, 2,4-/1,4-DMDBT and 4,6-/1,4-DMDBT, increase with maturity at the over-maturity stage. When the two ratios are 2 and 4.5 respectively, the Raman reflectance value of shale is $R_{mc}R_o=4\%$. The isomerization and demethylation of aromatic hydrocarbon series compounds occur with the increase of thermal evolution degree of organic matter in the over-mature stage, which has a good coupling effect with the change of specific surface area of organic matter and a good correlation with analytical gas about investigation wells. The characteristics of aromatic hydrocarbon compounds have important indicative significance for shale gas generation at the over-mature stage, and can be used as an effective index for shale gas exploration in over-mature areas of Lower Paleozoic in South China.

Key words: aromatic hydrocarbon; phenanthrene series; thermal maturity; Raman spectra; shale gas; petroleum geology.

0 引言

页岩的有机质热演化程度是页岩气评价中的核心参数之一。我国富有机质碳质页岩主要发育于古生界海相地层,不含镜质体,从而使得开展不同区域页岩有机质成熟度评价和对比工作具有较大难度。针对这类地层,研究者常通过测定样品中固体沥青反射率、生物壳反射率并利用前人经验公式(丰国秀和陈盛吉,1988;肖贤明等,1991;Wang *et al.*, 2009)来间接获得页岩有机质成熟度;但这类方法常因沥青的多期次、非原生等特征及不同生物壳光学性质差异和各向异性的性质导致不同研究者针对同一区域的测定结果出现较大的差异。近年,采用沥青或页岩样品的拉曼光谱参数计算其成熟度逐渐发展并被认可(Liu *et al.*, 2012; Sauerer *et al.*, 2017);并用于前寒武纪沉积岩中古生物热演化程度评价(Roger *et al.*, 2017)。这种方法具有快捷低成本的优势;但也存在一些自身缺陷,如同一地质样品中不同类型有机质的拉曼光谱存在一定差异(鲍芳等,2012),D峰及其二级峰D'峰的频率随着激光能量的改变发生相应变化(Ferrari *et al.*, 2006);这些缺陷使得因测试者的选点差异和不同实验室仪器之间的差别而造成测试结果的系统性偏差。另外,拉曼光谱计算有机质成熟度方法尚未建立相应的测试标准和统一的误差校正体系,因而还需与传统测试方法结合使用。

分子有机地球化学参数也是一类研究烃源岩及油样有机质成熟度、沉积环境及物源的重要方法;虽然该方法的前处理较为复杂,但因其各类样品中普遍存在的特征而被广泛应用。芳烃类化合物因其相对稳定的热力学性质在烃源岩及原油的沉积环境(Bouloubassi and Saliot, 1993)、物源分析(Mohtar *et al.*, 2018)、成熟度评价(Radke *et al.*, 1982; Chakhmakhchev *et al.*, 1997; Wood

and Hazra, 2017)及油气运移示踪(王铁冠等, 2005)等方面发挥重要作用。因此,面对中国南海相高过成熟页岩有机质成熟度评价问题,芳烃化合物参数的这些特征使其具有独特的优势。

1 样品地质背景

本文所采集的30件泥页岩样品分布于华南地区页岩气显示程度不同的6口地质调查井及2条标准剖面及1个靠近后期侵入花岗岩体的寒武系牛蹄塘组辅助剖面;其中岩心样22件,露头样8件。样品采集基于区域地质调查中的生物地层和岩石地层对比成果,同一时代样品尽可能满足等时性对比。寒武系页岩样品采自灯影组灰岩、留茶坡组硅质岩或沿家河组硅质岩之上3 m之内的牛蹄塘组(水井沱组);志留系页岩采自奥陶纪五峰组硅质岩之上1 m之内的龙马溪组。下古生界及埃迪卡拉系样品分布于宜昌热演化相对低值区、雪峰山热演化高值区及两者之间的过渡区(图1),但不同研究者所测的成熟度值存在一定差异。本次样品编号采用剖面地名(井名)-地层时代符号-采样序号方式编写。

2 测试方法与条件

将30件泥页岩样品粉碎至100目后送中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心进行芳香烃气相色谱分析。10件过成熟岩心样品因抽提物含量不能满足色谱分析需求,数据未被采用。20件样品进行72 h索氏抽提后将抽提物直接进行色谱-质谱分析(样品YD₄-C₁n-1因抽提物氯仿沥青“A”较多,过氧化铝/硅胶柱进行族组分分离,用正己烷、正己烷/二氯甲烷混合溶剂及甲醇洗脱饱和烃、芳烃和非烃组分;对芳烃进行色谱质谱分析,提取菲系列、二苯并噻吩系列化合物质量色谱图后对比与该样品索氏后氯仿沥青“A”调取的菲系

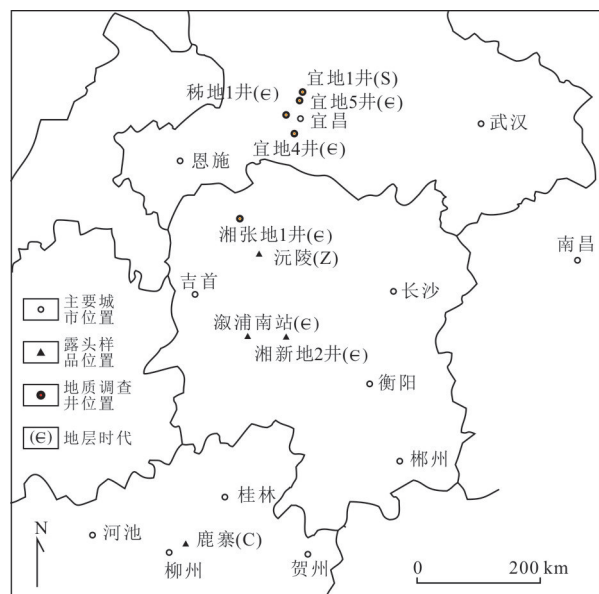


图 1 样品位置分布

Fig. 1 Sample location map

列、二苯并噻吩系列化合物质量色谱图一致;受岩量及过成熟样品抽提物含量限制,本次过成熟样品的芳烃化合物参数均为氯仿沥青“A”调取相关化合物参数计算).GC-MS采用安捷伦科技公司(Agilent)制造气相色谱-质谱联用仪,GC型号为Agilent 6890;色谱分析条件:DB-5毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.25 m),柱始温为80℃,以3℃/min程序升温至300℃,终温恒定为20 min,进样口温度为300℃,载气为氦气,载气流量为1.2 mL/min.质谱分析条件:电离方式为EI,电离能量为70 eV,离子源温度为230℃,GC-MS接口温度为280℃;使用美国NIST05.L谱库.据色谱分析效果,选取6件能代表不同构造演化区域的副样送中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室进行拉曼光谱测试.设备型号为:全自动显微激光拉曼光谱仪(HORIBA-JY);拉曼分析的主要实验条件:固体激光器为532 nm/30~50 mW,激光能量衰减为D1-D2,光栅为1800线,共聚焦针孔为100~300 μm,光栅狭缝为100 μm,观测物镜为×50~×100,曝光时间为10~40 s,扫描波数范围为100~4 000 cm⁻¹,用硅片作拉曼仪器的波数标定.分析结果的拉曼光谱参数计算利用仪器所带的谱图分析软件.

3 测试结果

3.1 拉曼光谱参数

从6个不同演化区域所选的样品在1 340 cm⁻¹

和1 590 cm⁻¹附近均发育明显峰带,在成熟度计算中将1 340 cm⁻¹附近的D峰带作为一个峰进行计算,6件样品的拉曼光谱参数见表1.

利用Liu *et al.*(2012)提出的公式进行计算后发现,石炭系样品号LZ-C₁z-1及黄陵古陆核起边缘鄂宜地5井样品YD5-ε₁sh-1的拉曼计算反射率最低;由黄陵古陆向雪峰山方向样品的拉曼计算反射率逐渐增加.取自白马山复式岩体附近的样品XPN-ε₁n-1在2 685 cm⁻¹处发育明显的二级拉曼峰D',与样品XXD2-ε₁n-1的峰高比Dh/Gh接近,但峰间距明显减小(由245.68减小至233.4).Liu *et al.*(2012)此时公式 $R_{mc} R_o \% = 1.165 9h(Dh/Gh) + 2.758 8$ 已不适合进行成熟度计算.

3.2 色谱分析芳香烃化合物特征与主要成熟度参数

通过对20件样品芳烃化合物的色谱-质谱分析,三环芳烃中的菲系列、芴系列、氧芴系列及硫芴系列都有不同程度的检出;二环芳烃中的萘系列和联苯系列则仅有少数样品检出,这可能与萘系列化合物一般被认为来源于陆生高等植物有关(Radke, 1988);稠环芳烃荧蒽、芘、花、苯并荧蒽和苯并芘在大部分样品中检出,但随着样品热演化程度增加,检出量逐渐减少,在有机质热演化程度极高的雪峰山地区样品中,几乎很少检出这些大分子化合物.张婷等(2018)最近针对中元古界下马岭组页岩的热模拟实验中发现菲系列化合物在过成熟阶段既有α位取代基向β位取代基的转化,同时发生去甲基作用,苯并荧蒽可能是系列化合物在高过成熟阶段的中间产物.Chanyshev *et al.*(2015)通过对多环芳烃的高温模拟实验,认为的大部分芳烃在600~700℃基本全部分解,这与本次测试中过成熟阶段芳烃检出量是吻合的.样品中均有检出的菲系列和二苯并噻吩系列化合物,对2类化合物参数进行计算,见表2.

4 讨论

4.1 拉曼光谱包含的芳烃及成熟度信息

虽然在利用拉曼光谱计算页岩的有机质成熟度时常将D峰带做一个峰处理,并利用其与G峰的关系拟合计算公式(Liu *et al.*, 2012; Henry *et al.*, 2018; Wilkins *et al.*, 2018);但众多研究已经显示发育于1 340 cm⁻¹处的拉曼D峰是一个包含高无序度碳材料中有机分子或官能团(Sadezky *et al.*,

表 1 样品的拉曼光谱参数及计算反射率

Table 1 Raman spectral parameters and calculated reflectance for samples

样品	拉曼峰	拉曼位移 (cm^{-1})	峰高	半高宽	峰面积	峰间距 (G-D)	计算反射率 (%)
LZ-C ₁ lz-1	D	1 339.72	25 907.80	166.830 0	1.80E+06	259.52	2.73
	G	1 599.24	39 319.10	55.610 0	926 298		
	D'						
YD5- ϵ_{1sh} -1	D	1 337.76	31 831.00	227.260 0	3 012 300	261.04	2.82
	G	1 598.80	44 359.00	61.420 0	1 160 220		
	D'	/	/	/	/		
YD4- ϵ_{1n} -1	D	1 331.62	29 028.00	165.830 0	2.02E+06	270.25	3.31
	G	1 601.87	38 762.00	49.140 0	812 297		
	D'	/	/	/	/		
XZD1-Z ₂ dy-1	D	1 334.69	45 475.00	135.124 0	2.59E+06	257.97	3.97*
	G	1 592.66	43 778.60	61.420 2	1.15E+06		
	D'						
XXD2- ϵ_{1n} -1	D	1 340.83	42 464.70	79.846 2	1.44E+06	245.68	4.67*
	G	1 586.51	25 881.40	79.846 2	878 014		
	D'						
XPN- ϵ_{1n} -1	D	1 346.97	40 254.40	55.278 1	9.48E+05	233.40	
	G	1 580.37	26 715.40	49.136 0	5.60E+05		
	D'	2 685.93	9 890.30	85.987 8	359 078		

注:计算公式据 Liu *et al.* (2012);带*值采用 $R_{mc}R_o\% = 1.165 \cdot 9h(Dh/Gh) + 2.758 \cdot 8$ 计算(当 D 峰高大于 G 峰时),其余采用 $R_{mc}R_o\% = 0.053 \cdot 7d(G-D) - 11.21$.

2005)、多环芳香族化合物(Jawhari *et al.*, 1995)、脂肪或类烯烃(Quirico *et al.*, 2005)、化石碎片特有谱峰(Kudryavtsev *et al.*, 2001)或芳基-烷基醚 C—C 键振动有关的峰(Keown *et al.*, 2008)的复合峰。Romero-Sarmiento *et al.* (2014)在研究 Barnett 页岩的拉曼光谱特征时将 D 峰分为 5 个子峰,并认为 D₅ 峰可能为化合物多环芳烃蒽,与来自烃源岩有机孔隙中的烃类有关,但拉曼光谱对烃类化合物的识别还处于定性和辅助阶段。

本文研究的过成熟页岩样品显示出有机质成熟度相对较低样品的拉曼 D 峰矮且宽缓,有机质成熟度相对较高样品的 D 峰高且狭窄的特征(图 2)。D、G 峰的峰间距表现出增加后减小的特征,利用 Liu *et al.* (2012)的公式计算 6 件样品的等效镜质体反射率 $R_{mc}R_o$ 分布于 2.73%~4.67%(样品 XPN- ϵ_{1n} -1 因石墨化至 D' 明显发育, Liu 的公式已不适用,据刘钦甫等(2018)对区域具有类似拉曼光谱特征煤样的研究,其镜质体反射率达 6.09%~8.23%;利用拉曼峰高比值计算镜质体反射率适用范围为 3%~6%)。据 Sadezky *et al.* (2005)对 D 峰所包含子峰的解析进行分峰拟合,代表有序化石墨的 D₁ 峰随着成

熟度的增加,峰高不断增加,而可能为有机质分子的 D₃、D₄ 峰在后 3 个热演化程度较高样品中的含量明显降低。据 Keown *et al.* (2008)对 D₄ 峰的解析,这一变化可能代表了芳烃类大分子裂解及脱甲基作用等一系列使得芳烃含量降低的变化。对比 Romero-Sarmiento *et al.* (2014)的 Barnett 页岩拉曼光谱特征, D₄ 峰所处的位置和芳烃蒽所在的位置较为接近,在 $R_{mc}R_o$ 值大于 4% 之后,该位置子峰强度降低明显。因此,页岩拉曼光谱参数不仅能对其有机质成熟度进行计算,对页岩中大分子烃类变化也具有很好的响应。

4.2 菲系列及二苯并噻吩系列化合物特征

20 个等效镜质体反射率从 2.73%(样品号:LZ-C₁lz-1)至球粒石墨化样品(样品号:XPN- ϵ_{1n} -1)中均检测出丰富的菲系列化合物和二苯并噻吩系列化合物。2 个系列化合物以菲(P)、二苯并噻吩(DBT)、甲基菲(MP)、甲基二苯并噻吩(MDBT)、二甲基菲(DMP)及二甲基二苯并噻吩(DMDBT)为主,三甲基菲(TMP)和三甲基二苯并噻吩系列化合物含量很少(图 3)。

本文样品均为过成熟阶段样品,甲基菲(MP)

表 2 样品菲系列、二苯并噻吩系列化合物主要参数

Table 2 Main parameters of phenanthrene series and dibenzothiophene series compounds for samples

样品编号	MPR-1	MPR-2	MPI-1	DMP	F1	R _{c1}	MDR	MDR-1	MDR-2,3	MDR-4	24/14	46/14	R _{c2}
LZ-C ₁ lz-4	2.40	0.67	0.75	0.54	0.62	1.85	5.97	0.28	0.94	1.66	1.36	2.80	1.38
LZ-C ₁ lz-3	3.11	0.83	1.25	0.67	0.69	1.55	13.38	0.18	1.42	2.35	1.19	2.26	1.59
LZ-C ₁ lz-2	3.83	0.74	2.04	0.76	0.72	1.08	19.43	0.32	3.66	6.15	1.55	2.41	1.69
LZ-C ₁ lz-1	4.07	0.70	2.11	0.74	0.73	1.03	19.76	0.30	3.83	5.98	1.68	2.56	1.70
YD1-S ₁ l-2	2.57	0.65	0.82	1.45	0.64	1.81	6.00	0.18	0.61	1.07	1.30	2.26	1.38
YD1-S ₁ l-1	2.77	0.85	1.15	1.64	0.69	1.61	8.05	0.22	1.16	1.78	1.37	2.73	1.46
YD5-Є ₁ sh-2	2.92	0.85	0.80	1.42	0.70	1.82	4.09	0.14	0.50	0.56	1.21	2.35	1.28
YD5-Є ₁ sh-1	3.33	0.86	0.81	1.65	0.72	1.81	3.77	0.11	0.40	0.40	1.45	2.16	1.26
YD2-Є ₁ sh-2	3.94	0.76	0.40	1.73	0.74	2.06	5.83	0.03	0.11	0.19	1.11	2.21	1.37
YD2-Є ₁ sh-1	3.54	0.90	0.75	1.56	0.74	1.85	12.07	0.07	0.46	0.84	1.64	3.18	1.57
YD4-Є ₁ n-1	2.75	0.94	0.39	1.40	0.70	2.06	3.91	0.22	0.40	0.86	0.97	1.91	1.27
YD4-Z ₂ l-1	2.02	0.76	0.50	1.26	0.60	2.00	8.70	0.14	0.63	1.25	1.21	2.65	1.48
XZD1-Є ₁ n-1	2.02	0.62	0.51	1.33	0.58	2.00	18.47	0.08	0.69	1.42	1.76	4.14	1.68
XZD1-Z ₂ dy-1	1.93	0.53	0.23	1.10	0.55	2.16	9.60	0.15	0.63	1.48	2.03	4.56	1.51
YL-Z ₂ l-2	1.58	0.87	0.96	1.28	0.55	1.72	2.48	1.13	1.79	2.80	1.09	2.19	1.15
YL-Z ₂ l-1	1.90	0.86	1.00	1.32	0.59	1.70	6.11	0.71	3.46	4.31	1.58	2.74	1.39
XXD2-Є ₁ n-2	1.32	0.75	0.45	1.25	0.50	2.03	14.22	0.11	0.73	1.62	2.83	6.73	1.61
XXD2-Є ₁ n-1	2.42	0.54	0.47	1.57	0.59	2.02	13.26	0.11	0.63	1.41	2.21	5.18	1.59
XPN-Є ₁ n-2	1.74	0.68	0.32	1.26	0.54	2.11	2.50	0.23	0.30	0.56	/	/	1.15
XPN-Є ₁ n-1	/	/	1.22	/	0.88	1.57	4.48	0.13	0.35	0.56	/	/	1.30

注:MPR-1=1-MP/P;MPR-2=2-MP/P;MPI-1=1.5×(3-MP+2-MP)/(P+1-MP+9-MP);DMP=[(3,5+2,6)-DMP+2,7-DMP]/[(2,10+1,3+3,10+3,9)-DMP+(1,6+2,9+2,5)];F1=(3-MP+2-MP)/(3-MP+2-MP+9-MP+1-MP);MDR=4-DBT/1-DBT;R_{c1}=-0.6×MPI-1+2.3;R_{c2}=-0.2663×ln(MDR)+0.9034.

分布特征与 Radke *et al.* (1982) 和 Radke (1988) 所研究样品存在较大差异, Radke *et al.* (1982) 据甲基菲指数所建立的成熟度公式主要基于从白垩纪到石炭系地层菲系列化合物参数的规律性变化, 并在之后 (Radke, 1988) 的研究中注意到了有机质类型的影响, Boreham *et al.* (1988) 对 Radke 的公式进行了修正, 使得甲基菲指数计算成熟度扩展到 3% 附近, Wakeham *et al.* (1980) 的研究认识到菲系列化合物与生物前驱物有一定关系. 本文样品除石炭系所取剖面上部 2 个样品的有机质类型接近 II 型有机质外 (王保忠等, 2018), 其余均为发育于前泥盆纪的 I 型有机质. 由于样品地质背景的差异, 因而直接借用 Radke *et al.* (1982) 的成熟度计算公式是不恰当的, 如杨平等 (2012) 利用甲基菲指数计算湘西雪峰山地区陡山沱组页岩等效镜质体反射率处于 2% 附近, 而该区二叠系地层已经处于生干气阶段, 这与地质背景是不吻合的. 本文通过拉曼计算该区域代表样品 XZD1-Z₂dy-1 的等效镜质体反射率值为 3.97%. 国内学者曾根据不同盆地样品的菲系列化

合物分布特征建立了相应的成熟度计算公式 (包建平, 1992), 并注意到甲基菲参数中 F1 比 MPI-1 与实际情况更为吻合, 并用二甲基菲构建了另一与 F1 类似的参数 F2. 本文样品菲系列化合物的各项主要参数关系如图 4, 其甲基菲参数 F1 与甲基菲比值 MPR-1 具有很好的相关性, 且成熟度较高样品具有相对较低的 F1 与 MPR-1 值 (图 4a); 但鹿寨剖面系列样品中, 从顶部样品 LZ-C₁lz-4 至底部样品 LZ-C₁lz-1 的 F1 值依次增加 (表 2), 而逐渐远离黄陵隆起的寒武系样品 YD5-Є₁sh-1、YD4-Є₁n-1、XZD1-Є₁n-1 的 F1 值则依次减小, 这种随成熟度增加截然相反的演化路径暗示了甲基菲化合物在 F1=0.74 (R_o=3% 附近) 附近因脱甲基作用超过异构作用而发生了反转 (图 4d). 甲基菲参数 MPR-2 在过成熟阶段没有表现明显的规律性 (图 4b), 石炭系页岩的二甲基菲参数 DMP 值处于明显的低值区, 这可能主要受有机质类型的控制. 甲基菲比值 MPR-1 与 F1 在有机质成熟度大于 3% 至球粒化石墨阶段的良好线性关系及随有机质成熟度增加的规律变化显示

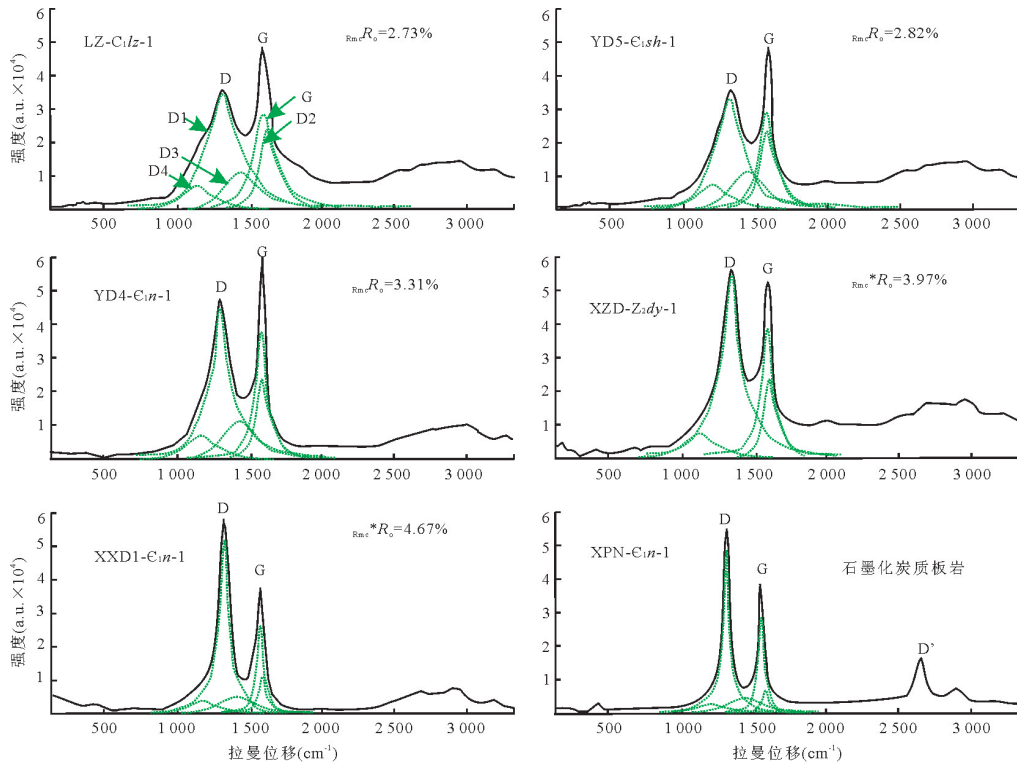


图 2 不同热演化程度页岩拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of shale with different thermal evolution degrees

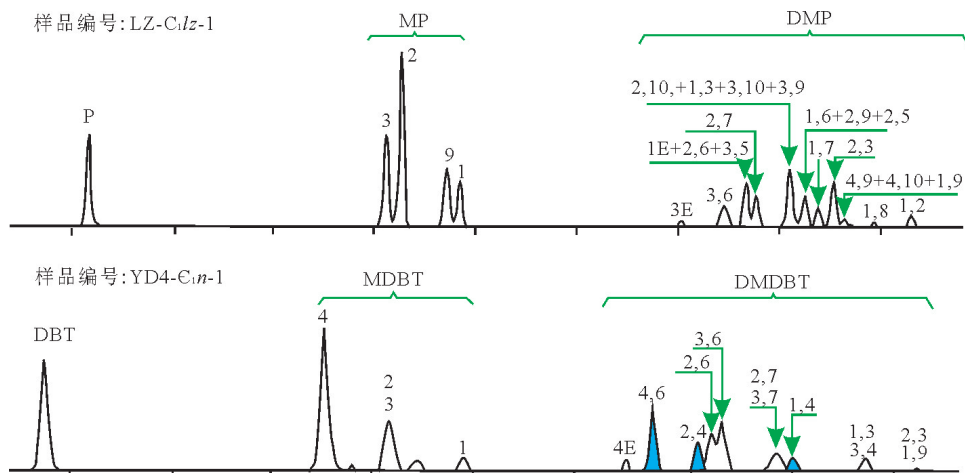


图 3 典型样品菲系列及二苯并噻吩系列图谱

Fig. 3 Chromatograms about phenanthrene series and dibenzothiophene series of typical samples

其作为有机质成熟度评价指标的前景,但需结合地质背景判断其大致演化区间。

将不同区域样品的菲、甲基菲色谱特征与对应的拉曼光谱计算反射率结合分析,发现在过成熟阶段,甲基菲系列化合物的变化存在明显规律(图5):在 $R_{mc}R_o$ 值小于3.31%(样品YD4-C_{1n-1})之前, β 位取代基3-MP、2-MP相对 α 位取代基9-MP、1-MP的含量占绝对优势,暗示在该成熟度之前的热演化过

程中,甲基发生重排, β 位3-和2-甲基菲随着成熟度的增加而增加;在 $R_{mc}R_o$ 值大于3.31%(样品YD4-C_{1n-1})之后, β 位取代基3-MP、2-MP与 α 位取代基9-MP、1-MP的含量相当甚至更低,暗示在该成熟度之后的热演化过程中,脱甲基反应占主导地位, β 位3-和2-甲基菲相对随着成熟度的增加而减小。

二苯并噻吩系列化合物在烃源岩与油气成熟度评价(Chakhmakhchev *et al.*, 1997; Santamaría-

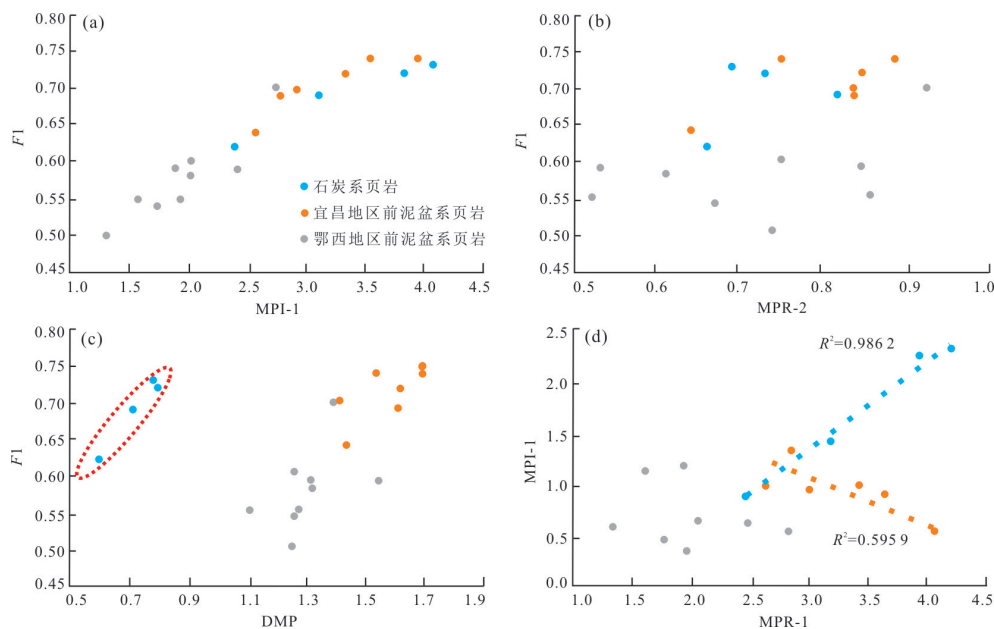


图 4 菲系列化合物各参数关系

Fig. 4 Parameter diagrams of phenanthrene series compounds

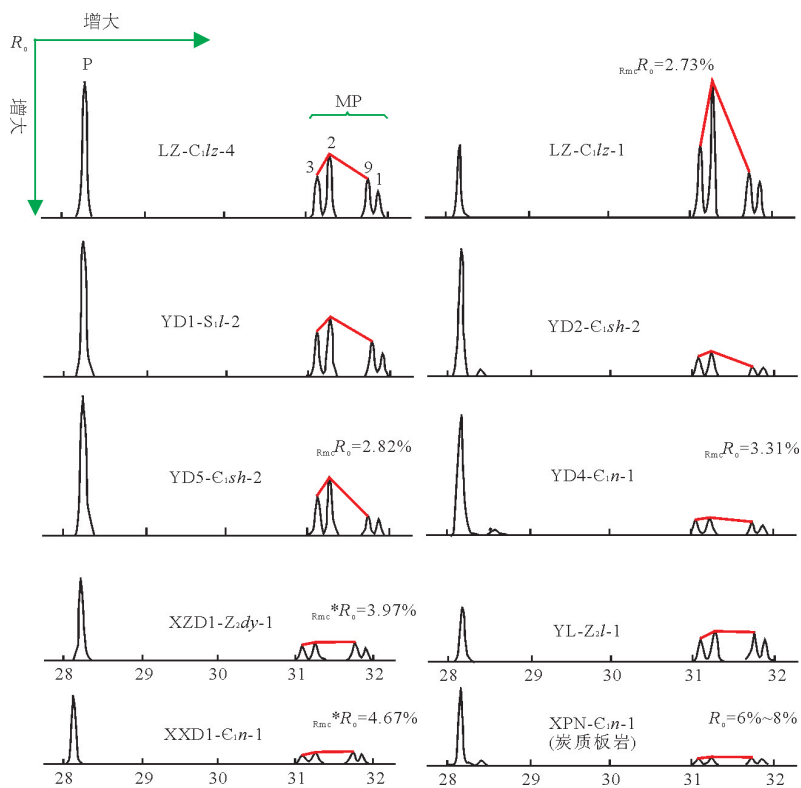


图 5 不同演化程度样品菲系列质量色谱图

Fig. 5 Chromatographic charts of phenanthrene series of samples with different evolution degrees

Orozco *et al.*, 1998; Kruge, 2000)、油气运移(王铁冠等, 2005)等方面的应用由来已久. 自 Milner *et al.* (1977) 提出二苯并噻吩的对称分子结构具有很强的热稳定性和抗降解性, 油气研究中对其的研究一

直没有中断. 根据分子热稳定性机理, 甲基二苯并噻吩 C-4 位 (β 位) 烷基取代的异构体热稳定性最高, C-1 位 (α 位) 烷基取代的异构体热稳定性最低, 随着成熟度增加, 烷基二苯并噻吩类参数“4-/1-MDBT”

相应增大;在二甲基二苯并噻吩异构体中,2,4-DMDBT 和 4,6-DMDBT 的热稳定性都高于 1,4-DMDBT,因而 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 两个成熟度参数常被作为评价原油与烃源岩成熟度的指标。

本文二苯并噻吩系列化合物鉴定参照 Chakhmakhev *et al.* (1997) 各子峰标定。由于样品本身的成熟度较高,C-4 位二苯并噻吩的相对含量很高,C-1 位二苯并噻吩的含量很低(图 3),因而 4-/1-MDBT 数值较大且分布范围相对不集中(图 6b, 6c);但 4-MDBT 与 2-MDBT+3-MDBT 的相关性较好(图 6a);可能与 3 个异构体的演化具有一定协同性有关。国外关于二苯并噻吩系列化合物报道的烃源岩及油样基本以过成熟阶段之前的样品为研究对象,因而其二苯并噻吩系列化合物的特征与国内高一过成熟样品有一定差别。罗健等(2001)通过对彦浩特盆地石炭系不同深度样品的二苯并噻吩系列化合物研究,发现其 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 两个参数均与埋深有很好的线性关系,并拟合了等效镜质体反射率计算公式。本文样品的 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 具有较好的一致性(图 6d)。除球粒石墨化样品 XPN- ϵ_{1n-1} 、XPN- ϵ_{1n-2} 因检出量太低未做计算外,湘新地 2 井样品 XXD2- ϵ_{1n-1} 、XXD2- ϵ_{1n-2} 和湘张地 1 井底部样品 XZD1- Z_2dy-1 、XZD1- ϵ_{1n-1} 的

2 个二甲基二苯并噻吩参数处于高值区(图 6d), XZD1- Z_2dy-1 的 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 的 2 个值分别为 2.03 和 4.56,对应拉曼光谱计算镜质体反射率为 3.97%。

5 过成熟阶段芳烃化合物演化与页岩气关系

甲基菲和二苯并系列化合物所代表的芳烃在过成熟阶段的演化特征与干气的生成是耦合发生的,基于这种思考,众多学者在近年的页岩气研究中开展了关于有机质成熟度与有机孔协同演化的研究(Chalmers *et al.*, 2012; Mastalerz *et al.*, 2013; Chen and Xiao, 2014)。在传统的油气热模拟实验中,主要评价不同温压阶段生烃量或研究烃类同位素组成特征,但在针对页岩气的研究中,学者更多关注不同演化阶段纳米孔隙的变化特征(Chen and Xiao, 2014),也有学者(张婷等,2018)通过热模拟实验研究了芳烃化合物在不同温度阶段的异构化和脱甲基化过程,但这些过程均是耦合发生的。综合不同学者近年关于页岩在热演化过程中纳米孔隙的演化规律及本文不同成熟度钻井样品的气显和对应井录井情况,芳烃化合物在过成熟阶段的演化特征与对应调查井的含气情况是耦合的,并且 2 种分析手段结合使用可以对过成熟阶段页岩的含

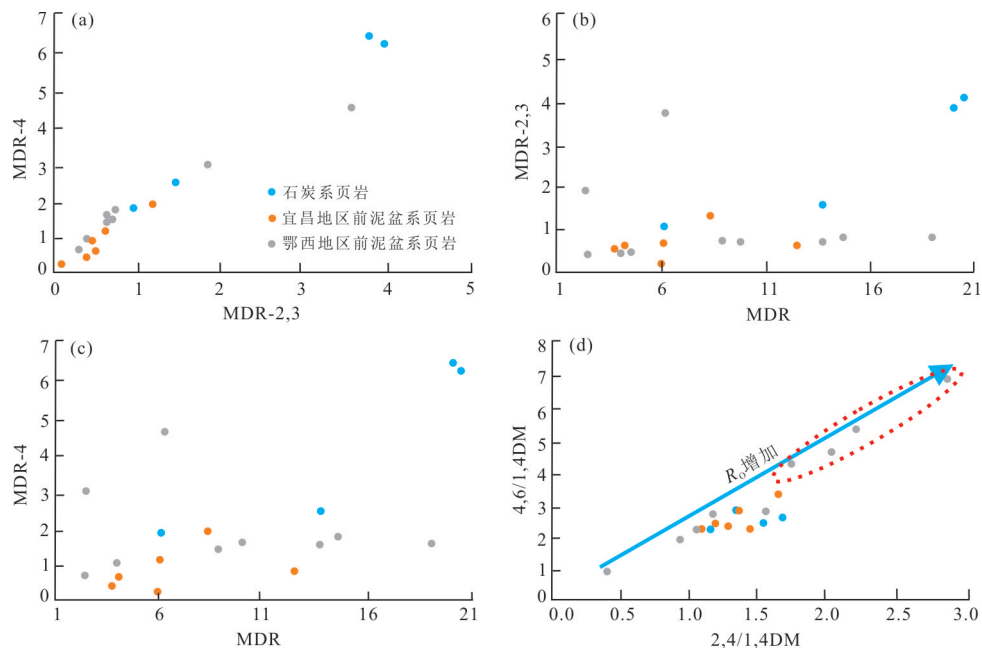


图 6 样品二苯并噻吩系列相关参数关系

Fig.6 Parameter relationships of dibenzothiophene series in samples

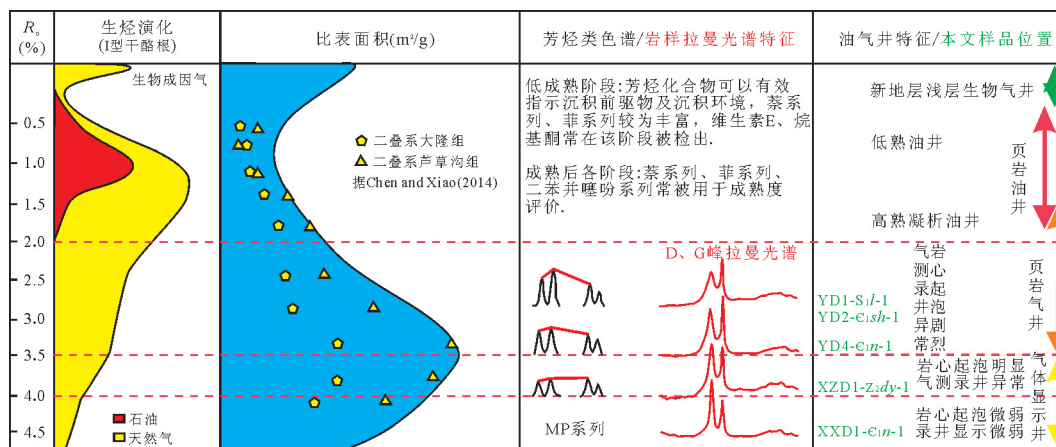


图7 中扬子地区主要调查井芳烃特征在孔隙演化序列中的位置

Fig. 7 The position of aromatic hydrocarbon characteristics in pore evolution sequence of main survey wells in Central Yangtze area

气前景作出有效评价(图7). 宜昌地区是中扬子地区下古生界页岩有机质成熟度的低值区,在该区实施的地质调查井鄂宜地1井和鄂宜地2井均获得良好的页岩气显示,目的层段样品 YD1-S₁l-1、YD2-ε₁sh-1 现场水浸实验剧烈气泡,其3-MP、2-MP对应峰明显高于9-MP、1-MP对应峰;天阳坪断裂南侧的鄂宜地4井在到达目的层段时气测录井异常明显,但岩心水浸起泡明显没有鄂宜地1井和宜地2井强烈,目的层段样品 YD4-ε₁n-1 的有机质成熟度处于3.5%附近(据 Liu *et al.*(2013)公式计算 $R_{mc}R_o=3.31\%$,2015年修正后公式计算 $R_{mc}R_o=3.63\%$),据 Chen and Xiao(2014)通过对干酪根比表面积的研究, $R_o=3.5\%$ 附近是有机质孔开始萎缩的转折区域,赵文智等(2016)和王玉满等(2018)通过对上扬子地区下古生界页岩气勘探井的分析也认为 $R_o=3.5\%$ 是当前技术条件下的页岩成熟度下限;该井样品的3-MP、2-MP对应峰仅略高于9-MP、1-MP对应峰.位于慈利—保靖断裂带南侧湘张地1井目的层样品的有机质演化程度较上述3口井目的层有机质热演化程度更高,该井底部样品 XZD1-Z_{2dy}-1 的拉曼计算反射率值 $R_{mc}R_o=3.97\%$,3-MP、2-MP对应峰略低于9-MP、1-MP对应峰,显示样品热解脱甲基产甲烷的能力已经不足;该井在钻穿寒武系牛蹄塘组进入埃迪卡拉系灯影组后的气测录井异常明显降低,岩心中虽然发育较多沥青,但水浸气泡已不明显;另外,在该井目的层牛蹄塘组之上600m的中寒武统敖溪组页岩中录井异常明显,对应样品场解析气含量高于寒武系牛蹄塘组,是该井解析气含量最高层段,暗示了牛蹄塘组在该井区域已处于成熟度控制的下限附近;拉曼光谱表现出D峰随热演化程度

增加已增至超越G峰的高度.位于雪峰山地区的湘新地2井是针对牛蹄塘组调查井中目的层有机质成熟度最高的井,所取样品 XZD2-ε₁n-1 的抽提物含量较低,4个甲基菲化合物的峰型与 XZD1-Z_{2dy}-1 接近,但二苯并噻吩系列化合物的2,4-/1,4-DMDBT和4,6-/1,4-DMDBT的2个参数已经明显高于其他样品,拉曼D峰所含指示芳烃化合物的子峰已发育不明显(图2),且D峰远高于G峰,该井录井几乎无异常显示,岩心水浸仅见微弱小气泡.

6 结论

芳烃系列化合物在过成熟阶段随有机质热演化程度增加而发生的异构化作用和脱甲基作用与有机质的比表面积变化有较好的耦合作用,与页岩气调查井的气显情况也是耦合的,芳烃化合物的发育对过成熟阶段页岩气的生成具有重要的指示意义.通过对全岩拉曼光谱分析和抽提物色谱分析得出如下结论:

(1)拉曼D、G峰参数可以很好地计算过成熟至球粒石墨阶段高演化样品的有机质成熟度($2\% < R_o < 3\%$ 时用峰间距计算, $3\% < R_o < 6\%$ 时用峰高比计算);拉曼D峰的子峰包含有芳烃含量的信息,在过成熟阶段,随着有机质热演化程度的增加,与芳烃含量有关的D₄子峰强度不断降低.

(2)芳烃菲系列化合物参数中的F1在高成熟至过成熟前期随成熟度增加而增大至0.74附近,之后随成熟度增加而减小,这一变化规律在鹿寨剖面 and 从宜昌至张家界的页岩气调查井样品中与地质情

况有很好的吻合;且其在 R_0 小于 3% 的区域较拉曼光谱有更好的区分度。

(3) 二苯并噻吩化合物参数 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 在过成熟阶段随成熟度增加而增大,两值分别增至 2 和 4.5 之后对应页岩等效镜质体反射率 4%,页岩失去勘探意义。

致谢:非常感谢审稿人对文中几处表达提出的宝贵建议!

References

- Bao, F., Li, Z. M., Zhang, M. Z., et al., 2012. Application of Laser Raman Spectrum in Organic Maceral Studies. *Petroleum Geology & Experiment*, 34(1): 104–108 (in Chinese with English abstract).
- Bao, J.P., Wang, T. G., Zhou, Y.Q., et al., 1992. The Relationship between Methyl Phenanthrene Ratios and the Evolution of Organic Matter. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 14 (4): 8–13 (in Chinese with English abstract).
- Boreham, C. J., Crick, I. H., Powell, T. G., 1988. Alternative Calibration of the Methylphenanthrene Index against Vitrinite Reflectance: Application to Maturity Measurements on Oils and Sediments. *Organic Geochemistry*, 12(3): 289–294. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90266-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90266-5)
- Bouloubassi, I., Saliot, A., 1993. Dissolved, Particulate and Sedimentary Naturally Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Coastal Environment: Geochemical Significance. *Marine Chemistry*, 42(2): 127–143. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90242-g](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90242-g)
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., Takayama, K., 1997. Distribution of Alkylated Dibenzothiophenes in Petroleum as a Tool for Maturity Assessments. *Organic Geochemistry*, 26(7–8): 483–489. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00022-3)
- Chalmers, G. R., Bustin, R. M., Power, I. M., 2012. Characterization of Gas Shale Pore Systems by Porosimetry, Pycnometry, Surface Area, and Field Emission Scanning Electron Microscopy/Transmission Electron Microscopy Image Analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig Units. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1099–1119. <https://doi.org/10.1306/10171111052>
- Chanyshev, A. D., Litasov, K. D., Shatskiy, A. F., et al., 2015. Oligomerization and Carbonization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at High Pressure and Temperature. *Carbon*, 84: 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.011>
- Chen, J., Xiao, X. M., 2014. Evolution of Nanoporosity in Organic-Rich Shales during Thermal Maturation. *Fuel*, 129: 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.058>
- Feng, G. X., Chen, S. J., 1988. Relationship between the Reflectance of Bitumen and Vitrinite in Rock. *Natural Gas Industry*, 8(3): 20–25 (in Chinese with English abstract).
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., et al., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18): 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- Henry, D. G., Jarvis, I., Gillmore, G., et al., 2018. Assessing Low-Maturity Organic Matter in Shales Using Raman Spectroscopy: Effects of Sample Preparation and Operating Procedure. *International Journal of Coal Geology*, 191: 135–151. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.03.005>
- Jawhari, T., Roid, A., Casado, J., 1995. Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials. *Carbon*, 33(11): 1561–1565. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-v](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-v)
- Keown, D. M., Li, X. J., Hayashi, J. I., et al., 2008. Evolution of Biomass Char Structure during Oxidation in O_2 as Revealed with FT-Raman Spectroscopy. *Fuel Processing Technology*, 89(12): 1429–1435. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-v](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-v)
- Kruger, M. A., 2000. Determination of Thermal Maturity and Organic Matter Type by Principal Components Analysis of the Distributions of Polycyclic Aromatic Compounds. *International Journal of Coal Geology*, 43(1–4): 27–51. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(99\)00053-1](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(99)00053-1)
- Kudryavtsev, A. B., Schopf, J. W., Agresti, D. G., et al., 2001. In Situ Laser-Raman Imagery of Precambrian Microscopic Fossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(3): 823–826. <https://doi.org/10.1073/pnas.98.3.823>
- Liu, D. H., Xiao, X. M., Tian, H., et al., 2012. Sample Maturation Calculated Using Raman Spectroscopic Parameters for Solid Organics: Methodology and Geological Applications. *Chinese Science Bulletin*, 58(11): 1285–1298. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5535-y>
- Liu, Q. F., Yuan, L., Li, K., et al., 2018. Structure Characteristics of Different Metamorphic Grade Coal-Based Graphites. *Earth Science*, 43(5): 305–311 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.419>
- Luo, J., Cheng, K. M., Fu, L. X., et al., 2001. Alkylated Dibenzothiophene Index—A New Method to Assess

- Thermal Maturity of Source Rocks. *Acta Petrolei Sinica*, 22(3):27—31 (in Chinese with English abstract).
- Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Drobniak, A., et al., 2013. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a Maturation Gradient: Insights from Organic Petrology, Gas Adsorption, and Mercury Intrusion. *AAPG Bulletin*, 97(10): 1621—1643. <https://doi.org/10.1306/04011312194>
- Milner, C. W. D., Rogers, M. A., Evans, C. R., 1977. Petroleum Transformations in Reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 101—153. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(77\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0375-6742(77)90079-6)
- Mohtar, L. G., Rodriguez, S. A., Nazareno, M. A., 2018. Comparative Analysis of Volatile Compound Profiles of Propolis from Different Provenances. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(9): 3409—3415. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8852>
- Quirico, E., Rouzaud, J. N., Bonal, L., et al., 2005. Maturation Grade of Coals as Revealed by Raman Spectroscopy: Progress and Problems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10): 2368—2377. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.015>
- Radke, M., 1988. Application of Aromatic Compounds as Maturity Indicators in Source Rocks and Crude Oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5(3): 224—236. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(88\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0264-8172(88)90003-7)
- Radke, M., Welte, D. H., Willsch, H., 1982. Geochemical Study on a Well in the Western Canada Basin: Relation of the Aromatic Distribution Pattern to Maturity of Organic Matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1): 1—10. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90285-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90285-x)
- Roger, M., Li, Y. J., Cao, K. N., et al., 2017. Ediacaran Macrofossils in Shunyang Valley, Sixi, Three Gorges District, Hubei Province, China. *Journal of Earth Science*, 8(4): 614—621. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0773-1>
- Romero-Sarmiento, M. F., Rouzaud, J. N., Bernard, S., et al., 2014. Evolution of Barnett Shale Organic Carbon Structure and Nanostructure with Increasing Maturation. *Organic Geochemistry*, 71: 7—16. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.03.008>
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., et al., 2005. Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon*, 43(8): 1731—1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
- Santamaría-Orozco, D., Horsfield, B., Di, P. R., et al., 1998. Influence of Maturity on Distributions of Benzo- and Dibenzothiophenes in Tithonian Source Rocks and Crude Oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry*, 28(7—8): 423—439. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00009-6)
- Sauerer, B., Craddock, P. R., Al Johani, M. D., et al., 2017. Fast and Accurate Shale Maturity Determination by Raman Spectroscopy Measurement with Minimal Sample Preparation. *International Journal of Coal Geology*, 173: 150—157. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.02.008>
- Wakeham, S. G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Poly Cyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake Sediments—II. Compounds Derived from Biogenic Precursors during Early Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(3):415—429. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90041-1)
- Wang, B. Z., Ou, W. J., Wang, C. S., et al., 2018. Geochemical Characteristics of the Earth Carboniferous Shale in Guizhong Depression and Their Contribution to Adjacent Gas Reservoirs. *Earth Science*, 43(7): 2222—2233 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.226>
- Wang, T. G., He, F. Q., Li, M. J., et al., 2005. Alkyl Dibenzothiophene Class: Molecular Markers for Tracer Reservoir Filling Pathways. *Chinese Science Bulletin*, 50(2): 176—182 (in Chinese).
- Wang, X. F., Hoffknecht, A., Xiao, J. X., et al., 2009. Graptolite, Chitinozoan and Scolecodont Reflectances and Their Use as Indicators of Thermal Maturity. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 6(1):93—105. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.1993.mp6001007.x>
- Wang, Y. M., Li, X. J., Chen, B., et al., 2018. Lower Limit of Thermal Maturity for the Carbonization of Organic Matter in Marine Shale and Its Exploration Risk. *Petroleum Exploration and Development*, 45(3):385—395 (in Chinese with English abstract).
- Wilkins, R. W. T., Sherwood, N., Li, Z. S., 2018. RaMM (Raman Maturity Method) Study of Samples Used in an Interlaboratory Exercise on a Standard Test Method for Determination of Vitrinite Reflectance on Dispersed Organic Matter in Rocks. *Marine and Petroleum Geology*, 91: 236—250. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.12.030>
- Wood, D. A., Hazra, B., 2017. Characterization of Organic-Rich Shales for Petroleum Exploration & Exploitation: A Review—Part 2: Geochemistry, Thermal Maturity, Isotopes and Biomarkers. *Journal of Earth Science*, 28(5): 758—778. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0733-9>
- Xiao, X. M., Liu, D. H., Fu, J. M., 1991. The Significance of

- Bitumen Reflectance as a Mature Parameter of Source Rocks. *Acta Sedimentologica Sinica*, 9(Suppl.): 138–146 (in Chinese with English abstract).
- Yang, P., Xie, Y., Li, X. B., et al., 2012. Hydrocarbon-Generating Potential of the Source Rocks of the Sinian Doushantuo Formation on the Western Side of the Xuefeng Mountain. *Geology in China*, 39(5): 1299–1310 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, T., Wang, Z. D., Qian, Y., et al., 2018. Evolutional Characteristics of the Phenanthrene and Anthracene Series in the Liquid Products from the Temperature-Pressure Experiments. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 37(2): 48–55 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, W. Z., Li, J. Z., Yang, T., et al., 2016. Geological Difference and Its Significance of Marine Shale Gases in South China. *Petroleum Exploration and Development*, 43(4):499–510 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 鲍芳, 李志明, 张美珍, 等, 2012. 激光拉曼光谱在有机显微组分研究中的应用. *石油实验地质*, 34(1):104–108.
- 包建平, 王铁冠, 周玉琦, 等, 1992. 甲基菲比值与有机质热演化的关系. *江汉石油学院学报*, 14 (4) :8–13.
- 丰国秀, 陈盛吉, 1988. 岩石中沥青反射率与镜质体反射率之间的关系. *天然气工业*, 8(3):20–25.
- 刘钦甫, 袁亮, 李阔, 等, 2018. 不同变质程度煤系石墨结构特征. *地球科学*, 43(5):305–311.
- 罗健, 程克明, 付立新, 等, 2001. 烷基二苯并噻吩-炔源岩热演化新指标. *石油学报*, 22(3):27–31.
- 王保忠, 欧文佳, 王传尚, 等, 2018. 桂中坳陷早石炭世泥页岩地球化学特征及近源气成藏模式. *地球科学*, 43(7): 2222–2233.
- 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等, 2005. 烷基二苯并噻吩类:示踪油藏充注途径的分子标志物. *科学通报*, 50(2): 176–182.
- 王玉满, 李新景, 陈波, 等, 2018. 海相页岩有机质炭化的热成熟度下限及勘探风险. *石油勘探与开发*, 45(3): 385–395.
- 肖贤明, 刘德汉, 傅家谟, 1991. 沥青反射率作为炔源岩成熟度指标的意义. *沉积学报*, 9(S1):138–146.
- 杨平, 谢渊, 李旭兵, 等, 2012. 雪峰山西侧震旦系陡山沱组炔源岩生烃潜力及油气地质意义. *中国地质*, 39(5): 1299–1310.
- 张婷, 王作栋, 钱宇, 等, 2018. 温压实验液态产物中菲和蒽系列的演化特征. *大庆石油地质与开发*, 37(2): 48–55.
- 赵文智, 李建忠, 杨涛, 等, 2016. 中国南方海相页岩气成藏差异性比较与意义. *石油勘探与开发*, 43(4):499–510.