

受生烃母质控制的干酪根及其 热解产物稳定碳同位素分布模式

刘 虎^{1,2}, 廖泽文¹, 戚明辉², 张海祖³, 杜军艳⁴, 杨 珊¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640; 2. 页岩气评价与开采四川省重点实验室, 成都 610091; 3. 中国石油 塔里木油田分公司 勘探开发研究院 新疆 库尔勒 841000; 4. 广西海洋研究院 南宁 530022)

摘要: 塔里木盆地来源于寒武系一下奥陶统烃源岩的原油与其母质干酪根的稳定碳同位素存在倒转现象, 为验证这种同位素倒转并探讨其可能原因, 选取华北下花园地区的下马岭组灰质页岩和泥质页岩, 以及新疆三塘湖盆地的芦苇沟组泥质页岩样品开展热模拟实验。结果在下马岭组灰质页岩干酪根热解残渣和其热解油之间发现了这种碳同位素的倒转分布。与未发现碳同位素倒转现象的下花园地区和三塘湖盆地的泥质页岩样品相比, 下马岭组灰质页岩干酪根热解油的稳定碳同位素变化幅度相对较大, 而残渣的碳同位素变化幅度相对较小。结合有机岩石学及生物标志化合物综合分析发现, 下马岭组灰质页岩中间隔分布的“下花园藻残片”生烃能力相对较差, 且几乎没有检测到甾、萜类生物标志化合物; 而在另外两组泥岩的热解产物中并没有发现这种现象, 显示了下马岭组灰质页岩具有特殊的母质类型或沉积环境。由此可见, 下马岭组灰质页岩干酪根及其热解产物之间的稳定碳同位素倒转分布很可能与早期生命体特殊的生物化学组成, 或者早期的类异戊二烯烃类在沉积过程中更难以被保存下来等因素有关。

关键词: 同位素倒转; 热模拟实验; 干酪根; 下马岭组; 下花园地区; 华北

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

Stable carbon isotope distribution patterns of kerogen and its derived hydrocarbons constrained by primary biomass

Liu Hu^{1,2}, Liao Zewen¹, Qi Minghui², Zhang Haizu³, Du Junyan⁴, Yang Shan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. Sichuan Key Laboratory of Shale Gas Evaluation and Exploitation, Chengdu, Sichuan 610091, China; 3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, PetroChina, Korla, Xinjiang 841000, China; 4. Guangxi Academy of Oceanology, Nanning, Guangxi 530022, China)

Abstract: There exists a stable carbon isotope reversal between crude oils and kerogens from the Cambrian–Lower Ordovician source rocks of the Tarim Basin, NW China. To verify the inverse carbon isotopic pattern and probe the possible mechanism, three shale samples with low thermal maturity were used for thermal simulation experiments, two of which were taken from the Neoproterozoic Xiamaling Formation in Xiahuyuan region, North China (one from argillaceous shale and the other from calcareous shale) and the third one was from the Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin, Northwest China (argillaceous shale). A reversed carbon isotope distribution pattern between kerogen residue and its pyrolysates was observed for the Xiamaling calcareous shale, which was not found for the Xiamaling argillaceous shale or Lucaogou argillaceous shale. A stronger carbon isotope fractionation was found for the pyrolysates from Xiamaling calcareous shale kerogen than those from argillaceous shale kerogens, and then accordingly a weaker carbon isotope fractionation was determined for the pyrolyzed residues from Xiamaling calcareous shale kerogen. Combined with organic petrology and thermal simulation experiments, the “Xiahuyuan algal relic” from Xiamaling calcareous shale was supposed to have a lower hydrocarbon generation capacity than the mineral bituminous matrix from Xiamaling argillaceous shale and the laminated algae from Lucaogou argillaceous shale. Combined with biomarker distribution features, it was suggested that the reversed carbon isotope pattern, between kerogen residue and its pyrolysates, may be ascribed to the contribution of some special biomass (primarily constituted by *n*-alkanes) of early life, or the isoprenoid compounds were less preserved in the process of biomass sedimentation.

收稿日期: 2016-01-05; 修订日期: 2016-07-12。

作者简介: 刘虎(1986—)男, 博士, 工程师, 油气地球化学专业。E-mail: sl122062@163.com。

通信作者: 廖泽文(1969—)男, 博士, 研究员, 油气地球化学专业。E-mail: liaozw@gig.ac.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272149 和 41472109)资助。

Key words: reversed carbon isotope pattern; thermal simulation experiment; kerogen; Xiamaling Formation; Xihuayuan region; North China

稳定碳同位素的倒转分布按其赋存载体的不同可概括为2种类型:一是烃源岩可溶有机质或原油的各族组分(饱和烃、芳烃、非烃、沥青质)之间的稳定碳同位素的倒转分布,即局部倒转;二是烃源岩可溶有机质或原油与其母质干酪根之间稳定碳同位素的倒转分布,即总体倒转^[1-2]。干酪根及其热演化产物之间出现的稳定碳同位素倒转分布,在宏观上是全球有机碳与无机碳循环共同演进的结果^[3],在微观上受生烃母质类型、后期热力作用及生物降解等诸多因素制约^[1,4-10],其中,稳定碳同位素的生物同位素分馏程度可能要远远大于热演化造成的分馏程度^[11-15]。在塔里木盆地,来自于寒武系一下奥陶统烃源岩的原油与其母质干酪根之间就存在稳定碳同位素总体倒转现象。例如,塔东2井(C)和塔中62井(S)主要来自寒武系一下奥陶统烃源岩贡献的原油,其全油稳定碳同位素比值约为-28‰,但相应的烃源岩干酪根碳同位素比值分布在-32‰左右。目前,该原油比其母质干酪根重的具体原因还不清楚,该问题在多期生排烃、多期充注的地质背景下具有隐蔽性及迷惑性^[2,16]。

本文选取华北下花园地区新元古界下马岭组和三塘湖盆地二叠系芦草沟组低熟干酪根样品,进行热模拟实验,研究干酪根及其热解产物稳定碳同位素的分馏特征,以探讨生烃母质、热成熟度对干酪根热解过程中不同热解产物稳定碳同位素分馏的影响。

1 地质背景及样品采集

1.1 下马岭组页岩主要生烃藻类

边立曾等^[17]研究发现,构成下马岭组页岩有机质的生物主要是底栖红藻类,可能是红藻门,并将其命名为富油下花园藻(*Xihuayuania oleosusa*)。张水昌等^[18-19]认为下马岭组油页岩干酪根的主要组分可分为两类:一类是底栖宏观藻残片;另一类是丰富的果孢子囊。果孢子囊是红藻类生物常见的生殖细胞,为主要的生油母质;而营养细胞多以似镜质组形式存在,也许主要是生气母质。

1.2 芦草沟组泥岩沉积古环境及主要生烃母质

三塘湖盆地中二叠统芦草沟组是盆地主力生油岩,主要由碳酸盐岩和暗色泥岩组成;芦草沟组沉积于咸水一半咸水古水体环境中^[20],其显微组分组成存在较大差异。在跃进沟剖面 and 塘参3井,

该套烃源岩以富含低等水生生物生源的腐泥组占优势;在凹陷部位,存在较丰富的腐泥无定形组分(平均18.8%)构成了盆地内的主要生烃母质^[21]。

1.3 样品采集

下马岭组灰质/泥质页岩样品取自张家口下花园地区新元古界青白口系底部的浅海、滨海相沉积地层,芦草沟组泥质页岩样品取自三塘湖盆地跃进沟剖面。

2 样品处理及实验分析

2.1 样品处理及实验流程

2.1.1 干酪根提取及岩石切片制备

将样品粉碎、研磨至80目以下,用稀HCl、HF分别除去碳酸盐和硅酸盐矿物得到干酪根^[22];将干酪根研磨至80目以下,并用二氯甲烷抽提去除其中的可溶组分,排除可溶组分对热模拟实验的干扰。岩石切片依次经历初磨、细磨及抛光后,在LINKAM/Leica显微冷热台完成镜下观察。镜质体反射率(R_o)及海相镜质体反射率(R_o^E)由3Y-Leica DMR XP显微光度计测定,浸油折射率指数 $N=1.515$ 。

2.1.2 热模拟实验条件及流程

采用黄金管封闭体系进行热模拟实验,设定温度点为320,350,380,400,420,450℃,2h快速升温到设定温度点。设定恒压45MPa,恒温72h。热模拟实验完成后,首先进行气态产物成分定量及同位素分析;然后分离热解油、残渣,进行定量和稳定碳同位素分析;最后将热解油分离为饱和烃、芳烃及非烃,定量后分别进行碳同位素分析,并将饱和烃组分进行GC-MS分析。

2.2 仪器分析

基础岩石热解分析在Rock-Eval6分析仪上完成。热模拟实验的气体产物成分及含量由气体全组分分析仪HP6890/Wasson-ECE Gas Analyzer测定。有机质稳定碳同位素由EA-IRMS连线分析技术测定,样品的 $\delta^{13}C$ 值误差不超过0.5‰,稳定碳同位素值相对于V-PDB标准;每个样品至少测试2次,误差范围内取2次分析结果的平均值。饱和烃采用DSQII与Trace GC Ultra联用系统进行分析。

3 结果及讨论

3.1 样品的有机地球化学特征

从表1中可以看到,下马岭组页岩与芦草沟组

表1 华北下花园地区下马岭组及新疆三塘湖盆地芦草沟组页岩基础地化数据

Table 1 Basic geochemical data of shale samples from the Neoproterozoic Xiamaling Formation in Xiahuayuan region, North China and the Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin, Northwest China

采样地点	岩性	层位	w(TOC) / %	R_0^E 或 R_o / %	T_{max} / °C	(S_1+S_2) / (mg · g ⁻¹)	I_H / (mg · g ⁻¹)	I_o / (mg · g ⁻¹)	H/C 原子比	O/C 原子比
张家口下花园地区	灰质页岩	下马岭组	7.76	0.66	433	23.82	377	26	1.13	0.11
张家口下花园地区	泥质页岩	下马岭组	9.26	0.81	436	48.71	517	41		
三塘湖条湖凹陷	泥质页岩	芦草沟组	10.97	0.52	439	60.69	564	45	1.24	0.14

泥质页岩处于低成熟阶段(低 R_0^E 或 R_o 及 T_{max})。样品的热解氢指数(I_H)、生烃潜力(S_1+S_2)显示均为很好的烃源岩类型。在下马岭组页岩岩石切片显微镜下观察到了果孢子囊(疑似)及生烃潜力相对较差的类镜质组(图 1a1, a2);而在芦草沟组泥质页岩岩石切片显微镜下观察到了纹层状藻类(图 1b)这与王作栋等^[23]认为三塘湖盆地芦草沟组有机质主要由藻类和低等水生生物贡献的认识是相互印证的。

3.2 气体产物的产率与热演化特征

3.2.1 气体产物的组分及产率

热模拟气体产率结果显示,芦草沟组泥质页岩与下马岭组泥质页岩总有机气体及 CO_2 的产率均高于下马岭组灰质页岩,显示了泥质页岩与灰质页岩在热解生烃上的差异;下马岭组灰质页岩干酪根热解产生的气态烃略微显示出了轻烃优势,即 CH_4 产率高于 C_{2+} 产率(图 2)。芦草沟组及下马岭组泥质页岩干酪根热解产生的气态烃在 420 °C 及以前略微显示出了重烃优势(图 2b, c)。 CH_4 与 C_{2+} 产率的差异很可能反映了沉积于泥质页岩与灰质页岩的初级生物母质脂质体在结构上的差异。值得注意的是,高 CO_2 产率是芦草沟组页岩的重要特征之一,这与王作栋等^[23]认为含羰基化合物是组成芦草沟组烃源岩生烃的一类重要生烃母质的观点是一致的。

此外,三者的 C_{2+} 产率均在 420 °C 出现转折,这说明 C_{2+} 在 420 °C 以后其本身的裂解量已超过干酪根热裂解的补给量。在图 3 中可进一步看到,三者的干酪根具有不同的 nC_4 、 iC_5 最大产率温度。下马岭组灰质页岩干酪根热解 nC_4 、 iC_5 、 nC_5 的最大产率温度是 400 °C,说明在 400 °C 以后 nC_{4+} 的热裂解量就已超过干酪根热裂解补给量。下马岭组泥质页岩干酪根热解 iC_5 、 nC_5 的最大产率温度是 400 °C,说明在 400 °C 以后 iC_{5+} 的热裂解量就已超过干酪根热裂解补给量。芦草沟组泥质页岩干

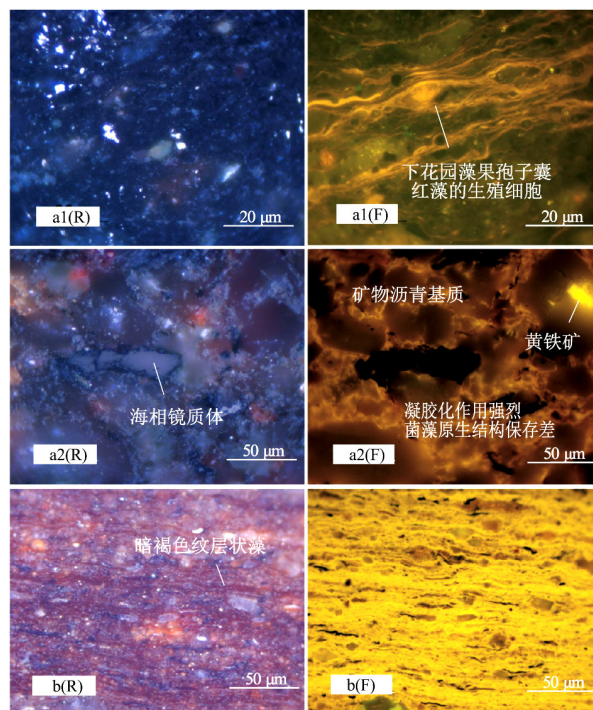


图1 华北下花园地区下马岭组及新疆三塘湖盆地芦草沟组页岩岩石切片显微镜下特征

下马岭组灰质页岩: a1(R) . 1 250 倍油镜反射光; a1(F) . 1 250 倍油镜荧光,黄色荧光的丝状物疑为果孢子囊(红藻类生物的生细胞)。下马岭组泥质页岩: a2(R) . 500 倍油镜反射光,黑色块状物为海相镜质体; a2(F) . 500 倍油镜荧光,矿物沥青基质有微弱荧光。芦草沟组泥质页岩: b(R) . 500 倍油镜反射光,暗褐色为纹层状物藻类; b(F) . 500 倍油镜荧光,黄色荧光

Fig. 1 Microscopic characteristics of shale slices from the Neoproterozoic Xiamaling Formation in Xiahuayuan region, North China and the Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin, Northwest China

酪根热解 nC_5 的最大产率温度是 400 °C,说明在 400 °C 以后 nC_{5+} 的热裂解量就已超过干酪根热裂解补给量。

3.2.2 烃类气体及 CO_2 碳同位素

在图 2 中可以看到,三者烃类气体碳同位素($\delta^{13}C$)均具有温阶效应,即随着温度升高 $\delta^{13}C$ 逐渐增大;在相同温度时,分子量越大 $\delta^{13}C$ 越重,即 $\delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_1$ 。下马岭组灰质页岩干酪根热解

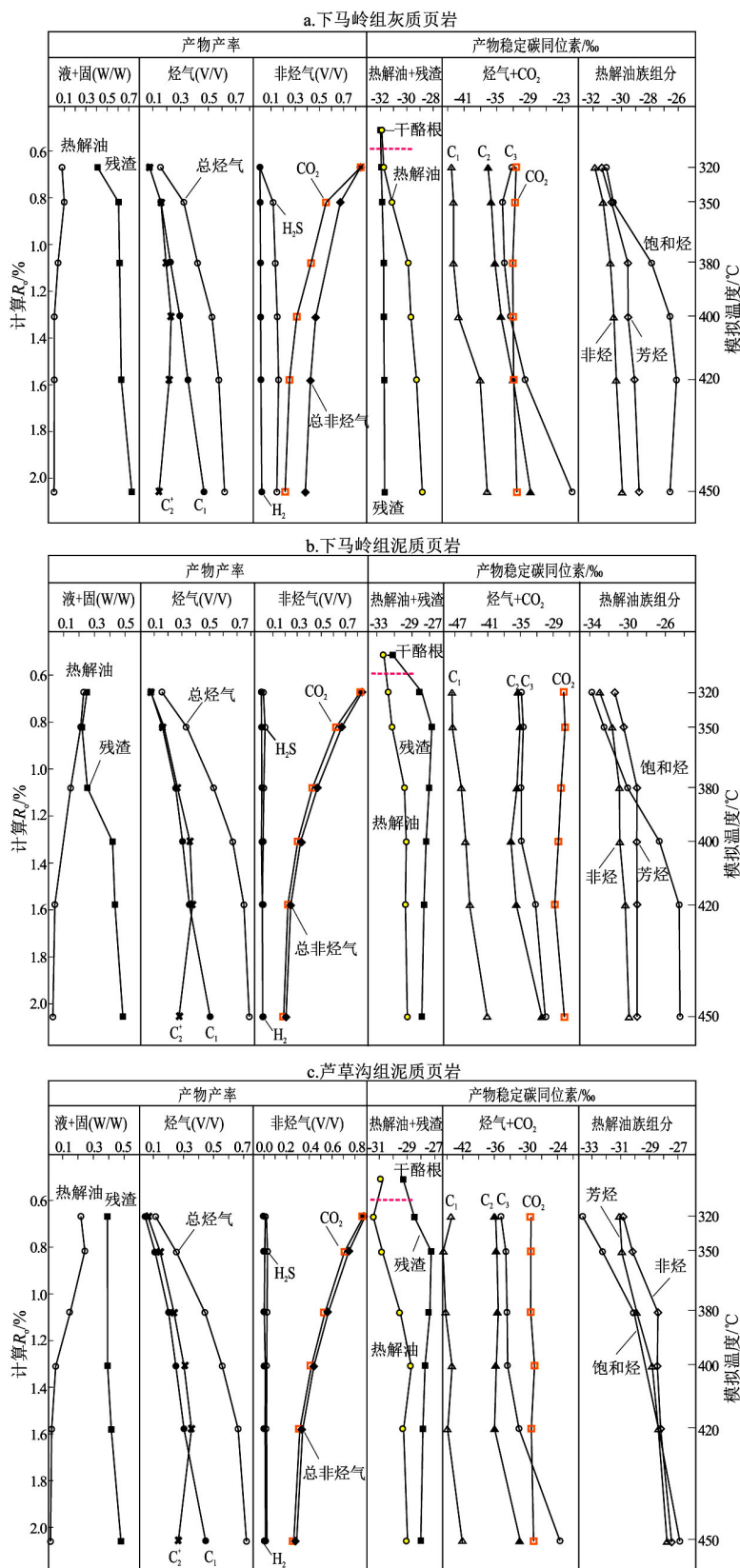


图 2 华北下花园地区下马岭组 and 新疆三塘湖盆地芦草沟组页岩热模拟产物定量及同位素演化

Fig. 2 Thermal simulation product quantities and isotope fractionation results of kerogen in shale samples from the Neoproterozoic Xiamaling Formation in Xiahuayuan region, North China and the Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin, Northwest China

产物的 $\delta^{13}C_{1-3}$ 分布范围为 $-43.4‰ \sim -21.2‰$, 下马岭组泥质页岩的 $\delta^{13}C_{1-3}$ 为 $-47.6‰ \sim -30.4‰$, 芦草沟组泥质

页岩的 $\delta^{13}C_{1-3}$ 为 $-46.1‰ \sim -23.5‰$ 。下马岭组灰质页岩干酪根热解产物的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 分布范围为 $-32.1‰ \sim$

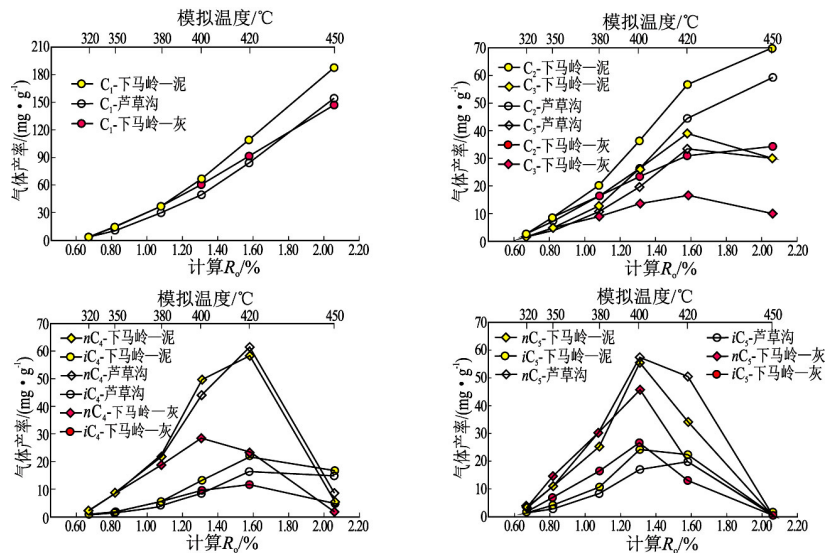


图 3 华北下花园地区下马岭组页岩及新疆三塘湖盆地芦苇沟组泥质页岩热模拟实验气态产物定量对比

Fig. 3 Quantities of gaseous product from pyrolysis of kerogen in shales samples from the Neoproterozoic Xiamaling Formation in Xiahuyuan region, North China and the Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin, Northwest China

-31.3‰, 下马岭组泥质页岩的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 为 -28.7‰ ~ -26.8‰, 芦苇沟组泥质页岩的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 为 -29.1‰ ~ -28.3‰。

3.3 液态及固态产物的产率与热演化特征

3.3.1 热解油及干酪根残渣回收产率

泥质页岩干酪根热解油及其气态产物的回收产率明显高于灰质页岩干酪根, 相反, 灰质页岩干酪根残渣回收产率则高于泥质页岩干酪根。热模拟对比实验中发现, 泥质页岩干酪根在生油产气方面均好于灰质页岩干酪根, 这反映了与岩性相关的生烃母质在生烃能力方面的差异。同时说明下马岭组泥质页岩中凝胶化强烈的矿物沥青基质与芦苇沟组的泥质页岩中由低等水生藻类形成的纹层藻具有相当、甚至更好的生烃能力, 但二者均比下马岭组灰质页岩中间隔分布的结构保存较为完好的“下花园藻残片”的生烃能力更好。

3.3.2 干酪根及其热解油的稳定碳同位素演化特征

干酪根及其热解油的稳定碳同位素(图 2) 具有以下 4 点规律:

(1) 三者的热解油同位素都存在温阶效应, 即随着模拟温度升高, 热解油稳定碳同位素逐渐富集 ^{13}C 。芦苇沟组和下马岭组泥质页岩干酪根热解油稳定碳同位素的变化幅度分别为 2.7‰ 和 2.2‰, 下马岭组灰质页岩热解油稳定碳同位素的变化幅度甚至达到 2.9‰, 这可能与三者裂解程度有关。

(2) 随着热模拟温度的升高, 相对于热解油稳定碳同位素的变化, 三者的干酪根残渣同位素均相对稳定。芦苇沟组泥质页岩、下马岭组泥质页岩和

下马岭组灰质页岩干酪根残渣稳定碳同位素的变化幅度分别为 1.2‰, 1.3‰, 0.3‰。

(3) 三者的热解油与其相对应的干酪根残渣同位素演化模式可分为 2 组。芦苇沟组和下马岭组泥质页岩干酪根热解油与残渣为正常的同位素演化模式, 即 $\delta^{13}C_{干酪根} > \delta^{13}C_{热解油}$; 而下马岭组灰质页岩干酪根热解油与残渣为倒转的同位素演化模式, 即 $\delta^{13}C_{干酪根} < \delta^{13}C_{热解油}$ 。

(4) 三者的热解油族组分中饱和烃稳定碳同位素变化幅度最大。从 320 °C 至 450 °C, 下马岭组灰质页岩、芦苇沟组泥质页岩及下马岭组泥质页岩干酪根热解油饱和烃同位素的变重幅度分别为 5.0‰, 6.8‰, 9.3‰。

为探讨在下马岭组灰质页岩干酪根及热解油稳定碳同位素倒转分布现象的真实性, 我们在同样的模拟实验条件下对其进行了验证, 在实验允许的误差范围内 ($\leq 0.5\%$), 两次实验的结果完全吻合, 因而该实验结果具有可重复性。

3.4 热解产物中生物标志化合物参数分析

通过对 320 °C 条件下得到的热解油饱和烃进行 GC-MS 分析发现, 下马岭组灰质页岩仅检测到部分低碳数正构烷烃, 而下马岭组泥质页岩热解油中却出现了丰富的生物标志化合物。这很可能是由二者的沉积古环境决定的。

下马岭组泥质页岩的“奇偶优势”指数(OEP)及 Pr/Ph 相对芦苇沟组泥质页岩低, 反映了二者沉积相及沉积环境的微弱差异。这是因为下马岭组页岩为海相沉积, 在海相环境中容易形成偶碳优势;

而芦草沟组页岩为海陆过渡相沉积,在湖相环境中容易形成奇碳优势^[24]。另外,二者还有一个明显差异在于下马岭页岩显示出了 C_{28} - $\alpha\alpha\alpha R$ 规则甾烷优势,而芦草沟组页岩显示的是 C_{27} - $\alpha\alpha\alpha R$ 规则甾烷优势。本次研究所选取的样品未能观察到长链正烷基三环萜系列^[19],这很可能与下马岭组具有多种不同有机相有关。

3.5 干酪根及其热解产物稳定碳同位素分布模式

热解油及残渣碳同位素演化结果显示,从320~450℃热解油产率已基本趋近于0,残渣碳同位素的变重幅度不超过1.3‰,而热解油的碳同位素变化幅度处于2.2‰~2.9‰之间。这说明在封闭体系条件下热力作用引起干酪根及热解油碳同位素的变化幅度是有限的,同时相同热成熟度的干酪根与其热解油的碳同位素的大小关系是不可能发生转变的,即从低成熟度到高成熟度干酪根与其热解油的碳同位素的大小关系是不会发生转变的。在实际的地质实例中,仅有高成熟度的热解油与低成熟度的烃源岩之间才可能发生碳同位素的倒转分布,但从本次热模拟实验结果来看,其倒转程度不会超过2.2‰~2.9‰。塔东2井(€)、塔中62井(S)等原油与其烃源岩干酪根之间存在3‰~4‰左右幅度的倒转,如果没有其他因素存在,该类碳同位素的倒转很难得到合理解释。

将三者干酪根热解产出的轻烃气体及 CO_2 碳同位素、热解油及干酪根残渣碳同位素分布模式(表2)对比发现,下马岭组灰质页岩干酪根热解过程产出的热解油碳同位素反而重于母质干酪根,产出的轻烃(CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8)碳同位素与泥质页岩的相比也偏重较多。这两类干酪根热解模型反映出下马岭组灰质页岩干酪根分子团内碳同位素非均质

表2 华北下花园地区下马岭组 and 新疆三塘湖盆地芦草沟组页岩干酪根及其热解产物稳定碳同位素分布模式

Table 2 Stable carbon isotope distribution patterns between kerogen and its derived hydrocarbons of shale samples from the Neoproterozoic Xiamaling Formation in Xiahuayuan region, North China and the Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin, Northwest China

热解产物	稳定碳同位素/‰		
	下马岭组 灰质页岩	下马岭组 泥质页岩	芦草沟组 泥质页岩
原始干酪根	-32.0	-31.4	-29.3
干酪根残渣	-31.9~-31.7	-28.1~-26.8	-28.5~-27.3
热解油	-31.7~-28.8	-31.8~-29.6	-31.5~-28.8
CO_2	-32.1~-31.3	-28.7~-26.8	-29.1~-28.3
CH_4	-43.4~-36.9	-47.6~-41.0	-46.1~-42.2
C_2H_6	-36.7~-28.9	-36.7~-31.0	-36.0~-31.1
C_3H_8	-34.0~-21.2	-34.9~-30.4	-34.9~-23.5

性更强,同时易于排出的分子基团相对富集 ^{13}C 。

造成下马岭组灰质页岩干酪根分子团内碳同位素非均质性更强,且其分子基团相对富集 ^{13}C 的可能原因有2种。第一,同沉降—沉积改造机制^[25],即前寒武纪初级生物母质在沉降或沉积过程中次营养级别生物及分解者取代了其容易降解的组分(如糖类、蛋白质、脂类),从而形成了异质的生烃母质,而这一取代过程是富集 ^{13}C 的^[26]。富 ^{13}C 的脂质体在干酪根热解过程中易于成烃,富 ^{12}C 的惰质组分很难降解,从而形成了热解产物与干酪根残渣碳同位素的倒转模式。第二,前寒武纪光合自养生物有不同于现今的光合作用路径,或者富 ^{13}C 的族类相比其他有机体能容纳更多的富 ^{13}C 的脂类细胞,从而在沉积时被保存下来^[27]。本研究工作中,下马岭组灰质页岩的显微镜下观察到了产烃能力较好的藻类残片(可能是下花园藻果孢子囊),饱和烃GC-MS分析结果显示有低碳数的正构烷烃,而几乎没有甾、萜类生物标志化合物,这可能反映了早期生命体特殊的生物化学组成(以直链烷烃为主)或者反映了早期的类异戊二烯烃类在沉积过程中更难以被保存下来。总之,与显生宙以来沉积有机质相比,下马岭组灰质页岩的生物标志化合物显示出了自身的“特殊性”。因而,我们更倾向于第二种成因机制,即下马岭组灰质页岩干酪根分子团内碳同位素非均质性更强可能与早期生命体特殊的生物化学组成有关,但也无法从根本上排除第一种同沉降—沉积改造机制成因的可能性。

4 结论

(1) 下马岭组灰质页岩干酪根黄金管热模拟实验确证了元古代干酪根与其热解产物之间的稳定碳同位素倒转。同时,下马岭组及芦草沟组泥质页岩干酪根同样实验条件下并没有观察到碳同位素的倒转,这反映了岩性对于稳定碳同位素的重要制约作用。确切地说,是受岩性控制的生烃母质对于稳定碳同位素的决定性作用。

(2) 与泥质页岩相比,受灰质页岩控制的干酪根热解油的稳定碳同位素变化幅度相对较大,而残渣的稳定碳同位素变化幅度相对较小。

(3) 受灰质页岩控制的下马岭组干酪根热解油几乎没有生物标志化合物,受泥质页岩控制的下马岭组干酪根热解油却有较丰富的生物标志化合物。这很可能是由二者的沉积古环境决定的。

(4) 灰质页岩及泥质页岩两类干酪根热解模型反映出下马岭组灰质页岩干酪根分子团内碳同

位素非均质性更强,同时易于排出的分子基团相对富集¹³C。这很可能与早期生命体特殊的生物化学组成(以直链烷烃为主),或者早期的类异戊二烯烃类在沉积过程中更难以被保存下来有关。

致谢:感谢中国石油勘探开发研究院李永新博士、中山大学刘祖发教授提供部分实验样品。

参考文献:

[1] 张爱云,蔡云开,初志明,等. 沉积有机质中稳定碳同位素逆转现象初探[J]. 沉积学报, 1992, 10(4): 49-59.
Zhang Aiyun, Cai Yunkai, Chu Zhiming, et al. Preliminary study on the reversed distribution of stable carbon isotopes in sedimentary organic matter [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1992, 10(4): 49-59.

[2] 刘虎,廖泽文,张海祖,等. 干酪根及其演化产物中稳定碳同位素的倒转分布: 研究进展及对塔里木盆地海相油气藏研究的启发[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(4): 497-502.
Liu Hu, Liao Zewen, Zhang Haizu, et al. Review of the study on stable carbon isotope reversal between kerogen and its evolution products: Implication for the research of the marine oil reservoirs in Tarim Basin, NW China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(4): 497-502.

[3] Hayes J M, Strauss H, Kaufman A J. The abundance of ¹³C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma [J]. Chemistry Geology, 1999, 161(1/3): 103-125.

[4] Welte D H, Hagemann H W, Hollerbach A, et al. Correlation between petroleum and source rock [C]//Ninth World Petroleum Congress. Tokyo [s. n.], 1975.

[5] 徐永昌,沈平,申歧祥,等. 煤系有机质热模拟产物的地球化学特征及地质意义[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1986.
Xu Yongchang, Shen Ping, Shen Qixiang, et al. Geochemical Characteristics and the geological significance of the thermal pyrolysis products from the coal-derived organic compounds [M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1986.

[6] 张文正. 有机质碳同位素的成熟分馏作用及地质意义[J]. 石油实验地质, 1989, 11(2): 177-184.
Zhang Wenzheng. Fractionation of carbon isotopes of organic matter and its geological significance [J]. Experimental Petroleum Geology, 1989, 11(2): 177-184.

[7] 陈践发,徐永昌. 煤系地层中有机质碳同位素组成特征[J]. 沉积学报, 1992, 10(4): 44-48.
Chen Jianfa, Xu Yongchang. Characteristic of organic carbon isotope composition in coal-bearing strata [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1992, 10(4): 44-48.

[8] Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(14): 3261-3280.

[9] 王大锐. 油气稳定同位素地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 164, 171-173, 179-183.
Wang Darui. Stable isotope geochemistry of oil and gas [M]. Bei-

jing: Petroleum Industry Press, 2000: 164, 171-173, 179-183.

[10] 王传刚,王铁冠,何发歧,等. 塔河油田原油稳定碳同位素特征及其成藏意义[J]. 新疆石油地质, 2005, 26(2): 155-157.
Wang Chuangang, Wang Tieguan, He Faqi, et al. Stable carbon isotope and its significance in hydrocarbon accumulation in Tahe Oilfield, Tarim Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2005, 26(2): 155-157.

[11] Schidlowski M. A 3 800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks [J]. Nature, 1988, 333(6171): 313-318.

[12] Dahl J E, Moldovan J M, Peters K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking [J]. Nature, 1999, 399(6731): 54-57.

[13] Peters K E, Walters C C, Moldovan J M. The biomarker guide, volume 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[14] Tang Yongchun, Huang Yongsong, Geoffrey S E, et al. A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual n-alkanes in crude oil [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 68(18): 4505-4520.

[15] 张中宁,刘文汇,王作栋,等. 塔北隆起深层海相油藏中原油及族组分碳同位素组成的纵向分布特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 2008, 26(4): 709-714.
Zhang Zhongning, Liu Wenhui, Wang Zuodong, et al. Vertical distribution characteristics and its geological significance for carbon isotopic composition of oils and its group components of deep marine oil reservoirs in Tabei Uplift, Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(4): 709-714.

[16] Liu Hu, Liao Zewen, Zhang Haizu, et al. Comprehensive diagnostic review of the ¹³C-enriched crude oils exemplified by TD2-C and TZ62S in Tarim Basin, NW China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2015, 34(1): 62-68.

[17] 边立曾,张水昌,张宝民,等. 河北张家口下花园地区新元古代下马岭组油页岩中的红藻化石[J]. 微体古生物学报, 2005, 22(3): 209-216.
Bian Lizeng, Zhang Shuichang, Zhang Baomin, et al. Red algal fossils discovered from the Neoproterozoic Xiamaling oil shales, Xiahuyuan town of Hebei province [J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 2005, 22(3): 209-216.

[18] 张水昌,张宝民,边立曾,等. 河北张家口下花园青白口系下马岭组“红藻石”的发现[J]. 微体古生物学报, 2005, 22(2): 121-126.
Zhang Shuichang, Zhang Baomin, Bian Lizeng, et al. A kind of rhodoids discovered from the Neoproterozoic, Qingbaikou system, Xiamaling Formation, Xiahuyuan town, Zhangjiakou, Hebei province [J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 2005, 22(2): 121-126.

[19] Zhang Shuichang, Zhang Baomin, Bian Lizeng, et al. The Xiamaling oil shale generated through Rhodophyta over 800 Ma ago [J]. Science in China (Series D: Earth Sciences), 2007, 50(4): 527-535.

(下转第 664 页)

天然气工业 2002 22(3):5-10.
 Hou Qijun ,Yang Yufeng. Abiogenetic natural gases in Songliao Basin and their exploration prospects [J]. Natural Gas Industry , 2002 22(3):5-10.

[9] 纪学雁. 昌德气田储层特征研究 [J]. 长江大学学报(自然科学版) 2013 ,10(16):5-7.
 Ji Xueyan. Reservoir characteristics research in Changde reservoir [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition) ,2013 , 10(16):5-7.

[10] 杨玉峰, 万俭英, 杨波, 等. 昌德含气系统成藏关键时刻的确定 [J]. 大庆石油地质与开发 2002 21(1):23-24.
 Yang Yufeng ,Wan Jianying ,Yang Bo ,et al. Determination of the critical time of hydrocarbon accumulation in Changde gas bearing system [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing 2002 21(1):23-24.

[11] 戴金星, 石昕, 卫延召. 无机成因油气论和无机成因的气田(藏)概略 [J]. 石油学报 2001 22(6):5-10.
 Dai Jinxing ,Shi Xin ,Wei Yanzhao. Summary of the abiogenic origin theory and the abigenic gas pools (fields) [J]. Acta Petrolei Sinica 2001 22(6):5-10.

[12] 张晓东, 杨玉峰, 殷进垠, 等. 松辽盆地昌德气田天然气成因及成藏模式 [J]. 现代地质 2000 ,14(2):203-208.
 Zhang Xiaodong ,Yang Yufeng ,Yin Jinyin ,et al. Origin and accumulation model of natural gases in Changde gas field ,the Songliao Basin [J]. Geoscience 2000 ,14(2):203-208.

[13] 夏响华. 油气地表地球化学勘探技术的地位与作用前瞻 [J]. 石

油实验地质 2005 27(5):529-533.
 Xia Xianghua. Looking forward to the position and role of surface geochemical exploration for oil and gas [J]. Petroleum Geology & Experiment 2005 27(5):529-533.

[14] 伍思杭, 魏梅华. 油气化探游离烃类富集技术与应用 [J]. 石油实验地质 ,1993 ,15(2):213-219.
 Wu Sihang ,Wei Meihua. An enrichment technique of free hydrocarbons and its application in petroleum geochemical exploration [J]. Experimental Petroleum Geology ,1993 ,15(2):213-219.

[15] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别 [J]. 天然气地球科学 ,1993 2(3):1-40.
 Dai Jinxing. Hydrocarbon isotopic characteristics of natural gas and the identification of various types of natural gas [J]. Natural Gas Geoscience ,1993 2(3):1-40.

[16] 王先彬, 郭占谦, 妥进才, 等. 非生物成因天然气形成机制与资源前景 [J]. 中国基础科学 2006 8(4):12-20.
 Wang Xianbin ,Guo Zhanqian ,Tuo Jincai ,et al. Formation mechanism and resources prospect of the abiogenic gas [J]. China Basic Science 2006 8(4):12-20.

[17] 戴金星. 各类天然气的成因鉴别 [J]. 中国海上油气(地质) ,1992 6(1):11-19.
 Dai Jinxing. Identification of various genetic natural gases [J]. China Offshore Oil and Gas (Geology) ,1992 6(1):11-19.

(编辑 黄娟)



(上接第 658 页)

[20] 冯乔, 柳益群, 郝建荣. 三塘湖盆地芦草沟组烃源岩及其古环境 [J]. 沉积学报 2004 22(3):513-517.
 Feng Qiao Liu Yiqun Hao Jianrong. The source rock and its palaeo-environment of Lucaogou Formation Permian in Santanghu Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2004 22(3):513-517.

[21] 杜宏宇, 王鸿雁, 徐宗谦. 马朗凹陷芦草沟组烃源岩地化特征 [J]. 新疆石油地质 2003 24(4):302-305.
 Du Hongyu ,Wang Hongyan ,Xu Zongqian. Geochemical characteristics of Lucaogou source rock in Malang Sag ,Santanghu Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology ,2003 ,24(4):302-305.

[22] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广东科技出版社 ,1995.
 Fu Jiamo ,Qin Kuangzong. Geochemistry of kerogen [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press ,1995.

[23] 王作栋, 陶明信, 梁明亮, 等. 三塘湖盆地上二叠统芦草沟组烃源岩地球化学特征 [J]. 沉积学报 ,2012 ,30(5):975-982.
 Wang Zuodong ,Tao Mingxin ,Liang Mingliang ,et al. Character-

istics of organic geochemistry of Lucaogou Formation source rocks ,Upper Permian ,Santanghu Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2012 30(5):975-982.

[24] 王启军, 陈建渝. 油气地球化学 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社 ,1988:99-101.
 Wang Qijun ,Chen Jianyu. Petroleum geochemistry [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press ,1988:99-101.

[25] Logan G A ,Hayes J M ,Hieshima G B ,et al. Terminal Proterozoic reorganization of biogeochemical cycles [J]. Nature ,1995 ,376(6535):53-56.

[26] Hayes J M. Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence [J]. Marine Geology , 1993 ,113(1/2):111-125.

[27] Close H G ,Bovee R ,Person A. Inverse carbon isotope patterns of lipids and kerogen record heterogeneous primary biomass [J]. Geobiology 2011 9(3):250-265.

(编辑 徐文明)