

塔里木盆地寒武系干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的分布与碳同位素组成特征

朱信旭^{1,2}, 王秋玲¹, 陈 键¹, 于赤灵¹, 贾望鲁^{1*},
肖中尧³, 彭平安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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国石油 塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000)

摘 要: 近年来塔里木盆地的深层油气勘探取得突破, 有必要对寒武系高-过成熟烃源岩的有机质碳同位素组成进行深入研究, 已有工作对干酪根催化热解产物中正构烷烃碳同位素组成的关注不多。本文对来自塔里木盆地内钻井和西缘露头的 8 个寒武系烃源岩干酪根进行了催化加氢热解实验。结果表明, 氢解产物无论碳数分布还是分子碳同位素组成特征都表现出较大的变化。盆地内钻井烃源岩干酪根催化加氢热解产物中低碳数正构烷烃(C₁₄-C₂₀)具有明显的偶碳优势, 部分样品 C₂₂ 正构烷烃优势明显; 而柯坪地区露头样品干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃不具有或具有微弱的偶碳数优势。钻井和柯坪露头烃源岩干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的碳同位素组成均随碳数增加逐渐变轻, 低碳数正构烷烃(C₁₄-C₂₀)碳同位素组成没有明显偶碳数偏重的分布特征。此外, 柯坪露头烃源岩正构烷烃的碳同位素组成(-34.5‰ ~ -31.5‰)明显比盆地内钻井烃源岩中的正构烷烃(-32.3‰ ~ -26.4‰)偏轻, 这一变化与干酪根总碳同位素组成的变化一致。正构烷烃及其碳同位素分布特征的差异可能主要反映了烃源岩沉积时期, 分层水体导致有机质母源或沉积环境的变化。除了寒武、奥陶系烃源岩有机质碳同位素组成上的差异, 如何利用同位素手段对中-下寒武统烃源岩自身变化进行油源判识, 也是亟需考虑的问题。

关键词: 碳同位素; 正构烷烃; 催化加氢热解; 寒武系; 塔里木盆地

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)05-0447-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.05.002

Distribution and carbon isotopic compositions of *n*-alkanes from the catalytic hydrolysis of the Cambrian kerogen in the Tarim Basin

ZHU Xin-xu^{1,2}, WANG Qiu-ling¹, CHEN Jian¹, YU Chi-ling¹, JIA Wang-lu^{1*},
XIAO Zhong-yao³ and PENG Ping-an¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

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

3. Tarim Oil Field, PetroChina, Korla 841000, China

Abstract: Recent progresses of deep oil and gas exploration in the Tarim Basin requires a detailed study of the carbon isotopic composition of organic matter in over-mature Cambrian source rocks. Concerns have been raised about the carbon isotopic composition of *n*-alkanes in the products of catalytic pyrolysis of kerogen. In this paper, catalytic hydrolysis was performed on eight Cambrian kerogens extracted from core samples in the basin and western outcrops of the basin. The results show significant variations in both the distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes. The low-carbon-number *n*-alkanes (C₁₄-C₂₀) from core samples show obvious even-odd carbon-number predominance; in some samples, the relative abundance of C₂₂ *n*-alkanes was very high. However,

收稿日期(Received): 2018-06-06; 改回日期(Revised): 2018-07-12; 接受日期(Accepted): 2018-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(41473044); 有机地球化学国家重点实验室自主项目(SKLOG2016-A01)

作者简介: 朱信旭(1990-), 男, 硕士研究生, 地质工程专业。E-mail: 412684642@qq.com

* 通讯作者(Corresponding author): JIA Wang-lu, E-mail: wljia@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291312

the *n*-alkanes in hydropyrolysis products of kerogens from the Keping outcrops did not possess or have weak even-carbon-number predominance. The carbon isotopic compositions of *n*-alkanes in the hydrolysis products gradually decreased with the increase of carbon number, and the carbon isotopic composition of low-carbon-number *n*-alkanes had no obvious distribution characteristics. In addition, the carbon isotopic compositions ($-34.5\text{‰} - -31.5\text{‰}$) of the *n*-alkanes from the Keping outcrops were significantly lighter compared with *n*-alkanes ($-32.3\text{‰} - -26.4\text{‰}$) from core samples in the basin, which is consistent with variations in the total carbon isotopic composition of kerogens. The difference in the distribution and carbon isotopes of *n*-alkanes could reflect large variations in sources or sedimentary environment as a result of stratified water bodies during the sedimentary period of hydrocarbon source rocks. Therefore, variations in the carbon isotopic signatures of Cambrian source rocks should be considered when determining the oil source as well as the differences of carbon isotopic compositions between Cambrian and Ordovician sources.

Key words: carbon isotope; *n*-alkane; catalytic hydropyrolysis; Cambrian; Tarim Basin

0 引言

塔里木盆地是我国典型的母源来自下古生界海相地层的工业性原油产区,作为主力烃源岩的寒武系-下奥陶统和中-上奥陶统的有机地球化学特征一直受到广泛的关注^[1-5]。在多个大油田成功开发的基础上,塔里木盆地2013年在中深1井勘探获得突破,在中-下寒武统储层分别获得工业性油气流,并确定为寒武系盐下内幕原生油气藏^[6-7]。中深1井的勘探突破揭示了来自寒武系烃源岩油气资源的前景,对开辟塔里木盆地深层油气勘探新领域具有重要意义,使学者们对寒武系烃源岩的地球化学特征更为关注^[8-9]。

已有研究表明,塔里木盆地寒武系烃源岩现今普遍演化至高-过成熟度阶段($R_o > 1.5\%$)^[10],可溶有机质含量相对较低,生物标志物特征趋于一致,容易遭受后期污染的影响,给油-源对比研究带来很大的难度。另外,在塔里木盆地深层,尤其在塔中地区中-下奥陶统储层,成熟度较高的凝析油广泛分布,其生物标志物含量很低或难以检测。近年来,学者们常采用原油中的主量成分——正构烷烃碳同位素组成来分析原油来源和成因^[11-14]。目前塔里木盆地寒武系烃源岩中正构烷烃碳同位素的研究结果仍然不多,主要来自盆地东部的钻井烃源岩^[15],不同地区寒武系烃源岩正构烷烃的碳同位素组成特征有待深入研究。

干酪根催化加氢热解技术相对于常规封闭或开放体系热解方法,能够避免二次裂解或贫氢环境造成的芳构化和缩合反应,从而大大提高获取键合态分子的产率,对于研究古老地层中的有机分

子特征具有重要意义^[16-17]。已有研究初步讨论了模拟实验过程中固体沥青键合态正构烷烃的碳同位素组成随热解温度的变化规律^[18],但塔里木盆地寒武系烃源岩干酪根键合态分子的碳同位素组成特征尚不清楚。

针对上述问题,本文选取了8个采自塔里木盆地内钻井和西缘露头寒武系烃源岩样品(其干酪根碳同位素组成变化达5‰),拟在传统抽提方法分析游离态正构烷烃碳同位素组成的基础上,进一步测定干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的碳同位素组成,旨在获得较为可靠的分子同位素数据,为厘定塔里木盆地寒武系烃源岩的地球化学特征提供参考依据。

1 样品与实验

8个寒武系烃源岩样品来自塔里木盆地北部、东部和巴楚地区钻井以及盆地西缘柯坪地区露头(表1),总有机碳(TOC)含量经Leco C230碳硫分析仪测定在0.5%~2.1%之间,分离的干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 经Delta+ XL同位素比值质谱测定在 $-34.8\text{‰} \sim -29.8\text{‰}$ 之间。前人研究结果表明,库南1井和方1井寒武系烃源岩等效镜质体反射率约为1.8%,塔东2井和柯坪露头区下寒武统烃源岩等效镜质体反射率在2.6%~3.0%之间^[10]。岩石热解(Rock-Eval 6)分析显示,样品游离烃和热解烃含量极低,也表明所选样品普遍演化至高-过成熟阶段。

1.1 样品预处理

样品粉碎至200目(粒径0.075 mm)以下,用混合溶剂(二氯甲烷:甲醇=93:7)索氏抽提72 h。

表 1 寒武系烃源岩样品的地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of samples from the Cambrian hydrocarbon source rocks

样号	位置	深度 (m)	岩性	地质年代	TOC (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
TD2-1	塔东 2 井	4917.9	钙质泥岩	C_1	1.7	-29.8
KN1-1	库南 1 井	4996.8	钙质泥岩	C_3	1.5	-30.5
KN1-2	库南 1 井	5187.9	钙质泥岩	C_{1+2}	2.1	-30.4
FANG1	方 1 井	4514.6	灰岩	C_1	0.5	-30.7
SGT8	柯坪	露头	硅质岩	C_1	1.5	-32.4
YT7	柯坪	露头	黑色页岩	C_1	2.1	-34.8
YT9	柯坪	露头	黑色页岩	C_1	1.7	-34.1
YT10	柯坪	露头	黑色页岩	C_1	0.7	-33.7

抽提后的样品经干燥后分别用盐酸和氢氟酸在加热 (80 °C) 条件下充分反应 2~3 次, 以除去碳酸盐和硅酸盐矿物, 最后洗至中性、烘干, 得到富集后的干酪根。

制备好的干酪根样品 (200~300 mg) 进一步用三元混和溶剂 (苯: 丙酮: 甲醇=5: 5: 2) 抽提 15 d, 充分除去干酪根表面的吸附烃。然后将抽提过的干酪根样品与催化剂硫代钼酸铵按一定质量比 (100: 12) 加入到 20% 的甲醇水溶液中, 充分混匀使催化剂充分、均匀地分散于干酪根中, Mo 的负载量质量分数达 1%, 冷冻干燥后备用。

1.2 催化加氢热解实验

催化加氢热解实验在氢气压力为 15 MPa、流速为 4 L/min 的条件下进行, 实验过程与文献 [19] 一致。

第一步, 空白对照实验。反应管不加载样品, 实验条件与正常热解实验条件一致, 在液氮冷阱中采用硅胶吸附收集产物。

第二步, 热脱附实验。尽管前期已经对干酪根进行了纯化, 干酪根中仍可能存在少量吸附、弱键结合的有机质, 需要在高压氢气流下进行低温热脱附。将样品加入反应管, 从室温开始以 250 °C/min 的速率升至 300 °C, 恒温 2 min 后降低至室温, 采用硅胶吸附收集样品中残留的吸附烃和包裹烃。

第三步, 热解实验。更换硅胶吸附收集装置后, 反应管从室温起以 300 °C/min 升至 250 °C, 再以 8 °C/min 升至 520 °C, 恒温 5 min, 采用硅胶吸附收集热解烃。

每一步骤获得的硅胶吸附产物采用二氯甲烷和甲醇的混合溶剂 (体积比 93: 7) 索氏抽提 72 h 获得。

1.3 样品分析

抽提和催化加氢热解产物经柱色谱分离, 用正

己烷洗脱得到饱和烃。饱和烃组分采用安捷伦 7890A 色谱-质谱联用仪分析, 色谱条件为: HP-5 色谱柱 (60 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 起始温度 60 °C, 恒温 2 min, 以 4 °C/min 升至 300 °C, 保留 15 min。随后饱和烃组分用 5 Å 分子筛法分离得到正构烷烃组分 [20]。正构烷烃的碳同位素组成采用 Isoprime GV 型色谱-同位素比值质谱联用仪测定, 色谱条件与色谱-质谱分析一致。

2 实验结果

2.1 空白、脱附和热解实验对比

高-过成熟烃源岩的键合态分子含量低, 需要避免实验过程系统本底和吸附/包裹化合物的干扰。每个样品加氢热解前都进行空白对照和低温热脱附实验, 分别监测系统本底和吸附/包裹化合物的特征。以样品 YT7 为例 (图 1), 空白实验中仅检测到极少量的柱流失产物, 热脱附实验检测到微量的正构烷烃系列化合物, 但一般仅相当于加氢热解产物相对强度的十分之一或更少, 并且两者的碳数分布特征也明显不同。

2.2 链烷烃分布特征

正构烷烃来自细菌、藻类以及高等植物等多种生源, 其碳数范围及分布特征对母源输入类型和成熟度判识具有一定的参考意义 [21]。图 2~图 5 中以 H 开头的样品代表催化加氢热解产物, 其余为对应的抽提物。本文分析的源岩样品抽提物正构烷烃碳数分布范围主要集中在 C_{12} ~ C_{26} 间 (图 2, 图 3), 以低碳数正构烷烃为主 ($\leq \text{C}_{20}$), 高碳数正构烷烃 ($> \text{C}_{20}$) 含量很低。钻井和露头烃源岩样品的正构烷烃分布特征差异明显。

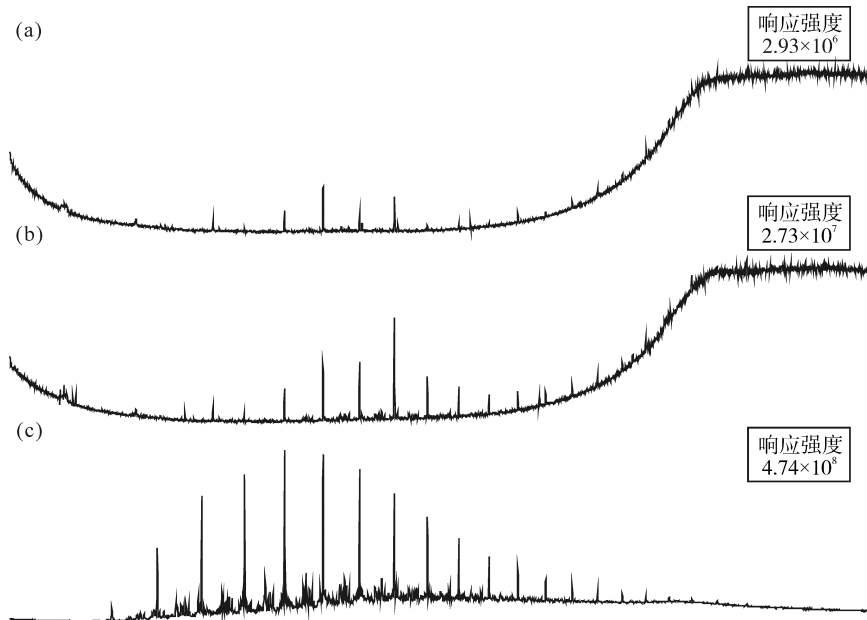


图 1 样品 YT7 的空白(a)、热脱附(b)和热解产物(c)饱和烃特征

Fig.1 Saturated hydrocarbons in the products from blank(a), thermal desorption(b) and hydrolysis products(b) of Sample YT7

钻井样品抽提物低碳数正构烷烃的奇偶优势指数(OEP1) $[(C_{15}+6C_{17}+C_{19})/(4C_{16}+4C_{18})]$ 在 0.32~0.75 之间, 指示明显的偶碳数优势; 高碳数正构烷烃的奇偶优势指数(OEP2) $[(C_{21}+6C_{23}+C_{25})/(4C_{22}+4C_{24})]$ 在 0.80~1.06 之间(图 4), 具有微弱的偶碳数优势或碳数优势不明显。与抽提物相比, 钻井样品干酪根催化加氢热解产物中检测到的高碳数正构烷烃碳数相对含量略高, 碳数分布范围在 $C_{12} \sim C_{32}$ 之间(图 2)。催化加氢热解产物中 OEP1 在 0.20~0.70 之间, 也具有明显的偶碳数优势; 但其 OEP2 在 0.39~1.00 之间, 其中 H-KN1-2 和 H-FANG1 两个样品由于 C_{22} 正构烷烃相对含量较高而使得 OEP2 明显小于 1(图 4)。

露头样品无论是抽提物还是干酪根催化加氢热解产物正构烷烃 OEP1 和 OEP2 都接近于 1, 没有明显的偶碳数优势(图 3), 仅 SGT8 和 YT10 两个样品干酪根催化加氢热解产物中低碳数正构烷烃具有微弱的偶碳数优势。钻井和露头烃源岩样品的另一个差异体现在姥鲛烷与植烷的相对含量上。钻井样品抽提物中两者的相对含量较高, 而在露头样品 YT7、YT9 和 YT10 抽提物中相对含量极低(图 2, 图 3)。但是, 钻井和露头样品干酪根催化加氢热解产物均基本检测不到姥鲛烷与植烷。

2.3 正构烷烃碳同位素组成特征

由于受钻井烃源岩样品量所限, 样品 KN1-1 与 FANG1 抽提和催化加氢热解产物获得的正构烷烃

量较低, 没有达到碳同位素测定的要求, 下面仅讨论其余 6 个样品的测定结果。

2 个钻井样品(KN1-2、TD2-1)抽提物中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值在 $-31.5\% \sim -28.5\%$ 之间, 其中低碳数($\leq C_{20}$)部分偶碳数正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值偏重, 奇碳数偏轻, 呈锯齿状分布, 样品 TD2-1 中更为明显; 而高碳数正构烷烃($C_{21} \sim C_{26}$)部分随碳数增加, $\delta^{13}C$ 逐渐偏轻。干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 变化范围较大, 主要在 $-31.5\% \sim -27\%$ 之间。其中低碳数($\leq C_{20}$)正构烷烃 $\delta^{13}C$ 变化不大, 在 $-28\% \sim -27\%$ 之间, 相比抽提物其低碳数正构烷烃明显偏重(平均约 2‰); 高碳数正构烷烃($C_{21} \sim C_{26}$)随碳数增加 $\delta^{13}C$ 值逐渐偏轻, 呈现右倾的分布模式(图 5)。

4 个露头样品无论是抽提物还是干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值均呈右倾的分布型式, 即随碳数增加逐渐变轻。不同样品抽提物和干酪根催化加氢热解产物正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值变化范围较大, 与 2 个钻井样品明显不同且整体上显著偏轻。样品 SGT8 抽提物正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值在 $-31.5\% \sim -29.5\%$ 之间, 相对其干酪根催化加氢热解产物 ($-34.5\% \sim -30.5\%$) 明显偏重(图 5)。其余 3 个样品(YT7、YT9 和 YT10)抽提物正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值在 $-34\% \sim -31.5\%$ 之间, 与干酪根催化加氢热解产物变化范围相似, 仅 YT9 样品抽提物正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值整体比干酪根催化加氢热解产物偏轻 0.5‰~1‰。

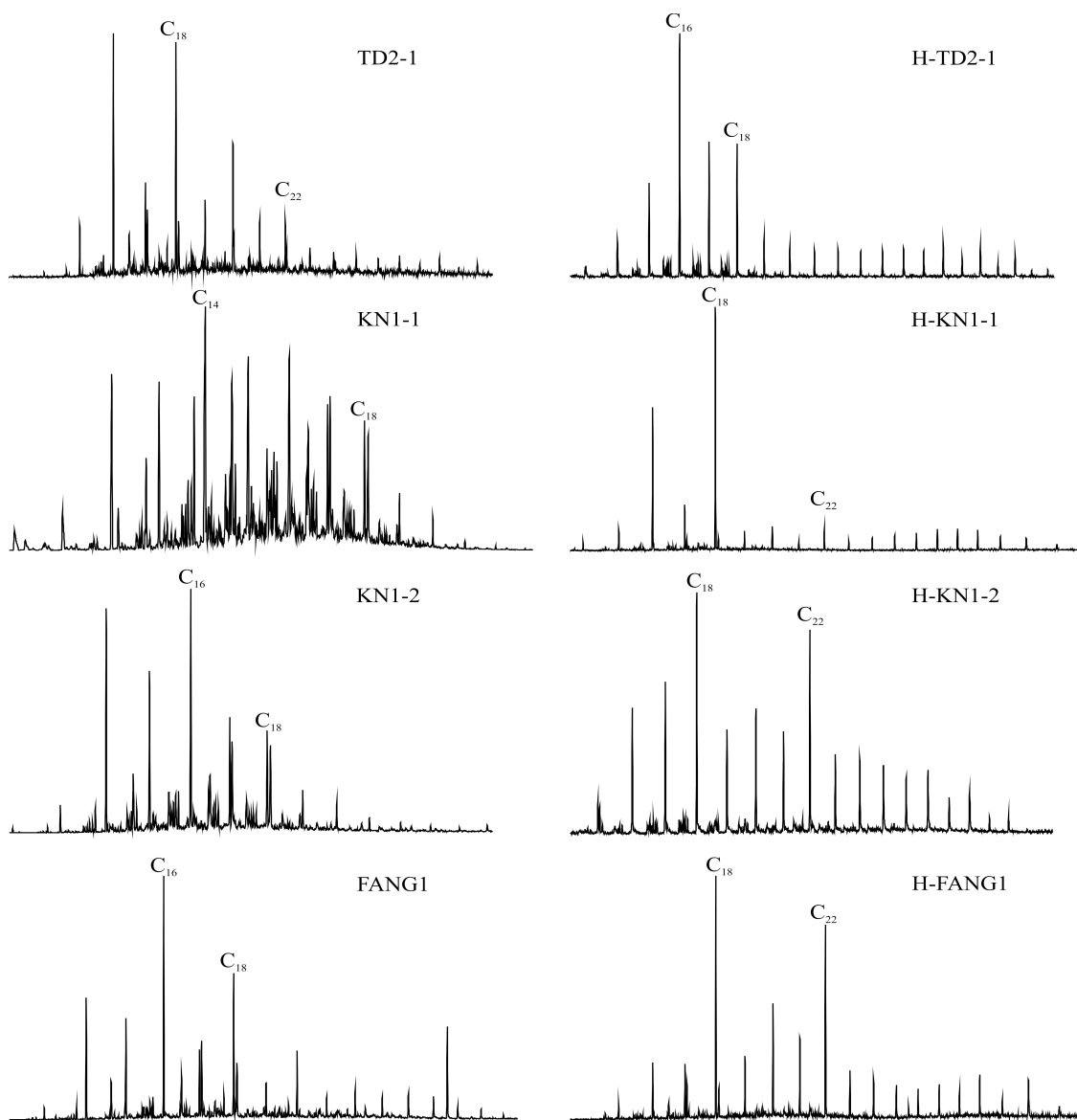


图 2 钻井样品抽提物(左)和催化加氢热解产物(右)的烷烃分布特征

Fig.2 Distribution of alkanes in the extracted(left) and hydrolysis products(right) of core samples

3 讨论

3.1 正构烷烃的偶碳数优势

正构烷烃是不同成熟度烃源岩和石油中分布最为广泛的系列化合物之一,可以来自于细菌、藻类以及高等植物等,其碳数组成范围和分布特征主要受母源输入类型、沉积环境和成熟度的控制。钻井和露头样品抽提产物和干酪根催化加氢热解产物中低碳数正构烷烃相对含量高,而中-高碳数相对含量较低,表明其主要来自低等浮游菌藻类^[21],也可能反映了热演化程度较高的特征。

正构烷烃一个重要来源是生物体内脂肪酸的脱羧过程,因此其在低成熟沉积物中经常表现出奇碳数优势,但随着烃源岩成熟度的增加,奇偶优势逐渐消失^[22],指示正构烷烃碳数优势的 OEP 指数接近于 1。但是本次实验所选取的钻井样品无论是常规抽提物还是加氢热解产物正构烷烃(C₁₄~C₂₂)都显示出明显的偶碳优势,大多以 C₁₆ 或 C₁₈ 为主峰碳(图 2),这一分布特征不符合其总体上较高的热演化阶段。此外,钻井样品抽提物中姥鲛烷和植烷等链状类异戊二烯烷烃的相对含量也较高,与热演化阶段不一致。但干酪根催化加氢热解产物中这类化合物的相对含量极低,与较高的热演化程度相符。与钻井样品明显不同,露头样品抽提物和干酪根催化

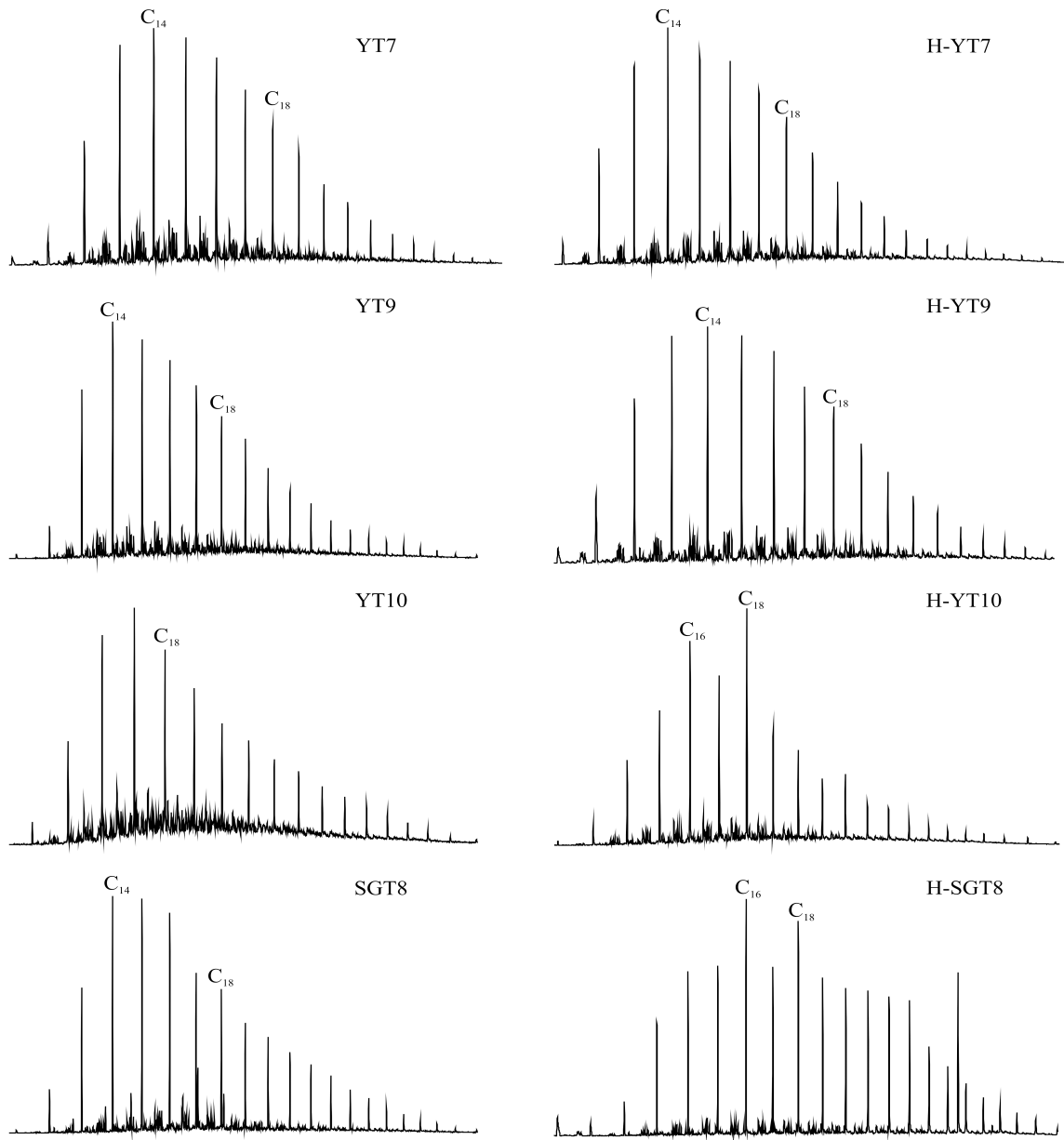


图3 露头样品抽提物(左)和催化加氢热解产物(右)的烷烃分布特征

Fig.3 Distribution of alkanes in the extracted(left) and hydroxyprolysis products(right) of outcrop samples

加氢热解产物正构烷烃普遍没有明显的碳数优势。考虑到钻井和露头样品均处于过成熟阶段,正构烷烃分布特征的差异可能主要反映了两者母源或沉积环境的不同。

低碳数正构烷烃(C_{14} ~ C_{22})的偶碳数优势在沉积物或沉积岩中有广泛报道,通常认为造成这一现象的主要原因有两个:(1)由偶碳数正构脂肪酸、脂肪醇等类脂物还原而来,因而指示了还原性的沉积环境^[21-22];(2)形成于超盐、碳酸盐岩或盐湖相的沉积环境^[23]。但是很多研究表明:(1)有氧或无氧条件下的淡水河流、咸水河口相、海相、滨海沼泽相和淡水湖相沉积物中的正构烷烃呈现偶碳优势^[24],与沉

积环境并无明显的对应关系;(2)如果正构烷烃是在强还原环境下由正构脂肪酸等还原而来,那么正构烷烃分布应与脂肪酸、醇碳数有对应关系,偶碳数优势范围在 C_{30} 以上的正构烷烃中也有体现,但这些现象在很多沉积物中并不存在^[24-25];(3)某些细菌、真菌甚至高等植物的抽提物中可以直接检出具有偶碳数优势的低碳数正构烷烃^[24-26]。

前人已经注意到塔里木盆地烃源岩正构烷烃的偶碳数优势特征。罗宪婴等^[27]发现塔中低隆起区上奥陶统烃源岩的正构烷烃具明显的奇碳优势,而寒武系-下奥陶统烃源岩的正构烷烃呈现偶碳优势,并认为这种特征可以作为塔中低隆起油源对比的有效

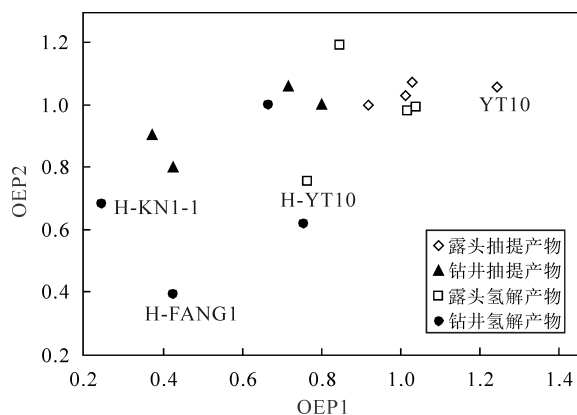


图 4 烃源岩抽提物与干酪根催化加氢热解产物的 OEP 指数

Fig.4 OEP index of the extracts of source rock and hydropyrolysis products of kerogens

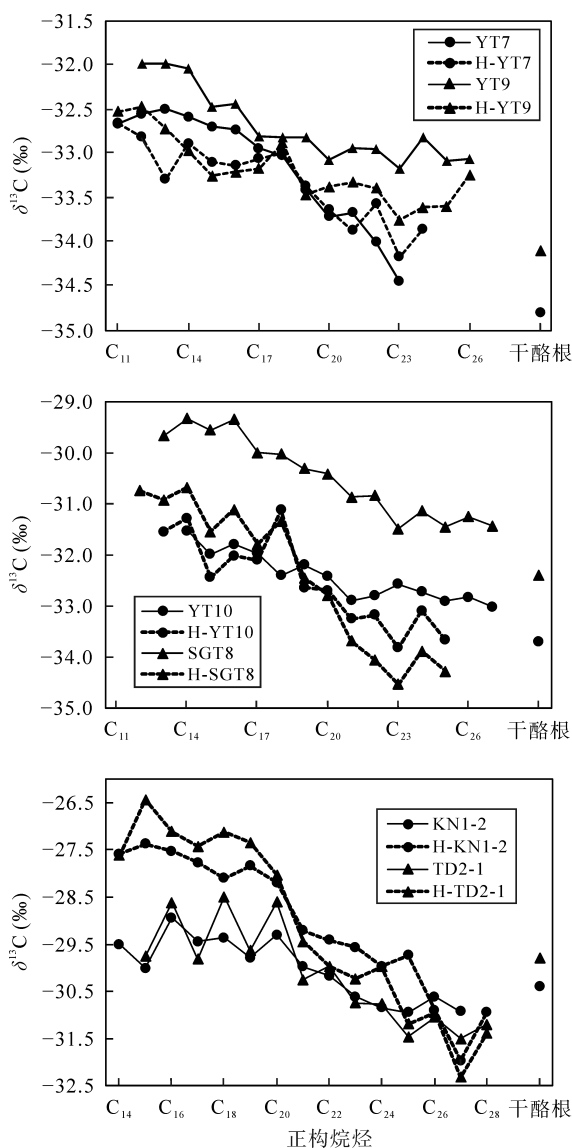


图 5 烃源岩抽提物和干酪根催化加氢热解产物的正构烷烃碳同位素分布图

Fig.5 Carbon isotopes of *n*-alkanes in the extract of source rocks and hydropyrolysis products of kerogens

手段之一; 塔东 2 井寒武系-下奥陶统烃源岩的系统分析结果表明, TOC 含量较低的烃源岩中低碳数正构烷烃具有偶碳数优势^[15]; 但塔里木盆地海相烃源岩来源的原油正构烷烃未发现明显的偶碳数优势。最近的一项研究总结了塔里木盆地烃源岩、沥青砂中正构烷烃偶碳数优势的分布特征, 认为这一特征不能作为指示寒武-下奥陶统烃源岩的依据。结合塔中 18 井受岩体侵入、高温改造的沥青砂抽提物中具有偶碳数优势的低碳数正构烷烃的检出结果, 认为烃源岩中低碳数正构烷烃的偶碳数优势指示了与岩浆侵入或热液蚀变等类似的异常热作用^[28]。

如果仅仅考虑可靠程度较高的干酪根加氢热解产物(如极低的类异戊二烯烷烃含量), 正构烷烃的偶碳数优势应该与寒武系烃源岩母源或沉积环境的变化有关。前人对盆地内不同钻井寒武系干酪根催化加氢热解分析发现^[17], 形成于局限台地/障壁潟湖环境的塔参 1 井和库南 1 井下寒武统烃源岩低碳数正构烷烃的偶碳数优势明显, 且呈现 C₂₂ 优势; 而形成于欠补偿盆地环境的塔东 1 和塔东 2 井烃源岩干酪根加氢热解产物中低碳数正构烷烃的偶碳数优势较弱, 且无明显 C₂₂ 优势, 指示了烃源岩形成环境的差异。本文获得的库南 1 井、方 1 井和塔东 2 井中-下寒武统干酪根热解产物也体现了这一差异, 但库南 1 井上寒武统与同井位中-下寒武统干酪根加氢热解产物的这些特征有明显不同。这些结果表明, 不同地区寒武系烃源岩沉积环境的差异可能会导致正构烷烃分布特征的差异, 另外寒武系烃源岩纵向上的变化也值得考虑。

3.2 正构烷烃碳同位素的变化

针对寒武系烃源岩干酪根及其抽提物的碳同位素已有很多分析结果。张中宁等^[29]和郭建军等^[30]曾报道塔东、库南等地区寒武系烃源岩样品饱和烃碳同位素比值在 -30‰ ~ -28‰ 之间, 并且通常重于芳烃和极性组分(-32‰ ~ -28‰)。杨福林等^[31]的分析结果显示, 盆地内钻井寒武系烃源岩抽提物的饱和烃碳同位素比值在 -30‰ ~ -27‰ 之间, 而西部柯坪地区一般轻于 -30‰。张水昌^[2]的研究结果显示塔参 1 井下寒武统干酪根碳同位素值在 -30.9‰ ~ -29.3‰ 之间, 而尉犁 1 井、星火 1 井干酪根的碳同位素比值略偏轻, 在 -33‰ ~ -31‰ 之间, 柯坪玉尔吐斯组干酪根的碳同位素比值偏轻更为明显, 大多在 -36‰ ~ -32‰ 之间。顾忆等^[32]获得的柯坪玉尔吐斯

组干酪根的碳同位素比值主要在-35‰~-34‰之间。Liu *et al.* [33]对库鲁克塔格地区一个寒武系剖面的细致分析结果显示, 西山布拉克和西大山组干酪根的碳同位素比值在-32‰~-31‰之间变化。Yu *et al.* [15]研究了8个塔东2井寒武系烃源岩抽提物正构烷烃碳同位素组成特征, 其分布范围主要在-31‰~-29‰之间。

结合本次工作获得的干酪根碳同位素结果, 下寒武统烃源岩干酪根在同位素变化范围上存在盆地内钻井样品>库鲁克塔格露头样品>柯坪露头样品的总体趋势(图6), 但盆地内星火1井和尉犁1井的干酪根碳同位素相对其他钻井寒武系样品略偏轻。样品TD2-1、KN1-1与KN1-2为钙质泥岩, FANG1为灰岩。其沉积环境为深水陆棚沉积环境, 且沉积区内碳酸盐矿物含量较高[34]。样品SGT8与YT7、YT9和YT10位于柯坪地区, 该区域的硅质岩与黑色页岩形成于深水陆棚沉积环境。其沉积期间海底热液活动强烈, 热液活动一方面带来了大量的营养物质, 另一方面造成水体缺氧[34]。总有机碳同位素的变化在同一地质时期具有分层特征的海洋水体环境中已有报道, 与之相应的是碳酸盐碳同位素的变化, 反映了沉积环境溶解无机碳同位素对碳同位素的影响。另外一种可能是生物输入类型(如不同细菌、藻类)碳同位素特征的差异造成的, 而且这种差异与有机质富集程度有明显关系。柯坪玉尔吐斯组报道的TOC含量可高达22% [32], 而盆地内钻井以及库鲁克塔格露头中-下寒武统烃源岩一般低于5% [15]。考虑到干酪根在生油窗后的高-过成熟阶段碳同位素组成变化不大, 塔里木盆地不同地区烃源岩干酪根的碳同位素变化可能反映了母源生物输入类型和沉积

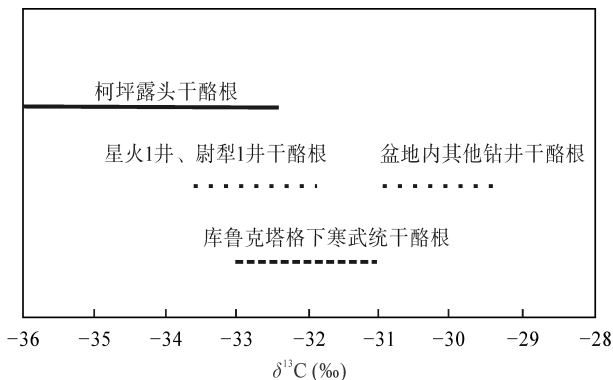


图6 塔里木盆地不同地区中-下寒武统干酪根碳同位素组成范围(数据来自本文和文献[2,14,31-33])

Fig.6 The carbon isotopic compositions of kerogen from different regions of middle-low Cambrian of the Tarim basin (data from this study and references [2, 14, 31-33])

环境的控制作用。钻井烃源岩抽提物低碳数正构烷烃(C₁₄~C₂₀)的偶碳数碳同位素比值重于奇碳数(图5), 这一结果与Yu *et al.* [15]对塔东2井的分析结果一致。但干酪根催化加氢热解产物中低碳数正构烷烃的碳同位素组成这一特征不明显, 且其碳同位素比值相对抽提物明显偏重(约2‰)。此外, 柯坪地区露头样品无论是抽提物还是干酪根催化加氢热解产物中低碳数正构烷烃也没有检测到明显的碳数优势。相比正构烷烃的偶碳数优势而言, 沉积物或烃源岩偶碳数正构烷烃碳同位素偏重的报道不多。前者虽然在高盐度、碳酸盐沉积环境下的样品中有很多报道, 但盐湖相盆地样品中并未见广泛的偶碳数正构烷烃碳同位素偏重的特征, 例如柴达木盆地和渤海湾盆地来自盐湖相烃源岩的原油[35-36]。

Xiong *et al.* [37]对渤海湾盆地地下古生界高-过成熟碳酸盐岩样品(TOC含量小于0.2%)的分析结果表明, 抽提物正构烷烃的碳同位素与碳数关系不明显, 而盐酸处理后释放的碳酸盐包裹烃, 其碳同位素具有明显偶碳数偏重的特征, 且在C₁₄~C₃₄之间均很明显。这可能表明碳酸盐包裹烃未遭受显著的成岩-后生作用改造, 体现高盐度、蒸发海相环境对正构烷烃碳同位素的控制作用, 而抽提物反映了开放海环境的生物来源同时受到沉积后地质作用改造[37]。包裹烃可能形成于烃源岩演化的不同阶段, 但主要体现烃源岩生烃早期的产物特征, 这一结果对解释高-过成熟烃源岩抽提物正构烷烃碳同位素特征的参考意义有限。虽然造成偶碳数正构烷烃碳同位素偏重的原因仍需要进一步研究, 但本次实验抽提物与加氢热解产物低碳数正构烷烃碳同位素值的差别表明, 两者的母源特征可能存在差异。

此外, 干酪根加氢热解产物的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 普遍呈右倾分布模式, 即随碳数增大 $\delta^{13}\text{C}$ 逐渐偏负(图5), 变化范围可达3‰。正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 组成取决于母源特征以及沉积成岩之后的改造作用。一般认为, 同一母源正构烷烃应有相同或相似的碳同位素组成, 而不同母源正构烷烃碳同位素组成存在差异。本文获得的低碳数与高碳数正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值的较大差异指示了两者具有不同的母质来源。Summons *et al.* [38]曾指出高、低碳数正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化反映了不同的母质来源。Love *et al.* [39]也曾对比研究3种不同类型烃源岩正构烷烃碳同位素特征, 指出对于来源复杂的烃源岩, 由于干酪根在形成过程中选择性保存机制, 不同有机质类型与干酪根结合程度不一致,

导致干酪根加氢裂解时前期和后期释放的产物可能有所差异。

除了生物来源特征的不同, 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 右倾分布模式与成熟度也有关。袁法祥等^[40]发现塔里木盆地英吉苏凹陷地区英南 2 井凝析油分子碳同位素分布为右下倾分布, 呈现明显的二阶段模式, 反映了凝析油不同组分的成因差异。高碳数($>C_{20}$)正构烷烃部分应为下古生界海相烃源岩在生油高峰阶段的产物; 而低碳数($\leq C_{20}$)正构烷烃部分碳同位素显著偏重, 应为高演化阶段原油裂解产物。Bjorøy *et al.*^[41]对碳酸盐型烃源岩和 3 种类型干酪根的含水体系热解实验结果表明, 在 330~360 °C 之间, 不同类型样品热解产物中正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏重幅度并不一致, III 型干酪根和碳酸盐型烃源岩热解产物中正构烷烃碳同位素组成分布呈现明显右倾模式, 而 II 型干酪根则具有左倾的分布特征, I 型干酪根热解产物中不同碳数正构烷烃的碳同位素组成变化较为复杂。但无水体系的模拟实验结果显示不同的变化规律。无论是烃源岩还是原油裂解产物, 随成熟度增加正构烷烃碳同位素组成逐渐偏重, 但低碳数正构烷烃碳同位素组成相对高碳数均没有显著偏重现象, 甚至高碳数正构烷烃相对低碳数略有偏重^[42-43]。低成熟沥青的热解实验结果表明, 其二次裂解产生的固体沥青加氢热解产物中正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 普遍呈右倾的分布模式^[18], 变化可达 3‰, 但与成熟度增加的相关性不明显。综合上述结果, 造成高成熟度干酪根加氢热解产物中正构烷烃碳同位素右倾分布模式的原因可能是母源与热成熟改造共同作用的结果。但在模拟实验条件下的热成熟过程中, 有机质热解产物和残余固体有机质加氢热解释放的正构烷烃碳同位素演化规律可能有所不同。

4 结 论

塔里木盆地寒武系烃源岩干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃无论是碳数分布还是分子碳同位素组成特征都表现出较大的变化。盆地内钻井烃源岩干酪根加氢热解产物中低碳数正构烷烃($C_{14}\sim C_{20}$)具有明显的偶碳优势, 并且部分样品 C_{22} 正构烷烃优势明显, 而柯坪地区露头样品干酪根加氢热解产物中正构烷烃不具有或具有微弱的偶碳数优势。这一结果表明, 塔里木盆地不同地区寒武系烃源岩沉积环境的差异会导致正构烷烃分布特征的差异。此外,

来自同一口钻井的上寒武统与中-下寒武统烃源岩正构烷烃分布特征也存在差异, 说明中-下寒武统到上寒武统沉积环境也存在一定的变化。

钻井和柯坪露头烃源岩干酪根加氢热解产物中正构烷烃碳同位素组成均随碳数增加而逐渐变轻, 并且高、低碳数正构烷烃碳同位素变化范围可达 3‰。造成这一结果的原因可能是母源与热成熟改造共同作用的结果。此外, 柯坪露头烃源岩正构烷烃的碳同位素组成明显比盆地内钻井烃源岩中的偏轻, 这一变化与干酪根总碳同位素组成的变化一致。考虑到钻井和露头样品总体上都处于高-过成熟阶段, 正构烷烃及其碳同位素分布特征的差异可能主要反映了分层水体导致的有机质母源或沉积环境的较大变化。目前盆地内获得的寒武系钻井烃源岩数量有限, 在厘定中-下寒武统烃源岩地球化学特征或进行油源对比时, 除了考虑寒武系和奥陶系烃源岩之间地球化学特征的差异, 也应关注寒武系烃源岩在横向或纵向上可能存在有机地球化学特征的变化。

参考文献(References):

- [1] Zhang S C, Moldowan J M, Graham S A, Liang D G, Chang E, Fago F. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim Basin, NW China[J]. *Org Geochem*, 2000, 31(4): 273-286.
- [2] 张水昌. 塔里木盆地海相油气的生成[M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 1-433.
Zhang Shui-chang. The Formation of Marine Oil and Gas in the Tarim Basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 1-433 (in Chinese).
- [3] Cai C F, Li K K, Ma A L, Zhang C M, Xu Z M, Worden R H, Wu G H, Zhang B S, Chen L X. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin[J]. *Org Geochem*, 2009, 40(7): 755-768.
- [4] 肖中尧, 卢玉红, 桑红, 潘振中, 李毓丰. 一个典型的寒武系油藏: 塔里木盆地塔中 62 井油藏成因分析[J]. *地球化学*, 2005, 34(2): 155-160.
Xiao Zhong-yao, Lu Yu-hong, Sang Hong, Pan Zhen-zhong, Li Yu-feng. A typical Cambrian oil reservoir: Origin of oil reservoir in Well TZ62, Tarim Basin[J]. *Geochimica*, 2005, 34(2): 155-160 (in Chinese with English abstract).
- [5] Sun Y G, Xu S P, Lu H, Cuai P X. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: Implications from aryl isoprenoids in crude oils[J]. *Org Geochem*, 2003, 34(4): 629-634.
- [6] 王招明, 谢会文, 陈永权, 齐英敏, 张科. 塔里木盆地中深 1 井寒武系盐下白云岩原生油气藏的发现与勘探意义[J]. *中国石油勘探*, 2014, 19(2): 1-13.
Wang Zhao-ming, Xie Hui-wen, Chen Yong-quan, Qi Ying-min, Zhang Ke. Discovery and exploration of Cambrian subsalt dolomite original hydrocarbon reservoir at

- Zhongshen-1 Well in Tarim Basin[J]. *China Pet Explor*, 2014, 19(2): 1–13 (in Chinese with English abstract).
- [7] 宋到福, 王铁冠, 李美俊. 塔中地区中深 1 和中深 1C 井盐下寒武系油气地球化学特征及其油气源判识[J]. *中国科学: 地球科学*, 2016, 46 (1): 107–117.
- Song Daofu, Wang Tieguan, Li Meijun. Geochemistry and possible origin of the hydrocarbons from Wells Zhong shen1 and Zhong shen1C, Tazhong Uplift[J]. *Sci China Earth Sci*, 2016, 46(1): 107–117 (in Chinese).
- [8] 杨福林, 云露, 王铁冠, 丁勇, 李美俊. 塔里木盆地寒武系源岩地化特征及与典型海相原油对比[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(5): 851–861.
- Yang Fu-lin, Yun Lu, Wang Tie-guan, Ding Yong, Li Mei-jun. Geochemical characteristics of the Cambrian source rocks in the Tarim Basin and oil-source correlation with typical marine crude oil[J]. *Oil Gas Geol*, 2017, 38(5): 851–861 (in Chinese with English abstract).
- [9] 朱光有, 陈斐然, 陈志勇, 张颖, 邢翔, 陶小晚, 马德波. 塔里木盆地寒武系玉尔吐斯组优质烃源岩的发现及其基本特征[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(1): 8–21.
- Zhu Guang-you, Chen Fei-ran, Chen Zhi-yong, Zhang Ying, Xing Xiang, Tao Xiao-wan, Ma De-bo. Discovery and basic characteristics of the high-quality source rocks of the Cambrian Yuertusi Formation in Tarim Basin[J]. *Nat Gas Geosci*, 2016, 27(1): 8–21 (in Chinese with English abstract).
- [10] 王飞宇, 刘长伟, 朱雷, 张水昌, 张宝民, 梁狄刚. 塔里木盆地台盆区寒武系烃源岩有机成熟度[J]. *新疆石油地质*, 2002, 23(5): 372–375.
- Wang Fei-yu, Liu Chang-wei, Zhu Lei, Zhang Shui-chang, Zhang Bao-min, Liang Di-gang. Study on organic maturity of Cambrian source rocks in Tarim platform area[J]. *Xinjiang Pet Geol*, 2002, 23(5): 372–375 (in Chinese with English abstract).
- [11] 李素梅, 庞雄奇, 杨海军, 肖中尧, 顾乔元, 张宝收. 塔里木盆地海相油气源与混源成藏模式[J]. *地球科学*, 2010, 35(4): 663–673.
- Li Su-mei, Pang Xiong-qi, Yang Hai-jun, Xiao Zhong-yao, Gu Qiao-yuan, Zhang Bao-shou. Generation, migration and accumulation model for the marine oils in the Tarim Basin[J]. *Earth Sci*, 2010, 35(4): 663–673 (in Chinese with English abstract).
- [12] Yu S, Pan C C, Wang J J, Jin X D, Jiang L L, Liu D Y, Lü X X, Qin J Z, Qian Y X, Ding Y, Chen H H. Molecular correlation of crude oils and oil components from reservoir rocks in the Tazhong and Tabei uplifts of the Tarim Basin, China[J]. *Org Geochem*, 2011, 42(10): 1241–1262.
- [13] Jia W L, Wang Q L, Peng P A, Xiao Z Y, Li B H. Isotopic compositions and biomarkers in crude oils from the Tarim Basin: Oil maturity and oil mixing[J]. *Org Geochem*, 2013, 57(4): 95–106.
- [14] Li S M, Amrani A, Pang X Q, Yang H J, Said-Ahmad W, Zhang B S, Pang Q J. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin[J]. *Org Geochem*, 2015, 78: 1–22.
- [15] Yu S, Pan C C, Wang J J, Jin X D, Jiang L L, Liu D Y, Lü X X, Qin J Z, Qian Y X, Ding Y, Chen H H. Correlation of crude oils and oil components from reservoirs and source rocks using carbon isotopic compositions of individual *n*-alkanes in the Tazhong and Tabei Uplift of the Tarim Basin, China[J]. *Org Geochem*, 2012, 52: 67–80.
- [16] 周建伟, 李木元, 岳长涛, 钟宁宁. 高演化沉积有机质中共价键结合的生物标志物的提取及分析[J]. *石油学报*, 2006, 22(4): 83–88.
- Zhou Jian-wei, Li Shu-yuan, Yue Chang-tao, Zhong Ning-ning. Release and analysis of the biomarkers combined by covalent bond from higher evolved organic sediment[J]. *Acta Pet Sinica*, 2006, 22(4): 83–88 (in Chinese with English abstract).
- [17] 孙永革, Meredith W, Snape C E, 柴平霞. 加氢催化裂解技术用于高演化源岩有机质表征研究[J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(2): 276–282.
- Sun Yong-ge, Meredith W, Snape C E, Chai Ping-xia. Study on the application of hydrolysis technique to the description of organic matter in highly mature source rocks[J]. *Oil Gas Geol*, 2008, 29(2): 276–282 (in Chinese with English abstract).
- [18] Liao Y H, Fang Y X, Wu L L, Geng A S, Chang S H. The characteristics of the biomarkers and $\delta^{13}\text{C}$ of *n*-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydrolysis[J]. *Org Geochem*, 2012, 46(12): 56–65.
- [19] Chen J, Peng P A. A comparative study of free and bound bitumens from different mature source rocks with Type III kerogens[J]. *Org Geochem*, 2017, 112: 1–15.
- [20] 陈莎莎, 朱信旭, 贾望鲁, 于赤灵, 彭平安. 用于单体氢同位素分析的混合溶剂洗脱 5Å 分子筛吸附正构烷烃的方法[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 413–419.
- Chen Sha-sha, Zhu Xin-xu, Jia Wang-lu, Yu Chi-ling, Peng Ping-an. Elution of adsorbed *n*-alkanes by 5Å molecular sieve using solvent mixtures for compound-specific hydrogen isotopic analysis[J]. *Rock Mineral Anal*, 2017, 36(4): 413–419 (in Chinese with English abstract).
- [21] Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*[M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993: 1–363.
- [22] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*[M]. New York: Springer, 1984: 1–702.
- [23] Dembicki H Jr, Meinschein W G, Hattin D E. Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C_{20} – C_{30} *n*-alkanes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40(2): 203–208.
- [24] Grimalt J, Albaiges J. Sources and occurrence of C_{12} – C_{22} *n*-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(6): 1379–1384.
- [25] Nishimura M, Baker E W. Possible origin of *n*-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50(2): 299–305.
- [26] Kuhn T K, Krull E S, Bowater A, Grice K, Gleixner G. The

- occurrence of short chain *n*-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils[J]. *Org Geochem*, 2010, 41(2): 88–95.
- [27] 罗宪婴, 赵宗举, 孟元林. 正构烷烃奇偶优势在油源对比中的应用——以塔里木盆地地下古生界为例[J]. *石油实验地质*, 2007, 29(1): 74–77.
Luo Xian-ying, Zhao Zong-ju, Meng Yuan-lin. The application of *n*-alkanes's odd even carbon number predominance in oil source rock correlation[J]. *Pet Geol Exp*, 2007, 29(1): 74–77 (in Chinese with English abstract).
- [28] Huang H P, Zhang S C, Su J. Palaeozoic oil-source correlation in the Tarim Basin, NW China: A review[J]. *Org Geochem*, 2016, 94: 32–46.
- [29] 张中宁, 刘文汇, 郑建京, 王琪, 陈国俊, 杨辉. 塔里木盆地深层层源岩可溶有机组分的碳同位素组成特征[J]. *沉积学报*, 2006, 24(5): 769–773.
Zhang Zhong-ning, Liu Wen-hui, Zheng Jian-jing, Wang Qi, Chen Guo-jun, Yang Hui. Characteristics of carbon isotopic composition of soluble organic components of deep source rocks in Tarim Basin[J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 2006, 24(5): 769–773 (in Chinese with English abstract).
- [30] 郭建军, 陈践发, 王铁冠, 叶治续, 周学慧, 师生宝. 塔里木盆地寒武系层源岩的研究新进展[J]. *沉积学报*, 2008, 26(3): 518–524.
Guo Jian-jun, Chen Jian-fa, Wang Tie-guan, Ye Zhi-xu, Zhou Xue-hui, Shi Sheng-bao. New progress in studying Cambrian source rock in Tarim Basin[J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 2008, 26(3): 518–524 (in Chinese with English abstract).
- [31] 杨福林, 王铁冠, 李美俊. 塔里木台盆区寒武系层源岩地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(5): 861–872.
Yang Fu-lin, Wang Tie-guan, Li Mei-jun. Geochemical study of Cambrian source rocks in the area of Tarim Basin[J]. *Nat Gas Geosci*, 2016, 27(5): 861–872 (in Chinese with English abstract).
- [32] 顾忆, 赵永强, 贾存善, 何光玉, 罗宇, 王斌, 路清华. 塔里木盆地阿瓦提坳陷油气资源潜力分析[J]. *石油实验地质*, 2012, 34(3): 257–266.
Gu Yi, Zhao Yong-qiang, Jia Cun-shan, He Guang-yu, Luo Yu, Wang Bin, Lu Qing-hua. Analysis of hydrocarbon resource potential in Awati Depression of Tarim Basin[J]. *Pet Geol Exp*, 2012, 34(3): 257–266 (in Chinese with English abstract).
- [33] Liu H, Liao Z W, Zhang H Z, Tian Y K, Cheng B, Chang X H. Comprehensive diagnostic review of the ^{13}C -enriched crude oils exemplified by TD2C and TZ62S in Tarim Basin, NW China[J]. *Chinese J Geochem*, 2015, 34(1): 62–68.
- [34] 陈强路, 储呈林, 杨鑫, 胡广, 史政, 姜海健, 申宝剑, 刘文汇. 塔里木盆地寒武系沉积模式与层源岩发育[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(6): 689–695.
Chen Qiang-lu, Chu Cheng-lin, Yang Xin, Hu Guang, Shi Zheng, Jiang Hai-jian, Shen Bao-jian, Liu Wen-hui. Sedimentary model and development of the Cambrian source rocks in the Tarim Basin, NW China[J]. *Pet Geol Exp*, 2015, 37(6): 689–695 (in Chinese with English abstract).
- [35] Zhu Y M, Weng H X, Su A, Liang D G, Peng D H. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China[J]. *Appl Geochem*, 2005, 20(10): 1875–1889.
- [36] 李素梅, 郭栋. 东营凹陷原油单体烃碳同位素特征及其在油源识别中的应用[J]. *现代地质*, 2010, 24(2): 252–258.
Li Su-mei, Guo Dong. Characteristics and application of compound specific isotope in oil-source identification for oils in Dongying Depression, Bohai Bay Basin[J]. *Geoscience*, 2010, 24(2): 252–258 (in Chinese with English abstract).
- [37] Xiong Y Q, Wang Y M, Wang Y Q, Xu S P. Compound-specific C- and H-isotope compositions of enclosed organic matter in carbonate rocks: Implications for source identification of sedimentary organic matter and paleoenvironmental reconstruction[J]. *Appl Geochem*, 2007, 22(11): 2553–2565.
- [38] Summons R E, Grosjean E, Love G D, Colanero, C L K, Sylva S, Hayes J M, Sessions A L. Carbon and hydrogen isotopic analysis of hydrocarbons from the South Oman Salt Basin[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(18): A625–A625.
- [39] Love G D, Snape C E, Fallick A E. Differences in the mode of incorporation and biogenicity of the principal aliphatic constituents of a Type I oil shale[J]. *Org Geochem*, 1998, 28(12): 797–811.
- [40] 袁法祥, 孙永革. 英吉苏凹陷原油碳同位素地球化学特征及其地质意义[J]. *新疆石油地质*, 2007, 28(3): 324–326.
Yuan Fa-xiang, Sun Yong-ge. Carbon isotopic geochemistry of crude oil from Yingjisu Sag in Tarim Basin and its implication[J]. *Xinjiang Pet Geol*, 2007, 28(3): 324–326 (in Chinese with English abstract).
- [41] Bjerøy M, Hall P B, Hustad E, Williams J A. Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity[J]. *Org Geochem*, 1992, 19(1): 89–105.
- [42] Tang Y, Huang Y, Ellis G S, Wang Y, Paul G. A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual *n*-alkanes in crude oil[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(18): 4505–4520.
- [43] Jia W L, Wang Q L, Liu J Z, Peng P A, Li B H, Lu J L. The effect of oil expulsion or retention on further thermal degradation of kerogen at the high maturity stage: A pyrolysis study of type II kerogen from Pingliang shale, China[J]. *Org Geochem*, 2014, 71: 17–29.