

引用格式:赵培荣,李楚雄,申宝剑,等.中国咸化湖盆页岩生烃特征与分析技术研究进展[J].油气藏评价与开发,XXXX,XX(X):1-13.

Zhao Peirong, Li Chuxiong, Shen Baojian, et al. Research Progress on Hydrocarbon Generation Characteristics and Analytical Techniques of Shale in Saline Lacustrine Basins in China[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, XXXX, XX(X): 1-13.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.

中国咸化湖盆页岩生烃特征与分析技术研究进展

赵培荣^{1,2}, 李楚雄^{1,3*}, 申宝剑^{1,2}, 李志明^{1,3}, 俞凌杰^{1,3}, 卢龙飞^{1,3}, 钱门辉^{1,3}, 曹婷婷^{1,3}

(1.页岩油气富集机理与高效开发全国重点实验室,北京 102206;2.中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院,北京 102206;3.中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所,江苏 无锡 214126)

摘要:咸化湖盆页岩油作为陆相页岩油气资源的重要类型,其成烃过程受到沉积、成岩等多重调控,表现出显著的复杂性与差异性。通过对我国典型咸化湖盆页岩地质特征的资料调研,结合密闭体系MSSV、半开放体系热压模拟及有机硫分析等实验技术的应用成果,系统探讨了我国咸化湖盆页岩差异生烃成因机理。研究表明:咸化湖盆页岩岩相、有机相类型丰富且非均质性较强,主力烃源岩层系普遍具有中-高有机质丰度、I-II₂型为主的干酪根类型和0.7-1.3%Ro的热演化程度。部分典型页岩生烃过程呈现“双峰生油”分异特征:硫酸盐型湖盆页岩为“低熟油-成熟油”双峰,碱性碳酸盐型湖盆页岩为“成熟油-高熟油”双峰。有机硫通过低键能C-S结构降低干酪根生烃活化能,促使页岩生烃门限前移。盐类矿物、黏土矿物、火山矿物、碱类矿物通过催化反应、氢源供给、皂化反应等有机-无机相互作用调控了生烃路径与产物组成。通过实验技术创新与机理深化,实现了从微观化合物到宏观地质过程的生烃动态模拟,为咸化湖盆页岩生烃动力学建模、资源潜力评价及“甜点”层段预测提供了关键技术支撑。本研究对完善陆相页岩生烃理论、指导陆相页岩油气高效勘探开发具有重要意义。

关键词:页岩油;生烃机理;实验技术;有机硫;有机-无机相互作用

中图分类号: 文献标识码:A

Research Progress on Hydrocarbon Generation Characteristics and Analytical Techniques of Shale in Saline Lacustrine Basins in China

ZHAO Peirong^{1,2}, LI Chuxiong^{1,3*}, SHEN Baojian^{1,2}, LI Zhiming^{1,3}, YU Lingjie^{1,3}, LU Longfei^{1,3}, QIAN Menhui^{1,3}, CAO Tingting^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Efficient Development, Beijing 102206, China; 2. Sinopec Exploration and Production Research Institute, Beijing 102206, China; 3. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Sinopec Exploration and Production Research Institute, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: Saline lacustrine basin shale oil, as an important type of continental shale oil and gas resources, undergoes hydrocarbon generation processes regulated by multiple factors including sedimentation and diagenesis, exhibiting significant complexity and heterogeneity. Based on a systematic investigation of geological characteristics of shales from typical saline lacustrine basins in China, combined with the application results of experimental techniques such as closed-system MSSV (Microscale Sealed Vessel pyrolysis), semi-open-system hot-press simulation, and organic sulfur analysis, this study comprehensively explores the genetic mechanism of differential hydrocarbon generation in shales from Chinese saline lacustrine basins. The results indicate that saline lacustrine basin shales feature diverse lithofacies and organic facies with strong heterogeneity, and the main source rock sequences generally possess medium-to-high organic matter abundance, kerogen predominantly of Type I-II₂, and a thermal evolution degree ranging from 0.7% to 1.3% Ro. The hydrocarbon generation process of some typical shales presents distinct "double-peak oil generation" differentiation characteristics: shales in sulfate-type lacustrine basins exhibit a "low-mature oil-mature oil" double peak, while those in alkaline carbonate-type lacustrine basins are characterized by a "mature oil-high-mature oil" double peak. Organic sulfur reduces the hydrocarbon generation activation energy of kerogen through forming low-bond-energy C-S structures, thereby advancing the hydrocarbon generation threshold. Salt minerals, clay minerals, volcanic minerals, and alkaline minerals regulate the hydrocarbon generation pathways and product composition through organic-inorganic interactions such as catalytic reactions, hydrogen supply, and saponification reactions. Through the innovation of experimental

收稿日期:XXXX-XX-XX;修回日期:XXXX-XX-XX;录用日期:XXXX-XX-XX。

第一作者简介:赵培荣(1971—),男,博士,教授级高级工程师,主要从事石油地质综合研究。地址:北京市昌平区百沙路197号中国石化科学技术研究中心,邮政编码:102206。E-mail: zhaopr@sinopec.com。

通信作者简介:李楚雄(1992—),男,硕士,副研究员,主要从事非常规油气地质研究。地址:江苏省无锡市蠡湖大道2060号无锡石油地质研究所,邮政编码:214126。E-mail: lichuxiong.syky@sinopec.com。

基金项目:国家自然科学基金(U24B6002)、中国石化科技部项目(P25195、P25196)。

techniques and the deepening of genetic mechanisms, dynamic simulation of hydrocarbon generation from microscopic compounds to macroscopic geological processes has been realized, providing key technical support for hydrocarbon generation kinetic modeling, resource potential evaluation, and "sweet spot" interval prediction of saline lacustrine basin shales. This study is of great significance for improving the theory of continental shale hydrocarbon generation and guiding the efficient exploration and development of continental shale oil and gas..

Keywords: shale oil; hydrocarbon generation mechanism; experimental techniques; organic sulfur; organic-inorganic interactions

引言

咸化湖盆页岩油作为陆相油气资源的重要组成部分,在全球范围广泛发育^[1-5]。区别于淡水湖盆,咸化湖盆根据沉积水体盐度可将湖盆类型划分为微(半)咸水湖盆、咸水湖盆及盐水湖盆,它们一般具有复杂的生物系统,具备高生产力水平和良好的保存条件,为大油气田的形成奠定了物质基础^[6-8]。从形成时间来看,咸化湖盆烃源岩的发育贯穿前寒武纪至新近纪,在古生代最为广泛,在中生代最多,并集中在新生代的中海附近^[9-11]。从现今全球分布情况看,国内外诸多含油气盆地发育了咸化湖盆烃源岩,如美国绿河盆地始新统绿河组,巴西坎普斯盆地白垩统拉戈阿费亚组,我国渤海湾盆地始新统沙河街组、柴达木盆地始新统下干柴沟组、准噶尔盆地上石炭统-下二叠统风城组和下二叠统芦草沟组等^[9],总体具有分布范围广、涉及层系多的特点。

近年来,我国咸化湖盆页岩油勘探开发取得了显著进展。其中,渤海湾盆地济阳拗陷探明页岩油地质储量约 1.4×10^8 t,非常规油气资源探明率约3.1%^[12-13]。苏北盆地溱潼、高邮、海安等凹陷在古近系阜二段页岩油勘探接连取得重大突破。例如SD1井直井压裂测试获得最高产油量51 t/d, QY1井水平井测试获得最高产油量66 t/d,两口井当前分别获累计产油量 1.5×10^4 t与 2.0×10^4 t^[14]。柴达木盆地始新统下干柴沟组页岩层系纵向沉积厚度达1200米以上,局部达到2000米,是我国目前商业开发厚度最大的页岩油产层,青海油田在该层系提交页岩油预测地质储量约1.38亿吨,累计产油量9.6万吨^[15]。根据中石化十三五资评结果,咸化湖盆已探明页岩油资源量131.6亿吨,占陆上页岩油资源量46.5%。其中渤海湾盆地和准噶尔盆地占比最多,分别为75.2亿吨和25.1亿吨;其次是江汉盆地和苏北盆地,分别为14.3亿吨和7.1亿吨;柴达木盆地和三塘湖盆地占比最少,分别为5.9亿吨和3.9亿吨。上述陆相页岩油勘探开发进展证实了咸化湖盆能够形成丰富的页岩油资源并具备广阔的勘探开发前景。

随着陆相页岩油勘探理论不断深化,咸化湖盆页岩作为典型的页岩油类型受到了广泛关注和深入研究。在湖盆咸化过程中,通常会向酸性硫酸盐型和碱性碳酸盐型两个方向进行演化^[16]。例如,我国渤海湾盆地沙河

街组、柴达木盆地地下干柴沟组、江汉盆地潜江组为硫酸盐型咸水湖盆沉积,而准噶尔盆地风城组与南襄盆地核桃园组为碳酸盐型咸水湖盆沉积。不同咸化湖盆的有机质富集与保存条件、成烃母质类型及丰度具有一些典型特征和明显差异:(1)咸化湖盆的生产力水平普遍较高,但页岩总有机碳含量(TOC)一般随盐度提高而趋于降低^[1,8,17];(2)倾油型成烃母质占比较高,并且较低的活化能使页岩具备低熟条件下大量生油的能力。(3)页岩生烃演化模式有差异。酸性咸化湖盆页岩层系例如济阳拗陷沙河街组表现为“油多气多”,具有低熟油和成熟油两期生油高峰。而碱性咸化湖盆页岩层系例如玛湖凹陷风城组则表现为“油多气少”,具有成熟油与高熟油两期生油高峰^[18-20]。与此同时,在实际页岩油勘探过程中仍存在诸多难点:(1)岩相与韵律层变化较快,多变而复杂的有机质和无机矿物组分难于开展宏观评价与预测;(2)有机-无机相互作用复杂,地质条件下的生排滞演化规律不清楚;(3)页岩油富集条件影响因素多,单井产量差异大,难以大规模部署开发井组^[21]。以上研究难点与生产问题反映出对咸化湖盆页岩生烃机理及演化规律的认识尚不充分,制约了当前页岩油高效勘探开发。本文在充分调研前人研究的基础上,系统梳理了目前关于咸化湖盆页岩生烃方面的研究进展,结合近期开展的相关研究与重要技术进展,探讨了咸化湖盆页岩差异生烃成因机理。研究对于深入认识咸化湖盆页岩生烃演化规律,指导陆相页岩油气高效勘探开发具有重要意义。

1 咸化湖盆页岩基本特征

1.1 矿物组成与岩相特征

页岩矿物组成能够反映物质来源和沉积环境,是岩相划分的基础^[22]。不同盐度湖盆页岩矿物组成差异较大,通常淡水湖盆或微咸水湖盆主要发生机械沉积作用,无机矿物以陆源碎屑成分为主,发育富含黏土与长英质矿物的页岩,而咸化湖盆沉积作用较为复杂,除机械沉积外,化学及生物沉积作用产生的盆内粒屑同样参与了细粒沉积岩的形成,发育富碳酸盐、硫酸盐等盐类矿物的页岩^[8,17]。这是由于咸化湖盆水体中富含无机盐离子,主要包含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子以及 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子。在蒸发条件下,这些离子从水体中析出并沉淀,形

成碳酸盐、硫酸盐、氯化物等盐类矿物。沉积水体中的离子种类及相对含量决定了湖盆类型,进而控制了岩石矿物组成。当湖盆中富含 SO_4^{2-} 离子时,常发育硫酸盐型咸水湖盆,以沉积硫酸盐矿物(石膏、硬石膏及钙芒硝等)为主要特征;湖盆中富含 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{2-} 离子时,常发育碳酸盐型咸水湖盆,以沉积碳酸盐矿物(碳氢钠石、天然碱、苏打石、碳酸钠钙石、氯碳钠镁石、白云石等)为主要特征。

典型咸化湖盆页岩的矿物组成有差异(图1)。渤海湾盆地济阳坳陷沙河街组页岩碳酸盐矿物含量较高^[1,23-24],尤其是方解石和白云石的含量可达30%~60%,这与高盐度条件下强烈的方解石重结晶与白云石化作用密切相关,长石、石英等碎屑矿物含量相对较低(约20%~40%),黏土矿物含量普遍低于30%,呈现“富碳酸盐、贫黏土”的显著特征,岩相类型主要为纹层状富碳酸盐质页岩与混积页岩(图2a-b)。苏北盆地阜二段页岩主要表现为“混积型”特征^[14,25],三端元矿物组成相对均衡,黏土矿物含量通常在30%~50%之间,碳酸盐矿物与长英质矿物含量各占20%~40%,反映了水体盐度处于半咸水、陆源输入与化学沉淀共同作用下的沉积背景,岩

相类型主要为层状混积页岩(图2c-d)。江汉盆地潜江组页岩形成于硫酸盐型极端咸化湖盆,以大量蒸发盐类矿物(石膏、钙芒硝、盐岩)发育为主要标志^[26-27],碳酸盐矿物(白云石为主)含量同样突出,而黏土与碎屑矿物含量则相对较低,二者通常低于50%,呈现典型的“盐-膏-碳酸盐”三元矿物组合,岩相类型主要为纹层状白云质页岩,还发育膏岩和盐岩(图2e-f)。准噶尔盆地玛湖凹陷风城组页岩反映了较为独特的火山、热液活动背景下的沉积环境,其矿物组成比较复杂:富含火山碎屑(凝灰质、方沸石)、蒸发盐类矿物(盐岩、石膏)和碳酸盐矿物(白云石为主),而陆源碎屑与黏土矿物被稀释,形成了特有的碱湖相沉积,在碱湖中心含盐地层黏土矿物含量很少(一般小于10%),而在湖盆斜坡和边缘的非含盐地层,黏土矿物平均含量超过20%^[20,28]。主要岩相类型由沉积中心相发育的纹层状-层状白云质页岩向斜坡、边缘相发育的富火山、陆源碎屑的混积页岩转变(图2g-i)。综上所述,咸化湖盆沉积岩相种类多样,其主要类型与空间分布受沉积水体化学性质和构造背景下的物源供给等多重因素共同控制。

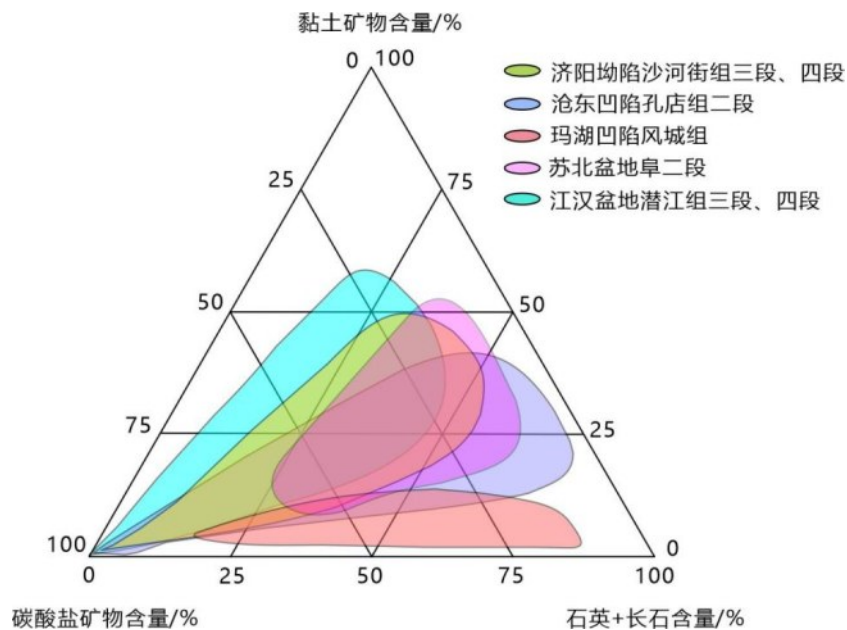


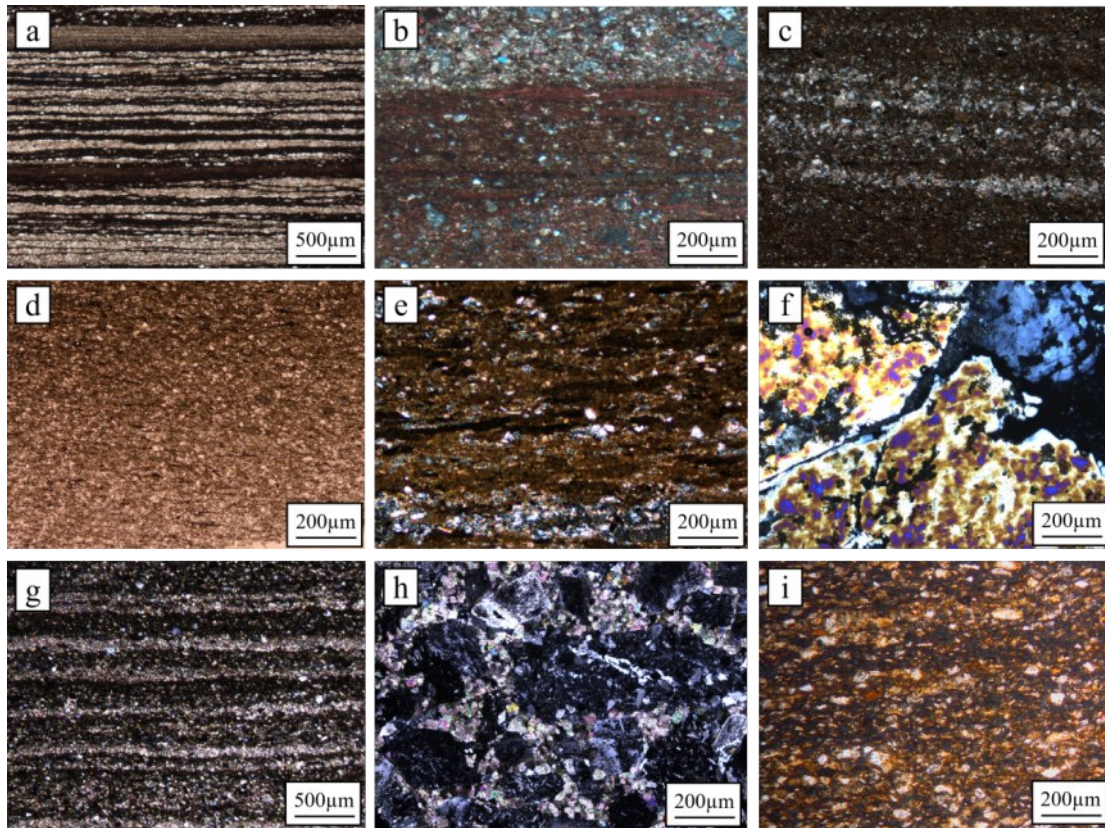
图1 咸化湖盆页岩层系三端元矿物含量分布特征

Fig. 1 Distribution characteristics of triadic mineral content in saltwater lacustrine shale formations

1.2 有机地球化学特征

有机质的丰度、类型及热演化程度是评价页岩油气资源的重要地球化学参数^[1-3]。咸化湖盆因沉积水体盐度较高、处于还原环境及受到火山、热液活动等影响,具备优越的有机质保存条件,形成了多种类型的优质烃源岩,其有机地球化学特征受沉积环境、物源输入和阶段演化等影响而呈现差异性。

TOC是衡量有机质丰度的核心指标^[1-3]。总体上,咸化湖盆页岩层系普遍具有中-高有机质丰度,但整体分布不均。图3展示了我国重要陆相页岩油勘探层系TOC分布与平均值特征,其中渤海湾盆地济阳坳陷沙河街组页岩TOC较高,主要分布在1.0~6.0%,部分优质层段可达8.0%^[12-16,23-24]。有机质富集与咸化湖盆中广泛发育的浮游藻类密切相关。高盐度背景下的水体分层有利于底层水体缺氧环境的形成与维持,为有机质富集提供良



注:(a. BY5-1井,3878.3m,纹层状富碳酸盐质页岩;b. YY1-1井,4816.3m,纹层状混积页岩;c. QY1-1井,3842.5m,层状混积页岩;d. QY1-1井,3958.3m,层状白云质页岩;e. BX7井,3046.5m,纹层状白云质页岩;f. W99井,1677.0m,含膏泥岩;g. HS11井,3928.7m,纹层状白云质页岩;h. HSX4井,2181.5m,含火山碎屑粉砂岩;i. MY1井,4601.0m,层状混积页岩)

图2 典型咸化湖盆页岩层系岩石薄片照片

Fig. 2 Polarizing microscope images of typical rocks in saltwater lacustrine shale

好的保存条件。苏北盆地阜二段页岩 TOC 含量中等,主要分布在 0.5–3.0%^[14,25]。其有机质富集受半咸水-咸水环境下较高的生产力水平与良好的保存条件共同控制,但由于陆源碎屑输入相对较多,对有机质有一定稀释作用,整体 TOC 低于济阳坳陷。江汉盆地潜江组页岩 TOC 变化较大,主要分布在 0.5–3.0%,但膏岩夹层中的页岩局部 TOC 较高可达 5.0%^[26–27]。在极端的蒸发条件下虽然高盐度强化了水体分层与还原环境,有利于有机质保存,但同时抑制了部分生物发育,且盐类矿物的快速沉淀对有机质可能产生一定稀释,导致页岩层段整体 TOC 相对较低且具有强烈的非均质性特征。准噶尔盆地玛湖凹陷风城组页岩 TOC 表现出较大非均质性和局部高值特征,受火山、热液活动强烈影响的区域 TOC 较高介于 4.0%–10.0%,局部可达 15%^[20,28–29]。火山活动带来的丰富营养物质刺激了湖盆生物勃发,生产力水平较高。同时,热液活动带来的还原性物质和热能,不仅强化了缺氧环境,还可能促进有机质的早期热成熟,形成区域事件性有机质富集。而在远离火山、热液活动的区域,TOC 则回归到较为典型的咸化湖盆水平,介于 0.5%–4.0%^[20]。

有机质类型与热演化程度方面,干酪根类型和生物

标志化合物共同揭示有机质的来源,镜质体反射率(R_o)是评价有机质成熟度的重要指标^[1–3]。济阳坳陷沙河街组和苏北盆地阜二段页岩的有机质类型以 II_1 – II_2 型为主,主要页岩层系 R_o 值介于 0.7–1.2%,处于成熟-高成熟阶段^[13,24]。生物标志化合物显示强烈的湖相藻类输入特征:正构烷烃一般呈“前峰型”,主峰碳数为 C_{17} 或 C_{19} ;萜烷中伽马蜡烷含量较高,这是咸化、分层水体的典型标志^[30]。二者区别在于,沙河街组页岩的 Pr/Ph 比值通常小于 0.6,指示更强的还原环境;而阜二段页岩 Pr/Ph 比值多在 0.6–1.0,反映其还原性稍弱,与半咸水环境相符。江汉盆地潜江组页岩有机质类型多为 II_1 型,少部分为 II_2 型, R_o 值主要分布在 0.5–0.9%,处于未熟-成熟阶段^[26–27]。其生物标志物具有高伽马蜡烷特征,能够检测到丰富的硫芬系列化合物,这与硫酸盐还原菌活动(BSR)及有机质发生硫化作用有关^[31]。玛湖凹陷风城组页岩的有机质类型和生源比较复杂,干酪根类型从 I 型到 II_2 型均有发育。生物标志物差异揭示了多源混合的特征:除了高伽马蜡烷指示的咸化分层水体藻类贡献外,还普遍检测到丰富的 β -胡萝卜烷,反映了强还原的咸水沉积环境^[20]。此外,还发现了与火山、热液活动相关的

特殊生物标志物信息,例如某些长链二萜类化合物可能指示了特殊嗜盐细菌的贡献,且部分样品中检测到异常的芳构化藿烷系列,可能与热液导致的早期芳构化有关^[16]。与此同时,玛湖凹陷风城组页岩热演化程度跨度大,凹陷主体区Ro值普遍在0.8-1.3%,处于成熟-高成熟阶段。但在火山、热液活动中心附近,有机质可能经历了

异常的热演化,热液带来的瞬时高温可能导致局部有机质成熟度异常增高,而相对低温区仍保存有低熟烃源岩^[32]。由此可见,咸化湖盆页岩有机地球化学特征差异主要受控于沉积水体化学性质、生产力水平、保存条件以及特殊地质事件,多因素的叠加为优质烃源岩发育提供了丰富的物质基础。

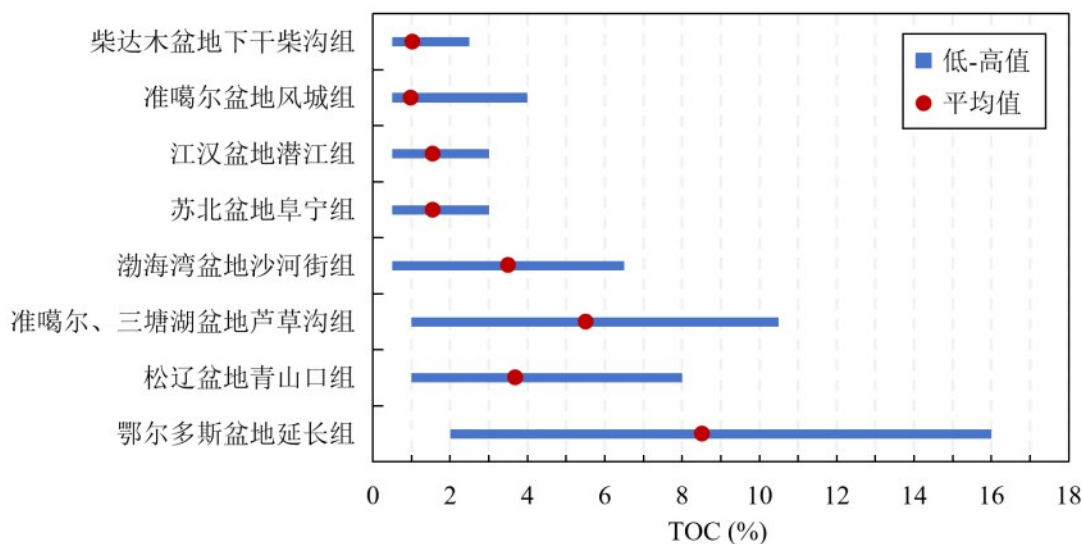


图3 陆相页岩油勘探层系TOC分布及平均值

Fig. 3 TOC distribution and average value of continental shale oil exploration strata

2 页岩成烃研究技术进展

20世纪60年代以来,基于有机质热演化的动力学原理,依据地质条件下的有机质演化规律,建立了各种类型的生烃模拟实验体系^[33](表1)。例如法国万奇公司的Rock-Eval岩石热解评价仪和美国HAWK研发的页岩分析仪,能够在开放体系下获取烃源岩生烃潜力和含油量。同时,德国GeoS4公司研发的小体积密闭生烃模拟装置(MSSV)、美国加州理工大学与中国科学院广州地球化学研究所研制的黄金管-高压釜限定体系、美国地质调查局研发的密闭金属高压釜体系,都能够获取不同类型烃源岩的最大生烃量,在油气成因机理研究和资源评价方面都发挥了重要作用。

本次研究主要介绍了我们近期3项关于成烃研究方面的实验技术进展,主要包括:MSSV密闭体系生烃热模拟技术、烃源岩有效性动态定量评价技术、有机硫分析技术,为揭示咸化湖盆页岩生烃过程与生烃机理提供实验技术支撑。

2.1 密闭体系MSSV技术

作为封闭体系生烃模拟的代表性方法,MSSV技术

因其样品用量少、系统封闭性好、能精确模拟地层温度并实现模拟产物的动态演化趋势等技术优势,已成为揭示页岩生烃动力学、产物组成与相态演化规律的重要技术手段。其技术核心在于将毫克级样品密封于耐高温的石英管中,置于程序控温炉内进行加热模拟^[34-35]。反应结束后,通过联用其他仪器对释放的烃类产物进行定性与定量分析,从而获取从总烃产率到特定化合物分布的完整信息。当前,MSSV技术的应用已从早期的生烃潜力评价发展到组分动力学建模等前沿领域。通过对不同热演化阶段产物的连续分析,能够精细刻画页岩在热成熟过程中气态烃(C₁-C₅)、轻质液态烃(C₆-C₁₄)与重质组分(C₁₅⁺)的生成序列与相对贡献,为油气形成过程和资源评价提供高精度信息。

近年来,MSSV技术在方法学上的显著进展主要体现在与分析检测技术的深度联用与拓展。传统的MSSV-GC分析主要关注烃类产物的分布,而当前的研究通过将其与热解色谱、质谱、硫化学发光检测器、同位素质谱等联用极大地丰富了信息维度。例如,与硫化学发光检测器联用可实现对含硫化合物的精准示踪,为揭示咸化湖盆页岩早期热成熟机制提供证据;与碳、氢同位素在线分析联用,则能追踪生烃过程中的同位素分馏效应,为油源对比和气源识别提供依据^[36]。此外,MSSV联合

表1 不同生排烃模拟实验装置实验条件对比^[33]

Table 1 Experimental conditions of different thermal simulation experiment equipment

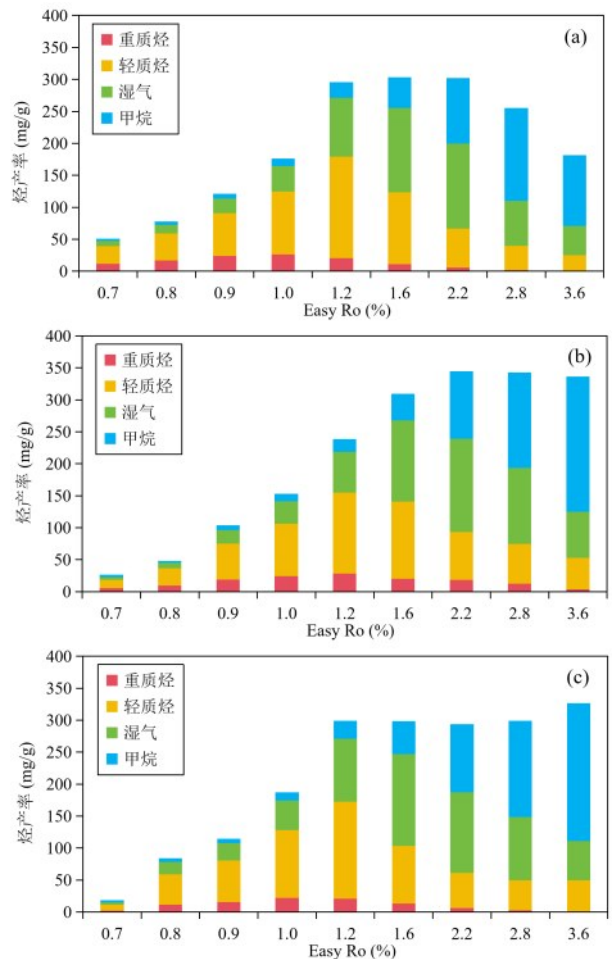
体系类型	典型设备	最高温度	上覆静岩压力	流体压力范围	装置中流体介质	反应空间	样品需求质量
开放体系	ROCK-EVAL、热重仪、热解-色谱-质谱仪	800℃	无	常压	惰性气体	无限制	几毫克
封闭体系	金属高压釜	600℃	无	<20MPa	水蒸气,汽水平衡态或超临界水	几十至几百毫升	几十至一百多克粉碎岩石
	玻璃管	600℃	无	<5MPa,不能实测	无水	几至几十毫升	零点几克
	黄金管-高压釜	650℃	不确定	<50MPa,不能实测	无水	几至十几毫升	几十毫克
限制体系	金刚石压腔	1200℃	无	100MPa—10GPa	液态水、超临界水	零点几至几毫升	零点几毫克
	压实模拟装置,压力差热分析仪	600℃	130MPa—2GPa	常压或40MPa	无水低压水蒸气	无限制或十几毫升	几克到几百克柱状岩石
	地层孔隙热压模拟	600℃	常压至200MPa	常压至150MPa	液态水、超临界水	几至十几毫升	几十至一百多克柱状岩石

动态温控系统能够更真实地模拟地层演化环境,从而更准确地预测深部页岩油流体相态与保存下限。

我们针对MSSV实验的技术改进主要为:(1)改进了样品管的密封方式,采用石英硅管冷封技术,结合小体积玻璃密封裂解管围压保护装置,提高样品实验成功率;(2)优化了仪器分析条件,实现了气态烃、液态烃中各类化合物的有效分离;(3)采用混合标气与烷烃标准物质混合作为外部标准物质,建立了油气产物色谱分析定量方法,保证油气产物中单一化合物的准确定量。通过定量对比咸水、半咸水、淡水沉积典型页岩的MSSV烃产率特征(图4):咸水环境沙河街组页岩液态烃产物以轻质组分为主,半咸水环境芦草沟组页岩液态烃产物中重质烃占比较高,而淡水环境延长组页岩以轻质液态烃和气态烃产率较高为主要特征,反映出沉积水体盐度对页岩热演化烃类产物组成与流体相态的显著影响,揭示了控制页岩油滞留与运移效率的重要因素。

2.2 烃源岩有效性动态定量评价技术

半开放体系热压生排烃模拟实验技术是一种对烃源岩样品施加静岩压力进行压实,同步控制调节反应体系内部的油气水流体压力与排出方式的热模拟实验方法^[36]。所得油气产物在一定的温压条件下离开反应区进入计量装置,收集各种产物后在线或离线测定产物的质量与性质。对反应容器中的样品进行加热较易实现,但在压实的同时对反应容器中的流体进行高压密封则难以做到,需要特殊结构的密封方式。通过多年攻关自主研发了烃源岩地层孔隙热压生排烃模拟实验装置^[36],采用耐高温腐蚀的材料内衬并优化密封结构,确保长期高温高压(最高可达600℃,250 MPa静岩压力,120 MPa流体压力)下的稳定运行;采用精密背压阀与多级冷凝收集系统,模拟地层状态的幕式排烃方式,达到了流体压力与排出条件的精细自动化控制;可根据盆地演化过程设定



注:(a. 沙河街组页岩;b. 芦草沟组页岩;c. 延长组页岩)

图4 典型湖相页岩不同热演化阶段的烃产率特征

Fig. 4 Hydrocarbon yield characteristics of typical lacustrine shale at different thermal evolution stages

不同时期的地层条件,定量研究烃类的排出效率及其相态变化,从而实现了更接近地质条件的油气生成、排出与滞留过程的一体化模拟。

关于咸化湖盆页岩的半开放体系生排烃模拟实验进展主要为:(1)揭示了不同母质类型烃源岩的生排滞烃演

化模式^[20,27-40],为烃源岩生烃门限的预测提供了关键实验证据;(2)系统阐明了多种地质与实验因素的综合影响机制,研究不仅关注传统的温度、压力、时间等因素,更是深入探究了盐类矿物、地层水化学性质等特殊条件对生烃过程的调控作用^[20,41-43];(3)推动了烃源岩评价方法的发展,通过模拟不同温压条件下的产物分布与排烃效率,建立了更符合咸化湖盆地质条件的资源评价模型,为页岩油气资源潜力精细评价提供了重要技术支撑^[41,44]。上述研究进展深化了对咸化湖盆页岩生烃机理的认识并指导了勘探实践。

2.3 有机硫分析技术

随着页岩油气勘探向深层、复杂含硫体系发展,对烃源岩中有机硫的准确识别与演化机制研究提出了更高要求。传统化学提取法等有机硫分析方法虽结果可靠但流程繁琐、效率低下,难以适应批量样品分析需求。为克服传统方法的不足,基于岩石热解原理的有机硫分析技术逐渐成为研究热点^[45-48]。其核心思路是通过对岩石样品进行程序升温热解,使不同形态的硫在不同的温度区间得以释放,再通过检测器对释放的SO₂进行同步检测与定量,并在此基础上对有机硫和无机硫加以区分。

法国石油研究院最早在此领域进行探索, Madec 和 Espitalié 尝试在岩石热解仪基础上进行改装,通过程序升温区分有机硫与黄铁矿中的无机硫^[48]。然而,早期设备多采用单炉设计,热解与氧化过程在同一炉内完成,容易因烃类残留而导致信号干扰,影响数据的准确性。为此,我们基于岩石热解仪器研究与改进,建立了开放热解 HC-SN 同步检测方法并研发了配套装置。该装置采用三炉结构(热解炉、氧化炉、气体再氧化炉),集成 FID、IR、UV 三种检测器,实现烃类、硫、氮化合物的同步分析。在此基础上,利用有机硫指数对不同湖相页岩样品开展了富硫与贫硫烃源岩的有效识别与划分,如图5所示,以热解有机硫指数 100mg/g TOC 作为界限可以将页岩样品划分为富硫型和贫硫型,其中济阳拗陷沙四上段混积页岩、江汉盆地潜三段和玛湖凹陷风二段白云质页岩有机硫含量较高,多数样品表现为富硫型烃源岩,而济阳拗陷沙三下亚段灰质泥岩和鄂尔多斯盆地长7段长英质页岩有机硫含量较低,为贫硫型烃源岩。籍此,对页岩中有机硫的定量与富硫、贫硫烃源岩类型的精细划分提供了关键技术方法。

3 咸化湖盆页岩差异成烃机理

含油气盆地中的油气资源主要来自烃源岩层系中有机质的热降解生烃作用^[49]。黄第藩等人^[39]基于对渤海

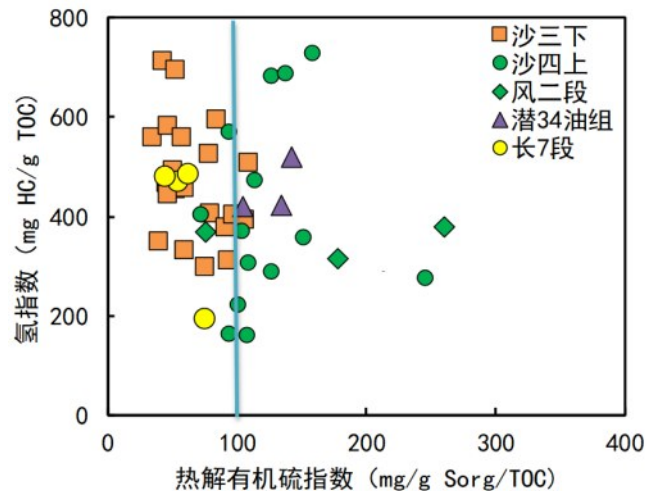


图5 典型湖相页岩热解有机硫指数与氢指数的关系
Fig. 5 Relationship between organic sulfur index and hydrogen index in the pyrolysis of typical lacustrine shale

湾盆地沙河街组、江汉盆地潜江组等硫酸盐型咸化湖盆烃源岩生烃研究发现,其生烃过程与传统的干酪根生烃模拟结果有差异,并建立了“油多气多、存在低熟油和成熟油两期生油高峰”的生烃模式。李国欣等^[41]通过对柴达木盆地干柴沟组页岩的生烃模拟实验和地球化学分析提出了咸化湖盆低有机质丰度烃源岩的高效生烃模式:可溶有机质在低演化阶段开始生烃并形成富含氮、氧、硫等杂原子化合物的重质烃类组分,后期裂解为轻质烃类组分;不溶有机质即干酪根的生烃模式则符合传统的热演化模式,生油高峰对应于Ro值约为1.0%。近年来,伴随着准噶尔盆地西北缘玛湖凹陷百里大油区的发现,逐步深入揭示了玛湖凹陷风城组碱湖烃源岩层系^[16,20,50]的生烃特征,明确其具有“油多气少,存在成熟油和高熟油两期生油高峰”的双峰生烃模式,体现了碱湖沉积环境、生烃母质和无机矿物之间的协同演化关系。由此可见,咸化湖盆烃源岩层系的生烃过程具有复杂性和典型性。以下进一步从沉积环境与成烃生物差异、有机硫促早生烃、有机-无机相互作用3个方面对咸化湖盆页岩生烃机理展开论述。

3.1 沉积环境与成烃生物差异

咸化湖盆演化常伴随复杂的沉积环境变化,沉积水体盐度由低到高将导致适应不同盐度范围的生物种类依次繁盛和消亡,从而形成随着湖盆盐度演化相对应的生物演化序列^[6-7]。咸化湖盆中生物系统的组成复杂多样,包括高等植物、藻类、缺氧光合细菌、厌氧化学自养细菌、脊椎动物、无脊椎动物、古菌等,且生物不是均匀分布,而是伴随湖盆演化韵律呈现分层分布,不同种类生物的耐盐度各不相同^[6]。现代盐湖初级生产者适应的最佳盐度

范围由低到高依次为微耐盐绿藻(盐度范围为70-100‰)、硅藻(70-140‰)、蓝细菌(70-300‰)、向光性硫细菌(100-300‰)、杜氏藻(200-300‰)、嗜盐细菌和古生菌(>300‰)^[7]。对于渤海湾盆地沙河街组而言,其半咸水区的优势生烃母质是绿藻和高等植物,而咸水区的生烃母质以沟鞭藻、蓝细菌和颗石藻为主^[37]。相比于传统的咸化湖盆,准噶尔盆地风城组碱湖烃源岩成烃生物的空间分布受盐度和pH共同控制:在碱湖中心区,强烈的热液活动和湖水蒸发背景下形成的高盐度、高pH环境导致嗜盐碱类生物——杜氏藻的大量繁盛,并与碱类矿物相伴生,形成中心区发育的类杜氏藻型烃源岩;碱湖边缘区淡水输入增多、火山活动频繁,使得水体盐度和pH降低,蓝细菌作为重要的初级生产者,与火山矿物和黏土矿物相伴生,形成边缘区发育的蓝细菌型烃源岩^[16,20]。上述两个案例反映了沉积环境控制下的成烃生物类型差异。

咸化湖盆沉积环境和生烃母质的序列变化进一步控

制了烃源岩的生烃过程。前人对于咸化湖盆不同成烃母质的生烃特征开展研究,发现不同生烃母质产烃先后次序为耐盐藻类>颗石藻、沟鞭藻>淡水囊藻^[7,37]。此外,通过东濮凹陷沙三下亚段页岩热模拟实验发现淡水藻-陆源植物型烃源岩仅在成熟阶段($R_o=1.1\%$)存在一个生油高峰,而某些耐盐藻(如颗石藻)在低温下即可产油的特征使咸水菌藻型烃源岩在低熟和成熟阶段($R_o=0.6-0.7\%$ 和 $R_o=0.9-1.0\%$)存在两个生油高峰^[40]。通过对准噶尔盆地风城组碱湖烃源岩的半开放体系热模拟实验表明蓝细菌型烃源岩和类杜氏藻型烃源岩样品分别在 $R_o=0.9\%$ 和 $R_o=1.3\%$ 时达到总油高峰,产率分别为409.59 mg/g TOC和836.31 mg/g TOC,叠加后揭示了风城组烃源岩(特定背景下)具有“成熟油和高熟油两期生油高峰”的生烃特点^[20](图6),并且高熟油峰具有更高的烃产率,区别于前述的“低熟油 and 成熟油两期生油高峰”的生烃模式。

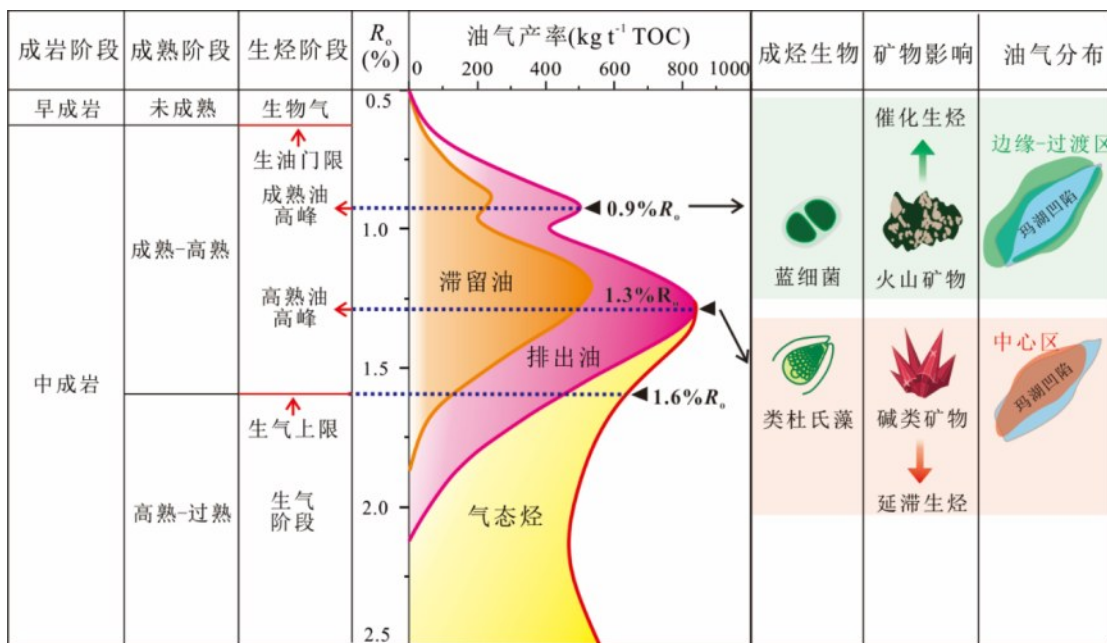


图6 玛湖凹陷风城组碱湖烃源岩双峰生烃模式(据曹剑^[25],有修改)

Fig. 6 Bimodal hydrocarbon generation model of alkali-lake source rocks in Fengcheng Formation, Mahu Sag

3.2 有机硫促早生烃

作为陆相页岩油气的重要基础,咸化湖盆烃源岩多见发育富硫有机质,这是有别于淡水湖盆烃源岩的显著特征之一^[1]。与贫硫有机质相比,富硫有机质在咸化湖盆沉积环境控制下的演化路径与分子结构及其化学键能存在本质差异,这是导致咸化湖盆烃源岩生烃门限较早的重要原因。

前期研究揭示了沉积环境控制下硫的赋存与演化路径^[51-53]。在沉积盆地中碳循环和硫循环密切相关,直接

影响了富有机质页岩的形成,而水体环境在其中发挥着至关重要的作用。沉积有机质或者甲烷是硫循环的主要驱动力,早期成岩阶段微生物硫酸盐还原作用通过消耗沉积有机质将硫酸盐转化为硫化氢(H_2S), H_2S 的化学性质比较活跃,在安静水体条件下有两条演化路径,一是与沉积有机质结合,形成富硫型干酪根;二是与黏土矿物中的 Fe^{2+} 反应,形成黄铁矿。而在动荡水体中,低价硫遭受氧化,硫循环一般处于动态平衡状态。由此可见,沉积水体环境控制了淡化和咸化湖盆沉积物与水界面的氧化还

原条件、早期成岩阶段微生物硫酸盐还原带发育程度和硫的循环,咸化环境有利于富硫干酪根形成。温暖淡化水体扰动较强、含氧量高、生产力高,硫酸盐还原带发育较深且规模有限;干冷咸化水体易分层,下部水体中含氧量低,水体和表层沉积物中硫酸盐还原带较为发育,有利于有机质选择性保存和富硫干酪根形成。而烃源岩富硫和贫硫特征会导致生烃过程的差异,早期多位学者通过对不同国家和地区、不同含硫量烃源岩的热解实验对比分析同样发现干酪根含硫量直接影响其热演化性能,富硫干酪根生烃活化能普遍较低,因此往往具有较低的生烃温度门限值^[53-57]。

在分子结构及化学键能方面,碳酸盐-蒸发岩沉积环境中的早期成岩作用十分关键^[54-55]。如前所述,由微生物硫酸盐还原作用产生大量H₂S。在缺氧条件下,H₂S与沉积有机质发生化学交联作用,硫原子以硫醚、噻吩等形式由共价键介入干酪根分子结构中。这一过程形成的C-S键能(约270 kJ/mol)显著低于传统干酪根中的C-C键能(约350 kJ/mol)^[52-53]。在热力作用下,富硫干酪根在更低的活化能下即可发生断裂,从而在更低的温度或热成熟度条件下启动热降解生烃过程。前期的热模拟实验也已证实,济阳拗陷沙河街组富硫页岩的生烃门限相比于鄂尔多斯盆地长7段贫硫页岩降低了约0.2%的Ro水平^[1];波兰喀尔巴阡山脉Menilite页岩中IIs型干酪根的生烃过程集中在低熟-成熟阶段(Ro=0.5%-1.0%),明显早于II型干酪根的成熟-高成熟阶段(Ro=0.7%-1.3%)^[57]。在烃源岩生烃动力学方面,有机硫的存在不仅降低了干酪根初始裂解的化学能,还影响了页岩整体生烃反应的活化能分布。典型湖相页岩样品的热解动力学分析显示富硫干酪根的生烃活化能谱主峰明显向低能区偏移,且分布范围更集中(图7);早期的含水热解实验同样揭示了IIs型干酪根的生烃活化能相比于II型干酪根降低了约11kcal/mol,表明其生烃过程具有“低活化能、启动早、峰期窄”的特征^[56-57]。在此基础上,对页岩差异生烃过程开展研究,通过对咸水、半咸水、淡水沉积典型页岩热解物质平衡法计算得到的理论模型进行对比,江汉盆地潜江组页岩开始大量生烃的门限明显早于渤海湾盆地济阳拗陷沙三段页岩和鄂尔多斯盆地长7段页岩,其在生烃转化率为30%时对应Ro约为0.55%(图8),反映了沉积水体环境对有机质化学结构及生烃门限的显著影响。这种动力学特征促使咸化湖盆页岩在埋藏初期的低地温阶段即可快速生成大量烃类组分,有利于在相对早期的成岩阶段形成油气的原地聚集。

基于上述认识,有机硫促早生烃对页岩油“甜点”评价与资源潜力预测具有重要指示意义。一方面,它使得传统基于Ro大于0.9%作为页岩油有效成熟度下限的评

价标准在咸化湖盆区需要适当考虑前移,扩大了有效资源评价范围。另一方面,早期生成的烃类中若含硫化物比例较高,这些极性较强的组分可能影响原油的渗流能力。并且在成熟-高成熟阶段,残余有机硫的进一步裂解以及黄铁矿等无机硫化物的协同反应,会显著提高地层中H₂S的生成风险,成为油气勘探开发过程中需要重点关注的安全与环保问题。综上所述,咸化湖盆页岩中的有机硫以其独特的低键能分子结构影响了干酪根的热稳定性,通过降低生烃活化能的形式使得烃源岩具有较早的生烃门限。这一认识为准确厘定咸化湖盆页岩油资源潜力、评估流体性质及预测开发风险提供了关键的理论依据。

3.3 有机-无机相互作用

越来越多油气勘探实践和地质研究表明,咸化湖盆中TOC较高层段均不同程度地含有碳酸盐、硫酸盐或氯化盐等盐类矿物,共同形成了优质烃源岩^[58]。在生烃过程中,无机矿物会与成烃母质发生不同程度的有机-无机相互作用^[59-61],影响油气生成与演化,并且各类矿物的有机-无机相互作用机制不同。

关于盐类矿物对生烃过程的影响机制,前期通过地层热压模拟实验深入研究了东濮凹陷古近系含盐烃源岩的生排滞烃行为与机理^[58]。研究发现盐类矿物的存在显著改变了烃源岩生烃动力学过程与产物分布,具有“早生、多排”的生排烃模式。不仅提高了总产油率,还使生烃高峰提前且相对集中,并且促进了伴生气的早期生成,改变了烃类产物组成。含盐烃源岩在Ro=0.7%即进入排油高峰,排油率提高,且生烃末期滞留率较低,表明盐类物质总体上促进了烃类生成与运移。除膏盐和氯化盐外,还研究了方解石在含水/无水体系中的生烃催化效应^[62]。在无水热模拟体系中,方解石对有机质生烃影响微弱,甚至可能与沥青质伴生时抑制生烃反应;而在含水热模拟体系中,其催化活性增强,能够促进轻质烃类生成^[62],表明水介质与无机矿物协同作用是影响有机质热演化过程与产物特征的重要因素。此外,近期通过地层热压模拟实验研究了苏北盆地阜二段混积页岩不同成熟阶段的源储协同演化过程,如图9所示,进入主生油阶段(0.8%<Ro<1.1%)后,小分子有机酸大量生成,伴随溶蚀作用发生,碳酸盐矿物溶蚀孔等次生孔隙大量发育,一定程度上改善了烃类物质的储集空间。该研究通过生烃过程中页岩内有机酸的生成与孔隙结构演化来揭示有机-无机相互作用机制。

黏土矿物对生烃过程的影响主要有两个方面。一是基于界面分子相互作用,黏土矿物层状结构与有机质分子可通过氢键、离子交换和配位作用形成有机-无机复

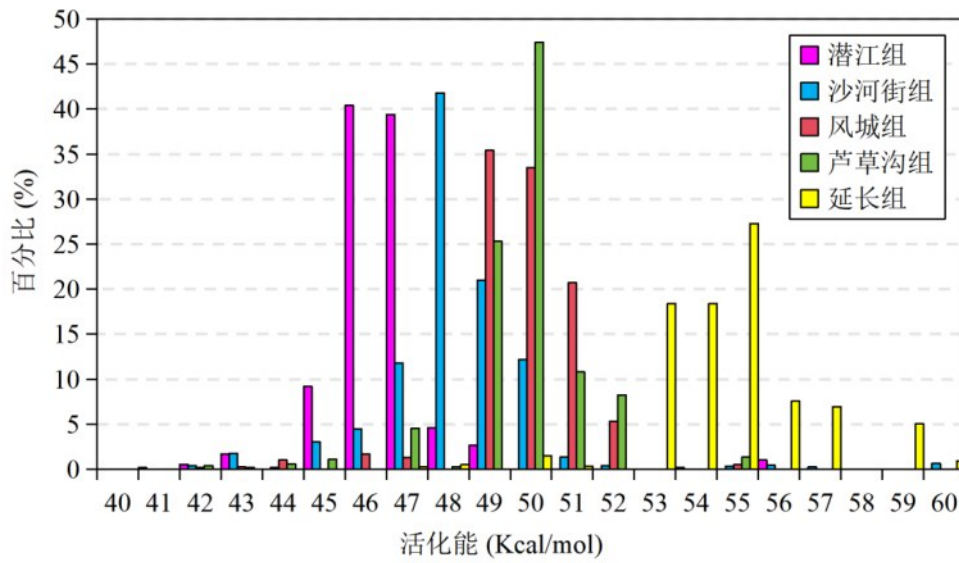
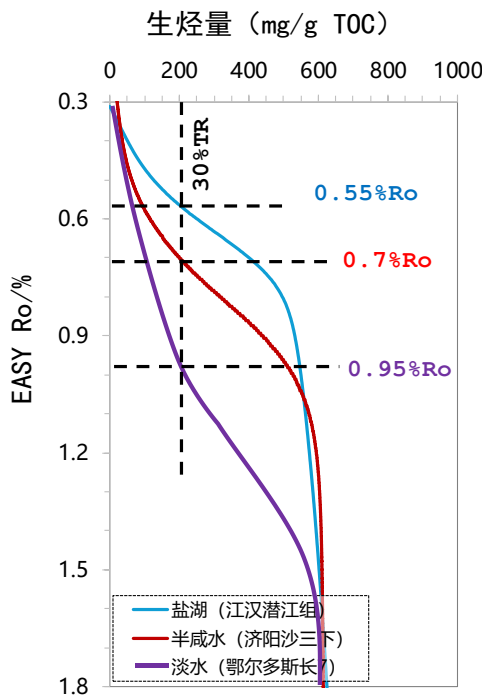


图7 典型湖相页岩生烃活化能分布特征

Fig. 7 Distribution characteristics of activation energy for hydrocarbon generation in typical lacustrine shale



注:(开放体系热解物质平衡理论模型)

图8 典型湖相页岩的生烃过程

Fig. 8 The hydrocarbon generation process of typical lacustrine shale

地层深埋主要表现为蒙脱石向伊利石发生转化,该过程会释放黏土矿物层间水并产生酸性介质,不仅为有机质热解提供反应介质,所释放的H⁺还能活化有机分子。此外,这一转化过程伴随矿物体积收缩会产生粒缘孔隙而促进增孔。

碱类矿物和火山矿物对生烃过程的影响机制较为复杂。如图6所示,玛湖凹陷风城组碱湖边缘区蓝细菌型烃源岩在火山矿物的催化作用下使生油高峰提前,出现成熟油高峰;碱湖中心区发育类杜氏藻型烃源岩,其中的碱类矿物主要通过皂化反应控制生烃过程,使生油量提高且生油窗延长,出现高熟油高峰^[20]。籍此,火山矿物普遍被认为对有机质生烃具有催化作用,能够促使烃源岩早期生烃并提高生烃产率,机理在于火山矿物能为烃源岩生烃过程提供外部氢源^[64]。碱类矿物对有机质生烃的影响体现在多个方面^[20]:(1)通过离子交换和表面吸附作用抑制有机质分子的缩聚与芳构化,从而延缓其热成熟进程;(2)提升TOC转化效率,促进有机质向烃类的高效转化;(3)减缓氢指数的下降速率,维持干酪根在较高成熟阶段的生烃潜力;(4)推迟生油高峰,提高液态烃总生成量,并促使油气生成路径向轻质油方向偏移。以上种种差异归因于碱类矿物在干酪根分子表面形成多种羧酸盐官能团,发生皂化反应,形成了活性区、提高了生烃能力并影响了生烃演化路径。上述几类无机矿物的作用机制共同揭示了有机-无机相互作用是控制咸化湖盆页岩生烃效率、烃类产物及储集性能的关键地质因素。

合体,这种复合结构可能影响干酪根的热稳定性^[63]。黏土矿物表面一般具有丰富的酸性位点,对有机质热解起一定的催化作用。与此同时,黏土矿物可通过物理吸附和化学键合作用束缚可溶有机质和极性中间产物,通过延长活性位点的反应时间来促进小分子烃类物质进一步生成。二是基于矿物转化与离子交换^[1],黏土矿物伴随

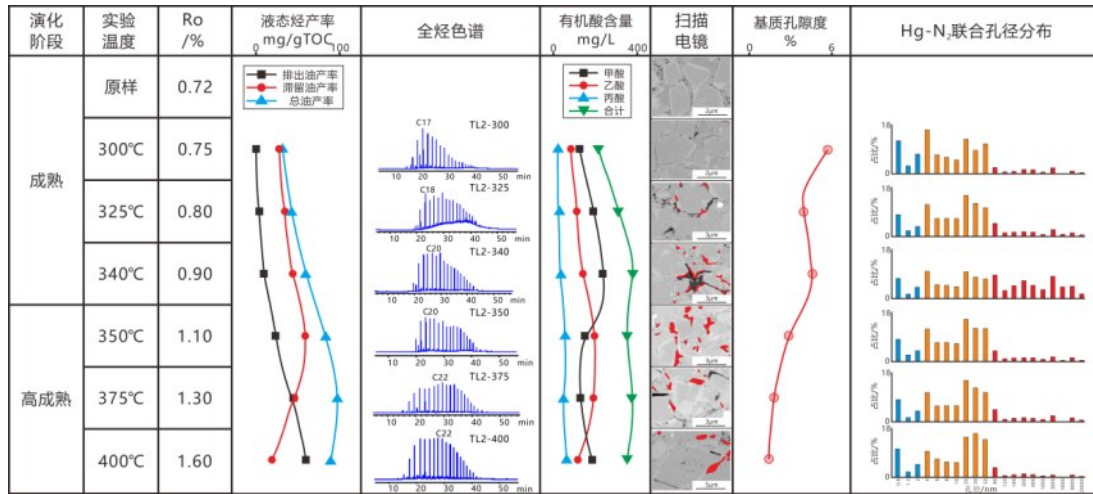


图9 苏北盆地阜二段混积页岩生烃模拟实验与产物演化特征

Fig. 9 Hydrocarbon generation simulation experiment and product evolution characteristics of mixed shale in the second stage of Funing Formation, Northern Jiangsu Basin

4 结论

(1) 咸化湖盆页岩沉积岩相、有机相类型多样, 纵横向变化快且均非均质性强, 主要受控于沉积水体盐度、离子类型和物源供给。主力烃源岩层系具有中-高有机质丰度, 干酪根类型以 I - II₂型为主, 主要的生油窗范围介于 0.7-1.3%Ro。

(2) 热模拟实验揭示了部分典型咸化湖盆页岩生烃过程具有“双峰生油”特征: 硫酸盐型湖盆页岩为“低熟油-成熟油”双峰, 碱性碳酸盐型湖盆页岩为“成熟油-高熟油”双峰。有机硫通过形成低键能的 C-S 结构使页岩具有相对较低的生烃活化能, 促使生烃门限前移。盐类矿物、黏土矿物、火山矿物、碱类矿物分别通过催化反应、氢源供给、皂化反应等有机-无机相互作用调控了生烃路径与产物组成。

(3) 密闭体系 MSSV、半开放体系热压模拟及有机硫分析等实验技术的创新与应用, 实现了从微观化合物到宏观地质过程的生烃动态模拟。这些技术不仅精细刻画了页岩不同热演化阶段的生排滞烃过程, 揭示了差异生烃成因机理, 还为咸化湖盆页岩生烃动力学建模、资源潜力评价及“甜点”层段预测提供了关键实验证据与技术支撑。

参考文献

- [1] 郭旭升, 马晓潇, 黎茂稳, 等. 陆相页岩油富集机理探讨[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(06): 1333-1349.
- [2] 刘惠民, 李军亮, 刘鹏, 等. 济阳坳陷古近系页岩油富集条件与勘探战略方向[J]. 石油学报, 2022, 43(12): 1717-1729.
- [3] 郭旭升, 申宝剑, 黎茂稳, 等. 陆相断陷湖盆页岩油研究进展与重点攻关方向[J]. 石油勘探与开发, 2025, 52(05): 983-996.
- [4] 赵文智, 卞从胜, 蒲秀刚, 等. 中国典型咸化湖盆页岩油富集与流动特征及在“甜点”评价中的意义[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, 47(05): 25-37.
- [5] 张瑞, 金之钧, 朱如凯, 等. 中国陆相富有机质页岩沉积速率研究及其页岩油勘探意义[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(04): 829-845.
- [6] 夏刘文, 曹剑, 徐田武, 等. 盐湖生物发育特征及其烃源意义[J]. 地质论评, 2017, 63(06): 1549-1562.
- [7] 夏刘文, 曹剑, 边立曾, 等. 准噶尔盆地玛湖大油区二叠纪碱湖生物-环境协同演化及油源差异性[J]. 中国科学: 地球科学, 2022, 52(04): 732-746.
- [8] 梁新平, 金之钧, 刘全有, 等. 陆相淡水与咸化湖盆页岩有机质差异富集机理[J]. 科学通报, 2025, 70(02): 262-274.
- [9] LIANG C, YANG B, CAO Y, et al. Salinization mechanism of lakes and controls on organic matter enrichment: From present to deep-time records [J]. Earth-Science Reviews, 2024, 251: 104720.
- [10] XU S, WANG Y, BAI N, et al. Organic matter enrichment mechanism in saline lacustrine basins: A review [J]. Geological Journal, 2024, 59(1): 155-168.
- [11] Wenwen L, Jian C, Chunhua S, et al. Shale oil in saline lacustrine systems: A perspective of complex lithologies of fine-grained rocks [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 116: 104351-104351. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104351.
- [12] 高阳, 刘惠民. 渤海湾盆地济阳坳陷古近系全油气系统特征与成藏模式[J]. 石油勘探与开发, 2025, 52(03): 551-562.
- [13] 王勇. 济阳坳陷古近系沙三下-沙四上亚段咸化湖盆证据及页岩油气地质意义[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2024, 48(03): 27-36.
- [14] 高玉巧, 何希鹏, 程熊, 等. 陆相咸化湖盆“低TOC”烃源岩高生烃效率探讨——以苏北盆地溱潼凹陷阜宁组二段泥页岩为例[J]. 油气藏评价与开发, 2024, 14(05): 678-87.
- [15] 尹嘉, 邹才能, 吴松涛, 等. 咸化湖盆优质烃源岩发育机制与页岩油富集过程——以柴达木盆地地下干柴沟组上段为例[J]. 地球科学, 2025: 1-35.
- [16] Cao J, Xia L, Wang T, Zhi D, Tang Y, Li W. 2020. An alkaline lake in the Late Paleozoic Ice Age (LPIA): A review and new insights into paleoenvironment and petroleum geology. Earth-Sci Rev, 202:

- 103091.
- [17] Li W, Cao J, Hu W, Tang Y, Xiang B, Ma W, He W, Tao K, Wang Y. 2023. Revealing continuous hydrocarbon generation and shale oil accumulation of saline lacustrine source rocks by sequential extraction. *Fuel*, 352: 129081.
- [18] 黄第藩.成烃理论的发展[J].地球科学进展,1996,(04):2-10.
- [19] 张林晔,宋一涛,王广利,等.济阳拗陷湖相烃源岩有机质化学组成特征及其石油地质意义[J].科学通报,2005,(21):2392-2402.
- [20] 曹剑,张瑞杰,支东明,等.碱湖烃源岩有机-无机相互作用与控烃机理[J].中国科学:地球科学,2025,55(05):1619-1641.
- [21] 张锦宏.中国石化页岩油工程技术新进展[J].油气藏评价与开发,2023,13(01):1-8.
- [22] 朱筱敏,王晓琳,张美洲,等.中国典型陆相盆地细粒沉积环境和岩相特征[J].石油与天然气地质,2024,45(04):873-892.
- [23] 王永诗,唐东.咸化断陷湖盆典型页岩剖面地质特征——以东营凹陷为例[J].油气藏评价与开发,2022,12(01):181-191+203.
- [24] 倪良田,杜玉山,蒋龙,等.渤海湾盆地济阳拗陷陆相断陷湖盆中-低成熟度页岩“富烃-成储-富集-高产”的理论认识与开发实践[J].石油与天然气地质,2024,45(05):1417-1430.
- [25] 杨保良,于雯泉,段宏亮,等.细粒沉积岩岩相组合特征及评价——以苏北盆地高邮凹陷阜宁组二段深层为例[J].油气藏评价与开发,2026,16(01):153-161.
- [26] 吴世强,唐小山,杜小娟,等.江汉盆地潜江凹陷陆相页岩油地质特征[J].东华理工大学学报(自然科学版),2013,36(03):282-286.
- [27] 黎茂稳,马晓潇,金之钧,等.中国海、陆相页岩层系岩相组合多样性与非常规油气勘探意义[J].石油与天然气地质,2022,43(01):1-25.
- [28] 刘惠民,文华国,张奎华,等.准噶尔盆地西北缘哈山地区风城组碱湖页岩油地质特征与勘探展望[J].古地理学报,2024,26(05):1017-1036.
- [29] 匡立春,侯连华,杨智,等.陆相页岩油储层评价关键参数及方法[J].石油学报,2021,42(01):1-14.
- [30] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. 2005. *The Biomarker Guide*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press.
- [31] Jaap S. Sinninghe Damsté, Kenig F, Koopmans M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9):1895.
- [32] 姜福杰,黄任达,胡涛,等.准噶尔盆地玛湖凹陷风城组页岩油地质特征与分级评价[J].石油学报,2022,43(07):899-911.
- [33] 何川,郑伦举,王强,等.烃源岩生排烃模拟实验技术现状、应用与发展方向[J].石油实验地质,2021,43(05):862-870.
- [34] Wu L, Horsfield B. Initial insights into releasing bound biomarkers from kerogen matrices using microscale sealed vessel catalytic hydrogenation (MSSV-HY)[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 130:22-32.
- [35] Dueppenbecker B H J. The decomposition of posidonia shale and green river shale kerogens using microscale sealed vessel (MSSV) pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1991. DOI: 10.1016/0165-2370(91)80066-H.
- [36] Tang Y, Huang Y, Ellis G S, 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, 69(18):4505-4520. DOI:10.1016/j.gca.2004.12.026.
- [37] 张云献,胥畅.东濮凹陷古近系成烃生物特征及其生烃潜力研究[J].高校地质学报,2019,25(06):813-822. DOI:10.16108/j.issn1006-7493.2019087.
- [38] 黄振凯,黎茂稳,郑伦举,等.湖相烃源岩演化全过程中的孔隙演化机理——基于地质样品与模拟实验的认识[J].石油实验地质,2020,42(04):639-645+652.
- [39] 黄第藩.陆相有机质演化和成烃机理[M].陆相有机质演化和成烃机理,1984.
- [40] LIU Y, YAO S, CAO J, et al. Bio-environmental interactions and associated hydrocarbon generation in a saline lake basin: A case study of the Palaeogene interval in the Dongpu Sag, eastern China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2023, 241: 105465.
- [41] 李国欣,张斌,伍坤宇,等.柴达木盆地咸化湖盆低有机质丰度烃源岩高效生烃模式[J].石油勘探与开发,2023,50(05):898-910.
- [42] 李红磊,张云献,周勇水,等.东濮凹陷优质烃源岩生烃演化机理[J].断块油气田,2020,27(02):143-8.
- [43] 李志明,郑伦举,蒋启贵,等.湖相富有机质泥质白云岩生排烃模拟及其对页岩油勘探的启示[J].地球科学,2018,43(02):566-576.
- [44] 刘显阳,吴凯,孔庆芬,等.鄂尔多斯盆地长7段页岩半开放体系生排烃模拟实验研究[J].地球化学,2022,51(04):434-440.
- [45] Chen H K, Li B Q, Yang J I, et al. Transformation of sulfur during pyrolysis and hydrolysis of coal[J]. *Fuel*, 1998, 77(6):487-493.
- [46] Orr W L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1-3):499-516.
- [47] Lorant F, Antonas R, Espitalie J. Characterization of sulfur in reservoir rocks by rock-eval analysis[J]. *general & comparative endocrinology*, 2005.
- [48] Madec M.; Espitalié J. Determination of organic sulphur in sedimentary rocks by pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1985, 8, 201-219.
- [49] TISSOT P B, WELTE D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [50] 曹剑,雷德文,李玉文,等.古老碱湖优质烃源岩:准噶尔盆地二叠统风城组[J].石油学报,2015,36(7):781-790.
- [51] Lynch J, Everlien G, Leblond C, et al. Evolution of sulfur during pyrolysis of petroleum kerogens[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010, 6(Pt 3):661-663. DOI:10.1107/S0909049598015696.
- [52] Baskin D. K.; Peters K. E. Early generation characteristics of a sulfur-rich Monterey kerogen. *AAPG Bull.* 1992, 76, 1-13.
- [53] Lewan M. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature* 1998, 391, 164-166.
- [54] 高文强,夏燕青,马素萍,等.烃源岩和油气中有机含硫化合物的生成、分布及应用[J].天然气地球科学,2020,31(11):1615-1627.
- [55] Zhang S.C., Zhu G.Y., Liang Y.B., Dai J.X., Liang H.B., Li M.W. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 1717-1730.
- [56] J. Tomić and F. Behar and M. Vandenbroucke and Y. Tang. Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur[J]. *Organic Geochemistry*, 1995. DOI:10.1016/0146-6380(95)00043-E.
- [57] M.D. Lewan, Kotarba M J, Curtis J B, et al. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(13):3351-3368. DOI:10.1016/j.gca.2006.04.024.
- [58] 马中良,郑伦举,李志明,等.盐类物质对泥质烃源岩生排烃过程的

- 影响[J].西南石油大学学报(自然科学版),2013,35(01):43-51.
- [59] 蔡郁文,张水昌,何坤,等.烃源岩中无机矿物对有机质生烃的影响[J].石油实验地质,2017,39(02):253-60.
- [60] 李术元 林,郭绍辉,刘洛夫.无机盐类对于酪根生烃过程的影响[J].地球化学,2002,(01):15-20.
- [61] ESPITALIÉ J, MADEC M, TISSOT B. Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Influence on Petroleum Generation and Migration1 [J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(1): 59-66.
- [62] YUAN G, CAO Y, JIN Z, et al. Thermally driven organic-inorganic interactions in sedimentary basins: A review from source rocks to reservoirs [J]. Earth-Science Reviews, 2025, 262: 105043.
- [63] WOOD D A, HAZRA B. Characterization of organic-rich shales for petroleum exploration & exploitation: A review-Part 1: Bulk properties, multi-scale geometry and gas adsorption[J]. Journal of Earth Science, 2017, 28(5): 739-757.
- [64] 万从礼,金强,范保军.火山矿物对烃源岩生烃演化作用的研究现状[J].油气地质与采收率,2001,(04):9-11+14-5.