

钙-XANES技术在固体沥青 温压模拟实验研究中的应用

魏志红¹, 罗厚勇^{2,3}, 刘文汇³, 腾格尔³, 王万春², 梁明亮², 苏龙², 赵屹东⁴

(1. 中国石化勘探分公司, 成都 610041; 2. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州 730000;
3. 中国石油化工集团公司油气成藏重点实验室, 江苏无锡 214151; 4. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要:为了研究固体沥青热解和 TSR 过程中钙元素赋存状态的演化, 采集川西北矿山梁地区的下寒武统含硫低熟固体沥青, 通过半开放实验体系“高温高压模拟仪”开展仿真地层条件的模拟实验, 并利用钙的 K 边 XANES 分析技术对固体产物中的钙元素的化学赋存状态进行精确检测。结果表明, 沥青热解模拟实验固体产物中含钙化合物以碳酸钙为主, 沥青 TSR 模拟实验过程中, 伴生着温压的升高, 硫化氢产率和硫酸钙相对百分含量的增加, 指示实验过程中既发生了还原态硫化物的氧化反应, 也发生了氧化态的硫酸盐的还原反应; 硫酸钙矿物的生成和富集表明, TSR 过程伴生的酸性流体可以对白云岩储层产生明显的溶蚀作用。

关键词: X 射线吸收近边结构; 硫酸盐热化学还原反应; 硫酸钙; 固体沥青; 热模拟

中图分类号: TE135; P593

文献标志码: A

Application of calcium-XANES technique in solid bitumen simulation experiments under temperature and pressure

Wei Zhihong¹, Luo Houyong^{2,3}, Liu Wenhui³, Tenger³, Wang Wangchun², Liang Mingliang², Su Long², Zhao Yidong⁴

(1. Branch of Exploration Company, SINOPEC, Chengdu, Sichuan 610041, China;

2. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730000, China;

3. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214151, China;

4. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Lower Cambrian solid bitumen, with high organic content, high hydrogen index and low asphaltene maturity, was collected from the Kuangshanliang area in the northwestern Sichuan Basin to study the evolution of calcium speciation during TSR and pyrolysis of solid bitumen. The generation and expulsion simulation experiments were carried out in a high temperature and pressure simulator, and the calcium speciation was determined using a direct, non-destructive synchrotron-based calcium K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). Calcium carbonate was the major calcium compound in the asphalt pyrolysis simulation experiments (series 1). However, in the asphalt TSR simulation experiment (series 2), with the increases of temperature and pressure, the yield of H₂S and sulfate increased, indicating that both oxidation and reduction reactions occurred. The generation and enrichment of calcium sulfate in the simulation experiments of series 2 indicated that the acidic fluid from the TSR process could produce significant dissolution in dolomite reservoirs.

Keywords: X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES); thermochemical sulfate reduction (TSR); calcium sulfate; solid bitumen; pyrolysis

热化学硫酸盐还原反应(TSR)是一种在海相碳酸盐岩含硫化氢藏中普遍存在的有机—无机—流体相互作用的地质—地球化学过程^[1-3]。该过程中有大量的硫化氢和二氧化碳生成,改变了

碳酸盐岩储层物性及天然气的组成。大量的地质实际研究表明,全球碳酸盐岩储层中的高浓度硫化氢主要由 TSR 形成^[3-6]。针对 TSR 的反应机理、动力学特征、起始温度、生成物的地球化学特征及

收稿日期:2014-03-03;修订日期:2015-06-01。

作者简介:魏志红(1968—),男,高级工程师,从事页岩气勘探和地球化学研究工作。E-mail: Weizh. Ktnf@sinopec.com。

通讯作者:罗厚勇(1985—),男,博士后,从事油气地球化学研究。E-mail: luohouyong8@163.com。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2012CB214801)资助。

实验地球化学等,国内外学者已开展了大量深入的研究,取得了丰富的研究成果,很好地指导了高含硫化氢天然气的勘探和开发^[1-16]。但是,已有 TSR 热模拟实验研究重点关注 TSR 的反应条件、反应物(含硫化合物和有机质类型)以及生成物(硫化氢、二氧化碳和烃类气体)的量和碳硫同位素特征,而对 TSR 过程中反应物和生成物相互转化的过程和机理主要依据化学原理和经验公式来推测。地质条件下参与 TSR 的反应物更加复杂,含钙化合物种类更多,TSR 过程中钙元素的转化过程和机理仍缺乏直接证据。已有研究普遍认为,富含膏盐的白云岩储层为硫化氢的形成提供了丰富的硫源和催化条件^[17-19]。为了示踪固体沥青热解和 TSR 过程中钙元素赋存状态的转化,采集川西北矿山梁地区的下寒武统含硫低熟固体沥青,利用半开放实验体系“高温高压模拟仪”开展仿真地层条件的生排烃模拟实验,并尝试利用钙的 K 边 X 射线近边吸收精细结构(XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure)分析技术对模拟实验固体产物中的钙元素的化学赋存状态进行精确检测,以期对 TSR 反应过程中钙元素的转化和酸性流体对碳酸盐岩储层的溶蚀作用提供直观证据。

1 样品信息与实验方法

1.1 样品信息

实验样品产自川西北广元矿山梁地区的低成熟固体沥青,样品以沥青质为主(表1)。固体沥青虽然经历了长达 300 Ma 左右的次生改造,残留的饱和烃和芳烃已经很少,但还保留了许多重要的有机地球化学信息。黄第藩等^[20]研究认为,该区下寒武统固体沥青来源于震旦—寒武系古油藏。热解数据显示原始样品具有高有机质含量(80.11%)、高氢指数(556.00 mg/g)、高含硫(6.97%)、低热解温度(438 ℃)、低沥青反射率(0.47%)等特征,指示该沥青样品具有富氢和低成熟的特点,具有极好的二次生烃的潜力,是用于沥青生烃模拟的良好样品^[21]。

表1 川西北广元矿山梁地区低成熟固体沥青基本地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of low-maturity solid bitumen from Kuangshanliang area, northwestern Sichuan Basin

| 样品 | $S_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | $S_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | $I_H/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | $T_{\max}/$ ℃ | $w(\text{TOC})/$ % | $w(\text{S})/$ % | $R_b/$ % |
|------|---|---|---|------------------|-----------------------|---------------------|-------------|
| 固体沥青 | 9.82 | 445.52 | 556 | 438 | 80.11 | 6.97 | 0.47 |
| | 族组分/% | | | | | | |
| 样品 | 氯仿沥青“A”/% | 饱和烃 | 芳烃 | 非烃 | 沥青质 | | |
| 固体沥青 | 43 | 1.16 | 3.51 | 3.19 | 91.53 | | |

1.2 温压模拟实验

为了让模拟实验条件更接近地质实际,采用半开放实验体系“高温高压模拟仪”开展仿真地层条件的固体沥青热解和 TSR 模拟实验,实验分为“沥青+白云岩+去离子水”(系列1)和“沥青+白云岩+硫酸镁+去离子水”(系列2)2个系列进行,模拟不同埋深和温压条件下白云岩储层中固体沥青热解和 TSR 过程中钙元素的赋存状态变化。相比封闭实验体系和开放实验体系,该装置的优点在于能够实现生烃母质在半开放高温高压条件下生、排烃,实验过程中考虑了影响生烃母质生排烃过程的静岩压力、流体压力、生烃空间、升温压速率和流体性质等多种因素。由于沥青在 300 ℃ 前生烃量不大,实验以 350 ℃ 为起点,进行 350, 400, 450, 500, 525 ℃ 共 5 个温度点的热模拟实验,实验完成后迅速收集气体、液体和固体产物。本文仅对固体产物进行研究。

1.3 同步辐射 XANES 实验

北京同步辐射装置(BSRF)在过去 20 多年为我国凝聚态物理、化学化工、生命科学、材料科学和环境科学的研究提供了一个坚实的实验平台,并且取得了一系列重大研究成果。同步辐射 X 射线近边吸收精细结构分析(SR-XANES)技术的主要特点是其高能量下的高分辨率、高灵敏度以及对目标元素的高度选择性等。原子吸收 X 射线导致原子中的电子发生跃迁,一般表现为主峰的位置随氧化态的增加向高能方向位移。这个现象我们可以借助分子轨道理论来解释,根据跃迁规则,将主峰的来源归结于硫的 $1s \rightarrow 3p$ 的跃迁。金属的氧化态越高,与配位体的化学成键就越强,也就是说金属和配位轨道之间的重叠也就越大。那么,金属和配位之间形成的成键分子轨道就越稳定;这样就导致金属 s 电子到 p 反键态的跃迁就需要更高的能量,对应于主峰位置向高能方向移动。钙的 K 边 XANES 分析只选择对样品中钙元素的化学赋存状态进行精确检测,结合相同测试条件下进行测试所得的

标准样品谱图,根据元素不同化合物在 K 边 XANES 检测下出现的能量偏移和近边结构特征的不同,来区分钙元素在样品中的主要化学赋存状态。

对固体产物的同步辐射钙元素 XANES 分析在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射 4B7A 实验站进行。仪器参数为:光子通量为 2.5 GeV,兼用光光束线能量流为 280 ~ 480 mA,探头为 Si (111) 双晶,粉末样品涂抹于样品架上的双面特制碳胶带上,样品架与光束线呈 45°角。通光实验前先后用机械泵与分子泵将样品分析腔体抽真空至 10^{-4} 级,然后进行样品中钙的 XANES 分析,X 射线分析能量范围为 4.02 ~ 4.16 keV,分析采用全电子场额法 TEY(Total Electron Yield)模式。

2 结果与讨论

2.1 标准样品的 XANES 谱图

研究过程中,根据标准值将碳酸钙的 K 边吸收峰能量范围修正为 4 038 eV,其他所有样品谱图参照该点进行对比。图 1 为不同的钙标准化合物的 XANES 谱图,主要为原油、烃源岩和碳酸盐岩储层中常见的含钙化合物,包括碳酸钙、硫酸钙和氧化钙等化合物。作为模拟实验背景,我们对模拟实验加入的白云岩样品也进行了钙的 XANES 测试,结果显示样品中所含硫酸钙低于仪器检出限(10^{-9})^[22],白云岩中的其他微量含钙化合物对实验的影响可以忽略不计。

将未经任何化学处理的原始白云岩样品及模拟实验固体产物粉碎至 200 目以上,进行同步辐射 XANES 测试,参照标准样品取值范围进行归一化处理^[23],得到模拟实验固体产物中含钙化合物的 K 边 XANES 谱图(图 2)。

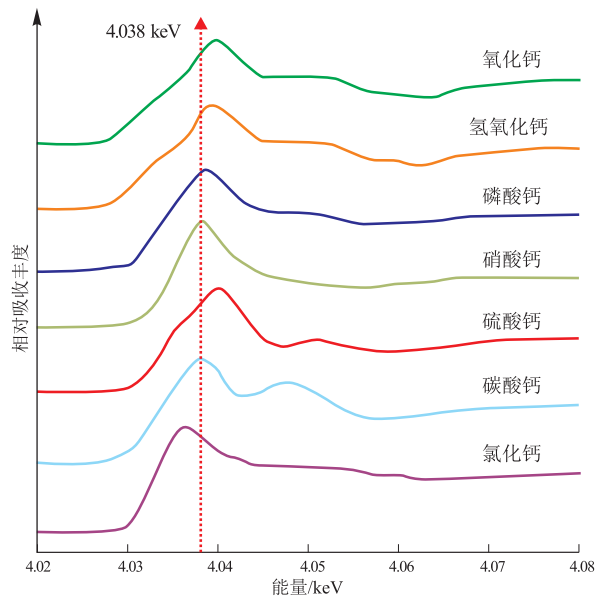


图 1 含钙标准化合物样品的 K 边 XANES 谱

Fig. 1 Ca K-edge XANES spectra of model compounds

从图 2 来看,2 个系列的模拟实验固体产物中含钙化合物的变化都不明显。与原始样品相比,未加硫酸镁而直接进行沥青与白云岩混合热模拟实验(系列 1,图 2a)固体产物中的含钙化合物以碳酸钙为主,而硫酸镁的模拟实验(系列 2,图 2b)固体产物中除碳酸钙外,还含有部分硫酸钙。除此之外,2 个系列模拟实验固体产物中含量最高的碳酸钙的变化都不明显。但是对照标准样品(图 1)中碳酸钙和硫酸钙谱图及系列 2 模拟实验固体产物谱图可以发现,系列 2 中加入的硫酸镁在模拟实验过程中部分转化为硫酸钙(图 2b),表明固体沥青 TSR 过程中伴生的酸性流体对白云岩中碳酸盐矿物具有明显的溶蚀作用,溶蚀出来的钙离子与硫酸根结合成硫酸钙。从表 2 可以看出,系列 1 和系列 2

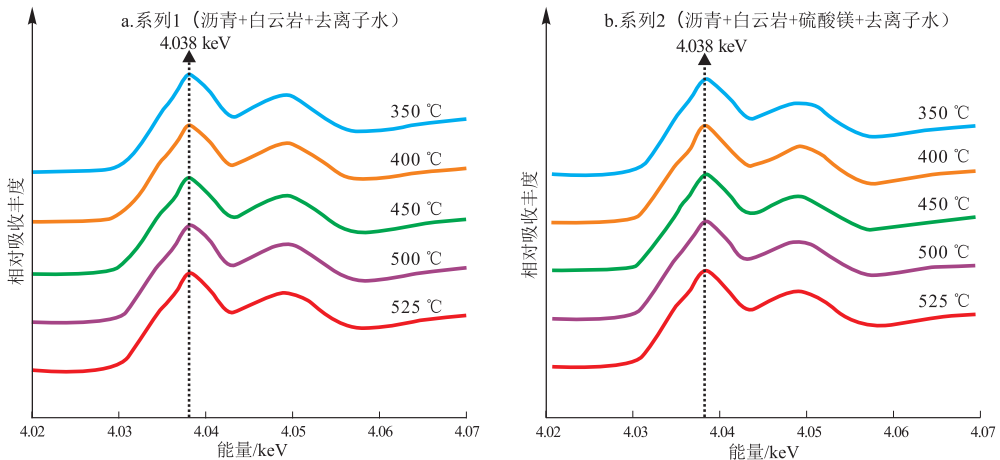


图 2 模拟实验固体产物中含钙化合物的 K 边 XANES 谱

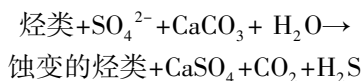
Fig. 2 Ca K-edge XANES spectra of residual sample after pyrolysis

表2 模拟实验排出水及烃类产率特征

Table 2 Characteristics of discharge water and hydrocarbon yield in simulation experiments

| 项目 | 温度/°C | 排出水 pH | 排出水 $w(\text{Ca}^{2+})/10^{-6}$ | 排出油产率/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | 气态烃产率/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|------|-------|-----------|------------------------------------|---|---|
| 去离子水 | 25 | 7.0 | 2 | | |
| | 350 | 6.3 | 19 | 56.81 | 4.08 |
| 系列1 | 400 | 6.4 | 14 | 213.40 | 35.53 |
| 沥青+ | 450 | 4.2 | 7 | 112.61 | 136.46 |
| 白云岩+ | 500 | 7.1 | 8 | 99.75 | 252.81 |
| 去离子水 | 525 | 7.4 | 12 | 49.05 | 245.45 |
| 系列2 | 350 | 7.3 | 18 | 42.93 | 6.63 |
| 沥青+ | 400 | 6.6 | 12 | 177.25 | 62.75 |
| 白云岩+ | 450 | 5.1 | 13 | 134.86 | 227.65 |
| 硫酸镁+ | 500 | 7.5 | 11 | 107.31 | 279.52 |
| 去离子水 | 525 | 6.9 | 9 | 97.45 | 295.20 |

模拟实验的排出水 pH 值随温度的升高呈先降低后增大的变化趋势,在 400 °C 和 450 °C 时 pH 值最小,对应固体沥青裂解生油和生气高峰,说明固体沥青在裂解和 TSR 过程中伴生了酸性较强的流体;排出水的钙离子浓度在 400 °C 和 450 °C 达到峰值,是酸性流体对白云岩溶蚀作用的结果;系列 2 中排出水浓度在 450 °C 依然较高,可能是 TSR 生成的硫化氢对白云岩的溶蚀作用的结果。已有研究普遍认为高含硫储层中的膏盐为原生沉积,本次研究发现的硫酸钙生成和富集现象,主要是加入较多的硫酸镁和溶蚀作用共同作用的结果,可能的反应过程为:



为了深入研究和理解模拟实验过程中含钙化合物的变化趋势和机理,需要结合硫化氢产率数据并对模拟实验过程中含钙化合物的组成演化进行定量研究。利用线性拟合法 LCF (Least Combination Fitting) 对样品所含不同含钙化合物相对丰度进行计算^[24-25],结果见表 3。

根据表 3 数据绘制模拟实验固体产物中不同含钙化合物拟合结果图(图 3),显示 2 个系列具有显著的差异,系列 1 与原始白云岩样品类似,主要以碳酸钙为主,在 500 °C 和 525 °C 时含有少量的硫酸钙,是固体沥青中的有机硫化物被氧化和白云岩被酸性流体溶蚀共同作用的结果。系列 2 (TSR) 固体产物主要以碳酸钙为主,但生成的硫酸钙较多,这种特征可能是加入硫酸镁的结果。同时,系列 2 (TSR) 系列还有一个显著特征,就是在 350 °C 时固体残留物中的硫酸钙含量较高,占 20% 以上。

表3 模拟实验固体产物中不同含钙化合物相对百分含量

Table 3 Relative content of different calcium compounds in solid products

| 样品及条件 | 硫化氢产率/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) | 钙元素赋存状态/% | |
|--------------------------|---|-----------|-------|
| | | 碳酸钙 | 硫酸钙 |
| 原始样品(白云岩) | | 100 | 0 |
| 原始样品(沥青) | | 0 | 0 |
| 系列1 沥青裂解(L) | 350 °C | — | 0 |
| | 400 °C | — | 100 |
| | 450 °C | — | 100 |
| | 500 °C | — | 99.41 |
| | 525 °C | — | 98.20 |
| 系列2 沥青裂解+ TSR (LS) | 350 °C | 0.575 | 79.63 |
| | 400 °C | 0.523 | 96.95 |
| | 450 °C | 0.567 | 89.10 |
| | 500 °C | 1.109 | 95.61 |
| | 525 °C | 1.484 | 90.18 |

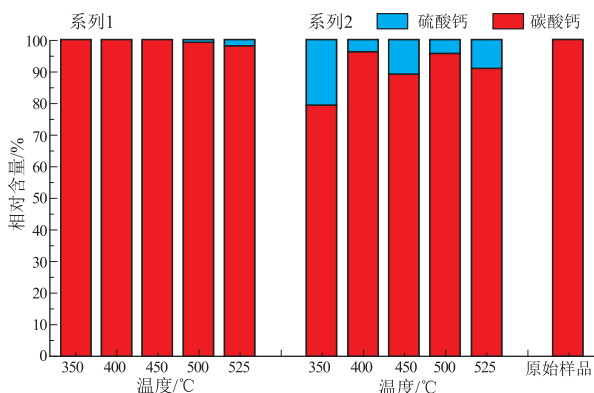


图3 模拟实验固体产物中不同含钙化合物拟合结果

Fig. 3 Fitting results of calcium entities of samples

这是由于 350 °C 时 TSR 反应较弱,加入的硫酸镁被还原的部分很少,加之较低温度条件下有机酸对白云岩的溶蚀作用更强,溶蚀出来的钙离子与硫酸

根离子结合。400 ℃ 以上, 固体残留物中的硫酸钙含量较 350 ℃ 时小得多, 占 3% ~ 10% 左右, 主要是因为 TSR 消耗了较多的硫酸根离子所致, 硫化氢产率数据也验证了这一点。

3 结论

(1) 基于同步辐射钙的 K 边 XANES 测试手段对沥青热模拟实验中钙元素的化学赋存状态有良好的检出效果, 显示了该技术在油气资源研究特别是含硫化氢海相碳酸盐岩油气地质地球化学研究领域具有广泛的应用前景。

(2) 沥青热解模拟实验(系列 1) 过程中主要发生了还原态硫化物的氧化反应, 没有硫化氢气体生成, 表明含硫有机质裂解生成硫化氢的反应需要更苛刻的条件。沥青 TSR 模拟实验(系列 2) 过程中, 硫化氢的生成和硫酸钙相对百分含量的增加, 表明实验过程中既发生了还原态硫化物的氧化反应, 也发生了氧化态的硫酸盐的还原反应, 即 TSR 反应。

(3) 沥青 TSR 模拟实验(系列 2) 过程中, 硫酸钙矿物的生成和富集显示 TSR 过程伴生的酸性流体, 可以对白云岩储层产生明显的溶蚀作用, 是酸性流体对碳酸盐岩溶蚀的直接证据。

致谢: 在北京同步辐射国家实验室 4B7A 实验站进行样品测试过程中, 得到实验站全体老师们的悉心指导和帮助, 评审专家提出了很多宝贵意见, 在此表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140℃ [J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 854-863.
- [2] Machel H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140℃: discussion [J]. AAPG Bulletin, 1998, 82: 1870-1873.
- [3] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. Chemical Geology, 2003, 202(1/2): 39-57.
- [4] 李开开, 蔡春芳, 蔡缪璐, 等. 塔中地区上奥陶统热液流体与热化学硫酸盐还原作用 [J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(2): 217-222.
Li Kaikai, Cai Chunfang, Cai Liulu, et al. Hydrothermal fluid activity and thermochemical sulfate reduction in the Upper Ordovician, Tazhong area [J]. Oil & Gas Geology, 2008, 29(2): 217-222.
- [5] 刘文汇, 腾格尔, 高波, 等. 四川盆地大中型天然气田(藏)中 H₂S 形成及富集机制 [J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(5): 513-522.
Liu Wenhui, Tenggeer, Gao Bo, et al. H₂S formation and enrichment

mechanism in medium to large scale natural gas fields (reservoirs) in Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(5): 513-522.

- [6] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据 [J]. 中国科学: D 辑: 地球科学, 2005, 35(11): 1037-1046.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan Basin, southwestern China [J]. Science in China: Series D: Earth Sciences, 2005, 35(11): 1037-1046.
- [7] 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究 [J]. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 166-170.
Zhu Guangyou, Dai Jinxing, Zhang Shuichang, et al. Generation mechanism and distribution characteristics of hydrogen sulfide bearing gas in China [J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(2): 166-170.
- [8] Zhang T W, Ellis G S, Wang K S, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(6): 897-910.
- [9] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. 硫化氢形成与 C₂₊ 气态烷烃形成的同步性研究: 几个模拟实验的启示 [J]. 地球科学进展, 2008, 23(4): 390-400.
Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tenger, et al. The generation synchronicity of H₂S and C₂₊ gaseous alkane implications of some simulation experiments [J]. Advances in Earth Science, 2008, 23(4): 390-400.
- [10] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. 硫酸盐热还原作用模拟实验装置的材料选择 [J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 400-404.
Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tenger, et al. Material selection of TSR simulation experiment instruments [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2010, 32(4): 400-404.
- [11] 王连生, 刘立, 郭占谦, 等. 大庆油田伴生气中硫化氢成因的探讨 [J]. 天然气地球科学, 2006, 17(1): 51-54.
Wang Liansheng, Liu Li, Guo Zhanqian, et al. The discussion of the origin of sulfureted hydrogen in associated gas of Daqing Placenticline [J]. Natural Gas Geoscience, 2006, 17(1): 51-54.
- [12] 黄土鹏, 廖凤蓉, 吴小奇, 等. 四川盆地含硫化氢气藏分布特征及硫化氢成因探讨 [J]. 天然气地球科学, 2010, 21(5): 705-714.
Huang Shipeng, Liao Fengrong, Wu Xiaochi, et al. Distribution characteristics of hydrogen sulphide-bearing gas pools and the genesis of hydrogen sulphide in Sichuan Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2010, 21(5): 705-714.
- [13] Cross M M, Manning D A C, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 393-404.
- [14] 徐洪, 杨玉峰. 费尔干纳盆地超深层油气成藏系统 [J]. 石油实验地质, 2014, 36(4): 450-458.
Xu Hong, Yang Yufeng. Ultra-deep petroleum accumulation systems in Fergana Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment,

2014,36(4):450-458.

[15] 马喜斌,张建勇,张燕,等. 川东北高含硫天然气形成机理[J]. 断块油气田,2008,15(6):13-17.
Ma Xibin,Zhang Jianyong,Zhang Yan, et al. Generation mechanism of acid gas in Northeast Sichuan[J]. Fault-Block Oil and Gas Field,2008,15(6):13-17.

[16] 张奎华. 川东北地区三叠系飞仙关组高硫化氢气藏成因探讨[J]. 油气地质与采收率,2006,13(2):47-49.
Zhang Kuihua. Discussion on the forming cause of gas reservoir contained high H₂S in Feixianguan formation of Triassic in the northeast of Sichuan[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2006,13(2):47-49.

[17] Bildstein O, Worden R H, Brdsse E. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction[J]. Chemical Geology,2001,176(1-4):173-189.

[18] Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H₂S concentrations [J]. Marine and Petroleum Geology,2004,21(10):1265-1279.

[19] 张水昌,朱光有. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力[J]. 石油学报,2006,27(5):1-8.
Zhang Shuichang,Zhu Guangyou. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica,2006,27(5):1-8.

[20] 黄第藩,王兰生. 川西北矿山梁地区沥青脉地球化学特征及其意义[J]. 石油学报,2008,29(1):23-28.
Huang Difan,Wang Lansheng. Geochemical characteristics of bituminous dike in Kuangshanliang area of the Northwestern Sichuan Basin and its significance[J]. Acta Petrolei Sinica,2008,29(1):23-28.

[21] 吴保祥,王永莉,王自翔,等. 四川盆地低熟沥青模拟生气研究[J]. 煤炭学报,2013,38(5):748-753.
Wu Baoxiang,Wang Yongli,Wang Zixiang, et al. Study on gas generation from low maturity asphalt in Sichuan Basin [J]. Journal of China Coal Society,2013,38(5):748-753.

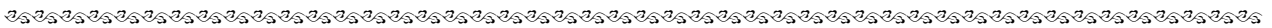
[22] Huffman G P, Huggins F E, Mitra S, et al. Investigation of the molecular structure of organic sulfur in coal by XAFS spectroscopy[J]. Energy & Fuels 1989,3(2):200-205.

[23] Weng T C, Waldo G S, Penner-Hahn J E. A method for normalization of X-ray absorption spectra [J]. Journal of Synchrotron Radiation 2005, 12(4):506-510.

[24] Wijaya N,Zhang L. Generation of ultra-clean fuel from Victorian brown coal-Synchrotron XANES study on the evolution of sulphur in Victorian brown coal upon hydrothermal upgrading treatment and thermal pyrolysis [J]. Fuel,2012,99:217-225.

[25] Sarret G, Mongenet T, Connan J, et al. Sulfur speciation in kerogens of the Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura) by XANES spectroscopy and pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 2002,33(8):877-895.

(编辑 徐文明)



(上接第 511 页)

[17] Baskin D K. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion [J]. AAPG Bulletin,1997,81(9):1437-1450.

[18] Tissot B P, Durand B, Espitalie J, et al. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum [J]. AAPG Bulletin,1974,58(3):499-506.

[19] 马中良,郑伦举,李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. 沉积学报,2012,30(5):955-963.
Ma Zhongliang,Zheng Lunju,Li Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012,30(5):955-963.

[20] Connan J. Time-temperature relation in oil genesis: Geologic notes[J]. AAPG Bulletin,1974,58(12):2516-2521.

[21] 杨万里,李永康,高瑞琪,等. 松辽盆地陆相生油母质的类型与演化模式[J]. 中国科学,1981(8):1000-1008.
Yang Wanli,Li Yongkang,Gao Ruiqi, et al. Type and evolution model of continental kerogen in the Songliao Basin[J]. Science in China,1981(8):1000-1008.

[22] 胡建义,黄第藩. 中国陆相石油地质理论基础[M]. 北京:石油工业出版社,1991:322.
Hu Jianyi,Huang Difan. The bases of nonmarine petroleum geology in China [M]. Beijing: Petroleum Industrial Publishing House,1991:322

[23] Carr A D, Williamson J E. The relationship between aromaticity, vitrinite reflectance and maceral composition of coals; Implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter [J]. Organic Geochemistry, 1990,16(1/3):313-323.

(编辑 黄娟)