

# 西加拿大沉积盆地二白斑页岩 孔隙空间对微生物活动的制约

尹梦莎<sup>1</sup>, 黄海平<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083;

2. 卡尔加里大学 地球科学系, 加拿大 阿尔伯塔 卡尔加里 AB T2N 1N4)

**摘要:** 运用激光粒度仪、氮气吸附实验和色谱—质谱联用方法, 对西加拿大沉积盆地(西加盆地)阿尔伯塔东南气田(Southeast Alberta Gas Field, SAGF) A 井二白斑(Second White Specks)页岩 13 个生物气源岩样品进行粒度、比表面、孔径分布测试和烃类分子组成分析, 探究浅层烃源岩孔隙空间与页岩中烃类生物降解之间的关系。研究样品有机质含量丰富, 埋深浅, 处于适合微生物活动的未成熟阶段, 孔径分布显示样品的孔隙主要集中在中孔(2~50 nm)范围。分子地球化学参数分析表明, 页岩中有机质组成主要受有机质输入和沉积环境的影响, 烃类生物降解作用不明显。结合页岩孔径分析认为, 目前页岩绝大部分孔隙空间都无法为微生物提供可生存环境, 仅少量大孔(>200 nm)可能为页岩中的微生物活动提供有限空间。能大规模产生物气的气源岩应具有较大比例的孔径大于 200 nm 的孔隙。传统的生物气源岩评价标准可能对页岩孔隙空间这一限制微生物活跃性的因素有所忽视。

**关键词:** 生物标志化合物; 生物降解; 页岩孔隙空间; 二白斑页岩; 西加拿大盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

## Pore space restrictions on microbial activities in the Second White Specks shale of the Western Canada Sedimentary Basin

Yin Mengsha<sup>1</sup>, Huang Haiping<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Department of Geoscience, University of Calgary, Calgary AB T2N 1N4, Canada)

**Abstract:** A suit of thirteen shallow biogenic gas source rock samples taken from the Second White Specks Formation (2WS) in well A at South Alberta Gas Field (SAGF), Western Canada Sedimentary Basin (WCSB) were analyzed by a laser particle size analyzer, nitrogen adsorption and GC-MS to obtain grain size, surface area, pore size distribution, and hydrocarbon molecular compositions, in order to get an insight into the constraining effects of pore space on microbial activity within shallow buried source rocks. The samples are organic rich with high TOC values, shallowly buried and immature, which are suitable for microbial activity. Pore size distributions derived from nitrogen adsorption isotherms illustrate the dominance of mesopores (2~50 nm). Molecular geochemical parameter analysis indicates that the compositions of extractable organic matter are basically attributed to the variation of source input with no solid evidence of biodegradation. The analysis of pore size distribution shows that very limited portion of pores with diameter over 200 nm cannot sustain extensive microbial activity, which possibly accounts for the slight biodegradation of organic matter in shale. Biogenic source rocks capable of generating large amount of biogenic gas are supposed to have a large proportion of pores larger than 200 nm. Traditional schemes for potential biogenic gas source rock assessment may have neglected the decisive role of shale pore space in bacteria activity.

**Key words:** biomarkers; biodegradation; shale pore space; Second White Specks shale; Western Canada Sedimentary Basin (WCSB)

岩石中有机质发生生物降解的条件包括足够的有机质含量(大于 0.5%)、低地层温度(通常

小于 80 °C)、足够的孔隙度和渗透率, 以及大量细菌能有机会接近有机质<sup>[1]646</sup>。前人对有机质丰度、

收稿日期: 2017-01-18; 修订日期: 2017-05-18。

作者简介: 尹梦莎(1992—), 女, 硕士研究生, 油气地球化学专业。E-mail: yms\_cugb@163.com。

通信作者: 黄海平(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 从事非常规油气勘探及地质评价技术研究。E-mail: hhp58@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金“孔隙空间对未成熟泥岩中微生物活动及生物气形成过程的控制”(41273062)资助。

类型、成熟度、埋深、微生物活动环境等限制因素做了大量研究<sup>[2-4]</sup>。然而,烃源岩孔隙空间对沉积物颗粒—细菌相互作用的制约却很少被关注。孔隙的大小和形态能限制细菌活动度,影响营养物质的输送。微生物通过孔径小于其个体大小的孔隙时,细胞会发生挤压和变形,细菌细胞膜和孔隙内壁的相互作用甚至可能导致细胞膜刺穿和拉断<sup>[5]</sup>。如果地层中不存在大于微生物个体的孔隙喉道,微生物会被圈闭或死亡。因此,孔径分布,而非孔隙度,才能合理解释微生物存活数量随深度的减少。如果岩石孔径足够大,则要考虑除孔隙空间以外的其他因素<sup>[6]</sup>。页岩孔隙中的碎屑有机质很可能无法被微生物直接利用,而是从页岩释放出有机质,为存活于临近砂岩大孔隙中的细菌提供碳源和养分<sup>[7]</sup>。这些都说明,评价页岩等致密岩层中有机质能否被微生物降解时,页岩孔隙空间大小是不可忽视的重要因素。

西加拿大盆地(西加盆地)二白斑(Second White Specks)黑色页岩分布广泛、有机质丰度大、埋深小于1 000 m,且处于未成熟状态,岩性特征为:萨斯喀彻温(Saskatchewan)地区分布灰岩—泥灰岩,阿尔伯塔(Alberta)东部和南部分布含钙黏土岩—粉砂岩,向阿尔伯塔北部逐渐过渡为含钙粉砂岩<sup>[8-9]</sup>。据加拿大天然气储量委员会2005年报告显示,这套页岩的原地生物气量达到 $3.982 \times 10^{12} \text{ ft}^3$ <sup>[8]</sup>(相当于 $1.1 \times 10^{11} \text{ m}^3$ ),说明这套页岩具备良好的微生物活动条件。然而,页岩属于致密岩层,典型特征就是从不足毫米到厘米级范围内都会表现出矿物组成、孔隙结构和有机质分布的强非均质性<sup>[10]</sup>,故同一套页岩的不同地区孔渗条件可能具有较大差异。页岩通常发育页理,页理面相对于页理层内部往往孔渗性较好,页岩页理发育区具有较好的孔渗性。页岩中往往易发育微裂隙系统,也可能夹有

粉砂岩层、粉砂透镜体或出现粉砂与泥的互层,这些地方往往也具有较好的孔渗性。二白斑页岩中也夹有大量粉砂<sup>[11]</sup>。本研究通过对二白斑黑色页岩的孔径分布、有机质组成和生物标志化合物参数进行测试和分析,主要讨论页岩孔隙空间的大小与页岩中烃类分子组成之间关系,以期揭示致密岩层孔隙空间对微生物活动的影响。

## 1 研究区地质概况

阿尔伯塔东南气田(Southeast Alberta Gas Field, SAGF)位于西加拿大盆地阿尔伯塔东南,萨斯喀彻温西南,是全球生物气产出时间最长、规模最大的生物气田之一,目前生物气总产量超过 $4\,300 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,可采生物气总量超过 $1.42 \times 10^{12} \text{ m}^3$ <sup>[11]</sup>。二白斑黑色钙质页岩是该区晚白垩世浅层生物气的主要源岩<sup>[12]</sup>,而上覆梅迪逊哈特(Medicine Hat)粉砂岩是主力储层(图1)<sup>[9,13]</sup>,烃源岩层和储集层呈上下叠覆状,是生成的生物气直接向上运移至储集层中,形成大型生物气藏的重要有利因素。图1b中储集层的范围限定了生物气藏的范围,本研究对象A井位于阿尔伯塔东南部和萨斯喀彻温交界线偏西60 km处,样品岩性以含粉砂页岩为主。

晚白垩世早期,加拿大地盾西邻西部内陆海道(West Interior Seaway),此时该区正处于最快海侵期,逐渐达到最大海泛面。二白斑页岩是海侵期在底部缺氧水体中沉积的一套典型富含有机质黑色页岩,对应于三级层序旋回中的凝缩层<sup>[11,14]</sup>,TOC含量1.2%~12.6%,大部分地区在5%左右。有机质以II<sub>2</sub>型为主,主要由海相浮游微生物贡献。页岩沉积厚度20~55 m,夹少量粉砂层<sup>[8-9]</sup>,可为生物气提供储集空间。卡莱尔(Carlile)组为海相页岩,不含钙质,其底界面与二白斑页岩存在岩相和生物地层的显著变化;顶界面与尼奥泊拉拉(Niobrara)组

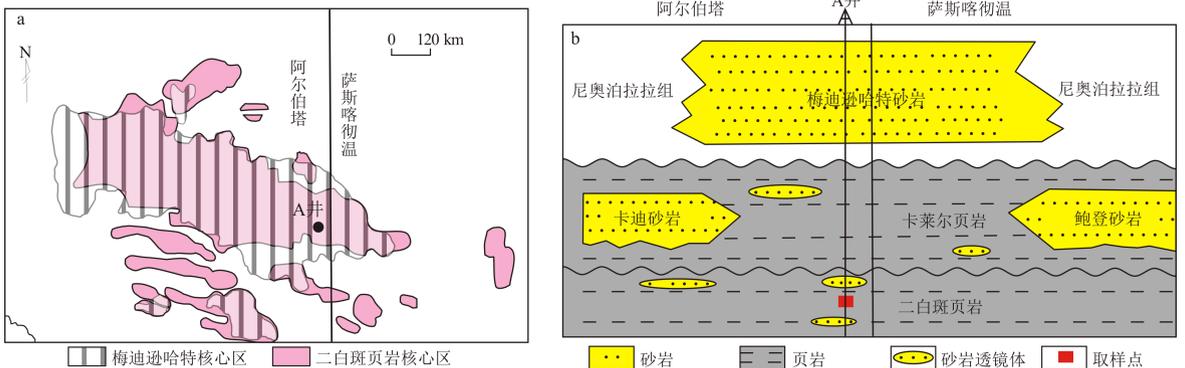


图1 西加拿大盆地阿尔伯塔东南气田A井平面位置(a)和钻遇地层纵剖面(b)<sup>[9,13]</sup>

存在有孔虫种类和动物群的显著不同。梅迪逊哈特粉砂岩是尼奥泊拉拉组的中间段,富含砂质,局部具生物扰动痕迹,夹砾石级颗粒,显示浅海环境,是主要储集层<sup>[14]</sup>。

## 2 样品和实验方法

SAGF 区 A 井在二白斑页岩段有完整取心,选取其中 13 块样品进行了氮气吸附测试孔径分布、有机质抽提、热解和 GC-MS 方法分析生物标志化合物含量和分布,此外,还对 1,4,7 号样品进行了粒度分布测试(表 1)。可以看到,这 3 个样品的黏土含量较小,且粒度分布并没有太大的差异性。由于缺乏其他 10 个样品的粒度分布数据,把位于萨斯喀彻温境内另外一口井中二白斑页岩的 4 个样品(14~17 号)的粒度分布在测试中作为对照。

粒度分布测试采用马尔文 2000 激光粒度测试仪湿法。仪器测试范围为 0.02~2 000  $\mu\text{m}$ 。①将样品粉碎成 2 mm 左右大小颗粒,加入过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液去除颗粒表面的有机质,静置待不再产生气泡,再加入少量  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,若不再反应则烘干样

品,若还有气泡冒出则重复加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,直至不再产生气泡后烘干样品。②加入过量稀 HCl 去除钙质胶结物,重复之前的步骤。③样品加水调成悬浮液,加入分散剂六偏磷酸钠,取样加入样品槽之前不断搅拌悬浮液,并在测试的过程中持续使用激光打散悬浮液,以避免粗颗粒沉淀在底部,使测量结果偏小。选取测试分析结果中能较好反映粒度分布的变量  $d_{10}, d_{50}, d_{75}, d_{90}$  进行研究(表 1)。

岩石热解实验使用的是 Rock-Eval II 分析仪。将大约 70 mg 粉碎的岩样在惰性气体中以 25  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至 600  $^\circ\text{C}$ ,获取常规热解参数(表 2)。

氮气等温吸附法测试研究样品孔径分布和比表面使用的是 QuadraSorb Station 3 全自动比表面和孔径分布分析仪。使用的标准物质是国家标准物质介孔材料氧化铝(GBW13912)。将样品在 110.0  $^\circ\text{C}$  下充分脱气 12 h 至真空( $1.33 \times 10^{-8}$  Pa)。在 -195.7  $^\circ\text{C}$  液氮中进行等温物理吸附—脱附测定, BET 法吸附—脱附相对压力( $P/P_0$ ) 范围是 0.001~0.994,选取 4 个点的数据进行线性回归得到比表面(表 3);用 BJH 法和 DBT 法得到孔径分布。

表 1 样品粒度分布特征参数测试结果

Table 1 Grain size distribution characteristic parameters of the studied shale samples

样品编号	取样深度/m	黏土含量/%	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{75}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
14	430.50	19.32	2.03	14.40	30.45	47.69
15	434.05	15.71	2.32	20.56	39.03	58.84
16	438.50	14.10	2.72	21.70	38.83	57.78
17	445.90	31.93	1.54	6.26	11.17	17.07
1	502.65	7.66	5.25	32.66	53.55	76.59
4	515.33	11.79	3.26	26.08	45.34	66.69
7	524.54	10.83	3.63	30.50	65.68	147.97

表 2 样品 Rock-Eval 分析结果

Table 2 Pyrolysis experimental results of the studied shale samples

样品编号	深度/m	$w(\text{TOC})/\%$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$I_{\text{H}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	PI	HCI
1	503	9.42	407	0.69	32.97	350	0.02	7.32
2	506	5.94	404	1.00	26.14	440	0.04	16.84
3	510	5.85	406	0.45	24.82	424	0.02	7.69
4	515	7.99	403	0.97	37.17	465	0.03	12.14
5	518	7.32	405	0.88	34.91	477	0.02	12.02
6	521	10.04	405	1.12	52.33	521	0.02	11.16
7	525	7.70	400	1.31	41.57	540	0.03	17.01
8	527	3.52	406	0.51	12.08	343	0.04	14.49
9	530	2.53	430	0.39	7.43	294	0.05	15.42
10	534	4.99	405	0.40	19.98	400	0.02	8.02
11	537	3.19	423	0.48	11.22	352	0.04	15.05
12	540	1.83	432	0.34	4.06	222	0.08	18.58
13	545	3.61	430	0.68	10.06	279	0.06	18.84

注:产率指数  $PI=S_1/(S_1+S_2)$ ; 氢指数  $I_{\text{H}}=100S_2/w(\text{TOC})$ ; 烃指数  $HCI=100S_1/w(\text{TOC})$ 。

表 3 样品氮气吸附测试孔径分布和比表面实验结果  
Table 3 Pore size distributions and specific surface area determination of the studied shale samples

参数	样品编号							
	1	2	3	4	5	7	10	11
平均孔隙半径/nm	15.28	16.56	13.41	14.49	14.47	14.53	32.18	9.06
微孔(<2 nm)百分比/%	0.32	0.01	1.54	0.65	0.09	0.18	0.00	3.97
中孔(2~50 nm)百分比/%	81.68	81.39	77.86	80.45	82.01	83.22	73.50	81.83
大孔(>50 nm)百分比/%	18.00	18.60	20.60	18.90	17.90	16.60	26.50	14.10
比表面/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	12.25	10.20	16.98	16.17	14.41	12.98	3.42	21.09

氮气等温吸附线有 6 种类型, 吸附—脱附回线有 4 种类型<sup>[15]</sup>, 页岩基本显示 IV 类等温线 H<sub>3</sub> 型回线。有研究表明, BJH 脱附曲线仅适用于带有 H<sub>1</sub> 型回线的 IV 类等温吸附曲线, 而在其他类型曲线时会在脱附支 4 nm 处出现假峰<sup>[16]</sup>, 且该现象在我们的实验结果中得到验证, 故舍弃 BJH 法中脱附支提供的数据。此外, 由于 DFT 法对分析微孔和中孔的分布都适用<sup>[17-18]</sup>, 而 BJH 法常用于分析中孔和大部分大孔分布<sup>[16]</sup>, 加上本实验中 DFT 方法划分的孔径区间长度较 BJH 法小, 更精确, 因此本研究中页岩样品微孔和中孔分布都采用 DFT 法得到的数据, 仅在大孔部分(大于 50 nm)采用 BJH 法吸附支数据。运用孔径分布密度点数据, 得到样品在各个孔径区间内的孔隙数分布(图 2)。

页岩有机质中的烃类组成采用 GC-MS 方法进行定性和定量分析。首先将粉碎的烃源岩样品加入二氯甲烷和甲醇按体积比 93 : 7 混合而成的溶剂中, 用索氏抽提器抽提 72 h 得到可抽提有机质(EOM), 加入角鲨烷和 d4 胆甾烷作为饱和烃组分定量的内标。接着在极性硅酸镁固相萃取柱上

分离沥青质。最后将脱沥青之后的可抽提有机质分别用正己烷、二氯甲烷和正己烷混合液、无水乙醇和氯仿混合液从萃取柱上分离得到饱和烃、芳烃和非烃组分。使用安捷伦 5973 MSD 系统对饱和烃组分进行分析, 采用峰面积进行定量计算。

### 3 实验结果

#### 3.1 有机质热解结果

所研究样品有机质含量丰富, TOC 含量范围在 1.83%~10.04%, 平均值 5.69%。氢指数范围在 222~540 mg/g, 平均值 393 mg/g。除 9 号、11~13 号样品的有机质热解峰温  $T_{max}$  处于 423~432 °C 以外, 其余样品的  $T_{max}$  都小于 410 °C (表 2)。9 号、11~13 号样品异常高的  $T_{max}$  值可能与烃源岩对有机质的吸附、有机质类型和实验操作误差有关<sup>[19-20]</sup>。 $T_{max}$  达到 435 °C 及产率指数在 0.1~0.4 范围内为有机质进入生油窗的标志<sup>[21]</sup>。数据显示所有样品都远未达到生烃门限, 尚处于成岩作用阶段<sup>[22]</sup>。根据氢指数和  $T_{max}$  划分有机质图版, 样品有机质类型都属于 II<sub>1</sub> 型(图 3)。

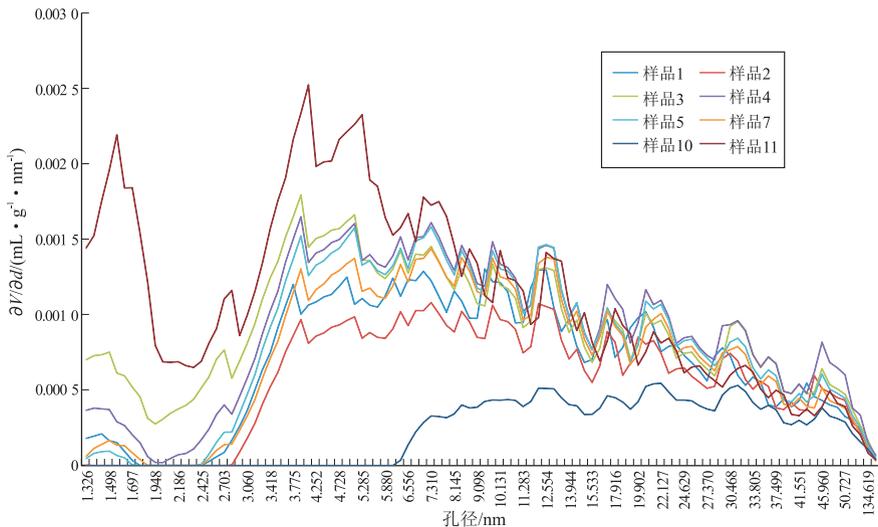


图 2 氮气吸附实验确定的样品孔径分布

纵坐标代表任一孔径值所对应的具有该孔径的孔隙的体积密度函数

Fig.2 Pore size distribution of the studied shale samples by nitrogen adsorption isotherms

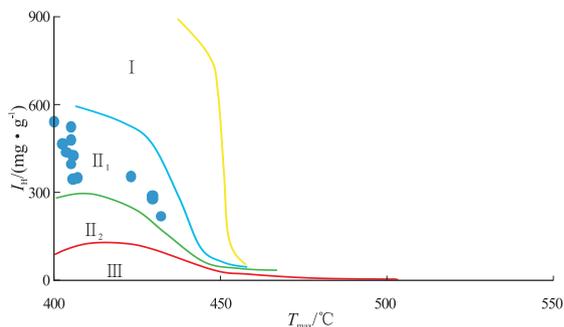


图 3 氢指数和  $T_{max}$  划分干酪根类型图版

Fig.3 Kerogen type classification in terms of hydrogen index and  $T_{max}$

### 3.2 粒度分布

样品颗粒粒度分布测试结果显示,14~17 号样品 90% 以上都是粉砂级(3.8~62.5  $\mu\text{m}$ ) 及以下,黏土含量较高,可能受沉积时安静的水体所影响;1 号和 4 号样品接近 90% 为粉砂级以下颗粒,7 号样品粉砂级以下颗粒仅占 75% 左右,1,4,7 号样品黏土含量较低(表 1)。Rebata-Landa 等综合利用实验数据、孔喉数据建立了岩石粒度特征值  $d_{10}$  与岩层孔隙中微生物代谢状态的关系图版(图 4)<sup>[5]</sup>,预测并界定了细菌—沉积物相互作用的各区域。将本实验中 1,4,7 号以及 14~17 号样品埋深及沉积物颗粒粒度特征值  $d_{10}$  的数据投点在该图版上,可以看到 14~17 号样品的  $d_{10}$  偏小,但由于埋深较浅,细菌处于被圈闭和死亡区的交界处;1,4,7 号样品虽处于活跃和可移动区,但离被圈闭和死亡区很近。

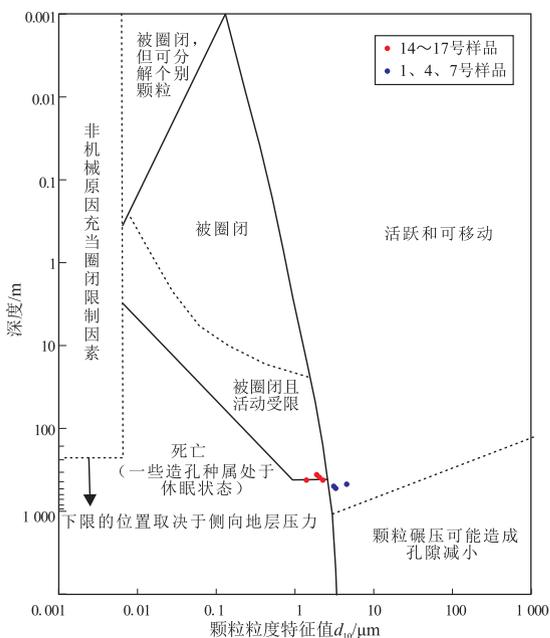


图 4 沉积物中细菌的存活状态<sup>[5]</sup>

图版据参考文献[5]。

Fig.4 Bacteria's fate in sediments<sup>[5]</sup>

### 3.3 样品孔径分布

运用氮气等温吸附法测试 1~5,7 和 10~11 号样品的孔径分布。结果表明,所有测试样的大部分孔隙都集中在中孔范围(2~50 nm)。除 3 和 11 号样品外,其他样品的微孔比例几乎为 0(表 3)。11 号样品孔隙体积密度分布曲线在 1.2~1.7 nm 微孔区和 3~6 nm 中孔区存在 2 个主峰,表明该样品以这 2 个孔径区间为主;且 11 号样品具有最小的大孔比例,最大的比表面,总体上表现为最致密。10 号样品的孔径几乎全都大于 5 nm,微孔所占比例为 0,具有最大的大孔体积百分比和最小的比表面,是所有样品中孔隙空间最大的(表 3)。从样品孔径分布来看,尽管孔径分布出现变化,但其孔隙空间都远小于微生物个体大小,细菌可能已经死亡,无法对页岩中的有机质进行降解。

### 3.4 样品饱和烃中正构烷烃和甾萜烷分子组成

$m/z$  85 质量色谱图可以反映正构烷烃和异戊二烯烷烃的分布特征(图 5a,b),正构烷烃碳数范围在  $C_9$ ~ $C_{33}$ , $nC_{13}$  之前的低碳数烷烃含量较低,主要与样品分析过程中溶剂挥发损失有关,而非微生物降解作用。几乎所有样品正构烷烃分布形态都是前峰单峰型,主峰碳为  $C_{15}$  或  $C_{17}$ ,显示有机质主要为低等水生生物输入<sup>[23]</sup>。11 号样品比较特殊,其高分子量正构烷烃的相对含量较高,具有明显的奇数碳优势;分布形态是后峰单峰型,主峰碳为  $C_{27}$ ,表明该样品可能受到高等植物输入的影响<sup>[24]</sup>。

萜烷质量色谱图( $m/z$  191)显示(图 5c,表 4),部分样品三环萜烷含量丰富, $C_{23}$  三环萜烷的含量甚至高过  $C_{30}$ -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H) 藿烷。更值得注意的是,藿烷系列中含有大量来自细菌输入的不稳定化合物,如  $C_{29-30}$ -13(18) 藿烯, $C_{29}$ -17(21) 藿烯, $C_{29-33}$ - $\beta\beta$  藿烷等<sup>[25-26]</sup>。 $C_{31-33}$ -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H) 藿烷皆以 22R 生物构型为主。 $C_{34-35}$  藿烷峰缺失或很微量,样品缺失  $C_{29}$ -18 $\alpha$ (H)-30-降新藿烷(Ts) 和  $C_{30}$  重排藿烷。

$C_{27-29}$  甾烷中,生物构型  $\alpha\alpha\alpha 20R$  占主要,其含量远高于  $\alpha\alpha\alpha 20S$  构型和  $\alpha\beta\beta$  构型,未见重排甾烷,孕甾烷/甾烷比值范围在 0.02~0.16,显示出有机质未成熟特征,生物降解的痕迹也很微弱(图 5d,表 5~6)。除 11,12 号样品中  $C_{29}$  甾烷系列占主要外,其余所有样品都以  $C_{28}$  甾烷系列为主(表 6)。甾烷在有机质中广泛分布,其特殊碳骨架来源于生物先驱物中的甾醇。现代浮游生物体以  $C_{27}$  胆甾醇为主;高等植物以  $C_{29}$  谷甾醇为主;而藻类则以  $C_{28}$  麦角甾醇为主<sup>[27]</sup>,样品中甾烷的分布模式表明,样品

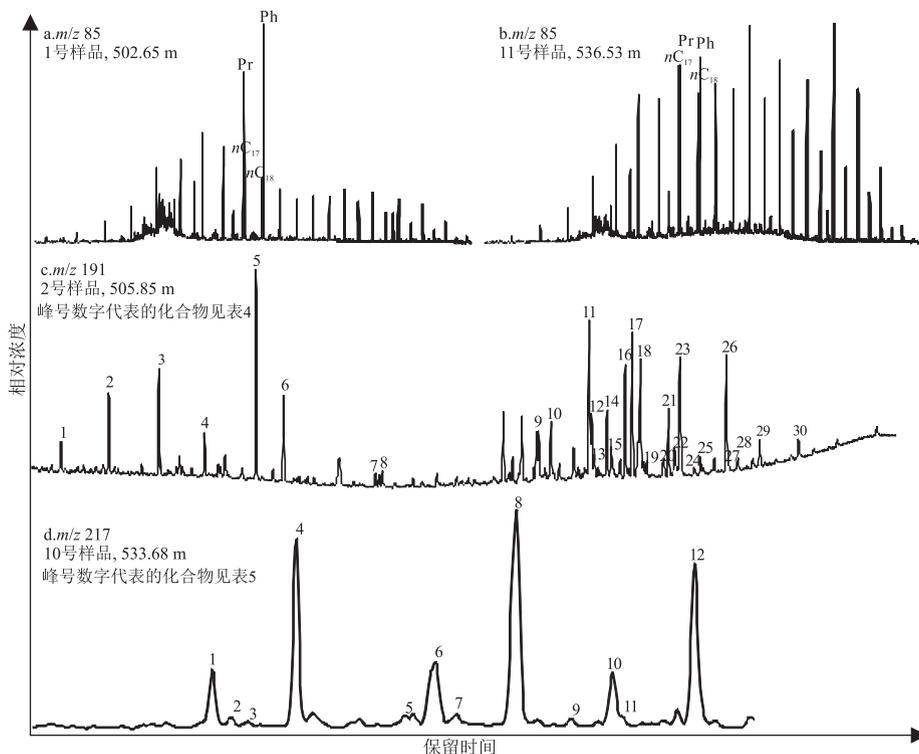


图 5 样品饱和烃中正构烷烃(a,b)、萜烷(c)、甾烷(d)质量色谱图

Fig.5 Mass chromatograms of *n*-alkanes (a,b), terpanes (c) and steranes (d) in saturated hydrocarbon fractions of the studied samples

表 4 样品萜烷 (*m/z* 191) 质量色谱图化合物峰鉴定结果

Table 4 Peak identification of terpane mass chromatographs

峰号	化合物	峰号	化合物	峰号	化合物	峰号	化合物
1	C <sub>19</sub> 三环萜烷	9	C <sub>27</sub> -18α(H)三降新藿烷(Ts)	17	C <sub>30</sub> -13(18)新藿烯	25	C <sub>32</sub> -17α(H)升藿烷 22R
2	C <sub>20</sub> 三环萜烷	10	C <sub>27</sub> -17α(H)三降藿烷(Tm)	18	C <sub>29</sub> ββ 藿烷	26	C <sub>31</sub> ββ 藿烷
3	C <sub>21</sub> 三环萜烷	11	C <sub>29</sub> -13(18)新藿烯	19	C <sub>30</sub> -17β(H), 21α(H)莫烷	27	C <sub>33</sub> -17α(H)升藿烷 22S
4	C <sub>22</sub> 三环萜烷	12	C <sub>29</sub> -17α(H)降藿烷	20	C <sub>31</sub> -17α(H)升藿烷 22S	28	C <sub>33</sub> -17α(H)升藿烷 22R
5	C <sub>23</sub> 三环萜烷	13	C <sub>29</sub> -18α(H)降新藿烷(C <sub>29</sub> Ts)	21	C <sub>31</sub> -17α(H)升藿烷 22R	29	C <sub>32</sub> ββ 藿烷
6	C <sub>24</sub> 三环萜烷	14	C <sub>29</sub> -17(21)藿烯	22	伽马蜡烷	30	C <sub>33</sub> ββ 藿烷
7	C <sub>24</sub> 四环萜烷	15	C <sub>29</sub> -17β(H), 21α(H)莫烷	23	C <sub>30</sub> ββ 藿烷		
8	C <sub>26</sub> 三环萜烷	16	C <sub>30</sub> -17α(H)藿烷	24	C <sub>32</sub> -17α(H)升藿烷 22S		

表 5 样品甾烷 (*m/z* 217) 质量色谱图化合物峰鉴定结果

Table 5 Peak identification of sterane mass chromatographs

峰号	化合物	峰号	化合物	峰号	化合物	峰号	化合物
1	C <sub>27</sub> ααα 甾烷 20S	4	C <sub>27</sub> ααα 甾烷 20R	7	C <sub>28</sub> αββ 甾烷 20S	10	C <sub>29</sub> αββ 甾烷 20R
2	C <sub>27</sub> αββ 甾烷 20R	5	C <sub>28</sub> ααα 甾烷 20S	8	C <sub>28</sub> ααα 甾烷 20R	11	C <sub>29</sub> αββ 甾烷 20S
3	C <sub>27</sub> αββ 甾烷 20S	6	C <sub>28</sub> αββ 甾烷 20R	9	C <sub>29</sub> ααα 甾烷 20S	12	C <sub>29</sub> ααα 甾烷 20R

有机质以海相浮游和藻类有机质输入为主,陆相高等植物输入有限。11,12 号样品沉积时期较早,可能受陆相有机质输入的比例相对较大。

## 4 讨论

### 4.1 有机质输入对样品饱和烃分子组成的影响

正构烷烃碳优势指数 (*CPI*) 是正构烷烃奇数

碳优势的衡量指标,通常用来指示有机质输入和有机质成熟度,海相低等生物来源的沉积物中有机质具有较低的 *CPI* 值,而陆相高等植物的母质沉积形成的有机质具有高 *CPI* 值<sup>[28]</sup>。生物降解对奇数碳或偶数碳的 C<sub>15+</sub> 正构烷烃没有选择性<sup>[1]659-660</sup>,故 *CPI* 值与生物降解程度关系不大。陆海比 ( $TAR = \sum C_{27+29+31} / \sum C_{15+17+19}$ ) 也可以用来指示有机质的输

表 6 样品抽提有机质饱和烃生物标志化合物参数

Table 6 Biomarker parameters of saturated hydrocarbon in extractable organic matters of the studied shale samples

参数	样品编号												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
深度/m	503.00	506.00	510.00	515.00	518.00	521.00	525.00	527.00	530.00	534.00	537.00	540.00	545.00
$C_{25-}/C_{22+}$	1.75	2.68	1.31	1.91	1.65	2.75	1.75	1.59	0.94	1.56	0.92	0.80	1.77
<i>CPI</i>	1.83	1.70	2.05	1.89	1.94	1.73	1.98	1.45	1.91	1.94	2.28	2.45	1.39
<i>TAR</i>	0.49	0.21	0.67	0.34	0.44	0.20	0.47	0.36	1.11	0.54	1.12	1.48	0.29
$(Pr+Ph)/\sum nC_{17-18}$	3.00	2.65	4.46	3.60	3.80	2.18	1.86	2.78	2.45	2.99	1.44	1.26	2.77
Pr/Ph	0.78	0.83	0.60	0.71	0.59	0.77	0.76	0.61	0.60	0.53	0.98	1.04	0.69
TT/PT	0.08	0.44	0.15	0.21	0.13	0.28	0.07	0.17	0.06	0.09	0.02	0.12	0.18
Gam/ $C_{30}H$	0.30	0.35	0.40	0.36	0.33	0.40	0.55	0.35	0.36	0.35	0.25	0.13	0.24
DBT/P	0.82	0.82	0.85	0.86	0.85	0.84	0.82	0.83	0.73	0.83	0.68	0.57	0.78
St/H	7.36	7.46	8.26	7.62	7.20	7.46	7.09	5.89	4.73	9.07	1.57	0.52	5.07
$C_{23}TT/C_{30}H$	0.21	1.54	0.46	0.73	0.41	1.32	0.21	0.48	0.12	0.28	0.04	0.52	0.50
$C_{29}St_{20R}/(20R+20S)$	0.11	0.08	0.08	0.06	0.06	0.09	0.05	0.07	0.06	0.05	0.05	0.07	0.06
$C_{29}St\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	0.33	0.32	0.32	0.31	0.30	0.34	0.30	0.27	0.27	0.26	0.26	0.23	0.25
$C_{31}H_{22R}/(22R+22S)$	0.30	0.28	0.34	0.32	0.31	0.24	0.23	0.24	0.20	0.26	0.14	0.09	0.27
Preg/St	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.16	0.04
$C_{27}St/C_{29}St$	0.96	1.03	0.76	0.94	1.07	1.21	1.29	1.11	0.94	1.00	0.75	0.58	1.58
$C_{28}St/C_{27}St$	1.73	1.65	1.38	1.37	1.35	1.50	1.44	1.30	1.13	1.64	1.26	1.01	1.22
$C_{28}St/C_{29}St$	1.66	1.70	1.05	1.28	1.44	1.82	1.86	1.44	1.06	1.64	0.94	0.59	1.91
$\beta\beta$ 藿烷含量/ $10^{-6}$	574.00	296.00	427.00	479.00	533.00	361.00	561.00	743.00	821.00	797.00	2 365.00	2 118.00	814.00

注:  $(Pr+Ph)/\sum nC_{17-18}$ : (姥鲛烷+植烷)/ $C_{17-18}$  正构烷烃; TT/PT: 三环藿烷/五环三藿烷; Gam/ $C_{30}H$ : 伽马蜡烷/ $C_{30}17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  藿烷; DBT/P: 二苯并噻吩/菲; St/H: 规则甾烷/藿烷;  $C_{23}TT/C_{30}H$ :  $C_{23}$  三环藿烷/ $C_{30}17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  藿烷; Preg/St: 孕甾烷/甾

入。一般来讲,陆相有机质中正构烷烃最丰富的组分是  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ , 而海相有机质中正构烷烃以  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  和  $C_{19}$  为主<sup>[23-24]</sup>, 故 *TAR* 值越大, 表明陆源有机质输入的比重越大<sup>[29]</sup>。甾藿比 (St/H) 主要用于反映真核生物 (主要是藻类和高等植物) 与原核生物 (主要是细菌) 对烃源岩的贡献。高甾藿比 (St/H>1) 是海相有机质输入的典型特征, 反之, 则指示陆生的或经微生物作用改造的有机质<sup>[1]524</sup>。从 *CPI*, *TAR* 和甾藿比在样品间的分布 (图 6) 来看, *CPI* 值、*TAR* 值都有随埋深减少而减小的趋势, 而甾藿比随埋深减小而增加, 说明随着沉积过程的进行, 藻类等海相有机质输入增多, 陆相高等植物输入减少, 反映沉积环境的水深在不断加大, 与当时海侵发展过程相吻合。

9 号、11~12 号样品具有较大的 *CPI* 和 *TAR* 值

以及异常高的  $T_{max}$  值 (图 6a, b, 表 2, 6), 其中, 12 号样品的 *CPI* 和 *TAR* 值分别为 2.45 和 1.48,  $T_{max}$  高达 432 °C。正构烷烃强烈的奇数碳优势及高 *TAR* 值反映陆源有机质的输入, 异常高的  $T_{max}$  值进一步验证了有机质类型的影响, 高等植物中较高的丝质体和惰质体含量是  $T_{max}$  偏高的主要原因<sup>[20, 28]</sup>。由于正构烷烃的奇数碳优势会随有机质成熟度增大而逐渐消失<sup>[29-30]</sup>, 若这 3 个样品异常高的  $T_{max}$  是反映其具有较大的热成熟度, 那么其理应具有最小的 *CPI* 值, 而事实却正好相反, 说明 9 号、11~12 号样品的高  $T_{max}$  值并非是成熟度造成的, 而是受陆源有机质输入的影响。

10 号、13 号样品的甾/藿比值都偏离了该参数在其他样品中随深度变化的总体趋势, 数值偏高 (图 6c)。10 号样品同时具有较小的 *TAR*、*CPI* 值

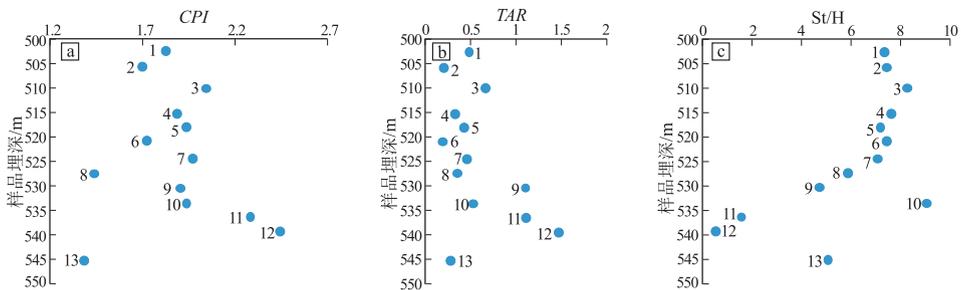


图 6 反映有机质输入的生标参数在样品间的分布

Fig.6 Organic input related biomarker parameters vs. depth

和  $T_{max}$ , 说明 10 号样品的有机质输入以海相有机质为主, 沉积时水体深度很可能有个短暂的上涨波动; 而 13 号样品则同时具有较小的  $TAR$ 、 $CPI$  值和异常高的  $T_{max}$  值 ( $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 说明其有机质输入也以海相有机质为主, 但其正构烷烃的分布模式受成熟度影响的可能性较大。然而, 考虑到 13 号样品和其余样品的产率指数和烃指数并不是所有样品中最大的, 且数值和其他样品相差不大, 可以判断, 13 号样品异常高的  $T_{max}$  并不能反映其热演化成熟度相对较高, 而可能与其埋深大、岩石更加致密、烃源岩中黏土矿物对有机质的吸附能力更强有关。

#### 4.2 生物降解作用对样品饱和烃分子组成的影响

$C_8$ - $C_{12}$  范围内的正构烷烃在生物降解的最早期阶段优先被消除<sup>[1]659-660</sup>, 本研究样品中  $C_{12}$  以前正构烷烃的消耗也非常明显 (图 5a, b)。除 9, 11~12 号样品外, 其余所有样品正构烷烃轻重比  $C_{21-}/C_{22+}$  都大于 1, 说明 9, 11~12 号样品可能受陆相高等植物有机质输入的影响较明显, 而其余样品以海相有机质输入为主。该比值总体显示随埋深减小而增加的趋势 (图 7a), 说明随沉积作用的进行, 细菌和藻类等有机质的输入逐渐增加, 而陆相有机质的输入逐渐减少<sup>[31]</sup>。然而, 由于  $nC_{21}$  之前的低碳数正构烷烃在生物降解过程中被优先消耗, 该比值也在一定程度上反映生物降解作用强度, 且数据显示浅部降解作用弱, 深度降解作用强。

$Pr/C_{17}$  和  $Ph/C_{18}$  通常被用来反映遭受低强度

生物降解的有机质的生物降解作用强度, 当正构烷烃完全被生物消耗时不再适用<sup>[1, 32-33]</sup>。这两个比值还受沉积环境和有机质成熟度等其他因素的影响, 故无法单独用于评价生物降解作用强度。由于异戊二烯烷烃等支链烷烃比正构烷烃的抗降解能力强, 本文采用  $(Pr+Ph)/(nC_{17-18})$  比值来反映生物降解程度, 该比值越大, 代表生物降解强度越大, 反之, 则代表生物降解程度越小。样品的  $(Pr+Ph)/(nC_{17-18})$  比值都大于 1, 分布范围在 1.26~4.46 之间, 并随样品埋深的增加递减 (图 7b, 表 6)。由于样品都处于未成熟状态, 该比值的分布不太可能受成熟度影响; 样品姥植比在 0.53~1.04 之间 (表 6), 显示正常的海相环境<sup>[34]</sup>, 故该比值的分布也不太可能受环境作用影响。 $(Pr+Ph)/(nC_{17-18})$  比值最有可能反映微生物活动强度, 且随样品埋深的增加, 微生物活动减弱, 但这个趋势与  $C_{21-}/C_{22+}$  比值所反映的生物降解程度的变化恰好相反。

三环萜烷具有高度抗生物降解能力, 其抗降解能力要高于藿烷和甾烷<sup>[1, 35]</sup>, 其分布能作为严重生物降解原油油源对比的依据<sup>[36]</sup>。三环萜/五环三萜 ( $TT/PT$ ) 比值能在一定程度上反映生物降解作用的强度, 比值越大, 代表生物降解能力越强<sup>[37-38]</sup>; 同时, 该比值也受有机质输入的影响, 三环萜主要与湖相藻类和低等水生生物的母质有关<sup>[32]</sup>, 而五环三萜主要来自于高等植物和细菌。样品的  $TT/PT$  比值都偏低, 最小值为 0.02, 出现在

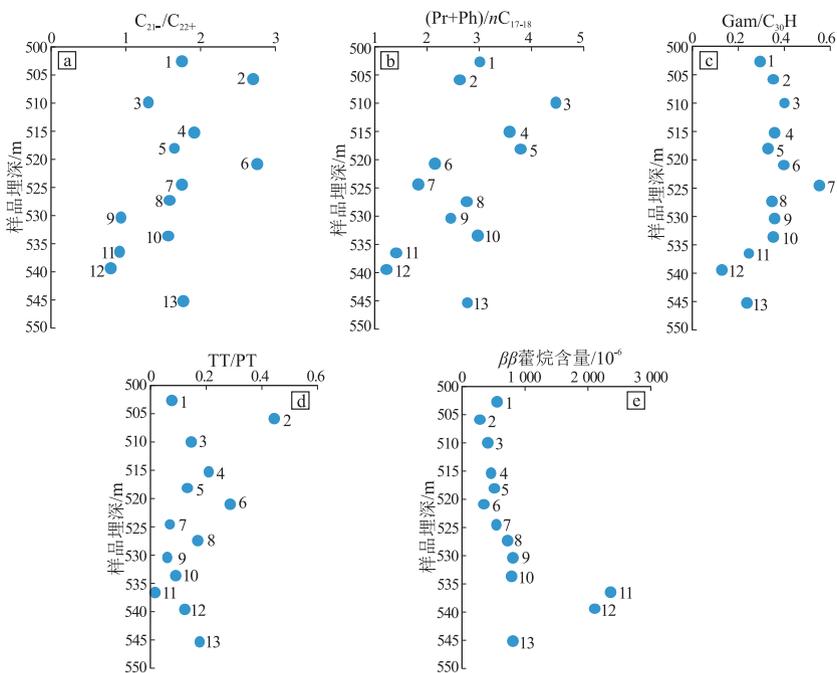


图 7 反映生物降解的生标参数在样品间的分布

Fig.7 Biodegradation related biomarker parameters vs. depth

11 号样品处,最大值为 0.44,出现在 2 号样品处,平均值为 0.15,表明藿烷可能遭受了轻度生物降解。然而,样品有机质中含有大量不稳定藿类化合物藿烯、 $\beta\beta$  藿烷等,这些化合物既来源于细菌输入,又可以由成岩作用早期细菌改造细菌藿多醇等化合物形成<sup>[25-26,39]</sup>,因此既可以反映细菌对有机质输入的贡献,又可以反映微生物活动。考虑到样品沉积于正常海相环境,有机质输入以浮游藻类为主,陆相高等植物有机质输入为少数,这些不稳定藿类化合物的成因更有可能与细菌改造有机质有关。从  $\beta\beta$  藿烷含量在各个样品间的分布情况来看,除了 11~12 号样品的  $\beta\beta$  藿烷含量异常高,大于  $2\ 000\times 10^{-6}$ ,其余样品的  $\beta\beta$  藿烷含量都在  $1\ 000\times 10^{-6}$  以下(表 6)。11~12 号样品较低的 TT/PT 比值与细菌参与对有机质的改造有关,与这两个样品较高比例的陆相有机质输入比例和很低的  $C_{21-}/C_{22+}$  比值相吻合(图 7a, d, e)。而 2 号样品较高的 TT/PT 比值和较小的  $\beta\beta$  藿烷含量则反映了该样品中细菌活动弱。总体而言,样品 TT/PT 比值和  $\beta\beta$  藿烷含量都似乎反映样品中有一定的细菌活动,而普遍低的 TT/PT 比值则反映了细菌活动的强度不大。

高伽马蜡烷/ $C_{30}$  藿烷比值常用来指示沉积环境的水体分层,之所以常见于高盐度水体,是因为高盐度水体通常伴随着水体分层<sup>[40]</sup>。伽马蜡烷抗生物降解能力高于藿烷<sup>[1]660</sup>,伽马蜡烷/ $C_{30}$  藿烷也可用于指示生物降解作用强度。样品的伽马蜡烷/ $C_{30}$  藿烷比值范围在 0.13~0.55 之间,除 7 号样品处出现最大值 0.55 以外,1~10 号样品该比值波动很小。11~13 号样品处该比值显著减小(图 7c, 表 6),说明海侵初期沉积环境盐度偏低,末期也就是浅部样品沉积期间,可能在凝缩层的静滞水体中出现了水体分层现象。而 7 号样品的高比值可能说明其受到了一定程度的生物降解。

$C_{31}-17\alpha(H)$  藿烷  $22S/(22S+22R)$ 、 $C_{29}$  甾烷  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 、 $C_{29}$  甾烷  $20S/(20R+20S)$  等 3 个比值代表 3 类化合物的异构化程度,通常被用作成熟度参数,Mackenzie 等<sup>[41]</sup>认为这些异构体达到热演化平衡点时上述 3 个比值的范围分别是 0.57~0.62, 0.67~0.71, 0.52~0.55。样品的  $C_{29}$  甾烷  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  比值范围在 0.23~0.34 之间,  $C_{29}$  甾烷  $20R/(20R+20S)$  比值范围在 0.05~0.11 之间,  $C_{31}-17\alpha(H)$  藿烷  $22S/(22S+22R)$  范围在 0.09~0.34 之间(表 6), 3 个异构比值参数都显示样品远远未达到成熟。有研究表明,中等以上级别的生物降解过程中,  $C_{29}$  甾烷  $20R$  构型会比  $20S$  构型消耗速度快,导致  $C_{29}$  甾烷

$20S/(20R+20S)$  比值显著升高,甚至超过其演化平衡点<sup>[41]</sup>。此外,  $C_{31}-17\alpha(H)$  藿烷  $22R$  异构体和  $C_{29}$  甾烷  $\alpha\alpha$  异构体的抗降解能力也低于其对应的异构体<sup>[1]675</sup>,上述比值也会一定程度上受微生物降解作用的影响。从上述比值的范围和分布来看,即使甾烷和藿烷异构体受到了生物降解,其影响也很微弱。

综合上述生物标志化合物参数的值和分布来看,有机质输入对其影响要远大于生物降解作用。事实上,除了正构烷烃质量色谱图( $m/z$  85)上低分子量正构烷烃的部分消耗、基线隆起(出现 UCM)外,基本找不到其他反映微生物活动的生物标志化合物。

#### 4.3 页岩孔隙空间对微生物活动的制约

一般而言,适合微生物生存的温度在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,然而,在大西洋中脊热液喷口处也发现了一种极度嗜热的细菌,能在  $121\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温灭菌培养基中存活  $1\text{ h}$ <sup>[1]647</sup>,地质系统中高于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境下也发现了微生物活动<sup>[42]</sup>。研究样品所在深度地温远低于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,且均为沉积于正常海相环境的黑色泥岩夹粉砂岩,具有较高的有机碳含量。可见,有机质含量和地层温度不是限制本研究样品中微生物活动强度的原因。

本文缺乏地层水盐度测试资料,通过姥植比( $Pr/Ph$ )和二苯并噻吩/菲( $DBT/P$ )比值来反映沉积环境的盐度。 $Pr/Ph$  大于 1 指示氧化条件,  $Pr/Ph$  小于 1 指示缺氧的沉积环境,  $Pr/Ph$  大于 3 指示氧化条件下的陆相有机质输入,而  $Pr/Ph$  小于 0.6 指示典型的缺氧环境,且通常是高盐或碳酸盐岩沉积环境<sup>[1,43]</sup>。 $DBT/P$  小于 1 代表海相或湖相泥页岩沉积,  $DBT/P$  介于 1~3 代表海相碳酸盐岩(泥灰岩)沉积,  $DBT/P$  大于 3 为海相碳酸盐岩沉积<sup>[43]</sup>。样品  $Pr/Ph$  和  $DBT/P$  显示(表 6),所有样品都是正常海相沉积环境下形成的泥页岩沉积,除 5 号和 10 号样品沉积环境盐度可能稍高于正常海水盐度以外,其余样品均沉积于正常海水盐度环境中。海水含盐量的变化范围为  $16\sim 47\text{ g/L}$ <sup>[44]</sup>,相比淡水而言,海水盐度对微生物消耗有机质有一定的限制作用,但并非绝对抑制,一段时间后,有机质也会被明显降解<sup>[45-46]</sup>。生物降解在地层矿化度低于  $100\sim 150\text{ mg/g}$  的盐度条件下都能发生<sup>[1]649</sup>。笔者认为,盐度不是限制本研究样品中微生物活动强度的主要原因。

页岩孔隙空间是制约微生物活动的一个关键因素。在颗粒粒度特征值  $d_{10}>1\ \mu\text{m}$  的沉积物中发

现了细菌的存在,而  $d_{10} < 1 \mu\text{m}$  或埋深大的沉积物中细菌活性减弱<sup>[51]</sup>。页岩中微生物的活动受限被证明是由于孔隙空间的限制<sup>[47]</sup>。孔隙空间的减小会限制微生物穿行、繁殖,抑制其代谢作用<sup>[48]</sup>。有研究表明,页岩中的中孔吸附有机质可以对有机质形成保护,使有机质免于被水解酶水解成微生物可以利用的小分子<sup>[49]</sup>,故中孔在微生物能活动的范围之外。地层中持续的细菌活动需要连通的且宽度大于 200 nm 的孔喉直径<sup>[7]</sup>。大气水的侵入对引发有机质的生物降解起重要作用<sup>[50-51]</sup>。

14~17 号样品埋深较浅,且粉砂及以上粒径颗粒百分比比较大;1,4,7 号样品黏土含量较低,用这 6 个样品的孔隙空间代表本次研究样品的孔隙空间大小。测试表明,这些样品的  $d_{10}$  均在 10  $\mu\text{m}$  以下(表 1),远小于 10  $\mu\text{m}$ ,由于其余样品的孔隙空间并没有比这 6 个样品大出数量级水平(表 3),由此推断本次研究样品的  $d_{10}$  也远小于 10  $\mu\text{m}$ (图 4)。孔径分布显示孔隙大多集中在中孔范围,平均孔径低于 40 nm(表 3),几乎没有大于 200 nm 的孔径。由于氮气等温吸附法测试页岩孔径分布主要针对中孔(2~50 nm)和小于 200 nm 的大孔<sup>[50]</sup>,用该实验方法获取的孔径分布中孔径超过 200 nm 的孔隙比例可能比实际偏小,该实验方法存在局限性。尽管如此,有研究认为,页岩中宽度小于 10 nm 的中孔贡献了绝大部分表面积,微孔对表面积贡献仅 0%~14%<sup>[52]</sup>,故页岩样品中中孔还是占据主要。研究样品有机质中正构烷烃被降解很可能发生在页岩中比例很小的孔径超过 200 nm 的孔隙中,然而,从对样品饱和烃生物标志化合物的分析来看,页岩样品中有机质被降解的痕迹很微弱,说明目前微生物活动被严重限制。在页岩沉积的初期,沉积有机质(烃类和非烃)会不可避免地遭受各种喜氧菌和厌氧菌的降解,产生  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  等气体。这部分生物气由于埋藏过浅,大部分散失在大气中。随着沉积作用的进一步进行,压实和胶结作用进一步加强,页岩整体的孔渗条件变差,页岩中适合微生物生存的孔隙空间变小,生物降解作用会减弱至逐渐停止。而早期生物降解在正构烷烃中的反映可能被持续进行的有机质热演化过程中产生的正构烷烃所掩盖<sup>[53]</sup>。故目前样品有机质中微弱的生物降解痕迹并不能否定在沉积初期样品中有过强烈的微生物活动。二白斑页岩中产生的庞大的生物气资源,可能产生于页岩浅层、页岩中的微裂隙系统、粉砂层和砂泥互层等孔渗条件较好的地区。

## 5 结论

通过分析西加拿大盆地二白斑黑色页岩浅层生物气源岩样品反映孔隙空间的物性参数和饱和烃生物标志化合物参数的变化特征,研究致密岩层孔隙空间对微生物活跃性的限制作用。结果显示,样品中宽度大于 200 nm 的页岩孔隙比例微乎其微,不能维持细菌的生命活动。样品中绝大部分孔径小于微生物细胞的平均外径 1  $\mu\text{m}$ ,不适宜微生物生存。故良好的生物气源岩应该具有较大比例宽度大于 200 nm 的孔隙,才能保证微生物的正常生命活动,在生物气源岩评价的过程中应予以考虑。研究样品大部分生物标志化合物参数都反映沉积环境的变化而非生物降解作用强度,表明有机质受降解的程度很有限,仅部分碳数的正构烷烃被少量消耗。所研究样品的孔隙空间不适合微生物生命活动的事实,正好被样品中十分有限的生物降解所验证。

### 参考文献:

- [1] Peters K E, Walters C C, Moldwan J M. The biomarker guide: Volume 2-Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history[M]. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007.
- [2] 惠荣耀,李剑,张英,等. 生物气源岩评价方法[J]. 天然气工业, 2009, 29(2): 18-22.  
Hui Rongyao, Li Jian, Zhang Ying, et al. A study on evaluation procedures of biogas source rocks[J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(2): 18-22.
- [3] 穆亚蓬,王万春,宋振响. 生物气源岩评价指标研究现状及展望[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(6): 775-779.  
Mu Yapeng, Wang Wanchun, Song Zhenxiang. Present researches and prospects of the evaluation indicator of biogenic gas source rock[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(6): 775-779.
- [4] 郭泽清,李本亮,曾富英,等. 生物气分布特征和成藏条件[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(3): 407-413.  
Guo Zeqing, Li Benliang, Zeng Fuying, et al. Distribution characteristics and reservoir formation conditions of the biogenetic gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2006, 17(3): 407-413.
- [5] Rebata-Landa V, Santamarina J C. Mechanical limits to microbial activity in deep sediments[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006, 7(11), doi: 10.1029/2006GC001355.
- [6] Phadnis H S, Santamarina J C. Bacteria in sediments: Pore size effects[J]. Géotechnique Letters, 2011, 1(4): 91-93.
- [7] Fredrickson J K, McKinley J P, Bjornstad B N, et al. Pore-size constraints on the activity and survival of subsurface bacteria in a Late Cretaceous shale-sandstone sequence, northwestern New Mexico[J]. Geomicrobiology Journal, 1997, 14(3): 183-202.
- [8] Chen Zhuoheng, Shuai Yanhua, Wang Norman. A reassessment of gas resources in selected Upper Cretaceous biogenic gas accumu-

- lations in southeastern Alberta and southwestern Saskatchewan, Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2015, 63(1): 5-19.
- [9] Bloch J D, Schröder-Adams C J, Leckie D A, et al. Sedimentology, micropaleontology, geochemistry, and hydrocarbon potential of shale from the Cretaceous Lower Colorado Group in western Canada [C]//Geological Survey of Canada Bulletin 531. Ottawa: Natural Resources Canada, 1999: 30-67.
- [10] Chen Yanyan, Mastalerz M, Schimmelmann A. Heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis [J]. Journal of Microscopy, 2014, 256(3): 177-189.
- [11] Bloch J, Schroeder-Adams C, Leckie D A, et al. Revised stratigraphy of the Lower Colorado Group (Albian to Turonian), Western Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 1993, 41(3): 325-348.
- [12] Chen Z, Shuai Y, Osadetz K, et al. Comparison of biogenic gas fields in the Western Canada Sedimentary Basin and Qaidam Basin: Implications for essential geological controls on large microbial gas accumulations [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2015, 63(1): 33-52.
- [13] Shurr G W, Ridgley J L. Unconventional shallow biogenic gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1939-1969.
- [14] Nielsen K S, Schröder-Adams C J, Leckie D A. A new stratigraphic framework for the Upper Colorado Group (Cretaceous) in southern Alberta and southwestern Saskatchewan, Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2003, 51(3): 304-346.
- [15] 刘常洪, 李德洋. 煤低温氮吸附等温线的试验研究 [J]. 煤矿安全, 1992(7): 19-21.  
Liu Changhong, Li Deyang. Experimental research of nitrogen adsorption isotherms of coal [J]. Coalmine Safety, 1992(7): 19-21.
- [16] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60(1/3): 1-17.
- [17] 李旭. 不同变质程度煤比表面积与吸附特征关系的研究 [D]. 沈阳: 煤炭科学研究总院沈阳研究院, 2007: 29-44.  
Li Xu. Research on relationship between specific surface area to adsorption feature of different rank coals [D]. Shenyang: China Coal Research Institution Shenyang Branch, 2007: 29-44.
- [18] 杨侃, 陆现彩, 徐金覃, 等. 气体吸附等温线法表征页岩孔隙结构的模型适用性初探 [J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 817-821.  
Yang Kan, Lu Xiancai, Xu Jinqin, et al. Preliminary verification of common calculation methods of pore size distribution of shale based on gas adsorption isotherm [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 817-821.
- [19] 曾花森, 霍秋立, 张晓畅, 等. 应用岩石热解数据  $S_2$ -TOC 相关图进行烃源岩评价 [J]. 地球化学, 2010, 39(6): 574-579.  
Zeng Huasen, Huo Qiuli, Zhang Xiaochang, et al. Source rock evaluation using the  $S_2$ -TOC plot from Rock-Eval pyrolysis [J]. Geochimica, 2010, 39(6): 574-579.
- [20] 张振苓, 鄢立言, 舒念祖. 烃源岩热解分析参数  $T_{max}$  异常的原因 [J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(1): 72-75.  
Zhang Zhenling, Wu Liyan, Shu Nianzu. Cause analysis of abnormal  $T_{max}$  values on Rock-Eval pyrolysis [J]. Petroleum Exploration and Development, 2006, 33(1): 72-75.
- [21] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1978: 128-131.
- [22] Boyd R J, Lewis D W. Sandstone diagenesis related to varying burial depth and temperature in Greymouth Coalfield, South Island, New Zealand [J]. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 1995, 38(3): 333-348.
- [23] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments - II [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 513-527.
- [24] Goñi M A, Rüttenberg K C, Eglinton T I. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico [J]. Nature, 1997, 389(6648): 275-278.
- [25] 周友平, 史继扬, 屈定创. 沉积有机质中  $\beta\beta$  萘烷成因研究: 碳稳定同位素证据 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 1993(3): 53-58.  
Zhou Youping, Shi Jiyang, Qu Dingchuan. Study on the origin of  $\beta\beta$  Hopanes from different depositional environment: Stable carbon isotopic evidences [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science), 1993(3): 53-58.
- [26] 周友平, 史继扬, 向明菊, 等. 沉积有机质中萘烷的成因研究: 碳稳定同位素证据 [J]. 沉积学报, 1998, 16(2): 14-19.  
Zhou Youping, Shi Jiyang, Xiang Mingju, et al. Origin study of geohopanes from different depositional environments: Stable carbon isotopic evidences [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(2): 14-19.
- [27] 王屿涛. 乌伦古坳陷未成熟原油的地球化学特征及成因探讨 [J]. 地球化学, 1994, 23(2): 179-188.  
Wang Yutao. Geochemical characteristics and origin of non-mature oil from Wulungu Depression [J]. Geochimica, 1994, 23(2): 179-188.
- [28] 涂建琪, 王淑芝, 费轩冬. 透射光-荧光下干酪根有机显微组分的划分 [J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(2): 27-29.  
Xu Jianqi, Wang Shuzhi, Fei Xuandong. Classification of the macerals of kerogen in hydrocarbon source rocks by transmitted light fluorescence [J]. Petroleum Exploration and Development, 1998, 25(2): 27-29.
- [29] Bray E E, Evans E D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 22(1): 2-15.
- [30] 柳广弟. 石油地质学 [M]. 4 版. 北京: 石油工业出版社, 2009.  
Liu Guangdi. Petroleum geology [M]. 4th ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.
- [31] 许书堂, 张同周, 常俊合, 等. 伊犁盆地烃源岩饱和烃特征及其古环境意义 [J]. 断块油气田, 1998, 5(2): 22-24.  
Xu Shutang, Zhang Tongzhou, Chang Junhe, et al. Saturation hydrocarbon characteristics in source rock and palaeoenvironment significance in Yili Basin [J]. Fault-block Oil & Gas Field, 1998, 5(2): 22-24.
- [32] 姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 等. 黄河口湿地土壤中正构烷烃分子

- 指标及物源指示意义 [J]. 环境科学, 2012, 33 (10): 3457-3465.
- Yao Peng, Yin Hongzhen, Yao Qingzhen, et al. Composition of *n*-alkanes in soils of the Yellow River estuary wetlands and their potential as organic matter source indicators [J]. Environmental Science, 2012, 33 (10): 3457-3465.
- [33] McIntyre C P, Harvey P M, Ferguson S H, et al. Determining the extent of biodegradation of fuels using the diastereomers of acyclic isoprenoids [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (7): 2452-2458.
- [34] Ten Haven T L, Rullkötter J, De Leeuw J W, et al. Pristane/phytane ratio as environmental indicator [J]. Nature, 1988, 333 (6174): 604.
- [35] Seifert W K, Moldowan J M. Use of biological markers in petroleum exploration [J]. Methods in Geochemistry and Geophysics, 1986, 24: 261-290.
- [36] 宋孚庆, 任冬苓, 张文龙, 等. 严重生物降解原油 GC-MS 特征及油源对比 [J]. 分析测试学报, 2004, 23 (S): 304-305.
- Song Fuqing, Ren Dongling, Zhang Wenlong, et al. The GC-MS characteristics and oil-source correlation of severely biodegraded oil [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004, 23 (S): 304-305.
- [37] 包建平, 朱翠山, 马安来, 等. 生物降解原油中生物标志物组成的定量研究 [J]. 江汉石油学院学报, 2002, 24 (2): 22-26.
- Bao Jianping, Zhu Cuishan, Ma Anlai, et al. Quantitative study of biomarker composition in biodegraded oils [J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 2002, 24 (2): 22-26.
- [38] Huang Haiping, Zhang Shuichang, Su Jin. Geochemistry of tri- and tetracyclic terpanes in the Palaeozoic oils from the TARim Basin, Northwest China [J]. Energy & Fuels, 2015, 29 (11): 7014-7025.
- [39] Farrimond P, Griffiths T, Evdokiadis E. Hopanoic acids in Mesozoic sedimentary rocks: Their origin and relationship with hopanes [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33 (8): 965-977.
- [40] 张立平, 黄第藩, 廖志勤. 伽马蜡烷: 水体分层的地球化学标志 [J]. 沉积学报, 1999, 17 (1): 136-140.
- Zhang Liping, Huang Difan, Liao Zhiqin. Gammacerane: Geochemical indicator of water column stratification [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17 (1): 136-140.
- [41] Mackenzie A S, Patience R L, Maxwell R J, et al. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44 (11): 1709-1721.
- [42] 包建平, 朱翠山. 生物降解作用对辽河盆地原油甾萜烷成熟度参数的影响 [J]. 中国科学 (D 辑 地球科学), 2008, 38 (S2): 38-46.
- Bao Jianping, Zhu Cuishan. The effects of biodegradation on biomarker maturity indicators in sequentially biodegraded oils from Liaohe Basin, China [J]. Science in China (Series D Earth Sciences), 2009, 52 (S1): 42-50.
- [43] Jørgensen B B, Isaksen M F, Jannasch H W. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments [J]. Science, 1992, 258 (5089): 1756-1757.
- [44] 杨平, 汪正红, 谢渊, 等. 黔北下寒武统牛蹄塘组烃源岩的生物标志物特征和沉积环境 [J]. 地质通报, 2012, 31 (11): 1910-1921.
- Yang Ping, Wang Zhenghong, Xie Yuan, et al. The biomarker characteristics and sedimentary environment of Early Cambrian Niutitang Formation source rock in northern Guizhou [J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31 (11): 1910-1921.
- [45] 黄第藩, 李晋超. 关于松辽和华北中、新生代沉积相的某些问题 [J]. 地质论评, 1982, 28 (3): 217-227.
- Huang Difan, Li Jinchao. Some questions about Mesozoic-Cenozoic sedimentary facies in the Songliao and North China basins [J]. Geological Review, 1982, 28 (3): 217-227.
- [46] Radwan S S, Al-Mailem D, El-Nemr I, et al. Enhanced remediation of hydrocarbon contaminated desert soil fertilized with organic carbons [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2000, 46 (2): 129-132.
- [47] Fredrickson J K, Balkwill D L. Geomicrobial processes and biodiversity in the deep terrestrial subsurface [J]. Geomicrobiology, 2006, 23 (6): 345-356.
- [48] Sharma P K, McInerney M J. Effect of grain size on bacterial penetration, reproduction, and metabolic activity in porous glass bead chambers [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, 60 (5): 1481-1486.
- [49] Mayer L M. Surface-area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58 (4): 1271-1284.
- [50] Shuai Yanhua, Zhang Shuichang, Grasby S E, et al. Controls on biogenic gas formation in the Qaidam Basin, northwestern China [J]. Chemical Geology, 2013, 335: 36-47.
- [51] Zhang Shuichang, Shuai Yanhua, Huang Ling, et al. Timing of biogenic gas formation in the eastern Qaidam Basin, NW China [J]. Chemical Geology, 2013, 352: 70-80.
- [52] Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. Fuel, 2013, 103: 606-616.
- [53] Zhang Shuichang, Huang Haiping, Su Jin, et al. Geochemistry of Paleozoic marine oils from the TARim Basin, NW China. Part 4: Paleobiodegradation and oil charge mixing [J]. Organic Geochemistry, 2014, 67: 41-57.

(编辑 韩 彧)