

热释烃成因机理初探

李广之, 宁丽荣, 王国建, 胡斌

(中国石化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:在油气化探技术研究中,热释烃测试数据具有烯烃含量比同碳数烷烃高、异构烷烃含量比同碳数正构烷烃高的反常特征,且这种特征随着热释温度的升高而更加明显。然而油气源及地表样品中的酸解烃、顶空间轻烃、游离烃、水溶烃都不具有这样的特征。有学者从不同角度对热释烃的反常特征加以解释,但都没有考虑样品所含有有机质在真空和加热状态下会不会裂解、重排而生成烯烃的问题。依据 3 个地区地表土壤样品热释温度实验,根据其热释烃与有机碳相关性研究,并分别结合树叶有机质、土壤有机质热生烃实验结果,推断土壤样品中的热释烃成因机理为化学吸附轻烃的解吸叠加有机质的热裂解。热释温度 160 ℃ 以下的热释烃主要为化学吸附轻烃的解吸,而热释温度 160 ℃ 以上的热释烃主要为土壤中的有机质在真空条件下的热裂解。地热田的热作用可以促进围岩中有机质成烃,在一定程度上使有机质含量降低、轻烃含量增加,可据此进一步研究热释烃的地热指示意义。

关键词:热释烃;成因机理;烯烃;有机质;热裂解

中图分类号:TE132.4

文献标识码:A

Genetic mechanism of pyrolytically desorbed hydrocarbon

LI Guangzhi, NING Lirong, WANG Guojian, HU Bin

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: In the geochemical exploration for oil and gas, the test data of pyrolytically desorbed hydrocarbons have the abnormal characteristics that the relative content of olefins is higher than that of alkanes with the same carbon number, and the relative content of isoparaffins is higher than that of normal alkanes with the same carbon number, and this feature becomes more obvious with the increase of temperature of pyrolytical desorption. On the other hand, the acid hydrolyzed hydrocarbons, headspace light hydrocarbons, free hydrocarbons, and water-soluble hydrocarbons in oil and gas sources and surface samples do not have such feature. The abnormal characteristics of pyrolytically desorbed hydrocarbons have been previously explained from different aspects, but whether the organic matters contained in the samples will crack and rearrange to generate olefins under vacuum and heating conditions has not been considered. Some experiments of pyrolytical desorption temperature of surface soil samples from three regions were carried out. The correlation between pyrolytically desorbed hydrocarbons and organic carbon was discussed. Combined with the pyrolytical desorption experiments of organic matter in leaf and soil, it was inferred that the pyrolytically desorbed hydrocarbons in soil samples mainly came from the desorption of chemically adsorbed light hydrocarbons (below 160 ℃) and the thermal cracking of organic matter (above 160 ℃). The thermal action of geothermal field can promote the hydrocarbon generation of organic matter in surrounding rocks, and to a certain extent, reduce the content of organic matter and increase the content of light hydrocarbons, which can be used for further study of geothermal indicating significances of pyrolytically desorbed hydrocarbons.

Key words: pyrolytically desorbed hydrocarbons; genetic mechanism; olefins; organic matter; thermal cracking

1 热释烃成因机理研究现状

在油气化探技术中,国家标准《油气地球化学勘探试样测定方法:GB/T 29173—2012》规定的轻烃测定技术有 5 种,分别为热释烃、酸解烃、顶空间

轻烃、游离烃和水溶烃。热释烃是指在一定温度(低于 250 ℃)和真空条件下释放出来的轻烃组分,通常为 C₁—C₅。其测试过程如下:野外采集的样品经室内晾干,手工碎样,全部通过 0.176 mm 孔径筛,混匀;称取试样 5.0~10.0 g,置于热释管内,

将脱气管接到真空系统,抽真空至 -0.1 MPa,停止抽真空;将热释管插入优选设置温度(不超过 250 °C)的热释炉中,保持 45 min;取出热释管,稍冷后,注入氢氧化钠溶液,吸收二氧化碳,并将气体赶至量气管顶部;用玻璃注射器缓慢抽取并记录脱出的气体体积,用气相色谱仪分析其中轻烃的组分与含量^[1]。热释烃的测试数据具有烯烃含量比同碳数的烷烃高,异构烷烃含量比同碳数正构烷烃高的特征,且这种特征随着热释温度的升高而更加明显,甚至会出现烯烃含量大于甲烷含量的情况(图1)^[2]。

油气藏中烯烃含量很低,且远低于同碳数的烷烃,油气藏中的轻烃进行垂向微运移时,存在物理吸附、化学吸附、溶解及扩散分异效应^[3-4],到达地表后的浓度特征必然是按 C_1-C_7 的组分顺序递减(油藏宏渗漏情况除外),烯烃含量没有或远低于同碳数的烷烃,土壤、沉积物中的酸解烃、顶空间轻烃、游离烃、水溶烃的特征都是如此(图2)^[2]。唯有热释烃反常,是什么原因导致了热释烃的反常特征?这肯定与热释烃的成因机理有关。冯晓双等^[5]基于酸解烃(与盐酸反应的土壤成分中解吸出的轻烃)中没有烯烃或烯烃含量很低,推断热释

烃中的烯烃只能是硅酸盐(不能与盐酸反应)中解吸出来的,故认为热释烃是加热后解吸释放的硅酸盐矿物中吸留的烃类,热释烃的特征是样品中硅酸盐对烯烃、异构烃优先选择性吸附的结果。李广之等^[2,6-9]基于热释烃和酸解烃的样品处理过程需干燥、粉碎和抽真空,再加温解吸或加酸破坏吸附介质后解吸轻烃,游离态、溶解态、物理吸附状态的轻烃都不存在了,故认为热释烃和酸解烃都是化学吸附轻烃。王周秀等^[10]认为在热释温度较低时,热释烃热释不完全,也就是说热外力没有完全克服土壤硅酸盐分子与轻烃分子的作用力,轻烃不易被充分地释放出来,测定结果偏低;如果热释温度过高,则会发生轻烃的裂解、重排和脱氢反应,造成甲烷、丙烯含量增加,乙烯含量突增。李广之等^[2]认为,热释烃是化学吸附轻烃,以自由基形式进行解吸,解吸时优先生成烯烃与异构烃,其含量随热释温度升高而增加,且随着温度的升高,这种特征更加明显。前人对热释烃成因机理的认识虽然都有一定道理,但都无法解释“热释烃(尤其是烯烃)含量随着温度升高可以一直增加,似乎不存在吸附解吸平衡”的现象,这些研究成果都没有考虑到样品中所

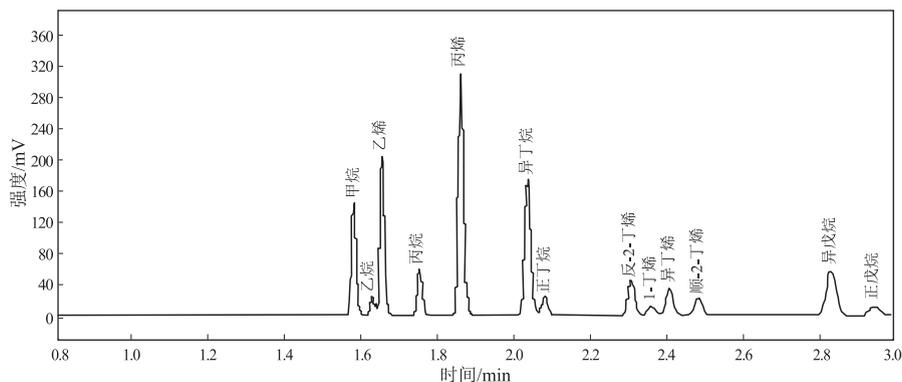


图1 热释烃样品特征图谱

Fig.1 Typical spectrum of pyrolytically desorbed hydrocarbons

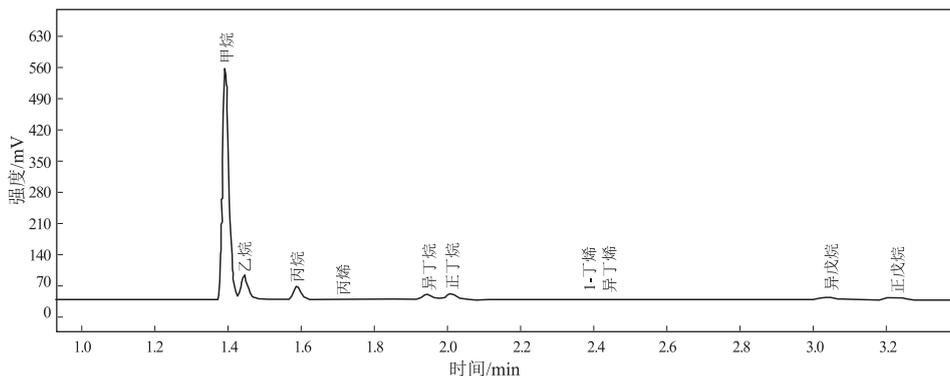


图2 酸解烃、顶空间轻烃、游离烃、水溶烃样品特征图谱

Fig.2 Typical spectrum of acid hydrolyzed, headspace light, free and water-soluble hydrocarbons

含有机质在真空和加热状态下会不会裂解、重排而生成烯烃的问题。

热释烃技术的目的是通过加热解吸出下伏油气藏运移至地表并被吸附的轻烃,据此来判断下伏地层的含油气性。但如果热释温度的选择不合适,导致地表沉积有机质在实验过程中产生了热裂解而生烃,热释烃就不是保真热解吸,所获得的轻烃就不是油气藏来源轻烃,那么对油气勘探就无任何指导意义。因而有必要对热释烃的成因机理作进一步探讨。

2 土壤样品热释烃含量

土壤、岩石、海底沉积物对轻烃的吸附都存在着吸附—解吸平衡,吸附存在饱和状态,解吸也可以完全解吸。热释烃按理应该也是如此,但相关实验结果却不支持这个观点,土壤样品热释烃含量随温度升高可一直增加。笔者以四川盆地新场气田上方的地表土壤样品做了 120~180 °C 的热释温度实验,升温梯度为 20 °C,实验结果见表 1;笔者同时以渤海湾盆地济阳坳陷埭石桥地区地表土壤样品做了 160~200 °C 的热释温度实验,升温梯度为 20 °C,实验结果见表 2。王周秀等^[10]选择化探工区有代表性的样品(甘肃崇信地区灰黄色亚砂土),在相同热释时间条件下,选择温度 150~320 °C,在不同温度下进行热释烃实验,实验结果见表 3。由表 1 至

表 3 可见:(1)热释烃(尤其是烯烃)含量可随温度升高而一直增加,似乎不存在吸附解吸平衡;(2)120 °C 时,烯烃含量就远大于同碳数烷烃含量;(3)140 °C 时,就可见烯烃含量大于甲烷含量,如表 1 中 B02 号样品;(4)160 °C 时,普遍可见烯烃含量大于甲烷含量;(5)180 °C 时,出现异构烷烃含量远大于同碳数正构烷烃含量。任何吸附和解吸的理论都很难解释这些反地质的现象,应该是发生了相关的化学反应,而能不断地提供轻烃供给源的物质,只能是土壤样品中存在的有机质。

3 热释烃与总有机碳含量相关性高

在油气地球化学领域,衡量岩石中有机质丰度所用的指标主要有总有机碳(TOC)、氯仿沥青“A”、总烃和生烃潜能^[11]。有机碳是指岩石中存在于有机质中的碳^[11]。土壤样品含有的有机质丰度同样可以用总有机碳来衡量。为了找到样品在热释过程中的轻烃供给源,笔者调阅了 2004 年的四川新场气田 89 件土壤样品、2011 年的青海木里 310 件土壤样品、2012 年的南黄海海域 500 件海底沉积物样品的热释烃(180 °C)和总有机碳含量数据,并进行相关性分析,发现有机碳含量与热释烃乙烯、丙烯、丙烷、异丁烷的相关系数均高于 0.5(表 4)。

以上 3 个不同地区、不同类型样品热释烃中的

表 1 四川盆地新场气田上方土壤样品热释温度实验结果

Table 1 Pyrolytical desorption experiment results at different temperatures of soil samples above Xinchang gas field, Sichuan Basin

样号	热释温度/°C	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
B01	120	0.78	0.04	0.34	0.05	0.29	0.00	0.01	0.00	-
	140	1.09	0.07	0.70	0.14	0.92	0.02	0.03	0.00	0.01
	160	1.89	0.08	0.91	0.30	1.59	0.12	0.04	0.04	0.04
	180	3.51	0.21	3.05	0.67	6.13	1.51	0.18	0.77	0.15
B02	120	1.02	0.05	0.41	0.07	0.41	0.01	0.03	0.00	0.01
	140	1.68	0.12	1.27	0.27	1.92	0.04	0.06	0.03	0.05
	160	2.96	0.14	2.31	0.60	4.35	0.34	0.12	0.20	0.15
	180	5.30	0.30	5.51	1.02	10.87	1.65	0.23	0.85	0.22
B03	120	1.19	0.03	0.20	0.03	0.14	0.01	0.01	-	-
	140	0.95	0.04	0.49	0.09	0.64	0.01	0.02	-	-
	160	1.21	0.04	0.74	0.13	1.28	0.05	0.03	0.01	0.01
	180	2.39	0.10	1.45	0.26	3.77	0.30	0.05	0.13	0.03
B04	120	0.71	0.02	0.22	0.03	0.15	0.00	0.01	-	-
	140	1.30	0.05	0.55	0.11	0.65	0.01	0.02	-	-
	160	1.69	0.07	0.93	0.22	1.53	0.07	0.04	0.02	0.03
	180	3.55	0.22	3.05	0.53	6.80	0.63	0.13	0.29	0.09
B05	120	0.82	0.03	0.27	0.04	0.23	-	-	-	-
	140	1.43	0.06	0.65	0.12	1.03	0.02	0.02	-	-
	160	2.48	0.09	1.28	0.29	2.57	0.18	0.06	0.05	0.03
	180	3.75	0.13	2.10	0.36	5.08	0.56	0.08	0.24	0.05

表 2 渤海湾盆地济阳坳陷垛石桥地区土壤样品热释烃温度实验结果

Table 2 Pyrolytical desorption experiment results at different temperatures of soil samples from Duoshiqiao area, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin $\mu\text{L}/\text{kg}$

样号	热释温度/ $^{\circ}\text{C}$	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
A160	160	1.88	0.17	2.10	0.32	0.77	0.43	0.06	0.06	-
	180	9.04	0.56	6.63	1.57	4.58	6.59	0.30	2.71	0.01
	200	22.99	1.38	18.24	3.69	23.52	16.02	0.95	8.00	0.63
A162	160	0.70	0.04	0.64	0.07	0.39	0.06	0.01	-	-
	180	2.55	0.21	2.25	0.19	2.14	0.59	0.06	0.43	-
	200	10.98	0.29	5.53	0.43	3.60	1.17	0.09	2.10	-
A164	160	2.32	0.17	2.35	0.54	0.41	0.52	0.05	0.07	-
	180	8.90	0.60	7.04	1.69	3.15	4.00	0.30	1.27	0.42
	200	20.45	1.09	11.64	2.45	7.54	6.76	0.44	1.54	0.12
A166	160	7.05	0.34	3.76	0.68	1.21	0.81	0.04	0.10	-
	180	19.93	1.19	14.9	3.25	15.11	9.43	0.61	3.24	0.38
	200	39.89	2.07	20.86	4.49	23.26	15.3	0.68	3.25	0.16
A168	160	1.32	0.09	1.99	0.29	1.02	0.48	0.06	0.14	0.01
	180	5.62	0.23	3.63	0.60	3.15	2.39	0.15	1.03	0.11
	200	15.86	0.56	8.46	1.18	9.08	4.64	0.28	1.44	0.14

表 3 同一样品不同温度下热释烃实验^[10]

Table 3 Pyrolytical desorption experiment results of the same sample at different temperatures $\mu\text{L}/\text{kg}$

热释温度/ $^{\circ}\text{C}$	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
150	1.39	0.03	0.21	0.09	0.23	0.42	0.03	0.12	0.07
200	3.20	0.12	2.98	0.20	3.01	0.07	0.03	0.01	-
250	10.57	0.27	15.28	0.50	14.72	0.98	0.19	0.01	0.09
290	164.70	1.93	357.29	2.01	110.72	3.95	1.50	2.70	0.30
320	780.93	20.95	1 938.70	14.08	607.85	9.98	6.01	3.96	1.29

表 4 总有机碳含量与热释烃相关系数

Table 4 Correlations between TOC and pyrolytically desorbed hydrocarbons

样品来源	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
四川新场气田	0.17	0.27	0.77	0.60	0.79	0.64	0.69	0.60	0.55
青海木里	0.51	0.28	0.5	0.51	0.48	0.50	0.33	0.47	0.34
南黄海海域	0.67	0.76	0.74	0.75	0.55	0.61	0.66	0.55	0.53

烯烃、部分烷烃都与有机碳含量显著相关,说明热释烃的成因机理很可能就是来源于土壤中的总有机碳。杨振鸿等^[12]对西藏若尔盖高原典型剖面 104 件土壤样品进行化探采样分析后发现,有机碳含量与热释烃甲烷、重烃的相关系数分别高达 0.72

和 0.71(表 5),其中热释烃的热释温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 。硅酸盐(SiO_2)与热释烃甲烷、重烃的相关系数分别为-0.71 和-0.64,呈显著负相关,硅酸盐含量越高,热释烃含量越低,显然热释烃的成因机理为“硅酸盐矿物中吸留的烃类”的论点就站不住脚了。也不

表 5 碳酸盐、硅酸盐与烃类指标相关系数^[12]

Table 5 Correlation between carbonate, silicate and hydrocarbon indexes

烃类	ΔC	CaO	Fe_2O_3	MnO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	有机碳
酸解烃甲烷	0.61	0.67	0.11	0.21	0.26	-0.14	-0.20	0.11
酸解烃重烃	0.38	0.74	0.48	0.57	0.03	-0.33	-0.39	0.10
热释烃甲烷	-0.12	0.18	0.54	0.22	-0.49	-0.61	-0.71	0.72
热释烃重烃	0.02	0.22	0.41	0.12	-0.40	-0.53	-0.64	0.71

可能是土壤中的有机质吸附了大量的轻烃组分(烯烃或烷烃),因为热释烃的样品处理过程决定了游离态、溶解态、物理吸附态的轻烃组分都不存在了。热释烃中的烯烃、部分烷烃与有机质相关,且不是物理吸附原因,只能是有机质在真空状态下的热裂解,而与土壤中的总有机碳含量不相关的轻烃组分,才主要是土壤吸附的轻烃在热作用下可逆解吸产生的。

4 生物有机质真空状态易热裂解生烃

为了实验有机质在真空、较高温度下是否可以裂解成轻烃,笔者在单位内从樟树根下采集腐烂的樟树落叶、从樟树枝采集新鲜的樟树叶,晾干、粉碎后进行热释烃实验,热释温度以 20 °C 的梯度从 80 °C 升到 180 °C,分析数据见表 6、表 7。由表可见:所有的热释烃组分含量都随温度升高而增大;生物有机质在 80 °C 时就会出现烯烃比同碳数烷烃含量高的特征,且随着温度升高这种特征更加明显。本次实验结果并未出现异构烷烃含量比同碳数的正构烷烃高的现象,原因可能是:岩石、土壤、沉积物中的有机质类型要比腐烂的树叶、新鲜树叶多,演化程度也更高,同时前者含有无机物而后者没有,无机物中的某些无机盐会对有机物的裂解组分产生影响。前人研究成果表明,有机质生烃过程中黏土矿物具有较强的催化作用^[13-15]。侯读杰等^[16]认为:黏土矿物是自然界分布最广的无机盐类催化剂,可被视为一种 Lewis 酸(即作为电子

对的接受者),从而有助于有机质形成碳阳离子,是碳骨架重排,形成以支链烃(异构烃)为主的烃类;而无催化剂时,C-C 键断裂为自由基反应,直链原始物质仍形成直链烃类。

5 180 °C 下热释烃主要源自土壤有机质

为了探讨土壤样品有机质对热释烃的影响,笔者所在项目组选择四川盆地新场气田、柴达木盆地木里地区、渤海湾盆地济阳拗陷垛石桥地区及鄂尔多斯盆地西峰油田等 4 个不同地区的地表土壤样品,编号分别为 22,23,24,25,粉碎后过 100 目筛,每个编号样品各称取 5 g,其中一组直接在 180 °C 下热释 45 min 后测定其含量(T_0);另一组按中华人民共和国国家标准《沉积岩中总有机碳的测定:GB/T 19145—2003》方法,将样品用过量盐酸在 60~80 °C 下溶样 2.5 h 至反应完全后,过滤收集含有有机质的残渣,用蒸馏水洗涤至中性,自然晾干后在 180 °C 下热释 45 min^[17],质量仍按 5 g 计算,测定其热释烃含量(T_1)。两组对照结果见表 8,因定量用的标准气体中不含烯烃组分,烯烃的含量以同碳数烷烃的定量因子来计算。由表 8 可见:两组对照数据整体差别不大,22~24 号样品提取有机碳后再热释,出现异构烃类升高的趋势,也证明热释烃主要来源于有机质的热裂解,而不是来源于样品中吸附轻烃的可逆解吸。据此可推断,烯烃和异构烷烃主要为真空状态下有机质中大分子上的短支链(甲基、乙基)在热作用下发生断裂后重组而生成。

表 6 腐烂樟树叶的热释烃量

Table 6 Pyrolytically desorbed hydrocarbons from decayed camphor leaves $\mu\text{L}/\text{kg}$

热释温度/°C	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	反-2-丁烯	1-丁烯	异丁烯	顺-2-丁烯	异戊烷	正戊烷
80	6.40	0.66	3.00	0.55	1.14	0.03	0.13	-	0.04	0.42	-	0.05	0.25
100	22.16	2.44	10.20	2.41	4.74	0.08	0.46	0.06	0.17	1.88	0.07	0.16	1.31
120	67.65	8.28	35.29	8.26	14.90	0.29	0.93	0.13	0.43	5.94	0.15	0.30	1.76
140	140.67	12.61	90.38	12.95	28.79	0.60	1.14	0.17	0.63	10.75	0.25	0.27	1.72
160	324.35	27.51	187.87	27.24	65.53	1.62	2.81	0.76	2.14	31.47	0.91	0.69	4.88
180	728.62	49.52	317.47	57.53	185.97	5.79	10.85	5.56	13.68	148.71	6.39	3.40	20.17

表 7 干樟树叶的热释烃量

Table 7 Pyrolytically desorbed hydrocarbons from dried camphor leaves $\mu\text{L}/\text{kg}$

热释温度/°C	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	反-2-丁烯	1-丁烯	异丁烯	顺-2-丁烯	异戊烷	正戊烷
80	26.64	4.11	7.76	1.10	1.04	0.24	0.21	-	0.07	1.00	-	-	0.86
100	48.57	8.40	19.24	3.98	2.39	0.39	0.64	0.02	0.15	2.47	0.02	0.06	3.74
120	198.49	39.32	81.21	17.97	10.10	1.26	1.45	0.07	0.29	12.35	0.03	0.02	4.85
140	451.42	73.29	182.91	57.96	35.12	3.69	4.58	0.53	1.25	81.15	0.62	0.22	15.98
160	874.27	132.85	301.19	76.67	57.20	8.46	11.35	2.46	3.63	427.34	2.27	0.86	41.81
180	1647.09	229.09	529.94	198.21	122.18	13.58	26.60	10.20	10.59	1179.96	9.96	1.64	122.39

表8 土壤样品经不同酸解、热释处理后的热释烃含量
Table 8 Desorbed hydrocarbon contents of soil samples
after acidolysis and pyrolysis treatments

样号	处理方式	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
22	直接热释 T_0	25.0	0.5	8.1	1.0	11.0	3.8	0.6	1.5	0.2
	有机碳热释 T_1	25.3	0.6	9.6	1.2	12.5	7.3	1.0	4.1	0.8
23	直接热释 T_0	78.5	4.3	17.2	12.7	40.7	27.1	3.3	11.2	2.0
	有机碳热释 T_1	70.0	9.2	18.5	22.8	53.7	54.0	8.4	27.4	4.6
24	直接热释 T_0	48.8	2.2	10.3	4.2	19.1	5.1	0.8	1.2	-
	有机碳热释 T_1	34.4	3.1	10.9	6.2	23.4	13.5	1.7	3.2	0.3
25	直接热释 T_0	33.0	2.2	10.6	7.7	19.7	15.2	2.8	4.8	0.6
	有机碳热释 T_1	31.3	1.5	9.8	4.1	14.0	7.7	2.4	2.6	1.5

6 结论与建议

结论:(1)热释烃中的烯烃、异构烃与土壤中的总有机碳相关性高;(2)树叶等生物有机质在真空状态下很容易热裂解生烃;(3)土壤样品中的热释烃来源于化学吸附轻烃的解吸和有机质的热裂解;(4)土壤样品在 160 °C 热释时,即普遍可见烯烃含量大于甲烷含量的情况,说明此时沉积有机质热裂解占主导地位,所以说热释温度 160 °C 以下的热释烃主要来源于化学吸附轻烃的解吸,而热释温度 160 °C 以上的热释烃主要来源于土壤中的有机质在真空条件下的热裂解;(5)烯烃及异构烃类的大量产生不是土壤样品中真实存在的状况,而是样品在处理过程中因真空和热作用有机质裂解原因产生,是测试过程中引起的次生变化,对油气勘探无任何指导意义,因而需选择合适的热释温度,以有效抑制有机质在实验条件下的热裂解。

建议:(1)热释烃的热释温度从常用温度范围 180~200 °C 降至 160 °C 以下,以减少样品中有机质成烃的影响;(2)在地质状态下热作用可以促进有机质成烃,一定程度上会使有机质含量降低、轻烃含量增加,建议对 150 °C 以上的地热田的围岩进行取样分析加以验证,并对热释烃的地热指示意义加以进一步研究。

参考文献:

- [1] 卢丽,宁丽荣,李吉鹏,等.油气地球化学勘探试样测定方法:GB/T 29173—2012[S].北京:中国标准出版社,2013:1-15.
LU Li, NING Lirong, LI Jipeng, et al. Determination method for samples of geochemical exploration for oil and gas:GB/T 29173-2012[S]. Beijing: China Standards Press, 2013: 1-15.
- [2] 李广之,胡斌,袁子艳,等.轻烃的吸附与解吸模型[J].天然气地球科学,2006,17(4):552-558.
LI Guangzhi, HU Bin, YUAN Ziyang, et al. The model of light hydrocarbons adsorption & desorption [J]. Natural Gas Geoscience,

2006, 17(4): 552-558.

- [3] 李广之.轻烃地球化学场的形成和特征[J].石油与天然气地质,1999,20(1):66-69.
LI Guangzhi. Formation and characteristics of light hydrocarbon geochemical fields [J]. Oil & Gas Geology, 1999, 20(1): 66-69.
- [4] 李广之,胡斌,邓天龙.凝析油气藏顶空气的轻烃组分特征[J].天然气工业,2008,28(10):32-35.
LI Guangzhi, HU Bin, DENG Tianlong. Characteristics of light hydrocarbon composition of top air in gas condensate reservoirs [J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(10): 32-35.
- [5] 冯晓双,李贵友.热释烃技术在油气化探中的应用[J].石油实验地质,1999,21(1):91-94.
FENG Xiaoshuang, LI Guiyou. Application of the pyrolysis desorbed hydrocarbon technology to the geochemical exploration of gas and oil [J]. Experimental Petroleum Geology, 1999, 21(1): 91-94.
- [6] 李广之,汪林自.吸附态轻烃的解吸与分析[J].物探与化探,2000,24(1):34-42.
LI Guangzhi, WANG Linzi. The desorption, analysis and application of adsorbed light hydrocarbon [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2000, 24(1): 34-42.
- [7] 李广之,胡斌,邓天龙,等.不同赋存状态轻烃的分析技术及石油地质意义[J].天然气地球科学,2007,18(1):111-116.
LI Guangzhi, HU Bin, DENG Tianlong, et al. Analytic techniques and petroleum geological significance of different existing states of light hydrocarbons [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 111-116.
- [8] 李广之,尹红军,袁子艳,等.五种赋存状态轻烃在我国相关油气藏上的石油地质意义[J].物探与化探,2010,34(6):772-777.
LI Guangzhi, YIN Hongjun, YUAN Ziyang, et al. Petroleum geological significance of five occurrence modes of light hydrocarbon in the study of related oil and gas reservoirs in China [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2010, 34(6): 772-777.
- [9] 李广之,胡斌.中国油气化探分析技术新进展与发展方向[J].天然气地球科学,2013,24(6):1171-1185.
LI Guangzhi, HU Bin. The latest progress of the analytical techniques of the petroleum geochemical exploration in China: problems and development direction [J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(6): 1171-1185.

油与天然气地质,2019,40(4):799-809.

PANG Shuyi, CAO Yingchang, LIANG Chao. Lithofacies characteristics and sedimentary environment of Es^{4U} and Es^{3L}: a case study of Well FY1 in Dongying sag, Bohai Bay Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(4): 799-809.

[15] 王苗, 陆建林, 左宗鑫, 等. 纹层状细粒沉积岩特征及主控因素分析: 以渤海湾盆地东营凹陷沙四上—沙三下亚段为例 [J]. 石油实验地质, 2018, 40(4): 470-478.

WANG Miao, LU Jianlin, ZUO Zongxin, et al. Characteristics and dominating factors of lamellar fine-grained sedimentary rocks: a case study of the upper Es₄ member-lower Es₃ member, Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(4): 470-478.

[16] 杜学斌, 刘辉, 刘惠民, 等. 细粒沉积物层序地层划分方法初探: 以东营凹陷樊页 1 井沙三下—沙四上亚段泥页岩为例 [J]. 地质科技情报, 2016, 35(4): 1-11.

DU Xuebin, LIU Hui, LIU Huimin, et al. Methods of sequence stratigraphy in the fine-grained sediments: a case from the upper fourth sub-member and the lower third sub-member of the Shahejie Formation in well Fanye 1 of Dongying Depression [J]. Geological Science and Technology Information, 2016, 35(4): 1-11.

[17] 邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策 [J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 14-26.

ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of non-marine shale oil in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 14-26.

[18] 朱日房, 张林晔, 李政, 等. 陆相断陷盆地页岩油资源潜力评价: 以东营凹陷沙三段下亚段为例 [J]. 油气地质与采收率, 2019, 26(1): 129-136.

2019, 26(1): 129-136.

ZHU Rifang, ZHANG Linye, LI Zheng, et al. Evaluation of shale oil resource potential in continental rift basin: a case study of Lower Es₃ Member in Dongying Sag [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(1): 129-136.

[19] 姜在兴, 梁超, 吴靖, 等. 含油气细粒沉积岩研究的几个问题 [J]. 石油学报, 2013, 34(6): 1031-1039.

JIANG Zaixing, LIANG Chao, WU Jing, et al. Several issues in sedimentological studies on hydrocarbon-bearing fine-grained sedimentary rocks [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(6): 1031-1039.

[20] 张顺, 陈世悦, 谭明友, 等. 东营凹陷西部沙河街组三段下亚段泥页岩沉积微相 [J]. 石油学报, 2014, 35(4): 633-645.

ZHANG Shun, CHEN Shiyue, TAN Mingyou, et al. Characterization of sedimentary microfacies of shale in the lower third sub-member of Shahejie Formation, western Dongying Sag [J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(4): 633-645.

[21] 王濡岳, 丁文龙, 王哲, 等. 页岩气储层地球物理测井评价研究现状 [J]. 地球物理学进展, 2015, 30(1): 228-241.

WANG Ruyue, DING Wenlong, WANG Zhe, et al. Progress of geophysical well logging in shale gas reservoir evaluation [J]. Progress in Geophysics, 2015, 30(1): 228-241.

[22] 朱定伟, 王香增, 丁文龙, 等. 测井资料在优质页岩气储层识别中的应用: 以鄂尔多斯盆地东南部长 7 段黑色页岩为例 [J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2013, 28(2): 25-29.

ZHU Dingwei, WANG Xiangzeng, DING Wenlong, et al. Application of logging data in the identification of high quality shale gas reservoirs: an example from the Chang-7 black shale in southeastern Ordos Basin [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2013, 28(2): 25-29.

(编辑 徐文明)



(上接第 669 页)

[10] 王周秀, 徐成法, 姚秀斌. 化探热释烃方法机理及影响因素 [J]. 物探与化探, 2003, 27(1): 63-68.

WANG Zhouxiu, XU Chengfa, YAO Xiubin. The mechanism of the geochemical thermally-released hydrocarbon method and its affecting factors [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2003, 27(1): 63-68.

[11] 戴鸿鸣, 王顺玉, 陈义才. 油气勘探地球化学 [M]. 2 版. 北京: 石油工业出版社, 2011: 210-211.

DAI Hongming, WANG Shunyu, CHEN Yicai. Petroleum exploration geochemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 210-211.

[12] 杨振鸿, 鲍征宇, 李方林. 若尔盖地区酸解烃与热释烃影响因素研究 [J]. 物探化探计算技术, 2007, 29(1): 48-53.

YANG Zhenhong, BAO Zhengyu, LI Fanglin. Study of influence factors between acidolysis hydrocarbon and pyrolysis-desorbed hydrocarbon in Ruergai area [J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2007, 29(1): 48-53.

[13] 刘晓艳. 粘土矿物对有机质演化的影响 [J]. 天然气地球科学, 1995(1): 23-26.

LIU Xiaoyan. The influence of clay minerals on the evolution of organic matter [J]. Natural Gas Geoscience, 1995(1): 23-26.

[14] 王行信, 蔡进功, 包于进. 粘土矿物对有机质生烃的催化作用 [J]. 海相油气地质, 2006, 11(3): 27-38.

WANG Xingxin, CAI Jingong, BAO Yujin. Catalysis of clay mineral to organic matter in hydrocarbon genesis [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2006, 11(3): 27-38.

[15] 王宁, 吴春燕, 贾朋涛, 等. 烃源岩有机质生烃过程中的粘土矿物催化作用研究进展 [J]. 内蒙古石油化工, 2011, 37(5): 3-7.

WANG Ning, WU Chunyan, JIA Pengtao, et al. The advances of research on the catalysis of clay minerals to organic matter in hydrocarbon generation from hydrocarbon source rocks [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011, 37(5): 3-7.

[16] 侯读杰, 冯子辉. 油气地球化学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 48-53.

HOU Dujie, FENG Zihui. Petroleum geochemistry [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 48-53.

[17] 徐冠军, 高瑛, 董淑红, 等. 沉积岩中总有机碳的测定: GB/T 19145—2003 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 1-3.

XU Guanjun, GAO Ying, DONG Shuhong, et al. GB/T 19145-2003: Determination of total organic carbon in sedimentary rock [S]. Beijing: China Standards Press, 2003: 1-3.

(编辑 韩 彧)