

引用本文: 李志明, 刘惠民, 刘鹏, 等. 渤海湾盆地沾化凹陷 BYP5 导眼井古近系沙河街组三段下亚段岩心富氢气逸散气特征及其地质意义[J]. 石油实验地质, 2024, 46(5): 979-988. DOI: 10.11781/syzydz202405979.  
LI Zhiming, LIU Huimin, LIU Peng, et al. Characteristics and geological significance of escaping gas rich in natural hydrogen from pilot well BYP5 cores of lower sub-member of third member of Shahejie Formation in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2024, 46(5): 979-988. DOI: 10.11781/syzydz202405979.

# 渤海湾盆地沾化凹陷 BYP5 导眼井古近系沙河街组三段下亚段岩心富氢气逸散气特征及其地质意义

李志明<sup>1,2,3</sup>, 刘惠民<sup>4</sup>, 刘鹏<sup>1,2,3</sup>, 钱门辉<sup>1,2,3</sup>, 曹婷婷<sup>1,2,3</sup>, 杜振京<sup>4</sup>,  
李政<sup>5</sup>, 包友书<sup>5</sup>, 蒋启贵<sup>1,2,3</sup>, 徐二社<sup>1,2,3</sup>, 孙中良<sup>1,2,3</sup>, 刘雅慧<sup>1,2,3</sup>

1. 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;
2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126;
3. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126;
4. 中国石化胜利油田分公司, 山东 东营 257015;
5. 中国石化胜利油田分公司 勘探开发研究院, 山东 东营 257015

**摘要:** BYP5 导眼井是为探索渤海湾盆地沾化凹陷渤南深洼带较高热演化区古近系沙河街组三段下亚段(沙三下亚段)含油气性而部署的一口取心井, 取心段深度介于 4 267.0~4 338.1 m。为揭示取心段含油气性特征, 开展了典型样品冷冻密闭碎样热解和岩心逸散气的收集定量与组分分析。研究结果认为, 取心段总体是一套富有机质、富碳酸盐矿物的优质烃源岩, 成熟度( $R_o$ )约 1.2%, 热演化过程中应曾发生了高效生排烃作用, 导致其现今游离烃( $S_1$ )和氢指数( $I_H$ )均较低; 岩心逸散烃气含量总体不高, 主要介于 0.001~0.01 cm<sup>3</sup>/g, 均值为 0.005 cm<sup>3</sup>/g, 逸散烃气相对高值段与热解游离烃( $S_1$ )相对高值段基本一致; 逸散气组分主要由 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 组成, 其中 H<sub>2</sub> 摩尔百分数介于 1.08%~19.23%, 平均 7.09%, 具有富氢气特征。H<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 具有明显正相关性, 与 CH<sub>4</sub> 具有明显负相关性; 逸散气应属原位滞留的气体, 氢气的形成可能与有机质热解过程中异质键的裂解和去甲基化作用有关, 建议加强有机质热裂解成因天然氢气的形成机制、地质勘查与评价研究, 为该类型天然氢气的勘探部署决策提供依据。

**关键词:** 天然氢气; 岩心逸散气; 沙三下亚段; 古近系; 沾化凹陷; 渤海湾盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

DOI: 10.11781/syzydz202405979

## Characteristics and geological significance of escaping gas rich in natural hydrogen from pilot well BYP5 cores of lower sub-member of third member of Shahejie Formation in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

LI Zhiming<sup>1,2,3</sup>, LIU Huimin<sup>4</sup>, LIU Peng<sup>1,2,3</sup>, QIAN Menhui<sup>1,2,3</sup>, CAO Tingting<sup>1,2,3</sup>, DU Zhenjing<sup>4</sup>,  
LI Zheng<sup>5</sup>, BAO Youshu<sup>5</sup>, JIANG Qigui<sup>1,2,3</sup>, XU Ershe<sup>1,2,3</sup>, SUN Zhongliang<sup>1,2,3</sup>, LIU Yahui<sup>1,2,3</sup>

1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;
2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;
3. Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;
4. Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China;
5. Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China

**Abstract:** The pilot well BYP5 is a cored well drilled to explore the oil and gas bearing properties of the highly thermally evolved lower sub-member of the third member of the Paleogene Shahejie Formation in the Bonan deep sag of the Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin. The coring interval depth ranges from 4 267.0 to 4 338.1 m. To reveal

收稿日期 (Received): 2024-05-14; 修订日期 (Revised): 2024-07-06; 出版日期 (Published): 2024-09-28.

作者简介: 李志明 (1968—), 男, 博士, 研究员, 从事油气地球化学、页岩油气地质研究。E-mail: lizm.syky@sinopec.com.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42090022) 和中国石化科技部项目 (P23229) 联合资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

the oil and gas bearing properties of the cored interval, pyrolysis of frozen, sealed fragments was conducted on typical samples and the escaping gas from the core was collected and quantified for composition analysis. The results show that the cored interval is a high-quality hydrocarbon source rock rich in organic matter and carbonates, with a maturity ( $R_o$ ) of about 1.2%. Efficient hydrocarbon generation and expulsion likely occurred during thermal evolution, causing the current low free hydrocarbon ( $S_1$ ) and hydrogen index ( $I_H$ ) values. The content of the hydrocarbon gas from the core was generally low, ranging from 0.001 to 0.01  $\text{cm}^3/\text{g}$ , with an average of 0.005  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Segments with relatively high levels of escaping hydrocarbon gas corresponded to those with relatively high pyrolysis  $S_1$  values. The escaping gas was mainly composed of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{C}_2\text{H}_6$ , with mole percentages of  $\text{H}_2$  ranging from 1.08% to 19.23%, with an average of 7.09%, indicating hydrogen-rich characteristics.  $\text{H}_2$  showed a significant positive correlation with  $\text{CO}_2$  and a negative correlation with  $\text{CH}_4$ . The escaping gas from the core was likely trapped in-situ, and the formation of  $\text{H}_2$  might be related to the cleavage of hetero-bonds and demethylation during the pyrolysis of organic matter. Further research is suggested on the formation mechanism, geological exploration, and evaluation of natural hydrogen released during organic matter pyrolysis, so as to provide a basis for the decision-making in the exploration and development of this type of natural hydrogen resource.

**Key words:** natural hydrogen; escaping gas from core; lower sub-member of third member of Shahejie Formation; Paleogene; Zhanhua Sag; Bohai Bay Basin

尽管早在 1888 年俄国科学家门捷列夫发表的有关乌克兰顿涅茨克地区马基夫卡市附近煤矿渗出的天然气报告中记载了含 5.8% ~ 7.5% 的氢气<sup>[1]</sup>,但由于人们受传统观念影响,对天然氢气存在着认知偏差,认为天然氢气难以在地下有效聚集或量太少而不具备勘探价值<sup>[1-3]</sup>。不过,2002 年英国地质调查局的 SMITH 在《First Break》杂志上发表的“是需要勘探家认真对待氢的时候了”<sup>[4]</sup>,助力勘探家开启了对天然氢气的勘探实践。在过去的二十余年里,俄罗斯发现了第一个天然氢矿床<sup>[2,5]</sup>;加拿大 Hydroma 公司则在非洲马里 Bourakebougou 地区钻探发现了纯度高达 98% 的天然氢气,并成功建立了全球首个商业化的天然氢能发电站<sup>[6]</sup>;法国国家科学中心发布的研究报告指出,洛林矿盆地发现的天然氢气矿经测算含氢气流在  $600 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^8 \text{ t}$  之间,是目前全球发现的最大天然氢气矿床<sup>[7]</sup>。目前,天然氢气的勘探和研究正成为能源领域的热点,从事天然氢气勘探的公司由 2020 年的 3 家增至 2023 年年中的 40 家,马里、美国、法国、澳大利亚、西班牙等国家已经开始发放天然氢气勘探许可证<sup>[8]</sup>,这有望重新塑造能源勘探开发工作者与新能源研发工作者对天然氢气的认知,加速推动天然氢能的勘探开发与产业化发展<sup>[9]</sup>。对于天然氢气的成因和来源,近年来众多研究人员开展了较多的研究<sup>[10-30]</sup>,把天然氢气成因归结为无机成因和有机成因两大类,其中无机成因可进一步细分为多种类型,如蛇纹石化作用、地球深部脱气作用、水的辐解作用、岩浆热液以及

岩石碎裂作用等<sup>[8-21]</sup>;而有机成因的天然氢气则主要通过热作用和微生物作用产生,如有机质的热解、发酵以及固氮过程等<sup>[12,22-30]</sup>。目前已发现的天然氢气多为无机成因,非洲马里高含氢天然气中大量交代作用或基底作用形成的放射成因氦和氡均指示氢气很可能来自基底,生成的氢气受辉绿岩床和含水层的封存作用得以保存,并最终形成大规模氢气田<sup>[6]</sup>。对于有机质热解成因氢气,开放与封闭体系富有机质泥页岩和煤的热解实验气体组分分析结果<sup>[27-29]</sup>以及不同热演化阶段富有机质泥页岩及变质泥质岩自然样品中赋存气体组分分析结果<sup>[30]</sup>均揭示:有机质热解成因氢气主要形成于干酪根热解生烃之后,即形成于过成熟度阶段(有机质遭受的热解温度大于  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ /热成熟度  $R_o$  大于 2.0%),但在个别成熟度  $R_o$  为 1.0% 左右的自然富有机质泥页岩样品中也赋存有较高的氢气<sup>[29]</sup>,并且热解实验也证实有机质类型为 I—II<sub>1</sub> 型的湖相富有机质页岩在有机质裂解的早期阶段存在一个氢气释放的主峰<sup>[27]</sup>。尽管如此,当前沉积盆地内发现的赋存于常规沉积储层或火山岩中的天然氢气(如松辽盆地松科 2 井钻遇的氢气),多被推断为无机和有机成因的混合来源<sup>[11,13,30]</sup>;而济阳坳陷东营凹陷和苏北盆地发现的二氧化碳气藏中的氢气多属无机成因来源<sup>[31-32]</sup>;有关成熟阶段富有机质泥页岩中赋存有机质热解成因氢气的相关文献则甚少<sup>[29]</sup>。笔者在支撑渤海湾盆地沾化凹陷渤南洼陷页岩油重点探井——BYP5 导眼井取心段现场含油气评价过

程中,针对取心段(古近系沙河街组三段下亚段,简称沙三下亚段,热成熟度  $R_o$  约 1.2%)部分岩心开展了现场 1 h 逸散气量定量收集,并对收集的逸散气体组分在室内进行了气相色谱分析,结果首次发现了沙三下亚段富有机质灰质泥岩/泥质灰岩等致密岩心逸散出来的气体中富含氢气。为此,本研究旨在报道渤海湾盆地沾化凹陷渤南洼陷 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段富有机质灰质泥岩/泥质灰岩等的基本特征及其富氢气逸散气组分的特征,并探讨氢气的形成机制及其地质意义,以期为今后开展富油气盆地/凹陷天然氢气的勘探评价提供依据与借鉴。

## 1 地质背景概况

沾化凹陷是渤海湾盆地济阳拗陷主要富油气凹陷之一,其沉积地层以古近系—新近系为主,生、储、盖条件优越。富有机质泥页岩层系主要发育在古近系沙四上、沙三下和沙三中亚段以及沙一段,其中沙三下亚段富有机质泥页岩层系为凹陷的主力烃源岩层<sup>[33]</sup>。凹陷内部断裂发育,共发育各类断层 297 条,不仅控制了层序的发育<sup>[34]</sup>,也成为了沟通古近系富有机质泥页岩层系与新近系主力储层的重要纽带<sup>[33,35-38]</sup>。页岩油探井 BYP5 井及其导眼井位于沾化凹陷中部渤南洼陷的渤南深洼带(图 1)。渤南洼陷为一北陡南缓、东陡西缓的断陷湖盆,北以埕东断裂为界与埕子口凸起相连,西以义东断层为界与义和庄凸起相邻,南部紧靠陈家庄凸起,东侧为孤西东断层,与孤北洼陷相连。该区接受了巨厚的中、新生代沉积,自下而上发育孔店

组、沙河街组、东营组、馆陶组和明化镇组,其中沙河街组发育了沙四上、沙三下和沙三中亚段以及沙一段四套富有有机质泥页岩层系,尤其是沙三下亚段沉积于深断陷期,是一套半干旱—潮湿气候的咸水—半咸水沉积,发育深灰色深湖—半深湖相富碳酸盐页岩<sup>[38]</sup>。渤南洼陷沙四上亚段富有机质泥页岩从沙二段沉积期开始生、排烃,东营期和馆陶期生、排烃量逐渐增大,明化镇期为生、排烃的高峰期;沙三下亚段富有机质泥页岩主要生、排烃期为馆陶期和明化镇期。沾化凹陷北东向边界断层开始发育于沙四段沉积期,活动高峰期为沙一段沉积期,馆陶期开始衰弱,至明化镇期已基本消亡;北北东向断层开始活动的时期为沙四—沙三段沉积期,峰值出现在沙三和沙一段沉积期,馆陶期开始消亡。因此,在富有机质泥页岩主要生、排烃期,断层活动相对减弱,对油气聚集不起破坏作用,但可以作为油气运移的通道。此外,这些断层的活动与演化直接控制着盖层次级同生断层的形成、演化与消亡,使得盖层同生断层的活动史与生、排烃史有较好的配置关系。

## 2 岩心逸散气定量收集与组分分析

### 2.1 BYP5 导眼井取心段基本特征

部署 BYP5 井的主要目的是探索沾化凹陷渤南洼陷深洼带较高热演化程度 ( $R_o$  大于 1.0%) 区沙三下亚段富有机质页岩层系的含油气性<sup>[38]</sup>。为落实 BYP5 井沙三下亚段水平井穿行的页岩油甜点层段,先期在 BYP5 井附近钻探了 BYP5 导眼井(图 1)。导眼井对沙三下亚段的 13 上层组 3 小层

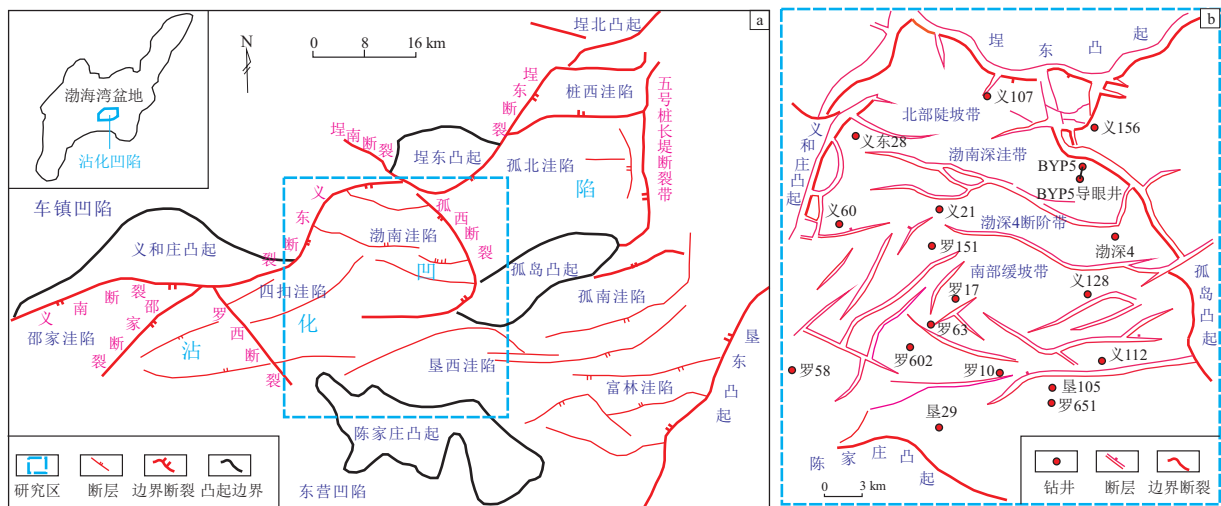


图 1 渤海湾盆地沾化凹陷(a)和 BYP5 导眼井(b)构造位置

据参考文献[37]修改。

Fig.1 Tectonic location of Zhanhua Sag (a) and pilot well BYP5 (b), Bohai Bay Basin



与 4 小层顶部开展了系统取心,取心段深度介于 4 267.0~ 4 338.1 m,主要岩性为深灰色灰质泥岩、灰色泥质灰岩和浅灰色含泥灰岩(图 2),层理类型以层状为主,次为块状和纹层状,页岩岩相类型主要属富有机质层状碳酸盐质页岩和混合质页岩<sup>[38]</sup>。根据钻井现场取心段典型样品冷冻密闭碎样热解分析结果,BYP5 导眼井取心段总有机碳含量( $\omega(\text{TOC})$ )、游离烃( $S_1$ )、氢指数( $I_H$ )与热解最高峰温( $T_{\max}$ )的特征如图 2 所示。显然取心段总有机碳含量较高,主要介于 1.5%~4.0%,平均 2.4% ( $n=145$ ),总体随埋深增大呈降低趋势;相近深度段深灰色灰质泥岩的总有机碳含量较灰色泥质灰岩和浅灰色含泥灰岩的总有机碳含量相对高些。游离烃含量总体不高,主要介于 0.5~2.1 mg/g,平均 1.3 mg/g( $n=145$ ),同样总体随埋深增大呈降低趋势,并明显受岩性和总有机碳含量控制(图 2),游离烃含量与总有机碳含量具正相关性,反映沙三下亚段富有机质灰质泥岩/泥质灰岩等总体具有源—储—体特征,滞留的油气应属原位形成(图 3)。氢指数主要介于 80~140 mg/g,平均 107 mg/g( $n=145$ ),总体随埋深增大呈降低趋势。热解最高峰温则主要介于 459~463 °C,平均 461 °C( $n=145$ ),与实测  $R_o$  主要处于 1.0%~1.3%<sup>[38]</sup> 相一致,表明取心段有机质热演化程度已处于生油窗末端,属于凝析油—湿气阶段。

同时,由  $I_H-I_O$ (氧指数)和  $I_H-T_{\max}$  有机质类

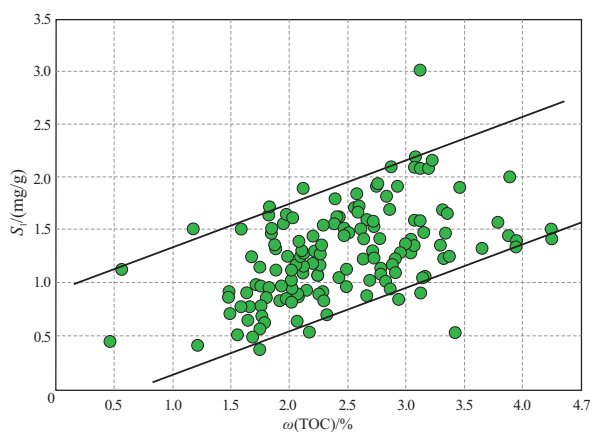


图 3 渤海湾盆地沾化凹陷 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段总有机碳与游离烃含量关系  
Fig.3 Relationship between total organic carbon (TOC) and free hydrocarbon ( $S_1$ ) contents in cored interval from pilot well BYP5 in lower sub-member of third member of Shahejie Formation, Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

型图解(图 4)可见,BYP5 导眼井取心段深灰色灰质泥岩、灰色泥质灰岩和浅灰色含泥灰岩的有机质类型以 I—II<sub>1</sub>型为主,部分属 II<sub>2</sub>型。综上特征表明,BYP5 导眼井井区沙三下亚段 13 上层组 3 小层至 4 小层顶部取心段岩性以层状深灰色灰质泥岩、层状灰色泥质灰岩和层状浅灰色含泥灰岩为主,总体是一套富有机质、富碳酸盐优质烃源岩,已处于凝析油—湿气阶段。沙三下亚段富有机质灰质泥岩/泥质灰岩等其现今游离烃含量和氢指数均较低,说明取心段热演化过程中曾发生了高效生排烃作用。另外,BYP5 导眼井取心段岩心致密,岩心核磁

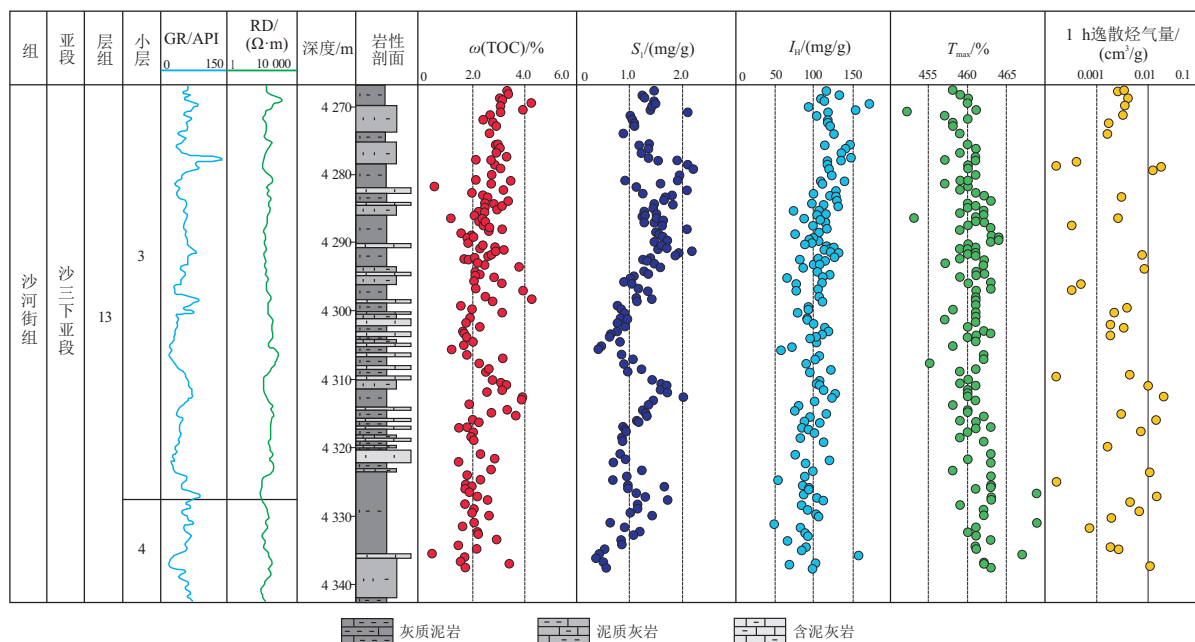


图 2 渤海湾盆地沾化凹陷 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段综合柱状图

Fig.2 Comprehensive histogram of cored interval from pilot well BYP5 in lower sub-member of third member of Shahejie Formation, Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

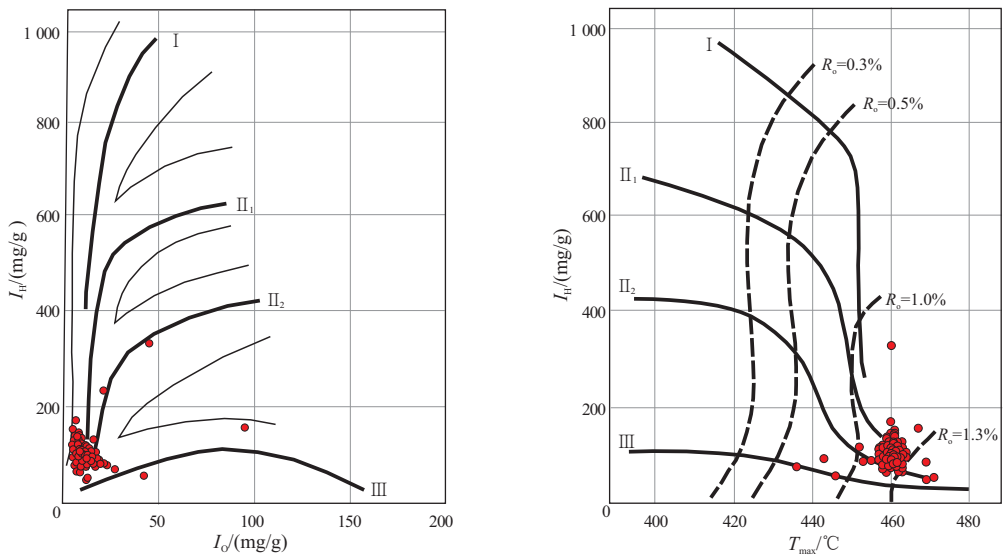


图4 渤海湾盆地沾化凹陷BYP5导眼井沙三下亚段取心段有机质类型图版

Fig.4 Organic matter types of cored interval from pilot well BYP5 in lower sub-member of third member of Shahejie Formation, Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

总孔隙度主要介于2.2%~4.6%,平均值为3.3%,中位数为3.0%<sup>[38]</sup>,低于页岩型和混积型页岩油储层甜点段孔隙度下限4.0%界限值<sup>[39-40]</sup>;但取心段高角度穿层缝发育,整个取心段现场观察到发育45条高角度穿层裂缝,这可能与高应力和高流体压力的双重作用<sup>[41]</sup>有关。高角度穿层裂缝有利于生成油气穿层发生运移,这可能也是导致取心段游离烃含量相对较低的重要影响因素之一。尽管如此,现今取心段仍处于高压(压力系数1.8)、高温(地层温度175℃左右)状态<sup>[38]</sup>,这意味着取心段发生排烃作用之后,随着明化镇组沉积加载,地层温度和热演化程度进一步升高,使地层压力又恢复至异常高压状态,说明渤南洼陷深洼带沙三下亚段泥页岩层系现今总体是一个相对封闭的体系。

## 2.2 取心段岩心逸散气采集与定量分析

岩心出筒后,选取开展逸散气收集的岩心段并做好标识,迅速洗掉岩心表面泥浆,再立即将清洗后的岩心放置于中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所自主研发的“岩心分段密封及逸散气采集系统”的岩心密封筒内,该筒的组成及结构等详见参考文献<sup>[42]</sup>。确定好岩心分段分隔位置,调整好密封圈,随后启动充气泵等给密封圈充气,直至充气压力达到设置值,实现岩心非破坏式分段密封,将岩心划分为以密封圈为间隔的数个密闭空间,记录每个密闭空间岩心长度以及岩性等信息。在此过程中,检查并确保密闭空间的取样口气阀处于关闭状态,再开启抽真空系统,使每个岩心密闭空间处于短暂的真空状态后,即可进行逸散

气的采集。逸散气采集时将采集单元的抽气泵的采样口与密封单元的抽气口连接,抽气泵出气端与采集袋连接即可<sup>[42]</sup>。为了不耽误钻井现场岩心统一处置、描述等,同时便于对比不同岩心段逸散气量相对高低,每个岩心密闭空间逸散气采集时间均定为1h,逸散气采集好后立即将岩心归位。整个取心段共采集了41个不同深度段岩心1h的逸散气样。逸散烃气样的定量分析采用红外全烃气体检测仪完成,详细分析流程见参考文献<sup>[43]</sup>,单位质量岩心逸散烃气量折算时,岩心密度取值为2.6g/cm<sup>3</sup>。41个不同深度段岩心1h的逸散烃气样的定量结果如图2所示,可见取心段岩心1h烃气逸散气含量总体不高,介于0.0002~0.0202cm<sup>3</sup>/g,主要介于0.001~0.010cm<sup>3</sup>/g,均值为0.005cm<sup>3</sup>/g( $n=41$ ),这一方面受取心段本身游离烃含量总体较低影响,另一方面与岩石异常致密并且在室温下自然逸散的时间较短有关。不过岩心1h逸散烃气含量与热解游离烃含量具有一定的正相关关系<sup>[42]</sup>,逸散烃气含量相对高值段与热解游离烃含量相对高值段基本一致(图2)。

## 2.3 岩心逸散气组分特征

本研究从采集的41个岩心逸散气样中选取了17个样品开展了逸散气组分分析。分析测试由中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所实验研究中心完成,分析仪器为SCION-456-GC气相色谱仪,分析方法按国家标准《天然气的组成分析 气相色谱法:GB/T 13610—2014》执行。BYP5导眼井沙三下亚段取心段17个岩心样品的

表 1 渤海湾盆地沾化凹陷 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段逸散气组分特征  
Table 1 Compositional characteristics of escaping gas in cored interval from pilot well BYP5 in lower sub-member of third member of Shahejie Formation, Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

样品编号	岩性	井深/m	组分含量(摩尔百分数)/%				
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
byp5-1-1-1	层状泥质灰岩	4 273.65	1.54	16.67	75.90	5.13	0.77
byp5-1-5-1	层状灰质泥岩	4 268.72	4.17	22.50	66.67	5.83	0.83
byp5-2-1-1	层状泥质灰岩	4 278.07	1.08	13.36	76.90	7.58	1.08
byp5-2-3-1	层状灰质泥岩	4 278.91	19.15	29.79	46.82	4.26	0.00
byp5-3-2-1	层状泥质灰岩	4 286.31	3.08	15.42	74.89	5.73	0.88
byp5-3-4-1	层状泥质灰岩	4 288.57	1.67	12.78	78.89	6.11	0.56
byp5-4-1-1	层状泥质灰岩	4 296.12	3.37	23.60	67.41	4.49	1.12
byp5-4-4-1	层状灰质泥岩	4 300.35	8.20	27.87	57.37	4.92	1.64
byp5-5-1-1	层状灰质泥岩	4 309.50	19.23	34.61	42.30	3.85	0.00
byp5-5-2-1	层状含泥灰岩	4 309.75	1.64	21.31	71.31	4.92	0.82
byp5-5-4-1	层状灰质泥岩	4 312.61	17.50	22.50	57.51	2.50	0.00
byp5-5-6-1	层状含泥灰岩	4 316.12	4.63	18.52	71.30	4.63	0.93
byp5-5-7-1	层状灰质泥岩	4 317.79	13.33	46.65	26.66	6.66	6.69
byp5-6-1-1	层状泥质灰岩	4 323.78	2.97	10.41	82.53	3.72	0.37
byp5-6-2-1	层状灰质泥岩	4 325.30	8.96	23.88	61.19	4.48	1.49
byp5-6-7-1	层状灰质泥岩	4 332.12	5.56	18.52	69.45	5.56	0.93
byp5-6-9-1	层状灰质泥岩	4 335.26	4.46	14.29	75.00	5.36	0.89

岩性与逸散气样的气相色谱分析结果列于表 1。

由表 1 可见, BYP5 导眼井沙三下亚段取心段岩心逸散气主要由 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 组成, 另含少量 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 具有富氢气特征, 同时岩性对不同组分的摩尔百分数具有一定的影响。岩心逸散气中 CH<sub>4</sub> 摩尔百分数介于 26.66% ~ 82.53%, 平均 64.83% ( $n=17$ ); 同时不同岩性岩心逸散气中 CH<sub>4</sub> 摩尔百分数存在明显差异, 层状灰质泥岩岩心逸散气中 CH<sub>4</sub> 摩尔百分数介于 26.66% ~ 75.00%, 平均 55.88% ( $n=9$ ), 而层状泥质灰岩/含泥灰岩岩心逸散气中 CH<sub>4</sub> 摩尔百分数介于 67.41% ~ 82.53%, 平均 74.89% ( $n=8$ )。岩心逸散气中 CO<sub>2</sub> 摩尔百分数介于 10.41% ~ 46.65%, 平均 21.92% ( $n=17$ ); 同样不同岩性岩心逸散气中 CO<sub>2</sub> 摩尔百分数存在明显差异, 层状灰质泥岩岩心逸散气中 CO<sub>2</sub> 的摩尔百分数介于 14.29% ~ 46.65%, 平均 26.73% ( $n=9$ ), 而层状泥质灰岩/含泥灰岩岩心逸散气中 CO<sub>2</sub> 的摩尔百分数介于 10.41% ~ 23.60%, 平均 16.51% ( $n=8$ )。岩心逸散气中 H<sub>2</sub> 摩尔百分数介于 1.08% ~ 19.23%, 平均 7.09% ( $n=17$ ); 同样不同岩性岩心逸散气中 H<sub>2</sub> 摩尔百分数存在明显差异, 层状灰质泥岩岩心逸散气中 H<sub>2</sub> 的摩尔百分数介于 4.17% ~ 19.23%, 平均 11.17% ( $n=9$ ), 而层状泥质灰岩/含泥灰岩岩心逸散气中 H<sub>2</sub> 的摩尔百分数介于 1.08% ~ 4.63%, 平均 2.50% ( $n=8$ )。岩心逸散气中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 摩尔百分数介于 2.50% ~ 7.58%, 平均 5.04% ( $n=17$ ); 不同岩性岩心逸散气

中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 摩尔百分数差异不明显, 层状灰质泥岩岩心逸散气中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的摩尔百分数介于 2.50% ~ 6.66%, 平均 4.82% ( $n=9$ ), 层状泥质灰岩/含泥灰岩岩心逸散气中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的摩尔百分数介于 3.72% ~ 7.58%, 平均 5.29% ( $n=8$ )。岩心逸散气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 摩尔百分数最低, 介于 0 ~ 6.69%, 平均 1.12% ( $n=17$ ); 不同岩性岩心逸散气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 摩尔百分数差异不明显, 层状灰质泥岩岩心逸散气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的摩尔百分数介于 0 ~ 6.69%, 平均 1.39% ( $n=9$ ), 层状泥质灰岩/含泥灰岩岩心逸散气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的摩尔百分数介于 0.37% ~ 1.12%, 平均 0.82% ( $n=8$ )。综上所述可见, 尽管层状灰质泥岩与层状泥质灰岩的逸散气组分相同, 但组分的相对组成存在明显的差异。层状灰质泥岩的逸散气中明显相对富集 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 但相对贫 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 进一步说明取心段岩心逸散气具有自源性, 气体含量与组成均受赋存岩心的岩性/岩相控制, 这可能与泥页岩具有自封闭性有关<sup>[44]</sup>。同时与金之钧等<sup>[31]</sup>报道的渤海湾盆地东营凹陷典型深部幔源无机成因气藏以 CO<sub>2</sub> 组分为主(摩尔百分数介于 51% ~ 94%) 也明显不同, BYP5 导眼井沙三下亚段取心段岩心逸散气组分以 CH<sub>4</sub> 为主。

另外, H<sub>2</sub> 摩尔百分数与 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 摩尔百分数相关性分析揭示, H<sub>2</sub> 摩尔百分数与 CO<sub>2</sub> 摩尔百分数具有明显正相关性, 与 CH<sub>4</sub> 摩尔百分数具有明显负相关性, 与 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 摩尔百分数则呈弱负

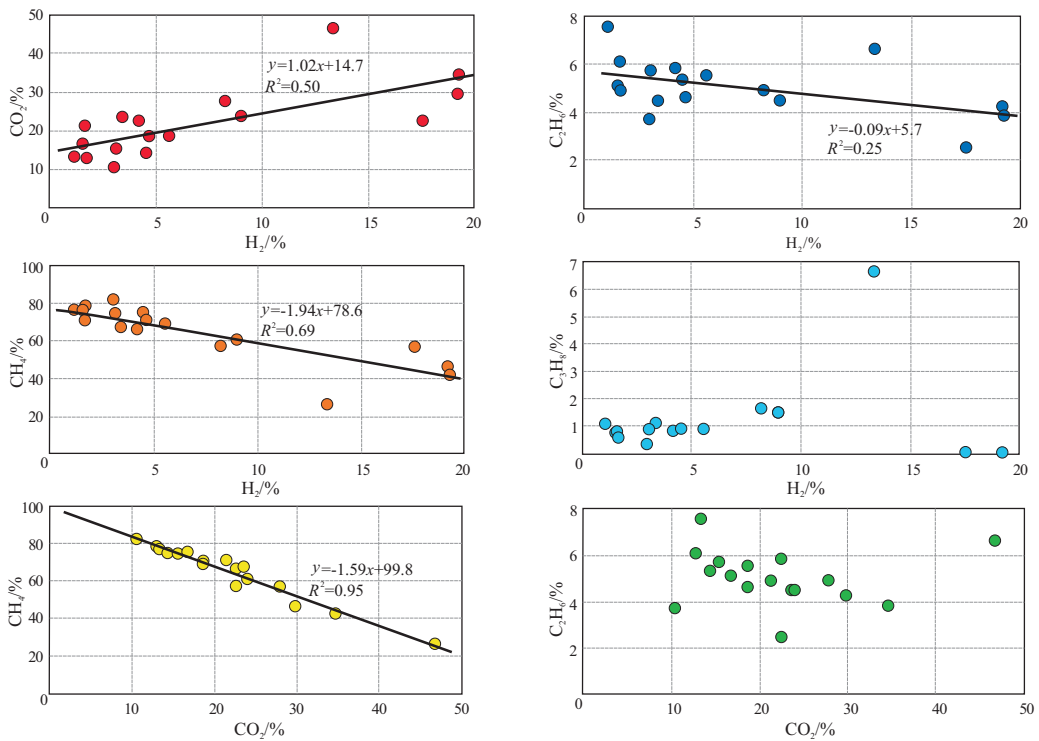


图 5 渤海湾盆地沾化凹陷 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段逸散气组分间相关性  
 Fig.5 Correlation between components of escaping gas in cored interval from pilot well BYP5 in lower sub-member of third member of Shahejie Formation, Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

相关性,与 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>摩尔百分数则无相关性;同时,CO<sub>2</sub>摩尔百分数与 CH<sub>4</sub>摩尔百分数具有显著负相关性,而与 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>摩尔百分数则均无相关性(图 5)。这种组分间相关性特征表明:尽管 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段岩心逸散气各组分的形成均与有机质热解作用有关,但 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的形成机制与 CH<sub>4</sub> 的形成机制存在着差异性,导致 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 具反消长关系,具体机制尚需研究。

### 3 氢气形成机制与地质意义

与前人报道<sup>[1-23,25-32]</sup>的富氢气体多赋存于砂岩、砂砾岩等常规储层或火山岩、变质岩中不同,沾化凹陷渤南洼陷 BYP5 导眼井揭示的沙三下亚段 13 上层组 3 小层至 4 小层顶部取心段总体是一套富有机质的优质烃源岩,岩石整体致密(总孔隙度均值仅为 3.3%),岩性为层状灰质泥岩和泥质/含泥灰岩,并处于异常高压状态;同时岩心现场冷冻密闭碎样热解获得的游离烃(S<sub>1</sub>)、岩心逸散气含量(逸散时间 1 h)与气体组分特征均明显受岩性和总有机碳含量控制,总体呈现源—储—体特征。无论是岩心现场冷冻密闭碎样热解获得的游离烃(S<sub>1</sub>),还是采集到的岩心逸散烃气 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和非烃气 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>, 应均属原位滞留的气体,故氢气的形成应与有机质热解作用有关。研究表

明,随着有机质热演化程度的增高,H/C 原子比总体降低,芳香程度增加,尤其是高一过成熟阶段,原始有机质经过链烃的环化、环烃的芳构化以及芳香烃的缩聚等反应,会释放出大量的氢自由基,这些氢自由基重新分配并发生反应过程中,氢气可以伴随烃类的生成而形成<sup>[11,25-29]</sup>,但 BYP5 导眼井沙三下亚段取心段尚处于成熟阶段(实测 R<sub>o</sub> 主要处于 1.0%~1.3%),逸散气中的氢气形成机制显然难以用芳构化作用和缩聚作用来解释,除非有催化效应参与<sup>[27]</sup>,因为 C-H 键断裂需要高达 95 kcal/mol 的键能,远高于 C-C 键(82 kcal/mol)和 C-O 键(76.8 kcal/mol)断裂键能<sup>[45]</sup>。另外 TISSOT 等<sup>[46]</sup>指出,异质键(C=O,C-S 等)的断裂会导致 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等轻质产物的释放,但异质化合物分解形成氢气的具体机理尚不清楚<sup>[27]</sup>。不过 LORANT 等<sup>[47]</sup>提出,甲基化结构物的去甲基化作用能够生成甲烷和氢气分子,有机质在相对低温阶段释放氢气与去甲基化作用有关。综上分析,氢气有机质热解成因的潜在机制可以归结为两类:即在成熟阶段,氢气的形成机制可能为异质键的裂解和去甲基化作用;而在高成熟、过成熟度阶段与变质作用阶段,氢气形成的潜在机制为有机质的芳构化作用和缩聚作用(图 6)。因此,BYP5 导眼井沙三下亚段取心段富有机质层状灰质泥岩、泥质/含泥灰岩岩



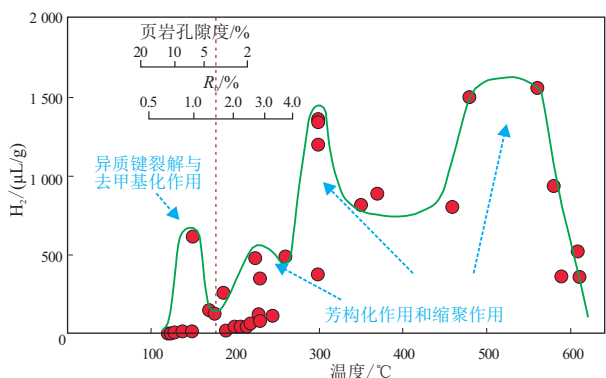


图 6 富有机质泥页岩热演化过程中氢气形成的潜在机制  
据参考文献[27,29]修改。

Fig.6 Potential mechanism of  $H_2$  formation during thermal evolution of organic-matter-rich mudstone and shale

心逸散气中的氢气,其形成可能与有机质热解过程中异质键的裂解和去甲基化作用有关。

当前,天然氢气的勘探正成为国外勘探家关注的热点。由于目前发现的富氢气气藏(富集区)成因以无机成因者居多,故深部地幔来源的蛇绿岩带、地幔热流带、火山活动带以及沟通基底的深大活动断裂带等区域<sup>[12]</sup>,已成为天然氢气勘探的重点领域。虽然已有研究<sup>[25-29]</sup>已经揭示,无论是沉积盆地内处于生油高峰期前后( $R_o$ 约 1.0%)至过成熟( $R_o \geq 2.0%$ )阶段的富有机质泥页岩层系和煤系,还是已作为盆地基底的富有机质泥页岩形成的变质岩系,其均可以是有机质热解成因氢气的源岩,但是有机质热解成因氢气的勘探尚未引起重视。因此,天然氢气的勘探评价工作,不仅需要针对无机成因天然氢气开展相关地质调查与赋存富集机理研究,而且需要针对有机质热解成因天然氢气,在深入开展形成机理研究的同时,开展页岩油伴生气、页岩气以及富有机质泥页岩形成的变质岩系内氢气含量地质勘查与评价研究,以期有机质裂解成因天然氢气的勘探部署决策提供依据。

## 4 结论与认识

(1)BYP5 导眼井沙三下亚段 13 上层组 3 小层至 4 小层顶部取心段总体是一套富有机质、富碳酸盐的优质烃源岩,现已处于凝析油—湿气阶段,游离烃含量与总有机碳含量具正相关性,呈现源—储—体特征,滞留的油气应属原位形成。游离烃含量和氢指数均较低,说明取心段热演化过程中曾发生了高效生排烃作用,但现今取心段仍处于高压、高温状态,指示渤南洼陷深洼带沙三下亚段泥页岩层系现今总体是一个相对封闭的体系。

(2)BYP5 导眼井沙三下亚段取心段岩心 1 h

烃气逸散气含量总体不高,主要介于 0.001~0.010  $cm^3/g$ ,均值为 0.005  $cm^3/g$ ,这与取心段本身游离烃含量总体较低并且岩石致密相吻合。层状灰质泥岩与层状泥质灰岩的逸散气组分均由  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ 、 $C_2H_6$  组成,其中  $H_2$  摩尔百分数介于 1.08%~19.23%,平均 7.09% ( $n=17$ ),具富氢气特征。不同岩性逸散气组分的相对组成存在差异,层状灰质泥岩的逸散气中明显相对富集  $H_2$  和  $CO_2$ ,但相对贫  $CH_4$  和  $C_2H_6$ ,说明取心段岩心逸散气具有自源性,气体含量与组成均受岩性/岩相控制。

(3)BYP5 导眼井沙三下亚段取心段富有机质层状灰质泥岩、泥质/含泥灰岩岩心逸散气中的氢气,其成因可能与异质键的裂解和去甲基化作用有关。已有研究结果表明,无论是沉积盆地内处于生油高峰期前后( $R_o$ 约 1.0%)至过成熟( $R_o \geq 2.0%$ )阶段的富有机质泥页岩层系和煤系,还是已作为盆地基底的富有机质泥页岩形成的变质岩系,其均可以是有机质热解成因氢气的源岩。建议在重视无机成因天然气勘探评价研究的同时,深入开展有机质热解成因氢气形成机制研究,加强页岩油伴生气、页岩气以及富有机质泥页岩形成的变质岩系内氢气含量地质勘查与评价研究,以期有机质裂解成因天然氢气的勘探部署决策提供依据。

### 利益冲突声明/Conflict of Interests

作者李志明是本刊编委会成员及主办单位员工,刘惠民是本刊编委会成员。均未参与本文的同行评审或决策。

Author LI Zhiming is an Editorial Board Member and an employee of the sponsor of this journal. LIU Huimin is an Editorial Board Member of this journal. They did not take part in peer review or decision making of this article.

### 作者贡献/Authors' Contributions

李志明和刘惠民负责论文撰写与修改;刘鹏、钱门辉、曹婷婷参与样品分析与数据整理;杜振京、李政、包友书、蒋启贵参与论文部分内容写作;徐二社、孙中良、刘雅慧参与图件的绘制。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

LI Zhiming and LIU Huimin drafted and revised the manuscript. LIU Peng, QIAN Menhui, and CAO Tingting participated in sample analysis and data collection. DU Zhenjing, LI Zheng, BAO Youshu, and JIANG Qigui participated in drafting parts of the manuscript. XU Ershe, SUN Zhongliang, and LIU Yahui drew the diagrams. All authors have read the last version of the paper and consented to its submission.

### 参考文献:

- [1] 田黔宁,付刚,刘延明,等.天然氢:不可忽视的无碳新型能源宝藏[J].自然资源科普与文化,2024(1):4-11.  
TIAN Qianning, FU Gang, LIU Yanming, et al. Natural hydrogen: non-negligible new carbon-free energy treasures[J]. Natural Resources Popular Science & Culture, 2024(1):4-11.



- [2] 田黔宁,张炜,王海华,等.能源转型背景下不可忽视的新能源:天然氢[J].中国地质调查,2022,9(1):1-15.  
TIAN Qianning,ZHANG Wei,WANG Haihua, et al.Non-negligible new energy in the energy transition context;natural hydrogen[J]. Geological Survey of China,2022,9(1):1-15.
- [3] 魏琪钊,朱如凯,杨智,等.天然氢气藏地质特征、形成分布与资源前景[J].天然气地球科学,2024,35(6):1113-1122.  
WEI Qizhao,ZHU Rukai,YANG Zhi, et al.Geological characteristics,formation distribution and resource prospects of natural hydrogen reservoir[J].Natural Gas Geoscience,2024,35(6):1113-1122.
- [4] SMITH N J P.It's time for explorationists to take hydrogen more seriously[J].First Break,2002,20(4):246-253.
- [5] NIVIN V A.Free hydrogen-hydrocarbon gases from the Lovozero loperite deposit (Kola Peninsula, NW Russia) [J]. Applied Geochemistry,2016,74:44-55.
- [6] PRINZHOFER A,CISSÉ C S T,DIALLO A B.Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali) [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2018,43(42):19315-19326.
- [7] 王林.“天然氢”悄然走红全球[N].中国能源报,2023-11-20(05).  
WANG Lin.“Natural hydrogen” is quietly becoming a global phenomenon[N].China Energy News,2023-11-20(05).
- [8] 苏宇通,金之钧,刘润超,等.非洲马里气田天然氢气勘探案例介绍及全球天然氢气勘探进展[J/OL].石油与天然气地质.(2024-03-05).<https://link.cnki.net/urlid/11.4820.TE.20240301.1546.002>.  
SU Yutong,JIN Zhijun,LIU Runchao, et al.Natural hydrogen exploration;a case from Mali gas field in Africa and global progress[J/OL].Oil & Gas Geology.(2024-03-05).<https://link.cnki.net/urlid/11.4820.TE.20240301.1546.002>.
- [9] 万燕鸣.全球天然氢的勘探、应用与发展[J].中国能源,2020,42(9):33-37.  
WAN Yanming.Global exploration,application and prospect of natural hydrogen[J].Energy of China,2020,42(9):33-37.
- [10] ZGONNIK V.The occurrence and geoscience of natural hydrogen;a comprehensive review [J].Earth-Science Reviews,2020,203:103140.
- [11] 韩双彪,唐致远,杨春龙,等.天然气中氢气成因及能源意义[J].天然气地球科学,2021,32(9):1270-1284.  
HAN Shuangbiao,TANG Zhiyuan,YANG Chunlong, et al.Genesis and energy significance of hydrogen in natural gas[J].Natural Gas Geoscience,2021,32(9):1270-1284.
- [12] 窦立荣,刘化清,李博,等.全球天然氢气勘探开发利用进展及中国的勘探前景[J].岩性油气藏,2024,36(2):1-14.  
DOU Lirong,LIU Huaqing,LI Bo, et al.Global natural hydrogen exploration and development situation and prospects in China[J].Lithologic Reservoirs,2024,36(2):1-14.
- [13] HAN Shuangbiao,TANG Zhiyuan,WANG Chengshan, et al. Hydrogen-rich gas discovery in continental scientific drilling project of Songliao Basin, Northeast China; new insights into deep earth exploration [J]. Science Bulletin,2022,67(10):1003-1006.
- [14] 孟庆强.地质体中天然氢气成因识别方法初探[J].石油实验地质,2022,44(3):552-558.  
MENG Qingqiang.Identification method for the origin of natural hydrogen gas in geological bodies [J]. Petroleum Geology & Experiment,2022,44(3):552-558.
- [15] VACQUAND C,DEVILLE E,BEAUMONT V, et al.Reduced gas seepages in ophiolitic complexes:evidences for multiple origins of the H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> gas mixtures[J].Geochimica et Cosmochimica Acta,2018,223:437-461.
- [16] WORMAN S L,PRATSON L F,KARSON J A, et al.Global rate and distribution of H<sub>2</sub> gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere [J]. Geophysical Research Letters,2016,43(12):6435-6443.
- [17] 黄瑞芳,孙卫东,丁兴,等.橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成[J].岩石学报,2015,31(7):1901-1907.  
HUANG Ruifang,SUN Weidong,DING Xing, et al.Formation of hydrogen gas and alkane during peridotite serpentinization [J]. Acta Petrologica Sinica,2015,31(7):1901-1907.
- [18] MCCOLLOM T M,BACH W.Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2009,73(3):856-875.
- [19] MURRAY J,CLÉMENT A,FRITZ B, et al.Abiotic hydrogen generation from biotite-rich granite:a case study of the Soultz-sous-Forets geothermal site,France [J]. Applied Geochemistry,2020,119:104631.
- [20] DONZÉ F V,TRUCHE L,NAMIN P S, et al.Migration of natural hydrogen from deep-seated sources in the Sao Francisco Basin, Brazil [J]. Geosciences,2020,10(9):364.
- [21] WANG W Q,LIU C Y,ZHANG D D, et al.Radioactive genesis of hydrogen gas under geological conditions; an experimental study [J]. Acta Geologica Sinica; English Edition,2019,93(4):1125-1134.
- [22] NANDI R,SENGUPTA S.Microbial production of hydrogen:an overview [J].Critical Reviews in Microbiology,1998,24(1):61-84.
- [23] HALLENBECK P C,BENEMANN J R.Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2002,27(11/12):1185-1193.
- [24] 樊耀亭,李晨林,侯红卫,等.天然厌氧微生物氢发酵产生生物氢气的研究[J].中国环境科学,2002,22(4):370-374.  
FAN Yaoting,LI Chenlin,HOU Hongwei, et al.Studies on biohydrogen production by biohydrogen fermentation of natural anaerobic microorganism [J]. China Environmental Science,2002,22(4):370-374.
- [25] HANSON J,HANSON H.Hydrogen's organic genesis [J]. Unconventional Resources,2024,4:100057.
- [26] BOREHAM C J,EDWARDS D S,CZADO K, et al.Hydrogen in Australian natural gas; occurrences, sources and resources [J]. The APPEA Journal,2021,61(1):163-191.
- [27] LI Xiaoqiang,KROOSS B M,WENIGER P, et al.Liberation of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) during non-isothermal pyrolysis of shales and coals;systematics and quantification [J]. International Journal of Coal Geology,2015,137:152-164.

- [28] LI Xiaoqiang, KROOSS B M, WENIGER P, et al. Molecular hydrogen ( $H_2$ ) and light hydrocarbon gases generation from marine and lacustrine source rocks during closed-system laboratory pyrolysis experiments [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 275–287.
- [29] SUZUKI N, SAITO H, HOSHINO T. Hydrogen gas of organic origin in shales and metapelites [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 173: 227–236.
- [30] WANG Lu, JIN Zhijun, LIU Quanyou, et al. The occurrence pattern of natural hydrogen in the Songliao Basin, P.R. China: insights on natural hydrogen exploration [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 261–275.
- [31] 金之钧, 杨雷, 曾溅辉, 等. 东营凹陷深部流体活动及其生烃效应初探 [J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(2): 42–44.  
JIN Zhijun, YANG Lei, ZENG Jianhui, et al. Deep fluid activities and their effects on generation of hydrocarbon in Dongying Depression [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(2): 42–44.
- [32] LIU Quanyou, ZHU Dongya, JIN Zhijun, et al. Effects of deep  $CO_2$  on petroleum and thermal alteration; the case of the Huangqiao oil and gas field [J]. *Chemical Geology*, 2017, 469: 214–229.
- [33] 刘培, 蒋有录, 刘华, 等. 渤海湾盆地沾化凹陷断层活动与新近系油气成藏关系 [J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(3): 541–547.  
LIU Pei, JIANG Youlu, LIU Hua, et al. The relationship between fault-activity and hydrocarbon accumulation of Neogene in Zhanhua Depression, Bohai Bay Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(3): 541–547.
- [34] 张凡芹, 王伟锋, 戴俊生. 沾化凹陷断层活动性及其对层序发育的控制作用 [J]. *石油与天然气地质*, 2003, 24(3): 253–259.  
ZHANG Fanqin, WANG Weifeng, DAI Junsheng. Fault activities and their controls on the development of lithologic sequences in Zhanhua Sag [J]. *Oil & Gas Geology*, 2003, 24(3): 253–259.
- [35] 张学才, 刘华, 张芷晴, 等. 济阳拗陷埕岛东部地区断层特征及其与新近系油气富集关系 [J]. *油气地质与采收率*, 2022, 29(3): 1–10.  
ZHANG Xuecai, LIU Hua, ZHANG Zhiqing, et al. Fault characteristics and their relationships with hydrocarbon accumulation in Neogene in eastern Chengdao area, Jiyang Depression [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2022, 29(3): 1–10.
- [36] 池英柳, 杨池银, 周建生. 渤海湾盆地新生代断裂活动与含油气系统形成 [J]. *勘探家*, 2000, 5(3): 41–48.  
CHI Yingliu, YANG Chiyin, ZHOU Jiansheng. Cenozoic faulting and its influence on the formation of petroleum systems in Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Explorationist*, 2000, 5(3): 41–48.
- [37] 李志明, 张鑫璐, 蒋宏, 等. 渤海湾盆地沾化凹陷罗 63 井沙一段碎裂岩方解石胶结物中流体包裹体特征 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(3): 513–522.  
LI Zhiming, ZHANG Xinlu, JIANG Hong, et al. Characteristics of fluid inclusion in calcite cement of cataclasite from the first sub-member of the Shahejie Formation of well Luo 63, Zhanhua Depression, Bohai Bay Basin [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(3): 513–522.
- [38] 刘惠民, 李政, 包友书, 等. 渤海湾盆地济阳拗陷高产页岩油井 BYP5 页岩地质特征 [J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1405–1417.  
LIU Huimin, LI Zheng, BAO Youshu, et al. Geology of shales in prolific shale-oil well BYP5 in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1405–1417.
- [39] 蒋云箭, 刘惠民, 柴春艳, 等. 济阳拗陷页岩油测井评价 [J]. *油气地质与采收率*, 2023, 30(1): 21–34.  
JIANG Yunjian, LIU Huimin, CHAI Chunyan, et al. Logging evaluation of shale oil in Jiyang Depression [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2023, 30(1): 21–34.
- [40] 李志明, 刘雅慧, 何晋译, 等. 陆相页岩油“甜点”段评价关键参数界限探讨 [J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1453–1467.  
LI Zhiming, LIU Yahui, HE Jinyi, et al. Limits of critical parameters for sweet-spot interval evaluation of lacustrine shale oil [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1453–1467.
- [41] 包友书, 张林晔, 张金功, 等. 渤海湾盆地东营凹陷古近系页岩油可动性影响因素 [J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(3): 408–414.  
BAO Youshu, ZHANG Linye, ZHANG Jingong, et al. Factors influencing mobility of Paleogene shale oil in Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(3): 408–414.
- [42] 鲍云杰, 李志明, 黎茂稳, 等. 岩心分段密封及逸散轻烃采集测定技术与初步应用 [J]. *石油实验地质*, 2020, 42(3): 422–427.  
BAO Yunjie, LI Zhiming, LI Maowen, et al. Segmented sealing of cores and collection and test of escaped light hydrocarbons and its preliminary application [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(3): 422–427.
- [43] 贾梦瑶, 鲍云杰, 李志明, 等. 陆相页岩层系岩心中气态烃井场测定技术初步应用及展望 [J]. *石油实验地质*, 2024, 46(1): 183–190.  
JIA Mengyao, BAO Yunjie, LI Zhiming, et al. Preliminary application and prospect of well site determination technology of gaseous hydrocarbon in continental shale cores [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2024, 46(1): 183–190.
- [44] 贾承造, 庞雄奇, 宋岩. 论非常规油气成藏机理: 油气自封闭作用与分子间作用力 [J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 437–452.  
JIA Chengzao, PANG Xiongqi, SONG Yan. The mechanism of unconventional hydrocarbon formation; hydrocarbon self-containment and intermolecular forces [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(3): 437–452.
- [45] ALLARA D L, SHAW R. A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of *n*-alkane molecules [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1980, 9(3): 523–560.
- [46] TISSOT B, CALIFET-DEBYSER Y, DEROO G, et al. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France [J]. *AAPG Bulletin*, 1971, 55(12): 2177–2193.
- [47] LORANT F, BEHAR F. Late generation of methane from mature kerogens [J]. *Energy Fuels*, 2002, 16(2): 412–427.