

文章编号:0253-9993(2013)05-0742-06

页岩气形成机制的生烃热模拟研究

汤庆艳¹,张铭杰¹,余 明¹,张同伟¹,刘金钟²,张茂超¹

(1. 兰州大学 地质科学与矿产资源学院 西部矿产资源甘肃省重点实验室,甘肃 兰州 730000;2. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640)

摘要:选择 Green River, Woodford 及珠江口等 3 种不同有机质类型的低成熟页岩,采用密封金管-高压釜体系,在 24.1 MPa 围压下,以 20 °C/h 和 2 °C/h 的升温速率进行生烃热模拟实验,测定产物气态烃和液态烃的产量及气态烃的碳同位素组成,探讨页岩气生成机制。随温度的升高,页岩有机质热演化成烃可分为 3 个阶段:① 热解初期的生油阶段,液态烃产量增加迅速,在 $R_o = 0.9\% \sim 1.1\%$ 时达到峰值,气态烃产量较低;② 油裂解生气阶段,液态烃产量降低,气态烃产量迅速增加;③ 气裂解阶段,气态烃产量略微增加,气体明显变干。气态烃的 $\delta^{13}C$ 先变轻后变重,I 型页岩气态烃的 $\delta^{13}C$ 在热解初期阶段呈现局部倒转, $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_{nC_4}$ 。气态烃来源于有机质的初次裂解和大量液态烃的二次裂解,气态烃的产量主要受有机质类型的控制,I 型泥页岩气态烃产量最高。页岩气中碳同位素局部反序可能是液态烃二次裂解成气的标志,或由不同演化阶段来源气态烃混合造成的。

关键词:页岩气;形成机制;热模拟;碳同位素组成;成熟度

中图分类号:P618.13 **文献标志码:**A

Pyrolysis constraints on the generation mechanism of shale gas

TANG Qing-yan¹,ZHANG Ming-jie¹,YU Ming¹,ZHANG Tong-wei¹,LIU Jin-zhong²,ZHANG Mao-chao¹

(1. Key Laboratory of Mineral Resources in Western China(Gansu Province), School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The three types of low mature organic-rich samples from US Green River shale (Type I kerogen), Woodford shale (Type II kerogen), and China Pearl River Mouth Basin (Type III kerogen) were chosen as the initial samples for pyrolysis simulation on hydrocarbon generation. A pyrolysis system of sealed gold tubes in high pressure vessels was employed to conduct pyrolysis experiments at two heating rates of 20 °C/h and 2 °C/h under a constant confining pressure of 24.1 MPa. The yields of gaseous hydrocarbons (C_{1-5}) and liquid hydrocarbons (C_{6-14} and C_{14}^+), and the carbon isotopic compositions of gaseous hydrocarbons (C_1-C_4) were measured to reveal the generation mechanism of shale gas. The results show that the organic matter conversion from organic-rich shales to oil and gas can be divided into three stages: oil generation, gas generation from oil secondary cracking and gaseous hydrocarbons cracking. At the stage of oil generation by the thermal decomposition of primary kerogen, the yields of liquid hydrocarbons increase rapidly with the increase of temperature, and reach the peak values at approximately 0.9%–1.1% R_o , whereas gaseous hydrocarbons show low yields. At the stage of oil secondary cracking, gaseous hydrocarbons increase rapidly in the yields associated with the decreases in the yield of liquid hydrocarbons. At the stage of gaseous hydrocarbons cracking, the gas yields increase slightly, whereas gas is getting drier and enriches in CH_4 . The carbon isotopes of gaseous hydrocarbons vary from heavier to lighter with the increase of temperature, and reach the lightest values before the end of oil crack-

收稿日期:2013-04-03 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214701);教育部科学技术研究重大课题资助项目(311010);国家自然科学基金资助项目(41072092)

作者简介:汤庆艳(1986—),女,陕西咸阳人,博士研究生。E-mail:tangqy07@lzu.edu.cn。通讯作者:张铭杰(1965—),男,甘肃漳县人,教授,博士生导师。E-mail:mjzhang@lzu.edu.cn

ing, and then become heavier. The partial reversals of carbon isotopic compositions of gaseous hydrocarbons at the stage of oil cracking is observed for Type I shale, i. e., $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$. The results also suggest that shale gas is mainly derived from kerogen primary cracking and oil and gas secondary cracking, and shale gas content is constrained by the organic matter type and thermal maturity, and the Type I shale has the highest gas yield. The partial reversal distributions of carbon isotopic compositions of gaseous hydrocarbons in shale gas could be caused by oil secondary cracking, or the mixing of gaseous hydrocarbons from different stages of thermal maturation.

Key words: shale gas; formation mechanism; pyrolysis simulation; carbon isotopic composition; maturity

页岩气是指在暗色泥页岩或高炭泥页岩中“持续式”聚集的非常规天然气。世界范围及我国的页岩气资源量大,在四川盆地寒武系和志留系页岩中钻探获页岩气工业气流^[1]。页岩气主要有生物成因和热解成因两种类型,以吸附或游离状态保存在页岩孔隙和裂隙中,具自生、自储和自封盖特征,部分页岩气中单体烃碳同位素具局部反序的特征^[2]。页岩气资源的准确评估以页岩中烃类气体的产生机制为基础。

页岩气的资源量受生烃潜力和页岩物性(孔隙度和渗透率)的控制^[3],页岩气原地资源量估算需要生烃热模拟实验确定页岩中残余气的量、排烃效率等关键问题^[4]。泥页岩生烃热模拟实验是非常规天然气地球化学研究与资源评价中的一个重要手段^[4-7],烃类气体的碳同位素组成可揭示气源、成因及成藏史等^[8-9],不同类型页岩热模拟对比实验可揭示页岩生烃机制。

笔者选择3种类型低成熟富有机质页岩典型样品进行热模拟实验,确定不同类型泥页岩在热演化过程中气态烃和液态烃产量的变化特征,探讨页岩气产量、气态烃/液态烃比值及碳同位素组成的变化特征和控制因素,确定页岩气形成机制和成气的阶段性。

1 初始样品及参数

选择典型的不同有机质类型的泥页岩作为热模拟实验的初始样品。产于美国犹他盆地始新统绿河组(Green River)中的页岩为I型泥页岩样品,II型有机质样品为美国俄克拉何马州Woodford页岩,III型泥页岩采用我国珠江口盆地第三系恩平组的炭质泥岩。

对I,II及III型泥页岩热模拟实验样品进行全岩TOC和Rock-Eval热解分析等有机地球化学测定,Green River页岩($R_o = 0.56\%$)、Woodford页岩($R_o = 0.58\%$)和珠江口泥岩的相关地球化学参数分别为:TOC含量为20.70%,4.02%,4.32%; $T_{\max} = 440, 451, 458\text{ }^\circ\text{C}$;氢指数HI为872,664,150 mg/g;氧指数OI为114,17,13 mg/g分别代表I,II及III型未成熟有机质。

2 实验方法

2.1 热模拟实验

不同类型泥页岩生烃热模拟实验采用密封金管-高压釜体系,在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成,实验仪器组成及实验流程参见文献^[7,10-11]。

将模拟实验初始样品(100~300 mg)在氩气环境下封装在金管反应器中,恒压(24.1 MPa)模式下分别以20 °C/h和2 °C/h的升温速率进行分段加热。模拟实验压力值设定为较接近有机质转化成烃的地层压力,且可确保金管反应器在干酪根热解过程中不会爆裂^[12]。在每个设定的热解温度点取出相应的热解高压釜,冷却后取出金管用于产物组分和碳同位素测试。

2.2 热解组分分析

将不同热解温度获得的模拟金管置于真空系统中,抽真空后释放出热解组分,经充分混合后(约30 s),通过进样阀将部分热解气体导入Agilent 6890N气相色谱进行气态烃组分($\text{CH}_4 \sim \text{C}_5\text{H}_{12}$, $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$)分析,气态烃产率采用外标法进行定量,相对误差 $<0.5\%$ ^[13]。

将金管剪开浸泡于正戊烷溶液中溶解轻烃组分($\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$),注入内标溶液(氘代 C_{24} 烷烃)50 μL ,混合均匀后注入6890N气相色谱进行定量分析,色谱条件见文献^[14]。分析结束后,挥发正戊烷,添加二氯甲烷萃取 C_{14}^+ 液态烃,称重。

2.3 碳同位素分析

气态烃($\text{C}_1 \sim \text{nC}_4$)碳同位素组成采用GC-C-MS系统完成^[13-14]。实验条件参见文献^[14],碳同位素组成采用Delta Plus XL质谱仪测定。每个样品重复测定两次以上,取平均值,采用碳黑标样($\delta^{13}\text{C} = -36.91\%$)校准,分析精度优于 $\pm 0.2\%$ 。

3 试验结果

3.1 气态烃和液态烃产率

在恒压(24.1 MPa)条件下,随热解温度的升高,

气态烃的产量逐步增加,在温度达到430℃和390℃(升温速率分别为20℃/h和2℃/h)后,气态烃的产量迅速增加,分别在500℃和480℃出现产量峰,不同类型页岩的气态烃产量峰温度有所不同(图1)。

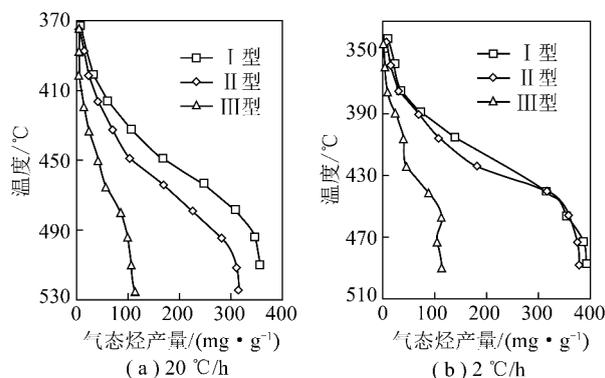


图1 页岩单位TOC的热解气态烃产量随温度的变化

Fig. 1 The yield variations of gas hydrocarbons per TOC from shale pyrolysis with temperatures

from shale pyrolysis with temperatures

气态烃的产量与升温速率和页岩类型有关。不同升温速率条件下气态烃产量随温度的变化趋势相似(图1)。I型页岩气态烃的产量明显高于II型和III型页岩,如升温速率为2℃/h时,I型页岩每克岩石气态烃产量的最大值为81.30mg,而II型和III型页岩分别为15.08和4.88mg。I型和II型页岩单位TOC的气态烃产量较为接近,但远高于III型页岩(图1)。

随热解温度的升高,液态烃的产量先增加后降低,在温度400℃(20℃/h)和360~390℃(2℃/h)时出现产量峰值(图2)。升温速率为20℃/h产物的液态烃产量峰的热解温度高于2℃/h。

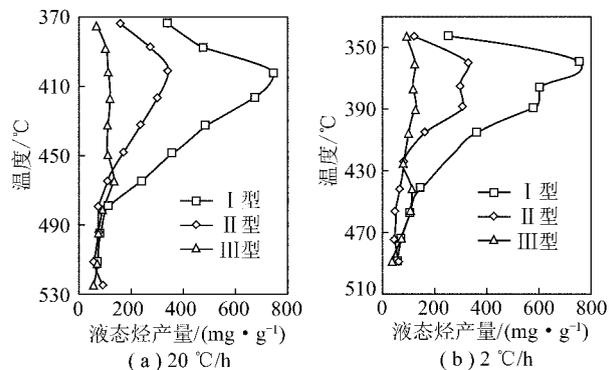


图2 页岩单位TOC的热解液态烃产量随温度的变化

Fig. 2 The yield variations of liquid hydrocarbons per TOC from shale pyrolysis with temperatures

from shale pyrolysis with temperatures

液态烃产量与页岩类型有关,从I型页岩到II型和III型页岩逐步升高,如2℃/h升温速率条件下,359℃时,I和II型页岩的每克岩石液态烃产量的最大值分别为156.65和13.10mg,III型页岩的

最大值为5.44mg(390.1℃)。不同升温速率液态烃的产量基本相近(图2)。

3.2 碳同位素组成

页岩热解产物中,随温度的升高,CH₄,C₂H₆和C₃H₈的碳同位素值($\delta^{13}C_1$, $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$)先变轻后变重(图3)。C₂H₆的碳同位素组成变化范围较大。不同升温速率下 $\delta^{13}C_1$, $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 的变化趋势相似,值相近。

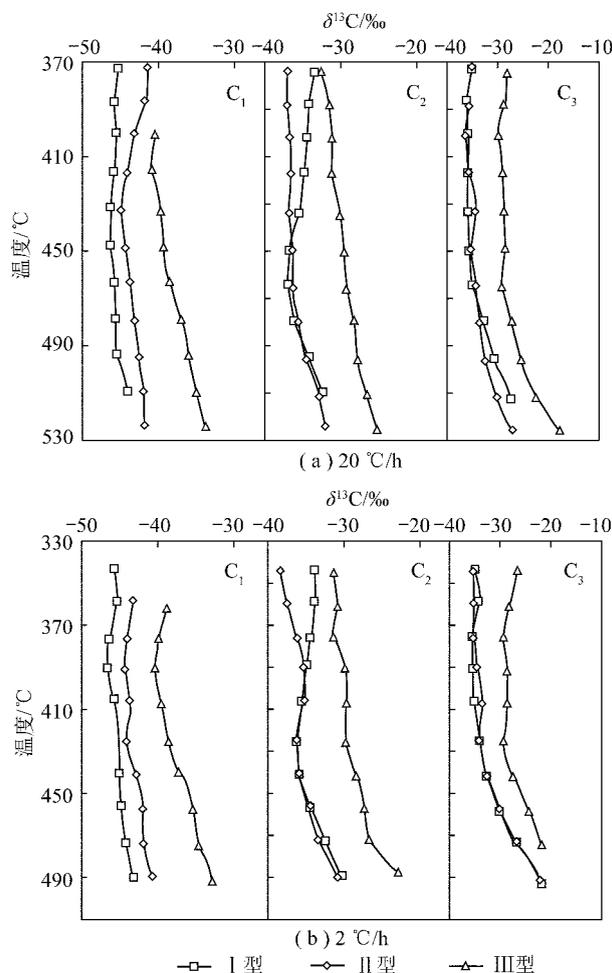


图3 页岩在20℃/h和2℃/h条件下,热解气态烃碳同位素组成 $\delta^{13}C$ 与温度的变化关系

Fig. 3 $\delta^{13}C$ values of gaseous hydrocarbons from shale pyrolysis with temperature under heating rates of 20℃/h and 2℃/h

在相同温度下, $\delta^{13}C_1$ 从I型、II型到III型页岩逐步变重。I和II型页岩的 $\delta^{13}C_2$ 较III型的轻,如2℃/h条件下,I,II和III型页岩 $\delta^{13}C_2$ 分别为-36.04‰~-30.12‰,-38.38‰~-30.89‰和-31.28‰~-22.83‰。I型和II型页岩的 $\delta^{13}C_3$ 变化比较接近,明显轻于III型页岩。在20℃/h,当温度低于495.2℃时 $\delta^{13}C_3$ 变化不大。

不同升温速率条件下,II型和III型页岩的气态烃及I型页岩在热解温度高于433.2℃(20℃/

h)和390.1℃(2℃/h)产物气态烃的碳同位素具有正序分布特征,随碳数的增加, $\delta^{13}\text{C}$ 值变重,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 。但I型页岩在热解温度低于433.2℃(20℃/h)和390.1℃(2℃/h)的条件下,气态烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 呈现局部倒转,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ (图4)。

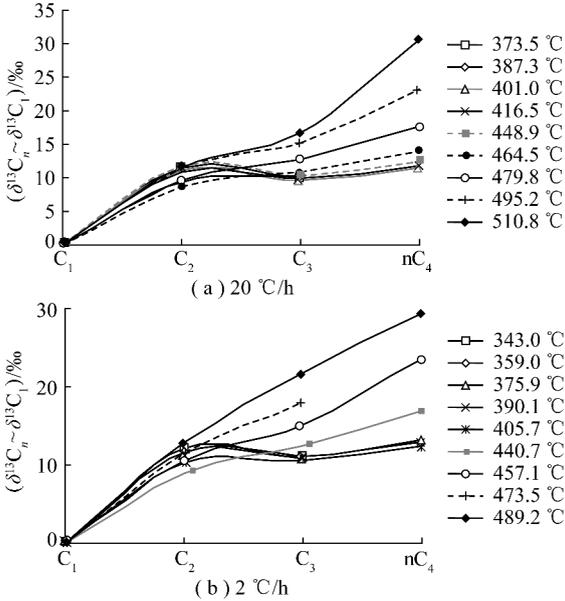


图4 I型页岩气态烃 $\delta^{13}\text{C}_n \sim \delta^{13}\text{C}_1$ 随碳数的变化
Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}_n - \delta^{13}\text{C}_1$ variation with carbon number from type I shale pyrolysis

4 讨论

4.1 页岩生烃机制

页岩低孔隙度($<10\%$)和低渗透率($<10^{-19} \text{ m}^2$)的特征决定自生自储的页岩气中有机质热演化条件接近密封体系^[15-16],特定压力条件下金管封闭体系可模拟页岩气产生的实际地质过程。

在一定的升温速率条件下,热模拟实验温度与有机质热成熟度(R_o)之间存在一定的对应关系,不同温度热解产物的化学组成和同位素组成可揭示有机质不同热演化程度生烃的特征。根据EASY% R_o ^[17],将不同升温速率条件下页岩热模拟实验的热解温度换算为 R_o 值。结果显示不同升温速率的单位TOC热解产物气态烃和液态烃产量随 R_o 值的变化趋势极为接近(图5(a),(b))。

气态烃-液态烃产量比值与成熟度密切相关。随热成熟度 R_o 的增加,页岩热解产物中气态烃~液态烃产量比先缓慢增加后快速增加,在 $R_o < 1.5\%$ 时,3种类型页岩的气态烃-液态烃产量比较接近,为0.02~0.39;在 $R_o > 1.5\%$,气态烃-液态烃产量比突变(图5(c))。气态烃-液态烃产量比与页岩类型有关,I型与II型页岩的较为接近,随温度迅速升高,为1.03~8.79;III型页岩的较低,为0.43~2.98(图5(c))。

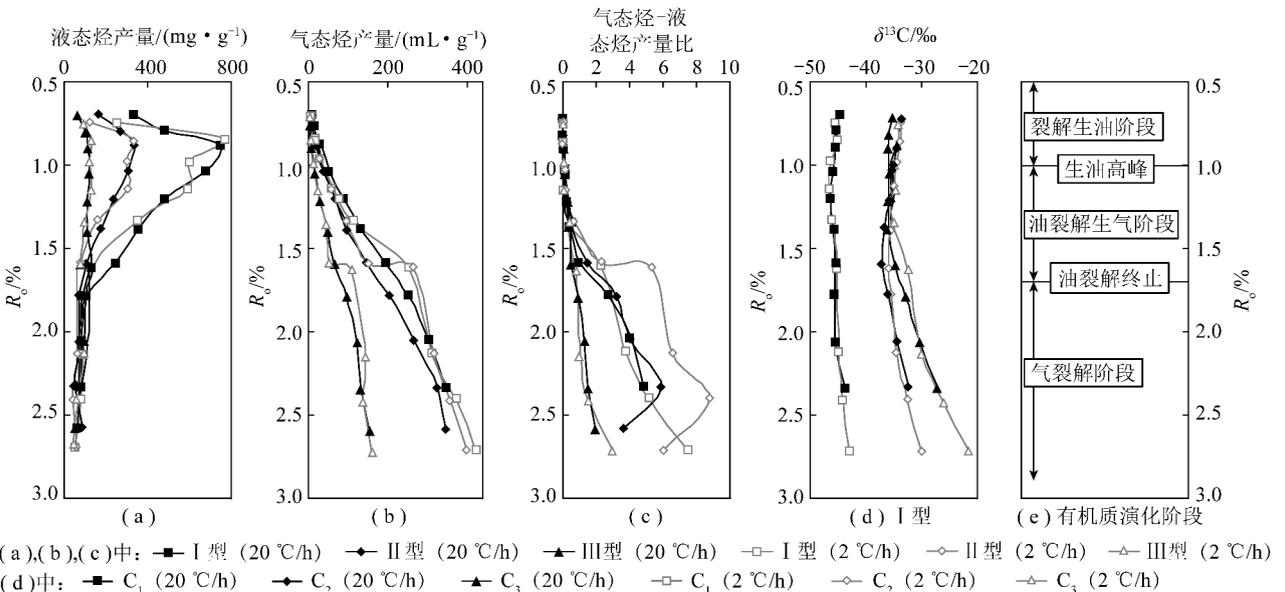


图5 页岩热解气态烃、液态烃产量、气态烃-液态烃产量比和碳同位素与 R_o 的关系

Fig. 5 The yields and ratios of gaseous and liquid hydrocarbons and $\delta^{13}\text{C}$ values of gaseous hydrocarbon as a function of R_o .

依据单位TOC的气态烃和液态烃产量随温度(热成熟度 R_o)的变化趋势,页岩有机质热演化成烃可分为3个阶段(图5(e)):

(1)热解生油阶段。页岩有机质热解初期,单位TOC的液态烃产量随温度增加迅速增加(图5(a)),单位TOC的气态烃产量较低, $R_o = 0.9\% \sim 1.1\%$ 时

达到生油高峰。

(2)油裂解生气阶段。单位 TOC 的液态烃产量随温度的升高而降低,相对应单位 TOC 的气态烃产量迅速增加(图 5(b));表明液态烃开始二次裂解形成气态烃。

(3)气裂解阶段。在 $R_o = 1.5\%$ 时,油裂解终止,气态烃开始裂解,单位 TOC 的气态烃产量增加缓慢,但体积快速增加(图 5(b)),气体变干,表明 $C_2 \sim C_5$ 高碳数气态烃开始裂解形成甲烷。 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 随之变重支持这一推断。

4.2 页岩生烃量的控制因素

不同类型页岩热解产物中气态烃来源于有机质的初次裂解及液态烃和气态烃的二次裂解。气态烃和液态烃的产量主要受有机质类型的控制。I型和II型泥页岩早期生成的大量液态烃,随演化程度的增高, $R_o = 1.2\% \sim 1.7\%$ 时,液态烃发生二次裂解形成大量的气态烃。III型泥页岩液态烃的产量较低,导致裂解生成气态烃的产量也低。

有机质转化的气态烃和液态烃产量与页岩类型相关,从I,II到III型依次降低;同时与升温速率有关,升温速率低的模拟产物产量较高(图 1,2,5(a),5(b)),液态烃产量峰值的温度较低(图 2)。升温速率低的热解反应增加了热裂解成烃的时间,生烃量随之增大,表明热解反应中存在明显的温度与时间的补偿关系。

4.3 碳同位素变化控制因素

美国的 Barnett, Fayetteville, Appalachian 和 Woodford 和加拿大的 Horn River 等北美部分页岩气中气态烃碳同位素存在倒转现象^[18]。气态烃的碳同位素组成与分馏受有机质类型、热成熟度、流体运移及蚀变等因素的影响^[2,19]。封闭体系热模拟实验中气态烃 $\delta^{13}C$ 的变化主要受控于有机母质类型和热裂解过程中的同位素动力学分馏。

不同母质、成因的气态烃具有不同的 $\delta^{13}C$ 值^[20-21]。生物(细菌)成因甲烷的 $\delta^{13}C_1 < -60\%$,热成因甲烷的 $\delta^{13}C_1$ 为 $-60\% \sim -20\%$ ^[21-22]。不同类型页岩气态烃 $\delta^{13}C$ 的差异取决于有机母质的 $\delta^{13}C$,本文的泥页岩热模拟实验 $\delta^{13}C_1$ 表明,气态烃均为热成因的产物。从I型、II型到III型泥页岩热解产物 $\delta^{13}C$ 逐步变重。

烷烃碳同位素分馏由 $^{12}C-^{12}C$ 和 $^{12}C-^{13}C$ 化学键键能所决定,碳同位素变轻可能与湿度的降低有关^[3,19],液态烃二次裂解气的湿度更大, ^{12}C 更富集^[20]。随温度与热成熟度的增加,气态烃的 $\delta^{13}C$ 值先变轻后变重。生油和油裂解生气阶段,碳同位素由

重变轻,在油裂解终止前达到最轻。由于 $^{12}C-^{12}C$ 的键能相对较弱,碳同位素动力学分馏使初次裂解产物相对于有机母质更富集 ^{12}C ,而气态烃裂解过程中残余的乙烷和丙烷的碳同位素值变重(图 5(d))^[18],因此上述气态烃 $\delta^{13}C$ 变化可能是碳同位素动力学分馏的结果。

页岩气中气态烃碳同位素倒转与高产量的气井有关^[2],指示液态烃的大量裂解。碳同位素倒转受干酪根裂解、不同组分烃的裂解、同位素扩散分馏和气体混合等因素的控制^[2-3]。热模拟实验结果显示在 $R_o < 1.2\%$ 时,I型泥页岩热解产物的 $\delta^{13}C_1$ 值没有明显变化, $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值明显重于 $\delta^{13}C_1$,碳同位素局部倒转 ($\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$) 由 $\delta^{13}C_3$ 变轻造成(图 5(d)),表明模拟实验中部分丙烷可能来源于有机质早期热演化或液态烃的裂解,其碳同位素较轻。这种过程可能与页岩的母质同位素组成和矿物组成有关,不同地区页岩气碳同位素倒转的方式不同支持这一推论^[8,18,23]。

液态烃的裂解成气,使 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值变轻,出现同位素倒转,因此,页岩气的碳同位素倒转可能是液态烃二次裂解成气的标志,或由不同阶段来源气态烃混合造成的结果^[2,23-24],并成为页岩气高产区的鉴别标志之一^[3,25]。

5 结 论

(1) 泥页岩热解产物中气态烃主要来源于有机质的初次裂解和液态烃的二次裂解,在 $R_o > 1\%$ 时,液态烃二次裂解形成的气态烃贡献大。

(2) 泥页岩热解产物气态烃和液态烃的产量主要受有机质类型的控制,I型泥页岩单位 TOC 的气态烃和液态烃产量最高,III型泥页岩的最低,II型泥页岩的居中。

(3) I型泥页岩热解产物气态烃的 $\delta^{13}C$ 在 $R_o < 1.2\%$ 的情况下呈现局部倒转,即 $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 。页岩气中碳同位素局部倒转可能是I型泥页岩热演化程度低与液态烃二次裂解成气的指标。

参考文献:

- [1] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发,2010,37(6):641-653.
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653.
- [2] Xia X, Chen J, Braun R, et al. Isotopic reversals with respect to maturity trends due to mixing of primary and secondary products in

- source rocks[J]. Chem. Geol., 2013, 339: 205-212.
- [3] Tang Y, Xia X. Kinetics and mechanism of shale gas formation; A quantitative interpretation of gas isotope "rollover" for shale gas formation[A]. AAPG Hedberg Conf. [C]. 2010; 5-10.
- [4] 汤庆艳, 张铭杰, 张同伟, 等. 生烃热模拟实验方法述评[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2013, 35(1): 52-62.
Tang Qingyan, Zhang Mingjie, Zhang Tongwei, et al. Review on pyrolysis experimentation on hydrocarbon generation [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Sc. Tech. Ed.), 2013, 35(1): 52-62.
- [5] Tian H, Xiao X M, Wilkins R, et al. Genetic origins of marine gases in the Tazhong area of the Tarim Basin, NW China [J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 82: 17-26.
- [6] Al-Harashsheh M, Al-Ayed O, Robinson J, et al. Effect of demineralization and heating rate on the pyrolysis kinetics of Jordanian oil shales [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(9): 1805-1811.
- [7] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetics modeling of kerogen and oil cracking [J]. Org. Geochem., 1992, 19(1-3): 173-189.
- [8] Dai J X, Xia X Y, Qin S F, et al. Origins of partially reversed alkane $\delta^{13}\text{C}$ values for biogenic gases in China [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35: 405-411.
- [9] Burruss R C, Laughrey C D. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas; evidence for limits to the stability of hydrocarbons [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 1285-1296.
- [10] Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Kinetics of early methane generation from Green River shale [J]. Chinese Sci. Bull., 1998, 43(22): 1908-1912.
- [11] Shuai Y, Peng P, Zou Y, et al. Kinetic modeling of individual gaseous component formed from coal in a confined system [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 932-943.
- [12] Zhang T W, Ellis G S, Wang K, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(6): 897-910.
- [13] 尹琴, 宋之光, 刘金钟. 硫对原油裂解气组成及碳同位素组成的影响 [J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(3): 309-314.
Yin Qin, Song Zhiguang, Liu Jinzhong. Influences of sulfur on composition of oil cracked gas and carbon isotopes [J]. Oil and Gas Geology, 2010, 31(3): 309-314.
- [14] 傅飘儿, 李晓亚, 汤庆艳, 等. 珠江口盆地番禺低隆起—白云凹陷北坡干酪根热模拟生烃与油气的形成 [J]. 沉积学报, 2013, 31(1): 28-36.
Fu Piaoer, Li Xiaoya, Tang Qingyan, et al. Hydrocarbon geochemistry from kerogen pyrolysis and petroleum formation in Panyu Low Massif and North Slope of Baiyun Sag in Pearl River Mouth Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2013, 31(1): 28-36.
- [15] 朱炎铭, 陈尚斌, 方俊华, 等. 四川地区志留系页岩气成藏的地质背景 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(7): 1160-1164.
Zhu Yanming, Chen Shangbin, Fang Junhua, et al. The geologic background of the Siluric shale-gas reservoiring in Szechwan, China [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(7): 1160-1164.
- [16] 黄金亮, 邹才能, 李建忠, 等. 川南志留系龙马溪组页岩气形成条件与有利区分析 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 782-787.
Huang Jinliang, Zou Caineng, Li Jianzhong, et al. Shale gas accumulation conditions and favorable zones of Silurian Longmaxi Formation in south Sichuan Basin, China [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 782-787.
- [17] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [18] Zumberge J, Ferworn K, Brown S. Isotopic reversal ('rollover') in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31: 43-52.
- [19] Tang Y C, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64: 2673-2687.
- [20] 张铭杰, 唐俊红, 张同伟, 等. 流体包裹体在油气地质地球化学中的应用 [J]. 地质论评, 2004, 50(4): 397-406.
Zhang Mingjie, Tang Junhong, Zhang Tongwei, et al. Applications of fluid inclusions to petroleum and natural gas geology and geochemistry [J]. Geological Review, 2004, 50(4): 397-406.
- [21] Schoell M. Multiple origins of methane in the earth [J]. Chem. Geol., 1988, 71: 1-10.
- [22] Ahmed M, Smith J W. Biogenic methane generation in the degradation of eastern Australian Permian coals [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 809-816.
- [23] Tilley B, Muehlenbachs K. Isotope reversals and universal stages and trends of gas maturation in sealed, self-contained petroleum systems [J]. Chemical Geology, 2013, 339: 194-204.
- [24] 戴金星, 倪云燕, 黄士鹏. 四川盆地黄龙组烷烃气碳同位素倒转成因的探讨 [J]. 石油学报, 2010, 31(5): 710-717.
Dai Jinxing, Ni Yunyan, Huang Shipeng. Discussion on the carbon isotopic reversal of alkane gases from the Huanglong formation in the Sichuan Basin, China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(5): 710-717.
- [25] Brown D. Research getting unconventional boost [J]. American Association of Petroleum Geologists Explorer, 2010, 31: 8-10.