中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 9 期: 1436 ~ 1444
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

华北张家口地区中元古界下马岭组页岩生烃演化特征及其油气地质意义

谢柳娟[①], 孙永革[①②*], 杨中威[②④], 陈建平[③], 蒋爱珠[②④], 张永东[②④], 邓春萍[③]

① 浙江大学地球科学系, 杭州 310027;
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, 广州 510640;
③ 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
④ 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: ygsun@zju.edu.cn

收稿日期: 2012-09-16; 接受日期: 2012-12-22; 网络版发表日期: 2013-08-08
国家自然科学基金(批准号: 40972093 和 41172112)、浙江省自然科学基金(编号: R5080124)、提高石油采收率国家重点实验室基金和油气资源与探测国家重点实验室基金(编号: 2009001)资助

摘要 以华北张家口下花园地区中元古界低演化下马岭组页岩为研究对象, 以半开放半封闭生排烃模拟实验体系为基础, 对该套页岩在各成烃演化阶段的油气生成特征及机理作了深入探讨. 结果表明, 该套页岩在主生油窗阶段生成"芳香-中间型"原油为主, 高演化阶段气体的生成特性(如干燥系数的演化)指示了源岩中滞留沥青的裂解生烃作用. 通过干酪根、排出油和源岩滞留沥青中氢含量的质量平衡计算, 源岩滞留沥青在高-过成熟阶段的成气贡献量可达 1~2 m^3/t 岩石, 在合适地质条件下足以形成有效的商业聚集. 由此可见, 高有机质丰度源岩中的滞留沥青是源岩在高演化阶段潜在的重要生气母质.

关键词
源岩滞留沥青
热压模拟实验
下马岭组页岩
中元古界
华北地区

自从 20 世纪 50~60 年代我国开展大规模油气普查以来, 华北地区中、上元古界已发现上百个油苗点, 同时确认了化皮和双洞两个古油藏, 表明地质历史时期该地区曾有过大规模的油气生成、运移、聚集与破坏过程[1,2]. 围绕华北地区中、上元古界海相沉积的油气生成潜力, 国内石油地质地球化学工作者以燕山地区为重点突破口, 开展了大量的基础研究, 已经证实: (1) 燕山地区隆起带南北两侧各发育一个中、上元古界沉积坳陷带, 并且沉积坳陷带中发育巨厚的中元古界长城系、蓟县系与上元古界青白口系三套潜在烃源岩[2]; (2) 底栖宏观红藻类是海相富有机质黑色页岩沉积的主要生物先质, 少见浮游藻类和疑源类[3~5]; (3) 中、上元古界富有机质页岩具有较强的油气生成潜力, 在地质历史时期可以成为一套优质烃源岩[6~8]; (4) 中、上元古界存在两套有效油气源岩, 蓟县系洪水庄组高有机质丰度黑色页岩和长城系高于庄组黑色泥晶白云岩[2,9], 并且燕山南北两带在烃源岩演化程度上存在显著差异性, 北部处于成熟-高成熟阶段, 南部则已进入过成熟阶段[10].

尽管华北地区元古界和古生界广泛发育海相沉积, 特别是中、上元古界, 海相沉积厚度大, 分布广, 具有高丰度油气源岩发育的地质背景[11,12]. 然而, 华

中文引用格式: 谢柳娟, 孙永革, 杨中威, 等. 华北张家口地区中元古界下马岭组页岩生烃演化特征及其油气地质意义. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 1436–1444
英文引用格式: Xie L J, Sun Y G, Yang Z W, et al. Evaluation of hydrocarbon generation of the Xiamaling Formation shale in Zhangjiakou and its significance to the petroleum geology in North China. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 444–452, doi: 10.1007/s11430-012-4538-5

北燕山地区以中、上元古界为中心的油气勘探至今未能取得突破, 其中一个重要原因可能是该地区潜在烃源岩普遍达到高-过成熟阶段, 不利于液态石油的保存. 事实上, 在以高-过成熟烃源岩分布为主的含油气盆地, 油气勘探不仅以残留原生油气藏为目标, 而且更应该关注高-过成熟阶段烃源岩成烃成藏潜力的评价, 这也是近 10 年来国内外油气勘探界广泛关注的焦点之一[13,14]. 这一焦点的核心是高-过成熟阶段烃源岩是否仍具有成烃潜力? 成烃母质具有什么样特征, 特别是如何评价各类母质的生气贡献? 显然, 这些问题的解决不仅对于华北地区中、上元古界的油气勘探具有理论指导意义, 而且对于含油气盆地深部油气勘探也具有重要启示.

自从 20 世纪 90 年代以来, 国内学者已对华北地区中元古界下马岭组页岩的成烃潜力开展了大量实验研究, 并且主要采用封闭体系热压模拟实验, 如玻璃管密封加热法[6]、高压釜密封容器加热法[7]等, 结果大同小异. 封闭体系的一个主要缺陷是存在沥青二次裂解贡献的叠加, 难以考察高演化阶段有机质的演化特征及其成烃机制, 同时也未能反映实际地质体中的排烃效应, 因此, 前人对下马岭组页岩在高演化阶段的成烃机理与过程较少涉及. 本研究选择半开放半封闭、压力条件下的生排烃模拟实验系统, 综合考虑上覆机械压力、温度和流体压力共同作用下油气的生成和运移特征. 该系统的一个主要优点是在一个相对密封体系中实现边生边排, 从而减少了系统内发生裂解和聚合等二次反应的机会, 可以更加客观地表征各个演化阶段源岩有机质的油气生成特性及其控制因素.

1 样品与实验

1.1 样品

研究样品采自河北张家口下花园地区的下马岭组页岩. 长期以来, 根据蓟县系铁岭组和龙山组海绿石的 ^{40}Ar-^{39}Ar 同位素年龄[15], 下马岭组被归入上元古界沉积. 最近, 高林志等[16,17]比较研究了北京西山下马岭组建组剖面和河北张家口宣化地区下马岭组剖面所获得的锆石年龄, 发现两者完全吻合, 前者年龄值为(1368±12) Ma, 后者测定值为(1366±9) Ma, 据此, 本文对下马岭组页岩时代归属定为中元古界.

样品实测总有机碳为 6.27%, 热解最高峰温 T_{max} 值 434℃, 等效镜质组反射率为 0.6%, 属于低成熟度富有机质页岩.

1.2 热压模拟实验

本研究采用压力条件下边生边排的半开放半封闭模拟实验体系, 实验装置包括增压装置、加热装置、油水收集装置、气体收集装置等. 具体实验过程如下: 将源岩粉碎, 过 80 目筛, 压入到锥形高压模具中, 样品下方垫一层约 0.5 cm 厚的石英砂层, 实验过程中生成的产物可通过砂层及模具底座的小孔排出至收集装置中. 为了减少轻质组分的挥发损失, 油水收集装置置于–15℃盐水冷阱系统中. 实验中产生的气体通过排水法收集. 实验设定 6 个温度点(300, 350, 400, 450, 500 和 550℃). 整个系统抽真空之后, 在 80 MPa 恒定压力条件下, 从室温程序升温至所设温度点, 恒温 72 h. 模拟实验后的残样经粉碎后, 以二氯甲烷和甲醇混合溶剂(97∶3)进行索氏抽提, 获得的可溶有机质定义为滞留沥青; 底部砂层、管道及油水收集装置中的液态有机质定义为排出油; 滞留沥青与排出油之和定义为总沥青. 实验结束后分析各个实验点气体组分、滞留沥青、排出油的含量和组成特征. 热压模拟实验的演化程度采用 Easy%R_o 模型获得(见表 1).

1.3 有机质组分提取、分离与测试

排出油分成两份, 一份进行全油色谱分析, 另一份和滞留沥青分别经脱沥青质后柱色谱分离得到饱和烃、芳烃、非烃组分, 对饱和烃组分进行色谱质谱(GC-MS)分析[18]. 将各模拟温度点残样进行热解(Rock-Eval)分析, 而后残样制备成干酪根, 经三元混合溶剂(甲醇∶丙酮∶苯=1∶2.5∶2.5)抽提之后, 进行红外光谱(IR)测定.

气体组分分析在安捷伦 6890 气相色谱仪上完成. 色谱条件: Poraplot Q 型毛细柱; 起始温度 70℃, 恒温 6 min, 以 15℃/min 升至 130℃, 再以 25℃/min 升至 180℃, 恒温 4 min; 氦气作为载气.

全油色谱由安捷伦 6890 气相色谱仪完成. 色谱条件: CP7749 弹性石英毛细管柱(50 m×0.32 mm×0.4 μm); 起始温度 35℃, 恒温 10 min, 以 3℃/min 升至 300°C, 恒温 15 min; 氦气作为载气, 1 mL/min 恒速.

饱和烃的 GC-MS 测定由与 HP6890 气相色谱仪

表 1　下马岭组源岩和各模拟温度点残留岩石 Rock-Eval 和 Easy%R_o 分析结果 [a)]

模拟温度(℃)	Easy%R_o	TOC (%)	T_{max} (℃)	S_1 (mg HC/g)	S_2 (mg HC/g)	S_1+S_2 (mg HC/g)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO_2/g TOC)
原样	0.60	6.27	434	0.98	23.37	24.35	376	25
300	0.71	6.24	433	0.56	22.31	22.87	356	7
350	1.08	5.85	438	0.90	18.13	19.03	312	5
400	1.74	5.06	463	0.49	4.76	5.25	94	7
450	2.66	4.70	568	0.29	0.88	1.17	18	6
500	3.64	4.51	600	0.30	0.34	0.64	8	5
550	4.34	4.41	319	0.28	0.15	0.43	3	5

a) 550℃处 T_{max} 值测试有误

连接的HP5973质谱仪完成. 色谱条件: DB-1MS弹性石英毛细管质谱专用柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm); 起始温度70℃, 恒温2 min, 3℃/min升至210℃, 再以2℃/min 升至 300℃, 恒温 30 min; 氦气作为载气, 1 mL/min 恒速. 质谱条件: 质谱离子源温度 200°C, 采用电子轰击模式(70 eV); 全扫描方式, 扫描质量范围 *m/z* 50~600.

红外光谱(IR)测定: 在红外烤灯下, 将干酪根与溴化钾粉末按1∶100比例混合, 充分研磨后压成直径为13 mm的圆片, 进行测定. 采用NICOLET NEXUS 670傅里叶变换红外光谱仪, DTGS检测器, 背景和样品的扫描次数为10次, 光谱的分辨率为4 cm^{-1}.

2　结果与讨论

2.1　下马岭组页岩有机地球化学特征

下马岭组页岩是一套生烃潜力高而成熟度较低的高有机质丰度海相沉积岩, 可能反映了缺氧沉积环境与底栖生物大量繁殖双重作用的结果[3,19]. 实验用样品实测 TOC 为 6.27%, 氯仿沥青"A"含量达2.63 mg/g, 热解生烃潜力(S_1+S_2)达 24.35 mg HC/g, 氢指数(HI)为376 mg HC/g TOC. 干酪根结构上则表现为相对高含量的甲基和亚甲基等脂碳基团(图 1). 氯仿沥青"A"族组分中, 非烃和沥青质的比例高达43.32%, 反映了源岩的低成熟度特性, 与热解度 T_{max} (434℃)相一致.

源岩可溶有机质中饱和烃以正构烷烃为主, 呈单峰形分布, 主峰碳为 *n*-C_{17}, *n*-C_{21}^-/*n*-C_{22}^+为7.34, 表现出明显的低碳数优势特征. 同时, 饱和烃中检出有丰富的支链烷烃和烷基环己烷系列, 分布特征均与正构烷烃类似. 姥鲛烷、植烷等类异戊二烯烃类与甾

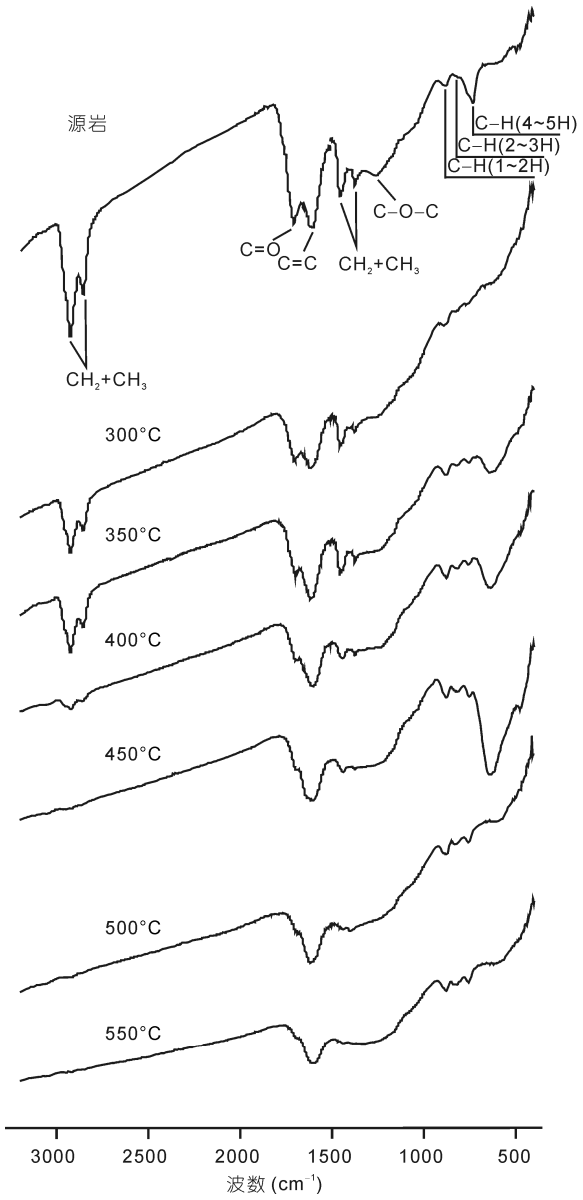

图 1　下马岭组页岩各热演化阶段干酪根的红外光谱图

萜类生物标志化合物含量极低, 常规色谱质谱往往难以检测. 这些特征与世界上其他地区元古代沉积地层中可溶有机质的饱和烃的分布相似[20,21].

2.2　下马岭组页岩不同演化阶段油气产率及特征

下马岭组页岩的生排烃高峰发生在等效镜质组反射率 1.08%~1.74%阶段(由于半封闭半开放体系实验升温过程并非严格的程序升温, 因此, 此处用 Easy%R_o 模型计算获得的等效镜质组反射率稍有偏高). 如图 2(a)所示, 从 350°C 到 400℃(R_o=1.08%~1.74%), 实验获得的总沥青产率急剧上升, 实验温度 400℃之后(R_o≥1.74%), 总沥青产率变化不大, 但在实验温度 550℃(R_o=4.34%)时, 总沥青产率又呈小幅上升态势. 按干酪根热降解成烃理论, 干酪根达到如此高演化程度时应该无继续生烃潜力, 因此, 550°C 实验点总沥青产率的异常偏高需要进一步的验证和分析. 滞留沥青在 300~400℃之间(R_o=0.71%~1.74%)的产率几乎维持在恒定水平, 400~450℃阶段(R_o=1.74%~2.66%)则迅速下降, 可能与高演化阶段烃类

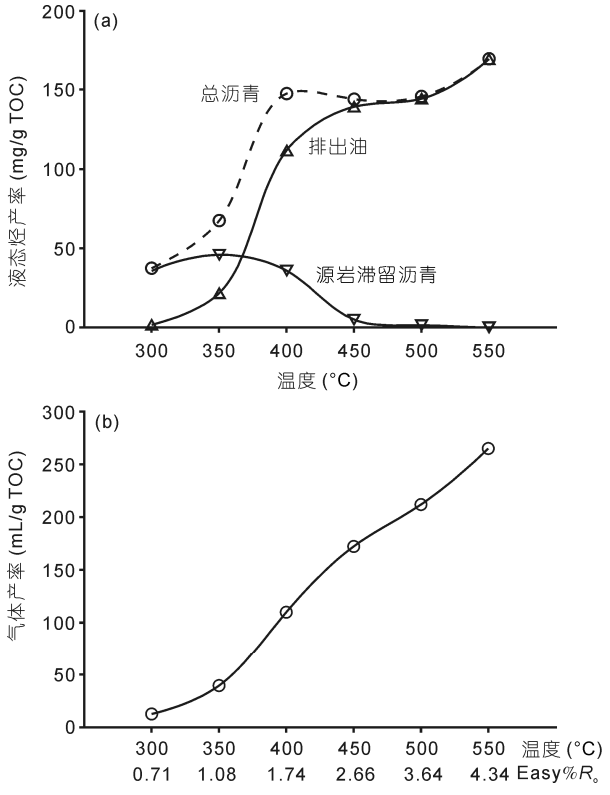

图 2　下马岭组页岩热模拟实验产物的产率曲线

(a) 为液态烃产率; (b) 为气体产率

的排出或者沥青裂解生气有关.

通过对各演化阶段排出油的组分定量分析, 并参照经典原油分类方法[22], 发现下马岭组页岩在生油窗阶段排出油以"芳香-中间型"原油为特征(图 3). 一个比较有意义的现象是, 研究揭示排出油中具有相对高含量的甲苯、二甲苯及萘系物, 排出油中芳香化合物的高含量可能与底栖宏观红藻类的有机母质有关[4,5](图 4). 尽管下马岭组页岩地层时代由原先的晚元古代更改为现在的中元古代[16,17], 对于中元古代生物是否已进化发育有大量宏观藻仍有待于进一步研究, 但本文仍以前人以显微技术为依据提出的宏观藻生源说为基础[4~6].

与排出"芳香-中间型"原油相比, 非烃沥青质等大分子有机质组分在源岩滞留沥青中具有很高的比例, 可占总量的 62%~82%(图 5). 一方面源岩中非烃沥青质大分子的高含量反映排烃效应, 另一方面可能与极性大分子与干酪根之间吸附能力强有关[22].

下马岭组页岩的气体产出特征如图 2(b)所示. 随着热演化程度的增高, 气体产率逐渐增大, 整体呈三段式上升特征: R_o=0.71%~1.08%, 产气率缓慢上升; R_o=1.08%~2.66%, 产气率迅速上升; R_o=2.66%~4.34%, 产气率总体仍呈上升趋势, 但上升速率明显减缓. 从气体产出特征判断, 实验所设计最高温度点(R_o=4.34%)时生气作用尚未完全结束. 考虑到高-过成熟阶段干酪根生气潜力的局限性, 其生气过程不仅与干酪根有关, 还可能反映了滞留沥青的裂解成气贡献.

2.3　源岩滞留沥青成气的确认及其潜在贡献量

2.3.1　源岩滞留沥青成气过程的表征

各实验点残样 Rock-Eval 分析揭示, 源岩演化至 400°C(R_o=1.74%)时, TOC, S_1+S_2 及 HI 迅速下降, 残余干酪根的脂碳基团(–CH_3, –CH_2)相对含量急剧减少(表 1, 图 1). 400~450℃(R_o=1.74%~2.66%)时, TOC, S_1+S_2 及 HI 呈极小幅度下降, 而干酪根脂碳基团在红外光谱图上几乎未能检出, 表明在 400~450℃阶段页岩干酪根的生油气潜力已基本消耗殆尽. 450℃之后的各个温度点(R_o>2.66%), 残余样品的 TOC 基本保持不变, 干酪根结构主要以芳核基团为特征. 因此, 下马岭组页岩干酪根在实验温度 400~450℃(R_o=1.74%~2.66%)阶段生烃已基本结束. 然而, 400~450℃

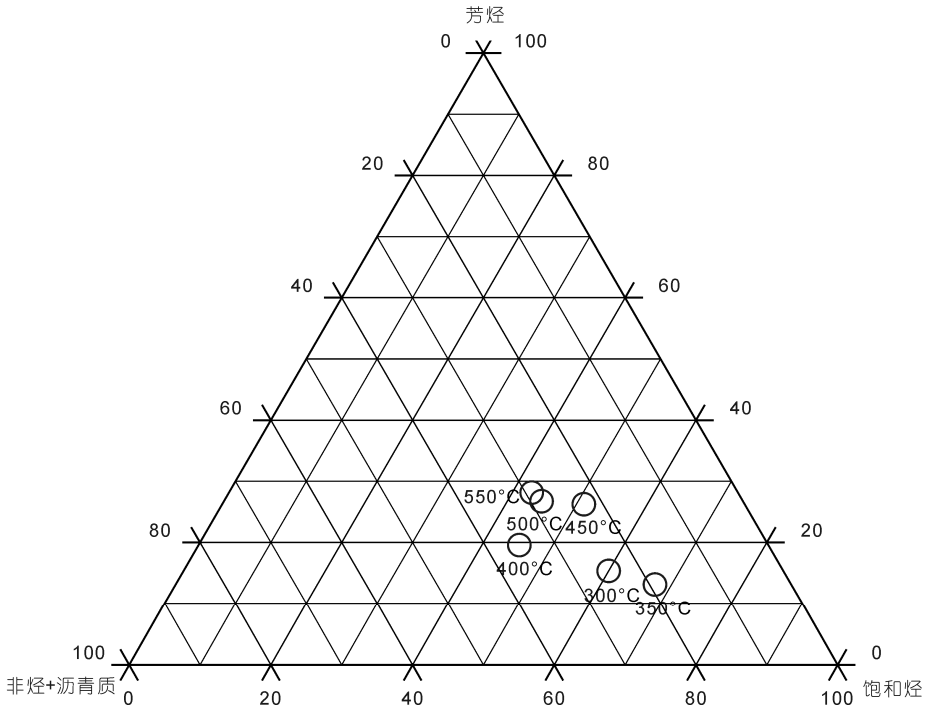

图 3　各模拟温度点排出油的族组成特征

阶段以后气体产率仍然呈上升趋势, 只是上升速率相对干酪根生油高峰时气体产率的增长稍有放缓(图 2(b)). 由此可以推测, 在400~450℃(R_o=1.74%~2.66%)阶段以后, 气体产率的上升可能主要源于源岩滞留沥青的裂解生气. 一个显著的例证是实验生成烃类气体干燥系数(C_1/sum(C_1–C_5))的演化. 如果干酪根是热演化成气的单一来源, 那么随着热演化程度的增高, 干酪根热降解形成的烃类气体中 C_1 的增长相对于 C_2 和 C_3 快, 干燥系数总体呈上升趋势, 直至达到一个平衡值[23, 24], 即图 6 中虚线所示. 而液体烃类裂解成气特征与干酪根有所不同, 前者存在着一个湿气变干气的过程, 即早期生成的气体中重烃含量高, 而后随着热演化程度的增高, 重烃组分逐渐裂解形成甲烷和部分碳沥青而含量逐渐降低[25,26]. 本实验结果显示(见图 6 中实线), 实测气体干燥系数的演化在进入主生油阶段(R_o=1.08%)后即开始出现拐点, 表明在干酪根大量生油阶段即开始发生滞留沥青的裂解, 在 400~500℃阶段(R_o=1.74%~3.64%), 干燥系数出现一个明显的回落, 可能反映出高-过成熟阶段滞留沥青裂解成气的显著贡献.

2.3.2　高-过成熟阶段源岩滞留沥青产气潜力估算

由于存在干酪根热解成气与沥青裂解成气的叠加作用, 热压模拟实验系统无法直接给出滞留沥青对裂解成气的贡献量, 但是从理论上来说, 滞留沥青裂解成气贡献量可以通过氢的质量平衡计算获得.

首先计算各温度点总烃类气体的产量. 将页岩生烃看成是有机质不断消耗氢的过程, 从源岩加热到每一温度点残留岩石总消耗的氢将分配到生成的总沥青及烃类气体中(成烃过程有微量 H_2 生成, 本文计算中忽略). 计算公式如下:

$$V_{\text{总烃气}} = \frac{(H_{\text{源岩}} - H_{\text{残留岩石}} - H_{\text{总沥青}})}{n} \times V_m \times 1000,$$

公式中 $H_{\text{残留岩石}} = \dfrac{(H/C)\times \text{TOC}_{\text{残留岩石}}}{12}$, $H_{\text{总沥青}}$=M× 0.125, 其中 $H_{\text{源岩}}$为源岩中的氢含量, 实测值为 6.09×10^{-3} mol/g; $H_{\text{残留岩石}}$为各温度点残留岩石中氢的含量, 单位为 mol/g; H/C 为各温度点残留干酪根的氢碳原子比; $H_{\text{总沥青}}$为各温度点生成总沥青中的氢含量, 单位为 mol/g; $M_{\text{总沥青}}$为各温度点的总沥青产率, 取沥青中氢含量平均值为 12.5%[22] ; n 为各温度点 1 mol 烃类气

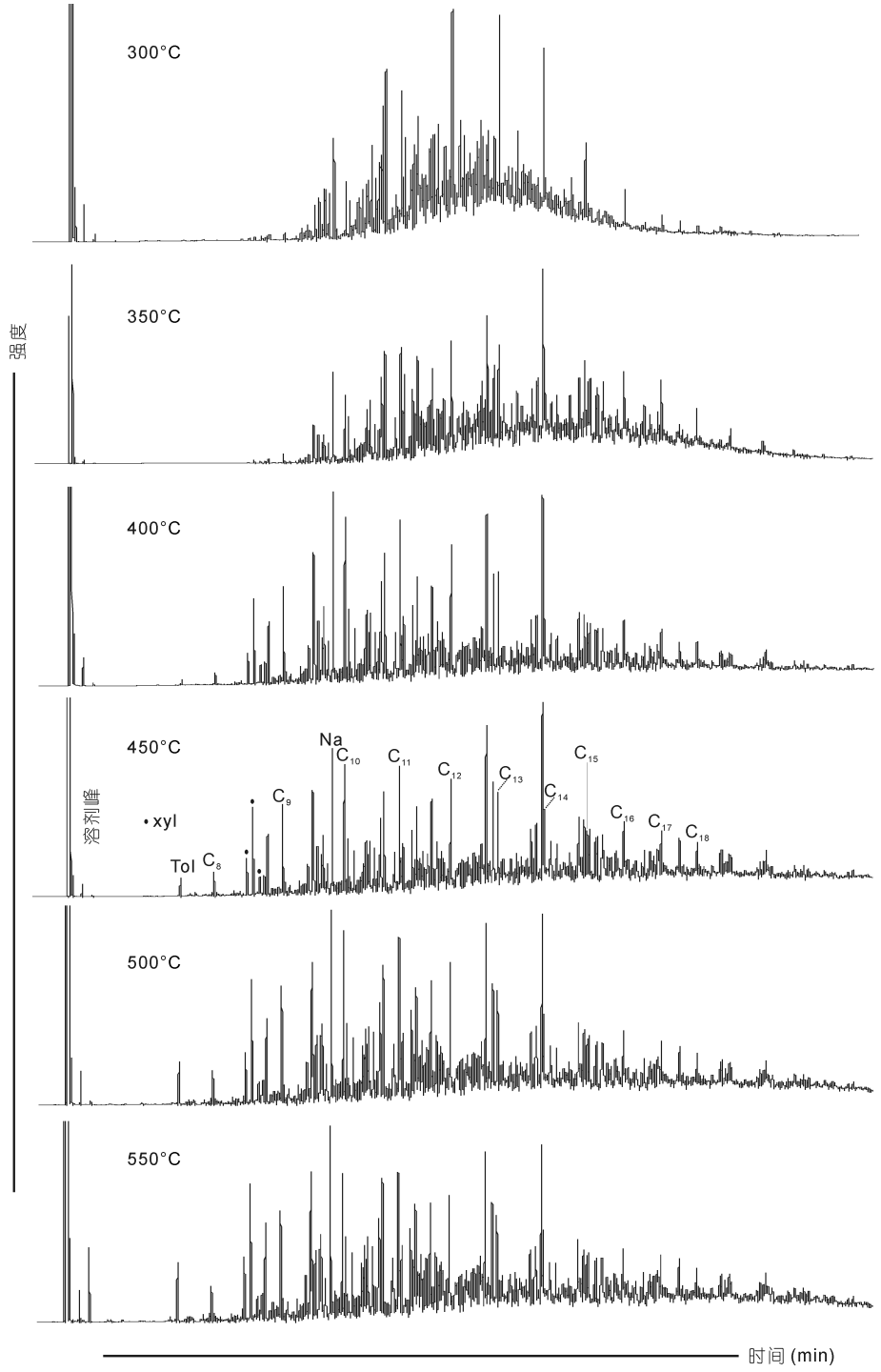

图 4　各模拟温度点排出油的全油色谱图

Tol: 甲苯; xyl: 二甲苯; Na: 萘系物

体中含有的氢的摩尔数; V_m 为标准状况下气体摩尔体积, 即 22.4 L/mol.

其次计算各温度点干酪根生成烃类气体产量. 模拟温度为 300℃与 350℃时, 岩石处于生油窗早期,

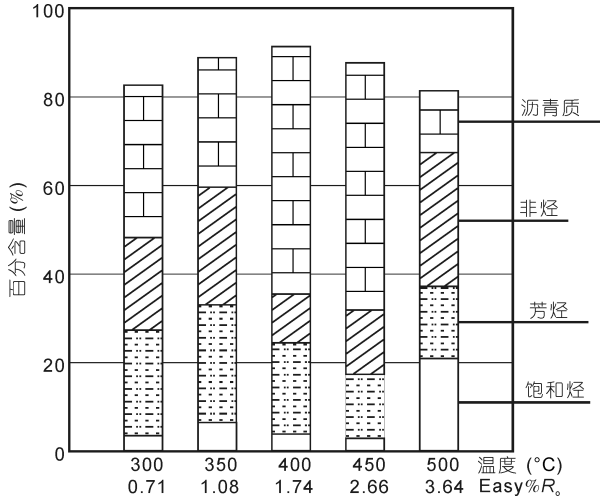

图 5　各模拟温度点滞留沥青(氯仿沥青"A")的族组成特征

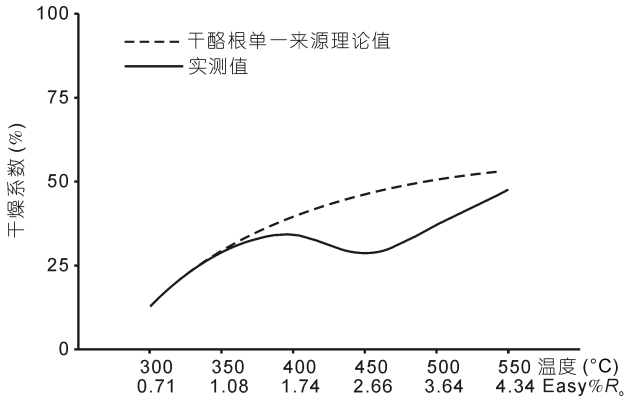

图 6　烃类气体干燥系数与模拟温度的变化关系

假设此阶段烃类气体仅仅来源于干酪根, 无滞留沥青裂解生气. 400℃时, 滞留沥青开始少量裂解, 假设有 10%的烃类气体来源于滞留沥青生气作用. 从450℃实验点开始, 已经处于高-过成熟阶段, 相邻温度点之间干酪根损失的氢都转化为烃类气体, 不再转化成油, 那么该阶段各温度点干酪根生成烃类气体量可由以下方程式计算:

$$\Delta V_{\text{干酪根}} = \frac{\Delta H}{n} \times V_m \times 1000,$$

$$V_{\text{干酪根}(T)} = V_{\text{干酪根}(T-50℃)} + \Delta V_{\text{干酪根}}.$$

对于 450℃, $\Delta H = H_{\text{残留岩石}(450℃)} - H_{\text{残留岩石}(400℃)}$; 对于 500℃及 550℃, 相邻温度点之间损失的氢与损失的碳相比对于分配给 CH_4 绰绰有余, 因此以碳损失量计算分配给 CH_4 的氢的量, 即

$$\Delta H = \frac{\text{TOC}_{\text{残留岩石}(T)} - \text{TOC}_{\text{残留岩石}(T-50^{\circ}\text{C})}}{12} \times 4.$$

通过总烃类气体产量与干酪根生成烃类气体产量相减, 即可获得高演化阶段源岩滞留沥青的成气贡献量, 计算结果见表 2 和图 7. R_o=1.74%时, 滞留沥青开始裂解生成少量烃类气体, 岩石进一步热演化至 R_o=2.66%之后, 滞留沥青开始大量裂解生气, R_o = 3.64%时滞留沥青裂解生气约占总烃类气体的 20.05%, R_o=4.34%时滞留沥青裂解生气达到总烃类气体的 28.93%. 考虑到在实际地质条件下的含油气沉积盆地中, 有机质难以演化到本实验所设定的最

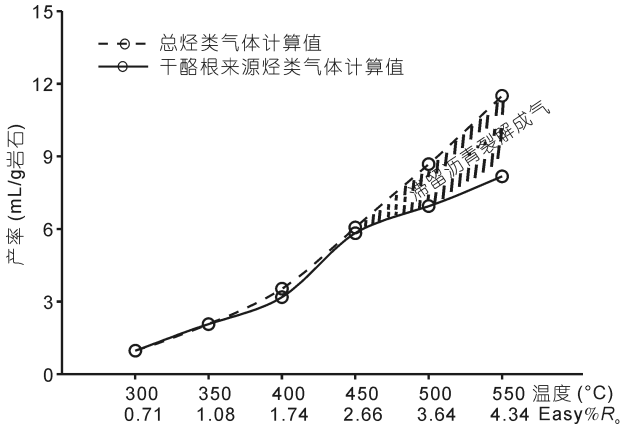

图 7　滞留沥青裂解成气量的理论计算

表 2　烃类气体产率计算结果

温度 (℃)	*H/C*	$H_{\text{残留岩石}}$ (%mol/g)	$H_{\text{总沥青}}$(%mol/g)	*n* (mol)	$V_{\text{总烃气}}$ (m^3/t 岩石)	$V_{\text{干酪根}}$ (m^3/t 岩石)	$V_{\text{滞留沥青}}$ (m^3/t 岩石)
300	1.04	0.54	0.028	8.92	0.98	0.98	0
350	1.01	0.49	0.051	7.06	2.07	2.07	0
400	0.94	0.39	0.111	6.52	3.54	3.18	0.36
450	0.80	0.31	0.108	6.90	6.07	5.82	0.25
500	0.64	0.24	0.110	6.68	8.68	6.94	1.74
550	0.47	0.17	0.127	6.04	11.51	8.18	3.33

高演化程度, 因此 R_o =4.34%时的烃类气体贡献量仅作为理论参考值. 由此可见, 地质条件下, 在高-过成熟阶段, 高有机质丰度页岩滞留沥青裂解生成烃类气体量可达 1~2 m^3/t 岩石, 可占总生成烃类气体的20%左右.

2.3.3 油气地质意义

狭义的原油裂解气仅仅针对古油藏中原油的裂解成气, 而广义的原油裂解气还包括烃源岩中的滞留沥青(即本文定义的氯仿沥青"A")的裂解成气, 后者在实际地质条件下更具普遍性. 下马岭组页岩成气计算结果表明, 在高-过成熟阶段, 高有机质丰度源岩滞留沥青的成气贡献量可观, 加上干酪根在高-过成熟阶段的残余生气量, 足以形成有效的商业聚集. 因此, 类似于华北地区的中、上元古界富有机质沉积源岩, 不但要重视原生油气藏的寻找, 更要认识到富有机质沉积区域高演化阶段源岩滞留沥青的成气贡献.

3 结论

(1) 下马岭组页岩在生油窗阶段排出油以"芳香-中间型"石油为特征, 可能与底栖宏观红藻类生烃母质有关.

(2) 高有机质丰度页岩不仅在生油窗阶段具有较强的生油气潜力, 而且在高演化阶段由于源岩滞留沥青的大量存在, 同样具有很强的生气潜力. 源岩滞留沥青可以成为高有机质丰度页岩在高演化阶段的有效生气母质, 并在一定条件下可以形成具有工业价值的气藏.

(3) 华北地区中、上元古界地层在原生油气藏难以突破的情况下, 应当重视富有机质页岩滞留沥青在高演化阶段的成气贡献. 勘探上首先要圈定富有机质页岩发育带, 然后寻找与高演化阶段成烃效应相关的油气藏.

致谢 感谢卢家烂研究员对模拟实验提供的帮助. 感谢审稿专家对本文提出的宝贵意见, 使得研究认识更趋完善.

参考文献

1 刘宝泉, 秦建中, 李欣. 冀北坳陷中-上元古界烃源岩特征及油苗、油源分析. 海相油气地质, 2000, 5: 35–46
2 王铁冠, 韩克猷. 论中-新元古界的原生油气资源. 石油学报, 2011, 32: 1–7
3 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 8 亿多年前由红藻堆积而成的下马岭组油页岩. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 636–643
4 边立曾, 张水昌, 张宝民, 等. 河北张家口下花园地区新元古代下马岭组油页岩中的红藻化石. 微体古生物学报, 2005, 22: 209–216
5 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 河北张家口下花园青白口系下马岭组"红藻石"的发现. 微体古生物学报, 2005, 22: 121–126
6 刘宝泉, 蔡冰, 方杰. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验. 石油实验地质, 1990, 12: 147–161
7 方杰, 刘宝泉, 郭树之, 等. 张家口下花园青白口系下马岭组灰质页岩热模拟实验. 高校地质学报, 2002, 8: 345–355
8 王杰, 陈践发, 窦启龙. 华北北部中、上元古界生烃潜力特征研究. 石油实验地质, 2004, 26: 206–211
9 王铁冠, 黄光辉, 徐中一. 辽西龙潭沟元古界下马岭组底砂岩古油藏探讨. 石油与天然气地质, 1988, 9: 278–287
10 Wang T G, Simoneit B R T. Tricyclic terpanes in Precambrian bituminous sandstone from the eastern Yanshan region, North China. Chem Geol, 1995, 120: 155–170
11 李晋超, 马永生, 张大江, 等. 中国海相油气勘探若干重大科学问题. 石油勘探与开发, 1998, 25: 1–2
12 王兆云, 何海清, 程克明. 华北区古生界原生油气藏勘探前景. 石油学报, 1999, 20: 1–6
13 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质"接力成气"模式的提出及其在勘探中的意义. 石油勘探与开发, 2005, 32: 1–7
14 陈建平, 赵文智, 王招明, 等. 海相干酪根天然气生成成熟度上限与生气潜力极限探讨——以塔里木盆地研究为例. 科学通报, 2007, 52(增刊Ⅰ): 95–100
15 李明荣, 王松山, 裘冀. 京津地区铁岭组、景儿峪组海绿石 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄. 岩石学报, 1996, 12: 416–423
16 高林志, 张传恒, 史晓颖, 等. 华北青白口系下马岭组凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年. 地质通报, 2007, 26: 249–255
17 高林志, 张传恒, 史晓颖, 等. 华北古陆下马岭组归属中元古界的锆石 SHRIMP 新证据. 科学通报, 2008, 53: 2617–2623
18 张永东, 孙永革, 谢柳娟, 等. 柴达木盆地西部新生代盐湖相烃源岩中高支链类异戊二烯烃(C_{25}HBI)的检出及其地质地球化学意义. 科学通报, 2011, 56: 1032–1041
19 鲍志东, 陈践发, 张水昌, 等. 北华北中上元古界烃源岩发育环境及其控制因素. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34(增刊Ⅰ):

114–119
20 Logan G A, Summons R E, Hayes J M. An isotopic biogeochemical study of Neoproterozoic and Early Cambrian sediments from the Centralian Superbasin, Australia. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 5391–5409
21 Summons R E, Powell T G, Boreham C J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 1747–1763
22 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd ed. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1984. 1–699
23 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Org Geochem, 1992, 19: 173–189
24 张敏, 黄光辉, 胡国艺, 等. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究(Ⅰ)——模拟实验和产物分析. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38(增刊Ⅱ): 1–8
25 田辉, 王招明, 肖中尧, 等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义. 科学通报, 2006, 51: 1821–1827
26 Hill R J, Tang Y C, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments. Org Geochem, 2003, 34: 1651–1672