

固体沥青的成分、结构特征在古老油气藏成藏研究中的应用

——以四川盆地灯影组为例

王佳玉, 张鸿飞, 马丽君, 刘岚峰, 冯小凯, 许 宁

成都理工大学能源学院(页岩气现代产业学院), 四川 成都

收稿日期: 2025年3月21日; 录用日期: 2025年4月30日; 发布日期: 2025年5月9日

摘 要

四川盆地震旦系灯影组层系中广泛发育固体沥青, 作为油气裂解的伴生产物, 对于油气成藏、烃源对比等方面具有重要意义, 是海相高演化层系研究的重点对象之一。四川盆地震旦系灯影组固体沥青在平面上由古隆起带、斜坡带、坳陷带含量依次降低; 纵向上, 沥青主要富集在灯影组顶部, 由灯四段向灯二段沥青含量逐渐下降。灯影组沥青中氢含量较少, 总体以富氧、贫硫为特征, 表明震旦系灯影组热演化程度较高, 固体沥青的赋存形态对油气成藏过程中储层孔隙度的保存具较好的示踪作用, 灯影组沥青形态特征大致可分为两种: 一种常呈环边状或黏连枝状赋存于孔隙洞壁上, 且具有原地干裂收缩缝的特征, 指示古气藏未受破坏, 保存至今; 另一种常呈颗粒状或条带状散乱分布于晶间或晶内, 破碎边界明显, 指示古气藏曾遭受破坏, 有新生流体注入的过程。目前针对固体沥青进行的微观力学性能测试表明, 固体沥青的弹性模量会受到温度、成熟度、孔隙发育程度的影响。

关键词

古老油气藏, 固体沥青, 灯影组

Application of Composition and Structural Characteristics of Solid Bitumen in the Study of Ancient Oil and Gas Reservoir Formation

—A Case Study of the Dengying Formation in the Sichuan Basin

Jiayu Wang, Hongfei Zhang, Lijun Ma, Lanfeng Liu, Xiaokai Feng, Ning Xu

College of Energy (College of Modern Shale Gas Industry), Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

Received: Mar. 21st, 2025; accepted: Apr. 30th, 2025; published: May 9th, 2025

文章引用: 王佳玉, 张鸿飞, 马丽君, 刘岚峰, 冯小凯, 许宁. 固体沥青的成分、结构特征在古老油气藏成藏研究中的应用[J]. 地球科学前沿, 2025, 15(5): 599-613. DOI: 10.12677/ag.2025.155059

Abstract

Solid bitumen is widely developed in the Ediacaran Dengying Formation of the Sichuan Basin. As a byproduct of hydrocarbon cracking, it holds significant importance for hydrocarbon accumulation and source correlation, making it a key research target in high-maturity marine sequences. Spatially, the content of solid bitumen in the Dengying Formation decreases sequentially from the paleo-uplift zone to the slope zone and then to the depression zone. Vertically, bitumen is predominantly enriched in the top of the Dengying Formation, with its content gradually decreasing from the Deng 4 Member to the Deng 2 Member. The bitumen exhibits low hydrogen content and is generally oxygen-rich and sulfur-poor, indicating high thermal maturity of the Dengying Formation. The occurrence morphology of solid bitumen serves as an effective tracer for reservoir porosity preservation during hydrocarbon accumulation. Two distinct morphological types are identified: 1) annular or dendritic morphology adhering to pore walls, characterized by in-situ desiccation cracks, which suggests preservation of ancient gas reservoirs without significant disruption; and 2) granular or banded morphology scattered within crystal interstices or fractures, with obvious fragmented boundaries, indicating destruction of ancient gas reservoirs and subsequent fluid injection. Recent micromechanical tests reveal that the elastic modulus of solid bitumen is influenced by temperature, maturity, and pore development.

Keywords

Old Oil and Gas Reservoirs, Solid Bitumen, Dengying Formation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

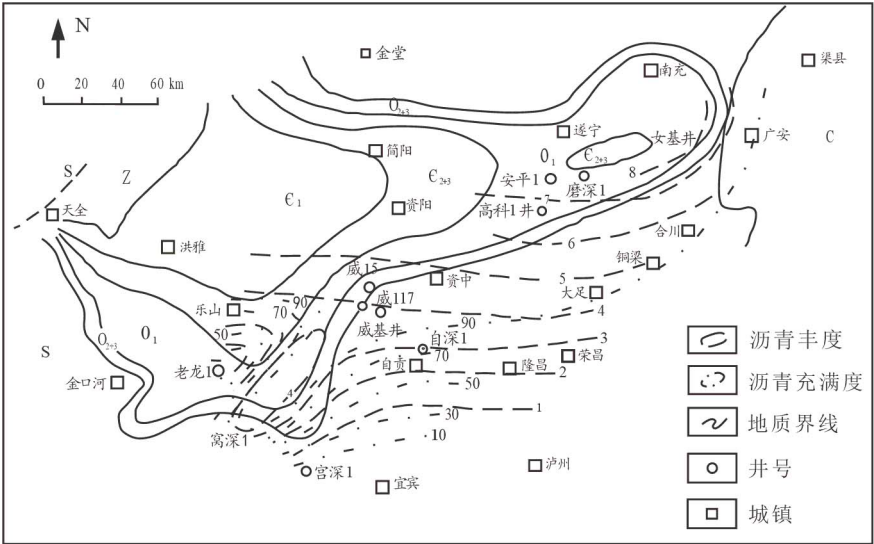
四川盆地震旦系灯影组的油气勘探距今已有 60 多年的历史,是我国已勘探开发的深层-超深层含油气层系的典型代表之一,虽成功发现了威远气田、高石梯-安平店、龙女寺等含气构造[1]-[6],但也有不少口失利井,这是由于碳酸盐岩层系的时代较老、埋藏深度深、热演化程度较高,加之经历了多期改造运动,导致了灯影组勘探的难度增大[7]-[9]。由于普遍发生的深埋藏增温作用,四川盆地震旦系灯影组中原油大多发生裂解作用形成天然气和固体沥青。储层中固体沥青是原油在埋藏过程中受到热变质作用后裂解成天然气的残余富碳部分,或由原油受到生物降解等冷变质作用后,富碳重组分聚集沉积形成[10]。作为油气生成的伴生产物包含了许多油气形成过程、运移成藏的原始地质信息,对流体充注期次、烃源岩生排烃潜力评价、油藏热演化史复原以及古油气藏的成藏调整过程等方面具有重要意义[11]-[15]。本文综述了四川盆地震旦系灯影组固体沥青的分布位置、赋存形态、成分、结构特征及相关研究手段,以期更好地了解固体沥青在深层碳酸盐岩储集层勘探开发中的作用。

2. 灯影组中固体沥青的分布

四川盆地震旦系灯影组在沉积过程中经历了两期较大规模的构造抬升运动:震旦纪末的桐湾运动使震旦系灯影组上部受到较大规模的剥蚀[16]-[18];志留纪末的第二期加里东运动导致龙门山及川中地区受到广泛剥蚀[19]。两次构造运动导致四川盆地震旦系油气运移受到古隆起的控制作用,沥青在横、纵向上的分布也与古隆起有关。

四川盆地地下古生界普遍分布沥青，但灯影组沥青含量最为丰富。在平面上，在乐山－龙女寺古隆起区域含量较高，并在古隆起内部纵向上，从顶部、上斜坡带、下斜坡带、坳陷带含量依次降低[20] [21]，乐山－龙女寺古隆起区域灯影组沥青含量平面分布图如图 1 所示；在纵向上，古风化壳岩溶作用使得灯影组次生孔洞及裂缝发育较好，形成了油气储存运移的有利区带[22]-[24]。因此，四川盆地震旦系灯影组沥青含量在古风化面附近区域最高，向下距离风化面越远沥青含量越低。此外，李伟等(2015)绘制了四川盆地威 117 井震旦系沥青含量分布特征图[25] (图 2)，灯四段顶部固体沥青含量主要分布于 0.5%~3.5%，而灯二段下部储层沥青含量多小于 0.3%，分析发现灯影组储层沥青多分布于灯影组上部至顶部，灯影组固体沥青含量在纵向上由灯四段向灯二段逐渐下降。

但刘丹等(2014)发现乐山－龙女寺古隆起上斜坡带灯二段储层沥青含量出现高值[26]，总体表现为平面上，固体沥青含量由上斜坡带、顶部、下斜坡带逐渐降低，纵向上呈现由灯四段向灯二段富集的现象。宋泽章等(2023)对川中古隆起北斜坡重点探井测井固体沥青含量进行反演[27]，结果显示：川中古隆起北斜坡重点探井灯二段固体沥青含量整体高于灯四段；分析认为沥青的异常高值是由于烃源岩在排烃过程中，生成的油气沿裂缝运移到邻近储层中富集，形成了古油藏，原油裂解后导致区域沥青出现异常高值，是震旦系碳酸盐岩作为良好生油岩的证明。



1. 沥青丰度，%；2. 沥青充满度，%；3. 地质界线；4. 井号；5. 城镇
注：“沥青丰度”有沥青样的平均含量；“充满度”含沥青层段厚与灯影组总厚比

Figure 1. Contour map of asphalt abundance and filling degree of Dengying Formation in Sichuan Basin [21]
图 1. 四川盆地灯影组沥青丰度与充满度等值线图[21]

3. 灯影组中固体沥青的成分特征

3.1. 固体沥青成分特征的研究手段

固体沥青作为油气生成的伴随产物，记录了油气生成、运移、演化等重要信息，对油气成藏有指示意义，是早期寻找油气藏的主要标志之一。但沥青的微观组成结构较为复杂，采用常规的研究方法难以对其微观结构进行精细表征，目前常用的研究手段如下：

傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)通过对特定波长的红外线进行

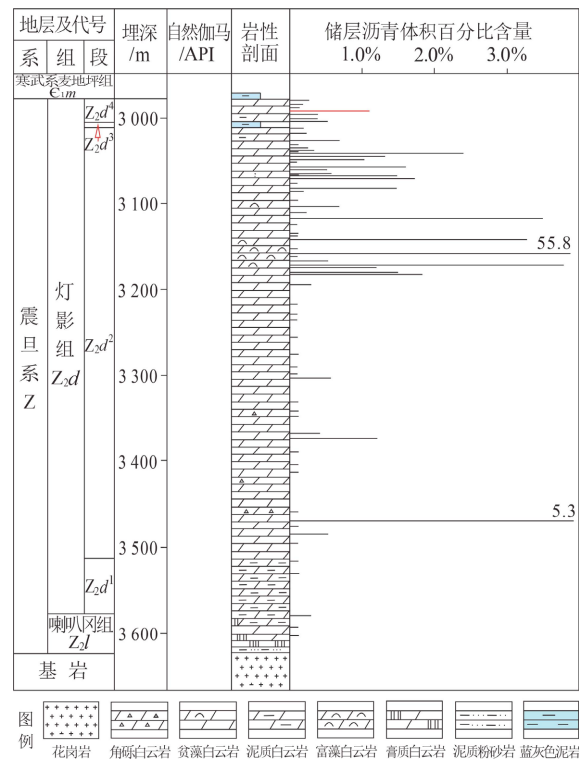


Figure 2. Distribution of Sinian bitumen content in Well Wei 117, Sichuan Basin [25]
图 2. 四川盆地威 117 井震旦系沥青含量分布特征图[25]

选择性吸收，可用来鉴定沥青中的官能团和化学键，从而分析有机质类型与热演化特征，初步分析成熟阶段及其生烃潜力，常用来研究显微组分富集物、干酪根的化学结构[28]。而微区傅里叶光谱(Micro-FTIR)的广泛应用避免了显微组分因分离受到的影响，可原位获取显微组分微区结构特征与化学组分相关信息。姚素平等(1996)利用 Micro-FTIR 研究显微组分的光性演变特征及化学成分变化规律[29]；廖泽文等(2001)利用 FTIR 对不同母质干酪根来源的沥青质进行了干酪根类型判别、分析了油藏热演化程度以及油藏二次生烃潜力[30]；王越等(2021) Micro-FTIR 研究了煤藻类体、沥青质体、树脂体、角质体和孢粉体的化学组成与结构演变特征[31]。

Rock-Eval 热解法可检测岩石含烃量，根据 HI 和 Tmax 值的不同可用于判断沥青类型、成熟度以及计算等效 Ro，进而分析沥青热演化/热蚀变程度，判断后续产气能力。但四川盆地古老碳酸盐岩海相地层热演化程度较高，而高氧化干酪根的含氢量较少，用常规手段难以释放足够的生物标志化合物以供研究。Love 等(1995)最先报道了加氢催化热解技术(Catalytic Hydropyrolysis Technology) [32]，英国 Nottingham 大学进行了一系列相关调研[33]-[39]，结果表明，这一方法具有产率高、分子热蚀变效应小、分子结构保存完整、生物标志化合物代表性好等特点，廖玉宏等(2011)利用该方法研究不同热演化程度的干酪根和固体沥青，认为该方法可用于判断高 - 过成熟有机质的沉积环境、有机质来源的分析[40]；方允鑫等(2011)利用此技术释放南丹大厂古油藏中固体沥青及干酪根中生物标志化合物，对该古油藏进行了精细油源对比；与抽提物中游离态生物标志化合物相比，加氢催化热解技术从高演化程度的有机质中提取的生物标志化合物能更好地反映有机质类型，为判定沉积环境、识别沉积有机质来源、高 - 过成熟古油藏的油源对比等研究提供了切实的可能[41]。

Re-Os 同位素在沥青内含量较高，在油气的生成运移过程中，有机质会发生富集，Os 同位素会发生

重新混合发生均一化，导致 Re-Os 同位素体系的计时发生重置，因此 Re-Os 同位素体系可反映出油气发生运移时的年龄[42]-[44]。陈玲等(2010)对麻江古油藏中沥青利用 Re-Os 同位素方法进行测定，约束了古油藏的成藏时间及破坏时间[45]。王杰等(2016)利用 Re-Os 同位素测年法厘定了川北矿山梁下寒武统沥青脉油气生成时间[46]；沈传波等(2019)利用 Re-Os 同位素测年法约束了四川盆地震旦 - 寒武系油气成藏年代[47]。孙闻等(2024)对上扬子地区的储层沥青进行了 Re-Os 同位素定年，认为固体沥青的成因与 Os 同位素的均一化程度决定了 Re-Os 的年龄含义[48]。尽管 Re-Os 同位素方法还存在一定问题，如油藏热裂解、TSR 作用、生物降解程度不足会造成 Re-Os 体系等时线图中存在离散点，但对于我国缺少矿物定年的南方碳酸盐岩地区而言，Re-Os 同位素定年将在沥青直接定年、烃源对比、生烃环境、油气运移年代、油气成藏演化过程及有机质富集机理等方面具有重要意义。

此外，扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)与 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 能谱分析结合，共同表征沥青的赋存形态，根据沥青的不同赋存形态，同时结合流体包裹体与热演化史可分析油气藏保存条件；比之普通光学显微镜或扫描电镜，原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)在垂直方向上有着很高的分辨率，可以良好地表征固体沥青的微观形貌与结构特征，如沥青的高度、糙度、模量、粘附力、形变程度、耗散能等，可对沥青表面微观三维形态进行精细刻画[49] [50] (表 1)。

Table 1. Research methods and advantages of solid asphalt applications
表 1. 固体沥青研究手段及优势应用

研究手段	优势应用
微区原位	厘定成藏年代、判断矿物组成、分析流体特征
加氢催化热解	判定沉积环境、识别有机质来源、高 - 过成熟古油藏的油源对比、油气生成运移
微量元素及稀土元素	分析沉积环境、判断母质类型、油源对比
Re-Os 同位素	沥青直接定年、烃源对比、生烃环境、油气运移年代、油气成藏演化过程及有机质富集机理
傅里叶变换红外光谱	分析有机质类型、热演化程度、生烃潜力、显微组分富集物及干酪根的化学结构
扫描电镜 - EDS 能谱分析	沥青微观形态及元素组成
原子力显微镜	沥青的结构特征，如沥青的高度、糙度、模量、粘附力、形变程度、耗散能等

3.2. 固体沥青的有机组成

Jacob (1989)分析统计了 90 个低成熟度固体沥青样品[51]，综合对比了不同种类固体沥青的有机组成差异(表 2)。结果表明，沥青中通常含有较少量的饱和烃和芳香烃，以杂环烃和沥青质为主(地蜡除外)。不同种类的固体沥青有机组成差异变化很大，通常与原始干酪根的类型和组成有关[52]。

Table 2. Hydrocarbon types of non-metamorphic migratory bitumen [51]
表 2. 非变质运移沥青的碳氢化合物类型[51]

显微组分	饱和烃[%]	芳香烃[%]	杂环烃[%]	沥青质[%]
地蜡	58~80	7~14	1~7	1~8
沥青	9~18	18~31	13~38	7~38

续表

硬沥青	1~7	2~18	15~38	12~68
辉沥青	1~7	2~18	15~38	12~68
脆沥青	<1~3	2~13	5~25	50~90
韧沥青	2~9	1~9	6~41	22~55
黑沥青	1~12	9~28	15~53	15~54

为研究四川盆地固体沥青的有机组成及化学结构,林峰等(1998)进行了有机元素组成分析、X 射线粉晶衍射分析以及红外光谱分析[53],元素分析结果表明,固体沥青在由非晶质向类晶质转化的过程中,C 含量逐渐增多、H、O、N 元素含量均逐渐降低,表明这是一个富碳去氢和杂原子的过程。

不同钻井的沥青在 O、S、Ca 等元素上含量差异较大,但沥青样品总体以富氧、贫硫为特征,几乎不含氢,这表明震旦系灯影组储层沥青脱氢化严重、炭化程度较高,成熟度较高,平均 S/C 原子比为 0.02%,范围在 0.01%~0.06%。与其他地层固体沥青有机元素组成相比,飞仙关组和长兴组以富氧、富硫、贫氢为特征[54],S/C 原子比分别为 0.12%~1.12%和 0.03%~0.075%。须家河组以富氢、贫氧、贫碳为特征,H/C 原子比整体而言相对较高,平均值为 0.55%,范围在 0.42%~0.62%,表明须家河组热演化程度较低[55]。

综合对比国内外相关研究来看,不同层位的固体沥青有机组成有所差别。由于固体沥青由非晶质向类晶质转化的过程中主要表现为富碳去氢和杂原子,故氢含量的多少取决于固体沥青热演化程度,如须家河组沥青热演化程度低,总体则以富氢为特征,飞仙关组、长兴组、灯影组沥青热演化程度高,则以富氧、贫硫为特征;而海相成因沥青硫含量通常较高,造成硫含量差异的主要原因有二,一是与烃源有关,海相固体沥青的烃源应来自于古生界海相烃源岩,海相环境中硫酸盐含量较高,还原性强,形成的沥青中含硫量会高于陆相成因的固体沥青;二是与硫酸盐热化学还原作用(TSR)有关。

3.3. 固体沥青的元素组成

沉积有机质在形成和演化的过程中会富集许多不同种类微量金属元素,这些无机微量元素受生物降解、油藏氧化等次生作用影响较小,更好的保存了母岩中的遗传信息。黄伟(2017)对不同层位微量元素对沉积环境的指示作用进行了研究(图 3),结果表明,灯影组沥青绝大多数样品点均指示其沉积环境为贫氧-缺氧的还原环境,灯影组样品 V/(V+Ni)比值较高,说明灯影组沉积时的水体还原性较强,同时样品点分布并不集中,表示其水体环境波动性较大[56]。

微量元素在固体沥青中含量最高的通常为 V 和 Ni,由于 V 和 Ni 在沥青中通常以热稳定性很高的金属卟啉或非卟啉络合物的形式存在[57],所以 V/Ni 比值也是用来进行烃源对比的地球化学指标中最为广泛使用的。沥青中 V/Ni>3.0,表示有机质沉积过程中处于还原环境,以海相沉积为主;2.0<V/Ni<3.0,表示有机质在沉积过程中处于氧化-次氧化环境,以海陆过渡相为主;V/Ni<2.0,表示有机质在沉积过程中处于氧化环境,以陆相沉积为主。施春华(2017)对 5 套海相烃源岩进行沥青 V/Ni 比值统计,结果表明 V/Ni 均比值分布范围在 0.21~4.66,均值为 1.80。这与地质背景并不一致,说明在高演化烃源对比研究中,微量元素方法可能受限,应主要采用稀土元素进行对比分析[58]。

四川盆地灯影组天然气属于原油裂解气[59]-[61],因此可通过研究储层沥青来分析烃源。稀土元素在原油或沥青中具有良好的继承性,曹剑等(2013)利用 Q 型聚类分析法以及微量元素、稀土元素 PAAS 标准化配分对四川盆地灯影组天然气 5 套潜在烃源进行了研究,同时,为进行烃源精细对比,详细分析了 11 个与稀土元素有关的典型参数。结果表明,包括 Y/Ho、LREE/HREE、Ce/Y、Ce/Ce*、Y/Y*和 La/La*

在内的 6 个参数可对烃源岩进行有效区分, 且符合地质背景分类。相比于微量元素, 稀土元素的稳定性更高, 更适合用于进行烃源岩分类[62]。

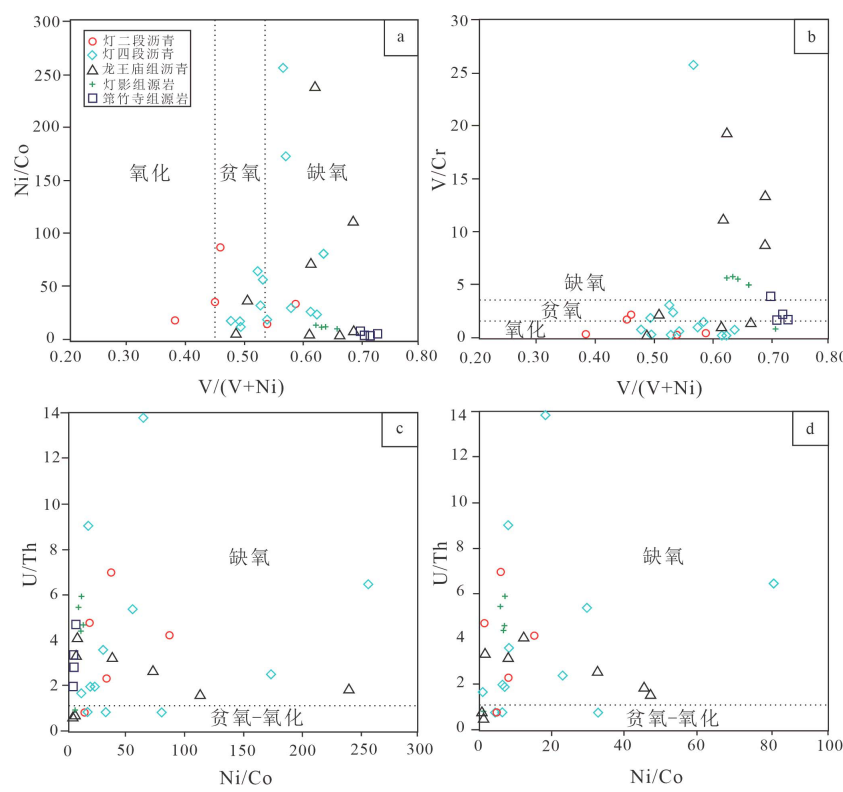


Figure 3. Intersection maps of characteristic parameters of trace elements in bitumen and source rock of different reservoirs [56]

图 3. 不同层段储层沥青和源岩微量元素特征参数交会图[56]

稀土元素中, Ce 是一种变价稀土元素, 在还原条件下以 Ce^{3+} 的形式存在, 当处于氧化条件时, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} , 脱离 REE 体系。因此, 当 Ce 的异常特征常用于判断海洋的氧化还原环境[63]。Ce 异常通常会受到相邻稀土元素富集与否的影响(La 和 Pr), 大部分储层固体沥青的 Ce 负异常都是受到了成岩作用的影响[64]; Eu 同样也属于变价稀土元素, 常以 +2 或 +3 价存在。还原性较强的热液流体组分常常会导致正 Eu 异常[65], 同时, 由于相似的质量分数, BaO 的存在会导致 Eu 假性富集[66], 可采取绘制 Eu 与 Ba 浓度交会图的方式来确定 Eu 浓度是否受到 BaO 干扰。施春华(2017)对四川盆地灯影组沥青进行稀土元素配分曲线特征分析, 结果发现每种样品配分图均具有不同程度的 Eu 正异常, 因此, Eu 的异常特征并不能应用于烃源对比[67]。

总体而言, 沥青中钒 V 和镍 Ni 含量最高, 其比值可用于沉积环境判别。实际研究中, 海相烃源岩的 V/Ni 比值可能出现异常值, 与地质背景不符, 表明在高演化阶段, 微量元素指标可能受次生改造影响而失效, 相比微量元素, 稀土元素(REE)在油气系统中具有更强的继承性, 能有效区分不同烃源岩, 准确指示沉积环境。在高演化烃源对比中, 稀土元素因化学稳定性强且受次生改造影响较小, 成为比微量元素更有效的指标, 而 V/Ni 比值等传统指标需结合地质背景谨慎使用。

3.4. 固体沥青的同位素组成特征

碳同位素受热演化程度和后生作用影响较小, 继承了原始烃源岩中的地质信息, 稳定的碳同位素组

成具有明确的生源意义, 可用以表征母质来源, 是作为油气源对比的重要指标。根据同位素分馏原理, 率先从有机质中分馏出来的烃类往往具有比干酪根轻的同位素特征[68], 由于沥青是从干酪根中分离出来的, 所以固体沥青应经具有和干酪根相近或略轻于干酪根的同位素特征[25]。

田兴旺等(2013)对四川盆地下古生界烃源岩干酪根和沥青进行了碳同位素分析, 结果如图 4, 其中震旦系灯影组和广元矿山梁地区寒武系沥青样品的碳同位素值范围在 -36.8‰ ~ -34.5‰ 之间, 平均值为 -35.7‰ , 这与下寒武统烃源岩干酪根同位素($\delta^{13}\text{C}$ 分布范围在 -36.6‰ ~ -31.7‰ 之间)具有良好的可对比性, 这说明震旦系灯影组的储层沥青可能来源于下寒武统筇竹寺组或麦地坪组烃源岩, 二者具有一定的亲缘关系[54]。

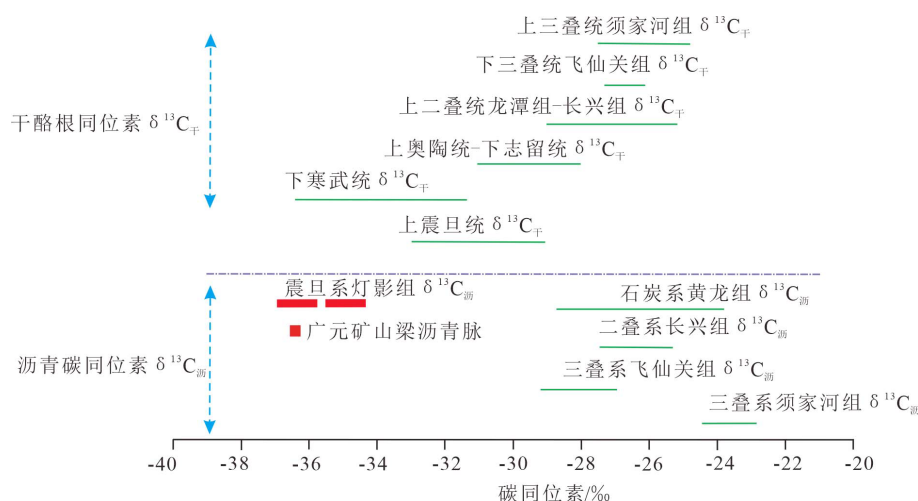


Figure 4. Isotopic distribution of kerogen and bitumen in Lower Paleozoic source rocks in Sichuan Basin [54]

图 4. 四川盆地下古生界烃源岩干酪根和沥青同位素分布[54]

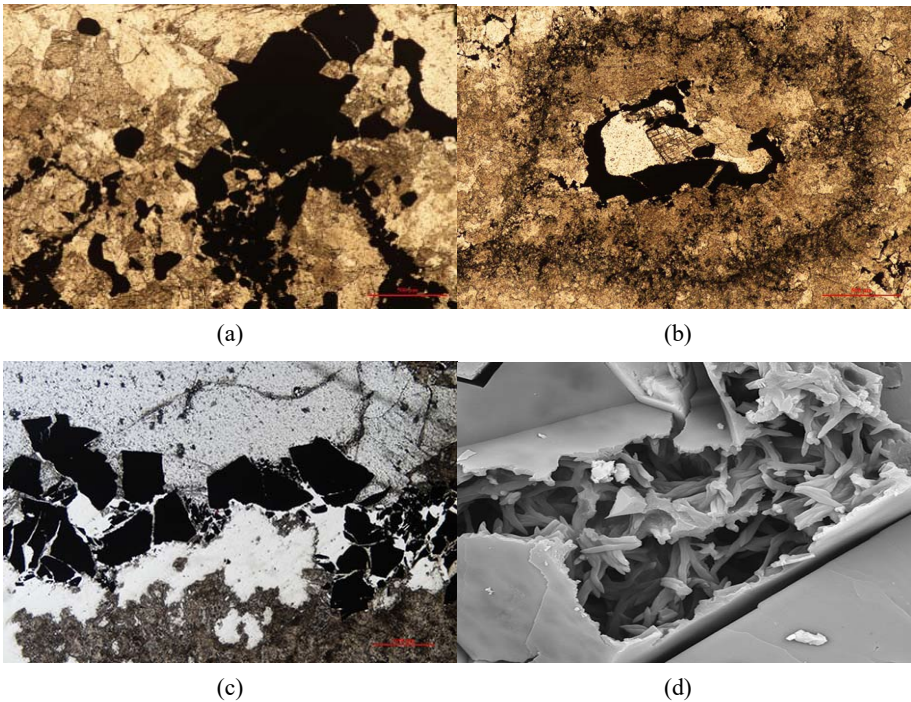
4. 灯影组固体沥青的结构特征

4.1. 固体沥青的形态特征

四川盆地震旦系灯影组固体沥青通常具有两类赋存形态特征: 1) 储层沥青以环边状附着于孔隙的孔壁上或呈黏连枝状、斑块状充填于孔隙内部, 常具有明显的原地干裂收缩缝以及残余孔隙, 揭示液体烃类在发生热裂解以后体积变小, 形成固体沥青质, 伴随生成的孔隙未遭受破坏, 保留至今; 2) 储层沥青多呈条带状、颗粒状散乱的分布在各种孔隙后生矿物的晶内或晶间, 破碎边界明显, 常可见固体沥青颗粒呈嵌入状位于晶体边界或碎裂矿物嵌入沥青内部, 表明烃类热裂解形成碳质沥青后又遭受扰动破碎的情况(图 5)。

综合四川盆地震旦系灯影组储层的多期矿物填充序列、储层沥青的形态差异及其差异埋藏生烃热史可以发现, 储层沥青的赋存形态对储层原始孔隙度的保持或破坏起到了良好的示踪作用。刘树根等(2021)研究发现四川盆地震旦系灯影组四口深——超深层钻井(即高石 1 井、川深 1 井、马深 1 井和五探 1 井)都经历了相似的烃类充注和原油裂解的过程(图 6(a)、图 6(b)), 这导致早期沥青形态均为原油裂解后生成的赋存在孔壁上的环边状或黏连枝状(图 6(b)); 高石 1 井和川深 1 井位于构造稳定的川中古隆起构造单元内, 后期改造作用较弱, 使得油气藏得以保持, 储层沥青也维持了较为完整的黏连枝状(图 6(c)); 马深 1 井和五探 1 井均遭受了较强的构造改造作用, 导致了古油藏天然气的快速逸散, 多期流体注入古油藏,

孔隙内早期固体沥青遭受严重扰动, 发生破碎, 形成散乱分布在各种孔隙后生矿物的晶内或晶间的条带状、颗粒状储层沥青(图 6(d)、图 6(e)) [69]。



((a) 热解收缩缝明显的板块状沥青, 川深 1 井, 8161.07 m, 灯四段; (b) 沥青呈环边状附着于洞壁上, 川深 1 井, 8159.12 m, 灯四段, 5×10^{-5} ; (c) 散乱分布的破碎状沥青, 五深 1 井, 7297.32 m, 灯四段, $\times 20$; (d) 环边状和黏连枝状共存的沥青, 川深 1 井, 8158.68 m, 灯四段, 5×10^{-5})

Figure 5. Pore bitumen occurrence morphological characteristics of Dengying Formation reservoir
图 5. 灯影组储层孔隙沥青赋存形态特征图

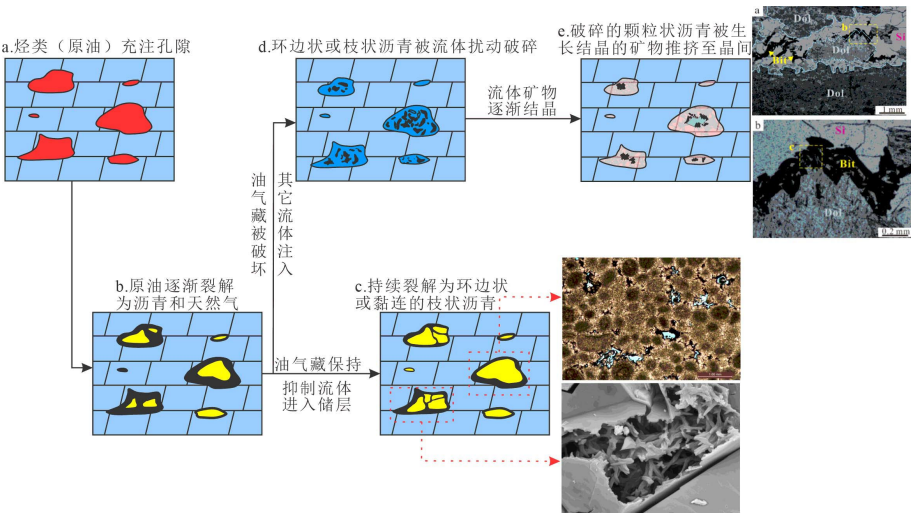


Figure 6. Model diagram of correlation between reservoir bitumen morphological evolution characteristics and dynamic reservoirs [69]
图 6. 储层沥青形态演化特征与动态油气藏相关性模式图[69]

4.2. 固体沥青的结构特征

页岩独特的层理结构使得页岩具有较强的各向异性和非均质性，其宏观力学性质受微观组分结构特征影响较大[70][71]。原子力显微镜在垂直方向上的高分辨率可以良好地表征固体沥青的微观形貌与结构特征，如沥青的粗糙度、弹性模量、形变程度、空间构象等，是页岩微观表征的有效途径。Emmanuel 等(2016)利用 AFM 对不同温度下的干酪根和沥青进行了观察[72]，发现随着温度的升高，沥青内部弹性模量明显降低，但沥青周缘弹性模量保持不变，同时高成熟度页岩样品中，干酪根弹性模量远高于相同样品中沥青弹性模量(图 7)。其他学者们对不同地区不同层位有机质的弹性模量进行测定也得到了相似的结论[73][74] (Eliyahu M, *et al.*, 2015; Zargari S *et al.*, 2013)。

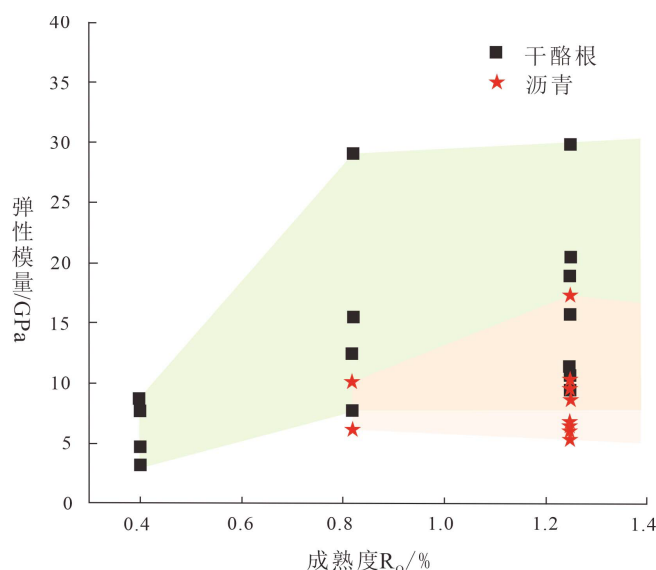


Figure 7. Comparison of elastic modulus of kerogen and asphalt with different maturity [72]

图 7. 不同成熟度干酪根与沥青弹性模量对比图[72]

近年来，随着纳米压痕技术的发展，其研究对象逐步从均质体扩展到非均质体[75]-[78]。自 21 世纪起，纳米压痕技术被广泛应用于表征岩石有机质的表面微观力学性质，逐步成为精细表征沥青微观结构特征的有效手段[79][80]，国内外有许多学者对页岩内有机质的力学性能进行了深入研究。研究表明，页岩内干酪根的模量值与其成熟度呈正相关[81]-[84]，但对于高演化阶段的固体沥青，其微观表面性能呈现两阶段式演化，即在湿气窗口，固体沥青的杨氏模量值较低，均质性较强；而在干气窗口，固体沥青的芳构化程度较高，密度增大，杨氏模量增大，非均质性较强[85][86]。但成熟度较高的沥青中常发育纳米级孔隙[87][88]。孔隙发育越良好，有机质的弹性模量越低[89]。因此，就目前针对固体沥青进行的微观力学性能测试来看，成熟度对固体沥青弹性模量的影响规律并无定论，还需进一步探究。除弹性模量外，粗糙度也是十分重要的力学参数，当压入深度相同时，表面粗糙度越大，弹性模量均值会出现相应降低，当压入深度远小于粗糙度时，对弹性模量的测量准确性会出现较大影响。

总体而言，高演化阶段的固体沥青，其微观表面性能呈现两阶段式演化。原子力显微镜和纳米压痕技术虽为沥青微观力学研究提供了高精度工具，但成熟度对弹性模量的影响仍存在争议，需综合考虑孔隙发育、表面粗糙度及化学结构演化等多因素。未来需通过多技术联用，如 AFM-QNM 结合拉曼光谱和跨学科模型深化机制认知，推动固体沥青的微观结构表征。

5. 结论与展望

固体沥青的成分、结构特征对海相古老油气藏成藏演化过程的反演起到了重要作用。固体沥青在四川盆地震旦系灯影组广泛发育,在平面上由古隆起带、斜坡带、坳陷带含量依次降低;纵向上,沥青主要富集在灯影组顶部,由灯四段向灯二段沥青含量逐渐下降。四川盆地震旦系灯影组热演化程度较高,成分上总体以富氧、贫氢、贫硫为特征。元素组成上,灯影组沥青多数样品均指示其沉积环境为贫氧-缺氧的还原环境,且在高演化烃源对比研究中,微量元素方法可能受限,稀土元素的稳定性更高,更适合用于进行烃源岩分类。赋存特征上,发育环边状或粘连枝状沥青,也发育呈颗粒状或条带状散乱分布的沥青,对油气藏形成过程具有良好的指示作用。但固体沥青的研究起步较晚,尚有许多问题亟待解决,如高演化的沥青中缺乏可用于进行油气源对比的生物标志化合物,沥青纳米级别特性表征仍存在不足等问题,应继续寻找可用于油气源对比的生标参数,加强固体沥青成分结构特征与沥青反射率的研究,深化相关学科的理论创新,充分联合地球化学和地质力学等学科,综合表征固体沥青成分结构特征及力学性能,对古老油气藏的成藏过程研究具有重要意义。

参考文献

- [1] 戴金星. 威远气田成藏期及气源[J]. 石油实验地质, 2003, 25(5): 473-480.
- [2] 刘树根, 孙玮, 赵异华, 等. 四川盆地震旦系灯影组天然气的差异聚集分布及其主控因素[J]. 天然气工业, 2015, 35(1): 10-23.
- [3] 陈宗清. 四川盆地震旦系灯影组天然气勘探[J]. 中国石油勘探, 2010, 15(4): 1-14, 18.
- [4] 邹才能, 杜金虎, 徐春春, 等. 四川盆地震旦系-寒武系特大型气田形成分布、资源潜力及勘探发现[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(3): 278-293.
- [5] 张林, 魏国齐, 汪泽成, 等. 四川盆地高石梯-磨溪构造带震旦系灯影组的成藏模式[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(6): 584-589.
- [6] 洪海涛, 包强, 张光荣. 对四川盆地天然气资源的潜在接替层系——震旦、寒武系有利目标区块的评价[J]. 成都理工学院学报, 2000(S1): 143-146.
- [7] 孙玮, 刘树根, 李泽奇, 等. 四川盆地灯影组天然气晚期调整成藏的主控因素[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2021, 48(6): 641-652.
- [8] 金之钧, 蔡立国. 中国海相层系油气地质理论的继承与创新[J]. 地质学报, 2007, 81(8): 1017-1024.
- [9] 金之钧. 中国海相碳酸盐岩层系油气勘探特殊性问题[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 15-22.
- [10] 李勇, 陈世加, 尹相东, 等. 储层中固体沥青研究现状、地质意义及其发展趋势[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2020, 50(3): 732-746.
- [11] 曾庆辉, 钱玲, 刘德汉, 等. 富有机质的黑色页岩和油页岩的有机岩石学特征与生、排烃意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(1): 113-122.
- [12] 秦建中, 李志明, 刘宝泉, 等. 海相优质烃源岩形成重质油与固体沥青潜力分析[J]. 石油实验地质, 2007, 29(3): 280-285, 291.
- [13] 付小东, 秦建中, 腾格尔, 等. 固体沥青--反演油气成藏及改造过程的重要标志[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(2): 167-173.
- [14] 王显东, 姜振学, 庞雄奇. 古油气水界面恢复方法综述[J]. 地球科学进展, 2003, 18(3): 412-419.
- [15] 陈世加, 王廷栋, 代鸿鸣. 天然气储层沥青的生标物分布与干气运移: 以平落坝和河湾场气田为例[J]. 天然气地球科学, 1993, 4(5): 35-39.
- [16] 谢武仁, 杨威, 魏国齐, 等. 桐湾运动对四川盆地震旦系灯影组岩溶储层形成的控制作用[J]. 地质科学, 2017, 52(1): 254-269.
- [17] 李启桂, 李克胜, 周卓铸, 等. 四川盆地桐湾不整合面古地貌特征与岩溶分布预测[J]. 石油与天然气地质, 2013, 34(4): 516-521.
- [18] 马文辛, 刘树根, 黄文明, 等. 四川盆地周缘筇竹寺组泥页岩储层特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),

- 2012, 39(2): 182-189.
- [19] 李宗银, 姜华, 汪泽成, 等. 构造运动对四川盆地震旦系油气成藏的控制作用[J]. 天然气工业, 2014, 34(3): 23-30.
- [20] 张林, 魏国齐, 吴世祥, 等. 四川盆地震旦系-下古生界沥青产烃潜力及分布特征[J]. 石油实验地质, 2005, 27(3): 276-280, 298.
- [21] 魏国齐, 刘德来, 张林, 等. 四川盆地天然气分布规律与有利勘探领域[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(4): 437-442.
- [22] 李国辉, 李翔, 杨西南. 四川盆地加里东古隆起震旦系气藏成藏控制因素[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(1): 80-83.
- [23] 邓涛. 四川盆地加里东古隆起的构造机制和成藏模式[J]. 石油实验地质, 1996(4): 356-360, 401.
- [24] 徐世琦, 李天生. 四川盆地加里东古隆起震旦系古岩溶型储层的分布特征[J]. 天然气勘探与开发, 1999(1): 14-18, 43.
- [25] 李伟, 胡国艺, 周进高. 四川盆地桐湾期古隆起震旦系储层沥青特征与天然气聚集机制[J]. 天然气工业, 2015, 35(6): 14-23.
- [26] 刘丹, 李剑, 谢增业, 等. 川中震旦系灯影组原生-同层沥青的成因及意义[J]. 石油实验地质, 2014, 36(2): 218-223, 229.
- [27] 宋泽章, 葛冰飞, 王文之, 等. 超深层古油藏的定量表征及其对气藏形成的指示意义: 以川中古隆起北斜坡灯影组为例[J]. 地球科学, 2023, 48(2): 517-532.
- [28] Ganz, H.H., Kalkrcuth, W., 康希栋. 利用红外光谱确定干酪根类型、热成熟度、生烃潜力及其岩石学特性[J]. 地质科学译丛, 1993(1): 64-70.
- [29] 姚素平, 张景荣, 金奎励. 用显微荧光和显微傅立叶红外光谱研究显微组分的热演化规律[J]. 沉积学报, 1996(3): 3-12.
- [30] 廖泽文. 沥青质地球化学行为研究及其在石油勘探开发中的应用前景[D]: [博士学位论文]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2001.
- [31] 王越, 丁华, 武琳琳, 等. 低温热转化过程中煤中典型壳质组的荧光和 Micro-FTIR 特征[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(5): 598-608.
- [32] Love, G.D., Snape, C.E., Carr, A.D. and Houghton, R.C. (1995) Release of Covalently-Bound Alkane Biomarkers in High Yields from Kerogen via Catalytic Hydropyrolysis. *Organic Geochemistry*, **23**, 981-986. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00075-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00075-5)
- [33] Love, G.D., McAulay, A., Snape, C.E. and Bishop, A.N. (1997) Effect of Process Variables in Catalytic Hydropyrolysis on the Release of Covalently Bound Aliphatic Hydrocarbons from Sedimentary Organic Matter. *Energy & Fuels*, **11**, 522-531. <https://doi.org/10.1021/ef960194x>
- [34] Love, G.D., Murray, I.P. and Snape, C.E. (1999) Two-Stage Hydropyrolysis: Maximizing the Yields of Covalently-Bound Biomarkers from Sedimentary Organic Matter. *19th International Meeting on Organic Geochemistry*, Istanbul, 6-10 September 1999, 135-336.
- [35] Love, G.D., Snape, C.E. and Fallick, A.E. (1998) Differences in the Mode of Incorporation and Biogenicity of the Principal Aliphatic Constituents of a Type I Oil Shale. *Organic Geochemistry*, **28**, 797-811. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(98\)00050-3](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(98)00050-3)
- [36] Maroto-Valer, M.M., Love, G.D. and Snape, C.E. (1997) Close Correspondence between Carbon Skeletal Parameters of Kerogens and Their Hydropyrolysis Oils. *Energy & Fuels*, **11**, 539-545. <https://doi.org/10.1021/ef960214v>
- [37] Meredith, W., Russell, C.A., Snape, C.E., et al. (2003) Potential of Bound Bio-Markers Released via Hydropyrolysis for the Characterization of Pryobitumens a Tar Mats. *21th International Meeting on Organic Geochemistry*, Krakow, 8-12 September 2003, 305-306.
- [38] Murray, I.P., Love, G.D., Snape, C.E. and Bailey, N.J.L. (1998) Comparison of Covalently-Bound Aliphatic Biomarkers Released via Hydropyrolysis with Their Solvent-Extractable Counterparts for a Suite of Kimmeridge Clays. *Organic Geochemistry*, **29**, 1487-1505. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(98\)00162-4](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(98)00162-4)
- [39] Rocha, J.D., Brown, S.D., Love, G.D. and Snape, C.E. (1997) Hydropyrolysis: A Versatile Technique for Solid Fuel Liquefaction, Sulphur Speciation and Biomarker Release. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40**, 91-103. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(97\)00041-7](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(97)00041-7)
- [40] 廖玉宏, 方允鑫, 吴亮亮, 等. 催化加氢热解法在我国南方高-过成熟有机质研究中的应用前景[C]//中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 13 届学术年会论文集. 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. 2011: 377.
- [41] 方允鑫, 耿安松, 廖玉宏, 等. 催化加氢热解法在南丹大厂古油藏固体沥青油源研究中的应用[J]. 地球化学,

- 2012, 41(2): 122-130.
- [42] 蔡长娥, 邱楠生, 徐少华. Re-Os 同位素测年法在油气成藏年代学的研究进展[J]. 地球科学, 2014, 29(12): 1362-1371.
- [43] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. 富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(4): 421-430.
- [44] 沈传波, David Selby, 梅廉夫, 等. 油气成藏定年的 Re-Os 同位素方法应用研究[J]. 矿物岩石, 2011, 31(4): 87-93.
- [45] 陈玲. 华南麻江海相古油藏沥青 Re-Os 同位素特征及其对油藏形成和破坏时代的约束[D]: [博士学位论文]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2010.
- [46] 王杰, 腾格尔, 刘文汇, 等. 川西矿山梁下寒武统沥青脉油气生成时间的厘定——来自于固体沥青 Re-Os 同位素等时线年龄的证据[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(7): 1290-1298.
- [47] 沈传波, 葛翔, 白秀娟. 四川盆地震旦-寒武系油气成藏的 Re-Os 年代学约束[J]. 地球科学, 2019, 44(3): 713-726.
- [48] 孙闻, 钟宁宁, 罗情勇, 等. 上扬子地区储层固体沥青 Re-Os 同位素组成特征及其地球化学意义[J]. 天然气地球科学, 2025, 36(4): 689-700.
- [49] 刘燕, 沈菊男. 基于 AFM 的沥青微观结构及微观力学性能研究综述[J]. 石油沥青, 2017, 31(5): 68-72.
- [50] 杨军, 龚明辉, Pauli Troy, 等. 基于原子力显微镜的沥青微观结构研究[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(4): 959-965.
- [51] Jacob, H. (1989) Classification, Structure, Genesis and Practical Importance of Natural Solid Oil Bitumen ("Migrabitu-men"). *International Journal of Coal Geology*, **11**, 65-79. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(89\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0166-5162(89)90113-4)
- [52] Mastalerz, M., Drobniak, A. and Stankiewicz, A.B. (2018) Origin, Properties, and Implications of Solid Bitumen in Source-Rock Reservoirs: A Review. *International Journal of Coal Geology*, **195**, 14-36. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.013>
- [53] 林峰, 王廷栋, 代鸿鸣, 等. 四川盆地碳酸盐岩储层中固体运移沥青的性质和成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998(3): 36-40.
- [54] 田兴旺, 胡国艺, 李伟, 等. 四川盆地乐山-龙女寺古隆起地区震旦系储层沥青地球化学特征及意义[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(5): 982-990.
- [55] 朱扬明, 李颖, 郝芳, 等. 四川盆地东北部海、陆相储层沥青组成特征及来源[J]. 岩石学报, 2012, 28(3): 870-878.
- [56] 黄伟. 乐山-龙女寺深层沥青、源岩地球化学研究[D]: [硕士学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2017.
- [57] 曹剑, 吴明, 王绪龙, 等. 油源对比微量元素地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 2012, 27(9): 925-936.
- [58] 施春华. 四川盆地震旦系——下寒武统大气藏高演化烃源对比无机地球化学研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2017.
- [59] 崔会英, 张莉, 魏国齐, 等. 四川盆地威远-资阳地区震旦系储层沥青特征及意义[J]. 石油实验地质, 2008, 30(5): 489-493, 498.
- [60] 孙玮, 刘树根, 马永生, 等. 四川盆地威远-资阳地区震旦系油裂解气判定及成藏过程定量模拟[J]. 地质学报, 2007, 81(8): 1153-1159.
- [61] 徐国盛, 袁海峰, 马永生, 等. 川中-川东南地区震旦系-下古生界沥青来源及成烃演化[J]. 地质学报, 2007, 81(8): 1143-1152.
- [62] 曹剑, 施春华, 谭秀成, 等. 高演化烃源对比稀土元素地球化学研究: 以四川盆地灯影组为例[C]//中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会论文摘要专辑. 南京大学地球科学与工程学院内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室; 西南石油大学资源与环境学院油气藏地质及开发工程国家重点实验室; 中石油西南油气田公司勘探开发研究院. 2013: 556-557.
- [63] Wilde, P., Quinby-Hunt, M.S. and Erdtmann, B. (1996) The Whole-Rock Cerium Anomaly: A Potential Indicator of Eustatic Sea-Level Changes in Shales of the Anoxic Facies. *Sedimentary Geology*, **101**, 43-53. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00020-8)
- [64] 陈玲, 马昌前, 凌文黎, 等. 中国南方存在印支期的油气藏——Re-Os 同位素体系的制约[J]. 地质科技情报, 2010, 29(2): 95-99.
- [65] Michard, A., Albarède, F., Michard, G., Minster, J.F. and Charlou, J.L. (1983) Rare-Earth Elements and Uranium in High-Temperature Solutions from East Pacific Rise Hydrothermal Vent Field (13 °N). *Nature*, **303**, 795-797. <https://doi.org/10.1038/303795a0>
- [66] Jiang, S., Zhao, H., Chen, Y., Yang, T., Yang, J. and Ling, H. (2007) Trace and Rare Earth Element Geochemistry of

- Phosphate Nodules from the Lower Cambrian Black Shale Sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. *Chemical Geology*, **244**, 584-604. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.010>
- [67] 施春华. 四川盆地震旦系-下寒武统大气藏高演化烃源对比无机地球化学研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2017.
- [68] 陶小晚, 李明, 张欣欣等. 微生物氧化作用对有机烷烃气碳同位素的影响[J]. 中国石油勘探, 2014, 19(3): 41-49.
- [69] 刘树根, 李泽奇, 邓宾, 等. 四川盆地震旦系灯影组深层碳酸盐岩储层沥青赋存形态及其油气藏示踪作用[J]. 天然气工业, 2021, 41(8): 102-112.
- [70] Bobko, C. and Ulm, F. (2008) The Nano-Mechanical Morphology of Shale. *Mechanics of Materials*, **40**, 318-337. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2007.09.006>
- [71] Emmanuel, S. and Day-Stirrat, R.J. (2012) A Framework for Quantifying Size Dependent Deformation of Nano-Scale Pores in Mudrocks. *Journal of Applied Geophysics*, **86**, 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2012.07.011>
- [72] Emmanuel, S., Eliyahu, M., Day-Stirrat, R.J., Hofmann, R. and Macaulay, C.I. (2016) Softening of Organic Matter in Shales at Reservoir Temperatures. *Petroleum Geoscience*, **23**, 262-269. <https://doi.org/10.1144/petgeo2016-035>
- [73] Eliyahu, M., Emmanuel, S., Day-Stirrat, R.J. and Macaulay, C.I. (2015) Mechanical Properties of Organic Matter in Shales Mapped at the Nanometer Scale. *Marine and Petroleum Geology*, **59**, 294-304. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.09.007>
- [74] Zargari, S., Prasad, M., Mba, K.C. and Mattson, E.D. (2013) Organic Maturity, Elastic Properties, and Textural Characteristics of Self Resourcing Reservoirs. *Geophysics*, **78**, D223-D235. <https://doi.org/10.1190/geo2012-0431.1>
- [75] Hu, C. and Li, Z. (2015) A Review on the Mechanical Properties of Cement-Based Materials Measured by Nanoindentation. *Construction and Building Materials*, **90**, 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.008>
- [76] Oliver, W.C. and Pharr, G.M. (2004) Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. *Journal of Materials Research*, **19**, 3-20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.0002>
- [77] Ulm, F., Vandamme, M., Jennings, H.M., Vanzo, J., Bentivegna, M., Krakowiak, K.J., *et al.* (2010) Does Microstructure Matter for Statistical Nanoindentation Techniques? *Cement and Concrete Composites*, **32**, 92-99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.08.007>
- [78] Zhu, W., Hughes, J.J., Bicanic, N. and Pearce, C.J. (2007) Nanoindentation Mapping of Mechanical Properties of Cement Paste and Natural Rocks. *Materials Characterization*, **58**, 1189-1198. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.05.018>
- [79] Veytskin, Y.B., Tammina, V.K., Bobko, C.P., Hartley, P.G., Clennell, M.B., Dewhurst, D.N., *et al.* (2017) Micromechanical Characterization of Shales through Nanoindentation and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. *Geomechanics for Energy and the Environment*, **9**, 21-35. <https://doi.org/10.1016/j.gete.2016.10.004>
- [80] Zargari, S., Canter, K.L. and Prasad, M. (2015) Porosity Evolution in Oil-Prone Source Rocks. *Fuel*, **153**, 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.072>
- [81] Abedi, S., Slim, M., Hofmann, R., Bryndzia, T. and Ulm, F. (2016) Nanochemo-Mechanical Signature of Organic-Rich Shales: A Coupled Indentation-EDX Analysis. *Acta Geotechnica*, **11**, 559-572. <https://doi.org/10.1007/s11440-015-0426-4>
- [82] Bennett, K.C., Berla, L.A., Nix, W.D. and Borja, R.I. (2015) Instrumented Nanoindentation and 3D Mechanistic Modeling of a Shale at Multiple Scales. *Acta Geotechnica*, **10**, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11440-014-0363-7>
- [83] Kumar, V., Curtis, M.E., Gupta, N., Sondergeld, C.H. and Rai, C.S. (2012) Estimation of Elastic Properties of Organic Matter and Woodford Shale through Nano-Indentation Measurements. *SPE Canadian Unconventional Resources Conference*, Calgary, 30 October-1 November 2012, SPE-162778-MS. <https://doi.org/10.2118/162778-ms>
- [84] Sharma, P., Prakash, R. and Abedi, S. (2019) Effect of Temperature on Nano- and Microscale Creep Properties of Organic-Rich Shales. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **175**, 375-388. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.039>
- [85] 柳宇柯. 高演化阶段页岩有机质纳米孔隙、化学结构与力学性能研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [86] Li, C., Ostadhassan, M., Gentzis, T., Kong, L., Carvajal-Ortiz, H. and Bubach, B. (2018) Nanomechanical Characterization of Organic Matter in the Bakken Formation by Microscopy-Based Method. *Marine and Petroleum Geology*, **96**, 128-138. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.05.019>
- [87] Juliao, T., Suárez-Ruiz, I., Marquez, R. and Ruiz, B. (2015) The Role of Solid Bitumen in the Development of Porosity in Shale Oil Reservoir Rocks of the Upper Cretaceous in Colombia. *International Journal of Coal Geology*, **147**, 126-144. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.07.001>
- [88] Mastalerz, M., Drobniak, A., Strapoć, D., Solano Acosta, W. and Rupp, J. (2008) Variations in Pore Characteristics in

-
- High Volatile Bituminous Coals: Implications for Coal Bed Gas Content. *International Journal of Coal Geology*, **76**, 205-216. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.006>
- [89] Shukla, P., Kumar, V., Curtis, M., Sondergeld, C.H. and Rai, C.S. (2013) Nanoindentation Studies on Shales. *47th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*, San Francisco, 23-26 June 2013.