

文章编号: 1000-0550(2017)06-1254-11

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2017.06.016

四川盆地海、陆相烃源岩有机质稳定碳同位素组成变化及其地球化学意义

朱扬明¹, 李颖¹, 郝芳², 邹华耀³, 郭旭升⁴

1. 浙江大学地球科学学院, 杭州 310027

2. 中国地质大学(武汉), 武汉 430074

3. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

4. 中国石化勘探分公司, 成都 610000

摘要 采用质谱和色谱—同位素质谱技术, 测定了 500 余个干酪根及饱和烃、芳烃组份、正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 以此揭示了四川盆地海、陆相烃源岩有机质组成随地质时代的变化特点及其在高成熟阶段的演化特征, 并结合其他相关分析资料, 应用碳同位素剖析了不同类型海、陆相烃源岩的有机质生源及沉积环境。研究表明, 该盆地从震旦系灯影组到中三叠统雷口坡组的海相地层中, 干酪根的碳同位素组成随层位变新呈逐渐变重的趋势, 可能的原因之一是浮游植物的进化作用; 而上三叠统须家河组至中侏罗统千佛崖组的陆相有机质碳同位素组成则有反向的年代变化, 主要与生源构成和沉积环境性质有关。这些海、陆相烃源岩的有机质难以用干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行区分, 而可用饱和烃与芳烃组份的 $\delta^{13}\text{C}$ 及其 CV 值来区别。海洋和湖泊不同沉积相带烃源岩的干酪根具有明显不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 结合其他相关资料可识别其有机质来源。煤系地层中煤与泥岩在干酪根碳同位素组成上没有可区分性, 而两者有不同的正构烷烃碳同位素分布曲线。从成熟晚期到高一过成熟阶段, 海、陆相干酪根的碳同位素均变重 1~2‰, 煤系泥岩的正构烷烃碳同位素分布曲线由负向线型分布向平直型演变。这些碳同位素的变化特征为油气源对比和烃源识别提供了依据。

关键词 烃源岩; 碳同位素; 干酪根; 正构烷烃; 四川盆地

第一作者简介 朱扬明, 男, 1954 年出生, 教授, 博士, 油气地球化学, E-mail: zyming@zju.edu.cn

中图分类号 TE112.11 **文献标识码** A

0 引言

沉积有机质的稳定碳同位素组成主要继承于生物体, 在成岩作用过程中变化不大, 能用于烃源岩有机质类型划分^[1-2]和油气源对比^[3], 也可用来重建古环境^[4-5]和区分海、陆相有机质^[6]。四川盆地海、陆相烃源岩有机质的热演化大都在高一过成熟阶段, 它们的常规生源和指相参数大多失效。其有机显微组分的光学性质趋同, 难以判别其原始性质^[2]; 生物标志物的组成和分布出现了异常变化, 基本失去了其常规的地球化学意义^[7]。因而在这样的高热演化地区, 烃源岩碳同位素组成的地球化学应用显得尤为重要。前人已在在这方面做过不少研究工作。黄藉中^[8]依据干酪根碳同位素值, 结合其他参数划分了海相烃源岩的有机相。黄藉中等^[9]和梁狄刚等^[2]借鉴陆相烃源岩有机质类型的碳同位素划分标准, 利用干酪根

$\delta^{13}\text{C}$ 值确定海相烃源岩的有机质类型。王顺玉等^[10]阐述了大巴山、米仓山南缘地区震旦系至上三叠统烃源岩干酪根的碳同位素组成及变化特征。本研究在四川盆地东北部、东南部及东部地区的主要探井较为系统地采集了各套海、陆相烃源岩样品, 分离出干酪根及饱和烃、芳烃组份, 进行稳定碳同位素分析, 拟揭示它们的分布特征和变化规律, 并结合其他资料探讨其生源及沉积环境意义, 为油气源对比和烃源识别提供依据。

1 地质背景与样品

四川盆地属扬子准地台西北隅的一个呈北东向延展的菱形状次级构造单元, 是古生代克拉通盆地与中生代前陆盆地的复合型盆地, 发育有从震旦系至第四系厚逾 13 000 m 的沉积地层。其中, 震旦系—中三叠统主要为海相沉积地层, 上三叠统—第四系主

收稿日期: 2017-03-07; 收修改稿日期: 2017-05-03

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05005-03-009HZ); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金博导类资助课题(20130101110051) [Foundation: National Science and Technology Major Project, No. 2011ZX05005-03-009HZ; Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, No. 20130101110051]

要为陆相沉积地层^[11]。根据基底性质、沉积盖层、气藏特征及天然气类型等,把四川盆地划分为川东、川南、川西和川中 4 个油气聚集区(构造区块,图 1)^[12]。该盆地发育多套海、陆相烃源岩,在纵向上可划分出下寒武统(ϵ_1)、下志留统(S_1)、下二叠统(P_1)、上二叠统(P_2)、上三叠统(T_3)、下侏罗统(J_1)等 6 套主要有效烃源岩。其中, ϵ_1 、 S_1 、 J_1 主要为泥质烃源岩, P_1 主要为碳酸盐岩烃源岩, P_2 、 T_3 主要为含煤泥质烃源岩^[13]。此外,局部地区的中侏罗统千佛崖组、中三叠统雷口坡组和震旦系部分层段也具备烃源条件^[8,14-15]。

本研究在川东、川中、川西及川南地区的探井及露头剖面采集了不同层系、不同岩性类型的烃源岩样品 500 余个,主要的取样探井、剖面 and 地层及样品数等见图 1 和表 1。相关地层烃源岩的热演化程度都较高,除川中、川西部分地区的中、下侏罗统及上三叠统外,基本上均处于高一过成熟阶段。这些烃源岩样品经 TOC、沥青 A 抽提等常规分析后,用酸解方式分离和提纯出干酪根。部分样品的沥青 A 用石油醚沉淀去除沥青质后,在硅胶/氧化铝层析柱上分别用石油醚和二氯甲烷分离出饱和烃和芳烃组份。一些饱和烃组份用尿素的甲醇饱和溶液进行络合,分离出正构烷烃组份。干酪根的碳同位素分析用 DELTA PLUSXL 稳定同位素质谱仪完成;正构烷烃单体烃

碳同位素组成的测定仪器为 GV Isoprime 色谱—同位素质谱仪,所测碳同位素比值的误差为 $\pm 0.5\%$ (PDB)。为了作对比研究,还有 6 个千佛崖组泥岩样品进行了热脱附轻烃气相色谱分析,热脱附温度为 250℃。此外,部分烃源岩干酪根碳同位素数据收集于中石化勘探分公司及相关文献。

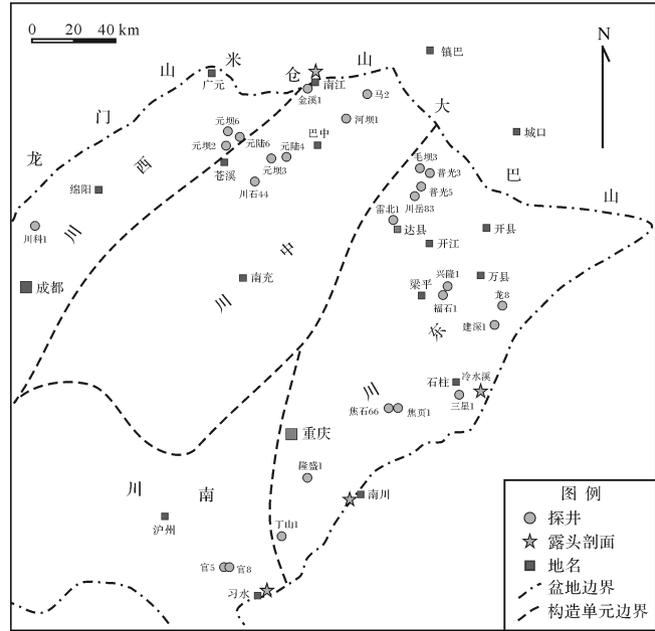


图 1 四川盆地构造单元与主要取样探井和剖面位置图
Fig.1 Distribution of tectonic units and some wells and profiles sampled in Sichuan Basin

表 1 四川盆地不同层系烃源岩干酪根碳同位素值统计表

Table 1 Stable carbon isotope compositions of kerogens from various age source rocks in Sichuan Basin

地层	沉积相	$\delta^{13}C$ 范围/‰	平均值/‰	样品个数	主要取样探井或剖面	
侏罗系	J_2q	湖相	-23.2~-27.7	-25.6	13	普光 5、元陆 6、川石 44 等
	J_1z	湖相	-22.5~-28.7	-24.9	65	普光 3、元陆 4、兴隆 1 等
三叠系	T_3x	湖沼相	-23.1~-27.0	-24.5	70	川科 1、雷北 1、元坝 6、马 201 等
	T_2l	浅海台地相	-23.6~-26.6	-25.3	59	川科 1、毛坝 3、元陆 6、马 201 等
	T_1j-T_1f	浅海台地	-24.5~-31.0	-26.1	21	川岳 83、元坝 2、河坝 1、建深 1 等
二叠系	$P_2c(d)$	台地—陆棚相	-24.9~-29.2	-27.0	31	川岳 84、元坝 2、马 2、龙 8 等
	$P_2l(w)$	海陆交互相	-22.3~-28.7	-25.8	113	见下
	川东北	海湾潟湖相	-24.0~-28.7	-26.7	54	普光 5、元坝 6、河坝 1、金溪 1 等
	川东南	近海湖沼相	-22.3~-26.9	-23.8	34	隆盛 1、丁山 1、南川、习水等
	过渡区	灰泥台坪相	-23.1~-28.2	-26.6	25	三星 1、福石 1、建深 1、冷水溪
志留系	P_1m	台地—缓坡相	-25.1~-29.6	-27.6	51	焦页 66、毛坝 3、元坝 3、冷水溪
	P_1q	台地相	-26.5~-29.5	-27.9	24	元坝 3、龙 8、冷水溪等
	S_1l	陆棚相	-25.2~-30.8	-29.1	39	建深 1、焦页 1、丁山 1、南江
寒武系	ϵ_1q	浅海—潟湖相	-26.6~-32.9	-30.0	20	丁山 1 等
震旦系	Z_1d	浅海相	-31.6~-36.7	-34.9	8	大巴山—米仓山南缘*

注:数据引自文献[10]

2 不同地质时代烃源岩干酪根碳同位素组成变化

关于不同地质时代海相地层干酪根 $\delta^{13}C$ 值的分布和变化不少学者作过研究,发现其平均值随层位变新而逐渐趋于变重^[16-18]。张大江等^[19]对我国各主要油气盆地从前寒武纪到新近纪的烃源岩干酪根 $\delta^{13}C$ 值进行了统计,发现其平均值随时代的变化与国外相关研究具有相似的趋势,且数值也大致相当,但在一些层位上存在一定的差别,表明有区域性的特点。四川盆地目前尚无相关的系统研究。本研究通过500余个样品的分析数据,阐明该盆地不同层位海、陆相

烃源岩干酪根碳同位素组成的分布和变化特征。

2.1 海相地层干酪根

分析数据表明,四川盆地在震旦系灯影组到中三叠统雷口坡组的海相地层中,除海陆交互相的上二叠统龙潭(P_2l)/吴家坪(P_2w)组外,其干酪根碳同位素组成随层位变新也呈逐层变重的趋势(图2),具有海相沉积有机质碳同位素组成全球性变化的一般特征。其中,震旦系灯影组(Z_2d)的干酪根碳同位素最轻,其 $\delta^{13}C$ 值在 $-31.6\text{‰} \sim -36.7\text{‰}$ 之间,平均值为 -34.9‰ (表1)。

下古生界下寒武统筇竹寺组(ϵ_1q)和下志留统

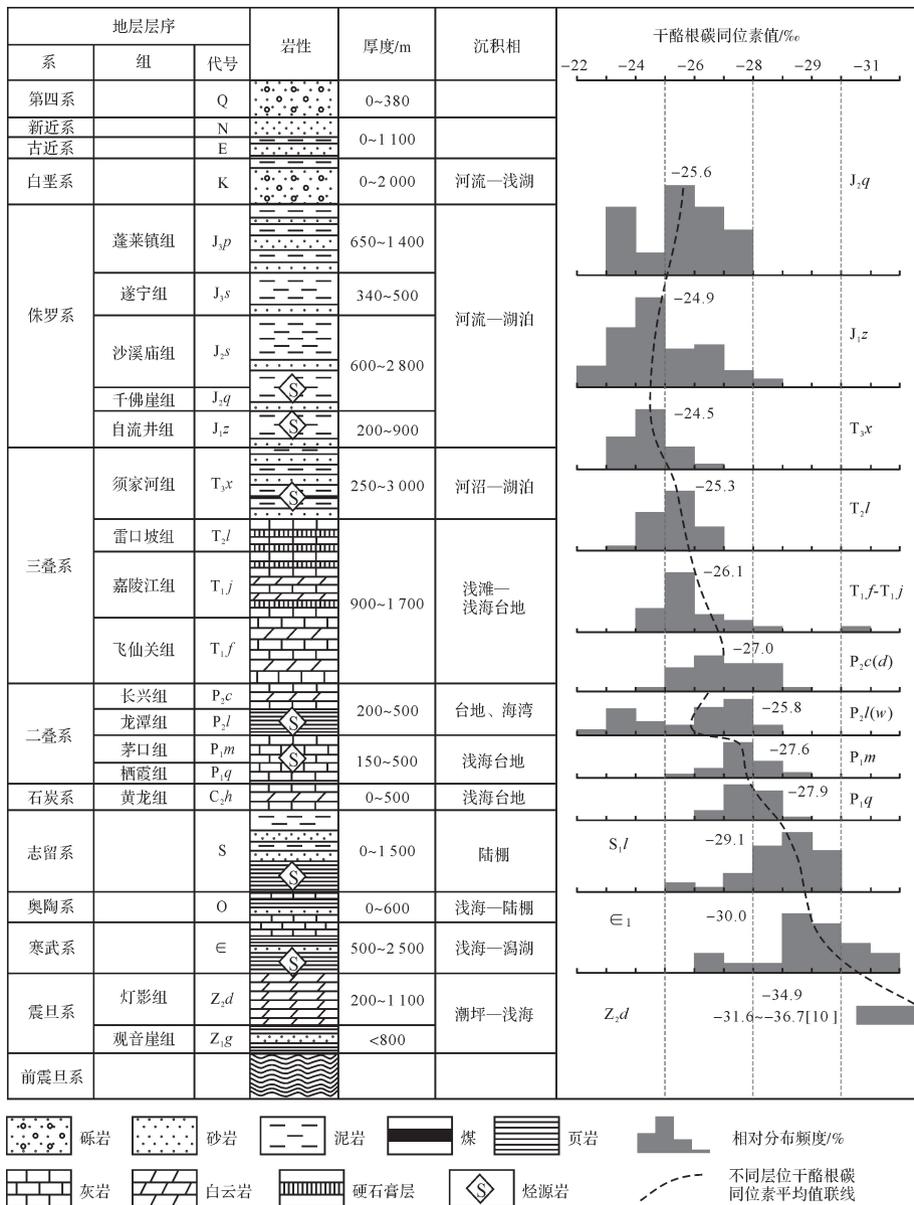


图2 四川盆地地层与其干酪根 $\delta^{13}C$ 值分布综合图

Fig.2 Generalized stratigraphy column and distribution of stable carbon isotopes for kerogens from various strata in Sichuan Basin

龙马溪组(S_{1l})干酪根的 $\delta^{13}C$ 值分别在 -26.6‰ ~ -32.9‰ 和 -25.2‰ ~ -30.8‰ ,平均值有所增大,分别为 -30.0‰ 和 -29.1‰ 。上古生界下二叠统栖霞组(P_{1q})和茅口组(P_{1m})干酪根的 $\delta^{13}C$ 值分别在 -26.5‰ ~ -29.5‰ 和 -25.1‰ ~ -29.6‰ ,两者平均值相近,分别为 -27.9‰ 和 -27.6‰ ,明显重于下古生界干酪根。上二叠统龙潭(吴家坪)组因存在明显的沉积相带变化,其干酪根 $\delta^{13}C$ 值(-22.3‰ ~ -28.7‰)变化较大,分布直方图上在 -23‰ 和 -27‰ 左右有两个主峰群,分别对应着川东南和川东北地区样品的 $\delta^{13}C$ 主体值。它们的 $\delta^{13}C$ 值与相带间的变化关系详见后面的相关内容。上二叠统长兴/大隆(P_{2c}/P_{2d})组地层的干酪根 $\delta^{13}C$ 值分布在 -24.9‰ ~ -29.2‰ 之间,平均值为 -27.0‰ ,稍重于下二叠统。

中生界中、下三叠统地层的干酪根碳同位素进一步变重。其中,飞仙关组(T_{1f})—嘉陵江组(T_{1j})的 $\delta^{13}C$ 值在 -24.5‰ ~ -31.0‰ ,平均值为 -26.1‰ ;雷口坡组(T_{2l})的 $\delta^{13}C$ 值在 -23.6‰ ~ -26.6‰ ,平均值为 -25.3‰ ,在海相地层中最重。

关于海相沉积有机质碳同位素随时代变重的原因目前尚无定论,存在多种观点。Peters *et al.*^[3]认为,在前寒武纪和下古生代沉积中干酪根碳同位素之所以轻,是因其含有较多的贫 ^{13}C 且抗生物降解能力强的类脂物,而富含 ^{13}C 的碳水化合物及蛋白质则在成岩作用中已被降解掉,因这个时期的浮游植物仅具有有机包膜,抗降解性低;到了中、新生代时期,许多浮游植物有了钙质、硅质的介壳保护,使碳水化合物不易被降解,因而干酪根中相对富 ^{13}C 。Galimov^[5]则认为,引起碳同位素随地质时代发生全球性变化的原因,是有机碳与碳酸盐碳之间的比例及两者间的同位素分馏值不同所致。另外,还有人将这种现象解释为是光合作用加剧^[16]和大气 CO_2 浓度变化^[20]的结果。

2.2 陆相地层干酪根

如图2所示,四川盆地陆相烃源岩中,其干酪根 $\delta^{13}C$ 值随地层的变化不同于海相地层。在上三叠统须家河组(T_{3x})河沼—湖泊相含煤地层中的干酪根碳同位素较重, $\delta^{13}C$ 值变化在 -23.1‰ ~ -27.0‰ 之间,平均值为 -24.5‰ 。其中,煤和泥岩样品分别在 -23.1‰ ~ -25.4‰ 和 -23.1‰ ~ -27.0‰ 范围,两类岩性烃源岩平均值相近,分别为 -24.3‰ 和 -24.6‰ 。中、下侏罗统自流井组(J_{1z})和千佛崖组(J_{2q})干酪根的 $\delta^{13}C$ 值变化较大,分别在 -22.5‰ ~ -28.7‰ 和 -23.2‰ ~ -27.7‰ ,反映出湖相沉积有机质碳同位素

的分布特点。它们的 $\delta^{13}C$ 平均值依次轻于须家河组,分别为 -24.9‰ 和 -25.6‰ 。

从以上叙述可看出,研究区连同川东南地区龙潭组在内的陆相地层有机碳同位素组成具有随时代变新而变轻的分布。陆相地层中干酪根的碳同位素组成受多种因素影响,有机质生源及其沉积环境应是主要的因素,但还有一些需进一步探索的问题。如须家河组煤层的干酪根碳同位素(平均值 -24.3‰)要比龙潭组煤(-23.4‰)轻不少,而它们的有机质均主要为裸子植物,成熟度也相近,似乎煤层有机碳同位素也存在某种时代效应。

3 烃源岩有机质生源及沉积环境区分

3.1 海相与陆相烃源岩

据 Galimov^[5]及相关的实际分析资料,渐新世及之后的陆地有机质碳同位素比海生有机质轻,而渐新世之前的海源有机碳比陆源碳轻。因而,同层位的海、陆相烃源岩有机质可借鉴这种观点加以区分,而不同时代的海、陆相烃源岩难以适用这种方法。Sofer^[6]依据大量分析数据,认为饱和烃和芳烃组份的碳同位素组成可区分海相与陆相有机质,并统计回归出两者的分界线: $\delta^{13}C_{芳} = 1.14\delta^{13}C_{饱} + 5.46$ (图3);同时还提出用CV值($CV = -2.53\delta^{13}C_{饱} + 2.22\delta^{13}C_{芳} - 11.65$)来表征海、陆相有机质,两者界限为0.47。

如图3所示,研究区下侏罗统自流井组和上三叠

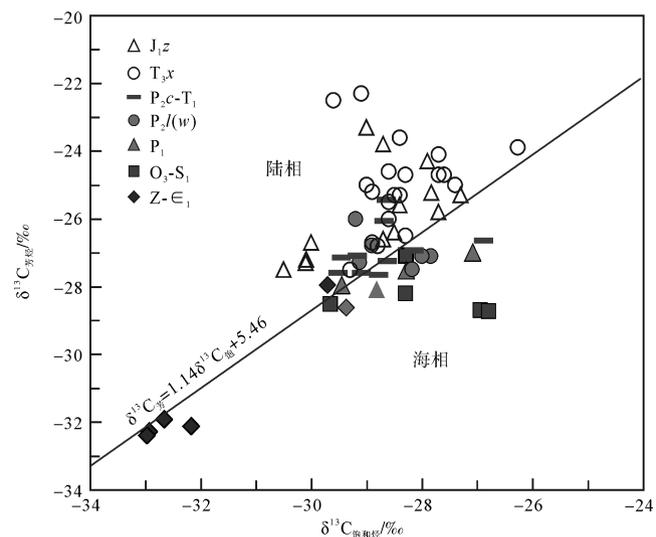


图3 四川盆地海、陆相烃源岩饱和烃和芳烃组份 $\delta^{13}C$ 值分布图

Fig.3 Plot of stable carbon isotope ratios for saturate vs. aromatic hydrocarbons from marine and terrestrial source rocks in Sichuan Basin

统须家河组陆相烃源岩的饱和烃和芳烃组份的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据点均落在此图版的陆相区,相应的 CV 值都高于 0.47,变化在 1.12~13.29 之间,平均值达 4.46,表明这种方法的有效性。而震旦系至下三叠统海相地层的这两组份 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多分布在海相区域,但有部分上古生界二叠系及下三叠统海相烃源岩的样点落在陆相区。这些海相烃源岩样品的 CV 值总体较低,在 -7.60~4.51 之间,其中下古生界样品基本上都低于 0.47,总平均值为 -0.23,整体上表征海相有机质性质。不过,有部分上古生界样品高于此界限值。

实际上,上述方法不是区分烃源岩的沉积环境,而是有机质来源^[3],即利用饱和烃与芳烃组份之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值来识别海洋水生生物与陆源高等植物有机质。由于海、陆相烃源岩分别主要含这两类有机质,因而可用这种方法加以区分。本研究所分析的部分上古生界烃源岩样点之所以落在陆相区, CV 值高于 0.47,可能原因是其有机源中有部分陆源输入。

3.2 龙潭组海陆交互相烃源岩

四川盆地上二叠统龙潭组(吴家坪)组是一套优质的海陆交互相烃源岩^[21],呈区域性分布。在该地层沉积时期,盆地具有西南高、东北低的西陆东海的古地理格局,因而其沉积自西向东出现明显的由陆到海的相变。总体来说,成都—南充一线以南及华蓥山以西为陆相、海陆交互相沉积区,岩性主要为煤、碳质泥岩和泥岩;而盆地东北部为海湾潟湖环境,沉积深灰色、灰黑色泥岩及泥灰岩^[22]。这两种相带之外的区域则为灰泥台坪、浅水陆棚环境,主要为沉积海相碳酸盐岩为主的的同时异相吴家坪组相区,岩石组合主要为灰色泥晶灰岩、微晶灰岩夹泥岩。

该套烃源岩的干酪根碳同位素比值呈区域性变化(图4)。在川东北海湾潟湖相区的各探井中,该层位泥质岩、泥灰岩样品的碳同位素较轻,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在 -24.0‰~-28.7‰之间,主要集中在 -25.5‰~-28.0‰范围,平均值为 -26.7‰。其中,大普光构造带的普光5和毛坝3井样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值普遍较小,平均值最低,分别为 -27.5‰和 -27.6‰;通南巴地区的河坝1、金溪1井 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值次之,均为 -27.0‰;其他探井的此平均值稍大些,在 -25.9‰~-26.8‰之间。

相比之下,川东南近海湖沼相区中这套含煤烃源岩样品的碳同位素显得很重,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在 -22.3‰~-26.9‰之间,主要在 -23.0‰~-24.5‰范围,平均值为 -23.8‰,比川东北地区重近 3‰。其煤

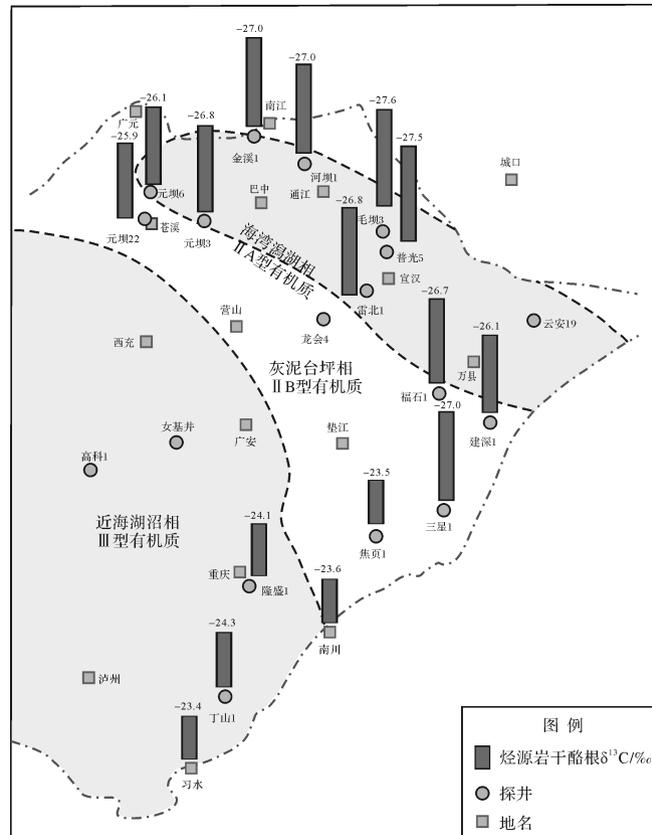


图4 四川盆地龙潭(吴家坪)组不同沉积相带烃源岩干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值变化图

Fig.4 Carbon isotope variation of kerogens in Longtan (Wujiaping) source rocks from different sedimentary facies in Sichuan Basin

和泥岩的干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -22.3‰~-24.8‰和 -22.4‰~-26.9‰,两者平均值相近,分别为 -23.4‰和 -23.9‰。区内丁山1井、隆盛1井和南川、习水良村露头剖面样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 大都较重,平均值分别为 -24.3‰、-24.1‰和 -23.6‰、-23.4‰。

地处上述两个区域之间的吴家坪组灰泥台坪相烃源岩的干酪根碳同位素组成变化较大,所取样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 -23.1‰~-28.2‰之间,主要在 -24.0‰~-28.0‰范围,平均值为 -26.6‰,总体上接近于川东北地区。该区域的吴家坪组烃源岩碳同位素组成呈明显的分区性。地处渝东涪陵地区的福石1、建深1和三星1井样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值较小,分别为 -26.7‰、-26.1‰和 -27.0‰,与川东北地区相近;而位于其南边的焦页1井样品的碳同位素较重, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -23.5‰,与川东南地区相近。

龙潭(吴家坪)组不同沉积相带烃源岩干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值的上述区域性变化,表征其有机质生源构成

存在明显的差异性。基于古生代海、陆源有机质碳同位素的组成关系和实际沉积相分析,可认为川东北地区海湾潟湖相烃源岩中贫¹³C 的有机质主要生源为海生生物,陆源输入较少,有机质类型以 II_A 型为主;而川东南地区近海湖沼相地层中富¹³C 的有机质生源以陆源高等植物为主,类型主要为 III 型;在两者的过渡相区,生源构成变化较大,其东北部以水生生物占优势,而东南部则以陆源输入为主。它们的芳烃生源和指相参数佐证了这种认识^[7]。

3.3 不同相带湖相烃源岩

通常认为半深湖—深湖相烃源岩的有机质生源以水生生物为主,碳同位素组成较轻;而滨浅湖相地层中陆源输入较多,碳同位素较重,但湖相有机质碳同位素组成的影响因素较多。例如,浮游生物勃发导致水体中 CO₂ 供给度不足,致使碳同位素分馏程度降低,造成有机质碳同位素变重。在国内外含油气盆地都出现过深湖相烃源岩中有机质 δ¹³C 异常重的例子^[23]。因而,对湖相烃源岩有机质进行生源分析时,仅依据碳同位素数据可能会得出错误的认识,需结合其他地球化学参数来综合考虑。下面以元陆 6 井千佛崖组湖相烃源岩为例,利用碳同位素和其他分析资料来区分其不同相带烃源岩的生源构成。

元陆 6 井地处川东北地区元坝构造带,其千佛崖组中上部(3 542 m 以上)为薄层灰色泥岩与砂岩、粉砂岩互层(图 5),属滨浅湖相沉积;中部(3 542 ~ 3 558 m)为深湖相厚层状灰黑色泥页岩;下部(3 564 ~ 3 596 m)为深灰色泥岩与粉砂岩、粉砂质泥岩互

层,应为浅湖—半深湖相沉积。

该井所分析的 6 个千佛崖组代表性泥岩样品的干酪根碳同位素组成变化较大,与它们所在的沉积相带相一致。上部地层 2 个滨浅湖相灰色泥岩样品的干酪根碳同位素较重,δ¹³C 值分别为 -24.4‰ 和 -23.3‰(图 5、表 2),指示其有机质生源中高等植物占优势,类型为 III 型。中部的 2 个灰黑色深湖相泥岩的碳同位素较轻,分别为 -26.5‰ 和 -27.0‰,比上部的 2 个样品轻 2‰~3‰,表征生源以水生生物为主,类型为 II 型。下部 2 个深灰色泥岩样品的碳同位素组成介于上述两处样品之间,分别为 -25.8‰ 和 -25.6‰,应具有水生和陆源双重生源。

这些烃源岩样品的沥青 A 中,饱和烃/芳烃比值所指示的生源意义与上述碳同位素组成相符。浅湖相烃源岩样品中饱/芳比值低(<0.5),表征有机质类型较差,生源以陆源输入为主;而半深湖—深湖相泥岩中此比值较高(>2),指示有机源以水生生物为主。它们的热脱附轻烃分子标志物则直观佐证了这些烃源岩有机质生源上的差别。上部浅湖相地层样品的 C₆~C₈ 轻烃中富含甲苯和甲基环己烷等源于高等植物有机质的化合物(图 5a),相应的正庚烷/甲基环己烷比值低于 0.4(表 2);而中部深湖相泥岩中这些陆源化合物相对较少(图 5b),此轻烃比值在 1.9 左右;下部半深湖相泥岩的轻烃组成(图 5c)及参数(1.0 上下)介于前两者之间。另外,这几个样品的 TOC 与 δ¹³C 在数值上呈负相关性,表明这些烃源岩的有机质丰度主要与沉积环境的氧化还原性条件有关^[24-25],

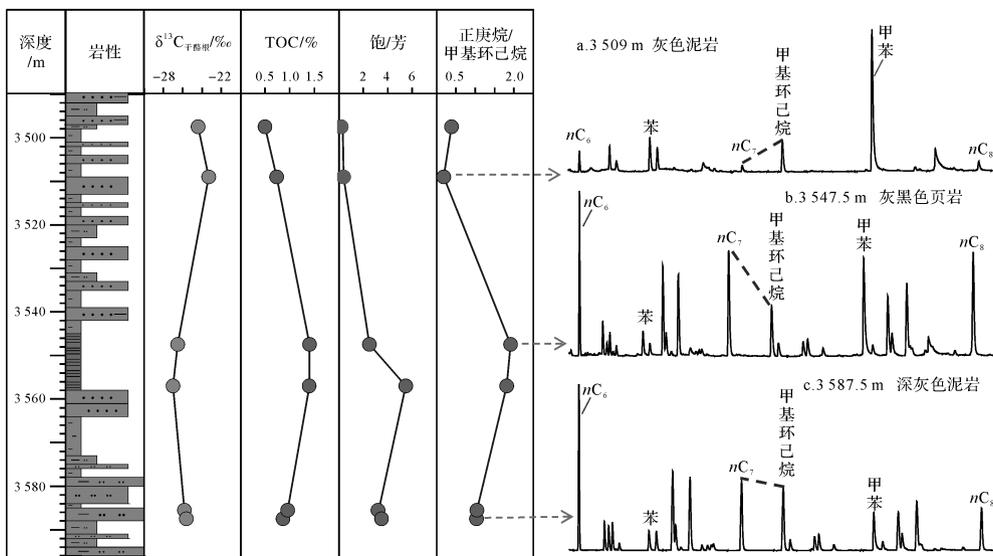


图 5 元陆 6 井千佛崖组烃源岩干酪根 δ¹³C 值和相关地球化学参数变化剖面图

Fig.5 Profile of kerogen δ¹³C values and related geochemical parameters of Qianfoya source rocks in Well YL-6

表 2 元陆 6 井千佛崖组烃源岩干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值及相关地球化学参数Table 2 Kerogen $\delta^{13}\text{C}$ values and related geochemical parameters of Qianfoya source rocks in Well YL-6

井号	井段/m	岩性	干酪根 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	TOC/%	饱/芳	甲苯/正庚烷	正庚烷/甲基环己烷	$R_o/\%$
元陆 6	3 497~3 498	灰色泥岩	-24.4	0.50	0.2	9.13	0.39	1.36
元陆 6	3 508~3 510	灰色泥岩	-23.3	0.74	0.4	26.70	0.19	1.39
元陆 6	3 546~3 549	灰黑色泥岩	-26.5	1.41	2.5	1.14	1.92	1.41
元陆 6	3 556~3 558	灰黑色泥岩	-27.0	1.40	5.5	0.22	1.82	1.44
元陆 6	3 585~3 586	深灰色泥岩	-25.8	0.96	3.2	0.29	1.05	1.46
元陆 6	3 587~3 588	深灰色泥岩	-25.6	0.86	3.5	0.62	1.04	1.47

取决于相带的变化。在深湖环境中,水体深保存条件好,沉积物中 TOC 值较高 (>1.4%),所含类脂物较多,碳同位素较轻 (<-26.5‰);而滨浅湖相中,沉积有机质的生物降解作用强,TOC 值低 (<0.75%),类脂物较少,碳同位素较重 (>-24.5‰)。

3.4 煤与泥岩

在煤系地层中,由于泥岩和煤的有机质生源相近,均以高等植物为主,因而两者在总碳同位素组成上相差不多,在高温演化阶段更是如此。如本区须家河组、龙潭组的煤和泥岩干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值就很接近。令人关注的是,它们的正构烷烃单体烃碳同位素存在明显差别,可作为两者烃源的识别标志。

如图 6 所示,大普光构造带雷北 1 井的须家河组煤和泥岩样品的正构烷烃单体烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布曲线明显不同。除在 $\text{C}_{13} \sim \text{C}_{16}$ 范围内有所交叠外,在 $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{29}$ 范围两者明显分离,且在 $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{25}$ 之间随碳数增大其差距呈增大的趋势。在 $\delta^{13}\text{C}$ 值上,泥岩样品比煤样轻 1~4‰。这两个样品深度相近,具有相近的成熟度 (R_o 在 1.1%~1.2% 之间),对它们碳同位素组成的差异没有影响。川西北地区川科 1 井须家河组的煤与泥岩样品之间,正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布曲线有类似差别,同样是泥岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 比煤要轻得多,只是随碳数的变化稍有不同。从图 6 还可观察到,这两井的煤与泥岩之间,正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布曲线形态也明显不同。煤样在 $\text{C}_{13} \sim \text{C}_{22}$ 范围内 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化幅度不大 (1‰ 上下),其曲线形态呈平缓型;而在高碳数部分,随碳数升高其 $\delta^{13}\text{C}$ 显著变轻,从 C_{22} 到 C_{28} (C_{29}) 变轻超过 3‰,曲线呈负向线型。而泥岩样品中, C_{25} 之前的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 随碳数呈逐渐变轻的负向线型变化,在 C_{25} 之后则变化不大,呈平缓状。

沉积有机质中正构烷烃的来源很多,包括陆地高等植物、水生生物和细菌及其他微生物。一般认为,碳数小于 C_{22} 的正构烷烃主要来自水生藻类,而高碳数化合物则主要源于高等植物,但细菌及其他微生

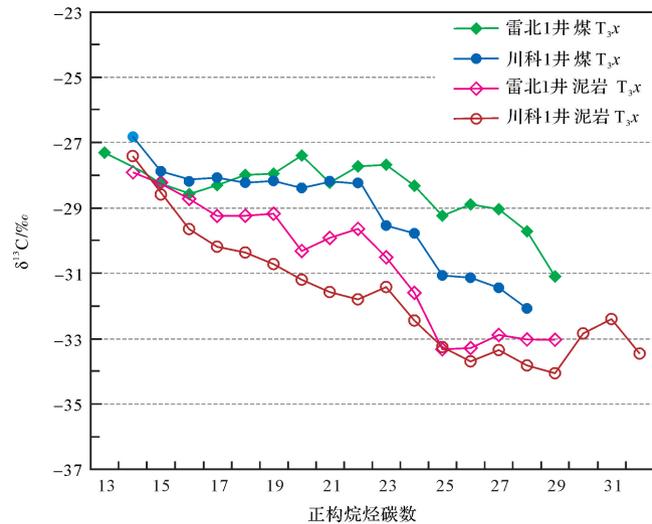


图 6 须家河组煤与泥岩样品正构烷烃系列碳同位素分布曲线对比图

Fig.6 Carbon isotope profiles of *n*-alkanes for Xujiahe coals and mudstones

物,甚至一些水生植物也能合成长链的正构化合物^[26]。上述须家河组煤与泥岩的正构烷烃碳同位素分布不同,表明它们的有机质生源构成和沉积环境性质有所不同,泥岩有机质中可能有更多的细菌贡献。

4 成熟度对碳同位素组成的影响

4.1 干酪根碳同位素

模拟实验表明,在生烃演化过程中干酪根的碳同位素组成变重不会超过 2‰~3‰^[4]。其中,下古生界海相腐泥型(I型)干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在从未成熟到过成熟乃至浅变质演化过程中发生的变化很小 (<1‰)^[27]。而苏爱国^[28]和熊永强等^[29]的模拟实验结果有所不同,从低成熟到过成熟,Ⅲ、Ⅱ和 I 型干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别变重 0.8‰、1.5‰和 2‰,类型好的干酪根却变化更大。其原因可能是所用的干酪根地质年代不同(非下古生代)所致。目前,关于干酪根的碳同位素组成在天然热演化过程中的变化状况报道

较少。由于烃源岩中有机质类型存在非均质性而导致碳同位素组成上的差别,因而研究成熟度对干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响,只能选择有机质生源及其沉积环境相对一致的地层。为此,本文以须家河组煤岩和茅口组灰岩的干酪根为例来探讨这个问题。

如图7所示,须家河组煤样的Ⅲ型干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值随热演化程度增高有较大的变化。在 R_o 值为1.2%上下的成熟晚期时,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -25.2‰ 左右;当达到 R_o 值高于2.0%的过成熟阶段时,它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多重于 -24‰ ,且随 R_o 值的进一步增高呈持续变重趋势,在 R_o 值为2.4%的1个样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 变重到 -23.5‰ 。在整个样品的成熟度范围(R_o 值1.2%~2.45%),须家河组Ⅲ型干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 变重约1.7‰。

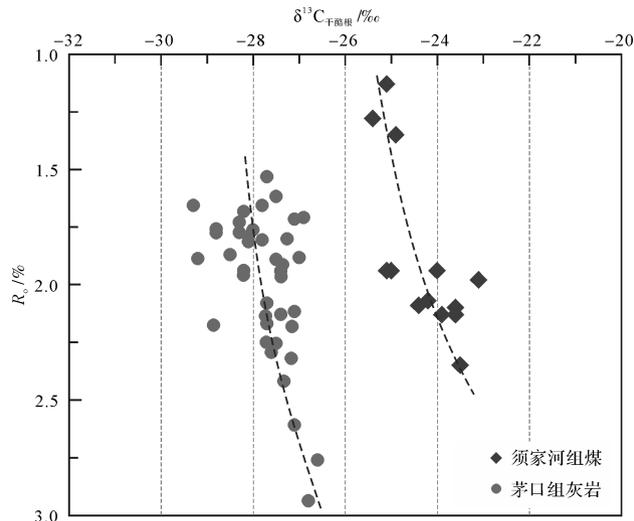


图7 须家河组煤和茅口组灰岩的干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 随 R_o 的变化

Fig.7 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ vs. R_o of kerogens from Xujiache coals and Maokou carbonates

四川盆地茅口组主要为台地和缓坡相沉积,岩性主要为泥晶灰岩和含泥灰岩,有机质生源主要为水生生物,类型主要为Ⅱ型。因存在一定的相变,所分析样品的干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 有较大的变化范围,但随成熟度增高还是呈现出明显的变重趋势(图7)。在 R_o (由固体沥青反射率换算)为1.6%~2.0%的高成熟中晚期阶段, $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 -28.0‰ 左右;在 R_o 高于2.0%的过成熟阶段时, $\delta^{13}\text{C}$ 明显变重,大都重于 -28‰ ;当 R_o 增高到2.5%以上时, $\delta^{13}\text{C}$ 重于 -27‰ 。在样品的 R_o 值(1.6%~2.9%)范围内,茅口组干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 约变重1.6‰。从图7中的演化趋势线看,在相同的成熟度范围内,茅口组Ⅱ型干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 变

重程度似乎稍低于须家河组Ⅲ型干酪根。

4.2 正构烷烃分子碳同位素

像宏观有机组份一样,单体烃的碳同位素组成也随成熟度增高而变重。据文献[30],烃源岩的正构烷烃等化合物在生油窗范围内一般变重2‰~3‰,而在更高热演化阶段时的变化未见有报道。本文利用不同成熟度的须家河组泥岩样品分析资料,阐明正构烷烃碳同位素在高一过成熟阶段的变化。

取自大普光地区雷北1井和元坝地区元坝204井须家河组 R_o 值在1.2%上下的泥岩样品中,正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 随碳数增高而变轻,从 C_{14} 的 -28‰ 左右逐渐减小到 C_{29} 的 -34‰ 上下,整个系列的变化范围在6‰左右(图8)。正构烷烃碳同位素随碳数增加而变轻的分布表征陆源高等植物有机质生源^[31-32],与须家河组含煤烃源岩的有机源相一致。对于正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 随碳数而变轻的分布模式,Murray *et al.*^[31]认为最可能的原因是细菌和真菌对高等植物有机质的改造作用所致;而有的学者则认为是因不同碳数的正构烷烃在树叶生长周期内形成的比例不同所造成,因植物在不同生长期的水分、营养条件和光照强度不同^[33-34]。

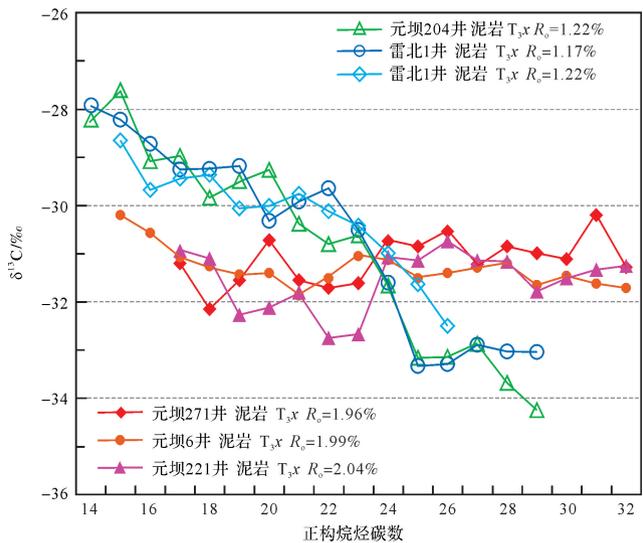


图8 须家河组不同成熟度泥岩的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 变化曲线
Fig.8 Carbon isotope profiles of *n*-alkanes in Xujiache mudstones with different maturities

令人关注的是,本区高一过成熟的须家河组泥岩样品中,其正构烷烃的碳同位素分布完全不同于上述成熟晚期的样品。如图8所示,元坝6等井 R_o 值在2.0%上下的泥岩中,正构烷烃单体烃碳同位素的分布曲线总体上呈平直状,各碳数化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主

要集中在-30‰~-32‰范围。与前几个成熟度相对较低的样品相比,它们的中、低碳数($C_{15} \sim C_{23}$)正构烷烃的碳同位素变轻,而高碳数($C_{24} \sim C_{32}$)化合物变重。这些成熟度不同的烃源岩中正构烷烃碳同位素出现这样的分布变化,可能与在高一过成熟阶段长链化合物发生的裂解作用有关。有研究表明,在有机质热降解过程中,分子量低的产物有较多的 ^{12}C ^[35]。据此及动力学分馏原理不难推断:当正构烷烃在较高地温条件下发生裂解时,碳数高的化合物裂解作用较强烈,失去较多碳同位素轻的分子,导致其残余部分的碳同位素变重;而低碳数化合物的裂解强度较低,且有大量由高碳数化合物裂解而来的富 ^{12}C 化合物的加入,使得其整体碳同位素变轻。这种现象在油(沥青)—源岩对比时要加以考虑。

5 结论

(1) 四川盆地震旦系灯影组至中三叠统雷口坡组海相烃源岩的干酪根碳同位素组成随层位变新呈逐渐变重的趋势,海洋生物的演化可能是其重要的影响因素;而包括川东南上二叠统龙潭组在内的陆相地层有机质碳同位素组成则具有反向的年代变化,主要与其生源构成及其沉积环境性质不同有关。

(2) 干酪根的 $\delta^{13}C$ 值与其他地球化学参数相结合,可表征海洋、湖泊不同相带高一过成熟烃源岩的有机质来源;饱和烃与芳烃组份的 $\delta^{13}C$ 差值及CV值能区分海、陆源有机质;正构烷烃分子碳同位素分布曲线可作为煤系地层中煤与泥岩的烃源识别标志。

(3) 从成熟晚期到高一过成熟阶段,海相Ⅱ型和煤系Ⅲ型干酪根的碳同位素均持续变重, $\delta^{13}C$ 值升高1‰~2‰;煤系泥岩中正构烷烃系列的碳同位素分布曲线,由负向线型分布模式向平直型演变,因而在油气与烃源岩对比时要应用成熟度相近的样品。

参考文献(References)

- [1] 胡见义,黄第藩. 中国陆相石油地质理论基础[M]. 北京:石油工业出版社,1991:189. [Hu Jianyi, Huang Difan. The bases of nonmarine petroleum geology in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991: 189.]
- [2] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二):南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J]. 海相油气地质,2009,14(1):1-15. [Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (part 2): Geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China[J]. Marine Oil and Gas Geology, 2009, 14(1): 1-15.]
- [3] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide: I. biomarkers and isotopes in the environment and human history[M]. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 136-156.
- [4] Sackett W M. Determination of kerogen maturity by the pyrolysis-carbon isotope method[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 359-363.
- [5] Galimov E M. Isotope organic geochemistry[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(10): 1200-1262.
- [6] Sofer Z. Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration[J]. AAPG Bulletin, 1984, 68(1): 31-49.
- [7] 朱扬明,顾圣啸,李颖,等. 四川盆地龙潭组高热演化烃源岩有机质生源及沉积环境探讨[J]. 地球化学,2012,41(1):35-44. [Zhu Yangming, Gu Shengxiao, Li Ying, et al. Biological organic source and depositional environment of over-mature source rocks of Longtan Formation in Sichuan Basin[J]. Geochemica, 2012, 41(1): 35-44.]
- [8] 黄籍中. 中上扬子区海相沉积烃源研究(之二)[J]. 天然气勘探与开发,2000,23(1):9-27. [Huang Jizhong. Study on hydrocarbon source of marine sediments in Middle-Upper Yangtze platform (part 2)[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2000, 23(1): 9-27.]
- [9] 黄籍中,冉隆辉. 四川盆地震旦系灯影灰岩黑色沥青与油气勘探[J]. 石油学报,1989,10(1):27-36. [Huang Jizhong, Ran Longhui. Bitumen and oil-gas exploration in Sinian "Denying limestone" in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 10(1): 27-36.]
- [10] 王顺玉,戴鸿鸣,王海清,等. 大巴山、米仓山南缘烃源岩特征研究[J]. 天然气地球科学,2000,11(4/5):4-16. [Wang Shunyu, Dai Hongming, Wang Haiqing, et al. Source rock feature of the south of the Dabashan and Mi-cangshan area[J]. Natural Gas Geoscience, 2000, 11(4/5): 4-16.]
- [11] 童崇光. 四川盆地油气地质研究[J]. 西安地质学院学报,1990,12(3):9-17. [Tong Chongguang. New progress of the oil-gas geology research in the Sichuan Basin[J]. Journal of Xi'an College of Geology, 1990, 12(3): 9-17.]
- [12] 四川油气区石油地质志编写组. 中国石油地质志(卷十)四川油气区[M]. 北京:石油工业出版社,1989:299. [Editorial Group of Sichuan Oil and Gas Field. Petroleum geology of China (Vol. 10) Sichuan oil and gas field[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1989: 299.]
- [13] 黄籍中,陈盛吉,宋家荣,等. 四川盆地烃源体系与大中型气田形成[J]. 中国科学D辑:地球科学,1996,26(6):504-510. [Huang Jizhou, Chen Shengji, Song Jiarong, et al. Hydrocarbon source systems and formation of gas fields in Sichuan Basin[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 1996, 26(6): 504-510.]
- [14] 黄仁春. 川东北元坝地区雷口坡组天然气来源与成藏分析[J]. 现代地质,2014,28(2):412-418. [Huang Renchun. Source and accumulation of natural gas in Leikoupo Formation, Yuanba area, eastern-northern Sichuan Basin[J]. Geoscience, 2014, 28(2):

- 412-418.]
- [15] 陈盛吉, 万茂霞, 杜敏, 等. 川中地区侏罗系油气源对比及烃源条件研究[J]. 天然气勘探与开发, 2005, 28(2): 11-14. [Chen Shengji, Wan Maoxia, Du Min, et al. Jurassic oil-gas source correlation and hydrocarbon source condition in central Sichuan region [J]. Natural Gas Exploration & Development, 2005, 28(2): 11-14.]
- [16] Welte D H, Kalkreuth W. Age-trend in carbon isotopic composition in Paleozoic sediments[J]. Naturwissenschaften, 1975, 62(10): 482-483.
- [17] Galimov E M. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in kerogen[M]//Durand B. Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris: Editions Technip, 1980: 271-299.
- [18] Lewan M D. Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(8): 1583-1591.
- [19] 张大江, 王大锐, 章聆. 我国不同地质时期沉积有机质中稳定碳同位素组成特征及其意义[J]. 科学通报, 1991, 36(4): 302-305. [Zhang Dajiang, Wang Darui, Zhang Ling. Characteristics of stable isotopic composition of sedimentary organic matter in different geological ages, China [J]. Chinese Science Bulletin, 1991, 36(4): 302-305.]
- [20] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter[J]. Chemical Geology, 1999, 161(1/2/3): 181-198.
- [21] 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一): 南方四套区域性海相烃源岩分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 1-16. [Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (part 1): Distribution of four suits of regional marine source rocks[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2008, 13(2): 1-16.]
- [22] 梁狄刚, 郭彤楼, 边立曾, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(三): 南方四套区域性海相烃源岩的沉积相及发育的控制因素[J]. 海相油气地质, 2009, 14(2): 1-19. [Liang Digang, Guo Tonglou, Bian Lizeng, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (part 3): Controlling factors on the sedimentary facies and development of Paleozoic marine source rocks [J]. Marine Oil and Gas Geology, 2009, 14(2): 1-19.]
- [23] 孙玉梅, 李友川, 黄正吉. 部分近海湖相烃源岩有机质异常碳同位素组成[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(5): 609-616. [Sun Yumei, Li Youchuan, Huang Zhengji. Abnormal carbon isotopic compositions in organic matter of lacustrine source rocks close to sea[J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(5): 609-616.]
- [24] Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, et al. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons[J]. 1990, Nature, 343(6255): 254-256.
- [25] Harris N B, Freeman K H, Pancost R D, et al. The character and origin of lacustrine source rocks in the Lower Cretaceous synrift section, Congo Basin, west Africa [J]. AAPG Bulletin, 2004, 88(8): 1163-1184.
- [26] Chikaraishi Y, Naraoka H. $\delta^{13}\text{C}$ and δD relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(2): 198-215.
- [27] Buchardt B, Clausen J, Thomsen E. Carbon isotope composition of Lower Palaeozoic kerogen: effects of maturation[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1/2/3): 127-134.
- [28] 苏艾国. 干酪根碳同位素在成熟和风化过程中变化规律初探[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(2): 79-84. [Su Aiguoguo. Discussion on variation of carbon isotope of kerogen during thermal maturation and weathering [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1999, 18(2): 79-84.]
- [29] 熊永强, 张海祖, 耿安松. 热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化[J]. 石油实验地质, 2004, 26(5): 484-487. [Xiong Yongqing, Zhang Haizu, Geng Ansong. Variation of carbon isotopic composition of kerogen during thermal evolution [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2004, 26(5): 484-487.]
- [30] Clayton C J, Bjorøy M. Effect of maturity on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual compounds in North Sea oils [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(6/7): 737-750.
- [31] Murray A P, Summons R E, Boreham C J, et al. Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting [J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(3/4/5): 521-542.
- [32] Schouten S, Hartgers W A, López J F, et al. A molecular isotopic study of ^{13}C -enriched organic matter in evaporitic deposits: recognition of CO_2 -limited ecosystems [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(2): 277-286.
- [33] Badewien T, Vogts A, Rullkötter J. *n*-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C_3 and C_4 plants from Angola [J]. Organic Geochemistry, 2015, 89-90: 71-79.
- [34] Tu T T N, Derenne S, Largeau C, et al. Diagenesis effects on specific carbon isotope composition of plant *n*-alkanes [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(3): 317-329.
- [35] Marais D J D, Donchin J H, Nehring N L, et al. Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons [J]. Nature, 1981, 292(5826): 826-828.

Compositional Variations and Geochemical Significances of Stable Carbon Isotope for Organic Matters from Marine and Terrestrial Source Rocks in Sichuan Basin

ZHU YangMing¹, LI Ying¹, HAO Fang², ZOU HuaYao³, GUO XuSheng⁴

1. School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. College of Earth Sciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

4. Southern Exploration Company, SINOPEC, Chengdu 610000, China

Abstract: Over 500 kerogens as well selected saturate and aromatic fractions and n-alkanes from various age source rocks in the Sichuan basin were analyzed using MS and GC-ir-MS for $\delta^{13}\text{C}$ ratios, to characterize the age-trend in organic carbon isotopic composition in marine and terrestrial sediments and their thermal evolution during over-mature stage. Moreover, different kind of marine and terrestrial source rocks with respect to their biological organic sources were distinguished using carbon isotopes in combination with other analytical data. The results indicate the kerogens from marine sediments in Sinian Dengying to middle Triassic Leikoupo Formations in this basin show a trend toward isotopically heavy values with decreasing age, possibly due to biological evolution. Whereas, a reversal isotopic-age trend for the terrigenous organic carbon is observed in upper Triassic Xujiahe to middle Jurassic Qingfuyan Formations and is considered to be dependent of biological source and sedimentary environment. The organic inputs of marine and terrestrial source rocks cannot be differentiated using the carbon isotopic ratios of kerogen, however, it can be distinguished by $\delta^{13}\text{C}$ values of saturated and aromatic fractions and CV values. The marine and lacustrine source rocks with different facies are of obviously varying $\delta^{13}\text{C}$ values of kerogens, thus the isotopic ratio, combined with additional relate-source data, can be acted as an indicator for their organic source. Coal and mudstone in coal-bearing strata is not distinguishable for their kerogen carbon isotopes, but has different profiles of n-alkane isotopes with more negative values in mudstone related to coal. The marine (type-II) and terrigenous (type-III) kerogens both continuously become isotopically enriched in ^{13}C by 1‰~2‰ with maturation during high-over maturity. The negatively sloping curve of carbon isotope for individual n-alkanes from coaly source rock at mature stage is transferred into a flat one at high maturity. These variations in carbon isotope compositions are helpful for oil & gas-rock correlation and hydrocarbon source identification.

Key words: source rock; carbon isotope; kerogen; n-alkane; Sichuan Basin