文章编号:1000-0550(2011)03-0593-06

# 冀北凹陷高于庄组与洪水庄组在岩芯、露头中 多赋存态生物标志物的对比<sup>①</sup>

## 崔景伟

(中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室 北京 102249)

摘 要 利用气相色谱 质谱联用仪对采自燕山地区冀北凹陷的中元古界长城系高于庄组(Chg) 灰岩和蓟县系洪水 庄组(Jxh) 泥页岩露头和岩芯中不同赋存状态生物标志物进行了分析。正构烷烃和萜类生物标志物显示从高于庄组 (Chg) 到洪水庄组(Jxh) 生源由浮游类和底栖类为主转变为浮游类为主,而沉积水体的盐度则由高变低。露头样品和 相应岩芯中生物标志物的对比显示,风化等因素对该区烃源岩露头中藿烷类生物标志物影响较小,而对正构烷烃和 甾烷的分布模式有影响。灰岩样品中不同赋存状态生物标志物变化不大,而泥页岩结合态相对于游离态具有相对较 高含量的长链正构烷烃,显示酸性条件可以降低泥页岩对有机质的吸附能力。

关键词 生物标志物 风化作用 有机质赋存状态 气相色谱质谱联用仪 元古界

作者简介 崔景伟 男 1980 年出生 博士研究生 油气地球化学与油气成藏 E-mail: jingwei. cui@126. com 中图分类号 P593 文献标识码 A

研究前寒武纪地层中生物标志物对了解地球生 命演化和古环境有着重要的意义<sup>[12]</sup>。燕山地区广 泛的发育中新元古界地层,前人对该区地层中的部分 生物标志物曾进行过研究<sup>[3,4]</sup>。生物标志物对古环 境的变迁、生物群落的组成、古温度等具有明确的指 示意义<sup>[5,6]</sup>。但是对于高于庄组和洪水庄组中饱和 烃的对比却鲜有报导,特别是露头和岩芯以及不同赋 存状态有机质的对比研究。此外,国外已经研究风化 作用对岩石中分子有机化合物的影响<sup>[9-11]</sup>,而国内 对于风化作用对岩石有机质的影响还较少涉及到分 子级别的生物标志物,对生物标志物的影响主要见于 海洋溢油处理等环境方面<sup>[7-18]</sup>,对高于庄组和洪水 庄组露头和岩芯的对比研究也鲜有报道。

本文首先是通过生物标志物探讨高于庄组到洪 水庄组生源和沉积环境的变化;第二是评价风化作用 对该地区烃源岩中生物标志物的影响,包括利用氯仿 直接抽提获取的游离态有机质和酸消解处理得到的 结合态有机质;第三可以得出两种烃源岩中不同赋存 状态有机质之间的差异。

## 1 研究区地质概况

燕山地区位于西起张家口,东到北票、阜新一带, 横跨冀、京、津、辽四个省市。在大地构造区划上燕山 地区隶属于华北地台,称为"燕山沉降带"。在该地 区中元古界长城系高于庄组至古生界寒武系府君山 组底层均有出露。冀北坳陷总体上呈东西展布,其中 蓟县系上统洪水庄组是公认的烃源岩。洪水庄组主 要为一套灰黑、黄绿色泥页岩,厚度不大,岩相及厚度 横向比较稳定且沉积范围相对于其他组小。化皮背 斜位于冀北坳陷内,存在有洪水庄组的露头,同时该 区 2009 年完钻的冀浅1井钻遇该地区洪水庄组页 岩。采集自化皮背斜附近的露头样品 KC<sub>2</sub>-3 认为与 浅钻取心相应层位的样品 JQ1-H-88 对应,而高于庄 组灰岩露头 07KC-Gz2-110 与冀浅3 井岩芯 JQ3-179 相对应。

### 2 实验步骤及实验条件

采好的所有样品用纯净水洗净、烘干(<50°C) 后 粉碎至 120 目(0.17 mm)。称取已经碎好的样品 100 g ,用氯仿进行索氏提取 得到游离态有机质氯仿 沥青 A1; 抽提后残渣先进行氧化(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)除去可 能的残留游离有机质。然后灰岩和泥页岩分别用 6% HCL 和 18% HCL + 40% HF 混合液(均为质量分 数)浸泡、搅拌,过滤后用二氯甲烷多次萃取得到酸 溶有机质 A2; 残渣再次用氯仿抽提液进行索氏抽提 为 A3 ,灰岩酸液中的 A2 和 A3 有机质均属于包裹态

①中国石油化工股份有限公司前瞻性项目"华北地台下组合含油性研究及区带预测"资助。 收稿日期: 2010-03-13;收修改稿日期: 2010-05-28

有机质<sup>[19]</sup> "泥页岩酸液中的 A2 和 A3 有机质均属于 结合态有机质<sup>[20]</sup>。将岩芯样品和露头样品的不同赋 存状态有机质均经过氧化铝一硅胶层析柱 ,先后分别 利用石油醚 ,石油醚一二氯甲烷混合液(1 : 2 ,V/ V) ,甲醇淋洗得到饱和烃、芳烃和非烃。

饱和烃与芳烃 Agilent 6890 GC—5975i MS 色 谱—质谱联用仪分析,配置 DB—5 熔硅弹性毛细柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)和 NIST0.5 数据处理系 统。色谱分析条件:程序升温从 80℃恒温 1 min,以 3℃/min 速率升至 300℃,再恒温 15 min;采用氦气载 气,气化室保持 300℃。质谱分析条件:离子源采用 电子轰击(EI)方式,电离电压 70 eV,发射电流 300 μA,信号倍增电压 1 000 V,质量扫描范围 m/z 50~ 600。物质的鉴定根据 NIST0.5 库和参考文献。

### 3 实验结果与讨论

**3.1** 高于庄组(Chg) 灰岩和洪水庄组(Jxh) 泥岩中 A1 组分生物标志物对比及其意义

高于庄组露头和岩芯中 A1 组分中含有正构烷 烃、甲基支链烷烃、类异戊二烯烷烃、烷基环己烷、三 环萜烷、五环三萜和甾烷类。其中正构烷烃碳数分布 范围为 C<sub>15</sub> ~ C<sub>28</sub>,均呈双峰型分布,露头样品中正构 烷烃以  $C_{22}$  为主峰; 岩芯样品中以  $C_{18}$  为主峰( 见图 1)。正构烷烃碳数分布模式反映了缺少高等植物贡 献 ,这与元古界不发育高等植物的生物演化史相一 致 ,同时也表明了不存在泥盆系以来样品的污染。低 碳数正构烷烃来源于低等的菌藻类 ,中等碳数正构烷 烃可能来源于该区元古界发育的底栖藻类 ,正构烷烃 的双峰分布暗示了底栖和浮游藻类的双重输入<sup>[21]</sup>。 五环三萜以  $C_{30}$ 藿烷为主峰 ,逐渐减低的升藿烷系列化 合物 ,存在较高含量的伽马蜡烷 ,较低含量的  $C_{29}$ Ts 和 重排  $C_{30}$ 藿烷( 见图 2) 。此外 ,游离态存在完整的甾烷 分布 ,露头样品中  $C_{27}$ ααα( R) 甾烷为最高峰 ,岩芯样品 以  $C_{29}$ ααα( R) 甾烷为最高峰( 见图 3) 。

而洪水庄组泥页岩中露头和岩芯中 A1 组分正 构烷烃碳数分布范围为 C<sub>13</sub> ~ C<sub>28</sub>,均呈单峰型分布, 以 C<sub>15</sub>为主峰。低碳数正构烷烃为主说明低等的菌藻 类贡献为主,甲基支链烷烃烷烃也支持菌藻类贡献为 主的观点。本次实验在洪水庄组页岩中检测到五环 三萜以 C<sub>30</sub>藿烷为主峰,逐渐减低的升藿烷系列化合 物,存在相对较低含量的伽马蜡烷,相对较高含量的 C<sub>29</sub>Ts 和重排 C<sub>30</sub>藿烷,甾烷类化合物含量较低,李超 等研究蓟县元古界剖面洪水庄组样品时也没有检测 到明显的甾烷<sup>[21]</sup>。



Fig. 1 n-Alkanes distribution of different occurrence in the outcrop and core of Hongshuizhuang Fm. and Gaoyuzhuang Fm.



Fig. 2 Terpanes distribution of different occurrence in the outcrop and core of Hongshuizhuang Fm. and Gaoyuzhuang Fm.

总之,洪水庄组页岩和高于庄组灰岩游离烃中生物标志物对比显示:洪水庄组有机质以低等菌藻类生物来源为主,而高于庄组明显具有低等浮游菌藻和底栖型生源混合贡献;洪水庄组具有较低的伽马蜡烷;洪水庄组相对于高于庄组具有较高含量的 C<sub>29</sub>Ts 和重排 C<sub>30</sub>藿烷的形成具有催化作用<sup>[22]</sup>。生标特征显示在生源演化上自高于庄组浮游和底栖菌藻混合来源到洪水庄组泥岩以浮游菌藻的单一来源,可能的原因是从浅水相变成深水相,底栖生物消失了,沉积水体的盐度也显示该过程为一个盐度降低的过程。

3.2 露头和对应岩芯中 A1 组分生物标志物对比研 究

国内外就风化作用对岩石中有机质的影响主要 集中在烃源岩的评价指标方面,如烃源岩有机质丰度 (TOC)、沥青"A"、氢指数(HI)、生烃潜力量( $S_1$  +  $S_2$ )、镜质体放射率( $R_0$ )和总有机质的同位素。张君 峰等<sup>[23]</sup>根据在大量地面与井下、地表下样品对比实 验的基础上,指出地表风化作用主要对烃源岩有机质 丰度产生严重影响,不同岩性、不同参数样品的风化 程度存在着明显差别。Petsch等<sup>[10]</sup>对岩石中不溶有 机质干酪根元素分析显示,在风化过程中随着 TOC 降低干酪根的 O/C 比值增加,红外光谱显示 C == C 和 C == O 键相对于 C—H 键增加,S/C 和 N/C 随着 风化改变不明显。而经过储存的岩芯,其非烃的组分 氧芴增加,而咔唑降低<sup>[11]</sup>。但是对于源岩中生物标 志化合物参数的影响还鲜有报道。

洪水庄组露头和岩芯样品 A1 组分中正构烷烃 均以 C<sub>15</sub>为主峰 但是岩芯样品具有明显的 C<sub>15</sub>优势。 高于庄组露头和岩芯样品中正构烷烃均呈现双峰形 分布 但岩芯以 C<sub>22</sub>为主峰,而露头以 C<sub>12</sub>为主峰。藿 烷类生物标志物分布上有明显的差异;高于庄组露头 样品中以 C<sub>27</sub>ααα(R) 甾烷为最高峰,而岩芯样品以  $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (R) 甾烷为最高峰。露头样品较岩芯中  $C_{27}$ ααα(R) 甾烷 20S/20R 的比值降低; 而 C<sub>29</sub>ααα 甾烷 的 20S/20R 的比值增加。孟元林等<sup>[24]</sup> 研究了风化作 用对西宁盆地野外露头泥岩中有机质的影响并得出 风化作用对有机质参数影响强度从弱到强的顺序为, Η/C 原子比、C27ααα 甾烷质量分数、干酪根碳同位素 组成、红外光谱 1460 cm<sup>-1</sup>与 1600 cm<sup>-1</sup>处的峰高比、 干酪根显微组分质量分数、HI、O/C 原子比。Tuttle 等<sup>[12]</sup>对风化作用如何影响岩石中可抽提的生物标志 物也进行了研究 得出风化对生物标志物中主要影响



图 3 洪水庄组和高于庄组露头和岩芯中不同赋存状态的藿烷类分布图

Fig. 3 Steranes distribution of different occurrence in the outcrop and core of Hongshuizhuang Fm. and Gaoyuzhuang Fm.

是降低了  $C_{29}$  甾烷的 20S/20R 的比值,低碳数的三芳 甾烷含量降低, $C_{19} \sim C_{22}$  三环萜烷/ $C_{19} \sim C_{26}$  三环萜烷 组分的比值也降低。本次结果  $C_{29}$  甾烷的 20S/20R 的比值变化与 Tuttle(2009)的研究结果存在不同的 变化趋势,风化差异主要和风化时间、岩性和矿物组 成、地层倾角等因素有关。当然,尽管样品在露头和 岩芯采集过程中尽量采取同一个层位,但露头样品可 能存在的污染、以及沉积层的非均质性和风化作用自 身的差异(物理、化学,还是生物风化以及各自的风 化强度)均可能影响生物标志物参数的值。

3.3 露头和岩芯中不同赋存状态生物标志物分布差 异及原因

本次实验对洪水庄组和高于庄组露头及岩芯中 不同赋存状态(A1、A2 和 A3)的生物标志物进行了 对比分析 研究发现有机质的相对含量大小为 A1 > >A3 > A2。高于庄组岩芯样品中不同赋存状态生物 标志物无变化 露头样品中 A2 和 A3 组分相对于 A1 组分含有较高含量的低碳数正构烷烃;洪水庄组露头 和岩芯样品中 A2 和 A3 组分具有较高含量中等碳数 的正构烷烃(见图 1)。

洪水庄组泥页岩和高于庄组灰岩多赋存状态

(A1、A2 和 A3) 的生物标志物的差异与有机质在样 品中存在的状态有关。在高于庄组灰岩中,A1 主要 为分散的游离态有机质; A2 和 A3 主要是来源于灰 岩中的包裹体 通过酸消解得以释放 尽管高岗等认 为不存在严格意义的包裹态有机质和游离态有机质, 因为粉碎样品时可能破坏包裹体 同样索式提取也不 一定保证所有的有机质均被提取出来<sup>[25]</sup>。而洪水庄 组岩性为泥页岩,苗建字等<sup>[26]</sup>得出泥岩中有机质的 赋存状态可划分为顺层富集型、分散型和局部富集型 等三种不同的种类;蔡进功等<sup>[27]</sup>研究发现有机质在 泥岩中具有不同的赋存状态,一种是颗粒有机质与无 机颗粒共存 另一种有机质保存和富集的方式是黏土 矿物中富含有机质 其中黏土矿物与有机质之间可以 通过物理化学作用,以氢键、离子偶极力、静电作用和 范德华力等键合方式相结合形成有机黏土复合体。 泥质沉积物和泥岩中的黏土矿物均富含有机质 而且 主要是可溶有机质 即使使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理后仍然存在。

黏土矿物主要是由硅氧四面体和铝氧八面体等 组成的硅酸盐岩结构化合物。HCl + HF 混合液可以 释放泥页岩中夹生的碳酸盐岩包体有机质,同时还可 以破坏硅酸盐岩结构,使得在层间和表面吸附的有机 质得以释放 提高反应溶液的酸性可以提高高碳数正 构烷烃的实验在第四纪红土中也已经被报道<sup>[28]</sup>,可 见酸性条件可以影响有机质在黏土矿物表面吸附能 力。

## 4 结论

通过对冀北凹陷高于庄组(Chg) 灰岩和洪水庄 组(Jxh) 泥岩中生物标志物对比,显示了从高于庄组 到洪水庄组沉积过程中,生源由浮游类和底栖类向单 一浮游类转变;同时伽马蜡烷含量由高到低,显示沉 积环境水体盐度由高变低。露头样品和相应岩芯中 生物标志物的对比显示,风化等环境因素对该区烃源 岩的藿烷类生物标志物影响较小,而对烷烃分布模式 和甾烷类分布有较大的影响。灰岩样品中不同赋存 状态生物标志物变化不大,而泥页岩结合态相对与游 离态相比具有较高含量的中长链正构烷烃,显示酸性 条件可以降低泥页岩对有机质的吸附能力。

致谢 感谢中国石油大学王春江副教授提供实验所需样品,王铁冠院士在实验设计和实验费用上给予帮助,朱雷在实验过程中给予指导,师生宝负责 GC-MS分析。

#### 参考文献(References)

- Summons R E , Walter M R. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protiests from Proterozonic sediments [J]. American Journal of Science , 1990 , 44: 2251-2261
- 2 Li C , Peng P A , Sheng G Y , et al. Precambrian organic matter [J]. Chinese Science Bulletin , 2000 , 45(4): 295-304
- 3 Jiang N H , Tong Z Y , Ren D L , et al. The discovery of retene in Precambrian and Paleozoic marine formation [J]. Chinese Journal of Geochemistry , 1995 , 59: 4259-4266
- 4 Wang Tieguan. A novel tricyclic terpane biomarker serie in the Upper-Proterozic bitumenionus sandstone, eastern Yanshan region [J]. Science in China: Series B, 1991 34(4):479-489.
- 5 Xing L , Zhao M X , Zhang H L , et al. Biomarker reconstruction of phytoplankton productivity and community structure changes in the middle Okinawa Trough during the last 15 ka [J]. Chinese Science Bulletin , 2008 , 53(16): 2552-2559
- 6 黄小慧,王汝建,翦知湣,等.全新世沖绳海槽北部表层海水温度 和初级生产力对黑潮变迁的响应[J].地球科学进展,2009,24 (6):652-661 [Huang Xiaohui, Wang Rujian, Jian Zimin, et al. Responses of sea surface temperature and productivity to the changes of the Kuroshio current in the Northern Okinawa Trough during the Holocene [J]. Advances in Earth Science, 2009,24(6):652-661]
- 7 Dutta T K , Harayama S. Fate of crude oil by the combination of photo oxidation and biodegradation [J]. Environmental Science and Technology , 2000 , 34: 1500-1505

- 8 Jacquot F, Guiliano M, Doumenq P, et al. Invitro photooxidation of crude oil maltenic fractions: Evolution of fossil biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Chemosphere, 1996, 33: 671-681
- 9 Leyth user D. Effects of weathering on organic matter in shales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1973 , 37: 120-133
- 10 Petsch S T, Berner R A, Eglinton T I. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter [J]. Organic Geochemistry , 2000 , 31: 475-487
- 11 Bennett B , Lager A , Larter S R. Polar non-hydrocarbons in crude oils and rock extracts: Recovery and impact of sample storage protocols [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering , 2007 , 58: 367– 374
- 12 Tuttle M L W , Breit G N. Weathering of the New Albany Shale , Kentucky , USA: I. Weathering zones defined by mineralogy and majorelement composition [J]. Applied Geochemistry (2009) , doi: 10. 1016/j. apgeochem. 2009. 04. 021
- 13 Wang Z D , Fingas M , Page D S. Oil spill identification [J]. Chromatography A , 1999 , 843:369 -411
- 14 Priscia O , Jerome V , Bernard D , et al. The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi-Zo t l site , Cameroon [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1999 , 63(23/24):4013-4035
- 15 Oudot J, Merlin F X, Pinvidic P. Weathering rates of oil components in a bioremediation experiment in estuarine sediments [J]. Marine Environmental Research ,45(2):113-125
- 16 Kathryn A B , Susan C , Catherine P , et al. Weathering of hydrocarbons in mangrove sediments: testing the effects of using dispersants to treat oil spills[J]. Organic Geochemistry , 1999 , 30: 1273–1286
- 17 罗霞,马启敏,张传松. 短期风化作用下轻质原油化学组成的变化[J]. 海洋环境科学,2008,27(2): 173-177 [Lu Xia, Ma Qimin, Zhang Chuansong. Changes of chemical composition of light crude oil weathered in short-term [J]. Marine Environmental Science, 2008,27(2): 173-177]
- 18 李芸,熊永强,杨万颖,等. 溢油来源和风化作用的有机地球化 学表征[J]. 地球与环境,2008,36(4): 373-380 [Li Yun, Xiong Yongqiang, Yang Wanying, *et al.* Organic geochemical characterization of the source and the weathering of spilled oil[J]. Earth and Environment, 2008,36(4): 373-380]
- 19 王兆云,程克明.碳酸盐岩中不同赋存状态有机质地球化学特征 对比及对成烃的贡献[J].沉积学报,2000,18(4):600-605 [Wang Zhaoyun, Cheng Keming. The organic geochemical characteristcs comparison and contributors of different existing state organic matter in carbonate rocks[J]. Acta Sedimentologica Sinica,2000,18 (4):600-605]
- 20 Song Y T , Liao Y S ,Zhang S C. Quantification and implications of two types of soluble organic matter from brackish to saline lake source rocks[J]. Chinese Science Bulletin , 2005 , 50(14) : 1490-1494
- 21 李超,彭平安,盛国英,等.蓟县剖面元古宙沉积物(1.8~0. 85Ga)中的生物标志化合物特征[J].地学前缘,2001 &(4):1-9
  [Li Chao, Peng Ping'an, Sheng Guoying, et al. A biomarkers study of paleo-to Neo-Proterozoic (1.8-0.85Ga) sediments from the Jixian

strata section , North China [J]. Earth Science Frontiers , 2001 ,8
(4):1-9]

- 22 Li M J, Wang T G, Liu J, et al. Biomarker 17a (H) -diahopane: A geochemical tool to study the petroleum system of a Tertiary lacustrine basin, Northern South China Sea [J]. Applied Geochemistry, 2009, (24):172-183
- 23 张君峰,王东良,秦建中,等. 青藏高原地面露头样品风化校正研究[J]. 石油实验地质,2001,23(3): 297-300,311 [Zhang Junfeng, Wang Dongliang, Qin Jianzhong, et al. Study on the weathering correction of surface outcrop samples from the Qinghai-Tibet Plateau [J]. Experimental Petroleum Geology, 2001,23(3): 297-300,311]
- 24 孟元林,肖丽华,杨俊生,等.风化作用对西宁盆地野外露头有 机质性质的影响及校正[J].地球化学,1999,28(1):43-50 [Meng Yuanlin, Xiao Lihua, Yang Junsheng, et al. Influences of weathering on organic matter of outcrop and correcting methods in Xining Basin[J]. Geochimica,1999,28(1):43-50]
- 25 高岗,王飞宇,刚文哲,等.碳酸盐岩有机质赋存形式及成烃特 征[J].海相油气地质,1997,2(2):45-48 [Gao Gang, Wang Feiyu, Gang Wenzhe, et al. Organic occurrence forms and hydrocar-

bon-generating characteristics in carbonate rock [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 1997, 2(2): 45-48]

- 26 苗建宇,祝总祺,刘文荣,等. 泥岩有机质的赋存状态与油气初次运移的关系[J]. 沉积学报,2004,22(1): 169-175 [Miao Jianyu, Zhu Zongqi, Liu Wenrong, et al. Relationship between occurrence of organic matter and the primary migration of the hydrocarbon in argillaceous rock [J]. Acta Sedimentologica Sinica,2004,22 (1): 169-175]
- 27 Cai J G , Bao Y J , Yang S Y , et al. Research on preservation and enrichment mechanisms of organic matter in muddy sediment and mudstone [J]. Science in China Series D: Earth Sciences , 2007 , 50(5) : 765-775
- 28 李雪艳,顾延生,黄咸雨,等.碱式水解法提取红土分子化石:以 安徽宣城更新世网纹红土为例[J].地球科学:中国地质大学学 报,2009,34(4): 623-628 [Li Xueyan, Gu Yansheng, Huang Xianyu, *et al.* An optimized alkaline hydrolysis method to extract lipid biomarkers from Pleistocene vermicular red paleosols: An example from Xuancheng, Anhui Province [J]. Earth Science, 2009,34(4): 623-628]

## Comparison of Multiple Occurrence Biomarkers of Core and Outcrop in Gaoyuzhuang and Hongshuizhuang Fm , Jibei Sag

#### CUI Jing-wei

#### (State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting , China University of Petroleum , Beijing 102249)

**Abstract** Using gas chromatography-mass spectrometer analyzed biological markers of Changcheng System Gaoyuzhuang Group (Chg) limestone and Jixian System Hongshuizhuang Group (Jxh) shale both outcrop and core, which are collected from Jibei depression in Yanshan area. Gaoyuzhuang (Chg) limestone and Hongshuizhuang group (Jxh) mudstone alkanes and diterpenoid biomarkers comparison shows the genetic source from the plankton and the benthic pelagic zooplankton class to plankton and depositional environment changed from high salinity to lower process. Outcrop samples and the corresponding core in the comparison of biological markers in the area show the role of environmental factors such as the weathering affecting less of hopane biomarkers , while affecte the n-alkane distribution patterns and the distribution of steranes larger. Occurrence of limestone samples of different biomarker little change , and shale in the bonding state relative to states with high content of free long-chain n-alkanes. The results showed that limestone has a high number of parcels in the state of organic matter , acid treated shale has a relatively high content of high molecular weight n-alkanes released , indicating acidic environment can reduce the shale adsorption capacity of organic matter and destroy organic clay complex.

**Key words** biological markers; weathering; organic matter occurrence state; gas chromatography mass spectrometer; Proterozoic strata