

海相烃源岩二次生烃热模拟实验研究

李慧莉 金之钧 何治亮 秦建中 邵志兵

(中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院西部分院, 乌鲁木齐 830011; 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083; 中国地质大学(北京), 北京 100083; 中国石油化工石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 无锡 214151. E-mail: LiHL@pepris.com)

摘要 通过高压釜热压模拟实验的方法, 对低成熟度泥晶灰岩的连续生烃与二次生烃过程进行了对比研究, 探讨了海相烃源岩的二次生烃机理. 热模拟实验中, 海相烃源岩二次生烃过程与一次生烃并不连续一致, 表现出与连续生烃不同的特征: () 二次生烃中存在液态烃生烃高峰, 且液态烃生烃高峰的出现与起始成熟度密切相关; () 烃源岩二次生烃过程起步更快, 在成熟度未发生显著变化时就有烃类的生成; () 两次不连续累计生烃量始终大于连续生烃量, 两次不连续生烃过程不同, 累计生烃量也不相同. 复杂生烃史条件下, 对烃源岩不连续生烃过程的描述不仅需要考虑到平行反应机制, 还应当考虑到可能存在的顺序反应机制.

关键词 二次生烃 海相烃源岩 热模拟实验 成熟度 生烃量 化学动力学

所谓“二次生烃”是指烃源岩在地质历史过程中初次进入生烃门限后, 由于抬升剥蚀等原因造成地层温度降低, 生烃作用停止; 此后再次深埋或特殊的地质热事件使地层温度升高, 并达到合适的热动力学条件, 烃源岩再次生烃的过程.

世界范围内克拉通盆地普遍存在二次生烃现象^[1-3]. 中国的多旋回叠合盆地中, 烃源岩时代古老, 受构造沉积及热演化史的控制, 具有间歇性、多期次、多阶段的动态生烃过程, 二次生烃作用普遍发生; 烃源岩的二次生烃往往直接影响着多旋回叠合盆地中现今油气藏的分布^[4-21]. 20世纪90年代以来, 中国的研究人员通过热模拟实验方法对沉积有机质的二次生烃做过不少很有价值的探讨, 国外的研究很少. 以往的研究主要是针对中国多旋回盆地中广泛分布的石炭—二叠纪煤系烃源岩, 以煤及Ⅲ型干酪根为主要研究对象开展的, 研究涉及二次生烃过程、显现特征、生烃量、反应机制以及化学动力学等方面的内容^[22-36]. 对于多旋回盆地中的古老海相烃源岩, 虽然已有一些有意义的探索, 但这些研究仅涉及碳酸盐岩高温高演化阶段生烃物质基础的多样性以及因此而出现的生烃规律的不同^[37-44]; 对复杂构造沉积及热演化史条件下海相烃源岩的二次生烃乃至多次生烃过程, 尚缺乏进一步的讨论. 近十几年来的研究已经表明, 煤系烃源岩的二次生烃与连续生烃相比存在显著的差异, 而这些差异将直接影响对含油气

盆地中有利聚集区带的预测与生烃潜力的评价. 因此, 进一步开展海相烃源岩二次生烃的研究不仅具有理论探索意义, 对指导多旋回叠合盆地中的油气勘探也具有重要的实际意义.

本文通过低成熟度泥晶灰岩热模拟实验的方法, 对样品“连续生烃”与“二次生烃”的过程进行了对比研究, 探讨了海相烃源岩二次生烃的过程、生烃量以及生烃机理等方面的问题.

1 样品与热模拟实验

1.1 实验样品

原始样品采自云南楚雄盆地茂山尖山村剖面, 为泥盆系华宁组烃源岩. 样品为泥晶灰岩; 有机碳含量 0.56%, 沥青“A”650.485 $\mu\text{g/g}$; 沥青反射率(R_b) 0.39%, 等效镜质体反射率(VR_o)0.58%. 样品有机质类型为₁型, 干酪根以无定形腐泥组为主(78%). 热解分析中样品 T_{\max} 为 443, 氢指数(HI)420 mg HC/gTOC, 氧指数(OI)22.5 mg CO_2 /gTOC. 其中样品等效镜质体反射率(VR_o)由沥青反射率(R_b)通过前人热模拟实验中的经验公式转换得到(以下同)^[45].

为了进行样品“连续生烃”与“二次生烃”的对比研究, 使用低成熟度原始样品(JS-1)进行连续生烃热模拟实验; 而二次生烃热模拟实验使用的是原始样品经历过不同温度一次生烃热模拟后, 制备得到的人工样品(A, B, C). A样品经历了 325 的一次生烃,

R_b 为 0.62%, VR_o 为 0.74%; B 样品经历了 350 的一次生烃, R_b 为 1.00%, VR_o 为 1.00%; C 样品经历了 400 的一次生烃, R_b 为 1.74%, VR_o 为 1.50%。A, B, C 三个样品的热模拟实验反映的是一次生烃停止于不同温度(成熟度)条件下, 烃源岩二次生烃的过程。

1.2 热模拟实验

热模拟实验为高压釜热压模拟实验, 在无锡石油地质研究所完成。实验装置主要由高压反应釜、温控装置及产物收集装置三部分组成。对原始样品与三个制备样品共进行了四组 200~500 的热模拟实验。每一组实验包括 5~9 个不同温度点的热模拟生烃过程。每一个温度点的热模拟实验步骤如下: () 进样——将经过碎样(40~60 目)与氯仿抽提处理后的 100~200 g 原始样品或制备样品放入高压反应釜中, 加入 10 mL 左右的蒸馏水, 密封高压反应釜; () 高压釜升温、恒温——利用温控装置将反应釜温度从室温(20)程序升温(1 /min)至指定温度, 恒温 24 h; () 实验产物的收集、计量——首先将高压反应釜的温度降至室温, 打开反应釜, 利用实验设备自带的产物收集装置分别收集气态产物、液态产物; 计量气态烃、液态烃的生成量; () 沥青反射率的测定——将烃源岩反应残渣进行干酪根的分离、富集, 测定其沥青反射率。

需要说明的是, 上述热模拟实验装置为无锡石

油地质研究所自行研制, 实验条件、方法以及产物的分离、收集与计量, 根据已有研究中的讨论, 采用该所的统一标准 [46,47]。氯仿抽提、干酪根分离富集与沥青反射率的测定分别按石油天然气行业标准 SY/T5118-1995、国家标准 GB/T19144-2003 以及石油天然气行业标准 SY/T5154-1995 执行。

热模拟实验中生烃量(一次生烃量与二次生烃量)的计算采用如下计算公式:

$$\text{生烃量}(\text{mg/g 有机碳}) = \frac{\text{生成烃类的量}(\text{mg})}{\text{样品量}(\text{g}) \times \text{原始样品有机碳百分含量}(\%)}, \quad (1)$$

此外, 用于二次生烃的样品制备方法与上述热模拟生烃的实验方法完全一致。

2 热模拟实验结果

连续生烃与二次生烃热模拟实验结果如图 1 所示, 其中“JS-1”反映的是低成熟度原始样品连续生烃的过程, 而“A 样品”、“B 样品”、“C 样品”反映的是不同成熟度样品的二次生烃过程。

从图 1 中可以看出, 随着热模拟温度的升高, 样品液态烃与气态烃生烃量均表现出有规律的变化特征。无论是连续生烃还是二次生烃, 随着热模拟温度的升高, 液态烃均先升后降, 而气态烃则表现出逐渐增加的趋势。

研究中还系统测定了 4 组热模拟实验中样品反

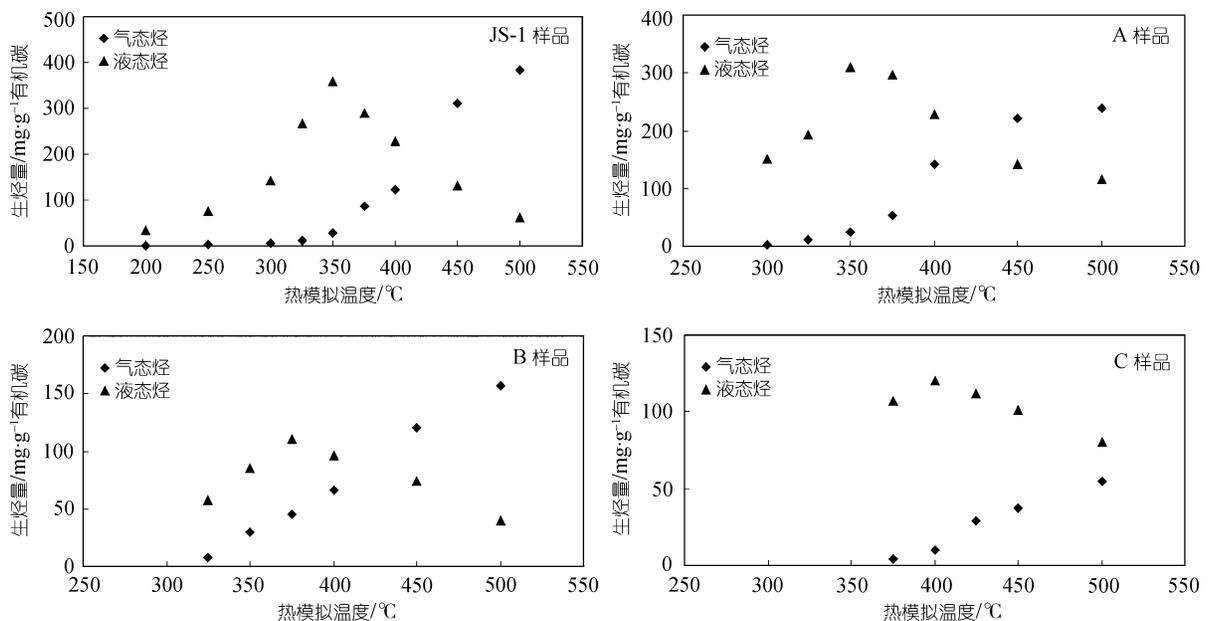


图 1 原始样品(JS-1)与人工制备样品(A, B, C)热模拟实验结果

应残渣的沥青反射率(R_b), 图2为热模拟实验样品等效镜质体反射率(VR_o)随温度的变化情况。

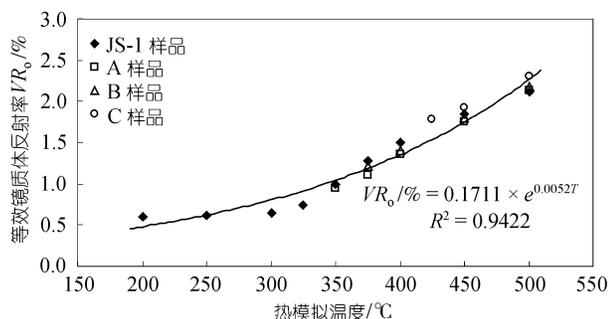


图2 热模拟实验中样品等效镜质体反射率与热模拟温度的关系

VR_o , 等效镜质体反射率; T , 温度; R , 相关系数

3 实验结果的几点讨论

3.1 等效镜质体反射率的变化规律

镜质体反射率作为烃源岩成熟生烃的标尺, 其二次生烃过程中是否有与连续生烃不同的变化规律是探讨烃源岩二次生烃首先需要关注的问题。为了明确烃源岩二次生烃中成熟度的变化规律, 对样品 VR_o 随温度的变化进行了相关分析, 如图2中公式所示。从图中可以看到, 在恒温24h的条件下, 无论是连续生烃还是不同起始成熟度的二次生烃, 样品 VR_o 的变化均表现出很好的温度相关性; 不同起始成熟度样品的二次生烃过程中, VR_o 随温度的变化规律与连续生烃的并无不同, 可以用统一的数学公式加以描述。

以往的研究中, 曾有烃源岩二次生烃过程中, 镜质体反射率“迟滞”变化的报道, 即二次生烃过程中烃源岩成熟度的变化规律与连续生烃的并不相同, 镜质体反射率的变化与连续生烃相比有迟缓现象 [36,38]。但针对同一样品的热模拟实验研究中, 却并未见烃源岩二次生烃中镜质体反射率变化的迟滞现象, 其变化规律与一次生烃的连续一致 [26,28]。实际上, 烃源岩镜质体反射率的变化除受地质历史中温度、时间的控制外, 还与其他多种因素有关, 如岩性、压力等 [48,49]。本文研究采用的是同一样品, 热模拟实验中严格控制了升温恒温过程, 不同起始成熟度烃源岩二次生烃过程中 VR_o 的变化规律与连续生烃的一致。

3.2 二次生烃过程

如上所述, 二次生烃过程中样品等效镜质体反射率的变化规律与连续生烃的一致, 因而可以此为

标尺对比讨论样品连续生烃与二次生烃的特征。

原始样品由于成熟度较低, 其连续生烃过程符合传统的生烃模式。如图3所示, 连续生烃过程中, 随着样品成熟度的增加, 液态烃生烃量表现出先升后降的趋势, 生烃高峰在 VR_o 1.0%左右; 气态烃生烃量则表现出逐渐增加的趋势。

3个不同起始成熟度样品的二次生烃过程不符合传统的生烃模式, 与连续生烃并不一致。习惯上认为, 对于某一类型的烃源岩而言, 生烃过程按照固定的轨迹进行, 二次生烃乃至多次生烃并不偏离固定的轨迹, 依旧沿着一次生烃停止的位置继续进行。但是热模拟实验的结果并非如此——A, B, C三个样品分别经历了不同温度条件下的一次生烃, 具有不同的二次生烃起始成熟度; 二次生烃时都没有简单继续一次生烃的过程, 表现出与连续生烃不同的特征, 无论是气态烃还是液态烃均与连续生烃存在差异(图3)。

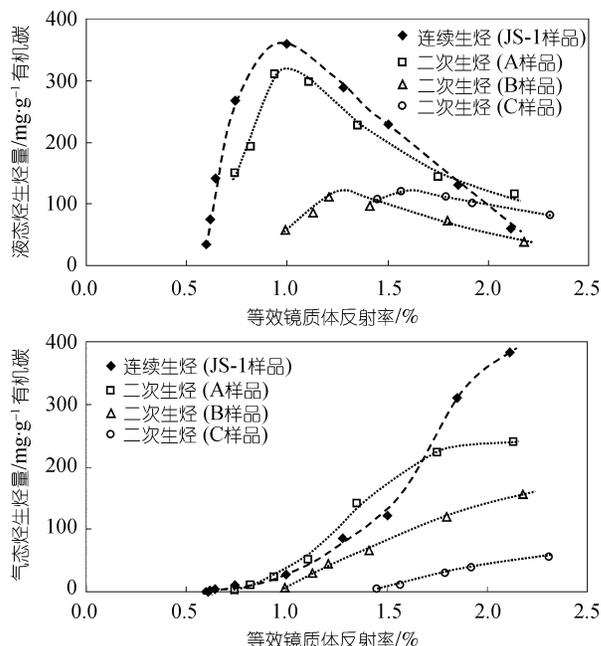


图3 低成熟度原始样品连续生烃与不同成熟度人工样品二次生烃过程的比较

() 液态烃生烃高峰 三个制备样品二次生烃过程中均存在液态烃生烃高峰, 而且生烃高峰的出现与样品的起始成熟度密切相关(图3)。A样品起始成熟度 VR_o 0.74%, 处于连续生烃高峰之前, 液态烃二次生烃高峰与连续生烃高峰出现的成熟度(VR_o 1.0%

左右)大体相当,但生烃量略有降低. B 样品起始成熟度 VR_0 1.00%, 处于连续生烃高峰处, 二次生烃时, 液态烃生烃量大为减小, 但仍有生烃高峰的存在(VR_0 1.20%左右). C 样品起始成熟度 VR_0 1.50%, 处于连续生烃高峰之后, 液态烃二次生烃量很小, 生烃高峰出现在 VR_0 1.60%左右. B 样品与 C 样品液态烃二次生烃高峰在成熟度标尺(VR_0)上明显向后推移.

实际上, 烃源岩生烃过程中“液态烃”是一个相对的概念. 连续生烃中随着成熟度的增加, 液态烃先升后降的变化趋势中, 不仅有“液态烃”量的变化, 还存在质(成分)的不同. 本文热模拟实验样品二次生烃过程中, 液态烃变化规律的不同, 可能不仅反映了液态烃生成阶段的差异, 还体现了其成分的变化. 以往其他研究人员对煤的二次生烃研究中, 也观察到无论煤的起始成熟度如何, 均存在以气态烃为主的生烃高峰; 而且二次生烃高峰的出现与样品的起始成熟度有关, 起始成熟度不同, 二次生烃高峰出现的位置与生烃量也不相同 [22,27,28,31,33,34,36]. 气态烃相对于液态烃而言, 成分简单; 而且这些研究中大都采用热解分析方法, 高温条件下, 气态烃成分以 CH_4 为主. 因此二次生烃高峰的变化特征可能说明烃源岩的二次生烃过程与连续生烃过程存在差异, 二次生烃并非一次生烃的简单延续. 关于这一点, 需要生烃过程中成分化学动力学的进一步研究与讨论.

() 较低温度下的生烃特征 热模拟实验中经历过一定温度生烃过程的烃源岩样品二次生烃时, 在较低温度下(不高于一次生烃经历的温度)就有烃类生成. 如 A 样品经历过 325 的一次生烃, 二次生烃时 300 既有烃类生成, 325 仍有大量烃类生成, B 样品与 C 样品也是如此(表 1).

烃源岩二次生烃较低温度下之所以表现出这样

的特征, 可能存在两种原因: () 一次生烃恒温时间短, 未达到化学动力学平衡, 因此二次生烃时在较低温度下就有烃类的生成; () 二次生烃机理的特殊性导致烃源岩在较低温度下生烃. 从表 1 中可以看到, A 样品在二次生烃前, 经历了 325 的一次生烃过程, 在 300 的二次生烃中 VR_0 并不发生变化, 仍为 0.74%; 325 的二次生烃与 325 的一次生烃相比, 虽然在同一温度下恒温时间增加了一倍, 但 VR_0 变化很小, 仅从 0.74% 增至 0.82%; B 样品与 C 样品 VR_0 的变化也有这样的特征(表 1). 从等效镜质体反射率的变化规律看, 热模拟实验中恒温 24 h 条件下, 与成熟度变化有关的反应基本达到了平衡; 再增加恒温时间, 成熟度增加较小, 生烃量不会大量增加; 关于这一点以往对实验条件的研究中已有讨论 [47]. 显然“恒温时间短”并不足以解释 A 样品 325 , B 样品 350 , C 样品 400 二次生烃仍有大量烃类生成的现象. 再有, 样品在较高温度下恒温 24 h 足以使低温下的反应完全达到平衡, 所以经历过 325 一次生烃的 A 样品 300 二次生烃时 VR_0 并不发生变化, 但此时仍有大量烃类生成; B 样品与 C 样品也是如此. 其他研究人员对煤的研究中, 也曾观察到处于中期热解阶段的煤样二次生烃过程起步更快的现象 [31]. 因此热模拟实验中较低温度下样品的二次生烃特征可能说明经历过一次生烃的烃源岩再次生烃时起步更快; 进一步的研究需要围绕更长时间以及更低二次生烃起始温度的热模拟实验展开.

3.3 两次不连续累计生烃量与连续生烃量

两次不连续累计生烃量, 指烃源岩两次不连续生烃过程中生成烃量的总和. 依据传统的连续生烃模式, 烃源岩二次生烃与一次生烃连续一致, 无论生烃史如何, 烃源岩生烃总量维持不变, 两次生烃的过

表 1 较低温度下二次生烃与一次生烃的比较^{a)}

样品 温度/	热模拟 实验	A 样品		B 样品		C 样品	
		VR_0 /%	生烃量/ $mg \cdot (gTOC)^{-1}$	VR_0 /%	生烃量/ $mg \cdot (gTOC)^{-1}$	VR_0 /%	生烃量/ $mg \cdot (gTOC)^{-1}$
300	一次生烃	0.64	146.49	-	-	-	-
	二次生烃	0.74	150.92	-	-	-	-
325	一次生烃	0.74	277.70	0.74	277.70	-	-
	二次生烃	0.82	203.22	0.99	64.34	-	-
350	一次生烃	-	-	1.00	385.37	-	-
	二次生烃	-	-	1.13	115.52	-	-
375	一次生烃	-	-	-	-	1.28	374.38
	二次生烃	-	-	-	-	1.45	111.13
400	一次生烃	-	-	-	-	1.50	351.07
	二次生烃	-	-	-	-	1.57	129.86

a) “较低温度”指不高于样品一次生烃经历的温度

程并不改变烃源岩生烃总量,只是改变生烃的时序。但是本文热模拟实验结果表明经历过二次生烃的烃源岩,其累计生烃量与连续生烃量并不相同。图4为样品连续生烃量与三种“生烃史”条件下的两次不连续累计生烃量的比较。从图中可以看到,经历过两次不连续生烃的烃源岩累计生烃量始终大于连续生烃量,而且两次不连续生烃的过程不同,生烃量也不相同。A样品先经历了325的一次生烃,后又经历了不同温度点的二次生烃,其某一成熟度(VR_0)下的累计生烃量明显大于原始样品的连续生烃量;B样品经历了350的一次生烃,其不连续累计生烃量也大于原始样品的连续生烃量,但是比A样品的累计生烃量小;C样品经历了400的一次生烃,其累计生烃量小于A样品与B样品的两次不连续累计生烃量,但略大于原始样品的连续生烃量。另外,无论是连续生烃还是两次不连续生烃,其累计生烃总量均表现出先增加后逐渐趋于稳定的变化趋势;这反映了烃源岩随着热演化程度的增加,累计生烃量逐渐增大,生烃潜力不断降低直至耗尽的过程。

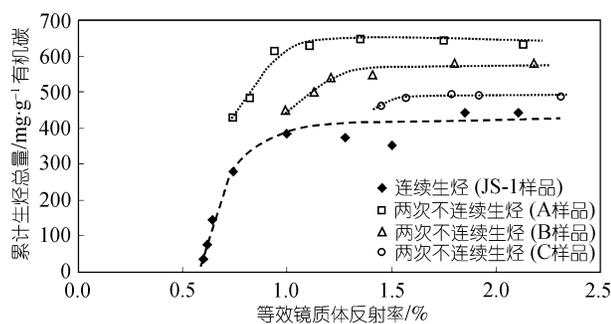


图4 热模拟实验中样品两次不连续累计生烃量与连续生烃量的比较

在对煤的二次生烃研究中,部分研究人员认为一次、二次生烃的总和与连续生烃量基本相同;一次生烃量越大,二次生烃量越小;二次生烃不影响烃源岩的生烃总量^[22]。但是大量的热模拟实验证据并不支持这样的观点。对煤及干酪根的热解模拟与高压釜热压模拟实验均表明:在生烃作用较为完全的情况下,煤的两次不连续累计生烃量与连续生烃量并不相同,两次不连续累计生烃量始终大于连续生烃量,两者的差值与二次生烃的起始成熟度密切相关

关^[24,27,28,42]。这与本文的热模拟实验结果一致。

两次不连续累计生烃量与连续生烃量的差别主要由烃源岩的“二次生烃量”造成;因为连续生烃与两次不连续生烃中的一次生烃并无差别,但二次生烃过程与连续生烃并不一致。原因可能来自于两个方面。一方面,热模拟实验中二次生烃的样品经过了氯仿抽提,从化学反应平衡的角度看,这种产物的“排出”将会增加整个反应的产率。另一方面,烃源岩生烃是一个“去氢富碳”的过程,相对于碳而言,氢是极度缺乏的,生烃过程中,外界环境中“氢”的补充,也可能增加产率。以往的研究已经表明,水在烃源岩生烃过程中起着重要的作用。在热模拟实验中,加水实验与干法实验相比,显著的区别在于液态烃中没有烯烃的存在;此外,气态产物中有氢气的生成^[50-53]。就此而言,水为烃源岩的生烃过程提供了“额外”的“氢”源。本文为加水热模拟实验,实验中观察到大量氢气的生成;而“氢”在烃源岩生烃过程中的作用(增加反应产率)已经为以往的研究所证实^[54-56]。实际的地质情况下,排烃条件与外部环境的影响更为复杂,进一步的讨论还需要开展更加细致的研究工作。

3.4 二次生烃机理的探讨

传统的生烃理论主要以平行反应机制描述生烃过程,认为干酪根生成烃类是其结构中不同化学键依次断裂的过程,随着温度的升高,化学键按照分解能由低到高的次序依次断裂,因此干酪根生烃的过程可以用一系列平行反应加以描述。传统的生烃理论在简单的持续深埋状态下,足以描述烃源岩连续生烃的过程,这已经被众多的热模拟实验及单旋回盆地中油气生成的实例所证实。但是古老的多旋回盆地中,对烃源岩生烃过程的描述可能并非这样简单。

以传统的平行反应机制为基础的生烃模型为指导,对氯仿抽提后的原始样品与三个制备样品进行了化学动力学参数分析。实验分析仪器为Rock-Eval 6,热解分析时采用5,10,15和25 /min四种升温速率,温度范围200~700。利用动力学分析软件OPTKIN对样品的化学动力学参数进行分析,结果如图5所示(表观活化能分析范围30~90 kcal/mol¹⁾,对其进行了简单的合并)。

1) 1 cal = 4.1840 J, 下同

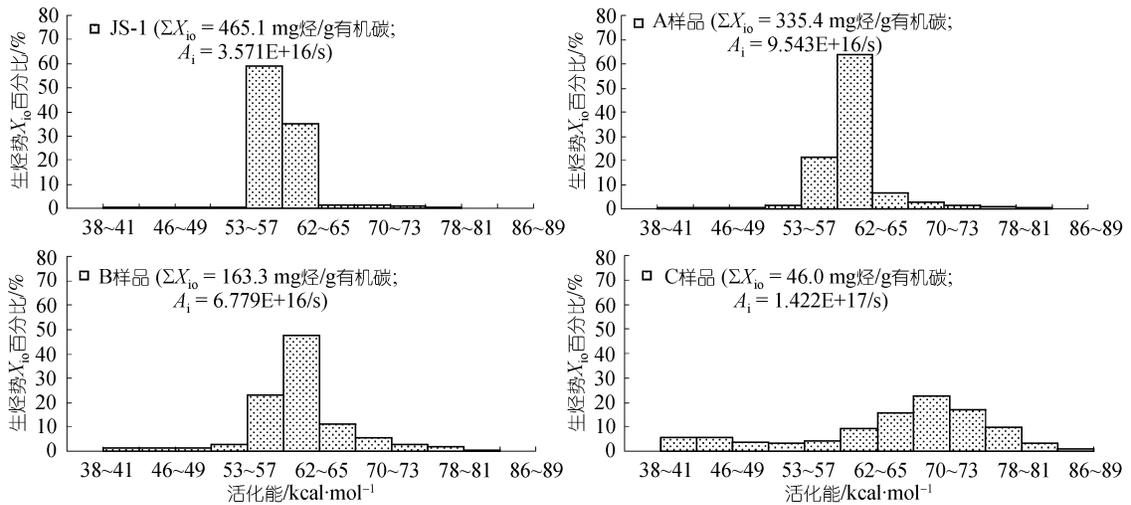


图 5 原始样品(JS-1)与制备样品(A, B, C)的热解活化能分析

图 5 中各样品的表观活化能(E)分布反映的是生烃过程中一系列平行反应发生需要克服的能障。从表观活化能分布看,原始样品 JS-1, A 样品、B 样品与 C 样品差异显著。原始样品 JS-1 表观活化能分布集中,主要分布在 58~73 kcal/mol 之间; A 样品、B 样品与 C 样品,随着起始成熟度逐渐增加,表观活化能分布趋于分散。A 样品表观活化能主要分布在 53~77 kcal/mol 之间; B 样品主要分布在 50~81 kcal/mol 之间; C 样品主要分布在 42~85 kcal/mol 之间。而以平行反应机制为基础的生烃模型理解,同一烃源岩样品,随着成熟度的增加,表观活化能的分布应当逐渐向高活化能方向迁移,且分布范围随之减小。化学动力学参数的分析结果表明,样品的连续生烃过程与两次不连续生烃过程无法用统一的以平行反应机制为基础的生烃模型加以描述。

前人在研究中认为干酪根生成烃类的过程存在“脱官能团”与“解聚”两种反应机制:“脱官能团”是指官能团按键能由低到高依次脱除生成烃类的过程,属于平行独立反应机制;而“解聚”即干酪根先裂解为大分子“中间产物”,然后再进一步分解形成小分子烃类的过程,属于顺序反应机制 [32,34,57]。曾有研究人员在对煤的二次生烃研究中提出顺序反应及“中间产物”的存在是煤二次生烃过程中“特殊”显现特征的根本原因 [24,29,30]。事实上,烃源岩持续深埋的连续生烃过程虽然可以以一系列平行反应加以描述,但也可能存在顺序反应机制。烃源岩二次生烃的过程,使得这样的顺序反应机制得以更加充分地体现。表观活化能在二次生烃样品中的变化特征就应当是烃

源岩生烃过程中顺序反应机制的体现。复杂生烃史条件下,对烃源岩生烃过程的描述可能不仅需要考虑平行反应机制,还应当考虑连续生烃过程中被忽略的顺序反应机制。关于“顺序反应”机制及其有关的“中间产物”如何影响烃源岩热物理化学条件下的生烃进程,仍需进一步探讨。

4 结论

海相烃源岩样品二次生烃与连续生烃热模拟实验的对比研究表明,烃源岩二次生烃过程与一次生烃并不连续一致,二次生烃中液态烃生烃高峰、生烃过程以及累计生烃量等方面均与连续生烃有所不同。这些差别说明对复杂生烃史条件下烃源岩两次乃至多次生烃过程的描述不仅需要考虑平行反应机制,还应当考虑可能存在的顺序反应机制。多旋回叠合盆地中烃源岩的多阶段不连续生烃过程与单旋回盆地中的连续生烃过程存在显著差异,很多方面还有待于更加深入的研究。

致谢 本文热模拟实验中得到了郑伦举高级工程师及有关实验人员的大力协助,评审专家与特邀编辑在审稿中给予了宝贵意见与建议,特此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Tissot B P. Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration. AAPG Bull, 1984, 88(5): 545—563
- 2 Johnsson M J, Howell D G, Bird K J. Thermal maturity patterns in Alaska: implications for tectonic evolution and hydrocarbon potential. AAPG Bull, 1993, 77(11): 1874—1903[DOI]
- 3 李国都, 金之钧, 康托罗维奇, 等. 西伯利亚地台尤鲁布钦-托霍莫油气聚集带多期成藏模式探讨. 石油勘探与开发, 2000,

- 27(4): 87—91
- 4 赵宗举. 再生烃油气系统成因及全球分布. 海相油气地质, 2005, 10(4): 5—12
- 5 王庭斌. 新近纪以来的构造运动是中国气藏形成的重要因素. 地质论评, 2004, 50(1): 33—42
- 6 窦立荣, 王红军, 祁连爽, 等. 中国古生界海相油气成藏模式划分及其意义. 江汉石油学院学报, 2004, 26(2): 41—43
- 7 蔡勋育, 韦宝东, 赵培荣, 等. 南方海相烃源岩特征分析. 天然气工业, 2005, 25(3): 20—22
- 8 赵宗举, 俞广, 朱琰, 等. 中国南方大地构造演化及其对油气的控制. 成都理工大学学报(自然科学版), 2003, 30(2): 155—168
- 9 戴少武, 贺自爱, 王津义. 中国南方中、古生界油气勘探的思路. 石油与天然气地质, 2001, 22(3): 195—209
- 10 解东宁, 周立发. 南华北地区石炭—二叠纪煤系生烃潜力与二次生烃探讨. 煤田地质与勘探, 2006, 34(1): 30—34
- 11 郑礼全, 李贤庆, 钟宁宇. 华北地区上古生代煤系有机质热演化与二次生烃探讨. 煤田地质与勘探, 2002, 20(3): 21—25
- 12 王兆云, 何海清, 程克明. 华北古生界原生气藏勘探前景. 石油学报, 1999, 20(2): 1—6
- 13 曾凡刚, 程克明. 华北地区下古生界海相碳酸盐岩二次生烃作用范围及潜力研究. 地质地球化学, 1998, 26(3): 47—51
- 14 李春光. 论渤海湾盆地深层油气勘探. 海相油气地质, 2005, 10(2): 17—21
- 15 王延斌, 韩德馨. 渤海湾盆地上古生界油气生成的控制因素. 煤炭学报, 2000, 25(6): 561—565
- 16 叶舟, 马力, 梁兴, 等. 下扬子独立地块与中生代改造型残留盆地. 地质科学, 2006, 41(1): 81—101
- 17 刘国臣, 吕修祥, 金之钧. 从波动观点看塔北地区油气藏的形成演化——以英买7油藏为例. 地质论评, 2000, 46(2): 141—148
- 18 刘国臣, 张一伟. 从波动观点看塔里木盆地的成藏演化史. 石油学报, 1999, 20(2): 7—11
- 19 邱楠生, 金之钧, 王飞宇. 多期构造演化盆地的复杂地温场对油气生成的影响——以塔里木盆地塔中地区为例. 沉积学报, 1997, 15(2): 142—144
- 20 汤达祯, 王激流, 张君烽, 等. 鄂尔多斯盆地东缘煤的二次生烃作用与煤层气的富集. 石油实验地质, 2000, 22(2): 140—145
- 21 姚建军, 陈孟晋, 华爱刚, 等. 川中乐山-龙女寺古隆起震旦系天然气成藏条件分析. 石油勘探开发, 2003, 30(4): 7—9
- 22 张润合, 赵宗举, 贺小苏, 等. 淮南煤矿山西组煤样二次生烃模拟实验研究. 石油勘探与开发, 2004, 31(4): 25—27
- 23 朱炎铭, 秦勇, 张有生, 等. 煤中显微组分的成烃演化实验. 煤田地质与勘探, 2004, 32(3): 21—23
- 24 关德师, 王兆云, 秦勇, 等. 二次生烃迟滞性定量评价方法及其在渤海湾盆地中的应用. 沉积学报, 2003, 21(3): 533—538
- 25 张有生, 秦勇, 刘焕杰, 等. 沉积有机质二次生烃有机岩石学特征. 地质科学, 2003, 38(4): 437—446
- 26 刘成林, 朱筱敏, 费安玮, 等. 苏北盆地白驹凹陷深层油气成藏研究. 西南石油学院学报, 2003, 25(5): 23—26
- 27 张有生, 秦勇, 刘焕杰, 等. 沉积有机质二次生烃热模拟实验研究. 地球化学, 2002, 31(3): 273—282
- 28 宫色, 李剑, 张英, 等. 煤的二次生烃机理探讨. 石油实验地质, 2002, 24(6): 541—544, 549
- 29 李田忠, 秦勇, 张有生, 等. 二次生烃的蓝移现象. 地质科学, 2002, 37(1): 62—69
- 30 李田忠, 张有生, 秦勇. 腐泥型煤二次生烃热解模拟的荧光特征. 煤田地质与勘探, 2001, 29(4): 31—34
- 31 汤达祯, 王激流, 林善园, 等. 煤二次生烃作用程序热解模拟试验研究. 石油实验地质, 2000, 22(1): 9—15, 63
- 32 Zou Y R, Yang Q, Kang X D, et al. Maturity control on the patterns of hydrocarbon regeneration from coal. Acta Geol Sin, 2000, 74(2): 370—374
- 33 秦勇, 张有生, 朱炎铭, 等. 煤中有机质二次生烃迟滞性及其反应动力学机制. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(3): 278—282
- 34 邹艳荣, 杨起, 刘大锰. 华北晚古生代煤二次生烃的动力学模式. 地球科学——中国地质大学学报, 1999, 24(2): 189—192
- 35 汤达祯, 王激流, 林善园, 等. 鄂尔多斯盆地东缘晚古生代煤的生烃反应动力学特征. 石油实验地质, 1999, 21(4): 328—335
- 36 冉启贵. 华北地区上古生界煤岩成烃及二次成烃研究. 天然气地球科学, 1995, 29(6): 13—17
- 37 解启来, 周中毅, 施继锡, 等. 塔里木盆地塔中地区下古生界二次生烃的类型及其特征. 地质论评, 2004, 50(4): 377—383
- 38 曾凡刚. 华北地区下古生界海相碳酸盐岩二次生烃作用机理研究. 地质地球化学, 1998, 26(3): 40—46
- 39 曾凡刚. 下古生界海相碳酸盐岩的生烃机制与成烃模式研究. 地质地球化学, 1998, 26(3): 79—84
- 40 范善发, 周中毅, 解启东. 深部碳酸盐岩油气生成和保存的特征及其模拟实验研究. 沉积学报, 1997, 15(2): 114—117
- 41 范善发, 周中毅, 解启东, 等. 塔里木盆地晶包有机质的地球化学性质及其应用. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(2): 88—90
- 42 刘洛夫, 王伟华, 李术元. 干酪根二次生烃热模拟实验研究. 沉积学报, 1995, 13(增刊): 147—150
- 43 妥进才. 碳酸盐岩的二次成烃作用. 天然气地球科学, 1994, 23(5): 9—13
- 44 张水昌, 童箴言. 海相碳酸盐岩中矿物结合有机质的组成及成烃演化. 沉积学报, 1992, 10(1): 76—80
- 45 丰国秀, 陈盛吉. 岩层中沥青反射率和镜质体反射率的关系. 天然气工业, 1998, 8(3): 20—25
- 46 秦建中, 钱志浩, 曹寅, 等. 油气地球化学新技术新方法. 石油实验地质, 2005, 27(5): 519—528
- 47 秦建中, 刘井旺, 刘宝全, 等. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响. 石油实验地质, 2002, 24(2): 152—157
- 48 郝芳, 姜建群, 邹华耀, 等. 超压对有机质热演化的差异抑制作用及层次. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34(5): 443—451
- 49 妥进才, 黄杏珍. 湖相碳酸盐岩生油岩研究进展. 地球科学进展, 1996, 11(6): 585—589
- 50 邱军利, 雷天柱, 夏燕清. 氢气和气态烃在煤成气形成演化研究中的意义. 煤田地质与勘探, 2005, 33(3): 26—29
- 51 Barth T, Borgund A E, Hopland A L. Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of kimmeridge oil shale-bulk results and activation energy calculate. Org Geochem, 1989, 14(1): 69—76[DOI]
- 52 Smith J W, Batts B D, Gilbert T D. Hydrous pyrolysis of model compounds. Org Geochem, 1988, 14(4): 365—373[DOI]
- 53 Hoering T C. Thermal reaction of kerogen with added water heavy water and pure organic substance. Org Geochem, 1986, 6(4): 267—278
- 54 金之钧, 张刘平, 杨雷, 等. 沉积盆地深部流体的地球化学特征及油气成藏效应初探. 地球科学——中国地质大学学报, 2002, 27(6): 559—665
- 55 杨雷, 金之钧. 深部流体中氢的油气成藏效应初探. 地学前缘, 2001, 8(4): 337—341
- 56 Jin Q, Xiong S S, Liu P D. Catalysis and hydrogenation: Volcanic activity and hydrocarbon generation in rift basin, Eastern China. Appl Geochem, 1999, 14(5): 547—558[DOI]
- 57 Ungerer P. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion. Org Geochem, 1990, 16(1-3): 1—25[DOI]