

有机地球化学指标的分析

任军虎^{1,2}, 王万春¹, 康晏^{1,2}

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要: 有机地球化学的指标经过近几十年的研究, 已能较好地指导油气勘探工作。通过对未熟—低熟烃源岩及原油与成熟烃源岩及原油的有机地球化学指标的比较, 着重论述了未熟—低熟油、源中可用的指标系列及内涵, 指出成熟度方面甾烷 C₂₉ 20R $\beta\beta$ /(αα+ββ)、ααC₂₉ 20S/(20S+20R) 及 β α -莫烷/α β -藿烷和 β β -藿烷等是比较可靠的地球化学参数; 在生源方面非环类异戊二烯化合物、三环藿烷和四环藿烷系列等是可靠的标志物; 形成环境方面 β-胡萝卜烷及重排甾烷/规则甾烷等都是重要的指标。

关键词: 有机地球化学; 未熟—低熟烃源岩及原油; 指标; 分析

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2006)03-0266-06

The Analysis of Organic Geochemistry Indexes

REN Jun-hu^{1,2}, WANG Wan-chun¹, KANG Yan^{1,2}

1. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: After several decades, the organic geochemistry indexes have been successfully applied for guiding petroleum exploration and development. Through the comparison of the organic geochemistry indexes of the immature or low mature crude oils and their hydrocarbon source rocks, and those of the mature crude oil and its hydrocarbon source rocks, this article has mainly discussed the applicable index series and meanings of the immature and low mature crude oils and their hydrocarbon source rocks. It is believed that the ratios of sterane C₂₉ 20R $\beta\beta$ /(αα+ββ), ααC₂₉ 20S/(20S+20R), and ratio of β α -hopane/α β -hopane and β β -hopane are relatively reliable geochemical parameters in terms of the maturity of oil and source rocks; isoprenoid, tricyclic diterpenoids, tetracyclic diterpenoids, aromatic steroids and terpenoids are dependable biomarkers in terms of the source; β-carotanes and diasterane/sterane ratio are all important parameters in terms of their forming environment. This article has analyzed the conditions for applying the above indexes and proposed some prospective views.

Key words: organic geochemistry; immature-low mature hydrocarbon source rocks and oil; index; analysis

近 30 年来, 油气地球化学的判识取得了可喜的成果, 成为指导油气勘探的强有力工具。不仅指导着常规油气的勘探开发, 而且发现并指导勘探开发了未熟—低熟油(系指所有非干酪根晚期热降解成因的各类低温早熟的非常规石油, 即源岩中某些有机质在埋藏升温达到干酪根生烃高峰阶段以前相应的镜质组, 反射率 R_o 值大体上在 0.3%~0.7%, 经由不同生烃机制的生物化学反应或低温化学反应,

生成并释放的液态烃类, 包括重油、原油、轻质油和凝析油, 有时还伴生有低熟天然气^[1]), 为创立未熟—低熟油理论奠定了基础。

1 有机地球化学指标的几点展望

1.1 镜质组反射率

镜质组反射率(R_o)是大家公认的成熟度判识参数, 但有一些误差, 主要是反射率被含氢组分压抑

而偏低。近年来出现多组分荧光变化技术(FAMM), 可用来校正 R_o 。日本秋田盆地 4000 m 深处测得的 R_o 为 0.7%, 成熟度不够, 远景评价偏低, 经 FAMM 校正后的等值 R_o 为 0.9%, 远景评价大大提高^[2]。

1.2 正构烷烃及异构烷烃

正构烷烃和异构烷烃是石油的主要组分, 是生物体的分解产物, 原有的生物信息已经模糊化。Collister 等^[3]应用数理统计方法(多元向量分析)结合图像识别专家 Ehrlich, 处理了俄罗斯 Timen-Pechora 盆地烃源岩抽提物和原油 $C_{10} \sim C_{28}$ 正构烷烃和异构烷烃信息, 发现它们按碳数排列的相对丰度分布图可用于判别各种生源的贡献; 共识别出五种原油和烃原岩。这一成果使我们认识到: 不只是甾萜烷才能作为生物标记化合物, 正构烷烃和异构烷烃应该突破原有的生物信息已模糊化的观念; 应该突破这两种烷烃是许多生源分解物的混合物, 以及只要干酪根类型好都可以对原油做出贡献的观念; 只有少数特定生物组分才对原油做出了重要贡献或干酪根的其他组分只是对生气做出了贡献; 可以用其他学科如数学来研究他。

1.3 甾烷、萜烷和芳甾烷

这三种烷类经过 20 多年的研究已经可以用一个特定的化合物识别一种特定的生物群体, 三环萜烷标志了绿藻, 新胆甾烷标志了硅藻, 奥利烷标志了被子植物等^[4]。这一组化合物的不足之处是它们都是石油中的微量组分, 尚不足以定量地判别各种生物群体对石油的相对贡献。

2 未熟—低熟烃源岩及原油的生物标志化合物系列

2.1 成熟度特征判识的生物标志化合物组合

2.1.1 甾烷 $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 参数 C_{29} 甾烷 C_{20} 上一对差向立体异构体的丰度随埋深增加而发生明显的变化。 C_{29} 甾烷主要以从生物先驱物甾醇那里继承来的 $\alpha\alpha 20R$ 的立体化学形式存在, 而相对更稳定的地质构型的 $\alpha\alpha 20S$ 异构体相对分度很低。随成熟度的增加, 生物构型的 $\alpha\alpha 20R$ 逐渐向地质构型的 $\alpha\alpha 20S$ 异构体转变, $20S/(20S+20R)$ 值逐渐升高; 同时, 热不稳定的 $\alpha\alpha$ 构型向 $\beta\beta$ 构型的 C_{29} 甾烷转变, $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值也逐渐升高, 达到平衡状态时此值变化缓慢。加热实验表明, $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值受岩石类型的影响^[5]。所以对未熟—低熟烃源岩及原油来

说, $20S/(20S+20R)$ 更为有效。

2.1.2 T_s/T_m 值 此值是指三降藿烷的一对异构体的比值。 T_m 指 $17\alpha H-22, 29, 30$ -三降藿烷, T_s 指 $18\alpha H-22, 29, 30$ -三降藿烷。在非煤系地层中, T_s/T_m 是较好的成熟度参数, T_s 的分子能较 T_m 低, 因此 T_s 具较稳定的化学结构, 且随成熟度的升高 T_s/T_m 值增大。 T_m 的相对浓度受成熟度的影响, 而 T_s 是一个来源指标, 并不受成熟度的影响, 因此, 当原油生油岩的母质相同或者含有类似有机质类型时, T_s/T_m 即可作为有机质成熟度的指标^[6]。

2.1.3 $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷和 $\beta\beta$ -藿烷 此指标是未熟到早期生油阶段的特征指标。生物构型的 $\beta\beta$ -藿烷极不稳定, 在原油中很难找到; 若有发现, 就是低熟标志。 $\beta\beta$ -藿烷极易转化为 $\beta\alpha$ -莫烷和 $\alpha\beta$ -藿烷构型, 达到一定温度时, 能量超过一定值就会转化。莫烷和藿烷都形成于成岩阶段, 在后生作用阶段, 不稳定的莫烷比 $\alpha\beta$ -藿烷减少得快。

$\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷值随成熟度的增加而减小, 该值在未熟的沥青质中为 0.8, 在成熟生油岩中小于 0.15, 原油中最低为 0.05^[7]。

2.2 母质来源生物标志化合物组合

2.2.1 甾烷 动物和植物都含有甾族化合物, 但是在水生浮游动物中以胆甾醇为主(即 C_{27}), 而高等植物主要是 β -谷甾醇 C_{29} 、豆甾醇 C_{29} 、麦角甾醇 C_{28} 和菜油甾醇 C_{28} 。甾醇、甾酮、甾酸广泛分布在真核生物细胞中, 藻类中尤为富集。虽然在某些甲烷菌中也能合成 4-甲基甾醇, 但它主要与湖相或海相的浮游藻类, 尤其是甲藻类有明显的成因联系^[8]。

所以, 常用 C_{27} 甾烷、 C_{28} 甾烷及 C_{29} 甾烷分别判识水生环境、水生与陆源混合环境及陆源环境, 用 4-甲基甾烷判识甲藻生源输入的贡献, 而且这些指标都比较可靠。

2.2.2 支链烷烃 主要为异构烷烃(2-甲基链烷烃)、反异构烷烃(3-甲基链烷烃)、单甲基中间支链烷烃。在毛细柱气相色谱图上, 这些支链烷烃峰均在同碳数的正烷烃同系物之前, 出峰次序依次为单甲基中间支链烷烃—异构烷烃—反异构烷烃。通常异构烷烃的含量明显高于反异构烷烃。异构和反异构烷烃一般不具奇偶优势, 这种分布特征指示细菌蜡质生源的输入^[9]。

2.2.3 三环萜烷和四环萜烷系列 低熟油中三环萜烷和四环萜烷的分布与它的烃源岩相似, 其中三环萜烷碳数一般为 $C_{19} \sim C_{28}$, 以 $13\beta(H) 14\alpha(H)$ 构

型为主。海松烷和松香烷类化合物为松柏类等裸子植物来源,其前身物主要是高等植物中的树脂体组分。因此,在以高等植物为主要母质组成的烃源岩及其所产出的原油中,基本上均能检测出含量不等的海松烷和松香烷类等三环二萜类化合物^[10]。

四环萜烷一般仅能检测到 C₂₄ 成员,且常与 C₂₆ 三环萜烷共溢出。尽管这类标志物普遍存在于低熟油,但含量很低,大多呈微量。四环二萜类化合物最早是从扁枝类针叶树中分离获得,指示裸子植物发育于中生代至新生代^[11]。

2.3 形成环境的生物标志化合物组合特征

2.3.1 β-胡萝卜烷 这是一种全饱和的 C₄₀ 双环烷,主要作为缺氧的、盐湖相沉积的特征指标,它具有胡萝卜素的原始母质^[12]。胡萝卜烷可能是类胡萝卜素的还原产物,现代蓝绿藻中含有 30% 左右的类胡萝卜素。其前身物在某些藻类中呈色素出现,在喜盐性古细菌和光合细菌中含量最高,特别是光合细菌见于几乎所有的水体分层的湖泊^[13]。

2.3.2 升霍烷(C₃₁~C₃₅) 在低熟-未熟油及源岩中,五环三萜烷中会出现 C₃₅>C₃₄>C₃₃ 的异常现象,这代表一种典型的咸水-半咸水湖相沉积。如济阳坳陷古近系的沙三、沙四段地层。在海相石油中 C₃₁ 至 C₃₅ 17α(H), 21β(H), 22S 和 22R 升霍烷的相对分布可以作为源岩沉积期间和紧接着源岩沉积以后的氧化还原电位(Eh)的指标。与低碳数同系物相比较,高丰度的 C₃₁、C₃₄ 或 C₃₅ 升霍烷指示一种无有效游离氧强还原(低 Eh)的海相沉积环境。当游离氧有效时,其前驱物细菌霍烷四醇被氧化为 C₃₂ 酸,尔后或经脱羧基生成 C₃₁,或因所有的氧用完 C₃₂ 而保留下来。中间产物同系物的保存可能反映沉积时温和的亚氧化作用,然后是细菌霍烷四醇侧链的部分氧化作用^[8]。

2.3.3 重排甾烷/规则甾烷 甾醇在成岩作用期间向重排甾烯的转化被认为是粘土酸性催化作用的结果^[14]。重排甾烯最终被还原成具有 13β、17α、20S 和 20R(主要异构体)与 13α、17β(H)、20S 和 20R(次要异构体)立体结构的重排甾烷。粘土中酸的催化作用是甾烷向重排甾烷转化的必备条件,它是重排甾烷的前驱物。

3 未熟-低熟烃源岩及原油与成熟烃源岩及原油的对比分析

3.1 成熟度分析

未熟-低熟烃源岩及原油与常规油气的最大区

别是成熟度特征。未熟-低熟烃源岩的 R_o 为 0.2%~0.7%^[15], 成熟烃源岩的 R_o>0.7%, R_o 总体上随烃源岩埋深的增加而有规律地增大, 不同地区 R_o 与埋深的关系不尽相同, 但在同一地区不管烃源岩显微组分的组成和沉积环境的具体差别, R_o 值都比较客观地反映有机质随埋深增加的早期热演化规律。在烃源岩富氢组分中, 孢子体的显微荧光变化最具规律性, 荧光光谱参数 λ_{max} 值和 Q 值的增加以及相对荧光强度 I₅₄₆ 值的递减表征有机质热演化程度的增加。在未熟烃源岩埋深范围内, 其热解峰温 t_{max} 约为 400~450 ℃^[16]。油气和源岩的成熟度归根到底体现于烃类分子的化学成分、结构与构型等方面, 因此与之有关的分子级参数是判别油气和源岩的最佳指标。比如, 我们可以用甾烷 αααC₂₉ 20S/(20S+20R) 及 C₂₉ 20Rββ/(αα+ββ) 参数来判别成熟与未熟油, 其判别指标的界限值见表 1。王铁冠等^[1] 提出的界限值与宋一涛的相同, 但外加有 5β(H)-粪甾烷等热不稳定标志物的存在可作为低熟油的可靠标志。

表 1 甾烷参数划分原油成熟度标准

Table 1 Dividing standards for maturity of crude oils by sterane parameters

研究者	廖前进(1987)			周光甲(1987)			宋一涛(1992)		
	未熟	低熟	成熟	未熟	成熟	未熟	低熟	成熟	
C ₂₉ 20Rββ/(αα+ββ)	0.2	0.2~0.4	>0.4	<0.25	>0.25	<0.4	>0.4		
αααC ₂₉ 20S/(20S+20R)	0.25	0.25~0.42	>0.42	<0.35	>0.3	<0.4	>0.4		

3.2 母质来源分析

藻类体、孢子体和角质体等组分通常是 iV、④型干酪根的主要显微组分,生油演化范围与常规油气的“液态窗”吻合。镜质体生烃范围宽,生油门限略早,主要生成气体烃类,代表 ⑤型干酪根的主要组成。唯独树脂体、木栓质体、高等植物蜡,藻类生物类脂物及含硫大分子等的生烃贡献明显早于其他富氢显微组分,成为低温早熟油气的主要母质^[1]。

木栓质体的前身为软木脂(树皮组织),具聚合度低和长键类脂物多的特点,这决定了木栓质体在较低的热力条件下,发生低活化能化学反应,生成以链状为主的烃类。如吐哈盆地、八道湾组煤富含木栓质体。树脂体的主要化学成分为树脂酸,是含羧基的非烃生物类脂物,其化学组成、分子结构和聚合程度比干酪根简单得多,可在低温、低热力条件下,脱羧基加氢转化成环烷烃。如东海第三系煤系源岩。

细菌的作用改变陆源有机质的结构, 增大其 H/C 提高富氢程度与腐泥化程度, 并使有机质热降解、脱官能团以及加氢生烃反应所需的热力条件降低, 有利于早期生烃。如大港板桥。藻类生物类脂物、高等植物蜡的分子结构简单, 具低温生烃的条件。生物体本不含硫, 富硫大分子形成归因于早期成岩阶段无机硫与有机分子的加成反应。由于 C-S 键和 S-S 键的分解能(275 kJ/mol 和 250 kJ/mol) 明显低于 C-C 键的平均分解键能(350 kJ/mol), 故容易在较低的热力条件下发生降解, 成为早期生烃的重要母质。如德南洼陷和江汉盆地^[1]。

3.3 沉积环境分析

我国低熟油的分布大都与陆相沉积盆地或陆源有机质有关^[17]。相对于海相沉积盆地, 陆相盆地比较小, 临近物源区, 物源丰富, 有机质搬运距离近, 损失量少, 湖盆水体能量弱, 有机质易保存、沉积和成藏。陆源有机质往往含有化学活性大、热力学上又相当不稳定的富氢有机质, 成为低活化能的早期生烃母质, 而在海洋沉积环境中, 这部分有机质在搬运与沉积过程中一般难以保存和富集。然而, 并非每个陆相沉积盆地都含有低熟油气资源, 只有具备特定的低熟油生烃母质和适宜的沉积-成岩环境才能生成低熟油。

烃源岩广泛分布于各种沉积环境中, 从沼泽湖沼相煤系沉积环境、淡水湖相泥岩沉积环境、半咸水湖相泥岩沉积环境、咸水湖相碳酸盐岩相泥岩-泥灰岩沉积环境, 直到盐湖硫酸盐相泥岩-芒膏岩沉积环境和盐湖氯化盐相泥岩-膏盐沉积环境, 都利于低熟油原始有机质的富集、保存和转化生烃。

4 未熟-低熟烃源岩及原油指标的应用条件分析

4.1 对甾烷异构化参数 $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R)$ 及 $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$

值得注意的是, 在高盐度岩石中的未熟烃类, 由于甾烷成岩途径的差异, 可表现出成熟的特征。Schmid 指出, $\alpha\alpha$ -胆甾烷与硫一起加热时在 C-20 位上几乎不发生异构化, 但 $\alpha\beta\beta$ -20R 和 20S 异构体的含量非常高。如冀中坳陷及二连盆地未熟-低熟油甾烷的异构化程度相当高, $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R) > 0.4$, $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta) > 0.45$, 这种未熟油非干酪根晚期降解产物, 也并非原油的成熟度高, 而是生物残留烃有机质在未成熟早期所固有的特

征^[18]。尽管如此, $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值在确定大多数油和源岩的成熟度时还是非常有用的。McKirdy 等^[19]认为这两个甾烷成熟度参数可能受源岩矿物机制的影响。另外, 甾烷易发生生物降解而破坏, 甾烷在发生部分生物降解之后, 其生物构型的 $C_{27} \sim C_{29} \alpha\alpha 20R$ 甾烷比 $\alpha\beta\beta$ (20R 和 20S) 异构体更易破坏。因而相对其他异构体, $\alpha\alpha 20S$ 的消耗顺序为 $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ (Seifert 等, 1984)。如在 $C_{29} \alpha\alpha 20S$ 未发生明显变化之前, $C_{27} \alpha\alpha 20S$ 可能就已消耗殆尽。

从以上分析可见, 甾烷异构化参数 $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R)$ 及 $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 在判识低成熟源岩及原油时, 应注意高盐环境、源岩矿物机制及生物降解等的影响。相对于 $C_{29} 20R\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 来说, $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R)$ 更为有效。

4.2 T_s/T_m

在象里白烯这样的 C_{30-} 烤烯类和 C_{35-} 细菌藿烷四醇以及可能发现的其他成分之间, 生物前身物是变化的, 成岩作用中所有这些前身物都能以不同的速率产生 T_s 。 T_s 的生成可能取决于酸性催化作用^[20]。所以, 在 T_s/T_m 参数中, 无机基质的酸度也许会起作用, 并叠加在热成熟度的影响之上, 在应用 T_s/T_m 值时应谨慎。不过, T_s/T_m 对粘土催化剂反应很敏感。比如, 来自碳酸盐岩生成的原油与页岩生成的原油相比, 具有异常低的 T_s/T_m 值^[21]。据统计, 全国各地区的甾烷 $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R)$ 值 < 0.40 的低熟原油 T_s/T_m 值均小于 1, 而在甾烷 $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+20R)$ 值 > 0.40 的成熟原油中, T_s/T_m 值则高低不一, 即大于或小于 1 都存在^[19]。 $T_s/T_m < 1$ 是低熟油的共同特征, 但是 $T_s/T_m < 1$ 的原油并不一定都是低熟油。

T_s/T_m 可以作为较好的成熟度参数, 其比值小于 1 是低熟油的共同特征。但值得注意的是, 原油生油岩的母质必须相同或相近; 另外物源输入和催化作用可能会有影响。

4.3 $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷

有证据表明, $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷比值在某种程度上受有机质输入或沉积环境的控制。如与来自邻近页岩的沥青相比, 来自高盐度岩石沥青的 $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷值要高^[22]。

4.4 三环萜烷和四环萜烷系列

三环萜烷也可以由微生物细胞膜中三环类异戊二烯醇形成^[23], 这可能与某些藻类有一定的成因联系^[24]。

在许多泥盆系样品中也检出了丰富的扁枝烷等四环二萜烷。如盛国英等^[25]在云南泥盆系角质残植煤中检出了极丰富的扁枝烷等四环二萜烷类,指示了微生物的生源输入^[25]。张建军等^[26]在塔里木盆地寒武—奥陶系检出了较高含量的三环萜烷,被认为是热成因的产物。

三环萜烷和四环萜烷系列在判识母质生源时,应注意其多源性。

4.5 升霍烷指数[(C₃₅/C₃₁~C₃₅)升霍烷]

升霍烷的分布会受成熟度的影响(Peters 和 Moldowan, 1991)。升霍烷指数[(C₃₅/C₃₁~C₃₅)升霍烷]是随成熟度增加而减小的。高含量的C₃₃, C₃₄及C₃₅升霍烷可能与沉积环境中强烈的细菌活动有关(Rohmer, 1987)。

4.6 重排甾烷/甾烷

Palacas等^[27]注意到佛罗里达贫粘土的灰岩富含重排甾烷。Adriatic盆地贫有机质的碳酸盐岩的沥青抽提物却具有高的重排甾烷/规则甾烷值^[28],这些碳酸盐岩可能是在酸性、氧化环境下沉积的。

重排甾烷/甾烷比值受热成熟度和源岩无机特性的影响。因此,只有当所对比的油或沥青都来自相同源岩的有机相时,这些比值才能用来确定成熟度。

5 结语

有机地球化学的指标极其复杂,各个指标都有自己独特的意义,但也都有其限制条件。对未熟—低熟烃源岩及原油来说,在成熟度方面甾烷C₂₉20Rββ/(αα+ββ)、αααC₂₉20S/(20S+20R)、及βα莫烷/αβ-藿烷和ββ-藿烷等是比较可靠的地球化学参数;在生源方面非环状类异戊二烯化合物、三环萜烷和四环萜烷系列等是可靠的标志物;形成环境方面升霍烷指数、β胡萝卜烷及重排甾烷/规则甾烷等是重要的指标。而有的判识比较复杂,具有多种成因,如三环萜烷和四环萜烷等。目前,有机地球化学的指标主要以生物标志化合物指标为主,这要求我们要多了解生物体本身所含有的化合物,以及生物体死后的一系列过程,比如生物体死后的微生物分解过程、化学过程、成岩过程,以及生物标志物与母体的继承性,以提高判识的质量,丰富有机地球化学理论,从而挖掘出新的指标,深化油源对比、油藏形成规律及资源预测的研究,指导油气田的勘探开发。

参考文献(References):

[1] 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 黄光辉, 包建平, 李贤庆. 低熟油气形

成机理与分布[M]. 北京:石油工业出版社, 1995. 168–223.

Wang Tieguan, Zhong Ningning, Hou Dujie, Huang Guanghui, Bao Jianping, Li Xianqing. The mechanism of formation and distribution of low-mature oil and gas[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 168–223. (in Chinese)

- [2] Yoshihiro Ujii, Neil Sherwood, Mohinudeen Faiz, Ron W T Wskins. Thermal maturity and suppressed vitrinite reflectance for Neogene petroleum source rocks of Japan [J]. AAPG Bull., 2004, 88(10): 1335–1356.
- [3] James Collister, Robert Ehrlich, Frank Mango, Glenn Johnson. Modification of the petroleum system concept: Origins of alkanes and isoprenoids in crude oils[J]. AAPG Bull., 2004, 88(5): 587–611.
- [4] Moldowan J M. Advances in molecular geochemistry with application to oil and gas exploration[A]. Cnpc, ed. AAPG, 2004 Abstract[C]. 6th International Conference on Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, Beijing, 2004. Beijing: CNPC, 2004. 17–18.
- [5] Peters K E, Moldowan J M, Sundararaman P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members[J]. Org. Geochem., 1990, 15: 249–265.
- [6] 周凤英, 彭德华, 夏燕青, 曾凡刚, 邹崇新. 柴达木盆地第三系未熟—低熟石油的地球化学特征、形成环境和成藏条件研究[R]. 青海石油管理局石油勘探研究院, 1998. 10. Zhou Fengying, Peng Dehua, Xia Yanqing, Zeng Fangang, Zou Chongxin. A study about geochemistry characteristics hydrocarbon source rocks formation environment and reservoir factors of immature to low mature oil in Tertiary of Qaidam basin[R]. Exploration and Exploitation Institute of Qinhai Oil Field, 1980. 10. (in Chinese)
- [7] Mackenzie A S, Patience R L, Maxwell J R, Vandenbroucke M, Durand B. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France iv, Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44: 1709–1721.
- [8] 彼得斯, 莫尔多万. 生物标志化合物指南:古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 张大江, 宋孚庆, 译. 北京:石油工业出版社, 1995. 172–175.
- Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. Interpretation by Jiang Naihuang, Zhang Shuichang, Lin Yonghan, Zhang Daqiang, Song Fuqing. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 172–175. (in Chinese with English abstract)
- [9] Conman J, Bouroullec J, Dessort D, Albrecht P. The microbial input in carbonate anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach[J]. Org. Geochem., 1986, (10): 29–50.

- [10] 程克明, 熊英, 曾晓明, Moldowan J M, Greene T J. 吐哈盆地煤成烃研究[J]. 石油学报, 2002, 23(4): 14–16.
Cheng Keming, Xiong Ying, Zeng Xiaoming, Moldowan J M, Greene T J. Research on coal-derived hydrocarbon in Turpan-Hami Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(4): 14–16. (in Chinese with English abstract)
- [11] Azevedo D A, Aquino N F R, Simoneit B R T, Pinto A C. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite[J]. Org. Geochem., 1992, 18: 9–12.
- [12] 唐运千, 卢冰, 厉善华. 南海沉积物中烷基环己烷、烷基苯、胡萝卜烷和萜烷等化合物[J]. 东海海洋, 1997, 15(3): 37–46.
Tang Yunqian, Lu Bing, Li Shanhua. Alky-cyclohexane, alkylbenzene, carotane, sterane and terpane compounds in core from the South China Sea[J]. Donghai Marine Science, 1997, 15(3): 37–46. (in Chinese with English abstract)
- [13] Schoell M, Hwang R J, Carlson R M K, et al. Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilsonites (Utah)[J]. Org. Geochem., 1994, 21(6–7): 673–683.
- [14] Sieskind O, Joly G, Albrecht P. Simulation of the geochemical transformation of sterols: Superacid of clay minerals[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43: 1675–1679.
- [15] 施继锡, 余孝颖. 未熟—低熟油流体特征——以济阳坳陷古近系为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 314–318.
Shi Jixi, Yu Xiaoying. Characteristics of immature to low mature oil fluids as exemplified by the lower tertiary of the Jiyang depression[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(4): 314–318. (in Chinese with English abstract)
- [16] 林小云, 文志刚, 高振中, 刘学峰. 伊宁盆地尼勒克剖面侏罗系烃源岩有机地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(1): 39–42.
Lin Xiaoyun, Wen Zhigang, Gao Zhenzhong, Liu Xuefeng. Organic geochemical characterization of the Jurassic source rocks in Nileke section in the north area of the Yining basin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(1): 39–42. (in Chinese with English abstract)
- [17] 洪志华, 周光甲. 中国低熟原油的分布及其地球化学特征[J]. 复式油气田, 1997, (2): 1–60.
Hong Zhihua, Zhou Guangjia. The distribution of low maturity and its geochemistry characteristics in China[J]. Multiple Oil-Gas Field, 1997, (2): 1–60. (in Chinese)
- [18] 秦建中, 王静, 郭爱明. 冀中坳陷未熟油研究及勘探前景[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 105–109.
Qin Jianzhong, Wang Jing, Guo Aiming. Research on immature oils in the Jizhong depression and its exploration prospect [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 105–109. (in Chinese with English abstract)
- [19] McKirdy D M, Aldridge A K, Ypma P J M. A geochemical comparison of some crude oil from pre-Ordovician carbonate rocks [A]. Advances in organic geochemistry [M]. New York: Wiley and Sons, 1981. 99–107.
- [20] Seifert W K, Moldowan J M. Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, 42: 77–95.
- [21] Price P L, O'Sullivan T, Alexander R. The nature and occurrence of oil in Seram, Indonesia[A]. Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, Sixteenth Annual Convention [C]. Jakarta: Indonesian Petroleum Association, 1987. 141–173.
- [22] Rullkötter J, Marzi R. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany [J]. Org. Geochem., 1988, 75: 618–621.
- [23] Aquino N F R, Trendel J M, Restle A, Connan J, Albrecht P A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum [A]. Advances in organic geochemistry [M]. New York: Wiley and Sons, 1983. 659–676.
- [24] Azevedo D A, Aquino Neto F R, Simoneit B R T, Pinto A C. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite[J]. Org. Geochem. 1992, 18: 9–12.
- [25] 盛国英, 傅家谋, 刘德汉, 陈小京, 韩德馨. 富含于泥盆系角质残植煤中的四环二萜烷[J]. 石油与天然气地质, 1991, 12(2): 107–116.
Sheng Guoying, Fu Jiamo, Liu Dehan, Chen Xiaojing, Han Dexin. Tetracyclic diterpanes enriched in Devonian cutinite coal[J]. Oil and Gas Geology, 1991, 12(2): 107–116. (in Chinese with English abstract)
- [26] 张建军, 傅家谋, 盛国英, 刘德汉, 陈军红. 塔里木盆地烃源岩生物标志化合物组合特征及主力烃源岩的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995, 2: 103–104.
Zhang Jianjun, Fu Jiamo, Sheng Guoying, Liu Dehan, Chen Junhong. A initial study about characteristics of biomarker and main source rocks in Tarim Basin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1995, 2: 103–104. (in Chinese with English abstract)
- [27] Palacas J G, Anders D E, King J D. South Florida Basin – A prime example of carbonate source rocks in petroleum[A]. Palacas J G, ed. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks[C]. American Association of Petroleum Geologist, Studies in Geology, 1984, 18: 71–96.
- [28] Moldowan J M, Sundaraman P, Salvatori T, Alajbeg A, Gjukic B, Lee C Y, Demaison, G J. Source correlation and maturity assessment of select oil and rocks from the central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia)[A]. Moldowan J M, Albrecht P, Phipps R P, eds. Biological markers in sediments and petroleum[M]. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1992. 370–401.