

The Geochemical Characters of Saturated Hydrocarbon from Expelled Oil in Thermal Simulation Experiment about Low Maturity Shale of Organic Matter

Huaqiu Liu^{1,2}, Gang Yan^{1,2}

¹Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan Hubei

²College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan Hubei
Email: 941162766@qq.com

Received: Aug. 4th, 2020; accepted: Nov. 6th, 2020; published: Dec. 15th, 2020

Abstract

After exploring the simulation experiment of low maturity organic rich mudstone from Tongchuan area, Ordos Basin, the vitrinite reflectance measurement of experimental solid residues, and the results of GC-MS of the expelled oil, we found that Pr/Ph, gammacerane index and tricyclic terpanes/hopanes can indicate the low salinity restore environment. N-alkanes from expelled oil show that the maturity increased. The maturity parameters of other saturated hydrocarbons can be used in different ranges. OEP is applicable to the measured vitrinite reflectance range of 0.70~1.34; Pr/nC17 and Ph/nC18 are applicable to the measured vitrinite reflectance range of 1.01~1.48; Ts/(Ts + Tm) is applicable to the measured vitrinite reflectance range of 0.70~1.01. The parameters of 20S/(20S + 20R)-C29 sterane and $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29 sterane are not suitable for the maturity of the expelled oil. It may only be applicable to the measured vitrinite reflectance in the range of 1.01~1.34.

Keywords

Thermal Simulation Experiment, Expelled Oil, Geochemistry Characters of Saturated Hydrocarbon, Shale of Organic Matter

低熟富有机质泥页岩热模拟排出油饱和烃地球化学特征

刘华秋^{1,2}, 严刚^{1,2}

¹长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 湖北 武汉

²长江大学资源与环境学院, 湖北 武汉

Email: 941162766@qq.com

收稿日期: 2020年8月4日; 录用日期: 2020年11月6日; 发布日期: 2020年12月15日

摘要

对鄂尔多斯盆地铜川地区延长组低熟富有机质泥岩开展热模拟实验, 实测了各模拟温度点固体残渣的镜质体反射率, 分析了排出油在各成熟阶段的饱和烃分子地球化学特征及其分子参数的适用性, 发现排出油的姥植比和伽马蜡烷指数、 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值在实测镜质体反射率0.58~1.95范围内都可以反映出低盐度还原的沉积环境特征。排出油的正构烷烃峰型变化反映了样品成熟度的升高。其他饱和烃成熟度参数各适用不同的范围, OEP值适用于实测镜质体反射率0.70~1.34范围内; Pr/nC17与Ph/nC18适用于实测镜质体反射率1.01~1.48范围内; Ts/(Ts + Tm)仅适用于实测镜质体反射率0.70~1.01范围内; 20S/(20S + 20R)-C29甾烷和 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29甾烷两参数并不能很好地适用于本次排出油成熟度的评价, 可能只适用于实测镜质体反射率1.01~1.34范围内。

关键词

热模拟实验, 排出油, 饱和烃地球化学特征, 富有机质泥页岩

Copyright © 2020 by author(s), Yangtze University 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

在低温低压的自然条件下, 油气生成是一个缓慢而不可逆的过程。自 Tissot [1]等提出经典的干酪根热解理论、Connan [2]等提出有机质时间温度补偿原理以来, 逐渐发展出了热模拟实验技术。该技术在实验室条件下模拟再现烃源岩内有机质热演化过程, 对评价生烃机理和生烃潜力、油气源对比等工作有着重要意义。

前人已经应用热模拟技术进行了大量的研究, 唐小强等对不同类型样品进行热模拟实验, 探究了裂解过程中产物碳同位素组成的变化特征[3]。高岗等通过对比热模拟试验的产物, 对玛湖凹陷风城组湖相泥岩与泥质白云岩的生烃潜力进行了评价[4]; 陈晓艳等对冀中坳陷的未熟烃源岩样品进行了热演化生烃研究, 探究了湖相烃源岩的生烃模型[5]; 朱连丰通过热模拟实验, 对银根-额济纳旗盆地烃源岩进行了生油和生气潜力评价, 并为其热演化成烃过程划分阶段[6]。

鄂尔多斯盆地铜川地区处于构造隆起部位, 含有多套烃源岩层, 含油页岩在早二叠世山西组、中、晚三叠世延长组、晚三叠世瓦窑堡组及早侏罗世延安组、中侏罗世安定组均有发育。前人研究发现, 其中延长组油页岩最为发育, 是主要的生油层[7] [8]。关于该层位的热模拟实验研究报道较少, 本文将对该地区延长组泥页岩进行地层孔隙压力条件下的热模拟实验, 分析其排出油的成熟阶段, 聚焦该地区泥页岩排出油饱和烃地球化学特征, 并探究其分子参数的适用性。

2. 样品与实验

2.1. 样品

实验样品采自鄂尔多斯盆地铜川地区 TC16 钻井, 该井位于陕西省铜川市宜君县棋盘镇, 样品为延长组二段黑色泥页岩。样品处于低成熟阶段, 实测 R_o 值为 0.58% (表 1), 有机质丰度较高, TOC 为 3.87%, $S_1 + S_2 = 17.39$ mg/g。

2.2. 实验

2.2.1. 地层孔隙热压生排烃模拟实验

本文选用半开放体系的地层孔隙热压生排烃模拟实验开展研究, 相比其他实验方法, 该实验考虑了更多的影响因素, 实验过程更可控可靠, 实验结果更接近地层自然条件下的情况[9]。

模拟实验仪器为中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪。实验方法采用单点累计热解模拟实验。该流程每个温度点都直接取原始样品进行模拟实验。本研究共设定了 5 组温压条件下生排烃模拟实验, 设定了 5 个不同的温度点和压力条件(表 1)。将样品岩心置入反应釜后, 进行试漏和注水, 按照设定的静岩压力分别进行压实, 并以升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至设定的温度, 达到设定温度后恒温 48 h。最终在各设定温度点下, 从实验样品中生成、排出, 并运移至收集系统的液态产物, 即排出油。

Table 1. Conditions of simulation and vitrinite reflectance of samples

表 1. 样品热模拟实验条件及实测镜质体反射率

温度($^\circ\text{C}$)	地层压力 Mpa	静岩压力 MPa	实测 $R_o\%$
原样抽提			0.58
280	21.00	50.00	0.70
325	23.00	55.00	1.01
355	28.00	67.00	1.34
385	33.00	79.00	1.48
445	39.00	94.00	1.95

2.2.2. 族组分分离与 GC-MS 分析

用二氯甲烷溶剂对原样进行抽提, 持续 72 h 后, 将有机抽提溶液蒸发浓缩并转移至空瓶, 等待溶液挥干后称取沥青“*A*”干重。取约 10~20 毫克沥青“*A*”进行族组分分离, 五个不同温度点的排出油则直接进行族组分分离。首先加入适量正己烷, 超声震荡 5 min 后静置 12 h 沉淀并过滤, 得到沥青质。将滤液蒸馏浓缩至 3~5 毫升后, 注入层析柱中, 依次用 5 ml 正己烷溶剂、3~3.5 ml 二氯甲烷/正己烷溶剂(1:2)、5 ml 二氯甲烷/甲醇溶剂(93:7)淋洗层析柱, 分别得到饱和烃、芳烃、非烃, 将饱和烃成分送样进行 GC-MS 分析。

饱和烃色谱分析所用仪器为 Angenit 色谱/质谱 6890N GC/5975 MSD; 色谱柱为 HP-5MS (规格: 30 m

× 0.25 mm × 0.25 um); 升温程序: 50℃恒温 1 min, 20℃/min 升至 100℃, 3℃/min 升至 315℃, 恒温 16 min; 操作条件: 进样口温度为 300℃, 载气为氦气, 流速 1.04 ml/min; 扫描方式: 全扫描(50~550 amu)和选择离子扫描; 电离能量为 70 eV, 离子源温度: 230℃。

2.2.3. 镜质体反射率实验

将样品及各设定温度点的模拟实验样品固体残渣制成光片, 根据 SY/T 5124-2012 《沉积岩中镜质体反射率测定方法》, 在设备 Zeiss Axio Scope.A1/J&M Msp 200 上完成检测, 检测环境: 温度(℃): 23; 湿度(% RH): <60; 波长(nm): 546 ± 5 nm。每次检测测点保持在 30 个以上, 取平均值作为样品的实测 R_o 值。

3. 结果与讨论

3.1. 镜质体反射率

原样和不同实验条件下热模拟的固体残渣镜质体反射率如表 1 所示。排出油的饱和烃成分蕴涵着大量指示成熟度的地化参数, 依据不同温度点下的 R_o 值将有有机质成熟度划分阶段可以更好地讨论其地化特征。

原样品有机质处于低成熟阶段, R_o 为 0.58%; 模拟温度在 280℃~325℃时, R_o 从 0.70%增大至 1.01%, 排出油中的有机质演化至成熟阶段; 模拟温度在 355℃~445℃时, R_o 值从 1.34%增长到 1.95%, 排出油中的有机质演化至过成熟阶段。

3.2. 正构烷烃与类异戊二烯烃

正构烷烃系列化合物蕴含着丰富的地质信息, 峰型(单、双驼峰)、 $\Sigma C_{21}-\Sigma C_{22}+$ 值、碳数分布、主峰碳、OEP 值等参数能够反映样品中有机质形成的古环境特征、生源类型及有机质的演化程度, 是判断油气有机地球化学特征的重要指标[10]。

原样及不同温度下排出油的正构烷烃与类异戊二烯分布如图(图 1)。原样中, 正构烷烃碳数为 $nC_{13}\sim nC_{36}$, 主峰为 nC_{19} , 呈单峰型, 杂峰较少。 $\Sigma C_{21}-\Sigma C_{22}+$ 值为 0.89, 低碳数正构烷烃丰度略低于高碳数, OEP 值为 1.02, 显示出低成熟特征[11]。姥姪烷/植烷(Pr/Ph)在一定程度上可以反映沉积环境, 姥植比在 1~2 间指示弱还原 - 弱氧化环境, 姥植比为 0.5~1.0 时指示还原环境, 强还原膏盐沉积环境的姥植比则小于 0.5, 而 Pr/ nC_{17} 和 Ph/ nC_{18} 值会随着成熟度的增加而减小[12]。原样姥植比为 0.47, 可以判断为较强的还原环境。

各温度点排出油正构烷烃碳数均为 $nC_{13}\sim nC_{32}$, 但峰型随着温度升高变化明显, 由前峰型逐步演变为双峰型、单峰型, 低碳数相对丰度降低, 高碳数升高, 排出油从成熟逐渐走向过成熟。表 2 显示, 模拟温度为 280℃~325℃时($R_o = 0.70\sim 1.01$), 主峰碳为 nC_{15} , 低碳数丰度高于高碳数, $\Sigma nC_{21}-\Sigma nC_{22}+$ 值从 2.37 降至 1.29, 有机质趋向成熟。模拟温度大于 355℃时($R_o > 1.34$), 主峰碳后移(nC_{21} 、 nC_{23}), $\Sigma nC_{21}-\Sigma nC_{22}+$ 值从 0.90 降低到 0.80, 最终降至 0.65, 低碳数相对丰度降低, 高碳数正构烷烃逐渐占据优势。

可以看出, 在模拟温度为 280℃~325℃范围内($R_o = 0.70\sim 1.34$), OEP 值从 1.46 下降至 1.04, 能够代表热成熟程度的加深, 而在 325℃之后 OEP 值趋于平稳, 不再适用成熟度评价, 在前人研究中, 这种状况是由于有机质过成熟阶段 OEP 值对热成熟度不敏感的原因[13]。所以在模拟温度为 280℃~325℃范围内($R_o = 0.70\sim 1.34$), OEP 值是有效的成熟度参数。

各温度下的排出油的姥植比在 0.6 左右, 仍然代表着还原环境。但 Pr/ nC_{17} 和 Ph/ nC_{18} 值有明显的阶段性变化。模拟温度为 280℃~325℃时($R_o = 0.70\sim 1.01$), 两参数保持稳定, Pr/ nC_{17} 在 0.23 左右, Ph/ nC_{18} 在 0.42 左右。模拟温度为 325℃~455℃时($R_o = 1.01\sim 1.95$), Pr/ nC_{17} 由 0.24 降低至最低点 0.03 后回升至

0.13, Ph/nC18 具有同样的特征, 由 0.41 降低至最低点 0.04 后回升至 0.20。可以看出 Pr/nC17 与 Ph/nC18 在 325°C~385°C 范围内($R_o = 1.01\sim 1.48$)具有随成熟度增加而减小的特征, 在模拟温度为 385°C~455°C 范围内($R_o = 1.48\sim 1.95$), 两参数却不降反升, 这可能是干酪根在过成熟阶段放出较多的类异戊二烯烷烃, 使两参数升高。故而 Pr/nC17 与 Ph/nC18 为排出油的成熟度参数时, 只在 325°C~385°C 范围内($R_o = 1.01\sim 1.48$)具备适用性。

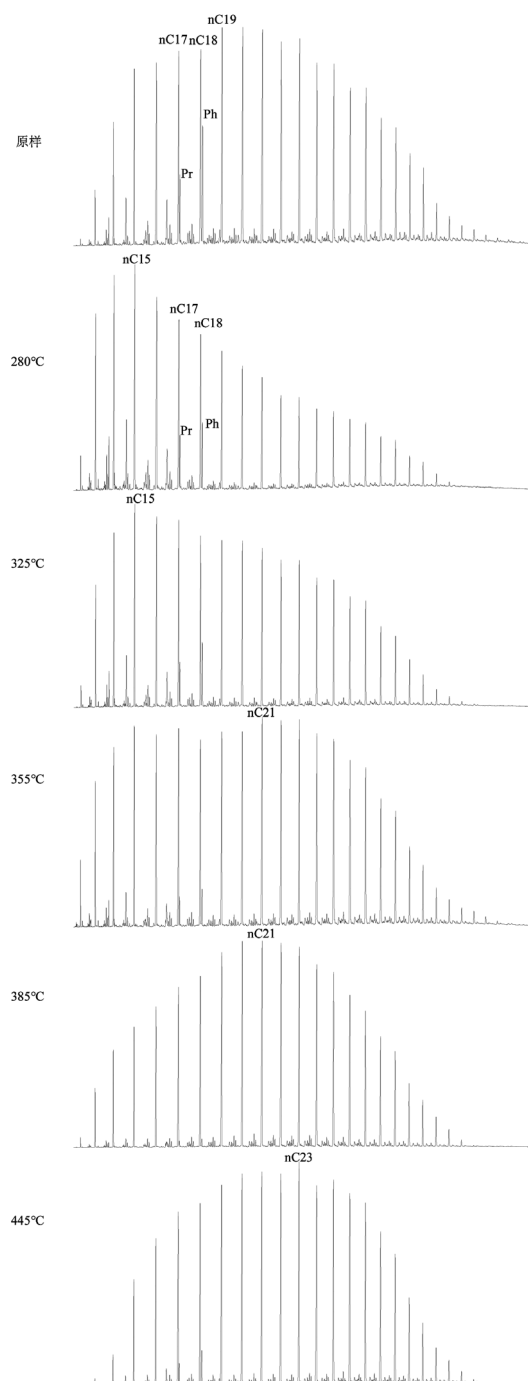


Figure 1. Mass chromatogram (m/z 85) of saturated fractions of original sample and expelled
图 1. 原样及排出油的 $m/z = 85$ 质量色谱图

Table 2. Parameters of biomarkers from n-alkanes and isoprenoid alkenes**表 2.** 正构烷烃及类异戊二烯生物标志化合物参数

温度(°C)	碳数分布	峰型	主峰碳	$\Sigma nC21-\Sigma nC22+$	OEP	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18	实测 Ro%
原样抽提	nC13~nC36	单	nC19	0.89	1.02	0.47	0.29	0.60	0.58
280	nC13~nC32	单	nC15	2.37	1.46	0.66	0.23	0.43	0.70
325	nC13~nC32	单	nC15	1.29	1.32	0.62	0.24	0.41	1.01
355	nC13~nC32	双	nC21	0.90	1.04	0.68	0.12	0.18	1.34
385	nC13~nC32	单	nC21	0.82	1.08	0.63	0.03	0.04	1.48
445	nC13~nC32	单	nC23	0.65	1.01	0.57	0.13	0.20	1.95

3.3. 萜烷系列化合物

原样和排出油中检测到三环萜烷、四环萜烷和藿烷等化合物, $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 构型藿烷占主导优势, 并存在一定量的 $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ 构型莫烷(图 2)。

萜烷系列化合物参数(表 3), 包括 $C31-22S/(22S + 22R)$ 和 $C32-22S/(22S + 22R)$ 、 $Ts/(Ts + Tm)$ 、莫烷/藿烷等可指示成熟度[14]。在非煤系地层中, $Ts/(Ts + Tm)$ 值会随成熟度的升高而增大, 因为 Tm 在这一过程中会向化学结构更稳定的 Ts 进行转化; 莫烷/藿烷值则随成熟度的增加而减小[15]。表 3 中, 原样的 $C31-22S/(22S + 22R)$ 和 $C32-22S/(22S + 22R)$ 分别为 0.58 和 0.57, 莫烷/藿烷值为 0.10, $Ts/(Ts + Tm)$ 值为 0.59, 反映了其已经进入热演化阶段[16]。伽马蜡烷由低等生物的某些化学成分演化而来, 样品伽马蜡烷指数为 0.02, 极低的伽马蜡烷指数显示了样品中低等生物贡献很少[17], 同时该指数也显示了低盐度还原的沉积环境, 印证了姥植比的环境指示作用。通常认为, 咸化环境中的 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值较大, 甚至会达到 0.5 甚至 1 左右, 而原样 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值为 0.06, 反映了低盐度的特征。

整个热模拟升温的过程中($Ro = 0.70\sim 1.95$), 各排出油的 $C31-22S/(22S + 22R)$ 和 $C32-22S/(22S + 22R)$ 值在 0.58 和 0.57 左右波动, 并不能有效反映成熟度的变化; 伽马蜡烷指数以及 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷一直维持较低的数值, 和原样相比差异很小, 依旧能反映低盐度的沉积环境特征。 $Ts/(Ts + Tm)$ 在模拟温度为 $280^\circ C\sim 325^\circ C$ 时($Ro = 0.70\sim 1.01$), 从 0.49 升高到 0.55, 模拟温度为 $355^\circ C\sim 445^\circ C$ 时($Ro = 1.34\sim 1.95$), $Ts/(Ts + Tm)$ 值从 0.47 升高到 0.52 后下降至 0.46。 $Ts/(Ts + Tm)$ 值在模拟温度为 $280^\circ C\sim 325^\circ C$ 时($Ro = 0.70\sim 1.01$)升高, 符合随成熟度增加而升高的特征, 能够指示成熟度; 但模拟温度超过 $325^\circ C$ 之后($Ro > 1.01$), 该值呈现降低抬升再降低反复波动的特征, 基于前人的研究[18], 笔者认为出现这种现象的原因是 Ts 和 Tm 在到达 $325^\circ C\sim 355^\circ C$ 之间的某一温度时, Tm 的转化达到峰值, 之后两者丰度急剧下降, 导致该成熟度参数的波动。故 $Ts/(Ts + Tm)$ 值只适用 $280^\circ C\sim 325^\circ C$ 范围内($Ro = 0.70\sim 1.01$)对应排出油的成熟度特征。而莫烷/藿烷值在模拟温度为 $280^\circ C\sim 325^\circ C$ 时($Ro = 0.70\sim 1.01$)保持 0.13 不变, 在模拟温度为 $355^\circ C\sim 445^\circ C$ 时($Ro = 1.34\sim 1.95$)持续升高, 不符合随成熟度减小的特征, 故该值不能适用于指示排出油成熟度变化特征(图 3)。

3.4. 甾烷系列化合物

原样的 $m/z = 217$ 质量色谱图显示, 重排甾烷的相对含量很低, 甾烷含量高, 且能够明显的看出 $C27$ 、 $C28$ 、 $C29$ 甾烷呈现出反“L”构型(图 4)。 $C27$ 甾烷指示低等生物藻类的贡献, $C29$ 甾烷则通常指示陆源有机质的贡献[19], 反“L”构型显示原样主要以陆源输入为主。而由于 $C20S-C29$ 甾烷和 $\beta\beta-C29$ 甾烷具有更好的热稳定性, $C29$ 甾烷参数 $20S/(20S + 20R)-C29$ 甾烷和 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)-C29$ 甾烷会随着成熟度升高而升高, 在原样中, 两值分别为 0.37 和 0.38, 数值较低, 能对应样品低熟的特点。孕甾烷与升孕甾烷含

量常用于指示沉积环境[20], 原样和排出油中, 孕甾烷与升孕甾烷相对于规则甾烷含量很低, 与伽马蜡烷指数相互印证, 展现了低盐度的沉积环境。

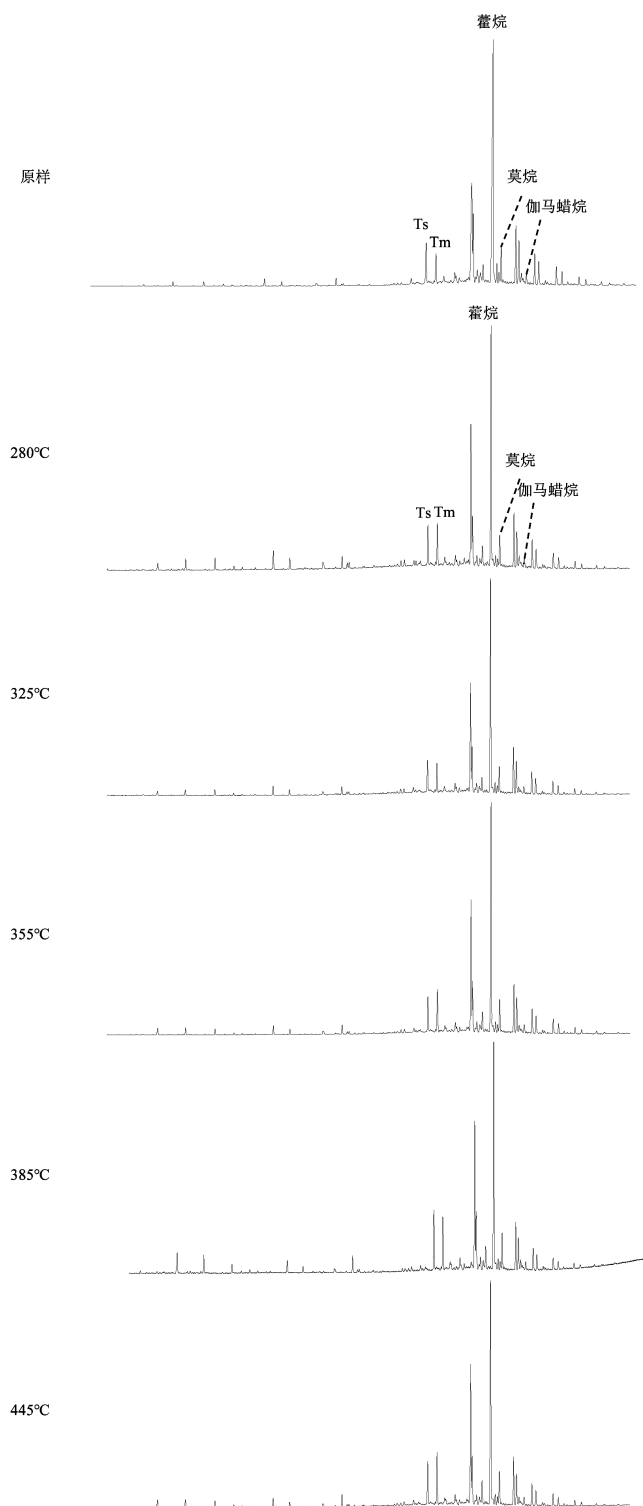
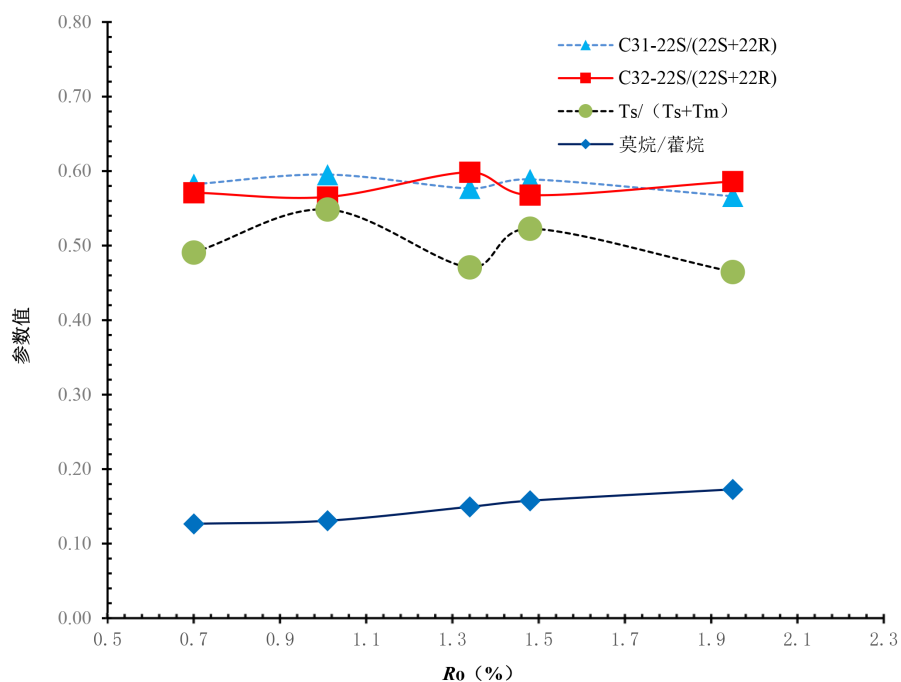


Figure 2. Mass chromatogram (m/z 191) of saturated fractions of original sample and expelled oil
图 2. 原样及排出油的 $m/z = 191$ 质量色谱图

Table 3. Parameters of biomarkers from terpanes**表 3.** 萜烷系列生物标志化合物参数

温度(°C)	C31- 22S/(22S + 22R)	C32- 22S/(22S + 22R)	Ts/(Ts + Tm)	莫烷/藿烷	伽马蜡烷/C30 藿烷	Σ 三环/ Σ 藿烷
原样抽提	0.58	0.57	0.59	0.1	0.02	0.06
280	0.58	0.57	0.49	0.13	0.05	0.16
325	0.6	0.57	0.55	0.13	0.03	0.14
355	0.58	0.6	0.47	0.15	0.04	0.11
385	0.59	0.57	0.52	0.16	0.05	0.15
445	0.57	0.59	0.46	0.17	0.03	0.1

**Figure 3.** Relationship about Maturity parameters of hopanes from expelled oil and vitrinite reflectance**图 3.** 排出油藿烷成熟度参数与镜质体反射率 R_o 关系图

在排出油中(图 4), C27、C28、C29 甾烷在成熟阶段由初始的“L”型向着“反 L”型变化,直到过成熟阶段呈现出“V”型,代表样品同时存在陆源输入与低等动物输入,且主要为陆源输入。模拟温度为 280°C~325°C时($R_o = 0.70\sim 1.01$),排出油的 20S/20(S + R)-C29 甾烷从 0.54 下降到 0.46, $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29 甾烷从 0.43 下降到 0.40;模拟温度为 355°C~445°C时($R_o = 1.34\sim 1.95$),有机质踏入过成熟阶段,20S/20(S + R)-C29 甾烷在 0.48 小幅波动,变化较小,而 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29 甾烷从 0.42 下降到 0.39,这两个阶段里两指数都无法对应热成熟度的变化特征(图 5,表 4)。事实上,在前人的研究中,这两个参数确实存在着一定的适用范围,并且可能在高成熟阶段发生倒转[21],而另一方面,各温度变化幅度小的原因很可能是在 355°C以后参数到达平衡值,温度已经无法影响稳定构型甾烷的产生。总体来看(图 5),20S/(20S + 20R)-C29 甾烷和 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29 甾烷两参数并不能适用,可能只适用于模拟温度为 325°C~355°C的范围($R_o = 1.01\sim 1.34$)。

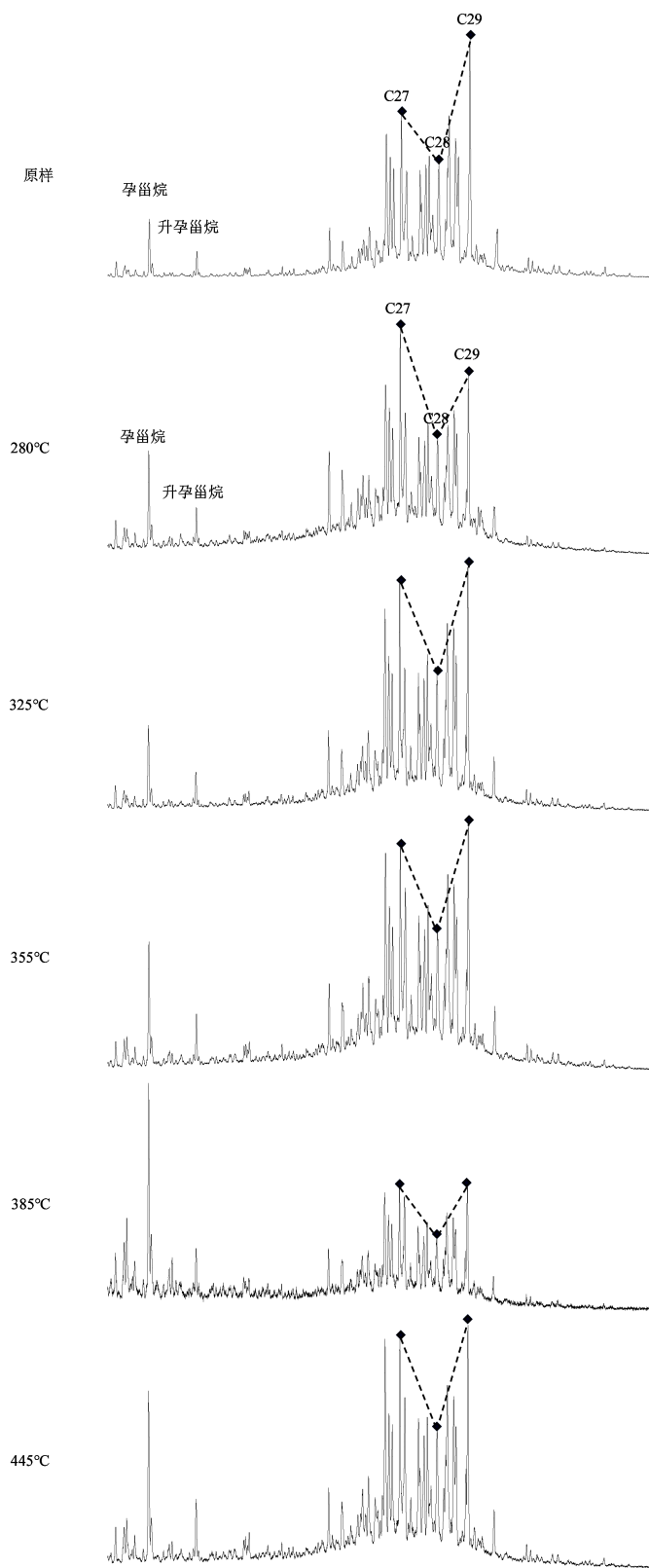


Figure 4. Mass chromatogram (m/z 217) of saturated fractions of original sample and expelled oil
图 4. 原样及排出油的 $m/z = 217$ 质量色谱图

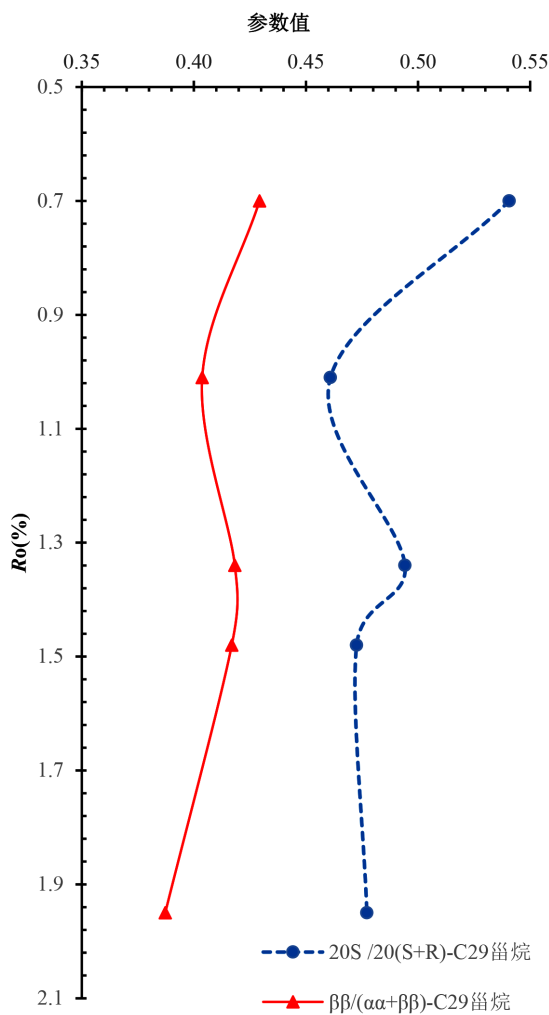


Figure 5. Relationship about maturity parameters of steranes from expelled oil and vitrinite reflectance
图 5. 排出油甾烷成熟度参数与镜质体反射率 R_0 关系图

Table 4. Parameters of biomarkers from steranes

表 4. 甾烷系列生物标志化合物参数

温度(°C)	20S/20(S+R)-C29 甾烷	$\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29 甾烷	(孕甾烷 + 升孕甾烷)/C27~C29 规则甾烷
原样抽提	0.37	0.38	0.05
280	0.54	0.43	0.07
325	0.46	0.40	0.07
355	0.49	0.42	0.10
385	0.47	0.42	0.29
445	0.48	0.39	0.13

4. 结论

1) 该延长组泥页岩的原样有机质处于低成熟阶段, 随着热模拟温度的升高, 热模拟固体残渣实测镜质体反射率不断变大, 能够反映成熟度的增长, 可以据此划分范围讨论排出油的地化特征。

2) 各排出油中姥植比和伽马蜡烷指数、 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值以及孕甾烷升孕甾烷的低相对含量反映了低盐度还原的沉积环境, 伽马蜡烷指数还与排出油中 C27、C28、C29 甾烷结构特征的演化一同反映了陆源输入为主、低等生物输入较少的物源特征。这些排出油生标参数与原样相比变化很小, 仍能准确指示该样品地层沉积环境特征。

3) 排出油的正构烷烃峰型变化反映了低碳数降低、高碳数升高的演化特征, 代表着样品成熟度的升高。但由于样品与实验的影响, 其他的饱和烃各成熟度参数适用不同的范围, OEP 值适用于实测镜质体反射率 0.70~1.34 范围内; Pr/nC17 与 Ph/nC18 适用于实测镜质体反射率 1.01~1.48 范围内; Ts/(Ts + Tm) 仅适用于实测镜质体反射率 0.70~1.01 范围内; 20S/(20S + 20R)-C29 甾烷和 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ -C29 甾烷两参数并不能很好地适用于本次排出油成熟度的评价, 可能只适用于实测镜质体反射率 1.01~1.34 范围内。

基金项目

国家重大专项项目(2017ZX05001005-002-001); 中国地质调查局项目(DD20190085); 国家自然科学基金项目(41503034, 41672117, 41972122)。

参考文献

- [1] Tissot, B.P., Durand, B., Espitalie, J., *et al.* (1974) Influence of Nature and Diagenesis of Organic Matter Information of Petroleum. *AAPG Bulletin*, **58**, 499-506. <https://doi.org/10.1306/83D91425-16C7-11D7-8645000102C1865D>
- [2] Connan, J. (1976) Time-Temperature Relation in Oil Genesis. *AAPG Bulletin*, **58**, 2516-2521.
- [3] 唐小强, 黄光辉, 张敏, 等. 裂解热模拟实验中碳同位素变化特征及其地球化学意义[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(6): 1029-1035.
- [4] 高岗, 向宝力, 都鹏燕, 等. 准噶尔盆地玛湖凹陷风城组泥岩与泥质白云岩热模拟产物特征对比[J]. 地球科学与环境学报, 2016, 38(1): 93-103.
- [5] 陈晓艳, 田福清, 邹华耀, 等. 湖相烃源岩热演化生烃研究——基于冀中坳陷烃源岩加水热模拟实验[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(1): 103-113.
- [6] 朱连丰. 根根-额济纳旗盆地主力烃源岩生烃热模拟实验研究[J]. 石油实验地质, 2019, 41(5): 731-738+745.
- [7] 李得路, 李荣西, 谭成任, 等. 鄂尔多斯盆地南部三叠系油页岩沉积条件及沉积模型(英文) [J]. 中南大学学报(英文版), 2019, 26(12): 3436-3456.
- [8] 李宗霖, 李文厚. 陕西铜川地区深湖沉积油页岩的地质特征分析[J]. 地下水, 2015, 37(2): 192-193.
- [9] 郑伦举. PVT 联控作用下油气的形成过程与演化模式[D]: [博士学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
- [10] 王春江, 傅家谟, 盛国英, 等. 吐哈盆地侏罗系煤成液态烃生成演化的热模拟实验研究[J]. 地质学报, 1998(3): 3-5.
- [11] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥, 等. 塔里木盆地侏罗系煤岩热模拟生物标志化合物特征研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 724-728.
- [12] 唐友军, 吕岑, 徐田武, 等. 原油成熟度综合判识: 来自分子标志物参数的限定——以东濮凹陷南部马厂地区高蜡原油为例[J]. 长江大学学报(自科版), 2018, 15(23): 5-9+20+4.
- [13] 孙丽娜, 张中宁, 吴远东, 等. 生物标志化合物热成熟度参数演化规律及意义——以 III 型烃源岩 HTHP 生排烃热模拟液态烃产物为例[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(4): 573-580.
- [14] 倪春华, 包建平, 梁世友. 渤海湾盆地渤中凹陷原油成熟度的多参数综合评价[J]. 石油实验地质, 2009, 31(4): 399-402+408.
- [15] 任军虎, 王万春, 康晏. 有机地球化学指标的分析[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(3): 266-271.
- [16] 庞建春, 徐耀辉, 马可聪, 等. 准噶尔盆地南缘 JZK1 井二叠系芦草沟组烃源岩地球化学特征[J]. 长江大学学报(自科版), 2015, 12(26): 5-8+3.
- [17] 许婷, 许锋, 郭玉华, 等. 陕西南乡-镇巴地区下古生界页岩有机地球化学特征[J]. 东北石油大学学报, 2019, 43(4): 59-68+87+8-9.

- [18] 魏琴. 煤温压热模拟实验中排出物及残留物的地球化学表征[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [19] 陈希文, 包建平, 朱翠山. 珠江口盆地不同类型原油地球化学特征[J]. 世界地质, 2016, 35(4): 1066-1075.
- [20] 常象春, 王铁冠, 张枝焕. 新站油田原油族群类型及成因初探[J]. 西安石油学院学报(自然科学版), 2001(2): 10-12+5-4.
- [21] 赵文, 郭小文, 何生. 生物标志化合物成熟度参数有效性——以伊通盆地烃源岩为例[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2016, 31(6): 23-31.