

深层油气地球化学研究新进展*

周世新 王先彬 妥进才 陈晓东

(中国科学院兰州地质所 730000 兰州)

摘 要 从地球化学,包括:油气的消亡界线、热稳定性、深成天然气成因和深成源岩的生烃性能等方面综述深层油气的研究新进展。

关键词 深层油气 油气消亡界线 烃类稳定性 深成天然气成因

深层油气通常是指深度大于 4 000 或 4 500 m 的油气资源^[1~3],在我国东部盆地的深层油气研究中,则主要是指目前勘探目的层以下的油气藏,如渤海湾盆地的深层则主要指 3 500 m 以下的层位^[4]。随着世界经济的迅速发展,对油气资源的需求日益增大,常规油气勘探已经不能够满足经济发展的需要,非常规油气藏的研究和勘探势在必行。开发盆地的深部油气资源已经成为世界上许多国家扩大油气产储量的途径之一。深层油气对于老油田扩大储量、稳定产量有着非常重要的意义。目前世界上已有 70 多个国家进行了深度超过 4 500 m 油气钻探^[5]。深层具有工业性烃类聚集并有巨大的储量,这已被近几年的地质勘探成果和综合研究所证实。深层油气的分布及成因机制方面的研究,在美国、前苏联和一些欧洲国家开展较早,我国也在塔里木盆地、四川盆地以及渤海湾等盆地钻了一些深探井,对深层有机质的演化取得了一些认识。深层油气的成藏富集,有其特殊的规律性。但深层烃类相态的存在是相当复杂的。关于油气烃类稳定性的问题,是人们非常关心的问题,通过模拟实验和深井岩芯的研究,这方面已取得了一些研究进展。深层油气的保存与异常高压带密切相关,压力对有机质的成烃演化起着非常重要的作用,这一方面的研究近几年也有了较大的进展。另外,对于深层油气中干气藏的成因方面,也取得了较大的进展,本文将重点探讨近年来深层油气中地球化学方面的研究进展。

1 油气消亡界线有待于重新认识

Tissot 等人 70 年代建立的“干酪根晚期热降解生烃说”,揭示了常规油气的形成演化和分布规律。按照这一理论,石油地质学家们建立了分散有机质成烃演化的剖面,提出了油气生成的阶段性理论,即当 R_o 大于 0.5% (温度为 60℃) 时,分散有机质开始形成石油,在 R_o 大于 0.9% (温度为 125℃) 时,石油发生裂解, R_o 为 1.35% (温度为 200℃) 时,石油完全裂解,形成凝析油和湿气藏,当 R_o 为 2.0%~4.0% 时,形成以甲烷为主的干气藏,大于 4.0% 时,进入变质作用阶段。然而,这一烃类的相态变化与越来越多的深井资料相矛盾,Price^[6,7] 分别对 Bertha Rogers No. 1 井 (9.6 km) 和 Jacobs No. 1 井 (7 544 m) 进行了详细的地球化学研究,发现在 R_o 为 3.0%, 温度超过 300℃ 时,仍有液态烃存在。1993 年 Price^[8] 从数口深

* 中国科学院资源生态环境研究重大项目“深层油气地球化学特征与成因机理研究”(编号:KZ951-B1-414)资助。

收稿日期:1999-10-07

井和模拟实验的研究得出,在 R_o 为 2.0%~5.0% 的范围内, $C_{15}+$ 烃类能保持中等到较高浓度,当 R_o 为 7.0%~8.0% 时,仍有微量可以检测的 $C_{15}+$ 烃类,此时才达到 $C_{15}+$ 烃类的消亡界线。由于各地区地温梯度不同,油气分布的深度各有差异。据统计超过 5 000 m 的深井,有将近 4/5 的储层是产干气或产凝析气,只有 1/5 的储层产轻质原油^[9]。

油气存在的深度界线,对于油气的分布、勘探目标的选择以及盆地油气资源的预测,都具有非常重要的意义。根据传统的生油理论,油的消亡界线在深度为 5 km 左右,温度在 150~170℃ 之间。但从一些实际油藏存在的深度情况看,油的存在界线可能比这一值更深,目前世界上埋藏最深的油田为美国墨西哥湾的开卢油田,产层深度为 6 593 m^[10]。我国塔里木盆地的塔中 45 井油层的埋深就超过了 6 000 m,在塔里木的英买力低凸起和哈拉哈塘凹陷油层埋深都较大,平均分别为 5 102.5 m 和 5 854.0 m。众多的研究表明,最深处的原油产出的现今温度在 90~200℃ 范围内,这主要取决于具体的地区与地质历史。普遍认为在深层原油将通过氢原子转移反应而裂解成为天然气和焦沥青。

关于甲烷的存在深度界线问题认识不一,跨越了较大的范围,具有商业性甲烷气藏的 R_o 分布下限范围在 2%~5% 之间。最深的气田是美国西内州米尔斯—兰奇气田,产层深度为 8 083 m^[10]。有研究者从化学热力学的角度,进行了高温条件下甲烷的化学稳定性的计算。Hunt^[11] 计算结果表明,在惰性的干储层中,甲烷能稳定保存到 550℃。Takach^[12] 通过热力学计算得出在惰性的储集层中甲烷具有相当的稳定性,在 12 192 m 的深度能保存 99.4%,甚至在更接近实际地质情况的含水系统中能保存 99.1%,此时的温度至少为 320℃。必须注意的是储层的性质对于甲烷的保存起着至关重要的作用。当储层中有水和硫源存在时,甲烷能被氧化为 H_2S 和 CO_2 ,石墨的存在将会扩大甲烷的保存深度。美国联邦地质调查局的一份报告指出,甲烷在 R_o 大于 4% 时,还能稳定存在,并具有形成商业性气藏的可能性^[13]。

油气的消亡界限与古地温有着密切的关系,前苏联学者对苏联一系列大型含油盆地沉积盖层有机质转化阶段与今、古地温条件的关系进行了研究。业已发现,油藏分布的古温度范围为 70~200℃,在此范围的镜质体反射率(R_o)为 0.4%~1.3%。沉积岩中大部分石油储量(80%)分布在镜质体反射率为 0.5%~0.8% 和古温度为 95~150℃ 范围之内。在受较高温(175~200℃)作用的地层中,石油资源不超过 2%~5%。以往曾受热高于 200℃ 的地层一般不含原生油藏(图 1A)。沉积盆地中油气相态的纵向分带与古温度区间 50~175℃ (石油生成带)、175~200℃ (石油消亡带)和大于 200℃ (非油带或干气带)有密切关系(图 1B)。

2 烃类的稳定性

传统的“生油窗”概念是基于石油不同组份在地质过程的不同温度界线内,烃类发生相态变化而提出的。石油在地壳中的保存是有限的,从化学热力学的角度看,原油在任何地质条件下都是不稳定的,当温度在 175℃ 以上,大多数石油组分开始分解或“裂解”,形成分子量越来越小的化合物,最终将形成甲烷气体和石墨。最近广泛使用的原油裂解化学动力学参数表明在地质条件下原油裂解温度为 150~200℃^[14],但也有研究工作表明,原油在 200℃ 或 250℃ 甚至更高的温度下都是稳定的^[8,15]。大多数有机地球化学家认为油和湿气的界限,主要取决于烃类中不同化合物的热稳定性,而与储层和盖层无机成岩作用无关。为了探寻油气稳定性的问题,研究者设计了一系列的模拟实验,就实验对象而言,包括全岩、干酪根、油

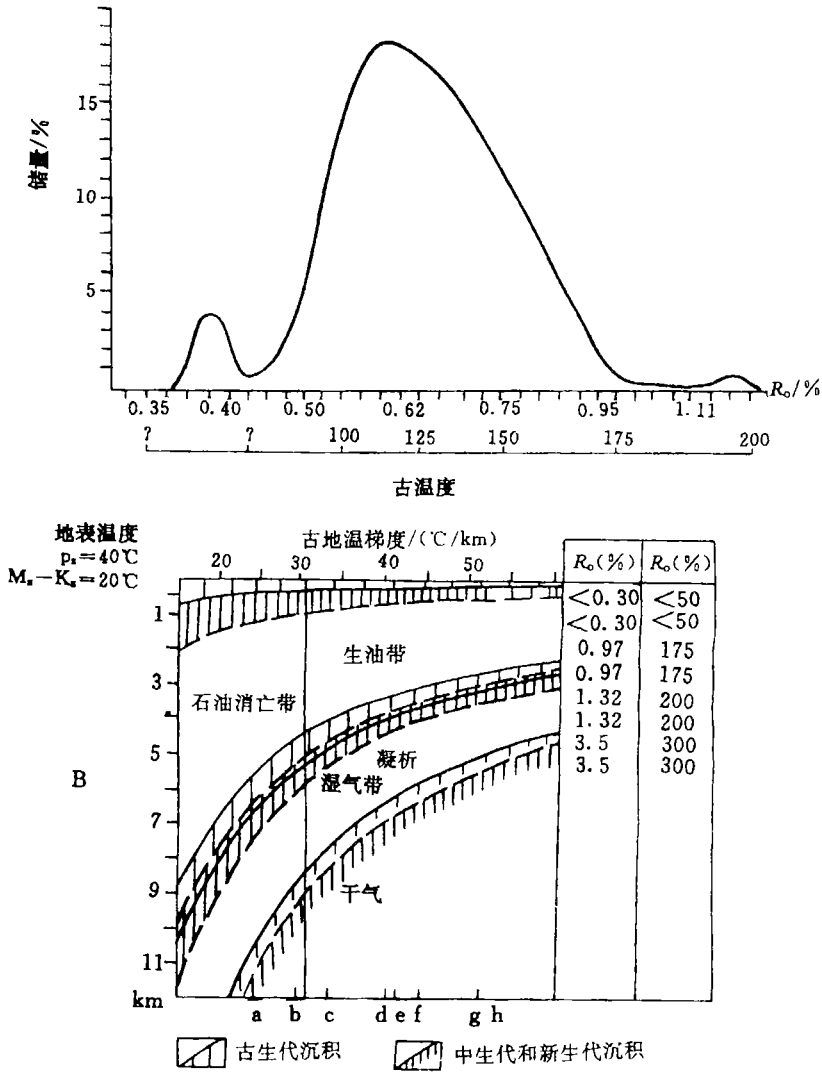


图1 石油储量按古地温分布(A)和油气藏相态纵向分布(B)(据刘淑萱,1992)

不同地区的古温度梯度:a 南恩巴隆起北缘 b 滨里海向斜东缘 c 西西伯利亚北部

d 俄罗斯地台南缘 e 北乌拉秋特 f 西西伯利亚中部 g 北土克曼 h 伏尔加-乌拉尔区北部

及纯化合物,就实验的条件而言分为加水和不加水、加压和不加压、加催化剂和不加催化剂。总之,这些实验是为了设计出更接近地质体中有机质演化的模型,使模拟实验更具有实际的地质意义。结合一些油田的深井样品研究,建立了石油中不同组分的演化规律。

2.1 饱和烃类化合物

不同的有机化合物由于自身的结构和化学键的强弱不同,它们的热稳定性具有明显的差异。自由基反应是烃类发生热裂解的重要反应,根据基本的有机化学原理,在热裂解过程中支链烷烃将比正构烷烃更先被破坏。Price^[8]通过加水裂解实验,指出 C_8+ 饱和烃受热破坏

时,具有以下特征:不稳定的 4-和 5-环烷烃首先裂解,其次是类异戊二烯烷烃,然后是异构烷烃,正构烷烃是最稳定的饱和烃。另外,对于任何一组化合物,随着温度的增加,当碳数或侧链长度增加,化合物的稳定性减小。经受热力作用后的饱和烃以低或零浓度的姥鲛烷、植烷为特征。环烷烃除了进行裂解外,还进行芳构化,但进行的程度非常有限,因为在烃类裂解时芳烃的含量也明显地减小。Mango^[16]则认为单环烷烃是非常稳定的,但这并不意味着所有环烷烃都是最稳定的饱和烃。从深层凝析气中的组分分析看,饱和烃中正构烷烃是较高分子量组分中最稳定的。McNeil^[17]进行了热力对生物标记化合物的作用方面研究,实验结果表明热裂解使生物标记化合物母分子发生异构化,消除环系统上的部分或所有侧链,并且破坏五元环。对于藿类化合物随着成熟度增大,长链藿类化合物减小,而 C_{29} 藿烷 T_m 及四环增加,这些明显的变化可以作为评价储层中烃类是否明显地发生热裂解的标准。

金刚烃类是石油中的一类烷烃化合物,它的独特结构赋予这些分子相对于石油中的其他化合物,具有异常高的热稳定性,使它们在原油裂解成气过程中含量逐渐增高,因此,可以利用金刚烷的浓度有效评价储层原油的破坏程度^[18],这种破坏主要是由于热裂解和热化学硫酸盐还原作用(TSR)造成。后一过程包含在储层中高温下硫对石油的氧化。一般来说,想对储层中石油热裂解程度及裂解在何深度进行作出可靠的估计是非常困难的。Dahl 等^[18]展示了金刚烃类的相对丰度可以用来判识油气的分布和估计石油的破坏程度以及特定盆地中油的消亡界线,也可以用它判识由高低不同成熟度组分组成的原油。

Burnham 等^[19]用双同位素标记的 $1,2-^{13}C_2$ 正十六烷和 $1-^{13}C_1$ 正十二烯添加进三个原油样品和纯正十六烷中,用来确定原油中正构烷烃在真实系统内在的分解动力学参数及反应机理。他们的研究发现,当温度达到 $350^{\circ}C$ 时,原油中正构烷烃的分解主要形成比原碳数短的正构烷烃,而没有明显的支链烷烃,然而,在纯正构烷烃中则主要形成支链烷烃。当温度低于 $350^{\circ}C$ 时,正构烷烃在原油中的活化能要低于纯的正构烷烃,因此原油基质使原来稳定的烷烃组分变得不稳定。

2.2 芳烃的热稳定性

与饱和烃类化合物相比,芳烃的热稳定性研究相对较少。Price^[8]对热力后的芳烃进行了系统地研究,归纳出以下组成特征:①具有较高浓度的烷基苯(尤其在油和凝析油中);②甲基、二甲基和三甲基苯和非保持较高的浓度;③较少或没有不溶包络物;④缺少高分子量的化合物;⑤芳烃化合物的数目逐渐减少。

热力作用的含硫芳香烃有以下特征:①缺乏烷基噻吩;②无高分子量的化合物;③没有不溶包络物;④有非常高浓度的甲基、二甲基和三甲基苯并噻吩和二苯并噻吩。对于一组给定化合物(如萘),当化合物分子量和侧链长度增加时,热稳定性减小,因此,乙基、丙基和丁基侧链比甲基侧链更加不稳定。

2.3 总组成和同位素方面的变化

在深层,不同有机质类型对热力作用具有不同的表现,富氢的 I 型和 II 型有机质与 III 型有机质相比,更能保持中等生烃能力到较高的成熟阶段。从目前数口 $7\sim 10\text{ km}$ 的钻井岩芯的 C_{15+} 烃类和沥青分析看,仍能保持中等到较高的浓度,此时的 R_o 已经达到了较高的演化程度($R_o=2.0\%\sim 7.0\%$)。在烃类破坏相中, C_{15+} 饱和烃与芳烃的比值明显地减小,各类化合物中碳同位素变重,饱和烃 $\delta^{13}C$ 值变重的现象更为明显^[8]。饱/芳比的较大程度地减小,是由于芳烃的热稳定性比饱和烃大的缘故。Claypool 等^[20]在对上侏罗纪 Smackover 油和凝

析气研究时发现, $C_{15}+$ 饱和烃与芳烃的比值, 在未降解的样品为 1.2~9.8, 而在热破坏相中则变为 0.2~0.4; 饱和烃的 $\delta^{13}C$ 则有 $-25.0\text{‰} \sim -23.5\text{‰}$ 变为 $-22.4\text{‰} \sim -21.1\text{‰}$ 。流体压力增加强烈地抑制有机质变质包括烃类的热破坏。使高浓度的沥青和 $C_{15}+$ 烃类能够保存到 R_o 值为 3.0%~5.0%, 然而这些结论与烃类保存在高压、细粒岩石, 故生成的产物无法从系统中排出有关。从活化能的角度看, 饱和烃 C—C 键的断裂需要约 82.6 kcal/mol 的能量, 而 C—H 键的断裂需要的能量比 C—C 键断裂多至少 20 kcal/mol, 苯环中的 C—C 键的断裂需 117 kcal/mol。因此, 烃类热破坏, 必须要克服 82.6~117 kcal/mol 或更多的能量, 需在非常高的成熟条件下进行。

3 深层天然气成因探讨

油气在空间上的分带性相当明显, 深层天然气藏分布广泛。在 18 km 深处, 不论有机质自身的成分如何, 均将生成大量的天然气和极少量的液态烃。Hunt^[21] 认为大多数生油窗的范围在 60~160℃, 过成熟时, 油向气转化, 一半或三分之二的裂解气来自先前生成的油的热裂解。原油被认为是重要的气源, 150℃ 以上裂解为湿气, 200℃ 以上则成为干气, 但支持这一观点的证据却很少。较多的模拟实验想证实油变成气的过程, 但自然界裂解气中甲烷的平均含量为 80%~85%, 而从油和干酪根裂解仅能形成 10%~60% 的甲烷, 而正构烷烃裂解仅能形成不足 10% 的甲烷。另一方面, 天然气($C_2 \sim C_4$) 异乎寻常的稳定, 丙烷在温度为 200℃ 时的半衰期为 8×10^8 年^[22], 丙烷和丁烷转化为乙烷和甲烷需要大量的能量, 因此即便是在非常热的储层条件下, 这一反应也进行的非常缓慢。

为了解释天然气的成因, 不少研究者提出新的天然气的形成机理, 最有影响的是 Mango 提出的催化气的模型(Catalytic Gas)^(23~27)。他认为过渡金属元素广泛地存在于含碳的沉积岩中, 天然气的形成正是在这些金属元素作催化剂的作用下, 由氢和烯烃分子的反应形成。他的研究首次在实验室用合适的温度(175~200℃)模拟了天然气的形成: $H_2 + \text{原油} \rightarrow \text{湿气} \rightarrow \text{干气}$ 。反应的产物的组成与深层天然气的组成非常一致; 催化气的同位素组成特征也同天然气中的一致。因此, 他认为所谓的热解气事实上是催化形成的, 深层是否存在油并不取决于烃类的稳定性, 主要因素是否存在过渡金属元素的催化, 它使烃类不稳定, 促使它们分解形成天然气, 然而, 这一反应的机制并不清楚; 模型中使用的过渡金属元素, 在地质体中的赋存形式及数量的多少都不清楚, 该模型也有待于进一步验证。

关于深层天然气藏的成因还有其它不同的解释, McNeil^[17] 认为在自然条件下烃类是相当稳定的, 深部储层中的气体是由于芳香烃侧链的断裂形成。Price^[28] 则认为干气藏中大部分来自与 $C_{15}+$ 烃类同时形成的湿气, 经过晚期排烃分馏形成富含甲烷的干气藏。另有研究者认为水参与反应, 使烃类转化为甲烷和二氧化碳。Price 和 Helgeson 都认为深层天然气不仅仅是由传统的热裂解形成, 可能还有其他更为重要的形成方式。

4 深成源岩的生烃性能

深层中分散有机质的生烃性能决定着它是否能形成工业性油气藏。由于在深部, 地层负荷增大, 其间流体压力大于浅层, 使中浅部的油气不可能向深部运移, 因此, 深部油气藏的形成必须有深部的油气源岩, 当沉积岩的厚度越大, 才越可能沉积烃源岩。虽然 Hunt^[21] 认为在深度达到 5 km 或更深的深度范围内(温度为 130℃), 仅能形成 10% 的烃类。但对烃类生

成和运移的许多综合分析表明,在某些盆地的 4~7 km 深度内,烃源岩仍进行着生烃和运移过程(如滨里海盆地)。这表明生油母岩的生烃潜力并没有完全释放出来,分散状态烃的热稳定性也没有完全实现,这可能与液态烃类在异常高压带难以排出有关,以致降低了分散有机质的后生演化程度。

对于深层碳酸岩生烃性能,周中毅等^[29,30]提出晶包有机质是另一类生油母质。他们认为晶包有机质是高质量的生烃母质,这类生烃母质的成烃过程缓慢,沿续至高演化阶段(R_o 从 0.7%~3%),晶包有机质成烃释放时间晚于干酪根热解成烃的时间,因而提出在碳酸盐岩中可能存在二次生油的演化过程。针对我国分布的碳酸盐岩热演化程度、干酪根数目少、有机碳含量低的特点,周世新等^[31,32]提出在碳酸盐岩中还存在一类尚未被人们认识的脂肪酸盐。脂肪酸盐的模拟实验表明,它确能生烃且烃类转化率较高,已有证据显示在绿河页岩中确实存在这种盐类。

5 压力对有机质演化的影响

深层油气的保存与异常高压带密切相关,压力对有机质的成烃演化起着非常重要的作用,有关压力效应存在多种不同的观点。有关异常流体对有机质演化影响,地质实例已经能使我们更好地研究和理解压力效应。Hunt^[21]和 Tissot^[33]都认为在生烃过程中,压力不是一个重要的因素,它的作用次于温度。Monthioux 等^[34,35]进行了较为深入细致的研究,他用金属管封装印尼 Mahakam 三角洲的未成熟煤,进行了压力范围为 $0.5 \times 10^8 \sim 4 \times 10^8$ Pa,加热时间为 24 h 的高压热解实验。他们对产物和固体残余物进行组分分析,发现化合物的组成特征在每一温度点非常相似,由此认为不同的压力对有机质的变质作用不会产生可以检测到的效应。

目前较多的实验证据表明,压力可延迟或抑制油气生成和有机质成熟。Price^[36]等综合分析各种不同有关压力效应的观点,设计了封闭体系下的含水热解实验来考察流体压力对油气生成和演化的影响。他们的实验样品为Ⅱ型含硫有机质,利用氦气作为压力介质在 287℃、350℃和 425℃进行一系列不同流体压力下实验。实验结果表明,在 287℃时的生烃阶段,当釜内流体压力从 31.0×10^5 Pa 增加到 965×10^5 Pa 时,产生的气体、汽油烃及饱和烃的浓度都大大减少。而经索氏抽提过的残余岩石产烃潜力(S_2)却大大增加。在 350℃时,实验体系进入烃热破坏阶段,产物的组成特征表明压力升高能抑制石油裂解。Price^[36]等还进行详细的生物标志物特征及成熟度参数研究,表明随流体压力加大,对有机质的变质作用的延迟也影响了生物标志物。

深层油气的形成与异常压力密切相关。在我国东部的黄骅拗陷,已经发现的第三系深层油气藏中几乎都与异常压力有关;我国西部的准噶尔盆地 7 500 m 处仍为液态烃的赋存带,塔里木的油藏普遍较深,这些都是由于存在异常压力带缘故。高压能延迟或抑制油气生成和有机质成熟,因此在深层可能有高压油气藏存在。

深层油气虽然具有良好的勘探前景,但并不是意味着 4 000~8 000 m 深度段具备油气藏形成的最佳条件,相反,由于深层油气勘探成本高,风险大,很难获得好的地震资料,一些复杂的石油地质规律还没有完全被认识,因此,非常有必要开展深层条件油气藏形成、聚集和保存方面的研究。

参 考 文 献

- 1 马克西莫夫 С П, 等. 深层油气的形成与分布. 胡征钦译. 北京: 石油工业出版社, 1988.
- 2 刘淑莹主编. 深层油气藏储集层与相态预测. 北京: 石油工业出版社, 1992.
- 3 李小地. 中国深部油气藏的形成与分布初探. 石油勘探与开发, 1994, 21(1): 34~39.
- 4 康竹林. 渤海湾盆地深层油气勘探前景. 石油勘探与开发, 1996, 23(6): 20~22.
- 5 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995.
- 6 Price L C, Clayton J L and Rumen L L. Organic geochemistry of the 9.6 km Bertha Rogers No. 1 well, Oklahoma. *Org Geochem*, 1981, 3: 59~77.
- 7 Price L C. Organic geochemistry of core samples from an ultradeep hot well (300°C, 7 km). *Chemical Geology*, 1982, 37: 215~228.
- 8 Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 3261~3280.
- 9 童崇光. 油气田地质学. 北京: 地质出版社, 1985.
- 10 王先彬, 妥进才. 未来能源的选择. *地球科学进展*, 1998, 13(5): 422~430.
- 11 Hunt J. Is there a geochemical depth limit for hydrocarbons? *Petroleum Engineer*, 1975, 47(3): 112~127.
- 12 Takach N E, Barker C and Kemp M K. Stability of natural gas in the deep subsurface: Thermodynamic calculation of equilibrium composition. *AAPG*, 1987, 71(3): 322~333.
- 13 Houseknecht D W, Spotl C. Empirical observations regarding methane deadlines. In: *Deep Basins and Thrust Belt, in The Future of Energy Gases*, U. S. Geological Survey Professional Paper 1570, 1993, 217~231.
- 14 Quigley T M, Mackenzie A S. The temperatures of oil and gas formation in the subsurface. *Nature*, 1988, 333, 549~552.
- 15 Jackson K J, Burnham A K, Braun R L, *et al.* Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking. *Org. Geochem.*, 1995, 23, 941~953.
- 16 Mango F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum. *Geochim. et Cosmochim Acta*, 1990, 54: 23~27.
- 17 McNeil R I. Thermal stability of hydrocarbons: Laboratory criteria and field examples. *Energy & Fuels*, 1996, 10: 60~67.
- 18 Dahl J E, Moldowan J M, Peter K E, *et al.* Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, 1999, 399, 54~57.
- 19 Burnham A K, Gregg H R, Ward R L, *et al.* Decomposition kinetics and mechanism of n-hexadecane—1,2-¹³C₂ and dodecene—1,2-¹³C₂ doped in petroleum and n-hexadecane. *Geochim. et Cosmochim Acta*, 1997, 61(17): 3725~3737.
- 20 Claypool G E and Mancini E A. Geochemical relationships if petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, Southwestern Alabama. *AAPG*, 1989, 73, 904~925.
- 21 Hunt J M. *Petroleum and Geology* (W. H. freeman, N. Y., 2nd). freeman, 1996. 185.
- 22 Laidler K K, Sagert N H and Wojciechowske B W. Kinetics and mechanisms of the thermal decomposition of propane. *Proc. R. Soc A*, 1962, 270, 242~253.
- 23 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. *Geochim. et Cosmochim Acta*, 1992, 56: 553~555.
- 24 Mango F D, Hightower J W and James A T. Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas. *Nature*, 1994, 368: 536~538.
- 25 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas. *Org. Geochem.*, 1996, 24(10/11): 977~984.
- 26 Mango F D and Hightower J. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(24): 5347~5350.
- 27 Mango F D and Elrod L W. The carbon isotopic composition of catalytic gas: A comparative analysis with natural gas. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(7/8): 1097~1106.
- 28 Price L C and Schoell M. Constraints on the origins of hydrocarbon gas from composition of gases at their site of origin. *Nature*, 1995, 378, 368~371.
- 29 周中毅, 盛国英. 塔里木盆地古地温与深部找油(气)前景. *地球化学*, 1985, 14(3): 236~241.
- 30 周中毅, 范善发, 潘长春, 等. 盆地深部形成油气藏有利因素. *勘探家*, 1997, 2(1): 7~11.
- 31 周世新, 夏燕青, 等. 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义. *沉积学报*, 1997, 15(2): 118~121.
- 32 Zhou Shixin. Study on hydrocarbon potential of salt of fatty acid in Carbonate Rocks. *AAPG*, 1998.
- 33 Tissot B P and Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, 1984.
- 34 Monthieux M, Landais P, Monin J C. Comparison between natural and artificial maturation series of humid coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Org. Geochem.*, 1985, 8: 275~292.
- 35 Monthieux M, Landais P and Durand B. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Org. Geochem.*, 1986, 10: 275~292.
- 36 Price L C and Wenger I M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Org Geochem.*, 1992, 19: 141~159.