

中国未熟-低熟油的基本特征及成因

毛光周^{1,2}, 刘池洋², 高丽华¹

(1. 山东科技大学 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东 青岛 266590;

2. 西北大学 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 低熟油是一种重要的非常规能源矿产资源。中国中、新生界陆相含油气盆地中, 多发现未熟-低熟石油。在大量查阅、整理与综合前人资料的基础上, 对我国低熟油的分布、物理化学特征、判别标志、成因等进行了归纳、总结与论述。生物标志化合物是低熟油判别的有效手段之一, 无机催化作用在低熟油的形成中具有重要意义, 因此, 在有相关的微量元素等无机因素存在的情况下, 低熟烃源岩区的低熟油勘探就可能具有一定的潜力。

关键词: 油源对比; 低熟油分布; 生物标志化合物; 生烃母质; 油气成因; 矿物催化; 活化能; 低熟油

中图分类号: P618.13

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2012)06-0076-10

Essential Characteristics and Origin of the Immature Oil in China

MAO Guangzhou^{1,2}, LIU Chiyang², GAO Lihua¹

(1. Key Lab of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals of Shandong Province, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)

Abstract: The immature oil, which is a kind of important unconventional energy resources, is found almost in every Mesozoic-Cenozoic continental petroliferous basin in China. The paper summarized and elucidated the distribution of the immature oil in China, physical chemical features, identification index, and hydrocarbon origin on the basis of the extensive study of the former data on the immature oil. The biomarker is one of the effective means to identify the immature oil, in the formation of which the inorganic catalysis plays an important role. Therefore, the exploration of the immature oil in the regions of the immature hydrocarbon resource rocks may have enormous potential with the existence of such inorganic factors as relative trace elements.

Key words: oil-source correlation; distribution of immature oil; biomarker; generative kerogen; hydrocarbon origin; mineral catalyze; activation energy; immature oil

未熟-低熟油是一个与干酪根晚期成油理论中成熟油相对的概念, 具有较低的源岩演化程度和不同于成熟油的有机地球化学特征, 形成于成岩作用晚期, 有机质演化达到成烃门限前, 源岩镜质体反射率 R_o 约 0.2%~0.7%, 相当于干酪根生烃模式的低熟或未熟阶段。其原油性质一般为重质石油, 也有凝析油^[1-2]。

有人认为, 源岩低于成熟度要求前不会生成石油, 而胆甾烷比值所显示的未/低熟归因于运移过程中成熟油被污染^[3], 这也为原油的混源实验所证实^[4-8]。

在未熟-低熟烃源岩发育区, 在某些地质因素的作用下, 可能会有一定的勘探潜力^[9-10]。少量的低熟油

收稿日期: 2012-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41202083, 90814005); 西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项(BJ081334); 国家科技重大专项(2008ZX05023-001-002); 国家重点基础研究发展计划("973"计划)项目(2003CB214600); 山东科技大学"春蕾"计划项目(2010AZZ009)

作者简介: 毛光周(1978—), 男, 甘肃甘谷人, 讲师, 博士, 主要从事岩矿、地球化学及能源地质的教学与研究。

E-mail: gzmao_nju@yahoo.com.cn

的生成和运移,可使早期成岩阶段孔渗性能良好的储层变为亲油性,为油气的大规模生成、运移和成藏创造有利条件^[11],使致密储层有形成大规模油气藏的可能。

1 中国未熟-低熟石油的分布

未熟-低熟石油在陆相盆地中分布广泛,多分布于中国东部 25 个盆地的 35 个沉积单元中(图 1),中、西部较少。烃类产出类型主要是原油和重油,仅少数沉积单元产低熟的凝析油或轻质原油。

35 个沉积单元中,低熟油产出层位为上二叠统、侏罗系至新近系。除合肥盆地外,其它沉积单元的低熟油均产于单一层位,其中上二叠统分布于西北地区 2 个盆地的 2 个沉积单元(占 6%),侏罗系分布于西北地区 3 个盆地的 4 个沉积单元(占 11%),白垩统则分布于东北及西北地区的 7 个盆地 8 个沉积单元中(占 22%),新近系分布于西南、西北及东部、南部海域 6 个盆地(占 17%),古近系主要分布于东部地区的 9 个盆地的 16 个沉积单元(占 44%) (图 1)。因此,中国低熟油相对富集于第三系,如苏北盆地以及济阳、辽河、黄骅三个坳陷。因运移距离相对较近,低熟油常具自生自储特征。低熟油埋藏深度多小于 3000 m(酒西盆地青南次凹 K_1z, K_1g 除外),埋深低于该区生烃门限,产于沉积单元的边缘、浅凹陷及潜山带。

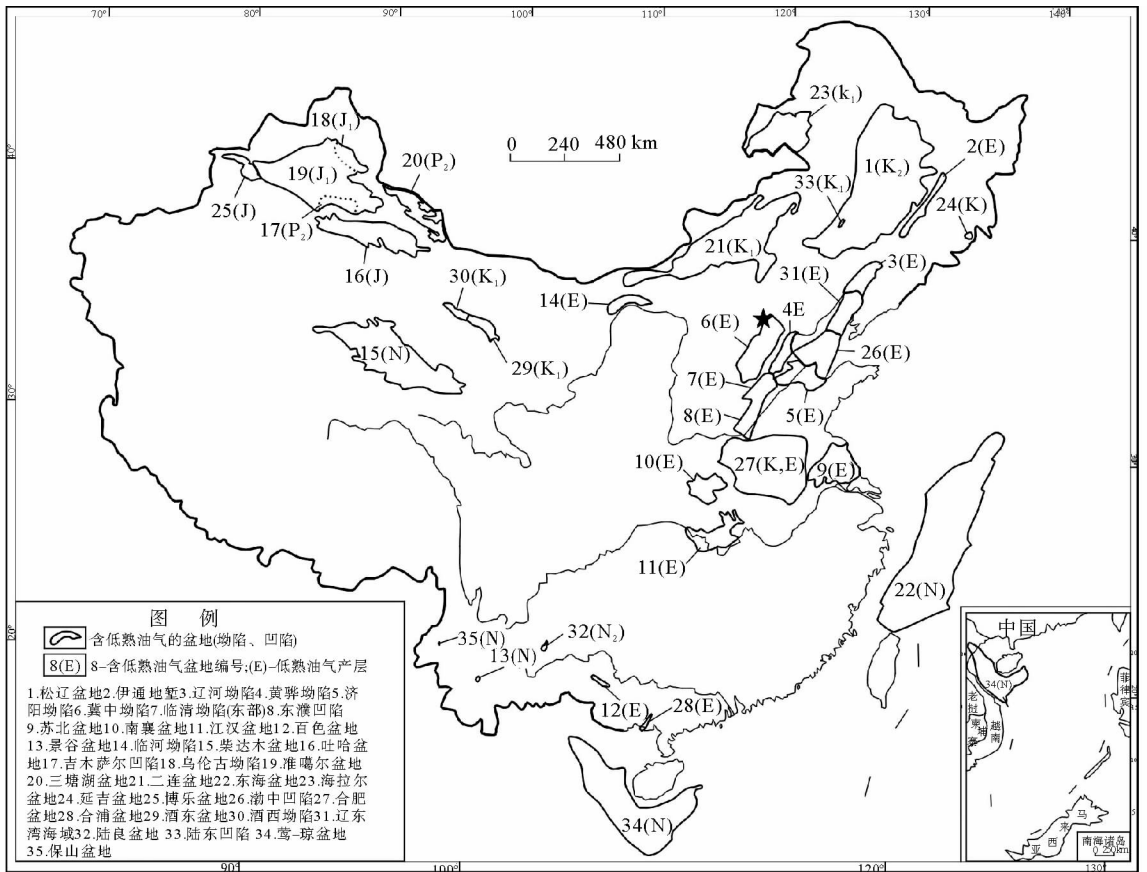


图 1 中国低熟油资源分布图(据文献[12]修改)

Fig. 1 Distribution map of immature oil in China(modified after reference [12])

2 未熟-低熟油的物理化学特征

2.1 物理性质

低熟油具有高粘度(247~2249 mPa·s)、高密度(0.9280~0.9611 g/cm³)、高含硫量以及低凝固点等特点。源岩 R_o 约为 0.2%~0.7%。

2.2 化学特征

与成熟油相比,低熟油芳烃含量高,饱和烃含量较低,饱/芳比低,约为 3。沥青质和非烃较高,脂肪碳/芳香碳低于成熟油^[13-14]。低熟油正构烷烃具奇偶优势(OEP>1,部分>1.4)。环烷烃(萘烷、甾烷等)含量高于成熟油,甾、萘烷异构化程度低。具较低的 Pr/Ph(0.6)和较高的 Ph/nC₁₈(2.37)^[15]。

低熟油全油碳同位素 δ¹³C 主峰值 -30‰~-29‰与 -27‰~-25‰,族组分碳同位素分馏小(主峰值 <2‰)。δD 为 -180‰~-130‰,主峰值为 -170‰~-150‰,-160‰~-150‰为次高峰。低熟油伴生气 CH₄ δ¹³C 比成熟油伴生的 CH₄ 均值轻约 10‰(平均值为 -50‰~-52‰)^[16]。

3 判别标志

3.1 C₂₉ 甾烷 20S/(20S+20R) 和 ββ/(ββ+αα) 比、C₃₁ 藿烷 22S/(S+R)

不饱和甾烷含量是区分成熟油和未熟油的有效指标^[17]。随成熟度或埋深增加,甾类化合物降低^[18],重排甾烷增加^[19],4-甲基甾烷减少^[20]。

随着烃源岩成熟度增加,甾、萘类等生物标志化合物由不稳定的生物构型向较稳定的地质构型转变,引起其含量的变化,可用来表征有机质的热演化程度。把 C₂₉ 甾烷 20S/(20S+20R) 和 ββ/(ββ+αα) 分别为 0.42 与 0.43 定为低熟和成熟的界限,0.25 与 0.27 定为未熟和低熟界限。对我国 35 个含未熟-低熟油地区相关数据做了统计(图 2),符合 Huang 等^[21]对未熟-低熟油的划分标准,有关参数在油源对比中具有重要作用^[22]。

伽马蜡烷/C₃₀ 藿烷-C₂₉ 20S/20(S+R) 图解可区分低熟与成熟油^[23],对中国 35 个含低熟-未熟油的沉积单元中的未熟-低熟油相关参数比较如图 3 所示。

在热演化和成岩作用过程中,17αH、21βH 升藿烷由 22R 构型向 22S 构型转变,异构化终点物^[24] C₃₁ 藿烷 22S/(S+R) 值为^[6] 0.57~0.60。

C₂₇ 甾烷 ββ/(ββ+αα) 值 < 0.20, 20S/(20S+20R) 值 < 0.35 也可作为区分成熟油与未熟油的指标^[14]。

随着成熟度的增加,17α(H)-三降藿烷 T_m 逐渐消失,而 18α(H)-三降藿烷 T_s 相对浓度增加,T_s/T_m 比值增大。

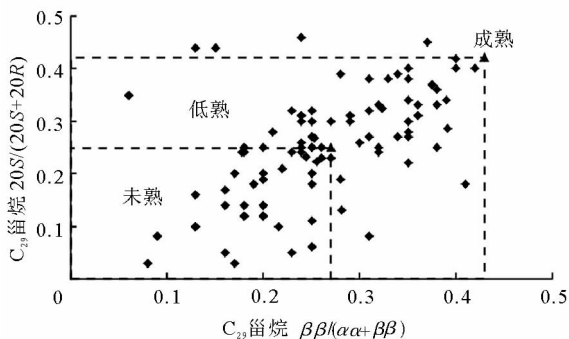


图 2 中国低熟油 C₂₉ 甾烷 20S/(20S+20R) 和 ββ/(ββ+αα) 相关图

Fig. 2 Correlation diagram of C₂₉ sterane 20S/(20S+20R) to C₂₉ sterane ββ/(ββ+αα) of immature oil in China

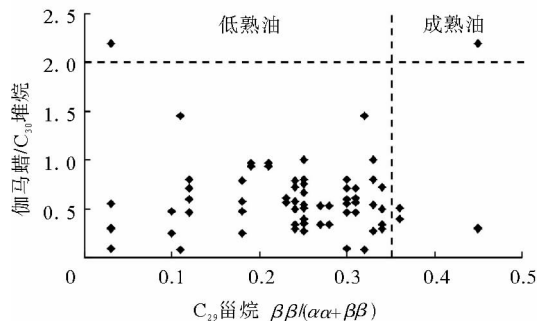


图 3 中国低熟油 C₂₉ 20S/20(S+R) 和伽马蜡烷/C₃₀ 藿烷关系

Fig. 3 Relation graph of C₂₉ sterane 20S/(20S+20R) and gammacerane/C₃₀ hopane ratio of immature oil in China

3.2 正构烷烃奇偶优势指数 OEP

低熟油具有正烷烃奇偶优势,奇偶优势随成熟度提高而逐渐消失,OEP 值趋近于 1^[20,25]。中国未熟-低熟油的奇偶优势较为明显(图 4)。

3.3 姥鲛烷 Pr、植烷 Ph 特征

一般来说,Pr/nC₁₇ 和 Ph/nC₁₈ 反映原油的成熟度。未熟-低熟油中,Pr/Ph 值低(<1),Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈

值较高,尤其是 Ph/nC_{18} 值 >1 ^[26-28]。随着成熟度的提高,姥鲛烷 Pr 和植烷 Ph 的质量分数降低, Pr/nC_{17} 及 Ph/nC_{18} 峰值比下降^[28]。

3.4 碳同位素

样品不成熟,则碳同位素曲线波动较大,成熟度差异仅能引起同碳数正构烷烃同位素值 2‰ 的变化^[29]。根据 Tissot 的 $C_1/\Sigma C_n$ 与 $\delta^{13}C_1$ 关系图版^[30],可以判断样品的成熟度特征(图 5)^[31]。

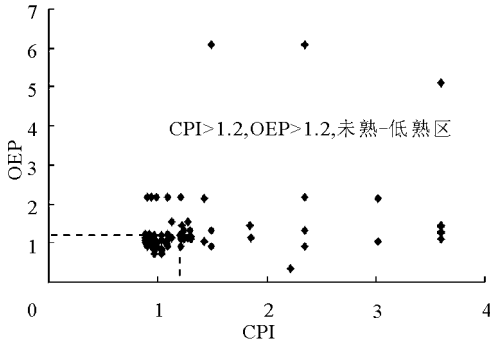


图 4 用 OEP-CPI 表征的原油成熟度区间
Fig. 4 Crude oil maturity from OEP-CPI

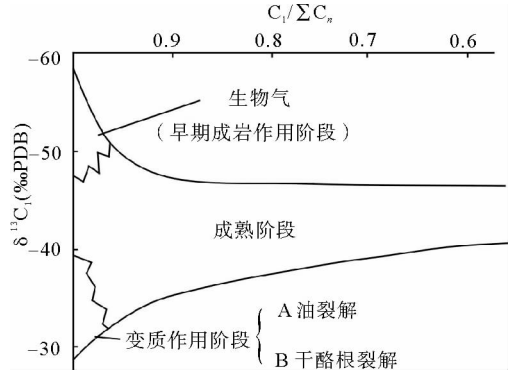


图 5 $C_1/\Sigma C_n - \delta^{13}C_1$ 关系图^[31]
Fig. 5 Relation graph of $C_1/\Sigma C_n$ and $\delta^{13}C_1$

3.5 饱芳比与非沥比

同成熟原油相比,未熟-低熟原油具有饱和烃含量低,非烃含量高等特征。低熟油中饱/芳一般 >2.5 , 非/沥为 6~15,一般大于 10,低熟原油(脂肪碳/芳香碳)低于成熟原油^[32]。

有机质的演化过程主要表现为烷烃的裂解和芳烃的缩合。芳烃的缩合程度最能反映热成熟度。中-高熟样品的色谱呈前峰组型分布,二环、三环化合物为主;低-中熟样品的色谱呈双峰组型分布;未熟-低熟样品的色谱呈后峰组型分布,五环、四环化合物占优势^[33]。

原油饱和烃的气相色谱特征也可有效反映成熟度和原始母质。成熟度增高,低碳数烷烃含量增加,正构烷烃主峰碳数减少,使 C_{21-}/C_{22+} 的峰值比升高^[25]。

3.6 其他判别标志

利用石蜡指数-庚烷值(图 6)^[34]、异庚烷-正庚烷值的演化曲线(图 7)^[35]、庚烷-异庚烷(图 8)^[36] 特征可以判断原油的成熟度。低熟油的含硫量-密度与成熟度具有较好的相关性(图 9)^[37]。

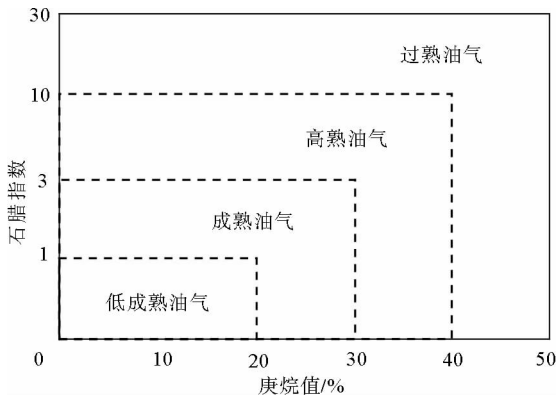


图 6 油气成熟度的石蜡指数-庚烷值(%)判别图^[34]
Fig. 6 Hydrocarbon maturity from ratio of paraffin to heptane

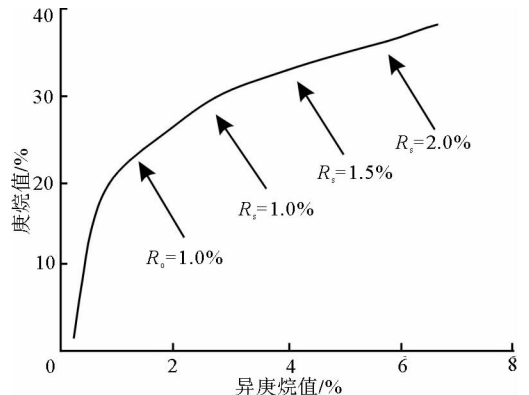


图 7 正庚烷和异庚烷值演化曲线图^[35-36]
Fig. 7 The evolution curve of value of *n*-heptane and iso-heptane

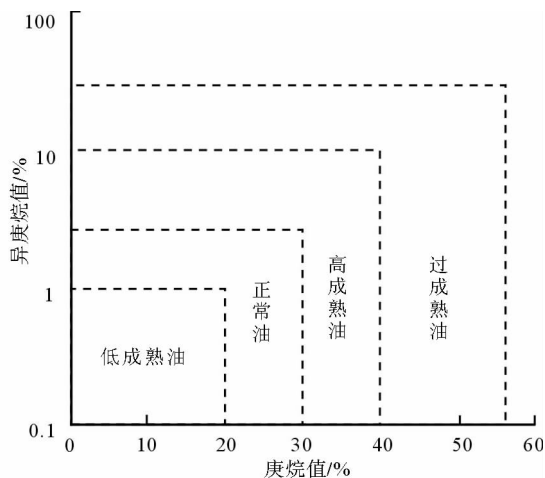


图 8 正庚烷和异庚烷表示的原油成熟度分类^[36]

Fig. 8 Crude oil maturity from ratio of *n*-heptane and iso-heptane

从图10所示的烷基萘异构体比值特征可以看出,未熟生油岩的 TMN/TeMN 比值分布于<0.4 的低值区,低熟原油集中在 0.3~0.5,成熟原油和生油岩集中于 0.4~0.6,高熟原油和生油岩处于>0.5 的区域^[33]。

脱羟基维生素 E(DHVE)常发现于低熟油和生油岩中^[38]。4 种 DHVE 构型化合物的稳定序列为 $\delta < \gamma < \beta < \alpha$ 。低熟阶段, $\beta/\gamma < 1$, R_o 约为 0.6% 时, 该值 > 1, 并随成熟度增加 β/γ 迅速增大, 至 $R_o > 0.7\%$ 时, γ 构型率先消失, α/γ 比值也显示出类似的趋势(图 11(a)), 为良好的成熟度参数^[33]。苯并荧蒹/苯并(e)苌比值是低-中成熟演化阶段良好的成熟度指标^[33]。五环芳烃苌主要来源于陆源高等植物, 是一个成熟度参数。苯并荧蒹/苯并(e)苌随着深度增加而减小(图 11B), $R_o < 0.6\%$, 该比值 > 1, $R_o > 0.8\%$ 时, 该值约 0.3, 以后保持不变, 该比值可能预示了一个平衡值^[33]。

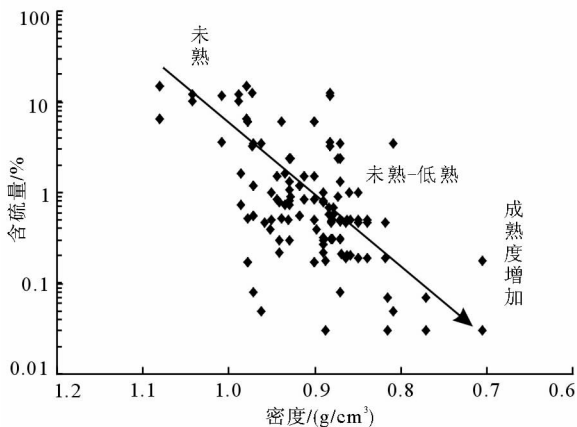


图 9 未熟-低熟原油密度-含硫量与成熟度的关系图^[33]

Fig. 9 Maturity between density and sulphur content and tetra-methylnaphthalenes

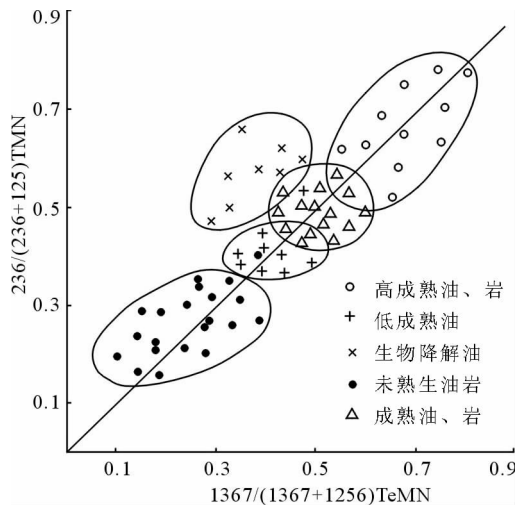


图 10 三甲基萘与四甲基萘成熟度参数图^[33]

Fig. 10 Maturity parameter figure from tri-methylnaphthalenes of immature oil

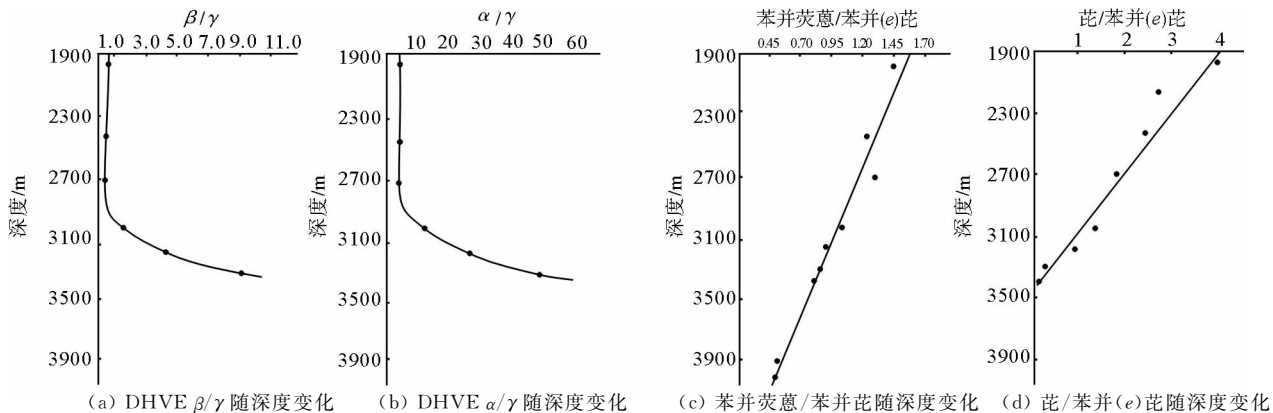


图 11 芳烃参数随深度变化图^[33]

Fig. 11 Relation graph of aromatic parameters with depth

4 未熟-低熟油成因

未熟-低熟油多与陆相沉积或陆源有机质有关,低熟油气资源常见于陆相沉积,早期生烃和分期生烃为陆相生油的一大特色^[10]。未熟-低熟油具有木栓质体、细菌改造有机质、富硫有机大分子早期降解、树脂体干酪根解聚、蜡和藻类类脂物、可溶有机质成烃等多种生烃模式^[10,38],未熟-低熟油的产出和富集与特定的地质条件相联系。

4.1 生源

王铁冠等^[12]对未熟-低熟原油的研究表明,其中常含有相当份量的细菌生源的贡献物。半咸水-咸水环境生成的某些藻类如丛粒藻、颗石藻等,易于早期生烃^[13,39-40]。可用饱和烃 $\delta^{13}C(\text{‰})$ -芳烃 $\delta^{13}C(\text{‰})$ 相关图(图 12)对油气的不同生源进行限定^[41]。

大量的原生未熟-低熟油的形成,主要与其母质类型有关。王铁冠等^[12]认为未熟油的形成与树脂体、高等植物蜡质、细菌改造陆源有机质、藻类类脂物、木栓质体以及富硫大分子(干酪根、沥青和非烃)这 5 种不同原始母质的早期生烃有关。刘文汇等^[2]把未熟油的形成机制归纳为树脂体烃源岩成烃、脂肪酸成烃、藻类生物类脂物的早期成烃、干酪根早期降解成烃、可溶有机质成烃、栓质体早期成烃和生物作用早期成烃 7 种机制。黄第藩等^[28,42]则强调沉积岩中可溶有机质对早期成烃作用的贡献。几种不同原始母质特征如下:

菌藻类:形成石油和天然气的原始母质主要是广泛分布于海洋和湖泊中的古代微生物,自然界二氧化碳的循环过程表明石油与天然气的形成最初发生在岩石圈、水圈和生物圈的多种作用过程(图 13)。

低熟油正烷烃呈双峰态分布,前峰以 nC_{17} (或 nC_{18}) 为主峰,无奇偶优势,常属藻类微生物或细菌物源产物^[43]。浮游藻类等微生物为沉积岩中有机质的主要母质来源,对油气形成的贡献最大^[2,44-45]。

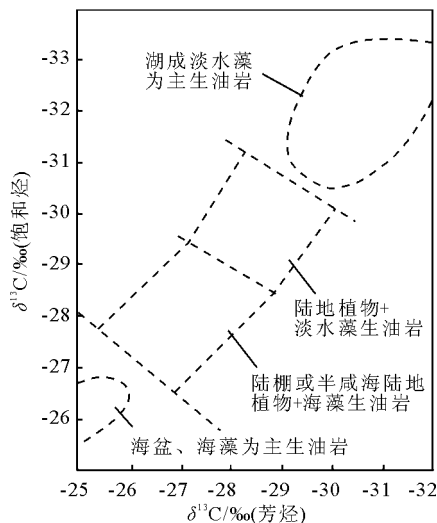


图 12 饱和烃 $\delta^{13}C$ 和芳烃 $\delta^{13}C$ 相关图^[41]

Fig. 12 $\delta^{13}C$ relationship between saturated and aromatic hydrocarbons

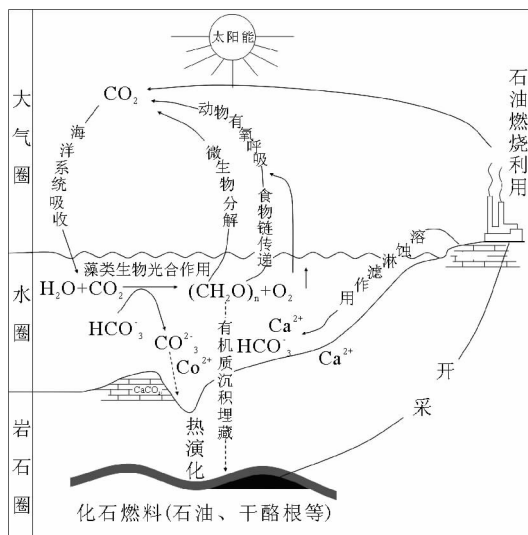


图 13 自然界 CO_2 循环与石油形成示意图^[44]

Fig. 13 The schematic diagram between CO_2 cycling and oil formation

脂肪酸:生成低熟油的有机质主要为富含脂肪酸的硅藻^[46]。未熟-低熟油的生油母质以有机酸为主,脂肪酸及其衍生物占有机酸的大部分,因此,脂肪酸生烃是未熟-低熟油生成的重要步骤之一^[2,12,47-48]。

高等植物:低熟油正烷烃后峰见 nC_{23} (或 nC_{25}) 主峰,CPI 值达 3.1,代表高等植物上表皮蜡的贡献^[43]。低熟油中烷基环己烷和二环萜烷表明陆源高等植物的贡献^[49]。

树脂体:树脂体化学活性大,有利于低熟油的生成和排出^[2,12,47-48,50-51]。

木栓质体:木栓质体来源于高等植物的木栓质组织,能在低温下生成并释放烃类^[12]。

可溶有机质:黄第藩等^[1,28,42]强调了可溶有机质作为未-低熟油气生成的主要母源的意义。

富硫大分子(干酪根、沥青和非烃):未熟油母质以富硫有机质腐泥型干酪根为主^[12]。

低的烃源岩生烃活化能是其早期生成低熟油气的重要原因。生成未熟-低熟油的有机质较正常有机质(干酪根)具有明显偏低的成烃活化能^[52]。

4.2 形成环境

“生物成熟度”指生物细胞在热演化前的生物化学降解对于低熟原油的形成和特征具有明显的控制作用^[44,53]。从某种意义上讲,微生物将会“改良”生烃母质有机质类型,提高源岩的“腐泥化”程度和生烃潜力,甚至降低有机质生烃活化能,使早期生烃,并形成低熟油气^[43,45]。低熟油的生成往往与强还原环境关系密切相关^[26,30,50,54-55]。粘土矿物、碳酸盐矿物、金属离子、放射性元素(作用)以及火山活动对低熟油气的生成具有重要意义^[9,10,48,56-59]。因此,在以上因素作用下,低熟烃源岩区具有一定的低熟油勘探潜力。

5 未熟-低熟油研究及其发展趋势

未熟-低熟油的研究取得了许多重要成果,有些方面仍需做进一步的工作。

1)生物标志化合物是判别未熟-低熟油的有效手段之一,其他如同位素等在低熟油的判别中也具一定作用,尚需进一步工作,获得更有效的判别标志,探讨各判别手段之间的关系。

2)铀等无机催化作用可能在未熟-低熟油的形成中具有一定的积极作用。但需对未熟-低熟油气生烃演化过程中可能的无机因素的类型做更多的工作,需加强其生烃演化过程中无机因素作用的实验研究。铀等无机因素在未熟-低熟油生烃演化过程中的作用机理、过程、化学反应以及作用方式等细节问题有待进一步探讨。

3)需对未熟-低熟油气资源量做进一步的研究统计工作,并对其分布特征有较明确的认识。

4)进一步加强低熟油来源的混源理论研究,进行更多的原油混源实验,寻找确切的原油混源比相关判别参数与图件,进而获取成藏或混源的地质时代。

5)对未熟-低熟油气在大规模油气藏形成过程中的作用做进一步的工作,进而提高人们对未熟-低熟油气研究及资源勘探的热情,完善油气成因理论,指导油气资源的勘探生产工作。

参考文献:

- [1]黄第藩.成经理论的发展:(I)未熟油及有机质成烃演化模式[J].地球科学进展,1996,11(4):327-335.
HUANG Difan. Advances in hydrocarbon generation theory:(I) immature oils and generating hydrocarbon and evolutionary model[J]. Advance in Earth Sciences,1996,11(4):327-335.
- [2]刘文汇,黄第藩,熊传武,等.成经理论的发展及国外未熟-低熟油气的分布与研究现状[J].天然气地球科学,1999,10(1-2):1-22.
- [3]CURIALE J A. A review of the occurrences and causes of migration-contamination in crude oil[J]. Organic Geochemistry, 2002,33:1389-1400.
- [4]王文军,宋宁,姜乃煌,等.未熟油与成熟油的混源实验、混源理论图版及其应用[J].石油勘探与开发,1999,26(4):34-37.
WANG Wenjun, SONG Ning, JIANG Naihuang, et al. The mixture laboratory experiment of immature oils and mature oils, making and using the mixture source theory plat and its application[J]. Petroleum Exploration and Development, 1999, 26(4):34-37.
- [5]李素梅,庞雄奇,金之均,等.济阳坳陷牛庄洼陷南斜坡原油成熟度浅析[J].地质地球化学,2001,19(4):50-56.
LI Sumei, PANG Xiongqi, JIN Zhijun, et al. A study of oil maturity at the southern slope of Niuzhuang subdepression, Dongying depression, Bohaiwan Basin, Eastern China[J]. Geology-Geochemistry, 2001, 19(4):50-56.
- [6]李素梅,庞雄奇,金之均,等.苏北金湖凹陷混合原油的地质地球化学特征[J].石油大学学报:自然科学版,2002,26(1):11-15.
LI Sumei, PANG Xiongqi, JIN Zhijun, et al. Geochemical characteristics of the mixed oil in Jinhu sag of Subei Basin[J]. Journal of the University of Petroleum, Edition of Natural Science, 2002, 26(1):11-15.
- [7]PANG X Q, Li M W, LI S M, et al. Origin of crude oils in the Jinhu depression of north Jiangsu-South Yellow Sea Basin, eastern China[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(4):553-573.
- [8]宋宁,林春明,陈丽萍.未熟-成熟油混合后生物标志物参数的变化特征[J].新疆石油地质,2004,25(3):267-270.

- SONG Ning, LIN Chunming, CHEN Liping. Variation of biomarker parameters in the mixed immature and mature oils[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2004, 25(3): 267-270.
- [9] 毛光周. 铀对烃源岩生烃演化的影响[D]. 西安: 西北大学, 2009: 31-40.
- [10] 毛光周, 刘池洋, 刘宝泉, 等. 铀对(I型)低熟烃源岩生烃演化的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2012, 36(2): 172-181.
- MAO Guangzhou, LIU Chiyang, LIU Baoquan, et al. Effects of uranium on hydrocarbon generation of low-mature hydrocarbon source rocks containing kerogen type I [J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2012, 36(2): 172-181.
- [11] 罗晓容, 张刘平, 杨华, 等. 鄂尔多斯盆地陇东地区长 8¹ 段低渗油藏成藏过程[J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(6): 770-778.
- LUO Xiaorong, ZHANG Liuping, YANG Hua, et al. Oil accumulation process in the low-permeability Chang-8¹ member of Longdong area, the Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31(6): 770-778.
- [12] 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 低熟油气形成机理与分布[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 123-147.
- [13] 侯读杰, 曾凡刚, 沈仁福. 低熟油气成因理论与勘探实践[J]. 勘探家, 1997, 2(3): 5-9.
- HOU Dujie, ZENG Fangang, SHEN Renfu. Genetic theories and petroleum exploration of immature and low mature hydrocarbons[J]. Petroleum Explorationist, 1997, 2(3): 5-9.
- [14] 冯子辉, 霍秋立, 刘世妍. 延吉盆地白垩系未熟油的生成与特征[J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(6): 8-11.
- FENG Zihui, HUO Qiuli, LIU Shiyan. Generation and feature of the Cretaceous immature oil in Yanji Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 1998, 25(6): 8-11.
- [15] CZOCHANSKI A Z, SHEPPARD C M, WESTON R J, et al. Organic geochemistry of sediments in New Zealand, Part I, A biomarker study of the petroleum seepage at the geothermal region of Waiotapu[J]. Geochim Cosmochim ACTA, 1986, 50: 507-515.
- [16] 徐永昌, 刘文汇, 沈平. 含油气盆地油气同位素地球化学研究概述[J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 161-168.
- XU Yongchang, LIU Wenhui, SHEN Ping. A review of isotope geochemical researches on oil and gas in oil and gas bearing basins[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(2): 161-168.
- [17] GIGER W, SCHAFFNER C. Unsaturated steroid hydrocarbon as indicators of diagenesis in immature Monterey shales[J]. Nature Wissenschaften, 1981, 68: 37-39.
- [18] 李素梅, 李雪, 张庆红, 等. 牛庄洼陷第三系古沉积环境及其控油气作用[J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(3): 269-273.
- LI Sumei, LI Xue, ZHANG Qinghong, et al. Paleosedimentary environment in Tertiary and its effect on petroleum distribution in Niuzhang subsag, Dongying sag[J]. Oil & Gas Geology, 2003, 24(3): 269-273.
- [19] 段毅, 张辉, 郑朝阳, 等. 柴达木盆地原油成因研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(S): 61-65.
- DUAN Yi, ZHANG Hui, ZHENG Chaoyang, et al. Study on genesis of crude oil from Qaidam Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(S): 61-65.
- [20] 宋一涛, 廖永胜, 王忠. 滩北凹陷孔店组烃源岩评价及油源分析[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(4): 487-493.
- SONG Yitao, LIAO Yongsheng, WANG Zhong. Evaluation of source rocks in Kongdian Formation and analysis of oil sources in Weibei sag[J]. Oil & Gas Geology, 2005, 26(4): 487-493.
- [21] HUANG D F, LI J C, ZHANG D J, et al. Maturation sequence of Tertiary crude oils in the Qaidam Basin and its significance in petroleum resource assessment[J]. Journal of Southeast Asian Earth Sciences, 1991, 5: 3359-3366.
- [22] 曾庆辉, 卓勤功. 济阳坳陷临南地区沙四段油源对比及石油地质意义[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2006, 25(6): 10-12.
- ZENG Qinghui, ZHUO Qingong. Correlation of oils and source rocks of Es₄ and its petroleum geology implication in Linan area, Jiyang Basin[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2006, 25(6): 10-12.
- [23] 孔祥星, 张林畔, 徐思煌. 济阳坳陷车西洼陷油-源对比及运移规律探讨[J]. 石油实验地质, 2005, 27(2): 188-193.
- KONG Xiangxing, ZHANG Linpan, XU Sihuang. Oil-source correlation and migration regularities in the Chexi sag, the Jiyang depression[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2005, 27(2): 188-193.
- [24] 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M. 生物标志物指南[M]. 姜乃煌, 译. 北京: 石油工业出版社, 1996: 160.
- [25] 杨晓敏, 廖林, 姜晓健. 山东省孤南洼陷低熟油特征及成藏模式[J]. 地质科技情报, 2004, 23(1): 69-72.
- YANG Xiaomin, LIAO Lin, JIANG Xiaojian. Feature of low-mature crude oil and accumulation model in Gunan sag, Shan-

- dong province[J]. Geological Science and Technology Information, 2004, 23(1): 69-72.
- [26] 侯读杰, 王铁冠, 孔庆云, 等. 松辽盆地朝长地区原油的地球化学特征[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1999, 23(2): 27-30.
HOU Dujie, WANG Tieguan, KONG Qingyun, et al. Geochemical characteristics of crude oils in Chaochang region[J]. Journal of the University of Petroleum: Edition of Earth Science, 1999, 23(2): 27-30.
- [27] 张云献, 彭渤莹, 刘海燕. 东濮凹陷北部地区低成熟原油生物标志物特征[J]. 断块油气田, 1999, 6(2): 14-16.
ZHANG Yunxian, PENG Boying, LIU Haiyan. Biological marker characteristics of low mature oil in north part of Dongpu depression[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 1999, 6(2): 14-16.
- [28] 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 14-17.
- [29] 陈中红, 查明, 吴孔友, 等. 柴达木盆地东部侏罗系煤系烃源岩生烃潜力评价及地球化学特征[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2006, 36(S): 24-28.
CHEN Zhonghong, ZHA Ming, WU Kongyou, et al. Sedimentary environments and generation potentials of the possible source rocks in Jurassic system in the eastern Qaidam Basin, China[J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2006, 36(S): 24-28.
- [30] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration[M]. New York: Springer-Verlag, 1978: 22-25.
- [31] 何家雄, 陈伟煌, 钟启祥. 莺歌海盆地泥底辟带浅层天然气成因及烃源探讨[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(6): 15-27.
HE Jiexiong, CHEN Weihuang, ZHONG Qixiang. A investigation on shallow natural gas forming factor and hydrocarbon source for Yinggehai Basin mud diapir belt[J]. Natural Gas Geoscience, 1994, 5(6): 15-27.
- [32] 霍秋立, 冯子辉. 三肇凹陷低成熟原油地球化学特征及成因探讨[J]. 大庆石油地质与开发, 1995, 14(4): 6-11.
HUO Qiuli, FENG Zihui. Characteristics and forming cause of low mature crude oil in Sanzhao depression[J]. Petroleum Geology & Oil Field Development in Daqing, 1995, 14(4): 6-11.
- [33] 陈致林, 李素娟, 王忠. 低-中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-197.
CHEN Zhilin, LI Sujuan, WANG Zhong. A study on maturity indicators of some aromatics in low-midmature thermal evolution zones[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 192-197.
- [34] 程克明, 金伟明, 何忠华, 等. 陆相原油及凝析油的轻烃单体组成特征及地质意义[J]. 石油勘探与开发, 1987(1): 34-43.
CHENG Keming, JIN Weiming, HE Zhonghua, et al. Composition characteristics of light hydrocarbons in continental oil and condensate and their geological significance[J]. Petroleum Exploration and Development, 1987(1): 34-43.
- [35] THOMPSON K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons[J]. Geochim Cosmochim ACTA, 1983, 47(2): 303-316.
- [36] 何文祥, 王培荣, 潘贤庄, 等. 莺-琼盆地原油成熟度研究[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(4): 387-390.
HE Wenxiang, WANG Peirong, PAN Xianzhuang, et al. The study of maturity of crude oil in Yingqiong Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(4): 387-390.
- [37] 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): 105-108.
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): 105-108.
- [38] 盛国英, 傅家谟, 江继刚, 等. 原油与生油岩中脱羟基维生素 E 的发现及意义[J]. 中国科学: B 辑, 1987, 30(12): 423-428.
SHENG Guoying, FU Jiamo, JIANG Jigang, et al. Discovery of dehydroxy tocopherol in crude oil and source rock, and its significance[J]. The Sciences of China: Seris B, 1987, 30(12): 423-428.
- [39] 周光甲, 陈致林, 李经荣, 等. 成油藻对油气生成的贡献研究[C]//王启军. 第四届全国有机地球化学会议论文集. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990: 25-37.
- [40] 侯读杰, 王铁冠, 钟宁宁, 等. 低熟油富硫大分子早期降解生烃机制: 以临清坳陷德南洼陷低熟原油和烃源岩为例[J]. 江汉石油学院学报, 1996, 18(1): 30-36.
HOU Dujie, WANG Tieguan, ZHONG Ningning, et al. Generation mechanism of immature and low maturity oils from sulfur-rich geomacromolecular organic matter at the early stages in Linqing depression, Bohai gulf Basin[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1996, 18(1): 30-36.
- [41] 高志龙, 何生, 陈建渝. 合溥盆地生油岩有机地球化学特征[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 1995, 20(1): 101-106.
GAO Zhilong, HE Sheng, CHEN Jianyu. Organic geochemical characters of source rocks in Hepu Basin[J]. Earth Science:

Journal of China University of Geosciences, 1995, 20(1): 101-106.

[42] 黄第藩, 李晋超, 陆相沉积中的未熟石油及其意义[J]. 石油学报, 1987, 8(1): 1-9.

HUANG Difan, Li Jinchao. Immature petroleum in continental deposits and its significance[J]. Acta Petrolei Sinica, 1987, 8(1): 1-9.

[43] 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 细菌在板桥凹陷生烃机制中的作用[J]. 中国科学: B辑, 1995, 25(8): 883-889.

WANG Tieguan, ZHONG Ningning, HOU Dujie, et al. The effects of bacteria in hydrocarbon generation mechanism in Banqiao sag[J]. The Sciences of China: Series B, 1995, 25(8): 883-889.

[44] 吴庆余, 宋一涛, 盛国英, 等. 微生物成烃的分子有机地球化学研究[J]. 中国科学基金, 1997(2): 103.

WU Qingyu, SONG Yitao, SHENG Guoying, et al. The study of microbial hydrocarbon molecules in organic geochemistry [J]. The Scientific Fund of China, 1997(2): 103.

[45] 蒋启贵, 王勤, 承秋泉, 等. 不同组分烃源岩生烃动力学特征浅析[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 512-518.

JIANG Qigui, WANG Qin, CHENG Qiuquan, et al. Discussion on the kinetic characteristics of hydrocarbon generation of different maceral source rocks[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2005, 27(5): 512-518.

[46] BAZHENOVA O K, AREFIEV O A. Immature oil as the products of early catagenetic transformation of bacterial-alga origin matter[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1-3): 307-311.

[47] 史继扬, 向明菊, 屈定创, 等. 氨基酸、脂肪酸对过渡带气、低熟原油形成的意义[J]. 沉积学报, 1995, 15(2): 84-88.

SHI Jiyang, XIANG Mingju, QU Dingchuang, et al. Significance of amino acids and fatty acids for the formation of the biotermocatalytic transition zone gases[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 15(2): 84-88.

[48] 张在龙, 劳永新, 王培建. 盐水对未熟生油岩中脂肪酸催化脱羧生烃的影响[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(6): 57-59.

ZHANG Zailong, LAO Yongxin, WANG Peijian. Effect of salty water and PH value on mineral catalyzed fatty acid decarboxylation in immature rocks at simulated geology condition[J]. Journal of China University of Petroleum, Edition of Natural Sciences, 2000, 24(6): 57-59.

[49] 段毅, 王传远, 郑朝阳, 等. 柴达木盆地西部尕斯库勒油田原油地球化学特征及成因[J]. 矿物岩石, 2006, 26(1): 86-91.

DUAN Yi, WANG Chuanyuan, ZHENG Chaoyang, et al. Geochemical characteristics and genesis of crude oils from gaskule oilfield in western Qaidam Basin[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2006, 26(1): 86-91.

[50] SNOWDON L R, POWELL T G. Immature oil and condensate-modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter[J]. AAPG Bulletin, 1982, 66: 775-788.

[51] SNOWDON L R. Oil from type III organic matter: resinite revisited[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(6): 743-747.

[52] 卢双舫, 刘晓艳, 付晓泰, 等. 未熟-低熟油生成机理的化学动力学研究及其初步应用[J]. 沉积学报, 2001, 19(1): 130-135.

LU Shuangfang, LIU Xiaoyan, FU Xiaotai, et al. Chemical kinetics study on the generation mechanism of immature to low mature oil and its initial application[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(1): 130-135.

[53] 吴庆余, 盛国英, 傅家谟. 不同热模拟条件下蓝藻甾烷化合物的分布及其对比[J]. 中国科学: B辑, 1992, 22(8): 883-888.

[54] 傅家谟, 盛国英, 江继纲. 膏岩沉积盆地形成的未成熟石油[J]. 石油与天然气地质, 1985, 6(2): 150-158.

FU Jiamo, SHENG Guoying, JIANG Jigang. Immature oil originated from a saline deposit-bearing basin[J]. Oil & Gas Geology, 1985, 6(2): 150-158.

[55] PETERS K E, MOLDOWAN J M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993: 110-265.

[56] 刘旺勋. 未成熟油气的生成[J]. 西安地质学院学报, 1995, 17(3): 83-88.

LIU Wangxun. Formation of non-mature gas and oil[J]. Journal of Xi'an College of Geology, 1995, 17(3): 83-88.

[57] 妥进才, 王随继. 油气形成过程中的催化反应[J]. 天然气地球科学, 1995, 6(2): 37-40.

[58] PHILIPPI G T. 蛋白质: 低分子量石油烃的一种原始母质[J]. 地质地球化学, 1977(12): 438-443.

[59] 吴德云, 张国防. 盐湖相有机质成烃模拟实验研究[J]. 地球化学, 1994, 23(s): 173-181.

WU Deyun, ZHANG Guofang. Simulation experiment study on hydrocarbon generation from organic matter in saline lake facies rocks[J]. Geochimica, 1994, 23(s): 173-181.