

原油及族组分生成动力

魏志福^{1,2}, 王永莉^{1,2}, 邹艳荣³, 彭平安³

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室; 2. 中国科学院 油气资源研究重点实验室, 兰州 730000; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学重点实验室, 广州 510640)

摘要 利用黄金管-高压釜限定体系, 对采自东营凹陷牛15井(沙三下亚段)和王120井(沙四上亚段)的烃源岩所制备的干酪根样品在50 MPa的恒定压力下, 以2°C/h和20°C/h的升温速率分别进行程序升温热解, 热解后的产物通过索氏抽提后经微型柱色谱分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。借助Kinetics2000软件获取总烃及族组分的生成动力学参数, 结合东营凹陷南坡新生代烃源岩的埋藏史和热史, 开展了原油及族组分生成动力学研究。结果表明, 东营凹陷沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩进入生烃门限的地质时间分别为 4.26×10^6 a和 24.85×10^6 a, 沙三下亚段烃源岩目前处于主要生油阶段, 而沙四下亚段烃源岩处于生油的后期阶段。现阶段, 东营凹陷沙三下亚段烃源岩生成的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的累计产率分别为222.03 mg/g, 71.30 mg/g, 62.37 mg/g和50.04 mg/g, 而沙四上亚段烃源岩生成的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的累计产率分别为282.94 mg/g, 98.98 mg/g, 66.79 mg/g和53.82 mg/g。

关键词 生烃动力学; 烃源岩; 干酪根; 族组分; 东营凹陷

文章编号: 1001-3873(2014)06-0646-06

中图分类号: TE112.11

文献标识码: A

Kinetics of Crude Oil and Its Group-Type Generation

WEI Zhifu^{1,2}, WANG Yongli^{1,2}, ZOU Yanrong³, PENG Ping an³

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Gansu Province; 2. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 3. Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong, 510640, China)

Abstract: Pyrolysis of two kerogens isolated from Niu-15 well (E_{3S_3}) and Wang-120 well (E_{2S_1}) source rocks in the Dongying sag of Bohai Bay basin was performed in a confined system under pressure of 50 MPa at temperature of 2°C/h and 20°C/h. The generated products were extracted with solvent and separated using micro-column chromatography into group-type fractions like saturates, aromatics, resin and asphaltene. Kinetics 2000 software was employed to fit the kinetic parameters, including the total hydrocarbons and group composition produced from the two kerogen samples. The generation kinetics study of crude oil and its group-type fractions from the kerogens shows that the oil thresholds that the E_{3S_3} and the E_{2S_1} source rocks were generated at about 4.26×10^6 a and 24.85×10^6 a, respectively, and the E_{3S_3} source rocks are still in the main phase of hydrocarbon generation, while the E_{2S_1} source rocks in the late phase. At present, the yields of saturates, aromatics, resin and asphaltene from the E_{3S_3} source rocks are 222.03 mg/g, 71.30 mg/g, 62.37 mg/g and 50.04 mg/g, while those from the E_{2S_1} source rocks are 280.94 mg/g, 95.98 mg/g, 66.79 mg/g and 53.82 mg/g, respectively.

Key Words: hydrocarbon generation kinetics; source rock; kerogen; oil group type, Dongying sag

沉积盆地烃源岩成烃潜力与资源评价是石油天然气研究中的核心问题之一, 生烃热模拟实验是目前广泛应用的烃源岩成烃潜力与资源评价的重要技术手段^[1]。特别是近年来迅速发展的页岩油气等非常规油气资源的勘探和开发实践中, 非常规油气原地资源量的估算迫切需要生烃热模拟实验解决富有机质烃源岩生成油的评价和资源量估算等关键问题。

有机质生烃动力学研究以热解实验、热模拟生烃实验数据为基础。该项研究始于20世纪60年代^[2],

早期研究主要参考了煤或油页岩热解动力学模型。有机质生烃过程可视为热力作用下的化学反应(大分子有机质热裂解为小分子的过程), 可以用化学动力学方程来定量描述^[3-7]。自从20世纪70年代Tissot等将有机质成烃动力学应用到油气资源评价中以来, 经历了起步、迅猛发展、再认识阶段。其中20世纪90年代之前主要是模型的建立和动力学参数的求取^[4, 6, 8-13]; 20世纪90年代主要是有机质成油、成气和油成气机理、特征描述以及其应用^[7, 14-18]; 近10年

收稿日期: 2014-06-04

修订日期: 2014-09-10

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDB10030404), 甘肃省科技计划(1309RTSA041)

作者简介: 魏志福(1985-)男, 甘肃会宁人, 助理研究员, 博士, 石油地质, (Tel) 15693875360(E-mail) williamwei2011@hotmail.com.

以来则主要是单个化合物成烃动力学(分子级别)研究以及动力学参数的不确定性对地质应用结果影响的研究^[19-23]。在九五攻关期间,加强了国际合作,引进了较先进的动力学软件与实验技术,开展了油气主要组分动力学参数研究^[24-25],由于受实验条件及动力学软件的限制,这方面工作并未普遍开展。笔者以生烃动力学为基础,利用微型柱色谱法将热解产物分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质,开展了原油及族组分生成动力学的研究。

1 样品的基本地化特征

研究样品采自东营凹陷牛庄洼陷的牛15井的沙河街组沙三段(E₂S₃)烃源岩和王120井的沙四段(E₂S₄)烃源岩。牛庄洼陷位于东营凹陷的南部,属于东营凹

陷的次一级洼陷。牛庄洼陷新生界总厚3 000~4 000 m,生油岩发育在沙四段上部及沙三段下部,总厚度达900 m^[26]。其中沙四段生油岩厚约200 m,沙三段生油岩厚度约600 m。据大量研究,牛庄洼陷发育有两类典型生油岩:黑褐色页岩生油岩及灰黑色泥岩生油岩。前者在沙四段地层中最典型,后者广泛分布在沙三段与沙四段两套地层中。据张林晔等研究,这两类生油岩具有十分不同的生烃特征,沙四段黑褐色页岩是其南斜坡低熟油-未熟油的主要来源^[27]。

牛15井和王120井烃源岩样品经Rock-Eval VI热解分析,其样品的地球化学特征见表1。并且两个烃源岩样品制备的干酪根样品经总有机碳分析后,牛15井和王120井干酪根总有机碳含量分别为85.1%和49.3%。

表1 牛15井和王120井烃源岩样品地球化学特征

样品	层位	岩性	总有机碳含量 (%)	热解最高温度 (°C)	游离烃 (mg/g)	热解烃 (mg/g)	二氧化碳量 (mg/g)	氢指数 (mg/g)	氧指数 (mg/g)	干酪根类型
牛15井烃源岩	E ₂ S ₃	黑色泥岩	13.12	444	4.34	104.18	0.71	794	5	I型
王120井烃源岩	E ₂ S ₄	褐色泥岩	4.72	432	0.99	40.6	0.45	860	10	I型

2 实验方法

2.1 干酪根的分离

将采自牛15井和王120井的两块烃源岩样品粉碎研磨至150~180 μm。每次取粉末样品100 g左右于抗腐蚀塑料瓶中。先加入盐酸于各个塑料瓶中使样品充分反应,无气泡产生后,放置于90℃的水浴锅恒温反应4 h左右。取出抗腐蚀塑料瓶倒掉反应后的酸液,加入纯净水离心洗净,连续3次。再加入氢氟酸使源岩样品充分反应,同样条件下在水浴锅中恒温反应4 h左右。重复前面加盐酸水浴4 h洗净后再加氢氟酸水浴4 h洗净的步骤2~3次,直至岩样中碳酸盐和硅酸盐等物质被除净,即制成干酪根样品。

2.2 黄金管限定体系热模拟实验

制备一定数量的金管(长50 mm、直径4 mm),先将金管的一端电焊封口,从另一端将干酪根样品(70~100 mg)装入金管中。之后将封口的一端插入冷水中,仅留1/4金管露出水面。在充满氩气的容器中,使氩气置换金管中的空气,之后在氩气保护下,将金管另一端电焊封口。在密封过程中金管主体都浸没在水中,可以使金管内的样品处于较低的温度下。将密封好的金管装入高压釜中。本装置可以让15个高压釜放入同一个加热炉内加温。加热炉底装有风扇,使炉内温度保持一致。加热前用高压水泵将水注入高压釜中,使釜内达到设定的压力。各釜体内的水

通过金属管线相互联通,这样保证各个高压釜内压力完全相同。通过水泵向釜内注入或释放水,从而自动控制和调整釜内压力。本次实验将釜内压力设定为50 MPa,实验过程中釜内压力变化范围控制在0.1 MPa以内。先将炉内温度从室温在5 h内升至300℃,恒温1 h,之后以2℃/h和20℃/h的升温速率进行程序升温,分别至400℃和420℃,在此期间于设定好的温度点依次从炉内取出高压釜。实验温度通过两个热电偶双重控制,一个放置在加热炉内,另一个放置在炉内专门装热电偶的高压釜中。温度误差范围小于1℃。

2.3 热解产物的索氏抽提

牛15井和王120井干酪根样品在热解之后,用二氯甲烷洗净金管表面的污渍,在室温下(<28℃)用剪刀剪去金管两端,然后用抽提过的干净的滤纸包住,在三元有机溶剂(甲醇-苯-丙酮=2:1:1,体积比)进行索氏抽提36 h,抽提后的可溶有机质在常温下挥发,转移,恒重并计算液态烃的产率。

2.4 液态烃族组分分离

利用微型柱色谱法将各个温度点热解生成的液态烃分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质,恒重并计算各族组分的产率,详细过程参见文献[28]。

3 实验结果

3.1 液态烃产率特征

牛15井和王120井干酪根黄金管-高压釜限定体

系在 2°C/h 和 20°C/h 两种升温速率下热解液态烃各族组分随着热解温度的升高产率增多,当热解温度增加到各组分生烃高峰之后,产率随之降低(图1)这是由于烃类的二次裂解产生气态烃和轻质油所致。升温速率对同一干酪根样品的生烃有一定的影响,其表现为随着升温速率的下降而产率上升。

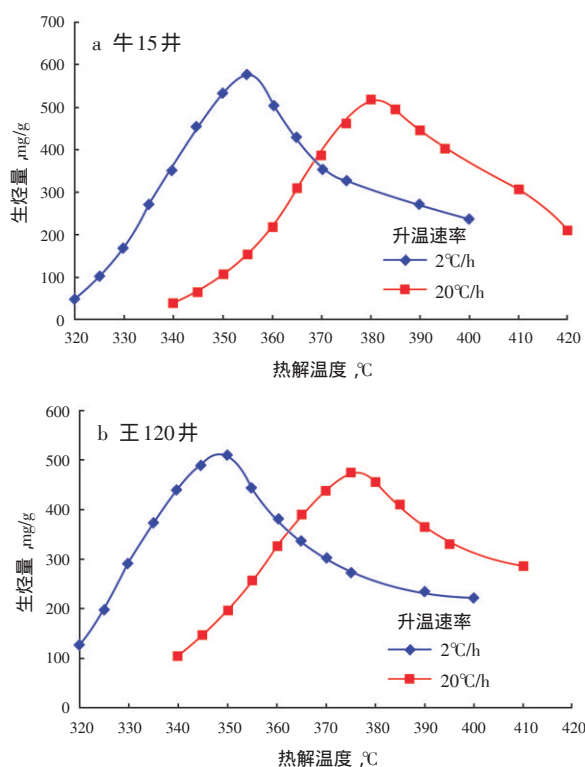


图1 液态烃产率随热解温度变化关系

此外,两个干酪根样品热解产生的液态烃的族组分含量由饱和烃→芳烃→非烃→沥青质依次减少。其中牛15井干酪根热解产生的液态烃的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质所占的百分含量分别为42%~59%, 18%~35%, 12%~29%和3%~10%;而王120井干酪根热解产生的液态烃的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质所占的百分含量分别为45%~61%, 19%~25%, 11%~24%和4%~11%。

3.2 液态烃及族组分生成动力学参数

为定量表征黄金管-高压釜限定体系下不同组分的生烃行为,笔者应用美国Stanford大学Lawrence Livermore国家实验室编制的Kinetics2000专用软件进行数据处理与动力学模拟计算,获得了两个干酪根样品热解产生的液态烃各族组分的生烃动力学参数(图2)。为了便于比较,笔者经过多次反复的拟合将指前因子 A 固定在 $5.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$,两个干酪根热解产生液态烃及各族组分的活化能分布大致相似,其活化能分布均在55~60 kcal/mol,所不同的是牛15井干酪根

热解液态烃各族组分的活化能比王120井干酪根活化能要高,因此王120井干酪根比牛15井干酪根更容易热解生烃。例如,王120井干酪根液态烃的活化能主频在55 kcal/mol,而牛15井干酪根液态烃的活化能主频在56 kcal/mol。Behar等研究表明^[23],I型干酪根的活化能分布在48~66 kcal/mol,其平均活化能为56 kcal/mol,对应的指前因子 A 为 $5.64 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$,也有很多学者认为I型干酪根的平均活化能为54 kcal/mol,因此,可以看出笔者的实验结果跟前人的研究非常接近^[4,16,29]。

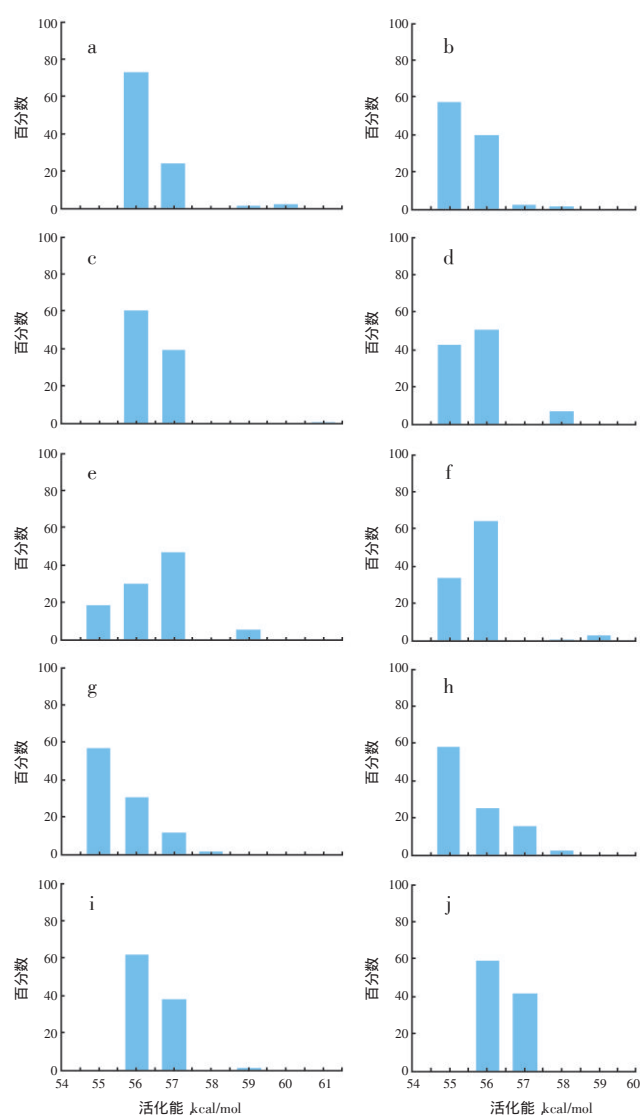


图2 干酪根热解液态烃及族组分生成动力学参数

a 牛15井总烃;b 王120井总烃;c 牛15井饱和烃;d 王120井饱和烃;e 牛15井芳烃;f 王120井芳烃;g 牛15井非烃;h 王120井非烃;i 牛15井沥青质;j 王120井沥青质

此外,两个干酪根热解液态烃的各族组分活化能具有饱和烃>芳烃>沥青质>非烃的趋势,因此非烃和沥青质等大分子化合物比饱和烃和芳烃更容易热

解生烃。

3.3 地质条件下的烃源岩生烃史评价

东营凹陷目前地温梯度较高,据该区一些钻孔测温资料,现今地温梯度为3.6°C/hm。据文献报道,东营凹陷自喜马拉雅运动以来,具有正的古地热异常特征,古地温梯度不会低于现今地温梯度^[26]。东营凹陷古地表温度为14°C。本研究选取了牛庄洼陷牛11井埋藏史。

本文主要讨论东营凹陷沙三下亚段和沙四上亚段的烃源岩生烃史。根据早期的研究,沙四段烃源岩和沙三下亚段烃源岩生烃规律存在比较大的差别,下面对这两类生油岩分别进行讨论,计算所用参数如下。

(1) 古地温梯度 3.6°C/hm,古地表温度 14°C;

(2) 生烃动力学参数:牛15井和牛120井的干酪根生烃动力学参数分别用于模拟沙三下亚段和沙四上亚段的烃源岩生烃史;

(3) 参考钻孔埋藏史:洼陷中心,牛11井。

东营凹陷沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩总烃生烃史模拟结果见图3。

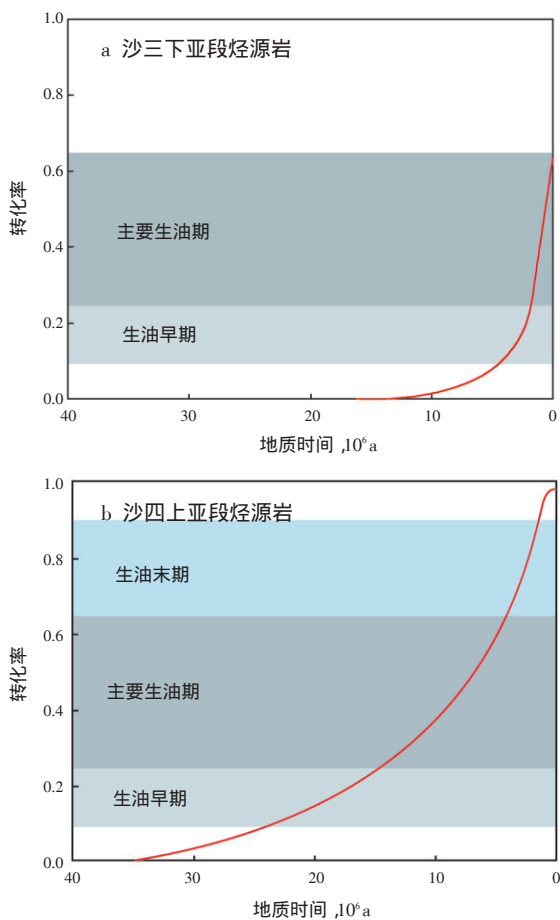


图3 东营凹陷烃源岩总烃生烃史模拟结果

干酪根转化为碳氢化合物的程度称之为转化率,

转化率可以通过动力学模拟计算而得。油气生成过程通常以转化率为标准划分为3个阶段:早期生油阶段(转化率为0.10~0.25),主要生油阶段(转化率为0.25~0.65)和后期生油阶段(转化率为0.65~0.90)^[30]。从图4可看出,沙三下亚段烃源岩和沙四上亚段烃源岩目前最大转化率分别为0.63和0.98,可见,东营凹陷沙三下亚段烃源岩目前处于主要生油阶段,而沙四下亚段烃源岩处于后期生油阶段且几乎已完成生油过程。此外,Pepper and Corvi认为当转化率达到0.10时,干酪根热解生烃进入生油门限^[31]。从图4还可看出,东营凹陷沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩生烃进入生油门限的地质时间分别为 4.26×10^6 a和 24.85×10^6 a,结合牛11井埋藏史,可以计算得出进入生油门限时沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩的埋深分别约为3 150 m和2 370 m。

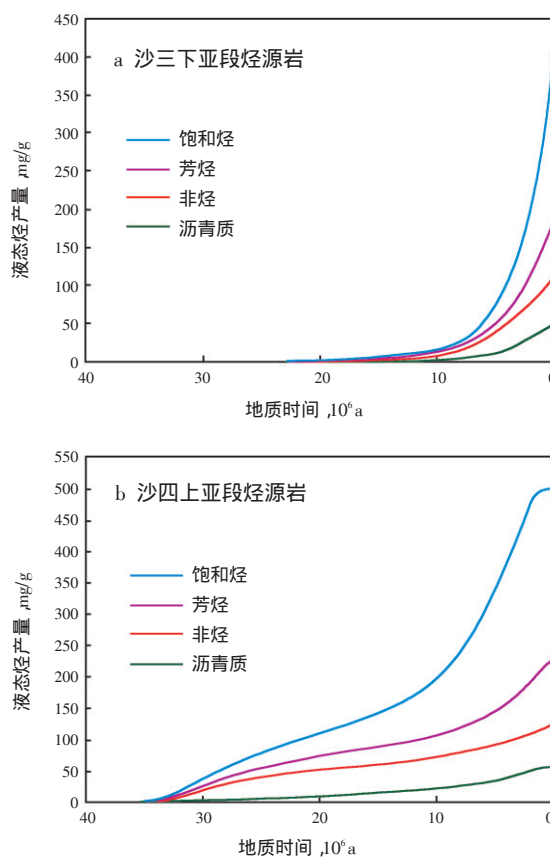


图4 液态烃族组分累计产率随地质时间变化

图4表明,东营凹陷沙三下亚段烃源岩到目前为止各饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的累计产率分别为222.03 mg/g,71.30 mg/g,62.37 mg/g和50.04 mg/g,而沙四上亚段烃源岩到目前为止各饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的累计产率分别为282.94 mg/g,98.98 mg/g,66.79 mg/g和53.82 mg/g。由此可见,东营凹陷烃源岩生成的烃类各族组分中主要为饱和烃,芳烃次之,非

烃和沥青质最少。东营凹陷沙三下亚段下烃源岩生成的烃类饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的百分含量分别为54.70%、15.37%和12.33%；而东营凹陷沙四上亚段烃源岩相应的百分含量分别为56.30%、19.69%、13.29%和10.71%。

油气生成后从干酪根中排出的能力受控于干酪根吸附能力，因此排出的油气和残留在干酪根中的油气保持一定的比例。文献[18]认为，当烃类的产率达到200 mg HC/g时，油气开始从干酪根中排除，因此按照此标准，结合图5可以看出，东营凹陷沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩生成烃类开始排烃的地质时间分别为 1.86×10^6 a 和 10.25×10^6 a，而排烃效率仅有50%，因为排出的只有饱和烃，这个标准是否准确，值得商榷。

4 结论

(1) 金管-高压釜限定体系下，牛15井和王120井干酪根样品热解产率呈现出相似的规律，在2℃/h和20℃/h的升温速率下两个样品的液态烃产率随着温度的增加而增加，当热解温度达到生烃高峰后，液态烃的产率随之降低，这是由于烃类二次裂解为气态烃和轻质油所致。

(2) 动力学参数显示两个I型干酪根热解产生液态烃各族组分的活化能分布大致相似，其活化能分布均在55~60 kcal/mol，所不同的是牛15井干酪根热解液态烃各族组分的活化能比王120井干酪根活化能要高，因此王120井干酪根比牛15井干酪根更容易热解生烃。并且两个干酪根热解液态烃的各族组分活化能具有饱和烃>芳烃>沥青质>非烃的趋势，因此非烃和沥青质等大分子化合物比饱和烃和芳烃更容易热解生烃。

(3) 生烃史模拟结果表明，东营凹陷沙三下亚段烃源岩和沙四上亚段烃源岩生烃的最大转化率分别为0.63和0.98，因此沙三下亚段烃源岩目前主要处于主要生油阶段，而沙四下亚段烃源岩处于后期生油阶段且几乎已完成生油，沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩生烃进入生烃门限的地质时间分别为 4.26×10^6 a 和 24.85×10^6 a，结合牛11井埋藏史，可以计算得出进入生烃门限时沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩的埋深分别为3 150 m和2 370 m。

(4) 实验数据表明，Pepper and Corvi的200 mg/g排烃门限存在一定的局限性^[31]，原油的排烃(初次运移)门限取决于烃源岩的类型和成熟度，以及烃源岩

所经历的热史等。

参考文献：

- [1] 邹艳荣, 帅燕华, 孔 枫, 等. 油气生成过程实验研究的思考与展望[J]. 石油实验地质, 2004, 26(4): 375-382.
Zou Yanrong, Shuai Yanhua, Kong Feng, et al. Experiments on petroleum generation—consideration and outlook[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2004, 26(4): 375-382.
- [2] Allred V D. Kinetics of oil shale pyrolysis [J]. Chemical Engineering Progress, 1966, 62(8): 55-60.
- [3] Tissot B P, Pelet R, Ungerer P. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices and kinetics of oil and gas generation [J]. AAPG Bulletin, 1987, 71(12): 1445-1466.
- [4] Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. Nature, 1987, 327: 52-55.
- [5] Braun R, Burnham A K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simple model [J]. Energy and Fuel, 1987, 1(1): 153-161.
- [6] Quigley T M, Mackenzie A S. The temperatures of oil and gas formation in the subsurface [J]. Nature, 1988, 333: 549-552.
- [7] 卢双舫, 王子文, 黄第藩, 等. 煤岩显微组分的成烃动力学[J]. 中国科学(B辑), 1995, 25(1): 101-107.
Lu Shuangfang, Wang Ziwen, Huang Difan, et al. Hydrocarbon generation kinetics of coal macerals [J]. Science in China (Series B), 1995, 25(1): 101-107.
- [8] 张大江, 黄第藩, 李晋超, 等. 油页岩干酪根热解的动力学性质及其地球化学意义[J]. 石油与天然气地质, 1983, 14(4): 383-394.
Zhang Dajiang, Huang Difan, Li Jinchao, et al. Kinetic features of their thermo-degradation of kerogens in oil shales and their geochemical significances [J]. Oil & Gas Geology, 1983, 14(4): 383-394.
- [9] 杨天宇, 王涵云. 褐煤干酪根煤化作用成气的模拟实验及其地质意义[J]. 石油勘探与开发, 1983, 10(6): 30-36.
Yang Tianyu, Wang Hanyun. Simulation experiment of thermo-coalificative natural gas genesis and its significance [J]. Petroleum Exploration and Development, 1983, 10(6): 30-36.
- [10] 黄第藩. 陆相有机质演化和成烃机理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1984: 151-187.
Huang Difan. Evolution and hydrocarbon generation mechanism of terrestrial organic matter [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1984: 151-187.
- [11] 王会祥, 黄第藩, 李晋超. 有机地球化学与陆相生油[M]. 北京: 石油工业出版社, 1986: 245-256.
Wang Huixiang, Huang Difan, Li Jinchao. Organic geochemistry and origin of oil from continental deposition [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1986: 245-256.
- [12] 金 强, 钱家麟, 黄醒汉. 生油能干酪根热降解动力学研究及其在油气生成量计算中的应用[J]. 石油学报, 1986, 7(3): 11-19.
Jin Qiang, Qian Jialin, Huang Xinghan. Study on the thermal degradation kinetics of source rock kerogen and quantitative estimation of

- hydrocarbon transformation[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1986, 7(3): 11-19.
- [13] 刘宝泉,蔡冰,方杰. 上古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验[J]. *石油实验地质*, 1990, 12(2): 147-161.
Liu Baoquan, Cai bin, Fang Jie. A simulation experiment of petroleum origin on kerogen from shales of the Lower Xiamalin formation in the Upper Proterozoic [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 1990, 12(2): 147-161.
- [14] Schenk H J, Dieckmann V. Prediction of petroleum formation: the influence of laboratory heating rates on kinetic parameters and geological extrapolations[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, 21(1): 79-95.
- [15] Behar F, Kressmann J L, Rudkiewicz, *et al.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3): 173-189.
- [16] Braun R L, Burnham A K. PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3): 161-172.
- [17] Burnham A K, Schmidt J, Braun R L. A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(10): 931-939.
- [18] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(3): 291-319.
- [19] Dieckmann V. Modelling petroleum formation from heterogeneous source rocks: the influence of frequency factors on activation energy distribution and geological prediction [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22(3): 375-390.
- [20] Dieckmann V, Keym M. A new approach to bridge the effect of organofacies variations on kinetic modelling and geological extrapolations[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(6): 728-739.
- [21] Peters K E, Walters C C, Mankiewicz P J. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(3): 387-403.
- [22] Behar F, Lorant F, Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(1): 1-22.
- [23] Behar F, Roy S, Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: mass balances and kinetic modeling[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(11): 235-247.
- [24] 刘金钟,唐永春. 多冷阱热解气相色谱仪对生烃动力学研究[J]. *科学通报*, 1996, 41(10): 021-024.
Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Hydrocarbon generation kinetics by means of multiple cold trap pyrolysis gas chromatography [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(10): 021-024.
- [25] 刘金钟,唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量[J]. *科学通报*, 1998, 43(11): 187-191.
Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Modeling methane generation in coal by means of kinetics method[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(11): 187-191.
- [26] 潘元林,张善文,肖焕钦,等. 济阳断陷盆地隐蔽油气藏勘探[M]. 北京:石油工业出版社, 2003.
Pan Yuanlin, Zhang Shanwen, Xiao Huanqin, *et al.* Subtle petroleum pools exploration in Jiyang rift basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 2003.
- [27] 张林晔,张春荣. 低熟油生成机理及成油体系[M]. 北京:地质出版社, 1999: 100-130.
Zhang Linye, Zhang Chunrong. Genetic mechanism of low-maturity petroleum and petroleum system[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 100-130.
- [28] 魏志福,邹艳荣,蔡玉兰,等. 薄层色谱-光密度法分析原油样的族组成[J]. *地球化学*, 2010, 39(4): 381-385.
Wei Zhifu, Zou Yanrong, Cai Yulan, *et al.* The crude oil group-type analysis with TLC-optical density[J]. *Geochimica*, 2010, 39(4): 381-385.
- [29] Sundararaman P, Merz P H, Mann R G. Determination of kerogen energy distribution[J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6: 793-803.
- [30] Houseknecht D W, Hayba D O. Modeling oil generation in the undeformed part of the arctic national wildlife refuge 1002 area [J]. United States Geological Survey, 1998, 34: 1-24.
- [31] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: modelling an open system [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(4): 417-452.