

文章编号: 0253-9985(2004)03-0247-06

有机油气形成的影响因素 ——模拟实验的研究进展

陈晋阳¹, 张红¹, 肖万生¹, 翁克难¹, 郑海飞², 曾贻善²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 地球上的油气资源主要是由地球深部的有机质热裂解形成, 近年来的模拟实验对其机理获得很多认识, 表明了有机质类型、温度、压力、催化作用以及水介质都对油气产物的特征存在影响。压力增加可能会阻碍或延迟有机质的热演化和裂解; 水是热裂解反应的氢源和氧源; 催化作用不仅可以改变产物的组成特征, 而且对反应机理存在影响。动力学因素也是影响有机质裂解反应的一个很重要的方面, 为不同烃源岩的判识提供了一种新思路, 并建议进一步开展对更高压力下有机质的热演化机制、特征的实验模拟研究。

关键词: 有机质; 热解; 油气形成; 模拟实验

中图分类号: TE122.1 文献标识码: A

Factors affecting generation of organic-origin petroleum: development of simulating experimental study

Chen Jinyang¹ Zhang Hong¹ Xiao Wansheng¹ Weng Kenan¹ Zheng Haifei² Zeng Yishan²

(1. Guangzhou Geochemical Research Institute, China Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong;

2. Earth & Space Science Institute of Peking University, Beijing)

Abstract: Petroleum resources in the earth have been formed mainly through pyrolysis of organic matters in deeper part of the earth. In recent years, many understandings of the mechanism have been achieved through simulating experiments. Types of organic matters, temperature, pressure, catalysis and aqueous medium all have influences on the properties of hydrocarbons generated. Increase of pressure can impede or delay thermal evolution and pyrolysis of organic matters; water is the source of hydrogen and oxygen for pyrolysis reaction; and catalysis can not only change components of reaction products, but also influence the reaction mechanism. Kinetics is also an important factor influencing pyrolysis of organic matters, which provides a new way to identify various source rocks. In the future, attentions should be paid to the study of characteristics of pyrolysis of organic matters under higher pressure condition, and the development and application of field experimental apparatus.

Key words: organic matter; pyrolysis; hydrocarbon generation; simulating experiment

地球深部有机质主要由 C, H, O, N, S 等几种元素组成, 其分子结构复杂, 包括各种链状结构和环状结构。原子间的相互作用主要为共价键, 如 C-H, C=C, C-C, O-H, C=O, C-N, N-H 等。分子间的相互作用主要为氢键和范德华力, 某些有机大分子间的范德华力甚至超过分子内部某些共价键的相互作用。在地球深部, 随着温度和压

力的变化, 有机质经历不同程度的变质改造作用, 发生共价键断裂, 形成各种小分子的油气物质。目前地球上的油气资源主要就是由埋藏在地下的各种有机质经历热演化裂解形成。

模拟实验对于认识地球深部有机质成油成气具有重要意义。在有机质的裂解演化过程中, 温度、压力、催化作用和水等对其都有很大的影响。

基金项目: 国家自然科学基金(40302012); 中国博士后科学基金(200333417); 中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金

第一作者简介: 陈晋阳, 男, 33岁, 博士后, 油气成因的实验研究

收稿日期: 2004-02-28

近年来,高温高压实验技术的发展,模拟实验为有机油气形成机制的认识提供了大量的基础资料,是油气资源量评价和勘探的基础。

1 温度和压力

温度和压力是影响有机质热演化的两个重要条件。高志农和胡华中^[1]在压力(800~1 000 atm, 1 atm=0.101 3 MPa,下同)和适中的温度(300~500 °C)条件下发现碳酸盐中天然沥青的结构演化加速,原子排列更紧密,反射率(R_o)提高,说明适中的温压条件有利于有机质的热演化。付丽^[2]对海拉尔盆地乌9井煤进行了含水热模拟生烃实验,结果表明当温度较低时,煤的产气率较小,以非烃产物为主,350 °C后产气率明显增加,并且随温度增加烃类气体的碳同位素序列从正碳序列逐渐倒转^[3],这说明温度不仅对反应热力学过程和产物组成具有影响,还影响产物的碳同位素序列。

相对于温度来说,由于盆地中流体的压力不断变化,使得对压力作用认识比较困难。另外实验设计的不足也造成了对压力作用的忽视。例如,Monthioux等^[4]根据有机质高压裂解实验结果,认为压力对有机质变质不会产生可以检测到的影响。因此,早期模拟有机质热演化及烃类生成的实验通常是在高温和常压下进行,很少考虑压力的影响。近十年来对于压力在有机质热演化中的作用才获得了比较充分的了解。对于Monthioux等^[4]根据实验结果得出的压力影响很小,Price等^[5]对他们的实验过程进行分析,发现他们得出此结论的原因是他们采用金袋进行实验,实验时金袋未充满,温度升高,压力实际变化不大,致使得出错误的结论。陈晓东和王先彬^[6]指出,研究人员采用的实验方式的不同获得压力对有机质的影响出现差别。通过结合地质实例来看,总体来说压力增加可能会抑制或延迟油气的生成和有机质成熟。在讨论地球内部有机质热演化时,必须考虑压力的作用^[7]。

Cecil^[8]在1977年就指出,有机质裂解为低分子的碳氢化合物,是一个体积增加的过程,从反应的热力学来看,压力增加就不利于反应进行。Price^[9]从反应机理上说明了增加压力不利于有机物热裂解。姜峰等^[10]对不成熟的泥炭样品进行了高压(0.1~2 GPa)、高温(200~400 °C)模拟实验,

测定了实验后样品的成熟度指标——镜质体反射率(R_o)。结果显示,压力相同时 R_o 与温度呈正相关,温度相同则 R_o 与压力呈负相关,表明压力同温度一样是影响有机质演化的一个重要因素,抑制有机质热演化。

压力对有机质热裂解的产物组成存在影响,Sajgo等^[11]通过有机质裂解实验发现高压下长链烷烃稳定性提高。杨天宇等^[12]指出高压促进干酪根裂解生油,而抑制油的裂解。Braun^[13]认为增加压力可促进碳氢化合物的裂解。

Domine^[14]在高温高压下对正己烷、2,4-二甲基戊烷和1-苯基丁烷的热裂解实验中发现,压力对反应机理也存在影响。低压下,反应物先降解形成自由基,再进一步反应;而高压下,反应物则是先通过H转移反应形成自由基再进一步反应。

此外,Du等^[15]通过高温高压(1~3 GPa)褐煤进行的热裂解反应,发现反应后生成的烃类物质的碳同位素组成($\delta^{13}C$)居然存在着 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$ 顺序,这就与一般认为的有机成因油气的碳同位素排列顺序相反,而与无机成因油气相同。由于此实验的压力达到了上地幔条件下的压力,这说明在较高压力条件下压力对有机质裂解产物的同位素存在着影响,利用油气同位素分布来判断油气有机无机成因需要谨慎对待。

2 水

地球内部水是广泛存在的,由于地球深部的高温高压作用,其处于超临界状态,超临界水物理和化学性质发生很大的变化,具有高的离子积和热容、低的介电常数以及高的反应活性^[16]。在有机质的裂解成油气过程中,水是一种不可缺少的物质^[17]。

超临界水具有高反应活性,在有机质的裂解生烃中可以为反应提供氢^[18]。Seewald等^[19]通过实验研究发现,干酪根在加热过程中,温度较低时气体产物直接由干酪根分解生成,到较高温度时,水发生分解,为碳氢化合物的生成提供氢源。正因为水提供氢源,所以其对有机质裂解产物存在影响。肖万生等^[20]进行聚乙烯的高温高压裂解实验得出,含水实验中CH₄占烃类气体产物的92%,并有二氧化碳生成,固体残余物少;不含水实验烃类产量少,并有较多的固体残余物。这一结果说

明水参加反应, 为烃类提供氢源, 为二氧化碳提供氧源。秦建中等^[21]的模拟实验研究发现加水量对干酪根生油和产气率存在很大的影响。当加水量由不加水(0%)到加20%和50%时, 烃气产量、残留油量、排出油量、总油产量、总烃产量均明显增加; 如水量再增加, 产油率和总烃产率均明显降低, 烃气产量仍逐渐增加。

水的作用对有机质热裂解产物的组成存在着很大的影响。史继扬等^[22]用辽河坳陷低熟烃源岩开展无水和有水模拟实验, 结果表明在有水参与下, 反应有利于新生脂肪酸和二元脂肪酸的生成, 并使脂肪酸脱羧生烃的速度相对变缓。高岗等^[23]分析高温高压下煤加水的模拟实验, 指出由于水参与反应, 使得非烃气中的氢气和一氧化碳与二氧化碳含量之间呈负相关, 甲烷的形成与水的作用关系密切。

3 催化作用

近年来, 有机质裂解成油气过程中的催化作用受到了广泛的关注。Seewald^[24]指出, 干酪根热演化不仅是时间和温压条件的函数, 与沉积环境密切相关。段毅和周世新^[25]通过对塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究, 发现有机质成油过程中的催化作用会改变生物标志化合物的组合, 这说明在有机质裂解过程中催化作用的重要性。Mango等^[26]指出虽然天然气是沉积盆地的有机物分解形成, 这几乎是共识, 但是对有机物进行的热裂解实验却没有得到主要组成为甲烷(90%)的现象。他们提出在过程中可能是由于过渡金属催化作用的缘故。为了验证这一设想, 将正烯烃、氢气和含有过渡金属的岩石放在一起, 在很温和的条件(约200℃)下反应, 结果确实生成了小分子量的碳氢化合物。催化作用通过不同碳数闭环作用, 碳-碳及碳-金属键的断裂作用来实现。张敏和林壬子^[27]也指出, 地下轻烃和天然气并不是因为干酪根和重质烃的热裂解所致, 而是由于富含干酪根的矿物基质中过渡金属催化作用的结果。除过渡金属外, 目前已经认识到的具有催化作用的物质主要还有黄铁矿、粘土矿物以及无机盐类等。

张景廉和张平中^[28]认为有机质干酪根类型与黄铁矿含量、形态有关, 其中硫的含量直接影响到干酪根反应的活化能、反应速率。Yoneyama等^[29]通过煤加水生烃的实验研究发现, 黄铁矿对转化

过程有催化作用, 大大的加快了煤的转化速度。由于世界原油中有很大部分产自高硫干酪根, 深入研究其中的机理是当前地球化学中一项刻不容缓的任务。

无机盐类广泛存在于沉积盆地中, 李术元等^[30]研究了其对干酪根生烃的影响, 结果表明, 不同的无机盐对干酪根的热解生烃过程具有不同的作用。氯化盐具有一定程度的反催化作用, 其他盐类则表现出正的催化作用, 其催化作用是通过降低热解反应的表观活化能或提高反应的频率因子表现出来, 可以用电子的诱导效应理论来解释。

粘土矿物是影响有机质成烃的一种很重要的物质。李术元等^[31]发现粘土矿物能改变干酪根热解产物的组成, 提高干酪根热解总生烃量, 已经知道在生物-热催化过渡带烃源岩中的粘土矿物主要为蒙脱石、伊/蒙间层矿物、伊利石、高岭石、绿泥石。在过渡带深度范围内, 蒙脱石经伊/蒙无序间层向伊/蒙有序间层演化, 转化的实质是在蒙脱石晶体结构中发生大量的铝替代硅, 从而导致层间表面电荷不平衡而形成酸性。雷怀彦等^[32]用吡啶解析法测定了铝硅酸盐粘土矿物的表面酸性, 发现其均具有路易斯和布朗酸位, 而且蒙脱石的酸性最强。他们在差热-色谱连机仪上模拟了铝硅酸盐蒙脱石、伊利石和高岭石对过渡带有机质热解成气的催化作用, 发现蒙脱石的催化作用最强, 使有机质热解温度降低约50℃。这说明表面酸位是粘土矿物具有催化作用的原因, 其催化机理可以借助正碳离子反应机理来解释。

裂谷盆地生油层中一些火山岩及其矿物也对有机质生烃具有催化作用, 可以使生油岩在较低温度和压力条件下生成较多的油气。金强^[33]指出这方面的研究对于丰富油气成因理论、提供新的找油领域具有重要意义。对于不同火山矿物对油气生成的催化加氢效果及其动力学特征、这种成因类型的油气识别方法、成藏模式等, 还需要深入研究。

4 有机质类型

有机质类型与裂解产物密切相关^[34], Behar等^[35]模拟实验发现, 高温高压下的封闭体系中, 煤可以在高温时直接裂解得到甲烷, 而海相干酪根则先生成油, 然后由其二次裂解得到甲烷。Xie

等^[36]进行的高温高压实验发现干酪根主要产生高碳数烷烃,而被吸附的有机质主要产生低碳数的烷烃。史继扬等^[22]用辽河坳陷低熟烃源岩进行高温高压实验,结果显示低熟烃源岩沥青裂解产物以一元长链脂肪酸为主,而干酪根则含相对多的二元脂肪酸,随有机质热演化程度的增高产物也由以高碳为主逐渐变为以低碳为主。

有机质的成熟度与结构密切相关,不同成熟度的有机质其地质地球化学特征具有很大的差异,其生烃能力也存在很大的差别^[37]。低演化阶段有机质,烃类气体主要来源于原始可溶有机质脱基团作用和大分子沥青质及干酪根边缘烃(极性组分)的热降解。随烃源岩地质埋藏加深,热动力作用足以破坏干酪根结构并将其降解形成油气,该阶段干酪根经降解大量排烃^[38]。付丽^[2]指出,反映有机质成熟度的镜质组反射率(R_o)对油气形成具有重要影响,首先是未熟-低熟油生烃高峰,对应 $R_o = 0.5\%$,产油率为 0.85% ;第二次生油高峰对应 R_o 为 0.85% ,产油率 0.93% 。

有机质单组分特征是决定其生烃特征的一个重要的因素。高岗等^[23]对不同煤岩组分实验研究发现,从成熟-高成熟演化阶段煤岩组分,热模拟气的差异明显,有机质类型越差,热模拟气中甲烷相对越多。李荣西^[39]用红外光谱对不同煤源岩单组分化学结构和生烃性进行了定量分析,结果表明:(1)镜质体含有较高的C=O结构,而角质体和树脂体含有较高的脂肪烃结构;(2)煤岩单组分化学结构特征决定了它们具有不同的生烃特征,其中镜质体以生气为主,角质体和树脂体以生油为主,镜质体和树脂体具有早期生烃形成低熟油的特点。彭力才等^[40]用 ^{13}C 的核磁共振谱研究了柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩I₂, II, III型干酪根生烃能力,结果显示从I₂, II到III生烃能力依次减弱,且生成油气的比例不同, I₂和II以生油为主, III则以生气为主。耿安松和廖泽文^[41]进行不同母质来源的沥青质的热解实验,结果表明母质为I型干酪根的沥青质活化能分布范围宽,活化能在 350 kJ/mol 以上仍有较大量的生烃; II型和II型干酪根的沥青质的活化能分布范围较窄,活化能在 350 kJ/mol 以上只有少量烃生成和几乎无烃生成。

文志刚等^[42]模拟实验结果表明,镜质体在

$380\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为生烃高峰期, $450\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生烃结束,与壳质组相比,其具有生烃时间早,结束晚的特点。刘全友等^[43]指出镜质体和壳质组具有较强的产气潜力,丝质组和半丝质组产气量甚低。

此外,不同烃源岩其成烃动力学存在很大的差异,熊永强等^[44]指出,利用生烃动力学模拟实验结合GC-IRMS测定进行不同烃源岩的判识。

5 动力学

动力学因素对有机质热裂解过程有一定的影响。不过由于地质上油气形成是经历几万到几百万年的长期过程,模拟实验一般是在几小时或几天内完成,通过实验探讨动力学因素比较困难,近年来在这方面获得了一些进展。Krooss等^[45]为了探讨德国北部沉积盆地斑砂岩系沉积区出现的 $100\%\text{N}_2$ 的天然气资源形成的原因,采用此地的有机物进行高温高压开放体系的模拟实验,结果发现反应中先产生大量烃类气体,随着反应的进行,当这些烃类气体都扩散到空气中后,就产生了少量氮气,说明盆地发现的氮气是最近时间内有机质裂解的产物,表明有机质的裂解产物受动力学控制。

在模拟实验中,随着反应时间延长,可以观察产物组分的变化。秦建中等^[21]对干酪根加水模拟实验发现,随着反应时间延长,产油率降低,而产气增加,这表明动力学因素对产物组成存在影响。Berner等^[46]进行的开放体系干酪根的加热实验,结果显示气体产物和同位素序列与干酪根裂解的动力学模型混合在一起。其后,他们^[47]对反应过程进行了研究,发现干酪根是先裂解产生油,油再裂解生成气,并提出了反应的动力学参数。

耿安松和廖泽文^[41, 48]对不同母质来源的沥青质进行了较详细的热解动力学研究,发现对于不同母质来源的沥青质,热解动力学研究可以指示其成熟度状况,据此他们指出热解动力学对判定烃源岩的来源具有重要的意义。

熊永强等^[49]通过干酪根分子级动力学模拟实验求取不同烃类组分的生成动力学参数,结合四川盆地具体的地质条件,对下寒武统烃源岩有效的生气强度进行估算,为有效烃源岩的定量评价提供新方法。其后,他们^[44]重点讨论了利用生烃动力学模拟实验结合GC-IRMS测定来进行源岩判识中的一些问题。

解启来和周中毅^[50]通过干酪根热解动力学模拟实验,利用 Kinetics 软件求取干酪根的生成动力学参数,结合埋藏史计算古地温,这是计算古生界高过成熟烃源岩古地温的一种新方法。

6 展望

(1) 较高压力下有机质生成油气的特征尚不清楚, Du 等^[15]在压力为1~3 GPa条件下,发现褐煤与水反应产生的油气的同位素特征居然与较低压力下有机质形成油气的同位素特征相反,而与俯冲板块中发现的油气的同位素特征一致,而多数情况下,板块中的这种同位素特征一般被认为是无机油气的判据。现在已经知道,板块俯冲可以把地壳中物质带到地幔中^[51],王先彬等^[52]也指出原来认为的油气勘探死亡线是不正确的。由于压力的作用,有机质和油气资源可以在地下很深的部位稳定存在。因此,对于在地幔高压下有有机质演化值得注意,其反应机理和产物对于拓宽油气勘探领域和寻找新资源具有重要意义。

(2) 水在有机油气形成中具有重要的意义,其参与反应的机理认识还不够。涉及到对超临界水特性的认识加深,需利用超临界水最新研究成果来分析其在油气形成中的作用。

(3) 影响有机油气形成的新的因素值得注意。例如,刘文汇等^[53]提出了力化学作用这种新的致使有机质裂解成烃的机制,他们认为构造活动作用使有机质成油,并且通过实验进行证实。

(4) 设计和利用原位观察和测试的方法来进行模拟实验研究, Huang 等^[54~57]报道了利用改进热液金刚石压腔装置来进行有机质热解模拟实验的原位观测、红外、以及荧光光谱测试。通过这种装置可以很方便快速得到反应特征,并可进行动力学研究。

(5) 地球内部不同成因的油气特征需深入研究,为油气勘探提供依据。例如,胡国艺等^[58]发现沁水盆地甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显比模拟实验和经验计算值低,判断为次生煤层气。夏燕青和张更新^[59]从饱和烃中提取数据,指出有些未成熟油可能由沉积物中原生可溶有机质直接转化而来。

参 考 文 献

- 1 高志农, 胡华中. 高压对天然沥青结构组成演变的影响[J]. 沉积学报, 2002, 20(3): 499~504

- 2 付丽. 海拉尔盆地乌9井煤含水热模拟生烃实验研究[J]. 地质地球化学, 2003, 31(2): 100~104
- 3 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 等. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(1): 1~6
- 4 Monthieux M, Landais P, Durand B. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1~3): 299~311
- 5 Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1~3): 141~159
- 6 陈晓东, 王先彬. 压力对有机质成熟和油气生成的影响[J]. 地球科学进展, 1999, 14(1): 31~36
- 7 Torre M D, Mählmann R F, Ernst W G. Experimental study on the pressure dependence of vitrinite maturation[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(14): 2921~2928
- 8 Cecil B. Geologic factors controlling coalification and hydrocarbon maturation[J]. AAPG Bull, 1977, 61: 775~781
- 9 Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: limits, evidence, characteristics, and possible controls[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 3261~3280
- 10 姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温超高压模拟实验研究[J]. 沉积学报, 1998, 16(3): 153~155
- 11 Sajó C S, Mcevoy J, Wolff G A, et al. Influence of temperature and pressure on maturation process I, preliminary report[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1~3): 331~337
- 12 杨天宇, 王涵云. 岩石中有机质高温高压模拟实验[J]. 石油与天然气地质, 1987, 8(4): 380~389
- 13 Braun R L. Mathematical model of oil generation, degradation and expulsion[J]. Energy & Fuels, 1990, 4: 132~146
- 14 Dominé F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? [J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(5): 619~634
- 15 Du J, Jin Z, Xie H, et al. Stable carbon isotope compositions of gaseous hydrocarbons, produced from high pressure and high temperature pyrolysis of lignite[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 97~104
- 16 陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善. 超临界水理论研究的进展[J]. 化学进展, 2002, 14(6): 409~414
- 17 Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications[J]. Science, 1991, 254: 231~237
- 18 Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(17): 3691~3723
- 19 Seewald J S, Bentzen Nelson B C, Whelan J K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(9): 1599~1617
- 20 肖万生, 翁克难, 律广才, 等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨[J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 169~177
- 21 秦建中, 刘井旺, 刘宝泉, 等. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响[J]. 石油实验地质, 2002, 24(2): 152~157
- 22 史继扬, 向明菊, 屈定创. 未熟-低熟烃源岩中脂肪酸的热模

- 拟实验及演化[J]. 科学通报, 2001, 46(18): 1567~1572
- 23 高岗, 王延斌, 韩德馨, 等. 煤的加水热模拟气特征对比[J]. 地质地球化学, 2003, 31(1): 92~95
 - 24 Seewald J. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(10): 1641~1664
 - 25 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究——II. 生物标志化合物的组成和演化[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1): 13~16
 - 26 Mango F D, Hightower J W, James A T. Role of transition metal catalysis in the formation of natural gas[J]. *Nature*, 1994, 368: 536~538
 - 27 张敏, 林壬子. 试论轻烃形成过程中过渡金属的催化作用[J]. 地质科技情报, 1994, 13(3): 75~80
 - 28 张景廉, 张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论[J]. 地球科学进展, 1996, 11(3): 282~287
 - 29 Yoneyama Y, Okamura M, Morinaga K, et al. Role of water in hydrogenation of coal without catalyst addition[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 48~53
 - 30 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 无机盐类对于干酪根生烃过程的影响[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 15~20
 - 31 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对于干酪根热解生烃过程的影响[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2002, 26(1): 69~71
 - 32 雷怀彦, 师育新, 关平, 等. 铝硅酸盐粘土矿物对形成过渡带气的催化作用研究[J]. 中国科学(D辑), 1997, 27(1): 39~44
 - 33 金强. 裂谷盆地生油层中火山岩及其矿物与有机质的相互作用——油气生成的催化和加氢作用研究进展及展望[J]. 地球科学进展, 1998, 13(6): 542~546
 - 34 Andresen B, Thordsen T, R  heim A, et al. Comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation[J]. *Chem Geol*, 1995, 126: 261~280
 - 35 Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen[J]. *Chem Geol*, 1995, 126: 247~260
 - 36 Xie Qilai, Zhou Zhongyi, Fan Shanfa, et al. Evolution characteristics of saturated hydrocarbons of enclosed organic matter in carbonate minerals in Tieling Limestone under high temperature and high pressure[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2000, 19(1): 85~92
 - 37 王东良, 刘宝泉, 国建英, 等. 塔里木盆地煤系烃源岩生排烃模拟实验[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1): 38~41
 - 38 郑建京, 温德顺, 孟仟祥, 等. 煤系烃源岩热模拟演化过程的地球化学参数特征[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(2): 134~139
 - 39 李荣西. 煤源岩单组分化学结构及生烃性定量分析[J]. 石油实验地质, 2001, 23(1): 84~86
 - 40 彭力才, 韩德馨, 邵文斌, 等. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩干酪根¹³C核磁共振研究[J]. 石油学报, 2002, 23(2): 34~37
 - 41 耿安松, 廖泽文. 不同母质来源的沥青质热解动力学研究[J]. 科学通报, 2000, 45(增刊), 2743~2749
 - 42 文志刚, 张爱云, 王正允, 等. 基质镜质体成烃的新认识[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(2): 102~104
 - 43 刘全友, 刘文汇, 秦胜飞, 等. 煤岩及其显微组分热模拟成气特征[J]. 石油实验地质, 2002, 24(2): 147~151
 - 44 熊永强, 耿安松, 刘金钟, 等. 生烃动力学模拟实验结合 GC-IRMS 测定在有效气源岩判识中的应用[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 21~25
 - 45 Krooss B M, Littke R, M  ller B, et al. Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations[J]. *Chem Geol*, 1995, 126: 291~318
 - 46 Berner U, Faber E, Scheeder G, et al. Primary cracking of algal and land plant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane[J]. *Chem Geol*, 1995, 126: 233~245
 - 47 Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(5/6): 321~339
 - 48 Geng A, Liao Z. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 1529~1541
 - 49 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. 中国科学(D辑), 2001, 31(4): 315~320
 - 50 解启来, 周中毅. 利用干酪根热解动力学模拟实验研究塔里木盆地地下古界古地温[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2002, 27(6): 767~769
 - 51 Tackley P J. Mantle convection and plate tectonics: toward an integrated physical and chemical theory[J]. *Science*, 2000, 288: 2002~2007
 - 52 王先彬, 妥进才, 李振西, 等. 天然气成因理论探索——拓宽领域、寻找新资源[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(1): 30~34
 - 53 刘文汇, 徐永昌, 张守春, 等. 一种新的成烃机制——力化学作用及其实验证据[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 314~318
 - 54 Huang W L. A new pyrolysis technique using a diamond anvil cell: in situ visualization of kerogen transformation[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(1): 95~107
 - 55 Huang W L, Otten G A. Oil generation kinetics determined by DAC-FT/IR pyrolysis: technique development and preliminary results[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5~7): 1119~1137
 - 56 Huang W L, Otten G A. Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: technique development and preliminary results[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 817~830
 - 57 Weng R F, Huang W L, Kuo C L, et al. Characterization of oil generation and expulsion from coals and source rocks using diamond anvil cell pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 771~787
 - 58 胡国艺, 刘顺生, 李景明, 等. 沁水盆地晋城地区煤层气成因[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(4): 319~321
 - 59 夏燕青, 张更新. 未成熟油可能主要源自原生可溶有机质——I. 饱和烃提供的直接证据[J]. 石油实验地质, 2001, 23(4): 438~443