油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径

赵文智[①]　王兆云[①*]　张水昌[①]　王红军[①]　王云鹏[②]

(①中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; ②中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640.

* 联系人, E-mail: wzy@petrochina.com.cn)

摘要　干酪根晚期生气潜力和原油裂解气的问题关系到海相高-过成熟地区天然气的来源和勘探前景. 用高磁场固体 ^{13}C 核磁共振技术研究不同类型和演化程度干酪根的结构和油气潜力碳含量, Ⅰ~Ⅲ型干酪根在高-过成熟阶段气潜力碳含量均较低, 表明生气潜力较小, 生气数量有限; 而低成熟Ⅰ型干酪根油潜力碳含量较高, 表明在生油窗阶段大量生油, 为后期发生油裂解生气奠定了物质基础. 原油生气动力学实验表明, 在 160℃左右(R_o=1.6%)原油才开始大量裂解形成天然气, 主生气期晚于干酪根的, 但生气数量是干酪根的 2~4 倍, 这种成因天然气富含甲基环己烷, 具有不同于干酪根晚期热降解气的特征.

关键词　油裂解气　干酪根降解气　生烃母质结构　固体 ^{13}C 核磁共振　油潜力碳　气潜力碳

陆相生油理论摆脱了中国“贫油论”的帽子, 海相地层能否成为继陆相盆地油气勘探的重要接替领域, 有效解决中国能源的短缺问题, 关键科技问题是天然气资源的准确评估以及有效成藏. 叠合盆地中下部发育的海相烃源岩现今演化程度普遍较高, 大量生油阶段已过. 因此, 高-过成熟阶段干酪根(R_o≥1.6%)的生气潜力究竟有多大, 能否形成具有工业价值的气藏[1]; 另外, 现今发现的海相成因天然气藏, 如塔里木盆地和田河气藏、四川盆地罗家寨、铁山坡气藏等, 天然气究竟来源于过成熟烃源岩中干酪根的热降解, 还是来源于早期形成的古油藏和呈分散状分布的可溶有机质的热裂解, 二者的贡献比例如何. 无疑, 这些基础问题的解决对破解叠合盆地中下部海相成因天然气的成藏和富集规律很有助益, 并会使勘探目标的选择与油气发现获益.

1　生烃过程中干酪根的结构变化及高-过成熟干酪根的生气潜力

固体 ^{13}C核磁共振技术是研究物质结构最有效的手段[2~5]. 选取不同类型、不同热演化程度的 5 组样品进行固体 ^{13}C核磁共振数据采集及分析, 样品特征及实验条件列于表 1. 表中a系列是巴西Parana盆地上二叠统Irati油页岩, 通过不同温阶低温加水热模拟实验固体产物制备的干酪根, 代表海相Ⅰ型干酪根低熟、成熟到高成熟不同演化阶段的样品; b系列是中国渤海湾盆地第三系沙河街组湖相灰泥岩的不同温阶低温加水热模拟固体产物制备的干酪根, 代表湖相Ⅰ型干酪根从低熟到高成熟不同演化阶段的样品; c系列是采自德国的低位沼泽泥炭不同温阶低温加水热模拟固体产物制备的干酪根, 代表Ⅱ型干酪根从未熟到高成熟不同演化阶段的样品; d系列则是采自德国的沼泽泥炭不同温阶低温加水热模拟固体产物制备的干酪根, 代表Ⅲ型干酪根从未熟到高成熟不同演化阶段的样品; e系列是中国南华北地区石炭-二叠纪海陆交互相环境沉积的灰泥岩, 从未熟到过成熟自然演化系列样品.

样品 ^{13}C核磁共振数据采集是在 400MHz高磁场下, 采用交叉极化(Cross polarization)、魔角旋转(Magic angle spinning)和旋转边带全抑制(Total side-band suppression)技术完成的[6], 照射 ^{1}H和 ^{13}C核的射频场强均为 64 kHz, 转子工作转速 4 kHz, 交叉极化接触时间 1 ms, 重复延迟 1.5 s, 数据采集 1000 k 点, 补零至 8000 k, 累加次数 2000~5000 次. 分析样品的 ^{13}C CP/MAS+TOSS谱图示于图 1.

化学位移值(0~90)×10^6 主要是干酪根中脂肪结构碳官能团(包括氧接脂碳)出现的位置, 而芳香结构碳官能团化学位移值(90~170)×10^6, 羧基和羰基碳化学位移值(165~220)×10^6. 分析每个系列 1~4(5)样品核磁共振谱图的变化特征, a~e 系列的 5 组样品均反映了在干酪根热降解生烃演化过程中, 脂肪结构碳和羧基、羰基碳含量逐渐降低, 而芳香结构碳含量几乎不发生变化并保留在残碳中. 因此, 脂肪结构碳是油气的主要贡献者. 脂肪结构碳含量((0~50)×10^6和(165~220)×10^6 段吸收强度积分)与总结构碳含量((0~220)×10^6 段吸收强度积分)的比值叫脂碳率(f_{al}).

在脂肪结构碳中又可划分出油潜力碳(C_{oil})和气

表 1 核磁共振分析样品及其地球化学特征

系列	样品	有机质类型	样号/模拟温度/℃	R_o/%	原始样品基本地球化学特征
a	Irati 油页岩	Ⅰ	1/230	0.65	TOC: 6.96% T_{max}: 422℃ I_H: 479mg/g · TOC S_1: 6.30 mg/g S_2: 33.37mg/g
			2/250	0.74	
			3/310	1.19	
			4/400	1.96	
b	湖相灰泥岩	Ⅰ	1/原始样品	0.64	TOC: 4.75% R_o: 0.64% I_H: 502mg/g · TOC S_1: 0.66 mg/g S_2: 23.86mg/g 碳酸盐含量: 50.7%
			2/300	0.83	
			3/330	1.02	
			4/360	1.76	
c	低位沼泽泥炭	Ⅱ	1/230	0.52	TOC: 37.88% T_{max}: 401℃ I_H: 158mg/g · TOC S_1: 24.11 mg/g S_2: 59.70mg/g
			2/310	1.01	
			3/340	1.39	
			4/370	1.80	
			5/400	2.07	
d	沼泽泥炭	Ⅲ	1/230	0.52	TOC: 34.38% T_{max}: 403℃ I_H: 103mg/g · TOC S_1: 50.66 mg/g S_2: 35.40mg/g
			2/310	1.04	
			3/370	1.67	
e	自然演化系列	Ⅲ	1	0.58	TOC: 0.43%, I_H: 40mg/g · TOC
			2	1.12	TOC: 1.27%, I_H: 24mg/g · TOC
			3	1.43	TOC: 1.50%, I_H: 21mg/g · TOC
			4	1.72	TOC: 1.37%, I_H: 18mg/g · TOC
			5	2.51	TOC: 0.22%, I_H: 20mg/g · TOC

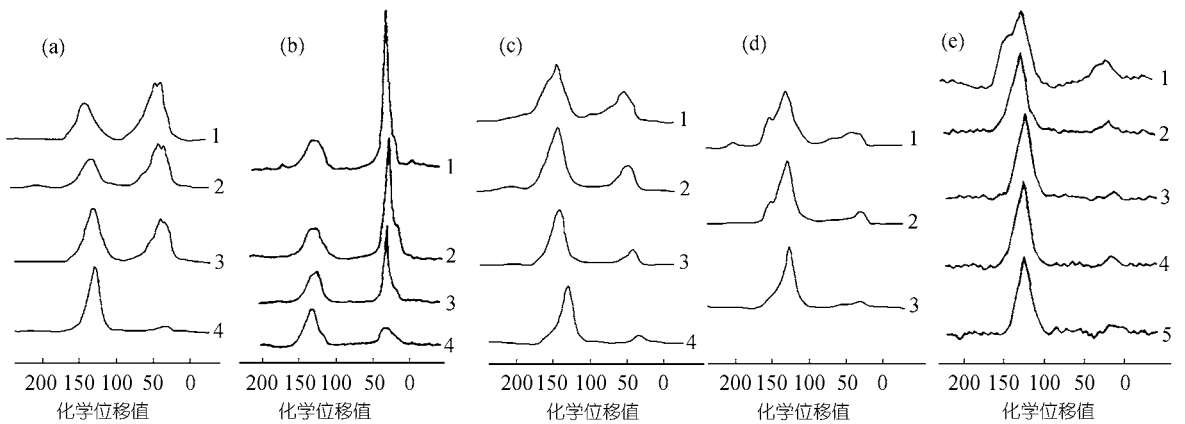

图 1 样品的 ^{13}C CP/MAS+TOSS 谱图(化学位移值×10^{-6})

(a) Irati 油页岩不同温阶加水热模拟固体产物制备的干酪根; (b)湖相灰泥岩不同温阶加水热模拟固体产物制备的干酪根; (c)低位沼泽泥炭不同温阶加水热模拟固体产物制备的干酪根; (d)沼泽泥炭不同温阶加水热模拟固体产物制备的干酪根; (e)自然演化系列样品. 所有样品具体特征见表 1

潜力碳(C_{gas}), 油潜力碳指脂碳中的亚甲基、次甲基和季碳, 化学位移值(25~45)×10^6, 是成油的主要母质; 气潜力碳指脂碳中的脂甲基、芳甲基、氧接脂碳和桥基、羰基碳, 化学位移值分别为(0~25)×10^6, (45~90)×10^6 及(165~220)×10^6, 是成气的主要母质. 根据上述每一种结构碳的化学位移值, 并设置不同的峰型参数(高斯(Gauss)和洛伦兹(Lorentz)比), 进行分峰模拟与原谱图拟合, 每一种结构碳吸收强度的定量积分即为该结构碳的含量. 不同类型干酪根在不同演化阶段的脂碳率、油潜力碳和气潜力碳数值及其比较特征见图 2. 反映了 4 个特征. 一是不同类型母质生烃潜力大小: 比较不同类型低演化程度的样品(图 2(a)), Ⅰ型母质较Ⅲ型母质的脂碳率值大, Ⅰ型的脂碳率为 63%~71%, Ⅱ~Ⅲ型的脂碳率为 31%~41%,

即Ⅰ型较Ⅱ和Ⅲ型母质含有更多能生成油气的脂族碳，生烃潜力大；二是同一类型母质在生烃热演化过程中的生油气量和油气比：比较Ⅰ型和Ⅲ型未进入生油窗门限样品的油、气潜力碳含量(图 2(b)~(f))，Ⅰ型母质的油潜力碳含量大于气潜力碳，反映在生烃演化过程中，总生油量大于总生气量，即油气比高，因此此类烃源灶有大量液态烃油生成；而Ⅱ~Ⅲ型母质则反之，即油潜力碳含量小于气潜力碳，反映在生烃演化过程中，总生气量大于总生油量，气油比高；三是同一类型母质油潜力碳在不同演化阶段的含量变化：Ⅰ型和Ⅲ型母质的油潜力碳含量在生油窗阶段均大幅度减少，在R_o=1.3%时，分别已降至 10%和5%以下，表明已生成大量液态烃；而在高成熟阶段，油潜力碳含量很小且降解速度缓慢；四是同一类型母质气潜力碳在不同演化阶段的含量变化：Ⅰ型和Ⅲ型母质的气潜力碳含量在生油窗阶段也有所降低，表明在此阶段也生成了部分气，这主要是与重杂原子相连接的碳键断裂成气[7,8]．由于受重杂原子(氧、氮等)的吸电子作用影响，这类碳原子与相邻碳原子间的键能较弱，所以在热演化早期阶段就形成了天然气．过成熟阶段(R_o≥2.0%)油气潜力碳均较低，生气量有限．由此可见，不同类型、不同热演化程度干酪根的核磁共振谱图显示不同类型母质生烃组分的结构、含量均差异很大，从而决定了其在生烃演化过程中生成油气的数量和油气比．高-过成熟阶段Ⅰ,Ⅱ和Ⅲ型干酪根的气潜力碳含量均较低，表明生气潜

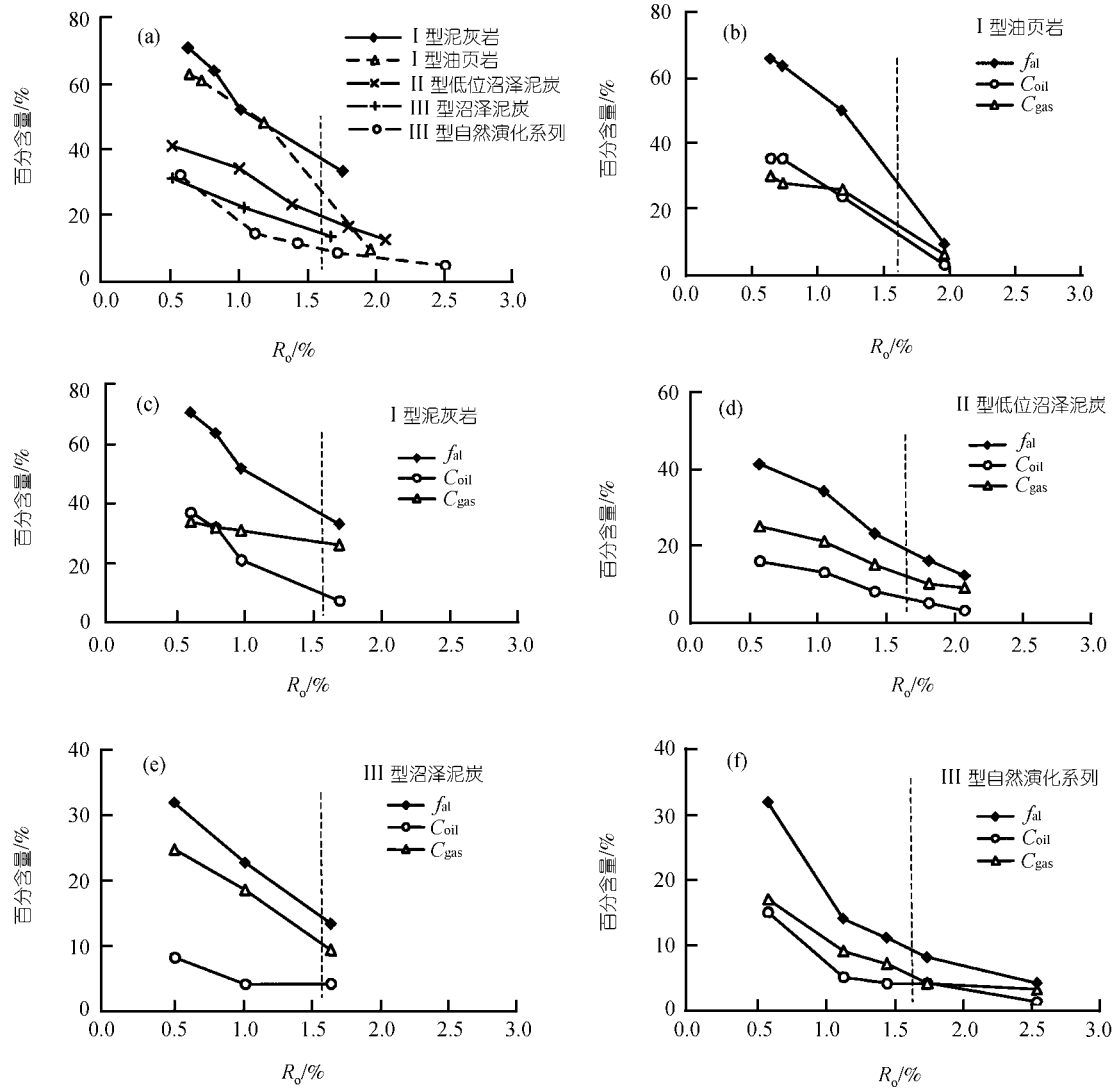

图 2　不同类型干酪根的脂碳率比较及生烃演化过程中油、气潜力碳变化

(a) 不同类型干酪根的脂碳率比较(样品特征见表 1), (b)~(f) 同一类型干酪根油气潜力碳比较及生烃演化过程中油、气潜力碳变化特征

力较小. 因此, 单从干酪根晚期热降解生气潜力分析, 中国海相地层天然气资源有限, 勘探前景不乐观.

2 原油裂解生气的热力学条件和生气潜力

2.1 原油的大量生成是发生油裂解生气的首要条件

笔者已从生烃母质的结构分析了优质烃源岩具有大量生油的母质, 现从Ⅰ型和Ⅲ型烃源岩低温加水热模拟生油、气量的具体数值进行对比. Ⅰ型烃源岩为表 1 中的 b 样品, 基础地球化学特征见表 1; Ⅲ型烃源岩为渤海湾盆地石炭系太原组海陆交互相环境沉积的泥岩, TOC 2.48%, R_o 0.8%, S_1 0.26mg/g, S_2 1.34 mg/g, I_H 54.03 mg/g ·TOC. 模拟实验在高压釜中进行, 加热至设定温度后恒温 72 h. 为了提高生烃母质热演化程度, 延长恒温时间至 20 天(水的临界点为 374.2℃, 所设温度应小于此温度, 否则模拟实验体系为干烧体系). 不同温阶条件下生油、气量见图 3, 对应的 R_o 值通过该温阶固体产物制备成干酪根后测得. Ⅰ型烃源岩在生油窗阶段生成大量油. 由于不同类型烃源岩的排烃机制和效率不同, 因此, 生成的液态烃主要有两种赋存状态, 一是残留在烃源岩中呈分散状分布的液态烃, 二是已排出烃源岩聚集形成的古油藏. 这些油是后期发生油裂解生气的物质基础.

2.2 原油裂解生气的时机和数量

原油在高温下不稳定性早已被人们所认知[9~13], 但原油发生裂解的温度受众多因素控制[14~22], 生气潜力尚未有明确的结论. 通过原油和干酪根生烃动力学研究和生气数量对比可揭示二者的差异. 油样为塔里木盆地轮南地区轮古 2 井的奥陶系油; 由于该区烃源岩演化程度普遍较高, 因此源岩样品选自华北张家口地区中上元古界露头剖面, 其具较低热成熟度. 原油物性及干酪根地球化学分析数据列于表 2.

实验采用金管封闭体系, 分别以 2℃/h 和 20℃/h 升温速率进行实验. 单位原油的累计生气量为 680 mL/g, 干酪根的为 260 mL/g(图 4), 原油和干酪根的累积生气量视生气母质结构和演化程度有差异, 此实验原油的累计生气量为干酪根的 2.6 倍. 通过生烃动力学计算, 不同演化条件天然气转化率与镜质体反射率的关系示于图 4. 这两条曲线显示不同受热条件(快速、中等和缓慢等多种生气情况)原油和干酪根

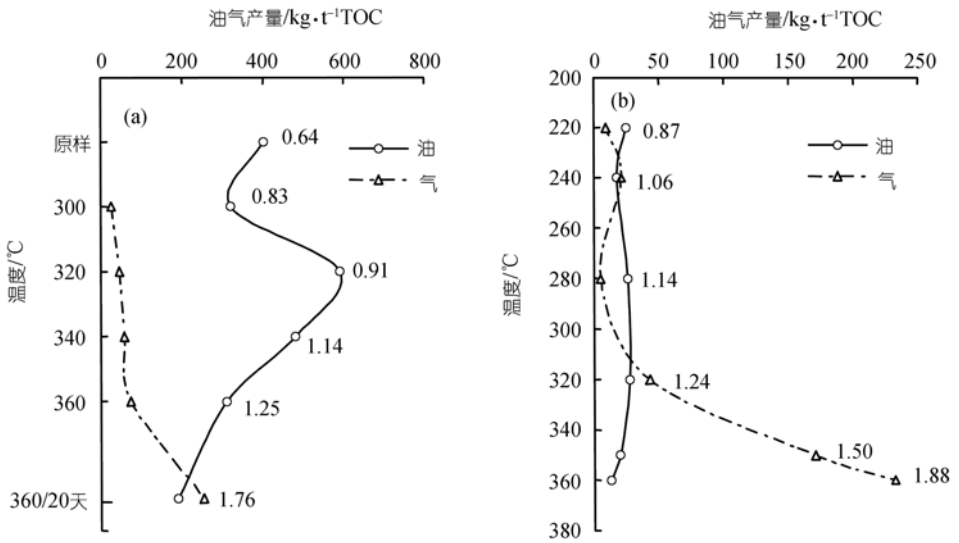

图 3 Ⅰ型和Ⅲ型烃源岩低温加水模拟实验生油、气量对比

图中数值为该温阶的 R_o 值, (a) Ⅰ型, (b)Ⅲ型

表 2 生气动力学实验样品的基础数据

样品	地区	深度/m	层位	物性和地化参数					
原油	塔里木轮南	4010	O	密度, 20℃/g · cm^{-3}	黏度/mPa.s	凝固点/℃	初馏点/℃	含蜡量/%	含硫量/%
				0.8573	9.037	30	102	18.15	0.17
干酪根	华北张家口	露头	Pt	TOC/%	T_{max}/℃	R_o/%	I_H/mg · g^{-1}TOC		类型
				51.75	430	0.56	419		Ⅱ$_1$

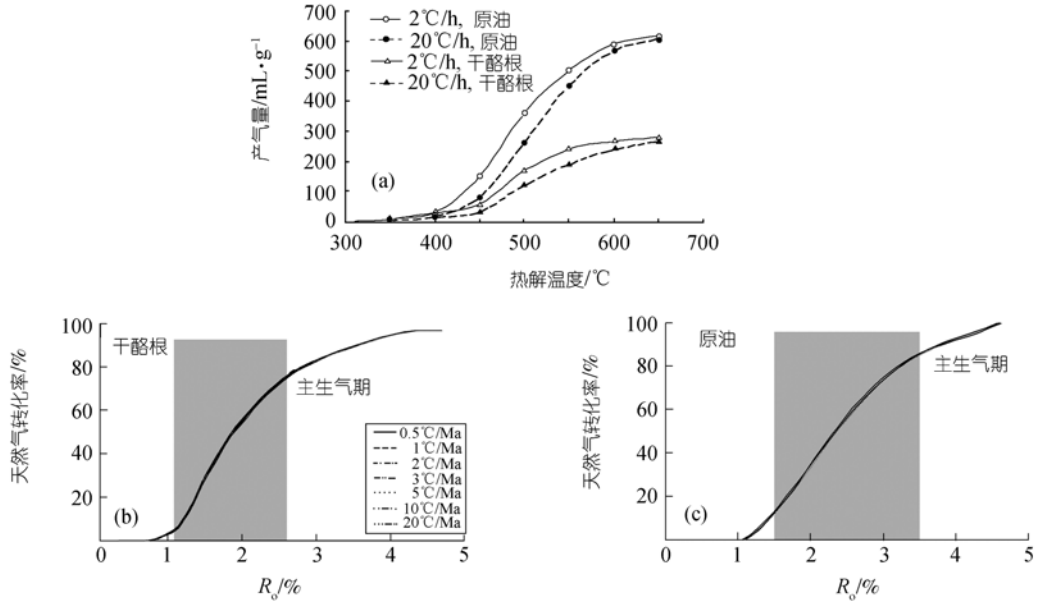

图 4　生烃动力学实验反映的原油和干酪根的生气数量和时机

(a)不同升温速率原油和干酪根的产气量, (b)干酪根生气转化率曲线, (c) 原油生气转化率曲线

达到某一演化程度的天然气转化率相同，因此可适用于各种地质条件下生气数量的研究. 原油开始大量裂解生气对应的 R_o 值为 1.6%，主生气期 R_o 值为 1.6%~3.5%；而Ⅱ型干酪根开始大量裂解生气对应的 R_o 值为 1.1%，主生气期 R_o 值为 1.1%~2.6%，该结果反映，原油大量裂解生气明显滞后于干酪根降解生气. 但封闭体系干酪根的生气过程及生气数量包含已生成液态烃裂解生气和干酪根降解生气两部分，为此，又完成了同一样品封闭和开放体系两种条件下的对比实验. 样品为加拿大威利斯顿盆地奥陶系海相灰泥岩，有机质丰度高、热演化程度低，样品基本地球化学参数如下：TOC：31.8%，R_o：0.61%，I_H：377mg/g · TOC、有机质类型为Ⅱ$_1$型. 开放体系由于边生边排的特点，阶段产气量主要是干酪根热降解产物；封闭体系的阶段产气量则包含了干酪根热降解和原油热裂解产气量；二者的差值可认为是原油裂解的生气量，实验结果示于图 5. 比较干酪根热降解气和原油热裂解气的生气时机和生气数量，发现干酪根热降解气大量生成在 R_o 1.0%~1.8%之间，主体在 R_o＜1.6%已经完成；而原油热裂解气大量生成在 R_o＞1.6%以后，原油裂解气的生成时间明显晚于干酪根降解气的生成，而生气量则远远大于干酪根降解气，前者大约是后者的 4 倍. 说明在高-过成熟阶段，原油裂解气是天然气成藏的重要贡献者. 因此在中国海相地层高演化地区，原油裂解气使勘探找气仍有良好的发现前景.

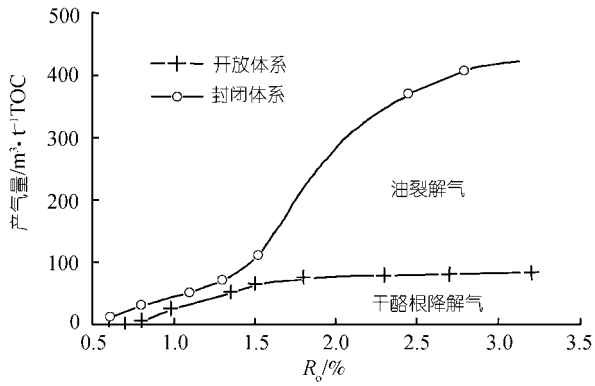

图 5　封闭和开放体系条件下干酪根和油生气量对比

3　油裂解气与干酪根降解气特征的差异

Behar等[23]在封闭热解系统中的模拟实验表明，油裂解气在$\ln(C_1/C_2)$变化较小的情况下，$\ln(C_2/C_3)$变化范围较大；而干酪根降解气在$\ln(C_1/C_2)$变化较大的情况下，$\ln(C_2/C_3)$变化较小，二者的变化特征相反. 从机理上分析，干酪根裂解气主要是干酪根结构上的芳甲基和终端甲基降解成气，所以随降解程度增高，C_1的量增长较快，而C_2和C_3变化较小. 而油裂解气主要是长链脂肪结构碳的断裂，所以有大量C_2和C_3组分的生成. 塔里木盆地轮古 2 井油和塔中 11 井志留系沥青砂岩热模拟裂解气的组分$\ln(C_1/C_2)$与$\ln(C_2/C_3)$相关图示于图 6，同时将塔里木和四川盆地

海相成因且与油裂解有关的天然气亦示于图上，反映两个特征，不同来源的油由于组分和结构的不同，$\ln(C_1/C_2)$变化在不同的区间，油的性质越好，饱和烃含量越高，$\ln(C_1/C_2)$值越小；但$\ln(C_2/C_3)$均呈现增大的趋势；塔里木和田河和川东的诸多气藏由于成藏时期和条件不同，聚集了不同比例的油裂解气和干酪根降解气，所以$\ln(C_1/C_2)$值趋于增大，且变化范围宽．虚线区为干酪根降解气的变化趋势和范围．

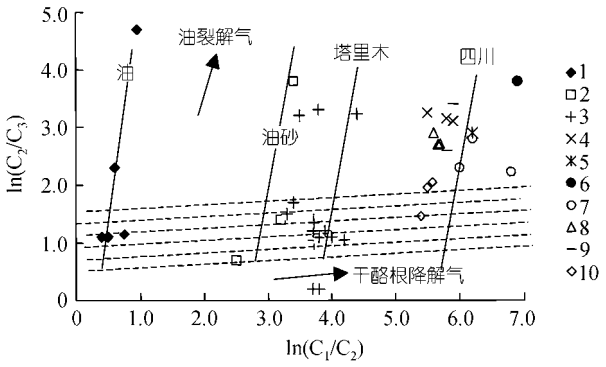

图 6 不同成因天然气的 $\ln(C_1/C_2)$与 $\ln(C_2/C_3)$相关图

1，油裂解气，不同模拟温度；2，油砂裂解气，不同模拟温度；3，和田河；4，铁山；5，渡口河；6，高峰场；7，五百梯；8，福成寨；9，沙灌坪；10，板东

对天然气轻烃的分析工作表明，油裂解气较干酪根降解气富含甲基环己烷(图 7)，甲基环己烷/正庚烷值与甲基环己烷/环己烷值均大于 1 可作为判断油裂解气的指标．从 C 和 H 原子平衡分析，油中长链脂肪化合物一端断裂成气体后，由于缺少 H 易形成环状化合物．

另外，由于从干酪根到原油已存在 1‰~3‰的碳同位素分馏，而天然气组分碳同位素值又受控于初始产气基团的碳同位素值，因此原油裂解气组分的碳同位素值总体轻于干酪根降解气的．诚然，在实际地质条件下，由于天然气生成的瞬时效应和气藏形成累积效应的关系[24]，天然气成因表现为混合气的特征较为普遍．

4 油裂解生气是中国海相气源灶高效成气的重要途径

中国叠合盆地中下部海相气源灶热演化程度较高，R_o 值普遍大于 2.0%，若从干酪根热降解生气潜力分析，这套地层生气潜力有限，勘探前景不乐观．但海相地层优质的生烃母质决定了在生油窗阶段大量油的生成；油在高演化阶段裂解成气的潜力和时机

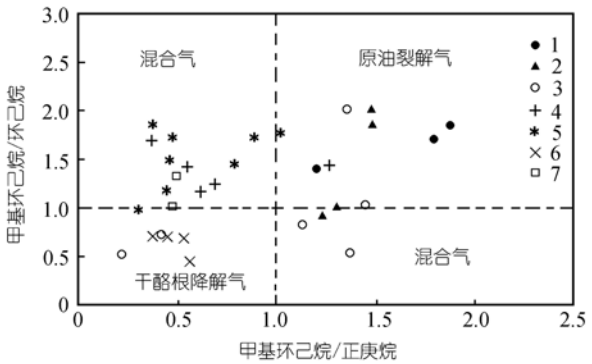

图 7 不同成因天然气的甲基环己烷/正庚烷与甲基环己烷/环己烷值相关图

1，四川川东北；2，塔里木和田河；3，塔中主垒带；4，塔中北斜坡；5，塔里木桑南；6，塔里木吉拉克；7，塔里木轮南断垒中部斜坡

的研究表明，此时的生气母质已从干酪根转换成了早期生成的油，且单位油的生气数量为干酪根的 2~4 倍，生气效率更高．因此，油裂解气的研究开拓了海相高-过成熟地区的勘探新领域．

综上所述，中国叠合盆地中下部海相沉积有机质在不同演化阶段的油气生成数量及油气性质示于图 8．作者认为，从天然气高效成藏的角度来说，早期形成的古油藏和早期由于干酪根热降解形成的、处于分散状分布的液态烃可以看作是有机质的一次中路富集过程，它们为后来天然气出现高效成藏作了一次母质富集的准备，是有机质由分散向集中的过程，对高效气源灶的形成是个促进过程．可以说，原油在高温条件下的快速裂解可使海相烃源岩成为高效气源灶．

5 结论

(ⅰ) 通过固体 ^{13}C 核磁共振技术，对不同类型、不同演化程度干酪根中各种结构碳的定量分析，表明生烃母质结构决定其生烃潜力、生烃演化过程中生油气数量和油气比．Ⅰ型母质富含油潜力碳，在生油窗阶段有大量油生成，为油裂解气的形成奠定了物质基础．高-过成熟阶段($R_o \geq 1.6\%$)，Ⅰ型和Ⅲ型母质气潜力碳含量均较低，反映生气潜力较低，生气量有限．

(ⅱ) 原油生气动力学实验表明，在 160℃左右(R_o=1.6%)原油才开始大量裂解形成天然气，主生气期晚于干酪根的，与干酪根的生气构成“接力”过程．单位油裂解生气数量是干酪根的 2~4 倍，生气效率更高．油裂解气富含甲基环己烷，与干酪根降解气的组成和同位素特征有差异．因此，油裂解生气是海相烃

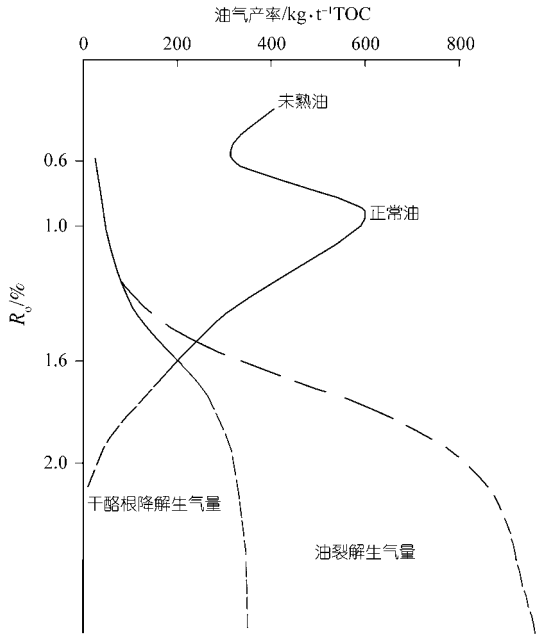

图 8 中国叠合盆地中下部海相有机质生烃演化过程及成烃模式

实线据 2.1 内容勾画，虚线据 1, 2.2 内容勾画

源岩成气的重要途径，古油藏的形成及原油在高温条件下的快速裂解可使海相烃源岩成为高效气源灶.

致谢 中国石油勘探开发研究院实验中心王汇彤博士提供了表 1 中部分样品及其基础地球化学分析资料，中国石油勘探开发研究院地质研究所张光亚、李洪辉博士帮助采集塔里木油样. 核磁共振、热模拟和生烃动力学实验是在中国科学院武汉物理研究所原子与分子波谱开放实验室、中国科学院地质与地球物理研究所、广州地球化学研究所和中国石油勘探开发研究院实验中心完成，对他们的帮助深致谢意. 本工作为国家“973”天然气(批准号: 2001CB209100)资助项目.

参 考 文 献

1 熊永强，耿安松，张海祖，等. 油型气的形成机理及其源岩生烃潜力恢复. 天然气工业, 2004, 24(2): 11~14
2 Slichter C P. Principles of Magnetic Resonance. New York: Springer-Verlag, 1983
3 Theriault Y, Axelson D E. Solid state ^{13}C n.m.r. dipolar dephasing study of Canadian coals. Fuel, 1988, 67(1): 62~66 [DOI]
4 Axelson D E. Solid State Nuclear Magnetic Resonance of Fossial Fuels. Canada: Multiscience, 1985
5 秦匡宗，陈德玉，李振广.干酪根的 ^{13}C NMR 研究——用有机碳三种结构组成表征干酪根的演化.科学通报，1990，35(18): 1729~1733
6 Axelson D E. Spinning side-band suppression and uantitative analysis in solid state C-13 NMR of fossil fuels. Fuel, 1987, 66(2): 195~199 [DOI]
7 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. New York: Springer-verlag, 1984
8 王兆云，程克明，张柏生. 加水热模拟实验气态产物特征及演化规律研究，石油勘探与开发, 1995, 22(3): 36~40
9 Mango F D, Hightower J W. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(24): 5347~5350 [DOI]
10 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas. Org Geochem, 1996, 24(10/11): 977~984 [DOI]
11 Mango F D, Hightower J W, James A T. Role of transition/metal catalysis in the formation of natural gas. Nature, 1994, 368(6471): 536~538 [DOI]
12 Mango F D. The stability of hydrocarbons under the time- temperature condition of petroleum genesis. Nature, 1991, 352(6331): 146~148 [DOI]
13 McNeil R I. Thermal stability of hydrocarbons: Laboratory criteria and field examples. Energy & Fuels, 1996, 10(2): 60~67 [DOI]
14 Behar F, Vandenbroucke M. Experimental determination of the rate constants of the n-C25 thermal cracking at 120,400,and 800 bar:implications for high pressure/high temperature prospects. Energy & Fuel, 1996, 10(12): 932~940 [DOI]
15 Schenk H J, Di Primio R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoir. Part Ⅰ:Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oil of lacustrine,marine and fluviodeltaic origin by programmed- temperature closed-system pyrolysis. Organic Geochemistry, 1997, 26(7-8): 467~481 [DOI]
16 Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: limits, evidence, characteristics, and possible controls. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57(14): 3261~3280 [DOI]
17 Ungerer P, Behar F, Villalba M, et al. Kinetic modeling of oil cracking. Organic Geochemistry, 1988, 13(4-6): 857~868 [DOI]
18 Ungerer P. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulse. Organic Geochemistry, 1990, 16(1-3): 1~25 [DOI]
19 Stephane T, Marcel E, Jacques P. Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 26(78-79): 421~425
20 Domine F, Enguehard F. Kinetic of hexane pyrolysis at very high pressure. Application to geochemical modeling. Organic Geochemistry, 1992, 18(1): 14~19
21 Domine F, Dessort D, Brevart O. Towards a new method of geochemical kinetic modeling: implications for the stability of crude oils. Org Geochem, 1998, 28(9-10): 597~612 [DOI]
22 Quiley T M, Mackenzie A S. The temperature of oil and gas formation in sub-surface. Nature, 1988, 333(6173): 549~552 [DOI]
23 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L. Experimental simulation in confined system and kinetic modeling of kerogen and oi1 cracking. In: Eckardt C B, Maxwell J R, Lartern S R, et al. eds. Advances in Organic Geochemistry 1991,173~189
24 赵文智，刘文汇，等. 天然气地质与气藏经济开发理论基础. 北京：地质出版社, 2004, 100~110

(2004-10-26 收稿, 2005-09-19 接受)