

新疆北部石炭系高演化烃源岩加氢催化裂解实验

李艳丽, 林会喜

(中国石化 胜利油田分公司 勘探开发研究院西部分院, 山东 东营 257000)

摘要: 针对新疆北部石炭系高演化烃源岩常规索氏抽提物含量低的特点, 开展加氢催化裂解实验, 对比分析两者的生物标志化合物特征, 提高烃源岩的沉积背景及母源特征研究的可靠度。结果显示应用氢解产物的正构烷烃和甾烷化合物指示母质来源效果更好。浅部泥岩的正构烷烃呈 nC_{18} 和 nC_{22-24} 的双峰型分布, 表明远洋水生浮游动物的贡献大, 而深部泥岩呈主峰碳为 $nC_{18} - nC_{24}$ 的单峰型分布, 指示以低等菌藻类水生生物贡献为主; 抽提物中 C_{27} 和 C_{29} 规则甾烷含量相当, 指示混合母质来源, 而氢解产物中规则甾烷以 C_{29} 为主, 明确指示单一的母质来源。此外, 氢解产物中含有更加丰富的 $\beta\alpha$ -莫烷及 $\beta\beta$ -升藿烷系列化合物, 丰富了烃源岩的母质信息。研究明确石炭系烃源岩发育于较还原的沉积环境, 优质烃源岩主要分布在下段, 以菌藻类等单一的水生生物为有机母质来源, 具备良好的生烃的背景及物质基础。实验也进一步证实氢解实验能够获取更多的生物标志物信息, 对常规抽提方法是一种有益的补充。

关键词: 加氢催化裂解; 高演化; 生物标志化合物; 烃源岩; 石炭系; 新疆北部

中图分类号: TE112.114

文献标识码: A

Catalytic hydrolysis for highly mature Carboniferous source rocks in the northern Xinjiang

Li Yanli, Lin Huixi

(Western Branch of Exploration and Development Research Institute,
SINOPEC Shengli Oilfield, Dongying, Shandong 257000, China)

Abstract: The Carboniferous source rocks in the northern Xinjiang have the characteristics of high thermal evolution, which leads to the low level of biomarkers from conventional extraction. Catalytic hydrolysis was carried out in order to study the sedimentary background and organic matter biological sources. The results show that the n -alkanes and steranes from hydrogenolysis are representative of parent materials. The n -alkanes have a bimodal pattern with the main carbon peaks at n - C_{18} and n - C_{22-24} in shallow mudstones, indicating a contribution of pelagic aquatic zooplankton, and have a single-peak pattern with the main carbon peak at n - $C_{18} - n$ - C_{24} in deep mudstones, indicating a contribution of aquatic bacteria and algae. The contents of C_{29} and C_{27} steranes are comparable, which indicates a mixed source. In the pyrolysis products, the content of C_{29} steranes is much higher, which clearly indicates a single parent material. Moreover, hydrolysis products contain more $\beta\alpha$ -moretanes and $\beta\beta$ -homohopanes. The Carboniferous source rocks were mainly developed in a reducing environment. High-quality marine source rocks of Carboniferous are mainly distributed in the lower segment with aquatic organisms such as bacteria and algae as a single source of organic matter. The experiments also confirmed that the hydrogen hydrolysis reaction could recover more information of biological markers, which is a useful supplement to conventional extraction methods.

Key words: catalytic hydrolysis; high evolution; biomarker; source rock; Carboniferous; northern Xinjiang

烃源岩的分子化合物特征是常用的油源对比指标, 它为指示烃源岩的成烃环境、生烃母质提供了大量信息。沉积有机质中生物标志化合物常以 3 种形式存在: 游离态、束缚态和键合态。对于高演化烃源岩, 游离态即常用的有机萃取法得到的生物标志物往往含量较低, 不能满足仪器测试的要

求, 且随着烃源岩演化程度的增加, 各种化合物指标的指示性也会变差^[1-2], 而键合态化合物主要指键合于干酪根、胶质、沥青质等大分子网络中的分子, 得到了一定程度保护, 受热成熟作用或生物降解较游离态生物标志物弱, 因此, 键合态化合物可以保存沉积环境、有机母质等方面的信息, 有效应

用于油源对比分析中。为了获取键合态化合物,针对高演化干酪根贫氢的事实,Love 等^[3]发明了加氢催化裂解技术。目前这一技术已初步用于国内外油气地球化学研究,并取得了良好的效果^[4-7]。

新疆北部石炭系烃源岩具有有机质丰度低、演化程度高的特点^[8-14],特别是坳陷深部已达到高—过成熟阶段,一些常规的地球化学参数指示性变差,比如氯仿“A”含量极低,大多小于 100×10^{-6} ,因此用游离态生物标志物降低了烃源岩评价和油气源对比的精度^[15]。本文尝试应用加氢催化裂解技术,研究键合态分子化合物特征,并对比普通抽提物中的生物标志物特征,旨在对常规抽提的分子特征进行信息补充,丰富烃源岩的生烃性及母源特征评价,为开展精细油气源对比提供可靠的技术手段。

1 样品与实验

样品选自准噶尔盆地东北部乌参1井的下石炭统姜巴斯套组泥岩,6个样品均为中等—好的烃源岩,由浅到深相应的镜质体反射率为 1.1% ~ 1.6%,为成熟—高成熟烃源岩(表1)。加氢裂解实验的具体流程如下:

1.1 样品准备

根据常规方法制备干酪根样品,并用三元溶剂(苯:丙酮:甲醇体积比为 5:5:2)抽提至少 2 周以上,以完全除去干酪根中的吸附烃。

1.2 加氢催化实验

将 200 mg 干酪根粉末和 10 mg 的四水合钼酸铵粉末置于 20% 的甲醇水混合溶剂中,然后逐步挥发掉溶剂,使四水合钼酸铵与干酪根混合均匀。加载样品入反应炉,在 15 MPa 氢气压力、4 L/min

表1 新疆北部乌参1井下石炭统姜巴斯套组泥岩样品氢解实验地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of mudstone samples for hydropyrolysis, Jiangbasitao Formation, Lower Carboniferous, well Wucan1, northern Xinjiang

样品编号	深度/m	R_o / %	$w(\text{TOC})$ / %	氯仿沥青“A”/ 10^{-6}
W3	4 330~4 340	1.11	1.88	578
W4	4 500~4 520	1.13	0.68	495
W6	4 760~4 780	1.28	0.54	270
W7	5 460~5 470	1.42	1.08	613
W1	5 666~5 696	1.40	1.86	3 646
W2	5 912~5 915	1.58	0.85	113

流速条件下,确定反应体系无污染后进行低温热解,以脱除弱键结合的烃类化合物(升温程序为 20 °C 起温,然后以 250 °C/min 的速率升至 300 °C,恒温 2 min),低温热解完成后清洗收集装置,并更换硅胶后进行催化加氢热解反应(升温程序为 20 °C 起温,然后以 300 °C/min 的速率升至 250 °C,再以 8 °C/min 的速率升至 520 °C,恒温 5 min),热解产物用置于液氮中的含硅胶冷阱收集。

1.3 柱分离和 GC-MS 测试

冷阱捕集产物用氧化铝—硅胶层析柱分离出饱和烃组分。为了方便对比,对所有样品应用 GC-MS 测试了常规氯仿沥青“A”的抽提物和加氢裂解实验产物饱和烃组分的生物标志物。

2 结果与讨论

2.1 饱和烃类化合物

乌参1井样品深度为 4 330~5 915 m,根据烃源岩抽提物的饱和烃总离子流图(图1),该井烃源岩特征可以分为 2 组。第一组为 4 个埋深较浅(小

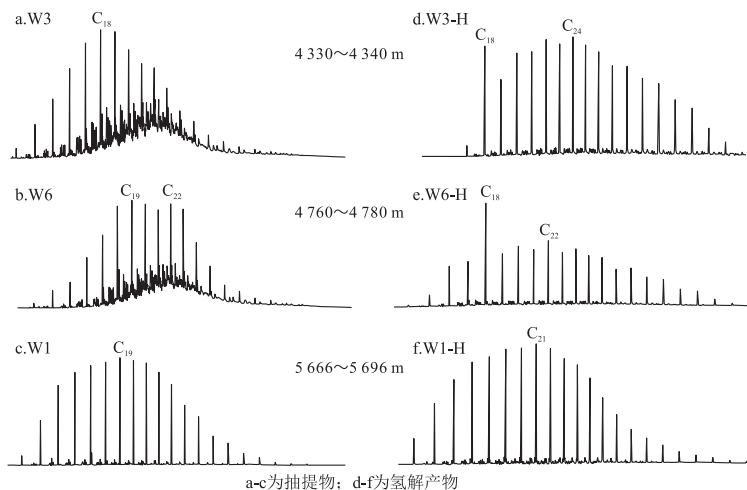


图1 新疆北部乌参1井石炭系烃源岩抽提物和氢解产物饱和烃总离子流图对比

Fig.1 Total ion chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction and hydropyrolysate of Carboniferous source rocks, well Wucan1, northern Xinjiang

于 5 470 m) 的样品,与下部样品相比其饱和烃总离子流图具有很高的 UCM 基底(图 1)。由于样品埋深均在 4 000 m 以下,因此产生生物降解的可能性比较小。而有研究表明,UCM 可能是干酪根成油过程中产生的,不同的鼓包形态指示了不同生物来源^[16],因此浅部样品可能与深部样品的母质来源不同。正构烷烃呈现单峰型(nC_{18} 或 nC_{19} 为主)或是双峰形(nC_{19} 和 nC_{22} 为主),指示母质来源以低等生物为主,并有部分高等植物的贡献。第二组则包含 2 个埋深较深(大于 5 470 m)的样品,该组样品正构烷烃保存完好,主峰碳数为 nC_{18} 或 nC_{19} ,显示输入母质为单一水生藻类,无明显高等植物的输入。所有样品均无奇偶优势,Pr/Ph 介于 0.40~0.9 之间,CPI 在 1.25~1.47 之间,指示烃源岩发育于较还原的沉积环境。从饱和烃色谱特征看,不同埋深的样品母质来源存在一定的差异。

对烃源岩进行加氢裂解,产生的可溶沥青质范围在 80.9~418.60 mg/g,氢解产物中饱和烃含量在 1.66%~30.36%,较抽提物的饱和烃含量(32.0%~62.0%)低,氢解产物仍以埋深 5 470 m 左右分为 2 组。埋深较浅的一组具有“双峰型”的正构烷烃分布(图 1),主峰碳数以 nC_{18} 和 nC_{22} 或 nC_{24} 为主,CPI 在 0.86~0.95 之间,显示偶数碳优势;埋深较深的一组,其正构烷烃呈 nC_{21} 或 nC_{22} 为主的单峰型分布,且没有显著的奇偶优势。

从氢解饱和烃色谱特征看,上下 2 组样品的母质来源也存在显著差别。埋深浅的一组样品虽然抽提物的饱和烃特征指示具有混源特征,且不同样品主峰碳之间也存在细微差异,然而氢解产物特征

却十分相似,均出现以 nC_{18} 和 nC_{22} 或 nC_{24} 为主峰碳的双峰型分布,特别是 nC_{18} 含量异常高。Brassell 等^[17]研究表明,以 nC_{18} 和 nC_{24} 为主峰的双峰型分布可能指示远洋的水生浮游动物。与常规抽提指示的混源明显不同,氢解结果表明浅部样品具有单一来源。乌伦古地区在石炭纪时主要为一套海相沉积,因此浅部样品的母质来源可能主要为远洋水生生物,说明浅部泥岩沉积背景为水体深、陆源供给少的远洋沉积,这种背景不利于优质烃源岩的发育。相比之下,埋深大的一组样品主峰碳为 nC_{21} 和 nC_{22} ,由于浮游生物和底栖藻类产生 C_{15} - C_{19} 低碳数正构烷烃,细菌输入产生的烷烃分布在 C_{14} - C_{22} ^[18],因此深部样品应该具有单一的母质来源,主要来源于低等水生生物和细菌,说明深部样品沉积水体相对较浅。近年来研究表明,石炭系发育沟—弧—盆沉积体系,乌伦古地区发育的半深海—滨浅海相烃源岩,是目前准噶尔盆地石炭系原油的主要母岩^[9],从纵向比较来看,埋深大的一组泥岩正是这套具备生烃能力的烃源岩。

此外,氢解产物的类异戊二烯(含 Pr 和 Ph 等)都不明显,不可能用 Pr/Ph 来指示沉积氧化还原条件。推测植醇烯键和羟基的键和方式可能不同,在氢解的升温程序中,当弱键已打开时,强键依然链接在干酪根上,所以造成 Pr 和 Ph 被持续高温分解。因此,抽提物的 Pr/Ph 仍然是指示氧化还原条件的良好指标。

2.2 萜烷类化合物

所有样品抽提物的萜烷类化合物特征比较一致,均含有伽马蜡烷(图 2)。伽马蜡烷是一种

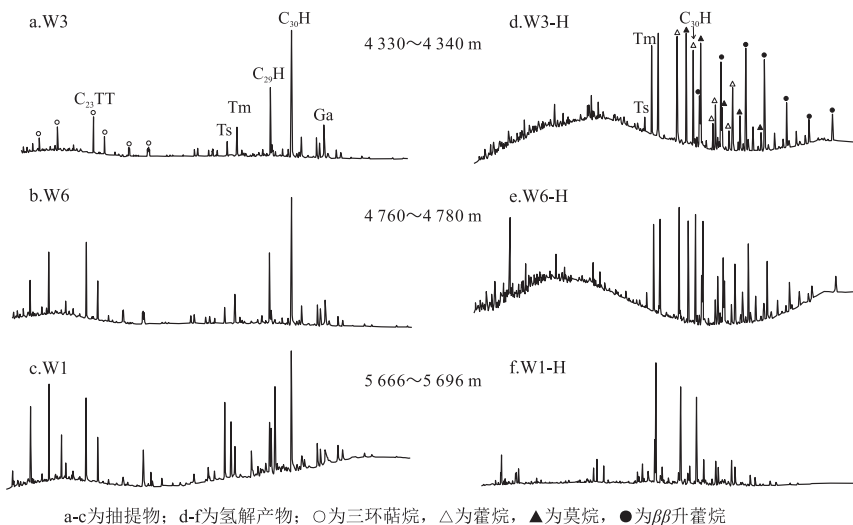


图 2 新疆北部乌参 1 井石炭系烃源岩抽提物和氢解产物的 $m/z = 191$ 质量色谱图对比

Fig.2 $m/z = 191$ mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction and hydrolyrolysatc of Carboniferous source rocks, well Wucan1, northern Xinjiang

C_{30} 三萜烷,只有在较还原环境下,来自原生动物和光合作用细菌的四膜虫醇才能被还原形成伽马蜡烷,所以它的出现指示该组烃源岩形成于还原的沉积环境。同时,都具有中等含量的三环二萜烷,且随着成熟度的增加,三环二萜烷含量增加,三环萜类/(三环萜类+藿烷)比值从0.25增大为0.47; Ts/Tm 值也增大。三环萜烷主要由微生物细胞膜中三环类异戊二烯醇形成的,可能与某些藻类具有一定的成因联系,而实验结果中三环萜烷的含量与热演化程度具有一定的相关性,因此,抽提物中普遍表现出的高三环二萜烷特征究竟是受原始母质影响,还是受成熟度控制并不十分明确。

与抽提物相比,氢解产物的 $m/z=191$ 质谱图有2个显著的特征(图2)。(1)基本没有三环二萜烷。与抽提物中高三环二萜烷含量不同,氢解产物中几乎难见到三环二萜烷,这就说明三环二萜烷含量并不是主要受原始母质控制,不能直接反映藻类生物源的输入量。事实上,由于三环萜烷较藿烷类具有更强的抗热降解能力,随着演化程度的增加,藿烷键合在干酪根基团中,延迟了发生热降解的可能,因而氢解产物中三环二萜烷缺失。这正好说明,抽提物中三环萜烷受热演化作用的影响比较显著,可能不是良好的有机母质指标;而氢解产物受热成熟影响小,其三环二萜烷含量能够真实地反映其原始母质来源。(2)含有丰富的 $\beta\alpha$ -莫烷及 $\beta\beta$ -升藿烷系列化合物。 C_{30} 莫烷/(C_{30} 莫烷+ C_{30} 藿烷)比值高,为0.37~0.46;升藿烷异构化值 C_{32} 藿烷 $22S/(S+R)$ 低,为0.26~0.32,均表明氢解产物成熟度比抽提物低。研究认为细菌藿烷四醇和氨基藿三醇是地质体中藿烷等化合物的前身

物^[19],较丰富的莫烷及 $\beta\beta$ -升藿烷系列化合物的产生,说明原始母质中细菌类生物源的供给^[20]。同时,这些化合物仅出现在氢解产物中 W3 和 W6 等成熟度稍低的样品中,在抽提物中和成熟度高的 W1 样品中缺乏,说明生物构型的藿烷类化合物,在沉积成岩过程中直接键合在大分子干酪根上,相对游离的沥青质,较少受热成熟作用,使得生物标志物信息保留得更丰富^[21-22]。而当成熟度过高时 ($R_o>1.3\%$),这些化合物在热应力下从干酪根中裂解,产生低分子的藿烷类化合物,这也可能是高演化阶段三环二萜烷化合物大量产生的主要原因。研究结果也进一步证实, $\beta\alpha$ -构型及 $\beta\beta$ -构型的藿烷类化合物是其生物先质和 $\alpha\alpha$ -构型藿烷的中间产物,随着成熟度的增加藿烷类化合物由生物构型逐渐向地质构型转化。

2.3 甾烷类化合物

所有样品的抽提物中几乎不含重排甾烷,高成熟的样品含较高的孕甾烷、升孕甾烷,规则甾烷中 C_{27} 和 C_{29} 含量相当,呈“V”型分布(图3)。由于 C_{27} 胆甾醇主要来自浮游生物和甲壳动物,而蓝绿藻和高等植物主要贡献 C_{29} 谷甾醇,这种“V”型的分布特征指示母质来源不明确,可能以低等水生生物为主,也可能为低等水生生物和高等植物的混合来源。同时,甾烷异构化参数随着成熟度的增大而增大。

无论是抽提物还是氢解产物,几乎都不含重排甾烷。研究认为重排甾烷形成与黏土矿物有关,其含量的高低主要表征了烃源岩中黏土矿物含量的高低^[23];也有研究认为热演化是重排甾烷形成的控制因素。重排甾烷也可能不受成熟度和黏土矿物含量控制,主要取决于沉积环境的氧化还原条件,

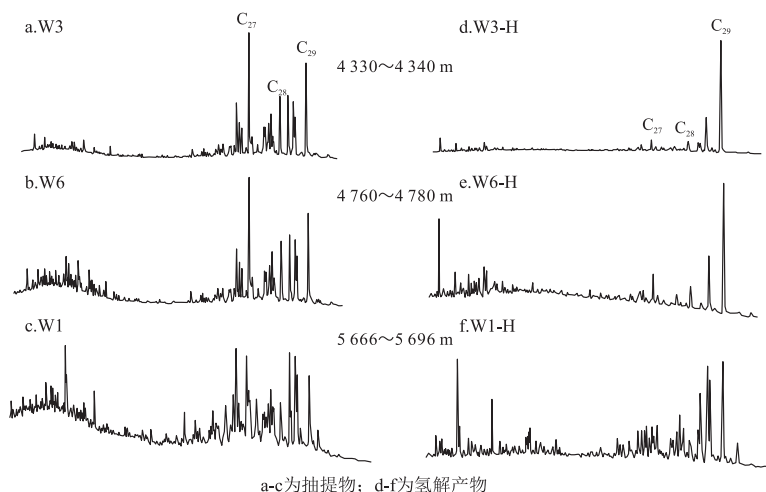


图3 新疆北部乌参1井石炭系烃源岩抽提物和氢解产物的 $m/z=217$ 质量色谱图对比

Fig.3 $m/z=217$ mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction and hydropyrolysis of Carboniferous source rocks, well Wucan1, northern Xinjiang

在 Pr/Ph 小于 0.5 的缺氧强还原环境中,由于甾烷碳骨架的酸性重排作用受到抑制,因而形成了重排甾烷^[24-25]。而本次实验里无论键合态还是游离态,无论成熟度高低,都不含重排甾烷,可能不受黏土矿物和成熟度的控制,主要反映了还原的沉积环境。

氢解产物的 $m/z=217$ 质量色谱图(图 3)与抽提物相比,最显著的差异是所有样品氢解产物 C_{29} 甾烷含量均很高,其所占规则甾烷比例能达到 55%~70%左右,反映了该烃源岩的成烃母质实际上仅以单一的有机母质来源为主,这一特征显然与抽提物中 C_{27} 和 C_{29} 均丰富的特征不同。结合烃源岩较低的主峰碳分布,进一步认为原始有机母质中应该缺乏高等植物的贡献,主要来源于菌藻类等低等水生生物,指示石炭系烃源岩具备良好的成烃母质类型与来源。这表明与普通抽提物相比,由于三元溶剂抽提充分去除了吸附烃类,从而不受运移烃类的干扰,高一过成熟烃源岩键合态规则能够保持其原始的生源信息,且较少受到热成熟作用的改造,能够作为抽提物生物标志物的有效补充。

抽提物和氢解产物甾烷异构化的差距随着成熟度的增加而逐渐减少。抽提物的 C_{29} 甾烷 20S/R 异构化值从 0.33~0.39 增大为 0.41~0.43,表明浅部样品和深部样品的成熟度为浅部小、深部大,这与实测的 R_o 值从 1.1%~1.4% 增加到 1.4%~1.6% 相一致。埋深浅的样品,其氢解产物的 C_{29} 甾烷 20S/R 异构化值为小于 0.20,远低于抽提物的异构化值,指示烃源岩的成熟度较低,指示的成熟度应该在 $R_o < 0.7\%$; 而埋深大于 5 600 m 的样品 C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R) 异构值为 0.43~0.45,与抽提物接近,同样指示样品的成熟度很高,已进入高演化阶段。氢解产物指示的与实测的成熟度值有一定的差距,特别是成熟度稍低的样品要远远低于实测值,也低于游离态生物标志物所反映的值,说明在低成熟—成熟阶段氢解产物的 C_{29} 甾烷 20S/R 异构化值不能直接反映烃源岩成熟度的高低。这主要是干酪根网络对分子化合物具有更强的保护作用,使得网格内有机质比网格外有机质经受较弱的热作用^[26-27]。

3 结论

(1) 常规抽提物中无论是正构烷烃还是甾烷特征,均有混合母质来源的特征,而氢解产物均指示了单一的母质来源。浅部样品的正构烷烃显示呈 nC_{18} 和 nC_{22-24} 的双峰型分布,指示母质主要为远洋的浮游动物;深部样品呈主峰碳小于 C_{24} 的单

峰型分布,指示单一菌藻类的输入。不同埋深的样品,其规则甾烷以 C_{29} 为主,也同样指示单一的菌藻类来源。

(2) 键合态 C_{29} 甾烷 20S/R 异构化参数值虽然与成熟度具有一定的相关性,但当成熟度较低时,其远低于游离态的参数值,不能直接作为反映演化程度的指标;而抽提物中该参数具有相对更好的指示性。

(3) 新疆北部石炭系姜巴斯套组烃源岩主要为海相沉积背景,具有较低的 Pr/Ph 值,处于还原的沉积环境。石炭系有机母质来源较单一,浅部泥岩母质以低等浮游动物为主,形成于远洋深水背景,古生产力差,不利于形成优质烃源岩;而深部泥岩形成于深海—半深海背景,以菌藻类等低等水生生物为主要有机母质,生烃物质基础丰富,具备形成优质烃源岩的环境和物质基础。

(4) 在成熟—高成熟范围内,氢解实验得到的键合态生物标志物具有良好的沉积环境和母源参数指示意义,可以作为常规游离态生物标志物的有效补充。将两者有机结合,能够获得更丰富的原生地球化学信息,可为烃源岩评价和油气源对比提供更有力的证据。

参考文献:

- [1] Rullkötter J, Mackenzie A S, Welte D H, et al. Quantitative gas chromatography-mass spectrometry analysis of geological samples [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 817-827.
- [2] Dzou L I P, Noble R A, Senftle J T. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(7): 681-697.
- [3] Love G D, Snape C E, Carr A D, et al. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydro-pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(10): 981-986.
- [4] 孙永革, Meredith W, Snape C E, 等. 加氢催化裂解技术用于高演化源岩有机质表征研究 [J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(2): 276-282.
Sun Yongge, Meredith W, Snape C E, et al. Study on the application of hydro-pyrolysis technique to the description of organic matter in highly mature source rocks [J]. *Oil & Gas Geology*, 2008, 29(2): 276-282.
- [5] 王庆涛, 江林香, 刘奇宝, 等. 柯坪剖面中上奥陶统烃源岩的催化加氢裂解产物特征及其地质意义 [J]. *地球化学*, 2012, 41(5): 415-424.
Wang Qingtao, Jiang Linxiang, Liu Qibao, et al. Catalytic hydro-pyrolysis for kerogens of middle and upper Ordovician source rocks in Keping Section, Tarim Basin, Northwestern China [J]. *Geochimica*, 2012, 41(5): 415-424.
- [6] 吴亮亮, 廖玉宏, 方允鑫, 等. 不同成熟度烃源岩的催化加氢热解与索氏抽提在生物标志物特征上的对比 [J]. *科学通报*,

- 2012, 57(32):3067-3077.
- Wu Liangliang, Liao Yuhong, Fang Yunxin, et al. The comparison of biomarkers released by hydrolysis and Soxhlet extraction from source rocks of different maturities [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(3):373-383.
- [7] 岳长涛, 李术元, 凌瑞枫. 川东北地区过成熟烃源岩催化加氢热解研究 [J]. 石油实验地质, 2011, 33(5):540-545.
- Yue Changtao, Li Shuyuan, Ling Ruifeng. Catalytic hydrolysis of over-mature source rock in northeast Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(5):540-545.
- [8] 秦黎明, 张枝焕, 刘洪军, 等. 准噶尔盆地东北部恰库尔特草原北下石炭统南明水组烃源岩有机地球化学特征及其地质意义 [J]. 天然气地球科学, 2008, 19(6):761-769.
- Qin Liming, Zhang Zhihuan, Liu Hongjun, et al. Geochemical characteristics of lower Carboniferous Namingshui formation source rock and their geologic implications, Qiakuerte Prairie, Northeastern Junggar Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(6):761-769.
- [9] 张奎华, 李艳丽, 张关龙, 等. 乌伦古拗陷石炭系烃源岩再认识 [J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2013, 35(5):1-6.
- Zhang Kuihua, Li Yanli, Zhang Guanlong, et al. The further understanding of carboniferous source rocks in Wulungu depression [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2013, 35(5):1-6.
- [10] 国建英, 李志明. 准噶尔盆地石炭系烃源岩特征及气源分析 [J]. 石油实验地质, 2009, 31(3):275-281.
- Guo Jianying, Li Zhiming. Study of gas source and characteristics of carboniferous hydrocarbon source rock in the Junggar Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(3):275-281.
- [11] 余腾孝, 曹自成, 徐勤琪, 等. 准噶尔盆地北部古生代构造演化与石炭系烃源岩 [J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(1):91-97.
- Yu Tengxiao, Cao Zicheng, Xu Qinqi, et al. The Paleozoic tectonic evolution and the Carboniferous source rocks in the northern Junggar Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31(1):91-97.
- [12] 曲彦胜, 王圣柱, 李艳丽, 等. 乌伦古地区石炭系烃源岩生烃潜力评价 [J]. 特种油气藏, 2016, 23(2):31-35.
- Qu Yansheng, Wang Shengzhu, Li Yanli, et al. Hydrocarbon potential evaluation of Carboniferous source-rocks in Wulungu [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2016, 23(2):31-35.
- [13] 董臣强. 车排子地区火成岩油气成藏条件及勘探关键技术 [J]. 油气地质与采收率, 2015, 22(2):45-50.
- Dong Chenqiang. Hydrocarbon accumulation conditions and key exploration technologies of igneous rock in the Chepaizi area [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(2):45-50.
- [14] 柳波, 贾梦成, 黄志龙, 等. 三塘湖盆地马朗凹陷石炭系火山岩系烃源岩识别与预测 [J]. 石油实验地质, 2015, 37(4):452-459.
- Liu Bo, Jia Mengcheng, Huang Zhilong, et al. Identification and prediction of source rocks in Carboniferous volcanic systems in Malang Sag, Santanghu Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(4):452-459.
- [15] 靳军, 张朝军, 刘洛夫, 等. 准噶尔盆地石炭系构造沉积环境与生烃潜力 [J]. 新疆石油地质, 2009, 30(2):211-214.
- Jin Jun, Zhang Chaojun, Liu Luofu, et al. Structural/sedimentary environment and hydrocarbon-generating potentials of carboniferous in Junggar basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2009, 30(2):211-214.
- [16] Gouch M A, Rhead M M, Rowland S J. Biodegradation studies of unresolved complex mixtures of hydrocarbons: model UCM hydrocarbons and the aliphatic UCM [J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(1):17-22.
- [17] 菲尔普. 化石燃料生物标志物: 应用与谱图 [M]. 傅家谟, 盛国英, 译. 北京: 科学出版社, 1987.
- Philp R P. Fossil fuel biomarkers-applications and spectra [M]. Fu Jiamo, Sheng Guoying, trans. Beijing: Science Press, 1987.
- [18] Ficken K J, Li B, Swain D L, et al. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8):745-749.
- [19] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M, et al. The microbial origin of fossil fuels [J]. Scientific American, 1984, 251(2):44-51.
- [20] 屈定创, 史继扬, 向明菊. 一类新的藿烯化合物的发现及其在地质藿类成因上的意义 [J]. 中国科学(B辑), 1995, 25(6):665-672.
- Qu Dingchuan, Shi Jiyang, Xiang Mingju. The discovery of a new hopene compounds and its significance of geological theory of hopan origin [J]. Science China (B), 1995, 25(6):665-672.
- [21] Murray I P, Love G D, Snape C E, et al. Comparison of covalently-bound aliphatic biomarkers released via hydrolysis with their solvent-extractable counterparts for a suite of Kimmeridge clays [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5/7):1487-1505.
- [22] 周友平, 史继扬, 屈定创. 沉积有机质中 $\beta\beta$ 藿烷成因研究: 碳稳定同位素证据 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 1999(3):53-58.
- Zhou Youping, Shi Jiyang, Qu Dingchuan. Study on the origin of $\beta\beta$ hopenes from different depositional environment-stable carbon isotopic evidences [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science), 1999(3):53-58.
- [23] de Leeuw J W, Cox H C, van Graas G, et al. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(4):903-909.
- [24] 朱扬明, 张春明, 张敏, 等. 沉积环境的氧化还原性对重排甾烷形成的作用 [J]. 沉积学报, 1997, 15(4):104-108.
- Zhu Yangming, Zhang Chunming, Zhang Min, et al. The effect of oxidation reduction nature of depositional environments on the formation of diasteranes [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(4):104-108.
- [25] Moldowan J M, Fago F J. Structure and Significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(3):343-351.
- [26] Richnow H H, Jenisch A, Michaelis W. Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(4/6):351-370.
- [27] Bishop A N, Love G D, McAulay A D, et al. Release of kerogen-bound hopanoids by hydrolysis [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(4):989-1001.