

浅表沉积有机质生烃特征研究现状及发展趋势

牛琮凯^{1,2,3}, 姜福杰^{1,2*}

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

3 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083

* 通信作者, jfhtb@163.com

收稿日期: 2020-03-30

国家自然科学基金面上项目(41872128)、页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室开放基金项目(G5800-19-ZS-KFGY005)资助

摘要 油气成因理论一直在不断发展, 尽管目前以干酪根晚期热降解为主导的生烃理论已被大多数学者所接受, 但是对于有机质在未熟—低熟情况下能否向油气转化及其转化的能力, 一直没有形成系统的认识。本文系统查阅了国内外对第四系沉积物和现代生物生烃特征相关研究文献, 总结了浅表沉积有机质来源、生烃潜力、生烃模式等方面的认识, 并提出浅表沉积有机质生烃发展趋势和建议。现代沉积物中存在丰富的可溶有机质, 仅有0.1%~2%的初级生产有机质进入到成岩后期阶段, 其中脂肪酸是未熟—低成熟阶段向液态烃转化的重要物质, 藻类、树脂、孢粉的热模拟实验显示特殊有机质的类脂物在低温催化作用下不需要经历干酪根阶段就可以向液态产物转化, 热解产物显示为沥青质和胶质含量远高于总烃含量的特征, 并且极性组分不断向总烃组分转化, 生烃路径表现为生物原生有机质向可溶有机质转化、可溶有机质脱杂原子官能团向烃类演化, 现代生物生烃总结为4个阶段, 即原始状态、早期成烃、成烃高峰、成烃后期。总体而言, 对于现代沉积有机质生烃机理、模式和能力的研究相对薄弱, 目前研究主要针对某一种单一或多种原始生命体, 缺少对原始生命体自沉积开始进入到生烃门限阶段的演化过程与生烃转化的机理性认识, 并且研究手段仍依赖于有机质热模拟, 以温度为主控因素, 忽略了可溶有机质受到的综合地质作用, 建议未来立足于现代海洋或湖盆沉积, 发展成岩过程实验与生烃过程等检测技术, 完善原始生命体自沉积后到进入生烃门限过程的生烃演化机理, 加强现代沉积有机质生烃过程的系统模拟和生成产物的后期演化分析, 以完善有机质生烃理论, 为油气资源评价提供更有力的理论支撑。

关键词 浅表沉积物; 特殊有机质; 生烃能力; 成烃演化; 生烃理论

An overview of hydrocarbon generation from shallow sedimentary organic matter: Current status and future prospects

NIU Congkai^{1,2,3}, JIANG Fujie^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 College of Geosciences, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 School of Energy Resources, China University of Geosciences-Beijing, Beijing 100083, China

Abstract The understanding of hydrocarbon generation has been continuously developed. Although hydrocarbon generation through kerogen late thermal degradation has been widely accepted by most scholars, there has been no systematic understanding

引用格式: 牛琮凯, 姜福杰. 浅表沉积有机质生烃特征研究现状及发展趋势. 石油科学通报, 2020, 03: 299-315

NIU Congkai, JIANG Fujie. An overview of hydrocarbon generation from shallow sedimentary organic matter: Current status and future prospects. Petroleum Science Bulletin, 2020, 03: 299-315. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.03.026

of whether organic matter can be converted to oil and gas under immature conditions. This paper systematically reviewed hydrocarbon generation characteristics of Quaternary sediments and modern biology in China and abroad, and summarized the understanding of organic matter sources of shallow sediments, hydrocarbon generation potentials, and hydrocarbon generation models, investigating the development trends and suggestions of shallow sediment hydrocarbon generation characteristics. There is abundant soluble organic matter in modern sediments, and only 0.1%~2% of primary organic matter is preserved into the late diagenetic stage, among which fatty acids are an important material to transform into liquid hydrocarbon in an immature stage. The thermal simulation experiments of algae, resin and sporopollen show that lipids of special organic matter can be transformed into liquid product without undergoing a kerogen stage under low temperature catalysis. The pyrolysis products show that the content of asphaltene and resin is much higher than that of total hydrocarbon, and polar fractions are continuously transformed into total hydrocarbon fractions. The hydrocarbon generation path is the transformation of primary organic matter into soluble organic matter, and evolution of soluble organic matter into hydrocarbon by removing the heteroatom functional groups. Furthermore, the hydrocarbon generation of modern organisms can be divided into four stages, i.e., original stage, early hydrocarbon generation, hydrocarbon generation peak and late hydrocarbon generation. However, the research into the mechanism, model and ability of hydrocarbon generation of modern sediments is relatively weak. At present, the research mainly focuses on single or multiple primitive organisms and lacks the mechanism recognition of evolutionary process and hydrocarbon generation transformation of primitive organisms from the beginning of sedimentation to the hydrocarbon generation threshold, and research methods still rely on the thermal simulation of organic matter, with temperature as the main controlling factor, but ignore the comprehensive geological process of soluble organic matter. It is suggested to develop diagenetic process experiments and isochronous detection technologies for hydrocarbon generation processes based on modern marine or lake deposition in the future, and improve the hydrocarbon generation mechanism from deposition to hydrocarbon generation threshold, strengthening the systematic simulation of the hydrocarbon generation process of modern sediments and the late evolution analysis of the products, in order to improve the understanding of hydrocarbon generation and provide more powerful theoretical support for the evaluation of oil and gas resources.

Keywords shallow sediments; special organic matter; hydrocarbon generating capacity; generating hydrocarbon and evolution; hydrocarbon generation theory

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.03.026

0 引言

有机生烃理论根据发展历程主要分为：有机体生化作用和早期成烃理论^[1-2]、晚期成烃(干酪根热降解成油)理论^[3-4]、未成熟—低成熟成烃理论^[5]，理论的发展与不断深化的油田地质勘探过程存在密切关系。在这一发展和不断完善过程中，学者们对于生烃物质的认识逐渐深入，从任何有机质^[2]到干酪根^[3-4]，再到生物类脂物、细菌等低温生烃^[5]，形成了现有的理论体系。

现代海洋沉积环境和湖泊沉积环境中，第四系沉积物中含有丰富的可溶有机质^[2,6-10]。可溶有机质表现为沥青质和胶质含量远高于总烃含量的特征^[2,6]。Cooper等^[11-12]发现现代沉积物中正烷烃具有奇数碳优势。Rock-Eval技术对现代湖相以及海相样品应用结果显示，沉积物中具有热不稳定性及色素类物质对游离烃具有贡献^[13-15]。我国青海湖第四纪沉积物中的沥青进行研究显示，可溶有机质在120 m深处已经向液态石油转化^[16]。黄第藩等^[17]在Tissot和Welte^[3]基础上绘制了两段式生烃模式，认为沉积物(岩)中的可溶有机质和不溶有机质是一个有机联系整体，在整个成岩

演化过程中，随着物理化学条件的改变，它们是处于一个相互转化的动态平衡之中，在成岩作用阶段，岩石中的可溶有机质(或分散沥青，类脂肪物)，一部分将直接转化为未成熟石油，另一部分将缩合到干酪根中。王铁冠等^[5]总结了树脂体、木栓质体、藻类组分早期生烃，沥青质低温演化，微生物对有机质改造，富硫大分子早期降解，游离有机质被催化等多种未成熟—低熟油的生烃模式。九十年代以来多位学者对多种藻类^[18-22]、孢粉^[23-24]进行热模拟实验证实了原始生命体在 $R_o < 0.3\%$ 以前已经开始向液态产物转化，这些液态产物富集氧和氮分子，需要额外处理去生产饱和烃^[25-26]。

在早期成岩作用阶段，微生物对有机质具有强烈改造作用^[3,20]，蛋白质和碳水化合物降解形成氨基酸和糖类，被微生物优先改造利用，脂类物质不活跃而较难被降解利用^[27]。沉积物中的可溶有机质主要来源于早期成岩阶段微生物对有机质的改造作用^[16-17,28]。随着埋藏深度增加，多糖类物质、蛋白质降解，脂类物质含量增加，可溶有机质中的沥青质和胶质逐渐向饱和烃和芳香烃转化^[29-30]。有机质自沉积开始到进入

生烃门限的埋藏过程中,会受到矿物催化^[31-32]、无机盐^[33]、温度和压力^[34]的共同地质作用。

有机质自沉积开始,经历的综合地质作用复杂,有机质会受到较大的改造作用,在此阶段有机质的生烃过程没有得到系统认识,因此,本文通过对国内外现代沉积有机质生烃研究的系统调研,重点梳理总结浅表沉积有机质来源、生烃潜力与生烃模式,在此基础上,提出了浅表沉积有机质生烃研究发展趋势及建议,目的是为了向从事相关研究工作的同仁提供文献总结,并且探讨相关发展思路。

1 浅表沉积有机质来源

1.1 有机质来源

湖泊沉积物通常是浮游植物(藻质体)、陆源高等植物(壳质体)混合有机质,并且受到细菌的作用^[35]。杨万里等^[36]依据岩石热解数据统计分析了中国东部

陆相含油气盆地有机质类型,指示I型、II型、III型有机质均有分布,并认为II₁型有机质(氢指数是400~600 mg HC/g TOC)可能是中国陆相湖泊有机质的主要物质来源。

有机质在沉积过程中,会经历生物降解、自氧化和光降解等作用,这些作用对陆源有机质类脂物以及浮游生物进行降解,仅有少量的初级生产的有机质能够到达湖底或者海底^[37-39],据测定,达到5300 m深的海底初级生产的有机质仅为2%^[40],到达100 m深的Michigan湖底为6%^[41],到达小型湖泊底部为25%^[42]。到达水体底部的有机质在有生物扰动的地方又会遭受氧化分解,在缺氧分层的环境中也会遭受多种微生物的分解,按照吉布斯生成自由能、细菌催化及反应动力学,有机质先后受到有氧呼吸、硝酸盐还原、锰氧化物还原、铁氧化物还原、硫酸盐还原和甲烷化作用^[42-44],约有98%~99.9%的初级生产有机质被分解损耗,仅有约0.1%~2%的初级生产有机质进入到成岩后期作用阶段^[16,30,42,45-46](图1)。

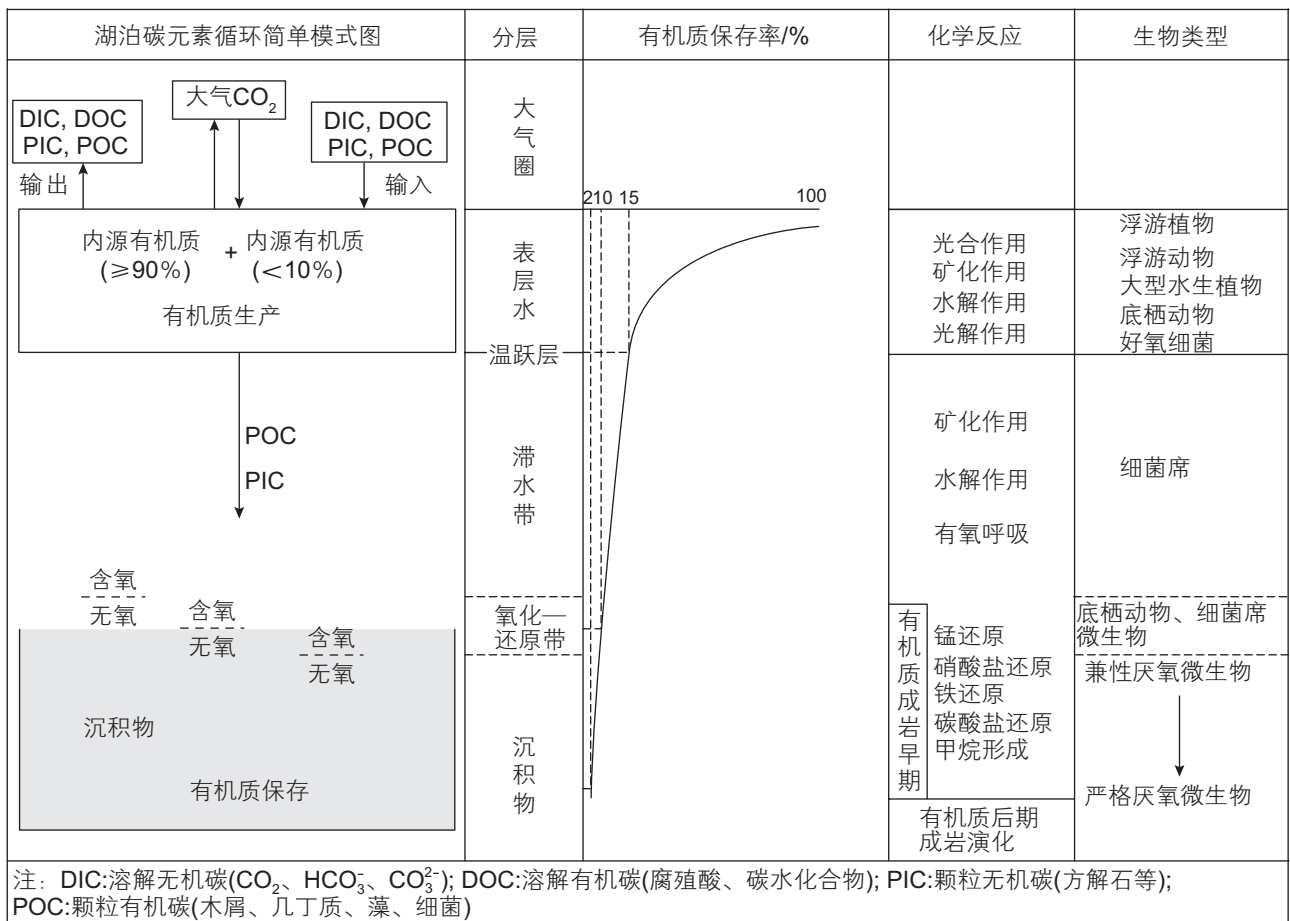


图1 湖泊碳循环、有机质保存及化学反应综合图(湖泊碳元素循环简单模式图据文献[42]修改)

Fig. 1 Comprehensive map of carbon cycle, organic matter preservation and chemical reaction in lakes (Simple model map of carbon cycle in lakes is modified after [42])

1.2 成烃物质来源

前人研究表明,树脂体^[47]、木栓质体^[48]、藻类生物类脂物^[49]、富硫干酪根^[50]、成岩过程中的可溶有机质^[28]在成岩演化阶段十分活跃, R_o 为0.3%~0.6%阶段即可完成第一阶段生烃,在充足的生烃物质与合适的地质条件下可以生成未熟—低熟原油^[5]。在适宜的介质环境条件下,细菌的存在又会对陆源有机质进行降解改造,提高富氢程度与“腐泥化”程度,降低有机质生烃活化能,促进低熟油气生成^[51]。微生物本身也可以成为低熟油的重要成油母质, Niu等^[10]对邵伯湖第四系沉积物热模拟产物分析发现,低成熟阶段可溶有机质 C_{28} 甾烷含量相对较高,说明细菌参与了早期烃类生成。王广利等^[52-53]在研究济阳拗陷低成熟烃源岩时发现了大量来自细菌生源的生物标志化合物2-甲基藿烷和3 β -甲基甾烷。

20世纪六十年代,黄第藩等^[16]对我国青海湖第四系底层沉积物研究显示,现代沉积物中并非所有有机体都可以作为成油物质。对于陆相湖泊而言,细菌、藻类、浮游生物、孢子花粉和高等植物的果实、叶子等富含蛋白质和类脂物(脂肪、树脂、蜡质等)的水生、陆生生物或它们的部分组织器官均可构成石油生源。元素组成上看,成油生源物质要求H/C原子比高于1.53, O/C原子比低于0.33^[3]。王铁冠等^[49]对临清拗陷东部和苏北盆地低熟源岩显微组分进行分析时发现,低熟源岩藻类体(即有机藻)中,仍保存相当数量的藻类类脂物,可以成为早期低温生烃的母质,并对云南抚仙湖丛粒藻进行热模拟实验,结果显示,200 °C前出现第一次藻类体内所含的“原始”生物类脂物的早期生烃演化。

脂肪酸则是现代沉积物中最重要的成油生源物质^[16-17,28]。脂肪酸是生物机体中重要的有机组成,生物普遍由蛋白质、脂类、木质素、纤维素等组成,脂肪酸是脂类中重要组成部分^[3]。水生生物的脂类是有机组成的5%~25%,浮游生物可达到30%,细菌的脂类占有机组分约为10%^[28],这些脂类中,脂肪酸都占有较高比例,水生植物硅藻的脂类中,游离脂肪酸含量达到57%~82%,结合脂肪酸占1%~17%,高等植物叶、孢子、花粉、种子和果实中脂肪酸含量达到脂类的50%以上^[28]。不同来源的脂肪酸,其碳数长度、双键数目及位置和构型存在差异^[8],水生藻类的脂肪酸主要以 $C_{16:0}$ ~ $C_{22:0}$ 偶数碳原子不饱和脂肪酸为主^[54],湖泊沉水植物具有 $C_{26:0}$ ~ $C_{32:0}$ 的高碳数不饱和脂肪酸特征^[9], $C_{24:0}$ ~ $C_{36:0}$ 偶数碳饱和脂肪酸主要来自高等植物

的表层蜡^[55-56],支链脂肪酸是细菌源脂肪酸的重要组成部分,其碳数在15~19之间,约为细菌源总脂肪酸的80%^[54]。

Cooper等^[11-12]发现现代沉积物中正烷烃具有奇数碳优势,而脂肪酸具有偶数碳优势,提出沉积物中正烷烃是由脂肪酸脱羧反应失去 CO_2 后形成,并首次明确提出脂肪酸是生成石油的重要母质。Jurg和Eisma^[57]以高岭石、含钙蒙皂石为催化剂在200 °C进行 C_{22} 脂肪酸热模拟生烃实验,获得了以 C_{21} 烷烃占绝对优势的烷烃系列,证实了脂肪酸可以受热脱羧生成烷烃。史继扬等^[58]对草海盆地泥炭、柴窝堡盆地第四系沉积物和辽河东部凹陷、胜利东营凹陷、苏北金湖凹陷第三系低成熟烃源岩中脂肪酸的分布和热模拟实验证明,沉积物和烃源岩中含有丰富的结合态脂肪酸,是低成熟石油的主要物源。向明菊等^[59]和王铁冠等^[49]研究近代海洋沉积物、泥炭以及我国3个盆地第三系沉积岩中脂肪酸类型与分布特征,表明沉积物中脂肪酸的类型和分布与沉积有机质类型密切相关,是低成熟原油重要的生烃母质并且影响其正烷烃的奇碳优势。脂肪酸在地质体中主要以酯的形式与沉积有机质相结合形成结合态脂肪酸,以盐的形式与无机矿物和金属元素相结合形成复合态脂肪酸^[28]。在现代沉积物及低成熟烃源岩中,脂肪酸向烃类演化也受到低温催化、矿物催化、水体环境和地层压力的影响^[60-65]。

总的来说,有机质沉积后,会经历生物降解、自氧化和光降解等作用,仅有约0.1%~2%的初级生产有机质进入到成岩后期作用阶段,脂肪酸则是现代沉积物中最重要的成油生源物质^[16,30,36,45-46]。

2 浅表沉积物生烃潜力研究现状

2.1 现代沉积物中有机质聚集

淡水湖泊第四系沉积物可溶有机质含量较低,具有微量烃类。Smith^[2]对美国现代淡水湖泊、三角洲沉积物有机质分析资料显示,密西西比河三角洲第四系泥质样品中抽提物干重为326~2550 ppm,其中饱和烃1.6%~17.6%,芳香烃2.2%~10.5%,总烃(干重)为32~110 ppm;新泽西州富营养湖泊第四系泥质样品抽提物干重2230~11 200 ppm,饱和烃含量为1.1%~1.6%,芳香烃含量0.6%~3.1%,总烃含量为51~224 ppm;新泽西州沼泽第四系泥质样品抽提物干重为6810 ppm,饱和烃含量为0.9%,芳香烃含量为

0.8%，总烃(干重)为 116 ppm；犹他州大盐湖淡水区抽提物干重 2740 ppm，饱和烃 0.8%，芳香烃 0.5%，总烃(干重)为 37 ppm。据 Swain^[6]对美国尼加拉瓜湖、明尼汤卡湖、肯迪约希湖、塞达湖、本特赛德湖第四系沉积物中进行了可溶有机质抽提，抽提物平均含量分别为 1700 ppm、6500 ppm、3025 ppm、21 500 ppm、3900 ppm，结果显示，饱和烃含量在 2.5%~17.2%，芳香烃含量在 2.8%~12.5%。我国云南滇池晚生代泥质样品可溶有机质从埋深 0 m 的 14 122.7 ppm 逐渐降低为埋深 383 m 的 551.36 ppm^[29]。

非洲热带气候的富营养湖泊第四系湖底泥质样品可溶有机质含量同样表现出了较低值。Bosumtwi 湖^[66]、Bogoria 湖^[67]、Kivu 湖^[68]水体表现为永久型分层，抽提物含量分别为 725 ppm、40 000 ppm、1115 ppm、530 ppm。Chad 湖^[69]、Turkana 湖^[70]和 Mobutu 湖^[71]水体完全开放，抽提物含量分别为 165 ppm、2500 ppm 和 597 ppm。

学者对湖相现代沉积物进行了岩石热解分析^[13,72-73]，Sanei 等^[13]较早对湖相浅层泥质样品进行岩石热解分析，样品取自加拿大 Wabamun 湖最大水深处 1~64 cm 的现代泥质沉积物， S_1 均值可达到 24.98 mg 烃/g 沉积物，并且随埋藏深度增加， S_1 值逐渐降低， S_2 值均值为 78.08 mg 烃/g 沉积物，随埋深增加而数值较为稳定。低温热解阶段，热解烃类主要来自于无定形藻质体和无定形壳质组分。Disnar 等^[74]报道，现代沉积物热解的 S_2 峰型并非高斯曲线，而是由多个不稳定产物热解曲线叠复形成，其中生物不稳定产物热解曲线的 T_{max} 在 300~320 °C 范围，木本组织的纤维素或者木质素热解曲线的 T_{max} 值在 360~370 °C，多肽热解曲线的 T_{max} 值在 390~410 °C，腐殖物质在 420 °C 或者 440~470 °C 是降解峰温，木炭的热解曲线 T_{max} 值一般在 460~560 °C，现代沉积物也可能受到氧化作用而导致 T_{max} 值增高。

2.2 原始生命体生烃潜力分析

生烃热模拟实验仍是实验室研究有机质早期生烃的重要手段^[18-24,75-77]。图 2 汇总了多位学者对原始生命体的生烃热模拟实验生烃率及产物组分特征。

2.2.1 藻类生烃热模拟

藻类物质是形成未熟、低熟油的主要贡献者^[5]，在不需要经历干酪根阶段就能直接生烃^[22,77]。秦建中等^[77]对中国南海浮游藻及底栖藻进行了热压模拟产油率实验，结果显示原始浮游藻可溶有机质含量为 44.31 mg/g TOC，当模拟温度在 150~200 °C 时(相

当于 R_o 为 0.32%~0.45%)，约有 56%~95% 的浮游藻变为可溶有机质，当模拟温度在 250~275 °C (相当于 R_o 为 0.50%~0.70%) 时有 83%~95% 的可溶有机质成为重质油，对底栖藻的热模拟结果显示，原始底栖藻可溶有机质含量为 109.79 mg/g TOC，150~200 °C 时，只有 11%~30% 的底栖藻变为可溶有机质，250~275 °C 时产油率也只有浮游藻对应温度段的 26%~35%。但是秦建中等^[77]认为 200 °C ($R_o=0.45%$) 出现的生油高峰产物并非“重质油”，与生物体中氮硫氧等杂原子基团断裂有关，只是可溶有机质，275 °C 时出现的生油峰可能与带氮硫氧等长链烃基团的键断裂有关，生成“重质油”。蒋启贵等^[22]对浮游藻和底栖藻进行生烃动力学分析，平均活化能一般在 220 kJ/mol 左右，具有早期生烃特征，浮游藻的主要生烃带相对集中在 200 kJ/mol 区域，而底栖藻在 184 kJ/mol 时生烃率达到 11.1%，也就是说底栖藻要比浮游藻较早进入有效生烃区间，浮游藻、底栖藻生烃特征表现为成烃温度很低但生烃过程较长，底栖藻成烃速度要慢于浮游藻，浮游藻生烃潜量是 617.7 mg/g TOC，底栖藻是 349 mg/g TOC。宋一涛等^[76]对不同水温环境下的颗石藻进行热模拟实验以揭示济阳拗陷富含颗石藻低成熟烃源岩生烃特征，结果显示，200 °C、250 °C 是可溶有机质大量生成的温度，300 °C 以后则主要是可溶有机质向烃类的转化，并认为颗石藻受热生烃主要分为两个阶段，即不溶有机质向可溶有机质转化、原有的和新生成的可溶有机质中的沥青质向胶质再向烃类转化。孟庆强等^[21]对比了多细胞宏观底栖藻(紫菜)和浮游、单细胞藻类生烃特点，在 250 °C 恒温 48 h 实验条件下，多细胞宏观底栖藻和单细胞藻类开始向可溶有机质大量转化，生成以沥青质和胶质组分为主的类似稠油的液态产物，产率可达到 148 mg/g TOC。

大量热模拟实验证明藻类体在低温催化阶段具有生成可溶有机质能力，为未熟—低熟油提供物质基础，热模拟实验的主控因素仍为温度，但是实际地质条件中存在非常复杂的微生物作用、矿物催化、地下水环境以及压力作用等，在实验过程中并未得到充分考虑，因此该实验结果为藻类低成熟生烃提供了参考依据，未能完全真实的反映原始藻类体在成岩阶段的生烃过程。多数学者的热模拟温度从 100 °C 开始 ($R_o < 0.3%$ ^[77])，对应有机质的低温热催化阶段^[20,78]，但是该温度对微生物活性存在抑制作用，并且忽略了沉积初期有机质受到的地质改造作用对后期生烃的影响，也并未探索原始藻类体在成岩初期生烃过程。

2.2.2 孢粉生烃热模拟

张惠之等^[23]研究了长尾复叶耳蕨孢子原生烃类及其热演化产烃特征,在200℃氯仿沥青“A”产量为116.65 mg/gTOC,其中油质产量为4.65 mg/gTOC,胶质和沥青质产量为112 mg/gTOC,蕨类孢子200℃样品中具正常成熟原油的C₂₇、C₂₈和C₂₉胆甾烷系列分布,但250℃和300℃样品中都含丰富的甾烯,500℃样品中胆甾烷的分布又成序列分布并和成熟原油类似,表明孢子的不同生物有机化学成分,热稳定性不同,可能经历了不同的热演化途径而生烃。金小凤等^[24]首次对裸子植物的松属(Pinus)花粉进行热压模拟实验,100~260℃(R₀=0.2%~0.53%)产物表现为原生质热解,液态烃产量由0.73 mg/gTOC变为59.55 mg/gTOC,松粉主要成分内含物在一定的热压条件下开始发生分解、脱氧、脱水,蛋白质或氨基脱羧基,形成的部分液态烃类物质含有较多杂原子,正构烷烃含量相对较少。

孢粉体热模拟实验与原始藻类体存在相同的问题,即未能完全真实的反映原始孢粉体在成岩阶段的生烃过程,忽略了沉积初期有机质受到的地质改造作用对后期生烃的影响,和未探索原始孢粉体在成岩初期生烃过程。

2.3 可溶有机质特征及转化

黄第藩等^[16]对青海湖第四纪沉积物以及我国南方三大淡水湖研究显示,在成岩作用早期,一方面将有80%的有机质被消耗掉,变成CO₂、H₂O、N₂或NH₃、H₂S而失去,另一方面,环境的还原性增强,有机质以及可溶类脂物沥青中的还原组分增加,发生向成油方向的转化作用。如图3所示,青海湖原始有机质中的油质组分约为10%,湖底沉积物约为20%,而埋深100~140 m达60%左右。相应氯仿沥青中氢含量则由9%(C/H 7.55)、11.68%增至12.5%(C/H 6.6)左右。杂元素含量大大减少,由23.2%、10.8%降至5.4%~6.0%。这些都表现出向石油方向趋近的特点。

原始生命体在未熟—低成熟阶段(热模拟温度<275℃,对应R₀<0.7%)的热模拟结果显示,可溶有机质(氯仿沥青“A”)主要由沥青质(平均46%)和非烃(平均42%)组成,饱和烃平均只有7%,芳烃平均仅占5%左右(表1)。Carica等^[79]和Torri等^[25]把低温早期产生可溶有机质归因于碳水化合物和蛋白质降解。低熟—未熟原油的总烃含量为74.3%,胶质和沥青质含量为25.7%^[28],可正常生产的成熟原油的总烃含量为85.8%,胶质和沥青质含量为14.2%^[3],两者的族组

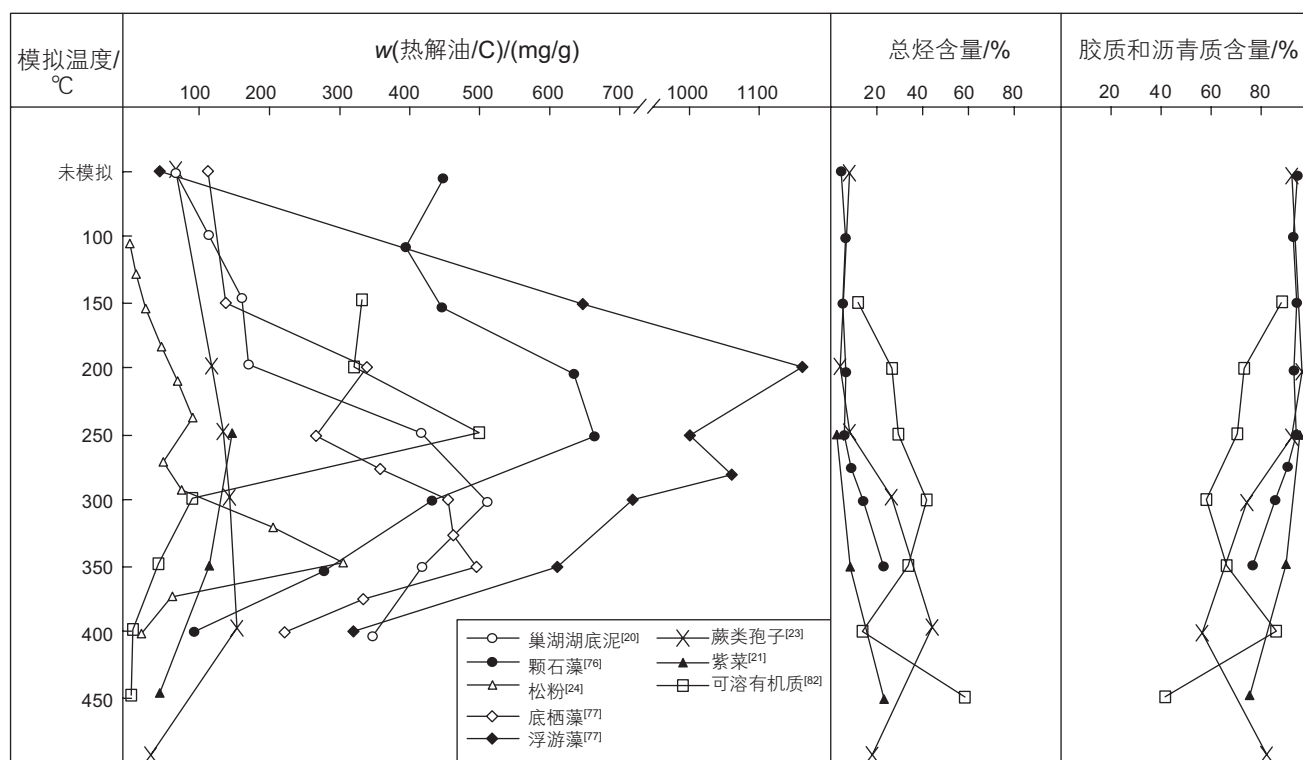


图2 藻类、孢粉、可溶有机质热模拟实验生烃率及产物组分特征

Fig. 2 Hydrocarbon generation rate and characteristics of components in thermal simulation experiment of algae, sporopollen and soluble organic matter

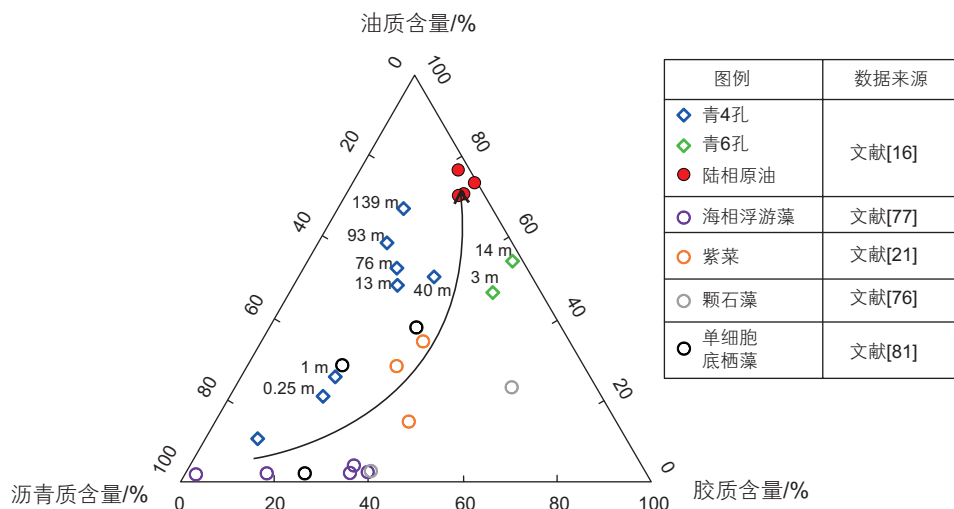


图3 青海湖底不同深度沉积物及藻类热模拟产物组分演化图

Fig. 3 Component evolution diagram of thermal simulation products of sediments and algae in different depths of Qinghai lake bottom

表1 不同有机质热模拟产物组分含量特征

Table 1 Content characteristics of different organic matter thermal simulation products

编号	样品特征	热模拟温度/°C	饱和烃含量/%	芳香烃含量/%	非烃含量/%	沥青质含量/%	参考文献
11	湖底淤泥	未模拟	6.70	6.26	60.49	26.51	[29]
12	晚新生代沉积泥质	未模拟	8.96	3.62	68.36	23.05	
21	紫菜	250	1.57	0.87	41.74	43.60	[21]
22	紫菜	350	0.82	5.88	32.16	39.39	
23	紫菜	450	10.68	9.25	34.78	30.68	
31	颗石藻	未模拟	2.60	2.45	79.35	15.60	[76]
32	颗石藻	100	4.01	2.67	58.13	35.19	
33	颗石藻	150	3.74	1.78	33.51	60.97	
34	颗石藻	200	3.99	1.80	23.58	70.63	
35	颗石藻	250	4.20	2.00	40.54	53.26	
35	颗石藻	275	5.70	3.46	54.99	35.85	
36	颗石藻	300	7.43	6.90	55.97	29.70	
37	颗石藻	350	13.04	10.15	59.42	17.39	
41	单细胞海藻	250	0.77	1.16	25.84	72.23	[81]
42	单细胞海藻	350	10.12	18.5	20.52	50.87	
43	单细胞海藻	450	8.86	29.11	31.65	30.38	
51	丛粒藻	未模拟	14.29	8.10	72.38	5.24	[18]
52	丛粒藻	300	57.08	11.01	27.7	4.21	
61	羌塘盆地富烃页岩	未模拟	16.04	16.42	54.85	12.69	[77]
62	羌塘盆地富烃页岩	250	12.76	17.68	34.15	35.41	
63	羌塘盆地富烃页岩	275	15.13	26.62	29.00	28.67	
64	羌塘盆地富烃页岩	300	16.38	28.15	24.26	31.21	
65	羌塘盆地富烃页岩	325	16.83	22.74	18.89	40.05	
66	羌塘盆地富烃页岩	350	19.43	33.19	30.66	15.68	

续表

编号	样品特征	热模拟温度/°C	饱和烃含量/%	芳香烃含量/%	非烃含量/%	沥青质含量/%	参考文献
71	浮游藻	150	0.01	0.01	16.69	83.31	
72	浮游藻	200	0.99	0.01	20.13	78.87	
73	浮游藻	250	0.01	0.01	40.41	59.59	
74	浮游藻	275	0.01	0.01	37.10	62.9	
75	浮游藻	300	0.01	0.01	43.05	56.95	
76	浮游藻	350	1.36	1.17	36.42	61.05	
77	浮游藻	400	1.57	1.11	29.77	67.56	
78	浮游藻	500	2.12	1.82	20.05	76.01	[22]
81	底栖藻	150	7.83	5.52	52.16	34.05	
82	底栖藻	200	8.36	4.06	51.94	35.64	
83	底栖藻	250	10.34	4.30	41.49	43.87	
84	底栖藻	350	6.45	7.68	42.02	43.85	
85	底栖藻	400	9.42	9.92	37.03	43.63	
86	底栖藻	450	10.85	16.43	39.6	33.13	
91	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	150	6.18	5.95	37.72	50.15	
92	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	200	16.68	10.24	41.04	32.04	
93	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	250	20.16	9.48	39.42	30.94	
94	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	300	33.39	8.61	34.06	23.94	[82]
95	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	350	28.27	5.67	22.09	43.97	
96	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	400	8.86	5.23	38.18	47.73	
97	柴达木盆地七26井第三系钙质泥岩中沥青“A”	450	47.07	11.46	25.47	16.00	

分特征与原始生命体未熟—低成熟热解产物存在差异,可能是由于可溶有机质是生物体中氮氧硫等杂原子基团(羧基、巯基等)断裂的产物,所需活化能较低^[25],而并非“重质油”^[24,77,80]。

综上所述,学者们通过对世界不同类型湖泊第四系沉积物调研发现,现代沉积物存在可溶有机质是一个客观事实,对藻类、孢粉等特殊有机质的生烃热模拟实验同样证明了特殊有机质的低温生烃能力。但是实验对象仅针对了某一种或几种有机质,对于原始生命体沉积后到生烃门限阶段的演化及其对生烃的贡献的相关研究存在局限性。现代沉积物中的可溶有机质和热模拟后的液态产物主要表现为沥青质和胶质含量较高,饱和烃和芳香烃含量较低的特征,对于可溶有机质和液态产物在地层中随着埋藏深度增加,地层温度升高和地层压力增大而发生的后续变化的相关研究

同样相对欠缺。

3 浅表沉积物生烃模式

有机质早期生烃理论认为液态烃主要在成岩阶段早期产生,地层温度在50~60℃范围内(表2),但由于缺乏有效的化石证据,相关研究处于停滞状态。

早期成烃学说认识到液态石油可能来自于任何有机残体,包括植物、动物、高等生物以及简单生物,并且较长的地质历史时期可以补偿有机质在中等温度下的低速分解,以致形成大量的分解产物^[2]。但是过分强调了成岩作用导致液态石油生成能力,且认为成熟油气藏是未成熟油气在储层中改造形成的^[74]。

脂肪酸、可溶有机质、藻类生物类脂物等特殊类型有机质^[5]在强还原环境、细菌降解等特定地质条件

表 2 有机质生烃理论发展历程

Table 2 Development of organic matter hydrocarbon generation theory

学说	提出年限	生烃物质	生烃条件	核心思想
早期成烃理论	1937—1954年	海相生物；陆地植物；浮游生物脂肪、腐殖质、蜡质、树脂及其混合物 ^[2]	地质时间补偿 50~60 °C 生油温度 ^[2] ；天然硅铝酸盐等黏土矿物催化 ^[2] ；细菌作用 ^[1-2, 83]	石油可以来自任何有机残体，且所有液态烃均是成岩作用阶段形成，在储层内演化成熟 ^[2]
晚期生油理论	1978年	干酪根 ^[3-4]	温度为主控因素 60~150 °C ^[3-4]	干酪根是石油化合物主要前驱物，埋深达到生烃门限值后，干酪根由未熟转为成熟，发生一系列热降解，逐渐进入生油气高峰 ^[3-4]
未熟—低熟生油理论	1995年	脂肪酸 ^[84] ；树脂 ^[85] ；藻类生物类脂物 ^[49] ；细菌 ^[86] ；可溶有机质 ^[16] ；木栓质 ^[48]	特殊类型有机质 ^[5] ；强烈的细菌活动和改造作用 ^[5] ；强还原环境 ^[87-88] ；可溶有机质 ^[17]	承认有机质完整的三阶段演化（未熟、成熟和高熟）模式基础上，特殊有机质在 R_o 值大致在 0.2%~0.7% 阶段形成液态烃

下^[87-88]生成未熟—低熟液态油藏，证明了特殊有机质不需要经历干酪根阶段，可直接参与烃类形成，在低温下分解也能直接形成未熟油。

自上世纪 80 年代以来，前人通过对藻类、陆源生物类脂物等现代生物进行生烃热模拟实验表明，其表现出相似的生烃特征，即经历 4 个状态：原始状态、早期成烃、成烃高峰、成烃后期（图 4）。

原始状态表现为有机质沉积后，成烃有机质受到微生物作用和地质作用，蛋白质、脂肪等组成的生物原生质向可溶有机质转化，此阶段可溶有机质最高产量为美国新泽西州富营养湖泊现代淤泥 11 200 ppm^[2]，转化的可溶有机质主要是含杂原子的胶质和沥青质，饱和烃含量一般小于 20%^[16,29-30]，此阶段对应的 $R_o < 0.3\%$ 。郭汝泰和杨凤丽^[20]对螺旋藻首次进行了有机质早期埋藏微生物化学作用产生液态烃实验，并且根据生化生烃阶段划分得到螺旋藻的生烃模式（图 5），主生化产烃带对应地层中有机质的未熟阶段，而生化—低温热催化过渡带对应的是有机质的未熟—低熟阶段，有机质在生化生烃阶段主要经历了厌氧菌的复杂生化作用，在这种作用下，一方面产生了 CH_4 和 CO_2 等气体，同时也产生了烃类，并发生生物大分子的聚集作用，形成高含量的沥青质。原始阶段生成的可溶有机质中烃类被认为是生物残留烃类的自然组合^[2]，或是早期成岩过程中受生物化学作用、还原环境等综合作用影响的结果^[16]。但是近代沉积物中正烷烃 C_{27} ~ C_{33} 之间明显的奇数碳优势、极性组分中突出的含氧基团吸收带 (5.76μ)^[3] 以及现代沉积物热模拟产物中明显的不饱和烃类组分^[15,25-26]，致使现代沉积物中是否存在石油而存疑。

早期成烃阶段是有机质达到成烃门限之前的成岩作用阶段，被广泛定义为未熟及低熟油气带^[5,17,86-87]，对应的有机质热演化程度 R_o 为 0.3%~0.7%，有机质类脂物质和可溶有机质脱杂原子官能团，部分生成液态烃以及酯、酚、醇等中间产物，碳水化合物在此阶段发生芳构化，脱水、碳化；此阶段有机质的内含物是本阶段成油的主要贡献者，强还原地层环境^[87]、细菌降解^[5]加速了此阶段进程。国内外未熟—低熟油气田的发现为此理论提供了依据。黄第藩等^[28]在 Tissot 和 Welte^[3]基础上，绘制了两段式生烃模式，沉积物（岩）中的可溶有机质和不溶有机质（干酪根）是一个有机联系的整体，在整个成烃演化过程中，随着物理化学条件的改变，它们是处于一种相互转化的动态平衡之中，在成岩作用阶段，岩石中的可溶有机质（或分散沥青，类脂肪物），一部分将直接转化为未成熟石油，另一部分将缩合到干酪根中。成熟油气生成阶段和凝析油气生成阶段则主要是时间和温度对干酪根及其产物作用的结果^[89-91]。

总体而言，现代生物生烃热模拟实验过程中得到的原始状态、早期成烃、成烃高峰、成烃后期 4 种生烃状态已经得到验证和认可，但是目前研究仅针对特殊类型有机质进行研究，对于现代沉积有机质生烃机理、模式和能力的研究相对薄弱，没有形成系统认识，对原始生命体的生烃贡献尚存在于理论研究阶段，且实验热解产物与石油成分对比只有在族组成、化合物类型与结构方面，并未考虑到复杂地质条件对有机质的后期改造作用，导致热解实验得到的认识与实际地质情况存在脱节现象。

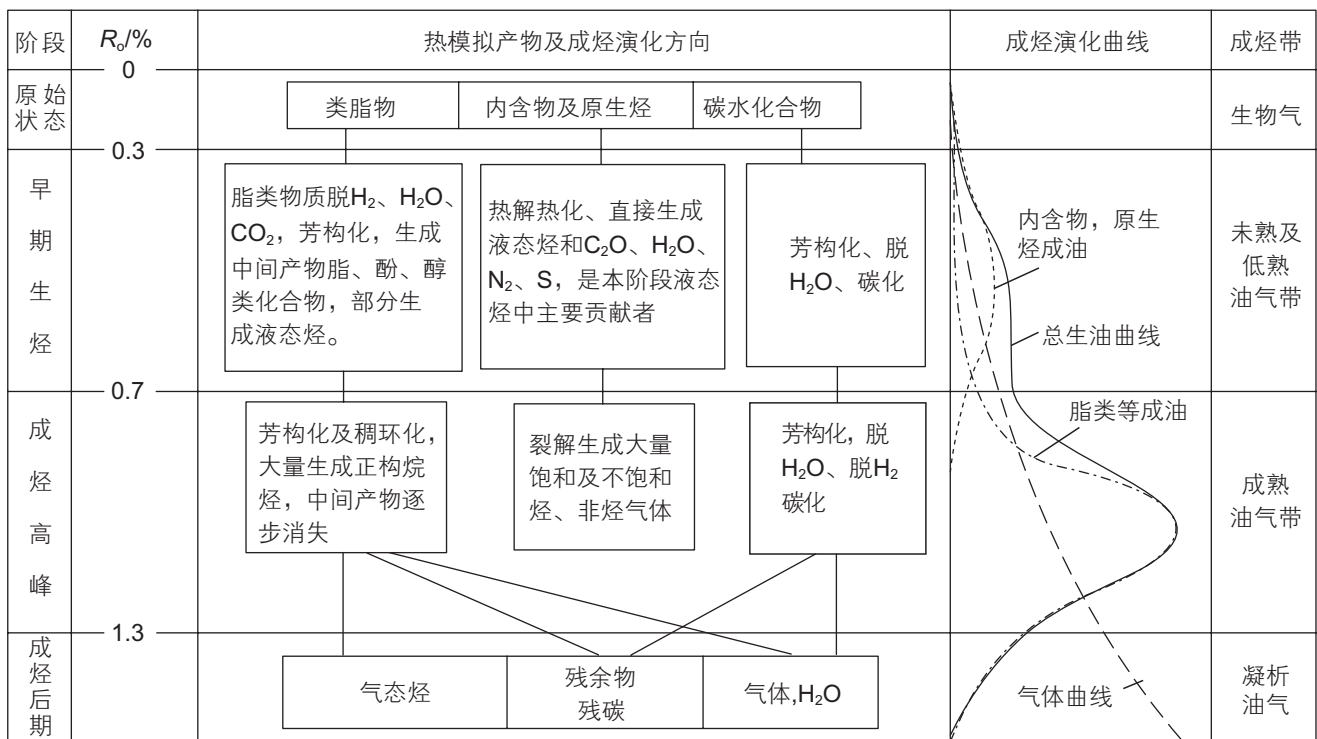


图4 有机质热模拟成烃演化阶段特征(据文献^[16-17,24,49]修改)

Fig. 4 Characteristics of hydrocarbon generating and evolution stages in organic matter thermal simulation (after references^[16-17,24,49])

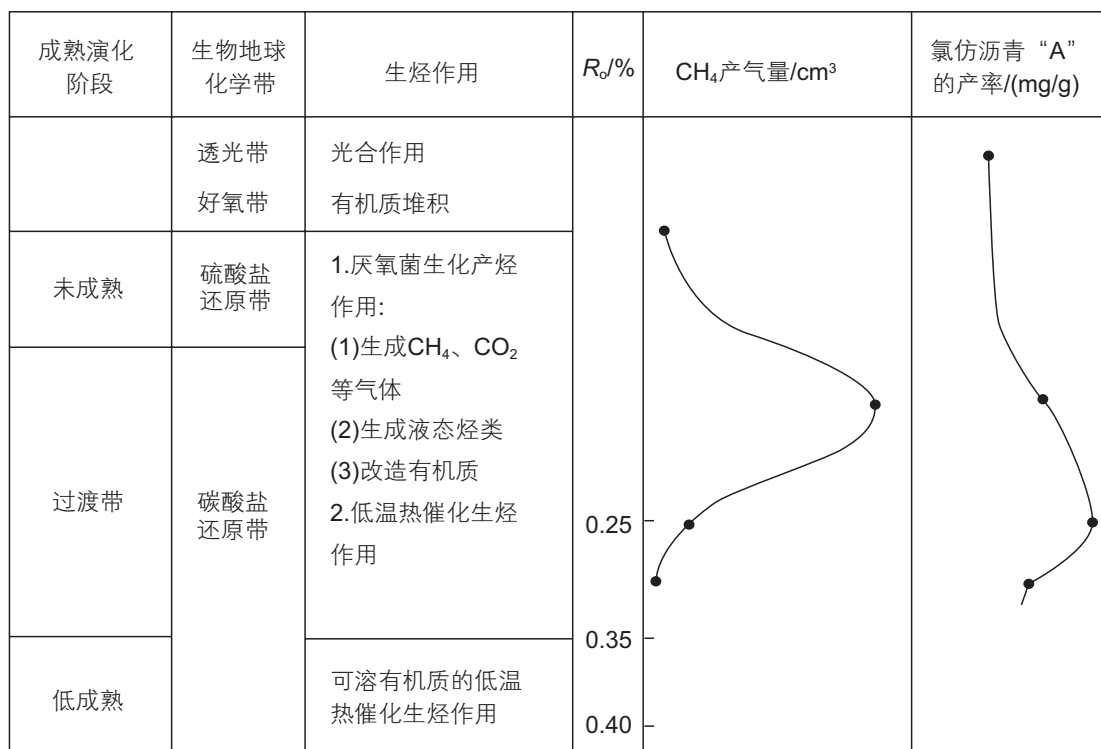


图5 有利产甲烷条件下螺旋藻生化作用生成甲烷气和液态烃演化模式^[20]

Fig. 5 Evolutionary pattern of methane and liquid hydrocarbon generation from spiral algae by biochemical reaction under the favorable conditions of methane generation^[20]

4 存在问题与发展趋势展望

4.1 生烃有机质研究存在局限性

现代沉积物中存在可溶有机质是一个客观事实。海洋沉积环境中,约90%以上的有机质埋藏于陆架边缘海的沉积物中,其中绝大部分有机质的矿化及其营养盐的释放是在早期成岩作用过程中进行的^[92]。按照理想的氧化还原序列,有机质在沉积物中先后经历氧化作用、锰铁还原、硝酸盐还原、硫酸盐还原以及甲烷形成作用^[93-96],在此过程中,微生物对有机质的矿化作用占有重要地位,在有机质大量被消耗同时也提供了丰富的可溶有机质^[16-17,28]。Smith^[2]和Swain^[6]对美国不同沉积环境湖泊的第四系泥质样品抽提检测具有微量烃类。Cooper等^[11-12]发现现代沉积物中正烷烃具有奇数碳优势。

现代生物生烃热模拟实验同样证实藻类以及孢粉等特殊类型有机质低温产液态烃能力(图2)。但目前这些研究主要是针对某一种单一或多种原始生命体,缺少对原始生命体自沉积开始到进入生烃门限阶段的演化过程与生烃转化的机理性认识。导致对原始生命体的生烃贡献目前尚停留在理论探讨阶段,没有把该理论运用到油气资源评价的实际工作中。

针对上述问题,未来的浅表沉积有机质生烃能力研究应立足于现代海洋或湖盆,纵向上系统选择湖盆底部至埋藏一定深度的钻孔淤泥、岩石样品,发展淤泥成岩过程的模拟实验技术和烃类检测技术,以综合系统的分析生命体自沉积开始至不同阶段的生烃变化,再现生烃过程,弥补早期生烃理论研究的不足,为客观合理的油气资源评价提供重要支持。该项工作的不断进步,预期会改变对含油气盆地油气资源潜力的现有认识,在很大程度上将对盆地油气资源的客观认识发挥作用。

4.2 实验条件脱离实际地质情况

生命体生烃过程研究手段仍主要依赖于有机质热模拟,以温度为主控因素,忽略了微生物对有机质的改造作用。郭汝泰等^[20]首次对螺旋藻进行微生物作用产生液态烃实验,发现微生物作用提高了液态烃类产量。叶云等^[27]对巢湖蓝藻微生物改造前后对比实验中发现有机质中蛋白质和碳水化合物降解形成氨基酸和糖类,被微生物优先改造利用,脂类物质不活跃而较难被降解利用,从而使氯仿沥青“A”产率增加。黄

第藩等^[16-17,28]认为可溶有机质主要来源于早期成岩阶段微生物对有机质的改造作用,并且成为未熟—低熟油重要的生源物质。早期成岩过程,多糖类物质、蛋白质降解,脂类物含量增加,经缩合作用生成芳烃等结构较为复杂物质,氧元素含量降低,氢元素含量增加^[30,97-98]。多数学者对原始藻类和孢粉热模拟温度从100℃开始($R_o < 0.3\%$ ^[77]),该温度对微生物活性存在抑制作用甚至多数微生物无法生存^[99]。

可溶有机质在向未熟—低熟阶段,会受到综合地质作用,如矿物、无机盐、温度和压力等的共同作用^[100-101]。Brooks^[102]在二十世纪四五十年代发现在较低温度时黏土矿物对烃类的异构化、脱氢和烯炔聚合等反应具有催化作用。黏土矿物催化作用不仅可以降低有机质生烃反应的活化能,大大加快有机质向烃类转化的反应速度,而且也直接影响生成油气的组成和结构特征^[31-32]。黏土表面存在大量具催化活性的酸位,包括催化羧酸的脱羧基反应的L酸位及促进烃类裂解的B酸位^[103-105]。张在龙等^[64]考察了未熟烃源岩和天然矿物对硬脂酸酯生烃反应的影响,发现碳酸盐矿物的低温催化活性要高于黏土矿物的催化活性。妥进才等^[106]认为以碳酸盐岩为主的生油岩沉积盆地更趋向于形成未熟—低熟石油。未熟—低熟油一般形成于微咸或半咸水沉积环境中,有的甚至形成于咸水和盐湖相中^[28],盐离子的存在对有机质保存和转化生烃起着重要作用^[63],盐湖相沉积环境有利于有机质保存并促进生物酯水解而富集可溶有机质^[33,107]。低温催化作用及压力对于可溶有机质生烃反应的影响很大,刘会平等^[34]以正构十四烷酸甲酯、十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯的混合物为模型反应物,进行低温催化混合脂肪酸酯水解及生烃反应的动力学热模拟实验,发现随着反应温度的升高,混合酯的水解率和生烃率增大。

现有研究重点关注了现代沉积有机质热模拟的生烃特征和生烃产物,并未考虑生烃过程中的综合地质影响和产物后期在地层中随着埋藏深度增高、地层温度升高、压力增大而发生的后续变化,而是单纯的对比了现代产物和石油在烃类组成、分子结构方面的差异,因此使现有的认识与实际地质情况存在脱节现象。

针对上述问题,未来应该加强现在沉积有机质热模拟产物后续演化过程的研究,探索在温度不断升高、压力不断增大的地层条件下,有机质早期生烃过程,以及早期生成的产物在埋藏演化过程中的系列转化过程及转化后的产物特征,以期客观、准确、完整的认识有机质成烃过程,完善有机质成烃理论与模式。

5 结论

(1)原始生命体在沉积过程中,会经历生物降解、自氧化和光降解等作用,到达水体底部的有机质会受到生物扰动、氧化分解和微生物降解作用,仅有约0.1%~2%的初级生产有机质进入到成岩后期作用阶段。作为成油生源物质,一般要求H/C原子比高于1.53, O/C原子比值低于0.33,脂肪酸则是现代沉积物中最重要的成油生源物质。

(2)对世界不同类型湖泊第四系沉积物调研发现,现代沉积物多存在可溶有机质,藻类、孢粉的生烃热模拟及岩石热解实验同样证明了特殊有机质低温生烃能力。热模拟实验重点研究了特殊类型有机质生烃特征及产物性质,在低成熟阶段存在一个生烃峰,液态

产物主要表现为沥青质和胶质含量高,饱和烃和芳香烃含量低特征,随着成熟度增加,沥青质和胶质逐渐向总烃演化。

(3)现代生物的生烃热模拟实验结果显示,特殊类型有机质初期生烃模式会经历原始状态和早期成烃阶段,主要表现为生物原生有机质向可溶有机质转化和有机类脂物质、可溶有机质脱杂原子官能团向烃类演化。

(4)现有研究局限于某一或多种特殊类型有机质的热模拟实验理论研究,与实际地质情况衔接不够紧密,使得对有机质埋藏演化与成烃过程的完整性认识方面,尚显不足。未来立足于现代海洋或湖盆沉积,发展成岩过程实验与生烃过程等时检测技术,完善原始生命体自沉积后到进入生烃门限过程的生烃演化机理,将是石油地质学家和地球化学家的努力方向。

参考文献

- [1] ZOBELL C E. The roll of bacteria in the formation and transformation of petroleum hydrocarbons[J]. *Science*, 1945, 102: 364-369.
- [2] SMITH P V. Studies on origin of petroleum: Occurrence of hydrocarbons in recent sediments[J]. *AAPG Bulletin*, 1954, 38: 377-404.
- [3] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence[M]. New York: Springer-Verlage Berlin Heidelberg, 1978.
- [4] HUNT J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. New York: W. H. Freeman and Company, 1979.
- [5] 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: 168-174. [WANG T G, ZHONG N N, HOU D J, et al. Genetic mechanism and occurrence of immature hydrocarbon[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 168-174]
- [6] SWAIN F M. Non-marine organic geochemistry[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.
- [7] 王翠苹. 墨西哥湾—南海海底表层沉积物中有机质组成与分布特征研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2006. [WANG C P. A study on the organic composition and distribution in surface sediments from the Gulf of Mexico and South China Sea[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, 2006.]
- [8] 储宏大. 东海赤潮高发区沉积物中正构烷烃、脂肪酸的组成与分布[D]. 山东: 中国海洋大学, 2007. [CHU H D. Source and distribution of n-alkanes and fatty acids in sediments from the Red Tide-frequent-occurrence area in the East China Sea[D]. Shandong: Ocean University of China, 2007.]
- [9] 刘虎, 柳中晖, 赵成, 等. 水生植物烷基脂类含量和分布特征及其单体氢同位素组成[J]. *中国科学: 地球科学*, 2019, 49(9): 1439-1451. [LIU H, LIU Z H, ZHAO C, et al. n-alkyl lipid concentrations and distributions in aquatic plants and their individual δD variations[J]. *Science China: Earth Sciences*, 49(9): 1439-1451.]
- [10] NIU C K, JIANG F J, LI Y X, et al. Organic geochemical characteristics and hydrocarbon generation simulation of shallow sediments in Shaobo Lake, Eastern China[J]. *Interpretation*, 2019, 7(2): T293-T308.
- [11] COOPER J E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters[J]. *Nature*, 1962, 193: 744-746.
- [12] COOPER J E, BRAY E E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, 27(11): 1113-1127.
- [13] SANEI H, STASIUK L D, GOODARZI F. Petrological changes occurring in organic matter from recent lacustrine sediments during thermal alteration by Rock-Eval pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 1190-1203.
- [14] ZOCATELLI R, TURCQ B, BOUSSAFIR M, et al. Late Holocene paleoenvironmental changes in Northeast Brazil recorded by organic matter in lacustrine sediments of Lake Boqueirão[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2012, 363-364: 127-134.
- [15] CARRIE J, SANEI H, STERN G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 46: 38-53.
- [16] 黄第藩. 现代湖泊沉积物中有机质的特征及其地质意义[J]. *地质地球化学*, 1981, 5: 27-38. [HUANG D F. Characteristics and geological significance of organic matter in modern lake sediments[J]. *Geology-Geochemistry*, 1981, 5: 27-38.]
- [17] 黄第藩. 成烃理论的发展: (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 D F. Advances in

- hydrocarbon generation theory-(I) immature oils and generating hydrocarbon and evolutionary model[J]. *Advance in Earth Sciences*, 1996, 11(4): 327-335.]
- [18] 宋一涛. 丛粒藻烃类的研究[J]. *石油与天然气地质*, 1991, 12(1): 22-33. [SONG Y T. Study on hydrocarbon of Botryococcus[J]. *Oil & Gas Geology*, 1991, 12(1): 22-33.]
- [19] 王开发, 张玉兰, 吴国宣, 等. 盘星藻热模拟生油研究[J]. *同济大学学报*, 1994, 22(2): 184-191. [WANG K F, ZHANG Y L, WU G X, et al. Study on the thermal simulation for generating oil by *Pediastrum*[J]. *Journal of Tongji University*, 1994, 22(2): 184-191.]
- [20] 郭汝泰, 杨凤丽. 藻类有机质的成烃机制探讨[J]. *同济大学学报*, 2002, 30(1): 41-45. [GUO R T, Yang F L. Inquisition to the hydrocarbon generation mechanism for algae organic matter[J]. *Journal of Tongji University*, 2002, 30(1): 41-45.]
- [21] 孟庆强, 秦建中, 刘文斌, 等. 多细胞宏观底栖藻类生烃特点实验研究[J]. *石油学报*, 2008, 29(6): 822-826. [MENG Q Q, QIN J Z, LIU W B, et al. Experimental study on hydrocarbon generation of multi-cellular benthic macro alga[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2008, 29(6): 822-826.]
- [22] 蒋启贵, 王延斌, 秦建中, 等. 现代生物物质生烃机制动力学研究[J]. *沉积学报*, 2009, 27(3): 546-550. [JIANG Q G, WANG Y B, JIN J Z, et al. Kinetic study on hydrocarbon generation mechanism of modern organisms[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(3): 546-550.]
- [23] 张惠之, 王开发. 孢粉生烃热模拟试验研究—II: 蕨类孢子烷烃组分生物标志物分布[J]. *沉积学报*, 1996, 14(S1): 107-114. [ZHANG H Z, WANG K F. Preliminary study on the thermal simulation of spore and pollen II: alkane biomarkers of Fern Spore[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1996, 14(S1): 107-114.]
- [24] 金小凤, 宋健, 魏辉, 等. 松粉热压模拟中两期成烃机制[J]. *石油勘探与开发*, 1998, 25(4): 10-14. [JIN X F, SONG J, WEI H, et al. The mechanism of hydrocarbon generation in two phases on the thermal simulation of *Pinus pollen*[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, 25(4): 10-14.]
- [25] TORRI C, ALBA L G, SAMORI C, et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: detailed molecular characterization of HTT oil in view of HTT mechanism elucidation[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 26: 658-671.
- [26] BILLER P, ROSS A B, SKILL S C, et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process[J]. *Algal Research*, 2012, 1: 70-76.
- [27] 叶云, 刘文汇, 腾格尔, 等. 巢湖蓝藻腐殖化过程中形态与成份变化研究[J]. *微体古生物学报*, 2012, 29(2): 152-160. [YE Y, LIU W H, TENG G E, et al. Research on cyanobacteria from the Chaohu Lake during a simulating process of decaying: changes in morphology and organic composition[J]. *Acta Micropaleontologica Sinica*, 2012, 29(2): 152-160.]
- [28] 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等. 中国未成熟石油成因机质和成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003. [HUANG D F, ZHANG D J, WANG P R, et al. Genetic mechanism and accumulation condition of immature oil in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003.]
- [29] 贝丰. 内陆淡水湖盆沉积有机质在早期成岩阶段的特征及其演化[J]. *矿物岩石*, 1986, 4: II-1-II-25. [BEI F. The characteristics and evolution of depositional organic matters in the inland fresh water lake basin during the early diagenesis stage[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1986, 4: II-1-II-25.]
- [30] HATCHER P G, RAVIN A, BEHAR F, et al. Diagenesis of organic matter in a 400 m organic rich sediment core from offshore Namibia using solid state ^{13}C NMR and FTIR[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 75: 8-23.
- [31] 张枝焕, 高先志, 方朝亮. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理[J]. *石油大学学报: 自然科学版*, 1995, 19(5): 11-17. [ZHANG Z H, GAO X Z, FANG C L. Effect of clay minerals on kerogen pyrolysis and the reaction mechanism[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 1995, 19(5): 11-17.]
- [32] 李忠. 试论油气形成过程中粘土矿物的催化作用[J]. *石油实验地质*, 1992, 14(1): 59-63. [LI Z. On the catalysis of clay minerals in the process of oil and gas generation[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1992, 14(1): 59-63.]
- [33] 张国防, 吴德云, 马金钰. 盐湖相石油早期生成[J]. *石油实验地质*, 1995, 17(4): 357-366. [ZHANG G F, WU D Y, MA J Y. The early generation of oil from saline lake facies[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1995, 17(4): 59-63.]
- [34] 刘会平, 张在龙, 陈俊杰, 等. 东营凹陷烃源岩低温催化酯水解生烃动力学研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2006, 30(6): 112-116. [LIU H P, ZHANG Z L, CHEN J J, et al. Hydrolysis and hydrocarbon generation kinetics of fatty acid ester catalyzed by source rocks of Dongying depression at low temperature[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2006, 30(6): 112-116.]
- [35] TALBOT M R. The origins of lacustrine oil source rocks: evidence from the lakes of tropical Africa[J]. *Geological Society*, 1988, 40(6): 29-43.
- [36] 杨万里, 李永康, 高瑞祺. 松辽盆地陆相石油的形成与演化[J]. *长春地质学院学报: 地球科学版*, 1982, 1: 69-80. [YANG W L, LI Y K, GAO R Q. Formation and evolution of continental petroleum in Songliao Basin[J]. *Journal of Changchun College of Geology*, 1982, 1: 69-80.]
- [37] YUNKER M B, MACDONALD R W, VELTKAMP D J, et al. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary-integration of multivariate and biomarker approaches[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 1-50.

- [38] BELICKA L L, MACDONALD R W, YUNKER M B, et al. The role of depositional regime on carbon transport and preservation in Arctic Ocean sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 86: 65–88.
- [39] RONTANI J F, CHARRIÈRE B, SEMPÉRÉ R, et al. Degradation of sterols and terrigenous organic matter in waters of the Mackenzie Shelf, Canadian Arctic[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 75: 61–73.
- [40] 陈文新. 土壤和环境微生物学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1990. [CHEN W X. Soil and environmental microbiology[M]. Beijing: Beijing agricultural University Press, 1990.]
- [41] KEAST A, EADIE J. Growth in the first summer of life: a comparison of nine co-occurring fish species[J]. *Canadian Journal of Zoology*, 1984, 62(7): 1242–1250.
- [42] KELTS K. Environments of deposition of lacustrine petroleum source rocks: An introduction[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1988, 40(1): 3–26.
- [43] FROELICH P N, KLINKHAMMER G P, BENDER M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 1075–1090.
- [44] 罗莎莎. 云贵高原湖泊近代沉积作用的Fe、Mn、S指示[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2001. [LUO S S. The geochemical indication of Fe, Mn and S in recent lacustrine sediments on Yun-Gui Plateau[D]. Guiyang: Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2001.]
- [45] OREMLAND R S, CLOERN J E, SMITH R L, et al. Microbial and biogeochemical processes in Big Soda Lake, Nevada[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1988, 40(1): 59–75.
- [46] HERNES P J, PETERSON M L, MURRAY JW, et al. Particulate carbon and nitrogen fluxes and compositions in the central equatorial Pacific. Deep Sea Research Part I[J]. *Oceanographic Research Papers*, 2001, 48: 1999–2023.
- [47] 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.
- [48] KHORASANI G K, MICHELSEN J K. Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbons from suberinite and suberous components[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17: 849–863.
- [49] 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 陆相湖盆生物类脂物早期生烃机制研究[J]. *中国科学(D辑)*, 1996, 6: 518–524. [WANG T G, ZHONG N N, HOU D J, et al. Study on the early hydrocarbon generation mechanism of biological lipids in the continental lake basin[J]. *Science in China (Series D)*, 1996, 6: 518–524.]
- [50] BASKIN D K, PETERS K E. Early generation characteristics of a sulfur rich Monterey kerogen[J]. *AAPG Bulletin*, 1992, 76(1): 1–13.
- [51] 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 Q G, WANG Q, CHENG Q Q, et al. Discussion on the kinetic characteristics of hydrocarbon generation of different maceral source rocks[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2005, 27(5): 512–518.]
- [52] 王广利, 张林晔, 王铁冠. 3 β -烷基甾烷在中国古近系陆相沉积中的发现及其地质意义[J]. *科学通报*, 2006a, 12: 72–76. [WANG G L, ZHANG L Y, WANG T G. Discovery of 3 β -alkyl steranes in Paleogene terrestrial sediments of China and their geological significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006a, 12: 72–76.]
- [53] 王广利, 王铁冠, 张林晔, 等. 2-甲基藿烷: 陆相湖盆中古沉积环境的分子化石[J]. *地质学报*, 2006b, 80(6): 902–909. [WANG G L, WANG T G, ZHANG L Y, et al. 2-Methylhopanes as biomarkers for depositional environment in the lacustrine basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006b, 80(6): 902–909.]
- [54] VOLKMAN J K, BARRETT S M, BLACKBURN S I, et al. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1163–1179.
- [55] 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: 745–749.
- [56] OUYANG X, GUO F, BU H. Lipid biomarkers and pertinent indices from aquatic environment record paleoclimate and paleoenvironment changes[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2015, 123: 180–192.
- [57] JURG J W, EISMA E. Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids[J]. *Science*, 1964, 144(36): 1451–1452.
- [58] 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, 13(2): 33–43. [SHI J Y, XIANG M J, QU D C, et al. Significance of amino acids and fatty acids for the formation of the bio-thermocatalytic transition zone gases[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(2): 33–43.]
- [59] 向明菊, 史继扬, 周友平, 等. 不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 84–88. [XIANG M J, SHI J Y, ZHOU Y P, et al. The distribution and evolution of fatty acids in various sediments and its significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 84–88.]
- [60] 张在龙, 孙燕华, 劳永新, 等. 未熟生油岩中含铁矿物对脂肪酸低温催化脱羧生烃的作用[J]. *科学通报*, 1998, 43(24): 75–79. [ZHANG Z L, SUN Y H, LAO Y X, et al. Effect of hydrocarbon generation of fatty acid catalyzed by iron minerals in immature source rocks at low temperature[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(24): 75–79.]

- [61] 张在龙, 叶天旭, 任永宏, 等. 未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯生烃动力学研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(5): 104–116. [ZHANG Z L, REN T X, REN Y H, et al. Kinetics study on hydrocarbon generation of fatty acid ester catalyzed by immature oil source rocks at low temperature[J]. Journal of University of Petroleum, China, 2005, 29(5): 104–116.]
- [62] 张在龙, 任永宏, 闫忠良, 等. 天然矿物低温催化脂肪酸酯生烃反应动力学研究[J]. 地球化学, 2005, 34(3): 263–268. [ZHANG Z L, REN Y H, YAN Z L, et al. Kinetics on hydrocarbon generation from fatty acid ester in the presence of natural minerals at low temperature[J]. Geochimica, 2005, 34(3): 263–268.]
- [63] 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]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2000, 24(6): 57–59. [ZHANG Z L, LAO Y X, WANG P J. Effect of salty water and PH value on mineral catalyzed fatty acid decarboxylation in immature source rocks at simulated geology condition[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2000, 24(6): 57–59.]
- [64] 张在龙, 许国梁, 叶天旭, 等. 天然矿物存在下脂肪酸酯水解生烃的影响因素研究[J]. 沉积学报, 2003, 21(4): 717–721. [ZHANG Z L, XU G L, YE T X. Study on factors influencing hydrocarbon generation from fatty acid ester by hydrolysis with natural minerals[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21(4): 717–721.]
- [65] 张在龙, 刘会平, 李波, 等. 矿物低温催化脂肪酸酯在重水和水中的反应[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2008, 32(5): 123–126. [ZHANG Z L, LIU H P, LI B, et al. Reaction of fatty acid ester catalyzed by minerals at low temperature in heavy water and water[J]. Journal of China University of Petroleum, 2008, 32(5): 123–126.]
- [66] HECKY P E, DEGENS E T. Late Pleistocene-Holocene chemical stratigraphy and paleolimnology of the rift valley lakes of central Africa[J]. Woods Hole Oceanographic Institution, Technical Report WHOI, 1973, 73(15): 73–28.
- [67] DEGENS E T, KULBICKI G. Data file on metal distributions in East African rift sediments[J]. Woods Hole Oceanographic Institution, Technical Report WHOI, 1973, 73(15): 258.
- [68] MOTHERSILL J S. Lake Chad: Geochemistry and sedimentary aspects of a shallow polymictic lake[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1975, 45: 295–309.
- [69] TIERCELIN J J, LE FOURNIER J. Un exemple de sedimentation recente dans un rift continental: le semi-graben de Baringo-Bogoria, Rift Gregory, Kenya[J]. Recherches geologiques en Afrique, 1980, 5: 133–140.
- [70] SERRUYA C, POLLINGHER U. Lakes of the warm blt[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1983.
- [71] COHEN A S. Effect of zoobenthic standing crop on laminae preservation in tropical lake sediment, Lake Turkana, East Africa[J]. Journal of Paleontology, 1984, 58: 499–510.
- [72] BOUSSAFIR M, SIFEDDINE A, JACOB J, et al. Petrographical and geochemical study of modern lacustrine sedimentary organic matter (Lagoa do Caco, Maranao, Brazil): Relationship between early diagenesis, organic sedimentation and lacustrine filling[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 88–98.
- [73] SEBAG D, DEBRET M, M'VOUBOU M, et al. Coupled Rock-Eval pyrolysis and spectrophotometry for lacustrine sedimentary dynamics: application for West Central African rainforests (Kamalete and Nguene lakes, Gabon)[J]. Holocene, 2013, 23: 1173–1183.
- [74] DISNAR J R, GUILLET B, KERAVID D, et al. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: Scope and limitations[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(3): 327–343.
- [75] OBEID W, SALMON E, LEWAN M D, et al. Hydrous pyrolysis of scenedesmus algae and algaenan-like residue[J]. Organic Geochemistry, 2015, 85: 89–101.
- [76] 宋一涛, 李树. 颗石藻生烃的热模拟实验研究——I. 烃的产率、性质及烷烃、烷烃的特征[J]. 高校地质学报, 1995, 1(2): 95–106. [SONG Y T, LI S. Experimental study on simulation hydrocarbon-generation of coccolithophoridae by heating[J]. Geological Journal of Universities, 1995, 1(2): 95–106.]
- [77] 秦建中, 陶国亮, 腾格尔, 等. 南海相优质页岩的成烃生物研究[J]. 石油实验地质, 2010, 32(3): 262–269. [QIN J Z, TAO G L, TENG G E, et al. Hydrocarbon-forming organisms in excellent marine source rocks in south China[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2010, 32(3): 262–269.]
- [78] 周世新, 夏燕青, 罗斌杰, 等. 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 118–121. [ZHOU S X, XIA Y C, LUO B J, et al. Study on laboratory simulation of the hydrocarbon formation from salts of fatty acids[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 118–121.]
- [79] GARCIA A L, TORRI C, SAMORÌ C, et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept[J]. Energy & Fuels, 2011, 26: 642–657.
- [80] 王睿勇, 周文, 吴庆余, 等. 聚胞藻热模拟产烃研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1999, 35(5): 17–23. [WANG R Y, ZHOU W, WU Q Y, et al. The study on pyrolyzed hydrocarbons of blue-green algae synechocystis[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 1999, 35(5): 17–23.]
- [81] 李超, 徐茂泉, 王开发, 等. 单细胞海藻热模拟生烃研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40(3): 764–769. [LI C, XU M Q, WANG K F, et al. Study on the thermal simulation for hydrocarbon generating by unicellular algae[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2001, 40(3): 764–769.]

- [82] 孟仟祥, 孙敏卓, 房嫒, 等. 盐湖相低演化烃源岩的生烃机理及生物标志物演化特征——沥青“A”热模拟[J]. 沉积学报, 2007, 25(5): 800–807. [MENG Q X, SUN M Z, FANG X, et al. Hydrocarbon generation mechanism and evolution characteristics of biomarkers on low-evolutionary source rocks of the salt lacustrine facies[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(5): 800–807.]
- [83] ZOBELL C E. The roll of bacteria in the formation and transformation of petroleum hydrocarbons[J]. *Science*, 1945, 102: 364–369.
- [84] CONNAN J, CASSOU A M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1–23.
- [85] SNOWDON L R. Resinite-A potential petroleum source in the upper Cretaceous/Tertiary of the Beaufort-Mackenzie Basin[M]//王铁冠. 低熟油气形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社, 1995: 168–174. [WANG T G. Genetic mechanism and occurrence of immature hydrocarbon. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 168–174.]
- [86] BAZHENOVA O K, AREFIEV O A. Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algal organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 307–311.
- [87] 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 J M, SHENG G Y, JIANG J G. Immature oil originated from a saline deposit-bearing basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 1985, 6(2): 150–158.]
- [88] 江继纲, 傅家谟, 盛国英. 膏岩沉积盆地中未成熟高硫原油的发现及意义[J]. 石油实验地质, 1988, 10(4): 328–343. [JIANG J G, FU J M, SHENG G Y. Discovery of immature high sulfur crude oil and its significance in gypsum-salt bearing sedimentary basin[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1988, 10(4): 328–343.]
- [89] 苏思远, 姜振学, 宁传祥, 等. 沾化凹陷页岩油富集可采主控因素研究[J]. 石油科学通报, 2017, 2(2): 187–198. [SU S Y, JIANG Z X, NING C X, et al. Study of the main controlling factors of shale oil enrichment in the Zhanhua Sag[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2017, 2(2): 187–198.]
- [90] 刘雯, 邱楠生, 徐秋晨, 等. 四川盆地高石梯—磨溪地区下寒武统筇竹寺组生烃增压定量评价[J]. 石油科学通报, 2018, 3(3): 262–271. [LIU W, QIU N S, XU Q C, et al. The quantitative evaluation of the pressurization caused by hydrocarbon generation in the Cambrian Qiongzhusi formation of the Gaoshiti-Moxi area, Sichuan Basin[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2018, 3(3): 262–271.]
- [91] 康玉柱. 塔里木盆地油气资源潜力及勘探方向[J]. 石油科学通报, 2018, 3(4): 369–375. [KANG Y Z. The resource potential and exploration for oil and gas in the Tarim Basin[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2018, 3(4): 369–375.]
- [92] 朱茂旭, 史晓宁, 杨桂朋, 等. 海洋沉积物中有机质早期成岩矿化路径及其相对贡献[J]. 地球科学进展, 2011, 26(4): 355–364. [ZHU M X, SHI X N, YANG G P, et al. Relative contributions of various early diagenetic pathways to mineralization of organic matter in marine sediments: an overview[J]. *Advances in Earth Science*, 2011, 26(4): 355–364.]
- [93] JACOBSON A D, BLUM J D. Relationship between mechanical erosion and atmospheric CO₂ consumption in the New Zealand Southern Alps[J]. *Geology*, 2003, 31(10): 865–868.
- [94] FROELICH P N, KLINKHAMMER G P, BENDER M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 1075–1090.
- [95] 纪玉. 藻类有机质早期成岩作用模拟及其生烃潜力研究[D]. 安徽: 安徽大学, 2015. [JI Y. Simulated research on early diagenesis of algae organic matter and its hydrocarbon generation potential[D]. Anhui: Anhui University, 2015.]
- [96] 张慧芳, 吴欣松, 王斌, 等. 陆相湖盆沉积有机质富集机理研究进展[J]. 沉积学报, 2016, 34(3): 463–477. [ZHANG H F, WU X S, WANG B, et al. Research progress of the enrichment mechanism of sedimentary organics in lacustrine basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(3): 463–477.]
- [97] HARVEY H R, TURRLE J H, BELL J T. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(16): 3367–3377.
- [98] DAVID J B. Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets?[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 467–485.
- [99] HEAD I M, JONES D M, LARTER S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 344–352.
- [100] 黄亮, 宁正福, 王庆, 等. 湿度对CH₄/CO₂在干酪根中吸附的影响: 分子模拟研究[J]. 石油科学通报, 2017, 2(3): 422–430. [HUANG L, NING Z F, WANG Q, et al. Effect of moisture on CH₄/CO₂ adsorption on kerogen: A molecular simulation study[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2017, 2(3): 422–430.]
- [101] 尹嘉, 魏琳, 李朝阳, 等. 水对烃源岩生烃反应的物理—化学影响探讨[J]. 石油科学通报, 2019, 4(3): 254–262. [YIN J, WEI L, LI C Y, et al. Physical and chemical influence of water on hydrocarbon generation from source rocks[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2019, 4(3): 254–262.]
- [102] BROOK B T. Active surface catalysts in the formation of petroleum[J]. *AAPG Bulletin*, 1948, 32(12): 2269–2286.
- [103] PAN C C, JIANG L L, LIU J Z, et al. The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(7): 611–626.
- [104] 何坤, 张水昌, 米敬奎. 原油裂解的动力学及控制因素研究[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(2): 211–218. [HE K, ZHANG S C, MI J

- K. Research on the kinetics and controlling factors for oil cracking[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(2): 211–218.]
- [105] BU H L, YUAN P, LIU H M, et al. Effects of complexation between organic matter (OM) and clay mineral on OM pyrolysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 212: 1–15.
- [106] 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. [TUO J C, WANG S J. Catalytic reactions in the process of oil and gas formation[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1995, 6(2): 37–40.]
- [107] 纪红. 盐湖相原油NSO化合物高分辨质谱特征及形成演化机制[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018. [JI H. Molecular characterization of NSO compounds and their genetic and evolution mechanism in saline lacustrine oils revealed by ESI FT-ICR MS[D]. Beijing: China University of Petroleum-Beijing, 2018.]

(责任编辑 刘冬冬 编辑 付娟娟)