

原油族群划分及其地球化学意义

张枝焕^{1,2)} 王铁冠²⁾ 常象春³⁾ 吴水平¹⁾

(1)北京大学地表过程分析与模拟教育部重点实验室 ,北京 ,107101 (2)石油大学石油与天然气
成藏机理教育部重点实验室 ,北京 ,102200 (3)山东科技大学 ,山东 泰安 ,271000)

摘 要 本文阐述了原油族群与组群的概念及其在地球化学研究中的意义 ,分析了造成同一族群不同组群的原油之间地球化学特征差异的成因。在总结了前人研究工作的基础上提出 ,油藏内原油的地球化学特征除了受源岩有机相的制约外 ,还受到烃源岩的成熟度以及油气在成藏过程和成藏后所经历的各种地质、地球化学因素的影响 ,这些因素主要包括生物降解和水洗作用、流体岩石相互作用及地质色层作用、油气在运移过程中的相控分馏作用、热蚀变作用、不同期次聚集的原油的混合作用、浸析作用和热化学硫酸还原作用等。因此 ,必须在充分认识原油在运移、聚集和成藏后所经历的地球化学变化 ,划分原油族群以及在对造成不同组群原油组成差异的成因分析的前提下 ,才能客观地分析油气来源、进行油源对比 ,而不能以原油在化学组成上的异同性及其相关的地球化学参数作为油源对比的唯一依据。并介绍了原油族群划分的方法和应注意的问题。

关键词 地球化学 原油族群 运移聚集 油源对比

Classification and Geochemical Significance of the Oil Populations

ZHANG Zhihuan^{1,2)} WANG Tieguan²⁾ CHANG Xiangchun³⁾ WU Shuiping¹⁾

(1)Key Laboratory for Earth Surface Processes , Peking University , Beijing , 107101 (2)Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation in Petroleum University , Ministry of Education , Beijing , 102200 (3)Shandong University of Science and Technology , Tai 'an , Shandong , 271000)

Abstract This paper expounds the concept and geochemical significance of the oil population and oil family. The reasons for the existence of various oil families which have different geochemical characteristics in a oil population derived from one source rock have been studied in this paper. It is suggested that the geochemical characteristics of petroleum in the reservoir are not only controlled by the organic phase and sedimentary environment of source rocks but also affected by many other geological and geochemical factors , such as the maturity of source rocks , biodegradation and water washing , fluid/rock interaction and geochromatography(during hydrocarbon migration and accumulation) , phase - controlling molecular fractionation(during hydrocarbon migration , accumulation and entrapment) , thermal alteration , multiple charge and mixture of petroleum , dissemination(reservoir overprinting , solubility) and thermochemical sulfate reduction. An inaccuracy conclusion may be put forward if a correlation between oils and sources is made only according to the compositions of petroleum or a few geochemical indexes. Therefore , it is necessary to analyze systematically the geochemical change of petroleum and the reasons responsible for the change of petroleum composition during hydrocarbon migration , accumulation or after petroleum entrapment , and classify the oil population/family before the correlation of oil and source. The methods for oil population classification have been discussed in detail in this paper too.

Key words geochemistry oil population/oil family hydrocarbon migration and accumulation geochemical alteration

1 前言

油藏内的石油具有继承相似性的特征 ,即来源于同一油源的原油其基本组成特征是相似的 ,只要成藏石油在运移聚集过程中具有相同的地质条件 ,

这种相似性可以保存下来。而来源于不同油源的石油在组成上存在内在的差异 ,这种差异也可以在油藏内保留下来 ,因此源岩条件是决定原油组成特征的重要因素。因而 ,人们常以此作为油气源分析与对比的主要依据 ,这种认识在大多数情况下都是正

本文为国家自然科学基金资助项目“高蜡凝析油化学组成精细剖析及成因机理”(编号 :40172056)成果。
第一作者 张枝焕,1962 年生 ,博士 ,教授 ,主要从事有机地球化学的教学与科研工作 ,E-mail :zhangzh3996@vip. 163. com。

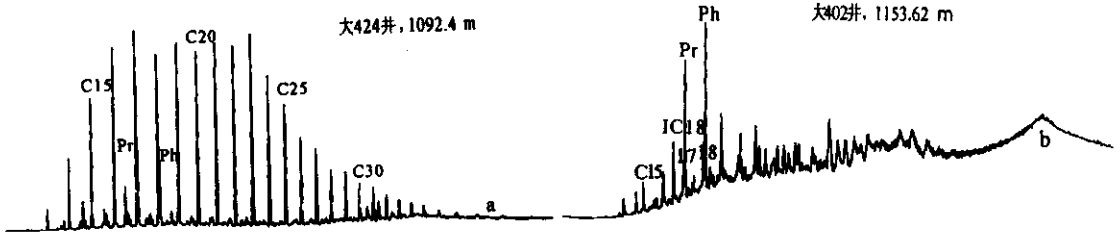


图 2 松辽盆地新站油田黑帝庙油层不同降解程度原油气相色谱特征

Fig.2 Gas chromatograms of saturated hydrocarbon of oils with different biodegradation degrees of Heidimiao oil layer in the Xinzhan oilfield, Songliao basin

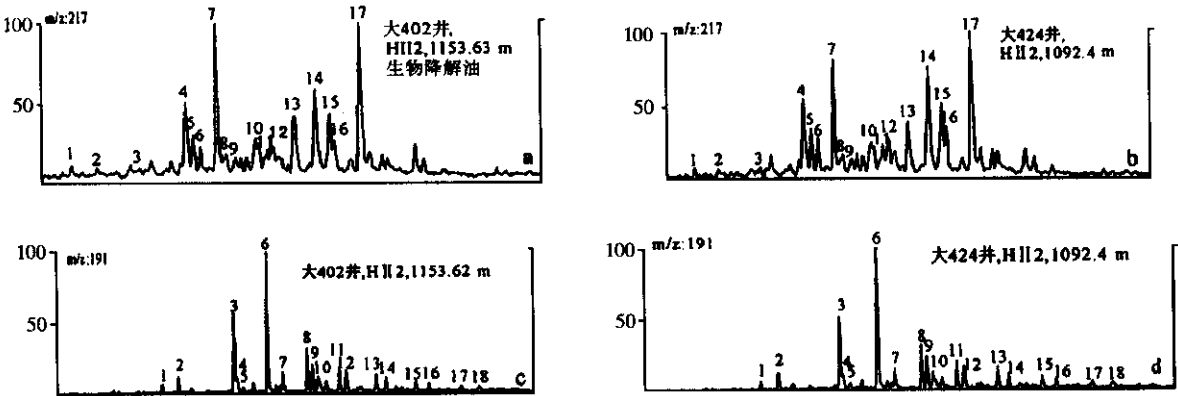


图 3 新站油田黑帝庙油层中不同降解原油中甾烷、五环三萜烷色谱/质谱图

Fig.3 Mass chromatograms showing the distribution characteristics of Steranes (m/z 217) or pentacyclic triterpenoids (m/z 191) of oil of Heidimiao oil layer in Xinzhan oilfield

a、b-化合物代号: 1- $C_{27}\beta\alpha 20S$ -重排甾烷 2- $C_{27}\beta\alpha 20R$ -重排甾烷 3- $C_{27}\beta\beta$ -重排甾烷 4- $C_{27}\alpha\alpha 20S$ -甾烷 $C_{28}\beta\beta$ -重排甾烷;
5- $C_{27}\alpha\beta\beta 20R$ -甾烷 + $C_{29}\beta\alpha 20S$ -重排甾烷 6- $C_{27}\alpha\beta\beta 20S$ -甾烷 + $C_{28}\alpha\alpha$ -重排甾烷 7- $C_{27}\alpha\alpha 20R$ -甾烷 8- $C_{29}\beta\alpha 20R$ -重排甾烷;
9- $C_{29}\beta\beta$ -重排甾烷; 10、13- $C_{28}\alpha\alpha 20S$ -R-甾烷; 11、12- $C_{28}\alpha\beta\beta 20R$ -S-甾烷; 14、17- $C_{29}\alpha\alpha 20S$ -R-甾烷; 15、16- $C_{29}\alpha\beta\beta 20R$ -S-甾烷
c、d-化合物代号: 1- $C_{27}Ts$ 2- $C_{27}Tm$ 3- $C_{29}\alpha\beta$ -30-降藿烷 4- $C_{29}Ts$ 5- $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷 6- $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷 7- $C_{30}\beta\alpha$ -藿烷;
8、11、13、15、17- C_{31} C_{32} C_{33} C_{34} C_{35} 22S-升藿烷 9、12、14、16、18、 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 、22R-升藿烷; 10-伽马蜡烷

系统地总结了不同系列化合物及其各类异构体抗生物降解强度,提出石油中不同成分抗微生物降解的能力从易到难的顺序为:正构烷烃大于无环异戊二烯烃大于藿烷(有 25-降藿烷)大于等于甾烷大于藿烷(无 25-降藿烷)重排甾烷大于芳香甾烷大于卞琳。

微生物降解作用对原油中卞琳类化合物的分布也有一定的影响,卞琳类化合物组成在未降解和轻度降解的原油中变化不大(张春明等,1999),但在中度降解的原油样品中,其浓度随粘度的增加而降低,重度降解的原油中卞琳类化合物的浓度显著降低。甲基卞琳、 C_2 -甲基卞琳浓度也有类似的变化规律,在中度降解油中变化不大,在较严重降解油中卞琳、甲基卞琳含量相对降低,而 C_2 -甲基卞琳含量相对

升高。苯并卞琳含量的变化没有卞琳明显,在轻度至中度降解的原油的变化不明显,只有在严重降解的原油中才有较大的变化。甲基卞琳的不同异构体在轻度—中度降解油中相对含量几乎没有变化,在重度降解原油中 1-甲基卞琳、4-甲基卞琳的含量增加 2-甲基卞琳、3-甲基卞琳含量的变化不明显。在重度降解原油中二甲基卞琳异构体、苯并[a]卞琳、苯并[c]卞琳的相对含量也发生较明显的变化。

2.2.2 水洗作用 水洗作用对油藏内原油的组成有着重要的影响,但由于水洗作用通常与生物降解作用相伴生,而被生物降解作用所掩盖,给人们认识水洗作用对油藏内原油性质的影响带来一定的困难。据 Kud(1994)研究,水洗作用对原油地球化学性质的影响主要表现在以下几方面:

(1) 水洗作用使原油的 API 度降低。

(2) 在水洗过程中, 芳香烃含量相对减少, NSO 化合物含量相对增多, 饱/芳值相对上升, Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 、 C_{31}/C_{19} 相对增大, 而 Pr/Ph 、CPI 基本不变。

(3) 不同组分稳定 C 同位素组成的变化程度不同, 其中饱和烃同位素值略微降低, 芳香烃基本不变, NSO 化合物的同位素值有较大的降低;

(4) 水洗作用对补身烷的组成与分布特征也有影响, $C_{15}8\beta(H)$ 补身烷/ $C_{16}8\beta$ -升补身烷轻微增大, C_{15} 重排补身烷/ $C_{15}8\beta(H)$ 补身烷有较大的增加。

(5) 水洗作用对甾烷、藿烷的成熟度指标影响较小。

据张敏等(2000), 水洗作用对萜类有较大的影响, 可以明显降低三环萜烷的相对含量, 对五环三萜烷化合物组成也有影响, 水洗作用使 T_s 含量相对降低、伽马蜡烷含量相对增高, 该作用对甾烷化合物的相对含量也有影响, 并可导致原油中孕甾烷与升孕甾烷的含量明显降低。与油层相比, 水洗层中二环和三环芳烃含量明显降低, 最为显著的是含硫芳烃化合物(二苯并噻吩、苯并萘并噻吩系列化合物)含量急剧降低, 而四环以上芳烃化合物含量, 尤其是苯并荧蒽和苯并印化合物的含量明显增加。

2.3 流体岩石相互作用及石油运移过程的地色层作用

由于矿物与石油组份之间的选择性吸附, 使得从烃源岩排出的石油在输导层运移过程将发生地质分馏作用, 产生流体组成上的差异, 其中含氮化合物对地色层作用最敏感(Brothers, 1991; Li, 1995)。Li 等(1995)根据一系列原油和烃源岩的分析表明, 石油的初次运移和二次运移对成藏石油的吡咯类含氮化合物的分布均具有强烈的影响。关于氮化合物在运移过程中的分馏效应, 人们已经取得比较可靠的实验证据(Brothers, 1991; Bonilla, 1988)。

地色层效应对其他化合物的分馏作用也有一定的影响, Miles(1990)分析了北海盆地维金地塹和东设得兰盆地 Brent 砂岩中残留油的分布特征, 结果表明, 在运移过程中, 残留油的化学组成发生了一系列变化, 主要表现为:

(1) 在运移过程中, 原油中沥青质的含量降低, 残留油中富集了沥青质。与源岩相比, 聚集石油中

倾向于富集饱和烃, 而残留油中饱和烃含量减少。

(2) 残留油中缺乏低于 C_{15} 的正构烷烃, 相对富集姥鲨烷和植烷, 并随运移距离增大, pr/nC_{17} 、 ph/nC_{18} 降低。

(3) 甾烷(20R) $\alpha\beta/\alpha\alpha$ 值随油气运移距离的增大而发生系统的变化, 运移距离增大, 该比值也增大。

在韵律层中极性化合物含量的变化十分明显, 一些学者也注意到了极性化合物的高含量与低孔渗之间的关系(Hillebrand, 1992), 油气在韵律层(输导层)中侧向或垂向运移过程均可能产生这种现象。由于岩层中粘土矿物的吸附作用, 在韵律层中泥质含量较高的岩层段(如泥质粉砂岩)极性化合物相对富集。如新站油田同一韵律层不同岩性的储层中, 抽提物组成特征存在明显的差异, 粉砂岩、泥质粉砂岩中极性化合物含量较高, 饱和烃、芳烃含量相对较低, 而细砂岩中饱和烃、芳烃含量较高, 极性化合物含量相对较低^①。

2.4 油气运移过程中的相控分馏作用

石油向上(浅处)运移过程中, 由于温度、压力降低, 气体从液相中析出(England, 1987), 从而影响盆地内油气聚集和分布, 促成低分子量组成的分馏。模拟实验表明, 这种作用也能影响芳烃的分布和甾烷碳数的分布(Larter, 1992)。相控分馏作用在以下 2 种情况下更显著, ①垂向运移为主的富气凝析油系统(England, 1987); ②低分子量烃的分馏作用(Thompson, 1983)。当后期运移的轻质油或甲烷气运移进入油藏后, 原油中的正构烷烃更趋向于分馏进入甲烷气相(或轻质油)中, 随轻质油或甲烷气继续运移, 而产生所谓的“气洗分馏”作用, 导致原油正构烷烃(尤其是低碳数正构烷烃)含量降低而芳香烃含量升高, 高分子量的石蜡及其他高分子量化合物含量增加, 天然气(轻质油中)中石蜡烃含量增加。在塔中地区许多轻质油正构烷烃以 $C_{10} \sim C_{18}$ 为主, 但 LN14 井和乡 3 井油砂则以 C_{24} 为主, 表明正构烷烃的分布为多期分流作用的结果^②。其他化合物, 如二环倍半萜、三环萜也发生分馏作用。

2.5 热蚀变作用

在储层中, 处于高温地热系统的烃类会向着分子结构更稳定、自由能降低的方向继续演化, 最终形成在该温度、压力下稳定的混合物。这一反应过程

① 张枝焕, 2000. 松辽盆地新站油田油藏地球化学描述(博士学位论文).

② 塔里木油田公司 CNPC 油气地球化学重点实验室, 2002. 塔里木盆地寒武-中上奥陶统早期和晚期成藏的勘探潜力(研究报告).

主要导致多碳烷烃 C-C 单键不断断裂和共轭键的不断形成,结果主要表现为:①链烷烃中碳链断裂形成低分子量烃,异构烷烃脱去侧链形成正构烷烃;②芳香烃的热裂解产物是低分子量芳香烃、烷烃和高度聚合的高碳物质;③环烷烃一方面加氢开环形成链烷烃,多环裂解为双环、单环,另一方面脱氢形成芳香烃。随着时间推进,石油成分将趋于向更高的密度、更高的气油比和更多的石蜡基成分变化,最终造成多碳烷烃消失,全部形成气态的甲烷和固态的残炭。

2.6 油藏中不同期次聚集原油的混合作用

同一油藏内两期及两期以上油气聚集现象在中国许多含油气盆地均已被发现,两期聚集的油气如果在化学组成上存在差别,混合后的原油体现了二者的综合特征。如果生物降解原油与未降解原油发生混合,混合后的原油将出现特殊的现象,即丰富的正构烷烃叠加在不溶混合物上。据塔里木油田公司等^①塔里木盆地 LG9 井特稠油,在色谱图上有完整的正构烷烃分布,但基线又有不同程度的鼓起,两种特征出现在同一色谱谱图上(图 4)。反映早期原油充注进入油藏后,被生物降解,然后再聚集未被生物降解的原油。混合油地球化学特征取决于 2 种原油的组成和相对比例。在这种情况下, Pr/nC_{17} 、 ph/nC_{18} 不能很好地反映原油的生物降解程度,甾萜化合物参数也主要反映后期注入油的特征。

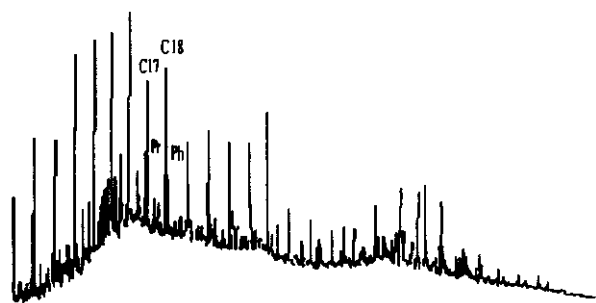


图 4 LG9 井特稠油总离子流图^①

Fig.4 TIC diagram of saturated hydrocarbon in viscous crude from well LG9

2.7 浸析作用

原油在聚集过程或聚集后受到与油层交互分布的或相邻的富含有机质的沉积物或源岩的浸析,造成原油组成和生物标志物特征发生变化。Philp 和

Gilber(1986)报道了这一现象,并对其作了解释。William 等(1997)把这一过程叫“油藏印记”,Peters 等(1993)把这一过程叫“溶解作用”。他们认为,在与富含有机质的低成熟(接近生油窗早期,此时生物标志物浓度最高)岩石相邻的油藏最有利于这一过程发生。由于在生油阶段早期,与正构烷烃和类异戊二烯烃相比,原油中具有高含量的生物标志物,随着成熟度增大,这些饱和烃生物标志物被热降解或稀释,导致其在原油中的相对比例降低,因而,少量这种富含生物标志物的低成熟原油与成熟的、生物标志物含量较少的原油混合,这时,原油中的稳定碳同位素、正构烷烃和类异戊二烯化合物只受很少的影响,而对生物标志物则有着重要的影响。

2.8 热化学硫还原作用

热化学硫还原作用(TSR)是指在高温条件下,烃类接近无水石膏等含硫矿物时而产生硫的非生物还原作用。在美国、加拿大许多盆地都发现了这种现象(Peters, 2002)。TSR 开始的温度范围为 127~140℃,具体温度视油藏内烃类的组成不同而不同,激发甲烷 TSR 所需的温度比重烃高(Machel, 1995; Wordan, 1995; Rooney, 1995)。与热成熟作用相反,随着 TSR 增强,芳烃含量增加,而饱和烃含量降低(Peters, 2002)。而成熟作用和 TSR 均使原油的 $\delta^{13}C$ 增大,在没有 TSR 的情况下,原油中含硫芳烃化合物的含量主要取决于沉积环境和成熟度,但 TSR 将使原油的含硫芳烃化合物含量增加。

3 原油族群划分的地球化学意义和划分对比方法

3.1 地球化学意义

如前所述,影响原油组成的因素是十分复杂的,既受到源岩条件的影响,又受到其他多种地质-地球化学因素的制约。因此,必须在充分认识原油在运移、聚集和成藏后所经历的地球化学变化,划分原油族群以及在对造成不同组群原油组成差异的成因分析的基础上,才能客观地分析油气来源、进行油源对比,而不能以原油在化学组成上的异同性及其相关的地球化学参数作为油源对比的唯一依据。从这个意义上讲,原油族群划分是油源对比的先行工作。此外,通过原油的族群划分,明确油层组内各小层之间的关系,也可进一步为判断同井产出油的来源和各单层的产量贡献,为油藏连通性、油气运聚及多油

① 塔里木油田公司 CNPC 油气地球化学重点实验室, 2002. 塔里木盆地寒武-中上奥陶统早期和晚期成藏的勘探潜力(研究报告).

源注入史研究提供依据。

3.2 划分对比的方法

导致原油组成差异的原因十分复杂,在原油族群划分对比时必须充分考虑多种地质与地球化学因素。并在对原油组成特征精细剖析的基础上,根据原油地球化学的差异性划分原油的类型,分析不同类型原油组成差异的成因及控制因素,明确原油组成的差异是生源条件的差异造成,还是成藏过程或成藏后的地球化学变化造成的。其所研究的一组原油的生源条件相同,且组成特征没有明显的差别则可划分为同一族群,如果组成特征不同,表明为同一族群而不同组群的原油,如果生源条件不同则为不同族群的原油。

在实际运用中可以首先选取原油的族组成、气相色谱、同位素资料及其相关的参数,利用直观图件(三角图、相关性图和指纹分布图等)和数学统计方法(聚类分析、主因子分析等)划分原油的组群,分析石油的成熟度、运移和保存条件,探讨不同组群之间原油组成上存在差别的原因。再根据原油生物标志物和稳定C同位素组成特征,分析不同组群原油之间的成因联系。并在此基础上,根据反映生源和沉积环境的地球化学参数确定原油的族群。如果原油的生源和沉积环境是一致的,即油源是一致的,可作为同一族群的原油。

原油中甾烷系列与萜烷系列化合物生物标志物的组成特征可以反映原油的有机质母源输入条件、沉积环境和热演化程度等,影响原油中三萜烷系列化合物分布特征的关键因素为生源条件,并且生物标志物在原油中的分布是相对稳定的,轻度到中等程度的生物降解作用对其没有明显的影响,运移效应对大部分生物标志物参数也没有明显的影响。因此,生物标志物参数是划分对比原油族群的最理想的参数,可以根据其指纹特征的差异对原油进行族群划分对比。但在根据生物标志物参数划分原油族群时必须考虑以下几方面的问题:

(1)生物标志物组合特征除了受生源影响外,还受到其他诸多因素的影响,不同的异构化参数所反映的地球化学问题存在差别,对于未受生物降解作用的原油而言, $\mu\alpha\alpha(20R)$ 甾烷 C_{27}/C_{29} 、 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ 甾烷 C_{28}/C_{29} 、藿烷+莫烷 C_{29}/C_{30} 主要反映原油的生源母质,伽玛蜡烷/ C_{30} 藿烷、(藿烷+莫烷) C_{29}/C_{30} 主要反映沉积环境,而 C_{31} 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 、 C_{30} 莫烷/藿烷、 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 、 $\alpha\alpha\alpha-C_{29}$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、 C_{32} 藿烷 S/R 等参数主要反映成

熟度参数。

(2)对生源相同而成熟度存在差异的原油,反映沉积环境和生烃母质的标志化合物是判断两组或多组原油是否来源于同一生源的良好标志。

(3)对生物降解原油,必须首先根据多项原油组成和生物标志物参数综合分析原油的降解程度;再根据不同生物降解程度的原油选择不同的生物标志物分析原油的生源条件。如对于轻微降解的原油,正构烷烃会受到不同程度的改造,但类异戊间二烯烃、甾/萜类生物标志物基本上未受影响,因此可用于原油生源分析;严重降解的原油,类异戊间二烯烷烃和甾类化合物也可能受到了不同程度的影响,不能客观地反映原油的生源条件,而藿烷、重排甾烷和芳香甾烷没受影响,可作为生源分析的依据。

(4)对粘土矿物吸附作用比较敏感的化合物(如极性化合物)及其相关的参数,在原油族群划分时必须充分考虑运移效应及油藏内粘土矿物作用的影响。

(5)对于两期乃至多期混合的原油,在使用原油组成、生物标志物和稳定同位素资料时,必须结合其他地质资料进行综合分析。

(6)对于存在多套成熟度差别较大的烃源岩,且储层与烃源岩互层的含油层系,还必须注意浅层烃源岩对来自深部成熟度较高的原油的浸析作用。

4 结语

成藏石油的地球化学特征除了受到源岩因素的控制外,还受到多种其他因素的影响,这些因素主要有生物降解和水洗作用、流体岩石相互作用及地色层作用、油气运移过程中的相控分馏作用、热蚀变作用、不同期次充注的原油的混合作用、浸析作用和热化学硫还原作用等。成藏过程中的各种地球化学因素对原油族组成、不同系列化合物的相对含量、结构特征及同位素组成等都有影响,在不同条件下其影响程度不同。因此,必须充分考虑各种地质-地球化学因素的影响,在原油族群划分对比的基础上,开展油气源分析、油源对比研究。

参 考 文 献

- 冯建辉,常俊合,张同周等. 1998. 白音查干凹陷生物降解稠油特征及成因. 断块油气藏, 5(3): 25~28.
- 张春明,赵红静,梅博文等. 1999. 微生物降解对原油中咪唑类化合物的影响. 石油与天然气地质, 20(4): 341~348.
- 张敏,张俊. 2000. 水洗作用对油藏中烃类组成的影响. 地球化学,

29(3) 287~292.

- Blanc P ,Connan J. 1994. Preservation , degradation and destruction of trapped oil. In :Magoon ,L. B. , Dow , W. G. , (Eds.) , The Petroleum System-from Source to Trap. AAP G Memoir ,60 :237~247.
- Bonilla J V ,Engel M H. 1988. Chemical alteration of crude oils during simulate migration through quartz and clay minerals. Org. Geochem ,13 :503~512.
- Connan J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In : Brooks , J. , Welte , D. (Eds.) , Advances in Petroleum Geochemistry. Academic Press ,London :299~335.
- Dahl B ,Speers G C. 1986. Geochemical characterization of a tar mat in the Oseberg field Norwegian sector ,North Sea Org. Geochem. ,10 :547~558.
- Engel B L ,Kroos B M. 1991. The effects of fluid flow through porous media on the distribution of organic compounds in synthetic crude oils. Org. Geochem ,17 :11~24.
- England W A ,Mackenzie A S ,Mann D M et al. 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. J. Geol. Soc. ,Lond ,144 :327~347.
- Hillebrand T ,Leythaeuser D. 1992. Reservoir geochemistry of Stockstadt oilfield : compositional heterogeneities reflecting accumulation history and multiple source input. Org. Geochem. ,19 :119~131.
- Hirschberg A. 1984. The role of asphaltane in compositional grading of a reservoir 's fluid column. Spe. Aime. Spe. Pap. ,13171.
- Hwang R J ,Moldowan J M. 1994. Oil composition variation and reservoir continuity :Unity field , Sudan : Org. Geochem. ,21 :171~188.
- Karlsen D A ,Larter S R. 1991. Analysis of petroleum fractions by TLC-FID : Applications to petroleum reservoir description. Org. Geochem. ,17 :603~617.
- Kuo L C. 1994. An experimental study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing. Org. Geochem. ,21(5) :465~479.
- Larter S R ,Mills N. 1992. Phase-controlled molecular fractionation in migrating petroleum charges. In :England , W. A. and Fleet , A. J. (eds) Petroleum Migration. Geological Society ,London , Special Publication 59 :137~147.
- Li M. 1995. Fraction of pyrolic nitrogen compounds in petroleum during migration : derivation of migration-related geochemical parameters. In :J. M. Gubitt ,W. A. England (eds) , The Geochemistry of Reservoirs , Geological Society Special Publication 86 :103~121.
- Machel H G ,Krouse H R ,Riciputi L R et al. 1995. The Devonian Nisku sour gas play , Canada-A unique natural laboratory for study of thermochemical sulfate reduction. In : Vairavamurthy , M. , Schoonen , M. A. A (eds.) , Geochemical Transformations of Sedimentary Surfur. American Chemical Society Symposium Series , 612 :439~454.
- Miles J A. 1990. Secondary migration routes in the Brent sandstones of the Viking Graben and East Shetland basin :Evidence from oil residues and subsurface pressure data. AAPG Bulletin ,74 :1718~1735.
- Milner C W D ,Rogers M A ,Evans C R. 1977. Petroleum transformations in reservoirs. J. Geochem. Explor ,7 :101~153.
- Palmer S E. 1984. Effect of water washing on C₁₅⁺ hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan , Philippines. AAPG Bulletin ,68 :137~149.
- Palmer S E. 1993. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition. In :Engel , M. H. , Macko , S. A. (Eds.) , Organic Geochemistry. Plenum Press , New York :511~533.
- Peters K E ,Martin G F. 2002. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. Org. Geochem. ,33 :5~36.
- Peters K E ,Moldowan J M. 1993. The biomarker guide :interpreting molecular fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall , Inc.
- Philp R P ,Gilbert T D. 1986. Biomarker distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material. In : Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser and J. Rullkötter , eds.) Pergamon Press , 73~84.
- Rooney M A. 1995. Carbon isotope ratios of light hydrocarbons as indicator of thermochemical sulfate reduction. In :Grimalt J. O. , Dorronsoro C. (Eds.) Organic Geochemistry : Developments and Applications to Energy , Climate , Environment and Human History. A. I. G. O. A , Donostia-San Sebastian :523~525.
- Ruckheim J ,Leythaeuser D. 1989. Compositional heterogeneities within a petroleum reservoir as reflection of the migration and accumulation history. Presented at the 14th International Meeting on Organic Geochemistry , Paris.
- Thompson K F M. 1983. Classification and thermal history of petroleum based on lignite hydrocarbon. Geochimica et Cosmochimica Acta , 47 :303~316.
- Tissot B P ,Welte D H. 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag Berlin New York.
- Wordan R H ,Smalley P C ,Oxtoby N H. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C. AAPG Bulletin ,79 :854~863.
- William B H ,Leon I P D. 1997. Reservoir overprinting of crude oils. Org. Geochem. ,23(10) :905~914.