

有机质热解模拟实验残留物镜质体反射率校正研究

阙永泉¹, 郑伦举², 承秋泉², 秦建中², 邱楠生¹

(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. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126)

摘要:通过有机质热解模拟实验建立的残留物镜质体反射率值与产烃率之间的关系图与自然演化剖面获得的产烃率曲线存在一定差异,即相同的镜质体反射率值代表的成熟度存在差异。根据镜质体反射率的分阶段演化规律,利用 Easy% R_o 模型和干酪根 H/C 原子比与 R_o 值的对应关系,提出了热解模拟实验的 Easy% R_o 校正图版以及 H/C 原子比的分段校正思路 and 校正公式。利用校正的 R_o 值所作的热解模拟实验产烃率曲线与现今认可的生油演化模式较为接近。

关键词:热解模拟;镜质体反射率; Easy% R_o ; H/C; 校正

中图分类号: TE122.1⁺11

文献标志码: A

Vitrinite reflectance correction of residues in organic matter pyrolysis simulation experiments

Que Yongquan¹, Zheng Lunju², Cheng Qiuquan², Qin Jianzhong², Qiu Nansheng¹

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The relationship between the vitrinite reflectance of residual matter and hydrocarbon yield rate was established through pyrolysis experiments that simulated maturation of organic matter. R_o values calculated through pyrolysis simulation indicative of different maturities were compared to natural evolution profiles. Using these data, an Easy% R_o model and the relationship between H/C ratio and R_o of kerogen were applied based on the multi-stage evolution of vitrinite reflectance. We put forward an Easy% R_o correction chart, a multi-stage H/C correction approach and the formula for the pyrolysis simulation experiment. The hydrocarbon generation model rebuilt using the corrected vitrinite reflectance was much closer to the natural evolution model.

Key words: pyrolysis simulation; vitrinite reflectance; Easy% R_o ; H/C; correction

沉积有机质的生烃演化过程一直是油气地质研究的重点。地质条件下油气的生成演化是一个“低温+漫长地质时间”的有机化学反应过程,现已难以直观的认识。基于时间—温度的化学动力学补偿关系所建立的热解模拟实验,对于我们认识自然演化条件下沉积有机质的热演化规律具有重要的作用^[1-9]。各种热解模拟实验的用途之一是建立不同类型有机质的油气形成模式,用于评价沉积盆地的油气资源潜力。但是在用热解模拟实验残留物测得的镜质体反射率值与油气产率直接建立油气形成演化模式时会出现“等值不等效”的问题。所谓的“等值不等效”指的是不同温度热解模拟实验的残留物镜质体反射率值所对应的油气生

成量与保存的范围,与利用自然演化剖面建立的油气演化模式存在一定的差异,主要表现在以下2个方面:(1)在生油高峰,热解模拟实验的残留物 R_o 值较自然演化条件的偏大。经典的生油演化模式认为,沉积有机质的生油高峰所对应的镜质体反射率值在 1.0% 左右,但目前大部分生烃模拟实验显示的生油高峰所对应残留物 R_o 值在 1.3% 左右,明显偏高,生油高峰过后偏大更加明显。表明模拟实验条件和自然演化条件下,相同镜质体反射率值所代表的成熟度存在差异;(2)现有生烃模拟实验与自然演化样品中相同镜质体反射率值对应的地化参数数据(如自由基浓度、H/C 原子比等)存在差异^[10-11],并且这种差异与 R_o 值密切相关。

收稿日期:2014-04-29;修订日期:2015-05-26。

作者简介:阙永泉(1987—),男,硕士研究生,从事有机质热演化及油气成藏机理方面研究。E-mail:yongquan.que2010@gmail.com。

通信作者:邱楠生(1968—),男,教授,博士生导师,从事沉积盆地构造—热演化和油气成藏机理方面的教学和科研工作。E-mail:qiunsh@cup.edu.cn。

基金项目:中国石油化工集团公司油气成藏重点实验室开放基金项目(33550007-12-ZC0613-0050)资助。

前人提出过一些方法进行校正并取得一定的成果,但是都缺乏普遍性与实用性^[10,12]。本文从镜质体反射率的演化规律出发,通过深入研究沉积有机质的动力学演化过程和 H/C 原子比演变规律,提出了热解模拟实验的 Easy% R_o 校正图版以及 H/C 原子比的分段校正思路和校正公式。

1 研究方法和原理

镜质体反射率值的变化是镜质体在地质时间—温度尺度上,化学组成和分子结构发生一系列化学反应后,其光学特征发生变化的外在体现^[13]。镜质体在演化的不同阶段,断裂的键是不一样的,即发生的化学反应是不一样的,因此在镜质体反射率值、镜质体化学结构组成及热演化条件之间存在着层次不同的因果关系,这种关系可以用化学动力学原理加以描述^[13-16]。Sweeney 和 Burnham^[16] 将镜质体的热演化过程视为具有相同频率因子而活化能不同的一系列平行反应,从而建立了关于镜质体反射率的 Easy% R_o 模型,并且得到了广泛的应用。Easy% R_o 模型主要是从时间、温度累积的角度来计算自然演化条件下镜质体反射率值,而热解模拟实验是基于时间—温度补偿关系而建立的,因此可以利用 Easy% R_o 模型对热模拟实验条件下的残留物镜质体反射率值进行校正。

油气生成过程是沉积有机质大分子不断脱氢脱碳,残余固体有机质逐渐贫氢富碳的过程,残余固体有机质的 H/C 原子比可以直接反映有机质继续生烃的能力以及热演化程度^[17]。对 Tissot^[1,18] 的热解模拟实验和自然演化样品数据进行对比分析后,发现两条条件下的 H/C 原子比具有相似的变化过程。前人也使用过 H/C 原子比对热模拟的 R_o 值进行校正^[10]。因此可以通过 H/C 原子比对热模拟实验条件下的残留物镜质体反射率值进行校正。

2 残留物镜质体反射率值的校正

2.1 样品和实验条件

基于校正研究方法和原理,我们进行了以下 2 种不同类型有机质的热解模拟实验,其中 III 型有机质是人工挑选的镜煤样品,更有利于直接观察镜质体反射率本身的热演化规律。本文所使用的热

模拟实验样品的基础地化参数列见表 1。热解模拟实验装置是中国石化无锡石油地质研究所自行研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪。该仪器的原理和实验方法在文献[19]中已有论述。模拟实验结束后收集实验产物,对残余样品进行反射率及元素组成测定,测试均在中国石化无锡石油地质研究所进行。模拟实验温度为 250, 275, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 380, 400 °C, 恒温时间为 48 h, 升温速率为 1 °C/min。

2.2 动力学校正方法

利用 Easy% R_o 模型计算镜质体反射率值的方法已经在地质条件下取得了很好的效果,该模型只适用于加热速率小于 1 °C/周的条件。本次研究的模拟实验加热速率为 1 °C/min, 远高于此,因此无法用来直接计算升温过程所带来的时间、温度累积。热模拟实验采用的加热方式是快速升温后,保持相对较长时间的恒温。可以认为主要的时间、温度累积来自恒温时间段。因此以 Easy% R_o 模型为基础,恒温时间参考模型中的处理方法(取相差 0.01 °C)。在 60 ~ 250 °C 之间每隔 10 °C 或 20 °C 取恒温温度点,然后调整埋藏史时间(<300 Ma),可以得到相同温度不同时间条件下的不同 R_o 值。将不同温度、不同时间下相同的 R_o 值作线性回归,从而建立 Easy% R_o 模型下的镜质体反射率的时间—温度校正图版(图 1)。图版以温度倒数为横坐标,时间的对数为纵坐标。有机质的热演化过程符合化学动力学一级反应方程,因此相同 R_o 值不

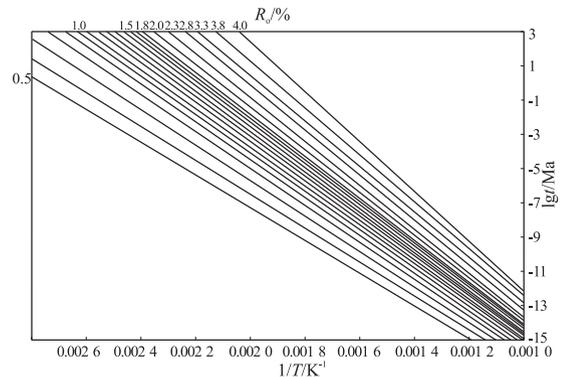


图 1 镜质体反射率的时间—温度化学动力学图版

Fig. 1 Time-temperature chemical kinetics chart of vitrinite reflectance

表 1 热解模拟实验样品

Table 1 Samples used in the pyrolysis simulation experiment

序号	样品来源	层位	岩性	R_o /%	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$I_H/(mg \cdot g^{-1})$	有机质类型
1	桦甸鸿昌	第三系	泥岩	0.36	439	578	I
2	张家口	侏罗系	镜煤	0.41	410	142	III

表 2 热解模拟实验结果和图版值对比

Table 2 Comparison of R_0 between pyrolysis simulation experiment and chemical kinetics chart

模拟温度/°C	250	275	300	310	320	330	340	350	360	370	380	400
I 型 R_0 /%	0.44	0.54	0.61	0.67	0.71	0.78	0.86	1.06	1.24	1.67	1.85	2.10
校正 R_0 值/%	0.45	0.57	0.66	0.71	0.78	0.84	0.91	0.98	1.13	1.24	1.37	1.64

同恒温温度与恒温时间的点在图上是一条直线, Conan^[20] 根据世界上若干含油气盆地烃源岩的门限温度和所经历的埋藏时间得到相似的规律。由于不同 R_0 值具有不同的活化能, 所以不同直线并非互相平行, 整体表现为扇形, 扇根在右下角(图 1)。依据图版可以将自然演化条件下的时间、温度关系推算到热解模拟实验条件下, 根据实验条件下不同的模拟时间和温度, 可以从图版上获得一个 R_0 值, 该值即为根据 Easy% R_0 图版得到的校正反射率值。将该值与热解模拟条件下的残留物镜质体反射率值进行替换, 即可实现对热解模拟实验残留物镜质体反射率值的校正。从表 2 可以看出低温情况下, 热解模拟实验后残留物实测镜质体反射率值和图版 R_0 值差别较小, 随着热解模拟实验温度的升高, 两者的差别增大。

2.3 H/C 原子比较正方法

利用干酪根 H/C 原子比进行校正, 需要深入认识和了解镜质体的热演化规律才能从整体上进行把握, 同时这也是进行校正的重要依据。通过对大量热解模拟实验和自然演化剖面的镜质体反射率的演化特征进行分析后, 发现 R_0 值并不符合传统意义上认为的随着温度(埋深)的增加而成指数增加, 而是与成岩作用的 3 个阶段相对应, 划分为 3 个不同特征演化阶段: (1) 缓慢变化阶段, 随着温度的升高镜质体反射率缓慢的变化; (2) 中等快速阶段, 随着温度的增加, 镜质体反射率相比较前一阶段增加速率有明显的加大(直线演化); (3) 快速增加阶段, 随着温度的增加, 镜质体反射率呈指数快速增加(指数演化)(图 2a)。这种分阶段的演化特征是由镜质体在不同成岩作用阶段化学组成和化学结构发生了不同性质的变化所决定的。

根据 I 型有机质热解模拟实验, 获得了不同演化阶段残留物干酪根 H/C 原子比与温度的对应关系(图 2b)。分析后发现热解模拟实验的 H/C 原子比演化呈现出 3 个不同阶段的变化特征: 早期缓慢变化阶段, H/C 原子比降低较慢; 快速变化阶段, H/C 原子比快速降低; 后期缓慢变化阶段, H/C 原子比缓慢降低到基本稳定(约为 0.55 左右)(图 2c)。在自然演化条件下, 随着埋深的增加, 同

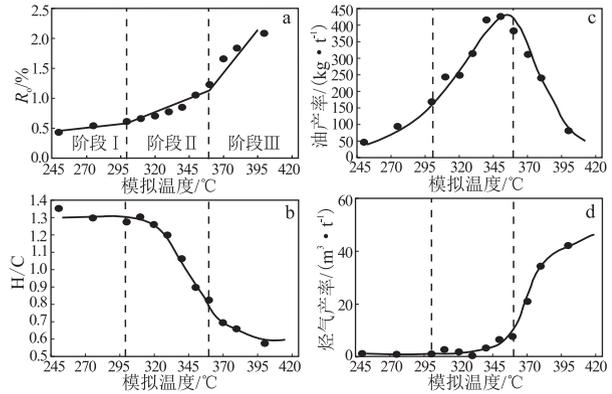


图 2 I 型有机质热解模拟演化

Fig. 2 Evolution of type I organic matter in the pyrolysis simulation experiments

样存在着相似的“三段式”分阶段演化规律^[1,6]。

从以上分析可知, 镜质体反射率的演化和 H/C 原子比的演化都是分阶段的。那么这些分阶段的演化和生烃演化之间有什么关系呢? 我们对有机质的生烃演化过程进行综合对比分析, 涉及的参数包括油产率、燃气产率、H/C 原子比和镜质体反射率(图 2)。分析后发现不同参数之间的分阶段演化是相互对应的, 并且阶段的转折端对应的是油气转换的关键点, 即第一阶段与第二阶段的转折点对应的是开始进入大量生烃的生油门限, 此时油产率开始快速上升, H/C 原子比开始快速下降; 第二阶段和第三阶段的转折点对应的是生油高峰, 燃气产率快速增加的开始, 以及 H/C 原子比从快速减少到趋于平缓的转折点。无论是自然演化还是实验室的人工演化, 尽管镜质体反射率的演变均具有分阶段的特征, 但二者对应的数值存在较大的差异, 且这种差异随着温度(埋深)的增加而增大。

进行校正还需要得到自然演化条件下的 R_0 -H/C 关系。可以采用 2 种方式获取: 一方面可以通过实测的自然演化数据, 这在能获得相同类型有机质自然演化系列数据的情况下是可行的, 即通过自然演化样品建立 R_0 与 H/C 的演化关系, 或使用前人建立的自然演化条件下的 R_0 与 H/C 经验公式, 结合分阶段的热演化规律进行校正; 另一方面我们在了解镜质体反射率演化规律和 H/C 原子比演化规律的基础上, 进行理论校正。因为直接获得

自然演化条件下的 R_o -H/C 关系是很困难的,所以后者是我们主要使用的校正方法。以下以 I 型有机质为例进行校正。

从之前的分析已经知道镜质体反射率的演化以及 H/C 原子比的演化都是分阶段的。其中第一段鉴于热解模拟实验条件和自然演化条件下的相似性,可以认为一致不需要校正,第二段直线演化,第三段指数演化。因此从理论分析的角度来说,知道了演化规律,确定了转折点的数据以后就可以得到整体的演化规律。自然演化条件下 I 型干酪根生油门限($R_o=0.6\%$)对应的 H/C 原子比在 1.2~1.6 之间,生油高峰($R_o=1.0\%$)对应的 H/C 原子比在 0.7~0.9 之间,进入高成熟演化阶段($R_o=1.25\%$)对应的 H/C 原子比在 0.5~0.6 之间^[1,21-22]。结合分段演化规律,本次研究生油门限、生油高峰、进入高成熟演化阶段对应的 H/C 原子比分别为 1.27,0.82,0.57。不同地区不同有机质有所差异,可以根据实际情况进行调整,但是通过这样的理论处理方法,能够把热解模拟实验残留物镜质体反射率值校正到一个较为可信的自然演化范围。

图 3 为具体校正过程。其中 R_{om} 代表热解模拟实验条件下的残留物镜质体反射率值, R_{oz} 代表自然演化条件下的镜质体反射率值。根据上述的分段分析,在低演化阶段($R_{om}<0.6\%$)不进行校正。在生油演化阶段($0.6\%<R_{om}<1.25\%$),我们可以给出自然演化在这个阶段 R_{oz} 值与 H/C 原子比之间的线性方程:

$$R_{oz} = -0.87(H/C) + 1.72 \quad (1)$$

另外可以给出热模拟条件下 R_{om} 与 H/C 原子

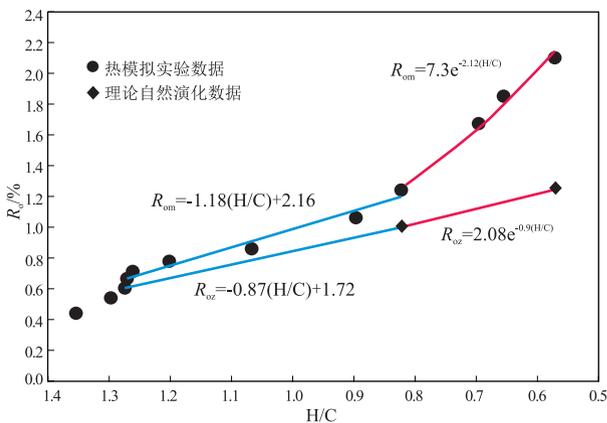


图 3 I 型有机质演化中 R_o 与 H/C 原子比的关系

Fig. 3 Relationship between R_o and H/C during evolution of type I organic matter

比的线性方程:

$$R_{om} = -1.18(H/C) + 2.16 \quad (2)$$

因此给定一个 R_{om} 值后我们以 H/C 原子比作为桥梁,可以得到相对应的自然演化中的 R_{oz} 值:

$$R_{oz} = 0.74R_{om} + 0.12 \quad (3)$$

同理在高成熟阶段($R_{om}>1.25\%$),我们可以给出自然演化在这个阶段 R_{oz} 值与 H/C 原子比之间的指数方程:

$$R_{oz} = 2.08e^{-0.9(H/C)} \quad (4)$$

另外也可以给出热解模拟条件下 R_{om} 与 H/C 原子比的指数方程:

$$R_{om} = 7.3e^{-2.12(H/C)} \quad (5)$$

因此给定一个 R_{om} 值后我们以 H/C 原子比作为桥梁,可以得到相对应的自然演化中的 R_{oz} 值:

$$R_{oz} = 2.08e^{0.42\ln R_{om} - 0.83} \quad (6)$$

对比图版法和 H/C 原子比 2 种校正方法获得的结果可以看出,2 种校正方法得到的校正值存在差别,低演化阶段差异小,随着热演化程度增加差异不断增大(图 4)。

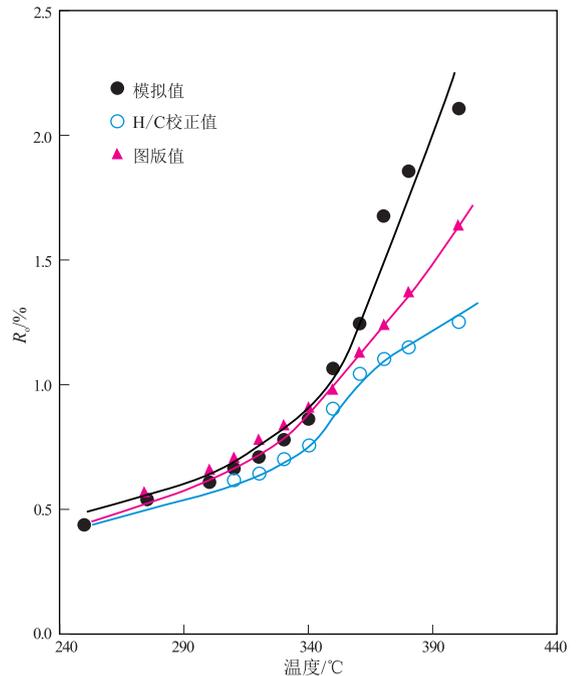


图 4 I 型有机质不同方法校正值与热模拟实验 R_o 值的比较

Fig. 4 Comparison of R_o between different correction methods and type I kerogen pyrolysis simulation experiment

3 热解模拟实验生烃演化模式校正

前面我们通过 Easy% R_o 模型和 H/C 原子比 2 种方法对热解模拟条件下的残留物镜质体反射率值进行了校正,接下来利用校正的 R_o 值对热解模拟条件下的生烃演化曲线进行校正(图 5)。从图 5 可以看出,与传统的生烃演化模式相比较,生油高峰之前的演化与自然演化非常接近,生油高峰过后 H/C 原子比的校正结果更加接近自然演化,图版法则偏离的较多。图版法结果中生油门限和生油高峰的 R_o 值的差异较小,一定程度上可以认为一致,生油高峰过后随着热演化进行差异增大。

4 讨论

利用 H/C 原子比的校正方式效果相对较好,主要原因可能是镜质体热演化程度增加导致的反射率增加,与干酪根生油气导致的 H/C 原子比下降,具有相似的热压化学反应规律。其局限性在于有机质热演化至一定程度,残余有机质生烃能力衰竭^[1,17],H/C 原子比在 0.50 ~ 0.55 左右之后变化趋缓,而镜质体依然继续缩聚,镜质体反射率以更快的速率增加,在此阶段已经难以使用 H/C 原子比作为校正的中间桥梁,对热解模拟实验的残留物镜质体反射率进行校正。基于化学动力学方法建立的 Easy% R_o 模型,从本质上对镜质体的热反应机理进行了分析,但是图版值的校正结果在生油高峰过后差异较大,可能有以下几个方面的原因:一是 Easy% R_o 模型只考虑了时间、温度对有机质演化的影响,而未考虑压力、生烃空间、流体性质等其他重要的地质与地球化学因素的共控作用;二是热解模拟实验样品的演化相当于是前期的自然演化加上后期的人工演化,模拟实验样品的初始 R_o 值

大于 Easy% R_o 模型假定的初始值(0.2%)。具有较高初始值的有机质如何进行 R_o 计算,模型暂时无法考虑;三是模拟实验的升温 and 降温过程导致的时间、温度累积,也会对有机质的演化产生影响,这一点也很难在动力学模型中加以考虑;四是随着热解模拟温度越来越高,高温所带来的物理化学作用可能会使芳香环更加有序的排列,导致镜质体反射率值更加快速演变,其影响程度可能已经不符合指数模型,这也是模型所无法考虑到的。

热解模拟实验本身的生油气演化结果,对于残留物镜质体反射率的校正也有重要的影响。不管是从时间、温度角度考虑的动力学校正图版,还是基于 H/C 原子比演变规律的校正公式,均未考虑模拟实验边界条件对油气生成过程的影响。现阶段热解模拟实验依然存在以下问题:(1) 各种不同的热模拟实验装置代表的是不同的模拟实验条件,实验结果会有不同程度上的差异;(2) 基于时间—温度补偿关系建立的热解模拟实验,本身就是一个与实际地质演化差别很大的条件,高温可能引起在自然演化条件下不可能进行的反应发生。这些问题对于校正结果都有一定的影响。本次模拟实验仪器是中国石化无锡石油地质研究所自行研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验装置,该装置被认为是目前较为接近自然演化条件下的模拟实验装置,在一定程度上保证了校正研究的顺利进行。

镜质体反射率的分段演化规律是由镜质体本身的化学组成和化学结构所决定的,镜煤的热解模拟实验结果更加体现了这种分阶段演化规律(图 6)。Sweeney 和 Burnham^[16] 的 Easy% R_o 模型中一系列平行反应活化能的分布显示镜质体演化为 3 个阶段:第一阶段有机质优先析出的氧形成 H_2O 和 CO_2 等;第二阶段有机质优先析出氢以产生

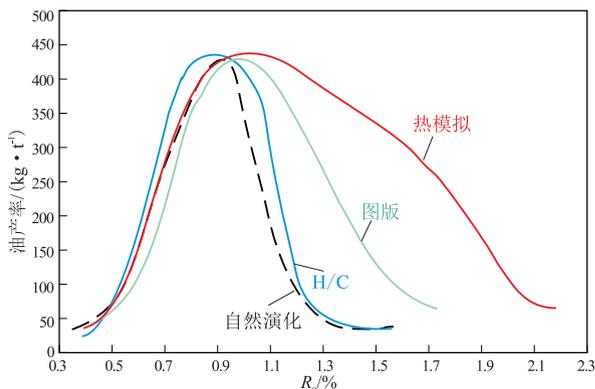


图 5 I 型有机质生烃演化模式校正结果比较

Fig. 5 Comparison of correction results for hydrocarbon generation model for type I kerogen

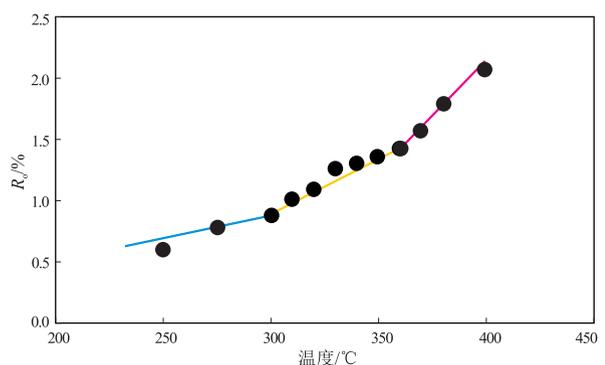


图 6 热解模拟实验条件下 III 型有机质(镜煤) R_o 演化特征

Fig. 6 R_o evolution characteristics of type III organic matter in pyrolysis simulation experiments

碳氢化合物,此阶段由于碳氢化合物(烃类)的分离,芳构化程度和芳环缩聚程度逐渐增大;第三阶段,有机质以析出氢为主,产生甲烷气,镜质体缩聚程度更加迅速。Carr 和 Williamson^[23]对芳碳率(f_a)与 R_o 关系的研究中发现,演化也可以划分为3个不同的演化阶段。Tissot^[1,18]的II型干酪根自然演化和热模拟条件下的红外光谱图也体现了这种分段性。因此对热解模拟实验残留物 R_o 值进行分段校正,更加符合镜质体反射率的客观演化规律。

5 结论

(1)应用 Easy% R_o 模型建立的图版对热解模拟实验的残留物 R_o 值进行校正,在生油高峰前具有一定的可行性;但是鉴于模型无法对时间、温度之外其他影响因素、样品初始值和快速升温时间、温度的考虑,生油高峰过后校正值偏离自然演化较多。

(2)利用 H/C 原子比作为中间桥梁对热解模拟实验的残留物 R_o 值进行校正,提出了校正原理和校正公式,校正结果与自然演化曲线相接近。

(3)通过 Easy% R_o 模型和 H/C 原子比 2 种方法校正了热模拟条件下残留物 R_o 值与产烃率之间的关系,将借助于热解模拟实验建立的生油气演化模式校正到一个更加可信的范围。

致谢:本文研究中的热模拟实验以及实验产物的镜质体反射率测定,均在中国石化无锡石油地质研究所完成,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence[M]. New York: Springer-Verlag, 1984: 1-699.
- [2] 张文正, 裴戈, 关德师. 烃源岩轻烃生成与演化的热压模拟实验研究[J]. 石油勘探与开发, 1991(3): 7-15.
Zhang Wenzheng, Pei Ge, Guan Deshi. Thermal pressure simulation of the formation and evolution of light hydrocarbons of HGSR[J]. Petroleum Exploration and Development, 1991(3): 7-15.
- [3] 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.
- [4] 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[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(3): 36-40.
Wang Zhaoyun, Cheng Keming, Zhang Baisheng. The study on the characteristics and evolution regularity of product of gas under pyrolysis simulation experiments[J]. Petroleum Exploration and Development, 1995, 22(3): 36-40.
- [5] 姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温超高压模拟实验研究 I. 温压条件对有机质成熟作用的影响[J]. 沉积学报, 1998, 16(3): 153-155, 160.
Jiang Feng, Du Jianguo, Wang Wanchun, et al. The study on high-
- pressure high-temperature aqueous pyrolysis I. Influence of temperature and pressure on maturation of organic matter[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(3): 153-155, 160.
- [6] 秦建中. 中国烃源岩[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 5-100.
Qin Jianzhong. China source rock[M]. Beijing: Science Press, 2005: 5-100.
- [7] 秦建中, 申宝剑, 腾格尔, 等. 不同类型优质烃源岩生排油气模式[J]. 石油实验地质, 2013, 35(2): 179-186.
Qin Jianzhong, Shen Baojian, Tenger, et al. Hydrocarbon generation and expulsion pattern of different types of excellent source rocks[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(2): 179-186.
- [8] 张琴, 王红岩, 拜文华, 等. 南方海相志留系页岩有机质类型恢复研究[J]. 断块油气田, 2013, 20(2): 154-156.
Zhang Qin, Wang Hongyan, Bai Wenhua, et al. Restoration of organic matter type in Silurian marine shale, South China[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2013, 20(2): 154-156.
- [9] 黄志龙, 王斌, 张秀頔, 等. 松辽盆地上古生界烃源岩生气潜力评价[J]. 地球科学与环境学报, 2013, 35(3): 55-65.
Huang Zhilong, Wang Bin, Zhang Xiuqi, et al. Evaluation on gas generation potential of Upper Paleozoic source rock in Songliao Basin[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2013, 35(3): 55-65.
- [10] 张林晔, 刘庆, 张春荣. 东营凹陷成烃与成藏关系研究[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 79-80.
Zhang Linye, Liu Qing, Zhang Chunrong. Study on the genetic relationships between hydrocarbon occurrence and pools formation in Dongying depression[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 79-80.
- [11] Qiu Nansheng, Li Huili, Xu Ershe, et al. Temperature and time effects on free radical concentration in organic matter: Evidence from laboratory pyrolysis experimental and geological samples[J]. Energy Exploration and Exploitation, 2012, 30(2): 311-330.
- [12] 高岗, 柳广弟, 王兆峰. 生烃模拟结果的校正[J]. 新疆石油地质, 2005, 26(2): 202-205.
Gao Gang, Liu Guangdi, Wang Zhaofeng. Correction of results from hydrocarbon-generating simulation[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2005, 26(2): 202-205.
- [13] 秦勇, 宋克育. 地质有机温度计: 镜质体反射率化学反应动力学模式及其应用[J]. 矿业世界, 1995(3): 6-11.
Qin Yong, Song Danguyu. Geological organic thermometer: The reaction kinetics model and its application of vitrinite reflectance[J]. The World of Mining, 1995(3): 6-11.
- [14] Waples D W. Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration[J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(6): 916-926.
- [15] Burnham A K, Sweeney J J. A Chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(10): 2649-2657.
- [16] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.

2014,36(4):450-458.

[15] 马喜斌,张建勇,张燕,等. 川东北高含硫天然气形成机理[J]. 断块油气田,2008,15(6):13-17.
Ma Xibin,Zhang Jianyong,Zhang Yan, et al. Generation mechanism of acid gas in Northeast Sichuan[J]. Fault-Block Oil and Gas Field,2008,15(6):13-17.

[16] 张奎华. 川东北地区三叠系飞仙关组高硫化氢气藏成因探讨[J]. 油气地质与采收率,2006,13(2):47-49.
Zhang Kuihua. Discussion on the forming cause of gas reservoir contained high H₂S in Feixianguan formation of Triassic in the northeast of Sichuan[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2006,13(2):47-49.

[17] Bildstein O, Worden R H, Brdsse E. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction[J]. Chemical Geology,2001,176(1-4):173-189.

[18] Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H₂S concentrations [J]. Marine and Petroleum Geology,2004,21(10):1265-1279.

[19] 张水昌,朱光有. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力[J]. 石油学报,2006,27(5):1-8.
Zhang Shuichang,Zhu Guangyou. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica,2006,27(5):1-8.

[20] 黄第藩,王兰生. 川西北矿山梁地区沥青脉地球化学特征及其意义[J]. 石油学报,2008,29(1):23-28.
Huang Difan,Wang Lansheng. Geochemical characteristics of bituminous dike in Kuangshanliang area of the Northwestern Sichuan Basin and its significance[J]. Acta Petrolei Sinica,2008,29(1):23-28.

[21] 吴保祥,王永莉,王自翔,等. 四川盆地低熟沥青模拟生气研究[J]. 煤炭学报,2013,38(5):748-753.
Wu Baoxiang,Wang Yongli,Wang Zixiang, et al. Study on gas generation from low maturity asphalt in Sichuan Basin [J]. Journal of China Coal Society,2013,38(5):748-753.

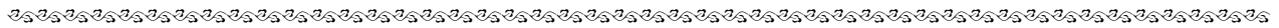
[22] Huffman G P, Huggins F E, Mitra S, et al. Investigation of the molecular structure of organic sulfur in coal by XAFS spectroscopy[J]. Energy & Fuels 1989,3(2):200-205.

[23] Weng T C, Waldo G S, Penner-Hahn J E. A method for normalization of X-ray absorption spectra [J]. Journal of Synchrotron Radiation 2005, 12(4):506-510.

[24] Wijaya N,Zhang L. Generation of ultra-clean fuel from Victorian brown coal-Synchrotron XANES study on the evolution of sulphur in Victorian brown coal upon hydrothermal upgrading treatment and thermal pyrolysis [J]. Fuel,2012,99:217-225.

[25] Sarret G, Mongenet T, Connan J, et al. Sulfur speciation in kerogens of the Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura) by XANES spectroscopy and pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 2002,33(8):877-895.

(编辑 徐文明)



(上接第 511 页)

[17] Baskin D K. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion [J]. AAPG Bulletin,1997,81(9):1437-1450.

[18] Tissot B P, Durand B, Espitalie J, et al. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum [J]. AAPG Bulletin,1974,58(3):499-506.

[19] 马中良,郑伦举,李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. 沉积学报,2012,30(5):955-963.
Ma Zhongliang,Zheng Lunju,Li Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012,30(5):955-963.

[20] Connan J. Time-temperature relation in oil genesis: Geologic notes[J]. AAPG Bulletin,1974,58(12):2516-2521.

[21] 杨万里,李永康,高瑞琪,等. 松辽盆地陆相生油母质的类型与演化模式[J]. 中国科学,1981(8):1000-1008.
Yang Wanli,Li Yongkang,Gao Ruiqi, et al. Type and evolution model of continental kerogen in the Songliao Basin[J]. Science in China,1981(8):1000-1008.

[22] 胡建义,黄第藩. 中国陆相石油地质理论基础[M]. 北京:石油工业出版社,1991:322.
Hu Jianyi,Huang Difan. The bases of nonmarine petroleum geology in China [M]. Beijing: Petroleum Industrial Publishing House,1991:322

[23] Carr A D, Williamson J E. The relationship between aromaticity, vitrinite reflectance and maceral composition of coals; Implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter [J]. Organic Geochemistry, 1990,16(1/3):313-323.

(编辑 黄娟)