

# 开放体系下平凉组页岩干酪根的生烃动力学研究

江林香<sup>1,2</sup>, 王庆涛<sup>1,2</sup>, 卢 鸿<sup>1\*</sup>, 刘金钟<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 对鄂尔多斯盆地奥陶系平凉组海相页岩进行了 3 种升温速率下的 Rock-Eval 热解模拟实验, 研究了其干酪根在开放体系下的热解生烃演化特征。通过分析热解烃 S<sub>2</sub> 的产率随温度的变化, 结合 Kinetics 生烃动力学专用软件计算, 获得了其开放体系下的生油动力学参数, 活化能分布范围为(57~81)×4.185 kJ/mol。在此基础上进行的动力学模拟结果与实验数据非常吻合, 可较好地实验数据外推到地质实际过程。此外, 发现热解残渣中的 H/C(原子比)值与热解温度、干酪根转化率有较好的相关关系, 可建立 H/C 值与转化率或者等效镜质组反射率的可靠模板, 表明 Rock-Eval 热解实验与 H/C 值结合, 可快速评价下古生界源岩的成熟度、转化率和生烃量等指标, 将其应用于资源量计算等方面。

**关键词:** 海相页岩; Rock-Eval; 开放体系; 生烃动力学; H/C 值

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2012)02-0139-08

## Kinetics of hydrocarbon generation in open system of kerogen in the Pingliang Shale, Ordos Basin

JIANG Lin-xiang<sup>1,2</sup>, WANG Qing-tao<sup>1,2</sup>, LU Hong<sup>1\*</sup>, LIU Jin-zhong<sup>1</sup> and PENG Ping-an<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The hydrocarbon generation characteristics of marine shale kerogen from the Middle Ordovician Ping-Liang Formation were studied in this paper by simulation experiments based on Rock-Eval pyrolysis at three different heating rates. Combined with the patent software (Kinetics), variation in the yield of thermally generated hydrocarbon (S<sub>2</sub>) with pyrolysis temperature was used to calculate the kinetic parameters of petroleum generation in open system. The calculated activation energies are in the range of (57~81)×4.185 kJ/mol. The result of kinetic simulation is in agreement with the experimental data, indicating that experimental results can be extrapolated to actual geological process. In addition, H/C atomic ratios of the pyrolysis residues show good correlations with pyrolysis temperature, kerogen conversion, and thermal maturity. Therefore, source rock parameters, such as thermal maturity, hydrocarbon conversion rate, and hydrocarbon generated amount, can be quickly evaluated by the combination of Rock-Eval pyrolysis and H/C ratio determination of kerogen.

**Key words:** marine shale; Rock-Eval; open system; hydrocarbon generation kinetics; H/C ratio

## 0 引 言

生烃动力学根据化学反应动力学原理, 在实验

室内采用快速升温的热模拟方法, 再现烃源岩在不同地质条件下的生烃过程<sup>[1-2]</sup>。经过长期发展, 生烃动力学逐渐成为烃源岩研究的一种重要手段, 并普遍应用于烃源岩评价、干酪根及原油的裂解生烃、

收稿日期(Received): 2011-06-28; 改回日期(Revised): 2011-11-14; 接受日期(Accepted): 2011-12-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2012CB214706); 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-33); 国家自然科学基金(40873048, 41173053)

作者简介: 江林香(1987-), 女, 硕士研究生, 油气地球化学专业。E-mail: jl0826@126.com

\* 通讯作者(Corresponding author): LU Hong, E-mail: luhong@gig.ac.cn, Tel: +86-020-85290191

JIANG Lin-xiang et al.: Hydrocarbon generation kinetics of Pingliang shale under open system

有机质成熟度等方面的研究<sup>[3-5]</sup>。其中热模拟方法包括开放体系、封闭体系、半封闭体系三类,实验条件考虑加压与常压、加水与不加水等各种方案。目前封闭体系,特别是金管加压实验体系应用广泛<sup>[6-11]</sup>。但是在地质条件下,生烃与运移实际上同时发生,因而模拟烃源岩的生烃、排烃运移过程不应该在完全的封闭体系中进行<sup>[12-14]</sup>;另一方面,封闭体系实验过程中产生的大量 C<sub>6</sub>~C<sub>14</sub> 的轻质油组分生成后随温度升高进一步裂解,导致其难以计量。Rock-Eval 能够对全部实验产物进行准确的在线计量,所以有必要研究在开放体系条件下烃源岩动力学参数<sup>[12]</sup>。

在应用动力学软件进行计算时,需要准确的转化率与温度的相对变化关系才能得到对应的动力学参数,从而利用该参数结合地温梯度及地热史进行计算得到盆地油气资源量,因而准确计算干酪根的转化率对评价烃源岩至关重要。转化率一般是指转化为烃类的有机碳与总有机质的比值<sup>[15-16]</sup>。采用 Rock-Eval 分析测试技术评价干酪根转化率的方法主要有两种:一是通过与同一烃源岩热解氢指数 HI ( $S_2/TOC$ ) 来估算<sup>[17]</sup>;二是通过已生成烃与烃源岩热解生烃总量(Rock-Eval 热解生成烃  $S_2$ ) 的比值进行评估;两种方法都需要与未成熟烃源岩的最大产烃量进行对比,由于原始端元样品通常无法获得,利用未熟烃源岩的原始 HI 或  $S_2$  来评价转化率是有一定局限性的<sup>[16]</sup>。而热解残渣属固体样品,其干酪根 H/C 值像镜质组反射率  $R_o$  一样具有不可逆性,代表了一定的成熟演化过程,因此可利用 H/C 值表征现阶段热演化程度下的成熟度和生烃转化率<sup>[18]</sup>。

基于上述考虑,本研究拟采用开放体系 Rock-Eval 测试平台对平凉组海相页岩干酪根进行热解分析,利用 Kinetics 软件对热解数据进行动力学模拟计算,从而对其生油机理进行探讨;同时对不同成熟阶段的干酪根开展元素分析,测试结果和热解模拟实验相结合来分析热解残渣中 H/C 值与烃源岩的转化率,从而为盆地模拟、烃源岩评价、生烃量计算及资源量预测提供重要的基础地球化学数据。

## 1 样品与实验

### 1.1 实验样品及性质

采用热模拟实验技术完整地认识烃源岩有机质演化的过程和结果,就要求实验所用样品的成熟度较低。本次实验样品取自甘肃平凉银洞官庄剖面,为鄂尔多斯盆地中奥陶统平凉组海相页岩,该岩层缺乏陆源镜质组和惰质组,具有典型的海相烃源岩有机质显微组分和组成特征<sup>[19-20]</sup>。该样品成熟度较低,镜质组反射率为 0.67%<sup>[21]</sup>,母质类型为 I 型,其地球化学特征见表 1。

将样品粉碎至 100 目以下,经 HCl/HF 处理、蒸馏水清洗(重复 3~4 次),制备成干酪根。制备好的干酪根样品再经 MAB 三元溶剂进行抽提,除去可溶有机质部分,得到纯净的干酪根。

### 1.2 实验

采用 Rock-Eval 型岩石热解仪对上述干酪根样品进行热解生烃实验。首先将样品分为 3 组,每组 14 个,3 组样品分别选择 3 种升温速率(5 /min、15 /min 和 25 /min)升至 350 、380 、400 、410 、420 、430 、440 、450 、460 、470 、480 、490 、500 、550 、600 和 650 ,测得不同温度下裂解烃  $S_2$ ; 游离烃  $S_1$  是通过将每个样品放入炉温为 300 的热解炉中保持 3 min,使吸附于样品中的游离烃进行脱吸附测得的; $S_1$ 、 $S_2$  由氢火焰离子化检测器(FID)检测。 $S_3$  为有机质热解过程中 CO<sub>2</sub> 的含量,反映了有机质含氧量的多少,由红外检测器检测。

干酪根残渣元素分析,采用德国 Elementar 公司 Vario EL 型元素分析仪完成,从而计算出热解残渣的 H/C 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解生烃演化特征

样品经热解得到的  $T_{max}$ 、 $S_1$ 、 $S_2$  和  $S_3$  四组数据,在不同升温速率下随热解温度变化关系如表 2 和图 1 所示。

表 1 平凉页岩干酪根有机地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of kerogen in the Pingliang shale, Ordos Basin

样品	层位	TOC (%)	$T_{max}$ (°C)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	HI	OI
平凉干酪根	O <sub>2p</sub>	34.7	439	7.2	161.4	18.4	465	53

表 2 平凉页岩干酪根热解生烃特征及其热解残渣元素分析结果

Table 2 Hydrocarbon generation yields and elemental analysis data of the Pingliang kerogen during pyrolysis

升温速率	5 /min					15 /min					25 /min				
	$T_{max}$ (°)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	H/C	$T_{max}$ (°)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	H/C	$T_{max}$ (°)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	H/C
350	342	7.9	5.2	11.7	1.30	320	6.7	3.4	10.4	1.13	309	7.1	3.4	9.4	1.19
380	372	8.7	12.6	15.8	1.30	351	8.9	9.1	13.1	1.29	339	8.1	8.1	11.1	1.26
400	392	8.7	23.7	18.3	1.22	371	8.8	16.0	14.5	1.25	360	8.6	14.3	12.7	1.24
410	403	9.2	34.6	19.3	1.22	381	9.2	22.6	14.7	1.21	369	8.1	18.3	12.7	1.18
420	412	9.0	47.2	18.9	1.14	391	9.2	30.6	14.6	1.20	379	8.7	26.1	13.0	1.19
430	423	8.9	67.0	19.1	1.13	401	9.1	42.4	14.6	1.18	389	8.7	35.1	14.0	1.15
440	432	8.9	86.3	18.7	1.07	411	9.1	56.0	14.3	1.16	399	8.7	46.7	12.7	1.27
450	436	9.4	115.7	19.3	1.01	421	9.3	80.5	14.5	1.10	409	8.9	68.0	12.9	1.15
460	437	8.9	130.4	18.0	1.05	430	9.1	101.7	14.5	1.05	419	8.9	86.7	12.9	1.11
480	435	8.9	152.7	19.1	0.92	435	8.9	136.6	14.6	0.96	434	8.7	125.7	13.0	1.03
500	437	8.8	162.2	18.5	0.77	436	9.2	156.7	14.4	0.92	434	9.0	151.2	12.9	0.93
550	435	8.5	165.7	19.6	0.69	435	9.0	170.2	15.1	0.72	436	8.7	166.5	13.0	0.73
600	437	8.6	171.1	19.1	0.62	436	8.7	170.1	14.9	0.74	434	8.7	167.7	14.1	0.71
650	437	8.6	172.7	18.2	0.57	435	8.7	171.0	14.7	0.60	434	8.3	168.3	13.6	0.59

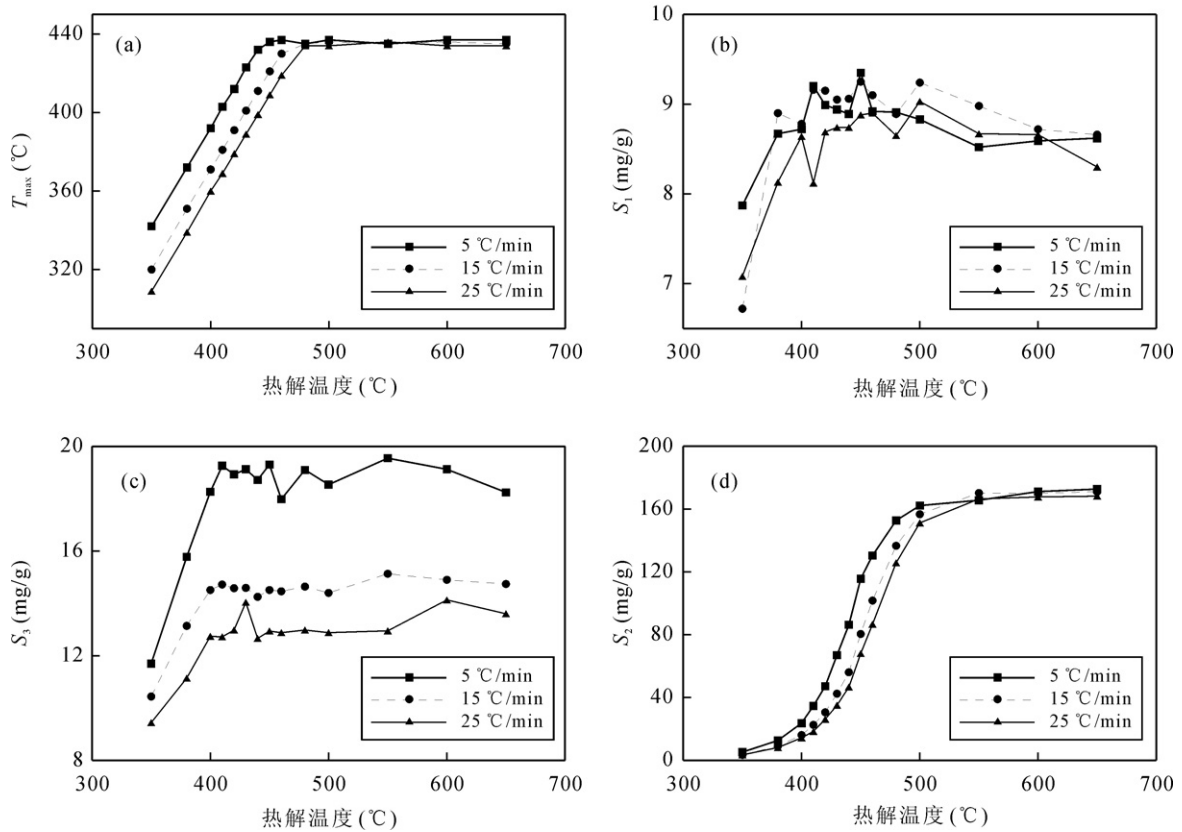


图 1 平凉页岩干酪根样品热解生烃特征

Fig.1 Variations of hydrocarbon generation yields with pyrolysis temperature during the thermal cracking of Pingliang shale kerogen

$T_{max}$ : 为  $S_2$  峰的峰顶温度, 随烃源岩的成熟度的增大而不断升高, 由此  $T_{max}$  广泛用作判定烃源岩成熟度的指标<sup>[22]</sup>。从图 1(a)可以看出, 在 350~460 阶段,  $T_{max}$  随热解温度的升高而增大, 3 种升温速率

下其变化规律相似, 但在同一热解温度下, 与升温速率较大的样品相比, 升温速率较小的样品的  $T_{max}$  值较大, 即快速升温比慢速升温的曲线相对滞后, 这反映了化学反应中的时温互补关系。在 460 达

到最大值之后,  $T_{\max}$  基本保持不变, 而大量生烃一般在 500 左右结束, 显然超过一定成熟度时该指标失效。

$S_1$ : 主要是样品加热到 300 再保留 3 min 排出的已经生成的游离烃类(包括气态烃和部分轻质油)的含量, 随热解温度升高先增加, 在 500 达到最大值后略微降低, 这是由于  $S_1$  是样品中的游离烃的含量, 不受热解生烃影响, 而是与排烃效率有关。因此, 三个不同升温速率下  $S_1$  随温度变化关系不明显。以 5 /min 的升温速率为例, 其分布为 7.9~9.4 mg/g, 总体分布平均。

$S_3$ : 为热解过程中加热裂解生成的二氧化碳的含量。随温度升高而增加, 升至 400 左右达到平衡。同一样品, 慢速升温比快速升温  $S_3$  值高, 但是并不存在滞后效应, 说明随加热时间和裂解陆续有不同形式的碳释放出来。

$S_2$ : 为有机质在 300~650 范围内热裂解生成烃的含量。从图 1d 可知, 热解烃累积生成量与热模拟温度、升温速率均有关, 其主生烃温度为 380~540, 总生烃量达到 170 mg/g; 在相同温度下, 3 种升温速率下的  $S_2$  值变化趋势相似, 其中升温速率较大的曲线比升温速率较小的曲线相对滞后, 反映了化学反应中时间与温度的互补关系, 而且曲线连续变化, 表明可以对其进行生烃动力学研究。

## 2.2 干酪根生油动力学参数

石油的生成本质上是干酪根的热降解作用过程, 即烃源岩中有机质向烃类转换的过程, 这是在地质时间尺度上发生的化学反应。在实验室高温、快速条件下得到的该化学反应动力学参数(活化能  $E$  和频率因子  $A$  参数)可以认为与地质演化过程相似, 因而实验得

到的动力学参数, 可以根据时间-温度补偿原理对具体盆地某一套烃源岩生烃演化历史进行模拟和重现。

根据热解动力学基本原理, 随温度升高, 有机质中化学键按照活化能增大的次序相继发生断裂。可以用活化能的分布来表示化学键断裂过程中产生的油气数量。目前用来描述有机质生烃的化学动力学模型概括起来主要有以下几种: (1) 总包一级反应动力学模型; (2) 有限个平行一级反应动力学模型; (3) 无限个平行一级反应动力学模型; (4) 最大反应速率模型; (5) 串联一级反应模型; (6) 总包  $n$  级反应模型。有机质热演化过程基本遵循化学动力学一级反应, 其中平行一级反应模型是目前应用较为广泛的动力学模型, 可表述为:

$$X(t) = \sum X_i(t) \quad (1)$$

$$X_i(t) = X_{i0}(1 - \exp(-K_i t)) \quad (2)$$

$$\text{由阿伦尼乌斯公式: } K_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

可知,  $X_i$  仅为温度及时间的函数。

式中:  $X$  为时间  $t$  时总的油气生成量(无量纲);  $X_i$  为第  $i$  个生油母体在时间  $t$  时的累积生烃量(无量纲);  $X_{i0}$  为第  $i$  个生油母体可生成  $X_i$  的最大生烃率(无量纲);  $K_i$  为反应速率常数( $s^{-1}$ );  $t$  为时间(s);  $E_i$  为活化能(J/mol);  $A_i$  为频率因子( $s^{-1}$ );  $R$  为气体常数, 其值为 8.314 J/(mol·K);  $T$  为热力学温度(K)。

根据  $S_2$  转化率与热解温度的关系(图 2b), 应用 Kinetics 专用软件对生烃动力学参数进行数据计算和处理(方法参见刘金钟等<sup>[23]</sup>), 得到动力学结果(指前因子  $A$  及活化能  $E$ )如图 2(a)所示: 频率因子  $A$  为  $9.9965 \times 10^{17} s^{-1}$ , 活化能分布范围为(57~81)×4.185 kJ/mol; 主频活化能为 66×4.185 kJ/mol, 即 276.2 kJ/mol, 占 33%; 次频活化能为 68×4.185 kJ/mol, 即 284.6 kJ/mol, 占 29%。根据蒋启贵等对海相烃源岩生烃动力学的研

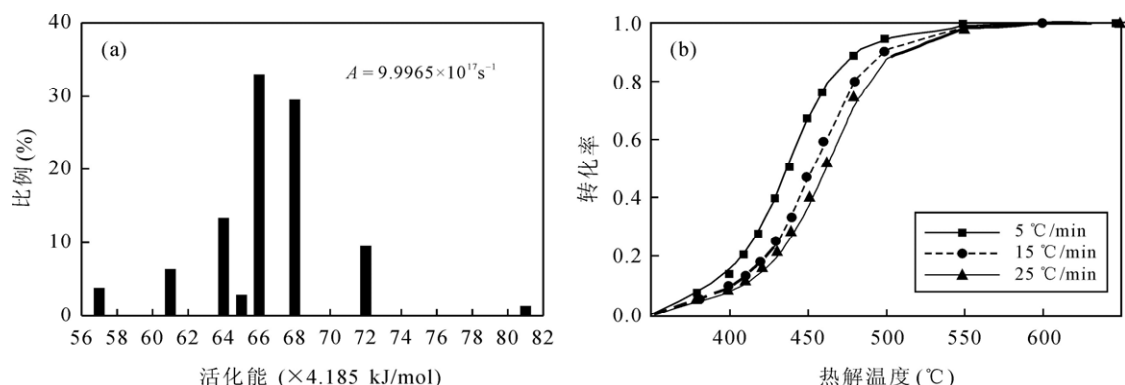


图 2 开放体系下样品的活化能分布(a)及生烃动力学模拟结果(b)

Fig.2 Activation energy distribution of the experimental sample and kinetic simulation of hydrocarbon generation in open system

究<sup>[24]</sup>, 活化能分布特征与干酪根有机质类型有关: 有机质类型从 型到 型, 样品活化能分布由不对称型逐渐过渡到正态分布, 范围由窄变宽, 主、次频所占比例逐渐降低, 活化能逐步增大。由图 2a 可以看出, 平凉组页岩干酪根活化能主、次频优势相当, 活化能值分布较宽, 呈正态分布, 具有较典型的 型干酪根特征。赵桂瑜等对平凉干酪根在不同介质中的生烃过程进行了热模拟实验和动力学计算, 其活化能主要集中在 265~302 kJ/mol 范围((63~72)×4.185 kJ/mol), 与本文中活化能主要分布区域相同<sup>[21]</sup>。开放体系所得动力学结果代表总生成烃特征, 而封闭体系主要用于烃源岩生气模拟, 通常分别计算 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2-5</sub> 的生烃动力学, 其活化能值一般分布在 (52~68)×4.185 kJ/mol 和(62~69)×4.185 kJ/mol<sup>[25-26]</sup>范围, 分布较为集中, 与本研究相比, 其总烃活化能值偏低。

根据干酪根热解实验得到的平凉组页岩干酪根热解生烃的动力学参数, 应用 Kinetics 专用软件对动力学参数进行数据计算和处理, 结果表明动力学模拟计算结果与实验数据非常吻合(见图 2b); 这说明上述实验数据可以用动力学方法外推到烃源岩的地质实际中。因此只需根据待研究地层的地温梯度、地热史等参数, 应用动力学软件即可算出任一地质时期待研究的有机质分子的转化率和相对生成速率, 从而用于地质条件下该区域的生烃预测。

### 2.3 热解残渣 H/C 值评价烃源岩生烃转化率

对 Rock-Eval 不同温度段热解后的残渣开展实测元素分析, 发现 H/C 值呈现规律性变化。从图 3 可以看出, H/C 值与热解温度(图 3a)、S<sub>2</sub> 生烃转化率

(图 3b)具有一定的相关关系, 具体可分为如下三个变化阶段。

(1) 350~380 阶段: 即转化率为 0%~10%的阶段, 随温度升高, H/C 值增大。通常热解时 H/C 比值应该降低, 但是其 H/C 值反而升高, 分析其原因, 可能是由于在 390 之前除了有烃类产生还有 CO<sub>2</sub> 的排出。

(2) 380~600 阶段: H/C 值随温度增加而降低, 这是由于烃类生成时氢比碳消耗得快, 该阶段的规律与生油过程直接相关。根据蒋启贵等的研究<sup>[27]</sup>, 一般将 10%转化率视为有效生烃下限, 90%转化率视为有效生烃终点。可以看出, 在有效生烃阶段(转化率 10%~90%), H/C 值与样品热转化率具有很好的线性关系, 其相关系数为 0.913。这种非常好的相关关系表明干酪根转化率与原始 H/C 值具有直接对应关系。因此, 根据该图版, 可以对具体干酪根样品直接测得其 H/C 值, 就明确了具体的转化率数值, 继而确定该样品到达哪一生烃阶段, 不再需要进行不同升温速率下的多个温度点测试, 因此采用干酪根 H/C 值要比开展多次热解分析来确定干酪根转化率更为准确, 这对生烃动力学模拟或者定量评价干酪根的生烃转化率非常有利。进一步, 如果采用 Easy%Ro 软件模拟, 获得不同温度点所对应的等效反射率, 同样可以获得相应图版<sup>[28]</sup>, 以使用 H/C 值确定样品的成熟度, 这对缺乏镜质组的下古生界烃源岩样品尤为重要。

(3) 600~650 阶段: 转化率为 90%~100%阶段, 该阶段部分碳元素成为死碳, 不能进行生烃行为, 所以不能视为有效生烃。

定量上, 上述干酪根累积生烃率( $X_i$ )与 H/C 值之

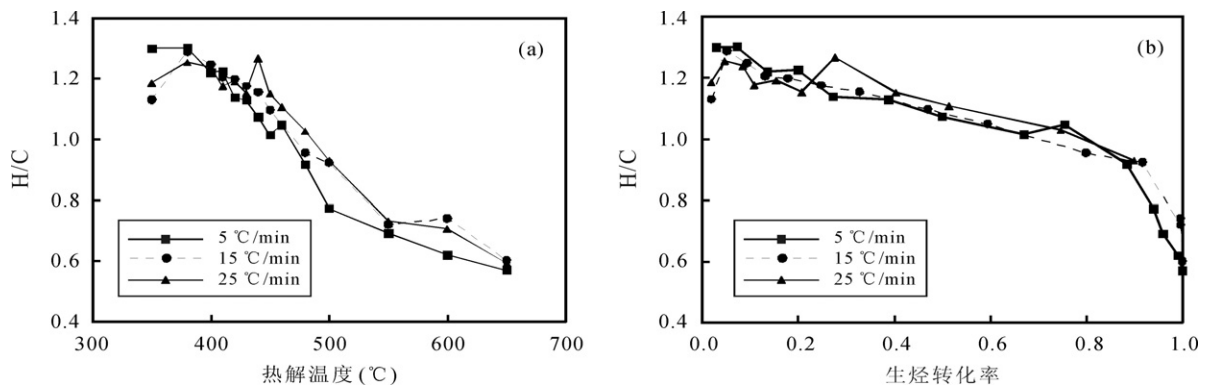


图 3 热解残渣 H/C 值与热解温度(a)和转化率(b)的关系

Fig.3 Relationship between H/C atomic ratio of pyrolysis residues and temperature (a) and hydrocarbon generation rate (b) of pyrolysis

间的三个阶段的线性变化关系式如下:

- (1)  $Y = 1491.6X_i^3 - 316.85X_i^2 + 20.603X_i + 0.8723$   
( $0 < X_i < 0.1$ )
- (2)  $Y = -0.3607X_i + 1.2679$   
( $0.1 < X_i < 0.9$ )
- (3)  $Y = -2845X_i^3 + 8200.2X_i^2 - 7877.2X_i + 2522.6$   
( $0.9 < X_i < 1.0$ )

### 3 结 论

应用 Rock-Eval 仪器 3 种不同升温速率下的分析实验结果, 结合动力学软件模拟了鄂尔多斯盆地奥陶系平凉组海相页岩干酪根热解过程, 系统分析了其生烃演化特征:  $T_{\max}$  随热解温度升高而增大, 达到平衡值后趋于一致; 游离烃  $S_1$  与热解温度及升温速率关系不大;  $S_3$  随温度升高而增大, 400 以后趋于平衡; 裂解烃  $S_2$  随温度升高而增大, 500 以后逐渐趋于平衡, 是可以进行生烃动力学计算的主要热解参数。

根据实验分析测试结果, 通过动力学软件计算, 获得了平凉组页岩干酪根在开放体系下生油动力学参数, 活化能分布范围为(57~81)×4.185 kJ/mol, 主频活化能为 66×4.185 kJ/mol, 即 276.2 kJ/mol, 占 33%; 次频活化能为 68×4.185 kJ/mol, 即 284.6 kJ/mol, 占 29%; 活化能分布较分散, 说明该干酪根母质的非均质性。

以实测动力学参数为基础, 获得的干酪根动力学模拟计算结果与实验数据非常吻合, 所求取的动力学参数可以用动力学方法外推到地质实际中。根据该参数可以模拟具体地质条件下的生烃规律, 为计算油气盆地烃源岩油气生成量提供科学依据。

测量热解残渣中氢碳元素含量, 可知 H/C 值随转化率呈阶段性变化: 在转化率为 10%~90% 的有效生烃阶段内具有很好的相关关系, 相关系数为 0.913。根据该图版, 可以对具体干酪根样品直接测得其 H/C 值, 准确地定量样品的转化率, 从而更为准确地衡量和定量评价干酪根的生烃转化以及用于动力学模拟。进一步, 如果采用 Easy%Ro 软件模拟, 获得不同温度点对应的等效反射率, 还可以用 H/C 值来确定样品的成熟度, 这对缺乏镜质组的下古生界烃源岩样品尤为有利。

#### 参考文献(References):

[1] Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas

- formation from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. *Nature*, 1987, 327(6117): 52-54.
- [2] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen [J]. *Mar Pet Geol*, 1995, 12(3): 291-319.
- [3] Braum R L, Burnham A K, Reynolds J G. Oil and gas evolution kinetics for oil shale and petroleum source rocks determined from pyrolysis — TQMS data at two heating rates [J]. *Energ Fuel*, 1992, 6(4): 468-474.
- [4] Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, Hatcher P G, Leblond C, Lerat O. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen [J]. *Chem Geol*, 1995, 126(3/4): 247-260.
- [5] 卢双舫. 有机质成烃动力学理论及其应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 54-129.  
Lu Shuang-fang. *Chemical Kinetic Theory of Hydrocarbon Generation by Organic Matter and Its Application* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1996: 54-129(in Chinese).
- [6] 熊永强, 耿安松, 刘金钟, 王云鹏, 刘德汉, 贾蓉芬, 申家贵. 生烃动力学模拟实验结合 GC-IRMS 测定在有效气源岩判识中的应用[J]. *地球化学*, 2002, 31(1): 21-25.  
Xiong Yong-qiang, Geng An-song, Liu Jin-zhong, Wang Yun-peng, Liu De-han, Jia Rong-fen, Shen Jia-gui. Kinetic simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: Application to identification of effective gas source rock [J]. *Geochimica*, 2002, 31(1): 21-25 (in Chinese with English abstract).
- [7] 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 刘德汉, 贾蓉芬, 申家贵, 肖贤明. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. *中国科学(D 辑)*, 2001, 31(4): 315-320.  
Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Wang Yunpeng, Liu Dehan, Jia Rongfen, Shen Jiagui, Xiao Xianming. Kinetic simulating experiment on the secondary hydrocarbon generation of kerogen [J]. *Sci China (D)*, 2002, 45(1): 13-20.
- [8] 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安. 塔里木盆地库车坳陷煤成气甲烷碳同位素动力学研究及其成藏意义[J]. *地球化学*, 2003, 32(5): 469-475.  
Shuai Yan-hua, Zou Yan-rong, Peng Ping-an. Kinetics modeling of stable carbon isotopes of coal-generated methane and its significance for gases accumulation in the Kuqa Depression, Tarim Basin [J]. *Geochimica*, 2003, 32(5): 469-475 (in Chinese with English abstract).
- [9] 帅燕华, 张水昌, 陈建平, 王惠, 刘金钟. 海相成熟干酪根生气潜力评价方法研究[J]. *地质学报*, 2008, 82(8): 1129-1134.  
Shuai Yan-hua, Zhang Shui-chang, Chen Jian-ping, Wang Hui, Liu Jin-zhong. Methods of evaluating the gas potential of marine mature kerogen [J]. *Acta Geol Sinica*, 2008, 82(8):

- 1129–1134 (in Chinese with English abstract).
- [10] 耿新华, 耿安松. 源自海相碳酸盐岩烃源岩原油裂解成气的动力学研究[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(5): 695–700.  
Geng Xin-hua, Geng An-song. Kinetic simulating experiment on secondary thermal cracking of the bitumen generated from marine carbonate rock [J]. Nat Gas Geosci, 2008, 19(5): 582–588 (in Chinese with English abstract).
- [11] 王云鹏, 赵长毅, 王兆云, 王红军, 邹艳荣, 刘金钟, 赵文智, 耿安松, 刘德汉, 卢家烂. 利用生烃动力学方法确定海相有机质的主生气期及其初步应用[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 153–158.  
Wang Yun-peng, Zhao Chang-yi, Wang Zhao-yun, Wang Hong-jun, Zou Yan-rong, Liu Jin-zhong, Zhao Wen-zhi, Geng An-song, Liu De-han, Lu Jia-lan. Kinetic method for determining the main gas-generation period of marine organic matters and its application [J]. Pet Explor Develop, 2005, 32(4): 153–158 (in Chinese with English abstract).
- [12] 卢双舫, 王民, 王跃文, 徐立恒, 薛海涛, 李吉君. 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 282–288.  
Lu Shuang-fang, Wang Min, Wang Yao-wen, Xu Li-heng, Xue Hai-tao, Li Ji-jun. Comparison of simulation results from the closed and open systems and its significance [J]. Acta Sediment Sinica, 2006, 24(2): 282–288 (in Chinese with English abstract).
- [13] 刘全有, 刘文汇, 王晓锋, 王万春. 不同烃源岩实验评价方法的对比[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 88–93.  
Liu Quan-you, Liu Wen-hui, Wang Xiao-feng, Wang Wan-chun. Comparisons of geochemical methods for assessment of hydrocarbon-generation potential [J]. Pet Geol Exp, 2007, 29(1): 88–93 (in Chinese with English abstract).
- [14] 高喜龙, 肖贤明, 刘中云, 王建宝, 郭汝泰, 鹿洪友, Tang Yong-chun. 用开放体系的热解方法对烃源岩生烃动力学的研究: 以东营凹陷某生油岩为例[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 485–490.  
Gao Xi-long, Xiao Xian-ming, Liu Zhong-yun, Wang Jian-bao, Guo Ru-tai, Lu Hong-you, Tang Yong-chun. Hydrocarbon generation kinetics of source rocks in open system based on pyrolysis simulation experiment: A case study of the Dongying Depression [J]. Geochimica, 2003, 32(5): 485–490 (in Chinese with English abstract).
- [15] Texaco Inc. Limitations of ‘Rock-Eval’ pyrolysis for typing organic matter [J]. Org Geochem, 1983, 4(3/4): 195–199.
- [16] Baskin D K. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion [J]. AAPG Bull, 1997, 81(10): 1437–1450.
- [17] 曾花森, 霍秋立, 张晓畅, 鄢仁勤, 姜淑杰. 应用岩石热解数据  $S_2$ -T OC 相关图进行烃源岩评价[J]. 地球化学, 2010, 29(6): 574–579.  
Zeng Hua-sen, Huo Qiu-li, Zhang Xiao-chang, Yan Ren-qin, Jiang Shu-jie. Source rock evaluation using the  $S_2$ -TOC plot from Rock-Eval pyrolysis [J]. Geochimica, 2010, 29(6): 574–579 (in Chinese with English abstract).
- [18] 张斌, 陈建平, 张水昌, 张大江, 肖中尧. 用元素守恒法估算塔里木盆地台盆区寒武系高过成熟烃源岩产烃率[J]. 地球化学, 2007, 36(2): 200–204.  
Zhang Bin, Chen Jian-ping, Zhang Shui-chang, Zhang Da-jiang, Xiao Zhong-yao. Evaluation of hydrocarbon yield from high-mature or over-mature organic matters by way of element conservation, applying to Cambrian source rocks of Tarim Basin, NW China [J]. Geochimica, 2007, 36(2): 200–204 (in Chinese with English abstract).
- [19] 孙宜朴, 王传刚, 王毅, 杨伟利, 许化政, 刘文斌, 伍天洪. 鄂尔多斯盆地中奥陶统平凉组烃源岩地球化学特征及勘探潜力[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 162–168.  
Sun Yi-pu, Wang Chuan-gang, Wang Yi, Yang Wei-li, Xu Hua-zheng, Liu Wen-bin, Wu Tian-hong. Geochemical characteristics and exploration potential of Middle Ordovician Pingliang Formation in the Ordos Basin [J]. Pet Geol Exp, 2008, 30(2): 162–168 (in Chinese with English abstract).
- [20] 陈孟晋, 宁宁, 胡国艺, 李剑. 鄂尔多斯盆地西部平凉组烃源岩特征及其影响因素[J]. 科学通报, 2007, 52(增刊 ): 78–85.  
Chen Mengjin, Ning Ning, Hu Guoyi, Li Jian. Characteristics of Pingliang Formation source rock in Ordos Basin western and its influencing factors [J]. Chinese Sci Bull, 2007, 52(suppl ): 78–85 (in Chinese).
- [21] 赵桂瑜, 李术元, 刘洛夫. 碳酸盐岩干酪根催化降解生烃过程及动力学研究[J]. 地质科学, 2005, 40(1): 47–54.  
Zhao Gui-yu, Li Shu-yuan, Liu Luo-fu. A study on characteristics and kinetics of catalytic degradation from kerogen in carbonate rocks [J]. Geol Sci, 2005, 40(1): 47–54 (in Chinese with English abstract).
- [22] Copard Y, Disnar J R, Becq-Giraudon J F. Erroneous maturity assessment given by  $T_{max}$  and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals [J]. Int J Coal Geol, 2002, 49(1): 57–65.
- [23] 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187–1191.  
Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Kinetics of early methane generation from Green River shale [J]. Chinese Scie Bull, 1998, 43(22): 1908–1912.
- [24] 蒋启贵, 王延斌, 秦建中, 王勤, 张彩明. 中国南方海相烃源岩生烃动力学研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(6): 606–610.

- Jiang Qi-gui, Wang Yan-bin, Qin Jian-zhong, Wang Qin, Zhang Cai-ming. Kinetics of hydrocarbon generation of marine source rocks in South China [J]. *Pet Geol Exp*, 2008, 30(6): 606–610 (in Chinese with English abstract).
- [25] 李贤庆, 肖贤明, 米敬奎, Tang Yong-chun, 肖中尧, 刘德汉, 申家贵, 刘金钟. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用[J]. *地质学报*, 2005, 79(1): 133–142.
- Li Xian-qing, Xiao Xian-ming, Mi Jing-kui, Tang Yong-chun, Xiao Zhong-yao, Liu De-han, Sheng Jia-gui, Liu Jin-zhong. Kinetic parameters of methane generated from source rocks and its application in the Kuqa Depression of the Tarim Basin [J]. *Acta Geol Sinica*, 2005, 79(1): 133–142 (in Chinese with English abstract).
- [26] 耿新华, 耿安松, 熊永强, 刘金钟, 张海祖, 赵青芳. 海相碳酸盐岩烃源岩热解动力学研究: 全岩和干酪根的对比如[J]. *地球化学*, 2005, 34(6): 612–618.
- Geng Xin-hua, Geng An-song, Xiong Yong-qiang, Liu Jin-zhong, Zhang Hai-zu, Zhao Qing-fang. Kinetics simulating experiment on marine carbonate source rocks: Comparison of source rock with isolated kerogens [J]. *Geochimica*, 2005, 34(6): 612–618 (in Chinese with English abstract).
- [27] 蒋启贵, 王勤, 承秋泉, 张彩明, 刘文斌. 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 Qi-gui, Wang Qin, Cheng Qiu-quan, Zhang Cai-ming, Liu Wen-bin. Discussion on kinetic characteristics of hydrocarbon generation of different maceral source rock [J]. *Pet Geol Exp*, 2005, 27(5): 512–518 (in Chinese with English abstract).
- [28] 吴德云, 张国防. 盐湖相有机质成烃模拟实验研究[J]. *地球化学*, 1994, 23(增刊): 173–181.
- Wu De-yun, Zhang Guo-fang. Simulation experiment study on hydrocarbon generation from organic matter in saline lake facies rocks [J]. *Geochimica*, 1994, 23(suppl): 173–181 (in Chinese with English abstract).