

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.183>



有机质(镜质体和沥青)反射率化学动力学模型:回顾与进展

李志强,张如才,梁雪梅,裴小刚,陈彰进

中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300459

摘要: 镜质体反射率(R_o)和沥青反射率(BR_o)化学动力学模型是标定沉积盆地热历史和预测烃源岩热演化最常用的研究手段,近年来已经取得显著进展,但并没有引起国内科研工作者的足够重视.在回顾化学动力学模型研究历程的基础上,报道了相关研究新进展. Vitrimat 1989模型和经典的 Easy% R_o 模型基于3个原理:(1) R_o 与H/C和O/C有关;(2)镜质体热降解产物为残余镜质体和4种产物(H_2O 、 CO_2 、 CH_n 、 CH_4)的总和;(3)热降解反应遵循 Arrhenius 方程. Easy% R_o 模型存在设计缺陷:(1)使用的频率因子(1×10^{13})过低;(2)优化活化能分布时缺少过成熟度($R_o > 2.0\%$)样品.在实际运用(地质升温速率)中的不足包括:(1)当实测 $R_o < 0.9\%$ 时, Easy% R_o 模型对 R_o 的计算值过高;(2)当实测 $R_o > 2.0\%$ 时, Easy% R_o 模型对 R_o 的计算值过低.详细介绍了 Basin% R_o 、Easy% R_o DL、Easy% R_o V 和 Easy% R_o B 等新一代化学动力学模型的数据基础、校准原理和潜在适用性. Basin% R_o 模型在中-低熟阶段展现的“dog-leg”曲线特征可能不适用于 R_o -深度剖面; Easy% R_o DL 模型具有较强的地质条件适用性; Easy% R_o V 模型更加适用于实验室加热速率条件;在地质升温速率下,为 R_o 开发的新一代化学动力学模型全部提高了当 $R_o > 2.0\%$ 时的计算值; Easy% R_o B 模型是基于 BR_o - VR_o (等效镜质体反射率)函数关系和 Vitrimat 2018(Type-II)模型并为 BR_o 设计的模型,具有较高的地质条件适用性.基于 PetroMod 盆地模拟平台中的 Calibration 化学动力学模块和 Kinetics 生烃动力学模块,展示了新一代化学动力学模型在超深层烃源岩成熟度标定和预测、中-低成熟度烃源岩 R_o 反演热历史及盆地动力学、结合生烃动力学参数建立生烃模型等应用案例.指出未来应重视地质升温速率/实验室加热速率下新一代化学动力学模型的适应性问题研究;提高反射率测量准确性、正确识别反射率受抑制程度、与低温热年代学参数耦合反演,对提高利用化学动力学模型开展盆地热历史研究的准确性具有重要意义.

关键词: Easy% R_o ; 镜质体反射率; 沥青反射率; 烃源岩热演化; 盆地模拟; 盆地地温场; 动力学; 化学动力学模型; 石油地质.

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2024)11-4130-26

收稿日期: 2023-09-14

Chemical Kinetics Models of Organic Matter (Vitrinite and Bitumen) Reflectance: Retrospect and Advances

Li Zhiqiang, Zhang Rucai, Liang Xuemei, Pei Xiaogang, Chen Zhangjin

Tianjin Branch of China National Offshore Oil Corporation, Tianjin 300459, China

Abstract: The chemical kinetics model of the reflectance of vitrinite and bitumen is the most used research method to calibrate the

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司“十四五”重大科技项目(No.KJGG2022-0401);中海石油(中国)有限公司“七年行动计划”科技重大项目(No.CNOOC-KJ135 ZDXM36TJ08TJ);中海石油(中国)有限公司综合科研项目(No.KJZH-2024-2107);中国海洋石油集团有限公司科研平台建设项目(No.CNOOC-KJPT-GCJS-2020-01).

作者简介: 李志强(1992-),男,工程师,主要从事油气资源勘探方面的研究工作. ORCID:0000-0003-4422-6397. E-mail: zhiqiangligeo@163.com

引用格式: 李志强,张如才,梁雪梅,裴小刚,陈彰进,2024.有机质(镜质体和沥青)反射率化学动力学模型:回顾与进展.地球科学,49(11):4130-4155.

Citation: Li Zhiqiang, Zhang Rucai, Liang Xuemei, Pei Xiaogang, Chen Zhangjin, 2024. Chemical Kinetics Models of Organic Matter (Vitrinite and Bitumen) Reflectance: Retrospect and Advances. *Earth Science*, 49(11): 4130-4155.

thermal history of basin and predict the thermal evolution of source rocks. In recent years, important research progress has been made, but it has not attracted much attention from domestic researchers. Based on reviewing the research process of the chemical kinetic model of organic matter, in this paper it reports the new progress of relevant research. The classical Vitrimat model and Easy% R_o model are based on three principles: (1) the vitrinite reflectance is related to H/C and O/C. (2) The thermal degradation product of vitrinite was the sum of residual vitrinite and four kinds of products (H_2O , CO_2 , CH_n , CH_4). (3) Thermal degradation reaction follows Arrhenius equation. Easy% R_o model has design defects: (1) the frequency factor (1×10^{13}) is too low; (2) lack of high maturity ($R_o > 2.0\%$) samples when optimizing activation energy distribution. The shortcomings in practical application include: (1) when the measured $R_o < 0.9\%$, the calculated value of Easy% R_o is too high; (2) when the measured $R_o > 2.0\%$, the calculated value of the Easy% R_o model is too low. New models Basin% R_o , Easy% R_oDL , Easy% R_oV and Easy% R_oB (bitumen) are designed to overcome the obvious shortcomings of the Easy% R_o kinetics model, but the data basis, calibration principles and potential applicability of each model are different. The “dog-leg” curve characteristic of Basin% R_o model at medium-low maturity stage may not be applicable to vitrinite reflectance-depth profile; The Easy% R_oDL model has strong applicability to geological conditions; Easy% R_oV is more suitable for laboratory heating rate conditions. At the geological heating rate, the new chemical kinetics models developed for R_o have all improved the calculated values when $R_o > 2.0\%$. Easy% R_oB is a kinetics model designed for BR_o based on the function relation of BR_o-VR_o (equivalent Vitrinite reflectance) and Vitrimat 2018 (Type- II) model, which has high applicability to geological conditions. Calibration chemical kinetics module and Kinetics hydrocarbon generation kinetics module in PetroMod basin simulation platform were used to carry out three studies: (1) calibration and prediction of ultra-deep source rock maturity, (2) thermal history and basin dynamics derived from vitrinite reflectance of medium to low maturity source rocks, (3) establishment of hydrocarbon generation model combined with hydrocarbon generation kinetics parameters. In the future, attention should be paid to the study of the adaptability of the new chemical kinetics models under laboratory/geological conditions. Improving the accuracy of reflectance measurement, correctly identifying the degree of reflectance inhibition, and being coupled with low temperature thermochronology parameter inversion are of great significance for improving the accuracy of basin thermal history research using chemical kinetics models.

Key words: Easy% R_o ; vitrinite reflectance; bitumen reflectance; thermal evolution of source rock; basin modeling; basin geothermal field; geodynamics; chemical kinetics model; petroleum geology.

沉积盆地的形成机制及其热历史,与深部壳幔结构及其动力学过程紧密相关;盆地热历史控制着富有机质泥页岩的生烃过程(汪集咏和邱楠生,1992),而盆地中地层的降温或升温过程分别指示了沉积盆地的隆升或沉降过程(或异常构造热事件),并直接影响着油气的生成、运聚、破坏和保存;因此盆地热历史是盆地动力学和油气成藏动力学的重要研究内容,对认识盆地的大陆动力学背景、追溯盆地构造演化过程和指导油气勘探具有重要意义(邱楠生等,2019,2020)。

富有机质泥页岩中的固体(次生)有机质(干酪根),在镜下可根据反射率、形态、结构和荧光性划分为多种显微组分(肖贤明和金奎励,1990;王飞宇等,1993,1995;金奎励等,1997;Liu *et al.*,2022;刘贝,2023)。有机质随热成熟度的升高而释放出挥发性组分(如油、气、 H_2O 和 CO_2),有机质芳构化程度进一步增强,并导致其内部结构的排列更加有序从而使其反射光的特性(即反射率)增强,其中镜质体反

射率(van Krevelen,1961;Tissot and Welte,1984)、沥青反射率(Jacob,1989)、镜状体反射率(Buchardt and Lewan,1990)和笔石反射率等(Goodarzi and Norford,1985;Luo *et al.*,2020)是评价有机质热成熟度的常见指标。有机质芳构化程度由受热温度和受热时间共同控制,以受热温度为主控因素(Connan,1974;Ritter,1984;Huang,1996),并且有机质的芳构化过程具有不可逆性,因此有机质反射率是目前研究盆地热历史最有效的方法。

镜质体反射率(R_o)是最常用的热成熟度指标,并被广泛地用于研究盆地热历史。镜质体来自陆源高等植物,由植物的木质纤维组织经凝胶化而形成(Liu *et al.*,2022;刘贝,2023),在泥盆系及更年轻的地层中广泛分布。对 R_o 的研究源自煤岩学并被用于确定煤阶(van Krevelen,1961;代世峰等,2021),后来石油地球化学家引入 R_o 作为测定泥页岩热成熟度的指标(Tissot and Welte,1984;Tissot *et al.*,1987)。

“拟合计算法”是目前利用 R_o 计算热史最常用

的方法(邱楠生等,2019),主要步骤为:①根据详细的地层年代、岩性、岩石物性数据(初始孔隙度、压实系数和热导率等)和地层抬升剥蚀量,对沉积地层进行去压实校正从而重新建立地层的埋藏史;②假设一个古地温梯度或热流模型,结合埋藏史计算得到研究层经历的古地温模式;③由古地温模式计算研究层的成熟度(即 R_o);④用实测的成熟度与计算的成熟度进行对比,通过反复修改假设的地温梯度或热流模型,实现计算的成熟度和实测的成熟度吻合得最好,则可以得到盆地的地温梯度演化史或热流演化史,并据此得到研究层经历的热史.对于海相地层和前泥盆纪地层,由于缺少陆源有机质输入导致干酪根中缺乏镜质体,学者将沥青反射率(BR_o)、镜状体反射率或笔石反射率(王飞宇等,1994,1995;Petersen *et al.*, 2013;罗情勇等,2019;Schmidt *et al.*, 2019;Luo *et al.*, 2020;邱楠生等,2020;Herrera Sánchez *et al.*, 2021)按照函数关系转换为等效镜质体反射率(VR_o),进而利用“拟合计算法”标定盆地热历史,这类热成熟度指标中以 BR_o 最为常用.

在“拟合计算法”的步骤③中,由古地温模式计算 R_o 需要使用合适的镜质体反射率热成熟度模型(即化学动力学模型),化学动力学模型的引入将镜质体热成熟反应过程与时间和温度之间的联系定量化.自20世纪80年代至今,TTI模型和Easy% R_o 模型的广泛使用(Lopatin, 1971;Waples, 1980;Burnham and Sweeney, 1989;Sweeney and Burnham, 1990),为勘探家理解盆地热历史、烃源岩热演化和油气勘探潜力做出了重要贡献.在最近几年,化学动力学模型得到了快速的发展(Nielsen *et al.*, 2017;Schenk *et al.*, 2017;Peters *et al.*, 2018a;Burnham, 2019),甚至连经典的Easy% R_o 模型发明者Burnham *et al.* (2016)、Burnham (2017a, 2017b, 2019)也连续撰文回顾了该模型的发展历程、缺点和改进方案,而Burnham (2021a, 2021b)同时指出,随着对化学动力学模型研究的不断深入,Easy% R_o 模型终将会被更好的模型取代.

鉴于有机质化学动力学模型在标定盆地热历史和预测有机质热演化研究中的重要性,本文在回顾化学动力学模型研究历程的基础上,报道了近年来新一代化学动力学模型的数据基础、校准原理和潜在适用性;伴随着生烃动力学或生排烃模拟实验技术的极大进步, R_o 及其相关化学动力

学模型在盆地模拟和油气勘探中的重要性似乎正在逐渐降低(Waples, 2022),笔者在本文中展示了几个研究案例,以便让勘探家更好地回顾和了解化学动力学模型的实际应用价值;笔者建议相关领域的科研工作者能够结合中国超级盆地(群)的地质特点,重点探讨新一代化学动力学模型在地质升温速率下的适用性问题,这将进一步推动国内盆地模拟和盆地地热学领域的研究工作,并为中国日益复杂的油气勘探现状做出更大贡献.

1 化学动力学模型研究回顾

虽然关于镜质体成熟反应的化学动力学模型经历了长期发展,但是过去30年,仅TTI模型(1980—1990)和Easy% R_o 模型(1990—至今)得到了广泛的使用(Burnham, 2019),受限于篇幅,本文仅简要回顾TTI模型和Easy% R_o 模型的原理.其余模型的优缺点可参考Sweeney and Burnham (1990)、Nielsen *et al.* (2017)、Peters *et al.* (2018a)、邱楠生等(2019)和Burnham (2019).

1.1 TTI模型

TTI模型即时间-温度指数(Tim-Temperature Index)模型由Lopatin (1971)提出,后经Waples (1980)修订.TTI法可以计算古地温,并且预测有机质的热成熟度和生烃时间.TTI法基于不同盆地大量实测 R_o 的统计研究,提出温度每增加10℃,反应速率增加1倍,镜质体的成熟度由多个不同温度区间的成熟度总和组成,其表示公式为:

$$TTI = \sum_{nT_{min}}^{nT_{max}} r^n \Delta t_i, \quad (1)$$

其中 nT_{max} 和 nT_{min} 表示地层经历过的最高温度与最低温度,单位为℃; $r=2$; n 为时间温度指数(取决于温度),由 nT_{max} 和 nT_{min} 限定,当温度为100~110℃(中值105℃)时 n 取0,110~115℃时 n 取1,90~100℃时 n 取-1,不同温度段 n 取值依次类推; Δt_i 为地层在温度区间 i 中的加热时间,单位为Ma.

将TTI表述为温度的连续函数:

$$TTI = \int_0^t 2^{(T(t)-105)/10} dt, \quad (2)$$

$$T(t) = T_s(t) + G(t)Z(t), \quad (3)$$

其中 t 为时间,单位为Ma; $T(t)$ 为某一时刻的温度,单位为℃; $T_s(t)$ 为某一时刻地表温度,单位为℃; $G(t)$ 为古地温梯度,单位为℃/100 m; Z

(t)为古地层埋深,单位为 m(邱楠生等,2019)。

假定一个古地温梯度,可以根据“拟合计算法”的步骤,计算出 TTI 值之后,则可以根据 TTI 与 R_o 的换算公式(Waples, 1980),计算该古地温梯度模式下的 R_o 值,通过修订古地温梯度模式直至计算的 R_o 与实际测量 R_o 接近,则认为得到了古地温梯度(邱楠生等,2019)。

地层埋藏曲线的真实程度对 TTI 法的计算结果有很大影响,TTI 法对于有构造抬升的盆地适用性不高(王飞宇等,1994;邱楠生等,2019);另外,TTI 过于强调时间的作用(Quigley and Mackenzie, 1988),因此低估了高加热速率条件下(>1 °C/Ma)的成熟度,高估了低加热速率条件下(<1 °C/Ma)的成熟度(Wood, 1988)。

1.2 Vitrimat 1989 和 Easy% R_o

1.2.1 Vitrimat 1989

镜质体热成熟度反应过程中伴随着有机质中 H/C 变化(McCartney and Ergun, 1967)和碳含量的变化(van Krevelen, 1961),并且 R_o 的对数与剩余 H/C 和剩余 O/C 比值具有相关性(Burnham and Sweeney, 1989):

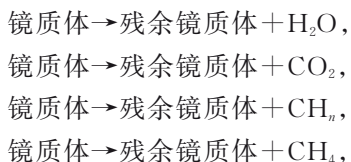
$$\%R_o = 12 \exp[-3.3(H/C)] - (O/C), \quad (4)$$

另外 R_o 也与反应完成后的剩余碳质量分数存在相关性:

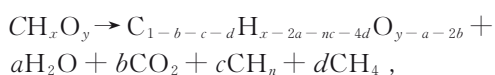
$$\%R_o = \exp(-1.25 + 4.5\Delta + 300\Delta^5 + 1.6 \times 10^8 \Delta^{15}), \quad (5)$$

其中 $\Delta = (\text{wt}\%C - 65)/100$, wt% C 表示反应后的剩余碳质量分数。

为了利用公式(4)和公式(5)的函数关系,需要计算镜质体的 wt% C 、H/C、O/C 随时间和温度的变化关系。镜质体热成熟度反应可以通过 4 个相互平行的化学反应方程表示:



基于上述 4 个相互平行的化学反应方程,可以将镜质体的热降解产物表述为残余镜质体和上述 4 种产物的总和,依据质量守恒定律则可以得到:



其中 x 和 y 分别为初始 H/C 和初始 O/C 比值(表 1)。

定义 α 为初始 O 中以 H_2O 形式除去的比例; β 为初始 O 中以 CO_2 形式除去的比例; γ 为初始 C 中

以 CH_n 形式除去的比例, CH_n 表示油和湿气(C_{2+}),初始 C 中 1% 以 CH_n 形式除去,其中 $n=1.7$ (Burnham, 2017a); δ 为初始 C 中以 CH_4 形式除去的比例(表 1); χ 为上述反应完成后,剩余的 H/C 值,则:

$$\delta = [x - 2y\alpha - n\gamma - \chi(1 - y\beta/2 - \gamma)] / (4 - \chi), \quad (6)$$

如果定义 f_j 为第 j 组分在成熟反应过程中生成的比例,那么剩余物质组成中存在以下关系(Braun and Burnham, 1987):

$$\text{H/C} = (x - ny\alpha f_\alpha - n\gamma f_\gamma - 4\delta f_\delta) / (1 - y\beta f_\beta/2 - \gamma f_\gamma - \delta f_\delta), \quad (7)$$

$$\text{O/C} = y(1 - \alpha f_\alpha - \beta f_\beta) / (1 - y\beta f_\beta/2 - \gamma f_\gamma - \delta f_\delta), \quad (8)$$

并且

$$\text{wt}\%C = 1200 / [12 + (\text{H/C}) + 16(\text{O/C})] - 1.5, \quad (9)$$

式(9)中 wt% C 表示反应后的碳质量分数;1.5 表示氮和其他元素的占比。

为了描述镜质体热成熟反应的过程,则需要引入化学反应方程。热成熟反应通常是时间、温度和压力的函数,但 Vitrimat 1989 仅考虑温度和压力对热成熟反应的影响,并假设镜质体热成熟化学反应遵循 Arrhenius 公式:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (10)$$

k 为反应速率常数,单位 s^{-1} ; A 为频率因子(指前因子),单位 s^{-1} ; E 为反应活化能,单位为 kcal/mol; T 为温度,是时间的函数 $T(t)$, 单位为 K; R 为气体摩尔常数,取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

则镜质体热降解为残余镜质体、 H_2O 、 CO_2 、 CH_n 和 CH_4 的反应过程可由一系列平行一级方程组成:

$$\frac{dw_i}{dt} = -k_i w_i, \quad (11)$$

w 为反应前镜质体中各反应物(H_2O 、 CO_2 、 CH_n 和 CH_4 的母质)的浓度,单位为 mol/L, i 表示各反应物的第 i 组分;同一种反应物第 i 个组分的反应速率 k_i 具有相同的频率因子,但是不同反应物的活化能分布不同(表 1)。

通过引入 Arrhenius 公式,当确定某一反应时刻的 f_j (Braun and Burnham, 1987),可以通过公式(7)、公式(8)计算出该时刻的残余 H/C 和 O/C,带入公式(4)则可计算出埋藏成岩条件下的 R_o ;或者依次带入公式(5)和公式(9),同样可以计算出埋藏

表 1 Vitrimat 1989 模型和 Vitrimat 2018 (vitrinite) 模型参数
Table 1 Model parameters of Vitrimat (1989) and Vitrimat 2018 (vitrinite), respectively

Vitrimat 1989/ Vitrimat 2018 (vitrinite)								
	x		y		χ		α	
	0.90	0.90	0.35	0.35	0.28	0.20	0.25	0.21
	β		γ		n			
	0.70	0.74	0.01	0.02	1.70	1.80		
A	$1 \times 10^{13}/s$	$2 \times 10^{15}/s$	$1 \times 10^{13}/s$	$2 \times 10^{15}/s$	$2 \times 10^{13}/s$	$2 \times 10^{15}/s$	$1 \times 10^{13}/s$	$2 \times 10^{15}/s$
E	H ₂ O		CO ₂		CH _n		CH ₄	
38	5							
40	10							
42	15	10	5					
44	20	10	15	10				
46	20	15	25	15	5			
48	15	15	25	15	10			
50	10	15	15	15	20	5	7	
52	5	15	10	15	30	15	12	2
54		10	5	15	20	30	14	5
56		10		15	10	20	13	8
58					5	15	12	10
60						10	11	12
62						5	9	15
64							7	12
66							5	10
68							4	8
70							3	6
72							2	5
74							1	4
76								3

注: Vitrimat 1989 模型参数根据 Burnham and Sweeney (1989), Vitrimat 2018(vitrinite) 模型参数根据 Burnham(2019)。

成岩条件下的 R_0 , 而由 H/C 和 O/C 计算的 R_0 相比剩余碳含量 (wt% C) 计算的结果要精准。

1.2.2 Easy% R_0 Vitrimat 1989 模型 (Burnham and Sweeney, 1989) 利用当时的计算机计算需要花费大量的时间, 因此提出了该模型的简化版本即 Easy% R_0 模型 (Sweeney and Burnham, 1990), 该模型中仅具有一组共计 20 个平均活化能, 并使用统一的频率因子 (表 2)。 R_0 的对数与其经历过的最高温度存在线性关系, 而镜质体成熟反应程度 (F) 与温度又存在线性函数关系, 在 Easy% R_0 模型中, R_0 与 F 的方程关系为 (Sweeney and Burnham, 1990):

$$\%R_0 = \exp(3.7F - 1.6), \quad (12)$$

其中 F 为反应程度。

镜质体的热成熟化学反应遵循 Arrhenius 一级反应方程, 与公式 (10) 相同; 同时镜质体热降解为残余镜质体、H₂O、CO₂、CH_n 和 CH₄ 的反应过程可由

一系列平行一级方程组成, 与公式 (11) 相同。

将镜质体复杂的热成熟化学反应视为由具有相同频率因子、不同活化能分布的 20 个平行反应组成, 对于 i^{th} 组分的反应, 在温度为 $T(t)$ 时有:

$$\frac{dw_i}{dt} = -w_i A \exp\left(-\frac{E_i}{RT(t)}\right), \quad (13)$$

并且

$$\frac{dw}{dt} = \sum_i \frac{dw_i}{dt}, \quad (14)$$

在 i^{th} 反应中剩余的未转化有机质的数量可以表述为:

$$w_i = w_{0i} - \int_0^t \frac{dw_i}{dt} dt, \quad (15)$$

则反应物反应程度为:

$$F = 1 - \frac{w}{w_0} = 1 - \sum_i f_i \frac{w_i}{w_{0i}}, \quad (16)$$

表 2 Easy% R_o 、Basin% R_o 、Easy% R_oDL 、Easy% R_oV 和 Easy% R_oB 化学动力学模型参数Table 2 Chemical kinetic parameters of Easy% R_o , Basin% R_o , Easy% R_oDL , Easy% R_oV , and Easy% R_oB , respectively

模型	Easy% R_o	Basin% R_o	Easy% R_oDL	Easy% R_oV	Easy% R_oB
R_o	$\exp(3.7F-1.6)$	$0.2104\exp(3.7F)$	$\exp(3.7F-1.5)$	$0.223\exp(3.7F)$	$0.15\exp(3.7F)$
A	$1 \times 10^{13}/s$	$9.7 \times 10^{12}/s$	$2 \times 10^{14}/s$	$2 \times 10^{15}/s$	$2 \times 10^{14}/s$
E	反应量				
34	0.03	0.018 5			
36	0.03	0.014 3			
38	0.04	0.056 9	0.02		
40	0.04	0.047 8	0.03	0.030	
42	0.05	0.049 7	0.04	0.040	0.010
44	0.05	0.034 4	0.05	0.045	0.020
46	0.06	0.034 4	0.04	0.045	0.020
48	0.04	0.032 2	0.04	0.045	0.030
50	0.04	0.028 2	0.03	0.040	0.070
52	0.07	0.006 2	0.04	0.045	0.080
54	0.06	0.115 5	0.07	0.050	0.150
56	0.06	0.104 1	0.10	0.055	0.130
58	0.06	0.102 3	0.09	0.060	0.110
60	0.05	0.076 0	0.07	0.070	0.080
62	0.05	0.059 3	0.06	0.080	0.070
64	0.04	0.051 2	0.05	0.070	0.060
66	0.03	0.047 7	0.05	0.060	0.060
68	0.02	0.008 6	0.04	0.050	0.050
70	0.02	0.024 6	0.04	0.040	0.035
72	0.01	0.009 6	0.03	0.030	0.025
74			0.03	0.030	
76			0.03	0.025	
总反应量	0.85	0.921 5	0.95	0.91	1.00

注: Easy% R_o 模型参数根据 Sweeney and Burnham (1990); Basin% R_o 模型参数根据 Nielsen *et al.* (2017); Easy% R_oDL 模型参数根据 Schenk *et al.* (2017); Easy% R_oV 和 Easy% R_oB 模型参数根据 Burnham (2019). 根据 Sweeney and Burnham (1990, 见该文附录) 最初的计算公式, 1 Ma 被近似定义为 3.16×10^{13} s, 在 Basin% R_o 模型中 (Nielsen *et al.*, 2017), 频率因子 (A) = $\exp(60.9856)/\text{Ma}$, Ma 为百万年, 因此 Basin% R_o 模型中的频率因子 (A) = $e^{60.9856}/3.16/10^{13} = 9.7 \times 10^{12}$, 其中 e 为自然指数. 另外, 在本文中 1 Ma 全部近似定义为 3.16×10^{13} s (Sweeney and Burnham, 1990, 见该文附录), 部分讨论请见表 3 注释.

w_0 为总反应物的初始浓度, 单位为 mol/L; w_{0i} 为组分 i 的初始浓度, 单位为 mol/L; f_i 为第 i 个平行反应的化学计量数, i 取值范围为 1~20.

F 可以通过将时间-温度历史分解为一系列等温或等速加热段来计算. 等温分段的方法要求步长小于 2°C , 以获得良好的准确度. 然而大多数盆地的时间-温度历史可以用少数恒定升温速率段很好地描述. 将有机质的受热史分解为一系列恒定加热速率的阶段, 定义时刻 j 和 $j-1$ 之间的加热速率为 (Braun and Burnham, 1987):

$$H_j = \frac{T_j - T_{j-1}}{t_j - t_{j-1}}, \quad (17)$$

H 为加热速率, 单位为 K/s; T 为温度, 单位为

K; t 为时间, 单位为 s.

i^{th} 组分在 j 时刻的反应进度为:

$$\frac{w_i}{w_{0i}} = 1 - \exp(-\Delta I_{ij}), \quad (18)$$

其中:

$$\Delta I_{ij} = \frac{I_{ij} - I_{i,j-1}}{H_{ij}}, \quad (19)$$

H_{ij} 为第 i^{th} 组分在时刻 j 和 $j-1$ 之间的加热速率, 单位为 K/s; I_{ij} 表示第 i^{th} 组分在时刻 j 和 $j-1$ 之间反应速率常数与温度的乘积, 单位为 K/s.

I_{ij} 的近似计算公式为 (Braun and Burnham, 1987):

$$I_{ij} = T_j A \exp\left(-\frac{E_i}{RT_j}\right) \left\{ 1 - \frac{\left(\frac{E_i}{RT_j}\right)^2 + a_1 \left(\frac{E_i}{RT_j}\right) + a_2}{\left(\frac{E_i}{RT_j}\right)^2 + b_1 \left(\frac{E_i}{RT_j}\right) + b_2} \right\}, \quad (20)$$

其中 $a_1=2.334\ 733$, $a_2=0.250\ 621$, $b_1=3.330\ 657$, $b_2=1.681\ 534$.

当利用公式(17)确定加热速率后,则可以按照公式(11)、公式(20)、公式(19)、公式(18)、公式(16)的顺序,计算出反应程度 F ,则埋藏成岩条件下的 R_o 可以由公式(12)求得.

上述原理、化学动力学参数及相关计算电子表格由 Sweeney and Burnham (1990) 发表在 *AAPG Bulletin*, 该文亦是石油地质学领域最具影响力的论文之一. 然而在过去 30 多年, 几个得到广泛引用的研究案例表明 Easy% R_o 模型在实际运用过程中存在不足: Morrow and Issler (1993) 通过对加拿大 Peace River Region 地区和 Labrador Shelf 地区两个盆地的研究指出, 在中-低成熟度阶段 ($R_o < 0.9\%$), Easy% R_o 模型计算的 R_o 高于实测 R_o . Ritter *et al.* (1996) 对莱茵地堑的研究指出, 在高成熟度阶段 ($R_o > 1.5\%$), Easy% R_o 模型计算的 R_o 过低. Suggate (1998) 通过对多个盆地的研究认为实测 R_o -深度剖面具有分段性, 约从 $0.2\% R_o$ (近地表) 呈线性缓慢增加到 $0.7\% R_o$, 之后快速增加到 $1.0\% R_o$, 随后再次呈线性增长, 在煤中也存在这种现象, 于是将 $0.7\% \sim 1.0\% R_o$ 快速增加的曲线特征称为“dog-leg”. Suggate (1998) 观察到 R_o 在 $0.7\% \sim 1.0\% R_o$ 之间时, 有机质的芳香性快速增加, 并且这个成熟度区间正好对应烃源岩的主生油窗 (Tissot and Welte, 1984), 因此推测“dog-leg”与该阶段镜质体热成熟反应速率较大有关, 而 Easy% R_o 模型并不能很好地预测“dog-leg”曲线.

除了上述在应用过程中被指出的不足外, Easy% R_o 模型中的动力学参数同样存在缺陷: 20 组活化能使用的通用频率因子为 $1 \times 10^{13}/s$ (Sweeney and Burnham, 1990) (表 2), 该数值仅是通过对 1987—1989 年发表的大量热解动力学数据统计得出的最佳值 (图 1) (Burnham *et al.*, 1987, 1989; Pe-

ters *et al.*, 2016; Burnham, 2017b; Wood, 2017), 而该时期热解动力学实验及其测定技术尚处于起步阶段, 1990 年之后的大量热解动力学数据也证实设置 $1 \times 10^{13}/s$ 的通用频率因子过低 (Burnham, 2021a, 2021b); 进一步, Easy% R_o 模型的活化能校准主要是根据实验室条件下煤的热解数据 (为主)、以及地质条件下煤自然演化的 R_o -深度剖面 (Sweeney and Burnham, 1990; Burnham, 2019), 由于选择 $1 \times 10^{13}/s$ 的通用频率因子并不合理, 导致最终该模型计算的 R_o 曲线 (计算值过低) 与实验室条件下煤热解数据的拟合效果不佳 (Burnham *et al.*, 2016; Burnham, 2019, 2021b); 此外, 校准活化能分布时使用样品中 $R_o < 2.0\%$ 的数据居多, 忽视了高阶 (过成熟, $R_o > 2.0\%$) 陆源有机质的 R_o 数据 (Sweeney and Burnham, 1990; Burnham, 2021a), 这也造成该模型在过成熟度阶段 ($R_o > 2.0\%$) 预测的成熟度较低 (Burnham, 2019, 2021b) (图 2a).

从实际应用的角度看: 在地质升温速率下, Easy% R_o 模型在实测 $R_o < 0.9\%$ 和 $R_o > 2.0\%$ 时的适用性较低, 该模型分别高估和低估了这两个阶段

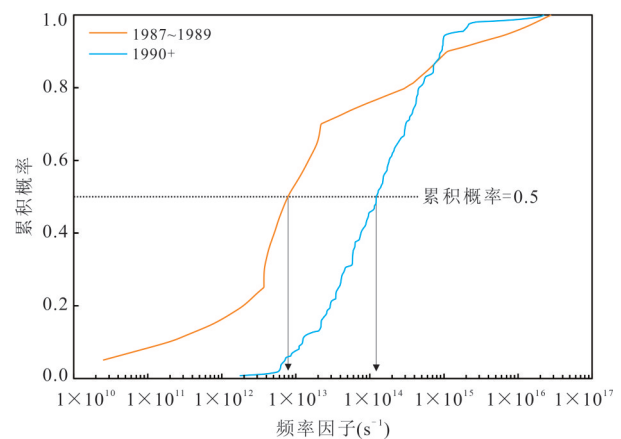


图 1 1987—1989 年和 1990 年之后发表的油页岩、烃源岩、干酪根和煤的生烃动力学参数中频率因子的累积概率分布

Fig. 1 Cumulative probability of frequency factors in kinetic parameters of oil shales, source rocks, kerogen and coal published in 1987—1989 and after 1990

据 Peters *et al.* (2016). 1987—1989 年由劳伦斯利弗莫尔国家实验室 (Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL) 发表的 20 个动力学参数中 (Burnham *et al.*, 1987, 1989), A 的累积概率分布为 0.5 时, A 值接近 1×10^{13} , 该值即为 Easy% R_o 模型中 20 组活化能的通用频率因子 (表 2) (Sweeney and Burnham, 1990; Burnham, 2021a); 1990 年之后由多个研究机构和石油公司发表的 160 个动力学参数中 (Peters *et al.*, 2016), A 的累积概率分布为 0.5 时, A 值处于 $1 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{14}$ (Burnham, 2021b)

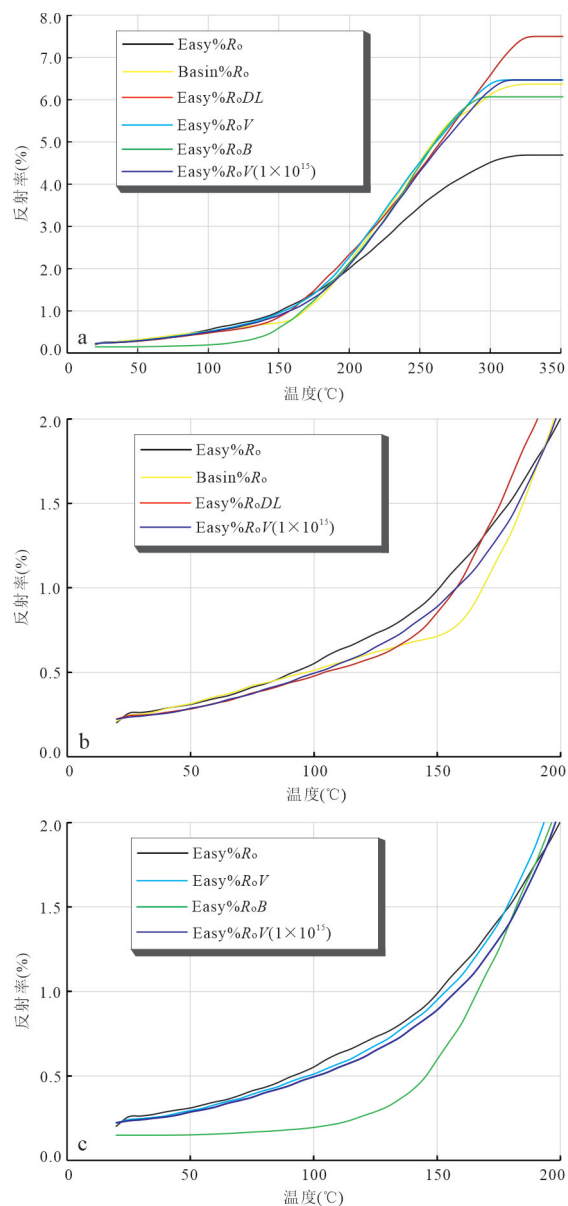


图2 3 °C/Ma地质升温速率条件下不同化学动力学模型计算的反射率与温度的关系

Fig. 2 The relationship between reflectance and temperature calculated by different chemical kinetic models at 3 °C/Ma geological heating rate

的 R_o 值 (Morrow and Issler, 1993; Burnham, 2017b, 2019, 2021a, 2021b); 在实验室加热速率下, 该模型计算的 R_o 曲线与煤样品热解的 R_o 数值存在正相关性但拟合效果不佳 (Burnham, 2019, 2021b). 尽管 Easy% R_o 模型存在上述诸多缺陷, 但是得益于该模型在生油窗晚期-湿气窗 (地质升温速率) 具有较强的适用性, 在过去 30 多年, Easy% R_o 模型仍是标定盆地热历史和预测有机质热演化最成功的模型 (Burnham, 2017b), 被称为全球通用动力学模型

(Peters *et al.*, 2018a). Easy% R_o 模型广泛地推广使用, 得益于如 PetroMod、BasinMod、Trinity、Basims、TSM、TemisFlow 等盆地与含油气系统模拟平台均嵌入了该模型. 在很多热史反演模拟软件中, 如 Thermodel for Windows、HeFTy、QTQt、Low-T Thermo 等也都嵌入了该模型 (胡圣标等, 1999a; Ketcham, 2005; Gallagher, 2012; Ding, 2023). 客观地讲, 过去 30 多年, Easy% R_o 模型为勘探家标定盆地热历史、预测有机质热演化和指导油气勘探做出了重要贡献 (Burnham, 2021a).

2 化学动力学模型研究进展

近年来为 R_o 和 BR_o 设计的化学动力学模型包括两类, 即: (1) 以实际钻井资料为基础开发的 Basin% R_o 和 Easy% R_oDL 模型; (2) 基于 Vitrimat 2018 模型开发的 Easy% R_oV 和 Easy% R_oB (沥青) 模型. 这些模型的数据基础及校准原理不尽相同, 造成它们的潜在适用性也存在很大差异.

2.1 Basin% R_o

Nielsen *et al.* (2017) 对一共 29 组数据开展联合反演标定了全新的 Basin% R_o 模型. 其中包括 22 口钻井数据, 这些钻井的实测 R_o -深度剖面中大多具有 Suggate (1998) 提出的“dog-leg”曲线特征, 但样品多以倾油型烃源岩为主; Suggate (1998) 文中的 R_o -深度剖面数据被整合为 1 个虚拟钻井; 另外也参考了 6 组人工热解实验数据, Saxby *et al.* (1986) 对富含脂肪族结构的藻煤和富含芳香族结构的褐煤 (即腐殖煤, III 型干酪根) 开展的人工热解实验, 从 100 °C 开始, 以 1 °C/week 升温速率持续 6 年的加热实验 (取褐煤数据热解数据); Huang (1996) 对褐煤 (III 型干酪根) 加入海水在封闭体系 50 MPa 压力条件下, 开展 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 恒温持续 305 d 的热解实验 (取 300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C, 共 4 组数据); Le Bayon *et al.* (2011) 对原自沼泽柏的干燥木质褐煤 (III 型干酪根), 开展 200 MPa、1 000 MPa 和 2 000 MPa 压力条件下, 400 °C 恒温持续 25 d 的人工热解实验 (取 200 MPa, 400 °C 恒温). 在参考上述 29 组数据的基础上, 对 Easy% R_o 模型中的 22 个参数, 即 20 组活化能的反应量、频率因子、 R_o 与 F 的函数关系, 采用马尔科夫链蒙特卡罗 (Markov Chain Monte Carlo) 方法反演标定了全新的 Basin% R_o 模型 (表 2). 由于 Nielsen *et al.* (2017) 标定 Basin% R_o 模型优先考虑钻井数据

(倾油型烃源岩)而不是实验室条件下Ⅲ型干酪根的热解数据,因此该模型在中-低成熟度阶段预测的 R_o -温度曲线展现出了“dog-leg”特征(图 2b);但该模型与实验室条件下煤的热解数据拟合效果不佳,甚至比 Easy% R_o 模型的拟合结果还差(Burnham *et al.*, 2016)。

遗憾的是,Basin% R_o 模型在中-低成熟阶段预测的“dog-leg”特征可能不是正确的,在中-低成熟度阶段,倾油型烃源岩的次生有机质中含有大量固体沥青,而此类成熟度固体沥青的反射率明显低于同等热史条件下的 R_o ,且在镜下难以与镜质体区分(Hackley and Cardott, 2016; Hackley and Lewan, 2018),因此校准 Basin% R_o 模型动力学参数运用的倾油型烃源岩样品在中-低成熟度阶段的“ R_o ”,很可能受到了 BR_o (稍低)数据的干扰(Burnham *et al.*, 2016; Burnham, 2019, 2021a),该模型在 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 地质升温速率下计算得到在约 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时 R_o 才能够达到 1.0% (图 2b),这显然不符合客观的地质规律。相比于 Easy% R_o 模型, Nielsen *et al.* (2017)校准 Basin% R_o 模型使用了更多 $R_o > 2.0\%$ 的样品数据是该模型的优势,因此 Basin% R_o 模型预测的成熟度在 $R_o > 2.0\%$ 后会显著高于 Easy% R_o 模型(图 2a)。

由于标定 Basin% R_o 模型所使用的数据非常特殊,因此该模型提出至今并未引起较多的关注。

2.2 Easy% R_o DL

频率因子和活化能分布是实验室条件下人工热解实验获得的最重要的两个反应动力学参数(Peters *et al.*, 2015, 2016, 2018a)。Waples (2016)认为有机质的热降解反应具有普遍适用的频率因子,通过对 259 个样品的热解动力学参数统计,指出该通用频率因子为 $1.6 \times 10^{14}/\text{s}$ (该值被近似为 $2 \times 10^{14}/\text{s}$),并认为源岩热解动力学参数的优化可以使用 $2 \times 10^{14}/\text{s}$ 的固定频率因子,通过单加热速率热解实验,仅对活化能分布进行优化即可;然而 Peters *et al.* (2015, 2016, 2018a); Peter (2020)指出基于不同加热速率(跨度为最低加热速率的 20 倍)的热解实验,可以对两个参数进行同时优化,而不是设定固定的频率因子。尽管关于有机质热降解是否具有普遍适用的频率因子长期存在争议,但是 Burnham 在与 Waples 讨论后,仍选择采用 $2 \times 10^{14}/\text{s}$ 的频率因子(Burnham, 2017b, 2021a, 2021b),并与 Schenk *et al.* (2017)合作,利用阿拉斯加北坡盆地(North Slope Alaska)的钻井资料和

实测 R_o -深度剖面重新优化了 Easy% R_o 模型中的活化能分布,以及 R_o 与反应程度(F)的关系函数,进而标定了全新的 Easy% R_o DL 模型(DL 即“dog-leg”),除了使用更高的频率因子外,该模型的平均活化能相比 Easy% R_o 模型也要稍高(表 2)。

Easy% R_o DL 模型显著提高了当实测 $R_o < 0.9\%$ 时对 R_o -深度剖面的拟合效果(Schenk *et al.*, 2017; Peters *et al.*, 2018a; Burnham, 2019, 2021b),相比 Basin% R_o 模型, Easy% R_o DL 模型在早生油窗阶段同样展现出“dog-leg”特征,但在 $R_o = 0.7\%$ 时斜率会快速增加(图 2b);另外该模型也同时提高了当 $R_o > 2.0\%$ 时的计算值(图 2a)。Easy% R_o DL 模型的校准得益于阿拉斯加北坡盆地超深层钻井($>6\ 500\text{ m}$)的连续实测 R_o -深度剖面、可靠的热流历史和钻井测温数据、20 多口钻井的 R_o -深度剖面均表现出了“dog-leg”曲线特征,且 $R_o > 2.0\%$ 的数据占比很多,因此该模型可能具有较高的地质条件适用性,且该模型近年来在盆地与含油气系统模拟研究领域得到了极大认可(Peters *et al.*, 2018a; Peter, 2020; Burnham, 2021b; Froidl *et al.*, 2020, 2021; Baniasad *et al.*, 2021; Burnaz *et al.*, 2023; Perkins *et al.*, 2023)。

2.3 Vitrimat 2018, Easy% R_o V 和 Easy% R_o B

2.3.1 Vitrimat 2018

在 Basin% R_o 和 Easy% R_o DL 模型相继推出后, Burnham (2019)撰文全面回顾了 Vitrimat 1989 和 Easy% R_o 模型的发展历程,客观地评述了它们存在的缺陷(见 1.1.2),并介绍了相关改进方案。在 Vitrimat 1989 模型计算 R_o 与 H/C 和 O/C 关系所用的样品基础上,加入更多实验室热解数据(煤和页岩均有),并进一步调整了 R_o 与 H/C 和 O/C 的比值关系,在 Vitrimat 2018(vitrimite)模型中:

$$\%R_o = 12 \exp[-3.2(\text{H/C}) - 1.2(\text{O/C})], \quad (21)$$

通过开放体系热解实验证实 $2 \times 10^{14}/\text{s}$ 的频率因子可能适用于 I 型和 II 型干酪根;由封闭体系加水热解实验得到的适用于 III 型干酪根的频率因子可能是更高的 2×10^{15} (Burnham, 2019)。此外, Vitrimat 1989 模型基于镜质体的热降解反应和光学特征设计,严格意义上该模型仅适用于腐殖型烃源岩或煤(即 III 型干酪根)。根据 Vitrimat 1989 模型的原理,仅需要更改 H/C 和 O/C 的比值,就可以设计适用于 I 型和 II 型干酪根模型、甚至是适用于沥青的化学动力学模型。因此 Burnham (2019)也推导了

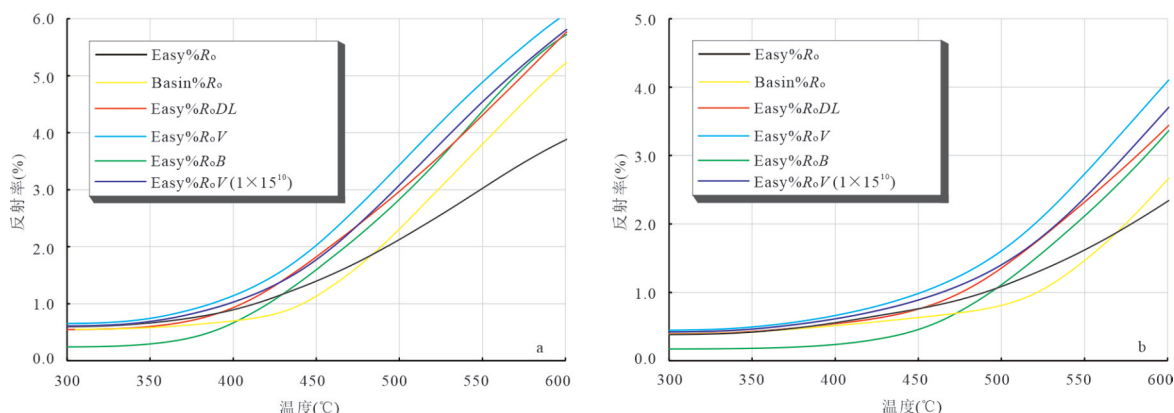


图3 20 °C/h(a)和20 °C/min(b)实验室加热速率条件下不同化学动力学模型计算的反射率与温度的关系

Fig. 3 The relationship between reflectance and temperature calculated by different chemical kinetics models at 20 °C/h (a) and 20 °C/min (b) laboratory heating rates, respectively

以 Vitrimat 2018 (vitrinite) 为基础为 I 型和 II 型干酪根设计的模型, 即 Vitrimat 2018 (Type-I) 和 Vitrimat 2018 (Type-II)。

2.3.2 Easy%RoV Easy%RoV 模型的校准原理与 Easy%Ro 相似 (Burnham, 2019), 基于 Vitrimat 2018 (vitrinite) 模型, 并在原有 Easy%Ro 模型校准活化能所用数据的基础上, 加入了更多实验室热解条件下煤和页岩 (煤为主) 的热解数据, 在确定频率因子 (2×10^{15}) 的情况下, 对活化能进行了优化, 最终得到的活化能分布同样相比 Easy%Ro 模型稍高 (表 2)。

在 3 °C/Ma 地质升温速率下, Easy%RoV 没有改善当 $R_o < 0.9\%$ 时的计算效果, 该模型与 Easy%Ro 模型的计算结果差异不大 (图 2c), 但 Easy%RoV 显著提高了当 $R_o > 2.0\%$ 时的计算值 (图 2a)。因此, 在地质升温速率下, 为 R_o 设计的新一代化学动力学模型全部提高了当 $R_o > 2.0\%$ 时的计算值 (图 2a), 这也改善了早期 Easy%Ro 模型校准活化能时缺少 $R_o > 2.0\%$ 样品的缺陷 (Sweeney and Burnham, 1990; Burnham, 2021a, 2021b)。而在 20 °C/h (图 3a) 和 20 °C/min (图 3b) 实验室加热速率下, Easy%RoV 模型计算的 R_o 值是最高的, 并与实验室加热速率下的热解数据拟合效果最佳 (Burnham, 2019)。因此相比 Easy%RoDL 模型更加适用于地质条件, Easy%RoV 模型可能更加适用于实验室加热条件。

2.3.3 Easy%RoB Easy%RoB 模型是为 BR_o 设计的化学动力学模型 (Burnham, 2019), 该模型的设计主要基于以下几点认识: (1) III 型干酪根中镜质体含量高, 在整个热演化过程均可利用 R_o 结合相关化学动力学模型研究热历史, 因此 BR_o 化学动力学模

型的概念仅面向 I 型和 II 型干酪根烃源岩; (2) 中-低熟阶段倾油型烃源岩 (I 型干酪根) 生成的固体沥青与镜质体比较难区分, 因此使用 II 型干酪根的 Vitrimat 2018 (Type II) 模型计算的 R_o 可能与实测 R_o 具有更好的可对比性; (3) 尽管不同学者提出了大量 BR_o - VR_o 函数关系, 但 Schmidt *et al.* (2019, 见该文附件) 提出了关于 BR_o - VR_o 函数关系进行数据质量控制的 6 条建议, 经过筛选后的 8 组数据表现出了良好的正相关性 ($R^2 = 0.9801$)。这 8 组数据中由 Jacob (1989)、Landis and Castaño (1995)、Mählmann and Le Bayon (2016) 和 Hackley and Lewan (2018) 给出的 BR_o - VR_o 数据, 与 Vitrimat 2018 (Type II) 模型计算的 R_o 值拟合效果较好, 但 Burnham (2019) 并未详细解释选取这 4 组数据的原因。在上述认识的基础上, Easy%RoB 模型采用了与 Easy%Ro 和 Easy%RoV 相似的校准原理, 在采用 2×10^{14} 频率因子的基础上, 使用 II 型干酪根烃源岩的热解数据优化了活化能分布 (Burnham, 2017a, 2021a, 2021b)。

根据地质条件 (Jacob, 1989; Stasiuk, 1994; Landis and Castaño, 1995; Mastalerz and Glikson, 2000; Araujo *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2016) 和实验室加热条件下 (Hackley and Cardott, 2016; Hackley and Lewan, 2018; Peters *et al.*, 2018b; 王晔等, 2020; Lohr and Hackley, 2021) 观察到的现象, 在相同热史条件下: 当 $R_o < 1.5\%$ 时, BR_o 始终低于 R_o ; 当 $R_o < 0.6\%$ 时, BR_o 显著低于 R_o ; 当 $R_o > 1.5\%$, BR_o 基本与 R_o 相等。在 3 °C/Ma 地质升温速率下, Easy%RoB 模型计算的 BR_o 曲线, 与 Easy%RoDL 模型计算的 R_o 曲线 (图 2a、图 2c) 相比, 非常符合上述现象; 但

在实验室加热速率下, Easy% R_oB 模型计算的 BR_o 曲线, 与 Easy% R_oV 模型计算的 R_o 曲线相比(图 3), 并不符合上述现象. 因此可以推测, Easy% R_oB 模型具有较高的地质条件适用性, 实验室条件下适用性不高.

相比于 Easy% R_oDL 模型已经在盆地和含油气系统模拟研究中得到广泛的使用, 目前几乎没有公开报道的研究案例使用 Easy% R_oB 模型. PetroMod 盆地模拟平台始终保持对全球范围内公开发表的化学动力学参数进行及时的嵌入, 但截止笔者撰文时, 其官方推送最新版本仍没有嵌入 Easy% R_oB 模型(操作步骤见下文), 这可能是该模型至今没有得到关注和实际运用的主要原因.

3 从化学动力学参数到盆地与含油气系统模拟

化学动力学模型最终的运用领域是结合盆地与含油气系统模拟平台(Hantschel and Kauerauf, 2009), 利用盆地的钻井资料、有机地球化学和有机质反射率资料, 开展盆地热历史、有机质热演化、油气资源评价等定量化研究; PetroMod 作为最广泛使用的盆地与含油气系统模拟软件, 内置功能强大的 Calibration 化学动力学模块, 可以对 Arrhenius 反应方程中的频率因子和活化能分布进行调整, 从而建立不同的化学动力学模型.

表 3 给出了 Easy% R_o 、Basin% R_o 、Easy% R_oDL 、Easy% R_oV 和 Easy% R_oB 模型录入 Calibration 化学动力学模块的参数转换方式. 由于 Arrhenius 方程为一级反应方程, 因此反应级数(Reaction order)为 1. 初始比值(Initial ratio)表示某一活化能的反应量占总反应量的多少, 即某一活化能的初始比值=该活化能的反应量/总反应量(表 3); 不同模型中, 各活化能的反应量及总反应量见表 2. 各模型具有不同的 R_o 与总反应程度(F)关系(表 2): 初始 R_o , 则 $F=0$; 终止 R_o , 则 F =总反应量.

4 新一代化学动力学模型应用实例

笔者以地质研究过程中遇到的一些实际问题, 展示新一代化学动力学模型的几个运用情景.

4.1 超深层烃源岩热成熟度标定和预测

位于华北板块克拉通东部的渤中凹陷是整个渤海湾盆地的沉降中心, 渤中凹陷的高地热状态造

表 3 从化学动力学参数录入盆地与含油气系统模拟平台的参数转换

Table 3 Parameter conversion from chemical kinetic parameters into petroleum system and basin simulation platform

模型	Easy% R_o	Basin% R_o	Easy% R_oDL	Easy% R_oV	Easy% R_oB
E	初始比值				
34	0.035 3	0.020 1			
36	0.035 3	0.015 5			
38	0.047 1	0.061 7	0.0211		
40	0.047 1	0.051 9	0.031 6	0.033 0	
42	0.058 8	0.053 9	0.042 1	0.044 0	0.010 0
44	0.058 8	0.037 3	0.052 6	0.049 5	0.020 0
46	0.070 6	0.037 3	0.042 1	0.049 5	0.020 0
48	0.047 1	0.034 9	0.042 1	0.049 5	0.030 0
50	0.047 1	0.030 6	0.031 6	0.044 0	0.070 0
52	0.082 4	0.006 7	0.042 1	0.049 5	0.080 0
54	0.070 6	0.125 3	0.073 7	0.054 9	0.150 0
56	0.070 6	0.113 0	0.105 3	0.060 4	0.130 0
58	0.070 6	0.111 0	0.094 7	0.065 9	0.110 0
60	0.058 8	0.082 5	0.073 7	0.076 9	0.080 0
62	0.058 8	0.064 4	0.063 2	0.087 9	0.070 0
64	0.047 1	0.055 6	0.052 6	0.076 9	0.060 0
66	0.035 3	0.051 8	0.052 6	0.065 9	0.060 0
68	0.023 5	0.009 3	0.042 1	0.054 9	0.050 0
70	0.023 5	0.026 7	0.042 1	0.044 0	0.035 0
72	0.011 8	0.010 4	0.031 6	0.033 0	0.025 0
74			0.031 6	0.033 0	
76			0.031 6	0.027 5	
初始 R_o	0.202	0.210	0.223	0.223	0.150
终止 R_o	4.688	6.365	7.501	6.465	6.067
$A(1 \times 10^{25}/\text{Ma})$	31.6	30.65	632	6320	632

注: 在 PetroMod 软件中, 1 Ma 被严格定义为 $3.153 6 \times 10^{13} \text{s}$, 这与 Sweeney and Burnham (1990, 见该文附录) 给出的 $3.16 \times 10^{13} \text{s}$ 近似值误差仅约为 0.2%, 因此将 1 Ma 设置为 $3.153 6 \times 10^{13} \text{s}$ 或 $3.16 \times 10^{13} \text{s}$ 均可; PetroMod 软件中默认频率因子的单位为 $1 \times 10^{25}/\text{Ma}$, 其中 s 为秒, Ma 为百万年, 因此频率因子 ($1 \times 10^{25}/\text{Ma}$) = 频率因子 (s^{-1}) $\times 3.16 \times 10^{13} \text{s}/\text{Ma}/10^{25}$; 也可改变频率因子的默认单位为 s^{-1} , 读者亦可根据表 2 中的参数进行设置. 在读者根据表 2 或表 3 的数据建立不同化学动力学模型时, 请注意较新版本 PetroMod 软件中初始比值(Initial ratio)单位为百分比(%).

成深层碎屑岩成岩作用十分强烈, 储层物性较差. 另外由于海上油气勘探和开发成本高, 造成渤中凹陷很少钻探深度超过 3 500 m 的碎屑岩地层, 因此对渤中凹陷深层的热状态和烃源岩成熟度研究较少. 近年来在渤中凹陷的潜山勘探评价过程中, 获得了大量渤中凹陷大于 3 500 m 深度的烃源岩 R_o 数据和试油温度数据. 渤中凹陷自新生代以来基本是

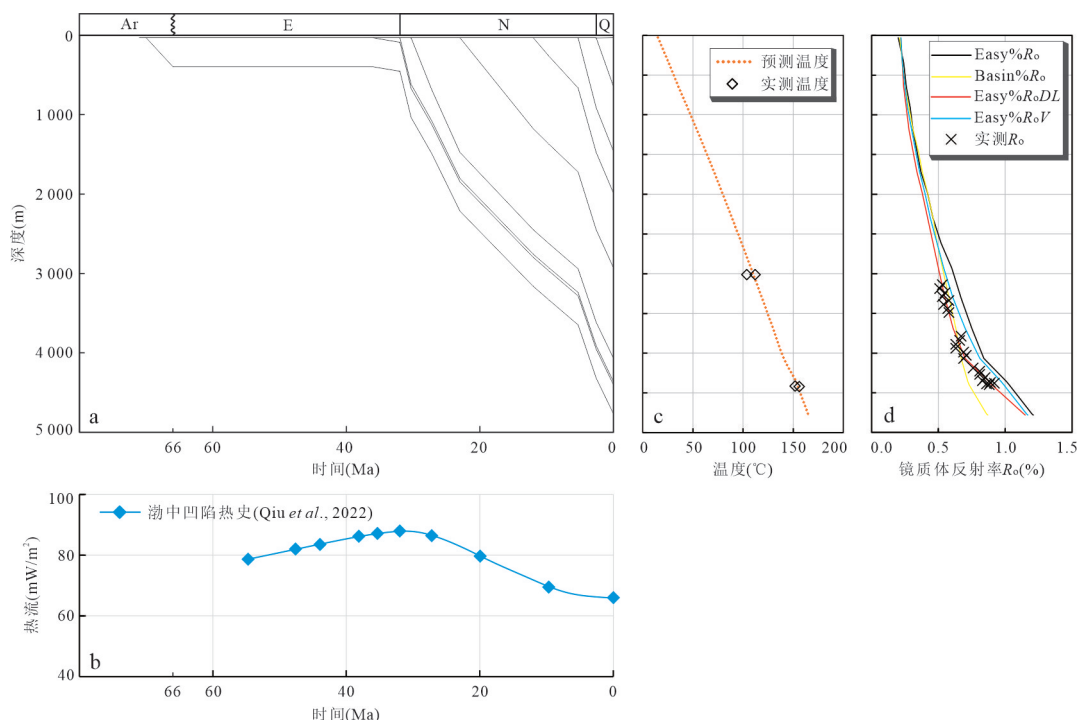


图 4 渤海湾盆地渤中凹陷钻井的埋藏史、热流史和镜质体反射率-深度剖面

Fig. 4 Burial history, heat flow history and vitrinite reflectance-depth profile of Bozhong sag in offshore Bohai Bay basin
图 4a 中太古界(Ar)与新生界(E)之间用波浪线表示沉积间断;图 4b 中热流演化参考 Qiu *et al.* (2022), 现今热流利用钻井实测温度标定, 已省略

连续沉降, 现今深层烃源岩成熟度主要受控于现今地温场, 这为校验裂谷盆地深部地温状态、实测 R_o -深度剖面 and 化学动力学模型之间的适用性关系提供了绝佳机会 (Nielsen *et al.*, 2017; Peters *et al.*, 2018a; Burnham, 2019)。

根据渤中凹陷实钻井资料建立了单井埋藏史 (图 4a), 岩石热导率数据参考 Qiu *et al.* (2022)。关于渤中凹陷的热流史, 早前的研究认为渤海湾盆地经历了古近纪裂陷期和新近纪裂后期 (热沉降期) 两个基本过程, 热流逐渐升高至古近纪末期 (裂陷期), 随后在新近纪 (裂后期) 逐渐降低。近年来的盆地动力学研究表明, 渤海海域始新世晚期-渐新世的成盆机制为受控于郯庐断裂带走滑控制下的右行右阶拉分盆地 (Huang *et al.*, 2015), 因此热流演化历史参考 Qiu *et al.* (2022) (图 4b), 现今地温条件利用太古界试油温度数据和东营组地层随压测温数据约束 (图 4c), Easy% R_o 、Basin% R_o 、Easy% R_oDL 和 Easy% R_oV 等 4 个模型被用于标定该井的 R_o -深度剖面 (图 4d)。

观察到经典的 Easy% R_o 模型预测的 R_o 曲线高于实测 R_o , Basin% R_o 模型和 Easy% R_oDL 模型在 $R_o < 0.7\%$ 时均表现出了较好的拟合效果, 但

是当实测 $R_o > 0.7\%$ 时, Easy% R_oDL 模型似乎表现出了更好的拟合效果 (图 4d); 以排烃门限为例 ($R_o = 0.7\%$), Easy% R_o 模型估算的深度约为 3 500 m, Easy% R_oDL 模型估算的排烃门限约为 4 000 m, Basin% R_o 模型估算的排烃门限高达 4 250 m, 不同模型估算的排烃门限差异巨大 (图 4d)。

标定和预测深层未钻遇烃源岩的成熟度, 对资源潜力评价和油气勘探部署具有重要意义。以渤中凹陷为例, 其深层东营组和沙河组烃源岩最大埋深分别超过 7 000 m 和 8 000 m。对深部未钻遇烃源岩进行成熟度预测和资源潜力评价时, 则需要利用已钻遇浅部地层的温度或实测 R_o , 那么到底以已钻遇浅部地层的温度还是实测 R_o 为准 (Nielsen *et al.*, 2017; Peters *et al.*, 2018a)?

下面展示最常见的两个操作方法, 方法 (1): 将图 4 中渤中凹陷的钻井深度下沿, 以模拟预测围区凹陷深层的烃源岩成熟度 (图 5), 井底热流仍利用浅层实测钻井温度约束且热流历史保持不变 (图 5c、5b) (Qiu *et al.*, 2022), 并以预测效果最佳的 Easy% R_oDL 为准预测深层成熟度 (图 4d, 5a)。方法 (2): 图 5d、5e 和 5f 则是盆地模拟中另一种常见的情况, 研究人员通常会选择利用 Easy% R_o 预测的 R_o 曲

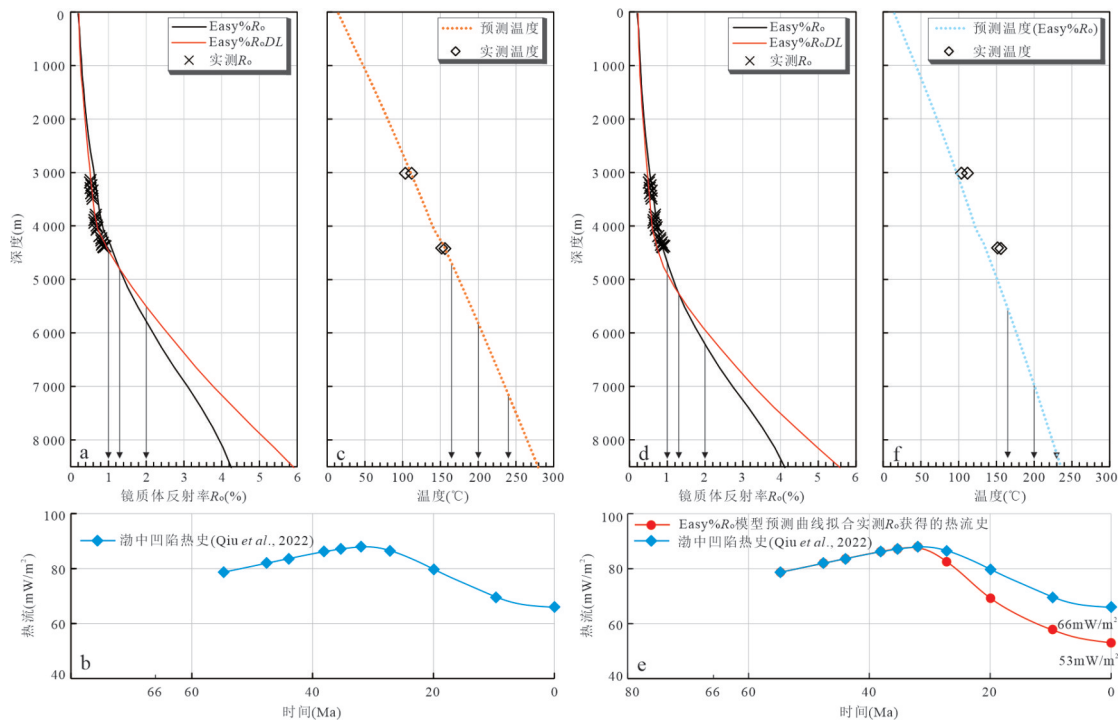


图5 利用浅层钻井温度和浅层镜质体反射率-深度剖面标定的渤海湾盆地渤中凹陷超深层成熟度预测曲线和温度曲线
 Fig. 5 Prediction of ultra-deep maturity curve and temperature curve of Bozhong sag in offshore Bohai Bay basin using shallow drilling temperature and shallow vitrinite reflectance-depth profile calibration, respectively

图5b和5e中热流演化(蓝色线)参考Qiu *et al.* (2022), 现今热流利用钻井实测温度标定, 已省略; 图5e中热流演化(红色线)利用Easy% R_0 模型反演标定

线与实测 R_0 拟合 (Nielsen *et al.*, 2017; Peters *et al.*, 2018a), 并反演出现今井底热流, 而这种方法标定的井底 53 mW/m^2 热流值与实际 66 mW/m^2 热流值存在巨大差异 (图 5e)。

在图 5 中, 两种方法标定的热演化阶段对应的深度, 如生油高峰 ($R_0=1.0\%$)、油窗下限 ($R_0=1.3\%$) 和湿气窗下限 ($R_0=2.0\%$) 均存在巨大差异 (图 5a, 5d); 不同热流史标定的温度曲线所指示的相态转换深度, 如油热裂解气起始温度 (165°C)、油裂解高峰 (200°C) 和油完全裂解温度 (240°C) 等同样存在巨大差异 (图 5c, 5f) (刘岩等, 2017)。

以渤海湾盆地的地震解释资料和钻井资料开展的差异类比研究如图 6 所示, 图 6a 和图 6b 即方法 (1), 图 6a 渤海湾海域盆地现今大地热流参考唐晓音等 (2023), 热流历史参考图 5e, 在此基础上利用 Easy% R_0,DL 模型计算出沙河街组三段底部成熟度 (图 6b); 图 6c 和图 6d 即方法 (2), 图 6c 为利用典型钻井的 R_0 -深度剖面 (成熟度普遍较低) 和 Easy% R_0 模型反演出单个点热流数据, 并参考图 6a 等值线趋势, 插值绘制的大地热流等值线图, 热流历史参考图 5e, 进一步利用 Easy% R_0 模型正演计算出深层沙

河街组三段底部成熟度。类比不难发现, 由于 Easy% R_0 模型在中-低成熟度阶段的计算值过高, 则反演获得的热流值较低 (图 5e, 图 6c)。Easy% R_0,DL 模型和 Easy% R_0 模型分别计算的成熟度平面图中: (1) 生油高峰 ($R_0=1.0\%$) 分布范围差异不大 (图 6c, 6d), 这是因为两种方法对浅层钻井的 R_0 -深度剖面拟合效果均较好 (图 5a, 5d); (2) Easy% R_0,DL 模型计算的油窗下限 ($R_0=1.3\%$) 范围稍大; (3) Easy% R_0,DL 模型计算的湿气窗下限 ($R_0=2.0\%$) 范围要明显大出很多。进一步, 在图 6 中, 选取渤中凹陷, 在参考典型湖相烃源岩 (C 型有机相) 生排烃动力学参数的基础上 (Baur, 2019), 计算得到的总生烃量和总排烃量, 方法 (1) 相比方法 (2) 分别高出约 16% 和约 19%。

因此, 如果以浅层实测温度数据为准, 选用不同化学动力学模型会对深层的烃源岩成熟度形成不同认识 (图 4d, 图 5a, 5d, 图 6b, 6d); 如果以浅层的实测 R_0 为准, 在选用不同化学动力学模型 (目前国内学者仍以运用 Easy% R_0 模型为主) 计算的成熟度曲线并与实测 R_0 拟合时, 则会严重低估热流值 (或地温梯度) (图 5e), 并最终导致错误低估凹陷的

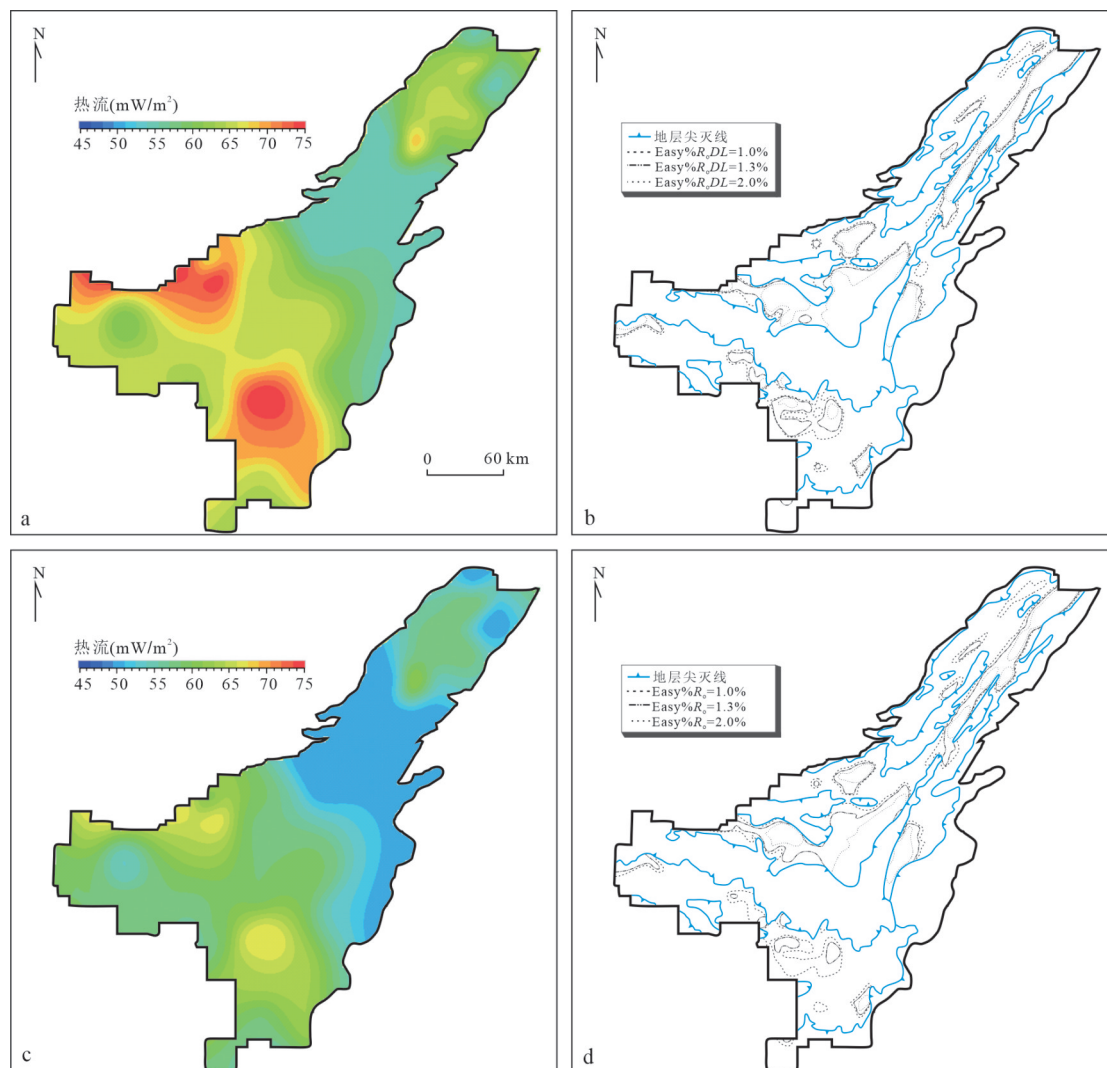


图6 渤海湾盆地海域大地热流等值线图 and 沙河街组三段底部成熟度等值线

Fig. 6 Heat flow contour map and maturity contour line of the third member of Shahejie Formation of offshore Bohai Bay basin

生排烃潜力(图6)(Nielsen *et al.*, 2017; Peters *et al.*, 2018a)。

上述研究显然证实不同化学动力学模型在标定和预测深层烃源岩成熟度、地层温度、油气相态和计算生排烃量等方面会形成不同的认识。

4.2 中-低成熟度烃源岩反演热历史及其在盆地动力学研究中的应用

位于下扬子板块的南黄海盆地是中国近海唯一没有商业性油气发现的晚中生代-新生代裂谷盆地。南黄海与其相邻的苏北盆地地壳厚度高达32~34 km,莫霍面起伏与裂谷盆地地层之间无镜像关系,居里面深度高达35 km,现今盆地地温场特征显著低于松辽盆地、渤海湾盆地、东海盆地和南海陆缘裂谷盆地群(唐晓音等,2023),下扬子裂谷盆地的地球物理证据证实该区没有

深部软流圈热上涌的深部构造动力学背景。

笔者曾同时使用 Easy% R_o 模型和 Easy% R_o,DL 模型,校准了由地球动力学模型计算的初步热流史(图7)(李志强等,2022)。其中图7b和7e为使用 Easy% R_o,DL 模型计算的 R_o 曲线拟合实测 R_o ,反演获得了盆地的热流史(图7c,7f),并对比了此热史条件下 Easy% R_o 预测的 R_o 曲线(图7b,7e);而当使用 Easy% R_o 计算的 R_o 曲线拟合实测 R_o 时,则反演获得的热流史明显偏低(图7c,7f),这与图5的结论类似。

上述研究纠正了前人使用中-低熟烃源岩样品结合 Easy% R_o 模型反演热历史的不恰当做法(Morrow and Issler, 1993; Nielsen *et al.*, 2017; Peters *et al.*, 2018a; Burnham, 2019),但即便选择合适的 Easy% R_o,DL 模型反演获得了稍高的热流演化史

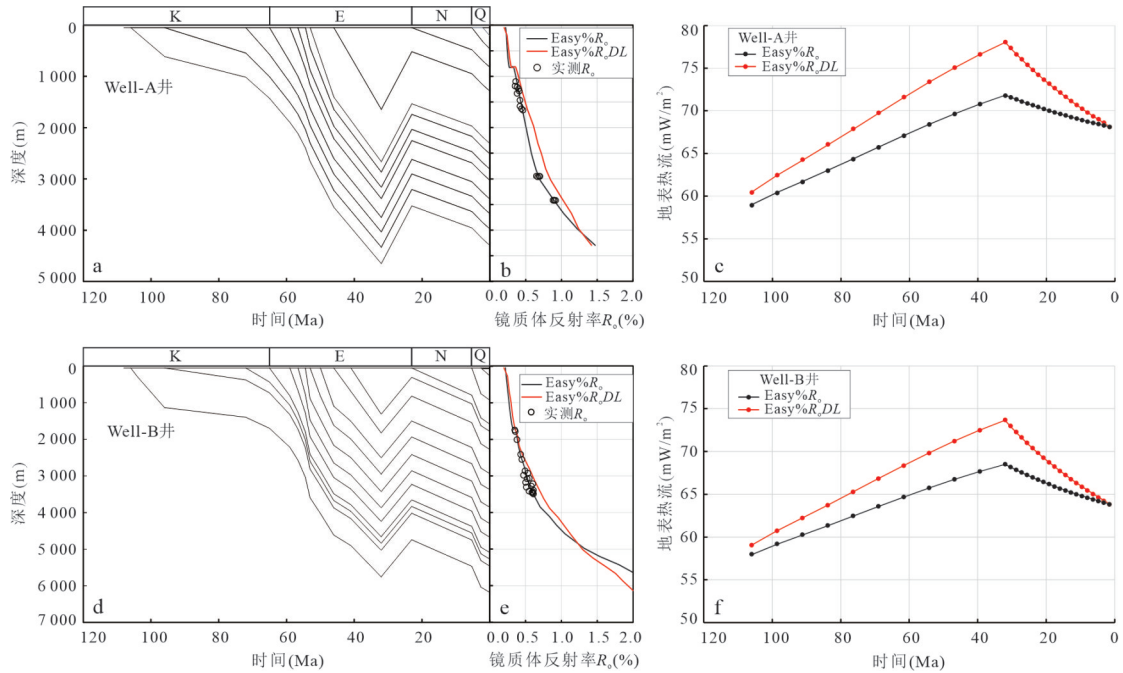


图7 分别使用Easy% R_0 DL模型和Easy% R_0 模型标定的南黄海盆地热流演化史

Fig. 7 Heat flow evolution history of the South Yellow Sea Basin calibrated by Easy% R_0 DL and Easy% R_0 , respectively

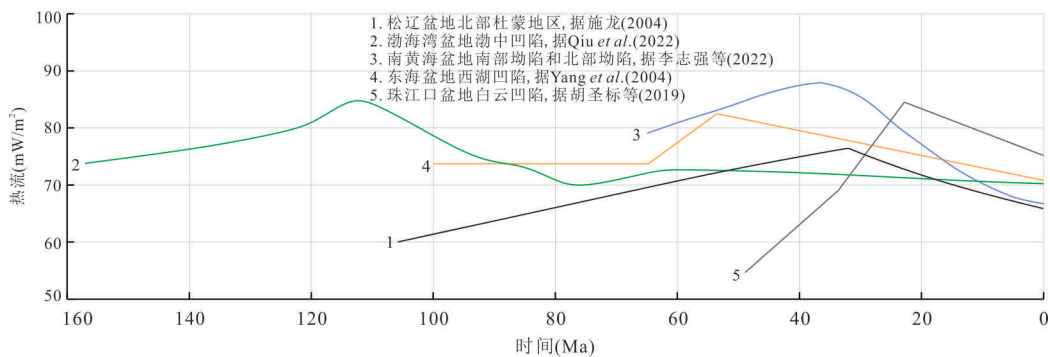


图8 中国东部裂谷盆地热流演化史

Fig. 8 Thermal evolution history of rift basins in eastern China

胡圣标等(2019)对珠江口盆地开展的构造-热演化研究为基底热流,推测珠江口盆地可能具有稍高的地表热流史

(图7c, 7f),但南黄海盆地古热流演化史依然显著低于中国东部主要含油气裂谷盆地(图8). 结合该盆地一系列不具备深部软流圈热上涌的地球物理证据,和现今较低的地温场特征(唐晓音等, 2023),该研究也首次为南黄海晚中生代-新生代裂谷盆地的构造动力学研究提供了直接的地热学证据,并为相关资源潜力研究提供了可靠的热历史.

4.3 化学动力学参数结合生烃动力学参数建立生烃模型

化学动力学和生烃动力学是当前研究烃源岩热演化和生烃过程的两个端元模式(Waples, 2022). 在已经确定埋藏史和热历史的条件下,生烃

动力学利用实验室条件下的动力学参数,以地质升温速率外推以定量计算生烃量(转化率)(Pepper and Corvi, 1995; Waples and Marzi, 1998);化学动力学模型以预测烃源岩热演化过程为主,由于同一种有机相的烃源岩在大多数盆地都具有相似的生烃动力学特征,因此 R_0 可以间接估算烃源岩的生烃量(转化率). 对典型湖相烃源岩来说,~0.7% R_0 时开始大量排烃,~1.0% R_0 时达到生油高峰. 而生烃动力学的广泛应用让勘探家直观地了解到不同有机相的生烃过程差异,同样是热演化至~1.0% R_0 ,煤或煤系烃源岩仅刚开始缓慢的生烃. 将化学动力学模型和生烃动力学参数相结合,即模仿相同

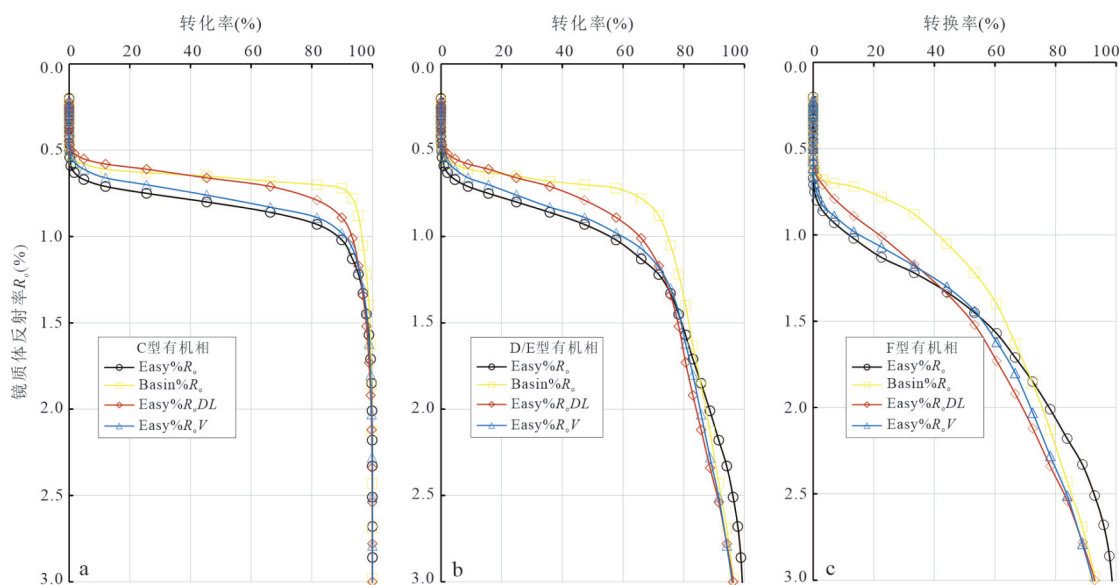


图9 $3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 地质升温速率下生烃动力学参数与化学动力学参数交汇建立的生烃地质模型

Fig. 9 Hydrocarbon generation geological model established by the intersection of hydrocarbon generation kinetic parameters and organic matter chemical kinetic parameters under the condition of the geological heating rate at $3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$

升温速率下的有机质成熟过程和生烃过程,则可以直观地了解不同类型烃源岩的生烃差异.利用 Calibration 化学动力学模块和 Kinetics 生烃动力学模块,将不同湖相源岩生烃动力学参数(C相、D/E相和F相)和化学动力学参数以相同地质升温速率外推,交汇建立了生烃模型(图9).

当确定适用于某个盆地的化学动力学模型(见5.1讨论),并获得该盆地典型烃源岩的生烃动力学参数后,转化率也可进一步引申为累计生烃量、生烃速率等参数(图9);而随着生排烃模拟实验的发展,也可以基于生排烃模拟实验的加热速率,建立 R_o 与生排烃量之间的交汇关系.这样的生烃模型(化学动力学参数-生烃动力学参数)或生排烃模型(化学动力学动力参数-生排烃模拟参数)可为勘探家更好地理解烃源岩差异,当获得烃源岩样品的成熟度和有机相类型(或干酪根类型)后,则可快速地了解烃源岩所处的生排烃阶段,这可为理解烃源岩生烃潜力和快节奏的勘探决策提供理论建议.但需要强调的是,由于不同模型在生油窗(特别是 $0.7\% < R_o < 1.0\%$ 阶段)预测的 R_o 差异较大(图2),与生烃动力学参数结合建立的生烃地质模型也存在较大差异,如图9a, Basin% R_o 模型预测烃源岩 $R_o=0.7\%$ 时转化率就达到了80%,而 Easy% R_o 模型预测当 $R_o=0.9\%$ 时转化率才可以达到80%.

除了上述介绍的研究案例外,化学动力学模型可以计算地层经历过的最高古温度并估算剥蚀厚

度(胡圣标等,1999b);由化学动力模型建立的盆地热历史,不仅可以了解盆地的大陆动力学背景,还可以进一步开展岩石圈热结构演化和热-流变学演化等研究工作(Qiu *et al.*, 2014, 2016; 邱楠生等, 2015, 2017);在有机地球化学研究领域,学者利用热模拟实验讨论不同热演化阶段或不同赋存状态的生物标志化合物参数/芳烃参数有效性时(Wu and Geng, 2016; Zheng *et al.*, 2023),同时会利用 Easy% R_o 模型计算实验室加热速率下的 R_o .综上所述,化学动力学模型在盆地模拟、盆地地热学和盆地动力学等研究领域的应用十分广泛.

5 运用化学动力学模型存在的问题及研究建议

设计任何化学动力学模型时,其数据基础都是有限的,但是其应用过程中要推广到全球范围内的沉积盆地或实验室条件(特别是实验室加热速率也有数量级差异),因此在未来开展新一代化学动力学模型的适用性研究显得尤为重要.另外,化学动力学模型根据反射率数据反演热史并预测有机质热演化过程,因此反射率数据的质量也是另外一个重要的影响因素.

5.1 新一代化学动力学模型的适用性问题

5.1.1 地质升温速率下的适用性问题 从 Burnham *et al.*(2016)、Nielsen *et al.*(2017)和本文的研究

来看(图 4, 图 5 和图 6), 具有连续沉降特征、连续实测 R_o (或 BR_o)–深度剖面、现今地温场控制盆地烃源岩热演化的盆地, 是比较化学动力学模型适用性的天然试验场。但是中国大部分的盆地属于“残余盆地”, 主要地质特征即是在地质历史的某一时期盆地经历构造反转后, 烃源岩热演化终止并且热成熟度特征定型, 现今地温场基本不控制烃源岩热演化。除渤海湾盆地、南海陆缘裂谷盆地群、塔里木盆地库车凹陷和塔中地区、准噶尔盆地以外, 其余如松辽盆地、鄂尔多斯盆地、四川盆地和塔里木盆地等超级含油气盆地 (Fryklund and Satark, 2020), 主体均属于“残余盆地”; 由于这些超级盆地(群)现今地温场不控制烃源岩热演化, 因此选择不同的化学动力学模型, 只会标定出不同的热历史。如图 7 中, 南黄海盆地同样是一个残余盆地, 该盆地裂陷期最后时刻的峰值热流均由不同化学动力学模型标定, 进一步加入 Basin% R_o 模型和 Easy% R_o V 模型, 则可以标定出 4 种峰值热流不同, 但大体演化趋势相似的热流史。又例如, 化学动力学模型计算 R_o 的过程中, 计算结果除了受该模型的动力学参数影响外, 主要的控制因素是时间和温度, 在图 5 中, 尽管 Easy% R_o 模型在 $R_o < 0.9\%$ 时计算值过高 (Morrow and Issler, 1993), 但如果反演出一个长时间较低的热流史 (图 5e), 仍可以实现 Easy% R_o 计算的 R_o 曲线和实测 R_o –深度剖面获得可接受的拟合效果 (图 5d)。图 7 和图 5 的研究表明, 对于任意 R_o –深度剖面, 使用不同的化学动力学模型, 均可以反演出不同的热史。

针对上述问题, 笔者提出如下研究建议: (1) 现今地温场控制烃源岩热演化的盆地, 可以对钻井开展系统的测温、进行 R_o –深度剖面的测量, 用于校验现今地温场、化学动力学模型和 R_o –深度剖面之间的关系; (2) 邱楠生等 (2020) 撰文评述指出, 除了有机质反射率外, 类似可以重建盆地热史的古地温标还有很多, 因此对于残余盆地, 应该重视使用其他古地温标参数建立盆地热史, 并在该热史条件下使用不同化学动力学模型计算 R_o 曲线与实测 R_o –深度剖面进行对比。

5.1.2 实验室加热速率下的适用性问题 针对实验室加热速率下的适用性问题研究则相对比较简单, 建议选取煤或腐殖型烃源岩 (避免 BR_o 数据干扰), 设计不同的加热速率, 对比不同时间节点的样品实测 R_o 与不同模型计算的理论 R_o 曲

线, 探讨各模型在实验室加热速率下的适用性。

但仅讨论某个模型在实验室加热速率下的适用性, 似乎仍存在研究缺陷。例如, Easy% R_o V 模型在实验室加热速率下计算的 R_o 曲线与热解数据拟合效果较好 (Burnham, 2019), 但在地质升温速率下, 该模型相比 Easy% R_o 模型在 $R_o < 0.9\%$ 时没有改善预测效果 (图 2c), 则将该模型在实验室加热速率下计算的 R_o 理解为地质升温速率下的 R_o , 在 $R_o < 0.9\%$ 时可能并不准确; 又例如, Easy% R_o DL 模型在地质升温速率下可能具有较高的适用性 (Peters *et al.*, 2018a), 但该模型在实验室加热速率下计算的 R_o 曲线与热解数据拟合效果不佳 (Burnham, 2021b), 显然该模型也不适用于在实验室加热速率下计算 R_o 。因此, 将实验室加热速率下计算的 R_o 理解为地质升温速率下的 R_o , 则需要寻找一个同时在地质升温速率和实验室加热速率下均具有较高适用性的模型。近期 Burnham (2021a) 撰文指出将 Easy% R_o V 模型中的频率因子由 $2 \times 10^{15}/s$ 降低为 $1 \times 10^{15}/s$, 在实验室条件和地质条件下均可取得不错的拟合效果。在 $3^\circ C/Ma$ 地质升温速率下, 当 $R_o < 0.9\%$ 时, Easy% R_o V ($1 \times 10^{15}/s$) 模型的计算值小于 Easy% R_o 模型的计算值 (图 2b) 和 Easy% R_o V 模型的计算值 (图 2c), 且与 Easy% R_o DL 模型的计算值接近 (图 2b); 在实验室加热速率下, Easy% R_o V ($1 \times 10^{15}/s$) 模型的计算值仅略低于 Easy% R_o V 模型的计算值 (图 3)。综合来看, Easy% R_o V ($1 \times 10^{15}/s$) 模型可能是衔接地质升温速率和实验室加热速率的最佳模型 (Burnham, 2021b), 但针对该模型仍需开展适用性问题研究。

需要特别强调, 在进行热模拟实验时, 很多研究人员使用实验室加热速率计算 R_o , 并将其理解为地质升温速率下的 R_o , 这似乎没有严谨的考虑 Arrhenius 平行一级反应中频率因子–活化能和时间–温度之间的动力学补偿效应 (Stainforth, 2009; Waples and Nowaczewski, 2013) (另文讨论)。

5.2 反射率测量的准确性

准确的反射率测量数据是利用化学动力学模型研究盆地热历史的基础。Hackley *et al.* (2015) 召集了来自 14 个国家 22 个实验室的 28 名分析人员, 基于 ASTM D7708 标准对 6 个样品进行了重复测量。这些样品代表了各种类型的页岩: R_o 值从未成熟到高成熟 ($0.31\% \sim 1.53\% R_o$); 贫有机质到富有机质, 总有机碳含量 (TOC) 从低到高 ($1\% \sim 22\%$); 样

品干酪根类型有 I 型、II 型和 III 型。该项研究的统计结果表明:同一人员对同一样品重复测量(即重复性)的结果不会出现较大偏差($0.03\% \sim 0.11\% R_o$);但不同人员对同一样品的测量(即再现性)则会出现较大偏差($0.12\% \sim 0.54\% R_o$);成熟度增高或有机质含量降低,则测定重复性和再现性的绝对偏差增大;III 型干酪根由于镜质组含量高而易于识别,重复性的绝对偏差更低;中-低熟阶段固体沥青(反射率略低)和镜质体难以区分是仍是困扰分析人员的最大问题。

因此,同一块样品且基于同样的测试流程,不同分析人员给出的测定结果存在一定差异,在 BR_o 测定中也存在相似问题(Hackley *et al.*, 2020a),这会导致最终反演出的盆地热历史存在差异。Hackley *et al.*(2015)提出未来的反射率测量研究方向包括:(1)建立网络在线的有机岩石学图集,协助分析人员更好地区分有机显微组分;(2)由国际煤和有机岩石学会(ICCP)提供分散有机质岩相学方面的培训课程,并提供特征良好并附有补充资料的样品集;(3)在有机质反射率领域推行认证项目,即 IC-CP 推行的单一煤(Single Coal Accreditation Program, SCAP)、分散有机质(Dispersed Organic Matter Vitrinite Reflectance Accreditation Program, DOMVR)和混合煤(Coal Blends Accreditation Program, CBAP)等反射率测定认证项目。除了人为因素造成的测量误差以外,测量 R_o 的制片方法也是重要的影响因素(Borrego *et al.*, 2006),而相关制片技术也在不断地探索和改进(Gorbanenko, 2017; Hackley *et al.*, 2020b; Burnaz *et al.*, 2023)。

上述这些研究方向有助于帮助有机岩石学家和分析人员进一步提高反射率测量的准确性,并为盆地热历史研究提供更加可靠的反射率数据。

5.3 镜质体反射率抑制

本文并没有介绍超压和富氢组分对 R_o 抑制的研究案例及其衍生的化学动力学模型,目前对上述问题的认识存在局限、甚至是误区。

关于超压抑制 R_o:在 McTavish(1978)首先报道了北海盆地超压地层内镜质体反射率受到抑制的现象后,Hao *et al.*(1995)系统报道了在莺歌海盆地出现的超压对 R_o 抑制的研究案例,并展示了由 TTI_{ARR} 法(Wood, 1988)计算的预测 R_o 曲线低于实测 R_o;在后续的研究中,Hao *et al.*(1998, 2007)进一步提供了岩石热解数据(产率指数、热解峰温

T_{max})-深度剖面、生物标志化合物热成熟度参数-深度剖面以及由 Easy%R_o 模型计算的预测 R_o-深度剖面,即使不考虑 Easy%R_o 模型在 R_o < 0.9% 时计算值过高的缺点(Morrow and Issler, 1993),热解峰温 T_{max}(Hao *et al.*, 1995)、产率指数和生物标志化合物热成熟度参数在超压层段随深度出现负相关性或不相关(Hao *et al.*, 1998, 2007),以及实测 R_o > 1.0% 时明显小于 Easy%R_o 模型计算值(Hao *et al.*, 1998, 2007),均表明地质条件下超压抑制 R_o 及有机质热演化是客观存在的地质现象。另外,如果以静岩压力梯度 27 MPa/km 计算,Dalla Torre *et al.*(1997)开展的 50 MPa、100 MPa 和 200 MPa,以及 Le Bayon *et al.*(2011)开展的 200 MPa 加压热解实验也符合客观的地质条件,同样证实存在超压抑制 R_o 的现象。尽管如此,笔者仍对大部分所谓超压抑制 R_o 的研究案例(特别是在中国东部裂谷盆地)感到疑惑,因为大部分研究案例报道的超压抑制 R_o 的情景出现在未熟-早生油窗阶段的倾油型湖相烃源岩中,并与经典的 Easy%R_o 模型预测的 R_o 曲线进行对比,这似乎是不恰当的。如图 3 所示,该区普遍发育超压,在大部分研究中该井会被认为出现了超压抑制 R_o 的情景,而实际上这仅是 Easy%R_o 模型对 R_o < 0.9% 时计算过高导致的(Morrow and Issler, 1993),并不是超压导致的。另外,在中-低熟阶段将固体沥青错误的鉴别为镜质体也可能是另一个潜在的原因(Hackley and Cardott, 2016; Hackley and Lewan, 2018; Peters *et al.*, 2018b; Burnham, 2019, 2021a)。

关于富氢组分(即类脂体)抑制 R_o:大量研究案例报道了富有机质(富藻类体)倾油型烃源岩 R_o 值显著低于相邻地层中贫有机质泥页岩(或腐殖煤)的现象(Hutton and Cook, 1980; Price, 1983; Price and Barker, 1985; Kalkreuth and Macauley, 1987; Wenger and Baker, 1987; Goodarzi *et al.*, 1993),因此提出有机质在热演化过程中富氢组分会抑制 R_o。近期 Peters *et al.*(2018b)利用人造岩石,对煤和富类脂组干酪根进行不同比例的混合,在 300 °C、330 °C 和 350 °C 开展了 72 h 恒温加水热解实验,该研究表明在相同温度史条件下:富氢组分的增多会导致其 R_o 明显降低,在超过生油窗后这种现象消失;另外,该项实验也证实了在同等温度史条件下,固体沥青阶段的 BR_o 明显低于共存的 R_o,这与 Hackley and Lewan (2018)的观点一致,而富氢组分对 BR_o 可能同样存在抑制作用(Sanders *et al.*, 2022)。

因此,钻井资料和热解实验均证实超压和富氢组分抑制 R_o 是客观存在的地质现象 (Hutton and Cook, 1980; Hao *et al.*, 1995, 1998, 2007; Peters *et al.*, 2018b; Sanders *et al.*, 2022),但在考虑 R_o 是否受到抑制并开展相关盆地模拟研究工作前,必须首先审视两个问题,即:(1)目前常用的 Easy% R_o 模型在中-低熟阶段 ($R_o < 0.9\%$) 的计算值过高 (Morrow and Issler, 1993);(2)中-低熟阶段(特别是低熟阶段的倾油型烃源岩)测得的是 R_o 还是 BR_o (Hackley and Cardott, 2016; Hackley and Lewan, 2018; Burnham, 2019)?

由于有机质成熟度评价的方法很多,比如岩石热解参数、生物标志化合物/芳烃热成熟度参数、激光拉曼技术等,因此针对反射率测量准确性和反射率受抑制的问题,应当采用多种热成熟度评价方法对 R_o 数据的质量进行综合评估.

5.4 与古地温标耦合反演并互相校验

由于有机质热演化受其经历的最高古地温控制,因此不分段的 R_o -深度剖面往往只能记录一期构造-热事件.对于经历过复杂构造-热演化过程的盆地,例如多次隆升和沉降、岩浆活动,有机质反射率及其相关化学动力学模型的作用将大大减小;即便对于某些构造-热演化史相对简单的盆地,剥蚀量厚度计(估)算的不确定性,构造抬升时限的不确定性,均为利用化学动力学模型研究盆地热历史增加了困难,上述复杂的地质情景都需要结合其他古地温标参数,进行耦合反演并互相校验约束(田云涛等, 2017; 朱传庆等, 2017; 刘雨晨等, 2020; 邱楠生等, 2020).

6 结论与展望

(1) Vitrimat 1989 和 Easy% R_o 模型基于 3 个原理,即:(1) R_o 与 H/C 和 O/C 有关;(2) 镜质体的热降解产物为残余镜质体和 4 种 (H_2O , CO_2 , CH_n , CH_4) 产物的总和;(3) 热降解反应遵循 Arrhenius 反应方程. Easy% R_o 模型使用的频率因子 (1×10^{13}) 过低、校准活化能分布时缺少过成熟度 ($R_o > 2.0\%$) 样品.从实际应用的角度看,在地质升温速率下, Easy% R_o 模型在实测 $R_o < 0.9\%$ 和 $R_o > 2.0\%$ 时的适用性较低,该模型分别高估和低估了这两个阶段的 R_o 值;在实验室升温速率下,该模型计算的 R_o 曲线与煤样品热解的 R_o 数值存在正相关性但拟合效果不佳.

(2) 详细介绍了 Basin% R_o 、Easy% R_oDL 、Easy% R_oV 和 Easy% R_oB 等新一代化学动力学模型的数据基础、校准原理和潜在适用性. Basin% R_o 模型校准时使用了大量中-低熟倾油型烃源岩的“ R_o ”,可能受到了数值较低的 BR_o 数据影响,该模型在中-低熟阶段展现的“dog-leg”曲线特征可能不适用于 R_o -深度剖面; Easy% R_oDL 模型的校准得益于阿拉斯加北坡盆地超深层钻井的连续 R_o -深度剖面、测温数据和可靠的热历史,因此具有较高的地质条件适用性; Easy% R_oV 模型基于 Vitrimat 2018 (vitrinite) 设计,该模型与 Easy% R_o 模型的校准原理相似,但校准活化能时使用了更多 $R_o > 2.0\%$ 的实验室条件热解数据,该模型具有较高的实验室条件适用性;整体上,在地质升温速率下,为 R_o 开发的新一代化学动力学模型全部提到了当 $R_o > 2.0\%$ 时的计算值,这极大改善了早期 Easy% R_o 校准活化能时缺少过成熟 ($R_o > 2.0\%$) 样品的缺陷; Easy% R_oB 模型是基于 BR_o - VR_o 函数关系以及 Vitrimat 2018 (Type-II) 模型并为 BR_o 设计的动力学模型,具有较高的地质条件适用性;基于 PetroMod 盆地模拟平台的 Calibration 化学动力学模块和 Kinetics 生烃动力学模块,展示了新一代化学动力学模型在超深层烃源岩成熟度标定和预测、中-低熟烃源岩样品反演热历史及盆地动力学、结合生烃动力学参数建立生烃地质模型等研究案例;指出化学动力学模型在盆地模拟、盆地地热学和盆地动力学等研究领域的应用十分广泛.

(3) 未来应针对新一代化学动力学模型分别从地质升温速率、实验室加热速率开展适用性问题研究;有机质反射率测量的准确性、识别反射率受抑制程度、与其他古地温标参数耦合反演,对提高利用化学动力学模型开展盆地热历史研究的准确性具有重要意义.

(4) 由于作者的研究领域相对较窄,本文仅就新一代化学动力学模型的数据基础和潜在适用性作了简要评述;关于新一代化学动力学模型在中国沉积盆地的适用性问题,或进一步利用中国沉积盆地的数据资料设计化学动力学模型,依然值得相关领域的科研工作者在不同沉积盆地、不同实验室条件开展深入研究和比较.

致谢:道达尔能源(中国)刘文洋工程师和斯伦贝谢科技服务(北京)有限公司张艳红工程师在盆地模拟方面给予了热情指导;感谢编委和审稿人细致评阅并提出宝贵修订意见!

References

- Araujo, C. V., Borrego, A. G., Cardott, B., et al., 2014. Petrographic Maturity Parameters of a Devonian Shale Maturation Series, Appalachian Basin, USA. ICCP Thermal Indices Working Group Interlaboratory Exercise. *International Journal of Coal Geology*, 130: 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.002>
- Baniasad, A., Littke, R., Froidl, F., et al., 2021. Quantitative Hydrocarbon Generation and Charge Risk Assessment in the NW Persian Gulf: A 3D Basin Modeling Approach. *Marine and Petroleum Geology*, 126: 104900. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.104900>
- Baur, F., 2019. Predicting Petroleum Gravity with Basin Modeling: New Kinetic Models. *AAPG Bulletin*, 103 (8): 1811–1837. <https://doi.org/10.1306/12191818064>
- Borrego, A. G., Araujo, C. V., Balke, A., et al., 2006. Influence of Particle and Surface Quality on the Vitrinite Reflectance of Dispersed Organic Matter: Comparative Exercise Using Data from the Qualifying System for Reflectance Analysis Working Group of ICCP. *International Journal of Coal Geology*, 68(3/4): 151–170. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.02.002>
- Braun, R. L., Burnham, A. K., 1987. Analysis of Chemical Reaction Kinetics Using a Distribution of Activation Energies and Simpler Models. *Energy & Fuels*, 1(2): 153–161. <https://doi.org/10.1021/ef00002a003>
- Buchardt, B. B., Lewan, M. D., 1990. Reflectance of Vitrinite-Like Macerals as a Thermal Maturity Index for Cambrian-Ordovician Alum Shale, Southern Scandinavia (1). *AAPG Bulletin*, 74(4): 394–406. <https://doi.org/10.1306/0c9b230d-1710-11d7-8645000102c1865d>
- Burnaz, L., Zieger, L., Schmatz, J., et al., 2023. Preparation Techniques for Microscopic Observation of Dispersed Organic Matter and Their Effect on Vitrinite Reflectance. *International Journal of Coal Geology*, 272: 104249. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104249>
- Burnham, A. K., 2017a. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis. Springer International, Switzerland.
- Burnham, A. K., 2017b. Advances Needed for Kinetic Models of Vitrinite Reflectance. Technical Report, Stanford University, Palo Alto.
- Burnham, A. K., 2019. Kinetic Models of Vitrinite, Kerogen, and Bitumen Reflectance. *Organic Geochemistry*, 131: 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.03.007>
- Burnham, A. K., 2021a. Modernizing Vitrinite Reflectance Models for Paleothermal History Calibration. *AAPG Explorer*, 42(6): 24–24.
- Burnham, A. K., 2021b. Understanding the Fundamentals of Vitrinite Reflectance Modeling. Stanford Basin and Petroleum System Modeling Seminar, California.
- Burnham, A. K., Braun, R. L., Gregg, H. R., et al., 1987. Comparison of Methods for Measuring Kerogen Pyrolysis Rates and Fitting Kinetic Parameters. *Energy & Fuels*, 1(6): 452–458. <https://doi.org/10.1021/ef00006a001>
- Burnham, A. K., Oh, M. S., Crawford, R. W., et al., 1989. Pyrolysis of Argonne Premium Coals: Activation Energy Distributions and Related Chemistry. *Energy & Fuels*, 3(1): 42–55. <https://doi.org/10.1021/ef00013a008>
- Burnham, A. K., Peters, K. E., Schenk, O., 2016. Evolution of Vitrinite Reflectance Models, AAPG 2016 Annual Convention and Exhibition, Calgary, Alberta.
- Burnham, A. K., Sweeney, J. J., 1989. A Chemical Kinetic Model of Vitrinite Maturation and Reflectance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10): 2649–2657. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90136-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90136-1)
- Connan, J., 1974. Time-Temperature Relation in Oil Genesis. *AAPG Bulletin*, 58(12): 2516–2521. <https://doi.org/10.1306/83d91beb-16c7-11d7-8645000102c1865d>
- Dai, S.F., Tang, Y.G., Jiang, Y.F., et al., 2021. An In-Depth Interpretation of Definition and Classification of Macerals in Coal (ICCP System 1994) for Chinese Researchers, I: Vitrinite. *Journal of China Coal Society*, 46(6): 1821–1832 (in Chinese with English abstract).
- Dalla Torre, M., Ferreiro Mählmann, R., Ernst, W. G., 1997. Experimental Study on the Pressure Dependence of Vitrinite Maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14): 2921–2928. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00104-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00104-X)
- Ding, R. X., 2023. Low Temperature Thermal History Reconstruction Based on Apatite Fission-Track Length Distribution and Apatite U-Th/He Age Using Low-T Thermo. *Journal of Earth Science*, 34(3): 717–725. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1071-x>
- Froidl, F., Littke, R., Baniasad, A., et al., 2021. Peculiar Berriasian “Wealden” Shales of Northwest Germany: Organic Facies, Depositional Environment, Thermal Maturity and Kinetics of Petroleum Generation. *Marine and Petroleum Geology*, 124: 104819. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104819>
- Froidl, F., Zieger, L., Mahlstedt, N., et al., 2020. Comparison of Single- and Multi-Ramp Bulk Kinetics for a Natural Maturity Series of Westphalian Coals: Implications

- for Modelling Petroleum Generation. *International Journal of Coal Geology*, 219: 103378. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103378>
- Fryklund, B., Stark, P., 2020. Super Basins—New Paradigm for Oil and Gas Supply. *AAPG Bulletin*, 104(12): 2507—2519. <https://doi.org/10.1306/09182017314>
- Gallagher, K., 2012. Transdimensional Inverse Thermal History Modeling for Quantitative Thermochronology. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117 (B2): EGU2013—9163. <https://doi.org/10.1029/2011jb008825>
- Goodarzi, F., Gentzis, T., Snowdon, L. R., et al., 1993. Effect of Mineral Matrix and Seam Thickness on Reflectance of Vitrinite in High to Low Volatile Bituminous Coals: An Enigma. *Marine and Petroleum Geology*, 10(2): 162—171. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(93\)90021-J](https://doi.org/10.1016/0264-8172(93)90021-J)
- Goodarzi, F., Norford, B. S., 1985. Graptolites as Indicators of the Temperature Histories of Rocks. *Journal of the Geological Society*, 142(6): 1089—1099. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.142.6.1089>
- Gorbanenko, O., 2017. A Dry Polishing Technique for the Petrographic Examination of Mudrocks. *International Journal of Coal Geology*, 180: 122—126. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.03.013>
- Hackley, P. C., Araujo, C. V., Borrego, A. G., et al., 2015. Standardization of Reflectance Measurements in Dispersed Organic Matter: Results of an Exercise to Improve Interlaboratory Agreement. *Marine and Petroleum Geology*, 59: 22—34. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.07.015>
- Hackley, P. C., Araujo, C. V., Borrego, A. G., et al., 2020a. Testing Reproducibility of Vitrinite and Solid Bitumen Reflectance Measurements in North American Unconventional Source-Rock Reservoir Petroleum Systems. *Marine and Petroleum Geology*, 114: 104172. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104172>
- Hackley, P. C., Jubb, A. M., Valentine, B. J., et al., 2020b. Investigating the Effects of Broad Ion Beam Milling to Sedimentary Organic Matter: Surface Flattening or Heat-Induced Aromatization and Condensation?. *Fuel*, 282: 118627. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118627>
- Hackley, P. C., Cardott, B. J., 2016. Application of Organic Petrography in North American Shale Petroleum Systems: A Review. *International Journal of Coal Geology*, 163: 8—51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.06.010>
- Hackley, P. C., Lewan, M., 2018. Understanding and Distinguishing Reflectance Measurements of Solid Bitumen and Vitrinite Using Hydrous Pyrolysis: Implications to Petroleum Assessment. *AAPG Bulletin*, 102(6): 1119—1140. <https://doi.org/10.1306/08291717097>
- Hantschel, T., Kauerauf, A. I., 2009. Introduction to Basin Modeling. *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. Springer, Berlin, 1—30. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72318-9_1
- Hao, F., Li, S. T., Dong, W. L., et al., 1998. Abnormal Organic Matter Maturation in the Yinggehai Basin, South China Sea: Implications for Hydrocarbon Expulsion and Fluid Migration from Overpressured Systems. *Journal of Petroleum Geology*, 21(4): 427—444. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1998.tb00794.x>
- Hao, F., Sun, Y., Li, S. T., et al., 1995. Overpressure Retardation of Organic Matter Maturation and Petroleum Generation: A Case Study from the Yinggehai and Qiongdongnan Basins, South China Sea. *AAPG Bulletin*, 79(4): 551—562. <https://doi.org/10.1306/8d2b158e-171e-11d7-8645000102c1865d>
- Hao, F., Zou, H. Y., Gong, Z. S., et al., 2007. Hierarchies of Overpressure Retardation of Organic Matter Maturation: Case Studies from Petroleum Basins in China. *AAPG Bulletin*, 91(10): 1467—1498. <https://doi.org/10.1306/05210705161>
- Herrera Sánchez, N. C., Toro, B. A., Ruiz-Monroy, R., et al., 2021. Thermal History of the Northwestern Argentina, Central Andean Basin, Based on First-Ever Reported Graptolite Reflectance Data. *International Journal of Coal Geology*, 239: 103725. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103725>
- Hu, S.B., Long, Z.L., Zhu, J.Z., et al., 2019. Characteristics of Geothermal Field and Tectonic-Thermal Evolution in Pearl River Mouth Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 40(S1): 178—187 (in Chinese with English abstract).
- Hu, S.B., Wang, J.Y., Zhang, R.Y., 1999a. Estimation of Stratum Denudation Thickness by Vitrinite Reflectance Data. *Petroleum Exploration and Development*, 26(4): 42—45 (in Chinese with English abstract).
- Hu, S.B., Zhang, R.Y., Luo, Y.H., et al., 1999b. Thermal History and Tectonic-Thermal Evolution Characteristics of Bohai Basin. *Chinese Journal of Geophysics*, 42(6): 748—755 (in Chinese with English abstract).
- Huang, L., Liu, C. Y., Kusky, T. M., 2015. Cenozoic Evolution of the Tan-Lu Fault Zone (East China)—Constraints from Seismic Data. *Gondwana Research*, 28(3): 1079—1095. <https://doi.org/10.1016/j.gres.2015.05.001>

- gr.2014.09.005
- Huang, W. L., 1996. Experimental Study of Vitrinite Maturation: Effects of Temperature, Time, Pressure, Water, and Hydrogen Index. *Organic Geochemistry*, 24(2): 233–241. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(96\)00032-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00032-0)
- Hutton, A. C., Cook, A. C., 1980. Influence of Alginite on the Reflectance of Vitrinite from Joadja, NSW, and Some Other Coals and Oil Shales Containing Alginite. *Fuel*, 59(10): 711–714. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90025-3)
- Jacob, H., 1989. Classification, Structure, Genesis and Practical Importance of Natural Solid Oil Bitumen (“Migrabitumen”). *International Journal of Coal Geology*, 11(1): 65–79. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(89\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0166-5162(89)90113-4)
- Jin, K.L., Liu, D.M., Yao, S.P., et al., 1997. Genetic Division and Geochemical Characteristics of Organic Components of Oil and Gas Source Rocks in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 15(2): 160–163 (in Chinese with English abstract).
- Kalkreuth, W., Macauley, G., 1987. Organic Petrology and Geochemical (Rock - Eval) Studies on Oil Shales and Coals from the Pictou and Antigonish Areas, Nova Scotia, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 35(3): 263–295. <https://doi.org/10.35767/gscpgbull.35.3.263>
- Ketcham, R. A., 2005. Forward and Inverse Modeling of Low - Temperature Thermochronometry Data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58(1): 275–314. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.58.11>
- Landis, C. R., Castaño, J. R., 1995. Maturation and Bulk Chemical Properties of a Suite of Solid Hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 22(1): 137–149. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90013-6)
- Le Bayon, R., Brey, G. P., Ernst, W. G., et al., 2011. Experimental Kinetic Study of Organic Matter Maturation: Time and Pressure Effects on Vitrinite Reflectance at 400 °C. *Organic Geochemistry*, 42(4): 340–355. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.01.011>
- Li, Z. Q., Yang, B., Han, Z. J., et al., 2022. Tectonic - Thermal Evolution of Meso - Cenozoic Rift Basin in South Yellow Sea, Offshore Eastern China: Implications for Basin-Forming Mechanism and Thermal Evolution of Source Rocks. *Earth Science*, 47(5): 1652–1668 (in Chinese with English abstract).
- Liu, B., 2023. Organic Matter in Shales: Types, Thermal Evolution and Organic Pores. *Earth Science*, 48(12): 4641–4657 (in Chinese with English abstract).
- Liu, B., Mastalerz, M., Schieber, J., 2022. SEM Petrography of Dispersed Organic Matter in Black Shales: A Review. *Earth-Science Reviews*, 224: 103874. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103874>
- Liu, Y., Yang, C.Y., Xiao, D.Q., et al., 2017. Hydrocarbon Phase Limit and Conversion Process in the Deep Formation of Rift Lacustrine Basin from Qikou Sag of Bohai Bay Basin, Eastern China. *Natural Gas Geoscience*, 28(5): 703–712 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.C., Qiu, N.S., Chang, J., et al., 2020. Application of Clumped Isotope Thermometry to Thermal Evolution of Sedimentary Basins: A Case Study of Shuntuoguole Area in Tarim Basin. *Chinese Journal of Geophysics*, 63(2): 597–611 (in Chinese with English abstract).
- Lohr, C. D., Hackley, P. C., 2021. Relating T_{max} and Hydrogen Index to Vitrinite and Solid Bitumen Reflectance in Hydrous Pyrolysis Residues: Comparisons to Natural Thermal Indices. *International Journal of Coal Geology*, 242: 103768. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103768>
- Lopatin, N. V., 1971. Temperature and Geologic Time as Factors in Coalification. *Akademiya Nauk SSSR Izvestiya, Seriya Geologicheskay*, 3: 95–106 (in Russian).
- Luo, Q. Y., Fariborz, G., Zhong, N. N., et al., 2020. Graptolites as Fossil Geo-Thermometers and Source Material of Hydrocarbons: An Overview of four Decades of Progress. *Earth-Science Reviews*, 200: 103000. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103000>
- Luo, Q.Y., Hao, J.Y., Li, K.W., et al., 2019. A New Parameter for the Thermal Maturity Assessment of Organic Matter from the Lower Palaeozoic Sediments: A Re-Study on the Optical Characteristics of Graptolite Periderms. *Acta Geologica Sinica*, 93(9): 2362–2371 (in Chinese with English abstract).
- Mastalerz, M., Glikson, M., 2000. In-Situ Analysis of Solid Bitumen in Coal: Examples from the Bowen Basin and the Illinois Basin. *International Journal of Coal Geology*, 42(2/3): 207–220. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(99\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(99)00040-3)
- Mählmann, R. F., Le Bayon, R., 2016. Vitrinite and Vitrinite Like Solid Bitumen Reflectance in Thermal Maturity Studies: Correlations from Diagenesis to Incipient Metamorphism in Different Geodynamic Settings. *International Journal of Coal Geology*, 157: 52–73. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.008>
- McCartney, J. T., Ergun, S., 1967. Optical Properties of Coals and Graphite. University of North Texas Libraries, Texas.

- McTavish, R. A., 1978. Pressure Retardation of Vitrinite Diagenesis, Offshore North-West Europe. *Nature*, 271: 648–650. <https://doi.org/10.1038/271648a0>
- Morrow, D. R., Issler, D. R., 1993. Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories: A Comparison of Some Methods. *AAPG Bulletin*, 77(4): 610–624. <https://doi.org/10.1306/bdff8cae-1718-11d7-8645000102c1865d>
- Nielsen, S. B., Clausen, O. R., McGregor, E., 2017. Basin $\%R_o$: A Vitrinite Reflectance Model Derived from Basin and Laboratory Data. *Basin Research*, 29(S1): 515–536. <https://doi.org/10.1111/bre.12160>
- Pepper, A. S., Corvi, P. J., 1995. Simple Kinetic Models of Petroleum Formation. Part I: Oil and Gas Generation from Kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 12(3): 291–319. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98381-E](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E)
- Perkins, J. R., Fraser, A. J., Muxworthy, A. R., et al., 2023. Basin and Petroleum Systems Modelling to Characterise Multi-Source Hydrocarbon Generation: A Case Study on the Inner Moray Firth, UK North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 151: 106180. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2023.106180>
- Peters, K. E., 2020. Short Review of Some Petroleum Geochemistry for Basin Modelers: Vitrinite Reflectance. Stanford Basin and Petroleum System Modeling Seminar, California.
- Peters, K. E., Burnham, A. K., Walters, C. C., 2015. Petroleum Generation Kinetics: Single versus Multiple Heating-Ramp Open-System Pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 99(4): 591–616. <https://doi.org/10.1306/11141414080>
- Peters, K. E., Burnham, A. K., Walters, C. C., 2016. Petroleum Generation Kinetics: Single versus Multiple Heating-Ramp Open-System Pyrolysis: Reply. *AAPG Bulletin*, 100(4): 690–694. <https://doi.org/10.1306/01141615244>
- Peters, K. E., Burnham, A. K., Walters, C. C., et al., 2018a. Guidelines for Kinetic Input to Petroleum System Models from Open-System Pyrolysis. *Marine and Petroleum Geology*, 92: 979–986. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.11.024>
- Peters, K. E., Hackley, P. C., Thomas, J. J., et al., 2018b. Suppression of Vitrinite Reflectance by Bitumen Generated from Liptinite during Hydrous Pyrolysis of Artificial Source Rock. *Organic Geochemistry*, 125: 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.09.010>
- Petersen, H. I., Schovsbo, N. H., Nielsen, A. T., 2013. Reflectance Measurements of Zooclasts and Solid Bitumen in Lower Paleozoic Shales, Southern Scandinavia: Correlation to Vitrinite Reflectance. *International Journal of Coal Geology*, 114: 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.03.013>
- Price, L. C., 1983. Geologic Time as a Parameter in Organic Metamorphism and Vitrinite Reflectance as an Absolute Paleogeothermometer. *Journal of Petroleum Geology*, 6(1): 5–37. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1983.tb00260.x>
- Price, L. C., Barker, C. E., 1985. Suppression of Vitrinite Reflectance in Amorphous Rich Kerogen: A Major Unrecognized Problem. *Journal of Petroleum Geology*, 8(1): 59–84. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1985.tb00191.x>
- Qiu, N. S., Chang, J., Zhu, C. Q., et al., 2022. Thermal Regime of Sedimentary Basins in the Tarim, Upper Yangtze and North China Cratons, China. *Earth-Science Reviews*, 224: 103884. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103884>
- Qiu, N.S., He, L.J., Chang, J., et al., 2020. Research Progress and Challenges of Thermal History Reconstruction in Sedimentary Basins. *Petroleum Geology & Experiment*, 42(5): 790–802 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, N. S., Hu, S. B., He, L. J., 2019. Geothermal in Sedimentary Basin. China University of Petroleum Press, Qingdao (in Chinese).
- Qiu, N.S., Xu, W., Zuo, Y.H., et al., 2017. Evolution of Meso - Cenozoic Thermal Structure and Thermal - Rheological Structure of the Lithosphere in the Bohai Bay Basin, Eastern North China Craton. *Earth Science Frontiers*, 24(3): 13–26 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, N. S., Zuo, Y. H., Chang, J., et al., 2014. Geothermal Evidence of Meso-Cenozoic Lithosphere Thinning in the Jiyang Sub - Basin, Bohai Bay Basin, Eastern North China Craton. *Gondwana Research*, 26(3/4): 1079–1092. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.08.011>
- Qiu, N.S., Zuo, Y.H., Chang, J., et al., 2015. Characteristics of Meso - Cenozoic Thermal Regimes in Typical Eastern and Western Sedimentary Basins of China. *Earth Science Frontiers*, 22(1): 157–168 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, N. S., Zuo, Y. H., Xu, W., et al., 2016. Meso - Cenozoic Lithosphere Thinning in the Eastern North China Craton: Evidence from Thermal History of the Bohai Bay Basin, North China. *The Journal of Geology*, 124(2): 195–219. <https://doi.org/10.1086/684830>

- Quigley, T. M., MacKenzie, A. S., 1988. The Temperatures of Oil and Gas Formation in the Sub-Surface. *Nature*, 333(6173): 549—552. <https://doi.org/10.1038/333549a0>
- Ritter, U., 1984. The Influence of Time and Temperature on Vitrinite Reflectance. *Organic Geochemistry*, 6: 473—480. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90070-6)
- Ritter, U., Duddy, I. R., Mork, A., et al., 1996. Temperature and Uplift History of Bjornoya (Bear Island), Barents Sea. *Petroleum Geoscience*, 2(2): 133—144. <https://doi.org/10.1144/petgeo.2.2.133>
- Sanders, M. M., Jubb, A. M., Hackley, P. C., et al., 2022. Molecular Mechanisms of Solid Bitumen and Vitrinite Reflectance Suppression Explored Using Hydrous Pyrolysis of Artificial Source Rock. *Organic Geochemistry*, 165: 104371. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104371>
- Saxby, J. D., Bennett, A. J. R., Corcoran, J. F., et al., 1986. Petroleum Generation: Simulation over Six Years of Hydrocarbon Formation from Torbanite and Brown Coal in a Subsiding Basin. *Organic Geochemistry*, 9(2): 69—81. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90088-4)
- Schenk, O., Peters, K. E., Burnham, A. K., 2017. Evaluation of Alternatives to Easy % R_0 for Calibration of Basin and Petroleum System Models. 79th EAGE Conference and Exhibition 2017, Paris. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201700614>
- Schmidt, J. S., Menezes, T. R., Souza, I. V. A. F., et al., 2019. Comments on Empirical Conversion of Solid Bitumen Reflectance for Thermal Maturity Evaluation. *International Journal of Coal Geology*, 201: 44—50. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.11.012>
- Shi, L., 2004. Study on Tectonic Thermal Evolution and Quantitative Evaluation of Geothermal Resources in Songliao Basin: A Case Study of Dumeng Area. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou (in Chinese with English abstract).
- Stainforth, J.G., 2009. Practical Kinetic Modeling of Petroleum Generation and Expulsion. *Marine and Petroleum Geology*, 26(4): 552—572. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.01.006>
- Stasiuk, L. D., 1994. Fluorescence Properties of Palaeozoic Oil-Prone Alginite in Relation to Hydrocarbon Generation, Williston Basin, Saskatchewan, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, 11(2): 219—231. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(94\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0264-8172(94)90098-1)
- Suggate, R. P., 1998. Relations between Depth of Burial, Vitrinite Reflectance and Geothermal Gradient. *Journal of Petroleum Geology*, 21(1): 5—32. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1998.tb00644.x>
- Sweeney, J. J., Burnham, A. K., 1990. Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics. *AAPG Bulletin*, 74: 1559—1570. <https://doi.org/10.1306/OC9B251F-1710-11D7-8645000102C1865D>.
- Tang, X. Y., Zhong, C., Yang, S. C., et al., 2023. Characteristics and Influence Factors of the Present Geothermal Field for Basins in China's Offshore and Adjacent Areas. *Acta Geologica Sinica*, 97(3): 911—921 (in Chinese with English abstract).
- Tian, Y.T., Yuan, Y.S., Hu, S.B., et al., 2017. Application of Low-Temperature Thermochronology to Sedimentary Basins: Case Studies in the Northern Sichuan Basin. *Earth Science Frontiers*, 24(3): 105—115 (in Chinese with English abstract).
- Tissot, B.P., Pelet, R., Ungerer, P., 1987. Thermal History of Sedimentary Basins, Maturation Indices, and Kinetics of Oil and Gas Generation. *AAPG Bulletin*, 71(12): 1445—1466. <https://doi.org/10.1306/703c80e7-1707-11d7-8645000102c1865d>
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>
- van Krevelen, D. W., 1961. Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution. Elsevier, Amsterdam.
- Wang, F. Y., Fu, J. M., Liu, D. H., 1993. Characteristics and Classification of Organic Components of Coal and Terrigenous Organic Matter Source Rocks. *Chinese Science Bulletin*, 38(23): 2164—2168 (in Chinese).
- Wang, F.Y., He, P., Cheng, D.S., et al., 1994. Evaluation of Organic Maturity of High-over-Mature Source Rocks in Lower Paleozoic. *Natural Gas Geoscience*, 5(6): 1—14 (in Chinese with English abstract).
- Wang, F. Y., Xiao, X. M., He, P., et al., 1995. Advances and State of the Art of Application of Organic Petrology in Petroleum Exploration: An Overview. *Earth Science Frontiers*, 2(3—4): 189—196 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J.Y., Qiu, N.S., 1992. Methods on Studies of Paleogeotemperature on Sedimentary Basins with Oil and Gas. *Progress in Geophysics*, 7(4): 46—62 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Qiu, N.S., Ma, Z.L., et al., 2020. Evaluation of Equivalent Relationship between Vitrinite Reflectance and Solid Bitumen Reflectance. *Journal of China University of Mining & Technology*, 49(3): 563—575 (in

- Chinese with English abstract).
- Waples, D. W., 1980. Time and Temperature in Petroleum Formation: Application of Lopatin's Method to Petroleum Exploration. *AAPG Bulletin*, 64(6): 916–926. <https://doi.org/10.1306/2F9193D2-16CE-11D7-8645000102C1865D>
- Waples, D. W., 2016. Petroleum Generation Kinetics: Single versus Multiple Heating-Ramp Open-System Pyrolysis: Discussion. *AAPG Bulletin*, 100(4): 683–689. <https://doi.org/10.1306/01141615146>
- Waples, D. W., 2022. A Calibrated Empirical Method to Choose a Factors for Kerogen Kinetics. Part 1: Using Easy% R_o to Calculate Thermal Stress. *Marine and Petroleum Geology*, 141: 105590. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105590>
- Waples, D. W., Marzi, R. W., 1998. The Universality of the Relationship between Vitrinite Reflectance and Transformation Ratio. *Organic Geochemistry*, 28(6): 383–388. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00122-8)
- Waples, D. W., Nowaczewski, V. S., 2013. Source-Rock Kinetics. Technical Report, Sirius Exploration Geochemistry.
- Wei, L., Wang, Y. Z., Mastalerz, M., 2016. Comparative Optical Properties of Macerals and Statistical Evaluation of Mis-Identification of Vitrinite and Solid Bitumen from Early Mature Middle Devonian-Lower Mississippian New Albany Shale: Implications for Thermal Maturity Assessment. *International Journal of Coal Geology*, 168: 222–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.11.003>
- Wenger, L. M., Baker, D. R., 1987. Variations in Vitrinite Reflectance with Organic Facies—Examples from Pennsylvanian Cyclothems of the Midcontinent, U.S.A., *Organic Geochemistry*, 11(5): 411–416. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90075-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90075-1)
- Wood, D. A., 1988. Relationships between Thermal Maturity Indices Calculated Using Arrhenius Equation and Lopatin Method: Implications for Petroleum Exploration. *AAPG Bulletin*, 72(2): 115–134. <https://doi.org/10.1306/703C8263-1707-11D7-8645000102C1865D>
- Wood, D. A., 2017. Re-Establishing the Merits of Thermal Maturity and Petroleum Generation Multi-Dimensional Modeling with an Arrhenius Equation Using a Single Activation Energy. *Journal of Earth Science*, 28(5): 804–834. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0735-7>
- Wu, L. L., Geng, A. S., 2016. Differences in the Thermal Evolution of Hopanes and Steranes in Free and Bound Fractions. *Organic Geochemistry*, 101: 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.08.009>
- Xiao, X. M., Jin, K. L., 1990. A Petrographic Classification of Macerals in Terrestrial Hydrocarbon Source Rocks in China and Their Organic Petrological Characteristics. *Acta Sedimentologica Sinica*, 8(3): 22–34 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S.C., Hu, S.B., Cai, D.S., et al., 2004. Present-Day Heat Flow, Thermal History and Tectonic Subsidence of the East China Sea Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, 21(9): 1095–1105. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.05.007>
- Zheng, X. W., Schwark, L., Stockhausen, M., et al., 2023. Effects of Synthetic Maturation on Phenanthrenes and Dibenzothiophenes over a Maturity Range of 0.6 to 4.7% Easy% R_o . *Marine and Petroleum Geology*, 153: 106285. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2023.106285>
- Zhu, C. Q., Qiu, N. S., Cao, H. Y., et al., 2017. Tectonic-Thermal Evolution of the Eastern Sichuan Basin: Constraints from Vitrinite Reflectance and Apatite Fission Tracks Data. *Earth Science Frontiers*, 24(3): 94–104 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 代世峰, 唐跃刚, 姜尧发, 等, 2021. 煤的显微组分定义与分类(ICCP system 1994)解析 I: 镜质体. *煤炭学报*, 46(6): 1821–1832.
- 胡圣标, 龙祖烈, 朱俊章, 等, 2019. 珠江口盆地地温场特征及构造-热演化. *石油学报*, 40(S1): 178–187.
- 胡圣标, 汪集昉, 张容燕, 1999a. 利用镜质体反射率数据估算地层剥蚀厚度. *石油勘探与开发*, 26(4): 42–45.
- 胡圣标, 张容燕, 罗毓晖, 等, 1999b. 渤海盆地热历史及构造-热演化特征. *地球物理学报*, 42(6): 748–755.
- 金奎励, 刘大锰, 姚素平, 等, 1997. 中国油、气源岩有机成分成因划分及地化特征. *沉积学报*, 15(2): 160–163.
- 李志强, 杨波, 韩自军, 等, 2022. 南黄海中-新生代裂谷盆地构造-热演化: 对成盆机制和烃源岩热演化的指示. *地球科学*, 47(5): 1652–1668.
- 刘贝, 2023. 泥页岩中有机质: 类型、热演化与有机孔隙. *地球科学*, 48(12): 4641–4657.
- 刘岩, 杨池银, 肖敦清, 等, 2017. 裂陷湖盆深层烃类赋存相态极限的动力学过程分析——以渤海湾盆地歧口凹陷为例. *天然气地球科学*, 28(5): 703–702.
- 刘雨晨, 邱楠生, 常健, 等, 2020. 碳酸盐团簇同位素在沉积盆地热演化中的应用——以塔里木盆地顺托果勒地区为例. *地球物理学报*, 63(2): 597–611.
- 罗情勇, 郝婧玥, 李可文, 等, 2019. 下古生界有机质成熟度评价新参数: 笔石表皮体光学特征再研究. *地质学报*,

- 93(9): 2362—2371.
- 邱楠生, 何丽娟, 常健, 等, 2020. 沉积盆地热历史重建研究进展与挑战. 石油实验地质, 42(5): 790—802.
- 邱楠生, 胡圣标, 何丽娟, 2019. 沉积盆地地热学. 青岛: 中国石油大学出版社.
- 邱楠生, 许威, 左银辉, 等, 2017. 渤海湾盆地中-新生代岩石圈热结构与热-流变学演化. 地学前缘, 24(3): 13—26.
- 邱楠生, 左银辉, 常健, 等, 2015. 中国东西部典型盆地中-新生代热体制对比. 地学前缘, 22(1): 157—168.
- 施龙, 2004. 松辽盆地构造热演化及地热资源定量评价研究——以杜蒙地区为例(博士学位论文). 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.
- 唐晓音, 钟畅, 杨树春, 等, 2023. 中国海及邻区盆地现今地温场特征及其影响因素. 地质学报, 97(3): 911—921.
- 田云涛, 袁玉松, 胡圣标, 等, 2017. 低温热年代学在沉积盆地研究中的应用: 以四川盆地北部为例. 地学前缘, 24(3): 105—115.
- 王飞宇, 傅家谟, 刘德汉, 1993. 煤和陆源有机质烃源岩特点和有机组分分类. 科学通报, 38(23): 2164—2168.
- 王飞宇, 何萍, 程顶胜, 等, 1994. 下古生界高-过成熟烃源岩有机成熟度评价. 天然气地球科学, 5(6): 1—14.
- 王飞宇, 肖贤明, 何萍, 等, 1995. 有机岩石学在油气勘探中应用的现状和发展. 地学前缘, 2(3—4): 189—196.
- 汪集旸, 邱楠生, 1992. 含油气沉积盆地古地温研究方法. 地球物理学进展, 7(4): 46—62.
- 王晔, 邱楠生, 马中良, 等, 2020. 固体沥青反射率与镜质体反射率的等效关系评价. 中国矿业大学学报, 49(3): 563—575.
- 肖贤明, 金奎励, 1990. 中国陆相源岩显微组分的分类及其岩石学特征. 沉积学报, 8(3): 22—34.
- 朱传庆, 邱楠生, 曹环宇, 等, 2017. 四川盆地东部构造-热演化: 来自镜质体反射率和磷灰石裂变径迹的约束. 地学前缘, 24(3): 94—104.