

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.180>



常规—非常规含油气系统模拟中的湖相烃源岩金管生烃动力学：应用、问题与展望

李志强^{1,2}, 李慧勇¹, 张中巧¹, 张如才¹, 杨传超¹, 蒋军³, 张艳红⁴

1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459
2. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083
3. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 青岛 266580
4. 斯伦贝谢科技服务(北京)有限公司, 北京 100016

摘要：响应全国油气资源评价、成熟超级盆地精细勘探及页岩油研究领域的迫切需要，近年来黄金管热模拟已广泛应用于湖相烃源岩生烃动力学研究。为阐明湖相烃源岩金管生烃动力学参数外推至地质条件指导常规—非常规油气资源评价/勘探存在的技术风险，通过对渤海湾、松辽、塔里木和准噶尔等 4 个超级盆地 23 块湖相/倾油型煤源岩的生烃动力学参数进行地质条件外推结合湖相烃源岩金管/Rock-Eval 热解平行实验，评述了金管体系生烃动力学参数标定、地质应用、校准和虚假补偿效应等问题。(1)生油动力学参数在地质应用时常出现低温阶段生油提前现象，与吸附烃残留、热解低温阶段缺少温度点、单指前因子模式标定动力学参数存在缺陷有关。(2)使用烃气质量/体积产率标定生气动力学参数时，需类比不同组分(C_1 、 C_{2-5} 、 C_{1-5} 、 C_{6+})质量/体积产率曲线特征，以明确原油/重烃气裂解程度。(3)湖相烃源岩在生油窗生油转化率曲线陡倾，地温场差异显著影响生油量计算结果，石油资源评价需加强地温场研究；生气动力学参数应结合标定该参数时的气产率数据进行地质应用，但在过熟阶段高估了实际生气量；(4)使用含油饱和度指数(oil saturation index, OSI)—深度剖面校准生油动力学参数，可显著提升生油门限预测精度及游离烃(S_1)含量评估的可靠性。(5)相同有机相源岩的不同动力学参数组合在实验室加热速率下可以预测相同反应速率(即虚假补偿效应)，但在外推至地质条件/页岩油原位转化条件时会出现较大偏差，应加强与地质资料的对比和校准，尝试不固定/固定指前因子标定多组动力学参数。从油气勘探应用角度，未来应重视金管体系的初次裂解组分/原油裂解组分计量及其相关动力学参数表征方面的攻关探索。

关键词：超级盆地；油气资源评价；页岩油；原位转化；盆地地温场；生烃动力学；干酪根；湖相烃源岩；石油地质。

中图分类号：P618.13

文章编号：1000—2383(2026)06—2254—41

收稿日期：2024-11-25

Hydrocarbon Generation Kinetics of Lacustrine Source Rocks in Gold Tube Pyrolysis for Modeling of Conventional and Unconventional Petroleum Systems: Advances, Challenges, and Perspectives

基金项目：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“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”重大科技项目(No.CNOOC-KJ135 ZDXM36TJ08TJ)；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，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, 李慧勇, 张中巧, 张如才, 杨传超, 蒋军, 张艳红, 2026. 常规—非常规含油气系统模拟中的湖相烃源岩金管生烃动力学：应用、问题与展望. 地球科学, 51(6):2254—2294.

Citation: Li Zhiqiang, Li Huiyong, Zhang Zhongqiao, Zhang Rucai, Yang Chuanchao, Jiang Jun, Zhang Yanhong, 2026. Hydrocarbon Generation Kinetics of Lacustrine Source Rocks in Gold Tube Pyrolysis for Modeling of Conventional and Unconventional Petroleum Systems: Advances, Challenges, and Perspectives. *Earth Science*, 51(6):2254—2294.

Li Zhiqiang^{1,2}, Li Huiyong¹, Zhang Zhongqiao¹, Zhang Rucai¹, Yang Chuanchao¹, Jiang Jun³, Zhang Yanhong⁴

1. *Tianjin Branch of CNOOC, Tianjin 300459, China*

2. *School of Energy, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*

3. *School of Earth Science and Technology, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*

4. *Schlumberger Technology Services (Beijing) Co., Ltd., Beijing 100016, China*

Abstract: In response to the urgent needs of national oil and gas resource evaluation, detailed exploration of mature super-basins and shale oil research, the gold-tube pyrolysis hydrocarbon generation kinetics technology has been widely applied in the study of lacustrine source rocks in recent years. To clarify the technical risks of extrapolating the gold-tube hydrocarbon generation kinetics parameters of lacustrine source rocks to geological conditions for guiding conventional and unconventional oil and gas resource evaluation and exploration, the hydrocarbon generation kinetics parameters of 23 lacustrine and oil-prone coal-measure rocks from four super-basins, namely the Bohai Bay, Songliao, Tarim and Junggar, were extrapolated to geological conditions and parallel gold-tube and Rock-Eval pyrolysis experiments were conducted on lacustrine source rocks. The issues of calibration, application, validation and false compensation effect of the gold-tube hydrocarbon generation kinetics parameters were discussed. (1) The oil generation kinetics parameters often show an early oil generation phenomenon at low temperatures in geological applications, which is related to the residual adsorbed hydrocarbons, the lack of temperature points in the low-temperature stage of pyrolysis, and the defects in the calibration of the kinetics parameters using the single pre-exponential factor model. (2) When calibrating the gas generation kinetics parameters using the mass or volume yield of hydrocarbons and gases, it is necessary to compare the mass or volume yield characteristics of different components (C_1 , C_{2-5} , C_{1-5} , C_{6+}) to clarify the cracking degree of crude oil and heavy hydrocarbon gases. (3) The oil generation transformation rate curve of lacustrine source rocks in the oil generation window is steep, and the difference in geothermal fields significantly affects the calculation results of oil generation. The study of geothermal fields should be strengthened in petroleum resource evaluation. The gas generation kinetics parameters should be applied in geological terms in combination with the gas production rate data when calibrating the parameters, but overestimation of the actual gas generation volume occurs in the over-mature stage. (4) Using the oil saturation index (OSI)-depth profile to validate the oil generation kinetics parameters can significantly improve the prediction accuracy of the oil generation threshold and the reliability of the assessment of the free hydrocarbons (S_1) content. (5) Different combinations of kinetics parameters of the same organic phase source rocks can predict the same reaction rate (i.e., false compensation effect) under the heating rate in the laboratory, but there will be significant deviations when extrapolated to geological conditions or in-situ conversion conditions of shale oil. It is necessary to strengthen the comparison and calibration with geological data and attempt to calibrate multiple sets of kinetics parameters with unfixed or fixed pre-exponential factors. From the perspective of oil and gas exploration applications, future efforts should focus on the research and exploration of the measurement of primary cracking components/crude oil cracking components (mass conversion rate) and the characterization of related kinetics parameters in the gold-tube system.

Key words: super basin; petroleum resource assessment; shale oil; in-situ conversion; basin geothermal field; hydrocarbon generation kinetics; kerogen; lacustrine source rock; petroleum geology.

20 世纪 60 年代至 20 世纪 70 年代,石油地球化学家 Tissot (1969)、Tissot and Espitalié (1975) 和 Tissot and Welte (1978) 开始尝试将石油生成动力学与盆地理藏史联系起来,以预测油气生成过程,萌生了盆地和含油气系统模拟的雏形.卢双舫等 (1996a, 2010) 和 Burnham (2017) 指出上述早期关于生烃动力学的研究工作未得到广泛关注,因为:(1) 报道的烃源岩活化能间隔高达 10 kcal/mol,无法近似描述有机质的成烃过程;(2) 报道的烃源岩生烃活化能分布非常宽(10~80 kcal/mol),表现了热分解动力学分析中阿伦尼乌斯方程常见的虚假补偿效应(Koga, 1994; Stainforth, 2009; Koga

et al., 2023),且与后期报道的大量实验室生烃动力学参数特征不匹配.随着 20 世纪 80 年代末实验室热模拟技术的快速进步,在 1987 年至 1990 年,阿伦尼乌斯方程和反应速率方程共同构成的化学动力学方程被广泛应用于描述有机质生烃过程(Braun *et al.*, 1987; Burnham *et al.*, 1987, 1988, 1989; Sweeney *et al.*, 1987; Tissot *et al.*, 1987; Ungerer and Pelet, 1987; Quigley and Mazkenzie, 1988) 和热演化过程(Burnham and Sweeney, 1989; Sweeney and Burnham, 1990),推动了干酪根生烃动力学(Burnham, 2017; Peters *et al.*, 2018) 和镜质体反射率化学动力学(Burnham, 2019) 研究领域的快速

发展.

生烃动力学包含两个重要的参数(卢双舫等, 1996a):即指前因子(pre-exponential factor)和表观活化能(E_a).有机质热降解过程并非只包含一个基元反应,而是由多个基元反应组成的复杂反应,指前因子在复杂反应中常用于代替单一基元反应中频率因子(frequency factor)的概念;表观活化能实际上是组成有机质热降解这类复杂反应的各基元反应活化能的代数和,在生烃动力学研究领域,表观活化能通常简称活化能.

生烃动力学研究将实验室条件下“短时—高温”获取的动力学参数外推至“长时—低温”的地质条件下,为勘探家了解有机质生烃过程做出了重要贡献(Tissot *et al.*, 1987; 卢双舫, 1996a; Peters *et al.*, 2018).20 世纪 80 年代末至 20 世纪 90 年代初,在 Lawrence Livermore National Laboratory 实验室编写的 Kinetics 动力学计算软件支持下(Braun and Burnham, 1987; Burnham *et al.*, 1987; Sweeney *et al.*, 1987),实验室加热速率下的产烃量数据开始大量用于标定生烃动力学参数;此后,研究人员围绕:(1)生烃动力学实验设备(Ungerer, 1990; Horsfield and Dueppenbecke, 1991; Schenk and Horefiled, 1993, 1998; Dieckmann *et al.*, 1998, 2000a; Lewan and Ruble, 2002);(2)描述有机质热降解反应的动力学模型(Friedman, 1964; Quigley and Mazkenzie, 1988; Behar *et al.*, 1992; 卢双舫等, 1996a; Stainforth, 2009);(3)加热速率对产烃量和生烃动力学参数的影响(Schenk and Dieckmann, 2004; Dieckmann *et al.*, 2000a; Dieckmann *et al.*, 2004);(4)有水/无水参与(Burnham *et al.*, 1987, 1988; Lewan and Ruble, 2002);(5)原岩或分离干酪根装样(Burnham *et al.*, 1988; Dembicki, 1992; Reynolds and Burnham, 1995; Yang *et al.*, 2016);(6)活化能分布模式(Burnham *et al.*, 1987; Ungerer and Pelet, 1987; Quigley and Mazkenzie, 1988; Burnham and Braun, 1999; Burnham, 2017);(7)虚假补偿效应(Burnham *et al.*, 1987, 1988; Jarvie, 1991; Lakshmanan *et al.*, 1991; Nielsen and Dahl, 1991);(8)平行一级反应中活化能使用相同\不同指前因子(Burnham *et al.*, 1995; Behar *et al.*, 1997; Burnham and Braun, 1999; Dieckmann, 2005; 王民等, 2011a; Wang *et al.*, 2011; Wood, 2026);(9)平行一级反应中是否可以使用固定指前

因子和单次热解(single heating rate 或 single ramp)(Burnham, 1994, 2000; Waples and Nowaczewski, 2013; Peters *et al.*, 2015, 2016, 2018; Waples, 2016; Froidl *et al.*, 2020)等问题开展了大量讨论.目前,采用阿伦尼乌斯方程和平行一级反应速率方程描述,单指前因子(single frequency factor, SFF)和离散活化能分布的生烃动力学参数模型被广泛的运用于盆地和含油气系统模拟(Peters, 2020);而随着实验设备、计量技术手段和计算动力学参数软件的不断进步,大量勘探实例证实,生烃动力学是理解地质历史时期烃源岩生烃过程和评价油气资源潜力的重要研究手段,对指导油气勘探具有重要意义(卢双舫, 1996a; Burnham, 2017; Peters *et al.*, 2018).

国内生烃动力学研究起步较早(黄第藩等, 1984; 卢双舫, 1996a),20 世纪末和 21 世纪初主要围绕:(1)烃源岩原始生烃潜力恢复和评价(卢双舫等, 1995a, 1996a, 2000a, 2003; 薛海涛等, 2004, 2006; 曾花森等, 2010);(2)未—低熟油生成机理及生成动力学(黄第藩等, 1995, 2003; 卢双舫等, 1996a, 2000b, 2001);(3)煤\煤系烃源岩的生烃动力学、生烃模式和二次生烃机理(黄第藩等, 1995; 卢双舫等, 1995b, 1996a, 1996b, 1997a; 程克明等, 1997; 邹艳荣等, 1999; 秦勇等, 2000; 李贤庆等, 2003; 2011; 米敬奎等, 2004; 彭平安等, 2009; 李吉君等, 2010);(4)油(组分)裂解气动力学及控制因素(卢双舫等, 1996a, 1996c, 1997b; 耿安松和廖泽文, 2000; 贾望鲁等, 2004; 熊永强等, 2004a; 田辉等, 2006; 赵文智等, 2007; 王铜山等, 2008; 王兆云等, 2009, 2016; 何坤等, 2011, 2013; 张水昌等, 2013, 2021; 马安来, 2015; 王民等, 2017);(5)生物气生成机理及其生成动力学(卢双舫等, 2001, 2008, 2009; 王民等, 2007, 2008);(6)天然气同位素分馏动力学(帅燕华等, 2003; 邹艳荣等, 2003; 熊永强等, 2004b; 李吉君, 2005, 2008; 卢双舫等, 2006a, 2007, 2010; 霍秋立, 2007; 薛海涛等, 2009; 李贤庆等, 2011);(7)中国南方海相源岩生烃动力学(蒋启贵等, 2010);(8)不同热解体系的生烃产率特征及其生成动力学差异(卢双舫等, 2006b; 王民等, 2011b);(9)页岩油含油率计算过程中的轻/重烃校正(李进步等, 2016; 薛海涛等, 2016; 谌卓恒等, 2019);(10)页岩油原位转化(张斌等, 2019)等方面开展了较多基于生烃动力学原理的研究,并开展了

实际地质应用。

在常用的生烃动力学实验体系中(Li *et al.*, 2024),开放体系 Rock-Eval 和热解—气相色谱(Py-GC)不能模拟压力对生烃过程的影响,且不能模拟油裂解气过程;微型密封玻璃管(MSSV)热模拟的核心装置是定容的石英玻璃管(Horsfield and Duepenbecker, 1991),受限于体积较小,不太适用于加水或模拟高压热解。封闭体系金管生烃动力学实验由 Monthioux *et al.* (1985, 1986)提出,并由 Behar *et al.* (1992)改进了同步加热方式和产物计量方法,后由刘金钟研究员较早的引入国内(刘金钟和唐永春, 1998),该体系可以实现原岩、分离干酪根或原油热解,添加催化介质、并模拟油裂解气过程;该实验技术依靠黄金的延展性和惰性,在装样后使用氩气置换金管内的空气并焊封顶端形成密封黄金管,由金管外部流体施加压力,相比石英管(定容)和 MSSV(<3 Ma),金管体系可以设置较高的压力条件,模拟封闭体系压控下有机质转化过程,更接近自然条件下的深埋沉积条件,且热解产物与自然条件下的源岩演化产物和抽提物相似(Monthioux *et al.*, 1985, 1986),因此金管体系也是目前最广泛使用的生烃动力学实验手段。

Li *et al.* (2024)汇总了 2013 年至今围绕中国沉积盆地发表的金管体系生烃动力学数据,大部分研究案例仅限于少数几个样品开展讨论,且内容主要是转化率、组分累计产率或总产率—温度、成熟度或时间交汇图,这些实验室生烃动力学参数实际用于含油气系统模拟时的可靠程度如何,鲜有更深入的研究,也基本未与勘探实践情况联系起来进行讨论。在笔者参与“十四·五”全国油气资源评价工作期间,观察到金管生烃动力学研究已经大量用于湖相烃源岩研究,石油公司非常重视生烃动力学研究并用于精细勘探评价,特别是渤海湾盆地这类成熟超级盆地的常规—非常规油气资源评价,部分超级盆地中单个凹陷的金管生烃动力学样品甚至超过 5 个,但大部分石油公司的勘探家对生烃动力学参数标定及地质应用了解较薄弱。

总体来看,国内湖相烃源岩金管生烃动力学的研究现状反映出:(1)研究人员对含油气系统模拟中的生烃动力学参数的标定了解较薄弱,且大量已经发表的生烃动力学参数并没有外推至地质升温速率进行地质应用,缺乏与地质观测现象和钻井资料的对比和校准。(2)金管生烃动力学运用于煤系烃

源岩生烃/油裂解气已经有较多成功研究案例;面向湖相超级盆地精细勘探和页岩油领域的迫切需要,金管生烃动力学运用于湖相烃源岩是否同样完美?是否存在应用风险?研究方向或改进建议是什么?(3)“地质创新认识”必须基于可靠的实验数据,然而在生烃动力学研究领域,除了实验室人员外,大部分研究人员对生烃动力学参数标定方法和可靠性知之甚少,这导致一个突出的矛盾:研究人员只会对生烃动力学参数进行解释,而从来不质疑实验室给出的生烃动力学参数是否可靠,是否具有真实的地质涵义。

本文聚焦近年来国内石油公司热衷开展的湖相烃源岩金管生烃动力学实验,对以下方面进行重点评述:(1)整合已经公开发表的中国陆上 13 个湖相/倾油型煤源岩和渤海海域盆地未发表的 10 个湖相烃源岩的金管生烃动力学参数,并外推至地质升温速率,以了解中国超级盆地湖相源岩/倾油型煤源岩的生烃特征;(2)结合全国“十四·五”常规—非常规油气资源评价和实际勘探案例,讨论金管体系湖相烃源岩的生油/气动力学参数标定、地质应用和校准的关键问题;(3)重新回顾部分研究人员早期报道的(Burnham *et al.*, 1987, 1988; Jarvie, 1991; Lakshmanan *et al.*, 1991; Nielsen and Dahl, 1991),但在近 40 年生烃动力学研究领域未得到足够重视的虚假补偿效应(False compensation effect; Stainforth, 2009; Nordeng, 2019);(4)报道近年来金管体系生烃动力学实验技术的关键进展(Zheng *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2025),并从油气勘探应用角度出发点评未来的技术攻坚方向。

我们希望本文有助于石油勘探家、实验室分析人员、油气化学动力学和盆地模拟等研究领域的科研工作者全面认识和评估金管体系生烃动力学应用于湖相烃源岩研究存在的技术风险,以期在未来推动金管体系生烃动力学研究的进一步发展,并为中国日益复杂的常规—非常规油气勘探做出更大贡献。

1 样品、生烃动力学参数标定及地质应用

1.1 样品信息

本文讨论的金管生烃动力学数据分为 2 类:(1)陆上盆地的生烃动力学数据均来自已经公开发表的文献(表 1, 表 2);(2)渤海海域盆地古近系湖相烃

表 1 中国陆上盆地湖相烃源岩金管生烃动力学实验样品的地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of experimental samples of hydrocarbon generation kinetics of lacustrine source rocks in on-shore basin in China

盆地	凹陷/地区	井号	层位	类型	深度 (m)	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	TOC (%)	Ro (%)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	HI (mg/g)	$\Sigma(\text{C}_{6+})$ (mg/g)	类型	引用
松辽盆地	大庆长恒		嫩江组	原岩热解		437	9.49		6.65	77.4	816	724.5	I	何坤等(2014)
准噶尔盆地	吉木萨尔凹陷	J23	芦草沟组	干酪根热解		444	7.76		2	51.48	663	604	I	Xiang <i>et al.</i> (2016)
渤海湾盆地	东濮凹陷	W18-5	沙三段	干酪根热解	2 780.68	442	4.45	0.56			700	634.3	I	Yang <i>et al.</i> (2022)
渤海湾盆地	东濮凹陷	W146	沙四段	干酪根热解	2 838.9	440	2.31	0.52			700	634.3	I	Yan <i>et al.</i> (2019)
渤海湾盆地	东濮凹陷	Ch9	沙三段	干酪根热解	2 500.8	435	1.05	0.73			500	413	II ₁	Yang <i>et al.</i> (2022)
渤海湾盆地	东濮凹陷	H88	沙三段	干酪根热解	1 456.8	433	0.83	0.45			250	223.8	II ₂	Yang <i>et al.</i> (2022)
渤海湾盆地	东濮凹陷	X8	沙三段	干酪根热解	3 156.8	433	0.39	0.85			100	66.6	III	Yang <i>et al.</i> (2022)

注: $T_{\max}$ 为最高热解峰温; TOC 为总有机碳含量; Ro 为镜质体反射率; S_1 为游离烃含量; S_2 为热解烃含量; S_1+S_2 为生烃潜量; HI 为氢指数; $\Sigma(\text{C}_{6+})$ 为最大生油量. 东濮凹陷的样品没有详细的氢指数(Yan *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2022), 根据作者描述的干酪根类型, 后文中假定氢指数 700 mg/g(I 型)、500 mg/g(II₁ 型)、250 mg/g(II₂ 型)和 100 mg/g(III 型)计算产油率, 油气生成比例参考 Pepper and Corvi (1995a).

表 2 中国陆上盆地倾油型煤源岩源岩金管生烃动力学实验样品的地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of experimental samples of hydrocarbon generation kinetics of Oil-prone coal source rock in onshore basin in China

盆地	凹陷/地区	样品号	层位	类型	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	TOC (%)	Ro (%)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	HI (mg/g)	类 型	$\Sigma(\text{C}_{6+})$ (mg/g)	引用文献
准噶尔盆地	四棵树凹陷	JC25	八道湾组	原岩热解	424	62.21	0.42	0.74	96	155	III	126	曾立飞等(2021)
准噶尔盆地	阜康断裂带	JC41	西山窑组	原岩热解	439	69.61	0.67	1.79	108	156	III	68.5	曾立飞等(2021)
塔里木盆地	库车凹陷	TTC1	塔里奇克组	原岩热解	433	75.28	0.73	4.2	208.1	276	III	87.5	Huang <i>et al.</i> (2019)
塔里木盆地	库车凹陷	TTC4	塔里奇克组	原岩热解	447	77.25	0.74	4.8	172	223	III	46.4	Huang <i>et al.</i> (2019)
塔里木盆地	库车凹陷	TTC11	塔里奇克组	原岩热解	437	70.54	0.58	4.2	196.4	278	III	71.3	Huang <i>et al.</i> (2019)
塔里木盆地	库车凹陷	TTC18	塔里奇克组	原岩热解	458	79.27	0.74	9.6	200.4	253	III	65.8	Huang <i>et al.</i> (2019)

注: 曾立飞等(2021)和 Huang *et al.* (2019) 文中的样品采集自煤矿, 均为未风化样品; $T_{\max}$ 为最高热解峰温; TOC 为总有机碳含量; Ro 为镜质体反射率; S_1 为游离烃含量; S_2 为热解烃含量; S_1+S_2 为生烃潜量; HI 为氢指数.

源岩的生烃动力学数据, 为渤海油田自 2013 年至今开展的实验(表 3).

1.2 生烃动力学参数标定、地质应用和校准软件

1.2.1 生烃动力学参数标定软件 全部的金管生烃动力学实验加热速率为常见的 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 2 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 加热方式为连续加热(米敬奎等, 2021), 实验方法可参考何坤等(2014)、Xiang *et al.* (2016)、Huang *et al.* (2019) 和米敬奎等(2021). 由于大部分动力学参数软件没有设计多指前因子(MFF)-离散活化能标定方式(Peters, 2020), 且几乎所有的商业盆地模拟软件均不支持此模式进行地质应用; 因此本文所汇总的中国陆上盆地及渤海海域盆地的生烃动力学参数均为单指前因子(SFF)-离散活化能分布模式.

使用平行反应模型描述有机质热降解, 假设由 N 个平行一级反应组成, 每个一级反应得到生烃潜

量为 X_i , 其中 $i=1, 2, \dots, N$; 则 N 个平行反应的总生烃量为:

$$X = \sum_{i=1}^N X_i = \sum_{i=1}^N X_{i0} \left[1 - \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{k_i}{D} dT \right) \right]. \quad (1)$$

使用阿伦尼乌斯方程来描述有机质热降解反应中的反应速率:

$$k_i = A_i \exp \left(- \frac{E_i}{RT} \right), \quad (2)$$

式(1)~(2)中, E_i 为第 i 中组分反应的活化能, kcal/mol; A_i 为第 i 个组分的指前因子, s^{-1} , 在使用 SFF 模式标定生烃动力学参数时, 全部组分的活化能对应同一个指前因子; T 为加热温度, $^{\circ}\text{C}$; T_0 为初始温度, $^{\circ}\text{C}$; k_i 为反应速率, s^{-1} ; R 为气体常数, 8.314 J/mol/K; D 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{h}$; X 为干酪根累计转化率, %; X_i 为第 i 种组分的转化率; X_{i0} 为第 i 种组分的

表 3 渤海海域盆地湖相烃源岩金管生烃动力学实验样品的地球化学特征

Table 3 Geochemical characteristics of experimental samples of hydrocarbon generation kinetics of lacustrine source rocks in off-shore Bohai Bay basin

编号	凹陷	井号	层位	类型	深度 (m)	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	TOC (%)	R_o (%)	S_1 (%)	S_2 (mg/g)	HI (mg/g)	类型	$\Sigma(\text{C}_{6+})$ (mg/g)
1	沙南凹陷	CFD14-1S-1	东三段	原岩热解	2 780	442	3.07	0.52	3.17	21.3	693.8	I	512.0
2	沙南凹陷	CFD15-3-1	沙一段	原岩热解	2 860	437	3.38	0.53	3.17	26.1	772.2	I	572.4
3	沙南凹陷	CFD15-1-1	沙三段	原岩热解	2 760	442	2.83	0.56	2.85	17.76	627.6	I	516.9
4	辽西凹陷	JZ20-5-2	沙三段	干酪根热解	2 760	440	2.31	0.44	1.17	10.76	465.8	II ₁	391.8
5	秦南凹陷	QHD29-2E-1	沙一段	干酪根热解	3 140	435	3.49	0.55	1.66	22.81	653.6	I	564.4
6	沙南凹陷	CFD15-6-1	东三段	干酪根热解	2 820	433	3.31	0.56	1.7	21.39	646.4	I	545.9
7	沙南凹陷	CFD15-6-1	沙一段	干酪根热解	2 920	433	4.51	0.63	4.14	33.92	752.1	I	654.6
8	沙南凹陷	CFD15-6-1	沙三段	干酪根热解	3 410	443	2.51	0.73	3.21	11.11	442.5	II ₁	362.7
9	秦南凹陷	QHD28-2-2	沙三段	原岩热解	3 240	440	5.76	0.55	4.26	56.26	976.7	I	880.7
10	秦南凹陷	QHD28-2-2	沙三段	原岩热解	3 260	441	5.12	0.57	3.52	49.62	969.1	I	856.1

注: $T_{\max}$ 为最高热解峰温;TOC为总有机碳含量; R_o 为镜质体反射率; S_1 为游离烃含量; S_2 为热解烃含量; S_1+S_2 为生烃潜量;HI为氢指数; $\Sigma(\text{C}_{6+})$ 为最大产油量。样品 4 和 5 为加热到 600 $^{\circ}\text{C}$ 开展生烃动力学实验,其余样品为加热到 440 $^{\circ}\text{C}$ 油窗下限(1.3% R_o)附近开展生烃动力学实验,全部样品在实验室条件下达到了生油高峰。因此所有样品将被用于讨论生油动力学参数标定问题,仅 4 和 5 号样品用于讨论生气动力学参数标定和生气资源量计算问题。

丰度,%。

生烃动力学参数依据两个加热速率(20 $^{\circ}\text{C}$ 和 2 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$)下的成烃转化率,并由 Lawrence Livermore National Laboratory 开发的 Kinetics 系列动力学软件进行标定(Peters *et al.*, 2015, 2018);在对比 SFF 模型和 MFF 模型差异时,使用卢双舫等(1996a)编写的 TMMI 动力学软件进行标定。

1.2.2 生烃动力学参数应用软件 在计算生烃转化率时,使用 PetroMod 软件中的 Kinetics 模块进行生烃动力学参数的地质应用;MFF 模式生烃动力学参数应用方法请读者查阅本文附件。本文中生烃动力学参数外推至地质条件进行应用方式包含两类:(1)采用 2 $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 地质升温速率和 15 $^{\circ}\text{C}$ 沉积水界面温度进行地质条件外推,以比较湖相烃源岩/倾油型煤源岩的生烃特征;(2)渤海海域盆地湖相烃源岩的生烃动力学参数根据该盆地的埋藏史和热史进行地质条件外推,并与钻井的实际地球化学资料开展类比。

在计算成熟度时,使用 PetroMod 软件中的 Calibration 模块进行镜质体反射率化学动力模型的地质应用(李志强等,2024);地质升温速率条件使用 Easy%RoDL 模型,该模型依据阿拉斯加北坡盆地的实际钻井资料进行标定(Burnham, 2016),相比 Easy%Ro 模型具有更好的地质条件下应用效果(Burnham, 2016; Peters *et al.*, 2018; Peters, 2020);实验室加热条件下使用 Easy%RoV(2 $\times$

10¹⁵/s)模型,该模型基于倾油型样品在实验室加热速率下的热解资料进行标定,相比 Easy%Ro 具有更好实验室加热速率下应用效果(Burnham, 2017)。

1.2.3 生油动力学参数校准软件 使用 Kinex 动力学软件进行含油饱和度指数(OSI)-深度剖面的模拟,并对生油动力学参数进行校准(王飞宇等, 2023);为了减少轻/重烃损失造成的不确定性,OSI 指数根据钻井现场的岩石热解录井参数进行计算。

1.2.4 关于金管体系的油/气生成比例 在使用商业盆地模拟软件对生烃动力学参数进行地质应用时,除了指前因子和活化能这两个重要的生成动力学参数外,气油生成指数(gas oil generation index, GOGI)表示源岩干酪初次生成油/气产的质量比值(Pepper and Corvi, 1995a),也是源岩生烃动力学的一个重要参数。在开放体系中(Pepper and Corvi, 1995a),Py-GC 可以精准地计量气体产率,因此在开放体系中,气油生成指数($GOGI = G^{\text{gas}}/(1 - G^{\text{gas}})$), G^{gas} 表示最大产气量占比,其中 $G^{\text{gas}} = \Sigma(C_{1-5})/S_2$ 。

在金管体系中,干酪根初次裂解生油和油裂解存在重叠(Li *et al.*, 2024),气产率包含干酪根初次裂解气和原油二次裂解气,因此无法准确的表征油/气生成比例。虽然干酪根初次裂解生油和油二次裂解存在重叠,但是在生油量达到最大值时,油二次裂解量相比干酪根初次生油量要小很多;本文依据实验中的最大生油量(表 1,表 2 和表 3)来大致指示烃源

岩的生油潜力.综上所述,由于金管体系难以准确计量干酪根初次生油/气的比例,因此本文分别计算生油/气转化率,不根据初次裂解生油/气比例及其各自的动力学参数计算油+气的总烃转化率.

2 中国陆上盆地湖相/倾油型煤源岩的金管生烃动力学特征

对已经公开发表的中国陆上超级盆地金管体系湖相/倾油型煤源岩的生烃动力学参数外推至地质升温速率,以了解其生烃特征,数据质量控制原则:

- (1)样品层位信息交代完整;
- (2)较详细的岩石热解资料,以评估样品成熟度水平、干酪根类型和生烃潜力,或附相关信息;
- (3)生气动力学参数根据烃气质量产率进行标定;
- (4)每个温度点需要包含两个平行金管,用于准确计量轻烃产率;
- (5)较详实的加热速率、加热温度区间、温度节点、产烃量曲线、或附实测产烃量和计算产烃量对比,以评估产率数据质量和动力学参数标定的拟合效果;
- (6)生烃动力学参数标定方法及使用的动力学软件交代清楚.

根据上述数据质量控制原则,对来自松辽盆地白垩系嫩江组湖相烃源岩(何坤等,2014)、渤海湾盆地古近系沙河街组湖相烃源岩(Yan *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2022)、准噶尔盆地二叠系芦草沟组湖相烃源岩(Xiang *et al.*, 2016)、准噶尔盆地侏罗系八道湾组和西山窑组倾油型煤源岩(曾立飞等, 2021)、塔里木盆地三叠系塔里奇克组倾油型煤源岩(Huang *et al.*, 2019)等来自4个超级盆地的13个湖相烃源岩/倾油型煤源岩样品(表1,表2)的生烃动力学参数外推至地质升温速率,统一采用2℃/Ma地质升温速率进行模拟.

2.1 陆上盆地湖相烃源岩生烃动力学特征

2.1.1 样品地球化学特征 表1为本文汇总的中国陆上盆地湖相烃源岩金管体系生烃动力学实验样品的地球化参数,全部样品包括I型、II₁型、II₂型、III型.何坤等(2014)发表的松辽盆地嫩江组金管生烃动力学研究为原岩热解,其余为分离干酪根热解.松辽盆地嫩江组(何坤等,2014)和准噶尔盆地芦草沟组(Xiang *et al.*, 2016)为加热到600℃开展热解

分析,油、气产率均进行了计量,并标定了生油和生气动力学参数.Yan *et al.* (2019)和Yang *et al.* (2022)发表的渤海湾盆地东濮凹陷的沙三段和沙四段生烃动力学研究,为油和气累计总产率标定的生烃动力学参数(后文称为总烃动力学参数),样品的其他地球化学参数见表1及注释.

2.1.2 陆上盆地湖相烃源岩生烃转化率特征 在2℃/Ma地质升温速率下,建立了中国陆上盆地湖相烃源岩的转化率曲线和成熟度曲线(图1),以10%转化率(10%TR)标记为生油/气门限,10%~90%标记为生油/气窗(Pepper and Corvi, 1995a).嫩江组和芦草沟组烃源岩达到10%生油转化率时对应地质温度小于100℃(图1a、1b),生油转化率在80~100℃快速增加,至115℃缓慢增加,随后在115℃后再次快速增加(图1h),至120℃时生油转化率接近30%;嫩江组和芦草沟组生油转化率在160℃(约1.1%Ro)时约95%,在170℃(1.4%Ro)基本达到100%.嫩江组生气转化率在130℃时快速增加(图2j),在130~150℃基本保持不变,至150℃时再次快速增加;芦草沟组生气转化率在155℃达到20%(图2j),150~170℃缓慢增加,在170℃时再快速增加.

Yan *et al.* (2019)和Yang *et al.* (2022)对东濮凹陷沙河街组烃源岩的研究使用总烃(油+气)累计产率标定总烃动力学参数.W18-5井沙三段(I型)和H88井沙三段(II₂型)在100℃转化率达到30%(图1c、1f),其余3个样品在100℃时的转化率约为15%~20%(图1d、1e、1g).东濮凹陷沙河街组5个烃源岩样品的总烃转化率在160℃时不低于95%,在170℃时基本达到100%,即生烃基本结束;实际上,湖相烃源岩在金管体系热解过程原油的生成和裂解存在重叠过程,气体产率包含干酪根初次裂解气和原油二次裂解气,但是生油相比生气结束要早,因此,使用油和气的累计总产率标定金管体系的“总烃动力学”(Bulk Kinetics)参数时,大体上代表的还是生油过程.

从图1可以看出,陆上盆地倾油型烃源岩的生油转化率、生气转化率、还是总烃转化率,转化率似乎是分成3段的,以生油转化率曲线为例(包含图1i中的5个样品,因为该图中总烃转化率主要还是代表生油过程):(1)在低熟阶段($Ro < 0.5\%$),转化率快速增加并超过生油门限(转化率10%);(2)随着温度的升高,转化率出现一个缓慢增加或基本不增

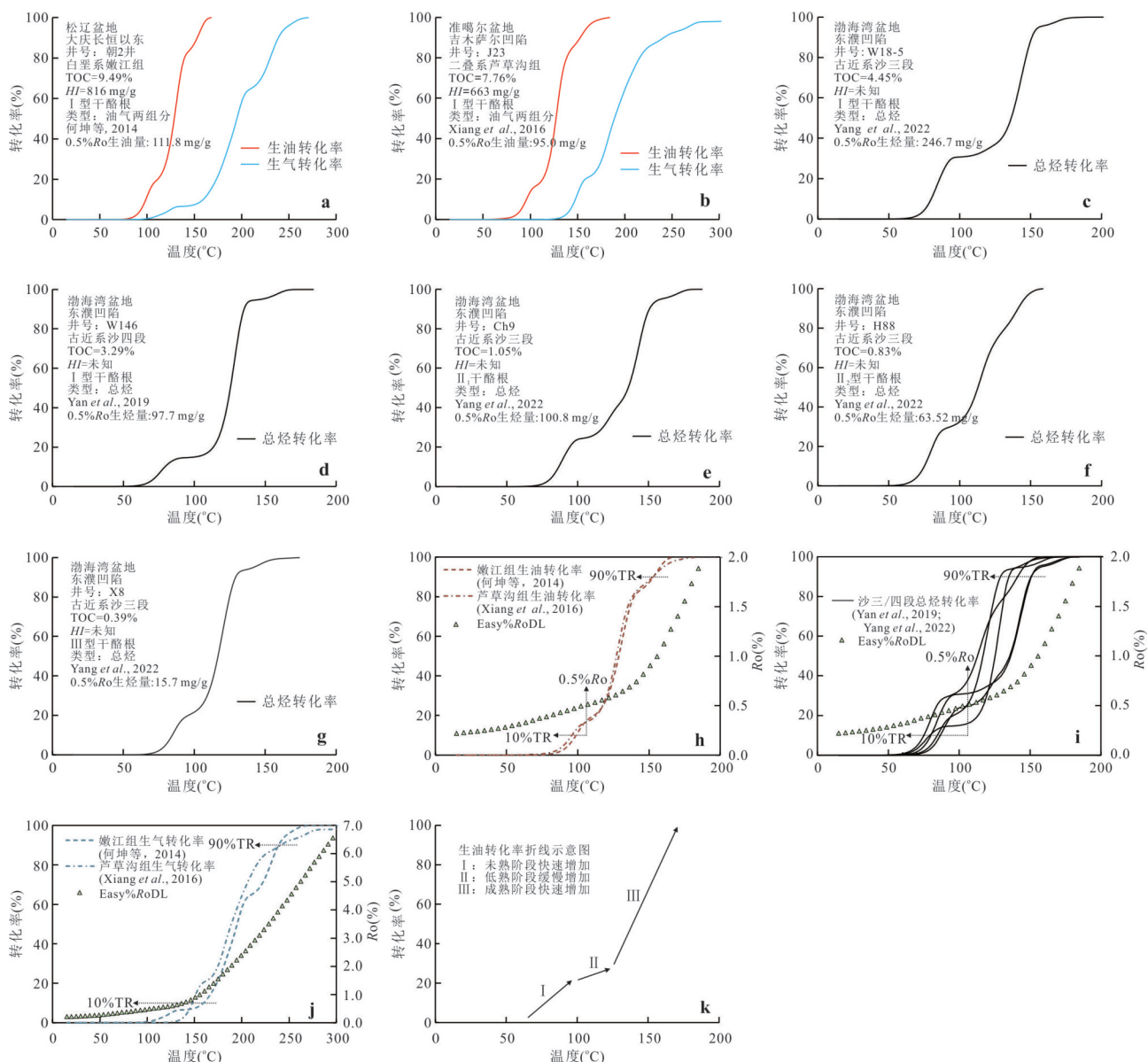


图1 2 °C/Ma地质升温速率下中国陆上盆地不同干酪根类型湖相烃源岩的生烃转化率特征

Fig.1 Transformation rate characteristics of lacustrine source rocks of different kerogen types in onshore basins of China at 2 °C/Ma geological warming rate

图1c、1d、1e、1f和1g的原文(Yan et al., 2019; Yang et al., 2022)没有详细的氢指数数据,因为这些样品的总烃动力学参数主要表示生油过程,根据作者描述的干酪根类型,以700 mg/g(I型)、500 mg/g(II₁型)、250 mg/g(II₂型)和100 mg/g(III型),并参考Pepper and Corvi (1995a)给出的典型湖相源岩的氢指数与GOGI值关系,计算了这些样品在0.5%Ro时的生烃(油)量

加的过程;(3)在进入成熟阶段,转化率再次随温度升高快速增加(图1k)。

2.2 陆上盆地倾油型煤源岩生烃转化率特征

2.2.1 样品地球化学特征

表2为汇总的准噶尔盆地和塔里木盆地倾油型煤源岩金管体系生烃动力学实验样品的地球化学参数,6个样品的实验均采用原岩热解;Killops et al. (1998) 研究认为煤的排油门限为40 mg/g,表2中所有样品的TOC均大于

60%,所有样品的最大生油量均大于40 mg/g,证实6个样品均为具有排油潜力的倾油型煤源岩。

2.2.2 陆上盆地倾油型煤源岩生烃转化率特征

在2 °C/Ma地质升温速率下,倾油型煤源岩相比湖相烃源岩,在达到生油门限时(转化率为10%)需要的温度稍高(图2g),在160 °C(约1.1%Ro)时较湖相烃源岩生油转化率稍低,但一般不低于80%,至170 °C(约1.4%Ro)转化率接近100%(图1g),基本

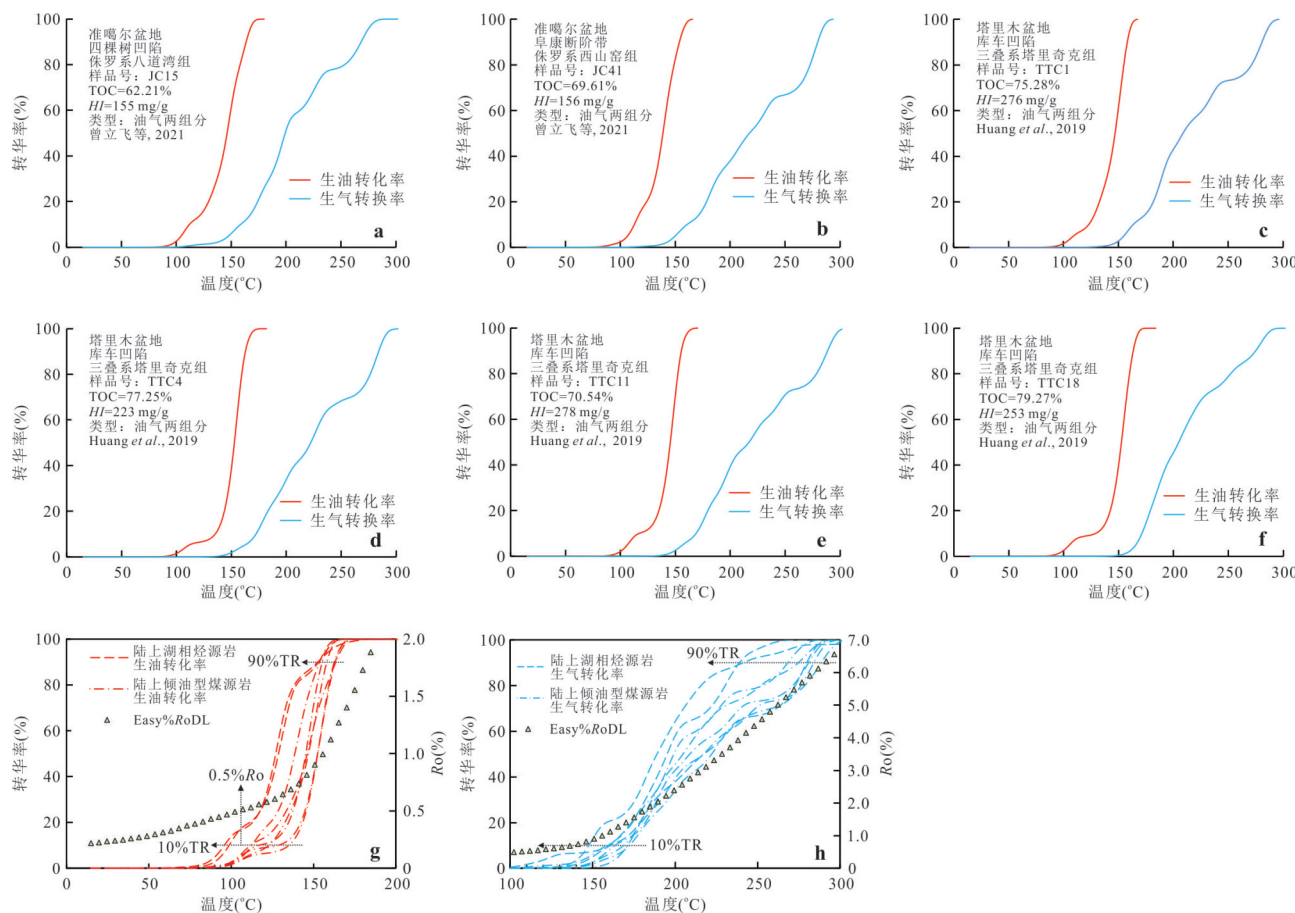


图 2 2 °C/Ma 地质升温速率下中国陆上盆地倾油型煤源岩的生烃转化率特征

Fig. 2 Transformation rate characteristics of oil-prone coal source rocks in onshore basins of China at 2 °C/Ma geological warming rate

与湖相烃源岩生油结束需要的温度相似(图 1h). 部分倾油型煤源岩的生油转化率同样存在快速增加—缓慢增加—快速增加的现象,如 TTC4 样品(图 1d)、TTC11 样品(图 1e)、和 TTC18 样品(图 1f). 相同温度条件下,湖相烃源岩的生气转化率低于倾油型煤源岩的生气转化率;在约 250 °C,湖相烃源岩的生气转化率不低于 90%,而倾油型煤源岩的生气转化率仅为 60%~80%.

通过对比陆上湖相烃源岩和倾油型煤源岩的生烃转化率曲线可以观察到(图 1,图 2),湖相烃源岩相比倾油型煤源岩达到生油门限更早,但是生油结束需要的温度基本相同(图 1g);在 180 °C 后倾油型煤源岩的生气转化率较湖相烃源岩的生气转化率增加得慢,由于金管体系气产率包含干酪根裂解气和原油裂解气,这指示煤成油的热稳定性要高于湖相原油(王民等,2017).

3 渤海海域盆地湖相烃源岩的金管生烃动力学特征

3.1 样品地球化学特征

渤海海域盆地(渤海湾盆地的海域部分)是目前中国原油年产量最大的盆地,自 2013 年以来开展了大量金管体系生烃动力学研究,长期以来缺乏系统的总结,且与中国陆上盆地的主力烃源岩层系也未开展生烃动力学参数类比. 挑选这些样品是因为其动力学参数外推至地质升温速率,与中国陆上湖相烃源岩特征的生烃转化率曲线相似,即生油转化率明显存在分段的现象(图 1k). 10 个样品为倾油型的 I-II₁ 型湖相烃源岩/油页岩,样品层位包括古近系的东三段、沙一段和沙三段,实验分析既有原岩热解,也有分离干酪根热解;样品的详细地球化学参数见表 3.

3.2 生烃动力学参数特征

渤海海域盆地湖相烃源岩的生烃动力学参数具有明显的特点,即活化能分布较宽,存在明显偏离主频分布的活化能;如沙南凹陷东三段的生油主频活化能为 53 kcal/mol,但是活化能为 40 kcal/mol 的占比达到 13.3%(图 3a);沙南凹陷沙三段的生油主频活化能为 54 kcal/mol 为,但是活化能为 41 kcal/mol 的占比达到 13.5%(图 3c);辽西凹陷沙三段烃源岩的生油主频活化能为 51 kcal/mol,但是活化能为 42 kcal/mol 的占比达到了 23.82%(图

3d). 其余样品也具有类似的生油活化能分布特征(图 3c、3f、3h、3i、3g)

3.3 渤海海域盆地湖相烃源岩生烃转化率特征

将渤海海域盆地湖相烃源岩生烃动力学数据以 2 °C/Ma 外推至地质升温速率(图 4),以生油转化率 10% 标记为生油门限 (Pepper and Corvi, 1995a),渤海海域盆地部分湖相烃源岩的生油转化率可以在小于 50 °C 时可以超过 10%(图 4a~4c),其余样品的生油转化率在 100 °C 时可以达到 20%(图

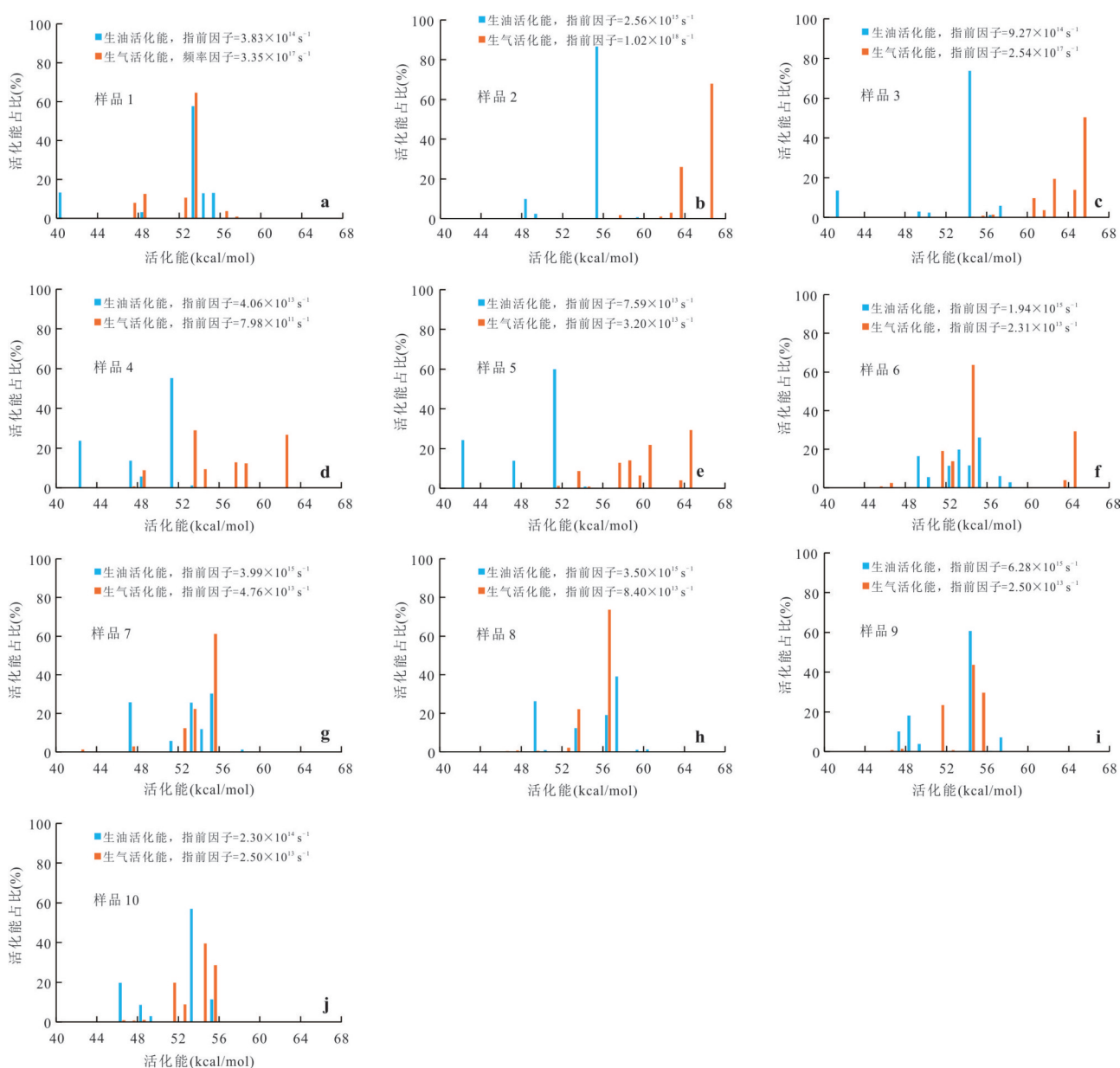


图3 渤海海域盆地湖相烃源岩生烃动力学参数特征

Fig.3 Kinetics parameters of hydrocarbon generation from lacustrine source rocks in offshore Bohai Bay basin

请注意样品2和样品3较高的生气活化能和较高的指前因子,见后文关于虚假补偿效应的讨论

4d~4j),甚至可以超过30%(图4d、4e、4g、4i).可以看到图4中每一块样品的生油转化率曲线均存在类似图1k的特征,即生油转化率存在明显的快速增加—缓慢增加或不增加—再次快速增加的特征.这些样品的动力学参数在外推至地质条件时,在50~100℃(<0.5%Ro)具有如此高的生油转化率,指示具有明显的“未熟油”生成潜力.

辽西凹陷沙三段(图4d)和秦南凹陷沙一段(图4e)生气转化率也具有快速增加—缓慢增加或不增加—再次快速增加的特征,与松辽盆地嫩江组(图

1a)和准噶尔盆地芦草沟组的生气转化率曲线变化特征相似.

渤海海域盆地湖相烃源岩与中国陆上湖相烃源岩的生油(总烃)转化率汇总表明:转化率在120~170℃快速增加,在160℃时(约1.1%Ro),生油转化率大于95%(图4k);至170℃时(约1.4%Ro)时生油基本结束.渤海海域湖相烃源岩(图4d、4e)与松辽盆地嫩江组和准噶尔盆地芦草沟组的生气转化率相似(图1),在250℃时不低于90%(图4l).

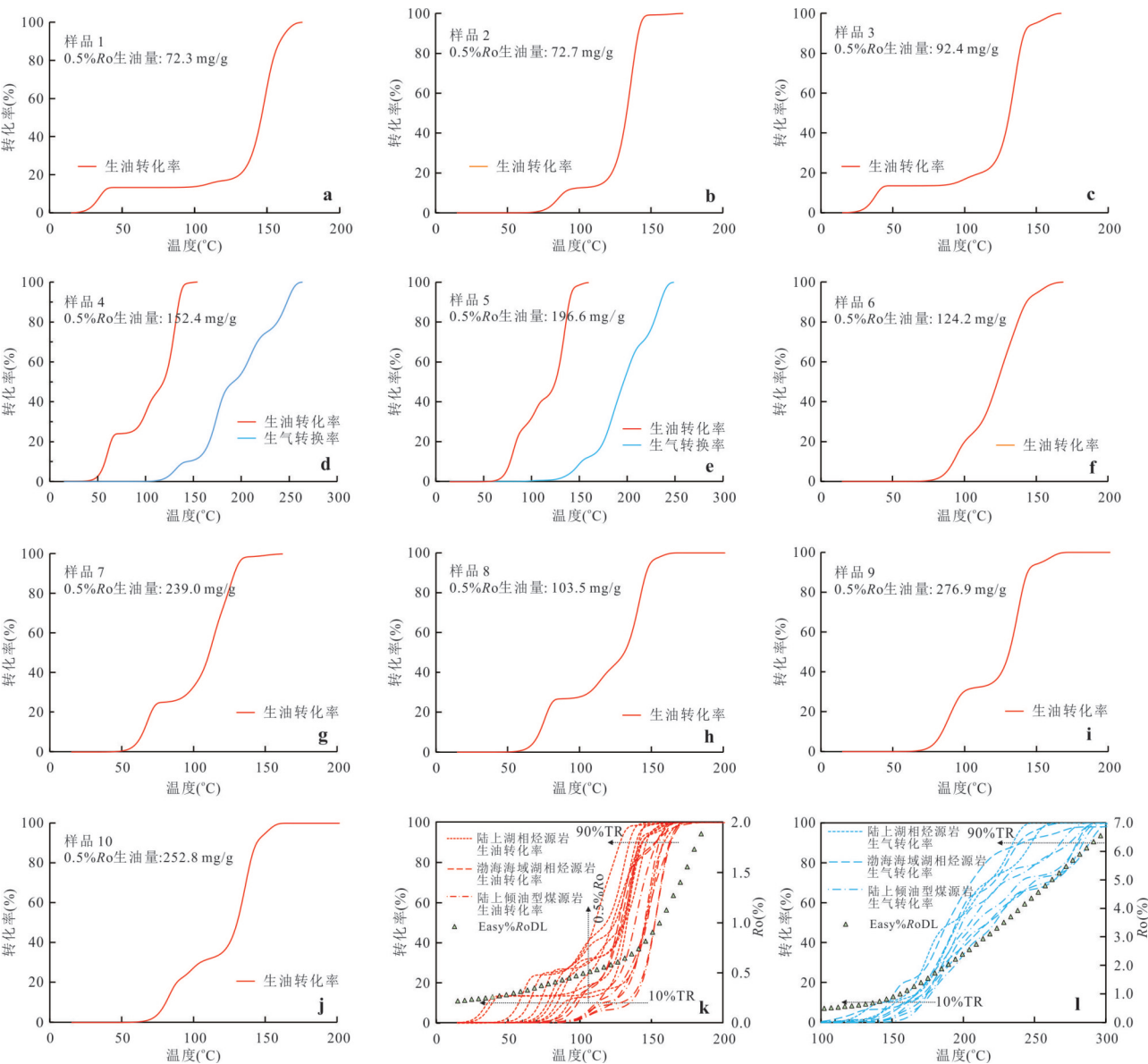


图4 2 °C/Ma地质升温速率下渤海海域盆地湖相烃源岩的生烃转化率特征
Fig.4 Transformation rate characteristics of lacustrine source rocks in the Bohai Bay basin at 2 °C/Ma geological warming rate
样品地球化学信息见表3

4 讨论

4.1 生油动力学参数标定

4.1.1 “两阶段双峰式生烃”和“未熟油勘探潜力”

中国陆上一渤海海域的全部湖相烃源岩样品的生油(图1h,图4k)和总烃转化率(生油为主)(图1i)曲线中,在小于100℃,甚至是小于50℃时,有一段快速增加的转化率曲线(对应 R_o 一般不超过0.5%),转化率已经达到10%~30%(图1h、图1i、图4k)。以2℃/Ma升温速率构建的生烃速率剖面中,中国陆上和渤海海域湖相烃源岩在 $R_o < 0.5\%$ 时存在明显的“第一次生烃速率增加”,在 $0.5\% < R_o < 1.0\%$ 是存在“第二次生烃速率增加”(图5a、5b),这与转化率曲线指示的两次显著生烃速率增加相对应(图1、图4);而开放体系生烃动力学参数构建的生烃速率剖面中,仅有 $0.5\% < R_o < 1.0\%$ 时出现一次生烃速率高峰(图5c)。

笔者参加全国油气资源评价讨论会时,一些研究人员展示的金管体系湖相烃源岩生油动力学数据中总是存在一些异常低的活化能且远低于主频活化能,外推至地质升温速率转化率曲线中均存在未熟阶段快速增加—低熟阶段缓慢增加或不增加—生油窗阶段再次快速增加的现象(图1k)。这些

动力学参数用于含油气系统模拟,经常会让勘探家提出两个“地质创新认识”,即:(1)烃源岩热演化过程中存在“两阶段双峰式生烃”(图5);(2)在对一些埋深比较浅的凹陷进行资源潜力评价时,未熟阶段异常高的转化率会计算出很大的生烃量,因此会认为埋深较浅、成熟度较低的凹陷具有“大规模未熟油勘探潜力”。

4.1.2 吸附烃和低温阶段的温度控制点 本文汇总的所有湖相烃源岩的生油(总烃)转化率均存在低温阶段生油提前的现象(图1i、图4k)。图1中国陆上湖相烃源岩在0.5% R_o 时的生油(烃)量高达15.7~246.7 mg/g,7个样品中5个样品在0.5% R_o (约100℃)时的生油量接近或超过湖相烃源岩排油吸附量经验值或页岩油可动油甜点下限(100 mg/g; Pepper and Corvi, 1995b; Jarvie, 2012);其余两个样品由于类型较差(图1f、图1g),导致0.5% R_o 时的生烃量较低,但两个样品在0.5% R_o 时的生烃转化率分别为35%和22%;因地质、地球化学及钻井资料不足,图1中生油提前现象可能受其他因素影响,但原文作者也并没报道这些样品具有未熟油生成潜力,也没有报道采集这些样品的地区具有大规模的未熟油存在。

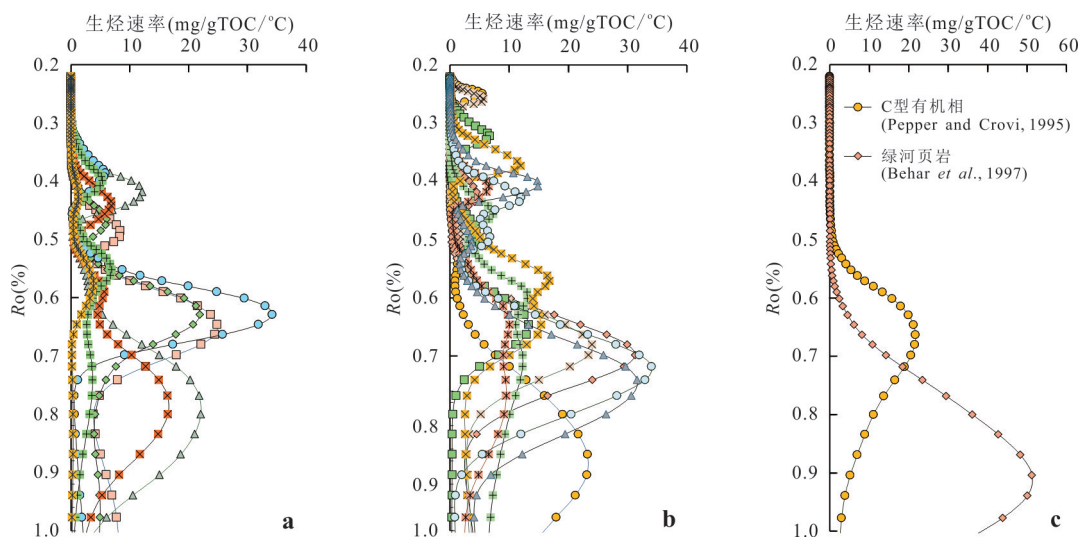


图5 2℃/Ma地质升温速率条件下中国湖相烃源岩金管体系生烃动力学参数构建的生烃速率—成熟度剖面

Fig.5 Hydrocarbon generation rate-maturity profile constructed by hydrocarbon generation kinetics parameters of lacustrine source rock in gold tube pyrolysis system in China under the condition of 2℃/Ma geological warming rate

a. 中国陆上盆地金管体系湖相烃源岩生烃动力学参数构建的生烃速率剖面; b. 渤海海域盆地金管体系湖相烃源岩生烃动力学参数构建的生烃速率剖面; c. 开放体系生烃动力学数据构建的生烃速率剖面。图1c~1g的原文(Yan *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2022)并没有详细的氢指数数据,根据作者描述的干酪根类型,以700 mg/g(I型)、500 mg/g(II₁型)、250 mg/g(II₂型)和100 mg/g(III型)构建了生烃速率剖面

由于渤海海域新近系厚度大,因此这些古近系泥岩样品的埋深普遍较大(表 3),这些样品的生油动力学参数外推至地质条件在 100 °C 时转化率均超过 10%,部分样品甚至高达 35%;根据渤海海域的地温梯度估算(邱楠生等,2009),这些样品所处的温度均超过 100 °C;这些样品的在 0.5%Ro 时的最大产油率高达 72.3~276.9 mg/g,但钻探过程中录井资料显示,没有发现渤海海域盆地这些样品所处的层位有明显的页岩油气显示,因此,生油动力学参数外推至地质条件在未熟阶段异常高的转化率可能并非客观的地质特征。

通过对同一样品开展平行实验,笔者认为由金管体系生油动力学提出的上述“地质创新认识”可能与热解实验样品存在未除去的吸附烃和热解低温阶段缺少温度控制点有关。对辽西凹陷沙三段烃源岩(即渤海海域盆地的样品 4;表 3、图 3d 和图 4d)设计了 5 组平行实验:2 组分离干酪根样品,使用金管体系热解;3 组原岩样品,使用 Rock-Eval 热解,具体如下:

分离干酪根分别采用:(1)传统索氏抽提;(2)超声波抽提和离心处理,以讨论分离干酪根在不同前处理方法条件下金管热模拟实验的产率曲线特征(图 6a、6m、6p)、生油动力学参数(图 6b、6n、6q)、地质升温速率下的转化率曲线(图 6c、6o、6f)

源岩分别采用:(1)未抽提(100 目);(2)传统索氏抽提(100 目);(3)超声波抽提/离心处理(200 目),开展 3 组 Rock-Eval 热模拟实验以讨论原岩样品在不同前处理条件下的产率曲线特征(图 6e、6h、6k)、标定了 3 组总烃动力学(Bulk Kinetics)参数(图 6f、6i、6l)、并外推至地质升温速率(图 6f、6i、6l)。

(1)分离干酪根开展金管热模拟.这个实验即图 3d 和图 4d(表 3 中样品 4)开展的实验,重新使用 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 固定指前因子标定了生油动力学参数;在 20 °C/h 和 2 °C/h 加热速率下,该样品累计产油率从初始点至第一个温度节点就具有较大的生油量(图 6a),可能“指示”该样品在低温阶段即具有较好的生油潜力.标定的生油动力学参数中(图 6b),主频活化能为 52 kcal/mol(占比 52.53%),最低活化能为 43 kcal/mol(占比 23.41%);外推至地质升温速率时在 70 °C 即达到约 20% 生油转化率(产油率约 78.4 m/g),在 100 °C 时生油转化率接近 35%(产油率约 137.1 m/g)(图 6c).实际该样品目前所处的深度为 2 760 m,地温温度约 107 °C,但是钻井钻遇该

层系时中并未发现明显油气显示,表明外推至地质升温速率在 100 °C 时约 35% 的生油转化率不符合地质现象。

(2)源岩未抽提开展 Rock-Eval 热模拟.对沙三段原岩样品碎至 100 目未进行抽提,开展 Rock-Eval 热模拟(图 6d),200 °C 恒温 3 min 并开展了 5 °C/min、10 °C/min 和 20 °C/min 3 个加热速率的热解;从归一化的生烃速率可以看出,样品在 200~250 °C 生烃速率有小幅增高,随后样品生烃速率下降,这部分是未除去的游离烃;在 280~350 °C 生烃速率再次突然增加,不对称的热解峰表明 280~350 °C 温度区间并非热解烃(Peters, 1986; Yang and Horsfield, 2016; 张谦等, 2023),而是吸附烃(Jarvie, 2012; Li *et al.*, 2018);生烃速率随后在 360~390 °C 变缓,在 400 °C 后生烃速率进入快速增加阶段,该阶段为热解烃。

吸附烃迟滞效应(carryover effect)是近年来页岩油含油率评价关注的热点问题(Jarvie, 2012; Li *et al.*, 2018; Yang and Horsfield, 2016; Wang *et al.*, 2022),吸附烃迟滞效应是指已生烃的源岩由于矿物或有机质的吸附效应,在开展常规 Rock-Eval 热解时,以 25 °C/min 加热至 300 °C 恒温 3 min,游离烃(S_1)并不能完全除去,在进行 300~600 °C 加热获得热解烃(S_2)过程中,吸附烃(重烃为主)在 300~600 °C 加热区间的早期被释放出来(Jarvie, 2012);吸附烃迟滞效应在解释岩石热解参数或被称为重烃吸附效应(adsorption of heavy hydrocarbons)(Wang *et al.*, 2022);吸附烃迟滞效应导致常规岩石热解过程中低估了游离烃、高估了热解烃的生成量;而分步岩石热解则建议加热至 350 °C(25 °C/min)可以除去这些吸附烃(蒋启贵等, 2016; Romero-Sarmiento *et al.*, 2016)。

进一步,通过适用于实验室加热速率 Easy%RoV($2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$)模型计算了开放体系和金管体系低温热解阶段的成熟度值(Burnham, 2017; 李志强等, 2024),可以观察到金管体系 20 °C/h 和 2 °C/h 条件下第一个温度点的成熟度已经超过开放体系 5 °C/min、10 °C/min、20 °C/min 在 350 °C/h 的成熟度水平(图 7),理论上分离干酪根释放吸附烃比源岩需要的温度更低,因此不管是任何类型的样品进行热解,存在的吸附烃在金管体系两个加热速率的第一个温度节点时已经基本释放(图 7)。

这个实验在标定总烃动力学参数时,存在偏离

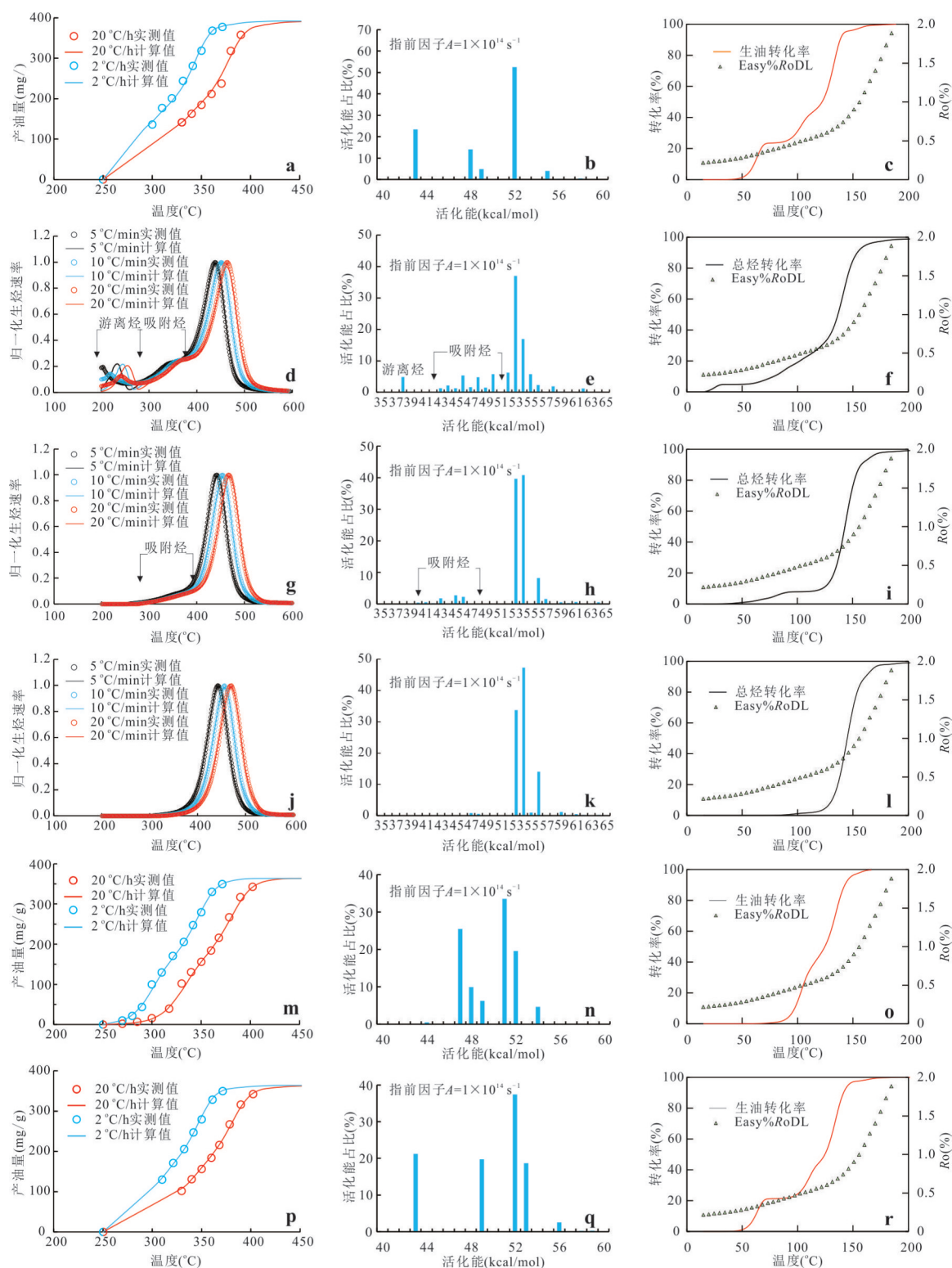


图6 渤海海域盆地辽西凹陷沙三段烃源岩的金管体系和RoCl-Eval生烃动力学累计产率/生烃速率曲线和生烃动力学参数

Fig.6 Cumulative yield curves, hydrocarbon generation rate curves and hydrocarbon generation kinetics parameters of gold tube and Rock-Eval of 3rd Member of Shahejie Formation in Liaoxi Sag, in the offshore Bohai Bay basin

全部使用 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 固定指前因子标定平行实验的活化能(见后文关于活化能数值比较的讨论)

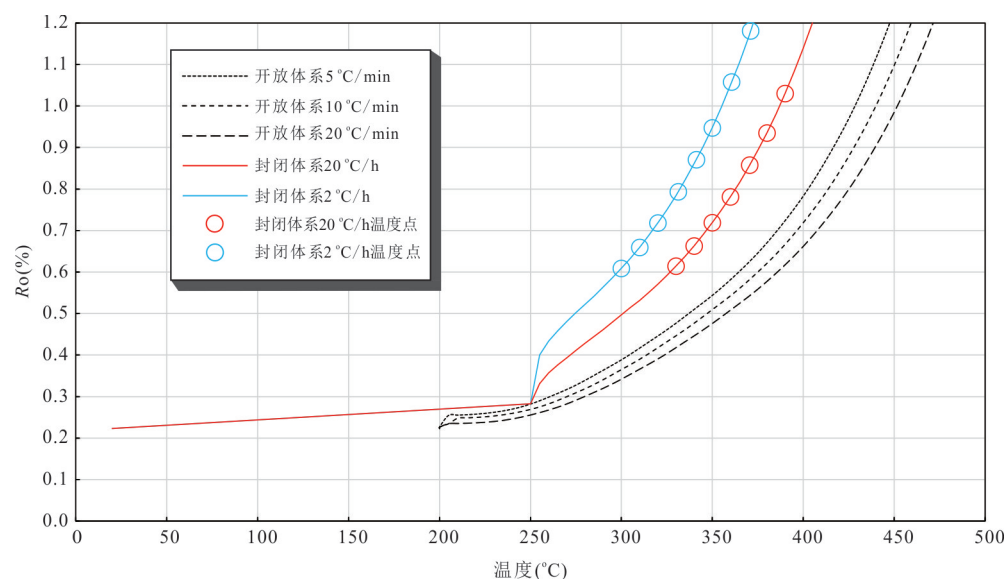


图 7 Easy%RoV($2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$)模型在实验室加热速率条件下计算的成熟度对比

Fig. 7 Comparison of computational maturity of Easy%RoV ($2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$) model under laboratory heating rate conditions

Easy%RoV($2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$)镜质体反射率动力学模型参数根据 Burnham (2019); 计算方法参考 Sweeney and Burnham (1990, 见该附件). 开放体系加热速率为: 200 °C 恒温 3 min, 并分别以 5 °C/min、10 °C/min 和 20 °C/min 开始连续加热; 金管体系加热速率为: 20 °C 室温 1 h 加热至 250 °C, 分别以 20 °C/h 和 2 °C/h 开始连续加热

主频分布的低活化能 (38 kcal/mol) (图 6e), 指示未完全除去的游离烃, 在 42~51 kcal/mol 这部分活化能可能指示了吸附烃; 标定的总烃动力学参数外推至地质升温速率时, 在 30 °C 时转化率就接近 5%, 生烃转化率在 50 °C 后再次缓慢增加, 至 100 °C 总烃转化率超过 20%, 这显然不符合客观地质情况.

上述实验表明, 未抽提源岩样品存在明显的游离烃和吸附烃, 且该样品已经进入了低熟阶段; Rock-Eval 体系下源岩在 200 °C 恒温 3 min 并不能完全除去游离烃.

(3) 源岩传统索氏抽提后开展 Rock-Eval 热模拟. 对源岩碎至 100 目进行传统索氏抽提后, 开展 Eval-Rock 热模拟, 从归一化生烃速率可以看到, 样品已经除去了游离烃, 但样品在 300 °C 后生烃速率小幅度增加 (图 6g), 3 个加热速率的 S_2 峰仍呈现不对称分布, 表明传统索氏抽提后的样品仍存在一些吸附烃. 标定的总烃动力学参数中存在明显偏离主频分布的异常低活化能 (40~46 kcal/mol) (图 6h), 但是不存在代表游离烃的活化能 (图 6e); 外推至地质升温速率时 50 °C 总烃转化率开始增加, 至 100 °C 总烃转化率不到 10% (图 6i), 低于未抽提源岩样品的转化率 (图 6f).

上述实验表明, 低熟源岩经过传统索氏抽提后, 游离烃可以除去, 但是仍存在极少量的吸附烃,

会导致热解过程中生烃提前, 外推至地质升温速率在 80 °C 时转化率已经显著增加.

(4) 源岩超声波抽提/离心后开展 Rock-Eval 热模拟. 对源岩样品碎至 200 目放入离心管, 并加入二氯甲烷和甲醇混合溶剂 (93:7) 进行超声波震荡, 之后放入离心机, 重复上述实验 3 次. 随后对源岩样品开展 Rock-Eval 热模拟, 3 个加热速率的 S_2 峰呈现对称分布 (图 6j), 表明已经除去了游离烃和吸附烃, 标定的总烃动力学参数中不存在偏离主频分布的异常低活化能 (图 6k), 外推至地质升温速率也不存在低温阶段转化率升高的情况 (图 6l).

(5) 分离干酪根超声波抽提/离心后开展金管热模拟. 分离干酪根进行传统索氏抽提后, 同样进行超声波抽提和离心处理, 然后开展金管热模拟 (图 6m), 这个实验除了对分离干酪根进行了更多前处理外, 在热模拟过程中, 在低温阶段增加了更多的温度控制点; 由于过滤后的上清液基本未观察到抽提物, 表明传统索氏抽提可以较好的除去分离干酪根中的吸附烃; 在相同升温速率条件下, 经过超声波抽提/离心处理的分离干酪根, 在相同热解温度时的产油率, 稍低于传统索氏抽提分离干酪根的热解产油率可能是更严格的前处理造成的干酪根损失或者样品存在非均质性, 标定的生油动力学参数中, 主频活化能为 51 kcal/mol, 偏离主频分布的异

常低活化能(44 kcal/mol)占比极低(图6n),外推至地质升温速率时,低温阶段(<80℃)不存在生油转化率突然升高的情况(图6o);上述实验表明热解低温阶段增加温度点后,产率曲线并不是线性增加的。(6)热解低温阶段的温度节点控制作用。对超声波抽提/离心处理的分离干酪根的金管热解产油率曲线(图6m)进行了一些处理,删除了低温阶段的温度节点(图6p);有趣的是,标定生油动力学参数时,再次出现了偏离主频(52 kcal/mol)分布的异常低活化能(43 kcal/mol),这与传统索氏抽提分离干酪根热解实验的活化能分布相似(图6b);但外推至地质升温速率时,在70℃时生油转化率已经达到20%(图6r)。上述结果表明,当热解低温阶段缺少温度控制点时,动力学计算软件会认为初始升温节点和第一个温度点之间产率曲线呈线性增加,并标定出较低的活化能(43 kcal/mol)(图6b、6q),而实际上热解低温阶段的前几个温度节点产油率极低(图6m)。

4.1.3 SFF模式对比MFF模式 目前多采用SFF模式标定生烃动力学参数,对公式(2)取对数则可以得到:

$$\ln k_i = -\frac{E_i}{RT} + \ln A_i \quad (3)$$

SFF模式中每一个活化能均对应相同的指前因子(A),低温阶段热解释放吸附烃或低温热解阶段缺少温度控制点(图6),造成生油动力学参数有一部分生烃活化能偏低;在烃源岩主生烃阶段,活化能仍然较高,那么根据公式(3),会造成标定生烃动力学参数时存在活化能高,指前因子也高的特点;因此采用SFF模式标定生油动力学参数时,低温阶段会形成“活化能低”和“指前因子高”的动力学参数组合,外推至地质升温速率时,造成低温阶段生油转化率较高的现象。因为金管体系生气动力学参数包含干酪根裂解气和油裂解过程,通常活化能也较宽,因此“低活化能”匹配“高指前因子”的现象也可能会出现在生气动力学参数外推至地质升温速率的情景中(图1a、图1b、图4d、图4e)。

使用卢双舫(1996a)的TMMI动力学软件,来直观对比SFF模式和MFF模式标定生烃动力学参数外推至地质升温速率时的差异:图8a和图8d中的产烃率曲线即图6a中的产烃率曲线,结合前面的讨论,该样品热解低温阶段缺少温度控制点;同时优化指前因子和离散活化能分布,SFF模式标定的生油动力学参数如图8b所示,外推至地质升温速率,

在70℃时生油转化率已经大于20%(图8c),与Kinetics动力学软件的标定结果基本一致(图6c);将使用MFF模式标定的生油动力学参数(图8e)外推至地质升温速率时,没有出现低温阶段生油明显提前情况,但是至100℃时同样超过20%的转化率(图8f),表明MFF模型并不能解决热解低温阶段缺少温度控制点的缺陷。

4.1.4 低温阶段生油的现象 所有的生油动力学参数(图4k)和总烃动力学参数(生油为主)(图1i)外推至地质条件均出现低温阶段生油提前(图5),在地质应用时实际就是指示了样品在未熟阶段的生油潜力。

由于缺乏详细的地质、地球化学资料,我们还不能排除本文报道的中国陆上超级盆地湖相烃源岩具有真实的未熟油生成潜力(图1h、图1i);本文旨在强调标定和应用生油动力学参数,并在解释湖相烃源岩的“未熟油”生成潜力前,需要全面考虑金管体系实验时样品的前处理、加热温度节点及生油动力学参数标定模式等问题,因为本文已经通过平行实验证实:(1)热解释放吸附烃(图6d、图6g、图6j);(2)低温阶段缺少温度控制点(图6m、图6p);(3)SFF标定生油动力学参数形成“低活化能”匹配“高指前因子”(图8),均会对生油动力学参数标定产生较大影响,并可能错误的指示源岩的“未熟油”生成潜力。

4.1.5 实验相关建议 (1)成熟度评价。进行生烃动力学研究的样品需要是未熟的,因为其可以代表烃源岩的原始生烃潜力,而实际上大多数沉积盆地很难找到未熟的源岩;大部分生烃动力学研究中使用镜质体反射率评估湖相烃源岩样品的成熟度;实际上,镜质体反射率在评价未—低熟阶段湖相烃源岩成熟度是一个不足够灵敏的指标:(1)有机质组成以腐泥组为主的湖相倾油型烃源岩中缺乏均质镜质体,测量的反射率通常出现很大偏差(Hackley *et al.*, 2015);(2)区别于煤系源岩,倾油型湖相烃源岩在未—低熟阶段就可以生成前油沥青(干酪根转化为石油的早期产物),而前油沥青与镜质体反射率难以区分,因此测量的所谓“镜质体反射率”可能是数值略低的“前油沥青反射率”(Hackley and Cardott, 2016; Hackley and Lewan, 2018)。在有机质热反应过程中,生物标志化合物热成熟度参数在未熟—低熟阶段呈现明显规律性变化,相比镜质体反射率评价在评价未—低熟阶段源岩成熟度时十分

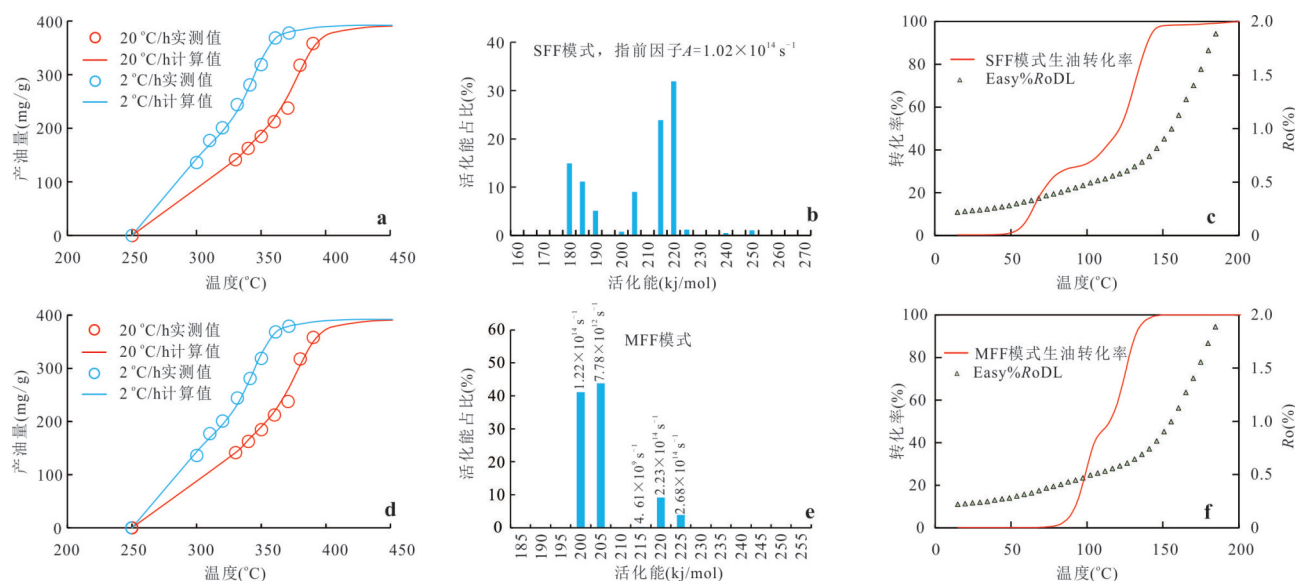


图 8 单指前因子(SFF)和多指前因子(MFF)模式标定的生油动力学参数及外推至地质升温速率的生油转化率特征

Fig.8 The kinetic parameters of oil generation calculated by the single frequency factor (SFF) and multiple frequency factor (MFF) models and the characteristics of oil generation conversion rate extruded to the geological warming rate

灵敏(Dembicki, 2009).

继续以渤海海域辽西凹陷沙三段烃源岩样品为例(图 9),实验室给出的镜质体反射率为 0.44%Ro(表 3),指示该样品是“未熟的”.该样品总离子流图中含有较多高碳数生物标志化合物(图 9a);正构烷烃分布完整,且没有明显的奇偶优势(图 9b),该样品的 CPI 和 OEP 分别为 1.13 和 1.03,均接近 1;藿烷系列中 C_{31} 藿烷($C_{31}H$)和 C_{32} 藿烷($C_{32}H$)两个异构体的 22S/(22S+22R)达到分别为 0.58 和 0.56,接近 0.6 的平衡值(Seifert and Moldowan, 1980)(图 9c), C_{29} 和 C_{30} 的莫烷/藿烷($C_{29}M/C_{29}H$ 、 $C_{30}M/C_{30}H$)值分别为 0.16 和 0.16,接近 0.15 的平衡值(Seifert and Moldowan, 1980; MacKenzie *et al.*, 1980); C_{29} 甾烷系列中,20S/(20S+20R)为 0.32, $\beta\beta$ ($\alpha\alpha + \beta\beta$)为 0.31(MacKenzie and McKenzie, 1983; Peters *et al.*, 2015);样品的甲基菲指数(MPI-1)为 0.51(Radke *et al.*, 1982);上述热成熟度参数表明该样品进入了低熟阶段,并非镜质体反射率指示的“未熟”.而该样品的 Rock-Eval 热解归一化生烃速率也指示该样品存在明显的吸附烃(图 6d),同样表明该样品并非“未熟”,而是已经进入了低熟阶段.

样品的成熟度特征和成熟度评价是生烃动力学实验需要重点关注的问题;考虑使用生物标志化合物热成熟度参数,芳香烃热成熟度参数,或者平行开展 Rock-Eval 热解实验均是评估成熟度非常有

效的手段.

另外,当开展页岩油原位转化研究时,需要原位加热的页岩也可能已经处于低熟—生油窗早期阶段;因此,页岩油原位转化生烃动力学研究所需的样品,成熟度应与需要开展原位加热页岩的成熟度相似,这类生烃动力学研究也需加强成熟度评价和游离烃/吸附烃的实验前处理.

(2) 低熟样品前处理建议.从近年来页岩油含油率/可动性相关研究和本文的讨论看,普通索氏抽提难以完全除去低熟样品的吸附烃(特别是源岩样品)(Yang *et al.*, 2021);如果选择的是低熟样品开展金管生烃动力学实验,超声波震荡和离心等处理手段相比传统索氏抽提具有更好的除去吸附烃的效果.

(3) 热解实验低温阶段的温度点.如果热解低温阶段的第一个温度点距起始温度点间隔较大,那么第一个温度点会有较高的产油率,而动力学软件标定过程中会认为该阶段始终保持恒定的生油速率,而实际上热解低温阶段尽管生烃量少,但并不不是一个恒定的生油速率(图 6m、图 6p),因此生油动力学实验需要加密低温阶段的热解温度控制点.早些年的金管生烃动力学实验一般开展两个加热速率,各 12 个温度点的实验;在一个加热速率上,12 个温度点很难同时控制最大产油率、最大烃气质量产率和最大烃气体积产率;根据作者的经验,推荐一个加

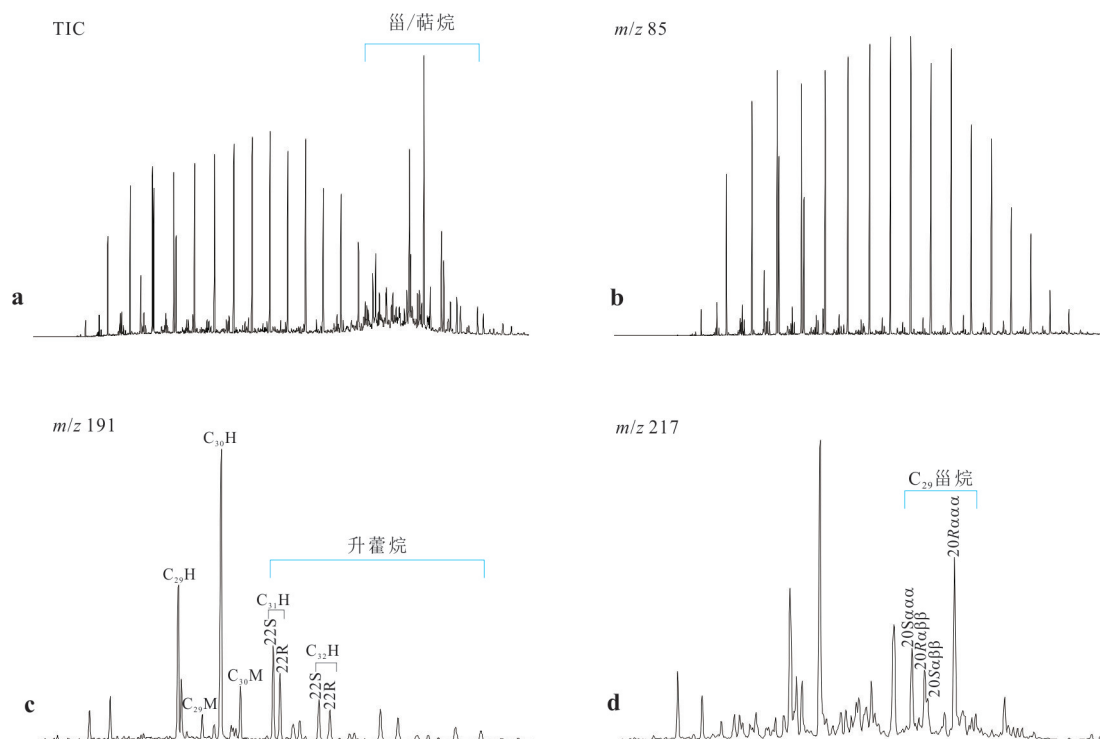


图9 渤海海域盆地辽西凹陷沙三段烃源岩样品的总离子流图、 m/z 85、 m/z 191和 m/z 217质量色谱图

Fig.9 TIC, m/z 85, m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms of source rock samples from 3rd Member of Shahejie Formation in Liaoxi sag, offshore Bohai Bay basin

热速率18个温度点的实验,这样可以同时获得较高质量的油/气产率数据和生油/气动力学参数.另外,根据笔者与实验室分析人员的交流,在低温阶段增加温度点存在很大的挑战,因为热解低温阶段产物较少且金管未发生明显的体积膨胀,被外部流体压扁的金管在进行产物收集时十分困难,这需要实验室分析人员进行相关实验技术流程方面的攻关探索.

4.2 生气动力学参数标定

4.2.1 组分产率变化 使用累计质量产气率和累计体积产气率标定生气动力学参数是常见的两种方法,但是已发表的大量湖相烃源岩生气动力学研究没有详细的介绍使用质量产率/体积产率标定动力学参数的地质涵义.原油(组分)在金管体系热模拟进入过熟阶段时,重烃气裂解成甲烷和焦炭,会造成气体累计质量产率发生下降,但气体累计体积产率仍然增加(Hill *et al.*, 2003; Tian *et al.*, 2008, 2012; Pan *et al.*, 2010, 2012; 马安来, 2015; 刘岩等, 2017);湖相烃源岩热模拟过程中也有类似的气产率变化特征(何坤等, 2011),以渤海湾海域盆地歧口凹陷的沙三段烃源岩为例,该样品在20 °C/h和2 °C/h热模拟条件下(图10).

(1) 总烃气(C_{1-5})质量产率分别在528 °C和481 °C后开始下降(图10a),此时原油(C_{6+})质量产率已经显著降低(图10c),20 °C/h条件下重烃气(C_{2-5})质量产率在504~528 °C仍然在增加,在528 °C时甲烷质量产率与重烃气质量产率基本相等;2 °C/h条件下重烃气质量产率在457~481 °C开始略微降低(图10b),481 °C时甲烷质量产率仅略高于重烃气质量产率;表明最大总烃气质量产率包含干酪根裂解气和大量原油裂解气,基本不含重烃气裂解气(图10a).

(2) 总烃气体积产气率在600 °C上限范围内始终在增加(图10b),重烃气质量产率在528 °C和457 °C后开始逐渐降低(图10a),但甲烷质量产率和体积产率始终在增加,且甲烷累计体积产率与总烃气累计产率基本一致;表明总烃气体积产率包含干酪根裂解气、原油裂解气和重烃气裂解气,最大总烃气体积产率中基本为甲烷.

4.2.2 质量/体积产率的地质涵义 从该样品的总烃气累计质量/体积产率曲线可以观察到,最大质量产率代表了干酪根裂解气和大量原油裂解气过程,而最大体积产率则增加了重烃气裂解过程.分别使用最大质量产率(图10d)和最大体积产率标定

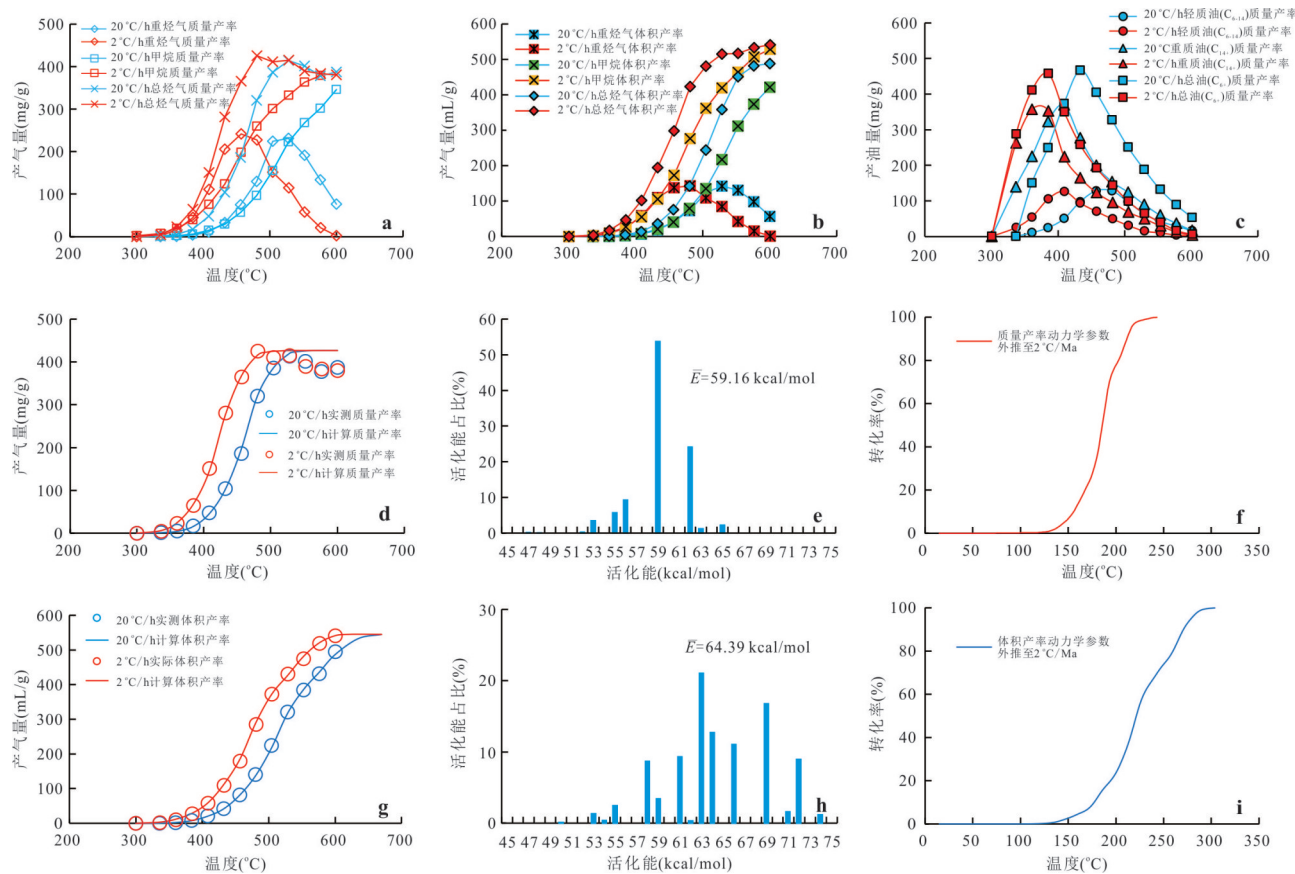


图 10 渤海海域盆地歧口凹陷沙三段湖相烃源岩金管体系的产率特征、生气动力学参数特征和地质升温速率下的转化率
Fig.10 Yield characteristics, gas generation kinetics parameters and transformation rate at geological warming rate of lacustrine source rocks in a gold tube pyrolysis experiment of the 3rd Member of Shajiehe Formation in the Liaozhong depression in the offshore Bohai Bay basin

为了对比使用质量产气率和体积产气率在标定动力学参数时的活化能差异,指前因子固定为 $1\times10^{14}\text{ s}^{-1}$,见后文关于活化能比较的讨论

生气动力学参数(图 10g),由于体积产率有较完整的油裂解气和重烃气裂解过程,因此使用体积产率标定的活化能分布更高(图 10h),在外推至地质升温速率时达到相同转化率需要的温度更高(图 10i)。因此,在使用质量/体积产率标定生气动力学参数时,需要相比对比不同组分(C_1 、 C_{2-5} 、 C_{1-5} 、 C_{6+})的质量/体积产率变化,这样才能更好地理解生气动力学参数所表达的原油/重烃气程度,更深入的理解动力学参数背后表达的地质涵义。由于不同湖相烃源岩的有机质组成、生成油气组分及组分的热稳定性各不相同,导致不同类型烃源岩质量/体积产率曲线存在差异,图 10 中的案例仅供读者参考。

4.3 常规油气资源评价问题与建议

本文讨论的生烃动力学用于常规—非常规油气资源评价问题,主要来源于笔者参加渤海湾盆地“十四·五”油气资源评价工作中观察到的一些现象。将生烃动力学研究用于油气资源评价的情景包括:

- (1)埋深较浅的中—低熟凹陷生油量计算问题;
- (2)埋深较大的高一过熟凹陷生气量计算问题。

4.3.1 石油资源评价:理解地温场研究的重要性

湖相烃源岩生烃窗口窄,在生油窗生油的转化率曲线陡倾(图 1、图 4),这与陈建平等(2014)根据大量实际地质资料统计的结果相似,而倾油型煤源岩在生油窗的生油转化率曲线同样非常陡(图 2);以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 地质升温速率, $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 和 $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 地温梯度构建了渤海海域莱州湾凹陷沙三段和沙四段烃源岩的生油转化率—深度剖面(图 11),可以观察到虽然地温梯度相差仅 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$,但是外推到地质深度,计算的生油转化率曲线在 $3\text{ }000\sim4\text{ }000\text{ m}$ 差异巨大;以沙四段烃源岩埋深为 $3\text{ }500\text{ m}$ 为例(图 11b), $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 条件下生油转化率仅约 20% , $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 条件下生油转化率约 80% ,生烃量足足有 4 倍的差异,且生烃过程完全不同。

以往渤海海域很多埋藏较浅的边缘凹陷勘探

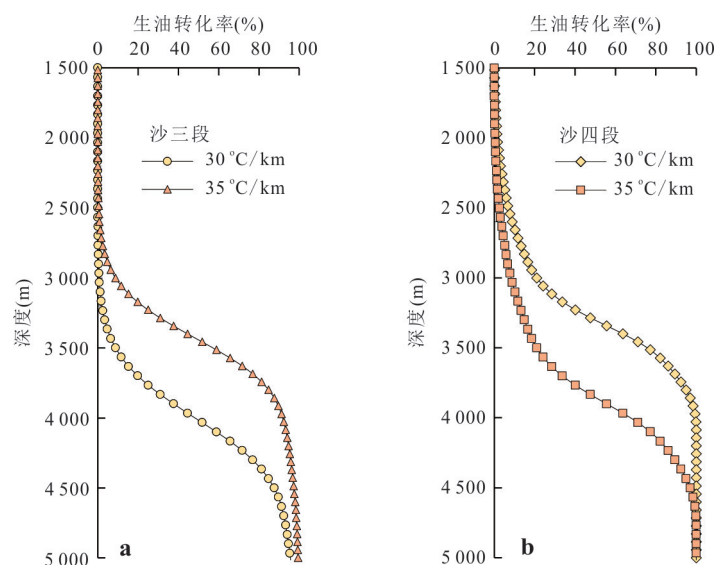


图11 渤海海域盆地莱州湾凹陷沙三段和沙四段生油动力学参数在 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 地质升温速率下 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 和 $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 地温梯度构建的生油转化率—深度剖面

Fig.11 Oil generation transformation rate - depth profile of 3rd and 4th Members of Shahejie Formation in the Laizhouwan sag offshore Bohai Bay basin at $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ and $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ geothermal gradient with $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ geological warming rate

程度不高,钻井及测温资料较少,对地温场研究不够深入,计算资源量时仍借用中央凹陷地温梯度。实际上,由于中央凹陷一般沉积物厚度大且沉积物的岩石热导率低,造成热折射效应强(Stephenson *et al.*, 2009; 邱楠生等, 2019);而边缘凹陷由于与中央凹陷来自软流圈顶面的地幔热流接近,而地壳厚度大造成地壳放射性生热大(Hantschel and Kauerer, 2009),沉积物厚度小且热折射响应弱;因此,裂谷盆地地温场普遍具有中央凹陷地温梯度低,边缘隆起和凹陷地温梯度高的特点(邱楠生等, 2009),边缘凹陷借用中央凹陷的地温梯度计算资源量时会导致计算的资源量过低(图11)。

湖相烃源岩/倾油型煤源岩的生油转化率曲线表明生油窗口对应的温度(深度)很窄、且生油曲线陡倾,在 $20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 地质温度区间范围内(图1、图2和图4),可由生油门限($10\%\text{TR}$)达到油窗下限($90\%\text{TR}$),微小的地温梯度差异对生油过程和生油量的计算结果影响很大(图11)。类似的,在进行凹陷资源评价对比时,对那些埋深处于生油窗早期的源岩而言,几百至一千米的埋深差异通常会导致源岩的生烃量存在巨大差异;因此石油资源评价过程中加强地温场研究显的尤为重要。

4.3.2 天然气资源评价:与生气动力学参数匹配的气产率数据 以松辽盆地嫩江组、准噶尔盆地芦草沟组和渤海湾盆地沙河街组的金管体系生气动力

学参数为例(依据质量产率标定),由于这些湖相烃源岩的生气动力学参数包括干酪根裂解气和油裂解气过程,因此在 $1.6\%\text{Ro}$ 时转化率仅为 $20\%\sim 30\%$,在 $2.0\%\text{Ro}$ 时转化率一般不超过 50% ,生气下限超过 $4.0\%\text{Ro}$ (图12a)。

大部分研究人员认为金管体系生气动力学参数用于评价天然气资源量不客观,因为金管体系气产率包含油裂解过程,活化能普遍偏高且产率偏高,但实际地质条件下湖相烃源岩确实存在大量的滞留烃。笔者认为尽管金管体系生气动力学包含油裂解和重烃气裂解过程,但仍然是可用的,可能需要进行一些改进:在使用商业化盆地模拟软件进行生烃动力学参数的地质应用时,除了需要设置指前因子和活化能参数外,还需要设置油/气生成比例(类似GOGI值),这里的比例即表示的是干酪根初次裂解生油和初次裂解生气的比例。继续以松辽盆地嫩江组、准噶尔盆地芦草沟组和渤海湾盆地沙河街组为例,这些金管体系生气动力学参数结合每套烃源岩的干酪根裂解气量($S_2-\Sigma(C_{6+})$ 估算),以近期Baur *et al.* (2020)建议的 35 mg/g 作为倾油型湖相烃源岩排气过程中的吸附量上限,这些湖相烃源岩在 $2.0\%\text{Ro}$ 左右才能排气成为有效气源岩(图12b);从实际勘探案例来看,这种计算方式显然也不符合客观地质规律,以渤海海域盆地的渤中19-6气田为例,周边烃源岩的成熟度主体为 $1.3\%\sim 1.6\%\text{Ro}$,

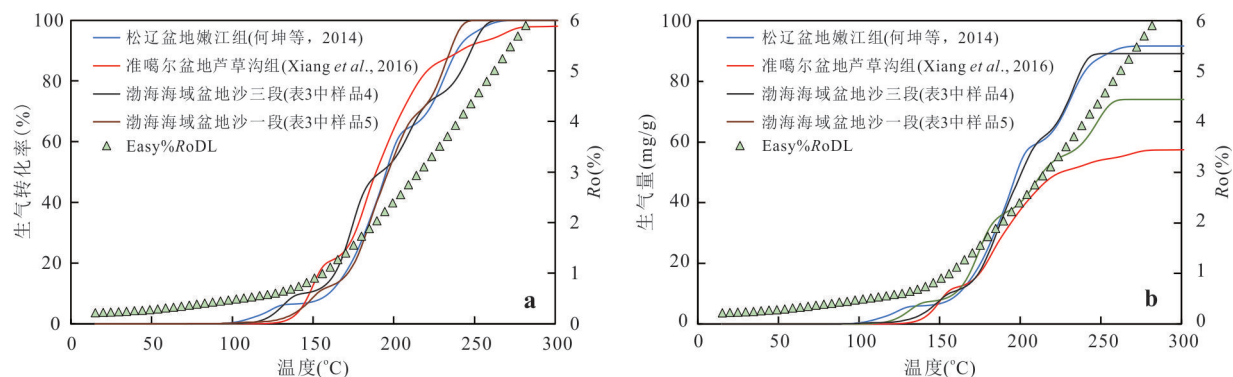


图 12 2 °C/Ma地质升温速率下金管体系湖相烃源岩生气动力学参数构建的转化率曲线和生气量曲线

Fig.12 The transformation rate curve and gas production curve of lacustrine source rocks in the gold tube system constructed by the kinetic parameters of gas at a geological temperature rise rate of 2 °C/Ma

使用上述方法计算的该气田周边烃源岩能有效排气的面积很小,资源量甚至不如该气田探明储量多.这种计算方法的关键缺陷在于:烃源岩原始生气潜力为干酪根裂解气量,但生气动力学参数包含油裂解过程,显然这两类数据结合在一起进行计算存在缺陷.

因此,如果使用的是包含油裂解气的质量产率数据标定生气动力学参数,那么烃源岩原始的生气潜力需要设置为包含油裂解气的产率数据,即用什麼数据标定生气动力学参数,就用该数据作为原始的天然气生成潜力;这类生气动力学参数相比干酪根裂解气的活化能更高,但是如果温度无法达到油裂解气的门限温度,导致生气转化率低,结合包含油裂解气的气产率数据,自然也无法计算出油裂解气资源量,因此这种方法计算生气量是符合地质客观规律的.在进行三维含油气系统模拟计算天然气资源时,需要单独设置生气的“氢指数”图,并单独计算天然气生气量;这种方法评估天然气资源在生油窗晚期—湿气窗(1.0%~2.0% Ro)大体上客观真实的,因为地质条件下烃源岩本来就存在滞留烃不能排出,至2.0%Ro时温度约为190 °C,原油也并未大规模热裂解,但在过熟阶段($Ro > 2.0\%$)大规模的油裂解气夸大了实际生气量.

实际上,地质条件下烃源岩是半开放(半封闭)的体系,单独使用开放体系生气动力学参数或封闭体系生气动力学参数计算生气量都是不客观的:(1)开放体系可以准确计算干酪根初次生气量,但不能模拟压力对生气的影响,没有模拟滞留烃裂解气;(2)金管体系虽然能模拟压力对生气的影响,但是过熟阶段($Ro > 2.0\%$)大量的油裂解气夸大了实际生气量.合理的做法应该是首先计算干酪根初次

生气量(请看后文关于金管体系干酪根初次裂解气计量和动力学参数表征的讨论),再根据盆地的封闭程度或相关实验评估源岩的滞留烃裂解气量.

4.4 页岩油资源评价问题与建议

夹层页岩油和纯页岩油的油气资源评价方法不同(郭秋麟等,2023):(1)夹层页岩油类似常规储层,资源评价重点关注孔隙度和含油饱和度,采用容积法进行计算;(2)纯页岩油重点关注游离烃含量,采用体积法进行计算,尽管大量研究讨论了轻烃恢复/校正方法,现场冷冻取样、低温密闭研磨、多温阶岩石热解等实验技术,但是上述技术方法仅限于单个钻井,且井控面积有限,含油率预测依然需要借助盆地模拟的方法.(3)生烃动力学同样被广泛的用于页岩油原位转化研究(张斌等,2019;郭秋麟等,2022;Hou *et al.*, 2022).

4.4.1 生油门限预测 图13展示了来自渤海海域盆地西南部两口钻遇沙三段油页岩井的埋藏史、热史和含油饱和度指数—深度剖面,在两口井现场热解得到的含油饱和度指数—深度剖面上,OSI值分别在约3 000 m和3 500 m快速增加(图13c、13f),与湖相烃源岩陡倾的转化率曲线特征一致(图1、图4).在对两口井的热史进行标定的基础上(图13a、13d),对沙三段湖相油页岩生烃动力学参数(表3中样品9)外推至地质条件进行应用时,观察到两口井预测的含油饱和度指数曲线与钻井实测含油饱和度指数并不能很好的拟合;样品9的生油动力学参数存在明显偏离主频(56 kcal/mol)分布的异常低活化能(47 kcal/mol)(图3i),外推至地质升温速率时在100 °C(0.5 %Ro)生油转化率即可达到30%,严重低估了生油门限的深度(图13c、13f);低熟阶段不存在生油提前的油页岩样品,其生油动力学参数预

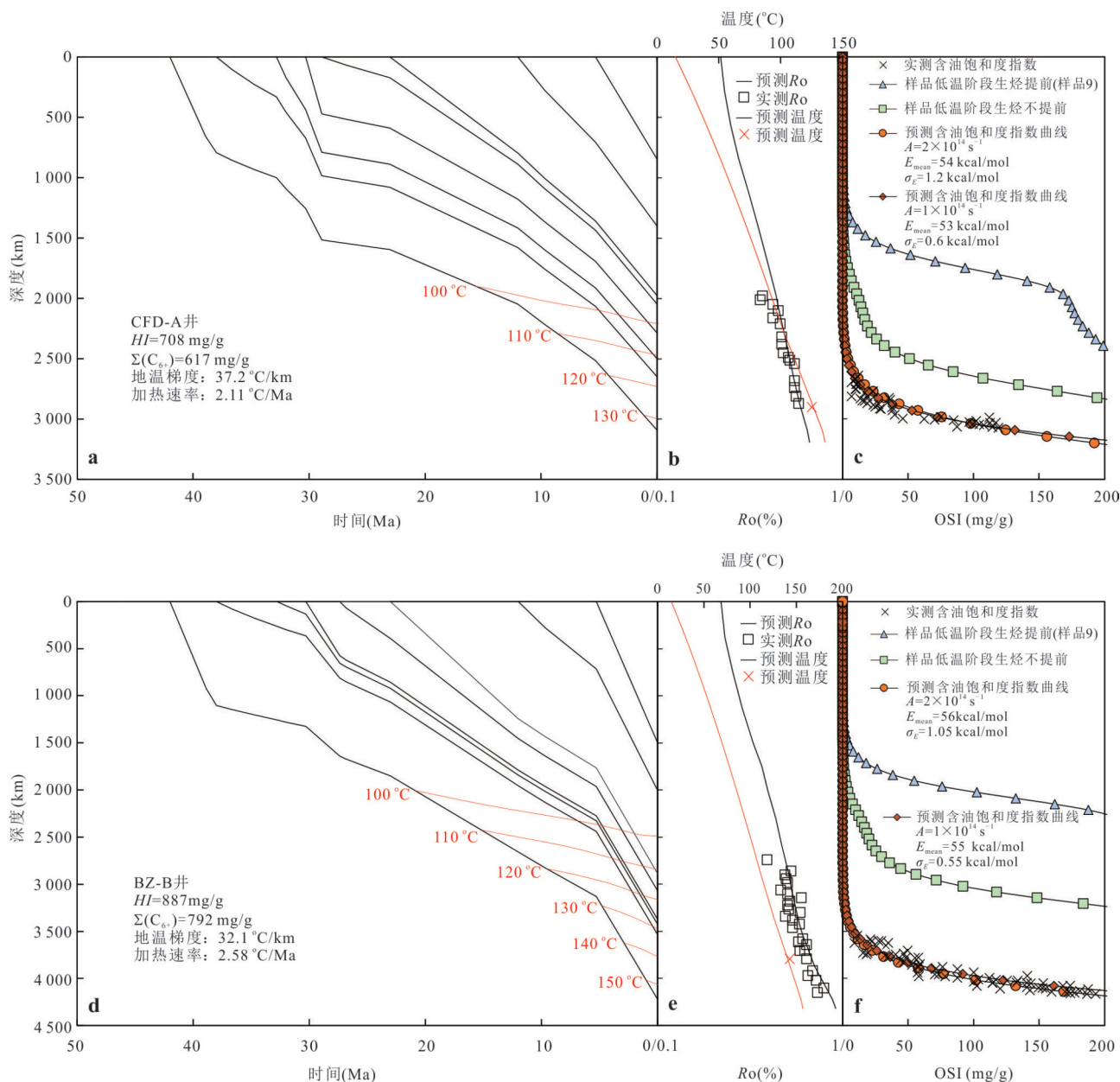


图13 渤海海域盆地钻遇沙三段油页岩井的埋藏史、温度、镜质体反射率和含油饱和度指数—深度剖面

Fig.13 Burial history, temperature, vitrinite reflectance and oil saturation index-depth profile of oil shale wells drilled in the 3rd Member of the Shahejie Formation in the offshore Bohai Bay basin

由于湖相烃源岩在中—低熟阶段测定的镜质体反射率存在一定偏差,建议以温度作为主要标定数据

测的生油曲线与实际生油门限也存在一定差异:(1)在常规油气资源评价时可能高估了有效生烃范围;(2)在进行页岩油资源潜力评价时,高估了纵向上页岩油的甜点厚度.上述案例表明区域湖相油页岩生烃动力学参数外推至地质条件进行应用时,与实际钻井资料存在较大偏差,实际应用过程中需要对生油动力学参数进行校准.

4.4.2 生油动力学参数校准 在使用单个指前因子(SFF)和离散分布活化能模式描述生烃过程时,

在公式(3)中仅有活化能(E)和指前因子(A)是未知数,脱离复杂的生烃动力学实验,使用钻井资料标定生烃动力学参数也是可行的,并且更加符合地质观测现象(王飞宇等,2023).

对于阿伦尼乌斯方程中的指前因子:Peters *et al.*(2016)对1990年以来发表的160生烃动力学参数中指前因子的统计得出当累计概率为50%时,指前因子介于 $1 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 之间(图14a),并接近 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (Burnham, 2021); Waples and

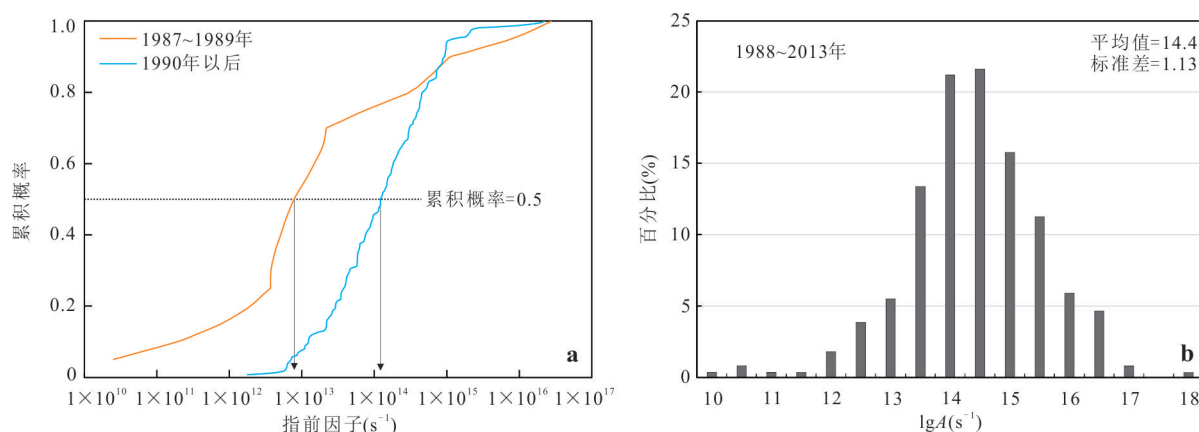


图 14 生烃动力学参数中指数因子的累计概率分布(a)和概率分布直方图(b)

Fig.14 Cumulative probability distribution (a) and probability distribution histogram (b) of the pre-exponential factor in the hydrocarbon generation kinetics parameters

a. 1987—1989年由Lawrence Livermore National Laboratory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 $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 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 $1 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 之间(Burnham, 2017), 并接近 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (Burnham, 2021). b. Waples and Nowaczewski(2013)汇总的1988—2013年发表的259个生烃动力学参数中, $\lg A$ 平均值为14.4, A平均值接近 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Nowaczewski(2013)对1988—2013年发表的生烃动力学参数统计表明(图14b), 指数因子平均值为 $1 \times 10^{14.4} \text{ s}^{-1}$, 接近 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 而Waples(2016)早期的研究则推荐使用 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 固定指数因子, 依靠单次热解产烃量曲线优化活化能分布.

对于阿伦尼乌斯方程中的活化能分布: Pepper and Corvi(1995a)对大量实际地质资料和实验室热解样品进行的研究表明, 高斯分布模式可以很好的描述活化能分布特征, 构建的5个全球通用有机相生烃动力学模型得到了广泛的引用; Peters *et al.* (2006)为了确定某一套烃源岩非均质性、及单个或几个样品动力学参数分布对整套烃源岩层是否具有代表性, 对英国侏罗系牛津阶粘土组的52样品开展了开放体系生烃动力学(SR Analyzer热解仪)研究; 对52个总烃动力学参数采用 S_2 加权后活化能显示出高斯分布特征.

根据上述认识, 在采用 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 或 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 固定指数因子的基础上(图14), 使用Kinex软件校准生烃动力学参数时使用高斯分布活化能模式, 调整活化能中值(E_{mean})和活化能标准差(σ_E)(王飞宇等, 2023), 使计算含油饱和度指数曲线与实际钻井资料相匹配, 反演出计算页岩油资源量的页岩生烃动力学参数(图15a、15c), 使用概率密度函数进行换算:

$$f(E) = \frac{1}{\sigma_E \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_{\text{mean}})^2}{2\sigma_E^2}\right), \quad (4)$$

式(4)中, E_{mean} 为活化能中值(平均值), kcal/mol; σ_E 为活化能标准差, kcal/mol; 为了便于与实验室生烃动力学参数进行比较, E_{mean} 采用整数, 换算为高斯分布时活化能间隔设置为1 kcal/mol.

上述方法表征了钻井的实际生油转化率曲线(图13c、13d), 优势在于: (1)可以根据钻井的OSI指数剖面对任意有机相源岩开展生油动力学参数校准; (2)外推至地质升温速率时可以准确的评估源岩的生油门限深度, 在达到50%转化率时差异不足5℃, 至生油高峰时(转化率为90%)温度也仅相差约10℃(图15b、15d), 而实际的勘探过程中, 如岩性勘探或页岩甜点评价, 精准预测生油门限远比预测生油过程更加重要. (3)在页岩油资源量评价时, 可以准确的评估页岩油的甜点厚度; 计算页岩油的 S_1 含量时, 可以对不同有机相采用上述方法校准生油动力学参数, 再通过实验数据设置页岩油吸附量或吸附模型, 可以大幅度提高页岩油资源量评价的准确性. (4)页岩油原位转化同样可以使用上述方法进行生油动力学参数的校准.

生油动力学参数使用OSI-深度剖面进行校准, 而总烃动力学参数则可以依靠HI-深度剖面来进行校准(王飞宇等, 2023). 除了上述介绍的方法外, 使用PetroMod的1D模块和Kinetics模块进行地质应用时也可以开展上述工作, 但是由于PetroMod软件中的Kinetics模块没有设置离散-高斯分布转换模式, 开展应用前需要使用概率密度函数(公式4)将

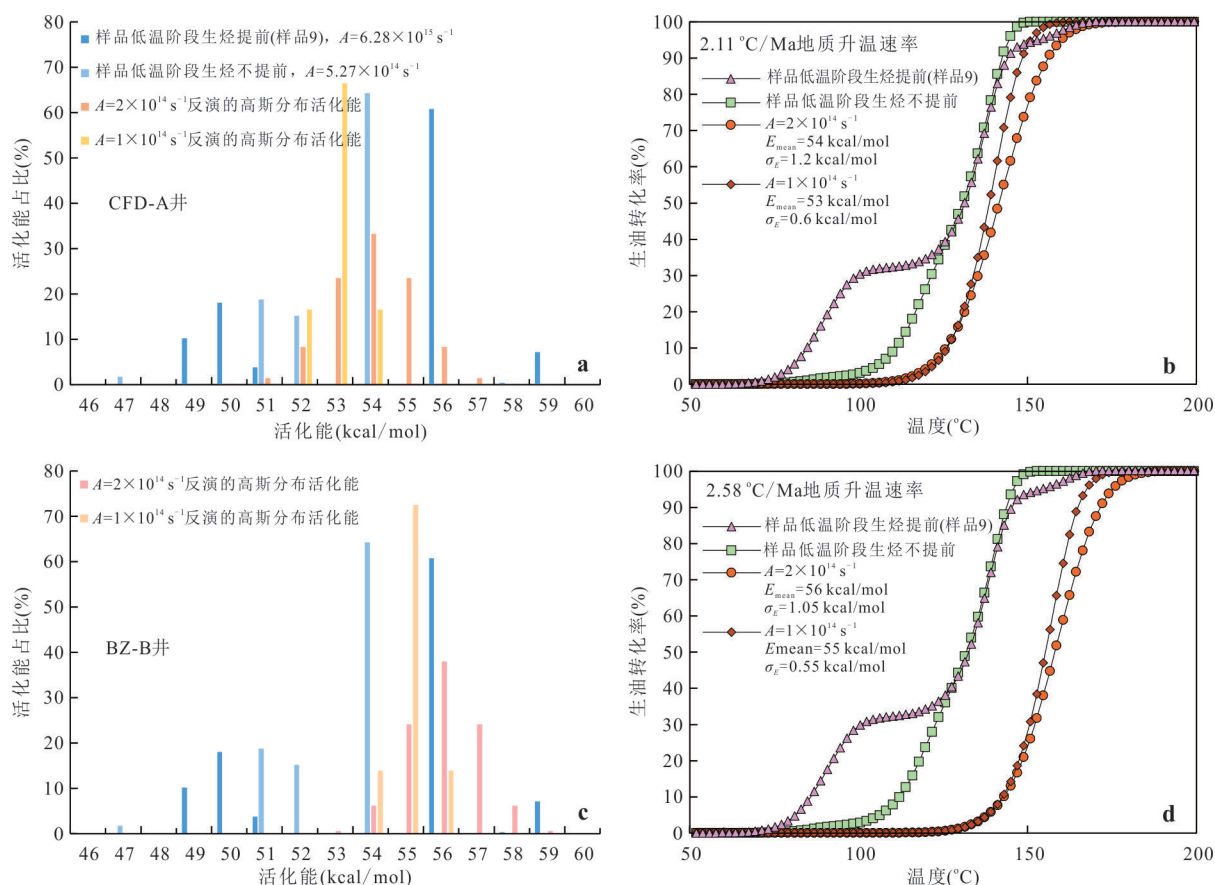


图 15 实验室生油动力学参数和含油饱和度指数反演的生油动力学参数外推至地质升温速率

Fig. 15 The oil generation kinetics parameters derived from the laboratory kinetics parameters and oil saturation index are extrapolated to the geological warming rate

高斯分布转化为离散分布。

4.5 阿伦尼乌斯方程中的虚假补偿效应

动力学参数在外推至地质条件与实测数据存在误差是常见的现象(图 13),在使用阿伦尼乌斯方程描述有机质热降解反应时,标定动力学参数时指前因子—活化能之间的虚假补偿效应(False compensation effects),成为导致实验室动力学参数外推至地质条件与实测数据存在误差的一个重要因素(Lakshmanan *et al.*, 1991; Nielsen and Dahl, 1991; Stainforth, 2009; Burnham, 2017; Peters, 2020)。

4.5.1 不同动力学参数组合预测相同反应速率

以渤海海域盆地秦南凹陷沙三段油页岩生油量曲线和标定动力学参数过程为例,在采用 $A=1 \times 10^n$ ($n=11, \dots, 19$) 固定指前因子的基础上,计算生油量曲线均可与实际生油量呈现可接受的拟合效果;动力学计算软件在标定动力学参数时会追求较好的拟合效果,因此不固定指前因子则计算的曲线大致处于中值位置,表明不固定指前因子拟合效果最佳(图 16)。标定出的动力学参数中,随着指前

因子的增高,活化能分布逐渐增高(表 4)。这是因为动力学参数计算软件在追求较好的拟合时,会出现指前因子—活化能之间的虚假补偿效应:由于实验误差或计量误差(Barrie, 2012),可能导致同一升温速率下,相同有机相样品的热解产烃量曲线存在细微差异,但整个热解过程中的反应速率(k)不会有太大差异(Koga *et al.*, 2023),那么根据公式(3),当指前因子增高时,活化能也会同步增高,这导致很多相同有机相源岩的热解动力学实验得出不同 $\ln(A)$ 和 E_a 的组合(SFF 模式),但是预测相同的反应速率(Stainforth, 2009)。实际上,当有机质热降解反应比较难进行时,根据化学动力学原理,应该是指前因子低、而活化能高。

因此在动力学参数标定过程中,相同有机相源岩由于实验室条件下微小的产烃量曲线差异,且动力学计算软件在追求较好的拟合度时,可以引起指前因子—活化能之间的虚假补偿效应(Stainforth, 2009),实现标定出的活化能和指前因子在很大的范围内变化(表 4),而标定出的产烃量曲线与实际

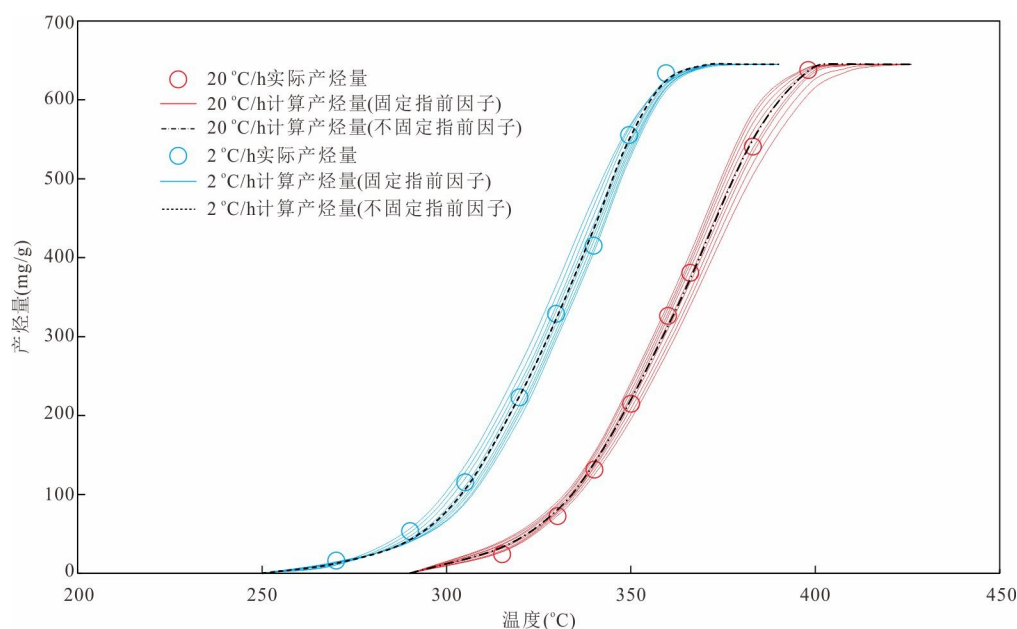


图 16 不固定和固定指前因子标定的渤海海域沙三段油页岩产油量曲线和实际产油量曲线拟合效果表现的指前因子—活化能虚假补偿效应

Fig.16 False compensation effect of oil shale oil production curve and actual oil production curve of 3rd Member in Bohai Bay area calculated by $1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ fixed frequency factor

产烃量曲线在很小的范围内变化(图 16);即只要给定指前因子,就可以由公式(3)标定出对应的活化能,指前因子的对数($\lg A$)与活化能加权均值呈现公式(3)中的线性关系(图 17a).

4.5.2 虚假补偿效应外推至地质条件引起的误差表 4 的数据在外推至地质升温速率会出现较大差异,至 90% 生油转化率:2 °C/Ma 地质升温速率下温度相差 55 °C,0.5 °C/d 页岩油原位转化升温速率下(100 °C 起始温度)温度相差 24 °C(48 d)(图 17b).

4.5.3 虚假补偿效应发生机制 虚假补偿效应错误地指示了烃源岩非均质性,并导致生烃动力学参数外推至地质条件下的应用效果非常差(Stainforth, 2009). 尽管国际热分析和量热学协会(ICTAC)很早就建议放弃单次热解分析(Burnham, 2000),并且提出多升温速率热解实验来消除虚假补偿效应并获得可靠的动力学参数,但是 Waples and Nowaczewski(2013)始终提倡单次热解和固定指前因子标定生烃动力学参数,并指出实验室条件下的加热速率变化范围不够大,不足以克服实验误差来消除虚假补偿效应(Waples, 2016). Peters *et al.* (2015) 撰文批评了 Waples *et al.* (2002, 2010, 2013) 使用固定频率(图 14; $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 或 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)和单次热解产烃率曲线标定生烃动力学参数的做法,该文用于讨论的数据来自 Peters *et al.*

(2006)对英国侏罗系牛津阶粘土组开展的生烃动力学实验;Peters *et al.* (2016, 2018)进一步声称依靠多次热解产烃率曲线可以同时优化指前因子和活化能并获得可靠的生烃动力学参数;然而根据 Stainforth(2009)统计的大量实验室动力学数据(开放体系为主),相同有机相源岩的动力学参数差异很可能是指前因子—活化能之间的虚假补偿效应导致的,因为这些不同的动力学参数组合在实验室加热速率下预测了相同的反应速率,其中就包含 Peters *et al.* (2006)对英国侏罗系牛津阶粘土组的 52 样品开展的 5 个加热速率(1, 3, 7, 20 和 50 °C/min)开放体系生烃动力学实验(SR Analyzer 热解仪). 总体来看,尽管 ICTAC 建议更多次数不同升温速率的热解实验来标定可靠的动力学参数(Koga *et al.*, 2023),但仍然不能避免虚假补偿效应的发生.

目前对虚假补偿效应的讨论更多关注开放体系实验;由于缺乏高质量的金管体系生烃动力学数据,本文假设了固定指前因子来模拟产烃率曲线的细微变化(图 16),使标定的动力学参数在实验室加热速率下预测相同的反应速率(图 17a). 在生烃动力学领域(Stainforth, 2009; Burnham, 2017),乃至整个热分解动力学分析领域(Koga *et al.*, 2023),形成虚假补偿效应的机理似乎还没有形成统一认识. 根据已发表的文献进行了总结(Stainforth, 2009;

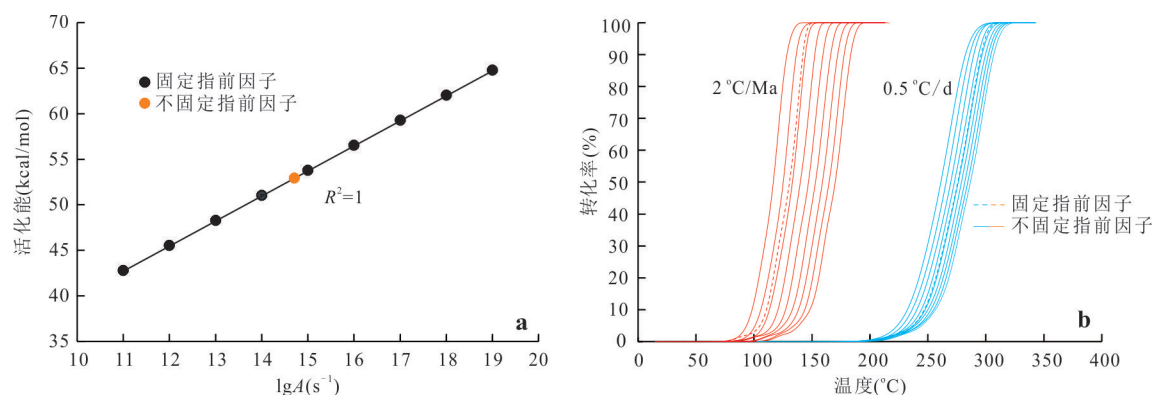


图17 渤海海域盆地沙三段油页岩生油动力学参数的指前因子—活化能虚假补偿效应

Fig.17 False compensation effects of kinetics parameters of lacustrine oil shale generation in 3rd Member of Shahejie Formation of the offshore Bohai Bay basin

Peters *et al.*, 2016; Burnham, 2017; Nordeng, 2019),导致虚假补偿效应的机制可能包括.

(1)样品的非均质性和实验可重复性.目前的生烃动力学实验均采用多次不同升温速率的热解实验,样品被分为多份后(或者样品来源于同一套地层但不同有机相),可能存在非均质性,导致实验室加热速率下样品的产烃率可能是略微低于或超过“预期的”真实产烃率;实验误差造成实验过程不具有较高的可重复性(Nordeng, 2019).

(2)仪器的温度测定和加热滞后.仪器都是通过热传递的方式对热解样品进行加热,仪器的温度测定不准确和热传递滞后都可能导致样品没有处于“预期的”温度(Burnham *et al.*, 1988; Jarvie, 1991; Peters *et al.*, 2015; Burnham *et al.*, 2017);这导致标定动力学参数时,使用了正确的加热时间数据和错误的加热温度数据.

(3)实验加热速率和样品热传递滞后.常见于加热速率较快的开放体系原岩热解中(Schenk and Dieckmann, 2004),如 Rock-Eval(Burnham *et al.*, 1987, 1988);或者是封闭体系含水热解(原岩装样)(Stainforth, 2009);因为岩石或水的传热能力远不如金属,导致原岩热解时内部的干酪根没有加热至“预期的”温度,同样导致标定动力学参数时,使用了正确的加热时间数据和错误的加热温度数据.

(4)计量误差.如在开放体系中,原岩热解产物由于黏土矿物吸附不能被惰性载气及时吹扫并检测(Peters *et al.*, 1986; Yang and Horsfield, 2016);在封闭体系,由于复杂的温度、压力和体积条件导致的吸附作用(Curry, 2003);金管热解实验过程中的烃气、轻烃和重烃的收集和计量过程也需要非常

多复杂步骤,容易造成产物计量存在误差.

总之,所有由样品非均质性、热传递(样品受热)和计量产生的误差都可能引起产烃率曲线的微小变化,在标定生烃动力学参数时,这些实验误差被错误地认为是样品本身具有热解动力学差异,而动力学计算软件在追求较好拟合度时,会强制调整指前因子和活化能在很大的范围内变化(表4),以严格拟合产烃量曲线的细微变化(图16),这导致严重的虚假补偿效应(Stainforth, 2009).

4.5.4 虚假补偿效应应对方法 虚假补偿效应结合“1-2-3原则”可以造成动力学参数外推至地质条件的显著误差(Burnham, 1994),“1-2-3原则”即标定的活化能标准差相差约为1 kcal/mol,伴随指前因子约2倍的补偿变化,并进一步导致动力学参数外推至地质升温速率出现约3 °C误差.由于实验误差的存在,多次升温速率热解实验仍不可避免虚假补偿效应的发生(Stainforth, 2009; Waples, 2016);根据阿伦尼乌斯公式(公式2),反应速率由指前因子(A)和 $e^{-E_i/RT}$ 两项组成,由于 E_i 在指数项中,所以活化能相比指前因子对反应速率的影响更大(卢双舫, 1996a).当虚假补偿效应发生时,动力学数据外推至地质条件的应用效果非常差,此时可以固定指前因子(或给予其一个范围)标定动力学参数,并通过强制调整活化能分布来克服虚假补偿效应(Stainforth, 2009).尽管不固定指前因子的做法符合生烃动力学的基本原理,但有时标定出的动力学参数会出现严重错误(如指前因子小于 $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 或大于 $1 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$),外推至地质条件的应用效果非常差(Peters *et al.*, 2016);而固定指前因子的做法本质上不符合生烃动力学的基本原理,但标定出的动力

表 4 不固定和 $1\times 10^{11}\sim 1\times 10^{19}\text{ s}^{-1}$ 固定指前因子标定的渤海海域盆地沙三段油页岩生油动力学参数

Table 4 Kinetics parameters of oil shale generation in 3rd Member of the Shahejie Formation in offshore Bohai Bay basin calculated using unfixed and $1\times 10^{11}\sim 1\times 10^{19}\text{ s}^{-1}$ fixed frequency factor

指前因子(s^{-1})	5.28×10^{14}	1×10^{11}	1×10^{12}	1×10^{13}	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{16}	1×10^{17}	1×10^{18}	1×10^{19}
活化能($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	活化能占比(%)									
38		0								
39		0								
40		0	0							
41		21.41	0							
42		0	0	0.44						
43		57.77	6.42	0						
44		20.82	19.01	0						
45		0	0	0	1.42					
46		0	64.62	12.76	0					
47	1.75		9.94	16.57	0	1.49				
48	0		0	0	0	0				
49	0		0	68.8	15.99	0.73				
50	0			1.43	19.38	0	1.49			
51	19.29			0	0.45	0	0			
52	14.1			0	62.75	27.58	2.25	1.8		
53	0				0	0	0	0		
54	64.86				0	23.46	2.69	0.48		
55	0				0	46.73	26.68	1.71	2.08	
56	0					0	0	0	0	
57	0					0	29.99	10.93	2.19	1.97
58						0	36.89	20.1	0	0
59							0	0	0	0
60							0	37.75	19.5	3.81
61							0	27.23	13.09	0
62								0	0	0
63								0	44.22	26.83
64								0	18.91	0
65									0	15.38
66									0	35.55
67									0	16.42
68										0
69										0
70										0.04
加权平均(kcal/mol)	53.01	42.78	45.52	48.27	51.02	53.77	56.53	59.28	62.04	64.80

学参数外推至地质条件不会“错的太离谱”,而当有钻井数据进行约束时(图 13),也可以有非常好的应用效果(王飞宇等,2023).

4.6 活化能数值比较

活化能数值的大小比较是生烃动力学研究中常见的做法,活化能低预示着有机质在地质条件下生烃过程更易进行,但由于指前因子—活化能的动力学补偿效应,当生烃动力学参数中指前因子存在很大数量级差异时,比较活化能数值大小缺乏实际地质意义(Pelet, 1994). 近期一些石油地球化学家在讨论:(1)单次热解和固定指前因子标定生烃动力学参数(Waples and Nowaczewski, 2013; Froidl *et al.*, 2020);(2)设计新一代镜质体反射率化学动力学模型时(Burnham, 2017),推荐设置固定指前因子为 $1\times 10^{14}\text{ s}^{-1}$ 或 $2\times 10^{14}\text{ s}^{-1}$. $1\times 10^{14}\text{ s}^{-1}$ 或 $2\times 10^{14}\text{ s}^{-1}$ 是经过大量生烃动力学参数统计的中值(图

14; Waples and Nowaczewski, 2013; Peters *et al.*, 2016; Waples, 2016; Peter, 2020); 部分学者也推荐使用 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 或 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 固定指前因子标定生烃动力学参数(生油、生气、油裂解气、总烃)(Pepper and Dodd, 1995; Waples *et al.*, 2002, 2010; Pan *et al.*, 2010; 刘岩等, 2017; Zhao *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2021), 这种做法具备一定的合理性. 因此比较活化能数值时推荐指前因子固定为 $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 或 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 但这些数值主要还是基于开放体系生烃动力学参数统计得出的(Peters *et al.*, 2016; Waples, 2016; Burnham, 2017), 对于封闭体系是否适用这些数值可能还需要更多数据的积累和总结.

4.7 金管体系湖相源岩生烃动力学应用建议

自20世纪60年代末至70年代初石油地球化学家(Tissot, 1969; Tissot and Espitalié, 1975; Tissot and Welte, 1978)开始尝试将石油生成动力学与盆地模拟结合起来以预测油气的生成过程, 至今, 实验室热模拟技术、动力学计算软件和描述有机质反应的化学动力学方程在不断进步(Stainforth, 2009; Burnham, 2017; Peters, 2020). 样品是否碎样均匀、碎样粒度、原样/分离干酪根装样、有/无水参与、催化介质、实验室体系/自然体系差异、确定原油生成/裂解重叠程度等问题始终在不断的进行探索和完善(Li *et al.*, 2024).

随着实验技术设备(Li *et al.*, 2024)、计量手段(Liao *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2022)和动力学参数计算软件的不断进步中, 指前因子—活化能虚假补偿效应是动力学参数在外推至地质升温速率出现误差的主要原因(Stainforth, 2009; Burnham, 2017; Peters, 2020), 对生烃动力学参数和镜质体反射率动力学参数外推至地质条件进行应用, 并加强与地质观测现象和钻井资料的对比和校准, 才能合理的为勘探家决策提供理论依据.

5 初次/二次裂解组分计量和生成动力学

从实际应用的角度出发, 油气勘探除了需要从生烃动力学参数外推到地质升温速率了解生烃门限、生烃过程外, 了解不同干酪根类型源岩生成的油/气比例也至关重要.

在使用商业盆地模拟对实验室条件下的生烃动力学参数进行输入并开展地质应用时, 除活化能和指前因子这两个最重要的反应动力学参数外, 干酪根初次裂解生成的油/气比率也是重要的参数,

而金管热解实验过程中初次裂解组分难以准确计量, 是造成该体系的动力学参数在标定和应用时存在诸多问题的最主要因素, 具体的问题包括: (1) 油的生成过程和裂解过程存在重叠; Dieckmann *et al.* (2000b) 对海相 I 型烃源岩开展 Rock-Eval 和 MS-SV 实验分析指出, 油生成和二次裂解的重叠部分为 5%; Xiang *et al.* (2016)、Huang *et al.* (2019) 和曾立飞等(2019)在使用金管热解体系研究湖相烃源岩和倾油型煤源岩时参考了 Dieckmann *et al.* (2000b) 提出的“5%”数值; 然而, 海相烃源岩、湖相烃源岩和倾油型煤源岩具有不同的干酪根结构(Vandenbroucke and Largeau, 2007)和生成油气的潜力(Pepper and Corvi, 1995a), 海相原油、湖相原油和煤成油也具有不同的热稳定性(Powell and Boreham, 1994; Pepper and Dodd, 1995; Schenk *et al.*, 1997; 王民等, 2017; Qi *et al.*, 2023), 5% 显然不可能成为不同类型烃源岩的通用阈值, 如孙萌萌等(2015)使用金管体系开展常规连续加热和分步阶段加热, 得出青山口组一段湖相 I 型干酪根在热解时原油生成和裂解的重叠幅度约为 10%. (2) 气产率包括干酪根裂解气和原油二次裂解气, 造成气产率计量方式(图 10d、10g)、生气动力学参数标定(图 10e、10h)和生气量计算(图 12b)等方面均存在诸多应用问题. (3) 在使用商业盆地模拟软件进行生烃动力学参数进行地质应用时, 除了指前因子和活化能两个重要的参数外, 还需要设置油/气的生成比例(类似 GOGI 值), 而金管体系通常难以合理的设置油/气生成比例. 郭小文等(2011, 2013)研究指出干酪根裂解为石油和天然气的过程中, 生成天然气相比生成原油造成的体积膨胀会大, 在相当多天然气散失的情况下仍然会发育超压, 因此研究超压条件下的干酪根初次生气和原油二次裂解气机理具有重要意义.

Liao *et al.* (2015) 提出了一种高温闪蒸热解—气相色谱(flash pyrolysis-gas chromatography, FPy-GC)与火焰离子检测器(FID)相结合的技术, 来定量开放体系干酪根初次裂解气中单个烃气的产率. 对 Py-GC 分析过程中收集的烃气加入聚苯乙烯作为外标, 800 °C 条件下闪蒸 10 s 后, 通过 FID 检测的积分面积进行定量, 可以实现 Py-GC 分析过程中单个烃气产率的定量. 在此技术的基础上, 该技术可以结合金管体系进行干酪根初次裂解组分的定量(Zheng *et al.*, 2021), 金管体系热解过程中加热至

每个温度点时的干酪根残渣仍存在剩余生烃潜力,只需要通过前述的技术在开放体系下获取干酪根残渣的剩余生烃潜力,并通过总生烃潜力与剩余生烃潜力进行差值,即可得到金管体系热解过程中干酪根初次裂解释放的生烃潜力,再结合金管体系的加热速率获得干酪根裂解气的生成动力学参数.近期 Li *et al.* (2025)通过对同一个湖相倾油型样品制备:(1)分离干酪根;(2)原始分离干酪根在 350 °C 恒温加热 72h 耗尽生油潜力制备脱油干酪根(热解时代表干酪根裂解气潜力);(3)将制备第二种干酪根热解产生的油进行抽提和收集(热解时代表原油二次裂解气).上述三种样品分别开展热解定量了不同生成途径的气产率和动力学参数,并开展地质应用以明确地质历史时期的干酪根裂解气生成史和油二次裂解气生成史及天然气同位素演化规律,为理解复杂地质条件下倾油型源岩不同生气途径的贡献比例和气源研究提供了新的解决思路.

上述复杂且精妙的实验设计旨在从湖相源岩中分离干酪根初次裂解产物和原油二次裂解产物,因为在金管体系中,倾油型源岩热解过程中的气产率中很大一部分来源于原油二次裂解气(何坤等, 2014).从油气勘探应用的角度,定量金管体系内的干酪根初次裂解组分产率、油裂解气产率(质量转化率, reduction factor) (Pepper and Dodd, 1995; Baur, 2019),并分别表征其相关化学动力学参数 (Zheng *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2025),是金管体系生烃动力学未来重要的研究方向.

6 结论与展望

通过对渤海湾盆地、松辽盆地、塔里木盆地和准噶尔盆地等 4 个超级盆地 23 块金管体系湖相/倾油型煤源岩样品的生烃动力学参数进行地质升温速率外推,结合湖相烃源岩金管热解/Rock-Eval 热解平行实验;以全国“十四·五”常规—非常规油气资源评价及勘探过程中的实际问题为例,本文对湖相烃源岩金管体系生烃动力学参数标定、地质应用、校准和虚假补偿效应进行了评述;我们可以得出以下结论:

(1)样品未完全除去吸附烃或热解低温阶段缺少温度点,会标定出部分数值较低的生烃活化能;在使用 SFF 模式标定生油动力学参数时,进一步造成低温阶段形成“低活化能”匹配“高指前因子”的动力学参数组合;上述情景导致生油动力学参数在

外推至地质条件时生油提前,高估了未熟阶段的未熟油/页岩油潜力,并错误地指示了两个生油速率高峰.

(2)在使用总烃气质量/体积产率标定生气动力学参数时,需要对比不同组分(C_1 、 C_{2-5} 、 C_{1-5} 、 C_{6+})质量/体积产率曲线变化特征,以理解总烃气最大质量/体积产率表达的原油/重烃气裂解程度及标定得到的生气动力学参数的地质涵义.

(3)在计算石油资源量时,由于湖相烃源岩在生油窗具有非常陡倾的转化率曲线特征,在生油动力学研究的基础上,埋藏较浅的中—低熟凹陷需进一步加强盆地地温场研究,微小的地温梯度差异对生油过程和生油量的计算结果影响很大.

(4)金管体系生气动力学参数需要结合标定该参数时的气产率数值进行地质应用,但在过熟阶段高估了实际生气量;在地质条件下,烃源岩是半开放(半封闭的),都不完全适用开放体系或封闭体系实验所得到的气产率及相关动力学参数;生气量包括干酪根初次裂解和滞留烃裂解气两部分构成;生气资源量计算应首先计算干酪根生气量,再结合盆地的开放/封闭程度或根据相关实验评估滞留烃裂解气量.

(5)表征湖相烃源岩在生油窗陡倾的生烃转化率曲线特征是准确预测生油门限和评估游离烃(S_1)含量的关键环节;设置固定指前因子($1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 或 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)和高斯活化能分布模式,使用含油饱和度指数(OSI)—深度剖面校准实验室生油动力学参数,可显著提升生油门限预测精度及游离烃(S_1)含量评估的可靠性.

(6)虚假补偿效应错误指示了相同有机相烃源岩的非均质性,扩大了相同有机相源岩的动力学参数外推至地质升温速率的动力学响应差异,也是造成实验室动力学参数外推至地质升温速率与地质观测现象存在误差的重要因素;在标定生烃动力学参数时可以固定/不固定指前因子给出多组生烃动力学参数,并外推至地质升温速率,加强与钻井资料和地质观测现象的对比和校准.

(7)金管体系的初次裂解组分难以准确计量,是导致该体系生烃动力学参数标定和地质应用时存在诸多问题的重要因素之一;定量金管体系内的干酪根初次生油/气产率、油裂解气产率(质量转化率)并分别表征其相关化学动力学参数,是金管体系生烃动力学未来重要的研究方向.

(8)勘探家在繁复纷纭的各种现象面前,要善于区分哪些现象反映本质,哪些则是假象(梁狄刚, 2017)。我们希望本文通过对生烃动力学参数标定、应用、校准和虚假补偿效应的浅显评述,能够启发勘探家重视评估生烃动力学的数据质量、数据解释的地质涵义、与钻井资料的对比校准及指导常规—非常规资源评价/油气勘探存在的风险。我们同样希望本文提出的案例,能够给予油气化学动力学和盆地模拟研究领域的科研工作者积极启发,在未来推动金管生烃动力学更好运用于中国沉积盆地湖相烃源岩研究,并为中国日益复杂的常规—非常规油气勘探做出更大贡献。

7 存疑问题

从本文汇总的数据来看,金管体系生油动力学参数外推至地质升温速率经常出现生烃提前的情况;本文并未把低熟阶段生烃和虚假补偿效应联系起来进行讨论,因为这些生油动力学参数没有表现出明显的虚假补偿效应(Stainforth, 2009; Peters *et al.*, 2016),指示生油转化率曲线分段(图1、图4)的特征其本质是产烃率曲线控制的活化能分布,而非与虚假补偿效应直接相关。

图4中样品(渤海海域盆地)的生油动力学参数外推至地质条件下计算的生油量没有得到钻井资料的佐证;由于与未—低熟油相关的生烃动力学(Lewan, 1985; Hunt and Lewan, 1991; 卢双舫等, 2001; 黄第藩, 2003)和有机质大分子结构(秦匡宗等, 1997)已经有深入的研究,还不能排除一些其他因素导致图1中这些样品(中国陆上盆地)的生油提前,包括:(1)这些源岩可能具备低熟生烃有机质和正常生烃有机质混合的情况(傅家谟和秦匡宗, 1995; 王铁冠等, 1995; 黄第藩, 2003);(2)图1中包含一个原岩热解分析的数据,区别于开放体系产物会被及时排出及加热速率较快,封闭体系内形成的有机—无机相互作用(Li *et al.*, 2015)和较慢加热速率导致黏土矿物转化(Cuadros and Linares, 1996; Williams *et al.*, 2005; Du *et al.*, 2021),可能进一步造成不同黏土矿物和有机—无机相互作用导致催化生烃效果存在差异(Johns and McKallip, 1989; Rahman *et al.*, 2018; Cai *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2023; Yuan *et al.*, 2025),这些复杂的问题有待进一步深入开展研究;但很显然,广泛报道的生油动力学外推至地质条件导致生油提前很可能不是一

个客观地质现象。

致谢:部分问题曾与陈建平教授、黄海平教授、侯读杰教授、廖玉宏研究员、杨升宇教授和梁浩然副研究员进行了有益讨论;感谢4位审稿人对初稿的细致评阅,并提出建设性的批评和修订意见。

附件见文件 <https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.180>。

References

- Barrie, P. J., 2012. The Mathematical Origins of the Kinetic Compensation Effect: 1. The Effect of Random Experimental Errors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (1): 318—326. <https://doi.org/10.1039/c1cp22666e>
- Baur, F. U. M., Katz, B. J., Gaus, G., 2020. Gas Sorption in Source Rocks: A Short Discussion. *International Journal of Coal Geology*, 219: 103372. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103372>
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., et al., 1997. Thermal Cracking of Kerogen in Open and Closed Systems: Determination of Kinetic Parameters and Stoichiometric Coefficients for Oil and Gas Generation. *Organic Geochemistry*, 26(5—6): 321—339. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4)
- Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., et al., 1992. Experimental Simulation in a Confined System and Kinetic Modelling of Kerogen and Oil Cracking. *Organic Geochemistry*, 19(1—3): 173—189. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90035-v](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90035-v)
- 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>
- Burnham, A. K., 1994. Comments on “The Effects of the Mineral Matrix on the Determination of Kinetic Parameters Using Modified Rock-Eval Pyrolysis” by H. Dembicki Jr, and the Resulting Comment by R. Pelet. *Organic Geochemistry*, 21(8): 985—986. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90058-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90058-2)
- Burnham, A. K., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project — Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods. *Thermochimica Acta*, 355(1—2): 165—170. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00446-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00446-9)
- Burnham, A. K., 2017. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. Springer International Publishing, Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49634-4>
- Burnham, A. K., 2019. Kinetic Models of Vitrinite, Kero-

- gen, and Bitumen Reflectance. *Organic Geochemistry*, 131: 50—59. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.03.007>
- Burnham, A. K., 2021. Understanding the Fundamentals of Vitrinite Reflectance Modeling. Stanford Basin and Petroleum System Modeling Seminar, California, U.S.A..
- 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., Braun, R. L., Samoun, A. M., 1988. Further Comparison of Methods for Measuring Kerogen Pyrolysis Rates and Fitting Kinetic Parameters. *Organic Geochemistry*, 13(4—6): 839—845. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90236-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90236-7)
- 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)
- 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., Schmidt, B. J., Braun, R. L., 1995. A Test of the Parallel Reaction Model Using Kinetic Measurements on Hydrous Pyrolysis Residues. *Organic Geochemistry*, 23(10): 931—939. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00069-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00069-0)
- Burnham, A. K., Braun, R. L., 1999. Global Kinetic Analysis of Complex Materials. *Energy & Fuels*, 13(1): 1—22. <https://doi.org/10.1021/ef9800765>
- Burnham, A. K., Peters, K. E., Schenk, O., 2016. Evolution of Vitrinite Reflectance Models. AAPG 2016 Annual Convention and Exhibition, Calgary, Alberta.
- Cai, J. G., Du, J. Z., Song, M. S., et al., 2022. Control of Clay Mineral Properties on Hydrocarbon Generation of Organo - Clay Complexes: Evidence from High - Temperature Pyrolysis Experiments. *Applied Clay Science*, 216: 106368. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106368>
- Cuadros, J., Linares, J., 1996. Experimental Kinetic Study of the Smectite-to-Illite Transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3): 439—453. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00407-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00407-6)
- Chen, J. P., Sun, Y. G., Zhong, N. N., et al., 2014. The Efficiency and Model of Petroleum Expulsion from the Lacustrine Source Rocks within Geological Frame. *Acta Geologica Sinica*, 88(11): 2005—2032 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z. H., Li, M. W., Jiang, C. Q., et al., 2019. Shale Oil Resource Potential and Its Mobility Assessment: A Case Study of Upper Devonian Duvernay Shale in Western Canada Sedimentary Basin. *Oil & Gas Geology*, 40(3): 459—468 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, K. M., Zhao, C. Y., Su, A. G., et al., 1997. Geological and Geochemical Studies on Coal-Formed Oil and Gas in Turpan-Hami Basin. *China Petroleum Exploration*, 2(2): 5—10 (in Chinese with English abstract).
- Curry, D. J., 2003. New Insights on the Green River Petroleum System in the Uinta Basin from Hydrous Pyrolysis Experiments: Discussion. *AAPG Bulletin*, 87(9): 1531—1534. <https://doi.org/10.1306/0423030137d>
- Dembicki, H., 1992. The Effects of the Mineral Matrix on the Determination of Kinetic Parameters Using Modified Rock Eval Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 18(4): 531—539. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90116-f](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90116-f)
- Dembicki, H. J., 2009. Three Common Source Rock Evaluation Errors Made by Geologists during Prospect or Play Appraisals. *AAPG Bulletin*, 93(3): 341—356. <https://doi.org/10.1306/10230808076>
- Dieckmann, V., 2005. Modelling Petroleum Formation from Heterogeneous Source Rocks: The Influence of Frequency Factors on Activation Energy Distribution and Geological Prediction. *Marine and Petroleum Geology*, 22(3): 375—390. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.11.002>
- Dieckmann, V., Fowler, M., Horsfield, B., 2004. Predicting the Composition of Natural Gas Generated by the Duvernay Formation (Western Canada Sedimentary Basin) Using a Compositional Kinetic Approach. *Organic Geochemistry*, 35(7): 845—862. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.02.010>
- Dieckmann, V., Horsfield, B., Schenk, H. J., 2000a. Heating Rate Dependency of Petroleum-Forming Reactions: Implications for Compositional Kinetic Predictions. *Organic Geochemistry*, 31(12): 1333—1348. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00105-4)
- Dieckmann, V., Schenk, H. J., Horsfield, B., 2000b. Assessing the Overlap of Primary and Secondary Reactions by Closed - versus Open - System Pyrolysis of Marine Kerogens. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56(1): 33—46. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00083-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00083-8)
- Dieckmann, V., Schenk, H. J., Horsfield, B., et al., 1998. Kinetics of Petroleum Generation and Cracking by

- Programmed-Temperature Closed-System Pyrolysis of Toarcian Shales. *Fuel*, 77(1-2): 23-31. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00165-8)
- Du, J. Z., Cai, J. G., Lei, T. Z., et al., 2021. Diversified Roles of Mineral Transformation in Controlling Hydrocarbon Generation Process, Mechanism, and Pattern. *Geoscience Frontiers*, 12(2): 725-736. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.009>
- Friedman, H. L., 1964. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6(1): 183-195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
- 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>
- Fu, J. M., Qin, K. Z., 1995. Geochemistry of Kerogen. Guangdong Science and Technology Press, Guangzhou (in Chinese).
- Geng, A. S., Liao, Z. W., 2000. Pyrolysis Kinetics of Asphaltenes from Different Parent Materials. *Chinese Science Bulletin*, 45(Suppl.1): 2743-2749 (in Chinese).
- Guo, Q. L., Hou, L. H., Wang, J., et al., 2022. An Evaluation Method of Resource Potential of In-Situ Converted Shale Oil and Its Application. *Acta Petrolei Sinica*, 43(12): 1750-1757 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Q. L., Mi, S. Y., Zhang, Q., et al., 2023. Assessment Methods and Potential of Shale Oil Resources in China. *Petroleum Geology & Experiment*, 45(3): 402-412 (in Chinese with English abstract).
- Guo, X. W., He, S., Liu, K. Y., et al., 2013. A Quantitative Estimation Model for the Overpressure Caused by Natural Gas Generation and Its Influential Factors. *Earth Science*, 38(6): 1263-1270 (in Chinese with English abstract).
- Guo, X. W., He, S., Zheng, L. J., et al., 2011. A Quantitative Model for the Overpressure Caused by Oil Generation and Its Influential Factors. *Acta Petrolei Sinica*, 32(4): 637-644 (in Chinese with English abstract).
- 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., 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, Heidelberg, Berlin. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72318-9_1
- He, K., Zhang, S. C., Mi, J. K., 2011. Research on the Kinetics and Controlling Factors for Oil Cracking. *Natural Gas Geoscience*, 22(2): 211-218 (in Chinese with English abstract).
- He, K., Zhang, S. C., Wang, X. M., et al., 2013. Effect of Gas Generation from In-Situ Cracking of Residual Bitumen in Source on Hydrocarbon Generation from Organic Matter. *Acta Petrolei Sinica*, 34(Suppl. 1): 57-64 (in Chinese with English abstract).
- He, K., Zhang, S. C., Wang, X. M., et al., 2014. Hydrocarbon Generation Kinetics of Type-I Organic Matters in the Cretaceous Lacustrine Sequences, Songliao Basin. *Oil & Gas Geology*, 35(1): 42-49 (in Chinese with English abstract).
- Hill, R. J., Tang, Y. C., Kaplan, I. R., 2003. Insights into Oil Cracking Based on Laboratory Experiments. *Organic Geochemistry*, 34(12): 1651-1672. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(03\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(03)00173-6)
- Horsfield, B., Dueppenbecker, S. J., 1991. The Decomposition of Posidonia Shale and Green River Shale Kerogens Using Microscale Sealed Vessel (MSSV) Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 20: 107-123. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80066-H](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80066-H)
- Hou, L. H., He, K., Zhai, J., et al., 2022. Compositional Kinetics for Hydrocarbon Evolution in the Pyrolysis of the Chang 7 Organic Matter: Implications for In-Situ Conversion of Oil Shale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 162: 105434. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105434>
- Huang, D. F., Li, J. C., Zhou, Z. H., et al., 1984. The Evolution and Hydrocarbon Generating Mechanism of Terrestrial Facies Organic Matter. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Huang, D. F., Qin, K. Z., Wang, T. G., et al., 1995. Formation and Hydrocarbon Generation Mechanism of Coal-Derived Oil. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).

- nese).
- Huang, D.F., Zhang, D.J., Wang, P.R., et al., 2003. Genetic Mechanism and Accumulation Condition of Immature Oil in China. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Huang, W. K., Zeng, L. F., Pan, C. C., et al., 2019. Petroleum Generation Potentials and Kinetics of Coaly Source Rocks in the Kuqa Depression of Tarim Basin, Northwest China. *Organic Geochemistry*, 133: 32–52. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.04.007>
- Huang, Y. Y., Liao, Y. H., Pan, Y. H., et al., 2022. Improved Light Hydrocarbons Collection Method for the Pyrolysis of Crude Oil in Gold Tube Closed System Experiments. *Organic Geochemistry*, 168: 104432. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104432>
- Hunt, J. M., Lewan, M. D., 1991. Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation. *AAPG Bulletin*, 75. <https://doi.org/10.1306/0c9b2853-1710-11d7-8645000102c1865d>
- Huo, Q. L., 2007. Study on the Origins and Accumulation Dating of Natural Gas in Xujiaweizi Rift Depression, Songliao Basin (Dissertation). Northeast Petroleum University, Daqing (in Chinese with English abstract).
- Jarvie, D. M., 1991. Factors Affecting Rock-Eval Derived Kinetic Parameters. *Chemical Geology*, 93(1–2): 79–99. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90065-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90065-Y)
- Jarvie, D. M., 2012. Shale Resource Systems for Oil and Gas: Part 1—Shale-Gas Resource Systems. In: Breyer, J. A., ed., Shale Reservoirs: Giant Resources for the 21st Century. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa. <https://doi.org/10.1306/13321446m973489>
- Jia, W.L., Shuai, Y.H., Peng, P.A., et al., 2004. Study on the Kinetics of Asphaltene Hydrocarbon Generation in Crude Oil in the Lunan Area of Tabei. *Chinese Science Bulletin*, 49(Suppl.1): 76–80 (in Chinese).
- Jiang, Q. G., Li, M. W., Qian, M. H., et al., 2016. Quantitative Characterization of Shale Oil in Different Occurrence States and Its Application. *Petroleum Geology & Experiment*, 38(6): 842–849 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, Q. G., Wang, Y. B., Qin, J. Z., et al., 2010. Kinetics of the Hydrocarbon Generation Process of Marine Source Rocks in South China. *Petroleum Exploration and Development*, 37(2): 174–180 (in Chinese with English abstract).
- Johns, W. D., McKallip, T. E., 1989. Burial Diagenesis and Specific Catalytic Activity of Illite-Smectite Clays from Vienna Basin, Austria. *AAPG Bulletin*, 73:472–482. <https://doi.org/10.1306/44b49fd3-170a-11d7-8645000102c1865d>
- Killops, S. D., Funnell, R. H., Suggate, R. P., et al., 1998. Predicting Generation and Expulsion of Paraffinic Oil from Vitrinite-Rich Coals. *Organic Geochemistry*, 29 (1–3): 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00087-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00087-4)
- Koga, N., 1994. A Review of the Mutual Dependence of Arrhenius Parameters Evaluated by the Thermoanalytical Study of Solid-State Reactions: The Kinetic Compensation Effect. *Thermochimica Acta*, 244: 1–20. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80202-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80202-5)
- Koga, N., Vyazovkin, S., Burnham, A. K., et al., 2023. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Thermal Decomposition Kinetics. *Thermochimica Acta*, 719: 179384. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>
- Lakshmanan, C. C., Bennett, M. L., White, N., 1991. Implications of Multiplicity in Kinetic Parameters to Petroleum Exploration: Distributed Activation Energy Models. *Energy & Fuels*, 5(1): 110–117. <https://doi.org/10.1021/ef00025a019>
- Lewan, M. D., 1985. Evaluation of Petroleum Generation by Hydrous Pyrolysis Experimentation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 315(1531): 123–134. <https://doi.org/10.1098/rsta.1985.0033>
- Lewan, M. D., Ruble, T. E., 2002. Comparison of Petroleum Generation Kinetics by Isothermal Hydrous and Nonisothermal Open-System Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33(12): 1457–1475. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00182-1)
- Li, M. W., Chen, Z. H., Ma, X. X., et al., 2018. A Numerical Method for Calculating Total Oil Yield Using a Single Routine Rock-Eval Program: A Case Study of the Eocene Shahejie Formation in Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 191: 49–65. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.03.004>
- Li, J. B., Lu, S. F., Chen, G. H., et al., 2016. Correction of Light and Heavy Hydrocarbon Loss for Residual Hydrocarbon S₁ and Its Significance to Assessing Resource Potential of E₂s₄₍₂₎ Member in Damintun Sag, Bohai Bay Basin. *Oil & Gas Geology*, 37(4): 538–545 (in Chinese with English abstract).
- Li, J.J., 2005. Study on Carbon Isotope Fractionation during Natural Gas Generation (Dissertation). Northeast Petroleum University, Daqing (in Chinese with English abstract).

- Li, J. J., 2008. Kinetics Study on Hydrogen Isotope Fractionation During Natural Gas Generation (Dissertation). Northeast Petroleum University, Daqing (in Chinese with English abstract).
- Li, J. J., Cui, H. Y., Lu, S. F., et al., 2010. Generation Characteristics of Natural Gas from the Coal Measures in Guang'an Area of Central Sichuan Basin. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40(2): 273—278 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. J., Lu, S. F., Xue, H. T., et al., 2008. Migration and Accumulation Efficiency of Natural Gas in Feixianguan Formation Oolitic Gas Reservoirs, Northeastern Sichuan Basin. *Earth Science*, 33(4): 565—571 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. X., Xu, B., Li, S. Q., et al., 2025. Gas Generation from Oil-Prone Mudstones in the Eocene Wenchang A Depression, Pearl River Mouth Basin. *Petroleum Science* 22: 3512—3529. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2025.05.020>
- Li, X. Q., Xiao, X. M., Tang, Y., et al., 2003. The Kinetics of Hydrocarbon Generation in Jurassic Coal-Measure Source Rocks, Kuqa Depression, Tarim Basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 24(6): 487—489 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. Q., Xiao, X. M., Tian, H., et al., 2011. Natural Gas Generation Kinetics and Its Application. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Li, Y. L., Cai, J. G., Song, G. Q., et al., 2015. DRIFT Spectroscopic Study of Diagenetic Organic-Clay Interactions in Argillaceous Source Rocks. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148: 138—145. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.131>
- Li, Y. Y., Zhou, S. X., Li, J., et al., 2024. Research Progress of Hydrocarbon Generation Kinetics Based on Gold Tube. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 9(1): 53—67. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2023.11.005>
- Li, Z. Q., Zhang, R. C., Liang, X. M., et al., 2024. Chemical Kinetics Models of Organic Matter (Vitrinite and Bitumen) Reflectance: Retrospect and Advances. *Earth Science*, 49(11): 4130—4155 (in Chinese with English abstract).
- Liang, D. G., 2017. Writing Style, Academic Ethos, and Dialectical Thinking: Three Issues in Petroleum Geology Research. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Liao, Y. H., Zheng, Y. J., Pan, Y. H., et al., 2015. A Method to Quantify C₁-C₅ Hydrocarbon Gases by Kerogen Primary Cracking Using Pyrolysis Gas Chromatography. *Organic Geochemistry*, 79: 49—55. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.12.009>
- Liu, J. Z., Tang, Y. C., 1998. A Cause Study of Predicting Methane Generation by Kerogen Hydrocarbon Generation Kinetics Method. *Chinese Science Bulletin*, 43(11): 1187—1191 (in Chinese).
- 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).
- Lu, S. F., 1996. Kinetic Theory of Hydrocarbon Generation from Organic Matter and Its Application. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Lu, S. F., Chen, X., Fu, X. T., 1997a. Chemical Kinetic Models of Hydrocarbon Generation by Coal Organic Matter in Taipei Seg and Its Initial Application. *Acta Sedimentologica Sinica*, 15(2): 126—129 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Fu, X. T., Chen, X., et al., 1997b. Chemical Kinetic Models and Generation of Gas by Various Group in Crude Oil and Their Calibration. *Acta Geologica Sinica*, 71(4): 367—373 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Fu, X. T., Li, Q. M., et al., 2000a. Restoration of the Original Parameters of the Chemical Kinetic Models for Generation of Hydrocarbons from Mature Organic Matter in the Tarim Basin and Its Significance. *Geological Review*, 46(5): 556—560 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Feng, Y. L., Liu, X. Y., et al., 2000b. Macroscopic Pyrolysis Characteristics and Significance of Organic Matter Samples Related to Immature - Low Maturity Oil Production. *Petroleum Exploration and Development*, 27(1): 14—18 (in Chinese).
- Lu, S. F., Fu, X. T., Wang, Z. P., et al., 1996a. The Thermal Kinetic Models of Kerogen to Oil and Kerogen to Gas as Well as Its Calibration. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*, 31(1): 15—21 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Fu, X. T., Liu, X. Y., et al., 1996b. Kinetic Model of Oil-Formed Gas and Its Calibration. *Natural Gas Industry*, 16(6): 6—8 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Li, J. J., Xue, H. T., et al., 2006a. Chemical Kinetics of Carbon Isotope Fractionation of Oil-Cracking Methane and Its Initial Application. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 36(5): 825—829 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Wang, M., Wang, Y. W., et al., 2006b. Comparison of Simulation Results from the Closed and Open Ex-

- periment Systems and Its Significance. *Acta Sedimentologica Sinica*, 24(2): 282—288 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Li, J. J., Xue, H. T., et al., 2007. Comparison of Fractionation Models of Carbon Isotope. *Natural Gas Industry*, 26(7): 1—4 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Li, Z. D., Li, J. J., et al., 2009. Chemical Kinetic Method of Evaluating Low-Mature Gas and Its Application in Tuha Basin. *Geochimica*, 38(1): 68—74 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Liu, X. Y., Fu, X. T., et al., 2001. Chemical Kinetics Study on the Generation Mechanism of Immature to Low Mature Oil and Its Initial Application. *Acta Sedimentologica Sinica*, 19(1): 130—135 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Liu, X. Y., Qu, J. Y., et al., 1995a. Restoring of Original Hydrocarbon Potential and Original Organic Carbon of Source Rocks in Huhehu Depression Hailar Basin. *Journal of Northeast Petroleum University*, 19(1): 31—34 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Wang, Z. W., Huang, D. F., et al., 1995b. Coal Macerals of Hydrocarbon Generation Kinetics of Maceral Components in and Rock. *Science in China (Series B)*, 25(1): 101—107 (in Chinese).
- Lu, S. F., Wang, Q., Li, J. J., et al., 2008. Evaluation Method of Low-Mature Gaseous and Its Application in North Songliao Basin. *Natural Gas Geoscience*, 19(1): 8—12 (in Chinese with English abstract).
- Lu, S. F., Xue, H. T., Li, J. J., et al., 2010. Kinetics of Hydrocarbon Isotope Fractionation of Natural Gas and Its Application. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Lu, S. F., Xue, H. T., Zhong, N. N., 2003. Simulating Calculation of the Variations of Organic Matter Abundance and Hydrocarbon - Generating Potential during Geological Processes. *Geological Review*, 49(3): 292—297 (in Chinese with English abstract).
- Ma, A. L., 2015. Kinetics of Oil-Cracking of Different Types of Marine Oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China. *Natural Gas Geoscience*, 26(6): 1120—1128 (in Chinese with English abstract).
- MacKenzie, A. S., McKenzie, D., 1983. Isomerization and Aromatization of Hydrocarbons in Sedimentary Basins Formed by Extension. *Geological Magazine*, 120(5): 417—470. <https://doi.org/10.1017/s0016756800027461>
- MacKenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., et al., 1980. Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France—I. Changes in the Configurations of Acyclic Isoprenoid Alkanes, Steranes and Triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1709—1721. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90222-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90222-7)
- Monthieux, M., Landais, P., Monin, J. C., 1985. Comparison between Natural and Artificial Maturation Series of Humic Coals from the Mahakam Delta, Indonesia. *Organic Geochemistry*, 8(4): 275—292. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(85\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(85)90006-3)
- Monthieux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between Extracts from Natural and Artificial Maturation Series of Mahakam Delta Coals. *Organic Geochemistry*, 10(1—3): 299—311. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90031-8)
- Mi, J. K., He, K., Hu, G. Y., et al., 2021. Technology and Application of Hydrocarbon Generation and Expulsion Simulation Experiment. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Mi, J. K., Li, X. H., Liu, X. H., et al., 2004. The Ending Time of Gas Generation of the Upper Paleozoic Source Rocks in Ordos Basin Using Hydrocarbon Generation Kinetics. *Geochimica*, 33(6): 561—566 (in Chinese with English abstract).
- Nielsen, S. B., Dahl, B., 1991. Confidence Limits on Kinetic Models of Primary Cracking and Implications for the Modelling of Hydrocarbon Generation. *Marine and Petroleum Geology*, 8(4): 483—492. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(91\)90070-H](https://doi.org/10.1016/0264-8172(91)90070-H)
- Nordeng, S. H., 2019. The Statistical Compensation Effect in Nonisothermal Kinetics: Theory, Simulations and Experimental Evidence. *Organic Geochemistry*, 127: 124—135. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.11.005>
- Pan, C. C., Jiang, L. L., Liu, J. Z., et al., 2010. The Effects of Calcite and Montmorillonite on Oil Cracking in Confined Pyrolysis Experiments. *Organic Geochemistry*, 41(7): 611—626. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.04.011>
- Pan, C. C., Jiang, L. L., Liu, J. Z., et al., 2012. The Effects of Pyrobitumen on Oil Cracking in Confined Pyrolysis Experiments. *Organic Geochemistry*, 45: 29—47. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.008>
- Peng, P. A., Zou, Y. R., Fu, J. M., 2009. Progress in Generation Kinetics Studies of Coal-Derived Gases. *Petroleum Exploration and Development*, 36(3): 297—306 (in Chinese with English abstract).
- Pelet, R., 1994. Comments on the Paper “The Effects of the Mineral Matrix on the Determination of Kinetic Parameters Using Modified Rock-Eval Pyrolysis” by H. Dembicki Jr, *Organic Geochemistry*, 18, 531—539 (1992). *Organic Geochemistry*, 21(8): 979—981. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90070-H](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90070-H)

- org/10.1016/0146-6380(94)90056-6
- Pepper, A. S., Corvi, P. J., 1995a. 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)
- Pepper, A. S., Corvi, P. J., 1995b. Simple Kinetic Models of Petroleum Formation. Part III: Modelling an Open System. *Marine and Petroleum Geology*, 12(4): 417—452. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)96904-5](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)96904-5)
- Pepper, A. S., Dodd, T. A., 1995. Simple Kinetic Models of Petroleum Formation. Part II: Oil-Gas Cracking. *Marine and Petroleum Geology*, 12(3): 321—340. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98382-F](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98382-F)
- Peters, K. E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70: 94885688—1704—11D7—8645000102C1865D. <https://doi.org/10.1306/94885688-1704-11d7-8645000102c1865d>
- Peters, K. E., 2020. Short Review of Some Petroleum Geochemistry for Basin Modelers. 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., 2018. 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., Walters, C. C., Mankiewicz, P. J., 2006. Evaluation of Kinetic Uncertainty in Numerical Models of Petroleum Generation. *AAPG Bulletin*, 90(3): 387—403. <https://doi.org/10.1306/10140505122>
- Powell, T. G., Boreham, C. J., 1994. Terrestrially Sourced Oils: Where do They Exist and What are Our Limits of Knowledge? A Geochemical Perspective. *Geological Society, London, Special Publications*, 77(1): 11—29. <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.1994.077.01.02>
- Qi, Y., Cai, C. F., Sun, P., et al., 2023. Crude Oil Cracking in Deep Reservoirs: A Review of the Controlling Factors and Estimation Methods. *Petroleum Science*, 20(4): 1978—1997. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2023.03.006>
- Qin, K. Z., Guo, S. H., Li, S. Y., 1997. Structure of Organic Geological Macromolecules and Generation of Immature Oil. *Petroleum Exploration and Development*, 24(5): 1—6, 118 (in Chinese with English abstract).
- Qin, Y., Zhang, Y. S., Zhu, Y. M., et al., 2000. Lagging and Reaction Kinetic Mechanism of Hydrocarbon Regeneration from Organic Matters in Coals. *Earth Science*, 25(3): 278—282 (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., Wei, G., Li, C. C., et al., 2009. Distribution Features of Current Geothermal Field in the Bohai Sea Waters. *Oil & Gas Geology*, 30(4): 412—419 (in Chinese with English abstract).
- 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>
- Radke, M., Welte, D. H., Willsch, H., 1982. Geochemical Study on a Well in the Western Canada Basin: Relation of the Aromatic Distribution Pattern to Maturity of Organic Matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1): 1—10. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90285-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90285-X)
- Rahman, H. M., Kennedy, M., Löhr, S., et al., 2018. The Influence of Shale Depositional Fabric on the Kinetics of Hydrocarbon Generation through Control of Mineral Surface Contact Area on Clay Catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 429—448. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.012>
- Reynolds, J. G., Burnham, A. K., 1995. Comparison of Kinetic Analysis of Source Rocks and Kerogen Concentrates. *Organic Geochemistry*, 23(1): 11—19. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)00114-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)00114-G)
- Romero-Sarmiento, M. F., Euzen, T., Rohais, S., et al., 2016. Artificial Thermal Maturation of Source Rocks at Different Thermal Maturity Levels: Application to the Triassic Montney and Doig Formations in the Western Canada Sedimentary Basin. *Organic Geochemistry*, 97: 148—162. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.05.002>
- Schenk, H. J., Dieckmann, V., 2004. Prediction of Petroleum Formation: The Influence of Laboratory Heating Rates on Kinetic Parameters and Geological Extrapolations. *Marine and Petroleum Geology*, 21(1): 79—95. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2003.11.004>
- Schenk, H. J., Horsfield, B., 1993. Kinetics of Petroleum

- Generation by Programmed - Temperature Closed - versus Open-System Pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 623—630. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90373-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90373-5)
- Schenk, H.J., Horsfield, B., Welte, D.H., 1998. Kinetics of Petroleum Generation and Cracking by Programmed-Temperature Closed - System Pyrolysis of Toarcian Shales. *Fuel*, 77(1—2): 23—31. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00165-8)
- Schenk, H. J., Di Primio, R., Horsfield, B., 1997. The Conversion of Oil into Gas in Petroleum Reservoirs. Part 1: Comparative Kinetic Investigation of Gas Generation from Crude Oils of Lacustrine, Marine and Fluvio-deltaic Origin by Programmed-Temperature Closed-System Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 26(7—8): 467—481. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00024-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00024-7)
- Seifert, W. K., Moldowan, J. M., 1980. The Effect of Thermal Stress on Source - Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 229—237. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90107-1)
- Shuai, Y.H., Zou, Y.R., Peng, P.A., 2003. Kinetic Model for the Stable Carbon Isotope of Methane: The State of the Art. *Advance in Earth Sciences*, 18(3): 405—411 (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>
- Stephenson, R., Egholm, D. L., Nielsen, S. B., et al., 2009. Role of Thermal Refraction in Localizing Intra-plate Deformation in Southeastern Ukraine. *Nature Geoscience*, 2(4): 290—293. <https://doi.org/10.1038/ngeo479>
- Sun, M. M., Mi, J. K., Feng, Z. H., et al., 2015. Comparison of the Characteristics of Hydrocarbons Generated by Type I of Organic Matter Using Two Different Experiment Methods in Gold Tube System. *Natural Gas Geoscience*, 26(6): 1156—1164 (in Chinese with English abstract).
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics. *AAPG Bulletin*, 74: C9B251F-1710-11D7-8645000102C1865D. <https://doi.org/10.1306/0c9b251f-1710-11d7-8645000102c1865d>
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., Braun, R.L., 1987. A Model of Hydrocarbon Generation from Type I Kerogen: Application to Uinta Basin, Utah. *AAPG Bulletin*, 71: 94887901-1704-11D7-8645000102C1865D. <https://doi.org/10.1306/94887901-1704-11d7-8645000102c1865d>
- Tian, H., Wang, Z.M., Xiao, Z.Y., et al., 2006. Kinetics Modeling of Crude Oil Cracking into Gas and Its Significance. *Chinese Science Bulletin*, 51(15): 1821—1827 (in Chinese).
- Tian, H., Xiao, X., Wilkins, R. W. T., et al., 2012. An Experimental Comparison of Gas Generation from Three Oil Fractions: Implications for the Chemical and Stable Carbon Isotopic Signatures of Oil Cracking Gas. *Organic Geochemistry*, 46: 96—112. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.013>
- Tian, H., Xiao, X. M., Wilkins, R. W. T., et al., 2008. New Insights into the Volume and Pressure Changes during the Thermal Cracking of Oil to Gas in Reservoirs: Implications for the In - Situ Accumulation of Gas Cracked from Oils. *AAPG Bulletin*, 92(2): 181—200. <https://doi.org/10.1306/09210706140>
- Tissot, B. P., 1969. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 24 (4): 470—501. <https://doi.org/10.2516/ogst:1969022>
- Tissot, B., Espitalié, J., 1975. L'évolution Thermique de la Matière Organique des Sédiments: Applications D'une Simulation Mathématique. Potentiel Pétrolier des Bassins Sédimentaires de Reconstitution de L'histoire Thermique des Sédiments. *Revue de L'Institut Français Du Pétrole*, 30(5): 743—778. <https://doi.org/10.2516/ogst:1975026>
- Tissot, B.P., Pelet, R., Ungerer, P., 1987. Thermal History of Sedimentary Basins, Maturation Indices, and Kinetics of Oil and Gas Generation. Thermal History of Sedimentary Basins, Maturation Indices, and Kinetics of Oil and Gas Generation. *AAPG Bulletin*, 71: 703C80E7-1707-11D7-8645000102C1865D. <https://doi.org/10.1306/703c80e7-1707-11d7-8645000102c1865d>
- Tissot, B.P., Welte, D. H., 1978. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Ungerer, P., Pelet, R., 1987. Extrapolation of the Kinetics of Oil and Gas Formation from Laboratory Experiments to Sedimentary Basins. *Nature*, 327(6117): 52—54. <https://doi.org/10.1038/327052a0>
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen Origin, Evolution and Structure. *Organic Geochemistry*, 38(5): 719—833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
- Wang, F.Y., Feng, W.P., Pang, X.Q., et al., 2023. Key

- Problems and Solutions in Quantitative Analysis of Hydrocarbon Generation, Expulsion, Migration and Accumulation in Whole Petroleum System. *Acta Petrolei Sinica*, 44(9): 1434—1444 (in Chinese with English abstract).
- Wang, T. S., Geng, A. S., Xiong, Y. Q., et al., 2008. Kinetic Simulation Study on Generation of Gaseous Hydrocarbons from the Pyrolysis of Marine Crude Oil and Its Asphaltene in Tarim Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 29(2): 167—172 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Lu, S. F., Hu, H. T., et al., 2007. Chemical Kinetic Model of Biogenic Gas and Its Application in the Qaidam Basin. *Acta Geologica Sinica*, 81(3): 428—432 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Lu, S. F., Hu, H. T., et al., 2008. Biochemical Kinetic Model of Biogenic Gas Generated from Organic Matters and Its Application. *Acta Petrolei Sinica*, 29(1): 75—78 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Lu, S. F., Xue, H. T., et al., 2011a. The Influence and Appraisal of Source Rock Heterogeneity on Kinetic Parameters of Hydrocarbon Generation from Organic Matter. *Earth Science*, 36(3): 530—540 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Lu, S. F., Wang, D. L., et al., 2011b. Characteristics and Kinetic of Coal Pyrolysates with Different Thermal Simulation Apparatuses. *Acta Petrolei Sinica*, 32(5): 806—814 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Lu, S. F., Xue, H. T., 2011. Kinetic Simulation of Hydrocarbon Generation from Lacustrine Type I Kerogen from the Songliao Basin: Model Comparison and Geological Application. *Marine and Petroleum Geology*, 28(9): 1714—1726. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.07.004>
- Wang, M., Huang, J. X., Lu, S. F., et al., 2017. Kinetic Features of Gas Oil Cracking for the Different Types of Crude Oil in China. *Marine Origin Petroleum Geology*, 22(2): 8—16 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Li, M., Li, J. B., et al., 2022. The Key Parameter of Shale Oil Resource Evaluation: Oil Content. *Petroleum Science*, 19(4): 1443—1459. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.03.006>
- Wang, T. G., Zhong, N. N., Hou, D. J., et al., 1995. Formation Mechanism and Distribution of Low-Maturity Oil and Gas. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Wang, Z. Y., Zhao, W. Z., Wang, D. L., et al., 2016. Quantitative Assessment of Pyrolysis Gas Generated by Dispersed Liquid Hydrocarbon. *Acta Geologica Sinica*, 90(1): 68—79 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. Y., Zhao, W. Z., Zhang, S. C., et al., 2009. Origin of Deep Marine Gas and Oil Cracking Gas Potential of Paleozoic Source Rocks in Tarim Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 27(1): 153—163 (in Chinese with English abstract).
- 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., Safwat, S., Nagdy, R., et al., 2010. A New Method for Obtaining Personalized Kinetics from Archived Rock-Eval Data, Applied to the Bakken Formation, Williston Basin. AAPG 2010 International Conference and Exhibition, Calgary, Alberta.
- Waples, D. W., Vera, A., Pacheco, J., 2002. A New Method for Kinetic Analysis of Source Rocks: Development and Application as a Thermal and Organic Facies Indicator in the Tithonian of the Gulf of Campeche. 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Mexico, Cartagena.
- Williams, L. B., Canfield, B., Voglesonger, K. M., et al., 2005. Organic Molecules Formed in a “Primordial Womb”. *Geology*, 33(11): 913. <https://doi.org/10.1130/g21751.1>
- Xiang, B. L., Li, E. T., Gao, X. W., et al., 2016. Petroleum Generation Kinetics for Permian Lacustrine Source Rocks in the Junggar Basin, NW China. *Organic Geochemistry*, 98: 1—17. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.05.003>
- Xiong, Y. Q., Geng, A. S., Zhang, H. Z., et al., 2004a. Formation Mechanism of Oil-Formed Gas and Hydrocarbon Generation Potential Restoration of Its Source Rocks. *Natural Gas Industry*, 24(2): 11—13 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, Y. Q., Geng, A. S., Liu, J. Z., 2004b. Kinetic Modeling of Carbon Isotope Fractionation of Coal-Derived Methane. *Geochimica*, 33(6): 545—550 (in Chinese with English abstract).
- Xue, H. T., Lu, S. F., Zhang, X. J., et al., 2006. Evaluation of Lower Paleozoic Carbonate Source Rocks in Jiyang Depression. *Geochimica*, 35(6): 609—614 (in Chinese with English abstract).
- Xue, H. T., Lu, S. F., Zhong, N. N., 2004. Study on the Lower Limit of Organic Matter Abundance in Carbonate Rock Gas Source Rocks. *Science in China (Series D)*, 34 (Suppl.1): 127—133 (in Chinese).
- Xue, H. T., Tian, S. S., Wang, W. M., et al., 2016. Correction of Oil Content: One Key Parameter in Shale Oil Resource Assessment. *Oil & Gas Geology*, 37(1): 15—22 (in Chinese with English abstract).

- Xue, H. T., Zhao, Y., Fan, L. X., et al., 2009. Study of Natural Gas Accumulation History of Wubaiti Gas Field with Chemical Kinetics Method of Carbon Isotope Fractionation in Eastern Sichuan Basin. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 33(2): 20–22, 57, 122 (in Chinese with English abstract).
- Yan, K. N., Zuo, Y. H., Yang, M. H., et al., 2019. Kerogen Pyrolysis Experiment and Hydrocarbon Generation Kinetics in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, China. *Energy & Fuels*, 33(9): 8511–8521. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02159>
- Yang, M. H., Zuo, Y. H., Yan, K. N., et al., 2022. Hydrocarbon Generation History Constrained by Thermal History and Hydrocarbon Generation Kinetics: A Case Study of the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, China. *Petroleum Science*, 19(2): 472–485. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.009>
- Yang, S., Horsfield, B., 2016. Some Predicted Effects of Minerals on the Generation of Petroleum in Nature. *Energy & Fuels*, 30: 6677–6687. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00934>
- Yang, S., Qiao, H., Cheng, B., et al., 2021. Solvent Extraction Efficiency of an Eocene-aged Organic-rich Lacustrine Shale. *Marine and Petroleum Geology*, 126. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.104941>
- Yuan, G.H., Cao, Y.C., Jin, Z.J., et al., 2025. Thermally Driven Organic-Inorganic Interactions in Sedimentary Basins: A Review from Source Rocks to Reservoirs. *Earth-Science Reviews*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2025.105043>
- Zeng, H. S., Huo, Q. L., Zhang, X. C., et al., 2010. Source Rock Evaluation Using the S_2 -TOC Plot from Rock-Eval Pyrolysis. *Geochimica*, 39(6): 574–579 (in Chinese with English abstract).
- Zou, Y. R., Shuai, Y. H., Kong, F., et al., 2003. Mathematical Models of Stable Carbon Isotope Composition of Coal-Derived Methane and Their Applications. *Natural Gas Geoscience*, 14(2): 92–96 (in Chinese with English abstract).
- Zou, Y. R., Yang, Q., Liu, D. M., 1999. Kinetic Model of Hydrocarbon Re-generation from Late Paleozoic Coal, North China. *Earth Science*, 24(2): 189–192 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, B., Yu, C., Cui, J. W., et al., 2019. Kinetic Simulation of Hydrocarbon Generation and Its Application to In-Situ Conversion of Shale Oil. *Petroleum Exploration and Development*, 46(6): 1212–1219 (in Chinese).
- Zhang, S. C., He, K., Wang, X. M., et al., 2021. The Multi-Path Gas Generation Model and Its Potential Contribution to Petroleum Accumulation in Deep Formations. *Natural Gas Geoscience*, 32(10): 1421–1435 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S.C., Hu, G.Y., Mi, J.K., et al., 2013. Time-Limit and Yield of Natural Gas Generation from Different Origins and Their Effects on Forecast of Deep Oil and Gas Resource. *Acta Petrolei Sinica*, 34(S1): 41–50 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q., Jin, Z. J., Zhu, R. K., et al., 2023. Remarkable Issues of Rock-Eval Pyrolysis in the Assessment of Shale Oil/Gas. *Oil & Gas Geology*, 44(4): 1020–1032 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, T. X., Xu, S., Hao, F., 2023. Differential Adsorption of Clay Minerals: Implications for Organic Matter Enrichment. *Earth-Science Reviews*, 246: 104598. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104598>
- Zhao, W.Z., Wang, Z.Y., Zhang, S.C., et al., 2007. Pyrolysis Gas Conditions of Crude Oil under Different Geological Condition. *Science in China (Series D)*, 37(Suppl.2): 63–68 (in Chinese).
- Zhao, Z. B., Littke, R., Zieger, L., et al., 2020. Depositional Environment, Thermal Maturity and Shale Oil Potential of the Cretaceous Qingshankou Formation in the Eastern Changling Sag, Songliao Basin, China: An Integrated Organic and Inorganic Geochemistry Approach. *International Journal of Coal Geology*, 232: 103621. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103621>
- Zheng, Y. J., Jiang, C. Q., Liao, Y. H., 2021. Relationship between Hydrocarbon Gas Generation and Kerogen Structural Evolution Revealed by Closed System Pyrolysis and Quantitative Py-GC Analysis of a Type II Kerogen. *Energy & Fuels*, 35(1): 251–263. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02468>

中文参考文献

- 陈建平, 孙永革, 钟宁宁, 等, 2014. 地质条件下湖相烃源岩生排烃效率与模式. *地质学报*, 88(11): 2005–2032.
- 湛卓恒, 黎茂稳, 姜春庆, 等, 2019. 页岩油的资源潜力及流动性评价方法: 以西加拿大盆地上泥盆统 Duvernay 页岩为例. *石油与天然气地质*, 40(3): 459–468.
- 程克明, 赵长毅, 苏爱国, 等, 1997. 吐哈盆地煤成油气的地质地球化学研究. *勘探家*, 2(2): 5–10.
- 傅家谟, 秦匡宗, 1995. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社.
- 耿安松, 廖泽文, 2000. 不同母质来源的沥青质热解动力学研究. *科学通报*, 45(增刊 1): 2743–2749.
- 郭秋麟, 侯连华, 王建, 等, 2022. 原位转化页岩油资源潜力评价方法及其应用. *石油学报*, 43(12): 1750–1757.
- 郭秋麟, 米石云, 张倩, 等, 2023. 中国页岩油资源评价方法

- 与资源潜力探讨. 石油实验地质, 45(3): 402—412.
- 郭小文, 何生, 刘可禹, 等., 2013. 烃源岩生气增压定量评价模型及影响因素. 地球科学, 38(06): 1263—1270.
- 郭小文, 何生, 郑伦举, 等., 2011. 生油增压定量模型及影响因素. 石油学报, 32(04): 637—644.
- 何坤, 张水昌, 米敬奎, 2011. 原油裂解的动力学及控制因素研究. 天然气地球科学, 22(2): 211—218.
- 何坤, 张水昌, 王晓梅, 等, 2013. 源内残留沥青原位裂解生气对有机质生烃的影响. 石油学报, 34(增刊1): 57—64.
- 何坤, 张水昌, 王晓梅, 等, 2014. 松辽盆地白垩系湖相I型有机质生烃动力学. 石油与天然气地质, 35(1): 42—49.
- 黄第藩, 李晋超, 周翥红, 等, 1984. 陆相有机质演化和成烃机理. 北京: 石油工业出版社.
- 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等, 1995. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社.
- 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等, 2003. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件. 北京: 石油工业出版社.
- 霍秋立, 2007. 松辽盆地徐家围子断陷深层天然气来源与成藏研究(博士学位论文). 大庆: 东北石油大学.
- 贾望鲁, 帅艳华, 彭平安, 等, 2004. 塔北轮南地区原油沥青质生烃动力学研究. 科学通报, 49(增刊1): 76—80.
- 蒋启贵, 黎茂稳, 钱门辉, 等, 2016. 不同赋存状态页岩油定量表征技术与应用研究. 石油实验地质, 38(6): 842—849.
- 蒋启贵, 王延斌, 秦建中, 等, 2010. 中国南方海相烃源岩生烃过程动力学研究. 石油勘探与开发, 37(2): 174—180.
- 李吉君, 2005. 天然气生成过程中的碳同位素分馏作用研究(硕士学位论文). 大庆: 东北石油大学.
- 李吉君, 2008. 天然气生成过程中氢同位素分馏动力学研究及应用(博士学位论文). 大庆: 东北石油大学.
- 李吉君, 崔会英, 卢双舫, 等, 2010. 川中广安地区须家河组煤系烃源岩生气特征. 吉林大学学报(地球科学版), 40(2): 273—278.
- 李吉君, 卢双舫, 薛海涛, 等, 2008. 川东北飞仙关组鲕滩气藏天然气运聚效率. 地球科学, 33(4): 565—571.
- 李进步, 卢双舫, 陈国辉, 等, 2016. 热解参数 S_1 的轻烃与重烃校正及其意义: 以渤海湾盆地大民屯凹陷 $E_{2N_4}(2)$ 段为例. 石油与天然气地质, 37(4): 538—545.
- 李贤庆, 肖贤明, 唐永春, 等, 2003. 库车坳陷侏罗系煤系源岩的生烃动力学研究. 新疆石油地质, 24(6): 487—489.
- 李贤庆, 肖贤明, 田辉, 等, 2011. 天然气生成动力学及其应用. 北京: 地质出版社.
- 李志强, 张如才, 梁雪梅, 等, 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.
- 梁狄刚, 2017. 文风·学风·辩证思维: 石油地质科研的三个问题. 北京: 石油工业出版社.
- 刘金钟, 唐永春, 1998. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例. 科学通报, 43(10): 1187—1191.
- 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—712.
- 卢双舫, 1996. 有机质成烃动力学理论及应用. 北京: 石油工业出版社.
- 卢双舫, 陈昕, 付晓泰, 1997a. 台北凹陷煤中有机质的成烃动力学模型及其初步应用. 沉积学报, 15(2): 126—129.
- 卢双舫, 付晓泰, 陈昕, 等, 1997b. 原油族组分成气的化学动力学模型及其标定. 地质学报, 71(4): 367—373.
- 卢双舫, 付晓泰, 李启明, 等, 2000a. 塔里木盆地熟化有机质成烃动力学模型原始参数的恢复及意义. 地质论评, 46(5): 556—560.
- 卢双舫, 冯亚丽, 刘晓艳, 等, 2000b. 与未熟—低熟油产出相关的有机质样品的宏观热解特征及其意义. 石油勘探与开发, 27(1): 14—18.
- 卢双舫, 付晓泰, 王振平, 等, 1996a. 煤岩有机质成油、成气热模拟动力学模型及其标定. 地质科学, 31(1): 15—21.
- 卢双舫, 付晓泰, 刘晓艳, 等, 1996b. 油成气的动力学模型及其标定. 天然气工业, 16(6): 6—8.
- 卢双舫, 刘晓艳, 曲佳燕, 等, 1995a. 海拉尔盆地呼和湖凹陷烃源岩原始生烃潜力和原始有机碳的恢复. 大庆石油学院学报, 19(1): 31—34.
- 卢双舫, 王子文, 黄第藩, 等, 1995b. 煤岩显微组分的成烃动力学. 中国科学(B辑), 25(1): 101—107.
- 卢双舫, 李吉君, 薛海涛, 等, 2006a. 油成甲烷碳同位素分馏的化学动力学及其初步应用. 吉林大学学报(地球科学版), 36(5): 825—829.
- 卢双舫, 王民, 王跃文, 等, 2006b. 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义. 沉积学报, 24(2): 282—288.
- 卢双舫, 李吉君, 薛海涛, 等, 2007. 碳同位素分馏模型比较研究应用. 天然气工业, 26(7): 1—4.
- 卢双舫, 李占东, 李吉君, 等, 2009. 吐哈盆地低熟气评价的化学动力学方法及其应用. 地球化学, 38(1): 68—74.
- 卢双舫, 刘晓艳, 付晓泰, 等, 2001. 未熟—低熟油生成机理的化学动力学研究及其初步应用. 沉积学报, 19(1): 130—135.
- 卢双舫, 王琼, 李吉君, 等, 2008. 低熟气评价方法及其在松辽盆地北部的应用. 天然气地球科学, 19(1): 8—12.
- 卢双舫, 薛海涛, 李吉君, 等, 2010. 天然气碳氢同位素分馏动力学及其应用. 北京: 石油工业出版社.
- 卢双舫, 薛海涛, 钟宁宁, 2003. 地史过程中烃源岩有机质丰度和生烃潜力变化的模拟计算. 地质论评, 49(3): 292—297.
- 马安来, 2015. 塔河油田不同类型海相原油裂解动力学分析. 天然气地球科学, 26(6): 1120—1128.
- 米敬奎, 何坤, 胡国艺, 等, 2021. 生排烃模拟实验技术及应用. 北京: 石油工业出版社.

- 米敬奎, 李新虎, 刘新华, 等, 2004. 利用生烃动力学研究鄂尔多斯盆地抬升后上古生界源岩生气作用结束时间. 地球化学, 33(6): 561—566.
- 彭平安, 邹艳荣, 傅家谟, 2009. 煤成气生成动力学研究进展. 石油勘探与开发, 36(3): 297—306.
- 秦匡宗, 郭绍辉, 李术元, 1997. 有机地质大分子结构与未熟油生成. 石油勘探与开发, 24(5): 1—6, 118.
- 秦勇, 张有生, 朱炎铭, 等, 2000. 煤中有机质二次生烃迟滞性及其反应动力学机制. 地球科学, 25(3): 278—282.
- 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, 魏刚, 李翠翠, 等, 2009. 渤海海域现今地温场分布特征. 石油与天然气地质, 30(4): 412—419.
- 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安, 2003. 天然气甲烷碳同位素动力学模型与地质应用新进展. 地球科学进展, 18(3): 405—411.
- 孙萌萌, 米敬奎, 冯子辉, 等, 2015. 黄金管体系中 I 型有机质 2 种模拟方法生烃特征对比. 天然气地球科学, 26(6): 1156—1164.
- 田辉, 王招明, 肖中尧, 等, 2006. 原油裂解成气动力学模拟及其意义. 科学通报, 51(15): 1821—1827.
- 王飞宇, 冯伟平, 庞雄奇, 等, 2023. 全油气系统生、排烃和运聚定量分析中的关键问题与解决途径. 石油学报, 44(9): 1434—1444.
- 王铜山, 耿安松, 熊永强, 等, 2008. 塔里木盆地海相原油及其沥青质裂解生气动力学模拟研究. 石油学报, 29(2): 167—172.
- 王民, 卢双舫, 胡慧婷, 等, 2007. 生物气生成的化学动力学模型及其应用: 以柴达木盆地为例. 地质学报, 81(3): 428—432.
- 王民, 卢双舫, 胡慧婷, 等, 2008. 有机质生成生物气的生化动力学模型及其应用. 石油学报, 29(1): 75—78.
- 王民, 卢双舫, 薛海涛, 等, 2011a. 烃源岩非均质性对有机质生烃动力学参数影响及评价. 地球科学, 36(3): 530—540.
- 王民, 卢双舫, 王东良, 等, 2011b. 不同热模拟实验煤热解产物特征及动力学分析. 石油学报, 32(5): 806—814.
- 王民, 黄靖轩, 卢双舫, 等, 2017. 我国不同原油裂解成气动力学研究. 海相油气地质, 22(2): 8—16.
- 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等, 1995. 低熟油气形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社.
- 王兆云, 赵文智, 王东良, 等, 2016. 分散液态烃裂解气资源评价方法. 地质学报, 90(1): 68—79.
- 王兆云, 赵文智, 张水昌, 等, 2009. 深层海相天然气成因与塔里木盆地古生界油裂解气资源. 沉积学报, 27(1): 153—163.
- 熊永强, 耿安松, 刘金钟, 2004a. 煤成甲烷碳同位素分馏的动力学模拟. 地球化学, 33(6): 545—550.
- 熊永强, 耿安松, 张海祖, 等, 2004b. 油型气的形成机理及其源岩生烃潜力恢复. 天然气工业, 24(2): 11—13.
- 薛海涛, 卢双舫, 张学军, 等, 2006. 济阳拗陷下古生界碳酸盐岩烃源岩评价. 地球化学, 35(6): 609—614.
- 薛海涛, 卢双舫, 钟宁宁, 2004. 碳酸盐岩气源岩有机质丰度下限研究. 中国科学(D辑: 地球科学), 34(增刊 1): 127—133.
- 薛海涛, 田善思, 王伟明, 等, 2016. 页岩油资源评价关键参数: 含油率的校正. 石油与天然气地质, 37(1): 15—22.
- 薛海涛, 赵莹, 樊立新, 等, 2009. 川东五百梯气田成藏史的碳同位素分馏化学动力学分析. 大庆石油学院学报, 33(2): 20—22, 57, 122.
- 邹艳荣, 帅燕华, 孔枫, 等, 2003. 煤成甲烷碳同位素演化的数学模型与应用. 天然气地球科学, 14(2): 92—96.
- 邹艳荣, 杨起, 刘大锰, 1999. 华北晚古生代煤二次生烃的动力学模式. 地球科学, 24(2): 189—192.
- 张斌, 于聪, 崔景伟, 等, 2019. 生烃动力学模拟在页岩油原位转化中的应用. 石油勘探与开发, 46(6): 1212—1219.
- 张水昌, 何坤, 王晓梅, 等, 2021. 深层多途径复合生气模式及潜在成藏贡献. 天然气地球科学, 32(10): 1421—1435.
- 张水昌, 胡国艺, 米敬奎, 等, 2013. 三种成因天然气生成时限与生成量及其对深部油气资源预测的影响. 石油学报, 34(S1): 41—50.
- 张谦, 金之钧, 朱如凯, 等, 2023. 岩石热解方法应用于页岩油气研究需注意的几个问题. 石油与天然气地质, 44(4): 1020—1032.
- 曾花森, 霍秋立, 张晓畅, 等, 2010. 应用岩石热解数据 S_2 -TOC 相关图进行烃源岩评价. 地球化学, 39(6): 574—579.
- 曾立飞, 靳军, 马万云, 等, 2021. 准噶尔盆地南缘侏罗系煤岩生烃动力学研究. 地球化学, 50: 282—293.
- 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等, 2007. 不同地质环境下原油裂解生气条件. 中国科学(D辑: 地球科学), 37(增刊 2): 63—68.