

文章编号:0253-9985(2005)03-0337-07

利用干酪根自由基浓度反演碳酸盐岩地层热历史

李慧莉¹, 邱楠生², 金之钧³, 何治亮¹, 朱映康⁴

(1. 中国石化勘探开发研究院西部分院, 新疆乌鲁木齐 830011;

2. 中国石油大学盆地与油藏研究中心, 北京 102249; 3. 中国石化勘探开发研究院, 北京 100083;

4. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712)

摘要:干酪根样品热模拟实验结果表明,随着干酪根热演化程度的增高,自由基浓度表现出先升后降的变化特征。自由基浓度的升高与干酪根较低演化阶段烷基侧链的断裂以及杂原子官能团的脱落有关;而自由基浓度的降低主要反映了高演化阶段干酪根所发生的缩合、聚合反应。自由基浓度受温度和加热时间的控制,由此可利用实验数据建立干酪根自由基浓度与温度-时间指数的定量关系式。通过反复调整剥蚀厚度、热流值,使自由基浓度的理论计算值与实测值吻合,反演碳酸盐岩地层的热历史。由于热模拟实验数据较少,目前所取得的研究成果只是一种新方法的探索,适用范围有限。今后,应进一步开展针对海相碳酸盐岩干酪根样品的热模拟实验及相应的研究工作。

关键词:古温标;热历史;自由基浓度;干酪根;热模拟实验

中图分类号:TE112.1

文献标识码:A

Inversion of thermal history in carbonate strata by using free radical concentration of kerogen

Li Huili¹, Qiu Nansheng², Jin Zhijun³, He Zhiliang¹, Zhu Yingkan⁴

(1. West Branch of Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Urumq, Xinjiang;

2. Research Center for Basin & Reservoir, China University of Petroleum, Beijing;

3. Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing;

4. Exploration & Development Research Institute, Daqing Oilfield Ltd. Co., Daqing, Heilongjiang)

Abstract: Thermal simulation experiments of kerogen samples show that free radical concentration would first increase and then decrease along with increasing thermal evolution degree of kerogen samples. The increase of free radical concentration is related to the rupture of alkyl radical side chain and dropout of heteroatomic functional group in lower evolutionary phase of kerogen; while the decrease of free radical concentration is the results of condensation and polymerization of kerogen during higher evolutionary phase. The free radical concentration is controlled by temperature and heating time, thus the experimental data can be used to establish quantitative relational expression between free radical concentration of kerogen and temperature-time index. The theoretically calculated values of free radical concentration should be fitted with the measured values by repeatedly adjusting denudation thickness and heat flow values, the inversion of thermal history of carbonate strata can thus be made. Since there are only a small amount of thermal simulation experimental data can be used in this study, the result achieved in this study is just for exploring a new methodology, and the scope of application is limited. Thermal simulation experiments and corresponding researches on

基金项目:国家“973”重点基础研究发展规划项目(G1999043302);国家自然科学基金项目(404720);教育部科学技术研究重点项目(03108)

第一作者简介:李慧莉,女,33岁,博士后,石油地质

收稿日期:2005-04-05

kerogen samples from marine carbonates should further be carried out in the future.

Key words: palaeotemperature scale; thermal history; free radical concentration; kerogen; thermal simulation experiment

沉积盆地热历史的研究是烃源岩生烃史研究的必要条件。研究古地温的方法主要有两类:古温标法和地球物理模拟法。但是,这些方法应用于古生界的碳酸盐岩地层热历史的研究却十分困难。如塔里木盆地古生界,在地质历史过程中经历了复杂的构造演化史,具有较高的热演化程度。但在下古生界的碳酸盐岩中既没有镜质体颗粒,也缺乏磷灰石矿物,常规的古温标法(镜质体反射率法和磷灰石裂变径迹法)和地球物理模拟方法均无法很好地恢复热历史^[1~4]。目前,普遍的做法是通过一定的经验公式将沥青反射率、镜状体反射率、无定形体反射率以及笔石、疑源类、几丁质反射率等转化成等效的镜质体反射率,再应用现有的 R_0 定量计算模型进行热历史的反演^[5~16]。由于在热演化进程中,这些古温标的表现化学动力学参数与镜质体反射率并不相同。而且,高演化阶段这些有机组分反射率的准确测定也十分困难,因此热历史的研究结果并不令人满意。鉴于此,非常有必要探索新的方法研究碳酸盐岩地层的热历史。

干酪根作为沉积岩中主要的生油母质,其自由基浓度在热演化进程中与温度有良好的相关性^[17~20]。以往曾有研究人员将沉积有机质的自由基浓度看作温度的函数,尝试利用单井系列样品的自由基浓度推算盆地经历的古地温梯度^[21~23]。另外,前人还曾提出利用自由基浓度与干酪根转化率的关系,再结合干酪根降解模型拟合计算古地温的设想^[24]。这些研究表明,干酪根热演化进程中自由基浓度的变化与其热演化程度密切相关^[17,18,25]。干酪根的热演化程度主要受其经历的温度与时间的控制,因此可以考虑将干

酪根自由基浓度作为古温标研究地层的热历史。

1 热模拟实验

1.1 实验样品

热模拟实验的原始岩样采自胜利油田 W35 井(6 号样品)与 QD1 井(20 号样品),分别位于下第三系沙河街组四段(2 144 m)与沙河街组三段上部(1 682 m)的低成熟度泥质烃源岩。按照石油天然气行业标准“沉积岩中干酪根分离方法”(SY/T5123-1995)的规定,对取得的原始岩样进行了干酪根的分离、富集的具体操作。

经过处理得到的干酪根样品在热模拟实验前进行了镜检,同时测定了其镜质体反射率。干酪根镜检结果如表 1 所示,根据其类型系数,两个样品分别为 I 型和 II₁ 型干酪根。

1.2 热模拟实验

本文热模拟实验的目的是讨论自由基浓度(自由基是指化学键断裂时产生的带有未配对电子的基团;自由基浓度指单位质量样品中带有未配对电子基团的数量。由于带有未配对的电子,自由基具有顺磁性,可以通过电子顺磁共振技术——ESR 测定自由基浓度,单位: spins. g⁻¹)与温度-时间关系。选定的恒温温度与恒温时间应当是在干酪根自由基浓度存在变化(未达到化学动力学平衡)的前提下;升温过程应当尽可能少地影响样品的热演化进程。经过反复尝试,选定恒温温度:300~550℃;恒温时间为 30~480 min。在这样的恒温温度与恒温时间下,样品的自由基浓度会有较为明显、完整的变化过程。在热模拟实验中采取了先升温后进样的办法,使样品在尽可能短的时间内升温至指定温度,将升温过程的影

表 1 干酪根样品的显微组成与类型

Table 1 Maceral of kerogen samples and kerogen types

样品号	取样井位	干酪根的显微组成/%										类型系数	干酪根类型	镜质体反射率/%	
		腐泥组		壳质组				镜质组		惰质组					
		藻质体	腐泥无定形体	角质体	木栓质体	树脂体	孢粉体	腐殖无定形体	壳质碎屑体		正常镜质体				富氢镜质体
6	W35	15	72					10		2		1	89	I	0.35
20	QD1	7	23				5	54	6	4		1	58	Ⅱ ₁	0.30

注:表中空格含量均为 0

响控制在可以忽略的范围内。

在选定的恒温温度、恒温时间范围内,共进行了36组不同恒温温度-恒温时间组合下的玻璃管封管热模拟实验,即将干酪根样品装入玻璃管,玻璃管抽真空,然后密封,再进行热模拟实验。经过热模拟实验后的样品用氯仿清洗、干燥后,测定其自由基浓度。

1.3 自由基浓度的测定

经过热模拟实验后的干酪根样品,在室温环境下进行了电子顺磁共振(ESR)测试。样品的自由基浓度可以通过与已知自由基浓度的标准样品进行ESR谱图对比获得。研究中使用的标样是DPPH,其自由基浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ spins} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为了检验样品自由基浓度的测定精度,对部分样品进行

了重复测定,相对误差在10%之内。

2 结果与讨论

2.1 温度与时间的控制作用

两个样品的自由基浓度变化规律相似:在某一恒温时间下,随恒温温度的升高,自由基浓度先升后降。

图1和图2中两种类型干酪根样品自由基浓度的变化规律反映了其化学动力学实质,即随着干酪根热演化程度的增高,自由基浓度先增加,而后降低。自由基浓度的变化不仅与恒温温度有关,还与恒温时间有关,温度与时间的作用可以相互补偿。

从图1和图2中可以看出,热模拟实验中,自由基浓度的变化受控于干酪根的热演化程度。图1A中Ⅱ₁型干酪根在300,350℃恒温时,干酪根的

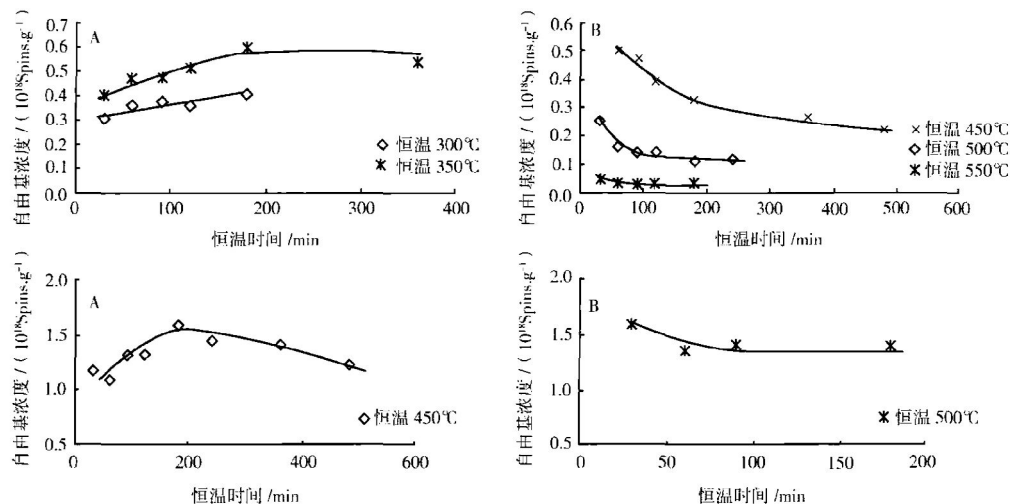


图1 不同恒温温度下干酪根自由基浓度与恒温时间的关系

A. Ⅱ₁型干酪根; B. I型干酪根

Fig. 1 Free radical concentration of kerogen vs. thermostatic time at different constant temperatures

(A. Type II₁ kerogen; B. Type I kerogen)

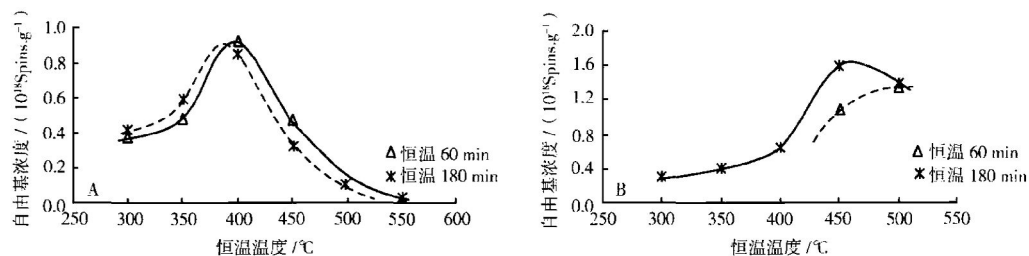


图2 不同恒温时间下干酪根自由基浓度与恒温温度的关系

A. Ⅱ₁型干酪根; B. I型干酪根

Fig. 2 Free radical concentration of kerogen vs. constant temperature under different thermostatic time

A. Type II₁ kerogen; B. Type I kerogen)

热演化程度处于自由基浓度升高的阶段,因此随着恒温时间的延长,自由基浓度只表现出增大的趋势;而在 450, 500, 550℃ 恒温时,高的恒温温度使得干酪根样品达到高演化程度,随着恒温时间的延长,自由基浓度逐渐降低。550℃ 恒温 60 min 后,500℃ 恒温 90 min 后,延长恒温时间,自由基浓度基本不变,说明与自由基浓度有关的化学反应基本达到了平衡。图 1B 中 I 型干酪根在 450℃ 恒温时,随着恒温时间的延长,干酪根的热演化程度逐渐提高,自由基浓度表现出先增加后降低的趋势;500℃ 恒温时,干酪根样品已经达到很高的热演化阶段,随着恒温时间的延长,自由基浓度只表现出降低的趋势。与恒温时间相比,恒温温度的作用更加明显。图 2 中,在恒温时间一定的情况下,随着恒温温度的升高,干酪根热演化程度逐渐增高,自由基浓度表现出较为完整的先升后降的趋势。另外,从图 2 中还可以看到,干酪根自由基浓度的热演化进程中,温度与时间的作用可以互相补偿。如图 2A 所示,II₁ 型干酪根恒温 60 min 曲线与恒温 180 min 曲线相比,整体向高温方向移动,说明要达到相同的自由基浓度水平,短恒温时间需要较高的恒温温度,长恒温时间只需较低的恒温温度即可。

沉积有机质热演化进程中自由基浓度的变化与热演化进程中有机质成分、结构的重新调整有关^[17, 18, 25~28]。热演化进程中,自由基浓度的升高与干酪根较低演化阶段烷基侧链的断裂以及杂原子官能团的脱落有关;而自由基浓度的降低则与高演化阶段干酪根发生的缩合、聚合反应有关。在本次热模拟实验中也观察到,自由基浓度升高的阶段,干酪根样品热模拟实验前、后的质量变化大;而自由基浓度降低的阶段,干酪根样品热模拟实验前、后的质量基本保持不变,说明自由基浓度的变化是干酪根成分与结构在热模拟实验中发生调整的反映。

2.2 与温度时间指数(TTI)的关系

热模拟实验的结果显示,温度-时间指数(TTI)反映了温度与时间对有机质成熟程度的联合效应^[29];因此利用温度-时间指数可以进一步讨论热演化进程中干酪根自由基浓度的变化与温度-时间的定量关系。

经历了热模拟实验后的干酪根样品,其温度-时间指数为样品原始的温度-时间指数与热模拟实

验中累积的温度-时间指数之和。

热模拟实验中累积的温度-时间指数可以按照公式(1)计算^[30]

$$TTI = \int_0^t \frac{T(t)-T_c}{T_D} dt \quad (1)$$

式中 $T(t)$ 为样品热模拟实验中经历的“热历史”,是时间的函数; $T_c = 105^\circ\text{C}$; $T_D = 10^\circ\text{C}$ 。

样品原始的温度-时间指数可以通过镜质体反射率与温度-时间指数的转换公式获得^[30]

$$\lg TTI = 4.115 2 \lg R_o + 1.818 9 \quad (2)$$

从计算结果看,由于采取了先升温后进样的方法,热模拟实验中升温段累积的 TTI 值不足恒温段的 1%,基本可以忽略不计;而原始样品的成熟度较低,其原始温度-时间指数对热模拟实验结果影响较小。

样品的温度-时间指数值反映了热模拟实验中温度与时间的联合效应,是衡量干酪根热演化进程的量化指标。随着温度-时间指数的增加,自由基浓度先升后降。对样品的自由基浓度与其对应的温度-时间指数进行回归分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看到,两种类型的干酪根样品,其自由基浓度(N_g)与对应的温度-时间指数存在着良好的相关关系,相关系数(R^2)为 0.88~0.96。其中, I 型干酪根由于原始样品数量有限,进行了部分热模拟实验,仅对上升阶段的自由基浓度与温度-时间指数进行了回归分析。干酪根样品的自由基浓度与温度-时间指数之间的相关关系式如下。

对于 II₁ 型干酪根有:

$$\begin{cases} N_g = 0.415 3 e^{0.001 TTI} & (R^2 = 0.91) \\ \text{(自由基浓度增加阶段)} \\ N_g = 0.028 8 e^{0.560 8(10 - \lg TTI)} & (R^2 = 0.88) \\ \text{(自由基浓度增加阶段)} \end{cases}$$

对于 I 型干酪根有:

$$N_g = 0.300 6 TTI^{0.118 8} (R^2 = 0.96) \\ \text{(自由基浓度增加阶段)}$$

3 反演计算古地温

干酪根自由基浓度与温度-时间指数的定量关系为应用干酪根自由基浓度反演计算古地温提

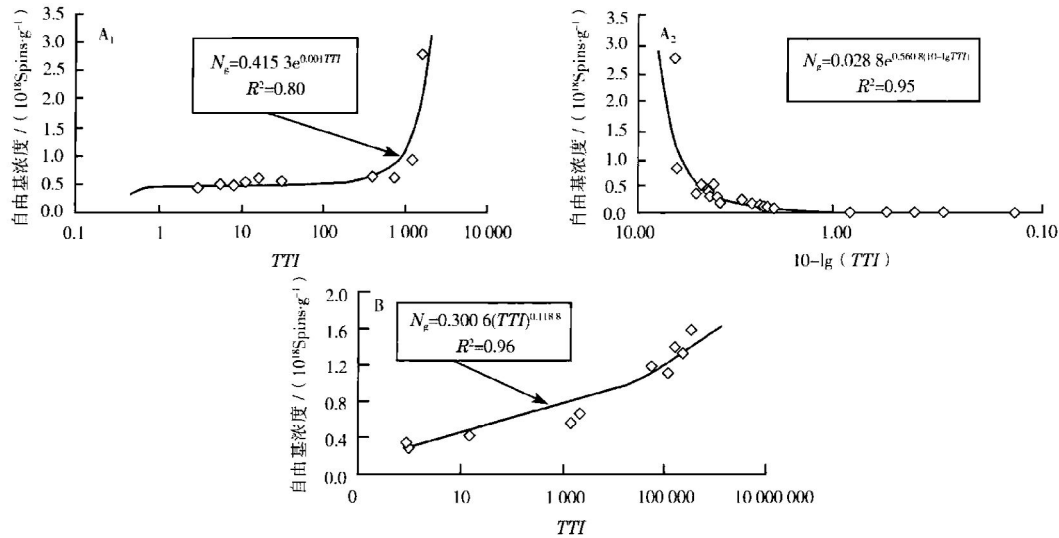
图3 干酪根自由基浓度(N_r)与温度-时间指数(TTI)的回归分析

Fig.3 Regression analysis of free radical concentration of kerogen vs. temperature-time index

供了重要的基础。沉积盆地内一定深度的地层温度主要取决于大地热流、地层埋深以及与埋深有关的岩石热物理性质,因此恢复盆地的热历史需要确定地层的沉积埋藏史与大地热流的变化历史。地层的沉积埋藏史可以根据假定的剥蚀厚度(H_e)利用地层回剥技术获得;大地热流的变化历史,可以在已知现今大地热流的基础上,引入未知变量 β ,建立符合构造演化情况的热流变化模型。这样就可以把 H_e 与 β 作为控制变量,将地层埋藏史与热流变化历史结合起来,计算地层的古地温史^[31]。根据地层经历的古地温史可以正演计算其温度-时间指数;再应用自由基浓度与温度-时间指数的定量关系将地层的温度-时间指数转换成自由基浓度的现今理论计算值;用实测的自由基浓度作为判别标准,对 H_e 与 β 进行二维寻优,以获得合适的地层热历史(图4)。对于反演过程中存在的多解性问题可以结合地质资料进行分析判别。

通过建立自由基浓度与温度-时间指数的定量关系,将自由基浓度的热演化与其经历的温度与时间联系起来,为利用干酪根自由基浓度进行热历史的反演提供了新的思路。更为重要的是,这种方法适用于任何含有有机质的地层,而且自由基浓度的测定简便易行,在碳酸盐岩地层热历史的研究中具有良好的应用前景。

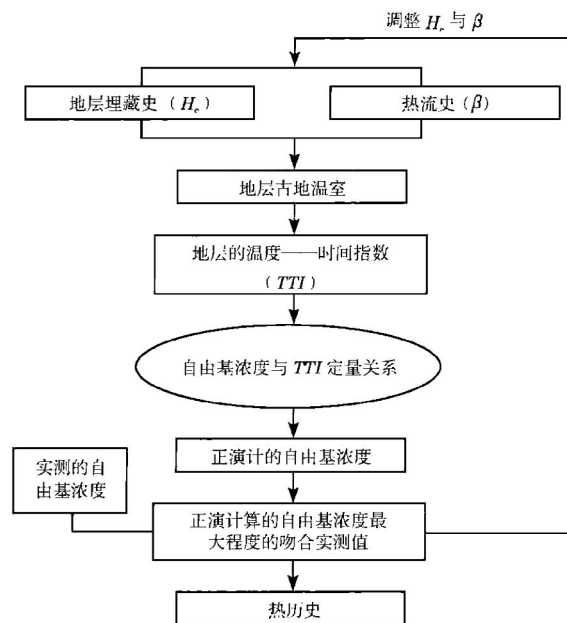


图4 利用干酪根自由基浓度反演热历史的方法

Fig.4 Method of thermal history inversion with free radical concentration of kerogen

4 问题

利用干酪根自由基浓度反演计算热历史,尚存在如下问题须作进一步的说明。

1)根据实验数据建立起来的温度-时间指数与自由基浓度之间的定量公式,由于实际的地质

情况与实验条件存在很大的差别。因此,应用经验公式外推至地质条件时,尚须经过大量实验数据与地质数据的积累、检验与修正,方可用于实际地区古地温的研究。

2)本文仅对两个干酪根样品进行了实验研究,而自由基浓度的热演化特征与干酪根的类型及其显微组成密切相关。因此,热模拟实验所获得温度-时间指数与自由基浓度之间的经验公式只是一种新方法的探索,适用范围有限。今后,进一步开展针对海相碳酸盐岩干酪根样品的热模拟实验及相应的研究工作是必要的。

3)以温度-时间指数作为衡量有机质成熟程度的量化指标,只是一种“经验”的做法,更为科学的方式应当以干酪根自由基浓度热演化机理的研究为基础,建立化学动力学模型,用于地层热历史的反演。鉴于此,应当针对干酪根自由基浓度的热演化特征开展更为细致的化学动力学研究。

致谢:在本文的研究工作中得到了中国石化石油勘探开发研究院无锡石油实验地质研究所、中国科学院化学研究所分子动态与稳态国家重点实验室、胜利油田勘探开发研究院、中国石油大学(北京)化工学院重质油国家重点实验室以及中国石化石油勘探开发研究院实验中心的大力支持与帮助,在此一并致谢!

参 考 文 献

- 何治亮,毛洪斌,周晓芬,等.塔里木多旋回盆地与复式油气系统[J].石油与天然气地质,2000,21(3):207~213
He Zhiliang, Mao Hongbin, Zhou Xiaofen, et al. Complex petroleum system and multicycle basin in Tarim[J]. Oil & Gas Geology, 2000, 21(3): 207~213
- 康玉柱.塔里木盆地大气田形成的地质条件[J].石油与天然气地质,2001,22(1):21~25
Kang Yuzhu. Geological condition for forming big gas fields in Tarim basin[J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(1): 21~25
- 徐旭辉.塔里木古生代原型盆地分析的油气勘探意义[J].石油与天然气地质,2002,23(3):224~228
Xu Xuhui. The significance of the analysis of Tarim Paleozoic prototype basins in oil and gas exploration[J]. Oil & Gas Geology, 2002, 23(3): 224~228
- 任战利.中国北方沉积盆地热演化史的对比[J].石油与天然气地质,2000,21(1):33~37
Ren Zhanli. Comparison of the thermal evolution history in sedimentary basins, North China[J]. Oil & Gas Geology, 2000, 21(1): 33~37
- 王飞宇,张水昌,张宝民,等.塔里木盆地寒武系海相烃源岩有机成熟度及演化史[J].地球化学,2003,32(5):461~468
Wang Feiyu, Zhang Shuichang, Zhang Baomin, et al. Maturity and its history of Cambrian marine source rocks in the Tarim basin[J]. Geochimica, 2003, 32(5): 461~468
- 王飞宇,边立曾,张水昌,等.塔里木盆地奥陶系海相源岩中两类生烃母质[J].中国科学(D),2001,31(2):96~102
Wang Feiyu, Bian Lizeng, Zhang Shuichang, et al. Two kinds of hydrocarbon source matter of Ordovician marine source rocks in the Tarim basin[J]. Science in China(Series D), 2001, 31(2): 96~102
- 曹长群,尚庆华,方一亭.探讨笔石反射率对奥陶系、志留系烃源岩成熟度的指示作用[J].古生物学报,2000,39(1):151~156
Cao Changqun, Shang Qinghua, Fang Yiting. The study of graptolite reflectance as the indicator of source rock maturation in Ordovician and Silurian of Tarim Basin[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2000, 39(1): 151~156
- 刘祖发,肖贤明,傅家谟,等.海相镜质体反射率用作早古生代烃源岩成熟度指标研究[J].地球化学,1999,28(6):580~588
Liu Zufa, Xiao Xianming, Fu Jiamo, et al. Marine vitrinite reflectance as a maturity indicator of Lower Paleozoic hydrocarbon source rocks[J]. Geochimica, 1999, 28(6): 580~588
- 汪啸风,陈孝红.几丁虫的反射率——早古生代有机岩石学的新前缘[J].地学前缘,1997,4(3~4):139~145
Wang Xiaofeng, Chen Xiaohong. Chitinozoan reflectance: a frontier in Early Paleozoic organic petrology[J]. Earth Science Frontiers, 1997, 4(3~4): 139~145
- 王飞宇,刘德汉.镜状体反射率可作为下古生界高过成熟烃源岩成熟度标尺[J].天然气工业,1996,16(5):4~18
Wang Feiyu, Liu Dehan. Reflectance of vitrinite-like macerals as a maturity scale for the over-matured Lower Paleozoic source rocks[J]. Natural Gas Industry, 1996, 16(5): 4~18
- 程顶胜,郝石生,王飞宇.高过成熟烃源岩成熟度指标-镜状体反射率[J].石油勘探与开发,1995,22(1):25~28
Cheng Dingsheng, Hao Shisheng, Wang Feiyu. Reflectance of vitrinite-like macerals, a possible thermal maturity index for highly/over-matured source rocks of the Lower Paleozoic[J]. Petroleum Exploration & Development, 1995, 22(1): 25~28
- 肖贤明,吴治君,刘德汉,等.早古生代海相烃源岩成熟度的有机岩石学评价方法[J].沉积学报,1995,13(2):112~119
Xiao Xianming, Wu Zhijun, Liu Dehan, et al. Evaluation of maturity of the Early Paleozoic marine hydrocarbon source rocks on the basis of organic petrology[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(2): 112~119
- 丰国秀,陈盛吉.岩层中沥青反射率和镜质体反射率的关系[J].天然气工业,1988,8(3):20~25
Feng Guoxiu, Chen Shengji. The relationship between bitumen reflectance and vitrinite reflectance within rock stratum[J]. Natural Gas Industry, 1988, 8(3): 20~25
- 刘德汉,周中毅,贾蓉芳.碳酸盐岩中沥青变质程度和沥青热变实验[J].地球化学,1982,(3):237~243

- Liu Dehan, Zhou Zhongyi, Jia Rongfang. Bitumen metamorphic degree in carbonate rock and bitumen hydrothermal metamorphic simulation experiment[J]. *Geochimica*, 1982, (3): 237-243
- 15 Bertrand R, Heroux Y. Chitinozoan, graptolite, and scolecodont reflectance as an alternation to vitrinite and pyrobitumen reflectance in Ordovician and Silurian strata, Anticosti Island, Quebec, Canada [J]. *AAPG Bull*, 1987, 71(8): 951-957
- 16 李延钧, 陈义才, 杨远聪, 等. 鄂尔多斯下古生界碳酸盐烃源岩评价与成烃特征[J]. *石油与天然气地质*, 1999, 20(4): 349-353
- Li Yanjun, Chen Yicai, Yang Yuancong, et al. Source rock evaluation and characteristics of hydrocarbon generation from Lower Paleozoic carbonates in Ordos basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 1999, 20(4): 349-353
- 17 Marchand A, Conard J. Electron paramagnetic resonance in kerogen studies[A]. In: Durand B, ed. *Kerogen-Insoluble organic matter from sedimentary rocks*[C]. Paris: Technip, 1980. 243-270
- 18 Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence*(Second Revised and Enlarged Edition)[M]. Berlin Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 160-199
- 19 Pusey W C. Paleotemperatures in the gulf coast using the ESR kerogen method[J]. *Trans Gulf Coast Assoc Geol Soc*, 1973, X X III: 195-202
- 20 Bakr M Y, Akiyama M, Sanada Y. In situ high temperature ESR measurement for kerogen maturation[J]. *Geochem*, 1991, 17(3): 321-328
- 1 Bakr M Y, Akiyama M, Sanada Y, et al. Radical concentration of kerogen as a maturation parameter[J]. *Org Geochem*, 1988, 12(1): 29-32
- 22 邱楠生, 汪集肠, 周礼成, 等. 利用电子顺磁共振方法研究沉积盆地源岩有机质热演化[J]. *科学通报*, 1995, 40(11): 1 013-1 015
- Qiu Nansheng, Wang Jiyang, Zhou Licheng, et al. Thermal evolution of source rock in sedimentary basin by using electron paramagnetic resonance technique[J]. *Chinese Science Bull*, 1995, 40(11): 1 013-1 015
- 23 Qiu Nansheng, Wang Jiyang. The use of radicals of organic matter to determine paleogeothermal gradient[J]. *Org Geochem*, 1998, 28(1/2): 77-86
- 24 Tissot B, Espitalie J. L' evolution thermique de la rosiere organique des sediments: applications dupe simulation mathematique[J]. *Rev Inst Fr Pet*, 1975, 30: 743-777
- 25 Retcofsky H L, Stark J M, Friedel R A. Electron spin resonance in American coals[J]. *Anal Chem*, 1968, 40(11): 1 699-1 704
- 26 Fowler T G, Keith B D, Rafael Kandiyoti. Low temperature processes in a bituminous coal studied by in situ electron spin resonance spectroscopy[J]. *Fuel*, 1987, 66: 1 407-1 412
- 27 Mohindar S S, Ghosh B, Mullins S E. Evidence for different temperature stage in coal pyrolysis from in situ ESR spectroscopy[J]. *Fuel*, 1986, 65: 1 315-1 316
- 28 Durand B, Marchand A, Combaz A. Etude de kerogènes par résonance paramagnétique électronique[A]. In: Campos R, Goni J, eds. *Advances in organic geochemistry 1975*[C]. Madrid: Enadinsa 1977. 753-780
- 29 Lopatin N V. Temperature and geologic time as a factor in coalification: akademiya nauk SSSR izvestiya[J]. *Seriya Geologicheskaya*, 1971, 3: 95-106
- 30 Waples D W. *Geochemistry in Petroleum Exploration*[M]. Boston: IHRDC, 1985
- 31 石广仁. 油气盆地数值模拟方法[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994. 27-44
- Shi Guangren. *Method for petroliferous Basin Numerical Modeling* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press. 1994, 27-44

(编辑:李树森)