

从 TGA 热分解动力学原理计算干酪根热降解成油地质时间-温度关系的方法^{*}

钱吉盛 陈一平 胡伯良 邵宏舜

(中国科学院兰州地质研究所)

周中毅 韩 林

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

用实验得到的热降解动力学数据, 通过 TOOP 建立的活化能与聚合物寿命之间的关系式, 推算了干酪根成油各阶段的时间-温度关系, 取得了良好的定量结果。

关键词 热降解动力学 时间-温度关系 模拟实验 聚合物

第一作者简介 钱吉盛 男 54岁 副研究员 石油地球化学

许多地球化学证据表明, 大多数石油是干酪根在渐进的埋藏过程中通过渐增的时间和温度效应生成的^[1-3], 沉积有机质受热时间减少时, 开始形成石油的温度必然增加(表1)。一些模拟成熟过程的实验^[5-12]也证明, 只有超过最佳时-温区限, 才能产生足量的烃类。受热不足, 产生的烃类微不足道; 而过度受热, 则会使初次产生的液态烃破坏, 转化成气体和固体。这样的实验结果, 跟世界上许多沉积盆地测得的地球化学资料是一致的。这种趋向说明, 由于酪根生成烃类和其它化合物是受复杂的反应动力学控制的, 时间和温度是影响干酪根转化成油过程的主要因素。因此, 目前人们建立石油形成的盆地模型时, 首先都必须根据干酪根降解过程的动力学原理来探求石油形成过程的定量时-温关系。而现在正在使用的有些模型, 出现的问题有许多也都涉及到了对时-温关系的假设上。

近三十多年, 一些煤岩和地质学家结合有机质成熟度指标和沉积盆地的时-温史建立的数学模型, 已经总结出了一些用数字表示的热成熟标尺和各种模型图^[13-17]。还有一些学者则利用热解数据和沉积盆地的时-温史, 来计算沉积有机质在种种受热条件下的生油范围^[18,19]。跟一般方法不同的是, 这类方法都引入了一些需要阐述特定干酪根降解过程时-温史的未知量, 因为结构类型不同的干酪根和同一类型的干酪根, 在其转化的不同阶段所固有的反应动力学的内涵不同, 用单一的热成熟标尺不可能正确地阐述生成石油的整个范程。实际上, 即使受热条件不同, 结构类型不同的干酪根仍有可能生成绝大部分其本身所具有的石油。

为探讨不同沉积层(段)特定干酪根热解过程固有的反应动力学的内涵。在以前所作 TGA 热降解实验及其动力学资料分析^[20,21]的基础上, 经选择试用前人总结出的活化能和一些聚合

本文1990年12月27日收到。

* 国家自然科学基金资助项目; 中国科学院有机地球化学开放实验室课题: OGL-87-05。

表1 世界盆地和实验热演化资料^[4]

地 区 (及实验方法)		受热持续时间 (Ma) (注明者除外)	大规模生油开始温度 (℃)
自然演化	加拿大西部盆地 (加拿大)	350	50
	巴黎盆地 (法国)	180	60
	松辽盆地 (中国)	96	63
	杜阿拉盆地 (喀麦隆)	70	65
	塔拉纳基盆地 (新西兰海上)	70	80
	辽河盆地 (中国)	50	81
	非洲西部盆地	35	70
	潜江坳陷 (中国)	35	90
	东营盆地 (中国)	35	93
	塔拉纳基盆地 (新西兰陆上)	32	95
	苏禄海地区 (沙巴)	12	102
	落山矶盆地 (美国)	12	115
	文吐拉盆地 (美国)	12	127
实验室热解	哈伍德法	1周	300
	潜势仪法	10min	400

* 于志钧, 一种新的石油勘探预报方法, 1981。

物寿命之间的关系式, 计算了干酪根成油阶各转化段转化完毕的时间和温度之间的关系。目的是探求通过实验室的热分析数据, 直接计算干酪根在地质过程中转化成油的数量和时间-温度之间组合关系的方法。

一、实验和计算式

先以不同加热速度作数条干酪根的 TG 热解曲线, 取其各自的成油转化阶, 以加热速度的对数对选定转化 (%) 的温度测算动力学参数。具体方法另文已详述 (钱吉盛等, 1988)。

干酪根成油阶各转化段在不同温度下全部转化完的时间按下式^[22]计算:

$$\ln t_n = \frac{E_n}{RT_f} + \ln \left[\frac{E_n}{\beta R} \cdot p \left(\frac{E_n}{RT_c} \right) \right] \quad (1)$$

式中 t_n = 成油阶 n 转化段转化完的时间 (h);

E_n = n 转化段实测活化能 (J/mol);

T_f = 转化温度 (K);

R = 气体常数 ($= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

$p \left(\frac{E}{RT} \right)$ = 取自表 2 数字积分表中的值;

T_c = β 加热速度选定转化 (%) 时的温度 (K);

n = 成油阶分段序数。

表 2 指数温度积分函数的对数^[23,24]

E/RT	$\log p \left(\frac{E}{RT} \right)$	E/RT	$-\log p \left(\frac{E}{RT} \right)$
		31	16.472
		32	16.933
		33	17.394
		34	17.853
		35	18.312
		36	18.770
7	4.830	37	19.228
8	5.370	38	19.684
9	5.898	39	20.141
10	6.417	40	20.597
11	6.928	41	21.052
12	7.433	42	21.507
13	7.933	43	21.961
14	8.427	44	22.415
15	8.918	45	22.868
16	9.406	46	23.312
17	9.890	47	23.774
18	10.372	48	24.226
19	10.851	49	24.678
20	11.328	50	25.129
21	11.803	51	25.581
22	12.276	52	26.031
23	12.747	53	26.482
24	13.217	54	26.932
25	13.686	55	27.382
26	14.153	56	27.832
27	14.619	57	28.281
28	15.084	58	28.731
29	15.547	59	29.179
30	16.010	60	29.628

要计算 t_p 值, 首先要从经过换算的成油阶 TG 图上找出选定转化 (%) 时的温度 T_c , 用该值与求得同转化段的活化能 (E) 一道计算 E/RT_c 。然后再从表 2 中选择相应的 $\log p \left(\frac{E}{RT} \right)$, $p \left(\frac{E}{RT} \right)$ 为其反对数。

将 (1) 式重新调整可得:

$$T_f = \ln t_f - \ln \left[\frac{E_n}{\beta R} \cdot p \left(\frac{E_n}{RT_c} \right) \right] \quad (2)$$

通过(2)式亦可计算某段降解完成时(已知)所需的最大温度值 T_f 。

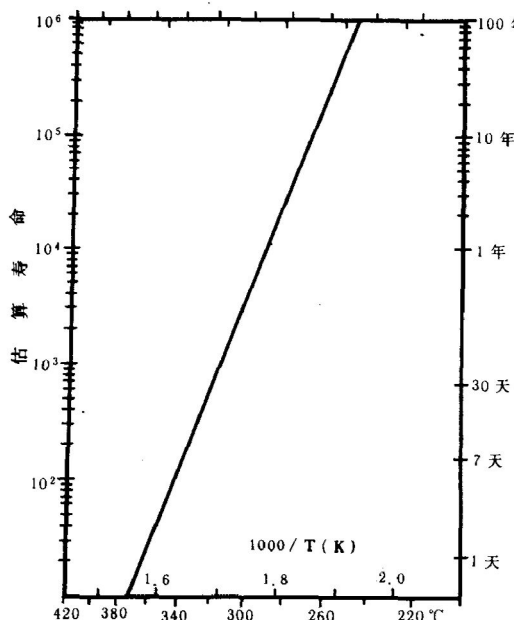


图1 聚合物随温度变化寿命估算图

用(1)式可作出类似于图1的图。这个图是用某段降解完成时间的对数对分解温度的倒数制作的。从该图可以看出,温度的微小减少就能够引起降解所需时间的明显增加,这就使我们有可能根据实验室的热降解数据,计算干酪根在漫长的地质转化过程中降解量、温度和时间之间的组合关系。

二、结果讨论

这次研究的范围限在干酪根的成油阶,即退化阶段(catagenesis)。可以设想,由于干酪根成油阶中不同转化段结构组成上的差异,使其在形成石油的过程中有贡献反应的类型很多,从而导致各转化段反应动力学内涵的不同。因此,取得最佳结果的最好办法是将其成油阶分成小段进行研究。本研究先分10%、20%、30%、40%、50%、

60%、70%、80%、90%和100%10个降解段进行。

图2和表3分别给出了计算得到的BY-TP干酪根成油阶各段降解成油的时-温关系图和温度间隔以5°C作的数据表。据地层层位推算,我们所作样品已经埋藏的地质时间是21.25Ma,这时的干酪根仍处于未成熟阶段,还没有开始降解成油,鉴于实验室用来进行热模拟实验的干酪根是以此为起点的,故在计算成油过程的地质时间时,应该是表3计算的时间和该样已经埋藏的时间之和。表4摘列该样成油阶各转化段在第三纪、白垩纪和寒武纪时期以内可能成油率的时-温关系的下限。

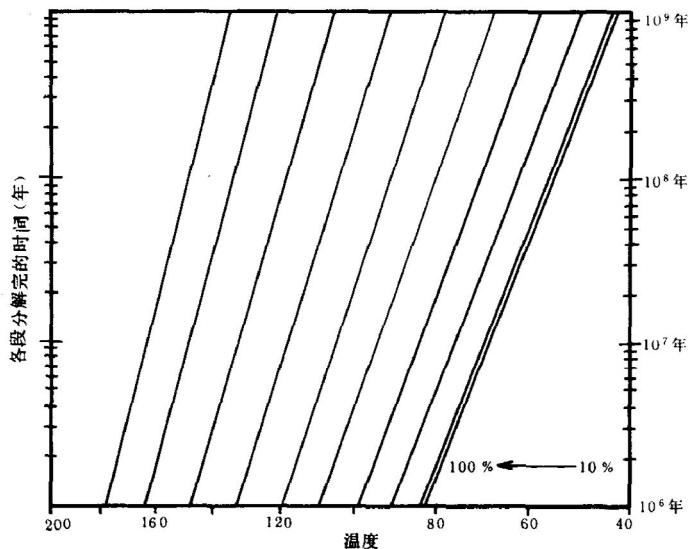


图2 BY-TP干酪根成油阶各段降解成油的时-温关系图

从表4可以看出,用这种方法计算的BY-TP干酪根,在第三纪下限(65Ma)以内,从10—100%的10个转化段各自全部转化成石油的最低温度分别是61°C、62°C、68°C、76°C、86°C、

表3 BY-TP干酪根成油阶各段降解成油的时-温关系数据表

温度 (°C)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
35	6.1×10^8	6.1×10^9	1.9×10^{10}	1.1×10^{11}	9.0×10^{11}	9.5×10^{12}	2.3×10^{14}	9.8×10^{15}	7.9×10^{17}	6.3×10^{18}
40	2.2×10^9	2.2×10^9	7.1×10^9	3.7×10^{10}	3.0×10^{11}	2.9×10^{12}	6.5×10^{13}	2.5×10^{15}	1.8×10^{17}	1.3×10^{18}
45	8.1×10^8	8.2×10^8	2.6×10^9	1.3×10^{10}	9.8×10^{10}	9.1×10^{11}	1.9×10^{12}	6.6×10^{14}	4.2×10^{16}	2.7×10^{18}
50	3.1×10^8	3.2×10^8	9.9×10^8	4.7×10^9	3.4×10^{10}	3.0×10^{11}	5.7×10^{12}	1.8×10^{14}	1.1×10^{16}	6.1×10^{17}
55	1.3×10^8	1.3×10^8	3.9×10^8	1.8×10^9	1.3×10^{10}	1.0×10^{11}	1.8×10^{12}	5.3×10^{13}	2.7×10^{15}	1.4×10^{17}
60	5.0×10^7	5.3×10^7	1.6×10^8	6.8×10^8	4.6×10^9	3.7×10^{10}	5.9×10^{11}	1.6×10^{13}	7.4×10^{14}	3.4×10^{16}
65	2.1×10^7	2.3×10^7	6.5×10^7	2.7×10^8	1.7×10^9	1.3×10^{10}	2.1×10^{11}	4.9×10^{12}	2.1×10^{14}	8.7×10^{15}
70	8.9×10^6	9.7×10^6	2.7×10^7	1.1×10^8	6.8×10^8	4.9×10^9	7.0×10^{10}	1.6×10^{12}	6.1×10^{13}	2.3×10^{15}
75	3.9×10^6	4.3×10^6	1.1×10^7	4.8×10^7	2.7×10^8	1.9×10^9	2.5×10^{10}	5.2×10^{11}	1.8×10^{13}	6.3×10^{14}
80	1.7×10^6	1.9×10^6	5.4×10^6	2.1×10^7	1.1×10^8	7.4×10^8	9.2×10^9	1.8×10^{11}	5.7×10^{12}	1.8×10^{14}
85	8.0×10^5	9.1×10^5	2.4×10^6	9.1×10^6	4.9×10^7	3.0×10^8	3.5×10^9	6.3×10^{10}	1.8×10^{12}	5.3×10^{13}
90	3.8×10^5	4.3×10^5	1.1×10^6	4.1×10^6	2.2×10^7	1.3×10^8	1.4×10^9	2.3×10^{10}	6.1×10^{11}	1.6×10^{13}
95	1.8×10^5	2.1×10^5	5.4×10^5	1.9×10^6	9.4×10^6	5.4×10^7	5.5×10^8	8.6×10^9	2.1×10^{11}	5.1×10^{12}
100	8.8×10^4	1.0×10^5	2.6×10^5	9.0×10^5	4.2×10^6	2.3×10^7	2.3×10^8	3.3×10^9	7.3×10^{10}	1.7×10^{12}
105	4.4×10^4	5.1×10^4	1.3×10^5	4.3×10^5	1.9×10^6	1.0×10^7	9.5×10^7	1.3×10^9	2.6×10^{10}	5.6×10^{11}
110	2.2×10^4	2.6×10^4	6.5×10^4	2.1×10^5	9.4×10^5	4.7×10^6	4.1×10^7	5.1×10^8	9.9×10^9	1.9×10^{11}
115	1.1×10^4	1.4×10^4	3.3×10^4	1.1×10^5	4.5×10^5	2.2×10^6	1.8×10^7	2.2×10^8	3.8×10^9	6.8×10^{10}
120	6.0×10^3	7.2×10^3	1.7×10^4	5.4×10^4	2.2×10^5	1.0×10^6	8.0×10^6	9.0×10^7	1.5×10^9	2.5×10^{10}
125	3.2×10^3	3.9×10^3	9.2×10^3	2.8×10^4	1.1×10^5	5.0×10^5	3.7×10^6	3.9×10^7	5.9×10^8	9.2×10^9
130	1.7×10^3	2.1×10^3	4.9×10^3	1.5×10^4	5.7×10^4	2.4×10^5	1.7×10^6	1.7×10^7	2.4×10^8	3.5×10^9
135	9.5×10^2	1.2×10^3	2.7×10^3	7.8×10^3	2.9×10^4	1.2×10^5	8.2×10^5	7.6×10^6	1.0×10^8	1.4×10^9
140	5.3×10^2	6.6×10^2	1.5×10^3	4.2×10^3	1.5×10^4	6.2×10^4	3.9×10^5	3.4×10^6	4.3×10^7	5.6×10^8
145	3.0×10^2	3.8×10^2	8.4×10^2	2.3×10^3	8.2×10^3	3.2×10^4	1.0×10^5	1.6×10^6	1.9×10^7	2.3×10^8
150	1.7×10^2	2.2×10^2	4.8×10^2	1.3×10^3	4.5×10^3	1.7×10^4	9.7×10^4	7.7×10^5	8.6×10^6	9.5×10^7
155	9.9×10^1	1.3×10^2	2.8×10^2	7.4×10^2	2.5×10^3	8.9×10^3	5.0×10^4	3.7×10^5	3.9×10^6	4.1×10^7
160	5.8×10^1	7.6×10^1	1.6×10^2	4.2×10^2	1.4×10^3	4.8×10^3	2.6×10^4	1.8×10^5	1.8×10^6	1.8×10^7

97℃、110℃、125℃、140℃和155℃。如果延长时问，在白垩纪下限(144 Ma)以内，这些温度点分别降为56℃、56℃、62℃、70℃、80℃、91℃、104℃、119℃、135℃和149℃。而将时间延至古生代下限(寒武纪590 Ma)以内，这10个温度点又分别降为47℃、48℃、53℃、62℃、72℃、82℃、95℃、110℃、126℃、和140℃。举例来说，当地层温度达到62℃时，这种干酪根成油阶在第三纪下限以内可以转化20%为石油，在白垩纪下限内可转化30%为石油，而在古生代下限内可转化40%为石油，反应了时间的效应。如果地层温度不再升高，这种干酪根就不可能在各自的地层范围内生成更多的石油。实际上，在地质条件下，干酪根长时间连续稳定转化的机会不多。一般情况是有机质可能在低于干酪根转化成油的温度条件下

保存。所以,在有些时代比较老的地层中,仍可以找到未成熟的干酪根。即使有机质的类型不同,在正常埋藏条件下,干酪根本身转化的时间也是有一定范围的。除非由于地层的升降而导致地层温度的下降或停止。

表4 Tr、K、Pz时期内 BY-TP 干酪根可能成油率的时-温关系下限

转化程度 (%)	最高温度 (℃)			转化完所需时间 (Ma)		
	第三纪	白垩纪	寒武纪	第三纪	白垩纪	寒武纪
10	61			63.49		
		56			123.99	
			47			569.20
20	62			58.92		
		56			128.56	
			48			489.29
30	68			60.06		
		62			130.84	
			53			580.61
40	76			61.20		
		70			134.26	
			62			500.70
50	86			62.35		
		80			135.41	
			72			500.70
60	97			58.92		
		91			126.27	
			82			534.95
70	110			62.35		
		104			134.26	
			95			569.20
80	125			60.06		
		119			127.41	
			110			534.95
90	140			64.63		
		135			123.99	
			126			523.53
100	155			62.35		
		149			134.26	
			140			580.61

要在第三纪下限以上的某些地层中使 BY-TP 干酪根降解转化成一定规模的石油, 地层温度就必须高于 61°C 。图 3 是用这种方法计算的 BY-TP 干酪根成油阶各转化段时-温关系与根据有机地化资料确定的 BY-TP 干酪根随地层埋藏深度演化的对比图。从图中看出, 这种干酪根在地层中的转化程度与转化温度、时间的定量关系如表 5。

计算结果与所获地化资料具有可比性, 定量的准确度为 10%。完全有可能准确到 1%, 其必要性将取决于能够得到的地质资料 (如地层温度等) 的误差范围。

表 6 给出的是通过实验测得的随温度增高 BY-TP 干酪根成油阶各转化段反应速度的变化数据。这些数据表明, 这种干酪根成油阶不同转化段在不同温度条件下反应速度的变化比较复杂, 趋势是: 随着反应温度的增高, 每增加 10°C 各转化阶反应速度增加的倍数由大变小, 而在同温度段则随转化段序的增加而变大, 变化幅度也随转化段序的增加而增加。这说明, 要准确计算石油的生成量和确定石油生成的时间, 在目前还没有用适当的方法对不同类型干酪根进行统计性的研究之前, 在研究区内作实地测定是必要的。

地 层 年 龄 (Ma)	地 层 温 度 (℃)	地 层 深 度 (m)	用有机地化资料确定的干酪根 演 化 剖 面	干 酸 根 在 地 层 (Ma)	中 已 转 化 时 间 (%)	估 解 算 程 降 度	估 解 算 时 间 (Ma)	
21.25	62.7	1300						
22.50	66.8							
23.75	70.9	1500						
25.00	75.0	1600		3.25	0-10	0 - 3.88		
26.25	79.1	1700			5.00	20-30	2.28 - 6.28	
27.50	83.2	1800			6.25	30-40	3.31 - 12.55	
28.75	87.3	1900		7.50	40-50	6.62 - 35.39		
30.00	91.4	2000			8.75	40-50	3.54 - 18.26	
31.25	95.5	2100			10.00	50-60	7.99 - 41.52	
32.50	99.6	2200		11.25	50-60	4.22 - 22.83		
33.75	103.7	2300			12.50	50-60	2.28 - 12.56	
35.00	107.8	2400			13.75	60-70	6.39 - 57.08	
36.25	111.9	2500		15.00	60-70	3.42 - 29.68		
37.50	116.0	2600		16.25	70-80	14.84 - 182.65		
38.15	120.1	2700		17.50	70-80	7.99 - 90.18		
40.00	124.2	2800		18.75	70-80	4.34 - 45.66		
41.25	128.3	2900		20.00	70-80	2.28 - 23.97		
42.50	132.4	3000		21.25	80-90	12.55 - 171.23		
43.75	136.5	3100		22.50	80-90	5.59 - 73.06		
45.00	140.6	3200		23.75	80-90	2.97 - 36.58		
46.25	144.7	3300		25.00	80-90	19.40 - 228.37		
47.50	148.8	3400		26.25	90-100	9.93 - 113.01		
48.75	152.9	3500		27.50	90-100	5.25 - 57.08		
50.00	157	3600		28.75	- 100	- 28.54		

图3 BY-TP干酪根成油阶各转化段计算的时-温关系与用有机地化资料确定的该样随地层埋藏深度演化对比图

结 论

1. 实验室用地质有机质所作的模拟实验，都是在高温、短时间的条件下进行的。而有机质的地质演化过程则时间长、温度低。两者之间的关系长期来一直未曾确立，从而影响了实验结果的使用。本研究用实验室得到的热降解动力学数据，通过 TOOP 建立的活化能与聚合物寿命之间的关系式，推算了地质有机质演化的时间（或温度），取得了满意的结果，为实验室热模拟动力学分析数据的地质应用提供了新的途径。

表5 干酪根转化程度与转化温度-时间定量关系表

温 度 (℃)	转化程度 (%)	干酪根转化时间 (Ma)	地质转化时间 (Ma)
75	0—10	0—3.88	21.25—25.13
79	20—30	2.28—6.28	23.78—27.53
83	30—40	3.31—12.55	24.56—33.80
87	40—50	6.62—35.39	27.87—56.64
91	40—50	3.54—18.26	24.79—39.51
96	50—60	7.99—44.52	29.24—65.77
100	50—60	4.22—22.83	25.47—44.08
104	50—60	2.28—12.56	14.84—33.81
108	60—70	6.39—57.08	27.64—78.33
112	60—70	3.42—29.68	24.67—50.93
116	70—80	14.84—182.65	36.09—203.39
120	70—80	7.99—90.18	29.24—111.43
124	70—80	4.34—45.66	25.59—66.91
128	70—80	2.28—23.97	23.53—45.04
132	80—90	12.55—171.23	33.50—192.48
137	80—90	5.59—73.06	26.84—94.31
141	80—90	2.97—36.53	24.22—57.78
145	80—90	19.40—228.31	40.65—249.56
149	90—100	9.93—113.01	31.18—134.26
153	90—100	5.25—57.08	26.50—78.33
157	→100	→28.54	→49.79

表6 BY-TP 干酪根成油阶各转化段反应速度随温度增高变化数据表

分解段(%) 反应速度增加倍数 温度(℃)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
65—75	5.29	5.26	5.70	5.71	6.25	6.47	8.18	9.35	11.25	13.82
75—85	4.85	4.77	4.76	4.38	5.58	6.54	7.10	8.36	10.00	11.92
85—95	4.46	4.36	4.47	4.71	5.24	5.53	6.46	7.33	8.89	10.25
95—105	4.13	4.04	4.16	4.49	4.82	5.16	5.78	6.82	7.83	9.18
105—115	3.83	3.75	3.88	4.08	4.28	4.79	5.19	5.79	6.97	8.17
115—125	3.58	3.52	3.62	3.81	4.07	4.37	5.00	5.59	6.35	7.41
125—135	3.37	3.31	3.39	3.56	3.79	4.07	4.48	5.07	5.78	6.75
135—145	3.17	3.11	3.21	3.35	3.56	3.82	4.25	4.79	5.29	6.00
145—155	3.01	2.95	3.04	3.17	3.35	3.59	3.91	4.31	5.00	5.55

2. 许多油气藏是生油岩生成的油气就近运移形成的。用这种方法计算的干酪根成油阶各转化段的时-温关系图和表, 能根据地层温度(或时间)求得生油数量和时间(或温度)。从而可以作为新探区追踪生油面积、预测找油方向的基础。在勘探初期, 可先根据地质、地球物理初步推算的地温资料估算。随着勘探的进展, 再用古地温、古深度资料核算。

3. 计算结果表明, 各种干酪根成油阶不同转化段在不同温度反应速度的变化比较复杂, 在各自的研究区内应该进行实地测算。

4. 提出的方法使一般对有机质成熟度的研究由定性发展为定量, 准确到 10%。如果取得准确的地温(或地质时间)资料, 完全可以准确到 1%。

参 考 文 献

- [1] Philippi G. T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965; 29, 1021—1049.
- [2] McIver R. D., In: 7th. World Petr. Congr. Proc. 1967; 2, 25—36.
- [3] Vassoevich N. B., Visotskiy I. V., Guseva A. N., et al., 7th. World Petr. Congr. Proc. 1967; 2, 37—45.
- [4] Ungerer P., In: Durand B., ed., *Thermal phenomena in sedimentary basin*, Paris, Technic, 1983; 235—246.
- [5] Louis M., Tissot B., In: 7th. World Petr. Congr. Proc. 1967; 2, 47—60.
- [6] Bajor M., Roquebert M. H., Van der Weide B. M., *Bull. Centre. Rech.* 1969; 3, 113—124.
- [7] Connan J., *Bull. AAPG*, 1974; 58, 2516—2521.
- [8] Allan J., Douglas A. G., In: Tissot B., Biennier F., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Paris, Editions Technip, 1974; 203—206.
- [9] Rohrbach B. G., In: Oltz D. F. ed., *Symposium in Geochemistry, Low Temperature Metamorphism of kerogen and Clay Minerals*, Los Angeles, SEPM Pacific Section, 1978; 47—52.
- [10] Ishiwatari R., Ishiwatari M., Kaplan I. R. et al., *Nature (London)*, 1976; 264; 347—349.
- [11] Ishiwatari, R., Ishiwatari M., Rohrbach B. G. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977; 41, 815—828.
- [12] Allan, J., Ph D. Thesis, Univ. of Newcastle Upon Tyne, 1975.
- [13] Karwell J., *Dtsch. Geol. Gesell.*, 1956; 107, 132—139.
- [14] Lopatin N. V., *Seriya Geologicheskaya*, 1971; (3), 95—106 (in Russian).
- [15] Hood, A., Gutjahr C. C. M., Heacock R. L., *Bull. AAPG*, 1975; 59, 986—996.
- [16] Waples D. W., *Bull. AAPG*, 1980; 64, 916—926.
- [17] Royden L., Sclater J. G., Von Herzen R. P., *Bull. AAPG*, 1980; 64, 173—187.
- [18] Tissot B., Espitalié J., *Inst. Fr. Petr. Rev.*, 1975; 30, 743—777.
- [19] Tissot B., Welte D. H., *Petroleum Formation and Occurrence*, New York, Springer-Verlag.
- [20] 钱吉盛、陈一平, 石油实验地质, 1986; 8 (1), 84—89.
- [21] 钱吉盛、陈一平、周中毅等, 中国科学院地球化学所有机地球化学开放实验室研究年报, 1988; 138—148.
- [22] Toop D. J., *IEEE Trans. Elec. Ins.*, 1971; 16 (2).
- [23] Doyle C. D., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1961; 5, 285—292.
- [24] Flynn J. H., *Polymer Letters*. 1966; 4, 323—328.

CALCULATION METHOD OF GEOLOGICAL TIME-TEMPERATURE RELATION OF KEROGEN THERMO-DEGRADATION AND OIL- GENERATION BY TGA THERMO-DEGRADATION KINETICS

Qian Jisheng Chen Yiping Hu Boliang Shao Hongshun

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Zhou Zhongyi Han Lin

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

According to thermo-degradation kinetics data from laboratory and relational formula between activational energy and polymer lifetime established by Toop, the authors calculated the time or temperature of kerogen evolution, and find a new way to get the kinetics data from the laboratory thermo-simulation to apply in geology.

The time-temperature relation diagrams and tables of every conversion stage in the kerogen oil-generation phase calculated with the method mentioned above, and the stratum temperature (or time), can be used to calculate the amount and time (or temperature) of oil generation.

The result shows that the variation of the reaction speed with different temperature is complicated in different conversion stages of each kerogen oil-generation phase, so it is necessary to make a field survey in different research areas.