

油页岩干酪根热降解的 动力学性质及其地球化学意义

张大江 黄第藩 李晋超 张亚丽

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

页岩油生产过程中的动力学研究,已有半个多世纪的历史了。近几年来,随着干酪根成油学说的发展,为了揭示成烃机理,关于油页岩和生油岩干酪根热降解反应动力学的研究,引起了许多石油地球化学工作者的极大兴趣。

国外对某些油页岩热解动力学参数的测定结果是,热解过程近似一级反应,表观活化能约为13—52.5 kcal/mol^[1-3];国内华东石油学院王庭芬等用差热分析测定了两个含油率不同的抚顺油页岩的热解反应级数和活化能^[7,8],也认为热解是一级反应,用不同的动力学处理方法求得的活化能分别为22.5和37.2 kcal/mol以及31.2和42.6 kcal/mol。

Tissot等和秋久国男等对各种干酪根的动力学性质进行了较多的研究^[4-6]。他们都假定干酪根是各种结构单元通过一些不同能级的键而联结在一起的聚合物。当温度随埋深而增加时,这些键即以其能量高低为序逐渐断裂。他们认为,就每一键型的断裂成油而言,都可按恒温下一级反应动力学处理,而总体过程可看作是这一系列平行的一级反应的代数和。根据一系列假定的不同键型反应的活化能,他们求出了这一系列键型在原始干酪根中的浓度(概率分布),算出了干酪根的生油潜量。

在国内也有一些学者在利用动力学方法计算生油量上,提出了一些有益的方法和公式^[9,10]。人们普遍感到,在使用动力学方法估算生油量时,参数的选择和使用至关重要^[11]。因此,我们试图从干酪根热解反应的级数和平均表现活化能,来认识不成熟干酪根的动力学性质,探讨它们的地球化学意义。

我们所用干酪根样品主要是从抚顺和茂名的油页岩和低阶煤中提取的,制备按一般规程进行。其基本性质见表1。

表1 样 品 概 况

样号	取样地点	岩性	深度	显微镜观察主要结果	原子比		红外吸收光谱 2900cm ⁻¹ /1600cm ⁻¹	800°C 失重量 (%)	类型
					H/C	O/C			
F-2	抚顺	油页岩	露头	80—90%是桔黄色团粒状无定形体,少数是高等植物的孢粉化石	1.43	0.115	2.07	69.0	I—I
M-1	茂名	油页岩	露头	80—90%是桔黄色团粒状无定形体,含少量高等植物孢粉化石,还有极少量镜质体碎屑	1.34	0.135	1.64	60.8	I
M-2	茂名	褐煤	露头	主要由镜质体碎屑组成,含少量无定形体,检出大量孢粉	0.92	0.215	0.64	32.7	IIA
F-4	抚顺	次烟煤	露头	主要由镜质体碎屑组成,还有不少惰质体	0.93	0.227	0.61	18.9	IIB

我们是用非等温的热重分析法来测定动力学参数的。仪器为 TGD-3000RH/H 微量差热热重分析仪(日)。主要实验条件为: 样重10mg; 高纯N₂作载气, 流量为50ml/min; 升温速率为5°C/min。实验结果见图1。

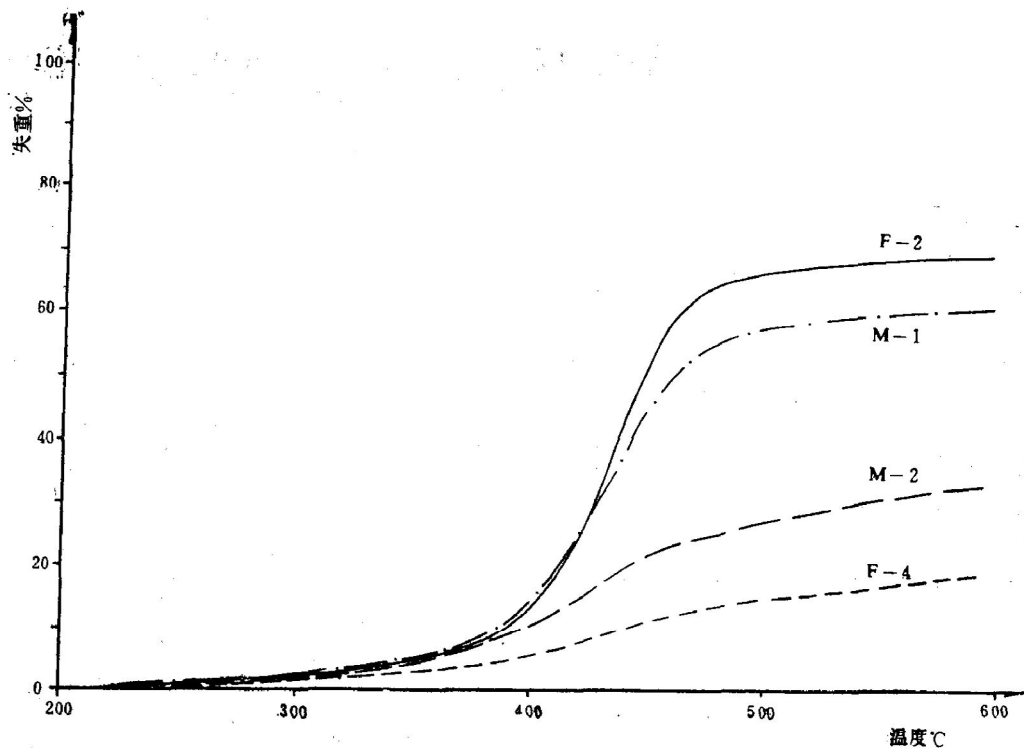
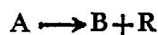


图1 抚顺、茂名油页岩和低阶煤干酪根的热重曲线

一、干酪根热解生油的模式及动力学方程

由于干酪根结构的多样性, 也由于它热解成烃的过程是一个十分复杂的反应, 所以目前还只能粗略地认识其反应机制。

不成熟的干酪根热解时, 总要生成气态的、液态的、以及固态的(残碳等)产物。在热重分析中, 样品所处温度很高, 因此液态产物会很快地气化而迅速脱离反应区。根据动力学理论, 在连串反应中, 如果第二步反应速度远远大于第一步反应, 那么总体反应的动力学方程就可近似地看作是第一步反应的方程。这样, 我们就可以近似地把干酪根热失重速度看作是其热解生成可挥发性产物的速度。同时, 又由于我们所要测定的反应级数和平均表观活化能, 只与干酪根的热降解总体反应有关, 而不涉及产物的组成, 所以我们可以把干酪根热降解模式简单地表示成图2所示的模式。与这个模式相应的反应方程式可表达为:



其中 A——干酪根;

B——油气等可挥发性产物;

R——热解后生成的残碳。

其动力学方程即为:

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_K^n \quad (1)$$

其中 C_B ——所生成的挥发性产物的即时浓度;

dC_B/dt ——生成挥发性产物的即时速度,

即热失重速度;

k ——反应的比速系数;

C_K ——作为反应物的干酪根的即时浓度;

n ——反应的级数。

热降解生成的挥发性产物的浓度是易于计算的:

$$C_B = \frac{W_B}{W_{K,0} \cdot \rho}$$

其中 W_B ——干酪根即时失重量, mg;

$W_{K,0}$ ——初始干酪根试样重, mg;

ρ ——干酪根的纯度。

由于热降解中不断有残碳类物质生成, 所以干酪根的即时浓度的计算就要麻烦一些了。如果到我们所讨论的终点温度时总失重为 $W_{B,\infty}$, 那么反应终结时留下的残碳总重就应为

$$W_{r,\infty} = W_{K,0} \cdot \rho - W_{B,\infty}$$

假设这些残碳是与挥发性产物按比例均匀生成的, 那么就可求得 这比例系数 $f = W_{r,\infty} / W_{B,\infty}$ 。因此, 当失重为 W_B 时, 作为反应物的干酪根的即时浓度 C_K 为

$$C_K = 1 - (1 + f) C_B$$

由于实验中采用恒速升温: $\beta = dT/dt = 5K/min$, 反应比速系数 k 在经验上一般服从 Arrhenius 方程, 所以 我们实验中的反应动力学方程为

$$\frac{dC_B}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E/RT} \cdot C_K^n \quad (2)$$

其中 A ——Arrhenius 方程指前因子, 量纲同 k ;

β ——升温速率, $K \cdot min^{-1}$;

E ——反应的表观活化能, cal/mol;

R ——气体常数, $1.987 cal/mol$;

T ——绝对温度, K。

二、不成熟干酪根在整个热失重过程中的反应级数问题

为了确定干酪根热解反应的级数, 将式 (2) 两端同除以 C_K^n , 然后取对数, 得到:

$$\lg \frac{dC_B/dT}{C_K^n} = \lg \frac{A}{\beta} - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

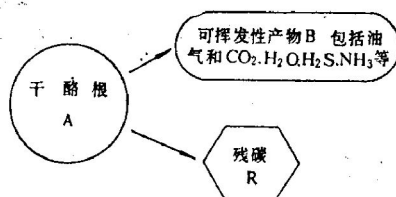


图2 干酪根高温降解的简化模式

当 n 取不同的数值, 在平面直角坐标系中以 $\lg \frac{dC_B/dT}{C_K^n}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 就能得到一系列曲线。式 (3) 说明, 应有一适当的数值 n 使图形成直线, 该 n 值即为该反应的级数。图3是茂名油页岩M-1干酪根在热失重分析中, 按上述方法分别设 $n=0.5, 0.8, 1.0, 1.2$ 和 1.5 时, 所作的 $\lg \frac{dC_B/dT}{C_K^n}$ 对 $\frac{1}{T} \times 10^3$ 图。由图可见, 无论 n 取什么数值, 图形都不会是一条直线。这说明未成熟干酪根的热解过程并不是简单的一级反应。这个结果与秋久国男等对海藻、近代沉积和女川县泥岩等不成熟干酪根的恒温热解实验结果^[6], 是一致的。

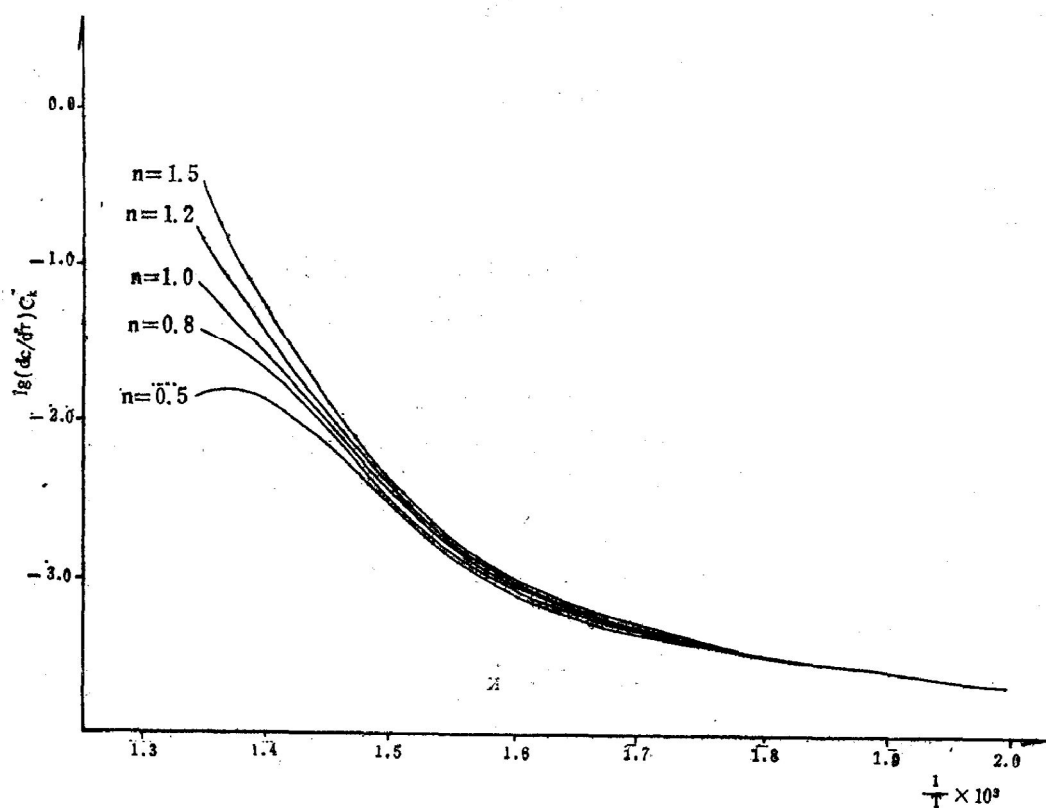


图3 茂名油页岩M-1干酪根热失重分析的 $\lg \frac{dC_B/dT}{C_K^n}$ 对 $\frac{1}{T}$ 图

仔细研究图3中各条曲线的情况就会发现, 这些曲线大致是由两段斜率不同的线段组成的, 分界点的横坐标约为 $1.6 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, 相当于 350°C 左右。在图1中, 这个温度正是热失重量开始明显加大的温度。而整个热失重曲线可以明显地被分为三段: 从开始失重的 200°C 至约 350°C 为第一段, 失重量和失重速率均很小; 从 350°C 至 480°C 为第二段, 失重量和失重速率均较大; 480°C 以后为第三段, 失重量和失重速率均又减小了。通过样品分段加热实验, 然后再作元素和红外分析, 说明失重的第一段相当于地质体中干酪根的熟化期, 而第二段相当于干酪根在地质体中的热降解生油期。前人的实验及红外、元

素、顺磁共振和镜质体反射率等分析^[12-14]也证实了, 实验室内快速高温的模拟演化结果与地质体中缓慢低温的自然演化是可以类比的。因此, 这个分界温度恰恰是干酪根由不成熟变为成熟的演化转折点。图3中这两段不同斜率的线段实际上与图1中两段不同斜率的线段是对应的, 均代表着干酪根演化历程中的两个不同阶段。在第一阶段中, 主要是干酪根在热作用下逐渐由不成熟变为成熟的反应, 其挥发性产物主要是 CO_2 、 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 和 NH_3 等^[12], 但它们却是反应的次要产物, 而成熟的干酪根作为固态的、非挥发性的产物才是主要产物; 第二阶段中, 挥发性产物主要是烃类等组成油气的化合物^[12], 是这段反应的主要产物, 而非挥发性的残碳是反应的次要产物。所以, 这两阶段的反应机制完全不同, 不仅它们的表观活化能不同, 而且反应级数有别, 也就是说, 不成熟的干酪根在整个热失重过程中没有统一的反应级数, 至少其前后两阶段的反应级数有别。因此, 在研究其动力学性质、测算主要动力学参数时, 应分段处理。实际上, 当我们把图1和图3与王庭芬同志对抚顺油页岩热解动力学研究的图^[7]进行对照时, 就会发现, 他们研究的其实仅是热解的第二阶段, 所以才得出两种油页岩热解反应的级数是0.9和1.2。

三、动力学参数的测定

在上述认识的基础上, 我们认为干酪根热演化降解的模式用图4来表达更为恰当。这样就可从这模式出发, 来分段研究干酪根热降解的动力学性质了。

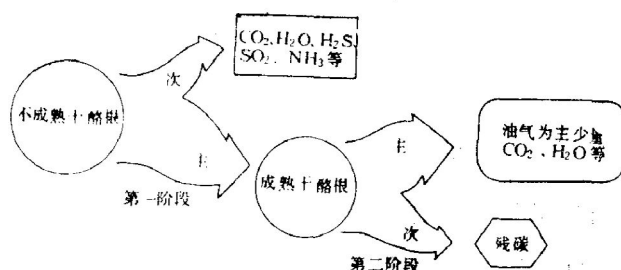


图4 干酪根热演化的模式

下面, 我们先用差减微分法来分段求取反应级数和平均表观活化能。把式(2)取对数并表示为差减形式, 即得

$$\frac{\Delta \lg \left(\frac{dC_B}{dT} \right)}{\Delta \lg C_K} = n - \frac{E}{2,303R} \left[\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg C_K} \right] \quad (4)$$

式(4)表明, 在我们所研究的阶段中, 以 $\Delta \lg \left(\frac{dC_B}{dT} \right) / \Delta \lg C_K$ 对 $\Delta \left(\frac{1}{T} \right) / \Delta \lg C_K$ 作图, 就可得到一条直线。从该直线的斜率可求得反应的表观活化能, 而该直线的截距即为反应的级数。

在热失重分析中, 茂名油页岩M-1干酪根从203℃开始失重, 340℃以后失重速率明显增大, 所以我们将203—340℃作为其熟化阶段, 测算了其熟化过程的主要动力学参

数。图5中的点划线即是它在该段热失重的 $\Delta \lg \left(\frac{dC_B}{dT} \right) / \Delta \lg C_K$ 对 $\Delta \left(\frac{1}{T} \times 10^3 \right) / \Delta \lg C_K$ 图,该直线是用线性回归法确定的,其相关系数为-0.9958,置信度为99.9%。由该直线求得其熟化阶段的平均表观活化能为4.67kcal/mol,平均指前因子为0.102重量百分/min,反应级数为-0.027。

茂名油页岩M-1干酪根从热失重速率明显增大的340℃到明显降低的480℃,是其成熟后的主要热解生油阶段。图6中有用差减微分法对其所作的直线,该直线也是经线性回归确定的,其相关系数为-0.9999,置信度为99.99%。由此直线求得反应级数为1.04,平均表观活化能为40.2kcal/mol,平均指前因子为 $2.45 \times 10^{11} \text{min}^{-1}$ 。

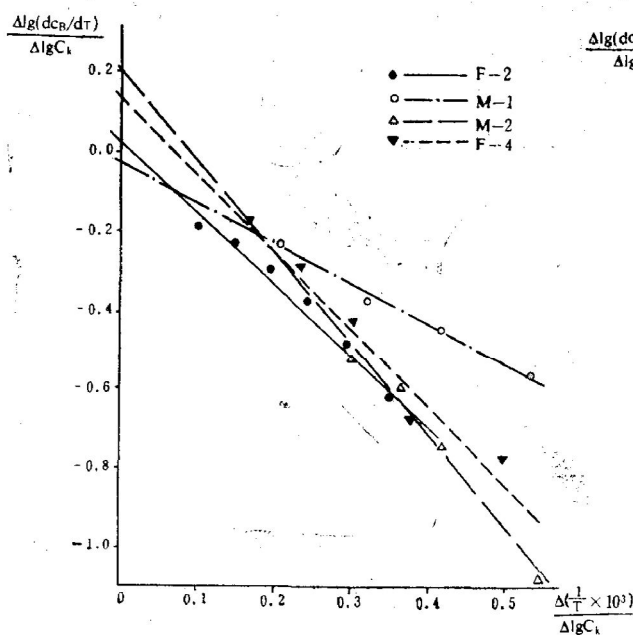


图5 抚顺、茂名油页岩和低阶煤干酪根在热重分析第一阶段的 $\Delta \lg \left(\frac{dC_B}{dT} \right) / \Delta \lg C_K$ 对

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \times 10^3 \right) / \Delta \lg C_K \text{ 图}$$

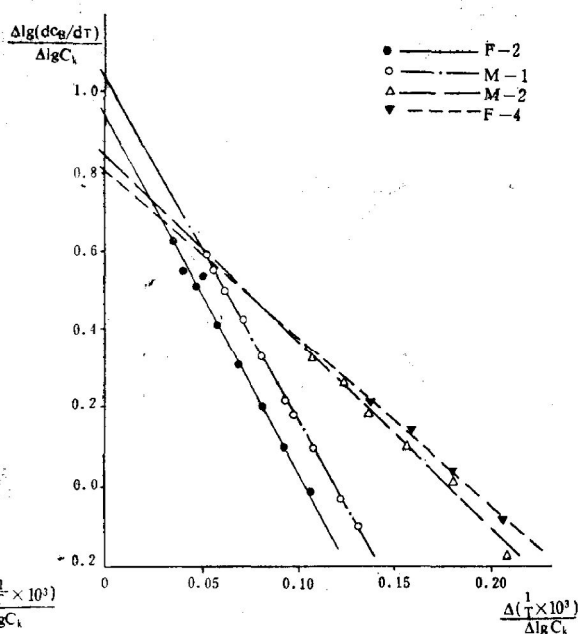


图6 抚顺、茂名油页岩和低阶煤干酪根在热重分析第二阶段的 $\Delta \lg \left(\frac{dC_B}{dT} \right) / \Delta \lg C_K$ 对

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \times 10^3 \right) / \Delta \lg C_K \text{ 图}$$

用同样的方法,对茂名褐煤M-2干酪根、抚顺油页岩F-2干酪根、抚顺次烟煤F-4干酪根在热演化降解两阶段中的基本动力学参数也进行了测定,结果均表示在图5、图6和表2里。

上述结果表明,在干酪根热演化的第一阶段,即熟化阶段,反应级数在零级左右,且表观活化能较低,一般不到10kcal/mol;第二阶段,即热解生油阶段,反应级数在一级左右,且活化能较高,一般为20—45kcal/mol。为了进一步确证这个结果,我们又用微分法对茂名油页岩M-1干酪根的热重分析分段进行了处理(见图7和图8)。结果也说明两阶段的反应级数分别为零级和一级。这就是说,通常认为干酪根的热降解是一级反应,这是对已经成熟了的干酪根而言,或者说是对干酪根演化到一定程度后开始大量裂

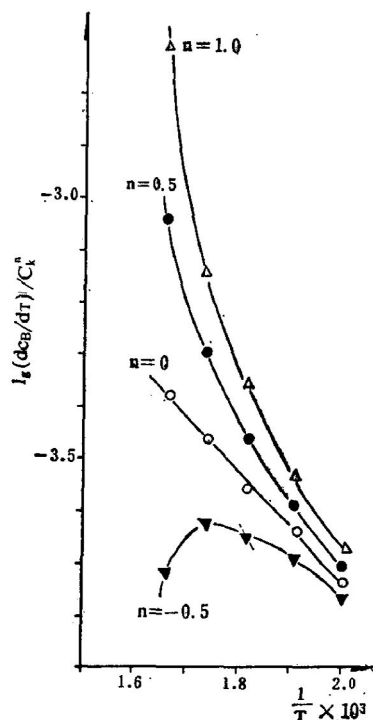


图7 茂名油页岩M-1干酪根在热失重第一阶段的
 $\lg\left(\frac{dC_B/dT}{C_K^n}\right)$ 对 $\frac{1}{T} \times 10^3$ 图

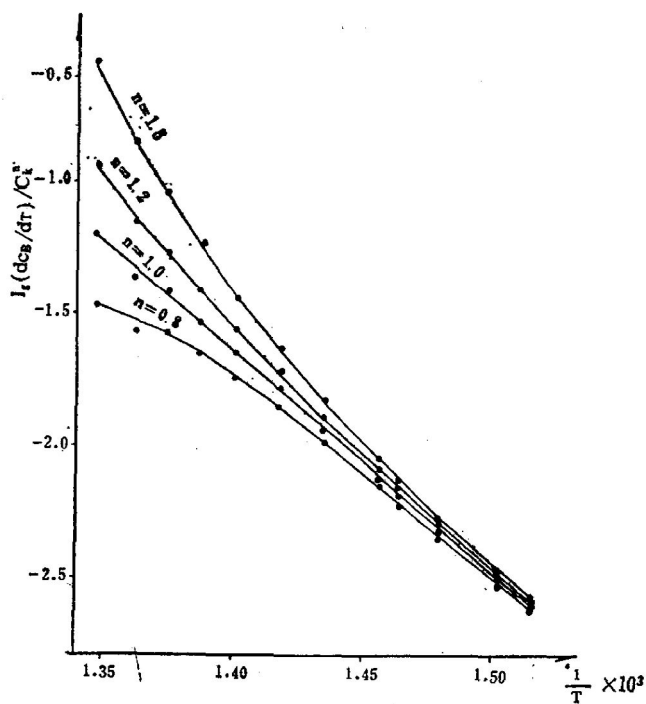


图8 茂名油页岩M-1干酪根在热失重第二阶段的
 $\lg\left(\frac{dC_B/dT}{C_K^n}\right)$ 对 $\frac{1}{T} \times 10^3$ 图

解生油时的反应而言。而在此之前的干酪根熟化过程则是零级反应¹⁾。并且，实验还证明，这一结论对于各种类型的干酪根都是适用的。仅从这个意义上讲，凡是认为干酪根热降解为一级反应，并用动力学方法计算生油量时，其计算的起点也应是成熟门限^[1]。

四、干酪根类型与平均表观活化能的关系

据表1的资料可以确定，我们的样品属不同的类型：煤样干酪根(M-2, F-4)属Ⅲ型，茂名油页岩M-1干酪根属典型Ⅱ型，抚顺油页岩F-2干酪根属Ⅰ-Ⅱ过渡型。

当我们把干酪根在熟化阶段的反应统一定为零级，把生油阶段的反应统一定为一级后，又用微分法分别测算了各样品的表观活化能(见表2)，结果与差减微分法近似。

由于统一了反应级数，而且我们的样品又属不同的类型，所以就可以对不同类型干酪根的平均表观活化能进行比较了。

在干酪根的熟化阶段(第一阶段)，我们似乎看不出表观活化能与样品类型之间有什么联系，这可能与样品成熟度不同有关。尽管这些样品均不成熟，但它们在未成熟阶

1) 编者按：如果表观活化能E和相应的指前因子A不随干酪根演化程度而变化，换言之，如果E、A与干酪根即时浓度 C_K 无关，那么 $\lg A$ 对 $\lg C_K$ 的导数等于零，式(4)是正确的，可以根据式(4)用作图法求出反应级数 n 。但是，事实上，E和A是随 C_K 而变化的，所以根据式(4)求得反应级数 n 是值得商榷的。图3中的线条不是直线，也很可能是由于E、A随演化程度而变(在本文实验条件下，亦即随温度而变)造成的，不是由于反应级数不同造成的。 C_K 应该如何确定，也值得进一步讨论。

表 2 抚顺、茂名油页岩和煤样干酪根动力学参数测定结果

样 品	抚顺油页岩 F-2 干酪根				茂名油页岩 M-1 干酪根				茂名褐煤 M-2 干酪根				抚顺次烟煤 F-4 干酪根			
阶 段	熟 化		生 油		熟 化		生 油		熟 化		生 油		熟 化		生 油	
热解温度 $^{\circ}\text{C}$	210—345		345—480		203—343		343—480		202—342		342—482		200—350		350—500	
处 理 方 法	差 减 微分法		差 减 微分法		差 减 微分法		差 减 微分法		差 减 微分法		差 减 微分法		差 减 微分法		差 减 微分法	
	0.07	0*	0.94	1**	-0.027	0*	1.04	1**	0.2	0*	0.84	1**	0.14	0*	0.8	1**
动 力 学 参 数																
反应级数																
活化能 kcal/mol	9.35	8.89	41.5	39.5	4.87	6.60	40.2	36.0	10.7	8.69	21.8	24.0	8.94	7.73	19.3	21.6
指前因子***	6.95	4.32	6.45×10^{11}	1.73×10^{11}	0.102	0.672	2.45×10^{11}	1.14×10^{10}	24.9	3.59	1.76×10^5	9.82×10^5	3.35	1.02	9.8×10^3	6.3×10^4
样 点 数	7	8	9	14	4	6	10	15	4	8	6	10	5	6	5	9
线 性 回 归 参 数																
相关系数	-0.9816	-0.9875	-0.9949	-0.9974	-0.9958	-0.9798	-0.9999	-0.9881	-0.985	-0.9868	-0.994	-0.9953	-0.9781	-0.9879	-0.9982	-0.9920
置信度 %	99.8	99.8	99.8	99.9	99.0	99.8	99.99	99.9	99.0	99.8	99.0	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8

* 设熟化阶段反应级数为0

** 设生油阶段反应级数为1

*** 量纲同k, 对一级反应为 min^{-1} , 对零级反应为重量百分数/min

段的演化状况仍有差异。这从它们的杂原子含量，尤其是氧含量和O/C原子比就可得到证明。看来要比较不同类型干酪根的表现活化能，还应以相同的演化程度为前提。由镜质体反射率我们可知茂名油页岩与褐煤的成熟度相近^[15]，因此它们之间的活化能有可比性。由比较可认为，在干酪根的熟化阶段，Ⅲ型干酪根的活化能高于Ⅱ型干酪根的活化能 ($E_{\text{Ⅲ}} > E_{\text{Ⅱ}}$)。如果把这个规律再推广到包括Ⅰ型干酪根，则有 $E_{\text{Ⅲ}} > E_{\text{Ⅱ}} > E_{\text{Ⅰ}}$ 。

在干酪根演化的第二阶段，即其热解生油阶段，因我们在实验中已把不成熟的样品人工熟化到同一点，且测算的又都是整个第二阶段的表现活化能，所以样品之间应有良好的可比性。从比较中我们可以明显地看出活化能与样品类型间存在着有机联系： $E_{\text{油页岩干酪根}} > E_{\text{低阶煤干酪根}}$ ， $E_{\text{F-2}} > E_{\text{M-1}}$ 和 $E_{\text{M-2}} > E_{\text{F-4}}$ 。根据这个结果，就可以作出确定的判断，在热解生油阶段干酪根类型与表现活化能之间的关系是 $E_{\text{Ⅰ}} > E_{\text{Ⅱ}} > E_{\text{Ⅲ}}$ 。

归纳起来，当干酪根的演化程度相同时，其类型与平均表现活化能的关系是：(a) 在熟化阶段 $E_{\text{Ⅲ}} > E_{\text{Ⅱ}} > E_{\text{Ⅰ}}$ ；(b) 在生油阶段 $E_{\text{Ⅰ}} > E_{\text{Ⅱ}} > E_{\text{Ⅲ}}$ ，并且在整个生油阶段的平均表现活化能可能是： $E_{\text{Ⅲ}} = 20-30 \text{ kcal/mol}$ ， $E_{\text{Ⅱ}} = 30-45 \text{ kcal/mol}$ ， $E_{\text{Ⅰ}}$ 可能为 $45-60 \text{ kcal/mol}$ 。

根据干酪根的类型与表现活化能的这种关系，我们就可以解释Ⅲ型干酪根成油门限值比Ⅰ型的要高，以及Ⅰ型干酪根又比Ⅲ型更容易形成油藏的根本原因。

由于生油门限所讨论的是开始大量生油的温度和深度问题，即干酪根成熟早晚的问题，所以表现活化能与类型的关系应依 $E_{\text{Ⅲ}} > E_{\text{Ⅱ}} > E_{\text{Ⅰ}}$ 。由 Arrhenius 公式 $k = A \cdot \exp(-E/RT)$ 可知，当所处温度相同时，活化能越高的反应其比速系数越小，或高活化能的反应要取得与低活化能的反应相同的比速，就需要较高的温度。又由于干酪根的熟化过程是零级反应，即熟化速度仅与比速系数有关，而与干酪根的浓度无关，所以在相同温度下Ⅲ型干酪根比Ⅰ型和Ⅱ型熟化得慢，Ⅱ型又比Ⅰ型熟化得慢；或Ⅲ型成熟时所需温度要比Ⅰ型和Ⅱ型来得高，Ⅱ型所需温度又比Ⅰ型高。Connan 于 1974 年曾提出干酪根大量生油的时-温补偿关系^[16]：

$$\ln t = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + b \quad (5)$$

由式(5)很显然，Ⅲ型干酪根由于熟化活化能较高，所以成油门限温度较高，或需经历较长的地质年代。这里我们也给出一个干酪根熟化期的时-温补偿关系式：

$$\ln t = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln(20A)$$

应用时，先测定所研究盆地中干酪根的几个基本动力学参数： E 和 A ，代入上式，也许会得到更准确的结果。

当干酪根成熟进入生油阶段后，表现活化能与类型的关系就变为 $E_{\text{Ⅲ}} < E_{\text{Ⅱ}} < E_{\text{Ⅰ}}$ 。尽管据 Arrhenius 公式可知，在相当宽的温度范围内Ⅲ

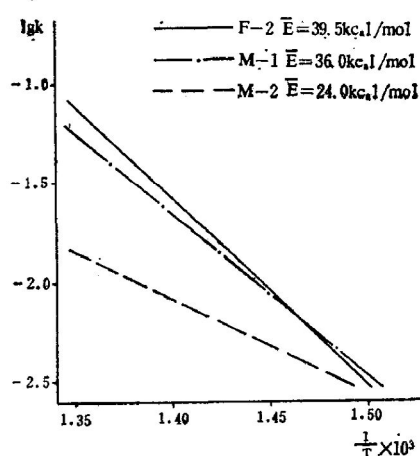


图9 不同活化能的干酪根 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T} \times 10^3$ 图

型干酪根的比速系数都较大,但从图9可以看到,由于Ⅱ型干酪根表观活化能比Ⅲ型的高,所以随温度升高比速系数 k 增加得比Ⅲ型的快。加上Ⅰ型和Ⅱ型干酪根的生油潜量或有效浓度比Ⅲ型的高,因此Ⅰ、Ⅱ型干酪根随埋深增加或温度升高将迅速产生大量的油气,结果使产生的油气就较为集中,容易经运移储集而形成油气藏。相反,Ⅲ型干酪根由于活化能较低, k 随埋深增加得比Ⅰ型慢,所以产生的油气就较分散,加之产物又多为气,扩散性较强,所以成矿难度大于Ⅰ型。不过,对Ⅲ型干酪根含量很高的岩层,还是可能在浅层就生成大量天然气的,煤成气也许就是证明之一。

(收稿日期 1983年2月18日)

参 考 文 献

- [1] Braun, R. L. et al., 1975, Oil-shale pyrolysis, Kinetics and mechanism of oil production. *Fuel*, Vol. 54, No. 2, P. 129—131.
- [2] Haddadin, R. A., 1980, DTA derived kinetics of Jordan oil shale. *Fuel*, Vol. 59, No. 7, P. 539—543.
- [3] Shih, S. M. and Sohn, H. Y., 1980, Nonisothermal determination of the intrinsic kinetics of oil generation from oil shale. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 19, No. 3, P. 420—426.
- [4] Tissot, B., 1969, Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du réactionnel sur ordinateur. *Revue de l'institut Français du Pétrole*, Vol. XXIV, No. 4, P. 470—501.
- [5] Tissot, B. et Espitalié, J., 1975, L'évolution Thermique de la matière organique des sédiments, Applications d'une simulation mathématique, Potentiel Pétrolier des bassins sédimentaires et reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Revue de l'institut Français du Pétrole*, Vol. XXX, No. 5, P. 743—777.
- [6] 秋久国男等, 1977, 1978, 石油根源岩に関する反応熱力学的研究, 石油技術協會誌, Vol. 42, No. 3, P. 179—188; Vol. 42, No. 6, P. 363—369; Vol. 43, No. 1, P. 1—8; Vol. 44, No. 2, P. 78—85, P. 86—93.
- [7] 王庭芬等, 1981, 抚顺油页岩热解动力学方程探索. 华东石油学院学报, 第3期.
- [8] 王庭芬, 1980, 抚顺油页岩热解动力学差热分析法研究. 石油炼制, 第8期.
- [9] 杨文宽, 1981, 油气定量预测方法的探讨. 石油与天然气地质, 第2卷, 第2期.
- [10] 杨文宽, 1982, 一级反应方程的近似解及其在油气定量预测中的应用. 石油与天然气地质, 第3卷, 第2期.
- [11] 黄第藩、李晋超, 1982, 有关生油岩定量评价问题的讨论. 石油与天然气地质, 第3卷, 第2期.
- [12] Durand-Souron, C. et al., 1982, Formation of methane and hydrocarbons by pyrolysis of immature kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, P. 1193—1202.
- [13] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [14] Durand, B. et al., 1980, *Kerogen—Insoluble organic matter from sedimentary rock*. Editions Technip, Paris.
- [15] Connan, J., 1974, Diagenèse naturelle et diagenèse artificielle de la matière organique à éléments végétaux prédominants. In: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, P. 73—95.

KINETIC FEATURES OF THERMO-DEGRADATION OF KEROGENS IN OIL SHALES AND THEIR GEOCHEMICAL SIGNIFICANCES

Zhang Dajiang Huang Difan Li Jinchao Zhang Yali

(Scientific Research Institute of Petroleum
Exploration and Development, Beijing)

Abstract

The kinetic features of thermo-degradation of kerogen in unmaturred oil shales and low-rank coals are studied by means of thermogravimetric analysis. The study indicates that there is no unitary reaction order and the apparent activation energy varies also in the entire process of the thermo-dagradation. The maturing process of kerogen can be ascribed to zero-order reaction and has lower average apparent activation energy; the oil generation process of matured kerogen can be ascribed to first-order reaction and has higher average apparent activation energy. The relation between the kerogen types and average apparent activation energies in maturing process can be given as $E_{II} > E_I > E_{III}$, while in oil generation process as $E_I > E_{II} > E_{III}$.

《中国中生代盆地构造和演化》简介

科学出版社 周明鉴

在我国, 一个以新地区、新领域、新类型和新的勘探深度为内容的第二轮石油与天然气普查勘探工作已经开始了。在这个新的发展阶段中, 石油地质工作者们必然会更加关心石油地质学的一些基本问题, 以期从中得到启示, 为找油、找气多作贡献。就在这一形势下, 由中国科学院学部委员、我国著名石油地质学家朱夏教授主编的《中国中生代盆地构造和演化》和读者见面了。这是科学出版社出版的《石油地质学基础理论丛书》的第一本。

盆地是油气普查勘探的基本单元。法国地质学家Perrodon指出: “没有盆地, 也就没有石油”。按照美国石油地质学家Halbouty的统计, 全世界较大的沉积盆地有600个。在已进行过勘探工作的400个盆地中, 未发现有工业价值的油田的有240个; 其中有工业价值油气田的有160个, 而且其中有25个盆地其油气储量占了全世界目前油气总发现量的86%。为什么不同的盆地在含油气性方面有如此巨大的差异? 这就不得不从各种的形成机制及其地球动力学背景、油气聚集条件以及它们之间的相互联系上去找原因。这一课题的研究成果不仅将为进一步发现新的油气资源指出方向, 还将涉及新全球构造和岩石圈动力学的一些基本概念。所以, 在1980—1990年开展的“国际岩石圈动力学和演化”研究计划中将大陆盆地的演化列为专题之一, 这也可以说明盆地研究工作的重要性。

中生代盆地是全世界油气资源最富集的场所, 这在我国也不例外。因此, 选择中生代盆地构造和演化这样一个课题进行深入探讨是具有重要意义的。我国地域辽阔, 而且又处在一个特殊的大地构造位置, 不仅从总的来说活动性较大, 而且东部和西部、南方和北方在地质结构上有很大差异, 因而各个沉积盆地具有丰富多采的面貌和独特的风格, 使这一探讨更具有丰富的内容。

这一论文集是由42位作者撰写的27篇论文组成的。这些论文从不同专业、不同角度反映了不同类型中生代盆地的近期研究成果。