

沉积盆地有机质自由基热演化特征 及其作为古温标的探索

徐二社^{1,2,3)}, 邱楠生^{1,2)}, 秦建中³⁾, 郑伦举³⁾

1) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京, 102249;

2) 中国石油大学盆地与油藏研究中心, 北京, 102249;

3) 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡, 214151

内容提要:恢复沉积盆地热历史的方法主要有古地温指标法和动力学模拟法两类。古温标法中最常用的为有机质成熟度和矿物裂变径迹, 动力学模拟法中最常用的是盆地的拉张模型和挤压模型。本文针对 I 型有机质自由基浓度作为沉积盆地古温标进行了探索研究。分析了自然演化系列 I 型有机质的自由基的热演化特征; 根据自然演化系列的 I 型有机质自由基浓度及时间-温度指数(TTI)数据, 对热模拟实验下的 I 型有机质自由基浓度及时间-温度指数(TTI)值进行校正, 由校正后的数据初步建立了 I 型有机质的自由基浓度(N_g)与时间-温度指数(TTI)的定量模型。

关键词:有机质自由基; 古温标; 时间-温度指数; 沉积盆地

沉积热历史(古地温)是指在地质历史某一时期曾经出现过的温度状况, 由于盆地内油气成藏的过程与热演化历史密切相关, 因而盆地热历史的研究在油气成藏研究和油气勘探实践中具有重要的地位。

目前, 国际上关于盆地热历史(古地温)恢复的方法很多, 常用的方法归纳起来可以分为两类: 一类是利用各种古温标来恢复热历史; 另一类是用盆地演化的热动力学模型来恢复热历史。前者主要从盆地的尺度来研究热历史, 后者则主要从岩石圈的尺度来研究热历史。

在利用古地温指标方法来恢复沉积盆地的热历史中, 主要是依据各种古温标和温度的关系来研究其所经受的温度历史。目前, 应用于沉积盆地热历史研究的古温标方法主要有: 有机质成熟度古温标、粘土矿物和自生矿物的组合关系、包裹体测温、矿物的裂变径迹等。其中最为常用的古温标是镜质组反射率和磷灰石裂变径迹。镜质组反射率的计算方法和模型主要有: 计算古地温梯度的 TTI 模型(Waples, 1980)、拟合计算古热流的方法(Lerche et

al., 1984; Lerche, 1988)、干酪根热解动力学模型(Tissot et al., 1987)和 EASY%R 模型(Sweeney, 1990); 磷灰石裂变径迹方法是建立在磷灰石所含的 U^{238} 裂变产生的径迹在地质时间内受温度作用而发生退火行为的基础之上的, 前人曾对其做过很多的研究, 建立了裂变径迹退火动力模型, 并在此基础上对盆地热历史进行了恢复(Briggs et al., 1979; Gleadow et al., 1983; Green et al., 1986, 1989; Laslett et al., 1987; Naeser et al., 1989; 康铁笙和王世成, 1991)。

盆地演化的动力学模拟的基本原理是通过对盆地形成和发展过程中岩石圈构造(伸展减薄、均衡调整、挠曲变形等)及相应热效应的模拟(盆地定量模型)获得岩石圈的热演化(温度和热流的时空变化)。对不同成因类型的盆地, 可以根据相应的地质地球物理模型, 在已知或假定的初始边界条件下, 通过调整模型参数, 拟合实际观测的盆地构造沉降史, 研究盆地的热演化特征。目前, 用于盆地构造热演化的动力学模型主要可分为拉张模型、挤压模型和剪切模型。盆地演化的热动力学模型, 是由不同学者基

注: 本文为国家“973”项目(编号 2005CB422102)、教育部新世纪优秀人才支持计划(编号 NCET-05-0109)和国家自然科学基金项目(编号 40472066)资助成果。

收稿日期: 2007-04-30; 改回日期: 2007-06-26; 责任编辑: 周健。

作者简介: 徐二社, 男, 1981 年生。硕士。主要从事含油气盆地分析研究。通讯地址: 102249, 北京市昌平区, 中国石油大学盆地中心; 电话: 010-89733405; Email: xu2she@163.com。

于各类盆地的研究而建立起来的(Mckenzie, 1978; Royden et al., 1980; Hellinger et al., 1983; Middleton and Falvey, 1983; 何丽娟等, 1995, 1998; 何丽娟, 2000), 因此具有不同的适用范围。拉张的热动力学模型仅适用于拉张类型的盆地, 而挤压模型仅适用于构造挤压的沉积盆地。

然而, 这些古地温恢复方法都有不同程度的局限性, 特别是在叠合盆地的早古生代碳酸盐岩地区, 迄今为止还没有合适的方法来恢复其古地温。因为, 在这种地层中既没有镜质体颗粒也没有磷灰石矿物, 导致目前最常用的古温标方法(如 EASY%R。方法和磷灰石裂变径迹方法)都无法使用。

同时, 关于海相碳酸盐岩层系热历史和源岩成熟度, 已有一些学者利用各种有机质古温标来进行研究, 如沥青反射率(Jacob, 1985; 丰国秀和陈盛吉, 1988; 刘德汉和史继扬, 1994; 王飞宇等, 2003)、镜状体反射率(程顶胜等, 1995; 王飞宇等, 1996; 刘祖发等, 1999)、生物碎屑的反射率(Goodarzi and Norford, 1989; 汪啸风等, 1992; 陈善庆, 1995; 曹长群等, 2000)、牙形石色变指数(周希云, 1987; 蒋武等, 1999; 祁玉平和祝幼华, 2000; Repetski et al., 2002; 武桂春等, 2004)、激光拉曼光谱(胡凯等, 1993; 段菁春等, 2002; 何谋春等, 2004)等。

利用上述有机质的各种反射率作为古温标研究盆地热历史时, 普遍的做法是建立在上述各种指标与镜质组反射率(R_o)的关系上, 并将它们换算成镜质组反射率, 以借助目前常用的镜质组反射率模拟古地温的方法进行热历史的研究。但是镜质组和这些生物碎屑的化学反应动力是不同的, 不能简单地套用。这些指标用于盆地热历史恢复时都存在着不同程度的缺陷。还要注意沥青反射率与镜质组反射率的相关关系不能推广到任何时代、任何类型的源岩!

1 利用有机质自由基浓度研究古地温

自由基是指共价键分子在化学键断裂时产生的带有未配对电子的基团。有机质在热演化进程中由于烷基碎片以及杂原子官能团的脱落而形成自由基, 有机质自由基由于大分子的屏蔽作用能够稳定地保存下来从而经历漫长的地质年代。由于带有未配对的电子, 有机质具有顺磁性。自由基在有机质热演化过程的变化及由此引起的电子顺磁共振谱线特征的变化, 是用电子顺磁共振(ESR)研究有机质热演化的基础。前人的研究表明, 有机质的热演化

进程中自由基浓度表现出有规律的变化特征; 自由基浓度与有机质经历的地温密切相关, 可以为有机质经历地温的恢复提供可靠的参数(Retcofsky et al., 1968; Pusey, 1973; Durand et al., 1975; Marchand and Conard, 1980; Qiu and Wang, 1998)。前人利用干酪根自由基浓度进行的古地温研究的尝试, 归纳起来主要有以下 3 种: 根据干酪根自由基浓度与样品埋深之间回归曲线的斜率推算古地温梯度(Qiu and Wang, 1998); 利用干酪根降解模型结合干酪根转化率与自由基浓度的关系反演古地温(Tissot and Espitalie, 1975); 通过建立温度-时间指数与干酪根自由基浓度的关系反演古地温(邱楠生等, 2005, 2006a)。

有机质的自由基浓度除了与温度有关, 同时还与时间有关, 它是二者综合作用的结果。本文笔者之一曾针对有机质自由基作为古温标在海相碳酸盐岩层系热历史恢复中的应用进行了探索研究(邱楠生等, 2005a, 2005b, 2006a)。根据不同受热时间和加热温度下的热模拟实验, 分析了 I 型和 II 型有机质自由基的热演化特征, 得到了自由基浓度与时间-温度(TTI)的定量关系; 由此建立了热模拟条件下的 I 型和 II 型有机质自由基浓度(N_g)与时间-温度(TTI)的定量模式, 并将其应用于塔里木盆地 TZ12 井的热历史研究(邱楠生等, 2006a)。

但是, 目前对不同类型干酪根自由基浓度随热演化程度不同而变化的规律仍需要进一步的研究。在热模拟实验条件下的有机质自由基热演化程度较高, 而对热演化程度较低的自然演化系列的自由基浓度变化规律研究较少, 尤其是 I 型干酪根; 同时, 热模拟实验中的 I 型有机质自由基浓度值以及所经受的时间-温度指数(TTI)值是否存在偏大或偏小的现象, 是否需要校正, 都缺少研究。由此, 本文针对自然演化系列的 I 型干酪根的自由基热演化展开进一步的研究。

2 有机质自由基古温标探索

2.1 样品及测试

本次研究的样品取自于济阳拗陷的钻孔岩心, 样品均为古近系(沙三段、沙四段)的泥页岩, 样品埋深 1137~4090.6 m。对所采集的泥页岩样品进行了有机质的分离、富集, 主要步骤包括碎样、去矿物质、去可溶有机组分等。具体的操作步骤按照中华人民共和国石油天然气行业标准“沉积岩中干酪根分离方法”(SY/T5123-1995)的规定进行。通过镜

检确定出所分离、富集得到的干酪根样品的显微组分,根据显微组分定量分析,样品有机质类型为 I 型,成熟度为 $R_o=0.27\% \sim 0.80\%$ 。然后在空气存在的室温条件下进行电子顺磁共振(ESR)测试,得到其自由基浓度值(N_g)(表 1)。

表 1 自然演化系列 I 型有机质样品有关参数和自由基浓度及 TTI 值

Table 1 The data of type I organic matter samples and the measured free radical concentration and calculated TTI values

| 井名 | 深度(m) | $R_o(\%)$ | N_g | TTI 值 |
|-------|---------|-----------|-------|--------|
| 镇参 1 | 1137 | 0.28 | 0.18 | 0.06 |
| 王 100 | 1575.9 | 0.37 | 0.21 | 0.10 |
| 官 107 | 1974.5 | 0.36 | 0.15 | 0.42 |
| 王 35 | 2143.6 | 0.35 | 0.24 | 0.73 |
| 莱 108 | 2479 | 0.40 | 0.25 | 2.43 |
| 莱 105 | 2670 | 0.43 | 0.33 | 4.62 |
| 纯 371 | 2754 | 0.45 | 0.91 | 5.25 |
| 营 93 | 2865.16 | — | 0.45 | 6.03 |
| 坨 73 | 3195.8 | 0.42 | 0.66 | 11.51 |
| 坨 73 | 3270.88 | 0.44 | 0.75 | 16.86 |
| 利 89 | 3385 | 0.53 | 1.57 | 23.55 |
| 丰 8 | 3403.4 | 0.70 | 1.86 | 28.51 |
| 莱 64 | 3457.5 | 0.56 | 0.70 | 147.76 |
| 丰深 1 | 3686.6 | 0.58 | 2.70 | 73.64 |
| 莱 64 | 3909.95 | 0.74 | 3.23 | 847.39 |
| 坨 764 | 4090.6 | 0.80 | 4.63 | 923.52 |

注:ESR 测试在 Bruker-ER-300 光谱仪上进行,测试仪器的微波频率为 9.76 GHz,微波能量 0.51 mW;调制频率 100 kHz,调制强度 2.04 G,中心磁场强度为 3490 G,扫描范围为 60 G。表中, N_g 为自由基浓度,单位为 $\times 10^{18}$ 自旋/g。—代表未进行测量。

2.2 有机质自由基热演化特征

在以往的研究中,利用不同的加热时间和加热温度的方法进行的热模拟实验,得到了不同类型的自由基浓度与温度-时间指数(TTI)的定量关系(邱楠生等,2005a,2006a)。其中,热模拟实验的 I 型有机质自由基浓度与温度-时间指数(TTI)的定量关系为:

$$N_g = 0.301 TTI^{0.119} \quad (r^2 = 0.96) \quad (1)$$

本文利用自然演化系列的 I 型有机质样品进行自由基浓度测试,研究自由基浓度与温度-时间指数(TTI)的定量关系。其中,结合 Waples(1985)提出的时间-温度指数(TTI)算法,对自然演化系列的样品所经历的时间-温度指数(TTI)进行了计算。计算中,古地温梯度采用以往的研究成果(邱楠生等,2006b),样品的埋藏史依据压实校正原理利用盆地模拟软件 BasinMod1-D 进行了恢复。取地层开始沉积时的温度为 15℃,根据埋藏史和热史,逐个计算每一个样品深度处的时间-温度指数(TTI)值,计

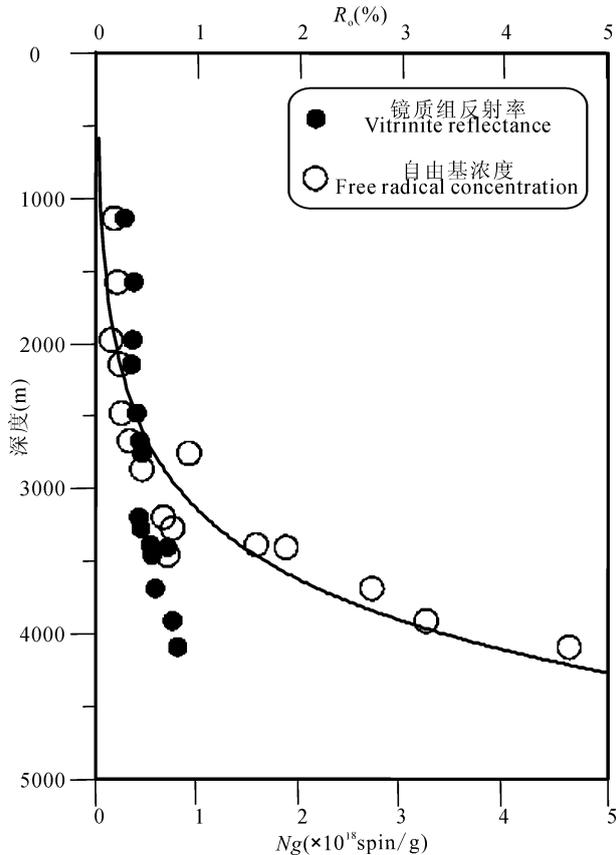


图 1 自然演化系列 I 型有机质自由基浓度随深度变化情况

Fig. 1 The change of the free radicals concentration of geological type I organic matter samples with the increase of their depths

算结果列于表 1 中。

从测试结果来看,有机质自由基浓度随样品埋藏深度的增加而增大,与镜质组反射率也有很好的对应关系(图 1)。根据表 1 中的自由基浓度数据和 TTI 值,得到 I 型有机质自由基浓度与温度-时间(TTI)指数的定量关系(图 2):

$$N_g = 0.3416 TTI^{0.3344} \quad (r^2 = 0.80) \quad (2)$$

2.3 有机质自由基作为古温标的探索

前人的研究表明,当镜质组反射率(R_o)约为 2.0% 时自由基浓度达到最大值(Marchand and Conard, 1980; 王启军和陈建渝, 1988)。因此,有机质的自由基浓度演化分为增加、减小两个阶段。本文中的 I 型有机质样品的镜质组反射率(R_o)均小于 1.0%,处在自由基浓度的增加(上升)阶段。为了便于比较,本文取以往热模拟样品的自由基浓度演化的增加阶段(邱楠生等,2005a,2006a)。虽然热模拟实验和自然演化系列中的 I 型有机质样品的自由基浓度和 TTI 值都有很好的相关关系,但二者之

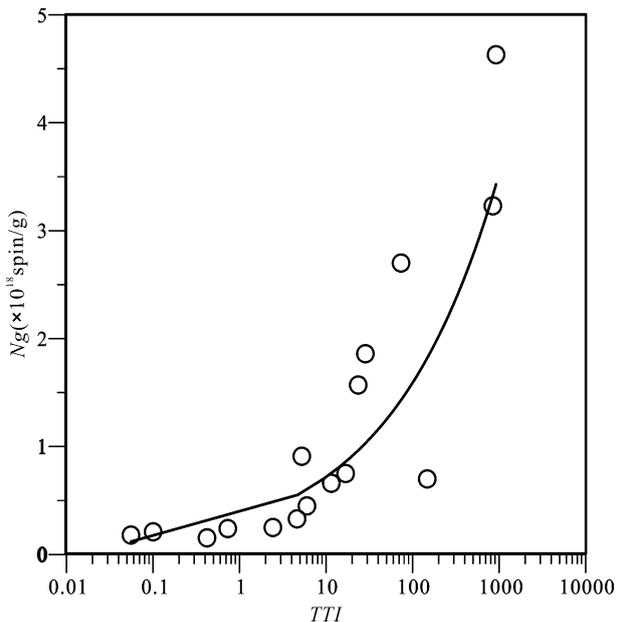


图2 自然演化系列 I 型有机质自由基浓度(N_g)与时间-温度指数(TTI)回归关系

Fig. 2 The regression relationship between free radicals concentration (N_g) and TTI values of geological type I organic matter

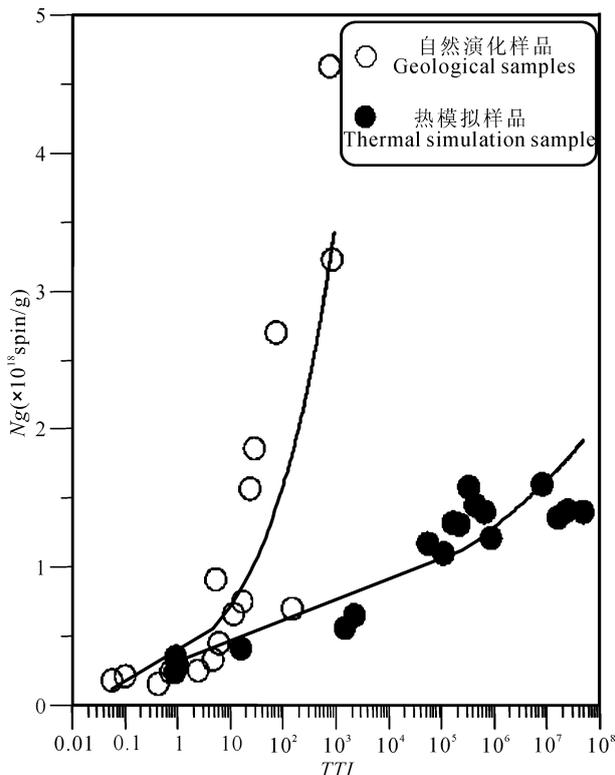


图3 I 型有机质的热模拟和自然演化系列样品自由基浓度(N_g)与 TTI 值的回归分析比较

Fig. 3 The contrast between the regression analysis of geological type I organic matter's free concentration (N_g), TTI values and the one of thermal simulation type I organic matter's

间存在着差别(图 3)。在低演化阶段,热模拟样品和自然演化样品的自由基浓度演化是相一致的,但随着演化程度的增大,二者的差别也加大。为此,需要对热模拟样品的测定值及计算数据进行校正。

在对热模拟样品进行校正时,低演化阶段的自由基浓度及 TTI 值,与自然演化系列的一致,故未做校正。依据自然演化系列的有机质自由基浓度及 TTI 值对热模拟实验的有机质自由基浓度与 TTI 值进行校正。由(1)式、(2)式可知自由基浓度(N_g)值与 TTI 值呈幂关系,校正时应先对 TTI 值自然

表 2 热模拟实验的 I 型有机质样品校正后的自由基浓度与 TTI 值

Table 2 The corrected free radicals concentration and TTI values of thermal simulation type I organic matter sample

| N_g | 校正后的 N_g | TTI | $\ln(TTI)$ | 校正后的 $\ln(TTI)$ | 校正后的 TTI |
|-------|------------|--------|------------|-----------------|------------|
| 0.35 | — | 0.91 | — | — | — |
| 0.3 | — | 0.98 | — | — | — |
| 0.41 | 1.23 | 15.86 | 2.76 | 1.38 | 3.98 |
| 0.56 | 1.68 | 1484 | 7.30 | 3.65 | 38.52 |
| 0.65 | 1.95 | 2226 | 7.71 | 3.85 | 47.18 |
| 1.17 | 3.51 | 55375 | 10.92 | 5.46 | 235.32 |
| 1.10 | 3.30 | 110239 | 11.61 | 5.81 | 332.02 |
| 1.32 | 3.96 | 165274 | 12.02 | 6.01 | 406.54 |
| 1.31 | 3.93 | 220181 | 12.30 | 6.15 | 469.23 |
| 1.58 | 4.74 | 329994 | 12.71 | 6.35 | 574.45 |

对数 $\ln(TTI)$ 进行校正,后求得校正的 TTI 值。取 $\ln(TTI)$ 的校正系数为 0.5, N_g 值的校正系数为 3.0。校正后的自由基浓度与 TTI 值见表 2。

对表 2 中校正后的热模拟实验 I 型干酪根自由基浓度与 TTI 值的回归分析(图 4) 得出 I 型干酪根自由基浓度(N_g)与 TTI 值的定量关系为:

$$N_g = 0.4166 TTI^{0.3799} \quad (r^2 = 0.95) \quad (3)$$

回归分析表明,校正后热模拟实验 I 型干酪根样品的自由基浓度和 TTI 值的具有很好的相关关系,可以作为 I 型干酪根的自由基浓度在上升阶段时与 TTI 的经验关系式,可将 I 型干酪根的自由基浓度作为古温标用于实际地区热历史的研究。在实际应用中,测得有机质自由基浓度,依据(3)式就可以得到 TTI 值,在沉积埋藏历史恢复的基础上,即可进行古地温的计算。

3 结论与讨论

沉积盆地古地温恢复的方法已很多,但用于海相碳酸盐岩层系热历史恢复的方法都存在一定的缺

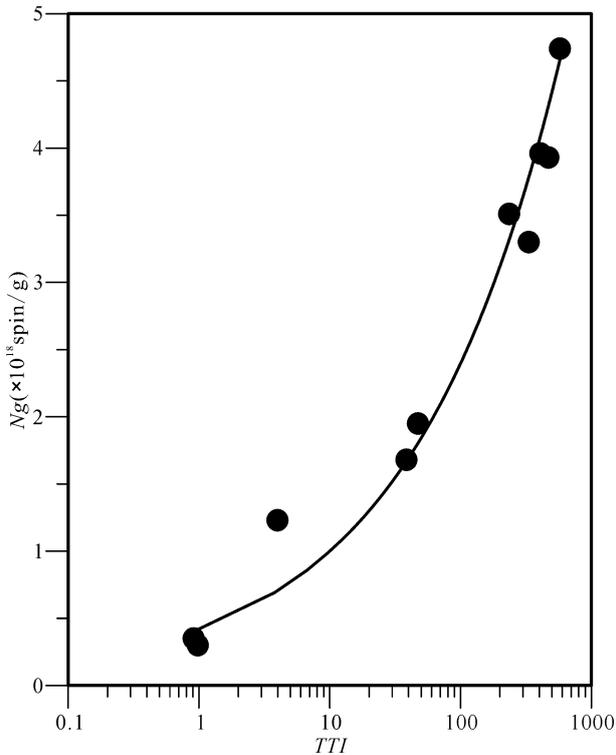


图 4 校正后热模拟实验中的 I 型干酪根自由基浓度 (N_g) 与 TTI 值的回归分析

Fig. 4 The regression analysis between the corrected free radicals concentration (N_g) and the corrected TTI values of thermal simulation type I organic matter sample

陷,一些还只是定性的指标。本文对自然演化系列 I 型有机质自由基浓度与时间-温度的关系进行了研究,并在以往研究(邱楠生等,2005a,2006a)的基础上建立了 I 型有机质自由基浓度与时间-温度(TTI)的定量模式。

热模拟实验和自然演化样品的自由基浓度(N_g)和 TTI 值存在着一定的差别(图 3),之所以出现这样的差别,是由于在热模拟实验中利用的是热补偿原则,即短时间、高温;而自然演化则是长时间、较低的温度,热模拟样品中的 TTI 值的增加速率很大, N_g 值增大速率不大;而在自然演化系列中, TTI 值的增加速率相对较小, N_g 值的增大速率相对较大。在时间-温度(TTI)值的计算中,作为温度的指标所起的权重要比时间大,导致了热模拟样品的 TTI 值要比相同成熟度情况下的自然演化系列样品的 TTI 值明显增大。这就是为什么我们需要利用自然演化成熟度系列的样品来进行修正热模拟实验样品的原因所在。

有机质自由基浓度值(N_g)与有机质类型有很

大的关系,相同成熟度、不同类型的有机质其自由基浓度有一定的差别。同时,有机质自由基浓度(N_g)值在镜质组反射率(R_o)约为 2.0% 时达到最大值,其后随镜质组反射率(R_o)增加反而减小,那么,一个给定的自由基浓度(N_g)值可能对应两个时间-温度指数。因此,在实际应用中应注意这两方面的影响。在本文的研究中,有机质类型一致,都为 I 型,且成熟度也未达到过成熟(自然演化系列样品 $R_o < 1.0\%$ 、热模拟样品 R_o 最大值在 2.0% 左右),自由基浓度值都处于增加阶段,从而避免了上述方面的影响。

本文仅对 I 型有机质的自由基热演化及其作为古温标的潜力进行了讨论,在以后的研究中,可以将此定量模式应用于实际盆地热历史的研究。同时,还可以通过对更多盆地、更多类型(II、III 型)有机质采用相同或相似的方法进行研究,以进一步丰富和完善该方法。

致谢: 本文研究中的干酪根的分离、富集在中石化无锡石油地质研究所进行,ESR 测试在中国科学院化学研究所分子动态与稳态国家重点实验室进行。在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- 曹长群,尚庆华,方一亭. 2000. 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. 古生物学报, 39(1): 151~156.
- 陈善庆. 1995. 黄陵背斜周缘早古生代有机壳化石的光学特征与有机质成熟度. 地球学报, 2: 211~225.
- 程顶胜,郝石生,王飞宇. 1995. 高过成熟烃源岩成熟度指标——镜状体反射率. 石油勘探与开发, 22(1): 25~28.
- 段善春,庄新国,何谋春. 2002. 不同变质程度煤的激光拉曼光谱特征. 地质科技情报, 21(2): 65~68.
- 丰国秀,陈盛吉. 1988. 岩层中沥青反射率与镜质体反射率的关系. 天然气工业, 8(3): 20~25.
- 何丽娟,等. 1995. 沉积盆地多次拉张模拟中拉张系数的计算. 科学通报, 40(24): 2261~2263.
- 何丽娟,熊亮萍,汪集旸. 1998. 拉张盆地构造热演化模拟的影响因素. 地质科学, 33(2): 222~228.
- 何丽娟. 2000. 沉积盆地构造热演化模拟的研究进展. 地球科学进展, 15(6): 661~665.
- 何谋春,吕新彪,刘艳荣. 2004. 激光拉曼光谱在油气勘探中的应用研究初探. 光谱学与光谱分析, 24(11): 1363~1366.
- 胡凯,刘英俊, Ronald W T Wilkins. 1993. 激光喇曼光谱碳质温度计及其地质应用. 地质科学, 28(5): 235~245.
- 蒋武,陆廷清,罗玉琼. 1999. 牙形石色变在碳酸盐岩油气田勘探中的应用. 石油勘探与开发, 26(2): 46~48.
- 康铁笙,王世成. 1991. 地质热历史研究的裂变径迹法. 北京: 科学出版社.
- 刘德汉,史继扬. 1994. 高演化碳酸盐烃源岩非常规评价方法探讨. 石

- 油勘探与开发, 21(3): 113~115.
- 刘祖发, 肖贤明, 傅家谟, 等. 1999. 海相镜质体反射率用作早古生代烃源岩成熟度指标研究. 地球化学, 28(6): 580~588.
- 祁玉平, 祝幼华. 2000. 牙形刺荧光特征及其在有机质成熟度研究中的意义. 微体古生物学报, 17(1): 68~72.
- 邱楠生, 李慧莉, 金之钧, 等. 2005a. 沉积盆地下古生界碳酸盐岩地区热历史恢复方法探索. 地学前缘, 12(4): 561~567.
- 邱楠生, 李慧莉, 金之钧, 等. 2005b. 煤中自由基热演化的模拟实验研究. 西安石油大学学报, 20(3): 23~25.
- 邱楠生, 李慧莉, 金之钧, 等. 2006a. 碳酸盐岩层系热历史恢复的有机质自由基温标研究. 地质学报, 80(3): 390~397.
- 邱楠生, 苏向光, 李兆影, 等. 2006b. 济阳拗陷新生代构造——热演化历史研究. 地球物理学报, 49(4): 1127~1135.
- 汪啸风, Hoffknecht A, 萧建新, 等. 1992. 笔石、几丁虫和虫牙反射率在热成熟度上的应用. 地质学报, 66(3): 269~279.
- 王飞宇, 何萍, 程顶胜, 等. 1996. 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. 天然气工业, 16(4): 14~18.
- 王飞宇, 张水昌, 张宝民, 等. 2003. 塔里木盆地寒武系海相烃源岩有机成熟度及演化史. 地球化学, 32(5): 461~468.
- 武桂春, 姚建新, 记占胜. 2004. 鲁西地区寒武纪原始真牙形石分类方案的探讨. 地质学报, 78(3): 289~295.
- 周希云. 1987. 上扬子区二叠系至下三叠统牙形石颜色变化指标及其油气评价. 海相沉积区油气地质, 1(2): 83~90.
- Briggs N D, Naeser C W, McCulloch T H. 1979. Thermal history of sediment basin by fission track dating. Prog. Geol. Soc. Am. (Abstr.), 11: 394.
- Durand B, Marchand A, Combaz A. 1975. Etude de kerog nes par r sonance paramagn tique lectronique. In: Campos R, Goni J. Advances in Organic Geochemistry. Madrid: 1977. 753~780.
- Goodarzi F, Norford B S. 1989. Variation of graptolite with depth of burial. International J. of Coal Geology, 11: 127~141.
- Gleadow A J W, Duddy I R, Lovering J F. 1983. Fission track analysis: a new tool for evolution of thermal histories and hydrocarbon potential. Australian Petrol. Explor. Assoc. J., 23: 93~102.
- Green P E, Duddy I R, Gleadow, et al. 1986. Thermal annealing of fission tracks in apatite 1. Qualitative description. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 59: 237~253.
- Green P E, Duddy I R, Laslett G M, et al. 1989. Thermal annealing of fission tracks in apatite 4. Quantitative modeling techniques and extension to geological timescales. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 79: 155~182.
- Hellinger S J, Sclater J G. 1983. Some comments on two-layer extension models for the evolution of sedimentary basins. J. Geophys. Res., 88: 8251~8269.
- Jacob H. 1985. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen. International J. of Coal Geology, 11(1): 65~79.
- Laslett G M, Green P E, Duddy I R, et al. 1987. Thermal Annealing of fission tracks in apatite 2. Quantitative Analysis. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 65: 1~13.
- Lerche I. 1988. Inversion of multiple thermal indicators: Quantitative methods of determining paleoheat flux and geological parameters. I. Theoretical development for paleoheat flux. Mathematical Geol., 20: 3~36.
- Lerche I, Yarzab R F, Kendall C G S T C. 1984. Determination of paleoheat flux from vitrinite reflectance data. AAPG Bulletin, 68(11): 1704~1717.
- Marchand A, Conard J. 1980. Eletron paramagnetic resonance in kerogen studies. In: Durand B, de. Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris: Technip, 243~270.
- Mckenzie D. 1978. Some remarks on the development of sedimentary basins. Earth and Planetary Science Letters, 40(1): 25~32.
- Middleton M F, Falvey D A. 1983. Maturation modeling in Otway Bsain, Australia. AAPG Bulletin, 67(2): 275~279.
- Naeser N D, Naeser C W, McCulloch T H. 1989. The application of fission track dating to the depositional and thermal history of rocks in sedimentary basins. In: Naeser N D, McCulloch T H, ed. Thermal History of Sedimentary Basin. New York: Springer~Verlag, 157~180.
- Pusey W C. 1973. Paleotemperatures in the gulf coast using the ESR kerogen method. Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc., X X III: 195~202.
- Qiu Nansheng, Wang Jiyang. 1998. The use of radicals of organic matter to determine paleogeothermal gradient. Org. Geochem., 28(12): 77~86.
- Repetski J E, Weary D J, Ryder R T, et al. 2002. Maps of conodont CAI and % R_o thermal maturity patterns for Ordovician and Devonian rocks of New York and Pennsylvania. Abstracts with Programs-Geological Society of America, 34(2): 27.
- Retcofsky H L, Stark J M, Friedel R A. 1968. Electron spin resonance in American coals. Anal. Chem., 40(11): 1699~1704.
- Royden L C, Sclater G J, Herzen Von P R. 1980. Continental margin subsidence and heat flow: Important parameters in formation of petroleum hydrocarbons. AAPG Bulletin, 64(2): 173~187.
- Sweeney J J. 1990. BASINMAT-Formation program calculates oil and gas generation using a distribution of discreted activation energies. Geobyte, 4: 37~43.
- Tissot B, Espitalie J. 1975. L' evolution thernique de la rosiere organique des sediments: Applications dupe simulation mathematique. Rev. Inst. Fr. Pet., 30: 743~777.
- Tissot B P, Pelet R, Ungerer P H. 1987. Thermal history of sedimentary basins: maturation indices and kinetics of oil and gas generation. AAPG Bulletin, 71(12): 1445~1466.
- Waples D W. 1980. Time and temperature in petroleum exploration: Application of Lopatin's Method to petroleum exploration. AAPG Bulletin, 64: 916~926.
- Waples D W. 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration. Boston: IHRDC.

The Thermal Evolution of Free Radicals in Organic Matter in Sedimentary Basins: a Possible Geothermometer

XU Ershe^{1,2,3)}, QIU Nansheng^{1,2)}, QIN Jianzhong³⁾, ZHENG Lunju³⁾

1) State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting,

China University of Petroleum, Beijing, 102249;

2) Basin and Reservoir Research Center, China University of Petroleum, Beijing, 102249;

3) Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, 214151

Abstract

The methods to reconstruct thermal history of basins are divided into two types, paleotemperature scales and thermal dynamics of basin. The most popular paleotemperature indices include maturity of organic matter and fission track of minerals. The thermal dynamics models of basins include lithosphere stretch model and compressional model. This paper studies the free radicals concentrated in type I organic matter as a thermal indicator in sedimentary basins. The thermal evolution characteristic of the free radical in type I organic matter of the samples was analyzed. Based on free radical concentration (N_g) and time-temperature index (TTI) data of the geological type I organic matter samples, the data of the thermal simulation type I organic matter samples are corrected. Then the quantitative model between free radical concentration (N_g) of organic matter and time-temperature index (TTI) for type I organic matter was obtained according to the data of the corrected thermal simulation samples.

Key words: free radicals in organic matter; geothermometer; time-temperature index; sedimentary basins