

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

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

卢双舫¹⁾ 付晓泰¹⁾ 李启明²⁾ 刘晓艳¹⁾ 冯亚丽¹⁾

1) 大庆石油学院, 安达, 151400; 2) 塔里木石油勘探开发研究中心, 新疆库尔勒, 841000

内容提要 针对塔里木盆地主力源岩层大多埋深较大、成熟度较高, 对这些源岩所进行的模拟实验不能反映或描述样品在达到现今埋深之前所经历的成烃演化过程的难题, 本文先由模拟实验数据出发, 建立和标定各样品的化学动力学模型, 在此基础上, 推导和建立了恢复化学动力学模型原始参数的方法并利用塔里木盆地的样品进行了应用。结果表明, 深埋样品有机质中有相当部分的低活化能组分已在其前期演化过程中被成烃反应所消耗。因此, 要客观描述样品的全部成烃历程和成烃量, 应该对已被消耗的部分进行恢复。

关键词 塔里木盆地 化学动力学 动力学模型参数的恢复

在塔里木这样源岩时代老、跨度大的盆地, 对源岩生烃期和生烃量的客观评价无疑对勘探决策有着重要指导意义。笔者近些年的研究表明, 有机质成烃动力学理论是评价源岩生烃期和生烃量的有效方法。但是, 由于塔里木盆地所能取到的主力源岩层的样品大多埋深较大, 经历了一定程度的熟化作用, 因此, 由这些样品进行模拟实验时, 所得数据无法反映样品在达到现今埋深之前的演化过程和生烃量。这也是塔里木盆地“七五”、“八五”国家重点攻关研究中未能妥善解决的难题, 从而使有关的模拟实验研究被迫选用盆地外或国外的源岩样品。同理, 由这些样品的模拟实验数据所标定的化学动力学模型也不能反映样品已经经历的演化过程。但是, 化学动力学模型本身提供了恢复样品在此前所经历的演化过程的方法, 即可以恢复所标定样品的化学动力学模型的原始参数。

1 样品与实验

表1列出了本文研究样品的基本地质、地化资料。可以看出, 除和3井样品埋深较浅, 因而成熟度较低之外, 其它样品均已进入成烃门限。

为了获取标定有机质成油、成气的化学动力学模型所必需的温度-产油率(产气率)关系曲线, 本文设计并进行了如下实验: 先将粉碎好的样品于60℃的条件下烘干数小时, 于200℃的条件下恒温3 min, 以驱除源岩样品中业已生成的烃类对模拟实验过程中所得产烃率-温度关系曲线的影响。之后, 在GHM 烃分析仪上分别于1℃/min、5℃/min、20℃/min 和50℃/min 的升温速率条件下将样品从200℃加热至580℃, 再恒温2 min, 实时记录产物量, 即可得成烃率-温度关系。然后在相同的加热温度范围和升温速率条件下, 以30℃的温度间隔收集热解产物

注: 本文为国家重点基础研究发展规划项目(编号 G1999043307)资助的研究成果。

本文2000年1月收到, 6月改回, 周健编辑。

表1 塔里木盆地研究样品的基本特征

Table 1 Characteristics of samples from the Tarim Basin

井号	井深 (m)	层位	岩性	TOC (%)	氯仿沥青 "A" (%)	R_o (%)
和3	2854.6	C	泥岩	0.562	0.0090	0.48
草1	4263.5	T	泥岩	0.336	0.0129	1.06
普惠1	3482.9	J	泥岩	0.491	0.0107	0.60
塔中12	5073.0	O ₂₊₃	泥灰岩	0.171	0.0143	1.05
群5	4918.0	C	灰岩	0.184	0.0091	0.88

并进行气相色谱分析,从气相色谱图上定出 nC_5 之后, nC_5 及其之前的峰视为气体,之后的峰被视为液体产物。这样即可确定各个温度段气体(C_1-C_5)和液体(C_6+)组分的相对含量,并认为它近似反映了对应温度段内各点的气液产物分率,结合前一实验结果,不难由产烃(油+气)率-温度关系曲线得到产油率-温

度和产气率-温度关系,供分别标定成油、成气的动力学参数之用。

2 化学动力学模型及其原始动力学参数的恢复

2.1 模型及标定

大量的研究已经证明(刘大锰等,1995;吴涛等 1996;卢双舫,1996;卢双舫等,1996;沈忠民,1999;Ungerer,1990),在目前提出的各种描述有机质成烃反应的化学动力学模型中,有限个平行一级反应且每一反应分别对应不同指前因子的模型具有比较广泛的适用性和实用性。因此,本文选用它来描述研究样品的成油、成气过程。这样,不难推得(卢双舫等,1997)描述有机质成油反应的化学动力学模型为:

$$XO = \sum_{i=1}^{NO} XO_i = \sum_{i=1}^{NO} \left\{ XO_{i0} \left[1 - \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{AO_i}{D} \exp \left(- \frac{EO_i}{R/T} \right) dT \right) \right] \right\} \quad (1)$$

式中, NO 为平行反应的数目, EO_i , AO_i , XO_{i0} ($i=1, 2, \dots, NO$) 分别为每个反应的活化能、指前因子和对应每一个反应的干酪根的生油潜量; R 为气体常数, T 为绝对温度(K), D 为升温速率($dT/dt=D$); XO_i 为第 i 个反应的生油量, XO 为 NO 个平行反应的总生油量。

同理,可得描述有机质成气反应的化学动力学模型为:

$$XG = \sum_{i=1}^{NG} XG_i = \sum_{i=1}^{NG} \left\{ XG_{i0} \left[1 - \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{AG_i}{D} \exp \left(- \frac{EG_i}{R/T} \right) dT \right) \right] \right\} \quad (2)$$

与(1)式相比,(2)式仅仅是有关变量的副标不同而已。 O 表示干酪根成油, G 表示干酪根成气。

模型的标定,即(1)、(2)两式中的成烃动力学参数 EO_i 、 AO_i 、 XO_{i0} 、 EG_i 、 AG_i 、 XG_i 的求取,是本文的难点所在。但由于笔者曾报道过标定模型的基本原理(卢双舫等,1996,1997),这里未展开讨论。而只是在图1中绘出了标定所得各样的活化能分布,表2中汇总列出了各样的加权平均活化能,作为后面讨论的基础。

2.2 化学动力学模型原始参数的恢复

恢复经历一定演化程度样品的化学动力学模型的原始参数的原理、方法可推导如下:由前述有机质成油的化学动力学模型((1)式)可知,对应某一平行反应 i (相应活化能 EO_i 、指前因子 AO_i),当样品演化至现今埋深时(埋藏史和热史 $T(t)$ 已知),其成油转化率应为:

$$XO_i = XO_{i0} \left\{ 1 - \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{AO_i}{D} \exp \left(- \frac{EO_i}{R/T(t)} \right) dT \right] \right\} \quad (3)$$

若现在利用该样品的模拟实验数据标定所得对应 i 反应的生油潜量为 XO_{i0} ,而其原始生油潜量为 XO_{i0}^0 的话,则不难理解,标定所得生油潜量应等于原始生油潜量减去样品演化至今已消耗的生油量,即:

$$XO_{i0} = XO_{i0}^0 - XO_{i0}^0 XO_i \quad (4)$$

从而可得:

$$XO_{i0}^0 = XO_{i0} / (1 - XO_i) \quad (5)$$

这即为恢复后所得的对应某平行反应 i 的原始生油潜量。如果样品埋深较浅,基本未经受演化,即 $XO_i = 0$,则 $XO_{i0}^0 = XO_{i0}$,这意味着标定得到的生油潜量即为原始潜量,即由未熟样品标定所得的化学动力学参数不用恢复。同理可得对某成气反应 i ,其原始生气潜量的恢复公式为:

$$XG_{i0}^0 = XG_{i0} / (1 - XG_i) \quad (6)$$

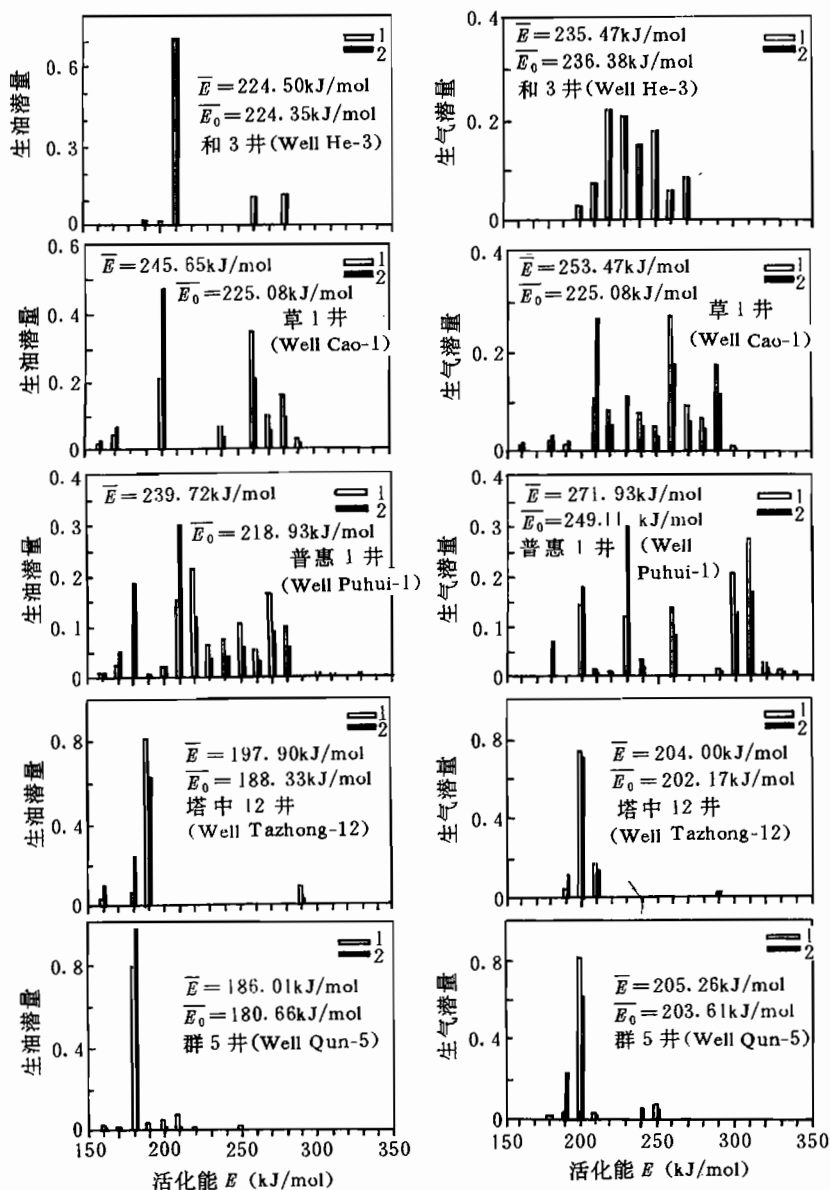


图 1 研究样品中有机质成油(左)、成气(右)的活化能分布图

Fig. 1 The activation energy distribution of organic matter into oil and into gas for samples

1—恢复前;2—恢复后; $\bar{E}$ —恢复前平均活化能; $\bar{E}_0$ —恢复后平均活化能

1—Before restoration; 2—after restoration; $\bar{E}$ —average activation energy before restoration;

$\bar{E}_0$ —average activation energy after restoration

若用占有有机质总原始生油、气潜量的百分率来表示各个平行反应的原始生油、气潜量,则上述恢复结果还需归一化。设恢复前有机质的总成油、成气潜量分别为 XO_0 和 XG_0 ,则对总的成烃(油+气)潜力归一化后各平行反应的原始生油、生气潜量分别为:

$$XO_{i0}^0 = XO_0^0 XO_0 / (XO_0 \sum_i XO_{i0}^0 + XG_0 \sum_i XO_{i0}^0) \quad (7)$$

$$XG_{i0}^0 = XG_0^0 XG_0 / (XO_0 \sum_i XO_{i0}^0 + XG_0 \sum_i XO_{i0}^0) \quad (8)$$

由于样品演化至一定程度时,其成油、成气的转化率一般并不一致,因此,恢复后,有机质中原始可成油、成气的比例(设为 XO_0^0 、 XG_0^0)也会与对所取样品直接分析所得 XO_0 、 XG_0 值不一样。不难理解,总的原始成油、成气分率应分别为归一后各成油、成气反应原始潜量之和,即:

$$XO_0^0 = \sum XO_{i0}^0 \quad (9)$$

$$XG_0^0 = \sum XG_{i0}^0 \quad (10)$$

上面各个平行反应的原始生油(气)潜力,是对总成烃(油+气)潜力归一化的,若分别对原始累积成油、成气潜力归一化,则应有:

$$XO_{i0}^0 = XO_{i0}^0 / XO_0^0 \quad (11)$$

$$XG_{i0}^0 = XG_{i0}^0 / XG_0^0 \quad (12)$$

这样即可达到恢复所标定的化学动力学模型的原始参数的目的。

3 结果与讨论

按上述原理恢复所得各样的加权平均活化能与标定值一起列于表2中,恢复后的活化能分布也与标定所得活化能分布同时绘于图1中。各样品恢复前后的成油(气)潜力占总成烃(油+气)潜力比率的变化也同时列于表2中。

表2 恢复前后各样品成油、成气的加权平均活化能和成油(气)潜力的对比

Table 2 Comparison between the weighted average activation energy calibrated and recovered as well as the comparison between measured and recovered oil potential ratio for samples

样品		和3井泥岩		草1井泥岩		普惠1井泥岩		塔中12井泥灰岩		群5井灰岩	
产物		油	气	油	气	油	气	油	气	油	气
加权平均活化能(kJ/mol)	恢复前	224.59	235.47	245.65	253.47	239.72	271.93	197.90	204.00	186.01	205.26
	恢复后	224.35	235.38	225.08	238.57	218.93	249.11	188.33	202.17	180.66	203.61
成油(气)潜力/ (成油+成气)潜力	恢复前	0.3316	0.6684	0.2842	0.7158	0.2111	0.7889	0.3730	0.6270	0.3891	0.6109
	恢复后	0.3330	0.6670	0.3012	0.6988	0.2292	0.7708	0.5426	0.4574	0.7944	0.2056

从加权平均活化能(表2)和活化能分布(图1)来看,各样的成气活化能均高于成油活化能,表明有机质演化过程中的成气进程总体上较成油难。灰岩、泥灰岩成油平均活化能(恢复后为180.66~188.33 kJ/mol,恢复前为186.00~197.90 kJ/mol)和成气平均活化能(约203.00 kJ/mol左右)明显低于泥岩的成油(恢复后218.93~225.08 kJ/mol,恢复前为224.59~245.65 kJ/mol)、成气(恢复后235.38~249.11 kJ/mol,恢复前为235.47~271.93 kJ/mol)的平均活化能(表2),同时,灰岩成烃的活化能分布范围明显窄于泥岩(图1),这意味着,灰岩、泥灰岩的成烃窗较窄(卢双舫等,1995),大量成烃阶段较早。从图1还可以看出,除埋藏较浅、演化程度较低的和3井泥岩样品之外,恢复之后,低活化能部分在样品的成烃潜力中所占比例明显增大。这表明,有机质中有相当部分的低活化能部分在样品埋藏至现今埋深之前的演化过程中已被成烃过程所消耗了。因此要客观描述样品的整个成烃历程和成烃量,必须对这一部分成

烃潜力进行恢复。从表2还可以看到,在各样品的成烃(油+气)潜力中,灰岩、泥灰岩样品的成油潜力所占比率高于泥岩样品,这表明,灰岩、泥灰岩中的有机质在初次裂解过程中的产油量较高,即灰岩中的有机质性质更好,这与石油地球化学的基本认识是一致的。各样品恢复之后的成油潜力所占比例升高,尤其对灰岩、泥灰岩更为明显,这进一步表明了成油较成气容易。

参 考 文 献

- 刘大锰,金奎励,姚素平. 1995. 沉积有机质的成烃热模拟实验研究. 地质论评, 41(4): 544~552.
卢双舫,王子文,黄第藩等. 1995. 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. 1996. 有机质成烃动力学理论及其应用. 北京:石油工业出版社, 62~121.
卢双舫,付晓泰,王振平等. 1996. 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,陈昕等. 1997. 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): 365~373.
沈忠民. 1999. 低熟源岩可溶有机质成烃动力学特征. 地质论评, 45(1): 85~91.
吴涛,张世煊,王五和. 1996. 吐哈盆地构造演化与煤成烃富集规律. 地质论评, 42(增): 31~36.
Ungerer P. 1990. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion. Org. Geochem., 16: 1~25.

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

Lu Shuangfang¹⁾ Fu Xiaotai¹⁾ Li Qiming²⁾ Liu Xiaoyan¹⁾ Feng Yali¹⁾

1) Daqing Petroleum Institute, Anda, Heilongjiang, 151400

2) Tarim Research Center of Petroleum Exploration and Development, Korla, Xingjiang, 841000

Abstract

Simulation experiments carried out with the source rock samples from the Tarim Basin fail to reflect or describe the hydrocarbon generation processes which these samples experienced before they reached the present buried depths due to relatively large buried depths and high maturity of most main source rocks. In consideration of this tough problem the principle and method for restoring the original parameters of chemical kinetic models for the samples studied are derived and constructed based on the chemical kinetic models calibrated with the data of thermal simulation experiments. The results indicate that quite a number of components with low activation energy in organic matter of deeply buried samples have been consumed by the reactions of hydrocarbon generation during the earlier evolution process. Therefore, it is necessary to recover the consumed parts so as to describe objectively the whole process and amount of generated hydrocarbon.

Key words: Tarim Basin; chemical kinetics; restoration of original parameters of chemical models

作 者 简 介

卢双舫,男,1962年生。1993年于中国石油天然气总公司勘探开发研究院获博士学位。现任大庆石油学院石油研究室主任、教授、博士生导师。主要从事石油地球化学和石油地质学的教学和研究工作。通讯地址:151400,黑龙江省安达市大庆石油学院勘探系。