

干酪根二次生烃动力学模拟实验研究*

熊永强 耿安松 王云鹏 刘德汉 贾蓉芬 申家贵 肖贤明

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要 通过干酪根分子级动力学模拟实验求取不同烃类组分(甲烷、 $C_2—C_5$ 气态烃、 $C_6—C_{13}$ 轻烃和 C_{13+} 重烃)以及干酪根镜质体反射率(R_o)的生成动力学参数. 然后结合四川盆地具体的地质条件, 对其下寒武统烃源岩有效的生气强度进行估算, 从而为有效气源岩的定量评价提供一种新的方法和途径.

关键词 干酪根 生烃动力学 模拟实验 生气强度 四川盆地

我们将有效气源岩的概念定义为在地质历史中对形成大中型气田有实际贡献的气源岩. 有效气源岩的判识与评价是当前大中型气田勘探评价中急待解决的重要理论和实际问题. 以往对气源岩的评价主要是沿用烃源岩的方法, 即从有机质的丰度、类型和成熟度等方面进行考虑的. 由于不同类型干酪根都具有生气能力, 并且生气母质既可以是干酪根, 也可以是早期生成的重烃, 因此气源岩具有生气母质类型多、生烃范围广等特性. 含油气系统^[1]通过研究油气藏形成所需的基本要素以及各要素在时间和空间上的配置关系, 为油气藏的形成和有效气源岩的研究提供了较好的研究思路, 但目前大量工作还是局限在定性方面.

干酪根的生烃动力学^[2~4]为有效气源岩的定量评价开拓了一个新方法. 干酪根生成油气的过程中, 温度和时间呈互补的关系, 且这种关系符合化学反应动力学, 这一概念已被广泛接受. 实际应用过程中, 对于动力学参数的获取存在多种方法. 早期采用经验关系式, 如温度每增加 10°C , 反应速率相应增加 2 倍^[5]. 这个简单的模型存在许多不足. 因此目前大多采用实验方法测定具体干酪根的动力学参数. 模拟实验体系可分为开放体系和封闭体系两种: 开放体系比较适合描述干酪根初次裂解生烃的过程, 如 Rock-Eval 等; 封闭体系对于存在二次裂解的情况比较适合. 但对于热解产物的描述, 初期只是简单地划分为油、气两种, 研究结果只能粗略地估计一下油、气产量以及油/气比; 随着研究的深入, 热解产物被分成 6 种(C_1 , $C_2—C_5$, $C_6—C_{14}$, C_{15+} 饱和烃、 C_{15+} 芳烃和非烃)^[4], 甚至更多^[3], 因而可对油气的组成进行预测. 目前, 分子级水平的组成动力学研究已成为国际上有机地化研究的发展趋势之一. 这一方法的优点是不仅可以预测不同阶段的油气产量而且可以对油气组成作出更准确的推断.

以往的研究表明, 四川盆地地下古生界海相烃源岩具备形成大中型气田的物质条件^[6, 7], 仅寒武系的资源量就大于 10^{15}m^3 , 但探明储量很少, 除发现威远气田外, 一直未有突破. 以四川盆地高科 1 井为例, 志留纪末, 该地区下寒武统源岩的镜质体反射率达 0.64%, 已开始生烃; 之后受加里东运动影响, 地层抬升经受长期剥蚀, 热演化进程中断, 早期形成的油气也遭受破

2000-07-21 收稿, 2000-11-15 收修改稿

* 国家“九五”攻关项目(编号: 99-110-01-01)和国家自然科学基金(批准号: 49972039)资助项目

坏;二叠纪—三叠纪盆地快速沉降,沉积了厚 2500 m 的地层;侏罗纪时盆地进一步快速下降,烃源岩开始二次生烃,因此该地区油气藏的形成主要与二次生烃有关. 对这类油气藏资源量的估算应考虑烃源岩二次生烃的演化特征,否则可能会作出过高地估算. 四川盆地地下古生界气源岩有机质丰度较高,主要是 I 型干酪根,母质来源以低等水生生物为主. 但由于它们的演化程度普遍较高,无法获得适合模拟实验的样品. 准噶尔盆地地下二叠统烃源岩属海相或海陆交互相,母质类型也以低等水生生物为主,故本研究选择干酪根类型和成熟度都较合适的准噶尔盆地地下二叠统 I 型干酪根($R_o = 0.73\%$)进行二次生烃动力学模拟实验,将实验结果应用到四川盆地的实际地质条件中去,拟在烃源岩二次生烃的资源量估算方面进行些尝试. 由于四川盆地地下古生界烃源岩处于高-过成熟阶段,主要产气,因此本文将模拟实验的热解产物分为 4 个组分(甲烷、 C_2-C_5 气态烃、 C_6-C_{13} 轻烃和 C_{13+} 重烃)进行讨论.

1 模拟实验方法

制备好的干酪根样品再经 MAB(甲醇:丙酮:苯 = 1:2.5:2.5)三元溶剂进行抽提,除去可溶有机质部分. 干酪根样品(20~50 mg)在氩气保护下封入金管(40 mm×5 mm i.d.),金管分别放置于 15 个高压釜中,并置于同一热解炉内,利用炉底热循环风扇使各个高压釜的温差小于 1℃. 通过高压泵对高压釜充水,从而对样品施加压力. 所有高压釜采用压力并联方式,确保各个高压釜的压力完全一致. 本实验过程中,压力维持在 50 MPa. 分别采用 20℃/h 和 2℃/h 的升温程序进行升温. 在设定的不同温度点,取出相应的高压釜. 每个高压釜中(相当于同一温度点)放置 3 根金管,分别用于以下各项分析测定和气态烃的碳同位素分析(结果另文讨论).

C_1-C_5 气态烃组分的测定过程如下,将表面已洗净的金管置于真空系统中,在封闭条件下用针扎破,让热解气体产物从金管中释放出来,由汞真空集气泵收集并测量体积,然后采用 HP5880A 气相色谱进行成分分析. 采用外标法进行定量. 该系统的灵敏度高(可收集分析 0.01 ml 的气体)、准确性好(多次重复实验的相对误差低于 0.5%),一次进样可完成所有气态烃(C_1-C_5)的分析.

C_{13+} 重烃部分采用称重法测定. 将气态烃分析后的金管剪开,用二氯甲烷萃取 C_{13+} 重烃部分(包括沥青质和非烃组分). 每次加入二氯甲烷后旋转 24 h 以上,静置若干小时后进行抽滤,滤膜和残渣连同金管再反复用二氯甲烷萃取多次. 汇总所有滤液,旋干,恒重后称重,得 C_{13+} 重烃部分的产量. 干酪根残渣烘干后进行元素分析和镜质体反射率(R_o)的测定.

为避免轻烃的损失,将每个温度点上另一根平行加热的金管放入液氮中冷冻,然后快速剪开,置于已加入内标(氘代 C_{20} 烷烃)的正戊烷溶液中,旋转 24 h 以上,然后采用 HP6890 气相色谱进行定量分析. 色谱条件:Quadax 色谱柱(50 m×0.25 mm),初始温度 30℃,恒温 5 min,以 3℃/min 的升温速率升至 290℃,恒温 30 min.

模拟实验所用样品取自准噶尔盆地地下二叠统,基本情况如表 1 所示. 制备的干酪根样品经元素分析,总有机碳含量为 71.66%.

表 1 模拟实验样品概况

盆地	层位	岩性	TOC/%	R_o / %	$T_{max}/^{\circ}C$	$S_1+S_2/mg \cdot g^{-1}$	HI/ $mg \cdot g^{-1}$
准噶尔	P	油页岩	13.93	0.73	448	85.52	598

2 动力学参数的求取

2.1 不同烃类组分的生成动力学参数

图1给出了在20℃/h和2℃/h两种升温速率下,四类组分(甲烷、C₂—C₅气态烃、C₆—C₁₃轻烃和C₁₃₊重烃)的产率随热解温度的变化关系.利用有关软件对实验所得的数据进行处理,具体方法可参考刘金钟(1998)的研究^[8].由于本装置只有15个高压釜,因此高温条件下的温度点设置的相对少些,否则也可以采用类似的方法对裂解过程进行拟合.处理后得到的活化能分布及指前因子如图2所示,然后根据热解条件和各自的动力学参数,计算出每类组分的产率与热解温度的关系(图1).从图1可看出,前3种组分的计算结果与实测值拟合的非常好,只有C₁₃₊重烃部分差异相对较大些.造在的原因可能是多方面的,如1) C₁₃₊组分比较复杂,包括沥青质、胶质等;2) C₁₃₊组分产生的温度范围相对较窄,温度点设置往往不够;3) 温度太高或太低时,C₁₃₊重烃部分都只有几毫克,甚至更少,因此称重法本身的误差也就较大.

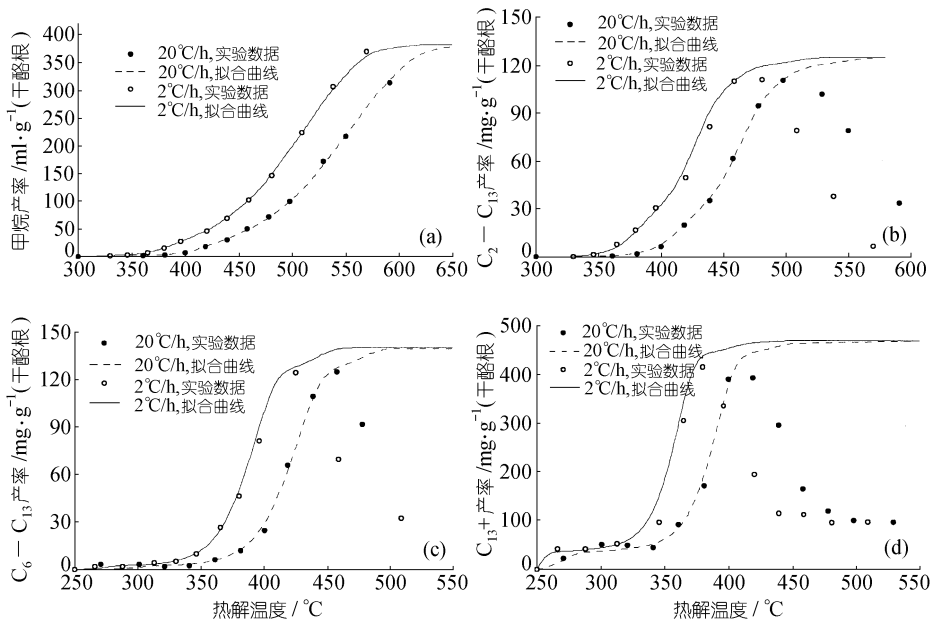


图1 不同组分产率与热解温度、升温速率的关系

(a)甲烷, (b) C₂—C₅组分, (c) C₆—C₁₃组分, (d) C₁₃₊组分

2.2 R₀的生成动力学参数

首先将实测的R₀值利用下式转换成VCI^[8],

$$VCI = (R^\circ - R^\circ_{\min}) / (R^\circ_{\max} - R^\circ_{\min}), \quad (1)$$

式中R[°]为不同热解温度下残余干酪根实测的镜质体反射率;R[°]_{min}为未热解干酪根样品的镜质体反射率,此处为0.73%;R[°]_{max}为热解样品在本实验中可能达到的最大值,此处为4.0%.拟合后再将VCI转换成R₀作R₀-T图.图3给出了20℃/h和2℃/h两种升温速率下,干酪根的镜质体反射率(R₀)随热解温度的变化曲线以及拟合所得到的动力学参数.

3 实际应用

下面以四川盆地高科1井下寒武统气源岩为例,进行些初步的探讨.

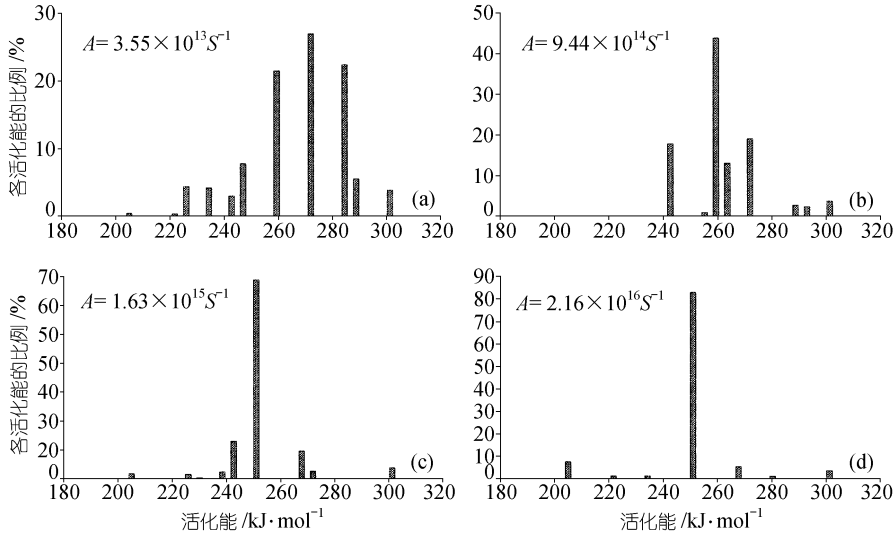


图 2 不同烃类组分的生成动力学参数

(a) 甲烷, (b) C₂—C₅ 气态烃, (c) C₆—C₁₃ 轻烃, (d) C₁₃₊ 重烃

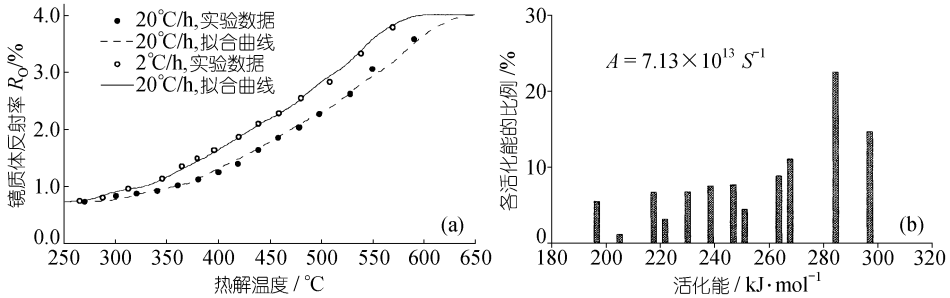


图 3 镜质体反射率(R_0)随热解温度的变化关系及其生成动力学参数

(a) 镜质体反射率随温度的变化关系; (b) 活化能的分布

根据该地区的埋藏史,并参照肖贤明的研究结果¹⁾,首先对该地区的古地温史作简化处理.假设二叠纪再次沉降时(285 Ma)的古地温为 40℃,二叠纪—白垩纪末时的古地温匀速增加,

白垩纪末(67 Ma)达到最大,此时地温设为 T ;随后地层抬升,古地温匀速下降至现今的地温.四川盆地目前的恒温带温度 T_0 约为 17℃^[9],由公式 $T = T_0 + K \cdot \Delta Z / 100$ 可估算出不同深度地层的现今地温 T ,其中 K 为现今的地温梯度(℃/100 m), ΔZ 为地层的埋深(m).四川盆地现今地温梯度为 2~2.5℃/100 m^[10,11],由于成熟度模拟主要受最大古地温所决定,因此我们不妨按韩永辉等人^[12]的地温梯度等值线图取 2.5℃/100 m 作为高科 1 井的地温梯

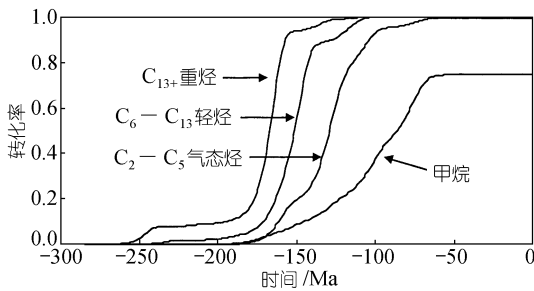


图 4 不同烃类组分转化率的演化图

1) 碎屑岩有效气源岩的综合评价及其形成大中型气田的阶段成果报告,中国科学院广州地球化学研究所,2000

度, 于是可求出高科 1 井埋深 4986 m 的下寒武统地层的现今地温为 140℃左右, 这与女基井 5000 m 处的现今实测井温 148℃较一致^[11]. 利用上一部分得到的镜质体反射率(R_o)动力学参数对该实际地质过程中的成熟度演化进行模拟. 分别假定最大古地温 T 为 220, 230, 240, 250 和 260℃, 模拟结果表明 $T = 248℃$ 时, 演化最终的 R_o 为 3.24%, 与该地层目前实测值最为接近. 如要对生烃史进行更准确的估算, 则需结合其他地质资料对古地温史作出更精确的恢复.

根据得出的古地温史, 对不同烃类组分的产率变化情况进行模拟, 结果如图 4 所示. 从图上可看出, 下寒武统烃源岩在侏罗纪末已达二次生油高峰, 之后主要发生裂解反应, 白垩纪期间以生气为主, 最终甲烷的转化率约为 0.75. 随后由于地层抬升, 热演化过程再次停止.

烃源岩生烃量的计算在油气勘探中具有重要的指导意义. 它的主要计算公式如下:

$$Q = S \times H \times \gamma \times C \times \lambda, \quad (2)$$

其中, Q 为烃源岩生烃量(m^3); S 为烃源岩的面积(m^2); H 为烃源岩的有效厚度(m); γ 为烃源岩的密度(g/cm^3); C 为烃源岩的总有机碳含量(%); λ 为干酪根的烃转换系数($ml/gTOC$, 即单位有机碳的生烃量).

生烃量计算的关键是确定干酪根的烃转换系数 λ , 它主要取决于干酪根类型、反应动力学特征和干酪根所经历的时间-温度史. 由上一部分讨论可知, 通过模拟实验可以获得干酪根的生烃动力学参数, 然后结合不同盆地各自烃源岩所经历的热演化史, 可以求出各主要时期的 λ ; 代入上式可计算出生烃量 Q 或生气强度(单位面积的生烃量).

本例中下寒武统烃源岩在侏罗纪—白垩纪期间甲烷的最大转化率约 0.75, 因此干酪根的甲烷转换系数 $\lambda_{max} = 0.75 \times 380 ml/g(\text{干酪根}) \div 71.66\%(TOC/\text{干酪根}) \approx 398 ml/gTOC$. 高科 1 井下寒武统烃源岩的厚度约 600 m, γ 取 $2.4 g/cm^3$, TOC 平均值为 1.41%(5 个样品), 代入上式可粗略地估算出该套烃源岩在侏罗纪—白垩纪期间的最大生气强度(主要是甲烷)为 $8.1 \times 10^9 m^3/km^2$. 这一估算值与戴鸿鸣等人^[6]下寒武统生气强度等值线图图中的值($7.5 \times 10^9 m^3/km^2$)非常接近.

4 结论

本研究以准噶尔盆地二叠系 I 型干酪根为例, 通过干酪根分子级动力学模拟实验求取产物中不同烃类组分(甲烷、 C_2 — C_5 气态烃、 C_6 — C_{13} 轻烃和 C_{13+} 重烃)和干酪根镜质体反射率(R_o)的生成动力学参数. 利用成熟度模拟对古地温史进行恢复, 将实验结果推导到实际地质条件中去, 粗略地估算出高科 1 井下寒武统烃源岩在侏罗纪—白垩纪期间的最大生气强度(主要是甲烷)为 $8.1 \times 10^9 m^3/km^2$. 从而, 为有效气源岩的定量评价提供了新方法和科学的依据.

致谢 本工作是在刘金钟博士的指导和帮助下完成的, 在此致以诚挚的谢意.

参 考 文 献

- 1 Magoon L B, Dow W G. The petroleum system. In: Magoon L B, Dow W G, eds. The Petroleum System—from Source to Trap. 1994. AAPG Memoir 60: 3~24
- 2 Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of oil and gas formation kinetics from laboratory experiments to sedimentary basins. Nature, 1987, 327: 52~54
- 3 Behar F, Kressmann S, Vandenbroucke M, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Org Geochem, 1991, 19: 173~189

- 4 Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Org Geochem*, 1997, 26(5/6): 321~339
- 5 Waples D W. Time and temperture in petroleum exploration: application of Lopatin's method to petroleum exploration. *AAPG Bulletin*, 1980, 64: 916~926
- 6 戴鸿鸣, 王顺玉, 王海清, 等. 四川盆地寒武系-震旦系含气系统成藏特征及有利勘探区块. *石油勘探与开发*, 1999, 26(5): 16~20
- 7 四川油气区石油地质志编写组编. 中国石油地质志. 卷十, 四川油气区. 北京: 石油工业出版社, 1989
- 8 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例. *科学通报*, 1998, 43(11): 1187~1191
- 9 王 钧, 黄尚瑶, 黄歌山, 等. 中国地温分布的基本特征. 北京: 地震出版社, 1990.
- 10 王一刚, 余晓锋, 杨 雨, 等. 流体包裹体在建立四川盆地古地温剖面研究中的应用. *地球科学*, 1998, 23(3): 285~288
- 11 伍大茂, 吴乃苓, 郜建军. 四川盆地古地温研究及其地质意义. *石油学报*, 1998, 19(1): 18~23
- 12 韩永辉, 吴春生. 四川盆地地温梯度及几个深井的热流值. *石油与天然气地质*, 1993, 14(1): 80~84