

文章编号:1672-9854(2008)-02-0027-10

封闭体系有机质与有机碳氢氮恢复动力学研究

彭平安¹, 秦艳¹, 张辉^{1,2}, 刘大永¹, 张善文³, 隋凤贵³, 李钜源³, 李政³

(1 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室; 2 中国科学院研究生院)

(3 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司)



彭平安

摘要 在封闭体系的条件下,对典型的 I、II、III 型干酪根在热演化过程中的损失进行生烃动力学研究,获得了 I、II、III 型干酪根的总量、有机碳、氢以及氮质量损失动力学参数。用 Kinetics 软件计算了封闭体系干酪根有机碳丰度、氢碳原子比和氮碳原子比的恢复系数。认为在对高成熟—过成熟干酪根进行生烃评价时, I、III 型干酪根残余有机碳丰度需要进行恢复,而 II 型干酪根残余有机碳丰度不需要恢复。三种类型干酪根的氢碳原子比均需要进行恢复。

关键词 烃源岩评价; 生烃动力学; 封闭体系; 有机质恢复; 有机碳丰度; 残留干酪根; 氢碳原子比

中图分类号: TE125.2 **文献标识码**: A

彭平安 1960年生, 研究员, 博士生导师。1982年获浙江大学地球化学专业学士学位, 1991年获中国科学院广州地球化学研究所博士学位。主要从事石油天然气地球化学、环境地球化学、生物地球化学研究。发表论文200余篇。曾获中国科学院科技进步一等奖1项, 广东省自然科学一等奖2项; 广东省自然科学二等奖3项; 国家自然科学基金二等奖1项、三等奖1项; 国家教委一等奖等。通讯地址: 510640 广州市天河区五山 1131 信箱; 电话: (020)85290126

高成熟度烃源岩的生烃潜力评价经常牵涉有机质、有机碳的恢复问题。有机质热演化可在实验室内进行模拟,其基本原理是化学反应动力学,将快速升温的实验过程转换成慢速升温的地质过程。化学反应动力学作为一门独立的学科已有一百多年的研究历史,而干酪根热解生烃动力学的研究则始于上世纪60年代,这方面的研究在相当大的程度上吸收了煤和油页岩的热解动力学研究成果,而煤和油页岩的热解动力学研究又可追溯至上世纪20年代^[1]。其间虽然一些研究者提出了不同的动力学研究模型,但直到上世纪60年代末Tissot提出平行反应模型之后,生烃动力学才在某些盆地真正得到应用^[2]。80年代后,生烃动力学模型得到不断完善,逐渐发展成为烃源岩研究的一种重要手段,并普遍应用于有机质类型评价、生排烃史评价、有机质成熟度、甲烷碳同位素动力学等方面的研究^[3-19]。从这些研究工作中可

以看出,人们关心的是生成烃类的演化,因为它直接与石油和天然气的形成相关,而对残留有机质的演化则关注较少。

烃源岩有机质丰度是油气生成的物质基础指标,也是油气资源评价的基本参数。根据干酪根热降解生烃理论^[20-25],烃源岩随着埋藏深度或温度的不断增加,在达到生油门限以后,开始大量生排烃,油气的排出应使一定体积的烃源岩有机质绝对量不断减少,这种减少有可能带来有机质含量的变化。因此,有不少学者认为,对高成熟—过成熟度烃源岩来讲,如果用残余有机碳含量进行烃源岩评价,可能就会失真,因而有必要进行有机质丰度的恢复^[26-30]。但是高成熟—过成熟烃源岩残余有机质丰度是否需要恢复,一直存在着较大的争议。梁狄刚等^[31]认为,随成熟度的增加,烃源岩有机质含量减少并不明显,高成熟—过成熟烃源岩残余有机碳

收稿日期:2008-02-14

本文为“第十一届全国有机地球化学学术会议”(2007.10.20—28)大会宣讲论文的部分内容
基金项目: 本文受国土资源部油气战略选区项目(编号:XQ-2004-03-05)资助

含量与未成熟—低成熟烃源岩残余有机碳含量相差不大,不需要进行原始有机碳含量和原始生烃潜量的恢复。卢双舫等^[32]通过模拟计算表明,地史过程中有机质丰度的变化主要取决于源岩的生、排烃效率,对质量偏差的有机质,有机质的实测丰度随演化程度的增高,不降反升;而对位于高成熟阶段的优质有机质,有机碳的恢复系数可达2以上。秦建中等^[33]通过对海相不同类型烃源岩加水热压模拟实验和自然演化剖面实测,发现未成熟—低成熟阶段到高成熟阶段有机质丰度明显降低,需要进行原始有机碳含量的恢复。经不同类型源岩对比,发现恢复系数与生排烃潜力、干酪根类型、成熟度和有机质含量等因素有关,而与岩性关系不大。钟宁宁等^[34]通过对有机碳含量为0.15%~0.70%的岩石进行了实验研究,并参考了他人一万余个有机碳含量数据,发现各类烃源岩的有机碳含量的变化与成熟度没有明显关系,只与烃源岩的沉积有机相有关;指出评价高—过成熟低有机质丰度的碳酸盐岩,根本不必恢复有机碳含量。钟宁宁等^[35]认为,烃源岩在热演化过程中表现为“增碳”进程或是“减碳”进程,主要受生、排烃效率的控制。当烃源岩生、排烃效率很低时,其总有机碳(TOC)的损失率都为负值,即在成熟演化过程中烃源岩的TOC是增加的。只有生烃潜力很高的I型有机质岩石,在生烃降解率和排烃效率极高的“理想”条件下,才表现为明显的损失率增长(“减碳”进程),只有在这种情况下,恢复原始有机碳才成为必要。

看起来,如果要更确切地讨论有机质或有机碳含量的恢复问题,必须开展残留有机质热变化的动力学研究,获得开放体系与封闭体系不同类型干酪根的损失动力学数据。应用这些数据,结合具体的地质状况,可进行烃源灶有机质总量的恢复,这是石油地质学家真正所需要的。这些数据还可用于探讨广泛关注的有机碳含量、氢碳比的恢复问题。由于开放体系数据与研究结果^[36]即将发表,本文着重讨论封闭体系下的上述两个问题。开放体系与封闭体系对于地质学家都是有用的,他们可根据实际的地质状况进行选择应用。

1 样品和实验方法

1.1 样品

要完整地认识烃源岩有机质热演化的过程和特

征,就要求模拟实验所用的样品成熟度比较低。本次实验采用的样品是意大利白垩系油页岩(I型)、三塘湖盆地上二叠统芦草沟组(P₂l)碳酸盐岩(II型,钟宁宁教授提供)和吐哈盆地侏罗系西山窑组(J₂x)煤。样品的基本地球化学信息如表1所示。

表1 干酪根样品的基础地球化学数据

样品来源 (年代)	TOC (%)	H/C	T _{max} (°C)	类型
意大利油页岩(K)	66.99	1.22	413	I
三塘湖盆地碳酸盐岩(P ₂ l)	71.53	0.99	440	II
吐哈盆地煤(J ₂ x)	69.12	0.95	430	III

1.2 实验方法

样品粉碎至粒径为0.150~0.175 mm (80~100目),经盐酸-氢氟酸(HCl-HF)处理、蒸馏水清洗等,制备成干酪根样品。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。可溶有机质占总有机质含量较低,约为5%左右,对总体研究影响不大。

干酪根样品(10~50 mg)在氩气保护下分别焊封在金管中,金管放置在高压釜中,所有高压釜采用压力并联方式,确保每个高压釜的压力维持在50 MPa,同时高压釜放置在程序温度控制的电炉中。实验过程中,按照2 °C/h及20 °C/h的升温速率对高压釜加热,并在所需的温度关闭控制该高压釜的压力开关,并从电炉中取出相应的高压釜,用冷水淬火,直至到达室温为止。实验过程中温度误差小于1 °C,压力误差小于5 MPa。获得不同升温速率下的各个温度点的残渣,并对其进行定量。

元素分析采用ELIII元素分析仪,使用电子天平称取1 mg研磨过的残渣样品,包裹在锡箔中。将待测样品分批送入ELIII型元素分析仪的自动进样器中,仪器自动分析、监测、打印出测定结果。

通过(1)式算出各个温度点干酪根的质量损失率,得到干酪根质量损失率曲线,进而求得活化能分布。有机碳、氢、氮质量以及碳氢氮总质量的损失率通过下列(2)式进行计算,然后得到其损失率曲线,进而求得活化能分布。

$$K_i(T) = 1 - M_i(T)/M_0 \quad (1)$$

$$FE_i(T) = [M_0 \cdot E_0 - M_i(T) \cdot E_i(T)] / M_0 \cdot E_0 \quad (2)$$

式中: $K_i(T)$ ——温度T时的干酪根质量损失率,0与

1之间变化,0:无损失,1:百分之百损失;

$M_i(T)$ ——温度 T 时的干酪根残余质量,单位可根据需要选取;

T ——热力学温度, K ;

M_0 ——300 °C 恒温后的干酪根质量,单位可根据需要选取;

E_0 ——分别为干酪根初始有机碳、氢、氮含量以及碳氢氮的总含量, %;

$FE_i(T)$ ——分别为温度 T 时有机碳、氢、氮质量以及碳氢氮总量的损失率,0 与 1 之间变化。以下用 $FC_i(T)$ 、 $FH_i(T)$ 、 $FN_i(T)$ 、 $FCHN_i(T)$ 表示;

$E_i(T)$ ——分别为温度 T 时残余干酪根的有机碳、氢、氮含量以及碳氢氮的总含量, %。

有机碳含量的恢复系数定义为生烃前的原始有机碳含量与生烃后残余有机碳含量的比值,所以,有机碳恢复系数 D_c 可表示为

$$D_c(T) = C_0 / C_i(T) \quad (3)$$

式中: $D_c(T)$ ——有机碳恢复系数;

C_0 ——生烃前的原始有机碳含量, %;

$C_i(T)$ ——生烃后残余有机碳含量, %。

由于有机碳质量损失率可进一步表示为

$$\begin{aligned} FC_i(T) &= [M_0 \cdot C_0 - M_i(T) \cdot C_i(T)] / M_0 \cdot C_0 \\ &= 1 - [M_i(T) / M_0] \cdot [C_i(T) / C_0] \\ &= 1 - [1 - K_i(T)] \cdot [C_i(T) / C_0] \end{aligned}$$

因此,

$$D_c(T) = C_0 / C_i(T) = [1 - K_i(T)] / [1 - FC_i(T)] \quad (4)$$

同理,碳氢氮丰度、氢碳原子比和氮碳原子比的恢复可分别表示为

$$D_{CHN}(T) = [1 - K_i(T)] / [1 - FCHN_i(T)] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} D_{HC}(T) &= \frac{H_0}{C_0 / 12} \cdot \frac{C_i(T)}{H_i(T)} = \frac{H_0}{H_i(T)} \cdot \frac{C_i(T)}{C_0} \\ &= \frac{1 - K_i(T)}{1 - FH_i(T)} \cdot \frac{1 - FC_i(T)}{1 - K_i(T)} = \frac{1 - FC_i(T)}{1 - FH_i(T)} \end{aligned} \quad (6)$$

$$D_{NC}(T) = \frac{1 - FC_i(T)}{1 - FN_i(T)} \quad (7)$$

式中: $D_{CHN}(T)$ ——碳氢氮丰度恢复系数;

$D_{HC}(T)$ ——氢碳原子比恢复系数;

$D_{NC}(T)$ ——氮碳原子比恢复系数;

H_0 ——生烃前的原始有机氢含量, %;

$H_i(T)$ ——生烃后残余有机氢含量, %;

C_0 ——生烃前的原始有机碳含量, %;

$C_i(T)$ ——生烃后残余有机碳含量, %。

根据化学反应动力学基本原理,有机质热演化过程基本遵循化学动力学一级反应^[37],可表述为

$$X(t) = \sum X_i(t) \quad (8)$$

$$X_i(t) = X_{i0} [1 - \exp(-k_i t)] \quad (9)$$

其中, k_i 的计算根据 Arrhenius 公式

$$k_i = A_i \exp(-E_i / RT) \quad (10)$$

式中: X ——时间 t 时总的干酪根质量损失量,单位可根据需要选取;

X_i ——第 i 个反应在时间 t 时的干酪根质量损失量,单位同 X ;

X_{i0} ——第 i 个反应母体干酪根质量损失量 X_i 的最大潜力;单位同 X ;

k_i ——反应速率常数,单位视损失量和时间的单位而定;

t ——时间,单位可根据需要选取;

E_i ——活化能,常数;

A_i ——指前因子, s^{-1} ;

R ——气体常数;

T ——热力学温度, K 。

式(5)和式(6)表明 X_i 仅为温度及时间的函数,由实验得出的动力学参数可外推到地质的时间尺度,用古地温代替温度 T ,利用式(5)和式(6)即可计算出任一地质时间的干酪根质量损失率。同理,也可计算出任一地质时间有机碳、氢、氮质量以及碳氢氮总量的损失率。最后,通过式(4)——(7)计算出对应的恢复系数。

2 结果与讨论

2.1 干酪根总量及其有机碳、氢、氮质量损失量

三种类型干酪根总量及其有机碳、氢、氮质量损失量数据如表 2 所示。从表 2 中可以看出,在整个热演化过程中,三种类型干酪根随热模拟温度的升高(即热演化程度的增高),干酪根总量及其有机氢、氮质量损失量均呈现增大趋势,并且在同一升温速率下, I 型干酪根总量及其有机氢、氮质量损失量最

表2 I、II和III型干酪根样品在不同升温速率时的损失量数据

	升温速率 2℃/h					升温速率 20℃/h				
	温度(℃)	总量(mg/g)	有机碳(mg/g)	氢(mg/g)	氮(mg/g)	温度(℃)	总量(mg/g)	有机碳(mg/g)	氢(mg/g)	氮(mg/g)
I型干酪根损失量	301.7	8.64	15.72	12.63	22.07	300	0.00	0.00	0.00	0.00
	320.9	28.62	57.90	172.07	23.61	319	14.40	11.15	69.06	0.25
	339.3	65.25	121.13	347.53	25.49	357.7	45.35	54.48	265.74	0.34
	360.0	102.36	185.16	462.18	45.72	376.4	79.89	118.84	433.95	8.73
	382.9	166.37	257.01	583.32	100.51	382.2	99.72	161.33	465.31	20.49
	407.8	283.61	338.51	682.29	215.58	407.8	172.66	260.58	597.05	86.78
	432.6	321.05	356.10	737.44	266.36	432.7	255.67	308.52	685.37	157.73
	456.8	346.28	360.20	771.67	331.28	456.9	313.69	325.72	732.78	218.87
	482.0	348.69	361.71	792.95	398.02	481.6	329.50	331.55	768.17	275.80
	506.6	350.32	340.92	810.91	426.39	506.8	332.97	332.37	789.69	332.13
	530.1	350.91	336.75	820.28	446.50	530.6	334.98	325.28	797.33	365.81
	554.0	351.20	330.91	836.28	457.25	553.5	337.26	318.26	814.64	390.03
	578.2	352.87	322.01	849.58	464.06	576.3	341.76	315.86	831.77	430.29
II型干酪根损失量	602.4	353.78	325.10	870.42	485.26	602.2	351.07	328.98	861.20	457.79
	301.7	11.77	12.87	57.03	22.46	300	0.00	0.00	0.00	0.00
	320.9	20.32	15.64	93.14	22.54	319	4.79	0.61	14.38	1.09
	339.3	42.70	35.26	190.36	23.81	336.6	17.12	8.44	31.14	2.15
	360.0	65.94	70.36	552.95	30.39	357.7	24.19	21.99	151.67	3.03
	382.9	116.08	128.77	736.99	70.29	376.4	52.16	52.61	419.60	6.40
	407.8	208.28	197.01	770.03	142.03	382.2	56.95	56.89	573.30	6.87
	432.6	277.91	258.72	807.04	241.34	407.8	98.71	114.24	669.05	21.84
	456.8	299.28	271.88	822.00	302.41	432.7	167.63	174.39	736.67	56.74
	482.0	299.72	258.26	832.54	359.80	456.9	256.69	242.06	774.99	166.30
	506.6	300.21	255.62	837.25	387.94	481.6	283.39	253.85	798.42	224.24
	530.1	300.49	251.48	838.77	438.63	506.8	289.56	253.00	811.45	282.56
	554.0	301.23	251.85	840.12	457.90	530.6	291.37	251.23	823.37	353.18
	578.2	301.27	250.22	848.29	468.16	553.5	293.66	252.01	832.19	390.26
III型干酪根损失量	602.4	302.11	246.52	852.99	477.62	576.3	294.46	252.42	844.06	420.35
						602.2	296.53	253.75	848.42	456.41
	301.7	3.74	3.79	25.50	27.32	300	0.00	0.00	0.00	0.00
	320.9	31.95	4.96	65.85	36.43	319	10.56	0.73	11.38	3.76
	339.3	73.72	9.25	125.73	49.98	336.6	24.62	1.65	41.87	6.71
	360.0	106.81	12.96	261.91	76.23	376.4	90.95	3.86	231.25	38.93
	382.9	147.60	17.89	365.80	104.97	382.2	94.01	4.01	259.47	45.92
	407.8	168.58	24.88	492.27	141.54	407.8	129.78	6.91	386.24	78.86
	432.6	178.90	29.56	530.92	155.65	432.7	139.12	11.15	444.58	108.04
	456.8	204.80	42.43	578.86	192.70	456.9	163.38	17.76	508.90	139.81
	482.0	212.32	54.67	596.88	241.55	481.6	181.55	31.05	551.61	169.29
	506.6	224.76	63.77	636.86	282.53	506.8	204.51	46.39	593.32	214.96
	530.1	237.94	78.76	659.18	308.67	530.6	214.84	56.49	632.02	250.51
	554.0	251.12	93.64	714.37	337.03	553.5	231.84	73.42	672.05	289.11
	578.2	255.87	98.96	723.58	373.99	576.3	241.66	84.40	704.43	350.33
	602.4	257.26	99.62	743.03	398.92	602.2	247.66	91.25	732.66	388.83

大,Ⅲ型干酪根的损失量最小,Ⅱ型干酪根介于之间。但是,有机碳质量损失量的变化趋势在三种类型干酪根中存在明显差异。Ⅰ、Ⅱ型干酪根有机碳质量损失量随热模拟温度的升高,先增大后减小;而Ⅲ型干酪根随热模拟温度的升高,有机碳质量损失量始终呈现增大趋势。在2℃/h和20℃/h两种升温速率条件下,三种类型干酪根总量及其有机碳、氢、氮质量损失量变化趋势是相似的,但无论是Ⅰ型、Ⅱ型还是Ⅲ型干酪根样品,升温速率较小的条件下总比在升温速率较大条件下损失量高,即快速升温比慢速升温的曲线相对滞后,反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系。

国内外有不少学者通过干酪根热失重分析来评价干酪根^[38-40]。杨万里等^[41]研究表明,松辽盆地Ⅰ、Ⅱ_A和Ⅲ型干酪根在550℃时热失重分别为60.1%、57.4%和33.6%。Espitalié^[42]的热失重分析表明,以美国绿河页岩为代表的Ⅰ型干酪根在600℃时热失重达85%,巴黎盆地下托亚斯统Ⅱ型干酪根在600℃时热失重达70%,而喀麦隆杜亚拉盆地上白垩统Ⅲ型干酪根仅为30%。Dow^[43]研究表明,藻质型干酪根的热失重为66%,类脂型为40%,而腐殖型仅为16%。Behar^[44]对Toarcian页岩和Mahakam煤的研究表明,在开放体系下Ⅱ和Ⅲ型干酪根在600℃时的热失重分别为58.1%和33.0%,而封闭体系下金管热解Ⅱ和Ⅲ型干酪根500℃时的损失量分别为45.3%和30.7%。

本文的研究表明,在2℃/h的升温速率下,Ⅰ型干酪根的总量损失量最高可达35.4%,Ⅱ型干酪根为30.2%,而Ⅲ型干酪根仅为25.7%,与前人研究的结果存在一定的差别,尤其是Ⅰ、Ⅱ型干酪根。这主要有两个原因:(1)采用不同的热模拟方法,在封闭的热解体系中,反应物和产物(液态烃、水、烃类气体和非烃气)共存于体系之中,产物可能发生二次降解、合成和聚合;而前人所用的多为开放体系,其反应产物,包括气态和液态产物可随生随排,产物与反应物之间同时滞留的时间较短,二次反应的机会较少,干酪根热解反应过程进行得比较彻底,反应效率比较高。因此,在封闭体系中干酪根总量损失量比较小。(2)初始H/C原子比的影响。郝石生等^[45]研究表明,H/C原子比与总失重量基本成线性关系。

在2℃/h的升温速率下,Ⅰ、Ⅱ型干酪根氮质

量损失量比较接近,最高分别可达48.5%和47.8%,而Ⅲ型干酪根为39.9%。Ⅰ型干酪根氢质量损失量最高可达87.0%、Ⅱ型干酪根为85.3%,而Ⅲ型干酪根为74.3%。Ⅰ型干酪根有机碳质量损失量最大为36.2%、Ⅱ型干酪根为27.2%,而Ⅲ型干酪根为10.0%。对于三种类型干酪根,无论是在2℃/h的升温速率下,还是在20℃/h的升温速率下,有机碳质量损失量都与氢质量损失量呈线性关系(尤其是Ⅰ型干酪根),这与Baskin^[46]、Dung^[47]的研究结果一致。Baskin^[46]研究表明,H/C比减少准确地反映了通过烃的生成造成干酪根有机碳的损失。另外,Dung^[47]通过研究澳大利亚油页岩也发现有机碳转化率与干酪根的H/C比具有非常好的相关性。

2.2 干酪根总量及其有机碳、氢、氮质量损失动力学参数

生烃动力学参数采用美国加州大学Lawrence Livermore国家实验室Kinetics软件进行处理与计算,数据处理与计算方法参见刘金钟等^[48]。根据热解条件和干酪根总量损失量及其有机碳、氢、氮质量损失量转化率数据,运用Kinetics软件处理后得到指前因子(A)及活化能(E)分布(图1)。

从图1可以看出,在三种类型干酪根中,Ⅰ、Ⅱ型干酪根总量及其有机碳质量损失的指前因子均比Ⅲ型干酪根大。而氢质量损失的指前因子表现为Ⅱ型干酪根最大,Ⅰ型干酪根最小;氮质量损失的指前因子则为Ⅲ型干酪根最大,Ⅱ型干酪根最小。

从图1a中可以看出,Ⅰ型干酪根总量损失的活化能集中在44~68 kcal·mol⁻¹之间,活化能分布呈对称峰型,主峰为58 kcal·mol⁻¹,所占的比例为36.0%;Ⅱ型干酪根样品的活化能集中在48~68 kcal·mol⁻¹之间,活化能呈单峰型分布,主峰活化能为58 kcal·mol⁻¹,所占的比例为56.9%;Ⅲ型干酪根的活化能分布分散,在44~68 kcal·mol⁻¹之间,活化能分布呈多峰型,第一主峰活化能为49 kcal·mol⁻¹,所占的比例为25.1%。

从图1b中可以看出,Ⅰ、Ⅱ型干酪根有机碳质量损失的活化能分布特征与其对应的干酪根总量损失活化能分布特征相似,而Ⅲ型干酪根则明显不同。Ⅰ型干酪根有机碳损失的活化能主要分布在49~66 kcal·mol⁻¹之间,主峰为55 kcal·mol⁻¹,所占的比例为33.8%;而Ⅱ型干酪根样品的活化能主

要分布在 $52\sim 68\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,主峰活化能为 $62\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,所占的比例为 48.8%。Ⅲ型干酪根的活化能分布在 $46\sim 66\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,主峰活化能为 $62\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,所占的比例为 26.7%。

从图 1c、1d 中可以看出,三种类型干酪根氢、氮质量损失的活化能均呈多峰分布。Ⅰ型干酪根氢质

量损失的活化能主要分布在 $44\sim 68\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,主峰为 $50\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,所占的比例为 25.1%;而Ⅱ型干酪根样品活化能主要分布在 $58\sim 68\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,缺失低活化能部分,主峰为 $58\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,所占的比例高达 66.9%;Ⅲ型干酪根活化能分布在 $47\sim 68\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,活化能分布呈多峰型,第一主峰

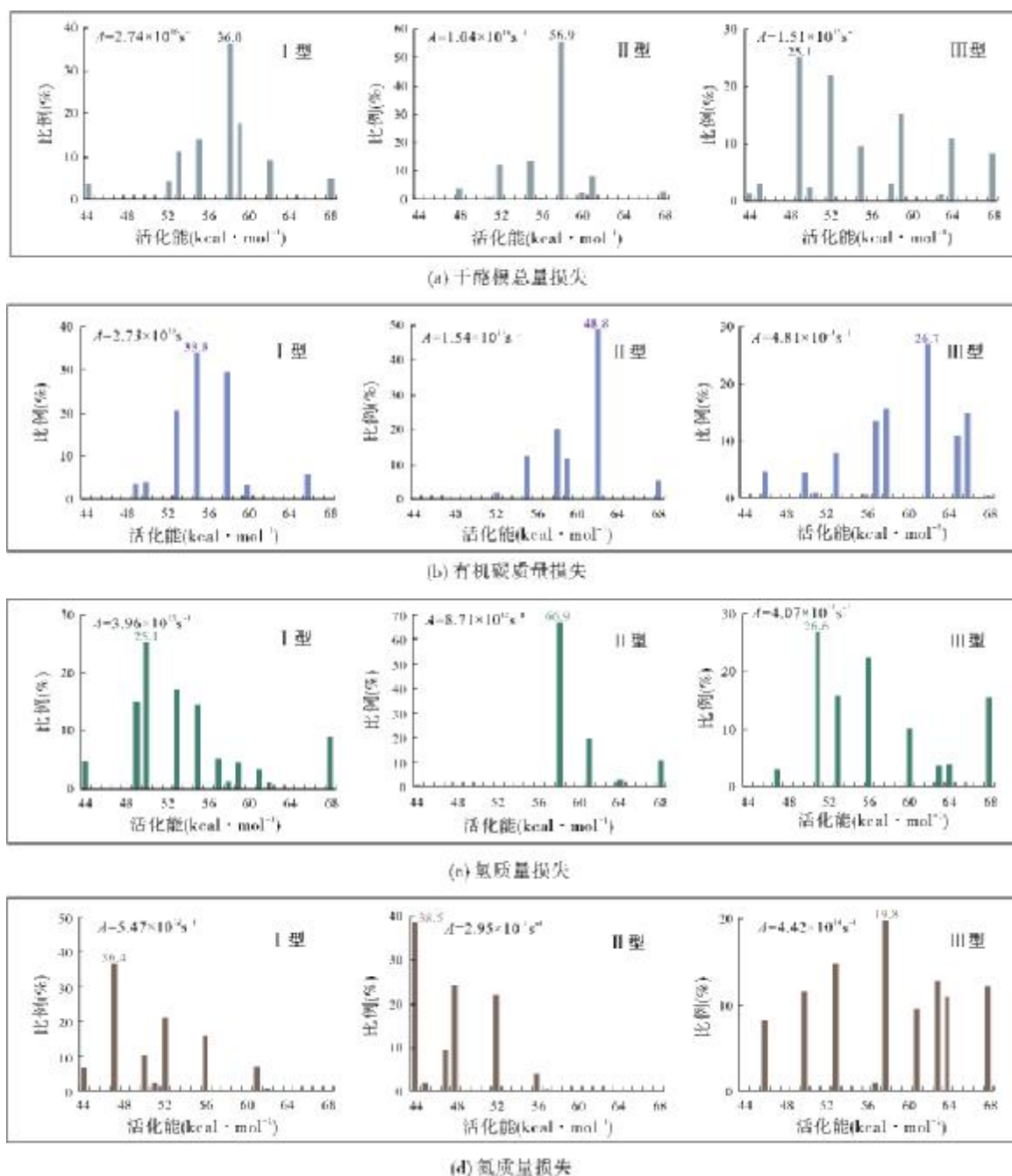


图 1 三种类型干酪根总量(a)、有机碳(b)、氢(c)和氮(d)质量损失动力学参数

A 指前因子

活化能为 $51 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所占的比例为 26.6%。

从图 1d 中可以看出, I 型干酪根氮质量损失的活化能分布在 $44 \sim 61 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 主峰为 $47 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所占的比例为 36.4%; 而 II 型干酪根氢质量损失的活化能分布在 $44 \sim 56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 第一主峰活化能为 $44 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所占的比例为 38.5%。III 型干酪根活化能分布在 $46 \sim 68 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 活化能呈多峰分布, 第一主峰活化能为 $58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所占的比例为 19.8%。

2.3 干酪根有机碳丰度、H/C 和 N/C 原子比及碳氢氮总丰度的恢复

石油的生成普遍地被认为是干酪根的热降解过程, 烃源岩中有机质向烃类物质转换是在地质时间尺度上发生的化学反应。在实验室可控条件下烃源岩中有机质发生的化学反应具有的化学动力学性质, 可以认为与地质演化过程相似, 因而实验得到的动力学参数可以用来进行地质条件下热解生烃的地球化学模拟和重现。

现根据干酪根热解实验得到的 I、II、III 型干酪根总量以及有机碳、氢、氮质量损失的动力学参数, 应用 Kinetics 专用软件对动力学参数进行数据计算和处理, 结果表明 I、II、III 型干酪根的动力学模拟计算结果与实验数据非常吻合(图 2)。这就表明, 上述试验数据可以用动力学方法外推到地质实际中。

本文借用了 Sweeney 等^[11]提出的 Easy% R_o 参数对模拟实验的热演化程度进行定量。其方法是将相应的升温速率条件以及文献提供的动力学参数^[11]输入到 Kinetics 软件, 计算出不同温度点所对应的反应率 G, 根据公式

$$\text{Easy}\%R_o = \exp(-1.6 + 3.7G) \quad (11)$$

从而得到各实验温度点的反射率参数 Easy% R_o 。将实验获得的 I、II、III 型干酪根总量以及有机碳、氢、氮质量损失动力学参数输入到 Kinetics 软件, 可得到不同演化阶段 R_o 对应的干酪根总量以及有机碳、氢、氮质量损失转化率, 从而通过式(4)—(7)分别计算出有机碳、碳氢氮总量、H/C 和 N/C 原子比的恢复系数, 然后分别建立 I、II、III 型干酪根有机碳、碳氢氮总量、H/C 和 N/C 原子比的恢复系数与反射率 R_o 的关系曲线(图 3)。

从图 3a 可以看出, 三种类型干酪根有机碳丰度恢复系数变化有一定的差异。随热演化程度 R_o 的增大, I 型干酪根有机碳丰度恢复系数逐渐增大, 在 $R_o = 0.63\%$ 时达到最大值 1.12, 随后恢复系数逐渐减小, 在 $R_o > 2.12\%$ 以后, 恢复系数基本保持在 1.01 不变; III 型干酪根有机碳丰度恢复系数先是逐渐减小, 在 $R_o = 3.20\%$ 时减小到 0.82。II 型干酪根有机碳丰度恢复系数变化较少, 总体上先微弱地增大然后减小, 在 $R_o = 1.16\%$ 时减小到 0.96, 随后保持不变。

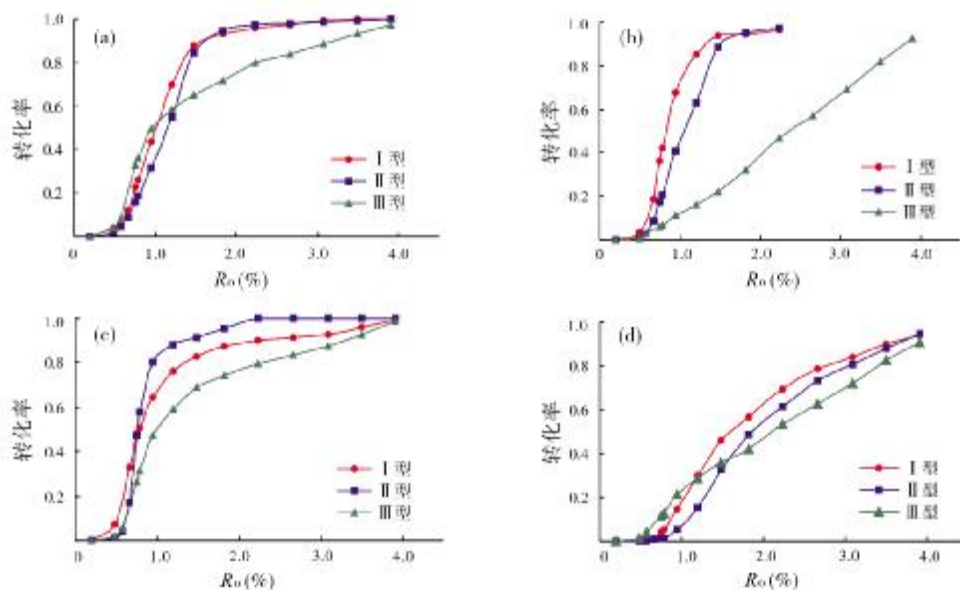


图 2 三种类型干酪根总量(a)、有机碳(b)、氢(c)和氮(d)质量损失转化率与成熟度的关系

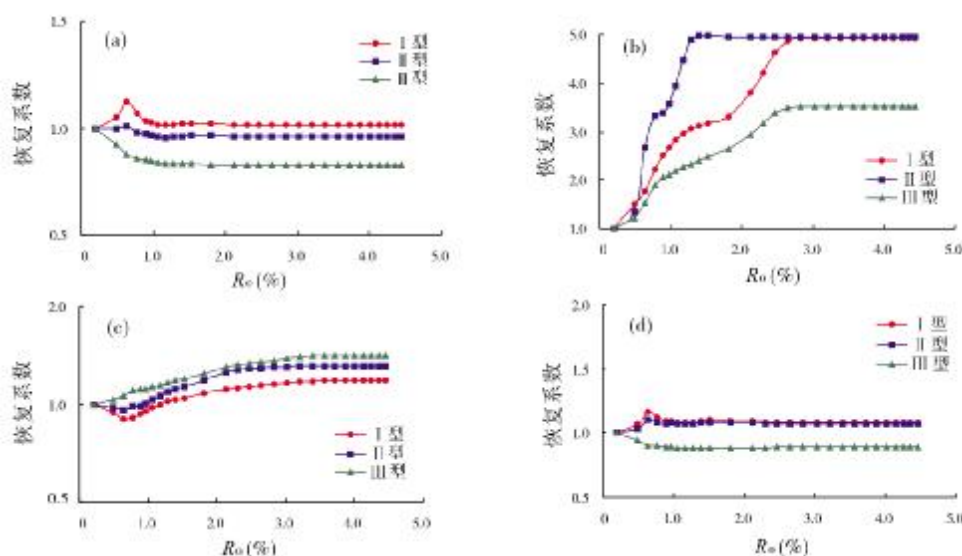


图3 三种类型干酪根的有机碳丰度(a)、氢碳原子比(b)、氮碳原子比(c)以及碳氢氮总丰度(d)的恢复系数

图3的数据表明,在对高成熟—过成熟I型干酪根进行生烃评价时,残余有机碳丰度需要进行恢复,而对于II型干酪根进行生烃评价时,残余有机碳丰度不需要进行恢复。这与前人的研究结果具有一致性^[31,34-35]。III型干酪根随热演化程度的增加有机质丰度逐渐增大,这与Durand等^[49]的研究结果一致。Durand等^[49]对杜阿拉盆地上白垩统干酪根的研究表明,随着埋藏深度的增加,有机碳丰度逐渐增大。因此,在对III型干酪根进行生烃评价时,残余有机碳丰度需要进行恢复。

从图3b可以看出,三种类型干酪根H/C原子比恢复系数变化较相似,随热演化程度的增加,I、II、III型干酪根H/C原子比恢复系数逐渐增大,即在地质演化过程中干酪根H/C原子比在不断减小。Vandenbroucke等^[38]、Dow^[43]和Durand等^[49]的研究表明,随着演化程度的增加(或埋藏深度的增加),干酪根H/C原子比逐渐减小。但是I型干酪根的H/C原子比恢复系数在 $R_o=3.02\%$ 时达到最大值4.93,在 $R_o>3.02\%$ 以后,基本保持不变。II型干酪根H/C原子比恢复系数在 $R_o=1.40\%$ 时达到4.98;在 R_o 介于1.40%至1.80%之间时略有减小;在 $R_o>1.80\%$ 以后保持不变。而III型干酪根H/C原子比恢复系数在 $R_o=3.02\%$ 时达到最大值3.50;在 $R_o>3.02\%$ 以后基本保持不变。

从图3c可以看出,随热演化程度的增加,I、II型干酪根N/C原子比恢复系数先减小后增大,而III型干酪根一直增大。I型干酪根的N/C原子比恢

复系数在 $R_o=0.63\%$ 时降到最小0.84,然后逐渐增大到1.24;在 $R_o>3.39\%$ 以后基本保持不变。II型干酪根的N/C原子比恢复系数在 $R_o=0.63\%$ 时降到0.94,然后逐渐增大到1.39;在 $R_o>3.20\%$ 以后基本保持不变。III型干酪根的N/C原子比恢复系数在 $R_o=3.56\%$ 时增大到1.50;在 $R_o>3.56\%$ 以后基本保持不变。

从图3d可以看出,I、II、III型干酪根碳氢氮总含量恢复系数的变化趋势与有机碳丰度恢复系数的变化趋势相似,而且I、II型干酪根碳氢氮总含量恢复系数曲线几乎重合。I、II型干酪根碳氢氮总含量恢复系数在 $R_o=0.63\%$ 时均达到最大值,分别为1.16和1.11;在 $R_o>0.63\%$ 以后开始减小,I型在 $R_o=2.12\%$ 时降到最小1.09,II型在 $R_o=2.47\%$ 时降到最小1.08。而III型干酪根碳氢氮总含量恢复系数在 $R_o=0.89\%$ 时降到最小0.89,在 $R_o>0.89\%$ 以后基本保持不变。

本文的结果是根据低成熟I、II、III型干酪根的动力学模拟试验得到的,所求取的有机质动力学参数可以用动力学方法外推到地质实际中。因此,在应用时需要根据待研究地区烃源岩所受地热史等参数,以本文得到的参数作为参照指标,用动力学软件计算出具体地质时期中干酪根总量以及有机碳、氢、氮质量损失转化率,从而计算出该地质条件下的干酪根的有机碳、H/C和N/C原子比的恢复系数。

值得注意的是本次研究没考虑岩石的变化因素,有机碳含量指的是有机碳/有机质比值,但常用的有机碳含量指的是有机碳/岩石比值,因此,实际

应用时,还应考虑岩石的压实与成岩作用,结合上述动力学研究结果才能做到真正意义上岩石有机碳含量的恢复。

3 结论

本研究通过封闭体系 I、II、III 型干酪根生烃动力学模拟试验,系统分析了 I、II、III 型残留干酪根热解演化特征并分别计算了 I、II、III 型干酪根总量以及有机碳、氢、氮质量损失动力学参数。I 型干酪根总量以及有机碳、氢、氮质量损失的活化能分布范围分别为 44~68、49~66、44~68、44~61 kcal·mol⁻¹; II 型干酪根活化能分布范围分别为 48~68、52~68、58~68、44~56 kcal·mol⁻¹; III 型干酪根活化能分布范围分别为 44~68、47~68、47~68、46~64 kcal·mol⁻¹。此数据可用于烃源灶有机质、有机碳总量的恢复研究。

用动力学方法研究了干酪根的有机碳、碳氢氮总含量、H/C 和 N/C 原子比的恢复系数。结果表明,在 R_o 介于 0.20%~4.45% 之间, I 型干酪根有机碳丰度、碳氢氮总含量、氢碳和氮碳原子比的恢复系数依次为 1~1.12、1~1.16、1~4.93 和 0.84~1.24; II 型干酪根依次为 0.96~1.01、1~1.11、1~4.98 和 0.94~1.39。III 型干酪根依次为 1~0.82、1~0.88、1~1.51 和 1~1.50。因此在对高成熟—过成熟干酪根进行生烃评价时, I、III 型干酪根残余有机碳丰度需要进行恢复,而 II 型干酪根残余有机碳丰度不需要进行恢复。三种类型干酪根的 H/C 原子比均需要进行恢复。

本文提出了应用生烃动力学来研究干酪根有机碳、碳氢氮总含量、H/C 和 N/C 原子比恢复的方法,并应用其热解动力学参数提出了 I、II、III 型干酪根有机碳、碳氢氮总含量、H/C 和 N/C 原子比恢复模型,对于烃源灶的评价具有意义。

参考文献

- [1] Maier C G, Zimmerley S R. The chemical dynamics of the transformation of the organic matter to bitumen in oil shale[J]. Univ Utah Bull, 1924, 14(7): 62-81.
- [2] Tissot B P. Premiers donnees sur les mecanismes et la cinetique de la formation du petrole dans les sediments: simulation dun schema reactionnel sur ordinateur[J]. Revue de Institut Francais du Petrole, 1969, 24: 470-501.
- [3] Connan J. Time-temperature relation in oil genesis [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58: 2516-2521.
- [4] Campbell J H, Gallegos G, Gregg M. Gas evolution during oil shale pyrolysis [J]. Fuel, 1980, 59: 718-732.
- [5] Rohrback B G, Peters K E, Kaplan I R. Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments(II): Oil and gas generation[J]. AAPG Bulletin, 1984, 68: 961-970.
- [6] Behar F, Vandenbroucke M. Chemical modeling of kerogens. Org Geochem, 1987, 11(1): 15-24.
- [7] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking: advances in organic geochemistry 1991[J]. Org Geochem, 1992, 19: 173-189.
- [8] Tissot B P, Pelet R, Ungerer P. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation [J]. AAPG Bulletin, 1987, 71: 1445-1466.
- [9] Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. Nature, 1987, 327: 52-54.
- [10] Burnham A K, Sweeney J J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance[J]. Geochimical et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 2649-2657.
- [11] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [12] 刘金钟,唐永春. 多冷阱热解气相色谱仪对生油岩生烃动力学的研究[J]. 科学通报, 1996, 41(11): 1021-1024.
- [13] Makhous M, Galushkin Y, Lopatin N. Burial history and kinetic modeling for hydrocarbon generation[Part I]:The GALO model [J]. AAPG Bulletin, 1997, 81: 1660-1678.
- [14] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. Chemical Geology, 2000, 64: 2673-2687.
- [15] Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction Kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 517-532.
- [16] 熊永强,耿安松,王云鹏,等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. 中国科学: D 辑 地球科学, 2001, 31(4): 315-320.
- [17] 帅燕华,邹艳荣,彭平安. 塔里木盆地库车坳陷煤成气甲烷碳同位素动力学研究及其成藏意义[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 69-75.
- [18] Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Liu Jingzhong. Kinetic-simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: Application to identification and assessment of coal-derived methane from Zhongba Gas Field (Sichuan Basin, China) [J]. Chemical Geology, 2004, 213: 325-338.
- [19] 耿新华,耿安松,熊永强,等. 海相碳酸盐岩烃源岩热解动力学研究:气液态产物演化特征[J]. 科学通报, 2006, 51(5): 582-588.
- [20] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration [M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1978, 1-362.
- [21] 傅家谟,刘德汉. 碳酸盐岩有机质演化特征与油气评价[J]. 石油学报, 1982, 3(1): 1-9.
- [22] 郝石生. 对碳酸盐生油岩的有机质丰度及其演化特征的讨论 [J]. 石油实验地质, 1984, 6(1): 67-71.
- [23] Jones R W. Comparison of carbonate and shale source rocks [A]/Palacas J G. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks[C]. AAPG Studies in Geology, 1984, 18: 163-180.
- [24] 张厚福. 石油地质学新进展[J]. 石油与天然气地质, 1992, 13(3): 351-354.
- [25] 程克明,王兆云,钟宁宁,等. 碳酸盐岩油气生成理论与实践[M]. 北京:石油工业出版社, 1996: 1-108.

- [26] 郭立言, 顾信章, 盛志伟, 等. 生油岩热解快速定量评价 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 30-31.
- [27] 金强. 生油岩原始有机碳恢复方法的探讨 [J]. 石油大学学报, 1989, 13(5): 1-8.
- [28] 郝石生, 高岗, 王飞宇, 等. 高过成熟海相烃源岩 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1996.
- [29] 夏新宇, 洪峰, 赵林. 烃源岩生烃潜力的恢复探讨——以鄂尔多斯盆地奥陶统碳酸盐为例 [J]. 石油与天然气地质, 1998, 19(4): 307-312.
- [30] 赵政璋, 秦建中, 许怀先, 等. 青藏高原海相烃源岩的油气生成 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [31] 梁狄刚, 张水昌, 张宝民, 等. 从塔里木盆地看中国海相生油问题 [J]. 地学前缘, 2000, 7(4): 534-547.
- [32] 卢双舫, 薛海涛, 钟宁宁. 地史过程中烃源岩有机质丰度和生烃潜力变化的模拟计算 [J]. 地质论评, 2003, 49(3): 292-297.
- [33] 秦建中, 金聚杨, 刘宝泉. 海相不同类型烃源岩有机质丰度热演化规律 [J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(2): 177-184.
- [34] 钟宁宁, 耿安松. 中国典型叠合盆地碳酸盐岩烃源岩生烃机理与效率 [R]. 北京: 石油大学, 2001.
- [35] 钟宁宁, 卢双舫, 黄志龙, 等. 烃源岩 TOC 值变化与其生烃效率关系的探讨 [J]. 沉积学报, 2004, 22: 73-78.
- [36] 张辉, 彭平安, 刘大永, 等. 开放体系下有机质与有机碳、氢、氮损失动力学研究 [J]. 地质学报, 2008, 82(5): 待刊.
- [37] Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: Influence of kerogen type [J]. Org Geochem, 1997, 26(3-4): 281-287.
- [38] Vandenbroucke M, Albrecht P, Durand B. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon)-III: Comparison with the early Toarcian shales, Paris basin, France [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40, 1241-1249.
- [39] Durand B. Kerogen-insoluble organic matter from sedimentary rocks [M]. Paris: Editions Technip, 1980.
- [40] 黄第藩, 李晋超, 周嘉红, 等. 陆相有机质演化和成烃原理 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1984: 165-183.
- [41] 杨万里. 松辽陆相盆地石油地质 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1985.
- [42] Espitalié J. Source rock characterization method for petroleum exploration [C]. The 9th offshore Technology Conference, 1977: 439-444.
- [43] Dow W D. Kerogen studies and geological interpretations [J]. Journal of Geochemical exploration, 1977, 7(2): 79-99.
- [44] Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 247-260.
- [45] 郝石生, 贾振远. 碳酸盐岩油气形成与分布 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1989: 162-163.
- [46] Baskin D K. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion [J]. AAPG Bulletin, 1997, 81(9): 1437-1450.
- [47] Dung N G. Pyrolysis behavior of Australian oil shales in a fluidized bed reactor and in a material balance modified Fischer assay retort [J]. Fuel, 1989, 68: 1570-1579.
- [48] 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 [J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187-1191.
- [49] Durand B, Espitalié J. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon)-II: Evolution of kerogen [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40(7): 801-808.

编辑: 赵国宪

Kinetics of Kerogen Transformation by Heating in Closed System

Peng Ping'an, Qin Yan, Zhang Hui, Liu Dayong,
Zhang Shanwen, Sui Fenggui, Li Juyuan, Li Zheng

Abstract: It is described on kinetics of kerogen transformation in closed system by means of heating simulation in laboratory. The kinetic parameters for transformation of kerogen, including Types I, II and III, and their organic carbon, hydrogen and nitrogen, were determined. Using commercial available Kinetics software, the obtained kinetic parameters were applied to calculate recovery coefficients of organic carbon abundance, atomic H/C and N/C ratios in kerogens. The result shows that at the range of Ro from 0.20% to 4.45%, the recovery coefficients of organic carbon, total amount of carbon, hydrogen and nitrogen, atomic of H/C and N/C ratios for Type I kerogen are respectively from 1.00 to 1.12, from 1.00 to 1.16, from 1.00 to 4.93, and from 1.00 to 1.24; while the coefficients for Type II kerogen are respectively from 0.96 to 1.01, from 1 to 1.11, from 1 to 4.98, and from 1 to 1.39; and the coefficients for Type III kerogen are respectively from 0.62 to 1.00, from 0.88 to 1.00, from 1.00 to 1.51, and from 1.00 to 1.50. In term of above data, it is concluded that abundance of residual organic carbon must be recovered when the potential of hydrocarbon generation are estimated at high or over mature stage for Types I and III kerogen while the abundance of residual organic carbon is unnecessary to be recovered for Type II kerogen. Atomic H/C ratio needs to be recovered for all types of kerogen. These kinetic data provided are useful to calculate the amount of original organic matter, organic carbon, hydrogen and nitrogen in source rocks at closed system in sedimentary basins.

Key words: Source rock evaluation; Kinetics of kerogen transformation; Closed system; Recovery of organic matter; Remnant kerogen; Organic carbon abundance; Atomic H/C ratio

Peng Ping'an: male, Professor of Geochemistry, Doctoral Advisor. Add: The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Post Box 1131, Wushan, Guangzhou, 510640 China