

# 海相碳酸盐岩干酪根热解成气过程 及其碳同位素演化特征

耿新华<sup>1,2</sup>, 耿安松<sup>2</sup>

(1 广州大学化学化工学院)

(2 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)

**摘要** 应用高压封闭体系,对海相碳酸盐岩干酪根进行了热裂解模拟实验,并从气态烃、非气态烃产率及碳同位素演化特征等方面,探讨了海相碳酸盐岩干酪根作为气源的生气机理。在模拟实验基础上,结合专用 Kinetics 软件求取碳酸盐岩干酪根裂解产气动力学参数(活化能和指前因子),并将模拟实验结果外推至地质条件下,探讨其动力学模型的实际应用。结果表明,在该地质条件下,甲烷在 EasyR<sub>o</sub> 为 0.9% 时进入主生气期(转化率为 10%), 2.9% 时主生气期结束(转化率为 90%)。乙烷至戊烷在 EasyR<sub>o</sub> 为 1.1% 时进入主生气期(转化率 10%), 2.7% 时主生气期结束(转化率 90%)。该研究成果为我国海相碳酸盐岩裂解气的判识、资源评价提供了可靠的实验依据。

**关键词** 碳酸盐岩; 烃类气; 非烃类气; 干酪根; 碳同位素; 生气动力学; 热解模拟

**中图分类号**: TE125.2

**文献标识码**: A

海相天然气的形成,相对于原油更为复杂,它既可来源于干酪根裂解气,也可来源于原油的裂解气<sup>[1-3]</sup>。在我国,海相碳酸盐岩地层有近 $300 \times 10^4 \text{ km}^2$  的分布,沉积厚度近万米,是我国的主要气源岩,海相碳酸盐岩的油气勘探应该具有广阔的前景。由于海相碳酸盐岩干酪根裂解成气母质、生气机理相对更为复杂,碳酸盐岩的油气生成能力和生烃特征值得重视。近年来,基于化学动力学原理的定量模拟实验用于原油裂解产气研究取得了许多成就<sup>[4-13]</sup>。为了客观评价海相碳酸盐岩干酪根裂解成气产率,再现裂解产气过程,本文对古生界海相碳酸盐岩 II 型干酪根进行了热裂解模拟实验,从烃类气体、非烃类气体组分特征以及含碳气体碳同位素组成等方面进行研究,探讨碳酸盐岩干酪根在裂解成气过程中的演化特征,同时通过计算动力学参数,建立碳酸盐岩干酪根裂解成气的化学动力学模型,该研究有助于海相碳酸盐岩进行准确有效的资源量预测和评估。

## 1 样品和实验

实验所用样品为三塘湖盆地芦草沟组海相碳酸盐岩样品(表1),是目前国内能找到的成熟度较低( $R_o$ 平均为0.53%)的海相碳酸盐岩样品。干酪根的制备过程详见文献[14]。

表1 热解模拟实验样品有机地化分析结果

盆地	层位	岩性	干酪根		原岩		
			TOC (%)	TOC (%)	$T_{max}$ (°C)	$S_1+S_2$ (mg/g)	HI (mg/g)
三塘湖	P <sub>2</sub>	石灰岩	62.7	8.4	441	22.01	251.00

实验体系:生气动力学模拟实验采用无水、封闭的金管体系。相应的产物收集、分析测试系统的实验原理、方法及流程,前人已有详细的说明<sup>[15]</sup>。

热解气体成分和碳同位素分析过程如下:将表面洗净的金管置于固定体积的真空系统中,在封闭

收稿日期: 2012-10-12

本文受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开放基金(OGL-200918)、中国科学院知识创新工程重大项目课题(批准号 KZCX1-SW-18-03)和国家 973 项目(编号 G1999043307)资助

耿新华:女,1974 年生,讲师,博士。1997 年毕业于河南大学,2006 年博士毕业于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。从事油气地球化学研究。通讯地址:510006 广州市大学城外环西 230 号;电话:(020)39366902

条件下用针扎破,让热解气体产物从金管中释放出来,该真空系统与 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪是直接相连的,利用该气相色谱仪的自动进样系统进行成分分析,采用外标法进行定量,同时抽取适量热解气体在英国 VG 公司产的 Isochrom II 型 GC-IRMS 同位素质谱仪上进行同位素分析。重复进行碳同位素分析,直到至少 2~3 次的分析误差小于  $\pm 0.03\%$ (PDB)。

## 2 生烃动力学热模拟实验结果

### 2.1 烃类气体产率特征

样品的烃类气体产率对模拟温度的变化情况见图 1。从图中可看出,升温速率对四类组分产率变化曲线的形态并无太大影响,只是在升温速率较小( $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )的条件下比在升温速率较大( $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )的条件下产率高,也就是说快速升温比慢速升温的曲线相对滞后,这反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系<sup>[16]</sup>。分析结果表明:随热演化程度的增高,甲烷产率呈现一直增大趋势;而乙烷、丙烷、丁烷+戊烷的产率随热解温度的升高先增加,在热解温度为  $420\sim 490^{\circ}\text{C}$  范围内,达到产率高峰,然后产率再降低,这是由于在高温时  $\text{C}_2$  自身也存在裂解。进入高演化阶段后,甲烷气体产率可占总气体产率的 60% 以上,而乙烷、丙烷、丁烷+戊烷的产率则都先增后减,最终趋近于零,且气态烃碳数越高,越先达到最大产率。

### 2.2 气态烃 $\text{C}_1\text{—C}_3$ 组成特征

通过热模拟实验,绘制出裂解气  $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)\text{—}\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$  关系交汇图(图 2),这一关系特征与 Prinzhofer 得到的结果<sup>[17]</sup>具有相同的趋势。

从图 2 中可以看出,  $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$  值先在 1 附近保持不变,之后迅速增大;而  $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$  在裂解初期变化较小,随着  $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$  的增大也迅速增大。这主要是由于温度较低时,干酪根裂解气甲烷主要来自干酪根结构上的芳甲基和终端甲基降解成气,所以随降解程度增高,甲烷产量增加较快,而  $\text{C}_2$  和  $\text{C}_3$  变化程度比较一致。但在高温下,剩余的干酪根和已经形成的重烃气体继续热裂解,且气态烃碳数越高,自身裂解越早。因此,高温条件下,  $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$  和  $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$  均有较大的增加。总体来说,干酪根初次裂解产生的天然气  $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$  值较  $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$  值变化大。

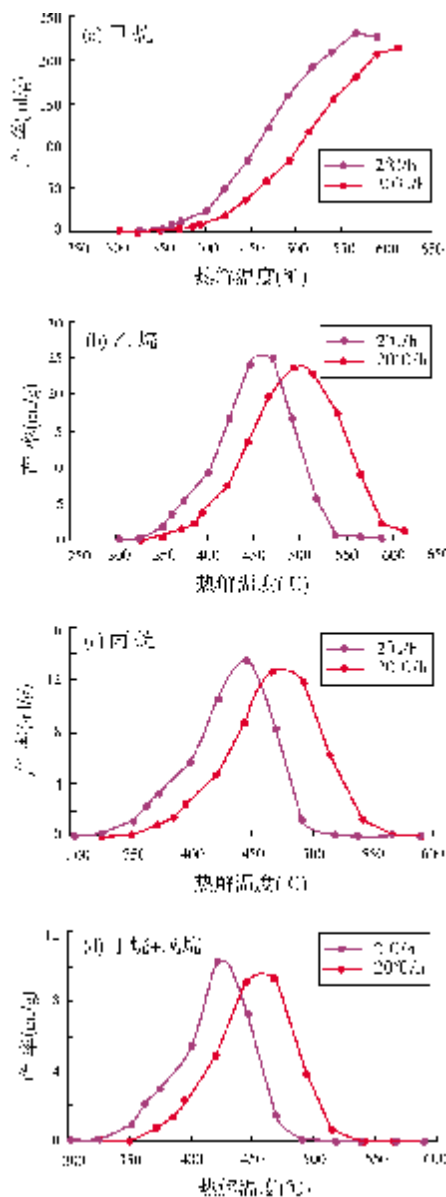


图 1 烃类气体不同组分的产率与热解温度和升温速率的关系

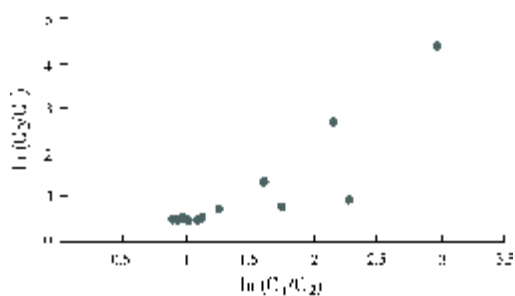


图 2 裂解气态烃组分  $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$  与  $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$  关系

值得注意的是,当 $\ln C_1/C_2$ 值在2~3之间时, $\ln C_2/C_3$ 迅速增大。这主要是由于该转折点对应的实验温度为540℃以上,在高温裂解阶段, $C_3$ 接近完全裂解,导致 $C_2/C_3$ 迅速增大。因此,用 $\ln(C_1/C_2) - \ln(C_2/C_3)$ 关系图判断原油裂解气和干酪根裂解气,只适合于540℃之前的生气阶段。

2.3 非烃类气体产率特征(表2)

非烃类气体主要有 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$ 等,其中以 $CO_2$ 占主导地位。在低温阶段,甲烷较少,主要生成非烃类气体。随着温度增加,烃类气体和非烃类气体均增加,由于烃类气体开始大量生成, $CO_2$ 百分含量随模拟温度升高而降低,在460℃以后, $CO_2$ 气体产率占总气体产率的百分含量从95%降为30%,随着温度继续升高, $CO_2$ 气体含量基本保持不变。这可能是因为气体产物中的 $CO_2$ 主要来源于羧基等含氧官能团的热降解,该过程主要发生在热演化的早期阶段。

表2 不同升温速率下非烃类气体随温度变化的产率

升温速率 (℃/h)	温度 (℃)	非烃类气体产率(ml/g)		
		$H_2$	$CO_2$	$H_2S$
2	372	0	15.67	0
	397	0.01	27.24	0
	420	0.09	37.81	0.12
	446	0.18	42.39	1.29
	469	0.29	44.76	2.78
	494	0.72	49.30	7.22
	516	0.99	55.95	13.34
	540	1.67	65.49	16.45
	564	2.55	74.24	19.10
	580	3.36	84.24	17.92
20	400	0	16.91	0
	421	0.02	20.60	0
	444	0.11	34.74	0.16
	468	0.25	35.95	1.55
	492	0.32	40.37	3.52
	517	0.68	46.17	9.51
	540	1.21	53.44	15.35
	564	1.90	60.56	19.01
	588	2.91	68.99	19.99
	612	4.25	75.32	19.67

$H_2$ 产率随热演化程度的增高而增大,在高演化阶段尤为显著。在成熟阶段后期或高熟阶段,已生成的油进一步裂解,生成轻质油和焦炭化过程中皆

伴随有大量的 $H_2$ 放出,这就导致了高演化阶段氢气的产率显著增大<sup>[18]</sup>。

2.4 气态烃动力学参数

因为本实验包含了两个不同的线性加热速率(20℃/h和2℃/h),由相关理论,运用专用 Kinetics 软件对实验所得烃类产率数据进行处理,通过反复拟合计算,求得了气态烃不同组分生成的动力学参数,结果如图3。

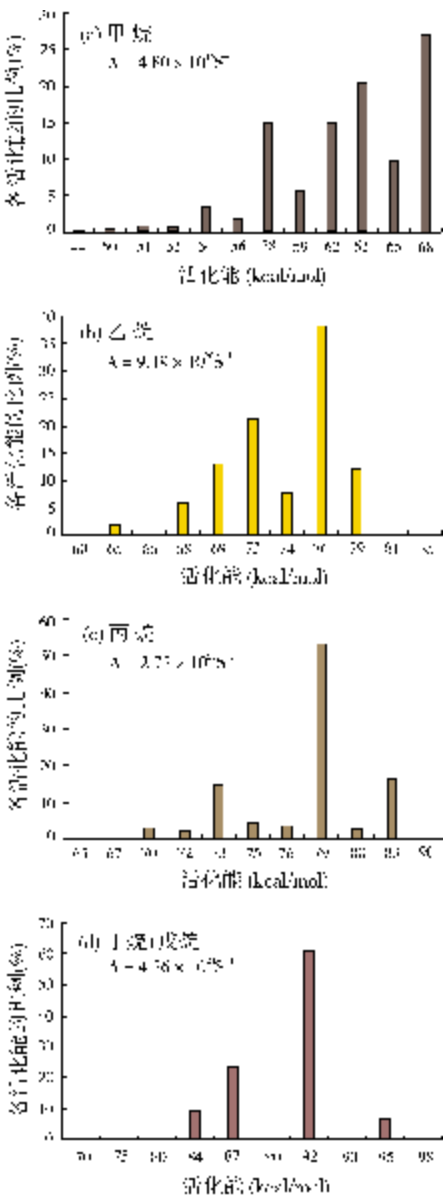


图3 气态烃组分的生成动力学参数  
A为指前因子

从图 3 中可以看出,甲烷、乙烷、丙烷、丁烷+戊烷活化能分布呈不对称峰型。随着气态烷烃碳数增加,主活化能所占的比例增高,同时主活化能逐步升高,相应的指前因子也呈指数增大。考虑到指前因子呈指数增大,因而会对反应速度常数有较大的贡献,这在一定程度上可以补偿由于活化能增大而造成的速度常数减小。

## 2.5 气态烃碳同位素特征

本研究进行了天然气单体碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )在线分析,裂解实验中碳酸盐岩裂解所产气态烃的碳同位素组成随热解温度的变化如图 4 所示。

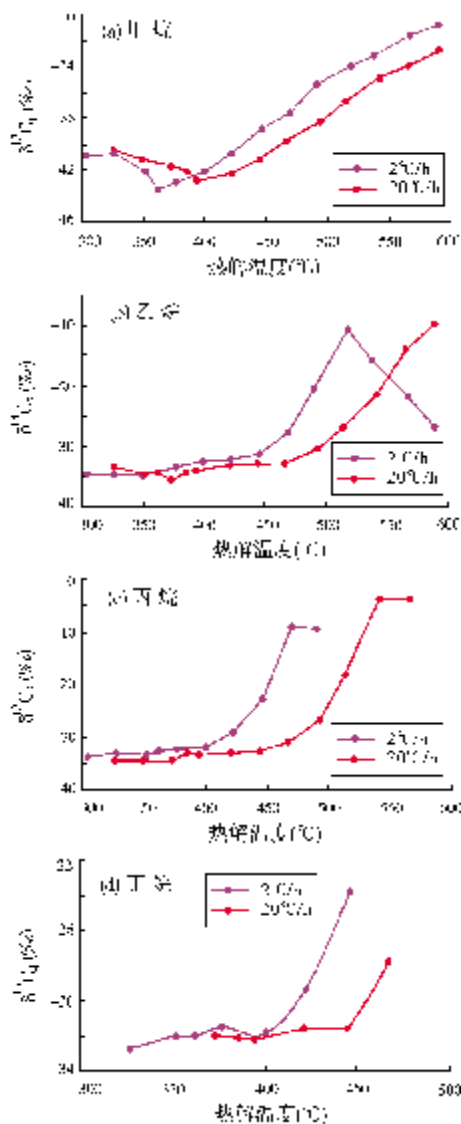


图 4 不同升温速率下甲烷—丁烷的碳同位素分布曲线

从图中可以看出,在低温阶段气态烃刚开始形成时,两种升温速率下(20 °C/h 和 2 °C/h)各组分碳同位素组成是比较一致的。随后各组分大量形成阶段,快速升温与慢速升温相比,气态烃的碳同位素组成变化存在一定的滞后效应<sup>[19]</sup>。同时,在两种升温速率条件下,各组分的碳同位素曲线变化范围与曲线图形比较相似,且这些曲线基本呈平行关系。到高温部分,由于乙烷、丙烷、丁烷自身发生裂解,使得气态烃碳同位素组成之间呈现一定的离散分布,并随着温度的增加,三种组分碳同位素的离散程度增大。

此外,还存在以下规律:

(1)甲烷的碳同位素组成总体上呈现为“重—轻—重”的演变特征。在低温阶段,甲烷的同位素先是逐渐变小,达到一个最低值后随温度的升高而逐渐增加。例如,在慢速升温(2 °C/h)从 300 °C 到 362 °C 和快速升温(20 °C/h)从 326 °C 到 394 °C 的过程中,甲烷碳同位素分别从 -40.91‰ 降到 -43.49‰ 和从 -40.53‰ 降到 -42.85‰。这与国内外学者所报道的热模拟实验中甲烷碳同位素变化规律是一致的<sup>[20-21]</sup>。

(2)气态烃碳同位素具有正碳同位素系列规律,即:  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 。烷烃气系列分子碳同位素值随分子碳数的递增或递减呈规律性变化。

(3)升温速率对碳同位素特征有一定影响,目前在国内外已有报道。本研究结果在热解温度情况下,一般特征是慢速升温条件下  $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$  和  $\delta^{13}\text{C}_4$  均比快速升温条件下重。这一特征说明,不能直接将热模拟实验结果应用于地质条件下进行天然气评价与判识,而应进行碳同位素动力学的计算<sup>[19-22]</sup>,然后再由得到的动力学参数外推地质条件下的天然气同位素特征。

## 3 试验结果的地质应用

定量标定碳酸盐岩烃源岩在地质尺度下的生气特征,具有重要的现实意义。因此,有必要将热解动力学参数外推到地质条件下,以模拟得出不同地质条件下的成烃规律。

实际的做法可假设样品所处地质条件为:地表初始温度为 20 °C,地温以 1.0 °C/Ma 的速率递增至 300 °C。将此古地温条件及实验获得的各烃类气体生成动力学参数输入 Kinetics 软件,可得到在这种地质条件下由碳酸盐岩裂解形成的烃类气体转化率与地质实际温度之间的关系曲线(图 5)。



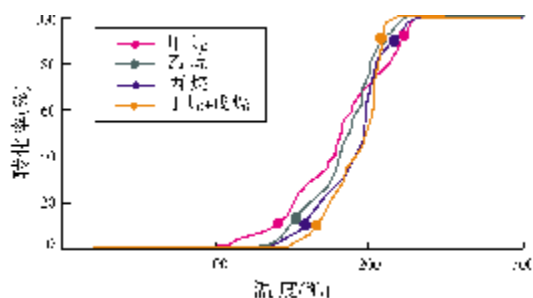


图5 地质条件下碳酸盐岩烃源岩不同组分累积转化率与地温的关系

在本次研究中,确定主生气期内所产的天然气应占烃源岩生气潜力的80%,确定烃源岩天然气生气转化率为10%时进入主生气期,生气转化率为90%时主生气期结束,主生气期生气量占生气潜力的80%<sup>[23]</sup>。根据以上界定,从图5可以看出,在该地质条件下,甲烷的生成温度主要在140~220 °C之间,而乙烷—戊烷气体的生成温度主要在150~210 °C之间。

由于古生界海相碳酸盐岩中缺乏镜质体,无法直接用测定镜质体反射率( $R_o$ )的方法来确定热演化程度,因此本文借用了Sweeney等<sup>[24]</sup>提出的等效镜质组反射率参数(Easy $R_o$ )对模拟实验的热演化程度进行定量,然后建立各组分的转化率和相对生成速率与Easy $R_o$ 的关系曲线(图6)。在该地质条件下,甲烷生成的Easy $R_o$ 主要介于0.9%~2.9%之间,乙烷—戊烷生成的Easy $R_o$ 主要介于1.1%~2.7%之间。

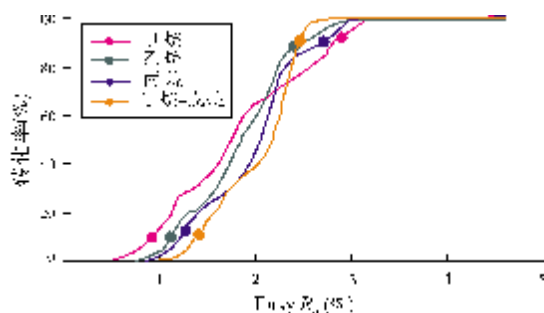


图6 地质条件下碳酸盐岩烃源岩不同烷烃组分累积转化率与Easy $R_o$ 的关系

## 4 结 论

(1)本研究通过有压力的干酪根生烃动力学模拟试验,系统分析了气体的组成、产率和同位素的演化特征及其成因,揭示了干酪根热降解成气的机理

和过程。

(2)碳酸盐岩裂解过程中气态烃碳同位素具有正碳同位素系列规律,即: $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 。同时,各组分气态烃同位素受升温速率的影响,不能直接应用于地质条件。

(3)通过动力学软件Kinetics计算了碳酸盐岩裂解过程中气态烃生成动力学参数,应用Sweeney等人提出的等效镜质组反射率参数Easy $R_o$ ,将模拟实验数据外推到地质条件下,表明由烷烃裂解形成的甲烷主要生成于140~220 °C(Easy $R_o$ 介于0.9%~2.9%)的范围;乙烷—戊烷气体的生成温度主要在150~210 °C(Easy $R_o$ 介于1.1%~2.7%)之间。该结果可为碳酸盐岩的资源评估等给出定量数值,具有较高的应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] 陈世加,付晓文,马力宁,等. 干酪根裂解气和原油裂解气的成因判别方法[J]. 石油实验地质, 2002, 24(4): 364-371.
- [2] 赵孟军,张水昌,廖志勤. 原油裂解气在天然气勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(4): 47-52.
- [3] 胡宗全. 准噶尔盆地西北缘车排子地区油气成藏模式[J]. 断块油气田, 2004, 14(1): 12-15.
- [4] 卢双舫,薛海涛,钟宁宁. 石油保存下限的化学动力学研究[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(6): 1-3.
- [5] 曲佳燕,王振平,付晓泰,等. 油藏热破坏的化学动力学定量研究[J]. 河北工业大学学报, 2003, 32(4): 35-40.
- [6] Schenk H J, Di Primio R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs, Part I: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. Org Geochem, 1997, 26(7/8): 467-481.
- [7] Dieckmann V, Schenk B, Horsfield B. Kinetics of petroleum generation and cracking by programmed-temperature closed-system pyrolysis of Toarcian shales [J]. Fuel, 1998, 77(1/2): 23-31.
- [8] Wang T S, Geng A S, Xiong Y Q, et al. Mass balance calculation of the pyrolysates generated from marine crude oil: A prediction model of oil cracking gas resources based on solid bitumen in reservoir[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 52(1): 1532-1539.
- [9] 田辉,王招明,肖中尧,等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义[J]. 科学通报, 2006, 51(15): 1821-1827.
- [10] 赵文智,王兆云,张水昌,等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径[J]. 科学通报, 2006, 51(5): 589-595.
- [11] 王云鹏,赵长毅,王兆云,等. 利用生烃动力学方法确定海相有机质的主生气期及其初步应用[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 153-158.

- [12] 耿新华, 耿安松. 源自海相碳酸盐岩烃源岩原油裂解成气的动力学研究[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(5): 695-700.
- [13] 王铜山, 耿安松, 李霞, 等. 海相原油沥青质作为特殊气源的生气特征及其地质应用[J]. 沉积学报, 2010, 28(4): 808-814.
- [14] 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——全岩和干酪根的对比[J]. 地球化学, 2005, 34(6): 612-618.
- [15] 熊永强, 张海祖, 耿新华, 等. 正十八烷的裂解及其地球化学意义[J]. 科学通报, 2004, 49(增刊): 811-820.
- [16] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1/3): 173-189.
- [17] Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. Chemical Geology, 1995, 126(3/4): 281-290.
- [18] Burnham A K, Braun R L. Development of a detailed model petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks[J]. Org Geochem, 1990, 16(1/3): 27-39.
- [19] 张海祖, 熊永强, 刘金钟, 等. 十八烷的裂解动力学研究(I): 气态烃组分及其碳同位素演化特征[J]. 地质学报, 2005, 79(4): 569-574.
- [20] Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Liu Jinzhong. 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 (4): 325-338.
- [21] 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(3): 517-532.
- [22] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [23] 张抗, 王大锐. 中国海相油气勘探的启迪[J]. 石油勘探与开发, 2003, 30(2): 9-16.
- [24] Jerry J S, Alan K B. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.

编辑: 赵国宪

## Gaseous Hydrocarbon Generation and Carbon Isotope Evolution of Pyrolytic Kerogen in Marine Carbonate Source Rock

Geng Xinhua, Geng Ansong

**Abstract:** The kerogen separated from a sample of carbonate source rock was pyrolyzed under a constant high pressure (50MPa) for kinetic simulating experiment to probe into the genetic mechanism of gas generation from kerogen in marine carbonate source rocks according to the percentages of generating gaseous and non-gaseous hydrocarbons and the analysis of carbon isotope. By means of the Kinetics software, the kinetic parameters (activation energy and frequency factor) of generating methane ( $C_1$ ), ethane( $C_2$ ) to pentane( $C_5$ ) from kerogen are determined and the result is used in nature via extrapolation of laboratory kinetic data to very low heating rates in geological condition. It is indicated that methane ( $C_1$ ) is pyrolyzed from the source rock at  $EasyR_0=0.9\%\sim 2.9\%$  (the conversion rate in the range of 10%~90%) and the other gaseous hydrocarbons ( $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  and  $C_5$ ) generate at  $EasyR_0=1.1\%\sim 2.7\%$  (the conversion rate being 10%~90%). This experimental result means that it can be a reliable model for effectively quantitative evaluation of marine carbonate source rocks.

**Key words:** Carbonate rock; Hydrocarbon gas; Non-hydrocarbon gas; Kerogen; Carbon isotope; Hydrocarbon generation kinetics; Pyrolysis simulation

Geng Xinhua: female, Dr., Associate Professor. Add: College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, Guangdong, 510006, China