文章编号:1000-0550(2001)01-0130-06

未熟—低熟油生成机理的化学 动力学研究及其初步应用[©]

卢双舫 刘晓艳 付晓泰 冯亚丽 王振平 薛海涛

(大庆石油学院 黑龙江安达 151400)

摘 要 对树脂体、木栓质体、可溶有机质、富硫有机质、经细菌强烈改造过的有机质等各类与未熟—低熟油产出密切相关的样品及部分参照样品所进行的系统的化学动力学定量研究显示,虽然未熟—低熟油的产出和富集可能与多种不同的地质条件或因素有关,但它们的共同之处在于这些有机质较常规有机质具有明显偏低的成烃活化能。化学动力学模型的初步应用显示,这些有机质的确能在浅于常规生烃门限的地质条件下开始大量成烃,从而定量阐明了业已报道的各种地质条件下未熟—低熟油产出和富集的机理。

关键词 未熟油 低熟油 化学动力学 成烃机理 第一作者简介 卢双舫 男 1962年出生 博士 教授中图分类号 TE112.1 文献标识码 A

博士生导师 石油地球化学和石油地质学

在干酪根晚期成油说^[1]卓有成效地指导石油勘探的同时,国内外的勘探实践也揭示了大量难以为晚期成油说所解释的未—低熟石油的存在。许多探区,如我国的济阳、黄骅、辽河和加拿大的波弗特—马更些地区都已探明了亿吨级水平的未—低熟油储量^[2]。但目前针对未—低熟油资源评价的理论和技术的研究还比较薄弱。许多探区只是借用评价常规成熟油资源的方法来评价未—低熟油资源。可以说,这方面的理论研究己滞后于勘探实践。

不难理解,一套可信的资源评价方法应该建立在对成烃机理有比较客观认识的基础之上。因此,对未一低熟油资源评价方法研究的滞后,应该说是对其生成机理的认识还不够深入、尤其是尚未从定性深入到定量的反映。

1 研究思路

国内外大量的研究和勘探实践表明,虽然未熟—低熟油广泛存在,但并非所有的沉积盆地或层位均有未熟-低熟油产出并成藏,它们的产出和富集是与特定的地质条件相联系的。这些特定的地质条件包括:(1)与特殊类型的有机质有关^(2~8),如木栓质体、树脂体、某些藻类如丛粒藻(2)与强烈的细菌活动和改造有关,如王铁冠等⁽²⁾对许多未熟—低熟原油的深入剖析表明,其中往往含有相当份量的细菌生源的贡献物;(3)与强还原环境有关^(9,10),如江汉盆地的膏盐沉积和

泌阳凹陷的白云岩沉积环境,可早期降解生烃的富硫大分子^[1]即可作为强还原环境与未熟—低熟油相关的有力证据(4)与可溶有机质有关,黄第藩等^[11~13]则特别突出地强调了沉积可溶有机质作为未熟—低熟油气生成的主要母源的意义。

有机质成油(包括未熟—低熟油)的过程是一个有机质发生化学反应的过程,因此,未—低熟油的形成机理就是这一反应的反应历程问题。从化学上讲,它应该可由化学动力学方程来描述。这样,对未熟—低熟油生成机理的研究就化为从化学上来建立描述这一反应过程的化学动力学模型和从数学上来标定这一模型的问题了。一旦有关模型被正确建立和标定,则有机质随埋深(温度和时间)而成油的速率和成油量均可被定量计算出来。按照这一思路,对未熟—低熟油生成机理的研究和对其资源评价方法的研究就被统一起来了。

根据上述分析 本文拟定研究思路如下:首先选择上述各类代表性的样品,在一定的条件下进行实验,获取产烃率—实验条件关系曲线。然后选择适当的化学动力学模型 利用上述实验数据和合适的数学方法对模型进行标定。最后,将所得化学动力学模型结合实际地区的地史、热史条件进行具体应用,在检验模型可行性的同时,建立相应的未熟—低熟油生成量的评价方法。这同时也为未—低熟油的资源量评价奠定了基础。

样品与实验

表1列出了研究样品的产地、井号、层位等基础地 质和地球化学资料。这些样品中,杜 622、塔 202 和汤 参 2 泥岩分别取松辽盆地西北部斜坡区和外围的汤原 断陷。潭 32、王 11—3 井的泥岩样来自有未熟油产出 的江汉盆地 其中潭 32 样为富硫有机质样品。火 262、 彩 006、昌 141 样采自西北的准噶尔盆地 其中 火 262 富含由藻类I型有机质经强烈菌解形成的菌解无定形 体 A(84.9%) 彩 006 样富含由腐殖、偏腐殖型干酪根 经强烈菌解形成的 D 型菌解无定形体(93.9%)。阳 16 井样取自有未熟—低熟油产出的渤海湾盆地济阳 凹陷,为富含藻的油页岩。作为木栓质体和树脂体前 身物的树皮、树脂采自现代高等植物。 除火 262 和彩 006样的成熟度(R。)较高、己进入传统的成烃门限之 外 其它均为未成熟样品(昌141样没有成熟度资料)。 就有机质性质来说,潭32、王11—3、杜622、塔202、阳 16、火 262 样可归入 Ⅰ型 ,昌 141、汤参 2 样为 Ⅲ型 ,彩 006 样为 IIb—III 型。杜 622 井泥岩同时还送成都沼科 所进行生物发酵、降解实验 以考察微生物改造对未熟 —低熟油生成的可能影响。表中的非烃、沥青质为各 类泥、煤岩抽提物及油样中相关组分的混合。

为了建立和标定这些样品的化学动力学模型 ,需 要有加热温度与产物量关系的实验数据。有关泥岩样 品在实验之前,先用正己烷浸泡后过滤、风干,再于 200 ℃的条件下加热 3min ,以除去这些样品中业已存 在的烃类可能对实验过程中产烃率—温度关系曲线的 影响。各样的受热实验在 GHM 烃分析仪上进行 ,分别 于 1、5、20、50℃/min 的升温速率条件下 将样品从 200 ℃加热到 580 ℃后恒温 3min 实时记录产物量与加热 时间的关系,即可得产烃率—温度关系曲线。为了分 别标定有机质成油、成气的动力学参数 这里还设计进 行了如下的实验:在与上述实验相同的加温范围和升 温速率条件下分温度段(30 ℃)收集热解产物并进行 热解—气相色谱分析,从气相色谱图上定出各温度段 气体(C1-C5)和液态烃(C6+)组分的相对含量 结合前 一实验结果 即可将产烃率(油+气)—温度关系曲线 转化为产油率—温度和产气率—温度关系曲线 具体 结果及分析 将另文报导)供分别标定各样成油、成气 和成烃的化学动力学模型之用。

结果与讨论

按前面的分析,对未 - 低熟油生成机理的研究实 质上已化为(1)从化学上来建立描述这一反应过程的 化学动力学模型和(2)从数学上来标定有关模型的问 题了。虽然目前国内外业已报道的描述有机质成烃的 化学动力学模型有(1)总包反应[14,15](2)串联反 应^[16,17](3)平行反应^[1,18](4)连串反应^[19]等多种反 应速率模型,并且每一种模型又可分为若干亚型。但 大量的研究证明 对有机质成烃这样复杂的过程而言, 只有平行一级反应 且不同反应具有不同指前因子的

表 1 研究样品的基本地质和地球化学数据 Table 1 The basic geological and geochemical data of samples studied

深度 TOC 氯仿沥 原子比 族组成/% 有机质类型

产地	样品	层位	/不及	100	≫(/) ///)	D /0/		354-23	-70, ,0		,,,,,		13 17 075 (5)
)—JU	作中口口	运证	/m	/%	青" A "%	$R_{\circ}/\%$	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	H/C	O/C	
松辽	杜 622 泥岩	N_1	678.12	3.04	0.1479	0.38	34.42	14.25	40.92	10.41	1.50	0.13	(有机硫 3.97%)
1417	塔 202 泥岩	N_1	1157.5	5.68	0.5311	0.40	43.06	14.23	37.16	5.56	1.48	0.06	I
江汉	王 11—3 泥岩	$E_1 q$	857.0	3.97	0.3475	0.33	14.34	8.43	75.81	1.42	1.52	0.09	[(有机硫3.98%)
	潭 32 泥岩	$E_3 q$	656.5	2.15	0.4060	0.33	5.68	8.37	80.41	5.54	1.66	0.01	1(有机硫 13.38%)
汤原	汤参2泥岩	E	681.6	0.95	0.0164	0.34	39.91	31.25	14.97	13.87	0.80	0.22	III
济阳	阳 16 油页岩	$E^1 s$	1301.5	5.46	0.5574	0.33	8.23	13.71	73.17	4.89	1.62	0.13	[(富藻油页岩)
准	火 262 干酪根	P_2p	1573.2		0.2788	0.56	32.82	19.28	39.78	9.22	1.15	0.06	【 菌解无定形 A 占 84.9%) II【 菌解无定形 D
噶	彩 006 干酪根	$J_1 s$	2333.0		0.3188	0.62	42.51	25.98	19.10	3.39	1.04	0.06	III(菌解无定形 D 占 93.9%)
尔	昌 141 干酪根	$J_1 b$	148	37.16	1.4986	0.51	23.1	20.40	30.40	26.10	0.63	0.16	III
	树皮	现代		38.8	2.8723		2.27	8.23	13.99	75.71	1.48	0.11	
	树脂	现代		55.47			2.17	5.76	11.98	80.09	1.52	0.10	
	非烃										1.48	0.05	
	沥青质										1.32	0.07	

模型 ,才具有广泛的适用性 $^{(20)}$ 。因此本文选用这一模型来描述未熟—低熟油的生成机理。即可设有机质成烃的过程由一系列(NKH个)平行一级反应组成 ,每个反应的活化能为 EKH ,指前因子为 AKH ,并设对应每一反应的干酪根的生烃潜量为 XKH ,i=1,2 ,....,NKH。这样由一级反应速率方程式和阿伦尼乌斯公式不难推得 $^{(20)}$,NKH个平行反应的总生烃量则为:

$$XKH = \sum_{i=1}^{NKH} XKH_i = \sum_{i=1}^{NKH} (XKH_i(1 - \exp(-\int_{T_o}^T (AKH_i/D)) \cdot \exp(-EKH_i/R/T) dT)))$$
 (1)

式中,D 为升温速率,T 为绝对温度,R 为气体常数。同理 若设有机质直接成油、成气的过程分别由 NKO 和 NKG 个平行一级反应组成,每个反应的活化能为 EKO、EKG,指前因子为 AKO、AKG,并设对应每一个反应的生油、生气潜量为 XKO、XKG 则可得有机质随温度变化的直接生油、生气量的计算公式分别为:

$$XKO = \sum_{i=1}^{NKH} XKO_i = \sum_{i=1}^{NKO} (XKO_{io}(1 - \exp(-\int_{T_o}^{T} (-\frac{AKO_i}{D} \cdot \exp(-\frac{EKO_i}{RT}) dT)))$$

$$XKG = \sum_{i=1}^{NKG} XKG_i = \sum_{i=1}^{NKG} (XKG_{io}(1 - \exp(-\int_{T_o}^{T} (-\frac{AKG_i}{D} \cdot \exp(-\frac{EKG_i}{RT} dT)))$$
(3)

与(1)式相比 (2)(3)式仅仅是有关变量的副标不同而已。 KH 表示成烃 ,KO 表示成油 ,KG 表示成气。如果已知有机质成烃的有关动力学参数即 EKH、 AKH、 XKH、 EKO、 AKO、 XKO 、 EKG、 AKG 、 XKG 和有机质的受热史 T(t) 则从(1)—(3)式即可动态地计算出有机质在各时期的生烃、生油、生气量。

按平行一级反应模型的标定原理[20],可以得到表 1中14个样品(杜622样品菌解前后两样)成油、成气 和成烃(油+气)的化学动力学参数(活化能、指前因子 及对应每一平行反应的原始潜量)共 42 组。因一篇文 章无法容纳 42 个表的内容 , 故本文仅将各研究样品中 有机质成油、成气和成烃(油+气)的加权平均活化能 综合列于表 2 当中。从该表可以看出 (1)总体上讲, 有机质成油反应的活化能低于其成气反应的活化能, 而总成烃反应的活化能一般介于二者之间或与二者之 一比较接近 反映了成气过程一般难于成油过程 而总 的成烃过程是成油、成气过程叠加的实质(2)作为树 脂体和木栓质体前身物的树脂和树皮,以及富硫有机 质(潭32样)富藻油页岩(阳16样)经微生物强烈改 造的菌解无定形体 A(火 262 样)和可溶有机质的成烃 活化能均较低(成油和成烃活化能 < 197kI/mol,成气 < 210kI/mol),这与文献广泛报道的树脂体、木栓质

体、富硫有机质、丛粒藻和微生物强烈改造以及可溶有机质与未熟—低熟油的产出密切有关相一致^[2~10]。同时可以看到,经菌解作用的彩 006 样的活化能较性质相近的汤参 2 和昌 141 样的活化能偏低,杜 622 泥岩菌解后成油和成烃活化能也有所降低,表明了微生物强烈改造对有机质早期生烃是有利的。这些认识和结论也得到研究样品在成烃率—温度关系曲线上所体现的宏观热解特征的直观佐证,即上述活化能较低的样品均在相对较低的温度条件下开始明显成烃(另文报导)。这些定性推论在后面的初步应用中也得到了进一步的定量证明。

4 化学动力学模型的初步应用

表 2 研究样品有机质成烃、成油、成气反应的平均活化能 Table 2 Average activation energy of

hydrocarbon generated from OM for samples studied									
 样品	成气平均活化能	成油平均活化能	成烃平均活化能						
1 + 00	$/kJ \cdot mol^{-1}$	$/kJ \cdot mol^{-1}$	/kJ·mol⁻¹						
树脂	177.780	174.565	174.473						
树皮	195.478	183.946	196.068						
沥青质	211.637	186.836	188.291						
非烃	209.996	198.031	198.623						
富藻油页岩	165.989	164.891	163.063						
潭 32	154.022	155.871	166.485						
火 262	210.60	172.35	177.49						
彩 006	211.74	195.66	200.76						
杜 622(菌解前)	218.805	206.922	206.96						
杜 622(菌解后)	219.30	200.55	201.4						
塔 202	209.523	203.091	205.164						
汤参 2	231.403	222.754	226.085						
昌 141	238.721	217.721	211.95						
$\pm 11 - 3$	218.361	213.729	216.854						

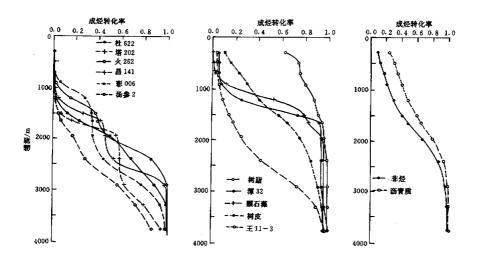


图 1 研究样品在松辽盆地地史、热史条件下的成烃转化率与埋深的关系

Fig. 1 Ratio of hydrocarbon formation vs. depth ratio in geology and thermal history condition of Songliao Basin

下即可大量成烃。树脂、富藻油页岩、富硫有机质(潭 32 样)的成烃过程在 1 800 m 以浅的条件下即接近终 点 树皮、非烃、沥青质的成烃过程也大部分在 2 000 m 左右完成。这就从化学动力学理论的高度有力地证明 了这些样品 或者更明确地说 是这些样品所对应的特 殊类型的有机质(树脂体、木栓质体、特殊藻类)或特定 的地质条件(强还原环境、强烈的微生物改造)或可溶 有机质与未熟—低熟油形成的特殊联系。从而也表 明 从化学动力学理论出发来研究未熟—低熟油的形 成机理,不仅理论上可信,而且实践上可行。同时,不 难理解,由此所得的成烃转化率—埋深关系曲线将为 未熟—低熟油生成量,从而为其资源量的评价奠定基 础。应该指出 本文中的可溶有机质与其它生烃组分 并不是完全并列的概念 ,它们在内涵上有一定的重复 , 如树脂体、木栓质体本身就含有丰富的原生可溶有机 质。因此,如果它们在源岩中同时存在时,在具体计算 未熟—低熟油的生成量时 就应该避免重复计算。

5 结语

研究表明,由化学动力学理论出发来探讨未熟—低熟油的生成机理,并由此建立定量评价其生成量的技术,不仅理论上可信,而且实践上可行。这就为客观评价其资源量奠定了可信的基础。这样就在将对未熟—低熟油生成机理的研究和对其资源评价方法的研究统一起来的同时,解决了未熟—低熟油研究中的两个难题:—是认识了具有重要理论意义的未熟—低熟油

的生成机理 这体现在所建立和标定的一系列的化学 动力学模型上 ;二是建立了从这一成烃机理出发定量 评价未熟—低熟油的生成量和资源量的方法 ,而这对 投资力度和勘探方向的决策有现实的指导意义。

本文对各类与未熟—低熟油产出密切相关的样品及部分参照样品所进行的系统的化学动力学定量探讨显示,虽然未熟—低熟油的产出和富集可能与多种不同的地质条件或因素有关,但它们的共同之处在于这些有机质较正常有机质(干酪根)具有明显偏低的成烃活化能。所建立和标定的化学动力学模型在松辽盆地北部地史和热史条件下初步应用显示,树脂体、木栓质体、可溶有机质、富硫有机质、经细菌强烈改造过的有机质等与未熟—低熟油产出和富集密切相关的有机质的确能在浅于常规生烃门限的地质条件下开始大量成份,从而表明,本项研究中所建立的化学动力学理论成功地定量阐明了业已报导的各种地质条件下未熟—低熟油产出和富集的内因。

中科院兰州地质所丁安娜老师、胜利油田宋一涛 老师、江汉油田江继刚老师、成都沼科所邓宇老师在提 供样品及相关资料方面给予笔者多方帮助与支持,特 此深表谢意。

参考文献

- 1 Tissot B P ,Welte D H. Petroleum formation and occurrence M J. Springer Vevlag ,1984.69 ~ 198
- 2 王铁冠,钟宁宁,侯读杰等.低熟油气形成机理与分布[M].北京:石油工业出版社,1995.1~222

- 3 王铁冠. 树脂生源未成熟烃源岩的生物标志物组合及其地质意义 [J].中国科学(B辑),1992,22(7):751~785
- 4 王铁冠. 两种褐煤潜在生烃岩的早期生烃研究 A]. 见:黄第藩等编著. 煤成烃地球化学新进展[C]. 北京:石油工业出版社,1992:130~137
- 5 宋一涛.丛粒藻烃类的研究[J].石油与天然气地质,1991,12(1):22
- 6 周光甲,陈致林,李经荣,李树青,邱郑泽.成油藻对油气生成贡献的研究 A].见:王启军编.第四届全国有机地球化学会议论文集[C].武汉:中国地质大学出版社,1990 25~37
- 7 Bazhenova O K ,Arefiev O A. Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial——algae origin matter J J. Org. Geochem. , 1990 ,16(1-3) 307 ~ 311
- 8 Khorasani G K ,Michelson, J. K. Geological and laboratory evidence found ereous components J]. Org. Geochem. , 1991 ,17(6) :849 864 , 11(4) : $329 \sim 335$
- 9 傅家谟 盛国英 江继纲.膏岩沉积盆地形成的未成熟石油[J].石油与天然气地质,1985 f(2):150~158
- 10 江继纲,傅家谟 盛国英.膏岩沉积盆地形成的未成熟高硫原油地球化学特征,J.石油实验地质,1988,10(4)328~343
- 11 黄第藩 秦匡宗 王铁冠等 . 煤成油的形成和成烃机理 M]. 北京 :石 油工业出版社 ,1995 :1~30
- 12 黄第藩 廖前进 徐永昌.未成熟石油成因的初步研究[A].见徐永昌等编.中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究 室研究年报[C].兰州:甘肃科学技术出版社,1988:1~19

- 13 黄第藩.成烃理论的发展 -(I)未熟油及有机质成烃演化模式[J]. 地球科学进展,1996,11(4)329~335
- 14 Allred V D. Kinetics of oil shale pyrolysis J]. Chem. Engng Proc. , 1966 , 62/8) $55\sim60$
- 15 Delvaux D ,Martin H ,Leplat P and Paulet J. Geochemical characterization of sedimentary organic matter by means of pyrolysis kinetic parameters [J]. Org. Geochem. ,1990 ,16(1-3): 175 \sim 187
- 16 金强, 钱家麟, 黄醒汉. 生油岩干酪根热解动力学研究及其在石油 生成量计算中的应用[J]. 石油学报, 1986, 7(3):11~20
- 17 Klomp U C ,Wright . P A A New Method for the Measurement of kinetic Parameters of Hydrocarbon Generation from Source Rocks [J]. Org . Geochem. ,1990 ,16(1-3) 49 \sim 6
- 18 Ungerer P. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion J J. Org. Geochem. ,1990 , 16(1-3):1 ~ 25
- 19 Behar B Kressmann F S Rudkiewicz J L et al. Experimental simulation in a confined System and kinetic modelling of kerogen and Oil cracking I , Org. Geochem. 1992 I (1 3) :173 ~ 190
- 20 卢双舫.有机质成烃动力学理论及其应用[M].北京:石油工业出版 社,1996.62~68,109~117
- 21 庞雄奇 陈章明 陈发景.含油气盆地地史、热史、生留排烃史数值 模拟研究与烃源岩评价[M].北京 地质出版社,1993.7~36
- 22 杨万里. 松辽陆相盆地石油地质[M]. 北京:石油工业出版社,1985. 224~227
- 23 黄第藩 李晋超 周翥虹等.陆相有机质的演化和成烃机理[M].北京:石油工业出版社,1984.74~87

Chemical Kinetics Study on the Generation Mechanism of Immature to Low-Mature Oil and Its Initial Application

LU Shuang-fang LIU Xiao-yan FU Xiao-tai FENG Ya-li WANG Zhen-ping XUE Hai-tao

(Daqing Petroleum Institute , Anda , Heilongjiang 151400)

Abstract

Representative samples from various geological conditions, such as special type of organic matter (suberenite, resinite and some kind of algae), organic matter (OM) reworked intensively by bacteria both in natural geological situation and laboratory, OM rich in sulfur existed in strong reductive environment and soluble OM, all these have been reported to have close relationship to the occurrence and enrichment of immature to low-mature oil. In addition, some reference samples are collected in this paper. Based on the combination of constant heating experiments and the PY-GC technique, the relationship between the heating temperature and transformation ratio of OM to hydrocarbon (oil + gas), to oil and to gas for each sample mentioned above are obtained respectively.

Afterwards, the chemical kinetics behavior of OM to hydrocarbon, to oil and to gas for each sample are discussed systematically with the model of parallel first order reactions. The results indicate that 1) the activation energy of OM to oil is generally lower than that of gas and the activation energy of OM to hydrocarbon is located in between of the above two or is close to one of them. These reflect the essential of the OM to gas is more difficult than it to gas and the process of hydrocarbon generation is the superimposition of the process of OM to oil and to gas 2) The weighted average activation energies of hydrocarbon generation from resinite, suberenite, OM rich in sulfur, oil shale rich in algae, biodegraded amorphous A formed from type I OM reworked intensively by microbe as well as soluble OM are indeed lower (the average activation energies).

gies of OM to oil and to hydrocarbon are less than 197 kJ/mol and the one of OM to gas is less than 210 kJ/mol) than that of common kerogen. This is coincident with the fact that all these OM are closely related to the occurrence of immature to low mature oil which were reported extensively in literature. At the same time, it can be seen that the activation energy of biodegraded amorphous D is lower than that of the same type of OM and the activation energy of OM reworked by microbe in laboratory shows somewhat decrease. This means that the intensive reworking of OM by microbe is favorable for the early generation of petroleum. The results mentioned above suggested that although the occurrence and enrichment of immature to low mature oil may relate to number of different geological conditions or factors, their commonness is that they all have lower activation energy of hydrocarbon generation than that of normal OM.

The initial application of the chemical kinetics models shows that the OMs mentioned above do generate a larger amount of hydrocarbons in a burial depth shallower than that of hydrocarbon generation threshold for normal OM. This elucidates quantitatively the generating mechanism of immature to low mature oil existed in various geological conditions. The study of this paper believes that not only it is theoretical credibility, but also practical feasibility to study the generation mechanism of immature to low mature from the theory of chemical kinetics.

Key words immature oil low mature oil chemical kinetics mechanism of hydrocarbon generation