

文章编号: 1000-0550(2009) 03-0546-05

现代生物物质生烃机制动力学研究¹

蒋启贵^{1,2} 王延斌¹ 秦建中² 王勤² 张彩明²

(1 中国矿业大学 北京 100083; 2 中国石油化工股份有限公司北京石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所 江苏无锡 214151)

摘要 对浮游藻和底栖藻进行了生烃动力学分析,结合热模拟实验和元素分析研究表明,浮游藻和底栖藻富含 S、O、N 等杂原子,生烃活化能普遍很低,生烃平均活化能为 220 kJ/mol 左右,开始生烃活化能小于 184 kJ/mol 分别于 251 kJ/mol 和 255 kJ/mol 时达到 90% 生烃转化率,能在未熟、低熟期大量生烃。但浮游藻和底栖藻生烃过程较长,有效生烃(生烃转化率 10% ~ 90%)期间活化能跨度较大,分别为 59 kJ/mol 和 71 kJ/mol 生烃温度跨度分别是 166 ℃ 和 201.2℃,浮游藻生烃速率快于底栖藻。浮游藻和底栖藻生烃碳转化率是 61.77% 和 34.9%,浮游藻有更强的生烃能力,生烃产物主要是非烃和沥青质,是未熟、低熟油的重要烃源。

关键词 浮游藻 底栖藻 动力学 元素

第一作者简介 蒋启贵 男 1964 年出生 高级工程师 博士研究生 油气地球化学 E-mail: qigui2004@126.com

中图分类号 TE135 **文献标识码** A

浮游藻和底栖藻是海相优质烃源岩的主要母质,研究它们的生烃机制对深入了解海相烃源岩的成烃过程无疑具有重要的指导意义。研究表明藻类物质是形成未熟、低熟油的主要贡献者之一^[1-3],它们不需要经历干酪根阶段就能直接生烃,成烃产物以非烃沥青质为主。有机质的成烃过程是一个时间温度尺度上化学反应过程,因而可以对其进行化学动力学描述。为深入剖析其成烃机制,我们以浮游藻、和底栖藻为研究对象,以 Rock Eval6 热解仪和法国石油研究院 optkin 动力学软件分别对其进行了生烃动力学研究,并对它们进行了模拟实验,对不同阶段产物进行地化分析,从元素组成变化和动力学参数特征来探讨现代生物物质的成烃规律。

1 研究样品和方法

浮游藻和底栖藻采自南海,新鲜样品经真空低温干燥制样。浮游藻和底栖藻样品基本分析资料见表 1。考虑到藻类物质具有早期生烃的特质,对动力学

热解分析程序进行了改变,热解分析从 100℃ 开始,恒温 10 min 后再以 5℃/min、15℃/min、25℃/min 进行升温,终温 650℃ 后延迟采集数据 3 min。100℃ 恒温阶段基本无烃生出,进入升温程序后所有烃产物都计入 S₂。由于不存在矿物的分解因素,所有 CO₂ 产物都计入 S₃。该程序更能揭示藻类物质的生烃动力学详细过程。

2 生烃动力学特征

浮游藻和底栖藻的生烃活化能频率分布见图 1,生烃动力学参数见表 2。可以看出它们的频率分布都很宽,浮游藻的主要生烃带相对集中在 200 kJ/mol 的区域,而底栖藻在 184 kJ/mol 时就有一个生烃高峰,生烃率达 11.1%,也就是说底栖藻很早就进入有效生烃区间,而浮游藻生烃比底栖藻虽早,但达到 10% 有效生烃时活化能比底栖藻稍晚,192 kJ/mol 时才进入。浮游藻的生烃主频和次频不仅能量相近,而且生烃比例也差不多,分别是 12% 和 10.5%,而底

表 1 浮游藻、底栖藻热解分析数据

Table 1 The pyrolysis data of planktonic algae and benthic algae

样品	S ₁ /(mg/g)	S ₂ /(mg/g)	S ₃ /(mg/g)	PC/(mg/g)	RC/(mg/g)	TOC/%	H/I (mg/g ^{TOC})	O/I (mg/g ^{TOC})
浮游藻	0.06	261.06	100.85	24.77	16.96	41.73	626	242
底栖藻	0.06	128.86	85.79	13.57	22.26	35.83	360	239

¹ 国家重点基础研究发展规划项目 973 项目(编号: 2005CB422102),中国石油化工股份有限公司化科技开发项目(编号: P06083)资助。

收稿日期: 2008-05-16 收修修改稿日期: 2008-09-08

栖藻生烃次频无优势,相近活化能生烃能力相当,整个面貌显得很平坦。它们的平均活化能都很低,都在 220 kJ/mol 左右,底栖藻要高于浮游藻,达到 90% 生烃率时浮游藻需 251 kJ/mol 的能量,底栖藻需 255 kJ/mol 的生烃能量。10% ~ 90% 有效生烃区间活化能跨度 $\Delta E_{有}$ 较大,底栖藻为 71 kJ/mol,浮游藻为 59 kJ/mol,说明浮游藻、底栖藻虽然成烃温度很低但生烃过程较长,底栖藻成烃速度要慢于浮游藻。浮游藻和底栖藻的生烃转化率曲线可以直观的反映这种差异(图 2),浮游藻达到 10% 转化率时温度是 266.8°C,底栖藻是 261.3°C,在温度达到 283°C 生烃转化率达到 17% 时,浮游藻开始超越底栖藻,转化率达到 90% 时浮游藻的温度是 433.6°C,底栖藻是 462.5°C,浮游藻提前 28.9°C 完成有效生烃。 $\Delta T_{有(浮游藻)} = 166.8^\circ\text{C}$, $\Delta T_{有(底栖藻)} = 201.2^\circ\text{C}$ 。

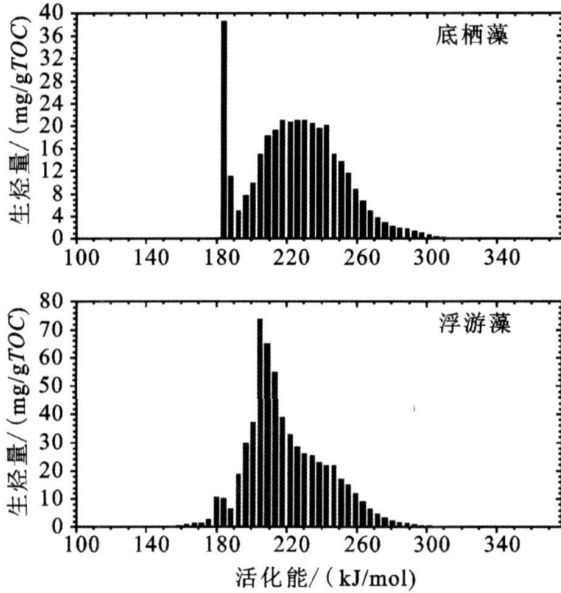


图 1 浮游藻、底栖藻活化能频率分布

Fig. 1 The distribution of activation energy of planktonic algae and benthic algae

表 2 浮游藻、底栖藻动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of planktonic algae and benthic algae

参数	$E_{主} /$ (kJ/mol)	$P_1 / \%$	$E_{次} /$ (kJ/mol)	$P_2 / \%$	$E_{均} /$ (kJ/mol)
浮游藻	205	12	209	10.5	219.84
底栖藻	184	11.1	218	6.1	224.92
参数	$E(10\%) /$ (kJ/mol)	$E(90\%) /$ (kJ/mol)	$\Delta E_{有} /$ (kJ/mol)	$A / (\text{S}^{-1})$	生烃潜量 (mg/gTOC)
浮游藻	192	251	59	$5.90\text{E}+16$	617.7
底栖藻	184	255	71	$2.36\text{E}+16$	349

虽然两者有机质丰度差异不是很大但它们的生烃能力却差距很大(图 3),动力学分析浮游藻生烃潜量是 617.7 mg/gTOC,底栖藻是 349 mg/gTOC,也就是说浮游藻、底栖藻的有机碳生烃转化率分别是 61.7% 和 34.9%,从热解数据也可以看出,浮游藻有效碳和残余碳的比值是 1.46 而底栖藻是 0.61,造成这种生烃能力差异的主要是有机质组分结构的影响。

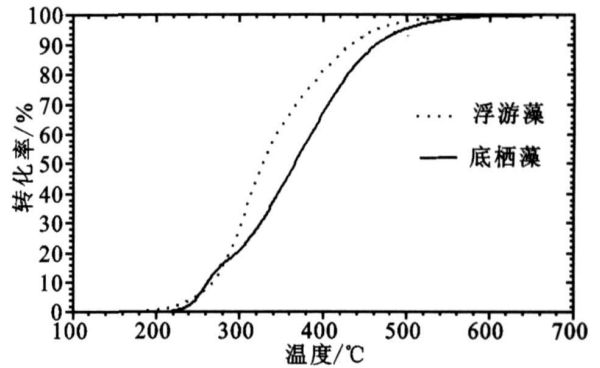


图 2 浮游藻、底栖藻生烃转化率曲线

Fig. 2 The kerogen transformation ratio of planktonic algae and benthic algae

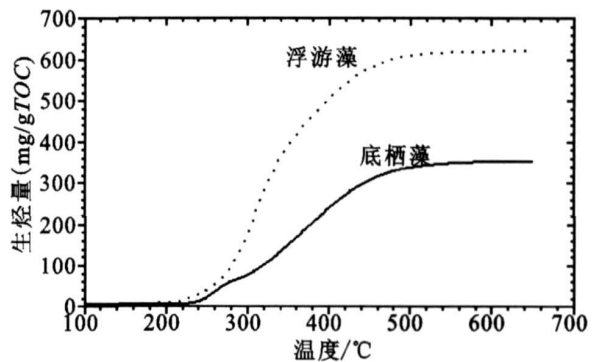


图 3 浮游藻、底栖藻生烃量曲线

Fig. 3 The generated hydrocarbon of planktonic algae and benthic algae

3 元素组成对生烃作用的影响

对研究样品进行了元素分析(表 3),碳含量和热解 TOC 能很好印证,元素 H/C 比值达到 1.36 以上,是很好的生烃有机质。从元素组成发现两样品杂原子含量都较高,它们形成的键链能量较低都容易断裂,因而它们生烃平均活化能很低,能在未熟低熟期断链生烃^[4-7]。比较两样品的元素特征可以看出,元素 S/C 比一致, N/C 比浮游藻大于底栖藻,而 O/C 比是底栖藻大于浮游藻。为了深入研究在热解过程中的元素变化规律,我们对样品进行了模拟实验,并对

模拟残样也进行了元素分析,从实验结果我们可以得出一些新的认识。

元素 H/C 比随温度的升高在 200°C 以前变化不明显,说明未开始大量生烃,250°C 以后 H/C 比呈现出快速降低的过程,说明大量生烃开始,到 400°C 时 H/C 比已降低到 0.4 左右,继续生烃能力已极弱,因此,其主要成烃阶段在 250~400°C 之间。一般认为热解 T_{max} 值小于 435°C 左右,烃源岩处于未成熟—成熟阶段,本次研究样品为生物质,不同于干酪根,其生烃主要在 400°C 以前,说明浮游藻、底栖藻具有早期生烃特征,见图 4 所示。

表 3 浮游藻、底栖藻元素特征

Table 3 The element character of planktonic algae and benthic algae

参数	w(N) %	w(C) %	w(S) %	w(H) %	w(O) %
浮游藻	8.87	43.90	1.79	6.29	36.35
底栖藻	5.81	36.88	2.43	4.18	44.41
参数	H/C	O/C	N/C	S/C	H/C
浮游藻	2.07	0.62	0.17	0.02	1.72
底栖藻	2.95	0.90	0.14	0.02	1.36

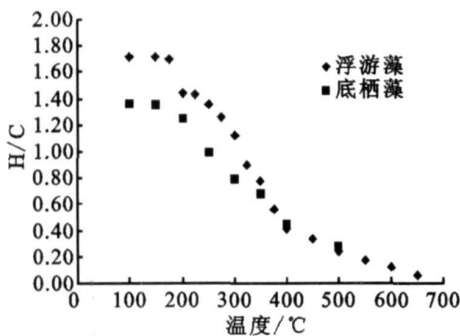


图 4 模拟残渣元素 H/C 比随温度的变化

Fig. 4 The H/C ratio variety of simulation residue with temperature

元素 O/C 比随温度的变化表现出相似的规律性(图 5),在 400°C 以前随模拟温度的升高迅速降低,反应了一个低温生烃快速脱氧过程,而 400°C 以后脱氧速度变得很慢,氧原子主要存在于较稳定的芳环杂环集合体结构中,断链能量高,生烃速率也明显减缓。脱氧过程并行于生烃过程,脱氧高峰和生烃高峰基本一致(图 6),生烃高峰时温度为 325°C,具有明显的未熟期生烃特征。反应生烃速率的快慢和 O 元素在有机质分子结构中键合位置关系密切。脂基中 C=O 键很稳定不易分解,但在 α 位的 C—O 键和 β 位

R—O 键都很弱,易发生脱 CO₂ 反应,脂醚结构(C—O—C)中的 C—O 键比烷基 C—C 键能要低,芳醚结构(Ar—O—Ar)中的 C—O 键十分稳定,芳脂醚(Ar—O—C)结构中的 C—O 键能很弱,因此氧元素的含量和在不同结构体中的分配比例会直接反映有机质的生烃速率和生烃能力。

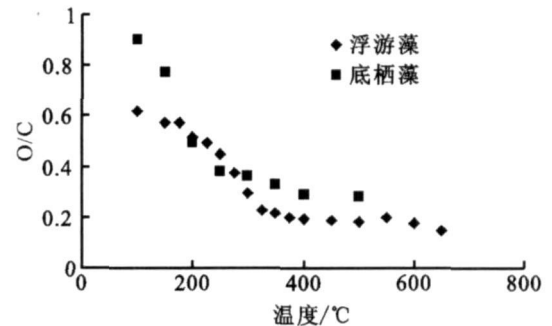


图 5 模拟残渣元素 O/C 比随温度的变化

Fig. 5 The O/C ratio variety of simulation residue with temperature

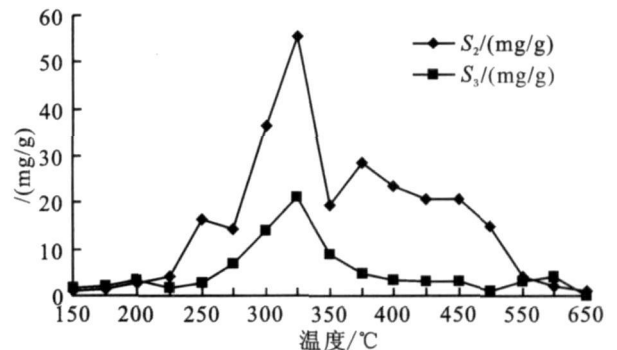


图 6 浮游藻热解 S₂ 与 S₃ 曲线

Fig. 6 The S₂, S₃ variety of planktonic algae with temperature

元素 S/C 比随温度的变化两样品差异性很大(图 7),浮游藻样品 300°C 以前随模拟温度的升高快速减少,以后再进入一个缓慢的减少过程,而底栖藻样品元素 S/C 比随温度的升高降低幅度不明显,很显然元素 S 在两样品中存在形式不一样,浮游藻中大部分 S 原子是以键能较弱的 S—S 键、S—C 键形式存在,另外一部分则是存在于较稳定的多环芳构体中,而在底栖藻中 S 元素主要以后者形式存在。这种差异性造成其生烃速率和生烃能力差异的主要原因之一。

元素氮 N—C 键能(305 kJ/mol)比 S—C(272 kJ/mol)键能要高,但比 C—C 键能(346 kJ/mol)要低。因此脂链上或桥链上的 N—C 键也较易断开。

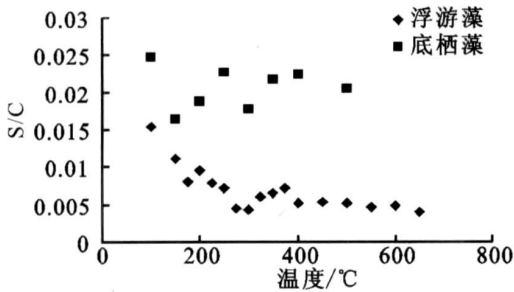


图 7 模拟残样元素 S/C 比随温度的变化

Fig. 7 The S/C ratio variety of simulation residue with temperature

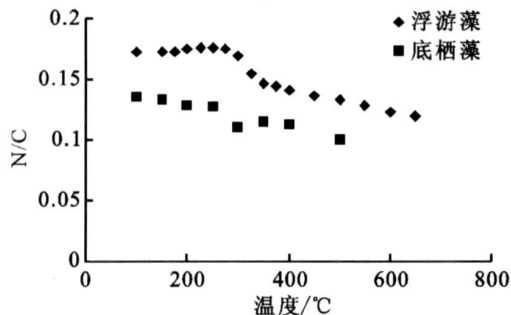


图 8 模拟残样元素 N/C 比随温度的变化

Fig. 8 The N/C ratio variety of simulation residue with temperature

但氮主要存在于多环芳构体中, 因桥键的断链而以含氮化合物的形式脱出, 因此保留了生物分子骨架, 在进行油源分析和运移研究中有较大意义。元素 N/C 比随温度的变化两样品基本相似 (图 8), 随温度升高缓慢降低, 说明元素 N 在有机质中主要存在于较稳定的多环芳构体中, 其脱出过程相对较慢。从其对温度的关系曲线来看和热演化程度存在较好的相关性, 也就是说石油或源岩抽提物中的含氮化合物会随成熟度的增加而增加。这点已得到证实, 人工成熟试验

和不同埋深源岩抽提物中卟啉含量和异构体分布研究表明, 成熟度对卟啉类化合物的含量和组成变化起重要作用^[8]。元素 N 和有机质的生烃速率的关系不是很直接, 高含 N 的有机质可能有更好的生烃能力。

4 生烃产物特征

动力学分析表明浮游藻、底栖藻具有早期生烃的性质, 在未熟、低熟段就能大量生烃, 这和秦建中等^[9]通过模拟研究建立了海相浮游藻、底栖藻的生烃模式相印证。我们对浮游藻和底栖藻分别进行了生烃物理模拟实验, 通过对模拟产物的组分分析可以看出, 藻类生油主要以非烃和沥青质为主, 饱和烃和芳香烃产出很少, 其中底栖藻生成饱和烃要高于浮游藻, 浮游藻主要是产出沥青质和非烃, 是未熟—低熟油的主要烃源。

5 结论

浮游藻、底栖藻是海相烃源岩的主要成烃母质, 富含硫、氧、氮等杂原子元素, 动力学生烃活化能普遍较低, 平均活化能一般在 220 kJ/mol 左右, 具有早期生烃的特征, 能在未熟—低熟期生成大量的重质油, 浮游藻的有效生烃温度区间是 267~434°C, 底栖藻的有效生烃区间是 261~463°C。原油组成以沥青质和非烃为主。浮游藻生烃碳转化率为 61.77%, 底栖藻生烃碳转化率为 34.9%, 有机质自身性质及硫等杂元素在有机分子结构中键合位置的不同是造成它们不同生烃能力差异的主要因素。无论是浮游藻还是底栖藻, 其生烃过程相对较长, 有效生烃区间温度跨度较大, $\Delta T_{有(浮游藻)} = 166.8^\circ\text{C}$, $\Delta T_{有(底栖藻)} = 201.2^\circ\text{C}$, 底栖藻大于浮游藻, 浮游藻生烃速率要大于底栖藻。

表 4 浮游藻、底栖藻热模拟实验产物组分特征

Table 4 The composition of the thermal simulation products of planktonic algae and benthic algae

模拟温度 /°C	饱和烃 %		芳烃 %		非烃 %		沥青质 %	
	浮游藻	底栖藻	浮游藻	底栖藻	浮游藻	底栖藻	浮游藻	底栖藻
150	0.01	7.83	0.01	5.52	16.69	52.16	83.31	34.50
200	0.99	8.36	0.01	4.06	20.13	51.94	78.87	35.64
250	0.01	10.34	0.01	4.30	40.41	41.49	59.59	43.87
275	0.01		0.01		37.10		62.90	
300	0.01		0.01		43.05		56.95	
350	1.36	6.45	1.17	7.68	36.42	42.02	61.05	43.85
400	1.57	9.42	1.11	9.92	29.77	37.03	67.56	43.63
450		10.85		16.43		39.60		33.13
500	2.12		1.82		20.05		76.01	

参考文献 (References)

- 1 Bazhenova O K, Artyukov O A. Immature oil as the products of early catagenetic transformation of bacteria-algae origin matter [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1/3): 307-311
- 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 [Wang Tieguan, Zhong Ningning, Hou Dujie, *et al.* Formation Mechanism and Distribution Rules for Immature Oil Gas [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 1-222]
- 3 宋一涛. 丛粒藻烃类的研究 [J]. *石油与天然气地质*, 1991, 12(1): 22-33 [Song Yitao. Study on hydrocarbon of botryococcus [J]. *Oil & Gas Geology*, 1991, 12(1): 22-33]
- 4 Tissot B P, Peter R, Ungerer P. Thermal history of sedimentary basin maturation indices and kinetics of oil and gas generation [J]. *AAPG Bulletin*, 1987, 71(2): 1445-1466
- 5 沈忠民, 陈义才. 源岩平均活化能影响因素浅析 [J]. *成都理工学院学报*, 2002, 29(6): 600-604 [Shen Zhongmin, Chen Yicai. Discussion about influential factors of average activation energy of source rocks [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2002, 29(6): 600-604]
- 6 秦匡宗, 郭绍辉, 李术元. 有机地质大分子结构与未熟油形成 [J]. *石油勘探与开发*, 1997, 24(5): 1-6 [Qin Kuangzong, Guo Shaohui, Li Shuyuan. Structure of organic geological macromolecules and generation of immature oil [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1997, 24(5): 1-6]
- 7 卢双舫, 刘晓艳, 付晓泰, 等. 未熟—低熟油生成机理的化学动力学研究及初步应用 [J]. *沉积学报*, 2001, 19(1): 130-135 [Lu Shuangfang, Liu Xiaoyang, Fu Xiaotai, *et al.* Chemical kinetics study on generation mechanism of immature to low mature oil and its initial application [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(1): 130-135]
- 8 Clegg H, Wikes H, Santamaría-Orozco D, *et al.* Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oil and source rocks from the Sonda de Conpeche, Gulf of Mexico [C] // Horsfield B, Radke M, Schaefer R G. *Advances in Organic Geochemistry*. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 183-193
- 9 秦建中, 李志明, 刘宝泉, 等. 海相优质烃源岩形成重质油和沥青潜力分析 [J]. *石油实验地质*, 2007, 29(3): 280-291 [Qin Jianzhong, Li Zhiming, Liu Baoquan, *et al.* The potential of generating heavy oil and solid bitumen of excellent marine source rocks [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2007, 29(3): 280-291]

Kinetic Study on Hydrocarbon Generation Mechanism of Modern Organisms

JIANG Q i-gu^{1,2} WANG Y an-bin¹ Q IN Jian-zhong² WANG Q in² ZHANG Cai-ming²

(1 China University of Mining Technology, Beijing 100083;

2 Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi Jiangsu 214151)

Abstract Hydrocarbon generation kinetics simulation was carried out to planktonic algae and benthic algae, with the thermal simulation and element composition analysis, the results show that planktonic algae and benthic algae are characterized by high abundance of N, S, O atoms and low hydrocarbon activation energy. Average activation energy is about 220 kJ/mol and the activation energy of the beginning of hydrocarbon generation is less than 184 kJ/mol, the activation energy is respectively 251 kJ/mol and 255 kJ/mol to reach 90% hydrocarbon generation ratio, and generate great abundance of hydrocarbon when they are still immature. However, the period of hydrocarbon generation of planktonic algae and benthic algae is very long, the span of activation energy in the period of 10% to 90% kerogen transformation ratio are respectively 59 kJ/mol and 71 kJ/mol, the span of temperature are respectively 166.8 °C and 201.2 °C. The planktonic algae would generate hydrocarbon much more quickly than benthic algae, the carbon conversion ratio of hydrocarbon generation of planktonic algae and benthic algae is respectively 61.77% and 34.9%. The products of hydrocarbon generation are mainly asphaltene and resin. Planktonic algae and benthic algae are the main source of immature and low-mature oil.

Key words planktonic algae, benthic algae, kinetics, element