

生烃动力学、同位素动力学方法 在烃源岩研究中的应用

刘大永¹, 彭平安¹, 林会喜², 林玉祥², 刘 华^{1,2}

LIU Da-yong¹, PENG Ping-an¹, LIN Hui-xi², LIN Yu-xiang², LIU Hua^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 胜利油田地质勘探研究院, 山东 东营 257000

1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China;*

2. *Institute of Geological Survey, Shengli Oilfield, Dongying 257000, Shandong, China*

摘要:生烃动力学、同位素动力学常用于烃源岩评价、油气源对比研究中。生烃动力学参数结合盆地热史,可恢复烃源岩在任一时代的生烃史,对构造复杂盆地的二次生烃研究具有独特的优势。利用生烃动力学方法可以实现有机质总量的恢复,在此基础上对高—过成熟样品原始有机质丰度是否有必要恢复进行了讨论;而基于生烃动力学的油气源对比综合考虑热史、成藏期次、成藏过程等各种地质参数对烃源岩生烃的影响,是一种动态的研究方法。

关键词:生烃动力学;同位素动力学;烃源岩;二次生烃

中图分类号:P618.13

文献标识码:A

文章编号:1671-2552(2006)09~10-1201-04

Liu D Y, Peng P A, Lin H X, Lin Y X, Liu H. Application of hydrocarbon generation kinetics and isotopic distillation kinetics to the study of hydrocarbon source rocks. *Geological Bulletin of China*, 2006,25(9~10):1201-1204

Abstract: Hydrocarbon generation kinetics and isotopic kinetics have been normally used in the evaluation of source rocks and correlation of oil, gas and their supposed source rocks. The hydrocarbon generation history of source rocks at any time may be reconstructed by using hydrocarbon generation kinetic parameters, combined the basin thermal history. So hydrocarbon generation kinetics has its unique advantage for the study of secondary hydrocarbon generation in complicated basins. Recovery of the total content of original organic matter may be realized by the method of hydrocarbon generation kinetics, and on that basis, the necessity of recovery of the original organic matter abundance of highly mature and overmature samples is discussed. Correlation of petroleum source rocks based on hydrocarbon generation kinetics and consideration of the influences of various geological parameters such as the thermal history and stages and process of formation of petroleum accumulations are a dynamic research method.

Key words: hydrocarbon generation kinetics; isotopic kinetics; source rock; second hydrocarbon generation

1 生烃动力学、同位素动力学研究进展

生烃动力学是指用化学反应动力学的手段来研究地质条件下低温长时间的慢速反应过程。化学反应动力学作为一门独立的学科只有100多年的历史,而关于油页岩和煤的热解动力学模型的研究始于20世纪20年代^[1]。此后的一些研究者提出了不同的研究模型,但直到20世纪60年代末,Tissot^[2]提出的平行反应模型才应用于某些盆地的生烃率和生烃量的

计算研究。此后生烃动力学模型不断完善并与迅速发展的计算机技术相结合,逐渐发展成为烃源岩研究的一种重要手段,并普遍应用于烃源岩评价^[3,4]、有机质成熟度^[5]、干酪根^[6]、沥青质^[7]及原油^[8,9]等的裂解生烃研究。

干酪根的生烃动力学为烃源岩的评价提供了一种全新的方法。在干酪根生成油气的过程中,温度和时间呈互补关系,且这种关系符合化学反应动力学。根据生烃动力学参数结合盆地的热史资料进行计算,可以预测任何成熟条件下烃

收稿日期:2006-02-06;修订日期:2006-06-19

科技项目:国家油气专项之《华北前第三系油气资源战略调查及评价》项目中子课题《华北东部前第三系烃源岩研究》成果。

作者简介:刘大永(1976-),男,博士,助理研究员,从事油气地球化学方面的研究。E-mail:liu_dyong@yahoo.com.cn

源岩的生烃史及产烃率。因而烃源岩的生烃动力学计算是一个动态的过程。由于热解动力学方法建立在干酪根组成结构和化学反应动力学的基础之上,不存在人为的经验参数,因而从化学角度来看,该方法算出的生烃量无疑更为科学、准确,更符合实际情况^[10]。目前大多数生烃动力学研究都采取热模拟实验的方法获得生烃动力学参数。

20世纪90年代以来,在生烃动力学发展的基础上,结合Rayleigh^[11]的分馏模型,相继建立了一些甲烷碳同位素动力学模型^[12-16]。同位素动力学研究的基础仍然是生烃动力学。甲烷的产生由2部分组成,即重碳甲烷¹³CH₄和正常甲烷¹²CH₄。每个组分具有单独的生烃动力学参数,二者互不相干。在时刻 t 二者之间的分子个数之比为 $R(t)$,根据同位素计算公式 $\delta = \{ [R(t)/R_{std}] - 1 \} \times 1000$ (R_{std} 为C同位素标准物质PDB的重碳甲烷¹³CH₄和正常甲烷¹²CH₄分子个数之比)计算在某一时刻的同位素值。Rooney等^[12]的模型很好地阐明了在累积和瞬时的气藏充注情况下同位素的差异。而Lorant等^[16]提出的上述模型在地质环境的应用方面因缺乏合适的校验资料而受到限制。这对数学模型是一个普遍的问题。这些建构于广泛的室内实验基础上的模型可以拟合到很高的精度,但在推广到自然系统时就会出现较多问题,如分馏系数会受温度的影响。用野外资料校正可以缩小温度影响带来的问题,但会由于天然气的生成、运移和储集的不确定性而复杂化。这方面的一个重要进步是Cramer等^[17]用Gaveau等^[14]提出的同位素分馏与生成温度的关系建立的天然气生成模型。Tang等^[18]进一步建议对Gaveau等^[14]提出的关系式插入气体同位素分馏的熵效应,从而使相关的模型得到很大的改进。在前人所提出的模型里,Cramer等^[19]提出的模型对实验数据拟合最好,适用温度范围最宽。帅燕华等^[20]自行开发了同位素模拟软件,获得同位素动力学参数的过程基本上与Cramer等^[19]的模型相近。但Cramer等^[19]的计算过程是内耦合的,即依据实验室获得的同位素值把甲烷的生烃曲线分成¹³C和¹²C两条曲线,各自求取参数;而帅燕华等^[20]所用到的计算过程是外耦合,将理论计算所获得的值与热解实验所获得的值相比较,调节参数,直到比较合适为止。这2种方法在理论基础上一致的。

2 生烃动力学及二次生烃研究

烃源岩中的有机质在地质演化过程中的生烃作用,受地层温度、时间、压力等各种因素的综合控制。地质过程中有机质向烃类物质转换的复杂反应实际上就是在地质时间尺度上发生的化学过程,由于地质过程中发生的反应与实验室可控条件下发生的化学反应具有相同的化学动力学性质(活化能 E 和频率因子 A),因此根据热模拟实验数据拟合得到的生烃动力学、同位素动力学数据与具体盆地的热史数据相结合,就可以实现地质条件下某套烃源岩热解生烃的特征在任一时代的模拟和重现。由此可见,分子级的生烃动力学、同位素动力学研究最大的特点是可以比较准确地预测烃源岩在不同演化阶段的生烃产率及烃类组成特征。

用以确定生烃动力学参数的热模拟实验可分为开放体系和封闭体系,所采用的温度在250~600℃之间^[21-29]。实验体系的选择取决于烃源岩生烃过程中是否大量存在二次反应。一般来讲,封闭体系适用于Ⅲ型烃源岩及其干酪根,而在研究Ⅰ、Ⅱ型烃源岩及其干酪根生烃特征时采用开放体系更合理。

广州地球化学研究所利用生烃动力学开展了大量烃源岩生烃动力学研究。刘金钟等^[9]利用生烃动力学方法预测了美国绿河页岩在某一生烃阶段的甲烷产率;付少英等^[30]计算了鄂尔多斯盆地上古生界煤的生烃动力学参数,并结合热史数据恢复了煤成气的生成演化历史;贾望鲁等^[31]对塔北轮南地区原油沥青质进行了生烃动力学研究,并根据C同位素动力学否定了原油沥青质对天然气藏的贡献;刘大永等^[32]根据生烃动力学对煤中不同类型镜质组的生烃动力学特征进行了对比;耿新华等^[33]对海相碳酸盐岩进行了生烃动力学研究。

二次生烃是指烃源岩在受热温度降低导致一次生烃历程被中止后,受热温度再次增高并达到有机质再次活化所需的临界热动力学条件,烃源岩再次发生生烃演化。中国主要大型含油气盆地大多属于叠合盆地,经历了多期复杂的构造运动。伴随着各期的构造运动,盆地会发生不均衡的抬升和沉降,并有岩浆侵入,引起盆地内烃源岩经历多期的热演化阶段,二次生烃作用普遍发生^[34-37]。

由于二次生烃严格受盆地热史的控制,因此用生烃动力学研究烃源岩二次生烃作用,热史资料的准确性是至关重要的。在讨论二次生烃时,由于此前生成的烃类多已散失,烃源岩的生烃能力、特征也有所改变,因此在进行生烃动力学拟合时,参数要做适当的调整。

尽管烃源岩二次生烃在中国研究较为深入,但针对二次生烃的动力学研究较少。秦勇等^[37]通过热模拟的方法,对煤中有机质二次生烃迟滞性显现特征和化学反应动力学机制进行了探讨,提出二次生烃作用严格受控于反应动力学的地球化学机制,而原始样品的活化能随成熟度的不同而呈现阶段性的变化。这一现象在邹艳荣等^[38]、关德师等^[39]的研究成果中也有所体现。这一研究结果表明,在研究二次生烃时,二次生烃前样品的生烃动力学参数并不同于一次连续生烃,而应当单独进行计算。熊永强等^[40]通过干酪根分子级动力学模拟实验求取了不同烃类组分及干酪根镜质体反射率的生成动力学参数。然后结合四川盆地具体的地质条件,并对其下寒武统烃源岩二叠纪以后二次生烃的有效生气强度进行估算,获得了较为理想的结果。

3 基于生烃动力学的有机质丰度恢复问题

对于烃源岩评价中有机质原始丰度是否需要恢复一直存在争议。不少研究者认为,对高过成熟度的烃源岩来讲,用残余有机碳含量进行烃源岩评价可能会失真,因此有必要进行有机质丰度的恢复^[41,42]。而梁狄刚等^[43]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—过成熟烃源岩的残余有机碳含量相差不大,不需要进行原始有机质的恢复。卢双舫

等的研究表明,在地史过程中,有机质生烃潜力和有机质丰度的变化主要取决于源岩的生、排烃效率,对性质偏差的有机质,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;而随有机质变好和成熟度升高,生烃潜力损失率增高;一般情况下,生烃潜力的恢复幅度比有机质丰度的恢复大得多。

原始有机质丰度恢复的目的是为了更准确地进行烃源岩的静态评价。这一过程尽管要进行热模拟实验,但总体上讲仍然是一个静态的过程,并不能动态地反映烃源岩的生烃过程。生烃动力学则可以实现生烃过程在任一生烃阶段的恢复。因此通过生烃动力学的研究,结合盆地的热史资料,可以预测在任何成熟条件下烃源岩的生烃史及产烃率。该过程是一个动态的过程,追求有机质总量恢复,并非以有机碳的百分含量为指标,而是从物质平衡的角度出发,运用成熟的生烃动力学方法对干酪根总量进行恢复。特定烃源岩中干酪根总质量的计算可通过单位体积烃源岩中干酪根的质量与烃源岩体积的乘积来获得。干酪根现有的质量与排出烃类、水及其他无机气体的质量之和即大致等于干酪根的原始质量。根据现有生烃动力学参数、热史数据及现有干酪根质量,即可得到原始干酪根总量,从而实现原始有机质总量的恢复。这种全新的方法可避开有机质丰度与岩石体积同时变化,导致生、排烃过程中并非有机质丰度唯一改变的问题。

4 基于生烃动力学的油气源对比

烃源对比是通过已知的油气聚集来断定烃源岩,目的在于寻找源于该套烃源岩的未知油气藏^[5]。以往油气源对比的研究往往集中在原油和天然气的成分、同位素特征、生物标志物同烃源岩的抽提物或干酪根中有机质的特征的对比^[46~49]或者烃源岩样品的热模拟产物与油气藏对比^[50]方面,是一种静态的评价方法,而很难通过对烃源岩生烃、排烃、运移、储集的过程来实现烃源岩对比。

利用生烃动力学、同位素动力学方法进行油气源对比是一种综合方法。其中不但涉及到动力学参数的求取,还要求取得热史、成藏史资料。此外,由于油气藏在成藏过程中及成藏以后往往经历了后期的调整、改造,因此直接进行烃源岩生烃动力学特征与油气藏的对比,其结果可能是错误的。而与油气藏对应的有机包裹体是烃类在进入储层时被矿物包裹而形成的,且在形成以后不与体系外的物质发生交换,保留着成矿液体原始的成分、性质。因此在准确辨别油气藏充注时形成的对应期次包裹体中烃类分析的基础上,运用生烃动力学计算结果与包裹体中烃类特征的对比更为可信。对于具有二次生烃特征的盆地,由于二次生烃前生成的烃类多数散失,因此往往要对最后一次大规模生烃的特征进行单独计算。此外,油气藏来源于累积生烃还是瞬时生烃对生烃、同位素特征都有重大影响,也在生烃动力学范围之内。除了通过生烃动力学计算结果与油气藏包裹体对比外,还可以通过研究生烃期与成藏期是否匹配来进行油气源对比。

同以往的油气源对比手段相比,利用生烃动力学方法进行油气源对比具有明显的优点。在生烃动力学研究中综合考虑热史、成藏期次、成藏过程甚至二次生烃对烃源岩生烃的影响,是一种动态的评价方法。在油气源对比过程中与实际地质条件紧密结合,可信度较高。同时,考虑到形成一定规模的油气藏,烃源岩必须达到一定的生烃标准,生烃动力学参数中对于生烃量的计算,可排除一些生烃能力较差的源岩。

熊永强等^[51]运用生烃动力学模拟结合同位素模型对烃源岩生烃过程中同位素的变化特征进行了探讨,并对高科1井有效气源岩进行了判识。此外,用生烃动力学还可研究来源于已知烃源岩的油气藏的成藏特征。如帅燕华等^[52]利用生烃动力学方法对库车坳陷中心的几个干气藏与侏罗系煤进行了对比,并通过C同位素动力学研究说明了库车坳陷的中心区域天然气的生烃期为开始生烃到库车期,天然气主要来源于侏罗系煤系的长时间裂解、累积。

小结:生烃动力学为烃源岩研究和油气源对比提供了一种全新的思路,与地质条件的结合更为密切,因此能更好地研究烃源岩在地质条件下的各种情况,如二次生烃、原始有机质恢复等问题。前人利用生烃动力学在这些方面做的研究也表明生烃动力学是行之有效的。

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]Ungger P, Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. Nature, 1987, 327: 52-54.
- [4]Seewald J S, Benitez-Nelson B C, Whelan J K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(9): 1599-1617.
- [5]Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics[J]. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [6]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.
- [7]Geng A, Liao Z. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 1529-1541.
- [8]Tang Y, Behar F. Rate constants of n-alkanes generation from type kerogen in open and closed pyrolysis systems[J]. Energy & Fuels, 1995, (3): 507-512.
- [9]刘金钟,唐永春. 石油中正构烷烃的生成动力学研究[J]. 科学通报, 1997, 42(3): 303-306.

- [10]李术元,郭绍辉,徐红喜,等. 烃源岩热解生烃动力学及其应用[J]. 沉积学报,1997,15(2):138-141.
- [11]Rayleigh R S. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar process [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philos Magazine, 1896, 42: 493-499.
- [12]Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons[J]. Chemical Geology, 1995, 126: 219-232.
- [13]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]. Organic Geochemistry, 1997, 26: 281-287.
- [14]Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks[J]. Chemical Geology. 1988, 71(1-3): 77-95.
- [15]Berner U, Faber E, Scheeder G, et al. Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane[J]. Chemical Geology, 1995, 126: 233-245.
- [16]Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, et al. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases [J]. Chemical Geology, 1998, 147: 249-264.
- [17]Cramer B, Krooss B M, Litke R. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach[J]. Chemical Geology, 1998, 149: 235-250.
- [18]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.
- [19]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.
- [20]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):69-475.
- [21]Wang J Q, Qian J L. Kinetics study of hydrocarbon forming pyrolysis of Fushun and Maoming oil shale[A]. In: Preprints ed. Div of Fuel Chemistry [M]. American Chemical Society, St. Louis Meeting, 1984.143-147.
- [22]Serio M A, Hamblen D G, Markham J R, et al. Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory[J]. Energy Fuels, 1987, 1:138-152.
- [23]Braun R L, Burnham A K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models[J]. Energy Fuels, 1987, 1:153-161.
- [24]Ungerer P. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and destruction[J]. Org. Geochem., 1990,16:1-25.
- [25]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: 49-60.
- [26]Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Org. Geochem., 1991, 19: 173-189.
- [27]Reynolds J G, Burnham A K. Pyrolysis kinetics and maturation of coals from the San Juang Basin[J].Energy & Fuels,1993,7:610-619.
- [28]John G R, Alan K B. Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrations[J]. Org.Geochem.,1995,23:11-19.
- [29]Dessort D, Connan J, Derenne S, et al. Comparative studies of the kinetic parameters of various algaenans and kerogens via open-system pyrolysis[J]. Org. Geochem., 1997, 26:705-718.
- [30]付少英,彭平安,张文正,等.鄂尔多斯盆地上古生界煤的生烃动力学研究[J]. 中国科学(D辑),2002,32(10):812-818.
- [31]贾望鲁,帅燕华,彭平安,等.塔北轮南地区原油沥青质生烃动力学研究[J].科学通报,2004,49(A01):76-80.
- [32]刘大永,刘金钟,彭平安,等.不同类型镜质体的气态烃碳同位素生成动力学[J].科学通报,2004,49(A01): 65-71.
- [33]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如[J].地球化学,2005,34(6):612-618.
- [34]秦勇.中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M].北京:中国矿业大学出版社,1994.18-47.
- [35]杨起.中国煤变质作用[M].北京:煤炭工业出版社,1996.59-76.
- [36]钟宁宁,穆惠珍,关金成.论华北地区石炭—二叠纪煤系的二次生烃条件[A].见:戴金星,傅诚德,关德范主编.天然气地质研究新进展[M].北京:石油工业出版社,1997.134-144.
- [37]秦勇,张有生,朱炎铭,等.煤中有有机质二次生烃迟滞性及其反应动力学机制[J].地球科学,2000,25(3):278-282.
- [38]邹艳荣,杨起,刘大猛.华北晚古生代煤二次生烃的动力学模式[J].地球科学,1999,24(2):189-195.
- [39]关德师,王兆云,秦勇,等.二次生烃迟滞性定量评价方法及其在渤海湾盆地中的应用[J].沉积学报,2003,21(3):533-538.
- [40]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),2001,31(4):315-320.
- [41]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.
- [42]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,1996.1-170.
- [43]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.
- [44]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.
- [45]夏新宇.油气源对比的原则暨再论长庆气田的气源[J].石油勘探与开发,2002,29(5):101-105.
- [46]黄第藩,张大江,李晋超,等.柴达木盆地第三系油源对比[J].沉积学报,1989,7(2):1-14.
- [47]张水昌,张宝民,王飞宇,等.中—上奥陶统:塔里木盆地的主要油源层[J].海相油气地质,2000,5(1-2):16-22.
- [48]陈建平,梁狄刚,王绪龙,等.彩南油田多源混合原油的油源(二)——原油地球化学特征、分类与典型原油油源[J].石油勘探与开发,2003,30(5):34-38.
- [49]梁狄刚,陈建平.中国南方高、过成熟区海相油源对比问题[J].石油勘探与开发,2005,32(2):8-14.
- [50]刘文汇,宋岩,刘全有,等.煤岩及其主显微组分热解气碳同位素组成的演化[J].沉积学报,2003,21(1):183-190.
- [51]熊永强,耿安松,刘金钟,等.生烃动力学模拟实验结合GC-IRMS测定在有效气源岩判识中的应用[J].地球化学,2002,31(1):21-25.