

关于生油岩的反应热力学研究(下篇)

关于反应热力学评价生油岩的方法的研究

——特别关于 O—N—S 化合物——

秋久国男

3. 生油岩的反应热力学评价的尝试

在图 7 中表示了在本文中尝试的生油岩评价方法的流程图。在中篇里已概述了在流程图中所表示的求得初始的 C_{koi} (i 型最终生油潜量), A_{ji} , E_{ji} (i 型一次反应的频率因子和活化能) 为止的步骤。以下是应用这些参数, 试行评价油区的生油岩。

3.1 方法

(1) 干酪根的“原始生油潜量”

通常, 从地表露头或钻井采集的生油岩已经经历了某种程度的成熟过程。根据在中篇中求得的参数和这种生油岩所经历的埋藏史推算了这种生油岩的干酪根在成熟初期的原始生油潜量 (C_{koo})。如果这是行得通的话, 也许就可以推测这种生油岩从沉积后或者再迟些

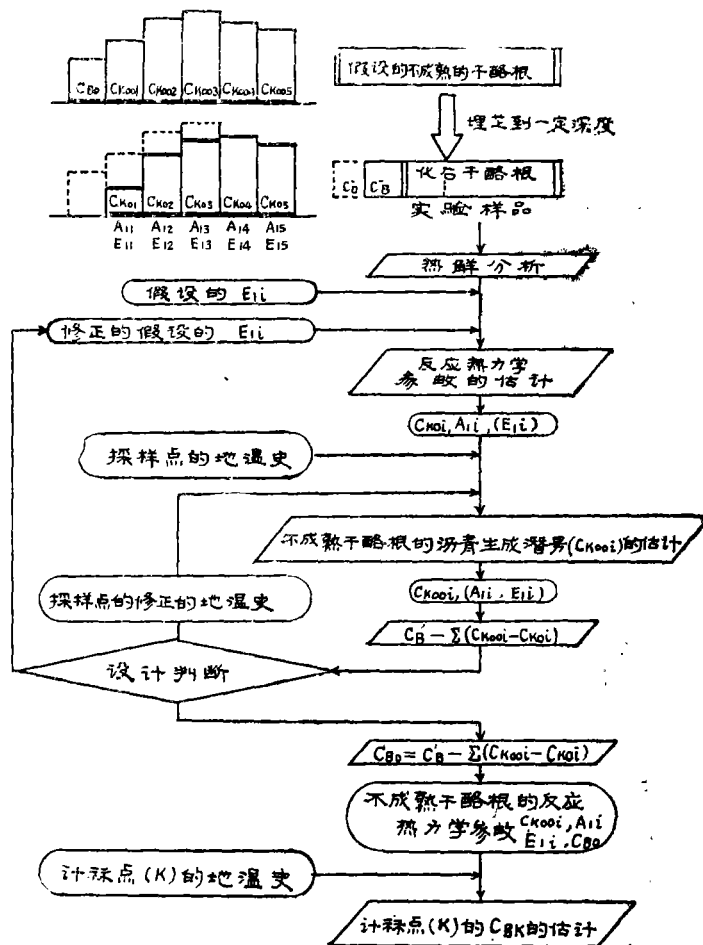


图 7 生油岩干酪根的反应热力学计算的流程图

从某个时候 ($t = t_1$) 起到现在或者过去的某一时候 ($t = t_2$) 为止的任意时期内所形成的降解产物的数量。

现在假设, 孕育生油岩的地层从 $t = t_1$ 到 $t = t_2$ 的期间, 以一定的速度 (λ) 埋藏, 因此升温速度是一定的。如果将 C_{Koi, t_1} , C_{Koi, t_2} 分别作为在 $t = t_1$, t_2 时的 i 型最终生油潜量, 可以导出以下式子。

$$\begin{aligned} C_{Koi, t_2} &= C_{Koi, t_1} \exp\left(-\int_{t_1}^{t_2} k_{1i} dt\right) \\ &= C_{Koi, t_1} \exp\left(-\frac{\lambda t_1}{m} I\right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$I = \int_{T_1}^{T_2} e^{-E_{ii}/RT} dT \quad (7)$$

这里, k_{1i} 是 i 型一次反应的速度常数, R 是气体常数, T_1 , T_2 分别为在 $t = t_1$, t_2 时的绝对温度。积分 I 的解表示如下:

$$\begin{aligned} I &= \left\{ T_2 e^{-E_{ii}/RT_2} + \frac{E_{ii}}{R} Ei\left(-\frac{E_{ii}}{RT_2}\right) \right\} \\ &\quad - \left\{ T_1 e^{-E_{ii}/RT_1} + \frac{E_{ii}}{R} Ei\left(-\frac{E_{ii}}{RT_1}\right) \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

关于积分指数函数 $Ei(r)$ 近似如下:

$$Ei(r) = -\frac{e^{-r}}{r} \left(1 - \frac{1!}{r} + \frac{2!}{r^2} - \dots \right) \quad (9)$$

在 r 取一定程度的大的数值情况下, 到第三项已足够。所以 (9) 式近似下式:

$$Ei(r) = -\frac{e^{-r}}{r} \left(1 - \frac{1!}{r} + \frac{2!}{r^2} \right) \quad (10)$$

将 (10) 式代入 (8) 式并整理, 得下式:

$$\begin{aligned} I &= \frac{RT_2^2}{E_{ii}} \left(1 - \frac{2RT_2}{E_{ii}} \right) e^{-E_{ii}/RT_2} \\ &\quad - \frac{RT_1^2}{E_{ii}} \left(1 - \frac{2RT_1}{E_{ii}} \right) e^{-E_{ii}/RT_1} \end{aligned} \quad (11)$$

将 (11) 式代入 (6) 式并整理, 得下式:

$$\begin{aligned} C_{Koi, t_1} &= C_{Koi, t_2} \exp \left[\frac{RA_{ii}}{mE_{ii}} \left\{ T_2^2 \left(1 - \frac{2RT_2}{E_{ii}} \right) e^{-E_{ii}/RT_2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - T_1^2 \left(1 - \frac{2RT_1}{E_{ii}} \right) e^{-E_{ii}/RT_1} \right\} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\text{这里 } m = \lambda G \quad (m \neq 0) \quad (13)$$

$$T_2 = \lambda G (t_2 - t_1) + T_1 \quad (14)$$

但是, G 是地温梯度。所以在 $t = t_2$ 时的生油潜量 C_{ko, t_1} 就成为

$$C_{k_0, t_1} = \sum_i C_{k_{0i}, t_1} \quad (15)$$

通常,地层的埋藏速度未必是一定的。在这种情况下,按照埋藏深度和时间之间近似于直线关系的时期——分割地质年代,求出在各时期初期的 C_{k_0, t_1} ,就可以求出成熟初期的值 $C_{k_{00}}$ (原始生油潜量)。这里

$$C_{k_{00}} = \sum_i C_{k_{00i}} \quad (16)$$

$C_{k_{00i}}$ 是 i 型原始生油潜量。

根据上述过程所求得的 $C_{k_{00}}$ 值的妥当与否,有可能作如下的验证,即根据上述方程式计算样品中的干酪根,从沉积开始直到现在为止所形成的热解产物的量(C_B)应为:

$$C_B = \sum_j \sum_i (C_{K_{0i}, t_{1j}} - C_{K_{0i}, t_{2j}}) \quad (17)$$

这里 j 是地层在从沉积起到现在为止的全部时期内,埋藏深度和时间的关系呈近似直线的时期的段数。因此,假定把自然界的生油岩看作是封闭的体系,将热解产物的输出输入(运移)的量作为很小的话,那么 C_B 的值和根据生油岩一般有机物分析法所得的与 C_B 相当的量(C'_B)作比较时,有以下关系。

$$C_{B_0} = C'_B - C_B \geq 0 \quad (18)$$

这里 C_{B_0} 是代表能级在 $i=1$ 以下的热解反应所形成的产物,虽然它们在加热实验所用的干酪根中已完全耗尽而不存在,但是 C_{B_0} 仍然只是在成熟初期存在的生油潜量的一部分。即,在更严密的意义上,原始生油潜量($C_{k_{00}}$)表示如下。

$$C_{K_{00}} = \sum_i C_{K_{00i}} + C_{B_0} \quad (19)$$

但是,对实际的原油来说,某种热解产物(例如O-N-S化合物)含有相当高的比例,实际上也能出现 $C'_B < C_B$ 的情况。

(2) 其他地区的生油岩的评价

按已概述的过程,关于某个生油岩的干酪根,它的热解产物形成反应的热力学参数($C_{k_{00i}}, A_{ii}, E_{ii}, i=1 \sim n$)作为已求得。另外,与这种生油岩在同样环境下沉积的相同地层中,假设有另一的生油岩(用字母 k 来表示)的埋藏史(地温史)已搞清,这时,该生油岩中的干酪根,从沉积后或过去某一时间($t=t_{1k}$)起到现在或者过去某一时间($t=t_{2k}$)为止的任意时期内,形成了多少数量热解产物(C_{Bk})是可以计算出来的。这个方法是与已叙述的(1)的方法相反。即按照埋藏深度——时间近似于直线的关系,将地质年代划分了几段(j)时期,用以下式子,计算每个时期内热解产物的量(C_{Bjk}),并把它们的结果从 t_{1k} 到 t_{2k} 之间累计即可。

$$C_{K_{0i}, t_{2jk}} = C_{K_{0i}, t_{1jk}} \exp \left[- \frac{R A_{ii}}{\lambda_{jk} G_K E_{ii}} \right. \\ \times \left\{ T_{2jk}^2 \left(1 - \frac{2 RT_{2jk}}{E_{ii}} \right) e^{-E_{ii}/RT_{2jk}} \right. \\ \left. \left. - T_{1jk}^2 \left(1 - \frac{2 RT_{1jk}}{E_{ii}} \right) e^{-E_{ii}/RT_{1jk}} \right\} \right] \quad (20)$$

$$C_{Bk} = \sum_j C_{Bik} + C_{Bo}$$

$$= \sum_j \sum_i (C_{Koi, t_{1jk}} - C_{Koi, t_{2jk}}) + C_{Bo} \quad (21)$$

还有, (20)式中的 T_{1jk} , T_{2jk} 分别为在 $t = t_{1jk}, t_{2jk}$ 时的绝对温度, λ_{ik} 是在埋藏史 k 的地区的地质时代 i 的埋藏速度, G_k 是该地区的地温梯度。还有, 要考虑地层隆起 $\lambda < 0$ ($m < 0$)那样的情况。

3.2 评价地区

作为本研究对象的地区是属于秋田县的油区是一个包含了本油区的地层标准地点等等在石油地质学各方面都是有趣的地区。因此, 对本研究来说所必要的各种资料是丰富的。还有关于女川层, 由于以前有很多报导, 已被公认为良好的生油岩, 在本研究中选了这样的地层是有一定意义的。

(1) 采样地点

供加热实验的样品是出露在男鹿半岛安全寺南面的女川层的硬质页岩, 它位于船川层的南平泽凝灰岩层约35m以下。按照池边(1962)的报告, 于图8中①所示的地点, 从女川期以来一直位于秋田冲和能代南北两沉积盆地之间的大致的鞍部上, 而且由于接近男鹿半岛西部的隆起带, 女川层及其以后地层的发育就不怎么好。但是, 关于女川层, 它的岩相就秋田县全区来说并不怎么差。该地点的船川层基底的埋藏史主要根据池边(1962)的等厚图进行复原, 在图9中以①表示。还有, 所采的泥岩样品的常规有机物分析的结果, 象在中篇的表1中所登载的那样, 转化度($Ch/Corg$)为0.0038, 烃与全有机碳的比为0.0044, 按照柳下(1962)、Philippi(1965)、Tissot等(1971)的生油岩成熟标准, 这种泥岩的成熟度是相当低的。一般来说, 这样的样品适合于干酪根的加热实验。从以上的事实来判断, 可以把本地区看作为评价秋田地区的生油岩的一种控制点来研究是合适的。

地 点	G	ST
①安全寺	4.50	10.7
②福米泽SK-10D	3.22	24.4
③MITI 野石冲	2.70	10.7
④黑冈SK-1	2.50	10.7
⑤能代GS-1	3.18	10.7
⑥MITI 泽目冲	3.80	10.7

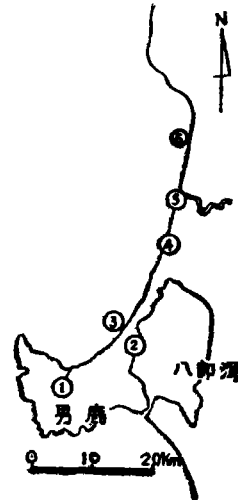


图8 本文中的采样点和钻井, 地温梯度 G ($^{\circ}C/100$ 米) 以及地表温度 ST ($^{\circ}C$)

K: 方西组

Shi: 志斐川组

Sa: 佐佐冈组

U.Te: 上天德寺组

L.Te: 下天德寺组

Fu: 船川组

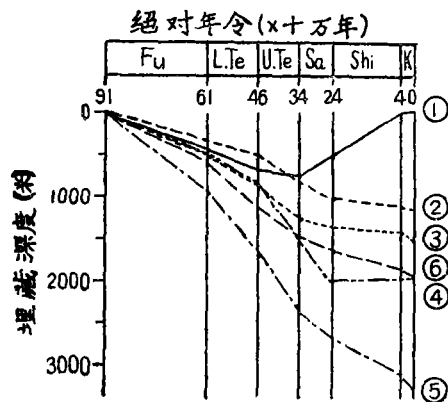


图9 秋田县八郎泻西北船川阶基底的埋藏史;把深度的变化作为地质时期的函数来复原。①安全寺②福米泽SK-10_D③MITI野石冲④黑网SK-1⑤能代GS-1⑥MITI泽目冲。

(2) 关于评价的地点

试图评价的地点象在图8中②~⑥所示的那样,大体位于能代沉积盆地内。为了使埋藏过程容易复原,尽可能选择没有不整合和断层以及各地层的界线和它们的深度是清楚的钻井。这些地点的船川层基底的埋藏史,对各地质时代来说,由于钻井资料所得的层厚与根据池边(1973)的绝对年龄近似于直线,就不需要考虑各地层内由于岩性变化而引起的沉积速度的差异以及随着埋藏而引起的压实过程。

3.3 评价的结果

在中篇里登载了干酪根样品(1克)的加热实验资料并在表2,3中列出了从图3a, b所示的反应模式求得的O—N—S化合物(+抽提出的烃)生成反应的动力学参数。还有,假定各地点的地温梯度(G)经过各地质时代直到现在都没有变化,并已参照大口等(1970)的报告求得。再之,各地点的地表温度(ST)除一部份以外,采用现在的秋田地区的常年平均气温10.7℃(理科年表)。这些值示于图8。基于这些假定和资料,试图复原在①安全寺,②福米泽Sk-10_D井,③“野石冲”基准井,④黑网SK-1井,⑤能代GS-1井,⑥“泽目冲”基准井的O—N—S化合物(+抽提出的烃)的生成时间。其结果示于图10a, b, 11a, b中。还有,为了比较起见把这些地点的女川层上部附近的泥岩的常规有机物分析结果是于表5中。

图10a, b, 11a, b的纵座标最大的标度值 ΣC_{koi} 是“干酪根的原始O—N—S化合物(+抽提出的烃)生成潜量”,它是根据3.1(1)中概述过的方法求得的。这里关于O—N—S化合物+抽提出的烃,根据把 θ 项忽略不计和考虑了 θ 项的情况,分别计算得5.74, 6.28×10^{-2} g/g干酪根*,如果仅仅考虑O—N—S化合物,则分别计算得6.03, 5.01×10^{-2} g/g干酪根(*干酪根的量是有机炭量乘以“有机系数”1.22(Forsman等:1958)所得的值)。我们认为这些值与从一般的生油岩的常规有机物分析所推测的相当值相比是颇低的。造成这个现象的原因是对应用于自然现象来说,在 E_{ii} 的假定值、反应模式等方面还有问题吧,或者,也许是因为在进行这次加热实验的T—P—t(温度—压力—时间)条件下,在热解生成反应中所几乎无法预测的与更高能级的 E_{ii} 相当的 C_{koi} 实际上在自然条件下的反应中是存在的,并参与反应。

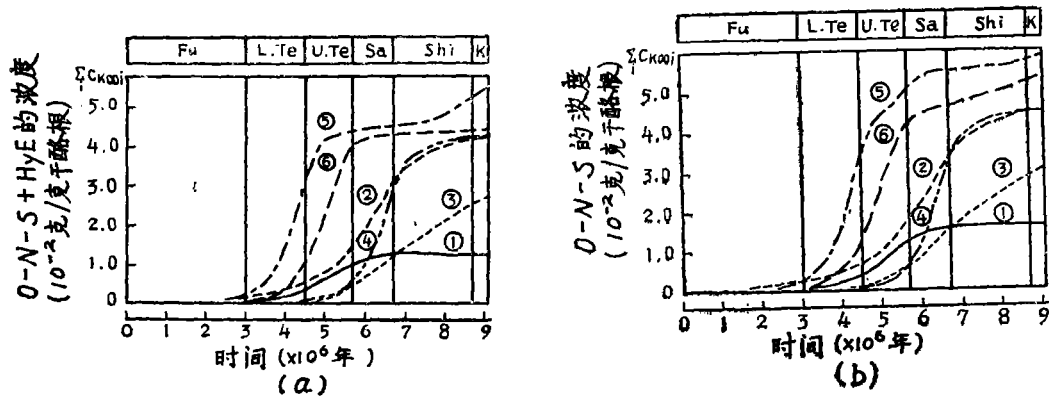


图10 O—N—S化合物+HyE (a)和O—N—S化合物 (b)的生成, 作为地质时期的一个函数来复原, 用于这些复原的热力学的参数是通过设 $\theta = 0$ 的实验数据的回归分析计算得来的, 这里数据分别列于表2、3中。 $\sum_1 C_{kooi}$: 生油潜量

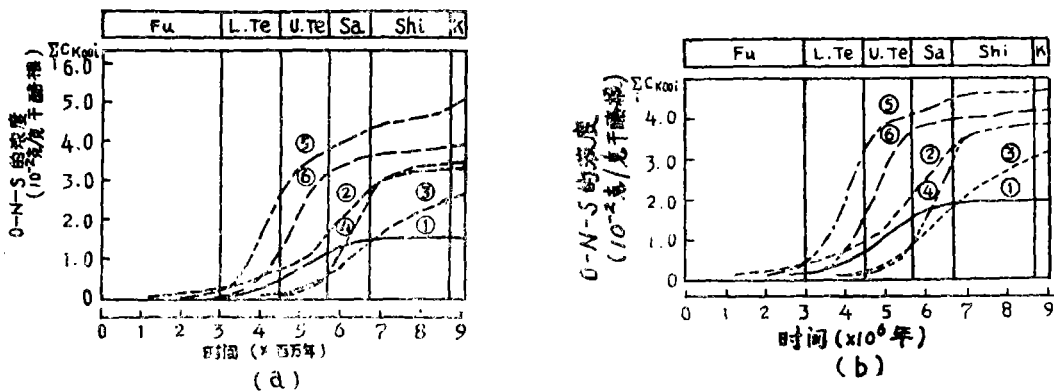


图11 O—N—S化合物+HyE (a)和O—N—S化合物 (b)的生成作为地质时期的一个函数来复原。用于这些复原的热力学的参数是通过考虑到 θ 值的实验数据的回归分析计算得来的, 这些数据分别列于表2、3中。 $\sum_1 C_{kooi}$: 生油潜量

表5

分 析 结 果

地 点	层组	深度 m	EOM/ ‰	色 层 法			C有机 %	HyE %	O N S %	HyE + ONS %
				HyE %	ONS %	Res %				
①安全寺	女川层	露头	1.29	7.1	25.6	67.3	2.10	0.44	1.29	1.65
②福米泽 SK-10*	女川层	1299	4.90	28.5	21.6	49.9	0.76	18.38	9.35	24.42
	"	1301	1.14	42.6	37.5	19.9	3.25	1.57	0.89	2.11
	"	1305	2.12	31.4	29.9	38.7	0.76	8.76	5.61	12.79
	"	1308	1.28	66.8	6.1	27.1	0.36	23.75	1.46	20.93
	"	1310	0.37	24.9	50.3	24.8	1.47	0.67	0.85	1.37
	"	1313	1.72	64.0	8.0	28.0	0.75	14.68	1.24	13.27
③MIT1 野石冲	船川层	1301	0.89	11.5	26.9	61.6	1.13	0.90	1.73	2.48
	女川层	1601	1.88	13.4	36.7	49.9	2.11	1.19	2.20	3.17
	"	1801	1.22	22.0	35.8	43.2	0.84	3.05	3.49	5.99
④黑 冈 SK-1	船川层	1557	0.32	11.9	59.4	28.7	0.49	0.78	3.18	3.82
	女川层	2041	2.96	16.5	58.0	25.5	2.49	1.96	4.63	6.24
	"	2094	2.23	20.0	70.0	10.0	2.54	1.76	4.13	5.57
⑤能 代 GS-1**	船川层	3198	0.82	19.5	37.9	52.6	0.65	1.20	3.92	4.90
	"	3199	0.93	16.1	38.0	45.9	0.69	2.17	4.20	5.98
	女川层	3510	3.57	29.2	46.8	24.0	1.30	8.35	7.40	14.25
	"	3313	3.19	33.8	44.7	21.5	1.41	7.40	7.98	14.04
⑥MIT1 泽目冲**	船川层	1703	1.18	12.2	29.3	58.5	0.87	1.66	3.26	4.62
	女川层	2000	2.64	13.1	22.5	54.1	1.58	2.15	3.52	5.28
	"	2234	1.62	18.5	23.1	52.4	0.43	2.81	2.72	5.02

* 取自日本石油勘探公司

** 取自日本石油开发公司

在作为评价地区的控制点的安全寺附近, O—N—S化合物+抽提出烃的生成的复原结果在图10a, 11a中以实线表示。如果对它研究一下的话, 在 θ 项忽略不计以及考虑 θ 项的情况下, 至今形成的产物的 C_B 分别为1.32, 1.59 (10^{-2} g/g干酪根), 如果看一下表5的分析结果, 与其相当的值(C'_B)是 1.65×10^{-2} g/g干酪根, 没有显著不同, 而且 $C'_B \geq C_B$ 。同样, O—N—S化合物的生成复原在图10b, 11b中同样以实线表示。这个试算值, 在将 θ 项忽略不计和考虑 θ 项的情况下, 分别为 $C_B = 1.59, 1.94$ (10^{-2} g/g干酪根)。而与表5的 $C'_B = 1.29$ (10^{-2} g/g干酪根), 不甚一至, 而且不是 $C'_B \geq C_B$ 。还有, 象O—N—S化合物+烃 $<$ O—N—S化合物那样, 是一看就有问题的结果, 但是, 就多变量的重回归模式而言, 不得不用少数而且不十分精确的数据来进行统计解析的情况是极其普遍的, 对现阶段来说, 这种程度的误差

是迫不得已的。今后应该在多种情况下试算 E_{ii} 的给定值，作出比较适合的反应模式，并提高实验数据的测量精度。

其次，对图10a, b, 11a, b的复原图右边纵座标的截线所表示的各地点到现在为止生成的热解产物的试算值与表5的分析值进行比较。在福米译SK—10_D井的分析值中，抽提出的烃所占的比例明显增高，可以认为由于钻井位于背斜轴附近，发生烃和其他成分的2次混杂。再有，对这地区的女川层来说，碳酸盐岩发育（鹤饲光男，1973），由于它的岩相的特殊性，与试算值进行比较是有困难的。还有，在能代GS—1井那样显示了深部埋藏史的场合下，试算值是远远小了，根据以上所述，也许暗示必须考虑高能级 E_{ii} 的反应。另外，在“野石冲”基准井，黑冈SK—1井，“泽目冲”基准井中，O—N—S化合物+烃在试算值方面，比某些分析值更小，而仅就O—N—S化合物而言，对试算值来说虽然具有少许过于大一点的趋势，但没有很大差别。

象上述的那样，关于热解产物的定量评价，在它的试算过程中，虽然还遗留下来若干问题有待于今后研究，但是作为1次近似程度似乎是可行的。

对于热解产物的地质年代的复原式样来说，不管哪种模式，大体上呈现相似的趋势。从这一事实出发，可以认为进行这次热力学的探讨，对有关烃的前身物质或对作为平行反应的生成物质的O—N—S化合物明显生成的地质年代方面，提供了有益的情报。

4. 结束语

继中篇，在本文中作者对评价油区的石油生成时期和生油潜量作了一次探讨。以上叙述的方法和以往的方法比较时，具有以下特点：

- (1) 本方法在评价时，尽可能如实地考虑生油岩的地温史。
- (2) 用于评价的样品以能代表评价地区的生油岩，而且能很好地复原它的地史为佳。
- (3) 适合(2)的条件的生油岩，如果有地表出露点，在打勘探井之前的勘探初期阶段就能评价。
- (4) 可把作为评价标准的干酪根热解产物的重量比率作为地质年代的函数来复原。
- (5) 如果已知采样点周围地区的同一生油层的地温史，那么在空间方面就能扩大评价。
- (6) 这方法和石油运移、聚集机理以及构造运动史的知识相结合，就能更正确地预测石油产出高势能的部位。

还有，在本研究中，在试行评价时，主要基于以下列举的假定，才完成了计算。

- (1) 从干酪根热解实验所求得的热力学的参数，能适用于自然条件下的反应过程。
- (2) 地温梯度经历了各个地质时代以后仍与现在的相同。
- (3) 在所评价的地区范围内，孕育生油岩地层的岩相以及干酪根的性质，在侧向上没有变化。

这次，以男鹿半岛和能代沉积盆地为例的热力学评价的结果与实际分析值比较，除了在具有特殊岩相和位置的福米译Sk—10_D井以及埋藏深度大的能代GS—1井的场合以外，可以说在定量方面是一次近似的。还有各个地点的热解产物（O—N—S化合物）的产量按地质时期

复原后所显示的趋势也能用来作为生油物质转化的指标。

如上所述，这次研究的结果，提出了可作为今后研究课题的一些新问题，我认为已完成了最初目标的一部分。今后打算进一步研究尚存在的一些问题，特别是 E_i 的假定值以及在实验室的 $T-P-t$ （温度——压力——时间）条件下重视自然现象之类的问题。还有关于这次尚未完成的，如何根据作为生油岩评价指标的更常见的热解产物（全抽提出的有机物，抽提出的烃）进行评价拟继续试验下去。

卢书锷 译自日《石油技术协会志》1978年43卷1期 张义纲校