

合肥盆地生油岩动力学参数的确定

廖静娟

薛爱民

(中国科学院遥感应用研究所, 北京 100101) (中国科学院地球物理研究所, 北京 100101)

本文采用开放系统热解实验, 对合肥盆地白垩系朱巷组、响导铺组及下第三系定远组的三个生油岩样品分别进行了加热速率为 20 C/min、30 C/min、40 C/min 和 50 C/min 的热解, 测定了各样品的累积生烃率与温度的关系, 从而确定出合肥盆地不同时代生油岩的动力学参数。

关键词 合肥盆地 生油岩 动力学参数

第一作者简介 廖静娟 女 27岁 博士 助理研究员 固体地球物理专业

70年代初, Tissot 提出干酪根降解生烃的动力学模型, 从而可以根据生油岩中干酪根的质量与数量直接计算油气生成的过程与数量, 并划分油气生成的各个阶段。但在实际计算中, 直接采用 Tissot 发表的作为三种类型干酪根的典型动力学参数值去计算某个地区某种生油岩的具体生烃量, 显然是不够准确的。如 Ungerer 等(1987)对印尼 Mahakam 三角洲中新统的煤源岩, Sweeney 等(1987)对 Uinta 盆地的绿河页岩及 Ungerer 等(1990)对北海 Viking 地堑的 Draupne 和 Brent 生油岩均测定了动力学参数。这些参数与 Tissot(1984)发表的数据不尽相同。因此, 对于不同地区, 均需要确定各自生油岩的动力学参数。

作者为计算合肥盆地不同时代生油岩的油气生成状况, 利用合肥盆地白垩系朱巷组(K_{1z})、响导铺组(K_{2x})及下第三系定远组(E_{1d})未成熟生油岩的钻井岩心样品, 通过热解实验, 测定了这三套生油岩系的生烃动力学参数。这些样品的地球化学数据见表 1。

表 1 样品地球化学数据

井名	深度 (m)	层位	S ₁	S ₂	有机碳 含量(%)	T _{max} (°C)	I _H	I _D
			(mg/g)				(mg/g·C)	
合浅 5	295~299	K _{2x}	0.02	0.18	0.53	428	34	75
合浅 9	619~638	K _{1z}	0.07	0.64	0.53	436	121	125
盐 13	200±	E _{1d}	0.08	1.14	2.14	417	53	78

1 方法

1.1 实验

样品采自合肥盆地的三口浅井: 合浅 5、合浅 9 和盐 13 井。岩性均为黑色泥岩, 有机质类型为腐殖型, 均为未成熟生油岩。

热解实验是在开放系统下,利用 I 型岩石热解仪(Rock-Eval I),由北京石油勘探开发科学研究院中心实验室完成。热解温度范围为 200~600℃,恒速加热速率分别为 20℃/min(合浅 9 井为 25℃/min)、30℃/min、40℃/min 和 50℃/min。每个样品得到四组累积生烃率(HC)与温度(T)关系数据。

1.2 数学模型

油气生成过程中,干酪根降解遵循一级反应动力学和阿仑尼厄斯方程,基元反应为一组平行独立的反应(Tissot,1984),即:

$$\frac{dx_i}{dt} = -k_i x_i \tag{1}$$

式中: t 为时间, x_i 为第 i 个反应中有机质生油潜力的剩余分数, k_i 为反应速率常数,由阿仑尼厄斯方程决定:

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \tag{2}$$

式中: T 为温度, E_i 、 A_i 分别为第 i 个反应的活化能和频率因子, R 为气体常数。

若用 H_r 表示加热速率,并将(2)代入(1),得

$$\frac{dx_i}{dT} = \frac{-A_i}{H_r} x_i \exp(-E_i/RT) \tag{3}$$

式中: $H_r = \frac{dT}{dt}$ 。

因此,累积生烃率为:

$$Q = \sum_{i=1}^n (x_{i0} - x_i) \tag{4}$$

x_{i0} 为 $t=0$ 时有机质的初始生油潜力, n 为反应的数目。

大量实验得出,所有基元反应的频率因子是一个近似的常数,数量级为 $10^{13} \sim 10^{14}/s$ (Ungerer et al., 1987; Tissot et al., 1987; Quigley et al., 1987)。因此,动力学参数主要是反应的活化能分布。活化能分布有离散和连续两种模式,大致范围为 $40 \sim 70 (\times 4.18 \text{ kJ/mol})$ (Ungerer, 1984; Quigley et al., 1987)。但连续分布模式为对称的高斯分布,不适合模拟活化能呈不对称分布的 III 型干酪根(Ungerer, 1990)。故本文采用离散分布模式。

当 $t=0$ 时, $x_i = x_{i0}$, $T = T_0$, (3)式积分:

$$x_i = x_{i0} \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{A_i}{H_r} \exp(-E_i/RT) dT\right] \tag{5}$$

式中: A_i , H_r 为常数,略去下限积分并递推得:

$$\int_{T_0}^T \exp(-E_i/RT) dT = \frac{RT^2}{E_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot \left[1 + \frac{2!}{(-E_i/RT)} + \frac{3!}{(-E_i/RT)^2} + \dots\right]$$

因 $E \gg RT$,取前两项并代入(5)

$$x_i = x_{i0} \exp\left[-\frac{A_i}{H_i} \cdot \frac{RT^2}{E_i} \left(1 - \frac{2RT}{E_i}\right) \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)\right] \quad (6)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n x_{i0} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{A_i RT^2}{H_i E_i} \left(1 - \frac{2RT}{E_i}\right) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)\right] \right\} \quad (7)$$

(7)式可用来确定动力学参数,其中待定参数为 x_{i0} 、 A_i 和 E_i 。利用最小二乘方法,使计算值与实验值的误差函数最小,并满足如下条件即可求得所需参数:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n x_{i0} = 1 \\ 0 \leq x_{i0} \leq 1 \\ A_1 = A_2 = \dots = A_n = A \\ 10^{13} \leq A \leq 10^{18} \end{cases}$$

2 结果与讨论

加热速率为 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的实验曲线分别与加热速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (或 $25^\circ\text{C}/\text{min}$)和 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的实验曲线重合较多,计算中主要采用 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (或 $25^\circ\text{C}/\text{min}$)和 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的数据来确定动力学参数,所得的活化能分布如图1(A-C)。

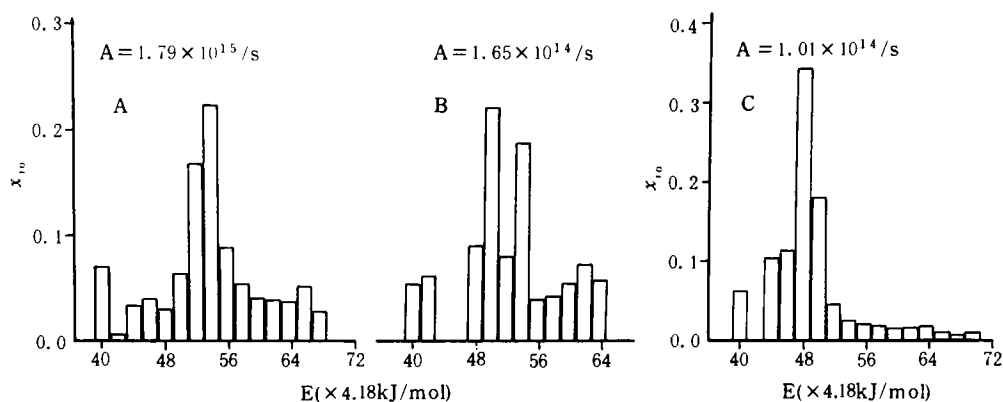


图1 合肥盆地不同时代生油岩的活化能分布

A, 合浅5井(K_{1x}); B, 合浅9井(K_{1z}); C, 盐13井(E_{1d})

图2(A-C)分别为三个样品的实验累积生烃率与所确定的参数预测的累积生烃率的对比。由此可见,所确定的参数代回反应动力学模型较准确地预测了实验过程。

从图1可见,浅5、浅9和盐13各样品的频率因子在 $10^{14} \sim 10^{16}/\text{s}$ 数量级,与文献报道的研究结果一致。活化能分布的形成也与文献报道的结果相似,但各样品活化能分布的最高峰分别为 $54 (\times 4.18 \text{ kJ/mol})$ 、 $50 (\times 4.18 \text{ kJ/mol})$ 和 $48 (\times 4.18 \text{ kJ/mol})$,与国外同类型

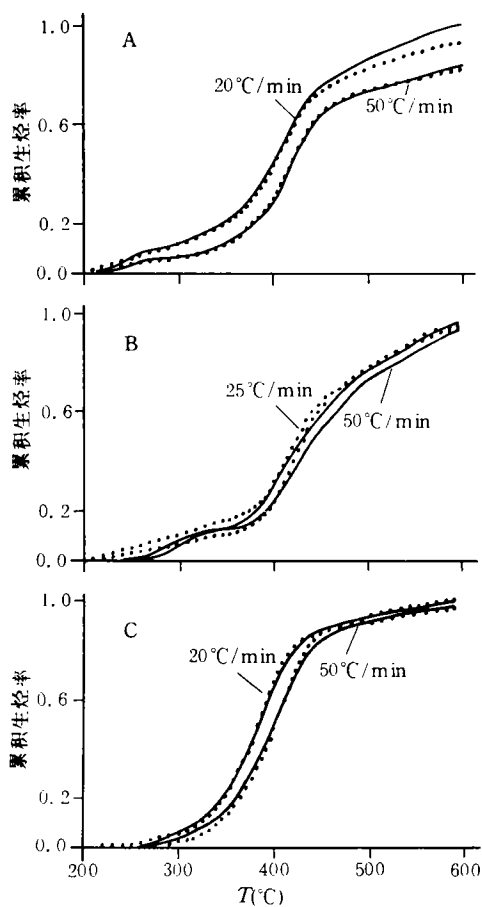


图2 各样品累积生烃率与温度关系图
图中黑点表示实测值;实线表示计算值;
A、B、C含义同图1

布相比,最高峰向低端偏移了2~6($\times 4.18\text{kJ/mol}$) (北海盆地中侏罗统 Brent 煤岩和印尼 Mahakam 三角洲中新统生油岩的活化能分布最高峰分别为56($\times 4.18\text{kJ/mol}$)和54($\times 4.18\text{kJ/mol}$) (Espitalie et al., 1988; Tissot, 1987)。活化能向低端偏移,表明干酪根在较低的“生油门限”就可以开始生油,即裂解反应可以在较低温度下发生。这可能就是某些地区存在低熟油的原因。低熟油在我国许多含油气盆地(如辽河、黄骅、济阳、南阳、江汉、百色、柴达木)的第三系地层中均有发现(黄第藩等,1987)。作为我国东部盆地之一的合肥盆地,可能也有低熟油的存在。合肥盆地分布广泛的中、新生代地层有可能在上述意义上构成较好的油源岩。

3 结语

(1)合肥盆地上白垩统响导铺组、下白垩统朱巷组和下第三系定远组生油岩的频率因子在 $10^{14} \sim 10^{16}/\text{s}$ 数量级间,活化能分布的最高峰分别为54($\times 4.18\text{kJ/mol}$)、50($\times 4.18\text{kJ/mol}$)和48($\times 4.18\text{kJ/mol}$)。

(2)合肥盆地各时代的生油岩活化能分布与国外某些地区同类型干酪根相比略有偏低,这意味着合肥盆地可能存在低熟油。这对合肥盆地中、新生代地层的石油勘探有着重要参考价值。

此项研究工作是在刘光鼎教授的悉心指导下完成,笔者在此谨致谢意!

(收稿日期:1993年6月23日)

参 考 文 献

- 1 Ungerer P and Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, 1987, 327(6117): 52~54
- 2 Sweeneg JJ et al. A model of hydrocarbon maturation from type I kerogen, Application to Uinta basin, Utah. *AAPG Bull.*, 1987, 71: 967~985
- 3 Ungerer P et al. Basin evaluation by integrated 2D modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation and

migration. *AAPG Bull.*, 1990, 74, 309~335

4 Tissot B P and Welte D H. Petroleum formation and Occurrence. 2nd edn. *Springer*. Berlin. 1984

5 Tissot B P et al. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bull.*, 1987, 71(12), 1445~1466

6 Quigley T M et al. Kinetic theory of petroleum generation. In *Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins* (Edited by Doligez B). *Technip* 1987, 649~666

7 黄第藩, 李晋超. 陆相沉积中的未熟石油及其意义. *石油学报*, 1987, 8(1), 1~9

ON THE DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF SOURCE ROCKS IN THE HEFEI BASIN

Liao Jingjuan

(*Research Institute of Remote Sensing Application, Academic Sinica*)

Xue Aimin

(*Research Institute of Geophysics, Academic Sinica*)

Abstract

In this paper, three source rock samples are sampled from the Cretaceous Zhuxiang and Xiangdaopu Frs. and the Tertiary Dingyuan Fr. of the Hefei basin, and the pyrolytic analyses have been carried out with the heating rates of 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, and 50°C/min respectively in an open experimental system. This causes the determination of the relationship between the generating rates of accumulated hydrocarbons and the temperatures of various source rock samples. Furthermore, it can ascertain the kinetic parameters of various samples of different geological ages in the Hefei basin.