

奥陶系烃源层中粘球形藻干酪根 活化能参数初步研究

蒲秀刚

(江汉石油管理局研究院综合室, 湖北潜江 433124)

高岗 郝石生

(石油大学, 北京 102200)

我国下古生界烃源层特别是碳酸盐岩地层分布十分广泛,但碳酸盐岩分布区的地球化学评价一直是个薄弱环节,重要原因之一是由于碳酸盐岩的高过成熟性,其地化参数很难取准。本文选用奥陶系烃源层中具有普遍分布意义的低成熟的粘球形藻(*G. prisca*)干酪根进行热解实验,取得了一系列化学反应动力学参数(活化能 E 、指前因子 A 随降解率 X 的变化关系),这些参数对正确评价下古生界碳酸盐岩地层的油气潜力和生排烃史具有明显的借鉴作用。

关键词 粘球形藻 干酪根 碳酸盐岩 活化能 奥陶系

第一作者简介 蒲秀刚 男 29岁 硕士研究生 煤田、油气地质与勘探

1 粘球形藻干酪根的地球化学意义和特征

粘球形藻(*G. prisca*)是一种单细胞原核生物,可以单体或群体生存,可以利用叶绿素进行微弱的光合作用(黄第藩等,1994)。

地质历史上奥陶系干酪根热解产物和奥陶系原油在世界上具有相似的地球化学特征(Reed等,1986; Rullkötter等,1986; Longman等,1987; Derenne等,1990)。这些特征有(Longman等,1987):

- a. 饱和烃中 nC_{15} , nC_{17} 及 nC_{19} 的优势;
- b. 相对低含量的较长链的正构烷烃(C_{24});
- c. 低含量的叶绿素衍生的类异戊二烯烃类,如 Pr, Ph;
- d. 相对 C_{27} 甾烷丰富的 C_{29} 甾烷以及相对正常甾烷丰富的重排甾烷;
- e. 奥陶系原油一般还具有较低的含硫量;
- f. 在 δC_{13} 和 δZ 值为 $-28\text{‰} \sim -30\text{‰}$ 范围内微变的碳同位素组成,而这些特征也是许多海相原油的典型特征。

上述的这些特征都支持了这样的观点,即粘球形藻(*G. prisca*)是提供了大多数奥陶系原油的有机母质。这种藻为单细胞或多细胞,可以区分出较原始的球形体和有护皮连接的胶群体型,在岩石中有时呈富藻薄层,有时呈叠层状产出。有证据表明,正是这些菌藻母质形成了塔里木盆地奥陶系地层的主要

生油母质。

我国下古生界碳酸盐岩地层分布十分广泛,但是在碳酸盐岩分布区的油气勘探上始终未能取得突破性的进展,究其原因之一,是因为对碳酸盐岩地层油气生成的地质和地化方面的工作还不够深入。粘球形藻(*G. prisca*)作为大多数奥陶系原油的有机母质,加强其地化研究,评价其油气潜力,是十分必要的。

粘球形藻干酪根从爱沙尼亚库克赛特奥陶系油页岩中制备,其地化特征如表1。它为典型型干酪根,成熟度低,时代与我国碳酸盐岩分布时代也相近。

表1 粘球形藻干酪根地化特征

TOC (%)	R^o (%)	T_{max} ()	H/C	O/C	HI	OI
68	0.48	427	1.54	0.11	1138	18

2 测定活化能分布的意义

自 Tissot (1987) 提出用干酪根热解的数学模型来评价沉积盆地的含油气潜力后引起了我国科研人员的注意,使用这种数学模型所需的参数是生油气潜力和活化能分布。这两者是随干酪根类型而改变。Tissot 等(1975)公布了、型干酪根的活化能分布和生油气潜力,但由于我国烃源岩有其自身的特征,显然不能套用国外的参数来评价我国的沉积盆地。为此,必须求出适合我国烃源岩的活化能分布和生油气潜力。

3 基本原理

石油和天然气生成是多种连续及平行反应的结果, 该反应是随逐渐增大的断裂进行的, 反应是不可逆的(Tissot, 1975)。按照热解动力学原理, 随温度的增加, 干酪根的各种键的相继断裂总是按照活化能增加的次序进行的。对数学模型来说, 用活化能 E 的分布(即相当于活化能 ΔE_i 的连续键合频率) 较为合理, 干酪根在活化能 ΔE_i 范围内, 键断裂过程中产生的油气的数量用 X_i 来表示。

根据化学动力学的基本原理, 反应时间、反应物的浓度与反应生成物的比率关系如下(王剑秋, 1983; 王庭芬, 1981):

$$dX/dt = k(1-X)^n \quad (1)$$

根据 Arrhenius 公式, 式中反应速度常数 k 与活化能成指数关系:

$$k = A \times \exp(-E/RT) \quad (2)$$

以(2)代进(1)得:

$$dX/dt = A \times \exp(-E/RT) \times (1-X)^n \quad (3)$$

式中:

t 为时间(s);

X 为当时间 t 时, 反应所生成的烃量占反应终了时的全部烃量的分数, 无量纲;

n 为反应级数, 在本实验中, $n = 1$; k 为反应速度常数, s^{-1} ($n = 1$ 时);

A 为指前因子, s^{-1} ($n = 1$ 时);

E 为反应物的表观活化能(cal/mol);

R 为通用气体常数, 1.987(cal/mol · K);

T 为反应温度, K。

由于本实验是恒速升温, 所以 $T = T_0 + ct$ (4)

式中: T_0 为初始温度(K); c 为升温速率(K/s)。

将(4)微分, 得 $dt = dT/c$ (5)

将(5)代入(3),

$dX/dt = A/c \times e^{-E/RT} (1-X)^n$, 即

$$dX/dt / (1-X)^n = A/c \times e^{-E/RT} \quad (6)$$

当 $x = 0.05 \sim 0.95$ 时, 以总包一级反应简化计算是可行的, 所以取 $n = 1$ 。

将(6)的两边取对数得:

$$\log \left[\frac{dX}{dt} / (1-X) \right] = \log \frac{A}{c} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

设 $\log \left[\frac{dX}{dt} / (1-X) \right] = Y$, $1/T = X$

以 X, Y 代入(7)即为直线方程, 根据实验回归求得该方程的斜率和截距, 由其截距就可求得频率

因子 A , 斜率就可求得表观活化能 E 。由于同一样品在不同升温速率下达到同样生烃率时的温度 T 及反应速率 dX/dt 不同, 故可将同一生烃率时不同升温速率下的 T 及 dX/dt 值按式(7)依最小二乘法求得 A 和 E 。

4 粘球形藻反应动力学参数 E, A 特征

根据上述方法, 求得的累计生烃率 X_i , 活化能 E_i 和指前因子 A_i 如下表 2。

表 2 粘球形藻(*G. priscia*) 干酪根生烃化学反应动力学参数数据表(经简化)

X_i	E (kJ/mol)	E (kCAL/mol)	A (1/s)
0.01	168.29	40.19537	4.5E+10
0.1	220.22	52.59864	1.33E+15
0.2	208.47	49.79221	1.51E+14
0.25	204.46	48.83443	3.79E+13
0.3	206.11	49.22853	8.91E+13
0.35	204.31	48.7986	5.97E+13
0.4	198.11	47.31776	1.92E+13
0.45	195.69	46.73975	1.11E+13
0.5	191.29	45.68883	5.51E+12
0.55	201.81	48.20149	3.35E+13
0.6	199.76	47.71186	2.2E+13
0.65	200.7	47.93637	2.55E+13
0.66	200.84	47.96981	2.77E+13
0.67	201.11	48.0343	2.79E+13
0.68	200.57	47.90532	2.61E+13
0.69	199.74	47.70708	2.1E+13
0.7	198.83	47.48973	1.91E+13
0.71	198.84	47.49212	1.71E+13
0.72	199.07	47.54705	2.01E+13
0.73	199.51	47.65215	1.94E+13
0.74	200.26	47.83128	2.18E+13
0.75	201.17	48.04863	2.78E+13
0.76	201.52	48.13223	2.64E+13
0.77	201.08	48.02713	2.56E+13
0.78	200.64	47.92204	2.27E+13
0.79	200.56	47.90293	2.09E+13
0.8	198.86	47.49689	2.01E+13
0.81	197.6	47.19595	9.87E+12
0.82	196.95	47.0407	1.35E+13
0.83	198.72	47.46346	1.26E+13

续表 2

X_i	E (kJ/mol)	E (kCAL/mol)	A (1/s)
0.84	198.41	47.38942	1.67E+13
0.85	197.96	47.28196	1.04E+13
0.86	197.57	47.18879	1.11E+13
0.87	197.33	47.13146	1.17E+13
0.88	197.23	47.10757	7.52E+12
0.89	196.07	46.83052	9.55E+12
0.9	195.67	46.73493	5.2E+12
0.91	193.26	46.15936	5.31E+12
0.92	194.45	46.44358	3.37E+12
0.93	201.69	48.17283	1.3E+13
0.94	216.74	51.76746	1.38E+14
0.95	233.36	55.737.8	1.78E+15

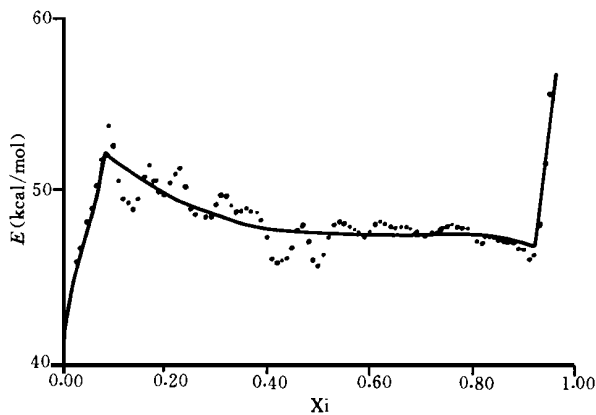


图 1 粘球形藻干酪根累积生烃率 X_i 与表观活化能 E 的关系图

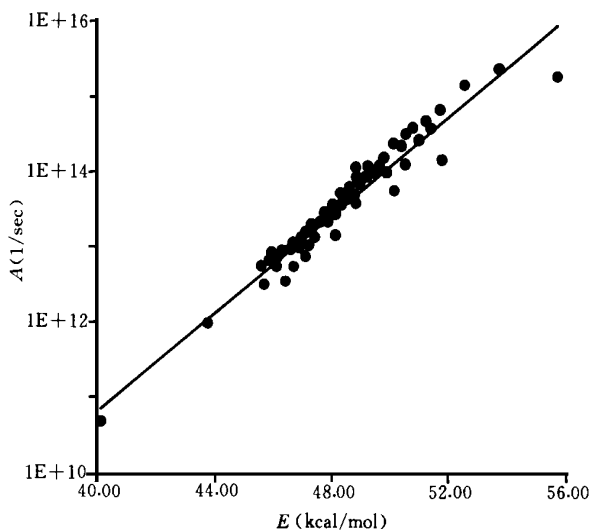


图 2 粘球形藻干酪根表观活化能 E 与指前因子 A 关系图

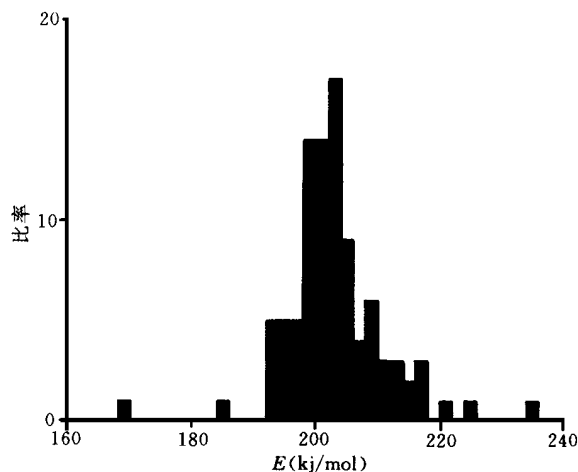


图 3 粘球形藻干酪根活化能分布直方图

从图 1 中, 我们可以看出活化能 E 随累计生烃率 X 的变化趋势可分为 3 个阶段。当 $X_i < 0.1$ 时, 活化能随 X_i 增大而急剧上升; 当 $X_i > 0.1$ 后, 活化能 E 又逐步下降, 在 $X_i > 0.6$ 以后, 趋于稳定; 当 $X_i > 0.9$ 以后, 活化能 E 又加速增大。这种现象表明, 在开始阶段, 干酪根高分子聚合物裂解时需要较大的能量。一旦达到该“启动”能量后, 大分子就迅速裂解为较小的分子, 而活化能降低的现象可能是一种加速反应后的“惯性松弛”效应。当这一能量级别的化学键断裂之后, 又需更高的能量来使更高键能的分子发生断裂, 所以最后又出现了活化能 E 急剧增大的现象。根据上述系列数据, 我们可以回归出 E 和 X 的关系:

当 $X_i < 0.0825$ 时,

$$E = 38.0451 + 383.514 \times X_i - 5497.61 \times X_i^2 + 35560.7 \times X_i^3 \quad (8)$$

当 $0.0825 < X_i < 0.919$ 时,

$$E = 54.6313 - 33.8815 \times X_i + 54.1462 \times X_i^2 - 28.6331 \times X_i^3 \quad (9)$$

当 $X_i > 0.919$ 时,

$$E = 244.793 \times X_i - 178.002 \quad (10)$$

指前因子 A 随活化能 E 的变化规律如图 2 所示, 两者关系为:

$$A = \exp(0.756584E) \times 0.00450026 \quad (11)$$

指前因子 A 随 E 呈指数关系增长。

活化能 E 的分布情况见图 3, 活化能绝大多数位于 $192\text{kJ/mol} \sim 218\text{kJ/mol}$ 这个范围内, 其分布范围相对单一。

参 考 文 献

- 1 王启军等. 油气地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1988
- 2 李执. 干酪根热降解反应动力学参数测定的研究. 石油实验地质, 1982, 4(3): 177 ~ 190
- 3 张有成. 碳酸盐烃源岩热解生烃动力学的初步研究. 中科院地化所有机地化开放实验室研究年报, 北京: 科学出版社, 1988, 229 ~ 236
- 4 郝石生、高岗、王飞宇等. 高过成熟海相烃源岩. 北京: 石油工业出版社, 1996
- 5 傅家谟、秦匡宗. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995
- 6 Maritin G. Fowler. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the organic geochemistry of oils and organic-rich rocks of late Ordovician age from Canada, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992: 336 ~ 356

(收稿日期: 1997年8月5日)

5 结论和建议

奥陶系碳酸盐岩中粘球形藻作为下古生代主要的成烃母质, 其活化能 E 的分布随累计生烃率 X_i 的增长呈阶段性变化, 在整个演化过程中, 可划分为升高—降低—稳定—再升高 4 个阶段; 其指前因子随活化能 E 的增大而呈指数增长; 并且活化能 E 的分布范围较窄, 主要集中在 $190 \sim 220 \text{K J/mol}$ 的范围内, 说明了成烃母质的单一性。

粘球形藻(*G. prisca*) 作为奥陶系地层的成烃物质之一这是肯定的, 但在化学反应动力学方面做的工作还较少, 加强这方面的研究工作, 对正确评价下古生界地层的油气潜力和生排烃史是十分必要的。

A PRELIMINARY STUDY ON THE ACTIVATION ENERGY PARAMETERS OF GLOEOCAPSOMORPHA KEROGEN IN ORDOVICIAN SOURCE BEDS

Pu Xiugang

(Comprehensive Branch, Exploration and Development Research Institute of
Jiangnan Petroleum Administration Bureau, Qianjiang, Hubei 433124)

Gao Gang Hao Shisheng

(University of Petroleum, Beijing 102200)

Abstract

The distribution of Low Paleozoic source beds, especially carbonate rock strata, is very wide in our country. But the geochemical evaluation for the distributive area of carbonate rocks is always a vulnerable spot. One of the important reasons is that it is difficult to obtain the accurate geochemical parameters due to the high overmaturity of carbonate rocks. In this paper, the low matured *Gloeocapsomorpha* kerogen of general distributive significance in Ordovician source beds is selected for pyrolysis experiment. A series of dynamic parameters (activation energy E , the changing relationship of frequency factor A to degradability X) of chemical reactions obtained have an obvious use for reference to the correct evaluation of oil/gas potential and hydrocarbon-generation/hydrocarbon-discharging history in Low Paleozoic carbonate rock strata.