

镜质体成烃反应动力学模型的标定 及其在热史恢复中的应用^①

卢双舫 王子文 付晓泰 王振平

(大庆石油学院, 安达 151400)

提 要 镜质体反射率 (R_o) 与其生烃率有关, 因此, 由 R_o 应可求取其生烃率; 同时, 在求取了镜质体成烃反应动力学参数之后, 若已知其受热史, 则可计算出镜质体的生烃率; 反过来, 若已知镜质体的生烃率, 应可反推其受热史。基于这一基本原理, 本文在建立和标定镜质体成烃反应动力学模型的基础上推导了可将其应用于存在着抬升、剥蚀和古地温非线性变化等复杂地质条件下热史恢复的原理模型, 结合海拉尔盆地海参 7 井的实测 R_o 值, 有效地恢复了其古热史。

关键词 化学动力学 古地温梯度 古热史恢复 镜质体反射率

第一作者简介 卢双舫 男 32岁 博士 副教授 石油地球化学

1 热史研究的意义和现状

热史研究是有机质生烃史研究的基础, 研究古地温的方法概括起来, 可以分为三类: 一类是岩石化学的方法, 这主要是一些非连续的地质温度计的方法, 如同位素地温计、自生矿物及其组合温度计、包裹体地温计、裂变径迹地温计等。用这类方法来研究古地温, 优点是直观, 但它们的不足是只能指示形成温度或所经历的最高温度, 而不能反应时间的效应和古地温的演变, 从而不能被应用于生烃史的动态评价中。第二类方法是从大地构造背景来研究热史变化的方法, 这类方法是由 Mckenzie (1978) 提出, 后经 Royden⁽⁵⁾和 Hellinger, Selater (1980) 改进的方法。其主要特点是依据盆地所处的大地构造背景和盆地的形成机制和发育模式, 从能量守恒和物质平衡的原理出发模拟古地温及其变化。这一方法的优点是能够把握区域大地热流变化的总体趋势和预测无钻井地区地层的热史, 其局限性是需要深部地层的资料。另外, 由于有关参数 (如边界条件) 的选取比较粗糙, 因此难以反映局部的热史变化, 预测精度也较低。第三类方法是有机地球化学的方法, 这类方法主要是基于一些能够反应时间和温度综合效应的成熟度指标 (如镜质体反射率和生物标记化合物成熟度指标的变化来反映热史变化。由于镜质体反射率能反映的成熟度范围大, 测

① 本文为国家八·五重点科技攻关项目成果之一 (项目名称: 煤成烃形成机制地质研究 编号: 85-102-02-06-04)

值稳定、可比性好,是目前应用最为普遍和权威的成熟度指标。因此,基于其变化来研究和恢复热史的方法相对来说得到较为广泛和成功的应用,其中以美国学者 I. Lerch^[4]提出,后经许多学者不断完善和改进的方法^[3]最具代表性。经庞雄奇等人改进后的这种方法不仅能计算古地温呈线性变化的地区的热史,也能适用于复杂地质条件下热史的恢复计算。它能比较精确地反应局部热流的变化。但该法从原理上讲,可以视为总包一级化学动力学方法不太严格的近似,从应用上讲,有一些不一定合理的假设(如假定古地表温度与今地表温度相等),既然化学动力学的近似方法可被应用于热史评价,为何动力学方法本身不能呢?

2 样品和实验

镜质体样品的有关地球化学资料见表 1

表 1 镜质体样品的基本地球化学特征^[1]

Table 1 Geochemical characteristics of vitrinite samples

纯度	原子比		氢指数	氧指数	T _{max}	有机碳	镜质体反射率
	H/O	O/C	mg HC/g C	mg CO ₂ /g C	°C	%	R _o (%)
96.5	0.83	0.08	305	6	434	78.2	0.77

实验在 Rock-Eval-II 型热解仪上进行,加热从 200°C 起分别以每分钟 20°C 和 50°C 的升温速率加热至 600°C,实时记录产物量与加热时温的关系,供标定动力学参数之用。

3 镜质体的动力学模型及标定

设镜质体的成烃过程由 N 个平行一级反应组成,每个反应的活化能为 E_k ,指前因子为 A_k ,并设对应每一反应的镜质体的原始成烃潜量为 X_{k0} , $k=1, 2, \dots, N$,至时间 t 时,第 k 个反应的生烃量为 X_k ,则有

$$X_k = X_{k0} \left[1 - \exp \left(- \int A_k \exp \left(- \frac{E_k}{RT} \right) dt \right) \right]$$

$$\text{总生烃量为 } X = \sum_{k=1}^N X_k$$

该模型的标定有一定难度,但限于篇

幅,未在此详述其推导过程,这里仅就其基本思路简述如下:

首先由实验值和相同条件下由模型计算的理论值之差的平方和构造目标函数,并列出待标定参数 X_{k0} , A_k , E_k 需满足的约束条件,由惩罚函数法将约束条件并入目标函数构成

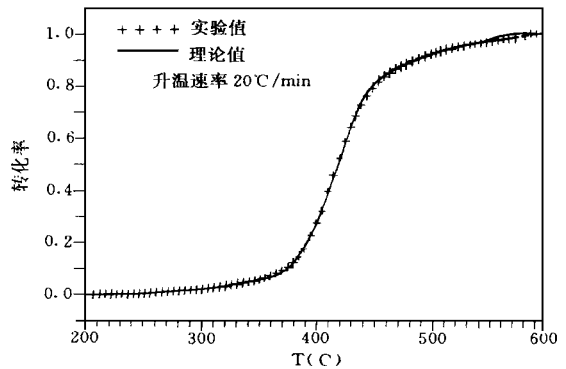


图 1 镜质体的成烃转化率与温度的关系

Fig. 1 Transformation ratio of hydrocarbon generation of vitrinite vs. temperature

惩罚函数,再由变尺度优化算法求解极小点,达到标定镜质体成烃动力学模型的目的。标定所得结果见表 2 图 1 绘出了不同升温速率条件下镜质体实验转化率和理论转化率与加热温度的关系,二者之间极好的拟合关系初步表明我们所建立和标定的模型是正确和可行的,它在热史恢复中良好的应用效果进一步证实了这一点

4 动力学方法应用于热史恢复的原理

将地层在地史期间的受热过程看作分段(据地层不整合、岩性特征分)的匀速升温过程,即设各层沉积期间为匀速沉积、匀速压实,且该层沉积期间的古热流值(古平均地温梯度)和古地表温度不变

从上到下,地质剖面上的各层分别记为 1, 2, ..., M 层(本研究中 $M=8$, 参见表 3), 记最下层开始沉积的时间 $t_m = 0$, i 层开始沉积的时间为 t_i (百万年),

现今时间为 t_0 ($= \max$), 设各层沉积期间古地表温度为 T_{oi} , 平均地温梯度为 DG

记 H_{ij} 为 j 层沉积末 i 层的古厚度 (j 沉积初 i 层的古厚度为 $H_{i, j+1}$);

Z_{lij} 为 j 层沉积末 i 层底面的埋深(上述两项 H_{ij} , Z_{lij} 可由埋藏史恢复时给出);

S_{il} 为 i 层中第 l 个采样点现今距其层顶的距离

其开始沉积的时间为

$$t_{ib} = t_i + \frac{H_{ii} - S_{il}}{H_{i1}} \cdot (t_{i-1} - t_i) \quad (1)$$

记 $Z_{ijl}(t)$ 为第 i 层 ($i=M, \dots, 2, 1$) 第 l 个点 ($l=1, 2, \dots, P$, P 为各层中的取样点数目), 在第 j 层 ($j=i, i-1, \dots, 1$) 沉积期间的古埋深 ($t \in (t_j, t_{j-1})$); $T_{ijl}(t)$ 为对应该点的古地温, 有: 若 $j=i$ 则

$$Z_{ijl}(t) = H_{ii} \cdot \frac{S_{il}}{H_{i1}} \cdot \frac{t - t_{ib}}{t_{i-1} - t_{i0}} \quad (t \geq t_{ib}) \quad (2)$$

若 $j \neq i$ 则

$$\begin{aligned} Z_{ijl}(t) = & (Z_{l, j+1} - H_{i, j+1}) + [(Z_{lij} - H_{ij}) - (Z_{l, j+1} - H_{i, j+1})] \cdot \frac{t - t_j}{t_{j-1} - t_j} \\ & + \left[H_{i, j+1} - (H_{i, j+1} - H_{ij}) \cdot \frac{t - t_j}{t_{j-1} - t_j} \right] \frac{S_{il}}{H_{i1}} \end{aligned} \quad (2')$$

$$T_{ijl}(t) = T_{oj} + Z_{ijl}(t) \cdot DG \quad (3)$$

如前所述, 设镜质体的成烃过程由 N 个平行反应组成。

记 $\Delta X_{ijkl}(t)$ 为 i 层 l 点在 j 层沉积期间第 k 个镜质体成烃反应的转化率

表 2 镜质体成烃动力学模型的标定结果

Table 2 Kinetic parameters of hydro-carbon generation of vitrinite

活化能 (Kcal/mol)	指前因子 (min^{-1})	原始生烃 潜量 (%)
35	2.838×10^8	0.07879
40	2.096×10^5	3.634
45	3.295×10^4	15.13
50	5.261×10^5	54.87
55	3.759×10^6	10.69
60	2.759×10^7	7.145
65	2.356×10^7	8.434

平均活化能 51.4 Kcal/mol

ΔX_{ijk} 为 i 层 l 点在整个 j 层沉积期间第 k 个反应的转化率

ΔX_{ijl} 为 i 层 l 点在整个 j 层沉积期间全部 N 个反应的累积转化率

$X_{i\bar{j}l}$ 为 i 层 l 点在 j 层沉积末的累积转化率

如 X_{ijl} 为 i 层 l 点现今的累积转化率

则

$$X_{i\bar{j}l} = \prod_{k=1}^N \prod_{j=i}^1 \Delta X_{ijk} \quad (4)$$

由镜质体的成烃动力学模型可知

$$\Delta X_{ijk} = X_{ij\bar{k}o} \left[1 - \exp \left(- \int_{t_j}^{t_{j-1}} A_k \exp \left(- \frac{E_k}{R(Z_{ijl}(t) \cdot DG + T_{oj})} dt \right) \right) \right] \quad (5)$$

当 $j \neq i$ 时, 式中的积分下限为 t_j , 当 $j = i$ 时, 积分下限应改为 t_{ik} 其中, E_k A_k 为镜质体经第 k 个反应成烃的活化能和指前因子, R 为气体常数

$$\text{若记 } \int A_k \exp \left(- \frac{E_k}{R(Z_{ijl}(t) \cdot DG + T_{oj})} dt \right) = B_{ijk}$$

则 (5) 式可为

$$\Delta X_{ijk} = X_{ij\bar{k}o} (1 - \exp(-B_{ijk})) \quad (5')$$

这里 $X_{ij\bar{k}o}$ 为 i 层 l 点在 j 层沉积初第 k 个反应的剩余可反应潜量, 它可进一步表述为:

$$\begin{aligned} X_{ij\bar{k}o} &= X_{i(j+1)\bar{k}o} - \Delta X_{i(j+1)lk} \\ &= X_{i(j+1)\bar{k}o} - X_{i(j+1)lk} (1 - \exp(-B_{i(j+1)lk})) \\ &\stackrel{\text{递推法}}{=} X_{i\bar{k}o} \times \exp(-B_{i(j+1)lk}) \times \exp(-B_{i(j+2)lk}) \times \cdots \times \exp(-B_{ijk}) \\ &= X_{i\bar{k}o} \prod_{v=j+1}^i \exp(-B_{ivk}) \end{aligned} \quad (6)$$

这里, $X_{i\bar{k}o}$ 为镜质体中能经第 k 个反应转化成烃的原始潜量。

这样由于镜质体的动力学参数 (E_k A_k $X_{i\bar{k}o}$) 已知, 沉积埋藏史 (H_{ij} Z_{1j} $Z_{ijl}(t)$ 等) 可由沉积史研究给出, 若再有了古地温梯度 DG 和古地表温度 T_{oi} , 即可由 (4) — (6) 式计算出地层中各取样点至现今的累积镜质体转化率的理论值 $X_{i\bar{j}l}$

另一方面, 从研究剖面可实测出各点的镜质体反射率 R_o 并可作出 R_o 与深度关系图 (图 2),

由实际剖面的资料或模拟实验结果, 还可得到镜质体反射率 R_o 与其实测转化率的关系 (图 3), 由此可将实测镜质体反射率转换为镜质体的生烃转化率 $X_{i\bar{j}l}$

这样, 由相应点的镜质体的理论转化率和实际转化率可以构造目标数如下

$$Q(DG, T_{oi}) = \prod_{i=1}^M \prod_{l=1}^P \left(\frac{X_{i\bar{j}l} - X_{i\bar{j}l}}{X_{i\bar{j}l}} \right)^2 \quad (7)$$

使此目标函数达到极小的 DG , T_0 的取值即为所求各层沉积期间的古地温梯度和古地表温度。

该模型可以用于恢复计算复杂地质条件下 (如古热流非线性变化, 存在着抬升、剥蚀等强烈的地壳运动地区) 的古热史。理论上讲, 它也不必假定古今地表温度和地温梯度。

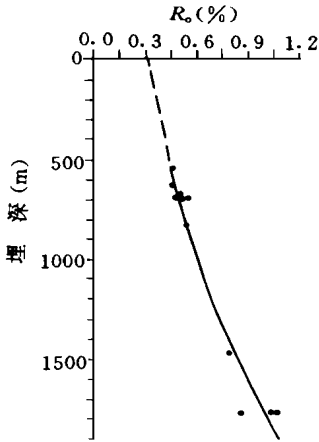


图 2 海参 7 井镜质体反射率—埋深关系图

Fig. 2 Vitrinite reflectance vs. burial depth of samples in well Haican-7 Well

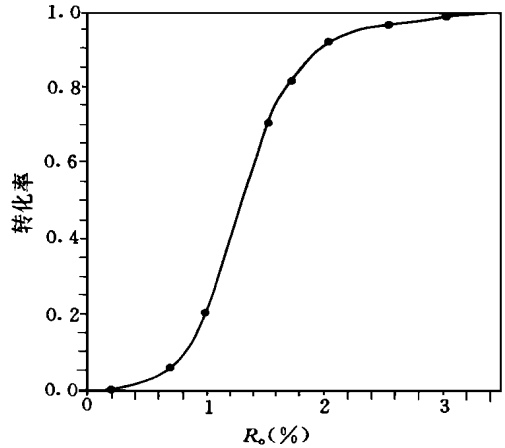


图 3 镜质体转化率与镜质体反射率的关系图

Fig. 3 Transformation ratio vs. vitrinite reflectance

现在的问题是如何求取 (7) 式的极小点。(7) 式极小点的求取可用类似前述标定镜质体成烃动力学模型的方法来进行。

5 海参 7 井的古热史

表 3 列出了由上述原理结合海参 7 井的沉积埋藏史^① 所求得的海参 7 井在各层沉积期间的古热史 (古地温梯度, 古地表温度)。表中 d_0 和 y_0 分别对应大上段和伊敏组被剥蚀时期。可以看出, 凹陷中地温梯度总体上变化不太大, 在南屯组至伊敏组沉积的 23 百万年期间, 地温梯度呈增大的趋势, 并在伊敏组沉积期间达最大值, 之后有所降低, 并在随后的 133 百万年期间保持相对稳定。

表 3 还同时列出了贝丰等^② (1990) 用裂变径迹法对海参 7 井古地温研究后所得古地温梯度的值。值得注意的是, 他们所得顶部地层沉积以来的地温梯度 ($3.66^{\circ}\text{C}/\text{百米}$) 明显高于海参 7 井现今实测平均地温梯度 (3.22), 似乎不太合理。另外, 由报告中裂变径迹法测得的 1000 m 处古地温为 70°C , 1630 m 处的古地温为 95°C 来推算, 海参 7 井埋深最大的伊敏组时期的古地温梯度应为 $3.97^{\circ}\text{C}/\text{百米}$ ($(95-70)/(16.3-10)$), 这与我们在本次研究中

① 王子文等. 海拉尔盆地呼和湖凹陷煤成烃评价及有利地区预测. 大庆石油学院, 1994.

② 贝丰等. 海拉尔盆地生油岩研究. 成都地质学院, 1990.

所得伊敏组沉积时期的古地温梯度 $3.87^{\circ}\text{C}/\text{百米}$ 更为接近

表 3 海参 7井古热史

Table 3 Ancient thermal history in Haican-7 Well

序号	地层 (代号)	古地温梯度 ($^{\circ}\text{C}/100\text{m}$)	古地表温度 ($^{\circ}\text{C}$)	开始沉积时距今时间 (百万年)	裂变径迹法所得 古地温梯度(据贝丰)
1	贝尔湖群(b)	3.25	13.0	131	3.66
2	(y_0)	3.25	13.9	133	
3	伊敏组(y)	3.87	16.2	138	3.67
4	(d_0)	3.52	13.3	139	
5	大上段(d_2)	3.48	18.5	142	3.69
6	大下段(d_1)	3.31	16.3	147	3.70
7	南上段(n_2)	3.21	13.6	152	3.71
8	南下段(n_1)	3.20	13.2	156	3.72

结 语

从理论上讲, 镜质体成烃反应的动力学模型应该是恢复沉积盆地热史的有效方法, 但由于活化能的大小对反应进程的影响极为显著, 因此, 其动力学参数求取时较小的误差将对其应用效果产生很大的影响。若要提高模型标定和应用的精度, 那么在有关的数学优化求解方法的选择及其计算机实现上还需要做深入的工作, 我们的实践表明, 此时其计算工作量之大是 386 以下挡次的微机难以胜任的。我们认为, 这是该法迄今未得到推广应用的主要原因之一。不过在 486 微机已相当普及的今天, 计算速度问题已基本解决。本文的成功应用初步显示了这一有更为可信理论基础的方法的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 卢双舫等. 煤岩显微组分的成烃动力学. 中国科学 (B辑), 1995, 25 (1): 101- 107.
- [2] 李维铮等. 运筹学. 北京: 清华大学出版社, 1982.
- [3] 庞雄奇等. 含油气盆地史、热史、生留排烃史数值模拟研究与烃源岩定量评价. 北京: 地质出版社, 1993.
- [4] Lerche I. Determination of paleoheat flux from vitrinite reflectance. AAPG., 1984, 68 (11): 1704- 1717.
- [5] Royden L, et al. Continental margin subsidence and heatflow: Important parameters in formation of petroleum hydrocarbons. AAPG Bull., 1980, 64.

Calibration of the Reactive Kinetic Model of Hydrocarbon Generation of Vitrinite and its Application in Restoring Paleohistory of Huhehu Depression, Hailar Basin

Lu Shuangfang Wang Ziwen Fu Xiaotai and Wang Zhenping

(Daqing Petroleum Institute, Anda 151400)

Abstract

The vitrinite reflectance (R_o) is related to its hydrocarbon generation ratio, therefore, the hydrocarbon yielding could be calculated from its R_o value. Meanwhile, having calibrated the reactive kinetic parameters of hydrocarbon generation of vitrinite, we can calculate its hydrocarbon yielding if its paleo-heat history is known. On the contrary, if when the hydrocarbon yielding is known, it is possible to deduce the heating history it experienced. Based on this basic principle, the kinetic model of hydrocarbon generation of vitrinite is constructed and calibrated, and the theoretical model of restoring paleo-heat history, which can be used in sophisticated geological conditions such as in a region once undergone uplift, erosion or non-linear variation of paleo-temperature, is set up. Combined with measured R_o values of practical samples, the paleo-heat history of Haican-7 Well is recovered effectively.

Key Words chemical kinetics ancient geothermal gradient recovery of paleo-heat history vitrinite reflectance