# 利用干酪根热解动力学模拟实验研究 塔里木盆地下古生界古地温

## 解启来<sup>1,2</sup>,周中毅<sup>2</sup>

(1. 石油大学盆地与油藏研究中心,北京 102249;2. 中国科学院广州地球化学研究所,广东广州 510640)

沉积盆地的热演化史与油气形成有密切关系, 对其评价将直接影响到油气勘探.重建盆地热史,不 仅可以重塑盆地的形成与演化特征,而且可以揭示 烃源岩的生烃过程.塔里木盆地下古生界海相寒武 —奥陶系烃源岩已达到高过成熟阶段,影响了某些 古地温计的应用,盆地的古地温史仍未得到根本解 决.近些年来,国际上采用干酪根热解动力学方法研 究沉积盆地热史.这是当前石油地质学的前沿研究 领域.此项技术已成功地应用于美国、加拿大、澳大 利亚、印尼和中国南海等地油气田的石油地质学研 究及油气勘探<sup>[1]</sup>.本文应用干酪根热解动力学模拟 实验方法,研究塔中地区寒武—奥陶系的古地温.

### 1 方法原理

干酪根在漫长的地质时期受到温度和压力的作 用生成油气,温度和有效受热时间呈互补关系,符合 化学反应动力学.因此,可在实验室条件下对烃源岩 进行快速高温热解实验,以获得干酪根的化学动力 学参数.

干酪根热演化过程基本遵循化学动力学一级反 应<sup>[2~4]</sup>,可表述为:

$$X(t) = \sum X_i(t). \tag{1}$$

对于第*i*个热演化过程,则有:

$$X_i(t) = X_{i0}(1 - \exp(-k_i t)),$$
 (2)  
以及

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT). \tag{3}$$

式中:X 为时间t 时干酪根总的热演化程度(即镜质体反射率 $R_o$ ); $X_i$  为第i 个热演化过程在时间t 时干酪根的热演化程度; $X_i$ 。为第i 个干酪根的最大热演化程度; $k_i$  为反应速率常数;t 为时间; $E_i$  为活化能; $A_i$  为频率因子;R 为气体常数;T 为热力学温度, 其中, $E_i$  和 $A_i$  均为常数,可通过实验获得.

由实验求取的干酪根动力学参数可以外推至地 质时间尺度<sup>[3]</sup>,因此,将干酪根热解动力学参数代入 以上(1)~(3)式,即可计算出地质时间 *t* 时样品所 在地层经历的古地温.

对于含有多套地层的沉积盆地,可根据盆地演 化过程中发生重大热事件的次数,将多套地层分割 为有限个时间单元,使这些时间单元具有近似线性 的古地温分布,然后从现今地温出发,利用数学模型 反演古地温,从最上面地层开始,向下伏地层逐步展 开,从而得到每个时间段地层的古地温分布特征,再 利用正演数学模型计算出不同地质时期与盆地热史 演化相联系的镜质体反射率(*R*。)的理论值,并与样 品的实测 *R*。值比较,反复调整古地温,直至计算的 *R*。理论值与实测值非常吻合.

#### 2 样品与实验过程

样品采自塔里木盆地塔中隆起上的塔参1井,层 位为奥陶系,埋深4029m,岩性为灰岩,*R*。为1.00%, 实验前用盐酸和氢氟酸将样品处理成干酪根.

将 70~80 mg 干酪根装入金管内,并在氩气保 护下密封金管,再将金管放入高压釜内进行实验.热 解过程中使用高压泵向高压釜充水(即加压),所有 高压釜采用压力并联,以确保每个高压釜的压力一 致,根据样品的埋深,将模拟实验压力保持在 50 MPa,压力误差范围为±3 MPa.

实验分别以 20 ℃/h 及 2 ℃/h 的升温速率进行 升温,从 390 ℃升至 580 ℃,每条升温曲线设置 13 个温度点,温度采用专用控温仪控制,温度误差范围 为±1 ℃.当温度达到设定值时,取出高压釜,迅速 冷却至室温.实验结束后,取出金管,并测定各个温 度点热解后干酪根的 *R*。值.

## 3 实验结果与讨论

利用美国加州大学 Lawrence Livermore 实验 室的 KINETICS 软件,计算干酪根  $R_{\circ}$  的生成动力 学参数.在计算之前,按照刘金钟等<sup>[1]</sup>的方法,先将 实测的  $R_{\circ}$ 转换为"镜质体反射率转换指数 VCI":

 $VCI = (R_o - R_{o,min})/(R_{o,max} - R_{o,min}).$  (4) 式中: $R_o$  为各温度点残留干酪根的实测镜质体反射 率; $R_{o,min}$ 为未热解样品的镜质体反射率,本样品为 1.00%; $R_{o,max}$ 为干酪根在本次实验中可能达到的最 高反射率.由于实验未进行彻底,无法得到 $R_{o,max}$ 值,可假设 $R_{o,max}$ ,并将其代入 KINETICS 软件,计 算在 2 °C/h 和 20 °C/h 时 2 条升温曲线中实验点与 理论曲线之间的误差,当误差最小时,可认为假设的  $R_{o,max}$ 值正确. 然后根据此 $R_{o,max}$ 值计算出各温度点 的 $R_o$ 转换指数(VCI),再利用上述(1)~(3)式,通 过 KINETICS 软件即可计算出 $R_o$ 的活化能及频率 因子.本次实验 $R_{o,max}$ 值取 4.0%.表 1 为 2 条不同 升温速率的干酪根镜质体反射率( $R_o$ )实测值,图 1 表示 $R_o$ 的增长与热解温度之间的关系.

在KINETICS软件上求得干酪根R。增长的活

#### 表1 每个热解温度点干酪根的实测镜质体反射率(R。)

Table 1 Vitrinite reflectance  $(R_0)$  of each heating temperature point

<b>温度</b> /℃	390	400	410	420	440	460	480
20 °C/h	1.15	1.20	1.26	1.34	1.50	1.64	1.79
2 ℃/h	1.40	1.50	1.63	1.76	1.98	2.18	2.38
<b>温度</b> /℃	500	510	520	540	560	580	
20 °C/h	1.96	2.05	2.17	2.35	2.53	2.73	
2 ℃/h	2.59	2.68	2.81	2.94	3.08	3.22	



#### 图 1 镜质体反射率(R<sub>0</sub>)的增长与热解温度之间的关系

Fig. 1 Relationship between heating temperature and increase of vitrinite reflectance



图 2  $R_0$ 增长的活化能(E)分布和频率因子(A)



化能及频率因子之后,再结合塔参1井的沉积埋藏 史拟合计算该样品(4029m)经受的古地温,并将此 古地温值代入 KINETICS,计算相应的 $R_o$ 值,并与 实测 $R_o$ 值进行对比,不断调整古地温值,使计算的  $R_o$ 值与实测的 $R_o$ 值逐步逼近,这样就得到了样品 经历的古地温,再以此古地温为基础,采用同样方法 计算该样品以下层位的古地温.图2为 $R_o$ 增长的活 化能分布和频率因子,表2为计算的塔参1井寒武 一奥陶系经历的古地温.

#### 表 2 塔参1井寒武一奥陶系经受的最高古地温

Table 2The highest paleotemperature of Cambrian-Ordovician system in well Tacan 1

<b>深度</b> / m	层位	最高古地 温/℃	开始受热 时间/Ma	持续受热 时间/Ma	<b>实测</b> R。/ %	、 计算 <i>R</i> 。/ %
4 029.00	$O_{2+3}$	119	10	1.0	1.00	0.90
4 231.40	$\mathrm{O}_{2+3}$	105	17	1.5	1.04	1.12
4 468.10	$O_1$	107	13	2.0	1.10	1.01
4767.60	$O_1$	128	21	1.5	1.11	0.97
6 000.50	$O_1$	156	241	2.5	1.52	1.64
6 415.00	$\in$	168	259	2.0	1.70	1.63

从表 2 可以看出,塔参 1 井寒武系的最高古地 温为 168 °C,受热时间距今 259 Ma,时代为二叠纪; 奥陶系底部(6 000.50 m)的最高古地温为 156 °C, 受热时间距今 241 Ma,时代为二叠纪晚期;奥陶系 的其余 4 个样品经历的最高古地温为 105~128 °C, 受热时间距今 13~21 Ma,时代为第三纪.

对于拟合计算的最高古地温,可通过相应的流体包裹体的均一温度加以旁证,如 4 029 m 样品的最高古地温为 119 °C,而该样品流体包裹体的均一 温度为 97~110 °C,二者比较接近,流体包裹体很可能就是在最高古地温期间形成的.其他样品未测得流体包裹体的均一温度.由表 2 可见,利用 KINET-ICS 软件计算的样品  $R_o$  值与实测的  $R_o$  值相差不大,绝对误差为 0.1%左右,反映出拟合结果与实际情况比较吻合,这说明干酪根热解动力学模拟实验, 对于研究塔里木盆地下古生界高过成熟的寒武—奥 陶系烃源岩古地温是一种有效的方法.

在模拟实验和镜质体反射率测试过程中,得到 了刘金钟研究员、邹艳荣研究员、申家贵高工的帮助,刘金钟研究员指导了干酪根热解动力学参数和 古地温的拟合计算,在此诚表谢意.

参考文献:

- [1] 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.
  LIU J Z, TANG Y C. Using kerogen hydrocarbon-generating kinetics to predict methane-generating quantity
  [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(11):1187-1191.
- [2] Ungerer P. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1-3): 1-25.
- [3] Tang Y, Stauffer M. Multiple cold trap pyrolysis gas chromatography: a new technique for modeling hydrocarbon generation [J]. Organic Geochemistry, 1994, 22 (3-5): 863-872.
- [4] 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.

## Kerogen Pyrolysis Kinetics Simulating Experiment Used to Study Low Paleozoic Paleotemperature in Tarim Basin

XIE Qi-lai<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhong-yi<sup>2</sup>

(1. Basin & Reservoir Research Center, University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper simulates thermal evolution of Ordovician kerogen selected from well Tacan 1 in Tarim basin by pyrolysis kinetics simulating experiment. Based on the experiment, this research calculates kinetic parameters of kerogen vitrinite reflectance ( $R_o$ ) through KINETICS software, and then calculates Cambrian-Ordovician paleotemperature of the well Tacan 1 combined with burial history. Kerogen pyrolysis kinetics simulating experiment is a new method to study the paleotemperature of Low Paleozoic over-high maturity source rocks in Tarim basin.

Key words: kerogen; pyrolysis kinetics; simulating experiment; paleotemperature; Tarim basin.