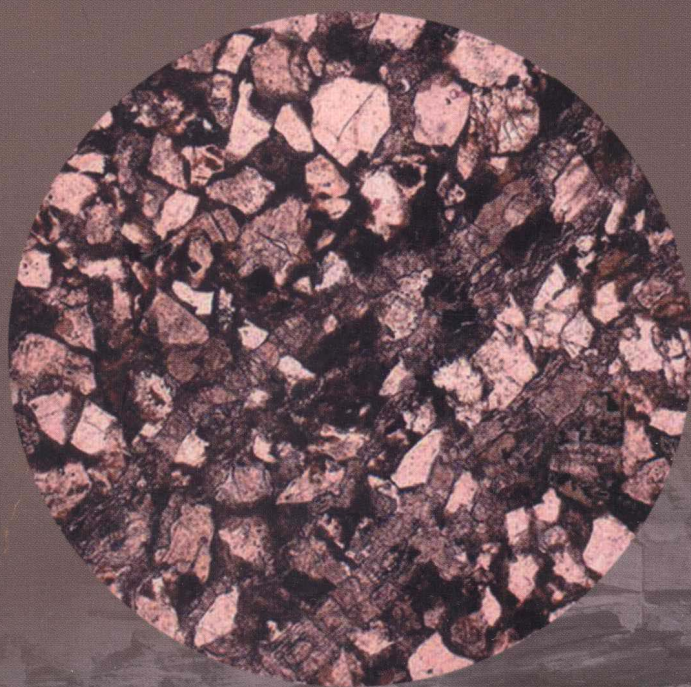




碳酸盐岩 油气成藏机制

李 剑 胡国艺 谢增业 卢双舫 单秀琴 张 莉 等著



石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了碳酸盐岩油气成藏研究的技术方法和我国中西部盆地典型碳酸盐岩油气藏的成藏特征,提出了高一过成熟碳酸盐岩烃源岩生气特征、有效烃源岩评价下限和海相原油裂解气、干酪根裂解气的鉴别指标。分析了碳酸盐岩油气成藏主控因素,预测和评价了塔里木、四川和鄂尔多斯盆地海相碳酸盐岩油气勘探新领域,优选了碳酸盐岩油气勘探区带。

本书可供油气勘探专业技术人员及相关大专院校师生教学参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

碳酸盐岩油气成藏机制/李剑等著.

北京:石油工业出版社,2012.7

ISBN 978-7-5021-8666-1

I. 碳…

II. 李…

III. 碳酸盐岩油气藏-油气藏形成-研究

IV. TE344

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 180912 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523587

发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 保定彩虹印刷有限公司

2012 年 7 月第 1 版 2012 年 7 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 26

字数: 660 千字 印数: 1—1000 册

定价: 108.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

序

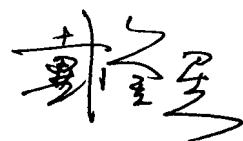
世界碳酸盐岩中油气储量几乎与碎屑岩中的平分秋色。2005 年世界油气剩余储量当量近 3620 亿吨，其中碳酸盐岩中占 1434.5 亿吨，占世界油气总储量的近 40%。世界最大气田北方气田储量达 38 万亿立方米在碳酸盐岩中。我国目前碳酸盐岩中油气储量占全国储量比例低，因此，研究、勘探和开发碳酸盐岩中油气，潜力大，前景好。

随着国民经济发展对油气需求的迅速增加，在大力勘探开发陆相油气资源的同时，中国的油气地质学家和勘探家将油气勘探的视角投入到更广泛的海相碳酸盐岩发育区，寻找新的战略接替领域，力求获得油气储量的高效增长。据统计，我国有 28 个盆地分布海相地层，资源丰富、勘探潜力很大，是目前油气勘探的重要领域之一。特别是近十几年来，中国的油气勘探家在四川、塔里木、鄂尔多斯等盆地海相碳酸盐岩发育区发现了一批大型油气田，掀起了中国海相碳酸盐岩油气勘探和地质研究的热潮，促进了我国碳酸盐岩油气地质理论的发展和逐步形成。我国海相碳酸盐岩地层发育时代老、有机质演化程度高，中国地质构造所特有的活动性造成了我国古生界碳酸盐岩油气演化的复杂性，多源、多期成藏是我国叠合盆地碳酸盐岩层系油气成藏的一个重要特点，准确厘定我国海相碳酸盐岩层系油气资源的丰度及分布，是认识我国海相碳酸盐岩层系油气富集规律的基础。

《碳酸盐岩油气成藏机制》一书作者充分吸收前人的研究精华，瞄准海相碳酸盐岩油气成藏的多期性和复杂性科学问题，围绕四川、塔里木和鄂尔多斯三大盆地海相碳酸盐岩油气成藏开展工作，重点研究了碳酸盐岩油气成藏实验技术评价方法、典型油气藏动态成藏过程分析、油气成藏主控因素与区带评价等三个方面内容，形成了海相烃源岩干酪根裂解气和原油裂解气的动力学评价方法以及储层沥青系列分析技术。采用模拟实验、地质类比和理论研究等方法提出了海相烃源岩评价下限以及排烃特征，建立了主要碳酸盐岩大气田成藏模式，评价了塔东地区、鄂尔多斯盆地西缘和四川盆地下古生界天然气勘探潜力。在

碳酸盐岩大油气田形成的地质条件分析基础上，总结了碳酸盐岩油气藏形成的主控因素，建立了碳酸盐岩区带地质评价参数标准，评价了四川、塔里木和鄂尔多斯三大盆地 47 个区带，优选了 13 个 I 类和 II 类勘探区带，有些已被近期的勘探实践证实。

本书的出版将对我国碳酸盐岩油气地质理论形成和发展具有推动作用，对中国海相碳酸盐岩油气勘探具有促进作用，对从事碳酸盐岩油气勘探和地质研究的工作者有着重要的参考价值，值得读者一阅，定会收益匪浅。本书作者是一批活跃在我国天然气地质和地球化学前沿年轻的佼佼者，善于探索，勤于钻研，勇于拼搏，为我国快速发展的天然气工业，添砖增瓦，作出贡献。第一作者李剑教授屡获多种奖励，他与其团队近 20 多年来从事天然气地球化学和地质学研究，取得了丰硕的实践经验和卓著的研究成果。“路茫茫其修远兮，吾将上下而求索”，希望本书作者在今后的工作中不断有新的追求，勇攀科技高峰。

A stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to the author Li Jian. The characters are fluid and cursive, with a prominent vertical stroke on the left.

2012 年 6 月

前 言

碳酸盐岩油气藏是世界油气重要的勘探领域，美国《油气杂志》于 2009 年 12 月发布世界年度储量调查报告，认为 2009 年全世界石油的探明储量约为 $1849.5 \times 10^8 \text{t}$ ，天然气的探明储量约为 $187 \times 10^{12} \text{m}^3$ ，其中碳酸盐岩中石油和天然气的探明储量分别约占 47% 和 26%。在 226 个可采储量超过 $7000 \times 10^4 \text{t}$ 的大油气田中有 116 个是碳酸盐岩油气藏，占统计总数的 44%，其可采储量占 61%。

全世界碳酸盐岩中的油气储量在空间上约有 70% 分布在阿拉伯地台、俄罗斯地台和北美地台之中；在地质时代上约有 75% 分布在中—新生代的侏罗系、白垩系、古近系和新近系之中，只约有 25% 产于古生界，其中石油主要产在石炭系和二叠系，天然气主要产在奥陶系和寒武系。这些统计资料充分说明碳酸盐岩的油气资源具有“半边天”的重要地位；同时也说明其分布在时空上均具有极大的不均匀性。

我国海相沉积分布的总面积达 $455 \times 10^4 \text{km}^2$ ，其中陆上分布面积为 $330 \times 10^4 \text{km}^2$ ，海域分布面积为 $125 \times 10^4 \text{km}^2$ 。目前我国海相碳酸盐岩的油气资源约为 $300 \times 10^8 \text{t}$ ，其中有 40% 以上分布在塔里木、四川和鄂尔多斯这三大盆地之中，并约有 90% 产于古生界、特别是下古生界的碳酸盐岩层系中。

我国海相碳酸盐岩的油气工业化勘探已有 50 多年的历史，四川盆地是最早进行勘探的地区，其天然气产量也一直居全国之首。1959 年在川东地区探明了卧龙河嘉陵江组气藏，地质储量 $128 \times 10^8 \text{m}^3$ ，之后陆续探明了从中三叠统到中石炭统的 9 个碳酸盐岩气藏，目前碳酸盐岩气藏的累计探明储量为 $379 \times 10^8 \text{m}^3$ ；1964 年发现了我国最古老的威远气田，储层主要是震旦系灯影组的白云岩，其探明储量为 $400 \times 10^8 \text{m}^3$ ；1989 年发现了五百梯石炭系气田，其储层岩性主要为溶孔砂屑云岩、溶孔角砾云岩，探明储量约为 $409 \times 10^8 \text{m}^3$ ；2000 年发现了罗家寨下三叠统飞仙关组气田，其储层岩性主要为鲕粒溶孔云岩、砂屑溶孔云岩，气田主体探明储量为 $581 \times 10^8 \text{m}^3$ ；2003 年发现了下三叠统飞仙关组的普光气田，它是目前四川盆地最大的气田，探明储量约为 $3763 \times 10^8 \text{m}^3$ 。迄今四川盆地在海相碳酸盐岩地层中探明 104 个气田，探明储量已达 $11713 \times 10^8 \text{m}^3$ ，可采储量 $8299 \times 10^8 \text{m}^3$ ，年产气量有 $116.5 \times 10^8 \text{m}^3$ 。鄂尔多斯盆地 1989 年在奥陶系海相

碳酸盐岩风化壳中发现了靖边大气田，目前累计探明储量有 $4700 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，这是我国首次发现的大型古岩溶地貌气藏。塔里木盆地自 1989 年以来先后发现了一系列碳酸盐岩油气藏，其中最重要的发现包括在巴楚隆起上的和田河气田，其主要储层是石炭系生屑灰岩和奥陶系石灰岩，目前储量有 $616.9 \times 10^8 \text{ m}^3$ ；在塔北隆起上发现的塔河奥陶系大油气田，探明天然气地质储量为 $373 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，油气当量为 $5.3 \times 10^8 \text{ t}$ ，这是目前我国最大的海相碳酸盐岩大油田，其储量超过渤海湾盆地任丘下古生界碳酸盐岩古潜山油气田 ($4 \times 10^8 \text{ t}$)；2005 年以来，在塔中 I 号坡折带陆续发现塔中 62、塔中 82、塔中 86、塔中 83、中古 8 等气藏，累计探明储量 $2376 \times 10^8 \text{ m}^3$ ；2005 年，塔北轮古东地区发现轮古东气田，探明储量 $210 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

通过上述资料不难看出，虽然我国海相碳酸盐岩油气勘探已有 50 多年的历史，但真正获得重大发现和突破也还是在最近十几年里。这种情况与国家对于勘探投入的加大、石油地质理论和认识的深化以及诸如深层三维地震、超深钻井、成像测井、酸化压裂等一系列勘探技术的进步和应用有着直接的关系。

根据新一轮全国油气资源评价结果，全国石油远景资源量为 $1086 \times 10^8 \text{ t}$ ，天然气资源量为 $56 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，2009 年底累计探明石油、天然气储量分别约为 $299.5 \times 10^8 \text{ t}$ 和 $7.14 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，资源探明率分别为 27.6% 和 12.8%；目前我国古生界海相碳酸盐岩石油、天然气资源分别约为 $135 \times 10^8 \text{ t}$ 和 $22.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，分别约占我国石油、天然气总资源量的 13% 和 47.6%，其中探明储量分别约为 $13.4 \times 10^8 \text{ t}$ 和 $1.42 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，资源探明率分别为 10% 和 6.3%。上述实际资料和统计数字充分说明我国古生界海相碳酸盐岩油气勘探的重要性，尤其是天然气更具有举足轻重的地位；同时也说明我国油气资源总体探明程度较低，而古生界海相碳酸盐岩油气的探明率就更低，尚不足总体探明率的一半，这不仅预示着我国古生界海相碳酸盐岩油气资源潜力巨大，而且勘探远景极为广阔。

《碳酸盐岩油气成藏机制》是中国石油股份公司“碳酸盐岩储层综合评价与油气成藏规律”项目研究成果的重要部分，内容主要包括：①碳酸盐岩油气成藏实验技术和方法的完善及研发；②重点探区碳酸盐岩油气的动态成藏过程分析；③碳酸盐岩油气成藏主控因素与区带评价。成果主要体现在如下七个方面：

(一) 针对干酪根裂解和原油裂解两种不同的生气模式，设计并进行了开放体系下干酪根热解生气和封闭体系下原油裂解生气两种不同的热模拟实验，利用生烃动力学及同位素动力学模型，标定得出了有机质成气及原油裂解气的生烃动力学参数与同位素动力学参数。进而对塔里木盆地和田河、塔中 45、满东

1 和川东北罗家寨等气藏中天然气的形成时间和甲烷损失率进行了判识,完善了干酪根裂解气和原油裂解气动力学模拟实验技术与评价方法。

(二) 建立了包裹体气体碳同位素测定技术,完善了古流体势分析方法,形成了成藏示踪的包裹体系列分析技术和方法。

(三) 将显微光度计分析技术应用到储层评价研究,形成了储层沥青系列分析技术,指示古油藏位置、规模和形成时期,为天然气成藏过程的研究提供重要的依据。

(四) 采用热模拟实验法、地质类比法和理论计算方法对碳酸盐岩烃源岩有机碳评价下限进行了研究,对高一过成熟的碳酸盐岩烃源岩生气特征、有效烃源岩评价下限、排烃特征和生烃潜力恢复方法进行了系统的评价研究。

(五) 根据原油热裂解和热催化模拟实验建立了干酪根和原油两种裂解气的生成模式,提出了两种裂解气以及分散型和聚集型原油裂解气判识指标。

(六) 建立了塔里木塔中油气藏、川东北飞仙关组鲕滩气藏及鄂尔多斯中部气田的成藏模式,预测了塔东、鄂尔多斯西缘和四川盆地三个新领域的勘探前景。

(七) 针对碳酸盐岩成烃特点和气源灶分布型式、储层发育特征和保存条件等成藏特点,分析了碳酸盐岩油气成藏的主控因素,建立碳酸盐岩区带地质评价参数取值标准,对四川、塔里木和鄂尔多斯三大盆地 47 个区带进行了重新评价,指出 I 类区带的有 5 个, II 类区带 8 个。

本书前言由李剑编写,第一章由胡国艺、单秀琴、谢增业、李剑、卢双舫编写,第二章由卢双舫、胡国艺编写,第三章由胡国艺、谢增业、李志生、李剑编写,第四章由李剑、胡国艺、李志生、张敏编写,第五章由谢增业、单秀琴、张莉、李剑、高嘉玉编写,第六章由胡国艺、张莉、单秀琴、李剑编写,第七章由李剑、胡国艺、谢增业、卢双舫、张莉编写,第八章由李剑、胡国艺、谢增业编写。全书由李剑、胡国艺统编完成。本书在编写过程中得到了中国石油勘探开发研究院廊坊分院天然气地质所地化与资评室全体员工的大力支持;得到了李明诚教授、蒋助生教授的悉心指导和帮助;得到了中国石油勘探与生产分公司科技处刘德来处长、范土芝副处长等的大力支持;同时得到了戴金星院士、高瑞琪、顾家裕、钱凯和王少昌等教授的亲切指导;廊坊分院原副院长李景明教授、副院长魏国齐教授、副总地质师焦贵浩教授也给予了关心和大力支持。在此一并表示由衷地感谢。

2011 年 3 月

目 录

第一章 碳酸盐岩油气成藏实验技术和方法	(1)
第一节 干酪根和原油裂解气动力学、同位素动力学模拟技术	(1)
第二节 碳酸盐岩流体包裹体实验技术	(37)
第三节 碳酸盐岩油气成藏固体沥青分析技术	(63)
第二章 碳酸盐岩烃源岩生排烃特征	(80)
第一节 碳酸盐岩烃源岩生烃特征	(80)
第二节 碳酸盐岩烃源岩排烃特征	(88)
第三节 碳酸盐岩烃源岩有机质丰度下限	(96)
第四节 高一过成熟碳酸盐岩烃源岩原始生烃潜量的恢复	(113)
第三章 海相天然气形成过程识别及演化模式	(125)
第一节 原油裂解气和干酪根裂解气的识别方法	(125)
第二节 分散型原油裂解气和聚集型原油裂解气的识别方法	(136)
第三节 碳酸盐岩烃源岩生气演化模式	(141)
第四章 塔里木盆地塔中奥陶系油气藏形成机制	(146)
第一节 区域概况	(146)
第二节 成藏地质要素	(150)
第三节 油气特征	(152)
第四节 油气源对比	(159)
第五节 成藏地质作用	(184)
第六节 典型油气藏成藏特征分析	(191)
第七节 成藏主控因素与分布规律	(200)
第五章 四川盆地罗家寨气田形成机制	(208)
第一节 地质概况	(208)
第二节 成藏地质要素	(210)
第三节 成藏地质作用	(227)
第四节 成藏过程和成藏期次	(241)
第五节 成藏主控因素和成藏模式	(244)
第六章 鄂尔多斯盆地中部气田形成机制	(248)
第一节 地质概况	(248)
第二节 成藏要素	(249)
第三节 成藏地质作用	(259)
第四节 成藏过程和成藏期次	(276)
第五节 成藏主控因素和成藏模式	(278)
第七章 碳酸盐岩天然气勘探前景	(280)

第一节	塔东地区天然气成藏地质条件及勘探潜力	(280)
第二节	鄂尔多斯西缘下古生界天然气资源潜力及勘探方向	(306)
第三节	四川盆地震旦系一下古生界天然气勘探前景	(341)
第八章	碳酸盐岩油气成藏主控因素与区带评价	(368)
第一节	强生烃区对油气藏的控制作用	(368)
第二节	成藏期古流体势对油气藏分布的影响	(373)
第三节	构造事件对油气生成、运移聚集的影响	(379)
第四节	古构造对天然气成藏的控制作用	(386)
第五节	区带天然气资源评价	(394)
参考文献		(399)

第一章 碳酸盐岩油气成藏 实验技术和方法

第一节 干酪根和原油裂解气动力学、 同位素动力学模拟技术

一、碳酸盐岩中干酪根生烃动力学模拟技术

(一) 干酪根生烃研究概况

研究和计算生烃量的方法很多,归纳起来有自然演化剖面法(地质类比法)、热模拟法、物质平衡法和化学动力学法四大类。这几类方法都各有特色。

自然演化剖面法:主要是通过在地层垂向剖面上每隔一定深度连续采集烃源岩样品,分析它们的各项有机地球化学指标,研究这些指标与地温、埋藏深度和时间等的关系,以确定油气的生成和演化过程。这种方法适合于持续沉降烃源岩在纵向上沉积相变化不大或相对稳定的地区,这样才能保证原始有机质的性质基本一致,才能反映某类有机质随埋深或温度增加的变化情况。我国中—新生界生油岩中的有机质多处于成熟阶段前后,纵向分布深度大,适合自然演化剖面法的研究。但古生界及中新元古界生油岩有机质成熟度普遍较高,而且多数地层遭受了较大厚度的剥蚀,有的地区仅残留少量的该时期古老地层,往往不利于该方法的应用,或只能研究有机质演化的某一阶段。但自然演化剖面法研究的是烃源岩中的残余有机质,因此它不一定能反映原始有机质演化的全貌。

热模拟法:由于自然演化剖面法难以很好地反映油气演化过程的全貌,依据热化学反应的时温互补原理,人们利用实验室内的高温条件来反映相对低温的地质条件需漫长时间才能实现的有机质成烃过程,为研究有机质演化和油气生成提供了另一种有效的方法。热解模拟实验是研究有机母质转化生烃最直接、有效的方法之一。它不仅可以确定有机母质转化生烃的组分、数量,而且还可以揭示这一转化过程中各种组分产出特征的变化规律及其之间的相互关系。据实验的方式和条件不同,可分为快速热解法(Rock—Eval)、水压热解实验法、封闭式连续热解实验法、随产随排热解实验法等。一般将模拟实验所得产油率与成熟度(镜质组反射率 R_o 值)的关系直接应用到地下,但是由于实验条件和地质条件的明显差别,实验结果能否以镜质组反射率作为桥梁应用到地质实例中还很值得怀疑;大量实例表明,与地质条件下的结果相比,实验条件下成烃门限所对应的镜质组反射率值往往明显偏高(卢双舫,1996)。从化学动力学理论出发则可以证明,仅仅与镜质组演化有相近的动力学行为(相近的活化能分布和指前因子)的那些成烃过程,才能以镜质组反射率作为桥梁将实验结果推广应用到地质条件下。但现有的大量有关有机质成烃动力学行为的研究已经显示,大多数有机质成油、成气的动力学行为均与镜质组演化过程有较大差异(卢双舫,1995)。由此看来,模拟实验法只能近似和半定量的来描述地质条件下的成烃过程。

物质平衡法:地史中的有机质转化过程。不论作用机理如何,都是一个物质平衡过程。

利用物质平衡法计算有机质转化过程中油气产量的方法最早是苏联学者乌斯宾斯基于 1954 年提出来的, 其基本思想是: 有机质转化前的初始质量 (M_0) 等于转化后的残余有机母质质量 (M) 和各种产物质量 (X_i , i 代表不同的产物组成) 之和; 有机质主要由碳 (C)、氢 (H)、氧 (O)、氮 (N)、硫 (S) 5 种元素组成, 它们约占总质量的 99.5%, 因此, 有机质生成油气过程也是这 5 种元素的平衡过程, 根据物质平衡原理, 列出元素分解组合的方程式, 可以求出方程式中各种设定的产物组分的量。物质平衡法存在的问题是, 随成熟度而变化的残余干酪根的碳、氢、氧元素组成难以得到, 为减少优化计算时的多解性, 往往需要事先确定主要产物之间的比率关系, 而这一般缺少可信的依据, 如有机氧有多少生成 CO_2 , 又有多少生成了 H_2O , 将对计算结果产生重要影响, 因为生成的 H_2O 多就会带走大量的氢, 使产烃率减小。这些将影响计算结果的可靠性。

化学动力学法: 沉积有机质生烃可视为热力作用下的化学反应过程, 因此反应进行的程度、产物组成与温度和时间关系可由化学动力学方程来定量、动态描述, 这也就是 Tissot (1975) 所提干酪根热降解生烃的理论基础。该理论认为, 由于埋深和温度的增加, 干酪根按照破裂能量的次序, 杂原子键和碳键依次断开, 先生成的产物是重杂原子的大分子化合物, 随后是小分子化合物, 最后是烃类; 这里主要考虑时间、温度、干酪根类型等, 并认为反应是不可逆的, 基本上符合一级反应, 用阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程来描述, 可获得温度与反应速率的一般关系式:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

式中 K ——反应速率;

A ——指前因子, s^{-1} ;

E ——活化能, kcal/mol ;

R ——气体常数 ($8.31447\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$);

T ——反应的绝对温度。

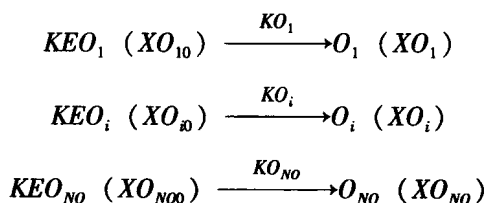
该方程说明温度与有机质的活化能和反应速率成指数关系, 即单位时间反应生成物的数量与反应物的数量及反应速率成正比。

由于我国的碳酸盐岩大多属古生界高一过成熟烃源岩, 且经历抬升剥蚀地层剖面极不完全, 因此采用化学动力学方法对碳酸盐岩烃源岩进行生烃量的动态模拟和评价是比较适宜的。

(二) 生烃动力学模型

根据干酪根热降解理论, 其成烃 (断键) 反应可用平行一级反应来描述。比较而言, 平行一级反应具有比较广泛的适用性, 因此选用此模型。

设干酪根 (KEO) 成油过程由一系列 (NO 个) 平行一级反应组成, 每个反应对应的活化能为 EO_i , 指前因子为 AO_i , 并设对应每一个反应的干酪根的原始潜量为 XO_{i0} ($i = 1, 2, \dots, NO$), 即:



至时间 t 时, 第 i 个反应的生油量为 XO_i , 则有:

$$\frac{dXO_i}{dt} = KO_i(XO_{\infty} - XO_i) \quad (1-1)$$

$$KO_i = AO_i \exp\left(\frac{-EO_i}{RT}\right) \quad (1-2)$$

其中 KO_i 为第 i 个干酪根成油反应的反应速率常数, 当实验采用恒速升温 (升温速率 D) 时:

$$\frac{dT}{dt} = D, \text{ 即 } dt = \frac{dT}{D} \quad (1-3)$$

由式 (1-1) 至式 (1-3) 可得:

$$\frac{dXO_i}{XO_{\infty} - XO_i} = \frac{AO_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{EO_i}{RT}\right) dT$$

将上式从 $T_0 \rightarrow T$ 积分, 并注意到 $XO_i(T_0) = 0$, $XO_i(T) = XO_i$, 得:

$$XO_i = XO_{\infty} \left(1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{AO_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{EO_i}{RT}\right) dT\right)\right) \quad (1-4)$$

NO 个平行反应的总生油量则为:

$$XO = \sum_{i=1}^{NO} XO_i = \sum_{i=1}^{NO} XO_{\infty} \left(1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{AO_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{EO_i}{RT}\right) dT\right)\right) \quad (1-5)$$

同理, 若设干酪根直接成气的反应由 NG 个平行反应组成, 每个平行反应的活化能为: EG_i , 初始潜量为 XG_{∞} , 可得随温度变化的直接生气量的计算公式为:

$$XG = \sum_{i=1}^{NG} XG_i = \sum_{i=1}^{NG} XG_{\infty} \left(1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{AG_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{EG_i}{RT}\right) dT\right)\right) \quad (1-6)$$

与式 (1-5) 相比, 式 (1-6) 仅仅是有关变量的副标不同而已。O 表示油, G 表示气。

如果已知干酪根成油、成气的有关动力学参数 (即 EO_i 、 AO_i 、 XO_{∞} 、 EG_i 、 AG_i 、 XG_{∞}), 结合研究区的热史 $T(t)$, 则可由上述式 (1-5) 和式 (1-6) 动态地计算出地史时期有机质直接成油、成气的量。

现在的问题是如何求取有关的动力学参数, 即如何标定式 (1-5) 和式 (1-6) 两式。

(三) 化学动力学模型的标定

下面以干酪根成油模型的标定为例加以说明, 干酪根成气模型标定的原理和方法与其相同。

1. 构造目标函数

设在某一升温速率 l , 达到某一温度 j 时由实验所测得的产油率为 $XO1_{lj}$, 在相同的条件下, 假定 EO_i 、 AO_i 、 XO_{∞} 之后, 由模型式 (1-5) 计算的产油率为 XO_y 。如果存在某一组 EO_i 、 AO_i 、 XO_{∞} 的取值使对所有的 l 、 j 都有 $XO1_{lj} - XO_y = 0$, 则该组 EO_i 、 AO_i 、 XO_{∞} 即为所求。但由于实验误差等方面的原因, 这实际上是不可能的。因此, 只能求使 $XO1_{lj} - XO_y$ 尽

量小的 EO_i 、 AO_i 、 XO_{i0} 的取值。为此，构造目标函数：

$$Q(EO_i, AO_i, XO_{i0}) = \sum_{l=1}^{LO} \sum_{j=1}^{JO} \left(\frac{XO1_{lj} - XO_{ij}}{XO1_{lj}} \right)^2 \quad (1-7)$$

式中 LO 为不同升温速率实验的数目， JO 为从一条实验曲线上的采样点数。

从原理上讲，平行反应的数目取值越大，就越有可能包括干酪根成油的所有反应类型，因而应该越精确。但由于此时模型标定及随后模型应用时的计算量太大，难以实用化；而且，在实际标定过程中发现，虽然模型对实验数据的拟合程度一般随平行反应的细分而改善，但平行反应的数目达到一定程度之后，拟合程度的改善已不明显。因此，只需用有限个具有一定间隔的平行反应即可。

Tissot 等 (1975, 1978) 最初提出这种平行反应模型时，相邻平行反应之间的活化能间隔高达 10kcal/mol。从动力学的观点来看，由于化学反应速率对活化能取值大小的变化极为敏感，因此，10kcal/mol 这样大的间隔显然不能近似反映干酪根中的键型组成，从而不能被用于近似描述有机质的成烃过程。笔者认为，这也是 Tissot 等人的模型自提出以来，未能得到广泛应用的重要原因之一。在研究中，根据上述分析，结合试算结果，选择了较小的平行反应的活化能间隔。平行反应的活化能分布范围也是根据试算结果逐步缩小确定的。

这样，由于 EO_i 可通过确定平行反应的活化能的分布范围和相邻平行反应的活化能间隔而求解，则式 (1-7) 可化为：

$$Q(AO_i, XO_{i0}) = \sum_{l=1}^{LO} \sum_{j=1}^{JO} \left(\frac{XO1_{lj} - XO_{ij}}{XO1_{lj}} \right)^2 \quad (1-8)$$

另外，注意到式 (1-5) 中的 AO_i 、 XO_{i0} (用占总可反应量的百分数表示) 应满足：

$$\begin{cases} AO_i > 0 \\ 0 \leq XO_{i0} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^{NO} XO_{i0} = 1 \text{ 或 } \left| 1 - \sum_{i=1}^{NO} XO_{i0} \right| \leq \varepsilon (\varepsilon \text{ 为一小正数}) \end{cases} \quad (1-9)$$

这样，模型式 (1-5) 的确定 (即动力学参数的求取) 问题转化为求非负的目标函数式 (1-8) 在满足约束条件式 (1-9) 时的极小点问题。

2. 构建惩罚函数

上述含有约束条件的极小值的求解问题比较复杂，因为除了要使目标函数值逐渐下降之外，还要注意解的可行性，即看解是否处于约束条件所限定的范围之内。这里采用惩罚函数法将有约束极值问题式 (1-8)、式 (1-9) 化为无约束极值问题，其思路如下：

对于任一约束条件，可以构造一个函数，当所求得的极值点满足该条件时，函数值为 0，否则为正数。

如对 $AO_i > 0$ 这一约束条件，可有：

$$G_1(AO_i) = \begin{cases} 0 & (\text{当 } AO_i \geq 0) \\ AO_i^2 & (\text{当 } AO_i < 0) \end{cases}$$

同理有：即 $G_1(AO_i) = [\min(0, AO_i)]^2$

$$G_2(XO_{j0}) = \begin{cases} 0 & (\text{当 } 1 \geq XO_{j0} \geq 0) \\ XO_{j0}^2 & (\text{当 } XO_{j0} < 0) \\ (1 - XO_{j0})^2 & (\text{当 } XO_{j0} > 1) \end{cases}$$

$$\text{即 } G_2(XO_{j0}) = [\min(0, XO_{j0})]^2 + [\min(0, 1 - XO_{j0})]^2$$

$$G_3(XO_{j0}) = \begin{cases} 0 & (\text{当 } \varepsilon - |1 - \sum (XO_{j0})| \geq 0) \\ (\varepsilon - |1 - \sum_{i=1}^{NO} XO_{j0}|)^2 & (\text{当 } \varepsilon - |1 - \sum (XO_{j0})| < 0) \end{cases}$$

$$\text{即 } G_3(XO_{j0}) = \left[\min(0, \varepsilon - |1 - \sum_{i=1}^{NO} XO_{j0}|) \right]^2$$

这样可得惩罚项:

$$\begin{aligned} G(XO_{j0}, AO_i) &= G_1 + G_2 + G_3 = [\min(0, AO_i)]^2 + [\min(0, XO_{j0})]^2 + [\min(0, 1 - XO_{j0})]^2 \\ &\quad + \left[\min(0, \varepsilon - |1 - \sum_{i=1}^{NO} XO_{j0}|) \right]^2 \end{aligned} \quad (1-10)$$

取一个充分大的正整数 $R1$, 由式 (1-8) 和式 (1-10) 可构造出惩罚函数:

$$F(AO_i, XO_{j0}) = Q(AO_i, XO_{j0}) + R1 \cdot G(XO_{j0}, AO_i) \quad (1-11)$$

如果所求出的极小点超出约束条件, 则逐渐增大 $R1$, 当 $R1$ 充分大时, 式 (1-11) 的极小解即为目标函数式 (1-8) 的极小解, 这样就将有关约束极值问题化为相对容易求解的无约束极值问题。

3. 求一阶偏导函数

极小值存在的必要条件是: 函数式 (1-11) 的一阶偏导数为 0。

先对目标函数求偏导:

$$\frac{\partial Q}{\partial AO_m} = \sum_{l=1}^{LO} \sum_{j=1}^{JO} \left(-2 \frac{XO_{1j} - XO_{lj}}{XO_{1j}^2} \cdot \frac{\partial XO_{lj}}{\partial AO_m} \right)$$

$$\text{其中: } \frac{\partial XO_{lj}}{\partial AO_m} = \frac{\partial \sum_{i=1}^{NO} \left(XO_{j0} \left(1 - \exp \left(- \int_{\tau_0}^T \frac{AO_i}{D_i} \exp \left(- \frac{EO_i}{RT} \right) dT \right) \right) \right)}{\partial AO_m}$$

$$\underline{\underline{\text{当 } i \neq m \text{ 时, 偏导为零}}} XO_{m0} \cdot \exp \left(- \int_{\tau_0}^T \frac{AO_m}{D_i} \exp \left(- \frac{EO_m}{RT} \right) dT \right) \cdot \int_{\tau_0}^T \frac{1}{D_i} \exp \left(- \frac{EO_m}{RT} \right) dT$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial XO_{m0}} &= \sum_{l=1}^{LO} \sum_{j=1}^{JO} \left(-2 \frac{XO_{1j} - XO_{lj}}{XO_{1j}^2} \cdot \frac{\partial XO_{lj}}{\partial XO_{m0}} \right) \\ &= \sum_{l=1}^{LO} \sum_{j=1}^{JO} \left(-2 \frac{XO_{1j} - XO_{lj}}{XO_{1j}^2} \cdot \left(1 - \exp \left(- \int_{\tau_0}^T \frac{AO_m}{D_i} \exp \left(- \frac{EO_m}{RT} \right) dT \right) \right) \right) \end{aligned}$$

式中 $m = 1, 2, 3, \dots, NO$ 。

同理，惩罚项的偏导为：

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q}{\partial AO_m} &= 2\min(0, AO_m) \\ \frac{\partial Q}{\partial AO_{m0}} &= 2\min(0, XO_{m0}) - 2\min(0, 1 - XO_{m0}) \\ &\quad - 2\min(0, \varepsilon - \left|1 - \sum_{i=1}^{NO} XO_{i0}\right|) \times FN\left(\sum_{i=1}^{NO} XO_{i0} - 1\right)\end{aligned}$$

式中 FN 为取括号里表达式的符号，即：

$$FN\left(\sum_{i=1}^{NO} XO_{i0} - 1\right) = \begin{cases} 1 & (\text{当 } \sum_{i=1}^{NO} XO_{i0} - 1 > 0) \\ -1 & (\text{当 } \sum_{i=1}^{NO} XO_{i0} - 1 < 0) \end{cases}$$

理论上讲，极小点处应有：

$$\begin{cases} \frac{\partial F(AO_i, XO_{i0})}{\partial AO_m} = \frac{\partial Q}{\partial AO_m} + R1 \cdot \frac{\partial G}{\partial AO_m} = 0 \\ \frac{\partial F(AO_i, XO_{i0})}{\partial XO_{m0}} = \frac{\partial Q}{\partial XO_{m0}} + R1 \cdot \frac{\partial G}{\partial XO_{m0}} = 0 \end{cases} \quad (1-12)$$

因此，如果能精确求出方程组 (1-12) ($2 \times NO$ 个方程式， $2 \times NO$ 个待定变量)，则能得出若干可能的极小点，可达到求解 $2 \times NO$ 个待定动力学参数 AO_i 、 XO_{i0} ，确定模型式 (1-5) 的目的。

但是对方程组 (1-12) 这样复杂的非多项式函数，不可能求出其精确解，但可求出其近似解。

4. 近似极小点的求取

对无约束值问题式 (1-11) 的求解，数学上提供了多种优化算法。这里选择收敛速度较快而又无需计算烦琐的二阶导数矩阵及其逆矩阵的变尺度法来进行优化计算。

变尺度优化算法的详细推导过程可参见有关文献 (卢双舫, 1996)，这里仅将其基本思路简述如下：

任给一个始点 $\vec{X}^{(0)} = (AO_1, AO_2, \dots, AO_{NO}, XO_{10}, XO_{20}, \dots, XO_{NO0})^T$ ，由式 (1-12) 可计算出函数式 (1-11) 在该点的一阶导数 $\nabla F(\vec{X}^{(0)})$ ，同时通过适当的方法可计算出函数在该点的二阶导数矩阵的逆阵的近似 $H(\vec{X}^{(0)})$ 。数学上可以证明 $(\vec{P}^{(0)}) = H(\vec{X}^{(0)}) \cdot \nabla F(\vec{X}^{(0)})$ 为使式 (1-11) 的函数值有所下降的方向。在该方向上进行一维搜索，定出最佳步长 λ ，即可求出一个更逼近极小点的近似解 $\vec{X}^{(1)} = \vec{X}^{(0)} + \lambda \cdot \vec{P}^{(0)}$ 。计算出该点的梯度 (一阶导数向量的模)，如果它小于某一给定的小正数 ε ，即可认为该点为极小点的近似解。否则，仿照上述方法求解新点处使函数值下降的方向，进行一维搜索，直到求解出满足精度要求的近似极小点为止，从而达到标定干酪根成油的动力学模型式 (1-5) 的目的。用同样的方法可以标定出干酪根成气、油成气及油中各族组分成气的动力学模型。

(四) 样品实验与标定结果

1. 样品与实验

由于塔东地区难以采到成熟较低的、适合用于热模拟实验的碳酸盐岩样品，这里不得不

选用塔里木盆地塔中 12 井泥灰岩（3 块样）和三塘湖盆地石灰岩样品，表 1-1 列出了所用样品的基本地质、地球化学资料。

表 1-1 塔里木、三塘湖盆地碳酸盐岩样品的基本地质地球化学资料

样品编号	1	2	3	4
产地	三塘湖盆地	塔中 12 井	塔中 12 井	塔中 12 井
岩性	石灰岩	泥灰岩	泥灰岩	泥灰岩
层位	P	O ₂₊₃	O ₂₊₃	O ₂₊₃
有机碳 TOC (%)	4.49	0.171	0.25	0.06
最高热解温度 T _{max} (°C)	441	—	435	440
氢指数 I _H (mg/g)	418	69	200	150
氧指数 I _O (mg/g)	21	—	—	—
烃指数 I _{HC} (mg/g)	23.39	25.33	104	33.33
R _o (%)	0.37	1.05	0.92	1.00

为了获取标定有机质成油、成气的化学动力学模型所必需的温度—产油率（产气率）关系曲线，设计并开展了如下实验。

实验用 Rock—Eval—II 型热解仪，在不同升温速率条件下将样品从 200℃ 加热升温至 600℃。实时记录产物量。然后在相同的加热温度范围和升温速率条件下，以 30℃ 的温度间隔收集热解产物并进行气相色谱分析（即 PY—GC 分析），从气相色谱图上定出各个温度段气体（C₁~C₅）和液体（C₆⁺）组分的百分含量，结合前一实验结果，即可得出不同升温速率条件下各温度点的生油量和生气量；进而得出产烃（油+气）率—温度、产油率—温度和产气率—温度的关系（图 1-1），供标定成烃、成油、成气的动力学参数之用。同理，在 PT—GC 谱图上定出甲烷、乙烷、丙烷、丁烷烃气的百分含量，再结合不同升温速率下各温度点的成烃量，便可得到上述 4 种烃气的转化率—温度关系（图 1-2），供标定甲烷、乙烷、丙烷、丁烷烃气之用。

2. 标定结果与应用

图 1-1、图 1-2 给出了代表性样品（三塘湖石灰岩）在不同升温速率、不同温度条件下有机质成油、成气及成甲烷、乙烷、丙烷、丁烷气体的实验转化率和由标定所得化学动力学参数（模型）计算的相应条件下的理论成烃转化率曲线，二者之间吻合较好，初步表明了标定所得模型的精度及可行性。

按上述原理标定得到的各样品中有机质（干酪根）成油和有机质直接成气的动力学参数，以三塘湖石灰岩和塔中 12 井 3 号样品为代表，如表 1-2 和表 1-3 所示。并按上述原理标定得到塔中 12 井 3 号、4 号样品的有机质（干酪根）直接成甲烷、乙烷、丙烷、丁烷的动力学参数，如表 1-4 和表 1-5 所示。此外，图 1-3、图 1-4 分别为三塘湖样品有机质成油、成气和成甲烷、乙烷、丙烷、丁烷气体的活化能分布，表 1-6 汇总了三塘湖（样品 1）、塔中 12 井（样品 3）和塔中 12 井（样品 4）各样品中有机质生成烃气的平均活化能。

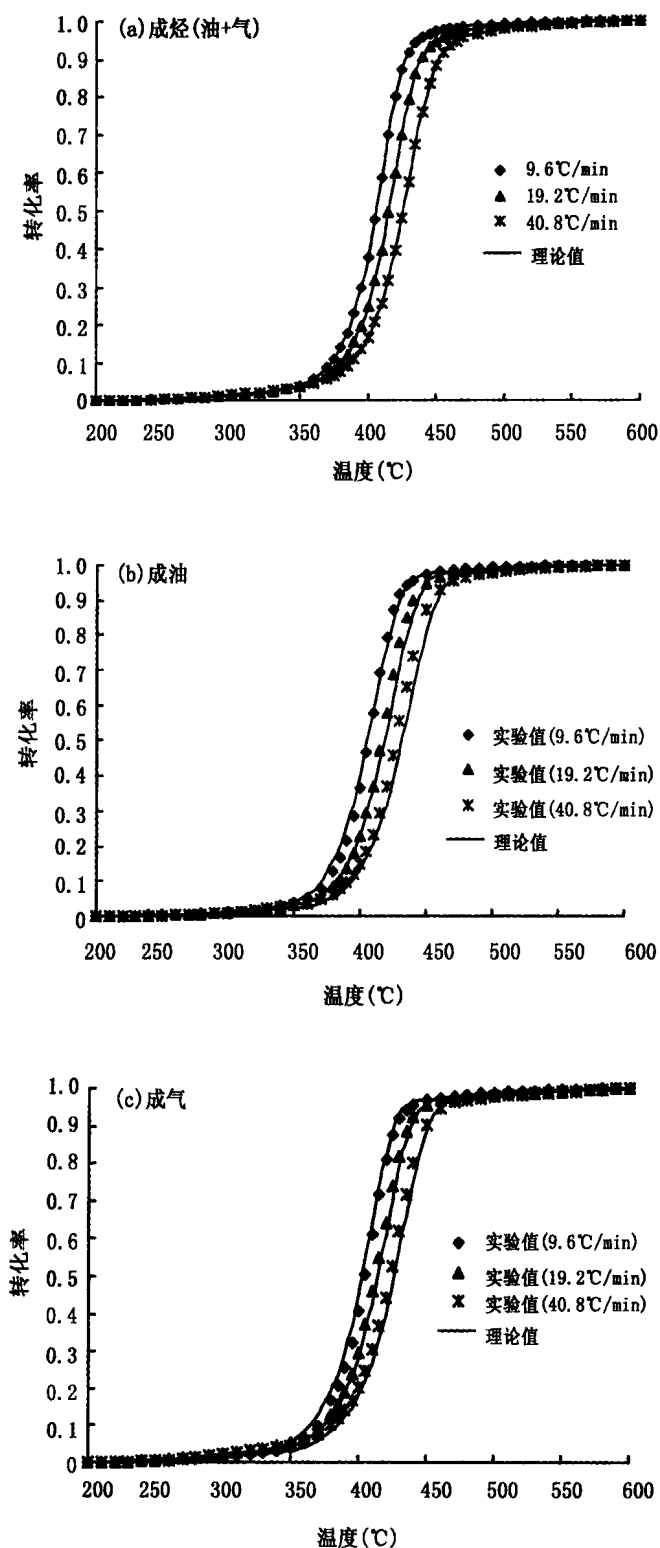


图 1-1 三塘湖碳酸盐岩有机质成烃转化率与温度关系