

天然气生成动力学及其应用

TIANRANQI SHENGCHENG DONGLIXUE JIQI YINGYONG

李贤庆 肖贤明 田 辉 等著

地质出版社

支持计划项目(编号:NCET-06-0204)

一项资金项目(编号:2010YM01)

国家油气科技重大专项(编号:2008ZX05007-003, 2011ZX05007-002)

国家自然科学基金项目(编号:40572085)

联合资助

中国博士后科学基金项目(编号:2002031282)

国家“十五”重点科技攻关项目(编号:2001BA605A-02-03-01, 2004BA616A-02-01-01)

有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(编号:OGL-200808)

煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主科研课题(编号:SKLCRSM10B04)

天然气生成动力学及其应用

李贤庆 肖贤明 田 辉 等著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内容提要

本书是关于天然气生成动力学研究及其应用的一部专著。作者较系统地阐述了烃源岩生烃动力学与天然气碳同位素动力学方面的国内外研究现状、应用进展、理论基础与动力学模型、实验方法与动力学参数计算。作者以塔里木盆地为重点研究区,采用国内外较为流行的限定体系下黄金管-高压釜生烃动力学实验技术,获得了不同类型烃源岩和原油样品热解生成气体成分与碳同位素特征,推导出典型烃源岩和原油样品的生气动力学参数与碳同位素动力学参数;开展了地质条件下天然气生成产率和碳同位素的动力学定量模拟,研究了不同烃源岩的生气史与生气模式,探讨了干酪根裂解气与原油裂解气的判别与评价;对不同天然气田(藏)进行典型解剖与实例应用,建立了一套适用于研究区天然气藏成因与成藏研究的天然气生成动力学方法。该研究成果具有较高的学术价值,不仅对塔里木盆地天然气资源的进一步评价与勘探具有指导作用,而且对我国其他含油气盆地天然气成因研究与勘探评价具有借鉴意义。

本书可供从事煤油气地质学、有机地球化学、石油天然气勘探与开发方面的科研人员、技术人员和生产人员参考,也可作为高等院校相关专业教师和学生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

天然气生成动力学及其应用/李贤庆等著. —北京:地质出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-116-07454-5

I. ①天… II. ①李… III. ①塔里木盆地-天然气-生成-动力学-研究 IV. ①P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 226263 号

责任编辑:赵俊磊 蔡卫东

责任校对:杜悦

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

电话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324571 (编辑室)

网址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传真:(010) 82310759

印刷:北京天成印务有限责任公司

开本: 787 mm × 1092 mm ¹/₁₆

印张: 10.5

字数: 240 千字

印数: 1—600 册

版次: 2011 年 12 月北京第 1 版

印次: 2011 年 12 月北京第 1 次印刷

定价: 40.00 元

书号: ISBN 978-7-116-07454-5



(如对本书有建议或意见, 敬请致电本社; 如本书有印装问题, 本社负责调换)

前 言

天然气生成动力学（生烃动力学和同位素动力学）是 20 世纪 90 年代中期以来国内外石油天然气地质学、有机地球化学界的前沿性研究方向，是当前颇受关注的研究热点。近些年来研究进展很快，已取得了许多重要成果。它将地质条件与地球化学有机结合，使地球化学资料的解释与应用向前推进了一大步。生烃动力学方法可模拟地质条件下烃源岩的生烃过程，碳同位素动力学方法可模拟地质条件下天然气碳同位素分馏过程，两者的有机结合可以有效地用来研究复杂含油气盆地天然气田（藏）的成因与成藏历史，定量恢复地质条件下不同烃源岩生气史与天然气组分碳同位素分馏过程。这一方法已成功地应用于世界一些含油气盆地的天然气评价与勘探中，成为天然气成因与运聚成藏史研究的新手段，显示出广阔的应用前景。

塔里木盆地是我国最大的含油气盆地，盆地面积 $56 \times 10^4 \text{ km}^2$ ，沉积岩体积 $400 \times 10^4 \text{ km}^3$ 。它是一个既富油又富气的典型叠合盆地，油气资源十分丰富，勘探潜力巨大，在我国石油天然气工业发展中占有重要地位。随着“西气东输”工程启动，塔里木盆地天然气勘探正处于储量、产量快速增长时期。塔里木油田公司第三轮资源评价（2002 年）天然气资源量为 $8 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，国家资源评价（2005 年）天然气资源量为 $10 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。塔里木盆地已探明天然气田 16 个，形成 5 个天然气富集区，目前已建成年产 $150 \times 10^8 \text{ m}^3$ 天然气的产能。

本书是关于天然气生成动力学研究及其应用的一部专著。作者采用了先进的生烃动力学与碳同位素动力学相结合的研究方法，对塔里木盆地不同类型烃源岩（煤、炭质泥岩、煤系泥岩、湖相泥岩、海相页岩、海相泥灰岩）和不同性质原油（轻质油、正常油、重质油）样品进行了限定体系下黄金管—高压釜生气动力学热模拟实验，系统获得了不同烃源岩和原油样品热解生成气体的成分与碳同位素组成特征，推导出典型烃源岩和原油样品的生气动力学参数及碳同位素动力学参数；结合地质条件开展了天然气生成产率和碳同位素的动力学定量模拟，研究了不同气源区烃源岩的生气史与生气模式；对塔里木盆地不同天然气田（藏）进行了典型解剖与实例应用，评价了典型气

田（藏）天然气的来源、成熟度、成藏时间与运聚模式，揭示天然气田（藏）的成因与运聚成藏过程，必将有助于推进塔里木盆地下一步天然气资源评价与勘探工作进程，并对我国其他盆地的天然气成因研究与勘探评价具有借鉴意义。

本书在以下几方面进行了较系统的研究与论述，取得了一些重要成果和认识：

（1）阐述了烃源岩有机质生烃动力学、天然气碳同位素动力学研究的国内外现状与应用进展，介绍了生烃动力学及碳同位素动力学的理论基础与模型、生烃动力学实验方法与动力学参数计算。采用限定体系下黄金管-高压釜生烃动力学实验装置，获得了塔里木盆地不同烃源岩和原油样品热解生成气体的成分与碳同位素实验数据，保证了分析数据的可靠性和高质量，为国内外研究机构所认可。

（2）应用美国 Kinetics, GOR-Isotope Kinetics 专用软件，获得了塔里木盆地不同烃源岩和原油样品的生气动力学参数与碳同位素动力学参数，是进行烃源岩定量评价、盆地模拟、生烃量计算及资源量预测的基础地球化学参数。这些参数能较好地拟合实验数据，可应用到地质条件下生烃动力学及碳同位素动力学的定量模拟。

（3）应用生烃动力学方法，研究了库车前陆区和塔西南前陆区不同烃源岩的生气史，建立库车前陆区和塔西南前陆区主要烃源岩在地质条件下的生气模式，指出在地质条件下烃源岩有机质生气作用比热模拟实验条件下超前 R_o 为 0.5% ~ 1.0%。

（4）推导了塔里木盆地不同烃源岩和原油样品生成气态烃的碳同位素动力学模型，探讨了干酪根裂解气与原油裂解气的判识方法与指标，为原油裂解生气评价与预测研究奠定了理论基础。干酪根裂解气甲烷主要来自干酪根本身的裂解，而原油裂解气甲烷主要来自 C_{2-5} 重烃的后期裂解；在成熟度相似的条件下，干酪根裂解生成的甲烷碳同位素值大于与其有成因联系的原油裂解所生甲烷的碳同位素值。

（5）建立了一套适用于研究区天然气田（藏）成因评价与运聚成藏研究的天然气生成动力学方法。以塔里木盆地克拉 2 气田、依南 2 气藏、阿克 1 气藏、满东 1 气藏为实例进行典型解剖，开展了不同气田（藏）天然气产率和碳同位素的动力学定量模拟，研究了这些气田（藏）天然气的气源、成熟度、成藏时间与运聚模式。

本书是近些年来课题组人员集体智慧和共同劳动的结晶。全书共分八章,各章撰写人员如下:前言由李贤庆执笔;第一章由李贤庆、肖贤明执笔;第二章由李贤庆、田辉、仰云峰执笔;第三章由李贤庆执笔;第四章由李贤庆执笔;第五章由田辉、肖贤明、李贤庆执笔;第六章由李贤庆、田辉、仰云峰执笔;第七章由李贤庆、肖贤明、肖中尧执笔;第八章由李贤庆、肖贤明、肖中尧、仰云峰执笔;全书由李贤庆统编定稿。图件清绘由王娟、王康东、冯松宝、黄孝波完成。作者历年指导的部分硕士研究生、博士研究生也参与了本书的一些工作。

本书的研究工作与出版得到了教育部“新世纪优秀人才”支持计划项目(编号:NCET-06-0204)、中央高校基本科研业务费专项资金项目(编号:2010YM01)、国家油气科技重大专项(编号:2008ZX05007-003, 2011ZX05007-002)、国家自然科学基金项目(编号:40572085)、中国博士后科学基金项目(编号:2002031282)、国家“十五”重点科技攻关项目(编号:2001BA605A-02-03-01, 2004BA616A-02-01-01)、有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(编号:OGL-200808)、煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主科研课题(编号:SKLCRSM10B04)的联合资助。

美国加州理工学院石油能源与环境研究中心 Tang Yongchun 教授在生烃动力学与碳同位素动力学研究方面给予了精心指导和帮助。中国科学院广州地球化学研究所刘金钟研究员、申家贵高工、中国石油勘探开发研究院米敬奎教授在实验装置的设计、实验方案的实施和热模拟产物分析测试方面起了关键性的作用,没有他们的协助,就难有作者在这方面研究的顺利进行。中国石油勘探开发研究院梁狄刚教授,中国科学院广州地球化学研究所刘德汉研究员、宋之光研究员,中国石油勘探开发研究院廊坊分院钱凯教授,中山大学刘祖发教授审阅了本书相关内容,并提出了宝贵意见。

中国科学院广州地球化学研究所傅家谟院士、彭平安研究员、卢家烂研究员、耿安松研究员、潘长春研究员、邹艳荣研究员、熊永强研究员、王云鹏研究员、卢鸿副研究员、刘大永副研究员,中国石油大学(北京)王铁冠院士、钟宁宁教授、王飞宇教授、陈践发教授、邱楠生教授、黄志龙教授,中国石油勘探开发研究院戴金星院士、程克明教授、张水昌教授、宋岩教授、陈建平教授、赵长毅教授、胡国艺高工、王兆云高工、帅燕华高工,中国石油塔里木油田分公司王招明教授、杨朝世高工、卢玉红高工、李梅高工、张海祖高工,长江大学包建平教授、张敏教授、文志刚教授、黄光辉副教授、

熊波高工，中国地质大学（北京）张爱云教授、李明诚教授、侯读杰教授、黄海平教授、黄文辉教授，中石化石油勘探开发研究院刘文汇教授、马安来副教授，东北石油大学吕延防教授、卢双舫教授，中国石油大学（华东）金强教授，中国石油勘探开发研究院廊坊分院魏国齐教授、李剑教授、王东良高工、谢增业高工，安徽理工大学赵师庆教授、唐修义教授，中国地质大学（武汉）郝芳教授，西南石油大学王廷栋教授、徐志明博士，中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心徐永昌研究员、郑建京研究员等给予了关心、支持、指导与帮助。在此，对上述人员及还有许多未能在此一一提及的、给予作者多方面关心、支持、指导和帮助的各位领导、老师、同事、朋友及家人一并致以衷心的感谢！

本项研究还得到了国家自然科学基金委员会地球科学部、教育部科技司、中国博士后基金管理委员会、中国科学院广州地球化学研究所、长江大学地球化学系（分析测试研究中心）、中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院、煤炭资源与安全开采国家重点实验室等单位及科技部门的有关领导和许多老师的关心和支持，表示真挚的谢意！

感谢中国石油塔里木油田分公司对我们研究工作的大力支持和协助，特别感谢塔里木油田分公司勘探开发研究院在我们研究工作中给予的真诚帮助和无私的合作！感谢中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室、中国矿业大学（北京）煤炭资源与安全开采国家重点实验室、中国石油大学（北京）油气资源与探测国家重点实验室、中国石油天然气股份公司油气地球化学重点实验室、长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室为本项研究的实验分析工作所给予的支持与帮助！

由于作者水平有限，书中谬误和不足之处在所难免，恳请广大读者给予批评指正。

著 者
2011 年 10 月

目 录

第一章 天然气生成动力学研究概况	(1)
第一节 烃源岩有机质生烃动力学研究	(1)
第二节 原油裂解生气动力学与原油裂解气研究	(3)
第三节 天然气碳同位素动力学研究	(7)
第四节 生烃及碳同位素动力学在天然气评价中的应用	(11)
第二章 生烃及同位素动力学理论基础与实验方法	(14)
第一节 生烃及同位素动力学基本原理	(14)
第二节 有机质生烃动力学模型	(16)
第三节 气态烃碳同位素动力学模型	(17)
第四节 生烃动力学实验装置与实验方法	(21)
第五节 生烃及碳同位素动力学参数计算	(25)
第三章 库车前陆区陆相烃源岩生气动力学研究	(27)
第一节 烃源岩样品的地球化学特征	(27)
第二节 烃源岩生气热模拟实验结果	(28)
第三节 烃源岩生气动力学参数	(34)
第四节 气态烃碳同位素动力学参数	(38)
第四章 塔西南前陆区陆相烃源岩生气动力学研究	(42)
第一节 烃源岩样品地球化学特征	(42)
第二节 烃源岩生气热模拟实验结果	(43)
第三节 烃源岩生气动力学参数	(46)
第四节 气态烃碳同位素动力学参数	(49)
第五章 台盆区海相烃源岩生气动力学研究	(53)
第一节 海相烃源岩样品地球化学特征	(53)
第二节 海相烃源岩生气热模拟实验结果	(55)
第三节 海相烃源岩生气动力学参数	(57)
第四节 海相烃源岩碳同位素动力学参数	(59)
第六章 原油裂解生气动力学研究与原油裂解气评价	(61)
第一节 原油样品的地球化学特征	(61)
第二节 原油裂解生气热模拟实验结果	(62)

第三节 原油裂解生气动力学参数 (71)

第四节 原油裂解生气碳同位素动力学参数 (79)

第五节 原油裂解生气过程与碳同位素分馏特征 (82)

第六节 地质条件下的原油热稳定性研究 (88)

第七节 原油裂解气与干酪根裂解气的判识与评价 (91)

第七章 烃源岩生气史模拟与生气评价 (96)

第一节 库车前陆区烃源岩生气史模拟 (96)

第二节 塔西南前陆区烃源岩生气史模拟 (101)

第三节 库车前陆区烃源岩生气模式与生气评价 (104)

第四节 塔西南前陆区烃源岩生气模式与生气评价 (109)

第八章 典型气田（藏）天然气生成动力学与运聚模式 (112)

第一节 克拉2气田天然气生成动力学与运聚模式 (112)

第二节 依南2气藏天然气生成动力学与运聚模式 (125)

第三节 阿克1气藏天然气生成动力学与运聚模式 (131)

第四节 满东1气藏天然气生成动力学与运聚模式 (140)

参考文献 (146)

第一章 天然气生成动力学研究概况

天然气生成动力学（生烃动力学和同位素动力学）是近些年发展起来的石油天然气地质、油气地球化学领域的研究热点之一，对于天然气田（藏）的成藏研究与勘探评价具有重要的理论与实际意义。它将地质条件与地球化学有机结合，有力地促进了地球化学资料的深入应用，为我国复杂盆地天然气田（藏）进行精确的气源对比和成藏历史恢复提供了新的技术手段（Cramer et al. , 1998, 2001; Tang et al. , 2000, 2005; 刘金钟等, 1998; 李贤庆等, 2003, 2004, 2005; 帅燕华等, 2003, 2005; 卢双舫等, 2006）。定量描述天然气生成、运移和聚集历史，已成为天然气地质理论发展和资源精确评价的重要内容（赵文智等, 2004, 2008）。

生烃动力学是根据化学反应动力学原理，采用实验室中快速升温的热模拟方法，再现烃源岩在不同地质条件下生成烃类的过程。同位素动力学就是在生烃动力学研究的基础上模拟天然气形成过程中同位素的分馏规律。生烃动力学及碳同位素动力学方法将天然气生成、运移和聚集与盆地埋藏史、受热史结合起来，可有效地用来解决天然气成因评价与成藏历史，合理解释天然气成分、碳同位素特征与天然气生成和成藏过程的关系。目前这方面已取得显著进展，涌现出许多重要成果，有力地推进了天然气成藏定量研究的不断深入。

第一节 烃源岩有机质生烃动力学研究

为了科学评价与研究烃源岩有机质生烃作用，干酪根生烃热模拟实验与动力学研究是再现油气生成过程中的有效手段，国内外学者做了大量卓有成效的工作，较好地解释了烃源岩有机质生烃过程与生烃机理，为建立现代油气生成成因理论提供了非常有价值的信息。

与煤和油页岩相关的热解动力学模型的研究始于20世纪20年代。烃源岩有机质（干酪根）生烃动力学研究是以热解实验、热模拟生烃实验数据为基础，早期的工作主要参考了煤和油页岩热解动力学模型（Allred, 1966）。一些研究者相继提出了不同的研究模型，但直到20世纪60年代末期，Tissot et al. (1969) 提出的平行反应模型才应用于某些盆地的生烃率和生烃量的计算研究。针对不同类型的干酪根进行了生烃热模拟实验，建立了以干酪根类型为基础的沉积有机质热解生烃模型（Tissot et al. , 1975, 1978, 1987）。国外较有成效的工作主要开展于20世纪80年代之后，运用化学动力学理论和模型来描述沉积有机质的生烃过程，并结合到盆地模拟技术中，评价烃源岩有机质成熟度、生烃量和预测其烃类组成（Tissot et al. , 1987; Ungerer et al. , 1987, 1990; Braun et al. , 1987; Monin et al. , 1990; Sweeney et al. , 1990, 1995; Duppenbecker et al. , 1990; Braum et al. , 1992; Tang et al. , 1994, 1995, 1996, 1998; Pepper et al. , 1995; Behar et al. ,

1992, 1995, 1997; Seewald et al., 1998; Cramer et al., 1998; Lorant et al., 1998, 2000)。同时, 生烃动力学模型不断完善并与迅速发展的计算机技术相结合, 逐渐发展成为烃源岩定量研究的一种重要手段。

国内外大量研究及勘探实践证明, 将实验条件下的烃源岩热模拟结果直接应用到地质条件下存在很大的风险。实验中短时、快速、高温条件下得到的有机质生烃规律与漫长、慢速、低温地质条件下的有机质生烃作用存在一些明显差别, 如在生烃量、油气比、产率组成、生油生气门限等方面。这些差别表明, 时间、升温速率等参数对有机质生烃过程有着重要作用 (Burnham et al., 1987, 1989)。因此, 必须将实验数据进行必要的处理, 采用生烃动力学参数外推地质过程。事实上, 含油气盆地可认为是一个低温的巨大化学反应器, 其内物质的反应遵循化学动力学原理 (Ortoleva, 1994)。因此, 生烃动力学就成为连接实验模拟与地质过程的一个重要“桥梁”。

描述有机质生烃过程的动力学模型的发展大致可分为三个阶段, 即早期的总包动力学模型 (Kissinger, 1956, 1957)、串联反应动力学模型 (Friedman, 1963) 及平行一级反应动力学模型 (Anthony et al., 1976; Ungerer, 1987; Quigley, 1988; Burnham et al., 1987, 1989; Lakshmanan et al., 1994)。由于有机质来源、组成及结构的复杂性, 平行一级反应动力学模型被引进到生烃动力学研究中。平行一级反应动力学模型较好地反映了烃源岩有机质热解生烃过程, 已为大多数学者所接受。对于每个平行反应都要确定其三个参数, 即活化能 (E)、频率因子 (A) 和相对含量 (X)。理论上, 通过两种或以上不同升温速率热解实验产烃数据可求出这三个参数。但由于计算量非常大, 在实际应用中往往作一些简单假设: 如假设所有反应具有相同的频率因子, 活化能具有一定的分布方式; 或者活化能一定, 频率因子具有一定的分布方式。目前的动力学模型多采用第一种假设, 活化能的分布可以采用离散的或连续的分布。据此, Braun 与 Burnham (1989, 1998) 开发出了生烃动力学研究的 Kinetics 专用软件, 使得这门技术在生产中得到了广泛应用。

干酪根的生烃动力学为烃源岩的评价提供了一种全新的方法。在干酪根生成油气的过程中, 温度和时间呈互补关系, 且这种关系符合化学反应动力学。根据生烃动力学参数, 结合盆地的热史资料进行计算, 可以预测任何成熟度条件烃源岩的产烃率和生烃史, 因而烃源岩的生烃动力学研究是一个动态的过程。由于热解动力学方法建立在干酪根组成结构和化学反应动力学的基础之上, 不存在人为的经验参数, 因此, 从化学角度来看, 该方法计算出的生烃量无疑更为科学、准确, 更符合实际情况。目前大多数生烃动力学研究都采用热模拟实验的方法获得生烃实验数据及动力学参数。

烃源岩中的有机质在地质演化过程中的生烃作用, 受地层温度、时间、压力等各种因素的综合控制。地质过程中有机质向烃类物质转换的复杂反应实际上就是在地质时间尺度上发生的化学过程, 由于地质过程中发生的反应与实验室可控条件下发生的化学反应具有相同的化学动力学性质 (活化能 E 和频率因子 A), 因此, 根据热模拟实验数据拟合得到的生烃动力学数据与具体盆地的热史数据相结合, 就可以实现地质条件下某套烃源岩热解生烃的特征在任一地质时期的模拟和重现。分子级的生烃动力学研究最大的特点是可以比较准确地预测烃源岩在不同演化阶段的生烃产率及烃类组成。

我国烃源岩有机质 (干酪根) 生烃热模拟实验及生烃动力学实验主要开展于 20 世纪 80 年代以来, 一些学者取得了颇有见识的研究成果 (李执等, 1982; 张大江等, 1983;

杨天宇等, 1983; 黄第藩等, 1984; 王剑秋等, 1984; 王道钰等, 1984; 王会祥等, 1986; 吴肇亮, 1986; 金强等, 1986; 杨国华等, 1990; 刘宝泉等, 1990; 程克明等, 1991; 李术元等, 1986, 1987, 1997, 1999; 卢家烂等, 1995; 卢双舫等, 1996, 2000; 张英等, 1997; 钱家麟等, 1998; 汤达祯等, 1999; 邹艳荣等, 1999, 2000; 秦勇等, 2000; 胡祥云等, 2000; 夏新宇等, 2000), 其研究重点是不同类型有机质(干酪根)产烃率及总包动力学参数, 而很少将动力学参数应用于地质条件下的油气评价。在“九五”攻关期间, 通过国际合作开展了煤和石油中正构烷烃生成动力学参数(刘金钟等, 1997, 2000)、烃源岩干酪根主要烃组分生成动力学参数(刘金钟等, 1996, 1998; 孙永革等, 2000)研究。

进入 21 世纪, 国内烃源岩有机质(干酪根)生烃动力学研究得到了前所未有的重视, 国际合作与交流进一步加强, 这方面研究进展很快, 广泛应用于含油气盆地烃源岩评价与勘探中, 目前已取得了丰硕的成果(刘金钟等, 2002; 熊永强等, 2001, 2004; 解启来等, 2002; 付少英等, 2002; 王建宝等, 2003; 高喜龙等, 2003; 李贤庆等, 2003, 2004, 2005, 2008; 帅燕华等, 2003, 2005, 2006; 邹艳荣等, 2004; 王云鹏等, 2004, 2005; 陈永红等, 2004; 米敬奎等, 2004, 2005, 2007; 胡忠良等, 2005; 李绪深等, 2005; 段毅等, 2005; 刘大永等, 2004, 2006; 耿新华等, 2006; 卢双舫等, 2006, 2007; 田辉等, 2007; 金强等, 2008; 张辉等, 2008; 赵文智等, 2004, 2008; 彭平安等, 2009; 蒋启贵等, 2005, 2008, 2010; 刘文汇等, 2009; 郭显令等, 2009; 刘立峰等, 2009; 王民等, 2010; 李婷婷等, 2011; 刘敏等, 2011)。

综合上述国内外文献资料分析, 烃源岩生烃动力学研究主要有如下几方面的进展:

(1) 揭示出不同类型烃源岩有机质(干酪根)存在不同的动力学参数, 遵循不同的动力学模式, 应用生烃动力学方法预测的成烃模式与地质条件下有机质生烃规律有较好的一致性, 生烃动力学方法是对传统热模拟实验方法的根本性改进, 充分显示了其广泛的应用价值。

(2) 不同类型有机质(干酪根), 甚至同种类型有机质(干酪根)生烃动力学参数存在较明显差别, 动摇了以干酪根类型为基础发展起来的传统有机质生烃模式, 指出影响有机质生烃作用的因素包括地质和地球化学两方面, 在一个盆地所获得的生烃动力学参数较难应用于其他盆地。

(3) 为逼近地质过程, 有机质(干酪根)生烃动力学方法得到了改进与完善。20 世纪 90 年代发展了开放体系多冷阱热解气相色谱仪及压力条件下黄金管-高压釜热模拟实验体系, 可获得不同油气组分的动力学参数, 深化了对有机质(干酪根)生烃作用的认识。

(4) 拓宽了烃源岩有机质(干酪根)生烃动力学研究的应用范围。生烃动力学参数不仅应用于生烃规律预测, 还应用于盆地模拟、油气成因评价、油气成藏过程研究、油气资源量计算等方面。

第二节 原油裂解生气动力学与原油裂解气研究

地质体中的原油处于不稳定的热动力状态, 在不断增温的地热场条件下, 可受热裂解生成天然气等组分(Tissot et al., 1978)。与干酪根热裂解生成油气的过程相似, 油藏中

原油的热蚀变作用（裂解）本质上是原油在一定的温度下发生裂解反应，生成气态烃和残渣（沥青）的过程。

近 30 年来，国内外许多学者对原油裂解生气做了大量研究工作，已在原油热稳定性、原油裂解生气特征、原油裂解动力学参数、原油裂解程度、原油裂解气判识与评价等方面研究中取得了重要进展（Qingly et al., 1988; Ungerer, 1988, 1993; Domine et al., 1991; Behar et al., 1992; Braun et al., 1987, 1992; Horsfield et al., 1992; Kuo et al., 1994; Price, 1993; Prinzhofer et al., 1995; Jackson et al., 1995; Schenk et al., 1997, 1998; McKinney et al., 1998; Dieckmann et al., 1998; Dahl et al., 1999; Vandenbroucke et al., 1999; Tsuzuki et al., 1999; Waples, 2000; Huang et al., 2001; Domine et al., 1998, 2002; Hill, 2003, 2007; Tang et al., 2005; Zhao et al., 2005, 2008; Zou et al., 2005, 2007; Darouich et al., 2006; Dartiguelongue et al., 2006; Wang et al., 2006; Tian et al., 2006, 2007, 2008, 2009; Guo et al., 2009; 戴金星等, 1992, 1997; 徐永昌等, 1994; 卢双舫等, 1996, 1997, 2002, 2006; 赵孟军等, 2000, 2001, 2002; 张永昌等, 2004, 2008; 王云鹏等, 2005, 2007; 张海祖等, 2005; 胡国艺等, 2005, 2008; 田辉等, 2006, 2007, 2009; 王铜山等, 2007, 2008; 肖中尧等, 2007; 郭利果等, 2008; 张敏等, 2008; 黄光辉等, 2008; 李贤庆等, 2008, 2010; 董鹏等, 2009; 靳永斌等, 2009; 仰云峰, 2009; 王兆云等, 2009; 刘德汉等, 2010; 肖七林等, 2010; 赵文智等, 2005, 2007, 2011; 何坤等, 2011)。目前，国内外对原油稳定性与裂解的研究主要注重两个方面：一是原油在地质体中裂解的温压条件；二是原油裂解气的判识与评价。

对于原油裂解条件，有两个出发点：一是考察原油在地质体中的分布；二是建立裂解动力学模型，预测原油裂解过程。勘探结果表明，油藏主要分布在低于 150℃ 的储层中（Tissot et al., 1987; Claypool et al., 1989），但在更高温度的储层中亦能够发现原油，如美国 Williston 盆地的油藏温度高达 182℃（Price, 1993）；北海 Elgin 油田凝析油的温度更高，达 190℃（Vandenbroucke et al., 1999），这说明原油可能具有较大的稳定性。

应用原油裂解动力学模型，预测原油的稳定性与裂解程度是近些年来讨论较多的问题之一（Behar et al., 1992; Kuo et al., 1994; Jackson et al., 1995; Schenk et al., 1997; Dieckmann et al., 1998; Vandenbroucke et al., 1999; Tsuzuki et al., 1999; Waples, 2000; Huang et al., 2001; Domine et al., 1998, 2002），并取得了一些较明显的进展。目前提出的动力学模型有：简单的单一活化能一级反应动力学模型（Burnham et al., 1998）、分布式活化能的一级反应动力学模型（Schenk et al., 1997）、半级反应动力学模型（Domine et al., 1997）、自由基反应动力学模型（Domine et al., 2002）。

从这些模型预测结果看，基于平行一级反应动力学模型得到原油裂解温度存在一定变化范围。如 Kuo et al. (1994) 通过 7 种化学反应，建立了蜡质与非蜡质原油的动力学模型，认为油气裂解开始于 80℃，在 100℃ 时裂解率达到 20%，明显低于其他研究者所提出的裂解温度；Dieckmann et al. (1998) 研究结果表明，在地质条件下，原油二次裂解开始于 150℃，在 180℃ 时达到高峰；Tsuzuki et al. (1999) 研究结果表明，高分子饱和烃的裂解发生在 190 ~ 230℃ 之间。

Waples (2000) 在综合分析各种裂解资料与热动力学理论的基础上，建议用高斯分布的活化能来描述储层原油的裂解，并预测在极低与极高的地质升温条件下，原油的最大

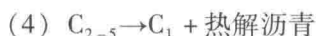
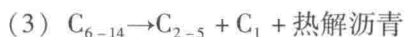
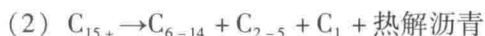
保存温度分别是 170℃ 与 200℃ 左右。

Domine et al. (1998) 基于他们提出的自由基反应动力学模型预测原油在 150℃ 之前是稳定的, 在 200℃ 时原油不可能完全裂解成气, 这与北海油田发现的 203℃ 的凝析油是一致的。Domine et al. (2002) 进一步提出了一个基于 5200 种自由基反应的由 52 种组分构成的动力学模型, 认为在北海 Elgin 油田不同组成的成熟原油, 其稳定温度在 240 ~ 260℃ 之间。

从上述结果可见, 原油的稳定温度介于 150 ~ 260℃ 之间。如按地温梯度 3℃/100m 计算, 油藏在地下的稳定温度可相差埋深 3000m。显然, 目前的认识对寻找深部油气藏存在较大局限性。

目前对原油裂解生气的过程的实验研究可以分为两种: 其一是直接利用原油在设定条件下做热裂解或催化裂解实验 (Braun et al., 1992; Horsfield et al., 1992; Ungerer, 1993; Mango, 1996; Schenk et al., 1997; Tsuzuki et al., 1999; Huang et al., 2001; Hill et al., 2003, 2007; Tang et al., 2005); 其二是利用原油中的某种组分进行热裂解或催化裂解实验研究 (Domine et al., 1991, 1992; Enguehard et al., 1990; Kuo et al., 1994; Jackson et al., 1995; Behar et al., 1996; McKinney et al., 1998; Huang et al., 2001; Darouich et al., 2006; Dartiguelongue et al., 2006)。

原油裂解生气过程大致可分为两步: ① Oil → Lhs + Wet gas; ② Lhs + Wet gas → Dry gas (Mango, 2000)。其中第一步和第二步分别由一系列的反应组成。Hill et al. (2003) 利用热模拟实验较详细地论述了原油热裂解过程, 裂解产物与 Ungerer et al. (1988) 和 Behar et al. (1992) 类似, 原油各中间组分裂解的基本框架如下:



式中, C_{6-14} 包括正构烷烃、环烷烃和芳烃。

该实验结果与熊永强等 (2004) 关于 C_{18} 正烷烃的热裂解实验产物稍有不同, 即 C_{18} 正构烷烃在发生裂解的同时也发生聚合, 生成了 C_{18+} 的烷烃。与 Behar et al. (1996) 关于 C_{25} 的裂解基本类似, 但后者未生成 C_{5-6} 和热解沥青, 但生成了 C_{14+} 芳烃。与 Behar et al. (1999) 关于 9-甲基菲的裂解亦略微不同, 后者其并未产生重烃, 而是通过去甲基形成甲烷和菲类、其他 C_{20+} 芳香烃类及焦炭类。

虽然原油或原油相关组分的热裂解实验给出了较详细的原油裂解生气的中间过程, 但实际上其中间过程可能并非与实际地质过程相匹配, 原因是这些裂解实验并未考虑到原油在实际的烃源岩、输导层或者储层中的赋存状态。就上述过程来说, 过程 (1) 和 (2) 在地质时间尺度上, 仅仅通过热裂解是可以发生的; 但一些学者 (Mango, 1996; Seewald, 2001) 认为过程 (3) 和 (4) 在无催化剂、无外来氢的情况下仅仅通过热裂解基本上是不可能发生的。因此, 原油生气过程涉及多种裂解过程, 是一个化学、物理及地质过程的综合结果, 需要引入化学动力学研究。

通常认为原油裂解反应符合化学动力学原理, 即储层中原油裂解过程可用化学动力学方程加以描述。国内外学者对原油裂解动力学及油成气动力学方面做过不少研究, 也取得

了长足进展 (Qingly et al., 1988; Ungerer et al., 1988; Domine et al., 1991, 1998, 2002; Schenk et al., 1997, 1998; Waples, 2000; Huang et al., 2001; Hill, 2003, 2007; Tang et al., 2005; Zhao et al., 2005, 2008; Darouich et al., 2006; Dartiguelongue et al., 2006; Wang et al., 2006; Tian et al., 2006, 2007, 2008, 2009; Guo et al., 2009; 卢双舫等, 1996, 2000, 2006; 田志春等, 2002; 田辉等, 2006, 2007, 2009; 赵文智等, 2005, 2008; 王云鹏等, 2005, 2007; 张海祖等, 2005; 肖中尧等, 2007; 王铜山等, 2007, 2008; 郭利果等, 2008; 靳永斌等, 2009; 仰云峰, 2009; 董鹏等, 2009; 李贤庆等, 2010; 刘德汉等, 2010; 何坤等, 2011)。

生烃动力学模型的发展经历了总包反应模型、串联反应模型和平行一级反应模型等阶段。基本上所有的动力学模型的本质和基础是阿雷尼乌斯 (Arrhenius) 方程, 根据实验得到的活化能分布和频率因子, 利用化学反应动力学中温度-时间补偿效应将产气速率及同位素分馏等结果外推应用到地质条件中去。各个模型的主要区别在于活化能分布函数的不同。在动力学模拟中, 存在的问题主要有以下两点: ①重烃天然气在典型沉积条件下非常稳定, 不大可能热裂解为甲烷 (Seewald et al., 1998), 因而在重烃天然气向甲烷转化的裂解后期过程中, 利用温度-时间补偿效应外推存在着根本性的问题, 而如 V, Ni, Fe, Co 等过渡金属氧化物的催化裂解可能是甲烷的主要来源 (Mango, 1996, 2000)。②将原油裂解生气看作一系列相互独立平行一级反应本身存在着一些缺陷, 在烃源岩和储层中, 原油常与水、粘土矿物、无机盐等密切共存, 存在氢的带入带出, 即原油裂解生气过程不仅仅是一系列的平行一级反应。

原油裂解气的判识与评价引起了广泛重视。Dahl et al. (1999) 应用模拟实验发现在原油裂解生气过程中, 金刚烷含量也增加, 金刚烷含量可判识原油的裂解程度。张水昌等 (2004) 应用该方法对塔里木盆地台盆区典型气藏原油裂解程度进行了计算, 他们在研究中发现该方法存在的问题是原油中金刚烷的初始浓度较难准确确定, 例如在塔河、英买等未裂解的原油中金刚烷含量均为 $50\mu\text{g/g}$ 左右, 但在高度热裂解的塔东 2 井寒武系原油也为 $50\mu\text{g/g}$, 显然不能按一个标准解释。

王廷栋等 (1999) 根据塔里木盆地 I 型干酪根生气的模拟和 Burnham 原理建立了原油裂解气和干酪根裂解气甲烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与镜质组反射率 (R_o) 的变化关系, 相关方程如下:

$$\text{原油裂解气: } \delta^{13}\text{C}_1 = 13.1487 \lg R_o - 44.2733 \quad (R_o > 1.4\%);$$

$$\text{干酪根裂解气: } \delta^{13}\text{C}_1 = 17.1114 \lg R_o - 36.3984 \quad (R_o > 1.8\%);$$

$$\text{干酪根裂解气: } \delta^{13}\text{C}_1 = 93.7164 \lg R_o - 56.1383 \quad (1.8\% > R_o > 1.4\%)。$$

应用此公式的前提是必须知道天然气是原油裂解成因, 还是干酪根裂解气, 但要做到这一点有时是很难的, 而且也没有考虑运聚效率对成熟度的影响。

目前尚没有很好的地球化学实验依据判识与评价原油裂解气, 主要是根据天然气的组分与同位素组成特征来判断天然气的成因 (Prinzhofer et al., 1995; 戴金星等, 1992, 1997; 徐永昌等, 1994; 刘文汇等, 1996)。较经典公式是: Prinzhofer et al. (1995) 依据 Behar et al. (1992) 的热模拟实验结果, 建立了 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$, $(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 的关系图版, 用于判别干酪根裂解气和原油裂解气, 并成功解释了加利福尼亚和安哥拉盆地的天然气成因。国内研究者基本上套用 Prinzhofer et al. (1995)

的指标和方法，应用到我国一些盆地天然气评价中（赵孟军等，2001；尹长河等，2002；陈世加等，2002；马立元等，2003；Zhao et al.，2005）。用不同方法计算的塔里木盆地盆地天然气两类裂解气（干酪根裂解气和原油裂解气）的混合比例，差别是明显的，对于同一气田相差可达20%~30%（王红军等，2003；张水昌等，2003）。然而，这些指标应用于实际中，常出现的情况是有些天然气是属原油裂解气还是干酪根裂解气难以准确确定，主要是受到生烃母质、裂解作用的伴生与重叠，以及后生分馏效应等的影响。

胡国艺等（2005）基于热模拟实验，发现原油和干酪根热模拟裂解气的轻烃组成存在差异，并提出了如下判识指标：甲基环己烷/环己烷；2-甲基己烷+3-甲基己烷/正己烷；甲基环己烷/正庚烷。在应用中发现该指标在判识原油裂解气与干酪根裂解气方面有一定效果（表1-1）。然而，该指标不利的因素是需要大量的天然气分析数据才能得出结论，对于未知的单个样品，不能进行有效的判识。这些指标对干气应用效果好，对湿气应用效果不好，其不足是对成熟度的影响考虑较少。

表 1-1 干酪根裂解气和原油裂解气轻烃判识指标的界限值

类 型	轻烃参数			形成地质条件	
	甲基环己烷/环己烷	(2-甲基己烷+3-甲基己烷)/正己烷	正庚烷/甲基环己烷	形成温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	成熟度 $R_o/\%$
原油裂解气	>1	>0.5	>1	—	—
干酪根裂解气	<1	<0.5	<1	<160	<1.5

（据胡国艺等，2005）

张敏等（2008）、黄光辉等（2008）通过对原油、氯仿沥青“A”、原油族组分、烃源岩和干酪根样品的热模拟实验结果分析表明，无论原油还是干酪根，在其裂解生气过程中，随热力条件的增加， C_2/C_3 ， C_1/C_2 ， C_1/C_3 均会增加；在 C_2/C_3 接近的条件下，原油裂解气的 C_1/C_2 ， C_1/C_3 值明显低于干酪根裂解气，且其干燥系数也相应较低，从而可以区分原油裂解气和干酪根裂解气。

因此，原油裂解生气及其对天然气藏的贡献已引起国内学者的广泛关注，成为当前我国天然气地质研究与勘探开发的热点。塔里木、四川等盆地的油气勘探已证实，原油裂解气是天然气藏的一种成因类型，被认为是我国高-过成熟海相盆地中重要的气源（赵文智等，2006，2008；刘文汇等，2007，2009）。

第三节 天然气碳同位素动力学研究

天然气的来源非常复杂，可分为有机成因气与无机成因气两大类（刘文汇等，1996；Dicekmann et al.，2004）。目前，所发现的具工业价值的天然气基本上均是有机成因。就有机成因气而言，任何生烃母质均可裂解形成天然气，尤其是在成熟度较高的条件下，二次裂解气相当常见，使得天然气成因更加复杂。

天然气生成历史包括沉积岩中有机质演化的各个阶段，在沉积构造较复杂的盆地天然气运聚条件在不同演化阶段会出现明显变化，加之，天然气运移过程比较复杂，成藏条件

多样,使得天然气运移聚集过程较难研究,并在一定程度上影响天然气的地球化学特征。

在 20 世纪 90 年代之前,天然气评价与成因研究的地球化学方法比较单一,主要依据的是 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_o$ 相关方程及 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$ 相关图版 (Stahl et al., 1975; Stahl, 1977; Schoell et al., 1983; Chung et al., 1988; Shen et al., 1988; 戴金星等, 1985, 1989, 1992; 徐永昌等, 1989, 1991, 1994; 王廷栋等, 1999; 刘文汇等, 2003)。国内外不同学者提出的 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_o$ 模式存在明显差别,在实际应用中常出现的问题是这些模式有一定适应范围,对简单盆地这些模式应用效果较好,但对于复杂盆地,结果常出现多解性,获得的信息有限。

天然气甲烷碳同位素不仅取决于烃源岩有机质类型和有机质成熟度,而且与烃源岩生气史、天然气的运移聚集过程有关。图 1-1 展示了国内外不同学者根据模拟实验和统计分析获得的甲烷碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_1$) 随镜质组反射率 (R_o) 的变化,图中“瞬时曲线”与“累积曲线”据 Cramer et al. (2001) 实验数据导出,图中同时标出了 Stahl et al. (1975)、戴金星等 (1989) 和徐永昌等 (1991) 统计获得煤成气 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_o$ 相关方程曲线,显然,“瞬时曲线”与 Stahl (1977) 的经验曲线大致吻合,而“累积曲线”则与戴金星等 (1989) 和徐永昌 (1991) 的统计曲线大致吻合。实际上“累积曲线”和“瞬时曲线”代表了两种端员,自然界中天然气的生成和聚集过程往往是介于这两种曲线描述的状况之间,也就是说,目前气藏中的天然气可能对应于晚期生成的气与石油窗开始至现今生成气的总和之间的中间物。天然气的生成和聚集过程对天然气藏的成分和碳同位素具重要影响。

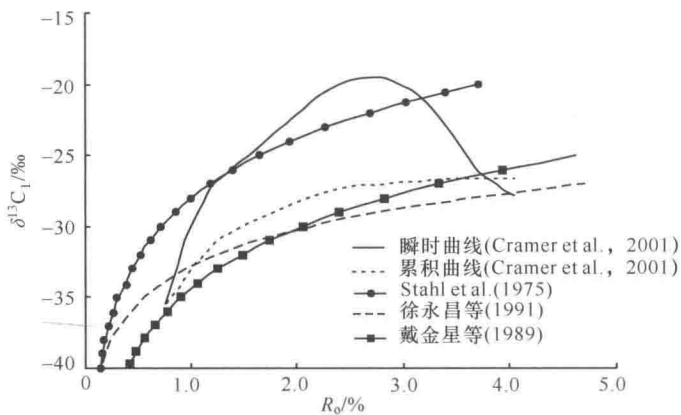


图 1-1 甲烷碳同位素随镜质组反射率 (R_o) 的变化

油气勘探实践与理论研究使人们逐渐认识到影响天然气藏内天然气碳同位素特征的因素复杂,包括地球化学与地质两个方面,必须将这两个方面综合研究才能客观说明地质条件下天然气生成与运聚特征。在这种背景下,国外学者在生烃动力学研究的基础上,开始探索天然气碳同位素动力学研究。

Gaveau et al. (1987) 和 Galimov et al. (1988) 较早地把碳同位素组成与天然气生成速率、天然气产率和天然气聚集历史联系在一起,并结合沉积埋藏史和古热流史,有效预测了沉积盆地的烃类分布。Galimov et al. (1988) 描述了甲烷生成模型,使用了前身物干酪根转变成甲烷的一级反应活化能分布,从而推算甲烷产率和同位素组成。