

一级反应方程的近似解 及其在油气定量预测中的应用

杨文宽

(地质部第五石油普查勘探指挥部)

本文试图对《油气定量预测方法的探讨》一文^[1]未予讨论或者未予充分讨论的几个有关问题,作一些补充。

一、一级反应方程的近似解之一

干酪根的热降解过程无疑是一个十分复杂的化学反应过程,其细节至今尚未为人们充分了解。但是人们在油气普查勘探过程中所积累的经验以及通过干酪根热解实验所获得的数据初步表明,在地下热能的促进下,能够从干酪根中转移到可溶有机质^[1]中的碳原子^[2],其释放过程,可以看作是单分子一级反应过程,服从质量作用定律和阿仑尼乌斯公式。根据这个观点,可以写出下列方程:

$$V = -\frac{dB}{dt} = KB = B a e^{-E/RT} \quad (1)$$

式中V为降解速率, B为有潜力碳的瞬时剩存量(瞬时未转移量), K为表观降解速率因数, a为表观频率因数, E为表观活化能, T为绝对温度, R为气体常数(1.9865卡/摩尔·开), dB和dt则分别是具有潜力碳和时间的微分。

对某些沉积盆地某些层位来说,在某一段地史时期内^[3],由于埋藏深度不变等原因,干酪根所处温度是常数,因而降解速率因数($K = a \cdot \exp(-E/RT)$ ——阿仑尼乌斯公式)也是常数。在这种情况下,由式(1)可知:

$$-\ln \frac{B}{B_{i-1}} = K_i (t - t_{i-1}) \quad (2)$$

式中的 B_{i-1} 是这段地史时期开始时刻 t_{i-1} 有潜力碳的剩存量, K_i 是这段地史时期的表观降解速率因数(常数), $t = t_0$ 是干酪根年龄(本文指定 $t_0 = 0$), 而 $t - t_{i-1}$ 则是从时刻 t_{i-1} 起算的时间。这里由于 $t_{i-1} \leq t \leq t_i$, 所以 $B_{i-1} \geq B \geq B_i$ 。

1) 即沥青(Bitumen), 包括油(Oil)及气(Gas)。

2) 作者称之为“有潜力碳”, 亦可称“有效碳”。

3) 为了明确表述干酪根的演化历程, 也为了计算上的方便, 有必要把源岩所经历的全部时间划分成P个时间间隔, 其中的第i个时间间隔为时刻 t_{i-1} 到 t_i , 例如第4个时间间隔为 t_3 到 t_4 , 这里 $i=1, 2, 3, \dots, P$ 。

但是, 温度不变的时间间隔是少有的; 对多数时间间隔来说, 干酪根温度 T 随着时间的流逝或者下降, 或者上升, 因而降解速率因数 K 并不是常数。以表1和图1所示 洞庭盆地湘深10井桃源组顶部的温度史为例, 从 t_0 到 t_1 , 从 t_2 到 t_3 , 从 t_3 到 t_4 , 温度都随着时间的增加而线性地升高或者线性地降低, 只是在 t_1 到 t_2 这段时间内, 温度才是常数。对于表1和图1所示情况, 表现降解速率因数与时间的关系如图2所示。

表1 湘深10井桃源组顶部温度与年龄的关系

年龄 t (百万年)	$t_0=0$	$t_1=14$	$t_2=22$	$t_3=47$	$t_4=54$
温度 T (开)	$T_0=289$	$T_1=362$	$T_2=362$	$T_3=349$	$T_4=354$

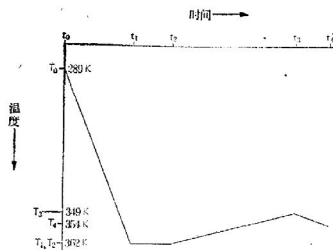


图1 湘深10井桃源组顶部时间与温度的关系

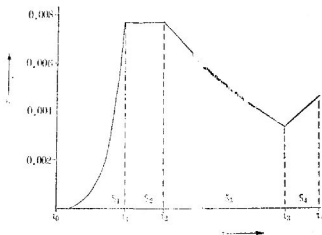


图2 与图1对应的时间与降解速率因数的关系

根据式(1), 对于类似于图1和图2所示温度史复杂的干酪根, 有潜力碳在时刻 t_p 的剩存率 $\alpha_p = B_p/B_0$ 应该由下式求出:

$$-\ln \frac{B_p}{B_0} = \int_{t_0}^{t_1} K_1 dt + \int_{t_1}^{t_2} K_2 dt + \dots + \int_{t_{p-1}}^{t_p} K_p dt \quad (3)$$

以 $S_1, S_2, \dots, S_p$ 分别表示式(3)等号右边的 P 个定积分, 则式(3)可简记为:

$$\ln \frac{B_p}{B_0} = - \sum_{i=1}^p \int_{t_{i-1}}^{t_i} K_i dt = - \sum_{i=1}^p S_i \quad (4)$$

这里 K_i 是第 i 个时间间隔的表现降解速率因数, 可能是常数 (如果相应的温度为常数), 也可能不是常数 (如果温度随时间而变化)。

从图2可以看出, S_i 的几何意义, 乃是以 $t_i - t_{i-1} = \Delta t_i$ 为底边, 以 K_{i-1} 和 K_i 为左、右高的平面图形的面积。式(4)的含意是: 面积累计值加一个负号, 就等于有潜力碳剩存率 α 的自然对数。由于数学上的原因, 面积 S_i 的具体数值通常是用数值积分方法求得的。但是, 在用数值积分方法求 S_i 近似值的时候, 为了保证计算的精确度, 积分步长不能取得太大 (一般需取 ≤ 0.25 百万年), 因而工作量很大, 要借助于电子计算机。这对于

一般地质工作人员来说，是很不方便的。为了大大减少工作量，作者推导出了下列公式：

$$S_i = a (t_i - t_{i-1}) e^{-E/RT_i} \quad (\text{温度为常数}) \quad (5)$$

$$S_i = -\frac{aR}{2} \left(\frac{t_i - t_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \right) \left\{ \frac{\lambda_i T_i^2}{(E - \theta_i RT_i)} e^{-E/RT_i} - \frac{\lambda_{i-1} T_{i-1}^2}{(E - \theta_{i-1} RT_{i-1})} e^{-E/RT_{i-1}} \right\} \quad (\text{温度不是常数}) \quad (6)$$

式中 T_i 是时刻 t_i 的绝对温度，即干酪根年龄为 $t_i - t_0 = t_i$ 时的绝对温度， T_{i-1} 是时刻 t_{i-1} 的绝对温度。比值 $(T_i - T_{i-1}) / (t_i - t_{i-1})$ 可记为 $\Delta T_i / \Delta t_i = n_i$ ，是第 i 个时间间隔的温度增减速率。在温度随时间而渐升的情况下 n 是正数，渐降的情况下 n 是负数。无量纲变量 θ 和 $\lambda = \theta / (1 - \exp \theta)$ 是为了简化表述而引入的变量，它们和比值 $x = RT/E$ 之间的关系如式 (7) 和表 2 所示。 S_i 恒为正数。

$$\frac{\theta (1 + 2x - \theta x - \theta x^2)}{2 (\exp \theta - 1) (1 - \theta x)^2} = 1 \quad (7)$$

表2 θ 和 RT/E 的关系

RT/E	$\exp \theta$	RT/E	$\exp \theta$
0.01	0.20535	0.08	0.21765
0.02	0.20740	0.09	0.21905
0.03	0.20935	0.10	0.22036
0.04	0.21119	0.20	0.22896
0.05	0.21294	0.25	0.22998
0.06	0.21460	0.30	0.22827
0.07	0.21617	0.40	0.21261

上述式 (1) 至式 (7)，事实上适用于任何单分子一级反应过程，而不仅仅适用于干酪根热降解过程。如果只考虑干酪根热降解过程，则式 (6) 还可以简化。实践表明，油气能够明显生成的温度范围，大约是 320 开至 470 开 (47—197℃)。至于表观活化能 E ，据作者初步估算，约为 15950 卡/摩尔^[1]。因此， RT/E 的数值大体上分布于 0.04 至 0.06 之间， $\exp \theta$ 的数值大体上分布于 0.211 至 0.215 之间。作者折中地取 $\exp \theta$ 值为 0.2135 (这时 θ 由取决于 T 的变量转化成了与 T 无关的参数)，因而式 (6) 简化为：

$$S_i = \frac{1.95a}{n_i} \left\{ \frac{T_i^2}{(E + 3.07 T_i)} e^{-E/RT_i} - \frac{T_{i-1}^2}{(E + 3.07 T_{i-1})} e^{-E/RT_{i-1}} \right\} \quad (8)$$

这里由于 $\exp\theta$ 值统一取为0.2135, 将使S值有 $<0.2\%$ (温度较高时) 至 $<0.4\%$ (温度较低时) 的相对误差(绝对值)。但是由此而引起的 $\alpha=B/B_0$ 的相对误差(绝对值)不会超过0.6%, 绝对误差(绝对值)不会超过0.0004, 完全可以忽略不计。

对于某些沉积盆地某些层位的干酪根来说, 由于温度的上升速率本来就比较稳定, 或者由于干酪根温度史的细节并未查明, 或者由于所进行的油气预测工作本身并不要求很高的准确度, 我们可以粗略地认为从 t_0 直到 t_p , 温度始终是按照一个固定的速率随着时间的增加而线性上升的, 即是说, 可以认为 $n_1=n_2=\dots=n_p$ 。这时S值用不着分段计算, 因而式(4)简化为作者已经发表的下列公式^[1]:

$$\left(\ln \frac{B}{B_0} = -\frac{1.95 at}{T-T_0} \left\{ \frac{T^2}{E+3.07 T} e^{-E/RT} - \frac{T_0^2}{E+3.07 T_0} e^{-E/RT_0} \right\} \right) \quad (9)$$

需要指出的是, 一般说来, 式(9)只对地壳沉降速率、地温梯度和地表温度都始终不变的盆地才能保证 α 值有较高的准确度。至于式(4)至式(8), 则适用于任何沉积盆地任何层位的干酪根, 包括遭受过岩浆活动影响或者构造变动影响的干酪根。当运用这些公式来计算遭受过异常地热(例如岩浆活动引起的地热)影响的干酪根的 α 值时, 关键性步骤是查明温度同时间之间的准确关系; 即使时间-温度关系图上出现温度的跳跃式变化, 也并不妨碍 α 值计算工作的进行。

在T以开为单位, t以百万年为单位, E取值15950卡/摩尔的前提下, 据作者初步估算, a可以取值 3.292×10^7 /百万年^[1]。但是目前还不能完全排除在不改变数量级的前提下对a、E的具体数值作适当调整的必要性(参见下文)。

顺便指出, 在采用带索数学模型^[3]模拟干酪根热降解过程的情况下, 式(8)也可以用来简化计算过程。

二、 α 值的计算实例

$\alpha=B/B_0$ 表示干酪根有潜力碳的瞬时剩存率, 而 $1-\alpha$ 则可以称之为有潜力碳的瞬时降解率。直接利用 α 值就可以定量地判断、比较和预测干酪根的成熟度。

怀着介绍计算方法而不是介绍具体地质资料的动机, 作者把湘深10井桃源组顶部的计算结果列于表3(参见表1、图1和图2, 对这个层位的温度史可能进行的修正并不影响这里介绍的计算方法本身)。表3中的S值是利用式(8)算得的, 而 α 值是根据式(4)算得的。“相对降解速率” V/B_0 指的是单位时间内有潜力碳的降解数量与有潜力碳原始数量之比, 用百万年⁻¹来表示。由式(1)可知, 这个比值的大小与 α 值成正比, 也与表观降解速率因数K成正比:

$$V/B_0 = (-dB/dt)/B_0 = KB/B_0 = K\alpha$$

运用同样的方法, 可以追溯盆地中任何一个地点任何一层源岩所含干酪根的 α 值和相对降解速率随时间而变化(“顺时变化”)的历程, 在此基础上自然就可得出在穿过不同时代源岩的钻井中 α 值和相对降解速率随深度而变化亦即随层位而变化(“顺深变

化”) 的规律。最后我们就会得到一整套数据，并从而编出象图3至图5那样的一些图件，用于进一步的研究工作。

表3 湘深10井桃源组顶部的成熟史

时 刻	年龄 (百万年)	S 值	S 值 累 计	成 熟 (α)	相对降解速率 (1/百万年)
t_0	0		0.000	1.000	0.0000
t_1	14	$S_1=0.0220$	0.022	0.978	0.0075
t_2	19.2	$S_2=0.0399$	0.062	0.940	0.0072
t_3	22	$S_3=0.0215$	0.083	0.920	0.0071
t_4	47	$S_4=0.1308$	0.214	0.807	0.0027
t_5	54	$S_5=0.0277$	0.242	0.785	0.0036

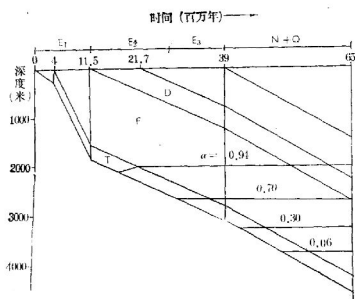


图3 某井下第三系 α 变迁史
地温梯度 3.8 $^{\circ}$ C/100米，现代地
表温度 287.8 $^{\circ}$ K，古地表温度按
每百万年0.04 $^{\circ}$ C开道增，D、F、T
为地层代号

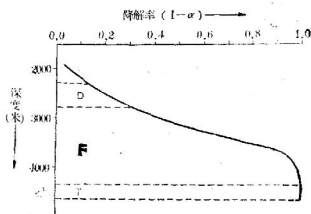


图4 某井不同层位现代的降解率

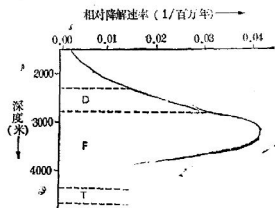
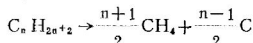


图5 某井不同层位现代的相对降解速率

三、一级反应方程的近似解之二

地壳中的可燃天然气，除通过无机途径和生物化学作用生成者外，一部分由干酪根直接生成（ $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等直接从干酪根脱离下来，与氢原子结合而生成气态烃），一部分由液态的沥青裂解生成，或者为照顾习惯而不甚准确地说，“由原油裂解生成”。

液态烃裂解为气态烃的过程，除了受到温度、时间等因素的控制外，也受到氢的供应情况的影响。如果氢的供应不足，原来存在于液态烃分子中的碳原子就会有一部分转入碳质残渣之中（表观上似乎发生了由可溶有机质转化为不溶有机质，即由沥青转化为干酪根这样一种逆反应过程）。例如十分可能的是，由高碳数链烷烃生成甲烷，碳的损耗将近一半¹⁾：



如果忽略压力的可能影响，忽略不同类型的原油在化合物组成上的差别，并且宏观地把原油看成一种均匀物质，那么，在地下深处的特定条件下，碳原子从原油中裂解出来而进入天然气分子和碳质残渣之中的过程，可以用下列一级反应方程来描述：

$$V^* = \frac{dq}{dt} = K^*y = a^*ye^{-E^*/RT} \quad (10)$$

式中 y 表示油中碳原子的瞬时数量，裂解产物（天然气和碳质残渣）中碳的生成速率 V^* ，速率因数 k^* 、活化能 E^* 和频率因数 a^* 它们的含意与式（1）有所区别。式（10）既适用于源岩中的油，也适用于储层中的油。下文仅讨论源岩中油的裂解过程。

对源岩来说，油中碳的瞬时数量 y 显然与有潜力碳的降解率 $1-\alpha$ 、油的裂解产物（天然气和碳质残渣）中的碳的数量 q 、已经被排出源岩的油中的碳的数量 m 、干酪根直接生成的气中的碳的数量 q_k ，都有关系。如果我们约定， y 、 q 、 m 和 q_k 的数值都取它们相对于原始有潜力碳数量 B_0 的比率，那么上述想法可以表述为：

$$1-\alpha = y + q + m + q_k$$

$$y = 1-\alpha - q - m - q_k$$

由于初次运移的具体过程受到一系列地质因素的联合控制而且这些地质因素具有一定的随机性，因此 m 与时间 t 之间以及 y 与时间 t 之间都不存在确定的函数关系，式（10）很难直接地而且正确地解答出来。事实上，如果 m 与 t 的关系已经查明，那么油的初次运移量可以直接计算出来，式（10）的求解基本上变成没有必要的事情了。

如果假设不存在原油的初次运移（但允许发生气的初次运移），并且假设源岩中的

1) 唐有祺教授估计，1克分子 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 在裂解炉中裂解出气态烷烃和烯烃的同时仅生成4.16克原子积炭。但地质过程与工业过程不同，地下基本上无烯烃。参见：唐有祺，1974，化学动力学和反应器原理，科学出版社。

气都由原油裂解而成¹⁾,即如果假设 $m=0$, $q_i=0$, 那么 y 的表达式就变得比较简单。具体到时刻 t_i , 我们可以认为:

$$y_i = 1 - \alpha_i - q_i \quad (11)$$

以式 (11) 结合式 (10), 可知:

$$V_i^* = K_i^* (1 - \alpha_i - q_i) \quad (12)$$

由于时刻 t_i 的裂解产物碳 q_i 等于时刻 t_{i-1} 的裂解产物碳 q_{i-1} 加上在时间间隔 $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$ 新增加的裂解产物碳 Δq_i :

$$q_i = q_{i-1} + \Delta q_i \quad (13)$$

则式 (12) 又可写成:

$$V_i^* = K_i^* (1 - \alpha_i - q_{i-1} - \Delta q_i) \quad (14)$$

考虑到

$$\Delta q_i \approx 0.5 (V_i^* + V_{i-1}^*) \Delta t_i \quad (15)$$

并且代入式 (14) 中, 最后得到:

$$V_i^* = \frac{K_i^* (1 - \alpha_i - q_{i-1} - 0.5 V_{i-1}^* \Delta t_i)}{1 + 0.5 K_i^* \Delta t_i} \quad (16)$$

由于 α_i 值可由式 (4)、式 (5) 和式 (8) 算出, K_i^* 值可由阿伦尼乌斯公式

$$K_i^* = a^* \cdot \exp(-E^*/RT_i)$$

算出, 因此只要知道了时刻 t_{i-1} 的 q_{i-1} 值和 V_{i-1}^* 值, 就可利用式 (16) 算出时刻 t_i 的 V_i^* 值, 接着便可利用式 (15) 算出 Δq_i 值, 然后还可利用式 (13) 算出 q_i 值, 利用式 (11) 算出 y_i 值。在把干酪根所经历的时间划分为若干个时间间隔之后, 从第一个时间间隔 (t_0 到 t_1) 开始 (取 $q_0=0$, $V_0^*=0$), 如此一个间隔一个间隔地算下去, 我们就会求得一系列的 V^* 值和 y 值, 了解到一个源岩块体中油的数量随时间而变化的规律。如果一个钻井所穿过的若干层源岩各自的这种“顺时变化”规律都已得知, 那么对这个钻井来说, 现代的 y 值和 V^* 值的“顺深变化”规律也就知道了。

上述方法的实质是数值积分, 因此积分步长 (时间间隔) Δt 取得越小, 精确度越高。但是经验表明, 在一般情况下, Δt 取 2 至 8 百万年就能够满足油气定量预测的要求。

油的裂解所需要的活化能, 据蒂索等不少人的意见, 约为 50000 卡/摩尔^[3]。至于频率因数, 据本文作者初步估算, 以取值 8×10^{25} /百万年为宜。如果 E^* 取值 50000、 a^* 取值 8×10^{25} 是正确的, 那么不论什么时代的原油, 当它一旦获得 150℃ 的温度, 就会在短短 2 百万年内裂解掉 90%。这大概就是所谓液窗 (Liquid window) 的上限温度约为 150℃ 的原因。反之, 如果温度低到 100℃, 那么即使原油在此温度下持续停留 6 亿年,

1) 在生油主带底界以下深度发生的通常被认为是“干酪根直接生气”的现象, 基本上是一种假象。以本文提供的 a, a^*, E, E^* 值代入阿伦尼乌斯公式不难得知, 当温度高于 120℃ 时, K^* 值和 K 值都很大 (而且当温度 $\geq 132^\circ\text{C}$ 时, K^* 值比 K 值更大), 于是油刚刚生成, 很快就转化成了气; 由于酪根生油再由油生气这个连串反应, 表现上成了一个步骤的反应。

也仅能裂解掉21%。因此在利用上文公式计算 y 值时,温度低于100℃的时间间隔一般可以忽略不计——这就进一步简化了计算过程。

作者在对若干盆地进行计算之后发现,即使是生油高峰的 y 值,一般也不大于0.45(油中之碳不多于原有潜力碳总量的45%)。由于有潜力碳仅仅是干酪根碳的一部分,可以推测源岩氯仿抽提物中的碳与总剩余有机碳之比,典型的I、II、III型干酪根^[3]将分别小于290、225和45毫克/克。事实上,文献资料表明,I、II型干酪根达到150毫克/克的实例也是很少的;究其原因,可能一方面是由于初次运移造成了源岩中原油的减少,另一方面是由于上述数值毕竟是最乐观的估计值。

四、生油高峰和生油主带的确定实例

常见于文献的“生油高峰”和“生油主带”这两个术语都有“顺时”和“顺深”这两个方面的含意。在一个指定的源岩块体的 t - y 关系图上,曲线的极大值是顺时性的生油高峰(图6中 P_2 点),而在一口钻井的 h - y 关系图上(h 表示深度),曲线的极大值是顺深性的生油高峰。“生油主带”(principal zone of oil formation)的顶界通常就是指成熟带的顶界,但它的底界(“油相底界”)目前还没有一个公认的定量的定义,本文把 y 值下降到其峰值1/4的深度称为生油主带底界。

上文关于计算 V^* 值和 y 值的公式,是以未曾发生油的初次运移这一假设为背景的。如果事实上发生过初次运移过程,那么实际的油相底界深度将小于计算所得底界深度。但是理论计算并不是没有意义的,因为它毕竟提供了生油主带底界深度的最大估计值。

表4是某井F层底部岩石生油高峰和生油主带顶底界计算结果的摘要。这个层位的其它计算结果已用图3至图5部分地表示了出来。从表4可知,这层沉积于古新世中期因而目前的年龄约为61百万年的岩石,在始新世中期(埋深2000米左右)已进入成熟阶段(其 α 值已下降到0.94),但直到中新世早期(埋深大约3000米)才到达生油高峰,而在中新世中期(埋深大约3500米)沉降到了生油主带底界深度,目前的埋藏深度超过4300米,已经没有油了。

顺便说明,“生油高峰”这个概念基本上是反映干酪根演化阶段的概念;现代处于生油高峰的层位并不就是盆地中的“主要生油层”。

表4 某井F层底部岩石的 y - t 关系

距今时间 (百万年)	年 龄 (百万年)	深 度 (米)	温 度 (开)	α	q	y
61	0	0	290.2	1.000	0.000	0.000
44.3	16.7	1997	365.4	0.940	0.000	0.060
26	35	2834	396.5	0.587	0.030	0.383
23	38	3009	403.1	0.486	0.082	0.432
21	40	3126	407.4	0.413	0.159	0.428
15	46	3477	420.5	0.194	0.693	0.113
0	61	4353	453.2	0.008	0.992	0.000

五、问题讨论

(一)参数E和a的取值问题

与模拟干酪根整体降解过程的蒂索模型不同,本文第一部分讨论的是有潜力碳原子从干酪根分离下来进入沥青分子之中的过程,所涉及到的化学键类型比较少(可能主要是键能为83千卡/摩尔的C—C键和键能为84千卡/摩尔的C—O键),因而允许粗略地把这个过程看作是单一的反应过程,只采用一套E、a参数。

主要利用巴黎盆地和洛杉矶盆地的资料,作者初步求得 $E=15950$ 卡/摩尔, $a=3.292 \times 10^7$ /百万年^[1]。作者利用这套参数计算过从国内外十多个盆地中选取的许多地点的源岩(其年龄互不相同,干酪根类型从Ⅰ型到Ⅲ型不一)以 $\alpha=0.94$ 作为定义的成熟带门限深度以及以 $\alpha=0.06$ 作为定义的成熟带上限深度,所得计算结果与实测资料(烃碳比、OEP值、镜质体反射率等)相符。但是由于目前还缺乏全面、系统的干酪根热解实验资料可供校核,此外也由于作者用来确定E、a值的其它一些参数(特别是古地温梯度和源岩年龄)还可能存在着或大或小的误差,因而目前还不能够完全排除对E、a的具体数值进行小幅度调整的必要性。如果a值的调整势在必行,则很可能是稍为调小。

地温值是否准确,对油气预测的准确度影响很大。地下温度与大地构造位置、局部构造形态、剖面的岩石组成、水文地质条件、地表温度等等因素有关。通常用深度与平均地温梯度的乘积加上地表温度作为该深度的温度值,这是一种相当粗糙的然而又往往是迫不得已的做法。由于松散沉积物和水的热导率远远低于岩盐、硬石膏和白云岩,一般也低于灰岩、砂岩和頁岩,所以第四系的地温梯度一般大于下伏岩层,而且波动显著。此外,在地下水活跃地带,几百米深处的温度可能与地表相近;冰期间冰期的递变,对1500米以上深度的温度有程度不同的影响^[4]。从油气预测的角度看来,我们宁愿牺牲浅层的温度准确度而把1000米以下深度的温度估计得比较准确,因此较好的温度计算方法是在较深处选择一个已有较准确温度值的点作为基准点,用较大深度段的平均地温梯度来计算基准点以上和以下的温度。这样推得的地表温度可能与实际地表温度不符,但对油气预测计算精确度的影响很小。尚需顺便指出的是:所谓地表温度指的是岩石圈表层恒温带的温度,不应该取百叶窗内的平均气温(它通常比恒温带温度低1—2.5℃);对井温测井资料的校正量究竟取多大,要根据具体的测井条件和测井方法来定,不宜“一视同仁”。

(二)初次运移率的估算问题

如上文所述,有潜力碳的转移过程,大体上可以归结为两个步骤:第一步是碳原子从干酪根中转移到天然气分子和液态沥青分子之中,或者不甚准确地说,从干酪根中转移到天然气分子和原油分子之中;第二步是从液态沥青转移到天然气分子和碳质残渣之中,或者不甚准确地说,从原油转移到天然气分子和碳质残渣之中。

普查勘探实践和理论计算共同表明,在干酪根的演化程度尚未超过生油高峰的时候,干酪根生成的含烃物质中绝大部分是油,只有少量的气,因而副产物——来自原油的碳质残渣也是很少的。在这种情况下,可以粗略地认为从干酪根中释放出来的碳原子全部转移到了油气之中,因而油气的初次运移率可以利用作者早先提出的公式进行计

算^[1]：

$$G = [(C-A) \div \beta - C] \div \gamma \quad (17)$$

$$\beta = 1 - \frac{B_0}{K} (1-\alpha) \quad (18)$$

式中, G 为油气初次运移率(ppm), β 为干酪根总体剩碳率(无量纲), C 为实测总剩碳有机碳(包括残存在源岩中的低沸点烃中的碳)的丰度(ppm), $C-A$ 为残存干酪根以碳表示的丰度(ppm), γ 为油气的平均含碳率(一般约0.86), B_0/K 为有潜力碳在全部干酪根原始碳中所占的分率(不同类型的干酪根有所不同,可由热解实验测得)。

但是,在干酪根的演化过程已经越过生油高峰进入湿气阶段甚至干气阶段的时候,从干酪根中释放出来的碳原子不仅进入油气分子之中而且也明显地形成碳质残渣(图6),根据式(17)算得的油气初次运移率只是一个乐观估计值,可能比实际运移率大很多。

那么,油和气的初次运移率究竟该怎样计算呢?这里至少必须考虑下列几个因素:第一,源岩中由于油裂解出气而生成的碳质残渣,在当前的实验技术条件下是无法与干酪根真正的剩存碳区别开来的,因此检测到的总剩碳有机碳中实际上包括了这部分碳质残渣。第二,从源岩中排出的油是在漫长的地史时期中陆续排出去的;从估计储量的要求出发,我们最好能算出实际的累计初次运移量。但是,一些研究报告的作者计算出来的油的初次运移量,乃是最终时刻(通常指现代)源岩中油的理论剩存量与实测剩存量之差。如果干酪根尚未越过生油高峰,这个差数与实际的累计初次运移量十分接近。但如果已经越过生油高峰,它就可能与实际的累计初次运移量不相符。第三,源岩中的油固然可以通过裂解而生气,而储层中的油也有可能裂解生气,因此源岩中气的生成量一般小于实际的总生气量。

由于问题的上述复杂性,利用下列公式仅能够分别估算出油、气初次运移率的近似值:

$$G_1 \approx \left\{ (C-A) \div \beta^* \cdot \frac{B_0}{K} \cdot \gamma - A_1 \right\} \div \gamma_1 \quad (19)$$

$$G_2 \approx \left\{ (C-A) \div \beta^* \cdot \frac{B_0}{K} \cdot \phi (1-\alpha-\gamma) - A_2 \right\} \div \gamma_2 \quad (20)$$

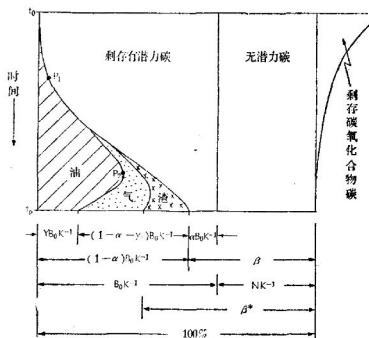


图6 无初次运移条件下源岩中干酪根碳的分配过程

P_1 点表示干酪根已进入成熟状态。 P_2 点为瞬时性生油高峰。有潜力碳与无潜力碳之和叫原始干酪根碳。

$$\beta^* = 1 - \frac{B_0}{K} + \frac{B_0}{K} \alpha + \frac{B_0}{K} (1 - \alpha - \gamma) (1 - \phi) \quad (21)$$

$$\beta_{\phi-0.5}^* = 1 - \left(\frac{1 - \alpha + \gamma}{2} \right) \frac{B_0}{K} \quad (22)$$

式中, G_1 为油的初次运移率 (ppm), G_2 为气的初次运移率 (ppm), $C-A$ 为实测残余不溶有机质 (包括残余干酪根和来自原油的碳质残渣) 以碳表示的丰度 (ppm), γ 为根据式(11)算出的液态沥青 (“油”) 中的碳在全部有潜力碳中所占的分率, A_1 为实测的源岩中残存液态沥青以碳表示的丰度 (ppm), A_2 为实测的源岩残存气以碳表示的丰度 (ppm), γ_1 为油的含碳率 (约 0.86), γ_2 为气的含碳率 (甲烷为 0.75), ϕ 为气中之碳相对于气中碳与碳质残渣碳之和的比率 (一般约 0.5, 参见上文)。

(三) 有关一级反应方程的数学问题

除了本文提供的近似解之外, 还可以分别引入不同的假设而得到式(1)的其它一些近似解。例如:

1. 假定干酪根所处温度始终不变, 即假定 T 为常数。由此可得:

$$\ln t = \frac{E/R}{T} - \{ \ln \alpha - \ln (-\ln \alpha) \}$$

由于 T 实际上并不是常数, 故上式很不精确。康南 (J. Connan, 1974) 等人试图用数值化了的上述方程来拟合他们关于生油门限温度的统计结果, 误差可大到 170 百万年以上 (例如巴黎盆地下托阿斯组页岩, 生油门限温度约 60℃, 实际年龄约 180 百万年, 而据康南方程算得的年龄却是 357 百万年), 这就证明人们必须以谨慎的态度来对待类似的计算结果。

2. 以粗略的范特荷夫 (Van't Hoff) 法则来代替较为精确的阿伦尼乌斯公式。由洛帕廷 (Н.В. Лопатин, 1971) 提出并经瓦普莱斯 (D.W. Waples, 1980) 介绍的建立在“温度每升高 10℃ 则反应速率因数增大 1 倍”这个假定基础上的 TTI (时间温度指标), 就属于这种情况。所谓 $TTI = \sum (r^n \cdot \Delta t_n)$, 其实质大体上可与本文式(4)中的 $\sum S_i$ 相比较, 二者之间根本性的差别在于, TTI 的提出者是用 $r=2$ 的 n 次方 (当 $T=100-110^\circ\text{C}$ 时 $n=0$, $110-120^\circ\text{C}$ 时 $n=1$, $90-100^\circ\text{C}$ 时 $n=-1$, 余类推) 来正比反应速率因数 $K = a \cdot \exp(-E/RT)$ 。实际上, 曲线 $f(n) = 2^n$ 与曲线 $\varphi(t) = \exp(-E/RT)$ 根本不同, 二者并不呈正比关系。

3. 用一个比较简单的函数来拟合阿伦尼乌斯公式。例如用 $2.5 \times 10^{-25} (T-196)^{10.132}$ 来代替 $3.292 \times 10^7 \exp(-15950/RT)$, 当 $T=330-470$ 开时, 其相对误差不到 $\pm 2\%$ 。

六、结 论

本文提供的一级反应方程近似解之一可以用来描述干酪根有潜力碳的剩存率 α 随着时间的流逝而逐渐降低的过程, 近似解之二可以用于确定生油主带底界的可能最大深度以及干酪根降解过程达到生油高峰的大致时间和大致深度。所采用的参数 E 、 a 和 E^* 、 a^* 的具体数值经用于若干含油气盆地的有关计算, 初步证明是可以被接受的, 但是目前还不能完全排除对它们进行小幅度调整的必要性。

(附录 I) 式(6)的推导过程

函数 $F=F(T)=\exp(-E/RT)$, ($T>0$) 对 T 的定积分

$$\int_0^{T_i} F dT = \sigma_i$$

的几何意义, 乃是图 7 中以小圆点表示的平面图形的面积。从逼近论的观点看来, 此面积 σ_i 总可以用一个等效直角三角形的面积 σ_i' 来代替。换言之, 我们总可以找到一个直角三角形, 使得 $\sigma_i' = \sigma_i$ 。假定这个直角三角形已经找到, 如图 7 斜线部分所示, 其直角边之一与 T 轴重合而锐角顶之一的坐标为 (T_i, F_i) , 则显然有:

$$\sigma_i' = \frac{1}{2} (T_i - T_{A_i}) F_i \quad (23)$$

记此直角三角形斜边与曲线 $F=F(T)$ 的交点 B_i 的横坐标为 T_{B_i} , 纵坐标为 F_{B_i} , 又记 $F_{B_i}/F_i = \exp \theta_i$, 则由求相似三角形边长的原理可知:

$$T_i - T_{A_i} = (T_i - T_{B_i}) / (1 - \exp \theta_i) \quad (24)$$

又因 $\exp \theta_i = \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{B_i}} \right) \right\}$

可知:

$$T_i - T_{B_i} = - \frac{\theta_i R T_i^2}{E - \theta_i R T_i} \quad (25)$$

以式 (25) 代入式 (24), 再代入式 (23), 并考虑到 $\sigma_i' = \sigma_i$, 得到:

$$\int_0^{T_i} F dT = \frac{-\theta_i R T_i^2}{2(1 - \exp \theta_i)(E - \theta_i R T_i)} e^{-E/RT_i} \quad (26)$$

为简化表述起见, 记 $\theta_i / (1 - \exp \theta_i) = \lambda_i$, 则式 (26) 具有下列形式:

$$\int_0^{T_i} F dT = \frac{-\lambda_i R T_i^2}{2(E - \theta_i R T_i)} e^{-E/RT_i} \quad (27)$$

因为 $i=1, 2, 3, \dots$ 可以是任意一个自然数, 所以允许把式 (27) 中的指标 i 换为 $i-1$ 而写出:

$$\int_0^{T_{i-1}} F dT = \frac{-\lambda_{i-1} R T_{i-1}^2}{2(E - \theta_{i-1} R T_{i-1})} e^{-E/RT_{i-1}} \quad (28)$$

以式 (27) 减去式 (28), 得到:

$$\int_{T_{i-1}}^{T_i} F dT = -\frac{R}{2} \left\{ \frac{\lambda_i T_i^2}{E - \theta_i R T_i} e^{-E/RT_i} - \frac{\lambda_{i-1} T_{i-1}^2}{E - \theta_{i-1} R T_{i-1}} e^{-E/RT_{i-1}} \right\} \quad (29)$$

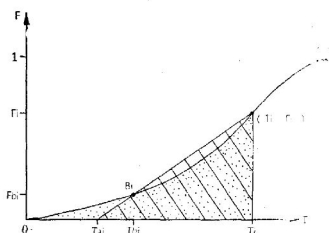


图 7 σ_i 的几何意义

考虑到在时间间隔 $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$ 内，温度每一瞬时的增减速率 dT/dt 等于平均增减速率 $\Delta T_i / \Delta t_i = n_i$ （事实上，这正是我们能够把这一段时间划为一个计算单元的前提）：

$$(dT/dt)_i = n_i = (T_i - T_{i-1}) / (t_i - t_{i-1}) \quad (30)$$

可知：

$$S_i = a \int_{t_{i-1}}^{t_i} F dt = \frac{a}{n_i} \int_{T_{i-1}}^{T_i} F dT \quad (31)$$

以式(29)、(30)代入式(31)，即得式(6)。

〔附录Ⅱ〕 式(7)的推导过程

为了保证图7所示直角三角形面积准确等于图7以小圆点表示的面积， θ 值不能任意指定。把式(26)推广到不定积分，可以认为，若 $T > 0$ ，则

$$\int e^{-E/RT} dT = \left\{ \frac{R\theta}{2(e^\theta - 1)(E - \theta RT)} \right\} \cdot \left\{ T^2 e^{-E/RT} \right\} + D$$

式中 D 为积分常数， θ 是 T 的函数。

此式等号两边分别对 T 取导数，并令 $x = RT/E$ ，然后稍加整理，略去含有 de^θ/dT （仅约0.00002/开）的项，即得式(7)。

（收稿日期 1981年8月5日）

参 考 文 献

- [1] 杨文宽，1981，油气定量预测方法的探讨，石油与天然气地质，第2卷，第2期。
- [2] C.W. 文伦，1976，物理量和天体物理量，上海人民出版社。
- [3] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York.
- [4] O. 卡普迈耶, R. 海涅尔, 1981, 地热学及其应用, 科学出版社。

THE APPROXIMATE SOLUTIONS OF 1ST-ORDER REACTION EQUATION AND THEIR APPLICATION TO THE QUANTITATIVE PREDICTION OF OIL AND GAS

Yang Wenkuan

(The 5th Headquarters of Petroleum Prospecting and Exploration, Ministry of Geology)

Abstract

The thermal evolution of the carbon atoms which can gradually trans-migrate from kerogen into bitumen and are called potential carbon or avail-

able carbon by the author is considered as an unimolecular 1st-order reaction;

$$V = -dB/dt = KB = aB \exp(-E/RT) \quad (1)$$

$$\ln(B_p/B_0) = - \sum_{i=1}^p \int_{t_{i-1}}^{t_i} K_i dt = - \sum_{i=1}^p S_i \quad (4)$$

$$S_i = a \Delta t_i \cdot \exp(-E/RT_i) \quad (T_i = \text{const}) \quad (5)$$

$$S_i = \frac{1.95a \Delta t_i}{\Delta T_i} \left\{ \frac{T_i^2}{E + 3.07 T_i} e^{-E/RT_i} - \frac{T_{i-1}^2}{E + 3.07 T_{i-1}} e^{-E/RT_{i-1}} \right\} \quad (T \neq \text{const}) \quad (8)$$

The cracking of liquid bitumen ("crude oil") may be described by following equations:

$$V^* = dq/dt = K^* y = a^* y \cdot \exp(-E^*/RT) \quad (10)$$

$$V^* = \frac{K^*(1 - \alpha_i - q_{i-1} - 0.5 V_{i-1}^* \Delta t_i)}{1 + 0.5 K^* \Delta t_i} \quad (16)$$

$$\Delta q_i = 0.5 (V_i^* + V_{i-1}^*) \Delta t_i \quad (15)$$

$$q_i = q_{i-1} + \Delta q_i \quad (13)$$

$$y_i = 1 - \alpha_i - q_i \quad (11)$$

Herein the symbol y shows the carbon of liquid bitumen in source rock, q is the carbon in gas and carbonic residue, $\alpha = B/B_0$ is called residual ratio of available carbon, a is ca. $3.292 \times 10^7/\text{m.y.}$, E is ca. $15,950 \text{ cal/mol}$, a^* is ca. $8 \times 10^{26}/\text{m.y.}$, E^* is ca. $50,000 \text{ cal/mol}$.

After putting them into practise, we found out that the equations proposed in this paper are helpful in quantitative prediction of petroleum.