10 Tan B C, Liang H G. Changes in polyribosome population during the growth and senescence of tobacco callus. Acta Phytophysiologica Sinica, 1989, 15(2): 199~204
11 唐佩华, 孙德兰, 赵 京, 等. 莲子叶发育过程的光学和电子显微镜观察. 植物学报, 1989, 31(10): 750~756
12 文江祁, 谭保才, 梁厚果. 萌发绿豆子叶衰老期间蛋白质代谢的变化. 植物生理学报, 1992, 18(3): 273~278
13 Hsiao T C. Rapid changes in zea mays in response to water stress. Plant Physiol, 1970, 46: 281~285
14 Ellis R J. Inhibition of chloroplast protien synthesis by licomycin and 2-(4-methyl-, 6-dinitro-anilino)-N-methyl propionamide. Phytochem, 1975, 14: 89~93
15 Hemleben V, Ganal M, Gerstner J, et al. Organization and length heterogeneity of plant ribosomal RNA genes. In: Kahl G ed. Archtecture of Eukaryotic Genes, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988. 371~383

(1997-09-17 收稿, 1998-02-05 收修改稿)

用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例

刘金钟 唐永春④

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点开放实验室, 广州 510640; ④美国 Chevron 石油公司, CA90633, USA)

摘要 美国某地绿河页岩组在油气勘探中提出以下问题: 该地层中的有机质通过热演化达到 R^o 为 0.70% 时, 能否产生高于 80 mL/g (TOC) 的甲烷? 本文用干酪根生烃动力学的方法研究了上述问题. 首先根据热解实验数据推导出甲烷及 R^o 的动力学参数, 并利用这些参数结合待研究地层的沉积埋藏史, 恢复该地层的古地热史, 最后计算出有机质在 R^o= 0.69% 时所产生的甲烷数量为 96 mL/g(TOC). 结果说明, 仅从干酪根生烃能力的角度来看, 该地层中的甲烷应主要为干酪根原地热演化产生的.

关键词 甲烷 动力学 热模拟实验 有机地球化学

1 问题的提出

美国某地第三纪绿河页岩组在油气勘探中发现甲烷含量为 80 mL/g (TOC), 有机质镜质组反射率为 0.70%, 因有机质的成熟度较低, 故关于地层中甲烷的来源及成因引起争议, 问题的关键在于: 该地层中的有机质通过热演化达到 R^o 为 0.70% 时, 能否产生上述数量的甲烷? 本文用干酪根生烃动力学的方法研究了上述问题. 首先根据热模拟实验数据推导出甲烷及 R^o 的动力学参数, 并利用这些参数结合待研究地层的沉积埋藏史, 恢复该地层的古地热史, 最后计算出有机质在不同的成熟度时所产生的甲烷数量.

2 热模拟实验

实验用样品采自此地层上部, 有机质类型与下部含气层相同, 均为 iv型干酪根, R^o= 0.36%. 约 10 mg 干酪根样品封入充有氩气的金管中, 使压力保持在 50 MPa. 金管在水压的作用下产生变形, 从而对样品施加压力. 高压釜放置于热解炉中, 以 1 ℃/h 及 10 ℃/h 的升温速率从 200 ℃升至所需的最高温度. 根据设定的温度点, 在不同的温度点取出相应的高压釜. 含有热解样品的金管在真空系统中释放出气体, 经测量体积后送至 GC 进行成分分析. 经过

热解的样品，在进行过气体分析之后，再进行 R^o 的测量.

3 甲烷的生成动力学参数推导

干酪根生烃可用一系列平行的一级化学反应来描述[1,2]，即

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

对于第 i 个反应生成 X_i 的过程，有

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

以及

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

(1) ~ (3) 式中，X = 时间 t 时总的油气生成量；X_i = 第 i 个反应在时间 t 时的生成量；X_{i0} 为第 i 个生烃母体可生成 X_i 的最大潜力；k_i = 反应速率常数；t = 时间；E_i = 活化能；A_i = 频率因子；R = 气体常数；T = 绝对温度. 对于特定的生烃母体，E_i 及 A_i 均为常数，可通过实验得出. 由公式(2)和(3)可知 X_i 仅为温度及时间的函数. 另外，研究证明，由实验得出的动力学参数可外推到地质的时间尺度[1]，则将古地温代替(3)式中的 T，利用(1) ~ (3)式即可计算出在地质时间为 t 时待研究烃类的生成量. 样品在各实验温度点的甲烷产率见图 1(a).

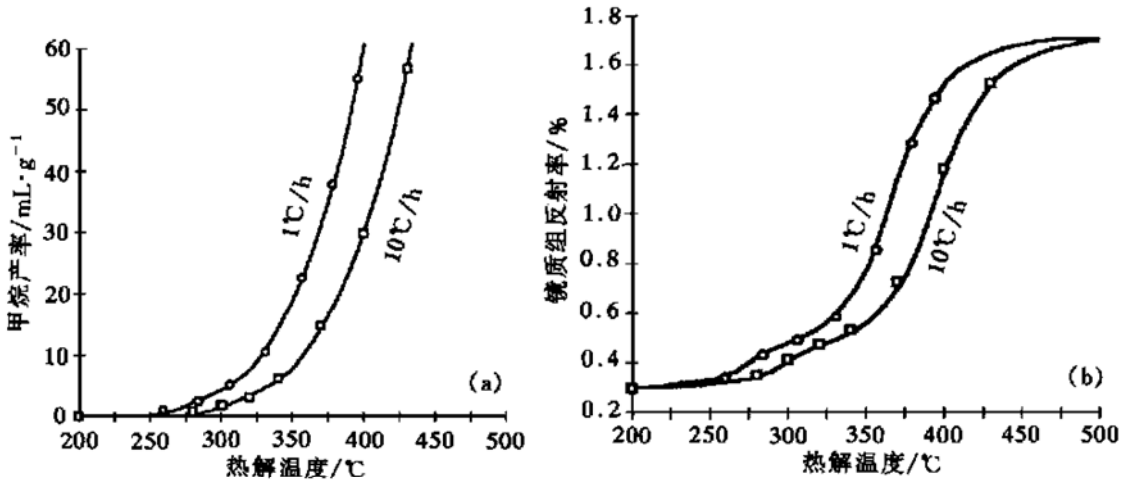

图 1 甲烷产率(a)和 R^o 的增长(b)与热解温度的关系

甲烷的生成动力学要得知不同温度点时甲烷产率 C_{1t} 与该样品甲烷的最大产率 $C_{1\max}$ 的比值，即甲烷在不同温度点的转换率 C ($C = C_{1t}/C_{1\max}$). 因本热解实验未进行彻底因而并未得到 $C_{1\max}$，此时可假设一个 $C_{1\max}$，并逐步变换假设的 $C_{1\max}$ 值，将此假设值代入专用的电脑软件 KINETICS 中，该软件将计算出在此 $C_{1\max}$ 条件下，1 ℃/h 及 10 ℃/h 两条曲线中实验点与理论曲线之间的总误差. 当此误差为最小时，即认为此假设的 $C_{1\max}$ 是正确的. 本文通过试验最后设 $C_{1\max}$ = 120 mL/g (TOC)，然后利用此 $C_{1\max}$ 算出各温度点的甲烷转换率 C. 已知各 C 值后，利用(1) ~ (3)式，通过 KINETICS 软件即可算出甲烷生成的活化能及频率因子. 实际的计算通过电脑完成. 图 2(a)中每一个活化能 E_i 代表相应的平行反应，但为简化起见，定义各平行反应具有共同的频率因子 A，因为任一平行化学反应的动力学由 E_i 和 A_i 共同决定，确定了 A_i 后，KINETICS 软件将自动调适相应的 E_i 以求取得实验点与理论曲线之间的最佳逼近，不会由于采用共同的频率因子而产生额外的计算误差.

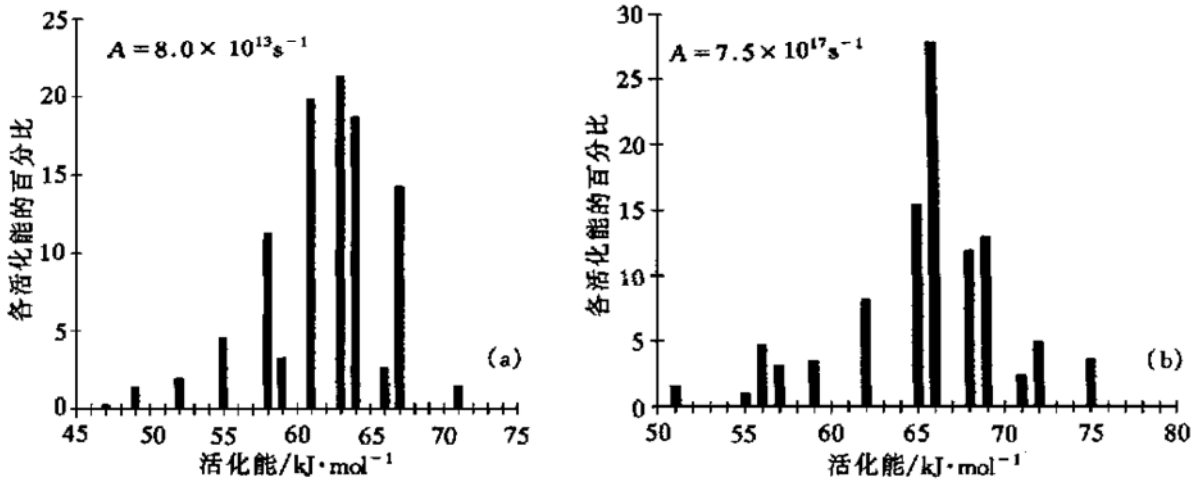

图 2 甲烷的生成(a)与 R^o 的增长(b)的活化能(E)及频率因子(A)

图中横坐标数字都乘上 4.184 0(1 cal= 4.184 0J)

4 R^o 增长的动力学参数

研究证明,有机质热演化过程中 R^o 的增长也可用(1)~(3)式所表示的平行反应模式来表述[3],因而可以用模拟实验来取得 R^o 增长反对应的动力学参数,进而为预测甲烷的生成创造条件. 前述经过热解的样品,在进行过气体分析后,再进行 R^o 的测量(图 1(b)). 欲计算 R^o 的动力学,需将实测的 R^o 转换为"镜质组反射率转换指数"(Vitrinite Reflectance Index, 简称 VCI). VCI 的意义与前述 C 相似. 由 R^o 转换为 VCI 有不同的方法,本文采用以下的公式:

$$\mathrm{VCI} = (R^o - R^o_{\min})/(R^o_{\max} - R^o_{\min}). \qquad (4)$$

(4)式中,R^o= 已热解样品的镜质组反射率; $R^o_{\min}$= 未热解样品的镜质组反射率($R^o_{\min}$= 0.36%); $R^o_{\max}$= 热解样品在有甲烷产生的温度区间内可能达到的最大的镜质体反射率,此处取 $R^o_{\max}$= 1.70%. 由 VCI 与热解温度的关系可计算出 R^o 的动力学参数(图 2(b)).

5 地层中甲烷的生成量预测

根据热解实验得知甲烷的生成活化能及频率因子后,如已知待研究地层的古地温史,基于(1)和(2)式即可算出任一地质时期甲烷的生成量. 问题是古地热史并不清楚,因而要用 R^o 的动力学参数结合地层的沉积埋藏史来推导古地热史. 现由地质研究得知,该地层在 19 Ma 内沉降至最大埋深,在此深度下埋藏 26 Ma,最后因地层抬升而停止生烃. 从地层的沉积埋藏史可以推测,地层的古地温在 19 Ma 从 70 ℃(温度低于 70 ℃时,生烃速率过低可忽略不计)均速升高至温度 T(T 待定),然后在温度 T 下恒温 26 Ma,最后因地层抬升而停止加热. 分别设 T= 130, 140, 150, 153 及 160 ℃,利用 R^o 的动力学参数通过 KINETICS 软件计算出各地质时期地层中 R^o 的增加值(图 3(a)),相应的,在上述各地热条件下甲烷的产率见图 3(b).

据图 3(a)中 153 ℃的曲线,当时间为 45 Ma 时,图中 S 点所对应的 R^o 为 0.69%,接近含气地层中实际的 R^o,故可知第 5 节中所述地层在恒温加热阶段所经历的温度 T 应为 153 ℃,然后由图 3(b)中曲线 a 可知 45 Ma 时的甲烷产率为 96 mL/g.

6 讨论

根据图 3(a)和(b)中的数据并加入热解实验中 R^o 与甲烷产率的关系,可构成图 4. 图 4

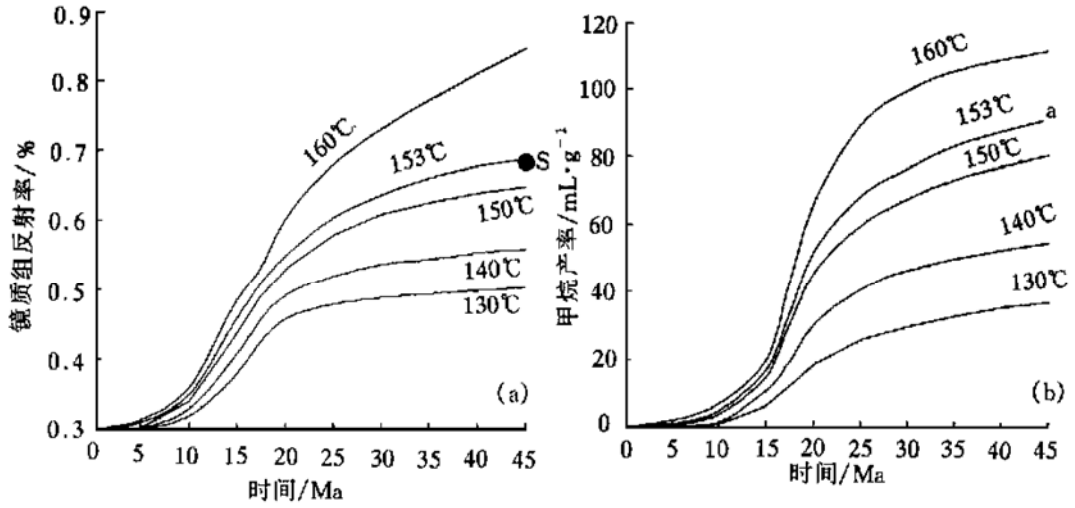

图3 不同古地温条件下甲烷及 R^o 的增长趋势

(a) R^o 的增加趋势; (b) 甲烷的增加趋势

说明, 实验条件下使 R^o 达到某值时所产生的甲烷, 远低于地质条件下 R^o 达到该值时产生的甲烷数量, 因而热模拟实验条件下的 R^o 与甲烷产率之间的关系, 不能直接应用于地质条件. 例如图4中地质条件下当 R^o 为0.85%时, 甲烷产率为116 mL/g, 而热模拟实验中当 R^o 为0.85%时, 甲烷产率仅为25 mL/g. 样品的元素分析也从另一角度说明了这一点(图5).

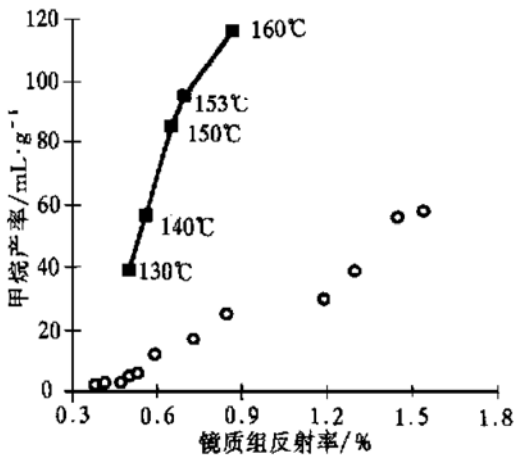

图4 实验及地质条件下 R^o 与甲烷产率的关系

■为应用动力学参数, 根据第5节列出的古地热条件计算出的 R^o 及甲烷产率, ○为热解实验数据

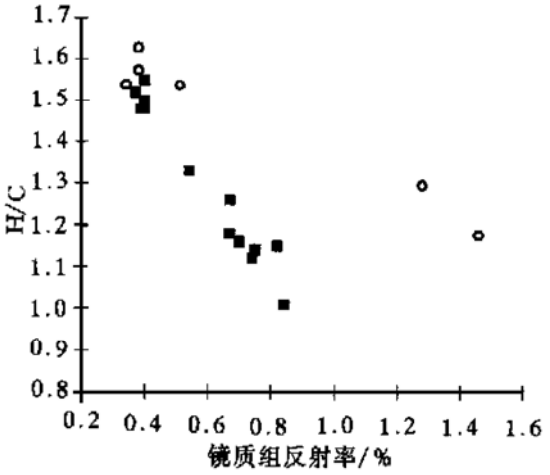

图5 干酪根的H/C与 R^o 的演化关系

○为热解数据, ■为地层中干酪概括的实测值

图5显示出在地质条件下干酪根热演化到某值时, 其H/C明显低于具有相同 R^o 的热解实验样品的H/C, 也就是说, 在地质作用的低温慢速条件下, 干酪根热演化到某 R^o 时, 将比在热解实验的高温快速条件下使干酪根演化到此 R^o 时损失较多的氢原子, 因而产生较多的甲烷(及其他烃类).

7 结论

(1) 由第5节已知待研究地层中有机质从 R^o= 0.36% 演化至 R^o= 0.7% 时, 甲烷产率为

96 mL/g, 此值接近地层中现存的甲烷含量. 这说明, 如不考虑甲烷在地层中的损失, 仅从干酪根生烃能力的角度来看, 该地层中的甲烷应主要来自干酪根的热演化. 然而, 考虑到地质作用的复杂性, 例如甲烷在地层中的散失, 以及可能的早期生物降解作用等都可能改变气体的数量及成分, 故还应结合其他的方法, 例如同位素分析、地质构造研究等, 才能得出最终的合理结论.

(2) 甲烷及 R^o 的动力学研究为模拟实验数据用于地质条件下的油气预测提供了一个合理的途径. 这种方法通过化学反应动力学理论建立了模拟实验数据与地质应用之间的联系, 因而较之传统的模拟实验方法, 在理论基础及应用效果上都有很大的提高. 目前在美国[4]、加拿大(Chevron 石油公司内部资料) 及中国[5, 6]等一些油气田的地球化学研究及油气勘探中已应用了这种方法, 并取得了良好的效果.

参 考 文 献

1 Ungger P, Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. Nature, 1987, 327: 52~ 54
2 Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: influence of kerogen type. Organic Geochemistry, 1997, 26: 281~ 287
3 Braun R L, Burhnam A K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution fo activation energy and simple models. Energy and Fuels, 1987, 10: 153~ 161
4 Tang Y, Jenden P D, Nigrini A, et al. Modeling early methane generation in coal. Energy and Fuels, 1996, 10: 659~ 671
5 刘金钟, 唐永春. 多冷阱热解气相色谱仪对生油岩生烃动力学的研究. 科学通报, 1996, 41(10): 1 021~ 1 024
6 刘金钟, 唐永春. 石油中正构烷烃的生成动力学研究. 科学通报, 1997, 42(3): 303~ 305

(1997-08-19 收稿, 1998-01-19 收修改稿)

地球内部热散失量分布的非对称性

汪 洋 汪集旸 马宗晋④
(中国科学院地质研究所, 北京 100029; ④国家地震局地质研究所, 北京 100029)

摘要 采用 Pollack 等人 1993 年给出的全球热流场 12 阶球谐系数, 求出南、北半球以及 0°半球、180°半球的平均热流值和热散失量. 计算结果表明, 南半球平均热流值为 99.3 mW·m^{-2}, 显著高于北半球平均热流值(74.0 mW·m^{-2}); 0°半球的平均热流值(94.1 mW·m^{-2}) 也高于 180°半球(79.3 mW·m^{-2}). 南半球的地幔热散失量达 22.1×10^{12} W, 是北半球地幔热散失量(10.8×10^{12} W) 的两倍; 0°半球的地幔热散失量为 16.9×10^{12} W, 与 180°半球的地幔热散失量 16.0×10^{12} W 相近. 大陆与海洋在全球的非对称分布是导致地球内部热散失量具有半球非对称性的原因. 热散失量的非对称分布是地质历史中的长期现象.

关键词 **大地热流 热散失量 地球的非对称性**

对大地水准面形态、全球构造以及地震层析成象三维结果的分析揭示, 地球具有半球尺度的非对称性[1]. Pollack 等人[2]指出, 南半球热流值高于北半球, 但他们没有给出各半球的平均热流值. 文中计算了南、北半球以及以 0°经线为中心的 0°半球和以 180°经线为轴的 180°半