

渤海湾盆地东营凹陷烃源岩生烃动力学研究

王建宝, 肖贤明, 郭汝泰, 鹿洪友, 高喜龙

(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, 广东 广州 510640)

摘要: 大量研究已经证明, 将干酪根生烃热模拟实验结果直接应用于含油气盆地烃源岩评价存在很大风险性。生烃动力学方法可将实验生烃数据外推地质过程, 因而具有较高的应用价值。本研究采用金管-高压釜封闭体系对渤海湾盆地东营凹陷 1 块 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩进行了生烃动力学研究, 对热模拟产物 4 种组成 C_1 、 C_{1-5} 、 C_{6-12} 及 C_{13+} 生成动力学参数, 采用 Kinetics 动力学软件进行计算, 并模拟了具体地质条件下的成烃规律。将本研究结果与早期研究结果以及实际地质资料进行了对比, 结果表明, 烃源岩生烃动力学模型可较好地吻合地质条件下生烃过程, 在油气勘探中具有广泛应用前景。

关键词: 生烃动力学; 封闭体系; 烃源岩; 东营凹陷

中图分类号: TE122. 1

文献标识码: A

含油气盆地烃源岩干酪根油气生成是一个非常复杂的地质地球化学过程, 涉及到地质过程与生烃母质性质两个方面。为了研究与再现干酪根成烃作用, 达到科学评价烃源岩的目的, 干酪根成烃作用的热模拟实验与动力学研究是非常有用的手段。早期的研究主要是应用热模拟实验研究干酪根成烃规律^[1-7]。大量研究及油气勘探已经证明, 将干酪根生烃热模拟实验结果直接应用于含油气盆地烃源岩评价存在很大风险。在实验室短时间、高温得到的干酪根成烃规律与地质条件下干酪根在低温、极其缓慢条件下的生烃作用存在一些明显的差别。解决此问题的办法是采用干酪根生烃动力学参数外推地质过程^[8-15]。近年来, 在国外生烃动力学的研究得到普遍重视, 并开始应用于含油气盆地烃源岩评价与勘探中。在国内也开始有这方面方法的报道^[16], 但实际应用很少。

渤海湾盆地东营凹陷烃源岩生烃作用的热模拟实验已做大量研究工作^[17]。但缺乏生烃动力学方面的研究。本研究采用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与美国加州理工学院环境与能源研究中心合作开发的生烃动力学装置, 对典型烃源岩进行了封闭体系生烃动力学参数研究。探讨了生烃动力学方法在含油气盆地评价中的应用。

1 实验方法与样品

本研究所用生烃动力学实验装置已由刘金钟与唐永春(1998)作过详细介绍^[16], 本文不作更多说明。需指出的是, 与国内外传统热模拟实验装置相比, 其优点体现在如下几个方面:

- a) 控温精度高, 温度控制误差在 1°C 范围以内;
- b) 升温速度自动控制, 连续可调, 可满足不同实验条件;
- c) 金管在水压下产生变形, 对样品施加一定压力, 可较好地模拟地质条件下的生烃过程;
- d) 高压釜可同时放入多组样品, 可对实验结果进行校正, 保证实验结果的可靠性, 并可满足多项分析项目。

本实验要点如下:

- a) 采用 2 个升温速率: $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 与 $20^\circ\text{C}/\text{h}$;
- b) 将制备好的干酪根样品再经 MAB(甲醇: 丙酮: 苯 = 1: 2.5: 2.5) 溶剂进行抽提, 去除可溶有机质部分。
- c) 一组样品采用 3 根金管。1 根用于分析气体成分、重油与固体残渣; 另一根用于轻烃分析; 还有一根用于气体碳同位素分析。热模拟产物实验分析流程见图 1。

因篇幅限制,本研究仅讨论产烃率及生烃动力学参数。

本研究所取样品为东营凹陷牛庄洼陷 Es⁴⁽²⁾ 灰褐色油页岩,母质类型为典型 iv 型,生烃母质以菌解无定形体 A 为主。样品地质地球化学特征见表 1。

2 结果与讨论

2.1 干酪根产烃率

本研究将热解产物烃划分成 4 个部分: a) 气态烃: C₁—C₅; b) 轻烃 C₁; c) 轻质油: C₆—C₁₂; d) 重质油: C₁₃⁺。干酪根产烃率实验分析结果见表 2 与表 3。

2.2 干酪根生烃动力学参数计算

动力学参数采用美国 Lawrence Livermore 国家实验室 Kinetics 软件进行处理与计算。本研究为更好的了解生烃过程,分别对上述 4 组烃类组分计算其生成动力学参数。

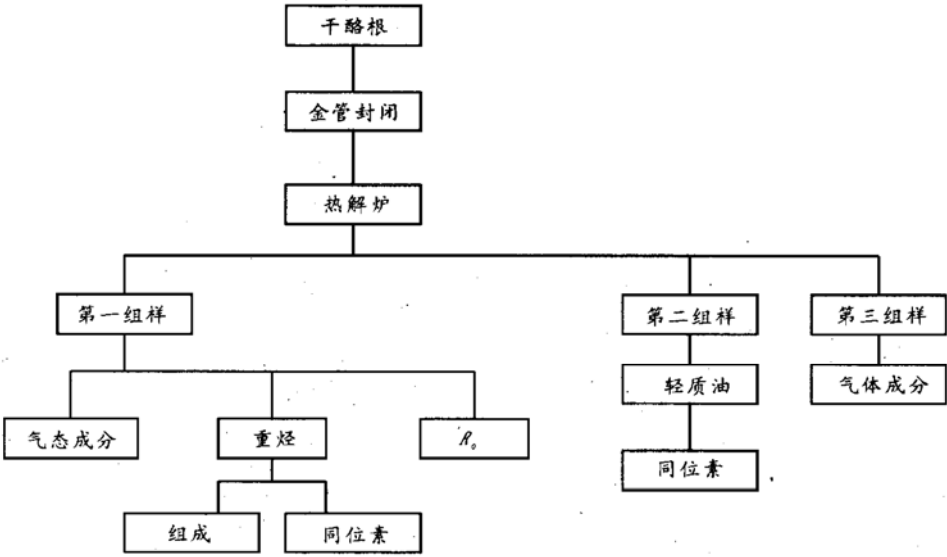


图 1 热模拟产物实验分析流程图

Fig. 1 Flow chart of analyses on thermal simulation products

表 1 封闭体系热模拟样品地化分析结果

Table 1 Basic geochemical data of the study samples

孔号	孔深/m	时代	岩性	原岩 TOC/ %	干酪根 TOC/ %	原岩				类型
						S ₁ /(mg/g)	S ₂ /(mg/g)	HI/(mg/g)	T _{max} /℃	
王 35	2 172	Es ⁴	灰褐色油页岩	3.79	62.34	0.59	24.32	640	425	iv

表 2 干酪根样品液态烃产率数据表(产烃量按每克干酪根计算)

Table 2 Liquid hydrocarbon yield data of the study kerogen samples

升温速率 2℃/h				升温速率 20℃/h			
T/℃	R _o /%	C ₆₋₁₂ /(mg/g)	C ₁₃ ⁺ /(mg/g)	T/℃	R _o /%	C ₆₋₁₂ /(mg/g)	C ₁₃ ⁺ /(mg/g)
246	0.58	0.73	70.01	273	0.60	0.41	59.10
275	0.68	1.11	89.90	292	0.75	1.40	79.93
306	0.78	2.29	180.01	313	0.78	2.10	130.00
337	1.05	11.17	580.01	339	0.85	4.13	390.12
370	1.30	44.30	249.01	360	0.98	8.76	530.02
400	1.49	35.86	86.22	380	1.05	14.38	580.54
430	1.70	27.89	40.98	412	1.30	44.25	301.05
459	2.00		34.75	440	1.56	36.52	99.98
492	2.50	19.89	28.91	493	2.01		60.18
520	3.10	10.32	25.11	520	2.38	19.47	36.00
				558	2.50	28.92	29.89
				575	3.11	21.33	21.02

生烃动力学参数计算结果见图 2 至图 5 及表 4, 从中可得到如下规律。

- a) C_1 与 C_{1-5} 生成的活化能范围较宽, 均为 175 ~ 276kJ/mol, 而 C_{6-12} 与 C_{13}^+ 生成的活化能范围窄, 主频占活化能的 85% 以上;
- b) 随着烃类碳数的增高, 其活化能分布有逐渐降低的趋势。本研究样品 C_1 、 C_{1-5} 、 C_{6-12} 及 C_{13}^+ 活化能数据分布主峰分别出现在 272、263、255、247 kJ/mol。

3 烃源岩生烃动力学参数的应用

烃源岩生烃动力学研究结果具有广泛的应用前景, 它不仅可应用于含油气盆地烃源岩成烃史恢复, 更为重要的是与盆地模拟软件相结合, 可对油气资源量进行更为科学的预测。本研究以东营凹陷牛庄洼陷为例, 探讨生油岩生烃史。

3.1 牛庄洼陷地质背景

牛庄洼陷位于东营凹陷的南部, 属于东营凹陷的次一级洼陷, 其中包括洼陷带和斜坡带。牛庄洼陷新生代地层总厚 3 000~ 4 000m, 生油岩发育在 E_s^4 上部及 E_s^3 下部, 总厚度达 900m。其中 $E_s^{4(2)}$ 生油岩厚约 200m, E_s^3 生油岩厚度约 600m。据前人大量研究, 牛庄洼陷发育有两类典型生油岩: 褐色

表 3 干酪根样品气态烃产率数据(产烃量按每克干酪根计算)

升温速率 2 ℃/h					升温速率 20 ℃/h				
$T/℃$	$R_o/\%$	总气量/ (mL/g)	$C_{1-5}/$ (mL/g)	$C_1/$ (mL/g)	$T/℃$	$R_o/\%$	总气量/ (mL/g)	$C_{1-5}/$ (mL/g)	$C_1/$ (mL/g)
275	0.68	12.55	2.68	2.24	292	0.75	12.39	4.86	3.40
306	0.78	16.78	10.99	4.24	313	0.78	14.85	10.37	4.09
337	1.05	63.79	21.16	9.48	360	0.98	29.56	13.45	5.32
370	1.30	109.45	45.51	18.44	380	1.05	38.32	18.95	8.44
400	1.50	178.4	76.69	30.42	412	1.30	88.76	48.06	16.37
430	1.70	240.21	139.75	70.4	440	1.56	156.91	84.32	30.40
459	2.00	312.78	192.64	124.38	493	2.00	249.53	172.58	100.93
492	2.50	450.30	257.58	210.35	520	2.38	346.4	222.38	160.72
520	3.10	483.50	274.57	248.4	558	2.50	376.32	231.64	181.45
					575	3.10	450.29	256.77	220.11

表 4 干酪根生烃动力学参数计算结果

Table 4 Kinetics parameters of hydrocarbon generation for the study kerogen samples

烃类组分	活化能分布/ (kJ/mol)	活化能主频分布/ (kJ/mol)	活化能分布特征
C_1	175~ 276	272	分散, 主频占 32%
C_{1-5}	175~ 276	259	分散, 主频占 28%
C_{6-12}	213~ 255	255	集中, 主频占 88%
C_{13}^+	222~ 272	247	集中, 主频占 85%

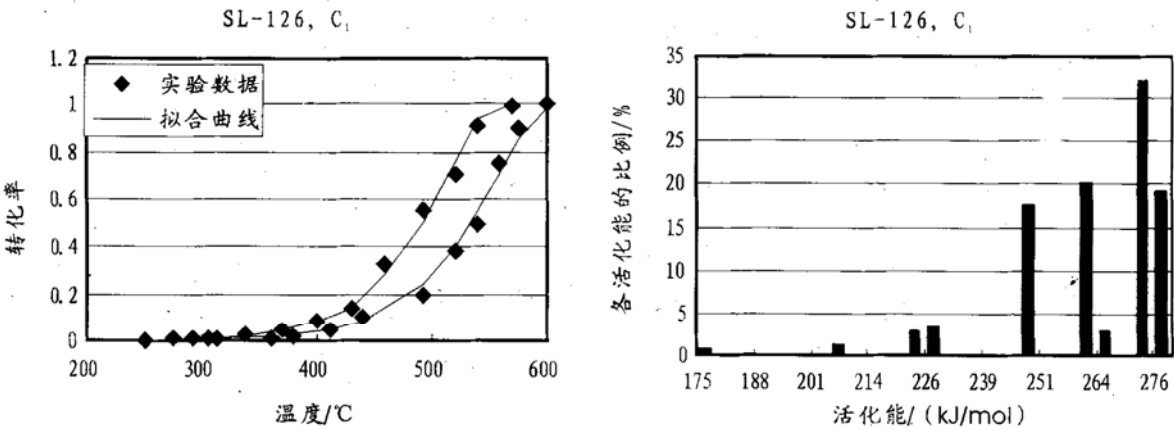
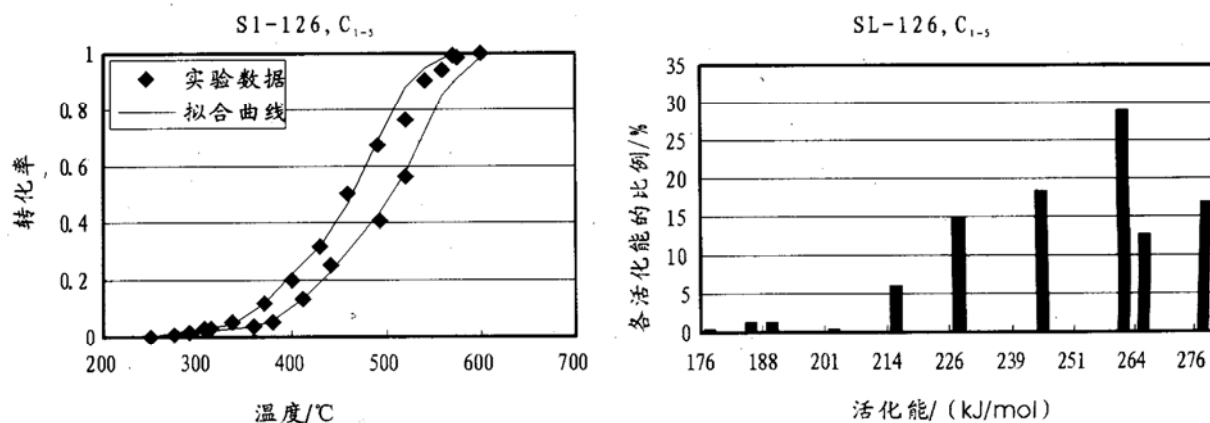
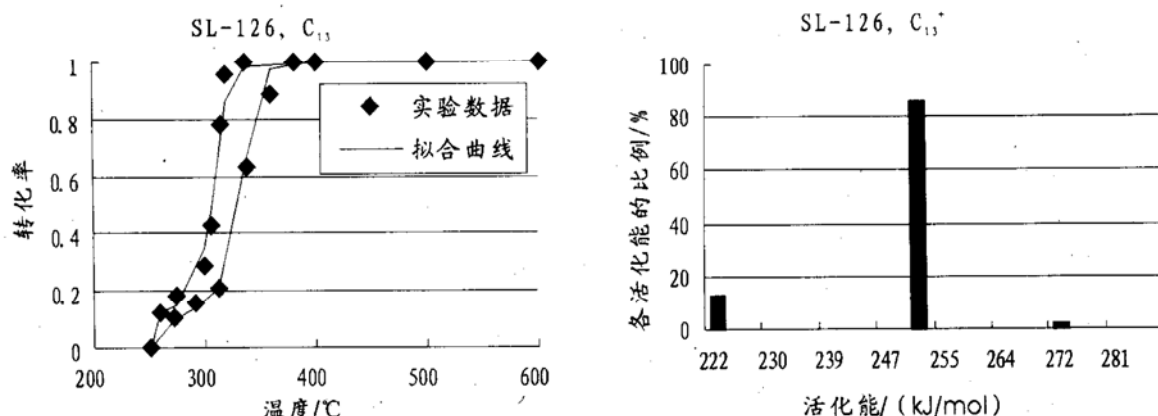
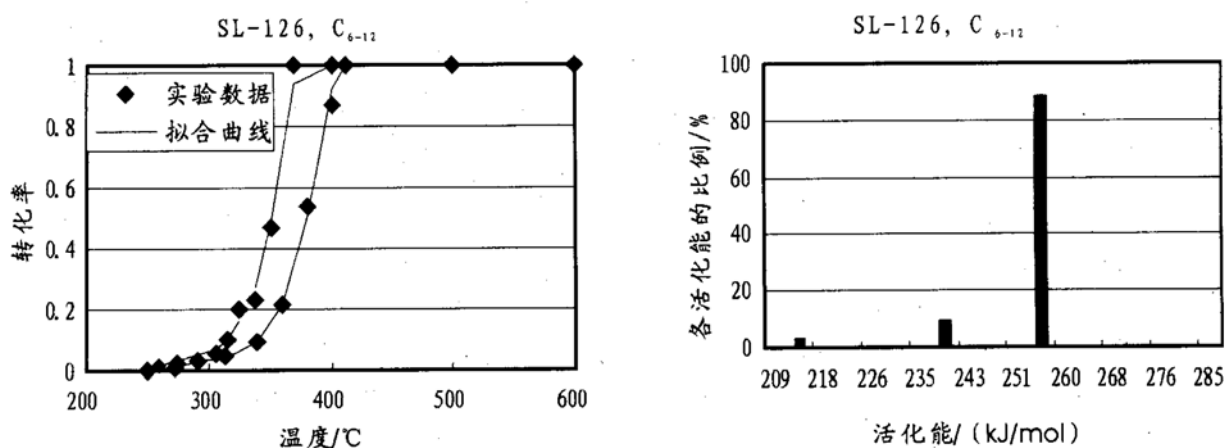


图 2 SL-126 样品 C_1 产率拟合计算曲线及 C_1 生成活化能分布

Fig. 2 C_1 product fitting data of the sample SL-126 and its C_1 activated energy distribution

图3 SL-126号样C₁₋₅产率拟合计算曲线及生成活化能Fig. 3 C₁₋₅ product fitting data of the sample SL-126 and its activated energy distribution图4 SL-126号样C₁₃⁺产率拟合计算曲线及生成活化能Fig. 4 C₁₃⁺ product fitting data of the sample SL-126 and its activated energy distribution图5 SL-126号样C₆₋₁₂产率拟合计算曲线及生成活化能分布Fig. 5 C₆₋₁₂ product fitting data of the sample SL-126 and its activated energy distribution

页岩生油岩及灰黑色泥岩生油岩。褐色页岩生油岩在Es⁴⁽²⁾地层中最典型,灰黑泥岩生油岩分布在Es³与Es⁴两套地层中。据研究,这两套生油岩在生烃特征上存在一定差异,Es⁴⁽²⁾褐色页岩是牛庄洼陷南斜坡低-未熟油的主要来源^[17,18]。

3.2 生烃动力学计算所用地质参数

东营凹陷第三纪埋藏史与所受古地温史已作了大量研究,认识也较统一,基本上可看作是连续沉降,现平均地温梯度为3.6°C/100m,其第三纪以来

古地温梯度应不低于现地温梯度^[17,19]。据此,本研究计算所用地质参数如下:

a) 地温梯度: 3.6°C/100m, 古地表温度 14°C。

b) 生烃动力学参数: SL-126号样品(Es⁴⁽²⁾褐色页岩)。在成熟度不高的条件下,地质条件可用封闭体系模拟。

c) 参考钻孔埋藏史: 洼陷中心,牛11井;斜坡部位W35井(埋藏史图参见张林晔等,1999)^[17]。

d) 模拟目的生油层: Es⁴⁽²⁾褐色页岩。

3.3 模拟计算结果

模拟计算结果见图6,从中可见, $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩有两个生油高峰期,在生油早期出现一个次要生油高峰期,其后出现一个主生油高峰期。这两个生油高峰期在洼陷不同部位出现时间不同。如牛11井($E_s^{4(2)}$ 最深处埋深约4000m),次、主生油高峰期分别出现在30Ma与15Ma,牛17井($E_s^{4(2)}$ 平均埋深3000m)分别出现在28Ma与10Ma;王35井($E_s^{4(2)}$ 埋深约2200m,相当于传统方法所标定的生油门限深度)仅有一个次要生油高峰期,出现在10Ma。这两个生油高峰期在埋深3900m烃产率速率图上体现得更加明显(图6)。

3.4 模拟计算生烃规律与地质条件下生烃规律对比

关于牛庄洼陷 $E_s^{4(2)}$ 生油岩生烃规律,胜利油田石油勘探开发研究院张林晔等(1999)作了大量研究^[17]。他们的研究表明,在该凹陷 $E_s^{4(2)}$ 泥岩与 $E_s^{4(2)}$ 页岩生烃规律存在明显差别。 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩的沥青转化率在2200m前与埋深无明显关系,且含量较高;而总烃转化率在2200m左右开始明显增加,在埋深2700m左右达到最大值,在3600m烃

转化率出现收敛(图7)。他们认为在 $E_s^{4(2)}$ 页岩中含有丰富的原生沥青、非烃及烃类,是造成早期生油的主要原因,而干酪根热解生油仍基本遵循传统的干酪根生油理论。据此提出的 $E_s^{4(2)}$ 页岩生烃模式有两个生油高峰,次峰出现在2700m左右,主峰出现在4200m左右(图8)。

本模拟计算结果与上述研究成果对比,可见两者的相似之处是均具有两个生油高峰期,并且第一个峰较小,第二个峰强。所不同的是两个生油高峰出现的位置略有不同。模拟计算结果表明,第一个峰出现在埋深2000~2200m左右,对应 R_o 在0.45%左右,第二个峰出现在埋深3500m左右,对应 R_o 等于0.85%左右。这两个峰的位置前移了近500m。

根据本研究成果,可认为第一个峰为早期生油高峰,这部分烃类是否来源于烃源岩中的原生烃或是干酪根中早期生烃的组分尚有待进一步研究。第二个峰基本上属于干酪根热解生油的正常范畴。

如何解释本研究结果与早期研究结果的差别?我们认为,早期的研究中,因牛庄洼陷 $E_s^{4(2)}$ 生油岩母质类型以I型、II₂型为主,镜质组反射率存在明显

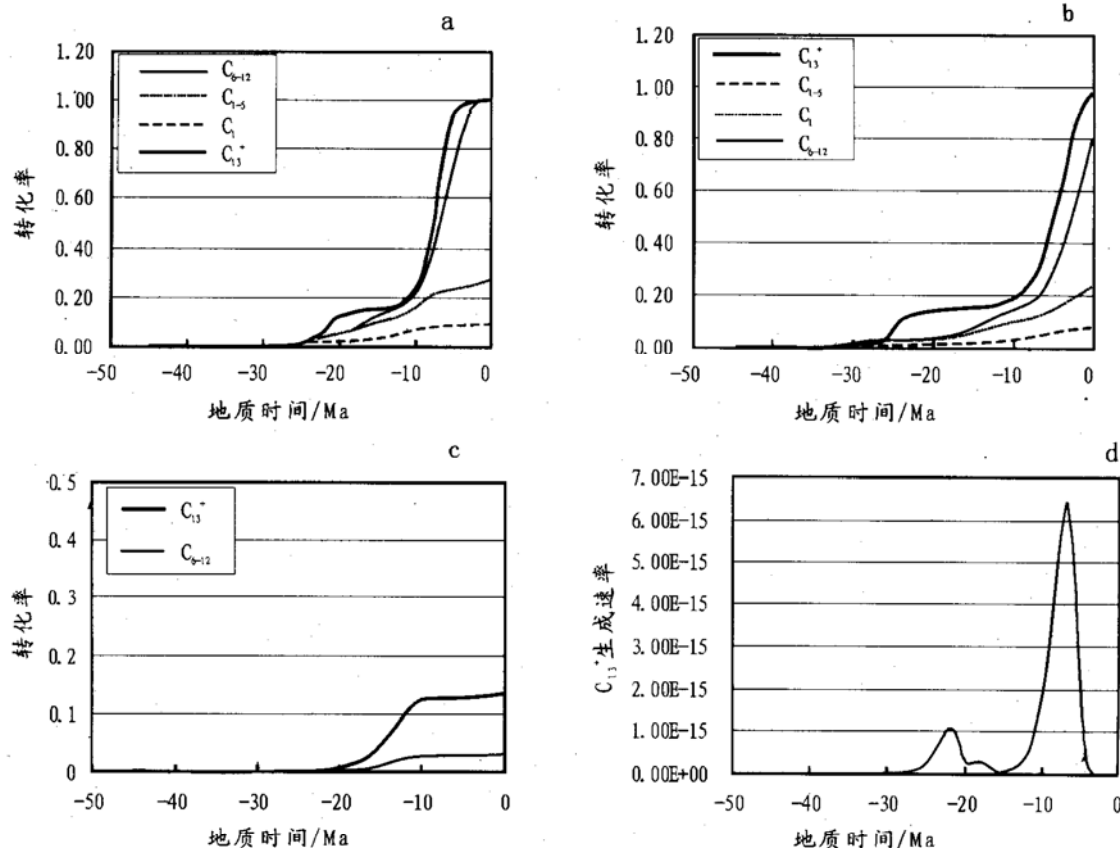


图6 生烃史模拟计算结果

- a. 牛11井 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩,埋深3900m; b. 牛11井 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩,埋深3500m,生烃史模拟计算结果;
c. W35井 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩,埋深2200m,生烃史模拟计算结果; d. 牛11井 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩,埋深3900m,产油速率演化图

Fig. 6 Petroleum generation history simulation of the $E_s^{4(2)}$ source rocks from the Niuzhuang Sag

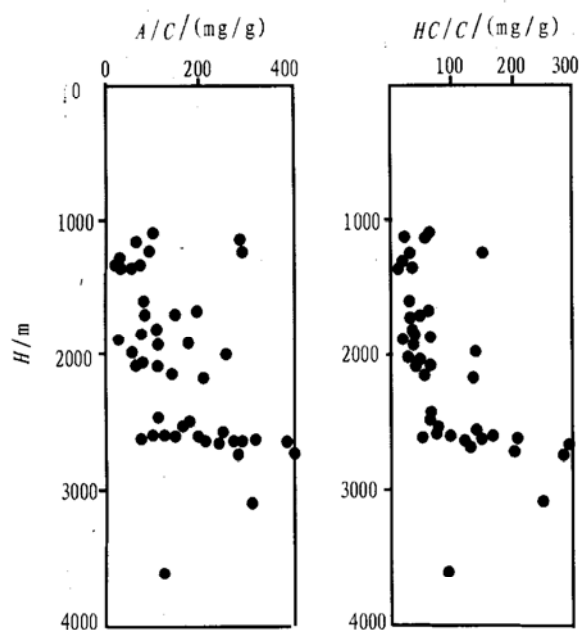


图7 牛庄洼陷 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩沥青转化率(A/C)、总烃转化率(HC/C)与埋深(H)关系图, 最大值出现在2700m左右^[15]

Fig. 7 A plot showing the relationship between A/C , HC/C and depth (m) of $E_s^{4(2)}$ source rocks from the Niuzhuang Sag

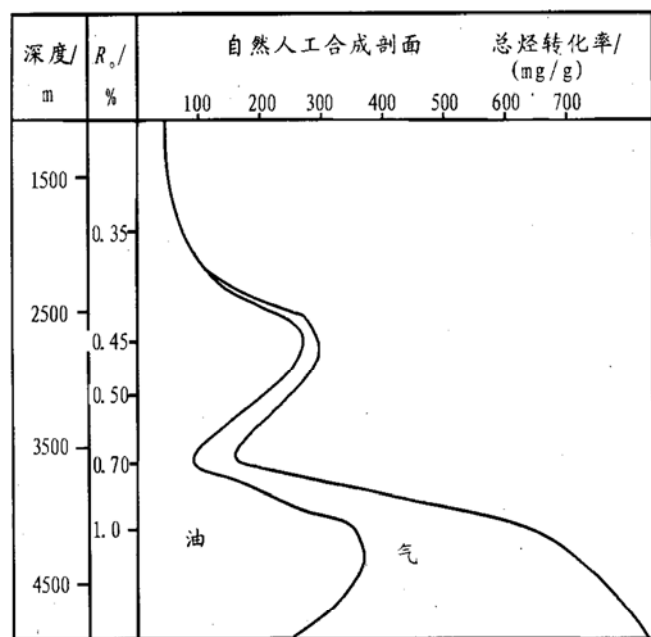


图8 牛庄洼陷 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩生烃模式图^[15]
Fig. 8 Petroleum generation model of $E_s^{4(2)}$ source rocks from the Niuzhuang Sag

抑制作用, 实测 R_0 普遍偏低 0.15% ~ 0.25%^[20], 这无疑会造成生烃模式的差别。另外, 早期研究的生烃模式主要是以热模拟实验数据为基础, 未经动力学参数计算, 这也可能是造成本研究结果与以往研究结果存在偏差的原因。

但总的来看, 本研究结果与以往研究结果规律

类似, 与实际地质油气背景是基本相吻合的。

4 结论

a) 应用金管- 高压釜封闭体系研究了东营凹陷牛庄洼陷某 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩生烃动力学参数, 其 C_1 、 C_{1-5} 、 C_{6-12} 和 C_{13+} 生成活化能分布范围分别为 175 ~ 276、175 ~ 276、213 ~ 255 和 222 ~ 272 kJ/mol。

b) 应用本研究所获取的生烃动力学参数, 应用 Kinetics 软件模拟计算了牛庄洼陷 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩生烃规律, 发现 $E_s^{4(2)}$ 褐色页岩具有 2 个生油高峰期, 分别出现在埋深 2200m 与 3500m 左右;

c) 对比研究表明, 本研究结果与早期研究结果呈现出大致类似的生烃规律, 均存在两个生烃高峰, 与实际地质背景基本吻合。

参考文献:

- [1] Behar F, Tang T Liu. Comparison of rate constant for some molecular trances generated during artificial maturation of kerogens: influence of keroenn type[J]. Org Geochem, 1997, 26: 281- 287.
- [2] 黄第藩, 等. 陆相有机质演化和成烃机理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1984. 151- 187.
- [3] 王会祥, 黄第藩, 李晋超. 陆相干酪跟降解动力学研究——有机地球化学与陆相生油[M]. 北京: 石油工业出版社, 1986. 245- 256.
- [4] 杨国华, 吴肇亮, 刘庆豪, 等. 不同类型干酪跟热解生烃动力学研究[J]. 石油大学学报, 1990, 14(1): 72- 78.
- [5] 杨天宇, 王涵云. 褐煤干酪跟煤化作用成气的模拟实验及其地质意义[J]. 石油勘探与开发, 1983, 6: 29- 36.
- [6] 张大江, 黄第藩, 李晋超. 油页岩干酪跟热解的动力学性质及其地球化学意义[J]. 石油与天然气地质, 1983, 14(4): 383- 394.
- [7] 林玉祥. 论低熟油烃产率模型[J]. 石油实验地质, 2001, 23(1): 87.
- [8] Braum R. Oil and gas evolution kinetics for oil shale and petroleum source rock determined from pyrolysis-TQMS data at two heating rates[J]. Energy and Fuel, 1992, (6): 468- 474.
- [9] Pepper A S, Corvit P J. Simple kinetic models of petroleum formation[J]. Marine and Petroleum Geology, 1995, 12(30): 291- 319.
- [10] Reynolds J C, Burnham A K. Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrates[J]. Org Geochem, 1995, 23(1): 11- 19.
- [11] Schenk H J, Horsfield B. Kinetics of petroleum generation by programmed temperature closed versus open system pyrolysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 623- 630.
- [12] Tang Y, Stauffer M. Multiple cold trap pyrolysis gas chromatography: a new technique for modeling hydrocarbon generation [J]. Org Geochem, 1993, 22(3- 5).

- [13] Tang Y, Perry J, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (15): 2673– 2687.
- [14] Ungger P, Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins[J]. *Nature*, 1987, 327: 52– 54.
- [15] Ungerer P. State of the art of research in kinetics modeling of oil formation and expulsion[J]. *Org Geochem*, 1990, 16 (1– 3): 1– 25.
- [16] 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量[J]. *科学通报*, 1998, 43(11): 1187– 1991.
- [17] 张林晔, 张春荣. 低熟油生成机理及成油体系[M]. 北京: 地质出版社, 1999. 1 – 130.
- [18] 李 理. 惠民—东营凹陷孔店组—沙四段构造对油气的控制作用[J]. *石油实验地质*, 1999, 21(增): 10.
- [19] 中国石油地质志编委会. 中国石油地质志(卷 2)——胜利油田[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993. 78– 99.
- [20] 郭汝泰. 东营北带复合型含油气系统研究[D]. 中国科学院广州地球化学研究所, 2002.

STUDY ON THE HYDROCARBON GENERATION KINETICS OF SOURCE ROCKS FROM THE DONGYING DEPRESSION, THE BOHAIWAN BASIN

WANG Jiann-bao, XIAO Xiann-ming, GUO Rur-tai, LU Hong-you, GAO Xi-long

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: Lot of research work has shown that great risk will be introduced by a direct use of thermal simulation of petroleum generation pattern of a source rock. Kinetics method of hydrocarbon generation can be used to extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. Thus, the data obtained by this method are greater valuable for source rock evaluation. In this paper, the petroleum generation pattern of kerogen of the Lower Tertiary brown black shale from the Dongying Depression was studied using a golden tube– high pressure stove, and the petroleum generation kinetics parameters of the kerogen for the four group compositions of C_1 , C_{1-5} , C_{6-12} and C_{13}^+ were deduced by a patented software Kinetics. A comparison was made between this result and the geological data, showing that petroleum generation model obtained by this method can match with petroleum generation pattern of the source rocks in geological conditions. The kinetics method of petroleum generation will have wide application in source rock evaluation.

Key words: petroleum generation; kinetics; closed system; source rock; the Dongying Depression