

# 低成熟石油烃源岩的动力学研究

沈忠民<sup>1</sup> 周光甲<sup>2</sup> 洪志华<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 成都理工学院石油系, 成都 610059)

<sup>2</sup> (胜利石油管理局地质科学研究所, 东营 257015)

**提 要** 本文介绍了对东营凹陷下第三系沙河街组沙四段上部具有不同自然熟化程度的低成熟石油烃源岩进行动力学研究的结果。结果表明, 浅埋藏、低成熟、低有机丰度且与碳酸盐岩相关的源岩具相对较高的烃产率和平均活化能; 平均活化能可能会掩盖低熟成烃特征。依据研究结果, 指出当前进入门限埋深以下且具有低活化能生烃母质存在的牛 11 样品可能在浅埋藏、低成熟时曾为该区 (八面河低熟油田) 低成熟石油的形成提供了油源。另外, 笔者通过对样品可溶有机质抽提前后活化能分布对比研究, 指出了低活化能分布范围内的生烃母质主要为可溶有机质。并且进而提出本区低成熟石油的成油下限埋深划分至 2800 m 为宜, 其对应的下限反应活化能不超过 177KJ/mol

**关键词** 低成熟石油 烃源岩 动力学 活化能分布 可溶有机质 低熟成油门限 东营凹陷

**第一作者简介** 沈忠民 男 40岁 博士后 数学地质及石油地质学

烃源岩的成烃动力学特征研究以及藉此来定量评价烃源岩和计算成熟石油资源量已有不少学者进行过许多有益的工作<sup>[1-9]</sup>。但是, 对低成熟石油 (本文这一概念包括未成熟石油; 下同) 烃源岩从动力学角度去探索者却甚为鲜见。本文以笔者的研究实例, 试对此进行探讨。

## 1 样品及地质背景

位于东营 凹陷南斜坡东段的八面河油田是一地质储量达数千万吨且已被确认的低成熟油田<sup>[10]</sup>。前人研究认为为该油田提供油源的是北部牛庄洼陷边缘低成熟的下第三系沙河街组沙四段上部烃源岩。因此, 本研究样品皆为沙四段上部烃源岩, 分别为面 20 王 18 官 2 和牛 11 等 4 个样品。为保证样品自然熟化上的差异, 样品埋深均有一定间隔且基本分布在八面河至牛庄洼陷的同一直线上 (平面投影)。按该区成熟门限深度 (2200 m) 以及镜质体反射率  $R_o = 0.5\%$  为界, 面 20 和王 18 样品位于门限之上, 而官 2 和牛 11 样品则反之。样品埋深及成熟度划分见表 1

① “油气藏地质及开发工程” 国家重点实验室基金资助项目

② 陈致林等, 八面河油田低成熟原油的生物标志化合物特征和油源, 1989

收修改稿日期: 1996- 01- 01

表 1 样品埋深和成熟度

Table 1. Burial depth and maturity of samples

样 品	埋 深	层 位	岩 性	$R_o(\%)$	成熟度划分
面 20	1135. 00- 1138. 00	E <sub>s4</sub> 上	烃源岩	0. 24	低成熟
王 18	1625. 60- 1626. 60	E <sub>s4</sub> 上	烃源岩	0. 30	低成熟
官 2	2586. 66- 2588. 00	E <sub>s4</sub> 上	烃源岩	0. 53	成熟
牛 11	3601. 53- 3609. 51	E <sub>s4</sub> 上	烃源岩	0. 73	成熟

## 2 实 验

对面 20 王 18 官 2 和牛 11 等 4 个样品分别采用 Rock-Eval II 型热解仪,加热温度从 200 °C 起,以每分钟 10 20 30 40 和 50 °C 的升温率 ( $dT/dt$ ) 加热至 600 °C 止,根据 Friedman 方法求得生烃率与活化能分布的关系以及累计生烃率与活化能分布的关系<sup>[5]</sup>。

## 3 结果及讨论

### 3.1 热解分析

4 个样品的热解分析结果由表 2 给出。由表 1 和表 2 可见,随埋深和成熟度 ( $R_o$ ) 增加,  $T_{max}$  (°C) 呈升序排列,即对应的 4 个样品埋深关系为  $h_1 < h_2 < h_3 < h_4$ ,成熟度关系为  $R_o^1 < R_o^2 < R_o^3 < R_o^4$ ,同时有  $T_{max}^1 < T_{max}^2 < T_{max}^3 < T_{max}^4$  成立。这一结果与前人认识一致<sup>[7]</sup>。若按官 2 面 20 牛 11 和王 18 排列样品的有机碳含量,则有递减序列  $2.89 > 1.99 > 0.50 > 0.19$  成立,而对应的热解烃  $S_2$  (mg/g) 也呈递减排列,即有  $10.27 > 4.87 > 0.67 > 0.13$  成立。此说明了样

表 2 样品热解分析结果

Table 2 Results of the pyrolytic analysis of samples

井 号	$T_{max}$ (°C)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$\frac{S_1}{S_1 + S_2}$ (IP)	有机碳 (%)
面 20	430	0.34	4.87	0.07	1.99
王 18	433	0.02	0.13	0.13	0.19
官 2	441	0.53	10.27	0.05	2.89
牛 11	444	0.44	0.67	0.40	0.50

品有机碳含量与热解烃之间正相关关系。另外,从表 2 还可见门限埋深以下的官 2 和牛 11 样品的  $S_1$  (mg/g) 均大于门限之上的低成熟样品面 20 和王 18。但是,有趣的是从产率指数 ( $IP = S_1 / (S_1 + S_2)$ ),看却是牛 11 最大,王 18 次之,面 20 再次之,而官 2 最小;而从有机碳含量看牛 11 和王 18 均较官 2 和面 20 低,但其产率指数却远大于官 2 和面 20。笔者认为这种相对低有机碳含量而有较高产率的现象应引起重视,特别是成熟门限埋深以上的低成熟、低

有机碳丰度且产率较高的王 18可能对八面河低成熟石油的形成也具有提供油源的积极意义。

### 3.2 平均活化能

4个样品的动力学参数计算结果由表 3给出。由表 3可见样品的平均活化能分别为

表 3 烃源岩动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of source rocks

生油岩样		生 烃 率 (X)									平均活化能 E(KJ/mol)
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	
面 20	E(EJ/mol)	166.74	175.69	169.92	174.58	188.51	189.06	197.38	203.82	212.90	187
	A(S <sup>-1</sup> )	1.54E-11	7.88E-11	1.74E-11	4.15E-11	3.45E-12	3.46E-12	1.14E-13	3.43E-13	2.66E-13	
王 18	E(EJ/mol)	156.58	187.59	202.84	204.09	212.25	226.74	253.65	325.45	/	240
	A(S <sup>-1</sup> )	8.23E-10	1.44E-13	6.15E-13	4.50E-13	9.85E-13	1.29E-15	7.23E-16	1.71E-21	/	
官 2	E(EJ/mol)	200.43	207.46	214.67	218.50	218.60	218.79	218.95	224.14	237.70	215
	A(S <sup>-1</sup> )	1.58E-13	7.37E-13	2.03E-14	4.92E-14	5.16E-14	4.08E-14	3.99E-14	7.92E-14	6.13E-15	
牛 11	E(EJ/mol)	102.12	145.93	185.35	192.69	200.84	204.72	211.20	228.91	308.36	211
	A(S <sup>-1</sup> )	3.01E-06	4.87E-09	2.09E-12	5.86E-12	1.93E-13	2.29E-13	6.01E-13	7.70E-14	7.75E-19	

表 4 样品的干酪根类型及显微组分

Table 4 Types of kerogen and macerals

样品	腐泥组					壳质组			镜质组	惰质组	总计	干酪根类型	孢粉热变指数
	无定形	蓝藻	绿藻	甲藻	合计	孢粉体	角质体	合计					
面 20	75.0		10.0	1.0	86.0	4.7	2.3	7.0	7.0		100	I	2.52
王 18	39.3	15.0	20.0		74.3	4.7	16.7	21.3	3.3	1.0	100	I	2.49
官 2	84.3		10.3		94.7	2.3	0.7	3.0	2.3		100	I	2.43
牛 11	70.0				70.0				29.0	1.0	100	II <sub>1</sub>	

187 KJ/mol(面 20)、240 KJ/mol(王 18)、215 KJ/mol(官 2)、211 KJ/mol(牛 11) 显然,若仅从平均活化能很难看出样品可能具有的低熟生烃特性。从前人关于煤岩显微组分的动力学参数的研究可知<sup>[9]</sup>,仅就源岩中的显微组分而言不同的显微组分具有不同的动力学参数和行为特征。另外,由 4个样品的干酪根类型及其显微组分分析结果可见(表 4),虽然面 20 王 18 官 2样品干酪根类型皆为I型,但各自所含的显微组分比例却不尽相同。从而可知,若仅用平均活化能是难以反映出烃源岩中多种成烃母质的动力学特征。因为,烃源岩中的烃源母质往往具有多元性和多样性。一般说来这些有机质结构复杂且均质性欠佳。所以总的来说,烃源岩的平均活化能至少体现了 4个方面因素协同作用的结果:第一,是多种成烃母质生烃反映的综合效应体现;第二,烃源岩本身可视为有机-无机的复合体,其中某些无机矿物的多少或催化作用的大小都将直接影响平均活化能之大小,如 4个样品中蒙脱石和伊利石含

量均不尽相同(图 1),其可能产生催化动力学作用也不相同;第三,烃源岩岩性上的差异也与平均活化能大小相关。如 4 个样品岩矿镜下鉴定结果面 20 为泥岩,王 18 为隐晶白云岩,官 2 为碳酸盐质泥岩,牛 11 为泥岩但其中含 5% 的隐晶白云石,与 4 个样品的平均活化能(表 3)对照,显然可见碳酸盐组分的多少与平均活化能呈正相关关系;第四,随着烃源岩热成熟度增加(或埋深加大),一般来说对完全相同的样品其平均活化能应该是增加的。由于以上几方面因素的作用,所以 4 个样品平均活化能随埋深呈现出图 2 所示的变化关系

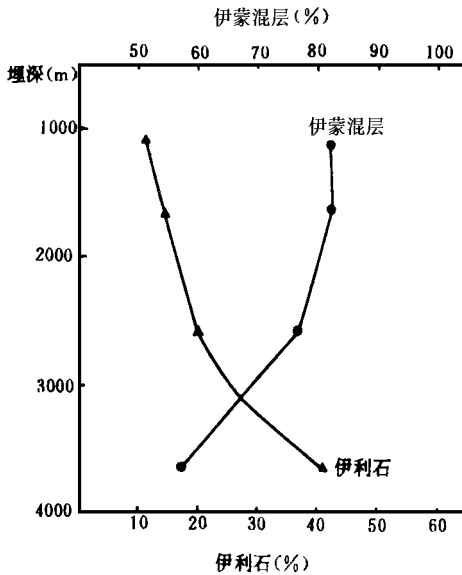


图 1 样品中伊利石和蒙脱含量与埋深关系

Fig. 1 Relationships of illite and montmorillonite contents of 4 samples vs. burial depth

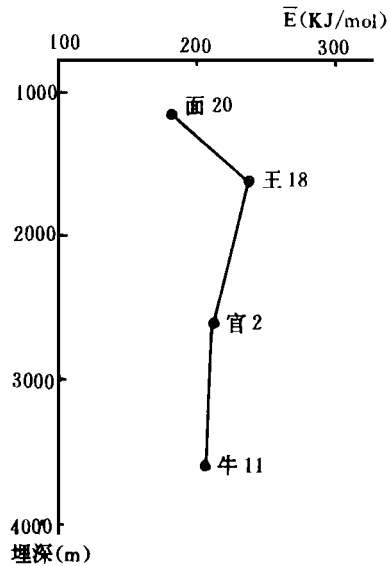


图 2 样品平均活化能与埋深关系

Fig. 2 Relationships of average activation energies of 4 samples vs. burial depth

综上所述,从数学的观点来看,平均活化能代表的是一连续活化能分布函数  $\{F(E); E \in (a, b)\}$  或一离散活化能分布函数  $\{F(E_i); i=1, 2, 3, \dots\}$  所具有的某种期望值,是不同活化能级的微观反映的宏观体现之一。低成熟石油的成烃母质,一般说来应该是属于整个成烃母质集合中的一子集合,相对于整个成烃母质集合而言可能只是部分或很小部分,所以从平均活化能上看,由于一些可能的其它原因极有可能掩盖其存在之本质。就本文研究样品而言,若仅从平均活化能去看也是极难确定样品可能具有的某些低熟生烃能力。

### 3.3 活化能分布与生烃率

由表 3 可见 4 个样品活化能分布范围有较大差别,仅就累积生烃率从 0.1—0.9 的范围而言,面 20 活化能分布范围为 166.74—212.90 kJ/mol,王 18 为 156.58—325.46 kJ/mol,官 2 为 200.43—237.70 kJ/mol,牛 11 为 102.12—308.36 kJ/mol,分布范围数牛 11 最宽,王 18 次之,而面 20 和官 2 样品活化能分布范围较窄。

从活化能与生烃率关系看,当累积生烃率达 0.1 时(表 3),4 个样品对应的活化能面 20 为 166.74 kJ/mol,王 18 为 156.58 kJ/mol,官 2 为 200.43 kJ/mol,牛 11 为 102.12 kJ/mol,活化能最低者为牛 11 样品,此比活化能最高的官 2 样品低达约 100 kJ/mol,比门限埋

深以上的面 20和王 18样品分别低 64.62 kJ/mol和 54.46 kJ/mol;当累积生烃率达 0.2时这种悬差仍然存在,即牛 11样品此时的活化能比面 20样低 29.76 kJ/mol,比王 18样品低 41.66 kJ/mol,比官 2样品低 61.53 kJ/mol;若以活化能 150 kJ/mol为界,此时牛 11对应的累积生烃率大于 20%,而其它 3样品却均不及 10%。显然,牛 11样品在相对低活化能分布区具有相对较高生烃率母质存在的现象应该引起重视。因为,一般认为热解活化能分布与生烃率关系代表的是干酪根的动力学特征。前人研究认为“干酪根分解为沥青的反应所需活化能较低,为 10.65 kcal/mol;而沥青分解为油的反应所需活化能较高,为 42.44 kcal/mol”<sup>[2]</sup>。可见,小于 150 kJ/mol的活化能是尚未达到沥青分解成油所需活化能 42.44 kcal/mol (约为 177 kJ/mol),此说明在牛 11样品中存在较多低于沥青分解成油活化能的相对低活化能生烃母质的存在。从已知 3类干酪根动力学参数与对应的生烃率来看<sup>[11]</sup>,在低于 150 kJ/mol的活化能分布范围内一般较难达到 20% 以上的生烃率。值得注意的是牛 11样品的生物标志化合物与八面河油田低熟石油具有很好的可比性,反映了具有相同生物先质和成化深水湖相沉积环境<sup>①</sup>,仅是因为牛 11样品目前埋深大和成熟度较高而未将其列为八面河低成熟石油的烃源岩。但是,根据本文对牛 11样品动力学参数分布特征的研究,表明牛 11样品对应的沙四段上部烃源岩极有可能曾经有低熟生烃行为。按照石油生成理论和反应动力学知识可知,随埋深加大和成熟度增加,生烃母质断键成烃总是按活化能递增顺序进行,随温度增加成熟度较高的样品活化能分布范围变窄且低活化能分布区逐渐消失而向高活化能分布范围逼近且生烃率逐渐降低<sup>[7]</sup>。为此,有理由推断牛 11样品在进入成熟门限之前可能具有更低活化能生烃母质存在,以动态的观点以及现有证据看,没有充分的理由否定牛 11样品在低成熟条件下可能具有低熟成烃行为发生。

### 3.4 可溶有机质抽提前后活化能分布

从 4个样品活化能分布的最小活化能值可见(表 5),面 20为 135 kJ/mol,王 18为 37.5 kJ/mol,官 2为 85 kJ/mol,牛 11为 87 kJ/mol。显然,埋深与成熟度均为最小的面 20的最小活化能却最大;而官 2样品埋深和成熟度均小于牛 11对应的埋深和成熟度很多,然而其最小活化能却仅相差 2 kJ/mol。一般说来,最小活化能代表的应该是烃源岩中尚未反应成烃而在热解成熟过程中发生生烃反应的母质之首者所具有的反应活化能。但是,按前述生烃母质随成熟度增高活化能应该逐渐向高值区偏移的规律,4个样品的最小活化能并没有表现或没有有效地表现出这一点。为此,推猜可能是某些具有相对较低活化能的有机质的存在掩盖了这一规律的存在。

为证实上述猜测,进一步对 4个样品进行了氯仿沥青“ A”抽提前后活化能分布特征对比(表 5)。由表 5可见抽提前后最小活化能发生了变化,抽提后 4个样品活化能分布的最小活化能分别为 155.96 kJ/mol(面 20), 123.10 kJ/mol(王 18), 161.43 kJ/mol(官 2), 200.20 kJ/mol(牛 11)。抽提前后最小活化能差值分别为 20.96 kJ/mol, 85.6 kJ/mol, 76.43 kJ/mol和 113.20 kJ/mol。对比各样品可溶有机质抽提前后活化能分布与生烃率关系,可以清楚看到抽提后低活化能分布区的生烃母质消失,如图 3和图 4给出的牛 11样品抽提前后的活化能分布与生烃率关系所示。显而易见,抽提前相对低活化能分布范围内的生烃母质为可溶有机质。

① 陈致林等,八面河油田低成熟原油的生物标志化合物特征和油源,1989

从表 5 还可见到 4 个样品抽提物饱和烃中的生标参数甾烷  $C_{29}20S/(20S+20R)$ , 其中面 20 王 18 官 2 样品对应的参数值为 0.05 0.26 0.16, 表明了 3 个样品抽提物具有低成熟特性。以抽提后各样品最小活化能中最大者(牛 11 除外) 161.43 kJ/mol 为界, 可见最小活化能小于这一值者均在生标参数上表现低成熟。有趣的是 161.43 kJ/mol 仍然未达到沥青分解成油所需活化能 42.44 kcal/mol (约 177 kJ/mol)。为此, 笔者初步认为这些抽提物中具有低活化能和低成熟特征者可能包括两方面生烃母质, 一是沉积有机质中的某些可溶有机质; 二是可能为干酪根早期解聚的中间物, 如热解聚沥青<sup>[12]</sup>。

表 5 抽提前后最小活化能值对比

Table 5 Comparasions of the smallest activation energies before and after the ex troction of soluble organic matters

样品	抽提前最小活化能 (kJ/mol)	抽提后最小活化能 (kJ/mol)	前后差值 (kJ/mol)	抽提物热成熟度生标参数
				甾烷 $C_{29}20S/(20S+20R)$
面 20	135	155.96	20.96	0.05
王 18	37.5	123.10	85.6	0.26
官 2	85	161.43	76.43	0.16
牛 11	87	200.20	113.20	0.50

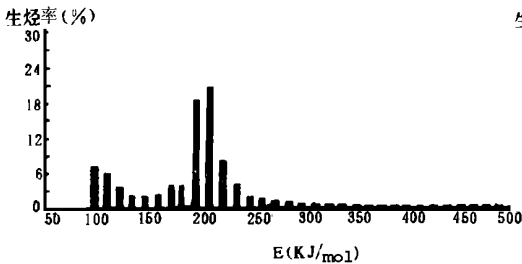


图 3 牛 11 样品抽提前活化能分布与生烃率关系

Fig. 3 Relations of activation energy distribution and rates of generation of extraction of soluble hydrocarbons before the organic matters in the Niu-11 sample

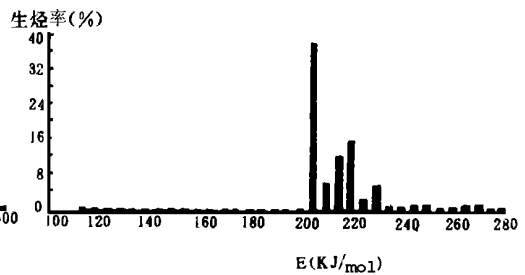


图 4 牛 11 样品抽提后活化能分布与生烃率关系

Fig. 4 Relations of activation energy distribution and rates of generation of hydrocarbons after the extraction of soluble organic matters in the Niu-11 sample

另外, 从表 5 还可见牛 11 最小活化能为 200.20 kJ/mol (抽提后), 此显然超过了 177 kJ/mol 的沥青分解成油活化能界线, 故其抽提物生标参数不再表现出低成熟性质。

综上所述, 可见若按抽提后的最小活化能和生标参数去划分东营南斜坡东段沙四段上部烃源岩低熟生烃的下限埋深, 应该大于该区成熟门限的平均深度 (2200 m)。初步估算, 按最小活化能不超过 177 kJ/mol 为界, 大约应该划为 2800 m 左右为宜。这一结果与前人

认为八面河低成熟石油的烃源岩埋深范围为 1650—2700 m 较相近<sup>①</sup>。

## 4 结 论

通过对东营凹陷南斜坡东段沙四段上部低成熟石油烃源岩动力学参数分布特征与生烃率关系研究, 初步得到以下几点认识。

(1) 浅埋藏、低有机丰度、低成熟且与碳酸盐岩相关的岩石可能具有较高的产烃率而成为低成熟石油的源岩

(2) 源岩中碳酸盐组分的多少和平均活化能有一定的相关关系, 并且平均活化能可能会掩盖低成熟生烃特征。

(3) 埋深较大且进入成熟门限的某些具有较低活化能分布的烃源岩可能曾在地史上或在地质历史过程进入成熟门限之前就有低熟生烃行为发生。

(4) 低熟石油烃源岩低活化能值分布范围内的生烃母质多为可抽提的可溶有机质

(5) 东营凹陷南坡东段沙四段上部低熟石油烃源岩的当前低成熟石油成油下限埋深划为 2800 m 为宜, 对应的下限反应活化能约为 177 KJ/mol

## 参 考 文 献

- [1] 杨文宽. 一级反应方程的近似解及其在油气定量预测中的应用. 石油与天然气地质, 1982, 3 (2): 99—112.
- [2] 黄第藩, 李晋超, 周嘉虹等. 陆相有机质的演化和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1984, 165—186.
- [3] 王剑秋, 邬立言, 钱家麟. 应用岩石评价仪进行生油岩热解生烃动力学研究. 华东石油学院学报, 8 (1): 56—63.
- [4] 金强, 钱家麟, 黄醒汉. 生油岩干酪根热降解动力学研究及其在油气生成量计算中的应用. 石油学报, 1986, 7 (3): 11—19.
- [5] 吴肇亮, 王剑秋, 黄醒汉. 东濮凹陷生油岩热解动力学研究. 石油与天然气地质, 1986, 7 (4): 427—432.
- [6] 邬立言, 顾信章, 盛志伟等. 生油岩热解快速定量评价. 北京: 科学出版社, 1986, 131—147.
- [7] B P Tissot, R Pelet and PH Ungerer. Thermal History of Sedimentary Basins, Maturation Indices, and Kinetics of Oil and Gas Generation. AAPG, 1987, 71 (2): 1445—1446.
- [8] JM Hunt, M D Lewan and R J- C Hennet. Modeling Oil Generation with Time—Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation. AAPG, 1991, 75 (4): 795—807.
- [9] 卢双舫, 王子文, 黄第藩等. 煤岩显微组分的成烃动力学. 中国科学 (B辑), 1995, 25 (1): 101—107.
- [10] 周光甲. 陆相块断盆地中低熟原油. 有机地化论文集, 北京: 地质出版社, 1987, 27—37.
- [11] B P蒂索, D. H. 威尔特著. 石油形成和分布 (第二版). 北京: 石油工业出版社, 1989, 407.
- [12] 秦匡宗. 干酪根的热解聚与未熟石油的形成. 有机地化论文集, 北京: 地质出版社, 1987, 159—167.

① 陈致林等, 八面河油田低成熟原油的生物标志化合物特征和油源, 1989

## Kinetic Studies of Source Rocks of Immature Oils

*Shen Zhongmin<sup>1</sup> Zhou Guangjia<sup>2</sup> and Hong Zhihua<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> (Dept. of Petroleum Geology of Institute of Chengdu Technology, Chengdu 610059)

<sup>2</sup> (Institute of Petroleum Geological Sciences of Shenli Petroleum Administration 257015)

### Abstract

This paper shows the results that source rocks of immature oils, which were gathered from the layer of the Upper E Dongying depression, were studied by using kinetic method. These results show that source rocks with shallow-buried, immature, low organic matter abundance properties and related to carbonate rocks can possess a higher rate of hydrocarbon generation and higher average activation energies. Based on these cognitions, it was pointed out that average activation energies might cover the characteristics of immature hydrocarbon generation. Through studies of activation energy distributions of 4 samples, it was supposed that the source rocks which have low activation energy distribution and are now located under the burial depth of mature threshold perhaps used to produce immature oils for the Bamianhe immature oil field, for instance the Niu-11 sample. To determine what materials of the low activation energy distribution range are, the activation energy distributions of soluble organic matters was compared with that of the unextracted sample and it was discovered that materials within the low activation energy distribution range are mainly soluble organic matters. In addition, it was shown that the deepest burial depth of generating immature oils is about 2800 meters in study area and the corresponding activation energy about 177 KJ/mol.

**Key words** immature oils source rocks kinetics activation energy distribution soluble organic matter threshold of generation immature oils dongying depression