

# 陆相低成熟烃源岩有机硫与热解成烃动力学关系初探<sup>①</sup>

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

1(成都理工学院石油系 “油气藏地质及开发工程”国家重点实验室 成都 610059)

2(胜利油田地质科学研究所 山东东营 257015)

**摘要** 对陆相低成熟烃源岩( $R_o \leq 0.5\%$ )有机硫与成烃动力学关系进行了研究。结果表明:①有机硫含量与镜质体反射率( $R_o$ )之间呈负相关关系,即有机硫含量随成熟度提高而减少;②源岩的平均活化能( $\bar{E}$ )有随有机硫含量增大而减小的趋势;③有机硫含量与源岩活化能分布最小值( $E_{min}$ )和经可溶有机质抽提后的活化能分布最小值( $E_{min}^{SE}$ )之间存在正相关关系;④活化能分布范围  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  ( $E_{min}^{SE} > E_{min}$ )内的可溶有机质生烃能力与有机硫含量具有一定的相关性;⑤综上所述推断东营凹陷南斜坡东段沙四段( $E_{s4}$ )源岩中的有机硫在成烃过程中可能起到了一定的作用。

**关键词** 陆相源岩 低成熟 有机硫 成烃动力学

**第一作者简介** 沈忠民 男 43岁 理学博士 教授 石油地质学

## 1 前言

低成熟石油成因是当今石油生成理论研究的重要内容之一。关于低成熟石油可能之成因有多种,其中之一认为某些低成熟石油的生成可能与某些富硫干酪根的早期成油行为有关。将富硫干酪根与早期生油行为相联系,较早是 Granch 和 Postuma<sup>[1]</sup>对委内瑞拉马拉开波盆地(Maracaibo basin)高硫原油的研究,其发现热力对干酪根中的有机硫键有一定的影响,在人工熟化富硫干酪根的早期产物中包含有较后期产物更多的有机硫,因而提出了该原油为盆地中白垩系 La luna 高硫干酪根早期降解产物的认识。尔后,许多学者针对高硫干酪根的早期生油行为机理进行了富有成效的研究<sup>[1~4]</sup>,主要认为高硫干酪根富含不稳定含硫官能团,存在于其中的硫键(S-S)和硫碳键(S-C)等杂原子键相对于碳键(C-C)有弱得多的键能,容易在地质埋藏过程中热演化早期的低成熟阶段发生断键而生成某些可溶沥青,在进一步热作用条件下可生成低成熟石油。关于高硫干酪根反应动力学参数的研究结果表明,相对于通常意义上的II型干酪根而言,高硫干酪根的生烃主能带要偏低  $16.72 \text{ kJ/mol}$ <sup>[5]</sup>;关于干酪根

的水热解实验结果,也表明高硫干酪根具有较低的平均活化能<sup>[4]</sup>;Hunt<sup>[6]</sup>更进一步指出干酪根中有机硫含量与平均活化能之间存在负相关关系,即平均活化能随有机硫含量增高而降低。干酪根中有机硫含量是随演化阶段的不同和有机质类型的差异而变化。通常认为海相源岩II型干酪根有机硫含量较高,而I型和II型干酪根有机硫含量相对较低。近年来,关于有机硫与早期成油行为的研究更多是针对海相II型高硫干酪根而进行,而我国的陆相低熟烃源岩中有机硫含量相对于海相源岩而言要低得多,一般远难达到国外学者给出的高硫干酪根的标准阈值。那么,陆相非富含有有机硫的干酪根可否在早期成烃过程中也起到了一定的作用呢?笔者认为,值得研究和探讨。已有的研究表明,不能简单地排除一些有机硫含量较低的陆相源岩在低熟成油过程中所起到的早期生烃作用<sup>[7]</sup>。基于这一目的,笔者针对我国胜利油田的低成熟石油烃源岩,从有机硫含量和成烃动力学特征之间的关系进行了探讨。

## 2 样品基本地球化学特征

我国胜利油田东营凹陷南斜坡东段的下第三纪沙河街组沙四段( $E_{s4}$ )低熟源岩,被认为是向该区八

① 中国博士后科学基金和“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室基金共同资助项目。

表1 样品的基本地球化学参数

Table 1 Basic geochemistry parameters of samples

样品	层位	埋深 / m	干酪根类型	镜质体反射率 $R_o$ / %	有机碳 / %	有机硫 / %	$T_{max}$ / °C	$S_1$ / ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$S_2$ / ( $mg \cdot g^{-1}$ )	产率指数 PI
M14	$E_{s4}$	1 288.8	I	0.31	2.89	1.100	432	0.49	10.00	0.05
M24	$E_{s4}$	1 348.8	I	0.36	3.67	0.530	423	3.68	19.98	0.16
N01	$E_{s4}$	2 594.2	I	0.32	2.86	0.793	438	0.63	13.19	0.05
N15	$E_{s4}$	2 692.5	I	0.50	1.79	0.292	422	3.87	5.97	0.39

面河低熟油藏提供油源的源岩<sup>[8]</sup>。研究样品均采自该区沙四段源岩,所取样品成熟度  $R_o \leq 0.5\%$ ,样品的有机质类型均为I型干酪根,埋深范围为1 288.8~2 692.5 m。样品的基本地球化学参数由表1所示。表1中给出的各样品有机硫含量,是在LECO CS-400型仪器上间接测定<sup>①</sup>。

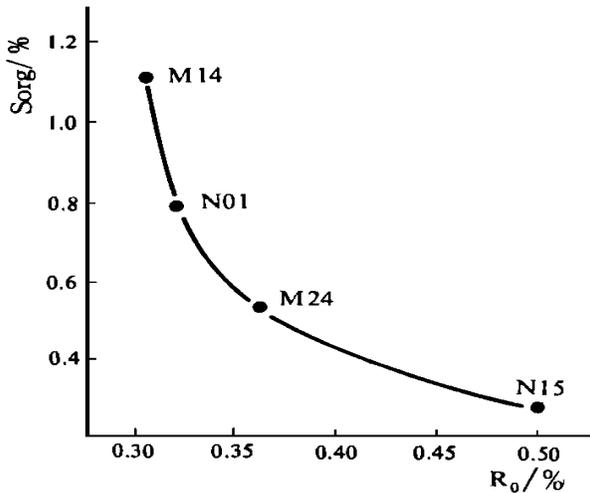


图1 有机硫含量与镜质体反射率关系

Fig. 1 Correlation between organic sulfur content (%) and vitrinite reflectivity

### 3 有机硫含量与热解参数关系

图1给出了源岩中有机硫含量与镜质体反射率之间的关系。由图1不难看出两者之间存在彼消此长的负相关关系,4样品M14、N01、M24、和N15按对应的镜质体反射率 $R_o$ 值可排成一递增序列,即有 $0.31\% < 0.32\% < 0.36\% < 0.50\%$ 关系成立;然而对应的有机硫含量却可构成一个递减序列,即有 $1.100\% > 0.793\% > 0.530\% > 0.292\%$ 关系成立。这一关系在一定程度上说明了,样品熟化程度的差别与有机硫含量之间存在一定的关系。国外的研究

表明某些干酪根硫含量与成熟度之间呈负相关关系<sup>[4]</sup>,这与研究样品有机硫含量与成熟度之间的关系具有某种相似性。图2给出了样品中有机硫含量与游离烃( $S_1$ )之间关系,由图2可见样品中有机硫含量随游离烃增大而减小的特征。另外,样品烃产率指数(PI)与镜质体反射率( $R_o$ )之间关系,表明PI值随热成熟度增加而增大的趋势(图3),但是PI值却随有机硫含量增大而降低(图4)。注意到图3中,当镜质体反射率 $R_o > 0.35\%$ 后的烃产率指数(PI)相对于 $R_o \leq 0.35\%$ 时的PI值有高一个数量级的变化。再结合图4中有机硫含量与PI值的关系,可以看到所研究样品有机硫对成烃转化的影响,似乎在成熟度 $R_o > 0.35\%$ 后才有较高的烃产率指数(PI)表现。

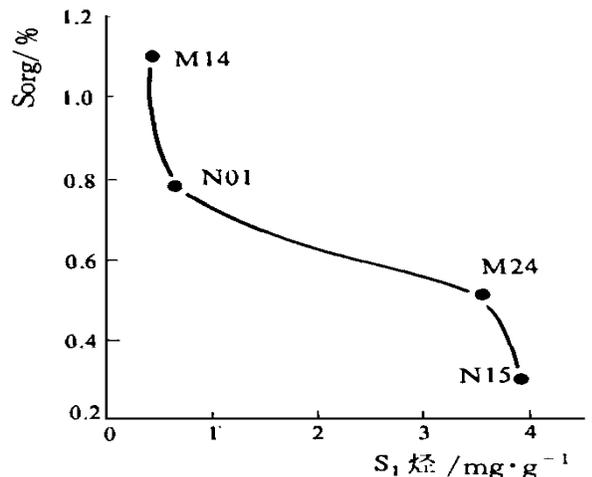
图2 有机硫含量与游离烃( $S_1$ )关系

Fig. 2 Correlation between organic sulfur content and free hydrocarbons ( $S_1$ )

① 由北京石油勘探与开发科学研究院实验中心徐冠军测定

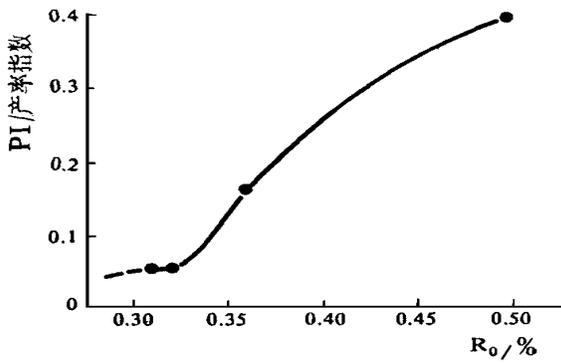


图 3 烃产率指数与镜质体反射率关系

Fig. 3 Correlation between productivity index and vitrinite reflectivity

## 4 有机硫含量与成烃动力学参数关系

### 4.1 动力学参数的测定

对 M14、M24、N01、N15 等 4 样品分别在 Rock-Eval II 型热解仪上, 加热温度从 200 °C 起, 以每分钟 10 °C、20 °C、30 °C、40 °C、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, 以及累积生烃率与活化能分布关系和平均活化能<sup>①</sup>。

### 4.2 有机硫含量与平均活化能

表 2 中给出了 4 样品的平均活化能值, 由表 2 可见 4 样品的平均活化能值有较大差别, 平均活化能最大者为 M24 样品, 最小者为 N15 样品, 两者的平均活化能值相差可达 65 kJ/mol。将样品有机硫含量与平均活化能之间建立关系(图 5), 由图 5 可见样品有机硫含量与平均活化能之间总体上呈负相关关系, 即在样品 M14、M24 和 N01 之间表现出平

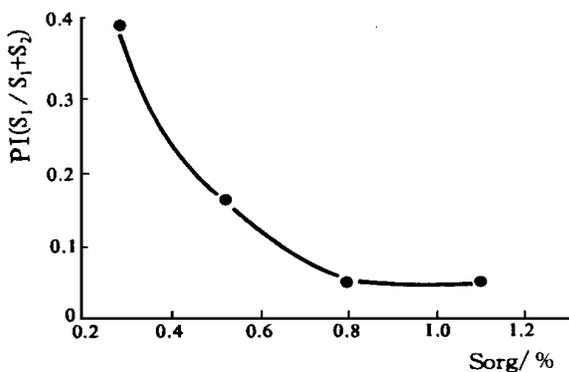


图 4 烃产率指数与有机硫含量关系

Fig. 4 Correlation between productivity index and organic sulfur content

均活化能随有机硫含量增大而减小的特征。这一特征与已知的关于高硫干酪根中有机硫含量与平均活化能的关系具有相似性<sup>[6]</sup>, 并且这一特征在一定程度上也反映了尽管陆相源岩中有机硫含量较低, 其有机硫含量的大小对源岩平均活化能的大小也有一定的影响。但是, 由于陆相低硫源岩中有机硫对平均活化能的影响并不能象高硫干酪根那样占优势地影响平均活化能, 所以也有 N15 样品这样的例外。N15 样品的低平均活化能特征并不能完全归因于有机硫含量的影响。

### 4.3 有机硫含量与活化能分布最小值关系

一般而言, 虽然平均活化能可以表征源岩的成烃动力学特征, 但对源岩中有机质可能具有的低成熟成烃动力学特征的揭示, 仅靠平均活化能的研究是不够的。为此, 笔者认为要研究有机硫含量对可能具有的早期成烃过程的影响, 则有必要研究整个活化能分布特征, 特别是活化能分布最小值与有机硫

表 2 样品平均活化能

Table 2 Average activation energies of samples

地点	样品号	平均活化能 / (kJ·mol <sup>-1</sup> )
东营	M14	207
东营	M24	236
东营	N01	214
东营	N15	171

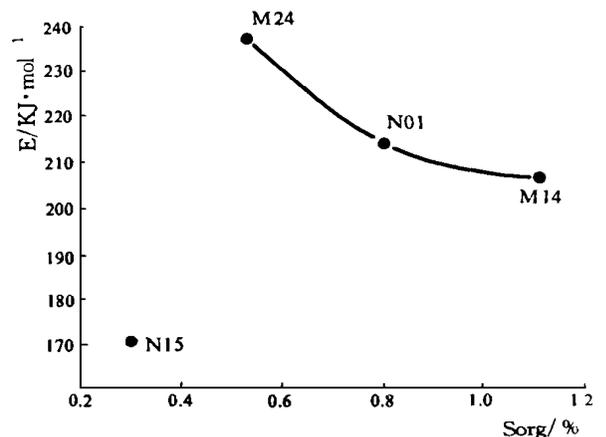


图 5 有机硫含量与平均活化能关系

Fig. 5 Correlation between organic sulfur content and average activation energies

① 由北京石油勘探与开发科学研究院实验中心测定

含量之间的关系。图6给出了4样品有机硫含量与源岩活化能分布最小值( $E_{\min}$ )之间的关系。由图6可以清楚地看到有机硫含量与活化能分布最小值之间存在较为明显的正相关关系,即 $E_{\min}$ 随有机硫含量增大而增大。

已有的关于富硫干酪根研究表明,富硫干酪根在低成熟阶段首先生成大量可溶沥青或富非烃的沥青质石油<sup>[2,4]</sup>。考虑到这些可抽提的可溶有机质会影响活化能分布,对被研究样品可溶有机质抽提后再进行活化能测定的结果表明,活化能分布最小值( $E_{\min}^{\text{SE}}$ )仍然与有机硫含量呈正相关关系(图6),不同处仅在于抽提后的活化能分布最小值( $E_{\min}^{\text{SE}}$ )均大于未经抽提的源岩活化能分布最小值( $E_{\min}$ )。

从上述特征可见,源岩中的可溶有机质存在与否会直接影响到活化能的分布,样品的 $E_{\min} < E_{\min}^{\text{SE}}$ 的事实。至少可以说明可溶有机质的存在一定程度上降低了活化能的分布。但是,对于有机硫含量与 $E_{\min}$ (或 $E_{\min}^{\text{SE}}$ )之间表现出的正相关性。究竟反映了一种什么样的内在关系,是否是由样品活化能分布特征本身所引起的一种现象,值得进一步研究。

#### 4.4 有机硫含量与生烃主能带关系

这里的生烃主能带是指生烃率主要峰所对应的活化能分布大小。图7给出了4样品生烃主能带活化能分布范围与有机硫含量之间的关系。由图7可以见到,对于样品M24、N01和M14而言,有机硫含量与生烃主能带活化能之间存在生烃主能带对应的活化能随有机硫含量升高而呈降低趋势的关系。这在一定程度上表明了,有机硫含量的多少对生烃主能带活化能有一定的降低作用。这与国外关于富硫

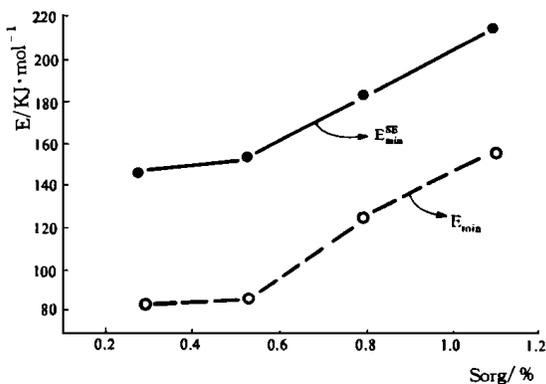


图6 有机硫含量与活化能分布最小值关系

Fig. 6 Correlation between organic sulfur content and the least values of activation energy distributions

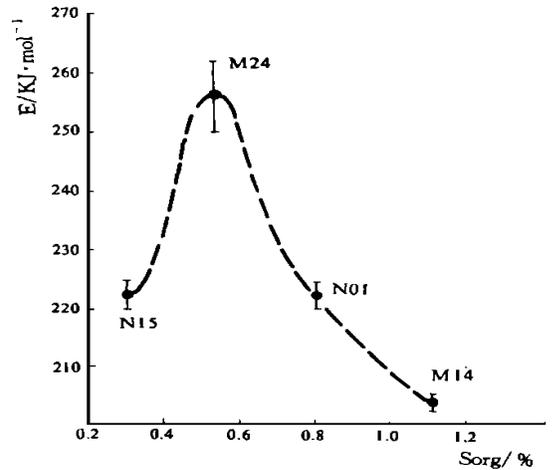


图7 生烃主能带活化分布范围与有机硫含量关系

Fig. 7 Correlation between organic sulfur content and activation energy distribution intervals of hydrocarbon-generating peak

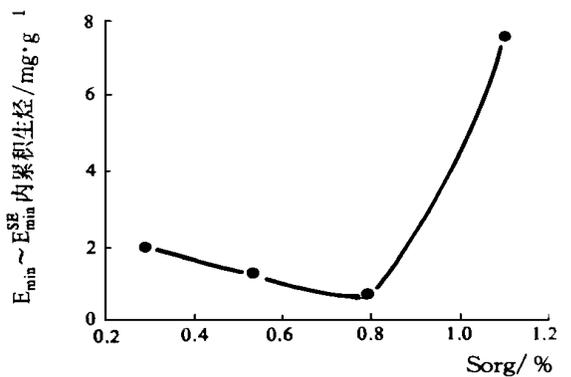


图8 有机硫含量与 $E_{\min} \sim E_{\min}^{\text{SE}}$ 范围内累积生烃关系

Fig. 8 Correlation between organic sulfur content and accumulation hydrocarbon-generating in the intervals ( $E_{\min} \sim E_{\min}^{\text{SE}}$ ) of activation energy distribution

干酪根源岩的生烃主能带,相对于普通干酪根源岩的生烃主能带要低的研究结果相一致<sup>[5]</sup>。上述现象在一定程度上可能喻示了有机硫含量相对较高的源岩其主要生烃过程的发生,相对于有机硫含量低的源岩,在相同地质背景及演化条件下可能会有时序上的超前性。

## 5 有机硫含量、生烃率、生烃温度关系

### 5.1 有机硫与 $E_{\min} \sim E_{\min}^{\text{SE}}$ 范围内生烃率关系( $E_{\min}$ )和经可溶有机质抽提后活化能分布最小值

表3中给出了各样品源岩活化能分布最小值( $E_{\min}^{\text{SE}}$ ),同时也给出了分布在区间范围( $E_{\min}^{\text{SE}} \sim E_{\min}$ )

表 3  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  范围内累积生烃率

Table 3 Hydrocarbon-generating accumulation rate in intervals ( $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$ ) of activation energy distribution

样品	$E_{min} \sim E_{min}^{SE}$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$E_{min} \sim E_{min}^{SE}$ 范围内累积生烃		$E_{min} \sim E_{min}^{SE}$ 成烃母质生烃 温区/°C	温区宽度/°C
		生烃量 /%	生烃率 /(mg·g <sup>-1</sup> )		
M 14	150.39 ~ 212.05	74	7.4	205 ~ 421	216
M 24	83.16 ~ 153.09	7	1.3986	205 ~ 301	96
N01	123.93 ~ 181.73	5	0.6595	205 ~ 335	130
N15	81.09 ~ 146.89	35	2.09	205 ~ 327	122

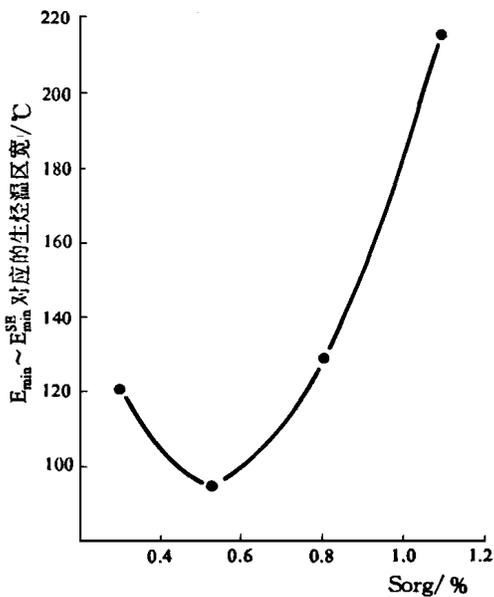


图 9 有机硫含量与  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  对应的生烃温区宽度关系  
Fig. 9 Correlation between organic sulfur content and hydrocarbon-generating temperature range in intervals ( $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$ ) of activation energy distribution

$E_{min}$  内的可溶有机质对应的累积生烃率(量)。由表 3 可见样品 M 14 和 N15 在  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  范围内具有较高的累积生烃率, 分别为 74% 和 35%; 样品 M 24 和 N01 却相对较低, 分别为 7% 和 5%。若将  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  内累积生烃量(mg/g)与有机硫含量之间建立关系(图 8), 由图 8 可见在有机硫含量小于 0.8% 的范围内,  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  范围内的累积生烃量与有机硫含量呈一定的负相关关系; 而在有机硫含量大于 0.8% 时对应的  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  (样品 M14) 范围内却表现出有较高的累积生烃量。

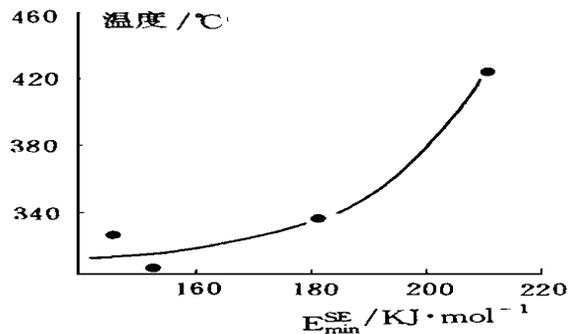


图 10 活化能分布最小值  $E_{min}^{SE}$  与生烃温区上限关系  
Fig. 10 Correlation between the highest temperatures of hydrocarbon generation and the least values of activation energy distribution

另由表 3 可见, 4 样品的  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  分布范围虽不尽相同, 但其区间宽度 ( $E_{min}^{SE} - E_{min}$ ) 却大致相近。按样品 M 14、M 24、N01、和 N15 的顺序, 区间宽度分别为 61.66 kJ/mol、69.93 kJ/mol、57.80 kJ/mol 和 65.80 kJ/mol, 4 样品  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  的平均宽度的可溶有机质的累积生烃率大小并不直接与其区间宽度相关, 而更主要是和有机硫含量相关。

### 5.2 有机硫含量与 $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$ 内可溶有机质成烃温区关系

由表 3 可见 4 样品在  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  范围内可溶有机质对应的热模拟生烃温度的温区范围, 显然生烃温区的宽度各不相同。图 9 中给出了样品中有机硫含量与  $E_{min} \sim E_{min}^{SE}$  范围内生烃温区宽度关系, 由图 9 可以看出似乎存在有机硫含量越高生烃温区越宽

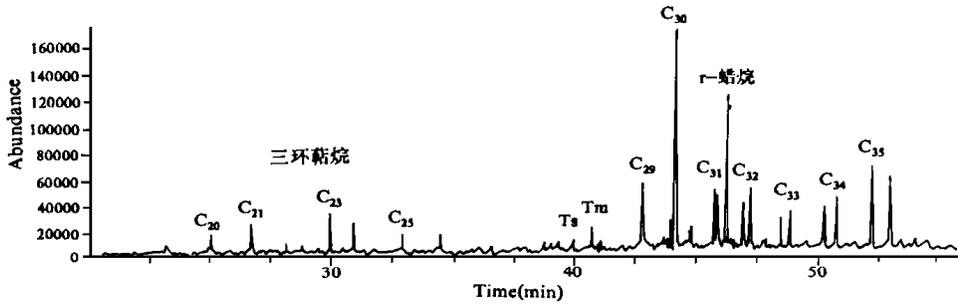


图 11 沙四段烃源岩中一个藿烷异常分布的例子<sup>①</sup>

Fig. 11 An example for abnormal distribution of hopane in Shasi source rocks

的现象。另外,由表 3 还可见到各样品  $E_{\min} \sim E_{\min}^{SE}$  内分布的成烃母质对应的生烃温区上限值除样品 M14 较高外,其余 3 样品 M24、N15、N01 分别为 301 °C、327 °C、335 °C。由图 10 可以看到,生烃温区上限温度值与各样品的  $E_{\min}^{SE}$  存在一定的正相关性。上述事实一定程度上表明  $E_{\min} \sim E_{\min}^{SE}$  范围内生烃温度,既和有机硫含量的大小有一定的关系,同时也和  $E_{\min}^{SE}$  值的大小有一定的关系。

## 6 意义及结语

以上对低熟源岩有机硫含量与各种热解动力学及地化参数之间的关系进行了讨论。结果表明陆相低硫烃源岩中的有机硫在一定程度上对成烃过程具有影响。就研究样品所处的沉积环境而言,沙四段烃源岩抽提物饱和烃中姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)的比值(Pr/Ph)一般都小于 0.6,其伽玛蜡烷指数( $\gamma$ 蜡烷/藿烷  $C_{30}$ )平均可达 0.653 2(23 样品),平均古盐度可达 15% 以上。体现了样品所处沉积环境为强还原的咸化沉积环境。另外,在沙四段烃源岩中还可见到 GC-MS 质量色谱中存在异常的藿烷分布现象(图 11),即存在  $C_{35} > C_{34} > C_{33}$  异常分布特征。已有文献研究表明  $C_{35}$  藿烷占优势不仅表明了沉积环境的强还原性,同时还表明了硫参与了早期成岩反应<sup>[9]</sup>。通常认为生物体中原本不富集硫,含硫大分子的形成主要是沉积物在地质埋藏过程中,在成岩作用早期阶段由其中的无机硫与有机分子的加成反应而生成。可见,研究样品所处的东营凹陷

南斜坡东段的沙四段沉积环境,具有有机硫大分子生成的地质背景条件。尽管有机硫含量相对国外学者界定的富硫干酪根的标准要少,但是其在整个成烃过程中可能起到的作用是值得重视的。

## 参 考 文 献

- 1 Gransch J A, Posthuma J. On the origin of sulfur in crudes. In: Tissot B P and Bierner F, eds. *Advances Organic Geochemistry 1973*. Paris: Edition Techniq 1974. 723 ~ 739
- 2 Orr W L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Org. Geochem.*, 1986, 10: 499 ~ 516
- 3 Sinninghe Damste J S, Eglinton T I, De Leeuw J W, Schenck P A. Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter. I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1989, 53: 873 ~ 889
- 4 Baskin D K, Peter K E. Early generation characteristics of a sulfur-rich Monterey kerogen. *AAPG Bull.*, 1992, 76(1): 1 ~ 13
- 5 Tissot B P, Pelet R, Ungerer P. Thermal history of sedimentary basin maturation indices and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bull.*, 1987, 71(2): 1445 ~ 1466
- 6 Hunt J M, Lewan M D, Hennen R J-C. Modelling oil generation with time-temperature index graphs based on the Arrhenius equation. *AAPG Bull.*, 1991, 75(4): 795 ~ 807
- 7 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰等. 低熟油气形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社. 1995. 211 ~ 222
- 8 周光甲. 陆相块断盆地中的低熟油. 有机地球化学论文集. 北京: 地质出版社. 1987. 21 ~ 37
- 9 Sinninghe Damste J S, De Leeuw J W. Analysis structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere; State of the art future research. *Org Geochem.*, 1990, 16(4 ~ 6): 1 077 ~ 1 101

# Discussion on Relationships of Organic Sulfur in Continental Deposit Low—mature Source Rocks and Kinetics of Pyrolysis Hydrocarbon Generation

Shen Zhongmin Zhou Guangjia Hong Zhihua

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

(Sheng Li Institute of petroleum geology, Dongying shandong 257015)

## Abstract

discuss Relationships of organic sulfur in continental deposit low—mature source rocks and kinetics of pyrolysis hydrocarbon generation have been discussed. These rocks are gathered from Dongying depression in China and their organic matter maturities are not in excess of value  $R_o=0.5\%$  ( $R_o$  as vitrinite reflectance). From studied results, we can observe such relationships as follows: ① There is a negative correlation between the organic sulfur contents and values of vitrinite reflectances. ② The higher organic sulfur contents in these source rocks, the lower average activation energies of these rocks. ③ There is a positive correlation between organic sulfur content and the least value ( $E_{min}$ ) of activation energy distribution or the value ( $E_{min}^{SE}$ ) of activation energy distribution after soluble organic matter are extracted from these rocks. ④ Soluble organic matter distributing in the activation energy distributive intervals [ $E_{min}, E_{min}^{SE}$ ] ( $E_{min} < E_{min}^{SE}$ ) not only has hydrocarbons generation ability, but also there is a certain correlation trend between the yield of accumulating hydrocarbon and the sulfur content. ⑤ Putting all above aspects together, authors point out organic sulfur in low—mature Shasi ( $E_{s4}$ ) source rocks of Dongying depression maybe have a certain act on the course of hydrocarbon generation in the study area.

**Key words** continental source rock low—maturations organic sulfur hydrocarbon—generating kinetics