

济阳坳陷下古生界碳酸盐岩二次生烃及其动力学研究

耿新华^{1,2}, 耿安松²

(1 广州大学化学化工学院)

(2 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)

摘要 以济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩作为研究重点,用生烃动力学方法来研究碳酸盐岩生油气过程,对各组分的生烃动力学参数进行标定,并应用热解动力学参数确定海相碳酸盐岩的生烃定量方法。在此基础上进行二次生烃动力学特征和生烃史研究,探讨下古生界碳酸盐岩的生烃潜力。燕山期古地热场具有高地温梯度和高大地热流分布广泛的特征,是古生界二次生烃的关键动力因素。 $R_{\text{Easy}} 0.5\% \sim 0.87\%$ 对应于海相碳酸盐岩第一次生烃, $R_{\text{Easy}} 0.87\% \sim 2.30\%$ 对应于海相碳酸盐岩第二次生烃,二次生烃为济阳坳陷的主要生烃阶段。济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩热解生成气态烃的主生气期在(130~100) Ma 之间(R_{Easy} 介于 0.8%~2.3%),液态烃的主生成期在(140~110) Ma 之间(R_{Easy} 介于 0.5%~1.5%)。

关键词 碳酸盐岩; 二次生烃; 生烃动力学; 镜质组反射率; 下古生界; 济阳坳陷

中图分类号: TE125.2

文献标识码: A

华北地区济阳坳陷目前是一个以下第三系生油为主的含油气区,探明与控制石油储量的 90% 和天然气储量的全部均分布在第三系^[1]。不少学者对该地区的第三系已经进行了大量研究^[2-5],但是对下古生界寒武系、奥陶系碳酸盐岩是否具有生油气潜力,如何评价低有机质、高成熟度的碳酸盐岩等问题尚少有涉及,它们已经逐渐成为该地区的重要研究课题。

在华北地区以新生界勘探为主兼探古生界的过程中,陆续发现了一些古生界原生气藏和油气显示区^[6],尤其是位于渤海湾盆地大港探区黄骅坳陷的孔古3井于奥陶系峰峰组石灰岩中产出工业性油藏,预示了渤海湾盆地下古生界奥陶系烃源岩也应具备形成工业油气藏的能力,这对大港油田乃至整个华北地区古生界原生气藏的勘探都具有重要意义^[7]。济阳坳陷的地质背景与黄骅坳陷相似,因此,对济阳坳陷下古生界进行详细的烃源岩有机地球化学特征分析及生烃潜力研究很有必要。尽管对于济阳坳陷下古生界碳酸盐岩,国内学者已做过许多地质地球

化学研究工作,但还缺乏有关该区烃源岩的生烃动力学实验的定量研究。准确的动力学分析试验数据对于深入研究海相碳酸盐岩是非常重要的,它们直接关系到盆地模拟和资源评价结果是否更符合沉积盆地或其中某套岩层的实际情况。我国华北地区下古生界碳酸盐岩时代较老,经历了海西运动、印支运动、燕山运动以及喜马拉雅运动等多期构造运动的改造,发生过二次生烃。早期一次生烃所形成的油气藏如果不是长期在较低的温压状态和良好盖层的保护下,则大部分都被破坏掉了。因此,二次生烃作用研究是确定华北地区古生界是否存在原生气藏的关键。国外研究已证明^[8-11],不同类型烃源岩由于有机母质类型和成熟度的差异,其生烃动力学与碳同位素动力学参数往往是不同的,有时甚至差别很大。对具体的沉积盆地进行生烃动力学研究,必须有针对性地开展生烃动力学热模拟实验,求取特定烃源岩的生烃动力,并结合具体盆地的地质背景,才能准确地模拟出地质条件下有机质生烃与运聚过程。

收稿日期: 2010-05-18

基金项目: 本文为中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-18-03)和国家 973 项目(G1999043307)部分成果

耿新华: 女, 1974 生, 讲师, 博士。1997 年毕业于河南大学, 2006 年于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毕业, 获博士学位。从事油气地球化学研究。通讯地址: 510006 广州市大学城外环西路 230 号; 电话: (020)39366902

笔者以济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩作为研究重点,用生烃动力学方法来研究碳酸盐岩生油气过程,对各组分的生烃动力学参数进行了标定,并应用热解动力学参数确定了海相碳酸盐岩的生烃定量方法,在此基础上对该地区的生烃动力学特征和生烃史进行了研究。本研究可以为济阳坳陷下古生界原油气藏的判识与评价提供较为可靠的依据。

1 样品和实验

用于模拟实验的样品,原则上要求为未熟样

品,至少为低熟样品。但由于济阳坳陷下古生界碳酸盐岩有机质成熟度普遍偏高,没有适合做热解生烃实验的低成熟样品,有机质丰度普遍较低,单个样品难以制备出实验所需的干酪根样品用量。为了使样品更有代表性,笔者选取了四个类型一致、成熟度接近的样品(表1),对它们进行混合来制备干酪根。关于干酪根样品的具体实验流程及分析测试条件见文献[12]。对制备好的混合干酪根样品进行Rock-Eval测试,所得基本地球化学参数见表1底部“混合干酪根样品”栏。

表 1 济阳坳陷二次生烃模拟实验烃源岩样品混合前后的基本地球化学数据

样品 编号	井 位	深度 (m)	岩 性	层 位	TOC (%)	T_{max} (℃)	S_1+S_2 (mg/g)	HI (mg/g)	类 型
SL1-10	车古 201	3361.5	灰 岩	O ₃ sm	0.17	440	0.19	88	Ⅱ _B
SL1-52	大古 22	1977.9	灰 岩	O ₃ sm	0.04	447	0.06	125	Ⅱ _B
SL1-16	车古 204	4071.0	灰 岩	O ₄ xm	0.17	454	0.17	53	Ⅱ _B
SL1-54	大古 33	2088.0	灰 岩	O ₂ b	0.05	443	0.08	140	Ⅱ _B
混合干酪根样品					19.05	441	45.69	185	

样品处理、干酪根制备、有压力的金管限定实验体系、热解气体成分分析等实验方法及条件可见文献[12-13]。

2 生烃动力学热模拟实验结果

2.1 各烃类组分热解产率特征

本实验包含 20℃/h 和 2℃/h 两个不同的线性加热速率,表 2 给出了在这两种升温速率下各组分的产率随热解温度的变化关系。从表中可以看出:随着模拟温度的升高(即热演化程度的增高),气态烃产率增加,烃类气体中 C₁ 产率呈现一直增大趋势;重烃气 C₂₊ 的产率变化规律则不同于甲烷,它们的产率随热解温度的升高先增加,在热解温度为 420~490℃范围内,C₂₊ 均显示出产率高峰,然后产率再降低,这是由于在裂解形成 C₂₊ 的过程中,在高温时 C₂₊ 自身也存在裂解。进入高演化阶段后,烃类气体中以甲烷含量最高为特征,C₂₊ 气态烃产率均较低。液态产物与重烃气 C₂₊ 具有相似的演化特征,随着模拟温度的升高,液态烃产率增加,在热解温度 360~440℃范围内达到产率高峰,然后随着温度的进一步升高,液态烃产率迅速下降。从图 1 中可以看出,两种升温速率条件下各类组分的产率变化趋势是相似的,但

升温速率较小(2℃/h)比升温速率较大(20℃/h)时的产率高,也就是说快速升温比慢速升温的产率曲线相对滞后,这反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系。

2.2 各烃类组分的生烃动力学参数

为了定量表征各烃类组分的生成动力学行为,笔者应用美国Lawrence Livermore国家实验室编制的Kinetics软件进行数据处理和动力学计算,获得了各组分生成动力学参数(表3)。数据处理与计算方法参见文献[14],图2左侧各分图分别是济阳坳陷下古生界烃源岩各烃类组分转化率与热解温度的关系,从图中可看出各组分的计算结果与实测值拟合非常好。根据不同组分在各温度下的转化率,利用Kinetics软件计算出对应各组分的活化能和频率因子(图2右侧各分图)。从表3可以看出,各烃类组分生成活化能分布范围主要在64~80 kcal/mol之内。

3 济阳坳陷下古生界碳酸盐岩的生烃史模拟

3.1 古地温模式及计算参数

磷灰石裂变径迹、流体包裹体分析以及数值模

表2 济阳坳陷下古生界碳酸盐岩混合干酪根样品气液态烃产率(产烃量按每克干酪根计算)

升温速率 (°C/h)	温度 (°C)	C ₁ (mL/g)	C ₂ (mL/g)	C ₃ (mL/g)	C ₄₋₅ (mL/g)	C ₆₋₁₃ (mg/g)	C ₁₃₊ (mg/g)
20	323.7	0.215885	0.040121	0.017619	0.011163	0.0163	1.20731
20	347.6	0.402722	0.119024	0.06461	0.037696	0.0178	2.63414
20	371.5	0.976257	0.380266	0.210359	0.12311	0.0320	3.18292
20	381.5	1.446038	0.587183	0.319749	0.193281	0.0408	3.07317
20	399.9	2.611394	1.102544	0.605355	0.39492	0.0534	2.63414
20	421.4	4.884394	1.954988	1.073593	0.744438	0.0848	2.63414
20	444.0	8.286963	2.992898	1.713703	1.284655	0.0948	0.87804
20	468.0	13.21494	4.334563	2.573415	1.799439	0.0411	0.54878
20	492.1	20.82625	5.34975	2.60698	0.89519	0	0.43902
20	517.2	29.1226	4.182603	1.312152	0.401331	0	0.54878
20	540.0	34.60715	1.749132	0.220918	0.007609	0	0.43902
20	564.0	34.51195	0.181367	0.004768	0	0	0.43902
20	588.9	36.98153	0.11083	0.003036	0	0	0.44878
20	602.2	39.9172	0.085048	0.00232	0	0	0.44878
2	309.5	0.235054	0.050652	0.019717	0.007808	0.0178	2.41463
2	325.3	0.486073	0.166644	0.108078	0.069987	0.0254	4.28048
2	353.0	1.459965	0.666127	0.427654	0.377192	0.0488	4.71951
2	360.3	1.890739	0.874871	0.542979	0.47633	0.0623	2.96341
2	371.8	3.113974	1.390323	0.793272	0.662721	0.0842	2.19512
2	396.8	6.526021	2.536764	1.393256	1.162322	0.1419	1.53658
2	420.0	11.25544	3.793581	2.160378	1.830546	0.10751	0.76829
2	445.9	19.81381	5.613549	3.03055	1.668187	0.0698	0.43902
2	469.2	28.98544	5.584584	1.893828	0.360892	0	0.44878
2	494.1	38.87802	2.677149	0.231134	0.010769	0	0.43902
2	515.5	42.15767	0.235062	0.00823	0	0	0.44878
2	540.7	38.51397	0.05061	0.002896	0	0	0.46829
2	564.5	40.57843	0.042069	0.000998	0	0	0.45853
2	581.0	41.34779	0.040233	0	0	0	0.45853

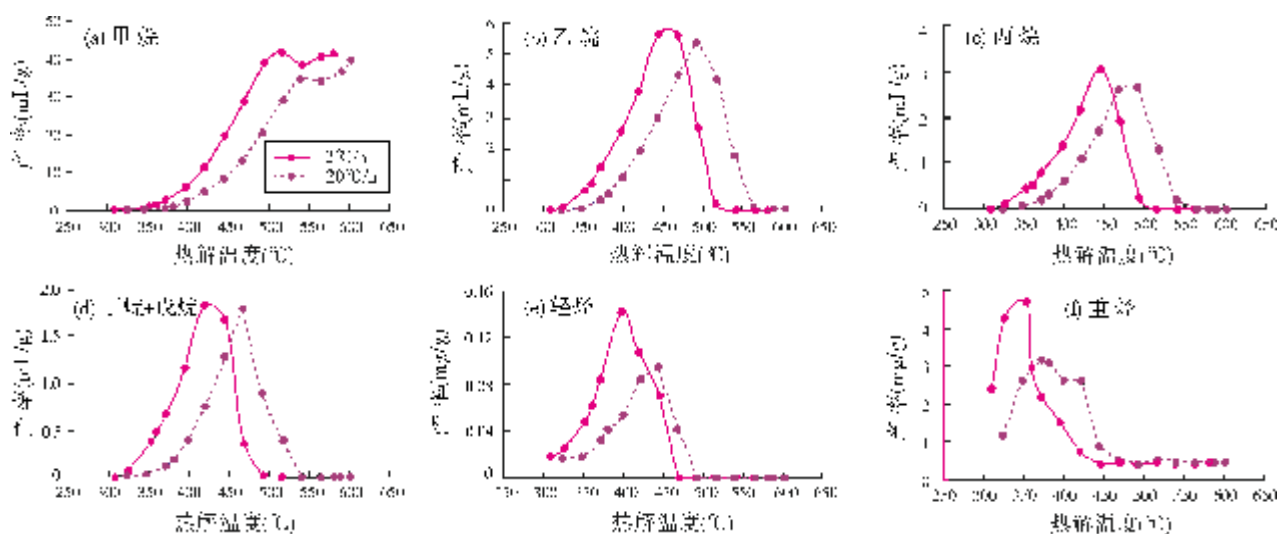


图1 不同组分产率与热解温度、升温速率的关系

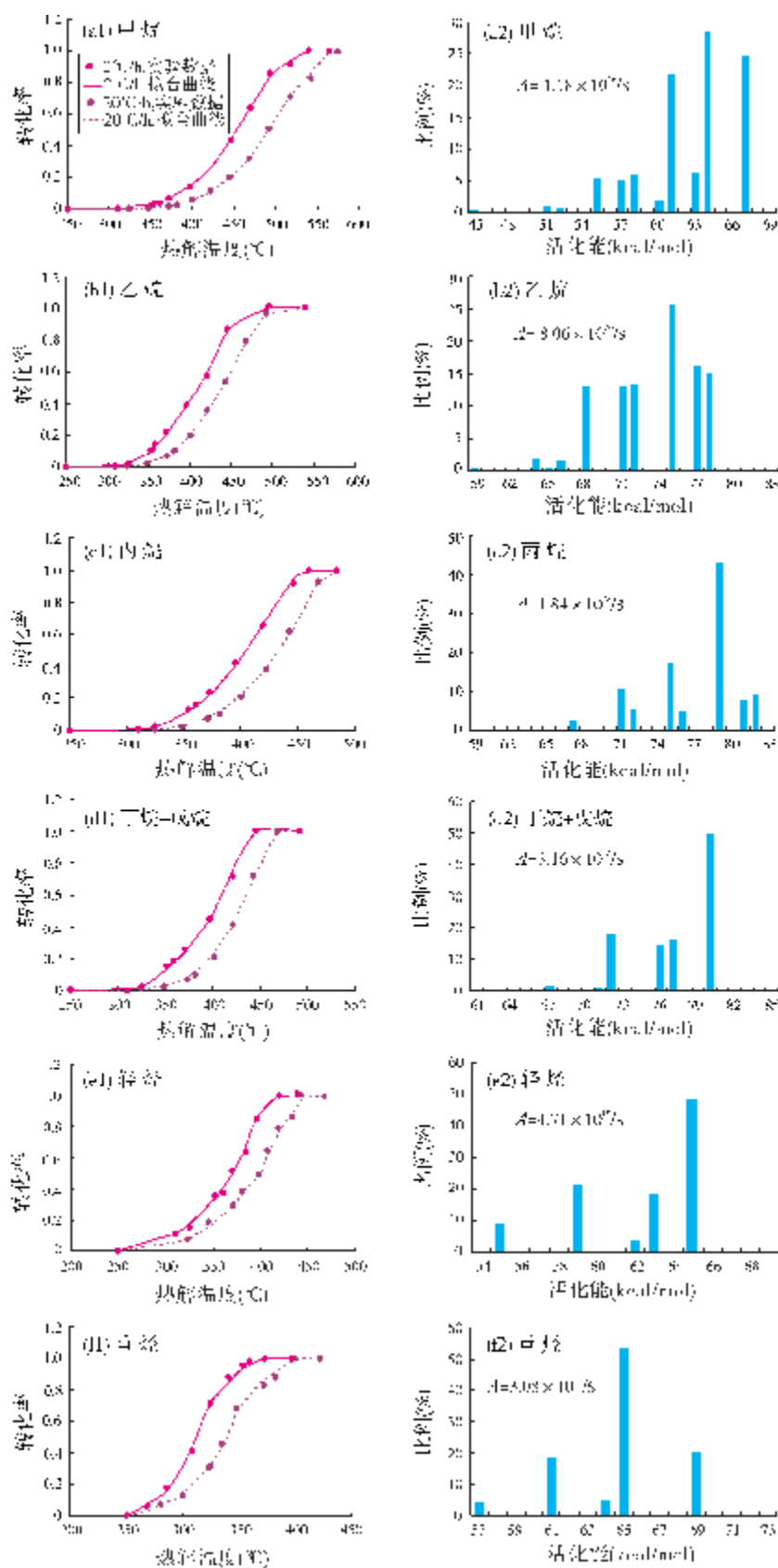


图2 济阳坳陷下古生界烃源岩不同组分在两种升温速率下的实验拟合曲线及生成动力学参数

表3 济阳拗陷下古生界混合碳酸盐岩干酪根不同烃类组分二次生烃动力学参数计算结果

烃类组分	活化能分布(kcal/mol)	活化能主频(kcal/mol)	指前因子(1/s)	活化能分布特征(%)
C ₁	44—67	64	1.18×10^{16}	主频占 28.38
C ₂	59—78	75	8.06×10^{20}	主频占 25.44
C ₃	59—82	79	1.84×10^{22}	主频占 42.71
C ₄₋₅	67—80	80	3.16×10^{22}	主频占 49.62
C ₆₋₁₃	55—65	65	4.71×10^{18}	主频占 48.43
C ₁₃₊	57—69	65	3.08×10^{21}	主频占 53.39

拟反演的结果揭示^[15],渤海湾地区古生代以来的古地热场经历了加里东期—印支期正常地热场、燕山期异常高热地热场以及喜马拉雅期正常地热场三个主要发展阶段(图3)。加里东期(O—S)古地热场基本没有分异,古地温梯度稳定在2.5~3.0℃/100m之间。从海西期至印支期(D—T),古地温梯度略有增高,但一般不超过3.5℃/100m,仍属于正常地热场范畴。燕山期(J—K)古地温梯度急剧增高,从4.3到7.5℃/100m均有分布,古地热场发生明显分异,异常高热古地温曾经广泛分布。从喜马拉雅早期至晚期,区域古地温梯度从4.0℃/100m左右变为3.0℃/100m,显示出盆地逐步变冷的趋势。从加里东期至燕山早期逐渐变热,从燕山晚期至喜马拉雅期又逐渐变冷,燕山中期盆地变热达到鼎盛。燕山期古地热场具有高地温梯度和高大地热流分布广泛的特征,这是古生界二次生烃的关键动力因素。

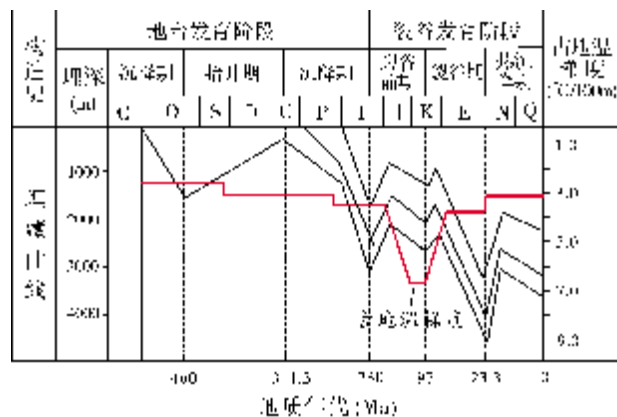


图3 济阳拗陷下古生界埋藏史及生烃史示意图^[16]

3.2 模拟结果和生烃史评价

根据得出的古地温史,将该地区下古生界烃源岩再次沉降对应的热史以及求取出的二次生烃的动力学参数代入Kinetics软件进行计算,对不同烃类组分的产率变化情况进行模拟,结果如图4和表4。

在本研究中,主生(气)烃阶段的最大转化率0.2~0.9。从图4中可以看出,在该地质条件下,各烃类气体的生成时间主要在(130~100)Ma之间,轻烃和重烃的生成时间比烃类气体早,主要在(140~110)Ma之间。

3.3 生烃模式和生烃潜力预测

为了方便说明生烃情况,模拟计算中采用了相

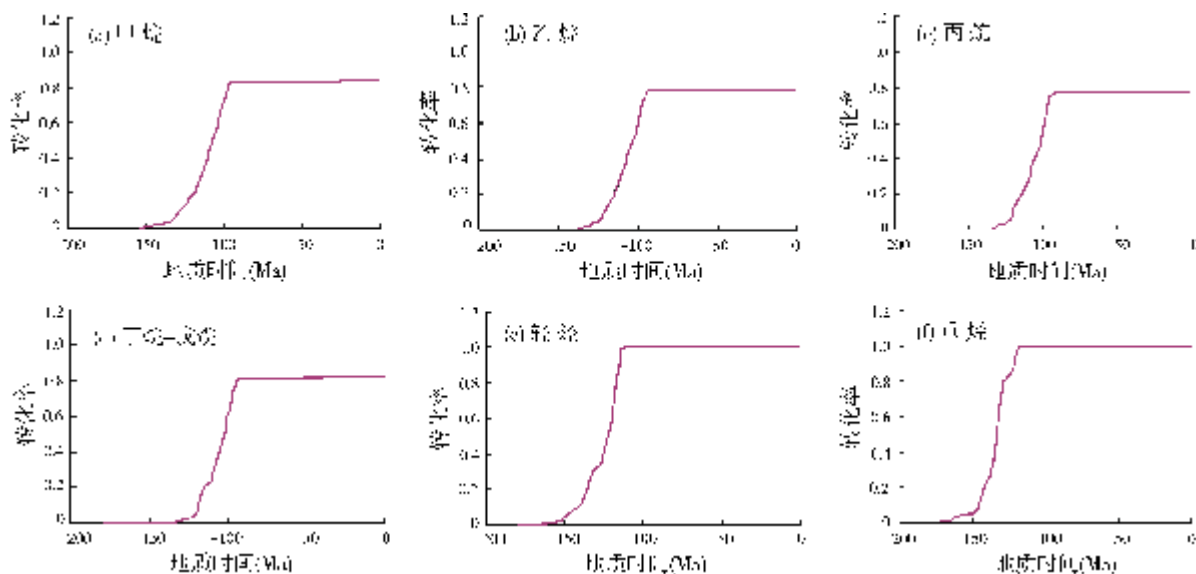


图4 济阳拗陷下古生界碳酸盐岩烃源岩二次生烃演化史

表 4 济阳坳陷下古生界碳酸盐岩烃源岩二次生烃演化史

烃类组分	生气门限 (Ma)	主生气期 (Ma)	生气结束 (Ma)	最大产率
C ₁	130	122	100	0.83
C ₂	122	118	97	0.79
C ₃	121	118	97	0.77
C ₄₋₅	119	117	97	0.82
C ₆₋₁₃	141	135	115	1.0
C ₁₃₊	142	137	121	1.0

对产率,即用任一组分的即时产率除以最大的产率得到各组分即时的相对产率,同时,用任一组分生成即时产率除以生成时间可以得到生成速率,生成速率除以最大速率可以得到各组分即时的相对生成速率。将古地温条件及实验获得的各烃类组分生成动力学参数输入 Kinetics 软件,应用动力学的方法建

立地质条件下济阳坳陷下古生界烃源岩的生烃模式,烃源岩的成熟度通过 EasyR₀ 模型来标定^[17],由此得到在这种地质条件下由碳酸盐岩裂解形成的烃类组分的转化率和相对生成速率与 R_{Easy} 之间的关系曲线(图 5)。

从图中可以看出,当 R_{Easy} 为 0.87% 的时候,各组分的相对生成速率均降为 0,生烃停止。因此从 R_{Easy} 0.5%~0.87% 对应海相碳酸盐岩第一次生烃,甲烷、乙烷存在一次生烃高峰,轻烃和重烃存在两次生烃高峰;R_{Easy} 从 0.87%~2.30%,对应海相碳酸盐岩第二次生烃。二次生烃为济阳坳陷的主要生烃阶段,其中海相碳酸盐岩热解生成气态烃的主生气期 R_{Easy} 介于 0.8%~2.3%;液态烃的主生成期 R_{Easy} 主要介于 0.5%~1.5%。随着成熟度的增加,烃类气体的转化率达到了 80% 左右,C₆₋₁₃ 和重烃 C₁₃₊ 的转化率均达到了 100%。

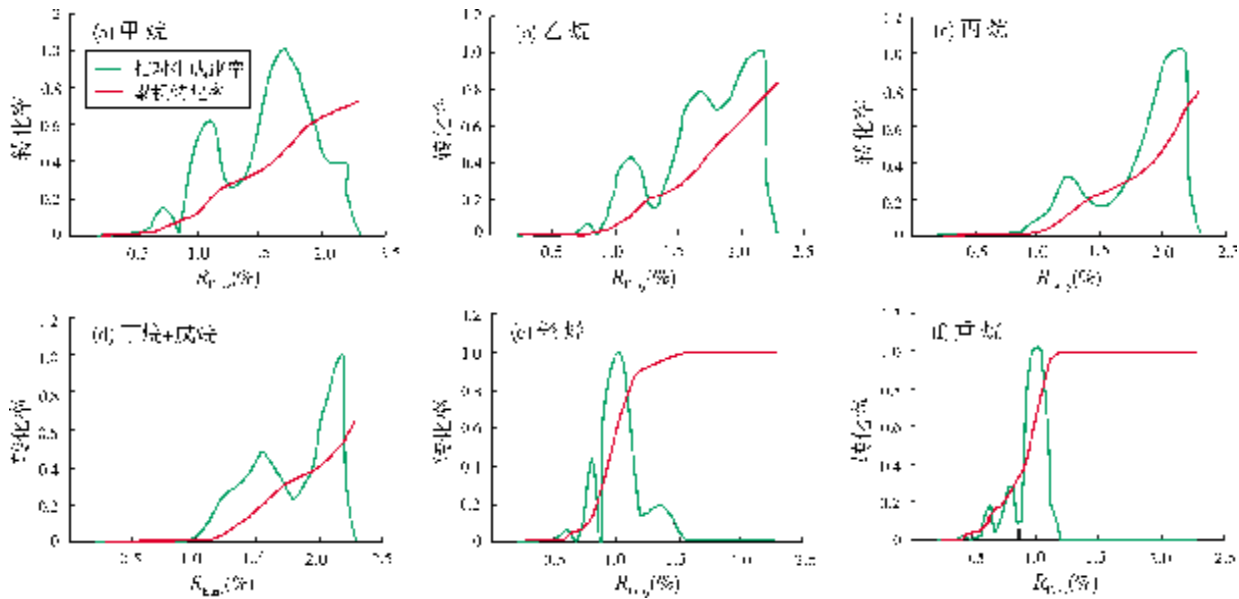


图 5 在地质条件下不同组分相对生成速率和累积转化率与 R_{Easy} 的关系

4 结 论

- (1) 济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩有机质二次生烃各组分生成活化能分布范围主要在 64~80 kcal/mol。
- (2) 济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩热解生成气态烃的主生气期为(130~100) Ma, R_{Easy} 介于 0.8%~2.3%;液态烃的主生成期主要在(140~110) Ma, R_{Easy} 介于 0.5%~1.5%。

- (3) 济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩整个生烃过程存在两次生烃,二次生烃为济阳坳陷的主要生烃阶段。
- (4) 本文研究结果为探讨济阳坳陷下古生界海相碳酸盐岩有机质二次生烃作用的机理提供了可靠的实验依据,对加强二次生烃的理论研究、完善成烃理论等有极其重要的意义。

致谢: 胜利油田地质科学研究院张林晔教授提供了研究样品,在此深表谢意。

参考文献

- [1] 李丕龙,金之钧,张善文,等. 济阳坳陷油气勘探现状及主要研究进展[J]. 石油勘探与开发, 2003, 30(3):1-4.
- [2] 袁佩芳,卢焕勇,祝总祺,等. 济阳坳陷下第三系烃源岩的热解实验[J]. 科学通报, 1996, 41(8):728-730.
- [3] 樊庆真,杨显成. 济阳坳陷深层资源潜力和有利勘探方向[J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(1):8-10.
- [4] 郭元岭,赵乐强,石红霞,等. 济阳坳陷探明石油地质储量特点分析[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(3):33-36.
- [5] 张林桦,孔祥星,张春荣,等. 济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义[J]. 地球化学, 2003, 32(1):35-42.
- [6] 王兆云,何海清,程克明. 华北区古生界原生油气藏勘探前景[J]. 石油学报, 1999, 20(3):1-6.
- [7] 王兆云,程克明,杨池银,等. 黄骅坳陷孔西潜山下古生界原生油[J]. 石油勘探与开发, 1997, 24(3):1-4.
- [8] Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constant for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: influence of kerogen types[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26:281-287.
- [9] Cramer B, Krooss B M, Littke R. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach[J]. Chem. Geol., 1998, 149: 235-250.
- [10] Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuels, 2001, 15, 517-532.
- [11] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [12] 耿新华,耿安松,熊永强,等. 海相碳酸盐岩烃源岩热解动力学研究——全岩和干酪根的对比如[J]. 地球化学, 2005, 34(6):612-618.
- [13] 耿新华,耿安松,熊永强,等. 海相碳酸盐岩烃源岩热解动力学研究——气液态产物演化特征[J]. 科学通报, 2006, 51(5):582-588.
- [14] 刘金钟,唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. 科学通报, 1998, 43(11):1187-1191.
- [15] 秦勇,朱炎铭,范炳恒,等. 沉积有机质二次生烃理论及其应用[M]. 北京:地质出版社, 2001.
- [16] 朱炎铭,秦勇,范炳恒,等. 黄骅坳陷歧古1井古生界烃源岩的二次生烃演化[J]. 地质学报, 2001, 75(3):426-431.
- [17] Jerry J S, Alan K B. Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.

编辑:吴厚松

Kinetics of the Secondary Hydrocarbon Generation of Lower Palaeozoic Marine Carbonate Source Rocks in Jiyang Depression, Bohaiwan Basin

Geng Xinhua, Geng Ansong

Abstract: A kinetic simulating experiment of hydrocarbon generation was carried out on Lower Palaeozoic marine carbonate rocks in the Jiyang Depression, Bohaiwan Basin. The kinetic parameters of hydrocarbon generation were determined and these parameters were used to extrapolate the hydrocarbon-generating quantity in the carbonate rocks. Based on it, the kinetics of the secondary hydrocarbon generation and the hydrocarbon generation history was also simulated to ascertain the potential of hydrocarbon generation from the Lower Palaeozoic carbonate source rocks. Since high geothermal gradient and high earth thermal current were widely distributed during Yenshanian movement, the palaeo-geothermal field is the key kinetic factor of secondary hydrocarbon generation in Lower Palaeozoic carbonate rocks. The determination of vitrinite reflectance by EasyR_o model indicates that the values of R_{Easy} 0.5%~0.87% correspond to the first hydrocarbon generation in the carbonate rocks and the values of R_{Easy} 0.87%~2.30% do to the secondary hydrocarbon generation, which is the main stage of hydrocarbon generation of the carbonate source rocks in Jiyang Depression. Thermally-degrading gaseous hydrocarbons (C₁, C₂, C₃ and C₄₋₅) in Lower Palaeozoic carbonate rocks mostly generated between 130 Ma and 100Ma (corresponding to R_{Easy} 0.8% ~2.3%) and light hydrocarbons(C₇~C₁₃) and heavy hydrocarbons(C₁₃₊) mostly generated between 140Ma and 110 Ma (corresponding to R_{Easy} 0.5%~1.5%).

Key words: Carbonate rock; Evaluation of source rock; Vitrinite reflectance; Secondary hydrocarbon generation; Hydrocarbon generation kinetics; Jiyang Depression; Bohaiwan Basin

Geng Xinhua: female, Doctor, Lecturer. Add: College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, 230 Waihuang Xi Rd., Daxue Cheng, Guangzhou, 510006 China