

## 辽东湾古近系烃源岩生烃动力学研究

牛成民<sup>1</sup>, 金强<sup>2</sup>, 李培培<sup>2</sup>, 张如才<sup>1</sup>, 程付启<sup>2</sup>, 吴奎<sup>1</sup>

(1 中国海油天津分公司勘探开发研究院; 2 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院)

**摘要** 辽东湾海域勘探面积超过  $1.5 \times 10^4 \text{ km}^2$ , 200 余口探井集中在构造高部位, 洼陷部位烃源岩样品很少, 这给油气资源评价带来很大困难。为了查明不同洼陷、不同层位、不同性质烃源岩的油气生成情况, 进行了生烃动力学研究, 得到了定量评价油气生成的效果。首先根据地球化学分析, 选出不同类型的未成熟烃源岩样品, 进行生热模拟实验, 对实验数据进行了一级平行生烃反应的活化能计算, 得到不同母质类型烃源岩活化能分布模型; 再根据不同洼陷、不同层位烃源岩热演化历史和生烃动力学特征, 计算了它们的油气生成率, 再现了各个洼陷和层位烃源岩的油气生成过程。这为辽东湾烃源岩评价和油气资源预测提供了依据。

**关键词** 烃源岩; 生烃动力学; 活化能; 油气生成率; 辽东湾探区; 古近纪

**中图分类号**: TE122.1 **文献标识码**: A

### 1 概况

油气生成过程(特别是油气生成量)的预测是烃源岩和油气资源评价的重要工作<sup>[1-2]</sup>, 利用烃源岩或其他生烃物质进行模拟实验, 或者利用盆地模拟, 可以得到资源预测的效果<sup>[3-4]</sup>。化学动力学是研究生烃母质在什么温度条件下能够生成多少油气的基础方法, 并且可以得到定量的油气生成过程预测结果<sup>[5-6]</sup>。这个方法可以揭示油气生成机制。生烃母质需要从外界获取一定能量, 才能降解生成油气或其他物质(即克服了生烃母质活化能才能降解生成油或气), 不同性质的烃源岩具有不同有机母质, 它们具有不同的活化能<sup>[7-8]</sup>, 所以人们采用各种方法来获取不同烃源岩生烃降解活化能<sup>[9-10]</sup>, 以预测研究区油气生成过程和生成量<sup>[11-12]</sup>。

辽东湾地区的油气勘探已有40年的历史, 烃源岩评价和油气资源量预测已经开展了多次<sup>[13-14]</sup>。但由于钻井少(本项目开展前仅202口探井), 完钻深度较小(多数井只钻到古近系沙河街组二段), 而且集中在分布在构造高部位, 所以当前人的烃源岩及油气

资源评价又多以凹陷为评价单元时, 沙河街组三段以下层位的研究工作就比较少。

近期, 辽东湾油气探区进行了地震连片处理和解释, 对构造、沉积和烃源岩进行了全区域的更新研究和评价, 取得了丰硕成果<sup>[15-16]</sup>。全区细分为7个洼陷(图1), 古近系自上而下发育有5套烃源岩(东营组二段下部, 东营组三段, 沙河街组一段、三段, 沙河街组四段—孔店组)。在此基础上, 要求进行以洼陷为基本单元的、分层位的烃源岩评价和油气生成过程的定量评价, 从而为油气资源量评价打下基础。在烃源岩评价过程中, 笔者挑选出比较典型的 I、II<sub>1</sub>、II<sub>2</sub> 和 III 型有机质的未成熟烃源岩样品, 进行了油气生成过程的模拟实验, 并将得到的油气生成动力学数据(油气生成率—模拟温度关系曲线)进行了平行一级反应动力学处理<sup>[17-18]</sup>, 得到了不同类型烃源岩的油气生成活化能分布, 且以其众数代表生烃母质在地下生烃时的活化能。笔者还利用不同洼陷烃源岩热演化生烃地质条件、模拟实验得到的活化能和总包一级反应化学动力学方程, 计算了各洼陷不同层位主力烃源岩在不同演化阶段的油气生成率。整个

收稿日期: 2017-08-07; 改回日期: 2017-08-12

本文受国家油气重大专项“渤海湾盆地深层油气地质与增储方向”(编号: 2016ZX05006-007)和中海油天津分公司项目“辽东湾探区烃源岩评价”共同资助

牛成民: 1964年生, 1990年毕业于成都理工大学, 高级工程师, 研究方向为油气勘探。通讯地址: 300452 天津市塘沽区中国海油天津分公司勘探开发研究院; E-mail: niuchm@cnooc.com.cn

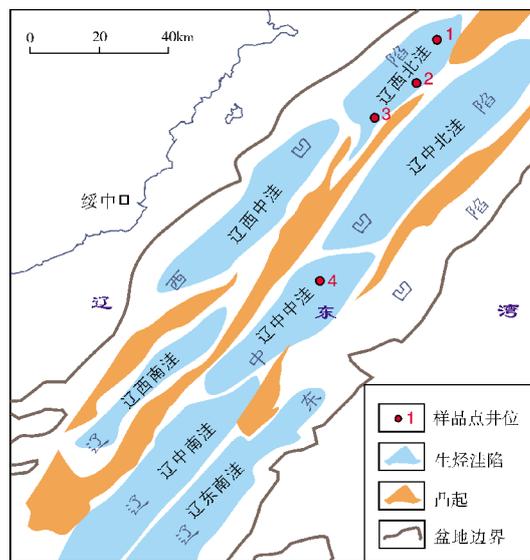


图1 辽东湾生烃洼陷分布及模拟样品分布

样品点井位: 1 JZ9-3-II, 2 JZ20-2-V, 3 JZ20-5-II, 4 JX1-1-I

动力学计算过程要求样品选择具有代表性、模拟实验准确、活化能求取模型得当、各生烃中心烃源岩热演化条件明确,这样就可以计算烃源岩分布区中在任意地点的不同时期的油气生成率,以满足海域油气勘探钻井少(且仅分布在构造高点)的情况下烃源岩评价以及油气生成量预测的要求。

## 2 样品与实验

为查明辽东湾探区不同洼陷、不同层位主力烃源岩的动力学特性,建立起相应的生烃动力学模式,需选择出具有代表性的样品:(1)成熟度低,有机质丰度能代表主力烃源岩;(2)有机质类型齐全,能够代表研究区各种类型烃源岩;(3)兼顾不同洼陷,为建立不同洼陷的生烃模式打下基础。在100余块烃源岩分析测试的基础上,笔者选择了4个代表性样品(采样井点位置见图1)进行生烃动力学实验,其基础参数见表1。

生烃动力学实验是利用图2所示装置进行的。实验流程如下:(1)将样品碎样至80目,用二氯甲烷作溶剂对样品进行超声抽提,去除样品中已有的烃类;(2)将7~10g抽提后的样品放入高压釜中,加入20%的蒸馏水,密封在高压釜中,以0.3~0.4MPa的 $N_2$ 置换其中的空气,抽真空后,再充入0.1MPa的 $N_2$ 用以平衡外界压力;(3)对高压釜加热至200℃,然后分别以40℃/h、60℃/h和80℃/h程序升温至设定的模拟温度;(4)将达到模拟温度的高压釜取出,冷却至室温,而后用排饱和食盐水法定量收集生成的气体,用二氯甲烷进行反复的冲洗,收集加热过程中生成的液态烃,并且定量称量;(5)用安捷伦6890N气相色谱仪对模拟实验产生的气态烃进行烃类和非烃类组分分析。

表1 辽东湾古近系烃源岩模拟实验样品参数

编号	洼陷	井名	深度(m)	层位*	岩性	TOC (%)	$T_{max}$ (°C)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	有机质类型
LDW-1	辽西北洼	JZ9-3-II	1695.50	Ed <sub>2</sub> <sup>1</sup>	灰色泥页岩	1.037	431	0.18	1.18	III
LDW-2	辽西北洼	JZ20-2-V	2322.30	Es <sub>1</sub>	灰色油页岩	4.057	434	2.27	26.16	I
LDW-3	辽西北洼	JZ20-5-II	2572.75	Es <sub>1</sub>	灰黑色钙质页岩	2.026	432	1.37	9.60	II <sub>1</sub>
LDW-4	辽中中洼	JX1-1-I	2926.30	Es <sub>1</sub>	灰黑色泥灰岩	2.933	429	1.09	11.56	II <sub>2</sub>

\* Ed<sub>2</sub><sup>1</sup> 东营组二段下部; Es<sub>1</sub> 沙河街组一段

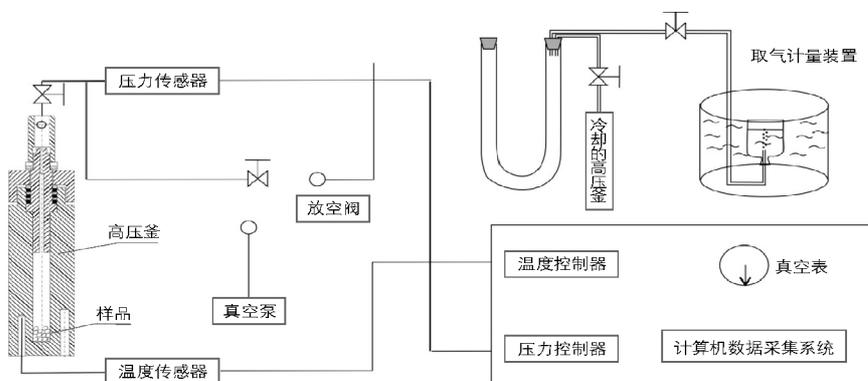


图2 油气成因热模拟实验装置示意图

### 3 模拟实验结果与生烃动力学参数获取

图3展示了前述4个代表性样品模拟实验得到的液态烃和气态烃产率曲线,可以看出, I 型有机母质烃源岩生油和生气数量明显较大(图3a, 3b), III 型有机母质烃源岩生油率只有前者的30%, 并且生油曲线明显宽缓、生油高峰的温度也高一些(约440 °C, 图3a), II<sub>1</sub>型和 II<sub>2</sub>型有机母质烃源岩的生油、生气曲线处于过渡状态(图3a, 3b)。这些充分反映了不同母质类型的烃源岩的生烃潜力和生烃动力学的差异性(即活化能的差异性)。

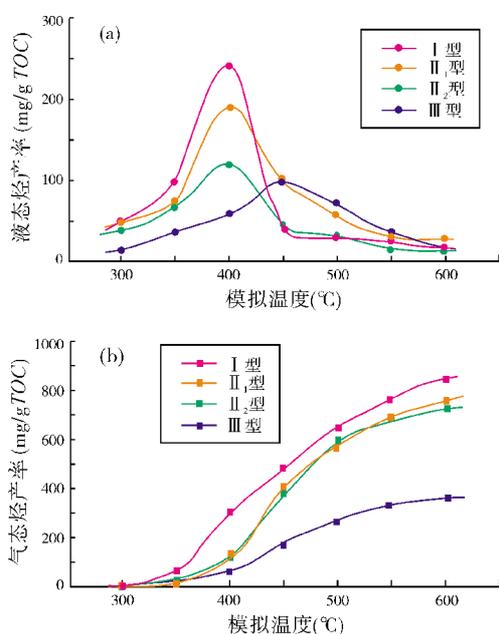


图3 辽东湾古近系不同类型烃源岩液态烃产率(a)和气态烃产率(b)特征

烃源岩有机母质的组成非常复杂,随着温度、压力升高,其中某些特定组分可生成部分液态烃和/或气态烃  $X_i$ , 每一个反应具有各自的活化能( $E_i$ )和指前因子( $A_i$ )<sup>[19]</sup>, 总体上, 油气生成过程是由一系列平行一级化学反应组成<sup>[20-21]</sup>, 因此,  $N$  个平行反应总的油气生成量  $X$  如下式所示:

$$X = \sum_{i=1}^N X_i = \sum_{i=1}^N \left( X_{i0} \left( 1 - \exp \left( - \int_{T_0}^T \frac{A_i}{D} \cdot \exp \left( - \frac{E_i}{RT} \right) dT \right) \right) \right) \quad (1)$$

式中:  $A_i$  为指前因子, 单位K(开尔文);  $D$  为恒速升温实验的升温速率, 单位°C/h;  $E_i$  为活化能, 单位kJ/mol;  $R$  为通用气体常数(8.314 47 kJ/mol·K);  $T$  为绝对温

度(K)。

利用模拟实验结果, 就可以根据式(1)计算活化能等油气生成动力学参数, 具体算法参见文献[22-23]。计算结果以不同类型有机母质生成油气的活化能频率分布的形式给出(图4)。

从图4a可以看出: I 型生烃母质的烃源岩的生油活化能比较集中, 230~240 kJ/mol 为活化能高峰; II<sub>1</sub> 型有机母质活化能主要分布在 220~240 kJ/mol; II<sub>2</sub> 型有机母质活化能分布比较宽一些, 为210~250 kJ/mol; III 型生烃母质烃源岩的活化能分布最宽, 主要在 220~270 kJ/mol 范围内; 不同类型生烃母质的活化能主峰分布频率, 具有 I 型 > II<sub>1</sub> 型 > II<sub>2</sub> 型 > III 型的规律。这些结果反映了不同有机母质烃源岩的生烃机制<sup>[24]</sup>, 同时也说明了笔者所做的生烃动力学模拟实验结果是合理的。

从模拟实验结果(图3b)可以看出, 在模拟实验温度400~450 °C之间, 不同有机母质烃源岩的生气作用明显加强。它们的气态烃生成活化能分布见图4b, 不同类型生烃母质的活化能主峰分布频率, 整体上也具有 I 型 > II<sub>1</sub> 型 > II<sub>2</sub> 型 > III 型的趋势, 与液态烃的一致。

对比液态烃、气态烃活化能分布(图4), 两者活化能频率高峰接近, 但气态烃生成的活化能峰值略高于液态烃生成的活化能峰值。

### 4 生烃动力学在辽东湾不同洼陷的应用

利用实验室生烃模拟得到的油气生成动力学参数, 可以计算不同有机母质烃源岩在地下生烃演化过程中的油气生成量。辽东湾地区分布有7个规模不同的生烃洼陷, 包括古近系5套烃源岩, 它们的有机质类型、生烃史不同, 如果了解了地层埋藏史和经历的温度史, 就可以利用上述模拟实验得到的不同母质类型烃源岩生烃动力学参数, 计算出各洼陷不同层位、不同有机母质类型烃源岩的油气生成率<sup>[19, 21]</sup>。下面以辽中北洼为例, 说明其主力烃源岩的油气生成预测过程。

辽中北洼是辽东湾地区最大的生烃中心, 沙河街组生烃母质以 II<sub>1</sub> 型为主、I 型为辅, 东营组生烃母质以 II<sub>2</sub> 型为主、II<sub>1</sub> 型为辅, 通过埋藏史分析可以得到各层段烃源岩不同时期的埋藏深度和成熟度情况(表2), 将模拟实验得到的不同有机母质烃源岩主峰活化能和指前因子数值(表3)代入油气生成率计

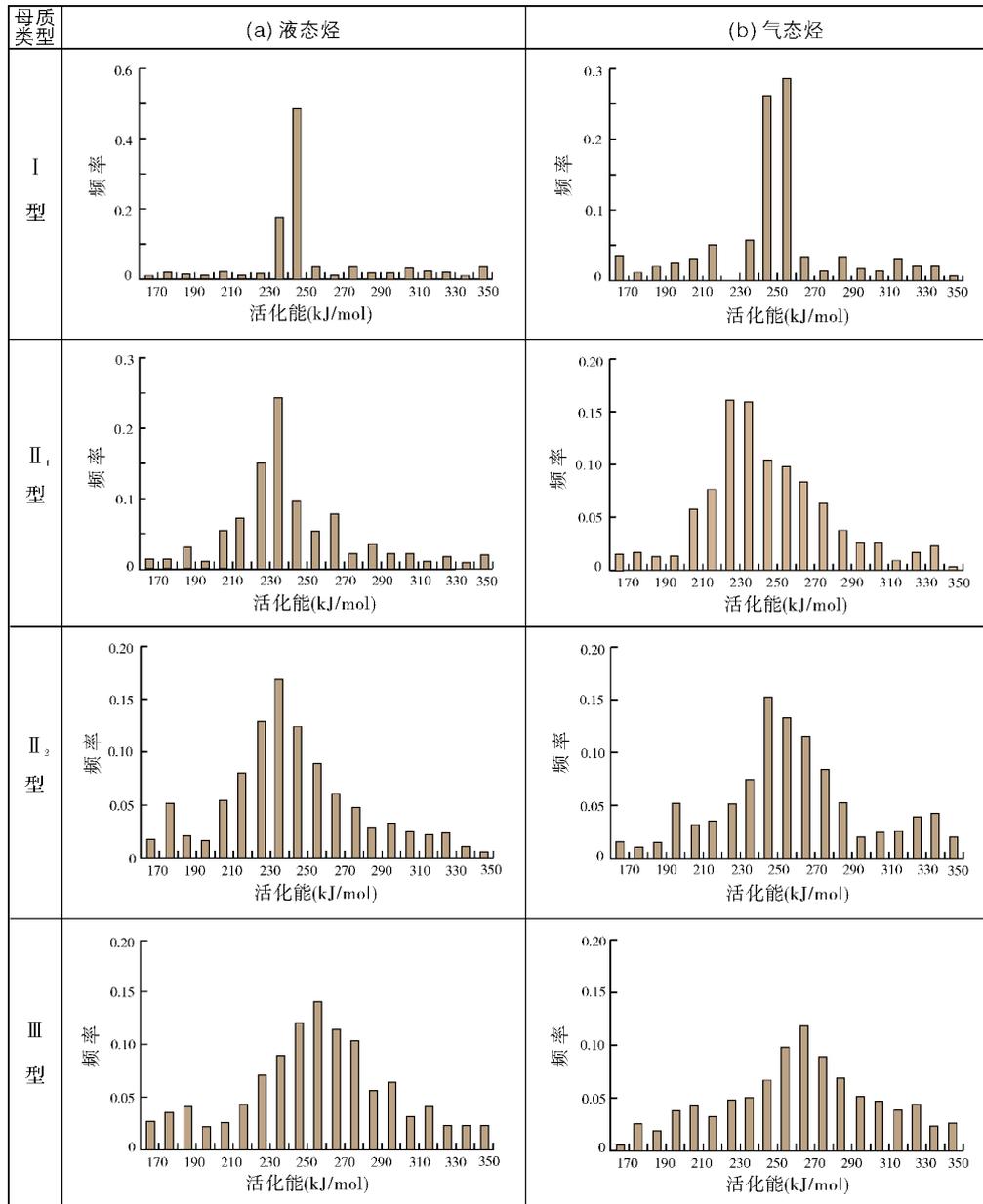


图4 辽东湾古近系不同母质类型烃源岩液态烃、气态烃生成活化能分布

表2 辽中北洼各层系烃源岩特征和埋藏深度

系	地层	主要有机质类型	现今埋深(m)	地温梯度(°C/100m)
	组/段			
古近系	新近系—第四系			2.8
	东营组二段下部(E <sub>d2</sub> )	II <sub>2</sub> 、II <sub>1</sub>	3550	2.6
	东营组三段(E <sub>d</sub> )	II <sub>2</sub> 、II <sub>1</sub>	5050	2.6
	沙河街组一段(E <sub>s1</sub> )	I、II <sub>1</sub>	5450	2.6
	沙河街组三段(E <sub>s3</sub> )	II <sub>1</sub> 、II <sub>2</sub>	7350	2.5
	沙河街组四段—孔店组(E <sub>s4</sub> +E <sub>k</sub> )	II <sub>1</sub> 、II <sub>2</sub>	9050	2.5

算公式<sup>[19]</sup>,即可得到洼陷内不同类型烃源岩现今或地质历史上的油气生产率(图5,表4)。这样,就再现了不同地点、不同母质类型烃源岩的油气生成过程,以此可以预测未钻井区不同层位烃源岩的油气生成潜力。

辽中北洼5套烃源岩厚度大、有机质丰度高、有机母质类型好,除东营组埋藏较小、油气生成率较低以外(表4),沙河街组一段烃源岩生油率在50%左右、生气率接近15%(表4),沙河街组三段烃源岩

表 3 油气生成模型所用动力学参数

参数	液态烃				气态烃			
	I	II <sub>1</sub>	II <sub>2</sub>	III	I	II <sub>1</sub>	II <sub>2</sub>	III
有机质类型	I	II <sub>1</sub>	II <sub>2</sub>	III	I	II <sub>1</sub>	II <sub>2</sub>	III
E(kJ/mol)	240	236	233	230	245	241	238	235
A( $\times 10^{14}$ K) <sup>*</sup>	4.82	3.25	3.43	3.01	3.83	3.61	3.28	3.11

\* 10<sup>14</sup>是本实验条件下指前因子 A 的数量级

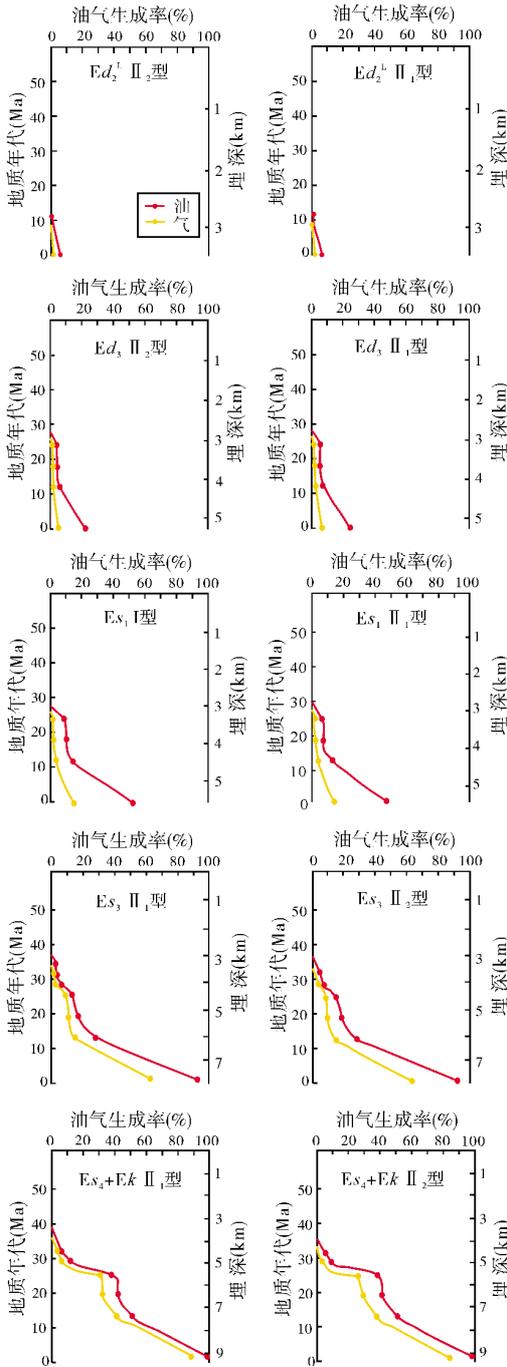


图 5 辽中北洼各层位主力烃源岩油气生成动力学预测结果

表 4 辽中北洼不同时期各层位油气生成率

层位	有机母质主要类型	东营期末 (24Ma)		馆陶期末 (13Ma)		现今	
		油(%)	气(%)	油(%)	气(%)	油(%)	气(%)
Ed <sub>2</sub> <sup>L</sup>	II <sub>2</sub>	0	0	0.27	0	8.21	0.14
	II <sub>1</sub>	0	0	0.38	0	8.63	0.18
Ed <sub>3</sub>	II <sub>2</sub>	3.55	1.00	6.53	1.93	24.35	5.83
	II <sub>1</sub>	4.21	1.73	8.03	2.74	27.19	6.39
Es <sub>1</sub>	I	8.00	1.79	13.17	2.73	52.43	14.75
	II <sub>1</sub>	7.28	1.04	11.27	2.09	48.27	12.36
Es <sub>3</sub>	II <sub>1</sub>	15.13	9.39	28.70	15.71	95.66	65.13
	II <sub>2</sub>	13.82	7.91	26.47	13.90	93.75	62.91
Es <sub>4</sub> +Ek	II <sub>1</sub>	37.87	28.73	46.29	40.08	100	87.46
	II <sub>2</sub>	35.86	25.91	44.17	37.35	100	82.13

生油率接近95%(即处于生油窗下限)、生气率接近65%(处于较快的生气阶段)(表4),沙河街组四段—孔店组现今的埋藏深度接近9 000 m(表2),已结束了液态烃生成过程,处于大量生气阶段(图5,表4)。

如果已知计算点(如某井位)的烃源岩有机质丰度和烃源岩厚度,就能得到油气生成量;如果某个计算点的有机母质是III型,则在生油率公式<sup>[19]</sup>中代入相应的活化能,就能计算出对应的油气生成率。

## 5 结论

(1)在大量烃源岩有机地球化学评价的基础上,选择典型有机母质类型的烃源岩进行生烃动力学模拟实验,利用平行一级反应动力学模型可以分别得到油气生成的活化能等参数。本文给出了辽东湾地区 I、II<sub>1</sub>、II<sub>2</sub>和III型有机母质烃源岩油气生成的活化能分布,从其活化能主频看,具有 I型>II<sub>1</sub>型>II<sub>2</sub>型>III型的趋势,其中 I型有机母质烃源岩活化能分布较窄,III型母质烃源岩的活化能分布较宽,反映了前者需要较高温度、能快速生成油气的动力学机制,而后的油气生成过程相对较长。

(2)当已知生烃洼陷任一地点烃源岩的性质(如厚度、有机质类型与丰度等)和埋藏历史,利用生烃模拟实验得到的烃源岩生成油气的活化能等参数,

就可以计算出不同地质时间的油气生成率。由此得到的不同烃源灶、不同类型烃源岩在不同成熟度下的油气生成率,经专家认为,符合辽东湾地区的实际情况。本文获得的相关数据,可以为盆地模拟预测油气生成量提供对比和验证。

本研究得到中国海油天津分公司的支持以及田立新、徐长贵等专家的指导和帮助,在此一并表示真诚的感谢。

#### 参考文献

- [1] 熊永强,耿安松,张海祖,等. 油气气的形成机理及其源岩生烃潜力恢复[J]. 天然气工业, 2001, 24(2): 11-13.
- [2] Sykes R, Snowdon L R. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rock using Rock-Eval pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(9): 1442-1455.
- [3] Parsi Z, Górecki T, Poerschmann J. Advances in non-discriminating pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 74(1/2): 11-18.
- [4] 李荣西,廖永胜,周义. 济阳坳陷石炭—二叠系热演化与生烃阶段[J]. 地球学报, 2001, 22(1): 85-90.
- [5] Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: Oil-gas cracking[J]. Marine and Petroleum Geology, 1995, 12(3): 321-340.
- [6] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1/3): 173-189.
- [7] Ungerer P, Behar F, Villalba M, et al. Kinetic modelling of oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1988, 13(4): 857-868.
- [8] Schenk H J, Di Primo R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(3): 467-481.
- [9] 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[J]. 石油学报, 1986, 7(3): 14-22.
- [10] Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. Closed-system programmed-temperature pyrolysis for simulating the conversion of oil to gas in a deep petroleum reservoir[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1): 191-204.
- [11] Hill R J, Tang Yongchun, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [12] 胡国艺,李志生,罗霞,等. 两种热模拟体系下有机质生气特征对比[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 718-723.
- [13] 贾楠,刘池洋,张功成,等. 辽东湾坳陷新生代构造改造作用及演化[J]. 地球科学, 2015, 50(2): 377-390.
- [14] 李潍莲,代春萌,于水. 辽东湾断陷与下辽河坳陷油气成藏条件及油气分布特征的差异性分析[J]. 西安石油大学学报:自然科学版, 2006, 21(4): 15-19.
- [15] 钟怡江,陈洪德,徐长贵,等. 辽东湾坳陷近系馆陶组浅水三角洲的发现及其油气勘探意义[J]. 石油与天然气地质, 2017, 38(3): 499-507.
- [16] 徐长贵,任健,吴智平,等. 辽东湾坳陷东部地区新生代断裂体系与构造演化[J]. 高校地质学报, 2015, 21(2): 127-132.
- [17] 钱家麟,李术元,王剑秋. 应用化学动力学计算生油岩生烃量[J]. 中国石油勘探, 1998, 3(2): 31-35.
- [18] 王娟. 威化环境盐类物质与有机质相互作用研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2009.
- [19] 宋国奇,金强,王力,等. 东营凹陷深层沙河街组天然气生成动力学研究[J]. 石油学报, 2009, 30(5): 672-676.
- [20] Lorant F, Behar F, Vandenbroucke M. Methane generation from methyl-aromatics: Kinetic study and carbon isotope modeling[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(10): 1143-1155.
- [21] 卢家烂. 干酪根成烃模拟实验及其应用[M]// 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995: 471-519.
- [22] 王力. 济阳和临清坳陷深层天然气成因鉴别与生成模式研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2008.
- [23] 金强,王秀红,胡晓庆,等. 煤岩初次和二次生烃动力学及其对沾化凹陷孤北天然气成因的解释[J]. 地球化学, 2008, 37(3): 239-244.
- [24] 卢双舫. 有机质成烃动力学理论及其应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996.

编辑:董庸

## Kinetic Study on Oil and Gas Generation from Paleogene Source Rocks in Liaodong Bay Area, Northern China

Niu Chengmin, Jin Qiang, Li Peipei, Zhang Rucai, Cheng Fuqi, Wu Kui

**Abstract:** It is very difficult to estimate hydrocarbon-generation potential comprehensively by geochemical analysis only using inadequate source rock samples, among which few distributed in sags and mostly on the structure highs in Liaodong Bay area (more than 15000 km<sup>2</sup>). We studied the Paleogene samples in sags with kinetic simulations of hydrocarbon generation. According to the geochemical analysis, 4 samples of immature source rocks with different kerogen types such as I, II<sub>1</sub>, II<sub>2</sub>, and III were selected, and a series of thermal simulations of hydrocarbon generation were conducted respectively. The activation energy distributions of different source rocks were calculated from the simulation results by parallel first-order kinetic modeling. Based on the burial history and subsurface thermal gradient at an estimated point, the activation energy values were applied in the calculation of hydrocarbon generation rates from real source rocks with correlative kerogen types, which can restore the hydrocarbon generation evolutions of different source rocks in different sags. This study provides valuable data for the oil and gas potential assessment in Liaodong Bay area.

**Key words:** Source rock; Hydrocarbon-generation kinetics; Activation energy; Hydrocarbon generation rate; Paleogene; Liaodong Bay; Northern China

Niu Chengmin; Senior Engineer. Add: Research Institute of Exploration and Development of Tianjin Branch Company of CNOOC Ltd., Tanggu, Tianjin 300452, China