

文章编号: 1001-6112(2008)03-0265-05

渤海湾盆地临南洼陷高硫干酪根油气生成模式研究

郭显令^{1,2}, 熊敏^{1,2}, 曾庆辉^{1,2}, 肖贤明¹

(1. 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, 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:渤海湾盆地临南洼陷沙河街组三段—四段暗色页岩和暗色泥岩干酪根中富含有机硫, 对这类干酪根的油气生成模式一直未进行深入的研究。应用生烃动力学方法对取自渤海湾盆地临南洼陷沙河街组四段的一块典型富硫干酪根进行了生烃动力学参数及生烃模式研究。结果表明, 该干酪根油气生成模式为: 生油门限出现在 $E_{asy}R_o$ 为 0.53%, 主生油期出现在 0.60%~0.75%, 生油下限出现在 0.85%, 对应埋深分别为 2 500, 2 600~3 250, 3 850 m; 天然气生成门限出现在 $E_{asy}R_o$ 为 1.05% 与 1.23%, 对应埋深分别为 4 100 m 和 4 650 m。与传统生油模式相比, 该干酪根具有石油窗范围窄, 主生油峰出现较早等特点。该研究成果对该区油气评价与勘探具有重要的指导作用。

关键词:生烃动力学; 富硫干酪根; 油气生成模式; 临南洼陷; 渤海湾盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

PETROLEUM GENERATION MODEL OF A SULFUR-RICH KEROGEN FROM THE LINNAN SAG, THE BOHAI BAY BASIN

Guo Xianling^{1,2}, Xiong Min^{1,2}, Zeng Qinhui^{1,2}, Xiao Xianming¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. Graduate Institute of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Kerogen from some source rocks in the third and fourth members of the Sahejie Formation in the Linnan Sag, the Bohai Bay Basin have been reported to be sulfur-rich. However, there has been little knowledge about the petroleum-generating model of this type of kerogen. In this paper, the kinetics method was applied to investigate petroleum generation kinetics parameters and geological model for a typical sulfur-rich kerogen from the sag. The results have shown that the oil-generating threshold of the kerogen occurs at $E_{asy}R_o$ of 0.53%, the oil-generating peak range from 0.60% to 0.75% and oil-generating death line at 0.85%, corresponding to burial depths of 2 500 m, 2 600~3 250 m and 3 850 m, respectively, and its gas-generating threshold is at $E_{asy}R_o$ of 1.05% and main gas generation stage occurs from 1.23%, with a burial depth of 4100m and 4 650 m, respectively. Compared with conventional kerogen petroleum-generating models, this sulfur-rich kerogen is characterized by a narrow oil window and an earlier occurrence of oil-generating peak. This result will provide a guide to the petroleum evaluation and exploration in this area.

Key words: hydrocarbon-generating kinetics; sulfur-rich kerogen; petroleum-generating model; the Linnan Sag; the Bohai Bay Basin

渤海湾盆地惠民凹陷临南洼陷主力烃源岩为沙河街组三段(E_3^s)和四段(E_4^s), 发育有 2 类烃源岩: 暗色泥岩和暗色页岩^[1]。根据胜利油田地质研究院和胜利油田临盘采油厂地质研究所的资料, 该洼陷暗色页岩和暗色泥岩不仅有机碳含量高, 而

且较富有机硫, 一些样品有机硫含量可达有机碳含量的 2%~7%。有机硫对干酪根生烃作用的影响一直是受到关注的问题^[2~4], 但富硫干酪根的生烃模式仍缺乏研究。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

收稿日期: 2007-05-18; 修订日期: 2008-04-17。

作者简介: 郭显令(1965—), 男, 高级工程师, 在职博士生, 从事油气地质研究工作。E-mail: Gxl65@slof.com。

基金项目: 中国科学院重点方向项目(KZCX2-YW-114)和国家杰出青年基金项目(40625011)。

国加州理工学院环境与能源研究中心联合开发的生烃动力学装置,对临南洼陷一块典型富硫烃源岩干酪根进行了封闭体系生烃动力学热模拟实验,研究其生烃作用特点与生烃模式,探讨了其地质意义。

1 样品与实验

生烃动力学方法研究样品的代表性非常重要。根据胜利油田地质研究院的资料,临南洼陷沙三一沙四段暗色泥岩干酪根类型以 II₁ 型为主体,生烃母质以无定形体为主,全岩 Rock-Eval 分析氢指数 (I_H) 主要范围为 300~600 mg/g。本研究热模拟实验样品为取自临南洼陷商 52 井 (S52 井) E_s⁴ 灰黑色泥岩。该样品现埋深 2 431 m,成熟度较低,实测 R_o 为 0.49%,氢指数 (I_H) 为 526 mg/g,母质类型为 II₁ 型。元素分析结果表明,该干酪根样品富含有机硫,有机硫为有机碳的 6.24%,S/C 原子比与 C/S 原子比分别为 0.10 与 10。按 Orr^[5] 的划分指标,S/C 原子比大于 0.04 和 C/S 原子比小于 15 为高硫干酪根。据此,可认为该样品已进入高硫干酪根的范围,可代表临南洼陷 E_s³—E_s⁴ 地层中富含有机硫的 II₁ 型烃源岩。

2 实验结果与生烃动力学参数

图 1 为本研究干酪根样品在 2 种不同升温速率 (20 °C/h 和 2 °C/h) 条件下液态烃及气态烃产率的实验结果。可见该干酪根具有较强的生烃潜力,在实验条件下,C₆₊ 与 C₁₋₅ 最大产率分别可达 390 mg/g 和 545 mL/g (指有机碳,下同)。由于升温速率不同,油气生成与演化的速率也不同,一般来讲,2 °C/h 升温速率的生烃规律超前 20 °C/h 升温速率 40~50 °C。

本研究采用美国 Lawrence Livermore 国家实验室编制的 Kinetics (2000 版) 专用软件进行 C₁₋₅ 生成及 C₆₊ 生成和裂解动力学参数的计算。其要点如下: 1) 因 2 种升温速率所得烃产率略有不同,对于 C₁₋₅ 和 C₆₊ 采用转化率^[6,7] 对数据进行均一化处理; 2) C₆₊ 烃类包括生成与二次裂解 2 个过程,需分 2 步计算。第一步模拟 C₆₊ 的生成动力学参数,第二步模拟其裂解动力学参数。

生烃动力学参数及拟合计算结果分别见表 1 及图 2。可见,拟合曲线可较好拟合实验结果,说明实验结果的可靠性以及拟合计算具有较高的精度。这套动力学参数可应用于地质条件下的生烃模拟。

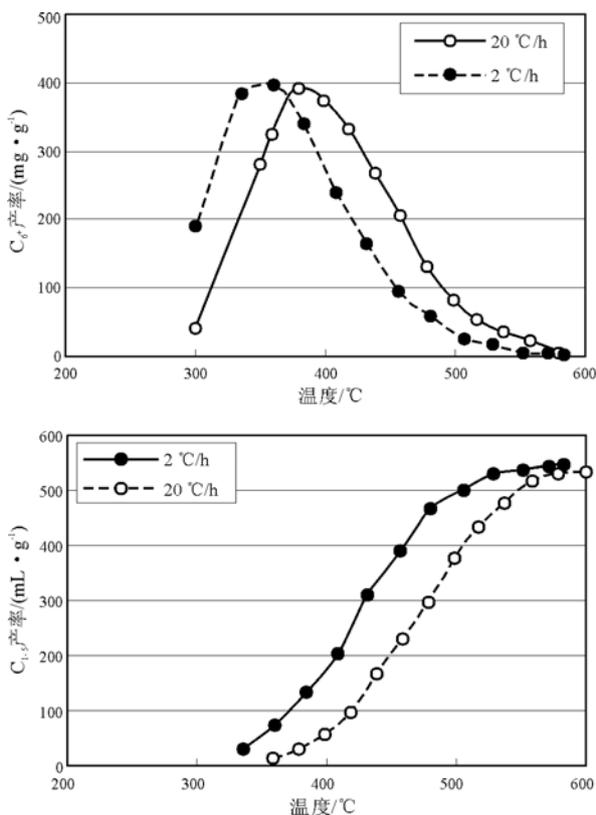


图 1 本研究干酪根样品烃产率与热解温度的关系
Fig. 1 The relationship of hydrocarbon yields with thermal simulation temperatures of the studied kerogen sample

表 1 本研究烃源岩干酪根 C₁₋₅ 生成及 C₆₊ 生成和裂解动力学参数

Table 2 Kinetics parameters of C₁₋₅ generation and C₆₊ generation and cracking of the studied kerogen sample

参数	C ₁₋₅ 生成	C ₆₊ 生成	C ₆₊ 裂解
频率因子(A)/s ⁻¹	4.0×10 ¹⁴	3.5×10 ¹⁴	7.5×10 ¹³
活化能/(kJ·mol ⁻¹)	257	213	242
均方差 σ/(J·mol ⁻¹)	29.3	14.6	29.3

3 烃源岩干酪根油气生成模式

前人对临南洼陷沉积埋藏史及古地温梯度做了大量工作^[8~10]。据此,本研究采用的生烃动力学参数与地质参数如下:模式计算点为临南洼陷中心 X31 井,E_s³ 底地层埋深 4 650 m;目标层为 E_s³ 烃源岩底;生烃动力学参数为本研究 E_s⁴ 富硫干酪根;古地温模式为古地温梯度 3.4 °C/hm,古地表温度为 15 °C;镜质组 R_o 数据为采用 EasyR_o。模拟计算结果(在石油形成阶段,EasyR_o 与 R_o 基本上相等^[11])。

根据上述地质参数,恢复了临南洼陷 X31 井地层埋藏史及沙三段底古地温演化史(图3)。结

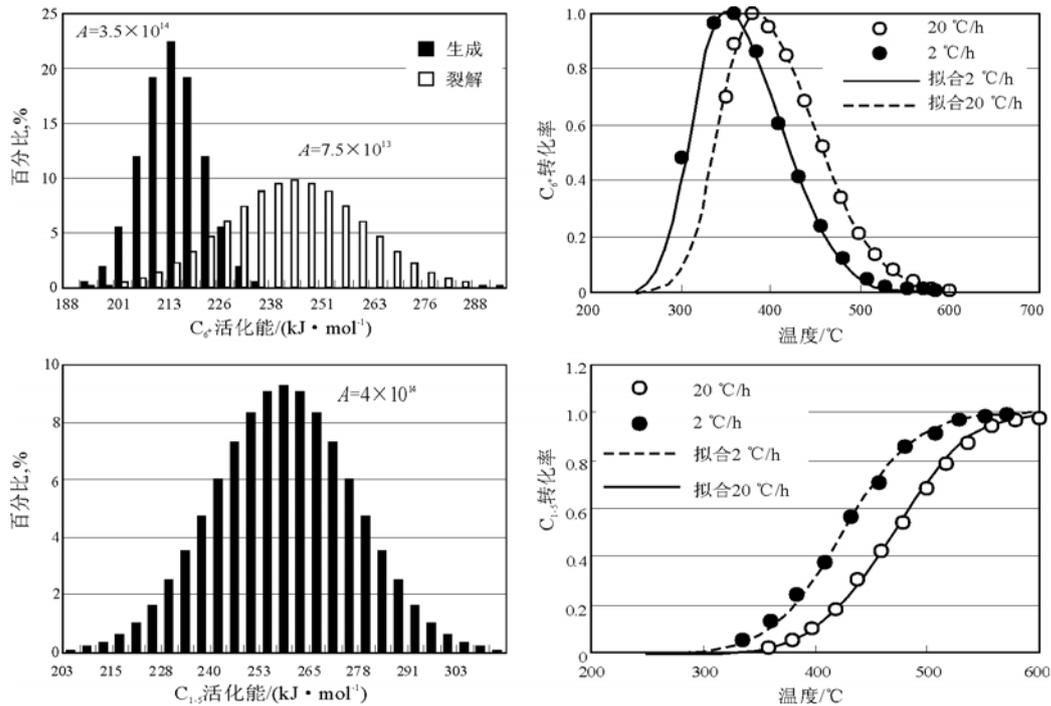


图 2 本研究干酪根样品 C₁₋₅生成及 C₆₊生成与裂解动力学参数和拟合计算结果

Fig. 2 Activation energy distribution and fitted results of C₁₋₅ generation and C₆₊ generation and cracking for the studied kerogen sample

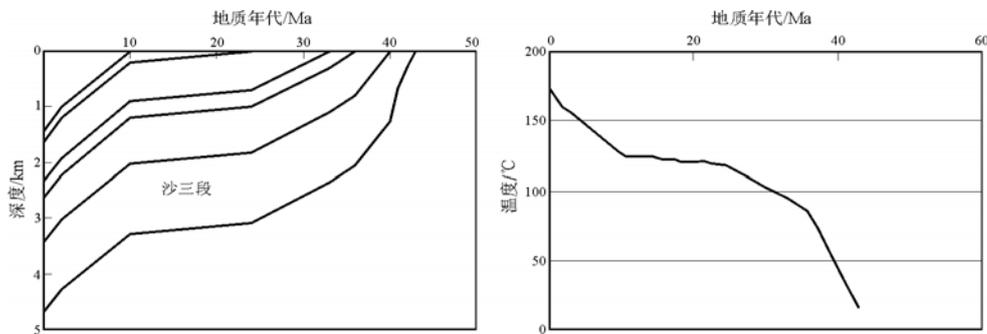


图 3 渤海湾盆地临南洼陷 X31 井地层埋藏史及沙三段底古地温模式

Fig. 3 Burial history and geothermal evolution at the E_s³ stratum bottom of Well X31 in the Linnan Sag of the Bohai Bay Basin

合生烃动力学参数,应用 GOR-isotope-evaluation 软件^[12]模拟计算,建立起了 E_s³ 富硫干酪根油气生成模式(图 4,5)。本研究采用如下标准评价烃源岩油气生成规律:C₁₋₅与 C₆₊转化率为 0.1 分别代表油气生成门限;0.2~0.9 为主生油、主生气阶段;0.9~1.0 为油、气生成后期阶段。据此可见生油门限出现在 EasyR₀ 为 0.53%,主生油期出现在 0.60%~0.75%,生油下限出现在 0.85%,分别对应地质温度为 100,105~125,145 °C,对应地层埋藏深度为 2 500,2 600~3 250,3 850 m(图 4);生气门限出现在 EasyR₀ 为 1.05%,主生气阶段出现在 1.23%,分别对应地质温度为 155 °C 和 173 °C,对应

地层埋深为 4 100 m 和 4 650 m(图 5)。

按传统生油模式,干酪根生油门限在 R₀ 为 0.5% 左右,生油下限在 R₀ 为 1.2% 左右,主生油峰在 R₀ 为 0.70%~1.0%^[13,14]。与其相比,本研究富硫干酪根主生油峰期明显前移,石油窗范围较窄,介于 EasyR₀ 为 0.53%~0.85% 之间。本研究认为该干酪根样品这种生烃模式与干酪根较富有机硫有关,有机硫促进热裂解,使干酪根生烃较快^[15,16]。

临南洼陷沙三段烃源岩这种生烃模式也得到了地质资料的证实。根据胜利油田地质研究院提供的资料,临南洼陷沙三段烃源岩中可抽提有机质/总有机碳指标(EOM/TOC)在埋深 2 000~

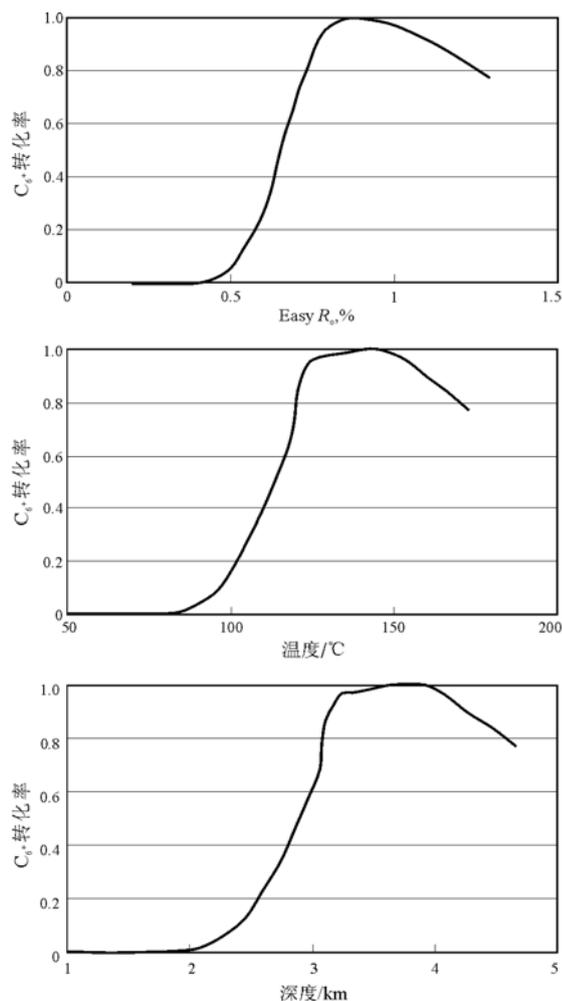


图4 渤海湾盆地临南洼陷沙三段富硫干酪根生油地质模式

Fig. 4 Geological model of oil generation of the studied sulfur-rich kerogen from the Linnan Sag of the Bohai Bay Basin

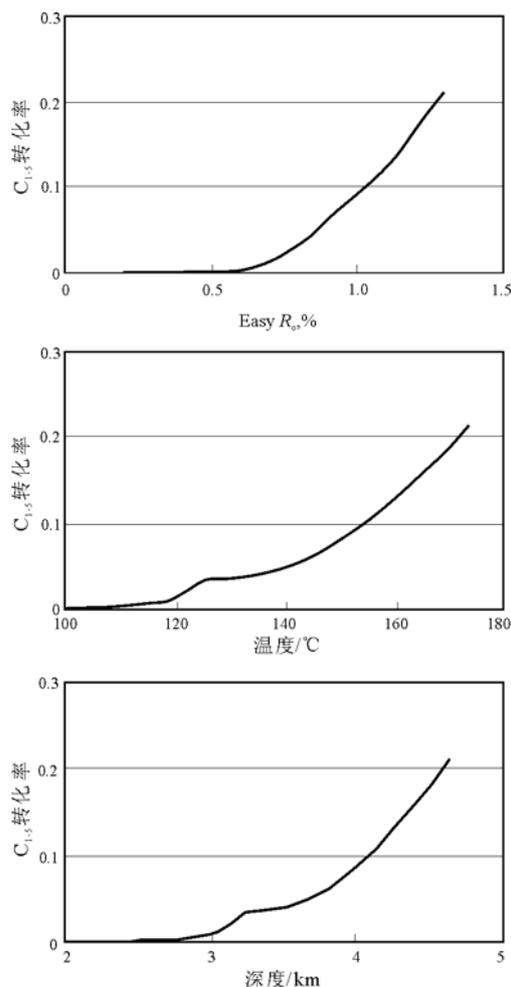


图5 渤海湾盆地临南洼陷沙三段富硫干酪根生气地质模式

Fig. 5 Geological model of gas generation of the studied sulfur-rich kerogen from the Linnan Sag of the Bohai Bay Basin

2 500 m 范围内较低,均在 80 mg/g 以下,且随深度变化不明显,该埋深对应 R_o 为 0.40% ~ 0.50%。当埋深超过 2 500 m, EOM/TOC 指标明显增大,可达 100~180 mg/g,说明烃源岩中烃类已大量生成。在地质剖面上, EOM/TOC 指标最大值出现在 3 800~3 900 m(图 6),也与本研究所建立起的生油模式中生油峰期(3 850 m)相对应。

临南洼陷烃源岩生油模式有 3 点重要提示:其一,临南洼陷油气田主要分布在洼陷周边,石油不仅来源于凹陷中心,而且在埋深大于 2 500 m 的斜坡部位烃源岩的贡献也不可忽视;其二,应考虑本区富硫干酪根生油模式的特点,在盆地中心,早期生成的油气可能形成岩性油气藏等隐蔽性油气藏;其三,在临南洼陷中心烃源岩已进入生气门限及主生气阶段,在油气资源评价与勘探中,应予以重视。

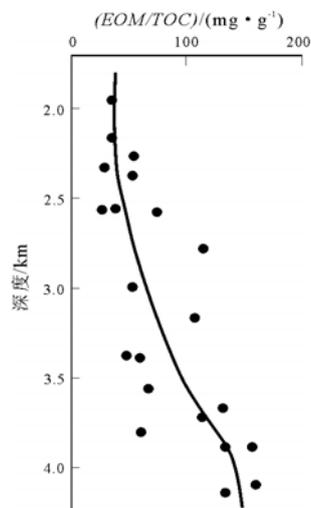


图6 渤海湾盆地临南洼陷沙三段烃源岩地球化学剖面
资料来源于胜利油田地质研究院。

Fig. 6 Geochemical section of E_3 source rocks from the Linnan Sag of the Bohai Bay Basin

4 结论

1)应用生烃动力学方法获取了临南洼陷一块沙四段典型富硫干酪根生烃动力学参数,其 C_{1-5} 生成平均活化能为 257 kJ/mol, C_6+ 生成与裂解平均活化能分别为 213, 242 kJ/mol。

2)该富硫干酪根油气生成模式为:生油门限出现在 E_{asyR_0} 为 0.53%, 主生油期出现在 0.60%~0.75%, 生油下限出现在 0.85%, 对应埋深分别为 2 500, 2 600~3 250, 3 850 m; 天然气生气门限出现在 E_{asyR_0} 为 1.05%与 1.23%, 对应埋深分别为 4 100 m 和 4 650 m。

3)与传统生油模式相比,该富硫干酪根具有石油窗范围窄,主生油峰较早等特点,这与干酪根较富有机硫有关。有机硫可促进干酪根裂解,使干酪根较早生烃。在临南洼陷油气资源评价中,应考虑早期生油模式这一特点。

参考文献:

- 1 黄高健,孙 钰,姜在兴. 惠民凹陷西部沙四段油气成藏条件分析[J]. 油气地质与采收率,2007,14(4):46~48,52
- 2 Lewan M D. Sulphur-radical control on petroleum formation rates[J]. Nature,1998,391(6663):164~166
- 3 宋之光,王茂春,刘祖发. 典型有机硫化物热演化的加水热解实验研究[J]. 地球化学,2007,36(3):247~252
- 4 雷天柱,张更新,邱军利. 硫对甲烷碳同位素分馏的影响[J]. 石

- 油实验地质,2006,28(2):173~176
- 5 Orr W L. Kerogen/asphaltene/sulphur relationship in sulfur-rich Monterey oils[J]. Organic Geochemistry, 1986,10:499~516
- 6 王建宝,肖贤明,郭汝泰等. 渤海湾盆地东营凹陷烃源岩生烃动力学研究[J]. 石油实验地质,2003,25(4):403~409
- 7 陈永红,鹿洪友,曾庆辉等. 应用生烃动力学方法研究渤海湾盆地埕岛油田成藏地质时期[J]. 石油实验地质,2004,26(6):580~585
- 8 中国石油地质志编委会. 中国石油地质志(卷6)胜利油田[M]. 北京:石油工业出版社,1987.78~99
- 9 肖焕饮,刘 震,赵 阳等. 济阳拗陷地温—地压场特征及其石油地质意义[J]. 石油勘探与开发,2003,30(3):68~70
- 10 朱芒征,陈建渝. 惠民凹陷临南洼陷下第三系烃源岩生油门限[J]. 油气地质与采收率,2002,9(2):43~45
- 11 Tang Y, Jenden P D, Nigrini A, et al. Modeling early methane generation in coal[J]. Energy and Fuels, 1996,10(3): 659~671
- 12 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
- 13 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1978.196~245
- 14 黄第藩. 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
- 15 江继纲,张 聪. 江汉盆地潜江期盐湖沉积石油的形成与演化[J]. 石油与天然气地质,1982,18(1):1~14
- 16 Cross M M, Manning D A C, Bottrell S H, et al. Therm-chemical sulphate(TSR): experimental determination of reaction kinetics and implication of the observed kinetic and implication of the observed reaction rates for petroleum reservoirs[J]. Org Geochem, 2004, 35: 393~404

(编辑 徐文明)

(上接第 264 页)

- 5 渠 芳,陈清华,连承波等. 黄骅拗陷新生代断裂构造系统研究[J]. 油气地质与采收率,2006,13(5):13~16
- 6 任凤楼,张岳桥,邱连贵等. 胶莱盆地白垩纪构造应力场与转换机制[J]. 大地构造与成矿学,2007,31(2):157~167
- 7 张树林,费 琪,叶加仁. 渤海湾盆地边缘凹陷的构造意义[J]. 石油实验地质,2006,28(5):409~413
- 8 王旭丽,周江羽,马 良等. 伊通盆地岔路河断重力流沉积特征及油气勘探意义[J]. 石油实验地质,2008,30(1):26~31
- 9 王渝明,许运新,黄德利等. 陆相沉积地层油层对比方法[M]. 北京:石油工业出版社,2001.17~32
- 10 安延恺. 石油地层学概论[M]. 北京:石油工业出版社,1985.9~50,93~114
- 11 王友净,林承焰,董春梅等. 大港滩海张东开发区沙河街组层序地层格架与储层预测[J]. 油气地质与采收率,2007,14(4):31~33
- 12 李 辉. 王庄油田坨 826 块沙三段高分辨率层序地层学研究[J]. 油气地质与采收率,2006,13(6):55~57

- 13 殷鸿福,童金南. 层序地层界面与年代地层界线的关系[J]. 科学通报,1995,40(6):539~541
- 14 殷鸿福,童金南,张克信等. 为层序地层学服务的生态地层学研究[J]. 中国科学 D 辑,1997,27(2):61~69
- 15 宋万超,刘 波,宋新民. 层序地层学概念、原理、方法及应用[M]. 北京:石油工业出版社,2003.46~136
- 16 操应长,姜在兴,王留奇等. 陆相断陷湖盆层序地层单元的划分及界面识别标志[J]. 石油大学学报(自然科学版),1996,20(4):1~5
- 17 Jervey M T. Quantitative geological modeling of siliciclastic rock sequences and their seismic expression[A]. Wilgus C K, ed. Sea-level changes: an integrated approach[C]. Soc Econ Palaeontol Mineral Spec Pub,1988,42:47~69
- 18 Van Wagoner J C, Mitchum R M, Campion K M, et al. Siliciclastic sequence stratigraphy in well logs, cores, and outcrops[J]. AAPG Methods in Exploration Series, 1990, 7: 8~11

(编辑 徐文明)