

## 松辽盆地白垩系湖相 I 型有机质生烃动力学

何 坤<sup>1,2</sup>, 张水昌<sup>1,2</sup>, 王晓梅<sup>1,2</sup>, 米敬奎<sup>1,2</sup>, 毛 榕<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国石油 勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石油 勘探开发研究院 提高采收率国家重点实验室, 北京 100083; 3. 长江大学 地球化学系, 湖北 荆州 4340232)

**摘要:**针对松辽盆地白垩系湖相 I 型有机质的生烃特征和动力学,利用黄金管模拟装置开展了升温热解实验。液态产物和气体产物的定量分析结果表明,该 I 型有机质在热演化过程中以生油为主,干酪根初次裂解气产量仅为 100 mg/g 左右。轻质油的色谱演化和烃类气体生成的活化能分布共同证实,封闭体系的烃类气体来源于多种反应途径,其中早期生成液态产物的二次裂解作出了很重要的贡献。同时,动力学计算的结果表明,不同液态产物生成反应的动力学参数存在差异,轻质组分生成的活化能明显要高于重质组分;源内残留油二次裂解的平均活化能为 57.3 kcal/mol,要低于油藏内正常原油裂解的活化能;I 型有机质初次裂解气形成于生油初期到源内残留烃裂解早期阶段。

**关键词:**黄金管热解实验;I 型有机质;动力学;油气生成模式;生烃潜力;松辽盆地

**中图分类号:**TE122.1 **文献标识码:**A

## Hydrocarbon generation kinetics of type- I organic matters in the Cretaceous lacustrine sequences, Songliao Basin

He Kun<sup>1,2</sup>, Zhang Shuichang<sup>1,2</sup>, Wang Xiaomei<sup>1,2</sup>, Mi Jingkui<sup>1,2</sup>, Mao Rong<sup>1,2,3</sup>

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Beijing 100083, China; 3. Department of Geochemistry, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China)

**Abstract:** A pyrolysis experiment with gold-tube modeling apparatus was carried out to study the features and kinetics of hydrocarbon generation from the type- I organic matters in the Cretaceous lacustrine sequences, Songliao Basin. Quantitative analysis of the liquid and gas products from the simulation experiment of type- I organic matters indicates that oil is the dominant product and gas yield is limited with the maximum value from the primary cracking at 100 mg per gram of organic matter. The chromatograms of light oils and the activation energy distribution of hydrocarbon gas generation collectively demonstrate that the hydrocarbon gas in confined system are generated from multiple reaction processes, wherein the secondary cracking of liquid hydrocarbons initially generated have a greater contribution. Meanwhile, kinetics calculation shows that the reaction kinetic parameters of different liquid hydrocarbons differ from one another; the activation energy of light components is obviously higher than that of the heavier ones; the average activation energy of secondary cracking of residual oil in source rocks was 57.3 kcal/mol, being lower than that in normal reservoirs; and the generation of primary cracked gas from the type- I organic matters lasted from the initial stage of oil generation to the early cracking stage of residual oil within source rocks.

**Key words:** gold-tube pyrolysis experiment; type- I organic matter; kinetics; oil and gas generation model; hydrocarbon generation potential; Songliao Basin

沉积有机质的热成熟是导致地下油气聚集的关键过程<sup>[1]</sup>。一般来说,芳香环结构为主的Ⅲ型有机质(煤系源岩)多是天然气藏的主要贡献者,而油藏原油大多来源于脂肪链结构含量相对较高的 I 型和 II 型有机质<sup>[2-4]</sup>。近些年,针对有机质的生烃特征和机制,国内外学者利用各种热解装置开展了大量模拟实验工作<sup>[5-16]</sup>。基于实验得到的生烃量和动力学参数,可以建立不同类

型有机质生烃的定量模式。其中,金管以其独特的反应惰性、优良的热和压力传导效应已被广泛用来进行油气生成相关的模拟实验中,通过金管中不同产物的定量收集,可以准确定量评价有机质热解过程中的油气生成量。

松辽盆地白垩系青山口组-嫩江组地层普遍发育湖相沉积的灰色-黑色泥页岩,它们常被认为是该盆地陆相油气聚集的主力烃源岩<sup>[17-19]</sup>。地球化学特征

收稿日期:2012-10-11;修订日期:2014-01-11。

第一作者简介:何坤(1982—),男,工程师,油气地球化学。E-mail:hekun1@petrochina.cn。

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX007-001);中国石油天然气股份有限公司科技项目(2011A-0201);中石油科技项目(2010D-5003-04)。

的分析表明,该地层源岩有机质类型多为具有较高生烃潜力的 I 型和 II 型<sup>[20]</sup>。卢双舫等(2007)基于松辽盆地青山口组 I 型黑色泥岩的岩石热解得到的油气生成动力学,对齐家 - 古龙地区主要源岩的生烃量进行了预测<sup>[21]</sup>。钟艳飞等(2009)通过松科 1 井青山口组大量泥岩样品的定量抽提和岩石热解,对该地区有机质的生烃潜力进行了初步的评价<sup>[22]</sup>。此外,很少有研究对松辽盆地 I 型有机质的生烃特征进行过详细的研究。同时,岩石热解的方法也难以对有机质热演化产生的油和初次裂解气分别进行定量描述。该地区湖相 I 型有机质油气生成特征和动力学的研究,将有助于建立合理的湖相源岩生烃模式,为松辽盆地陆相油气资源的准确预测提供理论依据。

考虑到有机质的热演化是在复杂的围岩介质条件下进行,全岩热解更接近真实的地质过程。基于此,文中选取松辽盆地白垩系嫩江组黑色泥岩,利用高温高压黄金管热模拟装置,开展了两组不同升温速率的全岩热解。通过热解过程中液态产物和气体产物的定量分析,对该地区松辽盆地湖相 I 型低熟有机质的生油和生气潜力及动力学分别进行了探讨。

1 样品及实验

1.1 样品

松辽盆地白垩系湖相源岩多处于成熟 - 高成熟阶段,为了更准确的探讨原始有机质的生烃潜力,文中的热解实验选用了成熟度相对较低的黑色泥岩。样品取自松辽盆地北部大庆长垣以东地区朝 2 井嫩江组地层(表 1)。岩石热解的结果表明,该泥岩氢指数(HI)和氧指数(OI)分别为 816 mg/g 和 62 mg/g,有机质类型属于 I 型。实验前样品粉碎至 100 目左右,并用二氯甲烷进行索式抽提。

1.2 金管模拟实验

目前,用于有机源岩生烃模拟的实验体系主要包括岩石热解、热解 - 气相色谱联用、MS - SV、不锈钢高压反应釜以及金管等。相对来说,金管模拟体系具有独特的优势(可控外部压力、气体和液体产物的定量收集等),也被广泛用于有机质生烃和原油裂解等研究。因此,文中利用高温高压黄金管热模拟装置开展了松辽盆地 I 型有机质的热解实验,采用的

体系压力为 50 MPa,两组升温速率分别为 2 ℃/h 和 20 ℃/h。首先将约 200 mg 的源岩样品装入一端封闭的金管(10 cm × 5 mm)中,用氩气排尽空气后焊接开口端<sup>[23]</sup>。然后将装好样品的金管放入指定的反应釜中,设定压力和温度程序,进行实验。反应结束后,取出金管迅速冷却至室温,并再次称重以确保未发生泄漏。每个温度点进行两个平行实验,分别用于气体和液体产物的定量分析。

1.3 产物定量分析

金管中气体产物的收集在特定的真空取气装置上完成,气体的质量利用理想气体状态方程进行计算<sup>[24]</sup>。气体组分用 Agilent 7890 色谱仪进行分析,该仪器上接有 Wasson ECE 微量控制装置,包括 1 个 FID 检测器及 2 个 TCD 检测器。进样口温度为 250 ℃,分流比为 25 : 1,柱箱温度条件:初始为 68 ℃,保持 7 min,然后以 10 ℃/min 升温至 90 ℃保持 1.5 min,再以 15 ℃/min 升温至 175 ℃,最后保持 5 min。液体产物的定量收集在封闭装置中进行。首先将金管用液氮冷冻 5 min 后在正己烷溶液中迅速剪碎,超声抽提出可溶于正己烷的液体产物,然后转移出溶剂,取少量进入 HP6890 气相色谱进行全油色谱分析,各组分的定量采用  $n - C_{24}D_{50}$  作为内标;固体残渣用二氯甲烷(DCM)进一步抽提出其他液态产物,待溶剂挥发后分别对两种抽提物进行定量。正己烷抽提物主要包含饱和烃、芳烃和部分非烃(可溶于正己烷的 NSO 化合物),统称为轻质油;DCM 抽提物主要由非烃和沥青质组成,统称为重质组分<sup>[15]</sup>。轻质油和重质组分的总量为总油产量。

2 结果与讨论

2.1 动力学模型

封闭热解体系中有机的热演化包含许多复杂反应过程,比如干酪根裂解生气、干酪根热解生油、液态油的裂解以及  $C_2 - C_5$  气态烃的裂解等,每个过程都是由大量基元反应组成。假定这些有机反应都符合一级反应,可根据质量作用定律(式 1)、Arrhenius 方程(式 2)以及升温热解过程中不同组分的产量演化计算得到不同产物生成和裂解反应的视活化能。

- dc/dt = kc, t = T/v (1)

k = Aexp(E/RT) (2)

表 1 松辽盆地白垩系黑色泥岩基本地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of the black mudstone in the Cretaceous, Songliao Basin

| 层位                            | 深度/m  | 岩性   | TOC/% | T <sub>max</sub> /℃ | S <sub>1</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> ) | S <sub>2</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> ) | S <sub>3</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> ) | HI/(mg · g <sup>-1</sup> ) | OI/(mg · g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|-------|------|-------|---------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| K <sub>1</sub> n <sup>1</sup> | 305.5 | 黑色泥岩 | 9.49  | 437                 | 6.65                                    | 77.40                                   | 5.91                                    | 816                        | 62                         |

注:TOC 为总有机碳含量;S<sub>1</sub>,300 ℃时检测出的单位质量烃源岩中的烃含量;S<sub>2</sub>,300 ~ 600 ℃检测的单位质量烃源岩中的烃含量;S<sub>3</sub>,热解过程中的有机 CO<sub>2</sub> 产量;HI 和 OI 分别代表烃源岩的氢指数和氧指数,T<sub>max</sub>,岩石热解中 S<sub>2</sub> 峰的最高点对应的温度。

式中: $c$  代表产物的浓度或相对量; $t$  为反应时间,  $s$ ;  $v$  为升温速率,  $K/s$ ;  $k$  为速率常数,  $s^{-1}$ ;  $E$  为反应的活化能,  $J/mol$ ;  $A$  为反应的指前因子,  $s^{-1}$ ;  $R$  为气体常数  $[8.314 J/(mol \cdot K)]$ ;  $T$  为绝对温度,  $K$ 。

根据封闭体系中烃气体的产量演化,可计算得到其生成反应的活化能分布。此外,文中在对总油的生成和裂解进行了研究的同时,还根据热稳定性对不同液态产物进行了分类。

- 1) 轻质油:正己烷抽提液态产物,来自于干酪根和早期生成的重质组分的裂解。根据组成可分为轻烃( $C_7$ — $C_{14}$ )和重烃( $C_{14+}$ )两部分;
- 2) 重质部分:DCM 抽提物部分,代表有机质热解生成的 DCM 可溶非烃和沥青质部分。

2.2 I 型有机质的转化

有机质或干酪根的热成熟主要包含两种生烃过

程:初次裂解生气和热解生油。当热解实验在封闭体系中进行时,早期生成的液态产物在高温阶段会发生进一步的裂解生气。通过对不同热解温度点生成的油和气分别进行准确定量,就可以详细探讨有机质的生烃特征及不同产物的热演化行为。表 2 给出了松辽盆地白垩系嫩江组 I 型有机质升温热解过程中气体和液体产物的产量。

基于 I 型干酪根热降解反应的指前因子和活化能分布<sup>[16]</sup>,可以推演得到本文模拟样品在两种升温速率条件下的转化曲线(图 1)。在 20 ℃/h 升温条件下,有机质大量转化(转化率为 90%)对应的温度在 420 ℃左右。此时总油产量达到最大值,而烃类气体的产量相对较低,表明白垩系 I 型有机质以生油为主。

2.3 油的生成和裂解

图 2 显示了模拟样品在升温热解过程中不同液态

表 2 源岩样品升温热解过程中气体和液体产物产量  
Table 2 Yields of gas and liquid products during pyrolysis process of type- I organic matter in the Cretaceous Lenjiang Formation in Songliao Basin

| 编号   | 温度/℃  | 气体产物产量/(mg·g <sup>-1</sup> ) |                |                |                                |                |                 |                  | 液态产物产量(mg·g <sup>-1</sup> ) |        |        |
|------|-------|------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------------|--------|--------|
|      |       | C <sub>1</sub>               | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | 轻质油                         | 重质组分   | 总 油    |
| 系列 1 |       | 2 ℃/h 升温热解                   |                |                |                                |                |                 |                  |                             |        |        |
| 1-1  | 300.0 | 0.32                         | 0.11           | 0.21           | 0.21                           | 0              | 21.07           | 0.11             | 0.50                        | 16.17  | 16.67  |
| 1-2  | 330.0 | 5.27                         | 4.74           | 4.32           | 3.69                           | 0.01           | 105.37          | 1.05             | 5.50                        | 86.17  | 91.67  |
| 1-3  | 350.0 | 12.12                        | 9.48           | 9.80           | 8.43                           | 0.05           | 158.06          | 2.11             | 50.00                       | 334.60 | 384.60 |
| 1-4  | 384.4 | 16.48                        | 13.80          | 15.46          | 13.55                          | 0.10           | 239.20          | 4.65             | 130.40                      | 594.10 | 724.50 |
| 1-5  | 424.2 | 57.98                        | 58.27          | 69.71          | 59.45                          | 0.31           | 318.50          | 16.36            | 133.20                      | 399.50 | 532.60 |
| 1-6  | 432.9 | 78.17                        | 82.89          | 92.96          | 69.01                          | 0.40           | 330.10          | 19.20            | 96.11                       | 247.10 | 343.30 |
| 1-7  | 457.1 | 132.20                       | 135.70         | 137.10         | 78.85                          | 0.58           | 344.00          | 20.03            | 55.52                       | 123.60 | 179.10 |
| 1-8  | 481.2 | 202.90                       | 162.30         | 122.30         | 33.92                          | 0.71           | 356.10          | 15.93            | 50.25                       | 52.31  | 102.60 |
| 1-9  | 505.3 | 288.70                       | 166.30         | 67.76          | 10.25                          | 0.85           | 394.40          | 17.26            | 27.87                       | 19.37  | 47.23  |
| 1-10 | 529.8 | 385.00                       | 132.60         | 18.07          | 0                              | 1.12           | 398.50          | 14.38            | 19.06                       | 12.18  | 31.24  |
| 1-11 | 550.0 | 431.60                       | 88.42          | 1.21           | 0.11                           | 1.62           | 460.40          | 0                | 11.83                       | 5.57   | 17.40  |
| 1-12 | 575.0 | 478.80                       | 36.00          | 0.37           | 0                              | 2.24           | 566.20          | 0                | 7.72                        | 3.31   | 11.03  |
| 1-13 | 602.9 | 508.90                       | 4.62           | 0.05           | 0                              | 2.53           | 601.20          | 0                | 2.82                        | 0.94   | 3.76   |
| 系列 2 |       | 20 ℃/h 升温热解                  |                |                |                                |                |                 |                  |                             |        |        |
| 2-1  | 300.0 | 0.32                         | 0.11           | 0.21           | 0.21                           | 0              | 21.07           | 0.11             | 0.50                        | 16.17  | 16.67  |
| 2-2  | 330.0 | 1.05                         | 0.53           | 0.84           | 0.63                           | 0.01           | 47.42           | 0.32             | 2.50                        | 80.83  | 83.33  |
| 2-3  | 350.0 | 2.42                         | 1.58           | 2.11           | 1.48                           | 0.02           | 115.91          | 0.84             | 15.01                       | 199.28 | 214.29 |
| 2-4  | 384.7 | 4.62                         | 2.98           | 3.18           | 2.90                           | 0.05           | 174.50          | 1.60             | 53.91                       | 360.80 | 414.80 |
| 2-5  | 411.1 | 11.01                        | 8.86           | 9.22           | 6.27                           | 0.13           | 241.90          | 6.33             | 108.20                      | 612.90 | 721.10 |
| 2-6  | 434.2 | 28.15                        | 25.30          | 32.25          | 36.84                          | 0.29           | 272.00          | 13.48            | 157.70                      | 472.90 | 630.60 |
| 2-7  | 458.4 | 53.68                        | 58.45          | 72.36          | 72.54                          | 0.47           | 304.80          | 19.33            | 127.60                      | 328.10 | 455.70 |
| 2-8  | 483.8 | 108.60                       | 123.40         | 132.80         | 97.88                          | 0.70           | 333.20          | 19.48            | 92.75                       | 206.40 | 299.20 |
| 2-9  | 508.3 | 173.50                       | 174.10         | 129.90         | 59.81                          | 0.87           | 346.30          | 19.01            | 55.74                       | 58.02  | 113.80 |
| 2-10 | 530.5 | 245.20                       | 176.00         | 88.20          | 14.75                          | 1.06           | 373.60          | 16.84            | 49.16                       | 34.16  | 83.33  |
| 2-11 | 554.4 | 333.70                       | 165.37         | 22.13          | 2.21                           | 1.33           | 408.50          | 16.02            | 41.51                       | 26.54  | 68.05  |
| 2-12 | 578.5 | 414.60                       | 130.37         | 2.85           | 0.32                           | 2.16           | 486.50          | 16.63            | 20.11                       | 9.46   | 29.57  |
| 2-13 | 602.9 | 438.70                       | 72.70          | 1.12           | 0.09                           | 2.59           | 510.30          | 11.61            | 11.98                       | 3.00   | 14.98  |

注:轻质油和重质组分分别代表热解样品中的正己烷和 DCM 抽提物部分。

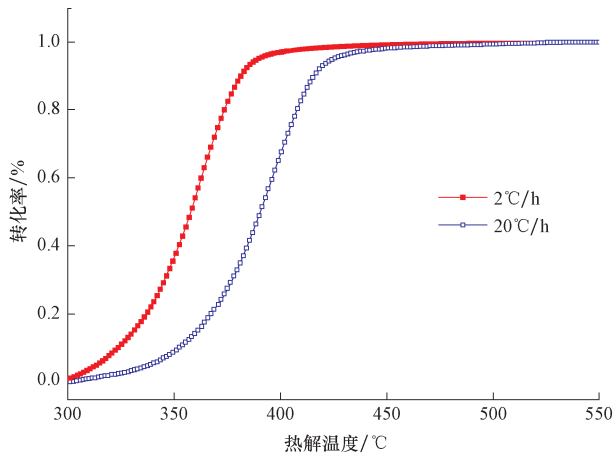


图 1 松辽盆地白垩系 I 型有机质升温热解过程中的转化曲线  
Fig. 1 Conversion curves of the type- I organic matter in the Cretaceous in Songliao Basin

产物的产量。表 2 和图 2 的结果表明,该 I 型有机质样品热解最大轻质油和液态产物产量分别为 157.7 和 724.5 mg/g。以  $S_2$  作为该 I 型有机质的最大生烃量,液态产物的产量可占到有机质最大生烃量的 88%。重质组分的生成要早于轻质油,在 20 °C/h 升温条件下两种组分达到最大产量对应的温度分别约为 410 °C 和 435 °C。当热解温度高于 410 °C 时,重质组分产量迅速降低,而轻质油产量仍不断增加。实际上,液态烃或轻质油主要来源于早期生成重质组分(沥青或 NSO 化合物)的热分解<sup>[15]</sup>。同时,图 2 和图 1 的对比可以发现,液态产物的生成与有机质的转化均发生在低温阶段或热解早期,且两个过程对应的温度范围基本一致。这进一步证实, I 型有机质的热解生烃以油为主,高温阶段封闭体系中气态烃产量的迅速增加很可能归因于早期生成液态产物的裂解。

为了探讨有机质热解过程中生成油的成分演化特征,本文对升温热解过程中轻质油产物的全油色谱进

行了对比分析(图 3)。低温阶段生成轻质油的主要由较高碳数烃类组成,随着热解温度的增加,全油色谱的主峰明显向低碳数偏移。这表明,早期生成的大分子烃类在后期发生裂解生成了小分子烃甚至是气态烃。同时,当温度高于 500 °C,轻质油中的环烷烃和芳烃类相对含量增加,表明其相对于链烷烃类具有更高的热稳定性。当热解温度达到 600 °C 时,液态烃类基本完全裂解。

图 4 显示了升温热解过程中轻质油中的轻烃( $C_7$ — $C_{14}$ 部分)和重烃( $C_{14+}$ )组分的产量。结果表明,轻质油在高温阶段发生了裂解,同时,轻烃裂解对应的温度要明显高于重烃。

基于模拟实验中液态产物(或油)产量的定量结果,可计算得到各种液态产物生成的动力学参数(表 3)。总油生成和裂解的平均活化能分别为 49.8 和 57.3 kcal/mol,指前因子( $A$ )为  $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。同时,不同液态产物生成反应的平均活化能大小存在如下顺序:轻烃 > 轻质油 > 重烃 > 总油 > 重质组分,裂解反应的平均活化能大小顺序为:轻烃 > 轻质油 > 总油 > 重烃 > 重质组分。

显然,本研究得到的总油裂解的活化能要明显低于正常原油单独裂解<sup>[24-28]</sup>,与之前基于全岩热解得到的原油裂解的动力学参数基本一致<sup>[29,30]</sup>。通常认为原油的单独裂解实验可代表油藏中原油的热演化过程,全岩热模拟的结果代表了源内残留烃的二次裂解。通过地质推演,可以得到不同原油在同样地质升温条件下(2 °C/Ma)的转化曲线(图 5)。结果表明,白垩系湖相泥岩中残留烃或油裂解的门限温度约为 140 °C。同时源内油的热稳定性明显要低于源外或油藏中的原油,前者发生裂解对应的地质温度普遍要比后者低 30 ~ 50 °C。这种裂解门限的差异除了受原油本身性质的影响外,还很大程度上归因于泥页岩中富含的粘土矿物的催化作用<sup>[31,32]</sup>。

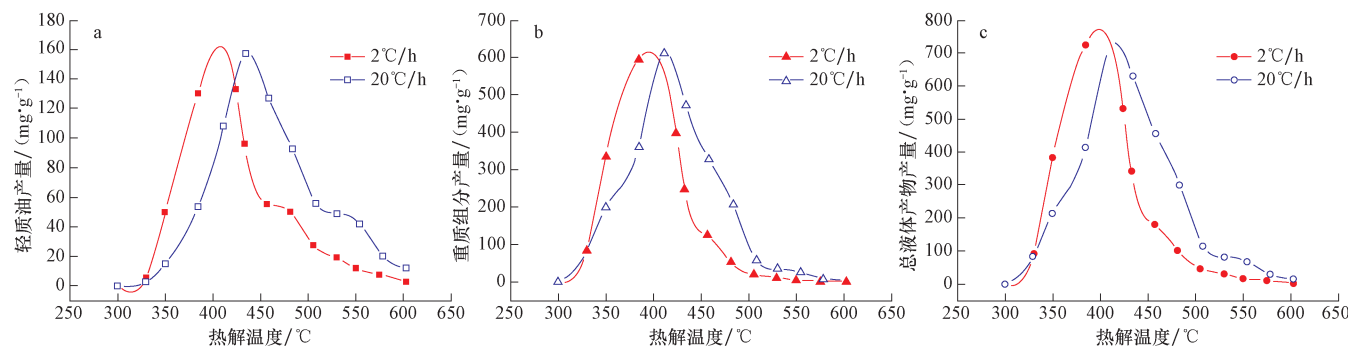


图 2 松辽盆地白垩系 I 型有机质升温热解过程中不同液态产物的产量  
Fig. 2 Yields of different liquid products from non-isothermal pyrolysis of the type- I organic matters in the Cretaceous of Songliao Basin  
a. 轻质油; b. 重质组分; c. 总油

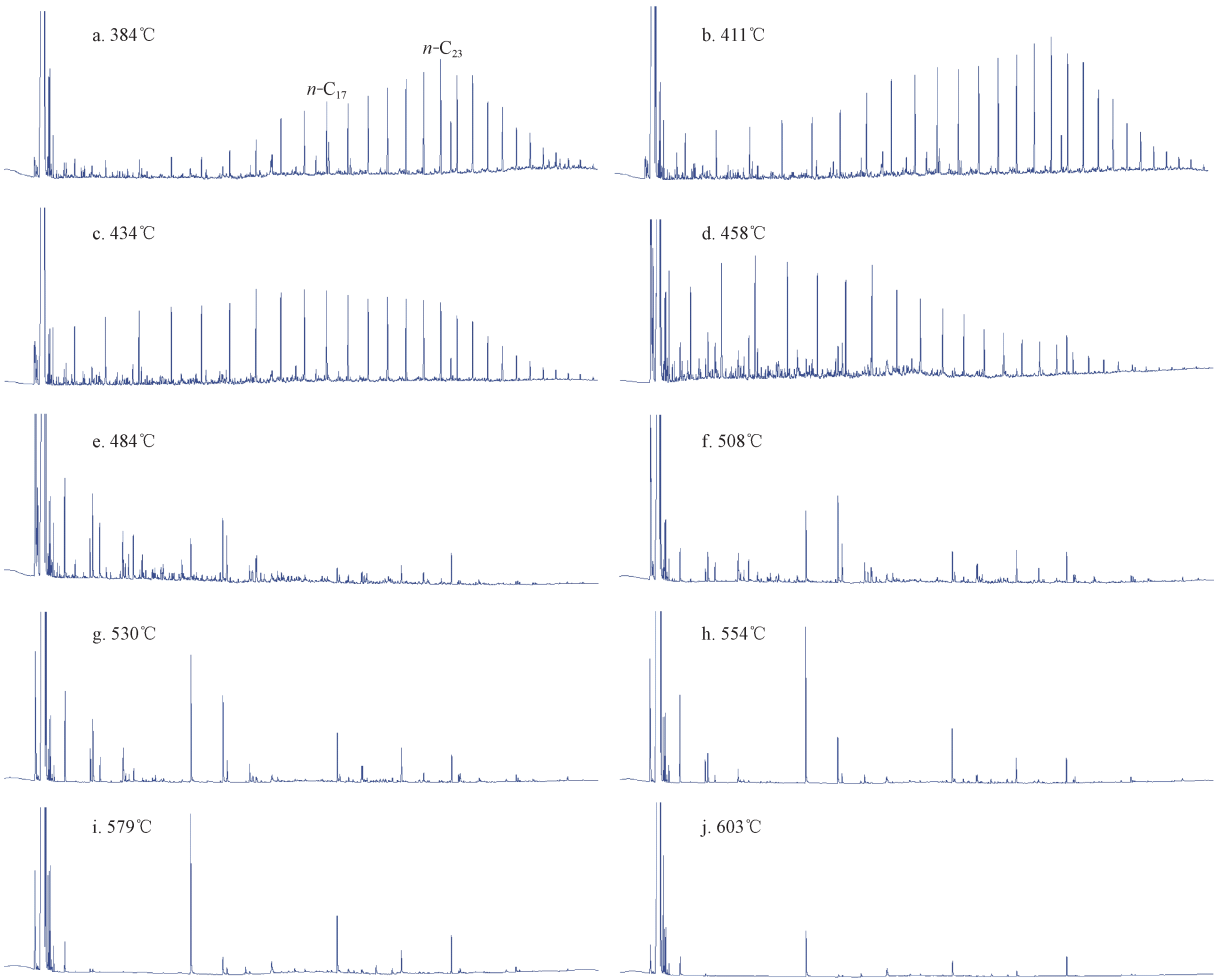


图 3 松辽盆地白垩系 I 型有机质升温热解(20 °C/h)生成轻质油色谱特征  
Fig. 3 Chromatograms of light oils from non-isothermal pyrolysis(20 °C/h) of the type- I organic matters in the Cretaceous of Songliao Basin

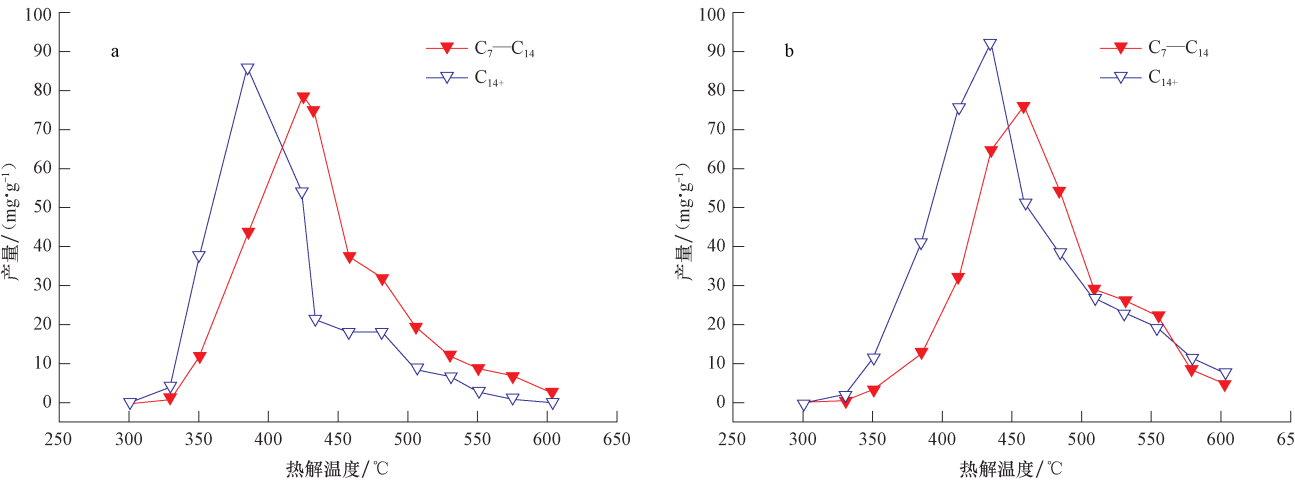


图 4 升温热解生成轻质油中轻烃(C<sub>7</sub>—C<sub>14</sub>)和重烃(C<sub>14+</sub>)产量的演化  
Fig. 4 Yields of the light (C<sub>7</sub> - C<sub>14</sub>) and heavy (C<sub>14+</sub>) components of light oils from non-isothermal pyrolysis of the type- I organic matters in the Cretaceous of Songliao Basin  
a. 2 °C/h 升温速率; b. 20 °C/h 升温速率

2.4 烃类气体的生成

图 6 显示了升温热解过程中烃类气体的质量和体

积产量演化,烃类气体的最大质量产量和体积产量分别为 535. 7 mg/g 和 697. 3 mL/g。观察可以发现,尽管烃类气体的体积产量不断增加,但质量产量在高温阶

表 3 液态产物生成和裂解的活化能分布(指前因子  
 $A=1\times10^{13}\text{ s}^{-1}$ )

Table 3 Activation energy distribution of generation and cracking of liquid products from type- I organic matters in the Cretaceous of Songliao Basin

| 产物                     | kcal/mol |          |       |     |          |       |
|------------------------|----------|----------|-------|-----|----------|-------|
|                        | 生成       |          |       | 裂解  |          |       |
|                        | 活化能      | 频率/<br>% | 平均活化能 | 活化能 | 频率/<br>% | 平均活化能 |
| 轻烃<br>( $C_7-C_{14}$ ) | 49       | 14.38    | 52.9  | 57  | 56.81    | 59.8  |
|                        | 52       | 32.46    |       | 58  | 3.95     |       |
|                        | 53       | 27.16    |       | 62  | 6.51     |       |
|                        | 56       | 26.00    |       | 63  | 14.33    |       |
|                        |          |          |       | 64  | 10.11    |       |
|                        |          |          |       | 65  | 5.75     |       |
|                        |          |          |       | 71  | 0.30     |       |
|                        |          |          |       | 72  | 2.24     |       |
| 重烃<br>( $C_{14+}$ )    | 47       | 14.27    | 50.2  | 54  | 36.22    | 56.9  |
|                        | 49       | 16.28    |       | 56  | 22.48    |       |
|                        | 50       | 11.05    |       | 57  | 18.63    |       |
|                        | 51       | 52.62    |       | 61  | 10.83    |       |
|                        | 54       | 5.79     |       | 63  | 3.12     |       |
| 轻质油                    |          |          | 51.3  | 64  | 8.72     | 58.3  |
|                        | 47       | 1.84     |       | 56  | 65.30    |       |
|                        | 48       | 2.34     |       | 61  | 16.59    |       |
|                        | 49       | 18.99    |       | 63  | 0.63     |       |
|                        | 50       | 9.54     |       | 64  | 17.48    |       |
|                        | 51       | 14.71    |       |     |          |       |
|                        | 52       | 40.21    |       |     |          |       |
| 重质组分                   | 55       | 12.37    |       |     |          |       |
|                        | 46       | 22.19    | 49.7  | 54  | 41.37    | 56.1  |
|                        | 50       | 58.64    |       | 56  | 10.08    |       |
|                        | 53       | 19.17    |       | 57  | 25.32    |       |
| 总油                     |          |          | 49.8  | 59  | 23.21    |       |
|                        | 46       | 17.30    |       | 53  | 11.88    | 57.3  |
|                        | 49       | 7.92     |       | 56  | 27.00    |       |
|                        | 50       | 55.19    |       | 57  | 19.33    |       |
|                        | 53       | 19.58    |       | 58  | 27.56    |       |
|                        |          |          |       | 61  | 5.58     |       |
|                        |          |          |       | 63  | 2.30     |       |
|                        |          |          |       | 64  | 6.35     |       |

段发生降低,这主要归因于  $C_{2+}$  气体裂解过程中伴随有固体沥青的形成。同时,烃类气体质量产量的快速增加与液态产物的裂解过程是同时进行的。这证实,在封闭的热解体系中,烃类气体除了来源于有机质或干酪根的初次裂解外,早期生成的液体产物或原油高温阶段的二次裂解有很大的贡献。

图 7 给出了烃类气体生成及液态产物生成和裂解的活化能分布。相对来说,烃类气体生成反应的活化能明显具有更宽的分布,它涵盖液态产物整个的生成

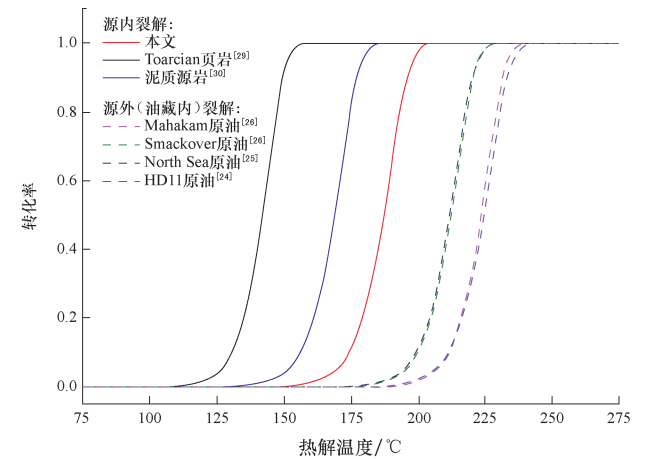
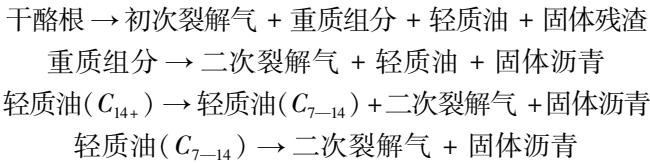


图 5 地质条件下(升温速率 2 °C/Ma)源内和油藏内原油裂解的转化曲线

ig. 5 Conversion curves of oil cracking within source rocks and in reservoirs under geological condition(heating rate 2 °C/Ma) for type- I organic matter in the Cretaceous of Songliao Basin

及裂解过程。实际上,在封闭体系中,烃类气体可能来源于多种反应途径,包括干酪根的初次裂解、液态产物的二次裂解甚至是重烃气体( $C_{2+}$  烃类气体)的后期裂解。Behar 等(1997)基于 Green River 页岩的岩石热解数据,计算得到了 I 型有机质初次裂解气生成的动力学参数( $E=54\text{ kcal/mol}$ ,  $A=7.4\times10^{13}\text{ s}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>。Dieckmann 等(1998)基于 Toarcian 页岩的 MSSV 热解实验不同产物产量分析,也给出了初次裂解气生成的活化能分布(平均活化能  $E=53.5\text{ kcal/mol}$ ,  $A=2.3\times10^{15}\text{ s}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>。不同研究者得到的初次裂解气生成的活化能基本一致,且主要分布在封闭体系烃类气体生成活化能的低值范围内。这表明 I 型有机质初次裂解气的生成主要发生在生油阶段和残留油裂解前期。

基于热解过程中不同产物的生成顺序和热稳定性的差异,可以建立松辽盆地白垩系湖相 I 型有机质的热演化生烃过程,如下所示:



根据有机质演化过程中的质量守恒,干酪根初次裂解气的产量应近似等于最大烃类气体产量与油二次裂解生气量的差值。大量原油裂解的模拟实验表明,正常原油完全裂解生成烃类气体的质量转化率为 50%~60%<sup>[24-28]</sup>。本文假定模拟实验中液态产物或油裂解生成烃类气体的质量转化率为 60%,根据式(3)可计算得到干酪根初次裂解的烃类气体产量约为 110 mg/g。此外,假定  $S_2$  为有机质的最大产烃量,根据式(4)同样可计算得到干酪根初次裂解烃类气体产

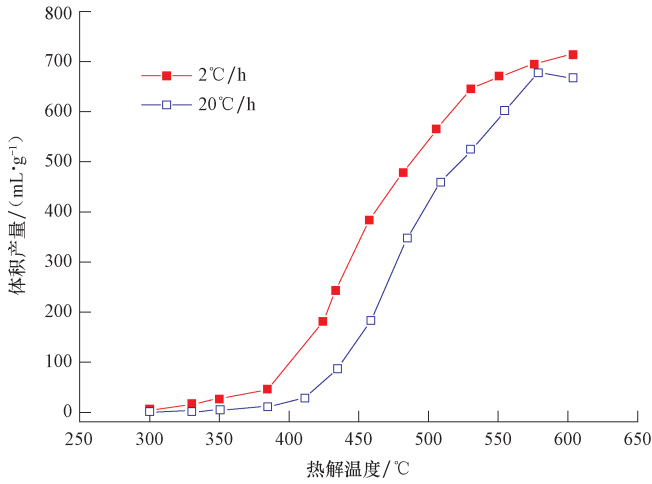
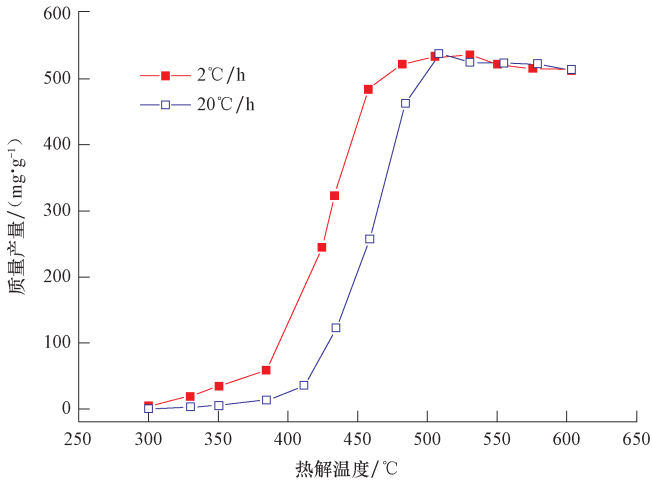


图 6 松辽盆地白垩系 I 型有机质升温热解烃类气体产量的演化

Fig. 6 Yields of hydrocarbon gas from non-isothermal pyrolysis of the type- I organic matters in the Cretaceous of Songliao Basin  
a. 质量产量;b. 体积产量

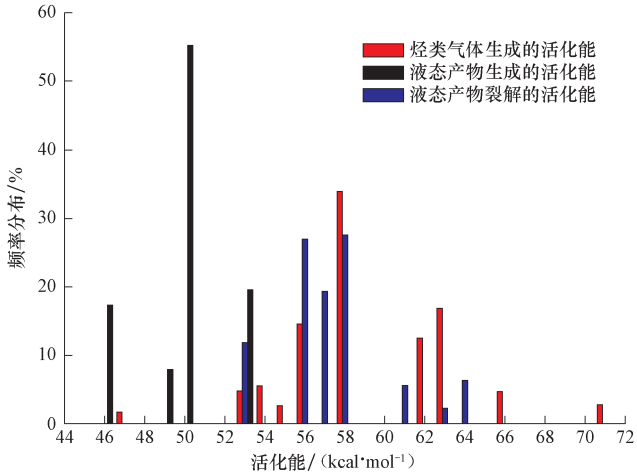


图 7 烃类气体生成及液态产物(总油)生成和裂解的活化能分布( $A = 1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ )

Fig. 7 Activation energy distributions of gas and liquids(whole oil) generation and cracking from the type- I organic matters in the retaceous of Songliao Basin(frequency factor  $A = 1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ )

量约为 100 mg/g。显然,两种方法计算得到的烃类气体产量相差不大。这进一步证实, I 型有机质在热成熟过程中以生油为主,初次裂解生成烃类气体产量仅为 100 mg/g 左右。

烃类气体产量(干酪根初次裂解) =  
封闭体系烃类气体最大产量 - 液态产物最大产量  $\times 0.6$  (3)

烃类气体产量(干酪根初次裂解) =  
 $S_2$  - 液态产物最大产量 (4)

3 结论

1) 松辽盆地白垩系湖相 I 型有机质以生油为主,最大生油量可达 720 mg/g,占总生烃量的 88% 左右。

2) I 型有机质的生油主要发生在有机质热演化早期,其中,重质组分生成的活化能相对较低,其进一步的热演化可生成轻质油。同时,源内残留烃的热稳定性要低于油藏内原油,前者裂解对应的温度仅为 160 ℃。

3) 封闭体系中烃类气体存在多种来源,包括有机质的初次裂解和早期生成油的二次裂解,后者对最终烃类气体产量的贡献更大。白垩系湖相 I 型有机质初次裂解气的产量约为 100 mg/g。初次裂解气生成的平均活化能明显高于总油,而低于源内油的裂解,这表明其生成应开始于生油初期,结束于残留烃裂解早期。

参 考 文 献

[1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer-Verlag, 1978.  
[2] Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology [M]. New York: Freeman and Company, 1996.  
[3] 张水昌, 朱光有. 中国沉积盆地大中型气田分布与天然气成因 [J]. 中国科学 (D 辑): 地球科学, 2007, 37 (增刊 II): 1 - 11.  
[4] 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的生成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004.  
Zhang Shuichang, Liang Digang, Zhang Baomin, et al. The occurrence of marine petroleum in Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004.  
[5] 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安. 塔里木盆地库车坳陷煤成气甲烷碳同位素动力学研究及其成藏意义 [J]. 地球化学, 2003, 32 (5): 469 - 475.  
Shuai Yanhua, Zou Yanrong, Peng Pingan. Kinetics modeling of stable carbon isotopes of coal-generated methane and its significance for gases accumulation in the Kuqa Depression, Tarim Basin [J]. Geochimica, 2003, 32 (5): 469 - 475.  
[6] 李贤庆, 肖贤明, 米敬奎, 等. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用 [J]. 地质学报, 2005, 79 (1): 133 - 142.  
Li Xianqing, Xiao Xianming, Mi Jingkui, et al. Kinetic Parameters of Methane Generated from Source rocks and Its Application in the Ku-

- qa Depression of the Tarim Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(1): 133–142.
- [7] 孙永革, 杨中威, 谢柳娟, 等. 基于裂解色谱质谱技术的琼东南盆地渐新统源岩生烃潜力评价[J]. *石油学报*, 2010, 31(4): 579–585.
- Sun Yongge, Yang Zhongwei, Xie Liujuan, et al. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrography as a method to evaluate hydrocarbon generation potential of Oligocene source rocks from Qiongdongnan Basin, offshore South China Sea[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(4): 579–585.
- [8] 王民, 卢双舫, 王东良, 等. 不同热模拟实验热解产物特征及动力学分析[J]. *石油学报*, 2011, 32(5): 806–814.
- Wang Min, Lu Shuangfang, Wang Dongliang, et al. Characteristics and kinetic of coal pyrolysates with different thermal simulation apparatuses[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2011, 32(5): 806–814.
- [9] Braum R L, Burnham A K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models[J]. *Energy and Fuels*, 1987, 1: 153–161.
- [10] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation: Part I, oil and gas generation from kerogen[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(3): 291–319.
- [11] Tang Y, Jenden P D, Nigrini A, et al. Modeling early methane generation in coal[J]. *Energy and Fuels*, 1996, 10: 659–671.
- [12] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1–3): 173–189.
- [13] Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems; determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(5–6): 321–339.
- [14] Behar F, Lewan M, Lorant F, et al. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 575–600.
- [15] Behar F, Lorant F, Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39: 1–22.
- [16] Behar F, Roy S, Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system; Mass balance and kinetic modelling[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 1235–1247.
- [17] 黄清华, 刘继莹, 薛涛, 等. 松辽盆地朝 73–87 井青山口组缺氧事件层的有机地球化学特征[J]. *地质科学*, 2009, 44(2): 435–443.
- Huang Qinghua, Liu Jiying, Xue Tao, et al. Geochemical characteristics of anoxic event bed in Qingshankou Formation from the Well Chao 73-87 of Songliao Basin[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2009, 44(2): 435–443.
- [18] 张顺, 崔坤宁, 张晨晨, 等. 松辽盆地泉头组三、四段河流相储层岩性油藏控制因素及分布规律[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 32(3): 411–419.
- Zhang Shun, Cui Kunning, Zhang Chenchen, et al. Controlling factors and distribution patterns of lithologic pools in the fluvial facies of the 3rd and 4th members of the Quan tou Formation in the Songliao Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2011, 32(3): 411–419.
- [19] 赵波. 松辽盆地安达地区石油地质特征及勘探方向分析[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(2): 165–170.
- Zhao Bo. Petroleum geologic features and exploration targets in Anda region, Songliao Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2011, 33(2): 165–170.
- [20] 韩刚, 王敬岩, 张文婧, 等. 松辽盆地茂 206 井青山口组一段有机地球化学特征[J]. *科学技术与工程*, 2011, 11(15): 3393–3397.
- Han Gang, Wang Jingyan, Zhang Wenjing, et al. Organic geochemical stratum characteristics from member I of Qingshankou Formation in the Well Mao 206 of Songliao Basin[J]. *Science Technology and Engineering*, 2011, 11(15): 3393–3397.
- [21] 卢双舫, 李冬, 王跃文, 等. 倾油性有机质生成轻质油的评价方法及其应用[J]. *石油学报*, 2007, 28(5): 63–71.
- Lu Shuangfang, Li Dong, Wang Yuewen, et al. Resource evaluation method for generating condensate oil and light oil from sapropelic organic matter and its application[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2007, 28(5): 63–71.
- [22] 钟艳飞, 郭江涛, 王丽, 等. 松辽盆地松科 1 井青山口组沉积有机质特征及生烃潜力[J]. *地球化学*, 2009, 38(5): 487–497.
- Zhong Yanfei, Guo Jiangtao, Wang Li, et al. Sedimentary organic matter characteristics and hydrocarbon potential of Qingshankou Formation of SK-1 drilling from Songliao Basin[J]. *Geochimica*, 2009, 38(5): 487–497.
- [23] 何坤, 米敬奎, 张水昌, 等. 塔里木志留系沥青砂的二次生烃及其地质意义[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 32(54): 682–691.
- Secondary hydrocarbon generation of Silurian asphalt sandstone in Tarim and its geological implication[J]. *Oil & Gas Geology*, 2004, 32(54): 682–691.
- [24] 何坤, 张水昌, 米敬奎. 原油裂解的动力学和控制因素研究[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(2): 1–8.
- He Kun, Zhang Shuichang, Mi Jingkui. Research on the kinetics and controlling Factors for oil Cracking[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(2): 1–8.
- [25] Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas; compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolyses[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19: 191–204.
- [26] Schenk H J, Di Primio 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: 467–481.
- [27] Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation; constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 553–575.
- [28] Tsuzuki N, Takeda N, Suzuki M, et al. The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 39: 277–250.
- [29] Dieckmann V, Schenk H J, Horsfield B, et al. Kinetics of petroleum generation and cracking by programmed-temperature closed-system pyrolysis of Toarcian Shales[J]. *Fuel*, 1998, 77(1–2): 23–31.
- [30] Quigley T M, Mackenzie A S, Gray J R. In migration of hydrocarbons in sedimentary basins[C]//Doligez B. *Technip*; Paris, France: 1987: 649–665.
- [31] Brooks B T. Active-surface catalysts in formation of petroleum[J]. *AAPG Bulletin*, 1948, 32: 2269–2296.
- [32] Seewald J S. Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins[J]. *Nature*, 2003, 20: 327–333.