

引用格式: 王波, 张铜耀, 史长林, 等, 2022. 渤海莱州湾凹陷不同类型烃源岩活化能影响因素分析 [J]. 地质力学学报, 28 (3): 492-500. DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021156

Citation: WANG B, ZHANG T Y, SHI C L, et al., 2022. A study of factors influencing activation energy of different types of source rocks in the Laizhou Bay Sag, Bohai Sea [J]. Journal of Geomechanics, 28 (3): 492-500. DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021156

## 渤海莱州湾凹陷不同类型烃源岩活化能影响因素分析

王波, 张铜耀, 史长林, 王晓东, 宋建坤, 程焱, 刘博阳, 李阔

WANG Bo, ZHANG Tongyao, SHI Changlin, WANG Xiaodong, SONG Jiankun, CHENG Yan, LIU Boyang, LI Kuo

中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452

Oilfield Construction Engineering Company, Energy Technology & Services Limited, CNOOC, Tianjin 300452, China

### A study of factors influencing activation energy of different types of source rocks in the Laizhou Bay Sag, Bohai Sea

**Abstract:** In this article, low-maturity source rocks of different kerogen types from the Laizhou Bay Sag are selected to study the correlation of activation energy with kerogen type, organic sulfur content in kerogen, soluble organic matter and clay minerals. The correlation analyses show that activation energy of Type II<sub>1</sub> and Type I kerogens cover a wide distribution range, while Type II<sub>2</sub> and Type III a narrow one, and the average activation energy of kergens follows that Type III > Type II<sub>2</sub> > Type I > Type II<sub>1</sub>; As the content of organic sulfur in kerogen increases, the average activation energy decreases, and organic sulfur of kerogen plays a catalytic role in hydrocarbon generation; Soluble organic matter affects the size and distribution characteristics of the average activation energy, and it distributes in the interval of low activation energy. It also plays a catalytic role in hydrocarbon generation. The content of Aemon mixed layer in clay minerals of source rock is positively correlated with the average activation energy, while illite shows a negative correlation with the average activation energy, working as a catalyst for hydrocarbon generation as well.

**Key words:** kerogen type; average activation energy; dissoluble organic matter; organic sulfur; clay minerals

**摘要:** 选取不同干酪根类型的低熟烃源岩作为剖析对象, 从干酪根类型、干酪根中有机硫含量、可溶有机质和黏土矿物对烃源岩活化能的影响进行研究, 结果表明: II<sub>1</sub> 和 I 干酪根活化能分布范围窄, II<sub>2</sub> 和 III 干酪根活化能分布范围宽, 干酪根平均活化能 III > II<sub>2</sub> > I > II<sub>1</sub>; 有机硫含量高的干酪根平均活化能低, 有机硫对烃源岩生烃起催化作用; 可溶有机质的存在影响烃源岩平均活化能的大小和分布特征, 可溶有机质分布在活化能低值区间, 对烃源岩生烃起催化作用; 烃源岩黏土矿物中伊/蒙混层含量高, 平均活化能高; 伊利石含量高, 平均活化能低, 伊利石对烃源岩生烃起催化作用。

**关键词:** 干酪根类型; 平均活化能; 可溶有机质; 有机硫; 黏土矿物

**中图分类号:** TE122.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-6616 (2022) 03-0492-09

DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021156

**基金项目:** “十三五” 国家科技重大专项 (2016ZX05024-003)

This research is financially supported by the “13th Five-Year Plan” for the Development of National Science and Technology (Grant No. 2016ZX05024-003)

**第一作者简介:** 王波 (1980—), 女, 硕士, 工程师, 从事有机地化实验分析评价。E-mail: wangbo6@cnooc.com.cn

**收稿日期:** 2021-11-04; **修回日期:** 2022-02-25; **责任编辑:** 范二平

## 0 引言

20世纪70年代有机质成烃动力学研究经历了起步、发展和再认识的阶段,其特点主要是动力学模型的建立和参数的优化(Johns and Shimoyama, 1972);80、90年代主要侧重机理、特征描述以及在油气资源评价中的应用(金强等, 1986; Baskin and Peter, 1992; 沈忠民, 1999);近20年来主要侧重动力学参数的不确定性对地质应用结果影响的研究(沈忠民和陈义才, 2002; 郭贵安等, 2005; 卢双舫等, 2006; 刘会平等, 2006; 徐立恒等, 2008; 王治朝等, 2009; 蒋启贵等, 2009)。从各模型应用到油气资源量评价所涉及的动力学参数来看,采用一个相同频率因子和一个活化能分布的平行一级反应模型,实际应用最为广泛。近几年,随着对页岩气、致密砂岩油气等非常规油气资源研究的深入,迫切需要进行烃源岩排烃效率和烃源岩中残余油评价研究。采用不同的模拟方式探究有机质(王开发等, 1994; 郭汝泰和杨凤丽, 2002; 孟庆强等, 2008; 何坤等, 2014; 胡锦杰等, 2020)、地层水和矿物质(黏土、金属氧化物、碳酸盐矿物; 李忠, 1992; 张枝焕等, 1995; 潘长春等, 2006; 王飞腾等, 2018; Su et al., 2018; 马中良等, 2020)的相互作用,分析高温高压条件下孔隙发育地层干酪根、全岩、原油、抽提物、沥青等演化规律,以及研究天然气二次裂解动力学特征(董泽亮等, 2015; 王宁等, 2016; 胡洪瑾等, 2019; 汤庆艳等, 2013),已成为生烃热模拟实验领域的探索方向。

相关学者通过借助不同的实验设备(如高压釜、石英管、金管、Rock-Eval热解仪和自制的加热设备),设计不同的温度、时间和压力条件,构建了多种热模拟方法,并对各类烃源岩进行了热模拟生烃实验研究,评价了不同热模拟实验方法下烃源岩生成烃、残留烃及排出烃组成特征(何川等, 2021)。随着热模拟实验技术发展,生烃动力学研究备受关注。有机质开始生油所需能量的起始点(活化能)对热模拟实验条件设计极为重要,对烃源岩生烃具有重大影响。只有明确不同因素对活化能的影响,才能更好地解释烃源岩成烃动力学行为,更合理地研究烃源岩热演化史(蒋启贵等, 2005)。从现有的研究结果来看,烃

源岩活化能影响因素较为复杂,不仅受有机质成熟度、类型及矿物催化等因素的影响,同时还与有机显微组分和可溶有机质含量有密切关系,但是不同学者的认识差异较大,尚未形成比较完整的统一认识(沈忠民和陈义才, 2002; 胡锦杰等, 2020)。为了研究烃源岩活化能综合影响因素,文中以渤海莱州湾凹陷为例,通过Rock-Eval 6型岩石热解实验系统开展不同类型烃源岩活化能影响因素研究,为油气资源客观评价提供依据。

## 1 地质背景

莱州湾凹陷位于华北板块东部渤海湾盆地南部,郯庐走滑带中支带和东支带之间,南部为淮北凸起,北部为莱北低凸起,面积约为1780 km<sup>2</sup>(图1)。莱州湾凹陷地层自下而上依次为孔店组、沙河街组、东营组、馆陶组、明化镇组及平原组,东营组分为东一段、东二段和东三段,沙河街组分为沙一段、沙二段、沙三段和沙四段。沙河街组和东营组沉积时期,以湖泊相沉积为主,优质烃源岩主要集中在东三段、沙一段与沙三段。莱州湾凹陷烃源岩干酪根类型以II型为主,镜质体反射率值在0.45%~0.62%之间,生烃门限所对应的镜质体反射率大约为0.5%;而莱州湾南部地区油气运聚活跃,成藏条件优越,是主要勘探区之一,研究区先后发现了垦利16-1等多个大中型油气田,累计发现三级石油地质储量约1.3×10<sup>8</sup> t,然而大套油层的发现却和周围烃源岩成熟度偏低形成矛盾。

对造成烃源岩成熟度偏低的原因主要有两个:一是镜质组“受到浸染”而富氢,产生抑制效应(王国臣, 2009);二是烃源岩本身性质导致生烃温度偏低。“十三五”重大专项期间,中海油实验中心通过对渤海湾湖相盆地做系统的活化能分析后,发现渤海湾盆地沙一段和沙三段主力烃源岩的平均活化能辽西凹陷为217~242 kJ/mol,秦南凹陷为201~226 kJ/mol,莱州湾凹陷为192~211 kJ/mol,由此可见,莱州湾凹陷沙一段和沙三段烃源岩具有较低活化能,可以在较低成熟度条件下大量生烃,但是造成活化能偏低的原因目前并不清楚。因此,需要对莱州湾凹陷烃源岩活化能特征进行系统研究,并对其影响因素进行探索,这对莱州湾凹陷烃源岩生烃门限的认识具有重要意义。

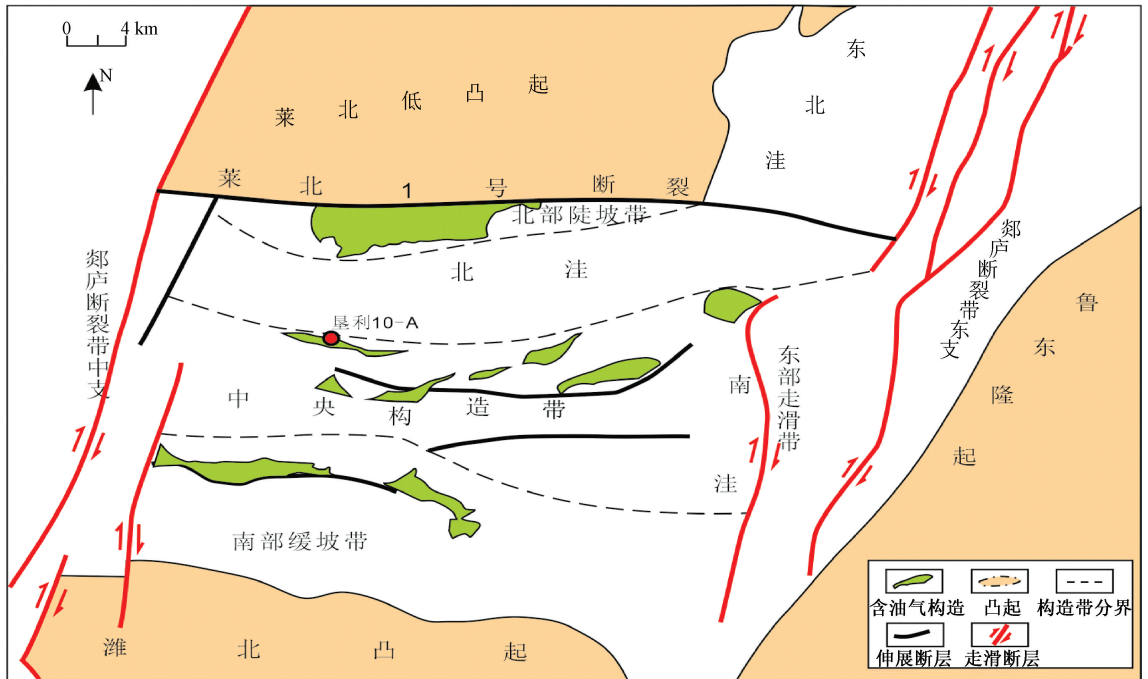


图1 渤海莱州湾凹陷构造平面分布图

Fig. 1 Structural plane of the Laizhou Bay Sag, Bohai Sea

## 2 样品与实验

### 2.1 样品的选取

干酪根生烃的过程是活化能由低到高, 有序的、不可逆的反应过程。有学者研究发现烃源岩生烃过程中不同的杂原子键和碳键的断键行为所需要的能量不同; 且烃源岩中存在的可溶有机质可能存在低能反映 (沈忠民和陈义才, 2002)。

烃源岩生烃活化能受到多种因素的影响, 除了有机质类型和无机矿物影响外, 烃源岩显微组分和演化程度也对其有重要影响。同时, 烃源岩活化能受镜质组和惰质组含量影响, 烃源岩活化能与镜质组和惰质组含量存在正相关关系; 烃源岩活化能与腐泥组的关系有两种趋势, 当组分未受到微生物强烈改造时表现出负相关, 反之为正相关。烃源岩活化能与壳质组含量的关系比较复杂, 综合来看呈负相关关系。烃源岩不同显微组分与活化能的相关性差异大, 不是简单的正相关或负相关, 而是一个多因素作用导致的共同结果 (蒋启贵等, 2005)。沈忠民和陈义才 (2002) 曾选取东营凹陷南斜坡东段沙四段上部样品进行活化能影响因素分析, 认为烃源岩中存在的可溶有机质能干扰各种显微组分与活化能之间的关系,

尤其是富氢的壳质组具有良好的生烃能力。为探究烃源岩平均活化能影响因素, 样品的选择尤为重要, 特别是所选样品应能代表研究区域烃源岩的整体性。

此次研究样品选自莱州湾凹陷垦利 10-A 井共 49 块, 对其进行地球化学分析, 包括烃源岩镜质体反射率、干酪根显微组分鉴定、总有机碳、热解分析, 得到如下地球化学特征。

I 型烃源岩样品共 4 块, 成熟度 ( $R_0$ ) 为 0.49%~0.60%; 干酪根以腐泥组为主, 占比 76%~92%; 有机碳含量为 3.5%~8.24%; 热解参数  $S_1$  值为 1.77~5.34 mg/g,  $S_1+S_2$  值为 20.89~46.47 mg/g; HI 值为 546~731 mg/g, 有机元素 H/C 值为 1.16~1.35, O/C 值为 0.06~0.12; 有机硫含量为 8.4%~11.4%。

II<sub>1</sub> 型烃源岩样品共 27 块, 成熟度 ( $R_0$ ) 为 0.36%~0.61%; 干酪根以腐泥组为主, 占比 24%~71%; 有机碳含量为 0.15%~4.43%; 热解参数  $S_1$  值为 0.04~2.98 mg/g,  $S_1+S_2$  值为 0.42~27.83 mg/g; HI 值为 131.58~623.51 mg/g; 有机元素 H/C 值为 0.82~1.17, O/C 值为 0.11~0.3; 有机硫含量为 2.6%~15.2%。

II<sub>2</sub> 型烃源岩样品共 16 块, 成熟度 ( $R_0$ ) 为 0.37%~0.59%; 干酪根中腐泥组为主, 占比 6%~

21%; 有机碳含量为 0.14%~2.28%; 热解参数  $S_1$  值为 0.02~1.48 mg/g,  $S_1+S_2$  值为 0.26~7.14 mg/g; HI 值为 95.83~282.71 mg/g; 有机元素 H/C 值为 0.85~1.04, O/C 值为 0.17~0.28; 有机硫含量为 1.2%~3.9%。

Ⅲ型烃源岩样品共 2 块, 成熟度 ( $R_0$ ) 为 0.39%~0.40%; 干酪根中镜质组为主, 占比 35%~46%; 有机碳含量为 0.21%~0.30%; 热解参数  $S_1$  值为 0.11~0.13 mg/g,  $S_1+S_2$  值为 0.72~

0.83 mg/g; HI 值为 233~290 mg/g; 有机元素 H/C 值为 0.90, O/C 值为 0.21; 有机硫含量为 2.2%。

考虑到烃源岩非均质性特征对评价结果影响很大, 故通过显微镜观察干酪根显微组分, 选取腐泥组、壳质组、镜质组和惰质组纯度相对较高的 6 块典型样品 (表 1), 代表最易生烃到最难生烃的烃源岩, 分析干酪根类型、有机硫、可溶有机质、黏土矿物与活化能的关系。

表 1 不同类型烃源岩地球化学数据

Table 1 Geochemical data of different types of source rocks

编号	样品类型	$R_0$ / %	$S_1$ / (mg/g)	TOC/ %	HI/ (mg/g)	$S_1+S_2$ / (mg/g)	H/C	O/C	腐泥组/ %	壳质组/ %	镜质组+ 惰质组/%	类型 指数	干酪根 类型
1	岩屑	0.40	0.13	0.30	233	0.83	/	/	3	41	56	-21	Ⅲ
2	岩屑	0.45	0.21	0.66	208	1.58	0.88	0.22	8	73	19	29	Ⅱ <sub>2</sub>
3	岩屑	0.54	1.73	2.37	423	11.76	0.99	0.15	68	23	9	72	Ⅱ <sub>1</sub>
4	岩屑	0.61	1.77	3.50	546	20.89	1.17	0.12	76	21	3	84	I
5	岩屑	0.60	1.36	4.43	598	27.83	1.07	0.11	50	46	4	70	Ⅱ <sub>1</sub>
6	岩屑	0.49	3.10	5.39	713	41.53	1.26	0.06	92	7	1	95	I

## 2.2 实验方案

将选取的不同干酪根类型的低熟烃源岩样品平均分成四等份, 第一份样品先进行烃源岩可溶有机质抽提, 再对残渣进行干酪根提纯实验, 目的是去掉烃源岩中的可溶有机质和无机矿物等的影响, 对样品进行干酪根活化能分析, 同时进行干酪根有机元素硫含量测定; 第二份样品进行烃源岩全岩分析, 测定黏土矿物中伊/蒙混层含量和伊利石含量; 第三份样品进行烃源岩可溶有机质抽提后, 再对残渣进行热解活化能分析, 目的是去掉烃源岩样品中的可溶有机质对其活化能的影响; 第四份保持烃源岩原状态, 直接做热解活化能分析。

热解活化能分析采用 Rock-Eval 6 型岩石热解仪, 选用方法为 Optikin 升温程序, 每个样品等分为四份, 分别按 5 °C/min、15 °C/min、25 °C/min、30 °C/min 的升温程序进行热解活化能实验, 实时记录产物量, 得到成烃率与温度关系 (蒋启贵等, 2005)。升温过程中起始温度设置为 300 °C, 保持 3 min, 以排除样品中可能存在的吸附烃; I 型和 II 型烃源岩终止温度为 650 °C, III 型烃源岩终止温度 850 °C, 以模拟生烃过程。

开放热解体系中有有机质热演化生油, 整个过程由大量基元反应组成。假定这些有机反应符合一级反应, 可根据公式 (1) 质量作用定律、公式 (2) Arrhenius 方程以及升温热解过程中不同组分

的产量, 计算得到不同产物生成和裂解反应的视活化能 (Tissot et al., 1987)。

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

$$k = A \exp(E_a/RT) \quad (2)$$

公式中  $c$  代表反应物的浓度或相对量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, s;  $v$  为升温速率, K/s;  $k$  为速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_a$  为反应的活化能, J/mol;  $A$  为反应的指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K);  $T$  为热力学绝对温度, K。使用生烃动力学 Kinetics 5 模拟软件, 根据烃气体的产量演化, 计算得到其生成反应的活化能。

## 3 实验结果与讨论

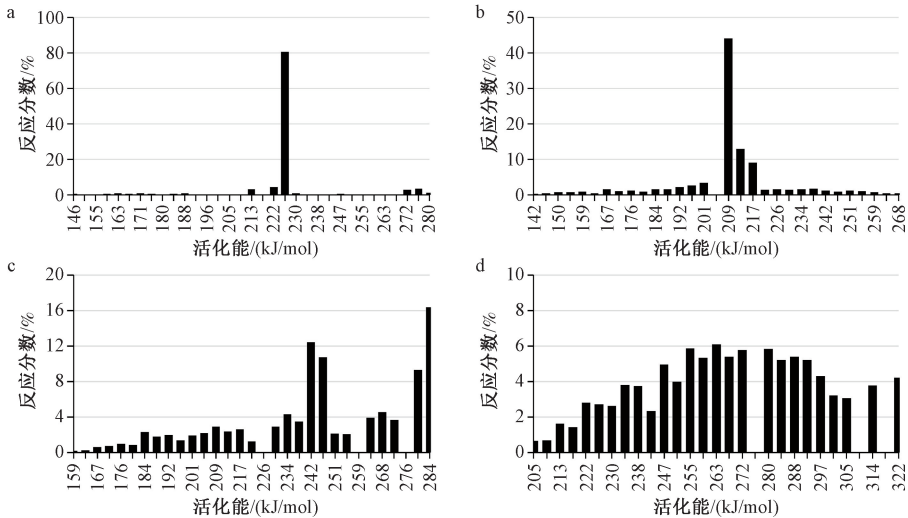
### 3.1 干酪根类型对烃源岩活化能影响分析

此次研究中 I 型干酪根样品腐泥组含量约 90%, 活化能分布范围 ( $E_{\text{min-max}}$ ) 为 213~241 kJ/mol, 平均活化能为 227~237 kJ/mol。I 型干酪根样品以腐泥组为主, 腐泥组具有较好的生烃能力, 其含有的脂肪族类物质对应于弱键, 出现在低能带 (蒋启贵等, 2005), 活化能主频优势明显 (226 kJ/mol), 活化能分布范围最窄, 显示单峰特征 (表 2, 图 2a)。

II<sub>1</sub> 型干酪根样品腐泥组含量约 60%, 壳质组含量约 32%,  $E_{\text{min-max}}$  为 142~220 kJ/mol, 活化能主频优势明显 (209 kJ/mol), 平均活化能为 209~

218 kJ/mol, 活化能分布范围较窄, 显示单峰特征 (表 2, 图 2b)。

II<sub>2</sub> 型干酪根腐泥组含量约 30%, 壳质组含量约 40%, 镜质组与惰质组含量约 30%, 烃源岩  $E_{\min-\max}$  为 159~284 kJ/mol。II<sub>2</sub> 型干酪根腐泥组和富氢壳质体具有较好的生烃能力, 具有含杂原子 C—O、C—S、C—C 离解能低的脂肪族类物质对应于弱键, 出现在低能带, 活化能次频优势 (242 kJ/mol); 镜质组与惰质组含有大量 C=C 键



a— I 型干酪根活化能分布范围; b— II<sub>1</sub> 型干酪根活化能分布范围; c— II<sub>2</sub> 型干酪根活化能分布范围; d— III 型干酪根活化能分布范围

图 2 不同类型干酪根活化能分布图

Fig. 2 Activation energy distribution ranges in different types of kerogens

(a) Activation energy range of I type of kerogen; (b) Activation energy range of II<sub>1</sub> type of kerogen; (c) Activation energy range of II<sub>2</sub> type of kerogen; (d) Activation energy range of III type of kerogen

离解能高的芳核和官能团的多环芳香族聚合物对应于强键, 出现在高能带, 活化能主频优势明显 (284 kJ/mol), II<sub>2</sub> 型烃源岩活化能分布范围较宽, 显示双峰特征 (表 2, 图 2c)。

III 型干酪根腐泥组与壳质组含量约 40%, 镜质组与惰质组含量约 60%,  $E_{\min-\max}$  为 205~322 kJ/mol, 活化能主频优势不明显。干酪根样品中脂肪族类物质少, 含有大量 C=C 键离解能高的芳核和官能团的多环芳香族聚合物 (蒋启贵等, 2005), 活化能分布范围宽, 显示单峰特征 (表 2, 图 2d)。

黄第藩等 (2003) 采用黄金管热模拟实验方法, 对干酪根样品进行研究, 认为 I 型和 II<sub>1</sub> 型干酪根的活化能主频远低于 II<sub>2</sub> 型、III 型干酪根; 王铁冠等 (1995) 曾采用 GCF-0.25 L 型高压釜模拟实验方法来分析烃源岩样品, 认为 III 型烃源岩的

表 2 不同类型干酪根活化能数据

Table 2 Activation energy data of different types of unextracted source rocks

编号	干酪根类型	$E_{\min-\max}$ / (kJ/mol)	干酪根平均活化能 / (kJ/mol)	$R_0$ / %
1	III	205~322	268	0.4
2	II <sub>2</sub>	159~284	261	0.45
3	II <sub>1</sub>	142~217	209	0.54
4	I	213~230	227	0.61
5	II <sub>1</sub>	147~220	218	0.6
6	I	219~241	237	0.49

活化能分布范围比 II 型烃源岩的宽得多, 且活化能主频也高。文中通过对比研究, 进一步表明 II<sub>1</sub> 型和 I 型干酪根活化能分布范围均窄, 且 II<sub>1</sub> 型干酪根活化能低于 I 型干酪根。原因是 II<sub>1</sub> 型和 I 型干酪根虽均以脂肪族结构为主, 但 II<sub>1</sub> 型干酪根中含杂原子 C—O、C—S、C—C 离解能低的脂肪族类多于 I 型干酪根, 故活化能分布中 II<sub>1</sub> 型对应于弱键的值低于 I 型干酪根, 生烃时 II<sub>1</sub> 型干酪根比 I 型干酪根需要的能量低; II<sub>2</sub> 型和 III 型干酪根活化能分布范围较宽, III 型干酪根活化能分布范围最宽。干酪根平均活化能从大到小依次是 III > II<sub>2</sub> > I > II<sub>1</sub>, II<sub>1</sub> 型干酪根在较低温度下优先进行生烃, III 型干酪根需要更高的温度才能生烃。

### 3.2 可溶有机质对活化能的影响

通过对不同类型烃源岩平均活化能与氯仿沥青“A”含量分析发现 (表 3), 氯仿沥青“A”

含量最高的是 I 型烃源岩,其含量高达 0.47%,最低的是 III 型烃源岩,氯仿沥青“A”含量为 0.09%。I 型和 II<sub>1</sub> 型烃源岩的氯仿沥青“A”含量高,平均活化能相对低;而 III 型和 II<sub>2</sub> 型烃源岩氯仿沥青“A”含量低,平均活化能相对较高。

通过进一步分析烃源岩抽提可溶有机质前后的活化能可以看出(表 3):①不同类型(I 型、II<sub>1</sub> 型、II<sub>2</sub> 型、III 型)烃源岩经抽提后其平均活

化能均高于其对应类型的未经抽提的烃源岩平均活化能,可见,烃源岩活化能受可溶有机质影响;②烃源岩经抽提后活化能( $E'_{\min-\max}$ )分布范围整体往大值方向偏移,反映烃源岩平均活化能随氯仿沥青“A”含量增大呈现减小的趋势;③可溶有机质对应的活化能( $E_{\min-\max}^{SE}$ )整体分布在小值范围,普遍小于 220 kJ/mol,反映可溶有机质需要较小的能量即可发生化学反应。

表 3 不同类型烃源岩氯仿沥青“A”含量与抽提前后活化能数据

Table 3 Chloroform asphalt “A” values and activation energy values before and after the extraction in different types of source rocks

编号	干酪根类型	$E_{\min-\max}^{SE}$ / (kJ/mol)	$E_{\min-\max}$ / (kJ/mol)	$E'_{\min-\max}$ / (kJ/mol)	平均活化能 / (kJ/mol)		氯仿沥青“A” / %
		可溶有机质	未抽提	抽提后	未抽提	抽提后	
1	III	197~212	197~322	212~330	243	255	0.09
2	II <sub>2</sub>	117~134	117~235	134~251	229	251	0.08
3	II <sub>1</sub>	138~189	138~214	189~231	192	201	0.28
4	I	176~219	176~226	219~234	200	220	0.44
5	II <sub>1</sub>	147~210	147~210	210~222	198	210	0.37
6	I	184~218	184~226	218~230	211	228	0.47

### 3.3 有机硫对活化能的影响

有学者针对低熟高硫干酪根的早期生油机理进行研究,认为高硫干酪根容易在热演化早期的低成熟阶段发生断键而生成低成熟石油(沈忠民等,1998);富硫干酪根在低成熟阶段首先会生成可溶沥青或富非烃的沥青质石油(Orr,1986),这些可溶有机质会影响活化能分布。干酪根中有机硫含量与平均活化能之间存在负相关性(黄第藩,1996;张在龙等,2005;郭少斌等,2017)。文中采用抽提后的干酪根进行活化能分析,在一定程度上能去掉可溶有机质和黏土矿物对活化能的影响,再与干酪根中的有机硫含量进行相关性分析。研究表明,III 型干酪根中有机硫含量最低为 2.2%,其对应的平均活化能最高为 268 kJ/mol;I 型和 II<sub>1</sub> 干酪根有机硫含量最高,其对应的平均活化能较低为 209~237 kJ/mol。干酪根中有机硫含量与活化能呈负相关(表 4),有机硫能够起到催化作用加速烃源岩生烃。

表 4 不同类型干酪根活化能与干酪根有机硫含量

Table 4 Activation energy values and kerogen organic sulfur contents in different types of kerogens

编号	干酪根类型	干酪根硫含量/%	抽提后干酪根平均活化能 / (kJ/mol)
1	III	2.2	268
2	II <sub>2</sub>	2.6	261
3	II <sub>1</sub>	7.7	209
4	I	10.3	227
5	II <sub>1</sub>	11.3	218
6	I	10.1	237

### 3.4 黏土矿物对活化能的影响

黏土矿物的催化能力取决于它的吸附能力和离子交换能力,是一个极其复杂的过程,许多学者认为蒙脱石、伊利石和高岭石三种黏土矿物中,蒙脱石内表面积和外表面积最大,吸附能力最强,其次是伊利石、高岭石(张枝焕等,1995;潘长春等,2006;卢双舫等,2006)。但有学者通过对全岩和干酪根分别加入去离子水进行黄金管模拟实验,发现有水条件下,矿物表面对水的吸附作用抑制了有机质与水的直接反应,导致液态产物和气态烃产率明显降低(张枝焕等,1995;潘长春等,2006)。可见,矿物对活化能影响是一个复杂综合过程。

对抽提可溶有机质后的烃源岩做活化能分析,一定程度上可去掉可溶有机质对活化能的影响;对抽提后的干酪根进行活化能分析,一定程度上能去掉可溶有机质和黏土矿物对活化能的影响。文中通过对莱州湾凹陷垦利 10-A 井抽提可溶有机质后不同类型的烃源岩和干酪根进行活化能对比,可以分析黏土矿物对活化能的影响,研究发现同一样品烃源岩的活化能明显低于其干酪根活化能(表 5)。这主要因为烃源岩中黏土矿物对活化能有所影响(张枝焕等,1995)。

对莱州湾凹陷垦利 10-A 井烃源岩进行全岩分析发现,黏土矿物中不含或含有少量蒙脱石,因此,文中不做蒙脱石对平均活化能的影响分析。研究表明 II<sub>1</sub> 和 I 型烃源岩中伊/蒙混层含量低,

表 5 不同类型烃源岩活化能与黏土矿物含量

Table 5 Activation energy values and clay mineral contents in different types of source rocks

编号	干酪根类型	蒙脱石/ %	高岭石/ %	绿泥石/ %	伊利石/ %	伊/蒙混层/ %	抽提可溶有机质后烃源岩 平均活化能/(kJ/mol)	抽提后干酪根平均 活化能/(kJ/mol)
1	Ⅲ	0	5	4	30	61	255	268
2	Ⅱ <sub>2</sub>	0	7	7	29	57	251	261
3	Ⅱ <sub>1</sub>	0	7	4	36	53	201	209
4	I	0	4	2	42	52	220	227
5	Ⅱ <sub>1</sub>	0	5	3	37	55	210	218
6	I	0	9	3	33	55	228	237

伊利石含量高,对应的平均活化能低;Ⅱ<sub>2</sub>和Ⅲ型烃源岩中伊/蒙混层含量高,伊利石含量低,对应的平均活化能高(表3,图3)。大致反映了黏土矿物中伊利石和伊/蒙混层的含量呈互消长关系,伊/蒙混层含量降低,伊利石的含量升高,平均活化能降低,伊利石对烃源岩生烃起催化作用。

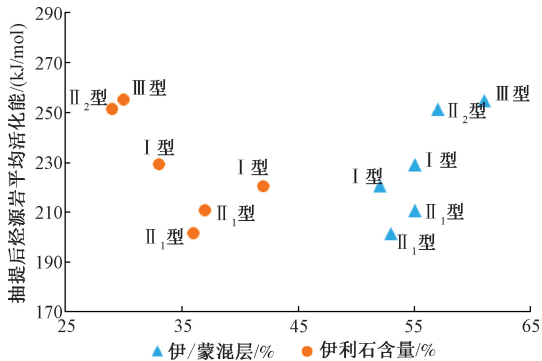


图 3 抽提可溶有机质后不同类型烃源岩平均活化能与黏土矿物含量

Fig.3 Correlation of average activation energy and clay minerals contents in different types of extracted source rocks

文中研究认为除了干酪根类型本身特征对活化能有影响,烃源岩中的可溶有机质、有机硫和黏土矿物对烃源岩活化能也存在影响,Ⅱ<sub>1</sub>型烃源岩可溶有机质含量高,有机硫含量高,伊/蒙混层含量低,伊利石含量高,活化能低,烃源岩优先进行生烃;Ⅲ型烃源岩可溶有机质含量低,有机硫含量低,伊/蒙混层含量高,伊利石含量低,活化能高。

## 4 结论

综上所述,影响烃源岩活化能的因素并非单一,而是干酪根类型、可溶有机质、黏土矿物、有机硫含量和地层水等多因素共同作用,是有机与无机的复合成烃动力学行为。

(1) 干酪根类型对活化能影响很大,不同类

型的干酪根活化能分布范围和平均活化能不同,Ⅱ<sub>1</sub>和I干酪根的活化能分布范围窄,Ⅱ<sub>2</sub>和Ⅲ干酪根活化能分布范围宽,干酪根平均活化能Ⅲ>Ⅱ<sub>2</sub>>I>Ⅱ<sub>1</sub>,同一样品烃源岩的平均活化能低于其干酪根活化能。

(2) 烃源岩中硫含量较高,Ⅱ<sub>1</sub>和I干酪根硫含量高,活化能较低,干酪根有可能在较低温度条件下大量生烃。硫元素的活性强,较碳元素可以在低能量下发生化学反应,硫对成烃过程影响受到重视。

(3) 烃源岩在经过可溶有机质抽提前后的活化能明显不同,未经抽提的烃源岩的活化能低于经过抽提后的烃源岩的活化能;可溶有机质的活化能分布在低值区间,可溶有机质的存在影响烃源岩活化能的大小和分布特征。

(4) 烃源岩中黏土矿物未含或少量含有蒙脱石,Ⅱ<sub>1</sub>和I烃源岩伊利石含量高,对应平均活化能低;Ⅱ<sub>2</sub>和Ⅲ型烃源岩伊利石含量低,对应平均活化能高,伊利石对烃源岩生烃起催化作用。

## References

- BASKIN D K, PETER K E, 1992. Early generation characteristics of a sulfur-rich Monterey kerogen [J]. AAPG Bulletin, 76 (1): 1-13.
- DONG Z L, LI X Q, YANG J, et al., 2015. An experimental study on coal measures source rock gas generation thermal simulation [J]. Coal Geology of China, 27 (6): 12-17, 34. (in Chinese with English abstract)
- GUO G A, CHEN Y C, ZHANG D S, et al., 2005. Studying the characteristic of the hydrocarbon generation of dark mud and coals by thermosimulation in Jurassic of Turpan-Hami Basin [J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 27 (4): 13-15. (in Chinese with English abstract)
- GUO R T, YANG F L, 2002. Inquisition to the hydrocarbon generation mechanism for algal organic matter [J]. Journal of Tongji University, 30 (1): 41-45. (in Chinese with English abstract)
- GUO S B, MAO W J, MA X, 2017. Thermal simulation experiment study of the hydrocarbon generation characteristics of low maturity

- shale [J]. *Earth Science Frontiers*, 24 (6): 365-369. (in Chinese with English abstract)
- HE C, ZHENG L J, WANG Q, et al., 2021. Experimental development and application of source rock thermal simulation for hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 43 (5): 862-870. (in Chinese with English abstract)
- HE K, ZHANG S C, WANG X M, et al., 2014. Hydrocarbon generation kinetics of type-I organic matters in the Cretaceous lacustrine sequences, Songliao Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 35 (1): 42-49. (in Chinese with English abstract)
- HU H J, JIANG Y L, LIU J D, et al., 2019. Dynamic accumulation process of coal-formed gas in Wenliu area, Dongpu depression [J]. *Journal of Geomechanics*, 25 (2): 215-222. (in Chinese with English abstract)
- HU J J, TANG Y J, HE D X, et al., 2020. Comparison and exploration of hydrocarbon expulsion patterns of different types of source rocks [J]. *Journal of Geomechanics*, 26 (6): 941-951. (in Chinese with English abstract)
- HUANG D F, 1996. Advances in hydrocarbon generation theory- (I) immature oils and generating hydrocarbon and evolutionary model [J]. *Advance in Earth Sciences*, 11 (4): 327-335. (in Chinese with English abstract)
- HUANG D F, ZHANG D J, WANG P R, et al., 2003. Genetic mechanism and accumulation condition of immature oil in China [M]. Beijing: Petroleum Industry Press. (in Chinese)
- JIANG Q G, WANG Q, CHENG Q Q, et al., 2005. Discussion on the kinetic characteristics of hydrocarbon generation of different maceral source rocks [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 27 (5): 512-518, 533. (in Chinese with English abstract)
- JIANG Q G, WANG Y B, QIN J Z, et al., 2009. Kinetic study on hydrocarbon generation mechanism of modern organisms [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 27 (3): 546-550. (in Chinese with English abstract)
- JIN Q, QIAN J L, HUANG X H, 1986. Study on thermal degradation kinetics of source rock kerogen and quantitative estimation of hydrocarbon transformation [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 7 (3): 11-19. (in Chinese with English abstract)
- JOHNS W D, SHIMOYAMA A, 1972. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis [J]. *AAPG Bulletin*, 56 (11): 2160-2167.
- LI Z, 1992. On the catalysis of clay minerals in the process of oil and gas generation [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 14 (1): 59-63. (in Chinese with English abstract)
- LIU H P, ZHANG Z L, CHEN J J, et al., 2006. Hydrolysis and hydrocarbon generation kinetics of fatty acid ester catalyzed by source rocks of Dongying depression at low temperature [J]. *Journal of China University of Petroleum*, 30 (6): 112-116. (in Chinese with English abstract)
- LU S F, WANG M, WANG Y W, et al., 2006. Comparison of simulation results from the closed and open experimental systems and its significance [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 24 (2): 282-288. (in Chinese with English abstract)
- MA Z L, TAN J Q, ZHAO H, et al., 2020. Organic geochemistry and geological significance of oil seepage from the Devonian of Luquan area, Yunnan Province [J]. *Journal of Geomechanics*, 26 (6): 952-960. (in Chinese with English abstract)
- MENG Q Q, QIN J Z, LIU W B, et al., 2008. Experimental study on hydrocarbon generation of multi-cellular benthic macro alga [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 29 (6): 822-826. (in Chinese with English abstract)
- ORR W L, 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils [J]. *Organic Geochemistry*, 10 (1-3): 499-516.
- PAN C C, GENG A S, ZHONG N N, et al., 2006. The effects of minerals and water on hydrocarbon generation from Kerogen: III. Steranes and triterpane generation and maturation [J]. *Acta Geologica Sinica*, 80 (3): 446-453. (in Chinese with English abstract)
- SHEN Z M, ZHOU G J, HONG Z H, 1998. Discussion on relationships of organic sulfur in continental deposit low-mature source rocks and kinetics of pyrolysis hydrocarbon generation [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 16 (4): 133-139. (in Chinese with English abstract)
- SHEN Z M, 1999. Some kinetic characteristics of hydrocarbon generation of soluble organic matter in low-mature source rocks [J]. *Geological Review*, 45 (1): 85-91. (in Chinese with English abstract)
- SHEN Z M, CHEN Y C, 2002. Discussion about influential factors of average activation energy of source rocks [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 29 (6): 600-604. (in Chinese with English abstract)
- SU A, CHEN H H, CHEN X, et al., 2018. The characteristics of low permeability reservoirs, gas origin, generation and charge in the central and western Xihu depression, East China Sea Basin [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 53: 94-109.
- TANG Q Y, ZHANG M J, ZHANG T W, et al., 2013. A review on pyrolysis experimentation on hydrocarbon generation [J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 35 (1): 52-62. (in Chinese with English abstract)
- TISSOT B P, PELET R, UNGERER P H, 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation [J]. *AAPG Bulletin*, 71 (12): 1445-1466.
- WANG F T, GUO S B, MAO W J, et al., 2018. Evolution of clay mineral and the division of diagenesis stages in Mud Shale based on thermal simulation [J]. *Science Technology and Engineering*, 18 (12): 174-179. (in Chinese with English abstract)
- WANG G C, 2009. The factors influencing the measurement results of vitrinite reflectance and revise [J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 35 (12): 59-61. (in Chinese with English abstract)
- WANG K F, ZHANG Y L, WU G X, et al., 1994. Study on the thermal simulation for generating oil by *Pediastrum* [J]. *Journal of Tongji University*, 22 (2): 184-191. (in Chinese with English abstract)
- WANG N, LI R G, WANG X Z, et al., 2016. Pyrolytic study on the gas-generating process of transitional shale [J]. *Natural Gas*



- Geoscience, 27 (1): 189-197. (in Chinese with English abstract)
- WANG T G, ZHONG N N, HOU D J, et al., 1995. Genetic mechanism and occurrence of immature hydrocarbon [M]. Beijing: Petroleum Industry Press: 168-174. (in Chinese)
- WANG Z C, MI J K, LI X Q, et al., 2009. Current situation and problems of simulation experiment approach of hydrocarbon generation [J]. Natural Gas Geoscience, 20 (4): 592-597. (in Chinese with English abstract)
- XU L H, CHEN J F, LU S F, et al., 2008. Study on hydrocarbon-generating history of hydrocarbon source rock in Upper Permian E. Sichuan basin with hydrocarbon-generating kinetics [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 38 (4): 594-599. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG Z H, GAO X Z, FANG Z L, 1995. Effect of clay minerals on kerogen pyrolysis and the reaction mechanism [J]. Journal of the University of Petroleum, China, 19 (5): 11-17. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG Z L, YE T X, REN Y H, et al., 2005. Kinetics study on hydrocarbon generation of fatty acid ester catalyzed by immature oil source rocks at low temperature [J]. Journal of the University of Petroleum, China, 29 (5): 104-106, 116. (in Chinese with English abstract)
- ### 附中文参考文献
- 董泽亮, 李贤庆, 杨杰, 等, 2015. 煤系烃源岩生气热模拟实验研究 [J]. 中国煤炭地质, 27 (6): 12-17, 34.
- 郭贵安, 陈义才, 张代生, 等, 2005. 吐哈盆地侏罗系热模拟生烃演化特征研究 [J]. 西南石油大学学报, 27 (4): 13-15.
- 郭汝泰, 杨凤丽, 2002. 藻类有机质的成烃机制探讨 [J]. 同济大学学报, 30 (1): 41-45.
- 郭少斌, 毛文静, 马啸, 2017. 低熟页岩生烃特征的热模拟实验研究 [J]. 地学前缘, 24 (6): 365-369.
- 何川, 郑伦举, 王强, 等, 2021. 烃源岩生排烃模拟实验技术现状、应用与发展方向 [J]. 石油实验地质, 43 (5): 862-870.
- 何坤, 张水昌, 王晓梅, 等, 2014. 松辽盆地白垩系湖相 I 型有机质生烃动力学 [J]. 石油与天然气地质, 35 (1): 42-49.
- 胡洪瑾, 蒋有录, 刘景东, 等, 2019. 东濮凹陷文留地区煤成气运聚机理及成藏过程 [J]. 地质力学学报, 25 (2): 215-222.
- 胡锦涛, 唐友军, 何大祥, 等, 2020. 不同类型烃源岩排烃模式对比及差异性探究 [J]. 地质力学学报, 26 (6): 941-951.
- 黄第藩, 1996. 成烃理论的发展: (1) 未熟油及有机质成烃演化模式 [J]. 地球科学进展, 11 (4): 327-335.
- 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等, 2003. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件 [M]. 北京: 石油工业出版社.
- 蒋启贵, 王勤, 承秋泉, 等, 2005. 不同组分烃源岩生烃动力学特征浅析 [J]. 石油实验地质, 27 (5): 512-518, 533.
- 蒋启贵, 王延斌, 秦建中, 等, 2009. 现代生物物质生烃机制动力学研究 [J]. 沉积学报, 27 (3): 546-550.
- 金强, 钱家麟, 黄醒汉, 1986. 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, 7 (3): 11-19.
- 李忠, 1992. 试论油气形成过程中粘土矿物的催化作用 [J]. 石油实验地质, 14 (1): 59-63.
- 刘会平, 张在龙, 陈俊杰, 等, 2006. 东营凹陷烃源岩低温催化酯水解生烃动力学研究 [J]. 中国石油大学学报 (自然科学版), 30 (6): 112-116.
- 卢双舫, 王民, 王跃文, 等, 2006. 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义 [J]. 沉积学报, 24 (2): 282-288.
- 马中良, 谭静强, 赵哈, 等, 2020. 云南禄劝地区泥盆系油苗地球化学特征及地质意义 [J]. 地质力学学报, 26 (6): 952-960.
- 孟庆强, 秦建中, 刘文斌, 等, 2008. 多细胞宏观底栖藻类生烃特点实验研究 [J]. 石油学报, 29 (6): 822-826.
- 潘长春, 耿安松, 钟宁宁, 等, 2006. 矿物和水对干酪根热解生烃作用的影响-III. 甾、藿烷 (烯) 的形成与热演化 [J]. 地质学报, 80 (3): 446-453.
- 沈忠民, 周光甲, 洪志华, 1998. 陆相低成熟烃源岩有机硫与热解成烃动力学关系初探 [J]. 沉积学报, 16 (4): 133-139.
- 沈忠民, 1999. 低熟源岩可溶有机质成烃动力学特征 [J]. 地质论评, 45 (1): 85-91.
- 沈忠民, 陈义才, 2002. 源岩平均活化能影响因素浅析 [J]. 成都理工学院学报, 29 (6): 600-604.
- 汤庆艳, 张铭杰, 张同伟, 等, 2013. 生烃热模拟实验方法述评 [J]. 西南石油大学学报 (自然科学版), 35 (1): 52-62.
- 王飞腾, 郭少斌, 毛文静, 等, 2018. 基于热模拟实验的泥页岩黏土矿物演化及成岩阶段划分 [J]. 科学技术与工程, 18 (12): 174-179.
- 王国臣, 2009. 镜质体反射率测定结果的影响因素及其校正 [J]. 内蒙古石油化工, 35 (12): 59-61.
- 王开发, 张玉兰, 吴国璋, 等, 1994. 盘星藻热模拟生油研究 [J]. 同济大学学报, 22 (2): 184-191.
- 王宁, 李荣西, 王香增, 等, 2016. 海陆过渡相页岩气形成热模拟实验研究 [J]. 天然气地球科学, 27 (1): 189-197.
- 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等, 1995. 低熟油气形成机理与分布 [M]. 北京: 石油工业出版社: 168-174.
- 王治朝, 米敬奎, 李贤庆, 等, 2009. 生烃模拟实验方法现状与存在问题 [J]. 天然气地球科学, 20 (4): 592-597.
- 徐立恒, 陈践发, 卢双舫, 等, 2008. 应用生烃动力学法研究川东上二叠统烃源岩生烃史 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 38 (4): 594-599.
- 张枝焕, 高先志, 方朝亮, 1995. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 19 (5): 11-17.
- 张在龙, 叶天旭, 任永宏, 等, 2005. 未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯生烃动力学研究 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 29 (5): 104-106, 116.