

东营凹陷沙四段烃源岩留-排烃量的实验研究

颜永何^{1,2}, 邹艳荣^{2*}, 屈振亚^{2,3}, 蔡玉兰², 魏志福⁴, 彭平安²

(1. 中国石油 新疆油田公司, 新疆 克拉玛依 834000; 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, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院 地质与地球物理研究所 兰州油气资源研究中心, 甘肃 兰州 730020)

摘要: 东营凹陷沙四段是渤海湾盆地优质烃源岩层, 具有丰富的油气资源。选取沙四段烃源岩, 运用 I_H-T_{max} 图, 进行了演化趋势分析。采用溶胀实验对烃源岩的留烃能力进行模拟研究, 结合该地区的生烃特征和生烃过程, 对沙四段留-排烃史进行了恢复。部分样品是由同一生烃母质演化而来的, 而且随着成熟度不断增加, 可以视为一自然演化剖面。留烃量模拟显示, 随着成熟度的增加, 溶胀比下降, 留烃量随之降低, 其中未成熟样品留烃能力最强。液态烃中各组分的留烃量也不同, 饱和烃留烃量最低, 最容易从烃源岩中排出, 而 NSOs 留烃量最大。将留烃史与盆地生烃史结合, 得到东营凹陷沙四段的整个留-排烃过程。建立了自然演化系列样品留烃量的实验与评价方法。

关键词: 溶胀; 留烃量; 排烃史; 东营凹陷

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)01-0079-08

Experimental study on hydrocarbon retention-expulsion of Es₄ formation source rock in the Dongying Depression

YAN Yong-he^{1,2}, ZOU Yan-rong^{2*}, QU Zhen-ya^{2,3}, CAI Yu-lan², WEI Zhi-fu⁴ and PENG Ping-an²

1. PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. Lanzhou Center for Oil and Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730020, China

Abstract: A large amount of oil has been generated from the excellent source rock of the Es₄ formation in the Dongying Depression, Bohai Bay Basin. The evolving trend of the source rock is analyzed by using the I_H vs. T_{max} plot. Combining the simulation of the hydrocarbon retention potential, which is acquired by the solvent swelling experiment, with the hydrocarbon generation characteristics and process of this area, the retention and expulsion history of the Es₄ formation are restored. With increasing maturity, some samples evolved from the same hydrocarbon-generated parent material can be regarded as a natural profile. The results of the retention simulation show that the volumetric swelling ratio and the amount of retention are decreasing with the increasing maturity, and that the immaturity sample has the largest retention hydrocarbon potential. The group-type fractions of the liquid hydrocarbon which retained in the source are not the same, saturates have the minimum hydrocarbon retention and it means that saturates are most easily expelled from the source rocks. However, the NSOs (resins and asphaltenes) have the largest retention hydrocarbon potential. Combining the hydrocarbon retention history with the generation history of the basin, the whole retention-expulsion process of the Dongying Depression can be obtained. Therefore, the hydrocarbon retention experiment and evaluation method for the natural profile samples are established.

Key words: solvent swelling; hydrocarbon retention; expulsion history; Dongying Depression

收稿日期(Received): 2013-09-02; 改回日期(Revised): 2014-03-03; 接受日期(Accepted): 2014-08-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB239101); 国家自然科学基金(41173054); 中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(Y234021001)

作者简介: 颜永何(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事油气地球化学研究工作。E-mail: yanyong.he@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZOU Yan-rong, E-mail: zouyr@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290187

YAN Yong-he et al.: Experimental study on hydrocarbon retention-expulsion

0 引言

有效烃源岩是在地质过程中既有油气生成又有油气排出,且所排出的烃类足以形成商业性油气藏的岩石^[1]。它在某种程度上控制了盆地内油气藏的分布^[2]。应油气勘探的需要,对烃源岩的研究不断深入,但是对烃源岩的排烃作用研究以及是否能形成有效烃源岩,一直是石油地质中未能得到很好解决的问题^[2-4]。由于排烃作用的重要性,石油地质学家使用半开放体系的热压模拟实验^[5-6]对残留烃和排出原油的差异进行了研究。但是目前,更多地球化学家倾向于认为热压模拟是一种生烃模拟,而非排烃模拟实验;而且模拟过程需要高温,由于产物的热分馏,无法直接应用到实际的地质条件下。烃源岩的排烃主要由生烃母质的性质(有机质类型、丰度及其成熟度)决定,当然源岩内排烃的临界含油饱和度、有效的运移通道、烃源岩内压力的分布及微裂缝的发育情况等也影响着烃源岩的排烃效率^[2]。目前 Pepper *et al.*^[7]的方法被广泛用于模拟留烃量计算,其将不同类型源岩对石油的留存能力作为常数,不足之处是,没有考虑源岩成熟度的影响以及不同组分在源岩中滞留能力的差异。近年来,一些研究者通过借用高分子物理中“溶胀理论”来研究烃源岩的排烃作用^[4,8-10],该方法不仅能在较低的温度下(30~150 °C)进行^[4],还可以研究留烃能力、排烃量,并探讨由此造成的油气组分差异。

东营凹陷第三系发育了多套生储盖组合,具备良好的成藏条件,特别是下第三系发育了巨厚的沙四段上部和沙三段生油岩系,具有丰富的油气资源。尽管国内学者已经在此做过很多的地球化学研究工作^[11-16],其中魏志福等^[14-15]选取东营凹陷两口井的烃源岩样品进行黄金管封闭体系下热解,并

对热解后残渣进行了排烃模拟研究,但是采用自然演化剖面的样品进行留-排烃模拟实验未见报道。本研究拟选取东营凹陷沙四段干酪根样品,根据 Banerjee *et al.*的方法^[17],寻找具有相近有机质组成、不同成熟度的样品,进行溶胀模拟,研究溶胀能力随着成熟度的变化趋势,并进行留烃量计算,结合地质背景探讨东营凹陷的留烃-排烃过程,建立较完整的自然演化系列样品的留烃实验与评价方法。

1 样品和实验

1.1 样品

样品取自渤海湾盆地东营凹陷优质烃源岩层——沙四段,表 1 列出了其基本的地球化学参数,其中,样品 Es4-1 的 R^0 为实测值,其余样品的 R^0 根据侯读杰等^[18]的研究资料确定。从表 1 可见,样品 TOC 含量较高;成熟度范围覆盖宽,从未成熟到刚进入生烃门限至高成熟阶段,能很好地表征烃源岩整个生烃过程中的留烃量变化。

1.2 溶剂

由于干酪根具有类似于高聚物分子的结构,所以借用高分子物理中溶胀的概念,描述交联聚合物在溶剂中不溶解而溶胀的现象^[19]。一般用膨胀后的体积与膨胀前的体积比表示,称为溶胀比(Q_v)。按照 Hildebrand 理论,溶胀比只与溶剂的溶解度参数(δ)有关。根据 Ritter *et al.*^[9-10]的研究,干酪根的溶解度参数为 $9.5\sim 10$ (cal/cm^3)^{0.5},相当于 $19.4\sim 20.5$ (J/cm^3)^{0.5}。按照相似相溶原理,溶解度参数在此范围内的溶剂对干酪根具有最大的溶胀能力。故本研究选择 5 种溶剂(表 2),这些溶剂的溶解度参数从 14.90 (J/cm^3)^{0.5} 到 25.99 (J/cm^3)^{0.5},覆盖了原油族组分的溶解度参数的范围,能很好地观测干酪根在各种溶剂中的溶胀比。

表 1 东营凹陷沙四段样品基本地球化学参数

Table 1 The basic geochemical parameters of the Es₄ formation source rock in the Dongying Depression

样号	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	S_3 (mg/g)	T_{\max} (°C)	TOC (%)	I_{H} (mg/g)	I_{O} (mg/g)	R^0 (%)
Es4-1	1.16	22.13	1.29	424	4.08	542	32	0.29
Es4-2	0.67	11.15	1.74	433	2.17	514	80	0.49
Es4-3	0.75	21.56	1.28	441	3.44	627	37	0.61
Es4-4	1.49	9.82	1.59	443	2.10	468	76	0.71
Es4-5	0.46	9.49	0.82	440	2.70	351	30	0.68
Es4-6	1.46	5.39	0.44	438	1.88	287	23	0.64
Es4-7	0.33	0.86	0.69	445	0.80	108	86	0.89
Es4-8	1.13	1.78	1.14	454	5.99	30	19	1.28

表 2 实验中选取溶剂的溶解度参数

Table 2 Solubility parameters of the selected solvents in the experiments

溶剂	溶解度参数 δ (J/cm ³) ^{0.5}
正己烷	14.90
邻二甲苯	17.80
乙酸	20.70
2-丙醇	23.50
乙醇	25.99

在运用“聚合物溶液理论”、溶胀实验进行油气排烃研究时,将油气分为 7 个不同的组分^[9-10],分别为干气(CH₄)、湿气(C₂₋₅)、低碳数饱和烃(C₆₋₁₄)、低碳数芳香烃(C₆₋₁₄)、高碳数饱和烃(C₁₅⁺)、高碳数芳香烃(C₁₅⁺)、非烃+沥青质,每个组分具有不同的溶解度参数,代表不同组分在干酪根中不同的溶解能力。同时具有不同溶解度参数的油气组分,使干酪根溶胀的程度不同。原油族组分的溶解度参数(表 3)从 13.91 (J/cm³)^{0.5}到 18.42 (J/cm³)^{0.5},主要根据 Ritter 的资料^[9-10]。然而, Ritter 的原文中^[9-10],或者将高碳数芳香烃与非烃+沥青质的溶解度参数取相同值,甚至非烃+沥青质的溶解度参数与高碳数饱和烃的溶解度参数取相同值,明显有误。表 3 对族组分的溶解度参数进行了重新厘定。

表 3 原油中常见族组分的溶解度参数

Table 3 Solubility parameters of the common components in crude oil

烃类组分	溶解度参数 δ (J/cm ³) ^{0.5}		
	Ritter ^[9]	Ritter ^[10]	本文
高碳数饱和烃(C ₁₅ ⁺)	13.91	14.32	13.91
高碳数芳香烃(C ₁₅ ⁺)	18.42	16.37	16.37
非烃+沥青质	18.42	14.32	18.42

1.3 实验方法

根据 Ertas *et al.* 的研究,干酪根在 30~150 °C 下的溶胀比仅有细微的差别^[3],所以本实验选择在 30 °C 下进行。目前,溶胀实验多采用质量离心法^[4,14]。具体方法是,取一定质量的干酪根(W_1)加入到玻璃管中,两端用能透过溶剂的石英棉塞住,防止干酪根粉末泄露。在 30 °C 下,含干酪根的玻璃管放置于密封容器中,加入溶剂,浸泡 24 h;而后,以 3000 r/min 离心 10 min 将溶剂分离到离心管中。称量吸附溶剂以后干酪根质量 W_2 ,以获得干酪根对溶剂的吸附量。干酪根的溶胀比(Q_v)和 W_1 、 W_2 之间可以根据以下公式计算:

$$Q_v = 1 + \frac{(W_2 - W_1)}{\rho_2} \bigg/ \frac{W_1}{\rho_1} \quad (1)$$

Q_v 是在不同溶剂下的溶胀比; ρ_1 是干酪根的密度(g/cm³); ρ_2 是溶剂的平均密度(g/cm³); W_1 是干酪根的质量(g); W_2 是溶胀后的干酪根质量(g)。

2 实验结果与讨论

2.1 沙四段样品同源性分析

随着成熟度的增高,不同类型的干酪根具有不同的演化路径,尤其在基于热解的 I_H - T_{max} 图上具有明显的特征^[17]。Banerjee *et al.* 的研究表明,同一来源的干酪根随着成熟度的增高,其 I_H - T_{max} 演化趋势符合方程:

$$I_H = 1 / \left[A e^{B(T_{max} - 435)} + C \right] \quad (2)$$

A 、 B 、 C 是与干酪根本身特性有关的常数; I_H 为氢指数(mg/g); T_{max} 为热解时最大产率对应的温度(°C)。

样品的基本地球化学性质显示(表 1),样品的 TOC 含量介于 0.80%~5.99% 之间。根据热解资料进行 I_H - T_{max} 有机质分类(图 1),可以看出,除少数样品外,均为 I 型有机质或是靠近 I 型有机质的分区范围。 T_{max} 从 424~454 °C,覆盖“油窗”范围,能很好地代表烃源岩的整个成熟演化与生油过程,使得烃源岩在整个生油过程中的留-排烃能力研究成为可能。

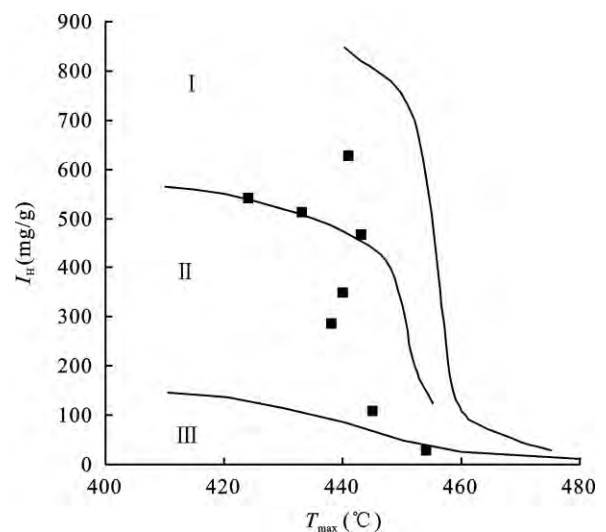


图 1 沙四段干酪根分类

Fig. 1 The classification of kerogens from the Es₄ formation

研究过程中,收集了沙四段其他 4 口井的热解数据(表 4),结果显示,沙四段烃源岩主要以黑色泥

表 4 沙四段 Rock-Eval 热解数据
Table 4 Rock-Eval pyrolysis data of the Es₄ formation

井号	深度 (m)	岩性	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	S ₃ (mg/g)	T _{max} (°C)	I _H (mg/g)	I _O (mg/g)	TOC (%)
丰深 1	3216.20	黑色泥岩	0.54	7.03	0.38	441	345	19	2.04
丰深 1	3916.00	黑色泥岩	1.35	2.93	0.44	447	109	16	2.68
丰深 5	4310.87	黑色碳质泥岩	0.07	0.19	0.51	439	46	124	0.41
丰深 6	3876.64	黑色碳质泥岩	0.32	0.68	0.29	442	46	20	1.48
丰深 6	3892.13	黑色泥岩	0.45	0.82	0.41	441	73	36	1.13
丰深 6	3890.60	黑色泥岩	0.60	4.35	0.19	438	105	5	4.13
坨 133	3069.40	灰色泥岩	0.93	1.22	0.28	426	86	20	1.42
坨 158	3100.60	灰黑色泥岩	0.97	13.95	0.35	446	484	12	2.88
坨 158	3379.70	灰黑色泥岩	0.85	5.85	0.39	442	325	22	1.80
坨 176	3226.01	黑色泥岩	0.29	0.52	0.40	443	30	23	1.71
坨 767	3465.90	黑色泥岩	2.01	27.17	0.26	445	487	5	5.58
盐 22	2964.50	黑色碳质泥岩	0.37	7.94	0.45	436	427	24	1.86
盐 222	3670.64	黑色泥岩	0.68	3.72	0.41	437	284	31	1.31
盐 222	4015.26	灰黑色泥岩	0.25	6.27	0.41	449	253	17	2.48
盐 23	3532.44	黑色碳质泥岩	0.49	12.43	0.33	442	324	9	3.84
永 920	3220.30	灰黑色泥岩	0.47	16.12	0.60	443	397	15	4.06
永 923	3221.75	黑色泥岩	0.76	7.66	0.47	434	363	22	2.11
永 923	3337.35	黑色碳质泥岩	1.04	1.51	0.96	418	39	25	3.83
永 924	2818.10	黑色泥岩	0.14	5.07	0.67	436	271	36	1.87
永 924	2831.45	黑色碳质泥岩	0.37	11.80	0.04	435	437	1	2.70
永 924	2857.59	黑色泥岩	0.21	5.87	0.37	434	328	21	1.79
永 924	2858.82	黑色泥岩	0.30	7.71	0.52	432	331	22	2.33
永 924	2893.67	黑色泥岩	0.34	13.33	0.52	433	410	16	3.25
永 924	2909.14	黑色泥岩	0.80	26.86	0.40	437	510	8	5.27
永 928	3528.20	黑色碳质泥岩	1.13	8.48	0.40	439	341	16	2.49
永 928	3626.80	黑色碳质泥岩	1.90	10.51	0.63	445	353	21	2.98
永 928	3907.00	黑色碳质泥岩	1.03	3.32	0.66	448	101	20	3.29

岩、黑色碳质泥岩为主, 少量为灰色泥岩, 泥岩的有机碳含量主要为 1.31%~5.27%, 为较好—好的烃源岩。烃源岩主要以 型为主, 其次为 型, 少量以 型, 说明沙四段有机质母质以浮游植物为主, 少部分为偏浮游植物和高等植物的混合, 显示出具有多种有机质的特征。

考虑到沙四段母质具有多种有机质的特征, 为了保证溶胀实验样品的同源性, 将收集的沙四段 4 口井资料和采集的 8 个样品数据进行混合, 根据 Banerjee *et al.* 的方程^[17]确定其同源性。

具体方法是利用 Banerjee *et al.* 提出的方程(2), 运用 Matlab 对数据点进行最优化数据拟合, 拟合曲线如图 2 所示, 从拟合的曲线可以看出, 所采集的 8 个沙四段样品大部分是具有同一来源的, 其中 5 个样品(Es4-1、Es4-2、Es4-6、Es4-7 和 Es4-8)最为靠

近拟合曲线, 可以认为其由同一母质演化而形成, 视为一自然演化系列的样品。将这一自然演化剖面中 5 个样品的演化路径与 Banerjee *et al.* 中所展示的典型 型干酪根演化路径对比(图 3), 发现这些样品具有很好的一致性, 进一步说明其具有相近的母质来源。

2.2 留烃潜力的变化规律

烃源岩的排烃过程是一个复杂的地质过程, 是烃源岩经历各种地质因素综合作用的结果, 有机质类型、丰度决定了烃源岩的生烃潜力, 而有机质的成熟度反映了有机质演化程度, 因此有机质类型、丰度及其成熟度是烃源岩能否排烃的内因, 对烃源岩排烃起了决定作用^[2]。本研究选取沙四段自然演化序列样品进行排烃模拟, 其中重点考察成熟度对同一烃源岩的留-排烃作用。

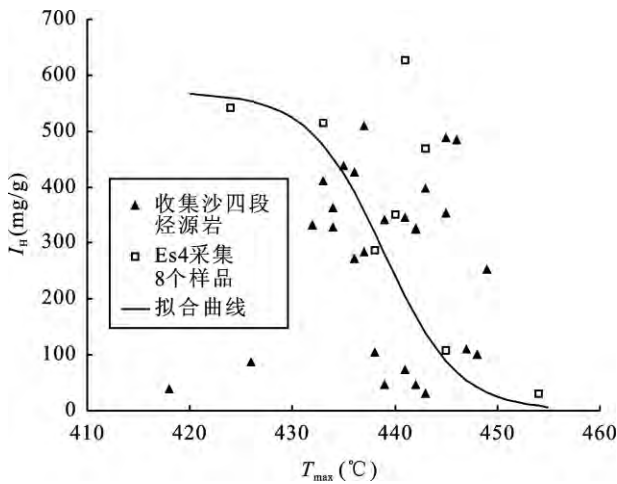


图 2 沙四段同源性确定

Fig.2 The same origin determination of the Es₄ formation samples

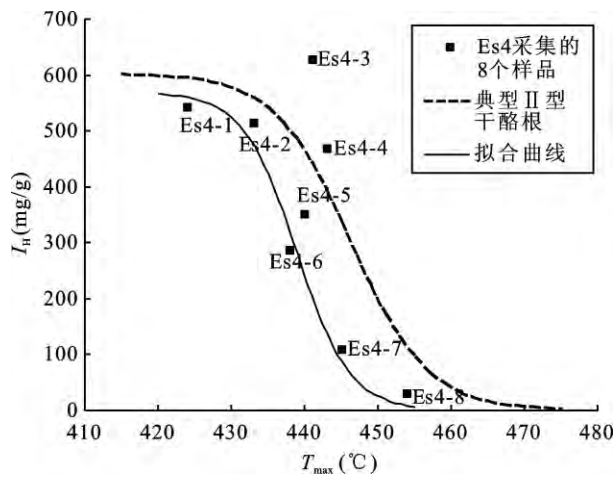


图 3 自然演化剖面样品与典型型干酪根演化趋势对比

Fig.3 Evolutionary trend comparison between natural evolution profile samples and the typical kerogens

使用溶解度参数不同的 5 种溶剂, 对沙四段自然演化剖面的 5 个样品进行了溶胀实验, 其中 Es4-8 样品 T_{max} 达到了 $454\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R^{\circ}=1.28\%$ 。根据张馨等的研究^[4], 溶胀比(Q_v)在 $R^{\circ}>1.25\%$ 以后具有升高的趋势。由于在高成熟阶段的烃源岩主要以生气为主, 且东营凹陷有效烃源岩 $R^{\circ}<1.25\%$ ^[20], 所以高成熟阶段烃源岩, 模拟地质条件下液态烃的留烃能力, 实际勘探意义不大。故对其中低成熟烃源岩进行了溶胀实验研究(图 4)。

从图 4 中可以看出, 随着 T_{max} 的增大(成熟度的增加), 干酪根样品的溶胀比随之降低。以乙酸为例, 随着 T_{max} 由 $424\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $445\text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶胀比由 1.49 降低到 1.35。根据 Ritter^[9-10]的研究, 同一样品在不同溶解度参数的溶剂中的溶胀比符合正态分布, 故将干酪根在 5 种溶剂中的溶胀比进行正态分布拟合,

根据相似相溶原理, 获得了 4 个样品的溶解度参数, 都在 $21\text{ (J/cm}^3)^{0.5}$ 附近(图 5), 这与 Ritter 的结论^[9-10]一致。图 5 可以看出, 随着干酪根成熟度的不同, 溶胀比具有显著的变化。对同一种溶剂而言, 溶胀比随着成熟度的增加而减小。也就是说, 低成熟度样品具有更高的留烃能力。

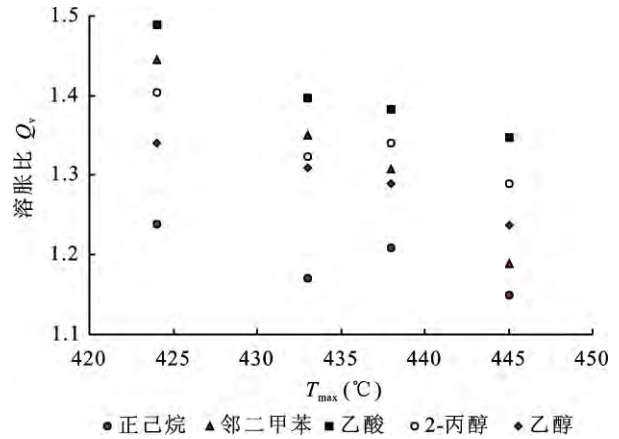


图 4 干酪根在不同溶剂中的溶胀比

Fig.4 The swelling ratio of kerogens in different solvents

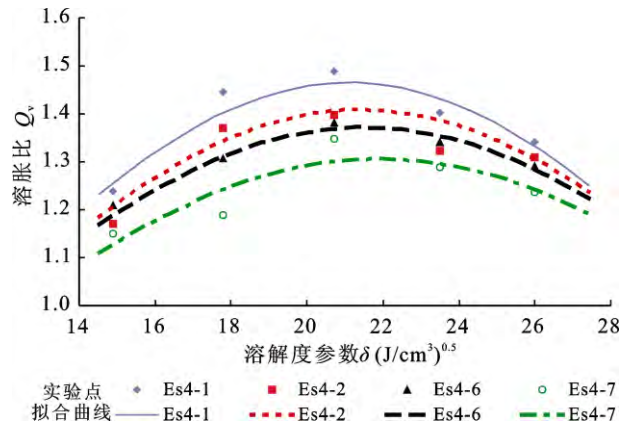


图 5 沙四段样品溶胀比与溶解度参数的关系

Fig.5 The swelling ratio vs. the solubility parameter of the samples from the Es₄ formation

2.3 留-排烃量分析

烃源岩的排烃作用是一个很复杂的地质问题, 它受多种地质因素的影响及控制, 如有机质类型及含量、热演化程度、烃源岩岩性结构、厚度以及烃源岩内孔隙流体压力的分布、孔隙结构及微裂缝的发育等, 但作为烃源岩物质基础的有机质类型、成熟度是控制烃源岩排烃的主要因素^[2]。

为了预测干酪根在生烃过程中的留烃能力, 模拟烃类在干酪根中的保留能力, 将生成的石油分为 3 个组分, 即高碳数饱和烃(C_{15}^+)、高碳数芳香烃

(C₁₅⁺)和 NSOs(非烃+沥青质), 每个组分具有不同的溶解度参数(表 3)。留烃量计算采用文献[14,15]的方法, 使用“加权平均法”计算留烃量, 有效地避免了 Ritter 方法^[9-10]过高地估计各个组分留烃量的问题。热解生烃产率^[14]及生成烃类各组分含量见表 5。

表 5 东营凹陷沙四段生烃量
Table 5 The hydrocarbon generation of the Es₄ formation in the Dongying Depression

R ^o (%)	总产率 (mg/g)	饱和烃 (mg/g)	芳香烃 (mg/g)	NSOs (mg/g)
0.29	/	/	/	/
0.49	41.5	11.3	11.3	18.9
0.64	115.1	38.7	22.6	53.8
0.89	352.8	201.9	55.6	95.3

总溶解度参数 δ 通过对各个组分的溶解度参数加权平均而得到:

$$\delta = \sum W_i \delta_i \quad (i = s, a, n) \quad (3)$$

W_s 、 W_a 和 W_n 分别是饱和烃、芳香烃和 NSOs 在总生产率(表 5)中的百分含量; δ_s 、 δ_a 和 δ_n 分别代表高碳数饱和烃(C₁₅⁺)、高碳数芳香烃(C₁₅⁺)和 NSOs(非烃+沥青质)的溶解度参数(表 3)。然后将计算得出的溶解度参数通过内插法到图 5 中获得溶胀比, 而干酪根总留烃量和溶胀比之间可以根据下式互相换算:

$$Mr = \frac{(Q_v - 1.0)\rho_1}{\rho_2} \quad (4)$$

Mr 是保留在单位干酪根中的留烃量(g/g); Q_v 是溶胀比; ρ_1 是保留在干酪根中烃类平均密度(g/cm³); ρ_2 是干酪根的密度(g/cm³)。

同时生成液态烃的各个组分的留烃量同样也是通过加权平均的方法计算而得到:

$$Y_j = Mr \delta_j / \sum \delta_i \quad (i, j = s, a, n) \quad (5)$$

Y_j 是 j 组分在干酪根中的留烃量; Mr 是总的留烃量; δ_s 、 δ_a 和 δ_n 分别代表高碳数饱和烃(C₁₅⁺)、高碳数芳香烃(C₁₅⁺)和 NSOs(非烃+沥青质)的溶解度参数。至此, 总烃及各个组分在干酪根中的留烃量可以计算出来。

自然演化样品随着成熟度的增加, 溶胀比减小, 留烃量减小, 对液态烃各个组分的留烃量也不同。其中 NSOs 的留烃量最大, 其次是芳香烃, 饱和烃的留烃量最小(图 6)。意味着 NSOs(非烃+沥青质)在干酪根中最难排出, 饱和烃最易排出。结合东营凹陷沙四段生烃量(表 4)和留烃量(图 6)可计算出不同成熟度样品的排烃量: $R^o=0.29\%$ 时, 烃源岩还未进入

生烃门限, 排烃量为 0; $R^o=0.49\%$ 时, 盆地刚刚进入生烃门限附近, 生烃量为 41.5 mg/g, 而留烃量在低成熟度的时候是最大的, 由于生烃量小于留烃量, 故生成的液态烃全部保留在烃源岩中; 随 R^o 增大, 生烃量增加, 而留烃量减小, 当生烃量等于留烃量的时候开始进入排烃门限, 烃源岩开始排出液态烃; 随着成熟度的继续增大, 生烃量大于留烃量, 排烃量增大, 排烃效率增加。同时在排烃过程中, 液态烃的各组分变化也不同。生成的液态烃以饱和烃为主, 而饱和烃的留烃量却是最小的, 说明生成的饱和烃中大部分都排出了。 $R^o=0.89\%$ 时, 生成的液态烃含量中饱和烃含量最大(201.9 mg/g), NSOs 次之(95.3 mg/g), 最小的是芳香烃(55.6 mg/g), 而留烃量中 NSOs 含量最大(45.97 mg/g), 芳香烃次之(40.86 mg/g), 最小的是饱和烃(34.73 mg/g)。从中可以看出生成的饱和烃排出了 83%, 而 NSOs 排出了 52%。饱和烃的排烃效率大于 NSOs。

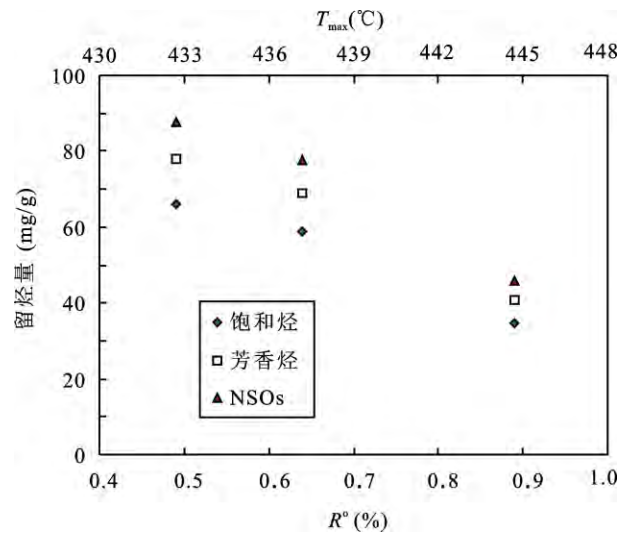


图 6 东营凹陷自然演化剖面样品留烃量

Fig.6 Hydrocarbon retention of the natural evolution profile samples in the Dongying Depression

将自然演化系列样品溶胀结果与东营凹陷牛庄洼陷^[14]的生烃史结合, 确定沙四段开始排烃的 Easy R^o 为 0.72%左右(图 7); 结合其热史、埋藏史^[14], 确实排烃门限时间为 11.8 Ma, 深度为 2605 m 左右。这与姜福杰等确定的东营凹陷沙四段排烃门限深度接近^[13]。根据 Wei *et al.*^[14]的热解样品溶胀结果(图 7a), 开始排烃时 R^o 约为 0.6%, 将其与自然演化系列样品开始排烃的 R^o 相比, 排烃的时间略有提前(图 7b)。同时, 自然演化剖面的样品各个组分的留烃量

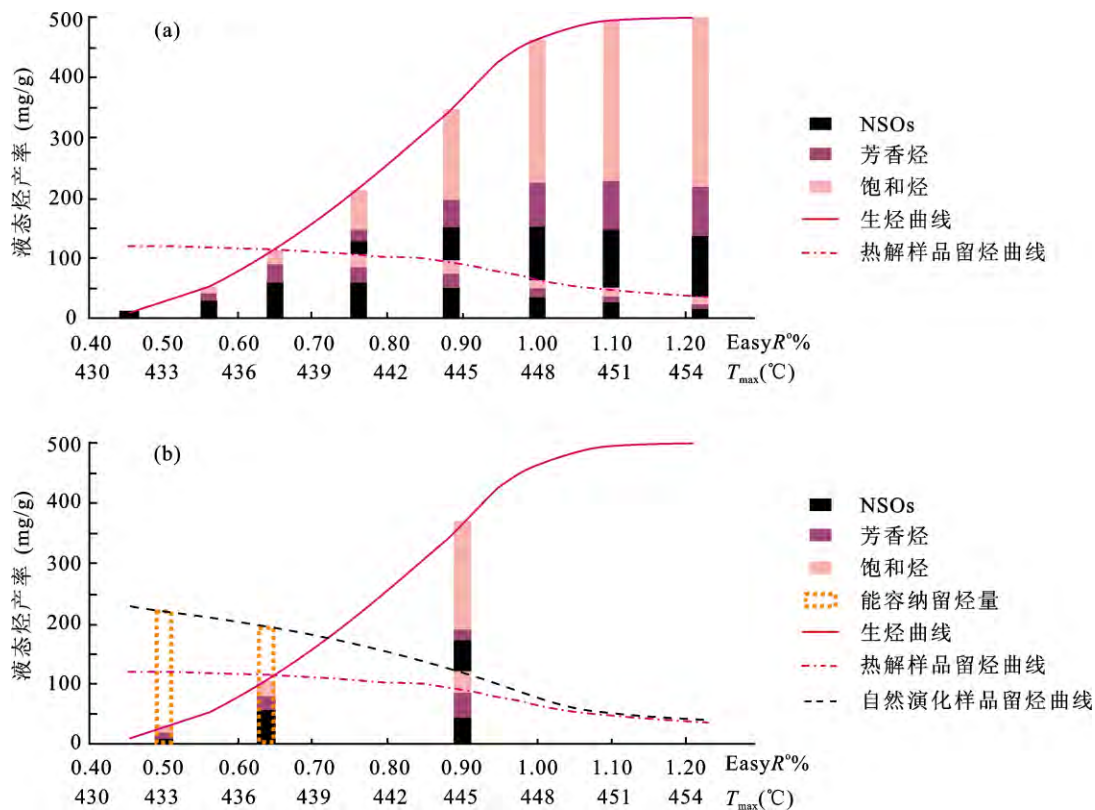


图 7 热解实验(a)和自然演化剖面样品(b)的生烃-留烃史(据 Wei *et al.*^[14]修改)

Fig.7 The generation-remain history from natural evolution profile samples and pyrolysis experiment

相对较大,特别是未成熟-低成熟阶段。而在高成熟阶段,自然演化剖面样品与热解样品的留烃量差距减小。这可能与样品的有机质来源有关系,热解样品具有相同的有机质组成与来源,而自然演化样品,尽管都在相近的演化路径附近,其有机质的组成与来源上可能有些许差异。

3 结 论

(1) 通过热解分析了东营凹陷沙四段样品,样品的 TOC 含量介于 0.80%~5.99% 之间,烃源岩评价都是在中等以上,根据 I_H-T_{max} 演化规律寻求源于同一母质演化路径;运用同一母质来源的样品通过溶胀实验,进行留烃量模拟。

(2) 留烃模拟实验发现,随着沙四段成熟度的增加,溶胀比下降,留烃能力下降,结合盆地的生烃史计算显示,液态烃各个组分的留烃能力并不相同,非烃+沥青质留烃量最大、最不易排出;饱和烃留烃量最小、易于排出;

(3) 通过对自然演化剖面样品的溶胀模拟留烃量研究,并结合盆地的生烃过程,建立了较为完整

的自然演化样品的留-排烃实验与研究方法,可为其他盆地的排烃研究以及页岩油可动资源量评价提供借鉴。

本研究得到国家重点基础研究发展计划项目(2014CB239101)、国家自然科学基金(41173054)以及中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(Y234021001)的部分资助,在此表示感谢!

参考文献(References):

- [1] 金强. 有效烃源岩的重要性及其研究[J]. 油气地质与采收率, 2001, 8(1): 1-4.
Jin Qiang. Importance and research about effective hydrocarbon source rocks[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2001, 8(1): 1-4 (in Chinese with English abstract).
- [2] 陈中红, 查明. 烃源岩排烃作用研究现状及展望[J]. 地球科学进展, 2005, 20(4): 459-466.
Chen Zhong-hong, Zha Ming. Current situation and prospect of the investigation on hydrocarbon expulsion from source rocks[J]. Adv Earth Sci, 2005, 20(4): 459-466 (in Chinese with English abstract).
- [3] Ertas D, Kelemen S R, Halsey T C. Petroleum expulsion: Part 1. Theory of kerogen swelling in multicomponent solvents[J]. Energ Fuel, 2006, 20(1): 295-300.
- [4] 张馨, 邹艳荣, 蔡玉兰, 赵长毅, 刘金钟. 原油族组分在煤

- 中留存能力的研究[J]. 地球化学, 2008, 37(3): 233-238.
- Zhang Xin, Zou Yan-rong, Cai Yu-lan, Zhao Chang-yi, Liu Jin-zhong. Retention potential of oil group-type in coals[J]. Geochimica, 2008, 37(3): 233-238 (in Chinese with English abstract).
- [5] 王云鹏, 田静, 卢家烂, 刘德汉. 利用生排烃动力学研究海相及煤系烃源岩的残留烃及其裂解成气特征[J]. 海相油气地质, 2008, 13(4): 44-48.
- Wang Yun-peng, Tian Jing, Lu Jia-lan, Liu De-han. Residual hydrocarbon and its secondary cracking gas characteristics of marine and coal source rocks by using kinetics simulation methods of hydrocarbon generation and expulsion[J]. Mar Origin Pet Geol, 2008, 13(4): 44-48 (in Chinese with English abstract).
- [6] Chen J H, Philp R P, Fu J M, Sheng G Y. A geochemical study of primary oil migration in Biyang Basin, China[J]. Southeast Asian Earth Sci, 1994, 9(3): 207-220.
- [7] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modeling an open system[J]. Mar Pet Geol, 1995, 12: 417-452.
- [8] 蔡玉兰, 张馨, 邹艳荣. 溶胀——研究石油初次运移的新途径[J]. 地球化学, 2007, 36(4): 351-356.
- Cai Yu-lan, Zhang Xin, Zou Yan-yong. Solvent swelling: A new technique for oil primary migration[J]. Geochimica, 2007, 36(4): 351-356 (in Chinese with English abstract).
- [9] Ritter U. Solubility of petroleum compounds in kerogen: Implications for petroleum expulsion[J]. Org Geochem, 2003, 34(3): 319-326.
- [10] Ritter U. Fractionation of petroleum during expulsion from kerogen[J]. J Geochem Explor, 2003, 78-79: 417-420.
- [11] 曾庆辉, 钱玲, 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 申家贵, 李贤庆. 富有机质的黑色页岩和油页岩的有机岩石学特征与生、排烃意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(1): 113-122.
- Zeng Qing-hui, Qian Ling, Liu De-han, Xiao Xian-ming, Tian Hui, Shen Jia-gui, Li Xian-qing. Organic petrological study on hydrocarbon generation and expulsion from organic-rich black shale and oil shale[J]. Acta Sedimentol Sinica, 2006, 24(1): 113-122 (in Chinese with English abstract).
- [12] 朱光有, 金强, 张水昌, 戴金星, 王冠民, 张林晔, 李剑. 济阳拗陷东营凹陷古近系沙河街组深湖相油页岩的特征及成因[J]. 古地学报, 2005, 7(1): 59-69.
- Zhu Guang-you, Jin Qiang, Zhang Shui-chang, Dai Jin-xing, Wang Guan-min, Zhang Lin-ye, Li Jian. Characteristics and origin of deep lake oil shale of the Shahejie Formation of Paleogene in Dongying sag, Jiyang depression[J]. J Palaeogeogr, 2005, 7(1): 59-69 (in Chinese with English abstract).
- [13] 姜福杰, 庞雄奇, 姜振学, 李素梅, 田丰华, 张晓波. 东营凹陷沙四上亚段烃源岩排烃特征及潜力评价[J]. 地质科技情报, 2007, 26(2): 69-74.
- Jiang Fu-jie, Pang Xiong-qi, Jiang Zhen-xue, Li Su-mei, Tian Feng-hua, Zhang Xiao-bo. Hydrocarbon-expulsion characters and the potential resource evaluation of hydrocarbon source rocks from the upper section of 4th member of Shahejie Formation in Dongying depression[J]. Geol Sci Technol Inf, 2007, 26(2): 69-74 (in Chinese with English abstract).
- [14] Wei Zhifu, Zou Yanrong, Cai Yulan, Wang Lei, Luo Xiaorong, Peng Pingan. Kinetics of oil group-type generation and expulsion: An integrated application to Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. Org Geochem, 2012, 52: 1-12.
- [15] 魏志福. 烃源岩的生-留-排烃动力学模型——以东营凹陷南坡新生代烃源岩为例[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2012.
- Wei Zhifu. Kinetics model of HC generation, retention, expulsion from source rocks: An integrated application to Cenozoic source rock on the southern slope of Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [16] 陈中红, 查明, 金强. 牛 38 井烃源岩排烃门限的确定[J]. 天然气工业, 2005, 11(7): 7-9.
- Chen Zhong-hong, Zha Ming, Jing Qiang. Determining the expelling hydrocarbon threshold of source rock of well Niu38[J]. Nat Gas Ind, 2005, 11(7): 7-9 (in Chinese with English abstract).
- [17] Banerjee A, Sinha A K, Jain A K, Thomas N J, Misra K N, Chandra K. A mathematical representation of Rock-Eval hydrogen index vs T_{max} profiles[J]. Org Geochem, 1998, 28(1/2): 43-55.
- [18] 侯读杰, 张林晔. 实用油气地球化学图鉴[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 62-63.
- Hou Du-jie, Zhang Lin-ye. Practical Field Guide of Oil and Gas Geochemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003: 62-63 (in Chinese).
- [19] 陈苑, 高晋生, 颜涌捷. 煤大分子交联键密度的研究[J]. 华东理工大学学报, 1995, 22(6): 690-694.
- Chen Chong, Gao Jin-sheng, Yan Yong-jie. Study on cross-link density of coal macromolecules[J]. J East China Univ Sci Technol, 1996, 22(6): 690-694 (in Chinese with English abstract).
- [20] 张美珍, 李志明, 秦建中, 徐旭辉, 施伟军, 刘文斌, 蒋宏. 东营凹陷有效烃源岩成熟度评价[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2008, 23(3): 12-16.
- Zhang Mei-zhen, Li Zhi-ming, Qin Jian-zhong, Xu Xu-hui, Shi Wei-jun, Liu Wen-bin, Jiang Hong. Assessment of the thermal maturity of the effective hydrocarbon source rocks in Dongying Depression[J]. J Xi'an Shiyou Univ (Nat Sci), 2008, 23(3): 12-16 (in Chinese with English abstract).