

江汉盆地潜江凹陷盐间云质页岩 热压生排烃模拟实验研究

潘银华^{1,2,3,4} 黎茂稳^{2,3} 孙永革¹ 李志明^{2,3} 李璐赞⁵ 廖玉宏⁴

(1. 浙江大学 地球科学系 杭州 310027; 2. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所 江苏 无锡 214126;
3. 页岩油气富集机理和有效开发国家重点实验室 江苏 无锡 214126; 4. 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; 5. 中国地质大学 资源学院 武汉 430074)

摘要: 江汉盆地潜江凹陷盐间云质页岩具有形成规模页岩油资源的潜力。通过对潜江组未熟的云质页岩烃源岩样品开展热压生排烃模拟实验,定量分析了不同热成熟度烃源岩有机质的生烃产率,并探讨了盐间云质页岩的生排烃过程。此外,将由总排烃量计算获得的转化率作为热成熟度的标尺,分析了排出油和烃气组成随热成熟度的变化。研究结果显示,残留油和排出油之间存在明显的“先驱体—产物”关系,反映了有机质生油过程为“干酪根→沥青→原油”两步同时进行的转化过程。由总排烃量计算获得的转化率与 $E_{asy}R_o$ 之间服从较严格的玻尔兹曼分布,可用于描述生油窗内烃源岩的排烃行为。当转化率在 0~25% 之间时,排出油各族组分相对含量变化较小;而当转化率在 25%~100% 之间时,排出油沥青质组分的相对含量迅速减少而饱和烃和芳烃组分明显增加,说明干酪根裂解形成的沥青(即残留油)是排出油中烃类逐渐富集的主要物质来源;与此同时,形成更多的小分子烃类改善了烃类流体的流动性,排烃作用相应增强,导致排出油产率在该阶段快速增加。

关键词: 盐间云质页岩; 生排烃模拟实验; 生烃产率; 转化率; 排出油

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Thermo-compression simulation of hydrocarbon generation and expulsion of inter-salt dolomitic shale, Qianjiang Sag, Jiangnan Basin

PAN Yinhua^{1,2,3,4}, LI Maowen^{2,3}, SUN Yongge¹, LI Zhiming^{2,3}, LI Luyun⁵, LIAO Yuhong⁴

(1. Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

2. Wuxi Institute of Petroleum Geology, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 3. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi Institute of Petroleum Geology, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

5. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: The inter-salt dolomitic shales in the Qianjiang Sag of Jiangnan Basin have a potential to form considerable amounts of shale oil resources. The study on the thermal evolution of inter-salt dolomitic shales plays an important guiding role on shale oil resource evaluation as well as oil exploration and development. A thermo-compression simulation of hydrocarbon generation and expulsion was performed with an immature dolomitic shale source rock from the Qianjiang Formation. The quantitative yields of the products generated from source rocks with an increasing thermal maturity were calculated to explore the hydrocarbon generation and expulsion of inter-salt dolomitic shales. The results showed that there is a precursor-product relationship between residual oil and expelled oil, suggesting that oil generation is a simultaneous two-step process, namely kerogen→bitumen→oil. A strict Boltzmann distribution was observed between TR and $E_{asy}R_o$ value in this study, which can be used as a method to describe hydrocarbon expulsion during maturation within the oil window. Within a TR range of 0-25%, the contents of group fractions of expelled oil show slight changes. However, within a TR range of 25%-100%, the content of asphaltene fraction rapidly decreases while the contents of both saturated and aromatic fractions increase significantly. This indicated that bitumen is the main source of saturated and aromatic hydrocarbons that are gradually enriched in expelled oil. Meanwhile, the generated

收稿日期: 2017-09-13; 修订日期: 2018-05-26。

作者简介: 潘银华(1987—),男,博士后,从事油气地球化学研究工作。E-mail: panyh@gig.ac.cn。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB239101)、有机地球化学国家重点实验室开放基金(SKLOG-201601)和中国科学院战略性先导科技专项(B 类)子课题(XDB10010301)共同资助。

light hydrocarbons improve the liquidity of hydrocarbon fluid and thus enhance hydrocarbon expulsion, which results in a rapid increase in the product yield of expelled oil in this stage.

Key words: inter-salt dolomitic shale; simulated experiment of hydrocarbon generation and expulsion; product yield; transformation ratio; expelled oil

随着常规石油资源的不断消耗,非常规油气资源愈来愈受到重视,并逐渐成为当今油气勘探领域的热点。从地质特征上看,页岩油主要以自生自储、原位或近源成藏为主,赋存于富有机质泥页岩层段及其夹层内,在成熟富有机质泥页岩区大面积连续分布、局部富集。页岩油主要形成于有机质演化的生油窗内(即液态烃生成阶段)。江汉盆地潜江凹陷发育多个含盐韵律层,为盐岩层与盐间层频繁交互沉积,其中盐间地层属于较好的生油层,其生成的油气由于上下盐岩的有效封堵,从而形成自生自储的盐间泥质白云岩油藏^[1-4]。根据以往的油气勘探认识,盐间页岩油主要发育在物源供给不充分时期的云质页岩中,具有层多、分布广的特点;其烃源条件具有有机质丰度高、母质类型好、产油率高和生烃潜力大等特点^[5-7]。其中,潜江组潜三段页岩含有较高含量的脆性矿物,有利于在外界压力下产生微裂缝,是潜江组盐间页岩最有利的勘探层段^[6,8]。但由于盐间页岩储集空间复杂多变,以及页岩油流体在页岩中的流动规律认识不清等诸多问题,目前对盐间页岩油资源的勘探开发程度仍有限。因此,研究盐间页岩油形成演化及赋存机理对于盐间页岩油资源评价和勘探开发显得尤为重要。

人工熟化烃源岩方法常用于研究自然系统中不同条件(如温度、时间、压力、水的存在和源岩矿物组成等)对烃源岩生排烃及其生成油气的组成的影响,还可用于确定沉积盆地的生烃史及生烃强度等^[9]。但不同的热模拟条件下(如开放系统或封闭系统,加水或无水,恒温或非恒温等)所观测到的实验结果均有明显的差异。例如,开放体系和封闭体系热模拟条件下生烃量虽然接近,但两者在生烃产物组成上却有很大区别,开放体系下的液态烃产物含有更多的极性组分,而封闭体系下的液态烃产物更接近于油藏原油^[10-11]。此外,热模拟实验中水的存在能够为油气的生成提供氢源且能促进排烃过程^[12]。

地层孔隙热压生排烃模拟实验是研究烃源岩热演化机理、油气资源评价和油气源对比等的重要手段之一^[13-14]。以往的模拟实验技术主要强调温度、压力和时间,而忽视了地层流体压力、生烃空间和高温高压地层水等因素对烃源岩生排烃过程的

影响。例如,常规高压釜模拟通常是在比样品孔隙空间大得多的反应空间以及高温高压条件下进行的。而地层孔隙热压生排烃模拟属于可控生排烃体系,可根据实验需要来设定多种实验条件,如实验温度和时间、施加的静岩压力、地层流体压力、排烃方式及排烃压力等^[14]。相比以往的模拟实验技术,它可同时考虑烃源岩样品的原始孔隙、生烃空间以及与地质条件相近的地层流体压力和上覆静岩压力等多种因素,来模拟烃源岩的生排烃过程。由于盐间云质页岩层系属于相对封闭的页岩油系统,地层孔隙热压生排烃模拟实验可以更有效地模拟地质条件下盐间云质页岩的生排烃过程。然而,有关盐间云质页岩的地层孔隙热压生排烃模拟实验研究工作目前尚未见有报道。为此,本研究对潜江凹陷潜三段的一个未熟的云质页岩烃源岩样品开展地层孔隙热压生排烃模拟实验,研究了云质页岩在成熟阶段(主要是生油窗)的生排烃行为以及排出烃组成随热成熟度的变化。本研究旨在深入了解潜江凹陷盐间云质页岩层系中页岩油形成演化、评价盐间页岩油资源提供理论支持。

1 样品与实验

1.1 样品

样品来自江汉盆地潜江凹陷潜江组潜三段地层,为其中一个含盐韵律层的盐间层岩心样品,岩性为云质页岩,基本地球化学特征见表 1。其中,该烃源岩原始样品的总有机碳含量为 2.97%,有机质类型为 II₁型;实测的镜质体反射率(R_o)约为 0.4%(可测点少)。结合岩石热解 T_{max} 和产率指数(I_p),显示该样品处于未熟阶段。王芙蓉等^[8]对潜江组盐间页岩油的有机质特征研究结果显示,潜三段烃源岩样品的 TOC 主体分布在 1.0%~4.0%,平均为 2.53%;有机质以腐泥型和腐殖腐泥型为主,且总体处于低熟—中等成熟阶段。因此,本研究所选取的烃源岩样品在研究区烃源特征上具有代表性。

1.2 热压生排烃模拟实验

模拟实验仪器为中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪。实验具体流程包括制样装样、加热加压模拟以及产物收集和定量等^[13-14]。考虑到烃

表1 江汉盆地潜江凹陷云质页岩热压生排烃模拟实验的原始样品的基本地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of original samples for thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

岩石 热解 参数	$w(\text{TOC}) / \%$	2.97
	$S_1 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.93
	$S_2 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	7.41
	$S_3 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.10
	$S_1 / w(\text{TOC}) / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	31.31
	$I_H / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	249.00
	$I_O / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	37.00
	I_p	0.11
	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	426.00
矿物 含量 / %	黏土	32
	石英	14
	方解石	17
	白云石	14
	石膏	7
	方沸石	6

注: $I_p = S_1 / (S_1 + S_2)$ 。

源岩的非均质性,同时尽可能保持烃源岩样品的有机质赋存方式、孔隙结构与组成特征等,将样品捣碎至20目左右,充分混合均匀,每组模拟温压点取一小份烃源岩样品(约100g)。在装卸样品台上用约5MPa的上覆静岩压力(相当于200~300m埋深)压制直径为35mm的小圆柱体岩心(孔隙度约20%左右)。

将岩心样品置入反应釜后,进行试漏和注水,按照设定的静岩压力进行压实,并以升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至设定的温度,达到设定温度后恒温48h。本研究共设定了10组温压条件下生排烃模拟实验,实验条件如表2所示。生排烃产物收集包括

生成气、排出油、残留油和固样残渣。当反应釜温度降到 150°C 时,打开排烃阀门收集生排烃系统中的油气水混合物,将分离的气体产物作为生成气;烃源岩排到高压釜内壁与样品室之间的空隙和连接管道内空间的油以及油气水混合物分离后的油一同合并为排出油;模拟实验后赋存在模拟实验残渣中的油,使用氯仿索氏抽提后获得的抽提物为残留油。其中,排出油和残留油之和即生成油,生成油和烃气之和即总烃。

1.3 生排烃产物分析

将生成气体使用计量管定量后,使用气相色谱仪分析气体组成和含量。排出油进行沉淀沥青质后,在氧化铝-硅胶层析柱上使用正己烷、二氯甲烷:正己烷(3:1,v/v)、二氯甲烷:甲醇(2:1,v/v)依次洗脱饱和烃、芳烃和胶质组分。模拟实验后的固体残渣取部分做岩石热解分析,分析仪器为Rock-Eval 6型岩石热解仪^[15];残渣的镜质体反射率使用Easy% R_o 法进行计算。

表3展示了不同模拟温度点固体残渣的全岩热解参数。随温度的增加,有机碳含量(TOC)、石油潜力(S_2)和氢指数(I_H)逐渐降低,而氧指数(I_O)和 T_{\max} 逐渐增加,代表了烃源岩逐渐生排的过程。通过Easy% R_o 法计算的残渣镜质体反射率范围为0.50%~1.37%,涵盖了整个生油窗阶段。

2 结果与讨论

2.1 不同热压模拟实验生排烃产率的变化

不同热压模拟实验条件下的生排烃产物,包括残留油、排出油和烃气的含量对原始样品总有机碳含量(2.97%)分别进行归一化后获得的产率如表4

表2 江汉盆地潜江凹陷盐间云质页岩的热压生排烃模拟实验条件

Table 2 Experimental conditions for thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

模拟温度/ $^\circ\text{C}$	模拟时间/ h	上覆地层平均岩石密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	埋深/ m	流体压力/ MPa	上覆地层压力/ MPa
260	48	2.22	2 100	31.50	46.60
270	48	2.24	2 400	36.00	53.80
280	48	2.26	2 710	40.70	61.30
300	48	2.28	3 050	45.80	69.50
310	48	2.29	3 350	50.30	76.70
320	48	2.30	3 610	54.20	83.10
330	48	2.31	3 820	57.30	88.30
340	48	2.32	4 000	60.00	92.80
360	48	2.33	4 250	63.80	99.00
380	48	2.33	4 450	66.80	103.70

注:热压生排烃模拟实验条件中,埋深、流体压力和上覆地层压力均根据研究区埋藏演化史而设定。岩石密度取每100m埋深增约 $0.0066\text{g}/\text{cm}^3$;上覆地层压力根据公式 $P = \rho \cdot g \cdot h$ 计算获得,其中 h 为埋深, ρ 为对应埋深的上覆地层岩石密度, g 为重力加速度;地层流体压力取1.5倍的静水压力值。

表 3 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压生排烃模拟实验固样残渣的全岩热解参数
Table 3 Whole rock pyrolysis parameters of solid residues recovered from thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jiangnan Basin

温度/℃	w(TOC) /%	S ₁	S ₂	I _H /(mg · g ⁻¹)	I ₀ /(mg · g ⁻¹)	I _P	T _{max} /℃	EasyR ₀ /%	S ₂ 转化率/%
260	2.72	0.35	4.87	179	32	0.07	427	0.50	0
270	2.65	0.36	4.50	170	38	0.07	428	0.54	7.6
280	2.69	0.39	4.56	170	33	0.08	428	0.59	6.4
300	2.58	0.54	4.58	178	24	0.11	431	0.68	6.0
310	2.49	0.60	4.17	167	24	0.13	432	0.73	14.4
320	2.48	0.68	3.86	156	24	0.15	433	0.79	20.7
330	2.18	0.74	3.03	139	34	0.20	434	0.85	37.8
340	1.82	0.58	2.66	146	41	0.18	437	0.92	45.4
360	1.40	0.04	0.66	47	44	0.06	448	1.13	86.4
380	1.21	0.04	0.28	23	67	0.13	449	1.37	94.3

注: S₂转化率(%) = [(S₂原始 - S₂残余) / S₂原始] × 100, 其中 S₂原始取 260 °C 时的 S₂值, 即 4.87 mg/g。

表 4 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压模拟实验生烃产物产率及转化率
Table 4 Product yields and transformation ratio obtained by each thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jiangnan Basin

温度/℃	残留油/(mg · g ⁻¹)	排出油/(mg · g ⁻¹)	烃气/(mg · g ⁻¹)	总生烃量/(mg · g ⁻¹)	总生油量/(mg · g ⁻¹)	总排烃量/(mg · g ⁻¹)	转化率/%
260	52.11	9.50	0.90	62.51	61.61	10.40	3.5
270	56.21	6.68	0.78	63.67	62.89	7.46	2.5
280	72.83	17.24	1.34	91.41	90.07	18.58	6.2
300	86.93	18.40	2.84	108.17	105.33	21.24	7.1
310	103.44	25.38	4.90	133.72	128.82	30.28	10.1
320	121.64	36.92	7.83	166.39	158.56	44.75	15.0
330	134.07	49.28	14.26	197.61	183.35	63.54	21.3
340	106.61	100.79	24.45	231.85	207.40	125.24	41.9
360	32.39	226.18	39.51	298.08	258.57	265.69	88.9
380	33.25	221.04	77.72	332.01	254.29	298.76	100.0

注: 总生烃量 = (残留油+排出油+烃气); 总生油量 = (残留油+排出油); 总排烃量 = (排出油+烃气); 转化率(%) = (各温度点的总排烃量/最大总排烃量) × 100, 其中, 最大总排烃量为 298.75 mg/g。

所示。图 1 也展示了生烃产率随 EasyR₀ 的变化趋势。随着模拟温度的增加, EasyR₀ 在 0.50% ~ 1.37% 之间, 且在 1.0% ~ 1.3% 之间达到生油高峰, 总生油产率由 61.61 mg/g 逐渐增加至 258.57 mg/g (图 1a)。在模拟温度为 260 ~ 330 °C (EasyR₀ = 0.50% ~ 0.85%) 时, 残留油产率逐渐增加至最大值 (134.07 mg/g), 而排出油和烃气产率缓慢增加 (表 4, 图 1b), 说明干酪根不断发生热降解并以生成沥青为主; 在模拟温度大于 330 °C (EasyR₀ > 0.85%) , 残留油产率逐渐下降, 而排出油和烃气产率持续增加, 尤以排出油产率增加最为显著, 说明生油阶段主要与残留油发生热降解有关; 在模拟温度在 360 °C 左右时, 排出油产率达到其最大值 (226.18 mg/g)。残留油产率和排出油产率的变化趋势与 SPIGOLON 等^[9] 的加水热解模拟实验结果基本一致。在模拟温度为 380 °C 时, 排出油产率稍有下降, 烃气产率由 360 °C 时的 39.51 mg/g 迅速增加至 77.72 mg/g。

烃气产率的快速增加部分与生成的油发生热裂解有关, 同时也有来自干酪根裂解气的贡献, 这说明烃源岩有机质演化阶段已由生油阶段逐渐过渡到生湿气阶段。

在生沥青阶段, 排出油和烃气均缓慢增加 (图 1b), 这可能是伴随干酪根裂解形成沥青 (即残留油) 的同时, 沥青也裂解形成了小部分具相态分异的原油和烃气并排出烃源岩体系。烃源岩在生烃的同时也不断地排烃, 但生成烃首先要满足有机质本身和矿物颗粒表面的吸附后才会开始大量排烃^[16]。当残留油达到最大产率时, 有机质和矿物颗粒表面的吸附烃不再增加, 排烃作用增强, 因此排出油产率快速增长。在排出油产率达到最大值时 (取 360 °C 温度点的产率), 残留油产率为 32.39 mg/g, 占残留油最大产率 (134.07 mg/g) 的 24.2% , 这部分残留油被认为在更高有机质演化阶段仍对形成液态烃 (凝析油) 和原生气有贡献^[9]; 而在排出

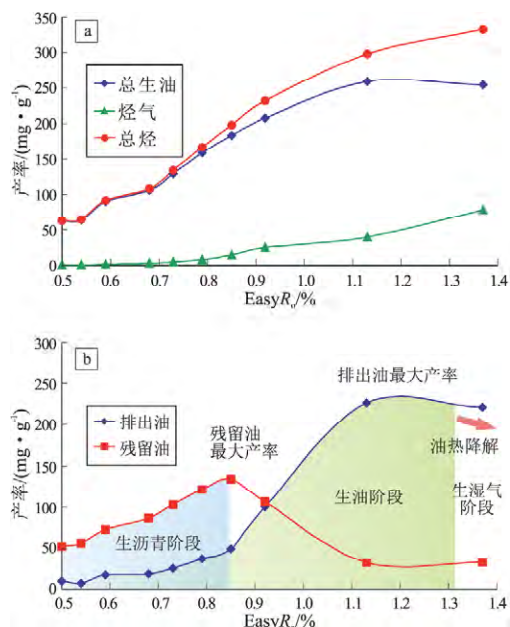


图1 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压模拟实验生烃产物产率随 Easy R_o 的变化

Fig.1 Production yields changing with Easy R_o in each thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

油最大产率点上, 烃气产率仅占总排烃量的 14.9%, 但在 380 °C 时烃气产率已占总排烃量的 26.0%, 说明在生湿气阶段烃气产率的迅速增加除了与干酪根的裂解有关外, 还与生成的油发生热裂解有关。此外, 排出油最大产率点与生油高峰十分接近, 说明烃源岩生排烃过程是边生边排的过程。研究表明有机质生油过程为“干酪根→沥青→原油”分两步的转化过程^[17-18]。LEWAN^[19] 也认为残留油和排出油两者之间存在“前驱体—产物”关系。本研究中热压模拟实验生烃产率的定量结果同样也反映了这样的过程。然而, 根据物质平衡计算, 排出油最大产率明显要高于残留油最大产率(图 1b), 这可能说明了干酪根向沥青转化与沥青向原油转化这两个过程是同时进行的, 且这两个过程的转化程度在不同成熟阶段存在差异。此外, 由于本研究采用氯仿索氏抽提来获取残留油, 具有挥发性的 C₁₅- 烃类的亏损也有可能是造成排出油最大产率高于残留油最大产率的原因之一。

由热压模拟实验获得的成烃演化趋势与 TISSOT 和 WELTE^[20] 提出的干酪根热降解生烃演化模式基本吻合。TISSOT 模式^[20] 认为有机质成熟阶段(即热催化生油气阶段)和高成熟阶段(即热裂解生湿气阶段)所对应的 R_o 分别为 0.7%~1.3% 和 1.3%~2.0%, 而生油高峰所对应的 R_o 在 1.0% 左右。本研究中云质页岩烃源岩的生油高峰对应

Easy R_o 值在 1.0%~1.3%, 而进入生湿气阶段对应的 Easy R_o > 1.3%。蒲秀刚等^[2] 对潜江凹陷潜江组盐间段的成烃演化特征研究也表明, 该地区在 $R_o \approx 1.02%$ 时达到生油高峰。因此, 本研究的热压生排烃模拟实验在一定程度上能够反映研究区地质条件下烃源岩的生排烃过程。

2.2 Easy R_o 和转化率的关系

转化率 (TR) 常用来表示有机质演化生烃过程, 用于表示干酪根向油气转化的程度, 通过转化率可以计算出生烃量等。计算转化率的方法除了根据反应物的分解过程外, 还可根据生成物的形成过程来计算。例如, 常用的方法是采用岩石热解参数 S_2 来比较原始生烃潜力和残余生烃潜力之间的关系^[20], 即 S_2 转化率 (%) = $[(S_{2\text{原始}} - S_{2\text{残余}}) / S_{2\text{原始}}] \times 100$ 。考虑到原始烃源岩样品和模拟样品在地质条件和模拟实验条件之间或多或少存在差异, 本研究以第一个模拟温度点 (260 °C) 的 S_2 作为起始点, 以便更合理地进行对比分析。表 3 中列出了不同热压模拟实验的 S_2 转化率。随模拟温度增加, S_2 转化率由 0 逐渐增加至 94.3%, 显示了干酪根逐渐转化为油气(残留油、排出油和烃气)的过程。

SPIGOLON 等^[9] 的研究仅考虑了生烃产物中的总排烃量(即排出油与烃气之和), 用总排烃量来计算转化率 [转化率 (%) = 各温度点的总排烃量 / 最大总排烃量 \times 100], 以考察排出烃的地球化学性质随成熟度增加至排出烃最大产率时的变化。本研究采用该方法计算了不同热压模拟实验的转化率(表 4)。随模拟温度的增加, 转化率由 3.5% 逐渐增加至 100%。这一变化趋势和由 S_2 计算的转化率的变化趋势虽然相似, 但所描述的对象有差异, 由总排烃量计算的转化率侧重于描述烃源岩在生油窗内排出烃的变化情况。本研究也基于该方法对排出油和烃气组成随热成熟度的变化做了讨论。

由图 2 所示, 由总排烃量计算的转化率与 Easy R_o 之间服从较严格的玻尔兹曼分布(拟合系数 $R^2 = 0.998$)。玻尔兹曼分布函数常用于描述由电场或温度梯度等外场而引起的系统变化。随成熟度增加, 不同热压模拟实验条件下的转化率呈“S”型增长趋势, 表现为排出烃(排出油和烃气)产率依次经历了缓慢增加—快速增加—缓慢增加 3 个变化阶段(图 2)。值得注意的是, 拟合 S 型曲线的线性拐点所对应的 Easy $R_o = 0.85%$, 转化率为 25%。该拐点的 Easy R_o 值恰好对应于残留油最大产率时的

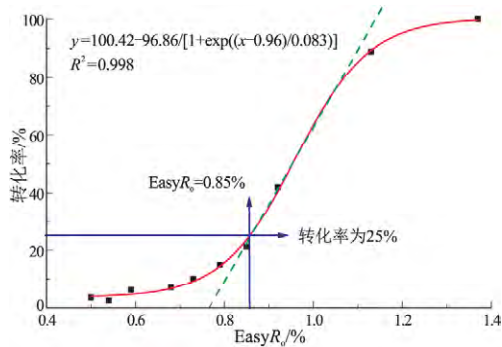


图2 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压模拟实验条件下转化率与 EasyRo 的关系

Fig.2 Transformation ratio changing with EasyRo in each thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

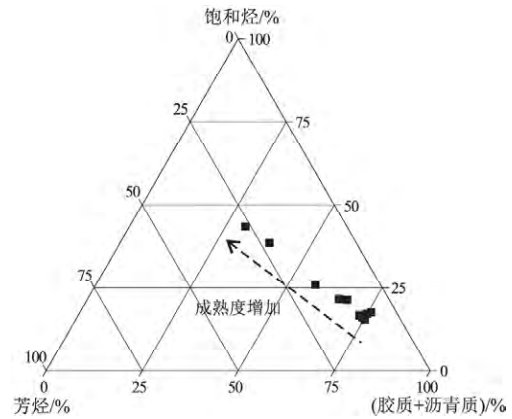


图3 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压模拟实验排出油族组成相对含量三角图

Fig.3 Ternary diagram of C₁₅₊ saturates, aromatics and polars (resins+asphaltenes) of expelled oil from thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

EasyRo 值 反映了在生沥青阶段残留油产率达最大值以后 排出烃产率开始快速增加 ,即排烃快速进行。SPIGOLON 等^[9]的封闭体系加水热模拟实验同样显示 转化率为 20%~25%时残留油产率达到最大值。由总排烃量计算的转化率与 EasyRo 的关系可以有效地描述生油窗内烃源岩的排烃行为 ,可作为热成熟度的有效标尺。另外 ,通过该方法可根据盆地埋藏演化史估算的 Ro 值来推算总排烃量的转化率 ,这能够为石油资源评价提供非常有益的信息。

2.3 排出烃组成随热成熟度的变化

2.3.1 排出油组成的变化

排烃量是评价烃源岩有效生烃条件的重要指标之一 ,而计算排烃量是油气资源评价的一个重要环节。烃源岩在生油窗阶段生成的但滞留于烃源岩层系的液态烃是页岩油资源的主体部分。因此 ,本研究着重讨论了热模拟实验中排出烃组成随热成熟度的变化情况。图 3 展示了不同热压模拟实验排出油族组成的分布情况 ,可以看出 ,随热成熟度的增加 ,非烃(胶质 + 沥青质)的相对含量逐渐减少 ,而 C₁₅₊ 饱和烃和芳烃组分则逐渐增加 ,其中 C₁₅₊ 饱和烃组分增加更明显 ,反映了排出油组成逐渐富烃的过程。胶质和沥青质组分中的大分子一极性化合物在成熟阶段通过去杂原子化和热裂解等反应过程形成相对小分子烃类^[17] ,同时改善了烃类流体的流动性 ,因而更利于排烃。这一结果论证了图 1 中残留油和排出油产率曲线的变化趋势 ,即残留油(即沥青)中大分子化合物热裂解形成更多的小分子流动相 ,也促进了烃源岩的排烃。

图 4 展示了排出油族组成含量随转化率的变化情况。转化率在 0~25% 之间时 ,排出油的沥青质组分的相对含量稍有下降 ,而饱和烃和芳烃组分的相对含量有轻微的增加趋势。但当转化率在

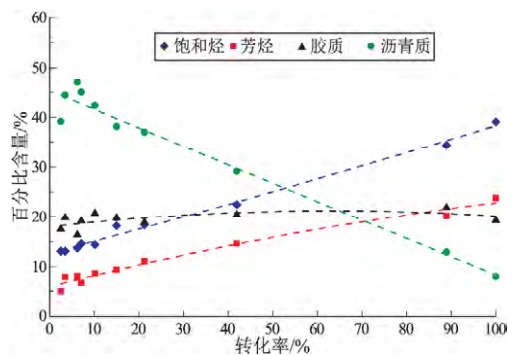


图4 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压模拟实验排出油族组成含量随转化率的变化

Fig.4 Contents of group fractions of expelled oil changing with transformation ratio in each thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

25%~100% 时 ,排出油沥青质组分的相对含量迅速下降 ,由 37.04% 逐渐下降至 8.02%; 饱和烃和芳烃组分的相对含量均明显地增加 ,其中饱和烃组分由 18.35% 增至 39.12% ,芳烃组分由 11.07% 增至 23.83%; 而胶质组分含量没有明显的变化。这可能说明了本研究中沥青是排出油中烃类化合物逐渐富集的主要物质来源。这与以往的许多研究工作的认识是基本相符的^[9, 18, 21-22]。

2.3.2 烃气组成的变化

烃气的分子参数 ,如 C₁/C₂、C₁/(C₂+C₃) 和 C₁/(C₂+C₃+C₄+C₅) 等 ,常用于评价甲烷和重烃气比例随转化率增加的变化趋势^[23-24]。当转化率在 0~25% 之间时 ,C₁/(C₂+C₃+C₄+C₅)、C₁/(C₂+C₃) 和 C₁/C₂ 具有较高的摩尔比(图 5) ,说明该阶段主要以甲烷气为主。HUNT^[25] 认为在低成熟阶段 (Ro < 0.5%) ,干酪根热成因气以干气为主。随着

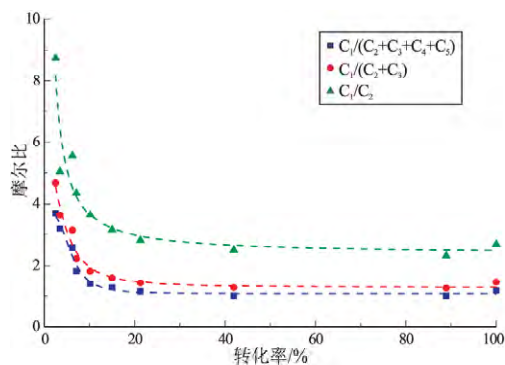


图5 江汉盆地潜江凹陷云质页岩不同热压模拟实验烃气的分子参数随转化率的变化

Fig.5 Molecular indices of hydrocarbon gases changing with transformation ratio in each thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

转化率逐渐增至 25% ,这些参数迅速下降至最低值 ,并且在转化率大于 25% 之后没有明显变化。烃气产率在生油阶段尤其是生湿气阶段显著增加 (图 1 表 4) ,而 $C_1/(C_2+C_3+C_4+C_5)$ 、 $C_1/(C_2+C_3)$ 和 C_1/C_2 摩尔比参数并没有明显变化 ,这说明烃气产物在转化率大于 25% 时以重烃气为主。

图 6 也展示了烃气分子参数 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 的关系。随成熟度的增加 , $\ln(C_1/C_2)$ 值逐渐减小 ,反映了干酪根初次裂解气逐渐富集重烃气 ; 而 $\ln(C_2/C_3)$ 值变化很小 , 其值在 0~0.25 之间。大量的研究表明 , 无论是在封闭体系还是开放体系热解条件下 , C_2 和 C_3 烃气的比值在整个生油阶段基本恒定 , 但在高一过成熟阶段该比值会受到烃类二次裂解的影响^[26-28]。因此 , 根据 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 的关系图 (图 6) 还可判定 , 本研究中的烃源岩样品主要处于生油窗阶段。

3 结论

(1) 对潜江组盐间云质页岩的热压生排烃模

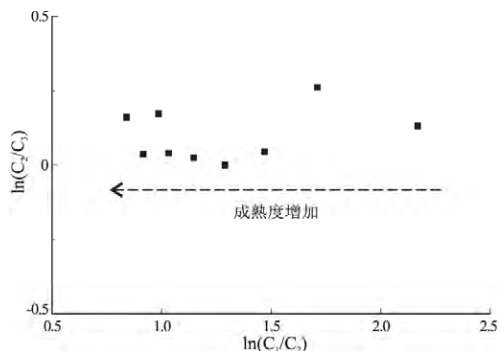


图6 江汉盆地潜江凹陷云质页岩热模拟样品烃气分子参数 $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_2/C_3)$ 关系

Fig.6 Molecular proportions C_2/C_3 vs. C_1/C_2 based on logarithmic scales in thermo-compression simulation of dolomitic shales from Qianjiang Sag, Jianghan Basin

拟实验生烃产物的定量结果表明 , 热压生排烃模拟实验在一定程度上能够反映地质条件下烃源岩的生排烃过程。随热成熟度增加 , 云质页岩烃源岩在 $EasyR_o = 1.0\% \sim 1.3\%$ 时达生油高峰 ; 在 $EasyR_o > 1.3\%$ 以后进入生湿气阶段。残留油产率和排出油产率分别在 $EasyR_o$ 值为 0.85% 和 1.13% 左右时达到其最大值 , 且排出油最大产率高于残留油最大产率 , 它们之间存在明显的“先驱体—产物”关系 , 说明有机质生油过程为“干酪根→沥青→原油”两步同时进行的转化过程。

(2) 根据总排烃量计算的转化率可作为烃源岩在生油窗内的热成熟度标尺 , 它与由 $EasyR_o$ 方法获得的镜质体反射率服从较严格的玻尔兹曼分布 , 可用于描述烃源岩在生油窗内的排烃行为 , 即排出烃产率依次经历了缓慢增加—快速增加—缓慢增加 3 个变化阶段。

(3) 在生油窗内排出烃组成随着转化率的增加而发生明显的变化。在转化率小于 25% 时 , 排出油族组成变化较小 , 烃气以甲烷气为主 ; 但在转化率大于 25% 以后 , 排出油沥青质组分的相对含量迅速下降 , 而饱和烃和芳烃组分均明显增加 , 胶质组分在整个阶段均无明显变化 , 烃气以富集重烃气为特征。在主生油阶段 , 沥青热裂解形成的更多小分子烃类同时也改善了烃类流体的流动性 , 使得排烃作用得到增强。

致谢: 由衷感谢中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所郑伦举、李广友、赵中熙和张彩明等在热模拟实验和分析中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 戴世昭. 江汉盐湖盆地石油地质 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1997.
DAI Shizhao. Petroleum geology of Jianghan Saline Lake Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997.
- [2] 蒲秀刚, 漆智先, 郝晓玲, 等. 盐间非砂岩油藏基本石油地质特征及资源潜力 [J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(5): 28-30.
PU Xiugang, QI Zhixian, ZHENG Xiaoling, et al. Basic petroleum geological characteristics and resource potential of inter-salt non-sandstone reservoir [J]. Petroleum Exploration and Development, 2002, 29(5): 28-30.
- [3] 张永生, 杨玉卿, 漆智先, 等. 江汉盆地潜江凹陷古近系潜江组含盐岩系沉积特征与沉积环境 [J]. 古地理学报, 2003, 5(1): 29-35.
ZHANG Yongsheng, YANG Yuqing, QI Zhixian, et al. Sedimentary characteristics and environments of the salt-bearing series of Qianjiang Formation of the Palaeogene in Qianjiang Sag of Jianghan Basin [J]. Journal of Palaeogeography, 2003, 5(1): 29-35.
- [4] 漆智先, 舒向伟, 桑利, 等. 潜江凹陷潜江组盐间泥质白云岩

- 形成模式分析[J].长江大学学报(自然科学版)理工,2012,9(7):19-23.
- QI Zhixian, SHU Xiangwei, SANG Li, et al. The forming pattern of inter-salt argillaceous dolomite in Qianjiang Formation of Qianjiang Depression [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition) Science & Engineering 2012 9(7): 19-23.
- [5] 杜小娟, 贺钦. 江汉盐湖盆地盐间泥质白云岩烃源岩特征[J]. 江汉石油科技, 2012, 22(1): 7-10.
- DU Xiaojuan, HE Qin. The characteristics of hydrocarbon source rocks of inter-salt argillaceous dolomite from Jiangnan Saline Lake Basin [J]. Jiangnan Petroleum Science and Technology, 2012, 22(1): 7-10.
- [6] 吴世强, 唐小山, 杜小娟, 等. 江汉盆地潜江凹陷陆相页岩地质特征[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2013, 36(3): 282-286.
- WU Shiqiang, TANG Xiaoshan, DU Xiaojuan, et al. Geologic characteristics of continental shale oil in the Qianjiang Depression, Jiangnan Salt Lake Basin [J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science Edition) 2013 36(3): 282-286.
- [7] 熊智勇, 吴世强, 王洋, 等. 江汉盐湖盆地盐间泥质白云岩油藏地质特征与实践[J]. 地质科技情报, 2015, 34(2): 181-187.
- XIONG Zhiyong, WU Shiqiang, WANG Yang, et al. Geological characteristics and practice for inter-salt argillaceous dolomites reservoir in the Qianjiang Depression of Jiangnan Salt Lake Basin [J]. Geological Science and Technology Information, 2015 34(2): 181-187.
- [8] 王芙蓉, 何生, 郝有恒, 等. 江汉盆地潜江凹陷潜江组盐间页岩油储层矿物组成与脆性特征研究[J]. 石油实验地质, 2016, 38(2): 211-218.
- WANG Furong, HE Sheng, ZHENG Youheng, et al. Mineral composition and brittleness characteristics of the inter-salt shale oil reservoirs in the Qianjiang Formation, Qianjiang Sag [J]. Petroleum Geology & Experiment 2016 38(2): 211-218.
- [9] SPIGOLON A L D, LEWAN M D, DE BARROS PENTEADO H L, et al. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: a case study using a Brazilian source rock with type I kerogen [J]. Organic Geochemistry 2015 83-84: 27-53.
- [10] HORSFIELD B, DISKO U, LEISTNER F. The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications [J]. Geologische Rundschau, 1989, 78(1): 361-374.
- [11] 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.
- [12] LEWAN M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3691-3723.
- [13] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. 石油实验地质, 2009, 31(3): 296-302.
- ZHENG Lunju, QIN Jianzhong, HE Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion [J]. Petroleum Geology & Experiment 2009 31(3): 296-302.
- [14] 马中良, 郑伦举, 李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. 沉积学报, 2012, 30(5): 955-963.
- MA Zhongliang, ZHENG Lunju, LI Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(5): 955-963.
- [15] BEHAR F, BEAUMONT V, DE B PENTEADO H L. Rock-Eval 6 technology: performances and developments [J]. Oil & Gas Science and Technology 2001 56(2): 111-134.
- [16] 孙永革, 陈建平, 邓春萍. 湖相优质烃源岩排烃热模拟实验及排烃效率[C]//第十三届全国有机地球化学学术会议论文集. 南宁: 中国石油学会, 2011: 140-141.
- SUN Yongge, CHEN Jianping, DENG Chunping. The thermal simulation experiment and efficiency of petroleum expulsion from high-quality lacustrine source rocks [C]//13th National Academic Conference on Organic Geochemistry, Nanning, 2011: 140-141.
- [17] LEWAN M D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experiment [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 1985 315(1531): 123-134.
- [18] 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): 1-22.
- [19] LEWAN M D. Assessing natural oil expulsion from source rocks by laboratory pyrolysis [M]//MAGOON L, DOW W. The petroleum system: from source to trap. Tulsa: AAPG, 1994: 201-210.
- [20] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration [M]. Berlin: Springer, 1984.
- [21] BEHAR F, PELET R, ROUCACHE J. Geochemistry of asphaltenes [J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 587-595.
- [22] CASSANI F, EGLINTON G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils: 1. Pyrolysis of asphaltenes: a technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils [J]. Chemical Geology, 1986, 56(3/4): 167-183.
- [23] SCHOELL M. Genetic characterization of natural gases [J]. AAPG Bulletin, 1983, 67(12): 2225-2238.
- [24] PRINZHOFER A, MELLO M R, TAKAKI T. Geochemical characterization of natural gas: a physical approach and its applications in maturity and migration estimates [J]. AAPG Bulletin, 2000, 84(8): 1152-1172.
- [25] HUNT J M. Petroleum geochemistry and geology [M]. New York: W. H. Freeman and Company, 1996.
- [26] GUO Ligu, XIAO Xianming, TIAN Hui, et al. Distinguishing gases derived from oil cracking and kerogen maturation: insights from laboratory pyrolysis experiments [J]. Organic Geochemistry 2009 40(10): 1074-1084.
- [27] LIAO Yuhong, ZHENG Yijun, PAN Yinhua, et al. A method to quantify C₁-C₅ hydrocarbon gases by kerogen primary cracking using pyrolysis gas chromatography [J]. Organic Geochemistry, 2015, 79: 49-55.
- [28] PRINZHOFER A A, HUC A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. Chemical Geology, 1995, 126(3/4): 281-290.

(编辑 黄娟)