

文章编号: 1001-6112(2010)06-0588-04

影响烃源岩中 分散液态烃滞留数量因素研究

李永新, 王红军, 王兆云

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 采用加水热模拟方法, 对低丰度海相泥灰岩进行了不同压力条件下的生排烃模拟。结果表明, 10 MPa 压力条件下, 烃源岩在 310 °C 左右达到生、排烃高峰, 排出油产率和总产油率最大值分别为 182.5、193.4 mg/g; 20 MPa 压力条件下, 烃源岩生、排烃高峰对应的温度为 330 °C, 排出油产率和总产油率峰值分别为 92.1、111.4 mg/g。对比显示, 压力增加抑制了有机质的生烃作用, 导致烃源岩的有效排烃期增长, 主排烃期延迟, 使得更多的液态烃滞留于烃源岩中, 为高演化阶段天然气的生成提供了重要母质来源。

关键词: 低丰度泥灰岩; 滞留烃; 迟滞作用; 压力变化; 加水热模拟

中图分类号: TE135+.2

文献标识码: A

SIMULATION OF INFLUENTIAL FACTORS OF DISPERSIVE RESOLUBLE ORGANIC MATERIALS RESIDENT IN SOURCE ROCKS

Li Yongxin, Wang Hongjun, Wang Zhaoyun

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: The simulations of marine marl with low organic matter abundance under different fluid pressures were carried out. The results indicated that, the peak time of hydrocarbon generation and expulsion was around 310 °C under the pressure of 10 MPa, with the expulsive oil rate and the total oil yielding rate of 182.5 and 193.4 mg/g, respectively. Under 20 MPa, the temperature corresponding to the hydrocarbon generation and expulsion peak was about 330 °C, with the expulsive oil rate and the total oil yielding rate of 92.4 and 111.4 mg/g, respectively. It has been suggested that, the increase of pressure represses the thermal evolution of organic materials. It enlarges the effective hydrocarbon expulsion stage of source rocks in addition to postponing the major expulsion period. As a result, the residence time of resoluble organic materials with large quantity has been enlarged, which provides material basis for the generation of gas during the high evolutionary phase.

Key words: marine marl with low abundance; occluded hydrocarbon; retardation; pressure variation; hydrous pyrolysis simulation experiments

以 Tissot 为代表提出的经典油气生成理论, 建立了有机质在热作用下降解形成油气的一般过程, 而对高一过成熟阶段 ($R_o > 1.3\% \sim 1.6\%$) 天然气的来源与贡献没有给出深入、定量的解释。大量证据表明, 烃源岩在液态窗阶段有相当一部分液态烃并没有被排出, 而是滞留于烃源岩内部, 这部分分散状可溶有机质在高一过热演化阶段可以裂解成气^[1-5]。中国一些海相盆地中, 广泛分布着

中一低有机质丰度的烃源岩, 其中滞留分散液态烃的数量一直是研究的热点。本文以低丰度海相泥灰岩为研究对象, 开展不同压力条件下的热模拟实验, 对影响烃源岩中滞留分散可溶有机质数量的因素进行探讨。

1 样品与实验

样品是进行模拟实验的基础, 直接关系到实验

收稿日期: 2010-05-25; 修订日期: 2010-10-20。

作者简介: 李永新(1981—), 男, 博士, 主要从事油气地球化学研究。E-mail: lyxin@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家基础研究发展计划(973 计划)项目(2007CB209504)资助。

的成败和效果的好坏。笔者选取玻利维亚 Madre de Dios 盆地 Pando-X1 井的一段岩心, 为上泥盆统海相泥灰岩, 其有机质成熟度较低, R_o 为 0.59%, TOC 为 0.95%, T_{max} 为 442 °C, I_H, I_O 分别为 1 005, 143 mg/g。密闭条件下的加水恒温热解实验由 Lewan 等^[6]首次采用, 因其模拟体系和实验结果与自然演化的最为接近, 已得到越来越多学者的推崇, 并被广泛应用于碳酸盐岩有机质热演化的模拟中^[7-8]。因而, 本次研究采取该实验方法。

实验过程中设定 10, 20 MPa 2 个系列的恒温热解实验, 主要分为以下 4 步: 1) 样品用蒸馏水洗净, 自然晾干后粉碎至较大颗粒(8~13 mm); 之后称取适量样品(20~25 g)放入釜中, 加入过量的蒸馏水(依据 P-V-T 关系计算^[9])密封后, 充入氮气试漏, 放置不漏后, 将样品室抽真空; 在设定温度下恒温 72 h 后切断电源, 自然冷却至 150~180 °C, 准备进行产物的定量和收集工作。2) 打开阀门, 热解气首先通过水循环的螺旋管, 再通过液氮+乙醇冷阱; 将冷凝管中的混合物倒入分液漏斗, 用二氯甲烷萃取其中的凝析油, 经多次分离完全后通过重量法进行定量。3) 待反应釜温度降至室温, 将其卸下, 用二氯甲烷清洗高压釜盖、内壁和岩石样品表面附着的油状物, 二氯甲烷挥发后所得即为排出的轻油, 将轻油与凝析油合并即为排出油。4) 残渣自釜内取出后称重, 采用氯仿溶剂进行索氏抽提, 得到各温度点的残留油。将上述各产物进行族组分分离、反射率检测等各项分析。

2 实验结果与讨论

2.1 10 MPa 压力条件下产物特征

随演化程度逐渐升高, 样品各部分液态产物的产率均逐渐增加, 并在 310 °C 左右达到峰值, 而后随模拟温度增加而逐渐降低(图 1)。比较而言, 整个

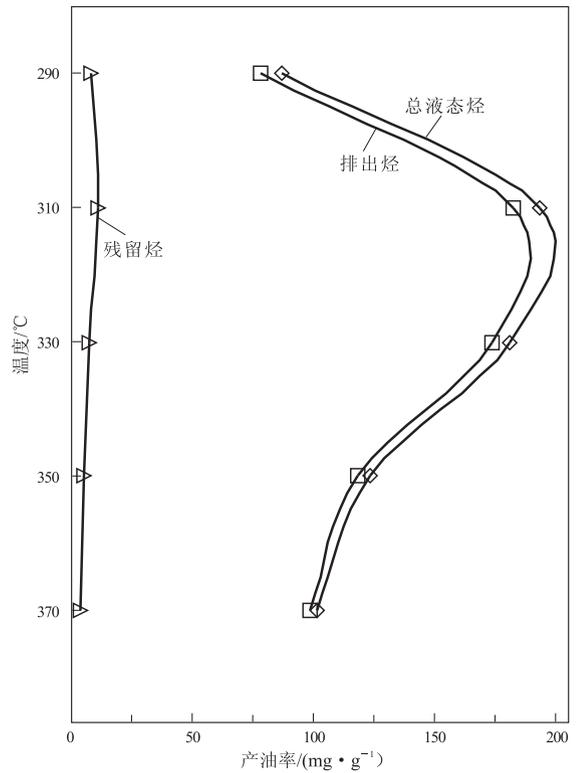


图 1 10 MPa 压力条件下各部分油的产率及总产油率曲线
Fig. 1 Yield of each fraction of oil and total oil yielding curves under 10 MPa pressure

演化过程中的排出油产率远大于残留油产率, 这可能与碳酸盐岩对生成烃类的吸附能力弱有关。另外, 各模拟温度点的残留液态烃量均较少, 除 310 °C 外(为 10.8 mg/g), 其他各点均小于 10 mg/g。总体上, 烃源岩在该压力条件下的排油率较高, 一般在 90% 以上。

生成的烃类在排驱过程中, 极性相对较低的饱和烃总是会优先从烃源岩内运移出来。反映在排出油族组成上(表 1), 生油早期阶段(生油高峰前), 饱和烃和芳烃含量随温度升高而增大; 生油晚期阶段, 饱和烃含量减小, 芳烃含量增加。非烃和沥青质含量的变化趋势是先减小、后增大, 其中, 非烃含

表 1 10 MPa 压力条件下排出油和残留油的族组成特征

Table 1 Component characteristics of expulsion oil and remained oil under 10 MPa pressure

研究对象	温度/°C	饱和烃/%	芳烃/%	非烃/%	沥青质/%	饱/芳	烃/非烃
排出烃	290	8.08	19.78	64.54	7.60	0.41	0.43
	310	27.61	19.45	49.65	3.29	1.42	0.95
	330	31.51	23.37	42.64	2.48	1.35	1.29
	350	16.95	25.63	52.90	4.52	0.66	0.80
	370	9.04	43.69	37.75	9.52	0.21	1.40
原样		33.82	24.21	36.25	5.72	1.40	1.60
残留烃	290	38.41	29.14	16.56	15.89	1.32	4.08
	310	22.27	27.13	37.65	12.96	0.82	1.31
	330	23.90	32.70	30.19	13.21	0.73	1.88
	350	31.62	37.61	9.40	21.37	0.84	7.36
	370	35.62	35.62	6.85	21.92	1.00	10.40

量较高且变化较大,沥青质含量较低,特别是在生油阶段尤甚,而在生油高峰后又有所增加。残留烃中族组成特征表现为在生油高峰前,饱和烃含量随温度升高而降低,而后逐渐增大;芳烃含量随温度升高而增大。饱和烃和芳烃含量变化反映烃源岩排烃效率较高,热解开始阶段烃类即大量运移出烃源岩。非烃含量的变化趋势为先增加、后减小,晚期阶段的减小与热裂解作用有关。

2.2 20 MPa 压力条件下产物特征

排出油为烃源岩热模拟过程中已生成的烃类克服岩石矿物颗粒表面的吸附而排出的液态烃。模拟过程中,排出油产率随温度升高先增大、后减小,而残留油产率为单调递减(图 2)。310 °C 时,残留油产率大于排出油产率;310 °C 以后则相反,表明在演化早期阶段,干酪根热降解生成的烃类大多被岩石、矿物颗粒表面吸附,未能大量排出;而随着热作用加剧,一方面已有大量的烃类生成,另一方面烃类分子的活动性增强,克服岩石、矿物表面吸附的能力增大,从而使得排出油的产率显著提高。总体上,各模拟温度点残留油率大于 20 mg/g,排油率为 32.0%~82.6%。

如表 2 所示,随温度升高,排出油中的饱和烃和芳烃含量先增大、后减小,表明腐泥型有机质在较高演化阶段(350 °C)亦可生成富含芳烃的降解产物;在更高成熟阶段(360~380 °C),由于高温的作用,可溶有机质发生芳核缩聚反应,使芳烃含量减少,大分子的非烃和沥青质含量增多。对于残留烃,其族组成演化特征表现为:饱和烃含量逐渐变小,芳烃和非烃含量先增大、后减小,而沥青质含量则为先减小、后增大。非烃含量晚期降低与其发生热裂解作用有关。

2.3 压力增加利于分散液态烃滞留

压力是沉积盆地演化过程中重要的地下环境因素^[10-11],其在有机质热演化和生烃过程中的作

用已得到广泛关注^[12-15]。从物质组成上讲,全岩更接近天然体系,可同时考查沉积物中粘土矿物等催化剂在压力作用下对有机质演化的影响;同时,烃源岩内有机质的演化是在地层水参与下进行的,模拟实验中采用含水体系更符合地质条件。因此,本研究中所用实验方法应能较客观地反映压力对烃源岩生排烃过程的影响。

对比所选样品在 10,20 MPa 压力条件下的液态产物特征(图 3),发现压力增加延迟或抑制了有机质成熟和油气生成,使源岩有效排烃期增长,主排烃期延迟。一方面,10 MPa 压力条件下,样品总产油率曲线峰高而顶突,在 310 °C 时达到生油高峰,

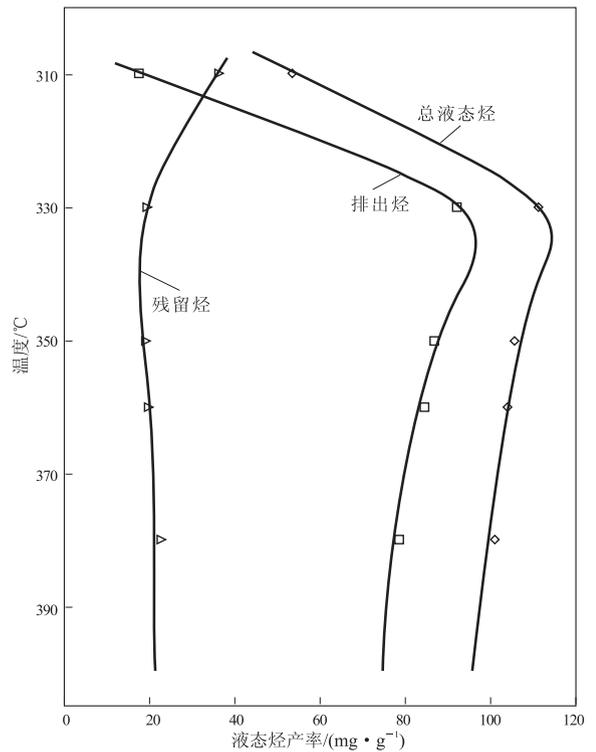


图 2 20 MPa 压力条件下液态烃产率演化特征

Fig. 2 Yield of each fraction of oil and total oil yielding curves under 20 MPa pressure

表 2 20 MPa 条件下排出油与残留油的族组成特征

Table 2 Component characteristics of expulsion oil and remained oil under 20 MPa pressure

研究对象	温度/°C	饱和烃/%	芳烃/%	沥青质/%	非烃/%	饱/芳
排出烃	310	43.59	15.38	17.95	23.08	2.83
	330	63.81	17.14	13.33	5.71	3.72
	350	30.30	31.82	27.78	10.10	0.95
	360	32.64	30.05	23.83	13.47	1.09
	380	30.17	29.05	28.49	12.29	1.04
残留烃	310	32.67	15.84	50.50	0.99	2.06
	330	30.19	13.21	37.74	18.87	2.29
	350	23.08	23.08	26.92	26.92	1.00
	360	23.08	19.23	51.92	5.77	1.20
	380	29.03	12.90	41.94	16.13	2.25

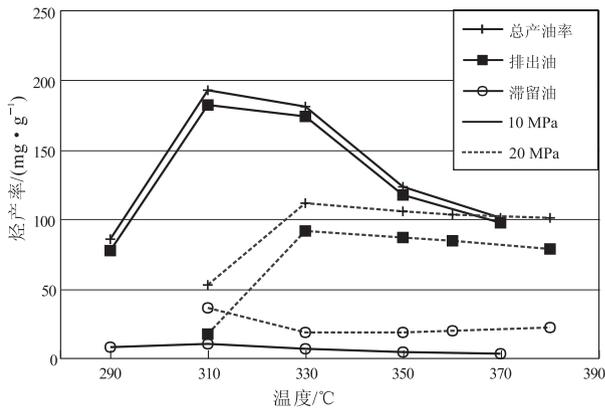


图3 不同压力条件下液态烃产率演化特征对比

Fig. 3 Comparison of yields of each fraction of oil under different pressures

最大产烃率为 193 mg/g; 20 MPa 压力条件下, 总产油率曲线表现为峰低而平缓, 样品生油高峰对应的温度延迟至 330 °C, 最大产烃率降低为 111 mg/g。另一方面, 源岩在较高压力条件下 (20 MPa) 的排出油产率相对下降, 而滞留液态烃产率相对升高, 从排烃的角度印证了压力增加使得烃源岩产烃量减少, 源岩排烃动力相对不足, 导致更多的烃类滞留于烃源岩内。源岩的排烃过程总是与其生烃过程相伴随, 生烃量是决定烃类排替能力的主控因素之一, 因而, 压力增加抑制了有机质的成熟生烃作用, 使得烃源岩生油曲线后移, 源岩有效排烃期增长, 主排烃期延迟。

压力增加对烃源岩生排烃过程的影响还体现在液态产物的族组成上。由表 2 与表 3 对比发现, 压力增加, 排出油中饱和烃含量增大, 而极性较强的芳烃、非烃和沥青质组分减少; 残留油中饱和烃和沥青质含量显著增大, 而芳烃和非烃含量均减小。根据 Lewan^[16] 实验, 加水热模拟过程中, 样品的干酪根含量逐渐降低, 排油量逐渐增大, 并在 350 °C 左右达到最大值; 此后由于油裂解, 排油量降低。与排油量对应的是残留在源岩中的沥青抽提物, 其含量与排油量变化趋势相同, 也是先增大、后减小, 但其峰值先于排油量到达, 一般解释为干酪根首先断开弱化学键生成沥青, 沥青进一步断开共价键形成自由基转化成石油。不同压力条件下族组成演化特征的对比结果证明, 压力增加抑制了干酪根向沥青物质的转换, 延缓了油气的生成, 使更多的烃类保存在烃源岩中。

封闭流体系统和水的存在, 是产生压力抑制作用的重要条件。在可逆化学反应中, 反应物与生成物的过剩与不足, 直接影响了反应速度和进程。自

然界有机质热降解生烃过程是不可逆的, 但在这一转化过程中, 生烃环境的封闭与开放, 使得反应物与生成物存在平衡与非平衡的状态。在开放条件下, 烃类可源源不断地从烃源岩中排驱出来, 热降解作用进程则快; 封闭条件导致有机质热演化产物的滞留, 热降解作用过程被延缓。而水的存在本身既可以抑制有机质的热演化, 又能显著降低粘土矿物的催化作用, 有利于促进压力对有机质热演化的抑制^[10]。这从机理上揭示了本实验中压力对生烃过程的影响, 而实际地质情况也证明了这一点。例如, 在我国渤海湾盆地、塔里木盆地和准噶尔盆地等^[10, 17-19] 均在深层 (大于 4 500 m) 发现了大量液态石油。郝芳等^[20] 在对莺歌海盆地超压系统进行的研究中也发现, 超压的抑制作用和伴生的流体滞留效应导致源岩有效排烃期增长, 主排烃期后移, 并导致烃源岩在不同历史时期、不同温度和不同成熟度条件下生成的烃类在烃源岩内累积。可见, 压力抑制作用增加了烃源岩中滞留分散液态烃的数量。

3 结论

1) 10 MPa 压力时, 烃源岩在 310 °C 左右达到生、排烃高峰, 排出油产率和总产油率最大值分别为 182.5, 193.4 mg/g, 各模拟温度点的排出油产率均大于残留油产率, 残留油产率一般小于 10 mg/g。

2) 20 MPa 压力时, 烃源岩达到生、排烃高峰所对应的温度为 330 °C, 排出油产率和总产油率最大值分别为 92.1, 111.4 mg/g; 除 310 °C 外, 排出油产率大于残留油产率, 残留油产率一般大于 20 mg/g。

3) 压力是有机质成熟过程中不可忽视的重要因素, 它的存在使得烃源岩成烃演化速度变慢, 液态窗范围扩大, 导致有机质热演化产物因缺少足够的排烃动力而不能有效排出以致滞留于烃源岩内。由此推断在深埋超压地层中, 仍有可能发育高丰度的液态烃, 从而为高演化阶段天然气的生成准备了充足的物质基础。

致谢: 本实验得到了中国科学院广州地球化学研究所王云鹏、卢家烂研究员以及中国科学院油气资源研究重点实验室郑建京研究员等专家的热情指导, 在此深表谢意!

参考文献:

- [1] 赵文智, 刘文汇. 高效天然气藏形成分布与凝析、低效气藏经济开发的基础研究[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 32-50.
- [2] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 1-6.

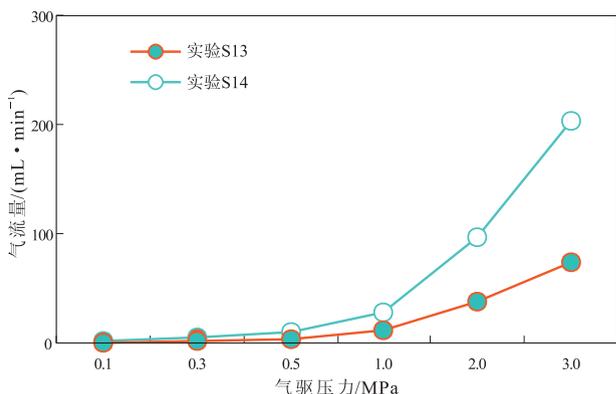


图8 不同上覆压力下岩心气体渗流特征

Fig. 8 Gas flow characteristics of cores under different overburden pressure

3.4 上覆压力

实验 S13, S14 的结果表明:上覆压力增加也会使气体流动阻力增加,上覆压力越大,在相同气驱压力下气流量越小(图8)。

4 结论

气体在致密岩心中渗流需要克服沿程摩阻,特别是在常规空气渗透率小于 $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩

心中,需要有较大的初始流动压差才能有效流动。

气体在致密岩心中的渗流特征受基质渗透率、含水饱和度、岩心长度、上覆压力等多种因素的影响。基质渗透率控制渗流能力,如果没有裂缝沟通,致密气藏自然产能将很低;含水饱和度对气体渗流影响很大,储层含水增加会造成产能大幅度下降;岩心长度增加摩阻,制约单井有效控制范围;上覆压力增加对岩心压实作用更强,降低气相渗流能力。

参考文献:

- [1] HOLDITCH S A. Tight gas sands[J]. JPT, 2006, 58(6): 85-90.
- [2] 国外致密砂岩气藏的勘探与开发:现状、地质特征及主要研究方向和技术[J]. 四川石油普查, 2000, 52(增刊): 2-32.
- [3] 杨建, 康毅力, 李前贵, 等. 致密砂岩气藏微观结构及渗流特征[J]. 力学进展, 2008, 38(2): 229-236.
- [4] 朱华银, 周娟, 万玉金, 等. 多孔介质中气水渗流的微观机理研究[J]. 石油实验地质, 2004, 26(6): 571-573.
- [5] 胡勇, 朱华银, 万玉金, 等. 大庆火山岩孔隙结构及气水渗流特征[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2007, 29(5): 63-65.
- [6] 胡勇, 朱华银, 陈建军, 等. 高、低渗“串联”气层供气机理物理模拟研究[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(3): 469-472.

(编辑 韩 或)

(上接第 591 页)

- [3] 刘文汇, 郑建京, 妥进才, 等. 塔里木盆地深层气[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 4-17.
- [4] 刘文汇, 张建勇, 范明, 等. 叠合盆地天然气的重要来源: 分散可溶有机质[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 1-6.
- [5] 刘文汇, 张殿伟, 高波, 等. 天然气来源的多种途径及其意义[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(4): 393-401.
- [6] LEWAN M D, WINTERS J C, MCDONALD J H. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales[J]. Science, 1979, 203(4383): 897-899.
- [7] 秦建中, 刘井旺, 刘宝泉, 等. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响[J]. 石油实验地质, 2002, 24(2): 152-157.
- [8] 王兆云, 程克明, 张柏生. 加水热模拟实验气态产物特征及演化规律研究[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(3): 36-42.
- [9] KENNEDY G C. Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures[J]. American Journal of Science, 1950, 248: 540-564.
- [10] 赵文智, 邹才能, 宋岩, 等. 石油地质理论与方法进展[M]. 北京: 石油工业出版社, 2006: 268-282.
- [11] 王兆云, 赵文智, 何海清. 超压与烃类生成相互作用关系及对油气运聚成藏的影响[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(4): 12-15.
- [12] MONTHIOUX M, LANDAIS P, DURAND B. Comparison between extracts from natural and artificial maturation

series of Mahakamdelta coals[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1/3): 299-311.

- [13] BRAUN R L, BURNHAM A K. Mathematical model of oil generation, degradation and expulsion[J]. Energy Fuels, 1990, 4(1): 132-146.
- [14] MCTAVISH R A. Pressure retardation of vitrinite diagenesis, offshore northwest Europe[J]. Nature, 1978, 271(5): 648-650.
- [15] PRICE L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: limits, evidence, characteristics, and possible controls[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(17): 3261-3280.
- [16] LEWAN M D. Laboratory simulation of petroleum formation: hydrous pyrolysis[G]// ENGEL M H, MACKO S A, eds. Organic geochemistry. New York: Plenum Press, 1993: 419-442.
- [17] 赵国欣. 烃源岩层中异常高压研究: 以渤海湾盆地东营凹陷古近系为例[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 340-344.
- [18] 张守春, 张林晔, 查明, 等. 压力抑制条件下生烃定量模拟实验研究: 以渤海湾盆地济阳凹陷为例[J]. 石油实验地质, 2008, 30(5): 522-526.
- [19] 程本合. 超压盆地热演化及其对油气勘探潜力的影响: 以南海北部陆缘盆地为例[J]. 石油实验地质, 2009, 31(1): 36-39.
- [20] 郝芳, 邹华耀, 方勇, 等. 超压环境有机质热演化和生烃作用机理[J]. 石油学报, 2006, 27(5): 9-18.

(编辑 韩 或)