

# 泥页岩不同介质中可溶有机质组成差异性 及对页岩油富集的意义

朱景修

(中国石化 河南油田分公司 勘探开发研究院 河南 南阳 473132)

**摘要:** 泥页岩中的有机质组成复杂,其差异性对于认识油气的生排烃和页岩油气的形成与富集机理具有重要意义。选择南襄盆地泌阳凹陷始新统核桃园组湖相泥页岩为研究对象,系统对比了其中不同介质(包括无机矿物和有机干酪根)中可溶有机质的组成与差异,并与页岩油和砂岩油相对比,分析差异性,讨论其地质地球化学意义。结果表明,泥页岩不同介质中可溶有机质的饱和烃组成差异性较小,难以区分,反映了页岩油气的源内生排烃过程,饱和烃自身各种化合物之间的极性差异不大;而芳烃组成差异明显,其中,有机介质中可溶有机质的芳烃组成与页岩油/砂岩油相当,而无机介质中可溶有机质的芳烃组成与页岩油/砂岩油差异较大,反映了油气生排烃的过程。据此,泥页岩在初次运移的排烃过程中,生成的烃类物质首先充满无机矿物基质孔隙,并满足矿物颗粒表面吸附后,进入烃源层内微裂缝和/或砂岩夹层而富集,这类油气资源即目前所谓的页岩油。

**关键词:** 可溶有机质; 排烃; 油气初次运移; 泥页岩; 页岩油; 泌阳凹陷; 南襄盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

## Composition difference of soluble organic matter in different media in mudstones and its significance for shale oil enrichment

Zhu Jingxiu

(Exploration and Development Research Institute of Henan Oilfield Branch Company, SINOPEC, Nanyang, Henan 473132, China)

**Abstract:** The composition of soluble organic matter in mudstones is complex and the study of composition difference is not only important to understanding hydrocarbon generation and expulsion processes, but also necessary for us to determine shale oil formation and accumulation mechanisms. Lacustrine shale of the Hetaoyuan Formation in the Biyang Sag of Nanxiang Basin was systematically studied to determine the composition difference of soluble organic matter from different media (including inorganic minerals and kerogen). The results were compared with shale oil and sandstone oil, and their geological and geochemical significance discussed. Results show that, it is mainly because of the similar polarity among various compounds of saturated hydrocarbon that we can hardly distinguish the difference of saturated hydrocarbon component of soluble organic matter in different media, which implies shale oil generation and expulsion processes in source rock. However, there are obvious variations of aromatic composition. The aromatic composition of soluble organic matter in organic medium is similar to shale oil/sandstone oil, but the aromatic composition of soluble organic matter in inorganic medium is different from shale oil/sandstone oil, which reflects the processes of hydrocarbon generation and expulsion. Accordingly, in the primary migration in mudstone, the generated hydrocarbons firstly filled inorganic mineral pores, after achieving the adsorption capacity of mineral particles, then entering into the micro-cracks in source rock and/or sandstone interlayer, finally forming oil and gas enrichment, which was the so-called shale oil.

**Key words:** soluble organic matter; hydrocarbon expulsion; primary migration; shale; shale oil; Biyang Sag; Nanxiang Basin

泥页岩是油气地质地球化学研究的重要对象,技术的进步,目前已开始把泥页岩作为目标开采油气,因为它是重要的烃源岩类型<sup>[1-2]</sup>,并且随勘探开发气,即所谓的页岩油气,这是当前石油地质地球化

收稿日期: 2016-04-01; 修订日期: 2016-06-07。

作者简介: 朱景修(1973—),男,高级工程师,从事油气勘探地质综合研究及管理工作。E-mail: 102527382@QQ.com。

基金项目: 中国石化科技部项目“泌阳凹陷陆相页岩油富集主控因素研究”(P13106)资助。

学研究的前缘与热点<sup>[3-7]</sup>。在此背景下,对泥页岩中的油气组成与聚集机理研究具有重要意义,因为这可以查明泥页岩生排烃过程中的变化,进而讨论页岩油气和常规油气的形成以及富集。

最近随页岩油气的兴起,相关研究不断深入,如根据岩石学研究,发现泥页岩具有较强的非均质性<sup>[6,8-10]</sup>,相应其油气赋存状态可能包括多种,总体可分为游离态和吸附态,具体又可分为基质矿物颗粒表面的吸附烃,孔隙中分散的游离烃,裂缝中聚集的游离烃,以及干酪根表面的吸附烃和干酪根网络内部的互溶烃,等等<sup>[3,5,8,11-12]</sup>。理论而言,因油气的形成与运移是一个连续渐进的过程<sup>[1,13]</sup>,因此这些不同赋存状态的有机质其组成必然有差异,查明这些差异对于认识油气成烃成藏机理具有重要意义。

据此,本文选择我国当前页岩油勘探最为成功的泌阳凹陷古近系核桃园组,采集泥页岩样品,力图通过对泥页岩进行化学处理,从而获得泥页岩不同介质中赋存的有机质,包括有机干酪根表面和干酪根网络孔隙中赋存的有机介质可溶有机质,以及无机矿物质表面和纳米/微米孔隙及微裂缝中的无机介质可溶有机质,剖析它们的组成及差异性,讨论地质地球化学指示意义。

## 1 样品与实验

### 1.1 样品

泥页岩样品采自泌阳凹陷深凹区程 2 井核三 3 段(图 1) 深度 2 816.5 m,其基本地球化学特征为,  $w(\text{TOC}) = 2.36\%$ ,  $S_1 = 2.09 \text{ mg/g}$ ,  $S_2 = 9.88 \text{ mg/g}$ ,

$T_{\text{max}} = 448 \text{ }^\circ\text{C}$ , 氯仿沥青“A”为  $707.72 \times 10^{-6}$ , 饱和烃含量为 56.44%, 芳烃为 15.18%, 胶质为 12.02%, 沥青质为 2.18%, 饱芳比为 3.72。干酪根、沥青“A”、饱和烃、芳烃、胶质、沥青质的碳同位素分别为:  $-27.4\text{‰}$ ,  $-28.5\text{‰}$ ,  $-29.2\text{‰}$ ,  $-27.8\text{‰}$ ,  $-27.1\text{‰}$ ,  $-27.8\text{‰}$ 。

此外,为对比分析,以讨论油气的整个形成演化过程,除了泥页岩样品外,还同时选择了页岩层系中产出的页岩油和砂岩油样品各 2 个。其中,页岩油采自业已开采的 BYHF 1 井和 BY2HF 井,产油层位均为核三 3 段;砂岩油一个是梨树凹地区的 B343 井核三 3 段原油,另一个来自双河地区的 SH417 井核三 3 段原油。

本次研究共涉及 7 个样品,即 2 个页岩油、2 个砂岩油、1 个页岩全岩抽提物和 2 个页岩处理物(有机和无机介质中赋存的有机质),样品信息见表 1。

### 1.2 方法

将采集的泌阳凹陷泥页岩粉碎至 60 目(0.037 mm)以下,样品分成 2 份,一份直接用三氯甲烷抽提,代表全岩抽提物可溶有机质,即表 1 中的 WR-66(总可溶有机质)。另一份样品先用 6M 盐酸除去碳酸盐,再用氢氟酸+盐酸除去硅酸盐,收集所有处理的酸液,用三氯甲烷萃取有机组分(视为无机矿物介质中可溶有机质,即表 1 中的 InO-66)。酸处理的残渣用三氯甲烷浸泡提取有机组分(视为有机干酪根介质赋存的可溶有机质,即表 1 中的 Org-66)。具体处理步骤如图 2。

(1) 酸处理: ①将泥页岩粉碎并过 60 目筛,称

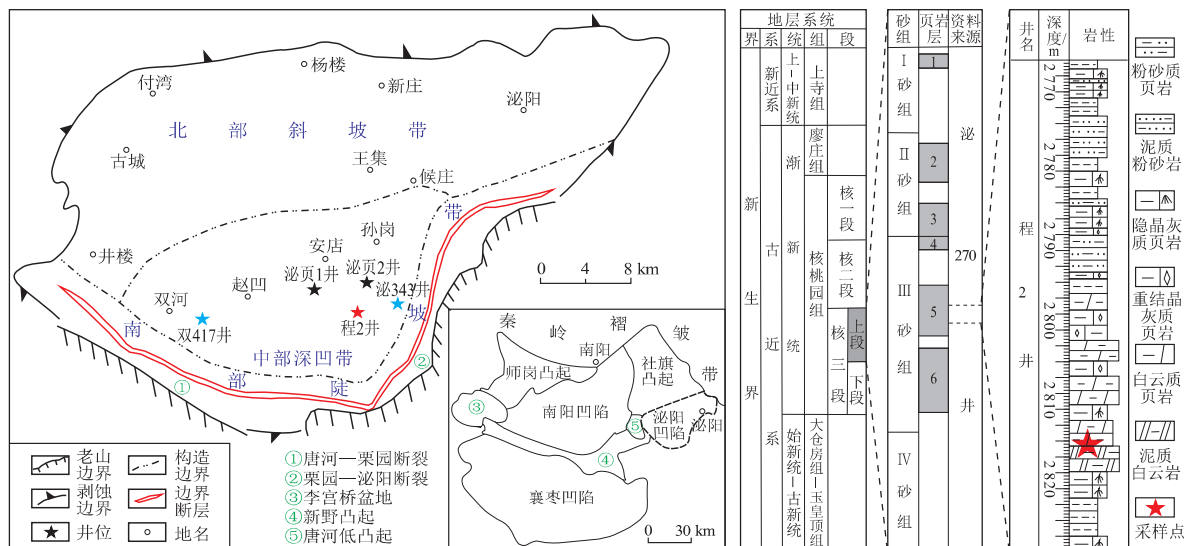


图 1 南襄盆地泌阳凹陷构造单元和样品位置

Fig.1 Geological structure of Biyang Sag, Nanxiang Basin and sampling locations

表1 南襄盆地泌阳凹陷核3段样品信息  
Table 1 Sample information from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag, Nanxiang Basin

样号	地区	井号	深度/m	样品类型
BY10	深凹区	泌页1	2 701.0~3 642.5	页岩油
BY20	深凹区	泌页2	2 728.0~2 844.0	页岩油
B3430	梨树凹	泌343	2 679.6~2 777.2	砂岩储层油
SH4170	双河	双417	1 732.8~1 773.0	砂岩储层油
WR-66	深凹区	程2	2 816.5	全岩抽提物
InO-66	深凹区	程2	2 816.5	无机矿物介质
Org-66	深凹区	程2	2 816.5	有机干酪根介质

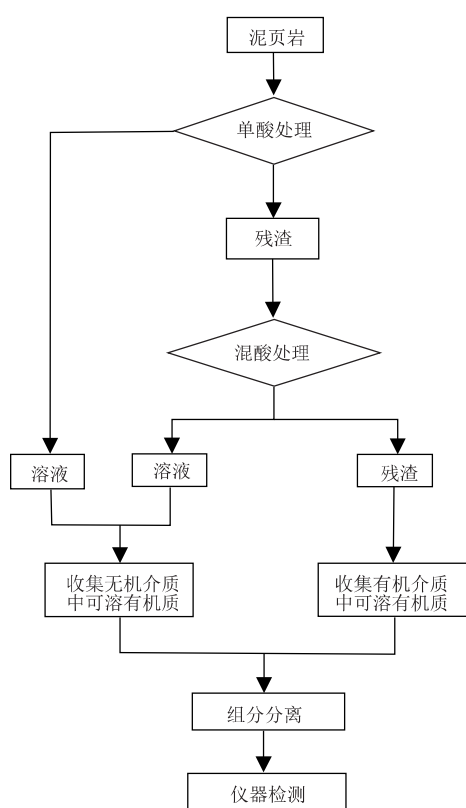


图2 页岩样品处理流程

Fig.2 Handling process for shale samples

取 100 g 样品置于塑料烧杯内,加蒸馏水充分润湿浸泡 4 h,倒去上部清水于玻璃烧杯内。②加 600 mL 的 6M 盐酸,在 50~60 °C 水浴锅内加热,并不时搅拌,使其充分反应,大于 2 h;倒去上部酸液于玻璃烧杯内,用蒸馏水清洗至弱酸性,静置 1~2 h,澄清后倒去上部清洗液于烧杯内。③加 240 mL 的 6M 盐酸,360 mL 的 40% 氢氟酸,在 50~60 °C 水浴锅内加热,并不时搅拌,使其充分反应,大于 2 h。倒去上部酸液于塑料烧杯内,用 1M 盐酸清洗 3 次,静置 1~2 h,澄清后倒去上部清洗液于塑料烧杯内。④加 600 mL 的 6M 盐酸,在 50~60 °C 水浴

锅内加热,并不时搅拌,使其充分反应,大于 2 h;倒去上部酸液于塑料烧杯内,用 1M 盐酸清洗 3 次,静置 1~2 h,澄清后倒去上部清洗液于塑料烧杯内。⑤加 240 mL 的 6M 盐酸,360 mL 的 40% 氢氟酸,在 50~60 °C 水浴锅内加热,并不时搅拌,使其充分反应,大于 2 h;倒去上部酸液于塑料烧杯内,用 1M 盐酸清洗 3 次,静置 1~2 h,澄清后倒去上部清洗液于塑料烧杯内。⑥加 600 mL 的 6M 盐酸,在 50~60 °C 水浴锅内加热,并不时搅拌,使其充分反应,大于 2 h;倒去上部酸液于塑料烧杯内,用蒸馏水清洗至弱酸性,静置 1~2 h,澄清后倒去上部清洗液于塑料烧杯内。

(2) 萃取富集:用三氯甲烷分别萃取残渣、盐酸处理液和硅酸处理液,并分别将萃取的有机相浓缩至 5 mL 左右,转移至 25 mL 的小烧杯内浓缩至干,以备色层用。

(3) 色层分离:样品用正己烷沉淀沥青质后,分别用正己烷、2:1 的二氯甲烷与正己烷混合溶剂淋洗出饱和烃、芳香烃,转移至色谱瓶以备仪器检测。

(4) 饱和烃和芳烃分析:饱和烃、芳香烃色谱—质谱分析均用 Agilent 7890A 和 Agilent 5973 (N) 台式色谱—质谱仪检测。分析条件:采用 DB-Petro(50 m×0.20 mm×0.50 μm),以 3 °C/min 速度自 80 °C 升温至 300 °C 恒温 20 min,载气为 He;EI 电流源 70 eV, MID 方式检测。该测试由中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 饱和烃组成差异性

系统的地球化学分析发现,7 个样品中有机质的饱和烃组成差异不如芳烃那么明显,饱和烃色谱图总体上比较相似,其各种地球化学参数虽有一定差异,但基本上在同一数量级内(与芳烃参数相比)(表 2 图 3 4)。

首先是反映有机质母源和沉积环境特征的典型参数,链烷烃的姥植比均在 0.5 左右,表明植烷占优势;萜烷分布样式很相似,均以 C<sub>30</sub> 藿烷为主峰,其次是 C<sub>29</sub> 藿烷,而长链三环萜烷含量都很低,C<sub>24</sub>-四环萜烷/C<sub>26</sub>-三环萜烷, T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>, 以及伽马蜡烷指数等参数都有相似的数值;甾烷中的 αααRC<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> 在 0.5 左右,以 C<sub>29</sub> 甾烷为优势。总体而言,页岩的全岩抽提物(WR-66)、无机介质(InO-66)和有机介质(Org-66)的这些参数特征更为接近。就是说,不管是赋存于泥页岩有机介质中的可

表 2 反映有机质来源、形成环境和热演化成熟度的参数

Table 2 Parameters reflecting organic sources, depositional environments and maturity

样品号	Pr/Ph	OEP	C <sub>24</sub> -四环 萜烷/C <sub>26</sub> - 三环萜烷	T <sub>s</sub> /T <sub>m</sub>	伽马蜡烷/ 藿烷	C <sub>29</sub> S/ (S+R)	C <sub>29</sub> ββ/ (αα+ββ)	ααRC <sub>27</sub> / C <sub>29</sub>
BY10	0.55	1.09	0.48	0.45	0.18	0.57	0.46	0.45
BY20	0.54	1.04	0.45	0.53	0.18	0.59	0.46	0.51
B3430	0.69	1.02	0.38	0.41	0.23	0.51	0.37	0.39
SH4170	0.45	1.23	0.53	0.33	0.18	0.49	0.37	0.69
WR-66	0.62	1.05	0.75	0.50	0.19	0.61	0.46	0.52
In0-66	0.57	-	0.85	0.52	0.19	0.61	0.45	0.53
Org-66	0.56	-	0.75	0.49	0.15	0.61	0.45	0.50

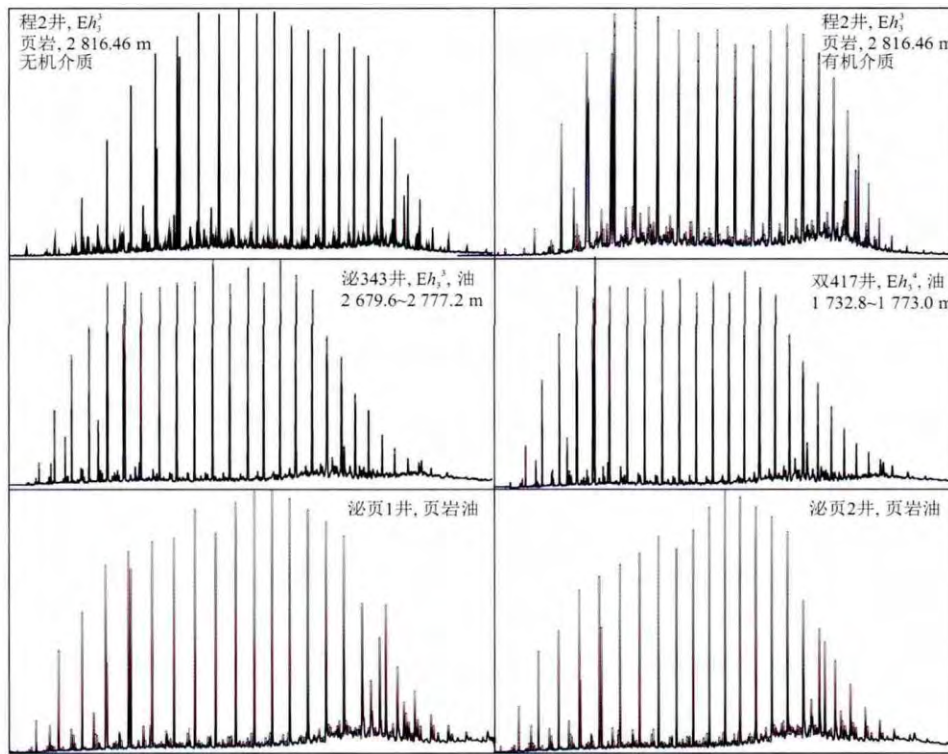


图 3 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段样品的饱和烃色谱图

Fig.3 GC for samples from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag, Nanxiang Basin

溶有机质 还是无机介质中的可溶有机质,或是它们的总和,其饱和烃馏分的组成差异不大。

其次对于反映有机质成熟度特征的典型参数,它们的 OEP 都在 1.0 附近(因页岩处理物样量少,没有做色谱分析),表明这些样品中的有机质都处于成熟阶段;甾烷的 2 个成熟度参数也可以很好地说明这点 [C<sub>29</sub>S/(S+R) 都在 0.50 以上, C<sub>29</sub>ββ/(αα+ββ) 也在 0.45 以上] 2 个储层油稍低一些,但差异仍不大。

即使是体现运移差异的低分子量化合物与高分子量化合物的比值,如 C<sub>27</sub>的 T<sub>s</sub>和 T<sub>m</sub>分别与 C<sub>35</sub>藿烷比值,或是低环数萜烷与高环数萜烷的比值,如三环萜烷与五环三萜烷比值,在无机介质

中、有机介质中以及页岩油和储层油中也都很接近(表 3)。前人研究表明,烃源岩在生排烃过程中会产生色层效应,具体体现在排出烃与残留烃相比,其饱和烃含量>芳香烃含量>非烃含量、正构烷烃主峰碳后移、类异戊二烯烃类含量小于同碳数正构烷烃、低环数少支链的甾萜烷含量比高环数多支链的高等<sup>[14-18]</sup>。然而,上述结果都是针对常规油气研究,即基于残留在烃源岩内部的可溶有机质和已经排出烃源岩、在砂岩储层中的原油/油砂抽提物比对所获得的结果,这相对于烃源岩内部不同介质中(页岩油气)的排烃作用,其运移距离要大得多,故而能够获得较好的色层效应,而烃源岩内部不同介质中的排烃作用所产生的地球化学效应,在

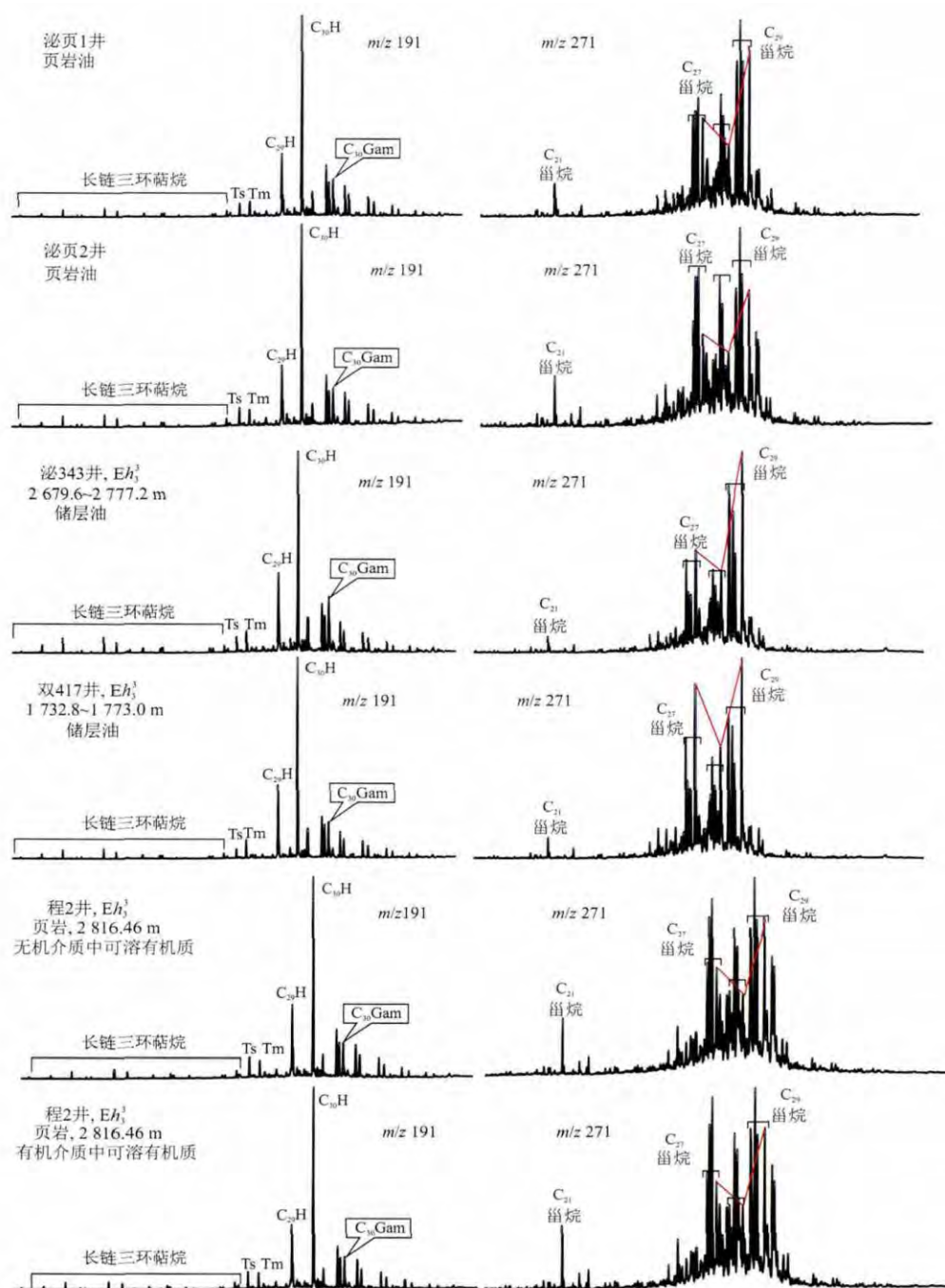


图 4 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段样品的萜烷和甾烷质量色谱图

Fig.4 GC-MS for samples from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag ,Nanxiang Basin

表 3 反映排烃差异的饱和烃参数

Table 3 Saturated parameters reflecting expulsion difference

样品号	三环萜烷/ 五环萜烷	甾烷/ 萜烷	( Ts+Tm) / C <sub>35</sub> ( R+S)	( C <sub>21</sub> TT+C <sub>23</sub> TT) / C <sub>35</sub> ( R+S)
BY10	0.07	0.19	3.01	0.51
BY20	0.08	0.19	3.60	0.64
B3430	0.10	0.24	3.45	1.03
SH4170	0.07	0.24	3.36	0.76
WR-66	0.08	0.21	4.01	0.73
InO-66	0.07	0.22	3.98	0.56
Org-66	0.07	0.22	4.26	0.67

注: TT 表示长链三环萜烷。

饱和烃方面表现得并不突出。

根据分子动力学原理和分子扩散效应,低分子量非一弱极性化合物易于脱离其吸附的介质,在介质中运移速度相对较快<sup>[19-22]</sup>。为了反映烃源岩层内排烃产生的分子地球化学效应,我们选择低分子量化合物与高分子量化化合物的比值来衡量。理论上,该比值在烃源岩不同介质中会有所变化。然而,由于烃源岩不同介质距离非常近(相对于烃源岩与储集岩之间),属于源内生排烃,加上饱和烃

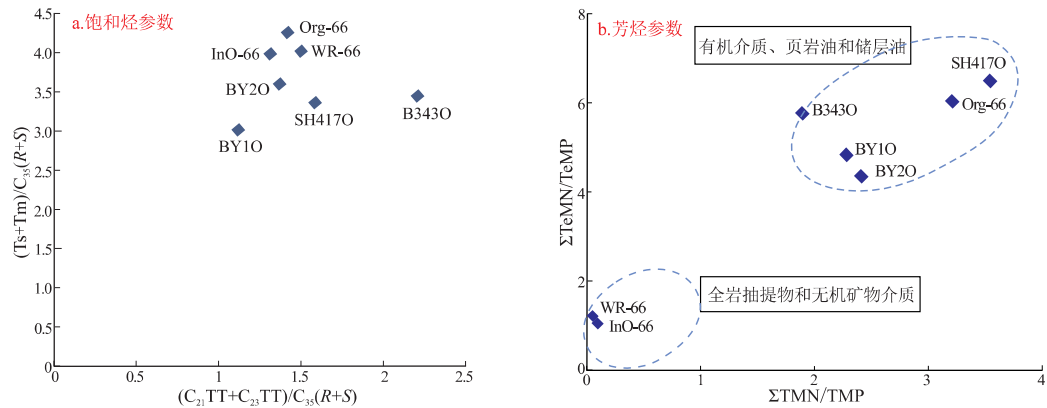


图 5 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段样品地球化学参数交汇图

TT: 长链三环萘烷; TMN: 三甲基萘; TMP: 三甲基菲; TeMN: 四甲基萘; TeMP: 四甲基菲

Fig.5 Geochemical parameter cross plots for samples from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag, Nanxiang Basin

本身各种化合物之间的极性差异不大,因此,根据饱和烃化合物的特征不能有效区分烃源岩不同介质中可溶有机质组成的差异性(表 3,图 5a),这是页岩油气形成与演化过程中的一个重要特征。

### 2.2 芳烃组成差异性

与泥页岩不同介质中可溶有机质的饱和烃组成差异小的特征(表 2 图 3 图 4 图 5a)不同,这些有机质的芳烃组成差异明显(表 4,图 5b)。如表 4,三甲基萘与三甲基菲的比值( $\Sigma TMN/\Sigma TMP$ ),2 个页岩油分别为 2.28(BY10)和 2.41(BY20),2 个砂岩储层油分别为 1.90(B3430)和 3.55(SH4170),而页岩有机介质中可溶有机质的该比值也高达 3.21(Org-66),但页岩无机介质中可溶有机质的该比值仅为 0.09(InO-66),与页岩全岩抽提物的比值相当(0.06,WR-66)。与此类似,四甲基萘与四甲基菲的比值( $\Sigma TeMN/\Sigma TeMP$ ),2 个页岩油分别为 4.82 和 4.34,2 个砂岩储层油分

别为 5.73 和 6.51,页岩有机介质中可溶有机质的该比值也高达 6.010,而页岩无机介质中可溶有机质的比值仅有 1.03(InO-66),与页岩全岩抽提物的比值相当(1.19,WR-66)。由于页岩无机介质和全岩抽提物的上述 2 个比值与页岩油和砂岩油以及页岩有机介质差异明显,使得萘系列和菲系列的总体比值( $\Sigma N/\Sigma P$ )也存在这种差异性,页岩有机介质、页岩油及砂岩油比页岩无机介质和全岩抽提物高出一个数量级(表 4)。萘系列与苯基萘系列的比值( $\Sigma N/\Sigma BN$ ),Org-66 高达 99.08, BY10 为 61.80, BY20 为 65.40, B3430 为 36.40, SH4170 为 47.64, 而 InO-66 仅有 3.47, WR-66 也只有 3.84; 单个化合物芴(flourene)与荧蒹(flouanthene)的比值( $F/FT$ ),Org-66 最高,为 6.48, BY10 为 4.41, BY20 为 5.50, B3430 为 3.24, SH4170 为 4.31, 而为 InO-66 仅有 0.10, WR-66 也只有 0.12(表 4)。这些化合物比值的差异性从它们相应的质量色谱图(图 6,7)上也可以看出,由它们做出的关系图(图 8)差异更是显而易见。

对于这种差异,无疑反映了烃类化合物从生成到排出烃源层所经过介质对不同极性化合物吸附性能的差异。理论而言,烃类化合物从干酪根断裂首先会吸附在干酪根表面,相比之下,二环萘比三环菲容易被干酪根吸附<sup>[17,23]</sup>,因此两者比值高;在满足干酪根吸附之后,进入到无机矿物质表面和纳米孔隙中,在充满页岩纳米孔隙之后离开并汇聚到页岩裂缝或夹层中,此时二环萘比三环菲较易离开<sup>[17,23]</sup>,所以两者比值较低。由于页岩纳米孔隙中的可溶有机质是页岩中可溶有机质的主体<sup>[24-27]</sup>,所以使得页岩抽提物的萘与菲比值也低。汇聚到页岩裂缝和夹层中的可溶有机质可能就是

表 4 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段样品芳烃地球化学参数  
Table 4 Aromatic parameters for samples from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag, Nanxiang Basin

样号	样品类型	TMN/TMP	TeMN/TeMP	$\Sigma N/\Sigma P$	$\Sigma N/\Sigma BN$	F/FT
BY10	页岩油	2.28	4.82	0.97	61.80	4.41
BY20	页岩油	2.41	4.34	0.99	65.40	5.50
B3430	砂岩储层油	1.90	5.73	0.70	36.40	3.24
SH4170	砂岩储层油	3.55	6.51	1.22	47.64	4.31
WR-66	全岩抽提物	0.06	1.19	0.07	3.84	0.12
InO-66	无机介质	0.09	1.03	0.05	3.47	0.10
Org-66	有机介质	3.21	6.01	1.27	99.08	6.48

注: TMN/TMP 为三甲基萘/三甲基菲; TeMN/TeMP 为四甲基萘/四甲基菲;  $\Sigma N/\Sigma P$  为萘系列/菲系列;  $\Sigma N/\Sigma BN$  为萘系列/苯基萘系列; F/FT 为单个化合物芴/荧蒹。

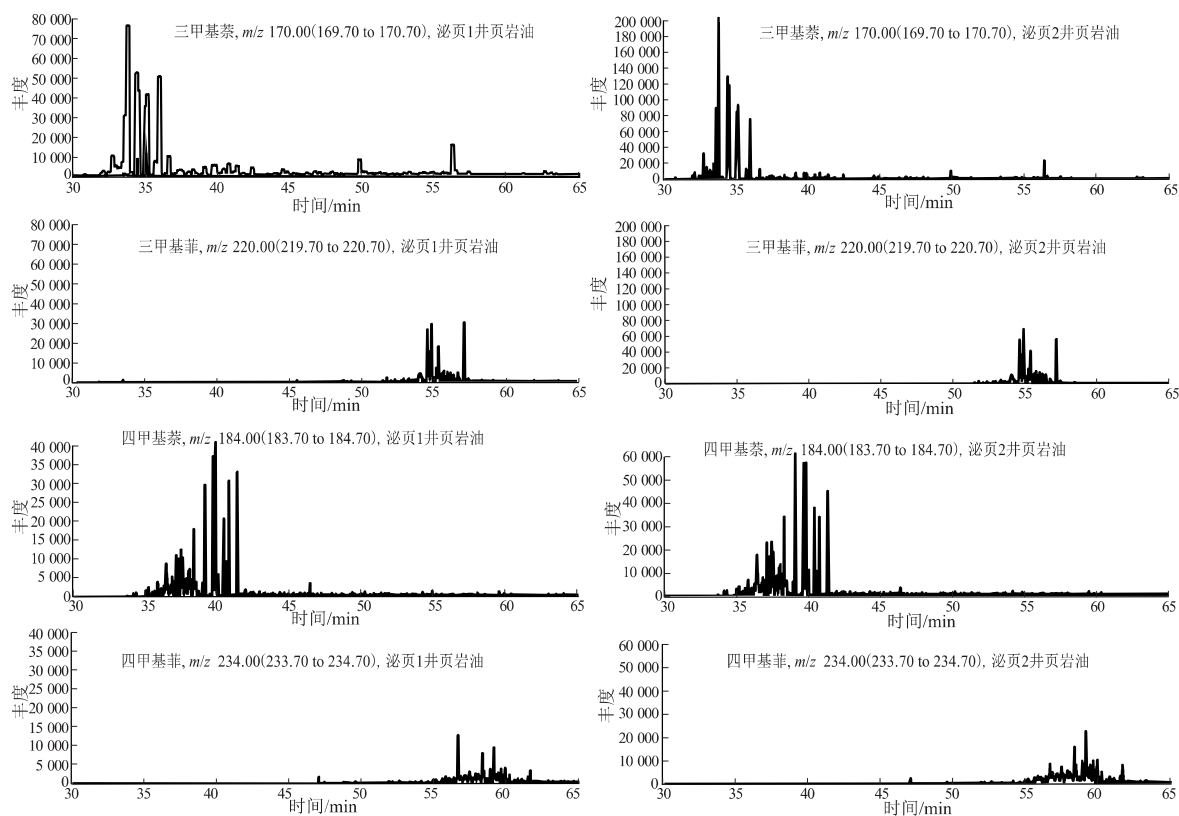


图 6 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段页岩油芳烃中多甲基萘和多甲基菲质量色谱图

Fig.6 Methylnaphthalenes and methylphenanthrenes GC for shale oils from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag , Nanxiang Basin

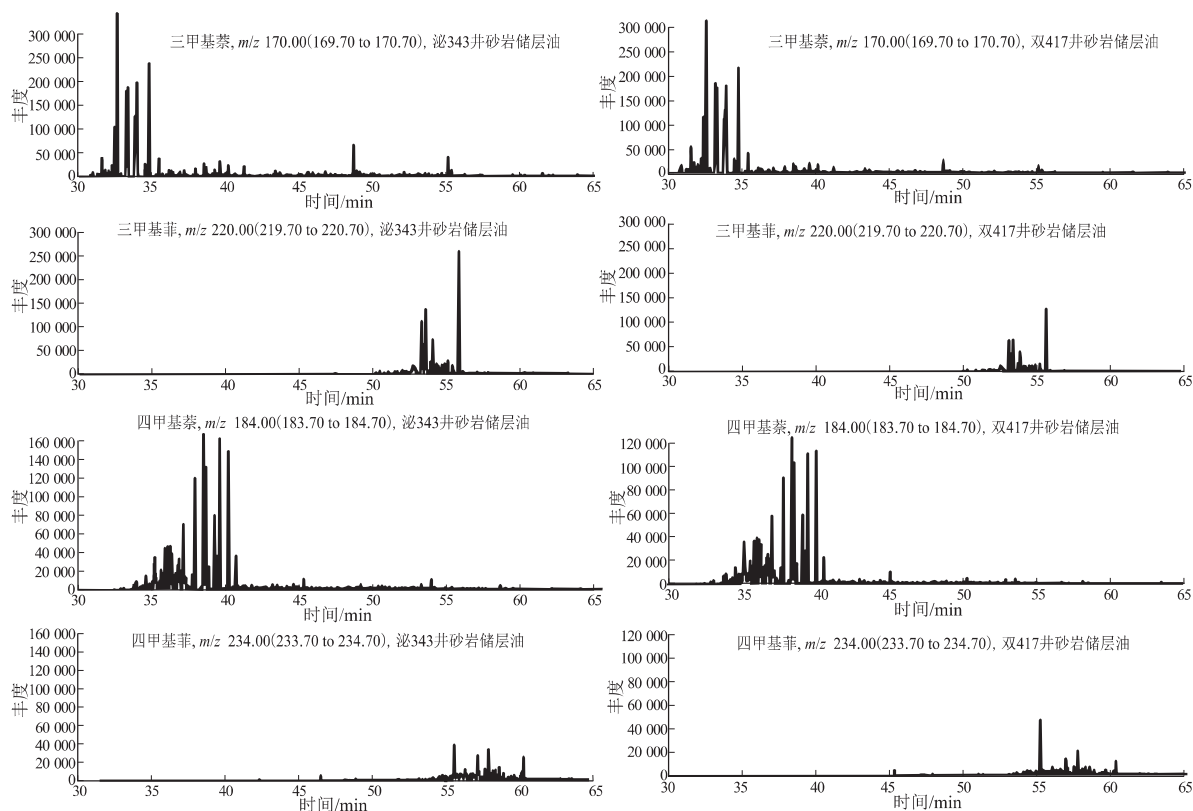


图 7 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段砂岩储层油芳烃中多甲基萘和多甲基菲质量色谱图

Fig.7 Methylnaphthalenes and methylphenanthrenes GC for sand oils from the 3rd section of the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag , Nanxiang Basin

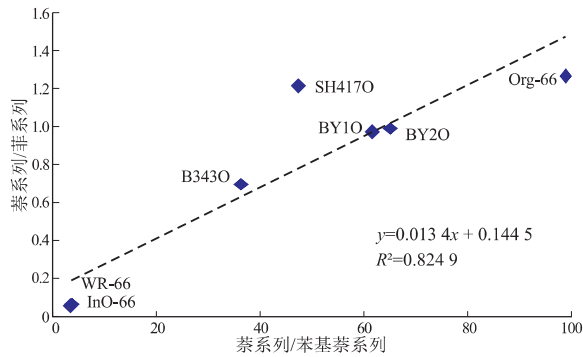


图 8 南襄盆地泌阳凹陷核三 3 段所有样品地化参数关系  
Fig.8 Naphthalene/phenanthrene and naphthalene/phenyl naphthalene series of all samples from the 3rd member of Hetaoyuan Formation in Biyang Sag, Nanxiang Basin

我们目前可以开采的页岩油,它的萘/菲比值当然高很多。

烃类化合物在满足页岩裂缝和夹层充填之后,最后排离页岩,进入砂岩,所以,砂岩油的萘/菲比值都很高,且与页岩油相当或高于页岩油。这些现象都是因为萘比菲容易被吸附、萘比菲容易运移<sup>[17, 23]</sup>所造成的结果。这种差异同样反映在二环的萘系列与三环的苯基萘系列的比值( $\Sigma N / \Sigma BN$ )上,也反映在三环的芴与四环的芘这样单个化合物的比值( $F/FT$ )上。

### 2.3 地质—地球化学意义

如上所述,泥页岩不同赋存状态有机质的组成差异主要表现在芳烃化合物,并且有机介质(干酪根)中的组成与泥页岩源内聚集的页岩油以及砂岩油相似,而与分散在泥页岩基质矿物孔隙中,即无机介质中的可溶有机质的组成差异明显,可能反

映烃类从干酪根中生成到排离烃源岩需要经过几个连续阶段。如图 9,烃类物质从脱离干酪根到排离烃源岩,可大致分为 4 个过程:(1)短侧链烃类从干酪根大分子中断裂,进入干酪根有机孔隙和附着在干酪根表面;(2)在充满干酪根内部孔隙和满足表面吸附之后脱离干酪根,进入无机矿物基质的纳米孔隙中和被吸附在矿物颗粒表面;(3)在充满无机矿物基质孔隙和满足矿物颗粒表面吸附后,进入烃源层微裂缝和夹层(和或有机质含量较低的相邻烃源岩);(4)在充满烃源岩微裂缝和夹层充填后排离烃源岩,进入邻近储集岩,完成油气初次运移,开始油气二次运移。

### 3 结论

(1) 泥页岩不同介质中可溶有机质在芳烃组成上存在一定差异性,而饱和烃组成比较相似。在饱和烃组中,无论是反映母源性质的参数,还是指示母质形成环境的参数,在有机介质和无机介质中的可溶有机质组成变化都不大,甚至与页岩油和储层油也在同一数量级内波动。而芳烃组成中,由于环数差异,存在极性差异,使得它们在泥页岩有机介质和无机介质中含量有明显的差别。

(2) 烃类物质从脱离干酪根到排离烃源岩,可分为 4 个过程,即:第一步进入干酪根有机孔隙和附着在干酪根表面;第二步进入无机矿物基质的纳米孔隙中和被吸附在矿物颗粒表面;第三步进入烃源层微裂缝和夹层(和或有机质含量较低的相邻烃源岩);第四步进入储集岩,完成油气初次运移,开始油气二次运移。

(3) 页岩油的富集发生在烃源岩源内排烃的

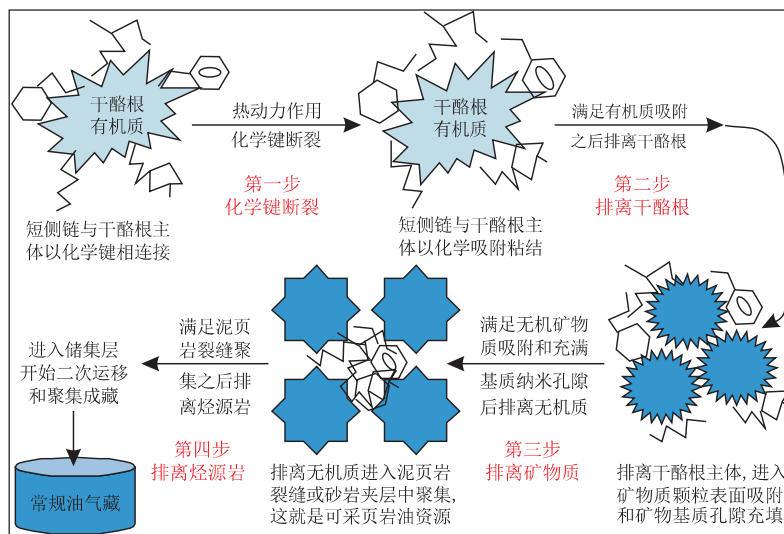


图 9 烃类源内微运移过程示意

Fig.9 Diagram showing hydrocarbon micro-migration in shale



第三步,即页岩的微裂缝和夹层中的油气资源,而分散在页岩纳米孔隙和吸附在无机矿物质表面的液态烃资源,在目前技术条件下很难被开采利用,赋存在有机孔隙和表面的液态烃同样难以解脱出来。这也可能是目前页岩油井开采不能持续稳产的原因之一。

#### 参考文献:

- [1] Tissot B P ,Welte D H.Petroleum formation and occurrence [M]. 2nd ed.Germany: Springer-Verlag ,1984.
- [2] Yang Ruofei ,Cao Jian ,Hu Guang ,et al.Organic geochemistry and petrology of Lower Cretaceous black shales in the Qiangtang Basin , Tibet: Implications for hydrocarbon potential [J].Organic Geochemistry ,2015 ,86: 55-70.
- [3] Katz B ,Lin Fang.Lacustrine basin unconventional resource plays: Key differences [J].Marine and Petroleum Geology ,2014 ,56: 255-265.
- [4] Bryndzia L T ,Braunsdorf N R.From source rock to reservoir: The evolution of self-sourced unconventional resource plays [J].Elements ,2014 ,10( 4) : 271-276.
- [5] Jarvie D M.Shale resource systems for oil and gas: Part 1—Shale-gas resource systems [C]//Breyer J A.Shale reservoirs—Giant resources for the 21st century: AAPG Memoir 97.Tulsa: AAPG , 2012: 69-87.
- [6] Jarvie D M.Shale resource systems for oil and gas: Part 2—Shale-oil resource systems [C]//Breyer J A.Shale reservoirs—Giant resources for the 21st century: AAPG Memoir 97.Tulsa: AAPG , 2012: 89-119.
- [7] Badies B ,Vetö I.Source rocks and petroleum systems in the Hungarian part of the Pannonian Basin: The potential for shale gas and shale oil plays [J].Marine and Petroleum Geology ,2012 ,31 ( 1) : 53-69.
- [8] Chen Lei ,Lu Yongchao ,Jiang Shu ,et al.Heterogeneity of the Lower Silurian Longmaxi marine shale in the southeast Sichuan Basin of China [J].Marine and Petroleum Geology ,2015 ,65: 232-246.
- [9] Qiu Xinwei ,Liu Chiyang ,Mao Guangzhou ,et al.Major ,trace and platinum-group element geochemistry of the Upper Triassic non-marine hot shales in the Ordos Basin ,Central China [J].Applied Geochemistry ,2015 ,53: 42-52.
- [10] Wilhelms A ,Larter S R ,Leythaeuser D ,et al.Recognition and quantification of the effects of primary migration in a Jurassic clastic source-rock from the Norwegian continental shelf [J].Organic Geochemistry ,1990 ,16( 13) : 103-113.
- [11] Zhang Xuejun ,Xu Xingyou ,Wang Yongshi ,et al.Relationship between heterogeneity of source rocks and genetic mechanism of abnormally high pressure [J].Science China Earth Sciences , 2013 ,56( 11) : 1971-1976.
- [12] Zou Caineng ,Zhang Guosheng ,Yang Zhi ,et al.Concepts ,characteristics ,potential and technology of unconventional hydrocarbons: On unconventional petroleum geology [J].Petroleum Exploration and Development ,2013 ,40( 4) : 413-428.
- [13] Hunt J M.Petroleum geochemistry and geology [M].2nd ed.New York: W. H. Freeman ,1995.
- [14] Berg R R ,Gangi A F.Primary migration by oil-generation microfracturing in low-permeability source rocks: Application to the Austin chalk ,Texas [J].AAPG Bulletin ,1999 ,83( 5) : 727-756.
- [15] Jia Wanglu ,Wang Qiuling ,Liu Jinzhong ,et al.The effect of oil expulsion or retention on further thermal degradation of kerogen at the high maturity stage: A pyrolysis study of type II kerogen from Pingliang shale ,China [J].Organic Geochemistry ,2014 , 71: 17-29.
- [16] Ritter U.Fractionation of petroleum during expulsion from kerogen [J].Journal of Geochemical Exploration ,2003 ,78 - 79: 417-420.
- [17] Esemé E ,Littke R ,Krooss B M ,et al.Experimental investigation of the compositional variation of petroleum during primary migration [J].Organic Geochemistry ,2007 ,38( 8) : 1373-1397.
- [18] Leythaeuser D ,Schaefer R G ,Radke M.Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area ,North Sea. I: Gross composition of C<sub>15+</sub>-soluble organic matter and molecular composition of C<sub>15+</sub>-saturated hydrocarbons [J].Geochimica et Cosmochimica Acta ,1988 , 52( 3) : 701-713.
- [19] Esemé E ,Littke R ,Krooss B M ,et al.Experimental investigation of the compositional variation of acyclic paraffins during expulsion from source rocks [J].Journal of Geochemical Exploration , 2006 ,89( 13) : 100-103.
- [20] Sandvik E I ,Young W A ,Curry D J.Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption [J].Organic Geochemistry ,1992 ,19( 13) : 77-87.
- [21] Stainforth J G.Practical kinetic modeling of petroleum generation and expulsion [J].Marine and Petroleum Geology ,2009 , 26( 4) : 552-572.
- [22] Bennett B ,Chen M ,Brincat D ,et al.Fractionation of benzocarbazoles between source rocks and petroleum [J].Organic Geochemistry ,2002 ,33( 5) : 545-559.
- [23] Leythaeuser D ,Radke M ,Willsch H.Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area ,North Sea. II: Molecular composition of alkylated naphthalenes ,phenanthrenes ,benzothiophenes and dibenzothiophenes [J].Geochimica et Cosmochimica Acta ,1988 , 52( 12) : 2879-2891.
- [24] Löhr S C ,Baruch E T ,Hall P A ,et al.Is organic pore development in gas shales influenced by the primary porosity and structure of thermally immature organic matter? [J].Organic Geochemistry ,2015 ,87: 119-132.
- [25] Furmann A ,Mastalerz M ,Schimmelmann A ,et al.Relationships between porosity ,organic matter ,and mineral matter in mature organic-rich marine mudstones of the Belle Fourche and Second White Specks formations in Alberta ,Canada [J].Marine and Petroleum Geology ,2014 ,54: 65-81.
- [26] Romero-Sarmiento M F ,Ducros M ,Carpentier B ,et al.Quantitative evaluation of TOC ,organic porosity and gas retention distribution in a gas shale play using petroleum system modeling: Application to the Mississippian Barnett shale [J].Marine and Petroleum Geology ,2013 ,45: 315-330.
- [27] Romero-Sarmiento M F ,Ducros M ,Carpentier B ,et al.Predicting TOC ,organic porosity and gas retention distribution in a shale-gas system using petroleum basin modelling [C]//AAPG Annual Convention and Exhibition. Long Beach ,California , USA: AAPG ,2012.

(编辑 徐文明)