

非常规天然气

干酪根溶解理论及其在页岩气评价中的应用探索

陈晓明, 李建忠, 郑 民, 郑 曼

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:通过引入干酪根溶解理论及其在此基础上发展而来的生烃、排烃模型,指出Ⅱ型干酪根在较高演化程度(转换率 $>75\%$)下,液态烃(C_{6-15+})的排烃效率高于 69% ,气态烃(C_{1-5})的排烃效率高达 97% 。计算得到Ⅱ型干酪根在高演化阶段的滞留气量(非页岩总滞留量)为 $2.84\text{mg/g}_{\text{TOC}}$ 。由于干酪根溶解理论模型所得干酪根滞留气量间接反映页岩中吸附气所占比例不大,而由有机质降解,成岩作用(如蒙脱石向伊利石转换)或者构造运动而形成的孔隙和裂缝中的游离气含量较高,是页岩气产量的主力贡献。在页岩气区带优选及井位选择时需要特别重视寻找微米—纳米孔及天然微裂缝发育的“甜点区”。

关键词:干酪根溶解理论;排烃;页岩气;吸附气;游离气

中图分类号:TE132.2

文献标识码:A

文章编号:1672-1926(2012)01-0014-05

引用格式:Chen Xiaoming, Li Jianzhong, Zheng Min, *et al.* Kerogen solution theory and its exploratory application in shale gas assessment[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(1):14-18. [陈晓明, 李建忠, 郑民, 等. 干酪根溶解理论及其在页岩气评价中的应用探索[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(1):14-18.]

0 引言

页岩气是指主体位于暗色泥页岩或高碳泥页岩中,以游离或吸附状态为主要存在方式的天然气。在页岩气藏中,天然气也存在于夹层状的粉砂岩,粉砂质泥岩,泥质粉砂岩,甚至砂岩地层中,为天然气生成之后在源岩层内就近聚集的结果,表现为典型的“原地”成藏模式^[1]。干酪根中生成的烃类气体满足自身饱和和吸附后,在压力梯度作用下进行分子扩散,由于干酪根网络的微孔扩散到烃浓度相对较低的基质孔隙空间,随埋深地温不断升高烃类也不断解吸,在毛细管力和生烃压力作用下,在较大孔隙中集结并流动。随着更多天然气源源不断地生成,越来越多的游离相气体无法全部保留于页岩内部,从而产生以生烃膨胀作用为基本动力的天然气“逃逸”作用^[1]。部分游离相气体最终排出源岩层,或进入与页岩间互出现的以粉—细砂岩类为主的低孔、低渗透层,还有一部分则滞留在页岩的孔隙和裂缝中。

概括来讲,目前的研究认为页岩中的气体主要有 2 种存储方式:①通过物理或者化学作用吸附于有机质(也包括物理化学共同作用而吸附)或者储存于有机质内;②游离于由有机质降解、成岩作用或者构造运动所形成的孔隙和裂缝中^[2]。而页岩气的勘探生产价值取决于其中游离气和吸附气的含量。游离气的含量是多变量动态函数,与干酪根的生气量(丰度、类型、演化程度)、排烃门限(岩性、成岩作用、成烃作用、排烃作用)、源储配置关系、构造条件(区域动力、构造挤压力)、经历的热演化史(孔隙度和油裂解条件)等众多因素相关联^[3]。而吸附气含量受温度、压力等环境因素影响,在相同情况下,吸附气量高低与有机质含量呈正相关关系^[4]。

然而,目前页岩的等温吸附实验主要采纳煤层气的研究手段,其适用性值得商榷,尚不能确定等温吸附实验或者说 Langmuir 理论是否适用于页岩的含气性评价,主要存在以下问题:①煤层气与页岩气

收稿日期:2011-06-24;修回日期:2011-08-09.

基金项目:国家重大专项“043”项目(编号:2008ZX05043)资助.

作者简介:陈晓明(1986-),男,江苏太仓人,硕士研究生,主要从事油气资源评价研究. E-mail:gage0716@yahoo.com.cn.

赋存及富集主控因素不同^[5],煤与页岩在有机组分、粘土矿物含量及水含量等方面不同;②页岩气的开发生产是在典型深度的压力条件下,吸附量与压力之间并没有强烈的函数相关性^[6](图1);③粘土矿物是页岩重要矿物组成,在经过平衡水处理后,水与粘土矿物之间产生较为复杂的过程,对实验结果产生较大影响^[7];④页岩矿物颗粒较细,以微米—纳米孔为主,进行吸附实验时究竟应该粉碎至什么粒级,以及所带来的比表面变化对页岩吸附气的影响,都有待进一步研究。

随着我国页岩气研究的不断深入,以及四川盆地威远—长宁产业化示范区的建立,页岩气资源潜力研究是我国开拓天然气勘探领域与实现工业生产的关键。而在页岩吸附气表征研究方面存在的问题将影响页岩气资源潜力评价,因此本文探索性地从干酪根溶解角度,来探讨页岩吸附气量大小。

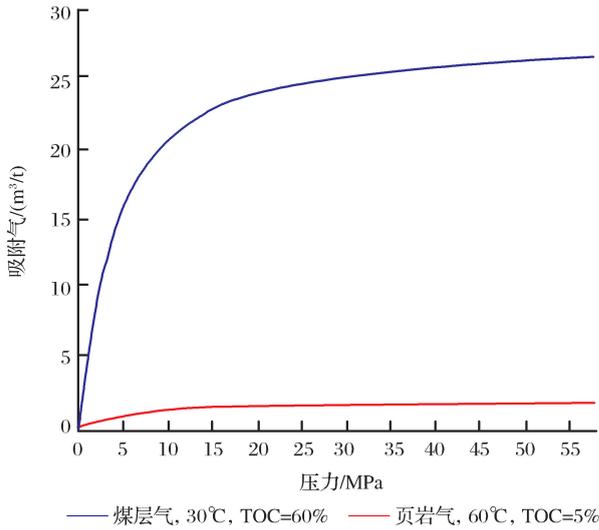


图1 页岩气和煤层气吸附曲线的差别^[6]

1 干酪根溶解理论的基本原理

干酪根溶解理论也称溶胀理论,就是小分子化合物溶解吸附在聚合物(如干酪根)中之后,干酪根体积会增加,干酪根中的溶胀现象比较普遍。在干酪根溶解理论中,一种化合物在一种聚合体中的溶解性(即溶解能力的大小)用溶解性参数 δ 来定义,也称为Hildebrand参数^[8],其定义如下:

$$\delta = \left[\frac{\Delta E - R \times T}{V_m} \right]^{1/2} (\text{cal/cm}^2)^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中: ΔE 为蒸发1 mol分子需要的能量; R 为气体常数; T 为绝对温度; V_m 为摩尔体积。

一般来说,化合物的摩尔体积 V_m 越小,蒸发需要的能量 ΔE 越高,其溶解性参数 δ 就越大。芳烃

族组分的 δ 值约在7.8~8之间,饱和烃的 δ 值约在7~7.2之间,干酪根的 δ 值约在9.5~10之间,与饱和烃相比大多数的芳烃和非烃化合物具有更高的极性, δ 值更加接近干酪根^[9]。

当大量的有机物分子溶解在干酪根中之后,绝大多数干酪根都会表现出“溶胀”现象。溶剂的 δ 值与干酪根的 δ 值越接近,溶胀程度越大,干酪根溶解(吸收)的有机物也就越多。用 δ 值逐渐增大的有机溶剂来测试干酪根的 δ 值,溶胀现象先增加后下降,溶胀最大时溶剂的 δ 值就是干酪根的近似的 δ 值。溶胀率 Q_v 的定义公式如下:

$$Q_v = V_s / V_i \quad (2)$$

式(2)中: V_s 为溶胀之后的体积; V_i 为溶胀之前的初始体积。

由式(3),通过调整 S_c 和 d ,方程会赋予每种化合物一个溶胀率 Q_v 。其中 d 是测定溶胀率过程中曲线的标准差。 δ_c 和 δ_k 分别是烃类分子和干酪根的 δ 值, S_c 是干酪根溶胀的比例系数。

$$Q_v = S_c \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{d} \exp \left[-0.5 \left(\frac{\delta_c - \delta_k}{d} \right)^2 \right] \quad (3)$$

考虑干酪根体系溶胀时的弹性应变能,Clifford等^[10]又在干酪根溶解理论基础上建立了一套干酪根排出、滞留烃类组分和数量的精确定量模型,表征了干酪根在不同烃类溶剂或溶剂混合物下的溶胀特性。在该理论模型中,用摩尔体积 V_i 、溶解参数 δ_i 来表征各溶剂组分 i ;用溶解参数 δ_o 、交联密度 η (摩尔数/体积)、原始溶胀体积分数 V_{eq} 来表征干酪根网状体系。干酪根由 V_{eq} 膨胀至 V_o 时,溶剂分子受到的弹性应力 π_{el} ,由 η 和 V_{eq} 确定:

$$\pi_{el} = RT\eta(V_o^{1/3} V_{eq}^{2/3} - V_o) \quad (4)$$

式(4)中:原始溶胀体积分数 V_{eq} 代表了无弹性应力时的溶胀量;交联密度 η 反映了干酪根成熟过程中化学键断裂和形成的总量。

当单相的溶剂混合物接触干酪根,溶剂组分 i 被选择性吸附于干酪根网状体系中,从而在溶剂混合物体系(Liq System)与干酪根—吸附溶剂混合物体系(Kerogen-(abs) System)之间形成两相平衡。用 $\{x_i, y_i\}$ 代表溶剂组分 i 在Liq和K-(abs)中的摩尔分数,建立相平衡方程式如下:

$$\begin{aligned} \ln x_i + \ln(V_i / V_{liq} + V_i b_{i,liq}) &= \ln y_i \ln(V / V_{abs}) \\ &+ \ln(1 - V_o) - (1 - V_o) V_i / V_{abs} \\ &+ V_i b_{i,k-abs} + V_i \pi_{el} / RT \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)中: V_i 是溶剂 i 的摩尔体积。

Liq和K-(abs)两相之间以及溶剂组分 i 之间

相互作用参数 $b_{i,k,abs}$ 和 $b_{i,liq}$ 由溶解理论给出:

$$b_{i,liq} = (\delta_i - \delta_{liq})^2 / RT \quad (6)$$

$$b_{i,k,abs} = (\delta_i - [(1 - V_o)\delta_{abs} + V_o\delta_o])^2 / RT \quad (7)$$

由于各溶剂组分 i 的 δ_i 和 V_i 已知,而表征干酪根的热力学参数 δ_o 、 η 、 V_{eq} 也可以通过实验测定。因而通过求解方程式(4)、式(5)、式(6)、式(7),可以得到 K-(abs) 中的组分以及干酪根的溶胀量 $1/V_o$, 即可以确定干酪根中滞留的烃类组分及其量的大小。

干酪根溶解是影响排烃效率和化学分馏的一个重要因素,尤其在以非陆相有机质来源为主的海相烃源岩中,排烃作用受控于干酪根对烃类分子的吸附作用,干酪根的溶解作用是影响排烃效率的主要因素^[9],因此一些国外学者^[10-11]运用该理论来研究排烃作用。

2 干酪根溶解理论的应用及在页岩吸附气评价中的探索

以 II 型干酪根为例,实验测得 II 型干酪根 ($I_{H_0} = 650\text{mg/g}_{\text{TOC}}$) 在不同转化率 [转化率 = $(I_{H_0} - I_H)/I_{H_0}$] 时溶解参数 δ_o , 交联密度 η , 原始溶胀体积分数 V_{eq} (图 2), 可见 δ_o , V_{eq} , η 值随热演化的增加而增大,意味着干酪根滞留能力的下降,伴随着大量烃的排出。运用 Clifford 等^[10]的模型,计算的结果表明在 25% 转化率时原始溶胀体积、交联密度、溶解参数都较低,干酪根滞留能力大于生烃能力,没有发生排烃。在 50% 转化率时,滞留烃和排出烃的化学分异作用显著,排出烃中的极性化合物相对较少。而随着成熟度增加,干酪根的 δ_o 值升高,使得极性 NSO 烃类与非极性烃类的分异作用减弱,极性 NSO 烃类也因滞留能力减弱而逐渐排出。演化程度更高时,排出烃类组分与生成烃类的组分越来越接近。在较高演化程度(转化率 > 75%) 下,液态烃 (C_{6-15^+}) 的排烃效率高于 69% (图 2), 这一结论与其他学者^[2,12-14]的研究结果(50%~70%) 一致。气态烃 (C_{1-5}) 的排烃效率高达 97%。通过模型计算可得 II 型干酪根在高演化阶段滞留气量为 2.84mg/g_{TOC}。

吸附气主要是以物理或者化学作用吸附于有机质表面的气体。吸附气量高低与有机质含量呈正相关关系^[4]。另外,Geoffrey^①对 Woodford 和 Green River 页岩样品进行了实验研究,其研究表明,干酪根自身的吸附能力远高于页岩整体。因此,页岩的吸附能力主要是由于干酪根对气体的吸附作用控

制的,用干酪根溶解理论模型求得的干酪根滞留气量在一定程度上反映了页岩的吸附气量。

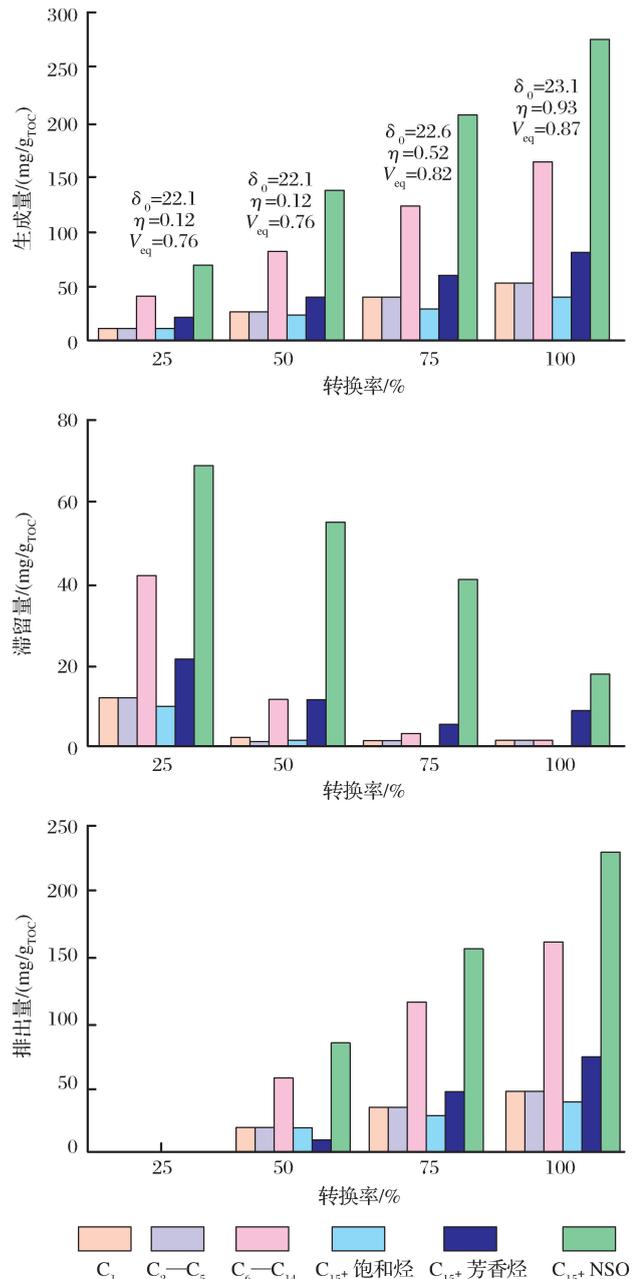


图 2 II 型干酪根 ($I_{H_0} = 650\text{mg/g}_{\text{TOC}}$)

生烃、排烃定量模型^[10]

对于 II 型干酪根,在高演化阶段滞留气量为 2.84mg/g_{TOC} (约 0.1m³/t_{岩石}, TOC 值为 2%~3%),与四川盆地 CX1 井 8 个页岩岩心含气量实验结果^[4](解析温度 70 °C)具有较强可比性。CX1 井的含气量为 0.08~0.25m³/t,平均为 0.15m³/t(表 1)。

① Geoffrey S E. Shale Gas Exploration and Development in the United States: Progress and Problems. United States Geological Survey, 2011.

但是,四川盆地 W201 井、N201 井现场测试数据表明,TOC 值在 2%~3% 之间的页岩总含气量在 2~3 m³/t 之间。相比而言,把 2.84 mg/g_{TOC} 的干酪根滞留气量作为吸附气,结果明显偏小,某种程度上可反映出吸附气量在页岩总含气量中所占比例不大。

表 1 四川盆地 CX1 井志留系页岩含气量
(解析温度 70℃)

序号	深度/m	TOC/%	含气量/(m ³ /t)
1	20	1.34	0.08
2	30	2.61	0.18
3	50	1.96	0.13
4	70	2.09	0.10
5	80	1.8	0.16
6	100	2.38	0.11
7	110	4.64	0.25
8	120	5.9	0.20

事实上,W201 井龙马溪组页岩实测充气孔隙度与 TOC 值之间存在很好的相关关系(图 3),表明在 TOC 值相对较高的有利页岩段,含气量高主要是由于高 TOC 值页岩段页岩孔隙空间易被充注,气体充满度高,而并非随 TOC 值增加吸附气贡献大。另外,根据美国典型页岩气井生产历史数据(图 4)得知,第一年产量递减率为 82%,大部分产量由第一年产出。而且相关研究表明,初期快速产出的气体干燥系数较高,碳同位素组成较轻,而有机质优先吸附湿气和¹³C 同位素的气体,说明最初快速产出的主要为游离气。

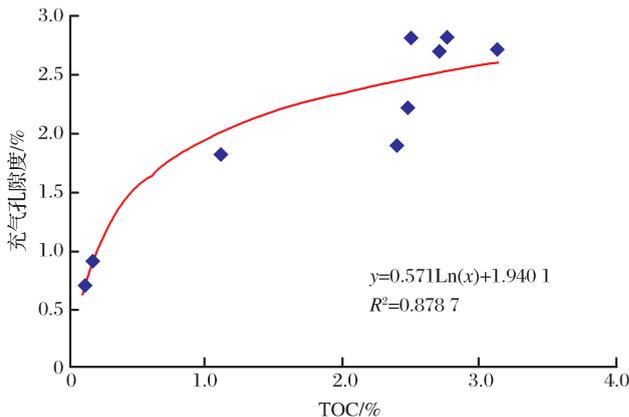


图 3 W201 井龙马溪组页岩 TOC 与充气孔隙度关系

综上所述,笔者认为页岩中吸附气所占比例不大,而由有机质降解、成岩作用(如蒙脱石向伊利石转换)或者构造运动而形成的孔隙和裂缝中的游离气含量较高,是页岩气产量的主力贡献。在后期重复压裂改造储层后,吸附气逐渐解析才被开采出来。因此,

页岩气有利区带优选及井位选定时,需要特别关注微米—纳米孔隙及天然微裂缝发育的“甜点区”。

该理论模型未考虑压力变化对参数值的影响,“干酪根滞留气量”所表达的物理意义与“吸附气”毕竟有所差异,其机理差异性需要进一步解释。此外,本文只是以 II 型干酪根为例来研究,事实上不同干酪根类型的溶解参数 δ_0 、交联密度 η 、原始溶胀体积分数 V_{eq} 都不同,因而滞留气体的能力也不同。因此,不同地质背景,不同沉积环境及成岩条件下形成的页岩,其含气性特征可能还需进一步研究。

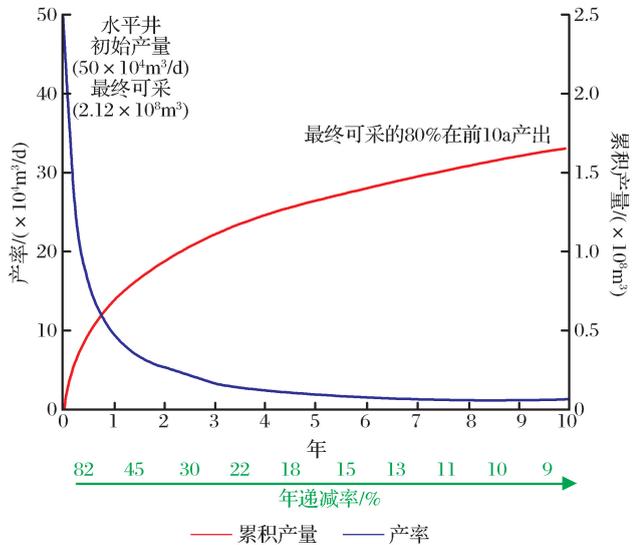


图 4 美国典型页岩气井生产历史数据^①

3 结论

(1) 归纳介绍了干酪根溶解理论以及在其基础上发展而来的生烃、排烃模型。并指出 II 型干酪根在较高演化程度(转换率 > 75%)下,液态烃(C₆₋₁₅₊)的排烃率高于 69%,气态烃(C₁₋₅)的排烃率高达 97%。

(2) 鉴于在页岩中运用等温吸附实验分析方法出现的问题,探索性地用干酪根溶解理论模型所得干酪根滞留气量来表征吸附气。表明页岩中吸附气所占比例不大,而由有机质降解、成岩作用(如蒙脱石向伊利石转换)或者构造运动而形成的孔隙和裂缝中的游离气含量较高,是页岩气产量的主力贡献。寻找微米—纳米孔隙及天然微裂缝发育的“甜点区”是页岩气有利区带优选及定井位时需要特别重视的。

不同地质背景,不同沉积环境及成岩条件下形成的页岩,其干酪根类型及页岩微观结构等存在差

^① Geoffrey S E. Shale Gas Exploration and Development in the United States: Progress and Problems. United States Geological Survey, 2011.

异,其含气性特征也各有千秋,需要进一步研究,本文观点也尚需实践结果进一步检验。

参考文献 (References)

- [1] Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng, *et al.* Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24(7): 51-58. [张金川, 金之钧, 袁明生, 等. 页岩气成藏机理和分布[J]. *天然气工业*, 2004, 24(7): 51-58.]
- [2] Daniel M J, Ronald J H, Tim E R, *et al.* Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475-499.
- [3] Wang Zhaoyun, Zhao Wenzhi, Zhang Shuichang, *et al.* Origin of deep marine gas and oil cracking gas potential of Paleozoic source rocks in Tarim basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(1): 153-161. [王兆云, 赵文智, 张水昌, 等. 深层海相天然气成因与塔里木盆地古生界油裂解气资源[J]. *沉积学报*, 2009, 27(1): 153-161.]
- [4] Wang Shejiao, Wang Lansheng, Huang Jinliang, *et al.* Accumulation conditions of shale gas reservoirs in Silurian of the upper Yangtze region[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 45-50. [王社教, 王兰生, 黄金亮, 等. 上扬子区志留系页岩气成藏条件[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 45-50.]
- [5] Jiang Wenli, Zhao Suping, Zhang Jinchuan, *et al.* Comparison of controlled factors for coalbed methane and shale gas Accumulation[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2010, 21(6): 1057-1060. [姜文利, 赵素平, 张金川, 等. 煤层气与页岩气聚集主控因素对比[J]. *天然气地球科学*, 2010, 21(6): 1057-1060.]
- [6] Wang Feiyu, He Zhiyong, Meng Xiaohui, *et al.* Occurrence of shale gas and prediction of original gas in-place (OGIP) [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(3): 501-510. [王飞宇, 贺志勇, 孟晓辉, 等. 页岩气赋存形式和初始原地气量 (OGIP) 预测技术[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(3): 501-510.]
- [7] Fang Junhua, Zhu Yanming, Wei Wei, *et al.* Preliminary study of abnormalities of shale isotherm adsorption experiment [J]. *Tuha Oil & Gas*, 2010, 15(4): 317-320. [方俊华, 朱炎铭, 魏伟, 等. 页岩等温吸附异常常初探[J]. *吐哈油气*, 2010, 15(4): 317-320.]
- [8] Hildebrand J H. Solubility of Non-electrolytes [M]. New York: Reinhold Publish Corporation, 1936.
- [9] Ulrich R. Solubility of petroleum compounds in kerogen implications for petroleum expulsion [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 319-326.
- [10] Clifford C W, Howard J F, Simon R K, *et al.* Method for Predicting Petroleum Expulsion: US, 20100161302 [P]. 2010-06-24.
- [11] Ulrich R. Fractionation of petroleum during expulsion from kerogen [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 78/79: 417-420.
- [12] Zhao Wenzhi, Wang Zecheng, Wang Hongjun, *et al.* Geological characteristic of largemid scale gas fields discovered recently in China and natural gas prospecting in the early 21st Century [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2005, 16(6): 687-692. [赵文智, 汪泽成, 王红军, 等. 近年来我国发现大中型气田的地质特点与 21 世纪初天然气勘探前景[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(6): 687-692.]
- [13] Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, *et al.* Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(2): 1-7. [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): 1-7.]
- [14] Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Wang Hongjun, *et al.* Further discussion on the connotation and significance of the natural gas relaying generation model from organic materials [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(2): 129-135. [赵文智, 王兆云, 王红军, 等. 再论有机质“接力成气”的内涵与意义[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(2): 129-135.]

Kerogen Solution Theory and Its Exploratory Application in Shale Gas Assessment

CHEN Xiao-ming, LI Jian-zhong, ZHENG Min, ZHENG Man

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

Abstract: This article introduces the kerogen solution theory as well as a hydrocarbon expulsion model on its basis and brings forward the conclusions as follows. As to the kerogen (Type II) of high matured ($TR_{HI} > 75\%$), the expulsion efficiency of oil (C_{6-15+}) exceeds 69% and the expulsion efficiency of gas (C_{1-5}) can reach as high as 97%. The result calculated shows that the gas retained in high matured kerogen (Type II) is about 2.84 mg/g_{TOC} (not total gas content of shale). The writers explore to apply the kerogen solution theoretical model to indirectly characterize the content of adsorbed gas and come to the conclusion that gas adsorbed in shale accounts for a small proportion. While the content of free gas within pore or fracture created through diagenesis (like montmorillonite transforming to illite), kerogen degrading or structural activity is high, making a significant contribution to the production of shale gas. Therefore, much more importance should be attached to finding the "sweet spots" where micro-nanopores and nature micro-fractures develop in the activity of shale gas exploration & development.

Key words: Kerogen solution theory; Hydrocarbon expulsion; Shale gas; Adsorbed gas; Free gas.