

文章编号: 0253-2697(2018)05-0541-13 DOI:10.7623/syxb201805005

鄂尔多斯盆地延长组 7 段页岩全组分定量生烃模拟及原油可动性评价

王 强^{1,2} 彭平安¹ 张文正³ 刘金钟¹ 于赤灵¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广东广州 510640; 2. 中国科学院大学 北京 100049;
3. 中国石油长庆油田公司勘探开发研究院 陕西西安 710018)

摘要:页岩油和致密油是中国目前油气勘探的热点,页岩生烃模拟实验可为此类油气资源勘探提供重要数据。以鄂尔多斯盆地延长组 7 段(长 7 段)页岩为例,利用金管-高压釜模拟生烃装置,系统研究了 II 型有机质在与“生油窗”对应的成熟度范围(Easy R_o 0.7%~1.6%)内生烃产物中的气体烃(C_{1-5})、轻烃(C_{6-14})、重烃(C_{14+})、各族组分,以及生烃残渣的地球化学特征。发现长 7 段页岩在生油期可同时生成 2.35~103.91 mL/g 的气体烃和 10.83~88.24 mg/g 的轻烃。重烃的生成高峰对应的 Easy R_o 约为 1.0%,与其中的饱和烃、芳烃和非烃的高峰产率对应的成熟度非常接近。重烃中沥青质的产率在 Easy R_o 约 1.35% 后开始下降,说明沥青质在此后才开始大量裂解与固化。而对原油物性影响很大的轻重比[(气体烃+轻烃)/重烃]及气油比[气体烃/(轻烃+重烃)]随成熟度增加而不断增大,其增速分别在 Easy R_o 为 1.05%~1.15% 之后明显变快。在生油过程中,长 7 段页岩残渣 HI 值和 H 元素的大量减少、干酪根固体碳同位素的变重均发生在 Easy R_o 约 1.00% 之前。干酪根碳同位素的变化相对较小,在鄂尔多斯盆地可以作为母源指标。通过对生烃产物中 6 种常见生物标志物成熟度参数的对比,证实多环芳烃成熟度参数中的甲基菲指数(MPI)和甲基菲比值(F1)在整个生油窗内都与成熟度有很好的线性相关性,可用于鄂尔多斯盆地母源为长 7 段页岩的原油成熟度判别。生烃产物的各地球化学特征变化节点、以及成熟度指标可用于鄂尔多斯盆地长 7 段页岩油或相关致密油资源的可采性评价。

关键词:延长组 7 段;金管-高压釜系统;生烃模拟;全组分分析;页岩油生成;生油窗后期;成熟度指标

中图分类号: TE122.1 **文献标识码:** A

Quantitative full-component hydrocarbon-generating simulation and crude oil mobility evaluation of shale in 7th Member of Yanchang Formation, Ordos Basin

Wang Qiang^{1,2} Peng Ping'an¹ Zhang Wenzheng³ Liu Jinzhong¹ Yu Chiling¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Changqing Oilfield Company, Shaanxi Xi'an 710018, China)

Abstract: Shale oil and tight oil are current hot spots of oil and gas exploration, and the shale hydrocarbon-generating simulation experiment can provide important information for the exploration of these oil and gas resources. Taking the shale in 7th Member of Yanchang Formation (Chang-7 Member), Ordos Basin, the gold tube-autoclave hydrocarbon-generating simulator is used to systematically study the Type-II organic matter, the gaseous hydrocarbon (C_{1-5}), light hydrocarbon (C_{6-14}), heavy hydrocarbon (C_{14+}), other components of hydrocarbon-generating products in the maturity range (Easy R_o 0.7%-1.6%) corresponding to “oil-generation window”, and the geochemical characteristics of hydrocarbon generation residues. It is found that in the shale of Chang-7 Member during oil-generation period, gaseous hydrocarbons of 2.35-103.91 mL/g and light hydrocarbons of 10.83-88.24 mg/g are produced simultaneously. The peak yield of heavy hydrocarbons corresponds to Easy R_o of 1.00%, closely approaching to the maturities corresponding to the peak yield of saturated hydrocarbons, aromatics and non-hydrocarbons. Moreover, the asphaltene yield of heavy hydrocarbons starts to decline after reaching the Easy R_o of 1.35%, reflecting subsequent large scale of asphaltene cracking and solidification. However, the light/heavy ratio (gaseous hydrocarbon/light hydrocarbon) and gas/oil ratio (light hydrocarbon/heavy hydrocarbon) vital for physical property of crude oil are continuously increasing as the

基金项目:中国科学院战略先导项目(XDB10010201)和国家自然科学基金项目(No. 41621062)资助。

第一作者:王 强,男,1987 年 10 月生,2010 年获中山大学地球科学系学士学位,现为中国科学院广州地球化学研究所博士研究生,主要从事原油生物标志物、油源对比和生烃模拟研究工作。Email: qiangwang_gig@163.com

通信作者:彭平安,男,1960 年 11 月生,1982 年获浙江大学地球化学专业学士学位,1991 年获中国科学院广州地球化学研究所博士学位,现为中国科学院广州地球化学研究所研究员、中国科学院院士,主要从事油气地球化学与环境地球化学相关研究工作。Email: pinganp@gig.ac.cn

maturity getting higher, and the increasing rates are evidently accelerated after Easy R_o of 1.05%-1.15%. During oil-generating process, the massive loss of HI and H element of shale residue and the kerogen solid carbon isotope becoming heavier occur prior to Easy R_o of 1.00%; the kerogen solid carbon isotope changes less, and can be taken as an original source index in Ordos Basin. Through comparing six kinds of common biomarker maturity parameters in the hydrocarbon-generating products, it is validated that MPI and F1 among the PAH maturity are linearly correlated to maturity in the whole oil-generating window, and can be used to identify the crude oil maturity in the shale of Chang-7 Member in Ordos Basin. The change nodes of various geochemical characteristics of hydrocarbon-generating products and the maturity indexes can be applied to the exploitability assessment for shale oil or correlative tight oil in 7th Member of Yanchang Formation, Ordos Basin.

Key words: 7th Member of Yanchang Formation; golden capsule-autoclave system; hydrocarbon-generating simulation; full-components analysis; shale oil generation; later oil-generating window; maturity index

引用:王强,彭平安,张文正,刘金钟,于赤灵.鄂尔多斯盆地延长组7段页岩全组分定量生烃模拟及原油可动性评价[J].石油学报,2018,39(5):541-553.

Cite: WANG Qiang, PENG Ping'an, ZHANG Wenzheng, LIU Jinzhong, YU Chiling. Quantitative full-component hydrocarbon-generating simulation and crude oil mobility evaluation of shale in 7th Member of Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(5): 541-553.

生烃过程实验模拟可分为开放体系、封闭体系和半开放半封闭体系3种类型,其主要应用于烃源岩、干酪根、原油的热演化模拟,以及油气资源评价等^[1-4]。开放体系以岩石热解仪为代表,可以简单、直接地分析烃源岩或干酪根各成熟阶段的裂解产物(组分)变化,但无法模拟产物的二次裂解^[5]。封闭体系以金管-高压釜和石英管热模拟系统为代表,既可模拟各种含有机质样品的直接生烃过程,也可模拟产物的二次裂解,对有机质生烃过程的重现性更好,产物的定量也更精准^[5-7]。半开放半封闭体系一般由一系列短期封闭体系构成,即每完成一次封闭反应则排出产物,再进行下一步封闭反应,直到达到预定成熟度为止^[8]。这种体系综合了前两种体系的优缺点,但操作复杂。金管-高压釜热模拟系统属于典型的封闭体系,其不仅能保证有机质热演化全程封闭,还能模拟压力对生烃的影响^[9-11]。近年来,这一套系统在非常规油气研究领域应用颇多^[4,12-14],主要集中在干酪根后期生烃(气)和原油裂解生烃(气)等层面,但专门针对干酪根生油高峰阶段的细致模拟研究尚少^[15]。

致密油和页岩油作为重要的非常规油气资源,其定义一直存在争议^[16-19],但其烃源岩有机质丰度高、类型好、储层致密(孔隙度、渗透率低)这些特征却被一致认可^[20-23]。两种油气藏的生成和聚集取决于多种地质条件,而其开发则主要受制于储层物性。虽然工程技术的突破在一定程度上克服了储层致密的限制,但储层中原油的高丰度和良好的流动性也是实现致密油和页岩油有效开发的重要地质条件。页岩中原油的丰度与有机质的含量、类型、成熟度、排烃效率等有关,在业界讨论较多,其物理性质则受母源类型和成熟度双重控制^[24]。对于特定的页岩,母源类型变化较小,最终控制原油性质的因素主要是成熟度。烃源岩在生油窗

内成熟度的提高,可使原油产物组分中轻质组分(气体烃和轻烃)的含量上升,使原油主动/被动流动性增强^[25-27]。因此致密油和页岩油的开发甜点区应为原油成熟度偏高、轻质组分多且保存良好的区域。由于这两类组分易在开发过程中散失,因此现场定量评价原油中气体与轻烃的含量是非常困难的。由于原油在生油窗范围性质变化大,过去较大成熟度范围的模拟实验难以观察生油窗内产物组分的细致变化,因此有必要重新进行实验研究。如果能在实验的基础上,建立成熟度与原油组分的关系,一方面可为致密油和页岩油的开发提供成熟度的限定条件,另一方面也可弥补现场与实际样品定量评价的不足。

此外,中国致密油和页岩油的母源主要是湖相有机质,且处在生油高峰^[16-17,28-29],由于烃源岩中镜质体的缺失和残余油的干扰,镜质体反射率的直接测量非常困难且难以测准^[30]。在生油高峰,原油中的主要生物标志物成熟度参数也基本失效^[31]。因此,利用实际样品建立的成熟度与组分的对应关系也可能是不准确的,而模拟实验可以从另一个侧面提供类似数据,达到相互校验、相互补充的目的。

鄂尔多斯盆地具有非常可观的致密油和页岩油资源量,是中国非常规油气藏的典型盆地,主要含油层集中在延长组7段(长7段)及其临近的延长组6段、延长组8段^[16,21,32-35]。因此笔者以鄂尔多斯盆地为例,采用金管-高压釜封闭模拟系统,选取长7段下部低成熟度的页岩样品,在生油阶段内进行模拟生烃。在对实验结果详细剖析之后,建立鄂尔多斯盆地长7段烃源岩成熟度与真实轻质组分之间的关系,并论证一套适合于鄂尔多斯盆地有效的较高热演化阶段油-源成熟度指标。该研究成果对鄂尔多斯盆地乃至其他地区的页岩油或致密油开发甜点区预测有一定的参考价值。

1 样品与实验

1.1 实验样品

页岩样品采自中国铜川市金锁关镇淌泥河村新鲜露头剖面(N 35° 14' 23.39", E 109° 3' 25.34"), 属长7段下部富有机质黑色页岩。该页岩样品有机碳含量高(TOC为24.57%), 生烃潜力较大(氢指数HI为464 mg/g; S₁为4.81 mg/g, S₂为113.92 mg/g, S₃为0.54 mg/g), 氢/碳原子比为1.09, 氧/碳原子比为0.06。T_{max}为435℃, 属于II型(I-II混合型)有机质^[36-37]。据Guo等^[38]的研究, 页岩T_{max}值较低, 镜质体反射率约为0.7%, 可以推测其处于低成熟阶段^[22]。长7段页岩的矿物组成主要为石英、长石和黏土矿物, 其中石英+长石含量约60%, 黏土矿物含量约30%, 而碳酸盐矿物含量在10%以下^[38]。页岩被粉碎至80~120目后, 直接用岩石粉末进行模拟生烃过程, 以保证模拟实验不仅反映热成熟作用对干酪根生烃的影响, 也能显示页岩中矿物质对干酪根生烃的催化作用^[39-40], 并使模拟实验结果与实际地质条件下的生烃过程更接近。

1.2 实验流程

将500~800 mg岩石粉末装入金管(6 mm×60 mm, 一端已密封), 用氩气驱替其中的空气, 在氩气+常温水浴条件下焊实另一端。然后将金管装入高压釜, 在50 MPa水压下, 以预设的升温程序加热, 进行模拟生烃。金管-高压釜实验的其他步骤及设备原理可详见文献^[7, 41]。

分别进行了快速(20℃/h)和慢速(2℃/h)2种不同升温速率的模拟实验。快速升温程序为: 5 h内由室温升至100℃, 再以20℃/h升至460℃; 慢速升温程序为: 10 h内由室温升至250℃, 再以2℃/h升至430℃。2种升温速率的模拟实验均包含10个取样温度点(表1), 对应成熟度范围0.7%~1.6%(Easy R_o), 涵盖了烃源岩主要的生油阶段。其中每个温度点有2个平行样品, 用于不同项目的分析。需要说明的是, 因模拟生烃残渣中的镜质体较少且较小, 反射率难以测准, 笔者根据Sweeney和Burnham^[42]的方法, 计算出实验各温度点对应的Easy R_o, 以此代表各演化阶段的真实成熟度。

生烃模拟后, 采用一套平行金管样品进行气体GC定量分析, 然后用二氯甲烷抽提、分离金管中的可溶有机质和残余固体。再依次对可溶有机质进行总体称重[作为重组分产物(C₁₅₊)的产率], 硅胶-氧化铝层析柱分离族组分并分别称重。其中饱和烃、芳烃进行GC-MS分析。最后对残余固体进行岩石热解测试, 并

提取其中的干酪根, 分析干酪根的C、H、O元素组成及总碳同位素比值变化。而另一套金管被放置在8 mL玻璃瓶中, 加入含n-C₂₄D₅₀内标的二氯甲烷溶液, 然后用钢针扎破, 加盖后密闭条件下浸泡24 h, 最后将溶液进行气相色谱分析, 对产物中的轻烃(C₆—C₁₄)进行定量分析。

1.3 实验仪器

烃源岩热解分析使用的是Rock-eval VI型岩石热解仪。生烃模拟的核心装置——金管-高压釜设备由中国科学院广州地球化学研究所自主研发。气体成分和碳同位素分析分别由Agilent 7890 GC和Agilent 6890N GC-GV IRMS完成, 载气为He, 色谱柱为CP-Poraplot Q(30 m×0.25 mm×0.25 μm), GC检测器为FID, 柱箱加热程序为: 保持70℃初始温度6 min, 以15℃/min加热至180℃, 最后保持5 min。饱和芳组份GC-MS分析在Agilent 7890 GC-5975 MS上完成, 载气为He, 色谱柱为HP-5MS(30 m×0.32 mm×0.25 μm), 柱箱升温程序为: 保持60℃初始温度2 min, 以3℃/min加热至300℃, 最后保持15 min。轻烃色谱分析在另一台Agilent 7890 GC上进行, 载气为N₂, 色谱柱为Varian CP-Sil 5 CB(50 m×0.32 mm×0.40 μm), 检测器为FID, 升温程序为: 保持35℃初始温度2 min, 再以3℃/min升温至300℃, 最后恒温10 min。干酪根元素分析和固体碳同位素分析分别在Vario El Cube型元素分析仪和在Finigan同位素比值质谱仪(Delta XL Plus EA-IRMS)上完成。

2 实验结果

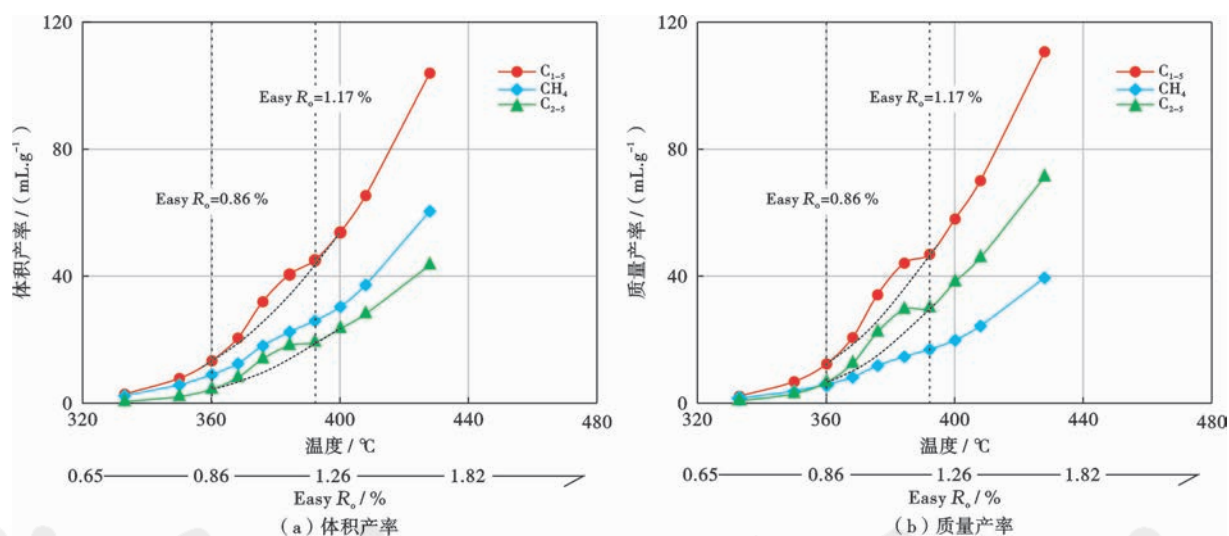
2.1 生烃产物的产率变化

2.1.1 气体烃产率(C₁₋₅)

长7段富有机质页岩中有机质属于II型, 在生油窗内仍具有较强的生气能力。由于快速和慢速模拟实验各自的温度区间对应的Easy R_o范围比较接近(表1), 2套实验产物的产率变化也非常接近, 因此笔者着重分析其中一套实验结果(2℃/h)。如图1(a)和表1所示, 湿气(C₂₋₅)的体积产率低于甲烷(CH₄), 二者变化区间分别为0.37~43.46 mL/g和1.99~60.46 mL/g, 而总气(C₁₋₅)体积产率为2.35~103.91 mL/g。与体积产率不同的是[图1(b)], 湿气的质量产率在实验温度范围内比甲烷质量产率要大。特别是当温度超过360℃(慢速)和380℃(快速)之后, 随温度的继续升高, 湿气产率与甲烷产率的差距逐渐变大。这是因为单位体积湿气的重量比甲烷要大很多, 湿气产率即使从体积上比甲烷低, 质量上却仍然可能比甲烷高。

表1 2种升温速率生烃模拟实验产物中C₁₋₅气态烃产率变化Table 1 Change of the yield of C₁₋₅ gases in hydrocarbon generation simulating experiments with two heating rates

| 升温速率 | 温度/ C | Easy R ₀ / % | 体积产率/(mL·g ⁻¹) | | | | | | 质量产率/(mg·g ⁻¹) | | | | | |
|--------|----------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ +C ₅ | C ₂ -C ₅ | C ₁ -C ₅ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ +C ₅ | C ₂ -C ₅ | C ₁ -C ₅ |
| 20 C/h | 363.9 | 0.70 | 1.99 | 0.27 | 0.08 | 0.02 | 0.37 | 2.35 | 1.30 | 0.33 | 0.14 | 0.04 | 0.51 | 1.81 |
| | 402.0 | 0.92 | 9.45 | 3.23 | 1.76 | 0.68 | 5.67 | 15.12 | 6.17 | 3.95 | 3.17 | 1.69 | 8.81 | 14.97 |
| | 408.2 | 0.97 | 11.84 | 4.40 | 2.55 | 1.10 | 8.05 | 19.89 | 7.73 | 5.39 | 4.58 | 2.74 | 12.70 | 20.44 |
| | 413.0 | 1.01 | 15.66 | 6.34 | 4.08 | 2.13 | 12.55 | 28.21 | 10.23 | 7.76 | 7.32 | 5.30 | 20.38 | 30.61 |
| | 418.0 | 1.05 | 20.92 | 8.73 | 5.85 | 3.59 | 18.17 | 39.09 | 13.66 | 10.69 | 10.51 | 8.91 | 30.11 | 43.77 |
| | 423.1 | 1.10 | 26.29 | 10.94 | 7.15 | 4.26 | 22.35 | 48.63 | 17.17 | 13.39 | 12.84 | 10.57 | 36.81 | 53.97 |
| | 428.1 | 1.15 | 24.42 | 10.28 | 7.01 | 4.50 | 21.79 | 46.22 | 15.95 | 12.59 | 12.60 | 11.16 | 36.35 | 52.30 |
| | 433.0 | 1.20 | 30.05 | 12.28 | 7.97 | 4.62 | 24.87 | 54.92 | 19.62 | 15.04 | 14.31 | 11.48 | 40.82 | 60.45 |
| | 442.1 | 1.30 | 34.75 | 13.92 | 8.99 | 5.52 | 28.43 | 63.18 | 22.69 | 17.05 | 16.14 | 13.70 | 46.89 | 69.58 |
| | 458.1 | 1.50 | 53.07 | 20.46 | 13.15 | 8.20 | 41.81 | 94.88 | 34.66 | 25.06 | 23.61 | 20.36 | 69.03 | 103.68 |
| 2 C/h | 333.1 | 0.70 | 2.34 | 0.33 | 0.10 | 0.02 | 0.45 | 2.79 | 1.53 | 0.40 | 0.18 | 0.06 | 0.64 | 2.16 |
| | 350.1 | 0.79 | 5.79 | 1.33 | 0.53 | 0.14 | 2.01 | 7.80 | 3.78 | 1.63 | 0.96 | 0.35 | 2.94 | 6.72 |
| | 360.2 | 0.86 | 9.01 | 2.69 | 1.23 | 0.40 | 4.32 | 13.33 | 5.88 | 3.30 | 2.21 | 1.00 | 6.50 | 12.38 |
| | 368.3 | 0.93 | 12.46 | 4.55 | 2.47 | 0.99 | 8.01 | 20.47 | 8.14 | 5.57 | 4.44 | 2.46 | 12.47 | 20.61 |
| | 376.1 | 1.00 | 18.02 | 7.23 | 4.48 | 2.19 | 13.91 | 31.92 | 11.77 | 8.86 | 8.05 | 5.44 | 22.35 | 34.11 |
| | 384.4 | 1.08 | 22.39 | 9.17 | 5.78 | 3.17 | 18.13 | 40.51 | 14.62 | 11.23 | 10.38 | 7.88 | 29.49 | 44.10 |
| | 392.3 | 1.17 | 25.89 | 10.40 | 6.49 | 2.25 | 19.15 | 45.04 | 16.91 | 12.73 | 11.66 | 5.59 | 29.99 | 46.90 |
| | 400.2 | 1.26 | 30.36 | 11.89 | 7.33 | 4.20 | 23.43 | 53.78 | 19.82 | 14.56 | 13.17 | 10.42 | 38.15 | 57.98 |
| | 408.1 | 1.35 | 37.23 | 14.33 | 8.77 | 5.03 | 28.12 | 65.36 | 24.32 | 17.54 | 15.75 | 12.48 | 45.77 | 70.08 |
| | 428.0 | 1.60 | 60.46 | 21.82 | 13.45 | 8.19 | 43.46 | 103.91 | 39.48 | 26.72 | 24.15 | 20.32 | 71.19 | 110.67 |

图1 气态烃产率随温度(Easy R₀)的变化趋势(2 C/h)Fig. 1 Changing trend of gaseous hydrocarbon yields with pyrolysis temperature (Easy R₀) rising(2 C/h)

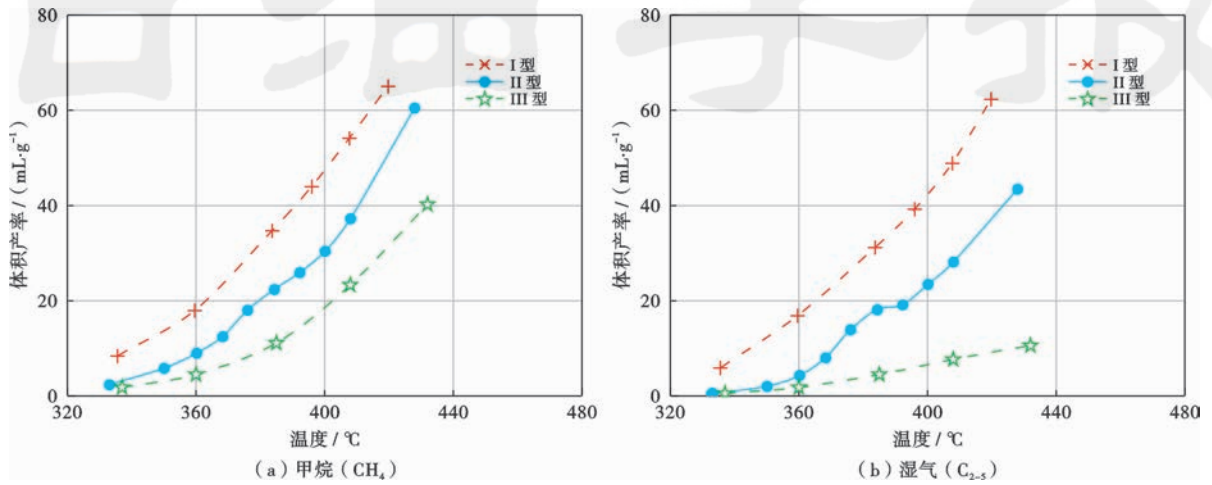
干酪根/原油裂解实验表明^[3,6,43-44],气体烃产率在达到峰值之前,其变化基本呈类似抛物线的平滑上升曲线。由图1可以看出,长7段富有机质页岩生成的湿气(C₂₋₅)在实验范围内远未达到产率峰值,但当Easy R₀在0.86%~1.17%时,其体积产率和质量产率都比正常值(虚线)要高,导致总气(C₁₋₅)产率在此成熟阶段也偏高,而甲烷(C₁)产率的变化则无明显异常。一般来讲,湿气主要来源于干酪根生成原油的二次裂解,且只有少量源自干酪根一次裂解^[1,6,24]。而当

Easy R₀< 1.17%时,干酪根尚处在主要生油阶段,原油还没有大量裂解,且湿气的产率也相对较低,该阶段的湿气应该主要由干酪根直接裂解产生。因此在Easy R₀为0.86%~1.17%时,湿气的异常偏高现象可归结为页岩中矿物的催化作用加速了干酪根一次裂解生烃的过程^[6,39]。而当Easy R₀>1.17%时,湿气产率曲线回归正常,表明与产生湿气有关的一次生烃基本结束,原油的二次裂解开始成为湿气的主要来源。此外,甲烷产率在Easy R₀为0.86%~1.17%时没有

像湿气产率一样明显异常的原因尚不十分清楚,这可能跟有机质类型有关。

将样品的生气特征与 I 型和 III 型有机质进行对比,III 型有机质(据 Duan 等^[45], R_o 为 0.5%,TOC 为 65.3%,H/C 原子比为 0.79)不仅在较低成熟度时产气量低于 I 型、II 型有机质,而且在整个热演化过程中更偏重产气,产油量很少,与其相关的油气藏主要为煤成气和少量煤成油。I 型有机质(笔者实测茂名地区

油页岩, R_o 为 0.4%,TOC 为 59.5%,H/C 原子比为 1.54)虽然产气和产油潜力都很巨大,但更偏重产油,其产物中的气油比并不高,原油产物的流动性不强,且实际条件下极少存在以纯 I 型有机质为母源的油气藏。因此,长 7 段富有机质页岩作为 II 型有机质,在主要生油窗内生成气体烃(甲烷和湿气)的能力比 I 型有机质稍低,比 III 型有机质更大(图 2),其对鄂尔多斯盆地页岩油勘探是有利的。



注: I 型气体产率来自笔者实测茂名地区油页岩, III 型气体产率来自 Duan 等^[45]。

图 2 长 7 段页岩中的有机质(II 型)与 I 型、III 型有机质生气能力的对比(2°C/h)

Fig. 2 Gas generating potential of 7th Member of Yanchang Formation shale, type I organic matter and type III organic matter (2°C/h)

2.1.2 轻烃(C_{6-14})、重烃(C_{15+})及各族组分产率

定量的轻烃基本包括了分子碳数在 6~14 的所有正构、支链烷烃,芳香烃,以及其他能被色谱检测的化合物。以慢速升温实验(2°C/h)为例,如图 3(a)及表 2 所示,在整个实验中,随着裂解温度升高,轻烃(C_{6-14})的产率也不断升高,由最初的 10.83 mg/g 平稳增加到

最终的 88.24 mg/g。而重烃(C_{15+})的产率在 384.4°C 之前经历了一次快速增长,由 71.21 mg/g 增加到 184.94 mg/g,然后迅速降低,最终(428°C)减至 101.35 mg/g。从重烃产率变化来看,长 7 段富有机质页岩的生油高峰期在 Easy R_o 为 1.00%~1.08% 这个时期。

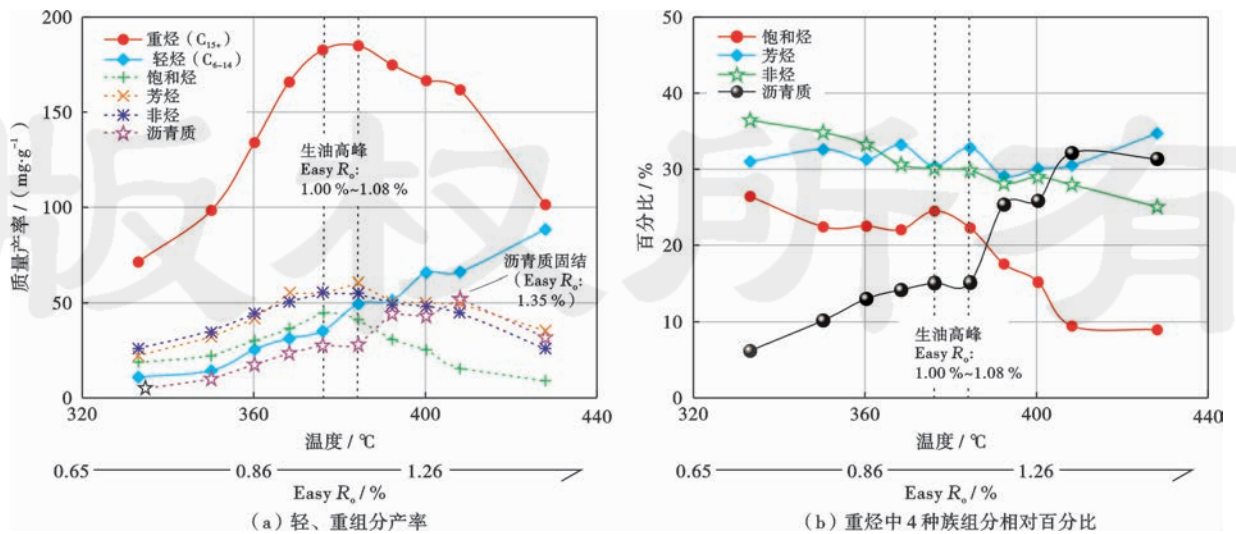


图 3 慢速升温实验(2°C/h)产物随温度(Easy R_o)增加的变化

Fig. 3 The trends of yield in slow heating rate experiments with temperature (Easy R_o) increasing(2°C/h)

表2 慢速升温实验(2℃/h)产物中轻烃(C₆₋₁₄)、重烃(C₁₅₊)及各族组分的产率

Table 2 The yields of light, heavy compounds and the four group components in slow heating rate experiment(2℃/h)

| 温度/ ℃ | Easy R _o / % | 质量产率/(mg·g ⁻¹) | | | | | |
|----------|----------------------------|----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | 轻烃 | 重烃 | 饱和烃 | 芳烃 | 非烃 | 沥青质 |
| 333.1 | 0.70 | 10.83 | 71.21 | 18.81 | 22.07 | 25.94 | 4.39 |
| 350.1 | 0.79 | 14.33 | 98.31 | 22.03 | 32.04 | 34.24 | 10.00 |
| 360.2 | 0.86 | 25.37 | 134.04 | 30.14 | 41.93 | 44.52 | 17.45 |
| 368.3 | 0.93 | 31.25 | 165.85 | 36.55 | 55.07 | 50.72 | 23.51 |
| 376.1 | 1.00 | 35.16 | 182.68 | 44.73 | 55.55 | 54.89 | 27.51 |
| 384.4 | 1.08 | 49.40 | 184.94 | 41.15 | 60.67 | 55.14 | 27.98 |
| 392.3 | 1.17 | 51.30 | 174.80 | 30.62 | 50.82 | 49.09 | 44.27 |
| 400.2 | 1.26 | 65.66 | 166.53 | 25.28 | 50.02 | 48.20 | 43.03 |
| 408.1 | 1.35 | 65.88 | 161.69 | 15.28 | 49.29 | 45.19 | 51.93 |
| 428.0 | 1.60 | 88.24 | 101.35 | 9.06 | 35.18 | 25.34 | 31.77 |

重烃中的饱和烃、芳烃、非烃产率的变化规律与重烃产率变化基本一致,也是以生油高峰为分界点,先增加后降低。其中饱和烃产率最高点对应的温度比芳烃和非烃略低(376.1℃, Easy R_o为1.00%),说明饱和烃最早开始裂解,而芳烃和非烃的最高产率温度基本一样。沥青质的产率也是先持续增加然后减少,但与饱和烃、芳烃、非烃组分不同的是,其产率变化转折点比其他3种组分晚,出现在408.1℃(Easy R_o约为1.35%)。此时的长7段页岩已过生油高峰阶段,来自干酪根一次裂解以及原油二次裂解生成的沥青质减少,而随着热应力增加,沥青质本身也会象干酪根一样:一方面裂解生成低分子量的烃类^[12,46];另一方面本身开始“固结”形成不溶的固体沥青,可抽提沥青产率减少。总体来看,轻烃、重烃及4种族组分的产率变化特征与Hill等^[3]的实验结果基本一致。

重烃中的饱和烃、芳烃、非烃以及沥青质4种族组分各自的百分比含量变化也不尽相同。其中饱和烃的相对含量在生油高峰之前变化不大,约为24%,而后开始明显减少;芳烃含量一直稳定在约31%,直到Easy R_o约为1.60%时才升至35%。非烃含量随温度(成熟度)的增加持续减少,从初始的约36%最终降至25%;沥青质含量有大幅上升,在Easy R_o为1.35%之前,其含量由6%升至32%,而后才略微减少[图3(b)],这是因为前期干酪根一次裂解和原油二次裂解过程中都会产生大量沥青质,直到成熟度较高时沥青质由于自身裂解生烃消耗的量超过原油裂解新生成沥青质的量,其产率才会降低^[1,3]。由此可以看出,在整个实验范围内,重烃中4种组分相对含量变化最大的是饱和烃和沥青质,非烃次之,芳烃含量相对稳定。在生烃高峰之前的成熟阶段,烃类组分(饱和烃和芳烃)占绝大部分(约55%),非烃约占33%,而沥青质仅占15%以下。与以往直接从油页岩中

得到的原油组分^[47-48]相比,模拟实验得到烃类含量稍微偏低,而非烃的含量偏高很多,这可能与统计烃类含量时没有加上轻烃,且非烃在地质条件下相对烃类更不稳定有关。但即便如此,生油高峰期的烃类产物也非常高,足以证明长7段富有机质页岩为页岩油的潜力烃源岩。

2.2 生烃残渣地球化学特征

2.2.1 岩石热解分析

模拟实验残渣的残余生烃能力与原始样品相比有不同程度的减弱。其中初始温度点的残渣与烃源岩最为接近,而最终温度点残渣的生烃能力最弱。如图4及表3所示,岩石热解分析显示,随着生烃温度的升高,残渣的S₂和HI快速降低。在20℃/h和2℃/h这2种升温速率下,残渣S₂从最高约75 mg/g最终减少到约2 mg/g, HI从最高约350 mg/g下降到约10 mg/g,以Easy R_o约为1.00%为转折, S₂和HI的减少可以大致分为快速和缓慢2个阶段。可以看出,在模拟生烃过程中,长7段富有机质页岩的绝大多数HI(>88%)损失发生在Easy R_o约为1.08%之前,即生油高峰之前。此外,随温度的升高,残渣的TOC总体有略微变小的趋势,但规律性不强[图4(c)],而T_{max}值在前期变化不大,但在Easy R_o为1.20%~1.26%之后出现急剧升高的特征[图4(d)],这种现象在其他文献中也有出现^[49],这可能是页岩中矿物质对原油产物的吸附作用,生烃晚期沥青质固化以及岩石热解本身的分析局限导致^[50]。

2.2.2 残渣中干酪根的C、H、O、N元素分析

从生烃残渣中提取了干酪根,并分析其C、H、O、N元素组成。从表4可以看到,随着温度的变化,干酪根的C、N元素含量变化不大, H元素含量逐渐减少, O元素相对含量总体上在增加。如图5(a)所示,无论快速还是慢速升温,残渣中干酪根的H/C值在Easy R_o约为1.00%之前急剧变小,之后也随成熟度增加而变小,但速度缓慢得多,说明干酪根生烃过程中H元素的大量消耗发生在Easy R_o约为1.00%以前,这与残渣S₂和HI的变化规律非常一致。此外,残渣干酪根的O/C值随成熟度增加的变化虽然有所起伏,但总体上仍呈现明显增大的趋势[图5(b)],这种异常现象可能与用全岩样品开展研究有关,全岩样品中的非有机质氧,如黏土矿物在较高温度下微量水的释放等都有可能造成这种现象,其具体原因需要进一步研究。

2.2.3 残渣中干酪根固体碳同位素

生烃残渣中干酪根碳同位素比值(δ¹³C),变化范围非常小(在-29.37‰~-28.90‰变化),总体上随模拟温度的增加而变重。在温度408.2℃(20℃/h)和376.1℃(2℃/h)之前,δ¹³C增重非常明显,而此后δ¹³C值

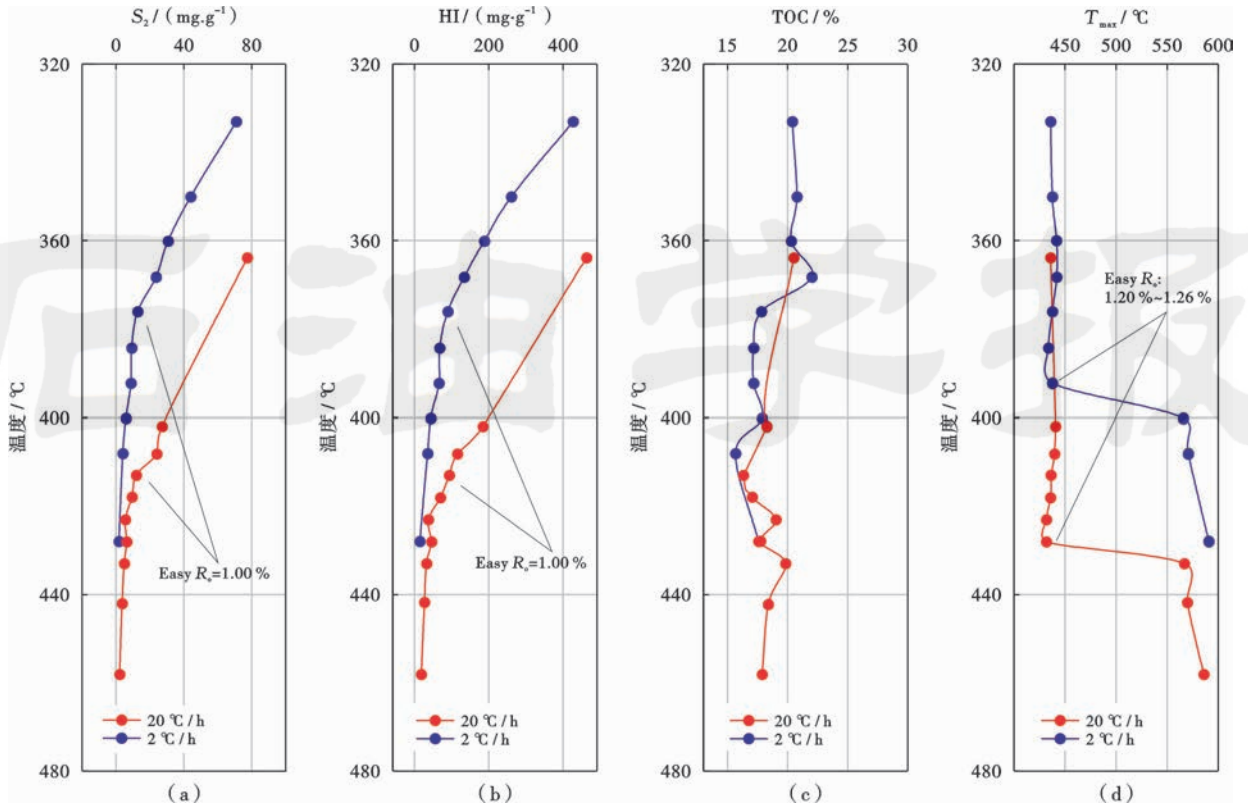


图 4 生烃残渣热解主要参数与温度关系

Fig. 4 Relationship between Rock-Eval parameters for shale residue and temperature

表 3 生烃残渣岩石热解数据

Table 3 Rock-Eval analysis results of shale residue

| 升温速率 | 温度/°C | Easy R_o /% | S_1 /($mg \cdot g^{-1}$) | S_2 /($mg \cdot g^{-1}$) | S_3 /($mg \cdot g^{-1}$) | T_{max} /°C | HI/($mg \cdot g^{-1}$) | TOC/% |
|---------|-------|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|--------------------------|-------|
| 20 °C/h | 363.9 | 0.70 | 1.17 | 77.49 | 1.80 | 436 | 377 | 20.54 |
| | 402.0 | 0.92 | 0.64 | 27.22 | 1.05 | 441 | 149 | 18.29 |
| | 408.2 | 0.97 | 0.81 | 24.10 | 1.66 | 440 | 93 | 25.81 |
| | 413.0 | 1.01 | 0.51 | 12.18 | 0.78 | 437 | 75 | 16.34 |
| | 418.0 | 1.05 | 0.66 | 9.58 | 0.61 | 436 | 56 | 17.07 |
| | 423.1 | 1.10 | 0.51 | 5.55 | 1.87 | 432 | 29 | 19.04 |
| | 428.1 | 1.15 | 0.39 | 6.37 | 0.47 | 432 | 36 | 17.77 |
| | 433.0 | 1.20 | 0.41 | 4.99 | 0.69 | 567 | 25 | 19.85 |
| | 442.1 | 1.30 | 0.26 | 3.69 | 0.60 | 570 | 20 | 18.43 |
| 458.1 | 1.50 | 0.21 | 2.25 | 0.41 | 586 | 13 | 17.90 | |
| 2 °C/h | 333.1 | 0.70 | 0.57 | 71.06 | 0.52 | 436 | 348 | 20.40 |
| | 350.1 | 0.79 | 0.57 | 44.12 | 0.97 | 438 | 212 | 20.79 |
| | 360.2 | 0.86 | 0.34 | 30.87 | 0.98 | 442 | 152 | 20.32 |
| | 368.3 | 0.93 | 0.38 | 23.85 | 0.80 | 442 | 108 | 22.04 |
| | 376.1 | 1.00 | 0.34 | 12.85 | 0.76 | 438 | 72 | 17.84 |
| | 384.4 | 1.08 | 0.41 | 9.29 | 0.76 | 434 | 54 | 17.19 |
| | 392.3 | 1.17 | 0.15 | 8.87 | 0.41 | 438 | 52 | 17.18 |
| | 400.2 | 1.26 | 0.21 | 6.01 | 0.32 | 566 | 34 | 17.89 |
| | 408.1 | 1.35 | 0.22 | 4.23 | 0.49 | 571 | 27 | 15.69 |
| | 428.0 | 1.60 | 0.14 | 1.80 | 0.26 | 591 | 10 | 17.60 |

表4 残渣干酪根C、H、O、N元素分析

Table 4 C, H, O, N element analysis for kerogen in shale residue

| 升温速率 | 温度/ °C | Easy R_o / % | 元素含量/% | | | | H/C | O/C |
|--------|-----------|-------------------|--------|------|-------|------|------|------|
| | | | C | H | O | N | | |
| 20°C/h | 363.9 | 0.70 | 65.93 | 5.80 | 12.66 | 2.22 | 1.06 | 0.14 |
| | 402.0 | 0.92 | 65.02 | 4.09 | 12.98 | 2.25 | 0.76 | 0.15 |
| | 408.2 | 0.97 | 64.52 | 3.67 | 11.20 | 2.14 | 0.68 | 0.13 |
| | 413.0 | 1.01 | 66.46 | 3.53 | 14.15 | 2.33 | 0.64 | 0.16 |
| | 418.0 | 1.05 | 65.51 | 3.43 | 13.82 | 2.02 | 0.63 | 0.16 |
| | 423.1 | 1.10 | 67.75 | 3.54 | 14.74 | 2.34 | 0.63 | 0.16 |
| | 428.1 | 1.15 | 66.30 | 3.34 | 12.73 | 2.37 | 0.60 | 0.14 |
| | 433.0 | 1.20 | 64.62 | 3.19 | 14.27 | 2.26 | 0.59 | 0.17 |
| | 442.1 | 1.30 | 66.43 | 3.23 | 16.46 | 2.34 | 0.58 | 0.19 |
| | 458.1 | 1.50 | 69.82 | 3.14 | 17.52 | 2.42 | 0.54 | 0.19 |
| 2°C/h | 333.1 | 0.70 | 63.31 | 5.68 | 10.92 | 2.39 | 1.08 | 0.13 |
| | 350.1 | 0.79 | 64.62 | 5.03 | 12.31 | 2.09 | 0.93 | 0.14 |
| | 360.2 | 0.86 | 64.93 | 4.80 | 14.17 | 2.18 | 0.89 | 0.16 |
| | 368.3 | 0.93 | 63.53 | 4.23 | 13.31 | 2.25 | 0.80 | 0.16 |
| | 376.1 | 1.00 | 63.30 | 3.66 | 15.43 | 2.38 | 0.69 | 0.18 |
| | 384.4 | 1.08 | 64.03 | 3.49 | 13.56 | 2.45 | 0.65 | 0.16 |
| | 392.3 | 1.17 | 62.26 | 3.38 | 15.92 | 2.44 | 0.65 | 0.19 |
| | 400.2 | 1.26 | 61.97 | 3.22 | 16.06 | 2.41 | 0.62 | 0.19 |
| | 408.1 | 1.35 | 61.90 | 3.07 | 16.32 | 2.40 | 0.60 | 0.20 |
| | 428.0 | 1.60 | 64.44 | 2.91 | 15.89 | 2.49 | 0.54 | 0.18 |

随温度升高有比较大的起伏,直到温度超过 433.0°C (20°C/h)和 400.2°C (2°C/h), $\delta^{13}\text{C}$ 值与温度的相关性才又变得明显(图6)。由图3(a)可知,慢速升温实验中 368.3~408.1°C 温度区间(Easy R_o 为 0.93%~1.35%)为长7段富有机质页岩的生油高峰阶段,重烃产率在 162 mg/g 以上,因此残渣即使经过抽提,部分生烃产物仍然可能溶解(吸附)在干酪根网状结构中^[51-52],从而影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定,这也可能有与图4(d)中 T_{\max} 值在后期突然升高类似的原因。

3 讨论

3.1 气油比和轻重比

气体烃和轻烃的含量是决定原油开采难度的重要因素。因为其直接影响了原油的流动性。一般来讲,储层中原油溶解的气态烃,以及组分中包含轻烃的量较高的话,其黏度就相对较低,流动性就更好。如果气态烃的总量超过原油的溶解上限,在开采原油时,以游离态存在的气体烃会对储集层中的原油产生推动作用,使原油在开采时更容易从空隙中排出。然而在开采中,原油中的绝大部分气态烃和部分轻烃在采出之前都极易损失掉,因此只能以实验方式估计地层中原油的实际气体和轻烃含量。

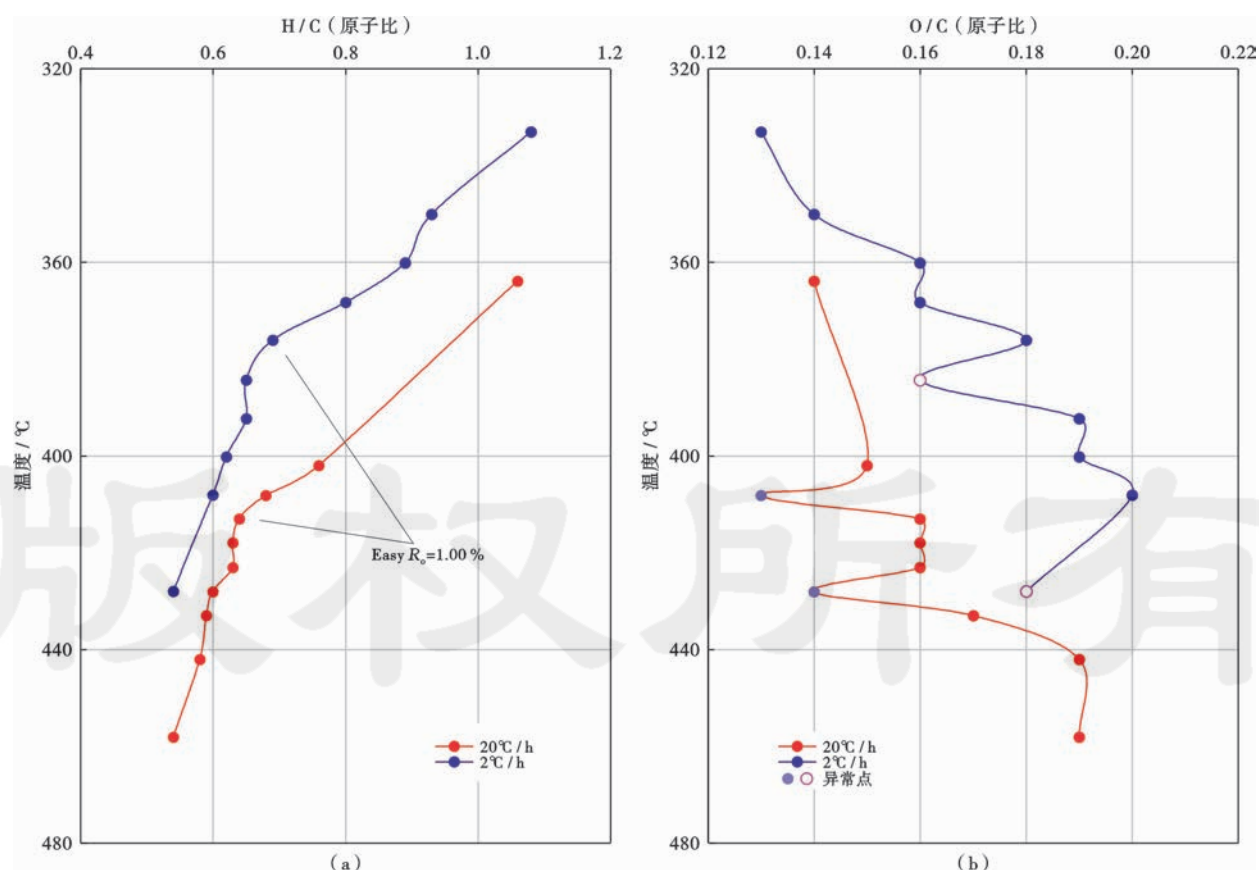
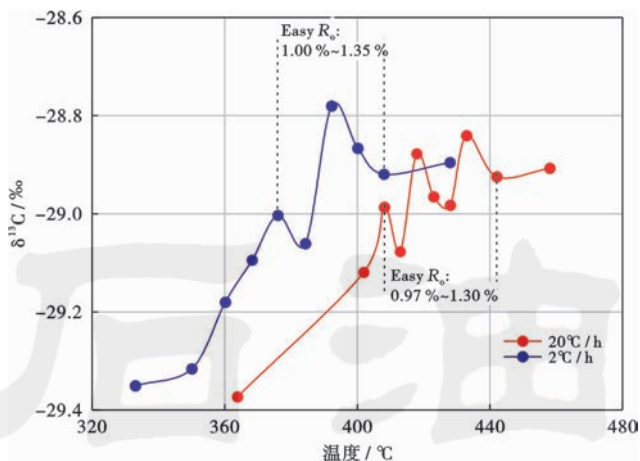


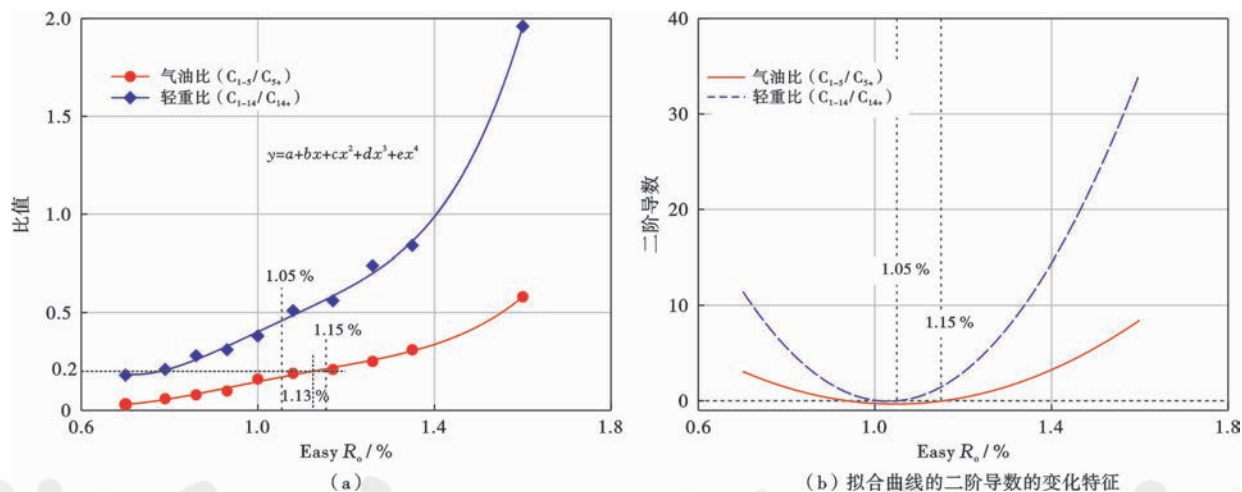
图5 残渣干酪根 H/C 及 O/C 与温度关系

Fig. 5 Relationship of H/C and O/C with temperature for kerogen in shale residue

图6 残渣中干酪根碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)随温度的变化Fig. 6 Variation of $\delta^{13}\text{C}$ value for kerogen in shale residue as temperature rising

如图7所示,以慢速($2^\circ\text{C}/\text{h}$)升温实验为例,在 $333.1\sim 428^\circ\text{C}$ 温度范围内,鄂尔多斯盆地长7段富有机质页岩的生烃产物中,气态烃产率与液态烃(油)产率的比值(气油比)随成熟度的增加,从0.03逐渐增长到0.58,且气油比与Easy R_o 呈函数关系[图7(a)]:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 \quad (1)$$



注:图(a)中的曲线拟合参数,气油比为: $a = 2.39, b = -10.14, c = 15.50, d = 9.98, e = 2.39, R^2 = 0.99$;轻重比为: $a = 9.26, b = -37.51, c = 56.20, d = -36.37, e = 8.82, R^2 = 0.99$ 。

图7 慢速升温($2^\circ\text{C}/\text{h}$)条件下生烃产物中气油比和轻重比与Easy R_o 的关系Fig. 7 Relationship of gas/oil ratio and light/heavy ratio with Easy R_o , for hydrocarbon-generating product in pyrolysis of slow heating rate ($2^\circ\text{C}/\text{h}$)

3.2 生物标志物成熟度参数

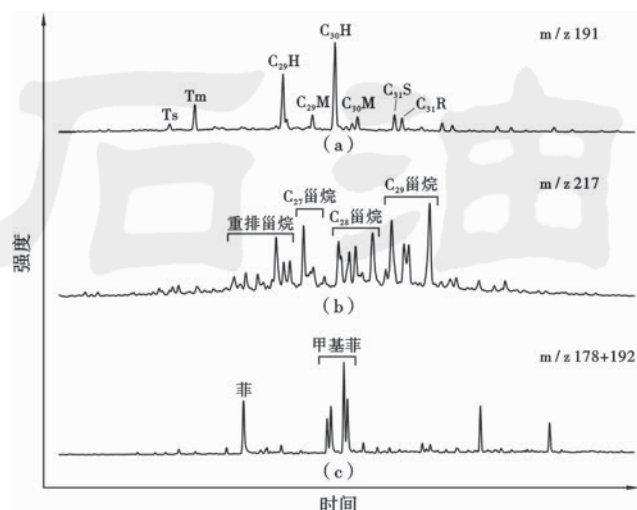
在烃源岩热演化过程中,有机质类型、成熟度、氧化还原环境、黏土矿物等,都会明显影响其生烃产物中某些生物标志化合物的含量,而这些生物标志物相对含量的变化,反过来也可以指示烃源岩生烃环境及成熟度^[31]。当有机质类型、氧化还原环境和黏

土矿物组成等外部条件一定时,烃源岩生烃产物中的生物标志物成熟度参数可以指示一定范围内的烃源岩成熟度变化。这一观点也说明,不同地区成熟度与生物标志物的关系可能是不一样的,每个地区都应建立相应的有机质成熟度与生物标志物的关系。根据烃源岩生物标志物组成(图8),选取6个常

也就是说,虽然生烃产物中气态烃产率一直比原油产率低,但气态烃产率增长速率比原油产率增长速率要高。另一方面,生烃产物中轻质组分(气态烃+轻烃)与重组分的比值(轻重比)也随实验温度的升高而增加,且轻重比与气油比一样与Easy R_o 呈式(1)的关系[图7(a)]。对轻重比和气油比分别与Easy R_o 对应的函数求二次导数,发现两者的二次导数分别在Easy R_o 为1.01%、1.05%以及Easy R_o 为0.94%、1.15%处等于0[图7(b)],轻重比和气油比分别在Easy R_o 在1.01%~1.05%和0.94%~1.15%之间增加的速度下降(二阶导数小于0)。当Easy R_o 超过1.05%后,轻重比的增速重新上升且不断加快,而气油比也在Easy R_o 为1.15%出现类似的变化。这说明长7段富有机质页岩在Easy R_o 为1.05%之后将越来越偏重生成轻质产物(C_{1-14}),而其气体(C_{1-5})产物的分量在Easy R_o 为1.15%后也将越来越大。若每成功开采1t页岩油得到的伴生气约 200m^3 ,如果按 1km^3 天然气等同于1t油来换算,页岩油的气油比应在0.2以下。从图7(a)可以看出,长7段富有机质页岩在成熟度 R_o 为1.13%时生成产物的气油比即可以达到0.2,因此从理论上讲,其在 R_o 为1.13%后生成的原油即可以成为可开发的潜在页岩油资源。

土矿物组成等外部条件一定时,烃源岩生烃产物中的生物标志物成熟度参数可以指示一定范围内的烃源岩成熟度变化。这一观点也说明,不同地区成熟度与生物标志物的关系可能是不一样的,每个地区都应建立相应的有机质成熟度与生物标志物的关系。根据烃源岩生物标志物组成(图8),选取6个常

用的生物标志物成熟度参数,即 T_s/T_m 、 $C_{30}M/H$ 、 $C_{31}S/(S+R)$ 、 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (饱和烃),以及甲基菲指数(MPI)、F1(甲基菲比值)作为评定烃源岩成熟度的指标^[31,53]。



注: $C_{29}H$ 、 $C_{30}H$ —藿烷; $C_{29}M$ 、 $C_{30}M$ —莫烷。

图8 长7段页岩原岩中的饱和烃和芳烃生物标志化合物

Fig. 8 The biomarkers in saturates and aromatics for original 7th Member of Yanchang Formation shale

如表5所示,在因温度过高而失效之前,6种生物标志物参数随温度的增加都有明显的变化,但可以作为指示烃源岩成熟度指标的温度范围不尽相同。 T_s/T_m 的有效温度范围为333.1~392.3℃,但只在350.1~392.3℃与温度正相关[图9(a)]; $C_{30}M/H$ 和 $C_{31}S/(S+R)$ 有效范围为333.1~384.4℃,而分别在368.3℃之前和360.2℃之前与温度正相关[图9(b)和

表5 慢速升温(2℃/h)实验产物中的6种主要生物标志物成熟度参数

Table 5 The 6 kinds of major biomarker maturation parameters in slow heating rate experiment(2℃/h)

| 温度/ ℃ | Easy R_o / % | T_s/T_m | $C_{30}M/H$ | $C_{31}S/(S+R)$ | $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ | MPI | F1 |
|----------|-------------------|-----------|-------------|-----------------|--|------|------|
| 333.1 | 0.70 | 0.17 | 0.12 | 0.55 | 0.35 | 0.65 | 0.43 |
| 350.1 | 0.79 | 0.16 | 0.16 | 0.56 | 0.34 | 0.69 | 0.44 |
| 360.2 | 0.86 | 0.21 | 0.19 | 0.58 | 0.44 | 0.70 | 0.44 |
| 368.3 | 0.93 | 0.24 | 0.21 | 0.54 | 0.51 | 0.74 | 0.45 |
| 376.1 | 1.00 | 0.35 | 0.18 | 0.55 | 0.58 | 0.76 | 0.46 |
| 384.4 | 1.08 | 0.67 | 0.19 | 0.55 | | 0.82 | 0.48 |
| 392.3 | 1.17 | 0.80 | | | | 0.84 | 0.49 |
| 400.2 | 1.26 | | | | | 0.85 | 0.50 |
| 408.1 | 1.35 | | | | | 0.89 | 0.51 |
| 428.0 | 1.60 | | | | | 1.06 | 0.60 |

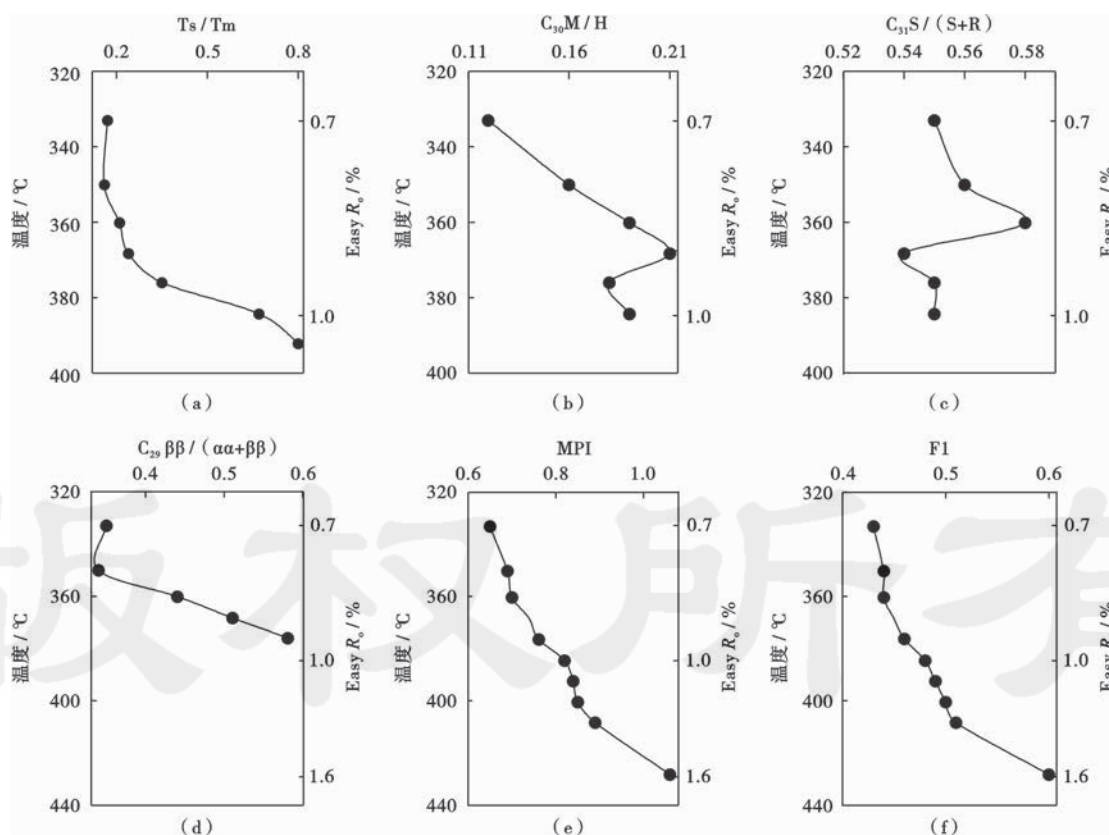


图9 生烃产物(2℃/h)中主要生物标志物成熟度参数与温度及 Easy R_o 的关系

Fig. 9 Relationships of major biomarker maturation parameters with temperature and Easy R_o respectively, in hydrocarbon-generating product of 2℃/h experiment

图9(c)]; $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 的有效温度范围在 333.1~376.1°C, 但仅在 350.1°C 之后与温度呈较好的线性关系[图9(d)]。与前4个饱和烃成熟度参数不同的是, 芳烃成熟度参数 MPI 和 F1 在整个实验温度范围内都有效, 而且整体上与成熟度(Easy R_o) 呈较好的线性相关性[图9(e)和图9(f)], 其判定系数 R^2 可达 0.97 和 0.92。不难看出, 饱和烃生物标志物成熟度参数一般只能在相对狭窄的温度区间指示烃源岩成熟度, 不适合作为整个生油窗内的成熟度指标^[31]。相反, MPI 和 F1 的有效温度范围大, 与成熟度(Easy R_o) 相关性更好。由于有利的页岩油生成温度较高, 其他生物标志物指标都已达到平衡难以用于成熟度判识, 而 MPI 和 F1 仍然有效。因此, 在页岩油勘探阶段可用 MPI 和 F1 与成熟度的关系判识鄂尔多斯盆地长7段页岩的成熟度。

4 结 论

(1) 鄂尔多斯盆地长7段页岩模拟生烃研究结果表明, 气体烃和轻烃的产率一直保持增长, 而重烃及其中的饱和烃、芳烃、非烃的产率在前期(Easy R_o 为 1.0%~1.08%) 增加, 后期减少。生烃残渣的 HI 值和 H 元素的大量减少、固体碳同位素的变重都发生在 Easy R_o 约 1.00% 之前。长7段页岩的快速生油期应在 Easy R_o 约 1.00% 之前, 原油最大产率在 Easy R_o 为 1.00%~1.08%。沥青质的减少发生在 Easy R_o 约 1.35% 之后, 这时沥青质开始裂解与固化, 使沥青质在原油中的溶解度降低, 容易形成可流动的原油。

(2) 产物中的轻/重组分产率比(轻重比)及气/油组分产率比(气油比)在模拟实验范围内与成熟度呈正相关性, 但前期增长较慢, 直到 Easy R_o 分别超过 1.05% 和 1.15% 之后才表现出极快增长的趋势。因此尽管 Easy R_o 为 1.00% 之前为长7段页岩的主要生油阶段, 原油最高产率也出现在 Easy R_o 为 1.08% 之前, 但此后形成(包括干酪根裂解和早期生成原油的裂解)的原油更可能拥有较高的气体和轻烃含量, 流动性更好, 所以更适合作为潜在的页岩油或致密油的资源。跟据页岩油成功开采的经验来看, Easy R_o 为 1.13% 至生油窗上限对应成熟度的长7段页岩产出的原油最有可能成为研究区页岩油的主要来源。

(3) 准确判定原油成熟度对页岩油和致密油的评价有重要的意义。通过对生烃产物中6种常见生物标志物成熟度参数的对比, 证实五环三萜类生物标志物参数通常仅能在较低成熟阶段与 Easy R_o 有较好的相关性, 当 Easy R_o 超过 0.9%~1.0% 后基本都已失去对原油成熟度的指示作用。而多环芳烃成熟度参数中

的甲基菲指数和甲基菲比值在整个实验范围内都与成熟度有很好的线性相关性, 可以作为鄂尔多斯盆地母源为长7段页岩的原油成熟度参考指标。

符号注释: S_1 、 S_2 、 S_3 —可溶烃、热解烃、有机二氧化碳含量(以每克样品产生的物质质量为标准, 其他参数以每克有机碳产生的物质质量为标准), mg/g; T_{max} —最高热解峰温, °C; R_o —镜质体反射率; y —气油比或轻重比; x —Easy R_o 值; a 、 b 、 c 、 d 、 e —系数。

参 考 文 献

- [1] BEHAR F, KRESSMANN S, RUDKIEWICZ J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerosene and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1/3): 173-189.
- [2] SCHENK H J, DI PRIMIO R, HORSFIELD B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7/8): 467-481.
- [3] HILL R J, TANG Yongchun, KAPLAN I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [4] HILL R J, ZHANG Etuan, KATZ B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 501-521.
- [5] DIECKMANN V, SCHENK H J, HORSFIELD B. Assessing the overlap of primary and secondary reactions by closed-versus open-system pyrolysis of marine kerogens[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, 56(1): 33-46.
- [6] BEHAR F, VANDENBROUCKE M, TEERMANN S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen[J]. *Chemical Geology*, 1995, 126(3/4): 247-260.
- [7] 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. *中国科学: D 辑*, 2001, 31(4): 315-320.
XIONG Yongqiang, GENG Ansong, WANG Yunpeng, et al. Kinetic simulating experiment on the secondary hydrocarbon generation of kerogen[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2002, 45(1): 13-20.
- [8] GAI Haifeng, XIAO Xianming, CHENG Peng, et al. Gas generation of shale organic matter with different contents of residual oil based on a pyrolysis experiment [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 69-78.
- [9] MICHELS R, LANDAIS P, PHILIP R P, et al. Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of woodford kerogen[J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(3): 741-754.
- [10] UGUNA C N, CARR A D, SNAPE C E, et al. Retardation of oil cracking to gas and pressure induced combination reactions to account for viscous oil in deep petroleum basins: evidence from oil and n-hexadecane pyrolysis at water pressures up to 900 bar[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 97: 61-73.
- [11] UGUNA C N, CARR A D, SNAPE C E, et al. Impact of high wa-

- ter pressure on oil generation and maturation in Kimmeridge clay and Monterey source rocks; implications for petroleum retention and gas generation in shale gas systems[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 73: 72-85.
- [12] LORANT F, BEHAR F. Late generation of methane from mature kerogens[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(2): 412-427.
- [13] MAHLSTEDT N, HORSFIELD B. Metagenetic methane generation in gas shales I. Screening protocols using immature samples [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 31(1): 27-42.
- [14] TIAN Hui, XIAO Xianming, WILKINS R W T, et al. New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs; implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(2): 181-200.
- [15] 吉利明, 吴远东, 贺聪, 等. 富有机质泥页岩高压生烃模拟与孔隙演化特征[J]. *石油学报*, 2016, 37(2): 172-181.
JI Liming, WU Yuandong, HE Cong, et al. High-pressure hydrocarbon-generation simulation and pore evolution characteristics of organic-rich mudstone and shale [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(2): 172-181.
- [16] 杨华, 李士祥, 刘显阳. 鄂尔多斯盆地致密油、页岩油特征及资源潜力[J]. *石油学报*, 2013, 34(1): 1-11.
YANG Hua, LI Shixiang, LIU Xianyang. Characteristics and resource prospects of tight oil and shale oil in Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(1): 1-11.
- [17] 贾承造, 邹才能, 李建忠, 等. 中国致密油评价标准、主要类型、基本特征及资源前景[J]. *石油学报*, 2012, 33(3): 343-350.
JIA Chengzao, ZOU Caineng, LI Jianzhong, et al. Assessment criteria, main types, basic features and resource prospects of the tight oil in China [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(3): 343-350.
- [18] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛, 等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望——以中国致密油和致密气为例[J]. *石油学报*, 2012, 33(2): 173-187.
ZOU Caineng, ZHU Rukai, WU Songtao, et al. Types, characteristics, genesis and prospects of conventional and unconventional hydrocarbon accumulations; taking tight oil and tight gas in China as an instance [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(2): 173-187.
- [19] 姜在兴, 张文昭, 梁超, 等. 页岩油储层基本特征及评价要素[J]. *石油学报*, 2014, 35(1): 184-196.
JIANG Zaixing, ZHANG Wenzhao, LIANG Chao, et al. Characteristics and evaluation elements of shale oil reservoir [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(1): 184-196.
- [20] 吴浩, 张春林, 纪友亮, 等. 致密砂岩孔喉大小表征及对储层物性的控制——以鄂尔多斯盆地陇东地区延长组为例[J]. *石油学报*, 2017, 38(8): 876-887.
WU Hao, ZHANG Chunlin, JI Youliang, et al. Pore-throat size characterization of tight sandstone and its control on reservoir physical properties; a case study of Yanchang Formation, eastern Gansu, Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(8): 876-887.
- [21] 张文正, 杨华, 李剑锋, 等. 论鄂尔多斯盆地长7段优质油源岩在低渗透油气成藏富集中的主导作用——强生排烃特征及机理分析[J]. *石油勘探与开发*, 2006, 33(3): 289-293.
ZHANG Wenzheng, YANG Hua, LI Jianfeng, et al. Leading effect of high-class source rock of Chang 7 in Ordos Basin on enrichment of low permeability oil-gas accumulation-hydrocarbon generation and expulsion mechanism [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2006, 33(3): 289-293.
- [22] SONG Jinli, LITTKE R, WENIGER P, et al. Shale oil potential and thermal maturity of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 150/151: 127-153.
- [23] 代全齐, 罗群, 张晨, 等. 基于核磁共振新参数的致密油砂岩储层孔隙结构特征——以鄂尔多斯盆地延长组7段为例[J]. *石油学报*, 2016, 37(7): 887-897.
DAI Quanchi, LUO Qun, ZHANG Chen, et al. Pore structure characteristics of tight-oil sandstone reservoir based on a new parameter measured by NMR experiment; a case study of seventh Member in Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(7): 887-897.
- [24] TISSOT B P, WELTE D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. New York: Springer, 1984.
- [25] WERNER A, BEHAR F, DE HEMPTINNE J C, et al. Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with high asphaltene contents [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 147(1/2): 343-356.
- [26] HUNT J M, PHILP R P, KVENVOLDEN K A. Early developments in petroleum geochemistry [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(9): 1025-1052.
- [27] MANGO F D. The origin of light hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7): 1265-1277.
- [28] 周庆凡, 杨国丰. 致密油与页岩油的概念与应用[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(4): 541-544.
ZHOU Qingfan, YANG Guofeng. Definition and application of tight oil and shale oil terms [J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33(4): 541-544.
- [29] 梁浩, 李新宁, 马强, 等. 三塘湖盆地条湖组致密油地质特征及勘探潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(5): 563-572.
LIANG Hao, LI Xinning, MA Qiang, et al. Geological features and exploration potential of Permian Tiaohu Formation tight oil, Santanghu Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(5): 563-572.
- [30] 李志明, 秦建中, 徐旭辉, 等. 镜质体反射率抑制与烃源岩质量关系——以渤海湾盆地东营凹陷烃源岩为例[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(3): 276-280.
LI Zhiming, QIN Jianzhong, XU Xuhui, et al. The relationship between vitrinite reflectance suppression and source rock quality; a case study on source rocks from the Dongying sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2008, 30(3): 276-280.
- [31] PETERS K E, MOLDOWAN J M. *The biomarker guide; interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments* [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993.
- [32] 郭秋麟, 武娜, 陈宁生, 等. 鄂尔多斯盆地延长组第7油层组致密油资源评价[J]. *石油学报*, 2017, 38(6): 658-665.
GUO Qiulin, WU Na, CHEN Ningsheng, et al. An assessment of tight oil resource in 7th oil reservoirs of Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(6): 658-665.
- [33] 杨华, 张文正. 论鄂尔多斯盆地长7段优质油源岩在低渗透油气

- 成藏富集中的主导作用;地质地球化学特征[J]. 地球化学, 2005, 34(2): 147-154.
- YANG Hua, ZHANG Wenzheng. Leading effect of the seventh Member high-quality source rock of Yanchang Formation in Ordos Basin during the enrichment of low-penetrating oil-gas accumulation: geology and geochemistry[J]. *Geochimica*, 2005, 34(2): 147-154.
- [34] 杨华, 刘显阳, 张才利, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组低渗透岩性油藏主控因素及其分布规律[J]. 岩性油气藏, 2007, 19(3): 1-6.
- YANG Hua, LIU Xianyang, ZHANG Caili, et al. The main controlling factors and distribution of low permeability lithologic reservoirs of Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2007, 19(3): 1-6.
- [35] 姚泾利, 邓秀芹, 赵彦德, 等. 鄂尔多斯盆地延长组致密油特征[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(2): 150-158.
- YAO Jingli, DENG Xiuqin, ZHAO Yande, et al. Characteristics of tight oil in Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(2): 150-158.
- [36] MUKHOPADHYAY P K, WADE J A, KRUGE M A. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 22(1): 85-104.
- [37] 胡思义. 中国陆相石油地质理论基础[M]. 北京: 石油工业出版社, 1991.
- HU Siyi. The bases of nonmarine petroleum geology in China [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991.
- [38] GUO Huijuan, JIA Wanglu, PENG Ping'an, et al. The composition and its impact on the methane sorption of lacustrine shales from the Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57: 509-520.
- [39] PAN Changchun, JIANG Lanlan, LIU Jinzhong, et al. The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(7): 611-626.
- [40] YANG Shenyu, HORSFIELD B. Some predicted effects of minerals on the generation of petroleum in nature[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6677-6687.
- [41] 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187-1191.
- LIU Jinzhong, TANG Yongchun. An example for predicting methane yield with kerogen hydrocarbon-generating kinetics[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(11): 1187-1191.
- [42] SWEENEY J J, BURNHAM A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on Chemical kinetics[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [43] PAN Changchun, JIANG Lanlan, LIU Jinzhong, et al. The effects of pyrobitumen on oil cracking in confined pyrolysis experiments [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 45: 29-47.
- [44] TIAN Hui, XIAO Xianming, WILKINS R W T, et al. An experimental comparison of gas generation from three oil fractions: implications for the chemical and stable carbon isotopic signatures of oil cracking gas[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 46: 96-112.
- [45] DUAN Yi, WU Baoxiang, HE Jinxian, et al. Characterization of gases and solid residues from closed system pyrolysis of peat and coals at two heating rates[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 974-979.
- [46] TIAN Hui, WANG Zhaoming, XIAO Zhongyao, et al. Oil cracking to gases: kinetic modeling and geological significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(22): 2763-2770.
- [47] 杨华, 牛小兵, 徐黎明, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系长7段页岩油勘探潜力[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(4): 511-520.
- YANG Hua, NIU Xiaobing, XU Liming, et al. Exploration potential of shale oil in Chang 7 Member, Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(4): 511-520.
- [48] 张文正, 杨华. 论鄂尔多斯盆地长7段优质油源岩在低渗透油气成藏富集中的主导作用-III长7优质油源岩是中生界的主力油源岩[C]//第十届全国有机地球化学学术会议论文摘要汇编. 无锡: 中国地质学会石油地质专业委员会, 2005.
- ZHANG Wenzheng, YANG Hua. Leading effect of the seventh Member high-quality source rock of Yanchang Formation in Ordos Basin during the enrichment of low-penetrating oil-gas accumulation-III High grade hydrocarbon source rock of Chang 7 Member is the main oil-source rock in the Mesozoic group[C]// The Thesis Abstract Compilation for Tenth Nationwide Academic Conference of Organic Geochemistry. Wuxi: Petroleum Geological Committee, Geological Society of China, 2005.
- [49] 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.
- [50] 张振苓, 郭立言, 舒念祖. 烃源岩热解分析参数 T_{max} 异常的原因[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(1): 72-75.
- ZHANG Zhenling, WU Liyan, SHU Nianzu. Cause analysis of abnormal T_{max} values on Rock-Eval pyrolysis[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2006, 33(1): 72-75.
- [51] KELEMEN S R, WALTERS C C, ERTAS D, et al. Petroleum expulsion part 2. Organic matter type and maturity effects on kerogen swelling by solvents and thermodynamic parameters for kerogen from regular solution theory[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 301-308.
- [52] RITTER U. Solubility of petroleum compounds in kerogen: implications for petroleum expulsion[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(3): 319-326.
- [53] 包建平, 王铁冠, 周玉琦, 等. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-13.
- BAO Jianping, WANG Tieguan, ZHOU Yuqi, et al. The relationship between methyl phenanthrene ratios and the evolution of organic matter[J]. *Journal of Jianghan Petroleum Institute*, 1992, 14(4): 8-13.