

油气藏微观不均一性及其意义^①

潘长春¹ 杨坚强²

1 (中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

2 (新疆石油管理局勘探开发研究院 新疆克拉玛依 834000)

摘要 油气储集岩中不同孔隙类型(开放型与封闭型)中的油气组分、孔隙中自由状态的油气组分、矿物颗粒表面吸附(束缚状态)的油气组分、以及矿物内部油气包裹体之间常规生物标志化合物组成(甾、萜分布)存在明显的差异,反映了不同成藏阶段油气组成的地球化学特征,展示了油气充填过程,同时为油源对比提供了新方法。

关键词 油气藏 开放孔隙油气组分 封闭孔隙油气组分 自由烃 吸附烃 油源对比

第一作者简介 潘长春 男 34岁 副研究员 有机地球化学

油气藏中的油气组分是易流动的流体,不同时间注入储集岩中的油气组分容易相互混合。由于油气藏油气注入过程是一个持续的过程,尽管不同油气藏持续的时间不同。如果持续注入的油气组分是不断变化的(如母质类型和成熟度),这样在同一油气藏(或油区)不同部位的油气组分仍存在着差异性(不均一性)。近几年来兴起的油气藏地球化学,其核心内容就是研究(描述)和应用油气藏油气组分的不均一性^[1]。

油气藏不均一性在空间上从大范围(1~10 km)至微观范围(10^{-10} ~ 10^{-5} m)都存在^[1]。已有的研究主要针对油气藏较大范围的不均一性,即研究油气藏不同部位(层位)储集岩开放型孔隙中油气组分的差异性^[2-5]。油气藏微观不均一性的研究则比较少。本文讨论的油气藏微观不均一性是针对一小块储集岩样品中不同类型的孔隙(开放型与封闭型)中的油气组分、孔隙中自由状态与矿物表面吸附(束缚)状态的油气组分、以及矿物内部油气包裹体之间的差异性。由于油气包裹体被认为是封存在矿物中的古油气组分,近年来,这方面的研究比较多^[6-7]。与此同时,一些学者建立和应用连续或分步抽提的方法,以揭示油气藏在油气充填过程中油气组分的演变过程^[8,9]。

油气藏微观不均一性是宏观不均一性的基础,了解微观不均一性可以更好地了解宏观不均一性。对于一些老油气藏(成藏期>>10 Ma),油气藏宏观

不均一性可能完全消失,而微观不均一性仍然存在(如Ula油田)^[6]。研究油气藏微观不均一性对恢复油气藏的初始组成和揭示油气藏的成因可以提供关键性的资料。各盆地不同油气藏和不同含油层位都可能具有不同的成藏史,这一领域的研究具有广阔的应用前景。

1 样品背景

本文研究的两个样品分别来自准噶尔盆地腹部某油气区石炭系含油层(4 524 m)和三叠系含油层(4 242 m)。石炭系储集岩样品为火山岩,含有碳酸盐脉。三叠系样品为中细砂岩,中细砂岩。

2 实验方法

将火山储集岩(岩芯,重约1 kg)砸成小块(粒径0.5~2 cm),挑选出碳酸盐脉(脉宽1-2 cm,选出颗粒30 g)。随机选出若干火山岩小块用二氯甲烷浸泡48小时,浸泡出的油气组分代表火山储集岩开放孔隙中的油气组分(组分1)。将其它的火山岩小块砸碎,筛选出0.3~0.1 mm粒径的颗粒样品100 g。用二氯甲烷-甲醇(93:7 Vol)混合试剂抽提(48小时,下同),除去颗粒表面吸附油气组分。再用双氧水(H₂O₂)处理12小时,除去颗粒表面残留的油气组分。将干净的颗粒尽量磨细,再用二氯甲烷-甲醇抽提,抽提物代表火山储集岩封闭微细孔隙中的油气组分(组分2)。样品中的碳酸盐脉结晶粗大,将

① 国家自然科学基金(编号49302032)、有机地球化学国家重点实验室和新疆石油管理局勘探开发研究院联合资助项目

挑选出的碳酸盐颗粒碎至 0.5 ~ 5 mm, 呈单晶体状态。用二氯甲烷-甲醇抽提, 除去表面的油气组分。将颗粒碎至粒径 0.5 mm 以下, 再用二氯甲烷-甲醇抽提, 得到的抽提物代表封闭在碳酸盐粗粒结晶中油气组分(组分 3)。将抽提过的样品用双氧水处理后, 将样品尽量磨细, 用二氯甲烷-甲醇抽提, 抽提物代表碳酸盐矿物细粒中的油气包裹体组分(组分 4)。

砂岩储集岩(岩芯, 重约 1 kg)也砸成小块(粒径 1~2 cm), 随机选取数块用二氯甲烷浸泡 48 小时, 得到储集岩开放体系中的油气组分(组分 1)。其余样品用尽量温和的方式碎至单个砂粒。在蒸馏水中将样品分离出粘土矿物用 Stocks 浮选和离心得到约 5 g 粘土矿物。在岩鉴薄片可观察到粘土矿物分布在颗粒表面, 其含量小于 1%。筛选粒径 0.25 ~ 0.1 mm 的砂岩颗粒(主要为石英和长石类矿物) 100 g, 用二氯甲烷-甲醇抽提, 初步除去颗粒表面的油气组分。用盐酸处理样品, 一方面除去颗粒表面碳酸盐胶结物, 另一方面部分残留吸附烃在酸性介质中能够从颗粒表面脱附, 从而可被抽提出来。样品经清洗、干燥后, 用二氯甲烷-甲醇抽提, 抽提物代表与颗粒表面紧密结合的油气组分(组分 2)。抽物后的样品进一步用浓硫酸重铬酸钾处理(12 小时), 清除颗粒表面可能残留的油气组分。将干净的样品尽可能磨细, 用二氯甲烷-甲醇抽提, 得到颗粒中油气包裹体组分(组分 3)。分离出的粘土矿物非常富集油气组分, 用二氯甲烷-甲醇抽提, 除去大部分表面吸附的油气组分。再用盐酸处理样品, 除去绿泥石类矿物和使部分残留烃从矿物脱附。用二氯甲烷-甲醇抽提, 抽提物代表粘土矿物表面紧密结合的油气组分(组分 4)。最后用盐酸-氢氟酸处理样品, 除去矿物质, 用二氯甲烷-甲醇抽提残余物, 抽提物代表粘土矿物表面吸附最牢固的油气组分(组分 5)。

上述各类油气组分, 在脱沥青质后, 用硅胶-氧化铝柱层析分离得到饱和烃、芳烃和非烃。烷烃作气相色谱和色谱-质谱分析。色谱分析用 Varian 3700 色谱仪配置 25 m DB-1 色谱柱, 载气为氮气, 柱温条件: 初始温度 90 °C, 持续 2 分钟, 以 4 °C/分升温至 290 °C, 持续 30 分钟。石炭系储集岩样品组分 1、组分 3 和三叠系样品组分 1 色谱-质谱分析是用 HP-5972 MSD 质谱接 HP-5890 色谱, 配置 50 m × 0.25 mm HP-5 色谱柱, 柱温条件: 初始温度 60 °C, 持续 5 分钟, 以 4 °C/分升温至 290 °C, 持续 30 分钟, 载气为氮气。其它组分色谱-质谱分析用

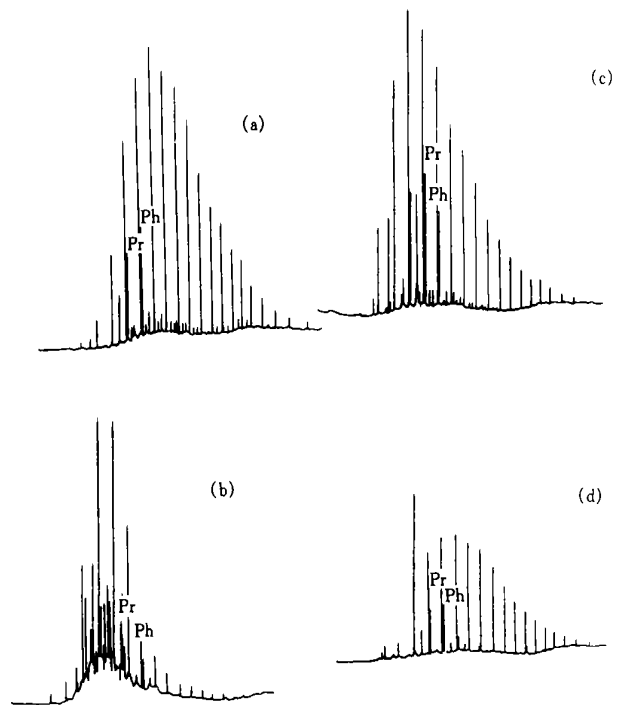


图 1 石炭系火山储集岩各油气组分饱和烃色谱图 (a)组分 1; (b)组分 2; (c)组分 3; (d)组分 4

Fig. 1 Gas chromatograms of saturate hydrocarbons of four bitumen fractions from the Carboniferous volcanic reservoir rocks

表 1 石炭系火山岩和三叠系砂岩油气储集岩中各油气组分饱和烃生物标志物参数

Table 1 Biomarker parameters of various hydrocarbon fractions from carboniferous volcanic and Triassic sandstone reservoir rocks

	Pr/ nC ₁₇	Ph/ nC ₁₈	Pr/ Ph	A	B	C	
火山岩	组分 1	0.44	0.42	0.83	1.00	0.57	0.50
	组分 2	0.28	0.44	1.42	0.24	0.47	0.48
	组分 3	0.48	0.40	1.38	1.00	0.52	0.49
	组分 4	0.41	0.41	0.90	0.44	0.49	0.49
砂岩	组分 1	0.52	0.43	1.21	0.63	0.56	0.58
	组分 2	0.50	0.49	1.27	0.25	0.35	0.43
	组分 3	0.32	0.33	1.27	0.32	0.45	0.44
	组分 4	0.47	0.39	1.24	0.21	0.47	0.28
	组分 5	0.38	0.51	0.97	0.16	0.41	0.39

注: A 为 C₂₃三环萜烷与 C₃₀藿烷比值 C₂₃三环萜烷/(C₂₃三环萜烷+C₃₀藿烷); 根据 m/z 191 质量色谱图计算; B 为 C₂₉甾烷比值 20S/(20R+20S); C 为 C₂₉甾烷比值 β/(α+β), 根据 m/z 217 质量色谱图计算

Finnigan TSQ70B 质谱接 Varian 3400 色谱, 配置 30

m \times 0.25 mm HP-5 色谱柱, 柱温条件: 初始温度 70 $^{\circ}$ C, 持续 5 分钟, 以 3 $^{\circ}$ C/分升温至 220 $^{\circ}$ C, 再以 2 $^{\circ}$ C/分升温至 290 $^{\circ}$ C, 持续 30 分钟。

3 结果与讨论

石炭系储集岩组分 1 (开放孔隙中的油气组分) 与组分 3 (碳酸盐脉粗粒晶体封闭的油气组分) 饱和烃气相色谱特征很相似 (见图 1a 和图 1c)。组分 2 (火山岩封闭的微细孔隙中的油气组分) 和组分 4

(碳酸盐脉细粒中的油气包裹体) 饱和烃气相色谱则有较大的差异 (见图 1b 和 1d)。组分 2 沥青质含量很高 (>80%), 饱和烃中含有较多的未被分离的轻芳烃, 组分 4 饱和烃中高碳数的正构烷烃含量相对较高。四个组分的 Pr/ n C₁₇ 和 Ph/ n C₁₈ 比值都很接近, 多介于 0.40~0.48 之间, 仅组分 2 Pr/ n C₁₈ 比值略偏低, 为 0.28 (见表 1)。组分 1 和组分 4 Pr/Ph 比值相对较低, 与族组分分离过程中轻烃挥发、丢失

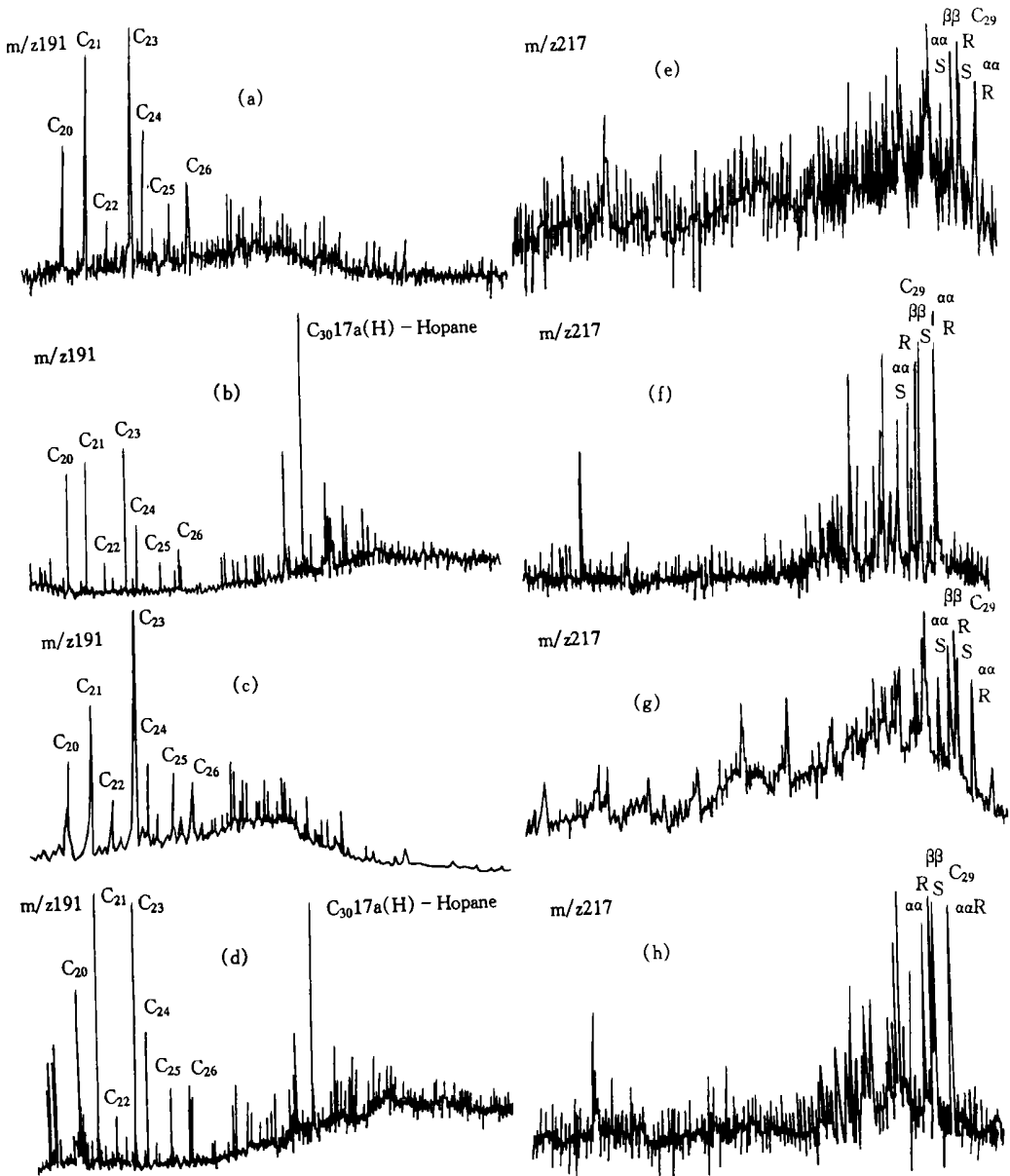


图 2 石炭系火山储集岩各油气组分萜、甾烷分布图

(a)-(d) 为组分 1-组分 4 萜烷质量色谱图 (m/z 191), C₂₀-C₂₆ 为三环萜烷; (e)-(h) 为组分 1-组分 4 甾烷质量色谱图 (m/z 217)

Fig. 2 Terpane and sterane mass chromatograms of four bitumen fractions from the carboniferous volcanic reservoir rocks

有关。至于甾、萜烷分布特征,组分1和组分3比较一致,而与组分2和组分4相差较大(见图2)。前者萜烷主要为三环萜烷,几乎不含五环三萜烷。甾烷的异构化指标均达到平衡值(见表1),表明这两个组分具有很高的热演化程度,已达到过成熟阶段;而后者萜烷含有较多的五环三萜烷,甾烷异构化指标也相对较低,未达到平衡值,表明热演化程度相对较低。

根据各组分甾、萜烷成熟度指标,在该火山储集岩4个油气组分中,组分2的成熟度最低,说明保存在火山岩微细孔隙中的油气组分是该油层最初始的油气组分。碳酸盐脉的形成可能稍晚于初始油气充填过程,早期结晶的碳酸盐矿物中的油气包裹体成熟度相对较低(如组分4),而晚期结晶的碳酸盐矿物中的油气包裹体的成熟度则比较高(如组分3),和现今原油接近。

三叠系储集岩组分1(砂岩开放孔隙中的油气组分)、组分2(砂粒表面紧密吸附的油气组分)和组分3(砂粒内部的油气包裹体)饱和烃色谱特征相似,

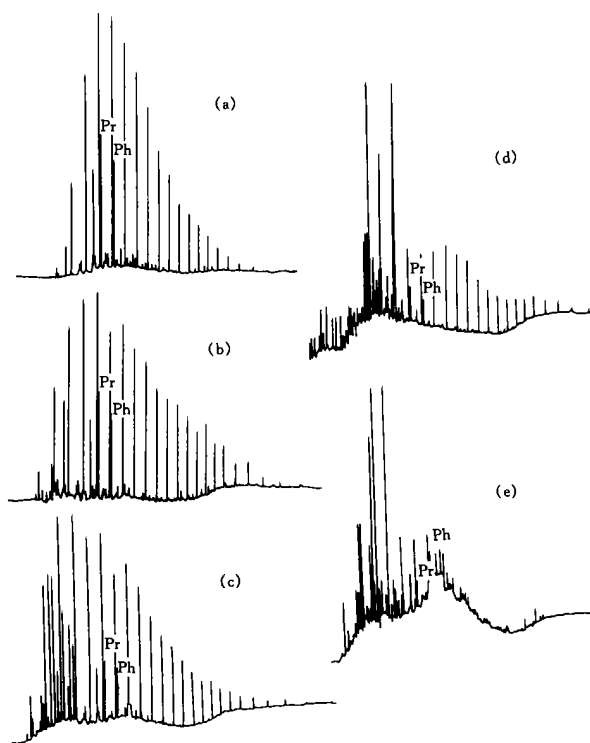


图3 三叠系砂岩储集岩各油气组分气相色谱图

Fig. 3 Gas Chromatograms of Saturate Hydrocarbons of Five Bitumen Fractions from the Triassic Sandstone Reservoir Rocks

组分2和组分3高碳数正构烷烃含量相对较高,在 nC_{15} - nC_{19} 范围内可见较弱的奇偶优势,此外含有一些未被分离的轻芳烃(见图3a-c)。组分4和组分5(均为与粘土矿物结合的油气组分)由于沥青质含量很高($>95\%$)而饱和烃含量很低($<1\%$),正构烷烃在前几步处理过程中大部分丢失,饱和烃色谱图中可见较多的未被分离的轻芳烃(见图3e-f)。尽管5个组分饱和烃色谱有较大差异,但 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 两比值都比较接近。前者介于 $0.32 \sim 0.52$ 之间,后者介于 $0.33 \sim 0.51$ 之间, Pr/Ph 比值除组分5相对较低,为 0.97 之外,其余4个组分则非常接近,介于 $1.21 \sim 1.27$ 之间(表1)。这可能表明注入该油层以及石炭系油层的原油来自同一类型的烃源岩。甾、萜分布,组分1明显不同于其它4个组分。前者萜烷以三环萜烷为主,五环三萜烷含量相对较低,甾烷异构化指标也达到平衡值,反映了相对较高的热演化程度,后者萜烷以五环三萜烷为主,而三环萜烷相对含量较低,甾烷异构化指标也未达到平衡值,反映了相对较低的热演化程度。(见图4和表1)。根据甾、萜烷成熟度参数,三叠系砂岩储集岩中的5个油气组分中,组分1成熟度最高。之后,依次为组分3、组分2、组分4和组分5。组分1为砂岩开放孔隙中的油气组分,代表现今原油,表明在成藏过程中不断注入的油气组分的成熟度是逐渐增高的。组分2为砂粒表面吸附的残留油气组分,组分3为砂粒内部的油气包裹体,与期望的结果相反,组分2甾、萜烷的成熟度低于组分3,这主要与两组分沥青质含量有关。组分2的沥青质含量在 80% 以上,而组分3沥青质含量约为 40% 。由于现今原油的成熟度很高,沥青质含量低于 1% 。储集岩中的沥青质主要来自成藏早期成熟度较低原油,被沥青质吸附的油气组分的成熟度也相对较低。组分2中的甾、萜烷主要为沥青质所吸附的甾、萜烷,因而具有相对较低的成熟度。组分3则含有相对较多的自由状态的甾、萜烷,因而具有相对较高的成熟度。组分4和组分5为粘土矿物结合的油气组分,两组分的甾、萜具有相对较低的成熟度则是预料之中的。粘土矿物分布于颗粒表面和孔隙中,一旦油气组分注入储集岩,则首先与粘土矿物接触,粘土矿物优先吸附油气组分中的极性组分(主要是沥青质和胶质等大分子),而极性组分又吸附、携带饱和烃等其它组分。粘土矿物与油相的接触带无疑具有一定的厚度,上述组分4和组分5实际上是与粘土矿物紧密

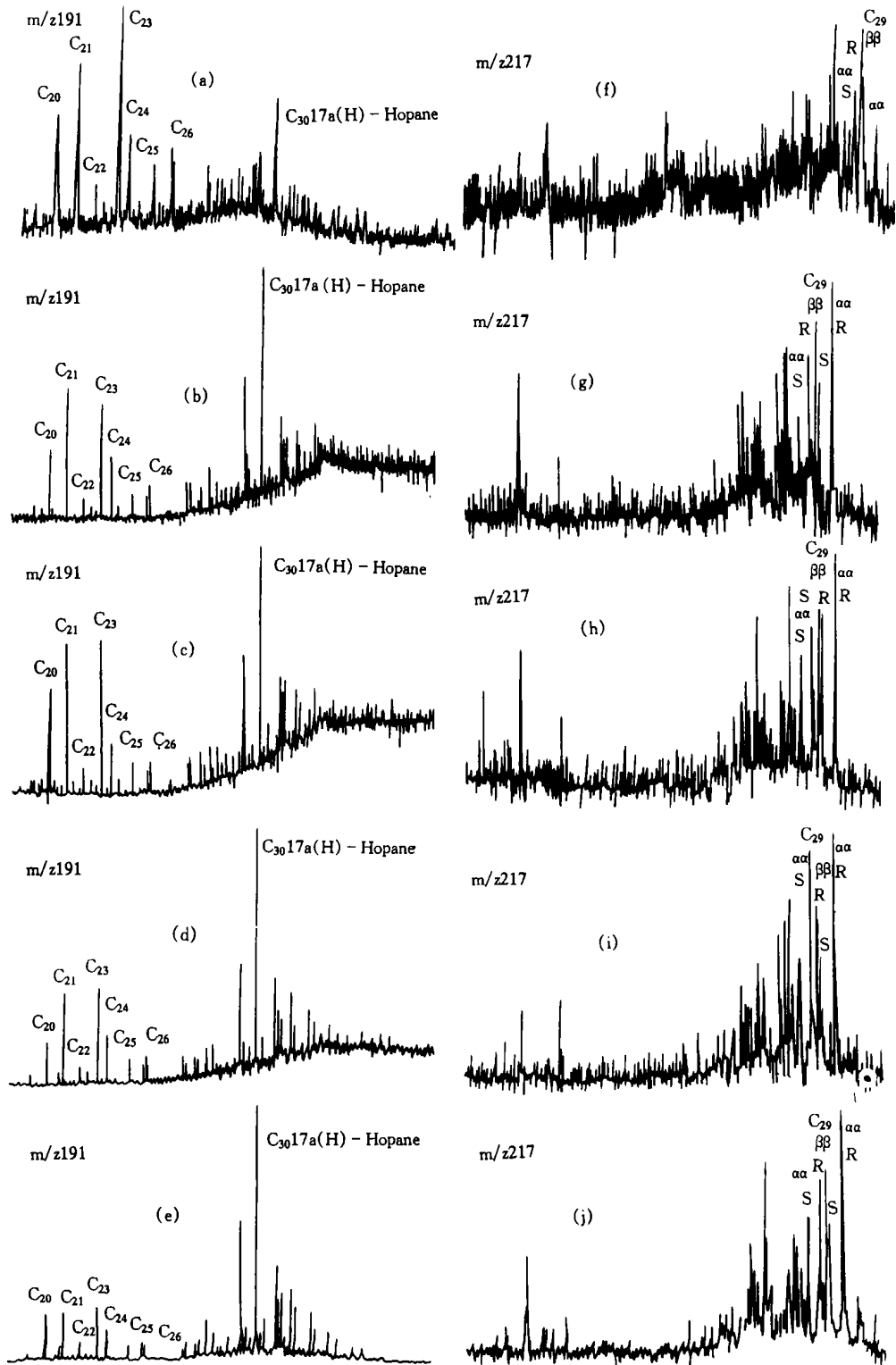


图4 三叠系砂岩储集岩各油气组分萜、甾烷分布图

(a)-(e)为组分1-组分5萜烷质量色谱图(m/z 191), C_{20} - C_{26} 为三环萜烷; (f)-(j)为组分1-组分5甾烷质量色谱图(m/z 217)

Fig. 4 Terpene and sterane mass chromatograms of five bitumen fractions from the Triassic sandstons reservoir rocks

结合部分油气组分, 很难被外部的油气组分置换而基本保持不变。也就是说这两个组分是储集岩中最初的油气部分, 因而具有最低的成熟度。

近年来, Pepper^[10]和 Sandvik 等^[11]相继提出一个新的烃源岩排烃模式, 认为烃源岩中的残留烃(抽提物)主要是被干酪根吸附, 而不是象以前所认为的被矿物质吸附或存在于烃源岩的孔隙中。笔者认为烃源岩中矿物质与有机质相互关系实质就是矿物质吸附干酪根和沥青质, 干酪根和沥青质再吸附饱和烃和芳烃等组分。干酪根在热降解生烃过程中首先要使自身的吸附烃量达到饱和, 然后才会排烃。烃源岩中的抽提物实际上主要是干酪根的吸附烃。由于沥青质是干酪根的小碎片, 沥青质中的吸附烃与其生烃母质干酪根中的吸附烃是可以对比的。这部分吸附烃在烃源岩排烃和油气次生运移过程中几乎不发生分异和变化, 也不发生热演化作用。因为在准噶尔盆地, 无论烃源岩的成熟度多高, 即使 $R_o\%$ 大于 2, 抽提物中都含有相对较高的五环三萜烷, 甾烷的异构化指标也常常达不到平衡值。即与石炭系储集岩中的组分 2、组分 4 和三叠系储集岩中组分 2、组分 3、组分 4、组分 5 有很好的对比性, 而与这两个储集岩中的现今原油(组分 1)无从对比。反映了被干酪根和沥青质吸附的烃类受到强有力的保护, 热演化过程几乎终止。剖析储集岩中的油气组分微观不均一性不仅能揭示油气藏充填史及油气组分的地球化学演变规律, 也可以更深刻地理解烃源岩抽提物的地球化学演化特征, 更好地进行油源对比研究。

4 结论

通过对准噶尔盆地某油区火山储集岩和砂岩储集岩不同分布形式的油气组分的提取和分析, 结果表明这些组分具有不同的有机地球化学特征, 反映了油气成藏过程中油气组分的演变过程。在火山储集岩中, 保存在火山岩微细孔隙中的油气组分甾、萜烷具有较低的成熟度, 为储集岩中最初始的油气组分。火山岩碳酸盐脉中的油气包裹体甾、萜烷的地球化学特征也明显不同于现今原油, 为成藏早期阶段的原油。在砂岩储集岩中, 颗粒(砂粒)内部的油气包裹体、颗粒表面的吸附烃及与粘土矿物结合的油气组分甾、萜烷都具有相对较低的成熟度, 远低于现今原油, 反映了储集岩初始油气组分的地球化学特征。

由于该油区现今原油的成熟度很高, 其甾、萜烷地球化学指标与烃源岩抽提物几乎无从对比。但从储集岩中分离出的初始油气组分与烃源岩抽提物具有很好的对比性。

致谢: 本项研究得到广州地球化学研究所傅家谟院士, 周中毅、盛国英、范善发、彭平安、陆军红、耿安松研究员, 解启来同志和新疆石油管理局研究院杨文孝、张义杰总地质师, 伍新和、王绪龙、王屿涛和董汉平同志的大力支持和帮助。在此表示衷心感谢!

参 考 文 献

- 1 Larter S R, Aplin A C. Reservoir Geochemistry: Methods, Applications and Opportunities. In: Wengland Cubitt J, eds. Reservoir Geochemistry. London: Geological Society Special Publication No. 86, 1995. 2~32
- 2 England W A. The organic geochemistry of Petroleum reservoirs. Organic Geochemistry, 1990, 16: 415~426
- 3 Larter L S R, Horstard I. Migration of Petroleum into Brent Group reservoirs; some observations from the Gullfaks field Tampen Spur area North Sea In: Marton A C, et al eds. Geology of Brent Group. London: Geological Society Special Publication No. 61, 1992. 441~452
- 4 Larter S R, Bjørlykke K O, Karlsen D A, Nedkvitne T, et al. Determination of petroleum accumulation histories; Examples from the Uth Field, Central Graben, Norwegian North Sea. In: Buller A T, et al, eds. North Sea Oil and Gas Reservoirs II. Graham and Trotman, 1990. 319~330
- 5 Horstard I, Larter S R, Dypvick H, et al. Degradation and maturity controls on oil field petroleum composition heterogeneity in the Gullfaks Field, Norwegian North Sea. Organic Geochemistry, 1990, 16: 497~510
- 6 Karlsen D A, Nedkvitne T, Larter S R, Bjørlykke K. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions; Application to elucidation of petroleum, reservoir filling history. Geochimica et Cosmochimica Acta 1993, 57: 3641~3659
- 7 George S C, Kreger F W, Eadington P J, et al. Geocada, comparison of oil-bearing fluid inclusions and produced oil from Toro sandstone, Papua New Guinea. Org. Geochem., 1997, 26: 155~173
- 8 Schwark L, Stoddart D A, Neuser C, et al. Novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flow-through cell-application to extraction of residual petroleum from an intact pore system in secondary migration studies. Org. Geochem. Geochem., 1997, 26: 19~31
- 9 Wilhelm, A, Horstard I, and Karlsen D. Sequential extraction-a useful tool for reservoir geochemistry? Org. Geochem., 1996, 24: 1157~1172
- 10 Pepper A S. Estimating the petroleum expulsion behavior of source

rocks; a novel quantitative approach. In: England W, Fleet A J, eds. Petroleum Migration. London: Geological Society Special Publication No 59, 1992. 9~31

11 Sandvik E I, Yong W A, Curry D J. Expulsion from hydrocarbon source rocks; the role of organic absorption. Org. Geochem., 1992, 19: 77~87

Geochemical Heterogeneities of Hydrocarbon Reservoirs in Microscale and Applications

Pan Changchun¹ Yang Jianqiang²

1(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of sciences, Guangzhou 510640)

2(Research Institute of Exploration and Development Karamay, Xinjiang 834000)

Abstract

Distinct compositional variations exist among hydrocarbons in open pores, closed pores and hydrocarbon inclusions hosted in minerals of reservoir rocks. In a pore scale, those heterogeneities are also indicated between free hydrocarbons and absorbed hydrocarbons by various minerals, reflecting compositional changes of hydrocarbons in reservoirs during hydrocarbon filling process. Analysis of those various hydrocarbons in reservoir rocks could provide important information for oil source correlations.

Key words hydrocarbon reservoirs hydrocarbons in closed pores free hydrocarbons absorbed hydrocarbons hydrocarbon inclusions oil-source rock correlation