

文章编号:1009-9603(2019)01-0137-16

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2019.01.015

陆相页岩含油性的化学动力学定量评价方法

马晓潇^{1,2}, 黎茂稳², 蒋启贵², 钱门辉², 李志明², 庞雄奇¹

(1. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;

2. 中国石化石油勘探开发研究院页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 细粒岩石中含油性和烃类可动性评价是页岩油气勘探选区和目标评价的重要依据。实验室开放热解技术是常规烃源岩品质和油气资源量评价的主要手段。页岩油勘探开发重点为页岩储层中的可动资源, 常规 Rock-Eval 热解法获得的主要参数不能直接用于页岩油气资源评价。通过常规热解法的改进和数据处理流程的优化, 提出了一系列页岩含油性和可动性评价新方法, 包括利用单一升温速率热解数据获取非均质页岩系统生烃化学动力学参数, 利用热解数据判识和定量扣除富有机质页岩中运移烃, 页岩总含油量的单步热解法及其与两步热解法的比较分析, 以及利用常规热解曲线信息确定游离烃组分。将这些方法应用于济阳坳陷和潜江凹陷页岩含油性分析和运移烃识别等方面, 大大地提高了页岩含油性定量评价结果的针对性, 有利于准确圈定页岩油原地资源量和伴生的常规圈闭资源量。

关键词: 岩石热解; 化学动力学; 陆相页岩; 含油性; 运移烃; 可动性; 非均质性; 资源潜力

中图分类号: TE155

文献标识码: A

Chemical kinetic model for quantitative evaluation on oil-bearing property of lacustrine shale

MA Xiaoxiao^{1,2}, LI Maowen², JIANG Qigui², QIAN Menhui², LI Zhiming², PANG Xiongqi¹

(1. College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing City, 102249, China; 2. China State Key Laboratory of Shale Oil and Shale Gas Resources and Effective Development, Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing City, 100083, China)

Abstract: Quantitative assessment of oil-bearing properties and oil mobility in fine-grained rocks was a prerequisite for the shale play selection and drilling target evaluation. In conventional exploration, laboratory-based open pyrolysis technique was commonly used to evaluate source rock quality and resource potential. Shale oil exploration and development focused on movable resources in shale reservoirs. Routine parameters obtained by Rock-Eval pyrolysis could not be applied directly to shale resource assessment. Through the improvement of conventional pyrolysis analysis methods and the optimization of data processing flow, a series of new evaluation methods of oil-bearing and movability of shale were proposed. The methods included chemical kinetic parameters of hydrocarbon generation in heterogeneous shale system obtained by using pyrolysis data of a single heating rate, identifying and quantitatively deducting hydrocarbon migration in organic-rich shale using pyrolysis data, "one-step" pyrolysis method of total oil content in shale and its comparison with two-step pyrolysis, and determining composition of free hydrocarbons by using conventional pyrolysis curve information. These methods have been applied to shale oil-bearing analysis and hydrocarbon migration identification in Jiyang Depression and Qianjiang Sag and the pertinence of quantitative evaluation results of shale oil-bearing is obviously improved, which are conducive to accurately delineating in-situ shale oil resources and associated conventional trap resources.

Key words: Rock-Eval pyrolysis; chemical kinetics; lacustrine shale; oil-bearing property; non-indigenous hydrocarbons;

收稿日期: 2018-09-12。

作者简介: 马晓潇(1989—), 女, 山东德州人, 在读博士研究生, 从事石油地质研究。联系电话: (0510)68787305, E-mail: maxiaoxiaocool@163.com。

基金项目: 国家科技重大专项“中国典型盆地陆相页岩油勘探开发选区与目标评价”(2017ZX05049-001), 中国石油化工集团公司油气成藏重点实验室开放基金“富有机质页岩形成地质模式研究”(33550007-17-ZC0613-0041)。

oil mobility; heterogeneity; resource potential

近年来,北美海相页岩油气以及致密油气的商业化开发获得了重大成功,不仅改变了世界油气市场的供需格局,也揭示了烃源岩系统本身存在着巨大资源潜力。受北美页岩革命的影响,中国陆相富有机质页岩中的油气资源也迅速成为潜在的勘探目标,受到越来越多的重视。如何有效地评价页岩含油性和可动资源潜力对于勘探开发战略部署十分重要。在常规油气勘探中,通常采用岩石热解法估算含油率和生烃潜力,然而对于自生自储的页岩油储层,由于低成熟-成熟阶段烃类与干酪根之间存在吸附、互溶等多种相互作用,下倾或下伏地层生成的油气也可能对斜坡或盆地边缘的页岩层沿层面和裂缝供烃,如何有效评价页岩含油性和资源潜力面临更大的挑战。

中国石化陆相页岩油赋存机理研究团队与加拿大联邦地质调查局卡尔加里分部合作,对常规Rock-Eval热解法和数据处理流程进行改进,从生排烃化学动力学研究着手,形成一系列陆相页岩含油性和可动性定量评价新方法,并且通过济阳拗陷和潜江凹陷的研究实例,揭示常规热解法在页岩油资源潜力分析和表征中的应用前景。笔者对这些方法进行综述,以期建立陆相页岩油资源定量评价方法序列。

1 非均质页岩系统的生烃化学动力学参数获取方法

以往对页岩储层非均质性进行表征主要局限于储层物性(孔隙度、渗透率、矿物组成)和可压性(杨氏模量、泊松比等),而对页岩油资源强度(即含油性和可动性)重视不够。由于页岩烃源岩的非均质性直接影响页岩的含油性,烃类流体非均质性也应该是页岩油资源评价和“甜点”预测的重要环节。对于常规烃源岩地球化学数据解释方法,由于假定烃源岩具有特定的有机质类型和动力学行为,往往对烃源岩非均质性研究重视不够。例如,常采用最高热解峰温(T_{\max})作为热成熟度参数,但是非均质页岩中有机质类型多变, T_{\max} 在很多情况下不一定能真实反映岩石的热成熟度,这是由于 T_{\max} 既不是地温的物理量度,也不是烃源岩经历过的地温的直接量度,它只是实验室热解过程中干酪根转化成烃的最高峰温。由于热成熟度是干酪根向烃类热转化程度的指示,烃源岩具有相同的热演化程度但具有

不同的干酪根组成,应该具有不同的 T_{\max} 值。烃源岩中干酪根高峰生烃的活化能越高,其 T_{\max} 值越高。因此,在一个非均质的烃源岩系统中,干酪根生烃活化能和成熟度的变化均会导致 T_{\max} 值的变化。以此类推,地质样品的热解氢指数(HI)不可能随着 T_{\max} 值的增加而发生系统性变化,除非获得的地质样品来源于均质的页岩系统。

另外,烃源岩非均质性会带来实验室样品选择代表性的问题,以及后续数据解释代表性的问题。例如,页理发育是页岩的一项基本特征,页理中岩性的变化不仅反映有机质含量的变化,同时也反映孔隙度和渗透率的变化。孔渗性较好的纹层或者透镜体镶嵌在富有机质纹层中,使得纹层发育段烃类生成、储集和就近富集条件优越。在细粒岩石中运移烃非常普遍,在选择单个样品进行热解实验分析时,由于样品代表性的问题,通常无法获得对整个岩层生烃潜力和生烃化学动力学的有效表征。烃源岩内部烃类的短距离运移,可能导致同一岩石内富有机质部分的 S_1 降低、孔渗性较好部分的烃类相对富集,导致热解烃之前出现肩峰,从而压制 T_{\max} 值。因此,识别和消除烃源岩中运移烃或外来烃对热解数据的干扰是页岩油资源评价的关键步骤。通过对渤海湾盆地东营凹陷L69井岩心的系统分析,CHEN等提出了非均质页岩系统生烃化学动力学的研究方法^[1]。

1.1 单个烃源岩样品的生烃化学动力学参数

单个样品中的干酪根热解可以用一系列独立的平行一级化学反应来近似表达。其化学反应速率与反应温度的关系可以用阿伦尼乌斯方程和离散的活化能分布来描述,阿伦尼乌斯方程为:

$$k_j = A \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (1)$$

在恒定的升温速率(ξ)下,实验热解反应可以用一系列具有相同的频率因子和活化能分布的平行一级化学反应来近似表征,且每种干酪根显微组分的活化能都对应一个独立的频率因子。但是由于 $\log A$ 和活化能之间具有补偿效应,采用独立的频率因子不会显著增加与热解氢焰(FID)曲线拟合的匹配程度。因此,在绝对温度条件下的累积生烃量,是具有不同活化能干酪根显微组分生烃贡献的组合,即:

$$x = x_0 \int_0^\infty \exp\left[-\frac{A}{\xi} \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] D(E) dE \quad (2)$$

加拿大联邦地质调查局根据(2)式编制了利用常规 Rock-Eval 热解法获得的热解曲线来优化烃源岩生烃化学动力学参数的软件^[2-3]。

1.2 非均质烃源岩系统的生烃化学动力学参数

对于复杂的非均质烃源岩系统,需要建立一个复合型动力学模型,对于多数烃源岩系统,强非均质性造成了其中干酪根显微组分的多样性以及反应速率的多样性。与单个样品的生烃化学动力学参数计算相似,假定:①非均质烃源岩系统中的干酪根是多种有机显微组分的混合物,其中每种组分都具有特定的热稳定性和热转化行为,并且能够用特定的活化能和频率因子来限定;②每种干酪根显微组分都经历独立的平行一级化学反应,其对总生烃量的贡献取决于它们的相对丰度;③单个干酪根或者多个复合干酪根各组分的热反应行为,也可以用单一活化能和频率因子来限定。在这种假设下,加权平均的原则适用于复合型样品。因此,在非均质烃源岩系统中,复合烃类产率可表述为系统中代表性样本的总和,其表达式为:

$$x_c = \sum_{k=1}^N \left\{ x_{ok} \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{A_k}{\xi} \cdot \int_0^T \exp \left(-\frac{E_k}{RT} \right) dT \right] D(E_k) dE_k \right\} \quad (3)$$

为了便于区分烃源岩中的外来烃和原生烃,倾向于采用非参数化和离散形式模型。

把每一个岩石样品看成同一盆地特定地质时期在类似沉积环境下多个地质过程形成的烃源岩群体中的随机样本,一系列岩石样品的组合就是一个烃源岩群体的统计学实现,可以代表一个烃源岩系统中因相变所导致的有机质组成多样性。因此,(3)式对应的非均质烃源岩系统热转化行为的多样性就可以理解为多个热解曲线叠加在一起形成的复合型热解曲线,而复合样品中的样本就是这些单个样本内所有干酪根显微组分的组合。

(3)式中的复合烃类产率也可以理解为虚拟单一烃源岩样品的烃类产物,因此可以用有代表性的单一烃源岩样品的活化能分布和频率因子优化获得复合型烃源岩系统的化学动力学参数,由此产生的生烃化学动力学模型可以用生烃史曲线平均值和限定在地质升温速率下体现最大生烃温度上限和下限差值的温度包络线来描绘。由复合型烃源岩系统生烃动力学参数计算流程(图1)可见,输入由单一烃源岩样品的 Rock-Eval 热解参数曲线估算的活化能和频率因子,涉及2个平行的计算过程,一是把所有的单个烃类产率加起来形成复合烃类产

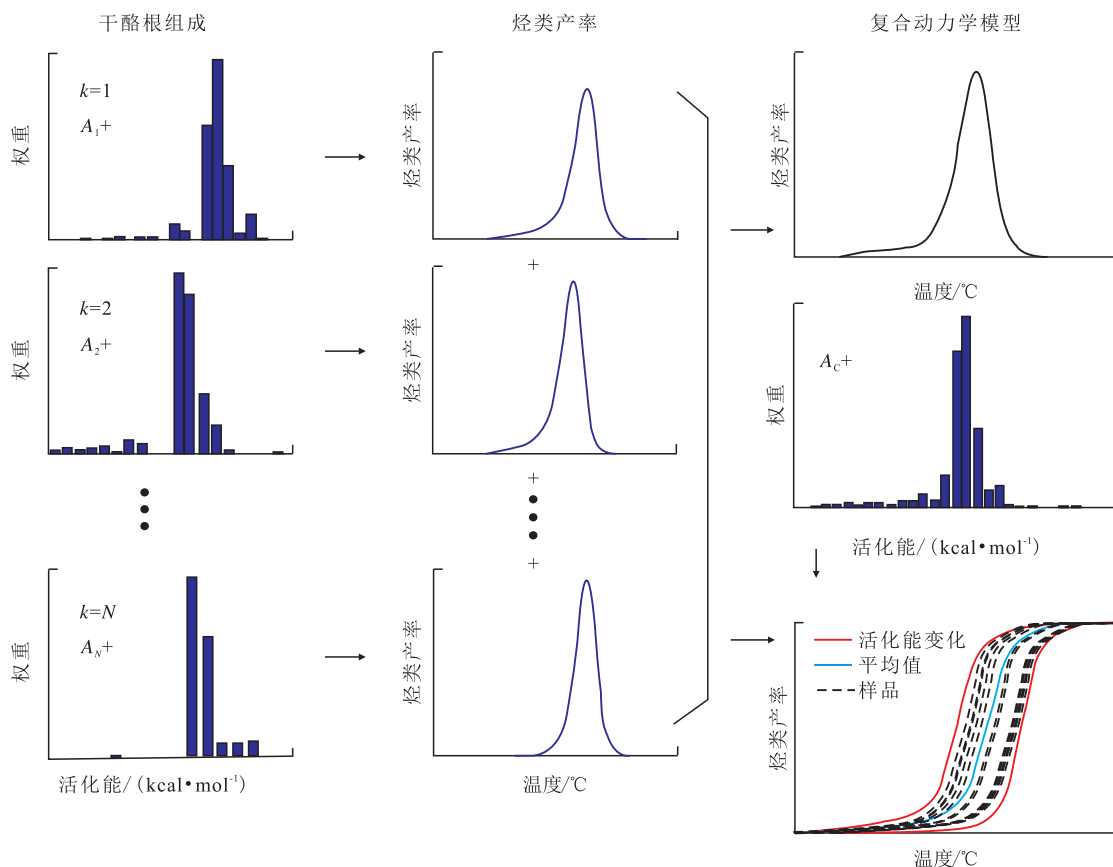


图1 复合型烃源岩系统生烃化学动力学参数计算流程^[1]

Fig.1 Flow chart for calculation of chemical kinetic parameters of hydrocarbon generation in complex source rock system^[1]

率,二是绘制单个样品的转化率曲线,进而形成整个复合样品的转化率曲线包络线。

2 富有机质页岩中运移烃的热解判识方法

细粒烃源岩储层最常见的特征是其垂向上和横向上的页理或岩性变化。页岩油气往往是自生自储,油气在富有机质部分生成而在有机质孔和无机基质孔(包括天然裂缝)中赋存。在排烃不畅或存在纵横向流体分隔箱的系统中,富有机质纹层中生成的页岩油可以沿着干酪根网络运移,并浸染与之互层的砂质或粉砂质页岩,从而在烃源岩储层中形成原油对原地有机质的污染。常规实验热解方法一般针对常规烃源岩评价而设计,在加热温度为350~450℃时,既有原油重质烃的挥发产物形成,又有干酪根裂解成烃产物,从而导致 S_2 峰之前出现鼓包或者肩峰。

常用的Rock-Eval6热解仪配置的“纯有机质”模式是用来获取烃源岩的生烃潜力和热成熟度参数。在烃源岩评价过程中, S_2 峰值一般指示残余生烃潜力,而用 S_2 峰对应的 T_{max} 来指示热成熟度,在未成熟-低成熟烃源岩样品中存在大量早期生成但未排出的原油,造成 T_{max} 降低。烃源岩样品中原地有机质和运移烃共存,由于游离烃和热解烃混合,从而降低热解烃的 T_{max} ,高估了残余生烃潜力,导致对烃源岩成熟度和生烃潜力的误判。此外,推测的烃源岩生烃化学动力学参数也会受到外来烃的干扰。

在实际工作中需要识别受到运移烃浸染的样品,消除运移烃对热解参数的影响。解决方法包括改进实验流程^[4-5]以及充分利用热解曲线所隐含的丰富信息。LI等通过对江汉盆地盐间2018年钻探的2口页岩油井的岩心进行热解分析,系统建立了应用热解资料判识烃源岩中运移烃的方法和流程^[6]。

2.1 生烃化学动力学参数估算

常规烃源岩评价流程中的生烃化学动力学参数计算过程为:在实验室采用不同的升温速率来模拟地下的生烃过程,进而推断在不同地质条件下生烃所需要的热能。特定烃源岩中干酪根的生烃通常涉及到各种化学反应,但都可以用活化能分布和频率因子来进行数学求解。不同研究者在不同的实验室、不同的升温速率和实验条件下研究中国有代表性的陆相页岩(包括渤海湾盆地沙三段、茂名

油页岩、桦甸油页岩和鄂尔多斯盆地长7段页岩),对同一块页岩样品得到了非常相似的活化能分布和频率因子^[7]。在此基础上,CHEN等^[2-3]提出可利用现有Rock-Eval6热解仪得到的原始数据直接获取生烃化学动力学参数的方法,并设计了计算机软件。

2.2 运移烃对Rock-Eval6热解参数的影响

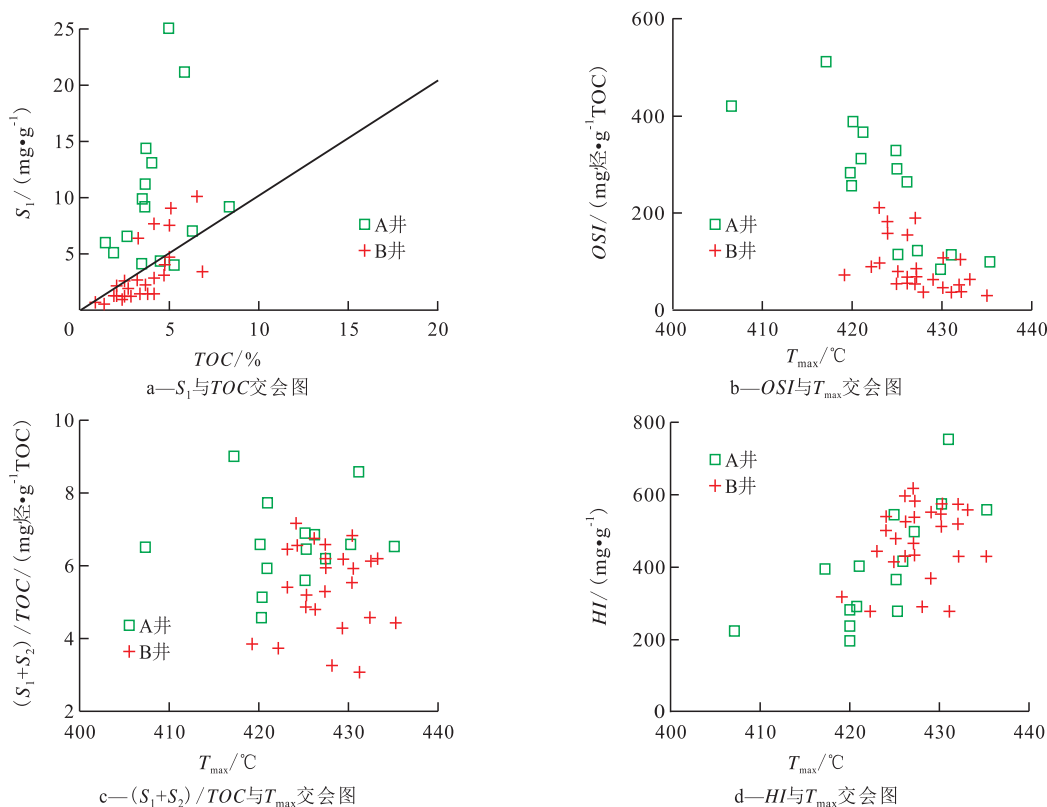
系统分析多个热解数据库表明,异常高的含油饱和度指数($OSI=S_1/TOC\times 100$)、 HI 和 S_2 曲线左侧出现一个肩峰,往往指示运移烃的影响。江汉盆地盐间页岩样品中 S_1/TOC 高值通常与 T_{max} 低值(小于430℃)伴随, T_{max} 值和 S_1/TOC 值呈负相关,当 T_{max} 值接近430℃时,不再出现异常高的 S_1/TOC 值(图2),这种现象有2种可能的解释:一是烃源岩不成熟,游离烃不是原生的,因此大量的运移烃将 S_2 峰拉低,导致 T_{max} 低值;另一种解释是,处于生油高峰期的烃源岩排烃不畅,所以高 S_1 值可能指示这些烃源岩具有极低的生烃活化能,但生烃化学动力学参数计算结果并不支持大量生烃时的温度低于430℃。因此,在盐间存在自生的运移烃可能是比较合理的解释。

$OSI>100$ mg 烃/g TOC 通常指示样品中存在大量的游离烃,常规勘探中往往作为油气显示的标志^[8]。JARVIE注意到几乎所有的具有商业产能的海相页岩油储层的 $OSI>100$ mg 烃/g TOC^[9]。江汉盆地盐间多数页岩样品的 $OSI>150$ mg 烃/g TOC,同时 $T_{max}<430$ ℃。在此基础上,可以将具有 $OSI>150$ mg 烃/g TOC、同时 S_2 、 HI 和 T_{max} 低值的样品归因于受到运移烃的浸染。这也适用于生产指数(PI)大于0.3的未成熟样品。这是因为,在特定成熟阶段,与粗粒沉积间互的薄粉砂岩或者粉砂质页岩通常有机质丰度不高、生烃潜力小,但往往基质孔隙较发育,容易储存运移烃。

页理和多种岩性互层是富有机质页岩的普遍特征。高盐度的潜江凹陷潜江组烃源岩通常由富有机质的泥质白云岩、泥灰岩和泥质页岩组成。烃源岩中有机质孔和基质孔都存在,并且都能作为烃类的储集空间。因为干酪根和原油的密度存在差异(分别为1.2和小于0.9 g/cm³),干酪根网络中形成的原油体积大于干酪根体积收缩产生的有机质孔的空间体积,孔隙压力增加从而导致原油从干酪根中排出。这种现象通常出现在干酪根大量转化为油的生油高峰期。

2.3 运移烃浸染的识别标志

至少有3个Rock-Eval热解参数可以指示样品存在运移烃的影响,包括 S_1/TOC 、产率指数($S_1/(S_1+$

图2 江汉盆地潜江凹陷某井潜三段页岩 Rock-Eval 热解参数交会图^[6]Fig.2 Rock-Eval pyrolysis parameters of organic rich shales collected from recent exploration well in E₂q3 Member section of Qianjiang Formation, Qianjiang Sag, Jiangnan Basin

S₂))、样品热解曲线和估算的表观活化能值。

含有运移烃的样品通常显示出异常高 S₁ 值、低 T_{max} 值(图 2a, 2b)和低 S₂ 值。运移烃的存在使低温下(小于 300 °C)FID 检测到的 S₁ 值偏高;而重质原油组分由于吸附作用会在较高的温度下以 S_{1b} 峰的形式出现^[5]。这些烃类与干酪根热降解烃混合会拉低 S₂ 峰温,从而压低 T_{max} 值。SNOWDON 指出 T_{max} 低值通常伴随着样品含油饱和度^[10]。从富有机质纹层中排出的油可以就近储集到相对粗粒的白云质基质孔隙中,或者运移至更远,直至油流达到动态平衡。

产率指数 由于 S₁/TOC 会受成熟度的影响,所以用这个参数来指示运移烃存在问题。产率指数代表已经生成并且仍然保留在烃源岩中的烃类占岩石总生烃潜力的比例。对未成熟烃源岩,产率指数基本为 0;一旦烃源岩进入生油窗,产率指数随着热成熟度增加而增加,直到生油高峰,随后在生油和生气晚期由于排烃和由油向气转化呈现下降的趋势;在生气窗结束时,样品的产率指数又变回到接近于 0。有效烃源岩层系中粗粒夹层的产率指数一般较高^[11]。江汉盆地盐间页岩样品的产率指数和 T_{max} 交互图(图 3)可见 2 类样品:一类样品的 T_{max}

值较低而 S₁/TOC 值较高(大于 1.5 mg 烃/gTOC),产率指数随 T_{max} 增加而降低;另一类是 S₁/TOC 值较低(小于 1.5 mg 烃/gTOC)的样品,产率指数随 T_{max} 增加而略有降低。这种变化趋势与成熟度变化趋势相反,说明热成熟度不是影响这些参数的主要因素,同时 2 类样品的差异在其他 Rock-Eval 热解参数交会图上也有所体现(图 3a, 3c, 3d),说明它们具有不同的地球化学特性。这种差异很可能与烃源岩内部烃类运移有关。这种现象与以往在北海 Kimmeridge 页岩和砂岩互层中见到的情形相似^[12]。

烃类热解曲线和估算的表观活化能值 多种因素会使 Rock-Eval 热解 S₁ 峰值变高,包括富硫干酪根形成的早期低成熟沥青、钻井泥浆添加剂污染、运移烃浸染等。样品中是否存在非原生烃造成的 S₁ 高值,可以通过同一烃源岩单元中相似成熟度样品的烃类热解曲线对比加以判识。受油浸染样品的活化能分布一般表现为分散状、活化能分布直方图偏左(图 4),而正常未成熟样品的活化能分布范围窄、直方图左右对称。

2.4 运移烃对烃源岩化学动力学参数的影响

在盐间地层中烃源岩被盐层上、下封隔,成熟烃源岩生成的石油往往会就近在岩石基质孔隙(白

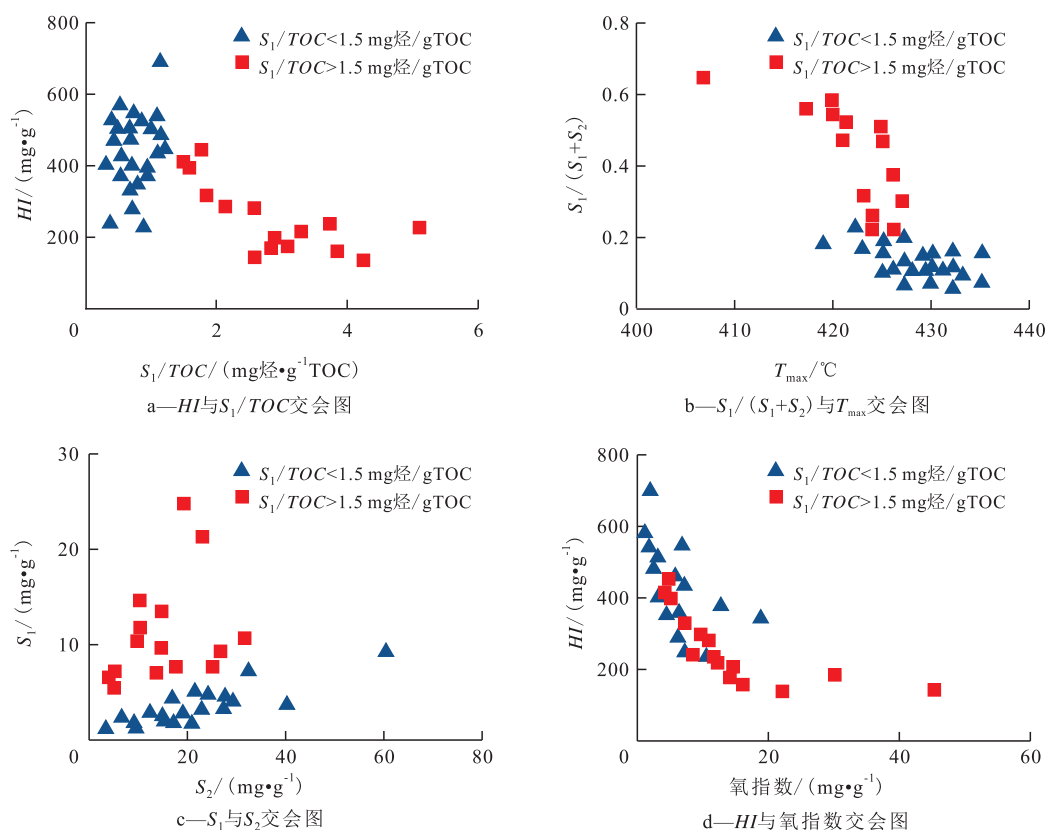


图3 江汉盆地潜江组某盐间页岩Rock-Eval热解参数交会图
($S_1/TOC > 1.5$ mg 烃/gTOC 指示样品中有明显运移烃浸染^[6])

Fig.3 Rock-Eval pyrolysis parameters of inter-salt shale from Qianjiang Formation, Jiangnan Basin
($S_1/TOC > 1.5$ mg hydrocarbon/gTOC indicates impregnation of migrated hydrocarbon^[6])

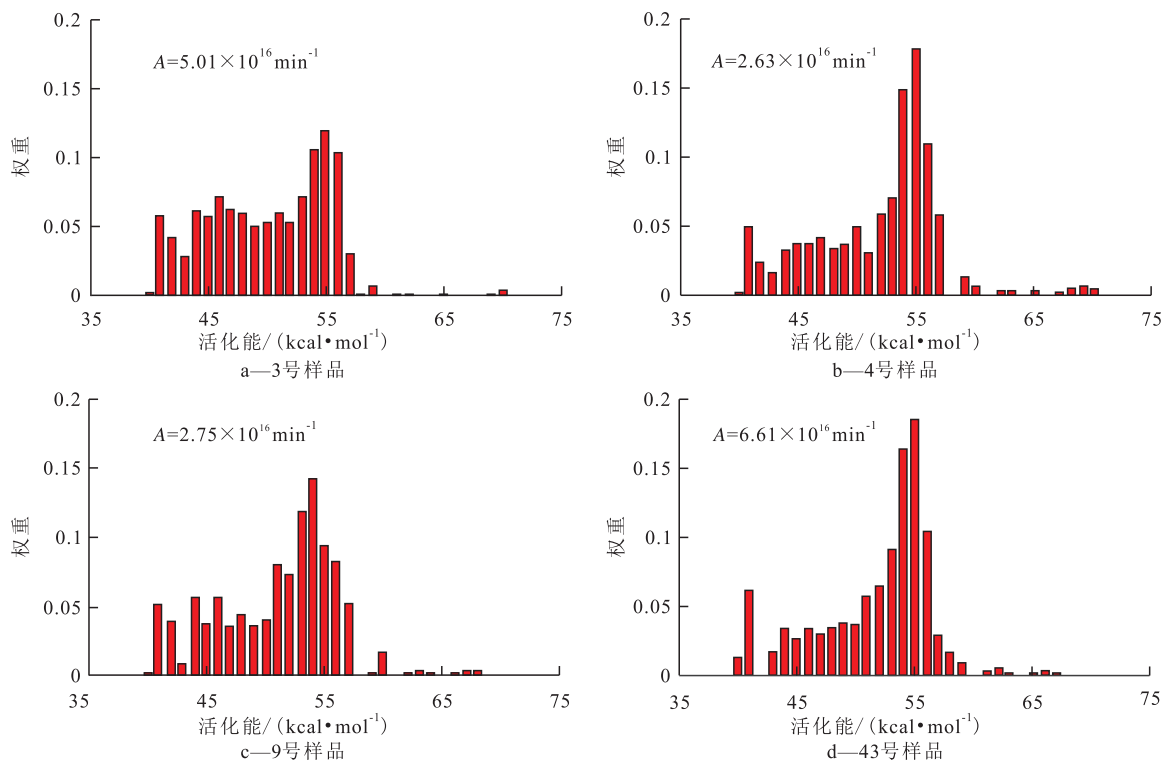


图4 江汉盆地潜江组某盐间页岩代表性岩心样品估算的活化能分布直方图^[6]

Fig.4 Histogram of activation energy distributions of selected organic rich shale core samples from Qianjiang Formation, Jiangnan Basin^[6]

云石、方解石晶间孔等)中储集,烃源岩油浸会影响热解实验结果,拉低 T_{max} ,从而影响烃源岩生烃化学动力学参数计算,造成活化能数据分散状分布和生烃门限偏早的假象。对于2个邻近的地质样品,转化率为90%时,受浸染样品的成烃温度可偏移5~8℃;转化率为50%时,受浸染样品的成烃温度可以偏移10~20℃(图5)。运移烃的存在对生烃史恢复具有重要影响。

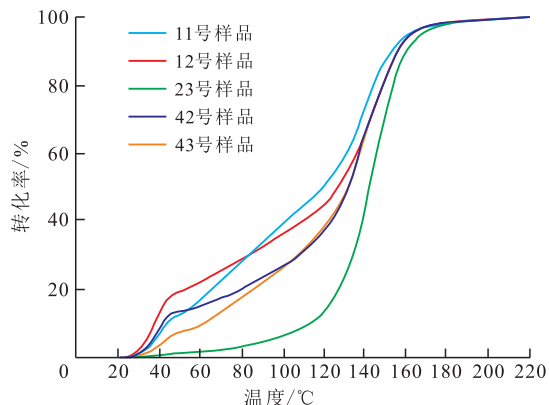
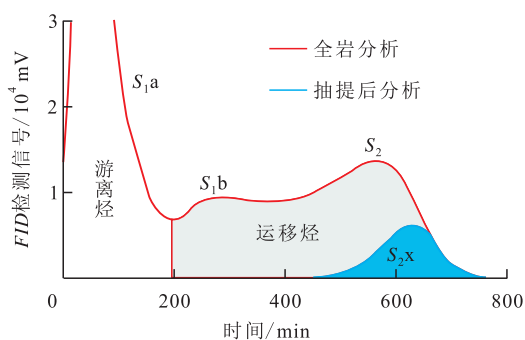
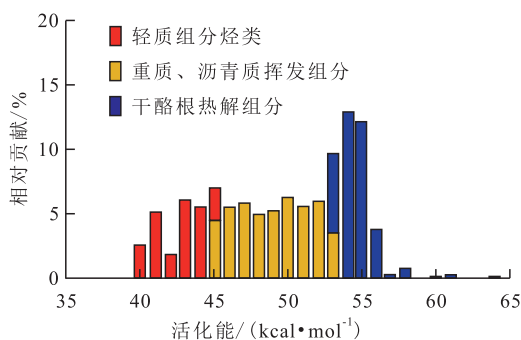


图5 根据热解数据采用恒定升温速率(1.5℃/Ma)重建的江汉盆地潜江组某盐间页岩代表性岩心样品的生烃演化史曲线^[6]

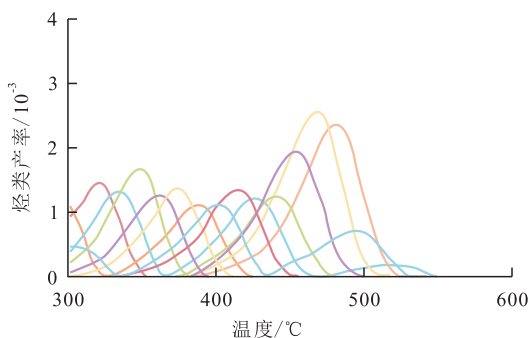
Fig.5 Reconstructed curves of hydrocarbon generation history based on constant heating rate of 1.5 °C/Ma according to Rock-Eval pyrolysis data of organic rich shale cores from Qianjiang Formation, Jiangan Basin^[6]



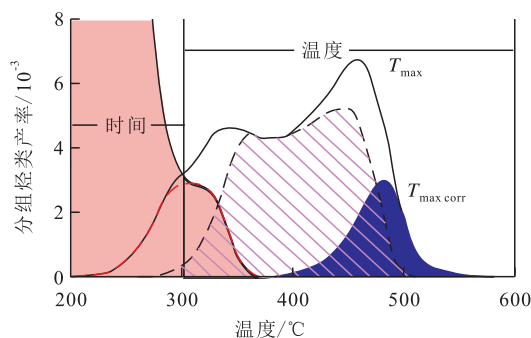
a—全岩和抽提后样品的热解曲线



b—全岩样品活化能分布



c—各挥发/热解组分按温度分解的烃类产率曲线



d—按轻质(红)、重质/沥青质挥发组分(斜杠)和热解组分(蓝)重新组合后的组分分布

图6 利用热解数据开展运移烃定量扣除的原理图^[13]

Fig.6 Principle charts for quantitative removal of migrated hydrocarbon from Rock-Eval pyrolysis data^[13]

3 富有机质页岩中运移烃的热解扣除方法

富有机质页岩中运移烃的热解扣除方法(图6)包含2个重要步骤,一是将运移烃和热解烃的信号分开,二是对热解参数进行校正。

3.1 从 S_2 峰中扣除残余油 S_{1b} 的信号

通过改进的Rock-Eval升温程序,可在热解曲线中得到3个峰(图6): S_{1a} 代表样品中已有的游离烃挥发产物, S_{1b} 代表重质烃挥发产物和干酪根低温热降解产物的混合物, S_2 代表干酪根热裂解产物。通常未受运移烃和吸附烃影响的岩石样品热解曲线中没有 S_{1b} 峰,为了将 S_{1b} 中的重质烃和低温热解烃分开,以往通常的做法是将全岩热解,然后把等分样品经过溶剂抽提再热解,并将热解结果进行比较(图6a)^[9,14-15]。

已有石油组分热挥发的物理过程和干酪根热降解化学反应在化学动力学上存在显著差异,因此奠定了利用化学动力学对2种产物进行数值求解的基础。采用热解曲线把干酪根划分为多个化学动力学组合,将具有相似热稳定性和热反应行为的干酪根归为一组(图6b),每组干酪根与特定温度区间

生成的烃类产物相对应(图6c)。因此,可把热解产物按照既定的热稳定性范围和热反应行为进行重新组合(图6d)。不论它们的形成机制如何,把 S_1 b中2类热解产物的混合物当成是多个具有特定活化能范围的虚拟热解产物的组合。

这种分解方法符合化学反应动力学原理。如果 $f(x)$ 是干酪根转化成烃的数学表达,烃源岩中干酪根热解就可以用一系列独立的平行一级反应来近似^[16]:

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{j=1}^m a_j k_j f(x_j) \quad (4)$$

将(4)式改写为:

$$-\frac{dx}{dt} = \sum_{i=1}^p a_i k_i f(x_i) + \sum_{k=1}^q a_k k_k f(x_k) \quad (5)$$

(5)式可反映2种虚拟热解产物的混合,等号右边第1项代表烃源岩中重烃质热挥发产物(假干酪根部分),第2项代表干酪根热分解产物。

对于固定升温速率的程序升温热解实验, $\xi=dT/dt$, (5)式可以变为温度的函数,即:

$$-\frac{dx}{dT} = \sum_{i=1}^p \frac{A}{\xi} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot f(x_i) + \sum_{k=1}^q \frac{A}{\xi} \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \cdot f(x_k) \quad (6)$$

如果把热解实验中干酪根分解看成是一系列独立的平行一级反应,那就可将(6)式改写为(2)式。

根据受运移烃影响的热解曲线重建 S_2 峰需要经过4个步骤:①区分样品是否受到运移烃影响。②利用生烃动力学优化软件,通过热解曲线估算活化能和频率因子(如:商业软件-Kinetics2015^[17],单一升温速率法-CHEN^[18]等)。③明确运移烃相关的

活化能组分特征,并从受影响样品的活化能中予以扣除。④利用恢复的活化能分布,通过正演模型,得到校正过的热解曲线。CHEN等通过潜江组盐间页岩样品的应用实例,展示了此操作步骤^[13]。

3.2 Rock-Eval热解参数校正

S_2 校正 将运移烃的影响扣除,以得到更客观准确的 S_2 。如图6所示,校正后的 S_2 表达式为:

$$S_2^c = (1 - f_{s1b}) S_2 \quad (7)$$

校正后的 S_2 (图6a中的蓝色区域),相当于溶剂抽提全岩样品热解得到的 S_{2x} 。另外,假定不受影响样品的活化能服从高斯分布^[19],也可对 S_2 进行校正。

S_1 校正 S_1 可以根据校正过的 S_2 和转化率 TR 计算得到。 S_1 校正表达式为:

$$S_1 = S_2^0 - S_2^c \quad (8)$$

其中

$$S_2^0 = \frac{S_2^c}{1 - TR} \quad (9)$$

对所有受影响样品的 S_1 值可以通过校正后的 S_2 和 TR 来估算,如果不知道 TR ,而样品成熟度较低,可假定 S_1 和 TOC 或者 S_1 和 S_2 之间存在线性关系(图7)。对于潜江组盐间页岩样品,受影响样品的 S_1 校正符合线性关系,其关系式为:

$$S_1^c = a(TOC_c - b) \quad (10)$$

一般而言,对于低成熟样品, S_1 和 S_2 呈线性关系,但对高-过成熟样品, TOC 和 S_2 都是成熟度的函数,不一定存在线性关系。

TOC 校正 通过从原有的 S_1 和 S_2 之和中减去运移烃,就可以得到校正后的 TOC ,即:

$$TOC_c = PC_c + RC = PC + RC - 0.083(S_1 - S_1^c + S_2 - S_2^c) \quad (11)$$

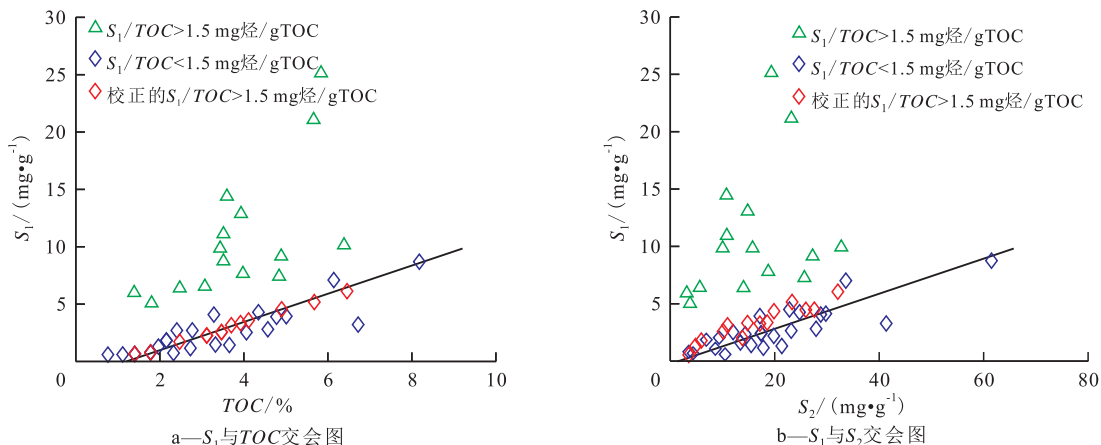


图7 江汉盆地潜江组盐韵律代表性岩心样品Rock-Eval热解参数交会图^[14]

Fig.7 Rock-Eval pyrolysis data of salt rhythm core samples from Qianjiang Formation, Jiangnan Basin^[14]

BEHAR等介绍了根据原始热解和氧化曲线结果计算TOC的细节^[20]。由于运移烃不属于岩石原始烃,因此需要扣除。这个步骤对于页岩油勘探非常重要,原因是:如果把运移烃当做岩石原地产物,则有可能高估低成熟烃源岩区页岩油的原始资源潜力。

HI校正 HI校正的表达式为:

$$H_i^c = 100 \frac{S_2^c}{TOC_e} \quad (12)$$

将溶剂抽提前后全岩样品的热解实验结果进行比较发现, Rock-Eval热解参数校正不仅节约成本,而且行之有效^[14]。

4 页岩中总含油量的单步热解数值计算方法

在早期成熟阶段和生油窗内,烃源岩对原油的吸附能力很强。这是因为,干酪根热解早期形成的大分子产物在结构上与干酪根十分相似,互溶能力强,常以介于固态到液态之间的形式存在^[21]。同时,产生具有较大比表面积的有机质纳米孔隙,导致强烈的烃类-干酪根吸附作用。与致密油不同,自生自储的页岩油储集空间除了无机基质孔之外,还包括干酪根生烃过程中结构转化和收缩所形成的孔隙和微裂缝^[22]。页岩油储层中吸附烃和干酪根溶解烃占比较大,而致密砂岩储层以游离烃为主^[9,17,23]。

估算吸附-互溶烃的含量对页岩油资源评估十分重要。首先,吸附-互溶烃含量是烃源岩成熟度和干酪根类型的函数^[24]。在实验室评价时,需要把岩石加热到300℃以上,但只有加热温度低于干酪根裂解温度时烃类才能解吸,于是在热解曲线上 S_2 峰之前形成一个肩峰^[14-15,17,21,25]。因此,采用热解实验得到的 S_1 进行资源量评价会低估页岩油资源潜力。其次,地层压力、流体粘度、相对分子质量对于页岩储层中烃类运移至关重要,烃类-干酪根相互作用对于烃类流动也具有重要影响^[9,17]。吸附-互溶烃从固体有机质上解吸需要额外的能量,而且难以通过弹性能量采出。因此,准确估算吸附-互溶烃含量是页岩油可采资源量计算的基础。再者,陆相页岩储层非均质性强、不同沉积相带规模小、断裂发育等诸多因素往往会导致烃类在页岩层系发生不同程度的迁移,形成原位富集或常规油气聚集。了解非均质页岩体系中烃类的原生性和迁移

特征,将有助于特定区块原地页岩油资源量的定量评价。

由于吸附-互溶烃的存在,常规岩石热解法无法准确地评价低成熟和处于生油窗内烃源岩的总含油量。因此,变通的办法是对同一样品进行2次热解实验^[9,17],一次用全岩样品,另一次用溶剂抽提后的全岩样品,其总含油量表达式为:

$$TO = (S_1 - S_{1x}) + (S_2 - S_{2x}) \quad (13)$$

如果考虑样品预处理过程中游离烃的散失,则将(13)式校正为^[15]:

$$TO = (S_1 - S_{1x}) + (S_2 - S_{2x}) + S_{1\text{loss}} \quad (14)$$

为了更准确地估算烃源岩中的吸附油量,对传统的Rock-Eval热解参数分析流程进行了不同形式的改进^[15,21,25-26]。此外,由于原位富集或运移烃浸染,在烃源岩样品中存在大量的吸附-互溶烃,可能会对常规热解参数(如 T_{max} , S_2 等)造成影响。对于烃源岩样品分析过程中的“过载效应”同样需要校正^[4-5]。

页岩总含油量单步热解数值计算法的核心是通过化学动力学参数进行数值运算,把岩石热解中得到的 S_1 肩峰进行合理分解,求得其中重质烃挥发产物和干酪根低温热降解产物的相对比例^[27](图8)。其基本步骤包括:将两者都看作热解实验过程中2个虚拟热解产物,从而把它们分别当作一系列独立的平行一级反应((4)式)来近似表达;通过阿伦尼乌斯方程((1)式),将 S_1 肩峰按(5)式分解为假干酪根热解产物(重质烃组分)和真干酪根热解产物;在固定升温速率的常规热解实验中,烃类转化率可以用温度的函数来描述((6)式);再将热解实验中干酪根裂解用一系列独立的平行一级反应来表达((4)式),就可实现重质烃和低温热解烃比例的有效估算。图9是单步热解法进行重质烃挥发产物和干酪根低温热解产物分割的方法原理示意。采用单步热解法,通过数值计算获得济阳拗陷某井段游离烃、吸附-互溶烃和热解烃含量(分别对应图10中 S_1 ,吸附烃和 S_2)随着埋深的变化趋势(图10)。显然,三者无论是从绝对量还是相对组成,在400m的深度范围内呈现出明显的旋回性,其中高热解烃、低游离烃和吸附-互溶烃层段是页岩层系中的主要生烃层段,而高游离烃、低热解烃层段应该是页岩油地质“甜点”。根据LI等^[27]的报道,单步热解法数值计算结果与两步热解法获得的结果相关系数高达0.9766,说明该方法具有广阔的应用前景。

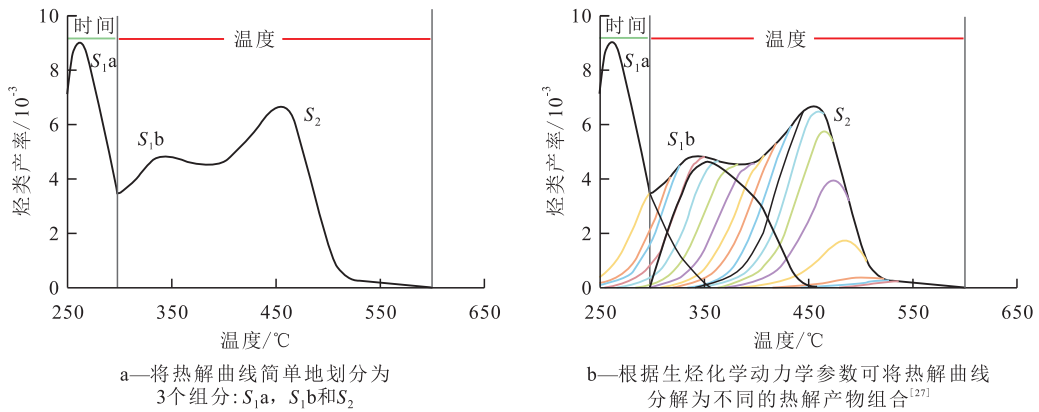


图8 富含运移烃盐间页岩的代表性Rock-Eval热解参数曲线

Fig.8 Representative Rock-Eval pyrograms of inter-salt organic rich shales with abundant migrated hydrocarbons

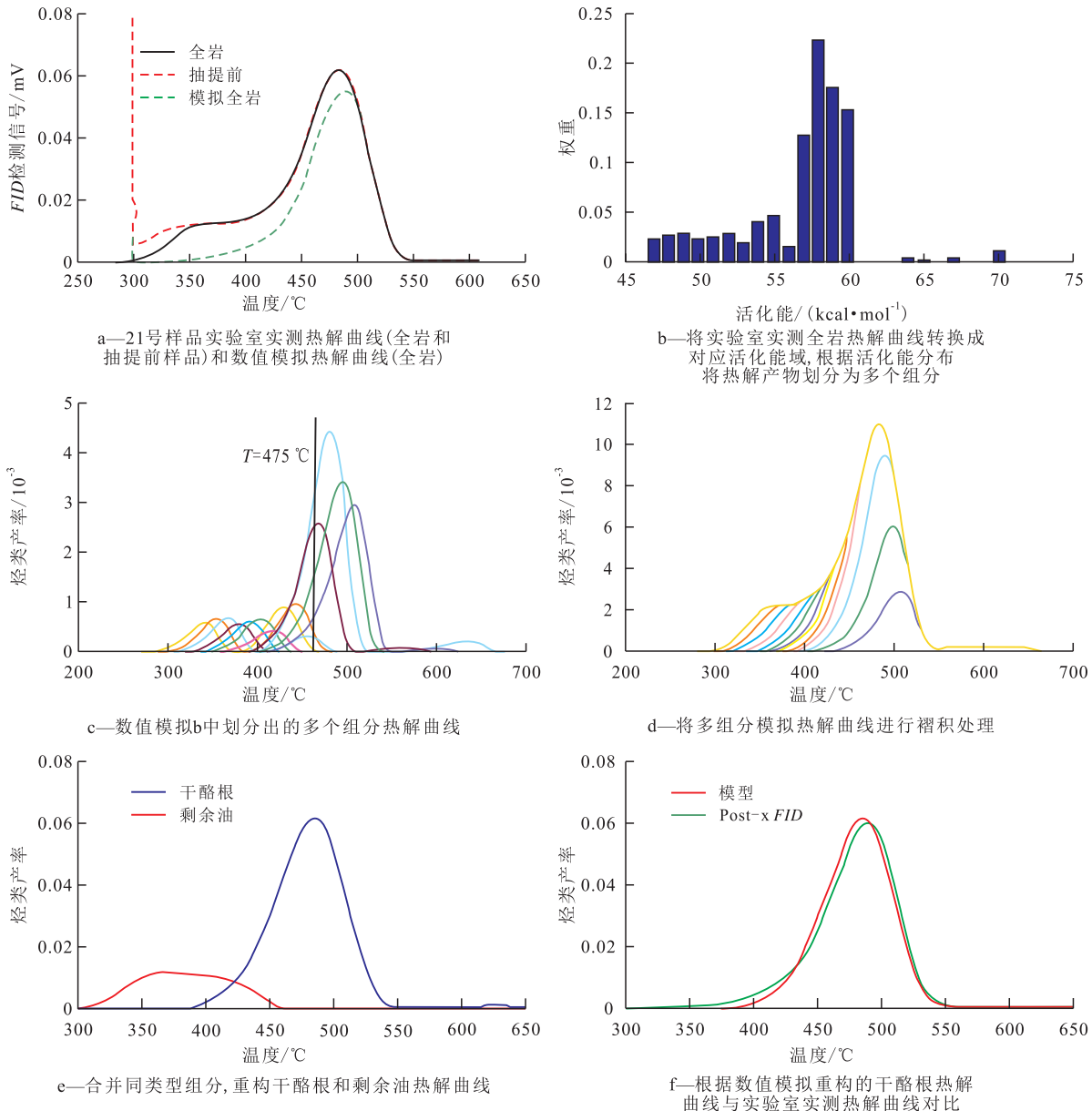


图9 单步热解法扣除 S_2 峰中重质烃挥发产物贡献并重构干酪根热转化率的原理^[27]

Fig.9 Principle of "one step" pyrolysis method by removing the thermal evaporated hydrocarbons from S_2 peak and reconstructing kerogen transformation during thermal maturation^[27]

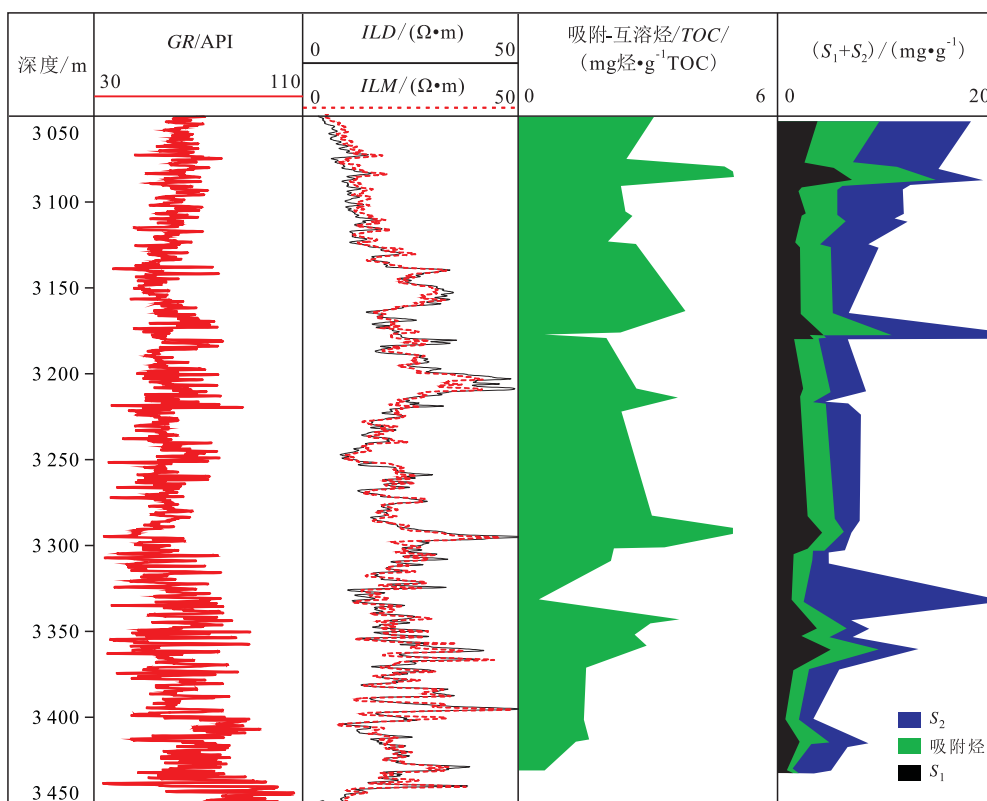


图10 济阳坳陷东营凹陷某井沙四段上亚段—沙三段下亚段测井曲线与吸附-互溶烃含量纵向变化特征^[27]

Fig.10 Vertical variation in well logs and hydrocarbon contents with burial depth for Upper Es₄ to Lower Es₃ Members of exploration well in Dongying Sag, Jiyang Depression^[27]

5 页岩中烃类组成的常规热解数值计算和可动性评价方法

前人对常规热解分析方法的改进,要么聚焦于重质挥发烃含量计算进而对岩石总含油量进行校正,要么关注低温热解烃量估算以便对岩石生烃潜力进行校正,很少关注其中游离烃的组成变化。实际上,实验室通过程序升温获得的加热-热解曲线数据如果经过适当的数值转换,可以提供游离烃中丰富的组成信息。最近,利用常规热解数据中与温度相关的游离烃化学动力学参数,提出了细粒岩石游离烃化学组成的数值表征方法^[27]。

PENNER发现化学反应动力学中的反应速率常数与温度的关系对热蒸发同样适用^[28]。因此,把开发热解系统中原油组分的热蒸发当作虚拟热分解来处理,进而采用化学反应动力学方程来描述开放热解系统中石油物质热挥发行为。如前所述,开放热解系统中烃源岩样品的烃类组分挥发可以用一系列独立的平行一级虚拟化学反应来近似表达((4)式)。利用(1)式将(4)式改写为反映程序升温

热解过程中3类热解产物混合物的公式,即:

$$-\frac{dx}{dt} = \sum_{j=1}^w a_j k_{j,j} f(x_j) + \sum_{i=1}^y a_i k_i f(x_i) + \sum_{k=1}^z a_k k_k f(x_k) \quad (15)$$

如图11a所示,(15)式右侧第1项描述热挥发游离烃(S_{1a}),第2项描述虚拟干酪根热分解(重质挥发烃,S_{1b}),而第3项是岩石热解过程中真正的干酪根热解产物(S₂)。

通过固定频率因子,利用混合加热过程中的活化能分布,在热解实验特定时间t下,由FID检测获得的累积热解烃量是各个具有特定活化能范围虚拟干酪根和干酪根组分的总和,其表达式为:

$$x = \int_0^{\infty} \exp\left[-A \int_0^t k(T) dt\right] D(E) dE \quad (16)$$

按热解分析时间积分,可以将加热过程分解为一系列的恒温段,因此,(15)式可以改写为:

$$x_p = x_{p-1} - k_{p-1} \cdot f(x_{p-1}) \cdot (t_p - t_{p-1}) \quad (17)$$

江汉盆地潜江组某盐间和盐内页岩的热解参数具有显著差异(图12)。根据常规热解曲线,可以将其中不同石油组分进行化学动力学分解,进而提取样品中原油和干酪根的组成信息(图13),并分析

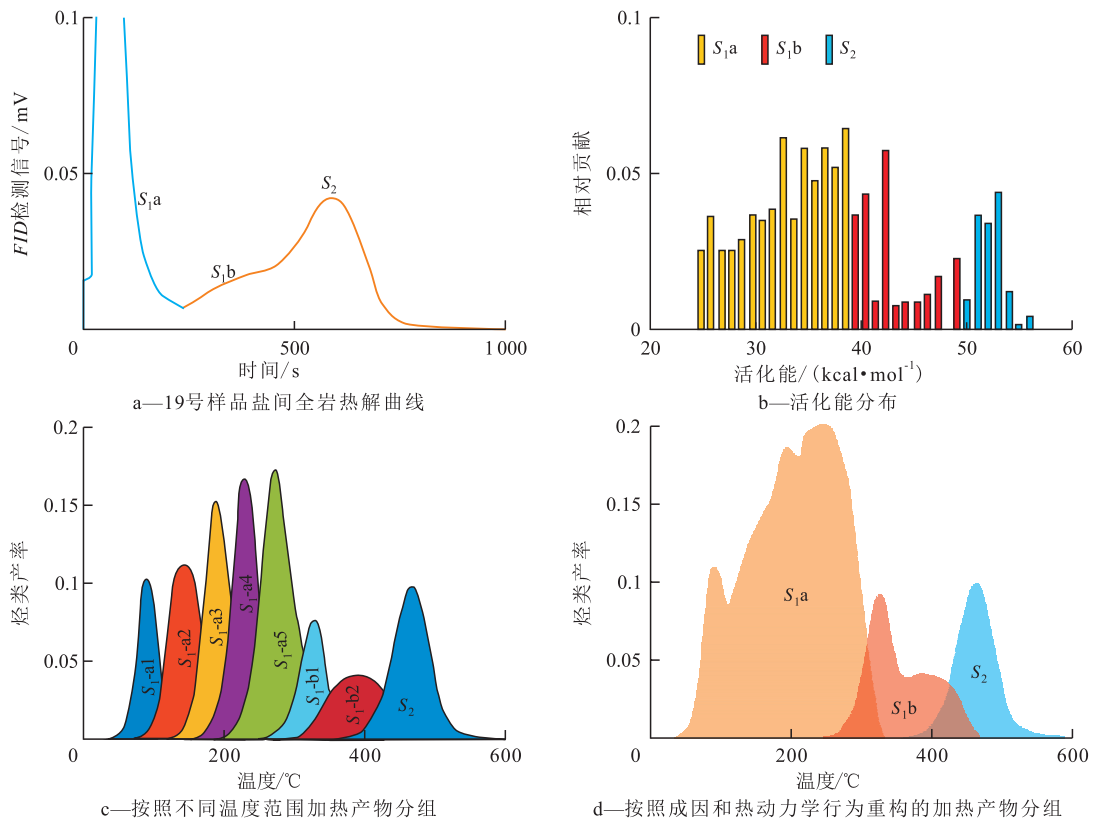


图 11 江汉盆地潜江组盐间页岩典型样品热解曲线、活化能分组以及加热产物构成情况

Fig.11 Pyrograms, activation energy grouping and composition of thermal products of representative inter-salt organic rich shales from Qianjiang Formation, Jiangnan Basin

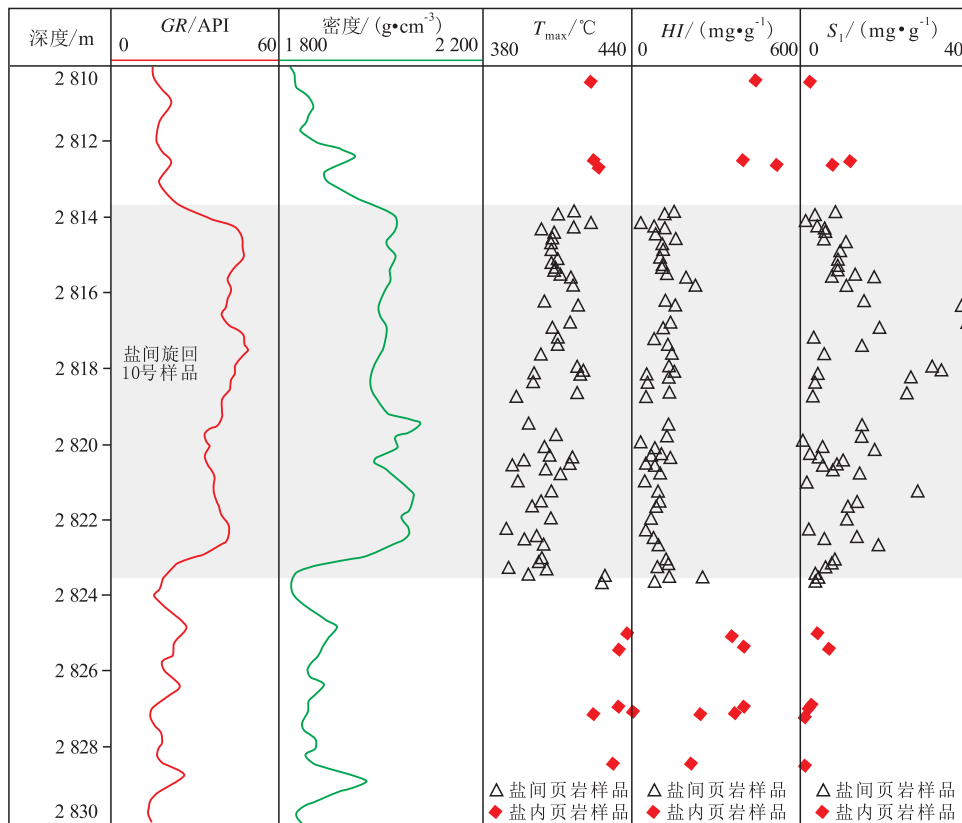


图 12 江汉盆地某井潜江组某盐韵律层盐间和盐内页岩测井曲线与 Rock-Eval 热解参数纵向变化

Fig.12 Vertical variation of inter-salt and intra-salt shale logging curves and Rock-Eval pyrolysis parameters in salt rhythm layer of Qianjiang Formation in certain well, Jiangnan Basin

其中不同赋存状态烃类的含量(图 14)。盐内页岩样品剩余生烃潜力巨大,但轻质原油含量较低;盐间页岩样品中剩余生烃潜力低到中等,但含油率高(图 13)。由于这些样品的埋深相差不到 20 m,经历

的热演化历史相同,在盐间页岩中存在大量的高成熟度挥发性原油,而盐内页岩中很少有挥发性或轻质原油。这种差异说明,盐间和盐内页岩可能存在化学动力学特征截然不同的烃源岩,也可能是盐间

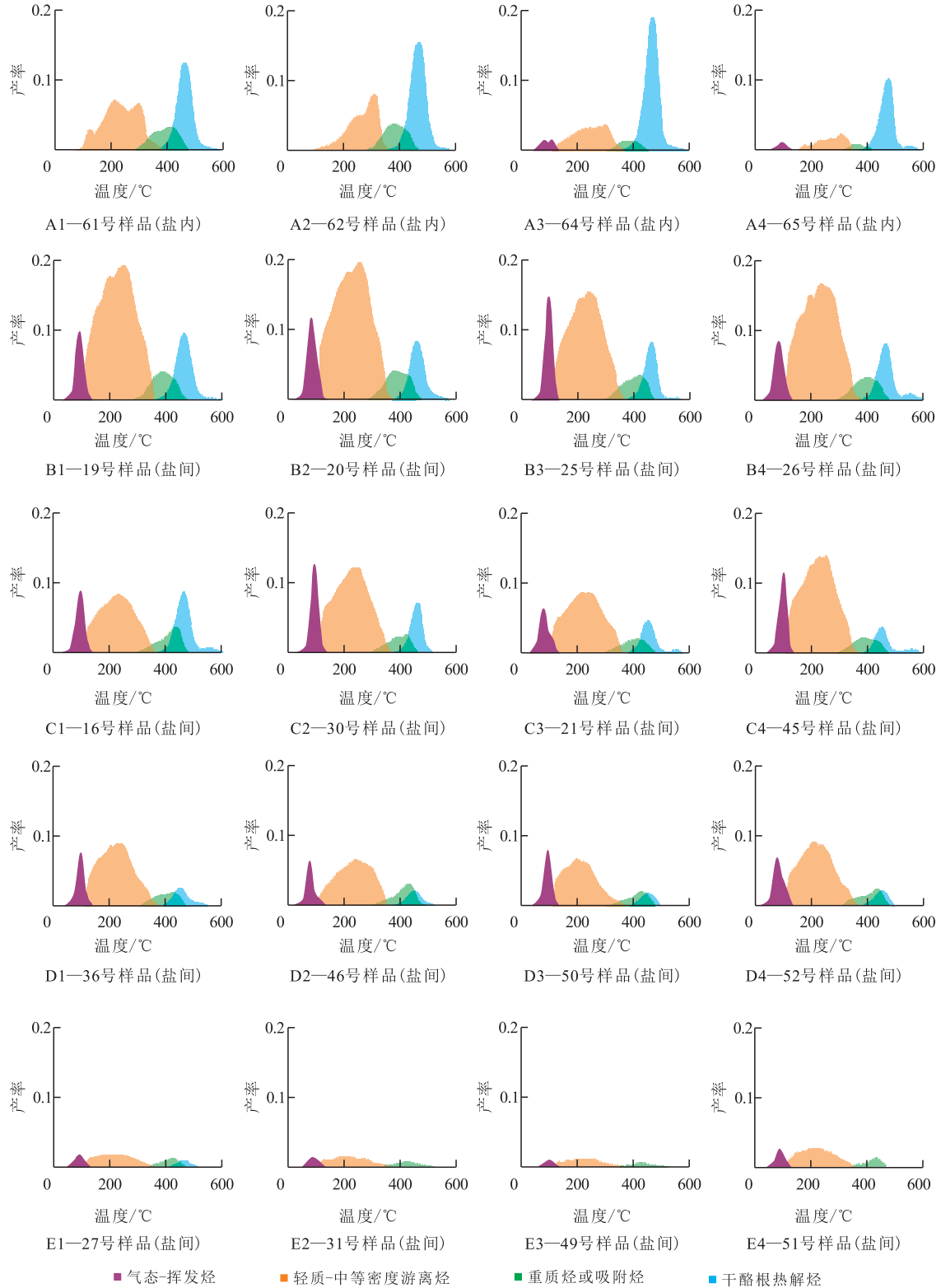


图 13 江汉盆地某井潜江组盐间和盐内页岩样品中游离烃、吸附-互溶烃和干酪根热解烃组成分组与变化特征
 Fig.13 Composition grouping and variation characteristics of free hydrocarbons, adsorbed hydrocarbons-miscible hydrocarbons and kerogen pyrolysis hydrocarbons in inter-salt and inner-salt shale samples of Qianjiang Formation in certain well, Jiangnan Basin

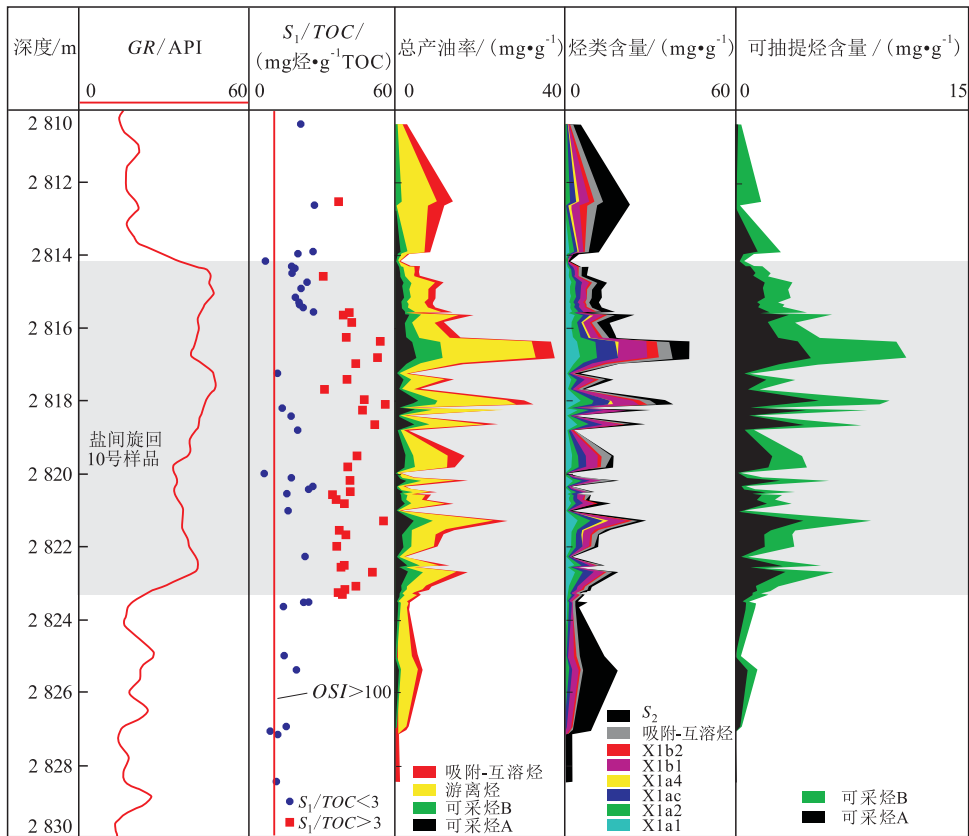


图 14 江汉盆地某井潜江组取心段测井和地球化学参数纵向变化

Fig.14 Vertical variation of logging and geochemical parameters in coring section of Qianjiang Formation of certain well, Jiangnan Basin

页岩中存在着大量运移烃与原生烃的混合,或者二者兼而有之。

分析认为原油的组成是影响潜江页岩储层原油流动性的主要因素。在单步热解过程中,总含油量可以自然地分为3组(图13)。第1组,在80~110℃时出现第1个陡峰,代表的是气态-挥发烃类组分(图13,B和C紫色部分),这部分代表了可采烃量的主体部分。第2组,分布于100~350℃,产物对应轻质-中等密度的游离烃,是样品中游离烃的主体,但是不同成熟度烃源岩样品中这部分烃类的组成特征存在差异,比如在低成熟样品中它们出现在温度大于300℃的区间(图13,A2橙色部分),而在高成熟样品中则出现在200℃左右(图13,D3橙色部分)。在石油开采过程中,这部分轻质-中等密度的游离烃的采收率一般较低,但如果与气态-挥发烃混合也可以被开采出来。第3组,重质烃或吸附烃(图13红色部分),由于液体与岩石表面的相互作用力而吸附于干酪根和或岩石骨架表面,很难解吸下来,也是3组中占比最小的。3组分的占比关系对于原油的流动性和可采关系十分重要。通过热解数据解析,分析潜江凹陷盐间页岩烃类组成、产

油率纵向变化(图14),对于识别有利层段有重要指导意义。

6 结论

实验室开放系统热解分析是常规烃源岩含烃量、热成熟度和剩余生烃潜力评价的重要手段,尤其是Rock-Eval热解法得到了广泛应用。在非常规油气选区和资源评价中,如何充分利用已有常规热解数据进行页岩含油性和可动资源快速评价,是中外油气实验室和产业部门共同关心的课题。

通过对常规Rock-Eval热解升温程序和数据处理流程进行改进,从常规热解单一升温速率数据中提取化学动力学参数,建立了非均质页岩系统的生烃化学动力学参数获取方法。

以此为基础,将岩石升温过程中热挥发-热裂解烃类产物划分为多个具有特定活化能分布的化合物组合,并对重质烃挥发产物和干酪根低温热降解产物进行定量数值分解。通过仔细分析岩石常规热解参数游离烃、热解烃和最高热解峰温之间的相关性和内在矛盾,形成了利用热解数据判识和定

量扣除富有机质页岩中运移烃的方法和流程。

溶剂抽提法不能把全部烃类从岩石中抽提出来,因此常用的两步热解法会造成估算的岩石总含油量过低。用所提出的单步热解法计算残余油含量,与溶剂抽提法得到的结果有很好的可比性,表明单步热解法与两步热解法同样有效,且更省时省力。

通过将热挥发烃类产物按化学动力学特性的差异进行活化能分组,可以将游离烃分解成具有不同挥发性和流动性的组分。由此得到的定量数据,不仅可以提供资源评价需要的烃类组成信息,而且可用于页岩油可动性预测。

济阳拗陷和潜江凹陷的应用实例表明,利用常规热解数据提取化学动力学参数、开展页岩含油性和可动性评价,具有成本低、见效快的优点,代表了中外页岩油资源潜力评价方法发展的趋势。

致谢:项目开展过程中,中国石化江汉油田分公司和胜利油田分公司在实验设计、样品采集和基础地质资料收集方面给予了大力协助,宋国奇、郑有恒、李政、陈凤玲、吴世强、陶国亮、赵毅、张采彤等参与了部分研究工作,在此一并致谢。

符号解释:

k_j ——反应速率; j ——组分编号; A ——频率因子, min^{-1} ; E_j ——干酪根第 j 组分的活化能, kcal/mol ; R ——气体常数, $\text{kcal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T ——绝对温度, K ; x ——烃源岩中能够转化的初始总有机碳含量, %; x_0 ——烃源岩中现今可转化的总有机碳含量, %; ξ ——升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; E ——活化能, kcal/mol ; $D(E)$ ——具有特定活化能范围的干酪根显微组分的相对丰度的密度函数,且 $\int_0^{\infty} D(E)dE = 1$; x_c ——复合烃类产率, %; k ——第 k 组干酪根; N ——干酪根最大组数; x_{0k} ——第 k 组干酪根的初始烃类产率; A_k ——第 k 组干酪根的初始频率因子, min^{-1} ; $D(E_k)$ ——第 k 组干酪根中具有特定活化能范围的干酪根显微组分的相对丰度的密度函数,为相对值,且 $\int_0^{\infty} D(E_k)dE_k = 1$; t ——反应时间, min ; m ——平行一级反应数目最大值; a_j ——权重系数; p ——重质烃活化能分组的数目; q ——干酪根活化能分组的数目; S_2^c ——校正后的 S_2 , mg/g ; f_{SIB} ——运移烃的比例; S_1 ——现今全岩样品的游离烃含量, mg/g ; S_2^0 ——干酪根热降解前的初始 S_2 值, mg/g ; TR ——干酪根转化成烃率; S_1^c ——校正后的 S_1 , mg/g ; a , b ——常数,通过实际数据拟合得到,文中根据图7中未受运移烃浸染生物样品获得 $a=10/9$, $b=1$; TOC_c ——校正后的 TOC , %; PC_c ——去除运移烃之后有效碳含量, %; RC ——残余碳含量, %; PC ——有效碳含量, %; H_i^c ——校正后的氢指

数, mg/g ; TO ——岩石总含油量; S_{1x} ——溶剂抽提后全岩样品的游离烃含量, mg/g ; S_2 ——全岩样品的热解烃含量, mg/g ; S_{2x} ——溶剂抽提后全岩样品的热解烃含量, mg/g ; $S_{1\text{Loss}}$ ——样品预处理过程中游离烃的散失量, mg/g ; w, y, z ——(15)式右侧3项的活化能组合个数; x_p ——在时间 p 的分量; k_{p-1} ——前一个时间段的反应速率; t_p-t_{p-1} ——时间间隔, min 。

参考文献

- [1] CHEN Zhuoheng, LI Maowen, CAO Tingting, et al. Hydrocarbon generation kinetics of a heterogeneous source rock system: Example from the lacustrine Eocene-Oligocene Shahejie Formation, Bohai Bay Basin, China[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 13 291-13 304.
- [2] CHEN Zhuoheng, LAVOIE Denis, MALO Michel, et al. A dual porosity model for evaluating petroleum resource potential in unconventional tight shale plays with application to Utica Shale in Quebec, Canada[J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 80: 333-348.
- [3] CHEN Zhuoheng, LIU Xiaojun, JIANG Chunqing. Quick evaluation of source rock kerogen kinetics using hydrocarbon pyrograms from regular Rock-Eval analysis[J]. Energy Fuel, 2017, 31(2): 1 832-1 841.
- [4] KING R R, JARVIE D M, CANNON D, et al. Addressing the caveats of source rock pyrolysis in the unconventional world: modified methods and interpretative ideas[C]. San Antonio: Unconventional Resources Technology Conference, 2015: 20-22, 919-934.
- [5] ROMERO-SARMIENTO M F, PILLOT D, LETORT G, et al. New Rock-Eval method for characterization of unconventional shale resource systems[J]. Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies Nouvelles, 2016, 71(3): 37.
- [6] LI Maowen, CHEN Zhuoheng, CAO Tingting, et al. Expelled oils and their impacts on Rock-Eval data interpretation, Eocene Qianjiang Formation in Jiangnan Basin, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 191: 37-48.
- [7] MA Yuanyuan, CAO Tingting, SNOWDON Lloyd, et al. Impact of different experimental heating rates on calculated hydrocarbon generation kinetics[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(10): 10 378-10 392.
- [8] BEHAR F, LEWAN M D, LORANT F, et al. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(4): 575-600.
- [9] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas: part1-shale-gas resource systems[M]//BREYER J A. Shale reservoirs - Giant resources for the 21st Century: AAPG Memoir 97. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 2012: 69-87.
- [10] SNOWDON L R. Rock-Eval T_{max} suppression: documentation and amelioration[J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(9): 1 337-1 348.
- [11] CORNFORD C. Source rocks and hydrocarbons of the North Sea[M]//Glennie K W. Petroleum Geology of the North Sea: Basic Concepts and Recent Advance. Aberdeen: Blackwell Science Ltd, 1998: 376-462.

- [12] RAJI M, GRÖCKE D R, GREENWELL H C, et al. The effect of interbedding on shale reservoir properties [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 154–169.
- [13] CHEN Zhuoheng, LI Maowen, MA Xiaoxiao, et al. Generation kinetics based method for correcting effects of migrated oil on Rock-Eval data—An example from the Eocene Qianjiang Formation, Jiyang Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 84–101.
- [14] DELVEAUX D, MARTIN H, LEPLAT P, et al. Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4–6): 1 221–1 229.
- [15] ABRAMS Michael A, GONG Changrui, GARNIER Carole, et al. A new thermal extraction protocol to evaluate liquid rich unconventional oil in place and in-situ fluid chemistry [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 88: 659–675.
- [16] BUMHAM A K, BRAUN R L. Global kinetic analysis of complex materials [J]. *Energy Fuel*, 1999, 13(1): 1–22.
- [17] BUMHAM A. Global chemical kinetics of fossil fuels, how to model maturation and pyrolysis [M]. [S.l.]: Springer, 2017: 145–147.
- [18] CHEN Zhuoheng, LIU Xiaojun, GUO Qiulin, et al. Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from rock-Eval data [J]. *Fuel*, 2017, 194: 91–101.
- [19] BRAUN R L, BURNHAM A K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models [J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(2): 153–161.
- [20] BEHAR F, BEAUMONT V, PENTEADO H L De B. Rock-Eval6 technology: performances and developments [J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(2): 111–134.
- [21] JIANG Qigui, LI Maowen, QIAN Menhui, et al. Quantitative characterization of shale oil in different occurrence states and its application [J]. *Petroleum Geology & Exploration*, 2016, 38(6): 843–848.
- [22] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1 071–1 098.
- [23] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas: part 2—shale-oil resource systems [M]//Breyer, J A, ed. *Shale Reservoirs—Giant Resources for the 21st Century: AAPG Memoir 97*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 2012: 89–119.
- [24] SANDVIK E I, YOUNG W A, CURRY D J. Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1–3): 77–87.
- [25] ZINK K G, SCHEEDER G, STUECK H L, et al. Total shale oil inventory from an extended Rock-Eval approach on non-extracted and extracted source rocks from Germany [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 163: 186–194.
- [26] 李志明, 钱门辉, 黎茂稳, 等. 中-低成熟湖相富含有机质泥页岩含油性及其赋存形式——以渤海湾盆地渤南洼陷罗63井和义21井沙河街组一段为例 [J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(3): 448–456.
- LI Zhiming, QIAN Menhui, LI Maowen, et al. Oil content and occurrence in low-medium mature organic-rich lacustrine shales: A case from the 1st member of Eocene-Oligocene Shehejie Formation in Well Luo-63 and Yi-21, Bonan Subbasin, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(3): 448–456.
- [27] LI Maowen, CHEN Zhuoheng, MA Xiaoxiao, et al. A numerical method for calculating total oil yield using a single routine Rock-Eval program: A case study of the Eocene Shahejie Formation in Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 191: 49–65.
- [28] PENNER S S. On the kinetics of evaporation [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1952, 56 457: 475–479.

编辑 刘北羿