科 学 通 报
第 42 卷 第 19 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 10 月

【综合评述】

油藏地球化学的理论与实践

王铁冠 张枝焕
(石油大学地球科学系,北京 102200)

关键词 地球化学 油藏地球化学 流体非均质性 油藏分隔性 油气成藏史

油藏地球化学(Reservoir Geochemistry)是 80 年代中后期在国际上新兴的一门石油地球化学分支学科,是地学与石油工程学之间的边缘交叉学科. 它主要采用现代地球化学分析测试技术,结合各项工程作业资料直接研究油藏中流体和矿物的相互作用、油藏流体的非均质性分布规律及其形成机理,探索油气充注、聚集历史与定位成藏机制,成为理论性和实践性都很强的应用有机地球化学的一个分学科,构成本世纪末有机地球化学领域的一个新的学科生长点.

1 基本原理和基础研究

1.1 油气藏流体的非均质性

油藏地球化学的一种主要观点认为,在油藏中无论在垂向还是在横向上,流体的成分经常是非均质性的. 人们在多年前就已经注意到这些现象,近年来对其成因有几种不同的认识. England 和 Mackenzie[1]认为,油藏内部气油比和化学组成的非均质性,是油田充注期间由于原油的源岩有机相和成熟度的差异所致,并在石油聚集过程中继承下来. 石油注入储层后,由于储层物性以及油藏结构特征的影响,也可造成流体组成的非均质性[2]. 成藏石油在油藏内部的地球化学作用、重力作用、焦油席的形成及油气运移过程中的分馏作用,也是控制油藏流体在空间上非均质性分布的原因.

Larter 和 Aplin[3]指出,造成油藏内流体不同规模非均质性的原因可能是不同的,公里至几十公里级规模的横向成分梯度指示区域性的石油充注方向、生物降解油藏中区域性水流方向以及大规模流体流动屏障的存在;十米级规模的非均质性,如地层水锶同位素或分子标志物参数的差异,反映油藏在垂向上存在着分隔层;几十微米至分子级规模的非均质性则与油层的表面化学以及流体包裹体中古流体的作用有关. 油田(藏)内流体非均质性所反映的区域性的和油藏范围的地质信息,目前已被应用于区域勘探、油藏评价、油藏描述和开发.

1.2 油藏内流体充注与混合作用

石油最初以枝状流动形式,通过排替压力最小的孔隙进入圈闭,当运移进入的石油数量与分布范围增大时,浮压逐渐增大,致使石油向较小的孔隙充注并把残余地层水排出. 如果新生成的石油从源岩中排出,并从圈闭的一侧注入,它将如同一系列"波阵面"那样,向圈闭内部推进,从而在横向上和垂向上取代以前生成的石油[1,4],并且阻止石油柱的广泛混合(图 1). 因为石油的物理和化学性质随着成熟度增长而变化,造成在油藏充注过程完成时,石油柱存在着横向上和垂向上的成分变化.

据 England 和 Mackenzie 研究[1], 一旦进入油藏内的石油达到高的孔隙饱和度时,在石油柱逐步建立力学和化学平衡的过程中,油藏内的石油就以与地质时期相匹配的速率进行重新

分配. England 和 Machenzie[1]提出在储层内的低速混合作用是部分或全部地消除原油组成非均质性的主要因素,混合作用主要包括热对流混合作用、密度驱动混合作用和扩散作用. 但对于石油组成变化的混合作用,热对流不是一个重要机理[5],而分子扩散、密度驱动混合或两种过程的综合作用是引起油藏内部石油发生混合作用的主要机理[6].

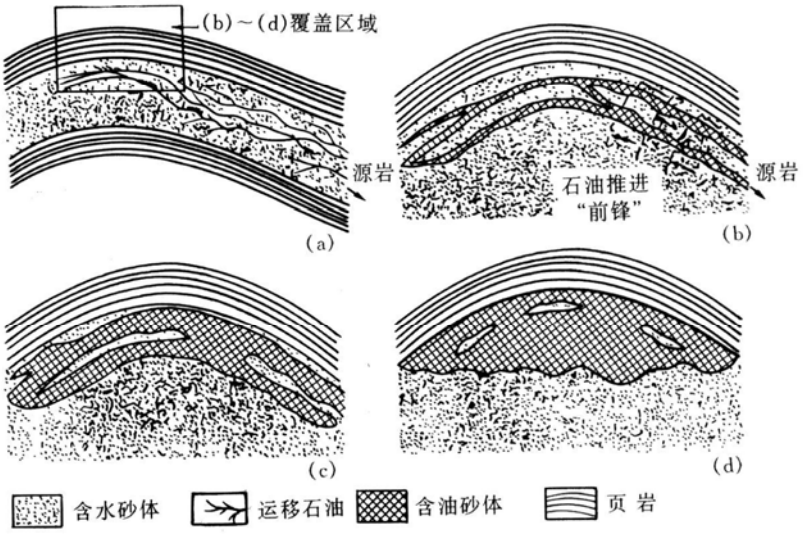


图1 油藏中石油充注序列模式[4]

(a)石油从源岩进入储层,树枝状注入的石油通道圈闭与源岩连接起来;(b)石油通过一系列的"波阵面"而进入圈闭;(c)和(d)由于石油不断向下取代水,充注石油的孔隙增多,直到少量微小的孔隙保留未被充注为止

England 和 Mackenzie[1]估算了这些混合机理时间尺度的数量级,他们认为,不存在混合作用屏障的情况下,在油藏内石油的混合作用具有以下的特点:(ⅰ)单个石油柱内,垂向上扩散混合作用在地质上是快速进行的,导致在1 Ma时间幅度内以大约100 m的规模建立重力分异的浓度梯度;(ⅱ)横向上穿越大油田的石油柱扩散混合作用,在地质上是缓慢进行的,成分的非均质性可保持数十个百万年;(ⅲ)全油田普遍具有高渗透率储层的情况下,石油柱的密度驱动混合作用在地质上是快速的(10^4~10^6 a);(ⅳ)全油田广泛具有低渗透率时,密度驱动的混合作用在地质学上是缓慢的;(ⅴ)除具有优质储层的气藏中,热对流可能不是重要的混合过程,但在密度驱动混合作用存在屏障的情况下,经常观测到不完全的流体均一化作用.

1.3 油藏内非烃和高分子量化合物地球化学

1.3.1 非烃化合物 非烃化合物对石油的粘滞性和相态特征产生严重影响,比如它们被吸附在矿物表面上,可能影响储层的润湿性;某些非烃化合物是明显水溶性的,在石油二次运移过程中被消耗,这就可能根据石油中水溶性和非水溶性化合物的相对丰度,评价运移体积以及石油水洗的定量范围[7].

原油中非烃类含氮化合物主要以芳香杂环存在,具中性吡咯结构对碱性吡啶形式的优势[1)],这些化合物强烈地吸附在矿物表面和固相有机物质上[8]. 实验表明,碱性(吡啶)物质比

1) Wilhelms A. An investigation into the factors influencing tar mat for mation in petroleum reservoirs, Ph D Thesis. University of Oslo, 1992

中性(吡啶)物质受到更加强烈的吸附[9];对于咔唑类馏份,可以根据不同异构体可变而不可逆的吸附作用加以描述[10],分馏作用主要受相对于活性吡咯官能度的烷基化碳位有关的位阻效应的控制,氮遮蔽的异构体吸附性较氮暴露的异构体的吸附性弱.

原油中含氧化合物主要以酸的羧基或酚的羟基的形式存在. 羧基化和羟基化的化合物是最有可能卷入与非石油相或者与其他石油组分发生强烈相互作用的物质.

1.3.2　高分子量化合物　油藏中广泛分布着高分子量化合物,这些化合物主要包括沥青质、部分非烃和高分子量烃类化合物. 主要由高分子量(即 $>C_{21}$)链烷烃组成的化合物,经常称之为石蜡. 蜡的沉积或聚集作用与开采时期石油流体的超临界特征有关. 较深的油层中油藏温度可能超过低分子量石油组成(例如甲烷或乙烷)的临界温度,因此,这些化合物可能会对高分子量烃类起着超临界溶剂的作用. 石油开采使油藏压力的下降,引起超临界溶剂体系运载能力的降低,导致高分子量烃类沉淀. 在分子级水平上对蜡馏份更为精细的剖析,能为已开发多年的油藏提供有关残留组分组成和成因的线索. 更好地理解这种物质的性质,将有助于二次和三次采油和其他强化采油方法的改进.

石油经过天然或人为改造形成固态沥青,沉淀在储层和(或)运载层的孔隙和裂隙中, 可被当作成岩演化过程中的胶结相,使储层物性变差. 一般情况下,分布在孔隙中的薄层状沥青对孔隙体积的影响并不重要,但随着沥青(甚至只有微量或中等数量)的沉淀可造成孔隙喉道严重减小或被堵塞,同时也使完全孤立的孔隙的数量增多[11],导致有效孔隙度和渗透率降低,非均质性增强. 此外, 固态沥青可能通过微粒运移引起储层损害[11],与粘土矿物一样,油藏沥青运移对储层的损害程度是流动特征以及颗粒大小与孔隙大小之间关系的函数. 油藏中固态沥青的研究对油藏地质、工程方面以及油藏质量的经济评价具有重要意义的. 由于常规的测井技术难以测定固体沥青的存在和分布,因此,固体沥青的地球化学研究就显得尤为重要.

1.4　焦油席的成因及意义

焦油席通常分布在石蜡型原油的油藏中,往往富含沥青质,其浓度可达到石油 C_{15}^{+}馏份的 20%～60%,厚度一般为 1～25 m, 与上覆低密度的石油柱间具有成分突变的界面,一般都接近于地质上的不连续面. 焦油席是从与油柱原油相同的石油衍生的,与油柱比较,含焦油席的岩芯样品呈现出较高的孔隙度和横向渗透率[12, 13]. 焦油席主要代表原地不可采的油,它们也可能反映油藏内部的低渗透率流动屏障,某些焦油席还可能成为油藏充注历史的标志. Wilhelems 和 Larter[12]提出焦油席的出现将有损于油藏质量,在采油过程中可能发生脱沥青作用,造成低渗透率油层的堵塞,形成"死油"储量. 一个焦油席区域范围的预测模式将有助于油田开发和开采程序的制定.

目前文献中报道了多种导致焦油席形成的过程. Wilhelems 和 Larter[12, 13]以北海和美国几个油田为例,对焦油席的形成机理作了深入的探讨,体现了近期人们对焦油席的形成机理的认识水平. 他们认为,当前还不可能结论性地确定焦油席的成因. 但是,可以根据其可行性对形成机理作出分类,现已提出的一般机理中,有两种机理看来不可能作为焦油席的形成原因:(ⅰ)絮凝的细粒沥青质从一个游离的油柱重力下沉以及沥青质在粘土上的吸附作用;(ⅱ)原油的溶剂性质与成分的依存关系有力地表明,石油的生物降解作用不可能使沥青质在原油中变得稳定,因此使我们确信,轻度和中等水平的生物降解作用不可能是焦油席形成的原因.

某些焦油席与当前油柱有关的实例中存在一个质量平衡的问题. 在横向屏障存在的条件下,这个问题以及焦油席的分布至少部分地表明,焦油席与油藏充注过程有关,或者在溶液中,

沥青质的前身物围绕屏障扩散(或许沿着重力引起的成分梯度扩散),出现于沥青质沉淀的位置. 如果沥青质通过扩散作用迁移到其最终沉淀的部位的话,气体注入运移着的或成藏的石油,可能会在隔层之下形成一个焦油席. 同样地,在早期阶段,可能在输导系统中原油的热蚀变作用也会对焦油席的形成作出贡献,并且可能发生早期的沥青质絮凝作用.

虽然关于焦油席-原油系统的精确的质量平衡是难于达到的,运移通道中沥青的残余物,加上简单的模式确实表明石油二次运移过程中出现压力下降,而且来自输导层的富沥青石油的输入对于焦油席形成,也许是一种可能的补充机理.

1.5 储层流体-岩石相互作用

1.5.1 砂岩储层成岩地球化学变化 成岩过程中的胶结作用和矿物交代作用,是一个十分复杂的地球化学过程,受到矿物组成、水文地质条件以及成岩环境中的物理化学条件等多种因素的控制,其中关键的是矿物与孔隙流体之间的相互作用. Lynch[14]提出,流体流动是影响成岩作用的关键因素,砂岩中成岩相的分布与颗粒大小及沉积时的有效孔隙有关,上述两参数又与渗透率和流体流动有关,成岩矿物伊利石/蒙脱石和方解石含量的变化也与渗透率和流体流动有关,因而,砂岩的胶结、交代等成岩作用是固体相与充填在孔隙中的流体之间关系的一个函数.

1.5.2 有机-无机作用与储层中次生孔隙形成 到晚成岩A期,原生孔隙已经极少,在无外界流体参与的情况下,岩石矿物与孔隙流体之间组分的沉淀-溶解达到基本平衡. 但是,在这一阶段,砂岩中往往发育次生孔隙,矿物颗粒和胶结物被溶解,说明原有的化学平衡被破坏,从而表明有外来物质的参与. 近来的研究表明有机酸在成岩过程中的作用可能是重要的,干酪根降解和(或)其他途径来源的有机酸,是提高砂岩中铝硅酸盐和碳酸盐溶解作用所需的有机溶剂,这些水溶性有机质能够显著地影响碳酸盐和铝硅酸盐的稳定性. 在许多情况下,这些有机物质控制着成岩作用.

1.5.3 流体-岩石相互作用对介面润湿性和流体性质的影响 石油与矿物之间相互作用导致石油组分在矿物表面选择性地滞留,由于矿物表面性质的差异,石油组分在不同矿物表面的吸附作用和滞留时间也不同;同时,石油中不同组分的极性差异,使其在矿物表面上的作用也不同. 在天然系统中,由于石油组分与矿物之间的选择性吸附作用,导致在运移通道上石油组分发生分馏. 通过实验模拟和数学模拟,可以定量研究石油组分与矿物之间相互作用的定量关系,为油气运移和聚集研究提供理论依据.

储层润湿性的评价对确定提高采收率措施是关键性的因素. 一些学者认为储层的润湿性与原油重组分的吸附能力有很大的关系,这些重组分主要包括沥青质和非烃中的极性化合物,原始水湿性矿物表面的润湿性,可因吸附原油中极性化合物及其相互作用而发生润湿性反转. 包括沥青质在内的杂原子化合物,能吸附在硅质碎屑粘土上,含有含氧基团的组分优先被粘土键合,粘土表面的阴离子还可能通过含氧基团与有机配位体形成络合物. 原油中的含氮和含硫化合物与砂岩润湿度的改变程度成正比[7]. 因此,非烃与沥青质被矿物吸附,或者与矿物骨架之间发生作用是储层岩石润湿性发生改变的重要原因.

1.5.4 石油的运聚灌注对储层成岩演化的影响 成岩作用通常需要有孔隙中流体的流动,成岩反应也受流体pH值、组分和温度等因素的控制. 石油在储层中的聚集改变了孔隙水的化学组成,导致孔隙水中无机离子浓度降低,并直接通过碳酸盐胶结作用、或间接通过改变pH值[15]、或烃类流体部分替换孔隙水而阻碍了矿物-离子之间的质量传递,从而抑制了自生矿物

的形成以及矿物的交代和转化，也即抑制了胶结、交代、重结晶等成岩作用过程．通过成岩矿物的相互叠置关系和晶体结构分析，可以推断出结晶作用的相对顺序[16]．还可以通过化学模拟和(或)数学模拟的方法建立温度(T)-含油饱和度(S_0)-成岩作用速度之间的定量关系模型．

1.6　流体包裹体和自生矿物中放射性同位素

1.6.1　流体包裹体研究　据 Emery 和 Robinson[17]，流体包裹体可提供多种地质信息．在有机地球化学中，人们最感兴趣的是包裹体的温度和组成，因为它可提供三种对石油勘探、开发有价值的信息：即应用自生矿物中流体包裹体的显微测温技术，推算碎屑岩中重要矿物胶结作用的温度、时代和持续时间，流体运移的温度和时间以及裂缝愈合的时间．

近几年，在流体包裹体组成和动力学及其在油田充注史研究中的应用方面都有所进展．Oxtoby 等人[18]和 McNeil 等人[19]采用了石油包裹体定量评价方法以及包裹体原油的详细的地球化学分析技术，确定了北海乌拉油田石油定位成藏的型式和时间．

1.6.2　自生矿物中放射性同位素　在某些条件下，沉积岩中的有些矿物的放射性同位素组成可以表征成岩胶结物的生长年龄，这一方法与流体包裹体和氧同位素相比具有明显的优势．后者主要提供有关矿物生长的温度，而生长年龄只有间接通过热史的模拟来反映．Dalrymple 和 Lanphere[20]最初提出应用 K-Ar 同位素进行沉积岩矿物定年的理论和假说，近来这一方法得到完善和发展[21]，目前最常见的方法是确定自生伊利石的年龄．放射性同位素除了用于确定自生矿物生长年龄外，还可提供其他几种信息，例如，在水和矿物中某些放射性同位素的含量可作为水-岩相互作用的天然示踪剂并提供有关地层水化学史的信息[17]．

1.7　油藏中原油的次生变化

源岩排出的石油往往由于温度、压力、流水、天然气的作用而发生变化，这些变化可能是油气在运移过程中或在油气聚集后在油藏内发生的．在油藏内的变化主要包括生物降解作用、水洗作用、硫酸盐热化学还原作用、原油(生物标志物)浸析作用和热裂解作用．水洗作用和生物降解作用是油藏内石油发生次生变化最主要的原因．

2　关键技术与研究方法

2.1　关键技术

2.1.1　薄层色谱-火焰离子检测(TLC-FID)　80 年代中期这项技术被引入地球化学领域，主要用于快速扫描分析原油与源岩抽提物的族组分．由于常规石油地球化学研究，每项课题样品数较少，棒色谱易受空气温度、湿度环境条件影响，不能与常规柱色谱分析结果通用，使之推广受到限制．而油藏地球化学研究样品数较大，棒色谱扫描分析速度快，环境条件影响小，有利于进行数据统计分析．近年来 Karlsen[1)]将棒色谱应用于油层岩芯抽提物和原油的族组成分析．

2.1.2　热蒸发(即热脱附)-气相色谱-火焰离子检测(FID)或-质谱(MS)　这种技术采用热脱附与热裂解相结合，将对单个烃源岩样品分析可溶烃(S_1)、热解烃(S_2)和热解峰峰顶温度T_{max}的早期 Rock-eval 系统的简单分析，进一步发展到对油层岩芯进行游离烃的高质量气相色

1) Karlsen D A. Petroleum column evolution and filling history of the North Sea Ula oil field. Dr Scient Thesis University of Oslo Norway, 1991

谱分析以及高分子量非烃、沥青质和干酪根的热解气相色谱的高级全自动分析技术. 近年来,这项技术已被引进油藏地球化学研究领域[22]. 实践证明该技术是油藏地球化学研究中卓有成效的手段.

2.1.3 地层水同位素分析 地层水同位素分析主要是测定从地层水或岩芯贮存期间蒸发残余水中沉淀的盐类锶同位素组成[23],目前有岩芯离心分离法和残盐分析法(RSA)两项技术可用于从岩芯中获得有关地层水的信息. 实例研究表明后者是一项获得有关地层水成分信息的有效手段,这个方法可以用于老的、干燥的、非密封保存的岩芯和新的、密封保存的岩芯,并且可在米级以下尺度获得地层水成分的信息,能揭示重要的地层水化学(梯度或阶跃)的变化[24],作为流体分层的标志.

2.1.4 气相色谱指纹分析技术 本技术是在色谱-质谱分析确认化合物组成、结构的基础上,系统进行原油(或岩芯抽提物)饱和烃气相色谱分析. 按一定的原则从气相色谱图上选择一批配对的相关烃类,计算每对化合物的相对组成(计算峰高比率);采用极坐标方式,绘成表征气相色谱指纹分布的星状图,可用来区分原油族群,辨别油藏流体的连通性[25].

2.1.5 高分子量烃类及非烃馏份分析技术 现代分析技术的发展使得具有碳数高达 C_{100} 以上的烃类表征得以实现[26],能够鉴定原油和蜡中单个的高分子量烃类化合物. 目前发展中的方法主要包括高温气相色谱法(HTGC)、超临界液相色谱法(SFC)以及 SFC 或 HTGC 与质谱(MS)的联接使用技术等. 此外, Philp 等人[26]评价了配置一个场离子化检测器的热微量蒸馏法. 高温气相色谱法可检测具碳数上限范围 C_{100} 至 C_{120} 的化合物, 而热蒸馏法可提供超越这个界限的能力,测定 C_{120} 以上化合物的存在.

非烃馏份分析技术主要应用于原油和源岩抽提物中含氮化合物(如烷基化咔唑类和烷基化苯并咔唑类)的分离和色谱-质谱分析鉴定[27, 7]. 目前用于吡咯类含氮馏份分析的的技术主要包括:气相色谱-特定氮检测(GC-NPD)、气相色谱-质谱(GC-MS)以及探头进样质谱(PMS).

2.1.6 原油与源岩总烃馏份生物标志物组成剖析技术 这项技术全面鉴定饱和烃和芳烃馏份中全部生物标志物,并折算成总烃馏份生物标志物组合与生源构成的加权百分比[28],可应用于原油族群划分、生源母质与有机相分析以及油源对比.

2.1.7 流体包裹体分析技术 流体包裹体是被封闭在矿物晶格中的液/气包裹体,自 1980 年以来,随着显微测温技术、荧光显微镜、荧光光谱和气相色谱的应用,流体包裹体已成为油藏地球化学研究的重要手段. Emery 和 Robinson[17], McNeil[19]介绍了油藏中流体包裹体分析程序.

2.1.8 自生矿物中放射性同位素分析 Dalrymple 和 Lanphere[20]最早提出了应用 K-Ar 同位素进行沉积岩矿物定年的理论和假说, Faure[29]对这一方法进行了总结和评述. Emery 和 Robinson[17]系统介绍了自生矿物中放射性同位素的测定方法.

2.2 样品分析与结果解释应用

Larter 和 Aplin[3]介绍了一项应用于油藏地球化学研究的样品工作量和采样部署要求,采样计划应该拥有所有可能得到的样品类型,包括试井流体、采出的油、气和水,外加岩芯和岩屑. 一套典型的样品由 10～20 个油样 ,5～11 口井的岩芯,每口井 50～100 个样品组成,有些剖面要求采样密度达到大约每 100 m 油藏剖面采 20～50 个样品,至少有几口井应该每隔 1～3 m 取一个岩样,以便鉴别诸如小型焦油席之类的细微特征. 为便于综合地球化学与岩石物

性资料，所采集的样品要靠近孔隙度或渗透率岩芯塞的钻孔．一般都从大量样品的快速扫描分析入手，随后从中选择样品作更加详细的分析，其中分析方案可能用棒色谱和热脱附气相色谱扫描分析 450～500 个岩芯抽提物，然后再挑选 150～200 个岩芯样品作热脱附 GC-MS 分析．所有气体和采出的原油将应用适当的 LC，GC 和 GC-MS 方法作分析．对中途测试原油，或部分岩芯样品进行特殊的分析，例如气相色谱-同位素比值-质谱(GC-IRMS)或含氮化合物和酚的分析．

2.3　数据处理

很多高级的多元数据分析的技术可运用于成分数据的统计分析．地球化学的多元数据分析的目的可以划分为与“解释或鉴定”、“分类或对比”以及“标定或预测”有关的问题．Larter 和 Aplin[3]在一篇综述文献中总结了油藏地球化学统计方法及其应用：星状图、聚类分析和主成分分析可用于判断所拥有的流体数据中是否存在成分差别；t-检验和自动巡回检验可用于穿越一个油藏，或沿着一口井流体成分是否确实存在着组成差别；判别函数分析和神经网络，可用于分析在一口井中已鉴别出的几种石油族群，穿越一个油藏或油田的分布特征．

3　应用前景

3.1　油藏地球化学描述

油藏地球化学描述既是油藏地球化学的一项基本任务，又是深入开展油藏地球化学其他项目研究的基础工作．主要研究油藏内部流体的非均质性，直接描述流体的连通性与空间分布规律，这对油藏开发与采油工艺措施决策有重要影响．其在勘探阶段最重要的应用之一，在于确定一口井纵向上或相邻井中油层的连通性，并在油藏地球化学描述的基础上，根据油藏流体组成的变化探讨石油充注点和充注方向，进而研究充注系统，预测毗邻“卫星”油藏(或油田)的勘探方向．因此，油藏地球化学描述在石油勘探开发中均发挥重要作用，并将成为最有效的油藏描述手段．

3.2　油藏流体的连通性和分隔性

油藏的分隔性和油层连通性研究已成为油藏评价的重要内容，也是油田开发和管理方案取得成功的基础，它可为初次生产中井位的确定提供信息，也可为二次和三次采油方案的计划提供有关信息[25]．油藏地球化学研究成果表明，砂层连通体不一定等同于流体连通体，因为油层内可能存在由多种原因形成的有机隔层(如焦油席)，从而导致油藏内部实际上是分隔的，出现“储层连通，油层分隔”的现象，这对油田的生产和管理有着重要的影响．在油藏评价阶段往往缺乏评价分隔性的动态资料，譬如三维地震勘探可以揭示断层的存在，但其本身不能提供关于断层是否具有封闭性的信息．利用地球化学方法可以有效地研究油藏内部流体的非均质性，直接研究流体的连通性．

3.3　油气成藏史研究

成藏石油在组成上往往具有非均质性，据 England 和 Mackenzie[1]，England 等人[6]，油藏内部诸如气油比和生物标志物比值之类石油成分参数的变化，可以解释为由于油藏充注期间成藏石油油源相和成熟度的变化所致，这些成分变化时常在地质时期遍及连续的油藏，并且在横向上以公里尺度保留下来．以后期进入油藏的成熟石油最后取代早期成熟度较低石油的假

设[6]为依据,这些组成差异可以用来指示石油灌注的方向、油源岩的类型和可能的位置[1]1). 此外通过油藏和运载层内焦油席、高分子量化合物和非烃的分布特征及流体包裹体和自生矿物放射性同位素的研究,可以确定局部输导系统的特征和流体运动历史.

3.4 油藏地球化学动态监测

过去二三十年中,石油地球化学迅速发展,但在石油工业直到最近大部分研究重点仍然是针对勘探问题的. 实例研究表明对油藏内石油总体和分子组成特征、流体非均质性、在聚集或开采过程中石油衍生障碍物(如焦油席、沥青质、蜡)的形成,油藏内石油生物降解等次生变化、无机-有机相互作用的研究都有助于帮助油田开发的生产管理.

近年来,油藏地球化学已成功地应用于解决有关油藏的问题,比如,横向和垂向流体连通性研究、混采油藏产层位置的确定[25]、中途测试前原油 API 值的确定[30]、生产层与非生产层的识别、油藏非烃和高分子量烃的表征和预测[7, 26, 27]等.

参 考 文 献

1 England W A, Mackenzie A S. Geochemistry of petroleum reservoirs, Geologische Rundschau, 1989, 78: 214～237

2 Hillebrand T, Leythaeuser D. Reservoir geochemistry of Stockstadt oilfield: compositional heterogeneities reflecting accumulation history and multiple source input. Organic Geochemistry, 1992, 19: 119～131

3 Larter S R, Aplin A C. Reservoir geochemistry: methods, applications, and opportunities. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs, Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995. 5～32

4 England W A. The organic geochemistry of petroleum reservoirs. Organic Geochemistry, 1990, 16(1～3): 415～425

5 Horstad I, Larter S R, Dypvik H, et al. Degradation and maturity controls on oil field petroleum column heterogeneity in the Gullfaks field, Norwegian North Sea. Organic Geochemistry, 1990, 16: 497～510

6 England W A, Mackenzie A S, Mann D M, et al. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. Journal of the Geological Society, 1987, 144: 327～347

7 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs. Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995. 103～123

8 Brothers L, Engel M H, Kroos B M. The effects of fluid flow through porous media on the distribution of organic compounds in synthetic crude oils. Organic Geochemistry, 1991, 17: 11～24

9 Charlesworth J M. Interaction of clay minerals with organic nitrogen compounds released by kerogen pyrolysis. Geochemica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 1 431～1 435

10 Li M, Larter S R, Frolov Y B. Adsorptive interactions between petroleum nitrogen compounds and organic/mineral phases in subsurface rocks as models for compositional fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during petroleum migration. Journal of High Resolution Chromatography, 1994, 17: 230～236

11 Lomando A J. The influence of solid reservoirs bitumen on reservoir quatity. American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 1992, 76: 1 137～1 152

12 Wilhelems A, Larter S R. Origin of tar mats in petroleum reservoirs Part I. introduction and case studies. Marine and Petroleum Geology, 1994, 11(4): 418～441

13 Wilhelems A, Larter S R. Overview of the geochemistry of some tar mats from the North Sea and USA: implication for tar-mat origin. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs. Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995. 87～101

1) Karlsen D A. Petroleum column evolution and filling history of the North Sea Ula oil field Dr Scient thesis. University of Oslo Norway, 1991

14 Lynch F E. Mineral/water interaction, fluid flow and frio sandstone diagenesis: evidence from the rocks. American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 1996, 80(4): 486～504

15 Surdam R C, Crossley L J, Hagen E S, et al. Organic-in-organic internation and sandstone diagenesis. American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 1989, 73: 1～23

16 Eadington P J, Hamilton P J, Bai G P. Fluid history analysis: a new concept for prospect evaluation. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 1991, 31: 282～294

17 Emery D, Robinson A. Inorganic Geochemistry: Applications to Petroleum Geology. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993

18 Oxtoby N H, Mitchell A W, Gluyas J G. The filling and emptying of the Ula Oilfied: fluid inclusion constraints. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs. Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995, 141～158

19 McNeil B, Shaw H F, Rankin A H. Diagenesis of the rotliegendes sandstones in the V-Fields, southern North Sea: a fluid inclusion study. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs. Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995. 125～140

20 Dalrymple G B, Lanphere M A. Potassium-Argon Dating. New York: W H Freeman, 1969

21 Hogg A J C, Hamiltont P J, Macintyre R M. Mapping diagenetic fluid flow within a reservoir: K-Ar dating in the Alwyn area (UK North Sea). Marine and Petroleum Geology, 1993, 110: 279～294

22 Bjorøy M, Solli H, Hall K, et al. Analysis of source rocks, reservoir rocks and caprocks by combined thermal extraction and pyrolysis-gas chromatography. In: Thomas, B M, et al, eds. Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf, 1984. London: Graham and Trotman, 1985. 327～337

23 Smalley P C, Lønøy A, Raheim A. Spatial $^{87}Sr/^{86}Sr$ variation in formation water and calcite from the Ekofisk chalk oil field: Implications for reservoir connectivity and fluid composition. Applied Geochemistry, 1992: 341～350

24 Smalley P C, Dodd T A, Stockden I L, et al. Compositional heterogeneities in oilfied formation waters: identifying them, using them. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs, Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995. 59～70

25 Kaufman R L, Ahmed A S, Elsinger R L. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from from individual reservoirs: application in the gulf of Mexico. Gulf Coast Section of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings, 1990. 263～282

26 Philp R P, Bishop A N, Del Rio J -C, et al. Characterization of high molecular weight hydrocarbons ($>C_{40}$) in oils and reservoir rocks. In: Cubitt J W, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs, Geological Society Special Publications 86. London: The Geological Society Publishing House, 1995. 71～86

27 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen aromatic heterocycle frations from crude oils suitable for rapid characticsation of geochemmical samples. Analytical Chemistry, 1992, 64: 1 337～1 344

28 王铁冠. 生物标志物组合与生源构成在天然气源岩研究中的应用. 见: 石宝珩主编, 天然气地质研究. 北京: 石油工业出版社, 1992. 130～137

29 Faure D, Couty R. Investigations in the density effects in the Raman spectrum methane up to 3000 bars. C R Acad Sci, 1986, 303: 1 305～1 308

30 Baskin D K, Jones R W. Prediction of oil gravity prior to drill-stem testing in monterey formation reservoirs, offshore California. American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 1993, 7(9): 1 479～1 487

(1997-05-23 收稿, 1997-06-23 收修改稿)