

二维核磁共振技术表征页岩所含流体特征的应用

——以松辽盆地青山口组富有机质页岩为例

白龙辉¹, 柳波¹, 迟亚奥¹, 李士超², 闻迅¹

(1. 东北石油大学 陆相页岩油气成藏及高效开发教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;

2. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110000)

摘要:页岩中已被证明含有大量可供开采的油气资源,厘清页岩中异相流体含量及赋存态对页岩油的开发至关重要。二维核磁共振技术能够对页岩中含气(¹H)化合物进行无损、快速、定量检测。对松辽盆地青山口组一段页岩样品进行抽提前后、自发渗吸以及加热过程中的核磁共振检测,定量评价青一段页岩异相流体含量、赋存状态以及页岩放置时的流体散失。结果表明,在核磁二维谱图上,类固体有机质和轻质烃类主要分布于 T_1 大于10 ms的上方区域,两者间基本以 $T_2=0.1$ ms为界,分别与有机碳含量 TOC 及 S_1 (游离烃)具有良好的线性关系。松辽盆地南部青一段页岩油主要以游离及吸附态赋存,页岩粘土含量越高,吸附态页岩油含量越高,游离态越少。页岩自发渗吸过程中的核磁共振检测结果表明了粘土矿物吸水膨胀作用。在页岩抽真空加热过程中,轻质烃挥发损失的同时水也大量地损失。利用密闭取心样品,结合二维核磁共振技术,可恢复其原始含油饱和度和含水饱和度。

关键词:二维核磁共振;有机质丰度;页岩;青山口组;松辽盆地

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

2D NMR studies of fluids in organic-rich shale from the Qingshankou Formation, Songliao Basin

Bai Longhui¹, Liu Bo¹, Chi Yaao¹, Li Shichao², Wen Xun¹

(1. Key Laboratory of Continental Shale Hydrocarbon Accumulation and Efficient Development, Northeast Petroleum University, Ministry of Education, Daqing, Helongjiang 163318, China;

2. Shenyang Geological Survey Center, China Geological Survey, Shenyang, Liaoning 110000, China)

Abstract: Shale may contain a large amount of oil and gas that can be commercially exploited. Clarifying the content and occurrence of different fluids in shale is crucial to the development of shale oil. High frequency (23 MHz) two-dimensional (2D) NMR technology that can be used to quickly, nondestructively and quantitatively measure proton-containing (¹H) fluids in shale is employed to test shale samples (from the Qingshankou Formation in Songliao Basin) before and after extraction as well as during spontaneous imbibition and constant temperature rising experiments. The content and occurrence of different fluids in the samples as well as the loss of fluid from the samples after a period of static settlement are quantified and analyzed. The results show that on the 2D NMR maps, the signals of analogous solid organic matter and movable hydrocarbons, roughly separated by $T_2=0.1$ ms, are mostly distributed in the region above $T_1 > 10$ ms. Good linear correlations can be observed between the signals and $TOCs$ or S_1 . Oil is either free or absorbed in shale samples from the Qingshankou Formation. Higher clay content means more absorbed oil and less free oil in shale. The 2D NMR spectrum obtained during spontaneous imbibition experiment indicates water swelling of clay minerals. The vacuum heating process of the samples shows both volatilization of light hydrocarbons and significant loss of water. Samples from sealing core drilling combined with 2D NMR can be used effectively in the restoration of the original oil saturation and water saturation.

收稿日期:2021-07-30;修订日期:2021-10-18。

第一作者简介:白龙辉(1994—),男,博士研究生,非常规油气地质。E-mail:bailonghui0302@163.com。

通讯作者简介:柳波(1983—),男,教授、博士生导师,非常规油气地质。E-mail:liubo@nepu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41972156);中国石油科技创新基金项目(2020D-5007-0106)。

Key words: two-dimensional NMR, abundance of organic matter, shale, Qingshankou Formation, Songliao Basin

页岩所含有机质丰度、轻质烃类流体量、无机矿物组成以及页岩油在页岩储层中的赋存状态等是进行页岩油开发时的重要评价指标^[1-4]。有机质丰度决定了页岩作为源岩在适当的成熟度条件下是否具有生成大量页岩油的潜力,页岩中油的流动性以及矿物组成则是影响页岩经过压裂等储层改造后能否顺利产油的重要因素,而页岩中油的赋存状态则在很大程度上影响了页岩油的开采方式^[3]。对于页岩的有机质丰度以及页岩中油的可流动性评价,传统的地球化学参数,如有机碳含量(TOC)、游离烃(S_1)以及可抽提化合物(例如三氯甲烷、二氯甲烷抽提物等)等,虽然都能够在一定程度上表征页岩这两项特征,但是在获取这些参数的过程中不可避免地需要对样品进行破坏性处理,这就限制了对同一样品进行多种实验联测分析的可能性,并且陆相页岩强非均质的特征也将增加选择平行样品时带来的误差,实验过程中也会产生一定的化学废弃物。更重要的是,利用 S_1 以及可抽提化合物表征页岩油的含油性存在不能完全表征页岩油组分的缺点,即使忽略岩样放置过程中低碳数烃类的散失,岩石快速热解实验获取的参数 S_1 虽然能够表征岩样中残留的大部分轻烃物质(C_{14} — C_{18}),但与原油的成分相比缺少高碳数的烃类、胶质、沥青质等成分,利用可溶抽提化合物含量表征页岩油的含油性时,相比于 S_1 虽然包含了原油中大多数高碳数烃类(C_6 — C_{38}),但是缺乏对部分低碳数烃类化合物的表征^[5],同时利用极性有机溶剂抽提的方式不能对储层中部分以吸附态存在的页岩油进行定量的表征。而利用二维核磁共振技术来表征页岩的有机质丰度以及轻质烃的含量,不仅可以避免前处理过程中对页岩样品的损坏,保证页岩油开发初期对页岩样品进行多项次、多类型联测分析时样品统一性,避免多次选样及陆相页岩非均质性带来的误差,同时也能实现对页岩中的类固体有机质(干酪根、固体沥青等)以及轻质烃类流体(吸附态、游离态)的定量表征。

石油工业上使用的低场(一般小于0.5 T)核磁共振技术一般是对气(^1H)在射频场中发生共振跃迁的检测。射频场中高能态的 ^1H 在恢复到原始低能状态时,可分别通过纵向弛豫以及横向弛豫两种非辐射跃迁的方式完成,两种弛豫过程相互独立、互不干扰。核磁共振技术发展至今已比较完善,可根据不同的研究目的,配置相应的射频场频率。目前主流的设备有2 MHz、12 MHz等,常用于分析常规以及致密砂岩储层的孔隙

度、渗透率以及流体饱和度等^[6-7]。但是这些配置较低发射场频率的核磁仪器不能实现对弛豫时间极快的含 ^1H 物质(干酪根、固体沥青等)的检测,因此限制了其在富有机质页岩这类致密多孔介质分析中的应用^[8]。有学者曾利用 T_2 -D(扩散系数)尝试划分致密岩石中的不同流体相,虽然可以实现对油、水两相的划分,但是对弛豫速度快、时间短的类固体有机质信号仍不能进行有效的定量识别^[9]。

近年来高频(23 MHz)二维磁共振(2D NMR)技术已经被证明能够实现对致密页岩中有机质的丰度以及轻质烃类等含 ^1H 流体进行定量划分,并且检测过程具有快速、无污染、定量、获取信息丰富等诸多优点^[10-12]。本次实验所使用的美国岩心公司MR Core-xx型23 MHz核磁共振仪器,受益其较大的发射场频率配置,使用CPMG-IR检测序列可以有效的定量区分油、水以及常规核磁仪器所不能检测的类固体有机质信号。在进行一维的核磁实验时,相比于检测横向弛豫时间(T_2)只需几分钟相比,检测纵向弛豫时间(T_1)较长,一般长达几十分钟, T_1 以及 T_2 检测时间的长短也受化合物性质、所处多孔介质孔隙空间结构以及温度等多种因素影响。在页岩核磁检测的二维谱图中,含 ^1H 的有机质(干酪根、烃类流体等)具有较高的 T_1 ,而含 ^1H 无机质(主要为水)具有较低的 T_1 。 T_2 与含 ^1H 化合物的粘度、流动性等性质呈正相关关系, T_2 值越大,其粘度越低,流动性越好。因此粘度大、结构致密的有机质或重质烃类的 T_2 值较低(T_1/T_2 较高),而粘度低、流动性较好的轻质烃类 T_2 值较大(T_1/T_2 较低,水信号分布区间的 $T_1/T_2 \approx 1$)^[13]。同时各区间信号强度的分布与有机质的类型、成熟度等页岩有机地化特征相关。例如在有机质总量、类型相同的前提下,随着有机质成熟度增高,有机质、重质烃类裂解生油量增多,轻质烃类的信号区间信号强度增强,而类固体有机质信号区间强度则降低^[13]。另外不同于海相页岩,陆相页岩中富含黄铁矿、菱铁矿等顺磁性矿物,也会造成其所含 ^1H 化合物的弛豫时间缩短^[14],检测时温度的改变也会造成页岩中含 ^1H 化合物性质改变,使得不同化合物在 T_1 - T_2 二维谱图中的信号响应区间分布发生变化^[15]。

有机质抽提实验是对页岩中可动的烃类流体及有机质丰度定量检测的有效方式之一,高频二维核磁技术则能够实现对致密页岩中烃类流体等含 ^1H 化合物的无损、定量表征。本文综合有机地球化学实验、矿物成分分析、有机质抽提实验及高频二维共振实验技术,

通过对松辽盆地南部青山口组一段富有机质页岩进行有机质抽提实验,获取原始的页岩中游离态烃类化合物以及仅含吸附态烃类化合物的页岩样品,结合高频二维核磁共振实验,在表征页岩中有机质丰度及不同烃类化合物含量的同时,实现对抽提前后页岩中所含烃类化合物赋存特征以及不同态烃类流体含量影响因素的分析。页岩作为致密多孔介质,以发育纳米级孔隙为特征,因此以毛管力为驱动力的自发渗吸作用是页岩储层中流体运移流动的主要方式^[16-17],是研究页岩孔隙介质内微观流动机理的重要内容。本文结合核磁共振实验,对青一段富有机质页岩自发渗吸水过程的核磁共振二维谱图上油水分分布特征进行分析,评价其在页岩自发渗吸实验分析中的应用前景。另外本文将对保压密闭取心的页岩样品进行恒温加热,并对不同加热时间的页岩进行核磁共振二维检测,研究温度对页岩所含流体的影响。

1 实验样品及方法

松辽盆地是中国东北部著名的富油气盆地(图

1a,b)。白垩系广泛发育,青山口组沉积时期,气候温暖湿润,浮游生物、藻类等富脂质化合物生物勃发,深水-半深水的稳定沉积环境为有机质的聚存提供了有利环境,由此形成了一套广覆式的以生油为主的富有机质页岩地层^[18-20]。本次实验以松辽盆地青一段为研究目标,编号1—9暗色页岩样品均取自松辽盆地南部长岭凹陷XS81井(图1c)。编号10以及11暗色页岩取自松辽盆地北部S3井,其中编号11的页岩样品为保压密闭取心样品(图1c)。页岩油气储层具有“自生自储、原位成藏”的特征,考虑到富有机质页岩是页岩油气开发的主要目标,本次实验以青一段富有机质暗色页岩($TOC>1\%$)样品为目标,使所选样品具有代表性(图1d)。所有页岩样品首先进行岩石快速热解、总有机碳含量以及全岩、粘土矿物成分的检测,明确样品的有机及无机矿物组成特征。然后使用索式抽提设备进行有机质抽提实验,实验流程参照SY/T 5118—2005(岩石中氯仿沥青的测定)标准进行。核磁共振实验对样品的状态没有要求,但为避免由于样品状态导致的误差,样品均研磨至0.18 mm并混合均匀,取20 g左右样品在常温条件下进行页岩抽提前后的二维核磁共振

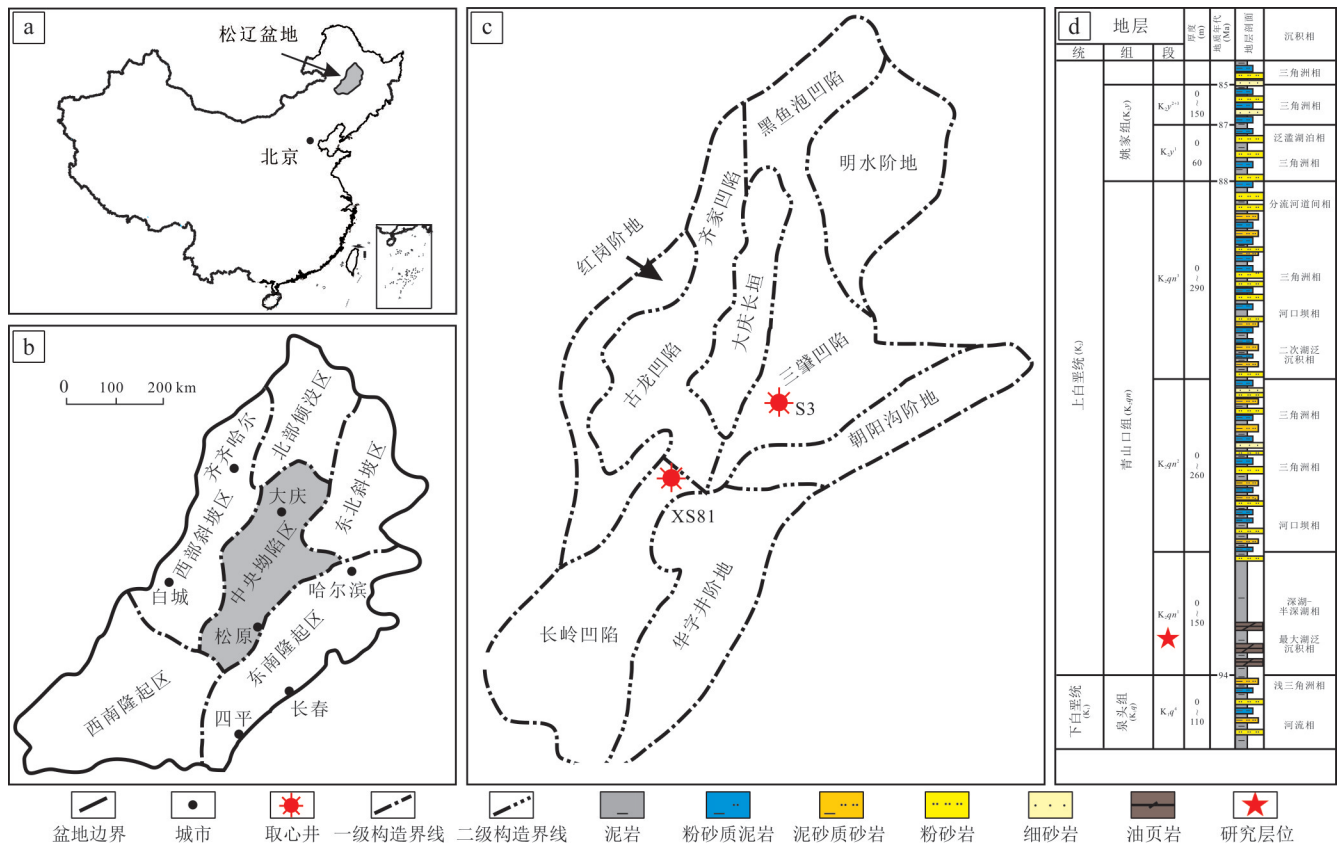


图1 松辽盆地构造单元划分以及地层分布情况

Fig. 1 Tectonic units and stratigraphy of the Songliao Basin

a. 松辽盆地位置; b. 盆地一级构造带划分; c. 盆地二级构造带划分; d. 地层发育柱状图^[19]

实验。根据非润湿相流体驱替润湿相流体时的方向,当两者方向一致时为共流自发渗吸,相反时则为对流自发渗吸,在地层的条件下对流的自发渗吸最有可能发生。因此本次研究中,取10号页岩样品,采用对流自发渗吸方式进行自发渗吸水实验,在一定的间隔时间段对页岩样品的质量变化进行称量,并对样品进行核磁共振检测。另取保压密闭取心的11号页岩进行抽真空、60℃条件下烘干,在一定的间隔时间段内,对样品进行质量变化以及核磁共振的检测。

核磁仪器进行含¹H化合物含量检测的校正后,第一步进行核磁 T_2 检测,得到页岩样品中总的含¹H化合物量,第二步进行 T_1 - T_2 二维核磁检测,得到二维谱图后进行不同化合物的定量划分。以上实验全部在东北石油大学“陆相页岩油气成藏及高效开发教育部重点实验室”完成。

2 实验结果与讨论

2.1 岩石热解与全岩矿物

页岩有机地球化学、全岩矿物成分以及可抽提化合物含量检测结果见表1。可见本次研究页岩样品有机质丰度较高,TOC值介于1.81%~3.49%,生烃潜力指数 $PI(PI=S_1/(S_1+S_2))$ 处于0.03~0.13,DCM(二氯甲烷抽提物含量)则处于0.47%~0.88%。有机质类型划分图版均指示出本次研究样品有机质类型以I型干酪根为主^[21-22](图2a,b)。 T_{max} 介于447~451℃,处于主要的生油阶段^[19]。本次所选的青山口组一段富有机质页岩的HI($HI=S_2 \times 100/TOC$)均大于600 mg/g,具

有较好的生油潜力。TOC与 S_2 之间具有显著的相关关系(图2b),线性相关系数 R^2 达0.76,表明青一段富有机质页岩沉积时水动力条件较为稳定,为深水—半深水沉积环境,同时表明其有机质类型具有较好的均质性^[22-23]。

本次所选青山口组一段富有机质页岩的全岩矿物主要由石英、长石以及粘土矿物组成。石英含量介于29.6%~63.9%,长石含量介于10.1%~23.5%,粘土含量介于30.9%~52.6%(主要为伊利石、伊/蒙混层矿物,不含蒙皂石以及绿/蒙混层矿物)。同时所选青一段页岩中普遍含黄铁矿及菱铁矿,含量介于2.9%~21.2%,大多数样品中这两种磁性矿物的总含量大于8.0%(表1),表明青一段页岩沉积时的还原性环境,有利于有机质的保存。 $EOM(EOM=DCM/TOC, \text{mg/g})$ 与 PI 之间呈现出良好的线性相关性(图2c),线性相关系数 $R^2=0.94$,表明此次抽提实验提取了页岩样品中的大部分可溶有机质。

2.2 抽提前、后高频二维核磁检测

以2号页岩样品抽提前后的2D NMR谱图为例,说明此次对异相含¹H化合物区间的划分标准。结合前人对不同信号区所代表物质的划分^[12-13,17,24],抽提前、后的页岩样品2D NMR谱图中异相含¹H化合物的信号区间划分如图3所示。抽提前页岩的2D NMR谱图中,①区为类固体有机质信号区,包含干酪根、固体沥青、重质油等,由于这些有机组分都属于粘度大、流动性差的有机烃类化合物,受制于仪器的分辨率还不能较好的对这些成分进行区分,因此都归于类固体化

表1 松辽盆地青山口组一段泥页岩样品有机地化参数以及矿物组分

Table 1 Organic geochemical parameters and mineral composition of shale samples from the Qingshankou Formation, Songliao Basin

样品 编号	深度/ m	TOC/ %	$T_{max}/$ ℃	$S_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	PI	DCM	矿物组分含量/%					
								石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿+ 菱铁矿	粘土
1	1 480.28	2.49	450	1.20	21.10	0.05	0.50	31.0	18.7	0.9	3.6	8.8	37.0
2	1 486.94	2.68	449	1.50	19.20	0.07	0.72	30.2	20.2	1.5	0	10.1	38.0
3	1 492.70	2.40	448	1.20	17.20	0.07	0.63	31.9	16.4	0	0	10.4	41.3
4	1 498.13	2.84	447	2.00	20.60	0.09	0.84	33.6	23.5	1.7	0	8.0	33.2
5	1 506.95	3.49	448	1.50	26.90	0.05	0.66	29.6	18.5	5.8	2.3	9.7	34.1
6	1 510.72	2.27	449	1.00	22.40	0.04	0.47	32.6	17.2	0	0	8.5	41.7
7	1 512.78	3.39	451	1.10	30.10	0.03	0.61	63.9	10.1	0	2.1	2.9	52.6
8	1 524.64	1.81	447	2.20	14.90	0.13	0.88	31.4	10.5	1.3	4.8	21.2	30.9
9	1 527.86	3.41	449	1.80	25.70	0.07	0.77	39.2	10.7	0	0	6.9	43.1
10	2 046.55	4.10	445	4.63	25.28	0.15	—	35.8	9.0	3.4	12.1	2.0	37.7
11	2 055.80	2.56	438	2.56	16.68	0.13	—	32.2	10.1	0	2.0	9.0	46.7

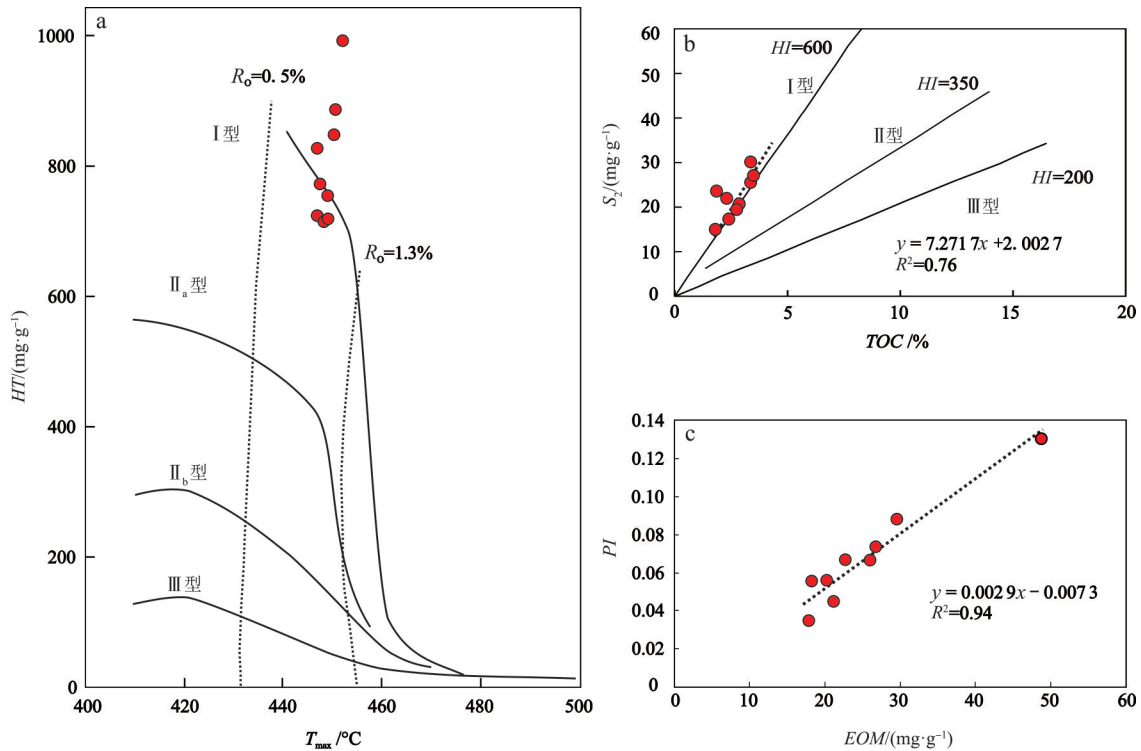
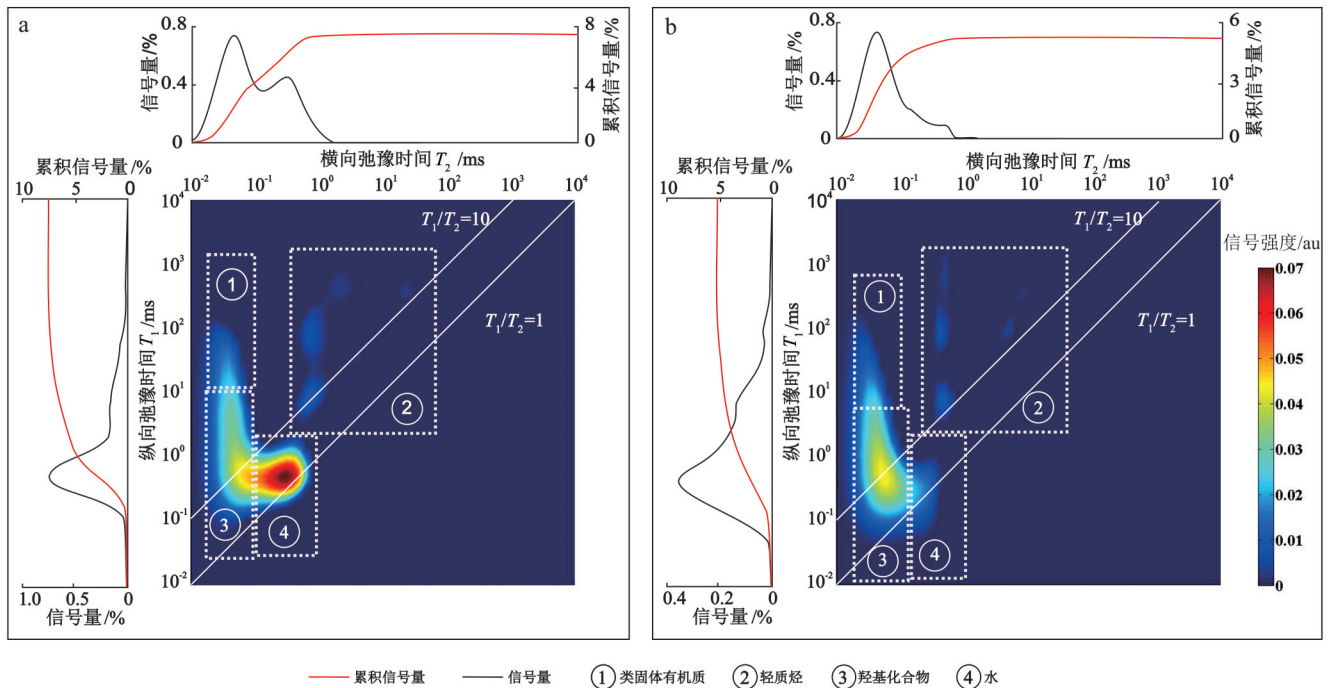


图2 松辽盆地青一段页岩有机质特征

Fig. 2 Plots showing the characteristics of organic matter in shale samples from the first member of Qingshankou Formation, Songliao Basin

a. $T_{\max}$ 与 HI 有机质类型判别图; b. S_2 与 TOC 有机质类型判别图; c. EOM 与 PI 关系图3 松辽盆地青一段页岩样品¹H化合物2D NMR检测谱图Fig. 3 2D NMR spectra showing ¹H compounds in shale samples from the first member of Qingshankou Formation, Songliao Basin

a. 抽提前; b. 抽提后

合物,从成分上讲是页岩样品 TOC 的主要贡献者。①区与②区所代表的流动性较好的轻质烃类能较好区

分,两者信号区基本以 $T_2=0.1$ ms 为界限分离。③区代表了粘土等页岩基质表面的羟基信号,④区则代表

粘土矿物表面的吸附水或页岩孔隙中的水。在一些样品中,③区信号可能与④区以及①区都有部分重叠,这些信号区间的重叠是由于④区和①区所代表的物质对③区的羟基信号都具有贡献造成的,因此在2D NMR谱图上三者不可避免的存在着界限的重叠。前人有采用固定 T_2 界限值或 T_1/T_2 值范围对不同信号区间进行划分,例如对于②号轻质烃类化合物区间的识别,有学者以 $T_2=1\text{ ms}$, $T_1/T_2>10$ 来划分^[22]。但是松辽盆地青山口组富有机质页岩的2D NMR测试结果显示,多数样品②区的 $T_2>0.1\text{ ms}$ (图3a),这是由陆相页岩所含大量的磁性矿物导致 T_2 降低(表1)。因此本次对抽提前后异相含¹H化合物区分时,在综合考虑前人对不同信号区间划分标准的基础上,结合TOC及岩石热解的实验结果,对不同信号重叠区域进行了划分。例如①区与③区之间的划分界限一般为 $T_1=10\text{ ms}$,同时根据TOC含量的大小和信号分布特征,对划分界限进行上下调整。③区和④区之间界限为 $T_2=0.1\text{ ms}$ 。②区与其他区的信号一般能够较好地分离,当与其他信号区间有部分的重叠时,根据 S_1 值的大小做适当的调整。

通过2D NMR谱图各区信号强度的分布可知,抽提后样品的最大信号强度要明显的低于抽提前最大信号强度,表明含¹H化合物在抽提过程中减少(图3)。抽提后页岩样品的2D NMR谱图中仍存在①和②区间信号,分别代表了经历此次抽提后残留的不溶类固体有机质以及轻质烃类化合物,这些有机组分在此次的抽提条件下未能实现动用,残留的②区信号代表了以吸附态存在的烃类流体化合物。抽提后页岩样品二维谱图中不同含¹H化合物的划分标准与抽提前样品基本一致,以 $T_1=10\text{ ms}$ 划分①区和③区,以 $T_2=0.1\text{ ms}$ 划

分③区和④区,②区信号以图中与其他区间分离的部分为主(图2b)。抽提前青山口组页岩的二维谱图中信号强度最高的为表征水信号的④区(图3a),其次为表征粘土矿物表面吸附羟基化合物的③区。抽提后页岩样品的2D NMR谱图中④区信号强度明显地降低,③区信号相对加强。

根据二维核磁共振实验 T_2 测量获得的含¹H化合物总量乘以各区间信号占总信号的百分比得到不同相态化合物的绝对量。含¹H化合物总量与页岩样品质量一般呈正相关关系,因此在得到各相含¹H化合物的绝对量后,将其归一化到单位质量页岩样品(表2)。抽提前青一段富有机质页岩类固体有机质含量为 $4.5\sim9.1\text{ }\mu\text{L/g}$,平均含量为 $6.7\text{ }\mu\text{L/g}$,轻质烃含量为 $1.7\sim3.9\text{ }\mu\text{L/g}$,平均含量为 $2.6\text{ }\mu\text{L/g}$ 。各相含¹H化合物的检测结果表明,抽提后页岩样品的总含¹H化合物量显著低于抽提前,抽提后的页岩样品所含烃类化合物主要以吸附态存在,剩余类固体有机质含量为 $1.4\sim7.5\text{ }\mu\text{L/g}$,平均含量 $3.9\text{ }\mu\text{L/g}$,轻质烃含量为 $1.1\sim2.2\text{ }\mu\text{L/g}$,平均含量为 $1.5\text{ }\mu\text{L/g}$ 。单位质量的类固体有机质、轻质烃类以及水含量在抽提后均出现了降低。水含量的降低是由于抽提过程中的高温条件($70\text{ }^\circ\text{C}$)以及抽提后样品在的风干箱中的烘干($30\text{ }^\circ\text{C}$)造成的。羟基含量的增加主要为有机溶剂在粘土表面的吸附,以及在区分2D NMR谱图中水和羟基信号时两者间存在信号的重叠造成的。

抽提前使用二维核磁共振检测所得类固体有机质含量与TOC间具有良好的线性正相关关系(图4a),相关系数 $R^2=0.65$,验证了2D NMR谱图中的①区代表的为页岩中的干酪根等TOC主要贡献者。另外二维核磁共振所检测的核磁轻质烃含量与热解参数 S_1 也呈良

表2 2D NMR划分异相¹H化合物结果
Table 2 Heterogeneous ¹H compounds detected by 2D NMR

样品 编号	抽提前						抽提后					
	样品 质量/g	总化合 物量/ μL	类固体 有机质含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	轻质烃含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	羟基 化合物/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	水含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	样品 质量/ g	总化合物 量/ μL	类固体含量 有机质/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	轻质烃 含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	羟基 化合物含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	水含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	20.62	863	6.2	1.7	15.3	18.6	19.4	645	4.0	1.6	20.3	7.4
2	20.79	853	5.9	2.3	15.5	17.3	19.9	653	3.3	1.3	24.5	3.7
3	20.68	987	5.0	2.2	22.4	18.1	20.0	696	3.4	1.5	24.9	5.0
4	20.98	730	6.5	3.1	12.5	12.7	20.0	564	1.7	1.3	20.4	4.7
5	20.96	803	7.8	2.4	13.2	14.9	20.0	602	3.1	1.3	23.7	2.2
6	20.86	871	7.4	1.9	18.5	14.1	20.0	780	6.7	1.1	27.8	3.5
7	20.50	1 006	9.1	2.2	23.1	14.7	19.7	814	7.5	2.1	28.3	3.4
8	20.41	869	4.5	3.9	19.1	15.1	19.0	798	1.4	2.2	33.8	4.6
9	20.96	961	7.6	3.3	17.7	17.3	19.5	723	4.3	1.4	27.9	3.4

好的线性正相关关系(图4b),相关系数 $R^2=0.89$ 。 S_1 能够有效地表征页岩中所含大部分轻质烃类组分,验证了2D NMR谱图中的②区代表的为页岩中的轻质烃类流体。由此可见利用高频2D NMR技术可以实现快速、无损地对页岩所含有有机质的丰度以及轻质烃含量进行定量的评价。

2.3 陆相页岩油赋存状态

核磁总有机质为抽提前①(类固体有机质含量)与②(轻质烃含量)区间信号所代表的有机物含量之和。需要说明的是,在回收抽提过程中,少量的页岩样品颗粒吸附于滤纸及容器表面,使得回收页岩样品时不可避免的会有一定损失,但是损失量可忽略。抽提前、后的核磁有机质总量呈现出一定的正相关关系(图5a),表明页岩有机质丰度指示了单位质量页岩中烃类流体含量,不溶的类固体有机质是页岩有机质的主要贡献者。抽提前、后类固体有机质含量与轻质烃含量均出现了明显的下降,并且抽提前、后总有机质含量的差值与可抽提化合物含量间呈良好的线性相关关系(图5b),表明此次可抽提化合物为2D NMR谱图中①区与②区所代表的总有机质中可溶于极性有机溶剂的部分。抽提不仅获取了游离态的轻质烃类,同时也获取了部分的重质烃类流体,因此使得①区代表的类固体有机质信号量有所下降(图3)。虽然这些可溶的重质烃类粘度、密度较大,但在使用DCM溶剂进行抽提的条件下仍是可部分获取的。

不同样品在同一抽提条件下获取的可动类固体有机质和轻质烃含量是不同的(图5c)。其中4,5,8以及9号样品在此次抽提条件下所获取的游离烃含量最高,这些样品的粘土含量多数在30%左右(表1)。而6,7号样品抽提前、后的类固体有机质含量以及轻质

烃含量改变最小,其粘土矿物含量分别达到41.7%和52.6%。因此页岩油赋存相态以及可动量与页岩所含粘土矿物含量密切相关。此外1号样品虽然粘土含量较低(37.0%),但因其有机质主要以类固体有机质为主(表2),流动性较差,且轻质烃含量较低,因此抽提前后的轻质烃含量变化较小,主要以重质烃类化合物为主。

一般认为,页岩油主要以吸附态以及游离态赋存于页岩储层中^[1-3]。区别于海相页岩,陆相页岩矿物成分往往以富粘土矿物为特征,粘土矿物往往具有的较大的比表面积,其对有机质的吸附作用是有机质得以沉积保存的重要条件之一^[17]。核磁总有机质在抽提前、后的含量之差(核磁测得的可抽提烃类含量)与粘土矿物的含量呈现出一定的负相关关系(图5d),也表明随着页岩中粘土矿物含量的升高,虽然总有机质含量会随之升高,但由于其对烃类同样具有吸附作用,因此滞留的吸附态烃类含量也越多,页岩样品二维核磁共振谱图中吸附态的烃类含量占总烃类含量比重越大。因此相比于抽提获取的游离态页岩油,吸附态的页岩油是富粘土矿物页岩中的主要烃类化合物,部分吸附态的轻质页岩油在此次抽提条件下也难以动用(图5c)。

此外,高粘土矿物含量的页岩地层脆性较差,水敏、酸敏以及粘土矿物的水化膨胀等也不利于页岩储层的压裂改造以及注水开发^[25-26]。因此在松辽盆地南部青山口组一段富有机质页岩层段中,当粘土矿物含量较低时,储层中页岩油以游离态为主,流动性好,是游离态页岩油开发的有利目标。而对于富含吸附态页岩油的层段开发,则应在实施水平井以及体积压裂等改善储层物性条件的基础上,采用提高吸附态页岩油流动性的开采方式,例如在利用二氧化碳对甲烷等烃

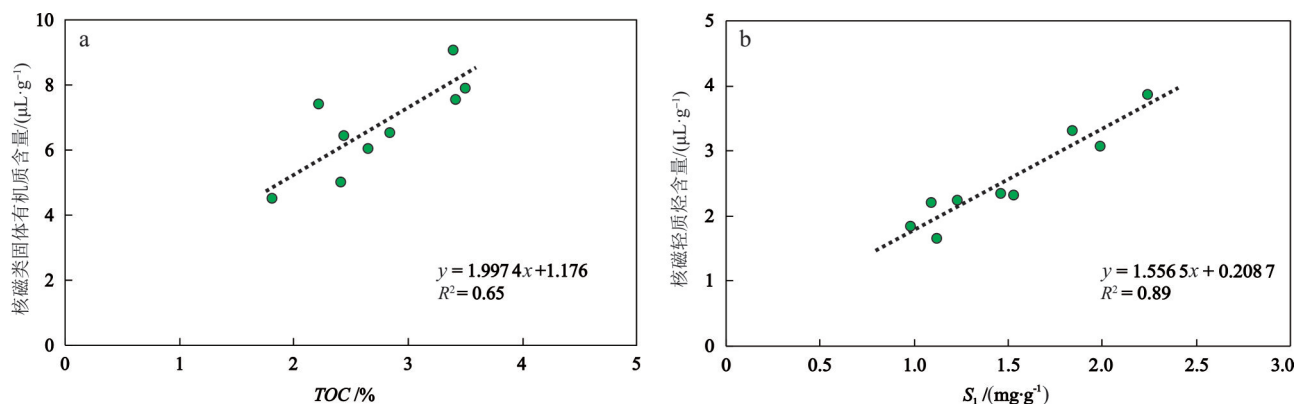
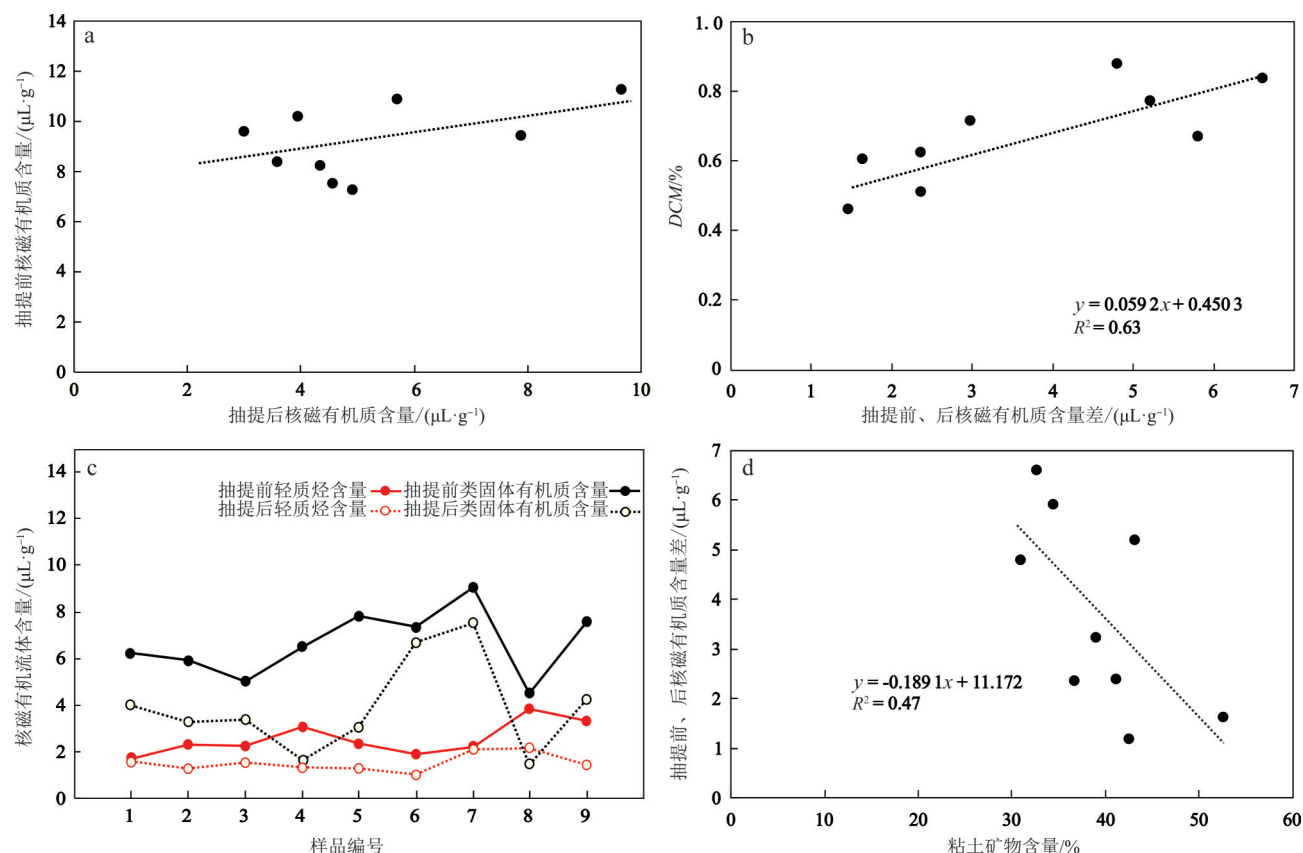


图4 二维核磁共振有机化合物检测分析

Fig. 4 Plots showing the testing results of 2D NMR on organic matter in shale samples

a. 核磁类固体有机质含量与 TOC 关系; b. 核磁轻质烃与 S_1 关系

图5 抽提前后2D NMR划分异相¹H化合物结果分析Fig. 5 Plots showing analyses of heterogeneous ¹H compounds through 2D NMR before and after extraction

a. 抽提前、后核磁有机质含量; b. 抽提前、后核磁有机质含量差与DCM; c. 抽提前、后核磁有机质含量变化; d. 粘土矿物含量与抽提前、后核磁有机质含量差

类竞争吸附的作用以及二氧化碳在烃类流体中具有较高的溶解度的特征^[27-28],通过注二氧化碳增加页岩储层中气体的含量,提高地层中页岩油的气油比,增大吸附态页岩油的流动性以提高页岩油的采收率,同时也可以将二氧化碳资源化、降低其排放量^[29]。

2.4 页岩自发渗吸过程流体分布特征

随着自吸时间的增加,可见页岩自发渗吸水的质量随时间呈对数式增长(图6),两者间具有较好的相关性($R^2=0.93$)。与前人研究一致,页岩的自发渗吸可分为四个阶段^[30]。本次研究定义页岩自吸水过程中质量的增加量与时间的比值为自吸率。可见页岩的自发渗吸水过程可划分为四个阶段,第一阶段自吸率最高,达0.16 g/h,之后急剧降低,在第二阶段为0.016 g/h,之后逐渐达到平衡,第三、第四阶段分别为0.005 g/h和0.002 g/h。

页岩自发渗吸水过程的二维核磁共振定量分析表明,自吸过程中的类固体有机质以及轻质烃信号量并未发生改变,只有羟基化合物以及水的信号量

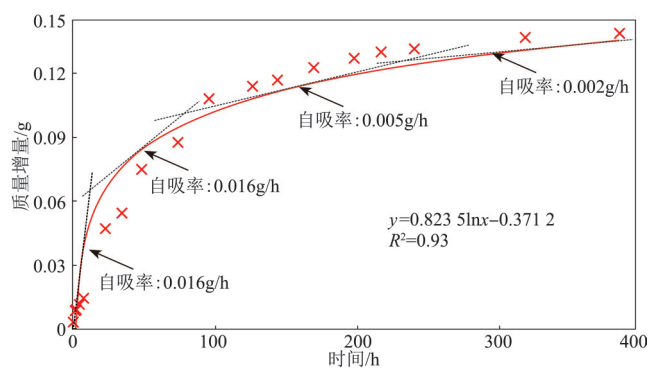


图6 页岩自发渗吸水过程中质量增量随时间变化

Fig. 6 Incremental shale mass varying with time during spontaneous imbibition

发生了显著的变化,两者信号的增量与页岩样品自发渗吸水过程中质量的增量均具有较高的正相关性(图7)。10号页岩样品具有较高的粘土含量(表1)。自吸过程中可能导致粘土矿物的吸水膨胀,因此可能导致了③区羟基化合物含量的增加。而粘土矿物的吸水膨胀是导致页岩自发渗吸过程中裂缝产生的重要因素之一^[31]。本次研究中页岩的自发渗吸水的

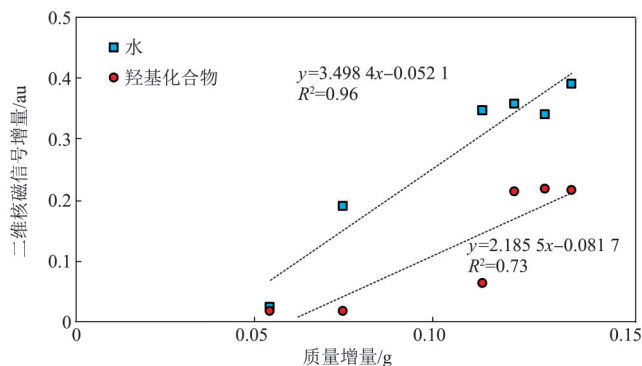


图7 页岩自发渗吸过程中羟基化合物及水信号增量与质量增量间关系

Fig. 7 Incremental 2D NMR signals of hydroxyl compound and water changing with incremental mass of shale during spontaneous imbibition

2DNMR谱图中,随着自吸水的进行,不仅④区水信号逐渐加强,③区羟基化合物含量的也逐渐增加,印证了页岩自吸过程中粘土矿物吸水膨胀现象的存在。

在页岩不同自发渗吸水时间点的2D NMR谱图上,可见原始页岩在经历一定时间的放置保存后,④区的水信号并不明显,经历240 h的自吸水后,③区的羟基信号以及④区的水信号都显著的增强(图8)。这种自发渗吸过程中的2D NMR检测,避免了利用一维核磁共振 T_2 检测时这部分信号重叠的缺点,不仅实现了对自发渗吸过程中水量的变化,同时能对粘土矿物的吸水特征进行定量的描述。

2.5 加热过程中页岩的流体散失

对页岩抽真空加热过程中,页岩的质量逐渐降低。根据二维核磁共振在不同加热点对各相态含 ^1H 化合物含量的检测结果表明,加热过程中页岩所含类固体化合物以及羟基化合物信号量均没有显著的改变,但

是页岩所含水以及轻质烃信号量均有显著的降低,与原始信号量相比,分别下降82%和95%(图9,图10)。因此可见在温度的作用下,不仅会造成页岩所含轻质烃类化合物的挥发,同时会造成页岩所含水量的降低。并且对于本次所选用的保压密闭取心页岩样品来讲,温度作用下页岩所含水的挥发量要大于轻质烃的挥发量。

在评价页岩的含油性时,在样品的长时间保存,将不可避免地造成轻烃化合物的挥发,因此往往会低估页岩的烃类流体含量^[32]。本次实验同样证明了样品在加热过程中水含量同样会受到影响,因此也会对页岩的含油饱和度等评价造成影响。而利用2D NMR技术,对保压密闭取心样品及放置样品的检测分析,则可以实现对页岩放置过程中轻质烃及水散失量的无损定量分析。

3 结论

1)利用高频二维核磁共振技术可以实现对致密多孔介质的页岩中类固体有机质、轻质烃、水等不同含 ^1H 化合物的快速、无损、定量检测,与有机质抽提实验的结合可以实现对以游离态、吸附态页岩油的定量表征。

2)结合有机质抽提及二维核磁共振实验对青一段富有机质页岩检测表明,类固体有机质平均含量为 $6.7\ \mu\text{L/g}$,轻质烃类平均含量为 $2.6\ \mu\text{L/g}$,而吸附态的不溶有机质及重质烃类平均含量为 $3.9\ \mu\text{L/g}$,轻质烃类平均含量为 $1.5\ \mu\text{L/g}$ 。

3)二维核磁共振技术可实现对页岩自发渗吸过程中油、水分布的定量检测分析,能够克服传统核磁 T_2 谱图上二者信号重叠的缺陷,同时能够对粘土矿物的吸水特征进行定量表征。

4)温度的升高,不仅会造成页岩所含轻烃化合物

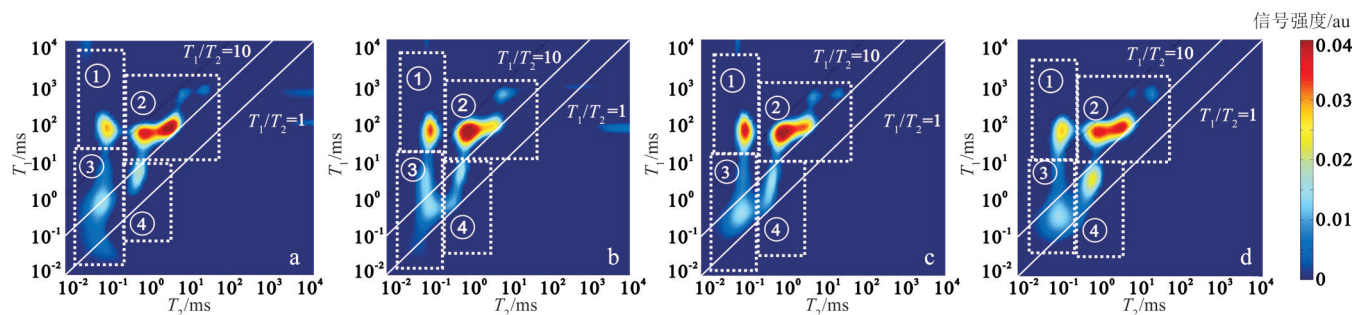
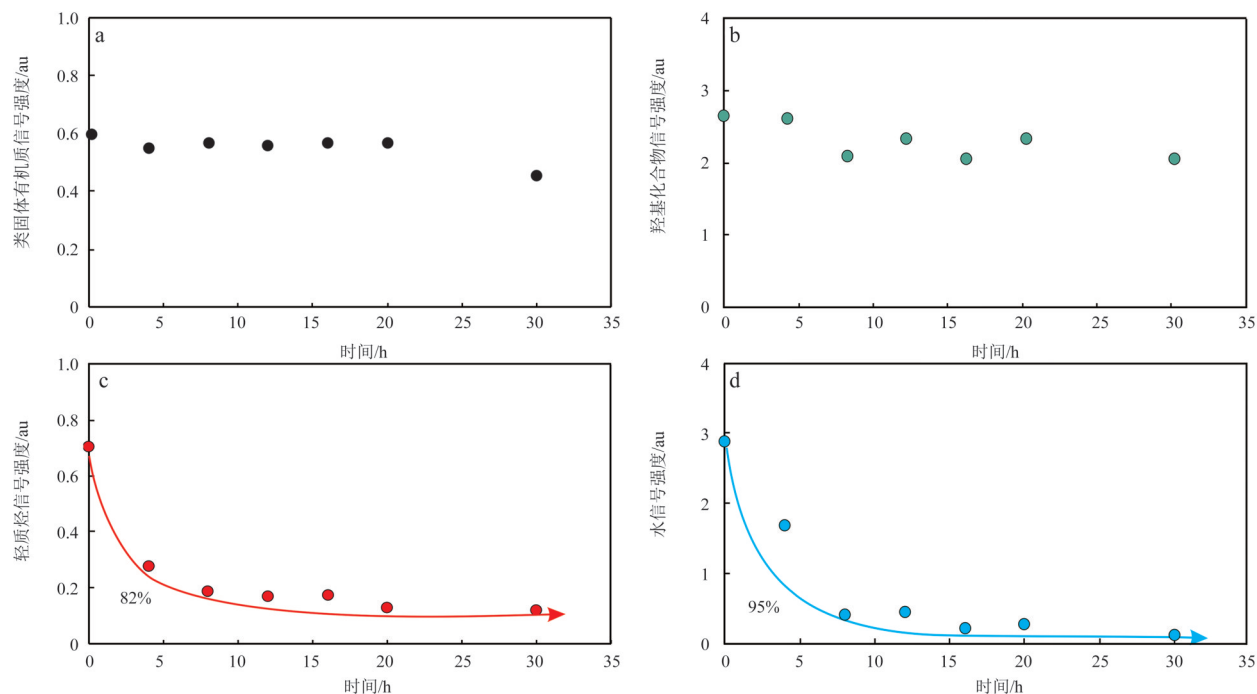


图8 页岩自发渗吸过程中2D NMR谱图

Fig. 8 2D NMR spectrums of shale sample during spontaneous imbibition

a. 原始页岩; b. 自吸水7.5 h; c. 自吸水48.5 h; d. 自吸水240 h

图9 页岩加热过程中异相¹H化合物NMR信号强度与时间关系Fig. 9 Correlations between 2D NMR signals of heterogeneous ¹H compounds and time during heating of shale samples

a. 类固体有机质; b. 烃基化合物; c. 轻质烃; d. 水

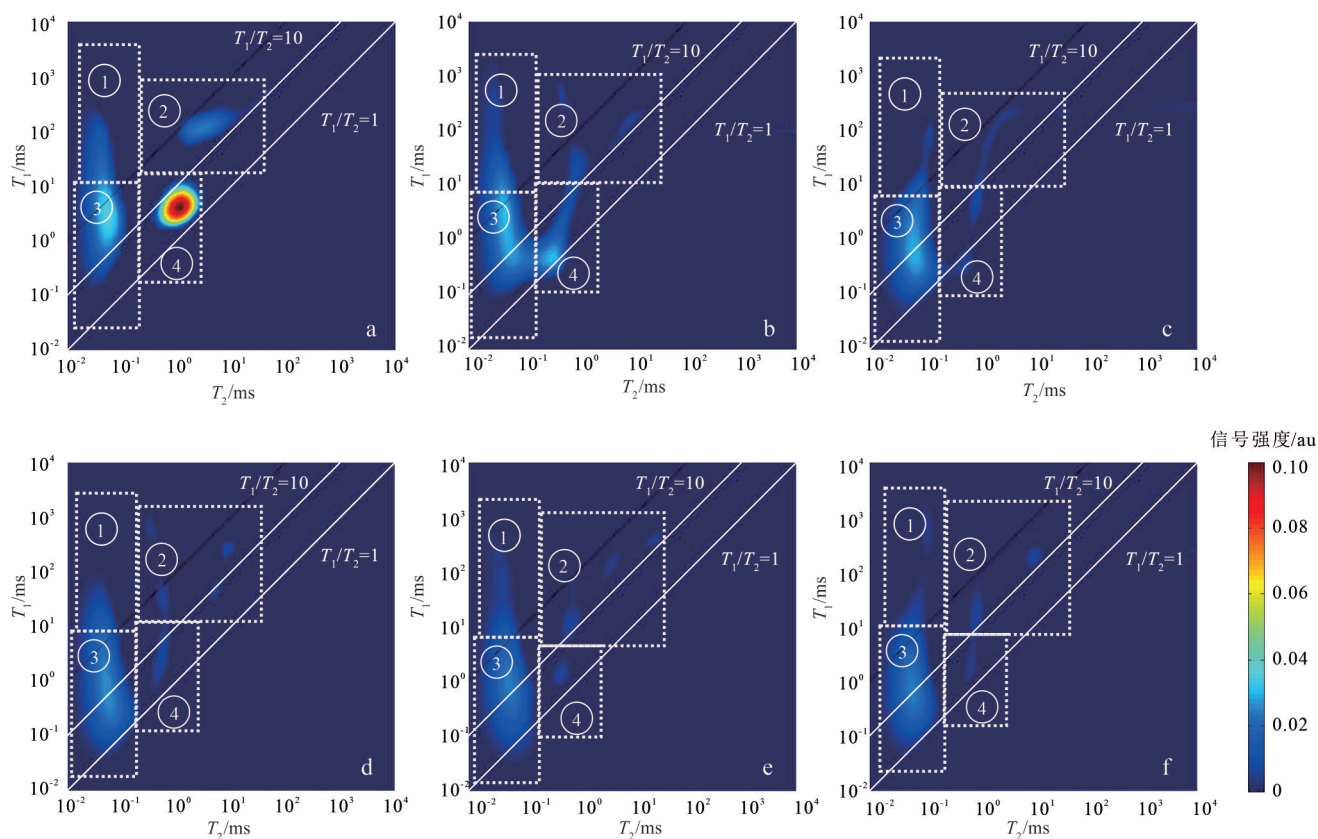


图10 真空60℃加热过程中页岩2D NMR检测谱图

Fig. 10 2D NMR spectrums of shale samples during vacuum heating to 60°C

a. 原始页岩; b. 真空60℃加热4 h; c. 真空60℃加热8 h; d. 真空60℃加热12 h; e. 真空60℃加热16 h; f. 真空60℃加热26 h

的挥发损失,也会造成页岩所含水的损失。利用二维核磁共振技术对密闭及储层放置岩心的定量分析,可用于页岩含油、含水饱和度的恢复,有助于正确地评价页岩含油性特征。

参 考 文 献

- [1] 邹才能,杨智,崔景伟,等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. 石油勘探与开发,2013,40(1):14-27.
Zou Caineng, Yang Zhi, Cui Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristic and development strategy of nonmarine shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 14-27.
- [2] 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):184-197.
Jiang Zaixing, Zhang Wenzhao, Liang Chao, et al. Characteristic and evaluation elements of shale oil reservoir[J]. Acta Petroleum Since, 2014, 35(1): 184-197.
- [3] 孙龙德,刘合,何文渊,等. 大庆古龙页岩油重大科学问题与研究路径探析[J]. 石油勘探与开发,2021,48(03):453-463.
Sun Longde, Liu He, He Wenyuan, et al. An analysis of major scientific problems and research paths of Gulong shale oil in Daqing Oilfield, NE China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(03): 453-463.
- [4] 贾承造,庞雄奇,宋岩. 论非常规油气成藏机理:油气自封闭作用与分子间作用力[J]. 石油勘探与开发,2021,48(03):437-452.
Jia Chengzao, Pang Xiongqi, Song Yan. The mechanism of unconventional hydrocarbon formation: Hydrocarbon self-containment and intermolecular forces[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(03): 437-452.
- [5] 柳波,何佳,吕延防,等. 页岩油资源评价指标与方法——以松辽盆地北部青山口组页岩油为例[J]. 中南大学学报,2014,45(11):3846-3853.
Liu Bo, He Jia, Lu Yanfang, et al. Parameters and method for shale oil assessment: Taking Qingshankou Formation shale oil of Northern Songliao Basin[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(11): 3849-3853.
- [6] 周磊,王永诗,于雯泉,等. 基于物性上、下限计算的致密砂岩储层分级评价——以苏北盆地高邮凹陷阜宁组一段致密砂岩为例[J]. 石油与天然气地质,2019,40(6):1308-1316,1323.
Zhou Lei, Wang Yongshi, Yu Wenquan, et al. Classification assessment of tight sandstone reservoir based on calculation of lower and upper limits of physical properties—A case study of the tight sandstone reservoir in the 1st member of Funing Formation in Gaoyou Sag, North Jiangsu Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1308-1316, 1323.
- [7] 牛小兵,冯胜斌,刘飞,等. 低渗透致密砂岩储层中石油微观赋存状态与油源关系——以鄂尔多斯盆地三叠系延长组为例[J]. 石油与天然气地质,2013,34(03):288-293.
Niu Xiaobing, Feng Shengbin, Liu Fei, et al. Microscopic occurrence of oil in tight sandstones and its relation with oil sources—a case study from the Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(03): 288-293.
- [8] Birdwell J E., Washburn K E. Multivariate analysis relating oil shale geochemical properties to NMR relaxometry[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(4):2234-2243.
- [9] 顾兆斌,刘卫,孙佃庆,等. 基于核磁共振二维谱技术识别储层流体类型[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2010,32(005):83-86.
Gu Zhaobin, Liu Wei, Sun Dianqing, et al. Identify reservoir fluid types with two dimensional NMR techniques[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2010, 32(5): 83-87.
- [10] Liu B, Bai L, Chi Y, et al. Geochemical characterization and quantitative evaluation of shale oil reservoir by two-dimensional nuclear magnetic resonance and quantitative grain fluorescence on extract: A case study from the Qingshankou Formation in Southern Songliao Basin, northeast [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 109, 561-573.
- [11] Liu B, Sun J, Zhang Y, et al. Reservoir space and enrichment model of shale oil in the first member of Cretaceous Qingshankou Formation in the Changling sag, southern Songliao Basin, NE China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(2): 1-16.
- [12] Li J, Jiang C, Wang M, et al. Adsorbed and free hydrocarbons in unconventional shale reservoir: A new insight from NMR T_1 - T_2 maps[J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 116: 104311.
- [13] Khatibi S., Ostadhasan M., Xie Z H., et al. NMR relaxometry a new approach to detect geochemical properties of organic matter in tight shales[J]. Fuel, 2018, 235(1): 167-177.
- [14] Rueslåtten H, Eidsemo T, Lehne K A, et al. The use of NMR spectroscopy to validate NMR logs from deeply buried reservoir sandstones [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19: 33-43.
- [15] Howard J J., Kenyon W E., Straley C. Proton magnetic resonance and pore size variations in reservoir sandstones [J]. SPE Formation Evaluation, 1993, 8(03): 194-200.
- [16] Gao Z, Hu Q. Wettability of Mississippian Barnett Shale samples at different depths: Investigations from directional spontaneous imbibition[J]. AAPG Bulletin, 2016, 100(1): 101-114.
- [17] Wei Y, Qwab C, Yan S, et al. New scaling model of the spontaneous imbibition behavior of tuffaceous shale: Constraints from the tuff-hosted and organic matter-covered pore system [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 81103389.
- [18] Bechtel A, Jia J, Strobl S, et al. Palaeoenvironmental conditions during deposition of the Upper Cretaceous oil shale sequences in the Songliao Basin (NE China): Implications from geochemical analysis[J]. Organic Geochemistry, 2012, 46:76-95.
- [19] Liu B, Wang H, Fu X, et al. Lithofacies and depositional setting of a highly prospective lacustrine shale oil succession from the Upper Cretaceous Qingshankou Formation in the Gulong sag, northern Songliao Basin, northeast China [J]. AAPG Bulletin, 2019, 103(2):405-432.

- [20] 柳波,刘阳,刘岩,等. 低熟页岩电加热原位改质油气资源潜力数值模拟——以松辽盆地南部中央坳陷区嫩江组一、二段为例[J]. 石油实验地质, 2020(4):533-544.
Liu Bo, Liu Yang, Liu Yan, et al. Prediction of low-maturity shale oil produced by in situ conversion: a case study of the first and second members of Nenjiang Formation[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020(4): 533-544.
- [21] Espitalie, Deroo G, Marquis F. Rock-Eval pyrolysis and its applications (Part One)[J]. Revue del'Institut Français du Pétrole, 1985, 40(5): 563-579.
- [22] Langford F F, Blanc-Valleron M M. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(6):799-804.
- [23] Dahl B, Bojesen-Koefoed J, Holm A, et al. A new approach to interpreting Rock-Eval S_2 and TOC data for kerogen quality assessment[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11):1461-1477.
- [24] Fleury M, Romero-Sarmiento M. Characterization of shales using T_1 - T_2 NMR maps[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016;137:55-62.
- [25] Gong L, Wang J, Gao S, et al. Characterization, controlling factors and evolution of fracture effectiveness in shale oil reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 203: 108655.
- [26] Liu B, Yang Y, Li J, et al. Stress sensitivity of tight reservoirs and its effect on oil saturation: A case study of Lower Cretaceous tight elastic reservoirs in the Hailar Basin, Northeast China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 184, 106484.
- [27] 赵清民,伦增珉,章晓庆,等. 页岩油注 CO_2 动用机理[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6):1333-1338.
- Zhao Qingmin, Lun Zengmin, Zhang Xiaoqing, et al. Mechanism of shale oil mobilization under CO_2 injection[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1333-1338.
- [28] 郎东江,伦增珉,吕成远,等. 页岩油注二氧化碳提高采收率影响因素核磁共振实验[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(03): 603-612.
- Lang Dongjiang, Lun Zengmin, Lv Chengyuan, et al. Nuclear magnetic resonance experimental study of CO_2 injection to enhance shale oil recovery[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(03): 603-612.
- [29] 张炜,李义连,郑艳,等. 二氧化碳地质封存中的储存容量评估:问题和研究进展[J]. 地球科学进展, 2008(10):1061-1069.
- Zhang Wei, Li Yilian, Zheng Yan, et al. CO_2 storage capacity estimation in geological sequestration: issues and Research Progress[J]. Advances in Earth Science, 2008(10): 1061-1069.
- [30] Li C, Shen Y, Ge H, et al. Analysis of capillary rise in asymmetric branch-like capillary[J]. Fractals, 2016, 24(2): 1650024.
- [31] Mmab C, Hg C, Ys C, et al. The effect of clay-swelling induced cracks on imbibition behavior of marine shale reservoirs[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 83, 103525.
- [32] 李进步,卢双舫,陈国辉,等. 热解参数 S_1 的轻烃与重烃校正及其意义——以渤海湾盆地大民屯凹陷 $E_2s^{4(2)}$ 段为例[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(4):538-545.
- Li Jinbu, Lu Shuangfang, Chen guohui, et al. Correction of light and heavy hydrocarbon loss for residual hydrocarbon S_1 and its significance to assessing resource potential of $E_2s^{4(2)}$ member in Damintun Sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(4): 538-545.

(编辑 董立)

(上接第1353页)

- [21] 汤良杰,漆立新,邱海峻,等. 塔里木盆地断层构造分期差异活动及其变形机理[J]. 岩石学报, 2012(08): 2569-2583.
Tang Liangjie, Qi Lixin, Qiu Haijun, et al. Poly-phase differential fault movement and hydrocarbon accumulation of the Tarim Basin, NW China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(8): 2569-2583.
- [22] 万效国,邬光辉,谢恩,等. 塔里木盆地哈拉哈塘地区碳酸盐岩断层破碎带地震预测[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(5): 786-791.
Wan Xiaoguo, Wu Guanghui, Xie En, et al. Seismic prediction of fault damage zones in carbonates in Halahatang area, Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(5): 786-791.
- [23] 肖阳,邬光辉,雷永良,等. 走滑断层带贯穿过程与发育模式的物理模拟[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(3): 340-348.
Xiao Yang, Wu Guanghui, Lei Yongliang, et al. Analogue modeling of through-going process and development pattern of strike-slip fault zone[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(3): 340-348.
- [24] 罗明霞,夏永涛,邵小明,等. 塔里木盆地顺北油气田不同层系原油地球化学特征对比及成因分析[J]. 石油实验地质, 2019, 41(06):849-854.
Luo Mingxia, Xia Yongtao, Shao Xiaoming, et al. Geochemical characteristics and origin of oil from different strata in Shunbei oil and gas field, Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2019, 41(06):849-854.
- [25] 能源,杨海军,邓兴梁. 塔中古隆起碳酸盐岩断层破碎带构造样式及其石油地质意义[J]. 石油勘探与开发, 2018, 1:40-50,127.
Neng Yuan, Yang Haijun, Deng Xingliang. Structural patterns of fault broken zones in carbonate rocks and their influences on petroleum accumulation in Tazhong Paleo-uplift, Tarim Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(1): 40-50,127.

(编辑 董立)