

渤海湾盆地济阳坳陷陆相页岩油吸附控制因素

王永诗¹,李政^{2,3,4,5},王民⁶,包友书²,朱日房²,刘军²,吴连波²,于利民⁷

- [1. 中国石化胜利油田分公司, 山东 东营 257015; 2. 中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院, 山东 东营 257015; 3. 山东省非常规油气勘探开发重点实验室, 山东 东营 257015; 4. 国家能源局页岩油研发中心, 山东 东营 257015; 5. 中国石化胜利油田分公司油气成藏重点实验室, 山东 东营 257015; 6. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580; 7. 中国石油吉林油田公司油藏评价部, 吉林 松原 138000]

摘要:在页岩油勘探中,页岩吸附油量及其控制因素对于页岩油资源评价及有利区预测具有重要意义。以渤海湾盆地济阳坳陷沙河街组页岩为研究对象,通过改进的热解实验确定页岩吸附油量,利用分子模拟技术,微观吸附机理和宏观实验测试结果相结合,剖析了页岩物性、矿物组成和页岩油组分、有机质成熟度及温压等因素对吸附量的影响。结果表明:页岩孔隙体积高、总有机碳(TOC)含量高、饱和烃含量低、有机质成熟度低以及温度低的页岩储层,吸附油量大;TOC含量和有机质成熟度是中-低熟陆相页岩油吸附的主要控制因素。

关键词:吸附;主控因素;分子模拟;页岩油;古近系;济阳坳陷;渤海湾盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Factors controlling lacustrine shale oil adsorption in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

Wang Yongshi¹, Li Zheng^{2,3,4,5}, Wang Min⁶, Bao Youshu², Zhu Rifang², Liu Jun², Wu Lianbo², Yu Limin⁷

- [1. Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257000, China; 2. Exploration and Development Research Institute of Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China; 3. Key Laboratory on Exploration and Development for Unconventional Oil and Gas, Dongying, Shandong 257015, China; 4. Shale Oil Research and Development Center, National Energy Administration, Dongying, Shandong 257015, China; 5. Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms of Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China; 6. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 7. Reservoir Evaluation Department of Jilin Oilfield Company, CNPC, Songyuan, Jilin 138000, China]

Abstract: It is of great significance to determining the amount of adsorbed oil and its control factors for the evaluation of shale oil resources and prediction of play fairway in shale oil exploration. The Shahejie shale in the Jiyang Depression is taken to determine the quantity of adsorbed shale oil by improved pyrolysis experiments. Meanwhile, the study reveals the factors influencing shale oil adsorption volume such as shale physical properties, shale compositions, shale oil components, as well as maturity of organic matters, temperature and pressure, etc., by an integration of molecular simulation technology, micro-adsorption mechanism and macro-experimental data. The results show that shale oil reservoirs featuring large pore volume, high TOC content, low saturated hydrocarbon content, low maturity, and low temperature, are of higher oil adsorption capacity, and TOC content and organic matter maturity are the main factors controlling oil adsorption of lacustrine shale oil reservoirs with low maturity.

Key words: adsorption, main controlling factor, molecular simulation, shale oil, Paleogene, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

收稿日期:2021-06-10;修订日期:2022-03-10。

第一作者简介:王永诗(1964—),男,教授级高级工程师,油气勘探与管理。E-mail: wangysh.slyt@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技攻关课题项目(P19017-6);中国石化页岩油研发中心实验室课题项目(KL20042)。

引用格式:王永诗,李政,王民,等.渤海湾盆地济阳拗陷陆相页岩油吸附控制因素[J].石油与天然气地质,2022,43(3):489-498. DOI:10.11743/ogg20220301.

Wang Yongshi, Li Zheng, Wang Min, et al. Factors controlling lacustrine shale oil adsorption in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(3): 489-498. DOI: 10.11743/ogg20220301.

页岩油是指存在于页岩层系中,以微纳米级孔隙为主要赋存场所的石油资源。中国具有丰富的页岩油资源,是常规油气的重要接替领域^[1-5]。自2012年中国石化率先完成页岩油资源评价伊始,众多学者针对页岩油进行了近十年的探索攻关研究^[6-11],目前在吉木萨尔凹陷芦草沟组落实页岩油甜点资源规模超过 10×10^8 t,鄂尔多斯延长组7段查明3个页岩油富集区及建成多个试验区,沧东凹陷孔店组二段建设产能 11×10^4 t等,展示了陆相页岩油较好的勘探开发前景。

中国陆相页岩油发育的地质时代跨度较大,在准噶尔盆地和三塘湖盆地二叠系,鄂尔多斯盆地三叠系、四川盆地侏罗系、松辽盆地白垩系以及渤海湾盆地古近系等页岩层系均有分布。但与北美海相页岩油相比,中国陆相页岩油地层时代新,有机质成熟度整体偏低^[12-13],如吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩的镜质体反射率(R_o)介于0.55%~1.10%,渤海湾古近系沙河街组页岩的 R_o 介于0.45%~0.94%。页岩油与有机质/矿物间的强吸附作用,严重制约了油在页岩中的流动能力,提高了可流动页岩油的赋存孔径下限,进而影响到页岩油的开采效果。业已认为,页岩层系内生成的石油只有在满足自身的吸附后,多余的部分才能形成超越效应,继而具有可动潜力,超越吸附的那部分富集层是页岩油潜在甜点区。

渤海湾盆地济阳拗陷古近系沙河街组四段上亚段(沙四上亚段)和沙河街组三段下亚段(沙三下亚段)沉积时期均为欠补偿型盆地,气候相对湿润,生物繁盛,形成了济阳拗陷最为重要的陆相沉积页岩地层,具有丰富的油气显示,且已在这两个层段发现了多口工业油流井,是济阳拗陷页岩油的主要勘探对象^[14]。本文以济阳拗陷陆相页岩(油)为研究对象,在有机地球化学、全岩分析、低温氮气吸附和高压压汞等实验获取页岩(油)基本属性的基础上,利用分子模拟技术,开展单因素变量(孔径、流体组分、岩石组分、 R_o 及温压等)的页岩油吸附模拟的对比研究,从微观角度揭示页岩油吸附特征;同时根据改进的岩石热解实验测定页岩吸附油量,结合页岩矿物组成、物性和含油性等基本属性,从微观分子模拟和宏观室内实验的角度,剖析页岩油吸附的控制因素,以期陆相页岩油的游离油量预测、可动性评价及甜点优选提供技术支撑。

1 实验分析与分子模拟

1.1 实验分析

选取济阳拗陷东营凹陷樊页1井、利页1井和牛页1井,沾化凹陷罗67井和新义深9井沙三下亚段和沙四上亚段共计60块页岩样品,开展了有机碳、XRD全岩衍射、 R_o 检测、氯仿抽提及族组分分析、低温氮气吸附、高压压汞以及改进的岩石热解分析等实验。

改进的岩石热解实验采用Rock-Eval 6型热解仪,实验前将样品粉碎至100~120目,并取约100 mg粉末,按如下热解控温程序进行^[15]:起始温度80℃并恒温1 min得到产物 S_0 ,接着以25℃/min的升温速率升至200℃并恒温3 min得到产物 S_{1-1} ,再以25℃/min速率升至300℃并恒温3 min得到产物 S_{1-2a} ,继而以25℃/min速率升至350℃并恒温3 min得到 S_{1-2b} 。从350℃以25℃/min速率升至450℃并恒温3 min得到 S_{2-1} ,最后以25℃/min速率升至650℃并恒温3 min得到 S_{2-2} 。对于各阶段产物, S_{1-1} 、 S_{1-2} 被认为是游离烃(其中 S_{1-1} 为可动烃), S_{2-1} 为吸附烃, S_{2-2} 为干酪根裂解烃^[16-18]。利用改进的岩石热解实验中 S_{2-1} 表征页岩吸附油含量。

1.2 分子模拟

1.2.1 分子模拟技术

分子模拟技术是基于分子力学和分子动力学理论,实现不同体系内分子或原子的运动规律研究,继而根据吸附平衡时吸附质(流体)的密度/浓度分布曲线,研究孔隙介质-流体间的吸附行为。该技术极易控制其他变量实现单一因素对页岩油吸附的影响规律研究,解决了以往实验手段应用于组分复杂、非均质性较强的页岩储层研究过程中遇到的各影响因素内在自相关、主控因素不明确的问题,适用于页岩油吸附机理的研究。同时,可模拟不同温压下页岩油吸附行为,克服实验条件下难以解决的液相吸附控制温压的难题。

1.2.2 模型构建

研究区页岩矿物主要由粘土矿物、方解石和石英组成,其中粘土矿物以伊利石和伊/蒙混层为主。因

此,模拟中采用的孔隙壁面为干酪根、伊利石、方解石和石英。其中,干酪根用石墨烯近似代替。

页岩油组分包含饱和烃、芳烃、非烃和沥青质,采用正构烷烃(C_6 , C_{12} 和 C_{18})代表饱和烃,萘($C_{10}H_8$)代表芳烃,十八酸 $[CH_3(CH_2)_{16}COOH]$ 分子代表页岩油中极性组分(胶质和沥青质)。模拟的页岩油密度参考樊页1井试油层段(深度3 199~3 200 m)产出油密度 0.879 g/cm^3 ,饱-芳-非-沥4组分比率参考研究区大量泥页岩抽提物的族组分含量均值:饱和烃55%,芳烃15%,非烃25%,沥青质5%。

1.2.3 方法处理

首先对构建的体系进行能量最小化处理,模拟过程采用统一的模拟参数:Nose-Hoover温控,Compass II力场,范德华半径1.55 nm, Ewald 静电力, Lennard-Jone 势能等;动力学模拟的步长为1 fs,模拟时间为1 000~2 000 ps不等,复杂页岩油体系下模拟时间设置较长,可达15 000 ps。模拟体系的系综为NVT, NPT和NVE系综,除NPT系综外,能量最小化和动力学模拟吸附时孔隙壁面均处于固定状态。

分子模拟采用Accelrys公司研发的Material Studio软件Forcite模块完成,吸附平衡时,可根据软件动态分析孔隙内流体的浓度/密度分布曲线,继而估算吸附能力、结合能和吸附-游离油比率等参数。

2 页岩油吸附的分子模拟

从理论上来说,页岩油吸附是页岩油与岩石孔隙壁面在一定外界条件下相互作用的体现,因此,其吸附与否受岩石壁面性质、页岩油特征以及外界条件的控制。其中岩石壁面性质包括孔径大小、孔隙类型、岩石组分和 R_o 等,页岩油特征主要表现为流体组分和 R_o ,外界条件即为温度和压力。

2.1 孔径

针对孔隙尺寸对页岩油吸附的影响,本文开展了正十二烷流体在不同宽度狭缝型孔隙中(2, 4, 6, 8和10 nm)的吸附模拟,绘制了流体密度曲线(图1)。以10 nm孔径为例,正十二烷在石墨烯壁面为4层吸附(单侧壁面),单层吸附厚度约0.442 nm,因此,考虑狭缝型孔隙为两侧壁面,其吸附层总厚度约3.600 nm,即小于此孔径内页岩油均为吸附态。随着孔径变小,页岩油第一吸附层密度逐渐增加,且当孔径小于4 nm时,页岩油吸附层数降低至2层。页岩油吸附层密度

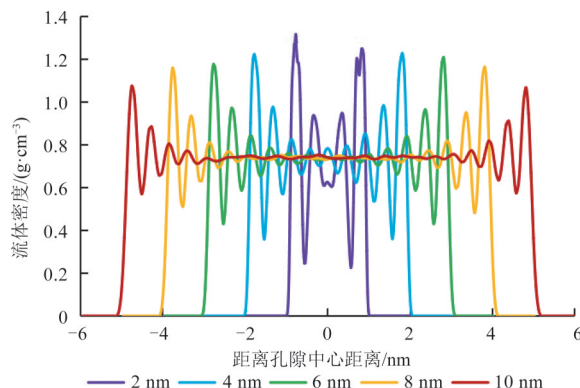


图1 渤海湾盆地济阳坳陷不同宽度石墨烯狭缝内正十二烷流体密度分布曲线(298 K, NVT系综)

Fig. 1 Density distribution curves of *n*-dodecane in graphene slits of diverse width in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin (298 K, NVT)

随孔径变化趋势与前人模拟的其他无机矿物所述规律一致^[19-20]。田善思^[21]根据不同孔径内流体的高度角及其排序特征论证了孔径对页岩油赋存态的影响,认为流体分子排序越有序,其吸附层的密度越大。相应地,在孔径较小时,因孔隙两侧壁面对正十二烷均有作用力,产生势场叠加效应,正十二烷的排布越有序(集中),表现出较大的密度。

孔隙尺寸对页岩油吸附的影响表现为物性方面的控制作用,从实验角度来说即为页岩孔隙度、孔体积和平均孔径等参数。前人研究表明,研究区页岩的孔体积与平均孔径表现为负相关关系,而与比表面积表现为正相关^[22],意味着页岩的孔隙度由较多小孔贡献。由于页岩孔径分布范围较宽,平均孔径值受孔隙大小的影响较大,且大孔隙中未必含油,故此处采用孔体积参数分析物性对页岩油吸附的影响。实验结果显示(图2),随着孔体积增加,页岩油吸附量增加(除部分含油性较差的含有机质岩相外),但吸附比例降低。从分子模拟吸附的微观特征来说,狭缝状孔隙宽度越大,孔体积也越大,但吸附厚度趋于不变(最高4层),吸附密度降低,继而吸附油比例表现为下降的趋势。

2.2 岩石组分

图3为不同岩石组分的6 nm狭缝型孔隙内正十二烷流体的单侧壁面密度分布曲线。从吸附层数来看(图3a),石墨烯和伊利石孔隙的单侧壁面吸附层为4层,而方解石和石英吸附层为3层;从单层吸附厚度来看,石墨烯为0.442 nm,伊利石为0.433 nm,方解石为0.441 nm,石英为0.436 nm,各类型孔隙单层吸附厚度相差不大;从吸附层密度来看(图3b),石墨烯孔隙

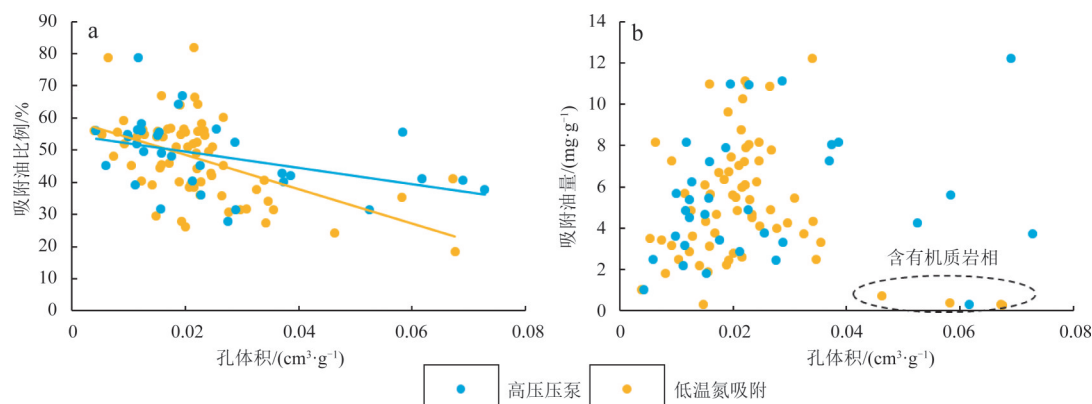


图2 渤海湾盆地济阳坳陷古近系页岩孔体积与页岩油吸附比例(a)和吸附量(b)关系

Fig. 2 The Paleogene shale pore volume vs. adsorbed shale oil ratio (a), adsorption capacity (b) in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

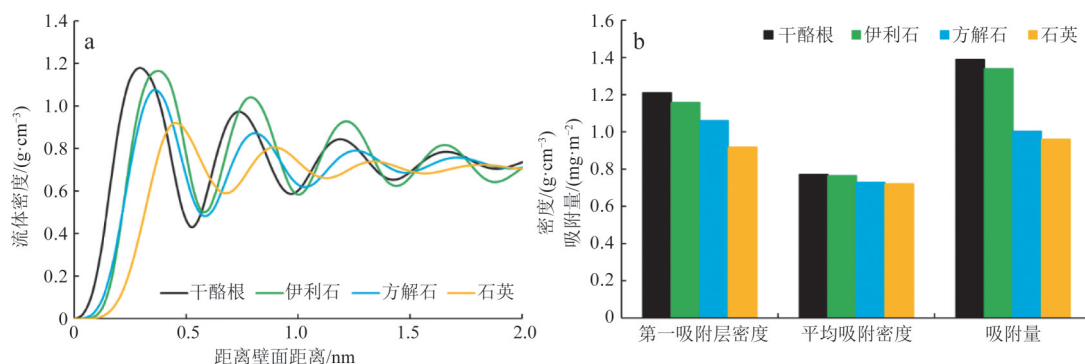


图3 渤海湾盆地济阳坳陷石墨、伊利石、方解石和石英狭缝中正十二烷吸附特征

Fig. 3 Adsorption characteristics of *n*-dodecane in slits of graphene, illite, calcite and quartz in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin
a. 矿物/干酪根流体密度与距离壁面距离的关系(298 K, NVT 系综); b. 矿物/干酪根的第一吸附层密度、平均吸附密度及吸附量

第一吸附层密度约 1.21 g/cm^3 , 约为孔隙中游离态流体密度 (0.75 g/cm^3) 的 1.64 倍, 伊利石孔隙其次 (1.16 g/cm^3), 再次为方解石 (1.06 g/cm^3), 石英最低 (0.92 g/cm^3); 就吸附层平均密度来看, 石墨烯孔隙平均吸附密度约 0.77 g/cm^3 , 为游离态流体密度的 1.05 倍左右。岩石壁面吸附烃类的能力与油-岩结合能(吸附能)密切相关, 石墨烯狭缝与正十二烷的结合能约 -487.94 kcal/mol , 方解石为 -343.71 kcal/mol , 石英为 -224.96 kcal/mol 。结合能(绝对值)越大, 固液(油-岩)相互作用力越强, 吸附能力越高(注: 因结合能大小与所选择的力场、势函数及分子结构有关, 本文所述的结合能值仅用于平行对比)。

根据页岩油吸附量与岩石各组分含量的关系来看(图4), 岩石吸附油量与有机碳含量正相关, 总有机碳(TOC)含量越高, 有机质吸附烃量越大(图4a), 与粘土矿物和石英含量表现为微弱的正相关性, 而与碳酸盐矿物含量呈负相关(图4b—d)。从判定系数(R^2)可以看出, 矿物对页岩油吸附量的控制作用远低于 TOC 含量的影响, 因此, TOC 含量是页岩吸附油量的主要控制因素。

2.3 流体组分

图5为6 nm 石墨烯狭缝内不同烷烃组分吸附平衡时的相对浓度曲线。随着烃类碳链长度增加, 各吸附层的相对浓度增加, 但各吸附层的厚度相似。前人研究表明, 长链烷烃吸附时, 各分子沿长链方向平行于壁面展布^[19,23], 故而各吸附层厚度与直链烃分子的宽度有关。碳链长度增加, 其与岩石之间的结合能逐渐增加, 单侧壁面吸附层数也由低碳数烷烃时的3层吸附(如正己烷)变为高碳数时的4层吸附。

图6为页岩油混合组分在6 nm 石墨烯狭缝中的分子动力学吸附模拟。吸附平衡时, 各流体组分在孔隙中分布位置存在分异, 总的来说, 页岩油中较轻的低分子链烷烃(正己烷和正十二烷)趋向于赋存在孔隙中心, 而芳烃组分(萘)、长链烷烃(正十八烷)以及极性组分(正十八酸)更易吸附在孔隙表面。在孔隙两侧壁面的第一吸附层位置处均有较高的芳烃吸附峰, 意味着芳香烃与石墨烯壁面相互作用力最强, 此与其独特化学键(苯环结构)有关。此外, 因模拟时长所限, 本次模

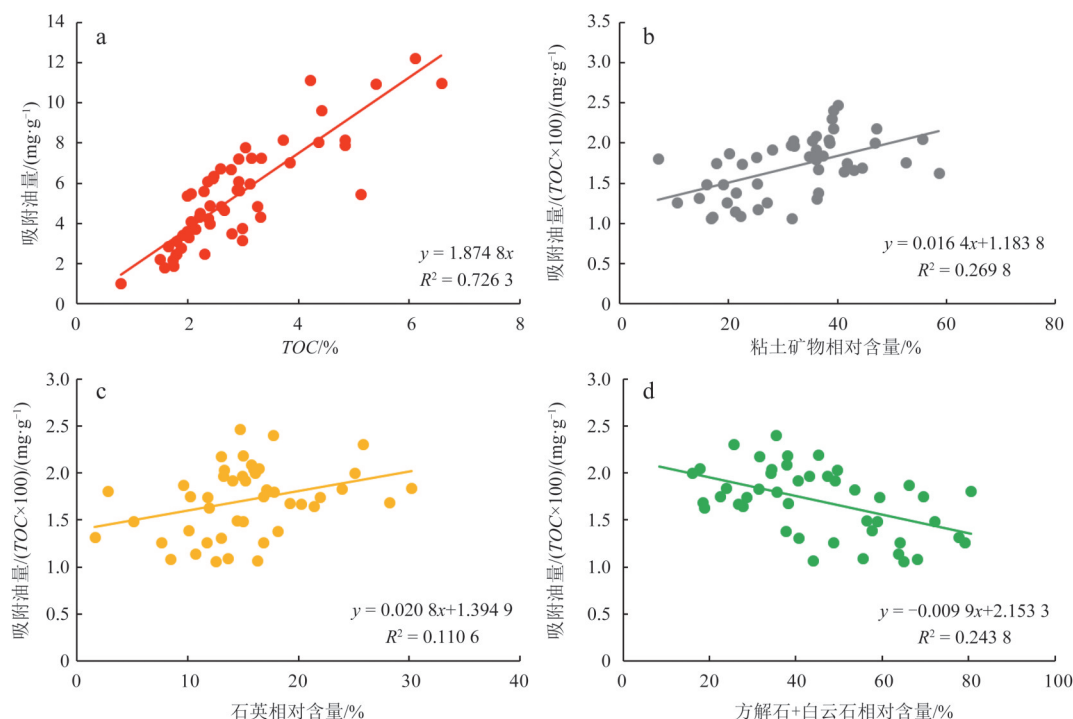


图4 渤海湾盆地济阳坳陷古近系页岩吸附油量与TOC含量(a),以及吸附油量/(TOC $\times 100$)与粘土矿物含量、石英含量和碳酸盐含量的关系(b—d)

Fig. 4 The relationship of the Paleogene adsorbed shale oil volume with the TOC (a) and the adsorbed oil volume/(TOC $\times 100$) with clay mineral, quartz and carbonate (b—d) content of the shale rock from the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

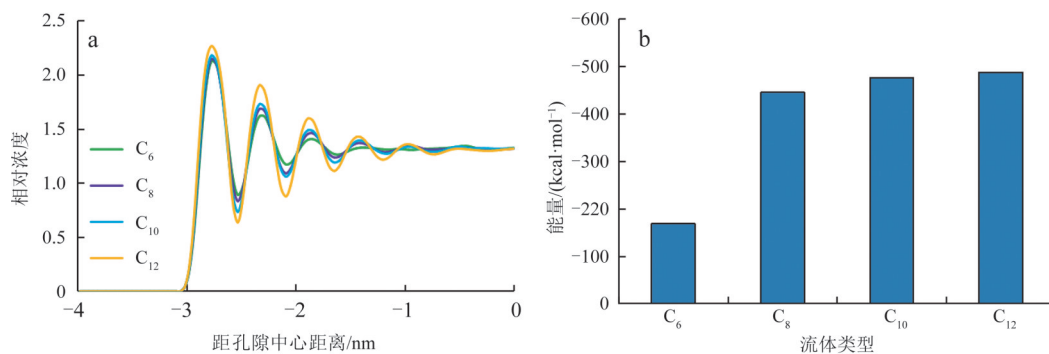


图5 渤海湾盆地济阳坳陷古近系不同组分流体在石墨烯狭缝内吸附特征

Fig. 5 Adsorption characteristics of the Paleogene fluids of diverse components in the graphene slits in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

a. 不同组分流体的相对浓度与距孔隙中心距离的关系(298 K, NVT系综); b. 不同组分流体的固-液结合能

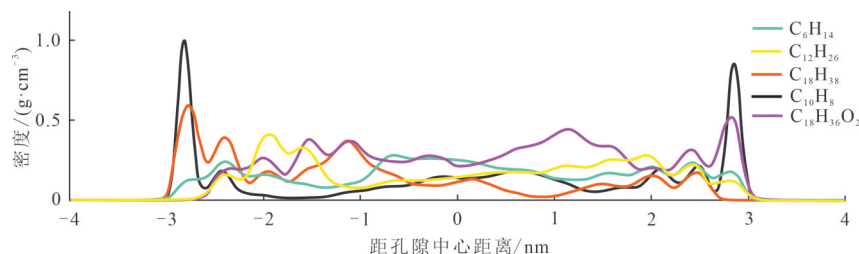


图6 渤海湾盆地济阳坳陷古近系页岩油各组分在石墨烯狭缝内的密度分布曲线(298 K, NVT系综)

Fig. 6 Density distribution curves of the Paleogene shale oil components in the graphene slits in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin (298 K, NVT)

拟结果显示仍有部分页岩油重质组分(正十八酸)呈现在孔隙中心,可能指示了吸附仍未达到平衡态。受控于孔隙表面吸附位数,在多组分竞争吸附效应下,页岩油中的轻质烷烃在孔隙壁面的吸附量较少,其主要以游离态赋存于孔隙中心,是可动页岩油的主要贡献者。

从实验分析的族组分数据来看,页岩中吸附油比例随着饱和烃相对含量的增加而逐渐降低,随着芳烃和极性组分(非烃和沥青质)相对含量的增加而递增;页岩中非烃和沥青质的绝对含量越高,其吸附油量越大(图7)。因此,综合分子模拟结果来看,页岩油组分越重,油-岩结合能(相互作用)越大(强),吸附的厚度/层数增加,吸附量越大,页岩油的流动性及开采效果越差。

2.4 有机质成熟度

随着有机质热演化成熟,干酪根中脂肪链、羧基和羰基等官能团消失,碳氢(C/H)、碳氧(C/O)原子比逐渐增加^[24]。前人在研究石墨烯表面化学基团的稳定性时发现有机质表面易于形成羰基^[25],因此,本文在石墨烯表面添加不同比例氧原子近似代替不同成熟有机质。

对于添加氧原子数目的确定,是根据研究区大量的干酪根元素分析的数据,建立了 R_o 与碳氧原子比的

定量关系(图8),在此基础上,模拟了碳氧原子比(R_o)分别为9.78(0.57%),14.67(0.72%)和29.34(1.15%)条件下石墨烯狭缝中的正十二烷吸附特征。随着有机质成熟度增加,页岩油吸附峰密度逐渐降低,表明干酪根吸附油能力随着有机质成熟度增加而降低(图9)。在有机质成熟较低时,干酪根表面存在较多的羰基,增加了有机质与页岩油之间的相互作用力;随着有机质热演化成熟度增加,羰基裂解,有机质表面变得更为平滑和石墨化,对烷烃的吸附能力减弱,继而吸附量降低。

2.5 温度和压力

图10为不同温度条件下(298~398 K,每隔25 K)正十二烷在6 nm的石墨烯狭缝中的密度分布曲线。随着温度增加,各吸附层密度、总吸附层数/厚度,以及吸附能力均降低,指示了页岩油吸附量的降低。吸附模拟体系的动能与温度呈正相关,温度越高,烷烃分子的运动越剧烈,更容易从有机质表面分离而脱附,因此吸附量降低。对于物理吸附效应(范德华力主导)的加热脱附处理正是基于这个原理。不同压力条件下(10~40 MPa,每隔10 MPa),随着压力增加,流体的吸附层数、各吸附层密度基本不变。与温度相比,压力对页岩油吸附的影响很小。

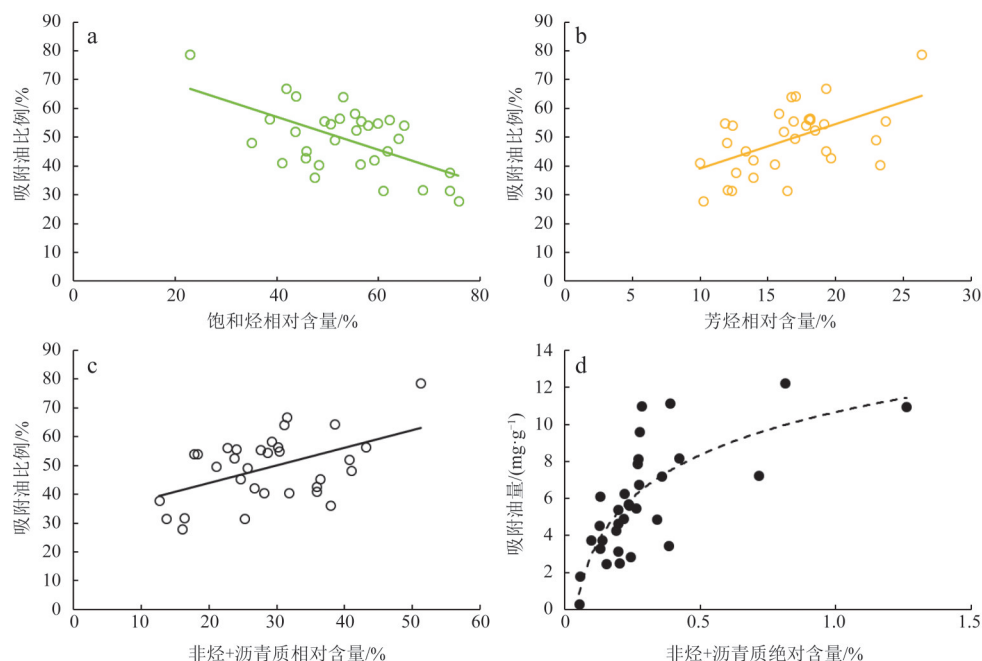


图7 渤海湾盆地济阳坳陷古近系页岩吸附油比例、吸附油量与页岩油族组分含量的关系

Fig. 7 The relationship of the proportion and amount of adsorbed oil with the group composition content of the Paleogene shale oil in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

- a. 吸附油比例与饱和烃相对含量; b. 吸附油比例与芳香烃相对含量; c. 吸附油比例与非烃+沥青质相对含量;
d. 吸附油量与非烃+沥青质绝对含量

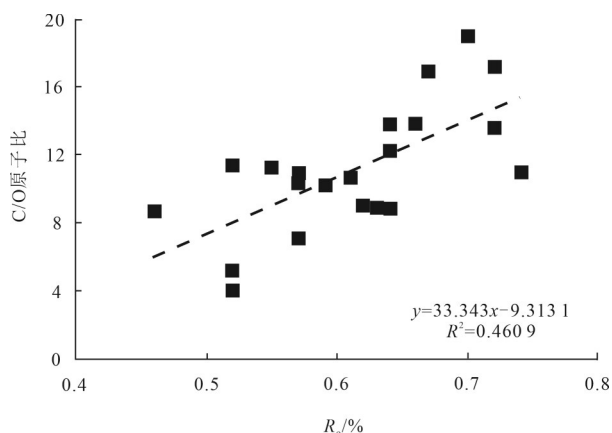


图8 渤海湾盆地济阳坳陷古近系页岩 R_o 与其碳氧原子比关系

Fig. 8 The relationship between organic matter maturity (R_o) and C/O atomic ratio of the Paleogene shale in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

2.6 泥页岩含油性

从泥页岩总含油率角度来说,当具有充足的供烃条件时,理论上,其滞留/容留油量的增加可表现为两种形式:①页岩孔径宽度变宽,容留油量增加;②页岩孔隙个数增多,孔体积变大。对于前者,据前述泥页岩孔径对页岩油吸附的控制规律,以狭缝状单个孔隙为

例,不难看出,当页岩孔径的宽度超过页岩油饱和吸附层的厚度时,页岩油吸附量不再增加而游离油量仍继续增加,继而表现出吸附油比率降低的趋势(图2a)。因此,随着含油率变高,吸附油量先增加而后趋于平稳。而对于后者,页岩孔隙个数增加导致吸附位增加,页岩油吸附量随着总含油量的增加而持续增加。

从实验分析的含油率数据来看,随着氯仿沥青“A”的增加,页岩油吸附量出现先增加后平缓的趋势(图11a),而吸附油比率降低(图11b),此可对应于前述理论分析的第一种情况,可推测页岩含油率主要由孔径增加所贡献。页岩油吸附量与总热释烃亦表现出类似的现象(图11c)。此外,随着 S_l/TOC 含量(含油饱和度指数,其中 S_l 为常规热解获取的游离油含量。)增加,页岩吸附油占比呈线性快速降低(图11d)。 S_l/TOC 含量一般作为页岩油可动性的指标,其值越大,页岩油可动性越好^[26-30]。因此,吸附油比率较低的页岩,其页岩油可动性较高。

3 页岩油吸附主控因素

综上所述,页岩油吸附受页岩物性、岩石组分、含油性、有机质成熟度及温压的影响,吸附油量是上述各因素综合作用的体现。从吸附行为来看,作为吸附载

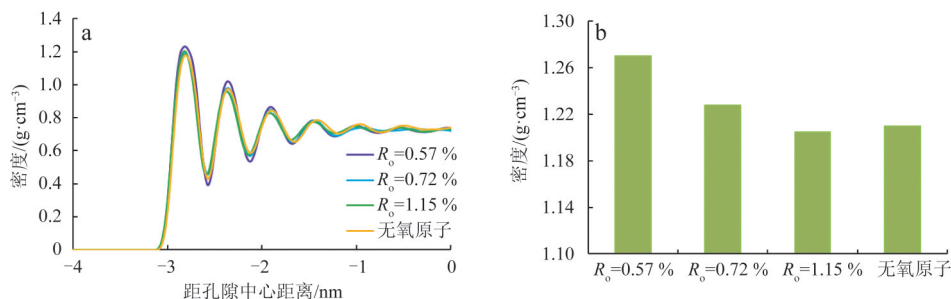


图9 渤海湾盆地济阳坳陷不同有机质成熟度石墨烯狭缝中正十二烷吸附特征

Fig. 9 Adsorption characteristics of n -dodecane in the graphene slits of diverse maturity in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin
a. 密度与距孔隙中心距离的关系(298 K, NVT系综); b. 不同有机质成熟度条件下的第一吸附层峰值密度

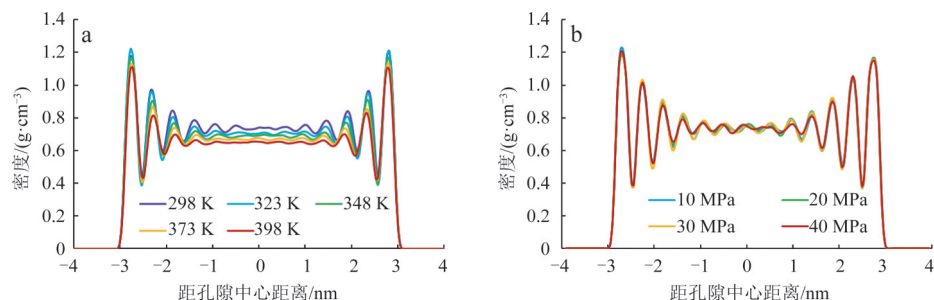


图10 渤海湾盆地济阳坳陷不同温度(a)和298 K条件下不同压力(b)的正十二烷在石墨烯狭缝中的密度分布
Fig. 10 Density distribution curves of n -dodecane in graphene slits under different temperatures (a) and pressures at 298 K (b) in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

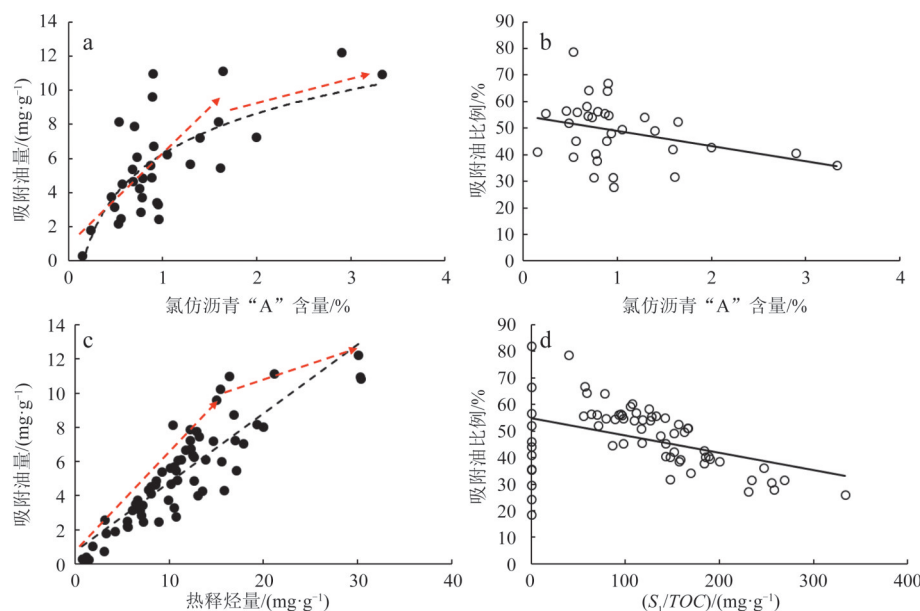


图11 渤海湾盆地济阳坳陷古近系吸附油量、吸附油比例与页岩含油性的关系

Fig. 11 The relationship between the volume, proportion of adsorbed oil and the shale oil-bearing property in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

a. 吸附油量与氯仿沥青“A”含量; b. 吸附油比例与氯仿沥青“A”含量; c. 吸附油量与热释油量; d. 吸附油比例与含油饱和度指数

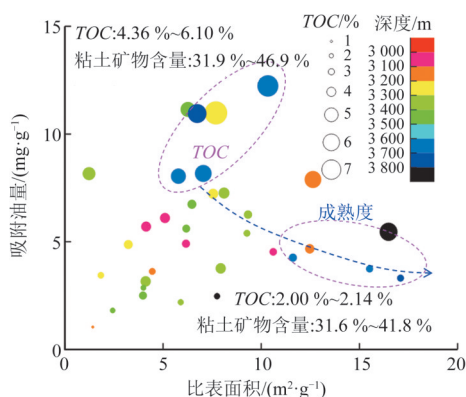


图12 渤海湾盆地济阳坳陷古近系页岩吸附油量与比表面积的关系

Fig. 12 The relationship between adsorbed oil volume and specific surface area of the Paleogene shale in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

体,孔隙的比表面积越大,吸附量理应越高,但岩心实测数据并未显示这一现象(图12)。很明显,TOC含量和有机质成熟度为页岩油吸附的主控因素,具体表现为:对于有机质成熟度相近(粉色圈)的页岩,当TOC含量较低时,尽管具有较大的比表面积,但吸附油量仍然较低,其原因在于:① TOC含量为生油母质可供油源,且有机孔隙为油湿型,在吸附油聚集方面具有“得天独厚”的优势;② 低熟阶段页岩有机孔不发育,页岩比表面积主要由无机矿物控制,而无机矿物孔隙表面并非一定吸附有页岩油,且干酪根吸附滞留页岩油能

力远大于其他矿物。

当TOC含量相近时(蓝色虚线),页岩有机质成熟度越高,页岩油吸附量越低。其原因可从以下3个方面解释:伴随着埋深/有机质成熟度的增加,① 生成的烃类组分越轻,越易于以游离态形式存在,吸附比例越低(图7);② 伴随着生烃,有机质分子脱羧、脂肪链等官能团后与页岩油之间的相互作用力减弱,干酪根交联密度越大,表面吸附能力和溶胀油能力均降低^[31];③ 地层温度和压力增加,因压力效应对页岩油的吸附影响较小,此时温度为主控因素,温度越高,吸附量越少(图10)。

4 结论

1) 页岩油吸附能力受页岩孔径、组成、 R_o 、页岩油含量、组分及温度的影响,表现为孔径(孔体积)越大,页岩吸附厚度越大、层数越多,页岩油吸附量越多,但吸附油密度和比率降低;有机质吸附油能力最高,其次为伊利石和方解石,石英吸附能力最低;石墨烯和伊利石单侧壁面4层吸附,方解石和石英为3层吸附。

2) 页岩油碳链长度增加,组分越重(饱和烃低,芳烃、非沥青高),油-岩结合能越大,页岩油吸附量越多;页岩油吸附量随着总含油率增加而增加并趋于平稳,但吸附油比率降低;温度越高,页岩油吸附量越少,而压力对页岩油吸附的影响不大。

3) *TOC* 含量和有机质成熟度是济阳拗陷页岩油吸附的主控因素, *TOC* 含量高且有机质成熟度低的页岩油吸附量多。

参 考 文 献

- [1] Wang M, Guo Z, Jiao C, et al. Exploration progress and geochemical features of lacustrine shale oils in China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 178: 975–986.
- [2] 卢双舫, 黄文彪, 陈方文, 等. 页岩油气资源分级评价标准探讨[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 124–131.
Lu Shuangfang, Huang Wenbiao, Chen Fangwen, et al. Classification and evaluation criteria of shale oil and gas resources: Discussion and application[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(2): 124–131.
- [3] 卢双舫, 薛海涛, 王民, 等. 页岩油评价中的若干关键问题及研究趋势[J]. 石油学报, 2016, 37(10): 1309–1322.
Lu Shuangfang, Xue Haitao, Wang Min, et al. Several key issues and research trends in evaluation of shale oil[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(10): 1309–1322.
- [4] 赵文智, 胡素云, 侯连华, 等. 中国陆相页岩油类型、资源潜力及与致密油的边界[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(1): 1–10.
Zhao Wenzhi, Hu Suyun, Hou Lianhua, et al. Types and resource potential of continental shale oil in China and its boundary with tight oil [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(1): 1–10.
- [5] 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): 14–26.
Zou Caineng, Yang Zhi, Cui Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 14–26.
- [6] 范柏江, 晋月, 师良, 等. 鄂尔多斯盆地中部三叠系延长组7段湖相页岩油勘探潜力[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(5): 1078–1088.
Fan Bojiang, Jin Yue, Shi Liang, et al. Shale oil exploration potential in central Ordos Basin: A case study of Chang 7 lacustrine shale[J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(5): 1078–1088.
- [7] 孙中良, 王芙蓉, 韩元佳, 等. 江汉盆地潜江凹陷古近系潜江组盐间可动页岩油赋存空间多尺度表征[J]. 石油实验地质, 2020, 42(4): 586–595.
Sun Zhongliang, Wang Furong, Han Yuanjia, et al. Multi-scale characterization of the spatial distribution of movable hydrocarbon in intersalt shale of Qianjiang Formation, Qianjiang Sag, Jianghan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(4): 586–595.
- [8] 许琳, 常秋生, 杨成克, 等. 吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层特征及含油性[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 535–549.
Xu Lin, Chang Qiusheng, Yang Chengke, et al. Characteristics and oil-bearing capability of shale oil reservoir in the Permian Lucaogou Formation, Jimusaer Sag[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 535–549.
- [9] 薛永安, 王飞龙, 汤国民, 等. 渤海海域页岩油气地质条件与勘探前景[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(4): 696–709.
Xue Yong'an, Wang Feilong, Tang Guomin, et al. Geological condition and exploration prospect of shale oil and gas in the Bohai Sea [J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(4): 696–709.
- [10] 鄢杰, 潘仁芳, 唐小玲, 等. 页岩中油气的滞留机制及富集机理差异性比较[J]. 断块油气田, 2015, 22(6): 711–716.
Yan Jie, Pan Renfang, Tang Xiaoling, et al. Comparison on hydrocarbon retention and enrichment mechanism between shale gas and shale oil[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2015, 22(6): 711–716.
- [11] 周立宏, 韩国猛, 杨飞, 等. 渤海湾盆地歧口凹陷沙河街组三段一亚段地质特征与页岩油勘探实践[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(2): 443–455.
Zhou Lihong, Han Guomeng, Yang Fei, et al. Geological characteristics and shale oil exploration of Es³⁽¹⁾ in Qikou Sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(2): 443–455.
- [12] 王民, 石蕾, 王文广, 等. 中美页岩油、致密油发育的地球化学特征对比[J]. 岩性油气藏, 2014, 26(3): 67–73.
Wang Min, Shi Lei, Wang Wenguang, et al. Comparative study on geochemical characteristics of shale oil between China and U. S. A[J]. Lithologic Reservoirs, 2014, 26(3): 67–73.
- [13] 张林晔, 包友书, 李钜源, 等. 湖相页岩油可动性——以渤海湾盆地济阳拗陷东营凹陷为例[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(6): 2–10.
Zhang Linye, Bao Youshu, Li Juyuan, et al. Movability of lacustrine shale oil: A case study of Dongying Sag, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(6): 2–10.
- [14] 宗国洪, 肖焕钦, 李长宝. 济阳拗陷构造演化及其大地构造意义[J]. 高校地质学报, 1999, 5(3): 275–282.
Zong Guohong, Xiao Huanqin, Li Chang Changbao. Evolution of

- Jiyang Depression and its tectonic implications [J]. Geological Journal of China Universities, 1999, 5(3): 275-282.
- [15] Li J, Wang M, Lu S, et al. A new method for predicting sweet spots of shale oil using conventional well logs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 113: 1-14.
- [16] 蒋启贵, 黎茂稳, 钱门辉, 等. 不同赋存状态页岩油定量表征技术与应用研究 [J]. 石油实验地质, 2016, 38(6): 842-849.
- Jiang Qigui, Li Maowen, Qian Menhui, et al. Quantitative characterization of shale oil in different occurrence states and its application [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(6): 842-849.
- [17] 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.
- [18] Li J, Huang W, Lu S, et al. Nuclear magnetic resonance T_1 - T_2 map division method for hydrogen-bearing components in continental shale [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(9): 9043-9054.
- [19] Tian S, Erastova V, Lu S, et al. Understanding model crude oil component interactions on kaolinite silicate and aluminol surfaces: Toward improved understanding of shale oil recovery [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(2): 1155-1165.
- [20] Chen G, Lu S, Zhang J, et al. Research of CO_2 and N_2 adsorption behavior in K-illite slit pores by GCMC method [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1-10.
- [21] 田善思. 页岩储层孔隙微观特征及页岩油赋存与可动性评价 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- Tian Shanshi. Micro characteristics of shale reservoir pore and evaluation of shale oil occurrence and mobility [D]. Qingdao: University of Petroleum China (East China), 2019.
- [22] 郭秋麟, 王建, 陈晓明等. 页岩油原地量和可动油量评价方法与应用 [J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(6): 1451-1463.
- Guo Qiulin, Wang Jian, Chen Xiaoming, et al. Discussion on evaluation method of total oil and movable oil in-place [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(6): 1451-1463.
- [23] 王森, 冯其红, 查明, 等. 页岩有机质孔隙内液态烷烃赋存状态分子动力学模拟 [J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 772-778.
- Wang Sen, Feng Qihong, Zha Ming, et al. Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and fractures of shale organic matter [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 772-778.
- [24] 卢双舫, 张敏. 油气地球化学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 83-34.
- Lu Shuangfang, Zhang Min. Petroleum geochemistry [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007: 83-34.
- [25] Bagri A, Grantab R, Medhekar N, et al. Stability and formation mechanisms of carbonyl- and hydroxyl-decorated holes in graphene oxide [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (28): 12053-12061.
- [26] 冯国奇, 李吉君, 刘洁文, 等. 泌阳凹陷页岩油富集及可动性探讨 [J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1236-1246.
- Feng Guoqi, Li Jijun, Liu Jiewen, et al. Discussion on the enrichment and mobility of continental shale oil in Biyang Depression [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1236-1246.
- [27] 王强, 李志明, 钱门辉, 等. 超临界二氧化碳萃取泥页岩中可动油实验研究 [J]. 石油实验地质, 2020, 42(4): 646-652.
- Wang Qiang, Li Zhiming, Qian Menhui, et al. Movable oil extraction from shale with supercritical carbon dioxide [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(4): 646-652.
- [28] 余涛, 卢双舫, 李俊乾, 等. 东营凹陷页岩油游离资源有利区预测 [J]. 断块油气田, 2018, 25(1): 16-21.
- Yu Tao, Lu Shuangfang, Li Junqian, et al. Prediction for favorable area of shale oil free resources in Dongying Sag [J]. Fault-block Oil & Gas Field, 2018, 25(1): 16-21.
- [29] 余志远, 章新文, 谭静娟, 等. 泌阳凹陷页岩油赋存特征及可动性研究 [J]. 石油地质与工程, 2019, 33(1): 42-46.
- Yu Zhiyuan, Zhang Xinwen, Tan Jingjuan, et al. Occurrence characteristics and mobility of shale oil in Biyang Sag [J]. Petroleum Geology and Engineering, 2019, 33(1): 42-46.
- [30] 朱晓萌, 朱文兵, 曹剑, 等. 页岩油可动性表征方法研究进展 [J]. 新疆石油地质, 2019, 40(6): 745-753.
- Zhu Xiaomeng, Zhu Wenbing, Cao Jian, et al. Research progress on shale oil mobility characterization [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2019, 40(6): 745-753.
- [31] Larsen J W, Parikh H, Michels R. Changes in the cross-link density of Paris Basin Toarcian kerogen during maturation [J]. Organic geochemistry, 2002, 33(10): 1143-1152.

(编辑 梁 慧)