

页岩油探井现场地质评价实验流程与技术进展

蒋启贵^{1,2,3,4}, 黎茂稳^{1,2,3,4}, 钱门辉^{1,2,3,4}, 鲍云杰^{1,2,3,4}, 刘鹏^{1,2,3,4},
陶国亮^{1,2,3,4}, 马晓潇¹, 李志明^{1,2,3,4}, 曹婷婷^{1,2,3,4}, 吴世强⁵

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126; 2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126; 3. 国家能源页岩油研发中心, 北京, 100083; 4. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126; 5. 中国石化江汉油田分公司 勘探开发研究院, 湖北 武汉 430223)

摘要:页岩油勘探钻井过程中需要及时对页岩含油性、页岩油的流动性进行快速评价,而已有的现场评价技术主要适用于常规砂岩储层,难于满足页岩非均质性描述的需求,迫切需要建立针对性的实验技术序列。根据页岩油探井现场快速地质评价客观需求,结合实验仪器的客观技术指标,提出了现场实验项目、取样保存和实验技术流程,并开展了现场技术方法实验和应用研究,研制磁流体变密度岩石总体积测试装置,解决了易松散形变页岩难于取柱塞样而无法及时获取物性参数的难题,建立了无固定形状页岩物性分析技术;采用液氮冷冻密闭粉碎制样技术避免轻烃损失,岩石热解分析数据更为真实;优化现场测试项目之间以及现场和实验室分析项目之间的衔接,实验支撑更为高效。新技术在江汉盆地潜江组、济阳拗陷沙河街组、鄂尔多斯盆地延长组七段应用效果显著,为陆相页岩油勘探快速地质评价提供了科学依据。同时也需要指出,中国目前页岩油勘探现场实验技术还不完善,还没有相应的规范标准,下一步攻关方向应该是,在完善现场实验技术和应用技术的基础上,形成规范的方法技术体系,搭建页岩油勘探快速地质评价技术平台。

关键词:岩石热解;实验流程;测试技术;现场实验;快速地质评价;页岩油

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Experimental procedures of well-site geological evaluation for shale oil and related technological progress

Jiang Qigui^{1,2,3,4}, Li Maowen^{1,2,3,4}, Qian Menhui^{1,2,3,4}, Bao Yunjie^{1,2,3,4}, Liu Peng^{1,2,3,4}, Tao Guoliang^{1,2,3,4},
Ma Xiaoxiao¹, Li Zhiming^{1,2,3,4}, Cao Tingting^{1,2,3,4}, Wu Shiqiang⁵

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 3. State Energy Center for Shale Oil Research and Development, Beijing 100083, China; 4. Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 5. Research Institute of Exploration and Development, Jiangnan Oilfield Branch Company, SINOPEC, Wuhan, Hubei 430223, China)

Abstract: In the drilling and completion process of a shale oil exploration well, it is necessary to evaluate the oil-bearing property and movability of shale oil in time. However, the existing well-site evaluation techniques are developed primarily for conventional sandstone reservoirs, thus cannot meet the requirements of shale heterogeneity description. Therefore, it is in urgent need to establish a specific experimental procedure for shale oil drilling. In accordance with the requirements of rapid well-site geological evaluation and the technical limitations of available instrumentations, we proposed item selection, sampling, sample preservation and technical workflow for on-site experiment. Furthermore, this workflow was tested and applied in several well-site operations. A magnetohydrodynamic variable density rock bulk volume testing device was developed to solve the problem that it is hard to rapidly measure physical properties due to the difficulty to sample plungers for shales prone to loose and deform. In addition, a technique was invented to analyze the physical properties of shales with no fixed geometry. In order to minimize the evaporative loss of light hydrocarbons and to make Rock-Eval pyrolysis a-

收稿日期:2019-01-03;修订日期:2019-03-26。

第一作者简介:蒋启贵(1964—),男,博士、研究员,有机地球化学实验与应用。E-mail:qigui2004@126.com。

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX05049001)。

analysis data more reliable, shale samples were ground in liquid nitrogen freezing instruments. Analytical programs for well-site and lab tests were optimized and synergized to ensure more efficient workflow. These new methods were applied successfully to the Qianjiang Formation in Jiangnan Basin, Shahejie Formation in Jiyang Depression and Chang 7 in Ordos Basin, laying a sound foundation for fast geological evaluation of continental shale oil exploration. Meanwhile, what should be pointed out is that the current well-site experimental technology is still far from perfect for China's shale oil exploration, for instance, a lack of related specifications and criteria. What we should do further is to improve the existing well-site experimental and applied technologies, develop normative methodology and technology systems, and build a rapid geological evaluation platform for shale oil exploration.

Key words: Rock-Eval pyrolysis, experimental workflow, testing technique, well-site experiment, rapid geological evaluation, shale oil

北美页岩油的成功开发对世界能源格局带来了深刻变化,页岩油作为战略接替资源已是广泛共识。中国页岩油资源潜力巨大,估算中国可采页岩油资源量大约为 $30 \times 10^8 \sim 60 \times 10^8 \text{ t}^{[1-3]}$ 。近几年中国在页岩油勘探开发领域相继开展了大量工作并取得重要进展,明确了页岩的成储机理、石油在页岩中的赋存机理和石油在页岩中的可动性是页岩油研究中的3个关键科学问题^[2];提出了页岩油富集的有利“核心区”评价的5项关键指标^[3]:①有机质含量大于2%、有机质成熟度为0.7%~2.0%;②脆性矿物含量大于40%、粘矿物含量小于30%;③页岩为超压系统;④较低的原油黏度;⑤含油页岩具有一定体积规模。初步形成了页岩油地质综合评价技术系列^[4],为中国页岩油勘探开发提供了理论和技术支撑。

页岩含油性、页岩油赋存形式及页岩油可动性,包括页岩物性条件、页岩元素组成与矿物成分、页岩油含量、油气性质与有机质等因素的耦合关系,是页岩油勘探现场需要及时回答的基础地质问题。这就需要一套实验技术方法和规范流程,满足对快速地质评价需求的支撑。但是,目前除钻井现场录井外,很少开展页岩油勘探现场实验。样品测试主要送实验室完成,不仅实验周期长,而且实验技术多为常规勘探方法。目前,还没有解决页岩非均质性、油气散失性和页岩易变形性造成实验参数失真的技术难题。因此,无论实验支撑的时效性还是方法技术的科学性都存在不足,难于满足页岩油勘探开发现场决策部署的需求。

2014年以来,在页岩油国家基础研究发展计划(973计划)项目、页岩油国家重大专项及中石化科技项目支持下,结合页岩油探井现场实验分析需求,我们围绕页岩油勘探快速地质评价实验技术进行了攻关,初步建立了现场实验技术流程和相关实验方法,在页岩油现场地质评价工作中发挥了重要作用。本文将对本研究团队近几年在页岩油探井现场建立的地质评价

实验流程和取得的实验技术研究进展进行一个简要的总结和介绍。

1 页岩油地质评价现场实验项目与方法

1.1 实验项目设计

页岩油勘探快速地质评价重点关注页岩储集性、页岩含油性及页岩油可动性,因此现场实验必须考虑下列参数的获取,包括页岩储集物性、脆性矿物含量、有机碳含量、热演化程度、页岩含油性、页岩油赋存形式和可动性等。我们将页岩可压性归入页岩油工程地质评价的范畴,不在本文中讨论。表1是根据现场地质评价需求结合实验仪器技术特点拟定的现场实验项目,通过多项目的技术组合满足页岩油勘探快速地质评价需求。

1.2 现场实验样品处置流程

北美页岩油勘探开发揭示,能开发出的页岩油主要是轻质油,挥发性强,为保证含油性评价更为真实,对出筒岩心的保存管理有严格要求,尤其是保存温度,一般岩心直接运送冷库保存,并开展其他取样制样工作。中国页岩油岩心保存、取样和制样管理还没有相应的标准规范,中华人民共和国地质矿产行业标准DZ/T 0032—92地质勘查钻探岩心管理通则对岩心的保存环境温度没有要求。

在页岩油勘探现场实验支撑工作中,我们结合中国实际,建立了一套页岩油岩心出筒到入库、取样制样保存的工作流程,见图1所示。岩心出筒后进行必要的观察、划线编录和现场典型岩心逸散气收集,然后及时送入岩心库冰柜冷冻保存。冷冻温度建议为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,我们使用的温度是 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,此过程越短越好。冰柜冷冻48 h再进行岩心剖切,以避免轻质油的挥发损失。

表 1 页岩油勘探快速地质评价实验项目

Table 1 Experiment items of the rapid geological evaluation for shale oil exploration

地质评价	分析项目	实验结果	实验目的
页岩物性	孔隙度	孔隙度	储集空间分析
	渗透率	渗透率	流体渗流能力分析
	页岩洗油	样品制备、洗油组分	流体赋存空间分析
页岩岩性	X - 射线衍射(XRD)矿物	矿物成分	岩性、沉积环境、岩石可压性
	X - 射线荧光(XRF)元素	元素成分	岩性、沉积环境、岩石可压性
页岩含油性与页岩油可动性	三维定量荧光	岩石含油率	含油性、油质判示、热解样品优选
	岩石热解	S_1, S_2, TOC, T_{max} 等	岩石含油率、有机质丰度、成熟度
	多温阶热释烃	$S_{1-1}, S_{1-2}, S_{2-1}, S_{2-2}$	页岩油赋存状态及可动性分析
	游离油色谱质谱	生物标志物	滞留油原生性或运移油判示
	岩石逸散气色谱	气体组分、轻烃	页岩油可动性分析

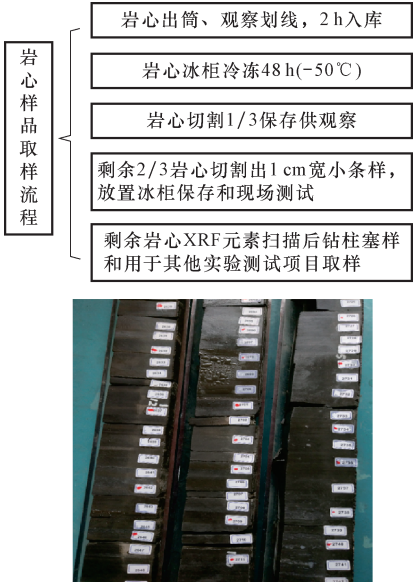


图 1 页岩岩心出筒取样制样保存流程

Fig.1 A workflow for taking shale core from coring vessel, sampling, sample preparation and preservation

新探井岩心一般要留存一部分供后期详细观察使用,所以岩心冷冻 48 h 可以进行岩心剖切,切出 1/3 岩心进行岩心白光、荧光和伽马能谱扫描后妥善保存;剩余的 2/3 的岩心再在侧边剖切出 1 cm 的小条,保证小条样所在岩心位置不变,切好后岩心送回样品处理间,研究人员在岩心观察基础上进行编号,并把小条样根据编号分别装入样品袋中放入冰柜保存。剩余岩心进行 X - 射线荧光元素扫描测试后,供其他科研人员(地质、工程等)进行观察、画样和柱塞样及其他样品的取样工作。

1.3 现场实验测试流程

页岩油勘探现场实验测试流程见图 2 所示。页岩油勘探岩心出筒后观察气泡是否大量产生、剖析气泡组分及含量对于判示页岩油气性质及弹性驱动力具有

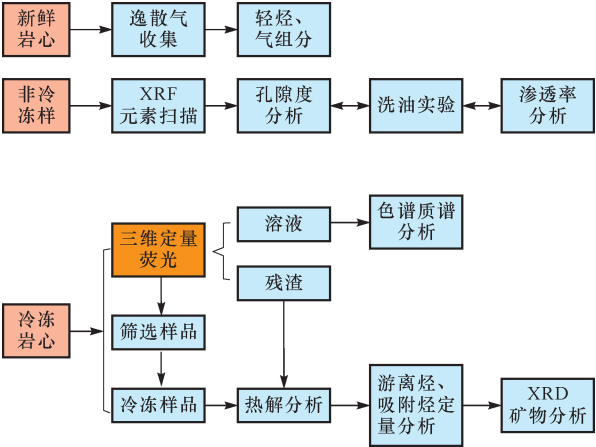


图 2 页岩油快速地质评价实验测试流程

Fig.2 The experimental workflow of rapid geological evaluation in shale oil exploration

重要意义。因此,采取必要方法现场收集岩石逸散气并进行组分定量分析是现场实验的首项。分析仪器为天然气组分分析色谱仪,辅助必要的逸散气收集装置。

对于剖切后的非冷冻观察取样岩心首先按一定间距并结合岩性变化进行 XRF 元素扫描测试,测试后的岩心再进行孔隙度、渗透率等取样和测试。

岩心冷冻剖切后放入冷柜中的小条样主要进行含油性分析。由于三维定量荧光样品测试速度快,适合批量分析。因此,先对小条样进行三维定量荧光快速定量评价页岩含油性,在此分析基础上筛选重点层段再进行冷冻热解分析和多温阶热释烃分析,获取页岩含油量、有机碳、成熟度参数,定量表征不同赋存状态页岩油。

三维定量荧光分析后的萃取液,经过充填有氧化铝移液管简单过滤,不需进一步分离,可以直接进行色谱质谱分析,剖析页岩游离油烃组分和生物标志物特征。三维定量荧光分析的固体残渣经挥发后可再进行热解

分析,比较溶剂萃取前后热解参数的变化,为研究页岩有机质丰度、含油性及成熟度提供科学依据。热解分析后的剩余粉末样烘干后再进行 XRD 矿物成分分析。

2 现场实验测试技术进展

2.1 岩石总体积测试技术

页岩孔隙度的测定需要获取准确的样品总体积,由于中国陆相页岩成岩弱,样品易形变破碎,制样周期太长,不能满足快速评价的要求。在探井钻进过程中,为了及时回答部署决策问题,多数情况下不得不采用不规则块样甚至颗粒样进行岩石孔隙度渗透率测试。但是,准确获取岩样总体积是使用不规则样品存在的技术难题。

岩石总体的测定方法主要有汞置换法、浮力法、丈量法以及三维激光扫描法^[5]等,其中丈量法对样品形态有严格要求,应用范围有限;汞置换法不符合健康安全环保诉求;浮力法又容易受到人为因素影响;三维激光扫描法近年已被引进应用到页岩油气研究中测试岩石总体积,但对于小颗粒样的测试尚处于研究起步阶段,同时仪器成本较高。

为解决不规则样颗粒样的总体积测试问题,无锡石油地质研究所依据磁流体在电磁场作用下密度的可变、可控的特性,研制岩石样品总体积测定装置(中国发明专利:201310169226X),测量介质为纳米功能材料——磁流体,无毒,可以重复利用,符合 HSE 要求,该测量技术规避了国标 GB/T 29172—2012 浮力法中“从流体中取出样品、擦除表面流体”的环节,消除了人为因素的影响,使总体积测定突破了样品形态的限制,由柱塞、块状岩样扩展到颗粒状,为页岩物性分析评价提供了新技术。

图3是岩石磁流体变密度体积测试装置示意图,图4是标准样品磁流体变密度法总体积测试仪测试结果与标准体积的相关性分析,研制装置实验测定结果与标准值的相关系数达0.999。

2.2 页岩 X-射线荧光元素分析应用技术

岩性分析是页岩油地质评价的一个重要环节。北美页岩油气勘探区主要是海相地层,沉积环境稳定,岩性相对均一,但其中也不乏砂质夹层、砂质纹层的发育。与海相页岩比较,陆相湖盆沉积相变快,导致页岩类型复杂,在成分、结构、构造、成岩作用等方面都存在较大的差异。因此,需要进行高密度的实验测试来研究陆相页岩的强非均质性。但是,传统实验室研究方

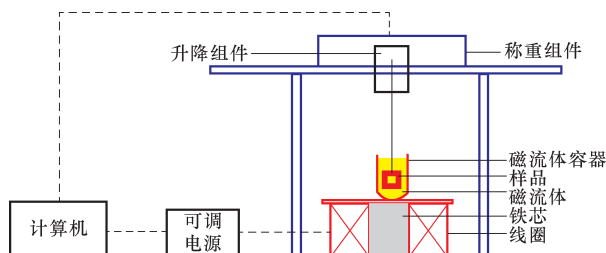


图3 岩石磁流体变密度体积测试装置示意图

Fig. 3 A sketch map showing the magnetohydrodynamic variable density rock bulk volume testing device

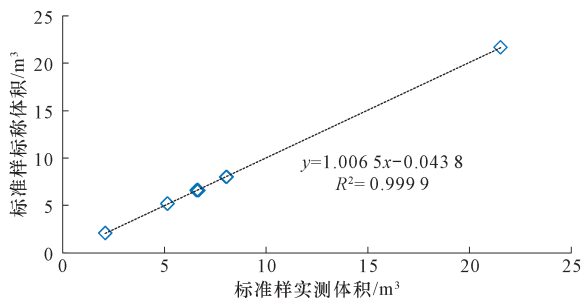


图4 标准样品实测结果比较

Fig. 4 Comparison of the experimental results of standard samples

法分析周期长,又难于满足页岩快速评价的要求,开发页岩岩性快速分析评价技术对陆相页岩岩性表征至关重要。手持式 X-射线荧光(XRF)元素分析技术和便携式 X-射线衍射(XRD)矿物成分分析技术的现场应用,可以为岩性识别、页岩脆性评价以及沉积环境快速分析评价提供科学依据。

X-射线荧光光谱(XRF)分析技术已被广泛应用于获取岩石元素地球化学参数,进而开展沉积环境、沉积相与地层对比分析以及岩石脆性评价研究中等^[6-8]。其中手持式能量色散型 X-射线荧光光谱仪由于体型小、携带方便和测试快速无损等优点,能更好地满足现场研究需求。近年来,Harry Rowe 等手持式荧光光谱仪对 Barnett、Woodford 和 Eagle Ford 等泥页岩岩心进行了高密度系统分析,获得了页岩岩性和元素组成的有用信息,推动了页岩化学地层学的发展^[9]。近几年,我们持续开展手持式 X-射线荧光光谱(XRF)分析条件优化和应用技术研究^[10],在泥页岩岩性和岩相划分、岩石矿物组成分布特征分析、泥页岩非均质性表征和沉积环境研究得到很好应用,并取得了一些新认识。

江汉盆地形成于白垩纪—古近纪的内陆盐湖盆地,经历2个断陷—拗陷旋回,形成了新沟嘴组和潜江组两套含油层系。其中,潜江组由碎屑岩和化学岩两种岩系构成,累计厚度达2 000 m以上,发育了193个Ⅲ级盐韵律层,上、下盐岩之间夹持的是一套泥岩、云质页岩、钙芒硝岩地层,最厚达20 m,一般厚度5~12 m。盐间地层既是生油层又是储油层,上下盐岩封

堵,形成盐间页岩油藏。我们利用手持式 X - 射线荧光光谱(XRF)分析技术对蚌页油 2 井进行了系统的元素扫描分析,对潜 3⁴ - 10 韵律进行了解剖。图 5 是潜 3⁴ - 10 韵律 TOC、元素分析参数在纵向上的变化特征,元素地球化学证据表明,S/Ca,S/Al 和 S/Si 摩尔比值揭示水体盐度变化,为底部高、向上递减的变化趋势,表明单个韵律形成是一个盐度递减的过程;富有机质层段碳酸盐岩矿物(Ca/Si)丰度高、陆源碎屑比内源粘土矿物(Si/Al)丰度高为特征,指示陆源输入多、湖盆范围广沉积期有利于有机质勃发富集;Mg/Ca 比纵向变化揭示白云石化作用与准同生 - 早成岩作用阶段顶底盐类地层相关,不仅仅限于沉积成因。图 6 是潜 3⁴ - 10 韵律有机质丰度与元素含量的相关性分析,可以看出:TOC 与 Al 含量成反比,指示粘土矿物对有机质具有明显稀释作用,这是因为 Al 主要赋存于粘土矿物中;TOC 与 Si/Al 和 Ca 含量成正比,指示陆源淡水输入,湖盆面积扩大有利于湖盆原始生物产率增加,进而有利于有机质富集,因为淡水输入可以提高石英/粘土(即 Si/Al)比,而湖盆扩大会导致内源沉积相对于陆源碎屑的增加;TOC 与 S/Ca 成反比,指示盐湖沉积中相对淡化阶段水体有利于微生物繁衍和沉积有机质富集,而咸化水体中高硫酸盐含量往往通过 BSR 反应而消耗有机质^[11-13]。研究表明,在单一盐韵律内不同岩相有机质富集受生产力、保存条件和矿物稀释作用共同控制。

2.3 页岩含油性快速分析评价技术

2.3.1 三维定量荧光分析技术

石油在紫外光照射下受激发发光,并在照射后所发光立即消失,这种荧光反应特性被普遍用于油气勘探工作中,是快速判断岩石中是否含有石油的最有效的手段之一。石油的发光现象取决于其化学结构,石油中的饱和烃不发光,不饱和烃及其衍生物发荧光。低分子量轻芳烃荧光呈天蓝色,随分子量变大荧光色调加深,胶质呈黄色,沥青质呈褐色或棕褐色。发光颜色,随石油组分而改变,发光强度,则与石油的浓度有关。因此可以通过岩石中石油发光颜色和强度的变化来判示岩石含油性及石油性质,油气钻井过程中荧光录井工作是这一技术应用的最好体现^[14-16]。

三维定量荧光技术是在二维定量荧光技术上发展起来的。二维定量荧光激发波长最大 254 nm,固定激发;而三维荧光激发波长一般为 200 ~ 900 nm,波长范围内扫描激发。物质的荧光强度 F 与激发光的波长和所测量发射光的波长有关,将 F 的数据用矩阵形式表示,行和列对应不同的激发光波长和发射光波长,每个矩阵元分别为该激发光、发射光波长的荧光强度 F ,称之为激发 - 发射矩阵,简称 EEM 。荧光强度与同时随激发波长和发射波长变化的关系图谱即为三维荧光光谱。三维荧光光谱收集了试样的总荧光数据,它是一

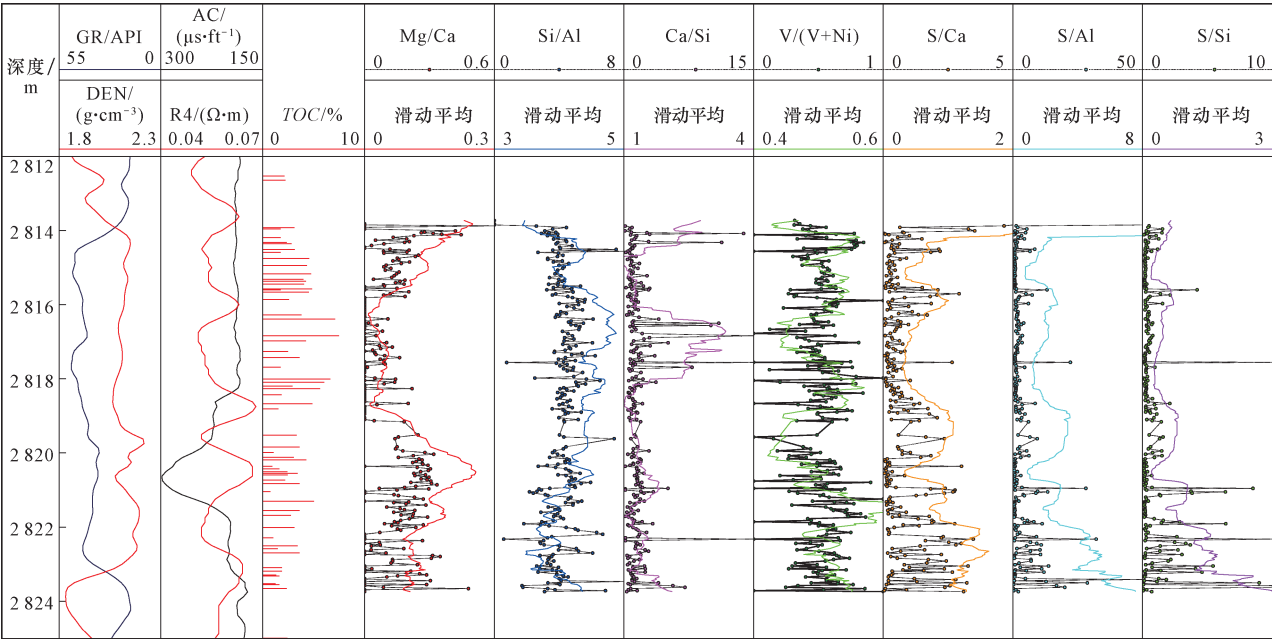


图 5 江汉盆地潜江凹陷潜 3⁴ - 10 韵律 TOC 和元素分析参数纵向变化特征
Fig.5 Vertical variations of the TOC and the elemental geochemical parameters for a continuous core in the E₃⁽⁴⁾-10 cyclothem of Qianjiang sag, Jiangnan Basin

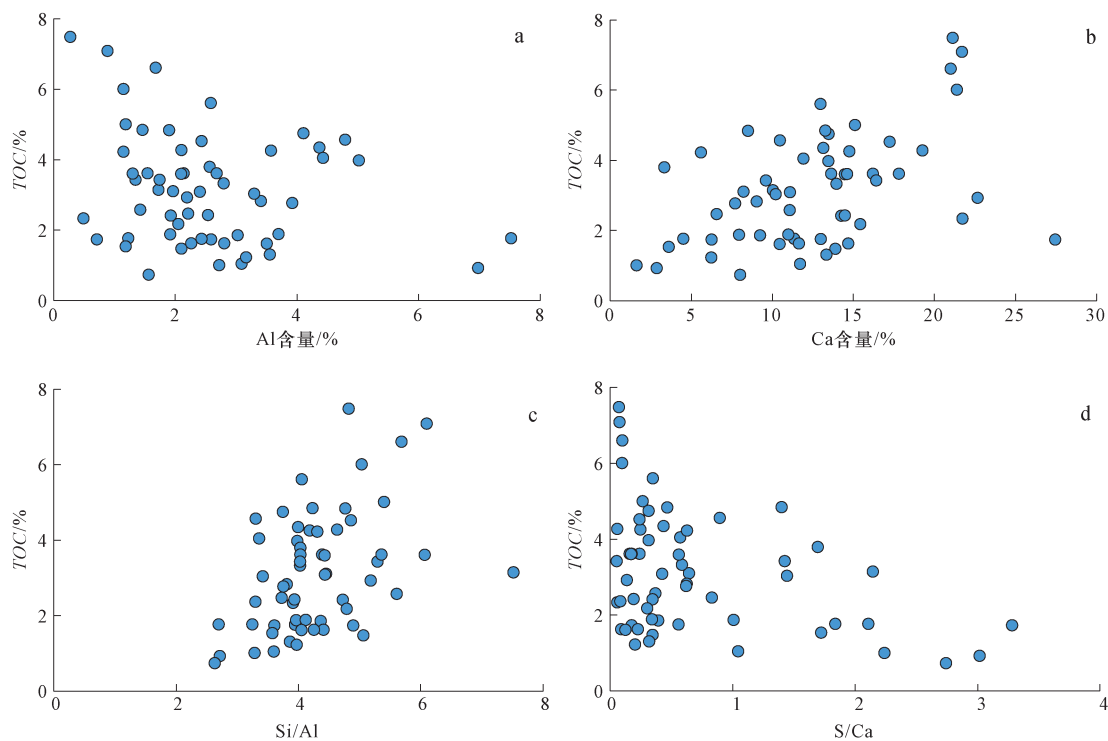


图6 江汉盆地潜江凹陷潜3⁴-10韵律有机质丰度与元素含量的相关分析

Fig. 6 Correlation between organic abundance and elemental contents for the core samples in the Eq³⁽⁴⁾-10 cyclothem, Qianjiang sag, Jianghan Basin

a. TOC 与 Al 含量关系; b. TOC 与 Ca 含量关系; c. TOC 与 Si/Al 关系; d. TOC 与 S/Ca 关系

系列的荧光激发光谱和发射光谱的汇集。由计算机收集扫描数据,通常以发射波长作为 x 轴,激发波长作为 y 轴,荧光强度作为 z 轴而构成三维投影图。随着二维定量荧光录井技术的逐渐成熟和完善,三维定量荧光录井技术同样获得了长足发展,在油气的勘探开发过程中发挥出越来越重要的作用。

页岩含油性三维定量荧光分析主要对页岩游离油进行快速评价,因而需要对岩心样品的粒径、萃取溶剂、萃取方式和标样的选择进行条件优化。页岩油开发的有效产能供给者主要是赋存在连通孔隙中的游离油,因此,一般选用非极性溶剂(如正己烷)对颗粒样(如0.5 cm)进行冷抽提的方式萃取页岩游离油烃,为保证萃取达到稳定,萃取时间一般至少为24 h。最理想的标样应该是研究区相同深度相同层位的产出油,在缺乏的情况下一般优选相邻井位的同层油。不同深度的同层油标样可能给测试结果带来系统误差,但其反映的含油性变化趋势不应存在问题。通过三维定量荧光快速批量分析,筛选出有利页岩层段再进行岩石热解分析,可以给地质评价提供可靠的实验数据。

图7是蚌页油2井潜3⁴-10韵律三维定量荧光与热解分析结果,可以看出二者反映的含油性趋势完全相同。由于热解实验周期相对较长,技术要求高,现

场分析难于实现高密度大量样品的分析,而页岩油地层又非均质性强,高密度样品的三维定量荧光快速测试和样品优选保证了现场热解实验安排的科学性。

2.3.2 页岩冷冻碎样热解分析技术

页岩含油性评价主要采用热解方法,多项研究表明^[17-20],热解 S_1 不是页岩滞留烃的全部,同时在热解 S_2 中也包含有已经生成的油,国外有些学者采用两步法热解获取热解含油率,即样品进行抽提前后的热解测试($S_1 + S_2$) - ($S_{1\text{抽提}} + S_{2\text{抽提}}$)。该方法费时费力,不同溶剂抽提结果差异明显,同时页岩中能产出的主要是游离态油,因而现在大家更关注热解 S_1 含量,两步热解法应用很少。中国国家标准 GB/T 18602—2012 规定了岩石热解分析方法,但其主要服务于烃源岩评价研究需求,质量控制参数主要是热解 S_2 和 $T_{\max}$ 值,而对页岩油样品分析重点关注的热解 S_1 参数国标却没有质量要求,这是该标准在用于页岩油样品热解分析时存在的不足。 S_1 表征页岩游离油,热解 S_1 结合含油饱和度 $OSI(S_1/TOC)$ 是页岩含油性和可动性评价的关键参数^[21-22],研究表明, S_1 受到多种因素的影响,包括样品的保存、碎样方式等。

图8是传统碎样和液氮冷冻碎样热解分析 S_1 的

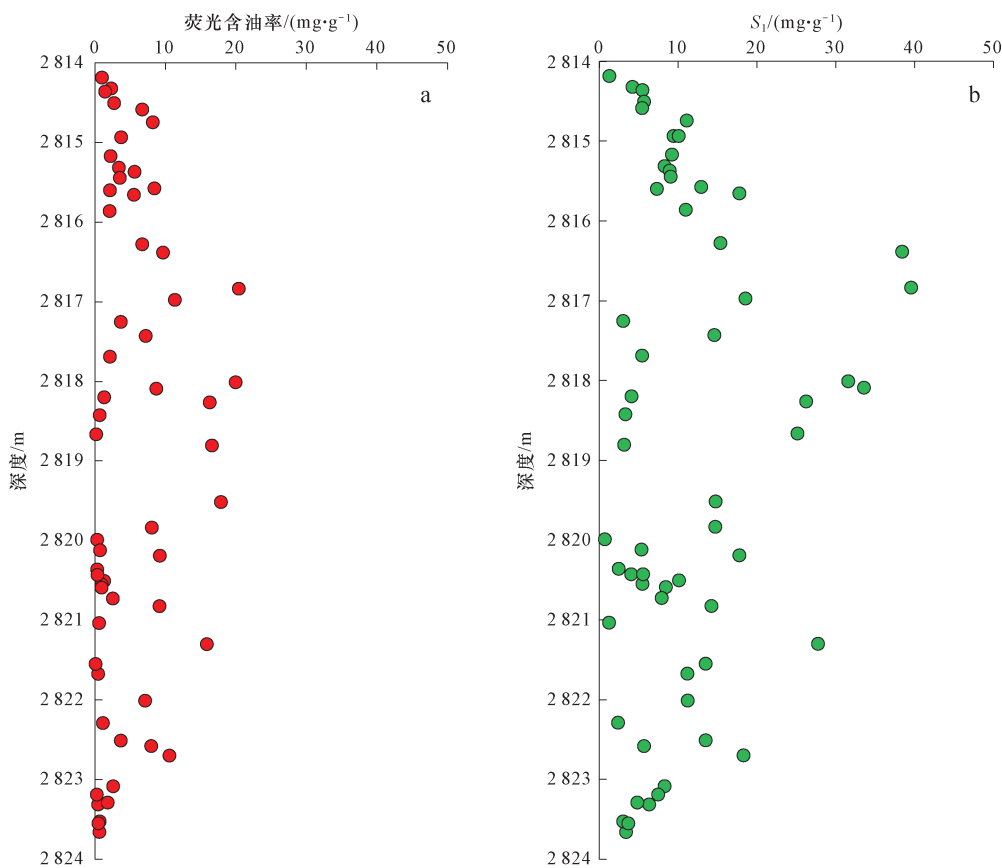


图7 江汉盆地潜江凹陷蚌页油2井潜3⁴-10韵律三维定量荧光(a)与热解分析(b)结果
Fig. 7 Analysis of 3-D fluorescence and Rock-Eval pyrolysis for samples from the E_q³⁽⁴⁾-10 cyclothem in Well BYY2, Qianjiang sag, Jianghan Basin

对比,从对比分析可以看出,常规碎样方式都造成了热解 S_1 的损失,但损失程度存在明显差异,可能与样品中烃类的组分及其赋存空间相关,排除样品非均质性影响外,常规碎样由于热效应造成的 S_1 损失平均可达30%左右。图9是粉末样室温放置一周后对热解 S_1 的影响,可以看出,样品含油率越高,损失量越大,平均一周的损失率在1/3左右。图10是块样室温放置时间对热解 S_1 的影响,因样品的储集物性的差异性,样

品的 S_1 损失速率差异较大,一般样品放置的前6 h 损失速率较高,之后逐渐趋于平缓,从实验样本来看,54 h 平均损失率在38%左右,最高损失率达70%。

样品烃损失率越高说明页岩滞留烃流动性越好,页岩油可采性强,但常规热解评价方法的固有缺陷使我们无法对页岩含油性和可动性进行客观评价。上述分析表明,热解 S_1 受到块样(或粉末样)放置时间、碎样方式的严重影响,传统针对烃源岩评价的热解分析

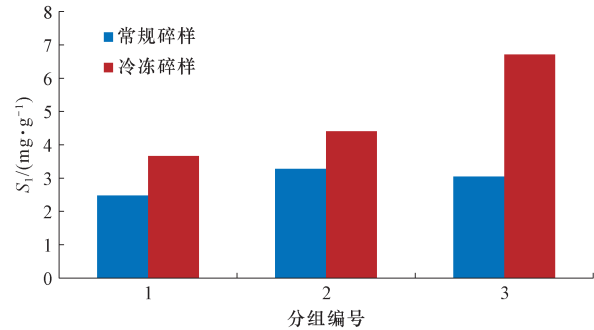


图8 常规碎样与冷冻碎样热解 S_1 对比

Fig. 8 Comparison of pyrolysis S_1 values obtained from the onventionally crushed samples and the frozen-and-crushed samples

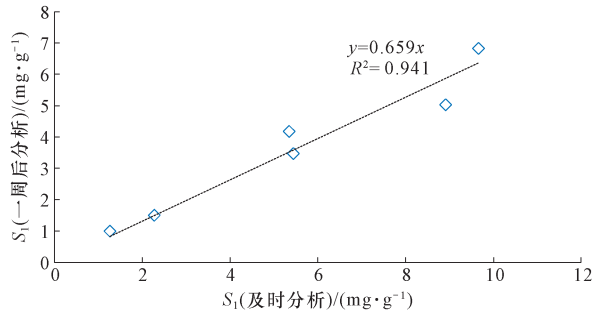
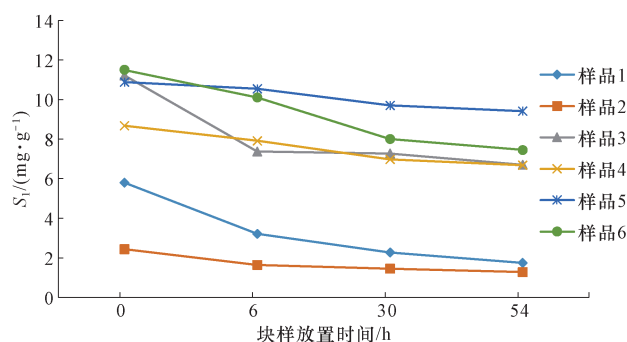


图9 样品粉碎后放置时间对热解 S_1 的影响

Fig. 9 The impact of storage time after crushing on pyrolysis S_1 value

图10 块样放置时间对热解 S_1 的影响Fig. 10 The impact of storage time of uncrushed samples on pyrolysis S_1 value

方式不能简单应用于页岩油气分析。

针对现有岩石热解方法的不足我们开展了泥页岩冷冻密闭碎样热解分析方法和不同赋存状态页岩油多温阶热释烃分析研究,优化了岩心样品取样制样保存流程,新技术分析结果结构更为准确。同时,针对热解数据的信息挖掘和地质解释,开发了一系列以烃类热蒸发和生烃化学动力学为基础的数值计算方法,解决非均质性页岩化学动力学参数计算^[23]、运移烃识别与扣除^[24-25]、总含油率和可动油资源计算^[26-27]以及可动油组成预测^[28]等问题。

2.4 页岩油分子组成快速分析技术

2.4.1 溶剂萃取/色谱-质谱快速分析技术

目前,对页岩等岩石样品进行抽提的方法主要为中国石油天然气行业标准(SY/T 5118—2005:岩石中氯仿沥青的测定);主要流程为:将岩石粉碎至粒径0.18 mm以下,然后称取50 g左右的岩石粉加入索氏抽提器中,以氯仿作为有机溶剂,在85℃条件下进行抽提,通常需要72 h,抽提后将滤液进行溶剂挥发得到氯仿抽提物。常规方法得到的样品由于含有大量的沥青质,并不能直接进行气相色谱和色谱质谱联用分析,通常还需要将氯仿抽提物进行族组分分离,得到饱和烃、芳香烃和非烃组分,分别进行色谱质谱分析。一个页岩样品从碎样到分离得到饱和烃和芳香烃的完整流程,通常需要4~5个工作日。

由于陆相页岩具有很强的非均质性,需要对大批量的页岩样品进行分子地球化学分析,常规方法处理起来耗时费力,不能满足现场技术支持的需求。在现场生产实践中,我们建立了一项适合于GCMS分析样品制备的陆相页岩样品有机溶剂快速抽提方法。挑选并称量页岩颗粒样品约450 mg置于2 mL色谱瓶;向装有颗粒样品的色谱瓶中加入1 mL二氯甲烷(色

纯)溶剂;用移液枪依次加入内部标准物质(1-C₁₈烯、D₄-胆甾烷、D₈-二苯并噻吩);盖紧瓶盖后进行超声震荡(10 min);样品静置一晚后即可进行色谱质谱仪分析。每进样一次,同时可以获得样品中常见饱和烃生物标志化合物和芳香烃定性和定量数据。

图11是利用超声抽提/快速色谱质谱分析获得的济阳坳陷沾化凹陷罗69井取心段代表性岩样抽提物的甾萜烷生物标志物分布。深度2 999.04 m样品对应于该井上部热解 S_1 /TOC 高值段,低 C_{29}/C_{30} 藿烷比值反映了微咸水碎屑岩烃源特征;深度3 051.1 m样品对应于中部 S_1 /TOC 低值段,高 C_{29}/C_{30} 藿烷比值反映碳酸盐烃源岩特征;而深度3 124.05 m样品 C_{29}/C_{30} 伽马蜡烷藿烷比值高,伽马蜡烷有一定丰度,再加上特征的高 C_{35}/C_{34} 升藿烷比值,指示该层段与水体分层的、强还原碳酸盐岩烃源有关。从图12中根据色谱质谱分析数据计算的分子参数可以看出,罗69井泥页岩系统取心段中部由甾萜烷参数指示的成熟度倒转反映浅部样品含有运移烃,而下部样品中生物标志物特征与所在沙河街组三段(沙三段)特征不符,可以作为沿着沙三段-沙四段界面存在深部沙四段来源油气侵染的证据。

2.4.2 溶剂萃取/高分辨质谱快速分析技术

泥页岩抽提物通常富含氮硫氧化合物,蕴藏着丰富的地球化学信息^[29]。近10年来,傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICRMS,简称为高分辨质谱)技术在石油组成研究的成功应用,为在分子层次上对石油中极性化合物详细分子组成研究带来了希望^[30]。目前基于高分辨质谱可以对分离前后的石油样品进行分析,得到其中极性化合物的分子量分布、各类杂原子化合物的相对丰度、以及不同杂原子化合物的DBE(等效双键数)及碳数分布图。该技术无论在分子大小还是极性强弱方面,均较常规的GCMS分析技术更加全面,杂原子化合物组成更接近真实情况。

在页岩探井钻进过程中,作业者迫切需要快速了解页岩油总体化学组成及其与原生性判识、来源和原油流动性关系。从这个需求出发,我们建立了针对页岩抽提物高分辨质谱分析样品的快速制备方法和大气压光电离-高分辨质谱分析方法,对页岩油中弱极性化合物(主要是多环芳烃和含硫化合物等)进行精细组成分析。

为了对样品中的极性和弱极性大分子化合物进行高分辨质谱分析,我们对上述快速抽提方法进行了改进:一是增加岩心样品用量;二是将萃取溶剂由二氯甲

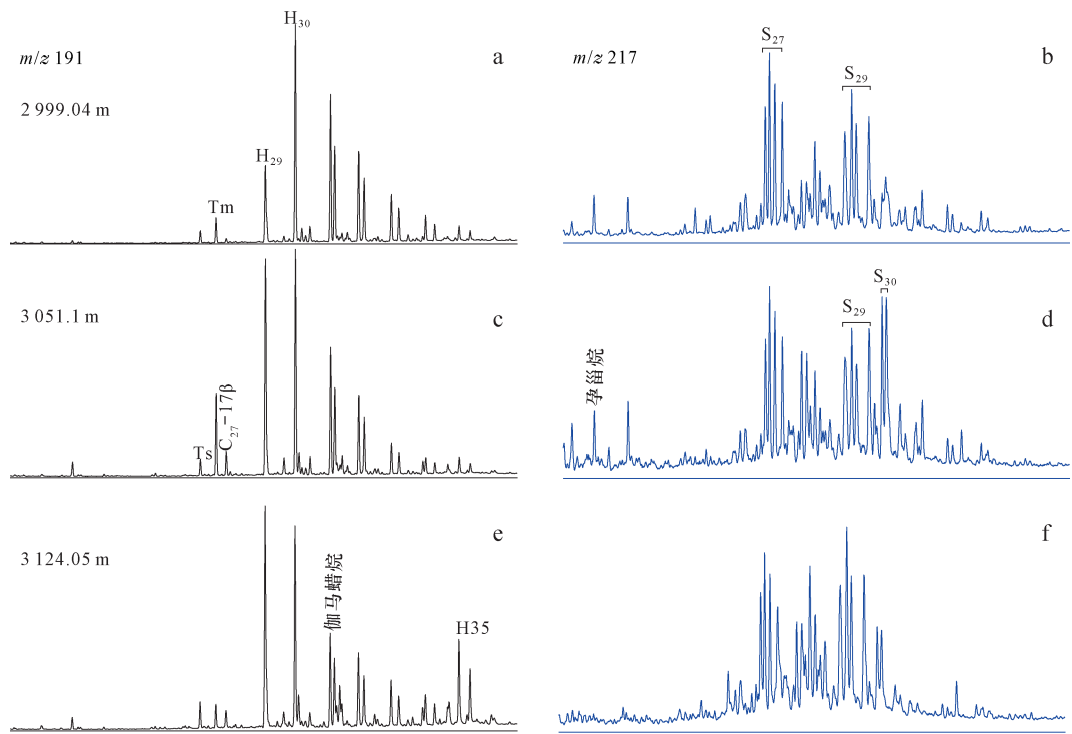


图 11 沾化凹陷罗 69 井取心段典型泥页岩样品快速溶剂抽提/色谱质谱分析结果(指示样品中甾萜烷生物标志物分布)

Fig. 11 m/z 191 and m/z 217 mass fragmentograms displaying the hopane and sterane distributions in the solvent extracts of selected core samples from Well Luo69, Zhanhua sag

a 和 b, c 和 d, e 和 f. 分别为深度 2 999.04, 3 051.1 和 3 124.05 m 处样品的 m/z 191 和 m/z 217 质量色谱

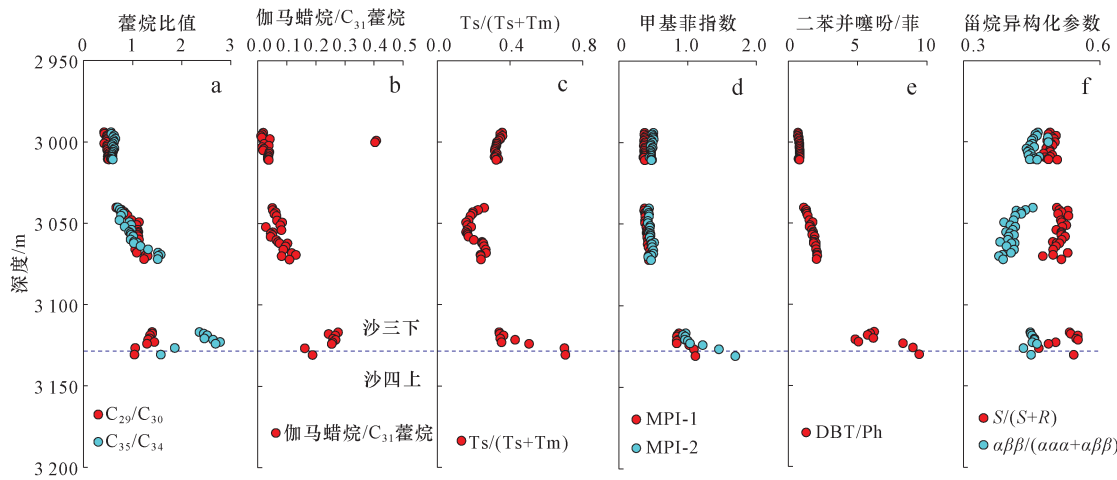


图 12 沾化凹陷罗 69 井取心段泥页岩样品抽提物中饱和烃和芳烃参数随深度变化趋势

Fig. 12 Variation of saturated and aromatic hydrocarbons in sample extracts from the coring interval in Well Luo69, Zhanhua sag

a. 深度与藿烷比值关系; b. 深度与伽马蜡烷/ C_{31} 藿烷关系; c. 深度与 $Ts/(Ts+tm)$ 关系;
d. 深度与甲基菲指数关系; e. 深度与二苯并噻吩/菲关系; f. 深度与甾烷异构化参数关系

烷换成甲苯;三是将内标物质变为 $D_{35}-C_{18}$ 酸(ESI 源)或 D_4 -胆甾烷(APPI)源。挑选并称量没有经过粉碎的岩心颗粒样品约 1 000 mg 置于 2 mL 色谱瓶;再向装有颗粒样品的色谱瓶中加入 1 mL 甲苯溶剂(色谱纯);用移液枪加入内部标准物质;盖紧瓶盖后超声 10 min,静置一晚后开展高分辨质谱仪器分析。

图 13 是江汉盆地潜江凹陷王 99 井潜 3⁴-10 韵律盐间页岩样品的高分辨质谱分析结果,抽提中含硫化合物相对丰度呈现出从韵律律底部向上逐渐降低的趋势。在最底部样品中含硫植烷与相同名义质量烃类化合物的丰度基本相当,而靠近顶部样品中含硫植烷的丰度相对较低。对于含硫甾烷和相同名义质量烃类化

合物的相对丰度,也见到了类似的纵向变化趋势。这些结果与图5展示的元素地球化学分析结果有较好的可比性,揭示盐韵律底部沉积时盐度较高,有利于石膏等硫酸盐矿物沉积。早期成岩作用阶段细菌硫酸盐还原有利于硫代植烷和硫代甾烷等含硫化合物形成。

图14是济阳坳陷东营凹陷樊页1井代表性泥页岩岩芯抽提物和页岩层段试油时获得页岩油样品的高分辨质谱图。开展高分辨质谱分析的目的,是为了快速确定获得的页岩油与什么样的泥页岩岩性带密切相关。从图14可以看出,页岩油质谱图中含有较多高分子量极性化合物,与分析的纹层状页岩有较好的对比性。与此不同,块状泥页岩样品中极性分子以中低分子量为主。快速分析结果为页岩油产层主要为纹层发育段提供了有力佐证。

3 页岩油勘探地质评价现场实验技术的发展

由于中国陆相页岩成岩程度相对较弱、岩石变形性强以及油气本身的易散失性,传统实验室分析流程

除了分析周期较长以外,也无法准确获取页岩油地质评价关键参数。

页岩油勘探样品的保存、制备及科学实验是地质评价是否客观科学的关键。由于不同岩石物性样品的油气散失效率差异很大,地下样品中油气富集程度往往与地面样品中油气散失能力成正比。如果没有对岩石样品的科学处置,实验室分析得到的高含油性样品可能恰好是地下含油气丰度较低、但在地面油气不容易散失的样品,而真正的油气富集样品由于岩石物性好油气散失能力强而造成实验结果低值的假象。失真的数据必然会对勘探部署带来不良影响,因此,怎样逼近地质实际,建立科学的实验方法,形成规范的实验技术流程,是页岩油勘探亟需解决的课题。需要通过技术创新和流程的固化,形成统一的实验技术体系和页岩油勘探地质评价平台,科学支撑页岩油勘探决策部署。

页岩油勘探地质评价现场实验技术的发展需要做以下几个方面的攻关:①开展条件实验(温度、湿度、时间、工艺等),形成页岩油岩心出筒、岩心保存、岩心取样等管理规范;②针对页岩油样品的特殊性,完善和补充地质评价实验方法并形成规范标准,建立页岩油现场实验技术方法体系;③多技术组合,研究页岩油气散

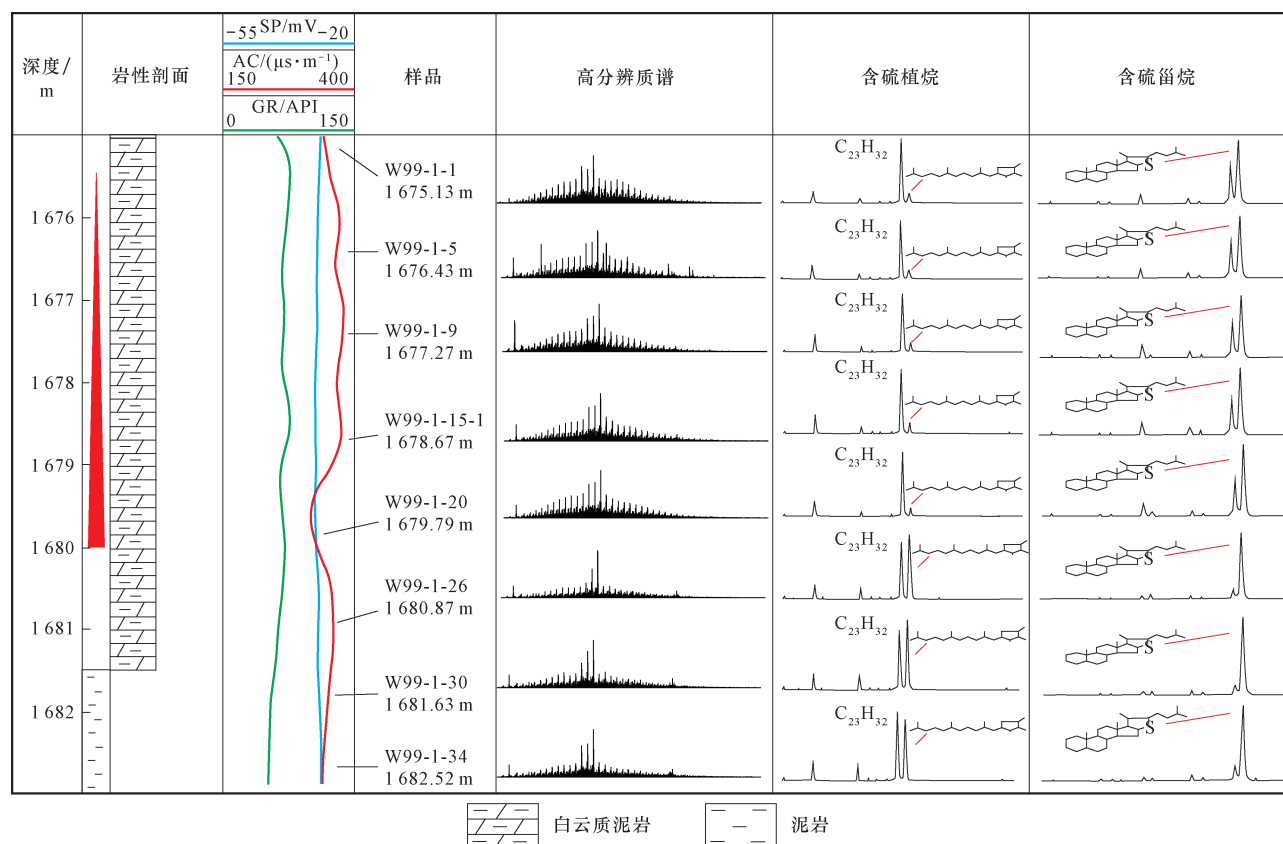


图13 江汉盆地潜江凹陷潜3⁴-10韵律含硫化合物纵向变化分布特征

Fig. 13 Vertical variation of sulfocompounds in the E₃⁽⁴⁾-10 cyclothem, Qianjiang sag, Jiangnan Basin

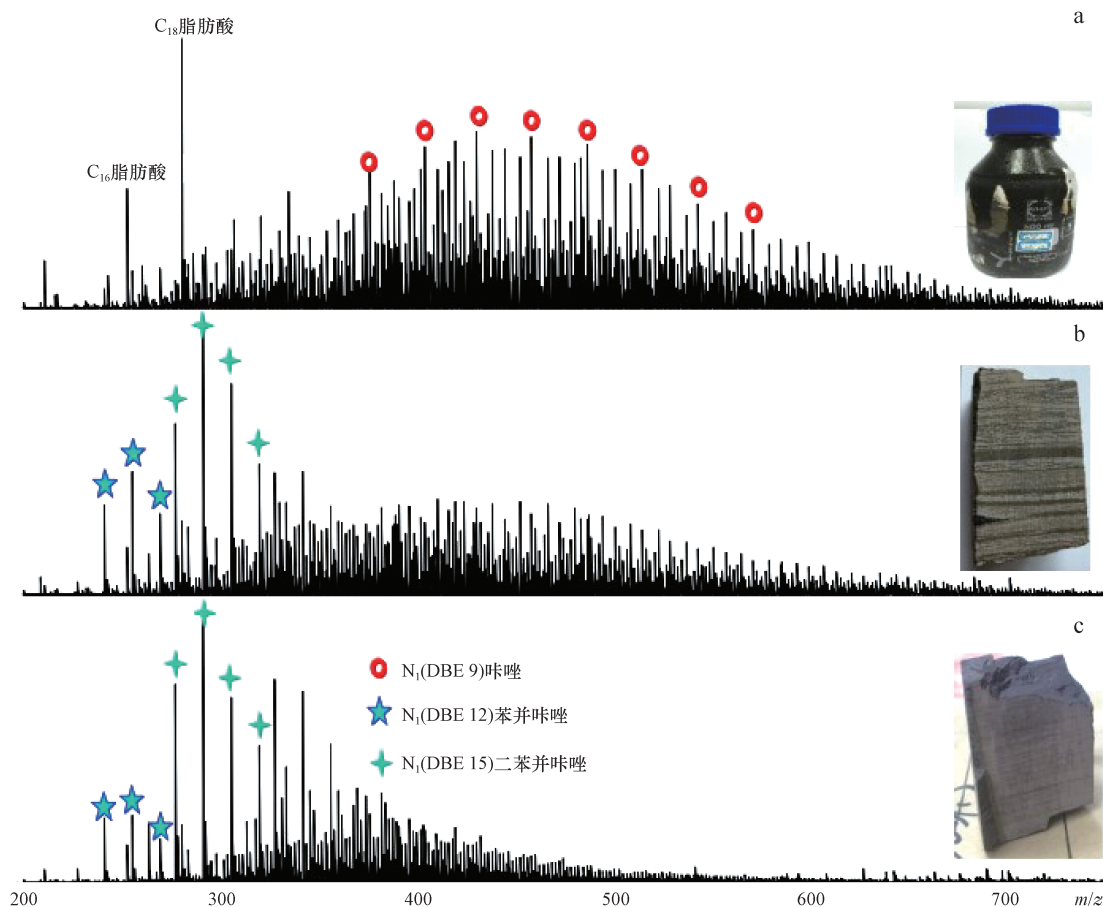


图14 济阳坳陷东营凹陷樊页1井原油和典型页岩抽提物的高分辨质谱谱图。

Fig. 14 High-resolution FT-ICR-MS of selected shale extracts and shale oil produced from Well Fanye1, Dongying sag, Jiyang Depression

a. 樊页1井页岩油;b. 樊页H8井纹层状页岩抽提物;c. 樊页1-22井块状页岩抽提物

失机理,为页岩原地含油量计算恢复提供理论和方法;
④结合油田勘探开发实际,进行实验技术综合应用研究,搭建页岩油勘探地质评价技术平台。

参 考 文 献

- [1] 贾承造,郑民,张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发,2012,39(2):129-136.
Jia Chengzao, Zheng Min, Zhang Yongfeng. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(2): 129-136.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 盛湘,陈祥,章新文,等. 中国陆相页岩油开发前景与挑战[J]. 石油实验地质,2015,37(3):267-271.
Sheng Xiang, Chen Xiang, Zhang Xinwen, et al. Prospects and challenges of continental shale oil development in China[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(3): 267-271.
- [5] 魏亚强,李国敏,董艳辉. 三维激光扫描与气体置换联合测定岩石有效孔隙率[J]. 地质科技情报,2015,34(4):212-216.
Wei Yaqiang, Li Guoming, Dong Yanhui. Determinating Effective Porosity by the Combination of Three-Dimensional Laser Scanning and Gas Displacement[J]. Geological Science and Technology Information, 2015, 34(4): 212-216.
- [6] Jansen J H F, Van der Gaast S J, Koster B, et al. CORTEX, a ship-board XRF-scanner for element analyses in split sediment cores[J]. Marine Geology, 1999, 115(1-4): 143-153.
- [7] Rimmer S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA) [J]. Chemical Geology, 2004, 206(3-4): 373-391.
- [8] 牛强,曾溅辉,王鑫,等. X射线元素录井技术在胜利油区泥页岩脆性评价中的应用[J]. 油气地质与采收率,2014,21(1):24-27.
Niu Qiang, Zeng Jianhui, Wang Xin, et al. Application of X-ray element

- ment logging technology in brittleness evaluation of shale in Shengli Oil Region[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2014, 21(1): 24–27.
- [9] Rowe H, Hughes N, Robinson K. The quantification and application of handheld energy—dispersive X-ray fluorescence (ED—XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324–325: 122–131.
- [10] 马晓潇, 黎茂稳, 庞雄奇, 等. 手持式 X 荧光光谱仪在济阳拗陷古近系陆相页岩岩心分析中的应用[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(2): 278–286.
- Ma Xiaoxiao, Li Maowen, Pang Xiongqi, et al. Application of handheld X-ray fluorescence spectrometry in the core analysis of Paleogene lacustrine shales in the Jiyang Depression[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(2): 278–286.
- [11] ORR W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—Study of Big Horn Basin Palaeozoic oils [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1974, 50: 2295–2318.
- [12] Bo Barker J. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction[J]. *Nature*, 1982, 296: 643–645.
- [13] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction[J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(4): 373–389.
- [14] 王志战. 定量荧光录井技术应用研讨[J]. *录井技术*, 2002, 13(1): 35–40.
- Wang Zhizhan. Application and discussion of quantitative fluorescence logging technology [J]. *Logging Technology*, 2002, 13(1): 35–40, 2002, 13(1): 35–40.
- [15] 陈俊男. 三维定量荧光录井技术探讨[J]. *录井工程*, 2005, 16(2): 5–10.
- Chen Junnan. The application of 3 D quantitative fluorescence logging technology [J]. *Logging Engineering*, 2005, 16(2): 5–10.
- [16] 兰晶晶, 熊亨, 陈伟. 三维定量荧光录井技术在渤海湾盆地 A 油田的应用[J]. *录井工程*, 2016, 27(2): 15–19.
- Lan Jingjing, Xiong Ting, Chen Wei. Application of three-dimensional quantitative fluorescence logging technology in A oilfield of Bohai Bay Basin [J]. *Logging Engineering*, 2016, 27(2): 15–19.
- [17] Jarvie D M. Components and processes affecting producibility and commerciality of shale resource system [C] // *International Symposium on Shale Oil Technologies*. Wuxi ALAGO Special Publication, 2012.
- [18] 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. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(6): 842–849.
- [19] 薛海涛, 田善思, 王伟明, 等. 页岩油资源评价关键参数——含油率的校正[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(1): 15–22.
- Xue Haitao, Tian Shansi, Wang Weiming, et al. Correction of oil content—one key parameter in shale oil resource assessment [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(1): 15–22.
- [20] 李进步, 卢双舫, 陈国辉, 等. 热解参数 S1 的轻烃与重烃校正及其意义——以渤海湾盆地大民屯凹陷 E2s4(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 S1 and its significance to assessing resource potential of E2s4(2) member in Damintun Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(4): 538–545.
- [21] Jarvie D M. Shale resource systems for oil and gas: Part 2 – Shale-oil resource systems [C] // *Shale reservoirs—Giant resources for the 21st century us*; 2012.
- [22] Lopatin N V, Zubairav S L, Kos I M, et al. Unconventional oil accumulations in the Upper Jurassic Bazhenov black shale formation, West Siberian Basin: A self-sourced reservoir system [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2003, 26(2): 225–44.
- [23] Chen Z, Li M, Cao T, et al. Hydrocarbon generation kinetics of a heterogeneous source rock system: Example from the Eocene-Oligocene Shahejie Formation, Bohai Bay Basin in eastern China [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 13291–13304.
- [24] Li M, Chen Z, Cao T, 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.
- [25] Chen Z, Li M, Ma X, et al. Generation kinetics based method for correcting effects of migrated oil on Rock-Eval data—an example from the Eocene Qianjiang Formation, Jiangnan Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195, 84–101.
- [26] Li M, Chen Z, Ma X, et al. A numerical method for calculating total oil yield using a single routine Rock-Eval pyrogram, 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.
- [27] Li M, Chen Z, Ma X, et al. Shale oil resource potential and oil mobility characteristics of the Eocene-Oligocene Shahejie Formation, Jiyang Super-Depression, Bohai Bay Basin of China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 204: 130–143.
- [28] 马晓潇, 黎茂稳, 蒋启贵, 等. 陆相页岩含油性的化学动力学定量评价方法. *油气地质与采收率*, 2019, 26(1), 137–152.
- Ma, Xiaoxiao, Li Maowen, Jiang Qigui, et al. Chemical kinetic model for quantitative evaluation on oil-bearing property of lacustrine shale [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2019, 26(1), 137–152.
- [29] Marshall A G, Rodgers R P. *Petroleomics: Chemistry of the underworld* [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 2008, 18090–18095.
- [30] Liu P, Li M, Jiang Q, et al. Effect of secondary oil migration distance on composition of acidic NSO compounds in crude oils determined by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 23–31.

(编辑 张亚雄)