

中国典型盆地陆相页岩油组分评价及意义

李明¹,王民¹,张金友^{2,3},张宇辰¹,刘召^{2,3},雒斌^{4,5},卞从胜⁶,李进步^{1,7},
王鑫¹,赵信斌¹,董尚德¹

[1. 深层油气全国重点实验室 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 中国石油 大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712; 3. 多资源协同陆相页岩油绿色开采全国重点实验室, 黑龙江 大庆 163002; 4. 中国石油 长庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 陕西 西安 710018; 5. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西 西安 710018; 6. 中国石油 勘探开发研究院, 北京 100083; 7. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640]

摘要:页岩油组分是揭示页岩油富集机制的基础,也是研究页岩孔隙内油-水-岩相互作用必不可少的参数。选择松辽盆地古龙凹陷白垩系青山口组一段纯页岩型页岩油、渤海湾盆地济阳坳陷东营凹陷古近系沙河街组四段纯上次亚段过渡型页岩油和鄂尔多斯盆地三叠系延长组7段3亚段纯页岩型页岩油作为研究对象,利用保压取心、常规取心、页岩层段产出油及高压釜热模拟产物,开展全烃色谱、热解气相色谱等实验,进行不同成熟度和不同类型页岩油组分系统评价。总结获取页岩油组分的方法,对比不同方法评价结果,讨论页岩残留烃组分的控制因素,提出页岩油组分评价方案。明确了产出油组分、热释烃组分、抽提物组分和热模拟产物组分间的差异以及上述评价方法的局限,解释了高有机碳丰度层段高含油率原因,高有机碳丰度层段代表高含油率,但不一定代表页岩油可动比例高。页岩热演化程度直接控制页岩油组分,有机质丰度和孔隙结构对页岩残留烃组分有一定影响。在页岩含油率评价、流体赋存特征以及页岩油富集机制研究时需考虑烃类散失,尤其是中-高成熟页岩。不同成熟度页岩油的组分评价为揭示页岩纳米孔内流体赋存特征提供新的方法。

关键词:赋存特征;页岩油组分;产出油;热释烃;中-高成熟页岩;烃类散失;陆相页岩油

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Evaluation of the compositions of lacustrine shale oil in China's typical basins and its implications

LI Ming¹, WANG Min¹, ZHANG Jinyou^{2,3}, ZHANG Yuchen¹, LIU Zhao^{2,3}, LUO Bin^{4,5}, BIAN Congsheng⁶,
LI Jinbu^{1,7}, WANG Xin¹, ZHAO Xinbin¹, DONG Shangde¹

[1. Key Laboratory of Deep Oil and Gas, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 2. Exploration and Development Research Institute, Daqing Oilfield Company Ltd., PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163712, China; 3. National Key Laboratory for Multi-resource Collaborated Green Development of Continental Shale Oil, Daqing, Heilongjiang 163002, China; 4. Exploration and Development Research Institute, Changqing Oilfield Company Ltd., PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 5. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low Permeability Oil & Gas Fields, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 6. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 7. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China]

Abstract: Shale oil composition serves as both a basis for revealing the shale oil enrichment mechanism and an essential parameter used to explore the interactions among oil, water, and rocks in the pores. We investigate the shale oil reservoir of pure shale type in the 1st member in the Qingshankou Formation in the Gulong Sag, Songliao Basin; the shale oil reservoir of transitional type in the Chunshang interval of the upper sub-member of the 4th member of the Shahejie Formation in the Dongying Sag, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin; and the shale oil reservoir of pure shale type in the 3rd sub-member of the 7th member of the Yanchang Formation, Ordos Basin. Shale samples taken by pressure-

收稿日期:2023-07-14;修回日期:2023-09-26。

第一作者简介:李明(1994—),男,博士研究生,地质资源与地质工程。E-mail:geoliming@163.com。

通信作者简介:王民(1981—),男,教授、博士生导师,致密油气、页岩油气地质与资源评价。E-mail:wangm@upc.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41922015,42072147,42102154);中央高校基本科研业务费项目(22CX07001A)。

retained coring and conventional coring, as well as oil produced from the three shale intervals and the products of autoclave-based thermal simulation experiment, are subjected to composition analysis. The composition of shale oil of diverse types and with varying maturity is characterized through chromatography to determine the total petroleum hydrocarbons (TPH) and pyrolysis-gas chromatography (PY-GC). The methods for deriving shale oil compositions are comprehensively summarized and compared in terms of result, and the factors affecting the composition after evaporative loss are discussed. The assessment scheme is proposed at last. Consequently, we identify the compositional differences for the produced oil, thermally desorbed hydrocarbons, shale extracts, and products from thermal simulation experiment, as well as clarify the limitations of the above-mentioned evaluation methods. Additionally, the phenomenon that shale intervals with high total organic carbon (TOC) content tend to be of high oil content is illustrated, as revealed in previous studies. However, these intervals of high oil content do not necessarily reflect a high ratio of mobile to total oil volume. Shale maturity directly determines the composition of shale oil, while the abundance of organic matter and pore structures exert certain effects on the composition of residual hydrocarbons in shales. As indicated by the results of this study, it is necessary to consider hydrocarbon evaporative loss in evaluating oil content in shales and exploring fluid occurrence state and shale oil enrichment mechanism, especially for shales of medium to high maturity. The composition evaluation of shale oil at varying maturity can provide new insights for revealing the fluid occurrence characteristics in shale nanopores.

Key words: occurrence, occurrence state shale oil composition, produced oil, thermally desorbed hydrocarbon, shale of medium to high maturity, hydrocarbon evaporative loss, lacustrine shale oil

引用格式: 李明, 王民, 张金友, 等. 中国典型盆地陆相页岩油组分评价及意义[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1479–1498. DOI: 10. 11743/ogg20230612.

LI Ming, WANG Min, ZHANG Jinyou, et al. Evaluation of the compositions of lacustrine shale oil in China's typical basins and its implications [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1479–1498. DOI: 10. 11743/ogg20230612.

页岩油是现今已经生成,受毛管力、流体自身黏滞力、流体-岩石相互作用等,仍滞留在富(含)有机质页岩中的原油,以及经过短距离运移赋存在泥页岩层系致密夹层中的原油^[1-5]。成熟度(用镜质体反射率 R_o 表示)对页岩油聚集分布、赋存特征及组分有重要控制作用,按演化阶段页岩油可划分为中-低成熟度页岩油($0.5\% < R_o < 0.9\%$)和中-高成熟度页岩油($R_o > 0.9\%$,以 $1.0\% \sim 1.6\%$ 为佳)两种类型^[4, 6-7]。页岩油的资源地位与可利用性越来越受到业界和社会的高度重视,被认为是解决中国能源紧缺的压舱石,中-高成熟度页岩油是石油勘探重要接替领域^[4, 8]。尤其是近5年来,先后在鄂尔多斯、渤海湾、松辽、柴达木、苏北和四川等盆地获得重大突破^[4, 7-9]。通过加强地质-工程一体化攻关,不断完善配套技术工艺,2022年中国页岩油产量突破 300×10^4 t,是2018年的3.8倍^[9]。

庆城油田2019—2021年累计探明页岩油储量 10.52×10^8 t^[10],2022年页岩油产量达到 164×10^4 t。2022年3月,实施的LY1H风险探井试油获得116.8 t/d的高产油流,实现了三叠系延长组7段3亚段(长7³亚段)层状泥页岩层系夹多套薄层状砂质岩类页岩油新类型的重大突破^[11]。同年6月,部署在鄂尔多斯盆地西缘南段

针对乌拉力克组海相页岩实施的YT3井获得5.3 t/d的工业油流,意味着在华北地区发现了古生界原生硅质页岩油藏^[12]。胜利油田经过多轮探索后,YYP1,FYP1,BYP5和FY1-1HF等页岩油井接连获得突破,并于2021年提交 4.58×10^8 t页岩油预测储量^[13],其中FY1-1HF井峰值产油262.8 t/d,创国内页岩油单井日产最高纪录,实现了中-低成熟度混积型页岩油商业产能突破。大庆油田于2019年在古龙凹陷部署的GYYP1井,试油获自喷产油30.5 t/d、天然气13 032 m³/d的高产油气流,标志着纯页岩型页岩油获得重大突破^[14-15]。2021年提交预测地质储量 12.68×10^8 t,并成功设立大庆古龙陆相页岩油国家级示范区。2022年,针对三肇凹陷白垩系青山口组一段(青一段)底部高有机质页岩层段部署的ZY1H井,试油获16.8 m³/d的工业油流,实现三肇凹陷页岩油勘探突破^[15]。此外,柴达木盆地英雄岭地区古近系下干柴沟组上段^[16-17]、苏北盆地溱潼凹陷古近系阜宁组二段^[18]和四川盆地侏罗系凉高山组^[19-20]也相继获得工业产量。截至2022年底,中国已建立1个国家页岩油开发示范基地和3个国家页岩油开发示范区。

中国陆相页岩油的突破必将推动相关学科发展。据万晓帆等对2010年以来页岩油领域已发表文章统

计分析,全球页岩油研究热点聚焦于页岩油形成的物质条件、页岩储集空间、微-纳米孔隙内流体赋存特征以及页岩油开发工艺^[21]。页岩油富集模式和富集机理近期受到关注^[2, 4, 22-25],代表页岩油研究从前期的静态表征逐渐转向动态评价。页岩油组分是揭示页岩生-排-滞耦合机制的基础,也是页岩成岩作用、页岩油赋存状态、纳米受限效应下流体相态以及渗流机理等研究必不可少的参数。但针对页岩油组分的研究目前涉及很少,已发表文章中仅将其作为研究的基础数据,缺少对评价方法和评价结果深入分析。此外,由于评价页岩油组分的方法较多,不同方法获取的结果有何差异、适用范围如何目前都无明确论述。

本研究首先总结了页岩油组分的评价方法,主要有:①对页岩层段产出油分析获取的产出油组分。页岩产出油是指对页岩层段进行压裂工艺改造后,自井底经泵抽等措施采至地面的原油。②对保压、密闭和常规取心样品分析获取的热释烃组分。将地层条件下目前仍滞留在页岩层系中的烃类称为滞留烃。PY-GC(热裂解-气相色谱)实验[包括TD-GC(热脱附-气相色谱)等原理相似的一系列热脱附实验]通过加热样品,使页岩孔隙内、孔壁表面吸附以及溶胀于有机质骨架内的烃类脱附,在惰性气体携带下经毛细管分离,由氢火焰离子化检测器进行检测,进而实现页岩热释烃组分的分析。对于保压或密闭取心样品,若后期在保存及运输过程中始终处于超低温环境,利用PY-GC实验可评价页岩油组分中的气态烃及轻烃含量。Jiang等利用TD-GC实验探讨了影响页岩轻烃散失的因素^[26]。Romero-Sarmiento对比不同温度区间页岩热释烃的组分^[27]。Li等基于TD-GC实验对保压及密闭取心获得的页岩样品开展了含油率测试^[28]。页岩样品在常规取心、岩心库放置及实验前处理等过程中,气态烃(C_1-C_5)及轻烃(C_6-C_{14})发生大量散失,仍残留在页岩样品内的原油称为残留烃。残留烃是页岩油未挥发的组分。③对岩心进行有机溶剂抽提获取的抽提物组分。对岩心进行有机溶剂抽提,经浓缩和恒重等一系列步骤,将获取的抽提物开展组分分析,是目前获取页岩油组分最常用的方法。Jarvie等对比了美国Bakken组上段和中段岩心抽提物与产出油的组分差异^[29]。Pan等通过对鄂尔多斯延长组7段页岩抽提物进行分析,依次获取饱和烃以及含氮、硫和氧杂原子极性化合物的含量^[30]。但该方法只能反映原油中重质组分(C_{15+})的含量,无法对被认为具有高可动比例的气态烃及轻烃含量进行评价。④对热模拟实验产物进行分析获取的组分。热模拟实验通过模拟有机质热演化

生烃过程,对其产物进行定量也可获得“页岩油”组分。Horsfield等利用MSSV装置对德国Posidonia和美国Green River页岩干酪根的热模拟产物组分进行对比^[31]。Fang等通过对干酪根进行黄金管热模拟实验,系统分析了原油中金刚烷化合物的来源与演化^[32]。但热模拟实验结果取决于体系封闭性、实验样品(泥岩、页岩和干酪根)、有无催化剂以及是否加水^[33]。不同类型样品和不同实验方法,均会影响页岩油组分评价结果。

中国陆相页岩油按富集机理、流体特征及开发方式可分为3大类,即致密砂岩型、纯页岩型与过渡型页岩油^[4]。本次遴选中国北方典型盆地页岩油主力勘探层位,包括松辽盆地古龙凹陷白垩系青一段纯页岩型页岩油、渤海湾盆地济阳凹陷东营凹陷古近系沙河街组四段纯上次亚段(沙四纯上次亚段)过渡型页岩油和鄂尔多斯盆地三叠系长7³亚段纯页岩型页岩油,基于保压取心、常规取心、页岩层段产出油及热模拟实验产物,开展页岩油组分系统研究,对比评价的结果,明确不同方法适用性,提出页岩油组分评价方案。通过对页岩油组分全面分析,以期对页岩油赋存状态、富集模式等研究提供更多启示和思考。

1 样品选取与实验方法

选取松辽盆地古龙凹陷G1井青一段保压取心和常规取心页岩及其产出页岩油,松辽盆地朝阳沟阶地C1井青一段常规取心页岩,济阳凹陷东营凹陷J2井沙四纯上次亚段常规取心页岩及临近J3井和J4井同层段产出页岩油,鄂尔多斯盆地E3井长7³亚段常规取心页岩及E4井同层段产出页岩油,E3井和E4井长7³亚段成熟度(本文成熟度均指镜质体反射率, R_o)接近。首先,对页岩样品开展基础地质特征分析。把获取的原油利用热离心和过无水硫酸钠柱子进行脱水,进行物性测试。其次,对原油开展全烃色谱实验,采用柱层析法进行族组分离。将页岩样品粉碎至100~200目,选用二氯甲烷溶剂萃取页岩中的残留烃,萃取时长36 h,得到沥青含量,随即进行全烃色谱和族组分分析。对部分页岩的抽提物还进行了芳香烃色谱-质谱和中性氮化合物的检测。原油密度测定执行的标准SH/T 0604—2000《原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)》^[34],蜡含量测定执行标准GB/T 26982—2012《原油蜡含量的测定》^[35]。全烃色谱分析所用仪器为Agilent 7890A气相色谱仪,执行标准SY/T 5779—2008《石油和沉积有机质烃类气相色谱分析方法》^[36]。

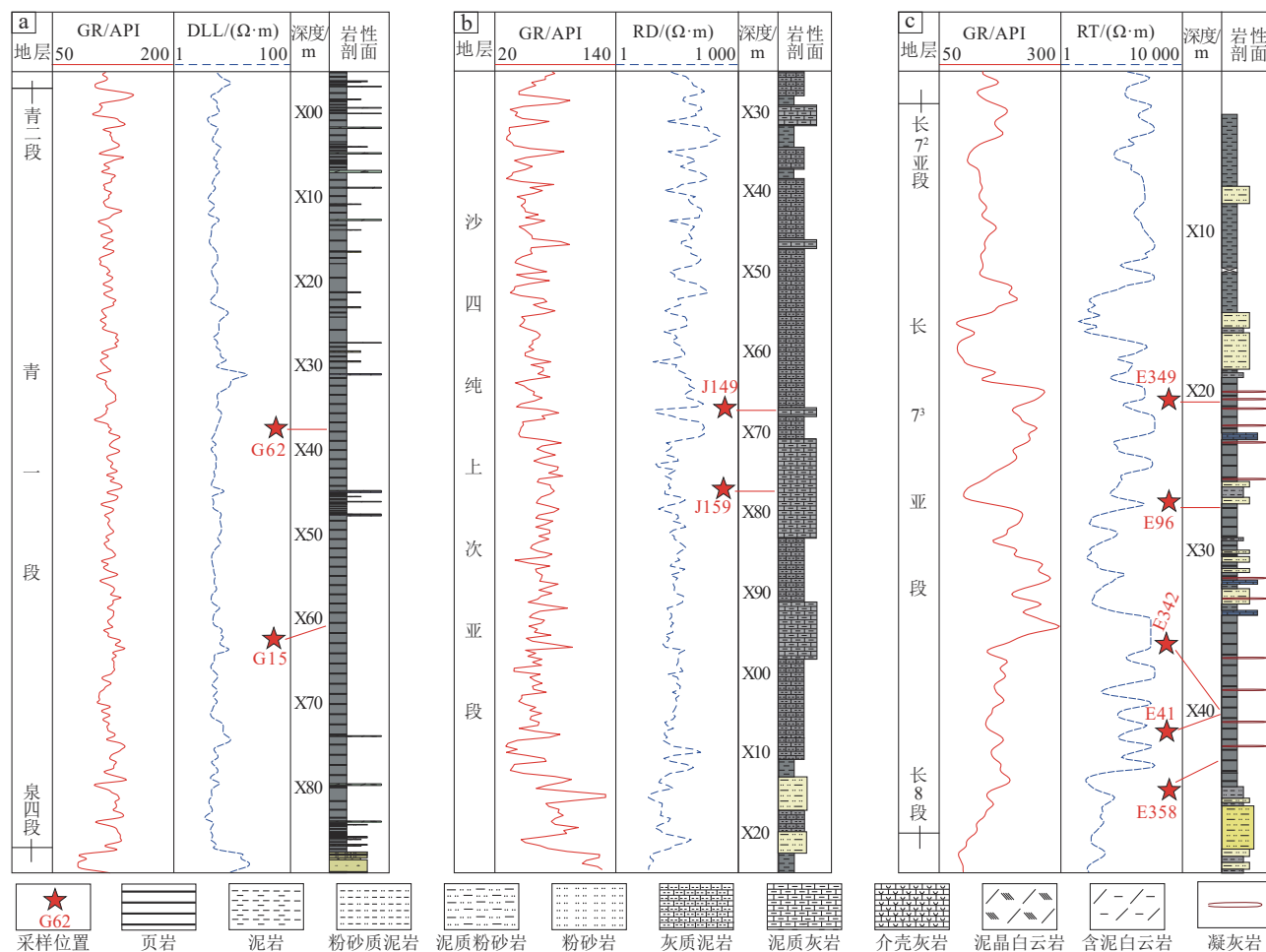


图1 取样井的单井地层综合柱状图

Fig. 1 Single-well stratigraphic columns of cored wells

a. 松辽盆地古龙凹陷G1井; b. 渤海湾盆地济阳拗陷东营凹陷J2井; c. 鄂尔多斯盆地E3井

芳烃色质分析所用仪器为Thermo Fisher TSQ8000Evo, 执行标准GB/T 18606—2017《气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物》^[37]。中性氮化合物测定所用仪器为Bruker Scion TQ气相色谱串联质谱联用仪, 执行标准SY/T 7436—2019《石油地质样品中性氮化合物分离及检测方法》^[38]。井场上获取的保压取心页岩样品立即置于液氮桶内进行超低温冷冻保存, 实验中将取出的样品快速粉碎至20~60目, 用时10~15 s, 随后称取30~50 mg粉末状样品开展PY-GC分析^[39], 实验执行标准SY/T 6188—2016《岩石热解气相色谱分析方法》^[40]。

本研究选用松辽盆地沟阶地C1井青一段页岩开展高压釜热模拟实验, 样品 R_o 为0.54%, 总有机碳含量(TOC)为11.02%, 游离烃含量(S_1)为4.50 mg/g, 裂解烃含量(S_2)为117.78 mg/g, 氢指数(HI)为1068.76 mg/g。本次开展含水条件下的热模拟实验, 步骤如下: ①首先清洗实验容器及管道, 将2.5 cm直径的页岩柱塞样置

于高压釜中, 单个样品质量在26~44 g。②向高压釜中加入去离子水直至填满整个高压釜腔, 经试压、检漏等, 开始升温。每组实验从室温(约25℃)升至370℃用时5.0 h, 然后分别恒温2.0, 12.0, 22.0, 39.0, 72.5和192.5 h, 等效镜质体反射率(E_qVR_o)依次为0.8%, 1.0%, 1.1%, 1.2%, 1.3%和1.5%。③恒温结束时, 高压釜自然冷却, 收集产物。④取出样品并粉碎, 利用二氯甲烷溶剂萃取样品内滞留烃, 基于气相色谱仪开展流体组分分析。热模拟实验在中国科学院广州地球化学研究所完成。

2 岩心样品基本特征

G1井青一段由厚层黑色-灰黑色页岩夹薄层低有机质粉砂岩、白云岩及介壳灰岩组成, 单层厚度一般小于10 cm, 累计厚度占比小于10%^[15, 41](图1a)。X射线衍射实验(17块样品)结果表明, G1井青一段

矿物组分差异不大,石英含量主要分布在22.0%~32.0%;长石含量主要分布在10.0%~18.0%。碳酸盐矿物含量主要分布在0~10.0%;黏土矿物含量分布在40.0%~60.0%,黏土矿物中伊利石含量占比在45.0%~65.0%。页岩 TOC 分布在1.5%~3.0%, S_1 在2.0~4.0 mg/g, S_2 在2.5~5.0 mg/g。G1井青一段等效镜质体反射率(E_{qVR_o})处于1.50%~1.55%,属高成熟页岩。硅质纹层和富有机质黏土纹

层互层是G1井青一段主要特征。如图2a,b所示,硅质纹层在单偏光下多呈黄橙色(浅色),而富有机质黏土纹层呈茶色(深色)。G15样品扫描电镜下可见大量与有机质生烃相关的孔隙,为干酪根及固体沥青在裂解生气过程中形成,孔壁上可见裂解后形成的焦沥青残渣(图2c)。

J2井为济阳坳陷东营凹陷博兴洼陷一口重点探井。沙四纯上次亚段为厚层深灰色富(含)有机质泥质

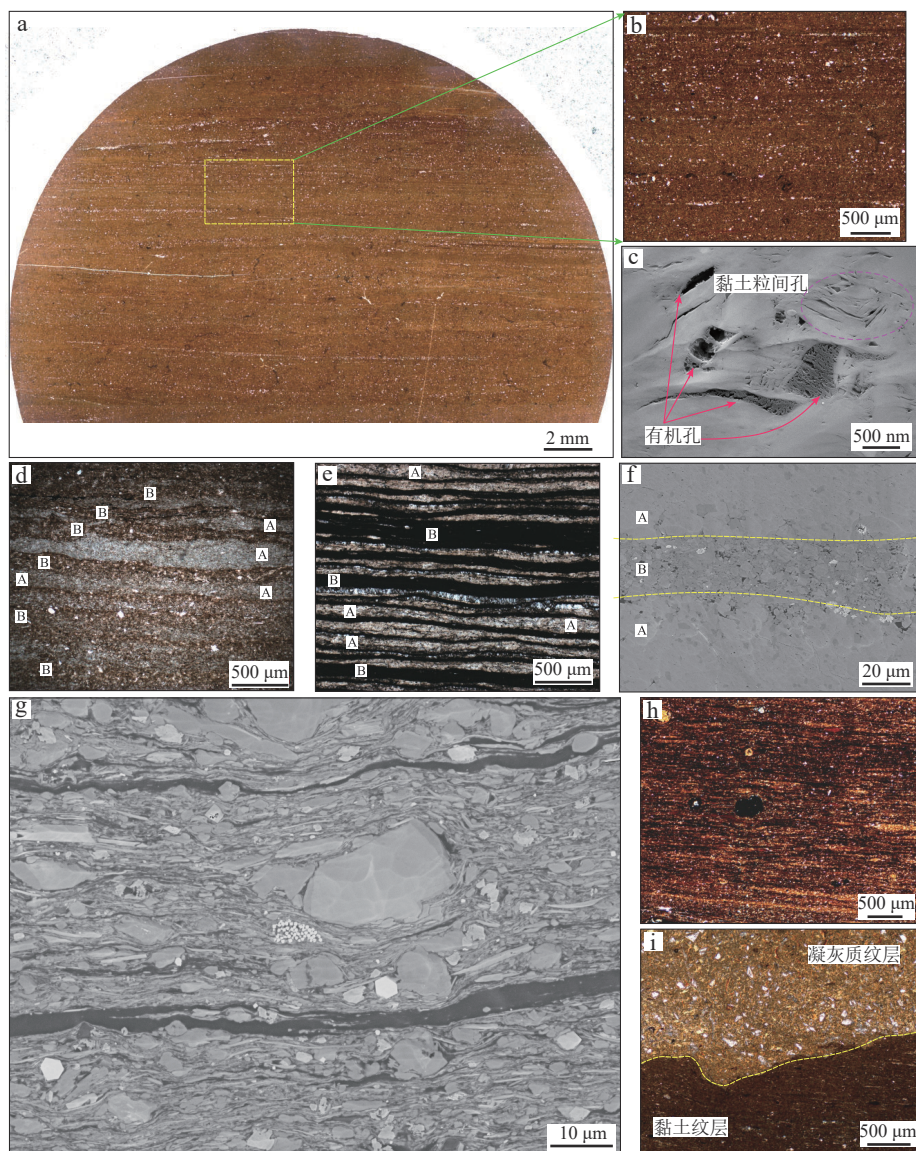


图2 页岩样品镜下特征

Fig. 2 Photomicrographs of shale samples selected

a. 古龙凹陷G15页岩样品单偏光镜下照片,硅质纹层与富有机质黏土纹层互层,G1井,青一段;b. 为a图黄色框视域放大图;c. 古龙凹陷G15页岩样品场发射扫描电镜照片,见有机孔及黏土粒间孔,G1井,青一段;d. 东营凹陷J149页岩单偏光镜下照片,方解石纹层与有机质黏土纹层互层,J2井,沙四纯上次亚段;e. 东营凹陷J159页岩单偏光镜下照片,方解石纹层与有机质黏土纹层互层,J2井,沙四纯上次亚段;f. 东营凹陷J159页岩场发射扫描电镜照片,J2井,沙四纯上次亚段;g. 鄂尔多斯盆地E342样品场发射扫描电镜照片,有机质-黏土复合体顺层分布,E3井,长7³亚段;h. 鄂尔多斯盆地E349样品单偏光镜下照片,黑褐色富有机质纹层与浅褐色黏土质纹层互层,E3井,长7³亚段;i. 鄂尔多斯盆地E358样品单偏光镜下照片,上部黄褐色区域为火山灰及少量石英、长石晶屑组成的凝灰质纹层,下部深褐色为黏土矿物组成的黏土纹层,E3井,长7³亚段(图中“A”代表方解石纹层,“B”代表有机质黏土纹层。)

表1 岩心样品基础信息

Table 1 Basic data of core samples selected

区域	层位	井号	样品 编号	$R_o/\%$	$TOC/\%$	$S_1/$ (mg/g)	$S_2/$ (mg/g)	矿物含量/%			
								石英	斜长石	方解石	黏土矿物
古龙凹陷	青一段	G1	G15	1.54*	1.9	2.4	3.4	27.6	14.4	0	58.0
			G62	1.53*	1.6	5.3**	5.3**	23.2	16.1	5.7	47.0
东营凹陷	沙四纯上次亚段	J2	J149	0.78	4.1	2.1	9.0	27.0	11.0	10.0	33.0
			J159	0.78	1.8	0.8	1.9	16.0	7.0	46.0	21.0
鄂尔多斯盆地 伊陕斜坡	长7 ³ 亚段	E3	E342	0.92	16.0	5.1	65.9	15.2	9.6	0	69.6
			E349	0.93	20.4	6.2	85.9	14.9	11.4	4.0	32.5
			E358	0.94	5.5	5.0	21.5	57.7	5.5	0	35.3
			E41	0.92	15.7	4.0	60.9	18.4	8.7	0	68.4
			E96	0.93	2.6	3.1	5.4	19.0	12.9	0	34.7

注: *为等效镜质体反射率(E_{qVR_o}), 经沥青反射率(R_b)计算所得, $E_{qVR_o} = 0.618R_b + 0.4$ ^[42]; **为对保压取心页岩样品进行热解分析所得结果; TOC 为总有机碳含量。

灰岩、灰质泥岩夹薄层粉砂质泥岩(图1b)。X射线衍射实验(47块样品)结果表明,该段石英含量主要分布在10.0%~20.0%,长石含量分布在0~8.0%,方解石含量分布在40.0%~70.0%。黏土矿物占比相对较小,含量分布在5.0%~25.0%。 TOC 分布在1.0%~2.5%, S_1 在0.8~2.0 mg/g, S_2 在1.0~4.0 mg/g。 R_o 处于0.75%~0.80%,属中-低成熟页岩。J149和J159样品显微镜下可见明显纹层构造,方解石纹层与富(含)有机质黏土层垂向上频繁互层。J149样品方解石含量(10.0%)低于黏土矿物(33.0%),泥晶方解石纹层横向连续分布,局部断续分布呈透镜状集合体(图2d)。J159样品方解石含量(46.0%)高于黏土矿物(21.0%),方解石呈细晶、砂晶(图2e,f)。

鄂尔多斯盆地E3井长7³亚段中部和下部由黑色页岩夹薄层粉砂岩组成,见凝灰质,上部由灰色、灰黑色泥岩及泥质粉砂岩组成(图1c)。X射线衍射实验(28块样品)结果表明,石英含量主要分布在10.0%~25.0%,长石含量分布在10.0%~30.0%。仅个别粉砂质泥岩样品检测出方解石和白云石矿物。黏土矿物占比高,含量分布在40.0%~70.0%。 TOC 分布在3.0%~18.0%, S_1 在2.5~6.0 mg/g, S_2 在15.0~70.0 mg/g。 R_o 主要分布在0.85%~0.95%,属中-低成熟向中-高成熟过渡的页岩类型。前人研究发现长7³亚段黑色页岩纹层发育^[25]。如图2g所示,E342样品扫描电镜下可见2条明显有机质条带,有机质与黏土矿物多呈复合体顺层分布。E349样品具有明显的“黏土-有机质”二元结构,显微镜下可见富有机质纹层与黏土质纹层高频互层(图2h)。E358样品见由火山灰及少量石英、长石晶屑组成的凝灰质纹层(图2i)。样品基础参数见表1。

3 实验结果

3.1 页岩产出油组分

古龙凹陷青一段页岩油具有“高游离态含量、高气/油比、高压系数”的特点,原油密度低、黏度低、轻烃比例高^[14,43]。产出油颜色以黄色为主,个样呈乳白色、浅橘红色(图3a)。原油密度主要分布在0.78~0.82 g/cm³(20℃),个样低至0.76 g/cm³(20℃)。成熟度决定原油密度,表现为离凹陷中心越近,原油密度越低^[14]。本次所取产自G1井的页岩油样品呈淡黄色(图3a),密度为0.78 g/cm³(20℃),蜡含量为16.82%。G1井生产气/油比分布在450~750 m³/m³。由于原油轻质组分占比高,经柱层析法分离后收率仅为65.80%,族组分分析结果见图3b。对产自G1井青一段12个气体样品进行组分分析,G1井产出的天然气相对密度平均为0.8320,各组分占比见图3c。 nC_{10-} 占整个正构烷烃的质量比为20.48%, nC_{14-} 占比为46.72%,轻烃占比高(图3d₁,d₂)。

东营凹陷J2井在取样期间处于关井状态,本次收集了临近J3井和J4井沙四纯上次亚段产出的页岩油。3口井产层的页岩岩相和成熟度接近。取样的2口井生产气/油比处于40~90 m³/m³,产气量少。本次获取的原油样品呈深褐色(图4a,b),J4井原油密度为0.88 g/cm³(20℃),黏度为13.89 mPa·s(50℃),含蜡量23.53%。柱层析法分离后收率为95.95%,族组分占比见图4c。J3和J4井原油组分相近,碳数分布在6~38,主峰碳数为15。其中,J3井原油 nC_{10-} 占整个正构烷烃的质量为3.87%, nC_{14-} 占比为22.06%(图4d₁,d₂)。J4井原油

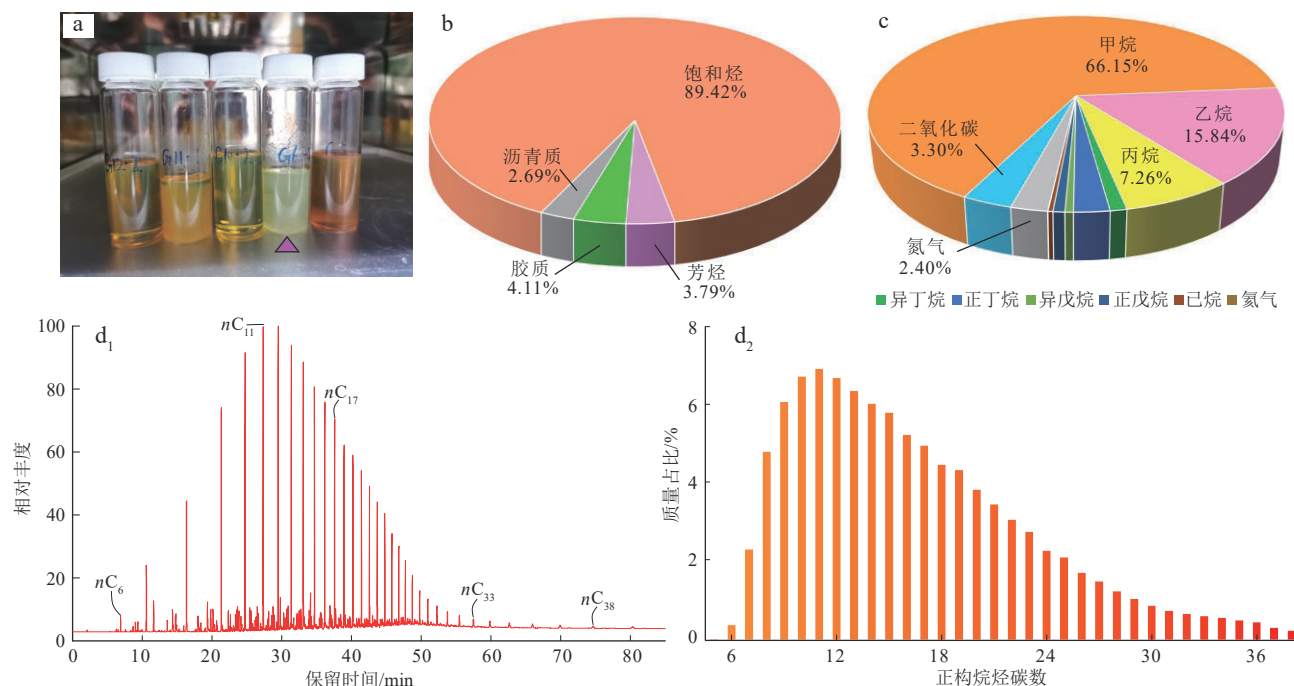


图3 松辽盆地古龙凹陷G1井青一段产出的页岩油组分特征

Fig. 3 Composition of shale oil produced from the 1st member of the Qingshankou Formation in well G1, Gulong Sag, Songliao Basin
a. 产出页岩油照片, 紫色三角形所指为原油样品; b. 产出原油族组分占比; c. 产出天然气各组分体积分数; d₁, d₂. 分别为产出油全烃色谱及正构烷烃质量占比

nC_{10-} 占整个正构烷烃的质量为 6.83%, nC_{14-} 占比为 23.69% (图 4e₁, e₂)。

鄂尔多斯盆地 E4 井长 7³ 亚段产出的页岩油呈深深棕色 (图 5a)。20 °C 环境下原油密度为 0.84 g/cm³, 50 °C 时黏度为 5.84 mPa·s, 含蜡量为 8.20%。经柱层析法分离后收率为 91.44%, 族组分占比见图 5b。全烃色谱实验结果显示 nC_{10-} 占整个正构烷烃的质量为 24.31%, nC_{14-} 占比为 41.25% (图 5c₁, c₂)。产出油的组分信息见表 2。

3.2 页岩热释烃组分

3.2.1 保压取心页岩

将置于液氮桶中的 G62 岩心样品快速粉碎, 立即进行 PY-GC 实验, 色谱图上可见明显气态烃及轻烃谱峰。初始态总烃量为 6.97 mg/g, 甲烷、乙烷及丙烷等气态烃依次被检出, C_1-nC_5 烃含量为 2.17 mg/g, nC_{14-} 烃含量为 3.92 mg/g。甲烷占整个正构烷烃的质量比为 12.72%, C_1-nC_5 烃占比为 48.20%, nC_{14-} 烃为 86.97% (图 6a₁, a₂)。对粉碎后静置 2 min 的样品开展 PY-GC 实验, 气态烃谱峰明显下降, 总烃量为 2.88 mg/g。相比初始态, 甲烷含量减小 94.67% 至 0.03 mg/g, C_1-nC_5 烃含量减小 91.02% 至 0.20 mg/g, nC_{14-} 含量减小 70.27% 至

1.17 mg/g。 C_1-nC_5 烃占比由 48.20% 下降至 12.22% (图 6b₁, b₂)。粉碎后静置 8 d 样品的 PY-GC 谱图显示, 气态烃及部分轻烃 (C_8-) 已基本已全部散失, 碳数分布在 9~23 (图 6c₁, c₂)。相比初始态, 总烃量减小 76.92% 至 1.61 mg/g, nC_{14-} 烃含量减小 87.04% 至 0.51 mg/g。

3.2.2 常规取心页岩

常规取心过程中由于岩心的温压急剧下降, 加之样品在岩心库长期放置及实验前预处理, 导致气态烃及轻烃大量散失。东营凹陷沙四纯上次亚段和鄂尔多斯盆地长 7³ 亚段页岩成熟度偏低, 且有机质含量高, PY-GC 实验中热脱附温度设定为 200 °C, 加热时长 5 min, 以避免有机质裂解。为了对比, 古龙凹陷青一段常规取心页岩 PY-GC 的实验条件与上述样品保持一致。G1 井青一段保压取心的岩心经选样冷冻后, 剩余的岩心放置于岩心库。在放置过程中, 气态烃及轻烃大量散失, 将该类岩心视为常规取心样品。G1 井取心时间为 2020 年第二季度, PY-GC 实验时间为 2021 年 1 月。对从岩心库获取的久放态岩心开展 PY-GC 实验, G15 样品的谱图显示碳数分布在 9~20。 nC_{10-} 烃含量为 0.005 7 mg/g, 占整个正构烷烃比值仅为 0.62%。 nC_{14-} 烃含量为 0.199 9 mg/g, 占整个正构烷烃比值为 21.75% (图 7a₁, a₂)。 C_{11-} 烃类已基本全部散失, C_{12-}

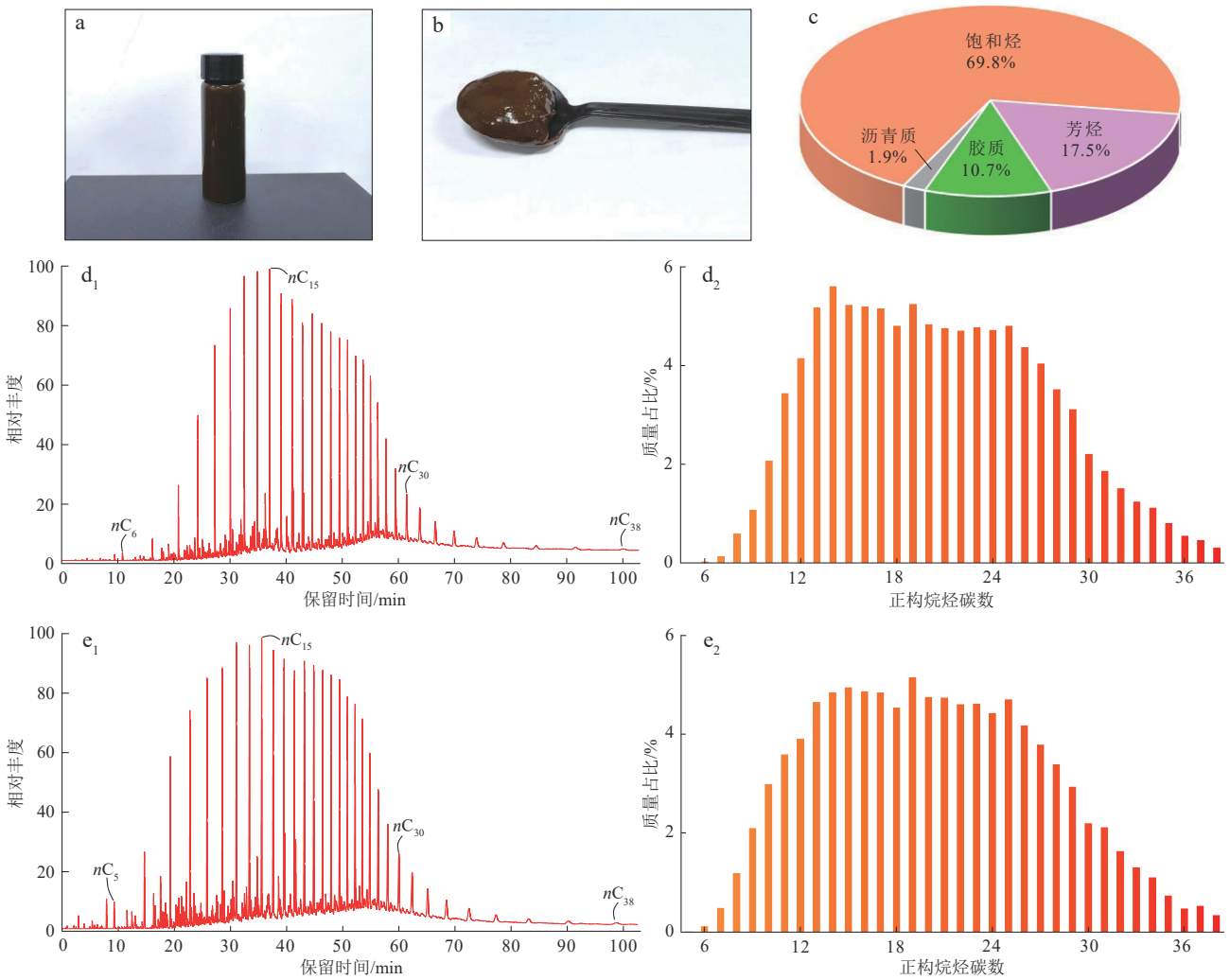


图4 东营凹陷沙四纯上次亚段产出的页岩油组分特征

Fig. 4 Composition of shale oil produced from the Chunshang interval of the upper sub-member of the 4th member of the Shahejie Formation, Dongying Sag

a, b. J4井产出页岩油照片; c. J4井产出原油族组分占比; d₁, d₂. 分别为J3井产出页岩油全烃色谱及正构烷烃质量占比; e₁, e₂. 分别为J4井产出页岩油全烃色谱及正构烷烃质量占比

表2 产出油组分信息统计

Table 2 Statistics of the compositional data for the oil produced from different shale intervals

区域	层位	井号	原油颜色	密度(20℃)/(g/cm ³)	黏度(50℃)/(mPa·s)	含蜡量/%	正构烷烃碳数分布	主峰碳数	CPI	轻/重比	(nC ₂₁ +nC ₂₂)/(nC ₂₈ +nC ₂₉)
松辽盆地古龙凹陷	青一段	G1	淡黄色	0.78	—	16.82	6~38	11	1.04	3.43	2.85
济阳拗陷东营凹陷	沙四纯	J3	深褐色	—	—	—	6~38	15	1.05	1.30	1.42
	上次亚段	J4	深褐色	0.88	13.89	23.53	6~38	15	1.06	1.34	1.48
鄂尔多斯盆地伊陕斜坡	长7 ³ 亚段	E4	深栗色	0.84	5.84	8.20	3~38	15	1.06	1.87	1.60

注: CPI为碳优势指数; “—”表示无数据。

轻/重比是指正十一烷及以前正构烷烃质量分数之和与正二十二烷及以后正构烷烃质量分数。

C₁₅烃类也发生不同程度散失。对于中-高成熟页岩, 利用常规取样样品来评价页岩含油性及页岩油组分必须考虑烃类散失。

位于东营凹陷博兴洼陷的J2井取心时间为2022年

第二季度, PY-GC实验测试时间为2022年第四季度。虽然该层段为密闭取心, 但由于样品在后期保存过程中未完全处于超低温环境, 鉴于此将其视为常规取心样品。该批样品的PY-GC色谱存在异常峰, 通过分析

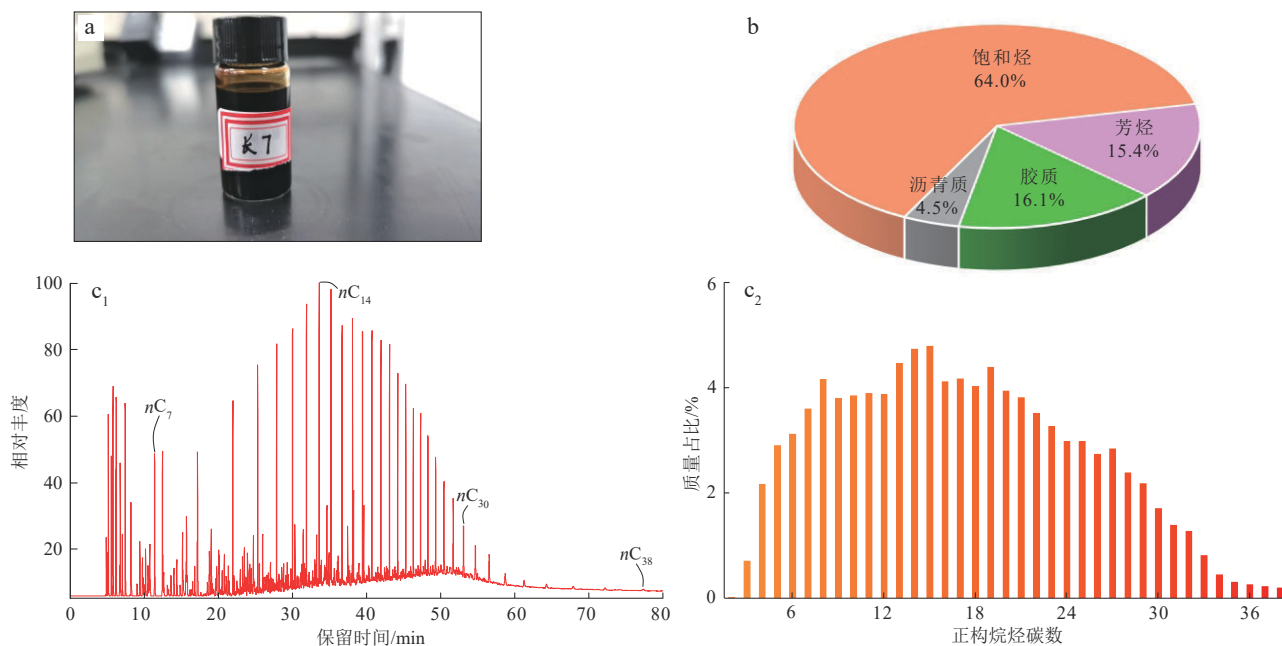
图5 鄂尔多斯盆地E4井长7³亚段产出的页岩油组分特征

Fig. 5 Composition of shale oil produced from the 3rd sub-member of the 7th member of the Yanchang Formation in well E4 in the Ordos Basin
a. 产出页岩油照片; b. 产出原油族组分占比; c₁, c₂. 分别为产出页岩油全烃色谱及正构烷烃质量占比

认为是密闭液对样品的污染所致。本文中展示的谱图,均已将异常峰去除。J149样品PY-GC色谱图显示,碳数分布在6~23, nC_{13} , nC_{14} 和和 nC_{15} 烃峰高相近。 nC_{10} -烃含量为0.079 0 mg/g, 占整个正构烷烃比值仅为10.47%(图7b₁, b₂)。J159样品PY-GC色谱图显示,碳数分布在6~24。 nC_{10} -烃含量为0.061 3 mg/g, 占整个正构烷烃比值为22.54%(图7c₁, c₂)。

鄂尔多斯盆地E3井长7³亚段取心时间为2012年, PY-GC实验时间为2022年1月。图8展示E3井长7³亚段3块典型样品的PY-GC谱图及相应的正构烷烃含量。E342样品色谱图显示,碳数分布在6~22, 主峰碳为12。 nC_{10} -烃含量为0.26 mg/g, 占整个正构烷烃比值为31.87%(8a₁, a₂)。E349样品色谱图与E342类似, 残留烃中 nC_{10} -烃含量为0.30 mg/g, 占整个正构烷烃比值为28.61%(图8b₁, b₂)。实验中发现, 个别样品色谱图与古龙凹陷青一段样品相似, 以E358样品为例。该样品色谱图显示,碳数分布在11~27, 与上述2个样品明显不同, E358中 C_{10} -烃组分已基本全部散失, nC_{14} -烃含量为0.06 mg/g, 仅占整个正构烷烃的8.90%(图8c₁, c₂)。

3.3 页岩抽提物组分

本研究所用样品来自不同盆地, 且干酪根母质和成熟度差异较大, 为了较为彻底地对残留烃进行萃取, 有机溶剂选用极性较强的二氯甲烷。古龙凹陷G15页

岩沥青含量为0.81%, 饱和烃占比为71.29%, 芳香烃为14.91%, 胶质为8.49%, 沥青质为4.82%, 抽提物的色谱图显示碳数分布在10~34。东营凹陷J149样品沥青含量为0.28%, J159样品沥青含量为0.11%, 沥青含量明显低于G15样品。J149样品饱和烃占比79.06%, 芳香烃8.82%, 胶质9.64%, 沥青质2.48%。J159饱和烃占比65.06%, 芳香烃11.30%, 胶质14.23%, 沥青质9.41%。鄂尔多斯盆地E41样品为黑色页岩, 沥青含量为0.78%, 饱和烃占比仅为25.15%, 芳香烃21.93%, 胶质21.05%, 沥青质31.87%。E96样品为灰黑色含粉砂泥岩, 沥青含量为1.03%, 饱和烃占比为54.38%, 芳香烃为20.88%, 胶质为16.49%, 沥青质为8.25%。页岩抽提物组分信息见表3。

3.4 热模拟产物组分

热模拟实验中, 当 $EqVR_0$ 为0.8%, 1.0%, 1.1%, 1.2%, 1.3%和1.5%时, 排烃效率依次为11.43%, 42.64%, 61.15%, 85.73%, 92.41%和98.98%。实际地层条件下, 青山口组页岩 R_0 值为1.0%~1.2%时进入大量排烃期, 最高排烃效率为49.50%^[44]。热模拟实验中由于样品体积小, 排烃效率高于地层条件。有机质生成的气态烃全部排出, 滞留在样品内的烃类通过二氯甲烷萃取并进行色谱分析。实验结果表明, 当 $EqVR_0$ 处于0.8%~1.3%, 页岩滞留烃组分中正构烷烃分布差异不明显, 碳数分布在10~34, 主峰碳数

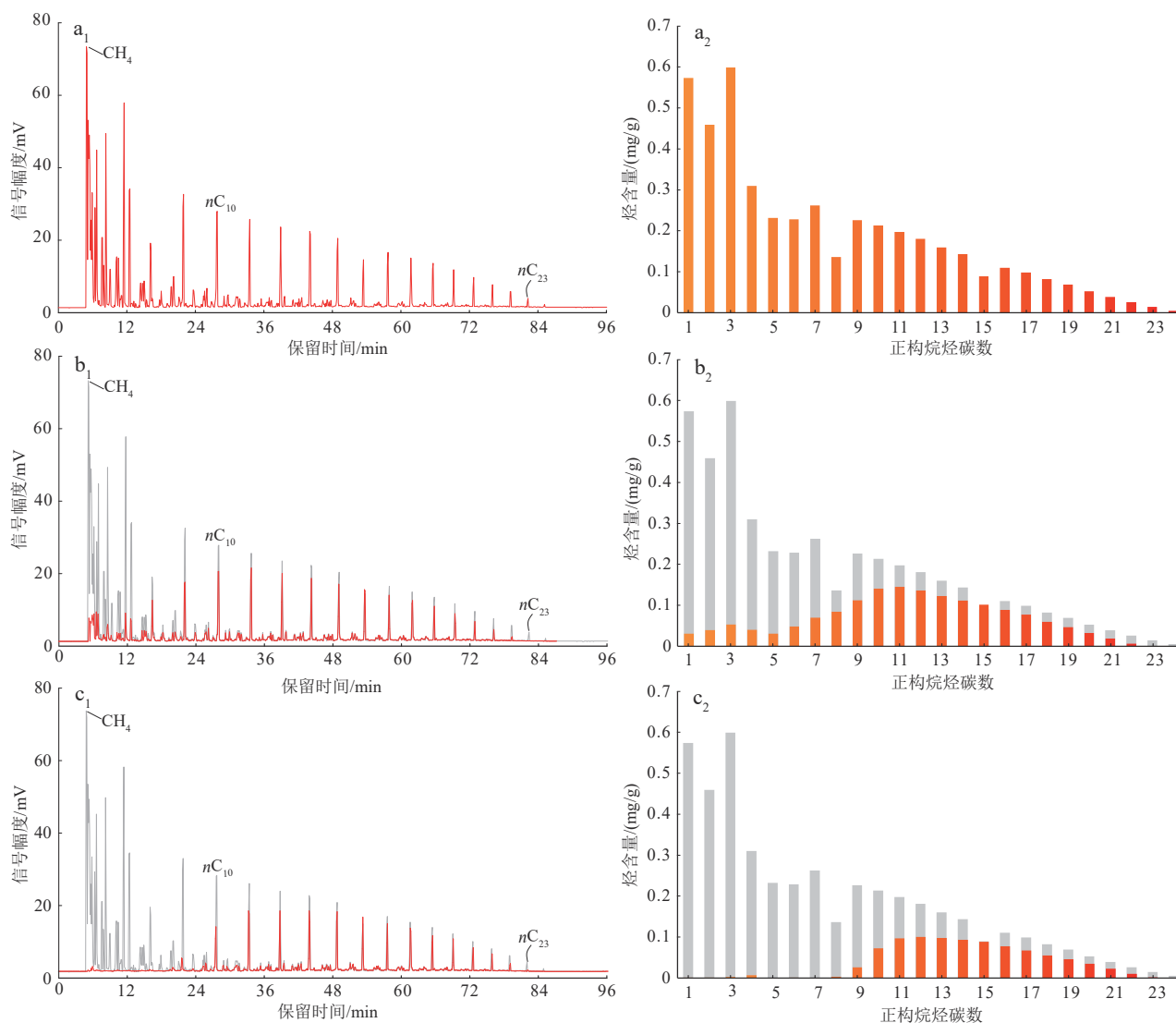


图6 古龙凹陷青一段G62页岩样品不同放置时间PY-GC谱图及正构烷烃含量

Fig. 6 PY-GC spectra and n-alkane contents of the shale sample G62 from the 1st member of the Qingshankou Formation in the Gulong Sag as storage time in open air goes by

a₁, a₂. 初始态; b₁, b₂. 放置2 min; c₁, c₂. 放置8 d

(b₁, c₁. 灰色色谱为初始态样品分析所得; b₂, c₂. 灰色柱状图为初始态正构烷烃含量。)

为21~23。随着加热时间增加,当 E_{qVR_0} 达到1.5%时,主峰碳数为10,页岩滞留烃中 nC_{14-} 烃占比明显增大,为26.64%(图9)。

4 讨论

4.1 不同实验方法页岩油组分评价结果对比

不同来源的样品、不同的实验方法得到的页岩油组分具有差异(图10),除评价方法的不同,主要归因于样品自身的特征,包括母质类型、 R_0 、TOC、矿物组分及孔隙结构等。对于高成熟页岩,粉末样放置2 min即

造成 C_1-nC_5 烃含量减小91.02%,烃类散失速率非常快;常规取心页岩热释烃碳数主体分布在10~22,气态烃全部散失,轻烃挥发严重,部分重烃推测也可能发生了散失。对于同一块页岩样品,PY-GC检测出的碳数分布范围明显比抽提物色谱得出的碳数分布范围窄。以古龙凹陷G15样品为例,PY-GC谱图显示碳数分布在9~20,而抽提物色谱分布在10~34。PY-GC实验中,通过对样品加热进而释放滞留在页岩中的烃类,而烃类能否挥发取决于烃类本身的沸点、加热的温度和时间。正十八烷沸点为316℃^[45],但实验中发现,在300℃条件下, C_{18+} 烃类化合物也会发生不同程度的挥发。上述现象可类比水在室温下也会发生蒸发,只

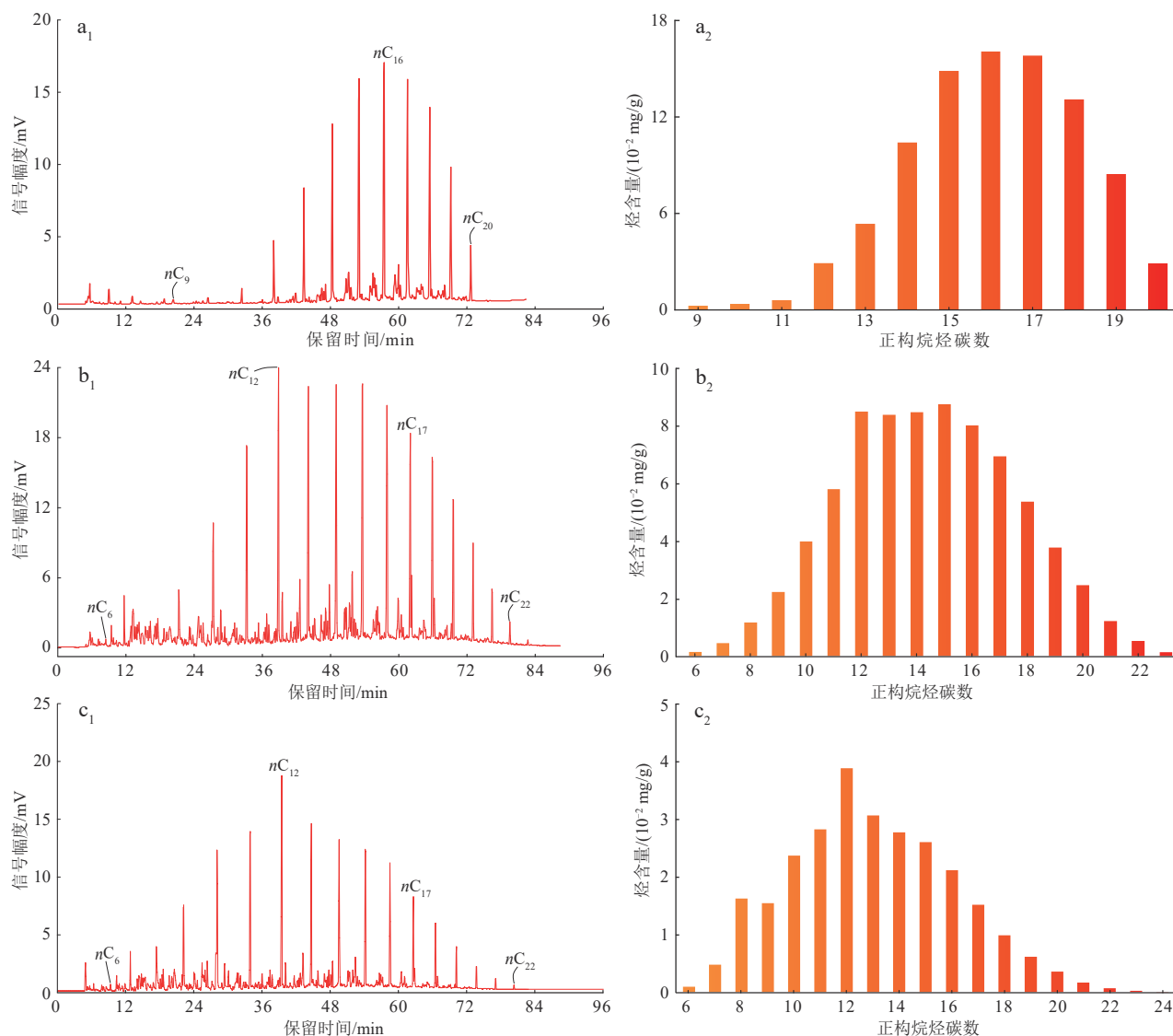


图7 古龙凹陷和东营凹陷常规取心页岩PY-GC谱图及相应正构烷烃含量

Fig. 7 PY-GC spectra and n-alkane contents of shale samples obtained through conventional coring from the Gulong and Dongying sags

a_1, a_2 . 古龙凹陷 G15 样品, G1 井青一段; b_1, b_2 . 东营凹陷 J149 样品, J2 井沙四纯上次亚段; c_1, c_2 . 东营凹陷 J159 样品, J2 井沙四纯上次亚段

是蒸发速率没有沸点条件下高。而样品的萃取程度主要取决于有机溶剂的极性和萃取时间,与烃类组分沸点无关。本次使用的二氯甲烷溶剂,30℃环境下介电系数为8.65^[46],对滞留在页岩中的化合物具有较强的溶解能力。

热模拟实验中, E_qVR_0 为1.5%时的滞留烃与G1井产出的页岩油在组分上存在差异。影响热模拟实验产物组分的因素较多,包括实验温度、压力、时间以及催化剂等,而页岩油的形成是烃源岩受到多种内部因素和外部因素长时间共同作用的结果。烃源岩的热演化实际是一个相对低温、慢速的过程,在实验室并不能完全重现这一地质过程^[33]。此外,由于页岩油属于源内滞留,热模拟实验样品尺寸小,生成的烃类快速排出,

排烃效率远大于实际地质情况,导致热模拟实验不能准确反映实际地层条件下页岩油的组分。但是热模拟实验可以实现整个生油窗阶段生烃量、排烃量及滞留烃量评价,对于评价页岩油资源潜力具有参考意义。

页岩油的开发往往需要对目的层段进行大规模的体积压裂,改造体积甚至超过千万立方米,构建波及范围更大、渗流能力更强的复杂人工裂缝网络^[47-48]。由于多段甚至全段均对产油有贡献,因此获取的原油是整个改造段页岩油的综合反映。位于济阳坳陷东营凹陷博兴洼陷的FYP1井,水平井段长度为1 716 m,压裂30段104簇,实现了万立方米液、千立方米砂压裂规模,改造体积 $1\,180\times 10^4\text{ m}^3$,根据示踪剂结果,所有段均对产油有贡献^[49-51]。同时也需明确,产出油只是地层

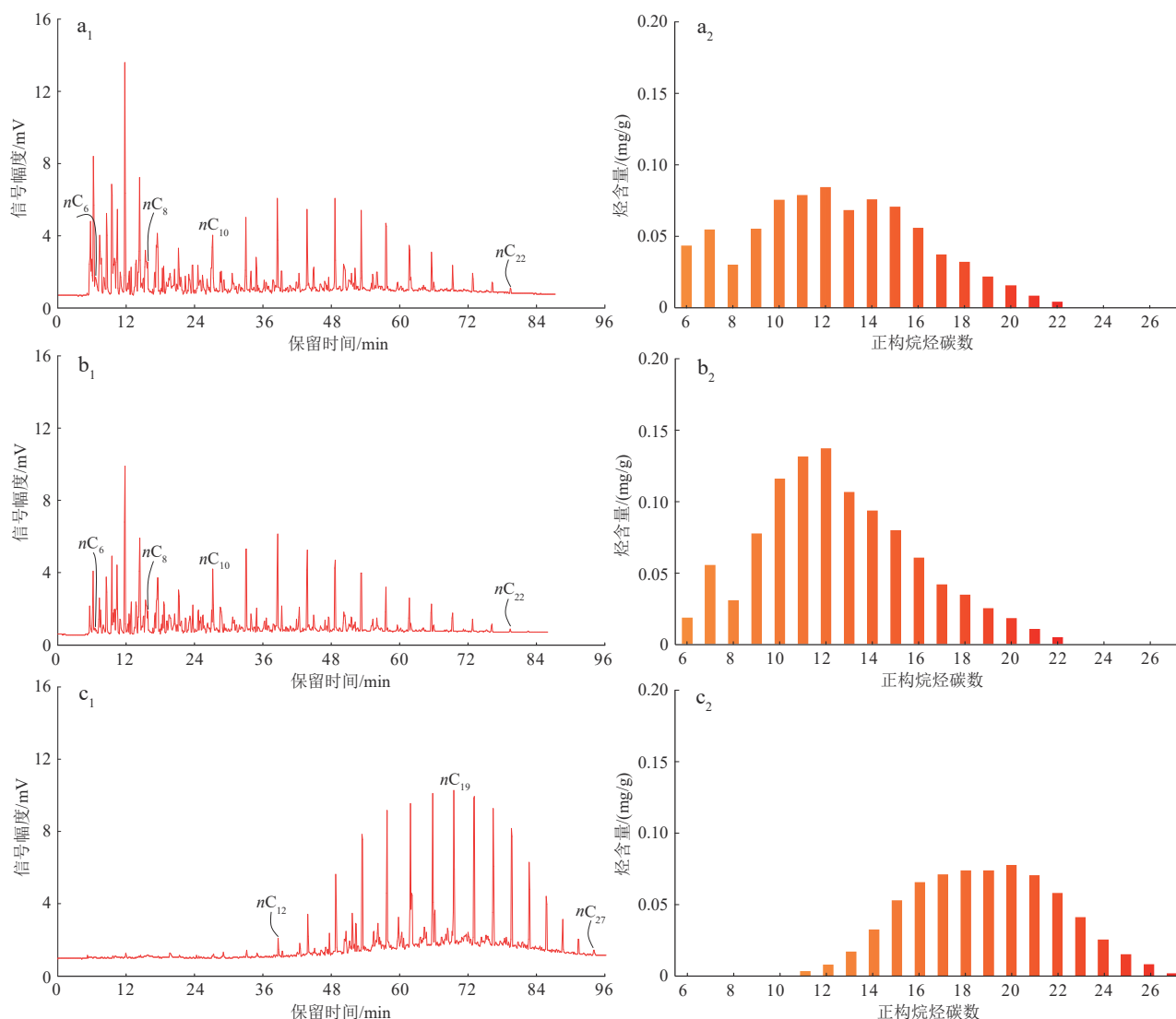


图8 鄂尔多斯盆地E3井长7³亚段常规取心页岩PY-GC谱图及正构烷烃含量

Fig. 8 PY-GC spectra and n-alkane contents of shale samples obtained through conventional coring from the Chang 7³ in well E3, Ordos Basin

a₁, a₂. E342样品; b₁, b₂. E349样品; c₁, c₂. E358样品

条件下页岩油的一部分,即滞留在页岩中的原油与产出油组分存在差异。目前已投产的页岩油井,其产出组分还会随着投产时间、工艺参数改变而发生变化。古龙凹陷古页岩平1井表现出随投产时间的增加,生产气/油比下降,原油密度减小^[15],这可能与页岩纳米孔受限条件下流体相态特征和流体渗流机制等有关。

由于页岩结构特殊、孔喉结构复杂、流体-岩石-有机质相互作用强、流体赋存状态尚未完全明确,加之非均质性强^[52],尤其是垂向非均质性,仍存在较多的勘探生产问题尚未攻克。其中,页岩含油率、差异排烃、原油层内微运移、组分分馏、富集机制等研究需要获取页岩厘米甚至毫米尺度页岩油组分的变化,此时采用产出油分析明显不合适,加之并非所有页岩层段均进行

压裂投产,而保压或密闭取心很难大规模应用。因此在上述研究时,对常规取心样品的抽提物进行分析,获取页岩油中的重质组分。针对气态烃及轻烃组分,应对不同成熟度的保压或密闭取心样品开展PY-GC实验,通过对比初始态与久放态页岩油组分的差异,建立烃类组分恢复图版,运用于无保压/密闭取心资料的区块及层段,实现对整个层段页岩油组分的确定。

4.2 页岩残留烃组分影响因素

基于常规取心样品开展实验分析仍然是目前评价页岩(油)属性的主要手段,因此研究影响常规取心样品残留烃组分的因素,以期对页岩含油率评价、有利层段优选等提供更加科学的依据。为研究成熟度对残留烃

表3 页岩抽提物组分信息统计

Table 3 Statistics of the composition of extracts from the three shale intervals

区域	层位	井号	样品号	沥青含量/%	饱和占比/%	正构烷烃 碳数分布	主峰 碳数	CPI	轻/重比	(nC21+nC22)/ (nC28+nC29)
古龙凹陷	青一段	G1	G15	0.811	86.20	10~34	16	1.10	1.94	3.24
东营凹陷	沙四纯上 次亚段	J2	J149	0.281	87.88	9~34	15	1.04	1.81	3.11
			J159	0.113	76.36	9~35	12	1.05	2.73	2.56
鄂尔多斯盆地 伊陕斜坡	长7 ³ 亚段	E3	E41	0.781	47.08	9~33	14	0.98	3.49	2.50
			E96	1.027	75.26	10~33	19	1.09	1.59	2.48

区域	样品号	部分芳烃化合物含量/10 ⁻⁶							
		菲	(2,10+1,3+3,10+3,9)- 二甲基菲	9- 甲基菲	2- 甲基菲	1- 甲基菲	1,7- 二甲基菲	1,7- 二甲基菲	(1,3+1,6)- 二甲基菲
古龙凹陷	G15	—	—	—	—	—	—	—	—
东营凹陷	J149	4 164.51	3 014.69	2 797.33	2 644.19	2 100.14	1 173.79	859.97	806.41
	J159	1 686.93	1 273.93	1 220.70	1 131.26	890.40	494.49	66.34	61.77
鄂尔多斯盆地	E41	14 179.79	11 907.94	10 986.83	6 759.74	6 894.96	5 304.28	12 728.30	13 022.38
伊陕斜坡	E96	1 589.16	2 421.60	1 687.99	1 129.14	1 145.68	1 240.36	82.37	95.81

注:CPI为碳优势指数;“—”表示无数据。

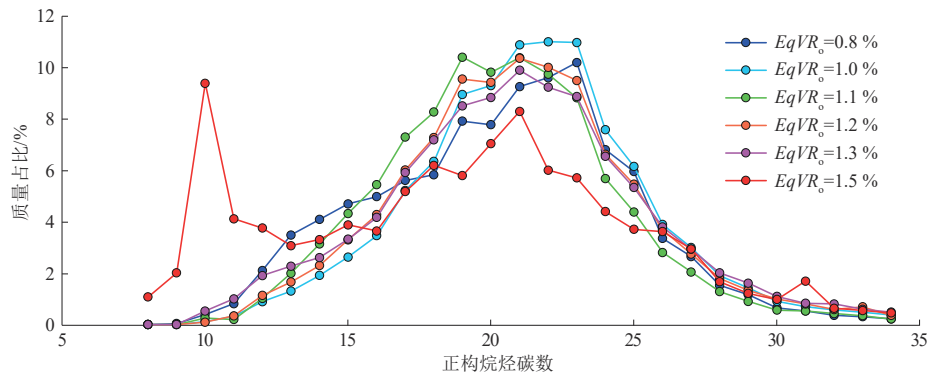


图9 高压釜热模拟实验不同成熟度阶段滞留烃中正构烷烃分布

Fig. 9 Mass proportion of n-alkanes in residual hydrocarbons in shale at increasing maturity as derived from the autoclave-based thermal simulation experiment

组分控制作用,并消除有机质丰度、显微组分对结果的影响,本次选取松辽盆地朝阳沟阶地C1井青一段常规取心页岩开展PY-GC实验。C1井青一段有机质显微组分与G1井青一段相似,均以层状藻类体为主,含少量镜质体、惰质体及孢子体,偶见次生显微组分沥青质体^[53]。C1井青一段镜质体反射率为0.50%~0.65%。取自C1井青一段的C23页岩样品有机碳含量为1.93%,与G15样品有机碳含量(1.92%)接近。但C23样品PY-GC显示nC₁₁烃占正构烷烃的质量比高达68.50%,而成熟度较高的G15样品nC₁₁烃组分基本全部散失。随着成熟度增加,轻质组分在有机质生成的产物中占比增大,加之干酪根脂肪族逐渐脱离、芳构化增加,吸附-溶胀能力降低^[54]。成熟度通过影响有机质热演化的产物、有机质吸附-溶胀能力进而决定页岩残留烃组分。

而对于成熟度较低的济阳拗陷沙四段,J149样品

PY-GC实验结果显示nC₁₀烃占整个正构烷烃比值仅为10.47%,J159样品为22.54%。抽提物实验结果显示J149样品nC₁₄烃含量占整个正构烷烃比值为21.43%,J159样品为33.93%。2个样品残留烃组分差异可能是由于孔隙结构或原油层内微运移所致。①2个样品垂向上仅距9.9m,J149样品有机碳含量为4.1%,J159样品有机碳含量为1.8%。J149样品方解石含量为10%,J159样品方解石含量高达46%。2个样品低温氮气吸附实验表明,J149样品孔体积(孔隙直径1.7~300.0nm)为0.0176m²/g,而J159样品为0.0065m²/g。分析认为J159样品孔隙结构差导致轻烃难以散失,相比于J149样品,J159样品残留烃组分偏轻。②富有机质层段生成的原油受生烃增压、浓度梯度等作用,经微运移在临近层聚集。在层内运移过程中,受矿物及有机质吸附作用的影响,原油组分沿着

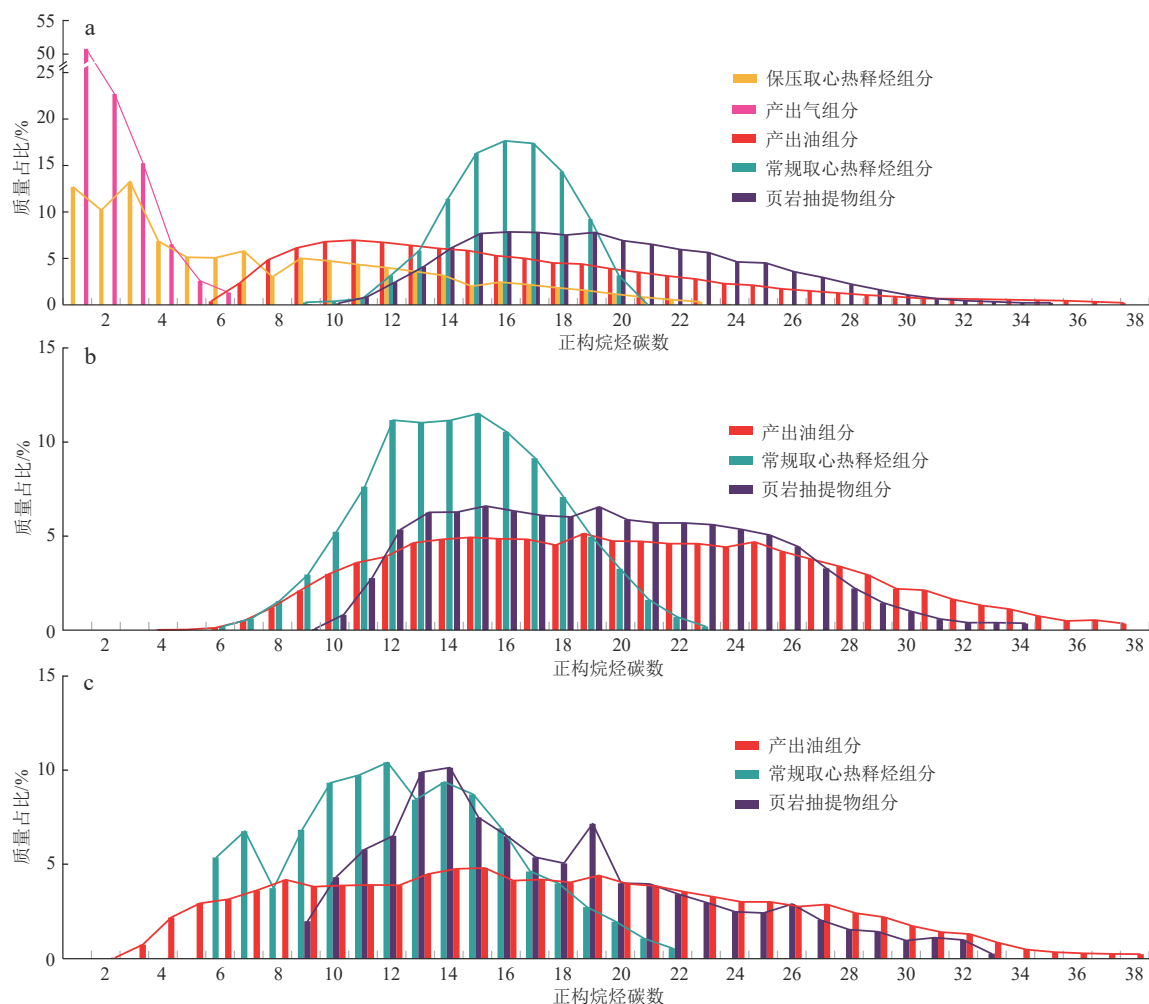


图10 不同实验方法获取的页岩油正构烷烃分布特征对比

Fig. 10 Comparison of the n-alkane mass proportions in shale oil obtained by different experiments

a. 古龙凹陷青一段; b. 济阳拗陷东营凹陷沙四纯上次亚段; c. 鄂尔多斯盆地长7³亚段

运移方向逐渐变轻。即J159样品内的页岩油可能是临近层段生成的原油经微运移聚集形成,相比于J149样品(富有机质)油质更轻。但页岩突破压力实验表明,垂向上突破压力远大于水平方向,在没有高角度裂缝发育的页岩层系内,有机质生成的原油很难在垂向上实现运移^[55]。

鄂尔多斯盆地长7³亚段页岩具有两个明显特征:高有机质丰度和高黏土含量。分析中使用的3块样品其TOC和矿物组分见表1。E342样品 nC_{10} -烃含量占整个正构烷烃比值为31.87%,E349为28.61%,而E358中 C_{10} -烃组分已基本全部散失。E3井长7³亚段页岩样品在经历取心、岩心库放置及室内实验预处理后,仍能检测出一定含量的 C_{10} -烃组分,初步认为是由于有机质(以干酪根为主)对气态烃及轻烃的强吸附以及溶胀作用所致。此外,高黏土矿物对烃类吸附也有贡献。实验及分子模拟均表明,对于中-低成熟页岩,有机质

对烃类具有很强的吸附能力^[56-60],加之长7³亚段有机质丰度极高,强吸附使得气态烃及轻烃在地表环境下仍较难挥发。E358样品由于TOC低,吸附能力弱,加之孔隙结构偏好,气态烃及部分轻烃已全部挥发。通常认为,气态烃及轻烃由于分子量小,在页岩纳米级孔隙内应具有较好的流动性,即通常所说的可动性好,但是对于有机质含量高的页岩,由于有机质的吸附和溶胀作用,导致该部分烃类难以流动。

鄂尔多斯盆地长7段原油存在层内微运移^[25, 61]。本次研究通过对比泥页岩抽提物中生物标志化合物含量,进一步证实了长7³亚段页岩油存在垂向微运移。E96样品二环倍半萜、甾烷、萜烷、藿烷、芳香烃以及中性氮等化合物含量明显低于临近富有机质层段(极富有机质层段),表明该样品内原油为临近富有机质层段生成的原油经层内微运移聚集而成。由于色层效应, E96样品的组分应更轻,但抽提物色谱结果却显示E96

样品组分比E41样品偏重。Han等在对Barnett页岩层内微运移研究时,也出现了与本文相似现象,即有机质含量高的第三层段,其抽提物以芳香烃(占比18%)和极性化合物(38%)为主,有机质含量较低的第二层段以饱和烃(62%)为主,但热蒸发色谱分析结果却显示第三层段饱和烃组分相比于第二层段偏轻,即含有更多的轻烃组分^[62]。原油运移和轻烃散失认为是上述现象出现的原因。①高有机质层段生成的原油在满足自身饱和吸附后,经低有机质层段(包括薄夹层)向外运移。由于轻质组分更易流动,并已向页岩层系外运出,使得滞留在低有机质层段内的饱和烃组分偏重。②低有机质层段由于有机质含量低,吸附能力有限,加之孔隙连通性好,加速烃类散失,使得残留在样品内的饱和烃组分偏重。鄂尔多斯盆地E4井长7³亚段夹层(厚度<5 m)产出油的组中 nC_{10} 烃占整个正构烷烃的质量为24.31%,表明薄夹层中含有较高的轻质组分。原油运移可能不是薄夹层样品组分偏重的原因,但这一观点还需后续证实。

4.3 对页岩流体赋存特征研究的启示

伴随着页岩油勘探开发不断突破,页岩流体赋存特征研究受到重视,包括不同赋存状态原油的定量表征^[63-67]、页岩油可动性^[68-71]、纳米孔受限条件下流体相态特征^[72-76]、纳米孔(无机孔和有机孔)流体渗流规律等^[77-82]。页岩流体赋存特征研究归根于揭示纳米尺度空间内烃类-水-有机质-无机矿物相互作用机理。但由于研究尺度小、相互作用复杂等,常规研究手段遭遇瓶颈。分子模拟技术近年来被用于研究纳米孔隙内流体赋存特征,极易实现单一因素对页岩油赋存的影响规律研究,解决了以往实验手段在研究过程中遇到的控制因素不明确等问题。页岩油组分是流体赋存特征研究中的基础资料,不同演化程度的页岩层系,页岩油组分差异大,采用单一组分明显不合适。分子模拟中加载的流体组分已从初期的单一组分转向多组分,使其与地层条件更吻合。研究表明,碳数越大、碳链越长、极性越强的分子越易吸附在孔壁表面。王森等分别模拟了正庚烷、正癸烷和正十五烷在缝宽7.8 nm有机质孔缝内的赋存状态,发现碳链越长的烷烃,其与有机质的相互作用力越强,烷烃分子越容易吸附在孔壁表面,使得吸附层的密度增大,层数增多^[57]。Yang等对多组分在有机质狭缝孔内的吸附现象进行模拟,以沥青质为主的重质组分在干酪根表面形成吸附层,而气态烃及轻烃主要分布在孔隙中央^[83]。Fei等研究了多组分在缝宽6 nm狭缝状有机孔内的赋存特征,正辛烷、正十二

烷和正十八酸在孔壁附近形成吸附层,而甲烷、乙烷、甲酸和乙醇分布散乱,未在孔壁表面聚集^[84]。但产出油中较高的 nC_{15+} 烃占比与上述研究似乎不太相符,尤其是东营凹陷沙四纯上次亚段, nC_{15+} 烃占比超过70%。

吸附油主要为分子量大、极性强的化合物,与孔壁间具有强的分子间作用力,难以流动。但从产出油中重质组分的占比来看,页岩孔隙中吸附油可能向游离油、甚至可动油转化,类似于页岩气开发中吸附气的解吸。若不存在,吸附油的概念可能需要重新理解与定义。若存在,转化的机制是什么,是否由于孔隙压力的变化所导致?因此,在明确页岩油组分的前提下,揭示纳米尺度下多组分流体的渗流机制还需要后期持续攻关。Liu等利用分子动力学模拟研究多组分在有机孔内流动规律,虽然沥青质更易在孔壁表面吸附,但受剪切力的作用,部分沥青质会进入孔隙中央,形成团簇向前流动^[85]。

对于中-低成熟常规取心页岩,PY-GC实验仍能检测出轻烃甚至气态烃。地层与地表温压差异大,E3井长7³亚段页岩样品在岩心库放置长达10年之久,轻烃及气态烃竟未完全散失,实验中仍能检测出一定含量的 C_{10} 烃组分。多组分烃类模拟表明,气态烃及轻烃不仅会吸附在干酪根表面,还会进入干酪根骨架^[85-86]。虽然黏土矿物吸附能力相比于有机质弱,但对于黏土含量高的页岩样品,不排除黏土矿物的贡献。古龙凹陷青一段页岩 nC_{10} 烃基本全部散失,东营凹陷 nC_{10} 烃占正构烷烃比值主要分布在8%~15%,个别超过20%,而长7³亚段中 nC_{10} 烃占比普遍超过25%。以往认为,气态烃及轻烃由于分子量小,在页岩纳米级孔隙内应具有较好的流动性,即通常所说的可动性好,但对于有机质含量高的页岩,由于有机质(干酪根及沥青)的吸附和溶胀作用,导致该部分烃类难以流动^[48]。即高TOC层段吸附能力更强,被认为可动比例高的气态烃和轻烃都被吸附,分子量更大的重烃更难以流动,特别是对于热演化程度(R_o)小于0.9%的纯页岩型页岩油。这也解释了前期在进行页岩油有利层段优选时,页岩含油率往往与有机碳丰度呈明显正相关,进而使得优选的有利层段具有高有机碳丰度。常规取心样品检测出的含油量,难以流动的吸附烃或不可动烃占据多大比例,或者说能否代表具有开发效益的可动烃含量,还需仔细斟酌。高TOC层段代表高含油率,但可能不代表高可动比例。

虽然本次使用的样品来自保压取心,但仍不能排除取心、岩心搬运及样品粉碎过程中烃类的损失,因此在评价页岩含油性和原始流体组分时,烃类损失应予

以高度重视。针对高成熟页岩轻烃恢复,本研究团队前期进行初步探讨^[39]。目前有关页岩烃类散失规律和影响因素还处于初步研究阶段,成熟度、有机质丰度和孔隙结构可能是影响烃类散失速率的主要因素^[26, 28, 81]。古龙凹陷青一段页岩纳米孔隙内气态烃占比之高,流体赋存状态与济阳拗陷和鄂尔多斯盆地不同,流体相态和渗流机理都需要后续研究。对于中-低成熟页岩,由于目前缺少保压取心资料,页岩油组分评价以及烃类散失规律还应持续关注。

4.4 页岩油组分评价方法

对于中-低成熟页岩油,对产出油直接进行分析即可获取页岩油组分。对于未进行压裂投产的层段,或计划获取厘米级跨度样品的页岩油组分时,需首先对样品进行有机溶剂抽提,并对抽提物开展全烃色谱分析,明确抽提物组分(重质组分)。通过建立保压/密闭取心气态烃、轻烃组分与抽提物组分或成熟度间的关系,进而确定页岩油组分。若目标靶区无保压/密闭取心资料,可参考沉积环境相同、母质类型相似、成熟度接近的其它页岩层系的恢复图版。此外,可视研究目的决定是否需要对中-低成熟页岩油进行轻质组分恢复。

建立轻质组分恢复图版是研究中-高成熟页岩油组分的关键,也是研究厘米级跨度样品页岩油组分的基础。在利用常规取心评价页岩油组分时,必须对轻质组分进行恢复。考虑目前技术的可行性,获取中-高成熟页岩油组分难度很大,只能最大程度接近实际地层情况,以下3种方法可参考:①利用产出天然气组分与产出油组分,基于生产气/油比获取近似地层条件下的页岩油组分;②结合产出油组分与保压取心热释烃组分;③建立页岩抽提物组分与保压取心热释烃组分关系。建议在页岩油勘探实践中部署保压/密闭取心井,获取的资料对于评价页岩油组分、表征页岩油含量及明确原始流体赋存特征具有重要意义。

5 结 论

1) 不同来源的样品、不同的实验方法得到的页岩油组分具有差异。页岩抽提物反映的是页岩油中的重质组分,保压取心是明确页岩油中气态烃、轻烃组分及含量的重要地质资料,热模拟实验产物与地层条件页岩油组分有差异,还不能将其作为研究页岩油组分的手段。中-高成熟页岩,气态烃的挥发速率非常快,粉末样放置2 min即造成 C_1-nC_5 含量减小91.02%,

nC_{14} 烃含量减小70.27%。

2) 页岩成熟度、有机碳丰度及孔隙结构影响常规取心页岩残留烃的组分。表现为热演化程度越低、有机碳丰度越低、孔隙结构(连通性)越好,残留烃中重质组分占比越大。其中,页岩热演化程度为主控因素,直接决定了残留烃的组分。由于有机质(包括干酪根和沥青)对烃类强的吸附及溶胀作用,加之页岩孔隙连通性差,减缓常规取心过程中气态烃及轻烃散失,使得残留在页岩中的轻质组分占比高。有机质对原油的吸附作用应引起重视,尤其在评价中-低成熟页岩残留烃组分、含油率及页岩油可动性时。高TOC层段代表高含油率,但不代表高可动比例。

3) 古龙凹陷青一段高成熟页岩层系产出油中 nC_{15+} 烃占比超过50%,东营凹陷沙四纯上次亚段产出油中 nC_{15+} 烃占比超过70%。而室内实验及分子模拟均表明,重质组分极易在纳米孔壁表面聚集,形成吸附层,这与产出油中高的重质组分占比似乎不相符。

致谢:中国石油大学(华东)杨升宇教授、中国石油勘探开发研究院杨智高级工程师在论文写作中提供了帮助,中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室张未来老师在实验数据分析中提供了帮助,在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.页岩油地质评价方法:GB/T 38718-2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Geological evaluating methods for shale oil: GB/T 38718-2020[S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.
- [2] 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(3): 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(3): 437-452.
- [3] 邹才能,杨智,董大忠,等.非常规源岩层系油气形成分布与前景展望[J].地球科学,2022,47(5): 1517-1533.
ZOU Caineng, YANG Zhi, DONG Dazhong, et al. Formation, distribution and prospect of unconventional hydrocarbons in source rock strata in China[J]. Earth Science, 2022, 47(5): 1517-1533.
- [4] 赵文智,朱如凯,刘伟,等.我国陆相中高熟页岩油富集条件与分布特征[J].地学前缘,2023,30(1): 116-127.
ZHAO Wenzhi, ZHU Rukai, LIU Wei, et al. Lacustrine medium-high maturity shale oil in onshore China: Enrichment conditions and occurrence features[J]. Earth Science Frontiers, 2023, 30(1): 116-127.

- [5] 金之钧, 朱如凯, 梁新平, 等. 当前陆相页岩油勘探开发值得关注的几个问题[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(6): 1276-1287. JIN Zhijun, ZHU Rukai, LIANG Xinping, et al. Several issues worthy of attention in current lacustrine shale oil exploration and development[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(6): 1276-1287.
- [6] 赵文智, 胡素云, 侯连华. 页岩油地下原位转化的内涵与战略地位[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 537-545. ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua. Connotation and strategic role of in-situ conversion processing of shale oil underground in the onshore China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 537-545.
- [7] 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.
- [8] 胡素云, 赵文智, 侯连华, 等. 中国陆相页岩油发展潜力与技术对策[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(4): 819-828. HU Suyun, ZHAO Wenzhi, HOU Lianhua, et al. Development potential and technical strategy of continental shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(4): 819-828.
- [9] 国家能源局. 2022年全国油气勘探开发十大标志性成果[EB/OL]. (2023-01-20) [2023-04-16]. http://www.nea.gov.cn/2023-01/20/c_1310692197.htm. National Energy Administration. China's top ten landmark achievements in oil and gas exploration and development in 2022 [EB/OL]. (2023-01-20) [2023-04-16]. http://www.nea.gov.cn/2023-01/20/c_1310692197.htm.
- [10] 付金华, 刘显阳, 李士祥, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段页岩油勘探发现与资源潜力[J]. 中国石油勘探, 2021, 26(5): 1-11. FU Jinhua, LIU Xianyang, LI Shixiang, et al. Discovery and resource potential of shale oil of Chang 7 member, Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2021, 26(5): 1-11.
- [11] 付金华, 牛小兵, 李明瑞, 等. 鄂尔多斯盆地延长组7段3亚段页岩油风险勘探突破与意义[J]. 石油学报, 2022, 43(6): 760-769, 787. FU Jinhua, NIU Xiaobing, LI Mingrui, et al. Breakthrough and significance of risk exploration in the 3rd sub-member, 7th Member of Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(6): 760-769, 787.
- [12] 席胜利, 魏嘉怡, 张才利, 等. 鄂尔多斯盆地海相页岩油勘探发现及意义[J]. 石油学报, 2023, 44(2): 253-269. XI Shengli, WEI Jiayi, ZHANG Caili, et al. Discovery and significance of marine shale oil exploration in Ordos Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(2): 253-269.
- [13] 符慧, 王维东, 于佳. 胜利油田 打造中国陆相页岩油勘探开发样本[N]. 中国石化报, 2022-08-29(05). FU Hui, WANG Weidong, YU Jia. Shengli Oilfield: A sample of continental shale oil exploration and development in China[N]. China Petrochemical News, 2022-08-29(05).
- [14] 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(3): 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(3): 453-463.
- [15] 朱国文, 王小军, 张金友, 等. 松辽盆地陆相页岩油富集条件及勘探开发有利区[J]. 石油学报, 2023, 44(1): 110-124. ZHU Guowen, WANG Xiaojun, ZHANG Jinyou, et al. Enrichment conditions and favorable zones for exploration and development of continental shale oil in Songliao Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(1): 110-124.
- [16] 李国欣, 朱如凯, 张永庶, 等. 柴达木盆地英雄岭页岩油地质特征、评价标准及发现意义[J]. 石油勘探与开发, 2022, 49(1): 18-31. LI Guoxin, ZHU Rukai, ZHANG Yongshu, et al. Geological characteristics, evaluation criteria and discovery significance of Paleogene Yingxiongling shale oil in Qaidam Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2022, 49(1): 18-31.
- [17] 李国欣, 伍坤宇, 朱如凯, 等. 巨厚高原山地式页岩油藏的富集模式与高效动用方式——以柴达木盆地英雄岭页岩油藏为例[J]. 石油学报, 2023, 44(1): 144-157. LI Guoxin, WU Kunyu, ZHU Rukai, et al. Enrichment model and high-efficiency production of thick plateau mountainous shale oil reservoir: A case study of the Yingxiongling shale oil reservoir in Qaidam Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(1): 144-157.
- [18] 云露, 何希鹏, 花彩霞, 等. 苏北盆地溱潼凹陷古近系陆相页岩油成藏地质特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2023, 44(1): 176-187. YUN Lu, HE Xipeng, HUA Caixia, et al. Accumulation characteristics and resource potential of Paleogene continental shale oil in Qintong Sag of Subei Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(1): 176-187.
- [19] 何文渊, 白雪峰, 蒙启安, 等. 四川盆地陆相页岩油成藏地质特征与重大发现[J]. 石油学报, 2022, 43(7): 885-898. HE Wenyuan, BAI Xuefeng, MENG Qi'an, et al. Accumulation geological characteristics and major discoveries of lacustrine shale oil in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(7): 885-898.
- [20] 何文渊, 何海清, 王玉华, 等. 川东北地区平安1井侏罗系凉高山组页岩油重大突破及意义[J]. 中国石油勘探, 2022, 27(1): 40-49. HE Wenyuan, HE Haiqing, WANG Yuhua, et al. Major breakthrough and significance of shale oil of the Jurassic Lianggaoshan Formation in Well Ping'an 1 in northeastern Sichuan Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2022, 27(1): 40-49.
- [21] 万晓帆, 刘丛丛, 赵德锋, 等. 页岩油研究热点与发展趋势[J]. 地球科学, 2023, 48(2): 793-813. WAN Xiaofan, LIU Congcong, ZHAO Defeng, et al. Hotspot and development trend of shale oil research[J]. Earth Science, 2023, 48(2): 793-813.
- [22] 蒯克来, 李克, 操应长, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7₃亚段富有机质页岩纹层组合与页岩油富集模式[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(6): 1244-1255.

- XI Kelai, LI Ke, CAO Yingchang, et al. Laminae combination and shale oil enrichment patterns of Chang 7₃ sub-member organic-rich shales in the Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(6): 1244–1255.
- [23] 赵贤正, 周立宏, 蒲秀刚, 等. 湖相页岩滞留烃形成条件与富集模式——以渤海湾盆地黄骅坳陷古近系为例[J]. *石油勘探与开发*, 2020, 47(5): 856–869.
- ZHAO Xianzheng, ZHOU Lihong, PU Xiugang, et al. Formation conditions and enrichment model of retained petroleum in lacustrine shale: A case study of the Paleogene in Huanghua Depression, Bohai Bay Basin, China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(5): 856–869.
- [24] 柳波, 孙嘉慧, 张永清, 等. 松辽盆地长岭凹陷白垩系青山口组一段页岩油储集空间类型与富集模式[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 521–535.
- LIU Bo, SUN Jiahui, ZHANG Yongqing, 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(3): 521–535.
- [25] 李士祥, 郭芪恒, 周新平, 等. 鄂尔多斯盆地延长组7段3亚段页岩型页岩油储层特征及勘探方向[J]. *石油学报*, 2022, 43(11): 1509–1519.
- LI Shixiang, GUO Qiheng, ZHOU Xinping, et al. Reservoir characteristics and exploration direction of pure shale-type shale oil in the 3rd sub-member, 7th Member of Yanchang Formation in Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(11): 1509–1519.
- [26] JIANG Chunqing, CHEN Zhuoheng, MORT A, et al. Hydrocarbon evaporative loss from shale core samples as revealed by Rock-Eval and thermal desorption-gas chromatography analysis: Its geochemical and geological implications [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 70: 294–303.
- [27] ROMERO-SARMIENTO M F, RAMIRO-RAMIREZ S, BERTHE G, et al. Geochemical and petrophysical source rock characterization of the Vaca Muerta Formation, Argentina: Implications for unconventional petroleum resource estimations [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 184: 27–41.
- [28] LI Jinbu, JIANG Chunqing, WANG Min, et al. Determination of in situ hydrocarbon contents in shale oil plays. Part 1: Is routine Rock-Eval analysis reliable for quantifying the hydrocarbon contents of preserved shale cores? [J]. *Organic Geochemistry*, 2022, 170: 104449.
- [29] JARVIE D M. Components and processes affecting producibility and commerciality of shale resource systems [J]. *Geologica Acta*, 2014, 12(4): 307–325.
- [30] PAN Songqi, GUO Qiulei, ZOU Caineng, et al. Identification of sweet spots in shale-type and siltstone-type “shale oil systems”: A case study of the Chang 7 Member in Ordos Basin [J]. *Science China Earth Sciences*, 2023, 66(7): 1647–1663.
- [31] HORSFIELD B, DUEPPENBECKER S J. The decomposition of posidonia shale and green river shale kerogens using microscale sealed vessel (MSSV) pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1991, 20: 107–123.
- [32] FANG Chenchen, XIONG Yongqiang, LI Yun, et al. The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 109–120.
- [33] 彭威龙, 胡国艺, 刘全有, 等. 热模拟实验研究现状及值得关注的几个问题[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(9): 1252–1263.
- PENG Weilong, HU Guoyi, LIU Quanyou, et al. Research status on thermal simulation experiment and several issues for concerns [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018, 29(9): 1252–1263.
- [34] 国家石油和化学工业局. 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法): SH/T 0604–2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- State Bureau of Petroleum and Chemical Industry. Crude petroleum and petroleum products-determination of density-oscillating U-tube method: SH/T 0604–2000 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [35] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 原油蜡含量的测定: GB/T 26982–2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of wax content in crude oil: GB/T 26982–2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [36] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 石油和沉积有机质烃类气相色谱分析方法: SY/T 5779–2008[S]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
- National Development and Reform Commission. Analytical method of hydrocarbons in petroleum and sediment by gas chromatography: SY/T 5779–2008[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.
- [37] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物: GB/T 18606–2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. The test method for biomarkers in sediment and crude oil by GC-MS: GB/T 18606–2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [38] 国家能源局. 石油地质样品中性氮化合物分离及检测方法: SY/T 7436–2019[S]. 北京: 石油工业出版社, 2019.
- National Energy Administration. Method for the separation and detection of neutral nitrogen compounds in oil and rock extract: SY/T 7436–2019[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2019.
- [39] 王民, 李明, 李进步, 等. 页岩含油率多种测试方法对比[J]. *石油学报*, 2022, 43(12): 1758–1769.
- WANG Min, LI Ming, LI Jinbu, et al. Comparative analysis of test methods for shale oil content [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(12): 1758–1769.
- [40] 国家能源局. 岩石热解气相色谱分析方法: SY/T 6188–2016[S]. 北京: 石油工业出版社, 2016.
- National Energy Administration. Analysis method for rock pyrolysis gas chromatography: SY/T 6188–2016 [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2016.
- [41] 白斌, 戴朝成, 侯秀林, 等. 松辽盆地白垩系青山口组页岩层系非均质地质特征与页岩油甜点评价[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(4): 846–856.
- BAI Bin, DAI Chaoheng, HOU Xiulin, et al. Geological

- heterogeneity of shale sequence and evaluation of shale oil sweet spots in the Qingshankou Formation, Songliao Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(4): 846–856.
- [42] JACOB H, HILTMANN W. Disperse bitumen solids as an indicator for migration and maturity within the scope of prospecting for petroleum and natural gas: DGMK-267[R]. Hamburg: Deutsche Gesellschaft fuer Mineraloelwissenschaft und Kohlechemie e. V., 1985.
- [43] 蔚远江, 王红岩, 刘德勋, 等. 中国陆相页岩油示范区发展现状 & 建设可行性评价指标体系[J]. *地球科学*, 2023, 48(1): 191–205.
- YU Yuanjiang, WANG Hongyan, LIU Dexun, et al. Development status and feasibility evaluation index system of continental shale oil demonstration area in China[J]. *Earth Science*, 2023, 48(1): 191–205.
- [44] 孙龙德, 崔宝文, 朱如凯, 等. 古龙页岩油富集因素评价与生产规律研究[J]. *石油勘探与开发*, 2023, 50(3): 441–454.
- SUN Longde, CUI Baowen, ZHU Rukai, et al. Shale oil enrichment evaluation and production law in Gulong Sag, Songliao Basin, NE China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(3): 441–454.
- [45] Anon. Chemical and physical properties of Octadecane[Z/OL]. [2023-6-15]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11635>.
- [46] SCHORNACK L G, ECKERT C A. Effect of pressure on the density and dielectric constant of polar solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74(15): 3014–3020.
- [47] 焦方正. 鄂尔多斯盆地页岩油缝网波及研究及其在体积开发中的应用[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(5): 1181–1188.
- JIAO Fangzheng. FSV estimation and its application to development of shale oil via volume fracturing in the Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(5): 1181–1188.
- [48] 朱海燕, 徐鑫勤, 钟安海, 等. 深层页岩油水平井密切割裂缝均衡扩展数值模拟——以胜利油田 YYP1 井为例[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(1): 229–240.
- ZHU Haiyan, XU Xinqin, ZHONG Anhai, et al. Numerical simulation of evenly propagating hydraulic fractures with smaller cluster spacing in the horizontal Well YYP1 for deep shale oil in the Shengli Oilfield[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(1): 229–240.
- [49] 刘惠民. 济阳坳陷古近系页岩油地质特殊性 & 勘探实践——以沙河街组四段上亚段—沙河街组三段下亚段为例[J]. *石油学报*, 2022, 43(5): 581–594.
- LIU Huimin. Geological particularity and exploration practice of Paleogene shale oil in Jiyang Depression: A case study of the upper submember of Member 4 to the lower submember of Member 3 of Shahejie Formation[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(5): 581–594.
- [50] 刘鹏, 张磊, 王胜奎, 等. 济阳坳陷古近系页岩油运移路径探讨及其石油地质意义[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(6): 89–98.
- LIU Peng, ZHANG Lei, WANG Shengkui, et al. Discussion on migration path of Paleogene shale oil in Jiyang Depression and its petroleum geological significance[J]. *Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science)*, 2022, 46(6): 89–98.
- [51] 杨勇. 济阳陆相断陷盆地页岩油富集高产规律[J]. *油气地质与采收率*, 2023, 30(1): 1–20.
- YANG Yong. Enrichment and high production regularities of shale oil reservoirs in continental rift basin: A case study of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2023, 30(1): 1–20.
- [52] 李文浩, 卢双舫, 王民, 等. 基于扫描电镜大视域拼接技术定量表征致密储层微观非均质性[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(6): 1497–1504.
- LI Wenhao, LU Shuangfang, WANG Min, et al. Quantitative characterization of micro heterogeneity of tight reservoirs by large-view FE-SEM splicing technology[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(6): 1497–1504.
- [53] 冯子辉, 霍秋立, 曾花森, 等. 松辽盆地古龙页岩有机质组成与有机质孔形成演化[J]. *大庆石油地质与开发*, 2021, 40(5): 40–55.
- FENG Zihui, HUO Qiuli, ZENG Huasen, et al. Organic matter compositions and organic pore evolution in Gulong shale of Songliao Basin[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2021, 40(5): 40–55.
- [54] 李进步, 王民, 卢双舫, 等. 页岩吸附油定量评价模型——以松辽盆地北部白垩系青山口组一段为例[J]. *石油勘探与开发*, 2023, 50(5): 990–1002.
- LI Jinbu, WANG Min, LU Shuangfang, et al. Quantitative evaluation model of shale oil adsorption: A case study of the first member of Cretaceous Qingshankou Formation in northern Songliao Basin, NE China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(5): 990–1002.
- [55] CUI Jingwei, ZHANG Zhongyi, LIU Guanglin, et al. Breakthrough pressure anisotropy and intra-source migration model of crude oil in shale[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 135: 105433.
- [56] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 91–105.
- [57] 王森, 冯其红, 查明, 等. 页岩有机质孔缝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.
- [58] ZHAO Tianyi, LI Xiangfang, ZHAO Huawei, et al. Molecular simulation of adsorption and thermodynamic properties on type II kerogen: Influence of maturity and moisture content[J]. *Fuel*, 2017, 190: 198–207.
- [59] GUO Fugui, WANG Sen, FENG Qihong, et al. Adsorption and absorption of supercritical methane within shale kerogen slit[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320(Part A): 114364.
- [60] LI Jinbu, WANG Min, JIANG Chunqing, et al. Sorption model of lacustrine shale oil: Insights from the contribution of organic matter and clay minerals[J]. *Energy*, 2022, 260: 125011.
- [61] YUAN Ming, PAN Songqi, JING Zhenhua, et al. Geochemical distortion on shale oil maturity caused by oil migration: Insights from the non-hydrocarbons revealed by FT-ICR MS[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2023, 266: 104142.
- [62] HAN Yuanjia, MAHLSTEDT N, HORSFIELD B. The Barnett

- Shale: Compositional fractionation associated with intraformational petroleum migration, retention, and expulsion[J]. *AAPG Bulletin*, 2015, 99(12): 2173–2202.
- [63] 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 and Experiment*, 2016, 38(6): 842–849.
- [64] ROMERO-SARMIENTO M F. A quick analytical approach to estimate both free versus sorbed hydrocarbon contents in liquid-rich source rocks[J]. *AAPG Bulletin*, 2019, 103(9): 2031–2043.
- [65] 王民, 马睿, 李进步, 等. 济阳坳陷古近系沙河街组湖相页岩油赋存机理[J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(4): 789–802.
WANG Min, MA Rui, LI Jinbu, et al. Occurrence mechanism of lacustrine shale oil in the Paleogene Shahejie Formation of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(4): 789–802.
- [66] LI Jinbu, JIANG Chunqing, WANG Min, 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.
- [67] ZHANG Pengfei, LU Shuangfang, LI Junqian, et al. 1D and 2D nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation behaviors of protons in clay, kerogen and oil-bearing shale rocks [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 114: 104210.
- [68] 张林晔, 包友书, 李钜源, 等. 湖相页岩油可动性——以渤海湾盆地济阳坳陷东营凹陷为例[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(6): 641–649.
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): 641–649.
- [69] 包友书, 张林晔, 张金功, 等. 渤海湾盆地东营凹陷古近系页岩油可动性影响因素[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(3): 408–414.
BAO Youshu, ZHANG Linye, ZHANG Jingong, et al. Factors influencing mobility of Paleogene shale oil in Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(3): 408–414.
- [70] LI Maowen, CHEN Zhuoheng, MA Xiaoxiao, 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.
- [71] HU Tao, PANG Xiongqi, JIANG Fujie, et al. Movable oil content evaluation of lacustrine organic-rich shales: Methods and a novel quantitative evaluation model [J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 214: 103545.
- [72] ALHARTHY N S, NGUYEN T N, TEKLU T W, et al. Multiphase compositional modeling in small-scale pores of unconventional shale reservoirs [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. London: SPE, 2013: SPE-166306-MS.
- [73] ZHANG Kaiqiang, JIA Na, LI Songyan, et al. Thermodynamic phase behaviour and miscibility of confined fluids in nanopores [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 1115–1128.
- [74] ZHONG Junjie, ZHAO Yinuo, LU Chang, et al. Nanoscale phase measurement for the shale challenge: Multicomponent fluids in multiscale volumes [J]. *Langmuir*, 2018, 34(34): 9927–9935.
- [75] SONG Yilei, SONG Zhaojie, GUO Jia, et al. Confinement effect on the fluid phase behavior and flow in shale oil reservoirs [C]//SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference. London: SPE, 2020: URTEC-2020-3135-MS.
- [76] SONG Zhaojie, SONG Yilei, GUO Jia, et al. Effect of nanopore confinement on fluid phase behavior and production performance in shale oil reservoir [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1463–1472.
- [77] 宁正福, 王波, 杨峰, 等. 页岩储集层微观渗流的微尺度效应 [J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(4): 445–452.
NING Zhengfu, WANG Bo, YANG Feng, et al. Microscale effect of microvadose in shale reservoirs [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(4): 445–452.
- [78] LEI Hao, HE Liu, LI Ruishan, et al. Effects of boundary layer and stress sensitivity on the performance of low-velocity and one-phase flow in a shale oil reservoir: Experimental and numerical modeling approaches [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 180: 186–196.
- [79] YANG Yongfei, WANG Ke, ZHANG Lei, et al. Pore-scale simulation of shale oil flow based on pore network model [J]. *Fuel*, 2019, 251: 683–692.
- [80] 董明哲, 李亚军, 桑茜, 等. 页岩油流动的储层条件和机理 [J]. *石油与天然气地质*, 2019, 40(3): 636–644.
DONG Mingzhe, LI Yajun, SANG Qian, et al. Reservoir conditions and mechanism of shale oil flow [J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(3): 636–644.
- [81] HUANG Jingwei, JIN Tianying, CHAI Zhi, et al. Compositional simulation of three-phase flow in mixed-wet shale oil reservoir [J]. *Fuel*, 2020, 260: 116361.
- [82] ZHU Chaofan, SHENG J J, ETTEHADTAVAKKOL A, et al. Numerical and experimental study of oil transfer in laminated shale [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 217: 103365.
- [83] YANG Yongfei, LIU Jie, YAO Jun, et al. Adsorption behaviors of shale oil in kerogen slit by molecular simulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124054.
- [84] FEI Junsheng, WANG Min, LI Jinbu, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption and absorption behavior of shale oil in realistic kerogen slits [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(5): 3654–3671.
- [85] LIU Jie, YANG Yongfei, SUN Shuyu, et al. Flow behaviors of shale oil in kerogen slit by molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134682.
- [86] LI Jinbu, WANG Min, FEI Junsheng, et al. Determination of in situ hydrocarbon contents in shale oil plays. Part 2: Two-dimensional nuclear magnetic resonance (2D NMR) as a potential approach to characterize preserved cores [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 145: 105890.