

页岩油富集可动性地球化学评价参数探讨

——以威利斯顿盆地 Bakken 组和渤海湾盆地济阳坳陷古近系沙河街组页岩为例

刘惠民^{1,2}, 包友书^{1,3}, 黎茂稳^{1,4}, 李政^{1,3}, 吴连波^{1,3}, 朱日房^{1,3}, 王大洋^{1,3}, 王鑫^{1,3}

(1. 页岩油气富集机理与高效开发全国重点实验室, 山东 东营 257015; 2. 中国石化胜利油田分公司, 山东 东营 257000;

3. 中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院, 山东 东营 257015; 4. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206)

摘要:地球化学参数是页岩油富集可动性评价的重要指标。通过矿物/页岩抽提残渣混油/烷烃热解实验,以及产油页岩有机试剂抽提前、后热解参数对比正演模拟,剖析威利斯顿盆地 Bakken 组和渤海湾盆地济阳坳陷古近系沙河街组产油页岩的实例,分析页岩油富集特征与地球化学参数响应,研究评价页岩油富集可动性的含油饱和度指数(OSI)及烃产率指数(PI)下限值。研究表明:页岩中的油在常规热解过程中,除了热解游离烃量(S_1)之外,也对热解裂解烃量(S_2)有贡献,影响了 S_2 曲线的峰型及热解烃峰值温度(T_{max})。页岩内由于原油富集,造成页岩热解参数呈现出异常高 OSI 和 PI 值、异常低 T_{max} 值, OSI 值、 PI 值及 T_{max} 值之间具有协同变化的关系。富含油的贫有机质页岩的热解参数异常较为明显,富有机质页岩在总有机碳含量(TOC)达到特定值后 OSI 和 PI 值趋于稳定。这些页岩由于液-固相互作用影响了烃类可动性下限值。威利斯顿盆地 Bakken 组1口井和济阳坳陷沙河街组3口井系统解剖结果表明,这些井页岩油富集可动性的 OSI 下限值为50~75 mg/g,对应 PI 下限值为0.12~0.20,页岩油富集可动性的 OSI 下限与页岩岩性和原油性质密切相关,富碳酸盐页岩具有较低的 OSI 下限值。

关键词:含油饱和度指数;烃产率指数;页岩油可动性;Bakken组;威利斯顿盆地;沙河街组;渤海湾盆地

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Geochemical parameters for evaluating shale oil enrichment and mobility: A case study of shales in the Bakken Formation, Williston Basin and the Shahejie Formation, Jiyang Depression

LIU Huimin^{1,2}, BAO Youshu^{1,3}, LI Maowen^{1,4}, LI Zheng^{1,3}, WU Lianbo^{1,3}, ZHU Rifang^{1,3}, WANG Dayang^{1,3}, WANG Xin^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Dongying, Shandong 257015, China; 2. Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257000, China; 3. Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China; 4. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102206, China)

Abstract: Geochemical parameters serve as important indicators for shale oil enrichment and mobility evaluation. Using pyrolysis experiments of minerals/post-extraction shale residues mixed with oil/alkanes, as well as the comparison and forward modeling of pyrolysis parameters of oil-generating shales before and after shale extraction using organic reagents, we perform a case study of the oil-generating shales in the Bakken Formation of the Williston Basin and the Paleogene Shahejie Formation of the Jiyang Depression in the Bohai Bay Basin. Accordingly, the characteristics of shale oil enrichment and corresponding responses of geochemical parameters are analyzed to investigate the lower limits of the oil saturation index (OSI) and productivity index (PI) as indicators of shale oil enrichment and mobility. The results reveal that conventional Rock-Eval pyrolysis on oil in rock generates both free hydrocarbons (S_1) and pyrolyzed hydrocarbons (S_2), affecting the S_2 curve's peak style and peak temperature for hydrocarbon pyrolysis (T_{max}). Crude oil enrichment in shales, thereby, leads to

收稿日期:2023-12-28;修回日期:2024-02-20。

第一作者简介:刘惠民(1969—),男,教授级高级工程师,油气勘探管理。E-mail:hmliu@vip.163.com。

通信作者简介:包友书(1972—),男,研究员,石油地质及地球化学。E-mail:baoyoushu@126.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(42090022);中国石油化工股份有限公司科技部项目(P23084, P22083);中国石化胜利油田分公司前瞻性基础性研究项目(YJQ2201)。

anomalously high values of OSI and PI and anomalously low $T_{\max}$ values, with these three parameters in coordinated variation. Oil-rich shales with a low organic matter content exhibit more pronounced anomalies in pyrolysis parameters. In contrast, for organic-rich shales, their OSI and PI values tend to stabilize after the total organic carbon (TOC) content reaches a specific threshold. The liquid-solid interactions in shales affect the lower limits of indicators for hydrocarbon mobility. A systematic analysis of the Bakken Formation in one well in the Williston Basin and the Shahejie Formation in three wells in the Jiyang Depression indicates that the lower limits of OSI for the enriched shale oil and its mobility fall below 50 ~ 75 mg/g, corresponding to PI values of 0.12 ~ 0.20. The lower limit of OSI for the enriched shale oil and its mobility is closely associated with shale lithology and crude oil properties, with carbonate-rich shales exhibiting lower limits of OSI for shale oil mobility.

Key words: oil saturation index (OSI), hydrocarbon productivity index (PI), shale oil mobility, Bakken Formation, Williston Basin, Shahejie Formation, Bohai Bay Basin

引用格式:刘惠民,包友书,黎茂稳,等. 页岩油富集可动性地球化学评价参数探讨——以威利斯顿盆地 Bakken 组和渤海湾盆地济阳坳陷古近系沙河街组页岩为例[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(3): 622–636. DOI: 10. 11743/ogg20240304.

LIU Huimin, BAO Youshu, LI Maowen, et al. Geochemical parameters for evaluating shale oil enrichment and mobility: A case study of shales in the Bakken Formation, Williston Basin and the Shahejie Formation, Jiyang Depression [J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45 (3) : 622–636. DOI: 10. 11743/ogg20240304.

页岩油是一种重要的非常规油气资源。与常规油气储层相比,页岩油储层更加致密,孔径分布及油气赋存特征更为复杂,页岩油可动性条件更为苛刻,可动性研究因此更为重要。页岩油可动性的地质控制要素,既包括页岩的含油性和储集性、页岩油的性质和赋存状态,又包括地层能量(地层压力、岩石和流体的压缩系数)等参数^[1-5]。其中,页岩油富集与资源潜力取决于页岩的含油量、储集性、页岩油的性质及赋存状态,而地层能量是决定页岩油高产的重要条件。常规地球化学测试参数及参数组合可以直接或间接地表征页岩含油量、储集性、页岩油性质和赋存状态。这些参数及参数组合包括:总有机碳含量(TOC)、热解游离烃量(S_1)、热解裂解烃量(S_2)、热解烃峰值温度($T_{\max}$)、含油饱和度指数(OSI , $OSI=S_1/TOC \times 100$ mg/g)和烃产率指数 $[PI, PI=S_1/(S_1+S_2)]$ 等。

目前利用地球化学参数判识或评价页岩油富集可动的方法主要有3种。①根据页岩含油量与吸附油量关系确定可动潜力。Sandvik 等认为在地下存在孔隙水的条件下,原油在页岩无机矿物表面上吸附量远小于固体有机质的吸附量,并认为固体有机质对原油的吸附能力为固体有机质质量的3%~18%,平均值为6%~9%,即60~90 mg/g^[6]。Pepper 提出有机质的吸附量为100 mg/g(此处的“油”包含热解参数 S_1 及部分 S_2)^[7]。Jarvie 认为当页岩的 OSI 超过100 mg/g时就有产油的潜力,没有裂缝的富有机质页岩中产油需要 OSI 超过70 mg/g,而产油的 OSI 下限值与油质、岩相和样品处理过程有关^[2]。此外,有证据表明,页岩中无机

矿物的吸附能力不能忽略,页岩对原油的吸附能力评估应考虑无机矿物的吸附能力^[8-9]。②根据 PI (或 S_1/S_2)确定页岩油的可动性^[10-11]。例如, Kruege 认为圣·金华(San Joaquin)盆地的 Lost Hills 油田 Monterey 页岩裂缝发育段可产出的原油为深部来源的外来油,原油只产出于 PI 大于0.4的页岩段^[10]。③利用热解 S_1 , PI , OSI 和 $T_{\max}$ 等的异常值判识页岩中原油的富集情况。当页岩中原油富集时,尤其页岩中的贫有机质样品中油富集时,这些参数异常更明显,具有异常高的 S_1 值,进而具有异常高的 PI 和 OSI 值。同时在热解曲线上,原油的部分重烃组分进入热解 S_2 峰值时,热解 S_2 量值增大,并且 $T_{\max}$ 值出现负异常^[1, 10, 12-16]。例如, Li 等^[14-15]和 Chen 等^[17]提出,烃源岩样品可能被附近成熟烃源岩或同一烃源岩单元内富有机质的薄层排出油“污染”(富集)。这些油的富集在热解参数上会出现异常高的 S_1 和 PI 值、以及异常低的 $T_{\max}$ 值。刘惠民等以 OSI , S_1/S_2 以及 $T_{\max}$ 等地球化学参数异常,识别了济阳坳陷沙河街组沙三下亚段页岩中油的微运移调整富集作用,并探讨了富碳酸盐页岩中油富集可动的 OSI 条件^[18]。

尽管目前较多文献涉及页岩油富集的地球化学参数异常,但对其异常形成机制以及各参数异常之间的内在联系缺少系统分析。本文以矿物/页岩抽提残渣混油热解实验,有机质试剂抽提前、后含油页岩热解实验,结合页岩产油井证实具有页岩油产出潜力的页岩的地球化学参数异常,探索页岩油富集过程对页岩地化参数异常影响机制,并尝试利用地化参数异常判识页岩油的富集及可动性。

1 油富集对热解参数影响实验

为验证油的富集对页岩的地化参数的影响,开展了两组实验:一组为混合矿物/页岩抽提残渣与原油/烷烃混合,分析原油在无机矿物中的热解参数响应特征,以及原油在无机矿物与干酪根共同存在条件下的热解参数响应特征;另一组对含油的自然页岩样品进行有机试剂抽提,并对抽提前、后的样品分别进行热解和 *TOC* 测试,研究页岩中自然富集的原油对热解参数的影响。

1.1 混合矿物加原油、页岩三元抽提残渣加原油热解实验

1.1.1 实验方法及样品

称取一定量的混合矿物(或页岩的三元抽提残渣)和一定量的原油(或正构烷烃),将原油(或正构烷烃)溶解于200 ml的二氯甲烷中,倒入混合矿物(或页岩三元抽提残渣)中,混合均匀,边挥发二氯甲烷试剂边搅拌样品。再静置72 h,直至二氯甲烷挥发完全,将样品装入反应釜中加热,加热过程中温度尽量与地层温度一致,同时保证混入的烃不会过多挥发。加热过程中温度尽量与地层温度一致,同时保证混入的烃不会过多挥发进入管道等发生损失,选定实验温度为80℃,加热恒温8 h。将样品分成两份,一份进行热解实验,另一份用于 *TOC* 测定。

矿物与原油混合实验中,混合矿物为单矿物按一定比例混合所得。选用的3种主要矿物分别为蒙脱石、伊利石和碳酸钙。混合矿物质量比例为蒙脱石:伊利石:碳酸钙=9:21:20。其中矿物粒径细于80目。

原油选用实际原油样品:饱和烃占43.49%,芳烃占17.78%,非烃占17.46%,沥青质占6.98%。矿物及原油比例如表1所示。

三元抽提残渣与原油/烷烃混合实验中,将页岩粉碎至粒度小于80目,首先用氯仿抽提,然后再以苯、甲醇和丙酮按一定比例进行三元抽提,去除页岩内部的烃类及可溶有机组分,页岩经三元抽提后的残渣主要含矿物和干酪根。三元抽提残渣共有2个样品,分别来自东营凹陷沙三段和沙四段,其三元抽提残渣的热解参数及 *TOC*、混入原油及烷烃的量见表1。选用的原油与混合矿物+油实验相同,烷烃选用正构烷烃 C_{20} , C_{21} , C_{22} , C_{24} , C_{28} , C_{32} 和 C_{36} 共7个组分。

1.1.2 实验结果及讨论

由于混合矿物均为纯矿物,无生烃母质,所以该系列实验的热解曲线信号均为混入原油的信号。从混合矿物+油的热解曲线(图1)可以看出:原油的热解曲线温度范围较宽,从300℃到600℃,均有烃类产出,即使是温度高达600℃,仍有一定的残留烃存在。仅从热解 S_1 (300℃恒温3 min热解产物量)是无法准确定量含油量的,即使是热解温度到达450℃,也还有大部分的原油未能热解产出。

在混合矿物+油的实验中(1-1-1至1-1-6),混入不同原油量后的热解参数及 *TOC* 见表2。由于原油的混入,导致混合矿物+油具有一定的 *TOC*,随着混入原油量的增加,样品的 *TOC* 值增加,热解参数 S_1 和 S_2 均显著提高,并且具有一定的氢指数($HI, HI=S_2/TOC \times 100 \text{ mg/g}$),该指数也随着 *TOC* 的增加呈上升趋势(表2)。

在热解曲线上(图1),混入混合矿物中的原油热解信号除了 S_1 峰外,较大部分进入了常规的 S_2 峰, S_1 和 S_2

表1 混合矿物/页岩抽提残渣+油/烷烃热解实验基础信息

Table 1 Basic information about the Rock-Eval pyrolysis experiments on mixed minerals/post-extraction shale residues along with oil/alkanes

实验系列	样品名称	固体重量/g					原油(正构烷烃)质量/g						
		蒙脱石	伊利石	碳酸钙	总质量	原油	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{24}	C_{28}	C_{32}	C_{36}
1-1-1	混合矿物+油	9	21	20	50	0.020 3	—	—	—	—	—	—	—
1-1-2	混合矿物+油	9	21	20	50	0.059 2	—	—	—	—	—	—	—
1-1-3	混合矿物+油	9	21	20	50	0.105 4	—	—	—	—	—	—	—
1-1-4	混合矿物+油	9	21	20	50	0.250 1	—	—	—	—	—	—	—
1-1-5	混合矿物+油	9	21	20	50	0.505 5	—	—	—	—	—	—	—
1-1-6	混合矿物+油	9	21	20	50	1.007 1	—	—	—	—	—	—	—
1-2-1	沙三段页岩抽提残渣+油	—	—	—	40	0.326 2	—	—	—	—	—	—	—
1-2-2	沙三段页岩抽提残渣+烷烃	—	—	—	40	—	0.051 4	0.046 6	0.059 8	0.048 5	0.048 4	0.053 2	0.044 6
1-3-1	沙四段页岩抽提残渣+油	—	—	—	40	0.364 5	—	—	—	—	—	—	—
1-3-2	沙四段页岩抽提残渣+烷烃	—	—	—	40	—	0.046 5	0.059	0.053	0.058 5	0.059 2	0.048	0.049

注:表中的“—”为无此数据。混合过程及混合后均有原油及烷烃的损失,实际含油量以实际测试数据为准。

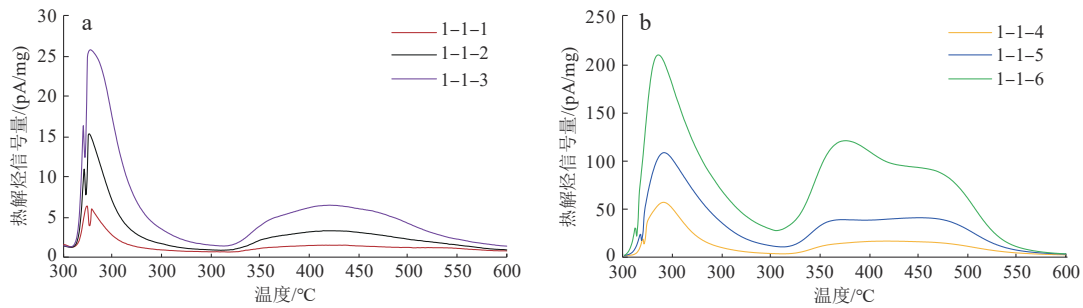


图1 混合矿物+油热解曲线

Fig. 1 Pyrolysis curves of mixed minerals and oil

a. 1-1-1, 1-1-2和1-1-3热解曲线; b. 1-1-4, 1-1-5和1-1-6热解曲线

表2 矿物/页岩抽提残渣混油/烷烃热解实验结果

Table 2 Experimental results of pyrolysis of minerals/post-extraction shale residues mixed with oil/alkanes

实验 系列	样品名称	混油/烷烃后参数							混油/烷烃前参数					
		热解 S_1 / (mg/g)	热解 S_2 / (mg/g)	T_{max} / °C	TOC/ %	OSI/ (mg/g)	HI/ (mg/g)	PI	热解 S_1 / (mg/g)	热解 S_2 / (mg/g)	T_{max} / °C	TOC/ %	OSI/ (mg/g)	HI/ (mg/g)
1-1-1	混合矿物+油	0.04	0.04	358	0.05	80	80	0.50	—	—	—	—	—	—
1-1-2	混合矿物+油	0.11	0.10	359	0.1	110	100	0.52	—	—	—	—	—	—
1-1-3	混合矿物+油	0.25	0.22	364	0.13	192	169	0.53	—	—	—	—	—	—
1-1-4	混合矿物+油	0.65	0.63	364	0.24	271	263	0.51	—	—	—	—	—	—
1-1-5	混合矿物+油	1.58	1.64	394	0.47	336	349	0.49	—	—	—	—	—	—
1-1-6	混合矿物+油	3.11	4.16	319	0.90	346	462	0.43	—	—	—	—	—	—
1-2-1	沙三段页岩抽提残渣+油	1.18	18.80	443	3.18	37	591	0.06	0.05	17.06	443	2.78	2	614
1-2-2	沙三段页岩抽提残渣+烷烃	5.68	20.09	442	3.48	163	577	0.22	0.05	17.06	443	2.78	2	614
1-3-1	沙四段页岩抽提残渣+油	1.49	12.44	444	2.31	65	539	0.11	0.06	9.02	445	1.89	3	477
1-3-2	沙四段页岩抽提残渣+烷烃	6.13	13.42	446	2.64	232	508	0.31	0.06	9.02	445	1.89	3	477

注:表中的“—”为无此数据。

较为接近,比值为0.74~1.13。不同混入原油量下,PI值为0.43~0.53。混入原油后OSI值为80~360 mg/g,OSI值的大小与混入原油的量有关,混入原油量越多(以TOC计),OSI值越高。混入混合矿物中的原油热解 S_2 峰温 T_{max} 值变化较大,但整体较低,为319~396 °C,明显低于一般页岩中干酪根的热解 T_{max} 值。

根据混合矿物+油的热解实验可以推测,在不含有机质或贫有机质的岩石中,如果混入外来原油或混入附近富有机质纹层中排出的油,则其一般具有较高的PI值(或 S_1/S_2)及较高的OSI值,并具有较高的 T_{max} 值。

页岩抽提残渣+油/烷烃热解曲线如图2所示,其热解曲线中除了包含油/烷烃的热解信号外,还包含页岩抽提残渣中的干酪根热解信号,而从页岩抽提残渣+油/烷烃热解信号中扣除页岩抽提残渣(主要是干酪根)的热解信号,即可得到虚拟的混入原油/烷烃热解曲线(图3)。

从页岩抽提残渣+油/烷烃热解曲线与抽提残渣热解曲线对比(图2)可以看出,由于原油或烷烃的混入,页岩抽提残渣中的热解信号总量明显增加,在300~

500 °C均有显著增加,尤其在450 °C前增加最明显,对应的虚拟混入原油/烷烃热解信号(图3)中原油/烷烃在500 °C之前,均有明显的原油/烷烃热解信号。沙三段页岩残渣+油/烷烃中油/烷烃的热解信号主要在500 °C以下出现,而沙四段页岩残渣+油/烷烃中油/烷烃的热解信号主要在550 °C以下出现,两者的差异可能与岩石无机矿物组成有关。

总体上,混入的原油/烷烃的热解信号主峰温度整体低于页岩抽提残渣热解 S_2 的主峰温度。较低温度时,热解信号以原油/烷烃为主,而温度较高时,热解信号以干酪根热解信号为主,但两者的叠合温度区间较大。据此认为:在实际含油的页岩中,很难利用一确定的热解温度划分热解页岩产物中的滞留油和干酪根的热解烃量。即使把滞留油与干酪根热解烃的划分界限温度定于400 °C,其热解滞留油量也明显要低于实际的滞留油量(图2,图3),并且此温度下获得的烃信号中已经包含了部分干酪根热解烃信号^[15-16,19](图2)。

页岩抽提残渣混油/烷烃前、后的地化参数如表2所示。在混入原油/烷烃前,岩抽提残渣的热解 S_1 和OSI值均极低。而混入原油/烷烃后,TOC、热解 S_1 、热

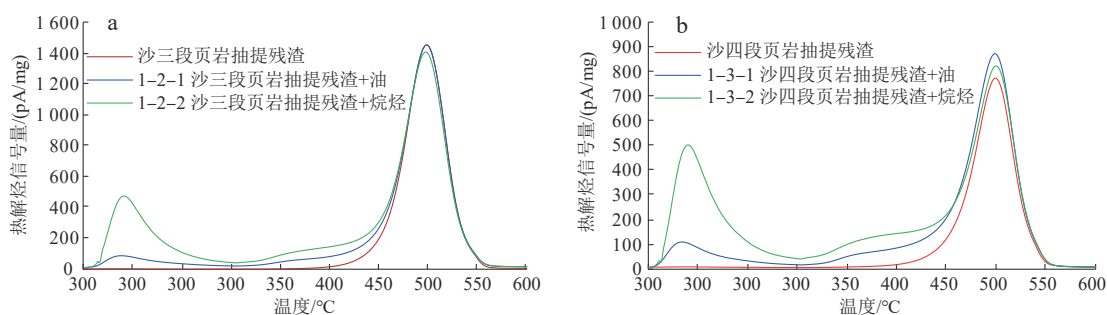


图2 页岩抽提残渣及页岩抽提残渣+油/烷烃热解曲线

Fig. 2 Pyrolysis curves of post-extraction shale residues and post-extraction shale residues mixed with crude oil/alkanes

a. 沙三段页岩抽提残渣及残渣混油/烷烃热解曲线; b. 沙四段页岩抽提残渣及残渣混油/烷烃热解曲线

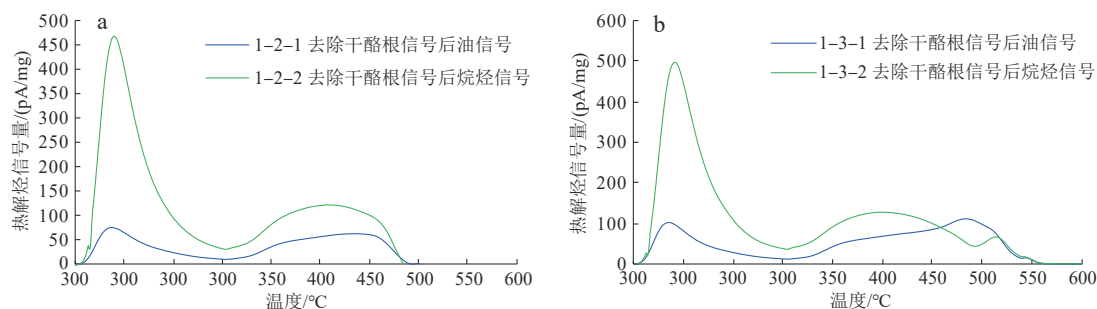


图3 页岩抽提残渣+油/烷烃中油/烷烃虚拟热解曲线

Fig. 3 Virtual pyrolysis curves of oil/alkanes mixed in post-extraction shale residues

a. 混入沙三段页岩抽提残渣中油/烷烃的虚拟热解曲线; b. 混入沙四段页岩抽提残渣中油/烷烃的虚拟热解曲线

解 S_2 、 PI 和 OSI 值具有一定程度的增加,表征富集可动性的参数 OSI 及 PI 值增加明显, OSI 值可达232 mg/g, PI 值可达0.31。但由于页岩抽提残渣本身具有相对较高的 TOC 和热解 S_2 值,加之混入的原油/烷烃会部分增加 TOC 测试值,因此和混合矿物+油数据相比较,在混油量相近(热解 S_1 相近)的情况下,页岩抽提残渣+油/烷烃的 OSI 、 S_1/S_2 和 PI 值明显较低。由此认为,在富有机质页岩中油的富集可导致 OSI 值及 PI 值的正异常,但含油量相同的情况下,富有机质页岩 OSI 值、 PI 值的正异常现象明显要弱于贫有机质页岩。

混入原油/烷烃前、后页岩抽提残渣的热解 T_{max} 值变化较小,在 $-1 \sim 1^\circ\text{C}$ 。可能原因是本次实验选用的原油/烷烃类型单一,或样本数量较少,并且页岩抽提残渣本身具有较高的 S_2 ,所混入的原油/烷烃在 T_{max} 附近的热解信号量较低,对热解 S_2 峰值温度影响较小,未造成热解 S_2 峰的明显前后偏移。

1.2 页岩二氯甲烷抽提前、后热解实验

1.2.1 实验方法及样品

将新鲜的页岩样品粉碎至40~60目,再分为二份,一份直接进行热解分析和 TOC 测试,另一份以二

氯甲烷试剂进行索式抽提,去除页岩中的滞留油组分,抽提时间为72 h,再进行热解分析和 TOC 测试。根据热解前、后各个参数变化分析油富集对页岩热解参数的影响。本次样品选用济阳坳陷东营凹陷的F184井沙四上亚段页岩样品,深度在3 462.8~3 595.9 m,镜质体反射率(R_o)约为0.75%。样品的 TOC 为1.82%~2.93%, S_1 为0.98~2.80 mg/g, S_2 为3.08~5.02 mg/g, T_{max} 数值变化较大,为362~459 $^\circ\text{C}$, PI 为0.19~0.38, OSI 值为41~134 mg/g(表3)。勘探实践证实该系列页岩样品所在井段具有页岩油产出能力。

1.2.2 实验结果及讨论

F184井页岩样品抽提前后热解曲线和参数见图4和表3,而从原始样品热解曲线信号中扣除抽提后样品的热解信号量,获得页岩中滞留油的虚拟热解曲线(图5)和滞留油的虚拟热解参数(表4)。由于样品颗粒相对较大(40~60目),因此二氯甲烷抽提后的页岩样品热解具有一定的热解 S_1 ,在0.06~0.29 mg/g。从试剂抽提前、后的热解曲线图(图4)和地化数据(表3)可以看出,该系列样品均具有较高的含油量,除了7号和8号样品外,样品的含油量(以抽提前、后的生烃潜量差值 ΔP_g 计, P_g 为生烃潜量, $P_g=S_1+S_2$)均大于干酪根的

表3 济阳坳陷东营凹陷F184井页岩二氯甲烷抽提前、后地化数据

Table 3 Geochemical data of shale samples from well F184 in the Dongying Sag, Jiyang Depression before and after dichloromethane extraction

样品 编号	深度/m	原始样品							抽提后样品					$\Delta T_{\max}/$ °C	$\Delta TOC/$ %	$\Delta P_g/$ (mg/g)
		$TOC/$ %	$S_1/$ (mg/g)	$S_2/$ (mg/g)	$T_{\max}/$ °C	$HI/$ (mg/g)	PI	$OSI/$ (mg/g)	$TOC_{EX}/$ %	$S_{1EX}/$ (mg/g)	$S_{2EX}/$ (mg/g)	$T_{\max EX}/$ °C	$HI_{EX}/$ (mg/g)			
1	3 462.83	1.51	0.98	3.08	450	203	0.24	65	1.35	0.06	1.66	454	123	-4	0.17	2.34
2	3 466.47	1.61	1.44	3.16	453	196	0.31	89	1.29	0.09	1.47	458	114	-5	0.33	3.04
3	3 567.95	1.46	1.26	3.64	443	249	0.26	86	1.20	0.12	2.00	454	167	-11	0.26	2.78
4	3 590.38	1.64	2.20	4.33	441	263	0.34	134	1.27	0.08	1.51	457	119	-16	0.38	4.94
5	3 595.90	1.70	1.96	3.62	362	213	0.35	115	1.45	0.29	1.71	440	118	-78	0.25	3.58
6	3 535.30	1.62	1.71	3.51	452	216	0.33	105	1.39	0.22	1.90	452	137	0	0.23	3.10
7	3 591.15	1.78	1.22	3.31	458	186	0.27	68	1.64	0.29	2.24	458	136	0	0.14	2.00
8	3 584.17	2.93	1.20	5.02	459	172	0.19	41	2.38	0.11	3.57	455	150	4	0.55	2.54
9	3 544.30	2.13	2.80	4.53	456	212	0.38	131	2.00	0.21	1.84	450	92	6	0.14	5.28

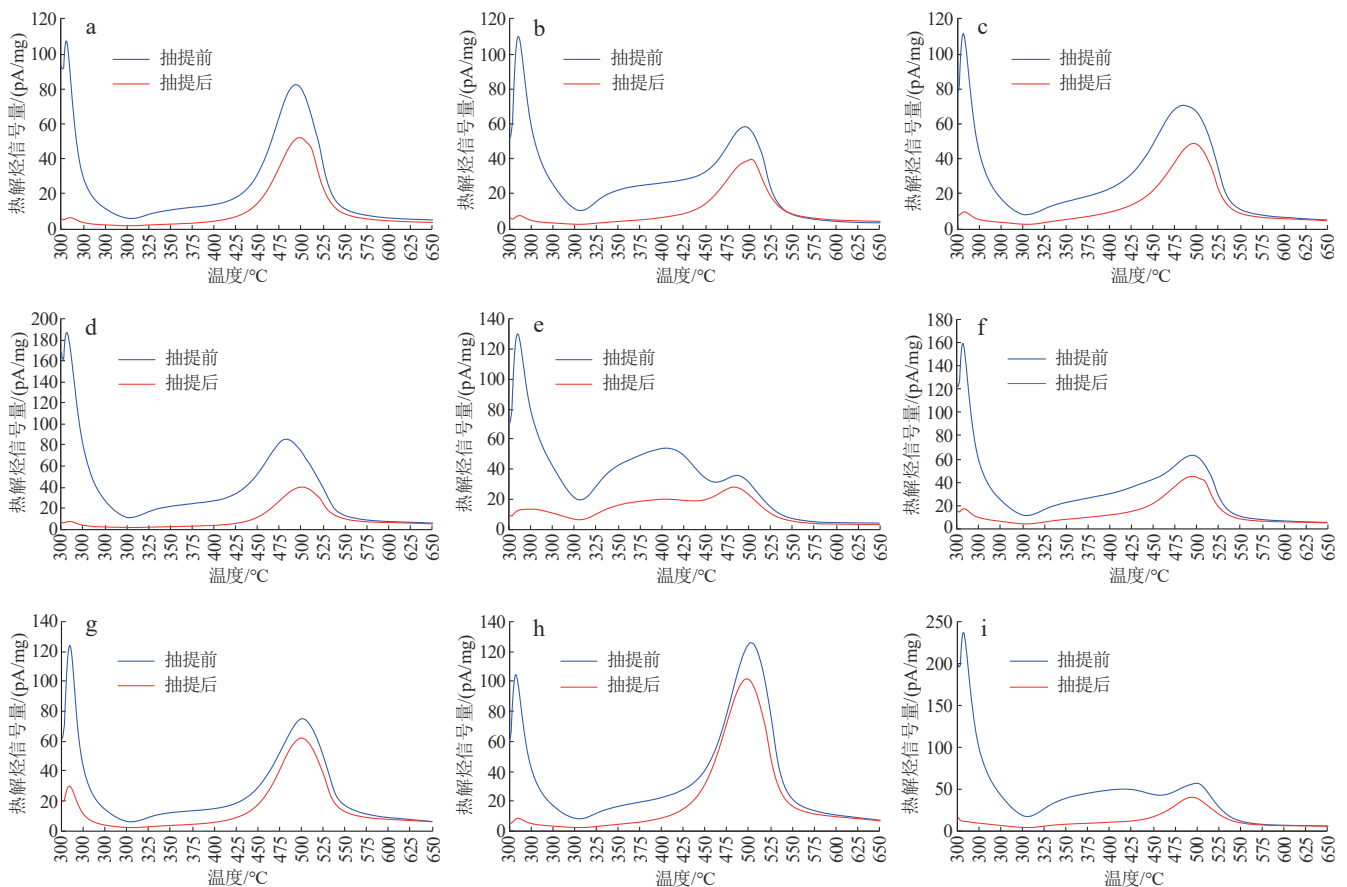


图4 抽提前、后页岩样品的热解曲线

Fig. 4 Pyrolysis curves of pre- and post-extraction shale samples

a. 1号样品; b. 2号样品; c. 3号样品; d. 4号样品; e. 5号样品; f. 6号样品; g. 7号样品; h. 8号样品; i. 9号样品

剩余生烃潜量(S_{2EX})。

F184井页岩中滞留油的热解产出温度范围较广, 在300~550 °C均能热解产出滞留油(图4, 图5), 而干酪根大多在450 °C时已开始快速裂解, 因此, 滞留油的热解曲线与剩余干酪根热解曲线会较大温度叠合的区

间, 页岩中的较大部分滞留油会进入岩石的热解 S_2 峰。页岩中滞留油的虚拟热解参数表明: 滞留原油的热解测试过程中, 滞留油进入 S_1 峰的量(S_{1-pseu})要低于进入 S_2 峰的量(S_{2-pseu}), 两者的比值(S_1/S_2)_{pseu}为0.61~0.96, 平均为0.80(表4)。由于滞留油大量进入热解 S_2 峰,

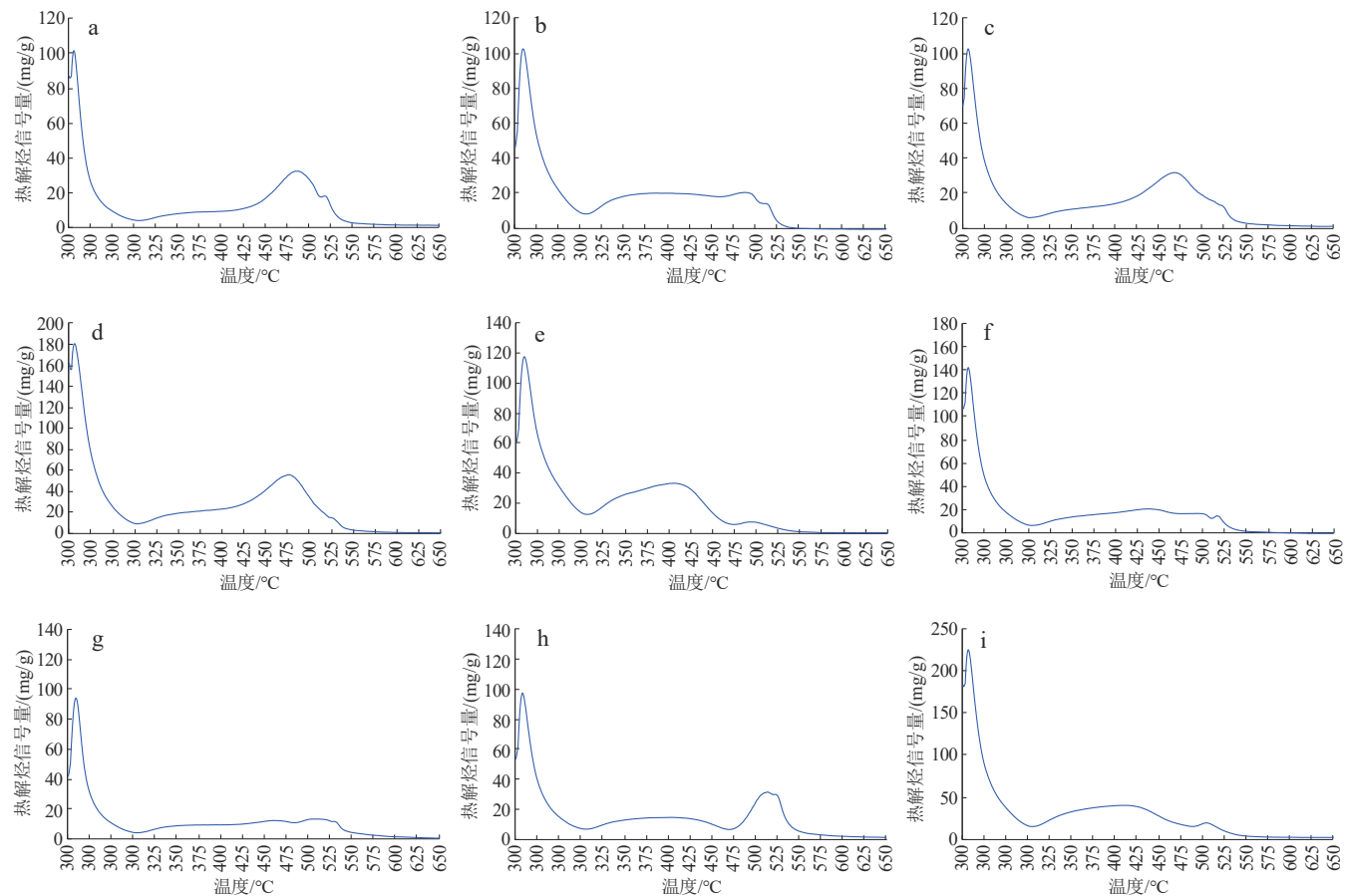


图5 页岩中所含油的虚拟热解曲线

Fig. 5 Virtual pyrolysis curves of oil in shale samples

a. 1号样品; b. 2号样品; c. 3号样品; d. 4号样品; e. 5号样品; f. 6号样品; g. 7号样品; h. 8号样品; i. 9号样品

表4 东营凹陷F184井页岩中油的虚拟热解参数

Table 4 Virtual pyrolysis parameters of oil in shale samples from well F184 in the Dongying Sag

样品编号	井深/m	$S_{1-pseu}/(mg/g)$	$S_{2-pseu}/(mg/g)$	$(S_1+S_2)_{pseu}/(mg/g)$	PI_{pseu}	$(S_1/S_2)_{pseu}$	$TOC_{pseu}/\%$	$OSI_{pseu}/(mg/g)$
1	3 462. 83	0. 89	1. 45	2. 34	0. 38	0. 61	0. 17	528
2	3 466. 47	1. 36	1. 68	3. 04	0. 45	0. 81	0. 33	417
3	3 567. 95	1. 12	1. 66	2. 78	0. 40	0. 68	0. 26	430
4	3 590. 38	2. 11	2. 83	4. 94	0. 43	0. 75	0. 38	560
5	3 595. 90	1. 67	1. 91	3. 58	0. 47	0. 87	0. 25	679
6	3 535. 30	1. 50	1. 60	3. 10	0. 48	0. 94	0. 23	644
7	3 591. 15	0. 91	1. 09	2. 00	0. 46	0. 84	0. 14	655
8	3 584. 17	1. 06	1. 48	2. 54	0. 42	0. 72	0. 55	194
9	3 544. 30	2. 58	2. 70	5. 28	0. 49	0. 96	0. 14	1 885

自然会影响岩石的热解曲线,包括 S_2 峰的形态、热解 S_2 和 T_{max} 等。

以抽提前、后 TOC 的差值($\Delta TOC=TOC-TOC_{ex}$)作为滞留油的虚拟 TOC 参数(TOC_{pseu}),F184井页岩中滞留油的具有较高的 PI 值(PI_{pseu}),较高的 OSI 值(OSI_{pseu}), PI 值为0.38~0.49,平均为0.44, OSI 值为194~1 885 mg/g,平均值为666 mg/g(表4)。上述数据表明,由于原油虚

拟热解参数具有较高的 PI 值和 OSI 值,因此,页岩内原油的富集(包括运移来原油和原地滞留原油)自然会造成页岩样品具有较高的 OSI 值和 PI 值。而对于贫有机质页岩,如果含有较多的原油,必然会出现更显著的 PI 、 S_1/S_2 和 OSI 值的高异常。

抽提前、后页岩的 T_{max} 变化有3种情况:①抽提后 T_{max} 明显增高,如1—5号样品, ΔT_{max} 变化范围为-4~

-78 ℃;②抽提前、后 $T_{\max}$ 基本无变化或变化较小,如6号和7号样品;③抽提后样品的 $T_{\max}$ 值不升反降,其原因可能为滞留油中某种重组分含量较高,或受岩石样品的吸附作用较强,导致重组分热解产出所需的温度高于干酪根的热解峰值温度,而有机质试剂抽提出这些组分后, $T_{\max}$ 反而降低(表3)。抽提前、后 $T_{\max}$ 的变化情况基本与文献[10,15-17,19]中报导一致,即有机质试剂抽提前、后的 $T_{\max}$ 增加、降低或不变现象都存在,但总体上,大多数含油的页岩样品,试剂抽提之后 $T_{\max}$ 均会有所增加。即对大多数页岩样品来说,页岩内部油的富集会导致 $T_{\max}$ 出一定程度的负异常。

2 国内外页岩油富集可动性地化参数特征

2.1 威利斯顿盆地 Sanish 油田 Bakken 组页岩油

威利斯顿盆地上、下 Bakken 段页岩为世界级著名富有机质页岩,中 Bakken 段发育贫有机质致密储层,为主要的产油段,部分地区的上 Bakken 段富有机质页岩也具有较好的产能,如 Elm Coulee, Antelope 和 Bicentennial 等油田。本次选取位于北达科他州的 Sanish 油田 Braaflat 11-11H 井页岩,研究其页岩油富集及可动性的地球化学参数特征。得到的地球化学数据表明 Sanish 和 Parshall 油田中 Bakken 段产出的油中,有上、下 Bakken 段富有机质页岩中油的产出贡献,如 Jarvie 等利用轻烃数据证实:Parshall 油田中 Bakken 段产出油中有上、下 Bakken 段富有机质页岩中油的产出贡献,中 Bakken 段压裂需要的破裂压力梯度较高,高于上、下 Bakken 段页岩,压裂过程中导致部分井上、下 Bakken 段页岩形成裂缝,油通过裂缝进入中 Bakken 段水平井而产出^[1]。

Braaflat 11-11H 井上、下 Bakken 段页岩为黑色页岩,中 Bakken 段主要为白云岩和白云质粉砂岩。上、下 Bakken 段页岩碳酸盐含量较低,上 Bakken 段页岩碳酸盐含量为 0.99 % ~ 14.91 %,平均值为 7.17 %,下 Bakken 段页岩碳酸盐含量为 1.93 % ~ 12.59 %,平均值为 5.37 %;中 Bakken 段地层碳酸盐含量较高,为 24.28 ~ 61.65 %,平均值为 39.89 %。上 Bakken 段页岩 TOC 为 4.49 % ~ 19.10 %,平均值为 14.87 %,下 Bakken 段页岩 TOC 为 1.90 % ~ 29.50 %,平均值为 14.98 %,中 Bakken 段储层 TOC 为 0.17 % ~ 0.77 %,平均值为 0.46 %。根据热解参数 $T_{\max}$ 值计算 Braaflat 11-11H 井上、下巴肯段页岩的等效 R_o 在 0.53 % ~

0.72 %,平均值为 0.61 %^[1]。

Braaflat 11-11H 井上、下 Bakken 段页岩的 OSI 值在 41 ~ 134 mg/g,平均值为 66 mg/g,总体上具有随 TOC 增加而降低的趋势,但当 TOC 大于 15 % 时,基本趋于稳定(图 6a, b)。中 Bakken 段 OSI 值远高于上、下 Bakken 段页岩,在 402 ~ 793 mg/g,平均值为 580 mg/g,并且,总体上具有随 TOC 增加而增加的趋势(图 6c),表明有机质主要来源于原油的充注,其充注油量越多,TOC 越高,OSI 值也越高。

在 S_1 与 TOC 关系图上,中 Bakken 段与上、下 Bakken 段页岩不同,中 Bakken 段的 S_1 与 TOC 关系的斜率明显高于上、下 Bakken 页岩(图 6d, e),也表明 TOC 主要来自于充注原油中的碳。中 Bakken 段页岩的 PI 值为 0.73 ~ 0.84,平均为 0.78,表明其有机质相对较轻,明显高于上、下 Bakken 段页岩。上、下 Bakken 页岩的 PI 值为 0.03 ~ 0.33,平均值为 0.13,并且具有随着 TOC 增加而降低的趋势,当 TOC 大于 8 % 时,PI 逐渐趋于稳定值(图 6f)。中 Bakken 段 $T_{\max}$ 值变化范围较大,在 416 ~ 434 ℃,整体低于上、下 Bakken 段页岩(427 ~ 438 ℃),上、下 Bakken 段组页岩的 $T_{\max}$ 变化范围相对较小(图 6g)。

总体上,从高 TOC 页岩至低 TOC 页岩再至中 Bakken 段贫有机质段,具有 OSI 和 PI 升高、 $T_{\max}$ 降低的变化趋势,并且 OSI、PI 和 $T_{\max}$ 具有协同的变化趋势(图 6f—h)。表现出相对富有机质页岩中生成的油向相对贫有机质页岩、贫有机质中 Bakken 段中运移富集特点。贫有机质段和相对贫有机质页岩接受富集的原油后,OSI 升高、PI(或 S_1/S_2)较高、 $T_{\max}$ 较低,而相对富有机质页岩中的油部分排出后,则保持 OSI 值、PI 值和 $T_{\max}$ 值相对稳定。因此根据 OSI 的正异常、PI(或 S_1/S_2)的正异常及 $T_{\max}$ 的负异常可以作为页岩油富集的指示指标。

根据 Jarvie 的文献^[1],Sanish 和 Parshall 油田的上 Bakken 段富有机质页岩中油具有产出贡献,即具有可动性。由于页岩中的油均已满足了自身吸附^[1-2],并且具有排烃能力,而 TOC 越高,表征游离油量的 S_1 也越高(图 6d),富有机质页岩应更具有产出潜力。因此应以富有机质页岩相对稳定的 OSI 值评价页岩中油的整体可动性。OSI 与 TOC 关系图中随 TOC 变化稳定段的 OSI 值约为 65 mg/g,该稳定段页岩中油均具有可动性,因此本井的页岩油可动下限应低于 65 mg/g。65 mg/g 的 OSI 值可以作为同样地质条件的页岩中油可动性保守评价指标,而对应的 PI 值可动性指标则为 0.12。

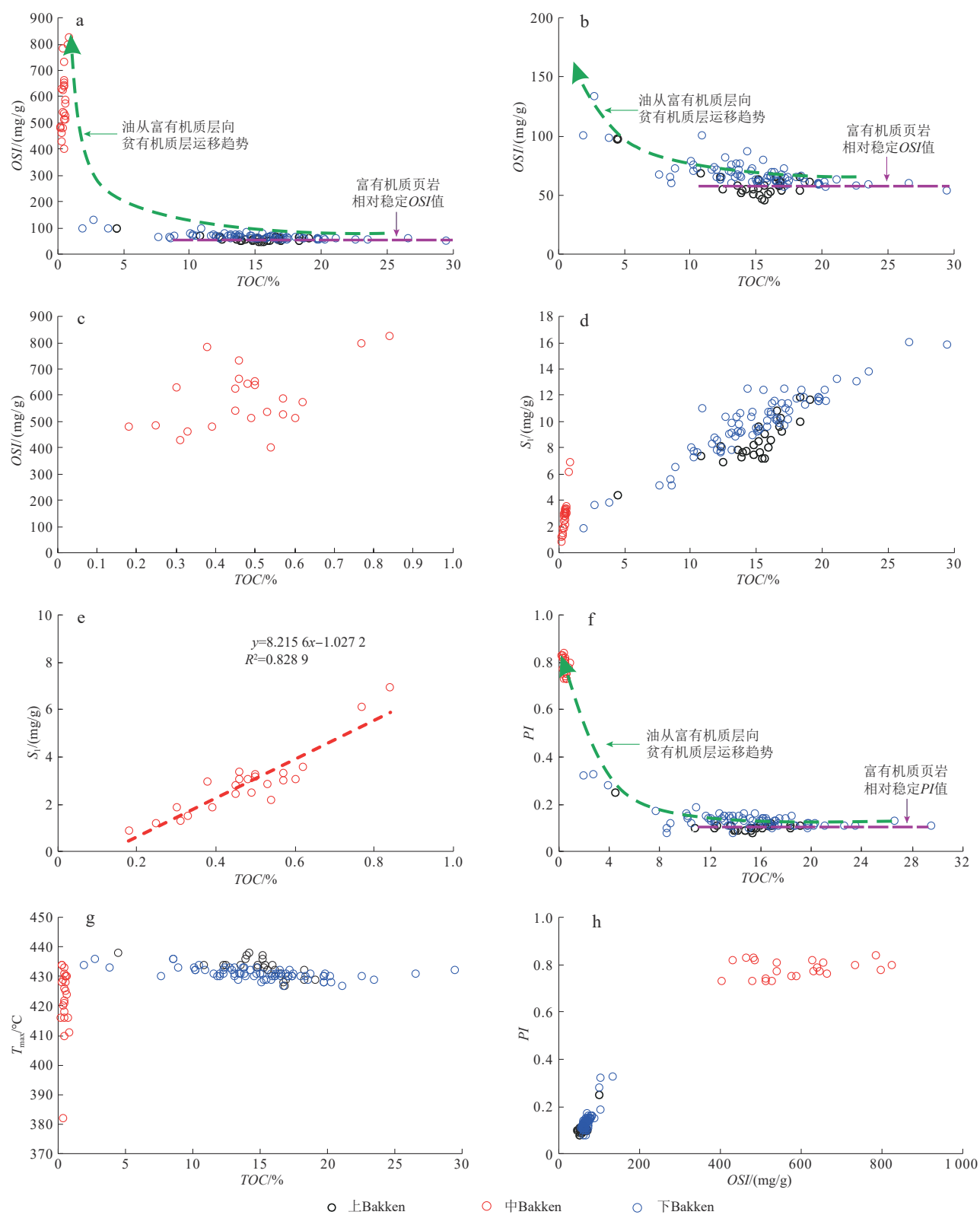


图6 威利斯顿盆地 Sanish 油田 Braaflat 11-11H 井 Bakken 组页岩地球化学参数异常 (数据来源于 Jarvie 等^[1])

Fig. 6 Plots showing the geochemical parameter anomalies of shales in the Bakken Formation in well Braaflat 11-11H in the Sanish oilfield, Williston Basin (data sourced from Jarvie et al^[1])

a. OSI 与 TOC 关系; b. OSI 与 TOC 关系 (图 a 纵坐标的局部放大); c. OSI 与 TOC 关系 (图 a 横坐标的局部放大); d. S_1 与 TOC 关系; e. S_1 与 TOC 关系 (图 d 的局部放大); f. PI 与 TOC 关系; g. T_{max} 与 TOC 关系; h. PI 与 OSI 关系

2.2 济阳坳陷BYP5井沙三下亚段页岩油

BYP5井位于济阳坳陷沾化凹陷的渤南洼陷,为一高产水平页岩油井,生产层位为古近系沙河街组沙三下亚段,其水平段长度1 059 m,峰值日产油85.67 t,日产气 $7.39 \times 10^4 \text{ m}^3$,已累产油气当量 $4.02 \times 10^4 \text{ t}$ (截至2023年11月12日),具有很好的产能条件。

该井沙三下亚段以富有机质纹层状/层状页岩为主,包括少量块状泥岩。黏矿物组成以碳酸盐矿物、陆源碎屑(石英和长石)和黏土矿物为主,含有少量的黄铁矿及石膏等其他矿物。整体上其碳酸盐含量最高,约占16.0%~81.0%,平均55.1%,以方解石为主;陆

源碎屑含量次之,约占13.0%~48.0%,平均24.5%,以石英为主;黏土矿物含量约占4.0%~45.0%,平均17.8%。总体上,BYP5井沙三下亚段页岩具有明显的富碳酸盐页岩的特征。生产井段的页岩有机质类型为I-II₁型,以I型为主, R_o 为1.10%,处于生轻质油-凝析气阶段^[18,20]。

在钻井现场对新鲜的页岩岩屑、岩心样品进行TOC及热解测试,测试结果表明:BYP5沙三下亚页岩的OSI在32.2~212.5 mg/g,平均值为61.0 mg/g。实测点仅有3个数据点的OSI高于100 mg/g外,其余样品的OSI均低于100 mg/g(图7a)。

OSI较高的样品其TOC整体较低(<3%),并且具

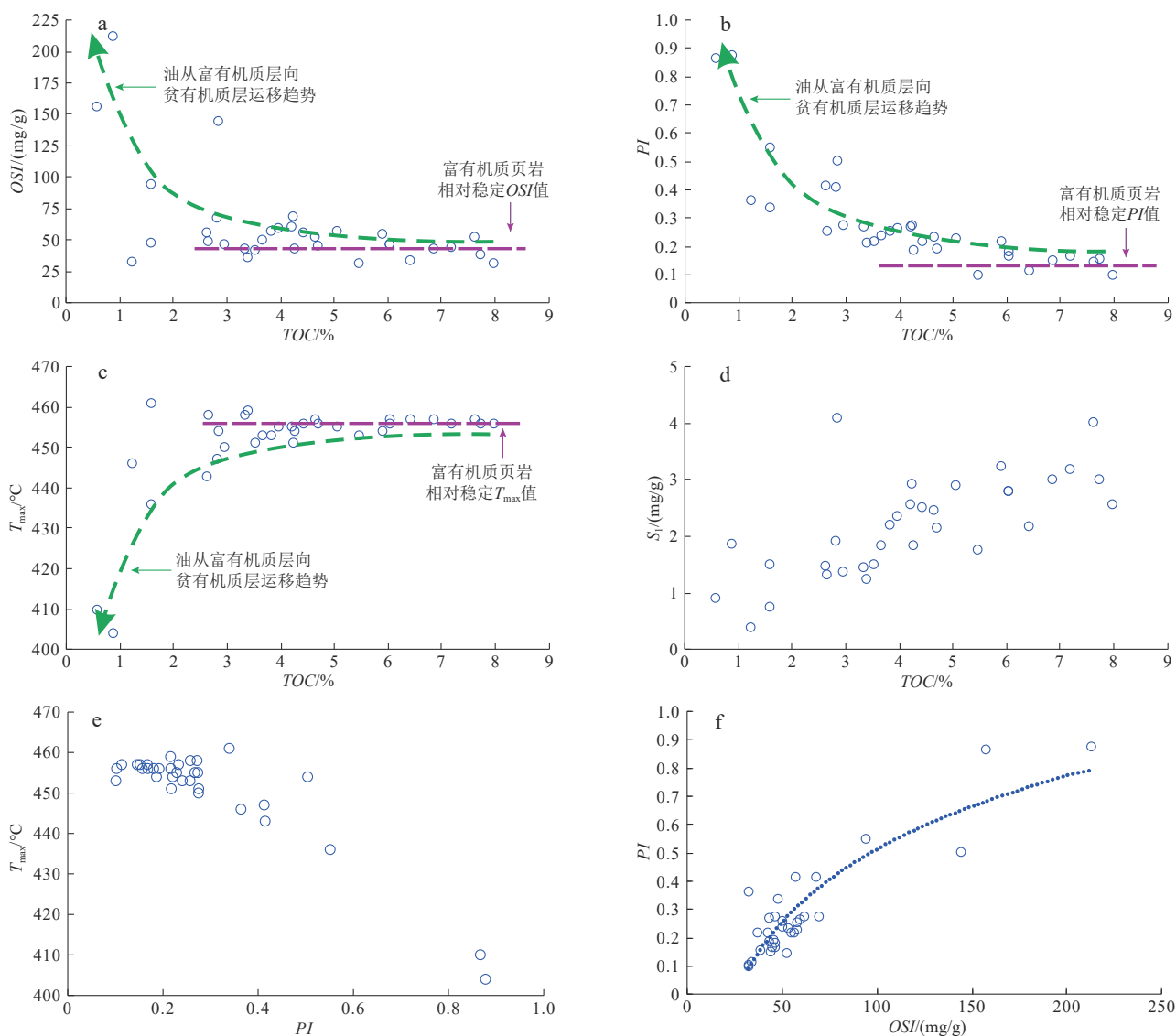


图7 济阳坳陷渤南洼陷BYP5井沙三下亚段页岩地球化学参数异常

Fig. 7 Plots showing the geochemical parameter anomalies of shales in the lower submember of the 3rd member of the Shahejie Formation in well BYP5 in the Bonan Sub-sag, Jiyang Depression

a. OSI与TOC关系;b. PI与TOC关系;c. T_{max} 与TOC关系;d. S_1 与TOC关系;e. T_{max} 与PI关系;f. PI与OSI关系

有随着 TOC 降低而明显增加的趋势,表明其部分样品中包含着微运移调整来的原油,层内相对富有机质页岩中的部分原油微运移调整至相对贫有机质页岩,导致相对贫有机质页岩具有异常高的 OSI 值(图 7a)、异常高的 PI 值(图 7b)和异常低的 T_{max} 值(图 7c)。从数量上看, TOC 大于 3 % 的页岩样品是该段页岩的主体,而作为主体的页岩的 OSI 均较低,并且随 TOC 变化而变化较小,趋于稳定数值,稳定段 OSI 平均值为 48 mg/g。而 S_1 与 TOC 关系也表明,随着 TOC 的增加, S_1 总体上明显增高(图 7d),高 TOC 的样品具有更好的含油性及可动潜力,应该为页岩油产出的主要贡献者。因此,应将相对较高 TOC 样品相对稳定的 OSI 值用于评价该页岩段的可动性。据此认为,该井沙三下亚段的页岩油可动的 OSI 值下限应该低于 50 mg/g。此数值远低于传统认为的 OSI 可动性界限值 70 ~ 100 mg/g。

从页岩的 T_{max} 与 PI 关系(图 7e)、 PI 与 OSI 关系(图 7f)可以看出, T_{max} 、 PI 和 OSI 的异常具有明显的相关性,可以以三者的数值异常现象判识页岩油的富集及可动性。 PI 与 OSI 具有明显的正相关性,因此,也可以用 PI 值判识页岩油可动性,保守估计,该井沙三下亚段 PI 大于 0.15 的页岩中的油应该具有可动性。BYP5 沙三下亚段页岩原油为高成熟度富碳酸盐页岩中页岩油的一种典型,而 $OSI > 50$ mg/g, $PI > 0.15$, 可以作为高成熟度纹层/层状富碳酸盐页岩中油可动性评价的借鉴指标。

2.3 济阳坳陷 FYP1 井沙四上亚段页岩油

FYP1 井位于济阳坳陷东营凹陷的博兴洼陷,为一高产水平页岩油井,生产层位为古近系沙河街组沙四上亚段,其水平段长度 1 716 m,试油峰值日产油 171 t,日产气 14 491 m³,已累产油气当量 2.19×10⁴ t(截至 2023 年 11 月 12 日),具有很好的页岩油产能条件。

FYP1 井沙四上亚段主要为富有机质纹层状/层状页岩。取心段测试的页岩主要矿物矿物组成中,总体上碳酸盐含量最高,为 16.0 % ~ 89.0 %,平均值为 62.2 %,以方解石为主;陆源碎屑含量次之,为 6.0 % ~ 68.0 %,平均值为 22.1 %,以石英为主。黏土矿物含量最低为 3.0 % ~ 32.0 %,平均值为 13.5 %;具有明显的富碳酸盐页岩的特征。页岩有机质类型为 I - II₁ 型,以 I 型为主, R_o 为 0.75 %,处于成熟生油窗内大量生油阶段。

FYP1 井沙四上亚段页岩的 OSI 值分布范围为 31 ~ 305 mg/g,平均值为 114 mg/g。总体上,具有随着 TOC 增加而降低的趋势, OSI 大于 100 mg/g 的页岩为有

机质丰度相对较低($TOC < 3$ %)的页岩,对于 TOC 大于 1 % 的样品,其 OSI 值总体低于 100 mg/g(图 8a)。

页岩 S_1 整体上大于 1 mg/g,并且与 TOC 无明显的相关性(TOC 较低的页岩,也可具有较高的 S_1 值),表明页岩内发生了明显的油气的微运移调整,页岩整体含油(图 8b)。 PI 与 TOC 关系及 T_{max} 与 TOC 关系,也表明了页岩内原油的富集及原油的微运移调整作用:相对富有机质页岩中油在生烃增压及油分子浓度差异作用下向相对贫有机质运移调整,相对贫有机质页岩接收相对富有机质页岩中的油后,表现出明显的 OSI 值正异常、 PI 正异常和 T_{max} 负异常, TOC 越低,其异常越明显(图 8c,d)。富有机质页岩中的油向相对贫有机质页岩微运移调整后,导致本身 S_1 值降低,并具有较低的 OSI 值。页岩内存在的明显的原油的微运移调整作用也表明:相对富有机质页岩中的油不仅满足了页岩本身吸附(包有机质及无机矿物的吸附),而且也应具有较好的可动潜力。因此,应以相对富有机质页岩的相对稳定 OSI 值来评价页岩油的可动潜力。本次以图 8a 中 TOC 大于 1 % 的样品相对稳定的 OSI 低值(OSI 最低值的包络线)评价可动性,该值大约为 50 mg/g。从该井的产能情况及地化分析资料推测,该井沙四上亚段 OSI 为 50 mg/g 的页岩即具有可动潜力。 OSI 大于 50 mg/g 可作为该区沙四上亚段富有机质纹层/层状富碳酸盐页岩的可动性评价指标。

该井页岩的 T_{max} 、 PI 和 OSI 值的异常具有明显的相关性(图 8e,f),可以根据三者的数值异常现象判识页岩油的富集及可动性。也可以用 PI 值判识页岩油可动性,保守估计,该区沙四上亚段 PI 大于 0.15 的页岩中的油应该具有可动性。

2.4 济阳坳陷 N55-X4 井沙四上亚段页岩油

N55-X4 井位于济阳坳陷东营凹陷的牛庄洼陷,本区域附近多口页岩油井生产,并获得高产油流,其中 N55 井直井压裂,压裂段长 198 m,最高峰值日产油 69.6 t。本次选取与油流井的同层段(沙四上亚段)页岩,以实测数据分析页岩油富集可动的地球化学参数异常现象(图 9)。

本区邻近井同层位页岩测试的主要矿物组成中,总体上碳酸盐含量最高,为 3.0 % ~ 89.0 %,平均值为 50.1 %;以方解石为主;陆源碎屑矿物含量次之,为 5.0 % ~ 56.0 %,平均值为 26.0 %,以石英为主;黏土矿物含量为 5.0 % ~ 50.0 %,平均值为 20.9 %。N55-X4 井的页岩干酪根类型为 I - II₁ 型,以 I 型为主, R_o 平均为 0.81 %,处于成熟生油窗内大量生油阶段。

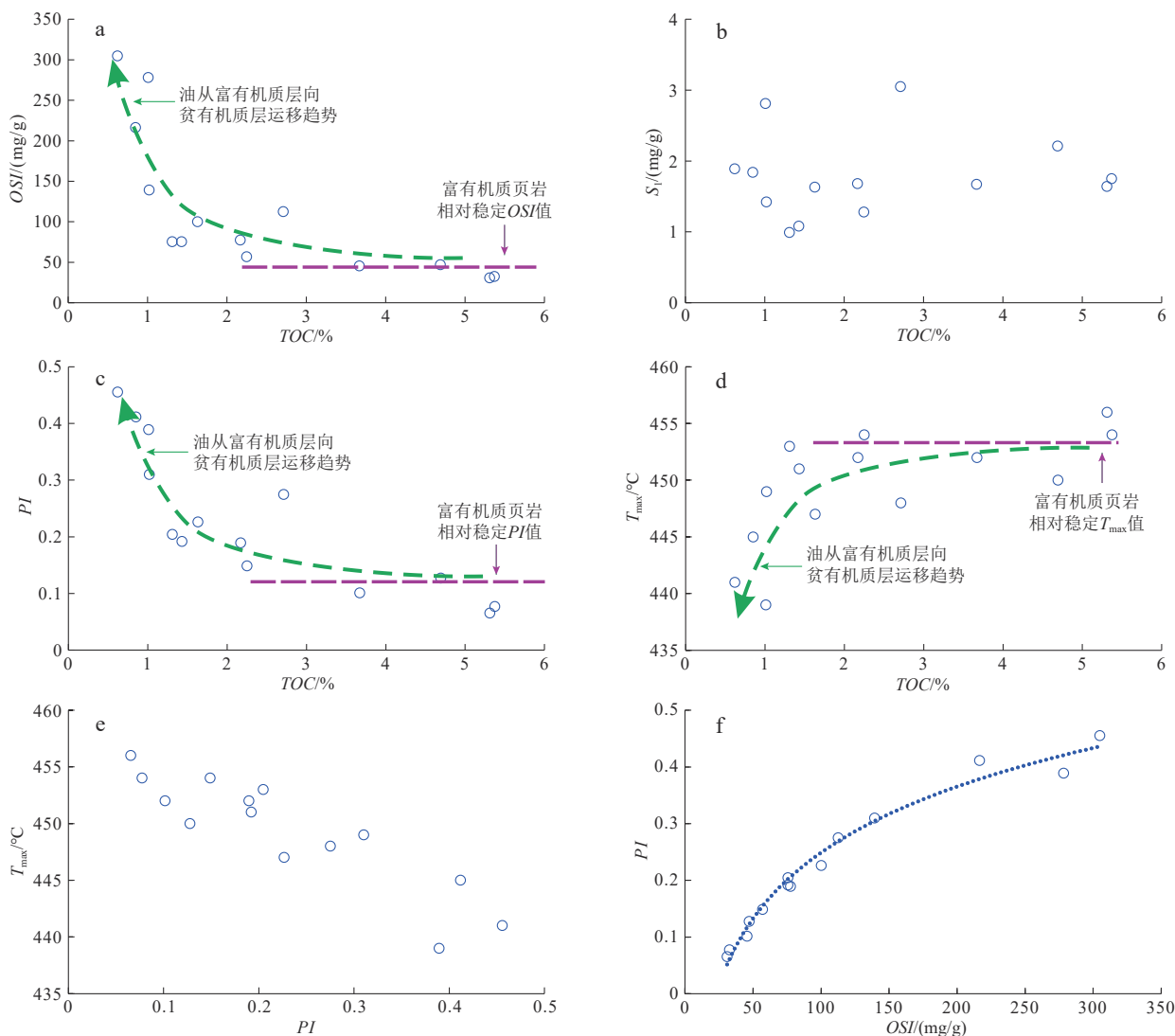


图8 济阳坳陷博兴洼陷FYP1井沙四上亚段页岩地球化学参数异常

Fig. 8 Plots showing the geochemical parameter anomalies of shales in the upper submember of the 4th member of the Shahejie Formation in well FYP1 in the Boxing Sub-sag, Jiyang Depression

a. OSI 与 TOC 关系; b. S_1 与 TOC 关系; c. PI 与 TOC 关系; d. T_{max} 与 TOC 关系; e. T_{max} 与 PI 关系; f. PI 与 OSI 关系

N55-X4沙四上亚段页岩 TOC 在0.76%~7.89%之间,平均值为2.32%。页岩的整体有机质丰度较高($TOC < 1\%$ 的仅有个1数据,占比低于0.1%, $TOC > 2\%$ 的样品占比大于55%)。由于整个页岩段具有较好的生烃能力,缺少作为微运移调整油气主要受体的低有机质丰度页岩($TOC < 1\%$ 的贫有机页岩),因此油气的微运移调整作用主要发生于相对富有机质页岩内,富有机质页岩内的油以原地富集油为主。其表现为: OSI 值整体较高,分布范围为57.4~267.7 mg/g,平均值为148.8 mg/g,大多数样品(占比81%)的 OSI 值高于100 mg/g,并且 OSI 值随 TOC 变化的关系不明显, TOC 较低和较高的样品均具有较高的 OSI 值(图9a)。总体上 S_1 值随 TOC 增加而升高,但 TOC 含量相近的页岩, S_1

的最大值与最小值相差近2~3倍(图9b),也表明原地富集程度存在差异,孔隙或为裂缝(层间缝)发育的页岩,则富集程度较高^[2]。在相同的 TOC 情况下,油越富集,其 PI 值越高(图9c), T_{max} 值越低(图9d)。在图9中低 S_1 或低 OSI 值的样品,其油一般为富有有机质页岩微运移调整后剩余的油,孔隙及裂缝发育程度较低,但其内部油不仅满足了自身的吸附,也具备了为其他附近页岩供烃能力,因此可以用此较低 OSI 值评价可动性的 OSI 下限条件,选取 OSI 与 TOC 关系图上, TOC 大于1%的样品的各个 TOC 区间段的最低值的平均值,作为页岩油富集可动性的 OSI 下限条件,该井页岩油富集可动性的 OSI 下限值约为75 mg/g。

该井页岩的 T_{max} 、 PI 和 OSI 的异常具有明显的相关

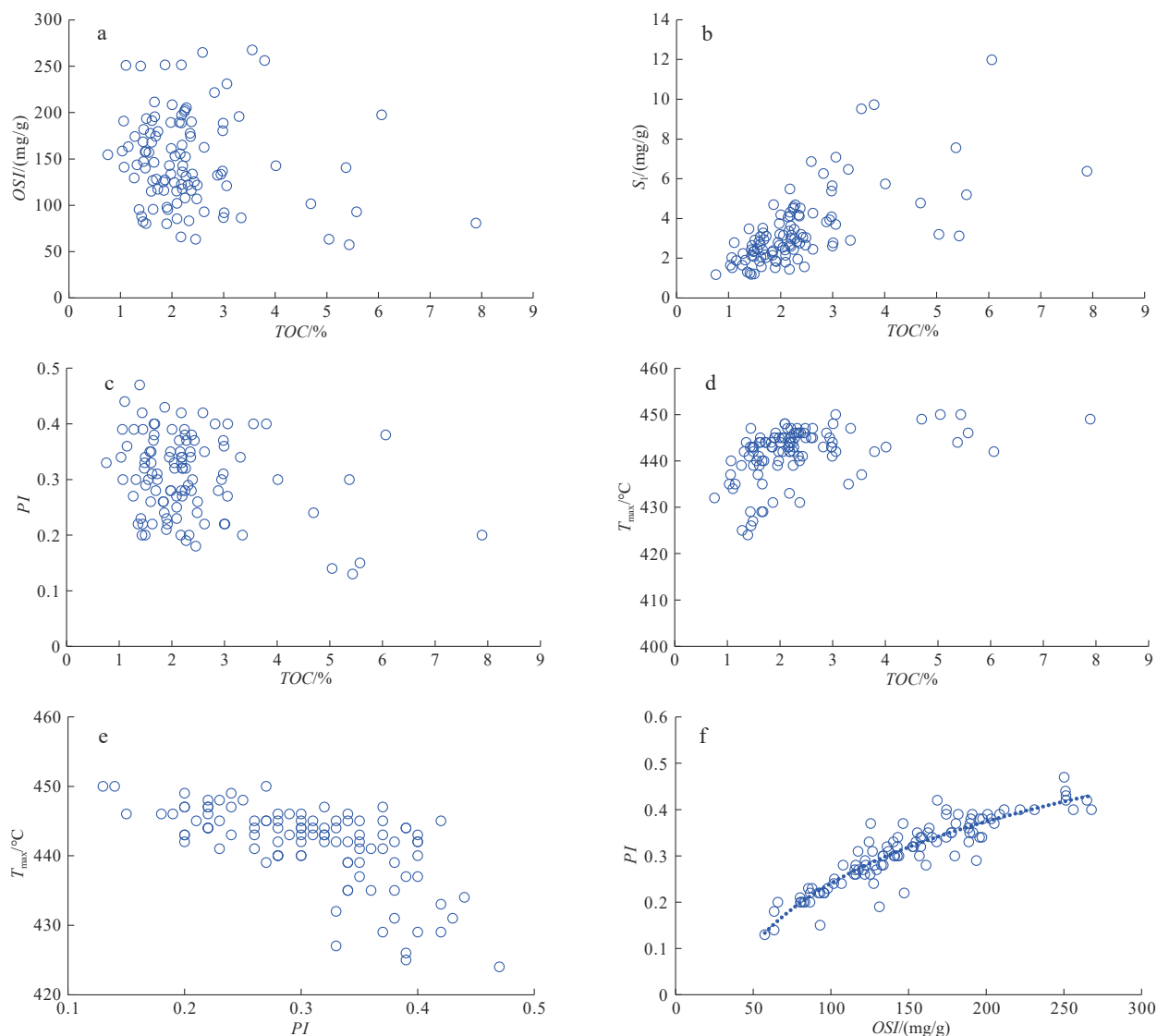


图9 济阳坳陷牛庄洼陷N55-X4井沙四上亚段页岩地球化学参数异常

Fig. 9 Plots showing the geochemical parameter anomalies of shales in the upper submember of the 4th member of the Shahejie Formation in well N55-X4 in the Niuzhuang Sub-sag, Jiyang Depression

a. OSI与TOC关系;b. S_1 与TOC关系;c. PI与TOC关系;d. T_{max} 与TOC关系;e. T_{max} 与PI关系;f. PI与OSI关系

性(图9e,f),可以以三者的数值异常现象判识页岩油的富集及可动性。也可以用PI值判识页岩油可动性,该区沙四上亚段PI大于0.20的页岩中的油应该具有可动性。

2.5 富集可动性的OSI下限值差异探讨

根据页岩油富集可动性的地球化学参数异常现象确定产油页岩中油富集可动性OSI下限条件,结果表明:Williston盆地Bakken组页岩和济阳坳陷各井页岩中油可动的OSI下限存在一定的差异,Williston盆地Braaflat 11-11H井Bakken组页岩、济阳坳陷BYP5井沙三下亚段页岩、济阳坳陷FYP1井沙四上亚段页岩和济阳坳陷N55-X4井沙四上亚段页岩中油可动的

OSI下限应分别低于65,50,50和75 mg/g,对应的PI依次为0.12,0.15,0.15和0.20。

影响页岩吸附能力和OSI下限值的因素主要包括,固体有机质丰度、干酪根特征^[6]、无机矿物组成及原油的性质等。BYP5具有较低的OSI下限值,可能与有机质热演化程度较高(R_o 为1.10%)、干酪根吸附能力减弱、油质相对较轻(进入轻质油-凝析气阶段)及碳酸盐含量较高(平均值为55.1%)等因素有关^[18]。和Bakken组页岩相比,济阳坳陷三口井页岩的有机质丰度相对较低(BYP5井、FYP1井和N55-X4井TOC平均值分别为4.24%,2.43%和2.32%),因而其无机矿物对原油的吸附作用相对明显。Li等以页岩中分离的矿物对原油的吸附实验表明,无机矿物对原油的吸附

能力差异较大:黏土矿物吸附和黄铁矿的吸附能力最高,分别为18.0 mg/g和10.0 mg/g;石英矿物次之,为3.0 mg/g;碳酸盐矿物吸附能力最低,为1.8 mg/g^[9]。BYP5井和FYP1井碳酸盐含量最高(平均值分别为55.1%和62.2%),黏土矿物含量较低(平均值分别为17.8%和13.5%),因此具有较低的可动性 OSI 下限值。而N55-X4井具有相对较低的碳酸盐含量(平均值为50.1%),具有相对较高的黏土矿物含量(平均值为20.9%),因此具有相对较高的富集可动性的 OSI 下限值。

威利斯顿盆地Braaflat 11-11H井上、下Bakken段页岩和济阳坳陷3口井页岩相比,其有机质丰度较高(上、下Bakken段页岩的 TOC 平均值分别为14.87%和14.98%),成熟度相对较低(R_o 平均值为0.61%),而页岩中滞留的烃类含量远远高于济阳坳陷沙河街组页岩(以热解 S_1 比较, S_1 总体上远高于济阳坳陷3口井页岩,图6—图9),其固体有机质的总吸附能力远高于济阳坳陷3口井页岩,和有机质相比,无机矿物的吸附能力差异对总吸附量的影响相对较小。在经历了排烃作用之后,因为轻质组分更容易排出,因而页岩中滞留的重质组分更多,具有相对较高的 S_2 ,相对较低的 S_1 ,而以 OSI 评价吸附平衡值或可动性下限值时,必然导致较低的 OSI 吸附平衡值或可动性下限值。因此,Williston盆地Sanish油田Bakken组页岩中油的可动性下限值要低于济阳坳陷N55-X4井页岩。

由矿物/页岩油抽提残渣+油/烷烃热解实验、二氯甲烷抽提前后热解参数对比实验结果可以确定,由于受热解方法限制,页岩中的滞留油除了部分进入热解 S_1 峰外,必然有一定量的油进入热解 S_2 峰,而 OSI 值的计算仅采用了热解 S_1 和 TOC ,未考虑进入热解 S_2 中的原油量。因此,其仅是评价页岩油可动性的经验参数^[21],不能反应页岩中实际的吸附油量,也不能用以计算页岩中可动油量的多少,或评价页岩油的产能情况等。另外, OSI 值或 PI 值达到某一数值可能是页岩油富集可动的必要条件,而不是富集可动的充分条件,在具体应用时还应综合考虑其他的绝对含油量表征参数^[22-23]。

3 讨论与结论

矿物与原油混合的热解实验、页岩抽提残渣混油/烷烃热解实验结果表明,贫有机质岩石中富集的原油在常规热解曲线上具有产出温度范围较宽的特征,原油除了进入常规热解的 S_1 峰之外,还有较大部分进入

常规热解曲线的 S_2 峰, S_1/S_2 分布在0.74~1.14。此外,它还具有整体较高的 OSI 值、 PI 值(或 S_1/S_2 值)和较低的 T_{max} 值,得到的 T_{max} 值低于一般干酪根的热解 T_{max} 值。

济阳坳陷富油的F184井页岩的二氯甲烷抽提前、后页岩热解分析对比结果表明,页岩中富集的原油在常规热解曲线上较大部分进入 S_2 峰,油进入 S_1 峰的量要低于进入 S_2 峰的量,两者的比值为0.61~0.96。总体上,抽提前页岩的 T_{max} 值低于抽提后的 T_{max} 值,即原油富集会导致 T_{max} 值的低异常。计算F184井页岩中油的虚拟地化参数,具有较高的 PI 值(PI_{pseu}),较高的 OSI 值(OSI_{pseu})和较低的 T_{max} 值。表明页岩内原油的富集(包括运移来原油和原地滞留富集的原油)自然会造成页岩样品具有较高的 OSI 值、较高的 PI 值和较低的 T_{max} 值。

利用已经证实发生过原油富集且可动性较好的美国Bakken组页岩和济阳坳陷古近系沙河街组沙三下亚段、沙四上亚段页岩实例,探讨原油富集可动对页岩地球化学参数的影响,证实原油富集会导致页岩具有较高的 OSI 值、较高的 PI 值(或 S_1/S_2)值及较低 T_{max} 值,并且 OSI 值、 PI 值(或 S_1/S_2)及 T_{max} 值之间具有协同变化的特征。因此,可以用 OSI 值或 PI 值,来评价页岩油的富集可动性。

原油微运移调整富集后,页岩中贫有机质部分比富有机质页岩具有更高的 OSI 和 PI 值。以相对富有机质页岩中相对稳定的 OSI 值评价,则威利斯顿盆地Braaflat 11-11H井Bakken组页岩、济阳坳陷BYP5井沙三下亚段页岩、济阳坳陷FYP1井沙四上亚段页岩和济阳坳陷N55-X4井沙四上亚段页岩中油可动的 OSI 下限应分别低于65,50,50和75 mg/g,对应的 PI 依次为0.12,0.15,0.15和0.20。不同页岩中油可动下限差异可能与页岩岩性和原油性质有关。由于富有机质页岩中游离油含量较高,应该在明确可动油 OSI 和 PI 下限值的基础上,综合考虑富有机质页岩层段的整体富集可动性。

OSI 值的计算仅采用了热解 S_1 值和 TOC 参数,未考虑进入热解 S_2 参数中的原油量,其仅是评价页岩油可动性的经验参数。 OSI 可以评价页岩油的可动潜力,不能用以计算页岩中可动油量的多少,或评价页岩油的产能情况。另外, OSI 值或 PI 值达到某一数值可能是页岩油富集可动的必要条件,而不是富集可动的充分条件,在具体应用时还应综合考虑其他的绝对含油量表征参数。

参 考 文 献

- [1] ROBINSON J W, LEFEVER J A, GASWIRTH S B, et al., The

- Bakken-Three Forks petroleum system in the Williston Basin[M]. Denver, Colorado, Rocky Mountain Association of Geologists, 2011: 229-281.
- [2] BREYER J A. Shale reservoirs—Giant resources for the 21st century[M]. AAPG Memoir 97, 2012: 89-119.
- [3] JARVIE D M. Components and processes affecting producibility and commerciality of shale resource systems[J]. *Geologica Acta*, 2014, 12(4): 307-325.
- [4] 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): 703-711.
- [5] 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.
- [6] SANDVIK E I, YOUNG W A, CURRY D J. Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3): 77-87.
- [7] PEPPER A S. Estimating the petroleum expulsion behaviour of source rocks: A novel quantitative approach [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1991, 59(1): 9-31.
- [8] 张林晔, 包友书, 李钜源, 等. 湖相页岩中矿物和干酪根留油能力实验研究[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(6): 776-780. ZHANG Linye, BAO Youshu, LI Juyuan, et al. Hydrocarbon and crude oil adsorption abilities of minerals and kerogens in lacustrine shales[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2015, 37(6): 776-780.
- [9] LI Zheng, ZOU Yanrong, XU Xingyou, et al. Adsorption of mudstone source rock for shale oil-Experiments, model and a case study[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 92: 55-62.
- [10] KRUGE M A. Diagenesis of Miocene biogenic sediments in Lost Hills oil field, San Joaquin Basin, California[M]//ISAACS C M, GARRISON R E. *Petroleum Generation and Occurrence in the Miocene Monterey Formation*. Los Angeles: SEPM, 1983: 39-51.
- [11] 刘惠民, 林会喜, 李政, 等. 页岩油资源可动性的地球化学评价方法: CN201910247411. 3[P]. 2019-07-09. LIU Huimin, LIN Huixi, LI Zheng, et al. Geochemistry evaluation method of shale oil resource movability: CN201910247411. 3[P]. 2019-07-09.
- [12] 张振苓, 邬立言, 舒念祖. 烃源岩热解分析参数Tmax异常的原因[J]. *石油勘探与开发*, 2006, 33(1): 72-75. ZHANG Zhenling, WU Liyan, SHU Nianzu. Cause analysis of abnormal Tmax values on Rock-Eval pyrolysis [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2006, 33(1): 72-75.
- [13] 张振苓, 邬立言, 脱奇, 等. 烃源岩热解分析参数Tmax异常值的还原[J]. *石油勘探与开发*, 2007, 34(5): 580-584. ZHANG Zhenling, WU Liyan, TUO Qi, et al. Abnormal value recovery of maturity parameter Tmax for Rock-Eval[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2007, 34(5): 580-584.
- [14] LI Maowen, CHEN Zhuoheng, CAO Tingting, 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.
- [15] LI Maowen, CHEN Zhuoheng, MA Xiaoxiao, et al. A numerical method for calculating total oil yield using a single routine Rock-Eval program: 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.
- [16] 张谦, 金之钧, 朱如凯, 等. 岩石热解方法应用于页岩油气研究需注意的几个问题[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(4): 1020-1032. ZHANG Qian, JIN Zhijun, ZHU Rukai, et al. Remarkable issues of Rock-Eval pyrolysis in the assessment of shale oil/gas[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(4): 1020-1032.
- [17] CHEN Zhuoheng, LI Maowen, CAO Tingting, et al. Hydrocarbon generation kinetics of a heterogeneous source rock system: Example from the lacustrine Eocene-Oligocene Shahejie Formation, Bohai Bay Basin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 13291-13304.
- [18] 刘惠民, 李政, 包友书, 等. 渤海湾盆地济阳凹陷高产页岩油井BYP5页岩地质特征[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1405-1417. LIU Huimin, LI Zheng, BAO Youshu, et al. Geology of shales in prolific shale-oil well BYP5 in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1405-1417.
- [19] LI Jinbu, WANG Min, CHEN Zhuoheng, et al. Evaluating the total oil yield using a single routine Rock-Eval experiment on as-received shales[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 144: 104707.
- [20] 包友书, 王永诗, 李政, 等. 济阳凹陷深层沙河街组四段轻质油—凝析气成藏条件[J]. *石油学报*, 2021, 42(12): 1615-1624, 1639. BAO Youshu, WANG Yongshi, LI Zheng, et al. Accumulation conditions for deep light oil and condensate gas from Member 4 of Shahejie Formation in Jiyang Depression [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(12): 1615-1624, 1639.
- [21] 李志明, 刘雅慧, 何晋译, 等. 陆相页岩油“甜点”段评价关键参数界限探讨[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1453-1467. LI Zhiming, LIU Yahui, HE Jinyi, et al. Limits of critical parameters for sweet-spot interval evaluation of lacustrine shale oil [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1453-1467.
- [22] 郭旭升, 马晓潇, 黎茂稳, 等. 陆相页岩油富集机理探讨[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1333-1349. GUO Xusheng, MA Xiaoxiao, LI Maowen, et al. Mechanisms for lacustrine shale oil enrichment in Chinese sedimentary basins[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1333-1349.
- [23] 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. 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.