

页岩油可动性分子地球化学评价方法

——以济阳坳陷页岩油为例

蒋启贵^{1,2,3,4}, 黎茂稳^{1,2,3,4}, 马媛媛^{1,2,3,4}, 曹婷婷^{1,2,3,4}, 刘鹏^{1,2,3,4},
钱门辉^{1,2,3,4}, 李志明^{1,2,3,4}, 陶国亮^{1,2,3,4}

(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, 江苏 无锡 214126; 4. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:目前,对于页岩油的可动性评价还没有规范的方法和标准,常使用热解 S_1 、 S_1/w (TOC)及中值孔喉半径等多参数的组合并结合勘探开发实际来进行综合表征,相关地质解释理论依据相对缺乏。通过对济阳坳陷页岩油岩心样品的实验分析及研究,利用页岩油分子组成与页岩含油性及页岩油赋存空间的耦合关系,建立了表征页岩油可动性的分子地球化学评价参数模型。研究表明,当 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值小于1时,页岩孔喉中值半径一般大于20 nm,此时,热解 S_1 一般大于3 mg/g, S_1/w (TOC) > 100 mg/g,且随 S_1 、 S_1/w (TOC)及页岩孔喉中值半径的增大, $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值基本不变,反映了页岩孔喉半径达到一定级别后,喉道中大、小烃类分子扩散运动不受扩散能垒的影响,孔喉道中页岩油分子组成相对均质,页岩油可动性强;当 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值大于1时,页岩孔喉中值半径一般小于20 nm,此时热解 S_1 一般小于3 mg/g, S_1/w (TOC) < 100 mg/g,且随 S_1 、 S_1/w (TOC)及页岩孔喉中值半径的减少, $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值快速升高,反映了页岩孔喉半径小于一定级别后,大分子烃类组分在喉道中扩散运动受到扩散能垒的抑制,页岩油可动性差,易流动的主要是低分子量烃,此时页岩游离油含量也较低。济阳坳陷页岩油流动孔喉下限半径在20 nm左右。

关键词:分子组成;孔喉半径;扩散能垒;分子地球化学;页岩油;济阳坳陷

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Molecular geochemical evaluation of shale oil mobility:

a case study of shale oil in Jiyang Depression

JIANG Qigui^{1,2,3,4}, LI Maowen^{1,2,3,4}, MA Yuanyuan^{1,2,3,4}, CAO Tingting^{1,2,3,4}, LIU Peng^{1,2,3,4},

QIAN Menhui^{1,2,3,4}, LI Zhiming^{1,2,3,4}, TAO Guoliang^{1,2,3,4}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, 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, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

4. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: Shale hydrocarbon potential, shale oil mobility and shale compressibility are three important factors of geological evaluation for shale oil exploration and development. Among them, shale oil mobility is constrained by the pressure system, shale hydrocarbon potential, shale oil composition and occurrence space. Since there were no standardized methods or criteria for shale oil movability evaluation, a combination of multiple parameters (pyrolysis parameter S_1 , S_1/w (TOC) and median pore-throat radius) together with exploration and development practice have been used for comprehensive characterization. Based on the experimental analysis of a large number of core samples for shale oil exploration in the Jiyang Depression, a coupling relationship among shale oil molecular composition, shale hydrocarbon potential and shale oil occurrence space was found, and a molecular geochemical evaluation model for shale oil mobility was established. The study revealed that when the ratio of $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ was < 1, shale pore throat radius was generally > 20 nm. Under this condition, pyrolysis S_1 was usually > 3 mg/g and S_1/w (TOC) was > 100. The ratio of $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ basically remained constant with the increase of S_1 , the ratio S_1/w (TOC) and shale pore

收稿日期: 2018-08-09; 修订日期: 2018-10-17。

作者简介: 蒋启贵(1963—),男,博士,研究员,从事有机地球化学实验与应用研究。E-mail: qigui2004@126.com。

基金项目: 国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发;中国典型盆地陆相页岩油勘探开发选区与目标评价”(2017ZX05049001)资助。

throat radius. This indicated that when shale pore throat radius is large, hydrocarbon molecular diffusion is not affected by diffusion energy barriers, and shale oil molecule occurrence in pore throats is relatively homogeneous, so shale oil has a good fluid mobility. When the ratio of $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ was >1 , shale pore throat radius was usually <20 nm, pyrolysis S_1 was commonly <3 mg/g, and the ratio of S_1/w (TOC) was <100 . The ratio of $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ was increasing quickly with the decrease of S_1 , S_1/w (TOC) and shale pore throat radius. It indicated that when the shale pore throat radius becomes small, diffusion energy barriers limited the diffusion of macromolecular hydrocarbon components in pore throats, thus shale oil has a poor fluid mobility and low molecular weight hydrocarbon is the main constituent to flow easily. In such a condition, shale has a poor content of free oil. The lowest limit of pore-throat radius for shale oil flow in the Jiyang Depression is approximately 20 nm.

Key words: molecular composition; pore-throat radius; diffusion energy barrier; molecular geochemistry; shale oil; Jiyang Depression

中国陆相页岩油勘探开发已取得重大进展,但在地质基础研究(赋存机理、成藏机理、渗流机理、驱动机理等)和工程工艺等方面仍然存在诸多难题与挑战^[1]。页岩油勘探有效动用资源是页岩层系中的游离油,而游离油并不等于可动油,页岩含油性、页岩油分子组成与储集空间的匹配关系及系统压力是页岩油可动性最直接的主控因素。虽然目前已研发了多种表征页岩含油性评价方法^[2-4],针对页岩微孔的表征技术也得到了飞速发展^[5-10],但对页岩含油性、可动性与页岩微观结构的耦合关系的研究鲜有开展,也缺乏相应的评价参数。北美页岩油勘探实践揭示^[11-12],页岩中游离油流动存在特定的门限值,即含油饱和指数 OSI [S_1/w (TOC)] 需要达到 100 mg/g 以上,这被视为存在“油跨越”现象(Oil Crossover),其范围段可认为是页岩油的可利开发段,但缺乏相应的理论解释。我国页岩油勘探研究常使用 S_1/w (TOC)、 S_1 与页岩孔喉中值半径来综合评价富集区,但这些参数之间的相互关系很少剖析。泥页岩储层的微—纳米级孔隙比较发育,具有超低孔/超低渗和富含有机质的特点,且液—固作用复杂,一些在常规宏观—介观尺度流动中可以忽略的因素(如速度滑移、表面力和静电力),逐渐开始在流动中占据主导地位,从而导致页岩油组分在不同级别纳米储集空间发生组分分异赋存,引起许多比较特殊的微—纳尺度流动现象,这些现象用常规的流体力学理论难以解释^[13]。针对页岩纳米级孔隙结构中流体流动规律进行的研究迄今仍缺少有效的描述和表征方法,如针对研究目标地区,获取其页岩油可流动的孔喉下限及判识页岩油的可动性,对评价页岩油有效资源和制定开发方案具有非常重要的指导意义,但相关成熟技术方法基本没有。本文通过多种实验方法的结合,探讨了页岩油分子组成与纳米赋存空间的耦合关系,提出了页岩油新的分子参数——链烷烃

$\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值,研究了该参数与页岩油可动性的关系,为页岩油勘探开发选区评价提供了一种新思路。

1 实验分析与评价方法模型

1.1 研究样品及实验方法

研究样品主要来自济阳拗陷页岩油专探井和其他探井,包括 FY1、LY1、NY1 和 L69 等 4 口系统取心井的沙三下和沙四上段样品。样品的热解分析仪器为 ROCK EVAL 6 热解仪,色谱质谱分析仪器为安捷伦 7890 色谱仪和 5975B 质谱仪。色谱质谱分析样品制备采用颗粒岩心进行冷抽提的方法,抽提溶剂为二氯甲烷,新鲜岩心样品粗碎成直径 5 mm 左右的颗粒样,此方法萃取的主要是页岩游离油^[3]。萃取液进行色谱质谱分析,抽提残样进行氮吸附微孔测定。济阳拗陷原油链烷烃是其优势组分,其全烃色谱大多存在双峰现象,前锋一般在 C_{15} 左右,后峰在 C_{25} 左右,不同大小分子在不同孔喉中具有不同的液—固作用强度,因此选择计算游离油中链烷烃 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 参数、从短链与长链烃类化合物比值的变化规律,来研究页岩油烃组分与其赋存空间的耦合关系。其中, $\sum nC_{20-}$ 是 C_{20} 至 C_{13} 正构烷烃之和, $\sum nC_{21+}$ 是 C_{21} 及以上正构烷烃之和。考虑到 C_{12} 及以下烃类化合物的易挥发性,为保证参数计算的可靠性,相关轻烃组分不纳入计算。

1.2 页岩油可动性分子地球化学评价方法模型

在纳米受限空间内,混合流体的流动既不满足达西渗流,也与单一物质的流动机制不同,分子在纳米空间流动主要是扩散的方式,受到多种因素的制约,如速度滑移、表面力和静电力等,存在一个扩散能垒。该扩散能垒的大小取决于孔喉大小和流体分子结构。在相同纳米孔道内,分子尺寸越大,其分子扩散能垒越高;而相同分子,孔喉越小,其扩散能垒越大^[14-16]。分子扩散能垒的不同造成混合

物分子组成在不同纳米孔隙中的分布存在非均质性,一般小的孔喉中大分子化合物难进入,进入了也难以运动,从而造成小分子化合物相对富集;而孔喉较大的孔缝中,由于分子扩散运动基本没有扩散能垒,混合物中各分子在孔缝中的分布基本均质。

页岩油可动性分子地球化学评价方法模型见图1。页岩油是一种复杂的混合物,包括饱和烃、芳烃和非烃等,其中饱和烃是其优势烃组分,因而可以根据不同大小饱和烃组分的变化关系来研究页岩油的流动性。实验中页岩颗粒样冷抽提获取的主要是要赋存在连通孔缝中的游离油,游离油的烃类分子组成主要与其赋存空间有关,孔喉半径较大时,不同大小烃分子在喉道中的扩散运动基本不受扩散能垒的制约,此时页岩油烃组成相对均质,链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值基本不变,表征页岩油可动性好;当页岩孔喉小到一定程度时,随孔喉半径的减小,页岩纳米空间体系会对不同大小的烃类

分子扩散产生程度不同的制约,分子越小扩散能垒越小,分子越大扩散能垒越大,动态运动结果必然是孔喉中小分子烃相对富集,从而改变链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值,并随孔喉的继续变小而升高,较高的链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值反映页岩油可动性不佳。因此,可以将链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值发生变化的拐点所对应的页岩孔喉半径,定义为页岩油流动孔喉下限。

2 结果与讨论

2.1 页岩油 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 与OSI、 S_1 的关系

北美页岩油勘探常用OSI来表征页岩油的可动性,含油饱和度 $S_1/w(\text{TOC})$ 要求大于100 mg/g以上,这是个实践总结的认识,还没有给出合理的解释依据。济阳拗陷4口页岩油专探井基础热解分析见图2,页岩油专探井颗粒样冷抽提链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值和 $S_1/w(\text{TOC})$ 的关系见图3。

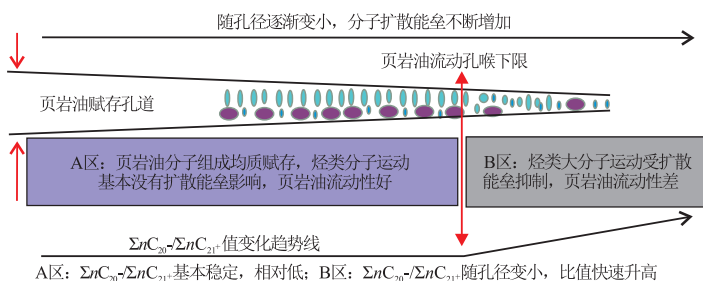


图1 页岩油可流动性分子地球化学方法评价模型

Fig.1 Molecular geochemical evaluation model for shale oil mobility

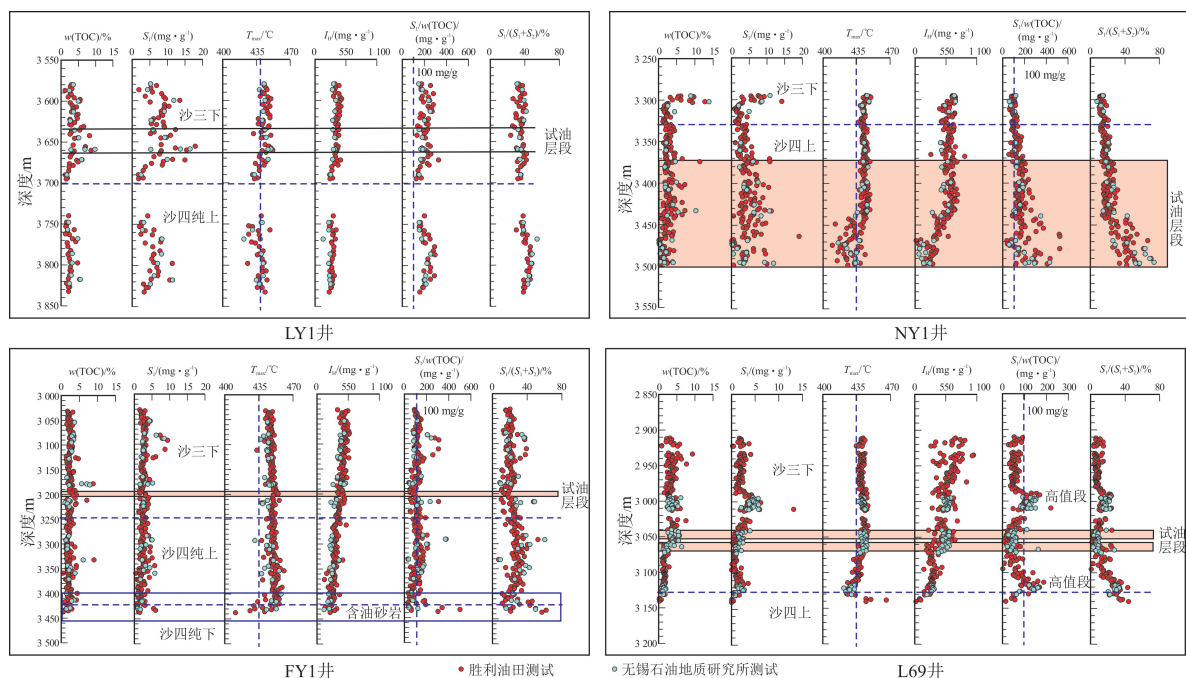


图2 胜利油田4口页岩油探井热解分析

Fig.2 Pyrolysis analysis of shale oil samples in four exploration wells, Shengli Oil Field

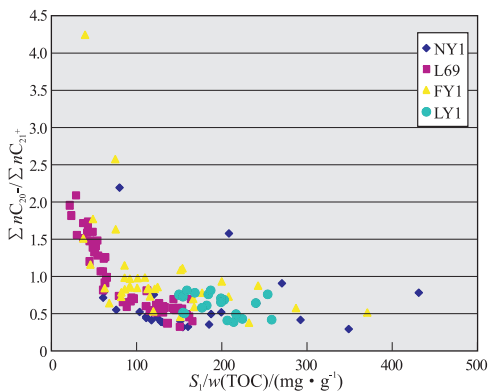


图3 页岩油分子参数 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值与含油饱和指数的关系

Fig.3 Relationship between the ratio of $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ for molecular parameter of shale oil and oil saturation index

从图3中可以看出,当 $S_1/w(\text{TOC}) > 100 \text{ mg/g}$ 后, $S_1/w(\text{TOC})$ 的增加,链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值变化不大,基本小于1;而当 $S_1/w(\text{TOC}) < 100 \text{ mg/g}$ 后,链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值随 $S_1/w(\text{TOC})$ 变小而迅速有规律的增大。链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值变化的拐点正好与 $S_1/w(\text{TOC}) = 100 \text{ mg/g}$ 相对应。此种变化规律反映参数链烷烃 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值可以很好表征页岩油的流动性,也可能是页岩油勘探存在“油跨越”现象的理论解释之一。

进一步的分析表明,研究区分子参数也可以反映页岩的含油性。图4是 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 与 S_1 的关系,当页岩 $S_1 > 3 \text{ mg/g}$ 后,分子参数值基本稳定在1以下;当该参数值大于1后,页岩含油性一般相对变差。

胜利油田页岩油勘探实践揭示^[17-20],产能井 $S_1/w(\text{TOC}) > 100 \text{ mg/g}$, $S_1 > 2.0 \text{ mg/g}$ 。从图3和图4可以看出,利津洼陷 LY1 井和牛庄凹陷 NY1 井 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值参数基本都在1以下,其

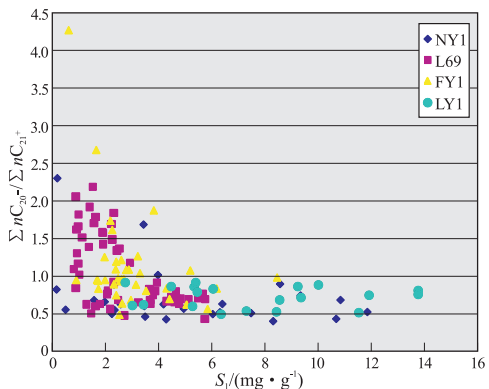


图4 页岩油分子参数 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值与热解 S_1 的关系

Fig.4 Relationship between the ratio of $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ for molecular parameter of shale oil and pyrolysis S_1

$S_1/w(\text{TOC}) > 100 \text{ mg/g}$, S_1 基本都在 2 mg/g 以上, NY1 井存在部分异常点主要是非烃源岩中运移油的影响;沾化凹陷 L69 井取心段烃源成熟度总体较低, $S_1/w(\text{TOC}) > 100 \text{ mg/g}$ 的样品已被证实主要是运移油的贡献^[2],其他样品无论是 $S_1/w(\text{TOC})$ 还是 S_1 都较低, $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 比值都大于1;博兴洼陷 FY1 井从 $3\ 000 \sim 3\ 450 \text{ m}$,随埋深加大, T_{max} 从 $445 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $460 \text{ }^\circ\text{C}$,烃源岩处于生烃高峰, $S_1/w(\text{TOC})$ 的变化并不与深度存在相关性,但与 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 的耦合关系非常显著, $S_1/w(\text{TOC}) > 100 \text{ mg/g}$ 时,分子参数基本都在1以下,当 $S_1/w(\text{TOC}) < 100 \text{ mg/g}$ 时,随 $S_1/w(\text{TOC})$ 变小,分子参数快速升高。 $\Sigma nC_{20-}/\Sigma nC_{21+}$ 与 $S_1/w(\text{TOC})$ 和 S_1 的变化关系,验证了页岩油可动性分子地球化学评价方法模型的正确性。

2.2 页岩油可流动孔喉下限分析

有关页岩油可流动孔喉下限不同学者基于不同方法给出了不同认识。张鹏飞等^[21]使用 Wall 法计算了新沟嘴组4个深度段的页岩油储层最小流动孔喉半径,分别为 $5.7, 5.7, 9.5, 4.8 \text{ nm}$;姚素平等利用扫描电镜观察经测量得到页岩油溢出点处宽度随机值分布在 $8.9 \sim 20.1 \text{ nm}$ 之间,平均宽度值为 13.7 nm ,从裂隙宽度分布特征出发,认为 10 nm 可以作为页岩油在泥页岩孔隙中能够实现运移的最小孔径;邹才能等^[22]在致密油研究中通过束缚水膜厚度及油分子直径确定最小流动孔隙半径,认为致密油流动的孔喉下限半径为 54 nm ;而江汉油田对潜江凹陷盐间出油井统计中值孔喉半径一般大于 50 nm 。从现有研究进展看,有关页岩油可流动孔喉下限的研究,无论在理论还是在技术方法上都存在不足。

页岩油是一种复杂的混合物,页岩油分子组分包括长短链烷烃、环烷烃、芳烃及稠环等大分子化合物,它们分子大小不同,在纳米空间内扩散能力也不同。王森等^[23]进行的液态烷烃赋存分子动力学模拟实验揭示,不同碳链长度的正构烷烃都会在靠近固体壁面处形成一定数量的束缚层,但束缚层的数量和密度峰值与碳链长度有关。碳链越长,烷烃分子越容易发生束缚,从而使得束缚层的密度增大,层数增多。这说明页岩油烃分子碳链越长或是分子结构越复杂,其在纳米空间内束缚能力越强、流动性越差。潘月秋等^[24]对重油特征分子尺寸进行了精确计算,大庆重油窄馏分特征分子的分子尺寸:第一馏分的渣油分子(DQ-fcut)的体积和最小横截面直径分别为 4.1427 nm^3 和 1.8703 nm ;而第二馏分的渣油分子(DQ-mcut)的分别为 14.6209 nm^3

和 3.008 0 nm;残渣的渣油分子(DQ-endcut)的分别为 25.249 nm³和 3.492 9 nm。从已采出的页岩油分子组成来看,只要驱动力足够,已被润湿的 5 nm的页岩孔喉半径,足够不同分子碳数的链烷烃、环烷烃、芳烃和稠环大分子通过。但是,在不同纳米连通空间内不同大小分子由于受到的扩散能垒的不同,动态扩散运动必然使页岩油组分发生分异,小孔喉中相对更多赋存中、小分子烃,只有当页岩孔喉逐渐大到不再对页岩油烃分子扩散产生抑制的时候,页岩油组分将表现为均质,此时页岩油流动性明显变好,发生这个变化的孔喉临界点可以视为页岩油流动的孔喉下限,我们可以利用分子参数 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 来确定这个临界点。当该参数无变化时,说明页岩油分子组分无变异,页岩油组分为均质,页岩油流动性不受影响;而当分子参数比值发生变化时,说明页岩油组分发生了分异,此时页岩油的流动性受到影响, $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 与页岩孔喉半径拟合关系的拐点,即是页岩油可流动的孔喉下限。

图 5 是该方法在济阳拗陷的应用实例。图 5 中横坐标为页岩中值孔喉半径,单位 nm,纵坐标为页岩小块样二氯甲烷萃取物正构烷烃 C₁₃-C₂₀之和与 C₂₁以上正构烷烃化合物之和的比值 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$,无量纲。从图 5 中可以看出,随页岩孔径变大,烃类分子扩散能垒逐渐减小, $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值逐渐降低,当页岩孔径达到一定值时,其不再对烃类扩散造成影响,页岩油组分均质化, $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值基本不再变化,页岩油流动不再受孔喉扩散能垒的限制。将页岩油组分不再受扩散能垒影响的孔径视为页岩油流动的孔喉下限,那么济阳拗陷页岩油流动孔喉半径下限保守值在 20 nm 左右。

3 结论

(1) 分子地球化学参数 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 是页岩

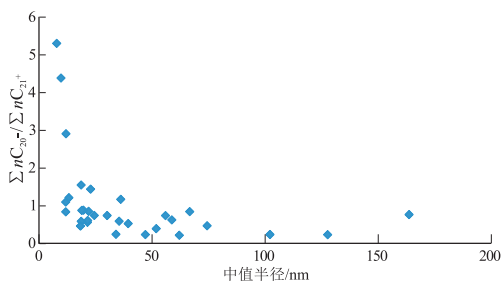


图 5 页岩油分子参数 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比值与页岩孔喉中值半径的关系

Fig.5 Relationship between the ratio of $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ for molecular parameter of shale oil and pore-throat radius

油烃组分与其赋存空间耦合作用的结果,可以表征页岩油的可动性。当页岩孔隙半径相对较小时,页岩中呈游离态赋存的主要是轻质烃类化合物,大分子化合物主要呈束缚态赋存,此时游离态的页岩油中 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比较高,一般大于 1,热解 S₁一般小于 3 mg/g,页岩含油饱和指数 S₁/w(TOC)一般小于 100 mg/g,页岩油的可动性较差;当页岩孔隙半径大于一定值后,长链大分子烃类化合物不再受扩散能垒的抑制,主要呈游离态赋存,此时游离油中 $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 比较低,一般小于 1,此时,热解 S₁一般大于 3 mg/g,页岩含油饱和指数 S₁/w(TOC)一般大于 100 mg/g,页岩油的可动性较好。

(2) $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 随页岩孔喉半径变化的拟合拐点所对应的孔喉半径值,可以表征页岩油流动的孔喉下限,大于该孔喉半径时,页岩油分子组成不受分子扩散能垒的影响,页岩油分子组成相对均质,反映了页岩油的可动性好。此方法确定的下限值是页岩油烃类组分与页岩微观孔喉结构的耦合关系的体现,增大测试分析样本会增加拟合结果的可靠性。需要说明的是,该方法并没有考虑压力因素,故该值与页岩油工业开发下限值不同,但可为页岩油勘探开发选区评价提供依据。

(3) $\sum nC_{20-}/\sum nC_{21+}$ 受到多种因素的影响,包括有机质类型、成熟度及运移油等,不同地区应该有不同的参数临界值,在参数应用时应综合分析。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 蒋启贵,黎茂稳,钱门辉,等.不同赋存状态页岩油定量表征技术与应用研究[J].石油实验地质,2016,38(6):842-849.
JIANG Qigui, LI Maowen, QIAN Menhui, et al. Quantitative characterization of shale oil in different occurrence states and its application[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(6): 842-849.
- [3] 钱门辉,蒋启贵,黎茂稳,等.湖相页岩不同赋存状态的可溶有机质定量表征[J].石油实验地质,2017,39(2):278-286.
QIAN Menhui, JIANG Qigui, LI Maowen, et al. Quantitative characterization of extractable organic matter in lacustrine shale with different occurrences[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2017, 39(2): 278-286.
- [4] 薛海涛,田善思,卢双舫,等.页岩油资源定量评价中关键参数的选取与校正:以松辽盆地北部青山口组为例[J].矿物岩石地球化学通报,2015,34(1):70-78.
XUE Haitao, TIAN Shansi, LU Shuangfang, et al. Selection and verification of key parameters in the quantitative evaluation of

- shale oil: a case study at the Qingshankou Formation, northern Songliao Basin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(1): 70-78.
- [5] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [6] CURTIS M E, AMBROSER J, SONDERGELD C H, et al. Transmission and scanning electron microscopy investigation of pore connectivity of gas shales on the nanoscale [C]//North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. The Woodlands, Texas, USA; SPE, 2011.
- [7] CURTIS M E, CARDOTT B J, SONDERGELD C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103: 26-31.
- [8] 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征 [J]. 石油学报, 2013, 34(2): 301-311.
YANG Feng, NING Zhengfu, HU Changpeng, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(2): 301-311.
- [9] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征 [J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419-427.
TIAN Hua, ZHANG Shuichang, LIU Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(3): 419-427.
- [10] 刘毅, 陆正元, 戚明辉, 等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙河街组页岩油微观储集特征 [J]. 石油实验地质, 2017, 39(2): 180-185.
LIU Yi, LU Zhengyuan, QI Minghui, et al. Microscopic characteristics of shale oil reservoirs in Shahejie Formation in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2017, 39(2): 180-185.
- [11] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas: part 2-shale-oil resource systems [M] // BREYER J A. Shale reservoirs: giant resources for the 21st century: AAPG Memoir 97. Texas: AAPG, 2012: 89-119.
- [12] LOPATIN N V, ZUBAIRAEV 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): 225-244.
- [13] 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.
- [14] WEBSTER C E, DRAGO R S, ZERNER M C. Molecular dimensions for adsorptives [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(22): 5509-5516.
- [15] 袁帅, 龙军, 田辉平, 等. 烃分子尺寸及其与扩散能垒关系的初步研究 [J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(3): 376-380.
YUAN Shuai, LONG Jun, TIAN Huiping, et al. Molecular dimensions of hydrocarbons and a primary study on its relationship to diffusion energy barriers in zeolites [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2011, 27(3): 376-380.
- [16] 袁帅, 龙军, 周涵, 等. 芳烃、环烷烃分子在 MFI 和 FAU 分子筛中扩散行为的分子模拟 [J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(4): 508-515.
YUAN Shuai, LONG Jun, ZHOU Han, et al. Molecular simulation for the diffusion characteristics of aromatic and naphthenic hydrocarbons in the channel of MFI and FAU zeolites [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2011, 27(4): 508-515.
- [17] 王勇, 刘惠民, 宋国奇, 等. 济阳拗陷页岩油富集要素与富集模式研究 [J]. 高校地质学报, 2017, 23(2): 268-276.
WANG Yong, LIU Huimin, SONG Guoqi, et al. Enrichment controls and models of shale oil in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin [J]. Geological Journal of China Universities, 2017, 23(2): 268-276.
- [18] 孙焕泉. 济阳拗陷页岩油勘探实践与认识 [J]. 中国石油勘探, 2017, 22(4): 1-14.
SUN Huanquan. Exploration practice and cognitions of shale oil in Jiyang Depression [J]. China Petroleum Exploration, 2017, 22(4): 1-14.
- [19] 周立宏, 于超, 滑双君, 等. 沧东凹陷孔二段页岩油资源评价方法与应用 [J]. 特种油气藏, 2017, 24(6): 1-6.
ZHOU Lihong, YU Chao, HUA Shuangjun, et al. Shale oil resource estimation and application in Kong2 member of Cangdong Sag [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2017, 24(6): 1-6.
- [20] 张鹏, 张金川, 刘鸿, 等. 东濮凹陷北部沙三中亚段页岩油成藏地质条件与有利区优选 [J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2016, 35(3): 1-7.
ZHANG Peng, ZHANG Jinchuan, LIU Hong, et al. Geological conditions for accumulation and favorable area selection of shale oil in mid-submember of Es₃ Formation, Northern Dongpu Depression [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2016, 35(3): 1-7.
- [21] 张鹏飞, 卢双舫, 李文浩, 等. 江汉盆地新沟嘴组页岩油储层物性下限 [J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(1): 93-100.
ZHANG Pengfei, LU Shuangfang, LI Wenhao, et al. Lower limits of porosity and permeability of shale oil reservoirs in the Xingouzi Formation, Jianghan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 93-100.
- [22] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值 [J]. 岩石学报, 2011, 27(6): 1857-1864.
ZOU Caineng, ZHU Rukai, BAI Bin, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value [J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(6): 1857-1864.
- [23] 王森, 冯其红, 查明, 等. 页岩有机质孔隙内液态烷烃赋存状态分子动力学模拟 [J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 772-778.
WANG Sen, FENG Qihong, ZHA Ming, et al. Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and fractures of shale organic matter [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 772-778.
- [24] 潘月秋, 高金森, 王大喜. 重油特征分子尺寸的精确计算方法 [J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(4): 63-67.
PAN Yueqiu, GAO Jinsen, WANG Daxi. The accurate calculating method for molecular dimensions of heavy oil character molecules [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(4): 63-67.