

松辽盆地中央坳陷区三肇凹陷 上白垩统青山口组一段页岩含油性特征

康淑娟^{1,2,3,4}, 仰云峰⁵, 王华建⁶, 江文滨⁷, 何 坤⁶, 刘冉冉⁸

1. 中国科学院深地资源装备技术工程实验室(中国科学院 地质与地球物理研究所), 北京 100029;

2. 中国科学院页岩气与地质工程重点实验室(中国科学院 地质与地球物理研究所), 北京 100029;

3. 中国科学院 地球科学研究院, 北京 100029;

4. 中国科学院大学, 北京 100049;

5. 苏州中科地星创新技术研究所, 江苏 苏州 215163;

6. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

7. 中国科学院 力学研究所, 北京 100190;

8. 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室(中国科学院 大气物理研究所), 北京 100029

摘要:松辽盆地中央坳陷区上白垩统青山口组湖相暗色页岩沉积蕴含了数量可观的页岩油资源, 其中齐家—古龙凹陷青山口组页岩油勘探已取得重大突破。采用井场密闭热释方法, 结合室内溶剂抽提和比较热解方法, 综合评价松辽盆地中央坳陷区三肇凹陷青山口组一段页岩含油性特征。结果表明, 研究层段青山口组页岩总有机碳含量介于 1.48%~6.97%, 平均 3.40%, T_{\max} 值(抽提后)介于 440~453 °C, 平均 448 °C, 产率指数(PI)介于 0.28~0.67, 表明青山口组一段页岩处于大量生油阶段。井场和室内相结合的评价方法获得的页岩油含量介于 4.00~19.49 mg/g, 平均 13.74 mg/g; 其中游离油含量介于 3.41~13.63 mg/g, 平均 8.70 mg/g; 束缚油含量介于 0.60~9.43 mg/g, 平均 5.04 mg/g。游离油由受限油和可动油组成, 受限油含量介于 1.81~8.49 mg/g, 平均 4.15 mg/g; 可动油含量介于 1.36~11.05 mg/g, 平均 4.55 mg/g, 两者比例约为 1:1。以可动油含量平均值推算, 可动油资源量为 12 kg/m³, 揭示三肇凹陷青山口组一段具有良好的可动页岩油资源潜力。

关键词:页岩油; 密闭热释; 溶剂抽提; 岩石热解; 青山口组; 中央坳陷区; 松辽盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Oil-bearing capacity of shale in the first member of Upper Cretaceous Qingshankou Formation, Sanzhao Sag, Central Depression, Songliao Basin

KANG Shujuan^{1,2,3,4}, YANG Yunfeng⁵, WANG Huajian⁶, JIANG Wenbin⁷, HE Kun⁶, LIU Ranran⁸

1. CAS Engineering Laboratory for Deep Resources Equipment and Technology

(Institute of Geology and Geophysics, CAS), Beijing 100029, China;

2. CAS Key Laboratory of Shale Gas and Geoengineering (Institute of Geology and Geophysics, CAS), Beijing 100029, China;

3. Innovation Academy for Earth Sciences, CAS, Beijing 100029, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

5. Suzhou Innovation Research Institute of Earth and Planetary Sciences, Suzhou, Jiangsu 215163, China;

6. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China;

7. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

8. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry

(Institute of Atmospheric Physics, CAS), Beijing 100029, China

Abstract: The lacustrine dark shale deposits of the Upper Cretaceous Qingshankou Formation in the Central Depression of Songliao Basin contain a considerable amount of shale oil resources, among which the shale oil exploration of the Qingshankou Formation in the Qijia-Gulong Sag has made a major breakthrough. In this paper, methods of sealed thermal release, combined with organic solvent extract and Rock-Eval, has been used for the comprehensive evaluation of shale oil-bearing capacity of the Qingshankou Formation. The TOC of shales

收稿日期: 2022-04-13; 修订日期: 2022-11-14。

作者简介: 康淑娟(1983—), 女, 博士, 高级工程师, 从事深部资源勘探研究。E-mail: ksj@mail.iggcas.ac.cn。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA14050204)资助。

from the Qingshankou Formation in the study area range from 1.48% to 6.97% with an average value of 3.40%. The values of T_{\max} range from 440 °C to 453 °C with an average of 448 °C for the samples after extraction, and the production index ranges from 0.28 to 0.67, indicating a middle stage of oil generation window. The shale oil contents of the studied samples range from 4.00 mg/g to 19.49 mg/g with an average value of 13.74 mg/g. The contents of free oil range from 3.41 mg/g to 13.63 mg/g with an average value of 8.70 mg/g; while the content of adsorbed oil ranges from 0.60 mg/g to 9.43 mg/g with an average value of 5.04 mg/g. Free oil is made up of restricted oil and movable oil in the proportion of 1 : 1. The content of restricted oil of the studied samples ranges from 1.81 mg/g to 8.49 mg/g with an average of 4.15 mg/g; while the content of movable oil ranges from 1.36 mg/g to 11.05 mg/g with an average of 4.55 mg/g. The movable oil resource is 12 kg/m³ based on the average content of mobile oil, which reveals good resource potential of movable shale oil in the first member of Qingshankou Formation of the Sanzhao Sag.

Key words: shale oil; sealed thermal release; solvent extract; Rock-Eval; Qingshankou Formation; Central Depression; Songliao Basin

我国含油气盆地的陆相地层中蕴含了丰富的页岩油资源,预测技术可采储量达 $44.8 \times 10^8 \text{ t}^{[1-2]}$, 是我国石油资源接替的重要领域。近年来,在松辽盆地、鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地、渤海湾盆地等地区相继建立了国家级页岩油勘探开发示范区,预示着中国陆相页岩油资源良好的勘探开发前景^[3-12]。松辽盆地中央坳陷区上白垩统青山口组一段泥页岩储层获得高产工业油流,其中古龙凹陷页岩油勘探取得重大战略性突破,新增石油预测地质储量 $12.68 \times 10^8 \text{ t}^{[13]}$ 。

在页岩油勘探开发实践中,含油量(包括游离油和束缚油的含量)的准确获取始终是一项重要的问题,HU 等^[14]综述了目前页岩含油量评价原理、方法及其缺陷,改进的岩石热解方法^[15-18]和溶剂抽提与热解结合方法^[19-21]是检测页岩含油量的两种主流方法。岩石热解方法是通过一个特定的升温程序检测不同温度区间释放的烃含量,获得游离油、束缚油等数据,确定总含油量,由蒋启贵等^[15]提出的多温阶热解方法,结合井场液氮冷冻碎样,目前在中国石化多个油田推广应用。该方法在井场使用能够保留新鲜页岩中多数的轻烃组分,但不管是超低温保存还是液氮冷冻碎样,开放环境下的取样过程仍存在烃类挥发损失^[22](尤其是 C_1-C_4),导致游离油含量偏低。另外,该方法 350~450 °C 温度区间存在束缚油和干酪根裂解烃的重叠^[15],束缚油含量的定量方面存在一定的缺陷。溶剂抽提与热解结合的方法是通过对比抽提前后两次热解数据,确定游离油、束缚油和总含油量。溶剂抽提方法在提取岩石中较重的原油组分时更加有效^[23],在束缚油定量方面比热解方法具有优势,抽提与热解结合的方法能够很好地解决束

缚油和裂解烃重叠的问题,抽提前后热解 S_2 的差值反映了束缚油含量^[19-21]。但是在抽提过程中轻烃组分挥发性很强,页岩油中的轻烃部分损失严重,在计算页岩油资源量时,必须对其进行轻烃恢复,而轻烃校正本就是页岩油资源量评价中最关键的难点。从实验流程来讲,同一块新鲜样品,井场冷冻热解的轻烃损失小于溶剂抽提的轻烃损失,在游离油定量方面,冷冻热解方法比溶剂抽提更具优势。

基于上述分析,本文充分利用岩石热解和溶剂抽提各自在量化岩石中易挥发烃组分和重烃组分方面的优势^[23],采用井场密闭条件热释分析与室内溶剂抽提和岩石热解分析相结合的测试技术,定量评价松辽盆地中央坳陷区三肇凹陷青山口组一段页岩游离油、束缚油和总油含量,以期为该地层页岩油勘探提供最新的地质参数,促进页岩油资源量的评价。

1 研究样品

研究样品为来自松辽盆地中央坳陷区三肇凹陷上白垩统青山口组一段(1 972~2 055 m)密闭取心的岩心样品(图 1,Z 井),岩性为灰黑色富有机质泥页岩,属缺氧条件下的深水湖盆沉积^[24]。密闭岩心到达地面立即用液氮冷冻处理 4 h,再打开密闭岩心筒采样检测。对上述青山口组一段连续 32 m(2 020~2 052 m)的泥页岩层系从浅至深取样 28 个,开展页岩含油性评价研究。

2 实验方法

为了能够较准确地定量岩石中所含有的原油各组分含量,本次研究采用了井场密闭热释和室内

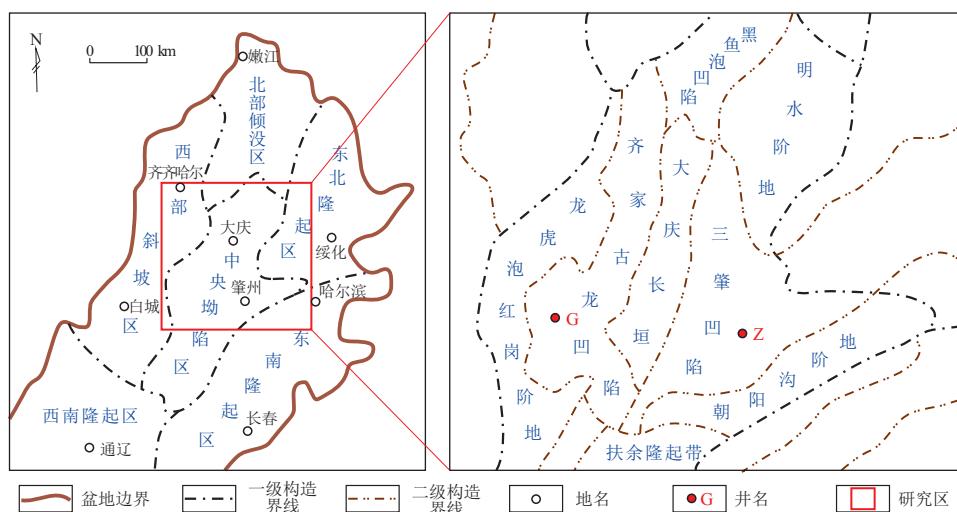


图 1 松辽盆地中央坳陷区构造位置及构造单元划分

Fig.1 Tectonic location and units of Central Depression, Songliao Basin

溶剂抽提和岩石热解相结合的检测手段,来评价赋存在页岩中的原油组分。密闭热释分析在井场提供一个样品全过程封闭条件,采用程序升温方法快速确定页岩样品小于等于 300 °C 的易挥发油组分含量。密闭热释后的样品采用有机溶剂抽提和岩石热解分析比较,确定残留在页岩中的束缚油含量,获得准确的总含油量信息。图 2 简要概括了本研究完整的实验分析流程。

2.1 总有机碳含量

总有机碳(TOC)含量测定按中华人民共和国国家标准《沉积岩中总有机碳的测定:GB/T 19145—2003》执行,称取约 0.2 g 岩石粉末样品,用稀盐酸去除碳酸盐矿物后,用红外检测器确定样品高温燃烧后释放的 CO₂量。本文分别对密闭热释样品同深度的岩心样品、热释后样品溶剂抽提前后进行了 TOC 含量测定。

2.2 密闭热释方法

罗超等^[25]详细叙述了井场密闭热释分析方

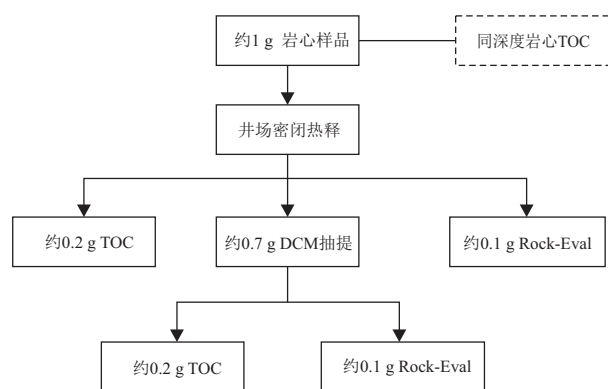


图 2 本文采用的实验分析流程

Fig.2 Workflow of the experiments used in this paper

法,其最重要的特点是样品处理与检测过程始终处于封闭条件下,基本不存在地表烃类损失。取岩心中心位置约 1 g 样品装入密闭样品罐,密闭条件下的样品先低温冷却至 0~5 °C,然后破碎为 60 目以上的粉末样品,再采用三温阶热释程序(5, 90, 300 °C,升温速率 50 °C/min)依次检测 S_g、S₀^{*} 和 S₁ 峰,分别代表 C₁—C₅气态烃、C₆—C₁₀轻烃和 C₁₀₊ 烃组分。我们将井场密闭热释分析获得的总烃含量称为热释烃含量,即 S_g、S₀^{*} 和 S₁三者之和。

2.3 溶剂抽提方法

称取约 0.7 g 密闭热释后的粉末样品盛入透水坩埚,加入适量二氯甲烷(DCM)溶剂后,在 DCM 溶液中浸泡 2 h。取出坩埚,采用溶剂淋滤方式反复冲洗 DCM 浸泡后的样品,直至淋滤液颜色不变,视为样品中可溶有机质抽提干净。之后,将坩埚放入烘箱中,在 80 °C 条件下干燥 2 h。干燥后样品进行 TOC 含量和岩石热解分析。

2.4 岩石热解方法

称取 40~100 mg 的干燥岩石粉末样品,用岩石热解仪按国家标准《岩石热解分析:GB/T 18602—2012》测定 S₁、S₂ 和 T_{max} 值。升温程序为:300 °C 恒温 3 min 检测 S₁,然后按 50 °C/min 升温至 600 °C 恒温 1 min 检测 S₂。S₂ 峰最高点对应温度为 T_{max},指示有机质裂解最高温度。本文对热释后样品溶剂抽提前后分别进行了岩石热解分析。

3 含油量计算方法

3.1 游离油、残留油和总油

标准岩石热解分析定义 300 °C 条件下检测的 S₁ 值代表样品游离油含量下限^[26]。基于比较岩石

热解方法的游离油含量确定方法有两种:(一)JARVIE^[19]提出页岩中的游离油含量为样品抽提前 S_1 值与抽提后 S_1 值之差;(二)HAN 等^[27]认为抽提后 S_1 值主要为抽提溶剂,减去抽提后 S_1 值会造成总油含量低估,因此采用抽提前 S_1 值代表游离油含量。LI 等^[16]认为抽提后 S_1 值可能是隔离在纳米孔隙中的游离组分,同一样品在不同时间多次重复测试的 S_1 值是不断减小的,反映了纳米孔隙中游离组分的析出是一个缓慢的过程。本文将热释烃和抽提前 S_1 值之和称为游离油。

岩石抽提物质量与抽提前岩石热解 S_1 值的对比实验^[27-28]说明热解 S_2 中含有一部分石油,这部分石油主要为高碳数重烃和吸附烃类。高碳数重烃由于沸点较高,吸附烃由于与有机质或矿物的强作用力,两者未能在 300 °C 气化挥发出来而残留在 S_2 中,通过有机溶剂抽提可去除 S_2 中残留的石油。因此,本文通过样品抽提前后热解 S_2 对比,确定残留在 S_2 中的石油,将这部分石油统称为残留油,根据谌卓恒等^[29]和 LI 等^[30]的定义,残留油相当于吸附/束缚油,在储层条件下不可动。

页岩总油(TOY)即为游离油和束缚油之和:

$$TOY = RHC + S_{1-re} + (S_{2-re} - S_{2-ex})$$

式中: RHC 为热释烃含量,mg/g; S_{1-re} 和 S_{2-re} 分别为热释样品抽提前 S_1 和 S_2 值,mg/g; S_{2-ex} 为抽提后 S_2 值,mg/g。

3.2 可动油和受限油

可动油是在储层条件下可自由流动的那部分游离油,剩余游离油在储层条件下不可自由流动,称为受限油。谌卓恒等^[29]和 LI 等^[30]提出“将 OSI 值大于 100 mg/g (HC/TOC) 作为页岩油流动性的一种门槛,即该层段中游离烃与吸附油的比率超过临界饱和状态,这些超出临界饱和门限的油气不受吸附力和纳米孔束缚限制。”临界饱和吸附量等于样品 TOC 值,单位为 mg/g,代表储层条件下流动受限的石油。SANDVIK 等^[31]在研究烃源岩固体有机质对已生成油气的吸附作用时指出,100 g 固体有机物可滞留 10 g 油,由于有机碳约占有机物的 82%^[32],本文确定 122 mg/g 作为页岩油流动性的临界值,计算受限油和可动油含量。

4 结果和讨论

4.1 密闭热释数据

基于井场密闭热释分析(表 1),研究样品的 S_g 值介于 0.14~0.91 mg/g,平均值 0.53 mg/g,表明研

究样品每克平均含有 0.5 mg 的 C_1 — C_5 气态烃; S_0^* 值介于 0.47~2.54 mg/g,平均值 1.60 mg/g,表明研究样品每克平均含有 1.6 mg 的 C_6 — C_{10} 轻烃。 S_1 值介于 2.43~8.88 mg/g,平均值 5.36 mg/g。 S_g 和 S_0^* 之和相当于传统岩石热解 S_0 , $S_g + S_0^*$ 值介于 0.62~3.44 mg/g,平均值 2.13 mg/g。密闭热释烃含量($S_g + S_0^* + S_1$) 范围为 3.04~11.52 mg/g,平均值 7.49 mg/g。基于岩石热解获得的游离烃 S_1 含量在古龙凹陷和三肇凹陷分别为 0.86~2.9 mg/g^[33] 和 0~8 mg/g^[34]。很明显地, S_0 损失导致岩石热解游离烃 S_1 含量显著低于密闭热释游离烃含量,会对页岩油含量评价产生较大偏差。

研究样品中气态烃含量平均为 7%,轻烃含量平均为 21%, C_{10+} 烃类含量平均为 72%,显示出气态烃和轻烃含量较低的特征。从垂向深度来看,各组分热释烃含量具有双峰特点(图 3),2 027~2 039 m 和 2 043~2 048 m 两个深度段页岩热释烃含量较高,平均达到约 9 mg/g,其他三个深度段页岩热释烃含量相对较低,上下两个深度段(2 020~2 027 m 和 2 048~2 051 m)页岩热释烃含量平均约为 5 mg/g,中间深度段(2 039~2 043 m)热释烃含量平均约为 7 mg/g。

4.2 岩石热释数据

井场密闭热释后的样品热解 S_1 值介于 0.34~2.40 mg/g,热解 S_2 值介于 3.67~30.12 mg/g,平均为 16.36 mg/g,说明研究样品具有良好的生烃能力。DCM 抽提后的热释样品仍含有 0.12~1.16 mg/g 的热解 S_1 值,热解 S_2 值介于 3.07~20.69 mg/g,平均为 11.32 mg/g(表 1)。

密闭热释样品经 DCM 抽提后的热解 S_1 值是抽提前 S_1 值的 44%,两者具有较好的线性正相关关系(图 4)。页岩大孔隙中的游离油受热气化首先挥发分离出来,残留的游离油赋存于较小的纳米孔隙中,由于烃类分子与纳米孔隙壁之间的作用力增强,残留在纳米孔隙中的烃类释放非常缓慢,即使采用有机溶剂抽提也无法获得全部残留的游离油^[27]。残留于纳米孔隙中的烃分子扩散速率受孔隙类型、孔径大小和孔隙密度等因素控制^[14]。游离油在不同孔隙尺度中的赋存状态暗示储层条件下有一部分游离油是流动受限的。

密闭热释样品 DCM 抽提前后的热解 S_2 值具有很好的线性正相关关系,相关系数为 0.99(图 4),抽提样品热解 S_2 值约为未抽提样品热解 S_2 值的 53.5%~83.7%,平均 70%,表明热解 S_2 中平均含有 30%的可溶有机质,这部分可溶有机质主要由

表 1 研究样品的实验数据
Table 1 Experimental data of samples

样号	井场密闭热释			抽提前岩石热解			抽提后岩石热解			热解烃/ (mg·g ⁻¹)	游离油/ (mg·g ⁻¹)	残留油/ (mg·g ⁻¹)	总油/ (mg·g ⁻¹)	受眼油/ (mg·g ⁻¹)	可动油/ (mg·g ⁻¹)	OSI/ (mg·g ⁻¹)				
	$\omega(\text{TOC})/\%$	质量/ g	$S_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\omega(\text{TOC})/\%$	$S_{\text{rock}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$\omega(\text{TOC})/\%$								$S_{\text{rock}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$		
1	2.24	1.10	0.26	1.06	2.99	2.71	0.79	12.37	440	2.48	0.37	8.10	442	4.31	5.11	4.27	9.38	3.31	1.80	188
2	2.51	1.09	0.32	0.91	3.06	2.52	1.09	12.41	439	2.24	0.30	7.34	446	4.30	5.39	5.08	10.47	3.07	2.32	214
3	1.60	1.00	0.25	0.95	2.43	1.57	0.54	6.11	438	1.51	0.29	3.93	440	3.63	4.16	2.19	6.35	1.91	2.25	266
4	0.91	1.06	0.55	1.57	4.22	3.06	0.61	14.57	443	2.91	0.28	9.20	448	6.33	6.95	5.38	12.33	3.74	3.21	227
5	2.36	1.05	0.49	1.61	3.91	2.20	0.70	12.23	440	1.96	0.36	7.65	444	6.01	6.72	4.58	11.30	2.68	4.04	306
6	4.63	1.11	0.88	1.38	3.81	4.14	0.34	21.32	447	4.35	0.12	16.40	450	6.07	6.41	4.92	11.34	5.05	1.36	155
7	6.69	1.15	0.87	2.16	6.49	6.97	0.54	30.12	449	6.62	0.36	20.69	453	9.52	10.06	9.43	19.49	8.49	1.57	144
8	3.61	1.13	0.60	1.69	5.05	4.02	1.26	19.47	447	4.09	0.63	14.51	452	7.34	8.60	4.96	13.56	4.91	3.69	214
9	4.83	1.05	0.72	1.89	5.75	4.42	1.23	21.69	445	4.49	0.45	16.57	452	8.36	9.59	5.12	14.71	5.39	4.20	217
10	4.02	1.04	0.64	1.81	5.07	3.01	0.83	16.22	446	3.21	0.56	12.57	450	7.52	8.34	3.65	11.99	3.67	4.67	277
11	3.18	1.12	0.78	1.83	6.61	3.61	1.94	17.96	444	3.51	0.49	11.52	448	9.22	11.15	6.44	17.59	4.41	6.75	309
12	2.23	1.09	0.69	1.95	8.88	2.12	2.11	12.52	437	1.81	0.70	6.69	443	11.52	13.63	5.83	19.46	2.58	11.05	644
13	1.65	1.16	0.70	1.79	5.16	3.55	1.16	18.42	449	3.77	0.64	13.67	452	7.65	8.81	4.75	13.56	4.33	4.48	248
14	6.29	1.05	0.70	2.37	7.24	6.05	0.99	23.33	448	5.72	0.54	17.46	450	10.31	11.30	5.87	17.17	7.37	3.92	187
15	3.60	1.09	0.86	1.78	5.74	3.68	1.66	15.45	439	3.10	1.16	10.34	445	8.38	10.04	5.11	15.15	4.49	5.55	273
16	5.22	1.05	0.60	2.05	6.79	4.66	1.34	19.17	448	4.28	0.81	14.10	451	9.45	10.79	5.07	15.86	5.69	5.10	231
17	4.07	1.13	0.30	1.43	5.54	3.96	1.66	20.30	445	3.93	0.47	14.56	449	7.27	8.93	5.74	14.67	4.83	4.10	226
18	3.42	1.16	0.42	1.65	5.38	3.11	1.79	17.49	445	2.94	0.82	11.65	448	7.45	9.24	5.84	15.08	3.79	5.45	297
19	3.03	1.06	0.14	0.99	5.18	2.83	1.26	16.52	440	2.65	0.27	11.01	445	6.31	7.58	5.51	13.09	3.46	4.12	267
20	3.22	1.05	0.36	1.64	6.05	3.00	1.66	16.48	440	3.01	0.71	10.69	450	8.05	9.70	5.79	15.49	3.66	6.04	323
21	2.54	1.04	0.40	1.17	5.70	2.16	2.40	12.49	439	1.82	1.15	8.36	448	7.27	9.66	4.14	13.80	2.64	7.02	447
22	3.31	1.04	0.42	2.09	6.72	3.88	1.46	19.12	442	3.90	0.65	12.73	450	9.22	10.68	6.39	17.07	4.73	5.95	275
23	4.64	1.05	0.62	2.27	6.62	4.71	1.09	21.93	450	4.63	0.53	15.07	450	9.51	10.60	6.86	17.45	5.75	4.85	225
24	4.50	1.12	0.55	1.84	6.13	4.23	1.48	21.97	450	4.06	0.70	14.67	449	8.51	9.99	7.30	17.29	5.16	4.83	236
25	3.39	1.02	0.91	2.54	7.39	3.46	1.32	17.48	442	3.39	0.66	12.62	450	10.83	12.15	4.86	17.01	4.22	7.93	351
26	1.84	1.03	0.39	1.09	5.27	1.93	1.44	10.12	441	1.89	0.52	6.13	446	6.75	8.19	3.98	12.18	2.36	5.84	424
27	1.72	1.04	0.17	0.86	4.50	2.19	0.86	7.13	445	2.21	0.65	5.73	448	5.53	6.39	1.40	7.79	2.67	3.72	291
28	1.44	1.03	0.14	0.47	2.43	1.48	0.36	3.67	445	1.56	0.14	3.07	449	3.04	3.41	0.60	4.00	1.81	1.60	230

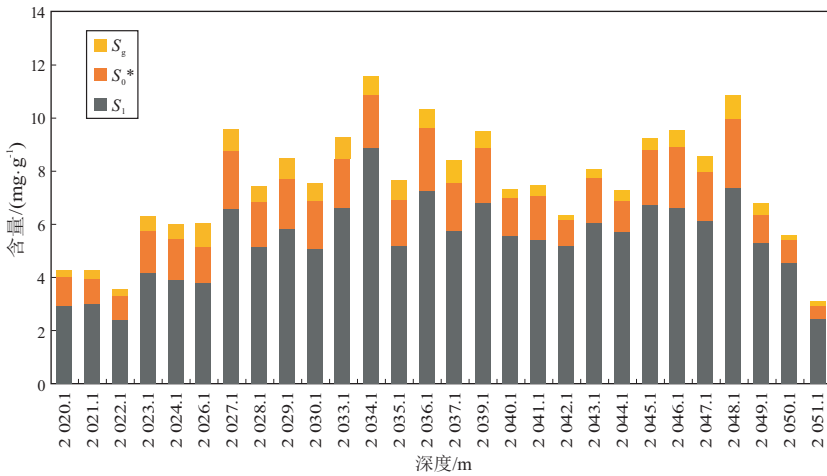


图 3 松辽盆地中央坳陷区 Z 井上白垩统青山口组一段页岩井场密闭热释分析结果

Fig.3 Results from sealed release experiments in site of the first member of Upper Cretaceous Qingshankou Formation, well Z, Central Depression, Songliao Basin

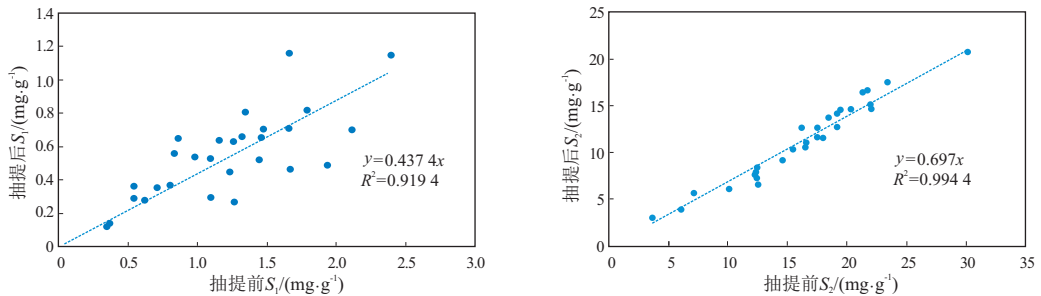


图 4 密闭热释样品 DCM 抽提前后岩石热解参数对比

Fig.4 Comparison of Rock-Eval results before and after DCM extraction for samples after sealed release

沸点高于 300 °C 的大分子烃类和被有机质和矿物吸附的烃类所组成^[27-28]。

4.3 热成熟度参数

热解 T_{\max} 值是最常用的热成熟度指标之一,但 T_{\max} 值受干酪根类型影响,与 R_0 之间没有单一的相关关系^[35]。另外,在非常规油气研究中,常规热解分析 S_2 中所含有的重质油(或束缚油)是最重要的问题,影响所有与 S_2 相关的参数^[36],消除重质油对 T_{\max} 值的影响是非常必要的。青山口组页岩在溶剂抽提前热解 T_{\max} 值介于 437~450 °C,平均值 443.7 °C,抽提后的 T_{\max} 值介于 440~453 °C,平均值 448.1 °C,抽提样品 T_{\max} 值较未抽提样品 T_{\max} 值平均高 4.4 °C(表 1),同样现象存在于美国的 Bakken 页岩^[19]和 Barnett 页岩^[27]。

研究地区青山口组页岩有机溶剂抽提前后的热解 T_{\max} 值与 ZHANG 等^[37]的实验结果相似,而他们实测的镜质体反射率不超过 1.0%,可能存在严重的 R_0 抑制^[38]。 S_2 中含有大量可溶有机质,会导致 T_{\max} 值严重向低值偏移^[39],去除可溶有机质的样品能够提供更加准确的 S_2 值及更具代表性的

T_{\max} 值^[26]。根据 ESPITALIE 的转换公式^[38], I 型干酪根 $T_{\max} = 443.7$ °C 对应的等效镜质体反射率 (R_{eq}) 约为 0.74%,而 $T_{\max} = 448.1$ °C 对应的 R_{eq} 约为 1.15%。另外,产率指数 PI [$PI = \text{游离油} / (\text{游离油} + S_{2-ex})$] 范围为 0.28~0.67,平均 0.45(若考虑排烃,该值是低估的)。 T_{\max} 与产率指数均指示研究区青山口组页岩正处于大量生油阶段。

4.4 有机碳含量

本文对热释样品同深度岩心样品、热释样品抽提前后均测定了 TOC 含量,分别为同深度岩心样品、热释样品和抽提样品的 TOC 值(表 1)。同深度岩心样品 TOC 与热释样品 TOC、抽提样品 TOC 与热释样品 TOC 之间均存在良好的线性相关性(图 5)。热释样品 TOC 值是同深度岩心样品 TOC 值的 0.99 倍,个别样品可能受到非均质性的影响,TOC 值偏离趋势线。抽提样品 TOC 值是热释样品 TOC 值的 0.97 倍,说明样品中存在的次生有机质(已生成油气)中的碳含量对 TOC 的影响很小,有机碳主要来源于样品中的不可溶有机质。

热释样品抽提前后热解 S_2 值与 TOC 含量之间

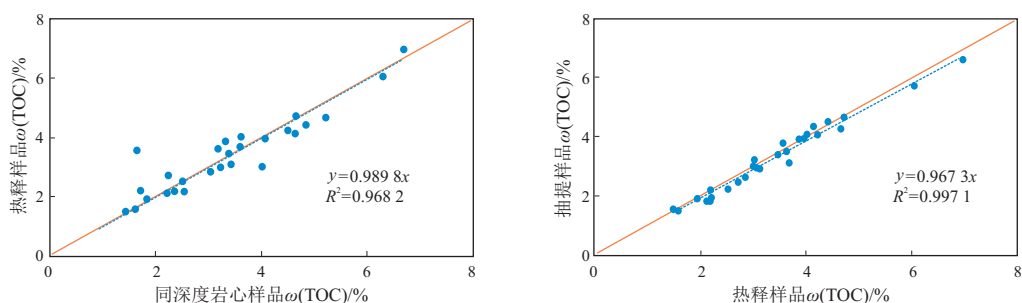


图 5 不同样品的 TOC 含量对比

Fig.5 Relationships of TOC values for different samples

具有很好的线性相关性,相关系数达 0.98(图 6)。有机溶剂抽提分离出 S_2 中的残留油,使得 S_2 与 TOC 线性方程的斜率由 4.7 减小为 3.3,即有机溶剂抽提使得研究样品的平均氢指数由 473 mg/g 降低至 330 mg/g。由于本文采用的烃含量检测方法获得了赋存于原始地层中的所有烃类物质,据平均产率指数推算初始氢指数平均值为 600 mg/g。以平均 TOC 含量 3.40%(表 1)推算初始 TOC 含量平均值约为 5.71%^[40]。

4.5 含油性特征

根据上文计算公式,三肇凹陷 Z 井青山口组一段页岩游离油含量介于 3.41~13.63 mg/g,平均值为 8.70 mg/g;束缚油含量介于 0.60~9.43 mg/g,平均值为 5.04 mg/g;总油含量介于 4.00~19.49 mg/g,平均值为 13.74 mg/g(表 1)。游离油含量约

为总油含量的 63%,束缚油含量约为总油含量的 37%。该井青一段总油含量与齐家—古龙凹陷松科 1 井南孔青一段氯仿沥青“ A ”(6.7~14.4 mg/g)相当,但平均值总体高于氯仿沥青“ A ”(平均值 9.6 mg/g^[33]),体现了良好的页岩油勘探潜力。

TOC 含量 2%~7% 的范围内,游离油含量没有明显增大或减小,而是大概围绕平均值波动(图 7)。在岩相、储集空间和生烃量等条件的配置下,高 TOC 含量的致密泥岩生成超过其储集能力的油气,会向其邻近低 TOC 含量的粉砂质泥岩充注,游离油由于组分更轻,黏度更低,更易发生运移,从而模糊了游离油与 TOC 含量之间的相关关系。残留油与 TOC 含量之间的相关性较好(图 7),当 TOC 大于 2% 时,残留油含量随 TOC 含量增大而增大,表明残留油与 TOC 含量紧密联系;当 TOC 小于

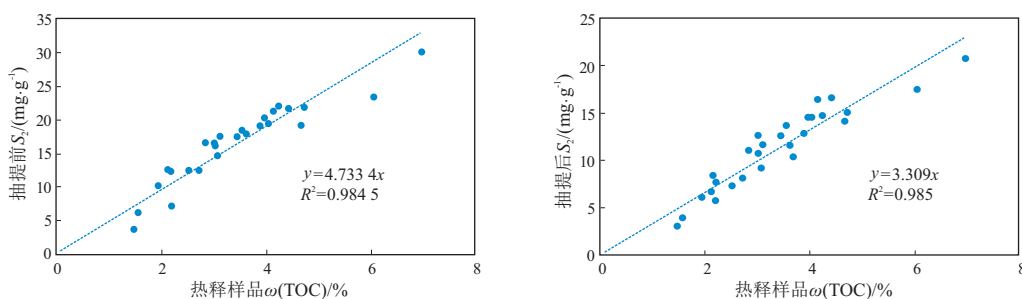


图 6 热释样品抽提前后 S_2 值与 TOC 含量之间的关系

Fig.6 Relationships between S_2 and TOC for sealed-released samples before and after DCM extraction

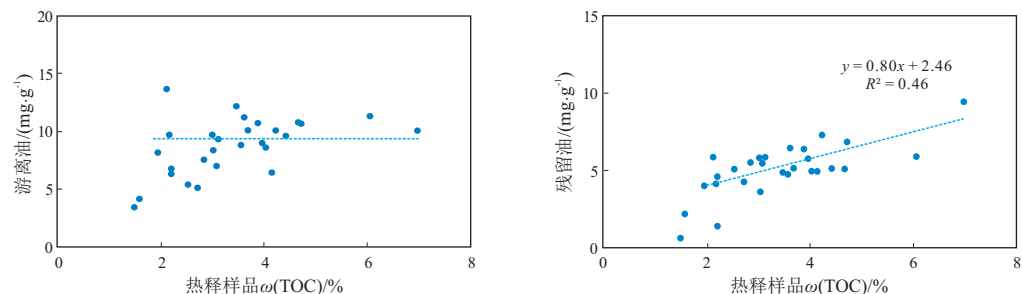


图 7 游离油和残留油与 TOC 含量之间的关系

Fig.7 Relationships between free/adsorbed oil contents and TOC

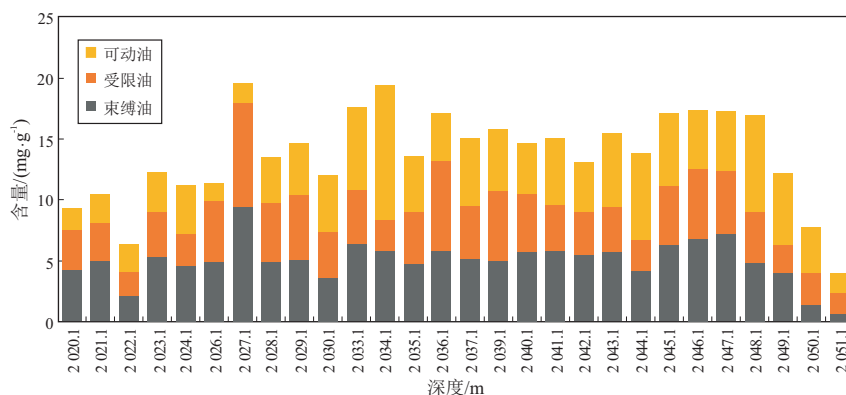


图 8 松辽盆地中央拗陷区 Z 井上白垩统青山口组一段页岩可动油、受限油和束缚油含量特征

Fig.8 Characteristics of free, restricted, and adsorbed oil contents of the first member of Upper Cretaceous Qingshankou Formation, well Z, Central Depression, Songliao Basin

2%时,数据偏离 TOC 大于 2%时的变化趋势,暗示采用等价 TOC 含量校正系数计算吸附油和总油含量的方法^[41]存在一定的风险。

根据三肇凹陷 Z 井青山口组一段页岩 TOC 含量及页岩油流动性门限(122 mg/g)计算,研究层段页岩受限油含量介于 1.81~8.49 mg/g,平均值为 4.15 mg/g(表 1)。可动油含量等于游离油含量减去受限油含量,因此页岩可动油含量介于 1.36~11.05 mg/g,平均值为 4.55 mg/g(表 1),约占游离油含量的 53%,占总含油量的 1/3。可动油、受限油和束缚油含量的比例约为 1:1:1,其中 2028~2050 m 层段页岩可动油含量较高,介于 3.69~11.05 mg/g,平均值为 5.46 mg/g(图 8),每立方米单位体积岩石中含有 12 kg 可动油(假设页岩密度 2 200 kg/m³),揭示三肇凹陷青山口组一段具有良好的页岩可动油资源潜力。

值得注意的是,该研究区域尚未开展页岩油开发,缺乏大量页岩油生产统计数据,页岩油可动性门限值缺乏实践依据。大多数学者^[42-43]参考北美页岩油生产统计数据,以 100 mg/g 作为页岩油可动性门限,黄振凯等^[44]认为鄂尔多斯盆地长 7 段页岩油可动门限为 70 mg/g。针对未有页岩油生产实践的三肇凹陷青一段页岩,本次采用了较为严苛的页岩油可动性门限,所获得的页岩可动油资源量很可能受到低估,需要在今后生产实践中不断修正该地区页岩油可动性门限,重新评估青一段页岩可动油资源量。

5 结论

基于井场密闭热释分析与室内溶剂抽提及岩石热解分析相结合的测试技术,三肇凹陷青山口组一段页岩游离油含量平均值为 8.70 mg/g,束缚油

含量平均值为 5.04 mg/g,总油含量平均值为 13.74 mg/g,游离油含量约为总油含量的 63%,束缚油含量约为总油含量的 37%。 T_{max} 平均值为 448 °C,产率指数平均值为 0.45,推测等效镜质体反射率约为 1.15%,揭示三肇凹陷青山口组一段页岩处于大量生油时期。

三肇凹陷青山口组一段页岩受限油含量介于 1.81~8.49 mg/g,平均为 4.15 mg/g,可动油含量介于 1.36~11.05 mg/g,平均为 4.55 mg/g。可动油、受限油和吸附油三者含量比值约为 1:1:1。青一段 2028~2050 m 层段页岩可动油含量较高,介于 3.69~11.05 mg/g,平均值为 5.46 mg/g,每立方米单位体积岩石中含有 12 kg 页岩油,揭示三肇凹陷青山口组一段具有良好的页岩可动油资源潜力。

参考文献:

- [1] 王红军,马锋,童晓光,等.全球非常规油气资源评价[J].石油勘探与开发,2016,43(6):850-862.
WANG Hongjun, MA Feng, TONG Xiaoguang, et al. Assessment of global unconventional oil and gas resources [J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 850-862.
- [2] 宋岩,李卓,姜振学,等.非常规油气地质研究进展与发展趋势[J].石油勘探与开发,2017,44(4):638-648.
SONG Yan, LI Zhuo, JIANG Zhenxue, et al. Progress and development trend of unconventional oil and gas geological research [J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(4): 638-648.
- [3] 罗安湘,喻建,刘显阳,等.鄂尔多斯盆地中生界石油勘探实践及主要认识[J].新疆石油地质,2022,43(3):253-260.
LUO Anxiang, YU Jian, LIU Xianyang, et al. Practices and cognitions of petroleum exploration in Mesozoic, Ordos Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2022, 43(3): 253-260.
- [4] 刘金,王剑,张宝真,等.准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组微—纳米孔隙页岩油原位赋存特征[J].石油实验地质,2022,44(2):270-278.

- LIU Jin, WANG Jian, ZHANG Baozhen, et al. In situ occurrence of shale oil in micro-nano pores in Permian Lucaogou Formation in Jimsar Sag, Junggar Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2022, 44(2): 270-278.
- [5] 赵俊峰, 刘池洋, 张东东, 等. 鄂尔多斯盆地南缘铜川地区三叠系延长组长7段剖面及其油气地质意义 [J]. *油气藏评价与开发*, 2022, 12(1): 233-245.
- ZHAO Junfeng, LIU Chiyang, ZHANG Dongdong, et al. Description and its hydrocarbon geological implications of outcrop sections of Triassic Chang-7 Member in southern Ordos Basin [J]. *Reservoir Evaluation and Development*, 2022, 12(1): 233-245.
- [6] 夏赆, 张丽萍, 褚浩元, 等. 吉木萨尔页岩油“下甜点”低成本技术 [J]. *油气藏评价与开发*, 2021, 11(4): 536-541.
- XIA Yun, ZHANG Liping, CHU Haoyuan, et al. Low-cost technology of Jimsar shale oil: a case study of lower “sweet spot” [J]. *Reservoir Evaluation and Development*, 2021, 11(4): 536-541.
- [7] 王剑, 周路, 靳军, 等. 准噶尔盆地吉木萨尔凹陷芦苇沟组页岩油储层孔隙结构、烃类赋存及其与可动性关系 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43(6): 941-948.
- WANG Jian, ZHOU Lu, JIN Jun, et al. Pore structure, hydrocarbon occurrence and their relationship with shale oil production in Lucaogou Formation of Jimsar Sag, Junggar Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(6): 941-948.
- [8] 李志明, 孙中良, 黎茂稳, 等. 陆相基岩型页岩油甜点区成熟度界限探讨: 以渤海湾盆地东营凹陷沙三下—沙四上亚段为例 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43(5): 767-775.
- LI Zhiming, SUN Zhongliang, LI Maowen, et al. Maturity limit of sweet spot area for continental matrix type shale oil: a case study of lower Es₃ and upper Es₄ sub-members in Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(5): 767-775.
- [9] 杨智峰, 唐勇, 郭旭光, 等. 准噶尔盆地玛湖凹陷二叠系风城组页岩油赋存特征与影响因素 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43(5): 784-796.
- YANG Zhifeng, TANG Yong, GUO Xuguang, et al. Occurrence states and potential influencing factors of shale oil in the Permian Fengcheng Formation of Mahu Sag, Junggar Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(5): 784-796.
- [10] 张才利, 刘新社, 杨亚娟, 等. 鄂尔多斯盆地长庆油田油气勘探历程与启示 [J]. *新疆石油地质*, 2021, 42(3): 253-263.
- ZHANG Caili, LIU Xinshe, YANG Yajuan, et al. Petroleum exploration history and enlightenment of Changqing Oilfield in Ordos Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2021, 42(3): 253-263.
- [11] 卢振东, 刘成林, 曾晓祥, 等. 页岩油资源规模分布模型及敏感性研究 [J]. *石油实验地质*, 2022, 44(4): 730-738.
- LU Zhendong, LIU Chenglin, ZENG Xiaoxiang, et al. Shale oil size distribution models and their sensitivities [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2022, 44(4): 730-738.
- [12] 张冰. 松辽盆地北部页岩储层地质评价及关键技术研究 [J]. *特种油气藏*, 2022, 29(5): 72-79.
- ZHANG Bing. Geological evaluation and key technology of shale reservoirs in northern Songliao Basin [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2022, 29(5): 72-79.
- [13] 崔宝文, 赵莹, 张革, 等. 松辽盆地古龙页岩油地质储量估算方法及其应用 [J]. *大庆石油地质与开发*, 2022, 41(3): 14-23.
- CUI Baowen, ZHAO Ying, ZHANG Ge, et al. Estimation method and application for OOIP of Gulong shale oil in Songliao Basin [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2022, 41(3): 14-23.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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, 2012: 89-119.
- [20] DELVEAUX D, MARTIN H, LEPLAT P, et al. Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1221-1229.
- [21] MICHAEL G E, PACKWOOD J, HOLBA A. Determination of in-situ hydrocarbon volumes in liquid rich shale plays [C]//Unconventional Resources Technology Conference. Denver, Colorado, USA; SEG, 2013: 2037-2043.
- [22] LI Maowen, MA Xiaoxiao, LI Zhiming, et al. Emerging shale oil plays in hypersaline lacustrine Qianjiang Formation, Jiangnan Basin, Central China [C]//Unconventional Resources Technology Conference. Houston, Texas, USA; SEG, 2018: 108-125.
- [23] JARVIE D, BAKER D. Application of the Rock-Eval III oil show analyzer to the study of gaseous hydrocarbons in an Oklahoma gas well [C]//187th American Chemical Society National Meeting. St. Louis, Missouri; ACS, 1984.
- [24] 王岚, 周海燕, 商斐, 等. 松辽盆地北部白垩纪青山口组黑色页岩元素地球化学特征及沉积古环境恢复 [J]. *地质科学*, 2022, 57(1): 156-171.
- WANG Lan, ZHOU Haiyan, SHANG Fei, et al. Element geochemical

- characteristics of black shale and paleo-sedimentary environmental restoration of Qingshankou Formation of the Cretaceous in the northern Songliao Basin [J]. Chinese Journal of Geology, 2022, 57(1): 156-171.
- [25] 罗超,张焕旭,张纪智,等.岩石密闭热释方法评价页岩含油性特征;以四川盆地侏罗系大安寨段为例[J].石油实验地质,2022,44(4):712-719.
LUO Chao,ZHANG Huanxu,ZHANG Jizhi, et al. Evaluation of oil content in shale by sealed thermal desorption: a case study of Jurassic Da'anzhai Member, Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(4): 712-719. (in press)
- [26] JARVIE D M. Components and processes affecting producibility and commerciality of shale resource systems [J]. Geologica Acta, 2014, 12(4): 307-325.
- [27] 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.
- [28] ZINK K G, SCHEEDER G, STUECK H L, et al. Total shale oil inventory from an extended Rock-Eval approach on non-extracted and extracted source rocks from Germany [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 163: 186-194.
- [29] 湛卓恒,黎茂稳,姜春庆,等.页岩油的资源潜力及流动性评价方法;以西加拿大盆地上泥盆统 Duvernay 页岩为例[J].石油与天然气地质,2019,40(3):459-468.
CHEN Zhuoheng, LI Maowen, JIANG Chunqing, et al. Shale oil resource potential and its mobility assessment: a case study of Upper Devonian Duvernay shale in Western Canada Sedimentary Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 459-468.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] JARVIE D M, COSKEY R J, JOHNSON M S, et al. The geology and geochemistry of the Parshall area, Mountrail County, North Dakota [M]//The Bakken-Three Forks petroleum system in the Williston Basin. Rocky Mountain Association of Geologists, 2011: 229-281.
- [33] 曾维主,宋之光,曹新星.松辽盆地北部青山口组烃源岩含油性分析[J].地球化学,2018,47(4):345-353.
ZENG Weizhu, SONG Zhiguang, CAO Xinxing. Oil potential of Qingshankou Formation source rocks in northern Songliao Basin [J]. Geochimica, 2018, 47(4): 345-353.
- [34] 李昂,张丽艳,杨建国,等.松辽盆地三肇凹陷青山口组页岩油地震甜点预测方法及应用[J].地质与资源,2021,30(3):366-376.
LI Ang, ZHANG Liyan, YANG Jianguo, et al. Seismic method for shale oil sweet spot prediction in Qingshankou Formation of Sanzhao Sag, Songliao Basin [J]. Geology and Resources, 2021, 30(3): 366-376.
- [35] ESPITALIE J. Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance [M]//BURRUS J. Thermal modelling in sedimentary basins. Paris: Editions Technip, 1986: 475-496.
- [36] KING R R, JARVIE D, CANNON D, et al. Addressing the caveats of source rock pyrolysis in the unconventional world: modified methods and interpretative ideas [C]//Unconventional Resources Technology Conference. San Antonio, Texas: SEG, 2015: 919-934.
- [37] ZHANG Penglin, MISCH D, MENG Qingtao, et al. Comprehensive thermal maturity assessment in shales: a case study on the Upper Cretaceous Qingshankou Formation (Songliao Basin, NE China) [J]. International Journal of Earth Sciences, 2021, 110(3): 943-962.
- [38] KATZ B J, LIN Fang. Consideration of the limitations of thermal maturity with respect to vitrinite reflectance, T_{max} , and other proxies [J]. AAPG Bulletin, 2021, 105(4): 695-720.
- [39] 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, California. Los Angeles: SEPM, 1983: 39-51.
- [40] JARVIE D M, HILL R J, RUBLE T E, et al. Unconventional shale-gas systems; the Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [41] 郭秋麟,王建,陈晓明,等.页岩油原量 and 可动油量评价方法与应用[J].石油与天然气地质,2021,42(6):1451-1463.
GUO Qiulin, WANG Jian, CHEN Xiaoming, et al. Discussion on evaluation method of total oil and movable oil in-place [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(6): 1451-1463.
- [42] 姚红生,晁灵,高玉巧,等.苏北盆地溱潼凹陷古近系阜宁组二段页岩油富集高产主控因素与勘探重大突破[J].石油实验地质,2021,43(5):776-783.
YAO Hongsheng, ZAN Ling, GAO Yuqiao, et al. Main controlling factors for the enrichment of shale oil and significant discovery in second member of Paleogene Funing Formation, Qintong Sag, Subei Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(5): 776-783.
- [43] HU Tao, PANG Xiongqi, JIANG Shu, et al. Oil content evaluation of lacustrine organic-rich shale with strong heterogeneity: a case study of the Middle Permian Lucaogou Formation in Jimusar Sag, Junggar Basin, NW China [J]. Fuel, 2018, 221: 196-205.
- [44] 黄振凯,郝运轻,李双建,等.鄂尔多斯盆地长7段泥页岩层系含油气性与页岩油可动性评价;以H317井为例[J].中国地质,2020,47(1):210-219.
HUANG Zhenkai, HAO Yunqing, LI Shuangjian, et al. Oil-bearing potential, mobility evaluation and significance of shale oil in Chang 7 shale system in the Ordos Basin: a case study of well H317 [J]. Geology in China, 2020, 47(1): 210-219.