

可溶有机质对表征页岩储层特性的影响

潘磊^{1,2}, 肖贤明¹, 周秦¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:成熟度处于“生油窗”范围的页岩含有一定数量的残余可溶有机质, 其对页岩储层特性的表征具有重要影响。对取自四川盆地西北缘的 2 件上二叠统大隆组页岩, 采用二氯甲烷与三氯甲烷进行了抽提处理, 对去除可溶有机质前、后的页岩开展了有机地球化学、矿物组成、孔隙结构(比表面积、孔隙)等储层特性对比研究。结果表明: 抽提后样品的 TOC、S₁、S₂、I_H 等热解参数呈现降低的趋势, 但其矿物组分没有变化, 保持了页岩原有孔隙结构特征。可溶有机质占据一定孔隙空间, 阻碍了孔隙间的连通性。抽提后的页岩测定的比表面积和孔隙变大。页岩样品中残余可溶有机质主要分布于微孔及较小的介孔中, 并受成熟度水平的制约。对于低成熟度页岩样品, 可溶有机质主要赋存于小于 5nm 有机质孔隙中。对于中等成熟度页岩样品, 微孔及小于 20nm 介孔成为主要的储集空间。

关键词:可溶有机质; 页岩油气; 储层特性; 孔隙结构

中图分类号: TE122.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-1926(2015)09-1729-08

引用格式: Pan Lei, Xiao Xianming, Zhou Qin. Influence of soluble organic matter on characterization of shale reservoir[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1729-1736. [潘磊, 肖贤明, 周秦. 可溶有机质对表征页岩储层特性的影响[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1729-1736.]

0 引言

北美产气页岩大多处于中—高成熟阶段($1.2\% < R_o < 2.5\%$)^[1-3]。我国不同时代页岩分布广泛, 成熟度差异明显。南方下古生界页岩普遍成熟度很高, 等效镜质组反射率(EqR_o)主值范围为 $2.0\% \sim 4.0\%$ ^[4-9]; 南方上古生界页岩主体处于中—高成熟阶段($1.5\% < R_o < 2.5\%$)^[10-12], 但部分地区尚处于低成熟—成熟阶段($R_o < 1.0\%$)^[12-13]。目前我国页岩气的研究及勘探开发的重点主要集中在南方下古生界页岩^[5-9], 对于上古生界页岩开展的工作相对较少, 尤其是对成熟度较低的上古生界页岩的储集物性缺乏研究。前人对低成熟度煤中可溶有机质的研究表明: 可溶有机质不仅占据一定孔隙^[14], 还对甲

烷吸附特性具有重要影响^[15]。不同有机溶剂对泥页岩索氏抽提得到的产物不同^[16], 对储层的改造也有所差别^[17]。大量研究表明, 有机质与无机矿物的类型及含量、热成熟度是控制页岩孔隙结构的主要因素^[8-9, 12, 18-22]。页岩中的有机质主要由可溶有机质和干酪根组成。对于高过成熟度页岩而言, 在其热演化过程中可溶有机质中的重烃和轻烃相继裂解为气体组分, 并伴随焦沥青的生成^[18-19], 残余的可溶有机质已经很少。但是, 成熟度处在“生油窗”的页岩中含有一定数量的轻烃、重烃以及沥青质等可溶有机质。对于 I—II_a 型优质页岩, 在生油高峰期, 其可溶有机质的数量可达到总有机质的 $20\% \sim 30\%$ 。这些可溶有机质对定量表征页岩储层特性存在明显影响^[12, 18], 值得深入研究。本文研究对取自四川盆

收稿日期: 2015-04-38; 修回日期: 2015-05-22.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”)项目(编号: 2012CB214705); 国家自然科学基金(编号: 41321002); 中国科学院战略性先导科技专项 B(编号: XDB10040300)联合资助。

作者简介: 潘磊(1987-), 男, 四川资中人, 博士研究生, 主要从事油气地球化学研究。E-mail: panlei672057@126.com.

通讯作者: 肖贤明(1962-), 男, 湖南汉寿人, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事油气地质地球化学研究。E-mail: xmxiao@gig.ac.cn.

地西北缘的上二叠统大隆组页岩样品,采用二氯甲烷与三氯甲烷进行索氏抽提,去除页岩中残留的可溶有机质,并对处理前后的样品进行孔隙结构分析,目的在于揭示可溶有机质在页岩储层中主要的储存场所及对储层孔隙表征的影响。

1 样品与实验方法

1.1 样品及前处理

本文研究采用的 2 件上二叠统大隆组的灰色页岩样品均取自四川盆地西北缘长江沟地区。将获得的较新鲜样品于 48℃ 干燥处理 24h,用于去除样品中的水分含量。经粉碎及筛分,获得粒径为 80~120 目(0.18~0.12mm)的样品。将每个样品分作 A 组、B 组、C 组。

从岩样中去除有机质的常用方法有 H₂O₂ 处理、NaClO 处理、有机溶剂索氏抽提等。前两者是通过氧化有机质,在去除可溶有机质的同时也除去了部分干酪根,改变了矿物组分、破坏了储层结构^[16];有机溶剂索氏抽提是通过相似相容原理把烃源岩样品中的可溶有机质萃取分离,同时储层结构得以较完整的保存。所以,本文研究通过有机溶剂索氏抽提法去除页岩中的可溶有机质。从 2 组页岩的 B 组、C 组分中称量约 40g 样品,分别利用二氯甲烷和三氯甲烷对其采用索氏抽提处理。由于二氯甲烷和三氯甲烷沸点的差异性,设置抽提时的水浴温度分别为 48℃ 和 80℃,抽提时间都为 72h。对所得滤液经旋转蒸发浓缩后用 N₂ 吹干,并置于常温干燥箱中至恒重,得到相应的可溶有机质的总量。将抽提处理后的岩样置于真空干燥烘箱中,在 90℃ 条件下保持 24h。

1.2 实验方法

页岩样品基础地球化学参数由 Rock-Eval 岩石裂解仪获得。镜质组反射率(R_o)测定采用全岩光片,使用仪器为 3Y-Leica DMR XP 显微光度计,采用标样为蓝宝石(Sapphire,R_o=0.596%),测量物镜为 50×/0.85 油,测量光导纤维 d=0.6mm,每个样品测定 30~50 个不同的镜质组颗粒,取其平均值作为反射率值^[23]。

样品矿物组分分析选用仪器型号为 Bruker D8 Advance X-射线衍射仪,工作电压为 4kV,电流为 30mA,扫描范围为 2θ=3°~85°、狭缝宽为 1mm、扫描速率为 4°/min。相对矿物含量确定是根据半定量原理,计算主要吸收峰在曲线下的面积,采用 Lorentz-Polarization 方法加以校正^[24]。

页岩储层孔隙结构以纳米级孔隙(微孔和介孔)为主,有机质是提供孔隙最主要的载体,为吸附气和游离气的储集提供吸附位和储气空间^[18-20]。在低成熟度页岩中纳米级孔隙同样是页岩油储存的场所^[6]。N₂ 低压气体吸附被认为是目前测量多孔材料比表面积和孔容的标准和首选方法^[9,25],CO₂ 是目前表征吸附材料微孔特征有效方法之一^[26-27]。低压气体吸附被广泛应用于表征页岩储层孔隙结构^[16,18-19]。分别称取干燥后的 A 组、B 组、C 组样品 1~2g,由 Micromeritics ASAP-2020 孔隙度计和比表面积仪完成 N₂ 和 CO₂ 低压气体吸附分析。吸附分析之前样品应完成脱气处理以除去自由水分及极易挥发的组分。另外,样品脱气处理不应破坏其物理化学结构^[28],所以选择在较低温度(110℃)的真空条件下进行,并适当延长脱气时间(24h)。然后将样品管移至分析工作站之前,再次称重以确定脱气过程中减少的重量,并对样品重量加以修正后再进行 N₂ 吸附/脱附分析。低温 N₂ 分析完成之后,在分析工作站进行 4h 原位二次脱气,最后进行 CO₂ 吸附分析。

在液氮温度(77.4K)相对压力(P/P₀)范围为 0.001~0.998 内,同时完成吸附、脱附分析。选用吸附分支用于比表面积和孔容的计算^[2,21],比表面积基于 5 点 BET 模型计算^[29-30]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{V_m C_{BET}} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

式中:P 为平衡压力;P₀ 为饱和蒸汽压;C_{BET} 为 BET 常数(其值为一个正值);V 为吸附体积;V_m 为单分子层体积。则 BET 表面积(S_{BET})可以通过以下方程计算^[31]:

$$S_{BET} = \frac{0.001 \times V_m \times N \times A_{N_2}}{22.4} \quad (2)$$

式中:N 为阿伏伽德罗常数;A_{N₂} 为 N₂ 分子在 77.4K 状态的截面积(0.162nm²)。介孔孔容分布采用 BJH 模型,其有效孔径分布范围为 2~100nm。

低温使得 N₂ 分子缺乏足够的热能不足以完全进入狭窄的微孔中^[18,32],所以微孔分析时采用 CO₂ 取代 N₂ 作为吸附质。CO₂ 分子在冰水浴中(273.1K)具有更高的热能,分子横截面积仅为 0.17nm²,在相对压力范围为 1×10⁻⁵~3.2×10⁻² 以内,采用单层吸附 DR 模型计算微孔比表面积、微孔孔容^[18,28,33]。

$$V_a = V_{micro} \exp \left[- \left\{ \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right) \ln \frac{P_0}{P} \right\}^2 \right] \quad (3)$$

式中: V_a 为平衡条件下的吸附体积; V_{micro} 为总的微孔体积; R 为气体常数; T 为绝对温度; E_o 为吸附势; β 为一常数。样品微孔孔径分布采用密度函数模型(DFT)^[17,19]。

2 结果与讨论

2.1 有机地球化学

2组样品的有机地球化学数据见表1, TOC含量对比如图1所示。2组样品的镜质组反射率(R_o)分别为0.72%和0.64%(表1), 分别处于中等成熟度与低成熟度阶段, I_H 值分别为251mg/g_{TOC}和367mg/g_{TOC}, 干酪根类型均为II型^[12]。2组样品利用二氯甲烷抽提得到可溶有机质质量分数分别为0.24%和0.30%; 三氯甲烷抽提得到可溶有机质质量分数分别为0.21%和0.34%。样品1与样品2的二氯甲烷抽提物含量分别占总有机质的9.5%与3.6%, 三氯甲烷抽提物含量分别占总有机质的

11.9%与5.8%。样品1相对较高的抽提物含量与其较高的成熟度有关。

抽提处理后样品的TOC有不同程度的降低。二氯甲烷抽提后的样品1(B组)降低0.12%, 降幅为4.8%; 样品2(B组)降低0.17%, 降幅为2.9%。三氯甲烷抽提后样品1(B组)降低0.28%, 降幅为11.1%, 样品2(C组)降低0.30%, 降幅为5.12%。说明2种有机溶剂都能去除部分页岩中的可溶有机质, 三氯甲烷由于极性更强, 抽提得到的可溶有机质更多。

抽提处理后的样品热解参数中可溶烃含量(S_1)有明显的降低, 热解烃含量(S_2)和氢指数(I_H)也呈现一定程度的降低。由于样品1具有更高的可溶有机质含量, 样品1的热解参数降低幅度高于样品2。2组样品的氧指数(I_O)略微增加, T_{max} 指数基本没有发生变化, 这说明抽提处理不会改变 T_{max} 作为成熟度指标的意义。

表1 样品分组及基础地球化学参数

Table 1 Grouping and fundamental geochemical parameters of the samples

样品	分组	处理溶剂	TOC /%	R_o /%	抽提出可溶 有机质含量/%	S_1 /%	S_2 /%	I_H /(mg/g _{TOC})	I_O /(mg/g _{TOC})	T_{max} /°C
样品1	A	—	2.52	0.72	—	0.55	6.32	251	5	436
	B	CH ₂ Cl ₂	2.40	—	0.24	0.05	4.56	190	9	435
	C	CHCl ₃	2.24	—	0.30	0.05	4.15	185	8	436
样品2	A	—	5.86	0.64	—	0.57	21.50	367	3	434
	B	CH ₂ Cl ₂	5.69	—	0.21	0.08	20.48	360	4	434
	C	CHCl ₃	5.56	—	0.34	0.06	20.23	364	4	434

注: R_o 为油浸镜质体反射率

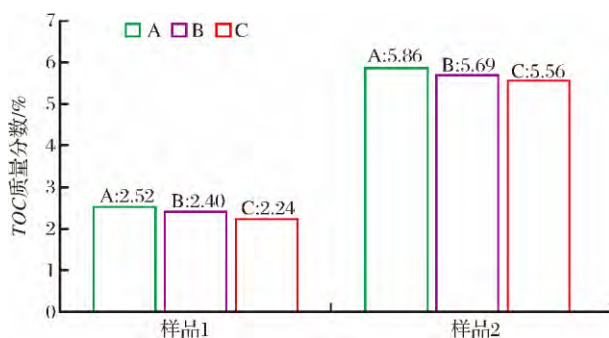


图1 抽提前后页岩总有机碳含量

Fig. 1 Total organic carbon (TOC) content of the samples before and after extracted

2.2 矿物组分

精确定量页岩矿物组分含量依然是一个难点, 而本文所采用的 X-射线只能做到半定量, 存在一定的误差^[34]。2件页岩3组样品矿物组成 X-射线衍

射分析表明: 抽提处理后样品矿物组成与原岩略有差异, 处于 X-射线衍射分析精度范围内(表2)。因此, 可以认为, 抽提并没有引起矿物成分的改变, 只是简单的萃取出原岩中的可溶有机质。有文献^[17]报道, 直接利用 H₂O₂ 和 NaClO 氧化有机物, 可使原岩组分发生矿物间相互转化, 并导致页岩储层结构发生改造。抽提未改变页岩样品的储层结构, 在此基础上开展的储层特性差异分析具有可对比性和实际意义。

2.3 气体吸附分析

抽提后的样品(B组, C组)比表面积和孔容都呈现了不同程度的增加(表3), 与原样(A组)相比, 能吸附更多量的吸附质(图2—图4)。可溶有机质存在于页岩储层中, 其本身占据一定的孔隙体积。在液氮分析环境(77.4K)下, 可溶有机质呈现为固

态特征,减少了探测介质 N_2 气体所能占据的孔隙体积,故去除可溶有机质后的样品孔容会增加。在冰水浴环境中,可溶有机质多数呈现液态特性,虽然可以溶解部分探测气体分子,但是压力相对较低,溶解气含量极低可以不加考虑^[35]。抽提后样品比表面积的增加有 2 种解释:一是可溶有机质存在于较小咽喉孔道中,堵塞了气体扩散的通道,低压气体测量

时 N_2 或 CO_2 分子难以进入其阻塞内部的孔隙;二是由于干酪根的亲油特性,使得可溶有机质直接附着在多孔的干酪根表面,去除可溶有机质后,更多不规则的表面直接暴露出来。因此,可溶有机质的去除,使得更多较小孔径的微孔或介孔暴露出来,并能够为 N_2 或者 CO_2 气体分子探测到,使得测量得到的比表面积增大(表 3)。

表 2 样品的矿物组分

Table 2 Mineralogical compositions of the samples

样品编号	分组	石英/%	长石/%	伊/蒙混层/%	方解石/%	黄铁矿/%	总计/%
样品 1	A	28.8	5.7	30.5	31.5	3.6	100
	B	27.5	6.6	31.1	31.4	3.4	100
	C	27.7	3.4	35.4	30.7	2.8	100
样品 2	A	32	4.2	20.5	41	2.5	100
	B	31.6	4.9	18.5	43.4	1.5	100
	C	34.2	4	19.6	40.2	2	100

表 3 样品孔结构数据

Table 3 Pore structure data of the samples

样品编号	分组	N_2 BET 表面积 /(m^2/g)	N_2 总孔容 /(cm^3/g)	N_2 平均孔径 /nm	CO_2 微孔面积 /(m^2/g)	CO_2 微孔体积 /(cm^3/g)
样品 1	A	2.61	0.014 3	20.60	5.22	0.002 1
	B	3.54	0.015 2	17.20	6.59	0.002 7
	C	4.24	0.016 8	15.81	6.80	0.002 7
样品 2	A	2.84	0.017 8	25.62	5.51	0.002 1
	B	2.89	0.018 2	25.21	6.32	0.002 5
	C	3.13	0.019 7	25.15	7.25	0.002 9

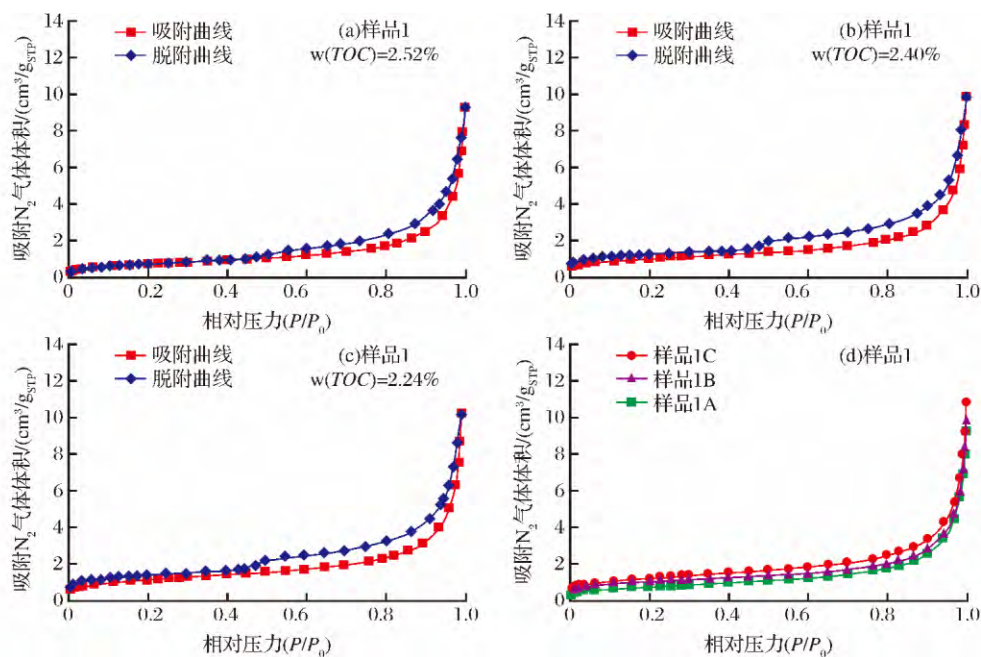
图 2 样品 1 的低压 N_2 吸附/脱附曲线 (77.4K)

Fig. 2 Lower pressure nitrogen adsorption-desorption isotherms of sample 1 (77.4K)

样品 1 的 A 组、B 组、C 组样品的 N_2 等温吸附/脱附曲线都呈现出较明显的迟滞环 [图 2(a)—图 2(c)], 并且因处理溶剂的不同, 迟滞环的面积略有不同。未抽提的样品(A 组)迟滞环最小, 二氯甲烷抽提后的样品(B 组)次之, 三氯甲烷抽提后的样品(C 组)迟滞环面积最大。样品 2 的 A 组、B 组、C 组样品的 N_2 等温吸附/脱附曲线的迟滞环并不十分明显, 但还是能观察到吸附和脱附曲线之间细微的差别 [图 3(a)—图 3(c)]。样品 1 的 3 组样品的 N_2 吸附曲线呈现较为明显的差异, 而样品 2 的 3 组样品 N_2 吸附曲线几乎重合在一起, 仅是最大吸附量略有差别 [图 2(d), 图 3(d)]。该现象说明样品 1 经抽

提后介孔结构有明显的变化, 而样品 2 经抽提后介孔没有发生明显的变化。比表面积的数据体现出类似的规律: 样品 1 经抽提后比表面积有明显的增加, 样品 2 虽然呈现增加的趋势, 但增幅较小。经抽提后样品 1 的平均孔径减小明显, 而样品 2 的平均孔径有所减低, 但变化幅度较小。与样品 1 相比, 样品 2 的平均孔径较大 (表 3)。

CO_2 分子所测量的微孔继承了介孔所表现出的特征。2 个样品经抽提后, 其微孔表面积和微孔孔容均有不同程度的增大。尤其是样品 2, 与 N_2 吸附反映的特征不同, 经抽提后其微孔增加明显 (图 4), 说明抽提作用主要改造了其微孔。

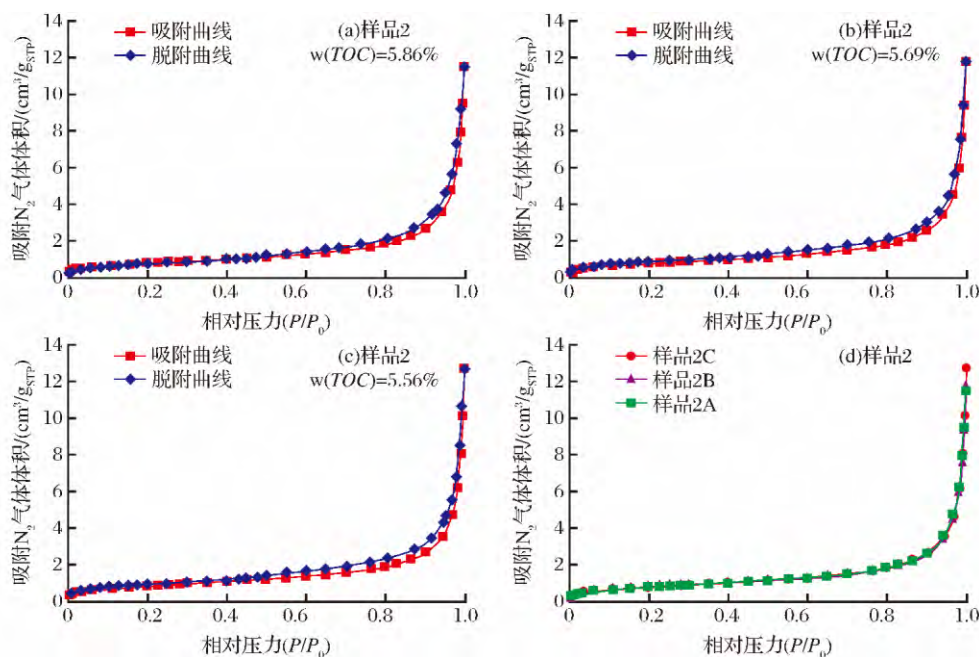


图 3 样品 2 的低压 N_2 吸附/脱附曲线 (77.4K)

Fig. 3 Lower pressure nitrogen adsorption-desorption isotherms of sample 2 (77.4K)

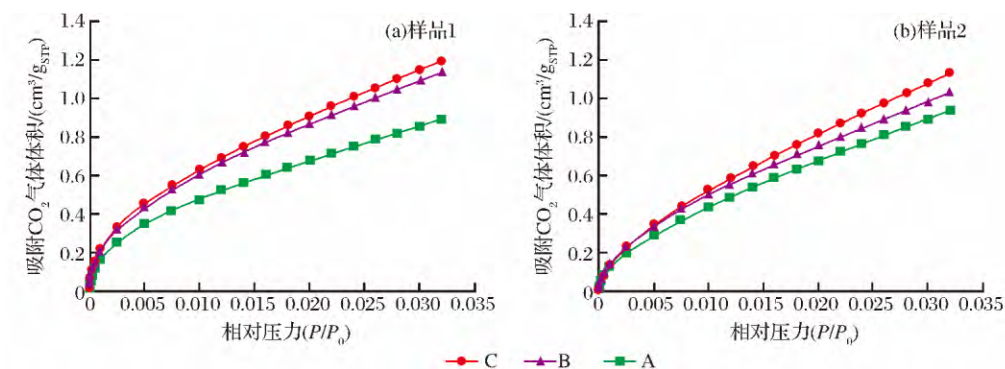


图 4 页岩样品的 CO_2 等温吸附曲线 (273.1K)

Fig. 4 CO_2 adsorption isotherms (273.1K) of the samples

图 5 为研究样品的孔容随孔径大小的分布。与

原样相比, 经抽提处理后 (B 组, C 组), 样品 1 的微孔

和小于 20nm 的介孔增加明显,大于 20nm 介孔及大孔没有明显变化;样品 2 的微孔和小于 5nm 的介孔有明显增加,大于 5nm 介孔及大孔没有明显变化。

综合上述研究结果,可以认为页岩样品中残余可溶有机质的存储场所主要是微孔及较小的介孔。这与杨永良等^[15]对煤中可溶有机质的研究结果类似。他们认为煤中可溶有机质主要存储于 1.7~5.0nm 的孔隙中。样品 1 与样品 2 所体现出的差

别主要与成熟度相关。样品 1 已处在中等成熟度水平,其干酪根裂解生成了大量的可溶有机质,有机孔隙发育、孔径也相对较大,部分可溶有机质发生了微运移,储集于有机质的孔隙及黏土矿物的孔隙中,因而占据的孔隙范围较宽。而样品 2 成熟度较低,处在低成熟度阶段,其干酪根裂解生成的可溶有机质还很少(不到样品 1 的一半),可溶有机质可能仍然主要储集于孔径较小的有机质孔隙中。

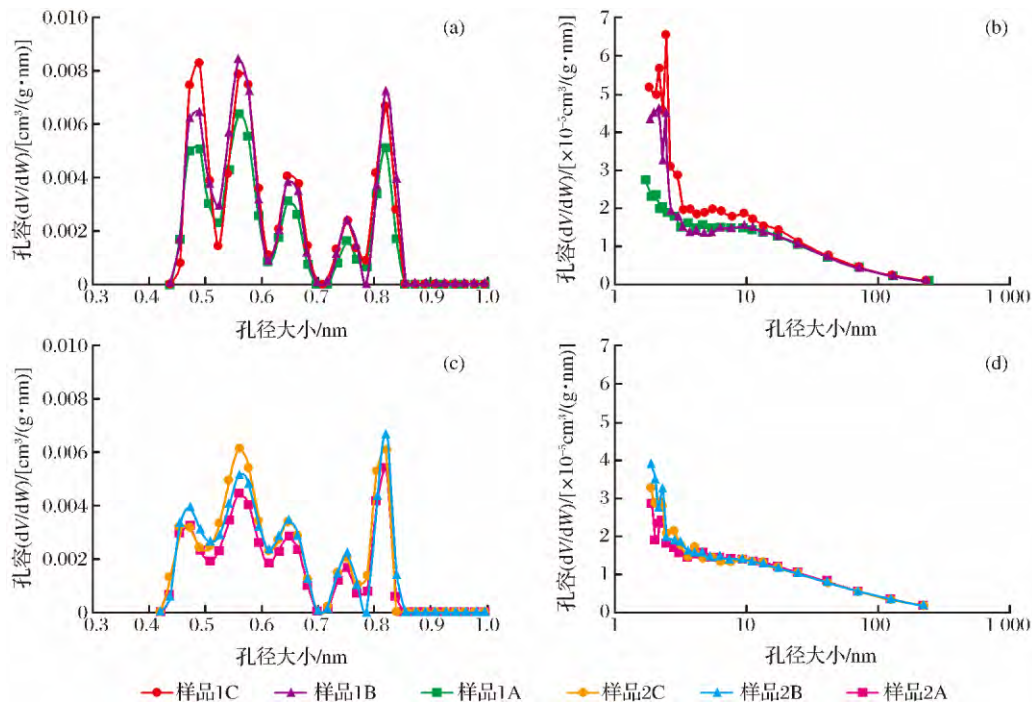


图 5 样品 1(a,b)和样品 2(c,d)孔容分布

Fig. 5 Pore volume distribution of sample 1(a,b) and sample 2(c,d)

3 结论

(1)通过有机溶剂索氏抽提法可以有效去除页岩中的可溶有机质,且极性较强的三氯甲烷比二氯甲烷的抽提效果更好。处理后的样品 TOC 、 S_1 、 S_2 、 I_H 等热解参数呈现降低的趋势,但其矿物组分没有变化,保持了页岩原有孔隙结构特征。

(2)页岩中残余可溶有机质对其孔隙结构的测量与表征具有重要影响,其不仅占据部分孔隙空间,而且阻碍了孔隙间的连通性。去除可溶有机质的页岩样品测定的比表面积和孔容明显增加。

(3)页岩中残余可溶有机质主要分布于微孔及较小的介孔中,并主要受成熟度水平的制约。对于低成熟度页岩样品,其残余可溶有机质主要赋存于有机质的微孔和小于 5nm 的介孔中。对于中等成熟页岩样品,残余可溶有机质储集于有机质与黏土

矿物的孔隙中,孔径范围明显扩大,微孔及小于 20nm 介孔成为主要的储集空间。

参考文献(References):

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] Strapoc D, Mastalerz M, Schimmelmann A, et al. Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), eastern Illinois Basin[J]. AAPG Bulletin, 2010, 94(11): 1713-1740.
- [3] Lucier A M, Hofmann R, Bryndzia L T. Evaluation of variable gas saturation on acoustic log data from the Haynesville Shale gas play, NW Louisiana, USA[J]. The Leading Edge, 2011, 30(3): 300-311.
- [4] Xiao Xianming, Song Zhiguang, Zhu Yanming, et al. Summary of shale gas research in North American and revelations to shale gas exploration of Lower Paleozoic strata in China south area[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 721-727.

- [肖贤明,宋之光,朱炎铭,等.北美页岩气研究及对我国下古生界页岩气开发的启示[J].煤炭学报,2013,38(5):721-727.]
- [5] Huang J L,Zou C N,Li J Z,*et al.* Shale gas generation and potential of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in the southern Sichuan Basin,China[J]. Petroleum Exploration and Development,2012,39(1):75-81.
- [6] Zou Caineng,Dong Dazhong,Wang Shejiao,*et al.* Geological characteristics,formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development,2010,37(6):641-653. [邹才能,董大忠,王社教,等.中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J].石油勘探与开发,2010,37(6):641-653.]
- [7] Zhao Pei,Li Xianqing,Tian Xingwang,*et al.* Study on micro-pore structure characteristics of Longmaxi Formation shale gas reservoirs in the southern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience,2014,25(6):947-956. [赵佩,李贤庆,田兴旺,等.川南地区龙马溪组页岩气储层孔隙结构特征[J].天然气地球科学,2014,25(6):947-956.]
- [8] Wang F Y,Guan J,Feng W P,*et al.* Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume [J]. Petroleum Exploration and Development,2013,40(6):819-824.
- [9] Tian H,Pan L,Xiao X M,*et al.* A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt,southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods[J]. Marine and Petroleum Geology,2013,48:8-19.
- [10] Liang Digang,Guo Tonglou,Chen Jianping,*et al.* Some progressed on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions,southern China(Part 1): Distribution of four suits of regional marine source rocks[J]. Marine Origin Petroleum Geology,2008,13(2):1-16. [梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等.中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一):南方四套区域性海相烃源岩的分布[J].海相油气地质,2008,13(2):1-16.]
- [11] Pan L,Xiao X M,Tian H,*et al.* A preliminary study on the characterization and controlling factors of porosity and pore structure of the Permian shales in Lower Yangtze region, eastern China [J]. International Journal of Coal Geology,2015,146:68-78.
- [12] Luo Jinxiong,He Youbin.Characteristics of the Permian source rocks in the Middle and Upper Yangtze region[J]. Natural Gas Geoscience,2014,25(9):1416-1425. [罗进雄,何有斌.中上扬子地区二叠系烃源岩特征[J].天然气地球科学,2014,25(9):1416-1425.]
- [13] Chen J,Xiao X M.Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation[J]. Fuel,2014,129:173-181.
- [14] Furmann A,Mastalerz M,Brassell S C,*et al.* Extractability of biomarkers from high-and low-vitrinite coals and its effect on the porosity of coal[J]. International Journal of coal Geology,2013,107:141-151.
- [15] Yang Yongliang,Li Zenghua, Ji Huaijun,*et al.* Effect of soluble organic matter in coal on its pore structure and methane sorption characteristics [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2013,41(4):385-390. [杨永良,李增华,季淮军,等.煤中可溶有机质对煤的孔隙结构及甲烷吸附特性影响[J].燃料化学学报,2013,41(4):385-390.]
- [16] Lu Xiancai,Hu Wenxuan,Fu Qi,*et al.* Study of combination pattern of soluble organic matter and clay minerals in the immature source rocks in Gongying Depression,China[J]. Scientia Geologica Sinica,1999,34(1):69-77. [陆现彩,胡文宣,符琦,等.烃源岩中可溶有机质与粘土矿物结合关系——以东营凹陷沙四段低熟烃源岩为例[J].地质科学,1999,34(1):69-77.]
- [17] Lin W,Mastalerz M,Schimmelmann A,*et al.* Influence of Soxhlet-extractable bitumen and oil on porosity in thermally maturing organic-rich shales[J]. International Journal of Coal Geology,2014,132:38-50.
- [18] Ross D J K,Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology,2009,26:916-927.
- [19] Mastalerz M,Schimmelmann A,Drobnik A,*et al.* Porosity of devonian and mississippian new albany shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology,gas adsorption, and mercury intrusion [J]. AAPG Bulletin,2013,97(10):1621-1643.
- [20] Zhu X J,Cai J G,Xu X Y,*et al.* Discussion on the method for determining BET specific surface area in argillaceous source rocks[J]. Marine and Petroleum Geology,2013,48:124-129.
- [21] Chalmers G R,Bustin R M,Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry,pycnometry,surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses; Examples from the Barnett,Woodford,Haynesville,Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin,2012,96(6):1099-1119.
- [22] 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.
- [23] Dai S F,Zou J H,Jiang Y F,*et al.* Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine,Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China; Modes of occurrence and origin of diaspore,gorceixite, and ammonian illite [J]. International Journal of Coal Geology,2012,94:250-270.
- [24] Chalmers G R,Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia,Part I: Geological controls on methane sorption capacity [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology,2008,56:1-21.
- [25] Garrido J,Linares-Solano A,Mardn-Mardnez J M,*et al.* Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons [J]. Langmuir,1987,3(1):76-81.

- [26] Hubert D J, Marjo C M H. Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(2): 408-413.
- [27] Dubinin M M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures [J]. *Carbon*, 1989, 27(3): 457-467.
- [28] Bae J S, Bhatia S K. High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 2599-2607.
- [29] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309-319.
- [30] Gregg, S J, Sing, K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. 2nd edition. New York: Academic Press, 1982: 1-303.
- [31] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting phys-isorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57: 603-619.
- [32] Gan H, Nandi S P, Walker Jr P L. Nature of the porosity in American coals [J]. *Fuel*, 1972, 51(4): 272-277.
- [33] Clarkson C R, Bustin R M. Variation in micropore capacity and size distribution with composition in bituminous coal of the western Canadian sedimentary basin [J]. *Fuel*, 1996, 75(13): 1483-1498.
- [34] Rietveld H M. Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement [J]. *Acta Crystallographica*, 1967, 22: 151-152.
- [35] Zhou Qin, Tian Hui, Chen Guihua, *et al.* Geological model of dissolved gas in pore water of gas shale and its controlling factors [J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 800-804. [周秦, 田辉, 陈桂华, 等. 页岩孔隙水中溶解气的主控因素与地质模型 [J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 800-804.]

Influence of Soluble Organic Matter on Characterization of Shale Reservoir

PAN Lei^{1,2}, XIAO Xian-ming¹, ZHOU Qin¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Shale with a maturity within “oil window” contains a certain amount of residual soluble organic matter. This soluble organic matter will have an important influence on the characterization of shale reservoir. In this study, two shale samples were collected from the Upper Permian Dalong Formation in the northwestern margin of Sichuan Basin. Their geochemistry, mineral composition, pore structure (surface area and pore volume) were investigated before and after removing soluble organic matter (SOM) by the extraction with dichloromethane or trichloromethane. The results show that the TOC, S₁, S₂, and I_H of the extracted samples decrease obviously, but the mineral composition has no significant change as compared with their raw samples, thus the original pore structure is thought to be unaltered from the extraction. SOM occupies pore volume and hinders pore connectivity, and the extraction greatly increases the surface area and pore volume of the samples. The residual SOM in the shale samples occur mainly in the micropore and small mesopore, and their occupied pore size range seems being constrained by the maturity. For the shale samples with lower maturity, SOM is mainly hosted in organic pores with diameter less than 5 nm. For the shale samples with moderate maturity, micropores and some mesopores ranging between 2 nm and 20 nm are the main storage space for the SOM.

Key words: Soluble organic matter; Shale oil and gas; Reservoir characteristic; Pores structure