

文章编号:1673-8926(2018)03-0043-09

DOI:10.12108/xyyqc.20180306

引用:曹涛涛,邓模,刘虎,等.可溶有机质对泥页岩储集物性的影响.岩性油气藏,2018,30(3):43-51.

Cite:CAO T T, DENG M, LIU H, et al. Influences of soluble organic matter on reservoir properties of shale. Lithologic Reservoirs, 2018, 30(3):43-51.

可溶有机质对泥页岩储集物性的影响

曹涛涛¹, 邓模², 刘虎³, 宋之光⁴, 曹清古², 黄俨然¹

(1. 湖南科技大学页岩气资源利用与开发湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201; 2. 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; 3. 页岩气评价与开采四川省重点实验室, 成都 600091; 4. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要:可溶有机质是有机质的重要组成部分,为了研究可溶有机质对泥页岩储集物性的影响,对川东北地区龙马溪组和大隆组页岩进行了TOC、岩石热解、扫描电镜、氩离子抛光+扫描电镜等分析,并对页岩进行可溶有机质萃取及开展氮气和甲烷吸附等对比实验。结果表明:①可溶有机质在页岩中,特别是在低成熟页岩中主要赋存于干酪根、黏土矿物和草莓体黄铁矿等颗粒的表面及大中孔中;②萃取可溶有机质后大隆组页岩比表面积和甲烷吸附量均明显增加,而龙马溪组页岩的比表面积和甲烷吸附量没有明显变化,说明低成熟页岩中可溶有机质能阻碍孔隙的连通和降低对气体的吸附能力,但在高一过成熟阶段可溶有机质很少,对比表面积和甲烷吸附量没有影响;③可溶有机质含量与大隆组页岩孔隙分形维数之间具有明显的负相关性,而与龙马溪组页岩孔隙分形维数之间具有正相关性,反映出可溶有机质对低成熟和高成熟页岩孔隙的均匀性方面起相反的作用;④萃取可溶有机质后,大隆组与龙马溪组2套页岩的孔隙分形维数均呈降低的趋势,说明可溶有机质被去除后,页岩的孔隙连通性和均匀性变好。通过本次研究,确定了可溶有机质是影响页岩储集物性的重要因素之一,特别是表征低成熟页岩储集物性时要充分考虑可溶有机质的影响。

关键词:可溶有机质;储集物性;气体吸附;分形维数;泥页岩;大隆组;龙马溪组

中图分类号:TE122.2

文献标志码:A

Influences of soluble organic matter on reservoir properties of shale

CAO Taotao¹, DENG Mo², LIU Hu³, SONG Zhiguang⁴, CAO Qinggu², HUANG Yanran¹

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Sinopec, Wuxi 214126, Jiangsu, China; 3. Sichuan Key Laboratory of Shale Gas Evaluation and Exploration, Chengdu 600091, China; 4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Soluble organic matter is an important part of organic matter. In order to study the effect of soluble organic matter on shale reservoir properties, the shales of Longmaxi Formation and Dalong Formation in northeastern Sichuan Basin were analyzed in the aspects of TOC content, rock pyrolysis, scanning electronic microscope, scan-

收稿日期:2017-11-25;修回日期:2018-01-04;网络发表日期:2018-04-08

基金项目:国家重大科技专项“彭水地区常压页岩气勘探开发示范工程”(编号:2016ZX05061)和国家自然科学基金项目“页岩解析气碳同位素分馏特征及其指示意义”(编号:41503033)联合资助

作者简介:曹涛涛(1987-),男,博士后,讲师,主要从事页岩储集物性及含气性方面的研究工作。地址:(411201)湖南省湘潭市雨湖区桃园路湖南科技大学页岩气资源利用湖南省重点实验室。Email:515165359@163.com。

ning electron microscopy combined with argon ion polishing, and the extraction of soluble organic matter and low-pressure N_2 and methane adsorption experiments were carried out. The results show that: (1) Soluble organic matters are mainly existing in the surface and meso-macropore of kerogen, clay minerals and framboid pyrites in shales, especially low-maturity shales. (2) The specific surface area and methane adsorption capacity of extracted shale samples increased obviously compared with raw shale samples from Dalong Formation, while there are no obvious changes of specific surface area and methane adsorption capacity between the extracted shale samples and raw shale samples from Longmaxi Formation, indicating that the soluble organic matters in low-maturity shales could hinder the connectivity of pores and decrease methane adsorption capacity, but it has no obvious effect of soluble organic matter on high-maturity shales due to a low content of soluble matter in these shales. (3) Soluble organic matter content has a significant negative correlation with fractal dimension for Dalong shales, but has a positive correction for Longmaxi shales, indicating that soluble organic matter has an opposite effect on the pore heterogeneity for these two sets of shales with different maturities. (4) After extracting the soluble organic matter, fractal dimension values has a decreasing phenomenon for both extracted Dalong and Longmaxi shales, suggesting that the connectivity and uniformity of the pores are improved due to removing the soluble organic matter existing in shale pores. Therefore, through this study, soluble organic matter is deemed to an important factor of reservoir properties of shale, and it should be taken into consideration when characterizing the physical properties of the low-maturity shales.

Key words: soluble organic matter; reservoir properties; gas adsorption; fractal dimension; shale; Dalong Formation; Longmaxi Formation

0 引言

近年来,国内外学者对页岩储层孔隙发育特征描述、定性定量表征、孔隙分布及主控因素等方面进行了大量的研究,且已认识到高一过成熟页岩储集空间以有机孔为主,无机孔和裂隙系统次之,有机质成熟度与显微组成、无机矿物类型和含量等均是控制页岩储层物性的重要因素^[1-4]。低成熟页岩可溶有机质作为有机质的重要组成部分,对页岩物性和含气性方面具有影响作用。崔景伟等^[5]、LIN等^[6]、HU等^[7]、刘国恒等^[8]、李成成等^[9]等均通过气体吸附、扫描电镜、荧光显微镜等实验分析,认为可溶有机质主要赋存于泥页岩的大中孔($>10\text{ nm}$)、裂缝及黏土矿物和有机质的表面。特别是在生油阶段,可溶有机质会大量生成,堵塞孔隙的喉道,抑制低成熟页岩孔隙的发育^[6-8],对气体(CO_2 , N_2 和 CH_4)的吸附能力具有一定的抑制作用。通过对可溶有机质进行萃取后,并与原岩样品对比,其比表面积和气体吸附量均呈增加的趋势^[8-11]。目前,这些研究多针对的是可溶有机质含量较高的低成熟页岩(可溶有机质能够占到有机质质量分数的20%~30%^[12]),因而这些高含量的可溶有机质对储层物性和含气性具有明显的抑制作用。

川东北地区下志留统龙马溪组和上二叠统大隆组均为富含有机质页岩,前者处于高一过成熟阶

段, R_o 为2%~3%^[13],后者处于低成熟阶段, R_o 为0.52%~0.84%^[14],为研究可溶有机质对不同成熟度页岩孔隙结构和含气性的影响方面提供了有利的条件。高一过成熟页岩的可溶有机质在热演化过程中会相继裂解成气体,残余的可溶有机质越来越少,被可溶有机质占据的孔隙会大量释放出来^[7],对孔隙的影响变弱,但目前尚未开展高成熟页岩可溶有机质萃取后与原岩样品孔隙结构和甲烷吸附能力的对比研究。因此,以龙马溪组和大隆组页岩为研究对象,通过岩石热解分析这2套页岩的可溶有机质含量,同时开展扫描电镜、氩离子抛光扫描电镜、氮气吸附等实验,揭示可溶有机质的赋存位置及其对孔隙参数、分形特征的影响,在此基础上,进一步对抽提前/后样品进行甲烷吸附实验,对比与分析可溶有机质分别对高一过成熟和低成熟泥页岩含气性的影响,以期揭示可溶有机质对页岩储集物性的控制机理。

1 样品与实验

本次研究以川东北地区龙马溪组和大隆组2套页岩为研究对象,前者为高一过成熟样品,后者为低成熟样品,相关的样品采集位置、地球化学信息如表1所列。不同于以往研究主要采用氮气、二氧化碳和甲烷吸附等手段研究低成熟页岩中可溶有机质含量对储集物性的影响,而本次研究主要采

用扫描电镜、氩离子抛光+扫描电镜等手段,并结合氮气和甲烷吸附实验等资料,分析可溶有机质的赋存位置,以及含量差异对不同成熟度页岩孔隙参数、分形特征和甲烷吸附能力的影响。

样品的 TOC 数据是在 CS230 分析仪上测定的,而 T_{\max} 和可溶有机质 S_1 均是在 Rock-eval 6 型岩石热解仪上测定的。 T_{\max} 用来估算页岩成熟特征。氮气吸附实验是在 Micromeritics ASAP-2020 型孔隙与比表面积分析仪上完成的。在吸附分析前对样品进行真空干燥,干燥温度为 110 °C,干燥时间为 24 h。氮气吸附压力(p/p_0)为 $0\sim 0.999\times 10^{-6}$ MPa。选择 BET 模型计算页岩的比表面积;选择 BJH 模型计算页岩的孔体积和孔径分布。

垂直于页岩层理制备新鲜的断面,在扫描电镜下观察页岩中矿物、干酪根和可溶有机质的赋存位置及形态(所用仪器为 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜)。与此同时,将泥页岩切割成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的切片,进行氩离子抛光处理,然后放入 Hita-

chi S-4800 扫描电子显微镜下观察可溶有机质在孔隙中的赋存状态。仪器最大分辨率为 0.8 nm,电压为 2.0 kV,工作距离为 3.0~3.6 mm。

甲烷等温吸附实验采用的仪器为 PCT Pro E & E 型高压等温气体吸附仪,仪器工作压力为 0~12 MPa,压力增幅(Δp)为 1 MPa,测试气体为高纯甲烷(为 99.999%),样品测试温度为 60 °C。

2 结果与讨论

2.1 有机地球化学特征

大隆组和龙马溪组 2 套页岩的有机地球化学数据如表 1 所列,其中可溶有机质含量用热解参数 S_1 来表征^[15]。大隆组页岩的 TOC 质量分数为 2.67%~17.00%, T_{\max} 为 434~440 °C, S_1 为 0.29~1.35 mg/g,显示大隆组页岩具有低成熟度、高有机质丰度和高可溶有机质含量的特征;大隆组干酪根类型为 II₁型^[16],页岩 TOC 与 S_1 之间存在明显的正相关性[图 1(a)],显示在低成熟阶段 S_1 含量随 TOC 含量的增加而增

表 1 大隆组和龙马溪组页岩样品的基本地球化学信息及孔隙结构参数

Table 1 Basic geochemistry information and pore structure parameters of Dalong and Longmaxi shales

样品	层位	时代	采样位置	$\omega(\text{TOC})/\%$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$S_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	分形维数
CJG-1		P _{3d}	广元	4.87	440	0.4	2.81	0.012 6	2.534
CJG-2		P _{3d}	广元	2.81	440	0.29	3.40	0.016 6	2.525
CJG-3		P _{3d}	广元	17.00	440	1.35	2.87	0.013 1	2.523
CJG-4		P _{3d}	广元	2.67	439	0.44	2.20	0.011 1	2.518
CJG-5	大隆组	P _{3d}	广元	7.78	437	1.01	2.22	0.011 4	2.474
CJG-6		P _{3d}	广元	8.05	436	0.97	3.06	0.016 3	2.502
CJG-7		P _{3d}	广元	7.28	439	1.21	3.28	0.016 7	2.498
CJG-8		P _{3d}	广元	4.03	439	0.74	3.52	0.017 7	2.504
CJG-9		P _{3d}	广元	4.87	434	0.57	2.95	0.014 8	2.501
CJG-10		P _{3d}	广元	7.74	437	1.02	3.33	0.016 7	2.491
CJG-1-E							3.36	0.018 2	2.482
CJG-3-E			萃取后大隆组样品				7.27	0.037 0	2.499
CJG-7-E							3.82	0.021 4	2.489
CJG-9-E							3.36	0.017 9	2.485
QT-1		S ₁₁	南江	2.75	594	0.06	18.20	0.029 0	2.745
QT-2		S ₁₁	南江	3.59	606	0.04	25.01	0.044 6	2.715
QT-4		S ₁₁	南江	2.69	607	0.19	17.83	0.025 3	2.760
QT-5	龙马溪组	S ₁₁	南江	2.76	592	0.22	18.92	0.035 9	2.731
NSH-1		S ₁₁	通江	4.40	605	0.03	27.60	0.039 7	2.694
NSH-6		S ₁₁	通江	4.59	602	0.01	29.49	0.051 8	2.708
MB-1		S ₁₁	通江	2.22	443	0.14	19.89	0.039 3	2.754
MB-4		S ₁₁	通江	2.09	460	0.09	20.49	0.038 3	2.723
QT-1-E							14.17	0.041 4	2.641
QT-2-E			萃取后龙马溪组样品				29.09	0.069 2	2.685
NSH-1-E							29.39	0.095 8	2.631
NSH-6-E							24.11	0.069 0	2.674

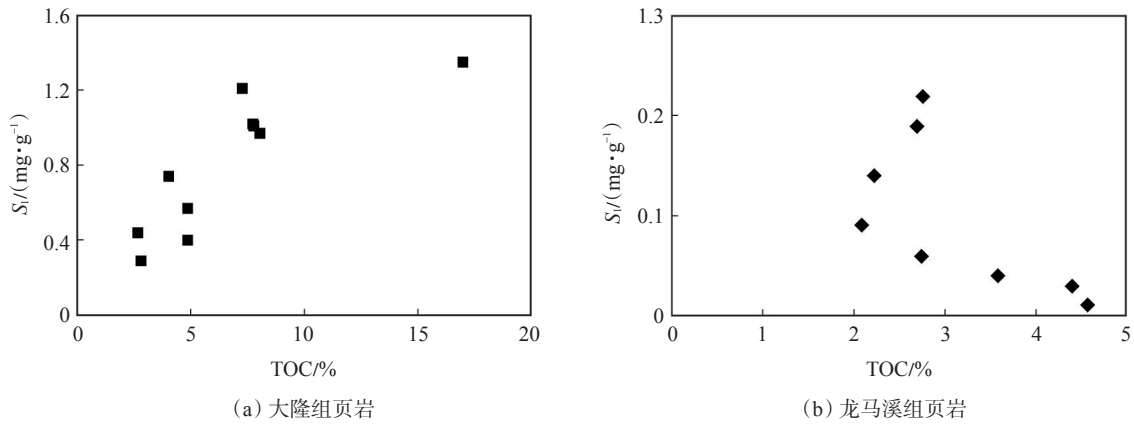


图1 大隆组和龙马溪组页岩 S_1 与 TOC 的关系
 Fig. 1 Relationship between TOC content and S_1 content for Dalong and Longmaxi shales

加。龙马溪组页岩 TOC 质量分数为 2.09%~4.59%, T_{max} 为 440~607 °C, S_1 为 0.01~0.22 mg/g, 由此可见龙马溪组为高成熟、高有机质丰度、低可溶有机质含量的页岩;龙马溪组页岩干酪根类型为 I—II 型^[2], TOC 与 S_1 之间没有明显的相关性 [图 1(b)], 反映出在高—过成熟阶段可溶有机质含量很低, 不再受 TOC 含量的影响。

2.2 可溶有机质赋存状态

由于龙马溪组页岩处于高—过成熟阶段, 可溶有机质含量很低, 不易观察到可溶有机质的赋存状态, 因而以低成熟大隆组页岩为研究对象, 通过扫描电镜和氩离子抛光+扫描电镜观察可溶有机质的

赋存状态与页岩组分、孔隙之间的关系。从图 2 可以看出, 大隆组页岩有机孔发育整体较差, 这与该套页岩处于低成熟阶段有关。可溶有机质在扫描电镜下呈油膜状粘附于草莓体黄铁矿或黏土矿物的表面, 并充填在内部的孔隙中 [图 2(a)~(b)], 堵塞孔隙喉道阻止气体进入孔隙。雷裕红等^[17]和崔景伟等^[18]发现草莓体黄铁矿及黏土矿物表面赋存大量的可溶有机质, 通过能谱 (EDS) 检测发现草莓体黄铁矿表面碳的质量分数为 44.35%, 黏土矿物表面碳的质量分数为 10%~40%。利用氩离子抛光+扫描电镜观察发现可溶有机质在页岩中分布的连续性较差, 在一些微裂缝、晶间孔和脆性矿物边缘孔中

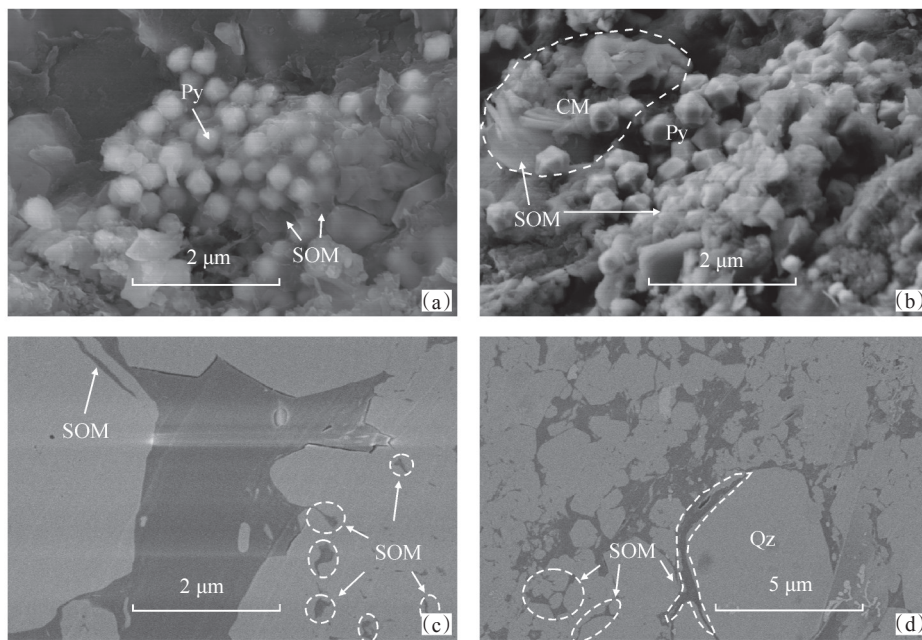


图2 大隆组低成熟页岩中可溶有机质的赋存状态
 (a) 可溶有机质(SOM)赋存在草莓体黄铁矿(Py)表面及孔隙中, 扫描电镜, 露头, 样品号 CJG-9; (b) 可溶有机质赋存在草莓体黄铁矿及黏土矿物(CM)的表面及孔隙中, 扫描电镜, 露头, 样品号 CJG-9; (c) 可溶有机质充填在矿物晶间孔及微裂缝中, 氩离子抛光扫描电镜, 露头, 样品号 CJG-5; (d) 可溶有机质充填在矿物颗粒间孔隙及石英颗粒(Qz)边缘孔中, 氩离子抛光扫描电镜, 露头, 样品号 CJG-5

Fig. 2 Occurrence of soluble organic matters in low-maturity Dalong shales

有明显的可溶有机质充填或浸染现象[图2(c)~(d)],但是也有一些则存在于干酪根的表面或孔隙中,被可溶有机质充填的微裂缝和矿物孔隙一般尺度较小,多为几十纳米到数微米。

2.3 可溶有机质对孔隙参数的影响

2.3.1 氮气吸附曲线

大隆组原岩样品及萃取后样品在低压阶段吸附量较低,且随着压力的增加氮气吸附量显著增加,但是吸附和脱附曲线间的滞后回线并不明显[图3(a)],这些特征均揭示了大隆组原岩样品及萃取后样品具有较少的微孔和中孔。对于萃取后的大隆组样品(样品CJG-3-E,这是样品CJG-3经萃取后的表示方式),表现出比原岩样品具有更高的氮气吸附量,以及在低压阶段更强的吸附能力。由于氮气吸附曲线的形态与页岩孔隙结构特征密切相关,因而萃取后的大隆组样品,特别是CJG-3-E样品,明显释放出大量的大中孔。郭慧娟等^[11]研究发现低成熟页岩萃取后氮气吸附量明显高于原岩样品;刘国恒等^[8]认为萃取后,页岩的孔隙体积有了明

显的增加,可改变滞后回线的形态,原岩样品中的可溶有机质堵塞了直径为4 nm的细缝状孔隙,阻碍了氮气进入,滞后回线不明显。

高一过成熟龙马溪组页岩,在萃取后页岩氮气吸附曲线形态与原岩样品相比变化较小,均表现为低压高吸附量、高压高吸附量的特征。萃取后的龙马溪组样品整体比原岩样品具有略高的氮气吸附量。萃取后的样品QT-2-E和NSH-6-E与原岩样品QT-2和NSH-6相比,其吸附特征在低压阶段表现出了不同,如QT-2-E在低压阶段的吸附能力强于原岩样品QT-2,而NSH-6-E在低压阶段氮气的吸附能力则弱于原岩样品NSH-6[图3(b)]。其原因可能是龙马溪组页岩中可溶有机质含量很低(体积分数为0.01~0.22 mg/g),被充填的孔隙很少,萃取之后对孔隙的影响较小,但在萃取的过程中会破坏页岩本身与可溶有机质无关的孔隙结构,导致微孔变大或孔隙连通性变好,中微孔演变成中大孔,这个过程有可能导致中微孔比表面积变小^[19]、吸附能力变弱而出现图3(b)的现象。

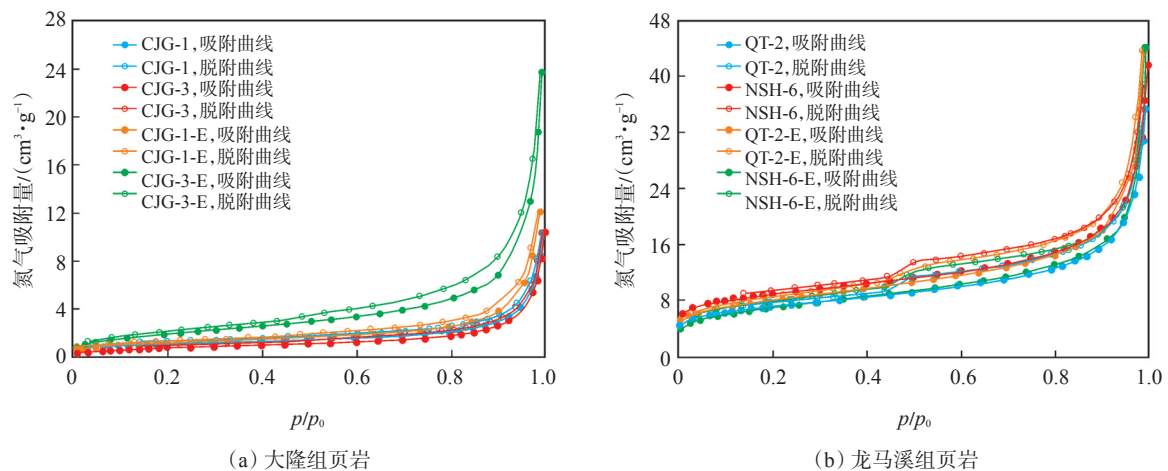


图3 大隆组和龙马溪组页岩氮气吸附/脱附曲线

Fig. 3 Adsorption and desorption curves of Nitrogen gas for Dalong and Longmaxi shales

2.3.2 孔径分布

从图4(a)可以看出,大隆组原岩样品及萃取后样品的孔径多大于10 nm,而孔径小于10 nm的孔隙数量很少,且经萃取后的大隆组样品相比原岩样品,主要增加的是孔径大于10 nm的孔隙,说明可溶有机质主要充填在孔径大于10 nm的孔隙中。该结果与崔景伟等^[20]的研究结果一致,但与刘国恒等^[8]研究的鄂尔多斯盆地延长组略有不同。刘国恒等^[8]认为延长组页岩经萃取后,直径为4 nm左右的孔隙体积具有明显的增加,继而认为可溶有机质堵塞4 nm左右的细缝型孔隙。这与本文大隆组页岩

主要增加的是孔径大于10 nm的孔隙不同的原因是延长组页岩成熟度较高(T_{\max} 为445~462 °C),而大隆组页岩成熟度偏低(T_{\max} 为434~440 °C)。大隆组页岩处于尚未生油或处于生油早期,且尚未大量产生可溶有机质阶段,有机孔尚未开始发育,而延长组处于生油后期,产生了大量的可溶有机质,这些可溶有机质在延长组页岩中占据了比大隆组页岩更多的孔隙体积^[21],特别是占据了已经形成了的有机孔,因而萃取后会造成被占据的有机纳米孔得到释放。

从图4(b)可以看出,龙马溪组原岩样品与萃取

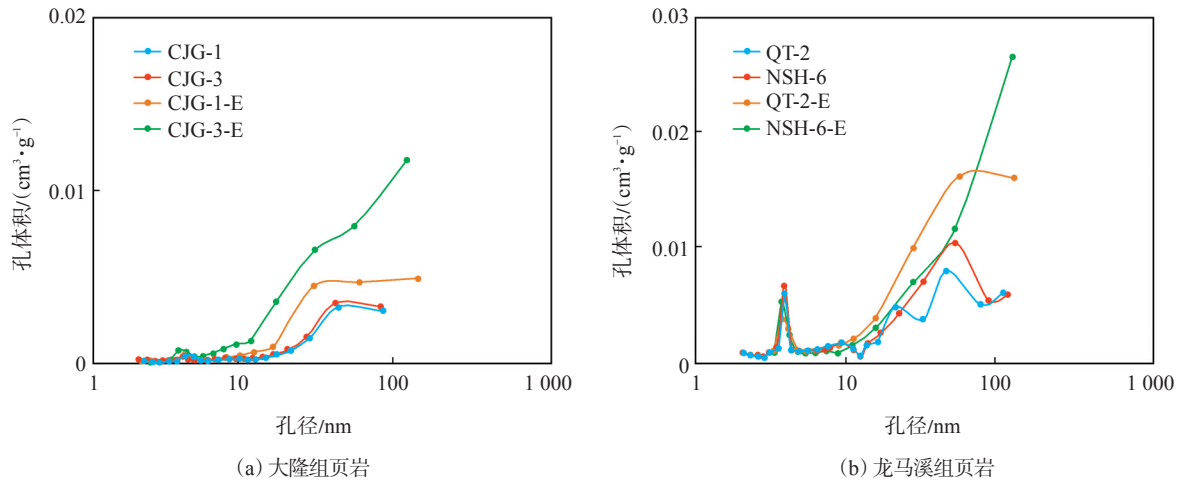


图4 大隆组和龙马溪组页岩萃取前、后孔隙分布特征

Fig. 4 Pore size distribution of extracted and raw shale samples for Dalong and Longmaxi formations

后样品显示孔径在4 nm左右和大于10 nm都具有较高的孔体积,即与低成熟大隆组页岩具有明显的不同,反映了龙马溪组页岩发育大量的有机孔。萃取后样品与龙马溪组原岩样品相比,孔径4 nm左右的孔体积呈现出降低的趋势,说明对高一过成熟页岩萃取可能会造成孔径4 nm左右孔隙的破坏,而在孔径大于10 nm处孔体积则呈现出增加的趋势,这种情况与图3(b)中相似,揭示了萃取可溶有机质后大中孔体积增加,这也说明了高一过成熟页岩与低成熟页岩的不同之处,即可溶有机质的萃取可能会造成孔径4 nm左右的孔隙减少,同时造成这些孔隙的连通并形成大中孔。

2.3.3 孔体积和比表面积

大隆组和龙马溪组原岩样品与萃取后的样品的孔体积和比表面积数据参见表1。萃取后大隆组和龙马溪组页岩的孔体积都具有明显的增加趋势,反映萃取可溶有机质可增加页岩的孔隙空间^[10,22-23]。大隆组页岩可溶有机质含量较高,经萃取后能够把可溶有机质占据的孔隙空间释放出来,进而增加页岩的孔体积(孔体积增加了18.24%~182.44%,多数在44.45%以下)。萃取后龙马溪组样品孔体积的增加与可溶有机质无关,在萃取过程中反而对高一过成熟页岩孔隙起到破坏作用,这种破坏作用可以造成孔体积的增加,其增加幅度多为33.20%~55.16%,个别可达141.31%。

萃取后大隆组页岩的比表面积显著增加,增加幅度为13.89%~153.31%,说明萃取可溶有机质后,普遍增加了微孔和中孔的数量,但是萃取后的龙马溪组页岩的比表面积增幅为-18.24%~16.31%,既有增加也有降低的趋势,反映了萃取可溶有机质

后,页岩比表面积的变化较为复杂,其原因可能是有机试剂对微孔的破坏,导致了中微孔演变成了大中孔,这个过程有可能导致部分页岩的中微孔比表面积变小。

2.4 可溶有机质对分形维数的影响

分形维数是多孔介质不规则程度的度量,它用来表征页岩孔隙的复杂程度和均匀性。氮气吸附法可表征孔隙的复杂程度,本次研究采用FHH模型进行分形特征分析,计算公式^[24-25]如下:

$$\ln V = K \ln [\ln (p_0/p)] + C \quad (1)$$

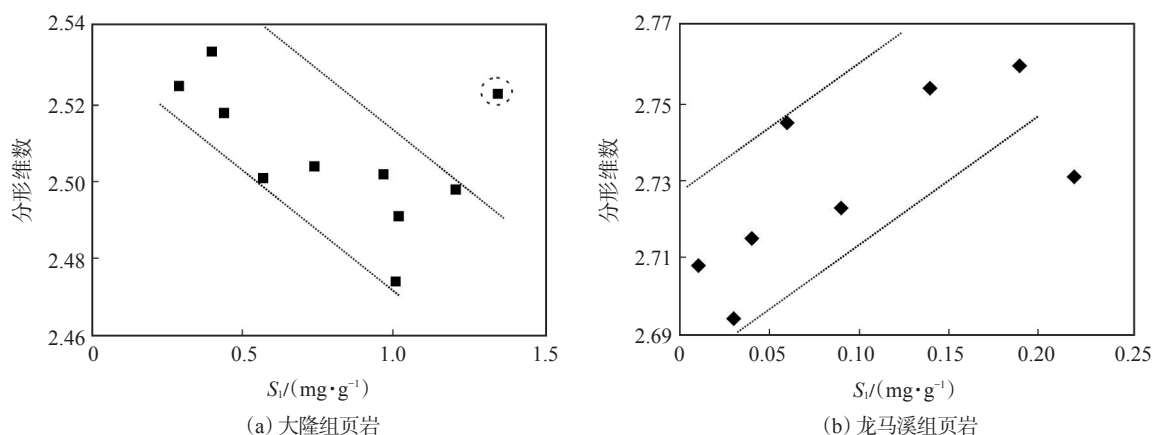
式中: V 为平衡压力 p 时吸附体积的体积, cm^3 ; p 为平衡压力,MPa; p_0 为饱和压力,MPa; K 和 C 均为常数(K 为与吸附机理和分形维数 D 相关的常数)。基于Avnir等^[26]的研究,分形维数转换表达为

$$D = K + 3 \quad (2)$$

因此,只要求出常数 K ,就能得到分形维数 D 。

由式(1)可知,以 $\ln V$ 对 $\ln [\ln (p_0/p)]$ 作图,得出的斜率即为 K ,将 K 带入式(2)可得到分形维数 D 。

大隆组和龙马溪组页岩的孔隙分形维数数据参见表1。大隆组页岩的孔隙分形维数较低,为2.474~2.534,分形维数与 S_i 呈明显的负相关性[图5(a)],说明在缺少微孔的情况下,可溶有机质在低成熟页岩中能够充填大于10 nm的孔隙^[27],使得孔隙呈现较为均匀的分布态势。与大隆组页岩不同的是,龙马溪组页岩的孔隙分形维数较高,为2.694~2.760,显示龙马溪组页岩具有较为复杂的孔隙分布特征。龙马溪组页岩的孔隙分形维数与 S_i 呈明显的正相关性[图5(b)],说明可溶有机质主要赋存于龙马溪组页岩的大中孔中,但由于 S_i 含量较低,大中孔被

图 5 大隆组和龙马溪组页岩分形维数与 S_1 的关系Fig. 5 Relationship between S_1 and fractal dimension for Dalong and Longmaxi shales

充填的较少。龙马溪组页岩中 S_1 含量越高, 充填的大中孔也越多, 孔隙(微孔到大孔)的非均质性越强, 因而表现出随 S_1 含量的增加, 分形维数值增加的趋势。

为了进一步表征可溶有机质对页岩孔隙分布均匀性的影响, 将萃取后的页岩进行了氮气吸附实验, 并对 FHH 分形维数进行了计算。结果表明, 萃取后大隆组样品的孔隙分形维数为 2.482~2.499, 龙马溪组样品的孔隙分形维数为 2.631~2.685 (参见表 1)。萃取后的大隆组和龙马溪组页岩, 其分形维数值都明显低于原岩样品的孔隙分形维数值, 说明可溶有机质萃取后的样品其孔隙复杂程度比原岩样品低。这也说明堵塞在页岩孔隙中的可溶有机质被除去后, 会疏通页岩的微孔甚至大孔的连通性, 孔隙的均匀程度明显变好。

2.5 可溶有机质对甲烷吸附量的影响

可溶有机质的存在对页岩含气性的影响不可忽视, 为了进一步表征可溶有机质对甲烷吸附的影

响, 对萃取后的样品与原岩样品甲烷吸附量进行对比分析, 揭示了不同成熟度页岩中可溶有机质对含气性的影响(图 6)。大隆组样品在去除可溶有机质后具有比原岩样品更高的吸附量[图 6(a)], 而龙马溪组页岩则出现 2 种情况, 即萃取后页岩样品的甲烷吸附量既有高于原岩样品的情况, 也有低于原岩样品的情况[图 6(b)], 这与可溶有机质受大隆组和龙马溪组页岩比表面积的影响有关。大隆组页岩可溶有机质多赋存在干酪根本身或黏土矿物表面及矿物晶间孔中, 即可溶有机质的存在阻滞了页岩的吸附, 导致页岩吸附量的降低, 当大隆组页岩经过萃取、去除可溶有机质之后, 原来的烃类分子占据的干酪根孔隙或黏土矿物孔隙等会被释放出来, 致使去除可溶有机质样品的甲烷吸附量显著增强。研究表明, 尽管可溶有机质在高压条件下能够溶解一部分气体^[8,28], 但更多地是占据了甲烷的吸附位点, 导致页岩的甲烷吸附能力降低 35%~57%, 平均为 45%^[17]。高一过成熟的龙马溪组页岩, 在萃

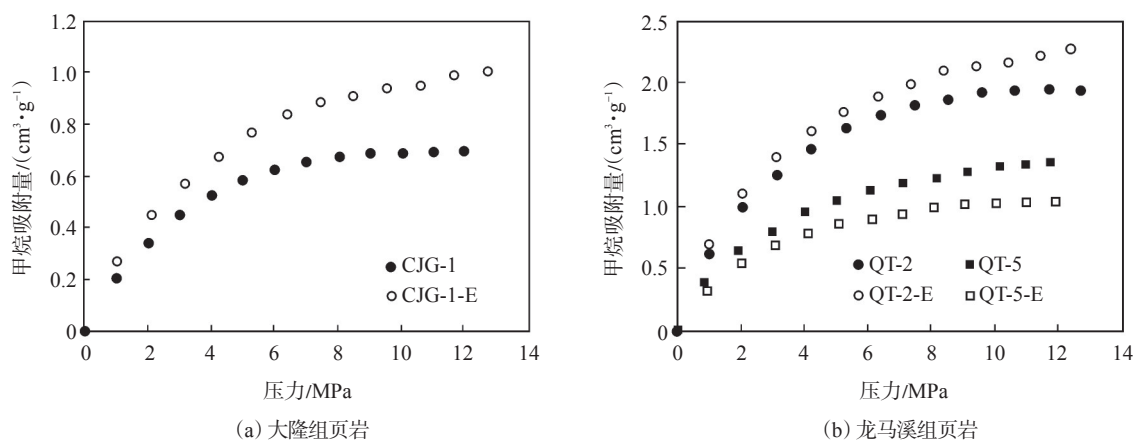


图 6 大隆组和龙马溪组页岩萃取前后甲烷等温吸附曲线

Fig. 6 Methane adsorption isotherms of extracted and raw shale samples for Dalong and Longmaxi formations

取后样品的甲烷吸附量呈现出2种不同的情况,反映了在高一过成熟阶段,页岩孔隙中未排出的大量的可溶有机质大部分已经裂解,对页岩甲烷吸附的影响较小,萃取后页岩样品的吸附量变化并未呈现出明显的规律性,因而,以高一过成熟页岩样品为研究对象或许可以避免可溶有机质的影响,但对低成熟样品而言则须要考虑到可溶有机质含量对页岩储集物性的影响。

3 结论

(1) 低成熟大隆组页岩中可溶有机质的质量分数为0.29~1.35 mg/g,远高于高一过成熟龙马溪组页岩可溶有机质的质量分数0.01~0.22 mg/g。氮气吸附、扫描电镜和氩离子抛光+扫描电镜分析表明,可溶有机质在页岩特别是低成熟页岩中主要赋存于干酪根、黏土矿物和草莓体黄铁矿等颗粒的表面及大中孔中。

(2) 经萃取后的大隆组样品比表面积和甲烷吸附量均比原岩样品具有明显的增加,而萃取后的龙马溪组样品的比表面积和甲烷吸附量与原岩样品相比没有明显的变化,说明可溶有机质对低成熟页岩的孔隙结构和含气性都具有明显的抑制作用,但对高成熟页岩的物性没有影响。因此,在对低成熟页岩进行孔隙表征和含气性研究时,必须要考虑可溶有机质的影响和控制机理。

(3) 利用FHH模型对萃取后的样品和原岩样品进行对比与分析,发现可溶有机质对大隆组和龙马溪组页岩孔隙的均匀性方面起相反的作用。可溶有机质含量与大隆组页岩孔隙分形维数之间存在明显的负相关性,而与龙马溪组页岩孔隙分形维数呈正相关性。经萃取后,大隆组和龙马溪组样品的孔隙分形维数均呈降低的趋势,说明去除可溶有机质后,页岩的孔隙结构复杂程度和孔隙分布的均匀性都变好。

参考文献:

- [1] MILLKIN K L, RUDNICKI M, AWILLER D, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2): 177-200.
- [2] 李可, 王兴志, 张馨艺, 等. 四川盆地东部下志留统龙马溪组页岩储层特征及影响因素. *岩性油气藏*, 2016, 28(5): 52-58.
LI K, WANG X Z, ZHANG X Y, et al. Shale reservoir characteristics and influencing factors of the Lower Silurian Longmaxi Formation in the eastern Sichuan Basin. *Lithologic Reservoirs*, 2016, 28(5): 52-58.
- [3] 彭波, 刘羽琛, 漆富成, 等. 湘西北地区新元古界陡山沱组页岩气成藏条件. *岩性油气藏*, 2017, 29(4): 47-54.
PENG B, LIU Y C, QI F C, et al. Shale gas accumulation conditions of Neoproterozoic Doushantuo Formation in NW Hunan province. *Lithologic Reservoirs*, 2017, 29(4): 47-54.
- [4] 胡博文, 李斌, 鲁东升, 等. 页岩气储层特征及含气性主控因素——以湘西北保靖地区龙马溪组为例. *岩性油气藏*, 2017, 29(3): 83-91.
HU B W, LI B, LU D S, et al. Characteristics and main controlling factors of shale gas reservoirs: a case from Longmaxi Formation in Baojing area, NW Hunan province. *Lithologic Reservoirs*, 2017, 29(3): 83-91.
- [5] 崔景伟, 朱如凯, 吴松涛, 等. 黄铁矿在页岩有机质富集、生排烃与页岩油聚集中的作用. *地质论评*, 2013, 59(增刊1): 783-784.
CUI J W, ZHU R K, WU S T, et al. The effect of pyrite on organic matter enrichment, hydrocarbon generation and expulsion and oil accumulation in shale. *Geological Review*, 2013, 59(Suppl 1): 783-784.
- [6] LIN W, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, et al. Influence of Soxhlet-extractable bitumen and oil on porosity in thermally maturing organic-rich shales. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 132(12): 38-50.
- [7] HU H Y, ZHANG T W, WIGGINS-CAMACHO J D, et al. Experimental investigation of changes in methane adsorption of bitumen-free Woodford shale with thermal maturation induced by hydrous pyrolysis. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59(1): 114-128.
- [8] 刘国恒, 黄志龙, 姜振学, 等. 湖相页岩液态烃对页岩吸附气实验的影响——以鄂尔多斯盆地延长组页岩为例. *石油实验地质*, 2015, 37(5): 648-654.
LIU G H, HUANG Z L, JIANG Z X, et al. effect of liquid hydrocarbons on gas adsorption in a lacustrine shale: a case study of the Yanchang Formation, Ordos Basin. *Petroleum Geology and Experiment*, 2015, 37(5): 648-654.
- [9] 李成成, 周世新, 李靖, 等. 鄂尔多斯盆地南部延长组泥页岩孔隙特征及其控制因素. *沉积学报*, 2017, 35(2): 315-329.
LI C C, ZHOU S X, LI J, et al. Pore characteristics and controlling factors of the Yanchang Formation mudstone and shale in the south of Ordos Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2017, 35(2): 315-329.
- [10] VALENZA J J, DRENZEK N, MARQUES F, et al. Geochemical controls on shale microstructure. *Geology*, 2013, 41(5): 611-614.
- [11] 郭慧娟, 王香增, 张丽霞, 等. 抽提前/后成熟页岩对氮气、二氧化碳的吸附特征及其对孔隙研究的意义. *地球化学*, 2014, 43(4): 408-414.
GUO H J, WANG X Z, ZHANG L X, et al. Adsorption of N₂ and CO₂ on mature shales before and after extraction and its implication for investigations of pore structures. *Geochimica*, 2014, 43(4): 408-414.
- [12] 潘磊, 肖贤明, 周秦. 可溶有机质对表征页岩储层特性的影响. *天然气地球科学*, 2015, 26(9): 1729-1736.
PAN L, XIAO X M, ZHOU Q. Influence of soluble organic matter on characterization of shale reservoir. *Natural Gas Geoscience*,

- 2015,26(9):1729-1736.
- [13] 李建忠,董大忠,陈更生,等.中国页岩气资源前景与战略地位.天然气工业,2009,29(5):11-16.
LI J Z, DONG D Z, CHEN G S, et al. Prospects and strategic position of shale gas resources in China. *Natural Gas Industry*, 2009,29(5):11-16.
- [14] 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.海相油气地质,2008,13(2):1-16.
LIANG D G, GUO T L, CHEN J P, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 1): Distribution of four regional marine source rocks. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2):1-16.
- [15] 孙丽娜,张明峰,吴陈君,等.油页岩生排烃模拟实验中不同液态烃产物特征.岩性油气藏,2017,29(6):23-31.
SUN L N, ZHANG M F, WU C J, et al. Features of liquid hydrocarbon in different states in oil shale during hydrous pyrolysis. *Lithologic Reservoirs*, 2017, 29(6):23-31.
- [16] 罗进雄,何幼斌.中上扬子地区二叠系烃源岩特征.天然气地球科学,2014,25(9):1416-1425.
LUO J X, HE Y B. Characteristics of the Permian source rocks in the Middle and Upper Yangtze region. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(9):1416-1425.
- [17] 雷裕红,王晖,罗晓容,等.鄂尔多斯盆地张家滩页岩液态烃特征及对页岩气量估算的影响.石油学报,2016,37(8):952-961.
LEI Y H, WANG H, LUO X R, et al. The characteristics of liquid hydrocarbon in Zhangjiatan shale, Ordos Basin and its effects on the estimation of shale gas amount. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(8):952-961.
- [18] 崔景伟,邹才能,吴松涛,等.页岩孔隙研究新进展.地球科学进展,2012,27(12):1319-1325.
CUI J W, ZOU C N, WU S T, et al. New advances in shale porosity research. *Advances in Earth Science*, 2012, 27(12):1319-1325.
- [19] CHALMERS G R L, BUSTIN R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1):1-22.
- [20] 崔景伟,朱如凯,崔京钢.页岩孔隙演化及其与残留烃量的关系:来自地质过程约束下模拟实验的证据.地质学报,2013, 87(5):730-736.
CUI J W, ZHU R K, CUI J G. Relationship of porous evolution and residual hydrocarbon: Evidence from modeling experiment with geological constrains. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(5):730-736.
- [21] MASTALERZ M, SCHMELMANN 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. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10):1621-1643.
- [22] GUO H J, JIA W L, PENG P A, et al. Evolution of organic matter and nanometer-scale pores in an artificially matured shale undergoing two distinct types of pyrolysis: a study of the Yanchang Shale with Type II kerogen. *Organic Geochemistry*, 2017, 105(3):56-66.
- [23] 李恒超,刘大永,彭平安,等.人工熟化过程中可溶有机质对页岩孔隙特征的影响.地球化学,2017,46(5):466-475.
LI H C, LIU D Y, PENG P A, et al. Effect of extractable organic matter on pore characteristics of shales treated by artificial heating. *Geochimica*, 2017, 46(5):466-475.
- [24] 梁利喜,熊健,刘向君,等.川南地区龙马溪组页岩孔隙结构的分形特征.成都理工大学学报(自然科学版),2016,42(6):700-708.
LIANG L X, XIONG J, LIU X J, et al. Fractal characteristics of pore structure of Longmaxi Formation shale in south of Sichuan Basin, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science and Technology Edition)*, 2016, 42(6):700-708.
- [25] 王志伟,卢双舫,王民,等.湖相、海相泥页岩孔隙分形特征对比.岩性油气藏,2016,28(1):88-93.
WANG Z W, LU S F, WANG M, et al. Fractal characteristics of lacustrine shale and marine shale. *Lithologic Reservoirs*, 2016, 28(1):88-93.
- [26] AVNIR D, JARONIEC M. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir*, 1989, 5(6):1431-1433.
- [27] WANG M, XUE H T, TIAN S S, et al. Fractal characteristics of Upper Cretaceous lacustrine shale from the Songliao Basin, NE China. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67(11):144-153.
- [28] 范泓澈,黄志龙,袁剑,等.高温高压条件下甲烷和二氧化碳溶解度试验.中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(2):6-11.
FAN H C, HUANG Z L, YUAN J, et al. Experiment on solubility of CH₄ and CO₂ at high temperature and high pressure. *Journal of China University of Petroleum*, 2011, 35(2):6-11.

(编辑:杨琦)