

# 基于半封闭体系热模拟实验页岩全岩与粉末样品的排烃效率与孔隙演化差异对比

孙宇<sup>1,2,3</sup>, 王云鹏<sup>1,2,3\*</sup>, 刘金钟<sup>1,2</sup>, 史树勇<sup>1,2,3</sup>, 何志华<sup>1,2,3</sup>

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, 广州 510640;  
2.中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640; 3.中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 与传统基于粉末样品的模拟实验相比, 基于页岩全岩样品的模拟实验能更好地保存岩石微观结构及孔隙特征, 结果更接近地质实际, 但有关全岩与粉末样品的排烃效率与微观孔隙差异尚无系统的研究。本文利用半封闭体系热模拟实验获取延长组7段页岩全岩圆柱与粉末样品的排烃效率, 并利用低压气体吸附实验表征孔隙特征。当 $R_o$ 从0.61%升至1.68%时, 粉末样品和圆柱样品的排烃效率差值最高达32.47%, 随后降至3.98%。粉末样品孔隙分形维数从2.46增加至2.53, 而圆柱样品分形维数总体稳定。圆柱样品宏孔体积比例整体随着温度的升高而上升, 而中孔体积比例则逐渐下降。与粉末样品相比, 页岩全岩样品保留了岩石结构, 能反映烃类运移排出过程, 孔隙演化更具规律性。本研究最终建立了页岩圆柱、粉末样品生-排烃过程与孔隙演化模型, 为研究地质情况下页岩排烃效率与孔隙演化提供了新的思路。

**关键词:** 页岩全岩样品; 半封闭体系; 排烃效率; 孔隙演化

中图分类号: P589.1 文章编号: 1007-2802(2023)06-1269-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.055

## Comparison of expulsion efficiency and pore evolution between shale whole rock and powder samples in semi-closed thermal simulation experiments

SUN Yu<sup>1,2,3</sup>, WANG Yun-peng<sup>1,2,3\*</sup>, LIU Jin-zhong<sup>1,2</sup>, SHI Shu-yong<sup>1,2,3</sup>, HE Zhi-hua<sup>1,2,3</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Compared with the traditional powder sample-based simulation, the simulation results based on the whole rock sample are closer to geological conditions because it well preserves the micro-structure and pores of the rock. However, the difference in expulsion efficiency and pores evolution between whole rock and powder samples have not been systematically studied. In this study, we used thermal simulation experiments of semi-closed high-pressure system to obtain the expulsion efficiency, and used low-pressure  $N_2/CO_2$  adsorption experiments to characterize the pore properties of whole rock columns and powder samples of the Chang7 shale. The results showed that when  $R_o$  increased from 0.61% to 1.68%, the difference in expulsion efficiency between powder samples and whole rock column samples reached a maximum of 32.47% and then decreased to 3.98%, and the fractal dimension of powder samples increased from 2.46 to 2.53, while the whole rock column samples were generally stable. With the increase of temperature, the total volume ratio of macro-pores in the whole rock column increased, while the volume ratio of meso-pores gradually decreased. Compared with powder samples, shale whole rock samples preserve rock structure, which can reflect the hydrocarbon migration/expulsion process and have more regular pore evolution. Finally, this study established a model of hydrocarbon generation/expulsion process and pore evolution of shale whole rock columns and powder samples, which provides new ideas for understanding the evolution of expulsion efficiency and pores of shale under geological conditions.

**Key words:** whole rock samples of shale; semi-closed system; expulsion efficiency; evolution of pores

收稿编号: 2023-055 2023-3-12 收到 2023-3-29 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42273053, 42203054); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA14010103)

第一作者简介: 孙宇(1995—)男, 博士研究生, 研究方向: 生烃动力学、数字岩心建模。E-mail: sunyu2018@gig.ac.cn.

\* 通信作者简介: 王云鹏(1968—)男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 油气地球化学、盆地模拟。E-mail: wangyp@gig.ac.cn.

## 0 前言

传统基于页岩粉末样品的排烃模拟研究已取得共识, 烃源岩有机质类型越好排烃效率越高 (Ritter, 2003; 陈建平等, 2014)。在一定范围内, 随着热演化程度的增加, 排烃效率会逐渐增大 (马卫等, 2016; 黄振凯等, 2018)。然而, 粉末样品在制备过程中破坏了岩石结构, 烃类生成后可以直接运移排出, 模拟结果反映的是纯化学流体运移的理想过程。实际上, 排烃是烃类化学流体在烃源岩孔隙介质中有机-无机相互作用控制的运移过程。页岩内部的油气生成和运移具有岩石学和地球化学双重响应, 可以从宏观到微观的不同孔隙尺度发现这种复杂的流体运移 (Hu et al., 2020; 金之钧等, 2021)。基于粉末样品的模拟结果很难准确反映这一过程。全岩样品保留了岩石结构, 烃类流体生成后需要运移穿过岩石结构才可以排出, 更接近地质过程。前人研究表明, 全岩颗粒样品和粉末样品模拟实验的产物组成、动力学参数存在明显差异 (İnan, 2000; İnan and Schenk, 2001; Liao et al., 2018; Shao et al., 2018), 但有关全岩样品和粉末样品排烃效率差异的定量研究却很少。烃源岩的排烃效率是预测油气资源的关键参数 (陈建平等, 2014)。基于页岩全岩样品的排烃效率可以提供更加接近实际的模拟结果。

页岩的微观结构及非均质性影响着油的滞留和孔隙整体特征 (Shao et al., 2022), 例如不同类型孔隙的联通性、容纳空间不同 (Shao et al., 2022), 微孔数量影响气体储集能力, 而中孔数量对气体渗流具有明显的控制作用 (杨峰等, 2013)。排烃效率低的烃源岩中残留有更多的重烃, 这些重烃会堵塞或占据孔隙 (Wood et al., 2015), 使孔隙体积降低, 因此, 烃源岩内残留烃的含量影响着孔隙特征。在模拟实验中, 粉末样品的孔隙受到围压的直接影响, 而圆柱样品的岩石结构对内部孔隙具有保护作用, 因此, 粉末样品和全岩样品的孔隙具有不同模拟环境, 两种类型样品的孔隙差异也需要进一步明确。页岩圆柱样品是具有生烃-排烃完整过程的基本单元, 存在岩石结构条件下的排烃效率和孔隙演化更接近实际地质特征。

本文利用半封闭体系高压热解实验获取鄂尔多斯盆地铜川地区长 7 段页岩圆柱和粉末样品的排烃效率及演化特征, 并利用低压气体吸附实验表征孔隙特征参数, 为进一步理解实际地质情况下页岩排烃效率与孔隙演化提供参考。

## 1 样品与实验方法

前人已经注意到半封闭体系相关研究主要关注温度、压力的影响, 但对页岩非均质性的影响关注不够 (Hou et al., 2020)。实际上页岩具有强非均质性 (Curtis, 2010), 特别是对于颗粒和圆柱样品更是如此, 前期研究以整块页岩 TOC 表征生烃数据出现轻微波动说明了这一点 (Song et al., 2021a)。本文模拟样品采自鄂尔多斯盆地铜川市霸王庄镇三叠系延长组 7 段浅钻岩心, 为减少样品非均质性影响, 利用台钻垂直于页岩层理方向钻取 6 个直径 2 cm 高 1 cm 的规则圆柱, 并将岩心钻取圆柱后附近剩余岩体制成粉末样品 (100 目), 使每一个圆柱样品都有对应的粉末样品作为参考。粉末样品 Rock-Eval 热解实验得到的平均参数为: S1 为 6.17 mg/g, S2 为 73.72 mg/g,  $t_{max}$  为 432 °C, HI 为 473 mg/g TOC, TOC 为 15.06%。实验结束后, 页岩圆柱样品破碎后测得平均 TOC 为 15.92%。由于缺少半封闭体系高压热解实验长 7 页岩全岩样品热解实验前后 TOC 变化参考数据, 主要参考已有的大量长 7 段页岩粉末样品实验前后 TOC 变化数据 (Guo et al., 2017; 郭慧娟, 2017; 张灿, 2019; 王涛利, 2021), 得出 TOC 变化与温度关系 ( $y = 0.3021x - 101.45$ ,  $R^2 = 0.8455$ ), 利用这一关系计算出圆柱样品平均 TOC 为 19.78%。

本文使用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自行研制的半封闭高压热模拟实验装置 (压机模拟系统) 进行模拟实验, 该装置情况详见文献 (Ma et al., 2020a)。前人进行类似半封闭体系实验时, 根据不同实验目的均设置一定的排烃条件, 如间隔固定时间开启阀门排烃 (Ma et al., 2020a), 体系满足设定压力差后开启阀门排烃 (Song et al., 2021b)。对于压机体系, 如果设置排烃条件使得油在体系内长时间停留, 就会形成固体沥青, 导致计算的排烃效率降低 (彭平安和贾承造, 2021)。为了更充分反映全岩样品和粉末样品的排烃效率与微观孔隙差异, 本研究不人为设置排烃条件, 反应釜内的生烃产物可自行流入收集装置。本研究设置体系围压 20 MPa, 接近实际地层压力 (Ma et al., 2020b), 共 6 个温度点: 325、350、375、400、425 和 450 °C。为了对比, 本文采用 Easy R<sub>o</sub> 方法将每个模拟温度转化成对应的成熟度 (Sweeney and Burnham, 1990)。样品放置于反应釜中央位置, 周围包裹石英砂后, 施加压力。实验从室温 8 h 升至 200 °C 随后恒温 2 h, 再以 20 °C/h 升

至温度点并再恒温 2 h。

热模拟过程中生成的油分布在样品、包裹样品的石英砂、收集装置及管壁。对于收集装置和管壁附着的油使用二氯甲烷溶解并转移至样品瓶。石英砂和圆柱样品利用研钵粉碎至 100 目后索氏抽提 5 d(溶剂体积比,二氯甲烷:甲醇=93:7)并将抽提得到的油转移至样品瓶。将含有油和溶剂的样品瓶静置自然挥发溶剂恒重后称重。本文将离开样品的所有重烃定义为排出烃,残留在样品内无法排出的重烃定义为残留烃,而排烃效率则通过排出烃与生成总重烃(排出烃+残留烃)的比值计算得到。

热模拟实验结束后将圆柱样品破碎并与粉末样品进行低压 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附实验。实验使用 Micromeritics ASAP2460 比表面积与孔隙分析仪表征样品的微观孔隙特征。低压 N<sub>2</sub> 吸附分析温度为 77 K,用以表征 1.7~300 nm 孔隙。低压 CO<sub>2</sub> 等温吸附温度为 273.1 K,用以表征小于 2 nm 孔隙。页岩微孔孔径分布通过密度泛函理论 DFT 计算得到(Webb and Orr, 1997),页岩的中孔和宏孔孔径分布通过 BJH 模型计算得到(Barrett et al., 1951),微孔孔体积通过 D-R 模型计算得到(Dubinin, 1989)。

得到样品孔隙特征后,通过分形 FHH 模型计算孔隙的分形维数(Pfeifer and Liu, 1997)即:

$$\ln v = k \ln \left[ \ln \left( \frac{p_0}{p} \right) \right] + c$$

式中,  $p$  为平衡压力 (MPa);  $p_0$  为饱和蒸汽压 (MPa);  $v$  为平衡压力时的吸附量 (cm<sup>3</sup>/g);  $k$  和  $c$  均为常数,分形维数  $D = k + 3$  (Avnir and Jaroniec, 1989)。分形维数  $D$  可以表征多孔材料孔隙结构的复杂度和非均质性(Pfeifer and Avnir, 1983)。分形维数一般为 2~3,接近 2 表示结构简单,表面粗糙度低;接近 3 表示结构复杂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 排出烃、残留烃与排烃效率变化趋势

页岩圆柱样品与粉末样品的排出烃、残留烃变化如图 1 所示。由于粉末样品不存在岩石结构,生成的烃可以直接运移排出,因此 400 °C ( $R_o = 1.08\%$ ) 之前的模拟点粉末样品的排出烃产率始终高于圆柱样品。400 °C 模拟点粉末样品的排出烃达到峰值 101 mg/g TOC 后开始有所下降,而圆柱样品在 425 °C 达到峰值 120 mg/g TOC 后开始下降。该现象与圆柱样品存在岩石结构,烃类流体运移路径更长,排烃更加困难有关,使得排出烃产率的峰值温度滞后 25 °C ( $R_o$  滞后 0.27%)。圆柱样品残留烃含量始终高于粉末样品,反映出岩石结构的存在使

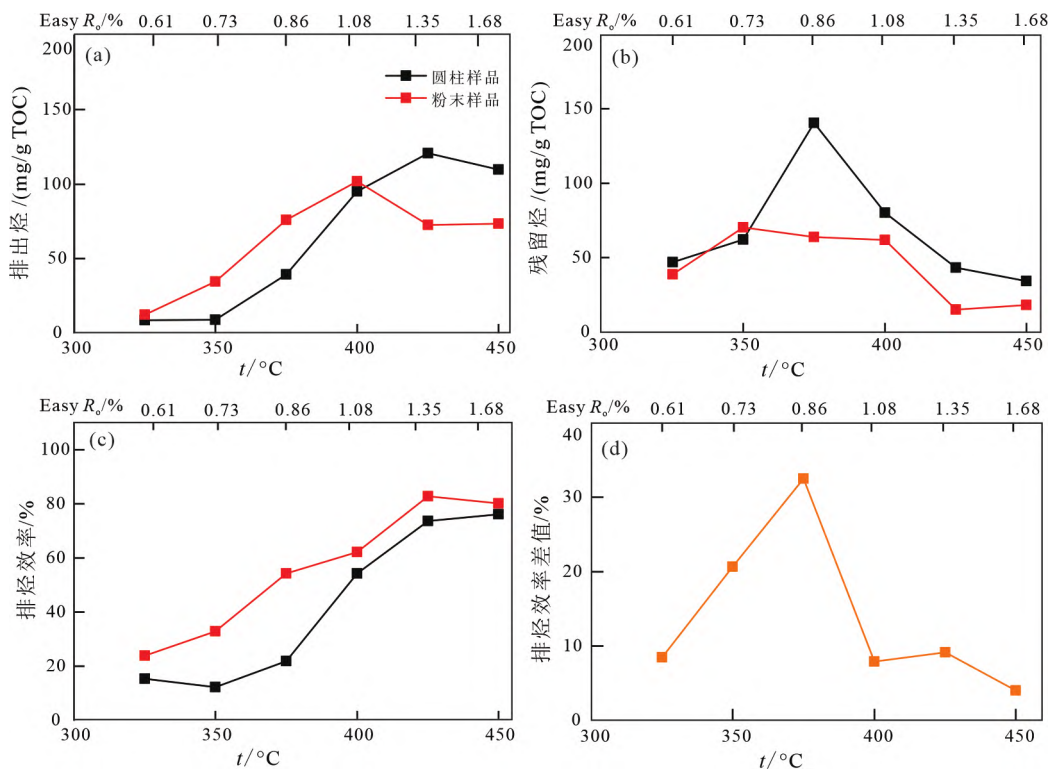


图 1 页岩圆柱样品与粉末样品的排出烃、残留烃产率与排烃效率

Fig. 1 Yields of expelled and residual hydrocarbons and expulsion efficiency of the column and powder samples of shale

得更多烃类无法排出。本文 350~400 °C 温度段( $R_o$  为 0.73%~1.08%) 粉末与圆柱样品的残留烃量较高,与前人研究表明当  $R_o$  为 0.8%~1.1% 时,页岩层系中滞留烃含量较高的认识基本一致(胡素云等,2022)。

样品的排烃效率整体随着成熟度的增大而不断升高。当  $R_o$  为 0.61% 时,圆柱样品和粉末样品的排烃效率分别为 23.89% 和 15.43%。 $R_o$  达到 0.86% 时,粉末样品和圆柱样品的排烃效率分别为 54.32% 和 21.86%,此时正处于“生油窗”,页岩以生油为主,油在粉末样品和圆柱样品中的运移能力不同,表现出不同的排烃特征,排烃效率差异明显,即生成的油更易从粉末样品中排出,而圆柱样品中残留油更多。当  $R_o$  达到 1.68% 时,粉末样品和圆柱样品排烃效率分别为 80.19% 和 76.21%,此时进入生气阶段,气体具有更强的运移和排出能力,圆柱样品与粉末样品的排烃效率比较接近,二者的排烃差异减小。因此,圆柱样品与粉末样品的排烃效率差值与生气阶段有关,生油阶段的排烃效率差值整体高于生气阶段。在  $R_o$  为 0.86% 时,排烃效率差值达到最大值 32.47%,在  $R_o > 1.08%$  时,即圆柱样品大量排烃后,排烃效率差值开始减小。而当  $R_o$  为 1.68% 时,排烃效率差值降至 3.98%。

## 2.2 孔隙演化差异

样品的  $CO_2$  低压吸附等温线反映微孔吸附特

征如图 2 所示。除 450 °C 模拟点样品外,粉末样品的  $CO_2$  吸附量整体高于圆柱样品。在 350~375 °C 温度段( $R_o$  为 0.73%~0.86%),圆柱样品和粉末样品的  $CO_2$  吸附量整体有所下降。由图 1 可知,在这一温度段有机质开始生油但还没有大量排烃,无法排出而残留在样品内的重烃含量较高。残留重烃充填孔隙导致吸附量下降(Valenza II et al., 2013; 郭慧娟等,2014)。375 °C 模拟点圆柱样品和粉末样品的  $CO_2$  吸附量明显降低,特别是圆柱样品的吸附量降至最低,对应圆柱内残留的烃类含量最高(图 1)。450 °C 模拟点圆柱样品与粉末样品的  $CO_2$  吸附量均明显增加,这与高成熟阶段页岩中有机质裂解生成新的孔隙有关(Loucks et al., 2009; Mastalerz et al., 2013; Xu et al., 2021)。450 °C 模拟点圆柱样品的  $CO_2$  吸附量为  $4.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,高于粉末样品的  $CO_2$  吸附量  $3.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。圆柱样品存在岩石结构,排烃效率低于粉末,残留重烃更多。随着成熟度增加,残留重烃减少,原先重烃充填的孔隙重新联通,孔隙体积明显增长。同时圆柱样品内形成了新的孔隙,前人结合地球物理方法和扫描电镜研究表明全岩样品高温阶段产生孔隙,对应干酪根体积减小(Suwannasri et al., 2018),并且沥青中也发育部分孔隙(Wood et al., 2015; Ardakani et al., 2018; İnan et al., 2018; Zhang et al., 2022)。前人半封闭体系 500 °C 模拟点全岩样品与粉末样品孔隙

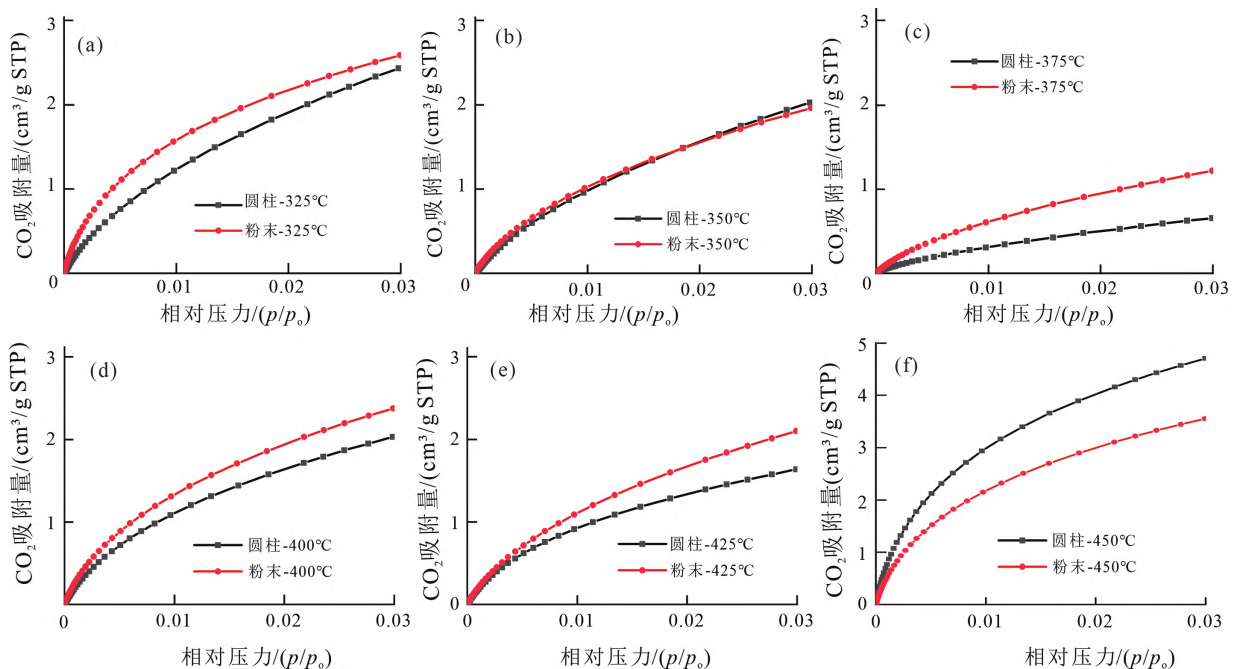


图 2 页岩圆柱样品与粉末样品  $CO_2$  低压吸附等温线

Fig. 2 Low-pressure  $CO_2$  adsorption isotherms of the column and powder samples of shale



特征也出现类似变化(Song et al., 2021a)。

样品 N<sub>2</sub> 低压吸附等温线反映中孔和宏孔吸附特征如图 3 所示。当相对压力超过 0.8 后, N<sub>2</sub> 吸附量快速增加, 说明样品中有相当数量的中孔和宏孔。圆柱样品和粉末样品的吸附量整体为先下降后上升的趋势, 例如粉末样品在 350、400、450 °C 的最终吸附量分别为 20.75、11.43、15.29 cm<sup>3</sup>/g, 这与早期有机质裂解产物充填堵塞孔隙, 后期裂解生气后孔隙重新联通有关。粉末样品整体 N<sub>2</sub> 吸附量始终明显高于圆柱样品。325 °C 模拟点粉末样品的最终吸附量为 18 cm<sup>3</sup>/g 是圆柱样品最终吸附量的 4.04 cm<sup>3</sup>/g 的 4.45 倍。400 °C 模拟点圆柱样品和粉末样品的曲线差异较小。450 °C 模拟点粉末样品的最终吸附量为 15.29 cm<sup>3</sup>/g 是圆柱样品最终吸附量 7.07 cm<sup>3</sup>/g 的 2.16 倍。400 °C 模拟点圆柱样品与粉末样品的排出烃量、残留烃量相对接近, 排烃效率差值最低, 样品内油对孔隙的影响比较接近, 孔隙差异较小。

样品微孔孔径分布特征如图 4 所示。二者的微孔孔径分布均呈现双峰特征, 孔径分别为 0.4~0.7 nm 和 0.7~0.9 nm。在 350、400、425 °C 模拟点, 二者微孔体积和分布基本一致。在 325 °C 和 375 °C 模

拟点 粉末样品 0.4~0.7 nm 的微孔体积略高于圆柱样品。在 450 °C 模拟点, 圆柱样品和粉末样品 0.56 nm 孔隙孔体积参数出现明显差异, 分别为 3.68 cm<sup>3</sup>/100 g 和 2.77 cm<sup>3</sup>/100 g。

样品中孔(2~50 nm)和宏孔(>50 nm)分布特征如图 5 所示, 图中以 50 nm 为界, 左侧为中孔区域, 右侧为宏孔区域。粉末样品的宏孔体积普遍高于中孔体积, 例如 325 °C 和 350 °C 模拟点样品曲线右侧远高于左侧, 而圆柱样品的宏孔和中孔体积整体差距不明显, 曲线整体较为平缓。400~450 °C 模拟点圆柱样品宏孔体积开始明增加并高于中孔体积。

样品的中孔和宏孔体积整体具有先降低后增加的趋势。前人半封闭体系热模拟实验中普遍存在孔隙体积先降低后升高的趋势并认为与有机质裂解产物充填堵塞孔隙随后排出的过程有关(杨巍, 2015; Liu et al., 2019; 张灿, 2019)。圆柱样品由于残留烃量始终高于粉末样品, 各个模拟点中孔和宏孔体积普遍低于粉末样品。

对比图 4、图 5 可知, 页岩圆柱样品与粉末样品的孔隙差异普遍存在于中孔和宏孔, 而微孔的差异相对较小。

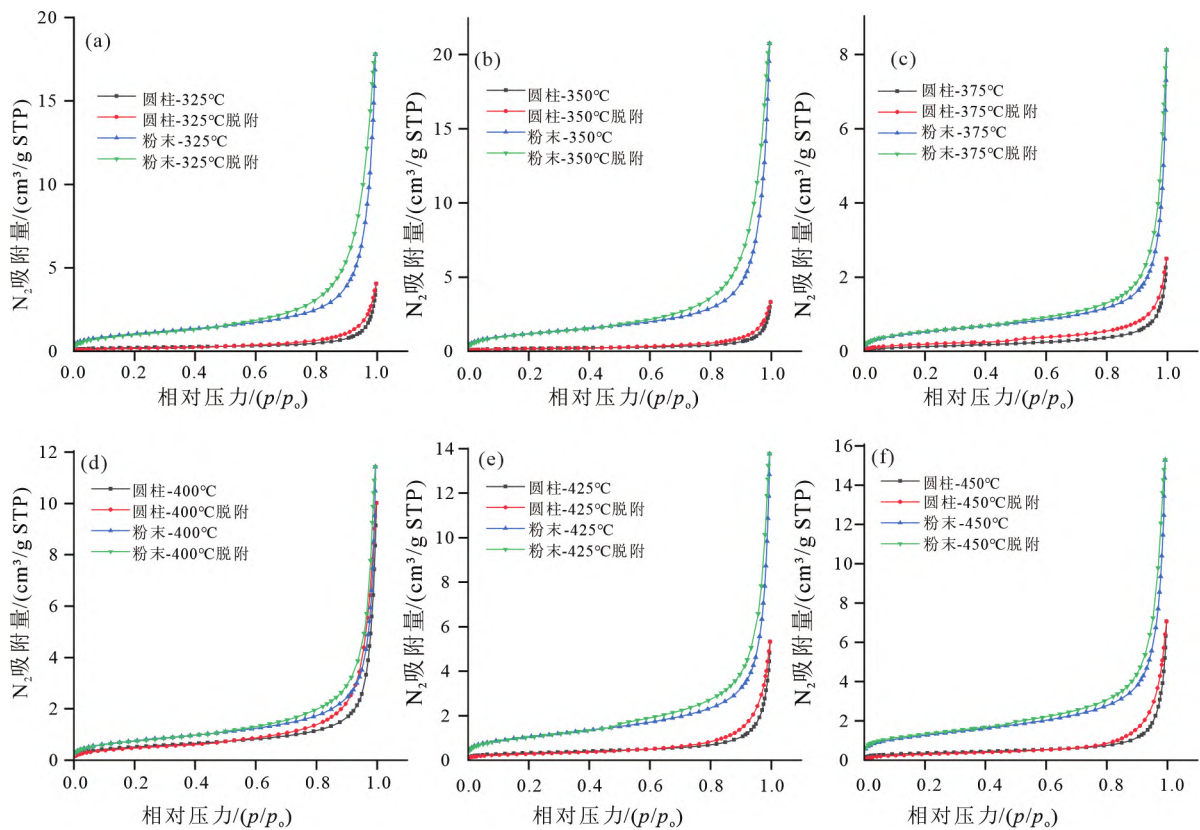


图 3 页岩圆柱样品与粉末样品 N<sub>2</sub> 低压吸附-脱附等温线

Fig. 3 Low-pressure N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the column and powder samples of shale

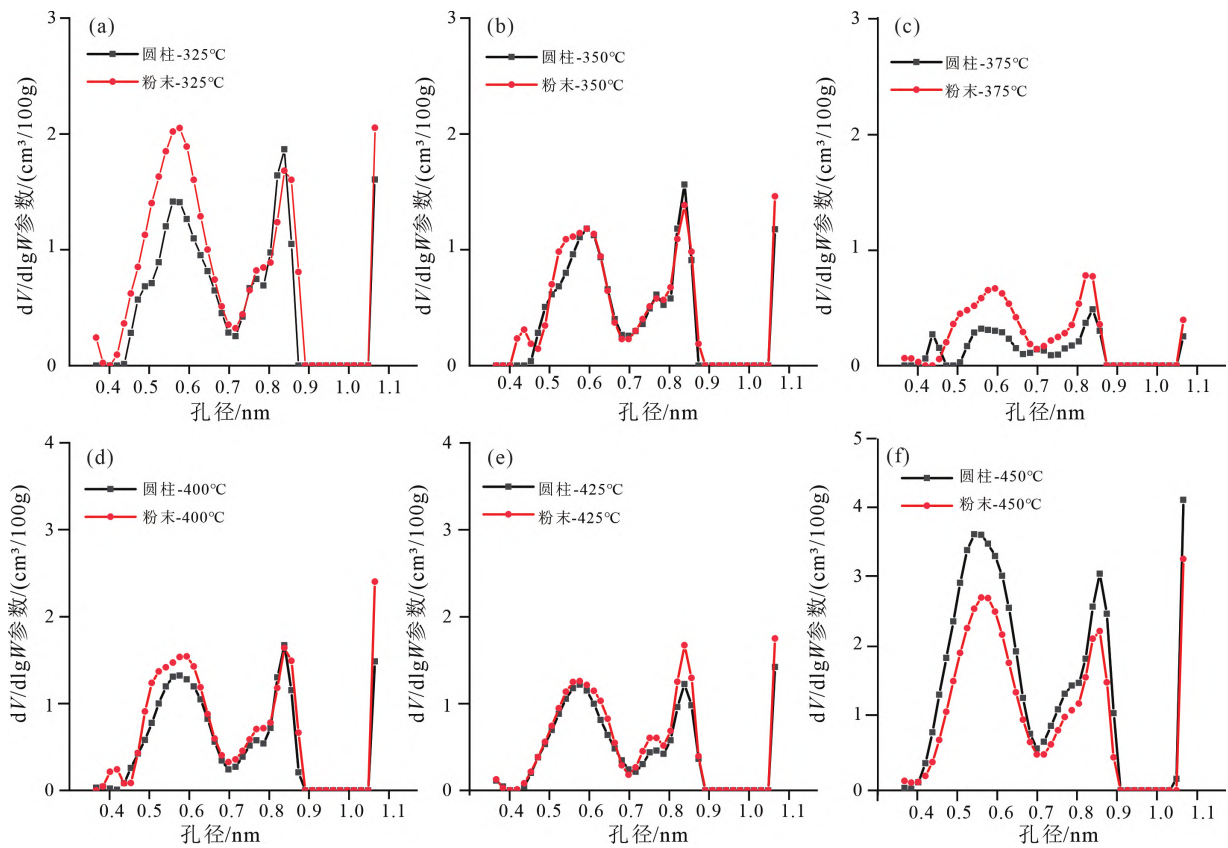


图 4 页岩圆柱样品与粉末样品微孔孔径分布特征

Fig. 4 Pore size distribution for micro pores of the column and powder samples of shale

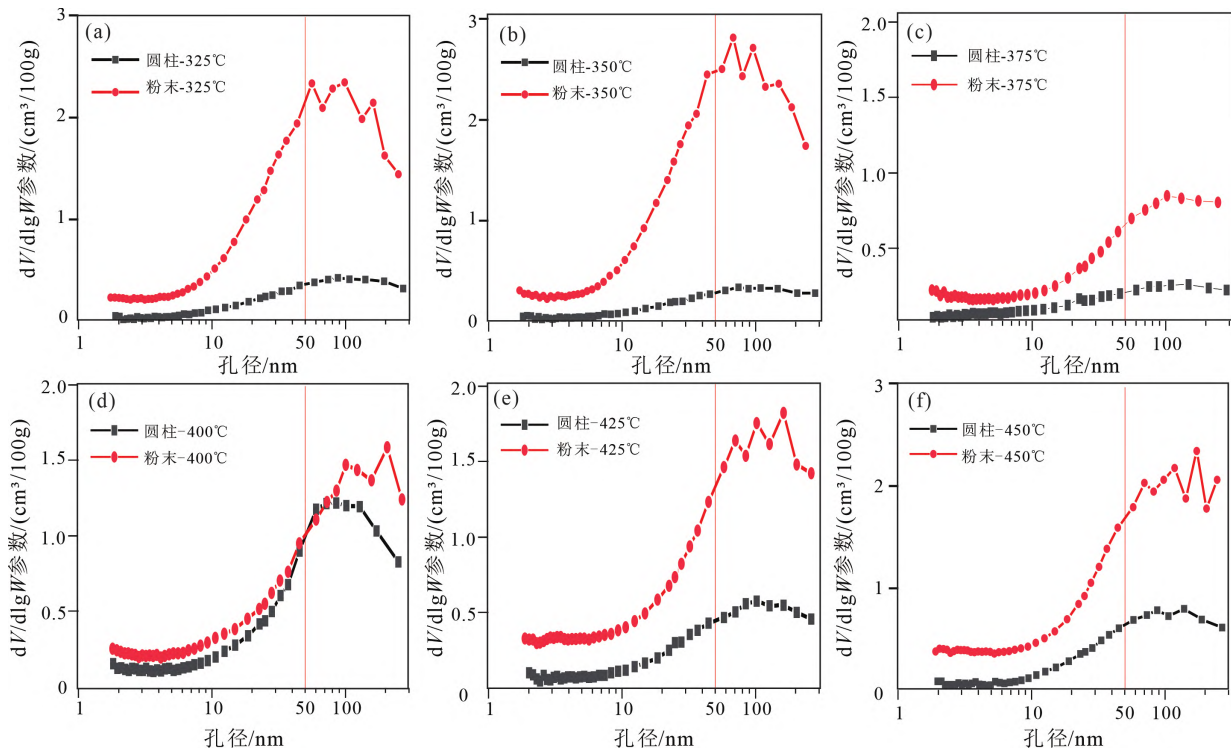


图 5 页岩圆柱样品与粉末样品中孔和宏孔孔径分布特征

Fig. 5 Pore size distribution for meso-pores and macro-pores of the column and powder samples of shale

### 2.3 微孔、中孔、宏孔演化特征

样品中孔和宏孔体积演化特征如图 6 所示。数据表明圆柱样品中孔体积比例整体随着温度的升高而下降,宏孔体积比例整体随温度的升高而上升。随着温度的升高,圆柱样品的排烃效率增大,残留的重烃不断减少,原先充填堵塞的孔隙联通,逐渐形成孔隙网络,并且随着成熟度的上升,气体生成并积累的孔隙压力有利于微孔向中孔和宏孔转变(Zhang et al., 2022),微孔和中孔体积相对减小(Chen and Xiao, 2014; Xu et al., 2021),另外热演化过程中有机酸溶蚀矿物出现的孔隙也增大至宏孔级别,并且相互联通(Xu et al., 2021)。比较而言,粉末样品在各个模拟点的中孔体积比例都普遍高于圆柱样品,宏孔体积比例普遍低于圆柱样品,但无明显变化规律,这是由于粉末样品的孔隙直接受到了围压影响导致。本研究结果直观表明,岩石结构对页岩孔隙的演化有着重要影响。

圆柱样品在各个模拟点的中孔和宏孔的平均孔径均明显高于粉末样品(图 6),如在 325 °C 和 450 °C 模拟点,圆柱样品的平均孔径分别为 28.3 nm 和 30.4 nm,而粉末样品的平均孔径分别为 24.9 nm 和 20.5 nm。圆柱样品由于具有岩石结构,对内部孔隙有保护作用,实验过程中围压的影响小,导致圆柱样品的平均孔径始终大于粉末样品。随着温度的

升高,粉末样品的平均孔径逐渐减小,这可能是由于压力对孔隙发育的抑制和破坏作用造成的(Liu et al., 2018; Zhang et al., 2022)。富有机质页岩产生的烃类导致孔隙中具有高流体压力,保护孔隙在演化过程中免受压实并保留更高的孔隙率(Li et al., 2016)。但是随着温度的升高,粉末样品的排烃效率逐渐增大(图 1),粉末样品内残留烃含量不断降低,对粉末样品孔隙的保护作用不断变弱,最终导致粉末样品的平均孔径逐渐减小。对于圆柱样品而言,即使残留烃对孔隙保护作用随排烃效率的增大而降低,岩石结构仍然可以保护孔隙,使得圆柱样品的平均孔径始终高于粉末样品的。

粉末样品和圆柱样品的微孔体积整体演化趋势一致,随温度的升高微孔体积先逐渐下降而后整体上升。在 350 °C 模拟点,粉末样品和圆柱样品的微孔体积降至最低,而在 450 °C 模拟点,粉末样品和圆柱样品的微孔体积达到最高值。虽然粉末样品与圆柱样品存在非均质性造成的差异,数据有所波动,但样品微孔体积的演化明显受温度和排烃效率的影响。对照图 1 可以发现,生油阶段开始后微孔体积整体降低,而生气阶段开始后微孔体积整体增大。圆柱样品和粉末样品的微孔体积整个演化过程中基本一致,一定程度上也说明微孔在排烃模拟实验受到样品类型的影响较小。

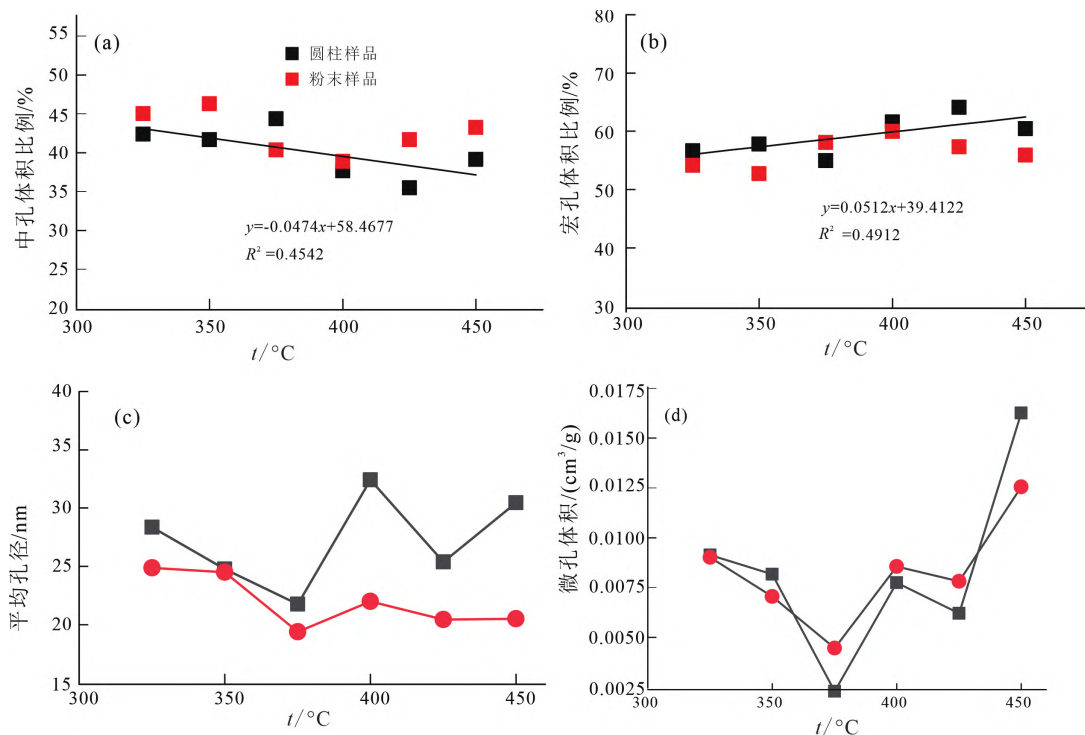


图 6 页岩圆柱样品与粉末样品微孔、中孔、宏孔演化特征

Fig. 6 Evolution of micro-, meso- and macro-pores of the column and powder samples of shale



### 2.4 孔隙分形维数特征

本文利用  $N_2$  低压吸附数据和 FHH 模型计算得到分形维数如图 7 所示。原始样品孔隙分形维数为 2.46,页岩圆柱样品和粉末样品经过热模拟实验后分形维数演化特征差异明显。粉末样品分形维数整体上升,325 °C 孔隙分形维数为 2.46,450 °C 孔隙分形维数为 2.53,整体平均值为 2.50。圆柱样品分形维数整体平稳,无明显变化,整体平均值为 2.49。375 °C 模拟点圆柱样品和粉末样品的分形维数有较大差异,可能是页岩非均质性影响。一般而言,当  $R_o < 1.5\%$  时,随着页岩成熟度增加,孔隙分形维数增加,页岩孔隙结构趋于复杂(张闯辉等,2016;尹娜等,2018)。由于圆柱样品保留岩石结构,并且残留重烃含量更高,对孔隙具有一定的保护作用,孔隙结构演化较为平稳,无明显变化,孔隙的复杂程度也基本稳定。而粉末样品没有保留岩石结构,并且残留轻烃较少,孔隙受到围压的直接影响,孔隙结构趋于复杂。

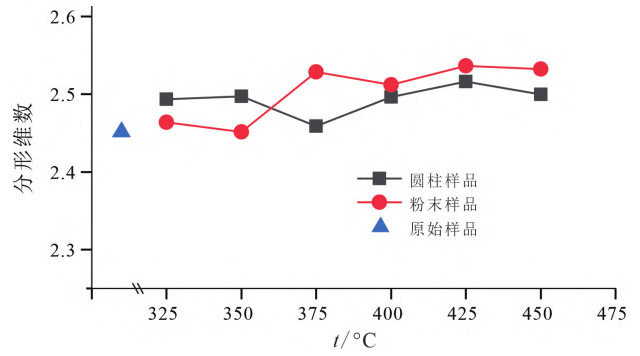


图 7 页岩圆柱样品与粉末样品孔隙分形维数  
Fig. 7 Fractal dimension for pores of the column and powder samples of shale

### 2.5 生排烃过程与孔隙演化模型

基于上述结果,本文建立了页岩生-排烃过程与孔隙演化模型(图 8)。进入生油阶段后,页岩圆柱样品和粉末样品的排出烃和残留烃量均明显增加,此时微孔体积和中孔与宏孔的平均孔径开始下降。当  $R_o$  为 0.86%~1.08% 时,圆柱样品的残留烃

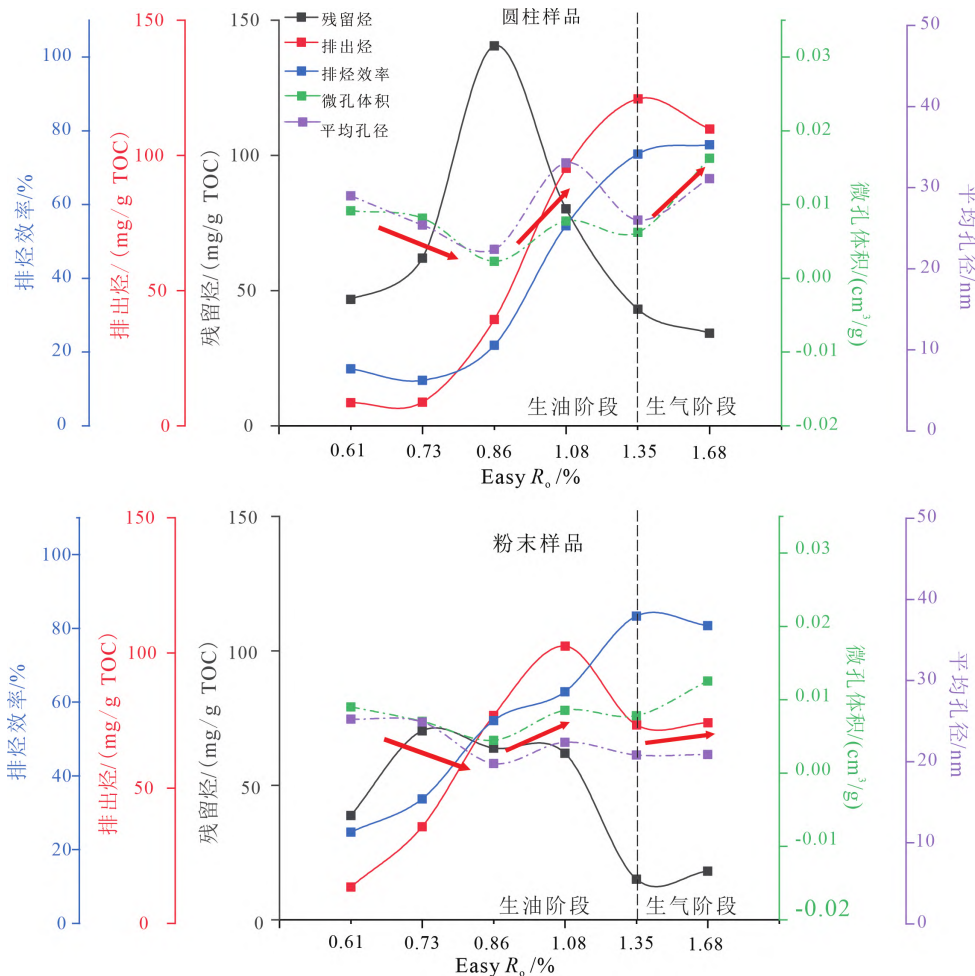


图 8 页岩圆柱样品与粉末样品生-排烃过程与孔隙演化模型

Fig. 8 Model of hydrocarbon generation/expulsion and pore evolution of the column and powder samples of shale



量达到峰值,随后由于排烃效率增加,残留烃量快速降低,而微孔体积和平均孔径明显增加。粉末样品由于没有保留岩石结构,烃类生成后可以直接排出,残留烃和排出烃变化远小于圆柱样品,微孔体积和平均孔径增长不明显。当  $R_o = 1.08\%$  时粉末样品的排出烃量达到峰值,而圆柱样品的排出烃量在  $R_o$  为  $1.35\%$  时达到峰值,排烃高峰成熟度滞后  $0.27\%$  (Easy  $R_o$ )。圆柱样品内残留烃量明显高于粉末样品,生气阶段,重烃裂解产生更多的气体,具有更高的流体压力,气体在岩石结构内聚集运移,使得微孔体积和平均孔径明显增加。而粉末样品的残留烃较少,裂解产生气体少并且直接运移离开样品,对孔隙影响较小,并且粉末样品直接与围压接触,最终微孔体积有所增加,平均孔径基本不变。

### 3 结论

(1) 在半封闭热模拟体系中,粉末样品的排烃效率整体高于圆柱样品,排烃效率差值在生油阶段迅速增加,当  $R_o$  为  $0.86\%$  时达到最大值  $32.47\%$ ,当  $R_o$  达到  $1.68\%$  时排烃效率差值降低至最小值  $3.99\%$ 。

(2) 页岩圆柱样品与粉末样品的微孔体积整体差异较小。粉末样品微孔吸附量普遍高于圆柱样品。圆柱样品中孔体积比例整体随温度增加而下降,宏孔体积比例整体随温度增加而上升。当  $R_o$  从  $0.61\%$  升至  $1.68\%$ ,粉末样品孔隙分形维数从  $2.46$  增加至  $2.53$ ,而圆柱样品分形维数无明显变化。

(3) 与粉末样品相比,页岩全岩样品具有岩石结构,排烃效率更低,排烃峰值温度滞后,能反映出烃类运移排出过程,微孔体积和平均孔径变化明显。页岩粉末样品中烃类流体可以直接排出,对孔隙发育影响有限,并且样品直接受到围压影响,微孔体积和平均孔径演化相对平稳。

致谢: 广州地化所韩林林老师、博士生操涛在低压气体吸附实验中提供了帮助和指导,两位审稿人提供了细致、中肯的意见,在此一并致谢。

#### 参考文献 (References):

Ardakani O H, Sanei H, Ghanizadeh A, Lavoie D, Chen Z H, Clarkson C R. 2018. Do all fractions of organic matter contribute equally in shale porosity? A case study from Upper Ordovician Utica Shale, southern Quebec, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, 92: 794-808

Avnir D, Jaroniec M. 1989. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir*, 5(6): 1431

-1433

Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1): 373-380

Chen J, Xiao X M. 2014. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation. *Fuel*, 129: 173-181

Curtis M E. 2010. Structural characterization of gas shales on the micro- and nano-scales. In: *Proceedings of the Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*. Calgary: SPE

Dubinin M M. 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Pure and Applied Chemistry*, 61(11): 1841-1843

Guo H J, Jia W L, Peng P A, Zeng J, He R L. 2017. Evolution of organic matter and nanometer-scale pores in an artificially matured shale undergoing two distinct types of pyrolysis: A study of the Yan-chang Shale with Type II kerogen. *Organic Geochemistry*, 105: 56-66

Hou L H, Ma W J, Luo X, Liu J Z. 2020. Characteristics and quantitative models for hydrocarbon generation-retention-production of shale under ICP conditions: Example from the Chang 7 member in the Ordos Basin. *Fuel*, 279: 118497

Hu S Z, Li S F, Xia L W, Lv Q, Cao J. 2020. On the internal oil migration in shale systems and implications for shale oil accumulation: A combined petrological and geochemical investigation in the Eocene Nanxiang Basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184: 106493

İnan S. 2000. Gaseous hydrocarbons generated during pyrolysis of petroleum source rocks using unconventional grain-size: Implications for natural gas composition. *Organic Geochemistry*, 31(12): 1409-1418

İnan S, Schenk H J. 2001. Evaluation of petroleum generation and expulsion from a source rock by open and restricted system pyrolysis experiments. Part I. extrapolation of experimentally-derived kinetic parameters to natural systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59: 213-228

İnan S, Al Badairy H, İnan T, Al Zahrani A. 2018. Formation and occurrence of organic matter-hosted porosity in shales. *International Journal of Coal Geology*, 199: 39-51

Li J, Zhou S X, Li Y J, Ma Y, Yang Y N, Li C C. 2016. Effect of organic matter on pore structure of mature lacustrine organic-rich shale: A case study of the Triassic Yanchang shale, Ordos Basin, China. *Fuel*, 185: 421-431

Liao L L, Wang Y P, Chen C S, Shi S Y, Deng R. 2018. Kinetic study of marine and lacustrine shale grains using Rock-Eval pyrolysis: Implications to hydrocarbon generation, retention and expulsion. *Marine and Petroleum Geology*, 89: 164-173

Liu D Y, Li H C, Zhang C, Wang Q T, Peng P A. 2019. Experimental investigation of pore development of the Chang 7 member shale in the Ordos basin under semi-closed high-pressure pyrolysis. *Marine and Petroleum Geology*, 99: 17-26

Liu Z J, Yang D, Hu Y Q, Zhang J W, Shao J X, Song S, Kang Z Q. 2018. Influence of in situ pyrolysis on the evolution of pore structure of oil shale. *Energies*, 11(4): 755

- Loucks R G , Reed R M , Ruppel S C , Jarvie D M. 2009. Morphology , genesis , and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale. *Journal of Sedimentary Research* , 79( 12) : 848-861
- Ma W J , Hou L H , Luo X , Liu J Z , Tao S Z , Guan P , Cai Y W. 2020a. Generation and expulsion process of the Chang 7 oil shale in the Ordos Basin based on temperature-based semi-open pyrolysis: Implications for in-situ conversion process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , 190: 107035
- Ma W J , Hou L H , Luo X , Tao S Z , Guan P , Liu J Z , Lin S H. 2020b. Role of bitumen and NSOs during the decomposition process of a lacustrine Type-II kerogen in semi-open pyrolysis system. *Fuel* , 259: 116211
- Mastalerz M , Schimmelmann A , Drobnik A , Chen Y Y. 2013. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology , gas adsorption , and mercury intrusion. *Aapg Bulletin* , 97( 10) : 1621-1643
- Pfeifer P , Avnir D. 1983. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. *The Journal of Chemical Physics* , 79( 7) : 3558-3565
- Pfeifer P , Liu K Y. 1997. Chapter 12. Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis* , 104: 625-677. doi: 10.1016/S0167-2991( 97) 80075-4
- Ritter U. 2003. Solubility of petroleum compounds in kerogen: Implications for petroleum expulsion. *Organic Geochemistry* , 34( 3) : 319-326
- Shao D Y , Ellis G S , Li Y F , Zhang T W. 2018. Experimental investigation of the role of rock fabric in gas generation and expulsion during thermal maturation: Anhydrous closed-system pyrolysis of a bitumen-rich Eagle Ford Shale. *Organic Geochemistry* , 119: 22-35
- Shao D Y , Zhang T W , Li Y F , Milliken K L , Zhang Y , Song H. 2022. Effects of confining pressure and microscale heterogeneity on hydrocarbon retention and pore evolution from artificial maturation of Eagle Ford Shale. *International Journal of Coal Geology* , 260: 104057
- Song D J , Wang X Q , Tuo J C , Wu C J , Zhang M F , Su L , He W. 2021a. A comprehensive study on the impacts of rock fabric on hydrocarbon generation and pore structure evolution of shale under semi-confined condition. *Marine and Petroleum Geology* , 124: 104830
- Song D J , Wang X Q , Wu C J , Meng S W , Zhang M F , Li H D , Jiao H , Liu X D , Jin X , Tuo J C. 2021b. Petroleum generation , retention , and expulsion in lacustrine shales using an artificial thermal maturation approach: Implications for the in-situ conversion of shale oil. *Energy & Fuels* , 35( 1) : 358-373
- Suwannasri K , Vanorio T , Clark A. 2018. Monitoring the changes in the microstructure and the elastic and transport properties of Eagle Ford marl during maturation. *Geophysics* , 83( 5) : MR263-MR281
- Sweeney J J , Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin* , 74( 10) : 1559-1570
- Valenza II J J , Drenzek N , Marques F , Pagels M , Mastalerz M. 2013. Geochemical controls on shale microstructure. *Geology* , 41( 5) : 611-614
- Webb P A , Orr C. 1997. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation , 1-325
- Wood J M , Sanei H , Curtis M E , Clarkson C R. 2015. Solid bitumen as a determinant of reservoir quality in an unconventional tight gas siltstone play. *International Journal of Coal Geology* , 150-151: 287-295
- Xu L W , Yang K J , Wei H , Liu L F , Li X , Chen L , Xu T , Wang X M. 2021. Diagenetic evolution sequence and pore evolution model of Mesoproterozoic Xiamaling organic-rich shale in Zhangjiakou , Hebei , based on pyrolysis simulation experiments. *Marine and Petroleum Geology* , 132: 105233
- Zhang Y , Hu S Z , Shen C B , Liao Z W , Xu J B , Zhang X. 2022. Factors influencing the evolution of shale pores in enclosed and semi-enclosed thermal simulation experiments , Permian Lucaogou Formation , Santanghu Basin , China. *Marine and Petroleum Geology* , 135: 105421
- 陈建平 , 孙永革 , 钟宁宁 , 黄振凯 , 邓春萍 , 谢柳娟 , 韩辉. 2014. 地质条件下湖相烃源岩生排烃效率与模式. *地质学报* , 88( 11) : 2005-2032
- 郭慧娟 , 王香增 , 张丽霞 , 姜呈馥 , 贾望鲁 , 彭平安 , 雷裕红 , 罗晓容 , 程明. 2014. 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* , 43( 4) : 408-414
- 郭慧娟. 2017. 鄂尔多斯盆地东南部延长组页岩的孔隙结构与热演化特征. 博士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所
- 胡素云 , 白斌 , 陶士振 , 卞从胜 , 张天舒 , 陈燕燕 , 梁晓伟 , 王岚 , 朱如凯 , 贾进华 , 潘哲君 , 李思洋 , 刘羽汐. 2022. 中国陆相中高成熟度页岩油非均质地质条件与差异富集特征. *石油勘探与开发* , 49( 2) : 224-237
- 黄振凯 , 刘全有 , 黎茂稳 , 陈建平 , 李鹏 , 张瑞. 2018. 鄂尔多斯盆地长7段泥页岩层系排烃效率及其含油性. *石油与天然气地质* , 39( 3) : 513-521 , 600
- 金之钧 , 王冠平 , 刘光祥 , 高波 , 刘全有 , 王红亮 , 梁新平 , 王濡岳. 2021. 中国陆相页岩油研究进展与关键科学问题. *石油学报* , 42( 7) : 821-835
- 马卫 , 李剑 , 王东良 , 王义凤 , 马成华 , 王志宏 , 杜天威. 2016. 烃源岩排烃效率及其影响因素. *天然气地球科学* , 27( 9) : 1742-1751
- 彭平安 , 贾承造. 2021. 深层烃源演化与原生轻质油/凝析油气资源潜力. *石油学报* , 42( 12) : 1543-1555
- 王涛利. 2021. 富有机质页岩储层孔隙结构及其演化特征. 博士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所
- 杨峰 , 宁正福 , 胡昌蓬 , 王波 , 彭凯 , 刘慧卿. 2013. 页岩储层微观孔隙结构特征. *石油学报* , 34( 2) : 301-311
- 杨巍. 2015. 鄂尔多斯盆地延长组7段页岩孔隙特征与形成机理研究. 博士学位论文. 兰州: 中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心
- 尹娜 , 薛莲花 , 姜呈馥 , 杨爽 , 高潮 , 陈国俊. 2018. 富有机质页岩生烃阶段孔隙演化及分形特征. *天然气地球科学* , 29( 12) : 1817-1828
- 张灿. 2019. 构造挤压对页岩孔隙影响的地质实例与模拟实验研究. 硕士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所
- 张闯辉 , 朱炎铭 , 刘宇 , 陈居凯 , 李拯宇. 2016. 不同成熟度页岩孔隙及其分形特征. *断块油气田* , 23( 5) : 583-588

( 本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 肖保华)