

# 湖相碳酸盐岩致密储层有机质赋存状态与孔隙演化微观机理

熊金玉<sup>1</sup>,李思田<sup>1</sup>,唐玄<sup>1</sup>,陈瑞银<sup>2</sup>,王敏<sup>2</sup>,黄正林<sup>1</sup>,孙细宁<sup>1,3</sup>,杜克锋<sup>1,3</sup>

[1. 中国地质大学(北京)页岩气勘查与评价国土资源部重点实验室,北京 100083; 2. 中国石油勘探开发研究院实验研究中心,北京 100083; 3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院,陕西 西安 710075]

**摘要:**孔隙发育机理及预测是湖相碳酸盐岩致密储层研究中的一大难题。以渤海湾盆地束鹿凹陷沙三下亚段致密碳酸盐岩为对象,开展热压模拟实验模拟岩石埋深演化过程。通过对实验岩石产物进行地球化学、离子抛光扫描电镜及低温氮气吸附实验分析,研究了有机质赋存状态及成熟作用对其储集孔隙的影响,揭示了致密储层有机质孔隙热演化机制。结果表明:碳酸盐岩中有机质主要与泥质或灰泥基质以络合-复合的形式存在,成熟作用对有机质孔隙形成与演化影响巨大。随有机质成熟度( $R_o$ )从0.5%增加到1.5%,有机质丰度( $TOC$ )减少一半以上(从2.07%降低到0.85%),孔隙总比表面积和孔隙体积增加3~4倍。在低成熟-生油窗阶段( $R_o=0.5\% \sim 1.0\%$ ),有机质孔隙不很发育;随成熟度升高,有机质逐渐发育裂缝和孔隙,尤其进入湿气窗-干气窗阶段( $R_o \geq 1.5\%$ ),孔隙比表面积和总孔隙体积快速增加,孔隙大量生成。有机质的分解是孔隙总体积和比表面积增加的主要原因。新生成孔隙主要为有机孔,尤其以微孔-介孔对成熟度变化最为敏感,直径小于5nm的孔隙对新增总孔隙体积和比表面积贡献最大。孔隙总体积和比表面积的增加主要依赖于新增孔隙的形成,而不是原有孔隙的扩大。

**关键词:**有机质赋存状态;孔隙演化;湖相碳酸盐岩;致密储层;束鹿凹陷;渤海湾盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

## Organic matter occurrence and microscopic mechanism of pore formation in the lacustrine tight carbonate reservoirs

Xiong Jinyu<sup>1</sup>, Li Sitian<sup>1</sup>, Tang Xuan<sup>1</sup>, Chen Ruiyin<sup>2</sup>, Wang Min<sup>2</sup>, Huang Zhenglin<sup>1</sup>,  
Sun Xining<sup>1,3</sup>, Du Kefeng<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Shale Gas Exploration and Evaluation, Ministry of Land and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 3. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710075, China)

**Abstract:** Pore formation mechanism and prediction is one of the difficult scientific problems for study of lacustrine tight carbonate reservoirs. This paper aims to study the thermal evolution of pores during burial through hydrous pyrolysis experiments, in which the samples were collected from the lower part of the 3<sup>rd</sup> Member of Shahejie Formation in the Shulu sag, Bohai Bay Basin. The geochemical analysis, focus ion beam milling Scanning Electronic Microscope (FIB-SEM) and lower temperature nitrogen adsorption were performed to examine the impacts of organic matter occurrence and thermal maturation on pore development and to reveal thermal evolution mechanism of organic pores in the tight reservoirs. The experimental result shows that the organic matter mainly occurs as combination of organic matter-argillaceous or marl matrix in the lacustrine carbonates, and the maturation has significant impact on the organic pore formation and evolution. With thermal maturity increasing from 0.5% to 1.5% ( $R_o$ ), the total organic carbon ( $TOC$ ) lowers more than half from 2.07% down to 0.85%, and porous volume and total specific surface area increase by 3 to 4 times. The organic pores is poor developed during the low thermal maturity-oil window ( $R_o=0.5\% \sim 1.0\%$ ), but increases dramatically during high thermal maturity-gas window stage ( $R_o \geq 1.5\%$ ) due to the development of pores and fractures. The decomposition of organic matter should be the primary explanation for the increase of pore volume and specific surface area. The newly generated pores are dominated by organic pores, with the micro-and meso-organic pores being most sensitive to maturity.

收稿日期:2014-12-20;修订日期:2015-07-20。

第一作者简介:熊金玉(1981—),女,博士生,石油地质。E-mail: xiongjinyu1981@126.com。

通讯作者简介:唐玄(1979—),男,博士、讲师,石油地质。E-mail: tangxuan@cugb.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41102088,41272167);中央高校基本业务费及国家重大专项(2011ZX05009)。

The pores with diameter less than 5nm make the biggest contribution to the additional total pore volume and specific surface area. The increase of total pore volume and specific surface area mainly comes from the formation of new pores instead of the enlargement of the existing pores.

**Key words:** organic matter occurrence, pore evolution, lacustrine carbonate, tight reservoir, Shulu sag, Bohai Bay Basin

湖相碳酸盐岩是一类重要的致密储层,在中国准噶尔、三塘湖等盆地二叠系,四川、鄂尔多斯等盆地侏罗系,松辽、酒西等盆地白垩系,渤海湾等东部盆地古近系普遍发育<sup>[1-3]</sup>。近年来,以渤海湾盆地束鹿凹陷为代表,湖相碳酸盐岩致密储层取得了油气勘探点上重要突破<sup>[1,4]</sup>,但因其储集性难以预测,制约了面上工作的展开和勘探理论研究的深入。因此,针对致密碳酸盐岩孔隙演化规律及其形成机理开展深入研究,意义重大。

孔隙的形成与演化机制是储集性研究中最基本的科学问题。区别于常规油气储层,有机质孔在致密储层储集空间中占有重要地位<sup>[5]</sup>,目前的研究主要停留于孔隙静态表征和分类<sup>[5-15]</sup>,对孔隙成因与演化研究较薄弱。热成熟度对致密储层孔隙尤其是有机质孔隙的形成有重要影响,但对具体影响及其程度的定量研究十分缺乏<sup>[16-17]</sup>。

热压模拟实验是通过控制温压条件来模拟烃源岩热演化过程,是开展烃源岩生排烃能力定量评价的重要手段。前人针对湖相碳酸盐岩(泥灰岩)生、排烃过程和产物研究开展一些工作<sup>[18-23]</sup>,但很少涉及岩石本身及有机质孔隙的变化。本文以渤海湾盆地束鹿凹陷沙河街组三段下亚段(沙三下亚段)致密碳酸盐岩为对象,利用热压模拟实验,重点考察热演化过程中岩石自身储集性的变化,研究成熟作用对储层孔隙的影响,揭示致密储层中有机质赋存状态及孔隙的热演化机制,为湖相碳酸盐岩致密储层评价和预测提供理论依据和研究方法。

## 1 研究区背景

束鹿凹陷是中国渤海湾盆地冀中坳陷的一个次级断陷(图1),是在古生界基底上发育起来的呈北东向展布、东断西超的半地堑凹陷。束鹿凹陷东南以新河大断裂为界,西至宁晋凸起,北与深县凹陷相接,勘探面积700 km<sup>2</sup>。由于凹陷内荆丘、台家庄两个古隆起以及相应的断陷活动,湖盆被分割成南、中、北3个水体不完全畅通的洼槽(图1)。泥灰岩主要分布于中凹槽区,分布面积约200 km<sup>2</sup>,埋深大于3 000 m,东厚西薄,厚300~1 500 m。束鹿凹陷基底由上古生界石炭系—二叠系碎屑岩和下古生界奥陶系碳酸盐岩组成,在古生界基底上沉积了古近系沙河街组四段(Es<sup>4</sup>)、沙河街

组三段(Es<sup>3</sup>)、沙河街组二段(Es<sup>2</sup>)、沙河街组一段(Es<sup>1</sup>)、东营组(Ed)以及新近系。沙三下亚段是主要的致密油气产层,内部可划分为4个小层,其中泥灰岩主要发育在第I和Ⅲ油组,是本区重要的烃源岩<sup>[24-25]</sup>。

## 2 样品与实验

根据本区地球化学研究成果<sup>[25-26]</sup>,本次实验样品选自束鹿凹陷区西斜坡晋100井沙三段未成熟优质泥灰岩段。原始样品有机质丰度(TOC)达到2.07%,氢指数(HI)为763 mg/g,热解峰温( $T_{max}$ )为434 ℃。

本次热压模拟实验使用的直压式生排烃热模拟系统是中国石油勘探开发研究院的半开放实验体系。前人热压模拟实验大多在开放式或者封闭式实验平台上进行<sup>[27-34]</sup>。由于封闭式实验中烃类不能排出,高温阶段液态烃发生裂解,使得液态烃量的研究和计量不

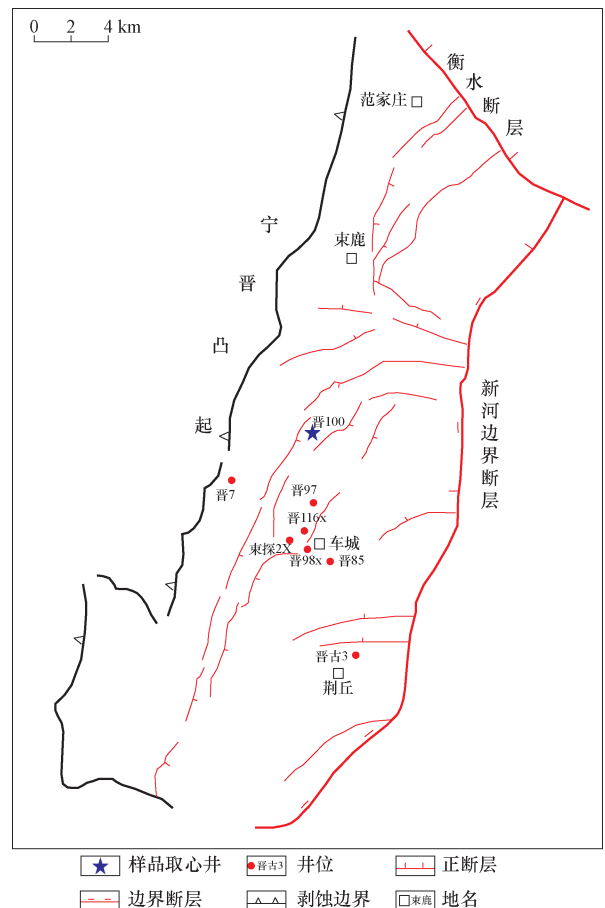


图1 渤海湾盆地束鹿凹陷构造位置

Fig. 1 Structure location of the Shulu sag in Bohai Bay Basin

准<sup>[28,35-37]</sup>,而开放式实验中烃类随生随排,导致最终生烃量较真实地层情况更多<sup>[38]</sup>。因此可在一定压力下排烃的半开放实验被认为是最接近真实地下状态的生排烃过程。

热压模拟实验流程包括制样、装样、实验加热加压控制、排出油和排出气的收集。热压模拟实验结束后开展滞留烃的抽提、烃源岩地球化学分析、离子抛光与扫描电镜观察及低温氮气吸附研究孔隙结构等工作。

为了解样品规格对实验结果可能带来的差异,实验样品腔中每次加装 80 目(粒径 180 μm)和 2 目(粒径 8 mm)两种规格样品以方便对比。本次实验设置 5 个温度,分别为 325,335,350,360 和 370 ℃,前 4 个实验持续时间为 72 h,为使得生烃反应尽量彻底,370 ℃实验时间设置为 144 h。具体实验参数设置如表 1。

烃源岩地球化学分析具体包括热解实验、有机碳丰度(TOC)和干酪根元素测定。热解实验在 Rock-Eval IV 平台上进行,TOC 测定利用 Leco 碳硫分析仪,有机元素分析利用德国 Elementar 设备测定完成。

离子抛光-扫描电镜(FIB-SEM)观察采用 Quanta 200F 场发射环境扫描电镜,分辨率达 1.2 nm;放大倍率为 2.5~20 万倍。具体操作方法可见文献<sup>[39]</sup>。

低温氮气吸附实验采用美国 Quantachrome 公司生产的 Quadrasorb S I 型比表面积和孔隙度分析仪,样品孔径测量范围为 0.35~400 nm。实验测试前样品首先在 150 ℃高温下抽真空预处理 3 h,然后以纯度大于

99.999%的高纯氮气为吸附质,在-195.8 ℃温度下测定不同相对压力下的氮气吸附量。

3 实验结果与讨论

3.1 岩石地球化学变化

对热压实验后的岩石样品开展 TOC 和热解分析,可以了解不同热演化程度岩石的地球化学参数的变化情况(表 2),为有机质热演化程度的标定提供依据。

随着模拟温度的升高,样品 TOC 和氢指数(HI)呈现单调下降趋势。未加热原始样品 TOC 为 2.07%,加热到 370 ℃时 TOC 减少到 0.85%,损失近 60%;HI 从 763 mg/g 减小到 131 mg/g,有机质的生烃能力接近衰竭。

热解峰温  $T_{max}$  总体随成熟度升高而增加,可利用  $T_{max}$  粗略判断样品成熟度(图 2a)。但由于仪器或者测试等方面的原因,其变化较大,甚至出现随成熟度升高反而降低的情况,因而利用  $T_{max}$  判断有机质成熟度存在一定的误差,可利用有机质元素分析来进行校正(图 2b)。实验表明未加热原样的  $T_{max}$  为 434 ℃,氢、碳原子比 H/C 为 1.41,对应镜质体反射率  $R_o$  大约 0.5% 左右,对应于未成熟阶段-低成熟阶段;当模拟温度达到 370 ℃,  $T_{max}$  则出现较大误差,H/C 为 0.83。根据 HI- $T_{max}$  图版,370 ℃的样品对应  $R_o$  大约在 1.3%~1.5%;根据有机质元素组成范氏图标定,370 ℃时样品对应  $R_o$  为 1.5%,对应于湿气窗阶段(图 2b)。

表 1 渤海湾盆地束鹿凹陷热压模拟实验参数设置

Table 1 Experimental parameter setting for hydrous pyrolysis of samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin

| 样品编号 | 样品质量/g | 模拟温度/℃ | 流体压力/MPa | 先升至 250 ℃<br>时间/min | 恒温 250 ℃<br>时间/min | 升至模拟温度<br>时间/min | 实验恒温时间/h |
|------|--------|--------|----------|---------------------|--------------------|------------------|----------|
| 1    | 150    | 325    | 35       | 10                  | 30                 | 75               | 72       |
| 2    | 150    | 335    | 45       | 10                  | 30                 | 85               | 72       |
| 3    | 150    | 350    | 48       | 10                  | 30                 | 100              | 72       |
| 4    | 150    | 360    | 53       | 10                  | 30                 | 110              | 72       |
| 5    | 150    | 370    | 60       | 10                  | 30                 | 60               | 144      |

表 2 渤海湾盆地束鹿凹陷实验样品的热解参数、有机碳含量与元素分析结果

Table 2 Experimental data from Rock-Eval, TOC measurements and element analysis of samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin

| 模拟温度/℃  | $T_{max}/℃$ | TOC/% | HI/(mg·g <sup>-1</sup> ) | OI/(mg·g <sup>-1</sup> ) | $S_1/(mg·g^{-1})$ | $S_2/(mg·g^{-1})$ | H/C  | O/C  |
|---------|-------------|-------|--------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|------|------|
| 原样(未加热) | 434         | 2.07  | 763                      | 64                       | 0.34              | 15.794 1          | 1.41 | 0.07 |
| 325     | 445         | 1.70  | 699                      | 53                       | 1.65              | 11.883            | 1.34 | 0.04 |
| 335     | 448         | 1.51  | 471                      | 88                       | 1.58              | 7.112 1           | 1.31 | 0.04 |
| 350     | 445         | 1.39  | 454                      | 63                       | 2.68              | 6.310 6           | 1.24 | 0.03 |
| 360     | 439         | 1.14  | 286                      | 56                       | 1.67              | 3.260 4           | 1.13 | 0.03 |
| 370     | —           | 0.85  | 131                      | 66                       | 0.72              | 1.113 5           | 0.83 | 0.03 |

3.2 有机质赋存状态与孔隙演化的定性表征

有机质赋存状态研究主要采用样品氩离子抛光后的扫描电镜观察(FIB – SEM),辅以能谱分析来完成。在电镜下有机质的颜色、形态具有明显区别于基质的特征(图 3a,c)。低成熟样品中有机质丰度高,有机质

分布连续,具完整带状、块状、颗粒状等形态,电镜下较易发现,而高成熟样品有机质分布较为分散,不易发现。

能谱分析可定性显示元素组成,用于推测物质成分。原始未加热样品和低成熟样品(加热到 325 ℃)能谱元素分析显示,即使在成熟度低的条件下,看似完

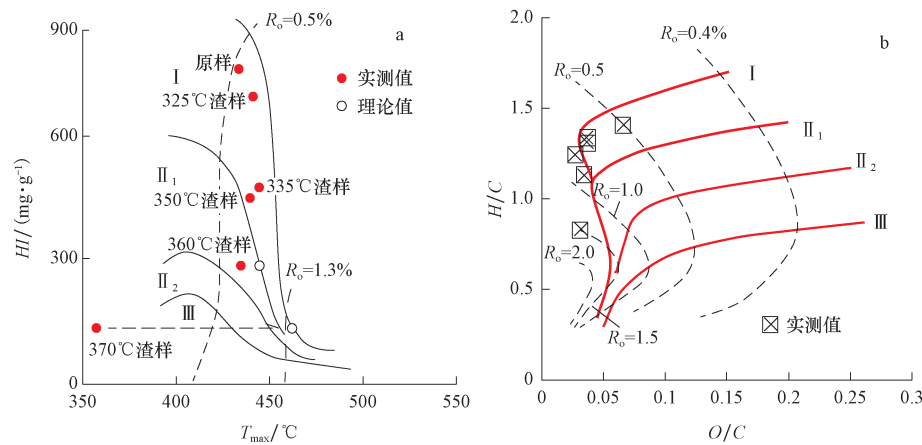


图 2 渤海湾盆地束鹿凹陷不同成熟度泥灰岩样品热压参数  $HI - T_{max}$  交汇图(a)及元素组成范氏图(b) ( $HI - T_{max}$  图版据文献<sup>[40]</sup>)

Fig. 2  $HI - T_{max}$  cross plots(a) and Van Krevelen diagram(b) for various maturity-level marlstone samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin ( $HI - T_{max}$  platform from[40])

(注: I 为 I 型干酪根; II<sub>1</sub> 为 II<sub>1</sub> 型干酪根; II<sub>2</sub> 为 II<sub>2</sub> 型干酪根; III 为 III 型干酪根)

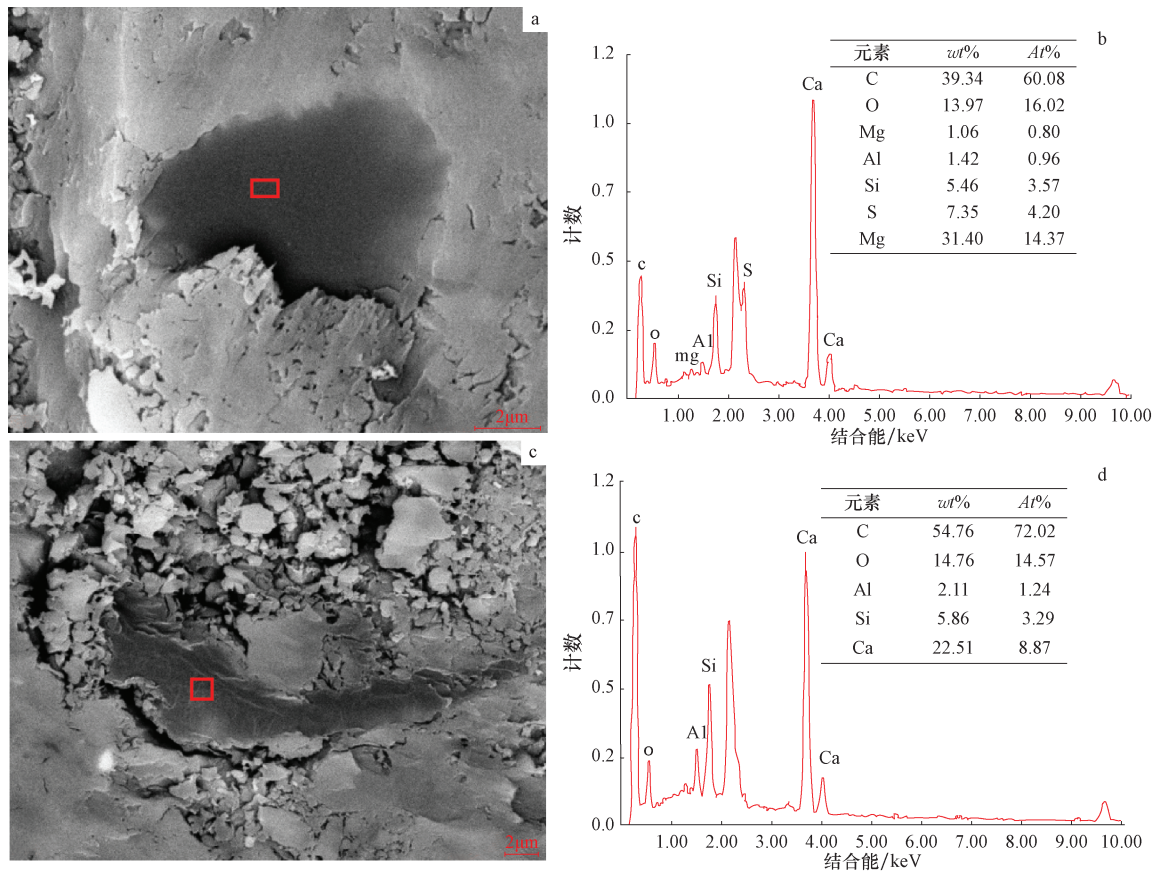


图 3 渤海湾盆地束鹿凹陷样品扫描电镜、能谱图及元素组成

Fig. 3 SEM photography and elemental composition for various maturity-level marlstone samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin

a. 原始样品扫描电镜图; b. 图 a 红色矩形框内能谱组成; c. 加热 325 ℃ 条件下扫描电镜图; d. 图 c 红色矩形框内能谱组成

wt. 元素质量比; At. 元素原子比



整的块状有机质除了具有明显高碳特征,同时也有Al, Si, Ca等元素(图3b, d),说明电镜观察到的所谓纯有机质其实也含有钙质铝硅酸盐矿物(钙质粘土)或者泥质碳酸盐岩矿物。纯有机质体很少见,有机质往往与基质矿物或粘土构成复合体。在较高成熟度样品中,由于有机质的减少,粘土更容易显露出来(图4)。

氩离子抛光扫描电镜显示,对于原样,矿物粒间孔发育,有机质内部孔隙相对较少,多以边界粒间孔为主(图4a)。随实验温度升高、有机质成熟度升高,孔隙发生规律性的变化。当加热到325℃时,有机质表面开始出现一些裂缝和孔隙,容易观察到尺度为数百纳米级别的孔隙(图4b);加热到335℃时,有机质内部孔隙逐步呈现,但仍然以裂缝和粒间孔为主(图4c);加热到350℃时,新生有机质孔隙与基质间有明显的物相边界,显示有机质颗粒遭受热作用消失或者分解的迹象(图4d);加热到360℃时,有机质消耗程度高,块状、颗粒状等完整形状有机质已难以发现,而富有机质区域粘土格架暴露(图4e);加热到370℃时,有机质消耗程度更高,电镜下很难发现完整形状有机质,富有机质区域粘土格架基本完全暴露,呈现蜂窝状构造(图4f)。

### 3.3 热演化对孔隙总体特征的影响

依据气体在固体表面的吸附规律,可测定岩石比表面和孔径分布。在恒定温度下,在平衡状态时,一定的气体压力,对应于固体表面一定的气体吸附量,改变

压力可以改变吸附量。平衡吸附量随压力而变化的曲线称为吸附等温线,脱附过程中的吸附量随压力变化曲线称为脱附等温线。通过气体吸附的理论,只要测定在一定条件下固体表面吸附或脱附的气体体积,就可以用相应的理论方程计算出固体的比表面和孔径分布。BET 吸附等温线方程——多层吸附理论目前被公认为测量固体比表面的标准方法,而利用 BJH 模型计算介孔(2~50 nm),密度函数理论(DFT)计算微孔(<2 nm)的孔径分布是比较成熟的方法,而大于50 nm 孔隙称为宏孔<sup>[9]</sup>。

实验选用了2目(粒径8 mm)和80目(粒径180 μm)的样品来考察样品粗细对实验结果的影响。

结果表明,随成熟度的增加,两种不同粒径样品的总比表面积和孔隙总体积均随之增加。样品从未加热状态(有机质未熟,  $R_o$  为0.5%)到加热到370℃条件下(湿气窗阶段,  $R_o$  为1.5%),细粒径(80目)样品 BET 比表面积从2.989 m<sup>2</sup>/g 单调递增到6.217 m<sup>2</sup>/g, 增加近1倍;粗粒径(2目)样品 BET 比表面积从1.3079 m<sup>2</sup>/g 递增到3.304 m<sup>2</sup>/g, 增加1.5倍(图5a)。细粒样品比表面积增加值更大,其原因是可能是由于 BET 总比表面包括内比表面和外比表面,而细粒样品外比表面更大,所以细粒样品 BET 总比表面总比粗粒样品大。

BJH 脱附累积总孔体积显示细粒径样品的介孔随温度变化趋势相似,随成熟度增加总体增加,但是变化

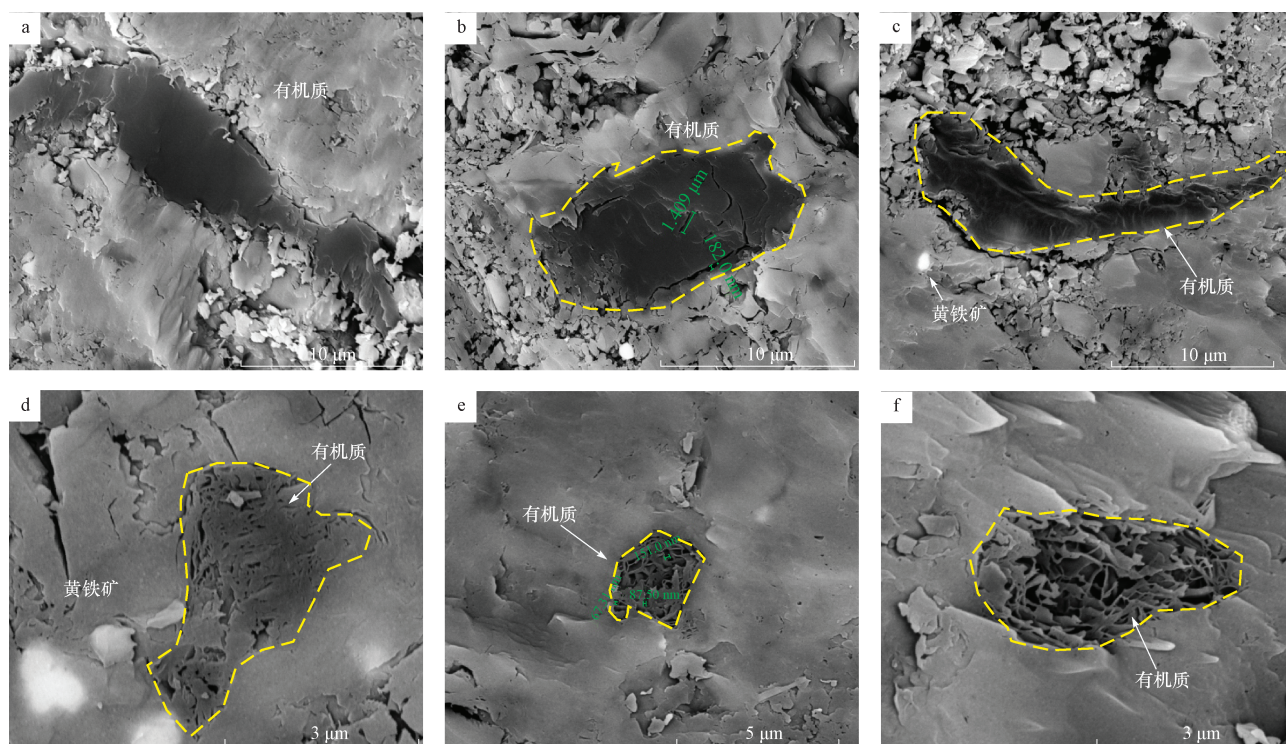


图4 渤海湾盆地束鹿凹陷不同成熟度泥灰岩样品有机质孔隙变化

Fig. 4 Evolution of organic pores of marlstone samples from Shulu sag, Bohai Bay Basin during hydrous pyrolysis

a. 原样; b. 325 °C; c. 335 °C; d. 350 °C; e. 360 °C; f. 370 °C

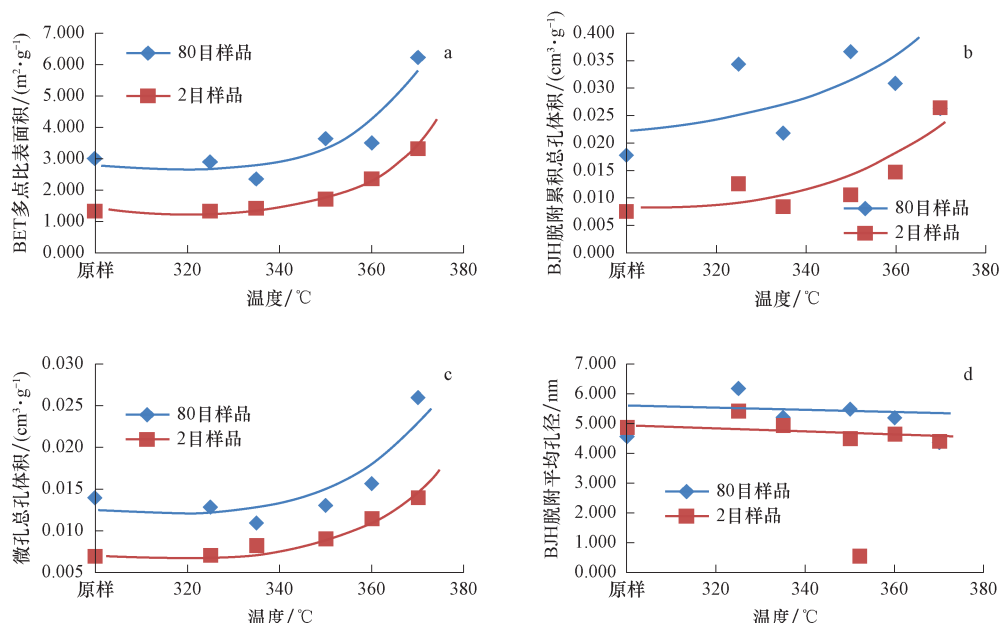


图5 渤海湾盆地束鹿凹陷不同成熟度泥灰岩孔隙结构参数随温度变化趋势

Fig. 5 Change of pore structural parameters of marlstone samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin with pyrolysis temperature

- a. 岩石 BET 多点比表面积随热压温度的变化; b. 岩石 BJH 脱附累积总孔体积随热压温度的变化; c. 岩石微孔总孔体积随热压温度的变化; d. 岩石 BJH 脱附平均孔径随热压温度的变化

趋势波动比较大;而粗粒径样品 BJH 吸附或者脱附累积总孔体积则与温度变化呈现良好相关关系。当温度从室温增加到 370 °C 时,总体积增加了 3 ~ 4 倍(图 5b)。DFT 曲线显示小于 2 nm 的微孔体积变化也显示相似特征,整个热演化过程中微孔总体积增加了 3 ~ 4 倍(图 5c)。但样品平均孔径在成熟度变化过程中保持了很好的稳定性,基本不随温度或者成熟度的变化而变化(图 5d),但是实验显示总孔隙体积和总比表面积均增加,这意味着孔隙的数量必然增加,热演化过程中生成了大量新的孔隙。

值得注意的是,在较低热压模拟实验温度(320 ~ 360 °C)和生油窗阶段( $R_o = 0.5\% \sim 1.0\%$ )孔隙 BET 比表面积和总孔隙体积总体增加较缓慢,而在高温(370 °C)和湿气窗-干气窗阶段( $R_o \geq 1.5\%$ ),孔隙 BET 比表面积和总孔隙体积则增加非常快。Curtis 等<sup>[41]</sup>报道在成熟度低于 0.9% 的有机质中孔隙很少见到,但是在超过 1.23% 比较常见。而在本实验中,低成熟度样品孔隙不易发现,而当成熟度升高接近  $R_o = 1.0\%$  时,有机质孔隙就逐渐显露出来。可见,尽管对于有机质孔隙开始形成的成熟度下限没有统一认识<sup>[41-42]</sup>,一般认为有机质从生油阶段向生气过渡阶段是孔隙大量形成阶段。

### 3.4 热演化对孔隙分布特征的影响

低温氮气吸附脱附测试结果中不同孔径孔隙的体积( $dV/dD$ )和比表面贡献率( $dS$ )可以定量显示不同孔径孔隙的分布。本次实验结果显示,孔隙比表面与

孔隙体积构成反映出来的孔隙大小分布基本一致(表 3;图 6)。不同热压模拟温度(不同成熟度)样品的孔径分布曲线峰值都显示出直径为 2 ~ 10 nm 孔隙对总孔隙体积(图 6a)和总比表面积(图 6b)构成起到主要贡献作用,尤其是直径 2 ~ 5 nm 孔隙对成熟度的变化最为敏感。对比不同温度条件下的曲线,发现实验温度越高(成熟度越高),2 ~ 5 nm 孔隙对总孔隙体积和比表面贡献就越大,对总孔隙体积的贡献可达 87.86% ~ 95.11%,对孔隙比表面的贡献可达 78.73% ~ 90.49%(图 6c)。另外,随热成熟度升高,微孔的变化与介孔也很相似(图 6d)。由此可见,成熟度越高,生成的“小孔隙”(孔径 < 5 nm 的微孔和介孔)就越多,“小孔隙”在整体孔隙体积和比表面积中的贡献比重越大。

### 3.5 有机质与孔隙演化的耦合效应

随着成熟度的升高,TOC 减少,总孔隙体积与总比表面积增加。有机质丰度与孔隙总体积/总比表面积具有非常好的负相关关系。例如粗粒径样品总比表面积与 TOC 之间相关系数可达 0.79 以上(图 7a),总孔隙体积与 TOC 之间相关系数可达 0.68 以上(图 7b)。细粒径样品孔隙比表面积和孔隙体积与 TOC 相关性略差,这是由于细粒径岩石样品具有更多的外比表面积,从而影响了岩石内部孔隙比表面积与有机质的相关性。但总的说来,有机质丰度与孔隙结构总体特征参数(比表面积、总孔隙体积)之间相关系数非常高,这表明孔隙体积和孔隙比表面积增加主要来源于有机质的分解,无机矿物对新增孔隙的贡献相对较少。前文

表 3 渤海湾盆地束鹿凹陷不同实验条件下孔隙结构参数  
Table 3 Pore structural parameters under various experimental conditions for samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin

| 原样              |          | 325 ℃ (72 h)                                 |                 |          | 335 ℃ (72 h)                                 |                 |          | 350 ℃ (72 h)                                 |                 |          | 360 ℃ (72 h)                                 |                 |          | 370 ℃ (144 h)                                |                 |          |                                              |
|-----------------|----------|----------------------------------------------|-----------------|----------|----------------------------------------------|-----------------|----------|----------------------------------------------|-----------------|----------|----------------------------------------------|-----------------|----------|----------------------------------------------|-----------------|----------|----------------------------------------------|
| 平均<br>孔径/<br>nm | dV/dD    | $\text{dS}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均<br>孔径/<br>nm | dV/dD    | $\text{dS}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均<br>孔径/<br>nm | dV/dD    | $\text{dS}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均<br>孔径/<br>nm | dV/dD    | $\text{dS}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均<br>孔径/<br>nm | dV/dD    | $\text{dS}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均<br>孔径/<br>nm | dV/dD    | $\text{dS}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
| 26.46           | 0        | 0                                            | 32.11           | 0        | 0.000 02                                     | 26.79           | 0        | 0.000 02                                     | 22.50           | 0.000 02 | 0.000 08                                     | 27.67           | 0.000 01 | 0.000 06                                     | 15.70           | 0.000 01 | 0.032 74                                     |
| 14.06           | 0.000 02 | 0.071 24                                     | 10.99           | 0.000 04 | 0.080 17                                     | 14.25           | 0        | 0.009 66                                     | 9.87            | 0.000 04 | 0.067 31                                     | 14.68           | 0.000 01 | 0.014 48                                     | 10.71           | 0.000 07 | 0.122 04                                     |
| 9.74            | 0.000 07 | 0.120 83                                     | 8.19            | 0.000 15 | 0.199 50                                     | 9.83            | 0.000 06 | 0.097 74                                     | 7.59            | 0.000 18 | 0.207 29                                     | 10.07           | 0.000 06 | 0.094 07                                     | 8.11            | 0.000 34 | 0.420 40                                     |
| 7.46            | 0.000 2  | 0.233 53                                     | 6.51            | 0.000 36 | 0.354 64                                     | 7.51            | 0.000 22 | 0.254 34                                     | 6.21            | 0.000 36 | 0.324 12                                     | 7.65            | 0.000 26 | 0.317 64                                     | 6.51            | 0.000 76 | 0.717 68                                     |
| 6.10            | 0.000 39 | 0.358 82                                     | 5.44            | 0.000 60 | 0.493 43                                     | 6.13            | 0.000 39 | 0.365 76                                     | 5.32            | 0.000 83 | 0.544 93                                     | 6.23            | 0.000 56 | 0.522 99                                     | 5.47            | 0.001 26 | 0.997 72                                     |
| 5.23            | 0.000 78 | 0.518 83                                     | 4.72            | 0.001 24 | 0.742 63                                     | 5.24            | 0.000 80 | 0.531 40                                     | 4.64            | 0.000 74 | 0.421 59                                     | 5.32            | 0.001 12 | 0.755 83                                     | 4.76            | 0.002 70 | 1.571 26                                     |
| 4.56            | 0.000 46 | 0.264 60                                     | 4.15            | 0.000 99 | 0.520 29                                     | 4.56            | 0.000 68 | 0.392 21                                     | 4.10            | 0.001 09 | 0.560 23                                     | 4.63            | 0.001 23 | 0.717 56                                     | 4.21            | 0.002 61 | 1.356 54                                     |
| 4.02            | 0.000 82 | 0.425 30                                     | 3.69            | 0.001 27 | 0.620 05                                     | 4.02            | 0.001 00 | 0.523 47                                     | 3.65            | 0.001 16 | 0.549 79                                     | 4.08            | 0.001 59 | 0.834 08                                     | 3.76            | 0.001 41 | 0.651 21                                     |
| 3.58            | 0.000 90 | 0.431 86                                     | 3.29            | 0.001 84 | 0.852 44                                     | 3.57            | 0.000 98 | 0.475 65                                     | 3.26            | 0.001 91 | 0.865 00                                     | 3.62            | 0.001 35 | 0.645 65                                     | 3.37            | 0.002 50 | 1.090 92                                     |
| 3.20            | 0.001 37 | 0.620 71                                     | 2.95            | 0.001 87 | 0.826 81                                     | 3.18            | 0.001 54 | 0.714 69                                     | 2.92            | 0.002 24 | 0.990 63                                     | 3.23            | 0.003 00 | 1.395 95                                     | 3.03            | 0.006 04 | 2.645 83                                     |
| 2.87            | 0.001 41 | 0.621 35                                     | 2.65            | 0.002 49 | 1.085 75                                     | 2.85            | 0.001 84 | 0.828 87                                     | 2.62            | 0.002 81 | 1.217 46                                     | 2.89            | 0.003 46 | 1.560 79                                     | 2.72            | 0.007 27 | 3.115 75                                     |
| 2.57            | 0.002 12 | 0.915 31                                     | 2.36            | 0.002 78 | 1.209 33                                     | 2.55            | 0.002 01 | 0.881 98                                     | 2.35            | 0.002 99 | 1.286 21                                     | 2.59            | 0.004 13 | 1.818 61                                     | 2.44            | 0.008 50 | 3.620 54                                     |
| 2.30            | 0.001 56 | 0.673 14                                     | 2.10            | 0.002 52 | 1.166 00                                     | 2.28            | 0.001 90 | 0.834 70                                     | 2.09            | 0.002 93 | 1.318 35                                     | 2.31            | 0.004 37 | 1.917 15                                     | 2.18            | 0.008 70 | 3.869 92                                     |
| 2.17            | 0.001 93 | 0.872 81                                     | 1.97            | 0.002 23 | 1.077 76                                     | 2.15            | 0.001 89 | 0.870 25                                     | 1.97            | 0.002 14 | 1.019 86                                     | 2.18            | 0.004 45 | 2.072 82                                     | 2.05            | 0.008 30 | 3.867 06                                     |
| <5              | 0.010 57 | 4.825 08                                     | <5              | 0.017 23 | 8.101 06                                     | <5              | 0.011 84 | 5.521 82                                     | <5              | 0.018 01 | 8.229 12                                     | <5              | 0.023 58 | 10.962 61                                    | <5              | 0.048 03 | 21.789 03                                    |
| 总               | 0.012 03 | 6.128 33                                     | 总               | 0.018 38 | 9.228 82                                     | 总               | 0.013 31 | 6.780 74                                     | 总               | 0.019 44 | 9.372 85                                     | 总               | 0.025 60 | 12.667 68                                    | 总               | 0.050 5  | 24.079 75                                    |

注:dV/dD:单位质量岩石某孔径孔隙所占体积;dS:单位质量岩石中某孔隙的比表面积。



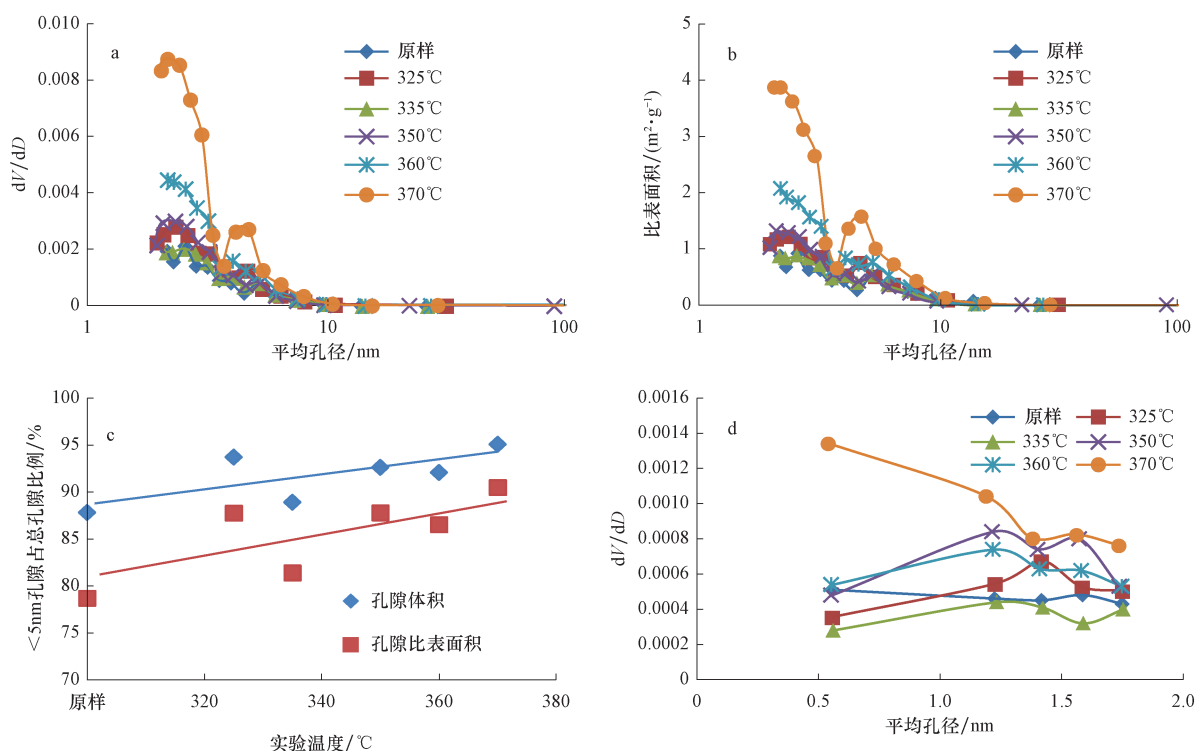


图6 渤海湾盆地东鹿凹陷不同成熟度泥灰岩孔隙组成演化趋势

Fig. 6 Evolution of pore distribution of various maturity-level marlstone samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin

a. 介孔孔隙体积分布; b. 介孔孔隙比表面分布; c. 小孔隙(2~5 nm)在总孔隙中所占比例随温度变化趋势; d. 微孔体积分布

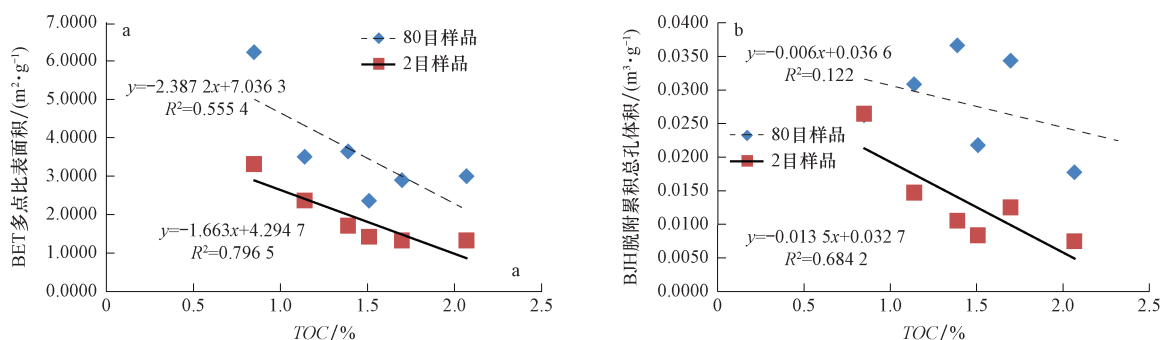


图7 渤海湾盆地东鹿凹陷不同成熟度泥灰岩有机质丰度与孔隙结构参数相关关系

Fig. 7 Cross plots of TOC &amp; pore structural parameters of various maturity-level marlstone samples from the Shulu sag, Bohai Bay Basin

a. 岩石 BET 多点比表面积与 TOC 相关关系; b. 岩石 BJH 脱附累积总孔体积与 TOC 相关关系

已提及孔隙平均孔径变化不大,而主要是新的小于 5 nm 级孔隙大量增加,且新生孔隙主要为有机质分解产生的有机孔。

## 4 结论

1) 热压模拟实验是模拟岩石埋深热演化过程的有效手段。热压模拟实验表明随着实验温度从室温升高 370 °C,有机质成熟度从不成熟( $R_o \leq 0.5\%$ )升高到湿气窗阶段( $R_o = 1.5\%$ ),有机质丰度从 2.07% 下降到 0.85%,有机质可减少一半以上,氢指数(HI)从

763 mg/g 降低为 131 mg/g。

2) 陆相碳酸盐岩有机质主要是与粘土矿物骨架呈现络合-复合关系而存在,纯有机质赋存形式相对较少。有机质孔隙受成熟度影响很大,在低成熟-生油窗阶段( $R_o = 0.5\% \sim 1.0\%$ )有机质孔隙不很发育,随成熟度升高,有机质逐渐出现裂缝和孔隙,尤其进入湿气窗-干气窗阶段( $R_o \geq 1.5\%$ ),孔隙 BET 比表面积和总孔隙体积则增加非常快,孔隙大量生成。

3) 热演化促使有机质的分解,导致 5 nm 以下有机孔隙的大量产生。5 nm 以下有机孔隙可以占到总



孔隙体积和总比表面积的80%~90%,无机孔的贡献相对较小。当TOC减少50%,岩石总比表面积和总孔隙度可随之增加3~4倍。

致谢 本项目研究过程中得到中国地质大学(北京)姜在兴教授的指导,在收集样品的过程中得到华北油田公司张锐锋经理,崔周旗主任的帮助,在此一并感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 赵贤正,朱洁琼,张锐锋,等.冀中拗陷束鹿凹陷泥灰岩-砾岩致密油气成藏特征与勘探潜力[J].石油学报,2014,35(4):613-622.  
Zhao Xianzheng, Zhu Jieqiong, Zhang Ruifeng, et al. Characteristics and exploration potential of tight calcilutite-rudstone reservoirs in Shulu sag, Jizhong depression, North China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 35(4): 613-622.
- [2] 涂建琪,陈建平,张大江,等.湖相碳酸盐岩烃源岩有机显微组分分类及其岩石学特征——以西西盆地为例[J].岩石学报,2012,28(3):917-926.  
Tu Jianqi, Chen Jianping, Zhang Dajiang, et al. A petrographic classification of macerals in lacustrine carbonate source rocks and their organic petrological characteristics: A case study on Jiuxi basin, NW China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(3): 917-926.
- [3] 陶士振,邹才能,庞正炼,等.湖相碳酸盐岩致密油形成与聚集特点——以四川盆地中部侏罗系大安寨段为例[C].北京:中国地球物理学会第二十八届年会,2012.  
Tao Shizheng, Zou Caineng, Pang Zhenglian, et al. the tight oil formation and accumulation characteristics of lacustrine carbonate: a case study of Middle Jurassic Daanzai member in the Sichuan Basin[C]. Beijing: The 28th Annual Meeting of Chinese Geophysical Society, 2012.
- [4] 宋涛,李建忠,姜晓宇,等.渤海湾盆地冀中拗陷束鹿凹陷泥灰岩源储一体式致密油成藏特征[J].东北石油大学学报 2013,37(6):47-54.  
Song Tao, Li Jianzhong, Jiang Xiaoyu, et al. Features of marl tight oil in source rock and reservoir in Shulu Sag of Central Hebei Depression, Bohai Bay basin[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2013, 37(6): 47-54.
- [5] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [6] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(1-3): 223-239.
- [7] Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. Fuel, 2013, 103: 606-616.
- [8] 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(6): 916-927.
- [9] 于炳松.页岩气储层孔隙分类与表征[J].地学前缘,2013,20(4):211-220.  
Yu Bingsong. Classification and characterization of gas shale pore system[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(4): 211-220.
- [10] 刘树根,马文辛, Jansa L, 等.四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J].岩石学报,2011,27(8):2239-2252.  
Liu Shugen, Ma Wenxin, Luba J, et al. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(8): 2239-2252.
- [11] 据宜文,卜红玲,王国昌.页岩气储层主要特征及其对储层改造的影响[J].地球科学进展,2014,29(4):492-506.  
Ju Yiwen, Bu Hongling, Wang Guochang. Main characteristics of shale gas reservoir and its effect on the reservoir reconstruction[J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(4): 492-506.
- [12] 姜在兴,张文昭,梁超,等.页岩油储层基本特征及评价要素[J].石油学报,2014,35(1):184-196.  
Jiang Zaixing, Zhang Wenzhao, Liang Chao, et al. Characteristics and evaluation elements of shale oil reservoir[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 35(1): 184-196.
- [13] 陈尚斌,夏筱红,秦勇,等.川南富集区龙马溪组页岩气储层孔隙结构分类[J].煤炭学报,2013,37(3):760-765.  
Chen Shangbin, Xia Xiaohong, Qin Yong, et al. Classification of pore structures in shale gas reservoir at the Longmaxi Formation in the south of Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 37(3): 760-765.
- [14] 姚素平,焦堃,泥页岩和煤中纳米孔隙的表征与定量评价[A].南京:中国矿物岩石地球化学学会第14届学术年会,2013, pp. 1.  
Yao Shuping, Jiao Fang. The characterization of nano-sized pores in shale and coal and their quantitative evaluation[C]. Nanjing: The 14th annual meeting of Chinese society for mineralogy petrology and geochemistry, 2013.
- [15] Tang X, Zhang J, Jin Z, et al. Experimental investigation of thermal maturation on shale reservoir properties from hydrous pyrolysis of Chang 7 shale, Ordos Basin[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 64: 165-172.
- [16] 黄磊,申维.页岩气储层孔隙发育特征及主控因素分析:以上扬子地区龙马溪组为例[J].地学前缘 2015,22(1):374-385.  
Huang Lei, Shen Wei. Characteristics and controlling factors of the formation of pores of a shale gas reservoir: A case study from Longmaxi Formation of the Upper Yangtze region, China[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(1): 374-385.
- [17] 王飞宇,关晶,冯伟平,等.过成熟海相页岩孔隙度演化特征和游离气量[J].石油勘探与开发,2013,40(6):764-768.  
Wang Feiyu, Guan Jing, Feng Weiping, et al. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(6): 764-768.
- [18] 王兆云,程克明,张柏生.加水热模拟实验气态产物特征及演化规律研究[J].石油勘探与开发,1995,22(1):36-40.  
Wang Zhaoyun, Cheng Keming, Zhang Baisheng. Gas products characteristics and evolution of hydrous pyrolysis experiments[J]. Petroleum Exploration and Development, 1995, 22(1): 36-40.
- [19] 秦建中,刘井旺,刘宝泉,等.加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响[J].石油实验地质,2002,24(2):152-157.

- Qin Jianzhong, Liu Jingwang, Liu Baoquan, et al. Hydrocarbon yield and geochemical parameters affected by heating time and added water amount in the simulation test [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 2002, 24(2): 152–157.
- [20] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 296–302.
- Zheng Lunju, Qinjianzhong, He Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2009, 31(3): 296–302.
- [21] Lewan M D. Hydrous pyrolysis study of oil and tar generation from Monterey Shale containing high-sulfur kerogen [C]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1989, 197: 46.
- [22] Clegg H, Horsfield B, Wilkes H D, et al. Effect of artificial maturation on carbazole distributions, as revealed by the hydrous pyrolysis of an organic-sulphur-rich source rock (Ghareb Formation, Jordan) [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(8): 1953–1960.
- [23] Koopmans M P, Rijpstra W I C, De Leeuw J W, et al. Artificial maturation of an immature sulfur and organic matter rich limestone from the Ghareb formation, Jordan [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(7–8): 503–521.
- [24] Jiang Z X, Chen D Z, Qiu L W, et al. Source-controlled carbonates in a small Eocene half-graben lake basin (Shulu Sag) in central Hebei Province, North China [J]. *Sedimentology*, 2007, 54(2): 265–292.
- [25] Zhao X, Li Q, Jiang Z, et al. Organic geochemistry and reservoir characterization of the organic matter-rich calcilutite in the Shulu Sag, Bohai Bay Basin, North China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 51: 239–255.
- [26] 金凤鸣. 有机地球化学参数在层序划分对比中的应用——以冀中拗陷束鹿凹陷沙三下亚段为例[J]. *沉积学报*, 2008, 26(1): 86–91.
- Jin Fengming. Application of organic geochemical parameters in sequence classification and correlation: a case study from lower Es<sup>3</sup> in Shulu Sag Jizhong Depression [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(1): 86–91.
- [27] Franco N, Kalkreuth W, Peralba M D R. Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study [J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 1863–1871.
- [28] Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(5–6): 321–339.
- [29] Lewan M D, Roy S. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1): 31–41.
- [30] Lewan M D, Dolan M P, Curtis J B. Effects of smectite on oil expulsion efficiency of the Kreyenhagen Shale based on hydrous pyrolysis experiments [J]. *AAPG Bulletin*, 2014, 98(6): 1091–1109.
- [31] Lewan M D, Ruble T E. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(12): 1457–1475.
- [32] Di P R, Horsfield B. From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(7): 1031–1058.
- [33] Bernard S, Horsfield B, Schulz H M, et al. Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany) [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 31(1): 70–89.
- [34] Schenk H, Di P R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7): 467–481.
- [35] 卢双舫, 王民, 王跃文, 等. 密闭体系与开放体系模拟实验结果比较研究及其意义[J]. *沉积学报* 2006, 24(2): 282–288.
- Lu Shuangfang, Wang Min, Wang Yuewen, et al. Comparison of simulation results from the closed and open experimental system and its significance [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24(2): 282–288.
- [36] 李婷婷, 王民, 卢双舫, 等. 开放体系和密闭体系恒速升温实验条件下有机质生烃动力学特征对比及意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, 41(4): 1040–1047.
- Li Tingting, Wang Min, Lu Shuangfang, et al. Characteristic comparison of hydrocarbon generation kinetics under open-closed systems with constant heating rates and its significance [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, 41(4): 1040–1047.
- [37] Schenk H J, Horsfield B. Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-system versus open-system pyrolysis [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(3): 623–630.
- [38] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(2): 129–136.
- Jia Chengzao, Zheng Min, Zhang Yongfeng. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(2): 129–136.
- [39] 杨超, 张金川, 唐玄. 鄂尔多斯盆地陆相页岩微孔孔隙类型及对页岩气储渗的影响[J]. *地学前缘*, 2013, 20(4): 240–250.
- Yang Chao, Zhang Jinchuan, Tang Xuan. Microscopic pore types and its impact on the storage and permeability of continental shale gas, Ordos Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(4): 240–250.
- [40] Espitalie J, Marquis F, Barsony I. Geochemical logging. analytical pyrolysis—techniques and applications [M]. Boston: Butterworth 1984: 276–304.
- [41] Curtis M E, Cardott B J. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 26–31.
- [42] Chen J, Xiao X M. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation [J]. *Fuel*, 2014, 129: 173–181.

(编辑 张亚雄)