

松辽盆地古龙页岩纳米孔缝形成机制与页岩油富集特征

孙龙德^{1,2,3}, 王小军^{1,2,4}, 冯子辉^{1,2,5}, 邵红梅^{1,2,5}, 曾花森^{1,2,5}, 高波^{1,2,5}, 江航^{1,2,6}

(1. 多资源协同陆相页岩油绿色开采全国重点实验室, 黑龙江大庆 163712; 2. 黑龙江省陆相页岩油重点实验室, 黑龙江大庆 163712; 3. 中国石油天然气股份有限公司, 北京 100007; 4. 大庆油田有限责任公司, 黑龙江大庆 163002; 5. 大庆油田勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712; 6. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:松辽盆地白垩系古龙页岩油储集层为富有机质、高黏土的陆相页岩, 夹少量薄层的钙质砂岩和白云岩, 其孔缝体系和页岩油富集规律研究还比较薄弱。基于松辽盆地古龙页岩氩离子抛光-场发射扫描电镜、能谱分析、高压压汞、低温氮气吸附、荧光薄片鉴定、X射线衍射全岩矿物分析、地球化学等实验分析数据, 研究了古龙页岩有机-无机孔缝体系及其与页岩油富集的关系。结果表明:①古龙页岩发育基质孔和微裂缝构成的双孔介质储集体系, 基质孔为页岩油提供富集空间, 微裂缝为页岩油提供储集空间和渗流通道;②受矿物演化、有机质生烃和原油裂解转化等多因素控制, 古龙页岩在不同演化阶段发育不同的孔缝组合, 其中在成熟演化阶段主要发育微米级溶蚀孔和有机黏土复合孔缝, 高成熟演化阶段主要发育纳米级有机黏土复合孔缝和页理缝;③古龙页岩油的富集与孔缝组合演化具有耦合关系, 低成熟演化阶段页岩油主要富集于无机粒间孔和晶间孔中, 成熟演化阶段页岩油主要富集于溶蚀孔和有机黏土复合孔缝内, 油质较重, 高成熟演化阶段页岩油主要富集于有机黏土复合孔缝和页理缝中, 油质变轻。

关键词:有机-无机孔缝体系; 有机黏土复合孔; 页岩油; 富集模式; 古龙页岩; 青山口组; 松辽盆地

中图分类号:TE122.3

文献标识码:A

Formation mechanisms of nano-scale pores/fissures and shale oil enrichment characteristics for Gulong shale, Songliao Basin

SUN Longde^{1,2,3}, WANG Xiaojun^{1,2,4}, FENG Zihui^{1,2,5}, SHAO Hongmei^{1,2,5}, ZENG Huasen^{1,2,5}, GAO Bo^{1,2,5}, JIANG Hang^{1,2,6}

(1. National Key Laboratory of Continental Shale Oil, Daqing, Heilongjiang 163712, China; 2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Continental Shale Oil, Daqing, Heilongjiang 163712, China; 3. PetroChina Company Limited, Beijing 100007, China; 4. Daqing Oilfield Company Ltd., PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163002, China; 5. Exploration and Development Research Institute, Daqing Oilfield Company Ltd., PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163712, China; 6. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: The Cretaceous Gulong shale oil reservoirs in the Songliao Basin are composed of organic-rich continental shales with high clay content, interbedded with minor amounts of thinly laminated calcareous sandstones and dolomites. Currently, there is a lack of studies on the pore-fissure system and shale oil enrichment pattern of these reservoirs. Based on the data from experiments and analyses including argon ion milling-field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), high-pressure mercury injection analysis, low-temperature nitrogen adsorption experiment, fluorescence thin section observation, X-ray diffraction (XRD) mineralogy of whole rock, and geochemical analysis, we investigate the organic-inorganic pore-fissure system in the Gulong shale and its relationship with shale oil enrichment. The

收稿日期:2023-04-10;修回日期:2023-09-12。

第一作者简介:孙龙德(1962—),男,博士、教授级高级工程师、中国工程院院士,油气勘探开发与工程实践。E-mail: sunld-tlm@petrochina.com.cn。

基金项目:中央引导地方科技发展专项科技创新基地项目(ZY20B13)。

results are as follows: (1) The Gulong shale hosts a dual-porosity reservoir system consisting of matrix pores and microfissures. Matrix pores serve as shale oil enrichment spaces, while microfissures provide both storage spaces and seepage pathways for shale oil; (2) Influenced by multiple factors such as mineral evolution, hydrocarbon generation, and cracking and conversion of crude oil, the Gulong shale exhibits varying pore-fissure combinations at different evolutionary stages. At the mature stage, the shale predominantly contains micron-scale dissolved pores and organo-clay complex pores/fissures (i. e., pores/fissures with clay minerals as framework and formed as a result of hydrocarbon generation). In contrast, the highly mature stage is characterized by nano-scale organo-clay-complex pores/fissures and bedding fissures; (3) There exists a coupling relationship between the shale oil enrichment and the evolution of pore-fissure combinations for the Gulong shale. The shale oil primarily accumulates within inorganic intergranular and intercrystalline pores at the low mature stage, while it is relatively heavy and predominantly concentrates in dissolved pores and organo-clay complex pores/fissures at the mature stage. At the highly mature stage, the shale oil becomes lighter and largely gets enriched in organo-clay complex pores/fissures and bedding fissures.

Key words: organic-inorganic pore-fissure system, organo-clay complex, shale oil, enrichment model, Gulong shale, Qingshankou Formation, Songliao Basin

引用格式:孙龙德,王小军,冯子辉,等. 松辽盆地古龙页岩纳米孔缝形成机制与页岩油富集特征[J]. 石油与天然气地质,2023,44(6):1350-1365. DOI:10.11743/ogg20230602.

SUN Longde, WANG Xiaojun, FENG Zihui, et al. Formation mechanisms of nano-scale pores/fissures and shale oil enrichment characteristics for Gulong shale, Songliao Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1350-1365. DOI:10.11743/ogg20230602.

页岩油作为一类非常重要的非常规油气资源,由于其资源潜力巨大以及在北美油气总产量中的比重不断增加^[1],已受到国内外专家的广泛关注^[2-5]。已有的页岩油气勘探实践表明^[1,4],海相富含有机质页岩一般以硅质或钙质页岩为主,发育大量有机质孔隙,既是良好的烃源岩层,也是油气的有效储集体。因此,许多学者对其有机质孔成因、演化特征等开展了大量的研究工作^[6-12]。近年来中国在渤海湾、鄂尔多斯和准噶尔等陆相盆地中相继发现陆相页岩油^[13-15],一般富集在泥页岩的砂岩“甜点段”或泥质与钙质互层的页岩中,储层岩性以粉砂质页岩或钙质页岩为主,孔隙类型主要为粒间孔和晶间孔,有机质孔数量少,与海相页岩储层差别较大。古龙页岩是指松辽盆地晚白垩世陆相地层中含有丰富有机质、具有一定成熟度和成岩演化程度的深水细粒纹层状岩系,近几年页岩油勘探实现了历史性重大战略突破^[16-17],发现了产自于层状和纹层状黏土质长英页岩的陆相页岩油。其储集空间主要以有机质孔缝为主,储层以黏土矿物含量高、孔隙度相对较高为特征。证实陆相页岩既可以作为优质烃源岩也可以成为页岩油的有效储层,颠覆了陆相储层的储集性和黏土矿物含量呈负相关的传统认识,以及陆相页岩不能作为产油层的传统认识。

本文基于松辽盆地白垩系古龙页岩大量的场发射扫描电镜、薄片鉴定、低温氮气吸附、高压压汞、地球化学等实验分析数据,建立古龙页岩有机-无机孔隙与微裂缝双孔介质储集体系,阐明成烃、成岩与成孔的耦合关系,明确孔-缝组合与页岩油富集关系,以期陆相页岩油形成与富集规律研究提供理论依据。

1 区域地质概况

松辽盆地位于中国东北部,面积 $26\times 10^4\text{ km}^2$,上白垩统为大型陆相淡水-微咸水坳陷湖盆沉积,自下而上发育青山口组、姚家组、嫩江组、四方台组和明水组,累计厚度大于2 580 m^[18]。其中,青山口组和嫩江组为晚白垩世两次大规模湖侵形成的半深湖-深湖相页岩,岩性以纹层状和层状页岩为主,夹少量薄层粉砂岩、介壳灰岩和白云岩等,是松辽盆地主要生油岩和页岩油产层。松辽盆地古龙页岩一般指青山口组富有机质页岩系^[16],主要在白垩系青山口组中、下部的一段(青一段, K_2qn^1)和二段(青二段, K_2qn^2)发育。

青一段和青二段泥页岩厚度160~330m,总有机碳含量(TOC)为0.73%~8.68%,平均2.37%,生油母质以湖相藻类体为主,含少量陆源有机质,有机质类型主要为I型,镜质体反射率(R_o)为0.50%~1.67%,有机质处于成熟-高成熟阶段^[19]。这套泥页岩不仅是松

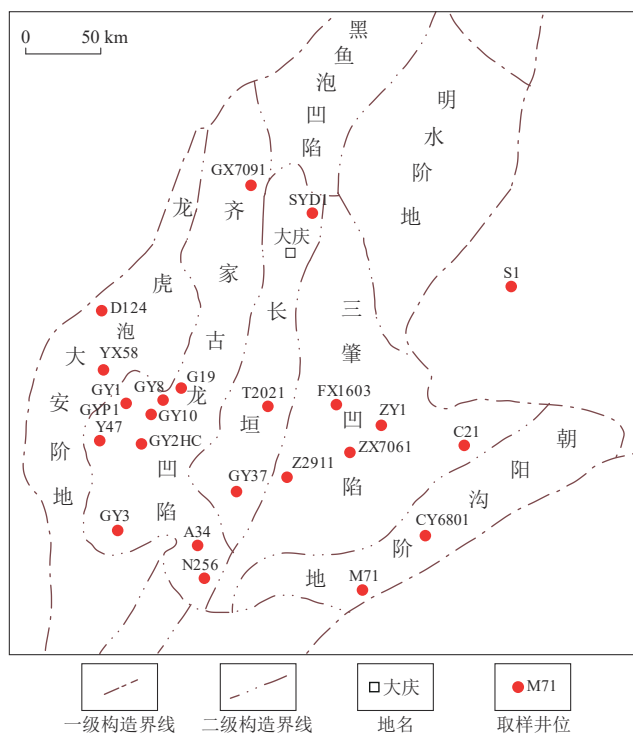


图1 松辽盆地北部构造分区与样品分布

Fig. 1 Structural zones and sample locations in the northern Songliao Basin

辽盆地大型陆相砂岩油藏的重要烃源岩层,也为陆相页岩油发育提供了重要的物质条件。本研究广泛采集了不同凹陷、不同成熟度的青一段和青二段页岩样品,样品分布见图1。

2 古龙页岩有机-无机孔缝体系

2.1 孔隙类型

Loucks等^[9]综合孔隙成因和骨架类型,将泥页岩孔隙类型分为矿物基质孔、有机质孔和裂缝孔三大类,根据孔隙与矿物颗粒的接触关系,矿物基质孔又分为粒间孔和粒内孔。以往的有机质孔泛指所有有机质内的孔隙,而缺乏对有机质来源的识别。Canter等^[20]根据有机质的成因,将有机质孔进一步细分为原生有机质孔和次生有机质孔,其中原生有机质孔指生物格架孔如植物细胞空腔,次生有机质孔为干酪根或运移沥青裂解收缩形成的孔隙。次生有机质孔是海相页岩主要发育的孔隙类型^[7-11, 21-24]。与海相页岩不同,前期的研究表明^[19],中-高成熟度的古龙页岩主要发育以黏土矿物为骨架,但在成因上又与有机质生烃有关的有机黏土复合孔,即孔缝来源于富氢干酪根生烃收缩,而其形成与保存机制又与黏土矿物类型及演化有关^[25]。

准确识别不同成因的有机质孔和微裂缝,对页岩孔隙演化规律的机理认识,含油性和页岩油可动性的评价具有重要意义。因此,本次研究结合以往的页岩孔缝分类方案,建立古龙页岩孔缝成因及分类方案,将古龙页岩孔隙类型分为有机孔、无机孔和微裂缝三大类(图2)。

古龙页岩有机孔分为有机质粒内孔和有机黏土复合孔缝。有机质粒内孔包括生物格架孔和沥青粒内孔。古龙页岩偶见由植物细胞构成的生物格架孔^[25],沥青粒内孔则主要见于高成熟阶段的页岩,为滞留油裂解形成的海绵孔状或气泡孔。沥青粒内孔一般呈网状分布于石英或长石碎屑间、黏土格架间、黄铁矿晶间等,扫描电镜下可见蜂窝状有机孔,与海相页岩有机孔成因相同,但数量少,占总孔隙的0.7%~1.4%。有机黏土复合孔是古龙页岩发育的特殊孔隙类型,其孔隙骨架为黏土矿物,但在成因上属于有机质孔,即孔隙空间来源于有机质生烃收缩^[19]。有机黏土复合孔缝具有较复杂的孔隙形态,孔径大小不一,具蜂窝状、网状、缝状结构,常与黏土矿物、石英等无机矿物伴生,成熟-高成熟阶段,孔隙数量占总孔隙的20.5%~41.0%。无机孔分为粒间孔、黏土矿物晶间孔、长石粒内溶孔、碳酸盐溶孔及黄铁矿晶间孔等。粒间孔是无机孔的主要类型,一般为棱角状、狭缝状分布于碎屑颗粒间,数量占总孔隙的6.9%~27.3%。黏土矿物晶间孔多呈长条状,分布于黏土矿物片间,随着黏土转化程度增加,黏土晶间孔越来越发育,连通性变好,数量占总孔隙的3.4%~13.7%。黄铁矿晶间孔为球状、棱角状分布于黄铁矿周围,这类孔隙数量较少,占总孔隙不到1%。长石粒内溶孔为长条状、团块状分布于长石内部,碳酸盐溶孔为菱形,分布于碳酸盐内部,数量占总孔隙的6.8%~34.2%。

2.2 微裂缝特征

古龙页岩发育大量不同尺度(纳米级-微米级)的微裂缝^[26],与有机-无机孔共同构成古龙页岩特殊的孔缝储集体系。根据裂缝发育形态或发育部位微裂缝分为层间缝、页理缝、成岩收缩缝和构造缝。根据发育尺度,古龙页岩中的微裂缝可分为3级。一级为微米级的构造缝或网状缝(图3a,b),这类裂缝在断裂活动区、白云岩薄夹层或白云质页岩中相对发育;CT分析表明,裂缝数量占总孔隙的9.8%~23.5%,裂缝宽度22.7~41.9 μm。二级为微米级页理缝(图3c,d),主要发育于页岩纹层界面、贫富有机质纹层界面;这类页理缝数量受岩性、TOC和 R_o 控制,随埋深增加呈增大趋势,如三肇凹陷页理缝线密度一般在500条/m,而古龙凹陷最

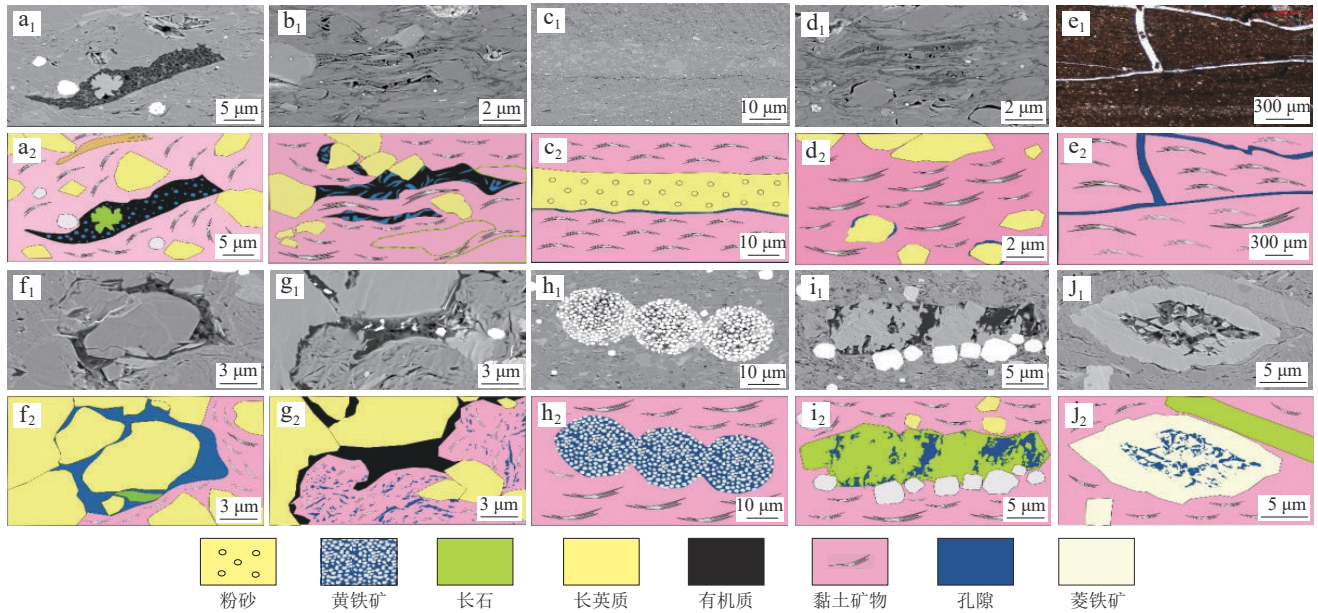


图2 松辽盆地白垩系青一段古龙页岩孔隙成因分类

Fig. 2 Various types of pore genesis for the Gulong shale in the 1st member of the Qingshankou Formation (K_2qn^1), Songliao Basin
 a_1, a_2 . GY8井,埋深2 349.10 m,古龙凹陷,有机质粒内孔; b_1, b_2 . YX58井,埋深2 107.94 m,古龙凹陷,有机复合黏土孔缝; c_1, c_2 . GY8井,埋深2 367.04 m,古龙凹陷,层间缝; d_1, d_2 . YX58井,埋深2 107.94 m,古龙凹陷,成岩收缩缝; e_1, e_2 . ZY1井,埋深1 993.60 m,三肇凹陷,构造缝; f_1, f_2 . GY8井,埋深2 337.10 m,古龙凹陷,粒间孔; g_1, g_2 . GY3井,埋深2 448.25 m,古龙凹陷,黏土晶间孔; h_1, h_2 . GY3井,埋深2 440.69 m,古龙凹陷,黄铁矿晶间孔; i_1, i_2 . ZY1井,埋深2 026.60 m,三肇凹陷,长石粒内溶孔; j_1, j_2 . GY3井,埋深2 415.42 m,古龙凹陷,碳酸盐溶孔
 (a_1-d_1, f_1-j_1 为场发射扫描电镜照片; e_1 为薄片微观照片; a_2-j_2 为微观图像模式图。)

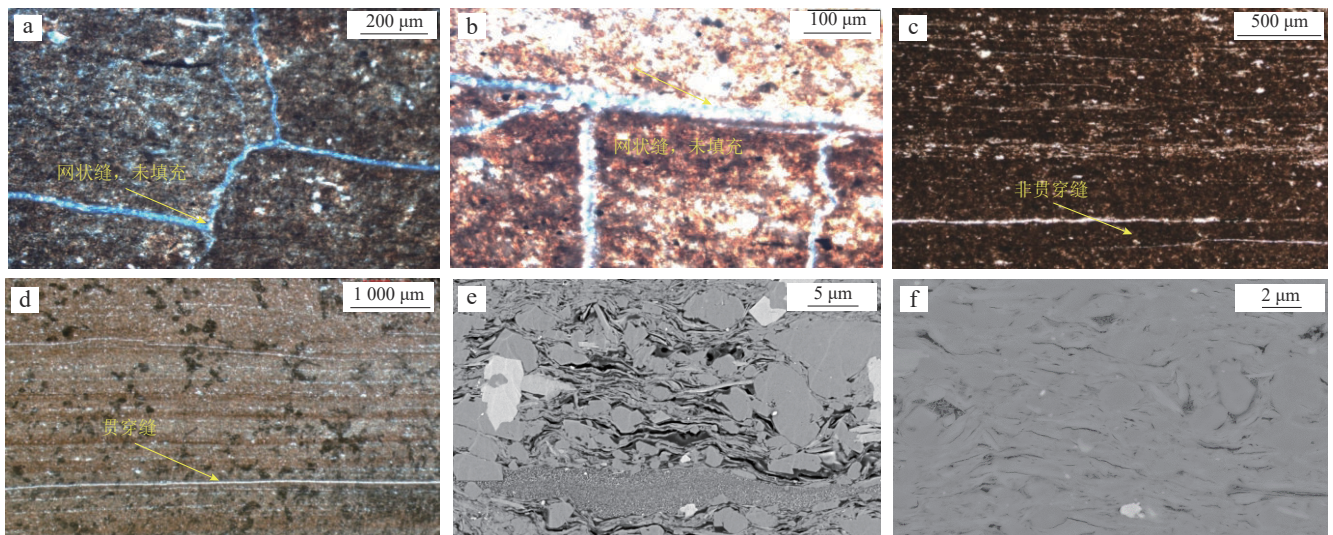


图3 松辽盆地白垩系青一段古龙页岩不同尺度微裂缝发育特征显微照片

Fig. 3 Images showing the microfractures of different scales in the Gulong shale in the K_2qn^1 , Songliao Basin

a . Z2911井,埋深1 863.58 m,三肇凹陷,薄片,微米级构造缝; b . ZY1井,埋深2 025.10 m,三肇凹陷,薄片,微米级构造缝; c . A34井,埋深2 269.07 m,长垣,薄片,微米级页理缝; d . C21井,埋深1 641.18 m,三肇凹陷,薄片,微米级页理缝; e . ZY1井,埋深2 026.60 m,三肇凹陷,场发射扫描电镜,纳米级页理缝; f . GY1井,埋深2 546.55 m,古龙凹陷,场发射扫描电镜,纳米级页理缝

高可达2 800条/m以上;CT分析表明,裂缝数量占总孔隙的4.5%~20.2%,裂缝宽度为2.46~3.15 μm 。三级为纳米级页理缝(图3e,f),一般发育在有机黏土复合体内、黏土与有机质间、黏土与碎屑颗粒间,其形成

主要与有机质生烃产生的体积收缩有关,场发射扫描电镜分析裂缝宽度为30~240 nm。页理缝的发育有效提高了页岩水平渗透率,如表1所示,相同条件下,页岩水平渗透率平均是垂直渗透率的22倍。

表1 松辽盆地白垩系古龙页岩水平渗透率和垂直渗透率

Table 1 Horizontal and vertical permeabilities of the Cretaceous Gulong shale in the Songliao Basin

井号	井深/m	层位	岩性描述	垂直渗透率/ ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)	水平渗透率/ ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)	水平渗透率与 垂直渗透率比值
GY1	2 429.8	K_2qn^{2+3}	高有机质纹层状页岩	0.004	0.095	23.8
GY1	2 452.9	K_2qn^{2+3}	中有机质纹层状页岩	0.011	0.150	13.6
GY1	2 523.0	K_2qn^1	高有机质纹层状页岩	0.004	0.048	12.0
GY1	2 536.0	K_2qn^1	高有机质纹层状页岩	0.006	0.089	14.8
YX58	2 054.1	K_2qn^1	灰色含泥粉砂岩	0.010	0.009	0.9
YX58	2 073.8	K_2qn^1	灰黑色纹层状泥页岩	0.010	0.457	45.7
YX58	2 096.7	K_2qn^1	灰黑色纹层状泥页岩	0.007	0.078	11.1
Y47	2 317.9	K_2qn^1	黑灰色层状页岩	0.006	0.179	29.8
Y47	2 335.9	K_2qn^1	黑灰色层状页岩	0.004	0.312	78.0
Y47	2 374.1	K_2qn^1	黑灰色层状页岩	0.008	0.095	11.9
Y47	2 381.1	K_2qn^1	灰黑色泥岩	0.014	0.323	23.1
C21	1 642.5	K_2qn^1	深灰色泥岩	0.003	0.014	4.7

2.3 孔缝体系

根据页理缝与有机-无机孔隙的关系,建立古龙页岩双孔介质储集空间分布模式。如图4所示,页理缝沟通有机-无机孔隙,形成古龙页岩油主要的储集空间和流动通道。页岩油开发期间,通过压裂改造产生的人工裂缝沟通了页理缝,页理缝又与基质孔隙连通,因此构成了人工裂缝-页理缝-基质孔隙有效的输运体系通道,使古龙页岩油得以采出。这种纳米级-

微米级的流动通道在页岩油伴生气产出时起到类似分子筛的作用^[27],导致古龙页岩油开采初期天然气甲烷碳同位素呈现先变轻后变重的规律(图5)。

3 成烃与成岩作用共同控制孔缝的形成

3.1 成岩与成孔的耦合关系

成岩作用研究表明(图6),古龙页岩主要处于早成

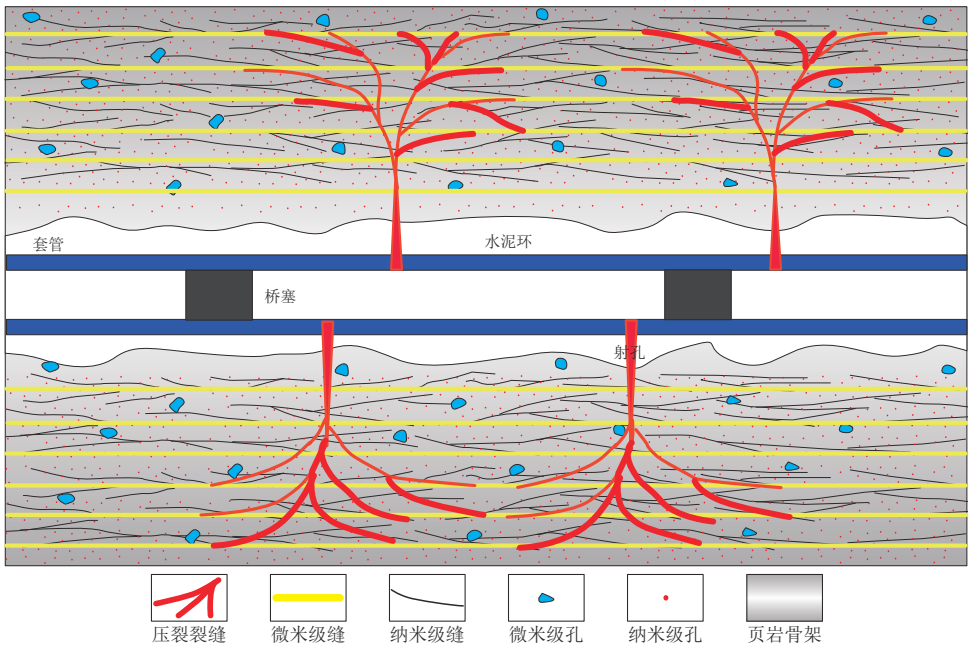


图4 松辽盆地古龙页岩人工裂缝-页理缝-基质孔隙复合输运模式

Fig. 4 Composite shale oil migration model in a combination of induced fractures, bedding fissures, and matrix pores for the Gulong shale in the Songliao Basin

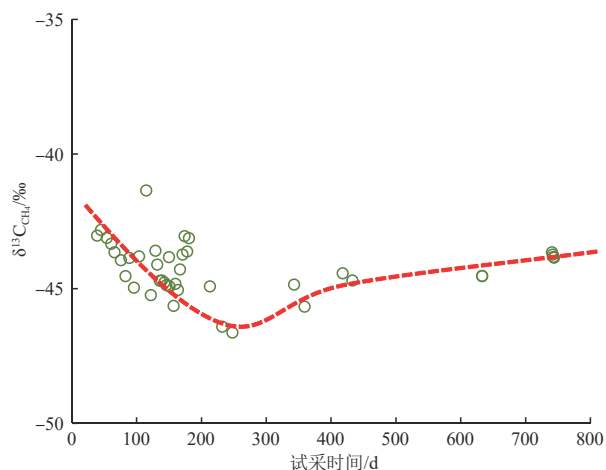


图5 松辽盆地GY1井天然气甲烷碳同位素与试采时间关系
Fig. 5 Production test time vs. carbon isotope value of methane in natural gas from well GY1, Songliao Basin

岩-中成岩阶段的中成岩演化阶段,可细划分为3个阶段,即中成岩A₁、A₂和B期,分别对应低成熟、成熟和高成熟阶段。成岩作用主要有机械压实、黏土矿物转化、溶解、胶结及有机质生烃及滞留油裂解作用,成岩与成孔耦合关系较好(图7):①早成岩期—中成岩A₁期($R_o < 0.9\%$),主要受压实和孔隙胶结作用,页岩孔隙呈逐渐降低的趋势,其中中成岩A₁期晚期($R_o = 0.7\% \sim 0.9\%$)有机质开始生烃,有机质孔比例开始增加;②中成岩A₂期($R_o = 0.9\% \sim 1.3\%$),受干酪根生烃作用、有机酸溶解作用和黏土矿物转化作用,页岩总孔隙度呈快速增加的趋势,有机质孔持续增加,颗粒溶蚀孔相对比例达到最大;③中成岩B期($R_o > 1.3\%$),页岩油裂解转化作用增加,产生大量纳米级孔隙,有机质孔相对比例持续增加,受机械压实和晚期矿物胶结作用,粒间孔、晶间孔和溶蚀孔减少,页岩总孔隙度变化不大。

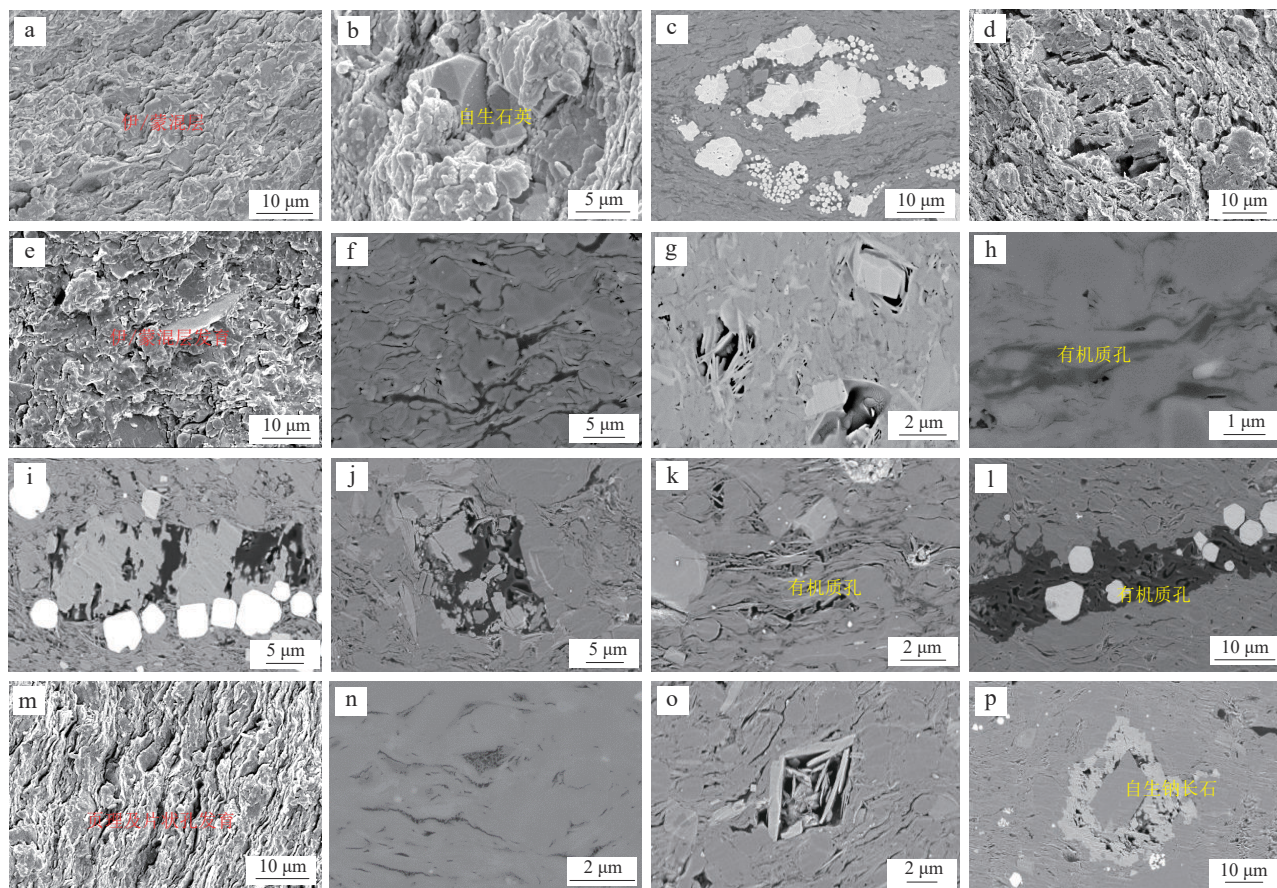


图6 松辽盆地白垩系青一段古龙页岩成岩阶段和成岩作用类型典型扫描电镜照片

Fig. 6 Typical scanning electron microscopy (SEM) images of diagenetic stages and diagenetic types for the Gulong shale in the 1st member of the Qingshankou Formation, Songliao Basin

a. CY6801井,埋深1 135.42 m,三肇凹陷;b. CY6801井,埋深1 067.20 m,三肇凹陷;c. S1井,埋深507.30 m,三肇凹陷;d. S1井,埋深507.30 m,三肇凹陷;e. C21井,埋深1 586.87 m,三肇凹陷;f. SYD1井,埋深1 638.39 m,古龙凹陷;g. C21井,埋深1 641.18 m,三肇凹陷;h. T2021井,埋深1 534.21 m,长垣;i. ZY1井,埋深2 026.60 m,三肇凹陷;j. ZY1井,埋深1 996.10 m,三肇凹陷;k. YX58井,埋深2 107.94 m,古龙凹陷;l. ZY1井,埋深2 021.10 m,三肇凹陷;m. GY1井,埋深2 550.46 m,古龙凹陷;n. GY1井,埋深2 557.66 m,古龙凹陷;o. GY8井,埋深2 464.10 m,古龙凹陷;p. GY3井,埋深2 508.30 m,古龙凹陷

3.2 成烃与成孔的耦合关系

古龙页岩有机质来源主要层状藻,藻类保存条件好,原始氢指数(HI)高,主要在 600 ~ 800 mg/g,平均达 750 mg/g^[28]。生烃模拟实验表明^[19],层状藻类体生烃转化率高,生烃后面积收缩率超 85 %,实验条件下能够形成大量沿层分布的纳米级、细长条形孔缝。图 8 是不同成熟度地质样品的氩离子抛光-场发射电镜典型图片,可以看出,低成熟阶段时古龙页岩层状藻呈条带状与黏土矿物复合具定向分布,有机孔不发育,零星分布于有机质内部。成熟阶段,有机质内部可见密集分布的纳米孔隙,孔径在 10 ~ 100 nm,局部连通成缝

状孔。随热演化程度增加,藻类生烃后趋于消失,在黏土片间、碎屑颗粒间形成有机孔、缝,孔径范围 10 ~ 200 nm,表现为有机质裂解形成大量网状孔。有机孔缝的发育整体遵循了“从无到有,从小到大”的过程。

对不同成熟度、不同有机碳含量古龙页岩有机质孔比例定量分析表明(图 9),随着有机质成熟度升高, TOC 越高有机孔的发育程度越大(图 9a)。有机质成熟度(R_o)低于 0.9 % 时,有机孔发育程度较低,一般小于 20 %,古龙页岩基质孔隙以粒间孔、黏土晶间孔等无机孔为主, TOC 与孔隙度没有明显的相关性(图 9b)。 R_o 大于 0.9 % 后,有机孔发育程度明显增大,最高占比达 70 % 以上, TOC 与孔隙度呈明显的正相关关系(图 9c)。

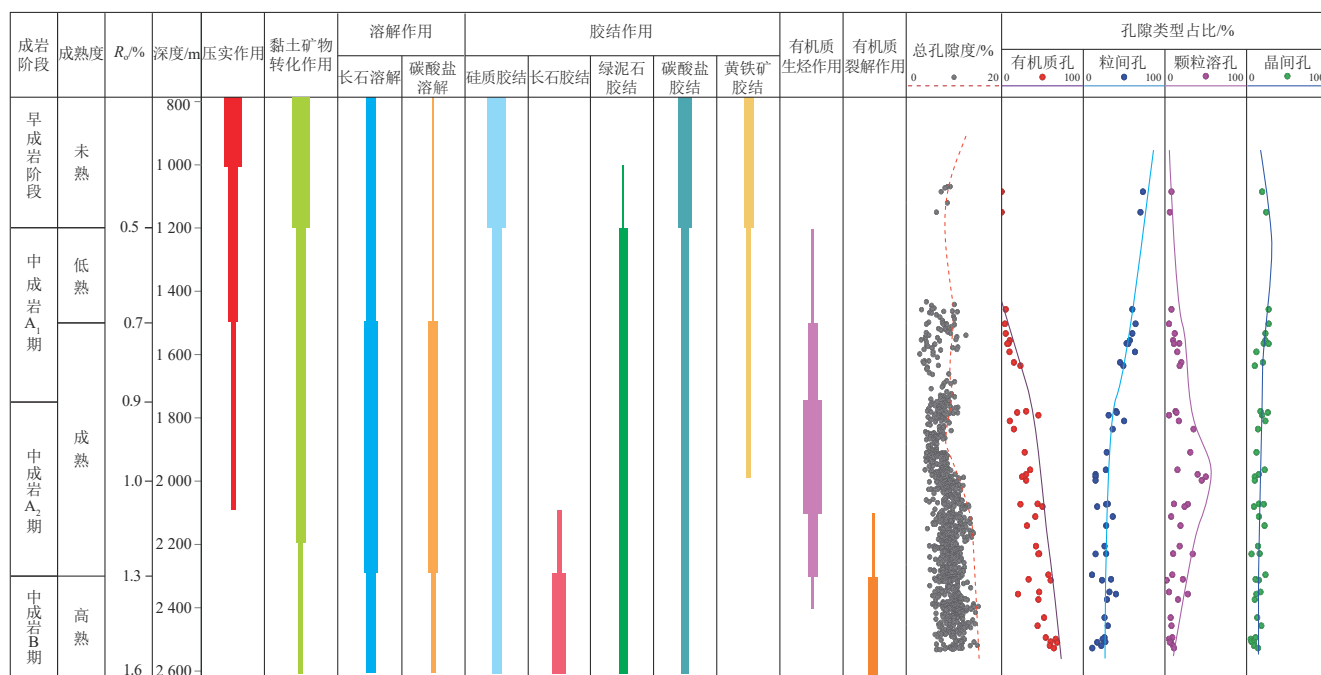


图 7 松辽盆地古龙页岩成孔与成烃、成岩耦合关系

Fig. 7 Coupling relationships of pore/fissure evolution with hydrocarbon generation and with diagenesis for the Gulong shale, Songliao Basin

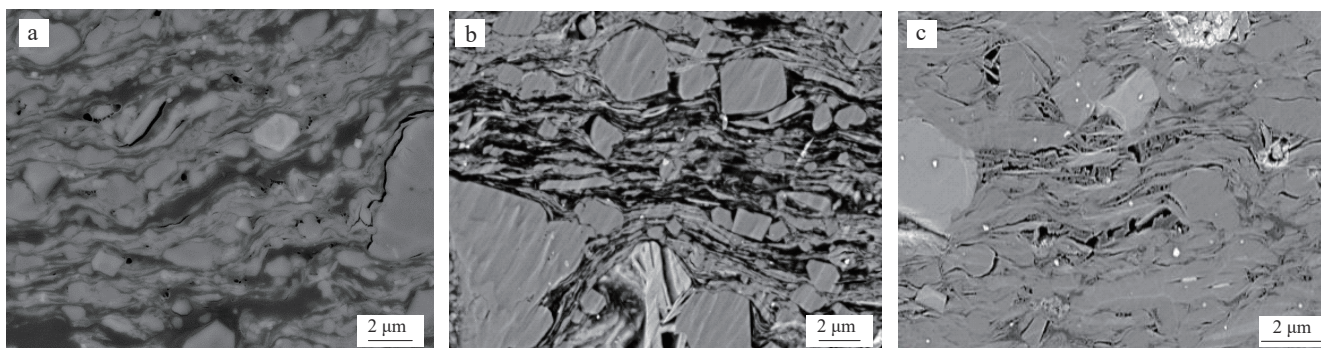


图 8 松辽盆地古龙页岩不同演化阶段有机孔、缝发育特征场发射扫描电镜照片

Fig. 8 FE-SEM images showing organic pores/fissures in the Gulong shale in the Songliao Basin at different evolutionary stages

a. SYD1 井,埋深 1 629.25 m, R_o =0.60 %, TOC =4.11 %,有机质条带发育,与黏土矿物层状分布,有机孔不发育;b. ZY1 井,埋深 2 016.60 m, R_o =0.95 %, TOC =4.20 %,有机质大量生烃,有机孔发育;c. YX58 井,埋深 2 107.94 m, R_o =1.20 %, TOC =6.75 %,缝状有机孔大量发育

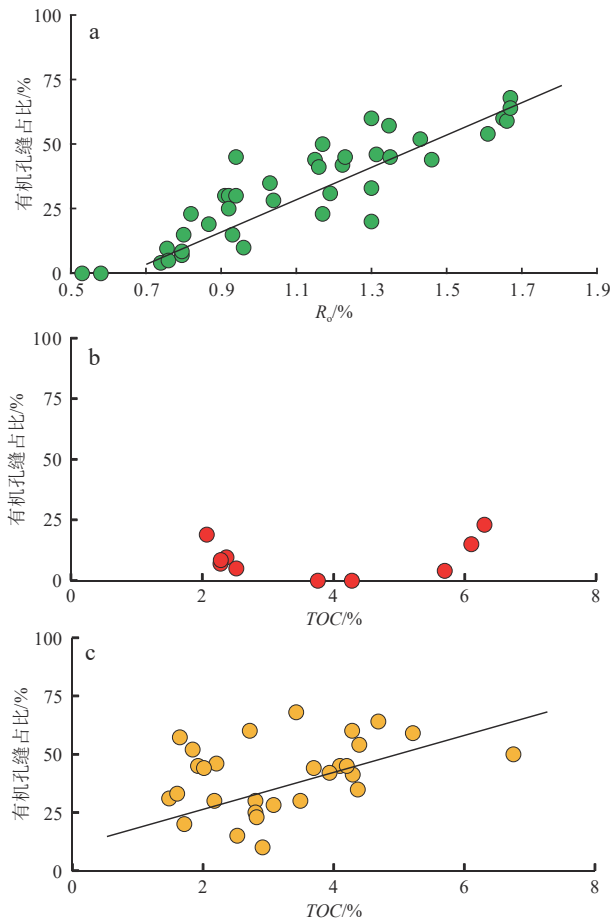


图9 松辽盆地古龙页岩不同成熟度、不同有机质丰度与有机质孔占比关系

Fig. 9 Proportion of organic pores/fissures vs. maturity and TOC content for the Gulong shale, Songliao Basin

a. 页岩有机质孔占比 vs. R_o ; b. $R_o < 0.9$ 页岩有机质孔占比 vs. TOC; c. $R_o \geq 0.9$ 页岩有机质孔占比 vs. TOC

在相同的成熟阶段,有机孔发育程度与页岩 TOC 有关,页岩 TOC 小于 2 %,有机孔比例一般小于 20 %,页岩 TOC 大于 2 %,有机孔比例一般大于 40 %,表明页岩成熟度和有机碳含量是控制有机孔发育的主要因素。

3.3 有机酸溶解作用与成孔的耦合关系

地层酸性流体对碳酸盐、长石等不稳定矿物的溶蚀作用是储层次生孔隙形成的重要机制^[29],有时甚至成为高-过成熟页岩储层主要的成孔机制,如北澳大利亚中元古界 Barney Creek 组页岩储层的孔隙主要为长石和白云石颗粒溶蚀孔^[30],其地层酸性流体主要来自有机质的生烃作用。古龙页岩在成岩早期埋深较浅时可见到较多的方解石、长石等不稳定矿物的粒内溶孔,这些孔隙在进一步埋深和成岩演化后,多由于机械压实和胶结充填而遭到破坏^[25]。有机质生烃过程能够形成大量的有机酸^[31],其中古龙页岩有机酸随埋深

呈先降低再增大最后再降低的变化规律^[32],有机酸增大的阶段与有机质生烃窗口对应(埋深在 1 800 ~ 2 200 m,峰值在 2 000 m 左右, R_o 在 1.0 % 左右)。场发射扫描电镜分析表明,在中成岩 A_2 期,页岩普遍发育长石、方解石和菱铁矿等颗粒溶蚀孔,孔隙尺寸一般为微米级,内部可见大量原油充注(图 6)。不同类型孔隙定量分析表明(图 7),颗粒溶孔占比在生油高峰阶段达到最大。

3.4 原油转化作用与成孔的耦合关系

以往的研究表明^[33],页岩储层与砂岩或碳酸盐岩等常规储层内原油裂解具有很大的差异。常规储层为氢匮乏环境,原油裂解固体沥青产率高,一般为原油质量的 55 % ~ 60 %^[34],与之相比,富有机质黏土岩为氢富余环境,干酪根和黏土矿物均可以提供氢源,因此原油裂解固体沥青产率较低^[33]。古龙页岩生烃模拟实验表明^[35],页岩内滞留油裂解固体沥青产率只有 21 %。此外,Xiao 等(2010)^[36]研究表明,蒙脱石、伊利石等黏土矿物对原油裂解具有抑制作用,而石英、碳酸盐等矿物对原油裂解具有促进作用。古龙页岩提取的干酪根与蒙脱石、伊利石、绿泥石等黏土矿物混合生烃模拟实验表明,黏土矿物能够极大促进轻烃的生成,如蒙脱石与干酪根混合物裂解,轻烃(C_{6-14})含量最大达 46 %,重烃(C_{15+})含量最低为 28 %,而纯干酪根裂解,轻烃含量最低达 35 %,与重烃接近,反映黏土加氢作用降低了原油的歧化反应速度,增加了中间产物轻烃(C_{6-14})的数量。黏土矿物对页岩滞留油的加氢催化作用和对产物的影响,导致古龙页岩发育特殊的有机质孔,即有机黏土复合孔。如图 10 所示,中-低演化阶段晶间或粒间大孔内的滞留油在高演化阶段易裂解形成固体沥青,其内发育了海相页岩中常见的气泡孔或海绵孔;而黏土晶间纳米孔内的原油由于黏土矿物的加氢催化作用(原油与黏土接触面大)在高成熟演化阶段易转化为轻质的油气(在扫描电镜下常见原油溢出),形成有机黏土复合孔。综上所述,对于富黏土富有机质页岩,受黏土矿物催化作用,原油转化为轻质油气,形成有机黏土复合孔,是古龙页岩主要的有机质孔类型;而对于硅质页岩、碳酸盐页岩,原油裂解生成固体沥青,形成有机质粒内孔。

3.5 黏土矿物转化与成孔的耦合关系

古龙页岩矿物成分复杂,包括石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、黄铁矿等脆性矿物,伊利石、伊/蒙混层、绿泥石等黏土矿物^[37-38]。随成岩演化,页岩矿物

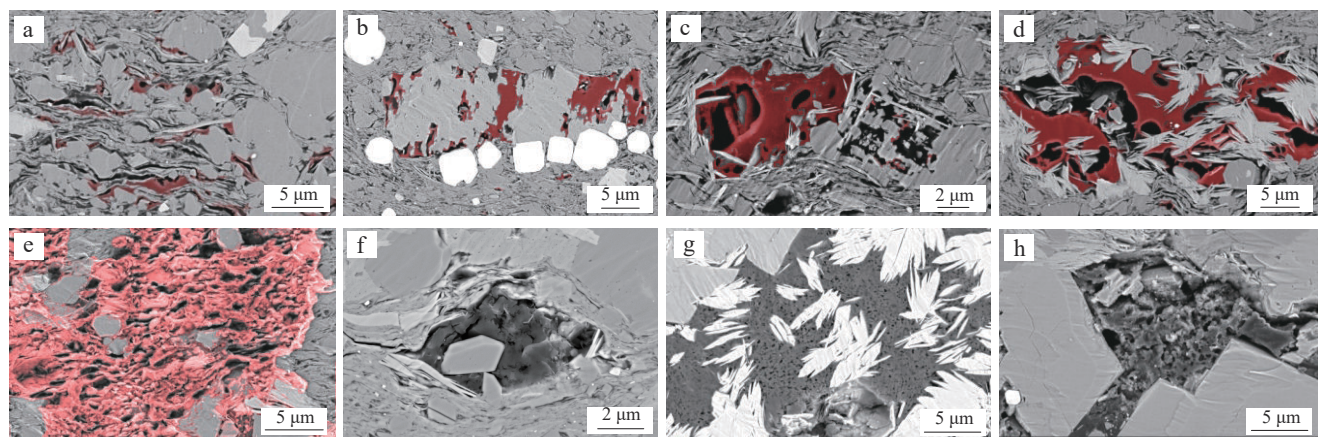


图10 松辽盆地古龙页岩有机黏土复合孔与粒间孔原油转化对比场发射扫描电镜照片

Fig. 10 FE-SEM images showing the comparison of crude oil conversion between organo-clay complex pores and intergranular pores for the Gulong shale, Songliao Basin

a,b. ZY1井,埋深2 026.00 m, $R_o=0.90\%$,a图为有机质黏土复合孔含油,b图为溶蚀孔含油;c,d. ZY1井,埋深2 016.60 m, $R_o=0.98\%$,c图为溶蚀孔含油,d图为绿泥石晶间孔含油;e. GY8井,埋深2 484.10 m, $R_o=1.47\%$,有机黏土复合孔原油逸出;f. GY8井,埋深2 473.23 m, $R_o=1.46\%$,溶蚀孔内含固体沥青;g. GY8井,埋深2 331.10 m, $R_o=1.27\%$,绿泥石晶间孔含固体沥青;h. GY8井,埋深2 355.10 m, $R_o=1.30\%$,白云石晶间孔含固体沥青

组成发生规律性变化(图11),其中黏土矿物类蒙脱石向伊利石、伊/蒙混层转化,为黏土矿物晶间孔的形成创造了条件。

蒙脱石是具有层状结构的黏土矿物,属三层型结构单元层,即由两层四面体层夹一层八面体层构成,具有很好的悬浮力或吸附力^[39-41]。古龙页岩成岩演化中,蒙脱石向伊利石、伊/蒙混层转化是一个消

耗钾离子低能耗的自发反应,该过程脱出层间水,导致层间塌陷,颗粒体积收缩形成微孔隙,这些微孔隙可增加页岩油气的赋存空间,理论上可以使孔隙增加15%~30%^[42-43]。另外,黏土矿物演化脱水可能形成高异常流体压力,导致岩石发生破裂而形成微裂缝,裂缝既是致密泥页岩中油气的渗滤通道,也是油气储集空间。

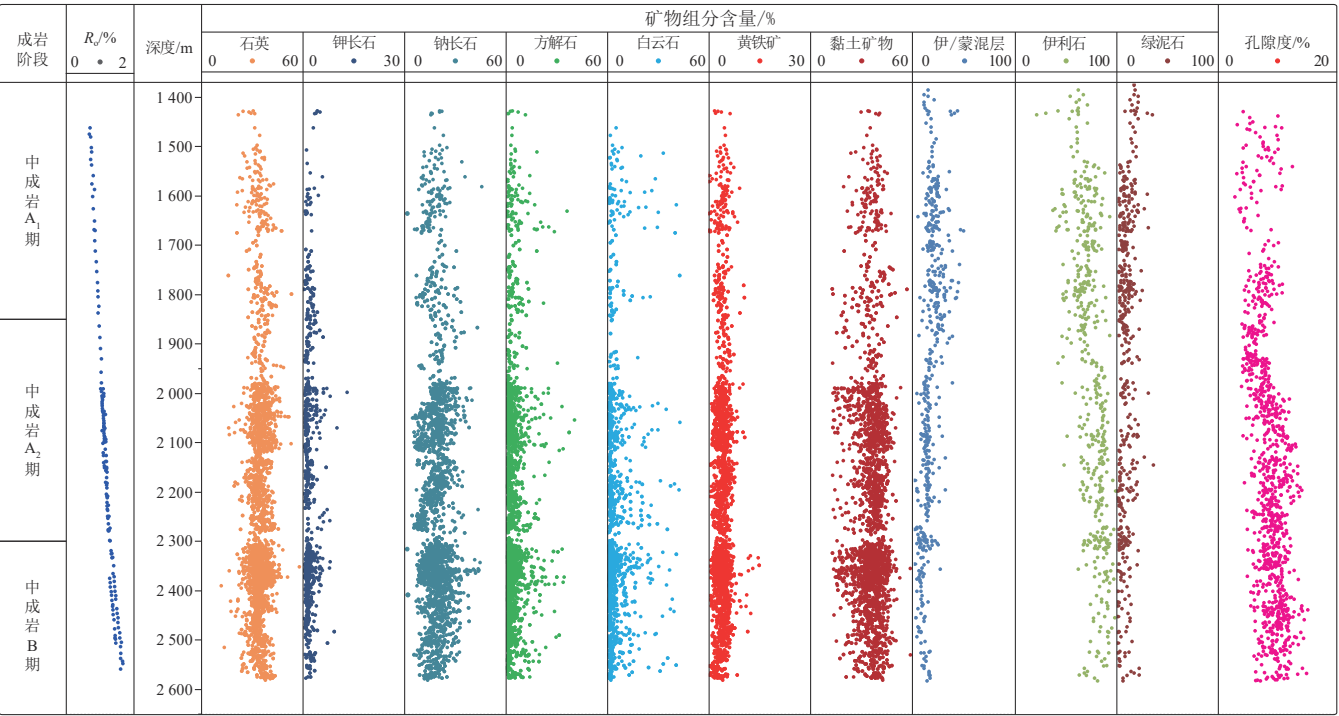


图11 松辽盆地古龙页岩矿物组分含量与孔隙度演化关系

Fig. 11 Relationships between minerals and porosity evolution for the Gulong shale, Songliao Basin

古龙页岩全岩矿物、黏土矿物相对含量变化与孔隙演化具有一定的耦合关系(图11)。成岩早期阶段,页岩黏土矿物主要为蒙脱石、伊利石和绿泥石,页岩孔隙类型以原生粒间孔为主,孔隙数量受压实作用影响较大。随着成岩作用加强,蒙脱石向伊/蒙混层、伊利石的转化逐渐减弱,消耗钾长石中钾离子,表现为蒙脱石减小与钾长石含量降低趋势相一致。蒙脱石向伊利石转化过程中释放出部分孔隙空间,增加了黏土晶间孔比例,孔隙度随埋深呈增加趋势。

4 页岩油富集与页岩孔缝体系演化的耦合关系

4.1 页岩孔缝组合演化特征

如前所述,受不同演化阶段孔隙发育主控因素的变化,古龙页岩孔缝组合特征呈现规律的变化(图6):

早成岩期—中成岩A₁期,古龙页岩储集空间以无机粒间孔为主,其次是晶间孔和粒内溶孔;中成岩A₂期,古龙页岩储集空间以页岩颗粒溶孔和有机孔为主,其次是晶间孔和粒间孔,其中溶蚀孔贡献率最高达50%;中成岩B期,古龙页岩储集空间以有机孔缝为主,孔隙贡献率最高超70%。页理缝发育受成岩阶段和有机质生烃共同控制(图12),随成熟度增加,纳米缝数量由5 072条/cm变为23 529条/cm;缝宽纳米级、缝长微米级,均随成熟度增加而增大;相近成熟度页岩,其页理缝发育差异主要受TOC的影响,TOC越高,页理缝越发育。

4.2 孔隙结构演化特征

高压压汞实验表明(图13),页岩孔喉半径分布从数量和体积上都以纳米级小孔喉为主;随演化程度升高,孔喉半径小于4 nm的小孔隙和微米级大孔隙数量都更加发育。氮气吸附分析表明(图14)页岩孔径范

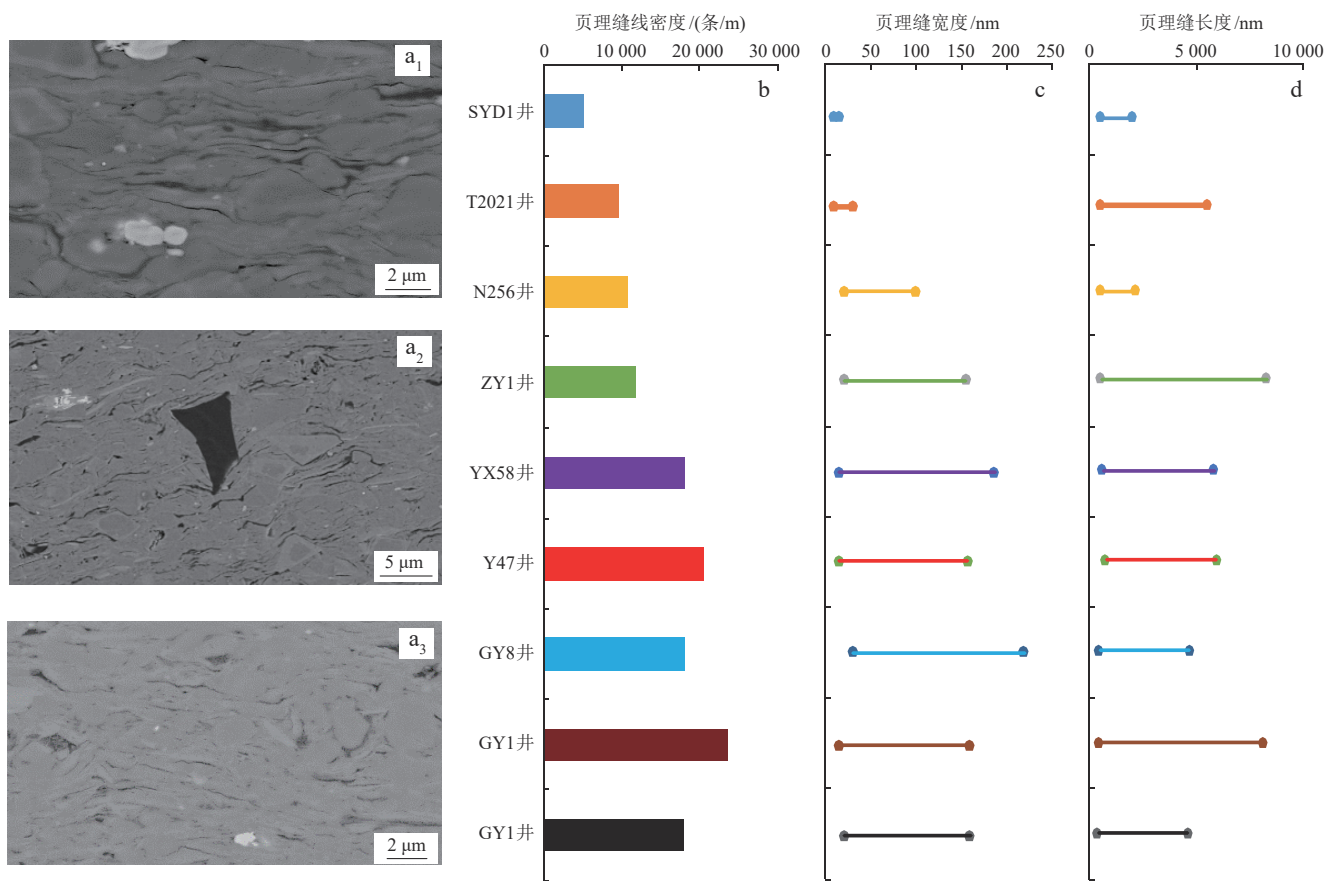


图12 松辽盆地古龙页岩纳米级页理缝演化

Fig. 12 Evolution of nano-scale bedding fissures in the Gulong shale, Songliao Basin

a₁—a₃, 不同演化阶段青一段页理缝发育典型场发射扫描电镜特征照片(a₁为早成岩—中成岩A₁期,SYD1井,埋深1 625.71 m,古龙凹陷;a₂为中成岩A₂期,ZY1井,埋深1 989.60 m,三肇凹陷;a₃为中成岩B期,GY1井,埋深2 546.55 m,古龙凹陷);b. 页理缝线密度演化;c. 页理缝宽度演化;d. 页理缝长度演化

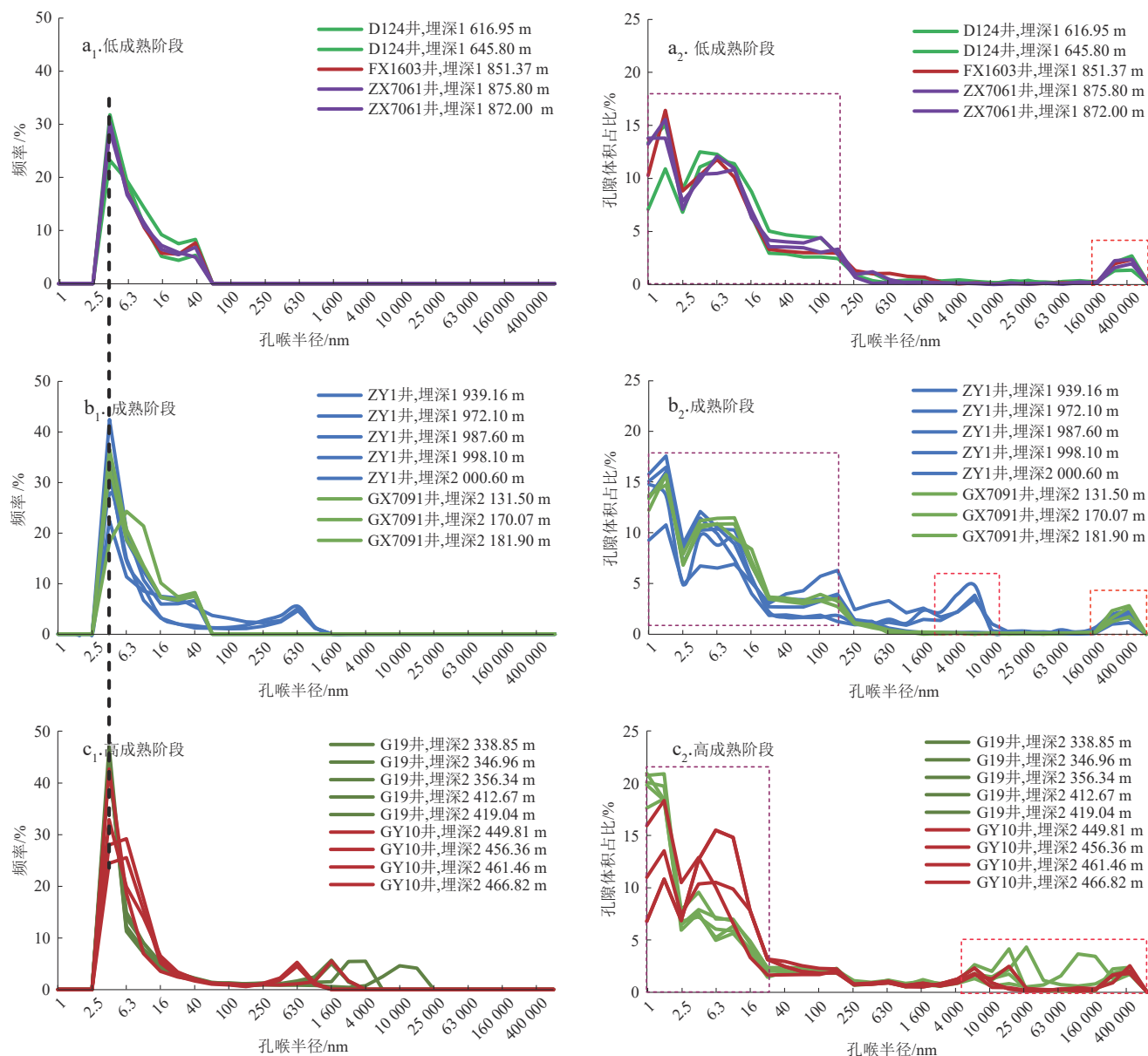


图13 松辽盆地古龙页岩不同演化阶段页岩孔隙结构特征分布

Fig. 13 Distributions of pore structures for the Gulong shale in the Songliao Basin at different evolutionary stages

a₁—c₁. 孔喉半径分布频率; a₂—c₂. 孔喉半径与孔隙体积占比关系

围多小于256 nm,以小于64 nm孔径为主,随成熟度增加,页岩平均孔径呈递减趋势,从最高8 nm左右降至4 nm。综合压汞、氮气吸附和CT等分析确定全尺度孔径分布(图15),结果表明随成熟度增加,页岩孔径分布由“三峰”向“双峰”和“单峰”转变,小于100 nm孔隙对孔隙度贡献呈增加趋势。

4.3 含油性与孔缝组合关系

如图16所示,场发射电镜分析揭示古龙页岩不同类型孔缝、不同大小孔缝均可含油:①低成熟阶段粒间孔和晶间孔发育,少量孔隙内可见到油膜,油质

较重,含油量低,游离烃含量(S_1)多分布在1~4 mg/g,且与孔隙度耦合关系较差(图17a),反映并非所有的孔隙都含油;②成熟阶段溶蚀孔发育,在裂缝、有机孔、粒间孔及晶间孔中也可见大量油气富集,游离烃含量高, S_1 多分布在2~6 mg/g,且与孔隙度耦合关系好(图17b),反映大部分孔隙含油;③成熟阶段发育有机孔和页理缝,孔缝内可见大量油气(图17c),原油在扫描电镜下多呈溢出状态(图16g,h),反映油质较轻,反映有机孔缝均含油的特征, S_1 多分布在2~8 mg/g,轻烃校正后^[24], S_1 可达4~16 mg/g,且与孔隙度耦合关系好。

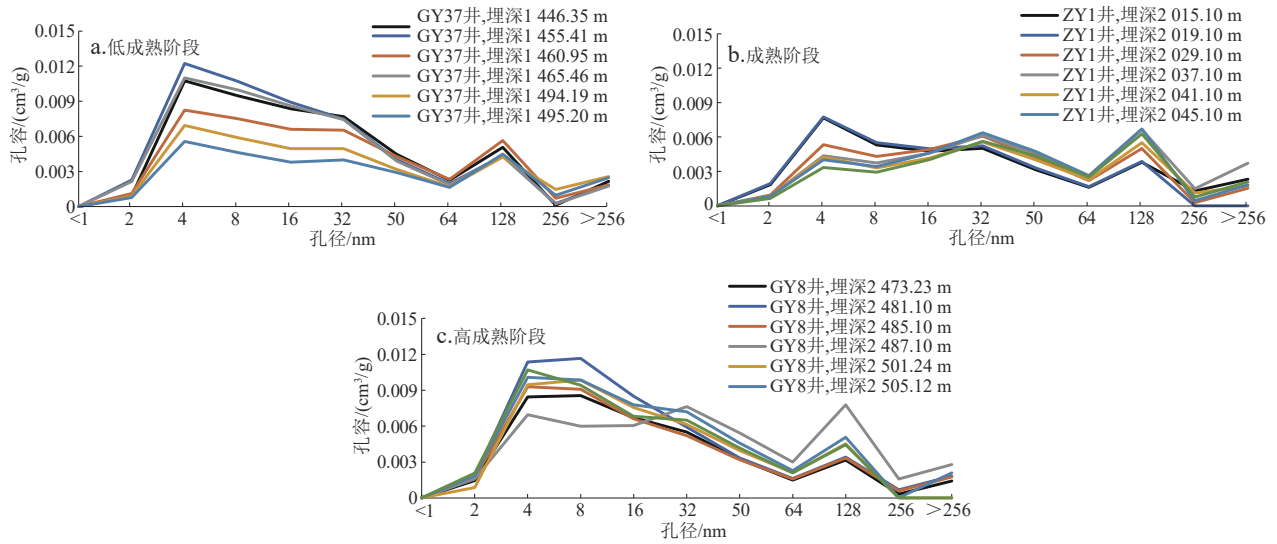


图14 松辽盆地古龙页岩不同演化阶段氮气吸附孔径分布

Fig. 14 Pore size distributions with nitrogen adsorption for the Gulong shale in the Songliao Basin at different evolutionary stages

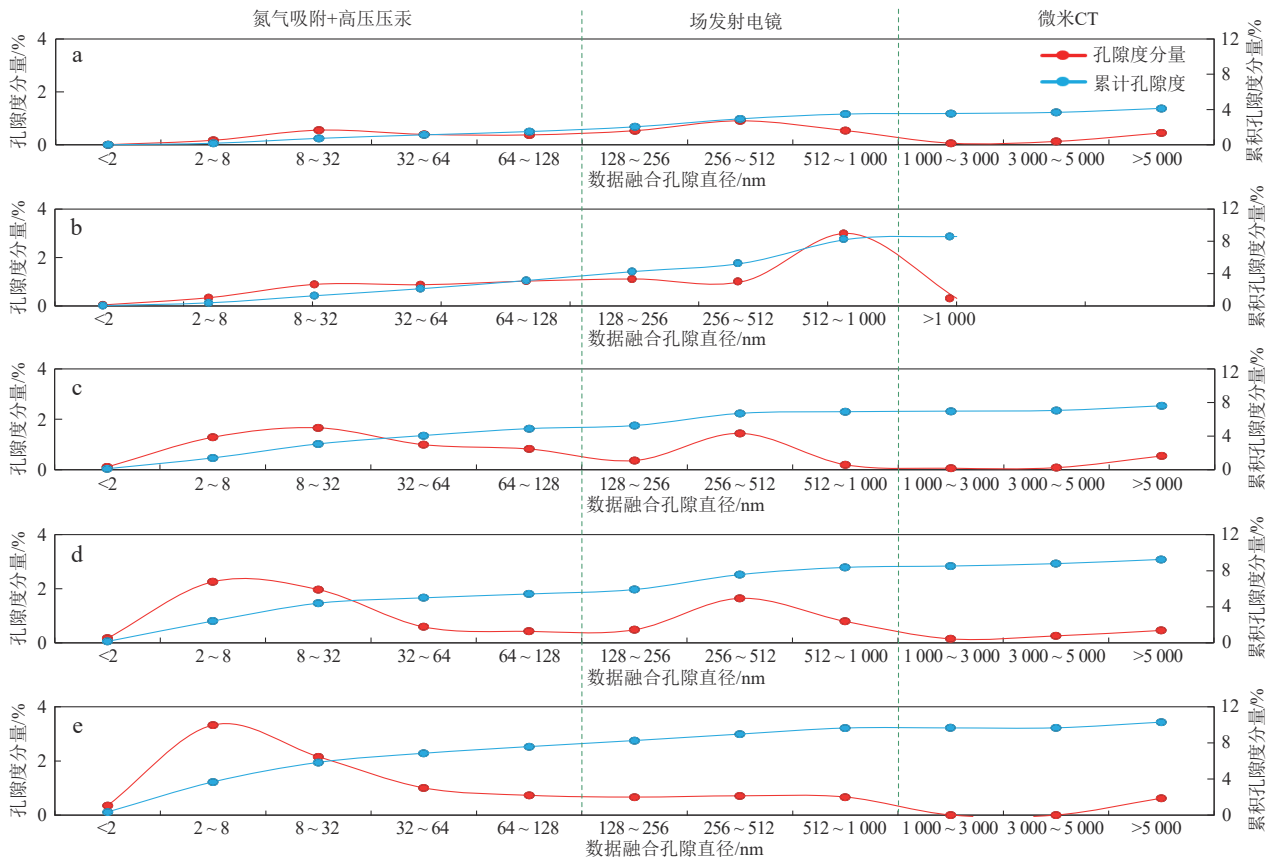


图15 松辽盆地古龙页岩全孔径分布特征演化

Fig. 15 Diagrams showing the evolution of full-scale pore size distribution for the Gulong shale in the Songliao Basina.

a. C21 页岩; b. ZY1H 页岩; c. GY3HC 页岩; d. GY2HC 页岩; e. GY1 页岩

4.4 页岩油富集与储层孔缝演化关系

综合上述分析结果,古龙页岩油富集与有机质、矿物及孔隙演化具有密切联系。未熟-低成熟演化阶段,

沿层分布的层状藻形成干酪根网络^[44],并与黏土结合形成复合体。随成熟度的增加,干酪根开始裂解生成沥青,然后转化成石油^[19,28,35,45],与此同时,层状藻收缩形成沿层分布的有机黏土复合孔、缝(图2),黏土矿物

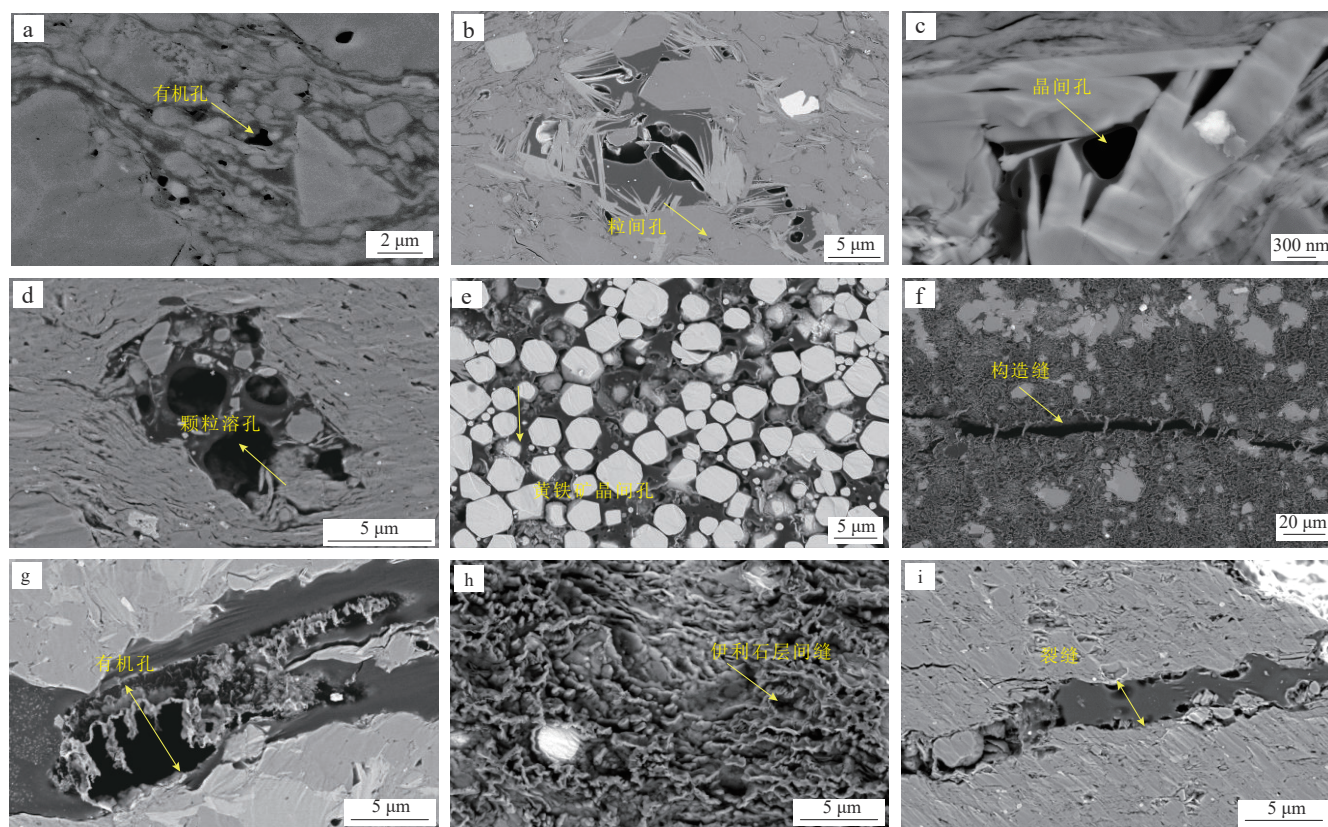


图16 松辽盆地古龙页岩不同演化阶段孔隙类型与含油性特征场发射扫描电镜照片

Fig. 16 FE-SEM images showing pore types and their oil-bearing properties in the Gulong shale in the Songliao Basin at different evolutionary stages

a. SYD1井,埋深1 629.25 m, $S_1=1.00$ mg/g, $R_o=0.60\%$; b. C21井,埋深1 641.85 m, $S_1=1.10$ mg/g, $R_o=0.81\%$; c. N256井,埋深1 753.98 m, $S_1=0.99$ mg/g, $R_o=0.90\%$; d. ZY1井,埋深2 008.60 m, $S_1=1.78$ mg/g, $R_o=0.99\%$; e. ZY1井,埋深1 989.60 m, $S_1=1.65$ mg/g, $R_o=0.90\%$; f. GY2HC井,埋深2 336.15 m, $S_1=2.67$ mg/g, $R_o=1.36\%$; g. GY8井,埋深2 339.10 m, $S_1=2.05$ mg/g, $R_o=1.27\%$; h. GY1井,埋深2 540.02 m, $S_1=2.16$ mg/g, $R_o=1.61\%$; i. GY3井,埋深2 469.22 m, $S_1=2.20$ mg/g, $R_o=1.40\%$
(a—c. 低成熟演化阶段;d—f. 成熟演化阶段;g—i. 高成熟演化阶段。)

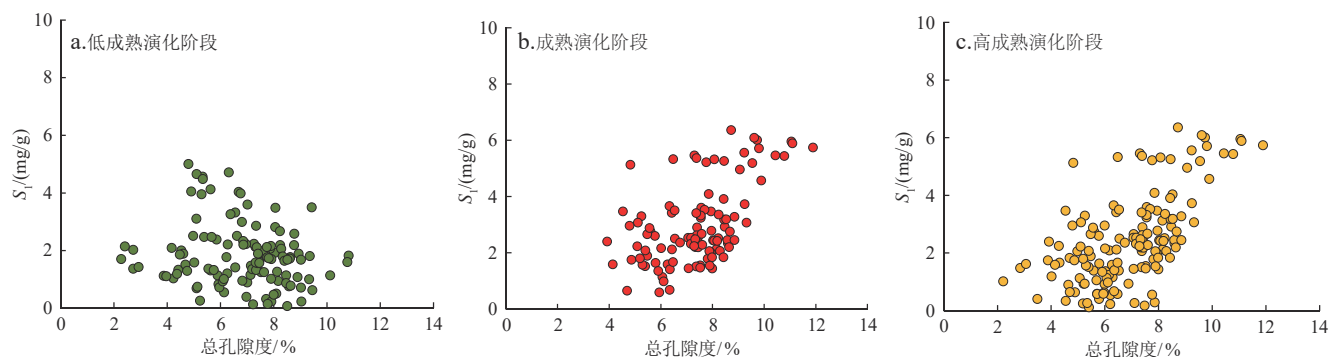


图17 松辽盆地古龙页岩不同演化阶段孔隙度与游离烃含量(S_1)相关关系

Fig. 17 Correlations between porosity and free hydrocarbons (S_1) of the Gulong shale in the Songliao Basin at different evolutionary stages

从无序到有序,硬度增强^[46]叠加生烃超压,对有机孔缝起到支撑作用;有机质生烃产生的有机酸溶蚀方解石和长石等矿物形成大量溶蚀孔。原油在中-低成熟阶段主要富集在层状藻生烃形成的孔缝中,随着成熟度增加,原油生成量不断增大,部分原油开始在溶蚀

孔、粒间孔等无机孔缝中富集(图16)。高演化阶段,在层状藻生烃收缩形成的有机黏土复合孔缝中,原油转化成轻质油气,而在颗粒溶蚀孔、粒间孔等中的原油裂解成固体沥青和天然气,形成气泡孔或海绵孔(图10)。

5 结论

1) 古龙页岩发育基质孔和微裂缝构成双孔介质储集体系,基质孔为页岩油提供富集空间,微裂缝为页岩油提供储集空间和渗流通道。

2) 古龙页岩基质孔包括有机质孔和无机孔,孔隙发育受成岩作用和有机质生烃、原油裂解机制共同控制。其中,有机孔主要为有机黏土复合体生烃、滞留油裂解向轻烃转化形成的纳米级孔缝,有机质粒内孔主要为粒间孔或粒内溶孔滞留油裂解成气形成的气泡孔或海绵孔。无机孔包括粒间孔、晶间孔和溶蚀孔等,主要受机械压实和胶结充填作用控制,溶蚀孔受有机质生烃产生的有机酸控制。

3) 不同演化阶段古龙页岩具有不同的孔缝组合特征。早成岩期—中成岩 A_1 期、有机质未熟—低成熟演化阶段,储集空间主要为微纳米级无机粒间孔、晶间孔,微裂缝/页理缝不发育,平均孔径大,孔径分布呈三峰形态;中成岩 A_2 期、有机质成熟演化阶段,储集空间主要为微米级溶蚀孔和微纳米级有机质孔,微裂缝较发育,平均孔径较小,孔径分布呈双峰形态;中成岩B期,有机质高成熟演化阶段,储集空间主要为纳米级有机质孔缝和页理缝,平均孔径小,孔径分布呈单峰形态。

4) 古龙页岩油的富集与孔缝组合演化具有耦合关系,低成熟演化阶段页岩油主要富集于无机粒间孔和晶间孔中,成熟演化阶段页岩油主要富集于溶蚀孔和有机黏土复合孔缝内,高成熟演化阶段页岩油主要富集于有机黏土复合孔缝和页理缝中,油质变轻。

参 考 文 献

- [1] 周庆凡,金之钧,杨国丰,等. 美国页岩油勘探开发现状与前景展望[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 469-477.
ZHOU Qingfan, JIN Zhijun, YANG Guofeng, et al. Shale oil exploration and production in the U. S.: Status and outlook [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 469-477.
- [2] 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.
- [3] 赵文智,胡素云,侯连华,等. 中国陆相页岩油类型、资源潜力及与致密油的边界[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(1): 1-10.
ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua, et al. Types and resource potential of continental shale oil in China and its boundary with tight oil [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(1): 1-10.
- [4] 邹才能,杨智,崔景伟,等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 14-26.
ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 14-26.
- [5] 黎茂稳,马晓潇,金之钧,等. 中国海、陆相页岩层系岩相组合多样性与非常规油气勘探意义[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(1): 1-25.
LI Maowen, MA Xiaoxiao, JIN Zhijun, et al. Diversity in the lithofacies assemblages of marine and lacustrine shale strata and significance for unconventional petroleum exploration in China [J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(1): 1-25.
- [6] KATZ B J, ARANGO I. Organic porosity: A geochemist's view of the current state of understanding [J]. Organic Geochemistry, 2018, 123: 1-16.
- [7] BERNARD S, WIRTH R, SCHREIBER A, et al. Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin) [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103: 3-11.
- [8] KO L T, LOUCKS R G, RUPPEL S C, et al. Origin and characterization of Eagle Ford pore networks in the south Texas Upper Cretaceous shelf [J]. AAPG Bulletin, 2017, 101(3): 387-418.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 徐亮,杨威,姜振学,等. 四川盆地川西坳陷三叠系须家河组页岩有机孔演化及成因[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(2): 325-340.
XU Liang, YANG Wei, JIANG Zhenxue, et al. Evolution and genesis of organic pores in Triassic Xujiahe Formation shale, Western Sichuan Depression, Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(2): 325-340.
- [13] 刘惠民,张顺,包友书,等. 东营凹陷页岩油储集地质特征与有效性[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 512-523.
LIU Huimin, ZHANG Shun, BAO Youshu, et al. Geological

- characteristics and effectiveness of the shale oil reservoir in Dongying Sag[J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(3): 512-523.
- [14] 杨华, 牛小兵, 徐黎明, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系长7段页岩油勘探潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(4): 511-520.
- YANG Hua, NIU Xiaobing, XU Liming, et al. Exploration potential of shale oil in Chang 7 Member, Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(4): 511-520.
- [15] 赵贤正, 周立宏, 蒲秀刚, 等. 陆相湖盆页岩层系基本地质特征与页岩油勘探突破——以渤海湾盆地沧东凹陷古近系孔店组二段一亚段为例[J]. *石油勘探与开发*, 2018, 45(3): 361-372.
- ZHAO Xianzheng, ZHOU Lihong, PU Xiugang, et al. Geological characteristics of shale rock system and shale oil exploration in a lacustrine basin: A case study from the Paleogene 1st sub-member of Kong 2 Member in Cangdong Sag, Bohai Bay Basin, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(3): 361-372.
- [16] 孙龙德. 古龙页岩油(代序)[J]. *大庆石油地质与开发*, 2020, 39(3): 1-7.
- SUN Longde. Gulong shale oil (preface)[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2020, 39(3): 1-7.
- [17] 孙龙德, 刘合, 何文渊, 等. 大庆古龙页岩油重大科学问题与研究路径探析[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 453-463.
- SUN Longde, LIU He, HE Wenyuan, et al. An analysis of major scientific problems and research paths of Gulong shale oil in Daqing Oilfield, NE China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(3): 453-463.
- [18] 高瑞祺, 蔡希源. 松辽盆地油气田形成条件与分布规律[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997.
- GAO Ruiqi, CAI Xiyuan. The distribution laws and formation conditions of oil-gas field in Songliao Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997.
- [19] 冯子辉, 霍秋立, 曾花森, 等. 松辽盆地古龙页岩有机质组成与有机质孔形成演化[J]. *大庆石油地质与开发*, 2021, 40(5): 40-55.
- FENG Zihui, HUO Qiuli, ZENG Huasen, et al. Organic matter compositions and organic pore evolution in Gulong shale of Songliao Basin[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2021, 40(5): 40-55.
- [20] CANTER L, ZHANG S, SONNENFELD M, et al. Primary and secondary organic matter habit in unconventional reservoirs [M]// OLSON T. *Imaging Unconventional Reservoir Pore Systems*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 2016: 9-23.
- [21] 王玉满, 董大忠, 杨桦, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩储集空间定量表征[J]. *中国科学(地球科学)*, 2014, 44(6): 1348-1356.
- WANG Yuman, DONG Dazhong, YANG Hua, et al. Quantitative characterization of reservoir space in the Lower Silurian Longmaxi Shale, southern Sichuan, China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, 44(6): 1348-1356.
- [22] 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): 819-824.
- [23] WEI Lin, 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.
- [24] 姜振学, 李鑫, 王幸蒙, 等. 中国南方典型页岩孔隙特征差异及其控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(1): 41-53.
- JIANG Zhenxue, LI Xin, WANG Xingmeng, et al. Characteristic differences and controlling factors of pores in typical South China shale[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(1): 41-53.
- [25] WANG Fenglan, FENG Zihui, WANG Xue, et al. Effect of organic matter, thermal maturity and clay minerals on pore formation and evolution in the Gulong Shale, Songliao Basin, China [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 223: 211507.
- [26] 何文渊, 崔宝文, 王凤兰, 等. 松辽盆地古龙凹陷白垩系青山口组储集空间与油态研究[J]. *地质论评*, 2022, 68(2): 693-741.
- HE Wenyuan, CUI Baowen, WANG Fenglan, et al. Study on reservoir spaces and oil states of the Cretaceous Qingshankou Formation in Gulong Sag, Songliao Basin[J]. *Geological Review*, 2022, 68(2): 693-741.
- [27] 李文鏢, 卢双舫, 李俊乾, 等. 页岩气运移过程中的碳同位素分馏: 机理、表征及意义[J]. *中国科学(地球科学)*, 2020, 50(4): 553-569.
- LI Wenbiao, LU Shuangfang, LI Junqian, et al. Carbon isotope fractionation during shale gas transport: Mechanism, characterization and significance [J]. *Science China Earth Sciences*, 2020, 50(4): 553-569.
- [28] 霍秋立, 曾花森, 张晓畅, 等. 松辽盆地古龙页岩有机质特征与页岩油形成演化[J]. *大庆石油地质与开发*, 2020, 39(3): 86-96.
- HUO Qiuli, ZENG Huasen, ZHANG Xiaochang, et al. Organic matter characteristics and shale oil formation of Gulong shale in Songliao Basin[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2020, 39(3): 86-96.
- [29] SCHMIDT V, MCDONALD D A. The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis [M]//SCHOLLE P A, SCHLUGER P R. *Aspects of Diagenesis*. Broken Arrow: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1979: 175-207.
- [30] BARUCH E T, KENNEDY M J, LÖHR S C, et al. Feldspar dissolution-enhanced porosity in Paleoproterozoic shale reservoir facies from the Barney Creek Formation (McArthur Basin, Australia)[J]. *AAPG Bulletin*, 2015, 99(9): 1745-1770.
- [31] SEEWALD J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426(6964):

- 327-333.
- [32] 霍秋立, 曾花森, 付丽, 等. 松辽盆地北部青一段泥页岩储集特征及孔隙演化[J]. 大庆石油地质与开发, 2019, 38(1): 1-8.
- HUO Qiuli, ZENG Huasen, FU Li, et al. Accumulating characteristics and pore evolution for Member Qing-1 mud shale in North Songliao Basin [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2019, 38(1): 1-8.
- [33] PEPPER A S, DODD T A. Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: Oil-gas cracking [J]. Marine and Petroleum Geology, 1995, 12(3): 321-340.
- [34] WAPLES D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(6): 553-575.
- [35] SUN Longde, HE Wenyuan, FENG Zihui, et al. Shale oil and gas generation process and pore fracture system evolution mechanisms of the continental Gulong Shale, Songliao Basin, China [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(13): 6893-6905.
- [36] XIAO Qilin, SUN Yongge, ZHANG Yongdong. The role of reservoir mediums in natural oil cracking: Preliminary experimental results in a confined system [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(33): 3787-3793.
- [37] 张安达, 王继平, 王永超, 等. 松辽盆地古龙页岩储集空间类型及油赋存状态[J]. 大庆石油地质与开发, 2021, 40(5): 68-77.
- ZHANG Anda, WANG Jiping, WANG Yongchao, et al. Reservoir space types and oil occurrence of Gulong shale in Songliao Basin [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2021, 40(5): 68-77.
- [38] 邵红梅, 高波, 潘会芳, 等. 松辽盆地古龙页岩成岩—孔隙演化[J]. 大庆石油地质与开发, 2021, 40(5): 56-67.
- SHAO Hongmei, GAO Bo, PAN Huifang, et al. Diagenesis-pore evolution for Gulong shale in Songliao Basin [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2021, 40(5): 56-67.
- [39] 江强明, 张姚娜, 吴宏海. 软阳离子钾改性蒙脱石矿物对硝基苯的强化吸附实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(6): 1074-1080.
- JIANG Qiangming, ZHANG Yaona, WU Honghai. Experimental research on intensified adsorption of soft K⁺ cation-modified montmorillonite mineral for nitrobenzene [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2011, 30(6): 1074-1080.
- [40] 滕飞, 李福春, 吴志强, 等. 高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比研究[J]. 中国地质, 2009, 36(4): 892-898.
- TENG Fei, LI Fuchun, WU Zhiqiang, et al. A comparative study of the humic acid adsorption capability between kaolinite and montmorillonite [J]. Geology in China, 2009, 36(4): 892-898.
- [41] 周炎如, 童正火, 于大森. 有机溶质在蒙脱石中“原位”吸附的研究[J]. 沉积学报, 1992, 10(1): 118-125.
- ZHOU Yanru, TONG Zhenghuo, YU Dasen. Study of situ-adsorption of organic solutes in montmorillonite [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1992, 10(1): 118-125.
- [42] 吴松涛, 朱如凯, 崔京钢, 等. 鄂尔多斯盆地长7湖相泥页岩孔隙演化特征[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(2): 167-176.
- WU Songtao, ZHU Rukai, CUI Jinggang, et al. Characteristics of lacustrine shale porosity evolution, Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(2): 167-176.
- [43] 高玉巧, 蔡潇, 张培先, 等. 渝东南盆缘转换带五峰组—龙马溪组页岩气储层孔隙特征与演化[J]. 天然气工业, 2018, 38(12): 15-25.
- GAO Yuqiao, CAI Xiao, ZHANG Peixian, et al. Pore characteristics and evolution of Wufeng-Longmaxi Fms shale gas reservoirs in the basin-margin transition zone of SE Chongqing [J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(12): 15-25.
- [44] STAINFORTH J G, REINDERS J E A. Primary migration of hydrocarbons by diffusion through organic matter networks, and its effect on oil and gas generation [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1/3): 61-74.
- [45] ZENG Huasen, HUO Qiuli, FANG Qinghua, et al. Lacustrine petroleum generation and its implications in the Qingshankou shale oil exploration, northern Songliao Basin [C]//29th International Meeting on Organic Geochemistry, Gothenburg, 2019. Bunnik: European Association of Geoscientists & Engineers, 2019: 1-2.
- [46] CHARPENTIER D, WORDEN R H, DILLON C G, et al. Fabric development and the smectite to illite transition in Gulf of Mexico mudstones: An image analysis approach [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 78/79: 459-463.

(编辑 梁 慧)