文章编号:1673-5005(2017)03-0001-13

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2017.03.001

# 苏北盆地古近系泥页岩有机质孔发育 特征及影响因素

马存飞1,董春梅1,2,3,栾国强1,林承焰1,2,3,刘小岑1、段宏亮4,刘世丽4

(1. 中国石油大学地球科学与技术学院,山东青岛 266580; 2. 山东省油藏地质重点实验室,山东青岛 266580; 3. 中石油油气 储层重点实验室中国石油大学研究室,山东青岛 266580:4. 中国石化江苏油田分公司地质科学研究院,江苏扬州 225009)

摘要:通过对苏北盆地古近系泥页岩研究并结合美国 Marcellus 页岩研究成果,定义有机质孔的概念,归纳有机质孔 的类型及特征,探讨有机质孔发育的影响因素并总结有机质孔演化规律。结果表明:有机质孔泛指在有机质内部或 边界处发育并与有机质具有成因联系的所有孔隙,包括原生有机质孔和次生有机质孔两类;有机质孔形态多样,分 布具有非均质性,特别当有机质孔大量发育时,其内部结构是具有层状格架的似蜂窝状连通体:温度、上覆岩层压 力、无机矿物和流体是影响有机质孔发育的外部条件,有机质类型、有机质成熟度和有机质含量是控制有机质孔发 育的内部因素;苏北盆地古近系泥页岩实际样品和热模拟实验样品中有机质孔均表现出阶段性演化特征,这与干酪 根热解生烃过程中的组构演化和生烃机制密切相关。

关键词:有机质孔:类型及特征:外部条件:显微组分:总有机碳:有机质成熟度:演化规律

中图分类号:TE 122.2 文献标志码:A

引用格式:马存飞,董春梅,栾国强,等. 苏北盆地古近系泥页岩有机质孔发育特征及影响因素[J]. 中国石油大学学 报(自然科学版),2017,41(3):1-13.

MA Cunfei, DONG Chunmei, LUAN Guoqiang, et al. Characteristics and influencing factors of organic-matter pores in paleogene shale, Subei Basin [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017, 41(3):1-13.

# Characteristics and influencing factors of organic-matter pores in paleogene shale, Subei Basin

MA Cunfei<sup>1</sup>, DONG Chunmei<sup>1,2,3</sup>, LUAN Guoqiang<sup>1</sup>, LIN Chengyan<sup>1,2,3</sup>, LIU Xiaocen<sup>1</sup>, DUAN Hongliang<sup>4</sup>, LIU Shili<sup>4</sup>

(1. School of Geosciences in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Reservoir Geology Key Laboratory of Shandong Province, Qingdao 266580, China;

3. Research Laboratory of China University of Petroleum, Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir

of China National Petroleum Corporation, Oingdao 266580, China;

4. Geological Scientific Research Institute of SINOPEC Jiangsu Oilfield Company, Yangzhou 225009, China)

Abstract: Based on the study of Paleogene shale in Subei Basin, and combining results of the Marcellus shale, this paper defined the concept of organic-matter pore, summarized its types and characteristics, discussed its influencing factors and finally concluded evolution rule of organic-matter pore. The results show that organic-matter pores generally refer to pores which are within or at the boundary of organic matter and are genetically associated with it, and they include primary and secondary organic-matter pores. Organic-matter pores display various shapes and are distributed heterogeneously. Especially when they are well developed, the internal structure is a honeycomb connecting component in the layered framework. Tem-

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX05009-001);国家留学基金项目(201506450031)

作者简介:马存飞(1987-),男,博士研究生,研究方向为非常规油气地质和油藏描述。E-mail:mcf-625@163.com。

通讯作者:董春梅(1963-),女,教授,博士,博士生导师,研究方向为矿物岩石学、沉积相、储层地质学及沉积盆地流体矿产。E-mail;dongchunmei1@126.com

收稿日期:2016-11-07

perature, overburden pressure, inorganic mineral and fluid are the external conditions influencing the development of organicmatter pores and organic matter type, while maturity and content are the internal factors controlling the development of organic-matter pores. Organic-matter pores of both Paleogene shale samples in Subei Basin and the thermal simulations have the characteristics of episodic evolution, which is closely related to the fabric evolution and hydrocarbon-generating mechanism during the process of hydrocarbon generation from Kerogen.

Keywords: organic-matter pore; type and characteristic; external condition; maceral composition; total organic carbon; maturity; evolution rule

北美地区页岩油气的成功商业化开发以及中国 四川盆地南部古生界和北部中生界页岩气勘探开发 的突破,使人们认识到富有机质泥页岩可以形成源、 储一体型油气聚集<sup>[1]</sup>。富有机质泥页岩储集空间 与常规油气储层大不相同,常规油气储层孔喉直径 为微米级,而富有机质泥页岩孔喉直径为纳米 级<sup>[2]</sup>:常规储层孔隙类型以粒间孔、溶蚀孔和裂缝 为主,而富有机质泥页岩孔隙类型以粒间孔、粒内孔 和有机质孔为主[36]。有机质孔是富有机质泥页岩 所特有的孔隙类型,其特征和形成机制与无机矿物 孔隙有本质不同。有机质孔可占有机质颗粒表面积 的20%以上,增加面孔率4%~7%,对泥页岩储层 孔隙度的贡献值可达 12%~30%<sup>[1]</sup>。有机质孔对 泥页岩油气储集与开发的关键作用在 Barnett 和 Marcellus 页岩中已得到证实<sup>[6-7]</sup>。笔者以苏北盆地 古近系泥页岩为例,结合美国 Marcellus 页岩研究成 果,对富有机质泥页岩中有机质孔的类型、特征、影 响因素和演化规律进行研究。

# 1 有机质孔的概念、类型及特征

### 1.1 有机质孔的概念

虽然有机质孔是泥页岩储层中的重要孔隙类型 已成共识<sup>[8]</sup>,但是由于有机质孔的成因机制尚未明 确,不同学者对其理解存在差异。Reed 等<sup>[9]</sup>率先对 Barnett 页岩中的有机质孔开展了描述,Loucks 等<sup>[3]</sup> 通过进一步研究认为有机质孔是位于有机质内的孔 隙,必须在有机质达到一定的成熟度后(镜质体反 射率 *R*。>0.6%)才会出现,其孔径一般为 5~750 nm。邹才能等<sup>[10]</sup>认为有机质纳米孔是指分布在有 机质内部,孔径介于 10~900 nm(平均约为 150 nm),在有机质演化过程中发育的纳米孔,该类孔隙 呈近球状密集分布,是页岩储层中一种重要的孔隙 类型。郭秋麟等<sup>[11]</sup>对有机质纳米孔的定义是干酪 根在向油气的热转化过程中,在有机质内残留的纳 米级孔隙。魏祥峰等<sup>[12]</sup>则认为有机质孔是泥页岩 中的有机质在热裂解生烃过程中形成的孔隙。

各位学者对有机质孔的认识有一致性,即有机

质孔是在有机质内部发育的纳米级孔隙,形成于有 机质热演化生烃过程中。然而,目前有机质孔的定 义中有几个问题没有明确:①"有机质"的范畴,部 分学者认为定义中的有机质是干酪根,也有学者认 为是干酪根和固体沥青;②是否存在原生有机质孔; ③有机质和无机矿物之间的孔隙归属;④是否应该 包括扫描电镜分辨率之下的孔隙。

在前人研究的基础上,主要根据对苏北盆地古近 系泥页岩中有机质孔的成果认识,本文中将有机质孔 定义为在有机质内部或边界处发育并与有机质具有 成因联系的孔隙。定义中的"有机质"包括泥页岩中 出现的各种有机质类型,如干酪根、沥青和固体沥青 等。定义后的有机质孔泛指所有与有机质紧密相关 的孔隙,包含原生有机质孔和次生有机质孔,并将有 机质和无机矿物之间的孔隙也归为有机质孔。目前, 利用扫描电镜设备观察到的有机质孔主要是在干酪 根和固体沥青内部发育的次生有机质微米—纳米孔, 但还存在扫描电镜分辨率之下的有机质孔。定义的 目的是适用于泥页岩中所出现的多种类型和多种尺 度的有机质孔,并体现有机质的多种成孔作用。

#### 1.2 有机质孔的类型

按照有机质孔的成因,可将其分为原生有机质 孔和次生有机质孔两类。原生有机质孔为有机质中 保留的生物原始格架中的孔隙,如丝质体中的孔隙; 次生有机质孔是指有机质在热演化过程中新产生的 孔隙,是泥页岩中最重要的一类有机质孔。泥页岩 中原生有机质孔常与黄铁矿和微体化石共生,对指 示其生物成因有特殊意义(图1(a)~(c))。

按照有机质孔在有机质中发育的位置可将其分为有机质内部孔、有机质边缘孔和有机质边界孔 3 种(图1(d)~(f))。扫描电镜观察发现,有机质孔主要分布在有机质的内部,边缘部位发育较少。Loucks<sup>[6]</sup>在研究 Barnett 页岩时也发现这一现象,并认为是由有机质内部和边缘的物理性质差异造成的。有机质边界孔位于有机质和无机矿物之间,受到有机质热演化和无机矿物成岩演化的双重影响,可以看作一种特殊的"粒间孔"或"粒间溶孔",为了

体现有机质的成孔作用,也将其归在有机质孔的范 畴。



图1 苏北盆地古近系泥页岩中的有机质孔类型

Fig. 1 Types of organic-matter pores in Paleogene shale of Subei Basin

# 1.3 有机质孔的特征

1.3.1 形态

苏北盆地古近系泥页岩中的原生有机质孔发育 较少,其形态主要呈蜂窝状和条形两种(图2)。原 生有机质孔的尺度较大,孔径为微米级,其规则的几 何形态继承了原始有机质的主要结构特征。原生有 机质孔中通常充填同沉积的无机矿物而形成铸模构 造。



(b)花14,3114.15 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>0</sub>=0.79%
 (e)河斜4,2302.60 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>0</sub>=0.42%
 (f)河斜4,2302.60 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>0</sub>=0.42%
 图 2 苏北盆地古近系泥页岩中原生有机质孔的形态特征

Fig. 2 Morphological characteristics of primary organic-matter pores in Paleogene shale of Subei Basin

次生有机质孔是苏北盆地古近系泥页岩有机质 孔中最重要的组成部分,孔隙尺度为纳米级、数目多 且形态多样,主要有线状、泡沫状、片状、圆形或椭圆 形、多边形和不规则状 6 种。线状有机质孔发育较 少,主要发育在相对致密的有机质中(图 3(a))。泡 沫状有机质孔为气泡形态的凹坑,多存在于沥青中 (图 3(b))。片状有机质孔多沿被有机质包裹或者与 有机质相邻的矿物颗粒边缘发育,有时片状有机质孔 出现在两个孔隙接触的喉道部位(图3(c))。圆形、 椭圆形和多边形有机质孔是有机质孔中最常见的一 类(图3(d)、(e)),孔隙内壁光滑,镜质体反射率 R。 介于 0.6% ~0.9%,处于干酪根生油窗中。当有机质 孔大量发育时,多个不规则形态的有机质孔相互连 通,形成复杂的孔隙网络(图3(f))。



(d)临1,2601.87 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>8</sub>=0.59%
 (e)河斜4,2302.60 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>8</sub>=0.42%
 (f)河斜4,2302.60 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>8</sub>=0.42%
 图 3 苏北盆地古近系泥页岩中次生有机质孔的形态特征

#### Fig. 3 Morphological characteristics of secondary organic-matter pores in Paleogene shale of Subei Basin

1.3.2 分 布

有机质孔在有机质中的分布样式有离散型、定 向型和密集型3种。当成熟度较低时,次生有机质 孔数目少,孔径较小,彼此间孤立分布,呈离散型 (图4(a)、(c)),但是当有机质中存在某些原生有 机质孔时,孔隙连通性变好(图1(c)~(f))。由于 有机质与黏土矿物接触或存在内部骨架等原因,其 产生的有机质孔规则排列通常表现为直线或弧线排 列,呈定向型(图4(d)~(f))。当有机质达到较高 成熟度时,次生有机质孔数目变多,孔径变大,密集 分布,甚至连通,呈密集型(图4(g)~(i))。与此类 似,某些原生有机质孔也具有密集型分布样式(图2 (a)、(b))。有机质孔的分布具有明显的非均质性。 在同一泥页岩样品中,不同有机质颗粒中有的发育 有机质孔,而有的不发育。即使在同一颗粒内,局部 有机质孔密集分布,而局部致密无孔。

## 1.3.3 结构

单个有机质孔的三维几何形态通常是球体、椭

球体或多面体,但在演化过程中,有机质孔数目不断 增多,体积不断增大,形态弯曲直至接触连通(图5 (a)、(b))。当有机质演化到较高成熟度时,有机质 内部结构逐渐层状化和网络化。同一层内,有机质 孔的分布相对孤立呈似蜂窝状或彼此连通呈网状: 不同层间,发育平面和垂向通道沟通(图5(c)、 (d))。整个有机质内部结构是一个具有层状格架 的似蜂窝状连通体,外表被相对致密的有机质包壳 封闭。究其原因为:一是原始有机质固有的非均质 结构,由惰性网络骨架和活性组分充填构成:二是似 蜂窝状的网络结构具有比刚度和比强度高,隔热和 隔振性能好的特点,且蜂窝状封闭具有最好的稳定 性[13-14]。在温度和压力较高的生油窗或生气窗内, 有机质在封闭空间中快速生烃增压使得烃类在有机 质惰性骨架中运动,为了适应温度和压力影响而达 到最稳定的状态和最有效的输导效果,有机质骨架 调整为平面和垂向连通的似蜂窝状网络结构。



(g)联5,2344.00 m,E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>0</sub>=0.61% (h)临1,2559.59 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>0</sub>=0.59% (i)河斜4,2302.60 m, E<sub>1</sub>f<sub>2</sub>, R<sub>0</sub>=0.42% **图 4** 苏北盆地古近系泥页岩中次生有机质孔的分布特征

Fig. 4 Distributional characteristics of secondary organic-matter pores in Paleogene shale of Subei Basin



Fig. 5 Structural characteristics of organic-matter pores

# 2 有机质孔的影响因素

有机质孔的形成与保存是控制有机质演化的外 部条件和内部因素共同作用的结果,可以将其简单 理解为有机质发生的热化学反应,其中反应物是有 机质,反应条件是温度和压力,催化剂是无机矿物, 而流体充当着反应物、反应条件、催化剂和产物等多 种角色。

## 2.1 外部条件

#### 2.1.1 温度和上覆岩层压力

在缓慢沉降的构造背景中,温度是促使有机质 热演化的关键因素。上覆岩层压力一方面促进有机 质热演化,有利于有机质孔的发育,另一方面产生的 压实作用导致有机质孔被压缩或坍塌,不利于有机 质孔的保存。温度和上覆岩层压力联合作用于有机 质热演化的整个过程中,控制了有机质孔的形成、保 存或破坏,是影响有机质孔发育的最重要外部条件。 2.1.2 无机矿物

有机质分布于无机矿物之间,两者同时沉积,相 互作用并共同演化。无机矿物对有机质孔的影响主 要体现在五方面:①有机质分布于无机矿物格架中, 受到矿物颗粒的屏蔽作用,压实作用直接作用在矿 物颗粒上,而有机质间接受到的压实作用滞后或减 小(图6(a));②有机质与无机矿物接触的边界为 力学薄弱面,因受到应力作用或有机质自身收缩导 致破裂而形成有机质边界孔(图6(b)),由此作为 烃类存储和初次运移的重要通道;③泥页岩埋藏演 化过程中,无机矿物发生元素迁移,进入有机质边缘 部位,两者相互融合,形成比有机质内部更稳定的包 壳,导致有机质边缘孔不容易发育(图6(c)、(d)); ④无机矿物中的黏土矿物、碳酸盐矿物、石英和黄铁 矿等对干酪根热解生烃具有催化作用<sup>[15-17]</sup>,通过降



(g)花斜28,3655.50 m,  $E_1f_2$ ,  $R_0=0.80\%$  (h)河斜4,2302.60 m,  $E_1f_2$ ,  $R_0=0.42\%$  (i)安6,

(i)\$6, 3 060.50 m, K<sub>2</sub>t<sub>2</sub>,  $R_0$ =0.91%

图 6 无机矿物对有机质孔的影响

Fig. 6 Influence of inorganic minerals on organic-matter pores

低热解反应的表观活化能或增加热解反应的视频率因子,能加快热解反应速率,有利于有机质孔的形成(图6(d)~(i));⑤无机矿物的导热率不同也可能是有机质孔演化差异的潜在影响因素,导热率相对较高的矿物累积热流大<sup>[18]</sup>,有利于将外部热量传递至与之相邻的有机质,促进有机质孔演化。

2.1.3 流 体

黏土矿物脱水转化和有机质热演化生烃等导致 泥页岩孔隙中富含地层水或烃类流体,成为有机质 和无机矿物相互作用的重要桥梁,并通过物理作用 和化学性质影响有机质孔发育。

流体对有机质孔的物理影响主要体现在剩余流体压力的保孔和造缝作用。泥页岩中普遍发育流体超压,特别是在干酪根大量生烃过程中,烃类在干酪根中生成并存储在有机质孔中,干酪根体积快速膨胀,由此导致内部流体压力增加。与砂岩中流体超压对孔隙的保存原理一致,干酪根中的流体压力可以抵消部分上覆岩层压力,阻止干酪根被压实,有机质孔被保留下来。除此之外,如果干酪根中流体压力增加到一定程度,不仅能够在干酪根内部形成微裂缝,而且可以改变岩石原有的应力状态,激活干酪根和无机矿物接触的边界形成有机质边界孔,特别是当达到岩石破裂极限时,会在干酪根尖端或边缘起裂,形成生排烃裂缝<sup>[19]</sup>。

流体对有机质孔的化学影响主要表现为流体中 的无机盐或微量元素对干酪根热解生烃的催化作用 以及生烃过程中产生的有机酸对干酪根周围无机矿 物的溶蚀作用(图6(h))。泥页岩流体中的硫酸 镁、碳酸氢钠等无机盐和镍、锌等微量元素对干酪根 热解反应具有催化作用已得到确认<sup>[20-21]</sup>,催化作用 使得干酪根生烃门槛降低,从而有利于有机质孔的 发育。在有机质热演化过程中会产生乙酸、琥珀酸 和酒石酸等有机酸,不可避免对相邻的无机矿物产 生溶蚀影响。当无机矿物为方解石或长石等不稳定 组分时,有机酸的溶蚀作用明显,有机质边界孔和有 机质边缘孔发育。同时,无机矿物对有机酸的消耗 会进一步促进有机质的热演化和有机质孔的发育。

#### 2.2 内部因素

### 2.2.1 有机质类型

苏北盆地古近系泥页岩中部分有机质孔的形态 及分布与生物组织的细胞结构具有相似性。原生有 机质孔的存在和次生有机质孔分布的非均质性均表 明有机质孔发育受有机质本身的性质影响,而有机 质的性质主要由有机质的类型决定。

泥页岩中的有机质类型包括干酪根、沥青和焦 质沥青3类。干酪根是指沉积岩中不溶于氧化性 酸、碱和有机溶剂的分散有机质,它是经历了成岩作 用保存下来的有机质组分。沥青是指沉积岩中能溶 于有机溶剂的那部分有机质,它在泥页岩中的状态 可以是固态,也可以是液态。焦质沥青又称作"固 体沥青",是有机质原位裂解后的残渣,也属于一种 不溶组分,通常在高成熟度下才会出现。严格地讲, 沥青应该属于储集对象,而不应作为储集体来研究, 充填于无机矿物之间的沥青中的孔隙是假有机质 孔<sup>[6]</sup>。在3类有机质中,干酪根是有机质孔发育的 最重要载体。按照腐泥组、壳质组、镜质组和惰质组 等有机质显微组分的比例构成,通常将干酪根划分 为Ⅰ型、Ⅱ,型、Ⅱ,和Ⅲ型。由此来看,有机质显微 组分是决定有机质孔的基本单元。与无机矿物一 样,有机质显微组分多种多样,可以将其看作特殊的 "有机矿物",而干酪根则是"有机矿物"的组合。

不同有机质显微组分的组成不同,由此产生的 有机质孔形态各不一样。有机质显微组分中常含有 木质素和纤维素等热稳定的惰性骨架,在热演化过 程中,惰性骨架因不能转化为烃类而残留下来,有机 质孔的形态、尺寸和分布在一定程度上体现了惰性 骨架的特点。丝质体不具备生烃能力,但含有微米 级的原生有机质孔,在扫描电镜下常见规则的圆形 和椭圆形的孔隙,部分被无机矿物充填。角质体、木 栓质体、表皮体、结构镜质体以及丝质体都具有海绵 状、蜂窝状或网格状的内部结构,除丝质体外,内部 结构中多被树脂体、无定形体或无结构镜质体填充。 圆形、椭圆形和多边形的有机质孔及其有序性排列 与这一类显微组分相关。孢粉体虽然没有海绵状、 蜂窝状或网格状的内部结构,但是往往存在微裂隙, 线状有机质孔可能与之有关。与焦质沥青一样,树 脂体和无结构镜质体没有明显的内部结构,均质性 相对较强。这一类显微组分在热演化生烃过程中受 内部结构限制小,由此形成的有机质孔形态不规则, 分布杂乱。无定形体和藻类体相对较软,容易变形, 泡沫状有机质孔可能与之相关。

由不同有机质显微组分构成的干酪根具有不同 的碳骨架、官能团和空间构型,导致生烃机制和演化 途径不同,表现为不同的生烃过程,产生不同的有机 质孔<sup>[22]</sup>。I型干酪根主要显微组分为腐泥组,具有 高的氢碳原子比 H/C 和低的氧碳原子比 O/C,富含 脂肪结构,芳香结构和杂原子键含量低;在生烃过程 中主要表现为有机质各部分均匀快速反应,整体产 生大分子而收缩,有利于产生有机质边界孔。Ⅲ型 干酪根显微组分主要为镜质组和惰质组,具有较低 的氢碳原子比 H/C,而氧碳原子比 O/C 高,由大量 多芳香核、酮及羧酸基团组成,只含有少量的甲基和 短链脂族结构,但不含酯基团;在生烃过程中主要表 现为一部分官能团随着演化程度的升高依次从干酪 根中直接脱除生烃,最后逐渐残余出惰性骨架,有利 于产生有机质内部孔和有机质边缘孔。Ⅱ型干酪根 显微组分主要为壳质组,具有较高的氢碳原子比 H/ C 和较低的氧碳原子比 O/C,酯键丰富,含大量脂族 结构,主要是中等长度的链和环系;生烃过程介于两 者之间,有机质边界孔、有机质内部孔和有机质边缘 孔均可发育。

2.2.2 有机质成熟度

有机质在热解生烃后质量亏损,总体积会降低<sup>[23]</sup>,有机质孔的产生与成熟度有必然的联系<sup>[24-25]</sup>。在低成熟度时,有机质生成的烃类少,缺乏有机质孔,而在成熟的样品中有机质孔大量发育<sup>[26]</sup>。Marcellus页岩中总有机碳-有机质孔隙度-成熟度关系表明,对于一定含量的有机质,随着成熟

度增加,生气窗内的页岩比生油窗内的页岩有机质 孔更发育。图7(据参考文献[7],有修改)(a)两条 曲线的截距代表无机矿物孔隙度,通过向下平移消 除无机矿物孔隙度近似得到有机质孔隙度(图7 (b)),由此看出同一总有机碳对应的有机质孔隙 度,生气窗(*R*。=2.1%)的样品较生油窗(*R*。= 1.0%)的样品更高,尤其在总有机碳较高的情况下 影响更明显。

有机质孔开始大量出现时的镜质体反射率 R。 介于 0.8% ~ 1.3%,处于生油窗后期或生气窗初 期<sup>[27]</sup>。与之相符,苏北盆地古近系泥页岩中有机质 孔大量出现时镜质体反射率 R。约为 0.8%。在生 油窗前期,产生的烃类溶解到干酪根中,或生成的大 分子可溶有机质及部分液态烃滞留于有机孔隙中, 堵塞产生的有机孔,造成有机质孔不发育<sup>[28-29]</sup>。实 际上,并非成熟度越高越有利于有机质孔的发育,当 有机质处于过成熟阶段时,由于强压实作用和缩聚 反应导致有机质石墨化。此外,在有机质显微组分 复杂的泥页岩中,有机质的类型对有机孔的影响比 有机质成熟度更大<sup>[7]</sup>。



图 7 Marcellus 页岩孔隙度-总有机碳 TOC-成熟度关系 Fig. 7 Relationship of porosity-TOC-maturity in Marcellus shale

2.2.3 有机质含量

总有机碳含量 TOC 是表征泥页岩中有机质含量的一个常用参数,与有机质孔数目、孔径、面孔率和有机质孔隙度均存在良好的相关性。

有机质孔主要出现在有机质内部,显然有机质 含量增加会加大有机质孔发育的可能性。在相同放 大倍数的扫描电镜下,统计苏北盆地古近系不同总 有机碳的泥页岩样品中有机质孔的数目,两者具有 正相关关系,表明总有机碳越高,有机质孔数目越多 (图8(a))。

泥页岩中存在宏孔(孔径大于50 nm)、介孔(孔 径为2~50 nm)和微孔(孔径小于2 nm)3种尺度的 孔隙,其中较小的介孔和微孔在扫描电镜下难以观察,而宏孔和较大的介孔相对容易观察。通常采用高压压汞、氮气吸附和二氧化碳吸附三种方法分别获得的宏孔、介孔和微孔数据<sup>[30]</sup>。苏北盆地古近系泥页岩中介孔和微孔含量之和与总有机碳有很好的线性关系(图8(b))。在Marcellus页岩中同样存在类似关系,总有机碳与较小介孔和微孔所占的比例呈正相关关系,并与宏孔和较大的介孔的平均孔径呈负相关关系<sup>[7]</sup>。因此随着总有机碳增加,在扫描电镜下难以观察到的较小介孔和微孔所占的比例上升,导致有机质孔的平均孔径降低。





有机质孔面孔率或有机质孔隙度与总有机碳之间的关系更加复杂。随着总有机碳增加,苏北盆地 古近系泥页岩中有机质孔面孔率和 Marcellus 页岩 中有机质孔隙度均表现出先快速增加,后变缓或降 低,最终稳定的趋势(图7(b)、(c))。分析认为,总 有机碳增加对有机质孔隙度的影响有积极作用和消 极作用两方面。

总有机碳包括两部分:一部分是具有生烃潜力 的有机碳,被称为"活碳"或"可热解碳";另一部分 是不具有生烃潜力或生烃潜力很弱的有机碳,被称 为"死碳"或"惰性碳"。两种类型的有机碳生烃潜 力的不同本质上是含氢量的差异,活碳含氢量高,生 烃潜力大,在热演化过程中能够产生更多的有机质 孔,而死碳含氢量低,生烃潜力低,产生有机质孔的 能力也弱。总有机碳增加势必会增加活碳的含量, 通过热演化生烃产生有机质孔,直接增加有机质孔 隙度。然而,总有机碳增加导致泥页岩塑性增强,抗 压实能力减弱,有机质孔因压实作用而缩小或闭合, 由此间接降低了有机质孔隙度。因此有机质生烃增 孔作用和压实减孔作用相互叠加决定了总有机碳与 有机质孔隙度的关系。

当总有机碳较低时,由于无机矿物的屏蔽作用, 有机质生烃增孔作用大于压实减孔作用,有机质孔 隙度近似线性快速增加。总有机碳继续增加,页岩 塑性增强,压实作用影响明显增大,有机质孔隙度缓 慢增加或降低。特别是当总有机碳增加到一定值 时,有机质生烃增孔作用和压实减孔作用达到平衡, 有机质孔隙度保持稳定。在不同地区不同层位的泥 页岩中,由于埋藏过程、有机质类型、有机质成熟度 和岩石组构等因素影响,达到平衡时的总有机碳不 同,苏北盆地古近系泥页岩中 *R*。为 0.4% ~ 0.9% 的样品平衡时 TOC 为 2.5% (图 8(c)),而 Marcellus 页岩 *R*。= 1.0% 的样品平衡时 TOC 为 5.6%, *R*。= 2.1% 的样品平衡时 TOC 为 7% (图 7(b))。对于 同一地区同一层位的 Marcellus 页岩来讲,有机质类 型和岩石组构相似,平衡时的总有机碳主要受有机 质成熟度影响,随着成熟度增加,有机质和无机矿物 脆性增大,页岩抗压能力增强,压实减孔作用被削 弱,平衡时总有机碳增大。

# 3 有机质孔演化规律

有机质孔的影响因素分析表明,有机质类型是 决定有机质性质的基础,其中有机质显微组分的类 型及含量,即干酪根类型是关键。不同的有机质类 型,热演化规律不同。当有机质类型一定时,有机质 所处的外部条件是有机质孔演化的原因。温度、压 力、无机矿物和流体等的变化引起有机质组构、有机 质成熟度和有机质含量的变化,最终导致有机质孔 的变化。

苏北盆地古近系泥页岩的有机质类型主要为Ⅱ 型干酪根,利用场发射扫描电镜观察实际样品,发现 随着层位变老、成熟度增加,有机质孔的数目、形态、 尺寸和分布发生阶段性演化(图9(a))。同时,选 取Ⅱ型干酪根低成熟度样品开展高压釜热模拟实 验,模拟温度分别设置为400℃、500℃和600℃, 并对实验后的样品进行氩离子剖光和场发射扫描电 镜观察,其中有机质孔的变化特征与实际样品相似 (图9(c))。未成熟—低成熟阶段,实际样品和热 模拟样品中有机质孔均不发育;中成熟阶段(生油 窗),实际样品和热模拟样品中有机质孔数目增多, 形态以圆形或椭圆形为主,孔隙内壁光滑,孔径为纳 米级,密集分布于有机质内部,并且生油窗晚期较早 期表现更突出;高成熟阶段(生气窗),实际样品中 有机质孔数目继续增加,形态不规则,边缘参差不 齐,孔隙内壁粗糙,孔径微米—纳米级,孔隙连通性 变强且具有层状化和网络化趋势,而在热模拟样品 中明显表现为复杂似蜂窝状连通体;过成熟阶段,实 际样品和热模拟样品中有机质均为少量残余,有机 质孔数目明显减少,孔径以纳米级为主,但局部残留 微米级有机质边界孔。





# Fig. 9 Stage evolution of organic-matter composition and organic-matter pore structure

in Paleogene shale of Subei Basin

有机质孔的阶段性演化特征与干酪根热解生烃 过程中的组构演化和生烃机制密切相关(图9 (b))。生物化学生气阶段,含氧、含硫或含氮等杂 原子官能团的分解造成 O/C 比值迅速下降,H/C 比 值略有降低,其演化产物主要是 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 及沥青质 和胶质,由此在干酪根结构中形成微孔级的有机质 孔。热催化生油气阶段,H/C 比值和 O/C 比值均快 速下降,脂族结构中的长链断裂形成大量的液态烃 类从干酪根结构中脱除,由此形成众多圆形、椭圆形 或多边形、孔壁光滑的纳米级有机质孔。热裂解生 凝析气阶段,以 H/C 比值迅速下降,O/C 比值缓慢 下降为特征,由于脂族结构中的短侧链断裂脱除或 芳构化形成稳定化合物,生成大量天然气,不仅在干酪根中产生大量纳米级有机质孔,而且改造已经存在的有机质孔,使之孔壁粗糙、形态不规则或相互沟通成网。同时,压实作用和芳构化作用使得干酪根中芳环开始具有共面的排列趋势,造成有机质孔呈层状分布特征。深部高温生气阶段,H/C比值和O/C比值均很低且趋于稳定,高温和高压下芳烃的脱氢与缩合、稠环化和碳化作用导致干酪根产生芳核的层片并向石墨化或无定形碳方向发展,其主要产物是甲烷,在干酪根中发育微孔级的有机质孔或残留微米—纳米级的有机质边界孔。

## 4 结 论

(1)按照有机质孔成因,有机质孔包括原生有 机质孔和次生有机质孔两类;按照有机质孔分布,有 机质孔包括有机质内部孔、有机质边缘孔和有机质 边界孔3种。苏北盆地古近系泥页岩中原生有机质 孔形态有蜂窝状和条形2种,次生有机质孔主要有 线状、泡沫状、片状、圆形或椭圆形、多边形和不规则 状6种。有机质孔的分布具有非均质性,包括离散 型、定向型和密集型3种分布样式。当达到一定的 成熟度时,有机质内部结构是一个具有层状格架的 似蜂窝状网络连通体,并被相对致密的有机质包壳 封闭。

(2)有机质孔的发育受有机质所处的外部条件 和有机质本身的内部因素共同作用。外部条件包括 温度和上覆岩层压力、无机矿物和流体3种;内部因 素包括有机质类型、有机质成熟度和有机质含量3 种。外部条件主要通过影响有机质生烃或压实作用 间接影响有机质孔的发育。内部因素是影响有机质 孔发育的根本,其中有机质类型是基础,有机质显微 组分决定了有机质的性质;通常当有机质类型一定, 随着有机质成熟度增加,有机质孔越发育,但过成熟 阶段有机质孔发育程度降低;有机质含量对有机质 孔影响复杂,随着总有机碳增加,有机质孔数目增 多、平均孔径变小,而面孔率和有机质孔隙度表现为 先快速增加,后变缓或降低,最终稳定的趋势。

(3)有机质类型不同,热演化规律不同。苏北 盆地古近系泥页岩中有机质类型主要为Ⅱ型干酪 根,随着成熟度升高,实际样品和热模拟实验样品中 有机质孔的数目、形态、尺寸和分布具有阶段性演化 特征,这与干酪根热解生烃过程中的组构演化和生 烃机制密切相关。

#### 参考文献:

- [1] 邹才能,陶仕振,侯连华,等.非常规油气地质[M].北 京:地质出版社,2011.
- [2] 王书彦,胡润,任东超,等.页岩孔隙成因类型及其演 化发育机理:以川东南地区页岩为例[J].山东科技大 学学报(自然科学版),2015,34(6):9-15.

WANG Shuyan, HU Run, REN Dongchao, et al. Microscopic characteristics and main controlling factors of shale reservoir space of Es3 Formation, Northern Dongpu Depression [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Edition of Natural Science), 2015, 34 (6):9-15.

- [3] 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.
- [4] 蒲泊伶,董大忠,吴松涛,等. 川南地区下古生界海相页岩微观储集空间类型[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(4):19-25.
  PU Boling, DONG Dazhong, WU Songtao, et al. Microscopic space types of Lower Paleozoic marine shale in southern Sichuan Basin[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2014,38(4): 19-25.
- [5] 李吉君,史颖琳,黄振凯,等.松辽盆地北部陆相泥页 岩孔隙特征及其对页岩油赋存的影响[J].中国石油 大学学报(自然科学版),2015,39(4):27-34.
  LI Jijun, SHI Yinglin, HUANG Zhenkai, et al. Pore characteristics of continental shale and its impact on storage of shale oil in northern Songliao Basin[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015,39(4):27-34.
- [6] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale [J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79 (12):848-861.
- [7] MILLIKEN K L, RUDNICKI M, AWWILLER D N, et al. Organic matter—hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. AAPG Bulletin, 2013,97(2):177-200.
- [8] BOWKER K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: issues and discussion[J]. AAPG bulletin, 2007, 91(4):523-533.
- [9] REED R M, LOUCKS R G. Imaging nanoscale pores in the Mississippian Barnett Shale of the northern Fort Worth Basin [J]. AAPG Annual Convention Abstracts, 2007, 16:115.
- [10] 邹才能,朱如凯,白斌.中国油气储层中纳米孔首次 发现及其科学价值[J].岩石学报,2011,27(6):1857-1864.

ZOU Caineng, ZHU Rukai, BAI Bin. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value [J]. Acta Petrologica Sinica, 2011,27 (6):1857-1864.

 [11] 郭秋麟,陈晓明,宋焕琪,等. 泥页岩埋藏过程孔隙度 演化与预测模型探讨[J]. 天然气地球科学,2013,24
 (3):439-449.

> GUO Qiulin, CHEN Xiaoming, SONG Huanqi, et al. Evolution and models of shale porosity during burial

processes[J]. Natural Gas Geoscience, 2013,24(3): 439-449.

[12] 魏祥峰,刘若冰,张廷山,等.页岩气储层微观孔隙结构特征及发育控制因素:以川南-黔北 XX 地区龙马 溪组为例[J].天然气地球科学,2013,24(5):1048-1059.

> WEI Xiangfeng, LIU Ruobing, ZHANG Tingshan, et al. Micro-pores structure characteristic and development control factors of shale gas reservoir: a case of Longmaxi Formation in XX area of southern Sichuan and northern Guizhou[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(5): 1048-1059.

[13] 何立东,尹新.蜂窝密封减振机理的实验研究[J].中 国电机工程学报,2001,21(10):24-27.

HE Lidong, YIN Xin. Experimental investigation on the suppression mechanism for honeycomb seals [J]. Proceedings of the CSEE, 2001,21(10):24-27.

[14] 陈梦成,平学成,陈玳珩.正六角形蜂窝夹芯层弯曲
 刚度理论分析[J].固体力学学报,2012,33(1):26-31.

CHEN Mengcheng, PING Xuecheng, CHEN Daiheng. A theorectical study on the bending rigidity of honeycomb core consisting of right hexagonal cells [J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2012,33(1):26-31.

- [15] 陶伟,邹艳荣,刘金钟,等. 压力对粘土矿物催化生烃的影响[J]. 天然气地球科学,2008,19(4):548-552.
  TAO Wei, ZOU Yanrong, LIU Jinzhong, et al. Influence of pressure on hydrocarbon generation under catalytic clays[J]. Natural Gas Geoscience, 2008,19(4): 548-552.
- [16] 刘会平,张在龙,籍志凯,等.无机盐类对天然矿物低 温催化混合酯生烃反应的影响[J].沉积学报,2008, 26(5):886-890.

LIU Huiping, ZHANG Zailong, JI Zhikai, et al. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by natural minerals at low temperature [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008,26(5):886-890.

- [17] 张景廉,张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论[J]. 地球科学进展,1996,11(3):282-287.
  ZHANG Jinglian, ZHANG Pingzhong. A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generation process
  [J]. Advances in Earth Science, 1996,11(3):282-287.
- [18] MCTAVISH R A. The role of overpressure in the retardation of organic matter maturation [J]. Journal of Petroleum Geology, 1998,21(2):153-186.
- [19] GALE J F W, REED R M, HOLDER J. Natural frac-

tures in the Barnett Shale and their importance for hydraulic fracture treatments [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4):603-622.

- [20] 李术元,林世静.无机盐类对于干酪根生烃过程的影响[J].地球化学,2002,31(1):15-20.
  LI Shuyuan, LIN Shijing. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens[J]. Geochimica, 2002,31(1):15-20.
- [21] 陈中红,查明. 湖相烃源岩 R。异常与无机元素相关 性初探[J]. 地球化学,2007,36(3):275-278.
  CHEN Zhonghong, ZHA Ming. Correlation between inorganic elements and abnormal vitrinite reflectance in lacustrine source rocks[J]. Geochimica, 2007,36(3): 275-278.
- [22] 董春梅,马存飞,栾国强,等. 泥页岩热模拟实验及成 岩演化模式[J]. 沉积学报,2015,33(5):1053-1061.
  DONG Chunmei, MA Cunfei, LUAN Guoqiang, et al.
  Pyrolysis simulation experiment and diagenesis evolution pattern of shale [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015,33(5):1053-1061.
- [23] CHALMERS G R, BUSTIN R M, POWER I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012,96(6):1099-1119.
- 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.
- [25] JARVIE D M, HILL R J, RUBLE T E, et al. Unconventional shale-gas systems: the Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. AAPG Bulletin, 2007,91 (4):475-499.
- [26] HEATH J E, DEWERS T A, MCPHERSON B J O L, et al. Pore networks in continental and marine mudstones: characteristics and controls on sealing behavior [J]. Geosphere, 2011,7(2):429-454.
- [27] 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.
- [28] JARVIE D M, JARVIE B M, WELDON W D, et al. Components and processes impacting production success from unconventional shale resource systems[J]. Energy

& Fuels, 2012, 20(1):295-300.

[29] 李广友,马中良,郑家锡,等.油页岩不同温度原位热 解物性变化核磁共振分析[J].石油实验地质,2016, 38(3):402-406.

> LI Guangyou, MA Zhongliang, ZHENG Jiaxi, et al. NMR analysis of the physical change of oil shales during in situ pyrolysis at different temperatures[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016,38(3):402-406.

[30] 田华,张水昌,柳少波,等. 压汞法和气体吸附法研究 富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报,2012,33(3): 419-427.

> TIAN Hua, ZHANG Shuichang, LIU Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012,33(3):419-427.

> > (编辑 徐会永)