

湖相页岩有机储集空间发育特点与成因机制

张林晔^{1,2}, 李钜源¹, 李政^{1,3}, 朱日房¹, 张守春¹, 刘庆¹, 张金功², 陈中红⁴

1. 中国石化胜利油田有限公司地质科学研究院, 山东东营 257015

2. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西西安 710069

3. 成都理工大学油气成藏国家重点实验室, 四川成都 610059

4. 中国石油大学地球科学与技术学院, 山东青岛 266580

摘要: 有机储集空间是页岩的重要储集类型,但对处于生油窗内的湖相页岩是否发育有机储集空间却缺少研究. 系统采集处于生油窗范围内不同演化程度的湖相页岩样品,利用氩离子抛光样品制备技术,分别使用 Quanta200 扫描电镜及 EDAX 能谱仪联机和 JSM-6700f 冷场发射扫描电子显微镜对湖相页岩进行微观特征观察和岩石组分分析,背散射图像和二次电子图像均显示,页岩内大量发育呈暗色条带状的有机质—粘土—碳酸盐和有机质—粘土—硫酸盐混合体. 该混合体内极易发育孔隙,从 2 500~4 000 m,该类孔隙连续分布,当埋深小于 3 600 m 时,这类孔隙的尺度一般为微米级,但随着演化程度增高纳米孔隙增加,并且呈密集分布. 混合体内孔隙的发育分别与页岩含油饱和度迅速增高及游离有机酸含量的增加同步,该类孔隙的发育不仅仅取决于生烃作用,它的形成是生烃转化和有机酸溶蚀共同作用的结果. 上述结果表明,在生油窗范围内湖相页岩中,有机质与无机矿物作为整体共同演化且相互作用,在生烃与溶蚀叠合作用下形成了丰富的有机质—矿物混合体内储集空间,该储集类型对陆相页岩油气赋存具有重要意义.

关键词: 湖相页岩;生油窗;有机储集空间;有机酸;成因机制;石油地质.

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2015)11-1824-10

收稿日期: 2015-07-02

Development Characteristics and Formation Mechanism of Intra-Organic Reservoir Space in Lacustrine Shales

Zhang Linye^{1,2}, Li Juyuan¹, Li Zheng^{1,3}, Zhu Rifang¹, Zhang Shouchun¹,
Liu Qing¹, Zhang Jingong², Chen Zhonghong⁴

1. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oil Field Branch Company, SINOPEC, Dongying 257015, China

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, China

3. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

4. School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

Abstract: Organic reservoir is one of the important reservoir types in shale. The development of organic reservoir space in lacustrine shales within oil window is lack of research work. In view of this, lacustrine shale samples with different maturities in oil window were selected and prepared by argon ion-milling techniques. Joint Quanta200 scanning electron microscope and EDAX energy spectrometer, and JSM-6700f field emission scanning electron microscope were employed to observe the micro-structure and analyze the composition of lacustrine shales. Both back scattered images and secondary electronic images show that abundant mixtures of dark banded organic matter (OM)-clay-carbonate and OM-clay-sulfate were developed in shales. Pores were easily developed in the mixtures. From 2 500 m to 4 000 m, the pores continuously exist. At the depths less than 3 600 m, the pore size generally occurs on micron scale. With the continued evolution, nano pores increase and are densely distributed. The intra-pores in the mixtures are synchronous with the rapid increasing of oil saturation and the rising of free organ-

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No. 2014CB239100);国家自然科学基金项目(Nos. 41372129, 41072096, 41272140);中国石化科技攻关项目(Nos. P11066, P14068).

作者简介: 张林晔(1955—),女,博士,教授级高级工程师,主要从事石油地质与油气地球化学研究工作. E-mail: zhanglinye2006@163.com

引用格式: 张林晔,李钜源,李政,等,2015. 湖相页岩有机储集空间发育特点与成因机制. 地球科学——中国地质大学学报,40(11): 1824-1833.

ic acids in shales, respectively. The development of the pores not only depends on the hydrocarbon generation, but also on the interaction of hydrocarbon conversion and the organic acid dissolution. The results indicate that in lacustrine shales within oil window, organic matter and inorganic minerals undergo evolution as a whole and interact with each other. The combination of hydrocarbon generation and dissolution form abundant reservoir space in the hybrid of organic matter and minerals, which has important significance to the occurrence of oil and gas in continental shales.

Key words: lacustrine shale; oil window; organic reservoir space; organic acid; formation mechanism; petroleum geology.

0 引言

有机储集空间是页岩的重要储集类型,国外已在这方面开展了大量研究工作,结果表明页岩中的有机储集空间的发育和有机质类型及演化程度有关(Jarvie *et al.*, 2007; Curtis *et al.*, 2010, 2012; Schieber, 2010; Sondergeld *et al.*, 2010; Christopher and Scott, 2012; Loucks *et al.*, 2012),一般有机质类型为 I、II 型并且演化程度较高的页岩有机储集空间更为发育。但 Kitty *et al.* (2013)最近对宾夕法尼亚北部的 Marcellus 页岩有机孔隙的研究发现,与有机质的演化程度相比,有机质含量对有机孔隙发育更为重要,但页岩中的有机质原始氢指数较低,即便有机碳含量较高,仍然不利于有机孔隙的发育。

关于页岩中有机孔隙的发育,近年来我国在页岩油气的勘探中也开展了一些研究工作,邹才能等(2010)在我国四川盆地寒武系和志留系高成熟海相页岩的有机质中发现了有机演化孔隙认为有机孔隙一般在 100 nm 左右。黄志龙等(2012)在对三塘湖盆地马朗凹陷芦草沟组源岩的研究中也观察到了有机孔隙,该源岩的埋深为 2 297.1 m,马朗凹陷现今的地温梯度为 2.2~2.4 °C/100 m,该区有机孔隙发育于演化程度较低的页岩中, R_o % 小于 0.75% (吴林钢等, 2012)。

从目前国外对有机孔隙开展的研究工作来看,有机孔隙一般发育于演化程度较高的(R_o 大于 1.0%)海相地层(Milner *et al.*, 2010; Gareth *et al.*, 2012)。由于有机孔隙的发育取决于油气的生成(Jarvie *et al.*, 2007),其有机孔隙的发育程度随演化程度的增加而增大已被页岩气研究领域广为接受(Ross and Bustin, 2009; 朱日房等, 2012)。在演化程度较低的页岩中能否发育有机孔隙,人们一直存在质疑。笔者利用陆相断陷盆地页岩埋深跨度较大的特点,系统采集了同一沉积相带不同演化程度的湖相页岩,探讨湖相页岩有机储集空间发育的特点,并对其成因机制进行了分析。

1 研究区地质背景

东营凹陷位于渤海湾盆地东南部,是渤海湾中、新生代裂谷盆地中的一个三级负向构造单元,东西长约 150 km,南北宽 74 km,面积为 5 700 km²,受盆地一级断裂活动和中央隆起带抬升影响,东营凹陷分割成利津、民丰、牛庄、博兴 4 个洼陷(图 1)。东营凹陷为中国东部典型富油凹陷,已完成各类探井 3 179 口,其中有 110 口井在钻遇古近系 E_s^{3x} 、 E_s^{4s} 泥页岩时有油气显示,有 13 口井在泥页岩段获工业油气流。

东营凹陷的构造演化可划分为 4 个不同阶段,即前裂陷期、裂陷期、断陷期和坳陷期,古近系 E_s^3 下、 E_s^4 上段泥页岩分别发育于盆地的断陷鼎盛期和断陷加速期,该泥页岩是东营凹陷的主要生烃层系(张林晔等, 2003a, 2003b, 2005; Zhang *et al.*, 2009)。

沙三下亚段泥页岩以半咸水—淡水湖相泥岩、灰褐色油页岩及页岩沉积为主,夹少量灰色灰岩及白云岩,暗色泥岩厚度一般在 300 m 以上,最厚可达 500 m,页岩厚度 150~200 m,埋深为 1 500~4 200 m。沙四上亚段泥页岩岩性组合以灰褐色钙质纹层泥页岩为主,夹泥灰岩、白云岩,为咸水—半咸水湖相沉积,暗色泥岩厚度一般为 250~350 m,页岩厚度为 40~120 m,埋深为 1 576~4 800 m(张林晔等, 2012)。

2 样品和实验方法

2.1 样品

样品分别取自东营凹陷的利津、民丰、牛庄、博兴 4 个洼陷,样品分布见图 1。样品的地球化学和岩石学特征见表 1。样品的岩性均为灰色—深灰色页岩,有机质类型为 I、II₁ 型,样品的有机质丰度较高,有机碳含量平均值为 4.45%,粘土矿物含量较低,最高为 41%,平均值为 25%。碳酸盐含量平均值为 35%,石英加长石平均含量为 36%。样品埋藏深

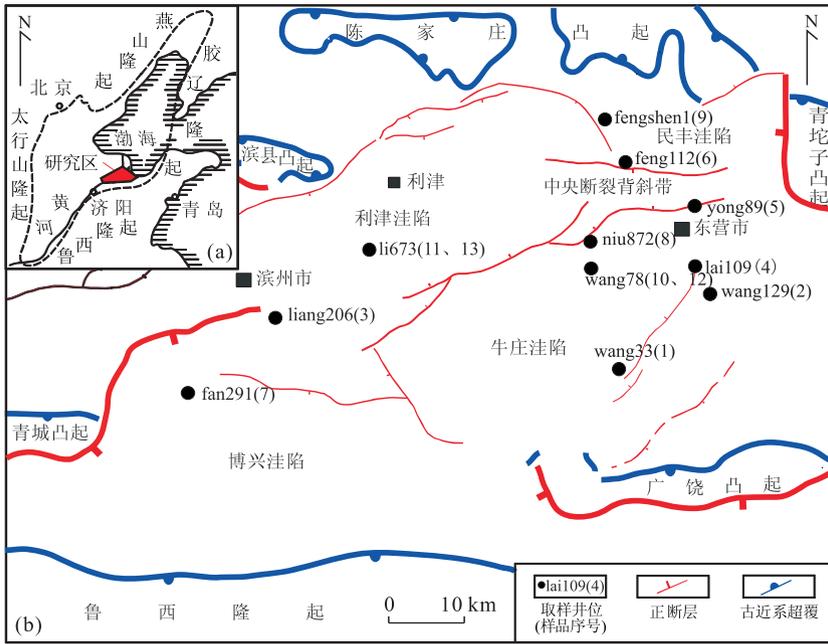


图 1 研究区构造单元及取样点分布

Fig. 1 Structure units and sample distribution of the study area

图 a 中虚线表示隆起

表 1 实验样品地球化学参数数据

Table 1 Geochemical parameters of experimental samples

序号	样品名称	层位	深度 (m)	岩性	TOC (%)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	R _o (%)	有机质类型	粘土矿物含量 (%)	碳酸盐含量 (%)	石英+长石含量 (%)	其他 (%)
1	wang33	Es ^{4s}	1 982.50	深灰色页岩	4.48	0.52	19.35	0.39	I	27	6	56	11
2	wang129	Es ^{4s}	2 553.70	深灰色页岩	3.97	0.74	15.33	0.32	I	41	3	37	19
3	liang206	Es ^{4s}	2 762.60	深灰色页岩	3.43	0.54	13.67	0.49	I	29	49	22	0
4	lai109	Es ^{4s}	2 905.00	深灰色页岩	5.31	3.42	22.82	0.43	I	37	41	22	0
5	yong89	Es ^{4s}	3 086.60	深灰色页岩	2.85	1.29	14.20	0.53	I	6	71	23	0
6	feng112	Es ^{3s}	3 123.30	深灰色页岩	6.85	3.29	71.40	0.53	I	33	27	36	4
7	fan291	Es ^{3s}	3 141.35	深灰色页岩	9.20	3.51	89.06	0.62	I	10	69	19	2
8	niu872	Es ^{3s}	3 199.40	深灰色页岩	7.03	2.95	45.83	0.55	I	22	24	45	9
9	fengshen1	Es ^{4s}	3 689.60	深灰色页岩	2.30	1.00	5.40	0.70	I	20	41	37	2
10	wang78	Es ^{3s}	3 738.00	深灰色页岩	3.41	4.30	12.89	0.66	I	28	36	34	2
11	li673	Es ^{3s}	3 846.86	深灰色页岩	1.74	3.94	6.13	0.82	I	38	20	38	4
12	wang78	Es ^{4s}	3 903.30	深灰色页岩	3.63	1.91	5.88	0.70	II ₁	16	22	62	0
13	li673	Es ^{4s}	4 046.35	深灰色页岩	3.49	1.20	1.90	1.09	II ₁	17	44	37	2

度为 1 982.50 ~ 4 046.35 m, R_o 为 0.32% ~ 1.09%, 主要处于生油窗范围内(张林晔等, 2011).

2.2 实验方法

样品的地球化学和岩石学基本特征的分析采用如下仪器: 有机碳分析使用仪器为 CS-600 有机碳分析仪, 执行的分析标准为 GB/T 19145-2003; 热解分析使用仪器为 ROCK-EVAL6 岩石热解仪, 执行的分析标准为 GB/T 18602-2001; 镜质体反射率使用仪器为 UMSP-50 显微光度计, 执行的分析标准为 SY/T5124-2012; 全岩矿物组成分析使用的仪器为

D/max-2500pc X-射线衍射仪, 执行的分析标准为 SY/T5163-2010.

样品微观特征的分析采用了氩离子抛光样品制备技术, 使用的仪器为 IB-09010CP 离子截面抛光仪, 实验条件为: 加工电压 6 kV; 离子束直径 500 μm; 加工摆角 ±30°.

样品制备完成后, 分别使用 Quanta200 扫描电镜及 EDAX 能谱仪联机和 JSM-6700f 冷场发射扫描电子显微镜进行样品微观特征观察和岩石组分分析, 图像模式为背散电子图像(backscattered elec-

tron detector, 简称 BSED) 和二次电子图像 (low frequency disturbance, 简称 LFD). Quanta200 扫描电镜及 EDAX 能谱仪联机实验条件为: 加速电压 20 kV; 束斑 3.5, 工作距离 7~13 mm. JSM-6700f 冷场发射扫描电子显微镜实验条件为: 加速电压 10 kV; 束流 10 μ A; 物距 7.5~8.3 mm.

样品总孔隙度采用密度法测定总孔隙度的方法, 密度由胜利油田分公司地质科学研究院测试中心测定, 将均质岩心上分别取两块岩样, 一块测出岩样密度, 另一块粉碎 80 目以下, 洗油后测得该粒度级颗粒密度, 利用孔隙度(%)=(1-岩样密度/颗粒密度) \times 100 计算岩石总孔隙度.

3 结果与讨论

3.1 有机质-粘土-碳酸盐混合体内孔隙微观特征

笔者对不同埋深的东营凹陷古近系湖相页岩进行了系统的观察, 发现不同埋深的东营凹陷古近系湖相页岩中均发育有机质-粘土-碳酸盐混合体内孔隙.

在埋藏较浅的页岩中, 有机质还没有大量生烃, 有机质与矿物的接触关系保持了成岩作用早期最初的形态. 镜下观察结果表明, 在场发射电镜背散射照片中的暗色部分, 有机质富集, 能谱分析表明, 暗色

部分主要是有机质-粘土-碳酸盐混合体(图 2a~2d), 部分沙四段页岩为有机质-粘土-硫酸盐混合体(图 3), 富含有机质的暗色区域与其他矿物的接触关系呈条带状(图 3), 并具有较强的非均质性, 背散射图像揭示了有机质在页岩中的赋存状态. 富含有机质的矿物混合体在演化的过程中极易出现孔隙, 在埋藏较浅(王 129 井 2 553.7 m)的沙四段页岩中就发现了这类孔隙(图 4a), 随着埋深这类孔隙一直比较丰富, 它常常沿着暗色区域的轮廓分布(图 4), 这类孔隙的尺度一般为微米级, 但随着演化程度增高(埋深>3 600 m), 在富含有机质的矿物混合体中纳米孔隙增加, 并且呈密集分布(图 4d~4h). 在高演化阶段有机质-粘土-碳酸盐混合体中纳米孔隙的分布特点与国外报道的有机孔隙的形态较为相似(Loucks *et al.*, 2012).

有机质-粘土-碳酸盐混合体内孔是东营凹陷沙三下、沙四上页岩中一种重要的孔隙类型, 它从 2 500~4 000 m 连续分布, 这类孔隙的发育涵盖了页岩的低成熟至高成熟演化阶段, 与国外报道的有机孔隙发育与生烃转化有关, 其主要出现在页岩高演化阶段具有一定的差异(Jarvie *et al.*, 2007; Christopher and Scott, 2012).

3.2 有机质-粘土-碳酸盐混合体内孔成因分析

笔者对东营凹陷古近系页岩场发射电镜显微照片系统剖面进行观察发现, 有机质-粘土-碳酸盐

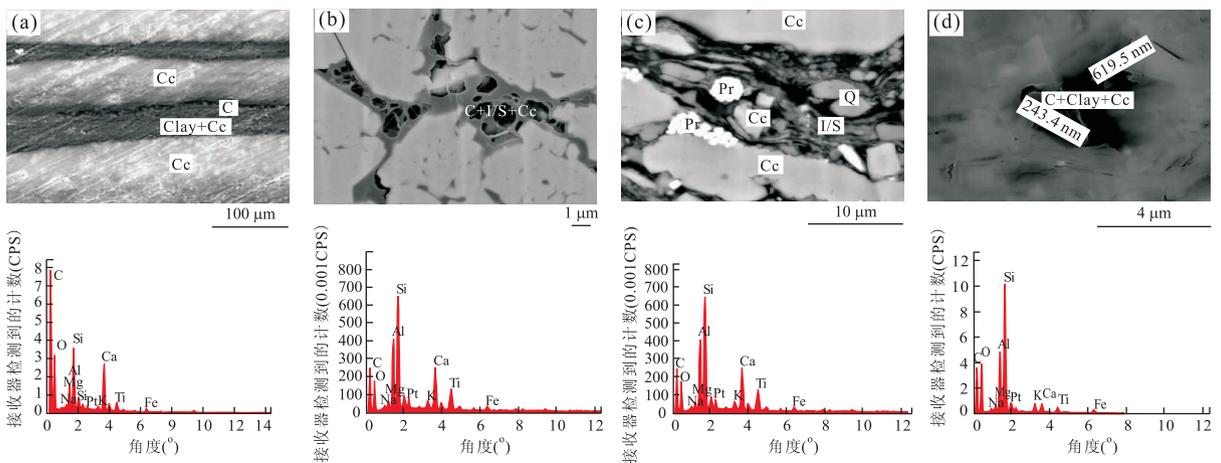


图 2 东营凹陷有机质-粘土-碳酸盐混合体电子图像和能谱图

Fig. 2 OM-clay-carbonate complexes in the Dongying sag

a. 2 号样品富含有机质泥质纹层和富含碳酸盐纹层间充填有机质(LFD)及其能谱图, wang129, E_s^{4s} , $TOC=3.97\%$, $R_o=0.32\%$; b. 5 号有机质(C)、粘土(I/S)、碳酸盐(Cc)混合体中发育的孔隙(BSED)及其能谱图, yong89, E_s^{4s} , $TOC=2.85\%$, $R_o=0.53\%$; c. 7 号黄铁矿、石英、方解石颗粒间孔内充填含有有机质粘土碳酸盐混合体(BSED)及其能谱图, fan291, E_s^{3x} , $TOC=9.20\%$, $R_o=0.62\%$; d. 11 号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙(LFD)及其能谱图, li673, E_s^{3x} , $TOC=1.74\%$, $R_o=0.82\%$. 上图为电子图像; 下图为能谱图

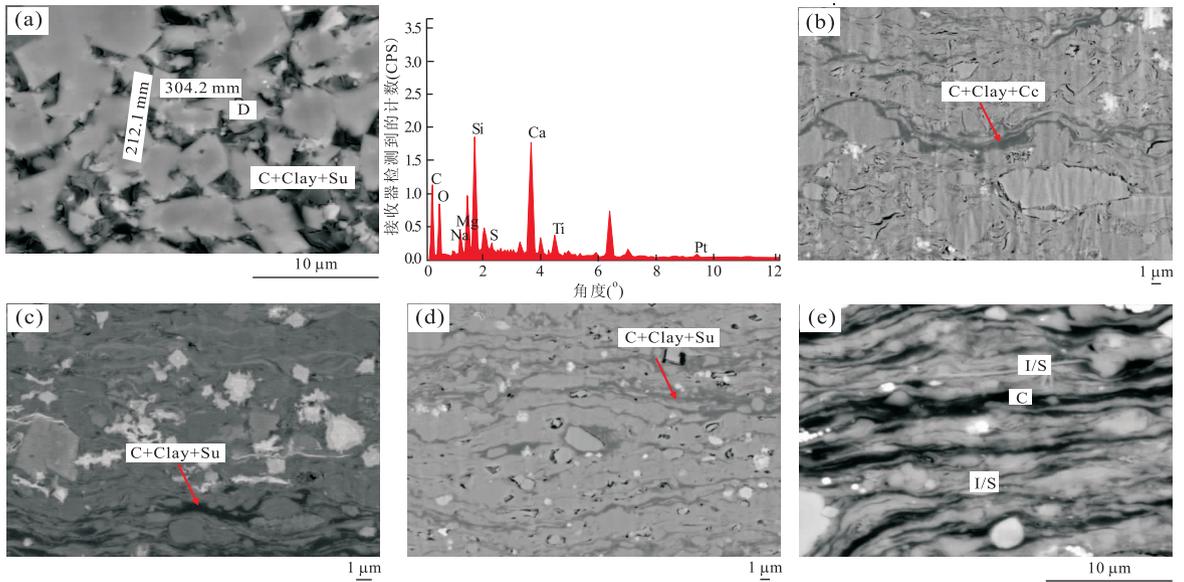


图 3 东营凹陷有机质-粘土-硫酸盐混合体电子图像和能谱图

Fig. 3 OM-clay-sulfate complexes in the Dongying sag

a. 9号白云石 D 晶间孔中充填含有机质、粘土 Clay 的硫酸盐 Su 矿物及其能谱图, fengshen1, Es^{4s} , TOC=2.30%, $R_o=0.70\%$; b. 1号页岩低成熟阶段有机质与矿物的接触关系, wang33, Es^{4s} , TOC=4.48%, $R_o=0.39\%$; c. 2号页岩低成熟阶段有机质与矿物的接触关系, wang129, Es^{4s} , TOC=3.97%, $R_o=0.32\%$; d. 3号页岩低成熟阶段有机质与矿物的接触关系, liang206, Es^{4s} , TOC=3.43%, $R_o=0.49\%$; e. 6号页岩片状伊蒙混层间充填了有机质, feng112, Es^{3x} , TOC=6.85%, $R_o=0.53\%$

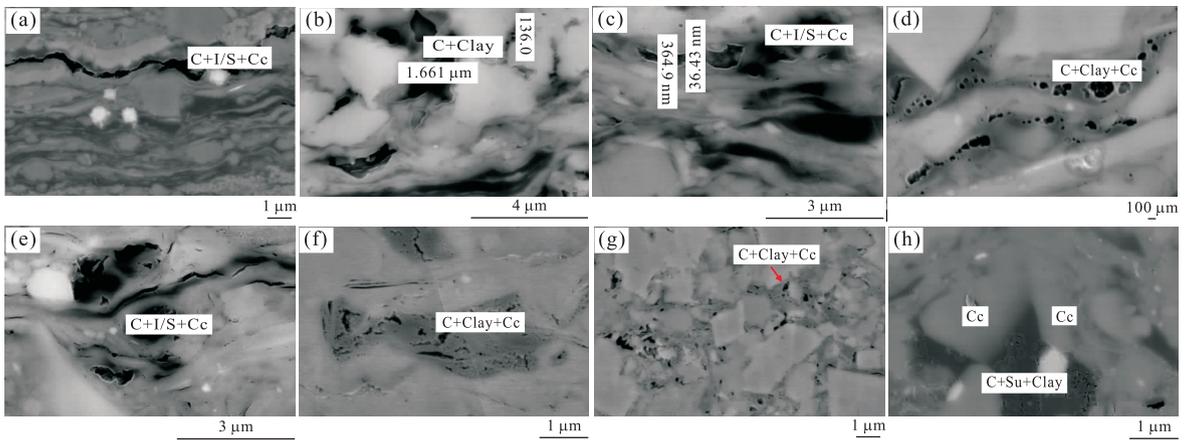


图 4 东营凹陷沙四上亚段页岩富含有机质矿物混合体孔隙电子图像和能谱图

Fig. 4 Pores in the Upper Es^4 shales rich in OM-mineral complexes in the Dongying sag

a. 2号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙, wang129, Es^{4s} , TOC=3.97%, $R_o=0.32\%$; b. 4号方解石、有机质和粘土混合体中发育孔隙, lai109, Es^{4s} , TOC=5.31%, $R_o=0.43\%$; c. 8号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙, niu872, Es^{3x} , TOC=7.03%, $R_o=0.55\%$; d. 9号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙, fengshen1, Es^{4s} , TOC=2.30%, $R_o=0.70\%$; e. 10号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙, wang78, Es^{3x} , TOC=3.41%, $R_o=0.66\%$; f. 11号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙, li673, Es^{3x} , TOC=1.74%, $R_o=0.82\%$; g. 12号有机质、粘土、碳酸盐混合体中发育的孔隙, wang78, Es^{4s} , TOC=3.63%, $R_o=0.70\%$; h. 13号硫酸盐有机质和粘土的混合体中发育的孔隙, li673, Es^{4s} , TOC=3.49%, $R_o=1.09\%$. C. 有机质; I/S. 伊蒙混层; Clay. 粘土; Cc. 方解石; Su. 硫酸盐; Pr. 黄铁矿; D. 白云石; Q. 石英

混合体演化孔开始出现的深度对应着页岩含油饱和度迅速增加的起始深度(图 5),即排油门限(张林晔等, 2005),并且在小于 3 600 m 的深度范围内,镜下观察到有机质-粘土-碳酸盐混合体中发育的孔隙

尺度较大,基本为微米级,笔者认为这类孔隙形成的机制包括两方面:即生烃作用和有机酸的溶蚀作用.
3.2.1 生烃作用 沙三下亚段和沙四上亚段页岩由于沉积环境的差异其沉积有机质的化学组成和结

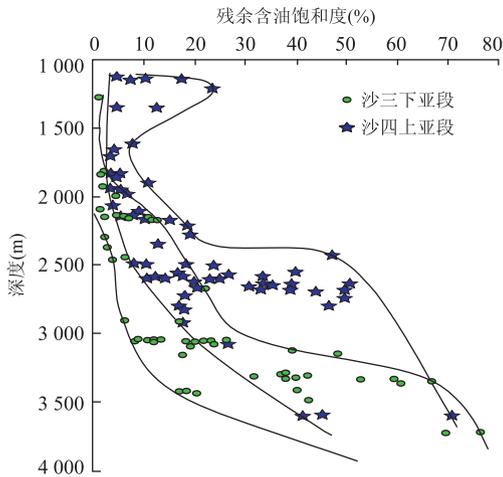


图 5 东营凹陷页岩残余油饱和度随埋深关系

Fig. 5 Relationship between residual oil saturation and depth

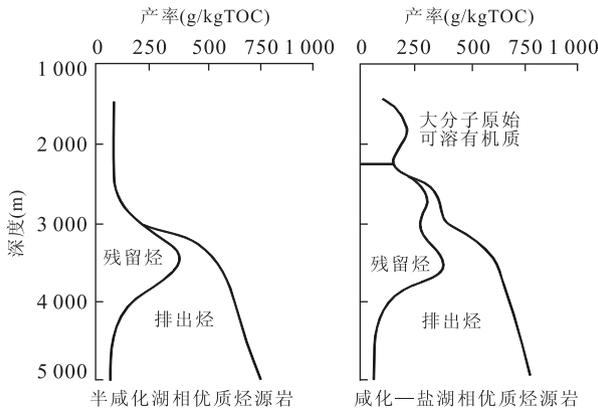


图 6 不同湖相环境烃源岩生排烃模式差异

Fig. 6 Different schemes of hydrocarbon generation and expulsion in lacustrine shales

构也存在差异 (Zhang *et al.*, 1999, 2004, 2006), 咸水环境的沙四上亚段页岩中的有机质以非共价键缔合结构为主, 非共价键的键能较低, 以这种形式结合的有机质容易发生断裂, 有机质发生转化所需要的温度较低, 沙四上亚段页岩进入大量生烃并进行排烃的深度大约在 2 500 m, 页岩孔隙中含油饱和度迅速增加的起始深度也是在 2 500 m 左右。而半咸水环境的沙三下亚段页岩中的有机质以共价键缔合结构为主, 共价键的键能要高于非共价键, 有机质发生转化所需要的温度也要相应较高, 沙三下亚段页岩进入大量生烃并进行排烃的深度大约在 3 000 m (图 6), 页岩孔隙中含油饱和度迅速增加的起始深度对应 3 000 m 左右。在场发射电镜下观察到沙四上亚段页岩在 2 500 m 的深度开始出现有机质-粘土-碳酸盐混合体演化孔隙 (图 4a), 而沙三下亚段页岩

在 3 100 m 左右出现有机质-粘土-碳酸盐混合体演化孔隙 (图 4c), 这两套页岩出现有机质-粘土-碳酸盐混合体演化孔隙的深度正好对应各自油气大量生成并开始排烃的深度, 所以这类孔隙的形成与油气的生成和排驱有一定的关系, 固体有机质因生成并排出一定量油气而形成空间。

3.2.2 有机酸的溶蚀作用 有机酸的溶蚀作用是有机质-粘土-碳酸盐混合体演化孔隙形成的另一个重要原因。在泥页岩中有机酸的赋存形式有 3 种, 即结合态有机酸、复合态有机酸和游离态有机酸。

结合态有机酸主要指羧基以酯的形式与页岩中的有机质如非烃、沥青和干酪根相结合形成的有机酸; 复合态有机酸是指有机-无机复合体中的羧基与无机矿物和金属元素形成盐或有机复合物的有机酸; 游离态有机酸主要指较易溶解于水的低碳数有机酸。另外, 原油中也含有一定量的有机酸, 主要包括正构饱和有机酸、正构不饱和有机酸、支链有机酸。

东营凹陷沙四段页岩中含有一定量结合态有机酸, 沥青有机酸的含量 0.002 0%~0.102 6%, 干酪根有机酸的含量为 0.008 5%~0.032 2% (表 2)。结合态有机酸随埋深逐渐变小, 但当进入排烃门限时 (2 605 m), 沥青有机酸和干酪根有机酸的含量都有所增加, 这一现象说明, 结合态的有机酸在演化的过程中是可以生成的, 这将对深部页岩溶蚀孔隙的发育具有重要意义。

据黄第藩等 (黄第藩等, 2003) 对辽河盆地古近系烃源岩中结合态的有机酸的模拟实验发现, 随着热模拟温度的增加, 干酪根有机酸的含量逐渐减少, 它的减少可能一方面转化成了烃类, 另一方面可能转移到非烃和沥青中了。加热到 300 °C 后, 沥青有机酸和干酪根有机酸略有增多现象, 这可能与干酪根新生成的有机酸有关 (表 2 和表 3)。自然演化剖面和模拟实验都表明页岩中结合态有机酸随演化程度升高而逐渐减少, 在排烃门限附近结合态有机酸含量增加。结合态有机酸在演化的过程中转化成烃将形成有机储集空间。同时, 由于结合态有机酸的脱羧作用将造成酸性环境, 促使矿物的溶蚀而形成新的储集空间。

东营凹陷古近系页岩中含有丰富的游离态有机酸, 笔者采用脱离离子水低温超声萃取和离心分离前处理方法, 利用离子色谱分别测定了东营凹陷古近系沙三下、沙四上、沙四下段页岩中低碳数游离态有机酸含量, 该区游离态有机酸主要是甲酸、乙酸和草

表 2 东营凹陷沙四上亚段不同埋深页岩有机酸含量统计

Table 2 Statistics of organic acid contents in the Upper Es⁴ shales at different depths in the Dongying sag

编号	层位	埋深(m)	沥青“A”(μg/g)	族组成(%)			沥青	沥青酸(%)	干酪根酸(%)
				烷烃	芳烃	非烃			
SL952	Es ⁴	1 138	2 476	9	5	80	6	0.036 5	0.016 3
SL953	Es ⁴	1 341	11 253	10	8	70	12	0.102 6	0.032 2
SL954	Es ⁴	2 021	1 454	16	7	70	7	0.016 6	0.014 9
SL955	Es ⁴	2 605	8 294	50	15	29	6	0.029 5	0.020 3
SL957	Es ⁴	3 608	5 049	35	15	41	9	0.002 0	0.008 5

表 3 LH973 页岩样品有机酸热模拟结果

Table 3 Thermal simulation results on organic acid in LH973 shale

样品	沥青/岩	沥青酸/岩	干酪根酸/岩
原样	2.470	0.400	0.102
175 °C 样	0.178	0.038	0.075
250 °C 样	0.169	0.024	0.011
300 °C 样	0.736	0.064	0.050

表 4 东营凹陷古近系泥页岩中游离态有机酸含量统计

Table 4 Statistical contents of free state organic acid in the Paleogene shales in the Dongying sag

层段	含量(μg/g)								
	乙酸根			甲酸根			草酸根		
	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均
Es ^{3x}	2.55	51.40	16.98	0.62	56.55	10.36	1.96	9.16	4.27
Es ^{4s}	0.00	69.06	19.49	3.38	45.42	14.64	0.00	6.56	4.14
Es ^{4x}	0.00	46.08	22.09	2.31	27.48	12.42	2.41	7.16	4.34

酸(表 4)。

从表 4 中可以看出,样品中甲酸根和乙酸根的含量明显高于草酸根的含量,即泥页岩中游离态的有机酸以低分子量的甲酸根和乙酸根为主. 游离态总有机酸含量是沙四段下亚段>沙四段上亚段>沙三段下亚段,其数值分别是 38.85 μg/g、38.27 μg/g 和 31.61 μg/g. 游离态总有机酸含量的上述特征可能预示着有机酸含量与湖相环境存在一定关系,即盐度相对较高的环境有机酸含量更高一些。

从游离态有机酸含量随深度的变化来看(图 7 和图 8),从浅到深,有机酸含量经历了从低到高再到低的过程,在埋藏深度 3 000 m 左右出现峰值. 游离态有机酸的生成过程与油气的生成过程基本是同步的,而且进入生烃高峰期以后,游离态有机酸仍保持了较高的含量. 游离态有机酸与油气的生成过程保持了基本同步的特征也预示着泥页岩排出含烃流体的同时也伴随着大量的有机酸的排出,它不仅对泥页岩本身的孔隙结构产生影响,也将对砂岩、碳酸盐储层成岩过程和物性改变产生重要影响(郭佳等,2014)。

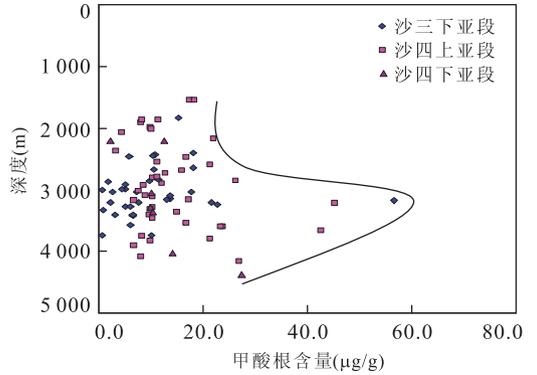


图 7 东营凹陷不同层位页岩甲酸根随埋深关系

Fig. 7 Relationship between formate in different shales and depth

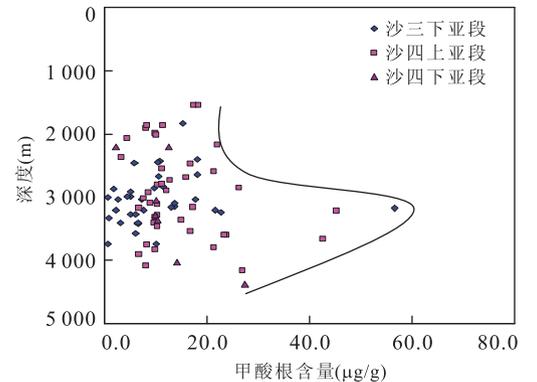


图 8 东营凹陷不同层位页岩乙酸根随埋深关系

Fig. 8 Relationship between acetate in different shales and depth

通过对不同赋存状态有机酸的形成和演化的分析来看,它和油气的生成和排出是密切相关的,油气生成与有机酸的溶蚀对有机质—粘土—碳酸盐混合体演化孔隙的影响是同步的. 笔者系统研究了东营凹陷古近系两套页岩总孔隙度的变化,从图 9 中可以看出,沙四上亚段页岩孔隙度为 0.3%~36.9%,沙三下亚段页岩孔隙度为 0.21%~29.30%,分布范围较宽. 从孔隙度与埋深关系来看,沙四上亚段页岩在 2 800 m 以浅,沙三下亚段页岩在 3 000 m 以浅整体孔隙度随深度增加而减小,且变化明显;而在埋

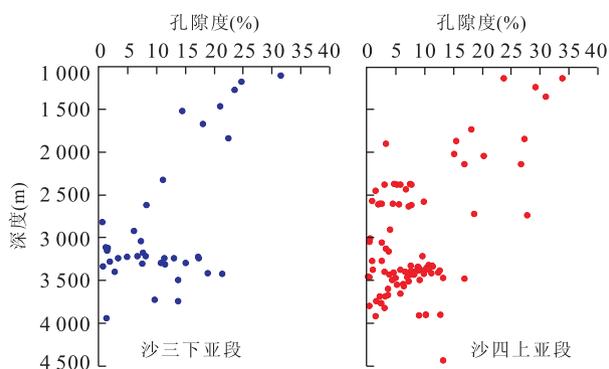


图 9 东营凹陷页岩孔隙度随埋深变化关系

Fig. 9 Relationship between porosities and depths of shales in Dongying sag

深到达一定深度,即沙四上亚段页岩在 2 800 m 以深,沙三下亚段页岩在 3 000 m 以深,孔隙度值发生分异,部分样品的孔隙度随埋深增加而减小,而部分样品的孔隙度随埋深增加而增大. 在 2 800 ~ 3 000 m 以浅,页岩孔隙度随埋深变小属于正常压实深度范围孔隙变化特点;而在 2 800 ~ 3 000 m 以深页岩孔隙度随埋深增大,主要是由于页岩的大量生烃,一方面固体有机质转化为流体烃类而导致孔隙度增加,另一方面,由于页岩生烃迅速导致生烃增压积累,岩石的有效应力下降致使页岩孔隙度增加(张善文等,2009;包友书等,2012;郭小文等,2013). 同时在这个深度范围,伴随着有机质的演化排出大量有机酸使矿物溶解产生次生孔隙也是孔隙度增加的重要原因(图 4,图 7 和图 8).

从东营凹陷古近系页岩的研究来看,由于在生烃高峰前(<3 500 m)(图 6),游离有机酸的含量相对较高(图 7 和图 8),溶蚀的影响要相对大一些,所以在这一阶段形成的有机质—粘土—碳酸盐混合体演化孔隙的尺度要大一些,一般为微米级. 之后在有机质—粘土—碳酸盐混合体中,随着有机酸的含量的降低,生烃作用产生的孔隙占主导作用,孔隙尺度多为纳米级,形态为蜂窝状,与国外报道的海相页岩高演化阶段的有机孔隙极为相似.

有机质—粘土—碳酸盐混合体演化孔隙是东营凹陷古近系页岩中一种重要的孔隙类型,它的形成是生烃和有机酸溶蚀共同作用的结果.

4 结论

(1) 东营凹陷古近系沙三下段、沙四上段湖相页岩有机质丰度高,有机质类型为 I - II₁ 型,石英、碳

酸盐等脆性矿物的含量大于粘土矿物含量,有机质演化主体处于生油窗范围.

(2) 利用氩离子抛光样品制备技术,分别使用 Quanta200 扫描电镜及 EDAX 能谱仪联机和 JSM-6700f 冷场发射扫描电子显微镜对处于生油窗范围的湖相页岩进行微观特征观察和岩石组分分析,镜下观察发现背散射图像中的暗色部分有机质富集,能谱分析表明,条带状暗色部分主要是有机质、粘土和碳酸盐混合体,部分沙四上段页岩为有机质—粘土—硫酸盐混合体.

(3) 背散射图像和二次电子图像均显示,有机质—粘土—碳酸盐或有机质—粘土—硫酸盐混合体内极易发育孔隙,从 2 500 ~ 4 000 m,该类孔隙连续分布,基本涵盖了整个生油窗的范围. 当埋深小于 3 600 m 时,这类孔隙的尺度一般为微米级,但随着演化程度增高纳米孔隙增加,并且呈密集分布.

(4) 有机质—粘土—碳酸盐和有机质—粘土—硫酸盐混合体内孔是东营凹陷古近系湖相页岩中一种重要的孔隙类型,这类孔隙的发育分别与页岩含油饱和度迅速增高及游离有机酸含量的增加同步,该类孔隙的发育不仅仅取决于生烃作用,它的形成是生烃转化和有机酸溶蚀共同作用的结果.

References

- Bao, Y. S., Zhang, L. Y., Li, J. Y., et al., 2012. Approach to Paleogene Overpressure Origin in Jiyang Depression. *Xinjiang Petroleum Geology*, 33(1): 17–21 (in Chinese with English abstract).
- Christopher, J. M., Scott, G. L., 2012. Estimation of Kerogen Porosity in Source Rocks as a Function of Thermal Transformation: Example from the Mowry Shale in the Powder River Basin of Wyoming. *AAPG Bulletin*, 96(1): 87–108. doi:10.1306/04111110001
- Curtis, M. E., Ambrose, R. J., Sondergeld, C. H., et al., 2010. Structural Characterization of Gas Shales on the Micro- and Nano-Scales. Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary.
- Curtis, M. E., Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., et al., 2012. Microstructural Investigation of Gas Shales in Two and Three Dimensions Using Nanometer-Scale Resolution Imaging. *AAPG Bulletin*, 96(4): 665–677. doi:10.1306/08151110188
- Gareth, R. C., Bustin, R. M., Ian, M. P., 2012. Characterization of Gas Shale Pore Systems by Porosimetry, Pycnometry, Surface Area, and Field Emission Scanning Elec-

- tron Microscopy/Transmission Electron Microscopy Image Analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig Units. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1099—1119. doi:10.1306/10171111052
- Guo, J., Zeng, J. H., Song, G. Q., et al., 2014. Characteristics and Origin of Carbonate Cements of Shahejie Formation of Central Uplift Belt in Dongying Depression. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 39(5): 565—576 (in Chinese with English abstract).
- Guo, X. W., He, S., Liu, K. Y., et al., 2013. A Quantitative Estimation Model for the Overpressure Caused by Natural Gas Generation and Its Influential Factors. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(6): 1263—1270 (in Chinese with English abstract).
- Huang, D. F., Zhang, D. J., Wang, P. R., et al., 2003. Genetic Mechanism and Accumulation Condition of Immature Oil in China. Petroleum Industry Press, Beijing, 3—203 (in Chinese).
- Huang, Z. L., Guo, X. B., Liu, B., et al., 2012. The Reservoir Space Characteristics and Origins of Lucaogou Formation Source Rock Oil in the Malang Sag. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30(6): 1115—1122 (in Chinese with English abstract).
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., et al., 2007. Unconventional Shale-Gas Systems: The Mississippian Barnett Shale of North-Central Texas as One Model for Thermogenic Shale-Gas Assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4): 475—499. doi:10.1306/12190606068
- Kitty, L. M., Mark, R., David, N. A., et al., 2013. Organic Matter-Hosted Pore System, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG Bulletin*, 97(2): 177—200. doi:10.1306/07231312048
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., et al., 2012. Spectrum of Pore Types and Networks in Mudrocks and a Descriptive Classification for Matrix-Related Mud Rock Pores. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1071—1098. doi:10.1306/08171111061
- Milner, M., McLin, R., Petriello, J. M., 2010. Imaging Texture and Porosity in Mudstones and Shales: Comparison of Secondary and Ion Milled Backscatter SEM Methods. Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary.
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2009. The Importance of Shale Composition and Pore Structure upon Gas Storage Potential of Shale Gas Reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 916—927. doi:10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004
- Schieber, J., 2010. Common Themes in the Formation and Preservation of Porosity in Shales and Mudstones; Illustrated with Examples across the Phanerozoic. Society of Petroleum Engineers Unconventional Gas Conference, Pittsburgh.
- Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., Rai, C. S., et al., 2010. Microstructural Studies of Gas Shales. Society of Petroleum Engineers Unconventional Gas Conference, Pittsburgh.
- Wu, L. G., Li, X. S., Guo, X. B., et al., 2012. Diagenetic Evolution and Formation Mechanism of Dissolved Pore of Shale Oil Reservoirs of Lucaogou Formation in Malang Sag. *Journal of China University of Petroleum*, 36(3): 38—43 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. Y., Jiang, Y. L., Liu, H., et al., 2003a. Relationship between Source Rock and Oil Accumulation in Dongying Sag. *Petroleum Exploration and Development*, 30(3): 61—64 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. Y., Kong, X. X., Zhang, C. R., et al., 2003b. High-Quality Oil-Prone Source Rocks in Jiyang Depression. *Geochimica*, 32(1): 35—42 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. Y., Li, Z., Li, J. Y., et al., 2012. Feasibility Analysis of Existing Recoverable Oil and Gas Resource in the Palaeogene Shale of Dongying Depression. *Natural Gas Geoscience*, 23(1): 1—13 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. Y., Liu, Q., Zhang, C. R., 2005. Study on the Genetic Relationships between Hydrocarbon Occurrence and Pools Formation in Dongying Depression. Geological Publishing House, Beijing, 3—202 (in Chinese).
- Zhang, L. Y., Liu, Q., Zhu, R. F., et al., 2009. Source Rocks in Mesozoic-Cenozoic Continental Rift Basins, East China; A Case from Dongying Depression, Bohai Bay Basin. *Organic Geochemistry*, 40(2): 243—257. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.10.013
- Zhang, L. Y., Song, Y. T., Wang, G. L., et al., 2006. Organic Composition of Lacustrine Source Rocks in Jiyang Super-Depression and Its Implication to Petroleum Geology. *Chinese Science Bulletin*, 51(5): 573—584. doi:10.1007/s11434-006-0573-y
- Zhang, L. Y., Xu, X. Y., Liu, Q., et al., 2011. Hydrocarbon Formation and Accumulation of the Deep Palaeogene of the Jiyang Depression. *Petroleum Exploration and Development*, 38(5): 530—537 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. Y., Zhang, S. C., Chen, Z. L., et al., 2004. The Generation of Immature Oils in the Lacustrine Jiyang

Mega-Depression, Bohai Bay Basin, China. *Journal of Petroleum Geology*, 27(4): 389—402.

Zhang, L. Y., Zhang, S. C., Huang, K. Q., et al., 1999. Simulation Experiment of Immature Oil Genetic Mechanism in Lake Facies of Semi-Salt Water. *Chinese Science Bulletin*, 44(11): 980—988.

Zhang, S. W., Zhang, L. Y., Zhang, S. C., et al., 2009. Formation of Abnormal High Pressure and Its Application in the Study of Oil-Bearing Property of Lithologic Hydrocarbon Reservoirs in the Dongying Sag. *Chinese Science Bulletin*, 50(11): 1570—1578 (in Chinese).

Zhu, R. F., Zhang, L. Y., Li, J. Y., et al., 2012. Organic Matter Reservoir Space of Shale in Dongying Sag, Bohai Bay Basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 34(4): 352—356 (in Chinese with English abstract).

Zou, C. N., Li, J. Z., Dong, D. Z., et al., 2010. Abundant Nano-Sized Pores are First Found in the Shale Gas Reservoirs of China. *Petroleum Exploration and Development*, 37(5): 513 (in Chinese).

附中文参考文献

包友书, 张林晔, 李钜源, 等, 2012. 济阳坳陷古近系超高压成因探讨. *新疆石油地质*, 33(1): 17—21.

郭佳, 曾溅辉, 宋国奇, 等, 2014. 东营凹陷中央隆起带沙河街组碳酸盐胶结物发育特征及其形成机制. *地球科学——中国地质大学学报*, 39(5): 565—576.

郭小文, 何生, 刘可禹, 等, 2013. 烃源岩生气增压定量评价模型及影响因素. *地球科学——中国地质大学学报*, 38

(6): 1263—1270.

黄第藩, 张大江, 王培荣, 等, 2003. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件. 北京: 石油工业出版社, 3—203.

黄志龙, 郭小波, 柳波, 等, 2012. 马朗凹陷芦草沟组源岩油储集空间特征及其成因. *沉积学报*, 30(6): 1115—1122.

吴林钢, 李秀生, 郭小波, 等, 2012. 马朗凹陷芦草沟组页岩油储层成岩演化与溶蚀孔隙形成机制. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 36(3): 38—43.

张林晔, 蒋有录, 刘华, 等, 2003a. 东营凹陷油源特征分析. *石油勘探与开发*, 30(3): 61—64.

张林晔, 孔祥星, 张春荣, 等, 2003b. 济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义. *地球化学*, 32(1): 35—42.

张林晔, 李政, 李钜源, 等, 2012. 东营凹陷古近系泥页岩中存在可供开采的油气资源. *天然气地球科学*, 23(1): 1—13.

张林晔, 刘庆, 张春荣, 2005. 东营凹陷成烃与成藏关系研究. 北京: 地质出版社, 3—202.

张林晔, 徐兴友, 刘庆, 等, 2011. 济阳坳陷古近系深层成烃与成藏. *石油勘探与开发*, 38(5): 530—537.

张善文, 张林晔, 张守春, 等, 2009. 东营凹陷古近系异常高压的形成与岩性油藏的含油性研究. *科学通报*, 50(11): 1570—1578.

朱日房, 张林晔, 李钜源, 等, 2012. 渤海湾盆地东营凹陷泥页岩有机储集空间研究. *石油实验地质*, 34(4): 352—356.

邹才能, 李建忠, 董大忠, 等, 2010. 中国首次在页岩气储集层中发现丰富的纳米级孔隙. *石油勘探与开发*, 37(5): 513.