

# 五峰—龙马溪组海相页岩生—储耦合演化及对页岩气富集的控制效应

杨威<sup>1,2\*</sup>, 蔡剑锋<sup>1,2</sup>, 王乾右<sup>1,2</sup>, 崔政劼<sup>1,2</sup>, 崔哲<sup>1,2</sup>, 徐亮<sup>1,2</sup>, 李兰<sup>1,2</sup>, 顾小敏<sup>1,2</sup>, 王井伶<sup>1,2</sup>

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249

\* 通信作者, yangw@cup.edu.cn

收稿日期: 2020-03-02

中国石油大学(北京)拔尖人才科研启动基金(2462017BJB07)、国家自然科学基金(41602233)、国家科技重大专项“五峰—龙马溪组富有机质页岩储层精细描述与页岩气成藏机理”(2017ZX05035002-007)、国家科技重大专项“不同类型页岩气生气机理与富集规律研究”(2016ZX05034001-005)共同资助

**摘要** 四川盆地五峰—龙马溪组海相页岩热演化程度高, 含气性好, 有机质与有机质孔随演化程度升高演化机制具有耦合性, 这对盆内不同地区页岩气藏含气量具有控制作用。为揭示有机质与有机质孔在不同演化阶段下的协同演化对页岩气富集成藏的控制效应, 选取了与研究区具有相似地质地化特征的下马岭组海相页岩开展了高温高压热模拟实验来模拟页岩生烃演化过程。基于海相页岩生烃热模拟实验烃气产率与碳同位素序列特征, 厘定了海相页岩滞留原油接替干酪根生气的成熟度下限 $R_o$ 为1.5%与生气高峰期( $R_o$ 为2.5%~3.4%)。开展了下马岭组与五峰—龙马溪组页岩扫描电镜分析, 基于有机质定性识别与孔隙定量提取, 以有机质形态学参数及等效圆直径、周长面积比等孔隙结构参数分析表明: 海相页岩在低成熟阶段以原始干酪根有机质为主, 有机质主要为团块状, 有机质内主要发育微孔, 孔隙连通性差, 无机矿物粒间孔残余; 高成熟阶段原始干酪根在总有机质中占比逐渐减少, 迁移有机质占比上升, 最高达80%, 为早期干酪根形成的原油充注于残存的粒间孔形成, 迁移有机质内普遍发育焦沥青孔, 等效圆直径、周长面积比等孔隙结构特征参数表明焦沥青孔发育良好, 孔径较大, 孔隙形态为圆状、长椭圆状, 连通性好。有机质与有机质孔的耦合演化保证了晚期海相页岩气的富集成藏, 低演化阶段干酪根与残余粒间孔提供了液态烃的物质基础与充注空间, 高演化阶段大量存在的迁移有机质与焦沥青孔提供了成气母质与储气空间, 有利于页岩气富集成藏。

**关键词** 海相页岩; 五峰—龙马溪组; 生烃时机; 有机质; 有机质孔

## The controlling effect of organic matter coupling with organic matter porosity on shale gas enrichment of the Wufeng-Longmaxi marine shale

YANG Wei<sup>1,2</sup>, CAI Jianfeng<sup>1,2</sup>, WANG Qianyou<sup>1,2</sup>, CUI Zhengjie<sup>1,2</sup>, CUI Zhe<sup>1,2</sup>, XU Liang<sup>1,2</sup>, LI Lan<sup>1,2</sup>, GU Xiaoming<sup>1,2</sup>, WANG Jingling<sup>1,2</sup>

引用格式: 杨威, 蔡剑锋, 王乾右, 崔政劼, 崔哲, 徐亮, 李兰, 顾小敏, 王井伶. 五峰—龙马溪组海相页岩生—储耦合演化及对页岩气富集的控制效应. 石油科学通报, 2020, 02: 148-160

YANG Wei, CAI Jianfeng, WANG Qianyou, CUI Zhengjie, CUI Zhe, XU Liang, LI Lan, GU Xiaoming, WANG Jingling. The controlling effect of organic matter coupling with organic matter porosity on shale gas enrichment of the Wufeng-Longmaxi marine shale. Petroleum Science Bulletin, 2020, 02: 148-160. 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.02.015

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Unconventional Petroleum Science and Technology Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

**Abstract** The Wufeng-Longmaxi marine shale of the Sichuan Basin is characterized by a high degree of thermal evolution and good gas bearing properties. The evolution mechanism of organic matter and organic matter porosity is coupled with the increase of the degree of evolution, which has a controlling effect on the gas content of shale gas reservoirs in different areas of the Sichuan Basin. In order to reveal the controlling effect of the co-evolution of organic matter and organic matter porosity at different evolutionary stages on the shale gas enrichment and accumulation, a high-temperature and high-pressure thermal simulation experiment was carried out on samples of the Xiaming marine shale due to its similar geological and geochemical characteristics to the Wufeng-Longmaxi shale in the study area. The experiment was targeted at simulating the hydrocarbon generation process of marine shale. Based on the hydrocarbon gas productivity and characteristics of carbon isotope sequences of marine shale in the hydrocarbon-generation thermal simulation experiment, the initial maturity of cracked gas in retained oil has been determined as 1.5%, and at the peak stage it was 2.5%~3.4%. We have carried out scanning electron microscopy (SEM) examination of samples of the Xiamaling and Wufeng-Longmaxi marine shales, based on organic matter qualitative identification and organic matter porosity quantitative extraction. The results of parameter analysis including organic matter morphological parameters and pore structure parameters (equivalent circle diameter and perimeter area ratio) show that original kerogen dominates the major part of the marine shale organic matter in the low maturity stage. This has the morphology of isolated, micropores mainly developed on the organic matter with poor pore connectivity and inorganic mineral intergranular porosity is usually remnant; At the highly mature evolutionary stage, the proportion of original kerogen in all organic matter is gradually reduced, while the percentage of migrated organic matter formed by crude oil filling in remaining intergranular pores tends to increase, up to 80%. Asphalt porosity is widely developed in migrated organic matter, the equivalent diameter and perimeter area ratio parameter of pore structure shows that asphalt porosity is well developed with relatively large pore diameters and round to long-oval pore morphology as well as good pore connectivity. The coupling evolution of organic matter and organic matter porosity ensures the enrichment and accumulation of marine shale gas at the high maturity evolutionary stage. Original kerogen provides the material basis and the residual intergranular pores provide the filling space for the liquid hydrocarbon at the low evolution stage. The migrated organic matter provides materials for gas generation and organic matter pores provide the storage space at the high evolution stage, which is conducive to marine shale gas accumulation.

**Keywords** marine shale; Wufeng-Longmaxi Formation; timing of hydrocarbon generation; organic matter; organic matter porosity

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.02.015

## 0 引言

我国海相页岩气资源潜力丰富, 分布于寒武系以上多套地层。当前海相页岩气勘探开发主要集中于上扬子地区五峰—龙马溪组海相页岩。自 2007 年首次实现页岩气开采以来, 经过近十年的勘探开发, 已取得显著成果。2019 年中石油西南油气田公司宁 209H10-2 井和长宁 H25-7 井投入生产, 使得我国页岩气日产量达到  $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ 。

不同于常规储层, 页岩岩层由于自身致密性, 天然气在页岩层内运移能力有限。页岩气的聚集受控于生烃物质基础、储集空间发育、盖层的保存条件。高生烃潜力、有机质类型良好的页岩提供了充足气源, 普遍发育的微裂缝及孔隙系统构成了丰富的储集空间, 封闭性良好的区域性盖层为页岩气在储集空间中的长期保存提供了保障<sup>[1-3]</sup>。其中, 进行有机质生烃与孔隙储集体特征研究是保证页岩气高效聚集成藏的首要环节。

近年来大量学者在有机质生烃与孔隙演化方面做了大量研究, 主要认识到滞留于页岩内的原油接替干酪根裂解生气, 构成生气母质接替, 同时油气生成和排出对有机质孔隙发育具有促进作用<sup>[4-6]</sup>; 页岩由低成熟向高成熟阶段演化过程中, 孔径整体增大, 介孔发育程度增大, 宏孔趋于减小<sup>[7-8]</sup>; 页岩低演化阶段成岩作用和生烃作用会一定程度促进溶蚀孔发育, 干酪根生气期固体沥青充填导致孔隙有所减少, 原油裂解生气过程产生大量次生有机质孔<sup>[9-12]</sup>。然而前人的研究大多割裂了页岩有机质与有机质孔的耦合成藏性, 作为“自生自储”的特殊储集体, 页岩生烃过程中有机质与有机质孔的协同演化对页岩气富集成藏至关重要。

针对上述南方海相页岩气在生烃母质类型、有机质赋存状态演化、“生—储”匹配方面存在的问题, 鉴于五峰—龙马溪组页岩有机质成熟度普遍偏高, 不存在低成熟样品, 因此笔者选取了河北下花园地区上青白口系下马岭组低成熟海相页岩样品设计高温高压生烃模拟实验, 同时进行四川盆地五峰—龙马溪组海相

页岩样品扫描电镜分析。厘清了海相页岩原油裂解生气的成熟度下限, 阐明了高演化阶段有机质形态与孔隙结构特征参数演化规律, 提出了“生一储”耦合演化模式, 阐明了“生一储”耦合演化对页岩气富集收藏的作用效应。

## 1 地质背景

四川盆地位于上扬子地台西北部, 盆地外缘被多条褶皱带所包围, 东北方向发育米仓山—大巴山断裂带, 东南方向发育湘黔鄂断裂带, 西北方向龙门山断裂带向盆内不断挤压, 西南方向发育峨眉山—凉山构造带(图 1a)。四川盆地经历了多期次构造演化, 海西期、印支晚期—燕山早期为两次缓抬升构造阶段, 喜马拉雅早期受到太平洋板块和印度洋板块的双向挤压作用盆地整体开始快速隆升至地表, 形成了现今隆凹相间的构造格局<sup>[13-14]</sup>。盆地内发育下寒武统牛蹄塘组和上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组两套海相页岩层系, 其中五峰—龙马溪组页岩在盆内及周缘地区广泛发育, 层厚 50~200 m, 埋藏深度普遍达 3000 m 以上, 在部分地区如泸州可达 5000 m。页岩岩性以硅质页岩、炭质页岩、钙质页岩为主, 上部发育少量粉砂质泥岩、泥质粉砂岩、泥晶灰岩夹层, 笔石、有孔虫、腕足类等古生物化石丰富。龙马溪组底部为深水陆棚沉积, 古生产力水平较高, 盆内水体滞留缺氧, 具有良好的有机质富集保存条件<sup>[15-16]</sup>。

## 2 样品与分析

五峰—龙马溪组页岩样品取自于中石油西南油气田分公司 Z202、Y202、L204、H201 四口页岩气井, 样品分布层段集中于龙马溪组下部龙—亚段, 密闭取芯。页岩有机碳含量分布在 1.3%~6.1%, 等效镜质体反射率分布在 2.35%~3.6%, 干酪根类型为 I 型和 II<sub>1</sub> 型, 主要矿物成分为石英和黏土矿物(表 1)。

实验所用下马岭组海相页岩样品采自河北省张家口市下花园地区赵家山剖面露头, 经实测下马岭组页岩 TOC=5.30%,  $R_o=0.47%$ , 有机质类型为 II<sub>1</sub> 型, 页岩矿物成分主要为石英和黏土矿物, 石英含量 60% 以上<sup>[17]</sup>, 经与龙马溪组页岩详细对比后(表 1), 认为其具有与龙马溪组页岩大致相似的地质地化特征, 可用于模拟龙马溪组海相页岩的生烃演化过程。岩石残留烃  $S_1$  为  $0.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 热解烃  $S_2$  为  $23.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 氢指数  $HI$  为  $450.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 生烃潜力良好。

高温高压生烃热模拟实验在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心测试完成, 实验所用仪器为 LTYSMNY-1 型流体岩石相互作用模拟仪。实验设置 300°C、350°C、400°C、450°C、500°C、550°C 六个温度点, 在 90 分钟内快速升温至预设温度点, 之后恒温 48 h。实验为半开放体系, 各温度点对应的埋深、静岩压力、流体压力等基本参数如表 2 所示。实验主要操作流程如下: 将 50 g 页岩样品制成直径小于 2.5 cm 的小块装入样品室, 四周以粉末填充,

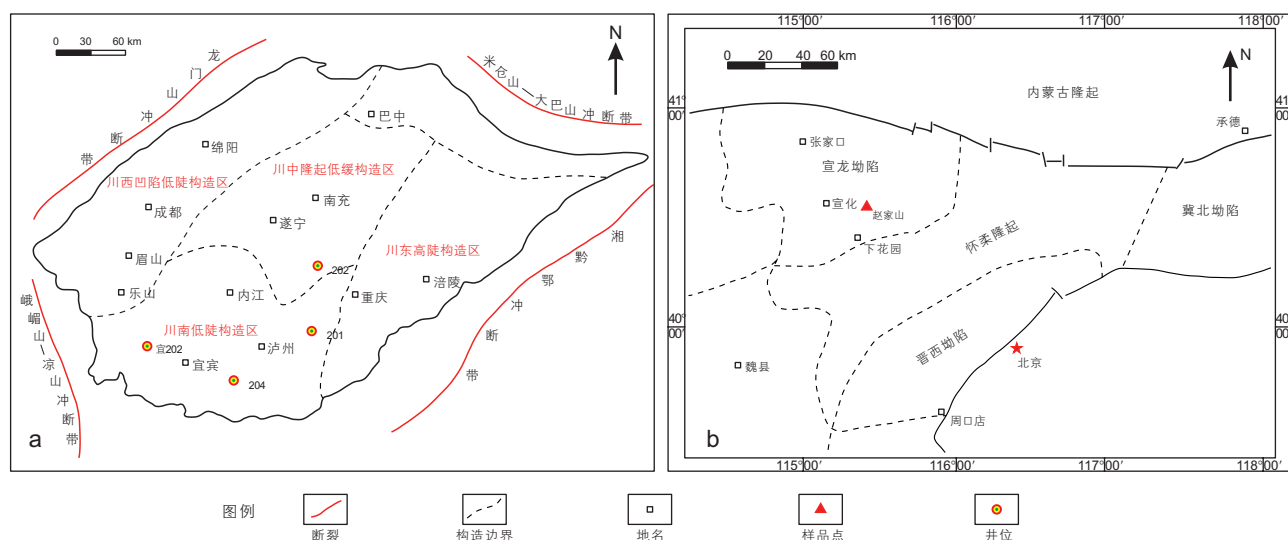


图 1 四川盆地构造图(a)和下马岭组页岩采样位置图(b)

Fig. 1 Tectonic map of Sichuan Basin (a) and sampling position of the Xiamaling shale (b)

轻微压实；将封装好样品的反应釜在箱体内存装完成；对实验系统施以 50 Mpa 的流体压力以检查装置的密封性，观察压力指示器变化，如基本稳定则指示当前系统密闭性能良好可进行下一步操作；系统抽真空；打开升温程序，待温度上升至指定温度点，缓慢施加流体压力；实验恒温结束后，打开排液阀门，用排水法收集实验生成气体，并记录气体量；用二氯甲烷清洗附着在管道内壁的轻烃，在气液分离器中回收作为排出油，详细实验流程参见 Sun<sup>[18]</sup> 和 Song<sup>[19]</sup> 的相关研究；实验残留的固体残渣回收进行镜质体反射率测试。

扫描电镜分析 (SEM) 在中国科学院地质与地球物理研究所 ZEISS 型 SEM 上完成，仪器分辨率 200 nm。样品表面经砂纸均匀打磨后，置于抛光仪中，用设置好工作参数的氩离子束轰击样品表面完成抛光；抛光好的样品进行镀金处理，然后用导电胶固定于样品台，在场发射环境下进行观察。

Image J 软件具有强大的二位图像采集、处理和分析能力，在页岩微观孔隙结构研究中广泛应用<sup>[20-22]</sup>。本研究中使用 Image J 软件分析扫描电镜图像以获取有机质孔等效圆直径、面孔率、周长面积比等孔隙结构特征参数。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 液态烃裂解生气时机的判定

镜质体发射率实测结果显示页岩在 300°C~550°C 各温度点下达到的成熟度  $R_o$  分别为 0.6%、1.3%、

2.1%、2.9%、3.4%、3.9% (图 2c)。

生烃模拟实验质量产率显示：在温度处于 300°C~350°C 时，气态烃产率处于较低值，排出油产率快速升高，至 350°C 达到峰值；在 350°C~470°C ( $R_o$ : 1.2%~3.2%) 区间内，气态烃产率迅速增大，最高产率达约 300mg/g TOC；其中，在 350°C~400°C ( $R_o$ : 1.2%~2.2%) 排出油产率快速下降，400°C~470°C ( $R_o$ : 2.2%~3.2%) 排出油产率缓慢增加；温度高于 470°C 时，烃气产率缓慢下降 (图 2a)，430°C~500°C 烃气产率处于相对高值，约达到最大产率的 50%~100%，判定为烃气产率高峰期。

甲烷与  $C_{2-5}$  的烃气产率在不同温度区间变化规律不同。在低于 400°C 区间，相比甲烷，重烃气增长较快，主要源于在原油裂解生气初期，液态烃主要发生链变短链的反应，以生成湿气为主；温度高于 400°C 以后，甲烷产率迅速增加， $C_{2-5}$  先缓慢增加后降低，温度升高提高了体系能量，发生重烃气裂解成甲烷的反应，甲烷产率快速增加。

油型气与煤型气混合，同型不同源或同源不同期气体混合常引起气体碳同位素倒转<sup>[23]</sup>，以 I 型有机质为主的海相页岩气中碳同位素倒转主要为同源不同期次混合形成。模拟实验气体碳同位素分析结果显示 300°C、350°C 气体呈  $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_1$  的正碳同位素序列特征，400°C 以后气体碳同位素出现  $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$  的负碳序列特征 (图 2d)，海相页岩气碳同位素倒转可能为早期干酪根气与原油裂解气混合形成，指示 350°C~400°C ( $R_o$ : 1.2%~2.0%) 开始出现原油裂解生气。

赵文智等提出有机质演化过程中存在干酪根与液

表 1 下马岭组与龙马溪组页岩地质地化特征对比

Table 1 Comparison of geological and geochemical characteristics of Xiamaling shale and Longmaxi shale

页岩	TOC/%	$R_o$ /%	干酪根类型	矿物组成
下马岭组	5.30	0.47	II <sub>1</sub> 型	石英和黏土矿物为主
龙马溪组	1.3~6.1	2.0~3.6	I 型和 II <sub>1</sub> 型	石英和黏土矿物为主

表 2 高温高压生烃热模拟实验基本参数

Table 1 Parameters setting of hydrocarbon-generation simulation experiment under high-temperature and high-pressure

样品号	温度点/°C	质量/g	密度/g·cm <sup>-3</sup>	古埋深/m	静岩压力/MPa	流体压力/MPa
ZJS2-2	300	53.3	2.6	2000	5.0	15.0
ZJS2-2	350	51.5	2.6	3000	5.0	17.5
ZJS2-2	400	52.0	2.6	3800	5.0	20.0
ZJS2-2	450	51.6	2.6	4500	5.0	22.5
ZJS2-2	500	52.3	2.6	5200	5.0	25.0
ZJS2-2	550	41.8	2.6	5800	5.0	30.0

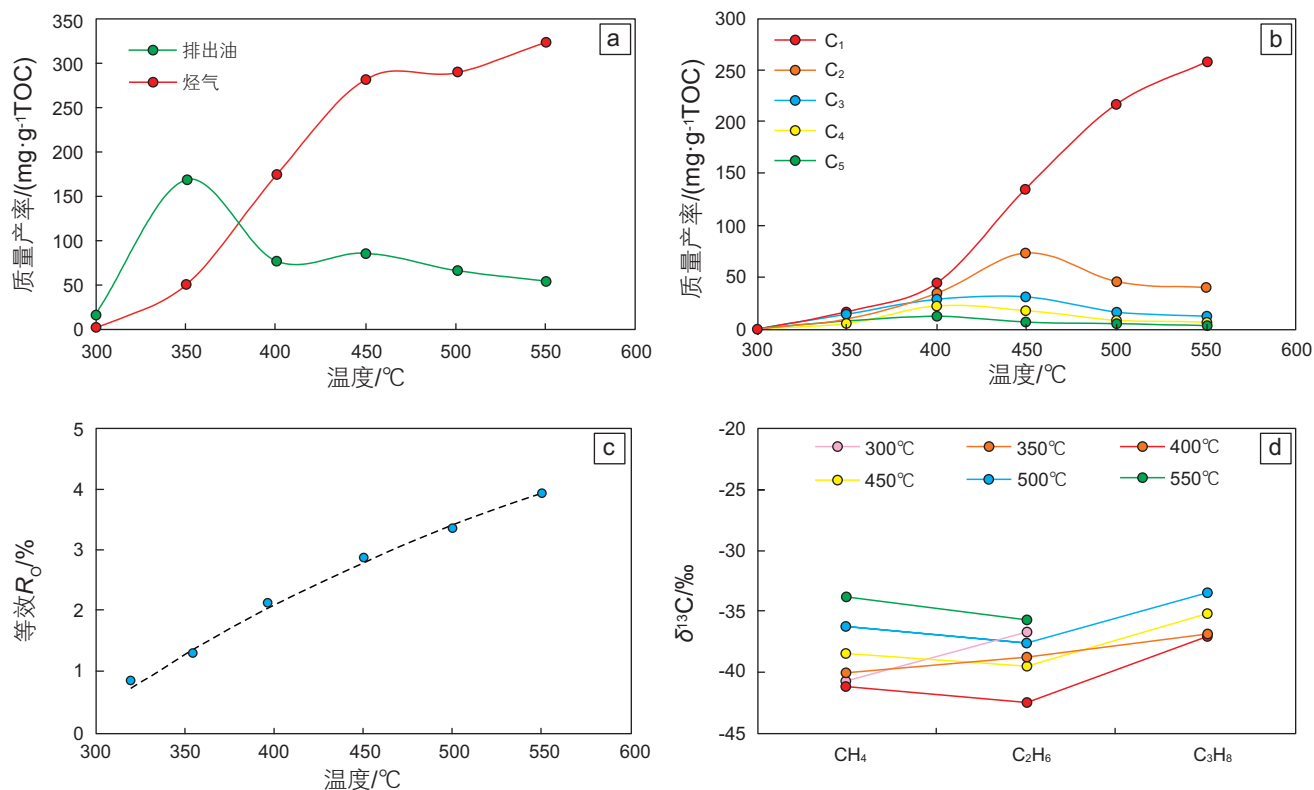


图2 下马岭组泥页岩生烃模拟实验质量产率变化及气体碳同位素。(a) 排出油和烃气质量产率; (b) 甲烷~戊烷质量产率; (c) 等效 $R_o$ 与温度关系; (d) 气体碳同位素特征

Fig. 2 Plots of productivity per gram V.S. temperature and gas carbon isotope of the hydrocarbon-generation simulation experiment of Xiamaling marine shale (a) mass productivity of oil and gas; (b) mass productivity of C<sub>1-5</sub>; (c) relationship between Equal-R<sub>o</sub> and temperature; (d) characteristics of gas carbon isotope

态烃等生气母质接替过程, I、II型干酪根主生气期 $R_o$ 为1.1%~2.6%,原油主生气期 $R_o$ 为1.5%~3.8%<sup>[4-5]</sup>。基于这种生气模式,结合上述烃气产率及碳同位素特征判定五峰—龙马溪组海相页岩原油裂解生气成熟度下限 $R_o$ 为1.5%,生气高峰期 $R_o$ 为2.5%~3.4%。

### 3.2 有机质形态演化

#### 3.2.1 原始有机质与迁移有机质划分

##### (1) 原始有机质

原始有机质为生烃演化过程中滞留在原地的原始干酪根,其常具有古生物外形,一般个体较大,呈圆状、椭圆或规则长条状,其边缘与无机矿物紧密接触,少见边缘收缩缝(图3a)。原始有机质内部孔隙发育程度低,一般主要发育少量微孔,孔隙呈圆状,有机质内部也可见到密集海绵状孔隙。原始干酪根有机质在生烃演化各阶段皆可见到,反映了在页岩气成气各个阶段干酪根降解气均有贡献。

##### (2) 迁移有机质

迁移有机质为干酪根降解生气阶段生成的液态烃

产物运移充注于残余的粒间孔、粒内孔而形成,俗称“焦沥青”<sup>[24-26]</sup>。迁移有机质相较于原始干酪根面积较小,常分散充注于页岩无机孔隙内,具有不规则外形,依据充注的储集空间外形而呈现不同的形态,可充填于微裂缝中呈长条状,充填于黏土矿物层间孔中呈层状,充填于无机矿物粒间孔呈弯曲条带状(图3b)。迁移有机质外缘常具有向外延伸的细小“末梢”,推测为无机矿物受压实作用形成的微裂缝被充填形成。迁移有机质内部有机质孔较为发育,孔径较大,一般为中宏孔,微孔也有发育,孔隙多为次圆状至椭圆状,连通性较好,部分可见大孔内包裹小孔的情形出现。

#### 3.2.2 生烃演化下有机质发育差异

有机质生烃演化过程中干酪根降解气与原油裂解生气在生气时机上构成接力过程,对应于生气母质变化,不同演化阶段五峰—龙马溪组页岩微观有机质发育特征必然存在差异。

基于SEM图像中有机质定性识别发现,较低成熟度阶段,有机质主要以团块状干酪根存在,面积较大,直径可达2~10 μm,主要分布在矿物颗粒边缘;较高

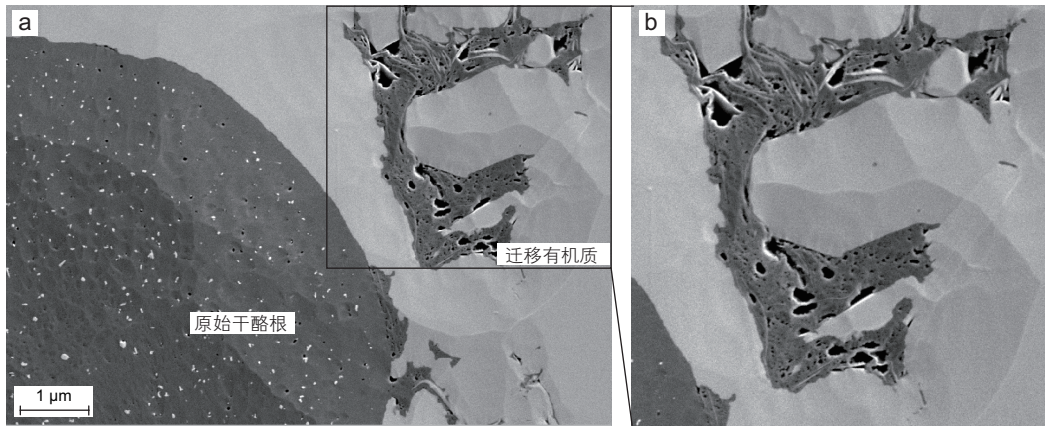


图3 五峰—龙马溪组页岩中原始干酪根和迁移有机质形态。(a)H201井,  $R_o=3.33\%$ , 迁移有机质在干酪根周围发育; (b)迁移有机质局部放大图

Fig. 3 Original kerogen and migrated organic matter developed in the Wufeng-Longmaxi shale (a: H201,  $R_o=3.33\%$ , migrated organic matter developed around original kerogen; b: Partial enlarged of migrated organic matter)

成熟度阶段, 多见条状弯曲有机质, 长宽比大, 少数长条状有机质周围可见团块状有机质。

对于原始干酪根与迁移有机质相对发育程度, 本研究采用了一个统计学参数 $K$ 进行定量表征, 计算如下:

$$K = N_{\text{迁移有机质}} / N_{\text{总有机质}} \quad (1)$$

式中,  $N_{\text{迁移有机质}}$ 为SEM切片中迁移有机质数量;  $N_{\text{总有机质}}$ 为SEM下统计的总有机质数量。

五峰—龙马溪组页岩统计的 $K$ 值随 $R_o$ 变化如图4所示,  $K$ 值整体上呈现随 $R_o$ 增大逐渐增大的变化趋势, 在较低成熟度( $R_o < 2.5\%$ ), 迁移有机质占比约为10%; 成熟度较高( $R_o$ 介于2.5%~3.0%)时, 迁移有机质所占比例明显升高, 达到40%~60%左右; 至 $R_o > 3.0\%$ 阶段, 迁移有机质占比进一步升高, 进而稳定在一个峰值, 约在80%~90%。

$K$ 值的演化与干酪根和液态烃接力生气规律相吻合, 随着成熟度升高, 五峰—龙马溪组海相页岩原始有机质在总有机质中数量占比不断减小, 迁移有机质数量占比不断增大, 迁移液态烃成为主要的成气母质。

### 3.3 孔隙演化

基于Loucks<sup>[27]</sup>的页岩孔隙类型划分方案, 在五峰—龙马溪组页岩中共识别出无机矿物粒间孔、粒内孔、黄铁矿晶间孔、有机质孔等四类孔隙(图5)。为对微观孔隙结构特征进行定量表征, 采用Image J软件对SEM图像进行提取处理, 定量统计了有机无机孔等效圆直径(ECD)、有机质面孔率、周长面积比(POA)

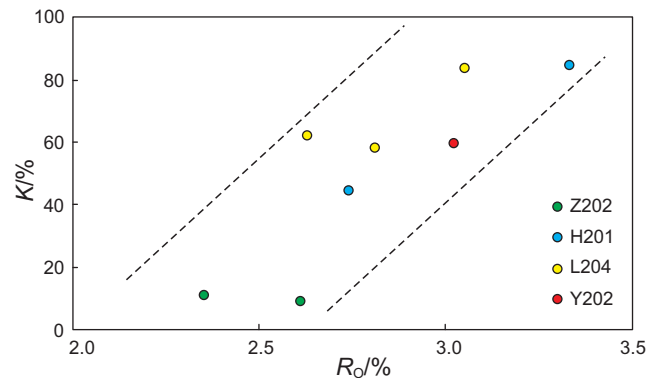


图4 川南地区五峰—龙马溪组页岩 $K$ 值与 $R_o$ 关系图

Fig. 4 Plots of statistical  $K$  value V.S.  $R_o$  of Wufeng-Longmaxi shale of southern Sichuan Basin

等孔隙结构特征参数。

#### 3.3.1 粒间孔

粒间孔是指位于页岩矿物颗粒或矿物晶体之间的孔隙, 多为原生孔隙, 与矿物颗粒大小、分布和沉积建造关系密切<sup>[28-29]</sup>。四川盆地五峰—龙马溪组页岩粒间孔较为发育, 其中矿物颗粒粒间孔、黏土矿物层间孔、黄铁矿晶间孔为常见的粒间孔类型。颗粒间孔多分布在矿物颗粒周缘, 或矿物颗粒接触处, 此类孔隙成因一般为沉积期矿物颗粒之间不紧密堆积后期受到不均匀压实作用引起, 颗粒粒间孔在低成熟阶段较为常见。黏土矿物层间孔主要为黏土矿物形成类似卡片支撑的絮状物孔隙<sup>[30]</sup>, 在低成熟度阶段, 提供了主要的孔隙空间, 随热演化程度升高, 逐渐被有机质充填, 多形成有机质与黏土矿物相互交织的组合体结构。五峰—龙马溪组海相页岩内黄铁矿晶间孔常被有机质

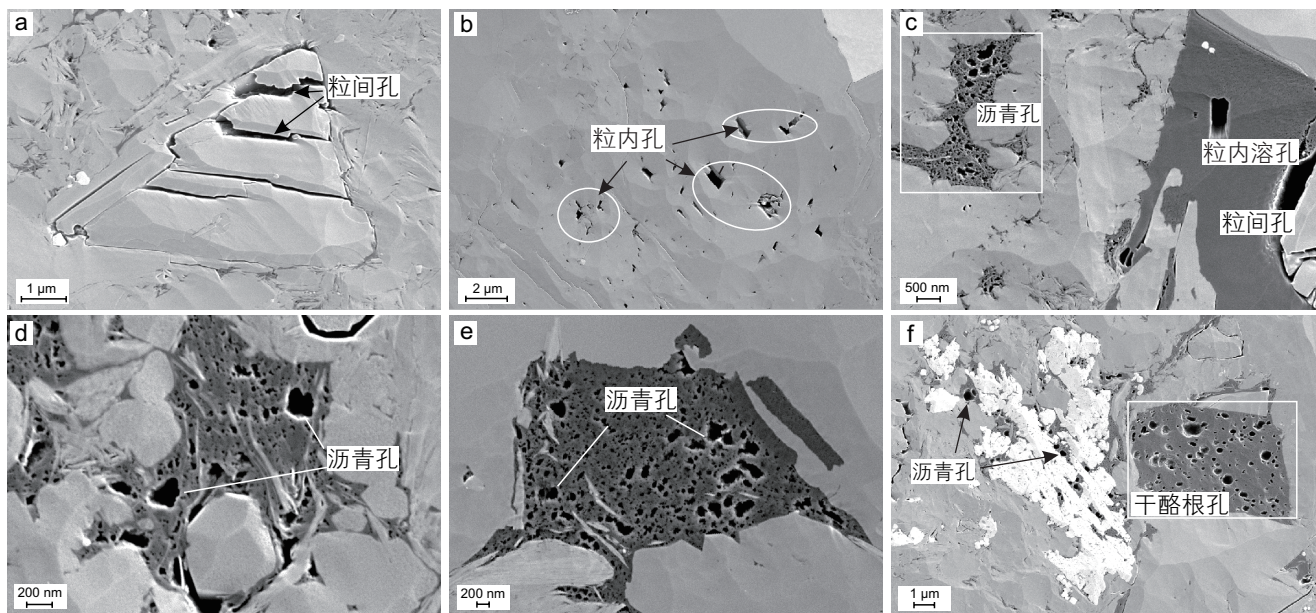


图5 五峰—龙马溪组海相页岩发育孔隙类型。(a) L204井,  $R_o=2.63\%$ , 粒间孔; (b) Y202井,  $R_o=3.68\%$ , 粒内孔未充填; (c) L204井,  $R_o=3.05\%$ , 迁移有机质内发育沥青孔; (d) H201井,  $R_o=3.33\%$ , 有机质内发育较多沥青孔; (e) L204井,  $R_o=2.81\%$ , 沥青孔; (f) L204井,  $R_o=2.63\%$ , 团块状有机质内发育干酪根孔

Fig. 5 Developed pore types of Wufeng-Longmaxi marine shale (a: L204,  $R_o=2.63\%$ , intergranular pore; b: Y202,  $R_o=3.68\%$ , intragranular pore not filled; c: L204,  $R_o=3.05\%$ , asphalt pore developed at migrated organic matter; d: H201,  $R_o=3.33\%$ , asphalt pore; e: L204,  $R_o=2.81\%$ , asphalt pore; f: L204,  $R_o=2.63\%$ , kerogen pore developed at massive organic matter)

充填。

### 3.3.2 粒内孔

粒内孔是指分布于页岩矿物颗粒或矿物晶体内部的孔隙,多为后期交代溶蚀作用形成的次生孔隙,少部分为原生孔隙<sup>[29]</sup>。四川盆地五峰—龙马溪组页岩粒内孔主要包括碳酸盐岩矿物粒内溶孔。粒内孔仅在少数碳酸盐含量高的样品中可见,孔隙为圆状或次圆状,孔径较小,一般分布在0.1~1 μm,孔隙基本为孤立状,连通性差。

### 3.3.3 有机质孔

以赋载体为划分标准,海相页岩有机质孔分为原始干酪根孔和焦沥青孔。结合下马岭组页岩低成熟—成熟阶段有机质孔(图6)与高一过成熟阶段五峰—龙马溪组页岩有机质孔孔隙特殊参数联合分析,显示生烃作用下干酪根孔与沥青孔具有不同的演化特征。

#### (1) 原始干酪根孔

原始干酪根孔为发育于原始有机质内部、干酪根降解生气形成的次生孔隙。海相页岩原始干酪根孔在不同有机质内发育程度具有不均一性,既可见到密集分布海绵孔,也可见零星分布的单微孔。

海相页岩孔径分布、孔隙形态随生烃进行具有明显的演变规律。在演化早期( $R_o < 1.25\%$ ),等效圆直径

分布在5~50 nm,主流直径分布在5~10 nm,孔径较小,孔隙周长面积比小,指示孔隙为圆形;成熟度增大至1.25%~2.15%,孔隙等效圆直径有所增大,中宏孔数量增多; $R_o$ 介于2.15%~3.3%时,随成熟度增加,干酪根孔等效圆直径先增加后减小,孔径在 $R_o$ 为2.8%左右达到最大,之后伴随着干酪根生烃能力减弱孔隙发育程度变小;整个生烃过程中( $R_o$ 介于1.2%~3.3%),干酪根孔周长面积比基本保持增大的趋势(图7),说明干酪根生烃演化过程中,孔隙形状由规则圆状逐渐转为不规则椭圆状。

#### (2) 焦沥青孔

焦沥青孔以干气窗阶段生成的液态烃为赋载体,形成于原油裂解生气过程中,为次生孔隙,形状多样,常见有气泡状、狭长不规则状、椭圆状等<sup>[30-31]</sup>。气泡状焦沥青孔为干气窗阶段生成的烃气向外释放排出形成<sup>[32-33]</sup>,一般在有机质上均匀分布,孔隙之间相互孤立,连通性差;其他不规则有机质孔为生烃演化过程中伴生的有机酸溶蚀有机质所形成<sup>[34]</sup>,此类孔隙常具有较大孔径,孔隙连通性一般较好,常见于高成熟热演化阶段。

成熟度较低时( $R_o < 2.1\%$ )迁移有机质上焦沥青孔基本不发育;在 $R_o$ 介于2.1%~2.8%时,沥青孔等效圆直径明显增大,分布区间由0~25 nm增至10~100 nm,

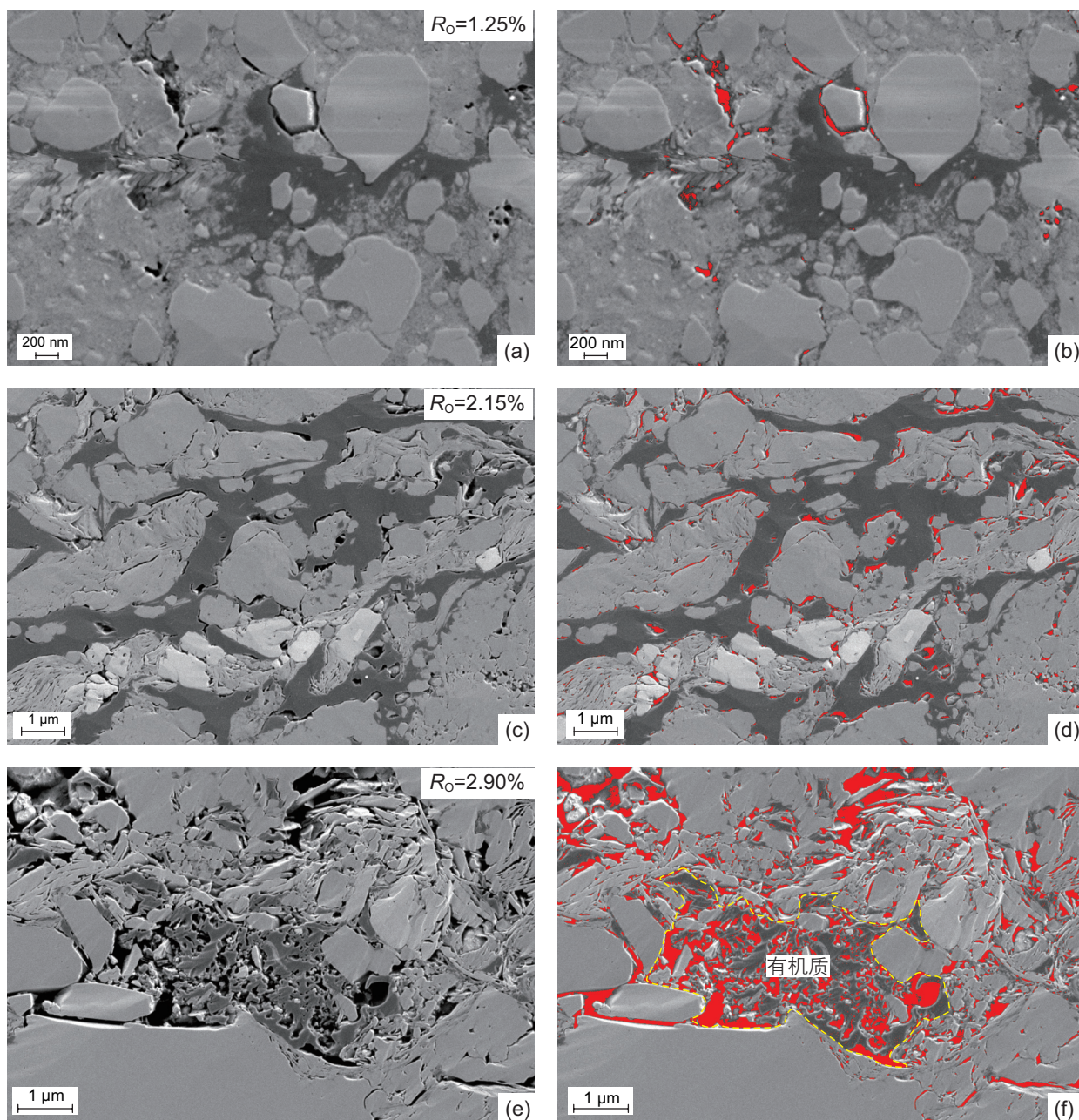


图6 下马岭页岩扫描电镜孔隙统计示意图(a, c, e为不同成熟度页岩SEM图像, b, d, f分别为对应的孔隙提取示意图)

Fig. 6 Schematic diagram of pore statistics of Xiamaling shale(Fig. a, c, e are SEM images of shale with different  $R_o$ , Fig. b, d, f are the corresponding pore extraction diagrams respectively)

微孔逐渐发育为中孔;  $R_o$  介于 2.8%~3.3% 时, 这一区间处于液态烃生气高峰期, 等效圆直径(ECD)分布在 10~200 nm, 明显大于  $R_o < 2.8%$  阶段, ECD 指示孔径先增大后减小,  $R_o$  处于 3.0% 附近为孔径变化拐点, 其附近 ECD 分布范围可增至 25~200 nm, 宏孔数量明显增多, 拐点之后, ECD 减小至 10~75 nm, 孔隙发育程度有所减弱(图 8)。沥青孔周长面积比整体上随成熟度升高而增大, 显示孔隙形态逐渐趋于椭圆状, 为生烃和压实共同作用的结果, 孔隙发育程度增加导致

中微孔被宏孔所合并, 同时压实作用增加使早期孔隙形变。

### 3.4 海相页岩生—储耦合演化模式

Tissot 经典的油气生成模式提出了油气生成的宏观作用机理<sup>[35]</sup>, 本研究在前人对生烃阶段划分基础上<sup>[35,36]</sup>, 从微观角度出发, 提出了一种有机质与有机质孔耦合演化模式(图 9):

(1) 未成熟阶段 ( $R_o < 0.5%$ )



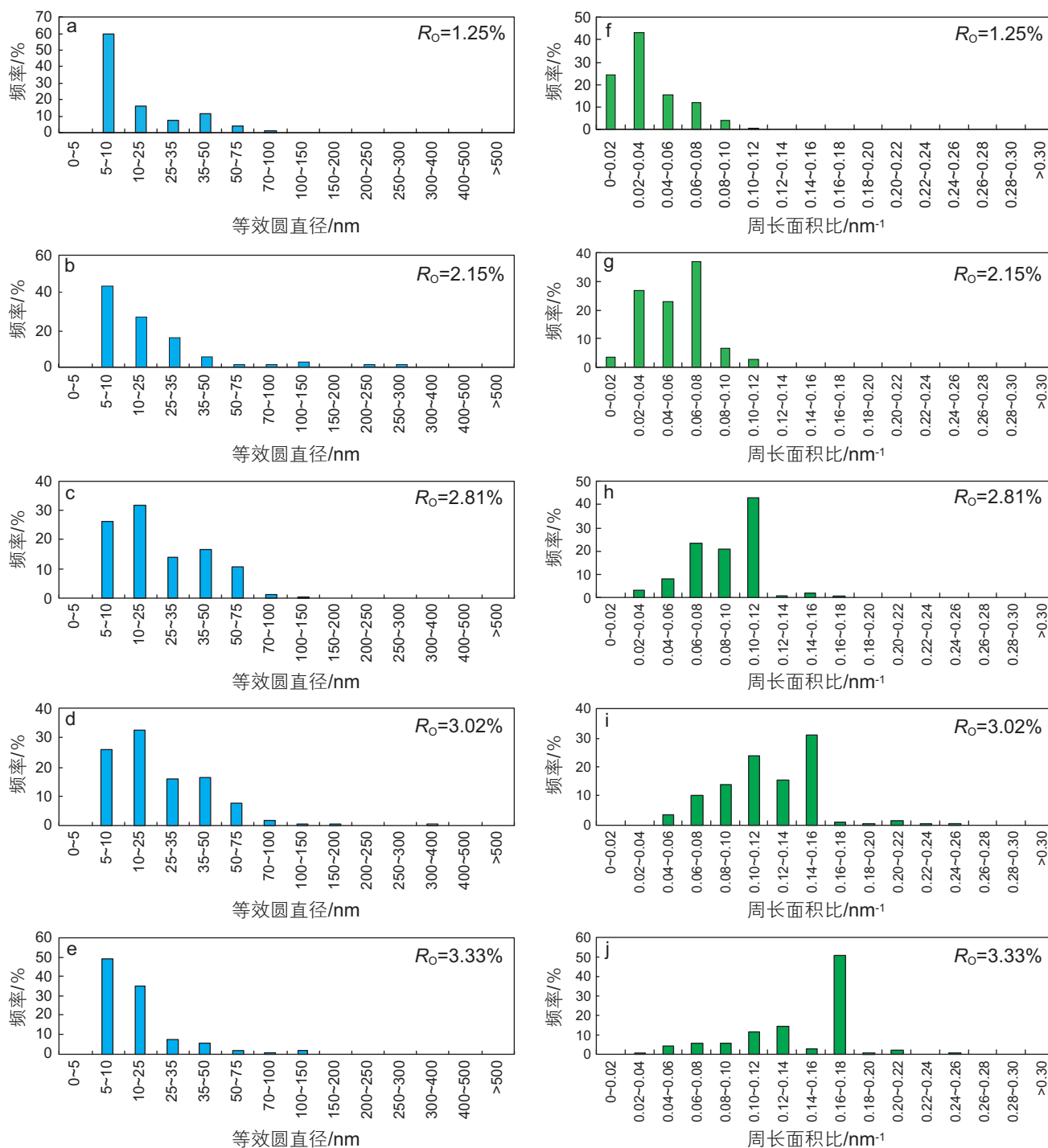


图7 典型海相页岩原始干酪根孔等效圆直径与周长面积比随热演化程度变化(a, b, f, g统计自下马岭组页岩样品; c, d, e, h, i, j统计自五峰—龙马溪组页岩样品)

Fig. 7 Evolution of ECD and POA of original kerogen pore with  $R_o$  of typical marine shale(Fig. a, b, f, g are calculated from Xiamaling shale and Fig. c, d, e, h, i, are calculated from Wufeng-Longmaxi shale)

未成熟阶段,页岩埋藏深度小于500 m,温度压力达不到有机质发生降解的外界条件。在这一阶段,主要发生细菌生物还原作用生成生物气及少量的未熟油,粒间孔和黏土矿物层间孔较为发育,未见有机质孔。

## (2) 低成熟—成熟阶段( $R_o$ 介于0.5%~2.0%)

低成熟—成熟阶段,页岩埋藏深度浅,成岩压实作用较弱,地层温度压力适中,原始干酪根开始降解生烃,内部干酪根孔开始发育,以中微孔为主。在此阶段,原始干酪根占主体,有机质形态为团块状,随

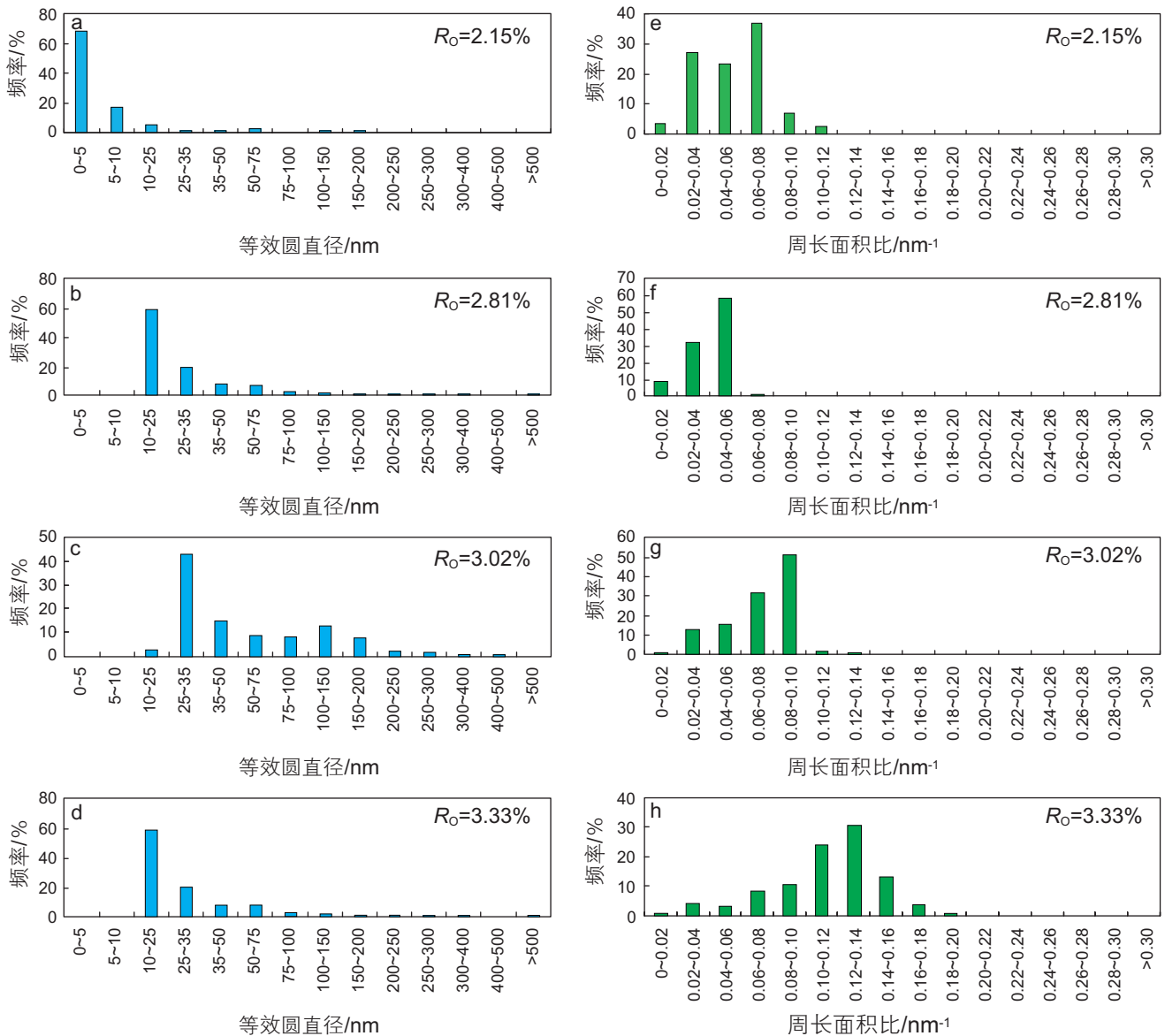


图 8 典型海相页岩焦沥青孔等效圆直径、周长面积比随  $R_0$  演变(a, e 统计自下马岭组页岩样品, b, c, d, f, g, h 统计自五峰—龙马溪组页岩样品)

Fig. 8 Evolution of ECD and POA of migrated organic matter with  $R_0$  of typical marine shale(Fig. a, e are calculated from Xiamaling shale and Fig. b, c, d, f, g, h are calculated from Wufeng-Longmaxi shale)

着埋深增加, 成熟度升高, 原始干酪根在总有机质中占比逐渐减少, 迁移有机质逐渐增多; 干酪根孔孔径增大, 孔隙形态由圆状逐渐向椭圆状转变, 矿物粒间孔逐渐被充填。

### (3) 高一过成熟阶段 ( $R_0$ 介于 2.0%~3.5%)

高成熟阶段, 埋深增加至 2500 m 以上, 地层温度、压力进一步升高, 有机质由干酪根生气转为原油裂解生气为主, 迁移有机质在总有机质中数量占比逐渐上升, 最终稳定在 80%~90%, 有机质形态为不规则长条状, 长宽比大。焦沥青孔较干酪根孔更为发育, 焦沥青孔孔径显著增大, 以中宏孔为主, 孔隙形态趋

于椭圆状, 干酪根孔为中微孔为主, 发育程度较低。高成熟阶段高温高压环境加速了液态烃有机质大量裂解生气, 同时也加剧了有机质内部焦沥青孔的变形崩塌。由于成岩压实作用的加强, 孔隙内部流体压力不足以支撑孔隙上下边界地层压力, 部分孔径较小的中微孔孔隙形态由圆状、椭圆状转化为不规则长圆状, 孔径较大的宏孔部分发生坍塌, 与周围小孔相互连通, 形成了“大孔包含小孔”的特殊现象。页岩成熟度继续上升至 3.5% 以上时, 有机质发生炭化, 有机质孔大量减少甚至消失<sup>[37-38]</sup>。

海相页岩“生—储”耦合演化模式强调有机质与

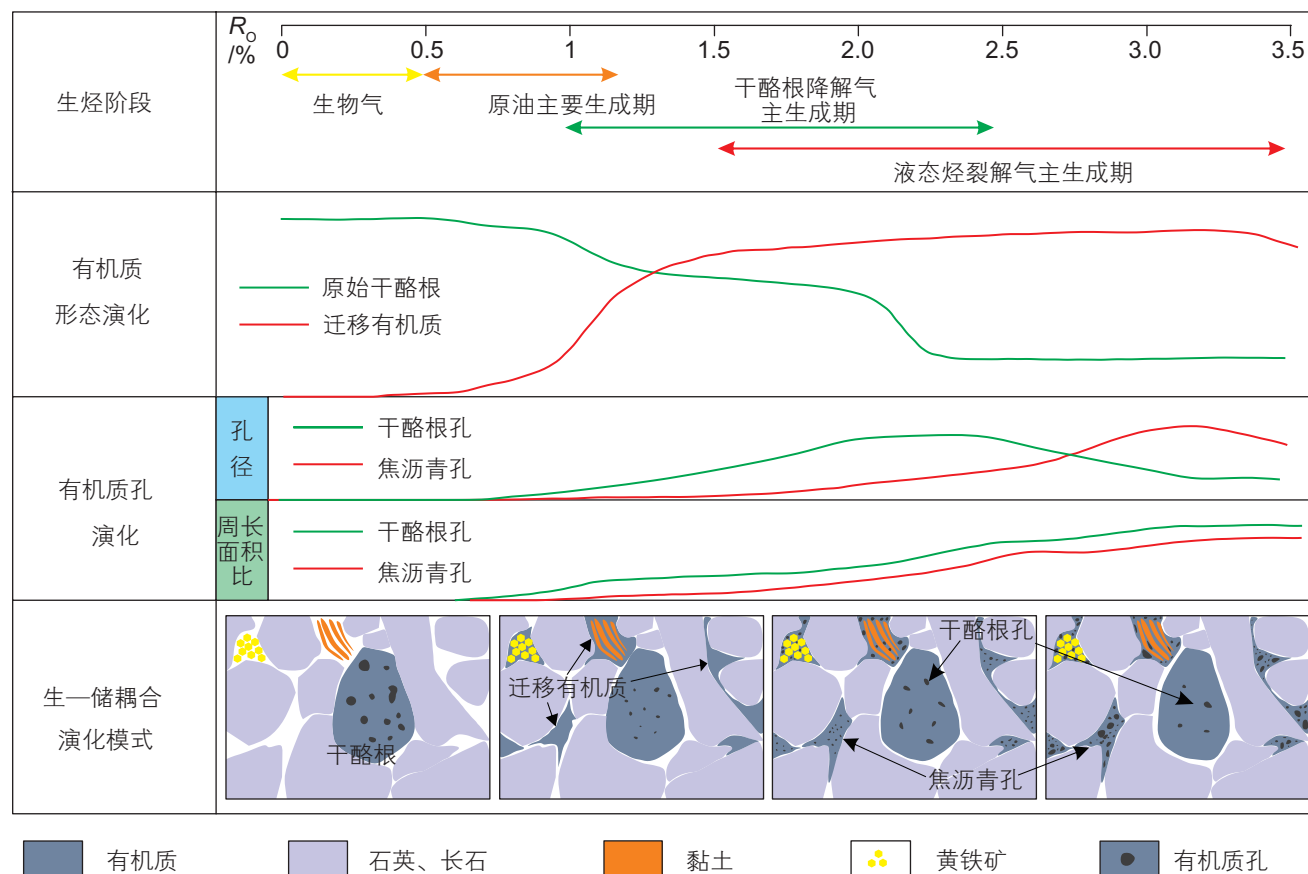


图9 五峰—龙马溪组海相页岩生—储耦合演化模式

Fig. 9 Evolution model of coupled organic matter and organic matter pore of Wufeng-Longmaxi marine shale

有机质孔在时空上的协同演化对页岩气富集成藏的效应。生烃作用早期干气窗阶段，原始干酪根有机质占主导地位，烃气产率低，干酪根内部较发育的溶蚀孔提供了主要储集空间，无机矿物粒间孔、黄铁矿晶间孔、黏土矿物层间孔残余，未被充填，为液态烃迁移充注提供空隙。生烃作用后期生湿气阶段，页岩有机质主要以迁移有机质形态赋存，烃气产率高，广泛赋存的迁移有机质为焦沥青孔提供了有利的孔隙载体，生气高峰期内大量发育的焦沥青孔为原油裂解气提供了充足的储集空间，迁移有机质与沥青孔的有效耦合保证了川南地区页岩气的富集。

## 4 结论

(1) 五峰—龙马溪组海相页岩原始干酪根与迁移

有机质分别在生烃早期与生烃晚期充当主要的生气母质，经烃气产率与气体碳同位素综合判定，确定原油裂解生气成熟度下限 $R_o=1.5\%$ ，生气高峰时期 $R_o$ 介于 $2.5\% \sim 3.4\%$ 。

(2) 五峰—龙马溪组海相页岩迁移有机质在总有机质中数量占比不断增大，原始干酪根不断减少；海相页岩焦沥青孔随演化程度升高孔隙发育程度升高，孔隙形态趋于不规则长圆状，等效圆直径指示孔径增大， $R_o$ 介于 $2.8\% \sim 3.5\%$ 为焦沥青孔发育最佳时期；干酪根孔随演化程度升高孔隙形态趋于椭圆状，孔径先增加后减小，孔隙发育期早于沥青孔。

(3) 有机质与有机质孔具有耦合演化效应，低成熟阶段，原始干酪根与干酪根孔耦合发育形成早期成藏有利期；高成熟阶段，原油大量裂解生气，焦沥青孔良好发育，迁移有机质与焦沥青孔耦合保证了晚期海相页岩气高效富集成藏。

## 参考文献

- [1] 郭旭升. 南海相页岩气“二元富集”规律——四川盆地及周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识[J]. 地质学报, 2014, 88(7):

- 1209–1218. [GUO X S. Rules of two-factor enrichment for marine shale gas in southern China——Understanding from the Longmaxi Formation shale gas in Sichuan Basin and its surrounding area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(7): 1209–1218.]
- [2] 翟刚毅, 王玉芳, 包书景, 等. 我国南方海相页岩气富集高产主控因素及前景预测[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2017, 42(7): 1057–1068. [ZHAI G Y, WANG Y F, BAO S J, et al. Major factors controlling the accumulation and high productivity of marine shale gas and prospect forecast in southern China[J]. *Earth Science*, 2017, 42(7): 1057–1068.]
- [3] 魏祥峰, 李宇平, 魏志红, 等. 保存条件对四川盆地及周缘海相页岩气富集高产的影响机制[J]. *石油实验地质*, 2017, 39(2): 147–153. [WEI X F, LI Y P, WEI Z H, et al. Effects of preservation conditions on enrichment and high yield of shale gas in Sichuan Basin and its periphery. *Petroleum Geology & Experiment*, 2017, 39(2): 147–153.]
- [4] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(2): 1–7. [ZHAO W Z, WANG Z Y, ZHANG S C, et al. Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration[J]. *Petroleum Exploration & Development*. 2005, 32(2): 1–7.]
- [5] 赵文智, 王兆云, 王红军, 等. 再论有机质“接力成气”的内涵与意义[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(2): 129–135. [ZHAO W Z, WANG Z Y, WANG H Y, et al. Further discussion on the connotation and significance of the natural gas relaying generation model from organic materials[J]. *Petroleum Exploration & Development*. 2011, 38(2): 129–135.]
- [6] 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 S T, ZHU R K, CUI J G, et al. Characteristics of lacustrine shale porosity evolution, Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration & Development*. 2015, 42(2): 167–176.]
- [7] 彭钰洁, 刘鹏, 吴佩津. 页岩有机质热演化过程中孔隙结构特征研究[J]. *特种油气藏*, 2018, 25(5): 141–145. [PENG Y J, LIU P, WU P J. Pore structure characterization of shale organic matter during thermal evolution[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2018, 25(5): 141–145.]
- [8] 李楚雄, 肖七林, 陈奇, 等. 页岩纳米级孔隙在有机质熟化过程中的演化特征及影响因素[J]. *石油实验地质*, 2019, 41(6): 901–909. [LI C X, XIAO Q L, CHEN Q, et al. Evolution characteristics and controls of shale nanopores during thermal maturation of organic matter[J]. *Petroleum Geology & Experiment*. 2019, 41(6): 901–909.]
- [9] WANG Y, LIU L F, ZHENG S S, et al. Full-scale pore structure and its controlling factors of the Wufeng-Longmaxi shale, southern Sichuan Basin, China: Implications for pore evolution of highly overmature marine shale[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 67: 134–146
- [10] WEI S L, HE S, PAN Z J, et al. Characteristics and evolution of pyrobitumen-hosted pores of the overmature Lower Cambrian Shuijingtuo Shale in the south of Huangling anticline, Yichang area, China: Evidence from FE-SEM petrography[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 116: 104303.
- [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] 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.
- [13] 郭正吾, 邓康龄, 韩永辉, 等. 四川盆地形成与演化[M]. 北京: 地质出版社, 1996. [GUO Z W, DENG K L, HAN Y H, et al. *Formation and evolution of Sichuan Basin*[M]. Beijing: Geological Press, 1996.]
- [14] 张金川, 聂海宽, 徐波, 等. 四川盆地页岩气成藏地质条件[J]. *天然气工业*, 2008, 28(2): 151–156. [ZHANG J C, NIE H K, XU B, Geological conditions of shale gas accumulation in Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(2): 151–156.]
- [15] 王玉满, 董大忠, 李新景, 等. 四川盆地及其周缘下志留统龙马溪组层序与沉积特征[J]. *天然气工业*, 2015, 35(3): 12–21. [WANG Y M, DONG D Z, LI X J, et al. Stratigraphic sequence and sedimentary characteristics of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. *Gas Industry*, 2015, 35(3): 12–21.]
- [16] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(6): 689–701. [ZOU C N, DONG D Z, WANG Y M, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects( I ) [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 689–701.]
- [17] 彭钰洁. 燕山地区下马岭组泥页岩孔隙结构特征研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017. [PENG Y J. Research on pore structure characteristics of shale in Xiamaling formation of Yanshan[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2017.]
- [18] SUN L, TUO J, ZHANG M, et al. Formation and development of the pore structure in Chang7 member oil-shale from Ordos Basin during organic matter evolution induced by hydrous pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, 158: 549–557.
- [19] SONG D J, TUO J C, ZHANG M F, et al. Hydrocarbon generation potential and evolution of pore characteristics of Mesoproterozoic shales in north China: Results from semi-closed pyrolysis experiments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 62: 171–183.
- [20] LI A, DING W, JIU K, et al. Investigation of the pore structures and fractal characteristics of marine shale reservoirs using NMR experiments and image analyses: A case study of the Lower Cambrian Niutitang Formation in northern Guizhou Province, South China[J].

- Marine and Petroleum Geology, 2018, 89: 530–540.
- [21] 余徐润, 周亮, 荆彦平, 等. Image Pro Plus 软件在小麦淀粉粒显微图像分析中的应用[J]. 电子显微学报, 2013, 32(4): 344–349. [YU X R, ZHOU L, JING Y P, et al. Application of image-pro plus in analysis of wheat starch granule microscopic image[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2013, 32(4): 344–349.]
- [22] 徐祖新, 郭少斌, 乔辉, 等. 页岩气储层孔隙结构分形特征研究[J]. 非常规油气, 2014, 1(2): 20–25. [XU Z X, GUO S B, QIAO H, et al. Research on fractal characteristics of micro pore structure for shale gas[J]. Unconventional Oil & Gas, 2014, 1(2): 20–25.]
- [23] DAI J X, XIA X Y, QIN S F, et al. Origins of partially reversed alkane  $\delta^{13}\text{C}$  values for biogenic gases in China[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 405–411.
- [24] LOUCKS R G, REED R M. Distinguishing organic matter pores associated with depositional organic matter versus migrated organic matter[J]. 2015, AAPG Convention & Exhibition.
- [25] 胡宗全, 杜伟, 彭勇民, 等. 页岩微观孔隙特征及源—储关系——以川东南地区五峰组—龙马溪组为例[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(6): 1001–1008. [HU Z Q, DU W, PENG Y M, et al. Microscopic pore characteristics and the source-reservoir relationship of shale—A case study from the Wufeng and Longmaxi Formations in Southeast Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(6): 1001–1008.]
- [26] 赵建华, 金之钧, 金振奎, 等. 岩石学方法区分页岩中有机质类型[J]. 石油实验地质, 2016, 38(4): 514–527. [ZHAO J H, JIN Z J, JIN Z K, et al. Petrographic methods to distinguish organic matter type in shale[J]. 2016, 38(4): 514–527.]
- [27] 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.
- [28] DESBOIS G, URAI J L, KUKLA P A. Morphology of the pore space in claystones: evidence from BIB/FIB ion beam sectioning and cryo-SEM observations[J]. Earth Discussions, 2009, 4(1): 1–19.
- [29] 伍岳, 樊太亮, 蒋恕, 等. 海相页岩储层微观孔隙体系表征技术及分类方案[J]. 地质科技情报, 2014, 33(4): 91–97. [WU Y, FAN T L, JIANG S, et al. Characterizing techniques and classification methods for microscope pore system in marine shale reservoir[J]. Geological Science and Technology Information, 2014, 33(4): 91–97.]
- [30] 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 Y Q, CAI X, ZHANG P X, et al. Pore characteristics and evolution of Wufeng–Longmaxi Fms shale gas reservoirs in the basin-margin transition zone of S.E. Chongqing[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(12): 15–25.]
- [31] 王朋飞, 姜振学, 吕鹏, 等. 重庆周缘下志留统龙马溪组和下寒武统牛蹄塘组页岩有机质孔隙发育及演化特征[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(7): 997–1008. [WANG P F, JIANG Z X, LU P, et al. Organic matter pores and evolution characteristics of shales in the lower Silurian Longmaxi Formation and the lower Cambrian Niutitang Formation in periphery of Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(7): 997–1008.]
- [32] YANG R, HE S, YI J Z, et al. Wufeng-Longmaxi shale from Jiaoshiha area, Sichuan Basin: investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016 (70): 27–45.
- [33] KO L T, RUPPEL S C, LOUCKS R T, et al. Pore-types and pore-network evolution in Upper Devonian-Lower Mississippian Woodford and Mississippian Barnett mudstones: insights from laboratory thermal maturation and organic petrology[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 190(1): 3–28.
- [34] SHI M, YU B S, ZHANG J C, et al. Evolution of organic pores in marine shale undergoing thermocompression: a simulation experiment using hydrocarbon generation and expulsion[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 59: 406–413.
- [35] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence[M]. New York: Springer, 1984: 223.
- [36] Huang D F. Advances in hydrocarbon generation theory ( I ): Generation and evolution model for immature oils and hydrocarbon[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999, 22(1–3): 121–130.
- [37] 赵文韬, 荆铁亚, 熊鑫, 等. 海相页岩有机质石墨化特征研究: 以渝东南地区牛蹄塘组为例[J]. 地质科技情报, 2018, 37(2): 183–191. [ZHAO W T, JING T Y, XIONG X, et al. Graphitization characteristics of organic matters in marine-facies shales[J]. Geological Science and Technology Information, 2018, 37(2): 183–191.]
- [38] 王玉满, 李新景, 陈波, 等. 海相页岩有机质炭化的热成熟度下限及勘探风险[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3): 385–395. [WANG Y M, LI X J, CHEN B, et al. Lower limit of thermal maturity for the carbonization of organic matter in marine shale and its exploration risk[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 385–395.]