

# 松辽盆地白垩系陆相页岩孔隙演化过程研究

李灿星<sup>1,2</sup>, 刘冬冬<sup>1,2\*</sup>, 肖磊<sup>1,2</sup>, 姜振学<sup>1,2</sup>, 李卓<sup>1,2</sup>, 郭靖<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, liudd@cup.edu.cn

收稿日期: 2020-11-11

国家科技重大专项(2016ZX05034-001)资助

**摘要** 页岩的孔隙结构决定了页岩储层的储集能力, 因此, 研究页岩孔隙演化过程对于揭示页岩气富集机理具有重要意义。前人针对海相页岩的孔隙演化过程已经开展了系统的研究工作, 但对于陆相页岩的孔隙演化过程研究相对较少。本文以松辽盆地青山口组低成熟陆相页岩(镜质体反射率  $R_o=0.65\%$ )为研究对象, 通过热模拟实验, 结合气体吸附、高压压汞(mercury intrusion capillary pressure, MICP)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)等实验数据, 对松辽盆地青山口组陆相页岩孔隙结构演化过程进行了系统分析, 并建立了陆相页岩孔隙演化模式。结果表明, 随着演化程度的升高, 页岩孔体积和比表面积经历了先增大后减小再增大的过程, 孔隙演化主要受控于有机质生烃和黏土矿物转化。当  $0.65\% < R_o \leq 0.86\%$  时, 干酪根缓慢生烃, 结合有机酸溶蚀, 形成部分有机质孔隙, 页岩孔体积和比表面积少量增加; 当  $0.86\% < R_o \leq 1.18\%$  时, 蒙脱石脱水和新孔隙形成会造成孔体积和比表面积增加, 但此阶段干酪根开始大量生油, 生成的液态烃和沥青会充填部分原始孔隙, 使得页岩孔体积和比表面积减小; 当  $1.18\% < R_o \leq 1.86\%$  时, 成熟—高成熟阶段干酪根仍在继续生油, 但生油速率开始降低, 同时干酪根开始热解生气, 形成部分气泡孔, 且气孔随演化程度增加进一步增大, 且该时期 I/S(伊蒙混层)中的蒙脱石向伊利石转化, 三种作用促使微孔、中孔和宏孔的孔体积和比表面积增加; 当  $R_o > 2.15\%$  时, 干酪根生油停止, 生成的液态烃开始裂解生气, 形成大量气泡孔, 后期气孔进一步增大, 出现孔隙融合现象, 同时 I/S 中蒙脱石向伊利石转化, 共同导致孔体积和孔比表面积大幅增加。

**关键词** 松辽盆地; 青山口组; 页岩; 热模拟; 孔隙结构

## Research into pore evolution in Cretaceous continental shales in the Songliao Basin

LI Canxing<sup>1,2</sup>, LIU Dongdong<sup>1,2</sup>, XIAO Lei<sup>1,2</sup>, JIANG Zhenxue<sup>1,2</sup>, LI Zhuo<sup>1,2</sup>, GUO Jing<sup>1,2</sup>

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

2 Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

**Abstract** The pore structure of shale determines the storage capacity of shale reservoirs. Therefore, studying the pore evolution process of shale is of great significance in revealing the mechanism of shale gas enrichment. Previous systematic research work has been carried out on the pore evolution process of marine shale, but relatively little research has been done on the pore evolu-

引用格式: 李灿星, 刘冬冬, 肖磊, 姜振学, 李卓, 郭靖. 松辽盆地白垩系陆相页岩孔隙演化过程研究. 石油科学通报, 2021, 02: 181–195

LI Canxing, LIU Dongdong, XIAO Lei, JIANG Zhenxue, LI Zhuo, GUO Jing. Research into pore evolution in Cretaceous continental shales in the Songliao Basin. Petroleum Science Bulletin, 2021, 02: 181-195. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.02.015

tion process of continental shale. This paper takes the low-maturity ( $R_o=0.65\%$ ) continental shale of the Qingshankou Formation in the Songliao Basin as the research object. Through thermal simulation experiments, combined with gas adsorption, mercury intrusion capillary pressure (MICP), X-ray diffraction (XRD) and other analysis, the evolution process of the pore structure of the continental shale of the Qingshankou Formation in the Songliao Basin has been investigated. Systematic analysis, has established the pore evolution model of this continental shale. The results show that as the degree of evolution increases, the pore volume and specific surface area of shale undergoes a process of first increasing, then decreasing, and then increasing. The evolution of pores is mainly controlled by organic hydrocarbon generation and clay mineral conversion. When  $0.65\% < R_o \leq 0.86\%$ , kerogen slowly generates hydrocarbons and combined with organic acid dissolution, some organic pores are formed, shale pore volume and specific surface area increase slightly. When  $0.86\% < R_o \leq 1.18\%$ , montmorillonite dehydration and new pore formation will occur. This results in an increase in pore volume and specific surface area, but kerogen begins to generate a large amount of oil at this stage, and the generated liquid hydrocarbons and asphalt will fill part of the original pores, making the shale pore volume and specific surface area decrease. When  $1.18\% < R_o \leq 1.86\%$ , the kerogen at the maturity-high maturity stage continues to generate oil, but the rate of oil generation begins to decrease. At the same time, the kerogen begins to pyrolyze and form some gas bubbles. And the bubbles further increase with the degree of evolution. During this period, the montmorillonite in the I/S (illite/smectite mixed layer) transforms to illite. The three effects promote the increase of the pore volume and specific surface area of micropores, mesopores and macropores. When  $R_o > 2.15\%$ , kerogen oil production stops, the liquid hydrocarbons generated begin to crack and generate gas, forming a large number of bubble pores, and the pores further increase in the later period, The phenomenon of pore fusion occurs, and at the same time, the conversion of montmorillonite to illite in I/S leads to a substantial increase in pore volume and pore specific surface area.

**Keywords** Songliao Basin; Qingshankou Formation; shale; thermal simulation; pore structure

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.02.015

## 0 引言

自北美实现“页岩气革命”以来，国内外页岩气勘探开发进展迅速<sup>[1-5]</sup>。2019年，我国页岩气产量已达 $150 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，建成了涪陵、长宁、威远、昭通4个国家级页岩气示范基地<sup>[6]</sup>。页岩气主要赋存于页岩内部的孔隙中<sup>[7-9]</sup>。国际理论与应用化学联合会IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)根据孔隙大小将页岩孔隙分为3类：微孔( $< 2 \text{ nm}$ )、中孔( $2 \sim 50 \text{ nm}$ )和宏孔( $> 50 \text{ nm}$ )。页岩孔隙结构是近年来页岩气研究的热点之一<sup>[10-13]</sup>，其对认识页岩气的成储机理，评价页岩气的产能具有重要影响。目前孔隙结构的表征方法可分为定性和定量两种，定性表征的常用方法有扫描电镜和纳米CT等，定量表征常用方法有气体吸附、高压压汞和核磁等<sup>[14-15]</sup>。通过定性和定量表征可以精细评价页岩储层孔隙类型和大小，从而评价页岩储层储集能力的优劣<sup>[16-17]</sup>。

页岩孔隙结构演化过程是研究页岩气成藏富集机理的关键问题之一。有机质的热演化生烃伴随着一系列的生物化学和物理化学作用，是一个漫长而复杂的过程，而高温可以实现烃源岩快速热演化，用温度来补偿时间对有机质的地质效应以此来趋近实际地质条件下烃源岩演化历程，从而可在实验室重现烃源岩热演化过程。

前人针对海相页岩孔隙结构演化已经开展了大量工作，但对陆相页岩的孔隙结构演化过程的研究相对较少，且主要是针对II型和III型干酪根为主，如薛莲花等<sup>[18]</sup>对鄂尔多斯盆地长7陆相页岩进行孔隙结构研究，发现随着温度和压力的升高，样品孔隙度呈现先增加后减小的演化规律；吴松涛等<sup>[19]</sup>通过对鄂尔多斯延长组泥页岩进行热模拟和纳米CT实验，发现孔隙演化随成熟度变化整体呈三段式特征，孔隙演化受生烃过程、黏土矿物转化和脆性矿物转化的影响。

本文以松辽盆地青山口组I型陆相页岩为研究对象，开展成岩热模拟实验，结合气体吸附、高压压汞等分析，定量表征页岩的孔隙结构演化过程，并对页岩孔隙演化及影响因素进行分析。成果对于陆相页岩气成藏富集机理研究及资源评价至关重要。

## 1 区域地质背景

松辽盆地位于中国东北部，是一个由东北向西南扩展的菱形盆地，是典型的大型中新生代陆相沉积盆地<sup>[20-22]</sup>。松辽盆地可划分为北部斜坡区、中央坳陷区、东北隆起区、东南隆起区、西南隆起区和西部斜坡区(图1)。青山口组富有机质页岩形成于晚白垩纪盆地坳陷阶段<sup>[23-24]</sup>。岩性主要以灰色和灰黑色泥岩为主，中间夹杂灰色粉砂岩或细砂岩<sup>[25]</sup>。

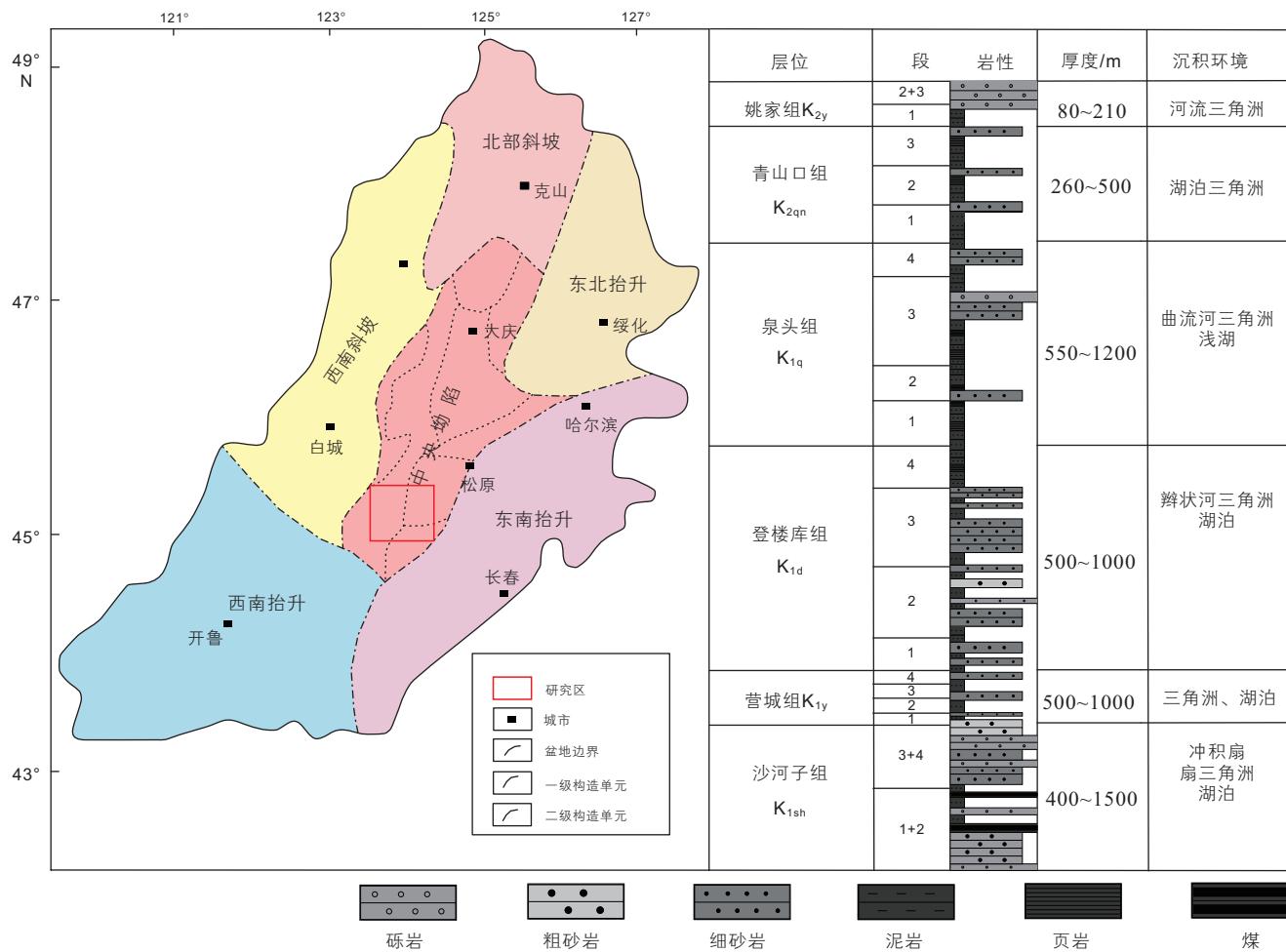


图 1 松辽盆地青山口组地质简图

Fig. 1 Schematic geological map of Qingshankou Formation in the Songliao Basin

## 2 样品和方法

由于松辽盆地白垩系陆相页岩成熟度普遍较高,为了重建该地区陆相页岩孔隙演化全过程,揭示陆相页岩孔隙演化特征及规律,选取松辽盆地中央坳陷区H-2井青山口组低成熟度、高TOC的陆相页岩样品进行研究(图2)。样品信息见表1。

将样品分成7等份,每份为50 g左右柱样。其中1份用于测定原始样品总有机碳含量(TOC)、岩石热解等参数,其余6份进行页岩生烃模拟实验。本文采用封闭体系热模拟实验方法,实验在中国石油大学(北京)非常规油气成藏模拟实验室进行,仪器型号为HKY-1(图3),仪器最大设置温度为600 °C,最大设置压力200 MPa。设定上覆压力为15 MPa,反应釜加热温度分别设定为300 °C、350 °C、400 °C、450 °C、500 °C、550 °C,恒温48 h。

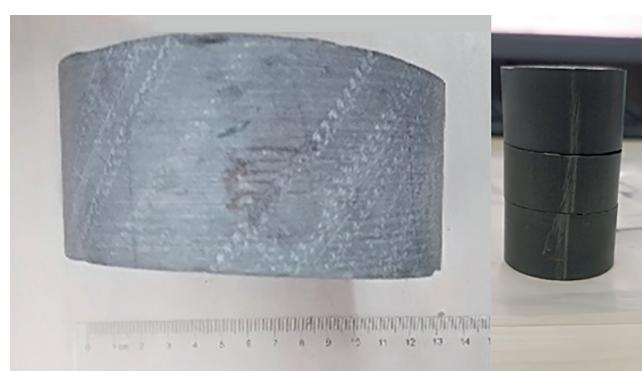


图 2 H-2 井青山口组页岩岩心特征

Fig. 2 Photos of cores in the H-2 well of the Qingshankou Formation shale

表 1 页岩样品信息

Table 1 Information of the shale sample

井名	深度/m	层位	TOC/wt.%	干酪根类型	$R_o$ /%
H-2	2466	青山口组	4.11	I	0.65



图3 成岩热模拟仪器

Fig. 3 Diagenetic thermal simulation instruments

低温二氧化碳吸附和低温氮气吸附实验都采用安东帕康塔全自动气体吸附仪Autosorb iQ进行测试，测定77.35 K低温条件下气体吸附量和解吸量。二氧化碳吸附通过DFT模型来计算<sup>[26]</sup>，氮气吸附采用BET<sup>[27]</sup>和BJH<sup>[28]</sup>来计算。

高压压汞实验采用美国麦克AutoPore IV 9500高性能全自动压汞仪进行测试。样品为边长1 cm立方体，实验前将样品置于120 °C的烘箱中24 h，除去自由水和束缚水，之后真空处理。利用Young-Dupre方程计算孔比表面积<sup>[29]</sup>，利用Washburn方程计算进汞压力对应孔隙半径，进而计算对应孔隙半径进汞量，和对应孔径大小的孔隙孔体积<sup>[26]</sup>。

页岩的矿物组分分析采用D 8 DISCOVER X射线衍射仪，实验温度为24 °C，相对湿度为35%。利用矿物特征峰面积确定相对矿物含量百分数。

### 3 实验结果

#### 3.1 热模拟

根据设计的实验方案，将制备好的柱状岩心样品在封闭的热模拟装置中进行实验，得到不同温度条件下的热模拟样品(图4)，对所得不同温度下热模拟样品的镜质体反射率进行测试，反射率的测定利用Leica DM4500P型偏光显微镜进行，得到各样品镜质体反射



图4 热模拟后岩心照片

Fig. 4 Core photos after thermal simulation

率( $R_o$ )值(表2)。

结合测试温度，可以得到样品 $R_o$ 随热模拟温度的变化关系(图5)，从图中可以看出， $R_o$ 随温度的增高主要分为两个阶段：300~400 °C与450~550 °C，其中450~550 °C阶段变化速率较300~400 °C阶段快。 $R_o$ 的变化在一定程度上反映了页岩的生烃情况，依据 $R_o$ 与温度之间的关系，可以将页岩温度与生烃的关系转化为 $R_o$ 与生烃之间的关系，进而可以研究随着 $R_o$ 的升高，页岩孔隙结构的动态演化过程<sup>[30]</sup>。

#### 3.2 比表面积

如前所述，可采用气体吸附(CO<sub>2</sub>吸附、N<sub>2</sub>吸附)和高压压汞的方法对不同演化程度的样品开展孔隙结构定量表征，不同方法有各自最优的适用范围<sup>[31]</sup>。CO<sub>2</sub>吸附适用于微孔表征，N<sub>2</sub>吸附适用于中孔表征，高压压汞适用于宏孔表征。综合三种方法的结果可对所有孔径范围进行定量表征。

随着演化程度升高，微孔和中孔比表面积先减小后增大，到过成熟阶段时，液态烃大量裂解生气，生成大量细密的微孔，导致最后L-6样品的微孔比表面积远远高于其他样品，宏孔比表面积持续增大(表3，图6)。微孔和中孔对孔比表面积贡献最大，宏孔贡献较小(表3)。样品孔比表面积随孔径变化率大致呈现四峰的特征(图7)。峰值孔径为0.5~0.6 nm、1.5~3 nm、10~18 nm、20~30 nm，在峰值孔径范围内比表面积变化率最大，表明该范围内存在的孔较多。

表2 样品镜质体反射率( $R_o$ )Table 2 Sample vitrinite reflectance ( $R_o$ )

温度/°C	0	300	350	400	450	500	550
$R_o$ /%	0.65	0.86	1.03	1.18	1.86	2.15	2.23

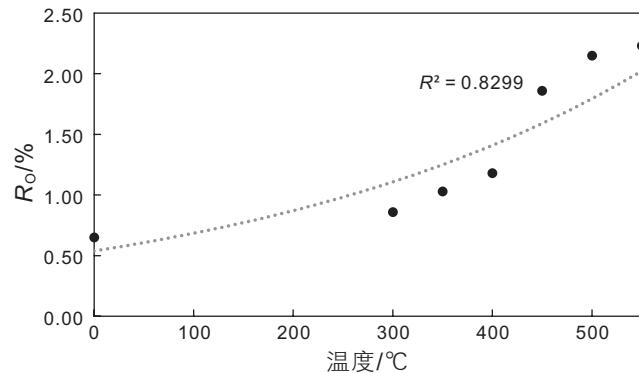
图5 热模拟温度与实测 $R_o$ 相关关系图Fig. 5 Relationship between thermal simulation temperature and measured  $R_o$

表3 不同热演化阶段页岩样品孔比表面积大小

Table 3 Pore specific surface area of shale samples at different thermal evolution stages

样品 编号	热模拟温度/°C	$R_o/\%$	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)			比表面积比例/%		
			微孔	中孔	宏孔	总比表面积	微孔	中孔
L-0	原样		0.65	1.8325	4.0818	0.0502	5.9644	30.72
L-1	300		0.86	1.9593	4.0585	0.0779	6.0957	32.14
L-2	350		1.03	1.0164	2.3213	0.0704	3.4081	29.82
L-3	400		1.18	0.8567	1.9367	0.0893	2.8827	29.72
L-4	450		1.86	1.1014	2.3883	0.1080	3.5977	30.61
L-5	500		2.15	0.9382	6.8060	0.21731	9.9173	9.46
L-6	550		2.23	5.5150	8.1148	0.21893	15.8190	34.86
平均				1.8885	4.2439	0.6797	6.8121	27.72
							27.72	62.30
								9.98

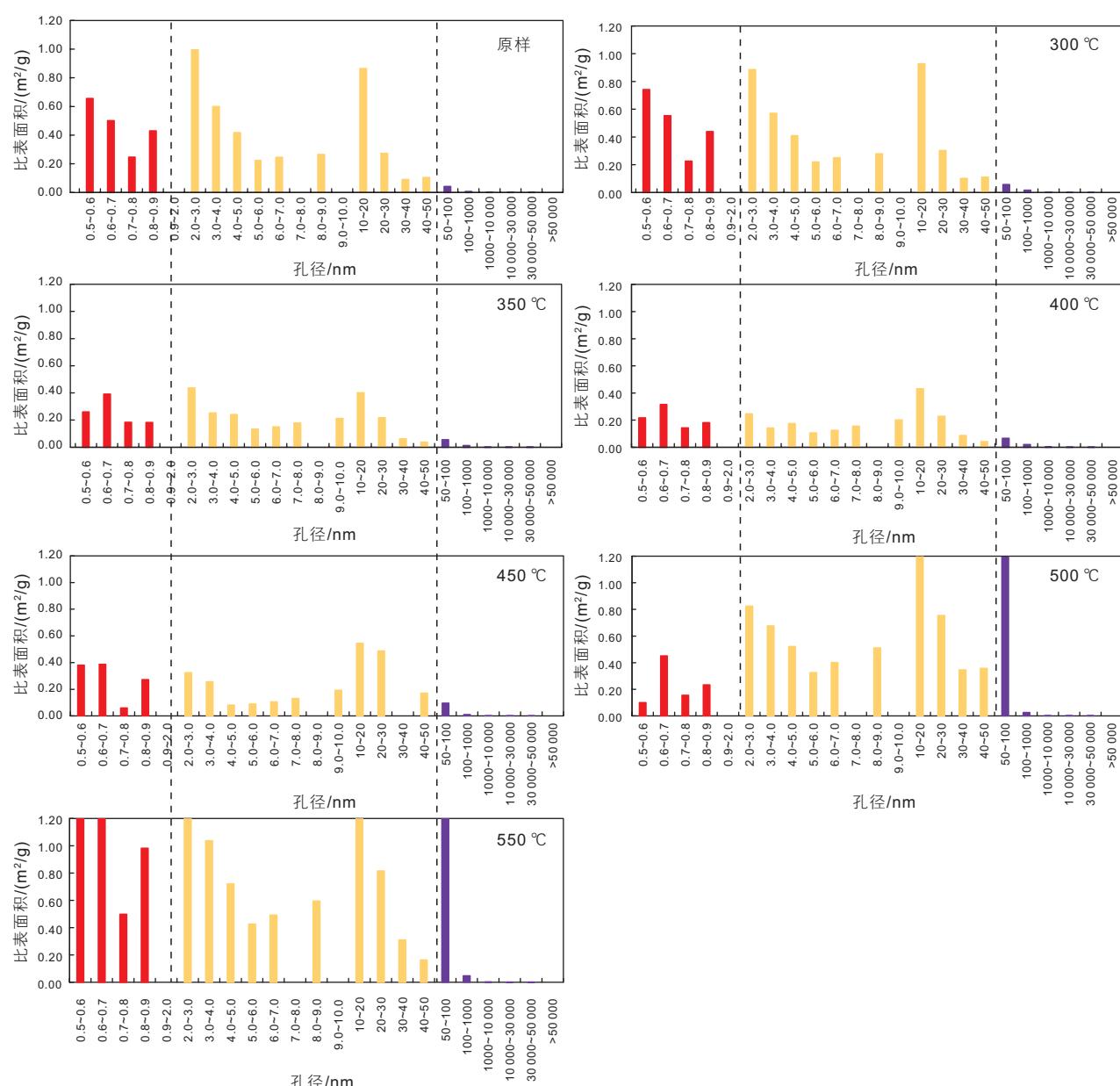


图6 研究区青山口组陆相页岩孔比表面积全孔径分布直方图

Fig. 6 Histogram of pore specific surface area and total pore size distribution of continental shale of Qingshankou Formation in the study area

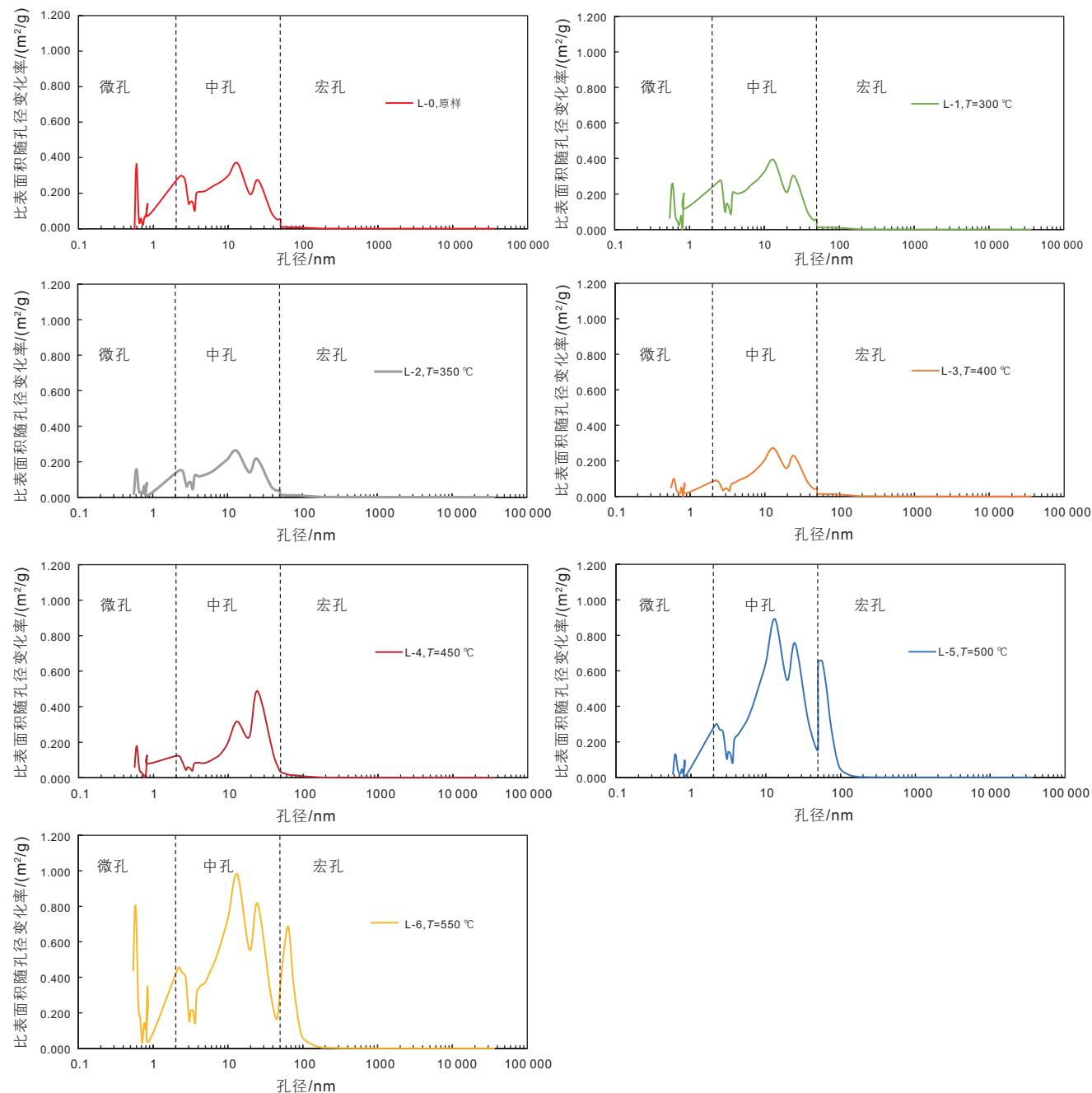


图 7 研究区青山口组陆相页岩孔比表面积变化率

Fig. 7 Pore surface area variation of Qingshankou Formation shales in the study area

### 3.3 孔体积

随演化程度升高,微孔和中孔孔体积先减小后增大,宏孔孔体积持续增大(表4,图8)。中孔和宏孔对孔体积贡献最大,微孔贡献最小(表4)。样品孔体积随孔径变化率呈现双峰特征(图9),在10~18 nm、20~50 nm的孔径范围内孔体积随孔径变化率最大,表明此范围内的孔隙数量较多。

## 4 孔隙演化过程

### 4.1 生烃过程与孔隙结构演化关系

前人研究表明,生烃作用对孔隙结构演化具有重要影响<sup>[32~35]</sup>。热模拟结果表明,当 $0.65\% < R_o \leq 0.86\%$ 时,样品开始少量生烃,生成少量有机质孔,孔比表面积和孔体积略有增大(图10)。当 $0.86\% < R_o \leq 1.18\%$

表4 不同热演化阶段页岩样品孔体积大小

Table 4 Pore volume size of shale samples at different thermal evolution stages

样品 编号	热模拟温度/°C	$R_o$ /%	孔体积/(mL/g)			孔体积比例/%		
			微孔	中孔	宏孔	总孔体积	微孔	中孔
L-0	原样	0.65	0.0006	0.0105	0.0020	0.0131	4.76	80.28
L-1	300	0.86	0.0007	0.0111	0.0062	0.0179	3.68	61.89
L-2	350	1.03	0.0003	0.0070	0.0041	0.0115	3.00	61.11
L-3	400	1.18	0.0003	0.0052	0.0058	0.0113	2.62	45.78
L-4	450	1.86	0.0004	0.0095	0.0059	0.0128	2.89	73.99
L-5	500	2.15	0.0003	0.0287	0.0376	0.0665	0.49	43.08
L-6	550	2.23	0.0018	0.0253	0.0403	0.0674	2.67	37.48
平均			0.0044	0.0971	0.1019	0.0286	2.20	48.46
								50.83

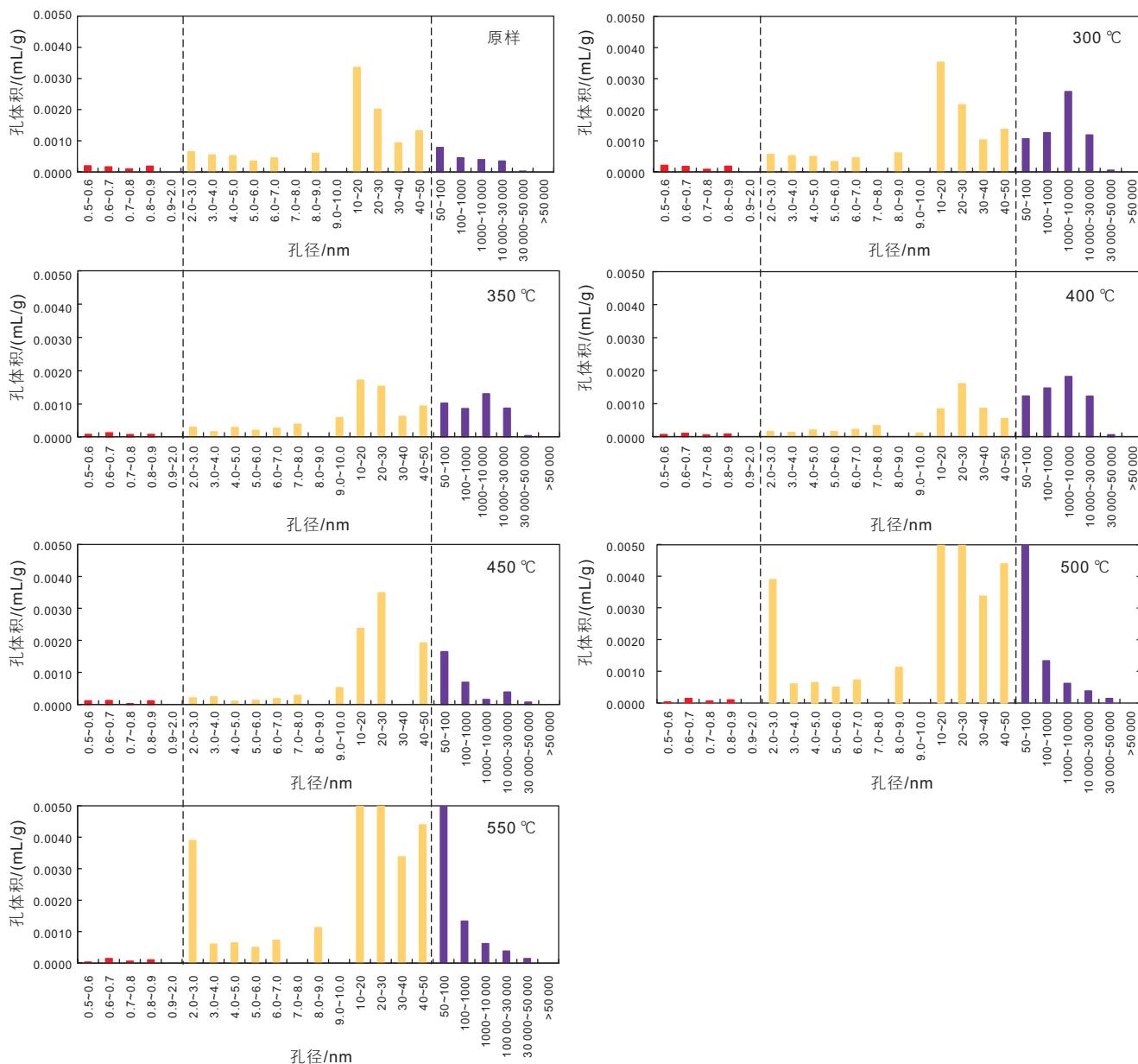


图8 青山口组陆相页岩孔体积全孔径分布直方图

Fig. 8 Distribution of pore volume and total pore size of Qingshankou Formation continental shales

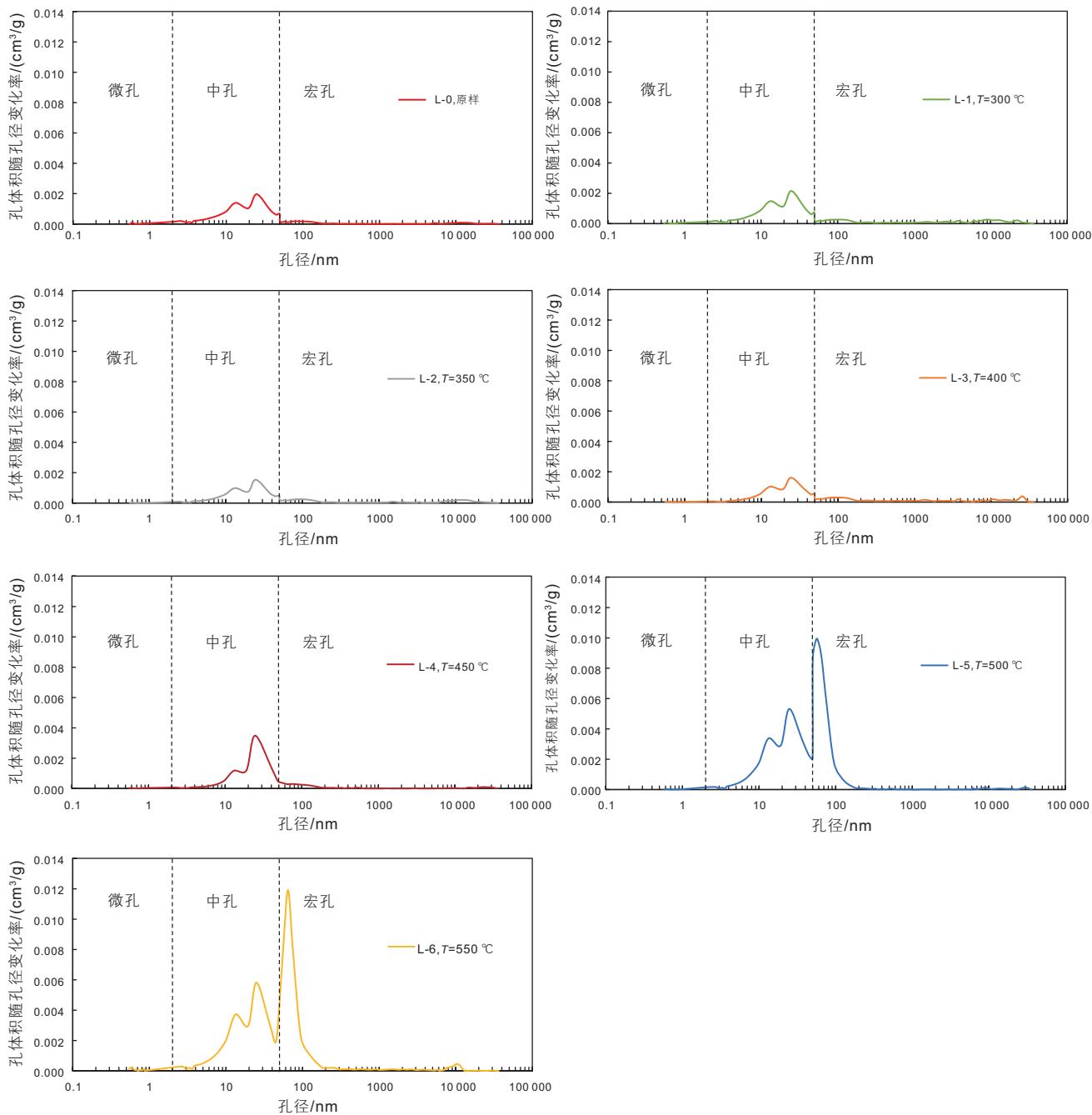


图9 研究区青山口组陆相页岩孔体积变化率

Fig. 9 Pore volume variation of Qingshankou Formation shales in the study area

时，样品进入大量生油阶段，形成新的孔隙，会导致孔体积和孔比表面积开始先增加，但生成的液态烃和沥青会占据新形成的孔隙，同时会占据部分原始孔隙，使得孔体积和孔比表面积都减小，甚至小于生油初期的孔体积和孔比表面积<sup>[36-37]</sup>。当  $1.18\% < R_o \leq 1.86\%$  时，样品进入高成熟阶段，干酪根同时生油和热解生气，但生油逐渐减少，一方面干酪根生油会堵塞部分孔隙，使得孔体积和孔比表面积减小，另一方面干酪

根热解生气会形成部分气泡孔，使得孔体积和孔比表面积增加，两者作用相互影响，使得该时期孔比表面积略有增加，孔体积变化不大。当  $R_o > 2.15\%$  时，生成的液态烃开始大量裂解生气，形成大量气泡状或海绵状孔隙，同时，液态烃裂解作用逐渐释放被占据的孔隙，使得该时期孔体积和孔比表面积都大幅增加<sup>[38-39]</sup>。

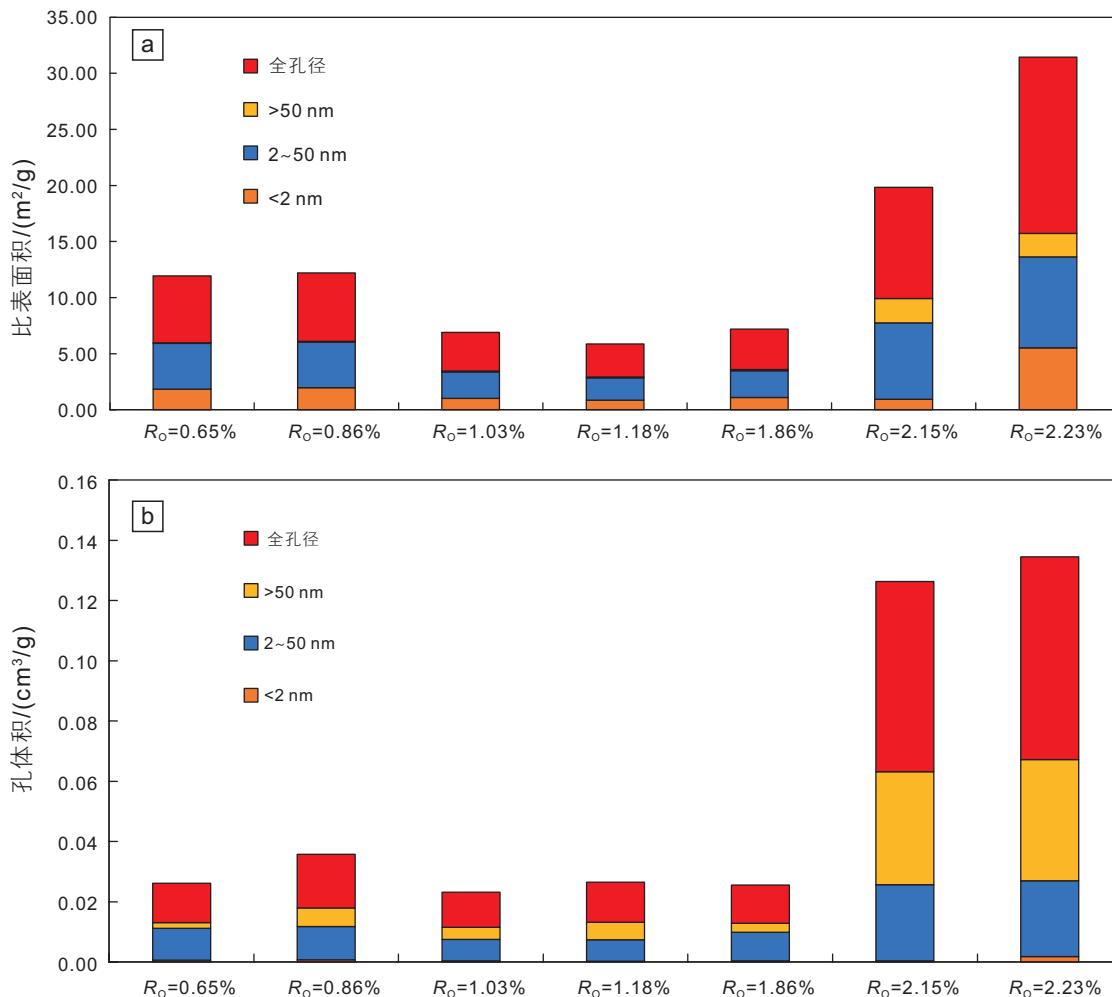


图 10 青山口组陆相页岩比表面积与孔体积随成熟度变化柱状图

Fig. 10 Histogram of pore specific surface area and pore volume of Qingshankou Formation continental shales at different thermal maturity

#### 4.2 矿物演化过程

研究区青山口组陆相页岩矿物成分主要为黏土矿物、石英和斜长石(图 11)。其中黏土矿物含量最高, 范围为 36.4%~47.8%, 平均 42.5%; 斜长石和石英含量相当, 仅次于黏土矿物, 斜长石含量范围为 16.4%~23.3%, 平均 18.7%; 石英含量范围为 16.3%~19.1%, 平均 17.6%; 黄铁矿含量范围为 2.7%~9.9%, 平均 7.2%。青山口组矿物组成中碳酸盐岩矿物的含量较高, 平均 13.3%<sup>[40]</sup>。其他矿物含量较少。

页岩的黏土矿物组成可以反映其在地质历史时期内的演化阶段和沉积环境, 是研究页岩吸附能力的重要参考指标<sup>[41]</sup>。如图 11 (a)所示, 随着模拟温度的升高, 黏土矿物含量逐渐减少, 这可能是因为生烃过程中生成的有机酸溶解部分黏土矿物, 形成部分次生孔

隙<sup>[42]</sup>。石英化学性质稳定不易被溶解, 因此随演化程度升高石英含量变化不大。黄铁矿的含量随着演化程度的升高逐渐减少, 前人研究表明黄铁矿分解温度通常在 485 °C 以上<sup>[43]</sup>, 本实验中在 500 °C 时, 黄铁矿含量由 9.5% 降到 2.7%, 实验结果与前人研究结果一致。黄铁矿含量减少产生的 Fe<sup>2+</sup>会与 CO<sub>2</sub> 和 Ca<sup>2+</sup>结合形成铁方解石堵塞孔隙, 这与图 11 (a)中方解石含量随着演化程度的增加大体呈逐渐升高的趋势相吻合。青山口组不同演化阶段页岩黏土矿物组分如图 11 (b)所示, 主要为伊蒙混层、伊利石和绿泥石。其中, 伊蒙混层所占比例最高, 为 50%~80%, 平均为 70.14%; 伊利石含量次之, 为 18%~45%, 平均为 27%; 绿泥石(平均 2.86%)的含量最低, 绿泥石的形成会在一定程度上堵塞孔隙空间<sup>[44]</sup>, 使页岩孔隙比表面积和孔体积减小。随着演化程度的增加, 伊蒙混层的含量不断减少, 伊利石含量不断增加, 伊蒙混层不断向伊利石转化,

该过程会产生 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 会加快二羧酸基团的释放, 并提供了形成羧酸和酚类物质的必要条件, 这将有助于次生溶解孔隙的形成, 同时伊蒙混层中的蒙脱石由于脱水而收缩, 这将促进收缩缝的形成<sup>[45]</sup>。

## 5 孔隙演化模式

综上所述, 青山口组I型陆相页岩有机质孔隙演化过程整体上可分为4个阶段(图12, 图13, 图14)。

第一阶段, 当 $0.65\% < R_o \leq 0.86\%$ 时, 页岩有机质缓慢生烃, 生成部分有机质孔隙, 同时有机质生烃作用形成的有机酸会对黏土矿物产生溶解, 形成次生孔隙, 整体上微孔、中孔和宏孔孔体积少量增加, 比表面积变化不大。

第二阶段, 当 $0.86\% < R_o \leq 1.18\%$ 时, 页岩开始进入大量生油阶段<sup>[46-47]</sup>, 生成的液态烃和沥青会充填原始孔隙, 使得孔隙空间减小(图13 b)。虽然蒙脱石的脱水形成微裂隙(图13 a)以及新孔隙的形成会使比表面积和孔体积增大<sup>[48]</sup>, 但由于生油窗阶段大量生烃, 液态烃和沥青的充填导致页岩孔比表面积和孔体积减小, 且减小的速率大于蒙脱石脱水和新孔隙形成所造成比表面积和孔体积增加的速率(图13 c)。该阶段微孔、中孔和宏孔孔体积和孔比表面积都减小。

第三阶段, 当 $1.18\% < R_o \leq 1.86\%$ 时, 页岩进入成熟—高成熟阶段, 干酪根生油仍在持续, 会充填部分孔隙空间, 但生油速率逐渐降低, 同时干酪根开始热解生气, 形成新的孔隙(图13 d), 两者作用相互抵消, 使得该时期孔体积变化不大, 孔比表面积略微增加。

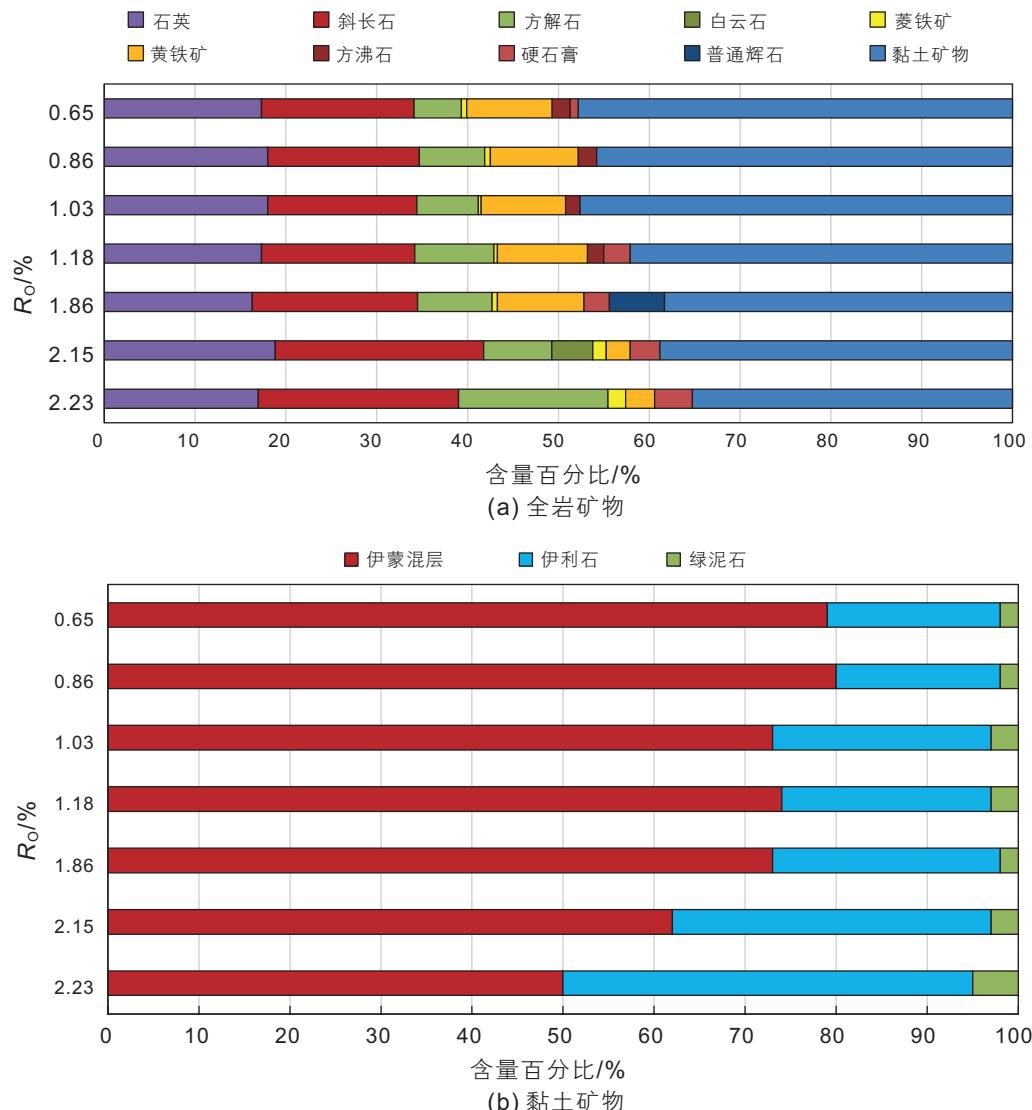


图11 不同热演化阶段矿物含量分布图

Fig. 11 Distribution map of total rock mineral and clay mineral content at different thermal evolution stages

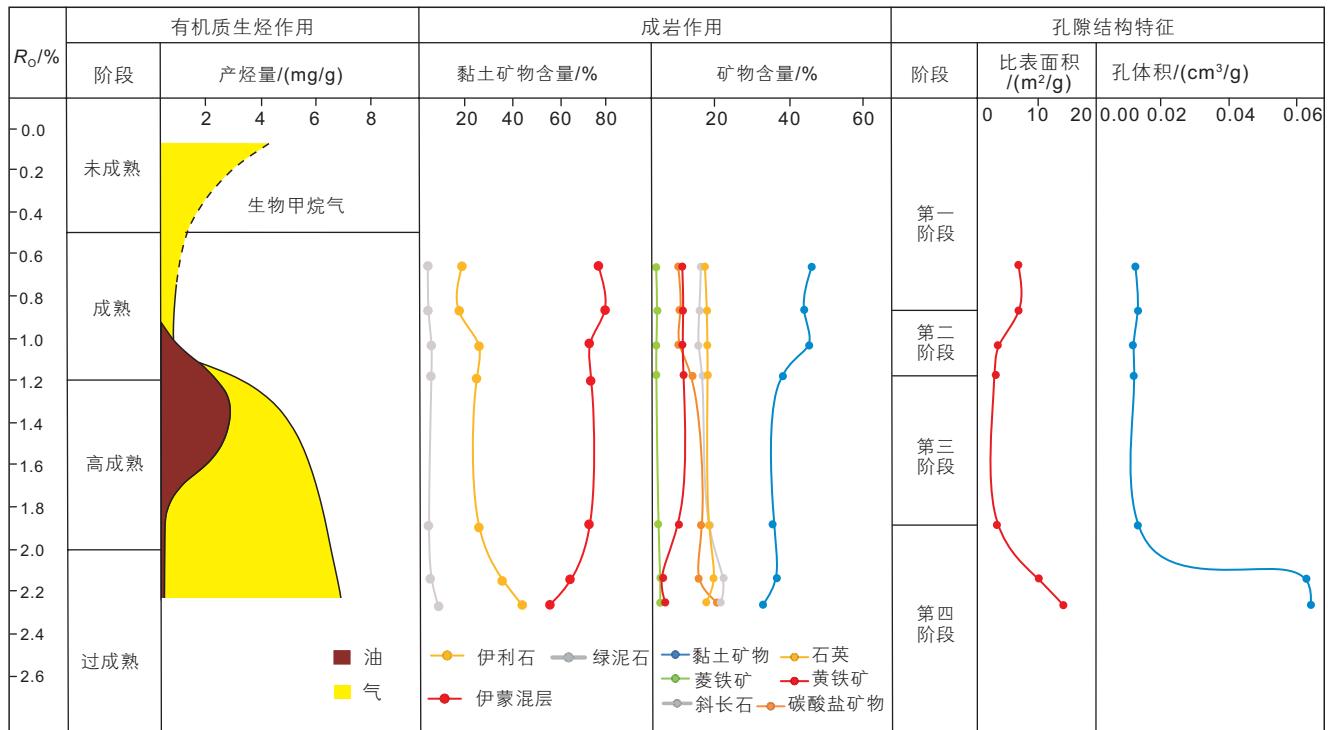


图 12 青山口组陆相页岩孔隙演化综合图

Fig. 12 Comprehensive map of pore evolution of continental shale in Qingshankou Formation

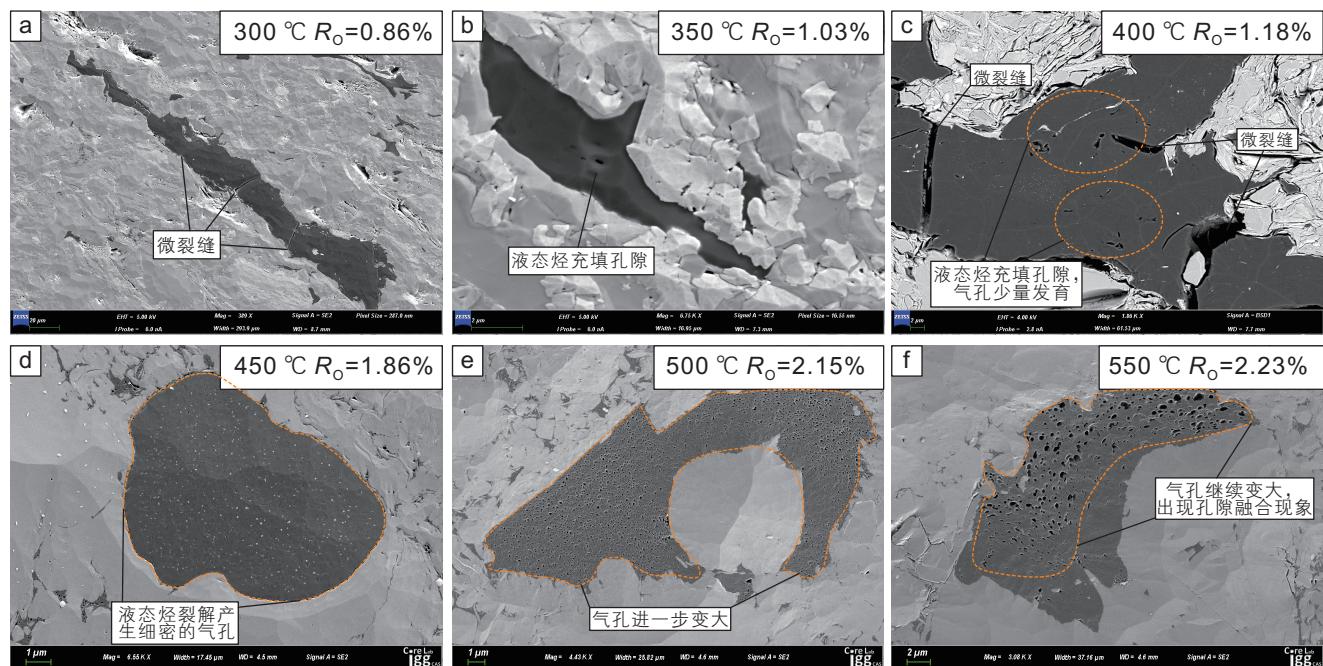


图 13 研究区青山口组陆相页岩孔隙演化扫描电镜特征

Fig. 13 SEM characteristics of Qingshankou Formation continental shales during thermal evolution

第四阶段, 当  $R_o > 2.15\%$  时, 该阶段黏土矿物中伊蒙混层继续向伊利石转化, 页岩进入大量生气阶段, 前期形成的液态烃大量裂解生气, 且气孔随演化程度增加进一步增大(图 13 e)。同时, 大量生气会产生超

压环境, 会对孔隙的保存具有重要作用<sup>[49]</sup>。黄铁矿减少将产生  $\text{Fe}^{2+}$ , 大量生烃过程中, 水体中  $\text{CO}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  结合易形成铁方解石充填部分粒间孔, 使微孔孔体积和孔比表面积减小<sup>[47]</sup>, 但之后随着液态烃的持



图 14 青山口组陆相页岩孔隙演化模型

Fig. 14 Pore evolution model of continental shale in the Qingshankou Formation

续裂解释放孔隙以及伊蒙混层向伊利石的转化，使微孔的比表面积和孔体积大幅增加；对于中孔和宏孔，铁方解石的形成同样会使孔体积和孔比表面积减小，但随着演化的进行，微孔融合形成中孔，中孔融合形成大孔，导致中孔和宏孔增加(图 13 f)，同时液态烃持续裂解和黏土矿物中伊蒙混层向伊利石的转化使中孔和宏孔的比表面积和孔体积持续增加。

## 6 结论

本文以松辽盆地青山口组 I型 陆相页岩为研究对象，基于热模拟实验，通过联用气体吸附和高压压汞等实验，主要得出以下结论：青山口组陆相页岩孔隙演化主要受生烃作用和黏土矿物转化控制，孔隙演化过程大致可以分为 4 个阶段：(1)当  $0.65\% < R_o \leq 0.86\%$  时，干酪根开始少量生烃，造成孔体积和孔比表面

积略微增加，该时期黏土矿物含量几乎不变。(2)当  $0.86\% < R_o \leq 1.18\%$  时，蒙脱石脱水和新孔隙形成会造成孔体积和比表面积增加，但此阶段干酪根开始大量生油，生成的液态烃和沥青会堵塞部分孔隙，受二者综合作用影响，微孔和中孔比表面积和孔体积减小；但是此阶段后期由于部分宏孔内部液态烃开始生气释放孔隙，因此宏孔表现前期比表面积和孔体积减小，后期增大的现象。(3)当  $1.18\% < R_o \leq 1.86\%$  时，干酪根生油仍在持续，但生油速率开始逐渐降低，同时干酪根开始热解生气，I/S 中蒙脱石向伊利石转化，三种作用促使微孔、中孔和宏孔的孔体积和比表面积略微增加。(4)当  $R_o > 2.15\%$  时，干酪根生油停止，生成的液态烃开始裂解生气，形成大量气泡孔，后期气孔进一步增大，出现孔隙融合现象，同时 I/S 中蒙脱石向伊利石转化，共同导致孔体积和孔比表面积大幅增加。

## 参考文献

- [1] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas: Part 1 — Shale-gas resource systems [J]. AAPG Memoir, 2012, 97: 69–87.
- [2] 柳波, 孙嘉慧, 张永清, 等. 松辽盆地长岭凹陷白垩系青山口组一段页岩油储集空间类型与富集模式 [J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(2): 1–16. [LIU B, SUN J H, ZHANG Y Q, et al. Reservoir space and enrichment model of shale oil in the first member of Cretaceous Qingshankou Formation in the Changling sag, southern Songliao Basin, NE China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(2): 1–16.]
- [3] 康玉柱. 中扬子地区非常规天然气资源潜力及勘查方向 [J]. 石油科学通报, 2020, 5(02): 141–147. [KANG Y Z. Potential and exploration direction of unconventional natural gas resources in the middle Yangtze Region[J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(02): 141–147.]
- [4] GONG L, FU X F, WANG, Z S, et al. A new approach for characterization and prediction of natural fracture occurrence in tight-oil sandstones with intense anisotropy[J]. AAPG Bulletin, 2019, 103: 1383–1400.
- [5] GONG, L, SU, X C, GAO, S. Characteristics and formation mechanism of natural fractures in the tight gas sandstones of Jiulongshan Gas Field, China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 175: 1112–1121.
- [6] 赵文智, 贾爱林, 位云生, 等. 中国页岩气勘探开发进展及发展展望 [J]. 中国石油勘探, 2020, 25(01): 31–44. [ZHAO W Z, JIA A L, WEI Y S, et al. Progress in shale gas exploration in China and prospects for future development[J]. China Petroleum Exploration, 2020, 25(01): 31–44.]
- [7] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921–1938.
- [8] 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义 [J]. 地球科学进展, 2010, 25(06): 597–604. [ZHANG X F, LU X C, ZHANG L Y, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance[J]. Earth Science Progress, 2010, 25(06): 597–604.]
- [9] MARTINI A M, WALTER L M, BUDAI J M, et al. Genetic and temporal relations between formation waters and biogenic methane: Upper Devonian Antrim shale, Michigan Basin, USA[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(10): 1699–1720.
- [10] 陈燕燕, 邹才能, Maria Mastalerz, 等. 页岩微观孔隙演化及分形特征研究 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(09): 1646–1656. [CHEN Y Y, ZOU C N, MARIA M, et al. Porosity and fractal characteristics of shale across a maturation gradient[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(09): 1646–1656.]
- [11] BAI J J, KANG Y L, CHEN M J, et al. Impact of surface chemistry and pore structure on water vapor adsorption behavior in gas shale[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402(5): 126238.
- [12] ZHANG J Z, LI X Q, ZOU X Y, et al. Characterization of multi-type pore structure and fractal characteristics of the Dalong Formation marine shale in northern Sichuan Basin[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, utilization, and environmental effects, 2020, 42(22): 2764–2777.
- [13] SONG W H, YAO J, MA J S, et al. A pore structure based real gas transport model to determine gas permeability in nanoporous shale[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 126: 151–160.
- [14] 张涛, 张希巍. 页岩孔隙定性与定量方法的对比研究 [J]. 天然气勘探与开发, 2017, 40(04): 34–43. [ZHANG T, ZHANG X W. Comparative study on qualitative and quantitative methods for shale pore characterization[J]. Natural gas exploration and development, 2017, 40(04): 34–43.]
- [15] CURTIS M E, SONDERGELD C H, AMBROSE R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(4): 665–677.
- [16] 高之业, 范毓鹏, 胡钦红, 等. 川南地区龙马溪组页岩有机质孔隙差异化发育特征及其对储集空间的影响 [J]. 石油科学通报, 2020, 5(01): 1–16. [GAO Z Y, FAN Y P, HU Q H, et al. Differential development characteristics of organic matter pores and their impact on reservoir space of Longmaxi Formation shale from the south Sichuan Basin. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(01): 1–16.]
- [17] 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, Wood-ford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099–1119.
- [18] 薛莲花, 杨巍, 仲佳爱, 等. 富有机质页岩生烃阶段孔隙演化—来自鄂尔多斯延长组地质条件约束下的热模拟实验证据 [J]. 地质学报, 2015, 89(05): 970–978. [XUE L H, YANG W, ZHONG J A, et al. Porous evolution of the organic-rich shale from simulated experiment with geological constraints, samples from Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. Acta Geology, 2015, 89(05): 970–978.]
- [19] 吴松涛, 邹才能, 朱如凯, 等. 鄂尔多斯盆地上三叠统长7段泥页岩储集性能 [J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2015, 40(11): 1810–1823. [WU S T, ZOU C N, ZHU R K, et al. Reservoir quality characterization of upper Triassic Chang 7 shale in Ordos Basin[J]. Earth Science (Journal of China University of Geosciences), 2015, 40(11): 1810–1823.]
- [20] FENG Z Q, JIA C Z, XIE X N, et al. Tectonostratigraphic units and stratigraphic sequences of the nonmarine Songliao Basin, northeast China [J]. Basin Res., 2010, 22(1): 79–95.

- [21] 曾维主.松辽盆地青山口组页岩孔隙结构与页岩油潜力研究[D].广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所),2020. [ZENG W Z, Pore structure and shale oil potential of Qingshankou Formation shale in Songliao Basin[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2020.]
- [22] 柳波,吕延防,冉清昌,等.松辽盆地北部青山口组页岩油形成地质条件及勘探潜力[J].石油与天然气地质,2014,35(02): 280–285. [LIU B, LV Y F, RAN Q C, et al. Geological conditions and exploration potential of shale oil in Qingshankou Formation, Northern Songliao Basin[J]. Oil and gas geology, 2014, 35(02): 280–285.]
- [23] 曾维主,周国议,宋之光.松辽盆地青山口组页岩孔隙结构及其对页岩油富集的影响[J].地球化学,2019,48(06): 632–643. [ZENG W Z, ZHOU G Y, SONG Z G, et al. Influence of pore structure on the shale oil accumulation of the Qingshankou Formation in the Songliao Basin[J]. Geochemistry, 2019, 48(06): 632–643.]
- [24] 王莉,杜旭东.松辽盆地南部中央坳陷区正反转构造特征演化机制[J].石油大学学报:自然科学版,1998,22(6): 21–25. [WANG L, DU X D, Evolution mechanism of positive inversion structure in the central depression area of the southern Songliao Basin[J]. Journal of the University of Petroleum: Natural Science Edition, 1998, 22(6): 21–25.]
- [25] 曹晓萌.松辽盆地晚白垩世青山口组页岩孔隙特征及其演化规律[D].北京:中国地质大学(北京),2020. [CAO X M, Pore characteristics and its evolution law of the Late Cretaceous Qingshankou Formation shale in the Songliao Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.]
- [26] 崔景伟,邹才能,朱如凯,等.页岩孔隙研究新进展[J].地球科学进展,2012,27(12): 1319–1325. [CUI J W, ZOU C N, ZHU R K, et al. New advances in shale porosity research[J]. Earth Science Progress, 2012, 27(12): 1319–1325.]
- [27] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309–319.
- [28] BARRETT E P, JOYNER L G, HALEND A P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of the American Chemical society, 1951, 73(1): 373–380.
- [29] DRUMMOND C, ISRAELACHVILI J. Surface forces and wettability[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002, 33(1–3): 123–133.
- [30] 郭少斌,毛文静,马啸.低熟页岩生烃特征的热模拟实验研究[J].地学前缘,2017,24(06): 365–369. [GUO S B, MAO W J, MA X. Thermal simulation experiment study of the hydrocarbon generation characteristics of low maturity shale[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(06): 365–369.]
- [31] 马海洋,夏遵义,温庆志,等.渤海湾盆地沾化凹陷页岩微观孔隙特征实验研究[J].石油实验地质,2019,41(01): 149–156. [MA H Y, XIA Z Y, WEN Q Z, et al. Micro-pore characteristics of shale in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin[J]. Petroleum Experimental Geology, 2019, 41(01): 149–156.]
- [32] 李旭,徐蒙,蔡进功,等.东营凹陷泥页岩孔隙结构特征及其演化规律[J].油气地质与采收率,2019,26(01): 88–100. [LI X, XU M, CAI J G, et al. Structure characteristics and evolution characteristics of pores in mud shale in Dongying Sag[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(01): 88–100.]
- [33] 尹娜,薛莲花,姜呈馥,等.富有机质页岩生烃阶段孔隙演化及分形特征[J].天然气地球科学,2018,29(12): 1817–1828. [YIN N, XUE L H, JIANG C F, et al. The porous evolution and fractal dimension of the organic-rich shale at the stage of hydrocarbon generation[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(12): 1817–1828.]
- [34] CHALMERS G R L, BUSTIN R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1): 1–21.
- [35] ROSS D J K, BUSTIN R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916–927.
- [36] 雷裕红,王晖,罗晓容,等.鄂尔多斯盆地张家滩页岩液态烃特征及对页岩气量估算的影响[J].石油学报,2016,37(08): 952–961. [LEI Y H, WANG H, LUO X R, et al. The characteristics of liquid hydrocarbon in Zhangjiatan shale, Ordos Basin and its effects on the estimation of shale gas amount[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(08): 952–961.]
- [37] 刘国恒,黄志龙,姜振学,等.湖相页岩液态烃对页岩吸附气实验的影响——以鄂尔多斯盆地延长组页岩为例[J].石油实验地质,2015,37(05): 648–653+659. [LIU G H, HUANG Z L, JIANG Z X, et al. Effect of liquid hydrocarbons on gas adsorption in lacustrine shale: A case study of the Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. Petroleum Experimental Geology, 2015, 37(05): 648–653+659.]
- [38] 何炳骏.烃源岩游离烃裂解与高熟气的排出[J].中国海上油气,1994,01: 3–10. [HE B J. Free hydrocarbon cracking of source rocks and high maturity gas emission[J]. China Offshore Oil and Gas, 1994, 01: 3–10.]
- [39] 胡海燕.富有机质Woodford页岩孔隙演化的热模拟实验[J].石油学报,2013,34(5): 820–825. [HU H Y. Porosity evolution of the organic-rich shale with thermal maturity increasing[J]. Acta Petroleum, 2013, 34(5): 820–825.]
- [40] 何登发,李德生,何金有,等.塔里木盆地库车坳陷和西南坳陷油气地质特征类比及勘探启示[J].石油学报,2013,34(02): 201–218. [HE D F, LI D S, HE J Y, et al. Comparison in petroleum geology between Kuqa depression and Southwest depression in Tarim Basin and its exploration significance[J]. Acta Petroleum, 2013, 34(02): 201–218.]

- [41] 王飞腾, 郭少斌, 毛文静, 等. 基于热模拟实验的泥页岩黏土矿物演化及成岩阶段划分[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(12): 179–184. [WANG F T, GUO S B, MAO W J, et al. Evolution of clay mineral and the division of diagenesis stages in mud shale based on thermal simulation[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(12): 179–184.]
- [42] 罗瑞, 查明, 何皓, 等. 有机酸溶蚀作用对泥页岩储层孔隙结构的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, 41(2): 49–59. [LUO R, ZHA M, HE H, et al. Effert of mineral dissolution by organic acids on pore structure of shale reservoir[J]. Journal of China University of Petroleum(Natural Science Edition), 2017, 41(2): 49–59.]
- [43] 曹涛涛, 邓模, 宋之光, 等. 黄铁矿对页岩油气富集成藏影响研究[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(03): 404–414. [CAO T T, DENG M, SONG Z G, et al. Study on the effect of pyrite on the accumulation of shale oil and gas [J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(3): 404–414.]
- [44] 田建锋, 喻建, 张庆洲. 孔隙衬里绿泥石的成因及对储层性能的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2014, 44(03): 741–748. [TIAN J F, YU J, ZHANG Q Z. The pore-lining chlorite formation mechanism and its contribution to reservoir quality[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 2014, 44(03): 741–748.]
- [45] 肖磊, 李卓, 杨有东, 等. 鄂尔多斯盆地延长组陆相页岩孔隙演化模式与影响因素[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(20): 8122–8132. [XIAO L, LI Z, YANG Y D, et al. Pore evolution model and influencing factors of continental shale in Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(20): 8122–8132.]
- [46] PEPPER A S, CORVI P J. Simple kinetic models of petroleum formation: Part 1: Oil and gas generation from kerogen[J]. Marine Petroleum Geology, 1995, 12(3): 291–319.
- [47] STAINFORTH J G. Practical kinetic modeling of petroleum generation and expulsion[J]. Marine Petroleum Geology, 2009, 26(4): 552–572.
- [48] 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(02): 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 and Development, 2015, 42(02): 167–176.]
- [49] 李向军, 罗静兰, 罗晓容, 等. 鄂尔多斯盆地长7段泥页岩系孔隙特征及其演化规律[J]. 地质科技情报, 2017, 36(4): 19–28. [LI X J, LUO J L, LUO X R, et al. Pore characteristics and evolution of the Chang 7 mud shale in Ordos Basin[J]. Geological Science and Technology Information, 2017, 36(4): 19–28.]

(责任编辑 姜福杰 编辑 付娟娟)