

泥页岩中有机质的赋存形态与油气形成

徐旭辉^{1,2}, 郑伦举^{1,2}, 马中良^{1,2}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要: 根据不同类型泥页岩镜下微观特征观察, 发现泥页岩中的沉积有机质和矿物质主要以“富有机质—矿物聚集体”和“贫有机质—矿物基质体”2种微观组构形态存在。通过泥页岩的生排烃模拟实验研究表明: 泥页岩有机质赋存的差异性控制了油气的生成和初次运移过程, 由于“富有机质—矿物聚集体”形态组构非均质分布, 在不同演化阶段生成、排出及滞留的油气以不同的状态赋存和运移; 镜质体反射率(R_o)介于0.6%~1.0%之间, 泥页岩层系中滞留的油与富集有机质聚集体呈游离-吸附共驱相态, 流动性较差, 开采前景较差, R_o 介于1.0%~1.3%之间是页岩油开采的有利范围; 高演化阶段页岩气资源量的大小受控于泥页岩中富有机质聚集体的含量。基于烃源岩内沉积有机质和无机矿物质微观结构上的非均质性特征, 把油气的形成、排出、滞留作为一个统一过程加以认识, 将是深入认识页岩油气形成与富集机理的有利手段和重要方法。

关键词: 有机质; 油气形成; 页岩油气; 泥页岩

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Organic matter occurrence and hydrocarbon generation in shale

Xu Xuhui^{1,2}, Zheng Lunju^{1,2}, Ma Zhongliang^{1,2}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The microscopic features of various shales showed that sedimentary organic matter and minerals mainly exist as an “enriched organic matter and mineral aggregation” or “lean organic matter and mineral matrix”. The simulations of hydrocarbon generation and expulsion in shale indicated that the difference of organic matter occurrence in shale controlled hydrocarbon generation and primary migration. Due to the heterogeneous distribution of “enriched organic matter and mineral aggregation”, the hydrocarbon generated, expelled and preserved at different stages showed different occurrence and migration features. When maturity ranges from 0.6%–1.0% R_o , oil is free or absorbed in the “enriched organic matter and mineral aggregation”. Poor liquidity restricts exploration potential. When R_o ranges from 1.0%–1.3%, it is more favorable for shale oil exploration. The content of “enriched organic matter and mineral aggregation” determined the gas potential in shale during the high evolution stage. In view of the heterogeneity of the microstructure of sedimentary organic matter and inorganic minerals in source rocks, the generation, expulsion and retention of oil and gas should be regarded as a united process when exploring for shale gas.

Key words: organic matter; oil and gas generation; shale oil and gas; shale

受美国“页岩气革命”的影响和启示, 近年来我国页岩气行业迅速发展, 成绩斐然, 广泛开展了全国页岩气资源调查、地质评价和富集机理研究, 同时把页岩气研究扩展到泥页岩油气的领域^[1-3]。泥页岩油气赋存在泥页岩层系内部, 要了解其形成演化及赋存特点, 首先需要对生烃母质——泥页岩层系中的有机质做深入研究, 才能有效地指导泥页岩油气的勘探开发。长期以来, 泥页岩有机质研究

大多首先利用各种处理液^[4], 去除矿物, 提纯出干酪根来研究油气的形成演化过程, 而地质作用过程中生成的油气, 是与泥页岩矿物载体共同存在的情况下经过多种复杂的物理化学作用形成的^[5-7]。因此需要从地质学的角度, 把有机质和岩石矿物看作一个整体来考虑^[8-12], 明确成烃演化过程中有机质在泥页岩中赋存状态的演变, 及它们在成烃过程中对泥页岩自身结构所产生的影响, 才能更好地阐

收稿日期: 2016-03-15; 修订日期: 2016-05-30。

作者简介: 徐旭辉(1964—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 从事盆地分析、盆地模拟与勘探部署研究。E-mail: xuxh.syky@sinopec.com。

通信作者: 郑伦举(1966—), 男, 博士, 研究员, 从事油气地球化学、石油实验地质学研究。E-mail: zhenglj.syky@sinopec.com。

基金项目: 中国石化科技攻关项目(P14040)和国家科技重大专项(2016ZX05005-001-002)资助。

示泥页岩中油气的形成演化富集机理,为页岩油气的勘探开发提供科学依据。

1 沉积有机质的微观分布

不同沉积环境形成的烃源岩,其有机质在不同尺度级别均表现出赋存方式上的非均质性,宏观尺度上(米级)非均质性表现为不同旋回的岩性组合;在更小的一些尺度(厘米级)上,沉积有机质的非均质性表现为顺层富集、局部富集或分散分布的特征。而在微观尺度上(微、纳米级)沉积有机质亦具有高度的非均质性,采用多种镜下观察技术(场发射扫描电子显微镜、荧光显微镜等)对不同类型泥页岩的微观形态观测表明,泥页岩中的沉积有机质和矿物质主要以“富有机质—矿物聚集体”(简称“富有机质聚集体”)和“贫有机质—矿物基质体”(简称“贫有机质矿物基质体”)2种组构形态方式存在。

富有机质聚集体为有机质含量高、矿物含量相对较少的组构部分,在环境扫描照片中为深灰色或灰黑色(图1),荧光显微镜下发各色荧光,几何形状多成丝带状、长条状、团块状,有机显微组分富含“层状藻”或“结构藻”。贫有机质矿物基质体一般为有机碳含量较低而矿物质含量高的组构部分,在环境扫描照片中显示为浅灰色、灰色,荧光显微镜下不发光,主要为异地搬运,生油气能力较差。不同有机碳含量、生物来源以及岩性组合的泥页岩均为富有机质聚集体和贫有机质矿物基质体这2种形态结构体以不同比例组合而成。富有机质聚

集体多,其有机碳含量也高,在成岩作用早期已部分相互连接,连续的富集有机质体网络广泛存在,生排油气潜力较强。有机碳含量较低的烃源岩主要为贫有机质矿物基质体,富有机质聚集体较少且分散,生油气潜力较差。而中等有机碳含量的泥页岩富有机质聚集体和贫有机质矿物基质体的比例介于二者之间。

2 有机质赋存演化与油气形成

利用自主研发的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪,在综合考虑了烃源岩的孔隙空间及其流体赋存状态、岩性、压实程度、地层压力与体系的封闭—开放程度等地质边界条件下,开展了不同类型、不同有机质丰度和不同岩性未熟、低熟泥页岩的生排烃模拟实验,以研究探讨烃源岩中油气的生、排、滞留过程以及不同演化阶段油气在烃源岩中的赋存状态。具体实验流程和步骤见参考文献[13-14];地层孔隙热压生排烃模拟实验样品的基本地化特征见表1。

2.1 有机质的物理化学分类

沉积有机质与矿物之间微观组构的差异与分布的非均质性决定了不同赋存状态有机质的生油气量潜力,但油气生成是在一定地质条件下的一种复杂的物理化学反应过程,沉积有机质内部的化学结构决定了不同演化阶段有机质生成油气的化学组成。沉积有机质的结构是由原子、原子团以及分子间相互作用达到平衡时在空间的集合排列,包括各种化学键、分子内和分子间的相互作用^[15-16]。结

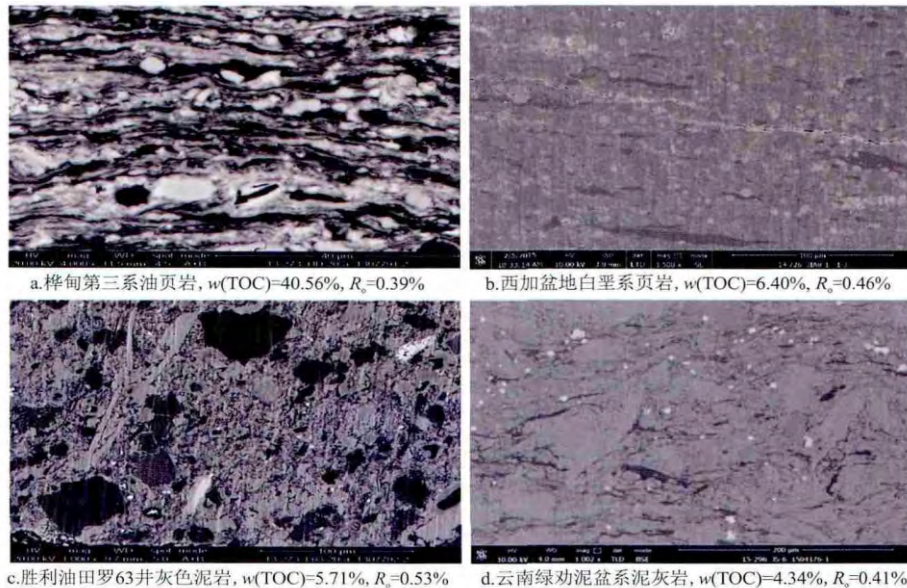


图1 未熟—低熟泥页岩中有机质微观结构特征

Fig.1 Microstructural features of organic matter in immature or low-mature shale

表 1 地层孔隙热压生排烃模拟实验样品的基本地化特征

Table 1 Geochemical characteristics of source rocks for PVT simulation experiments

样品号	采集地	岩性	层位	R_o /%	$w(\text{TOC})$ /%	I_{H1} / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	类型
王 24	泌阳凹陷	黑色泥岩	Eh_3	0.55	4.55	763	I
卫 20	东濮凹陷	含盐页岩	Es_3	0.62	3.93	592	I
查 1 井	白音查干	深灰色泥岩	K_1bd_1	0.56	3.45	505	II ₁
桦甸-8	桦甸	灰色泥岩	R	0.36	6.40	578	II ₁
泌 215	泌阳凹陷	灰色泥岩	Eh_3	0.66	2.56	600	II ₁
桦甸-3	桦甸	灰色泥岩	R	0.42	2.29	466	II ₂
桦甸-6	桦甸	灰色泥岩	R	0.46	0.89	130	III

合不同演化阶段有机质的化学性质和物理状态的差异,可将有机质分为 3 类。

一是“化学吸附有机质”,以化学键结合为主、呈三维交联网络结构形式存在的有机大分子,不溶于任何有机溶剂,只有通过热降解才能将网络结构打开。

二是“物理吸附有机质”,分子量在数百、数千或更高,相当于沥青质和前沥青质(介于不溶性刚性大分子与氯仿沥青质之间的组分)的大型和中型分子,其化学交联程度较不溶有机大分子低,这些分子包含丰富的杂原子极性官能团,以各种非化学键自身相互缔合,或与“化学吸附有机质”中的极性基团相缔合,形成非化学键缔合网络结构;另外还有一些胶质组分,具有较强极性的中小型分子,它们可以分子的形式被困于大分子网络结构的空隙之中,也可以通过杂原子官能团的非化学键与“化学吸附有机质”相互缔合的形式存在。

三是“可溶有机质”,主要为分子量小于数百的非极性分子,包括各种饱和烃和芳烃。由于烃类化合物是非极性分子,不能与含杂原子有机化合物形成强的分子间相互作用,它们多呈游离态或被包

络、吸附或互溶于“化学吸附有机质”、“物理吸附有机质”构成的网络结构之中,被包络于非化学键网络结构中的烃类组分,随着非化学键网络的破坏而游离出来,成为可溶有机组分的组成部分,按其化学组成及分子量大小可分为可溶沥青、重质油、轻质油、烃气。

2.2 有机质的演化与油气形成

未熟阶段($R_o < 0.5\%$),主要以破坏富有机质聚集体中有机-无机物质之间的物理-化学吸附为主,热降解能量还不足以破坏那些以化学键结合的有机质,主要生成少量的可溶沥青,伴随一定量 CO_2 、甲烷和少量烃的生成(图 2 赋存状态 a)。生成的油气主要以物理吸附的方式赋存于富有机质聚集体中,仅生成少量可排出的游离油气,其可流动性差。

成熟早期($R_o = 0.5\% \sim 0.65\%$ 左右) 随着热降解能量的增加,“化学吸附有机质”逐渐向“物理吸附有机质”转化(图 2 赋存状态 a-b),生成的油气量不断增加,开始从富有机质聚集体的骨架内向游离态转化,当游离油气达到饱和时开始排出。部分优质高效烃源岩(比如高有机质丰度的 I 型烃源岩)

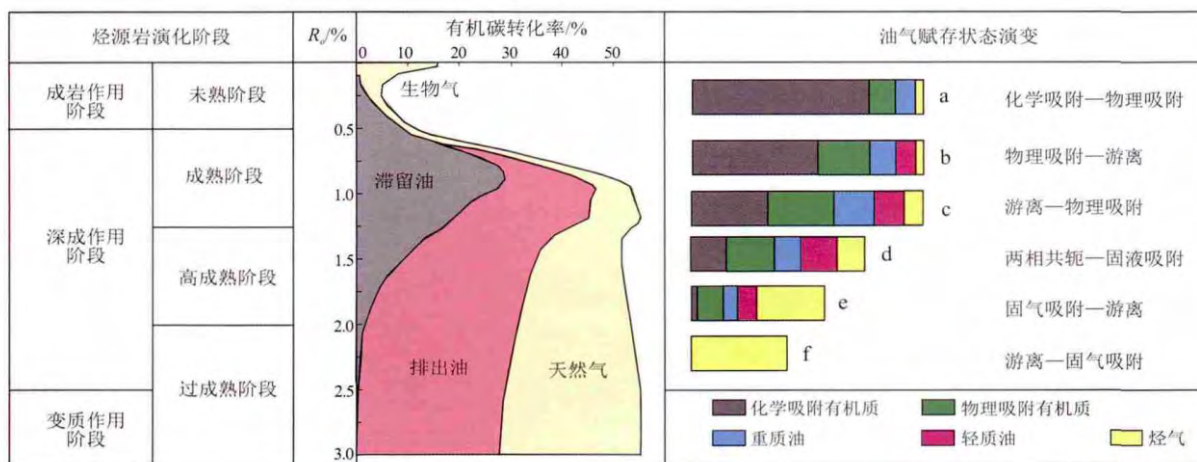


图 2 泥页岩油气生、排、滞留的一般演化模式与赋存状态演变

Fig.2 Evolution model of shale oil and gas generation, expulsion and retention

可以在压实作用下向近源砂体运移。

成熟中期($R_o = 0.65\% \sim 1.0\%$) ,是烃源岩中石油烃类物质形成的主要阶段,“化学吸附有机质”大量减少,以脱杂原子反应为主,伴随一定程度的重排、环构化、芳构化反应生成烃(图 2,赋存状态 b-c)。随着烃类物质含量的快速增加,富有机质聚集体中以游离态存在的油气开始初次运移排出泥页岩层。而滞留下来的油气与富有机质聚集体中尚未形成油气的有机质共同构成了一种“游离—吸附共轭”相态,不同有机碳含量与原始有机母质类型的烃源岩,由于其富有机质聚集体的含量与分布差异,以吸附—游离存在的油气量比例关系不同,因而具有不同的生、排、滞留特征。

成熟晚期($R_o = 1.0\% \sim 1.3\%$) ,是油气形成与调整的重要转折阶段。“化学吸附有机质”基本热降解殆尽,“物理吸附有机质”大量向油气转化,先前生成的未排出的大分子烃类以及其他残余的有机质主要经过重排、环构化和芳构化缩聚反应逐渐向“两极”转化,一方面生成分子量更小的烃类物质(轻烃、湿气),另一方面生成更多不溶的有机质(图 2,赋存状态 c-e)。该阶段油气的赋存状态与上阶段类似,只是排出与滞留的油气中均含有更多的轻质烃与天然气。随着气油比的快速增加,富有机质聚集体中以游离—吸附共轭相态存在的油气具有更大的“弹性能量”,因而具有更强的流动性。

高过成熟阶段($R_o > 1.3\%$) ,主要是“可溶有机质”之间的相互转化,以滞留烃与残余不溶有机质之间的热解环构化、芳构化缩聚或交联反应生成天然气为主。生成的烃气一部分以游离态方式排出,滞留的气体在富集有机质体及其连通的微裂缝中以固体表面吸附—游离平衡状态存在于其有机孔隙以及微裂缝中(图 2,赋存状态 e-f);贫有机质矿

物基质体由于生油气能力较差,其无机孔隙中主体赋存束缚地层水。

3 有机质赋存状态对泥页岩排烃效率的影响

泥页岩中有机质赋存形式的差异不仅制约了油气的生成过程,对泥页岩中油气的排出与滞留同样起着重要的作用。对比分析王 24、泌 215、桦甸-6 这 3 个样品的排出油量可知(图 3),王 24 样品的排油效率最高,泌 215 样品次之,桦甸-6 样品在整个生油窗内几乎没有油排出。这可能主要是因为王 24 样品有机碳含量高,富有机质聚集体比例高;桦甸-6 样品有机碳含量低,主要以贫有机质矿物基质体为主;泌 215 样品有机质聚集体比例介于两者之间,从而造成排烃的差异。

(1) 以连续富有机质聚集体为主的优质烃源岩。该类型烃源岩有机质十分富集,未熟阶段已有大量的有机质成富集的条带分布;随着石油开始生成,这些条带状有机质富集带为油气初次运移提供了良好的通道,部分分散的富有机质体在向油气转化过程中内部压力不断增高,导致周围的矿物基质体破裂形成微裂缝,从而也沟通了这些分散的富有机质体,促使油气的初次运移(图 4 左)。

(2) 以分散富有机质聚集体为主的好烃源岩。该类型烃源岩虽然有机质不像优质烃源岩那么呈条带状富集,大部分有机质以分散富有机质聚集体存在,其有机质含量较高,仍能满足大量生油气的条件。未熟阶段大量的有机质呈分散状分布,但随着石油开始生成,这些分散的有机质体向油气转化过程中,内部压力不断增高导致周围贫有机质矿物体破裂,从而沟通这些分散有机质,促使油气初次

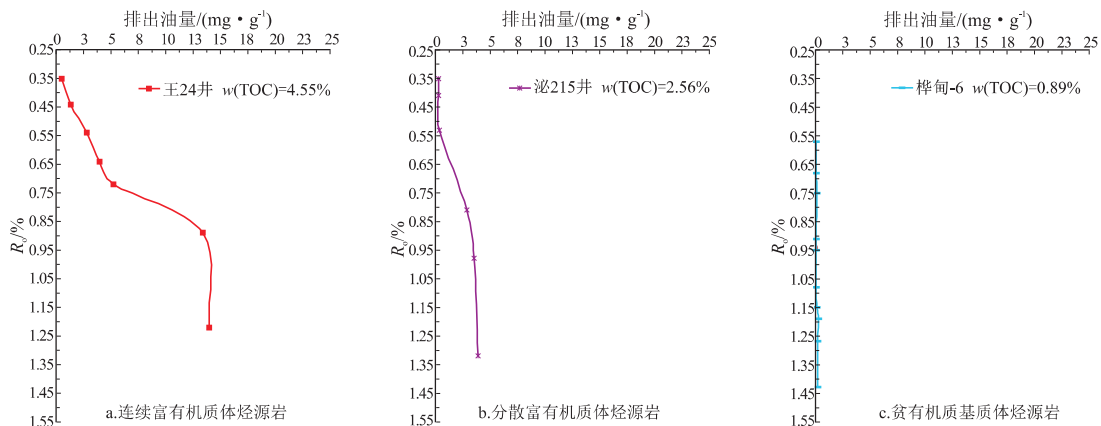


图 3 不同类型泥页岩排油量变化曲线

Fig.3 Oil discharge curves of different types of shale

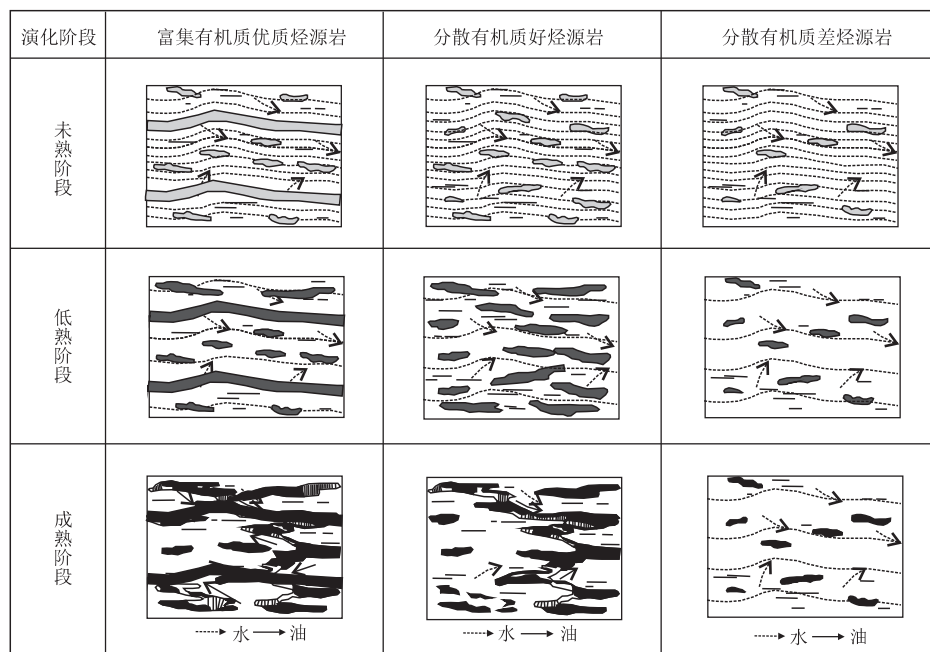


图4 不同类型泥页岩有机质生油气过程示意

Fig.4 Oil and gas generation process of organic matter in different types of shale

运移(图4中)。

(3) 以贫有机质矿物基质体为主的差油源岩。该类型烃源岩有机质含量较低,呈零星的分散状态散布于烃源岩基质中。随着石油开始生成,这些分散的有机质开始向油气转化,但由于有机质含量低,直至生油演化阶段(生油窗)结束,这些分散的零星有机质矿物体生油增压仍不能满足矿物基质破裂的要求,不能形成有效的油气运移通道,因而生成的油气无法运移出去(图4右)。

4 油气地质意义

通过以上泥页岩有机质赋存状态演变与油气生成的分析可知,对于页岩油来说,在 R_o 介于0.6%~1.0%之间,泥页岩层系中滞留的油与富集有机质聚集体呈游离—吸附共轭相态,流动性较差,开采前景较差;在 R_o 介于1.0%~1.3%之间,由于演化成熟的提高,滞留油气中含有较多的轻质油和天然气,气油比高,富集有机质聚集体中游离—吸附共轭相态存在的油气具有更大的“弹性能”,流动性较好,开采前景乐观。此外,泥页岩干酪根类型、有机碳含量差异也会影响生成油气的组成特征。如我国东部古近系湖相泥页岩,尽管原始有机质含量较高(平均大于2.0%),但由于干酪根类型主体以I、II₁为主,类型太好,在成熟度不超过1.0%时,生成的油含蜡量较高、沥青质/胶质较多,而伴生的轻烃与气态烃含量较低,因而其弹性能

不足,可流动性较差,可开采量较低,从而出现口口井见油,口口井不流的现象。

对于页岩气来说,不论有机质类型如何,在高演化阶段,只要原始泥页岩有机质聚集体的含量适中,就可为泥页岩中页岩气的赋存提供有利场所。由于天然气具有可压缩性,具有极高的弹性能量,只要开发时打破了地下的温度、压力平衡状态,无论在地下是吸附在富有机质复合体内的,还是游离在微裂隙/层理面或连通孔隙中的天然气,均可以在人工压裂的缝隙中向游离状态转化,其资源量的大小主要受控于富有机质聚集体的含量与岩性组合特征,而与干酪根类型关系相对较小。

5 结论

(1) 泥页岩中有机质分布具有微观非均质性,按其 与矿物的结合方式可划分为“富有机质—矿物聚集体”和“贫有机质—矿物基质体”2种组构形态。

(2) “富有机质—矿物聚集体”是泥页岩生油气的重要母质,由于有机质以这种“聚集体”形态组构非均质分布,在不同演化阶段生成、排出及滞留的油气会以不同的状态(化学吸附、物理吸附、游离、相互溶解等)赋存和运移。

(3) 泥页岩中有机质赋存的差异不仅控制着油气的生成过程,对泥页岩中油气的排出同样起着重要的作用,富有机质聚集体比例高,排烃效率高。

(4) 基于烃源岩内沉积有机质与无机矿物质微

观结构上的非均质性特征(富有机质聚集体和贫有机质矿物基质体)把油气的形成、赋存、排出、滞留作为一个统一过程加以认识,将是深入认识页岩油气形成与富集机理的有利手段和重要方法。

参考文献:

- [1] 关德范,徐旭辉,李志明,等.烃源岩生排烃理论与泥页岩油气[J].中外能源,2012,17(5):40-52.
Guan Defan,Xu Xuhui,Li Zhiming,et al.Theory study of hydrocarbon generation and expulsion of source rocks and oil and gas in shale[J].Sino-Global Energy,2012,17(5):40-52.
- [2] 刘玉华,张建丽.松南新区重点断陷九佛堂组烃源岩影响因素研究[J].断块油气田,2014,21(5):555-559.
Liu Yuhua,Zhang Jianli.Influencing factor of Jiufutang Formation hydrocarbon source rock for important fault depression in new exploration area of southern Songliao Basin[J].Fault-Block Oil and Gas Field,2014,21(5):555-559.
- [3] 王勇,宋国奇,刘惠民,等.济阳坳陷页岩油富集主控因素[J].油气地质与采收率,2015,22(4):20-25.
Wang Yong,Song Guoqi,Liu Huimin,et al.Main control factors of enrichment characteristics of shale oil in Jiyang depression[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2015,22(4):20-25.
- [4] 蔡进功.泥质沉积物和泥岩中的有机粘土复合体[D].上海:同济大学,2003.
Cai Jingong.Organo-clay complexes in muddy sediments and mudstones[D].Shanghai:Tongji University,2003.
- [5] 苗建宇,祝总祺,刘文荣,等.泥岩有机质的赋存状态与油气初次运移的关系[J].沉积学报,2004,22(1):169-175.
Miao Jianyu,Zhu Zongqi,Liu Wenrong,et al.Relationship between occurrence of organic matter and the primary migration of the hydrocarbon in argillaceous rock[J].Acta Sedimentologica Sinica,2004,22(1):169-175.
- [6] 秦建中,申宝剑,陶国亮,等.优质烃源岩成烃生物与生烃能力动态评价[J].石油实验地质,2014,36(4):465-472.
Qin Jianzhong,Shen Baojian,Tao Guoliang,et al.Hydrocarbon-forming organisms and dynamic evaluation of hydrocarbon generation capacity in excellent source rocks[J].Petroleum Geology & Experiment,2014,36(4):465-472.
- [7] 张林晔.“富集有机质”成烃作用再认识:以东营凹陷为例[J].地球化学,2005,34(6):619-625.
Zhang Linye.A restudy on the hydrocarbon occurrence of “enriched organic matter”: A case study of Dongying Depression[J].Geochimica,2005,34(6):619-625.
- [8] 郑伦举.PVT 共控作用下油气的形成过程与演化模式[D].武汉:中国地质大学(武汉),2013.
Zheng Lunju.Formation process and evolution mode of petroleum controlled by PVT[D].Wuhan:China University of Geosciences (Wuhan),2013.
- [9] 郑伦举,秦建中,何生,等.地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J].石油实验地质,2009,31(3):296-302.
Zheng Lunju,Qin Jianzhong,He Sheng,et al.Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J].Petroleum Geology & Experiment,2009,31(3):296-302.
- [10] 关德范,徐旭辉,李志明,等.烃源岩有限空间生排烃基础研究新进展[J].石油实验地质,2011,33(5):441-446.
Guan Defan,Xu Xuhui,Li Zhiming,et al.New progress in basic studies of hydrocarbon generation and expulsion of source rock in finite space[J].Petroleum Geology & Experiment,2011,33(5):441-446.
- [11] 马中良,郑伦举,赵中熙,等.烃源岩孔隙流体介质对石油初次运移的影响[J].石油实验地质,2015,37(1):97-101.
Ma Zhongliang,Zheng Lunju,Zhao Zhongxi,et al.Effect of fluid medium in source rock porosity on oil primary migration[J].Petroleum Geology & Experiment,2015,37(1):97-101.
- [12] 阙永泉,郑伦举,承秋泉,等.有机质热解模拟实验残留物镜质体反射率校正研究[J].石油实验地质,2015,37(4):506-511.
Que Yongquan,Zheng Lunju,Cheng Qiuquan,et al.Vitrinite reflectance correction of residues in organic matter pyrolysis simulation experiments[J].Petroleum Geology & Experiment,2015,37(4):506-511.
- [13] 李志明,郑伦举,马中良,等.烃源岩有限空间油气生排模拟及其意义[J].石油实验地质,2011,33(5):447-451.
Li Zhiming,Zheng Lunju,Ma Zhongliang,et al.Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in finite space and its significance[J].Petroleum Geology & Experiment,2011,33(5):447-451.
- [14] 马中良,郑伦举,李志明.烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J].沉积学报,2012,30(5):955-963.
Ma Zhongliang,Zheng Lunju,Li Zhiming.The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J].Acta Sedimentologica Sinica,2012,30(5):955-963.
- [15] 郭绍辉.低熟烃源岩地质有机大分子结构与成烃机理研究[D].北京:中国石油大学(北京),1998.
Guo Shaohui.Geo-macromolecular structure of organic matter in immature source rocks and the mechanism of immature petroleum formation[D].Beijing:University of Petroleum,China,1998.
- [16] 郭绍辉,李术元,陈志伟.低熟烃源岩的超强混合溶剂抽提及其地球化学意义[J].石油大学学报(自然科学版),2000,24(3):50-53.
Guo Shaohui,Li Shuyuan,Chen Zhiwei.Mixed solvent extraction of immature sources and its geochemical significance[J].Journal of the University of Petroleum,China,2000,24(3):50-53.

(编辑 徐文明)