

湖相页岩不同赋存状态的可溶有机质定量表征

钱门辉^{1 2 3 4} 蒋启贵^{1 2 3 4} 黎茂稳^{1 2 3 4} 李志明^{1 2 3 4} ,
刘 鹏^{1 2 3 4} 马媛媛^{1 2 3 4} 曹婷婷^{1 2 3 4}

(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. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室 江苏 无锡 214126;

3. 国家能源页岩油研发中心 江苏 无锡 214126; 4. 中国石化 油气成藏重点实验室 江苏 无锡 214126)

摘要: 湖相页岩中可溶有机质可分为游离态、吸附态以及互溶态。不同赋存状态可溶有机质定量研究对油气资源评价、页岩油可动性、烃源岩生烃机理及油气赋存机理研究等具有重要意义。通过不同极性溶剂的组合,对中国东部 2 种不同岩相的湖相页岩进行了逐次分级抽提,获取了游离态、干酪根吸附-互溶态以及矿物表面吸附态等 3 种不同赋存状态的可溶有机质含量,并对不同赋存状态的可溶有机质进行地球化学组分分析。分析结果显示,湖相页岩中干酪根吸附-互溶态可溶有机质占有较大比例,其次为游离态有机质。游离态可溶有机质主要以轻质组分为主,压裂有利于轻质组分的析出。干酪根吸附-互溶态可溶有机质主要以中-重质组分为主,同时含有部分轻质组分。岩石矿物表面吸附的可溶有机质主要以含氧杂原子化合物为主。相比纹层不发育的块状页岩,纹层状页岩中游离态可溶有机质占有比例更高,更有利于页岩油的开发。

关键词: 吸附烃; 赋存状态; 逐次抽提; 页岩油; 济阳坳陷

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Quantitative characterization of extractable organic matter in lacustrine shale with different occurrences

Qian Menhui^{1 2 3 4}, Jiang Qigui^{1 2 3 4}, Li Maowen^{1 2 3 4},

Li Zhiming^{1 2 3 4}, Liu Peng^{1 2 3 4}, Ma Yuanyan^{1 2 3 4}, Cao Tingting^{1 2 3 4}

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

2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. State Energy Center for Shale Oil Research and Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

4. SINOPEC Key Laboratory of Hydrocarbon Accumulation, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The extractable organic matter (OM) in lacustrine shale can be classified into free, adsorbed or miscible states. The quantitative study of OM of these different occurrences has significance for oil/gas resource evaluation, shale oil mobility, hydrocarbon generation mechanism and oil/gas occurrence. Two lacustrine shale samples of different lithofacies from East China were successively extracted by solvents with different polarities. Three different occurrence states of soluble OM were obtained, including free, kerogen adsorptive-miscible and mineral surface adsorptive states, which were characterized using FT-IR spectra and GC-FID analyses. The kerogen adsorptive-miscible state accounts for a large proportion of the soluble OM, followed by the free OM. The free soluble OM was dominated by light compounds, and fracturing was conducive to the precipitation of light components. The kerogen adsorptive-miscible state OM mainly had heavier components, and also contained a lower portion of light fractions. The mineral surface adsorbed OM was mainly comprised of oxygen-containing compounds. Compared to the massive shale samples, the laminated shale samples had a higher proportion of soluble OM, and the hydrocarbon molecules were smaller.

Key words: adsorbed hydrocarbon; occurrence state; successive extraction; shale oil; Jiyang Depression

泥页岩中可溶有机质主要分为游离态、吸附态
和互溶态^[1-8]。游离态可溶有机质以小分子组分为主,流动性较好,主要赋存于微裂缝、层间隙以及孔喉直径相对较大的泥岩基质孔隙中^[9-10];吸附态

收稿日期: 2016-07-04; 修订日期: 2017-01-05。

作者简介: 钱门辉(1985—),男,硕士研究生,工程师,从事实验地质及非常规页岩油气研究。E-mail: qianmh.syky@sinopec.com。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目“中国东部古近系陆相页岩油富集机理与分布规律”(2014CB239101); 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室自主研发基金“陆相页岩油组成与页岩有效孔喉耦合关系研究”; 中国石化科技部项目“陆相断陷盆地页岩油一致密油体系成藏过程示踪”(P15096) 联合资助。

可溶有机质以中一大分子组分为主,流动性较差,主要以物理吸附及非共价键化学吸附赋存于岩石矿物表面及干酪根刚性大分子骨架内外表面^[11-12];互溶态可溶有机质以中一小分子组分为主,主要以干酪根内部网络结构包络的小分子流动相形式^[13-14]以及沥青质和残留水中溶解形式存在^[15]。岩石中不同赋存状态的可溶有机质一般通过不同极性溶剂组合抽提来达到分离的目的,长期以来,不同学者针对该项研究做了大量工作。使用氯仿、盐酸和氢氟酸对碳酸盐岩粉末样品进行抽提分离并定量研究,可以将可溶有机质区分为游离态、碳酸盐岩复合态以及矿物吸附态^[16-24],但泥页岩的矿物组成、岩石物性、富有机质机理等与碳酸盐岩差异很大^[25-30],可溶有机质赋存状态也不尽相同。结合泥页岩中可溶有机质赋存的实际情况,现在多数学者倾向于使用不同极性的溶剂组合对泥页岩进行分级抽提,来定量研究泥页岩中不同赋存状态的可溶有机质^[31-33],但目前针对页岩中不同赋存状态可溶有机质的定量研究实验方法还没有形成规范标准。针对页岩油勘探开发研究需求,笔者对溶剂法分离实验方法进行了合理设计,采用不同极性溶剂的组合和不同的抽提方式,对 2 种典型泥页岩样品进行了逐次分级抽提定量实验,结合抽提组分色谱分析和红外光谱分析结果,对页岩油的赋存状态以及不同赋存状态的页岩油含量和组分特征进行了表征研究,为页岩油勘探开发研究提供实验技术支撑。

1 实验样品及实验方法

为实现不同岩相的湖相页岩中不同赋存状态

的可溶有机质定量表征研究,本文实验样品采自于中国东部断陷盆地济阳拗陷沙三下—沙四上亚段典型湖相页岩。其中样品 1 来自东营凹陷王 127 井沙四上亚段钻井岩心,为典型纹层发育页岩,富含灰质纹层,热解含油性较高;样品 2 来自沾化凹陷罗家地区罗 69 井沙三下亚段钻井岩心,为深灰色块状页岩。2 块样品基础地球化学信息见表 1,从岩石热解结果来看,其成熟度不高, R_o 约为 0.7%~0.8%,处于相似的生烃阶段,代表了 2 种典型的泥页岩样品。

采用上述 2 块新鲜岩心样品,经过表面清洗后各切割成边长约为 1 cm 的立方体备用。样品抽提使用不同溶剂组合逐次抽提方法^[34-36],包括 2 种不同极性溶剂系统:弱极性溶剂组合为二氯甲烷/甲醇(体积比 93:7);强极性溶剂组合为四氢呋喃/丙酮/甲醇(体积比 50:25:25),溶剂用量比例见表 2。为避免抽提过程中温度过高导致的轻质烃散失问题^[37-38],均采用室温下超声波冷抽提方式。

实验分为 4 步,具体步骤如下:

步骤 1:将样品称重后分别放入洁净烧杯内。按溶剂使用比例加入一定量的新鲜弱极性溶剂,放入超声波清洗器中使用 4 000 Hz 超声 15 min。静置后将烧杯内抽提液转移至新的已编号的洁净样品瓶中,并在烧杯内重新加入新鲜弱极性溶剂再次抽提和转移,直至加入的新鲜溶剂颜色不再变化为止,可视为步骤 1 抽提结束。将岩石样品用清水冲洗 3 次后自然晾干备用。

步骤 2:将步骤 1 实验后晾干的样品手工压碎至长度为 0.1~0.5 cm 的小块,收集压碎的小块样品并称重。使用步骤 1 中相同的溶剂组合和用量

表 1 样品基础地球化学信息

Table 1 Basin geochemical information of shale samples

序号	样品号	岩性	井深/m	地质年代	$S_1 /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_2 /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_{\text{max}} /$ °C	I_{H}	$w(\text{TOC}) /$ %
1	W127	纹层状页岩	3 044.74	沙四上	8.90	65.45	441	766	8.54
2	L69-1-A	块状页岩	2 991.42	沙三下	4.49	14.03	443	538	2.61

表 2 不同实验步骤使用的溶剂组合及样品状态

Table 2 Solvent combination and sample status during different experiment steps

抽提顺序	样品形式	溶剂系统	溶剂用量/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	抽提方式
步骤 1	整块(1 cm^3)	二氯甲烷/甲醇(93:7)	0.4	超声冷抽提
步骤 2	长度 0.10.5 cm 块状	二氯甲烷/甲醇(93:7)	0.4	超声冷抽提
步骤 3	150 目粉末状	二氯甲烷/甲醇(93:7)	0.4	超声冷抽提
步骤 4	150 目粉末状	四氢呋喃/丙酮/甲醇 (50:25:25)	0.15	超声冷抽提

注:溶剂用量为每克岩石使用的溶剂体积。

以及抽提方式,分别收集每一步抽提液并编号,抽提至加入的新鲜溶剂颜色不再变化为止,视为步骤 2 抽提结束。将小块样品用清水冲洗 3 次后自然晾干备用。

步骤 3: 将步骤 2 实验后晾干的小块样品手工研磨成 150 目粉末。称取一定量样品使用步骤 1 中相同的溶剂组合和用量以及抽提方式,固液分离采用 4 000 r/min 离心 10 min 方式,分别收集每一步抽提液并编号,抽提至加入的新鲜溶剂颜色不再变化为止,视为步骤 3 抽提结束。将粉末样品用清水冲洗 3 次后自然晾干备用。

步骤 4: 将步骤 3 实验后自然晾干的样品称取一定量置于烧杯内,使用强极性溶剂组合按表 2 中溶剂用量进行超声冷抽提,固液分离采用步骤 3 中方法,分别收集每一步抽提液并编号,抽提至加入的新鲜溶剂颜色不再变化为止,视为整个抽提过程结束。

收集的抽提液经低温挥发溶剂后恒重量抽提物,计算每一次抽提产率。浓缩后的抽提物进行气相色谱及傅里叶红外光谱分析。气相色谱分析仪采用安捷伦公司 6890N 型,进样口温度为 300 °C,无分流进样;载气为高纯氦气,流量为 1.0 mL/min;毛细管柱为 DB-5 型(25 m×0.20 mm×0.33 μm);升温时起始温度为 60 °C,以 7 °C/min 速率升温至 310 °C,恒温 20 min,使用 FID 检测,检测器温度为 310 °C。傅里叶红外光谱分析采用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Vertex70 型傅里叶红外光谱仪,波数范围 4 000/400 cm⁻¹,分辨率 0.24 cm⁻¹,浓度精度 0.004 cm⁻¹。

2 结果与讨论

根据前文所述,泥页岩中可溶有机质主要分为游离态、吸附态和互溶态。块状样品采用弱极性溶剂抽提,其抽提物主要是游离态可溶有机质;块状样品经过压碎则是增加了人造裂缝(类似油气开发过程中的水力压裂),改善了可溶有机质的流动性,其抽提物仍然为游离态可溶有机质;页岩储集空间主要为纳米级孔喉、微裂缝和微米级孔隙^[1],纳米级孔喉孔径一般小于 500 nm,微裂缝宽度一般是 10/100 nm,微米级孔隙可以是几 μm 到几十 μm 不等,所以在样品粉碎至 150 目状态下(粒径约为 95.9 μm),页岩油微米级储集空间基本被破坏,极性溶剂很容易与储集空间内残留吸附的可溶有机质接触,从而“解析”被吸附的可溶有机质。干酪根吸附以芳香结构表面吸附为主,其吸附能力

与干酪根类型和干酪根成熟度有较大关系^[11,39]。我国东部湖相页岩中岩石矿物主要为碳酸盐矿物、黏土矿物和部分碎屑岩矿物,碳酸盐矿物对可溶有机质吸附较弱^[40],而黏土矿物中伊利石和蒙脱石混合后由于层间 K⁺的吸附作用力较强,使得其对于可溶有机大分子具有更强的吸附力,因而需要更强极性溶剂使得岩石矿物表面吸附的可溶有机质脱附。

因此,步骤 1 和步骤 2 中使用弱极性溶剂抽提出的可溶有机质是已经被证实的游离态可溶有机质^[34];步骤 3 中的抽提产物是干酪根刚性大分子骨架内外表面吸附的可溶有机质以及干酪根内部网络结构络合的小分子,含有部分岩石矿物表面物理吸附的弱极性可溶有机质,以烷烃及芳香烃结构为主;步骤 4 中的抽提产物主要是岩石矿物表面吸附的含有大量极性基团的可溶有机质,为与步骤 3 区别,文中使用吸附-互溶态(A)和吸附态(B)分别表示步骤 3 和步骤 4 抽提产物的可溶有机质赋存状态。

纹层发育的页岩样品单步抽提和累积抽提量结果显示(图 1),岩石孔渗物性较好的纹层状页岩中游离态可溶有机质含量比例较高(占总量的 29%) (表 3),但随着相继抽提过程,游离态烃类抽提量下降明显。实验中第一次 2 mL 溶剂抽提量达到了 1.43 mg/g,而第二次 2 mL 溶剂抽提量只有 0.52 mg/g,下降比例高达近 60%。具有相似岩性特

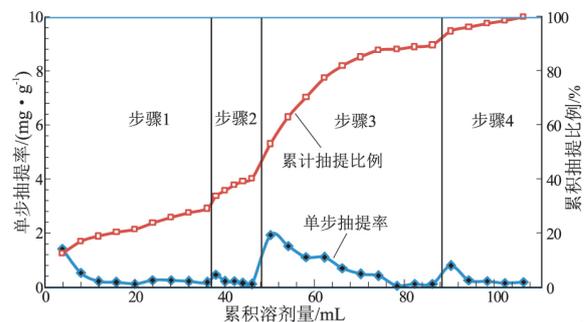


图 1 纹层状页岩 W127 样品单步抽提率和累积抽提比例

Fig.1 Absolute and cumulative extraction rates of sample W127 (laminated shale)

表 3 纹层状页岩 W127 样品不同步骤抽提量

Table 3 Extraction amounts of sample W127 (laminated shale) during different experiment steps

抽提顺序	赋存状态	抽提量/mg	抽提率/%
步骤 1	游离态	20.56	29
步骤 2	游离态(压裂)	7.88	11
步骤 3	吸附-互溶态(A)	34.84	49
步骤 4	吸附态(B)	7.36	10

点的沾化凹陷中罗 42 井的开发就是典型的实例。罗 42 井开采分为 3 个周期,第一个周期产量最高,累积产油量为 10 322 t,随后快速下降;第二个周期累积产油量为 2 547 t;第三个周期累积产油量仅为 736 t,且含水率较高^[9]。

经过压裂后,页岩基质渗透率得到增加^[41]。纹层状页岩可溶有机质抽提量由 0.17 mg/g 上升到 0.46 mg/g,总抽提量占总可溶有机质总量的 11%。压裂提高了纹层状页岩中油气流动性,但持续效果并不明显,可溶有机质抽提量下降明显。

湖相页岩中吸附-互溶态(A)可溶有机质占有重要比例(占总量的 49%)。与高过成熟的海相碳酸盐岩不同,低熟的湖相页岩干酪根及黏土矿物具有更强的吸附性^[40,42-43],互溶态有机小分子赋存空间为芳香大分子构成的主体结构中的空穴与缝隙以及长链烷烃、芳香结构上的取代位置等,含量受到干酪根类型及成熟度影响,由此,不难解释本文实验中步骤 3 的吸附-互溶态(A)含量具有较高的比例。

湖相页岩中富含碳酸盐矿物、黏土矿物和少量的石英长石等碎屑岩矿物^[44],其中黏土矿物主要为蒙脱石和伊利石,均为 2:1 型晶层,由 2 个硅氧四面体晶片与 1 个铝氧八面体晶片构成^[45-46]。蒙脱石中位于晶层内部的 Al^{3+} 离子易被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 离子等取代, Al^{3+} 离子被取代后所产生的负电荷吸引层间或层面 Na^{+} 或 Ca^{2+} 离子,这些层间或层面 Na^{+} 或 Ca^{2+} 离子会吸附具有负电性的有机大分子。而伊利石中 Si^{4+} 离子更容易被 Al^{3+} 离子取代,产生的负电荷由等量的层间或层面 K^{+} 离子来平衡。由于 Si^{4+} 离子位于晶格表面, Si^{4+} 离子被 Al^{3+} 离子取代后所产生的负电荷距离层间或层面近,对于层间的 K^{+} 离子吸附能力较强, K^{+} 离子吸附本身具有负电性的有机大分子,因此,含有大量极性基团的有机大分子极易吸附在黏土矿物晶体表面,而碳酸盐矿物一般为中性晶体,本身一般不具有电性,其对可溶有机质吸附能力相对较弱^[40]。综合所述,湖相页岩中矿物吸附的可溶有机质大分子比例有限,在纹层状页岩中仅占 10%。

与纹层状页岩不同,湖相块状页岩初始抽提量较低。第一次 8 mL 溶剂抽提量仅为 0.37 mg/g,后期维持在一个较低的水平(图 2)。而从单步抽提总量结果来看(表 4),湖相块状页岩中游离态可溶有机质含量较低,压裂前仅为 4%;经过压裂后,游离态可溶有机质含量上升为 18%,可见,对于岩石孔隙渗物性稍差的块状页岩来说,岩石压裂效果明

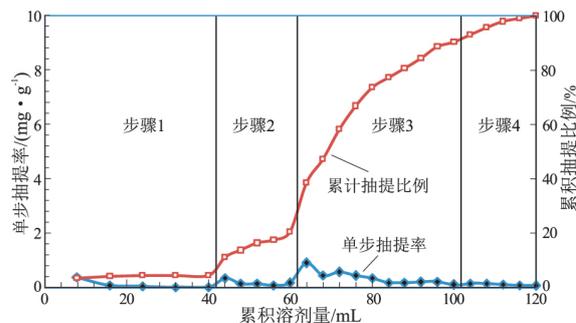


图 2 块状页岩 L69-1-A 样品单步抽提率和累积抽提比例

Fig.2 Absolute and cumulative extraction rates of sample L69-1-A (massive shale)

表 4 页岩 L69-1-A 样品不同步骤抽提量

Table 4 Extraction amounts of sample L69-1-A (massive shale) during different experiment steps

抽提顺序	赋存状态	抽提量/mg	抽提率/%
步骤 1	游离态	5.63	4
步骤 2	游离态(压裂)	18.56	14
步骤 3	吸附-互溶态(A)	94.58	72
步骤 4	吸附态(B)	12.65	10

显,压裂后的游离态可溶有机质含量甚至超过了未经压裂的游离态可溶有机质含量。所以,以游离态页岩油为主要开发目标的湖相页岩需要经过压裂过程。

相较纹层状页岩,块状页岩中吸附-互溶态(A)可溶有机质含量较高。本实验样品 L69-1-A 的吸附-互溶态可溶有机质含量高达 72%,而块状页岩与纹层状页岩中矿物吸附的大分子可溶有机质含量相近,均为 10%。

对比湖相纹层状页岩和块状页岩单步抽提率(图 3),可以看出,游离态可溶有机质在湖相纹层状页岩中比例较高,而在湖相块状页岩中较小,吸附-互溶态可溶有机质是湖相页岩中可溶有机质的主要赋存状态,而在纹层状页岩中,主要为干酪根的吸附-互溶态。

湖相页岩样品逐次抽提产物全烃气相色谱分析表明(图 4),纹层状页岩中游离态可溶有机质组分碳数变化范围从 nC_{13} 到 nC_{38+} ,主峰碳数较小,为 nC_{17} ,随着抽提过程的进行,轻质组分在单次抽提中逐渐析出,经过 9 次抽提过程,抽提出的可溶有机质组分逐渐由以轻质组分为主向以中质组分($nC_{20} \sim nC_{23}$)为主过渡。由此,游离态可溶有机质的析出顺序存在由小分子到大分子的过程。页岩样品经过压裂后(步骤 2),溶剂接触面增大,层间裂缝中游离态可溶有机质小分子得以析出,但仍以

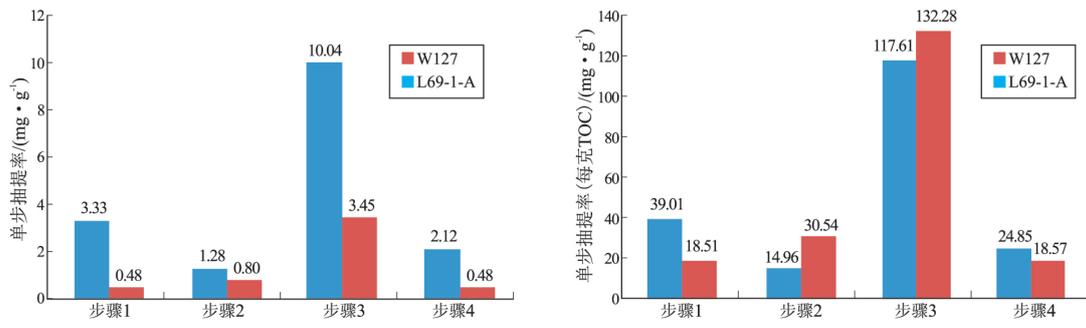


图 3 页岩样品 W127 和 L69-1-A 单步抽提率对比

Fig.3 Absolute extraction rates of shale samples W127 and L69-1-A

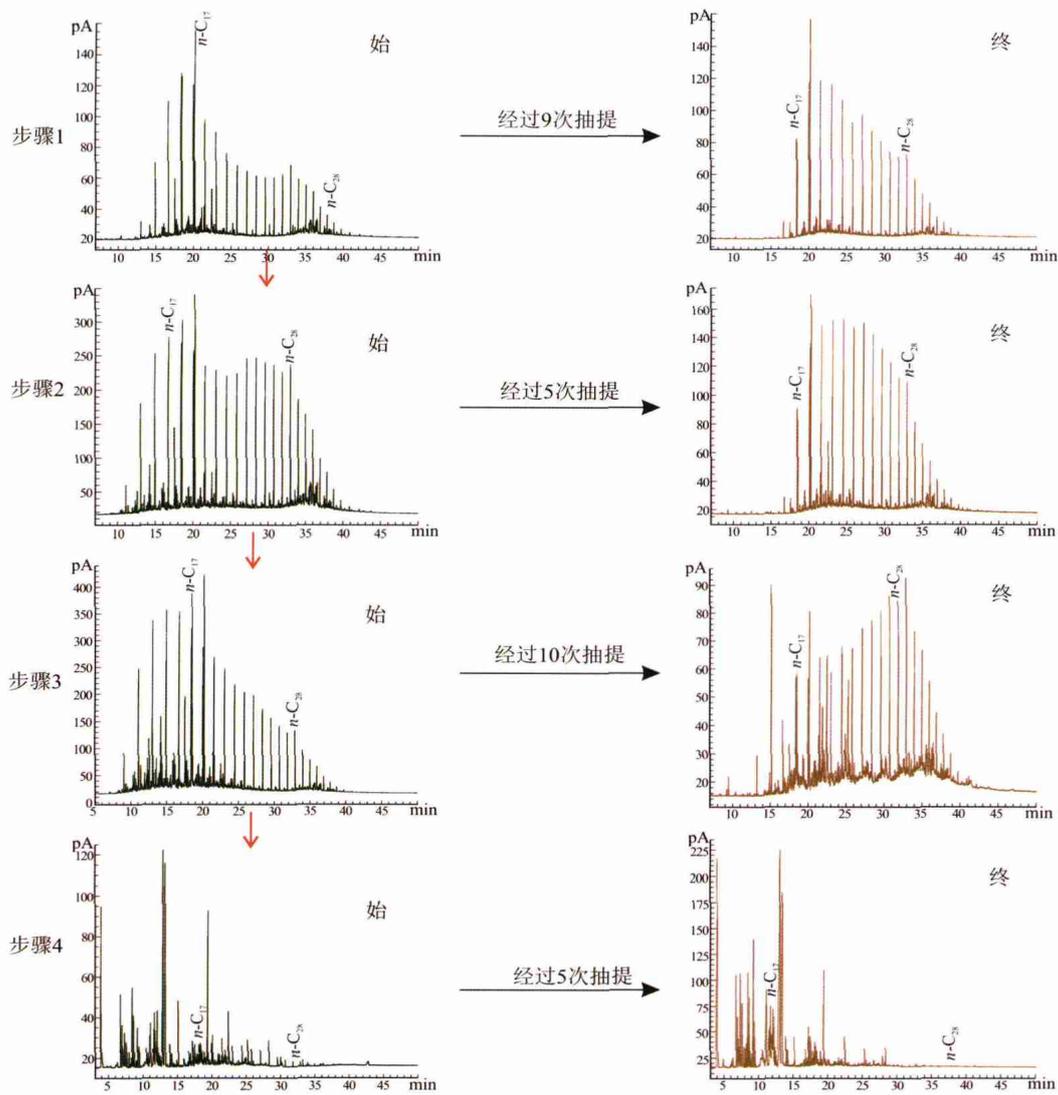


图 4 纹层状页岩 W127 样品逐次抽提物全烃色谱图

Fig.4 Total hydrocarbon chromatogram of sample W127 (laminated shale) by successive extraction

轻质—中质组分为主。随着样品进一步粉碎(步骤 3) 溶剂充分接触页岩储集空间表面,超声波辅助有助于溶剂分子渗透到干酪根分子骨架中,干酪根吸附的可溶有机质(包括部分岩石矿物表面物理吸附的小分子可溶有机质)和包络态流动小分子得以析出,抽提物烃类分子变小,但很快随着小

分子可溶有机质含量有限逐渐被析出,抽提产物最终以重质组分为主。而由油层物理化学分析可知^[47] 岩石矿物既可以吸附可溶有机质的轻质部分,也可以吸附极性较大的非烃和沥青质大分子,矿物与可溶有机质的轻质部分吸附主要依靠范德华力的物理吸附,吸附力较小,容易被弱极性溶剂

解析,因此,在步骤 4 中强极性溶剂组合解析的可溶有机质主要为极性较大的非烃和沥青质大分子。

湖相块状与湖相纹层状页岩样品的抽提产物全烃气相色谱特征相近,但其游离态可溶有机质组分偏重,气相色谱分析的主峰碳数以 nC_{22} 为主,其游离态可溶有机质分子较大可能是该岩相中页岩油流动性较差的原因之一。

应用傅里叶红外光谱对湖相页岩逐次抽提物

进一步分析(图 5)。基于前人研究成果^[48-50],本文列出了湖相页岩逐次抽提物的红外光谱特征吸收峰的归属(表 5)。脂肪族 CH_x 的伸缩、变形振动吸收峰代表脂族侧链,主要出现在 1 462, 1 377, 2 851 和 2 920 cm^{-1} ; 芳香环 C=C 及 CH 的面外变形振动的吸收峰主要出现在 630, 760, 880 和 1 602 cm^{-1} ; 杂原子基团吸收峰主要有 1 090, 1 236 和 3 303 cm^{-1} 。图 6 为傅里叶红外光谱图差值积分结

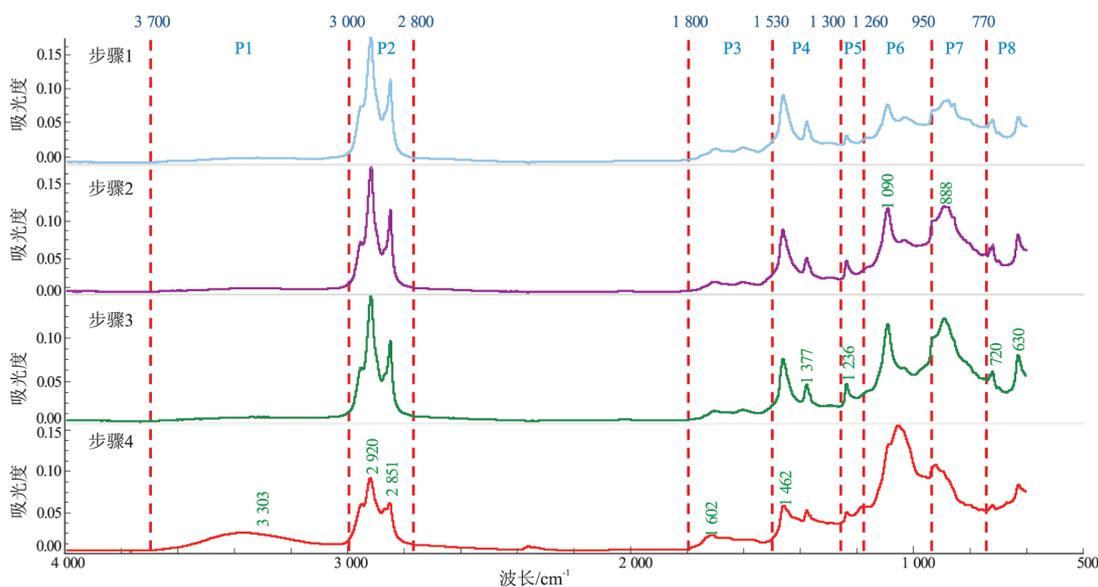


图 5 纹层状页岩 W127 样品逐次抽提物红外光谱特征

Fig.5 FTIR spectrum of sample W127 (laminated shale) by successive extraction

表 5 页岩样品红外光谱检测吸收峰的归属

Table 5 Absorption peaks of shale samples by infrared spectrum detection

基本类型	主要吸收频带/ cm^{-1}	反映的基团振动特征	峰号
烷基类型 (H)	2 920	脂肪链甲基(-CH ₃) 伸缩振动	P2
	2 851	脂肪链甲基(-CH ₂ -) 伸缩振动	
	1 462, 1 377	甲基亚甲基非对称弯曲振动	P4
芳基类型 (C)	1 602	芳香环 C=C 骨架振动(主要), ν -C=O	P3
	888	芳环 CH 面外变形振动	P7
	760	芳环 CH 面外变形振动	P8
	630	芳环 CH 面外变形振动	P9
含氧基团 (O)	3 303	含氧基团(醇、酚的-OH) 伸展振动	P1
	1 236	含氧基团(酚、醚的 C-O) 伸缩振动	P5
	1 090	含氧基团(酚、醚的 C-O) 伸缩振动	P6

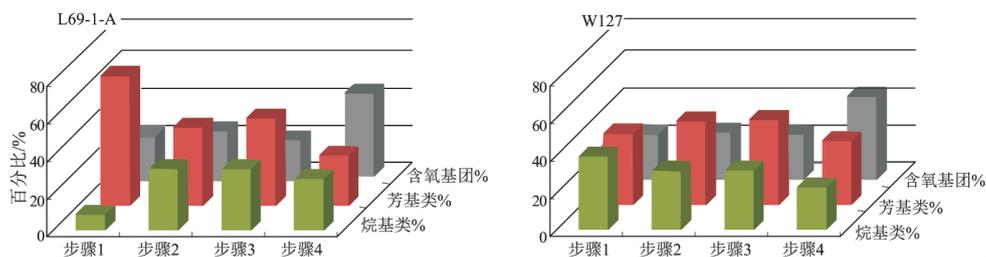


图 6 湖相页岩样品 L69-1-A 和 W127 不同步骤抽提物官能团比例

Fig.6 Extracted functional group of lacustrine shale samples L69-1-A and W127 during different experiment steps

果统计,湖相纹层状页岩中游离态可溶有机质脂肪族结构丰度较高,占比超过 30%,主要为短链烷烃类和部分长链烷烃结构;在干酪根吸附态和互溶态可溶有机质中,主要为芳香类结构和脂肪族结构,两部分占比之和超过 75%,含氧基团占比不足 25%;岩石矿物吸附的极性大分子主要为含-OH 及 C-O 结构的醇类、酚类和醚类等,吸附比例高达 44%。值得注意的是,在依靠自然驱动力条件下(类似步骤 1)湖相块状页岩的游离态可溶有机质中芳香烃结构和极性较大的含氧基团比例较大,链状烷烃结构化合物丰度较低,这可能是由于湖相块状页岩基质渗透率较低,在块状样品开始溶剂抽提时,溶剂与可溶有机质接触界面不足导致,随着溶剂与可溶有机质接触界面的增加,脂肪族类烷烃结构比例上升。

3 结论

(1) 建立的不同赋存状态可溶有机质定量表征方法,可以对湖相页岩中游离态、干酪根吸附—互溶态和矿物吸附态可溶有机质进行分类定量分析。不同极性溶剂组合逐次分级抽提实验结果表明,在泥页岩样品中,干酪根吸附—互溶态可溶有机质占有较大比例,其次为游离态,矿物吸附态含量最少。游离态可溶有机质以轻质组分为主;干酪根吸附—互溶态可溶有机质以中—重质组分为主,同时含有部分轻质组分;岩石矿物表面吸附的可溶有机质以极性较强的含氧杂原子化合物为主。

(2) 湖相纹层状页岩与块状页岩中可溶有机质的赋存形式明显不同。纹层状页岩相比块状页岩游离态可溶有机质含量占比较高,而块状页岩相比纹层状页岩干酪根吸附—互溶态可溶有机质含量占比较高,两类样品矿物吸附有机质含量占比相当,纹层状页岩相比块状页岩更有利于页岩油的开发。

(3) 需要指出的是,溶剂抽提并不能完全实现对不同赋存状态的可溶有机质选择性分离,且可溶有机质在湖相页岩中的赋存状态也存在一定的动态转化过程,溶剂的改变以及抽提方式的改变都有可能引起实验数据的变化,但其反映的地质规律应该一致。

参考文献:

[1] 邹才能,杨智,崔景伟,等.页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J].石油勘探与开发,2013,40(1):14-26.
Zou Caineng, Yang Zhi, Cui Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development,

2013, 40(1): 14-26.
[2] 张金川,林腊梅,李玉喜,等.页岩油分类与评价[J].地质前缘,2012,19(5):322-331.
Zhang Jinchuan, Lin Lamei, Li Yuxi, et al. Classification and evaluation of shale oil[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(5): 322-331.
[3] 刘旭锋,张交东,周新桂,等.汶东凹陷页岩油发育特征及富集控制因素分析[J].油气地质与采收率,2016,23(6):41-46.
Liu Xufeng, Zhang Jiaodong, Zhou Xingui, et al. Discussion of development features of shale oil in Wendong Sag and its enrichment controlling factors[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(6): 41-46.
[4] 鄢杰,潘仁芳,唐小玲,等.页岩中油气的滞留机制及富集机理差异性比较[J].断块油气田,2015,22(6):711-716.
Yan Jie, Pan Renfang, Tang Xiaoling, et al. Comparison on hydrocarbon retention and enrichment mechanism between shale gas and shale oil[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2015, 22(6): 711-716.
[5] 王优先,陆相页岩油成藏地质条件及富集高产主控因素:以泌阳凹陷为例[J].断块油气田,2015,22(5):588-593.
Wang Youxian. Geologic conditions of continental shale oil accumulation and main controlling factors of enrichment and high production: Taking Biyang Depression as an example[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2015, 22(5): 588-593.
[6] 朱德顺,王勇,朱德燕,等.渤南洼陷沙一段夹层型页岩油界定标准及富集主控因素[J].油气地质与采收率,2015,22(5):15-20.
Zhu Deshun, Wang Yong, Zhu Deyan, et al. Analysis on recognition criteria and enrichment factors of interlayer shale oil of Es₁ in Bonan subsag[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(5): 15-20.
[7] 朱德燕,王勇,银燕,等.断陷湖盆咸化环境沉积与页岩油气关系:以东营凹陷、渤南地区为例[J].油气地质与采收率,2015,22(6):7-13.
Zhu Deyan, Wang Yong, Yin Yan, et al. Study on the relationship between saline environmental deposition and shale oil-gas in faulted basin: A case study of areas of Dongying Sag and Bonan subsag[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(6): 7-13.
[8] 徐二社,李志明,杨振恒,彭水地区五峰—龙马溪组页岩热演化史及生烃史研究:以PY1井为例[J].石油实验地质,2015,37(4):494-499.
Xu Ershe, Li Zhiming, Yang Zhenheng. Thermal and hydrocarbon generation history of Wufeng and Longmaxi shales in Pengshui area, eastern Sichuan Basin: A well PY1 case study[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(4): 494-499.
[9] 宁方兴,王学军,郝雪峰,等.济阳拗陷页岩油赋存状态和可动性分析[J].新疆石油天然气,2015,11(3):1-5.
Ning Fangxing, Wang Xuejun, Hao Xuefeng, et al. Occurrence state and mobility analysis of shale oil in Jiyang Depression[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2015, 11(3): 1-5.
[10] 武晓玲,高波,叶欣,等.中国东部断陷盆地页岩油成藏条件与勘探潜力[J].石油与天然气地质,2013,34(4):455-462.
Wu Xiaoling, Gao Bo, Ye Xin, et al. Shale oil accumulation conditions and exploration potential of faulted basins in the east of China[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(4): 455-462.
[11] 杨琛,盛国英,党志.干酪根对多环芳烃吸附机理的初步研究

- [J].环境化学, 2007, 26(4): 472-475.
Yang Chen, Sheng Guoying, Dang Zhi. Sorption mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on kerogen [J]. Environmental Chemistry, 2007, 26(4): 472-475.
- [12] 蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机黏土复合体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 53-144.
Cai Jingong. Organo-clay complexes in muddy rocks and sediments [M]. Beijing: Science Press, 2004: 53-144.
- [13] Van Heek K H. Progress of coal science in the 20th century [J]. Fuel, 2000, 79(1): 1-26.
- [14] 郭隽虹, 邹艳荣, 颜永何, 等. 干酪根分子结构在低熟阶段的演化特征: 基于红外光谱分析 [J]. 地球化学, 2014, 43(5): 529-537.
Guo Juanhong, Zou Yanrong, Yan Yonghe, et al. Evolutional characteristics of the kerogen molecular structure during the low-mature stage: An infrared spectra analysis [J]. Geochimica, 2014, 43(5): 529-537.
- [15] 张林晔, 包友书, 李钜源, 等. 湖相页岩油可动性: 以渤海湾盆地济阳坳陷东营凹陷为例 [J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(6): 641-649.
Zhang Linye, Bao Youshu, Li Juyuan, et al. Mobility of lacustrine shale oil: A case study of Dongying Sag, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(6): 641-649.
- [16] 关平, 徐永昌, 刘文汇. 烃源岩有机质的不同赋存状态及定量估算 [J]. 科学通报, 1998, 43(14): 1556-1559.
Guan Ping, Xu Yongchang, Liu Wenhui. Quantitative estimates of different existing state of organic matter in source rocks [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(14): 1556-1559.
- [17] 周中毅, 叶继荪, 盛国英, 等. 碳酸盐矿物的包裹有机质及其生油意义 [J]. 地球化学, 1983(3): 276-284.
Zhou Zhongyi, Ye Jisun, Sheng Guoying, et al. Organic matter enclosed in carbonate minerals and its implication in petroleum generation [J]. Geochimica, 1983(3): 276-284.
- [18] 王兆云, 程克明. 碳酸盐岩中不同赋存状态有机质地球化学特征对比及对成烃的贡献 [J]. 沉积学报, 2000, 18(4): 600-605.
Wang Zhaoyun, Cheng Keming. The organic geochemical characteristics comparison and contributors of different existing state organic matter in carbonate rocks [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(4): 600-605.
- [19] 徐良伟, 刘洛夫, 刘祖发, 等. 扬子地区古生界泥页岩吸附性及控制机理 [J]. 石油实验地质, 2016, 38(6): 732-741.
Xu Liangwei, Liu Luofu, Liu Zufu, et al. Adsorption capacity and controlling mechanisms of Paleozoic shales in Yangtze region [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(6): 732-741.
- [20] 张彩明, 郑伦举, 许锦. 不同模拟实验条件下烃源岩生气能力对比及意义 [J]. 石油实验地质, 2016, 38(5): 665-671.
Zhang Caiming, Zheng Lunju, Xu Jin. Hydrocarbon generation potential under different experimental conditions and its petroleum geology significance [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(5): 665-671.
- [21] 秦建中, 腾格尔, 申宝剑, 等. 海相优质烃源岩的超显微有机岩石学特征与岩石学组分分类 [J]. 石油实验地质, 2015, 37(6): 671-680.
Qin Jianzhong, Tengge, Shen Baojian, et al. Ultramicroscopic organic petrology characteristics and component classification of excellent marine source rocks [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(6): 671-680.
- [22] 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(5): 648-653.
Liu Guoheng, Huang Zhilong, Jiang Zhenxue, et al. Effect of liquid hydrocarbons on gas adsorption in lacustrine shale: A case study of the Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(5): 648-653.
- [23] 王香增, 范柏江, 张丽霞, 等. 陆相页岩气的储集空间特征及赋存过程: 以鄂尔多斯盆地陕北斜坡构造带延长探区延长组长 7 段为例 [J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(4): 651-658.
Wang Xiangzeng, Fan Bojiang, Zhang Lixia, et al. Reservoir space characteristics and charging process of Lacustrine shale gas: A case study of the Chang 7 member in Yanchang Block in Shanbei slope of Erdos Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(4): 651-658.
- [24] 杨燕, 雷天柱, 邢蓝田, 等. 不同类型有机黏土中化学结合态有机质生油能力差异性研究 [J]. 石油实验地质, 2015, 37(4): 487-493.
Yang Yan, Lei Tianzhu, Xing Lantian, et al. Oil generation abilities of chemically bound organic matter in different types of organic clay complexes [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(4): 487-493.
- [25] 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.
- [26] 蔡进功, 包于进, 杨守业, 等. 泥质沉积物和泥岩中有机质的赋存形式与富集机制 [J]. 中国科学 (D 辑 地球科学), 2007, 37(2): 234-243.
Cai Jingong, Bao Yujin, Yang Shouye, et al. Research on preservation and enrichment mechanisms of organic matter in muddy sediment and mudstone [J]. Science in China (Series D Earth Sciences), 2007, 50(5): 765-775.
- [27] 张永刚, 蔡进功, 许卫平, 等. 泥质烃源岩中有机质富集机制 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 26-108.
Zhang Yonggang, Cai Jingong, Xu Weiping, et al. Enrichment mechanisms of organic matter in argillaceous rocks [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007: 26-108.
- [28] 朱晓军, 蔡进功. 泥质烃源岩的比表面与有机质关系研究进展及意义 [J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 375-384.
Zhu Xiaojun, Cai Jingong. Progress and significance of research on relation between specific surface area and organic matter in argillaceous source rocks [J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 375-384.
- [29] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 等. 泥质烃源岩中粘土矿物结合有机质热演化的红外发射光谱研究 [J]. 石油实验地质, 2012, 34(2): 215-222.
Lu Longfei, Cai Jingong, Liu Wenhui, et al. Infra-red emission spectroscopy study of thermal evolution of organic matter bound by clay minerals in muddy hydrocarbon source rocks [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2012, 34(2): 215-222.
- [30] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 腾格尔, 胡文璋, 等. 泥质烃源岩中蒙皂石与有机质的水桥结合作用: 来自原位漫反射红外光谱

- 的证据[J].石油与天然气地质,2011,32(1):47-55.
- Lu Longfei,Cai Jingong,Liu Wenhui,et al.Water bridges mechanism of organo-smectite interaction in argillaceous hydrocarbon source rocks: evidences from in situ DRIFT spectroscopic study[J].Oil & Gas Geology,2011,32(1):47-55.
- [31] 宋一涛,廖永胜,张守春.半咸-咸水湖相烃源岩中两种赋存状态可溶有机质的测定及其意义[J].科学通报,2005,50(14):1531-1534.
- Song Yitao,Liao Yongsheng,Zhang Shouchun.Quantification and implications of two types of soluble organic matter from brackish to saline lake source rocks [J].Chinese Science Bulletin,2005,50(14):1490-1494.
- [32] 王擎,柳桐,柏静儒,等.逐级化学提取(SCEE)技术及其在煤微量元素赋存状态研究中的应用[J].化工技术与开发,2010,39(1):25-29.
- Wang Qing,Liu Tong,Bai Jingru,et al.Sequential chemical extraction technology and its applications in coal trace element occurrence study [J].Technology & Development of Chemical Industry,2010,39(1):25-29.
- [33] 杨燕,雷天柱,关宝文,等.滨浅湖相泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质差异性研究[J].岩性油气藏,2015,27(2):77-82.
- Yang Yan,Lei Tianzhu,Guan Baowen,et al.Differences of solvable organic matters with different occurrence states in argillaceous source rocks of coastal shallow-lake facie [J].Lithologic Reservoirs,2015,27(2):77-82.
- [34] Schwark L,Stoddart D,Keuser C,et al.A novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flow-through cell: Application to extraction of residual petroleum from an intact pore-system in secondary migration studies [J].Organic Geochemistry,1997,26(1/2):19-31.
- [35] Crist D M,Langley G O,Neustadter F L.The dependence of water permeability on core cleaning methods in the case of some sandstone samples[J].Journal of Canadian Petroleum Technology,1975,14(2) doi: 10.2118/75-02-07.
- [36] Culec L.Study of problems related to the restoration of the natural state of core samples [J].Journal of Canadian Petroleum Technology,1977,16(4):68-80.
- [37] 宋国奇,张林晔,卢双舫,等.页岩油资源评价技术方法及其应用[J].地质前缘,2013,20(4):221-228.
- Song Guoqi,Zhang Linye,Lu Shuangfang,et al.Resource evaluation method for shale oil and its application [J].Earth Science Frontiers,2013,20(4):221-228.
- [38] 蒋启贵,李志明,张彩明,等.东营凹陷烃源岩轻烃特征[J].地质科技情报,2008,27(5):87-91.
- Jiang Qigui,Li Zhiming,Zhang Caiming,et al.Characteristics of light hydrocarbons of source rocks in Dongying Depression [J].Geological Science and Technology Information,2008,27(5):87-91.
- [39] 傅家谟,秦匡宗.干酪根地球化学[M].广州:广东科技出版社,1995:81-127.
- Fu Jiamo,Qin Kuangzong.Geochemistry of kerogen [M].Guangzhou:Guangdong Science and Technology Press,1995:81-127.
- [40] 张林晔,包友书,李钜源,等.湖相页岩中矿物和干酪根留油能力实验研究[J].石油实验地质,2015,37(6):776-780.
- Zhang Linye,Bao Youshu,Li Juyuan,et al.Hydrocarbon and crude oil adsorption abilities of minerals and kerogens in lacustrine shales [J].Petroleum Geology & Experiment,2015,37(6):776-780.
- [41] Hill D G,Nelson C R.Gas productive fractured shales: An overview and update [J].Gas TIPS,2000,6(2):4-13.
- [42] Schettler Jr P D,Parmely C R.Contributions to total storage capacity in Devonian shales [C]//SPE Eastern Regional Meeting. Lexington,Kentucky:Society of Petroleum Engineers,1991.
- [43] Collins S H,Melrose J C.Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals [R].SPE 11800,1983:1-14.
- [44] Katz B,Lin Fang.Lacustrine basin unconventional resource plays: Key differences [J].Marine and Petroleum Geology,2014,56:255-265.
- [45] Yavuz Ö,Altunkaynak Y,Güzel F.Removal of copper,nickel,cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite [J].Water Research,2003,37(4):948-952.
- [46] Huertas F J,Chou Lei,Wollast R.Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation [J].Geochimica et Cosmochimica Acta,1998,62(3):417-431.
- [47] 马尔哈辛.油层物理化学机理[M].李殿文,译.北京:石油工业出版社,1987:46-52.
- Мархасин И Л.Reservoir physical and chemical mechanism [M].Li Dianwen,trans.Beijing:Petroleum Industry Press,1987:46-52.
- [48] 据宜文,姜波,侯泉林,等.构造煤结构成分应力效应的傅里叶变换红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(8):1216-1220.
- Ju Yiwen,Jiang Bo,Hou Quanlin,et al.FTIR spectroscopic study on the stress effect of compositions of macromolecular structure in tectonically deformed coals [J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2005,25(8):1216-1220.
- [49] 刘大猛,金奎励,毛鹤龄,等.烃源岩显微组分的显微傅里叶红外光谱研究[J].岩石学报,1998,14(2):222-231.
- Liu Dameng,Jin Kuili,Mao Heling,et al.Study of macerals in hydrocarbon source rocks by Fourier Transform Infrared Microspectroscopy [J].Acta Petrologica Sinica,1998,14(2):222-231.
- [50] 李岩,王云鹏,赵长毅,等.煤中干酪根在热演化中结构变化的红外光谱研究[J].矿物岩石地球化学通报,2013,32(1):97-101.
- Li Yan,Wang Yunpeng,Zhao Changyi,et al.The FTIR study on structure changes of coal kerogen in the maturation process [J].Bulletin of Mineralogy,Petrology and Geochemistry,2013,32(1):97-101.

(编辑 韩 斌)