

四川盆地长宁—威远页岩气示范区 下志留统龙马溪组泥页岩吸附特征及影响因素分析

李笑天^{1,2}, 潘仁芳^{1,2}, 鄢杰³, 李夏露⁴, 李晓薇⁵, 胡斌⁶

(1 油气资源与勘探技术教育部重点实验室; 2 长江大学地球科学学院; 3 中国石油西南油气田分公司蜀南气矿)
(4 中海石油(中国)有限公司湛江分公司研究院; 5 中国石化中原油建工程有限公司; 6 长城钻探工程有限公司录井公司)

摘要 针对四川盆地长宁—威远页岩气示范区志留系龙马溪组泥页岩吸附气量大(70%~80%)的特性,对该页岩气区11口井龙马溪组优质页岩段的岩心样品作X射线衍射分析、扫描电镜和等温吸附分析测试,结合大量泥页岩含气量实测数据,统计分析评价表明:研究区地层因素中,生烃条件如总有机碳含量(0.17%~4.3%)、有机质类型(I、II₁型)和成熟度(2.4%~3.0%),以及储层条件如矿物成分、孔隙体积(3%~6%)、孔隙结构(中孔为主)和湿度,主要是通过改变页岩气生成量和吸附活性表面的大小而产生一定影响;外部因素如温度和压力主要是通过改变气体分子的活化能和结合能而对泥页岩吸附能力产生一定的影响。

关键词 四川盆地;长宁;威远;龙马溪组;页岩气;吸附特征;影响因素

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

1 引言

页岩油气是指在烃源岩内生成、之后由于各种介质的吸附、溶解、层内微孔隙储存作用而滞留在泥页岩层系中的油气资源。然而,由于页岩中的孔隙洞自由空间有限,所以典型的页岩气藏中呈游离状态的页岩气数量一般较少。页岩层中溶解态的油气取决于溶解物质的量的多少及溶解度的大小。据针对国内外盆地优质页岩的大量研究统计^[1-3],一般认为页岩层系中天然气的20%~80%都可呈吸附态赋存,吸附状态的甲烷是典型泥页岩储集体中天然气的主体。由于分子力的作用,页岩气主要吸附于有机质及黏土矿物表面,因而吸附态的天然气在一定条件下的解吸是油气井后期稳产的关键,吸附量成了资源评价和勘探选区的重要参数,它对页岩地层储量预测与评价意义重大。基于页岩与煤层吸附原理的一致性,目前,泥页岩中的吸附态气量主要是通过等温吸附实验测定,但往往受多种因素的影响和控制,这些因素主要有总有机碳含量、有机质类型、温度、压力、湿度、孔隙体积与结构、黏土矿物

类型等^[1]。

四川盆地蜀南地区构造上主要位于川中隆起带和川东南拗褶带^[4](图1)。研究区周缘受较强烈度的断裂改造,裂缝发育,构造条件相对复杂。目的层下志留统龙马溪组是一套深海—浅海陆棚笔石页岩,其厚度大、分布广、有机质条件良好、脆性矿物含量高。2009年中国石油西南油气田公司蜀南气矿钻探的威201井,作为我国第一口页岩气井,发现了良好的含气显示。截至2015年5月,蜀南地区所完钻的约130口页岩气井中,投产的25口井日产气达到206万方,但受到源岩生烃条件、构造部位保存条件、孔隙和裂缝发育情况、优质页岩段厚度变化、地层应力和钻井压裂工艺设计执行情况的影响,产能变化较大,这些井中既有高产井也有低产井。本文通过对四川盆地长宁—威远页岩气示范区大量钻井岩心做X射线衍射分析、扫描电镜和等温吸附分析测试,并结合大量泥页岩含气量实测数据,主要以统计分析为手段,确定影响页岩吸附的主控因素,期望能对该区的产能建设方案和开发实践提供帮助。

收稿日期: 2015-08-06; 改回日期: 2015-12-20

本文受国家自然科学基金“页岩油、气甜点构成要素比较研究”(编号:41472123)资助

李笑天: 1987年生,长江大学在读博士研究生,研究方向为非常规油气地质。通讯地址: 430100 湖北省武汉市蔡甸区大学路特1号
长江大学地球科学学院; E-mail: 815357564@qq.com

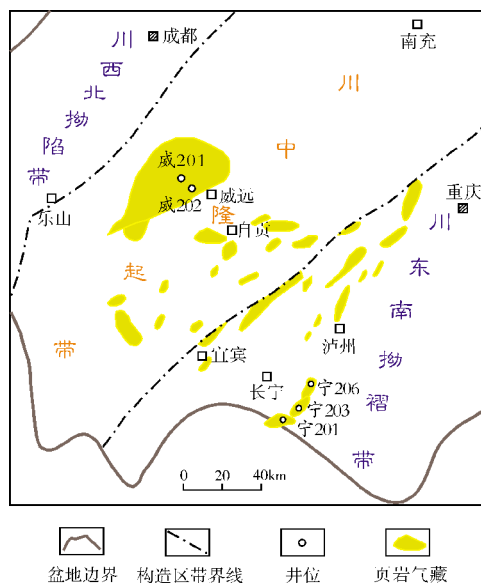


图 1 四川盆地蜀南地区页岩气分布图(据文献[4]修改)

2 泥页岩储层特征

2.1 矿物组分

对示范区威 201 井龙马溪组 10 个黑色页岩岩心样品的矿物成分分析如表 1, 石英含量分布在 22%~70% 之间, 方解石和白云石含量在 3%~45% 之间, 黄铁矿含量在 0~5% 之间。由于黑色页岩中的硅质和钙质含量较高, 因此其岩性较脆, 在压裂中容易产生裂缝。

2.2 孔隙结构

页岩储层的孔隙特征和孔隙结构是影响页岩气

藏储集性能和商业性开采的重要因素。根据蜀南地区龙马溪组黑色海相页岩样品的扫描电镜观察,其孔隙类型多样,有碳酸盐颗粒溶蚀孔、黄铁矿粒内孔和晶间孔、黏土矿物粒间孔、有机质孔和生物碎屑粒内孔等(图2)。参照国际理论和应用化学协会的方案(孔隙直径2-50nm为中孔)^[5],龙马溪组页岩气藏的储集孔隙类型主要为中孔,孔径集中在0-10nm之间^[6]。

2.3 储集物性

对示范区产气井优质页岩段测井和岩心分析的平均总孔隙度数据进行统计,研究区页岩总孔隙度相对较高,总孔隙度分布在 0.2%~8.4%之间,主要集中在 3%~6%(图 3),平均为 4.2%。

3 泥页岩吸附能力影响因素分析

3.1 有机质丰度

有机质是油气生成的物质基础,一方面有机质是影响页岩生烃量的主要因素,直接决定着页岩的生烃强度,另一方面有机质作为页岩吸附气的主要载体,决定着吸附气的含量。示范区总有机碳含量(TOC)在0.17%~4.3%之间,平均为2.39%。图4显示,示范区不同井(图4a)和同一口井(图4b)的龙马溪组优质页岩段吸附气含量与TOC均呈良好的正相关关系,有机碳含量的增高能够显著增强泥页岩层吸附气体的能力。此外,丰富的有机质在演化过程中还会促进页岩储集空间的发育(图5),生成油气的同时所增生的有机质孔可进一步提供吸附气体的空间,并且还会影响游离气的含量^[7-9]。

表 1 蜀南地区威 201 井龙马溪组页岩 X 衍射矿物含量

														%
样品 序号	取样深度 (m)	绿泥石	高岭石	伊利石	伊/蒙混层	方解石	白云石	菱铁矿	石英	钾长石	斜长石	黄铁矿	磷灰石	重晶石
1	1379.47	11	1	22	1	11	2	0	48	0	0	4	0	0
2	1422.49	18	2	37	2	1	0	0	37	1	2	0	0	0
3	1453.69	17	2	34	2	0	0	0	37	1	5	0	2	0
4	1501.74	17	2	36	2	2	1	0	30	1	5	2	2	0
5	1508.53	14	1	28	2	2	1	0	43	1	4	3	1	0
6	1515.53	16	2	35	2	2	1	0	33	1	5	2	1	0
7	1521.52	12	1	24	2	14	15	0	25	2	2	2	1	0
8	1527.44	11	1	23	2	11	18	0	22	3	3	5	1	0
9	1533.27	8	1	16	1	7	38	0	22	2	2	2	1	0
10	1540.98	5	0	11	1	4	2	0	70	1	3	2	1	0

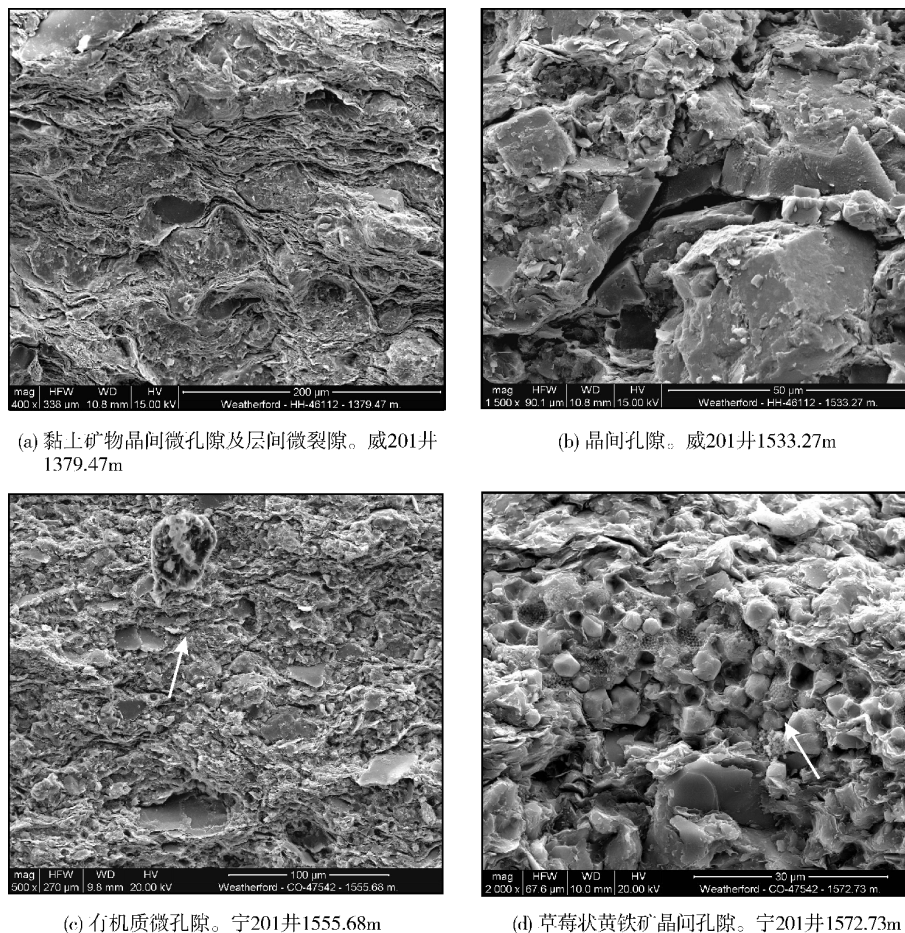


图2 长宁—威远示范区龙马溪泥页岩样品微孔隙特征
井位见图1

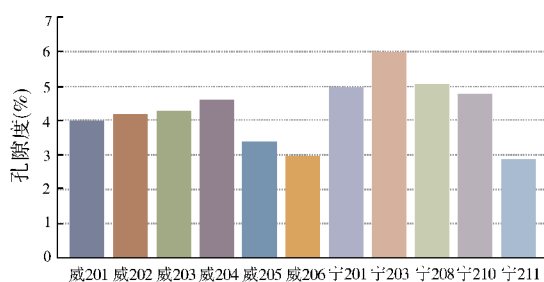
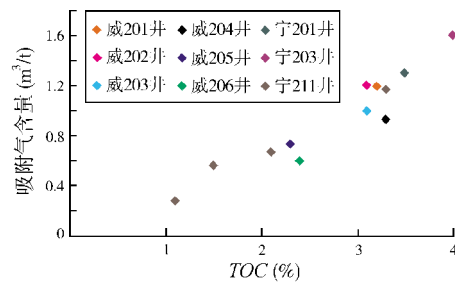


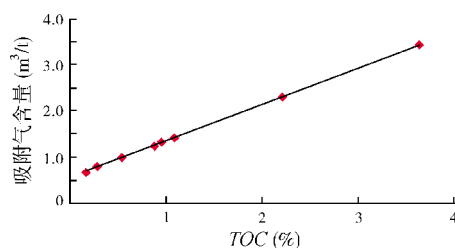
图3 长宁—威远示范区产气井龙马溪组
有利页岩段孔隙度分布

3.2 干酪根类型

不同类型的干酪根具有不同的化学结构, 不同来源和后期经历不同演化过程的干酪根, 从 I 型到 II、III 型, 含多环芳香结构比例逐渐增加, 脂肪族链状结构含量逐渐减少^[10-11]。研究表明, 富含芳香族的干酪根对甲烷具有更强的亲和力^[12-13]。示范区龙马



(a) 不同井 TOC 与页岩吸附气含量关系图



(b) 宁203井 TOC 与吸附气含量关系图

图4 长宁—威远示范区有机质含量与吸附气含量交会图

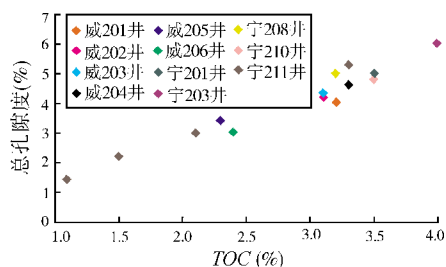
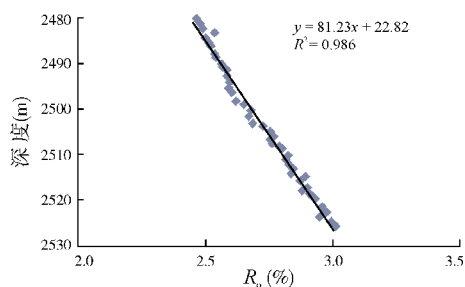
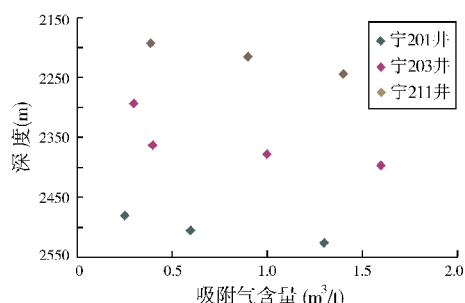


图5 长宁—威远示范区 TOC 含量与页岩总孔隙度关系

溪组页岩干酪根类型以 I、II₁ 型为主,有机质孔非常发育,故有机质类型主要通过演化过程中所伴生增多的有机质孔隙来间接影响吸附态烃含量。

3.3 有机质热演化程度

目前页岩中有机质热演化程度是用镜质组反射率(R_o)来表征的。研究区龙马溪组缺少来源于高等植物的标准镜质组,仅收集到固体沥青反射率(R_b),根据刘德汉等人^[14] R_o 与 R_b 转化的公式,可得出研究区的镜质组反射率。对示范区龙马溪组有利页岩层段样品进行分析,该套深色页岩 R_o 介于2.4%~3.0%,属于过成熟早期阶段,尚具备裂解生气能力。龙马溪组下段成熟度与埋深呈良好的正相关关系(图6a)。

(a) 有利页岩段埋深与 R_o 交会图

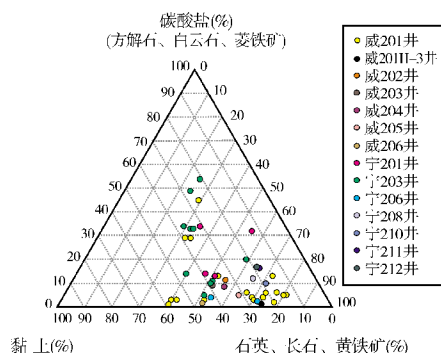
(b) 有利页岩段埋深与吸附气含量交会图

图6 长宁—威远示范区有利页岩段成熟度与埋深及吸附气含量交会图

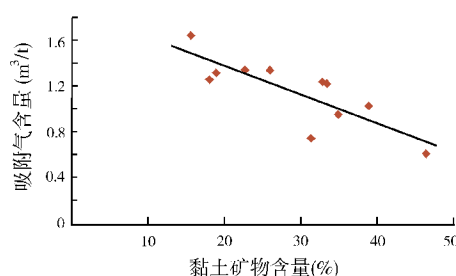
一般认为,随着页岩热演化程度的增高,吸附油气能力会增强^[15]。从多口井的取心岩样分析得出,区内有利页岩段吸附气含量与埋深成正相关关系(图6b),这有力佐证了研究区在该深度段目的层对应的有机质热演化程度范围内,页岩吸附气含量是随成熟度的增大而增大的。但当页岩埋深过大后,随之增大的地层温度会造成页岩储层的解吸。范文斐等人^[16]研究发现,在干酪根热演化程度过高($R_o > 3.0\%$)后,研究区海相泥页岩发育的有机质孔隙会由于有机质碳化而出现一定的塌陷和充填,页岩吸附气含量会相应表现为随成熟度的增加而减小。

3.4 矿物成分

综合整个长宁—威远示范区14口产气井有利页岩层段的岩心分析数据(图7a),黏土矿物含量集中在13%~59%之间,石英、长石、黄铁矿矿物含量主要集中在24%~81%,龙马溪组页岩段脆性矿物含量较高,利于页岩气后期的压裂改造和开采。



(a) 长宁—威远地区优质泥页岩矿物组成图



(b) 黏土矿物含量与吸附气含量交会图

图7 长宁—威远示范区龙马溪组页岩矿物组成及吸附特征

通过线性拟合岩心样品的吸附气含量与黏土矿物、石英和碳酸盐矿物含量的关系,结果表明:岩样的吸附气含量仅与黏土矿物含量之间存在良好的负

相关性(图7b),与石英和碳酸盐矿物含量则没有显示出相关性。黏土矿物的带电性和亲水性都制约了其吸附油气的能力,并且在该区较强的成岩作用阶段,页岩生成的有机酸会溶解钙质矿物,并在一定程度上堵塞层间孔而降低储层的孔渗性^[17]。

3.5 孔隙体积与结构

纳米级孔隙是研究区龙马溪组页岩储层孔隙介质的主要组成成分,其中的微孔直径虽小($<2\text{ nm}$),但与近似组构的中孔($2\sim 50\text{ nm}$)和宏孔($>50\text{ nm}$)相比较,它们能提供更大的内表面积,因而被认为拥有更强的吸附潜力^[18]。

图8显示,各含气井在有利页岩层段,总的孔隙体积与吸附气含量呈正相关。但是,孔隙喉道直径的大小也制约着地层吸附油气的丰度。当一定量的微孔隙因喉道过小而产生足够大的毛细管阻力,并进而阻碍了甲烷气体分子进入孔隙时,将会导致储层欠饱和,故这部分微孔被认为是无效的。研究区主要发育的中孔孔隙,则适于页岩气的吸附存储。

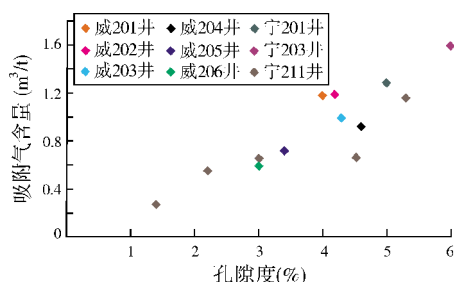


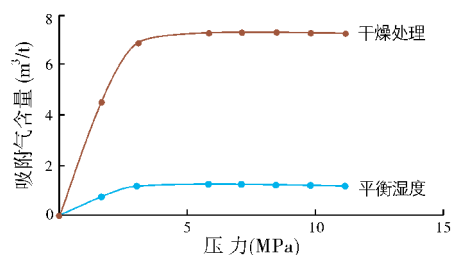
图8 长宁—威远示范区龙马溪组页岩
吸附气含量与孔隙度关系

3.6 湿度

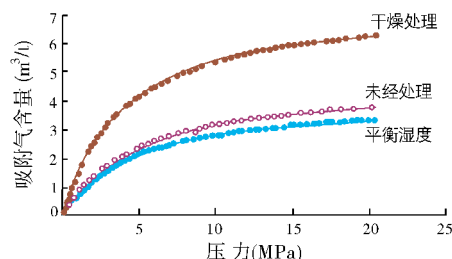
烃源岩中的油气生成后会由于干酪根、黏土矿物等物质的吸附而滞留下来,其次才是溶解、富集成藏的过程。决定吸附量大小的最直接、最重要的参数就是比表面积,页岩储层提供的比表面积越大,相应地就会有更多油气分子以吸附态存留下来。

研究区龙马溪组形成时间早、演化程度高,主要产物页岩气的吸附性能不如地层孔隙水。当大量水分子占据了大部分的吸附位后,会大大压缩甲烷分子的吸附量。这方面,张烈辉等^[19]对川南龙马溪组页

岩以及Hartman等^①对美国Barnett页岩的实验分析,即对页岩岩样分别进行干燥处理和平衡湿度处理,然后对岩样进行等温吸附实验以探讨岩样湿度对吸附能力的影响,结果显示(图9):湿度在很大程度上制约了页岩吸附气量的大小。



(a) 川南龙马溪组页岩(据文献[19]修改)



(b) 美国Barnett页岩(据文献①修改)

图9 页岩岩样不同湿度状况下的等温吸附线

3.7 温度

通过分析示范区龙马溪组岩心样品在不同温度下的等温吸附效应发现,当压力一定时,页岩岩样原地吸附能力与温度呈负相关关系(图10)。温度的升高会使油气分子的热运动更加活跃,促使其脱离吸附介质的束缚,解吸而转化为自由游离态,页岩气藏的后期稳产就是一个让吸附气不断向游离气转化而采集的过程^[20]。

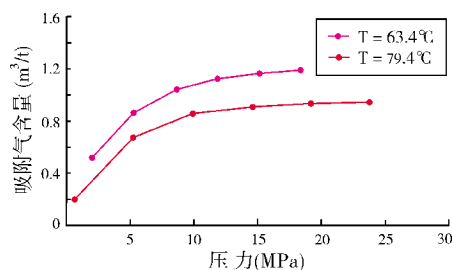


图10 长宁—威远示范区龙马溪组页岩
不同温度条件下等温吸附曲线

① Hartman C. Shale gas core analyses required for gas reserve estimates[R]. Weatherford Laboratories, TICORA Geosciences, 2009.

3.8 压 力

压力是油气成藏与勘探开发过程中至关重要的因素,它不仅有助于有机质演化生烃,而且控制着油气藏的保存与开发方式。国内外已进行的勘探开发实践都表明,在一定范围内,压力与地层含气量呈正比关系,尤其对吸附气的含量影响更甚。压力的增大能够有效减小气体分子吸附所需的结合能^[21],进而让气体分子更容易被介质吸附于比表面上。泥页岩的吸附能力大小通常能由朗格缪尔(Langmuir)等温吸附实验测得,其中的朗格缪尔压力和朗格缪尔体积分别表示泥页岩吸附气体的饱和吸附量和难易程度^[19,22-26],由表 2 可见,示范区龙马溪组泥页岩的朗格缪尔压力较大(平均为 17.15MPa),强的朗格缪尔吸附能力(其强弱判别依据为:等温吸附曲线上,随压力增大,泥页岩样品能够达到的最大气体吸附量,反映最大吸附能力)进一步表明示范区泥页岩吸附特性好。

宁203井多个泥页岩样品的等温吸附特征曲线(图11)表明,在0~20 MPa的压力增长区间内,吸附气储集能力随之快速增大,当压力超过20 MPa继续增加时,吸附气体的储集能力增长速率放缓直至达到饱和。同时,结合表2各样品的TOC分析,同一温度、压力条件下,甲烷气体吸附能力随岩样TOC的增大而增大。

表 2 长宁地区宁 203 井上奥陶统—下志留统页岩朗格缪尔数据表

样品编号	层 位	TOC (%)	实验温度 (℃)	朗格缪尔吸附能力 (m³/t)	朗格缪尔压力 (MPa)
5B-M	龙马溪组	0.17	74.4	0.68	28.7
11B -M	龙马溪组	0.29	75	0.19	25.6
19B-M	龙马溪组	0.54	75	1.03	22.6
25B-M	龙马溪组	0.89	75	1.26	17.8
32B-M	龙马龙组	0.96	75	1.34	12.7
37B-M	龙马溪组	1.09	75	1.44	15.9
40B-M	龙马溪组	2.22	75	2.32	10.2
42B-M	龙马溪组	3.64	75	3.43	9.0
44B-M	五峰组	2.67	75	2.72	11.9

4 讨论与结论

四川盆地长宁—威远页岩气示范区下志留统龙马溪组泥页岩埋深大,有机质演化程度高,中孔孔隙发育。从页岩岩心样品的吸附气含量与各单因素所

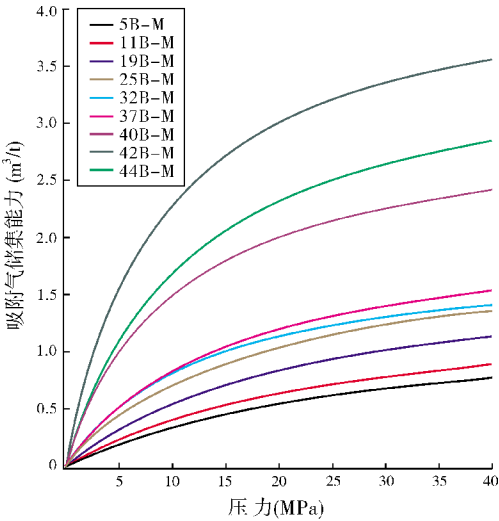


图 11 长宁—威远示范区宁 203 井现场等温吸附图

做相关性分析可知,有机质、储层特征、温压条件为影响储层吸附能力的主要因素。

(1)示范区龙马溪组泥页岩中,有机质主要通过演化过程中生成气体的数量和派生较多的有机纳米孔隙来增加页岩的吸附气含量,吸附气含量与有机质含量表现出较强的正相关性。

(2)示范区龙马溪组泥页岩储层中,矿物成分、孔隙体积与结构及孔隙内表面湿度通过影响吸附活性表面积大小和吸附位占据空间来制约吸附气含量的大小。黏土矿物具有相对大的比表面积,但因带电性和亲水性制约以及研究区强成岩作用的影响,呈现了与吸附气含量负相关的关系。孔喉大小适当的大量微孔—中孔能够吸附更多页岩气。水分子较气体分子吸附能力强,优先占据吸附位,故而湿度与甲烷吸附含量呈负相关关系。

(3)示范区龙马溪组泥页岩储层,受温度和压力影响明显。温度的升高能够激化气体分子的热运动,使气体脱离吸附介质的束缚成为自由游离态,从而使吸附态气体含量减少。宁203井等温吸附曲线表明,0~20 MPa压力段,储层吸附能力与压力呈较好的正相关性,并且泥页岩高的朗格缪尔压力、强的朗格缪尔吸附能力都表明研究区页岩中吸附态气具有较高的开采价值。

研究页岩气的吸附效应是一个求解静态的吸附气量过程,而解吸附是一个动态过程。同时,利用最早应用在煤层气的等温吸附规律来研究页岩气的吸附与解吸附效应依然存在着疑虑。由于使用氦气替代甲烷,以及页岩较强的非均质性、埋藏深度较大、

难以还原真实地层条件、吸附与解吸附动态可逆等諸多因素的(交叉)影响,因此,利用多因素分析进一步找出影响储层吸附效应的主控因素仍有待深入研究。

参考文献

- [1] Curtis, J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] 李新景,胡素云,程克明. 北美裂缝性页岩气勘探开发的启示[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(4): 392-400.
- [3] 聂海宽,张金川,张培先,等. 福特沃斯盆地 Barnett 页岩气藏特征及启示[J]. 地质科技情报, 2009, 28(2): 87-93.
- [4] 赵群. 蜀南及邻区海相页岩气成藏主控因素及有利目标优选[D]. 中国地质大学(北京), 2013.
- [5] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [6] 熊健,刘向君,梁利喜. 四川盆地长宁构造地区龙马溪组页岩孔隙结构及其分形特征[J]. 地质科技情报, 2015, 34(4): 70-77.
- [7] 张金川,金之钧,袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业, 2004, 24(7): 15-18.
- [8] Lewan M D, Willimas J A. Evaluation of petroleum generation from resinite by hydrous pyrolysis[J]. AAPG Bulletin, 1987, 71(2): 207-214.
- [9] Law B E, Curtis J B. Introduction to unconventional petroleum systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1851-1852.
- [10] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [11] 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.
- [12] Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C. Effect of organic matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Org. Geochem., 2012, 47(6): 120-131.
- [13] 闫建萍,张同伟,李艳芳,等. 页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 805-811.
- [14] 刘德汉,史继扬. 高演化碳酸岩的地球化学特征和生气规律[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(2): 40-41.
- [15] 熊伟,郭为,刘洪林,等. 页岩的储层特征以及等温吸附特征[J]. 天然气工业, 2012, 32(1): 1-4.
- [16] 范文斐,侯读杰,梁钰. 中国南方页岩气牛蹄塘组与龙马溪组成藏条件对比研究——以渝东南地区为例[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(27): 13-22.
- [17] 杨宝刚,潘仁芳,赵丹,等. 四川盆地长宁示范区龙马溪组页岩岩石力学特性及脆性评价[J]. 地质科技情报, 2015, 34(4): 183-188.
- [18] Ambrose R J, Hartman R C. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations[C]// SPE Production and Operations Symposium. New York: Society of Petroleum Engineers, 2011.
- [19] 张烈辉,唐洪明,陈果,等. 川南下志留统龙马溪组页岩吸附特征及控制因素[J]. 天然气工业, 2014, 34(12): 63-69.
- [20] Zhao Hank. Thermal maturation and physical properties of Barnett Shale in Fort Worth Basin, North Texas[C]// AAPG Annual Meeting Program Abstracts, 2004, 13: 154.
- [21] Raut U, Fama M, Teolis B D, et al. Characterization of porosity in vapor deposited amorphous solid water from methane adsorption[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(20): 1-6.
- [22] Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. Nanoscale gas flow in shale gas sediments[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2007, 46(10): 55-61.
- [23] Ross D J K, Bustin R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs[J]. Fuel, 2007, 86(17): 2696-2706.
- [24] 桑树勋,朱炎铭,张井,等. 煤吸附气体的固气作用机理(II) [J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 16-18.
- [25] 李武广,杨胜来,徐晶,等. 考虑地层温度和压力的页岩吸附气含量计算新模型[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(4): 791-796.
- [26] 曾芳. 不同类型泥页岩吸附能力定量表征研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.

编辑:董 庸

Adsorptivity and Influential Factors of Lower Silurian Longmaxi Gas-bearing Shale in Changning-Weiyuan Area, Sichuan Basin

Li Xiaotian, Pan Renfang, Yan Jie, Li Xialu, Li Xiaowei, Hu Bin

Abstract: According to rock analysis of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and isothermal adsorption experiments on Lower Silurian Longmaxi shale cores samples from 11 gas wells in Changning-Weiyuan area in the southern part of Sichuan Basin, the adsorptivity and its influential factors are statistically analyzed. Combined with a large number of measured data of gas content in shale, it is shown that stratigraphic factors commonly exert their influences on adsorption through changing the gas generation amount and the extent of adsorbing active surface area in shale. The stratigraphic factors mainly include hydrocarbon generation conditions such as TOC(0.17%-4.3%), type of organic matter (Type-I or Type-II.) and maturity(2.4%-3.0%), and reservoir conditions such as mineral composition, pore volume(3.0%-6.0%) and structure(mostly mesopores) and humidity. External factors, such as pressure and temperature, exert their definite influences on the adsorption capacity of Longmaxi shale through changing activation energy and binding energy of gas molecules.

Key words: Lower Silurian; Longmaxi Fm.; Gas shale; Adsorption characteristics; Influential factor; Changning; Weiyuan
Li Xiaotian; DSc. degree in progress at Yangtze University. Add: Department of Geosciences, Yangtze University, Daxue Rd., Wuhan, 430100, China