

渝东南彭水地区龙马溪组页岩孔隙结构特征及吸附性能控制因素

孙寅森^{1,2,3}, 郭少斌^{1,2}

(1 中国地质大学(北京)能源学院; 2 国土资源部页岩气资源战略评价重点实验室)

(3 中国石油长城钻探工程有限公司解释研究中心)

摘要 以渝东南彭水地区志留系龙马溪组富有机质泥页岩为研究对象,通过扫描电镜以及场发射扫描电镜,同时对页岩微观孔隙结构进行定性观察;借助核磁共振与氮气吸附实验,联合定量表征页岩的孔隙结构特征;并通过甲烷等温吸附实验,探讨了页岩孔隙吸附性能的控制因素。研究表明:彭水地区龙马溪组页岩有机质孔和黏土矿物层间孔最为发育;氮气吸附实验和核磁共振共同表征页岩孔径分布曲线特征呈双峰或三峰形态,且左峰明显大于右峰,表明页岩介孔最为发育,约占孔隙的73.5%,同时还发育部分微孔和宏孔,分别占13.4%和13.1%,其中2-5nm的介孔是页岩孔体积的主要贡献者;页岩孔隙结构不规整,多为平行壁的狭缝型孔;孔隙发育主要受有机质含量控制,其次,岩石矿物成分也对页岩孔隙发育有一定影响,其中脆性矿物更有利于微裂缝和宏孔的发育,黏土矿物含量与页岩比表面积和孔体积呈较弱的正相关性;页岩吸附性能受页岩比表面积和孔体积控制,有机质含量是页岩吸附性能的主要控制因素,随着有机质含量增加,页岩的吸附性能提高,其次,页岩吸附性能与黏土矿物含量呈弱正相关性,而与脆性矿物含量呈弱负相关性。

关键词 渝东南; 彭水地区; 龙马溪组; 页岩; 孔隙结构; 吸附性能

中图分类号: TE132.2 **文献标识码**: A

近年来,我国南方页岩气勘探开发取得了突破性进展,其中渝东南地区志留系龙马溪组黑色页岩是最主要的研究层系,国土资源部以及中石化先后在彭水地区部署了渝页1井和彭页1井两口页岩气勘探井,揭示了该区发育丰富的页岩层系,但是由于钻井较少,前期研究比较薄弱,对该区块页岩的储集空间及赋存特征研究也还不够全面。

目前国内外学者对页岩气的赋存形式、储集空间特征、成藏机理等都展开了系统研究^[1-6]。页岩气主要以吸附态和游离态赋存于泥页岩孔隙中^[6-7],而页岩的孔隙结构是决定页岩的吸附和渗流特性的关键因素^[8-10]。页岩孔隙结构的研究内容主要包括页岩孔隙的孔径大小、形状、比表面积、体积、连通性等,这些特征与页岩气的富集息息相关^[10-12]。国内外学者已经尝试用不同的测试和分析手段,对泥页岩孔隙结构及表征开展了相关研究,这些研究手段主要包括:用场发射扫描电镜、CT扫描等观察技术,对页岩孔隙的发育形态、成因、连通性和孔隙密度等开展定性观察描述;通过高压压汞和气体吸附、核磁共

振等测试手段,来定量表征页岩的孔径分布、孔隙比表面积、孔体积以及孔隙结构等^[13-17]。但是,单一方法的研究往往会存在一定的局限性:观察描述法虽然能够直接获得精细的孔隙图像,但却无法表征页岩孔径大小的分布以及孔喉等结构特征;而高压压汞和氮气吸附法来定量表征孔径大小的分布范围区间不统一,单一测试结果也不够全面,而且缺乏直观图像特征^[17]。

基于此,笔者将以彭水地区渝页1井和彭页1井的志留系龙马溪组泥页岩为研究对象,在充分利用场发射扫描电镜对页岩孔隙形态特征进行定性观察的基础上,同时联合氮气吸附以及岩心核磁共振方法,对页岩孔径分布、孔体积、比表面积、孔隙结构等特征进行定量表征,并通过甲烷等温吸附实验、岩石矿物学分析以及有机地化资料等,对页岩吸附性能的控制因素展开分析。

1 研究区概况

研究区地理位置上位于重庆东南部和贵州北部

收稿日期: 2017-05-13; 改回日期: 2017-12-16

本文受国家科技重大专项“不同类型页岩气生成机理与富集规律研究”(编号:2016ZX05034-001)资助

孙寅森: 1986年生,博士研究生,主要从事非常规油气地质理论与评价研究。通讯地址: 100083 北京市学院路29号中国地质大学(北京)能源学院; E-mail: sunyinsen@163.com

(图1a),大地构造位置上位于四川盆地东缘武陵褶皱带—湘鄂西冲断带,属于上扬子板块。受加里东期构造运动的影响,研究区地层整体上抬升较高,构造挤压强烈,高陡构造发育,隆坳相间,多呈北东—南西向,其中彭水—武隆地区(位置参见图1a)较东南西阳一带古沉积地势相对较低,水体较深,且为深水海湾沉积环境,物源丰富,泥页岩沉积厚度较大,勘探潜力相对较好,是目前页岩气研究的重点区域^[18-19],该区主要发育有寒武系、奥陶系、志留系以及二叠系,缺失其他层系地层。古生代沉积了两套黑色泥页岩,早寒武世沉积了一套广海陆盆—半深海环境下的区域性富有机质黑色碳质泥页岩;早志留世龙

马溪期,该区受海侵影响,沉积了一套富有机质、富含笔石的黑色泥页岩,并与下伏上奥陶统五峰组泥页岩呈整合接触。龙马溪组泥页岩层系是目前我国南方页岩气开发的主要目的层段,泥页岩有效厚度约40~120 m。研究区内先后部署了两口页岩气勘探井:渝页1井(钻井深度326 m)和彭页1井(钻井深度2525 m),这两口井相距约45 km,其中,渝页1井是该区块钻探的第一口页岩气勘探井,该井位于彭水县东北部的莲湖镇,构造上位于锅场坝背斜核部,龙马溪组地层厚度大、埋深浅;彭页1井位于彭水县桑柘镇,构造上位于桑柘坪向斜,龙马溪组泥页岩厚度达80 m,但地层埋藏相对较深(图1b)。

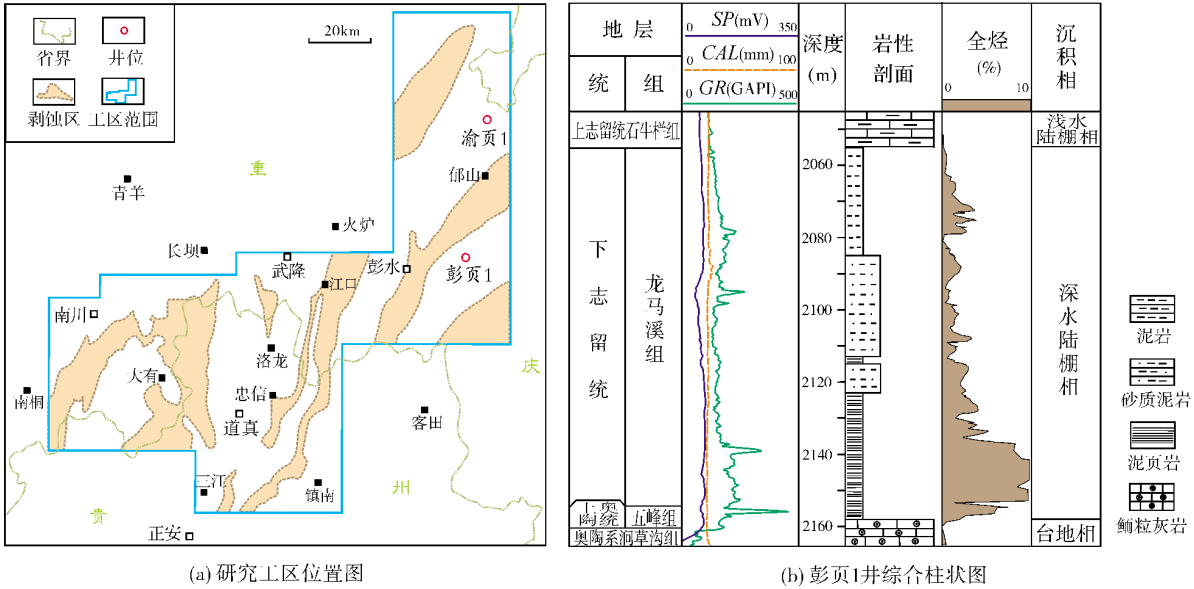


图1 工区位置与单井综合柱状图

2 实验样品及测试

2.1 实验样品

本文以渝东南彭水地区下志留统龙马溪组页岩为研究对象,选取2口井(彭页1井和渝页1井)岩心的不同测试实验数据进行研究分析(表1),取样井地理位置见图1a。其中,彭页1井现场含气量测试显示,该井龙马溪组底部为一套含气性良好的页岩层系,全烃含量曲线也显示底部泥页岩含气量较高(图1b),伽马测井曲线值偏高,主要发育黑色泥页岩,本次研究连续选取该井11块岩样进行测试分析,所有样品均选自含气性较好的层段,取样岩心多为富含笔石

的黑色泥页岩以及碳质泥页岩(如图2);另外,本文参考了文献^[14-15]的成果,利用渝页1井21个连续样品的岩矿分析、地化分析、氮气吸附以及等温吸附的数据,与彭页1井的测试数据进行联合分析。

表1 页岩样品及测试项目一览表

采样井名	采样个数	岩性	测试项目
彭页1井	11	黑色页岩	岩矿及有机地化分析 氩离子抛光-场发射扫描电镜 氮气吸附实验 核磁共振、等温吸附实验
渝页1井 ^[14-15]	21	黑色页岩	岩矿及有机地化分析 氮气吸附实验 等温吸附实验

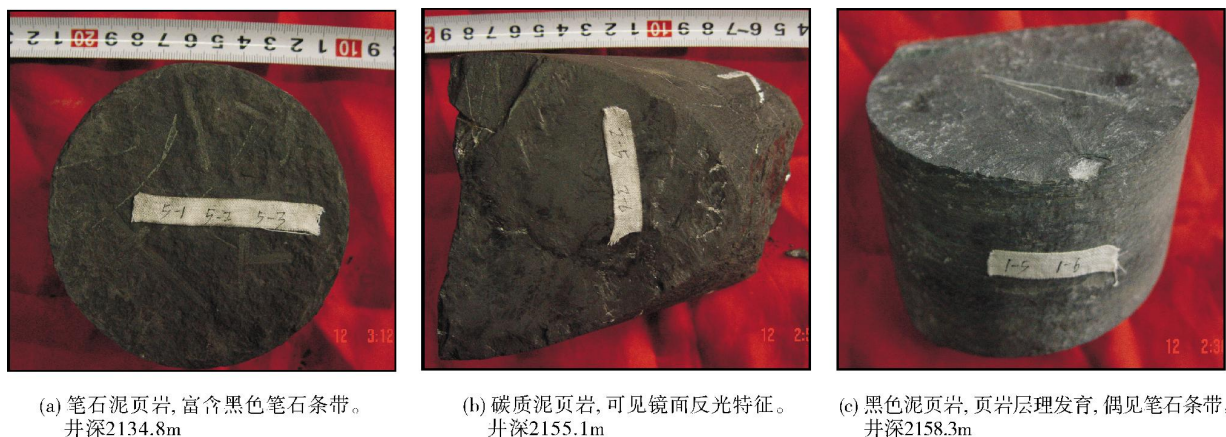


图2 渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组泥页岩岩心特征

2.2 测试方法

2.2.1 扫描电镜实验

本次研究同时选取了扫描电镜(Scanning Electron Microscope,简称SEM)和场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope,简称FESEM)对页岩样品进行观察,前者将页岩样品打磨成平整切面,然后采用TESCAN VEGA II型扫描电子显微镜观察,获取页岩样品不同视域下的扫描图像;后者首先将页岩样品放入型号为IB-09010CP的离子截面抛光仪预磨好,然后将抛光好的样品用导电胶固定在样品台上,并喷金处理,再通过JSM-6700F型冷场发射扫描电子显微镜观察,从而获取页岩样品清晰的电子图像。

2.2.2 氮气吸附实验

通过氮气吸附实验,测量页岩样品孔隙比表面积及孔径大小。本实验测定仪器型号为HBY2000-22,实验前页岩样品需在90℃下加热1h,然后加热至350℃,经过真空脱气5h后,再放入液氮瓶中进行等温吸附脱附测定,测试数据经BET方程计算,获取岩样比表面积,再根据BJH理论方程,就可以获取页岩样品的孔径分布范围^[20-21]。

2.2.3 核磁共振实验

核磁共振分析测试采用RecCore-04型低磁场核磁共振岩样分析仪,实验前首先对页岩样品进行预处理:将岩样放在70℃的干燥箱内干燥24h,然后抽真空8h,最后放入蒸馏水中饱和8h。实验过程中

主要有3个步骤:(1)岩样在100%饱含水的情况下进行低磁场核磁共振实验;(2)取出样品放入离心泵中,在1.38 MPa的离心压力下高速离心1.5h,使岩样处于理想的残余水状态;(3)将离心后的岩样进行残余水状态下的低磁场核磁共振实验。这样可同时获得每个岩样100%饱含水状态下和残余水状态下的2个 T_2 谱,进而分析页岩的孔隙结构^[21]。

2.2.4 甲烷等温吸附实验

本次等温吸附实验采用的设备为美国IS-300等温吸附解吸仪,测试依据GB/T19560-2004,实验前将页岩样品统一破碎至0.18~0.25mm,取质量100~150g的干燥基样品,实验数据依据Langmuir单分子层吸附原理进行处理,计算兰氏体积和兰氏压力,并通过拟合回归,得到实验页岩样品的等温吸附曲线^[22]。

3 实验结果

3.1 矿物成分及有机地化特征

根据显微组分分析(表2),研究区矿物组成较为复杂,脆性矿物含量相对较高,以石英为主,石英+长石+碳酸盐矿物总和占全岩的20.4%~86%,平均为66.6%,这对页岩气开发阶段的压裂改造极为有利;仅有少量碳酸盐矿物、长石和黄铁矿,在碳酸盐矿物中方解石含量高的层段,易于溶蚀而产生溶孔;黏土矿物占14%~53%,以伊利石为主,还有部分伊蒙混层和绿泥石,高岭石含量较少。研究区的泥页岩与美国Barnett泥页岩矿物组分^[6]非常接近(图3),从矿物岩石学角度,应属于优质储层。在有机地化方面,本

区干酪根类型主要为Ⅱ₁和Ⅱ₂型;实验页岩样品 TOC 含量分布在 0.46%~3.52%之间,平均为 1.66%,其中 TOC 含量大于 1%的岩样约占 73%,大于 2%的岩样占 36%,总体上龙马溪组底部泥页岩的 TOC

含量相对较高;研究区内的有机质热演化成熟度普遍较高,主要分布在 1.61%~4.4%之间,其中 R_o 大于 2%的样品占 80%以上,说明研究区页岩已经过成熟,处于裂解生气阶段。

表 2 彭页 1 井实验测试数据及渝页 1 井资料数据^[14-15]

井号	样品 编号	深度 (m)	黏土矿物 总含量 (%)	脆性矿物 总含量 (%)	TOC 含量 (%)	R_o (%)	平均 孔直径 (nm)	BET 比表面积 (m ² /g)	总孔 体积 (×10 ⁻³ mL/g)	吸附常数	
										V_L (m ³ /t)	P_L (MPa)
彭 页 1 井	P1	2075.5	45.0	55.0	2.08	2.75	—	—	—	2.69	1.63
	P3	2084.5	45.0	55.0	1.77	4.40	4	10.418	10.50	—	—
	P4	2093.3	14.0	86.0	0.46	—	—	—	—	1.41	1.71
	P6	2109.5	24.0	76.0	0.96	3.20	3.72	6.361	5.93	2.76	1.74
	P7	2116.9	31.0	69.0	1.18	2.84	—	—	—	—	—
	P9	2126.5	23.0	77.0	0.84	3.40	3.98	5.550	5.52	—	—
	P10	2129.6	32.0	68.0	2.53	3.40	3.80	8.431	7.94	—	—
	P11	2135.0	28.0	72.0	2.56	3.40	—	—	—	3.24	2.46
	P12	2139.1	26.0	74.0	2.85	3.64	3.20	13.608	10.90	3.80	2.48
	P13	2144.2	24.0	76.0	2.77	3.25	—	—	—	—	—
	P14	2155.3	22.0	78.0	3.52	2.53	2.96	11.379	8.42	3.66	1.79
渝 页 1 井 (据文献[14-15])	Y1	126.0	53.2	46.8	1.02	1.93	5.71	3.608	5.10	1.25	5.85
	Y2	136.0	18.5	20.4	0.70	2.07	6.76	2.013	3.40	1.27	4.12
	Y3	146.1	41.6	58.4	1.76	1.96	4.36	12.050	13.10	2.59	3.84
	Y4	156.0	36.0	64.0	1.44	2.03	4.10	8.502	8.70	1.51	1.90
	Y5	166.0	40.9	59.1	1.35	2.10	4.31	6.529	7.00	2.17	3.54
	Y6	176.0	42.4	57.6	1.21	2.15	3.67	9.692	8.90	1.78	2.93
	Y7	186.0	38.0	62.0	1.48	2.24	4.24	7.176	7.60	2.67	3.84
	Y8	195.9	36.5	63.5	1.79	2.06	4.24	6.774	7.20	2.24	3.16
	Y9	205.0	25.6	74.4	1.45	2.21	3.63	8.123	7.40	1.36	2.78
	Y10	214.8	17.4	82.6	1.18	2.13	3.79	6.105	5.80	1.59	3.58
	Y11	225.0	32.2	67.8	1.34	1.61	4.51	5.723	6.50	1.62	2.60
	Y12	235.0	30.9	69.1	1.63	1.92	3.51	7.670	6.70	1.86	4.17
	Y13	244.9	30.4	69.6	1.87	2.04	4.21	6.534	6.90	2.56	3.04
	Y14	255.0	37.8	62.2	2.22	2.12	3.93	9.134	9.00	3.59	4.01
	Y15	265.7	24.2	75.8	2.29	2.26	3.90	8.816	8.60	3.90	3.95
	Y16	275.0	34.2	65.8	1.00	2.04	5.69	5.635	8.00	1.74	2.53
	Y17	285.0	30.0	70.0	1.38	2.00	4.71	5.392	6.30	1.84	2.25
	Y18	294.7	25.0	75.0	1.24	2.12	5.38	3.329	4.50	2.16	2.28
	Y19	305.3	29.6	70.4	1.59	2.26	4.18	7.243	7.60	2.50	9.48
	Y20	315.5	38.4	61.6	1.75	1.89	4.66	7.554	8.80	2.44	3.21
	Y21	324.8	31.4	68.6	1.84	1.63	5.08	3.639	4.60	2.99	4.39

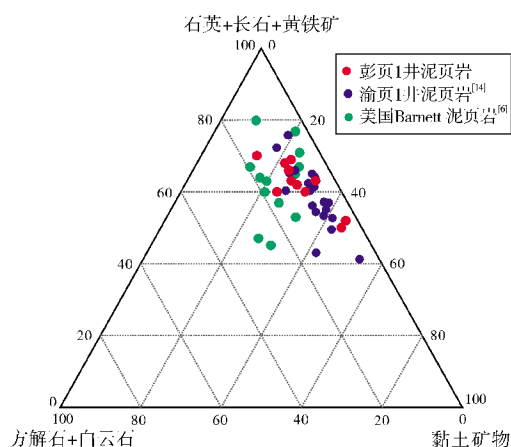


图3 研究区龙马溪组页岩与美国 Barnett 页岩^[6]矿物成分三角图

3.2 页岩孔隙结构镜下特征

根据泥页岩样品扫描电镜和场发射扫描电镜观察,并参考Loucks等人^[23-25]提出的页岩孔隙分类方案,本次研究采取储层基质相应的划分方案,可以将渝东南彭水地区龙马溪组页岩孔隙类型划分为三类:无机矿物孔、有机质孔和微裂缝,其中无机矿物孔还可细分为粒间孔、粒内孔、晶间孔、层间孔等,有机质孔和黏土矿物中的层间孔最为发育,不同孔隙类型之间的孔隙形状及分布特征差异明显。

有机质孔 通过观察发现,彭水地区龙马溪组泥页岩中发育大量有机质孔,孔隙形貌多样,多呈近圆形、椭圆形(图4a)、蜂窝状等形态(图4b),孔径达几十纳米到几百纳米。有机质孔的发育还存在一定的非均质性,同一块页岩样品中,可见部分有机质内发育大量有机质孔,而另一些有机质内又未发育大量有机质孔(图4c)。研究认为,由于同一块岩样的有机质成熟度相当,因此可以排除成熟度的影响。通过扫描电镜照片可见有机质孔发育的部分,有机质颜色偏暗,不发育的部分则颜色相对偏浅,推测可能是由于有机质丰度分布不均一所致。此外,有机质孔的形成还与有机质类型有关,目前国内学者普遍认为有机质孔是富有机质页岩储层最重要的孔隙类型之一,它是页岩气主要的赋存空间^[24-26]。

无机矿物孔 渝东南彭水地区龙马溪组页岩主要发育的无机矿物孔有:黏土矿物层间孔、粒间孔、粒内孔、黄铁矿晶间孔等。其中黏土矿物层间孔

在泥页岩中分布最广泛^[24-25],根据该类孔隙的形态特征可细分为狭缝型层间孔、不规则层间孔。狭缝型层间孔大多沿解理缝方向发育,孔隙狭长,长度可达数微米(图4d)。粒间孔在彭水地区发育较丰富,形状多样,有三角形、狭缝型以及多边形等,孔径尺寸范围广,该类孔隙多由于脆性矿物支撑,颗粒间形成三角形孔或不规则多边形孔等^[16];图4e中可见黄铁矿单体与有机质边缘也可以形成粒间孔,两者多呈包裹式共存,孔径接近260 nm。粒内孔多受有机酸的溶蚀作用而形成,长石、碳酸盐等易溶矿物颗粒遇有机酸溶蚀形成粒内孔,孔隙形态多呈近圆形、椭圆形,零星孤立分布,孔径数十纳米至数百纳米(图4f)。黄铁矿晶间孔在彭水地区龙马溪组页岩中也较为常见,黄铁矿多以草莓状、球状单体或集合体出现,常与有机质相伴生,其单晶体之间堆积不紧密,形成了黄铁矿晶间孔,孔径几十纳米至几百纳米(图4g)。

微裂缝 镜下观察可见彭水地区龙马溪组页岩样品中发育大量微裂缝,多分布在颗粒边缘、黏土矿物之间或有机质边缘,裂缝长度可达几微米,宽度可达几纳米至几百纳米(图4h, 4i)。根据裂缝的成因特征,彭水地区微裂缝主要发育有以下几种:成岩收缩缝、应力破裂缝、热演化收缩缝。成岩收缩缝,系成岩脱水而致,位于不同矿物颗粒周缘(图4h);应力破裂缝多由于构造应力释放、致使矿物颗粒发生破裂而成,多发育于颗粒内部,裂缝细长,裂缝长度可达40~50 μm(图4i);热演化收缩缝多位于有机质边缘,这是由于热演化消耗有机质,形成沿着有机质表面收缩的微裂缝^[16]。目前普遍认为泥页岩裂缝是页岩气运移的主要通道,裂缝的发育可以沟通不同类型的孔隙,形成交错、立体的渗流网络空间,因而对页岩气的渗流具有不可忽视的作用^[17,25-27]。

3.3 页岩孔径分布及结构特征

3.3.1 氮气吸附测试

3.3.1.1 页岩孔径分布及孔体积、比表面积

利用BET吸附等温式,求得彭页1井页岩比表面积为5.6~13.6 m²/g(表2),平均9.3 m²/g,渝页1井比表面积为2.0~12.1 m²/g(表2),平均6.7 m²/g;彭页1井页岩的总孔体积分布区间为0.005 5~0.010 9 mL/g(表2),平

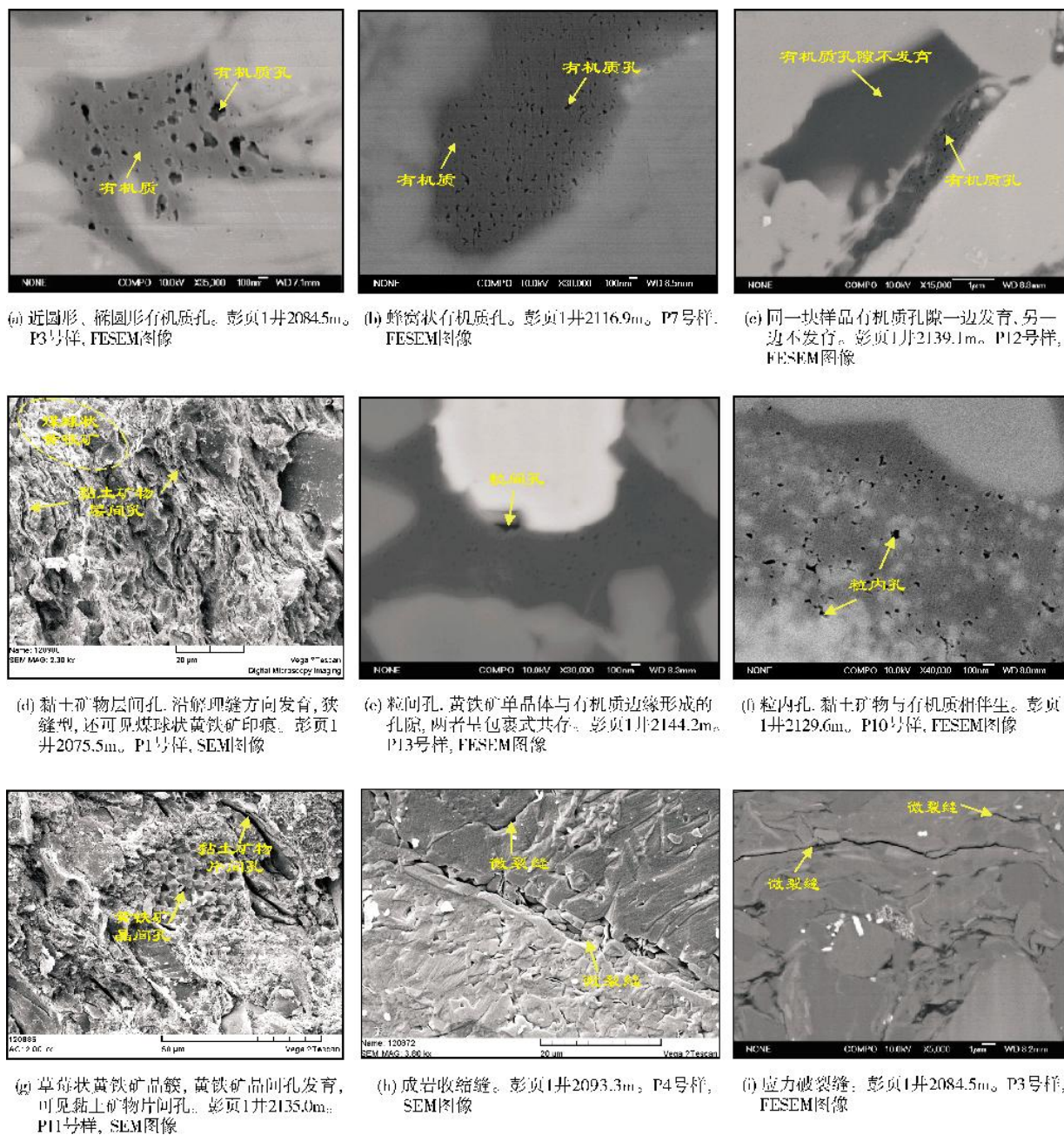


图4 渝东南彭水地区龙马溪组页岩孔隙镜下特征

均总孔体积为0.008 2 mL/g, 渝页1井总孔体积分布范围为0.003 4~0.013 1 mL/g(表2), 平均总孔体积为0.007 2 mL/g。依据BJH理论方程^[19]可以计算页岩的孔径分布特征, 并能反映不同孔径对总孔体积的贡献大小, 图5a显示彭页1井龙马溪组页岩微观孔隙的孔径分布范围为1.9~50 nm, 其中2~5 nm孔径范围呈明显的单峰分布特征, 测试平均孔直径为3.61 nm

(参见表2)。同彭页1井相比, 渝页1井^[14]孔径分布也比较集中, 也只有一个主峰, 同样集中于2~5 nm(图5b), 平均孔直径大小4.5 nm, 平均孔体积相对偏小, 比表面积也相对稍微小一些(参见表2), 说明彭页1井孔隙发育较渝页1井要好, 综合分析表明渝东南彭水地区龙马溪组主要发育介孔, 其中2~5 nm孔径段的孔隙为页岩孔隙空间的主要贡献者。

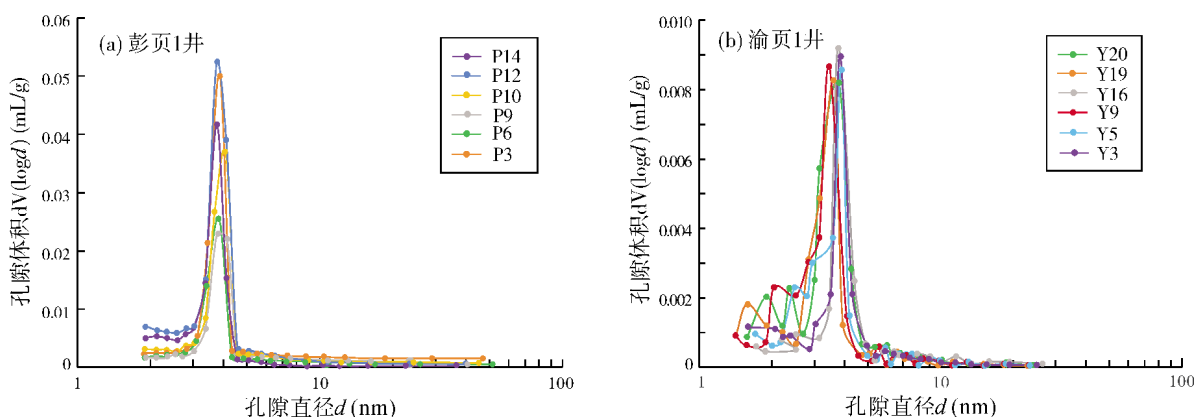


图5 渝东南彭水地区彭页1井和渝页1井龙马溪组页岩孔径分布特征

3.3.1.2 页岩孔隙结构特征

根据吸附与凝聚理论^[20]可知,氮气吸附测试所获得的吸附曲线和脱附曲线可以较好地反映孔隙结构特征。图6是渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组6块页岩样品的吸附曲线与脱附曲线,各测试样品的吸附曲线形态上略有差异,但是整体呈反S型,据IUPAC吸附等温线分类^[28],测试样品吸附等温线类型与Ⅱ型等温吸附线类似,多为平行板状结构的狭缝型孔,这是介孔类多孔介质的显著特征。另据IUPAC回滞环分类,样品的类型介于H3型和H4型之

间,表明研究区页岩孔隙结构不规整,孔径分布不均衡,存在大量具有平行壁的狭缝型孔。结合泥页岩的矿物组成和结构特征分析,笔者认为泥页岩狭缝型孔发育可能与黏土矿物颗粒的片状结构特征有关。研究发现不同页岩样品的最大吸附量差异较大,介于 $3.8\sim 7.0\text{ cm}^3/\text{g}$,而且TOC含量与最大吸附量存在一定正相关性,样品P3、P10、P12、P14的有机质含量较P6、P9号样品的要高,其最大吸附量也相对较高(图6),由此可以推断,泥页岩中的有机质也是页岩孔隙发育的重要场所,有机质含量越高,越有利于页岩孔隙的发育。

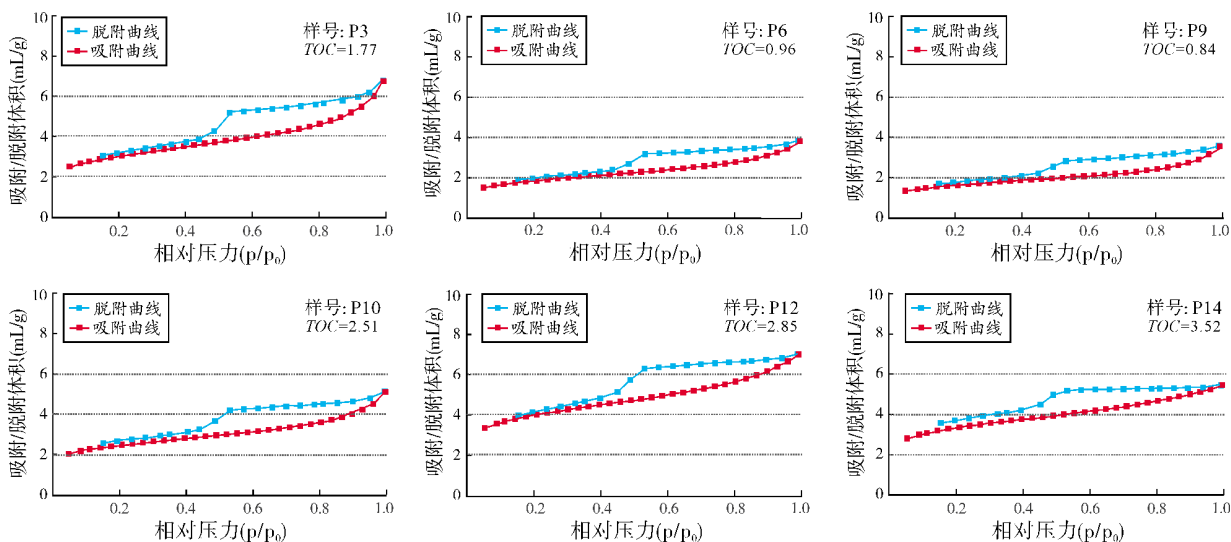


图6 渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组泥页岩氮气吸附/脱附等温线

综上所述,由氮气吸附测试可知,彭水地区龙马溪组页岩主要发育开放型孔隙,孔隙结构较复杂,以介孔为主,微孔和宏孔仅少量发育,2-5nm的介孔是页岩

总孔体积的主要贡献者,多为平行板状以及锥形平板状的狭缝型孔等,有机质含量也是页岩孔隙发育的重要因素,有机质含量越高,越有利于页岩孔隙发育。

3.3.2 核磁共振测试

3.3.2.1 核磁孔径分布

核磁共振是通过一定的磁场强度来对岩石孔隙内流体的 ^1H 的核磁信号进行检测, 以获取流体的 T_2 谱分布^[29], 而 T_2 弛豫时间与岩石孔隙面积存在着一定关系, 因而弛豫时间可以间接地反映孔径的大小。

不同地区、不同样品、不同分析机构所研究得出的 T_2 弛豫时间与孔径大小之间的转换系数差异很大, Sondergeld 等^[30]和 Curtis 等^[31]均推荐使用表面弛豫率 50 nm/ms ; 李军等^[32]通过氮气吸附实验以及核磁共振测试, 确定了涪陵地区龙马溪组页岩弛豫时间与孔径的转换系数为 52 nm/ms ; 龚小平等^[33]通过核磁共振实验分析, 认为四川盆地龙马溪组 T_2 弛豫时间与孔径的转换系数处于 $22\sim 25 \text{ nm/ms}$ 之间。

本文通过核磁共振实验获取了渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组6块岩样的 T_2 谱图(图7), 并参考氮气吸附孔径分布曲线的特征, 确定了本次实验 T_2 谱与孔径大小的转换系数为 2 nm/ms 左右。图8为转换后的核磁共振页岩孔径分布, 可见测试页岩样品孔径分布特征为不对称、非连续双峰或三峰, 左峰幅度远大于右峰, 左峰对应的孔径分布为 $0.5\sim 50 \text{ nm}$, 主峰多处于 $2\sim 10 \text{ nm}$ 之间, 说明页岩介孔非常发育; 右峰对应的孔径分布区间为 $100\sim 1000 \text{ nm}$, 为页岩中发育的宏孔孔隙及微裂缝; 对于三峰型孔径分布样品(P6), 其左边双峰分别对应页岩微孔、介孔及宏孔, 第3个峰对应的孔径为 $1\sim 10 \mu\text{m}$, 代表页岩中发育的微裂缝以及超大孔。整体上彭水地区龙马溪组页岩样品的介孔总占比最大, 约占 73.5% , 还有部分微孔和宏孔, 分别占比 13.4% 和 13.1% 。

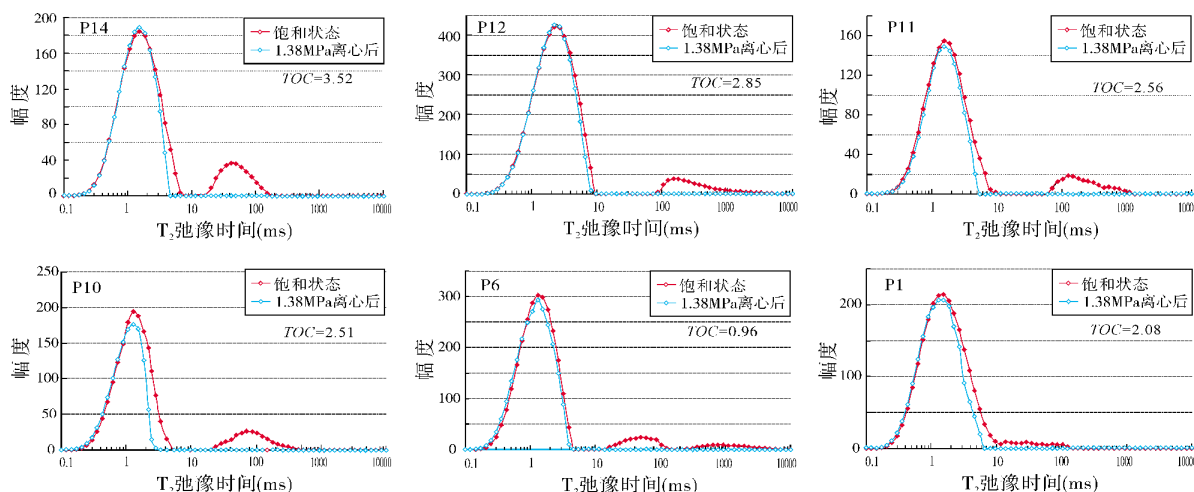


图7 渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组页岩样品核磁共振 T_2 谱

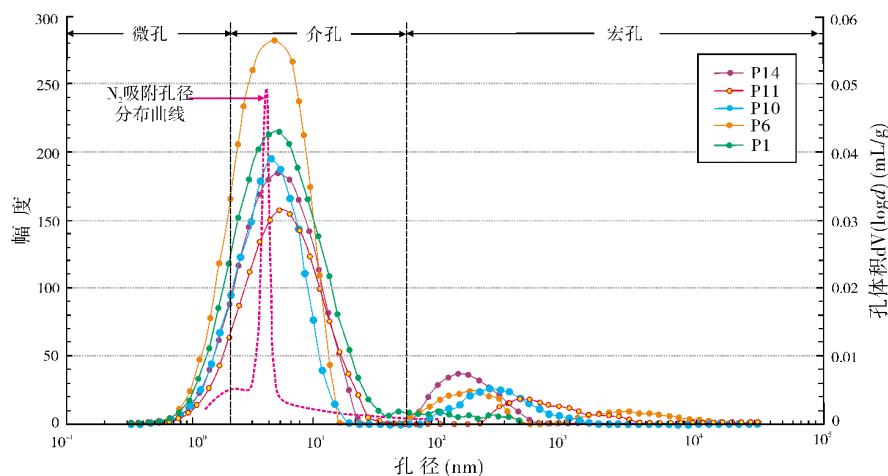


图8 渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组页岩孔径分布(氮气吸附法与核磁共振法联合表征)

3.3.2.2 页岩孔隙渗流性

由图7可见,页岩离心后的 T_2 谱,右峰基本消失,左峰略有减小,说明页岩的微孔、介孔具有较差的连通性,在微孔、介孔中束缚的残留水均无法分离出来,而右峰基本消失则表明宏孔和微裂缝的连通性相对较好,更有利于流体运移,而且页岩 T_2 谱

左峰所占比例很大,右峰所占比例较小,表明页岩的束缚水饱和度较高,可动水饱和度较低(表3),因而页岩开发过程中需要借助压裂工艺来改善页岩储层的孔隙空间,使微孔和介孔与宏孔及微裂缝有机结合,形成有效的渗流网络,这样才能有效地提高页岩气的产能。

表 3 渝东南彭水地区彭页1井龙马溪组页岩样品核磁共振结果

样品编号	核磁孔隙度 (%)	气测孔隙度 (%)	裂缝微裂缝百分数 (%)	含水饱和度(%)	含气饱和度(%)
				1.38MPa 离心后	
P14	3.19	2.93	13.16	80.52	19.48
P12	2.45	2.39	7.88	87.54	12.46
P11	2.79	2.74	9.86	77.75	22.25
P10	2.97	2.82	12.19	68.53	31.47
P6	2.75	2.28	9.64	86.61	13.39
P1	2.96	2.84	3.79	85.60	14.40

3.4 甲烷吸附含气量

甲烷等温吸附实验可以测试页岩在特定的温压条件下对甲烷的最大吸附量,该吸附量代表了页岩最大的吸附能力^[10]。本文选取彭页1井页岩样品进行甲烷等温吸附实验,并与邻近的渝页1井的甲烷等温吸附实验数据^[15]进行比对,结果如表2所示,在实验测试压力12 MPa、试验温度40℃的条件下,龙马溪组

页岩甲烷等温吸附的饱和吸附量(V_L)相差较大,在1.25~3.9 m³/t之间,平均2.34 m³/t,其中渝页1井甲烷饱和吸附量与彭页1井相比显得略低,这可能是由于渝页1井的龙马溪组,构造抬升较高,后期剥蚀了上覆地层,导致渝页1井龙马溪组吸附气发生了解吸所造成的。图9中可见随着TOC含量的增加,页岩样品的甲烷吸附量也逐渐增大,表明页岩的吸附能力也随之增强。

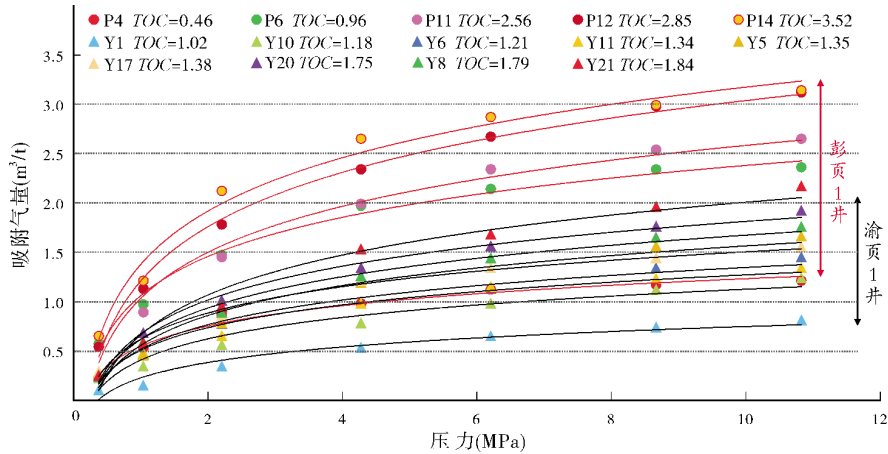


图 9 渝东南彭水地区龙马溪组页岩甲烷等温吸附线(渝页1井数据引自文献^[15])

4 讨 论

4.1 页岩孔隙发育控制因素

影响页岩孔隙发育的因素非常复杂,国内外学者对此展开了深入讨论和研究,普遍认为页岩孔隙的发

育程度主要受有机质丰度、黏土矿物含量以及脆性矿物含量等影响^[1]。不同学者由于测试手段不同、样品选择不同,不同矿物的种类和含量与孔隙发育程度表现出不同的相关性,其中很多学者认为TOC含量是页岩孔隙的主要影响因素,也有学者研究发现黏土矿物与页岩总孔体积和比表面积有一定的相关性^[16]。

本文对渝东南彭水地区龙马溪组彭页 1 井和渝页 1 井的页岩总孔体积、比表面积与页岩 TOC 含量、脆性矿物含量和黏土矿物含量的相关性分析后发现:

(1) TOC 含量与页岩总孔体积、比表面积具有很好的正相关性(图 10a, 10b), 表明 TOC 含量是控制页岩孔隙发育的主要因素之一, 有机质含量主要

是通过热演化生烃作用而影响页岩孔隙发育, 前人研究也已证实页岩有机质孔与页岩有机质的热演化过程密切相关^[10,17], 主要是通过干酪根生烃热演化, 消耗了有机质成分而产生孔隙或者收缩缝, 因而, 可以推断页岩的有机质类型和成熟度都能间接地影响页岩孔隙的发育。

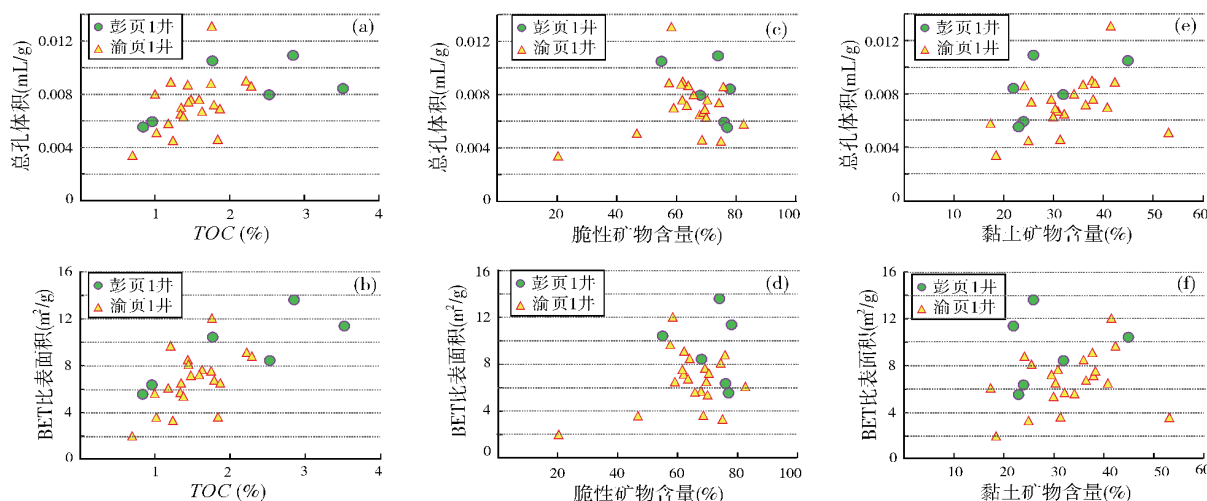


图 10 渝东南彭水地区龙马溪组页岩孔隙与 TOC、脆性矿物含量和黏土矿物含量的关系

(2) 脆性矿物含量与页岩总孔体积、比表面积的关系不明显, 呈较弱的负相关性(图 10c, 10d), 脆性矿物中以石英和长石为主, 镜下特征显示脆性矿物之间容易形成微米级粒间孔(图 4e), 可能脆性矿物含量主要影响宏孔的发育, 因而脆性矿物含量与页岩总孔体积和比表面积的关系不明显。

(3) 黏土矿物含量与页岩总孔体积和比表面积的关系也不太明显, 呈较弱的正相关性(图 10e, 10f), 由于彭水地区龙马溪组黏土矿物含量较高, 其特殊的结构特征, 产生了大量的纳米—微米级的层间孔和粒内孔, 从而为页岩气提供了大量吸附比表面积和储集孔体积, 但是由于矿物成分差异, 吸附比表面积的差异较大, 据 Kennedy 等^[34]认为, 蒙脱石的比表面积可达 800 m²/g, 伊利石比表面积仅有 30 m²/g, 高岭石和绿泥石的还不到 20 m²/g, 而彭水地区龙马溪组黏土矿物主要以伊利石和伊蒙混层为主, 故黏土矿物产生的比表面积相对较低, 导致黏土矿物含量与页岩孔体积和比表面积的相关性不明显, 仅呈较弱的正相关性。

4.2 页岩吸附性能控制因素

页岩气主要以吸附态和游离态赋存于页岩孔隙

中, 其中吸附气主要吸附在有机质和岩石矿物表面, 本文通过分析彭水地区龙马溪组页岩有机质丰度、成熟度、岩石矿物含量、BET 比表面积以及总孔体积与甲烷吸附气含量的相关性, 来研究页岩吸附气含量的主控因素。

Rose 等^[9]认为页岩有机碳含量越高, 吸附气体的能力越强。从图 11a 可见, 有机质丰度与甲烷吸附气含量呈较好的正相关性, 这一认识与前人研究结果一致, 另外, 其表面的亲油特性也对气态烃有较强的吸附能力^[15]。

彭水地区龙马溪组页岩有机质成熟度均较高, 处于高成熟—过成熟阶段, 吸附气含量与有机质成熟度呈一定的正相关性(图 11b), 这是由于随着页岩有机质热演化程度升高, 干酪根生烃可以产生大量的有机质孔, 生烃过程产生的有机酸也可以溶蚀岩石矿物而形成粒内溶蚀孔, 使得储集空间增多, 有利于页岩气的赋存, 由此可见成熟度主要是通过控制页岩孔隙发育和比表面积变化来影响页岩吸附能力。

从图 11c、11d 中可以看出, 矿物成分与甲烷吸附气含量相关性不太好, 其中, 甲烷吸附气含量与黏土矿物呈弱的正相关关系, 而与脆性矿物含量则呈弱的负相关关系。分析原因认为石英矿物的比表面

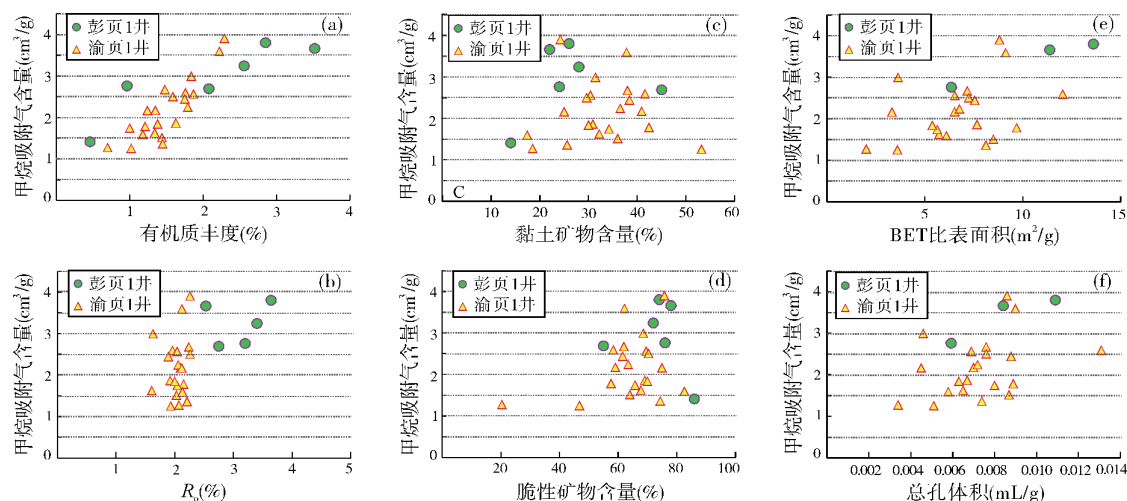


图11 渝东南彭水地区龙马溪组甲烷吸附气含量与TOC、 R_o 、黏土矿物、脆性矿物、孔体积以及比表面积的关系

积小,故其吸附能力较小,但石英含量的增加可提高岩石的脆性,又有利于裂缝的发育,更有利于游离气体的赋存,故石英含量对吸附气含量的整体影响不大。而黏土矿物成分的比表面积较大,吸附能力较强,但是黏土矿物成分的吸附差异性非常大,蒙脱石比表面积可达 $800 \text{ m}^2/\text{g}$,而高岭石、绿泥石还不到 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[34],彭页1井和渝页1井龙马溪组黏土矿物成分均以伊利石和伊蒙混层为主,黏土矿物产生的比表面积因而相对较低,故彭水地区龙马溪组黏土矿物含量与甲烷吸附能力的相关性也较分散。

通过页岩比表面积和总孔体积与甲烷吸附气量相关性研究发现,随着比表面积和孔体积增大,彭水地区龙马溪组页岩中的吸附气量逐渐增多(图11e,11f),说明页岩中的孔隙比表面积和孔体积的发育都为吸附气提供了吸附场所,因而随着页岩比表面积和孔体积增大,页岩的吸附能力也逐渐增强。

5 结论

(1)镜下定性观察可见彭水地区龙马溪组页岩孔径分布范围广,从纳米级到微米级尺度的孔隙均有发育,其中有机质孔和黏土矿物层间孔最为发育,还发育大量微裂缝以及部分粒内孔、粒间孔和黄铁矿晶间孔。

(2)联合氮气吸附实验与岩核磁共振分析能够更准确地定量表征页岩孔径的分布特征,彭水地区龙马溪组页岩孔径分布呈双峰或三峰特征,左峰远大于右峰,左峰对应孔径范围为 $0.5\sim 50 \text{ nm}$,右峰对应孔径范围为 $100\sim 1000 \text{ nm}$,整体以介孔为主,占比约 73.5% ,还有部分微孔和宏孔,分别占 13.4% 和 13.1% ,其中 $2\sim 5 \text{ nm}$ 的介孔是页岩孔体积的主要贡献者;页岩孔隙结

构复杂,多发育狭窄的平行板状孔和四面开口的锥形平板孔;不同孔隙类型渗流性差别较大,其中,微孔和介孔渗流性很差,而宏孔及微裂缝渗流性较好。

(3)TOC含量是页岩孔隙发育的主控因素之一,其次,岩石矿物成分也对页岩孔隙发育有一定影响,其中脆性矿物更有利于微裂缝和宏孔的发育,黏土矿物含量与页岩比表面积和孔体积呈较弱的正相关性。

(4)页岩的吸附能力随页岩比表面积和总孔体积增加而增强;有机质含量越高,有机质孔隙就越发育,比表面积越大,页岩吸附能力就越大;有机质成熟度通过控制有机质热演化过程而控制页岩孔隙结构特征和比表面积变化,进而间接影响页岩甲烷吸附能力;岩石矿物成分对甲烷吸附能力影响较小,其中甲烷吸附能力与黏土矿物呈弱的正相关性,与脆性矿物呈弱的负相关性。

参考文献

- [1] 朱炎铭,王阳,陈尚斌,等. 页岩储层孔隙结构多尺度定性-定量综合表征:以扬子海相龙马溪组为例[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 154-163.
- [2] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-653.
- [3] 贾承造,郑民,张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129-136.
- [4] 董大忠,邹才能,杨桦,等. 中国页岩气勘探开发进展与发展前景[J]. 石油学报, 2012, 33(增刊1): 107-114.
- [5] 陈尚斌,朱炎铭,王红岩,等. 中国页岩气研究现状与发展趋势[J]. 石油学报, 2010, 31(4): 689-694.
- [6] Bowker K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 523-533.
- [7] Rose D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.

- [8] 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报, 2013, 34(2): 301-311.
- [9] Rose 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.
- [10] 姜振学, 唐相路, 李卓, 等. 川东南地区龙马溪组页岩孔隙结构全孔径表征及其含气性的控制[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 126-134.
- [11] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3): 438-444.
- [12] 韩双彪, 张金川, 杨超, 等. 渝东南下寒武统页岩纳米级孔隙特征及其储气性能[J]. 煤炭学报, 2013, 38(6): 1038-1043.
- [13] 钟太贤. 中国南方海相页岩孔隙结构特征[J]. 天然气工业, 2012, 32(9): 1-4, 21.
- [14] 武景淑, 于炳松, 张金川, 等. 渝东南渝页 1 井下志留统龙马溪组页岩孔隙特征及其主控因素[J]. 地学前缘, 2013, 20(3): 260-269.
- [15] 武景淑, 于炳松, 李玉喜. 渝东南渝页 1 井页岩气吸附能力及其主控因素[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2012, 34(4): 40-48.
- [16] 孙寅森, 郭少斌. 基于图像分析技术的页岩微观孔隙特征定性及定量表征[J]. 地球科学进展, 2016, 31(7): 751-763.
- [17] 薛冰, 张金川, 唐玄, 等. 黔西北龙马溪组页岩微观孔隙结构及储气特征[J]. 石油学报, 2015, 36(2): 138-149.
- [18] 徐二社, 李志民, 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.
- [19] 靳雅夕, 蔡潇, 袁艺, 等. 渝东南地区志留系龙马溪组页岩黏土矿物特征及其地质意义[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(2): 21-25.
- [20] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚: 固体的表面与孔[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [21] 孙寅森, 郭少斌. 湘鄂西地区上震旦统陡山沱组页岩微观孔隙特征及主控因素[J]. 地球科学与环境学报, 2017, 39(1): 114-125.
- [22] 侯宇光, 何生, 易积正, 等. 页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(2): 248-256.
- [23] 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 mudrocks pores[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [24] 蒲泊伶, 董大忠, 吴松涛, 等. 川南地区下古生界海相页岩微观储集空间类型[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2014, 38(4): 19-25.
- [25] 王羽, 金婵, 汪丽华, 等. 应用氦离子抛光—扫描电镜方法研究四川九老洞组页岩微观孔隙特征[J]. 岩矿测试, 2015, 34(3): 278-285.
- [26] 黄磊, 申维. 页岩气储层孔隙发育特征及主控因素分析: 以上扬子地区龙马溪组为例[J]. 地学前缘, 2015, 22(1): 374-385.
- [27] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [28] Sing K S W, Everett D H, Haul R, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [29] Sigal R F, Odusina E. Laboratory NMR measurements on methane saturated Barnett Shale samples[J]. *Petrophysics*, 2011, 52(1): 32-49.
- [30] Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, et al. Micro-structural studies of gas shales[J]. *SPE131771*, 2010.
- [31] Curtis M E, Ambrose R J, Sondergeld C H, et al. Structural characterization of gas shales on the micro- and nano-scales [J]. *SPE137693*, 2010.
- [32] 李军, 金武军, 王亮, 等. 利用核磁共振技术确定有机孔与无机孔孔径分布——以四川盆地涪陵地区志留系龙马溪组页岩气储层为例[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(1): 129-135.
- [33] 龚小平, 唐洪明, 赵峰, 等. 四川盆地龙马溪组页岩储层孔隙结构的定量表征[J]. 岩性油气藏, 2016, 28(3): 48-57.
- [34] Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. Mineral surface control of organic carbon in black shale[J]. *Science*, 2002, 29(5555): 657-660.

编辑: 黄革萍

Pore Structure of Shale and Controlling Factors of Adsorption Performance of Longmaxi Formation in Pengshui Area, Southeast Chongqing

Sun Yinsen, Guo Shaobin

Abstract: Based on the experiment of SEM, FESEM and NMR, and combined with the experiment of N_2 gas adsorption and isothermal adsorption of methane, the control factors of adsorption capacity of Silurian Longmaxi Shale in Pengshui area, Southeast Chongqing, were discussed. It is shown that organic matter pores and clay mineral pores are mainly developed in shale. The meso-pores account for about 73.5% of shale pore, and the micro-pores and macro-pores account for 13.4% and 13.1% respectively. The meso-pores(2-5nm) make major contribution to the pore volume. The pore structure of shale is irregular, mostly made up of slit pores paralleling the palte of structure. It is concluded that organic matter content is a key factor to control the development of shale pore and the adsorption capacity. There is a weak correlation between shale pore and mineral composition. The adsorption capacity of shale has a positive correlation with specific surface area, pore volume and organic matter content. And it also has a weak positive correlation with clay mineral content and has a weak negative correlation with brittle mineral content.

Key words: Shale; Pore structure; Adsorption capacity; Longmaxi Formation; Pengshui area; Southeast Chongqing
 Sun Yinsen; PhD. Major in the geological theory and evaluation of unconventional oil and gas. Add: 29 Xueyuan Road, Institute of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China