

基于核磁共振技术的页岩孔隙结构定量表征

王幸蒙¹, 熊亮², 赵勇¹, 姜振学³, 史洪亮², 董晓霞¹

1 中国石化西南油气分公司勘探开发研究院; 2 中国石化西南油气分公司;

3 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院

摘要 以川东南地区龙马溪组页岩为例,开展常规核磁共振(NMR)及核磁共振冻融(NMRC)实验,对页岩储层孔隙结构进行表征。研究表明:①页岩发育有机质孔、粒内孔、粒间孔及微裂缝等4种孔隙类型;孔隙的孔径分布范围广,主要集中在1~100 nm之间,储集空间以中孔为主,所占比例为76.2%,其次为宏孔,占比21.9%,微孔的贡献最小,仅占2.0%。②核磁共振冻融法揭示的孔径分布特征更加准确,尤其对2~100 nm范围的孔隙孔径刻画更加精细,对非均质性强的页岩储层孔隙表征更有优势。③核磁共振技术表征储层孔径分布时会受多种因素的影响,例如层理的发育程度、饱和流体的性质会对常规核磁共振实验产生影响,进而影响孔径分布表征结果;核磁共振冻融法孔径分布的表征受到探针液体 K_{CT} 取值、实验样品制样大小的影响,需要合理标定探针液体 K_{CT} 值以及选取合适的样品大小才能获得可靠的实验表征结果。

关键词 页岩; 孔隙结构; 核磁共振; 核磁共振冻融法; 龙马溪组; 四川盆地

中图分类号: TE135 **文献标识码**: A

引用: 王幸蒙,熊亮,赵勇,等. 基于核磁共振技术的页岩孔隙结构定量表征[J]. 海相油气地质, 2024, 29(2): 197-206.

WANG Xingmeng, XIONG Liang, ZHAO Yong, et al. Quantitative characterization of shale pore structure based on nuclear magnetic resonance [J]. Marine origin petroleum geology, 2024, 29(2): 197-206.

0 前言

页岩气作为重要的接替资源类型,是非常规油气勘探开发的热点^[1-3]。赋存在泥页岩层系中的页岩气可以游离态、吸附态和溶解态的形式存在^[4-6],页岩储层孔隙结构不仅决定着页岩气的赋存状态,也是控制含气量及页岩气富集成藏的关键要素,因此,对页岩储层孔隙结构的研究是实现页岩气高质量勘探和高效益开发的一项重要工作,同时也成为当前非常规油气地质领域研究的焦点。页岩储层主要发育微纳米级孔隙^[7-8],目前孔隙结构表征的手段由定性观测向定量表征发展,由单一方法向多方法联合表征发展。针对页岩储层孔隙结构常用的表征方法包括微纳米CT、扫描电镜等定性观察法^[9],二氧化碳吸附、氮气吸附、高压压汞及核磁共振等定量表征法^[10-11]。各种表征方法的实验测量原理不同,在刻画储层微观孔隙结构上都存在一定的不足:图像表征法只能定性描述,无法定量地表征孔隙发育特征;气体吸附法依赖于算法模型,不同

的模型计算出来的孔径分布差异明显;高压压汞法对小孔径孔隙无法探测,另外高压压汞实验在过高压下容易造成页岩破裂,产生微裂缝,对原始孔隙结构造成破坏,影响孔隙测量的真实性。核磁共振技术能够快速、无损测量孔隙流体中的氢核,进而揭示孔隙孔径分布^[12-14],测量结果不会受到岩石骨架的影响,适合于页岩储层孔隙结构的研究。

本文以四川盆地龙马溪组页岩为研究对象,通过常规核磁共振(NMR)和核磁共振冻融法(NMRC)2种实验方法,对页岩储层孔隙结构进行定量表征,并对比分析表征结果,揭示孔径分布测量中的影响因素,以期为非常规储层表征,尤其是页岩储层的孔隙结构表征提供借鉴。

1 样品与方法

1.1 样品及孔隙发育类型

为研究中国南方典型海相页岩储层孔隙结构特征,本文选取川东南地区下志留统龙马溪组的页岩

收稿日期: 2023-12-26; 改回日期: 2024-03-28

本文受中国石化科技专项“川南复杂构造区页岩气勘探开发关键技术”(编号:P21042-1)资助

第一作者: 王幸蒙,博士,助理研究员,主要从事非常规油气地质研究。通信地址:610041 四川省成都市高新区吉泰路688号;E-mail: wangxingmeng@126.com

岩样品进行核磁共振实验,共选取来自4口页岩气井的10块具有代表性的页岩样品,取心井位置见图1。为了实验表征结果的可对比性,样品选取时充分考虑了TOC、热演化程度和矿物组成等储层特征参数。样品的储层参数见表1。

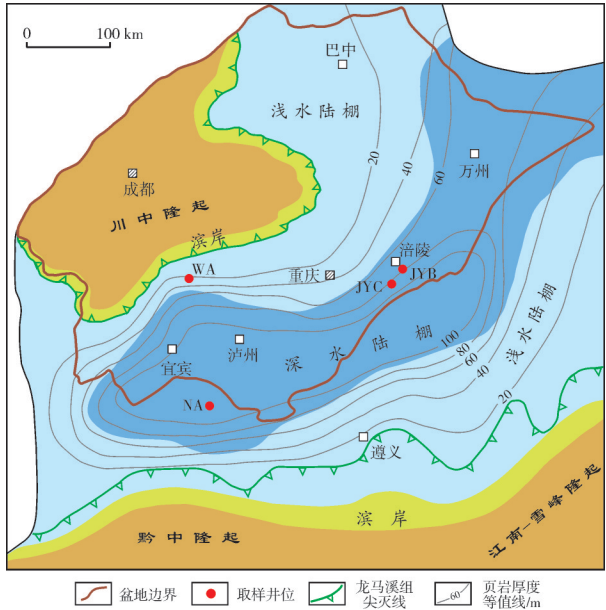


图1 四川盆地及周缘龙马溪组沉积环境及取心井位图
Fig. 1 Sedimentary environment and well location map of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and surrounding areas

通过页岩样品扫描电镜观察,发现研究区龙马溪组页岩发育有机质孔、粒间孔、粒内孔和微裂缝等4种孔隙类型(图2)。有机质孔形态上以椭圆形、圆形、蜂窝状及不规则状为主,因有机质赋存位置不同,发育特征有所差异。孤立块状有机质多发育蜂窝状有机质孔,孔隙呈椭圆状或近似圆状(图2a)。

这些有机质孔非均质性较强,孔径差别大,除了较大的椭圆状或似圆状孔隙外,还有较小的密集分布的针尖状孔隙。有机质与黏土矿物共生,形成有机质-黏土矿物复合体(图2b),黏土矿物由于受挤压而变形,内部有机质孔不规则,孔径差异大,范围为从几纳米到几百纳米。

川东南地区龙马溪组页岩粒间孔、粒内孔发育程度低。粒间孔主要为脆性矿物颗粒间孔隙及部分黏土矿物粒间孔,包括石英、长石及碳酸盐矿物颗粒之间的孔隙,以及黏土矿物与脆性矿物相挤压形成的粒间孔隙。其中,脆性矿物粒间孔多以粒缘孔的形式存在,呈狭缝状、长条状或不规则多边形分布于颗粒接触部位(图2c);黏土矿物复合体之间的孔隙或黏土矿物与脆性矿物相挤压接触形成的粒间孔,常呈长条状或不规则多边形(图2d)。粒内孔主要为黏土矿物颗粒内层间孔、碳酸盐矿物溶蚀孔及黄铁矿晶间孔。其中,黏土矿物层间孔多呈长条状,平行于黏土片;黏土矿物与脆性矿物相接触,由于压实作用弯曲变形,部分孔隙呈三角形或不规则多边形,孔径多小于1 μm(图2e);溶蚀孔隙的孔径相对较小,以小于500 nm为主,主要为方解石、白云石颗粒内的溶蚀孔(图2f),呈近似菱形,孔隙连通性差;黄铁矿晶间孔的孔径一般小于1 μm,孔隙未被有机质充填(图2g),孔隙形状不规则。

除有机质孔、无机矿物孔隙外,龙马溪组页岩多发育平行于层面分布的微裂缝,长度几微米到几百微米不等,开度多小于2 μm。微裂缝主要分为2种类型,一类裂缝没有被有机质充填,另一类被有机质充填(图2h)。未被充填的微裂缝成因上多为

表1 龙马溪组页岩样品TOC、R_o及矿物组成
Table 1 TOC, R_o and mineral composition of shale samples of Longmaxi Formation

样品编号	TOC/%	R _o /%	矿物组成/%								黏土矿物相对含量/%		
			石英	钾长石	钠长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物	其他矿物	伊蒙混层	伊利石	绿泥石
WA-3	2.54	2.58	24.7	0.4	2.5	14.3	14.1	2.9	40.7	0.4	50	39	11
NA-8	2.39	2.69	25.0	0.5	2.8	9.7	2.4	2.0	53.5	4.1	35	43	22
NA-13	3.56	3.23	43.9	0.2	2.0	11.2	15.3	2.8	24.4	0.2	0	92	8
JYB-26	2.94	3.10	36.1	1.6	5.3	3.7	7.0	2.5	43.3	0.5	33	53	14
JYB-30	2.42	3.33	29.9	3.0	8.2	5.3	5.9	2.9	44.1	0.7	39	48	13
JYB-49	3.05	3.02	31.1	0.9	3.5	6.4	12.2	3.0	41.9	1.0	30	53	17
JYC-19	5.79	2.64	66.3	1.3	3.1	2.2	4.0	2.9	20.2	0	41	57	2
JYC-20	3.30	2.70	28.2	3.5	12.0	3.7	9.3	2.3	40.3	0.8	35	57	8
JYC-21	3.40	2.60	44.7	1.6	4.5	2.0	9.3	4.2	33.7	0	37	58	5
JYC-30	0.70	2.46	14.0	1.9	5.7	4.8	50.6	3.6	18.5	0.9	25	69	6

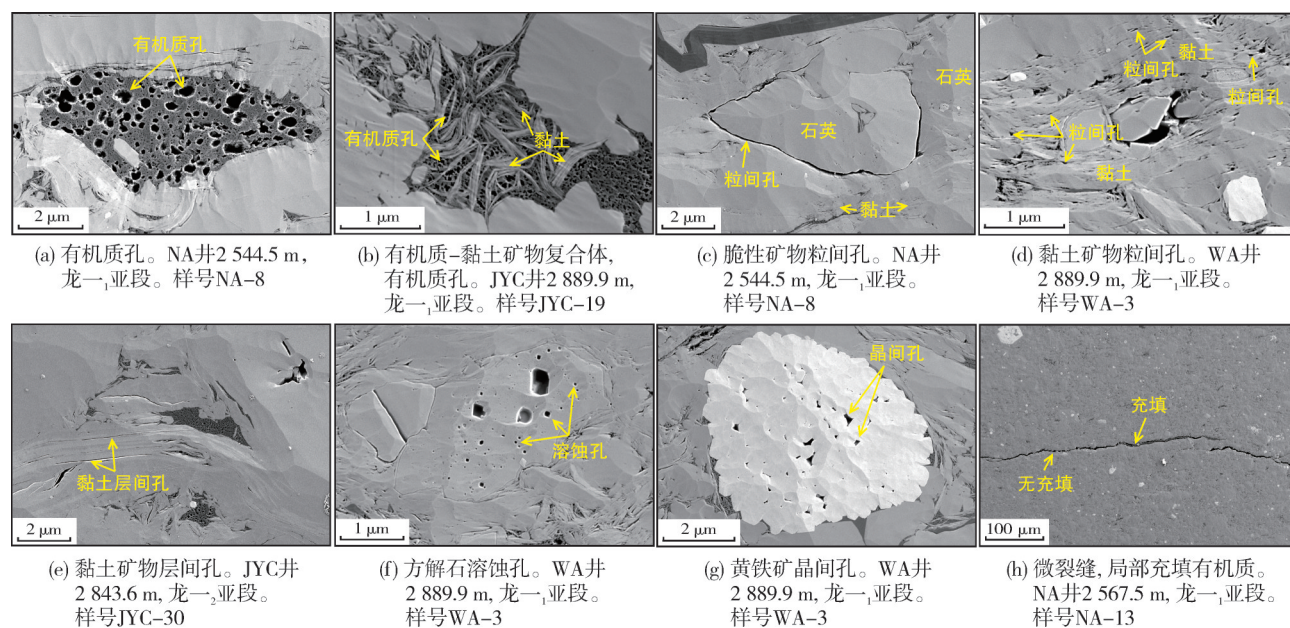


图2 龙马溪组页岩微观孔隙结构特征(扫描电镜照片)

Fig. 2 Microscopic pore structure characteristics of Longmaxi shale (SEM photo)

页理缝,是强弱水动力交互作用的产物,它造成页岩垂向上的非均质性并在成岩过程中差异压实形成裂缝。有些裂缝被有机质充填,其中有完全充填裂缝,也有部分充填裂缝,这一类裂缝由生烃增压形成,与生烃作用同期。

1.2 实验原理与方法

1.2.1 常规核磁共振

常规核磁共振(NMR)对页岩储层物性及流体特征的分析是以特定介质(如水、甲烷)中的氢原子核在磁场中的响应为基础^[15]。实验中通常采用较低的磁场强度(< 20 MHz),此时页岩骨架中有机质产生的核磁信号非常微弱。泥页岩中并不含有大量影响核磁共振信号的强磁性成分,因此对于孔隙中赋存的氢原子核信息,岩石骨架中的氢核信息基本上可以忽略不计。一般情况下纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 可获得近似的样品信息,且两者一致性较好。但与 T_1 测量相比, T_2 测量具有简便、时间短等优点,因此被广泛应用于储层物性实验研究中。下面详细介绍常规核磁共振 T_2 谱分析技术。

横向弛豫受自由弛豫、表面弛豫和扩散弛豫3种不同弛豫机制影响,可表示为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (1)$$

公式(1)中: T_2 为横向弛豫时间,ms; T_{2B} 为自由弛豫

时间,ms; T_{2S} 为表面弛豫时间,ms; T_{2D} 为扩散弛豫时间,ms。自由弛豫主要由流体的物理特性(如黏度)决定,属于固有弛豫特性。扩散弛豫是由于含氢分子在梯度磁场中的自扩散运动而引起。实验中没有施加梯度磁场,实验尽量保持均匀的磁场环境,采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)脉冲序列测量,可以最大限度减少来自扩散弛豫的影响,因此,扩散弛豫 $1/T_{2D}$ 可以忽略。另外自由弛豫时间 T_{2B} 要远大于 T_2 ,因此 $1/T_{2B}$ 也可以忽略。所以,对于微纳米孔隙发育的页岩,表面弛豫起主要作用。公式(1)可以表示为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2S}} \quad (2)$$

表面弛豫与页岩比表面(岩石中孔隙表面积与孔隙体积之比)有关,比表面越大,表面弛豫越强, T_2 弛豫时间越小,反之亦然。因此页岩表面弛豫可以表示为:

$$\frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (3)$$

公式(3)中: ρ_2 为表面弛豫率, $\mu\text{m/ms}$;S为页岩孔隙比表面积, m^2 ;V为页岩孔隙体积, m^3 。

联立公式(2)和公式(3),页岩横向弛豫 T_2 可以表示为:

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (4)$$

公式(4)中的 $S/V=F_s/r$ 。 F_s 为孔隙形状因子,它的大小随孔隙模型的不同而不同; r 为孔隙半径, μm 。据此,公式(4)可表示为:

$$r = \rho_2 F_s T_2 \quad (5)$$

由公式(5)可知,只要获得特定页岩样品的表面弛豫率 ρ_2 和孔隙形状因子 F_s ,即可将核磁共振 T_2 谱分布转化为孔径分布。

1.2.2 核磁共振冻融法

核磁共振冻融法(NMRC)是研究多孔介质孔隙结构的一种快速、有效的新方法^[16]。核磁共振冻融法基于被限制在一个孔内的液体熔点下降理论^[17-18]:多孔材料被饱和探针液体(如水)冷却后,在冻结所有液体后温度升高的过程中,小孔隙内的冰会先融化,然后当温度逐渐升高时,大孔隙内的冰逐渐融化^[19]。核磁共振信号强度是温度的函数,如图3所示。随着温度的升高,孔隙中含水量不断增加,核磁共振信号强度也随之增加,信号强度表示在任何给定温度下孔隙中的总液体体积。

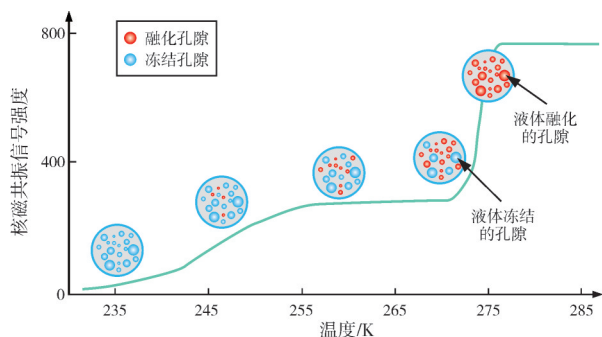


图3 核磁共振冻融法原理示意图(据文献[19]修改)

Fig. 3 Schematic diagram of nuclear magnetic resonance cryoporometry (cited from reference [19], modified)

为了得到页岩储层的孔径分布(PSD),必须对信号强度-温度曲线进行计算处理,将其转化为孔径。Gibbs-Thompson热力学方程是核磁共振冻融法的理论基础,它奠定了介质材料相变理论的基础。该理论表明,探针液在孔隙中的熔点随着孔径的减小而减小,但减小的强度与孔径呈负相关。熔点下降(ΔT_m)与孔径的关系可以用 Gibbs-Thompson 方程表示:

$$\Delta T_m = T_m^\infty - T_m(x) = -\frac{4\sigma_{sl}T_m^\infty}{x\Delta H_f\rho_s}\cos(\theta) \quad (6)$$

公式(6)中: T_m^∞ 为材料固态熔点,K; $T_m(x)$ 是孔隙直径为 x 的晶体熔点,K; σ_{sl} 为固液两相界面能, J/m^2 ;

ΔH_f 为熔化焓, J/kg ; ρ_s 为固体密度, g/cm^3 ; x 为孔隙直径, μm ; θ 为探针液体与孔隙的接触角,度($^\circ$)。

对于复杂的孔隙几何形状和特定的探针液体,也可以表示为:

$$\Delta T_m = \frac{K_g K_s K_i}{x} = \frac{K_{GT}}{x} \quad (7)$$

公式(7)中: K_{GT} 为熔点下降常数,是与探针液体热力学性质相关的参数; K_g 为与界面形态相关的形状因子; K_s 为固液相关的常数; K_i 为与界面能相关的常数; x 为孔隙直径, μm 。

假设 $V(x)$ 是孔隙直径为 x 的孔隙的孔体积,可以建立起与对应的熔化温度 $T_m(x)$ 之间的关系:

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{dV(x)}{dT_m(x)} \cdot \frac{dT_m(x)}{dx} = \frac{dV(x)}{dT_m(x)} \cdot \frac{K_{GT}}{x^2} \quad (8)$$

在核磁共振冻融实验中,信号强度 I 是温度的函数,通常情况下信号强度 I 与孔体积 $V(x)$ 正相关,因此,信号强度 I 可以通过公式(9)转化为孔径分布 PSD:

$$\frac{dV}{dx} \propto \frac{dI}{dx} = \frac{dI}{dT_m(x)} \cdot \frac{K_{GT}}{x^2} \quad (9)$$

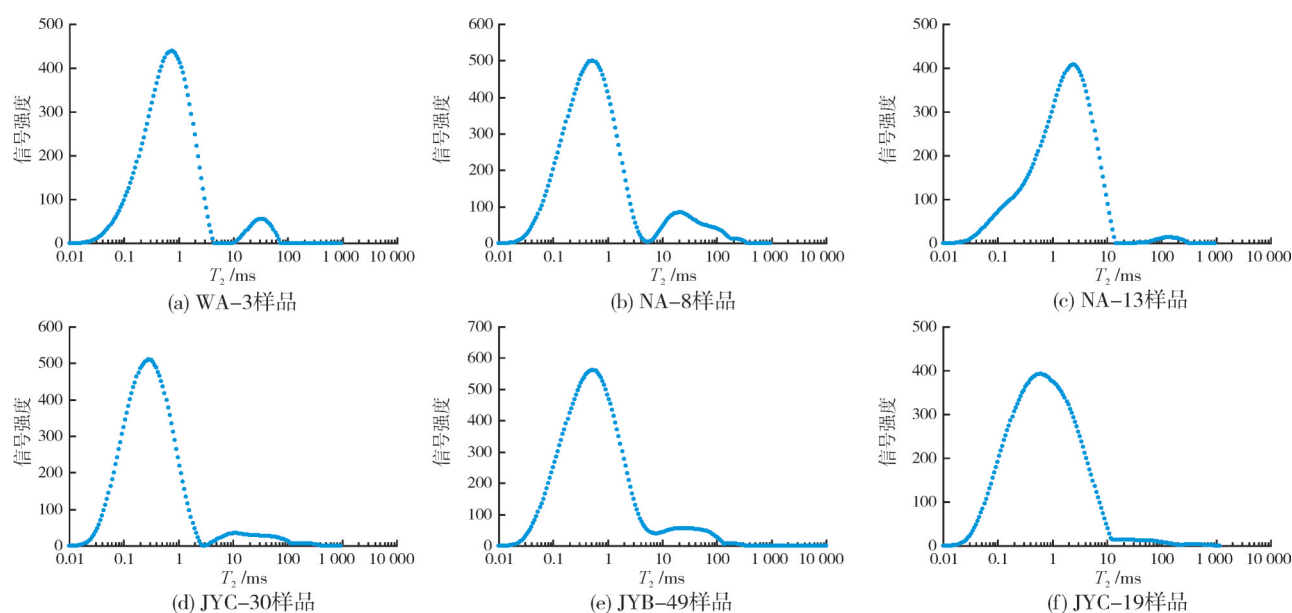
2 结果与讨论

2.1 核磁共振 T_2 谱分布

通过实验测定,得到不同页岩样品核磁共振 T_2 谱曲线(图4)。本次研究中页岩岩心的核磁共振 T_2 谱曲线可分为单峰型(I型)、不连续双峰型(II型)和连续双峰型(III型)3种类型,不同的 T_2 谱曲线类型直接反映了不同的孔径分布。

研究区大部分页岩样品的 T_2 谱为II型,有2个不连续的峰(图4a—4d):第1个峰(左峰)代表微孔的孔径分布,对应的弛豫时间在0.02~3 ms之间;第2个峰(右峰)的弛豫时间为10~100 ms,表明中孔或大孔的发育。右峰较左峰的值低,说明研究区龙马溪组页岩发育微—中孔较多。

从图4e可以看出,该页岩 T_2 谱曲线为III型,具有连续的2个峰。第2个峰(右峰)对应的峰值比第1个峰(左峰)明显减小,表明大孔发育较少。左侧第1个峰的弛豫时间为0.02~4 ms,对应于微孔的孔径分布,第2个峰的弛豫时间为10~100 ms,表明页岩储层发育较大的孔隙。图4f显示 T_2 谱曲线分布有一个峰,属于I型,弛豫时间范围为0.02~10 ms,它反映了微—中孔的孔径分布。

图4 页岩样品核磁共振 T_2 谱曲线Fig. 4 Nuclear magnetic resonance T_2 spectrum curve of shale samples

2.2 基于常规核磁共振的孔径分布

核磁共振横向弛豫时间 T_2 可根据公式(5)转化为孔隙直径。在本文的研究中, $\rho_2 = 10 \mu\text{m/s}$, $F_s = 2$, 因此可以根据核磁共振测试结果计算孔径分布。通过计算转换得到的页岩样品的孔径分布如图5紫色曲线所示。WA-3样品的孔径分布集中在 $2 \sim 100 \text{ nm}$ 和 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ (图5a), $2 \sim 100 \text{ nm}$ 孔径的孔隙数量大于 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 孔径的孔隙数量。NA-8

样品的孔径分布集中在 $2 \sim 100 \text{ nm}$ 和 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ (图5b), 其中孔径在 $2 \sim 100 \text{ nm}$ 之间的孔隙数量大于 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 孔径的孔隙数量。样品 NA-13、JYC-19 和 JYC-30 的孔径分别主要集中在 $2 \sim 400 \text{ nm}$ 、 $2 \sim 250 \text{ nm}$ 和 $2 \sim 80 \text{ nm}$ 范围内(图5c—5e)。样品 JYC-21 的孔径分布集中在 $2 \sim 200 \text{ nm}$ 和 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 范围(图5f), 其中孔径范围为 $2 \sim 200 \text{ nm}$ 的孔隙数量远多于孔径为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的孔隙数量。

大多数页岩样品的孔径主要分布在 $1 \sim 100 \text{ nm}$

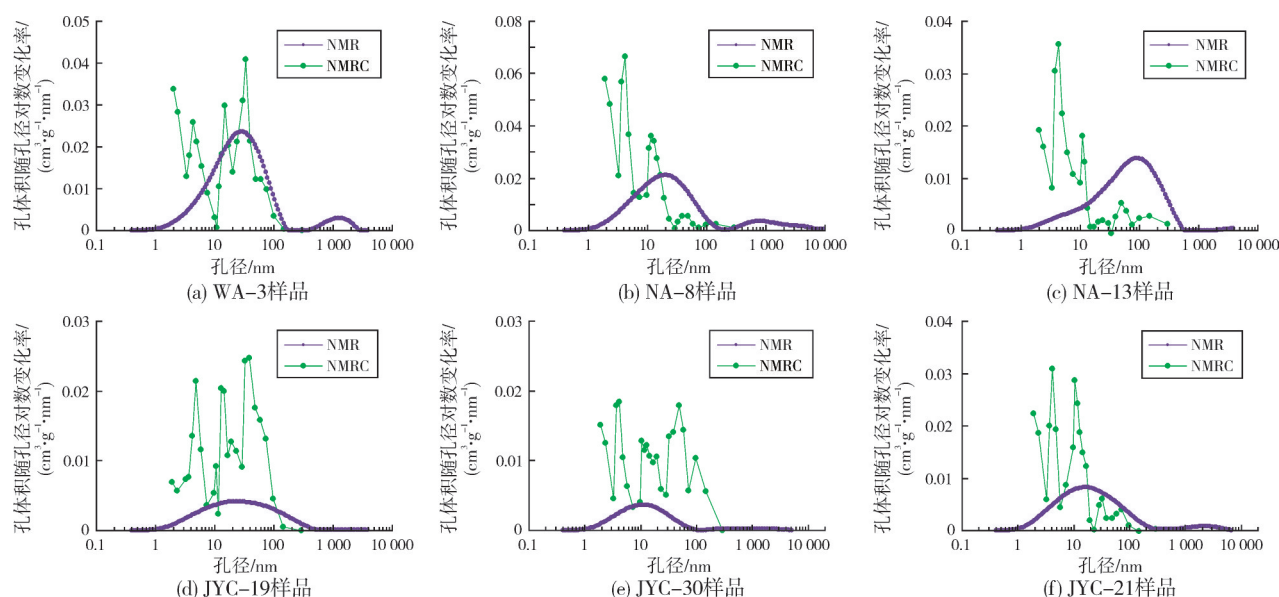


图5 基于核磁共振实验的页岩孔径分布曲线

Fig. 5 Pore size distribution curve of shale samples based on NMR experiments

之间,不同的页岩样品具有不同的峰值,呈现出不同的孔径分布特征。整体上页岩样品孔径分布曲线与核磁共振 T_2 谱曲线具有较好的一致性。样品 WA-3 和 NA-8 的孔径分布曲线具有明显的双峰特征(图 5a,5b),且第 1 个峰的值远高于第 2 个峰,说明大部分孔隙分布在第 1 个峰值所对应的孔径区间内,与核磁共振 T_2 谱曲线特征具有良好一致性(图 4a,4b)。样品 JYC-21 的孔径分布曲线也具有双峰特征,并且孔隙也主要分布在第 1 个峰值所对应的孔径区间内。样品 NA-13 和 JYC-30 的孔径分布曲线单峰特征明显(图 5c,5e),孔隙大多集中在直径小于 500 nm 的范围内,2~5 μm 孔径区间的曲线值不为 0,但幅度及变化较小,没有呈现出明显的峰值特征,这与核磁共振 T_2 谱曲线第 2 个峰值较低信号强度有关(图 4c,4d)。而样品 JYC-19 孔径分布曲线呈现单峰特征(图 5d),孔径集中分布在 2~250 nm 范围,孔径分布曲线与核磁共振 T_2 谱曲线特征相一致(图 4f)。

2.3 基于核磁共振冻融法的孔径分布

通过公式(9)可将核磁共振冻融法(NMRC)的测试结果转化为孔径分布,结果如图 5 上的绿色曲线所示。核磁共振冻融法计算得到的不同页岩样品的孔径分布呈现出显著的差异性,说明不同页岩样品的孔隙发育存在较强的非均质性。样品 NA-8、NA-13 和 JYC-21 的孔径主要分布在 2~20 nm 范围内,直径大于 20 nm 的孔隙数量较少。页岩样品 WA-3、JYC-19 和 JYC-30 的孔径主要分布在 2~100 nm 范围内。样品 WA-3 和 JYC-19 的孔径分布曲线由 3 个峰组成,对应的孔径范围分别为 3~8 nm、11~18 nm 和 30~60 nm,第 3 个峰的峰值最高,范围也很宽,说明该范围孔径的孔隙对孔隙度的贡献最大。样品 JYC-30 的孔径分布表现为 4 峰特征,分别对应的孔径范围为 3~6 nm、10~20 nm、30~60 nm 和 100~200 nm,第 1 和第 3 个峰的峰值较高,并且范围也较宽,反映孔隙度主要由这两个孔径范围的孔隙贡献。

2.4 核磁共振孔径表征影响因素

2.4.1 NMR 和 NMRC 孔径分布对比

图 6 展示了基于核磁共振(图 6a)和核磁共振冻融法(图 6b)2 种实验方法得到的页岩样品不同孔径的孔体积分布特征。两者的计算结果都显示:孔体

积主要由中孔提供,其次为宏孔,微孔提供的孔体积最小。常规核磁共振和核磁共振冻融法计算的中孔提供的孔体积分别占 68.1% 和 84.3%,宏孔提供的孔体积分别占 29.8% 和 13.9%,微孔提供的孔体积分别占 2.1% 和 1.8%。核磁共振冻融法与常规核磁共振法得到的孔径分布相比,中孔所占比例高,宏孔比例低,微孔基本相当。核磁共振冻融法对 2~100 nm 孔径范围的孔隙分布刻画得更加精细,准确度更高。如图 5 所示,NMR 孔径分布曲线孔径 2~100 nm 范围内只有宽单峰,而 NMRC 孔径分布曲线为多峰型,因此,冻融法刻画页岩孔径更加精细,也说明了页岩孔隙结构具有较强的非均质性。

2.4.2 NMR 孔径分布影响因素

(1) 层理

研究区龙马溪组页岩层理较发育,为探讨层理对核磁共振测试结果的影响,选取 JYC-21、JYC-30 两个样品,对同一个样品分别制作垂直层理和平行层理两个标准柱样。图 7 为核磁共振实验得到的 4 个标准岩样的孔径分布曲线,图中孔径分布曲线形状相似,均为单峰(图 7a)。对于每个样品,在相同孔径下,垂直于层理的微分孔体积值大于平行于层理的微分孔体积值。在相同孔径下,垂直于层理的岩样的累积孔隙体积也大于平行于层理的岩样(图 7b)。

页岩由于层理的发育使得水平和垂向渗透率产生明显差异,水平渗透率往往比垂向渗透率高 2~3 个数量级^[20-21]。当岩样饱和液体时,垂直层理方向的柱样更容易渗吸液体,饱和的液体量大,导致垂直层理方向的样品比平行层理方向的样品的微分孔体积及累积孔体积要大。

(2) 饱和流体

为探讨不同充注流体对核磁共振实验结果的影响,选取平行样品分别进行饱和水、饱和正十二烷 2 种流体进行实验,图 8 为页岩样品饱和不同流体条件下的孔径分布曲线。饱和水与饱和正十二烷所得到的孔径分布曲线最大峰值对应的孔径大致相同,孔径小于 100 nm 的曲线形态相似,孔径大于 100 nm 后饱和正十二烷的样品微分孔体积总体较饱和水的略微偏高。饱和油(正十二烷)更容易进入较大孔隙,使得测量的宏孔的孔体积增加,而两种饱和液体得到的累积孔体积基本相当。用常规核磁共振技术进行页岩孔隙结构定量表征时,饱和油或水对表征结果的影响相对较小。

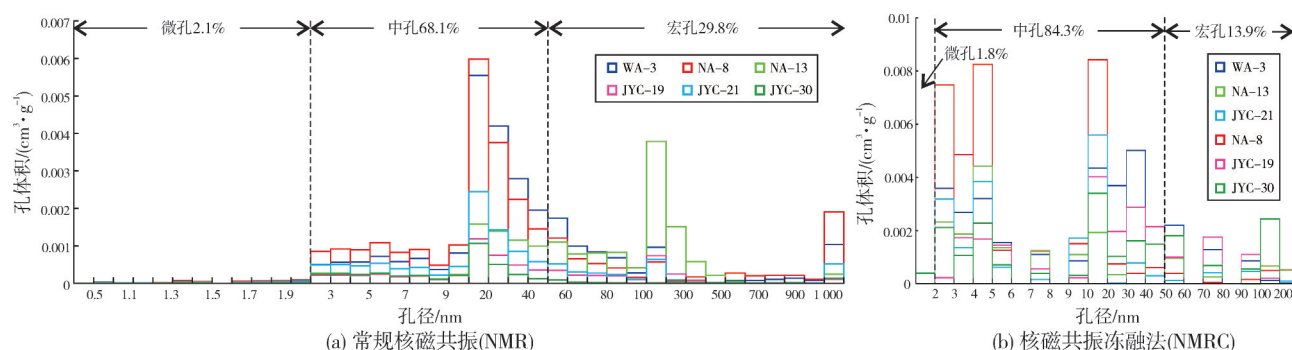


图6 页岩样品孔径分布直方图
Fig. 6 Histograms of pore size distribution of shale samples

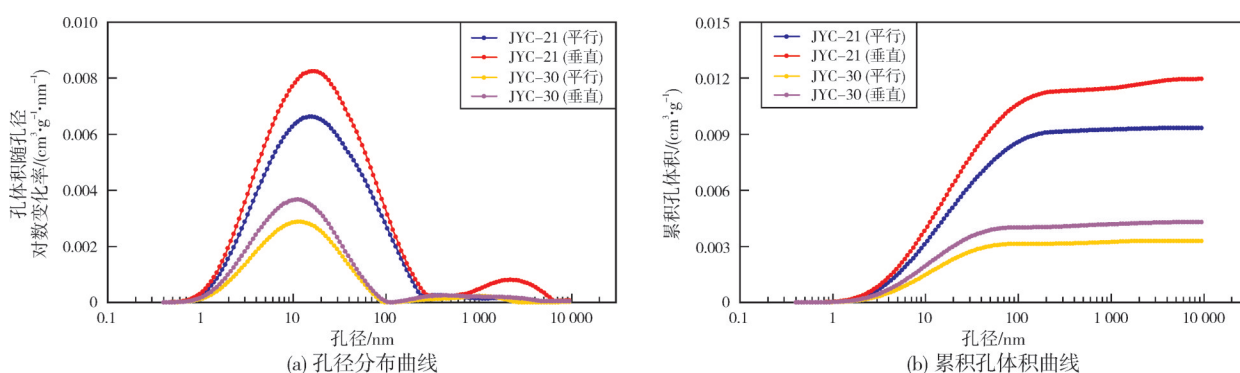


图7 垂直和平行层理页岩柱塞样品孔径分布及累积孔体积曲线
Fig. 7 Pore size distribution and cumulative pore volume curves of shale plunger samples being perpendicular and parallel to lamellation

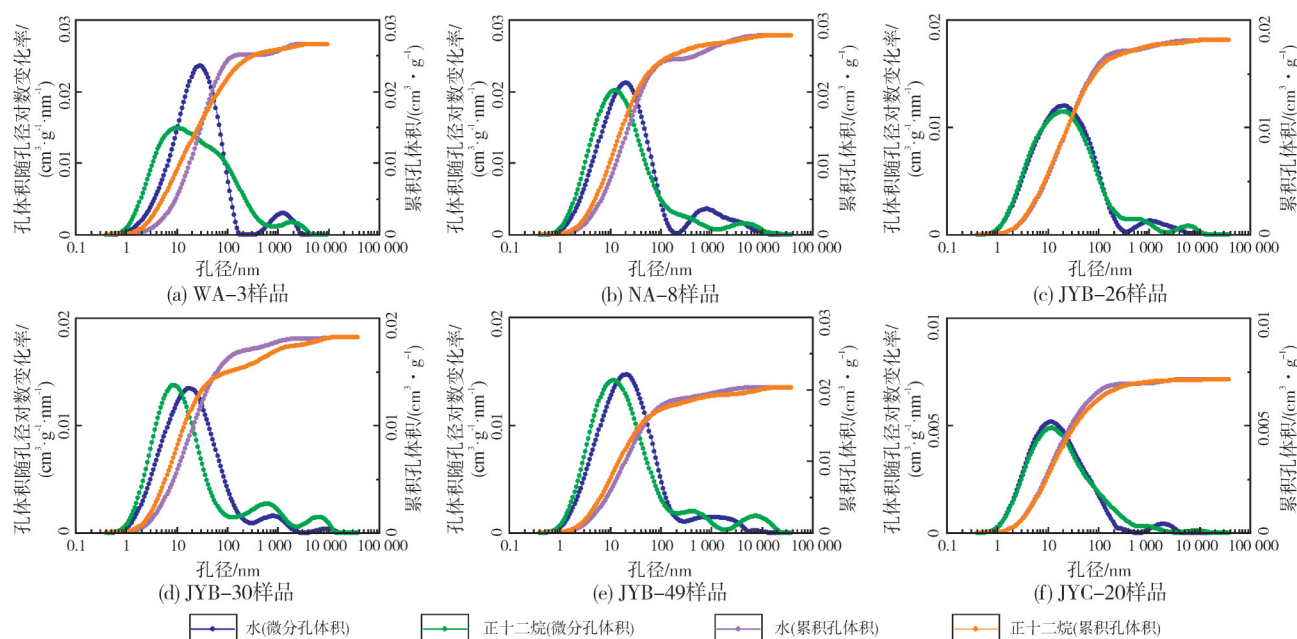


图8 页岩样品饱和不同流体条件下孔径分布及累积孔体积曲线
Fig. 8 Pore size distribution and cumulative pore volume curves of shale samples saturated with different fluids

2.4.3 NMRC孔径分布影响因素

(1) 熔点下降常数 K_{CT}

核磁共振冻融法计算公式中的 K_{CT} 是与探针液

体热力学性质相关的参数,从公式(7)中可以看出 K_{CT} 的值会直接影响计算孔径的大小,因此,在实际研究中需要评价其对孔径分布的影响。

图9为WA-3号样品不同 K_{CT} 值下孔径分布特征。由图9a可以看出:不同 K_{CT} 值所得到的孔径分布曲线形态相似,但孔径分布曲线的峰值对应的孔径不同,同一孔径对应的微分孔体积也不同,随着 K_{CT} 值的增大,曲线峰值对应的孔径增大;同一孔径下, K_{CT} 值越大,对应的微分孔体积越大。由图9b可以看出, K_{CT} 值的不同会导致微孔、中孔及宏孔的孔体积的差异,尤其对微孔范围内的孔径分布影响最大, K_{CT} 值增大会导致计算的微孔比例减小,甚至得不到微孔区间的孔径曲线,所以,在利用NMRC表征非常规储层孔径分布时,探针液体参数 K_{CT} 值对测量结果具有重要影响。

K_{CT} 值与储层孔隙形态、矿物成分以及探针液体的热力学性质有关,实际工作中可以选用与待测样品矿物成分、孔隙形状类似的标准单一孔径的可控孔径材料,通过核磁共振冻融法测试探针液体在标样孔隙中的相变行为,从公式(7)探针液体的熔点变化 ΔT_m 与标样孔径 x 的关系中,计算得出适合待测样品的 K_{CT} 值,这样可以最大程度地提高核磁共振

振冻融法测量的精度。

(2) 样品大小

为探讨颗粒大小对孔径分布的影响,本次研究中对样品JYC-19进行机械粉碎,选取纳米、微米—毫米及厘米3个级别的颗粒,分别在相同条件下进行核磁共振冻融法实验。图10为不同大小颗粒页岩样品的孔径分布曲线及累积孔体积曲线。图10a显示:3种颗粒的页岩样品孔径分布曲线形态相似,呈现多峰特征,各个峰所对应的孔径大小大致接近,但颗粒越小,同一孔径对应的微分孔体积越大。图10b显示:样品颗粒越小,累积孔体积越大,孔径 >5 nm的中孔、宏孔差异尤其明显,孔径 <5 nm的范围内累积孔体积相差不大。导致3种颗粒样品测试结果差异的原因主要有3个:首先,厘米级样品很难保证完全饱和和探针液体,导致测试结果偏低;其次,样品磨碎后会打开部分封闭孔隙,样品磨碎越小打开的封闭孔隙就会越多,累积孔体积就会越高;另外,样品颗粒在三维空间内堆积会产生颗粒间的孔隙,颗粒越小,堆积产生的人造孔隙就会越

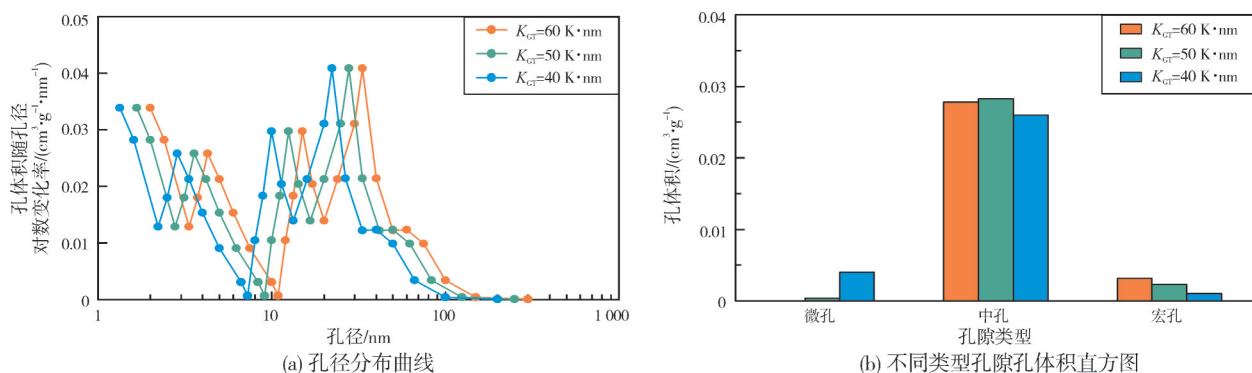


图9 页岩样品不同 K_{CT} 条件下的孔径分布曲线及孔体积直方图

Fig. 9 Pore size distribution curves of shale samples with different K_{CT} values

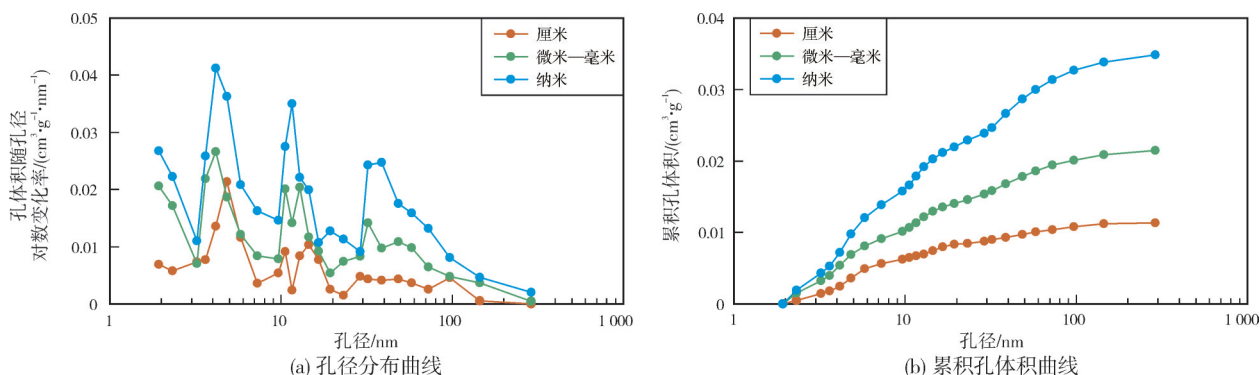


图10 基于核磁共振冻融法的不同尺度样品的孔径分布及累积孔体积曲线

Fig. 10 Pore size distribution and cumulative pore volume curves of different size samples based on NMRC

多,导致微纳米级颗粒测试结果偏高。储层孔径表征尺度越小,分辨率就越高,非常规储层表现出的非均质性就越强,因此,尺度越小代表性就会越差,研究中需要兼顾表征的分辨率与代表性。

3 结 论

(1)川东南地区龙马溪组页岩发育有机质孔、粒内孔、粒间孔和微裂缝等4种孔隙类型,储层孔隙非均质性较强,孔径分布范围变化大(在0.4~5 000 nm之间),储集空间以中孔为主,其次为宏孔,微孔贡献较小。

(2)常规核磁共振与核磁共振冻融法都能实现单一方法对页岩储层进行全孔径定量表征,核磁共振冻融法表征的孔径分布特征更加丰富和精细,对非均质性强的页岩储层孔隙表征更有优势。

(3)常规核磁共振表征储层孔隙结构时受到层理发育、饱和流体等因素的影响,核磁共振冻融法表征非常规油气储层孔径分布时受到多种因素的影响,如探针液体 K_{CT} 值、样品大小。核磁共振冻融法在实际测试中需要厘定合理的 K_{CT} ,并选用合适大小的样品,以确保表征结果的准确性。

参 考 文 献

- [1] 孙焕泉,蔡勋育,胡德高,等.页岩气立体开发理论技术与实践:以四川盆地涪陵页岩气田为例[J].石油勘探与开发,2023,50(3):573-584.
SUN Huanquan, CAI Xunyu, HU Degao, et al. Theory, technology and practice of shale gas three-dimensional development: a case study of Fuling shale gas field in Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum exploration and development, 2023, 50 (3): 573-584.
- [2] 郭彤楼,张汉荣.四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J].石油勘探与开发,2014,41(1):28-36.
GUO Tonglou, ZHANG Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiaba shale gas field, Sichuan Basin [J]. Petroleum exploration and development, 2014, 41(1): 28-36.
- [3] 郭旭升.南方海相页岩气“二元富集”规律:四川盆地及周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识[J].地质学报,2014,88(7):1209-1218.
GUO Xusheng. Rules of two-factor enrichment for marine shale gas in Southern China: understanding from the Longmaxi Formation shale gas in Sichuan Basin and its surrounding area [J]. Acta geologica sinica, 2014, 88(7): 1209-1218.
- [4] 马永生,蔡勋育,赵培荣.中国页岩气勘探开发理论认识与实践[J].石油勘探与开发,2018,45(4):561-574.
MA Yongsheng, CAI Xunyu, ZHAO Peirong. China's shale gas exploration and development: understanding and practice [J]. Petroleum exploration and development, 2018, 45(4): 561-574.
- [5] 邹才能,杨智,张国生,等.常规-非常规油气“有序聚集”理论认识及实践意义[J].石油勘探与开发,2014,41(1):14-27.
ZOU Caineng, YANG Zhi, ZHANG Guosheng, et al. Conventional and unconventional petroleum "orderly accumulation": concept and practical significance [J]. Petroleum exploration and development, 2014, 41(1): 14-27.
- [6] 郭旭升,胡东风,文治东,等.四川盆地及周缘下古生界海相页岩气富集高产主控因素:以焦石坝地区五峰组—龙马溪组为例[J].中国地质,2014,41(3):893-901.
GUO Xusheng, HU Dongfeng, WEN Zhidong, et al. Major factors controlling the accumulation and high productivity in marine shale gas in the Lower Paleozoic of Sichuan Basin and its periphery: a case study of Wufeng-Longmaxi Formation of Jiaoshiaba area [J]. Geology in China, 2014, 41(3): 893-901.
- [7] 邹才能,张国生,杨智,等.非常规油气概念、特征、潜力及技术:兼论非常规油气地质学[J].石油勘探与开发,2013,40(4):385-399,454.
ZOU Caineng, ZHANG Guosheng, YANG Zhi, et al. Geological concepts, characteristics, resource potential and key techniques of unconventional hydrocarbon: on unconventional petroleum geology [J]. Petroleum exploration and development, 2013, 40(4): 385-399, 454.
- [8] 胡宗全,杜伟,彭勇民,等.页岩微观孔隙特征及源-储关系:以川东南地区五峰组—龙马溪组为例[J].石油与天然气地质,2015,36(6):1001-1008.
HU Zongquan, DU Wei, PENG Yongmin, et al. Microscopic pore characteristics and the source-reservoir relationship of shale: a case study from the Wufeng and Longmaxi Formations in southeast Sichuan Basin [J]. Oil & gas geology, 2015, 36(6): 1001-1008.
- [9] 赵迪斐,贺明康,张闯辉,等.页岩储层孔隙特征与结构的观察研究[J].电子显微学报,2015,34(2):99-104.
ZHAO Difei, HE Mingkan, ZHANG Chuanghui, et al. Observation of pores' characteristics and structure in shale reservoir [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2015, 34 (2): 99-104.
- [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对含气性的控制[J].地学前缘,2016,23(2):126-134.
JIANG Zhenxue, TANG Xianglu, LI Zhuo, et al. The whole-aperture pore structure characteristics and its effect on gas content of the Longmaxi Formation shale in the southeastern Sichuan Basin [J]. Earth science frontiers, 2016, 23(2): 126-134.
- [11] 纪文明,宋岩,姜振学,等.四川盆地东南部龙马溪组页岩微—纳米孔隙结构特征及控制因素[J].石油学报,2016,37(2):182-195.
JI Wenming, SONG Yan, JIANG Zhenxue, et al. Micro-nano pore structure characteristics and its control factors of shale in Longmaxi Formation, southeastern Sichuan Basin [J]. Acta petrolei sinica, 2016, 37(2): 182-195.
- [12] 孟昆,王胜建,薛宗安,等.利用核磁共振资料定量评价页岩孔隙结构[J].波谱学杂志,2021,38(2):215-226.

- MENG Kun, WANG Shengjian, XUE Zongan, et al. Quantitative evaluation of shale pore structure using nuclear magnetic resonance data [J]. Chinese journal of magnetic resonance, 2021, 38(2): 215–226.
- [13] 肖佃师, 赵仁文, 杨潇, 等. 海相页岩气储层孔隙表征、分类及贡献[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1215–1225. XIAO Dianshi, ZHAO Renwen, YANG Xiao, et al. Characterization, classification and contribution of marine shale gas reservoirs[J]. Oil & gas geology, 2019, 40(6): 1215–1225.
- [14] 刘标, 姚素平, 胡文瑄, 等. 核磁共振冻融法表征非常规油气储层孔隙的适用性[J]. 石油学报, 2017, 38(12): 1401–1410. LIU Biao, YAO Suping, HU Wenxuan, et al. Application of nuclear magnetic resonance cryoporometry in unconventional reservoir rocks[J]. Acta petrolei sinica, 2017, 38(12): 1401–1410.
- [15] KEKKONEN P M, YLISASSI A, TELKKI V V. Absorption of water in thermally modified pine wood as studied by nuclear magnetic resonance [J]. The journal of physical chemistry C, 2014, 118(4): 2146–2153.
- [16] PETROV O V, FURÓ I. NMR cryoporometry: principles, applications and potential[J]. Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy, 2009, 54(2): 97–122.
- [17] MITCHELL J, WEBBER J B W, STRANGE J H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry [J]. Physics reports, 2008, 461(1): 1–36.
- [18] VALIULLIN R, FURÓ I. Low-temperature phase separation of a binary liquid mixture in porous materials studied by cryoporometry and pulsed-field-gradient NMR [J]. Physical review E, 2002, 66(3): 031508.
- [19] LI Zhiqing, QI Zhiyu, SHEN Xin, et al. Research on quantitative analysis for nanopore structure characteristics of shale based on NMR and NMR cryoporometry [J]. Energy & fuels, 2017, 31(6): 5844–5853.
- [20] 姜振学, 宋岩, 唐相路, 等. 中国南方海相页岩气差异富集的控制因素[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(3): 617–628. JIANG Zhenxue, SONG Yan, TANG Xianglu, et al. Controlling factors of marine shale gas differential enrichment in Southern China [J]. Petroleum exploration and development, 2020, 47(3): 617–628.
- [21] 马新华. 四川盆地南部页岩气富集规律与规模有效开发探索[J]. 天然气工业, 2018, 38(10): 1–10. MA Xinhua. Enrichment laws and scale effective development of shale gas in the southern Sichuan Basin [J]. Natural gas industry, 2018, 38(10): 1–10.

编辑:黄革萍

Quantitative characterization of shale pore structure based on nuclear magnetic resonance

WANG Xingmeng¹, XIONG Liang², ZHAO Yong¹, JIANG Zhenxue³,
SHI Hongliang², DONG Xiaoxia¹

1. Exploration and Development Research Institute of Southwest Oil & Gas Branch, SINOPEC; 2. Southwest Oil & Gas Branch, SINOPEC;
3. Unconventional Oil and Gas Science and Technology Research Institute, China University of Petroleum(Beijing)

Abstract: Nuclear magnetic resonance (NMR) and nuclear magnetic resonance cryoporometry (NMRC) experiments are carried out to quantitatively characterize the pore structure of shale gas reservoirs of Longmaxi Formation in southeast Sichuan Basin. The results show that: (1) Four types of pore are developed in the shale of the study area: organic matter pores, intra-granular pores, intergranular pores and micro-fractures. The pore size distribution of the shale is widely distributed, and the pore size is mainly between 1 and 100 nm. The reservoir space is dominated by mesopores, accounting for 76.2%, followed by macropores, accounting for 21.9%, and micropores contribute the least, accounting for only 2.0%. (2) The pore size distribution characteristics revealed by NMRC are more accurate, especially for the pore characterization in the range of 2–100 nm, which is more advantageous for the pore characterization of shale reservoirs with strong heterogeneity. (3) NMR characterization of reservoir pore size distribution is affected by many factors. The development of shale lamellation and the properties of saturated fluid will affect the NMR experiment, and then affect the characterization results of pore size distribution. The characterization of pore size distribution by NMRC method is affected by the K_{GT} value of probe liquid and the size of the sample. It is necessary to calibrate the K_{GT} value of probe liquid reasonably and select a suitable sample size to obtain reliable characterization results. The research results have reference and guiding significance for pore structure characterization of shale reservoir.

Key words: shale; pore structure; nuclear magnetic resonance; nuclear magnetic resonance cryoporometry; Longmaxi Formation; Sichuan Basin

WANG Xingmeng, First author: PhD, Assistant Researcher, mainly engaged in research on unconventional oil and gas geology. Add: No. 688 Jitai Rd., Wuhou District, Chengdu, Sichuan 610041, China. E-mail: wangxingmeng@126.com