

川东地区龙马溪组页岩不同岩相孔隙结构特征及其主控因素

霍建峰¹,高 健²,郭小文¹,易积正³,舒志国³,包汉勇³,杨 锐¹,罗 涛¹,何 生¹

[1. 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;

2. 中国石化石油勘探开发研究院,北京 100083; 3. 中国石化江汉油田分公司勘探开发研究院,湖北 武汉 430223]

摘要:四川盆地川东地区是中国页岩气主要产区,目前发现的页岩气主要产自五峰-龙马溪组的富泥质页岩,而对富硅泥质和混合质页岩研究较少。为了确定川东地区龙马溪组富硅泥质和混合质页岩的孔隙发育特征,在对龙马溪组页岩岩相划分的基础上,通过二氧化碳吸附、氮气吸附、高压压汞以及孔隙度测定、X-衍射、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)等实验手段,对比不同岩相页岩孔隙结构特征,研究不同岩相页岩孔隙结构的主控因素。研究表明:①川东地区富有机质页岩可划分为富硅泥质页岩相、硅/泥混合页岩相和富泥质页岩相,不同岩相页岩孔隙度范围在2.62%~5.65%;②页岩储层中孔隙体积以介孔为主,大约占总孔隙的50%~60%,其次是微孔和宏孔,大约占总孔隙的15%~20%,比表面积主要贡献来自微孔和介孔,分别占总比表面积的70%和30%;③龙马溪组页岩孔隙发育主要受有机质丰度的控制,粘土矿物含量不是控制页岩孔隙发育主要因素,高有机质丰度页岩可能由于骨架颗粒支撑较弱遭受更剧烈的压实作用使大部分孔隙消失;④高有机质丰度富泥质页岩和硅/泥混合页岩也具有较高的孔隙度,与大部分富泥质页岩具有相似的孔隙结构,表明富硅泥质页岩相和硅/泥混合页岩相页岩也能发育一定量的纳米级孔隙,可为页岩气赋存提供空间。

关键词:孔隙结构;有机孔隙;页岩气;龙马溪组;四川盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Characteristics and controlling factors of pore structures of various lithofacies in shales of Longmaxi Formation, eastern Sichuan Basin

Huo Jianfeng¹, Gao Jian², Guo Xiaowen¹, Yi Jizheng³, Shu Zhiguo³, Bao Hanyong³, Yang Rui¹, Luo Tao¹, He Sheng¹

[1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China;

3. Research Institute of Exploration and Development of Jiangnan Oilfield Company, SINOPEC, Wuhan, Hubei 430223, China]

Abstract: The eastern Sichuan Basin is one of the major shale gas producing areas in China. However, with gas being mostly found in the clay-rich siliceous shale, the silica-rich argillaceous and mixed argillaceous/siliceous shales in the Wufeng-Longmaxi formation have been largely neglected. This study focuses on pore structure features of the shales by comparing the structural features of diverse lithofacies and investigating their main controlling factors based on the lithofacies classification of the shale samples from the Longmaxi Formation by means of low pressure N₂/CO₂ gas adsorption, high pressure mercury intrusion, porosity measurement, XRD analyses, FE-SEM and so on. The results show that the organic-rich shales in the eastern Sichuan Basin can be divided to silica-rich argillaceous, mixed argillaceous/siliceous and clay-rich siliceous lithofacies with a porosity ranging from 2.62% to 5.65%. Pore volume of the shale reservoirs is primarily contributed by mesopores, accounting for 50% to 60% of the total, followed by micropores and macropores, accounting for 15% to 20% of the total; while the total specific surface area is mainly contributed by

收稿日期:2018-06-27;修订日期:2020-10-25。

第一作者简介:霍建峰(1994—),男,硕士研究生,页岩气研究。E-mail: hhuojianfeng@126.com。

通讯作者简介:郭小文(1980—),男,教授、博士生导师,油气地质。E-mail: guoxw@cug.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41690134, 41872139)。

micropores and mesopores, accounting for 70% and 30% of total respectively. The pore development is chiefly controlled by the abundance of organic matters instead of the clay mineral content. Shale with high abundance of organic matters may contain less pores as it could not withstand intense compaction with its soft matrix. The organic-rich shale of silica-rich argillaceous and mixed argillaceous/siliceous lithofacies is high in porosity and shares the similar pore structure with most of the clay-rich siliceous shale, suggesting that the silica-rich argillaceous and mixed argillaceous/siliceous shales can also generate certain amount of nano-scaled pores for shale gas storage.

Key words: pore structure, organic pore, shale gas, Longmaxi Formation, Sichuan Basin

页岩气资源在世界能源结构中占据着举足轻重的地位,截至2015年底,中国页岩气累计产量突破了 $60 \times 10^8 \text{ m}^3$,具有良好的发展前景^[1]。随着非常规油气勘探开发的深入,页岩孔隙结构特征的研究受到了广泛的关注^[2-6]。孔隙度与孔径分布特征研究不仅对于页岩气资源评价具有重要的意义,同时也是页岩储层评价的重要内容^[7-15]。不同页岩岩相中页岩气含气量存在明显差异,因此对比分析不同岩相间的孔隙结构对于勘探开发具有指导作用^[16-21]。页岩孔隙结构十分复杂,需要各种实验技术手段的联合使用才能有效表征页岩孔隙结构特征。现阶段表征页岩孔隙的方法主要有场发射扫描电子显微镜/透射电子显微镜(FE-SEM/TEM)和聚焦离子束扫描电子显微镜(FIB-SEM)等定性方法以及低温氮气/二氧化碳吸附法、高压压汞等定量表征方法^[7-8,22-25]。川东地区龙马溪组富有机质页岩是页岩气主要产层,已有的研究认为页岩自下而上TOC和石英含量呈现增加的趋势,页岩岩相也呈现一定的变化规律,富硅质页岩相为页岩气勘探开发最有利页岩相^[25]。本研究利用页岩矿物组成对龙马溪组页岩进行岩相划分的基础之上,通过二氧化碳吸附,氮气吸附,高压压汞以及孔隙度测定,X-衍射,场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),有机碳含量,页岩密度测定等多种实验手段综合研究不同岩相页岩孔隙结构特征,对比不同页岩岩相孔隙结构特征,并分析其主控因素,研究结果对本研究区下一步页岩气勘探具有一定的参考意义。

1 区域地质概况

四川盆地位于扬子准地台西部,北与米仓山隆起-大巴山褶皱带相连,南以峨眉山-凉山褶皱带为界,西与龙门山褶皱带相邻,东与湖北-湖南-桂中褶皱带相望。四川盆地内部被划分为中央、东、西、南、北、西南6个区域。按照四川盆地五峰-龙马溪组沉积相可将四川盆地划分为古大陆,滨海,浅水陆棚和深水陆

棚3个相带^[26]。研究区位于深水陆棚,在地理位置属于重庆市涪陵区(图1),地处四川盆地东缘的川东褶皱区^[27],西面以“隔挡式褶皱”结构与齐岳山断裂相邻。与周围构造相比,研究区是一个顶部宽缓、地层倾角较小、断层规模较小,而两翼较陡、断层发育的特殊背斜。

震旦纪以来,研究区在地史上受多期构造抬升作用的影响,其中燕山运动是中、上扬子地块构造活动最主要、最为强烈的构造运动。其中在晚奥陶世五峰期,即加里东末期,整个扬子盆地的构造性质转变。该时期是五峰-龙马溪组页岩气储层形成时期^[28-29]。其中在奥陶纪末-志留纪初期,发生了2次全球范围的海侵活动,形成了大范围低能缺氧的还原环境,沉积了一套比较好的志留系富含笔石的富有机质黑色页岩,厚度约1250 m,是南方海相页岩气勘探的重要层位之一。

2 样品处理与实验

本研究采集的19块页岩岩心样品均来自于川东地区J1井和J2井下志留统龙马溪组富含笔石的黑色页岩。为了对比研究不同类型页岩孔隙结构特征,对采集的页岩岩心样品开展有机碳含量、X-衍射、页岩密度测定、二氧化碳吸附,氮气吸附,高压压汞实验。采集到的页岩样品首先被切割成一个 1 cm^3 的正方体,采用Micromeritics Autopore IV 9510型全自动压汞仪进行高压压汞实验,压汞仪最高压力可达413 MPa(60 000 psia),测试的孔径范围为3 nm~360 μm 。孔隙度主要是通过页岩真密度和骨架密度测试结果计算得到的。真密度是利用高精度电子密度测量仪测量块状页岩样品先后在空气和水中的质量,利用阿基米德原理计算得到。然后将浸没于水中的块状页岩样品烘干,将页岩样品碎成60~80目用以测试页岩骨架密度。骨架密度是利用高压重量法等温吸附仪测定,将60~80目的页岩样品在110 $^{\circ}\text{C}$ 、真空条件下保持5 h后,以氦气作为介质,通过测量氦气压力与样品质量变

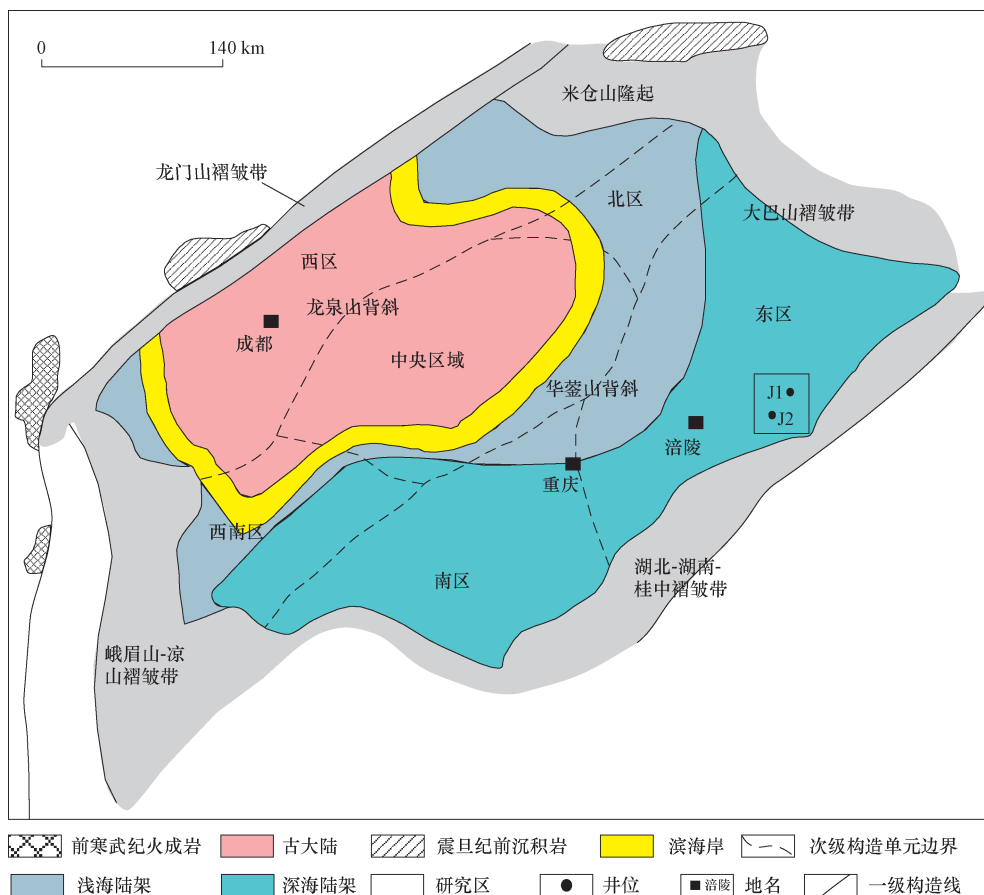


图 1 四川盆地构造单元与五峰-龙马溪组沉积相(修改自 Guo 等,2014^[26])

Fig. 1 Location of the tectonic units and sedimentary facies of Wufeng-Longmaxi Formations in the Sichuan Basin (modified after Guo et al., 2014^[26])

化值拟合得到。二氧化碳/氮气等温吸附实验所采用的是美国康塔公司生产的 Autosorb-IQ3 全自动比表面及孔径分布分析仪。将碎成 60~80 目的页岩样品置于 110℃ 的烘箱中干燥 12 h, 然后放置于 Autosorb-IQ3 全自动比表面及孔径分布分析仪内在 110℃ 真空条件下脱气 12h 完成前处理。二氧化碳实验是在 0℃ (273.15 K) 温度条件下以二氧化碳为吸附质, 氮气吸附实验是在 -196℃ (77 K) 温度下以氮气为吸附质, 分别测量不同相对压力下的气体吸附量。测试完成后, 二氧化碳吸附数据和氮气吸附数据均用 DFT 模型进行解释得到孔隙体积和比表面积等相关信息。宏孔体积和比表面积是通过氮气吸附数据的总孔体积和比表面积减去微孔和介孔体积和比表面积得到。完成上述实验后, 将样品碎成 200 目粉末, 进行有机碳含量测定和 X-衍射实验。有机碳含量和页岩矿物成分分别采用总有机碳分析仪和 X-射线分析仪测试得到。场发射扫描电子显微镜实验是利用具有一定能量的氩离子束连续轰击页岩样品表面, 进行削平抛光, 然

后再结合场发射扫描电子显微镜进行成像, 观察抛光面页岩孔隙的形貌特征。

3 页岩孔隙结构特征

3.1 页岩岩相和孔隙度

通过 X-衍射测量的页岩矿物组成显示该研究区马溪组页岩成分主要以石英和粘土矿物为主, 含少量的碳酸盐岩矿物、长石和黄铁矿。采用石英和长石、粘土矿物以及碳酸盐矿物相对含量对岩相划分的三角图如图 2 所示。可以看出川东地区龙马溪组页岩发育 3 种类型的岩相页岩, 分别为富硅泥质页岩相 (CM-1)、硅/泥混合页岩相 (M-2) 和富泥硅质页岩相 (S-3), 其粘土矿物含量具有逐渐减小, 而石英和长石含量具有逐渐增加的特征。

粘土矿物和石英与 TOC 含量关系 (图 3) 显示 TOC 与石英含量呈正相关, 而与粘土矿物含量呈负相关, 可能反应该研究区硅质主要来源于生物成因硅, 这

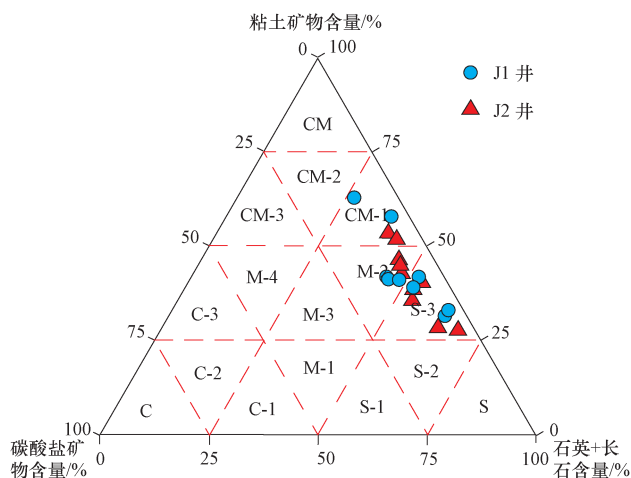


图2 川东地区J1和J2井龙马溪组页岩岩相划分三角图

Fig. 2 Ternary diagram of mineralogy of shale samples from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin

CM. 泥岩相; CM-1. 富硅泥质页岩相; CM-2. 混合泥质页岩相; CM-3. 富钙泥质页岩相; S. 硅岩相; S-1. 富灰硅质页岩相; S-2. 混合硅质页岩相; S-3. 富泥硅质页岩相; C. 灰岩相; C-1. 富硅灰质页岩相; C-2. 混合灰质页岩相; C-3. 富泥灰质页岩相; M-1. 灰/硅混合页岩相; M-2. 硅/泥混合页岩相; M-3. 灰/泥混合页岩相; M-4. 混合页岩相

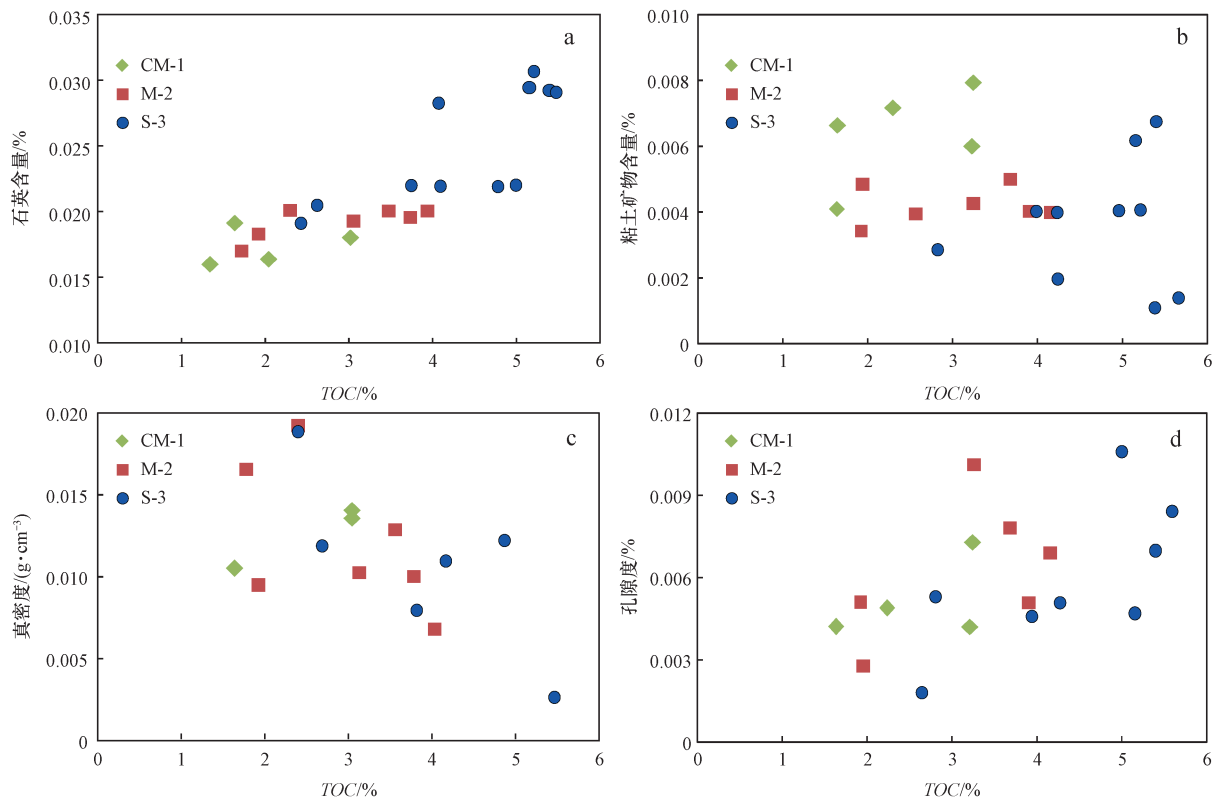


图3 川东地区J1和J2井龙马溪组页岩TOC与页岩石英、粘土矿物含量、真密度和孔隙度关系

Fig. 3 TOC versus quartz content, total clay minerals content, bulk densities, and total porosity of shale samples from Longmaxi Formation of Well J1 and Well J2 in the eastern Sichuan Basin
a. 石英含量与TOC关系; b. 粘土矿物含量与TOC关系; c. 真密度与TOC关系; d. 孔隙度与TOC关系

与前人研究结果具有一致性^[30]。不同岩相页岩样品TOC变化在1.64%~5.40%,富硅泥质页岩和硅/泥混合页岩的TOC变化在1.64%~4.00%,富泥硅质页岩除了3个样品TOC明显高于其他样品之外,其余样品TOC与富硅泥质页岩和硅/泥混合页岩大体相当。

孔隙度是页岩气储层评价的一个重要参数^[31]。研究区龙马溪组不同岩相页岩样品骨架密度的变化范围在2.607~2.724 g/cm³,真密度的变化范围在2.501~2.631 g/cm³,计算得到的孔隙度变化范围在2.61%~5.65%。富泥硅质页岩样品的孔隙度变化范围是在3.43%和5.65%(表1),硅/泥混合页岩样品的孔隙度是在2.61%~5.54%,富硅泥质页岩两个样品的孔隙度分别是4.05%和4.82%。硅/泥混合页岩和富硅泥质页岩样品孔隙度分布范围与富泥硅质页岩样品比较相似,说明富有机质硅/泥混合页岩和富硅泥质页岩同样可以提供一部分可供游离气储存的孔隙空间(表1)。TOC与页岩真密度和孔隙度关系(图3)显示有机质是控制孔隙发育的主要参数。页岩真密度随TOC的增加而减小,而总孔隙度随TOC的增加而呈现增加的趋势,可能说明研究区龙马溪组页岩中孔隙以有机质孔为主。

表 1 川东地区 J1 和 J2 井龙马溪组页岩孔隙参数表

Table 1 Shale pore parameters of the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin

井号	深度/m	岩相	TOC/%	孔隙度/%	二氧化碳吸附		氮气吸附			
					微孔体积 /(cc·g ⁻¹)	微孔比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	介孔体积 /(cc·g ⁻¹)	介孔比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	宏孔体积 /(cc·g ⁻¹)	宏孔比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)
J1	2 288.06	M-2	1.64	—	0.003 7	11.49	0.0105	5.49	0.004 2	0.20
J1	2 319.86	CM-1	1.92	3.66	0.003 0	8.95	0.009 5	5.17	0.005 1	0.21
J1	2 325.13	M-2	3.13	4.05	0.005 5	17.12	0.013 8	7.79	0.006 1	0.23
J1	2 334.95	CM-1	3.16	5.54	0.005 6	17.75	0.013 3	7.74	0.004 9	0.18
J1	2 338.55	S-3	2.77	4.33	0.002 9	8.96	0.011 7	6.38	0.008 2	0.27
J1	2 340.41	CM-1	3.56	4.93	0.003 9	11.43	0.011 8	6.94	0.002 9	0.12
J1	2 344.69	S-3	3.81	4.15	0.005 5	17.08	0.012 7	7.64	0.004 9	0.18
J1	2 349.17	S-3	5.40	5.10	0.006 7	21.31	0.015 5	9.01	0.007 0	0.27
J1	2 352.82	S-3	4.78	5.65	0.007 2	22.98	0.015 7	8.97	0.005 5	0.19
J1	2 357.04	S-3	5.16	—	0.006 0	19.41	0.018 7	9.37	0.004 7	0.19
J2	2 579.27	S-3	2.56	3.43	0.004 2	12.86	0.010 8	5.80	0.007 8	0.29
J2	2 585.50	S-3	4.13	4.26	0.005 6	17.75	0.011 5	6.51	0.003 3	0.22
J2	2 591.66	CM-1	2.50	2.62	0.004 7	14.33	0.008 9	5.27	0.001 8	0.12
J2	2 595.74	M-2	3.13	4.82	0.005 7	17.59	0.011 2	5.73	0.003 5	0.19
J2	2 598.44	CM-1	3.77	4.26	0.005 9	18.45	0.011 8	7.18	0.006 6	0.17
J2	2 604.45	CM-1	4.00	4.74	0.005 9	17.97	0.011 3	6.43	0.004 4	0.23
J2	2 606.65	S-3	4.07	—	0.005 8	18.30	0.012 5	7.34	0.005 3	0.21
J2	2 611.20	S-3	4.97	—	0.006 5	19.90	0.013 8	7.79	0.003 0	0.14
J2	2 552.10	M-2	2.24	—	0.005 6	16.87	0.011 0	6.26	0.004 9	0.21

4.2 孔隙体积

采用低压氮气和二氧化碳等温吸附数据,可以计算得到的龙马溪组不同岩相页岩的微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)和宏孔(50~300 nm)的孔隙结构信息。研究区龙马溪组不同岩相页岩样品总孔体积是在0.015 43~0.029 41 cm³/g,介孔体积是在0.009 51~0.018 67 cm³/g(表1),大约占总孔体积的50%~60%,微孔和宏孔体积分别在0.002 91~0.006 68 cm³/g和0.001 81~0.008 22 cm³/g,都大约占总孔体积的15%~20%。硅/泥混合质页岩和富硅泥质页岩的微孔,介孔和宏孔的孔隙体积以及相对含量与大部分富泥硅质页岩样品比较相似(图4),其中富泥硅质页岩存在3个样品的具有比较高的微孔,介孔和宏孔孔隙体积,可能是因为具有比其他样品更高的TOC值,两个样品的TOC值分别是5.16%、4.78%和5.40%。

图5为研究区龙马溪组不同岩相微孔和介孔以及压汞测试页岩孔径分布特征,可以看出不同岩相页岩样品的微孔和介孔分布特征十分相似。在0.3~1.5 nm的微孔呈现双峰型的孔径分布特征,峰值分别在孔径0.5~0.6 nm和0.8~0.9 nm范围。不同岩相页岩介孔孔径分布也具有双峰型的孔径分布特征,存在2个

峰值分别为6~10 nm和46~50 nm。不同页岩岩相样品在2~14 nm区间的孔隙体积最大,在6~46 nm随着孔隙直径的增加孔隙体积逐渐减少,在46~50 nm又表现出增加的特征。上述结果均表明研究区马溪组富硅泥质页岩,硅/泥混合页岩和富泥硅质页岩在孔径分布特征上有着明显的相似性。

龙马溪组不同岩相页岩的累计压汞体积和压汞体积增量(图5)显示在介孔和宏孔分布特征上有着很好的相似性,基于压汞实验的介孔分布特征与基于氮气吸附的介孔分布特征具有很好的一致性,即孔隙直径从2 nm到50 nm,孔隙体积逐渐减少。不同岩相页岩样品在3~20 nm显示的孔体积接近60%~70%,在50~1 000 nm的不同岩相孔隙直径中,孔隙体积大概占总孔体积的15%~20%。而在不同岩相孔隙直径中大于1 000 nm之上的孔径范围,出现了多个峰值,这可能是由于汞进入到页理缝的显示结果。

4.3 孔隙比表面积

页岩气主要是以吸附态和游离态的形式存储于页岩纳米孔隙中,吸附气主要赋存于孔隙表面积上,因此,孔隙比表面积也是表征页岩储层的一个重要参数。二氧化碳/氮气等温吸附实验数据显示不同岩相页岩

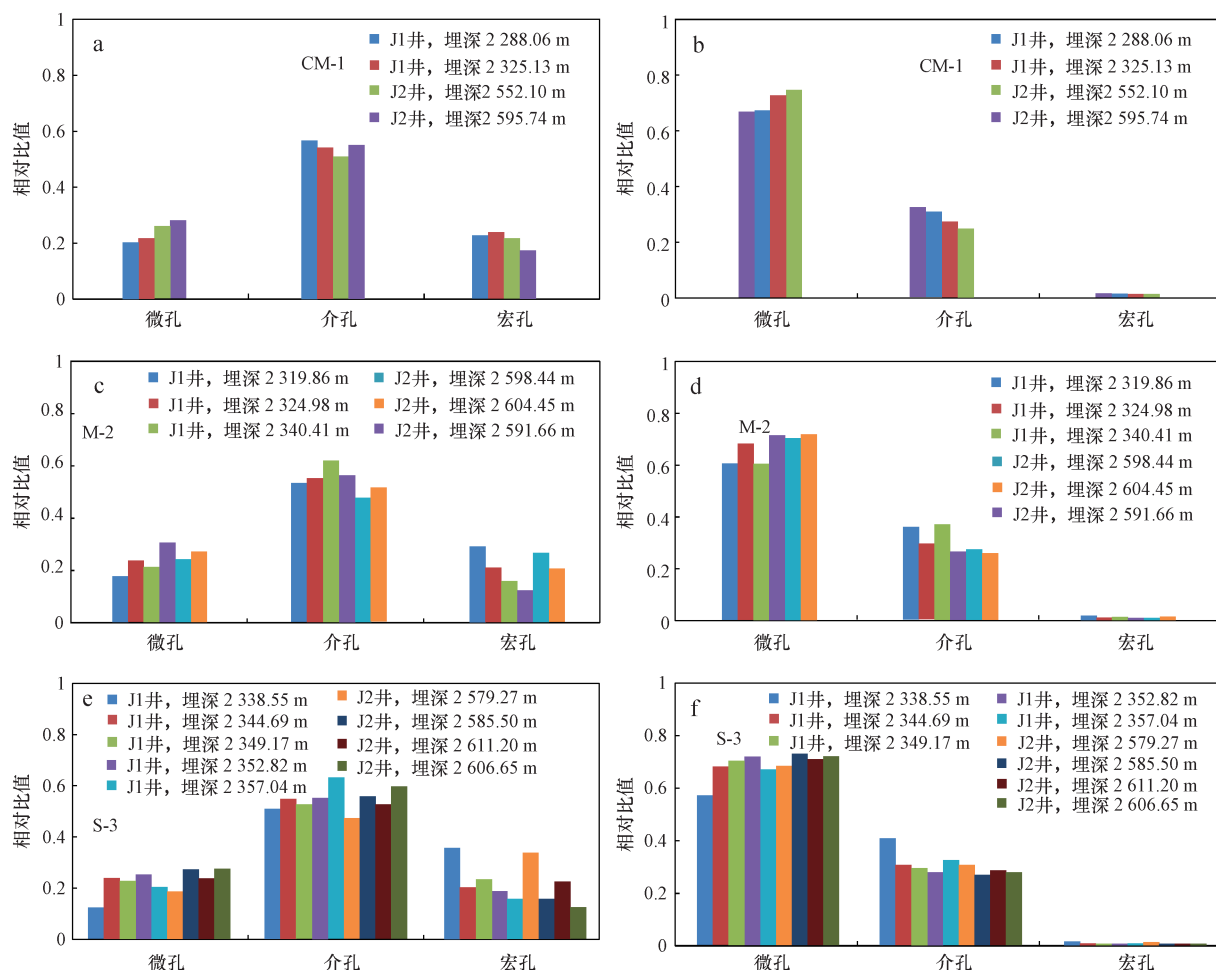


图4 川东地区J1井和J2井龙马溪组不同岩相页岩微孔、介孔和宏孔孔隙体积与比表面积相对比值柱状图

Fig. 4 Histograms showing the micropore, mesopore and macropore volume and the relative ratios of specific surface area of the shale of different shale lithofacies from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin
a, b. 富硅泥质页岩相微孔、介孔和宏孔的孔隙体积以及相对含量; c, d. 硅/泥混合页岩相微孔、介孔和宏孔的孔隙体积以及相对含量;
e, f. 富泥硅质页岩相微孔、介孔和宏孔的孔隙体积以及相对含量

样品总比表面积在 $14.323 \sim 32.135 \text{ m}^2/\text{g}$ 。富泥硅质页岩的总比表面积分布在 $15.612 \sim 32.135 \text{ m}^2/\text{g}$ 。J1井存在3个样品的比表面积比较高,分别是 28.962 , 32.135 和 $30.585 \text{ m}^2/\text{g}$ 。富硅泥质页岩和硅/泥混合页岩的总比表面积分别在 $17.187 \sim 25.132 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $14.323 \sim 25.796 \text{ m}^2/\text{g}$ 。不同岩相样品微孔、介孔和宏孔的比表面积相对贡献比较一致(图4)。微孔比表面积在 $8.947 \sim 22.976 \text{ m}^2/\text{g}$ (表1), 占总比表面积的 $60\% \sim 70\%$ 。介孔比表面积在 $5.166 \sim 9.368 \text{ m}^2/\text{g}$ 变化, 占总比表面积的 $30\% \sim 40\%$ 。虽然宏孔孔隙体积占总孔体积的 15% 以上,但是对于比表面积而言,宏孔比表面积却可以忽略不计。

研究区龙马溪组不同岩相页岩样品微孔和介孔的比表面积分布特征十分相似(图6)。微孔和介孔比表面积主要分布在 $0.3 \sim 0.9 \text{ nm}$ 和 $2 \sim 10 \text{ nm}$, 微孔的比表面积明显高于介孔。微孔比表面积分布呈现多峰

型,峰值分别在 $0.3 \sim 0.4$, $0.4 \sim 0.7$ 和 $0.7 \sim 0.9 \text{ nm}$ 。介孔比表面积孔径分布呈现双峰型,峰值分别在 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 和 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 。

对比分析研究区龙马溪组不同岩相的比表面积分布特征和微孔、介孔和宏孔的比表面积相对比例,显示富硅泥质页岩和硅/泥混合页岩与富泥硅质页岩样品比表面积的分十分类似,说明硅/泥混合页岩相和富硅泥质页岩相也发育了较多的微孔和介孔比表面积,为吸附气的赋存提供大量的空间。

4 孔隙结构主控因素

页岩储层具有低孔隙度、特低渗透率的特性,孔隙类型多样,孔径分布广泛,造成孔隙机构极其复杂。 TOC 与总孔隙、微孔、介孔和宏孔体积和比表面积关系(图7)反应 TOC 是控制川东地区龙马溪组不同岩相

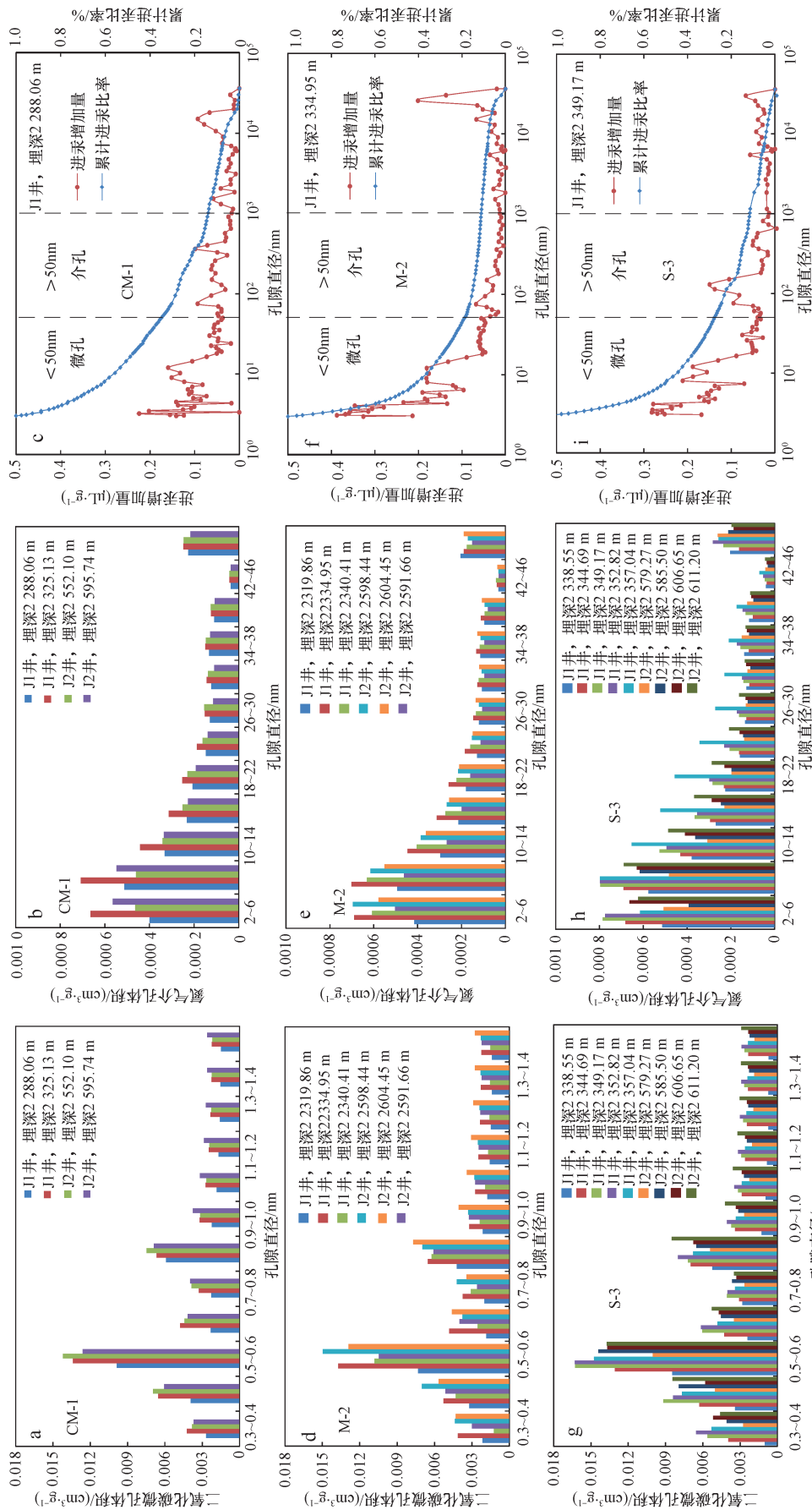


图5 川东地区J1井和J2井龙马溪组页岩微孔孔和介孔分布以及压汞数据
a, b, c. 富硅泥质页岩微孔和介孔孔径分布以及压汞数据; d, e和f. 硅泥质页岩和介孔孔径分布以及压汞数据; g, h和i. 富泥质页岩微孔和介孔孔径分布以及压汞数据

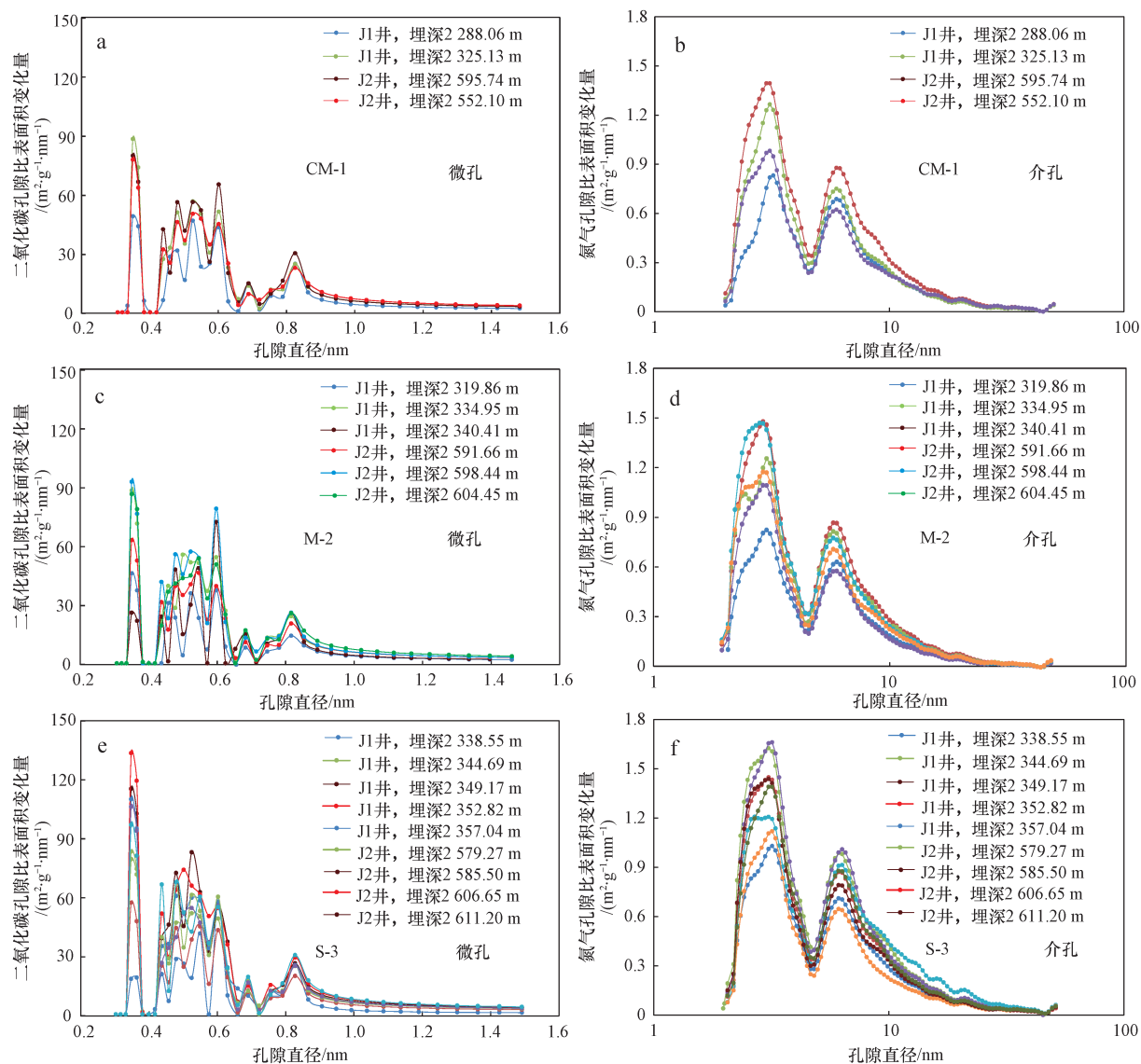


图6 川东地区J1井和J2井龙马溪组不同岩相微孔和介孔比表面积分布

Fig. 6 Specific surface areas of the micropores and mesopores in shale samples of different lithofacies from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin

a, b. 富硅泥质页岩相微孔和介孔比表面积分布; c, d. 硅/泥混合页岩相微孔和介孔比表面积分布;

e, f. 富泥硅质页岩相微孔和介孔比表面积分布

页岩孔隙发育的主要因素。 TOC 与总孔隙、微孔和介孔体积具有明显的正相关性,说明页岩孔隙主要发育在有机质中,为总孔隙贡献了大量的微孔和介孔。 TOC 与宏孔体积不具有相关性,可能说明宏孔中存在相当数量的无机孔。 TOC 与总孔隙、微孔和介孔比表面积同样具有明显的正相关性,说明发育在有机质中的微孔和介孔,可以为吸附气的赋存提供大量空间。 TOC 与宏孔比表面积不具有相关性,可能说明页岩有机质中发育宏孔不能为吸附气的赋存提供比较大的比表面积。

为了深入研究有机质丰度对孔隙体积和比表面积的影响,将总孔、微孔、介孔和宏孔体积与比表面积进

行 TOC 归一化。 TOC 与归一化的总孔隙、微孔、介孔和宏孔体积和比表面积关系显示,对于 TOC 小于 4.00% 的不同岩相页岩样品, TOC 与归一化后的孔隙体积与比表面积呈很好的线性负相关性(图 8)。 TOC 从 1.6% 增加到 4.00%,归一化后的孔隙体积与比表面积逐渐减少,但当 TOC 超过了 4.00% 以后孔隙体积与比表面积基本保持稳定。这个现象可能说明在富有机质页岩中,有机孔由于受到强烈的压实作用导致有机孔减少,高 TOC 样品所遭受的压实作用更为强烈,可能是因为高有机质丰度的页岩样品岩石骨架颗粒支撑作用相对低有机质丰度样品弱,从而使有机孔减少量偏多。但是对于 TOC 大于 4.00% 的样品,归一化后

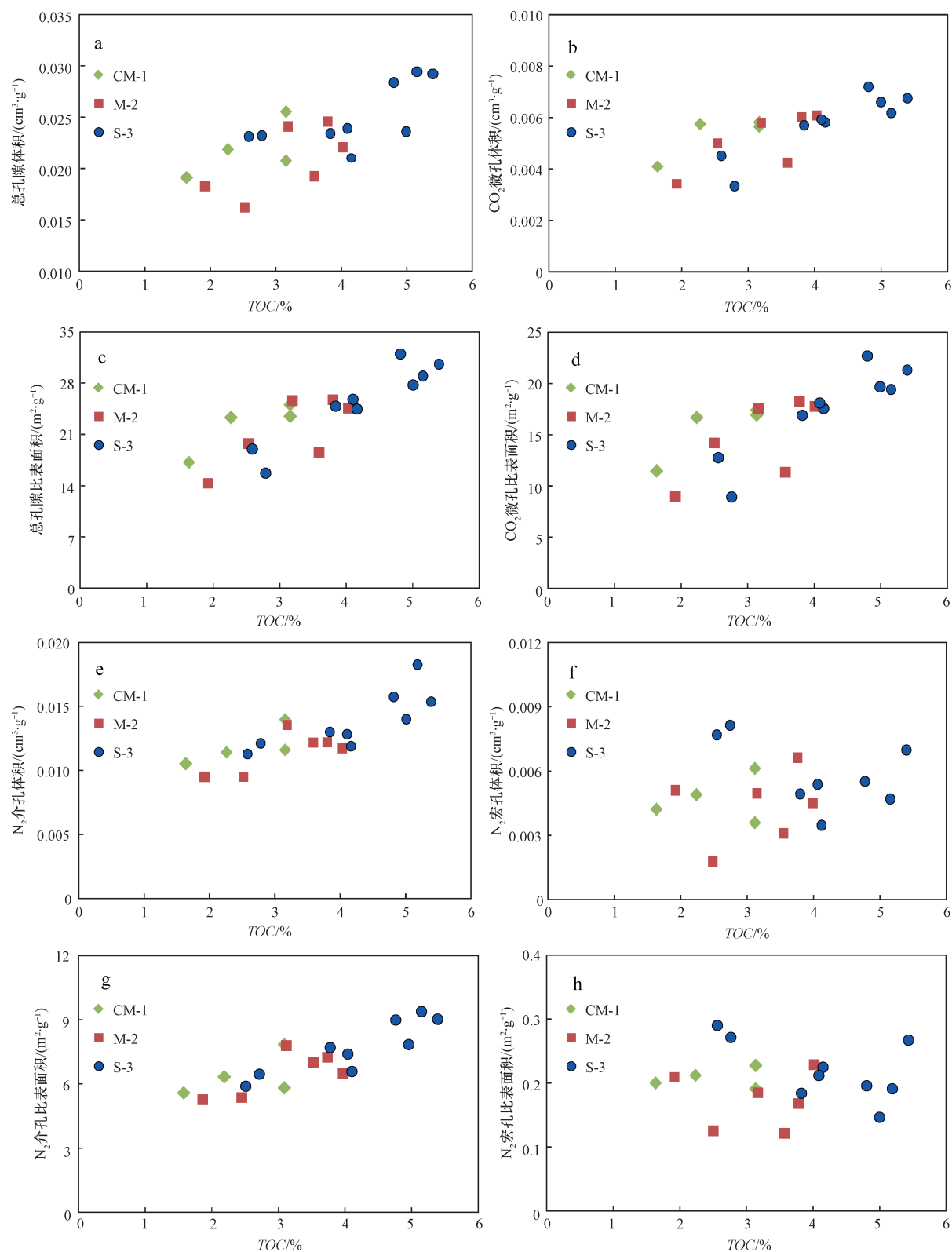


图7 川东地区 J1 井和 J2 井龙马溪组不同岩相页岩 TOC 与总孔、微孔、介孔和宏孔孔体积与比表面积关系
 Fig.7 Relationships of TOC with volume and specific surface of total pore, micropore, mesopore and macropore in shale samples of diverse lithofacies from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin
 a. TOC 与总孔隙体积关系; b. TOC 与微孔体积关系; c. TOC 与总孔隙比表面积关系; d. TOC 与微孔比表面积关系;
 e. TOC 与介孔体积关系; f. TOC 与宏孔体积关系; g. TOC 与介孔比表面积关系; h. TOC 与宏孔比表面积关系

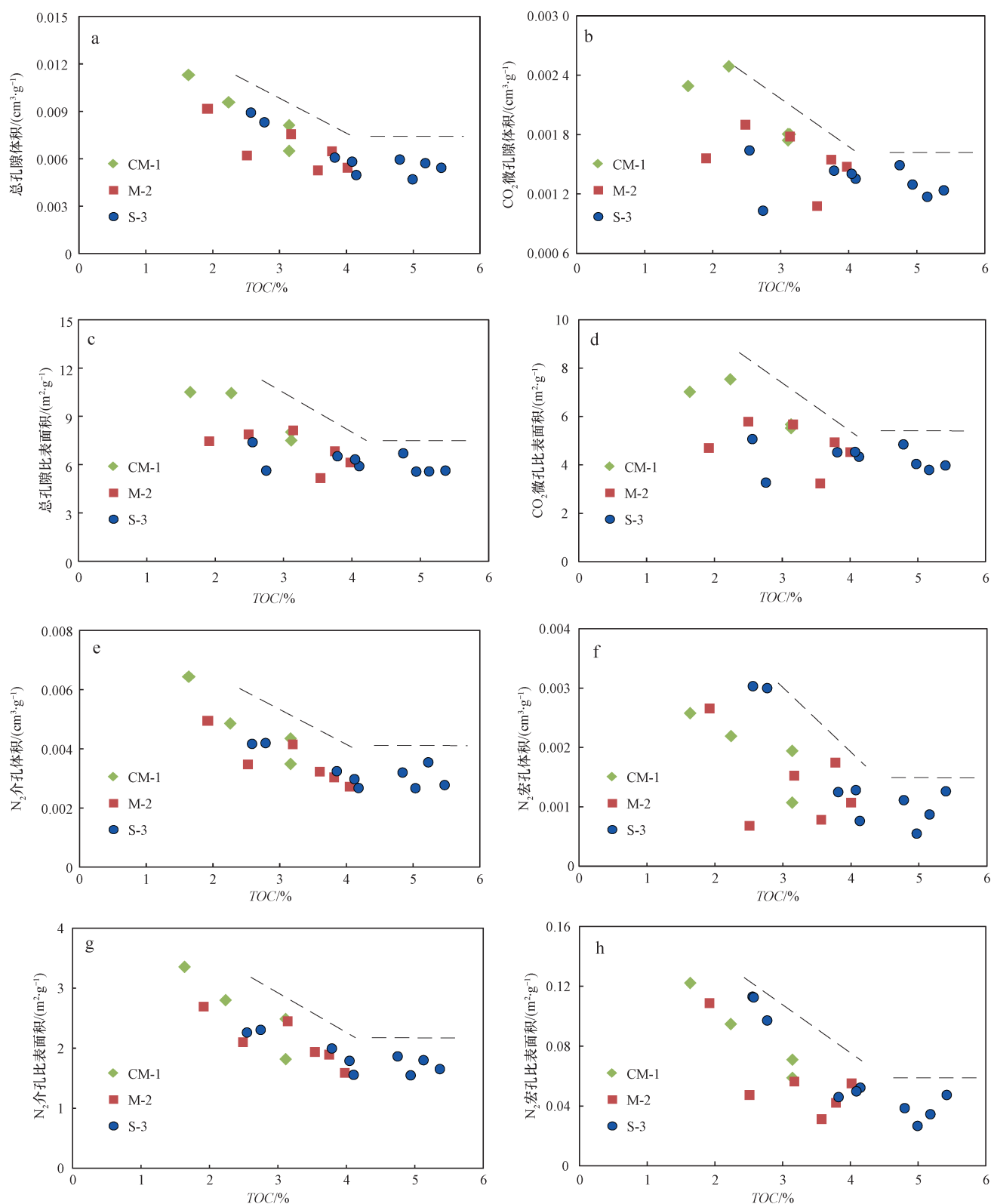


图8 川东地区J1井和J2井龙马溪组不同岩相页岩TOC与归一化后孔隙体积和比表面积关系

Fig.8 Relationships of TOC with normalized (1.0%) pore volume and specific surface area of shale samples of diverse lithofacies from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin

a. TOC与归一化后总孔隙体积关系;b. TOC与归一化后微孔体积关系;c. TOC与归一化后总孔隙比表面积关系;d. TOC与归一化后微孔比表面积关系;e. TOC与归一化后介孔体积关系;f. TOC与归一化后宏孔体积关系;g. TOC与归一化后介孔比表面积关系;h. TOC与归一化后宏孔比表面积关系

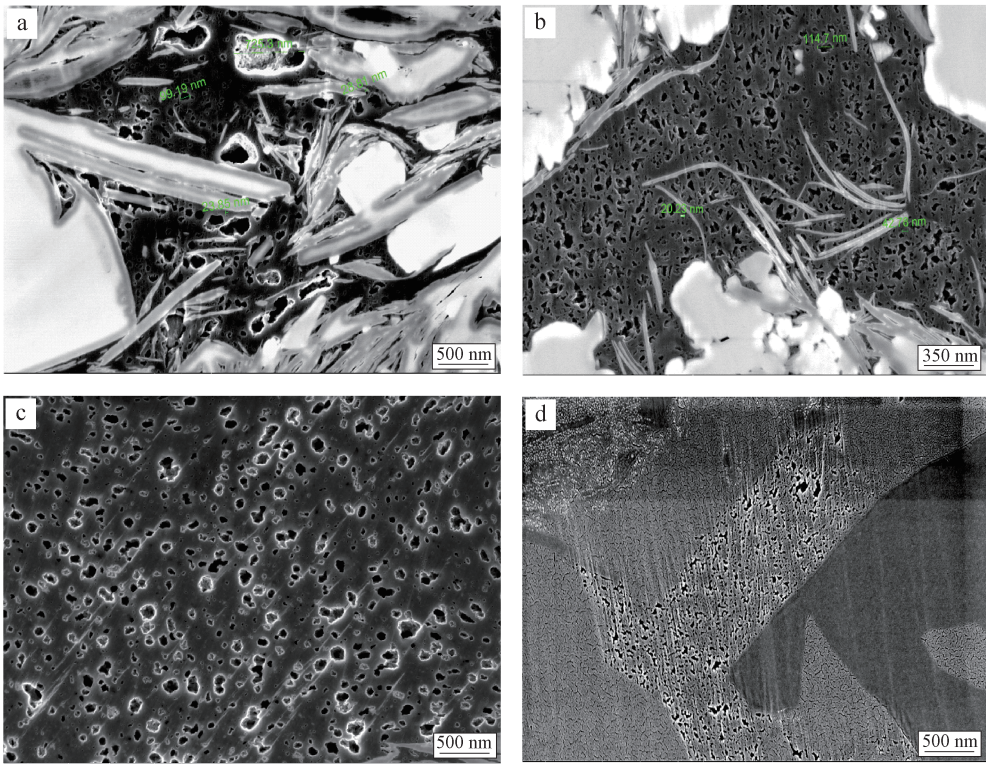


图9 川东地区 J1 井和 J2 井龙马溪组页岩扫面电镜照片

Fig.9 FE-SEM images of shale samples from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin

a. J1 井, $TOC = 2.10\%$, 埋深 2 291.68 m; b. J1 井, $TOC = 3.85\%$, 埋深 2 349.30 m;
c. J2 井, $TOC = 1.45\%$, 深 2 560.92 m; d. J2 井, $TOC = 5.27\%$, 埋深 2 615.29m

孔隙体积和比表面积保持稳定,可能是因为达到了压实平衡。据场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)结果(图9)显示,相对低有机质丰度页岩内发育的有机孔边缘圆滑,多呈椭圆状,个体大小较为均一,孔径相对较大,而相对高有机质页岩发育的有机孔边缘不规则,多呈扁平状,具有一定的定向性,孔径相对较小,可能是由于相对高有机质丰度的页岩样品岩石骨架颗粒支撑作用相对较弱,遭受压实作用更强改造的结果。

粘土矿物作为研究区龙马溪组页岩主要组分,研究其与孔隙体积与比表面积间的关系,对于认识孔隙结构的主控因素有着重要意义。粘土矿物含量与总孔隙,微孔,介孔和宏孔孔隙体积和比表面积关系(图10)显示粘土矿物含量不是控制川东地区龙马溪组页岩孔隙发育的关键因素。粘土矿物含量与总孔隙,介孔孔隙体积和比表面积呈负相关,与微孔孔隙体积与比表面积呈比较弱的负相关,与宏孔体积和比表面积没有明显的相关性。

5 结论

1) 四川盆地川东地区龙马溪组富有机质页岩可

划分为3种岩相:富硅泥质页岩相、硅/泥混合页岩相和富泥硅质页岩相,不同岩相页岩孔隙度大多在2.62%~5.65%,有机碳含量分布在1.64%~5.40%。

2) 川东地区龙马溪组不同类型海相页岩储层介孔孔隙体积占总孔隙体积的50%~60%,微孔和宏孔孔隙体积均占总孔隙体积的15%~20%,微孔和介孔比表面积分别大约占总比表面积的70%和30%。微孔体积孔径分布主要在0.5~0.6 nm和0.8~0.9 nm范围,介孔体积孔径分布主要在2~14 nm范围,微孔和介孔比表面积主要分布在0.3~0.9 nm和2~10 nm。

3) 川东地区龙马溪组页岩孔隙发育主要受有机质丰度的控制,有机质中发育大量的微孔和介孔,有机孔由于受到强烈的压实作用导致有机孔减少,高TOC样品所遭受的压实作用更为强烈。

4) 川东地区龙马溪组富硅泥质页岩和硅/泥混合质页岩与大部分富泥硅质页岩有着十分相似的孔隙体积与比表面积分布特征,高有机质丰度的富硅泥质页岩和硅/泥混合质页岩也发育一定量可供页岩气赋存的纳米级孔隙,可能成为下阶段页岩气勘探主要对象。

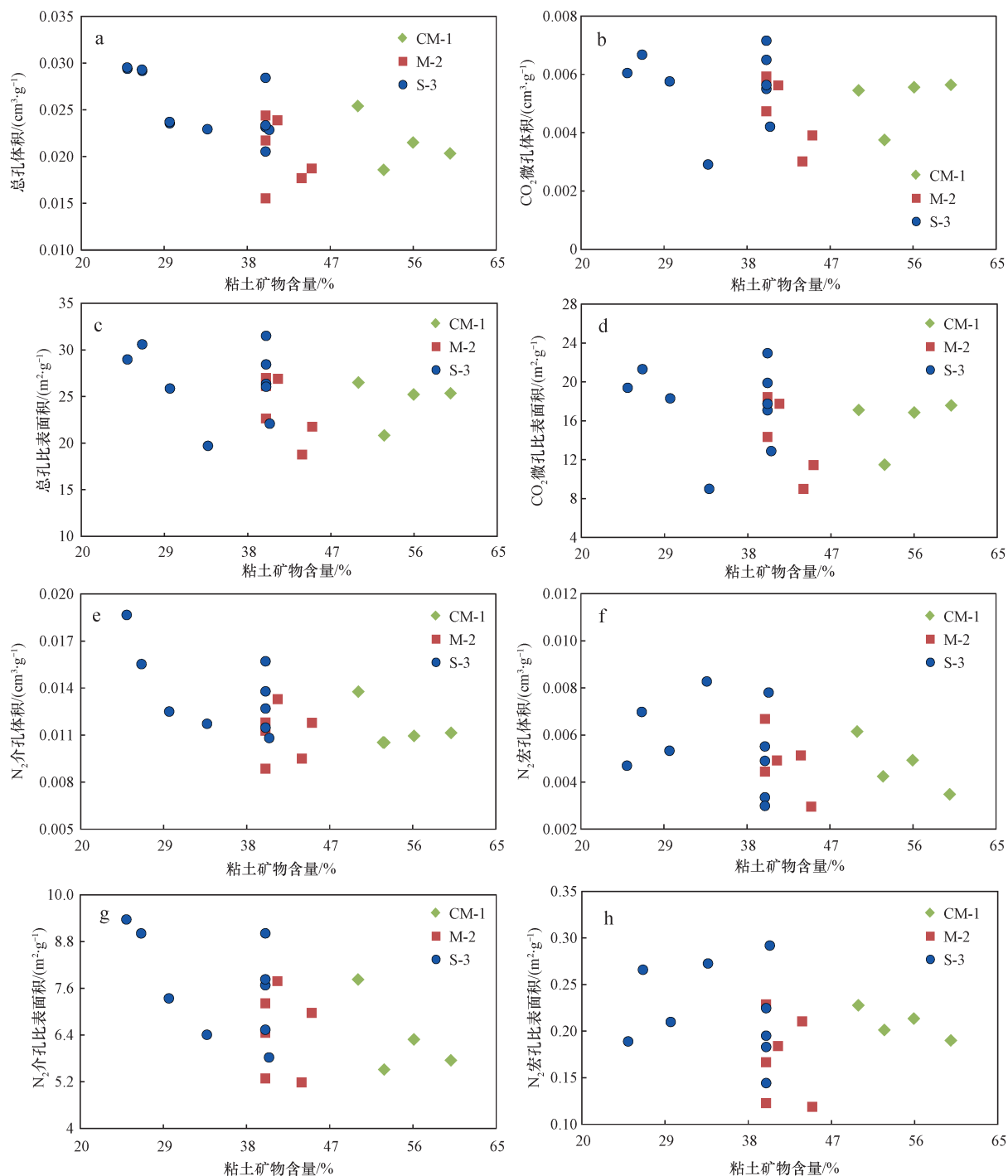


图10 川东地区J1井和J2井龙马溪组不同岩相页岩粘土矿物含量与孔隙体积和比表面积关系

Fig. 10 Relationships of clay mineral content with pore volume and specific area of shale samples of diverse lithofacies from the Longmaxi Formation in Wells J1 and J2 in the eastern Sichuan Basin

a. 粘土矿物与总孔隙体积关系;b. 粘土矿物与微孔体积关系;c. 粘土矿物与总孔隙比表面积关系;d. 粘土矿物与微孔隙比表面积关系;
e. 粘土矿物与介孔体积关系;f. 粘土矿物与宏孔体积关系;g. 粘土矿物与介孔比表面积关系;h. 粘土矿物与宏孔比表面积关系

参 考 文 献

- [1] 董大忠,王玉满,李新景,等. 中国页岩气勘探开发新突破及发展前景思考[J]. 天然气工业,2016,36(1):19-32.
Dong Dazhong, Wang Yuman, Li Xinjing et al. Breakthrough and prospect of shale gas exploration and development in China[J].

Natural Gas Industry,2016,36(1):19-32.

- [2] 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):8-11,
Zhong Taixian, Characteristics of pore structure of marine shales in South China[J]. Natural Gas Industry,2012,32(9):8-11.
[3] 张廷山,杨洋,龚其森,等. 四川盆地南部早古生代海相页岩微观

- 孔隙特征及发育控制因素[J]. 地质学报, 2014, 88(9): 1728 - 1740.
- Zhang Tingshan, Yangyang, Gong Qishen, et al. Characteritics and mechanisms of micro-pors in the Early Palaeozoic marine shale, Southern Sichuan Basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(9): 1728 - 1740.
- [4] 何陈诚, 何生, 郭旭升, 等. 焦石坝区块五峰组与龙马溪组一段页岩有机孔隙结构差异性[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(3): 472 - 484.
- He Chencheng, He Sheng, Guo Xusheng, et al. Structural differences in organic pores between shales of the Wufeng Formation and of the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block, Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(3): 472 - 484.
- [5] 曹涛涛, 刘光祥, 曹清古, 等. 有机显微组对泥页岩有机孔发育的影响——以川东地区海陆过渡相龙潭组泥页岩为例[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(1): 40 - 53.
- Cao Taotao, Liu Guangxiang, Cao Qinggu, et al. Influence of maceral composition on organic pore development in shale: A case study of transitional Longtan Formation shale in eastern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(1): 40 - 53.
- [6] 蔡振家, 雷裕红, 罗晓容, 等. 鄂尔多斯盆地东南部延长组7段页岩有机孔发育特征及其影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(2): 367 - 379.
- Cai Zhenjia, Lei Yuhong, Luo Xiaorong, et al. Characteristics and controlling factors of organic pores in the 7th member of Yanchang Formation shale in the Southeastern Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(2): 367 - 379.
- [7] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada Sedimentary Basin: application of an integrated formation evaluation[J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(1): 87 - 125.
- [8] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. Marine Petroleum Geology, 2009, 26: 916 - 927.
- [9] Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103(23): 120 - 131.
- [10] Clarkson C R, Jensen J L, Pedersen P K, et al. Innovative methods for flow-unit and pore-structure analyses in a tight siltstone and shale gas reservoir[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(2): 355 - 374.
- [11] 崔景伟, 邹才能, 朱如凯, 等. 页岩孔隙研究新进展[J]. 地球科学进展, 2012, 27(12): 1319 - 1325.
- Cui Jingwei, Zou Caineng, Zhu Rukai, et al. New advances in shale porosity research[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(12): 1319 - 1325.
- [12] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(10): 1621 - 1643.
- [13] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania[J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(2): 177 - 200.
- [14] Tian H, Pan L, Zhang T W, et al. Pore characterization of organic-rich Lower Cambrian shales in Qiannan Depression of Guizhou Province, Southwestern China[J]. Marine Petroleum Geology, 2015, 62: 28 - 43.
- [15] Furmann A, Mastalerz M, Schimmelmann A, et al. Relationships between porosity, organic matter, and mineral matter in mature organic-rich marine mudstones of the Belle Fourche and Second White Specks formations in Alberta, Canada[J]. Marine Petroleum Geology, 2014, 54: 65 - 81.
- [16] Abouelresh M O, Slatt R M. Lithofacies and sequence stratigraphy of the Barnett shale in east-central Fort Worth basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(1): 1 - 22.
- [17] Jiang Z X, Guo L, Liang C. Lithofacies and sedimentary characteristics of the Silurian Longmaxi shale in the southeastern Sichuan Basin, China[J]. Journal of Palaeogeography, 2013, 2(3): 238 - 251.
- [18] Chen L, Jiang Z X, Liu K Y, et al. Effect of lithofacies on gas storage capacity of marine and continental shales in the Sichuan Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 36: 773 - 785.
- [19] Du X B, Zhang M Q, Lu Y C, et al. Lithofacies and depositional characteristics of gas shales in the western area of the Lower Yangtze, China[J]. Geological Journal, 2015, 50(5): 683 - 701.
- [20] Han C, Jiang Z X, Han M, Wu M H, et al. The lithofacies and reservoir characteristics of the upper Ordovician and lower Silurian black shale in the southern Sichuan Basin and its periphery, China[J]. Marine Petroleum Geology, 2016, 75: 181 - 191.
- [21] 王超, 张柏桥, 舒志国, 等. 四川盆地涪陵地区五峰组-龙马溪组海相页岩岩相类型及储层特征[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(3): 485 - 497.
- Wang Chao, Zhang Boqiao, Shu Zhiguo, et al. Lithofacies types and reservoir characteristics of marine shales of the Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Fuling area, the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(3): 485 - 497.
- [22] Yang R, He S, Yi J, et al. Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng-Longmaxi shale from Jiaoshiba area, Sichuan Basin: Investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 70: 27 - 45.
- [23] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419 - 427.
- Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale por fractures by mercury injection and gas adsorption methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(3): 419 - 427.
- [24] 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.
- Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. Journal of Coal Science & Engineering(China), 2012, 37(3): 438 - 444.
- [25] 刘超, 陆亚秋, 梁榜, 等. 涪陵焦石坝地区五峰组-龙马溪组含气页岩岩相划分——以JY11-4井为例[J]. 江汉石油职工大学学报, 2015, 28(5): 1 - 5.
- Liu Chao, Lu Yaqiu, Liang Bang, et al. Lithofacies classification of

- gas bearing shale in Wufeng-Longmaxi Formation: a case study of JY11-4 Well [J]. Journal of Jiangnan Petroleum University of Staff and Workers, 2015, 28(5): 1-5.
- [26] Guo T L, Zhang H R. Formation and enrichment mode of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration & Development, 2014, 41(1): 31-40.
- [27] 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 Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1): 31-40.
- [28] 庾秀松, 陈孔全, 罗顺社, 等. 渝东大焦石坝地区差异构造变形 [J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(5): 1074-1083.
- Tuo Xiusong, Chen Kongquan, Luo Shunshe, et al. Differential structural deformation of the Dajiaoshiba area, East Chongqing [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(5): 1074-1083.
- [29] 田鹤, 曾联波, 徐翔, 等. 四川盆地涪陵地区海相页岩天然裂缝特征及对页岩气的影响 [J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(3): 474-483.
- Tian He, Zeng Lianbo, Xu Xiang, et al. Characteristics of natural fractures in marine shale in Fuling area, Sichuan Basin, and their influence on shale gas [J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(3): 474-483.
- [30] 刘江涛, 李永杰, 张元春, 等. 焦石坝五峰组-龙马溪组页岩硅质生物成因的证据及其地质意义 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, 41(1): 34-41.
- Liu Jiangtao, Li Yongjie, Zhang Yuanchun, et al. Evidences of biogenic silica of Wufeng-Longmaxi Formation shale in Jiaoshiba area and its geological significance [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017, 41(1): 34-41.
- [31] Dong T, Harris N B, Ayranci K et al. Porosity characteristics of the Devonian Horn River shale, Canada: insights from lithofacies classification and shale composition [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 141-142: 74-90.

(编辑 张亚雄)

北美页岩油气开发理论新进展 ——干酪根纳米孔中甲烷运移机制新模型

美国页岩油气开发的最大挑战在于采收率实在太低,页岩油的采收率仅10%,页岩气采收率也不过20%。深入了解油气在页岩纳米孔中的运移机制从而制定出更合理的压裂方案成为提高北美页岩油气采收率的当务之急。

近期的相关研究表明,页岩纳米孔隙吸附气体时存在两种现象:一是被吸附在页岩干酪根纳米孔中的甲烷为多层结构,而不是业界之前普遍认为的遵循朗格缪尔吸附曲线的单层结构;二是其内存在毛管凝聚机制,即孔隙毛管力降低吸附物的蒸汽压力,使其在孔隙内壁形成一层液态膜。学界对这两种现象的物理过程都建立了模型,但直接用实验将之还原却有难度。

美国洛斯阿拉莫斯国家实验室地球和环境科学部(Los Alamos National Laboratory's Earth and Environmental Sciences Division)的一个研究团队采用小角中子散射仪对马塞勒斯页岩样本中的甲烷运移开展了实验室研究,首次通过实验证实了页岩中纳米尺度孔隙变形的存在,并提出了高压下减压过程中干酪根纳米孔中甲烷的运移机制新模型。根据这个模型,干酪根吸附甲烷后导致孔隙基质膨胀,对其施加3 000 psi及以下压力时,干酪根保持相对机械弹性,孔隙基质发生可逆形变,压力下降时,甲烷可顺利从孔喉流出;但当施加的压力高于3 000 psi时(实验设计为6 000 psi),孔隙基质发生不可逆变形,卸压时孔喉收缩,甲烷被锁死在孔隙中。

这个研究表明,对页岩施压强度与天然气采收率并非正比关系,加压虽可开采出页岩中较大孔隙内的天然气,但对于纳米级孔隙中的天然气,适度的压力更有利于天然气的采出;超过一定压力界线时,高压反而导致孔隙基质发生不可逆形变,孔喉闭锁,大量天然气无法采出,而这类天然气约占页岩纳米孔隙体积的90%。该研究结论对制定更为合理的压裂方案和施压策略具有重要的参考意义。

相关论文2020年11月10日发表于可公开免费访问的《Nature》旗下杂志《Nature Communications》上: <https://www.nature.com/articles/s43247-020-00047-w#code-availability>

(供稿 卢雪梅)