

济阳坳陷沙河街组湖相页岩储层孔隙定性描述及全孔径定量评价

王 民^{1,2}, 关 莹², 李传明², 刘 洋², 刘 薇², 徐健鹏², 李 政³, 卢双舫^{1,2}

[1. 中国石油大学(华东) 深层油气地质与地球物理教育部重点实验室, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东) 地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580; 3. 中国石化 胜利油田分公司 勘探开发研究院, 山东 东营 257015]

摘要:以济阳坳陷沙河街组纹层状页岩为例,采用大面积视域拼接扫描电镜、低温 N_2/CO_2 吸附和高压压汞实验,定性分析页岩有机质纹层、矿物与孔隙形态,定量评价孔隙大小与分布,同时对比洗油前后页岩孔隙分布特征,探讨页岩油可能的富集空间。研究样品中发育条带状和分散状分布的有机质和方解石,粘土矿物与石英分布样式复杂。尽管研究样品处于低熟—成熟生油阶段,其中仍然发育较多的有机质孔,可能是部分油气(尤其是轻质部分)流出/逃逸后结果,此外还发育大量粒间孔、粒内孔和微裂缝。采用低温 N_2 吸附(反映小于 100 nm 的孔隙)、高压压汞(反映 100 nm 至十几 μm 的孔隙)和大面积视域拼接 SEM 扫描可以有效全尺度反映湖相页岩富集空间。页岩连通储集空间由纳米级孔隙(小于 300 nm)和微米尺度的微裂缝(0.5 至十几 μm)构成,页岩油则主要富集在小于 100 nm 的孔隙和大于 1 μm 尺度的微裂缝中。本文所采用的分析方法及结论可供其它生油阶段页岩的相关研究所借鉴。

关键词:大面积视域拼接;低温 N_2/CO_2 吸附;高压压汞;储集空间;湖相纹层状页岩;济阳坳陷

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Qualitative description and full-pore-size quantitative evaluation of pores in lacustrine shale reservoir of Shahejie Formation, Jiyang Depression

Wang Min^{1,2}, Guan Ying², Li Chuanming², Liu Yang², Liu Wei², Xu Jianpeng², Li Zheng³, Lu Shuangfang^{1,2}

[1. Key Laboratory of Deep Oil and Gas Geophysics, Ministry of Education, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 2. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 3. Research Institute of Exploration and Development of Shengli Oilfield Company Ltd., SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China]

Abstract: The organic matter lamina, mineral composition, and pore geometry of the lamellar shale from the Shahejie Formation, Jiyang Depression, were qualitatively analyzed and the size and distribution of pores were quantitatively studied, through combined experimental methods, such as the large-area visual field splicing scanning electron microscope (SEM) technology, low temperature N_2/CO_2 adsorption experiment, and high pressure mercury intrusion experiment. Meanwhile, the characteristics of pore distribution before and after core cleaning were compared, and the possible spaces for shale oil enrichment were analyzed. The organic matter and calcite in the samples studied are distributed in both banded and dispersed forms, and the distribution of clay minerals and quartz is complex. Although the shale samples studied are in the stage of low maturity-oil generation, organic pores are still well developed in them, which may be ascribed to the efflux or escape of some hydrocarbons (especially the light oil and gas). In addition, large number of intergranular pores, intragranular pores and micro-cracks are also developed. Low-temperature N_2 adsorption experiment (used to describe pores with diameter being less than 100 nm) and high-pressure mercury intrusion experiment (used to describe pores with diameter ranging from 100 nm to a dozen μm) and large-area visual field splicing SEM scanning can effectively reflect the full size of lacustrine shale reservoir space. Interconnected reservoir space of shale is composed of pores of nano-scale (with pore diameter being less than 300 nm) and micro-fractures (with the width of 0.5 to a dozen of μm) in micrometer scale. While

收稿日期:2017-12-18;修订日期:2018-08-20。

第一作者简介:王民(1981—),男,教授、博士生导师,非常规油气地质。E-mail:wangm@upc.edu.cn。

通讯作者简介:卢双舫(1962—),男,教授、博士生导师,石油地质和地球化学。E-mail:lushuangfang@qq.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(41672116,41330313);中央高校基本科研业务费专项资金项目(17CX05012)。

shale oil mainly accumulates in pores less than about 100 nm and micro-cracks larger than about 1 μm . The analytical methods and conclusions presented in this study can be of referential value to the related studies on shale during its oil generation stage.

Key words: large-area visual splicing, low-temperature N_2/CO_2 adsorption, high pressure mercury injection, reservoir space, lamellar lacustrine shale, Jiyang Depression

中国 20 世纪 70 年代以来有不少泥页岩油(泥岩裂缝油)的产出,如济阳拗陷河 54 井(累产油 27 896 t)、罗 42 井、新义深 9 井和永 54 井累产均超万吨;松辽盆地南部新 197 井累计产油 3.3×10^4 t。加之受北美地区页岩油成功开发的启示,近几年针对页岩油部署多口专探井,如胜利油田部署钻探济阳拗陷古近系沙河街组页岩的渤页平 1、渤页平 2 井和牛页 1 井,河南油田钻探南襄盆地泌阳凹陷古近系核桃园组泌页 HF1 井与泌页 2HF 井等。尽管少数井获得了油流(泌页 HF1 井,初期 $23.6 \text{ m}^3/\text{d}$,3 月后降至 $1.5 \text{ m}^3/\text{d}$,目前关井;泌页 2HF 井,最高日产油 28.1 m^3 ,累计产油 2 813 t,目前日产油 0.8 t),但并不能稳产。因此,页岩油富集、高产/稳产的基础研究十分必要。页岩油富集在生油窗阶段的泥页岩和邻近致密储层中,页岩储集空间的大小、连通性是页岩油赋存量(富集)、可动性(高产/稳产)的重要影响因素。本文主要开展页岩微观储集空间的定性与定量评价。

刻画泥页岩储集空间/孔隙的形态与大小的技术比较成熟,可归纳为镜下观察和孔径大小测试两种方法。镜下观察法主要采用高分辨率场发射扫描电镜对氩离子抛光后的页岩表面进行观察^[1],透射电镜(TEM,STXM)技术也可以用以页岩纳米尺度孔隙的描述^[2],同时聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)、纳米 CT 扫描和三维重构技术使得页岩矿物、孔隙和裂缝特征描述更为详尽^[3]。采用上述方法研究时,存在分辨率与视域面积互为矛盾的问题,页岩纳米尺度的孔隙需要高的分辨率,然而受非均质性的影响,又需要足够大的视域面积(体积)方可保证样品的代表性。为此,本文研究中采用大面积视域($350 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$)拼接场发射扫描电镜技术(分辨率达 5 nm)对页岩垂直层理面的储集空间进行连续评价,既可保证样品的代表性,又能避免人为选取成像观察视域潜在的风险(重点拍摄孔隙而高估其发育程度)。在页岩储层非均质性评价方面,可用代表元面积(REA)相关方法对大面积视域拼接图像进行研究,获得最小代表元面积,并且通过对多块样品的研究还可以建立页岩储层微观非均质性评价标准(非均质强弱的划分阈值),这方面成果另有文章报道。

页岩纳米尺度孔径大小测试包括流体浸入法和射线法,如高压压汞法、低温 N_2 和 CO_2 吸附法、小角 X 射线散射法(SAXS)、小角中子散射(SANS)和超小角中子散射(USANS)^[4-5]。由于泥页岩孔隙小(纳米级)、尺度跨度大(从纳米到微米),上述单一的测量实验难以有效对页岩孔隙进行全面刻画。本次将高压压汞与低温 N_2 、 CO_2 吸附法相结合,以求全面反映页岩孔隙孔径分布特征。但上述测试方法原理与实验条件不同,以及计算孔隙大小所用模型亦有区别,使得不同实验方法得到的孔隙孔径分布拼接难度增加。

本文选取济阳拗陷东营凹陷沙河街组纹层状页岩(沙四上亚段和沙三下亚段各一块)开展了氩离子抛光大面积视域拼接场发射扫描电镜实验,同时开展了 TOC、热解、XRD 衍射、低温 N_2 与 CO_2 吸附和高压压汞实验,应用这些实验技术对纹层状页岩储层微观孔隙特征进行详细描述。所用研究方法和结论以期对它盆地湖相页岩储集空间评价有所借鉴。

1 地质概况

目前在济阳拗陷 800 多口探井页岩发育段见油气显示,70 多口井见到了页岩油气流,其中 35 口井获得了工业油气流,纵向上主要以沙三下亚段、沙四上亚段为主,平面上沙三下亚段页岩油气以沾化与东营凹陷最多,沙四上亚段页岩油气主要分布在东营凹陷,获得工业油气流产出的页岩岩相主要是纹层状页岩^[6-8](占 73%),济阳拗陷是我国当前研究页岩油富集规律的最好研究区。东营凹陷是济阳拗陷的次级凹陷,位于济阳拗陷的东南部,面积约为 $6\,000 \text{ km}^2$,由一系列基底断块组成,平面上表现为近北东向“北断南超”的“复式半地堑”构造,主要受北东、北东东向的张性与张扭性大断裂控制。在南北向上,一般可划分为缓坡、洼陷与陡坡等次级构造单元。在东西向上,一系列北西向或近南北向的断裂使构造复杂化^[9](图 1a)。古气候与古盐度影响着湖盆沉积体系的发育。在沙四段沉积时期由于气候比较干旱,主要为滨浅湖沉积,为一套灰褐色钙质页岩、泥岩为主,夹薄层白云岩、泥质白云岩、碎屑白云岩、鲕状灰岩、油页岩和页岩,发育典型

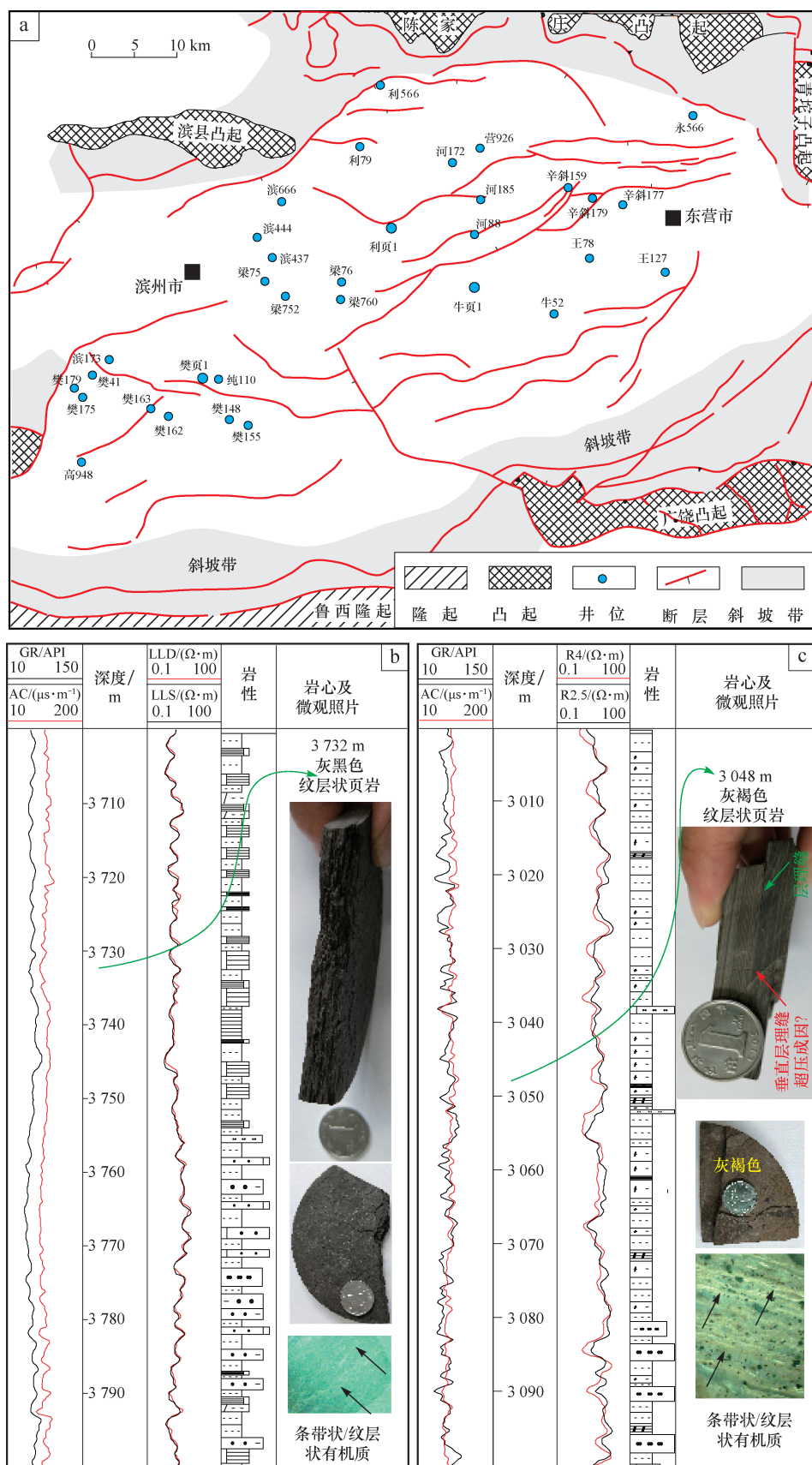


图1 济阳坳陷东营凹陷构造简图及取样井分布信息

Fig. 1 Structure scheme of Dongying Sag, Jiyang Depression, showing the distribution of sampled wells

a. 东营凹陷构造简图;b. 王 78 井;c. 王 127 井

的层间层理,富含生物化石(图1c);沙三下亚段沉积时期,气候变暖,湖水含盐度降低,转化为半咸水湖泊,为深湖沉积,暗色泥页岩以纹层状与层状页岩为主(图1b);此后,湖水继续淡化,至沙三中亚段沉积时期转化为淡水湖泊,沙三上亚段沉积时期,气候开始向干旱转化,属微咸水湖泊;沙二段至沙一段沉积时期,为半干旱半湿润的气候条件,又转化为半咸水湖泊。

2 样品与实验

样品取自东营凹陷东部的王78井沙三下亚段(Es^{3F}),深度3 732 m,为灰黑色纹层状页岩,以及王127井沙四上亚段($Es^{4上}$),深度3 048 m,为灰褐色纹层状页岩(图1b,c)。

首先对页岩样品进行切割,制备成长宽高约1 cm × 1 cm × 1 cm 的样品;其次利用精密切割研磨一体机对垂直层理的表面进行机械抛光(用1 000到约20 000目的砂纸由粗到细进行打磨);最后将机械抛光后的样品用石蜡固定在铝制的丁型样品台上,采用氩离子抛光仪(LEICA公司EM TIC 3X)先在5 kV,2 mA条件下抛光20 min,再在2 kV,2 mA的条件下抛光10 min,交替4次完成对样品表面的抛光。为了提高氩离子能量利用率,抛光面与氩离子束方向设置为3°的夹角。样品制备完成后,使用ZEISS公司MERLIN型高分辨场发射扫描电镜在1.2~0.8 kV,200~80 pA的低电压与低电流条件下对样品抛光面进行二次电子成像。场发射扫描电镜观察后将样品从工作舱取出,使用LEICA公司EM ACE 200型号镀膜仪在样品表面镀膜厚约8 nm的碳膜并在样品周围刷上银胶,自然风干1 h,以增强实验样品导电性。利用ZEISS公司MERLIN型高分辨场发射扫描电镜上配备的BRUKER能谱探头结合

BRUKER AMICS软件进行矿物分析处理。

岩石热解、TOC、XRD衍射实验、高压压汞与低温 N_2/CO_2 气体吸附实验详细介绍见文献^[10]。低温 N_2 气体吸附实验样品为60~80目颗粒,高压压汞实验中采用块状样品,尺寸约为1.5 cm × 1.5 cm × 0.5 cm;同时开展了洗油和未洗油样的低温 N_2 吸附、高压压汞实验对比,洗油有机溶剂为二氯甲烷和丙酮(Vol:Vol = 3:1),洗油时间为72h。

3 实验结果

所用样品中沙四上亚段灰褐色页岩TOC为3.42%,略高于沙四上段TOC平均值(2.53%,图2); T_{max} 为431℃,处于低成熟阶段;沙三下亚段灰黑色页岩TOC为3.05%,与沙三段TOC平均值相当(3.36%), T_{max} 为441℃,处于成熟阶段。此外,两块页岩样品的游离烃(S_1)含量比较高,数值接近(表1),与两层段的游离烃众数值相当。由于页岩样品没有密封保存,其轻烃损失严重,若考虑上重烃吸附,原始游离烃量可达10 mg/g以上^[11]。处于成熟阶段的页岩,且具有较高的游离烃量表明了较好的页岩油气资源前景。整体上,东营凹陷沙四上亚段和沙三下亚段页岩矿物中碳酸盐类矿物含量最多,其次为石英和长石,粘土类矿物相对含量不高(图3)。文中所用页岩样品中粘土矿物含量为30%~38%,脆性矿物含量较高,碳酸盐矿物含量高达40%以上(表2),表明页岩脆性程度较高,同时粘土矿物中蒙脱石含量较低,遇水膨胀堵塞压裂缝程度相对较弱,有利于天然裂缝及水力压裂缝的形成。与美国威利斯顿盆地Bakken页岩相比(石英+长石:30~50%;粘土矿物:30~50%,碳酸盐矿物少于30%)^[12-13],济阳凹陷沙河街组纹层状页岩的脆性要高。

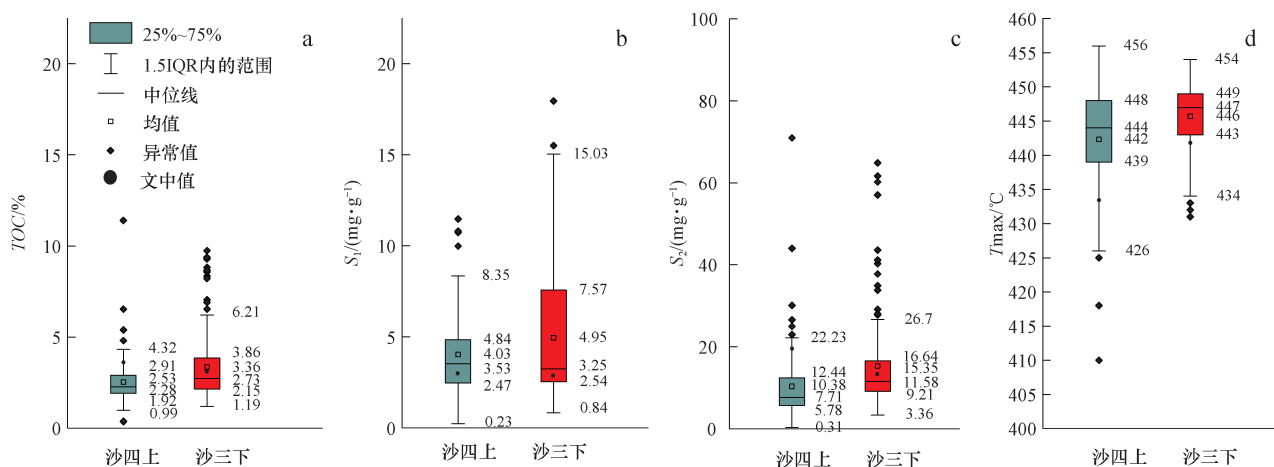


图2 东营凹陷沙四上亚段与沙三下亚段TOC和热解参数结果

Fig. 2 TOC and Rock-Eval parameters of shale samples from the upper Sha 4 member and the lower Sha 3 member, Dongying Sag

表 1 东营凹陷东部页岩样品的基本地质与地球化学数据

Table 1 Geological and geochemical parameters of the shale samples taken from east Dongying Sag

井号	层位	井深/m	岩性	TOC/%	S ₁ /(mg·g ⁻¹)	S ₂ /(mg·g ⁻¹)	T _{max} /℃
王 127	Es ⁴ _上	3 048	灰褐色纹层状页岩	3.42	2.92	18.08	431
王 78	Es ³ _下	3 732	灰黑色纹层状页岩	3.05	2.85	13.07	441

表 2 东营凹陷东部页岩样品的矿物组成信息

Table 2 Mineralogical composition of shale samples taken from east Dongying Sag

层位	粘土矿物相对含量/%				全岩组分含量/%					
	K	I	I/S	%S	粘土	石英	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿
Es ⁴ _上	1	17	82	20	30	11	2	4	15	38
Es ³ _下	1	16	83	15	38	16	1	31	9	5

注:K. 高岭石;I. 伊利石;I/S 为伊蒙混层;%S 为伊蒙混层中蒙脱石相对含量。

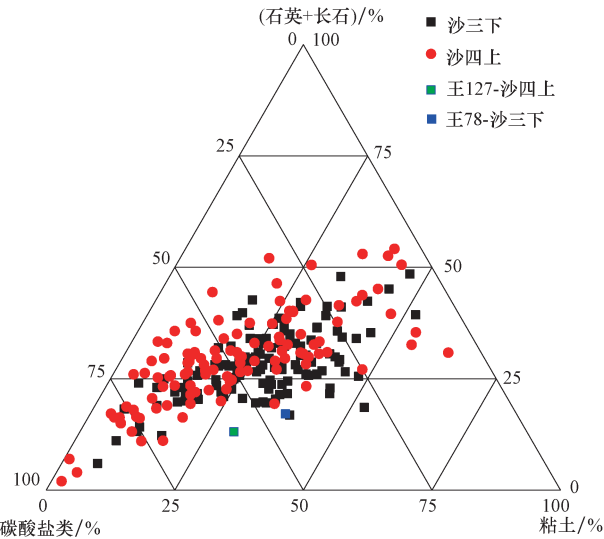


图 3 东营凹陷沙河四上亚段与沙三下亚段页岩矿物组成成分

Fig. 3 Mineral composition of shale samples from the upper Sha 4 member and the lower Sha 3 member, Dongying Sag

4 纹层状页岩储层定性描述与定量表征

4.1 纹层状页岩储层定性描述

4.1.1 纹层及矿物发育微观特征

通过大面积(300 μm × 700 μm)视域拼接技术及 BRUKER 能谱探针扫描实验研究了 Es³_下 和 Es⁴_上 纹层状页岩背散射电子成像(BSE)和相应视域的矿物分布情况(图 4,图 5)。裂缝、孔隙和有机质均为低密度,在 BSE 图上表现为黑色(图 4a),在矿物解释图上表现为白色(图 4b)。Es³_下 纹层状页岩中发育较多的微裂缝(图 4a,b-①),宽度在几百纳米到 15 微米左右;有机质以条带状(图 1b,c,图 4a,b-②)和颗粒状(图 4a,b-③)散布;方解石有条带状(图 4a,b)和分散状两种

形式,以条带状为主。页岩非均质性较强,尤其是微裂缝的出现使得非均质性增强。Es³_下 纹层状页岩沉积可以划分两种类型:上部除粘土矿物略呈条带状分布外,其它矿物均呈颗粒状散布;下部粘土矿物、方解石多以条带状交互沉积。除此外,下部与上部的明显区别是下部粘土矿物含量增高,石英颗粒较大。

Es⁴_上 纹层状页岩中发育的有机质多呈细、丝条带状(图 5a,b-①),方解石以粗条带状(图 5a,b-③)和分散状的形式存在,以粗条带状为主。Es⁴_上 纹层状页岩表现出较强的非均质性,尤其是条带状方解石的出现使得非均质性增强。它的沉积可分三种类型:上部粘土矿物(图 5a,b-④),有机质以几至十几微米厚的条带形式沉积,且粘土矿物条带往往与有机质条带紧密接触,碳酸盐岩、长石、石英多以颗粒状散布于条带之间,石英在有机质条带内部也有分布(图 5a,b-②),长石含量最高,石英(颗粒几微米到 20 μm 左右)次之,方解石较低;中部以条带状有机质,粘土矿物和巨厚(可达 100 μm)条带方解石沉积,长石分布于有机质-粘土矿物-有机质条带之间,石英除了在有机质条带内散布外,在巨厚方解石条带中也有发育,但一般粒径较小(<5 μm);下部有机质、粘土矿物呈细丝条带状分布,长石、石英、方解石分散于条带之间。此外,下部与上部的明显区别是下部粘土矿物含量较低,长石和石英含量较高。下部还存在一条明显的磷灰石(图 5a,b-⑤),沉积岩中的磷灰石主要是外生磷灰石,由生物沉积或生物化学沉积形成。条带状有机质往往与藻类的勃发有关,粗条带(纹层状)方解石脉主要是页岩在晚成岩期随有机质热演化经溶解和再沉淀作用的产物^[14]。

4.1.2 页岩储集空间描述

本文采用 Locks 的分类方案,将泥页岩孔隙分为

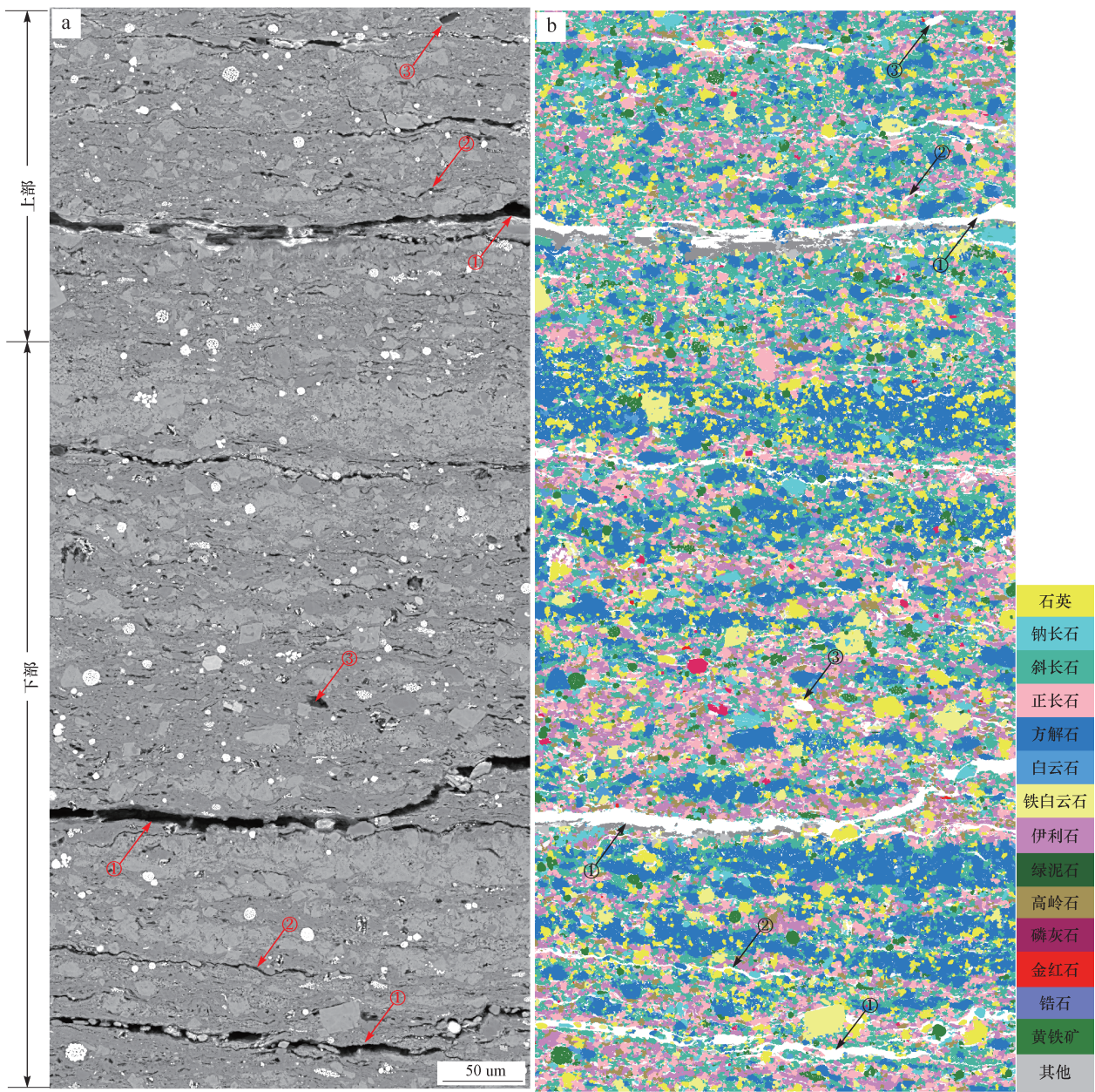


图 4 济阳坳陷 Es^{3L} 纹层状页岩氩离子抛光大面积视域扫描结果
Fig. 4 Large-area visual field splicing scanning electron microscope (SEM) images of Ar-ion milled samples from the laminated shale in Es^{3L} formation, Jiyang Depression
a. 垂直层理的场发射扫描背散射电子成像图; b. 同视域能谱矿物分布图及含量分析结果;
①微裂缝; ②条带状有机质; ③分散颗粒状有机质

粒间孔隙 (interP)、粒内孔隙 (intraP) 和有机孔^[15]。粒间孔是分布在颗粒及晶体之间的孔隙, 由于其相互连通的可能性更高而易于成为有效孔隙网络; 粒内孔是位于颗粒内的孔隙, 如矿物内部溶蚀孔, 连通性一般较差; 有机孔是有机质内部或有机质边缘发育的一种孔隙, 由于有机质呈条带状分布或发生过生排烃作用, 这类孔隙往往也是连通孔隙网络的一个部分。也有学者从储集空间成因进行分类, 将储集空间类型分为无机成因孔 (矿物粒间孔、原生晶间孔、成岩晶间孔与溶蚀孔

等)、有机成因孔和构造缝^[16-17]。研究样品中发育大量粒间孔隙, 包括碎屑矿物颗粒间孔 (图 6a) 和粘土矿物层间孔 (图 6b); 同时发育较多的粒内孔隙, 包括方解石溶蚀孔 (图 6c)、长石溶蚀孔 (图 6c)、方解石晶间孔 (图 6d)、磷灰石晶间孔 (图 6e) 和黄铁矿晶间孔 (图 6f)。样品中还发育微纳米尺度微裂隙/微裂缝 (图 6g, h), 主要是层理缝和成岩收缩缝。此外, Jiu 等^[18] 通过大量岩心观察还发现沙河街组页岩中存在构造缝和超压缝。在低孔、低渗富有机质泥页岩中, 当其发育有足够

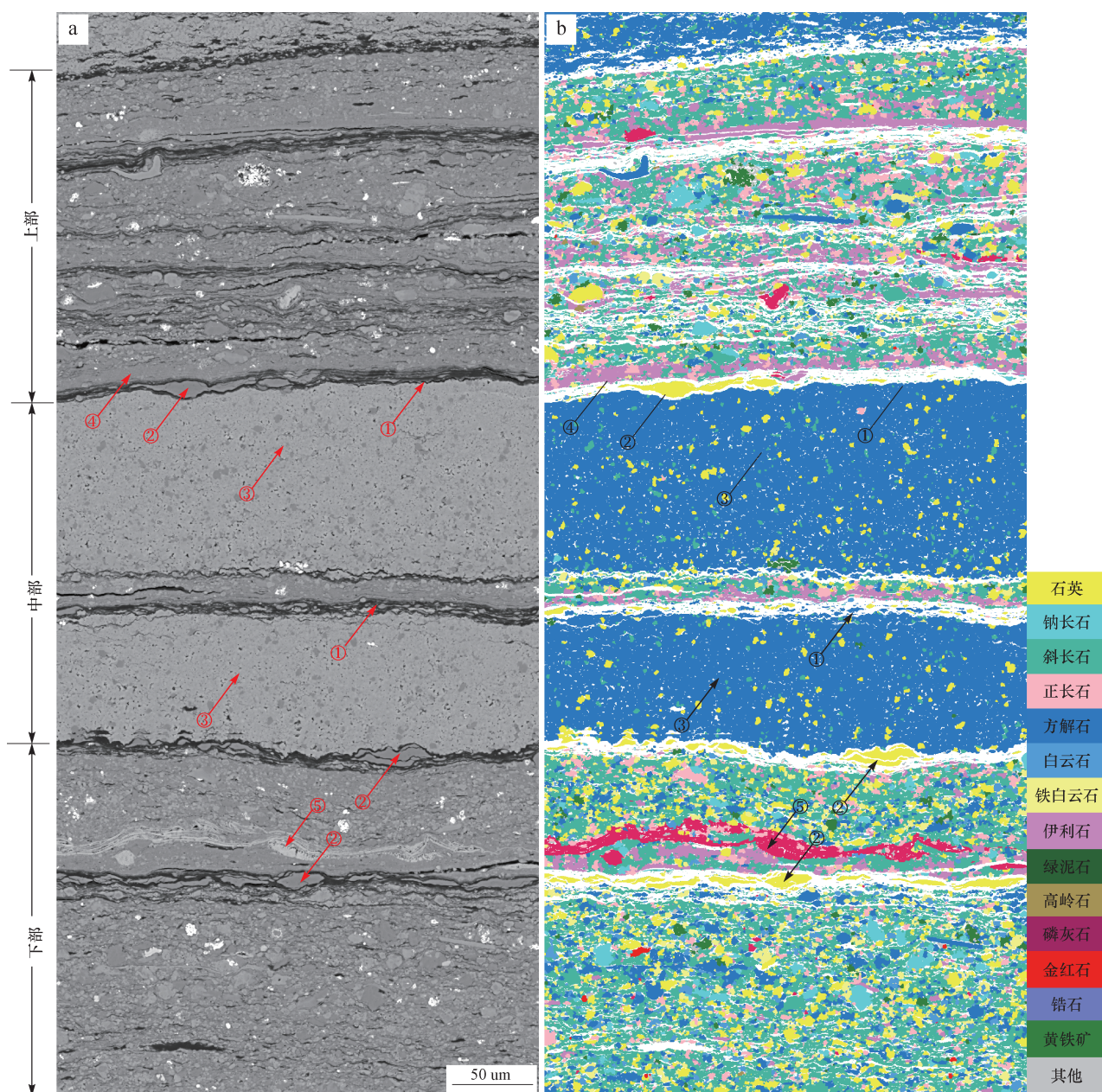


图5 济阳坳陷 Es^{4U} 纹层状页岩氩离子抛光大面积视域扫描结果

Fig. 5 Large-area visual field splicing scanning electron microscope (SEM) image of Ar-ion milled samples from the laminated shale in Es^{4U} formation, Jiyang Depression

a. 垂直层理的场发射扫描背散射电子成像图; b. 同视域能谱矿物分布图及含量分析结果

①纹层状有机质条带; ②分散于有机质条带内部石英颗粒; ③碳酸盐条带; ④粘土矿物条带; ⑤磷灰石

的天然裂缝或者岩石内的微裂缝时,经压裂改造后能产生大量裂缝系统,泥页岩完全可以成为有效的油气储集体。因此,天然裂缝系统发育程度不仅会直接影响泥页岩油气藏的开采效益,还决定了泥页岩油气藏品质和产量高低。

研究样品处于生油阶段,且其中发育大量纳米尺度的有机孔隙,主要发育在:受矿物颗粒保护作用较好的粒间孔有机质中(图 7a)、与粘土矿物共生的有机质中(图 7b)、黄铁矿晶间孔有机质中(图 7c)、磷灰石纳

米尺度孔隙中发育的有机质中(图 7d)、微裂缝有机质中(图 7e)。值得说明的是同一视域中有的微裂缝有机质中发育孔隙(图 7e 上部),有的微裂缝有机质中不发育孔隙(图 7e 下部)。统计发现样品中有机质孔主要发育在沥青中,在微裂缝、粒间孔、粘土矿物层间孔、磷灰石晶间孔、黄铁矿晶间孔与方解石晶间孔(在方解石条带边缘与有机质接触的地方)中发育沥青时往往伴随发育较多的有机孔,可能是这些孔隙的连通性较好,部分油气(尤其是轻质部分)流出后使得残余

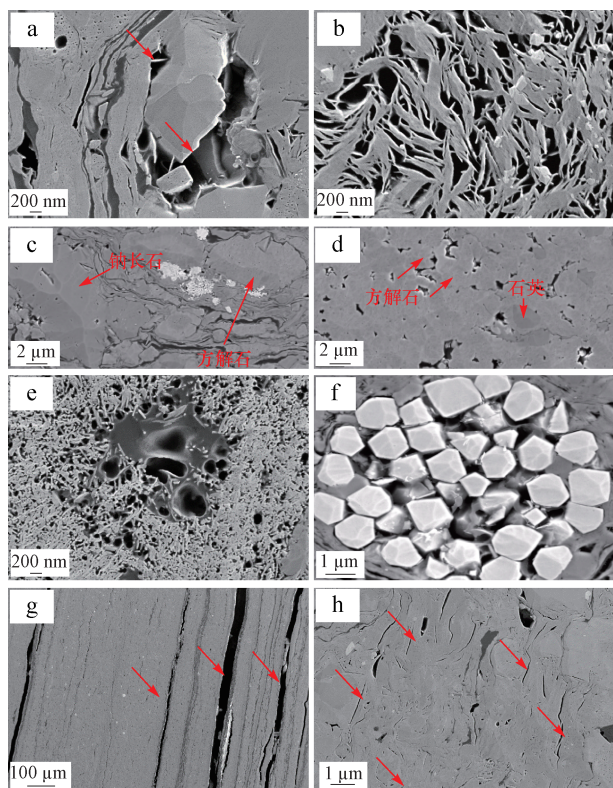


图6 济阳坳陷沙河街组纹层状页岩中无机孔隙和微裂缝发育特征

Fig. 6 Inorganic pore and micro-fracture features in the samples studied, Jiyang Depression.

a. 包括碎屑矿物颗粒间孔; b. 粘土矿物晶间孔; c. 方解石溶蚀孔和长石溶蚀孔; d. 方解石晶间孔; e. 磷灰石晶间孔; f. 黄铁矿晶间孔; g, h. 微米尺度微裂隙/微裂缝 b 和 f 为王 78 井 $Es^{3下}$ 样品, 其余为王 127 井 $Es^{4上}$ 样品

沥青中发育有机孔。方解石与长石溶蚀孔隙中则不发育有机质孔, 与其孔隙通性差, 生成的油气难以进去而沥青不发育有关。

一般认为有机孔的成因为生烃过程中发生排烃后有机质/沥青中残留的孔, 在有机质高过成熟阶段比较发育。但对在生油阶段的页岩中是否发育还存在争议, 如 Curtis 等^[19]认为生油阶段不发育有机孔, 即使由于干酪根生油产生了有机孔, 由于颗粒支撑作用较差, 后期埋深过程中溶蚀和压实作用会使得有机孔塌陷^[20]。然而 Reed 等人^[21]则在处于生油阶段的 Barnett 页岩中观测到了纳米有机孔, 并且认为是干酪根有机孔而非热解沥青中的有机孔。通过本文样品的观察后认为, 生油阶段页岩中有机孔的发育除了与颗粒支撑保护作用有关外, 还与孔隙的连通性有关, 连通性好的孔隙会使油气流出从而残余有机孔 (如图 7d 中有机孔很有可能是部分油气流出/逸出后所残留的)。值得说明的是有机孔与显微组分 (壳质组、镜质组、惰质组和沥青质) 有关, 如丝质体本身就发育原生孔隙。

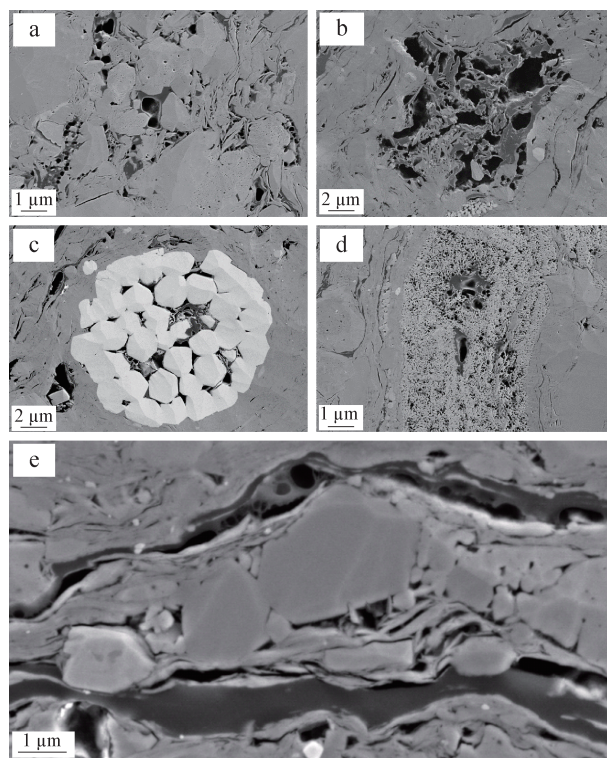


图7 济阳坳陷沙河街组纹层状页岩中有机孔发育特征

Fig. 7 Features of organic pores in the samples studied, Jiyang Depression

a. 发育在受矿物颗粒保护作用较好的粒间孔有机质中的有机孔; b. 与粘土矿物共生的有机质中的有机孔; c. 黄铁矿晶间孔有机质中的有机孔; d. 磷灰石纳米尺度孔隙中发育的有机质 (油膜) 中的有机孔; e. 微裂缝有机质 (运移通道中的残留油) 中的有机孔 b 和 c 为王 78 井 $Es^{3下}$ 样品, 其余为王 127 井 $Es^{4上}$ 样品

4.2 纹层状页岩孔隙定量表征

4.2.1 低温 N_2 气体吸附

低温氮气吸附实验结果显示沙河街组页岩属于 IV 型吸附, 特征是 N_2 脱附曲线与吸附曲线不完全重合, 存在明显的滞后环, 一般在相对压力 0.45 处重合 (图 8a)。滞后环的形成主要是介孔 (2 ~ 50 nm) 的毛细管凝聚现象导致, 同时滞后环类型反映了介孔的形态, 本文中的滞后环更倾向于 H2 型, 反映的是具有“墨水瓶”形态的孔隙, 同时也兼具 H3 型滞后环特征, 即具有平板状狭缝孔 (图 6 也可以反映出上述两种形态的孔隙)。

与未洗油样品相比, 洗油后的页岩吸附氮气体积明显增加, 滞后环也变大 (图 8a)。两样品洗油后孔隙累积体积均增加, $Es^{3下}$ 样品孔隙体积增加 $0.00581 \text{ cm}^3/\text{g}$, $Es^{4上}$ 样品孔隙体积增加 $0.00723 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表明洗油可以释放出部分纳米级孔隙, 所释放/增加的孔隙原先可能

被油/沥青所占据,孔隙增加量约是未洗油样品的一倍(图8b),说明大约一半孔隙里面含油或这些微小孔隙并非饱含油。洗油前 Es^{4+} 样品较大尺寸的孔隙体积小于 Es^{3+} 样品,随着孔隙尺寸变小,两样品的累积孔隙体积基本相当;洗油后初期也表现出上述特征,但在孔隙尺寸小于 3.5 nm 后, Es^{4+} 样品孔隙累积体积超过 Es^{3+} 样品(图8b),说明该样品微小孔含油量要高于 Es^{3+} 样品中相应尺寸孔隙中的含油量。

随着孔隙尺寸变小,洗油前后样品中孔隙数量逐渐增加,大部分孔隙宽度小于 10 nm,洗油后小于 10 nm 的孔隙数量明显增加(图8c),但孔隙的体积却逐渐减小(图8d, Es^{4+} 在较小尺度时孔隙体积有所增加),因此,页岩孔隙体积主要是由为数不多的大孔隙贡献。洗油和未洗油样品的孔径分布曲线大致平行(图8d),但 Es^{4+} 样品孔隙增加数目和体积增加量略多/高于 Es^{3+} 样品,尤其是较小孔隙部分。从样品热解参数 S_1 (残留烃)来看,两样品的残留烃量相当,低温氮气吸附实验结果表明 Es^{4+} 样品中小孔隙(< 100 nm)的含油量略微高于 Es^{3+} 样品(洗油后释放空间的对比结果)。

4.2.2 高压压汞

图9给出了洗油前后页岩样品的进汞/退汞体积

以及依据大面积视域拼接 SEM 图像获取的孔隙/微裂缝面孔率。值得注意的是压力较低阶段洗油后页岩进汞量均没有未洗油样品的进汞量大,与预期不符(图9a,c)。未洗油样进汞量超过洗油样进汞量这一现象主要是发生在低压(压力约小于 100 psi,对应孔隙直径为 0 ~ 10 μm),而页岩的储集空间一般较小,进汞突破压力普遍较高,据此可以推测低压阶段的进汞很可能是样品表面的不平整造成(末端效应),或者一些尺度很大的微裂缝/层理缝所致。根据 SEM 图像提取的孔隙/裂缝统计结果来看(图4,图5,图9e),发育的孔隙尺度一般小于 1 μm ,裂缝主要在 500 nm 至十几微米,其中 Es^{4+} 页岩裂缝宽度不超过 5 μm , Es^{3+} 页岩中裂缝发育,尺度略微较大(不超过 15 μm)。因此,将压汞数据得出的孔径分布曲线以 5 μm (Es^{4+} 页岩)和 15 μm (Es^{3+} 页岩)进行截断,大于 15 μm 和 5 μm 范围的进汞属于人为/实验因素造成的结果,对于研究页岩孔隙并无意义。

文中尝试将低温 N_2 (< 100 nm)、高压压汞(100 nm ~ 20 μm)实验获得的孔径分布进行拼接,同时对比 SEM 图像提取的面孔率。在这两种测试实验得到的孔径分布拼接方面一直备受关注,可以采用两者的交点作为分割点,也可根据变化趋势判断,但目前

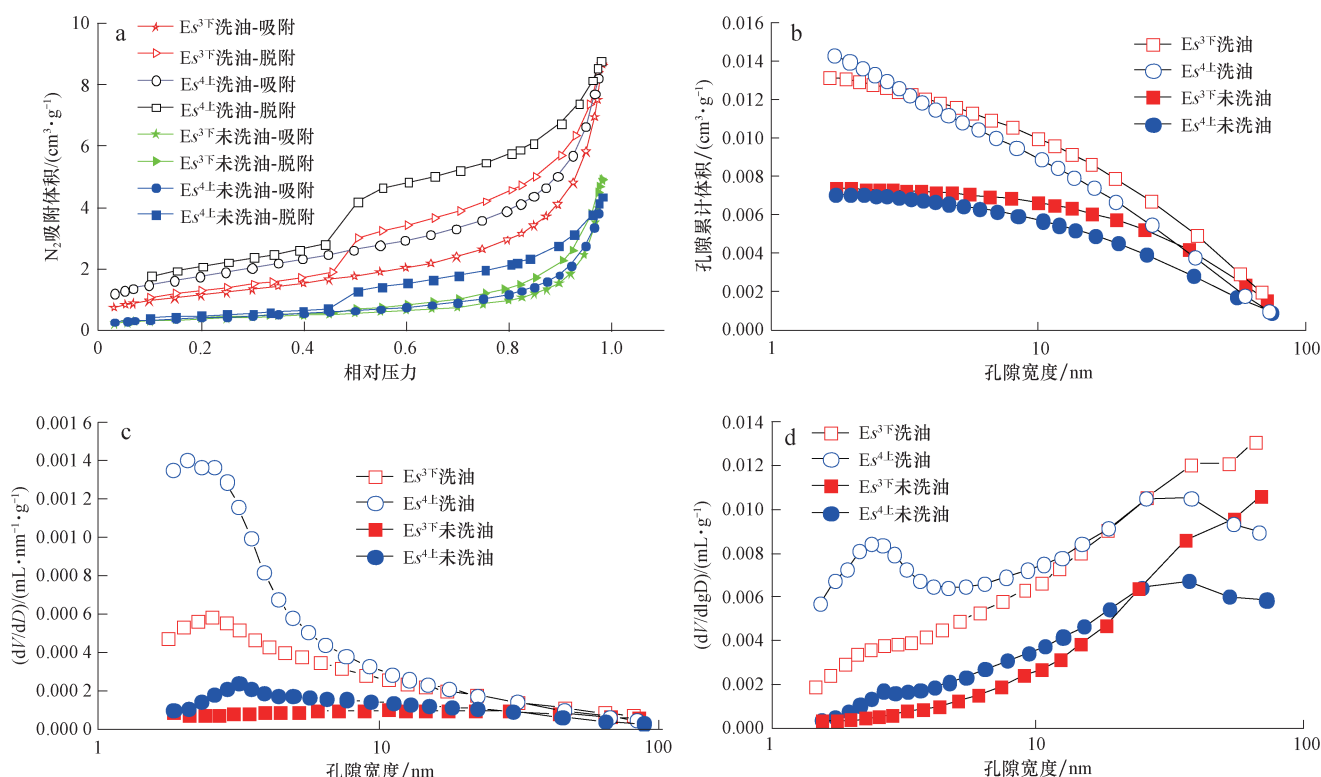


图8 济阳坳陷沙河街组页岩低温 N_2 气体吸附实验结果

Fig. 8 Low temperature N_2 adsorption experimental results of the Shahejie Shale, Jiyang Depression

a. 气体吸附-脱附曲线; b. 气体吸附体积; c, d. 孔径分布

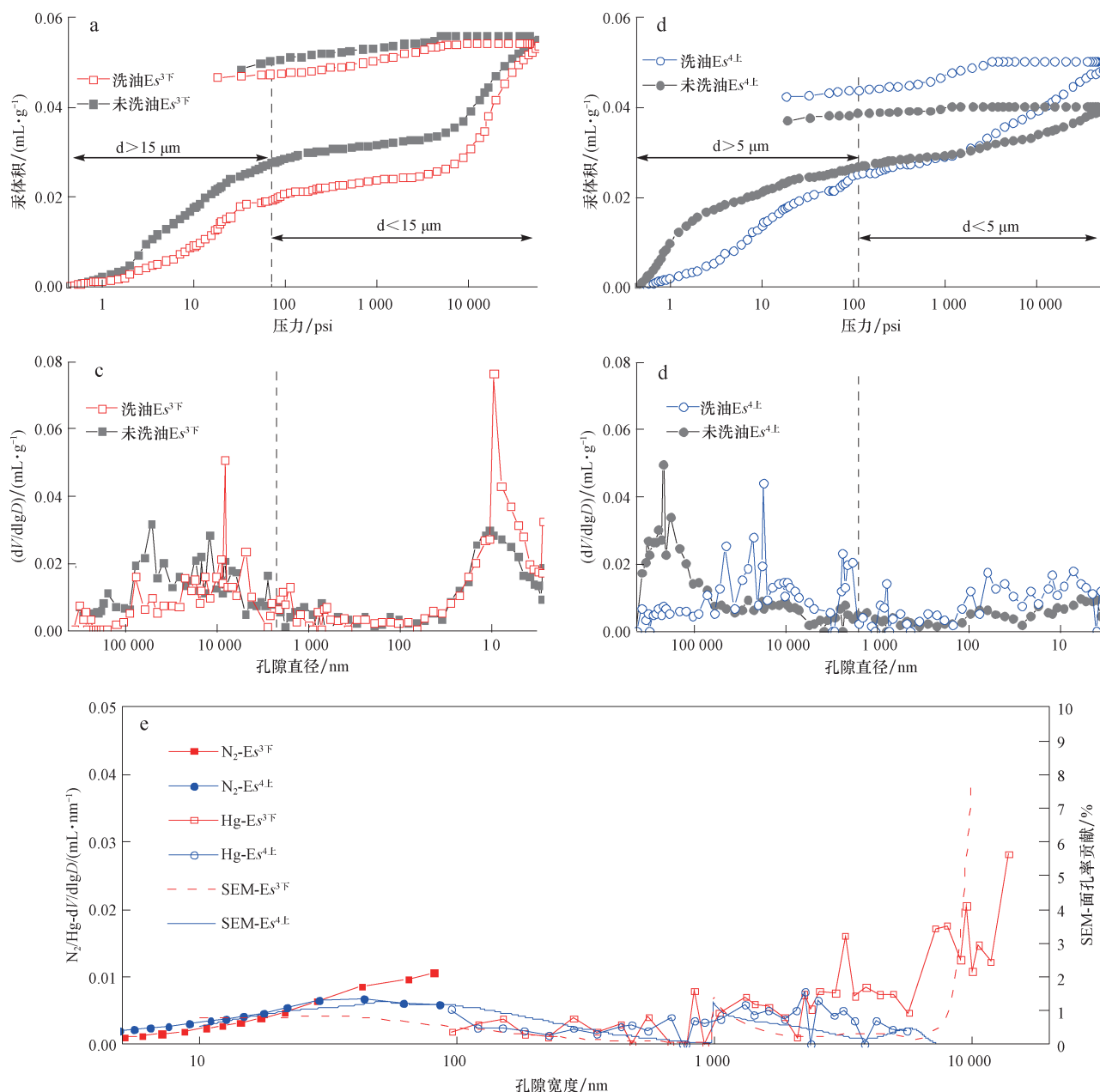


图9 济阳坳陷沙河街组页岩进汞、退汞曲线及计算的孔径分布与分形特征

Fig. 9 Mercury injection and withdraw capillary pressure curves and calculated pore size distribution and fractal characteristic of lacustrine shale in the Shahejie shales (Es^{3L}), Jiyang Depresison

尚无严格统一的或者普遍接受的方法。本项研究中保留了低温 N_2 实验结果 ($<100\text{ nm}$), 对于其无法探测的大孔部分采用了高压压汞的数据。尽管 SEM 图像提取的孔隙面孔率包含了部分未连通孔隙, 低温 N_2 吸附和压汞实验反映连通孔隙, 三者之间仍然表现出较好的一致性 (图 9e), 从而相互印证了实验结果的可靠性。与普通场发射 SEM 相比, 采用本文的大面积视域拼接 SEM 图像进行孔隙的大小统计一方面可以涵盖 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙尺度, 还可避免普通场发射 SEM 拍照过程中人为选择视域而使得统

计结果偏大 (常常选择孔隙发育的区域拍照), 如张琴等 (2016) 通过对 48 块沾化凹陷沙河街组页岩常规氙离子抛光扫描电镜观察后认为孔隙孔径主要集中于 $250 \sim 2\,500\text{ nm}$ [22]。从图 9b—e 中还可以看出, 页岩样品的储集空间构成主要以小于 300 nm 以内的孔隙和大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的微裂缝为主, 与刘毅等 (2017) 对沾化凹陷沙三段泥页岩孔隙特征分布相似 (文献 23 图 5); Es^{3L} 页岩在尺寸 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右存在较大储集空间是由于个别宽度较大的微裂缝所致 (图 9e, 图 4①)。

对于 Es^{3F} 页岩,从小于 $15\ \mu\text{m}$ 范围的进汞曲线上可以看出,初期洗油和未洗油样品进汞没有明显区别,只有在较高压力时,洗油后样品表现出较多的进汞量,表明未洗油样品中含油较少,且主要是小孔中含油,这一结果与低温 N_2 吸附数据揭示的结果一致(图 8b);而对于 Es^{4L} 页岩,小于 $5\ \mu\text{m}$ 范围时,微裂缝和小孔隙中洗油后样品进汞量普遍高于未洗油样品进汞量(图 9d),说明页岩油赋存孔径范围较大,考虑孔隙尺寸越大页岩油可动性越强, Es^{4L} 页岩油可动性要好于 Es^{3F} 页岩油。

对比图 8d 和图 9b-d 可以发现,当孔隙宽度小于 $100\ \text{nm}$ 时两种实验下得到的孔径分布变化趋势不一致,表现为:随孔隙宽度逐渐变小,低温 N_2 吸附实验获得的孔隙体积增量($dV/d\lg D$)逐渐降低,而高压压汞实验获得的 Es^{3F} 页岩孔隙体积增量先增加后降低(Es^{4L} 页岩孔隙体积变化不大)。在数值上,高压压汞实验获得的孔隙体积变化量要高于低温 N_2 吸附实验获得的孔隙体积变化量,比如洗油前后 Es^{3F} 样品该区间进汞增量为 $0.006\ 7\ \text{mL/g}$,高于低温氮气检测的增量($0.005\ 81\ \text{cm}^3/\text{g}$);洗油前后 Es^{4L} 样品该区间进汞增量为 $0.009\ 3\ \text{mL/g}$,高于低温氮气检测的增量($0.007\ 23\ \text{cm}^3/\text{g}$)(不考虑本次高压压汞检测孔隙直径/宽度下限为 $3.2\ \text{nm}$,低温氮吸附实验探测下限 $1.8\ \text{nm}$ 的因素)。原因可能是:①这些微小孔隙应该主要是与有机质和粘土矿物有关的孔隙,很高的注入压力使得有机质发生收缩,进而检测的孔隙体积偏大;②小喉大孔结构,即小于 $100\ \text{nm}$ 的喉道连通较大的孔隙,使得小于 $100\ \text{nm}$ 的孔隙体积检测结果偏大。

因此,分析黏土矿物含量与有机质含量高的页岩中孔径特征时采用低温 N_2 吸附实验比高压压汞实验更为可靠。

4.2.3 低压 CO_2 气体吸附

低压 CO_2 气体吸附实验可用于探测微孔(小于 $2\ \text{nm}$)体积及孔径分布。可以看出,沙三下亚段页岩微孔体积稍微较大,吸附 CO_2 量也较多(图 10a),可能与其 TOC 相对较高和成熟度较高、有机质孔相对发育有关。两样品的微孔孔径分布十分相似,均分布于 $0.3\sim 1.0\ \text{nm}$,其中孔径介于 $0.45\sim 0.7\ \text{nm}$ 的微孔隙较多(图 10b)。从图 6d 可以推测,洗油也会使微孔中赋存的油释放,前期对辽河坳陷沙河街组页岩抽提前后低压 CO_2 吸附实验已可证实油在微孔中的存在^[24],同时基于分子动力学的模拟结果也说明了油在微孔中的赋存^[25],然而存在于微孔中的烷烃分子发生流动需要的启动压力巨大($10^{15}\ \text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$)^[26]。但鉴于页岩微孔体积非常小,油分子又远大于气体分子,在微孔中存在的极少量油对页岩油勘探和开发并无实际意义,本文并未对比洗油前后样品的微孔变化特征。

图 11 给出了洗油前后不同尺度范围内页岩孔隙体积和释放出的体积(页岩油所占据),可以看出:①如预期,洗油后两个样品中不同级别的孔隙体积均较洗油前有所增加;②两页岩样品洗油前后及页岩油所占体积均以大于 $1\ \mu\text{m}$ 的孔隙和 $2\sim 100\ \text{nm}$ 的孔隙为主, $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 孔隙中含油较少;③ Es^{3F} 样品中页岩油富集在小于 $100\ \text{nm}$ 孔隙中的比例为 75% ; Es^{4L} 样品中页岩油富集在孔隙小于 $100\ \text{nm}$ 的比例为 63% 。

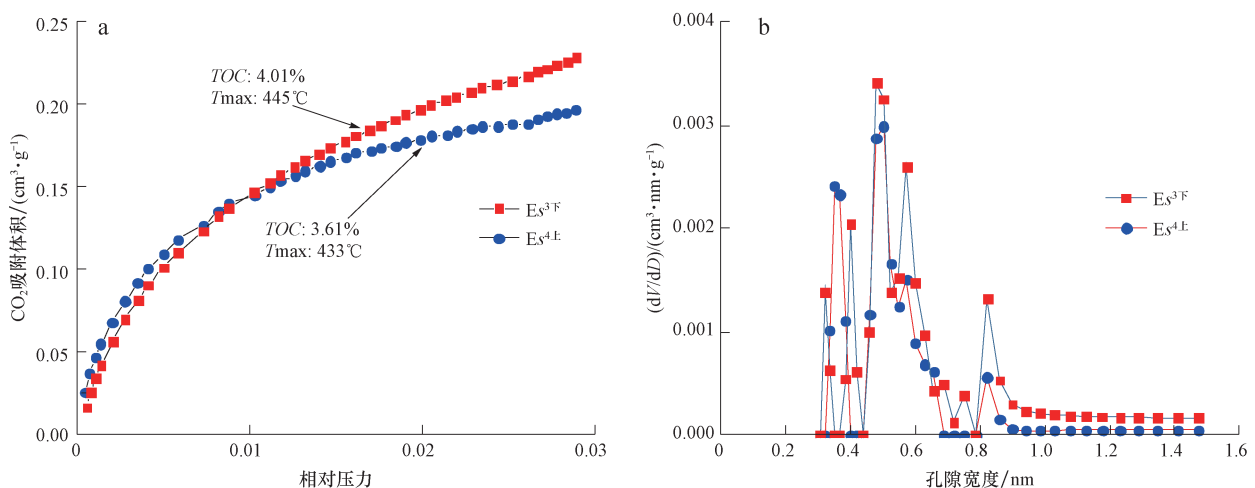


图 10 济阳坳陷沙河街组页岩 CO_2 低温吸附曲线(a)及孔径分布特征(b)

Fig. 10 Low temperature CO_2 gas adsorption curve(a) and pore size distribution characteristics(b)

of lacustrine shale in the Shahejie shales, Jiyang Depression

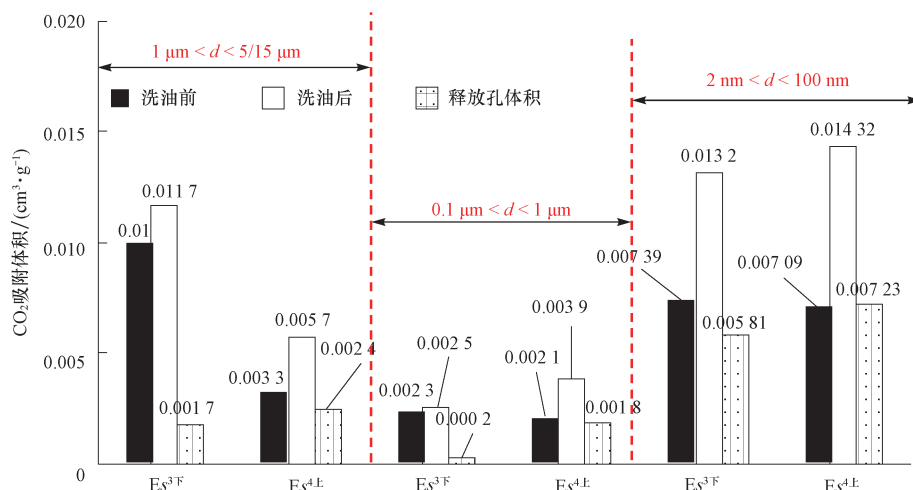


图 11 济阳坳陷沙河街组页岩洗油前后页岩中不同尺度的孔隙体积

Fig. 11 Volumes of pores with different sizes before and after cleaning of cores sampled from shales in the Shahejie Formation, Jiyang Depression

5 结论

1) 沙河街组纹层状页岩有机质以条带状分布为主、部分颗粒状分布;方解石有条带状和分散状两种形式;粘土矿物可呈条带状分布,或与石英、长石等混合沉积;石英颗粒多散布于有机质和粘土矿物条带之间,在有机质和方解石条带内部亦有少量发育。

2) 沙河街组纹层状页岩发育的孔隙主要有粒间孔隙(包括碎屑矿物颗粒间孔和粘土矿物层间孔)、粒内孔(方解石溶蚀孔、长石溶蚀孔、方解石晶间孔、磷灰石晶间孔、霉球状黄铁矿晶间孔)、微纳米尺度微裂隙/微裂缝(主要是层理缝和成岩收缩缝)。有机质孔主要发育在沥青中,在微裂缝、粒间孔、粘土矿物层间孔、磷灰石晶间孔、黄铁矿晶间孔、方解石晶间孔中发育沥青时往往伴随发育较多的有机孔,可能是部分油气(尤其是轻质部分)流出/逃逸后使得残余沥青中发育有机孔。方解石与长石溶蚀孔隙中则不发于有机质孔,与其孔隙通性差,生成的油气难以进去而沥青不发育有关。

3) 沙河街组纹层状页岩连通储集空间以纳米级孔隙(小于 300 nm)和微米尺度的微裂缝(0.5 ~ 100 μm)构成,页岩油主要富集在 < 100 nm 的孔隙和 > 1 μm 尺度的微裂缝中。采用低温 N₂ 吸附(反映小于 100 nm 的孔隙)、高压压汞(反映 100 nm 至十几 μm 的孔隙)和大面积视域拼接 SEM 扫描可以有效全尺度反映湖相页岩富集空间大小。

参 考 文 献

- [1] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale [J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848–861.
- [2] Bernard S, Horsfield B, Schulz H, et al. Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany) [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31(1): 70–89.
- [3] Heath J E, Dewers T A, McPherson B J O L, et al. Pore networks in continental and marine mudstones: Characteristics and controls on sealing behavior [J]. Geosphere, 2011, 7(2): 429–454.
- [4] Mastalerz M, He L, Melnichenko Y B, et al. Porosity of coal and shale: insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 5109–5120.
- [5] Zhang P, Lu S, Li J, et al. Comparisons of SEM, low-field NMR, and Mercury Intrusion Capillary Pressure in characterization of the pore size distribution of lacustrine shale: A Case Study on the Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(9): 9232–9239.
- [6] 宋国奇, 徐兴友, 李政, 等. 济阳坳陷古近系陆相页岩油产量的影响因素 [J]. 石油与天然气地质, 2015(3): 463–471.
Song Guoqi, Xu Xingyou, Li Zheng, et al. Factors controlling oil production from Paleogene shale in Jiyang depression [J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(3): 463–4471.
- [7] 李政, 王秀红, 朱日房, 等. 济阳坳陷沙三下亚段和沙四上亚段页岩油地球化学评价 [J]. 新疆石油地质, 2015(05): 510–514.
Li Zheng, Wang Xiuhong, Zhu Rifang, et al. Geochemical evaluation of shale oil in lower Es³ and upper Es⁴ in Jiyang depression [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2015(05): 510–514.
- [8] Wang M, Wilkins R W T, Song G, et al. Geochemical and geological

- characteristics of the Es3L lacustrine shale in the Bonan sag, Bohai Bay Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 138:16–29.
- [9] 林畅松,郑和荣,任建业,等. 渤海湾盆地东营、沾化凹陷早第三纪同沉积断裂作用对沉积充填的控制[J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 2003(11):1025–1036.
- Lin Changsong, Zheng Herong, Ren Jianye, et al. Control of sedimentary filling of the Early Tertiary sedimentary faults in the Dongying and Zhanhua sag of the Bohai Bay Basin [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2003(11):1025–1036.
- [10] 黄振凯,陈建平,王义军,等. 利用气体吸附法和压汞法研究烃源岩孔隙分布特征——以松辽盆地白垩系青山口组一段为例[J]. *地质论评*, 2013(03):587–595.
- Huang Zhenkai, Chen Jianping, Wang Yijun, et al. Pore distribution of source rocks as revealed by gas adsorption and mercury injection methods: a case study on the first Member of the Cretaceous Qingshankou Formation in the Songliao Basin [J]. *Geological Review*, 2013(03):587–595.
- [11] Wang M, Tian S, Chen G, et al. Correction method of light hydrocarbons losing and heavy hydrocarbon handling for residual hydrocarbon (S_1) from shale [J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2014, 88(6):1792–1797.
- [12] Mbu K, Prasad M. Mineralogy and its contribution to anisotropy and kerogen stiffness variations with maturity in the Bakken Shales [C] // SEG Denver 2010 Annual Meeting, 2612–2616.
- [13] Chermak J A, Schreiber M E. Mineralogy and trace element geochemistry of gas shales in the United States: Environmental implications [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 126:32–44.
- [14] 王冠民,任拥军,钟建华,等. 济阳坳陷古近系黑色页岩中纹层状方解石脉的成因探讨[J]. *地质学报*, 2005(06):834–838.
- Wang Guanmin, Ren Yongjun, Zhong Jianhua, et al. Genetic analysis on lamellar calcite veins in Paleogene black shale of the Jiyang Depression [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005(06):834–838.
- [15] 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 mudrock pores [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6):1071–1098.
- [16] 孙超,姚素平,李晋宁,等. 东营凹陷页岩油储层特征[J]. *地质论评*, 2016, 62(6):1499–1512.
- Sun Chao, Yao Suping, Li Jinning, et al. The characterization of shale oil reservoir in Dongying Sag [J]. *Geological Review*, 2016, 62(6):1499–1512.
- [17] 张顺,刘惠民,宋国奇,等. 东营凹陷页岩油储集空间成因及控制因素[J]. *石油学报*, 2016(12):1495–1507.
- Zhang Shun, Liu Huimin, Song Guoqi, et al. Genesis and control factors of shale oil reservoir space in Dongying sag [J]. *Acta Petroleologica Sinica*, 2016(12):1495–1507.
- [18] Jiu K, Ding W, Huang W, et al. Fractures of lacustrine shale reservoirs, the Zhanhua Depression in the Bohai Bay Basin, eastern China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48:113–123.
- [19] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103:26–31.
- [20] Fishman N S, Hackley P C, Lowers H A, et al. The nature of porosity in organic-rich mudstones of the Upper Jurassic Kimmeridge Clay Formation, North Sea, offshore United Kingdom [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103:V32–50.
- [21] Reed R M, Loucks R G, Ruppel S C. Comment on “Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin)” by Bernard et al. (2012) [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 127:111–113.
- [22] 张琴,朱筱敏,李晨溪,等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙河街组富有机质页岩孔隙分类及孔径定量表征[J]. *石油与天然气地质*, 2016(03):422–432.
- Zhang Qin, Zhu Xiaomin, Li Chenxi, et al. Classification and quantitative characterization of microscopic pores in organic-rich shale of the Shahejie Formation in the Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016(03):422–432.
- [23] 刘毅,陆正元,戚明辉,等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙河街组页岩油微观储集特征[J]. *石油实验地质*, 2017(02):180–185.
- Liu Yi, Lu Zhengyuan, Qi Minghui, et al. Microscopic characteristics of shale oil reservoirs in Shahejie Formation in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2017(02):180–185.
- [24] Chen G, Lu S, Zhang J, et al. Investigation of oil-bearing pore size distribution in Lacustrine Shale [J]. *Energy and Fuels*, 2017, submitted.
- [25] Wang S, Javadpour F, Feng Q. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale [J]. *Fuel*, 2016, 171:74–86.
- [26] Falk K, Coasne B, Pellenq R, et al. Subcontinuum mass transport of condensed hydrocarbons in nanoporous media [J]. *Nature Communications*, 2015:6–6949.

(编辑 董立)