

海相页岩气储层孔隙表征、分类及贡献

肖佃师¹,赵仁文¹,杨 潇²,房大志³,李 勃¹,孙星星¹

[1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,山东 青岛 266580; 2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院,陕西 西安 710075; 3. 中国石化华东油气分公司 南川页岩气项目部,重庆 408400]

摘要:以渝东南彭水地区五峰组-龙马溪组页岩气为例,开展低温二氧化碳吸附(LTCA)、氮气吸附(LTNA)、核磁共振(NMR)、压汞、扫描电镜以及氮测孔隙度等孔隙表征实验,全面刻画页岩孔隙结构,建立全孔径表征及分类方法,研究它们在页岩气赋存和渗流等方面的差异贡献。结果表明,氮测孔体积最大;其次为LTNA和NMR,两者分别在刻画较小孔(<10nm)和较大孔方面优势明显,联合二者可表征页岩全孔径分布。全孔径分布揭示页岩气孔隙分布范围宽,但70%孔体积集中在孔径小于25 nm。结合分形特征,以5,25和100 nm为界,将其划分为微孔、小孔、中孔和大孔。微孔、小孔和中孔主要受有机质含量和粘土矿物含量的影响;此外,中孔还受粒内溶蚀孔的影响,而大孔主要由粒间孔和粘土层间缝构成。微孔和小孔分别为页岩吸附气、游离气提供主要场所;小孔和中孔相互连接,为页岩气在基质中渗流提供通道。研究成果对页岩气储层分类、渗流机理认识等具有指导意义。

关键词:核磁共振;高压压汞;孔隙表征;孔隙分类;页岩气;五峰组;龙马溪组;四川盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Characterization, classification and contribution of marine shale gas reservoirs

Xiao Dianshi¹, Zhao Renwen¹, Yang Xiao², Fang Dazhi³, Li Bo¹, Kong Xingxing

[1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

2. Research Institute of Shaanxi Yangchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710075, China;

3. Nanchuan Shale Gas Project Department, East China Oil and Gas Company, SINOPEC, Chongqing 408400, China]

Abstract: The Wufeng-Longmaxi Formations shale gas in Pengshui area, southeastern Chongqing, was studied through several pore characterization experiments including low-temperature carbon adsorption (LTCA), low-temperature nitrogen adsorption (LTNA), nuclear magnetic resonance (NMR), high pressure mercury intrusion porosimetry (MIP), scanning electron microscopy (SEM), and Helium porosity measurement. The shale pore structure was comprehensively described, and the characterization and classification methods of full range of pore size were established to study their individual contributions to shale gas occurrence and migration. The results show that the pore volume by Helium porosity measurement is the largest, followed by LTNA and NMR. The latter two have obvious advantages in characterizing smaller (<10 nm) and larger pores, and thus the combination of LTNA and NMR can be applied to the characterization of full range pore size distribution of shale. The distribution reveals a wide range of shale gas pore distribution, but 70% of the pore volume is concentrated in pores less than 25 nm in diameter. Combined with fractal features, the pores can be divided into micropores, small pores, mesopores and large pores in diameter with a lower boundary of 5 nm, 25 nm and 100 nm. The pore throat size is mainly a result of organic matter and clay contents. The larger pores are composed of intergranular pores and inter-clay-layer fractures. The mesopores are also affected by intragranular dissolved pores. The micropores and small pores are the main sites where the shale adsorbed gas and free gas occur. The small pores and mesopores are inter-connected, providing channels for the shale gas to migrate in the matrix. The research results are significant as it may guide the classification of shale gas reservoirs and the understanding of infiltration mechanism.

Key words: nuclear magnetic resonance (NMR), high pressure mercury intrusion porosimetry (MIP), pore characterization, pore classification, shale gas, Wufeng Formation, Longmaxi Formation, Sichuan Basin

收稿日期:2018-12-20;修订日期:2019-08-01。

第一作者简介:肖佃师(1981—),男,博士、副教授,储层岩石物理评价。E-mail: xiaods1024@163.com。

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05061);国家自然科学基金项目(41602141);中央高校基本科研业务费专项资金项目(18CX02069A)。

涪陵页岩气田的成功开发^[1-2],揭示我国高-过成熟海相页岩气藏具备良好的勘探开发潜质。页岩气储层通常具有孔隙度低、孔喉结构复杂、气体赋存形式多样以及渗流能力差等特点^[3-4],准确刻画其微观孔隙结构(大小分布、连通性等),是进行页岩气储层表征及含气量评价的关键。

随着非常规油气勘探开发的深入,孔隙结构表征手段由定性观察向定量表征过渡,由单一手段到多方法联合发展^[4-5]。对于页岩气储层,常用实验方法包括低温氮气吸附(LTNA)、二氧化碳等温吸附(LTCA)、核磁共振(NMR)以及高压压汞(MIP)等,各种实验测量原理不同,在刻画页岩孔隙结构上均有缺陷^[5]。LTNA依据临界状态下氮气的毛细管凝聚估算孔径分布,会低估较大介孔和宏孔(>50 nm)的含量^[6],但能给出较准确的比表面积和微孔含量;在临界状态下CO₂能探测到更小孔隙,但测量过程中CO₂相对压力值最大仅为0.03,LTCA只能测量微孔及比表面积值;压汞属于侵入法,根据进汞量随压力的变化,计算孔喉分布,表征范围受最大进汞压力限制,尽管目前可达400 MPa(对应3 nm),但高压会破坏页岩孔隙结构^[6];低场核磁共振能够快速、无损测量孔隙中氢核的弛豫时间,进而全面揭示孔隙分布^[7],但需要进行合理标定。为此,针对页岩气储层,开展多种实验结果对比,建立有效的全孔径表征方法非常关键。

本文以我国川东南五峰组-龙马溪组海相页岩为靶区,开展多种孔隙结构表征实验对比,分析不同实验方法在刻画页岩孔隙结构上的优势,建立全孔径分布表征方法,并分析该方法在中低成熟度页岩的适用性;借助分形理论进行孔隙分区,进而揭示不同类型孔隙

的发育特征,及其对页岩气赋存与渗流能力的贡献。

1 样品特征

所选样品均来自四川盆地东南缘彭页1、隆页1井和焦页194-3井,三口井分别位于桑拓坪向斜、武隆向斜和平桥背斜,主要产气层均为五峰组-龙马溪组下段的富有机质页岩(厚度约25~30 m)^[8]。在五峰组-龙马溪组中共优选13块样品(以井号加序号命名),分别开展地化特征、矿物组成和气测孔隙度测试(表1)。样品有机碳含量(TOC)的变化范围为1.20%~6.46%,气测孔隙度范围为1.8%~6.3%,与TOC呈明显正相关,指示有机孔是页岩孔隙的重要组成部分。样品中长石、碳酸盐岩和黄铁矿等较少,以石英和粘土矿物为主,两者总含量多大于80%,呈现“此消彼涨”趋势,粘土矿物类型以伊蒙互层、伊利石和绿泥石为主;石英含量与TOC呈明显正相关,指示自生硅质在石英中占一定比例^[8]。

对样品开展微观孔隙表征实验,包括场发射扫描电镜、氦离子扫描电镜、低温氮气吸附、低温二氧化碳吸附、高压压汞和低场核磁共振。首先钻取规则柱样2块(长度分别为2.5 cm和1.5 cm),分别用于核磁共振和高压压汞测量。利用纽迈公司MicroMR23-060H-1型核磁共振分析仪,分别对烘干和饱和油状态下页岩进行核磁共振测试,采用相同测量参数:回波间隔 T_E 为0.1 ms,等待时间 T_W 为3 s和标准CPMG脉冲序列。在测量NMR之前,样品在110℃下真空烘干24 h,以脱去样品中粘土束缚水等,测量完干样的NMR后,样品被加压饱和和在正十二烷中,直至样品质量不再发生变化,得

表1 四川盆地彭水地区五峰组-龙马溪组页岩气样品基本信息

Table 1 The geological information of shale gas samples from the Wufeng-Longmaxi Formations in the Pengshui area, Sichuan Basin

样品	层位	深度/m	氮测孔隙度/%	TOC/%	矿物组成/%				核磁转换系数/ (nm·ms ⁻¹)
					石英	粘土矿物	碳酸盐岩	长石	
LY1-4	五峰组- 龙马溪组	2 832.3	6.40	5.63	70.90	15.70	5.40	4.40	7
LY1-5		2 830.9	6.30	6.46	61.80	21.80	4.60	7.50	8
LY1-9		2 824.4	5.60	5.04	58.60	21.80	8.70	6.50	7
LY1-16		2 811.6	4.30	4.01	46.60	30.10	5.80	12.80	10
LY-19		2 794.4	3.20	1.38	38.20	41.00	7.00	11.90	30
PY1-2		2 156.9	3.60	3.80	55.00	31.70	6.70	3.00	5.5
PY1-5		2 152.8	3.00	3.48	46.10	29.10	10.30	9.80	8
PY1-6		2 151.2	3.06	3.63	55.60	23.30	12.30	7.10	22
PY1-11		2 138.8	2.20	1.52	38.50	31.60	7.50	19.60	20
PY1-13		2 134.7	1.80	1.88	41.00	30.00	9.60	13.85	70
PY1-22		2 106.3	2.20	1.20	34.00	34.00	10.50	15.40	70
JY194-3-7		2 686.0	4.00	2.92	46.20	30.40	14.40	5.90	15
JY194-3-10		2 654.2	2.90	1.53	36.00	44.50	8.90	8.40	50

到饱和油页岩样品。利用 PoreMaster PM33-13 型压汞仪测量样品的进汞和退汞曲线,根据 Washburn 理论^[9],基于进汞曲线得到孔喉大小分布。剩余样品进行低温氮气吸附测试,样品被粉碎为 60~80 目,优选 5 g 碎样在 150 ℃ 下真空烘干 12 h,除去多余水分和杂质气体,通过 ASAP2460 比表面积测试仪在临界温度下测量氮气的吸附量和脱附量,基于 BET 模型^[10]和 DFT 模型分别得到比表面积和孔径分布;测定完氮气吸附实验后,优选部分样品在临界温度(0 ℃)下开展 CO₂ 等温吸附测试,基于 DA 模型和 NLDFT 模型计算微孔体积和孔径分布。

2 孔隙类型及实验结果对比

2.1 孔隙类型

基于扫描电镜(SEM)图像,将页岩孔隙划分为有机孔和无机孔两类,无机孔又识别出粘土孔、粒间孔、晶间孔和粒内溶蚀孔等。有机孔是页岩气储层最重要的孔隙类型,其伴随着干酪根的生烃过程而产生,形态多为近圆形或椭圆形(图 1a),局部可见狭长型孔(图 1b);He 离子 SEM 发现,有机孔孔径分布范围宽,从几个 nm 至 100 nm 均有发育(图 1a—c),较大有机孔通常发育蜂窝状或导管状(“大孔套小孔”)的连通网络,但随孔径变小,有机孔多孤立,连通性变差;较大有机孔

表面通常粗糙(图 1a),在表面上可形成大量类似微孔的储气空间,为页岩提供了一定的比表面积。

粘土孔是页岩储层另一类主要的储集类型,由大到小可分为粘土层间缝、晶间孔和粘土晶内孔三个尺度孔隙^[11];受强烈压实影响,粘土矿物趋于定向排列(图 1d),晶间孔和晶内孔变小,很难利用扫描电镜识别。粘土层间缝是粘土矿物聚合体之间的孔隙,多呈狭长缝状(图 1d),宽度多小于 100 nm,延伸长度可达 10 μm。粒间孔通常发育在石英、长石等矿物颗粒之间或颗粒与有机质的交接处,形状呈不规则多边形、狭长形等(图 1e),孔径多大于 100 nm,但数量少、分布零散;在碳酸盐岩矿物内因晶格缺陷局部发育晶间孔(图 1e, f),形状近多边形,孔径小于 100 nm。此外,局部可见碳酸盐岩颗粒被溶蚀而形成的粒内溶蚀孔(图 1f),形态近圆形、多呈孤立分布,与晶间孔区别明显。

2.2 低温气体吸附实验结果

根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)分类^[12],所有样品的低温氮气吸附曲线均属于 IV 型(图 2a):在较低相对压力(p/p_0 , p_0 为饱和蒸汽压)时具有一定吸附量(对应单分子层和多分子层吸附);中等 p/p_0 时吸附和脱附曲线间出现明显滞后环(对应介孔的毛细管凝聚);而当 P/P_0 接近于 1 时,吸附曲线仍

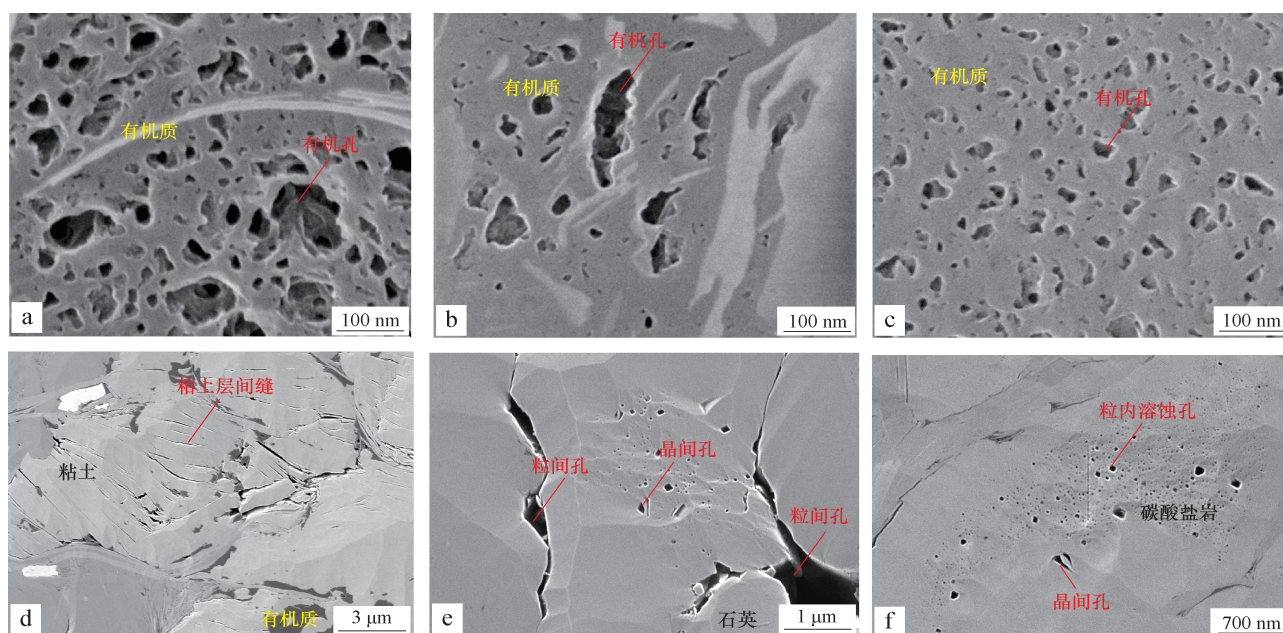


图1 四川盆地彭水地区龙马溪组页岩样品孔隙扫描电镜特征

Fig.1 The characterization of shale sample pores by SEM images from the Wufeng-Longmaxi Formations in the Pengshui area, Sichuan Basin

a. 蜂窝状有机孔, LY1-4; b. 狭长型有机孔, PY1-22; c. 孤立状有机孔, PY1-2; d. 粘土层间缝, JY194-3-10; e. 粒间孔及晶间孔, PY1-22; f. 粒内溶蚀孔及晶间孔, PY1-22

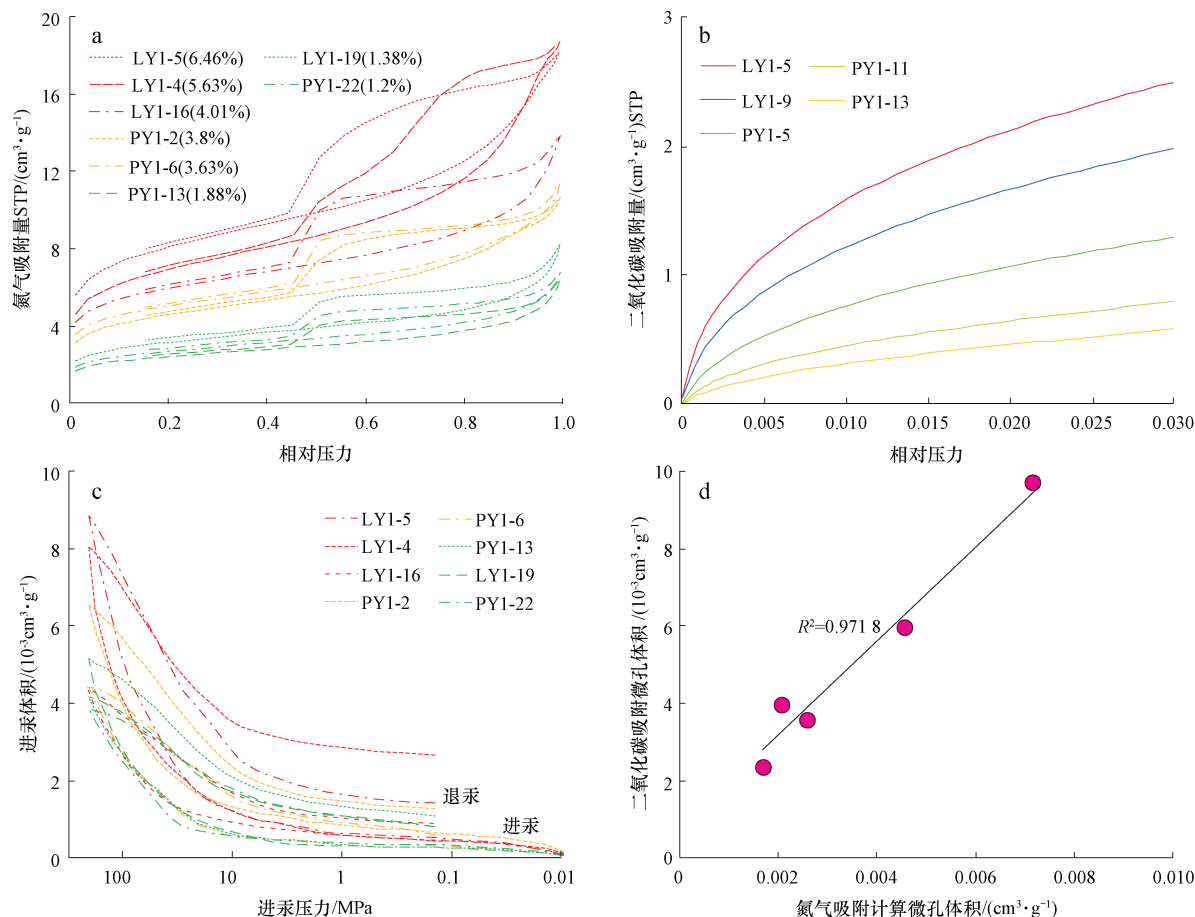


图2 四川盆地彭水地区典型样品的低温氮气吸附、二氧化碳吸附、高压压汞实验结果及微孔计算值对比

Fig. 2 The results of the LTNA, LTCA and high pressure MIP on the typical shale samples from the Pengshui area, Sichuan Basin, and comparison of calculated micropore volume of these samples

a. 低温氮气吸附实验结果; b. 低温二氧化碳吸附实验结果; c. 高压压汞实验结果; d. 低温氮气吸附和二氧化碳吸附计算微孔体积对比

未达到平直段(对应宏孔充填),说明页岩孔隙由微孔(<2 nm)、介孔($2\sim50$ nm)和宏孔(>50 nm)构成。 TOC 控制着吸附曲线形态,随 TOC 增加,初始和最大吸附量均明显增大、滞后回环幅度明显增加,回环形态也由 H3 型明显过渡为 H2 型(图 2a),意味着狭长型缝逐渐过渡为墨水瓶型孔^[13],这与低 TOC 样品具有较高粘土含量、粘土层间缝发育,而高 TOC 样品具有较低粘土含量、导管状有机孔发育等较为吻合。

二氧化碳低温吸附曲线均呈 I 型(图 2b),表明页岩气样品中均发育微孔;在最大相对压力时(0.03),测得二氧化碳最大吸附量变化范围为 $0.60\sim2.52$ cm^3/g ,与样品 TOC 值呈明显正相关,揭示有机质对样品中微孔发育起主要控制作用。

2.3 高压压汞实验结果

页岩样品具有相似的压汞曲线特征(图 2c),整体表现出驱替压力大、无平台段和退汞效率高。驱替压力值均大于 13.7 MPa(对应孔喉直径 100 nm),说明页岩

样品孔喉直径多小于 100 nm;进汞量与压力间呈线性增加,缺少明显平台段(即在较窄压力范围内进汞量快速增大),退汞效率均大于 70%,这些现象说明页岩储层中不发育如致密砂岩类似的“大孔-细喉型”孔隙结构^[6],主要以树形孔隙^[14]或孔喉比较小的导管状孔隙网络为主。随 TOC 增加,最大进汞量增大,退汞效率有所降低(图 2b),说明有机孔局部呈墨水瓶形,具有较低的退汞效率。

2.4 核磁共振实验结果

烘干样品中仍可检测到氢信号(背景信号)(图 3a),且信号强度与粘土矿物含量呈明显正相关(图 3b),而与 TOC 关系弱(图 3c),反映该信号主要对应粘土结合水,说明在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干样品很难完全除去粘土结合水,但温度过高会破坏页岩孔隙结构^[15]。为降低粘土结合水的影响,在饱和油状态弛豫信号中扣掉背景信号,重新反演即可得到饱和油状态下页岩 T_2 谱(图 4)。页岩样品 T_2 分布呈明显左峰,主峰位于短弛豫时间内(<10 ms),在较长弛豫时间(>10 ms)

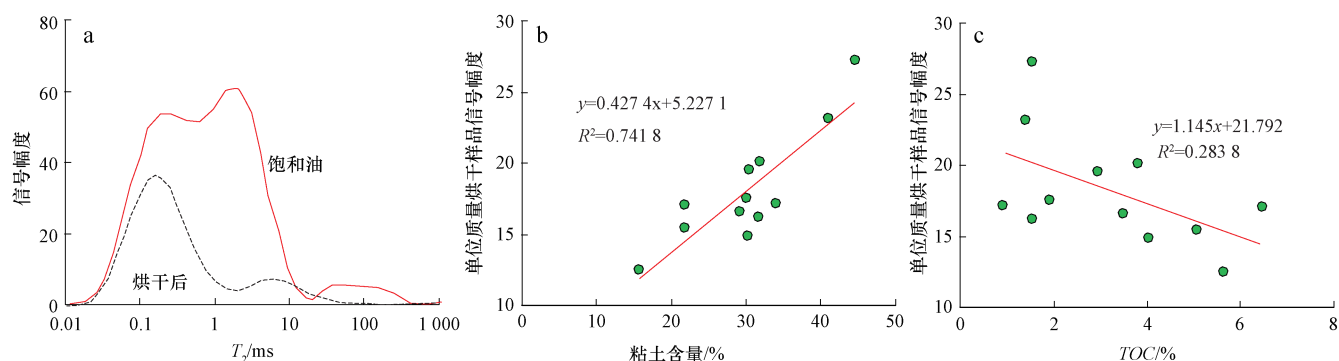
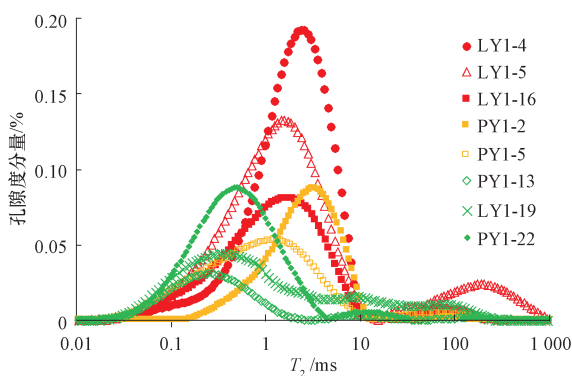


图3 四川盆地彭水地区烘干样品的核磁共振信号及其与粘土含量和 TOC 间关系

Fig. 3 The NMR signal of dried samples and its correlation with clay content and TOC in the Pengshui area, Sichuan Basin

a. 烘干和饱和油状态下核磁共振信号对比; b. 烘干样品核磁共振信号量与粘土含量间关系; c. 烘干样品核磁共振信号与 TOC 间关系

图4 四川盆地彭水地区页岩气样品核磁共振 T_2

分布对比 (去除烘干样品信号)

Fig. 4 The comparison of T_2 distribution of shale gas samples

from the Pengshui area, Sichuan Basin (the dried sample signal is removed)

内存在多个较弱的次峰,说明页岩孔隙分布范围宽 (0.01 ~ 500 ms),但主要以较小孔 (< 10 ms) 为主。

随 TOC 增加, T_2 谱主峰逐渐向较长弛豫时间偏移,且幅度也逐渐增加,说明高 TOC 页岩的核磁信号明显强于低 TOC 页岩,不同页岩 T_2 分布主峰对应弛豫时间的差距可达 10 倍。通过 SEM 可知,对于高和低 TOC 页岩 (如 PY1-2 和 PY1-22),两者孔径差异并不明显 (图 1b,c),高压压汞也揭示两者具有相似的孔喉分布区间 (图 2c), T_2 谱差异主要由页岩对氢核弛豫率的不同引起,随 TOC 降低,粘土含量增多,绿泥石等铁磁性矿物含量增多,导致页岩对氢核的弛豫率增加^[16]。因此,需要对 T_2 分布进行合理标定,才能有效反映孔径。

3 页岩全孔径表征及评价

3.1 不同实验表征结果对比

不同实验手段测得孔体积具有明显差异 (表 2),

以氦测孔体积值最高,其次为低温氮气吸附和核磁共振,压汞法测量值最小。氦气为惰性分子,在页岩中不发生吸附,且常温下能进入大部分相互连通孔隙,测量值最接近页岩的实际连通孔体积;低温氮气吸附测量值是氦测值的 55% ~ 91%,平均为 75%,将近 25% 的孔体积被低温氮气吸附低估。核磁共振测量值是氦测值的 54% ~ 85%,均值为 73%,接近 27% 孔体积无法被核磁共振探测到,一方面因为正十二烷分子直径大于氦气,进入较小孔隙时的难度比较大,另外粘土结合水的存在,会降低页岩的实际孔体积^[15]。相比而言,压汞法结果与氦测值差异最大,平均比值为 40%,将近 60% 的孔体积无法被汞探测,这主要受最大进汞压力 (200MPa) 的限制,汞无法进入直径小于 7.2nm 喉道及其沟通的孔隙中。低温二氧化碳吸附只能反映微孔体积,应用 DA 模型计算的微孔体积稍大于氮气吸附 (应用 DFT 模型) 计算微孔值 (图 2d),但两者分布范围基本一致,表明 LTNA 和 LTCA 均能有效刻画微孔,但相比之下,LTNA 还能刻画介孔分布 (图 5a,d),在全孔径表征中优势更明显。

图 5 为不同实验得到孔径分布的对比,其中核磁共振采用线性方式转换^[7],依据 T_2 谱与 LTNA 孔径分布间相关性,来确定转换系数 C (表 1)。根据各类实验表征结果的相对关系,将孔径划分为三个区间:区间 I 对应孔径基本小于 10 nm,LTNA 在表征该区间孔隙分布上优势明显;区间 II 基本小于 100nm,核磁共振的优势明显,随 TOC 增大、粘土含量降低 (由 PY1-22 至 LY1-5 样品),压汞孔喉分布逐渐偏离核磁共振,这因为压汞法测量的是连通孔喉分布,孔喉分布和孔隙分布的差异受孔喉比影响,孔喉比越大、两者差异越明显^[17],导管状有机孔的孔喉比要稍大,导致压汞孔喉分布与核磁共振孔隙分布的差异随 TOC 增加而变大;而随 TOC 降低,氮气吸附表征的孔隙分布会逐渐偏离

表 2 四川盆地彭水地区不同实验方法测量孔体积对比
Table 2 The comparison of measured pore volumes obtained by different experimental methods on the samples from the Pengshui area ,Sichuan Basin

样品	氮测体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	氮气吸附实验		压汞法		核磁共振法		全孔径表征结果	
		孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	占比/%	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	占比/%	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	占比/%	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	占比/%
LY1 - 4	0.025 1	0.022 9	91	0.008 1	32	0.019 9	79	0.026 3	105
LY1 - 5	0.024 7	0.020 3	82	0.008 9	36	0.020 0	81	0.026 3	106
LY1 - 9	0.022 0	0.015 4	70	0.007 0	32	0.015 1	69	0.020 8	95
LY1 - 16	0.016 9	0.012 6	75	0.004 4	26	0.011 7	70	0.016 4	97
LY - 19	0.012 5	0.006 8	55	0.004 2	33	0.008 7	69	0.010 6	84
PY1 - 2	0.014 1	0.011 1	79	0.005 8	41	0.011 0	78	0.013 7	97
PY1 - 5	0.011 8	0.010 1	86	0.003 9	33	0.008 7	74	0.011 4	97
PY1 - 6	0.011 8	0.010 5	89	0.004 4	38	0.010 0	85	0.013 6	116
PY1 - 11	0.008 6	0.006 0	70	0.004 3	50	0.006 6	77	0.008 8	102
PY1 - 13	0.007 1	0.004 6	65	0.005 2	73	0.003 8	54	0.006 2	88
PY1 - 22	0.008 6	0.005 9	69	0.003 9	45	0.005 6	65	0.008 5	98
JY194 - 3 - 7	0.015 7	0.011 2	72	0.006 3	40	0.012 3	78	0.016 1	102
JY194 - 3 - 10	0.011 4	0.008 2	72	0.005 0	44	0.007 5	66	0.011 7	103
平均值			75		40.2		73		99

注:骨架密度均采用 2.55 g/cm^3 。

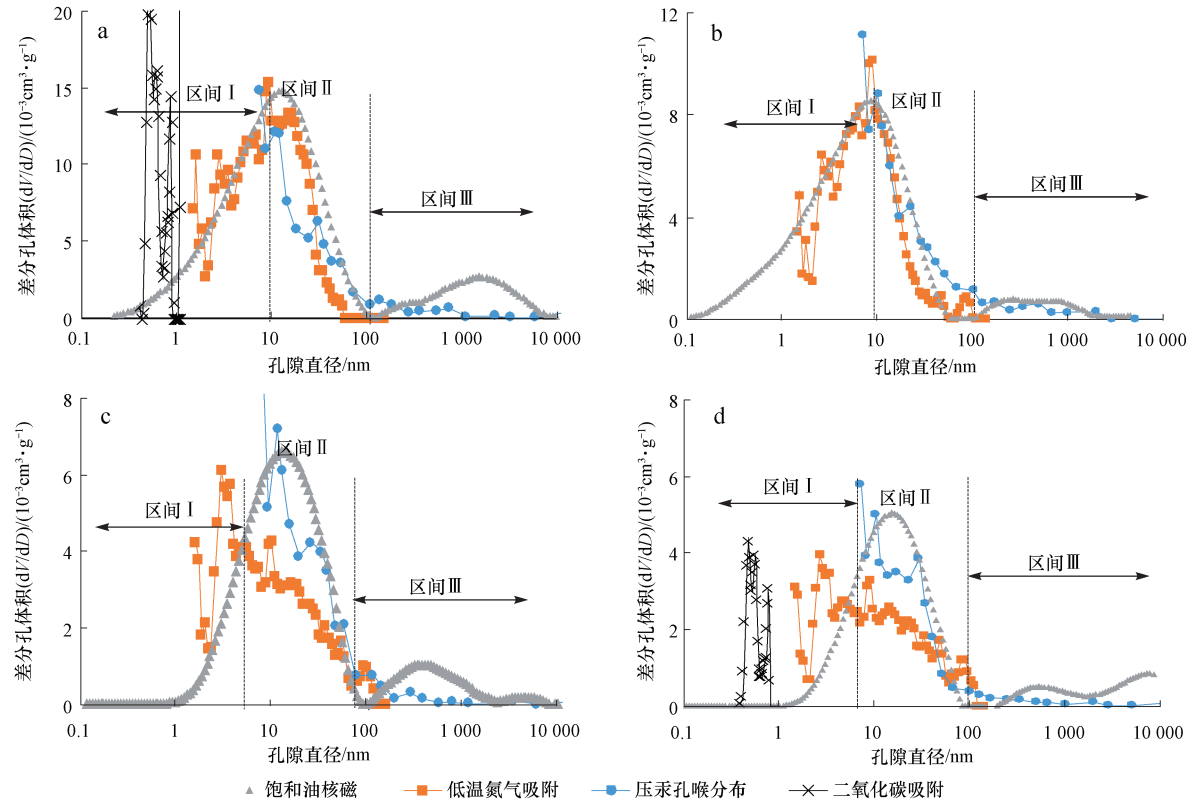


图 5 四川盆地彭水地区典型页岩气样品不同实验方法测量孔径分布对比

Fig.5 The comparison of pore size distribution revealed by different experimental methods on the typical shale samples from the Pengshui area ,Sichuan Basin
a. LY1 - 5; b. PY1 - 2; c. JY194 - 3 - 10; d. PY1 - 22

核磁共振,表明氮气吸附结果受孔隙非均质性的影响,尤其对于介质中存在极性物质(如干酪根)时;区间Ⅲ对应孔径大于100 nm,这类孔隙通常需要喉道沟通,核磁共振明显高于压汞孔喉分布。综上,低温氮气吸附在刻画区间Ⅰ这类较小孔隙优势明显,而核磁共振在刻画区间Ⅱ和Ⅲ这类较大孔隙上效果较好。

3.2 全孔径表征方法

基于上述分析,联合低温氮气吸附和核磁共振可实现页岩气孔隙全面表征。具体思路为:首先在 dV/dD 与直径 D 坐标系下,找出这两类实验孔径分布的交点 K ,然后在 K 左侧和右侧分别选用低温氮气吸附和核磁共振结果,拼接后得到全孔径分布(图6)。全孔径计算孔体积与氮测法基本吻合(表2),明显高于核磁共振、低温氮气吸附等单一表征方法。

通过全孔径表征(图6),可得到页岩气样品的孔隙分布具有以下特征:分布范围宽,可横跨4~5个数量级,但大于100 nm的孔隙含量均小于10%,70%的孔体积分布在孔径小于25 nm的孔隙中,表明页岩气样品仍以较小孔为主,尽管大孔也发育,但数量少,这与页岩样品粒度细、成熟度高,普遍经历强烈压实减孔等成岩作用密切相关^[11];另外,在孔径小于100 nm范围内,孔隙分布呈明显继承性,表现为主峰位置和幅度变化的一致性,随 TOC 增大,主峰位置的孔径有所变小,但幅度明显增加,指示有机孔在页岩气储集空间中的重要地位。

为分析该方法的适用性,在东营凹陷利页1井的沙街组三段,选取一块页岩油样品(埋深3 672.86 m)开展实验对比。该样品成熟度为0.62%, TOC 值为4.84%,属于富有机质纹层状灰质泥岩。低成熟度页岩样品的孔隙以粒间孔(石英、碳酸盐岩)、粘土层间缝、溶蚀孔和有机质孔隙为主(图7),SEM图像显示,孔隙多分布在几十个nm至几百个nm范围,明显大于高成熟度页岩气样品,说明页岩油样品经历了相对弱的压实减孔和胶结作用,以及明显的溶蚀增孔,孔隙得以较好保存。对比低温氮气吸附、核磁共振和压汞法测量结果,发现低温氮气吸附和 T_2 谱形态一致(图7),可利用氮气吸附结果标定 T_2 谱(转换系数为8),在区间Ⅰ内,低温氮气吸附表征孔径稍大于核磁共振,而在区间Ⅱ内,核磁共振表征孔径分布优势明显,压汞法得到孔喉分布明显偏低,这与页岩气样品实验结果对比基本一致,表明结合低温氮气吸附和 T_2 谱建立的全孔径表征方法能适用于低成熟度页岩样品中。

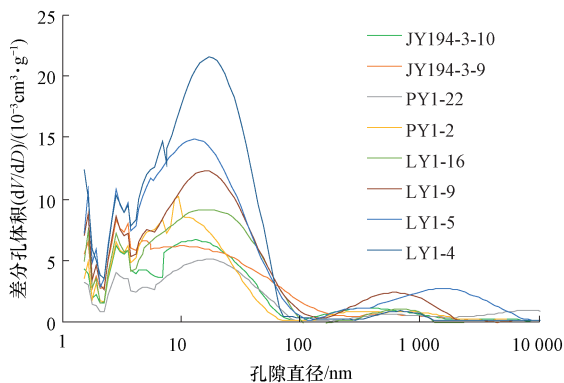


图6 四川盆地彭水地区页岩气样品全孔径表征结果
Fig. 6 The characterization of the full range pore size on shale gas samples from the Pengshui area, Sichuan Basin

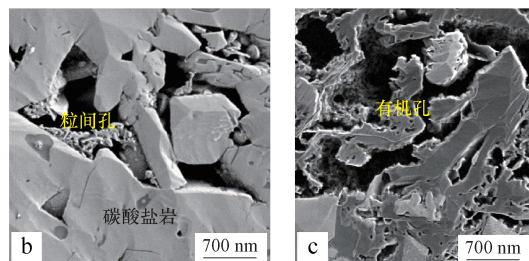
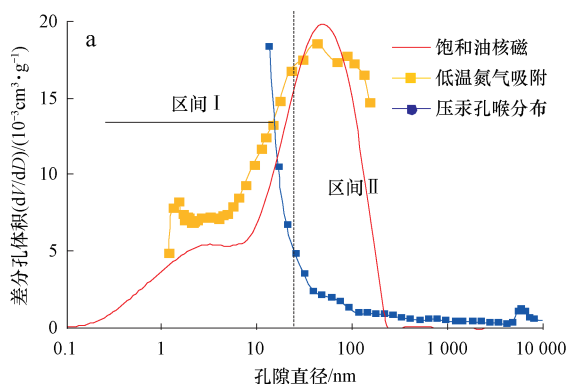


图7 东营凹陷低成熟度页岩样品孔径对比及孔隙类型(利页1井,埋深3 672.86 m)

Fig. 7 The comparison of pore sizes revealed by different experimental methods and the pore types for the shale samples with lower maturity in the Dongying Sag (Well LY1, 3 672.86 m)

a. 3种孔隙结构表征方法对比;

b, c. SEM图像,分别展示粒间孔和有机孔

4 孔隙发育特征及贡献分析

4.1 孔隙分区

对于页岩的孔隙划分,目前普遍采用IUPAC建立的分类标准^[12],但其是针对化学材料制定的,能否适用于页岩气值得商榷;卢双舫等^[18]通过研究发现IUPAC分类并不适用于页岩油储层,借助于压

汞曲线拐点,将含油页岩孔隙划分为微孔($<25\text{ nm}$)、小孔($25\sim100\text{ nm}$)、中孔($100\sim1\,000\text{ nm}$)和大孔($>1\,000\text{ nm}$);但该方法并不完全适用于更为致密的页岩气储层,因为文中样品的压汞曲线拐点基本重合(图2c)。分形是研究孔隙自相似性的重要手段,不同类型孔隙的自相似性存在差异,可指导页岩气储层孔隙划分。利用低温氮气吸附和压汞实验结果分别进行分形研究,以指导孔隙划分,其中低温氮气吸附结果分形利用FHH模型^[19],而压汞法分形则采用Friesen等建立的进汞体积与压力的双对数方程^[20]。

分形结果显示,低温氮气吸附和压汞数据均呈现三段分形特征(图7),各段拟合精度均在97%以上(图8),前者分形拐点位于相对压力(P/P_0)为0.54和0.92,对应孔隙直径为4.6 nm和25.6 nm,后者拐点位于进汞压力(P_c)为13.77 MPa和62.02 MPa,对应孔喉直径106 nm和23.7 nm。综合后认为5,25和100 nm可作为分界点,将页岩气孔隙划分为微孔($<5\text{ nm}$)、小孔($5\sim25\text{ nm}$)、中孔($25\sim100\text{ nm}$)和大孔($>100\text{ nm}$)。

4.2 孔隙发育特征

基于全孔径表征结果,根据不同区间孔含量与页岩物质组成间关系,分析其发育特征。

微孔($<5\text{ nm}$)和小孔($5\sim25\text{ nm}$)含量均与TOC呈明显正相关(图9a),高TOC($>3\%$)数据点的趋势明显过原点,揭示有机孔的主导地位,同时低TOC数据点位于过原点线段上方,意味着微孔和小孔还受其他类型孔隙影响。孔隙含量与TOC之比在一定程度上可消除TOC的影响,当粘土含量 $>30\%$ 时,该比值随粘土含量增多而快速增大(图9c),表明粘土有关孔也是微孔和小孔的重要组成部分。低温氮气吸附分形

维数 DN_1 (对应微孔区间)的变化范围为2.6~2.67,随TOC增大先变大然后再减小(图10a),说明高TOC时,微孔以有机孔为主,孔隙自相似性好,而随着TOC降低,粘土有关孔和有机孔共同决定微孔含量,导致自相似性变弱。分形维数 DN_2 (对应小孔区间)的变化趋势与 DN_1 基本相似(图10b)。

与小孔相比,中孔($25\sim100\text{ nm}$)含量与TOC间正相关性变弱(图9b),分形维数 DN_3 (对应中孔区间)随TOC增加而逐渐增大(图10c),表明尽管有机孔对中孔起贡献,但其主导地位降低;当粘土含量大于30%时,中孔含量与TOC之比和粘土含量间呈较弱正相关性(图9d),说明除粘土有关孔贡献外,还受其他类型孔隙影响。消除有机孔和粘土有关孔的影响(选取TOC小于4%,且粘土含量小于30%数据点),发现碳酸盐岩含量与中孔呈较明显正相关(图9e),说明粒内溶蚀孔也对中孔起贡献。大孔与TOC间相关性最弱(图9b),仅TOC大于4%时,呈现一定正相关,说明有机孔对大孔贡献有限,粘土含量和大孔/TOC的关系与中孔类似(图9d),且石英含量与大孔呈一定正相关(图9f),表明粘土有关孔和粒间孔是大孔的主要组成部分。

综上所述,页岩气储层微孔和小孔主要由有机孔和粘土孔构成,中孔由有机孔、粘土层间缝和粒内溶蚀孔共同贡献,而大孔主要由粒间孔和粘土层间缝构成;随TOC增大,有机孔在微孔、小孔、中孔中的主导地位逐渐变减弱。

4.3 对含气量及渗流能力的贡献

4.3.1 对页岩气赋存特征的影响

页岩气的赋存形式包括吸附态和游离态,其中吸附气主要分布在吸附质的表面,其含量与介质的比表

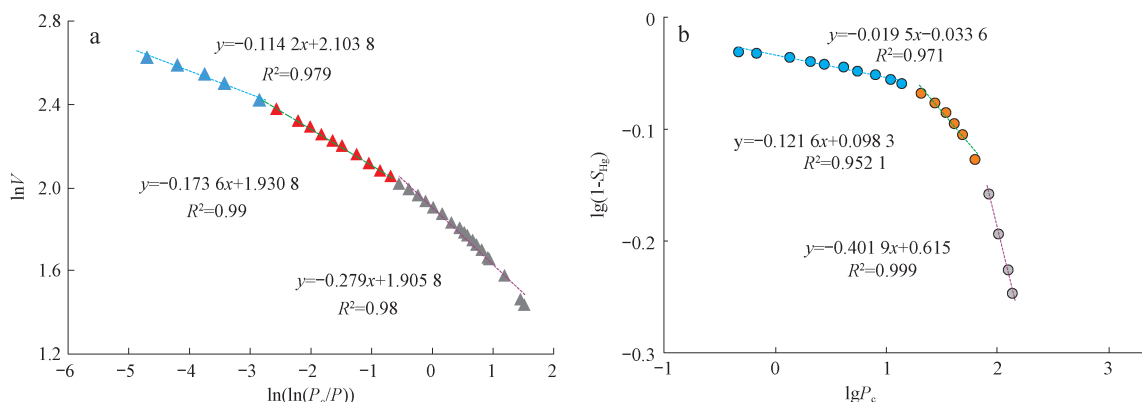


图8 四川盆地彭水地区低温氮气吸附和压汞实验数据分形特征(以LY1-16样品为例)

Fig. 8 The Fractal characteristics of LTNA and MIP experimental data (take samples from Well LY1-16 as an example)

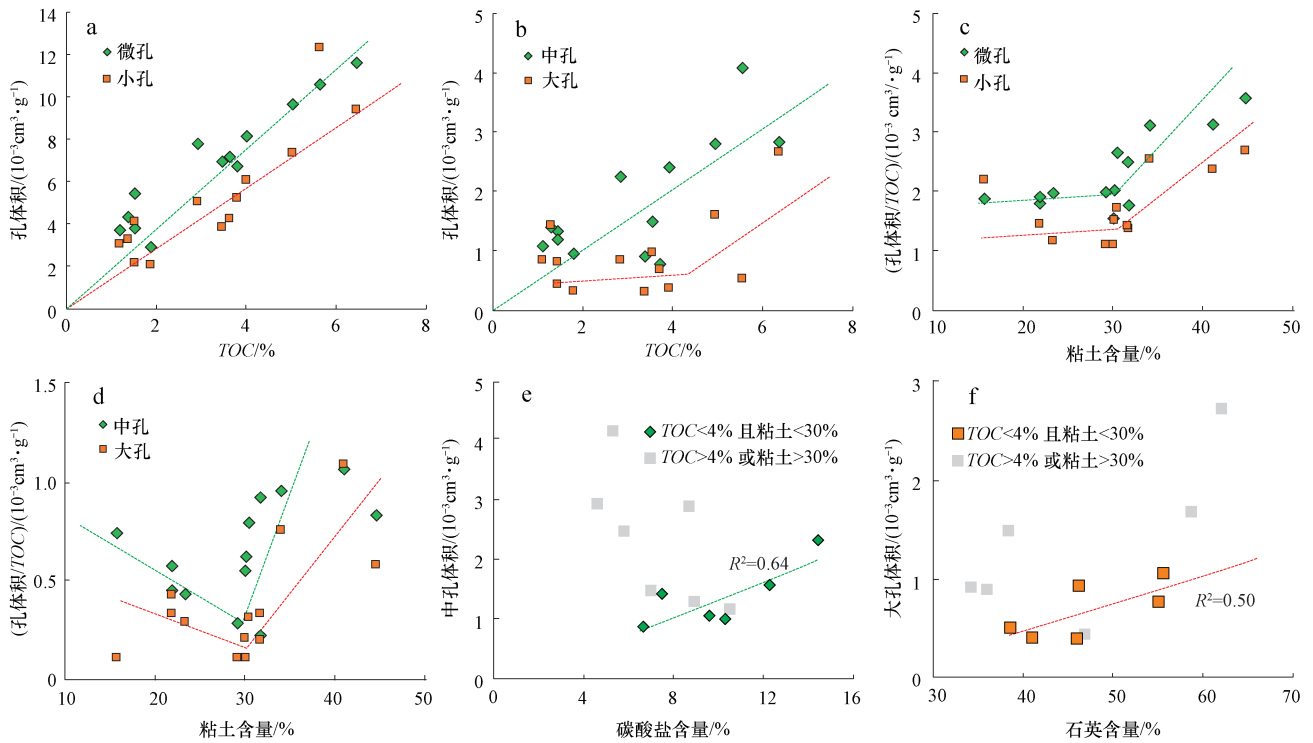


图9 四川盆地彭水地区不同区间孔隙含量与页岩物质组成关系

Fig. 9 The correlation between different pore volume intervals and shale composition

- a. TOC 与微孔和小孔含量间关系; b. TOC 与中孔和大孔含量间关系; c. 粘土含量与微孔和小孔含量/TOC 间关系;
d. 粘土含量与中孔和大孔含量/TOC 间关系; e. 碳酸盐岩含量与中孔含量间关系; f. 石英含量与大孔含量间关系

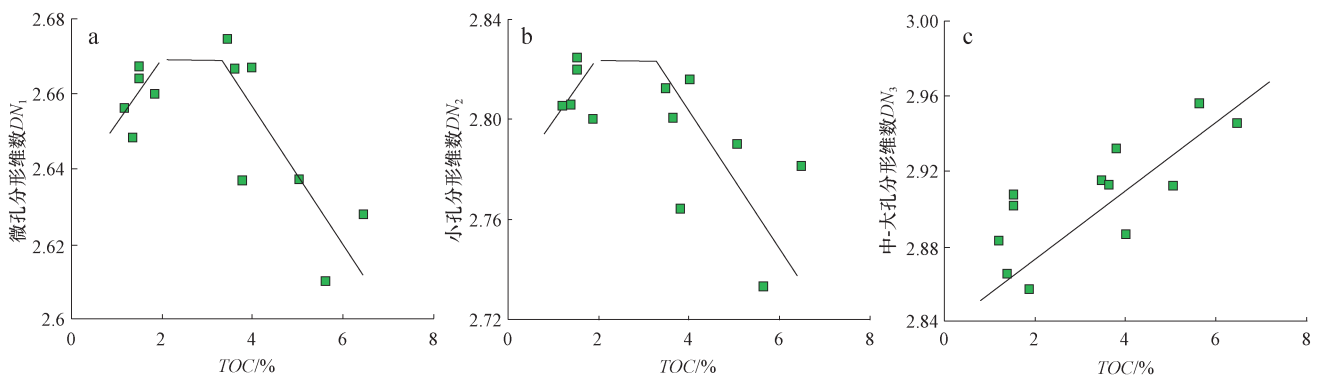


图10 四川盆地彭水地区低温氮气分形维数与 TOC 间关系

Fig. 10 The relationship between fractal dimensions by LTNA and TOC in the Pengshui area, Sichuan Basin

面积和吸附能力等有关^[4]。研究发现,微孔($<5\text{ nm}$)与 BET 比表面积的关系最好(相关系数达 0.98),截距为 $1.8\text{ m}^2/\text{g}$,这远小于样品的比表面积均值(图 11),表明大部分比表面积由微孔贡献,且微孔是由有机孔和粘土孔组成,有机质和粘土矿物对甲烷吸附能力较强,所以微孔为吸附气提供了主要的赋存空间;另外,小孔($5\sim 25\text{ nm}$)与比表面积关系中等,但明显好于中、大孔,说明小孔也为吸附气提供部分场所。但对于游离气而言,微孔的贡献有限,小孔提供主要的储集空间,中-大孔也是游离气储集的重要场所。

4.3.2 对页岩气渗流的贡献

地下页岩气必须通过基质孔隙网络,运移至人工裂缝中才能被有效产出,因此基质渗流能力仍然决定着页岩气井的产出效率。汞为非润湿相流体,退汞相当于润湿相驱替非润湿相,汞从小孔进入较大孔,能反映流体退出时所经历的孔隙网络和路径。将进汞和退汞曲线首先进行标准化(除以最大进汞饱和度),计算相邻压力点之间的进汞或退汞增量,从小孔到大孔逐级累加,得到累计进汞增量和累计退汞增量两条曲线,

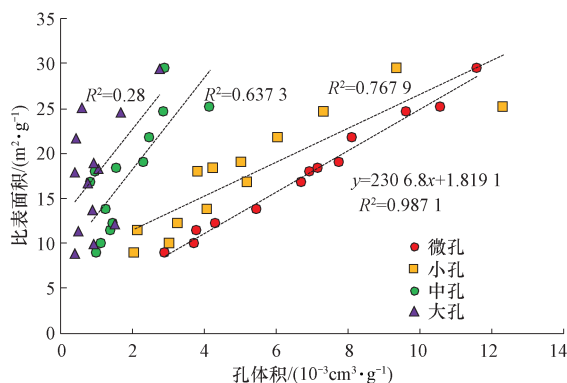


图 11 四川盆地彭水地区比表面积和不同区间孔隙含量的关系

Fig. 11 The relationship between specific surface area and different pore volume intervals in the Pengshui area, Sichuan Basin

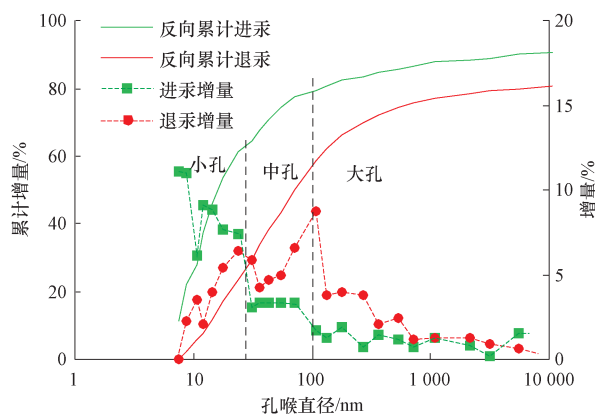


图 12 四川盆地彭水地区累加进汞增量和退汞增量对比(PY1-2 样品)

Fig. 12 The comparison of cumulative mercury intrusion and extrusion increments in the Pengshui area, Sichuan Basin (samples taken from Well PY1-2)

进而揭示孔隙连通性。以 PY1-2 样品为例(图 12)进行说明,在小孔范围内,累计进汞增量达到 62%,而累计退汞增量仅为 25%,汞滞留原因主要有两个:一是滞留在窄小喉道沟通的大孔隙体中,但对于总体退汞效率高的页岩样品基本不成立,另一个是该类孔隙没有直接与外界沟通;在中孔范围内,累计进汞增量达到 79%,变化幅度为 17%,累计退汞增量快速增大为 59%,变化幅度为 34%,大于进汞变化幅度,这说明小孔范围内的滞留汞被排出,指示中孔和小孔相互沟通形成了相对连续的渗流路径。在大孔范围内进汞变化幅度与退汞变化幅度差异较小,对连续渗流路径影响不大。由此可见,中孔和小孔相互沟通形成渗流路径,控制着页岩气的渗流。LY1 井四块样品进行了现场解析气测试,在相同解析温度下,由 LY1-16 至 LY1-4 样品,解析气变化率(解析量对时间导数)逐渐增加

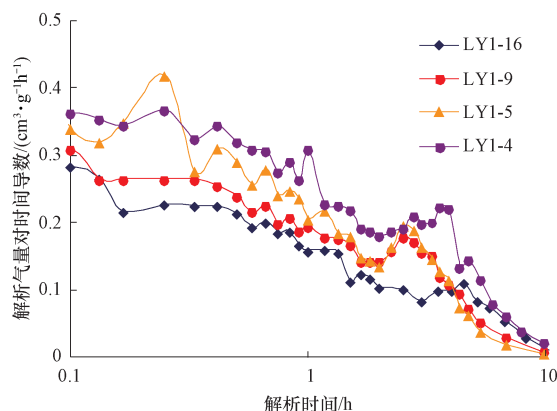


图 13 四川盆地彭水地区页岩气样品现场解析速率变化

Fig. 13 The on-site desorption rate variation of shale gas samples from the Pengshui area, Sichuan Basin

(图 13),这与样品的中孔和小孔含量增加趋势一致(图 6),揭示了中孔和小孔对页岩气渗流的控制。

5 结论

1) 对于页岩气储层,氮测孔体积值最高,其次为低温氮气吸附和核磁共振,压汞法测量值最低;联合低温氮气吸附和核磁共振在较小孔和大孔方面的表征优势,可实现页岩全孔径表征。

2) 基于分形特征,将页岩孔隙划分为微孔(<5 nm)、小孔(5~25 nm)、中孔(25~100 nm)和大孔(>100 nm)四类,微孔和小孔占页岩总体积的 70% 以上;随孔径增加,有机孔的贡献逐渐减弱,粘土孔对四类孔隙均有贡献,粒内溶蚀孔和粒间孔分别对中孔和大孔有贡献。

3) 微孔与比表面积呈明显正相关,是吸附气的主要场所,而小孔是游离气的主要场所;小孔和中孔相互连接形成页岩气在基质中的渗流通道,其含量控制着页岩气的解析速率。

参 考 文 献

- [1] 王志刚. 涪陵页岩气勘探开发重大突破与启示[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(1): 1-6.
Wang Zhigang. Breakthrough of Fuling shale gas exploration and development and its inspiration[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(1): 1-6.
- [2] 金之钧, 胡宗全, 高波, 等. 川东南地区五峰组-龙马溪组页岩气富集与高产控制因素[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 1-10.
Jin Zhijun, Hu Zongquan, Gao Bo, et al. Controlling factors on the enrichment and high productivity of shale gas in the Wufeng-Longmaxi Formations, southeastern Sichuan basin [J]. Earth Science Frontiers,

- 2016,23(1):1-10.
- [3] 刘树根,马文辛,LUBA Jansa,等. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. 岩石学报,2011,27(8):2239-2252.
- Liu Shugen, Ma Wenxin, LUBA Jansa, et al. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, east Sichuan basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(8): 2239-2252.
- [4] 姜振学,唐相路,李卓,等. 川东南地区龙马溪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.
- [5] 朱如凯,吴松涛,苏玲,等. 中国致密储层孔隙结构表征需注意的问题及未来发展方向[J]. 石油学报,2016,37(11):1323-1336.
- Zhu Rukai, Wu Songtao, Su Ling, et al. Problems and future works of porous texture characterization of tight reservoirs in China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2016, 37(11): 1323-1336.
- [6] Xiao D, Jiang S, Thul D, et al. Combining rate-controlled porosimetry and NMR to probe full-range pore throat structures and their evolution features in tight sands: A case study in the Songliao Basin, China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 83: 111-123.
- [7] 闫建平,温丹妮,李尊芝,等. 基于核磁共振测井的低渗透砂岩孔隙结构定量评价方法——以东营凹陷南斜坡沙四段为例[J]. 地球物理学报,2016,59(4):1543-1552.
- Yan Jianping, Wen Danni, Li Zunzhi, et al. The quantitative evaluation method of low permeable sandstone pore structure based on nuclear magnetic resonance (NMR) logging[J]. Chinese Journal of Geophysics (in Chinese), 2016, 59(4): 1543-1552.
- [8] 何希鹏,高玉巧,唐显春,等. 渝东南地区常压页岩气富集主控因素分析[J]. 天然气地球科学,2017,28(4):654-664.
- He Xipeng, Gao Yuqiao, Tang Xianchun, et al. Analysis of major factors controlling the accumulation in normal pressure shale gas in the southeast of Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(4): 654-664.
- [9] Washburn E W. The dynamic of capillary flow[J]. Physical Review, 1921, 17: 273.
- [10] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309-319.
- [11] Chen Shangbin, Han Yufu, Fu Changqin, et al. Micro and nano-size pores of clay minerals in shale reservoirs: Implication for the accumulation of shale gas[J]. Sedimentary Geology, 2016, 342: 180-190.
- [12] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure Appl Chem, 1994, 66: 1739-1758.
- [13] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K S W, et al. Adsorption by powder and porous solids: principles, methodology and applications, 2nd edition[M]. Academic Press, Oxford, UK, 2014, 630.
- [14] Sakhaee-Pour A, Bryant S L. Effect of pore structure on the producibility of tight-gas sandstones[J]. AAPG Bulletin, 2014, 98: 663-694.
- [15] Testamanti M N, Rezaee Reza. Determination of NMR T2 cut-off for clay bound water in shales: A case study of Carynginia Formation, Perth Basin, Western Australia[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 149: 497-503.
- [16] Milad S, Manika P. Effect of mineralogy on nuclear magnetic resonance surface relaxivity: a case study of Middle Bakken and Three Forks formations[J]. Fuel, 2015, 161: 197-206.
- [17] Li J, Yin J, Zhang Y, et al. A comparison of experimental methods for describing shale pore features—A case study in the Bohai Bay Basin of eastern China[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152: 39-49.
- [18] 卢双舫,李俊乾,张鹏飞,等. 页岩油储集层微观孔喉分类与分级评价[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3): 436-444.
- Lu Shuangfang, Li Junqian, Zhang Pengfei, et al. Classification of microscopic pore-throats and the grading evaluation on shale oil reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 436-444.
- [19] Ahmad A L, Mustafa N N. Pore surface fractal analysis of palladium-alumina ceramic membrane using Frenkel-Halsey-Hill (FHH) model[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 301(2): 575-584.
- [20] Friesen W I, Mikula R J. Fractal dimensions of coal particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, 120(1): 263-271.

(编辑 董立)