

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

何陈诚¹, 何生¹, 郭旭升², 易积正³, 魏志红², 舒志国³, 彭女佳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. 中国石化勘探分公司, 四川 成都 610041; 3. 中国石化江汉油田分公司, 湖北 潜江 433124]

摘要:焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段海相富有机质页岩中纳米有机孔隙十分发育, 有机孔隙成为该页岩气储层的重要储集空间。应用场发射扫描电镜(FE-SEM)和ImageJ统计软件以及气体吸附测试, 对五峰组和龙马溪组一段下部和上部3套页岩的20块样品有机孔隙结构(孔隙形状、数量、孔径分布)进行了观察和参数统计分析, 并对有机质面孔率进行了计算。根据利用FE-SEM观察到的孔径分布在2~900 nm, 主要在10~900 nm的有机孔隙特征发现五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩的纳米有机孔隙结构存在明显的差异性。五峰组页岩有机孔隙形状多为不规则棱角形, 而龙马溪组一段页岩有机孔隙形状多呈椭圆形和近圆形。五峰组页岩样品孔径在10~50 nm有机孔隙相对最发育, 其次是龙马溪组一段上部; 而龙马溪组一段下部页岩样品孔径在50~900 nm的有机孔隙相对最发育, 其次是龙马溪组一段上部。根据孔径主要在10~900 nm的6 1400余个有机孔隙的统计结果, 页岩样品平均单颗粒有机质面孔率与有机碳含量(TOC)有粗略的正相关性, 但五峰组页岩样品平均有机质面孔率相对略偏小。根据气体吸附孔径测定及分析, 页岩样品中孔径在0.3~1.5 nm和2~10 nm范围的纳米孔隙发育程度与TOC具有明显的正相关性。焦石坝区块五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩有机碳含量的差异性、五峰组页岩处于挤压滑脱层底部且经历了更明显的分层滑脱改造以及改造引起的部分超压释放, 可能是3个层位页岩有机孔隙结构差异性的原因。

关键词:有机孔隙; 结构差异性; 面孔率; 页岩气; 五峰组; 龙马溪组; 焦石坝区块; 四川盆地

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Structural differences in organic pores between shales of the Wufeng Formation and of the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block, Sichuan Basin

He Chencheng¹, He Sheng¹, Guo Xusheng², Yi Jizheng³, Wei Zhihong², Shu Zhiguo³, Peng Nyujia¹

[1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources Ministry of Education, China University of Geosciences (Wuhan),

Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Exploration Company, SINOPEC, Chengdu, Sichuan 610041, China;

3. Jiangnan Oilfield Company, SINOPEC, Qianjiang, Hubei 433124, China]

Abstract: Nanoscale organic pores are the dominant pores in the marine organic-rich shales of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member in the Jiaoshiba Block, Sichuan Basin, which provide important reservoir space for shale gas. In this study, a combination of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), statistical analysis based on ImageJ software and gas adsorption test, was conducted to investigate structural characteristics of organic pores, such as pore shape, pore quantity, pore-size distribution. The surface pore rate of organic matter (OM) was calculated, based on 20 sample rocks from the three sets of shales in the Wufeng Formation and the lower and upper Longmaxi Formation's first Member. FE-SEM images show that the pore sizes are within a range of 2–900 nm, and significant variations exist for the nanoscale organic pore structures with the sizes of 10–900 nm among the chosen shale samples. Most of the organic pores in the Wufeng Formation shales are irregular polygons in shape, while elliptical and sub-rounded organic pores are observed in the Longmaxi's first Member. Organic pores with width of 10–50 nm are most popular in the

收稿日期: 2017-11-15; 修订日期: 2018-04-11。

第一作者简介: 何陈诚(1990—), 女, 博士研究生, 非常规页岩气地质。E-mail: hechencheng@cug.edu.cn。

通讯作者简介: 何生(1956—), 男, 教授、博士生导师, 油气地质。E-mail: shenghe@cug.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672139, 41690134); 国家“十三五”油气重大专项(2016ZX05034002-003, 2017ZX05005001-008); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CUGQYX1707); 高等学校学科创新引智计划资助项目(B14031)。

Wufeng Formation shale samples, followed by the upper part of the first Member of the Longmaxi Formation, while the lower part of the first Member of the Longmaxi Formation mostly develop organic pores with the width of 50 – 900 nm, with the upper part of the Member ranked the second. Based on the statistic results over 61 400 organic pores with the size ranging from 10 nm to 900 nm in the shale samples, we observe that the average surface pore rate of OM for a single grain has a weak positive correlation with the total organic carbon (TOC) content, but the average surface pore rate of OM in the sample shales of the Wufeng Formation is relatively smaller than that in the Longmaxi Formation. The gas adsorption test and pore size measurement show that a good positive correlation between TOC content and nanometer pores with pore-sizes of 0.3 – 1.5 nm and 2 – 10 nm exists. Thus we may conclude that the structural differences of organic pores in the sampled shales are derived from the TOC content variation and the special location of the Wufeng Formation, the shales of which are located at the bottom of compressive decollement formations and had experienced layered decollement reconstruction which in turn results in partial gas release under overpressure.

Key words: organic pore, structure difference, surface pore rate, shale gas, Wufeng Formation, Longmaxi Formation, Jiaoshiba Block, Sichun Basin

四川盆地涪陵、长宁和威远等地区自2012年以来陆续建成了若干具有商业开发价值的页岩气田,开启了我国页岩气勘探开发的新阶段。近年来针对涪陵页岩气田焦石坝区块五峰组–龙马溪组海相页岩的构造背景和沉积环境,页岩气储层特征、保存条件、赋存状态以及富集机理等多方面都开展了大量的研究工作^[1-8]。页岩气储层孔隙特征是国内外学者关注的重点研究领域,关于不同时代页岩孔隙类型和孔隙结构等方面已有较多的研究^[9-14]。焦石坝五峰组–龙马溪组页岩中存在大量的有机质热裂解气态烃形成的孔隙,发育在有机质颗粒内,多为纳米级孔隙,是页岩中存在的最广泛和最重要的孔隙类型之一,被认为是含气页岩孔隙系统中的重要组成部分^[15-20]。Loucks等对美国德克萨斯Fort Worth盆地密西西比系Barnett硅质页岩中的纳米级孔隙形态、成因和分布开展了系统研究,提出了含气页岩中纳米级有机孔隙是主要的孔隙类型^[9]。Bernard等研究推断页岩中多孔焦沥青的形成可能主要与页岩孔隙中沥青化合物的二次裂解生气有关^[21]。页岩有机孔是游离气赋存的主要储集空间且局部具有一定的连通性,有机孔隙的内表面对页岩气吸附能力强,页岩有机孔隙直接影响着页岩气的储存和微流动^[20,22]。

焦石坝区块即焦石坝背斜区上奥陶统五峰组–下志留统龙马溪组一段为海相高硅富有机质黑色富气页岩,主力产气层段为五峰组至龙马溪组一段下部页岩,有机碳含量(TOC)一般在3.0%~6.0%,为优质页岩段,页岩中的纳米有机孔隙十分发育。但是,五峰组、龙马溪组一段下部和龙马溪组一段上部(次优质页岩段)页岩有机孔隙结构存在明显的差异。本文针对焦石坝区块20块页岩岩心样品,通过页岩样品氩离子抛

光–场发射扫描电镜照片观察和有机孔隙数量、形态、孔径分布统计以及有机质面孔率计算,结合9块页岩岩心样品的N₂吸附和5块页岩岩心样品的CO₂吸附孔径测定,重点研究了五峰组和龙马溪组一段页岩气储层纳米有机孔隙发育程度和孔隙结构的差异性,初步讨论了有机孔隙结构差异性的可能原因。

1 地质背景

焦石坝区块为涪陵页岩气田主体区的焦石坝背斜构造。该区块位于重庆市涪陵区东部,构造位置靠近四川盆地东部边界断裂——齐岳山断裂西界,属川东隔挡式褶皱带南段石柱复向斜、方斗山复背斜和万县复向斜等多个构造单元的结合部(图1a)。本文所指的焦石坝区块为北东走向的宽缓背斜,背斜顶部地层倾角平缓,变形较弱,断层不发育,表现为似箱状背斜形态。背斜构造两翼产状较陡(30°左右),边缘被吊水岩、天台场、石门和大耳山西等两组NE向和近SN向逆断层夹持围限,以断隆、断凹与齐岳山断裂相隔^[1-2,20,23](图1b)。

焦石坝区块钻井揭示的地层由老至新为上奥陶统涧草沟组至下三叠统嘉陵江组,缺失泥盆系,局部缺失石炭系。上奥陶统五峰组–下志留统龙马溪组页岩气产层现今埋藏深度约2 400~2 600 m,现今地温梯度为30.8℃/km,原始气藏压力系数为1.35~1.55,为高含气饱和度的超压页岩气藏。根据焦石坝地区多口钻井资料,五峰组–龙马溪组一段岩性以富笔石、高硅和高有机碳含量的黑色页岩为主,连续厚度介于80~120 m,可分为优质页岩段和次优质页岩段(龙马溪组一段上部)。优质页岩段即主力富气页岩段为五峰组

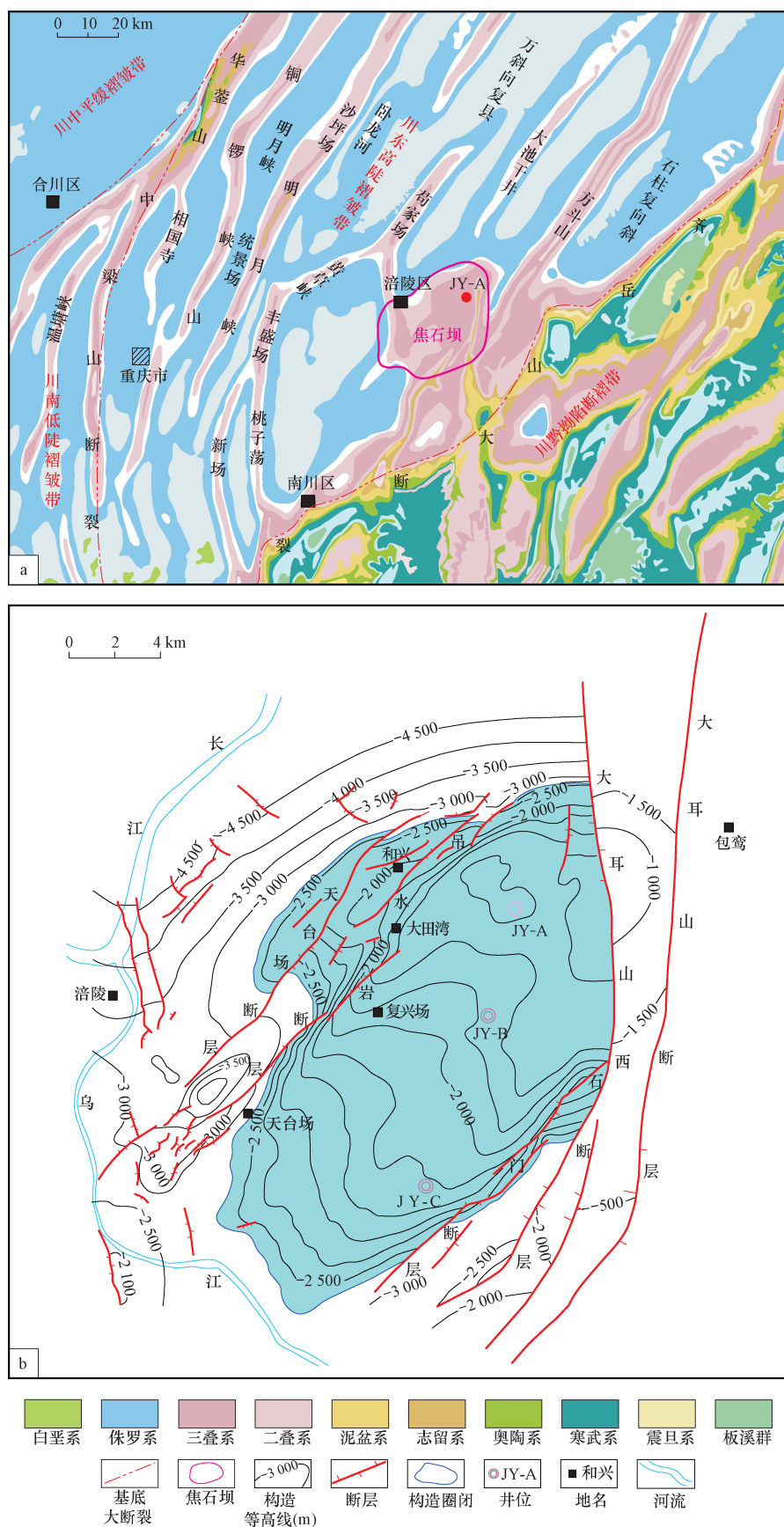


图1 四川盆地焦石坝区块构造位置和构造特征及所选页岩岩心样品井位^[1,23]

Fig. 1 Tectonic location and characteristics of the Jiaoshiba Block, Sichuan Basin, and well locations of the shale core samples

a: 焦石坝区块构造位置; b: 焦石坝区块构造特征及取样井位

和龙马溪组一段下部,属深水陆棚相沉积,厚度在38~45 m, TOC 含量主要在3.0%~6.0%,热演化程度 R_o 达2.5%~3.0%,孔隙度介于2.8%~7.1%,脆性矿物含量高。五峰组—龙马溪组优质段页岩气化学组成以甲烷为主,甲烷含量在97.22%~98.47%,甲烷稳定碳同位素 $\delta^{13}C_1$ (PDB) 约-29‰~-30‰,页岩气成因主要为原油裂解气的贡献^[1-2,24]。

2 页岩样品与测试方法

2.1 页岩样品

页岩样品主要选自焦石坝背斜 JY-A 井的五峰组和龙马溪组一段,厚度为89 m,其中优质页岩段厚度38 m,包括五峰组页岩厚6 m,划分为①和②小层;龙马溪组一段下部页岩厚32 m,划分为③、④和⑤小层;龙马溪组一段上部优质页岩段厚度51 m,划分为⑥至⑨小层。JY-A 井五峰组和龙马溪组一段页岩的 TOC 含量和氮气孔隙度值随深度的变化见图2和表1。

本次场发射扫描电镜照片观察选用焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段页岩样品,共20块。其中,JY-A 井页岩岩心样品16块,样品位置见图2。选用 JY-B 井和 JY-C 井各2块页岩岩心样品。对 JY-A 井9块页岩样品进行了氮气吸附测试,其中5块样品开展了二氧化碳吸附测试。

2.2 测试和统计方法

本次采用氩离子抛光—场发射扫描电镜(FESEM)照片观察、ImageJ 统计软件参数分析以及低温气体吸附测试等相结合的方法开展了焦石坝区块五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩气储层有机孔隙结构差异性研究。

2.2.1 氩离子抛光—场发射扫描电镜法

为使页岩气储层孔隙成像更加清晰,通常利用氩离子抛光技术制作页岩超光滑表面,通过极高分辨率场发射扫描电镜观察其纳米级有机孔隙形貌及结构。

本次使用 HITACHI IM4000 氩离子抛光仪进行页岩抛光处理。抛光前先将页岩制作成10 mm(长)×5 mm(宽)×3 mm(厚)的小矩形,然后把小矩形状页岩加载到氩离子抛光仪器中,离子束从垂直方向溅射,坚固的挡板遮挡样品的非目标区域,有效地遮蔽下半部分的离子束,创造出一个侧切割平面,去除样品表面的一层薄膜,即在10 mm×3 mm的横截面上留下

一个浅层抛光的300 μm (长)×110 μm (宽)超光滑圆弧状截面,该弧状截面范围为场发射扫描电镜观察的区域。

本次利用分辨率极高的美国 FEI 公司 Helios NanoLab 660 型场发射扫描电镜,将经过氩离子抛光后的页岩样品直接进行观察,场发射扫描电镜的优化工作状态加速电压为低电压(2 kV),放大倍数在 $(20 \sim 30) \times 10^3$ 倍,可较清晰地观察到孔径大于10 nm的页岩纳米有机孔隙;放大倍数在 $(30 \sim 100) \times 10^3$ 倍,可观察到部分孔径在5~10 nm的有机孔隙和少部分孔径在2~5 nm的有机孔隙。

2.2.2 有机孔隙统计分析法

利用 ImageJ 软件结合人工追踪有机质颗粒内的有机孔隙行迹,可统计和分析计算有机孔隙数量、截面积、孔径大小和有机质面孔率等。有机孔隙的孔径是将页岩样品 FE-SEM 图像照片中有有机孔隙截面积等效为同等圆形的截面积计算出的孔隙直径,也可称为等效圆孔径或等效孔径。本次采用 ImageJ 软件的图像处理方法,对页岩有机孔隙高分辨率扫描电镜图像照片进行二值化处理,识别和统计图像中的页岩有机孔隙。页岩有机孔隙灰度构成较复杂,且图像灰度阈值的选取对有机质面孔率计算影响较大。若灰度阈值选取较小,部分有机孔则不能被识别,对有机孔总面积的计算有很大影响,故而需要观察图像有机孔隙的灰度值范围,初步选出灰度值,然后对灰度阈值微调,直到实现最佳效果。对某些确实无法识别的图像区域,则需用手动微调、追踪识别有机孔隙。

2.2.3 气体吸附法

低温氮气吸附法对页岩中孔定量分析方面具有优势,能较好的表征中孔和部分大孔的孔隙结构。本次测试仪器采用 ASAP2020 比表面积及孔径分析仪,测试样品粉碎为60~80目(粒径为0.18~0.25 mm),放置烘箱中在100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烘干8 h,去除样品中的水分和挥发性物质。页岩样品上机测试流程为:将样品进行5 h 高温(300 $^{\circ}\text{C}$)抽真空处理,以纯度大于99.99%的氮气为吸附质,在液氮温度(77.3 K)下进行氮气吸附测试,吸附过程的相对压力范围为0.020~0.995(32个压力点),脱附过程相对压力范围为0.995~0.140(24个压力点)。在此测试条件下,孔径测量范围为2~230 nm,测得平衡蒸汽压下的样品的氮气吸附量和脱附量,选用 BJH 模型计算孔径分布及孔隙体积。

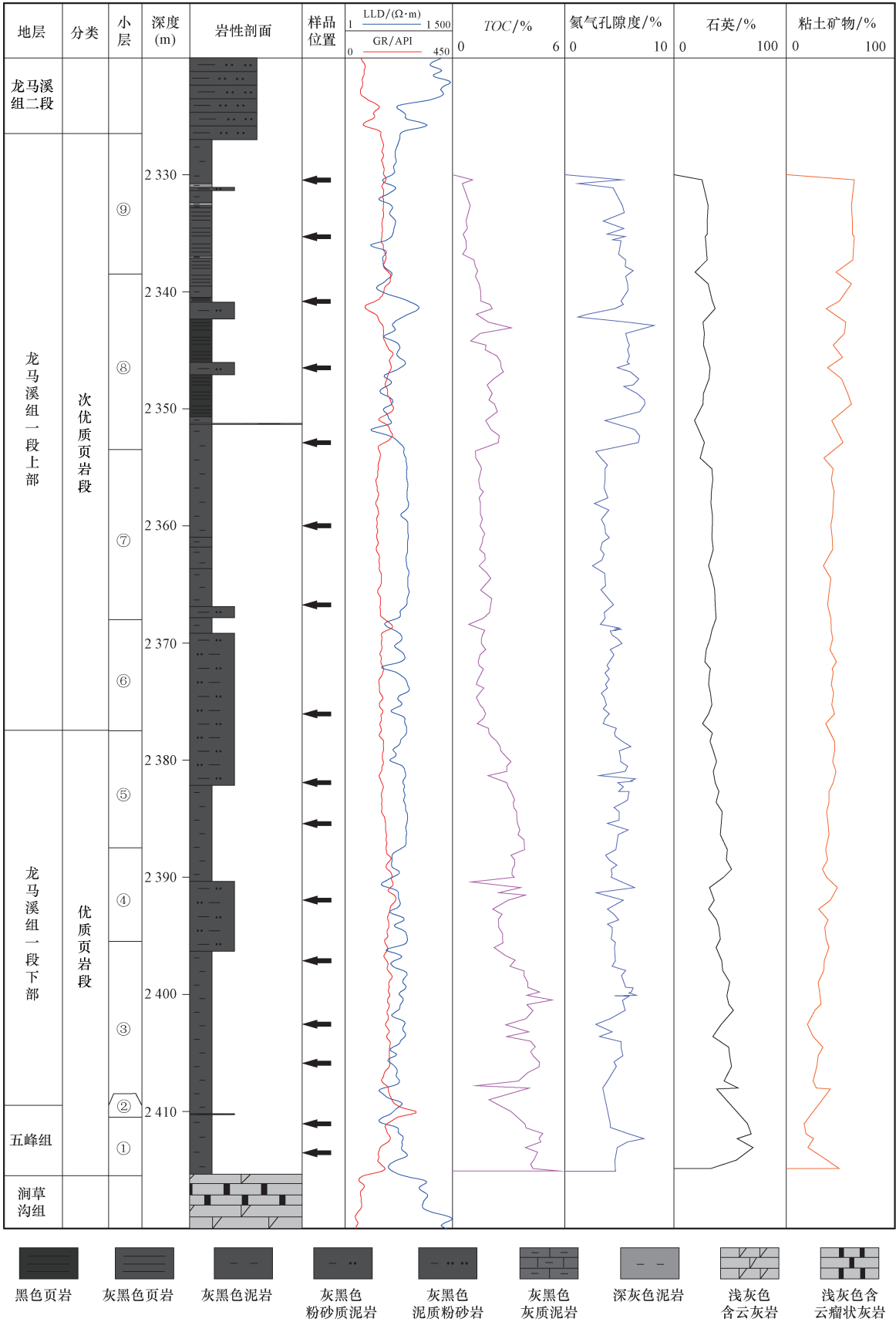


图2 焦石坝区块 JY-A 井五峰组和龙马溪组一段地层综合柱状图^[1]
Fig. 2 Column of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member
of Well JY-A, Jiaoshiba Block^[1]

表 1 焦石坝区块 JY-A 井五峰组和龙马溪组一段页岩岩心样品的 TOC 和氦气孔隙度数据

Table 1 TOC and helium porosity of shale samples from the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block

地层	深度/m	TOC/%	TOC 平均值(%)/ 样品数量(个)	氦气孔隙度/%	孔隙度平均值(%)/ 样品数量(个)
龙马溪组一段上部	2 326.5 ~ 2 377.5	0.55 ~ 3.26	1.69/91	1.17 ~ 7.98	4.46/102
龙马溪组一段下部	2 377.5 ~ 2 409.5	1.97 ~ 5.51	3.36/70	2.78 ~ 6.39	4.78/71
五峰组	2 409.5 ~ 2 415.5	4.01 ~ 5.89	4.48/12	4.05 ~ 7.08	5.10/7

低温二氧化碳吸附测试仪器采用 Quantachrome NOVA 比表面积和孔隙分析仪。低温二氧化碳吸附测试原理与流程和氮吸附类似,不同的是以二氧化碳为吸附质,在 273.15 K(冰水浴)温度下测定不同相对压力下的二氧化碳吸附量,吸附过程时的相对压力范围为 0 ~ 0.03(40 个压力点)。由于 CO₂ 气体可以进入 0.35 nm 的孔隙,进而通过 DFT 理论模型可以计算微孔分布,测量范围在 0.3 ~ 1.5 nm。

3 五峰组和龙马溪组一段页岩气储层有机孔隙结构及差异性

通过在焦石坝区块选用的五峰组和龙马溪组一段页岩岩心样品,利用氩离子抛光-场发射扫描电镜观察二次电子(SE2)图像,每块样品统计照片 5~9 张,共 132 张,有机孔隙统计数量 61 444 个(表 2)。对页岩样品电镜图像照片观察发现,页岩发育的纳米级孔隙类型除粘土矿物孔隙、脆性矿物晶间孔隙和溶蚀孔隙等无机孔隙外,页岩有机质颗粒内、有机粘土矿物复合体中和草莓状黄铁矿晶间有机质内发育大量的有机孔隙(图 3a—c)。有机孔隙的发育程度、几何形状、孔径分布和有机质面孔率可通过氩离子抛光的页岩

FE-SEM 图像照片采用 ImageJ 软件对页岩有机孔加以观察识别和参数统计,并给出统计和分析结果。

3.1 FE-SEM 观察有机孔隙发育程度和孔隙形状

根据对焦石坝区块 JY-A、JY-B 和 JY-C 等 3 口井的 20 块页岩样品 FE-SEM 图像照片观察识别,有机孔隙常见于有机质颗粒中,部分有机孔隙发育在与粘土矿物和草莓状黄铁矿伴生的有机质中(图 3a—c)。五峰组与龙马溪组一段下部和上部页岩有机孔隙形状和发育程度存在明显的差异性,五峰组页岩有机孔隙十分发育,孔隙形状大多不规则,孔隙多呈棱角形,也有少数呈椭圆形,孔径总体相对较小,孔隙密度大,分布比较均匀(图 3j—l);龙马溪组一段下部优质段页岩有机孔隙同样十分发育,但孔隙形状多呈椭圆形和近圆形,孔径总体相对较大,宏孔相对较多,偶见微米级有机孔隙,孔径差别较大(图 3g—i);龙马溪组一段上部次优质段页岩有机孔隙发育程度相对较差,孔隙形态多呈椭圆形和近圆形,也有少数呈不规则形状,有机孔隙密度较稀疏,相对于五峰组页岩样品而言其孔径总体较大(图 3d—f)。

3.2 FE-SEM 观察统计有机孔径分布和计算有机质面孔率

焦石坝区块五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩典型的 FE-SEM 有机孔隙结构图像照片如图 4 所示,利用 ImageJ 统计软件,结合人工追踪对五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩有机孔隙数量、孔径分布及有机质面孔率进行了统计分析。有机质面孔率是指全部有机孔隙的总横截面积与相应有机质颗粒横截面积之比。

本次研究利用 FE-SEM 观察到的有机孔隙的孔径分布在 2~900 nm,但利用 FE-SEM 观察识别的小于 10 nm 孔径的有机孔隙数量与实际相比应该少的多,所以在利用 FE-SEM 观察和统计数据分析时,孔径在 2~10 nm 的这部分有机孔隙的数量和面孔率占比很小。

图 5 显示了所选 20 块页岩岩心样品中观察和统计的 61 400 余个有机孔隙的孔径分布直方图。从图

表 2 焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段页岩岩心样品 FE-SEM 二次电子图像照片和有机孔隙统计数量

Table 2 FE-SEM secondary electron images and quantity of organic pores in the selected shale samples from the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block

层位	样品数/块	照片数量/张	有机孔隙数量/个
龙一段上部(次优质页岩段)	10	53	17 330
龙一段下部(优质页岩段)	7	62	25 301
五峰组(优质页岩段)	3	17	18 813
合计	20	132	61 444

注:五峰组页岩 3 个样品中,2 个选自 JY-A 井,1 个选自 JY-C 井;龙马溪组一段下部 7 个样品中,6 个选自 JY-A 井,1 个选自 JY-B 井;龙马溪组一段上部页岩 10 个样品中,8 个选自 JY-A 井,1 个选自 JY-B 井,1 个选自 JY-C 井。页岩样品深度和 TOC 等相关信息详见表 4。

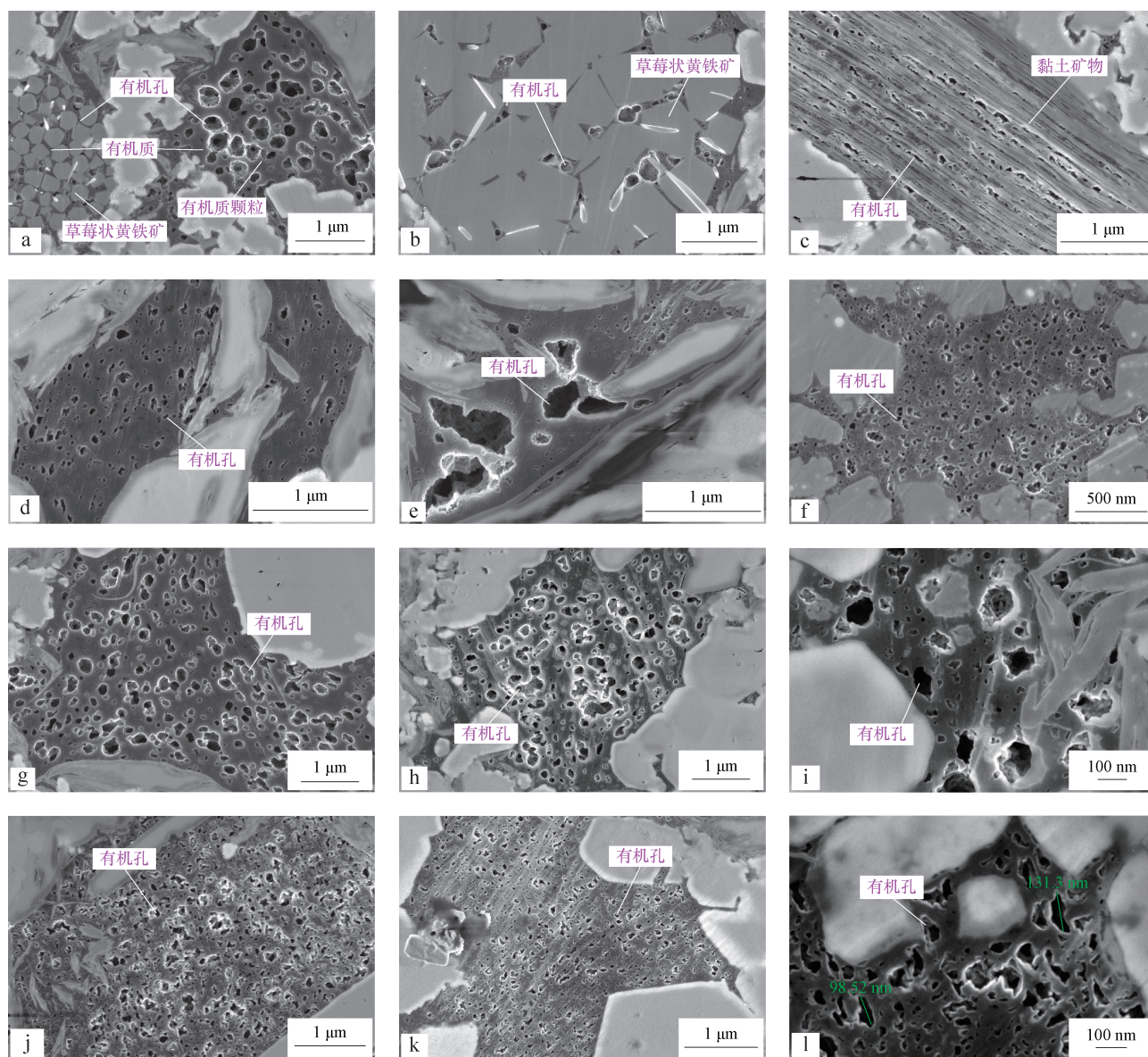


图3 焦石坝区块五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩样品有机孔隙FE-SEM观察照片

Fig. 3 FE-SEM images of the shale organic pores from the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block

a, b, g. JY-B井, 埋深2 349.17 m, 龙马溪组一段下部, TOC为4.98%; c, j. JY-C井, 埋深2 618.18 m, 五峰组, TOC为4.59%; d. JY-C井, 埋深2 556.00 m, 龙马溪组一段上部, TOC为1.92%; e, f. JY-B井, 埋深2 288.06 m, 龙马溪组一段上部, TOC为1.43%; h, i. JY-A井, 埋深2 405.87 m, 龙马溪组一段下部, TOC为4.59%; k, l. JY-A井, 埋深2 413.53 m, 五峰组, TOC为4.70%

中可知,通过极高分辨率的FE-SEM观察识别到的孔径在2~5 nm的有机孔隙很少,孔径在5~10 nm的有机孔隙数量观察识别的也不完全,较为可靠的纳米级有机孔隙观察识别和数量统计主要是孔径分布在10~900 nm的有机孔隙。图5中五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩样品中孔径在10~900 nm的有机孔隙数量分布总体上随着孔径的减小而明显增加。

表3展示了孔径在10~900 nm的有机孔隙中,五峰组、龙马溪组一段下部和上部3套页岩的样品中分别按孔径在10~50, 50~300和300~900 nm区间的

有机孔隙数量占比和有机孔隙面积占比的统计结果。总体上,3套页岩样品中孔径在10~50 nm的有机介孔数量均占比最高,平均为85.04%,50~900 nm的有机宏孔数量相对占比都较小,平均为14.96%;3套页岩样品中孔径在10~50 nm的有机孔隙面积平均占24.30%,孔径在50~300 nm的有机孔隙面积平均占58.74%,300~900 nm的有机孔隙面积平均占16.96%。具体到3个层位的页岩样品来看,从有机孔隙数量占比,五峰组页岩样品孔径在10~50 nm的有机介孔数量相对最多,其次是龙马溪组一段上部。而

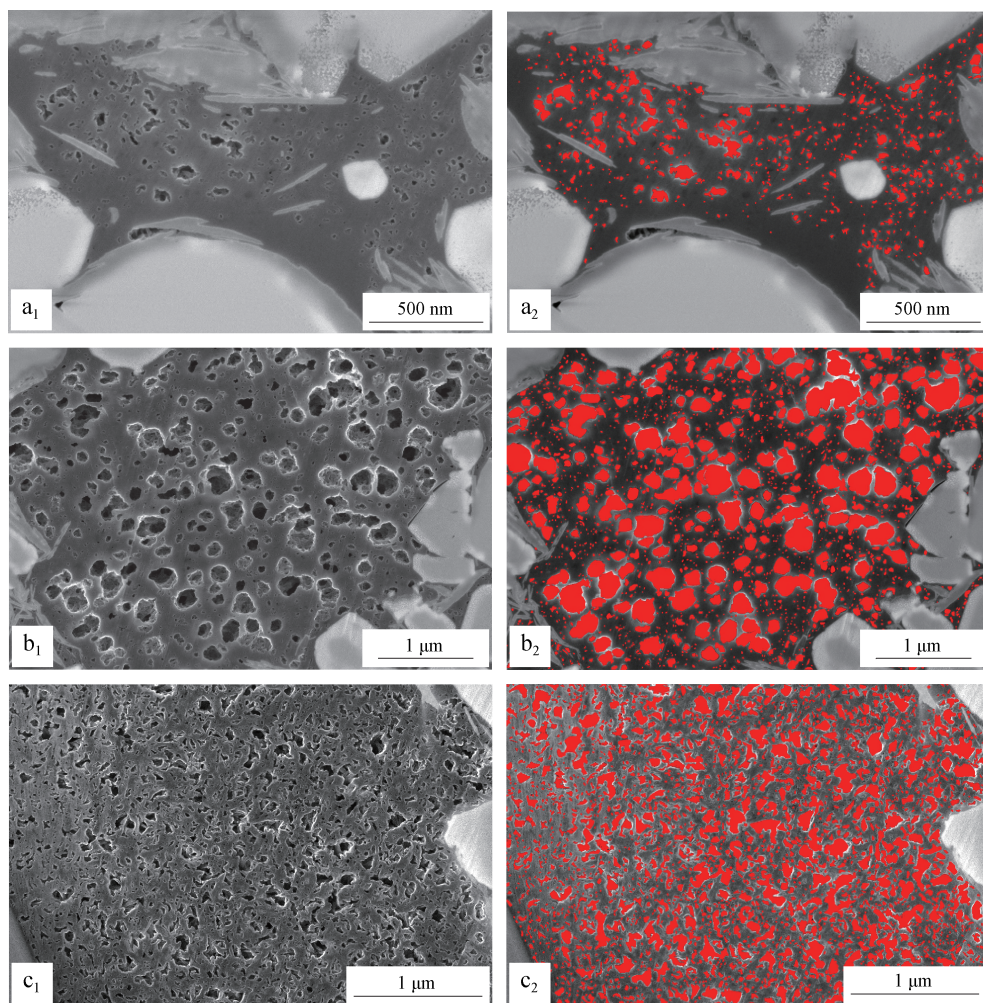


图4 焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段页岩样品单颗粒有机质中有机孔隙统计

Fig. 4 Quantity of organic pores in a single OM grain from the sample shales of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block

a_1, b_1, c_1 为原图, a_2, b_2, c_2 为统计图; a_1, a_2 . 龙马溪组一段上部页岩, 埋深 2 288.06 m, TOC 为 1.43%, 有机质面孔率为 8.94%; b_1, b_2 . 龙马溪组一段下部页岩, 埋深 2 349.17 m, TOC 为 4.98%, 有机质面孔率为 34.25%; c_1, c_2 . 五峰组页岩, 埋深 2 618.18 m, TOC 为 4.59%, 有机质面孔率为 32.75%

龙马溪组一段下部页岩样品孔径在 50 ~ 900 nm 的有机宏孔数量相对最多, 其次也是龙马溪组一段上部。从有机孔隙面积占比来看, 孔径在 10 ~ 50 nm 区间的有机孔隙面积, 五峰组页岩样品占比相对最大为 40.75%, 其次是龙马溪组一段上部页岩样品; 孔径在 50 ~ 300 nm 区间的有机孔隙面积, 龙马溪组一段上部页岩样品占比相对最大为 65.50%, 其次是五峰组和龙马溪组一段下部页岩样品; 孔径在 300 ~ 900 nm 区间的有机孔隙面积, 龙马溪组一段下部页岩样品占比相对最大为 32.13%, 其次是龙马溪组一段上部页岩样品。

表 4 给出了所选 20 块页岩岩心样品的有机质颗粒内的 61 400 余个有机孔隙 (其中小于 10 nm 的有机孔隙约 9 994 个), 孔径主要在 10 ~ 900 nm 的有机孔隙面积上统计获取的单颗粒有机质面孔率范围和有机

质面孔率平均值。从表 4 可知, 五峰组页岩样品的平均有机质面孔率变化在 14.73% ~ 18.82%, 单颗粒有机质面孔率上限可达约 25% ~ 33%, 对应的 TOC 含量为 4.01% ~ 4.70%; 龙马溪组一段下部页岩岩心样品的平均有机质面孔率变化在 9.62% ~ 24.77%, 单颗粒有机质面孔率上限可达约 19% ~ 37%, 对应的 TOC 含量为 2.94% ~ 4.98%, 第③小层页岩样品有机质面孔率相对较大; 龙马溪组一段上部页岩岩心样品的平均有机质面孔率变化在 2.56% ~ 14.28%, 单颗粒有机质面孔率上限可达约 4.5% ~ 33%, 对应的 TOC 含量为 0.78% ~ 2.68%, 第⑧小层中 - 下部页岩样品有机质面孔率相对较大; 另外, 第⑧和第⑨小层氮气孔隙度较大 (图 2; 表 4), 可能说明其无机孔隙较发育。根据表 4 中的数据, 绘制了五峰组、龙马溪组一段下部和

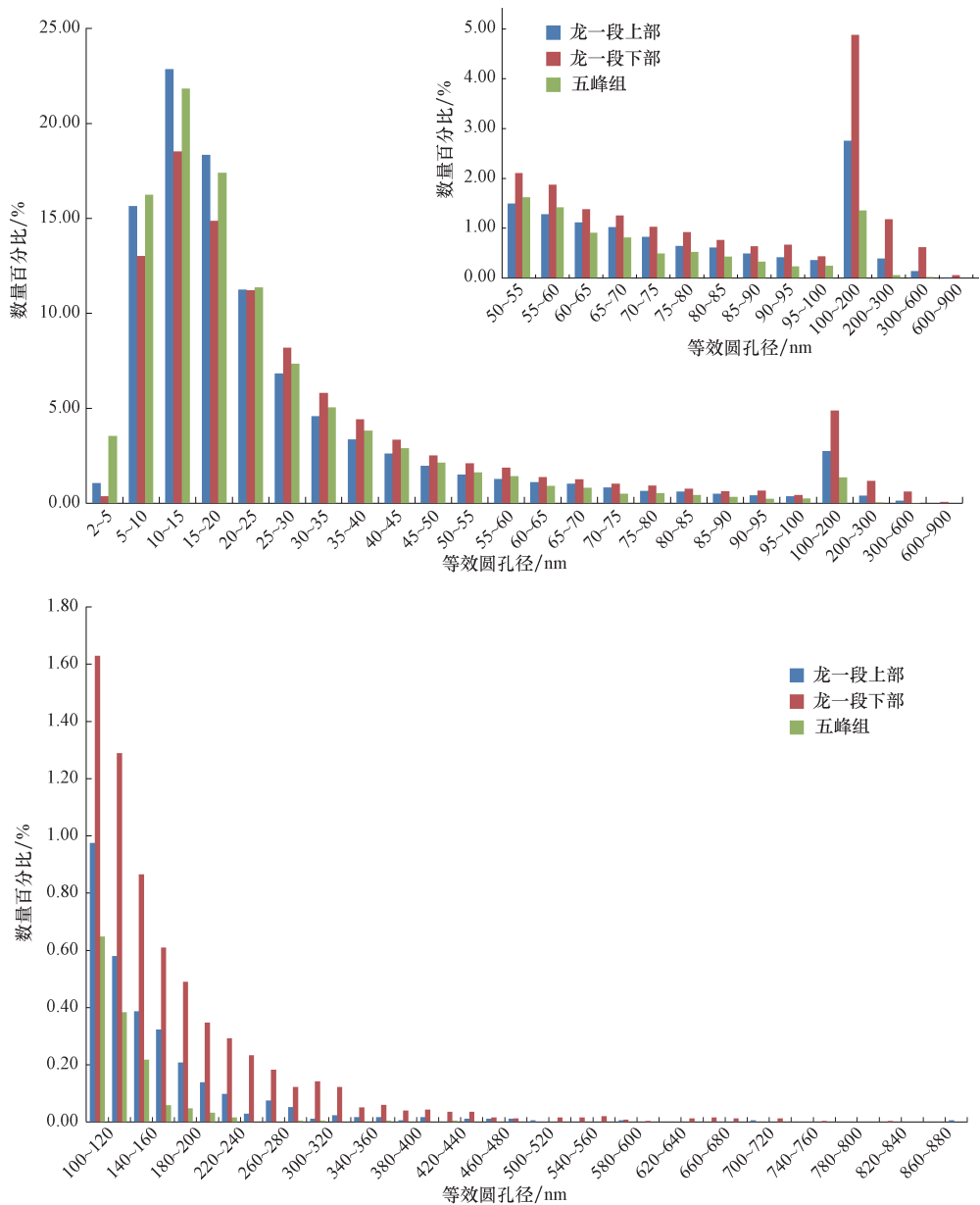


图 5 焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段页岩样品有机孔隙直径分布直方图

Fig. 5 Histogram of organic pore diameters of the sampled shales from the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block

表 3 焦石坝区块页岩样品 3 种有机孔径范围的有机孔数量占比和有机孔隙面积占比统计
Table 3 Statistics of pore populations within three pore-size ranges of the sampled organic shale pores and proportion of organic pore area in the Jiaoshiba Block

层位	10 ~ 50 nm 孔径占比/%	50 ~ 300 nm 孔径占比/%	300 ~ 900 nm 孔径占比/%
龙马溪组一段上部	86.15 (20.96)	13.67 (65.50)	0.18 (16.54)
龙马溪组一段下部	79.46 (11.19)	19.75 (56.68)	0.78 (32.13)
五峰组	89.50 (40.75)	10.48 (57.05)	0.02 (2.20)
平均值	85.04 (24.30)	14.63 (58.74)	0.33 (16.96)

注:括号内数字为该有机孔径范围的有机孔隙面积占总有机孔隙面积的百分比,%。

上部页岩岩心样品平均有机质面孔率与有机碳含量关系图(图 6)。从图 6 中可看出,页岩平均有机质面孔率与有机碳含量大体呈粗略的正相关性,当有机碳含量接近时,五峰组页岩样品的平均有机质面孔率相对略偏小。

有机质面孔率计算结果可能存在一定的误差,其原因主要有:①极高分辨率的 FE-SEM 也不能清晰和完全地观察到孔径小于 10 nm 的有机孔隙。比如孔径在 0.3 ~ 2 nm 的有机孔隙基本观察不到,孔径在 2 ~ 5 nm 的有机孔隙绝大部分观察不到,孔径在 5 ~ 10 nm 也观察不到;②由于观察手段、样品数量和代表性以及

表 4 焦石坝区块所选页岩岩心样品有机质面孔率范围和面孔率平均值统计结果

Table 4 Statistical results showing the range and average of OM surface pore rate for shale core samples in the Jiaoshiba Block

样品 序号	层段(小层)	深度/m	TOC/%	岩石密度/ (g·cm ⁻³)	氦气孔隙度/ %	单颗粒有机质面 孔率%	样品有机质面 孔率平均值/%
JYA-1	龙一段上部(9)	2 330.46	1.11	2.662 5	5.09	0.92~16.48	5.90
JYA-2	龙一段上部(9)	2 335.30	0.78	2.652 9	5.41	1.45~4.51	2.56
JYB-1	龙一段上部(8)	2 288.06	1.43	2.660 0	3.60	5.94~22.61	11.68
JYA-3	龙一段上部(8)	2 340.82	1.59	2.605 3	5.01	1.20~9.61	4.02
JYA-4	龙一段上部(8)	2 346.50	2.68	2.606 1	4.68	4.34~33.03	10.96
JYA-5	龙一段上部(8)	2 352.89	2.53	2.579 2	6.56	5.57~28.18	13.06
JYC-1	龙一段上部(8)	2 556.00	1.92	2.620 0	4.70	3.46~26.14	14.28
JYA-6	龙一段上部(7)	2 359.98	1.52	2.607 0	3.58	3.75~5.86	4.89
JYA-7	龙一段上部(7)	2 366.74	2.12	2.603 4	4.37	6.19~17.23	13.04
JYA-8	龙一段上部(6)	2 376.05	1.83	2.606 4	3.97	7.15~19.57	12.37
JYA-9	龙一段下部(5)	2 381.91	3.01	2.558 0	4.72	3.58~20.04	9.62
JYA-10	龙一段下部(5)	2 385.42	3.59	2.519 7	3.83	4.04~18.90	15.11
JYA-11	龙一段下部(4)	2 391.95	3.09	2.533 8	5.22	3.37~27.17	12.32
JYB-2	龙一段下部(3)	2 349.17	4.98	2.540 0	4.90	8.34~37.25	24.77
JYA-12	龙一段下部(3)	2 397.13	3.46	2.546 3	4.51	6.97~33.76	17.31
JYA-13	龙一段下部(3)	2 402.55	2.94	2.605 1	3.54	3.78~20.96	13.54
JYA-14	龙一段下部(3)	2 405.87	4.59	2.520 0	4.38	5.39~29.46	19.98
JYA-15	五峰组(1)	2 411.05	4.01	2.489 6	4.05	6.95~25.10	14.73
JYA-16	五峰组(1)	2 413.53	4.70	2.500 0	4.70	5.27~30.11	18.82
JYC-2	五峰组(1)	2 618.18	4.59	2.490 0	6.30	8.93~32.75	17.70

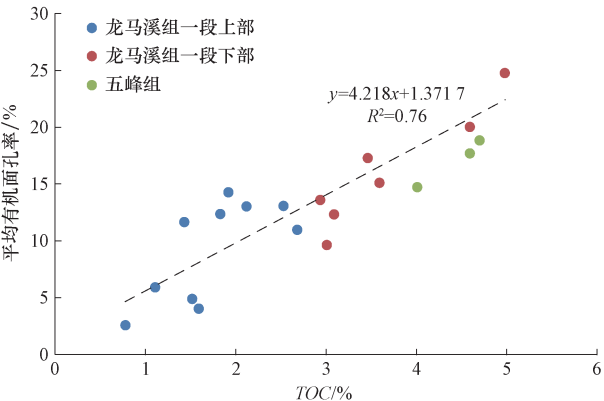


图 6 焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段页岩岩心样品有机面孔率与有机碳含量关系

Fig. 6 Relationship between surface pore rate and TOC content of the shale core samples in the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation Member 1, Jiaoshiba Block

相关各类参数统计量的限制,通过统计方法获得的有机质面孔率的计算结果也会出现误差;③样品选择、观察过程和统计计算中的误差也具有偶然性和随机性。页岩样品观察数量和参数统计量越大,误差可能会越小、越接近客观实际,获得更接近客观实际认识所需的样品观察数量和有机孔隙统计量还需要更多的实践和研究。

3.3 气体吸附法分析纳米孔隙孔径分布

二氧化碳吸附测试可测得页岩样品的孔径范围为 0.3~1.5 nm,氮气吸附测试可测得页岩样品的平均孔

径范围为 2~230 nm。本次选取 JY-A 井五峰组、龙马溪组一段下部和上部不同有机碳含量的 9 块页岩岩心样品开展了 N₂ 吸附测试,其中 5 块样品开展了 CO₂ 吸附测试。CO₂ 和 N₂ 吸附测试获得的页岩样品比孔容(相当于孔隙体积)与平均孔径关系分别如图 7 所示,通过图 7 可分析页岩样品的平均孔径范围相对发育的程度。

由图 7a 可知,五峰组、龙马溪组一段下部优质段和上部次优质段 3 者页岩样品平均孔径分布具有一致性,比孔容与有机碳含量有一定的正相关性。由图 7b 可知,五峰组、龙马溪组一段下部优质段和上部次优质段 3 者页岩样品平均孔径分布存在明显差异。平均孔径在 2~230 nm 范围内大致存在 4 个比孔容高值范围,分别为 2~3,3~10,10~100 和 100~230 nm。五峰组、龙马溪组一段页岩平均孔径在 2~3 nm 和 3~10 nm 的比孔容变化随有机碳含量的增加而明显增加,五峰组页岩相对于龙马溪组一段页岩在平均孔径小于 10 nm 的纳米孔隙更为发育;而五峰组与龙马溪组一段页岩孔隙在 10~230 nm 平均孔径范围,除其比孔容变化出现明显差别外,平均孔径分布也出现明显差别。五峰组页岩平均孔径分布对应的高比孔容的主要范围在 10~100 nm,而龙马溪组一段无论是优质页岩还是次优质页岩均表现出相似的特征,页岩平均孔径分布在 10~100 nm 和 100~230 nm 的较宽范围,但由于有机碳含量的差别,龙马溪组一段上部次优质页岩

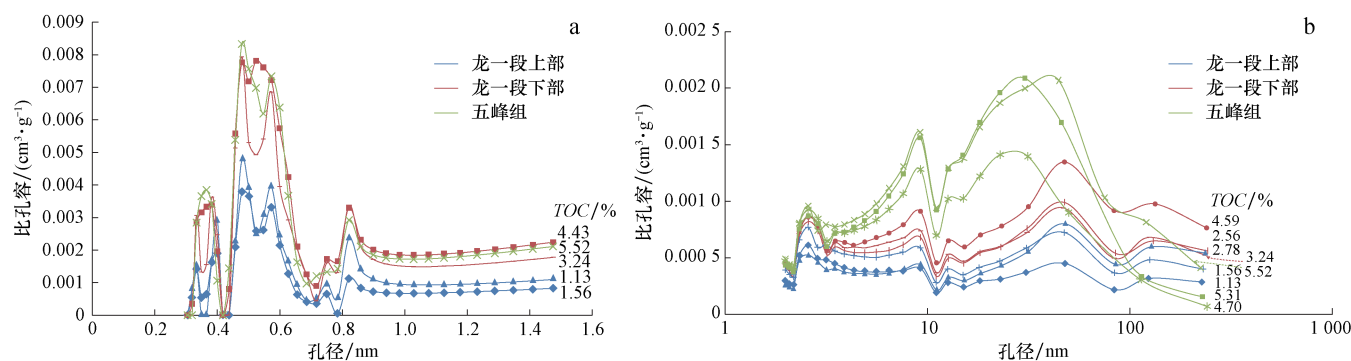


图7 焦石坝区块JY-A井五峰组和龙马溪组一段页岩气体吸附测试的比孔容与平均孔径关系

Fig. 7 Relationship between specific pore volume and average pore size based on shale gas adsorption tests of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member of Well JY-A, Jiaoshiba Block

a. CO₂ 吸附测试; b. N₂ 吸附测试

岩的孔隙发育程度较差即比孔容较小。总体上讲,五峰组页岩样品中平均孔径大于50 nm的大孔隙的数量较少,而相对五峰组页岩,龙马溪组一段下部优质段和上部次优质段页岩样品中平均孔径大于50 nm的大孔隙数量较多。

利用CO₂吸附测试获取的不同有机碳含量的5块样品(图8),在孔径为0.3~1.5 nm时,孔隙累计比孔容(即孔隙体积)与有机碳含量呈线性正相关关系;利用N₂吸附测试获取的不同有机碳含量的9块样品,在孔径为2~230 nm(包括孔径在2~10 nm)时,孔隙累计比孔容与有机碳含量的关系具明显的线性正相关关系,说明孔径在0.3~1.5 nm和2~10 nm范围,纳米孔隙中的有机孔隙对孔隙体积的贡献非常重要。此外,CO₂和N₂吸附测试得到的页岩样品孔径在0.3~1.5 nm和2~10 nm时,孔隙累计比孔容随有机碳含

量增加而增加的趋势不同。孔径在0.3~1.5 nm范围的孔隙累计比孔容随有机碳含量呈相对缓慢增加的趋势,而孔径在2~10 nm范围的孔隙累计比孔容随有机碳含量的增加呈相对较快增加的趋势。这说明焦石坝区块页岩样品孔径在0.3~1.5 nm微孔范围的孔隙中,随有机碳含量的增加有机孔隙体积增加的比例小;而孔径在2~10 nm范围的孔隙中,随有机碳含量的增加有机孔隙体积增加的比例相对大的多。

4 有机孔隙结构差异性原因分析

焦石坝背斜五峰组和龙马溪组一段页岩纳米级有机孔隙是最重要的孔隙类型,尤其是五峰组和龙马溪组一段下部优质段页岩有机孔隙更为发育。然而无论是用FE-SEM直接观察,还是通过气体吸附测试分析,均可看出研究区五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩纳米有机孔隙结构包括有机孔隙的孔径分布、孔隙形状、发育程度及有机质面孔率等存在明显差异。这种差异性的原因有多种,一方面反映与五峰组和龙马溪组一段页岩有机质丰度兼或有机质性质的差异性有关,另一方面还与五峰组页岩层段处于挤压滑脱层底部的构造环境有关。

页岩中高演化过成熟的生烃母质(干酪根)和分散沥青是有机孔隙发育的物质基础。从图5中可看出,五峰组、龙马溪组一段下部和龙马溪组一段上部页岩不同孔径的纳米有机孔隙的孔径总体分布趋势大体相当,而龙马溪组一段下部和上部页岩相对与五峰组页岩中较大的纳米有机孔隙数量更加发育,其原因可能主要是有机质丰度(残余干酪根和滞留液态烃)、超压作用以及构造作用等。在热演化程度和成岩作用特征近似的焦石坝背斜区块,五峰组和龙马溪组一段下

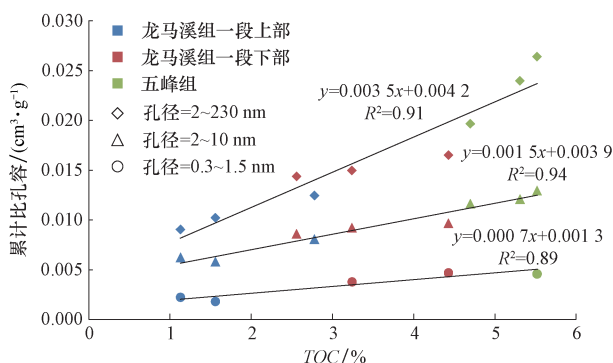


图8 焦石坝区块五峰组和龙马溪组一段页岩样品CO₂和N₂吸附测试的累计比孔容与有机碳含量关系

Fig. 8 Relationship between TOC content and cumulative specific pore volume based on CO₂ and N₂ adsorption tests of shale samples from the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation's first Member of Well JY-A, Jiaoshiba Block

部高有机碳含量(约3.0%~6.0%)的优质段页岩相对于龙马溪组一段上部较低有机碳含量(约0.6%~2.5%)的次优质段页岩中的有机孔隙更加发育。根据表4中页岩样品有机质面孔率平均值与TOC含量平均值可知,随着页岩有机碳含量的增加,页岩样品的平均有机质面孔率在统计意义上也随之增加。如五峰组页岩样品有机质面孔率平均值为17.08%,相应的TOC含量平均值为4.43%;龙马溪组一段下部有机质面孔率平均值为16.09%,相应的TOC含量平均值为3.67%;龙马溪组一段上部有机质面孔率平均值为9.28%,相应的TOC含量平均值为1.75%。这可能主要与在埋深增加和热演化成岩过程中形成有机质丰度较高的页岩残余有机质较多有关,尤其是页岩基质孔隙中滞留的液态烃越多,越有利于生成更多的热裂解气,进而形成更多的与热裂解成因气有关的焦沥青中的有机孔隙,使得页岩有机质面孔率随有机碳含量的增加而增大,从而导致页岩中的有机孔发育程度出现差异。

五峰组页岩样品中多数有机孔隙形状呈不规则的棱角形,这与上覆的龙马溪组一段垂直或平行层面的页岩样品有机孔隙形状多为椭圆形和近圆形形成明显的区别,这种现象说明在燕山期—喜马拉雅期构造抬升剥蚀过程中,垂向负荷压实作用可能不是五峰组页岩有机孔隙变形的主要原因。值得注意的是,对焦石坝背斜区块多口井的页岩岩心观察发现,五峰组比龙马溪组一段发育更多的构造裂缝以及充填于裂缝中的方解石和石英脉体,同时可观察到五峰组中—下部也发育挤压破碎层和反映分层挤压滑脱的构造现象(如次级滑脱面擦痕、微型滑脱褶皱和叠瓦状构造等);这可能表明在区域挤压推覆的构造应力背景下,五峰组处在其下伏碳酸盐岩坚硬岩层之上的五峰组—龙马溪组页岩软弱层系底部,五峰组页岩底部为主滑脱面,因而使得五峰组页岩相对于龙马溪组一段页岩经历了更明显的构造挤压分层滑脱改造作用并引起某种程度的超压释放,造成五峰组页岩中有机孔隙形态遭受侧向应力挤压变形和压缩,这可能是导致五峰组页岩样品中多数有机孔隙形状呈不规则的棱角形的主要原因,同样也是在相近的有机碳含量条件下,五峰组页岩的有机质面孔率小于龙马溪组一段下部页岩的有机质面孔率的主要原因。焦石坝背斜区块五峰组、龙马溪组一段下部和龙马溪组一段上部页岩的有机孔隙结构包括有机孔隙数量、形状、孔径分布及发育程度的差别对页岩含气性以及页岩气的赋存状态(即游离气和吸附气的含量)可能产生较为重要的影响。

5 结论

1) 五峰组、龙马溪组一段下部和上部页岩气储层中有机孔隙十分发育,其形状主要呈近圆形、椭圆形、不规则的棱角形等,孔径小于50 nm的有机孔隙数量最多,孔径在50~300 nm范围内的有机孔隙面积占比最大。

2) 焦石坝背斜区块五峰组与龙马溪组一段下部和上部3者的页岩岩心样品纳米有机孔隙结构存在明显差别,五峰组页岩有机孔隙形状多为不规则的棱角形,整体上孔径相对较小且有机孔隙密度大,孔径在10~50 nm的有机孔隙数量相对最多;龙马溪组一段页岩有机孔隙形状多为近圆形和椭圆形,龙马溪组一段下部优质段页岩(一般TOC>3.0%)整体上有有机孔隙的孔径相对较大,孔径大于50 nm的有机孔隙数量相对较多;龙马溪组一段上部次优质段页岩有机孔隙数量相对较少,发育较多孔径在10~300 nm的有机孔隙。页岩有机质面孔率与页岩有机质丰度呈粗略的正相关关系,进一步推断应与页岩基质孔隙中固体焦沥青的含量大体呈正相关关系。

3) 导致焦石坝背斜区块五峰组、龙马溪组一段下部、龙马溪组一段上部页岩气储层有机孔隙结构差异性的主要原因与页岩有机质丰度的差异性和五峰组页岩相对于龙马溪组一段页岩可能经历了更显著的燕山期—喜马拉雅期构造推覆与分层挤压滑脱以及造成一定程度的超压释放使得有机孔隙遭受侧向压缩变形改造等因素有关。这3个层位的页岩有机孔隙结构的差异性对页岩含气性和页岩气的赋存状态可能有着较重要的影响。

参 考 文 献

- [1] 郭旭升. 涪陵页岩气田焦石坝区块富集机理与勘探技术[M]. 北京:科学出版社,2014.
Guo Xusheng. Enrichment mechanism and exploration technology of Jiaoshiba area in Fuling shale gas field[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [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 Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1): 28-36.
- [3] 郭旭升,胡东风,魏祥峰,等. 四川盆地焦石坝地区页岩裂缝发育主控因素及对产能的影响[J]. 石油与天然气地质,2016,37(6):799-808.
Guo Xusheng, Hu Dongfeng, Wei Xiangfeng, et al. Main controlling factors on shale fractures and their influences on production capacity in Jiaoshiba area, the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016,

- 37(6):799–808.
- [4] 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.
- [5] 何治亮,聂海宽,张钰莹.四川盆地及其周缘奥陶系五峰组–志留系龙马溪组页岩气富集主控因素分析[J].地学前缘,2016,23(2):8–17.
He Zhiliang, Nie Haikuan, Zhang Yuying. The main factors of shale gas enrichment of Ordovician Wufeng Formation-Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin and its adjacent areas[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2):8–17.
- [6] 邹才能,董大忠,王社教,等.中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J].石油勘探与开发,2010,37(6):641–653.
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6):641–653.
- [7] 牟传龙,周恩恩,梁薇,等.中上扬子地区早古生代烃源岩沉积环境与油气勘探[J].地质学报,2011,85(4):526–532.
Mu Chuanlong, Zhou Kenken, Liang Wei, et al. Early Paleozoic sedimentary environment of hydrocarbon source rocks in the middle-upper Yangtze region and petroleum and gas exploration[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(4):526–532.
- [8] 张建坤,何生,易积正,等.岩石热声发射和盆模技术研究中扬子区西部下古生界海相页岩最高古地温和热成熟史[J].石油学报,2014,35(1):58–67.
Zhang Jiankun, He Sheng, Yi Jizheng, et al. Rock thermo-acoustic emission and basin modeling technologies applied to the study of maximum paleotemperatures and thermal maturity histories of Lower Paleozoic marine shales in the western middle Yangtze area[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(1):58–67.
- [9] 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.
- [10] Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, and Rai C S. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(4):665–677.
- [11] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6):1071–1098.
- [12] 于炳松.页岩气储层孔隙分类与表征[J].地学前缘,2013,20(4):211–220.
Yu Bingsong. Classification and characterization of gas shale pore system[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(4):211–220.
- [13] 杨峰,宁正福,胡昌蓬,等.页岩储层微观孔隙结构特征[J].石油学报,2013,34(2):301–311.
Yang Feng, Ning Zhengfu, Hu Changpeng, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(2):301–311.
- [14] 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(2):27–45.
- [15] Jarvie D M, Lundell L. Kerogen type and thermal transformation of organic matter in the Miocene Monterey Formation[M]. New York: Columbia University Press, 2001.
- [16] Slatt R M, O'Brien N R. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks[J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(12):2017–2030.
- [17] 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, 26(31):26–30.
- [18] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units[J]. AAPG bulletin, 2012, 96(6):1099–1119.
- [19] 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.
- [20] 郭旭升,李宇平,刘若冰,等.四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩微观孔隙结构特征及其控制因素[J].天然气工业,2014,34(6):9–16.
Guo Xusheng, Li Yuping, Liu Ruobing, et al. Characteristics and controlling factors of micro-pore structures of Longmaxi Shale Play in the Jiaoshiba area, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6):9–16.
- [21] Bernard S, Wirth R, Schreiber A, et al. Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin)[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103(23):3–11.
- [22] Yang R, Hao F, He S, et al. Experimental investigations on the geometry and connectivity of pore space in organic-rich Wufeng and Longmaxi shales[J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 84(6):225–242.
- [23] 高键,何生,易积正.焦石坝页岩气田中高密度甲烷包裹体的发现及其意义[J].石油与天然气地质,2015,36(3):472–480.
Gao Jian, He Sheng, Yi Jizheng. Discovery of high density methane inclusions in Jiaoshiba shale gas field and its significance[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(3):472–480.
- [24] Yang R, He S, Hu Q, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gas from Wufeng-Longmaxi shales of the Fuling gas field, Sichuan Basin (China)[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 171(2):1–11.