

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

张琴^{1,2},朱筱敏^{1,2},李晨溪¹,乔李井宇¹,刘畅³,梅啸寒¹,杜会尧⁴,禄佳景⁴

[1. 中国石油大学(北京)地球科学学院,北京 102249;2. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249;
3. 中联煤层气有限责任公司,北京 100011; 4. 中国石油大港油田第一采油厂,天津 300280]

摘要:页岩微观孔隙特征分析和孔径定量表征是页岩油气储层评价和开发的关键。通过岩心观察、薄片鉴定、X-衍射、扫描电镜、氮气吸附等实验手段,分析了渤海湾盆地沾化凹陷富有机质页岩的矿物组成和微观孔隙类型,并对微观孔隙进行了定量表征。结果表明:沙河街组页岩具有碳酸盐矿物含量高、粘土矿物含量较低的特征。根据发育位置、成因及产状,将储集空间分为孔隙与裂缝两大类,并制定了孔隙和裂缝的尺度评价标准。孔隙包括矿物基质孔隙和有机质孔隙;裂缝包括构造、层间、超压破裂、成岩和有机质收缩裂缝。氮气吸附等温曲线主要存在3种类型,分别反映了样品中微孔、中孔及宏孔的分布差异。通常氮气吸附实验能更好地表征中孔的发育特征,而扫描电镜所测孔隙更好地表征了宏孔的发育。需要进一步采用二氧化碳吸附、纳米CT及压汞实验定量表征页岩的微孔和宏孔的大小及分布。

关键词:氮气吸附实验;孔径定量表征;微观储集空间;矿物组成;富有机质页岩;沙河街组;沾化凹陷;渤海湾盆地

中图分类号:TE132.2

文献标识码:A

Classification and quantitative characterization of microscopic pores in organic-rich shale of the Shahejie Formation in the Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

Zhang Qin^{1,2}, Zhu Xiaomin^{1,2}, Li Chenxi¹, Qiao Lijingyu¹, Liu Chang³, Mei Xiaohan¹, Du Huiyao⁴, Lu Jiajing⁴

(1. College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 3. China United Coalbed Methane Corporation Ltd., Beijing 100011, China; 4. The 1st Oil Plant of Dagang Oilfield, PetroChina, Tianjing 300280, China)

Abstract: It is a key step for reservoir evaluation and development of shale gas to analyze characteristics of the microscopic pores in organic-rich shale and quantitatively characterize their pore size distribution. Based on core description, thin section inspection, X-diffraction, SEM and nitrogen adsorption test, this paper analyzed mineral components, classified microscopic pore types and also quantitatively characterized pore size in organic-rich shale samples of the Shahejie Formation in the Zhanhua sag, Bohai Bay Basin. The results show that the samples are characterized by high carbonate content and low clay content. According to their positions in the formation, genetic origin and occurrence, the reservoir spaces are divided into two types, namely pores and fractures, and their size classification criteria are determined. The pores consist of mineral matrix pores and organic pores. The fractures include structural, inter-bedded, over-pressure induced, diagenetic and organic shrinkage fractures. Nitrogen adsorption test mainly displays three types of curves which represent the spatial distribution of micropores, mesopores and macropores in the shale samples respectively. While nitrogen adsorption test mainly measures the mesopores and is relatively insensitive to other pore size types, SEM can reveal the characteristics of macropores much more clearly. It is suggested to further perform measurements of carbon dioxide adsorption, Nano-CT and mercury injection to quantitatively characterize the size and spatial distribution of the micropores and macropores in the shale.

Key words: nitrogen adsorption test, quantitative characterization of pore size, microscopic reservoir space, mineral component, organic-rich shale, Shahejie Formation, Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin

收稿日期:2016-01-20;修订日期:2016-04-20。

第一作者简介:张琴(1973—),女,博士、副教授,沉积学、层序地层学及储层地质学。E-mail: zhangqin@cup.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41302081);教育部留学回国启动基金项目(ZX20140267)。

近年来,页岩气和页岩油的勘探和开发在国内外取得了重大突破,最显著的进展就是对储层微观孔隙结构的分类和定量表征越来越深入^[1-3]。众多的实例已经证实,页岩内部微米级、纳米级孔隙和裂缝构成了页岩中最重要的储集空间类型,对油气的储存和渗流起到至关重要的作用^[4-6]。搞清页岩的微观储集空间类型及分布,并进行定量表征及评价,是进行页岩气和页岩油储层评价预测及后期压裂开发的关键^[7-9]。

作为济阳拗陷页岩油气藏最发育的地区之一,沾化凹陷沙河街组三段下亚段(沙三下亚段)—沙四上亚段是主要的页岩油气发育层段^[10-11],页岩发育稳定,厚度为411~1 573 m,埋深为3 024.0~5 455.9 m,干酪根类型以Ⅰ型为主,Ⅱ₁—Ⅱ₂型为辅,有机碳含量(TOC)介于0.65%~4.10%,镜质体反射率(R_o)为0.520%~3.314%,主体处于成熟—高成熟演化阶段^[12]。沉积环境以具一定盐度的闭塞湖盆相及深湖—半深湖相为主,岩性以暗色的页岩、油泥(页)岩、泥质灰岩和灰岩为主^[10-13]。

近年来陆续在沾化凹陷沙河街组页岩中发现油气显示,如L69井和L67井等。前人对沾化凹陷沙河街组页岩的矿物组成^[13-14]、储集特征^[15-16]、裂缝类型^[17-18]和含油性^[10-18]均有过不同程度的研究,但分析数据大多来源于罗家地区L67和L69等井,取样深度和井位相对局限,对页岩微观储集空间发育类型及分类标准并未进行过系统探讨,对孔隙结构定量表征及方法探讨相对较少。因此,本文利用岩心观察、薄片鉴定、X-衍射、(氩离子抛光)扫描电镜、氮气吸附等手段,探讨沾化凹陷沙河街组页岩的微观储集空间发育类型和孔隙结构特征,制定孔隙和裂缝分类标准,并对微观孔隙进行定量表征,初步探讨扫描电镜和氮气吸附所测孔径大小的差异性及方法的局限性,以期完善页岩微观储集空间分类标准,提高定量表征方法。

1 实验样品及方法

本次研究选取了沾化凹陷L67, L69, Y117, Y120, Y115, BS5和XYS9等18口沙河街组页岩发育的取心井,进行了岩心观察及取样,分别进行了普通薄片、铸体薄片、扫描电镜、氩离子抛光扫描电镜、X-衍射、热解及镜质体反射率等分析测试,对页岩的物质组成、干酪根类型、镜质体反射率、孔隙类型、孔径大小等进行了测定及分析。

为了对微观孔径大小和结构进一步定量表征,用全自动比表面积和孔隙度分析仪进行了氮气吸附—解吸实验。实验前需要先对页岩样品进行高温抽真空处理,选取高纯氮气为吸附质,测定样品在不同相对压力

p/p_0 条件下的氮气吸附量,由吸附量对分压作图,得到页岩样品的吸附等温线。反过来逐步降低分压,测定相应的脱附量,由脱附量对分压作图,得到页岩样品的脱附等温线,这是孔径分布计算模型的数据基础^[19-20]。在沸点温度下,当相对压力为1或接近于1时,页岩的微孔和中孔由于毛细管凝聚作用而被液化的吸附质充满,根据毛细管凝聚原理,孔隙的尺寸越小,在沸点温度下气体凝聚所需的分压就越小,而在不同分压下所吸附的吸附质液态体积对应于相应尺寸孔隙的体积。氮气吸附法主要通过BET方程计算比表面积,BJH方程计算孔径分布^[21-23]。

2 页岩矿物组成特征

通过X-衍射全岩和粘土矿物含量分析、普通薄片及扫描电镜观察分析,沙河街组暗色页岩具有脆性矿物含量和方解石含量高、粘土矿物含量较低的特点。其中脆性矿物含量为65%~87%,粘土矿物含量仅13%~35%,其中方解石含量最高,含量为23%~73%,其次为石英,含量为8%~29%,另含少量的白云石及铁白云石(图1)。大部分岩石样品中均含有黄铁矿,总量可达9%,常呈草莓状、球粒状、煤球状集合体产出,说明沉积环境属于还原环境,为有机质的保存提供了良好条件。部分样品中含有少量石膏、硬石膏矿物,反映其沉积水体为咸水湖,石膏多呈板条状、纤维状与黄铁矿或有机质共生或沿层面分布,充填于页理或层理中。此外,还观察到少量钛铁矿、天青石等矿物(图1)。

根据普通薄片和X-衍射矿物组成判断,页岩的岩性以泥质灰岩和灰质泥岩为主。每口井的矿物组成存在较大差异,石英含量越高,方解石含量就越低,反映了陆源碎屑供给与碳酸盐岩矿物的化学沉积存在着明显的互补性。

3 页岩储集空间分类及特征

通过岩心观察、普通薄片、铸体薄片、(氩离子抛光)扫描电镜等分析化验,对沾化凹陷沙河街组页岩储集空间的类型进行了识别和分类。首先根据储集空间的形态分为孔隙型与裂缝型两大类,然后根据其发育位置、成因及尺度大小进行细分,并制定了孔隙和裂缝的尺度评价标准(图2)。沙河街组页岩中孔隙和裂缝均非常发育,且非均质性强,为研究区页岩油气提供了良好的储集空间。

3.1 孔隙类型及特征

根据孔隙赋存位置及其基质成分,结合国内外专

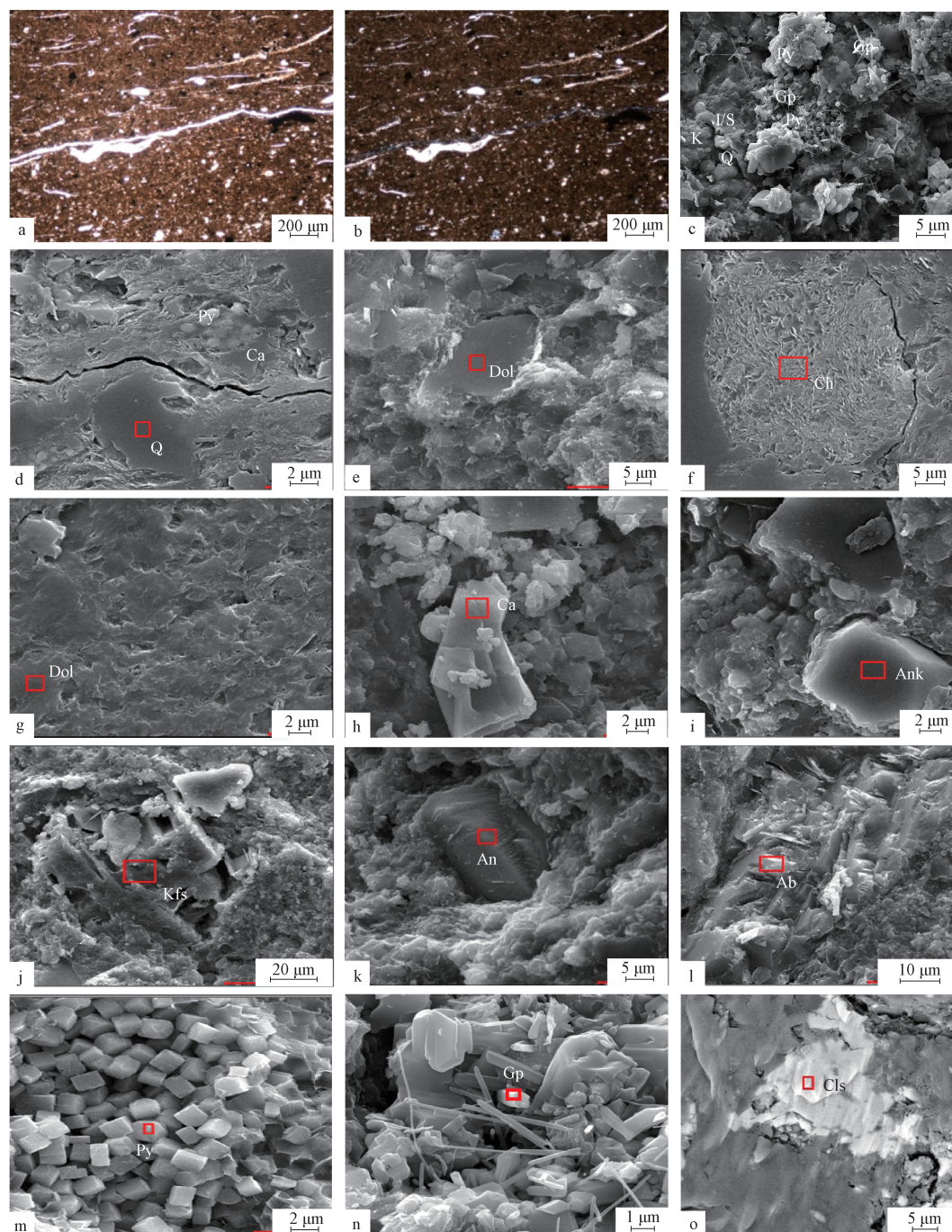


图1 沾化凹陷沙河街组页岩矿物组成显微照片特征

Fig.1 Microphotographs of mineral components in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

a. L67井,埋深3 301.6 m(单偏光);b. L67井,埋深3 301.6 m(正交光);c. XYS9井,埋深3 375.3 m,各种矿物组成特征;d. 石英,Y115井,埋深3 958.2 m;e. 白云石,Y117井,埋深3 386.4 m;f. 花瓣状绿泥石,Y115井,埋深3 958.2 m;g. 白云石,Y117井,埋深3 405 m;h. 方解石,L67井,埋深3 242.5 m;i. 铁白云石,L69井,埋深2 969.53 m;j. 钾长石,表面淋滤孔发育,Y120井,埋深3 570.5 m;k. 钙长石,Y117井,埋深3 386.46 m;l. 钠长石,Y120井,埋深3 570.5 m;m. 黄铁矿,Y120井,埋深3 565.5 m;n. 板条状石膏,XYS9井,埋深3 375.3 m;o. 天青石,BS5井,埋深5 454.7 m;
Q. 石英;Ca. 方解石;Py. 黄铁矿;Dol. 白云石;Ch. 绿泥石;Ank. 铁白云石;Kfs. 钾长石;An. 钙长石;Ab. 钠长石;Gp. 石膏;Cls. 天青石

家学者的分类方案^[24-25],将沾化凹陷沙河街组页岩孔隙细分为矿物基质孔隙与有机质孔隙两类。根据孔径的大小,可以将孔隙分为皮米孔($<1\text{ nm}$)、纳米孔($1\sim1\,000\text{ nm}$)、微米孔($1\sim1\,000\text{ }\mu\text{m}$)、宏观孔($>1\text{ mm}$),同时采用 IUPAC(国际纯理论和应用化学协会)标准^[22]分为微孔($<2\text{ nm}$)、中孔($2\sim50\text{ nm}$)和大孔($>50\text{ mm}$)(图2)。

3.1.1 矿物基质孔隙

矿物基质孔隙根据其孔隙发育位置进一步划分为粒间孔隙和粒内孔隙两亚类(图2)。

1) 粒间孔隙

沉积物埋藏后,颗粒间的不完全胶结以及后期的成岩改造都会产生粒间孔隙。沙河街组发现的粒间孔

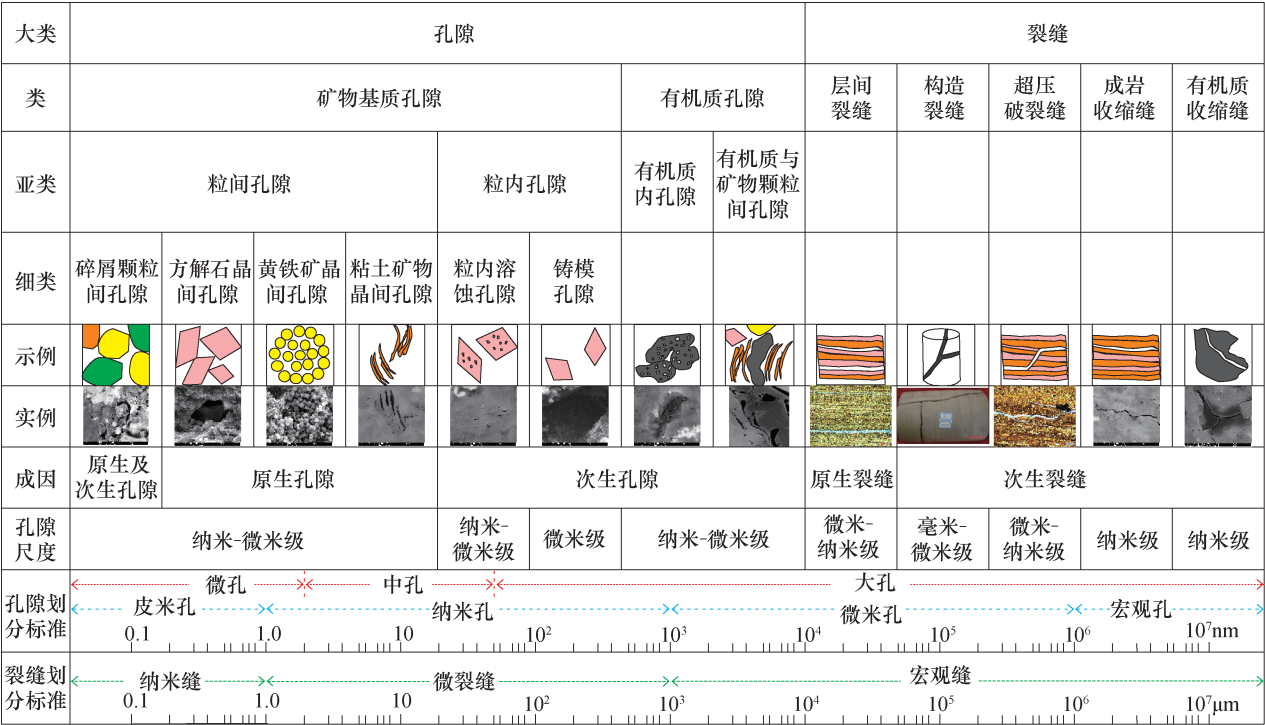


图 2 沾化凹陷页岩储集空间类型及分类标准

Fig. 2 Classification of reservoir spaces in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

隙主要包括碎屑颗粒间孔隙和晶体颗粒间(主要包括粘土矿物、方解石、黄铁矿晶体)的孔隙,后者又称晶间孔隙。

研究区发育的碎屑颗粒主要为石英和少量长石,这些碎屑颗粒之间(图 3a—c)及其与方解石、粘土矿物、白云石、铁白云石及其黄铁矿和石膏之间都发育一定的孔隙空间(图 3d—h),称为碎屑颗粒间孔隙。这些孔隙既有埋藏成岩过程中经压实作用和胶结作用之后残余的原生粒间孔,又有成岩过程中溶蚀作用形成的次生孔隙,薄片鉴定和扫描电镜下已不易区分。从图 3a 可以看出,颗粒间孔隙非常发育,以纳米级—微米级大孔为主,形状多为狭缝型、椭圆形或不规则状,孔径分布范围从几纳米至几微米不等(图 3),少量的颗粒间发育中孔和微孔。

晶间孔隙是在环境稳定和介质条件适当条件下,矿物晶体结晶或原地堆积形成的晶间微孔隙^[7]。研究区内页岩晶间孔隙的发育及其分布受矿物的类型和含量影响,可按照矿物晶体种类细分为黄铁矿晶间孔隙(图 3i)、方解石晶间孔隙(图 3j)、粘土矿物晶间孔隙(图 3k,l)。

沾化凹陷沙河街组页岩中方解石含量较高,方解石菱形晶体发育,其晶间孔隙比较发育(图 3j),常呈拉长的线条状或三角状,孔径为几百纳米至几微米不等。

在暗色页岩中自生黄铁矿极为常见,黄铁矿晶间孔是最为常见的孔隙类型之一(图 3i)。黄铁矿晶体

常以煤球状等集合体发育,集合体中单个黄铁矿晶体呈立方体、八面体、菱形十二面体(图 1m)。黄铁矿晶间孔通常呈三角状或菱形状发育在由几个微小晶体搭建的骨架间,孔径大小为 100~2 000 nm。黄铁矿晶间孔隙发育与黄铁矿几何体内部的微小晶体颗粒大小、形状、单个晶体之间的搭建关系及与周边的粘土矿物或有机质相应的组合状态有关。

沙河街组页岩中粘土矿物主要有伊蒙混层、伊利石,含少量高岭石和绿泥石,层状粘土矿物常顺层发育晶体间孔隙,表现为狭长的线性孔隙或者三角孔隙(图 3k,l),孔径大小分布为 50~5 000 nm 不等。

2) 粒内孔隙

粒内孔隙主要是指页岩中一些化学不稳定矿物在成岩过程中随着成岩环境的温度、压力等因素改变,在碎屑颗粒或矿物晶体内部以溶蚀为主形成的次生孔隙或生物化石内部孔隙等^[5-6]。沙河街组页岩粒内孔隙主要为粒内溶蚀孔隙和铸模孔隙。

粒内溶蚀孔隙主要受孔隙中无机酸及有机质生烃作用释放的有机酸使碎屑颗粒及矿物晶体溶蚀在其内部形成的孔隙。在沙河街组页岩内方解石、长石、铁白云石和石膏等矿物内溶蚀孔隙发育,主要表现为矿物晶体表面溶蚀坑(图 3m—o)、内部晶格被溶蚀(图 4a—e)或表面呈淋滤状(图 4b,c),孔径大小从几十纳米至几十微米不等。孔隙的形态多为菱形或方形,一些孔径较小的孔隙形态为三角形,少数孔隙发育为圆状、椭圆状。

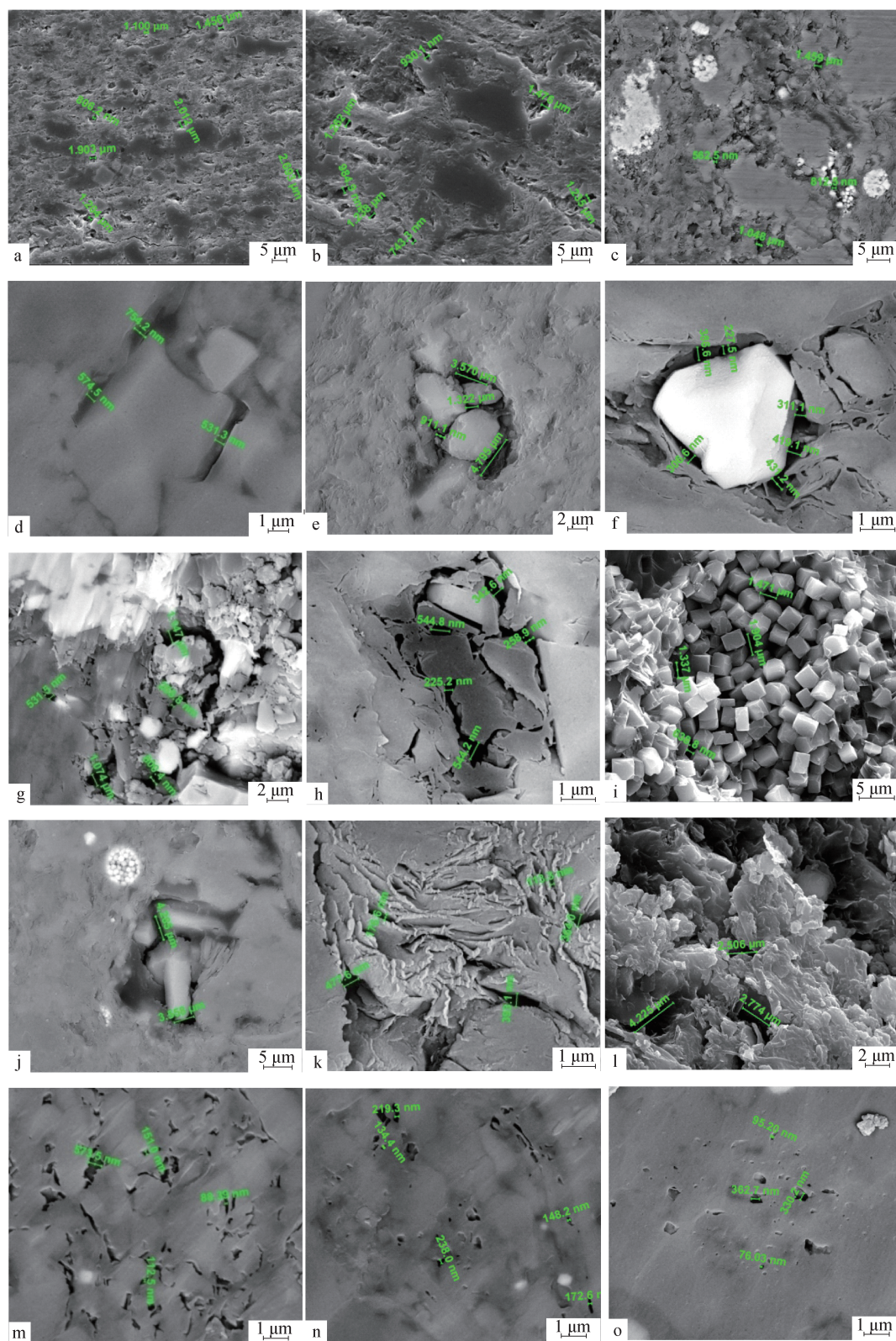


图3 沾化凹陷沙河街组页岩孔隙类型显微照片特征

Fig. 3 Microphotographs of pore types in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

a, b. 碎屑颗粒间孔隙, Y115井, 埋深 3 958.2 m; c. 碎屑颗粒间孔隙, L69井, 埋深 3 040.5 m; d. 碎屑颗粒间孔隙, BS5井, 埋深 4 764.45 m; e. 碎屑颗粒间孔隙, Y120井, 埋深 3 570.5 m; f. 碎屑颗粒间孔隙, BS5井, 埋深 4 761.55 m; g. 碎屑颗粒间孔隙, BS5井, 埋深 5 454.7 m; h. 碎屑颗粒间孔隙, BS5井, 埋深 4 761.55 m; i. 黄铁矿晶间孔, Y120井, 埋深 3 565.5 m; j. 方解石晶间孔, Y120井, 埋深 3 551.86 m; k. 粘土矿物晶间孔, Y117井, 埋深 3 386.46 m; l. 粘土矿物晶间孔, Y120井, 埋深 3 565.5 m; m. 溶蚀孔隙, BS5井, 埋深 4 764.45 m; n. 溶蚀孔隙, BS5井, 埋深 4 764.45 m; o. 溶蚀孔隙, L67井, 埋深 3 313.62 m

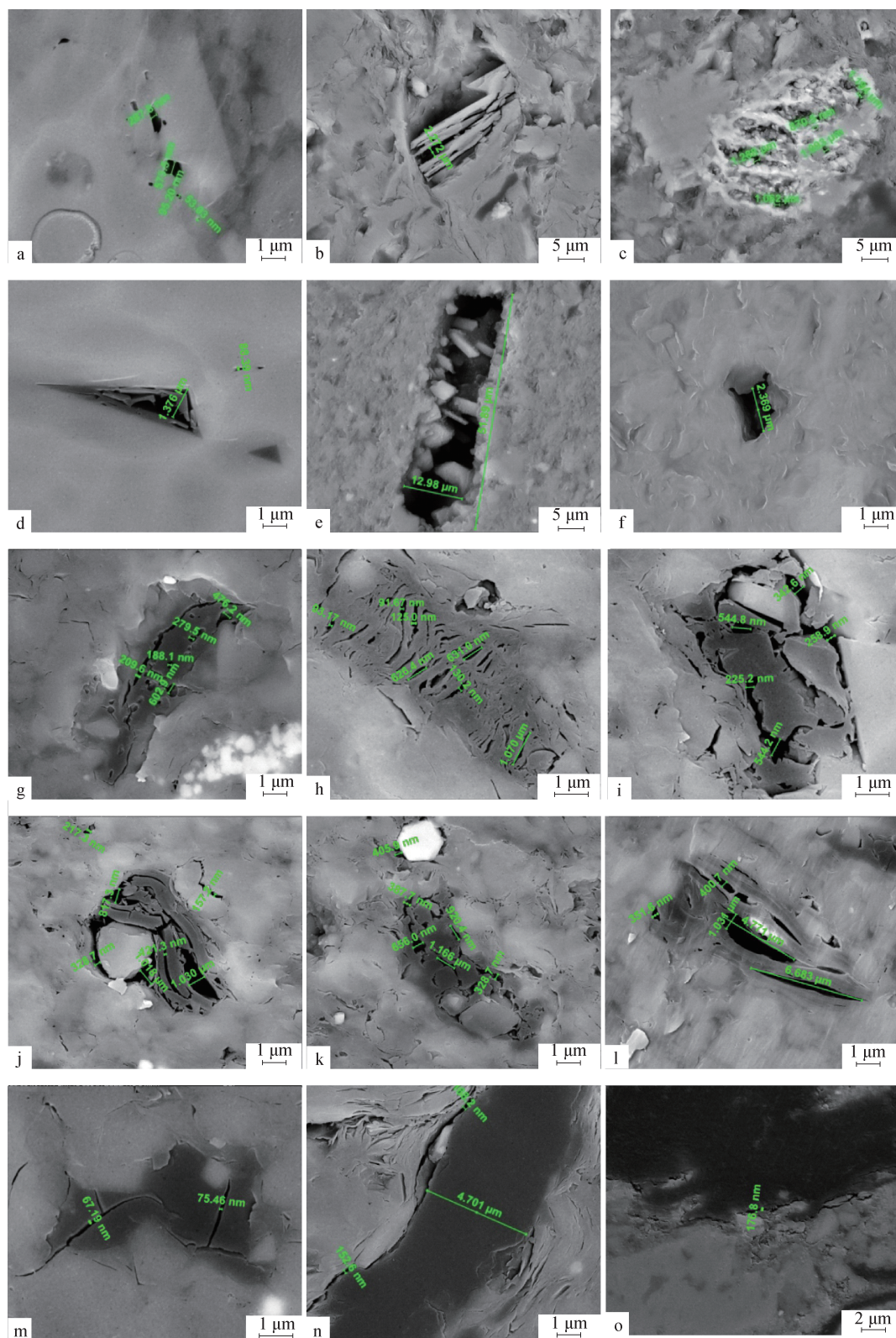


图4 沾化凹陷沙河街组页岩孔隙和裂缝显微照片特征

Fig. 4 Microphotographs of pores and fractures in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

a. 方解石溶蚀孔, XYS9 井, 埋深 3 476.32 m; b. 长石溶蚀孔, Y120 井, 埋深 3 501.5 m; c. 铁白云石溶蚀孔, Y115 井, 埋深 4 004.6 m; d. 石膏溶蚀孔, L67 井, 埋深 3 273.9 m; e. 方解石溶蚀孔, Y120 井, 埋深 3 570.5 m; f. 铸模孔, Y120, 埋深 3 565.5 m; g. 有机质孔, L67 井, 埋深 3 273.9 m; h. 有机质孔及收缩缝, BS5 井, 埋深 4 761.55 m; i. 有机质孔及边缘缝, BS5 井, 埋深 4 761.55 m; j. 有机质收缩缝, BS5 井, 埋深 4 761.55 m; k. 有机质孔和收缩缝, BS5 井, 埋深 4 761.55 m; l. 有机质收缩缝, XYS9 井, 埋深 3 476.32 m; m. 有机质收缩缝, L67 井, 埋深 3 273.9 m; n. 有机质边缘缝, Y117 井, 埋深 3 386.46 m; o. 有机质边缘缝, L69 井, 埋深 2 969.53 m

铸模孔隙一般是指化学不稳定颗粒或矿物完全被溶蚀而原有空间未被充填形成的孔隙^[7-8]。通常碳酸盐矿物如方解石和白云石容易完全溶蚀形成铸模孔(图4f)。铸模孔隙形态取决于原来颗粒的形态,孔径通常比较大,反映了原有颗粒的大小,多为微米级孔。

3.1.2 有机质孔隙

有机质孔隙是页岩中有机质在热裂解生烃过程中形成的孔隙,发育在有机质内部及有机质与其他颗粒之间,根据其发育位置分为有机质内孔隙和有机质与矿物颗粒间孔隙(图2)。

有机质孔隙也是页岩中最为广泛的孔隙类型之一,该类孔隙对页岩气的生成和存储具有重要意义。有机质孔隙形态存在一定的差异,有圆状或椭圆状(图4g)、三角形或不规则状(图4k),还有一些孔隙发育为线状或者狭缝状(图4h,i),有的为多条狭缝状孔平行分布,构成网状孔(图4h)。有机质孔隙发育的位置也不尽相同,有的有机质内部孔隙较为发育(图4g),有些在有机质边缘及其与其他颗粒间则较为发育(图4i)。研究区有机质孔隙大小为50~2 000 nm不等,而

100~600 nm分布最多。研究区内很多埋藏浅于3 000 m的富含有机质页岩中并未发现有机质内孔,埋藏较深的样品中也并不是都能发育有机质内孔。因此,有机质内孔隙发育影响因素复杂,与有机质的类型、有机质的丰度及成熟度关系密切。

3.2 裂缝类型及特征

对于孔渗性都较低的页岩,裂缝发育程度往往直接影响页岩储层的储集性能和渗流能力^[17-18,24]。通过岩心观察、薄片分析以及氩离子抛光扫描电镜观察分析,依据成因及发育位置,将裂缝细分为构造裂缝、层间裂缝、成岩裂缝、超压破裂缝和有机质收缩微缝4类,进一步根据缝宽的大小分为纳米缝(<1 μm)、微米缝(1~1 000 μm)和宏观缝(>1 mm)(图2)。

3.2.1 构造裂缝

构造裂缝是指受构造运动的影响,岩石由于受构造应力的变化引起破裂而形成的裂缝^[17-18]。本区在始新世—渐新世时期主要受断陷活动的影响,形成的构造裂缝以张裂缝为主(图5a),一般呈高角度裂开,

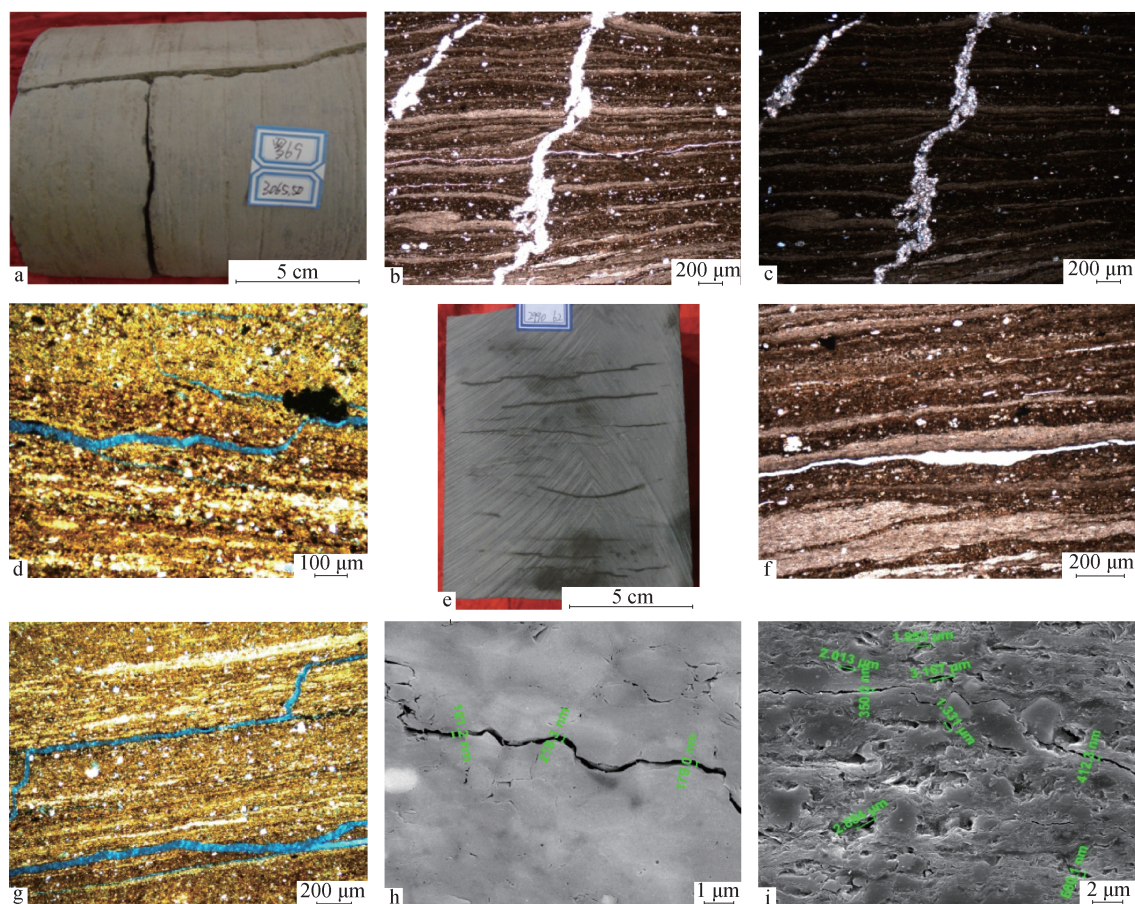


图5 沾化凹陷沙河街组页岩裂缝发育特征

Fig. 5 Fracture characteristics in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

a. 构造裂缝, L69井, 埋深3 065.5 m; b, c. 不规则构造裂缝, 被矿脉充填, 层间裂缝开启状, L67井, 埋深3 305.5 m (b为单偏光, c为正交光); d. 构造裂缝, 开启状, XY9井, 埋深3 379.9 m, 铸体薄片; e. 层间裂缝, 开启状, L69井, 埋深2 990.62 m; f. 层间裂缝, 开启状, L67井, 埋深3 305.5 m, 单偏光; g. 超压破裂缝, XY9井, 埋深3 379.9 m; h. 成岩收缩缝, BS5井, 埋深4 761.55 m; i. 成岩收缩缝, Y115井, 埋深3 958.2 m

开度较大的裂缝(1~5 mm)常被方解石或沥青充填(图5b,c),其特点为分布广泛、延伸长、产状比较稳定。在岩心和薄片下观察,开度较小的裂缝(约为0.1~1 mm)一般未被矿物充填,其延伸长度较小(图5a,d)。

3.2.2 层间裂缝

层间裂缝即沿层理或页理面发育的裂缝,一般为后期压应力作用下沿页理薄弱面而发育的顺层节理缝^[14]。层间裂缝是研究区沙河街组最有利、最发育的一种储集空间类型,与纹层状页岩发育关系密切,整体较连续,开度为几微米到几十微米,少量纳米级,沿缝溶蚀且很少被矿物充填(图5e,f)。层间裂缝若被斜交的构造裂缝相互连通,就可以形成非常好的连通裂缝网,大大改善页岩的储集性能和渗流能力。

3.2.3 超压破裂缝

超压破裂缝是各种综合作用如生烃增压和水热增压等在富有机质的页岩中形成异常高压带,导致岩石破裂而形成的相关裂缝^[24],常具有分布规律性差、方向性不明显、缝面不规则、组系不明显等特征,在本区广泛发育,常沿岩石的薄弱面如页理面开始发育,后期出现分叉现象(图5g),缝宽可达几微米到几十微米。

3.2.4 成岩收缩缝

成岩收缩缝主要通过粘土矿物脱水收缩作用、压溶作用等形成微裂缝^[19],主要产生在粘土矿物中或沿颗粒边界分布(图5h,i)。另外,有机质排烃使得粘土矿物层间及有机质和粘土矿物之间也发育很多微裂缝。成岩收缩缝缝宽相对较小,一般可达几十纳米到几百纳米。

3.2.5 有机质收缩缝

有机质收缩缝则是受有机质排烃导致有机质体积发生变化形成的微裂缝,可发育于有机质内部(图4j—m)或有机质边缘(图4g,i,m,o),缝宽几十纳米到几百纳米为主。而缝长跟有机质大小有关。有机质边缘收缩缝可围绕有机质周边均有发育(图4i)或只有一边发育(图4g,n,o)。有机质内部收缩微裂缝相对较小,最大不超过有机质的大小。

4 微观孔隙结构定量表征

4.1 氮气吸附、脱附等温曲线特征

通过吸附曲线与脱附曲线形态,可以反映出孔隙大小及形态结构特征^[19-23]。选择研究区不同深度段的6个样品进行了等温氮气吸附实验,根据等温吸附、

脱附曲线(图6)可以看出,6个样品均表现出狭缝型孔隙,即高压时吸附气量随压力升高呈指数增加,达到临界值脱气量随压力降低呈指数降低。

根据 BDDT (brunauer-deming-deming-teller) 分类与 IUPAC 的滞留环分类标准^[19],样品1、样品3和样品6属于Ⅱ型与H4型,Ⅱ型吸附等温线又称为S型等温线,代表非孔型固体表面或大孔材料表面上进行单一多层可逆吸附。吸附曲线有两个明显拐点,分别代表亚单层吸附转入单层吸附与单层吸附转入为多层吸附。H4型滞后回线则代表样品孔隙类型为类似于由层状结构产生的狭缝型孔隙。样品2和样品4则属于Ⅱ型与H3型,H3型滞后回线的吸附曲线和解吸曲线均缓慢上升,在相对压力大于临界压力0.9时吸附量开始迅速增加,滞后环较小,反映的是四周开放的狭缝型孔隙,各个孔径段的孔隙均较发育,孔隙的连通性较好。而样品5属于Ⅵ型与H4型,Ⅵ型为多层吸附曲线,可以看出其吸附-脱附等温线表现为两阶式,反映了微孔类型的非均质性。

4.2 基于氮气吸附实验的孔径大小及分布

通过页岩样品氮气吸附实验所得的结构参数表(表1)可以看出,样品2的平均孔径最大,为41.36 nm。样品3的平均孔径最小,为4.58 nm。所有样品的平均孔径为16.84 nm,以中孔为主。样品1的比表面积最大,为12.45 m²/g。样品5比表面积最小,为0.401 m²/g。所有样品的平均比表面积为3.618 m²/g。对于孔隙体积,样品1的孔隙体积最大,为0.015 98 cm³/g;样品5的孔隙体积最小,为0.000 83 cm³/g。

在气体吸附实验中,孔隙体积随孔径变化率可以很好的反应孔隙大小的分布范围。孔径体积随孔隙的变化率(dV)是通过孔隙累积吸附曲线微分所得到的,根据 IUPAC 的分类标准^[24],即微孔(<2 nm)、中孔(2~50 nm)、大孔(>50 nm),孔隙半径采用对数坐标,可以更直观地反映页岩微观孔隙对孔隙体积的贡献率。由实验数据分析得到孔隙体积随孔径变化率(dV/dD)与孔径对应关系如图7所示。

从图7可以看出,页岩微观孔径分布十分复杂,不同样品孔径的分布很好地反映了氮气吸附曲线的形态。样品1和样品3峰值孔径在1~2 nm集中分布,其次为2.5~5 nm,微孔含量较高,所以滞留部分吸附气体,致使脱附曲线在低压时无法回归原曲线。样品5和样品6孔径集中于2.5~10 nm,脱附曲线相对压力拐点出现在0.5,反映了孔隙类型主要为中孔隙。样品2、样品4呈多峰分布,且孔径较大,集中于6~100 nm,以中孔和大孔为主,其脱附曲线可以很快回归原曲线,并且滞留环面积较小。对比各孔隙的比表面

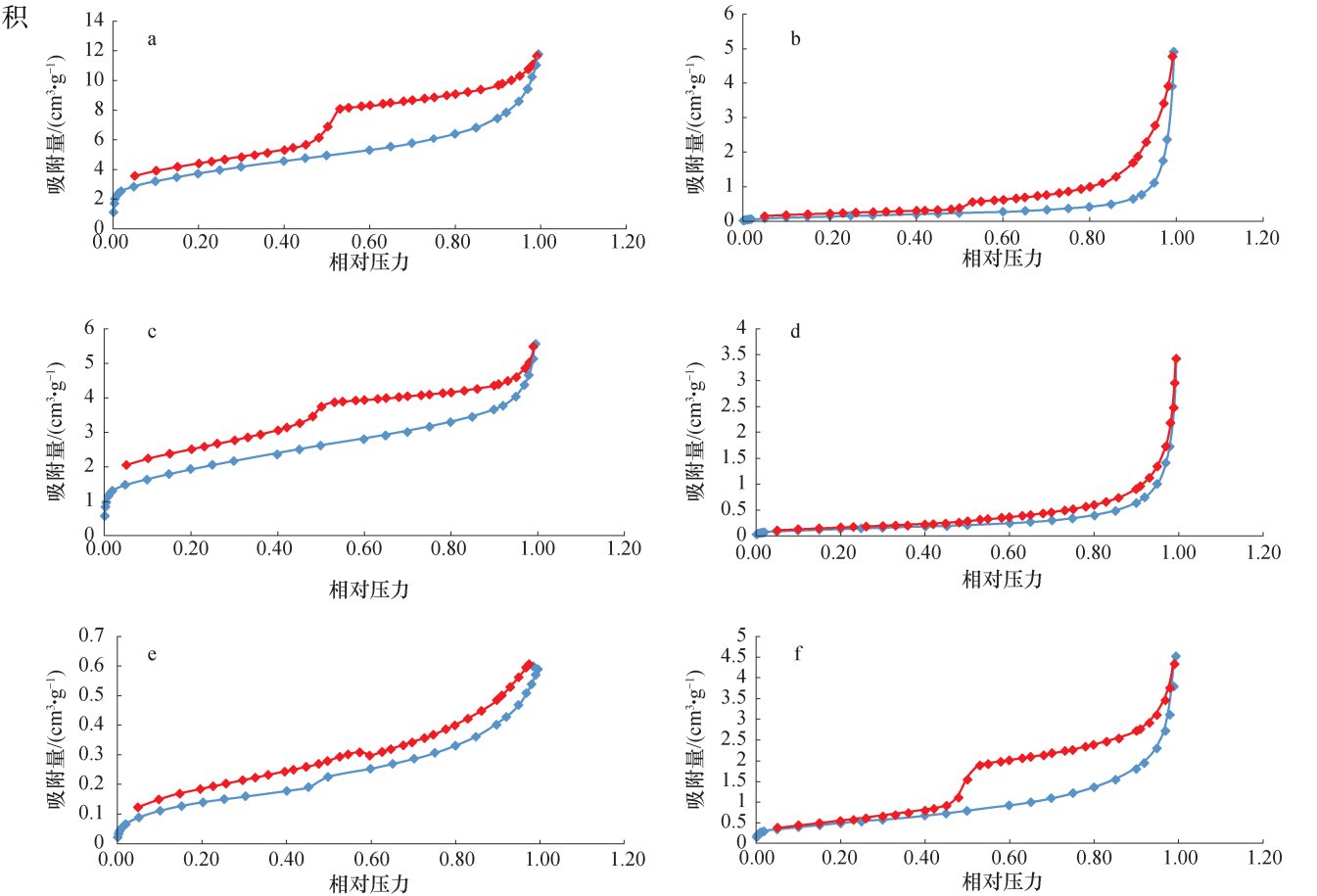


图 6 沾化凹陷沙河街组页岩氮气吸附-脱附等温曲线

Fig. 6 Isothermal nitrogen adsorption and desorption curves in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

a. 样品 1, Y117 井, 埋深 3 386.46 m; b. 样品 2, L67 井, 埋深 3 313.62 m; c. 样品 3, BS5 井, 埋深 4 764.45 m; d. 样品 4, Y120 井, 埋深 3 570.5 m; e. 样品 5, Y117 井, 埋深 3 347 m; f. 样品 6, BS5 井, 埋深 5 454.7 m
—●— 氮气脱附曲线; —◆— 氮气吸附曲线

表 1 沾化凹陷沙河街组页岩氮气吸附实验计算孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters derived from nitrogen adsorption test in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

样品号	井号	井深/m	平均孔径/ nm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	比表面积比率/%			孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔隙体积比率/%		
					微孔	中孔	大孔		微孔	中孔	大孔
1	Y117	3 386.40	5.19	12.450 00	37.86	61.53	0.61	0.015 98	9.59	83.27	7.14
2	L67	3 313.62	41.36	0.620 90	0	84.81	15.19	0.004 65	0	67.11	32.89
3	BS5	4 764.45	4.58	6.106 30	37.40	62.05	0.55	0.007 29	11.58	80.98	7.44
4	Y120	3 570.50	30.21	0.537 38	0	90.53	9.47	0.003 20	0	74.03	25.97
5	Y117	3 347.00	6.79	0.401 00	0	99.36	0.64	0.000 83	0	95.04	4.96
6	BS5	5 454.70	12.92	1.589 50	0	96.87	3.13	0.005 22	0	84.45	15.55

及孔隙体积,可以看出,微孔所占比表面积为 12.54%,所占孔隙体积为 3.53%。中孔所占比表面积为 82.53%,所占孔隙体积为 80.81%。大孔所占比表面积为 4.93%,所占孔隙体积为 15.72%。综合分析孔径分布、比表面积比率及孔隙体积比率数据,可以看出,6 个泥岩样品主要发育为中孔(2~50 nm)为主,少量微孔和大孔,这与氮气吸附的局限条件有关。

4.3 扫描电镜测定的孔径大小及分布

通过氩离子抛光扫描电镜实测孔隙和裂缝的大小,与氮气吸附曲线分析的孔径分布大小具有明显的差异。对页岩 48 块样品的氩离子抛光扫描电镜进行观察,并实测了 687 个孔径的大小,所测孔径范围为 12.5~29 340 nm。根据所测孔径频率分布直方图(图 8)可以

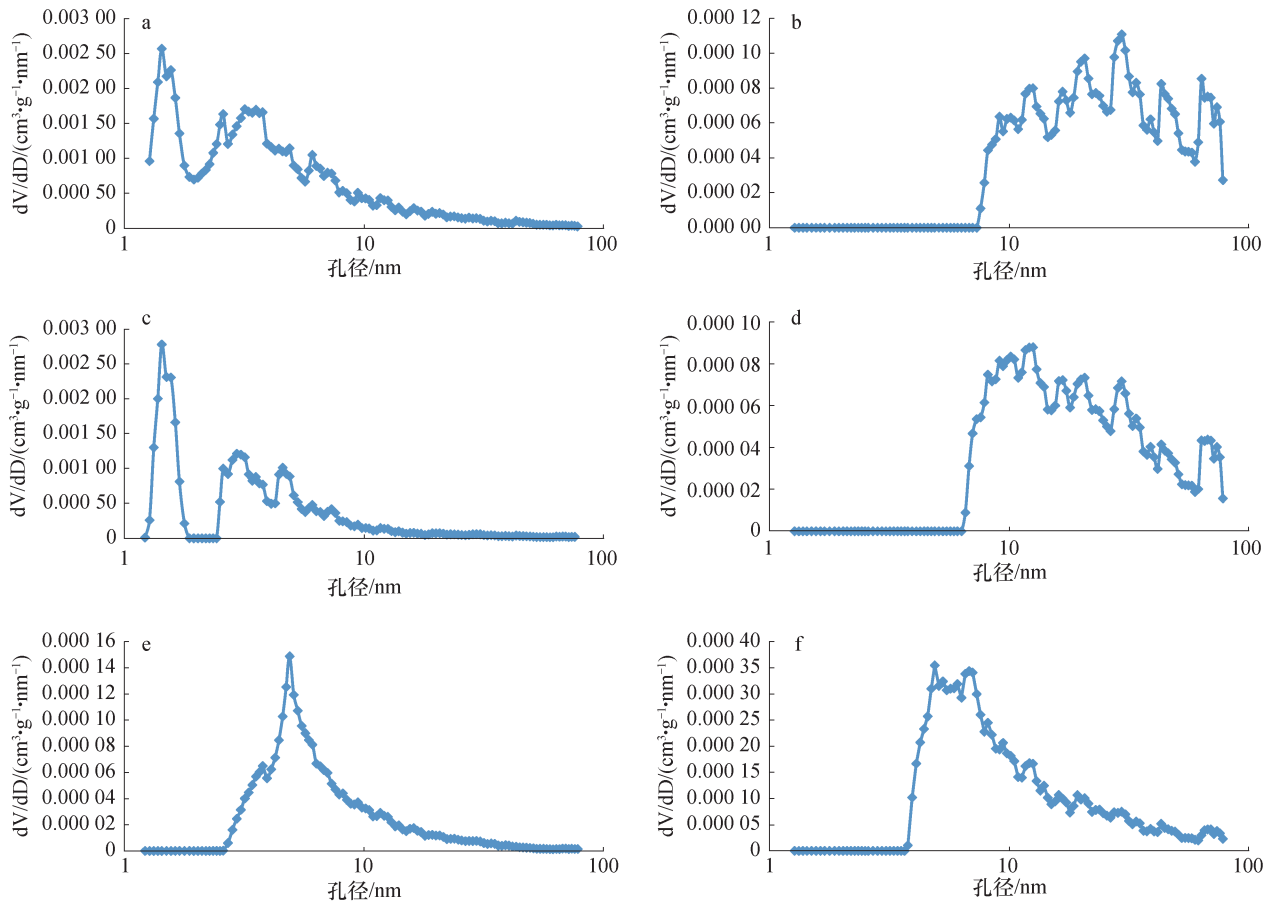


图7 沾化凹陷沙河街组页岩样品氮气吸附实验所测孔径分布曲线

Fig. 7 Distribution of pore diameters from nitrogen adsorption test in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

a. 样品1, Y117井, 埋深3 386.46 m; b. 样品2, L67井, 埋深3 313.62 m; c. 样品3, BS5井, 埋深4 764.45 m; d. 样品4, Y120井, 埋深3 570.5 m; e. 样品5, Y117井, 埋深3 347 m; f. 样品6, BS5井, 埋深5 454.7 m

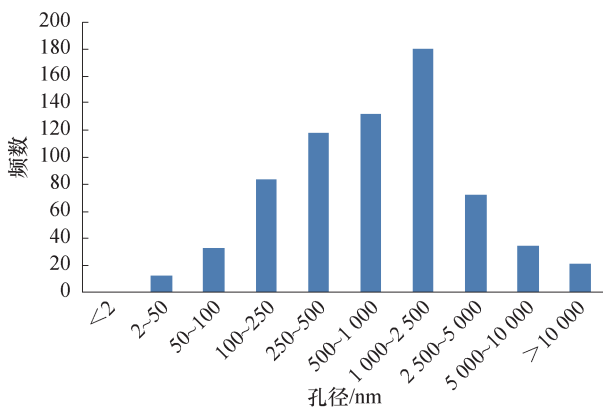


图8 沾化凹陷沙河街组页岩扫描电镜测量孔径分布直方图

Fig. 8 Histogram of pore diameters from SEM in the shale of the Shahejie Formation in Zhanhua Sag

看出,孔径分布范围较大,主要集中于250~2 500 nm,而1 000~2 500 nm最多。因此,所测孔隙以微米级和纳米级孔隙为主,孔径以大孔较多,而中孔和微孔较少,这与由于扫描电镜测量的局限性并未对微孔和中孔进行测量有关。如图3e所示,所测得最小孔径为76.03 nm,而比此孔径更小的微孔仍然很发育,但扫描电镜已经不能准确测得微孔的大小或者误差较大。因

此,氦离子抛光扫描电镜更适合测量大孔的孔径,并直观地观察其形态结构特征。

从上述氮气吸附实验测得的孔径分布规律和扫描电镜所测的孔径分布看出,不同方法所测孔径分布范围存在差异。氮气吸附实验测得的孔径中中孔分布最为集中,这是因为氮气吸附分析的温度(-196°C)对于氮气分子进入细小的微孔而言太低^[19-20],故用氮气吸附法反映中孔(2~50 nm)分布比较理想。前人研究指出,二氧化碳吸附分析的温度(0°C)较高,为二氧化碳分子进入微孔提供了必要的分子动能,且二氧化碳分子可以进入0.35 nm大小的孔隙,故用二氧化碳吸附法反映微孔(<2 nm)分布比较理想^[3,23],并可以借助纳米CT实验和成像观测微孔的形态结构特征及三维空间分布。扫描电镜可以直观地测量50 nm以上宏孔孔径的大小,但不能快速、全面地反映孔径大小的分布规律,可以进一步借助压汞实验反映宏孔的孔径大小及分布规律。

5 结论及建议

1) 沙河街组页岩具有脆性矿物含量和方解石含

量高、而粘土矿物含量较低的特点。岩性以泥质灰岩和灰质泥岩为主。

2) 页岩储集空间分为孔隙与裂缝两大类,前者包括矿物基质孔隙和有机质孔隙,并进一步细分为 4 亚类;后者包括构造、层间、超压破裂、成岩收缩和有机质收缩缝,并制定了孔隙和裂缝的尺度评价标准。

3) 氮气吸附、脱附曲线均表现出狭缝型孔隙特征,共存在 3 种类型,反映了样品孔径大小的差异及非均质性,且更好地表征了中孔的发育特征。而扫描电镜所测孔隙更好地表征了宏孔的发育。建议进一步通过纳米 CT 和 CO₂ 吸附法测定微孔的大小及分布,采用压汞实验表征宏孔的大小及分布。

参 考 文 献

- [1] 焦堃,姚素平,吴浩,等. 页岩气储层孔隙系统表征方法研究进展[J]. 高校地质学报,2014,20(1):151-161.
Jiao Kun, Yao Suping, Wu Hao, et al. Advances in characterization of pore system of gas shales[J]. Geological Journal of China Universities, 2014, 20(1): 151-161.
- [2] 蒲泊伶,董大忠,牛嘉玉,等. 页岩气储层研究新进展[J]. 地质科技情报,2014,33(2):98-104.
Pu Boling, Dong Dazhong, Niu Jiayu, et al. Principal progresses in shale gas reservoir research[J]. Geological Science and Technology Information, 2014, 33(2): 98-104.
- [3] 伍岳,樊太亮,蒋恕,等. 海相页岩储层微观孔隙体系表征技术及分类方案[J]. 地质科技情报,2014,33(5):91-97.
Wu Yue, Fan Tailiang, Jiang Shu, et al. Characterizing techniques and classification methods for microscope pore system in marine shale reservoir[J]. Geological Science and Technology Information, 2014, 33(5): 91-97.
- [4] 邹才能,朱如凯,白斌,等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. 岩石学报,2011,27(6):1857-1864.
Zou Caineng, Zhu Rukai, Bai Bin, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(6): 1857-1864.
- [5] 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.
- [6] 卢双舫,陈国辉,王民,等. 辽河坳陷大民屯凹陷沙河街组四段页岩油富集资源潜力评价[J]. 石油与天然气地质,2016,37(1):8-14.
Lu Shuangfang, Chen Guohui, Wang Min, et al. Potential evaluation of enriched shale oil resource of Member 4 of the Shahejie Formation in the Damintun Sag, Liaohe Depression[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 8-14.
- [7] 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 China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444.
- [8] 王香增,张丽霞,李宗田,等. 鄂尔多斯盆地延长组陆相页岩孔隙类型划分方案及其油气地质意义[J]. 石油与天然气地质,2016,37(1):1-7.
Wang Xiangzeng, Zhang Lixia, Li Zongtian, et al. Pore type classification scheme for continental Yanchang shale in Ordos Basin and its geological significance[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 1-7.
- [9] 胡宗全,杜伟,彭永民,等. 页岩微观孔隙特征及源-储关系-以川东南地区五峰组-龙马溪组为例[J]. 石油与天然气地质,2015,36(6):1001-1008.
Hu Zongquan, Du Wei, Peng Yongmin, et al. Microscopic pore characteristics and the source-reservoir relationship of shale — A case study from the Wufeng and Longmaxi Formations in Southeast Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(6): 1001-1008.
- [10] 张林晔,李政,朱日房,等. 济阳拗陷古近系存在页岩气资源的可能性[J]. 天然气工业,2008,28(12):26-29.
Zhang Linye, Li Zheng, Zhu Rifang, et al. Resource potential of shale gas in Paleogene in Jiyang Depression[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(12): 26-29.
- [11] 久凯,丁文龙,黄文辉,等. 渤海湾盆地济阳拗陷沙三段页岩气地质条件分析[J]. 大庆石油学院学报,2012,36(2):65-70.
Jiu Kai, Ding Wenlong, Huang Wenhui, et al. Analysis of geological condition of the formation of Shahejie shale gas in Jiyang Depression in Bohai Bay Basin[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2012, 36(2): 65-70.
- [12] 李政,王秀红,朱日房,等. 济阳拗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,2015,36(5):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, 36(5): 510-514.
- [13] 刘惠民,张守鹏,王朴,等. 沾化凹陷罗家地区沙三段下亚段页岩岩石学特征[J]. 油气地质与采收率,2012,19(6):11-15.
Liu Huimin, Zhang Shoupeng, Wang Pu, et al. Lithologic characteristics of Lower Es3 shale in LuoJia area, Zhanhua sag[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(6): 11-15.
- [14] 李超,朱筱敏,朱世发,等. 沾化凹陷罗家地区沙三段泥页岩储层特征[J]. 沉积学报,2015,33(4):795-808.
Li Chao, Zhu Xiaomin, Zhu Shifa, et al. Shale Reservoir characteristics of the Lower 3th Member of Shahejie Formation, LuoJia Area, Zhanhua Sag[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, 33(4): 795-808.
- [15] 王永诗,王伟庆,郝运轻. 济阳拗陷沾化凹陷罗家地区古近系沙河街组页岩储集特征分析[J]. 古地理学报,2013,15(5):657-662.
Wang Yongshi, Wang Weiqing, Hao Yunqing. Shale reservoir characteristics analysis of the Paleogene Shahejie Formation in LuoJia area of Zhanhua sag, Jiyang Depression[J]. Journal of Palaeogeography, 2013, 15(5): 657-662.
- [16] 张磊磊,陆正元,王军,等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙三下亚段页岩油层段微观孔隙结构[J]. 石油与天然气地质,2016,37(1):80-86.
Zhang Leilei, Lu Zhengyuan, Wang Jun, et al. Microscopic pore structure of shale oil reservoirs in the Lower 3rd Member of Shahejie Formation in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 80-86.

- [7] 张义堂,李秀峦,张霞.稠油蒸汽驱方案设计及跟踪调整四项基本原则[J].石油勘探与开发,2008,35(6):715-719.
Zhang Yitang, Li Xiuluan, Zhang Xia. Four fundamental principles for design and follow-up of steam flooding in heavy oil reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(6): 715-719.
- [8] Kennedy J, Eberhart R. Particle swarm optimization[C]. Proceedings of IEEE international conference on neural networks, Perth, Australia, Nov, 1995: 1942-1948.
- [9] 王维刚,倪红梅.改进粒子群算法在管壳式换热器优化设计中的应用[J].动力工程学报,2010,30(12):947-951.
Wang Weigang, Ni Hongmei. Application of IPSO algorithm to optimal design of shell-and-tube heat exchangers[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2010, 30(12): 947-951.
- [10] Mohammad Ali Ahmadi. Neural network based unified particle swarm optimization for prediction of asphaltene precipitation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, 314(5): 46-51.
- [11] 王培玺,张静.基于分群式粒子群算法的压裂水平井试井曲线自动拟合[J].中国石油大学学报(自然科学版),2012,36(2): 136-140.
Wang Peixi, Zhang Jing. Well testing curve automatic matching of fractured horizontal well based on group particle swarm optimization[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2012, 36(2): 136-140.
- [12] 刘慧卿,陈月明.蒸汽驱开发指标预测的解析模型[J].石油大学学报(自然科学版),1993,17(1):47-52.
Liu Huiqing, Chen Yueming. Analytical model for predicting steam-flooding performance[J]. Journal of the University of Petroleum(Edition of Natural Science), 1993, 17(1): 47-52.
- [13] 范英才.蒸汽驱动态预测方法和优化技术研究[D],东北石油大学,2011.
Fan Yingcai. Research of dynamic prediction methods and optimization technique of steamflooding[D], Northeast Petroleum University, 2011.
- [14] Etsuro Arima. Steam flood predictive model[D], University of Texas at Austin, 1984.

(编辑 张玉银)

(上接第432页)

- [17] 袁静.沾化凹陷罗家地区沙四段顶部至沙三段泥质岩裂缝特征及其影响因素[J].石油大学学报(自然科学版),2003,27(4): 20-23.
Yuan Jing. Characteristics of fractures in argillaceous rocks of Luoia area in Zhanhua Sag[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2003, 27(4): 20-23.
- [18] 刘魁元,孙喜新,李琦,等.沾化凹陷泥质岩储层中裂缝类型及其成因研究[J].石油大学学报(自然科学版),2004,28(4):12-15.
Liu Kuiyuan, Sun Xixin, Li Qi, et al. Fracture pattern and genesis of mudstone reservoir in Zhanhua Depression[J]. Journal of University of Petroleum, China, 2004, 28(4): 12-15.
- [19] 周闻达,王莹,鲍征宇,等.等温吸附法在页岩孔隙结构测试中的应用[J].科技通报,2015,31(1):12-18.
Zhou Wenda, Wang Ying, Bao Zhengyu, et al. The application of isotherm adsorption in measuring the shale pore structure[J]. Bulletin of Science and Technology, 2015, 31(1): 12-18.
- [20] 谢晓永,唐洪明,王春华,等.氮气吸附法和压汞法在测试泥页岩孔径分布中的对比[J].天然气工业,2006,26(12):100-102.
Xie Xiaoyong, Tang Hongming, Wang Chunhua, et al. Contrast of nitrogen adsorption method and mercury porosimetry method in analysis of shales pore size distribution[J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(12): 100-102.
- [21] 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 pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(3): 419-427.
- [22] 杨峰,宁正福,张世栋,等.基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J].天然气工业,2013,33(4):135-140.
Yang Feng, Ning Zhengfu, Zhang Shidong, et al. Characterization of pore structures in shales through nitrogen adsorption experiment[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(4): 135-140.
- [23] Shuai Qin, Huang Ruicheng, Gao Qiang, et al. Research development of analytical techniques for shale gas[J]. Rock and mineral analysis, 2012, 31(6): 931-938.
- [24] 张琴,刘畅,梅啸寒,等.页岩气储层微观储集空间研究现状及展望[J].石油与天然气地质,2015,36(4):666-674.
Zhang Qin, Liu Chang, Mei Xiaohan, et al. Status and prospect of research on microscopic shale gas reservoir space[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(4): 666-674.
- [25] 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.

(编辑 张亚雄)