

川南地区龙马溪组页岩有机质孔隙差异化发育特征及其对储集空间的影响

高之业^{1,2*}, 范毓鹏^{1,2}, 胡钦红³, 姜振学^{1,2}, 黄志龙^{1,4}, 王乾右^{1,2}, 成雨^{1,2}

1 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

2 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249

3 德克萨斯大学阿灵顿分校, 美国阿灵顿 76019

4 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

* 通信作者, gaozhiye@163.com

收稿日期: 2019-11-28

本文由国家科技重大专项(2017ZX05035-002)、中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室(PRP/indep-3-1707、PRP/indep-03-1615)联合资助

摘要 页岩储层孔隙结构控制着页岩气的富集和运移, 特别是有机质孔隙是页岩气重要的贮存空间, 而不同组分有机质内部的孔隙结构特征尚不明确, 亟需开展相关研究。本研究以川南地区长宁、泸州和渝西区块龙马溪组页岩为研究对象, 开展有机地化和矿物组成分析并划分页岩岩相, 利用场发射扫描电镜并结合相关图像处理软件对页岩储层有机质孔隙结构进行定量化表征, 利用 N_2 吸附和高压压汞实验对各区块不同岩相页岩样品孔隙结构进行联合定量化表征。结果显示, 根据有机质孔隙发育程度和特征, 川南地区页岩的有机质类型可分为A、B、C、D、E类型, 有机质显微组分、矿物组成、异常压力的不同导致有机质的孔隙形态、孔径、面孔率等孔隙结构参数存在较大差异。有机质孔隙差异化发育是导致页岩储集空间不同的重要原因, 以B、D类型有机质为主的长宁区块页岩样品孔隙最为发育, 以A、B、D类型有机质为主的泸州区块次之, 以B、C有机质为主的渝西区块孔隙发育程度最差。本研究对完善页岩储层评价, 优选有利页岩岩相具有重要的意义。

关键词 四川盆地; 龙马溪组页岩; 孔隙结构; 有机质类型; 有机质孔隙

Differential development characteristics of organic matter pores and their impact on reservoir space of Longmaxi Formation shale from the south Sichuan Basin

GAO Zhiye^{1,2}, FAN Yupeng^{1,2}, HU Qinrong³, JIANG Zhenxue^{1,2}, HUANG Zhilong^{1,4}, WANG Qianyou^{1,2}, CHENG Yu^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 高之业, 范毓鹏, 胡钦红, 姜振学, 黄志龙, 王乾右, 成雨. 川南地区龙马溪组页岩有机质孔隙差异化发育特征及其对储集空间的影响. 石油科学通报, 2020, 01: 1-16

GAO Zhiye, FAN Yupeng, HU Qinrong, JIANG Zhenxue, HUANG Zhilong, WANG Qianyou, CHENG Yu. Differential development characteristics of organic matter pores and their impact on reservoir space of Longmaxi Formation shale from the south Sichuan Basin. Petroleum Science Bulletin, 2020, 01: 1-16. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.01.001

3 The University of Texas at Arlington, Arlington 76019, USA

4 School of Earth Sciences, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

Abstract The pore structure of shale reservoirs controls the enrichment and migration of shale gas and the organic matter (OM) pores are an important gas storage space. As the pore structure characteristics of different components of organic matter are still unclear, relevant research is urgently needed. This study takes the Longmaxi Formation shales of the Changning, Luzhou and Yuxi blocks in the southern Sichuan Basin as the research objects, and divides Longmaxi Formation shale samples into different lithofacies based on organic geochemical and mineral composition analyses. Field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), in combination with image-processing software, is used for quantitative characterization of OM pore structure within the shale samples. The pore structure parameters of shale samples with different lithofacies from different blocks are obtained by N_2 adsorption and high pressure mercury intrusion porosimetry experiments. The results show that OM with different pore structure characteristics can be divided into Type A, Type B, Type C, Type D and Type E. The difference of organic macerals, mineral composition and abnormal pressure lead to the distinctive OM pore structure parameters such as pore diameter, area porosity and morphology. The differential development of OM pores is an important factor causing different reservoir spaces for different shales. The reservoir space of shale samples in the Changning block dominated by Type B and Type D OMs is the most developed, followed by shale samples in the Luzhou block dominated by Types A, B and D, and the reservoir space of shale samples in the Yuxi block dominated by Types B and C is the least developed. The outcomes of this work are significant for improving shale reservoir evaluation and selecting optimal shale lithofacies.

Keywords Sichuan Basin; Longmaxi Formation shale; pore structure; organic matter type; organic matter pores

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.01.001

0 引言

随着勘探开发技术的不断进步,特别是水平井和水力压裂技术的突破,作为常规油气藏的烃源岩或盖层的页岩中的丰富油气资源受到了普遍关注,近年来页岩油气产量大幅增加,逐渐成为重要的接替能源。页岩气是指在富含有机质黑色页岩微纳米级孔隙中,主要以吸附态和游离态同时以少量的溶解态赋存并大规模连续聚集的天然气^[1-2]。页岩储层中微纳米级孔隙发育,并且孔隙结构控制了页岩气的赋存状态、含气量、渗流能力和微观油气运聚机理^[3-4]。因此,开展页岩微纳米孔隙结构表征有助于进一步提高对页岩储层的认识。

页岩储层表征的实验方法主要可以分为成像方法、流体侵入方法和非流体侵入方法。成像方法主要包括场发射扫描电镜(FE-SEM)、聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)、原子力显微镜(AFM)等,可以在不同尺度下观察页岩样品中的孔隙大小、形态、分布等特征^[5-7]。流体侵入方法主要包括气体吸附法(CO_2 和 N_2)、高压压汞法(HPMIP)等^[8-11]。非流体侵入方法主要包括核磁共振法(NMR)、微纳米CT和小角散射法等^[12-14]。高压压汞法与气体吸附法可以有效地反映页岩样品的孔体积、比表面积和孔径分布等信息,但其只能检测到连通孔而无法表征闭孔,通过扫描电镜、微纳米CT和小角散射法可以表征闭孔孔隙结构^[14]。

目前常用的是国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)提出的页岩储层孔隙大小划分方案,依据孔径大小将孔隙分为微孔(孔径 $<2\text{ nm}$)、中孔($2\text{ nm}<\text{孔径}<50\text{ nm}$)和宏孔(孔径 $>50\text{ nm}$)^[15]。

作为我国主要的页岩气产层,志留系龙马溪组页岩得到了较为广泛的重视和研究。页岩孔隙发育的主要控制因素有压实作用、胶结作用、矿物组成、有机质含量和类型及热演化程度等^[6, 9, 16]。龙马溪组页岩自底部至顶部有机质和硅质矿物含量逐渐减少,黏土矿物含量逐渐增加,有机质孔大量发育于底部富气页岩层段,提供了主要的比表面积和孔体积,从而可以储集大量的页岩气^[5, 16-18]。龙马溪组页岩成熟度较高($R_{eq}>2\%$),低熟—成熟阶段干酪根生成的油充填至干酪根孔隙或周缘无机孔隙形成迁移有机质,之后二次裂解生烃形成一个连续的有机质孔隙网络,但不同组分孔隙形状、发育特征存在很大区别^[8, 19-22]。需要指出的是,目前针对龙马溪组富有机质页岩不同组分有机质孔隙差异化发育特征及其对页岩储集空间影响的研究较为薄弱,认识尚不完善,亟需开展相关研究。

本研究以四川盆地南部龙马溪组页岩为研究对象,通过场发射扫描电镜和图像处理软件定量分析有机质孔隙结构特征从而对有机质进行分类,并探讨不同类型有机质孔隙差异化发育的主控因素,结合 N_2 吸附和高压压汞法对比分析长宁、渝西、泸州区块不同岩相页岩的孔隙结构特征,分析有机质孔隙差异发育对页岩

岩储集空间的影响, 最终为实现研究区页岩储层优选和页岩气勘探开发提供一定的指导。

1 研究区概况

长宁、泸州和渝西 3 个区块, 位于四川盆地南部, 处于龙门山褶皱带、峨眉山—凉山褶皱带和湘黔鄂褶皱带之间, 逆断层发育。在龙马溪组沉积早期, 研究区沉积环境主要为泥质半深水—深水陆棚和含钙质半深水—深水陆棚相(图 1), 为强还原环境, 从而有利于保存大量有机质($\text{TOC} > 2\%$), 有机质类型以腐泥混合型干酪根(I型和II型)为主, 脆性矿物含量较高($> 40\%$), 岩相以富有机质硅质页岩岩相和钙质页岩岩相为主, 具有较高的生烃能力和热演化程度($R_{\text{eq}} > 2\%$)。在龙马溪组沉积晚期, 随着海平面下降和陆源碎屑供给增加, 沉积环境变为浅水—半深水陆棚, 有机质丰度降低, 黏土含量增加, 岩相以黏土质页岩岩相和钙质页岩岩相为主^[18, 23-24]。

2 样品信息和实验方法

本研究选取长宁、泸州和渝西区块 9 口井共计 26 块下志留统龙马溪组黑色页岩样品, 井位置如图 1 所示, 所用页岩样品大部分位于龙马溪组底部和中下部。通过 CS-230 有机碳分析仪和 X-射线衍射分析仪对岩

样进行 TOC 和矿物组成分析, 结果如表 1 所示。页岩样品的 TOC 值为 1.14%~3.89%, 各区块 TOC 平均值均大于 2%, 表明研究区有机质丰度较高。XRD 全岩分析结果表明研究区页岩样品主要以石英、黏土矿物和碳酸盐矿物为主, 其中长宁区块页岩样品石英含量为 12%~45.7%, 平均值为 32.55%; 碳酸盐矿物含量为 9.04%~63.40%, 平均值为 29.89%; 黏土矿物含量为 10.90%~43.10%, 平均值为 29.29%。泸州区块页岩样品石英含量为 23.3%~70.5%, 平均值为 44.43%; 碳酸盐矿物含量为 9.10%~24.80%, 平均值为 17.06%; 黏土矿物含量为 16.60%~45.30%, 平均值为 31.27%。渝西区块页岩样品石英含量为 23.20%~71.30%, 平均值为 34.21%; 碳酸盐矿物含量为 7.60%~27.49%, 平均值为 15.22%; 黏土矿物含量为 16.10%~60.06%, 平均值为 42.23%。由于长宁区块在龙马溪组沉积早期主体位于含钙质半深水—深水陆棚相沉积环境, 因此钙质含量高于其他两个区块; 而渝西区块在该沉积期为泥质半深水—深水陆棚相沉积环境, 因此黏土矿物含量相对长宁和泸州区块较高^[18, 24]。

国内外学者对页岩岩相划分没有统一标准, 本文采用 Tang 等^[25](2016)提出的根据矿物组成和有机质含量划分方案。根据 TOC 含量将页岩分为 3 类: 富有机质页岩($\text{TOC} \geq 2\%$)、含有机质页岩($1\% \leq \text{TOC} < 2\%$)和贫有机质页岩($\text{TOC} < 1\%$)。根据石英、黏土矿物和碳酸盐矿物含量, 将页岩分为 4 类: 黏土质页岩(I, 黏

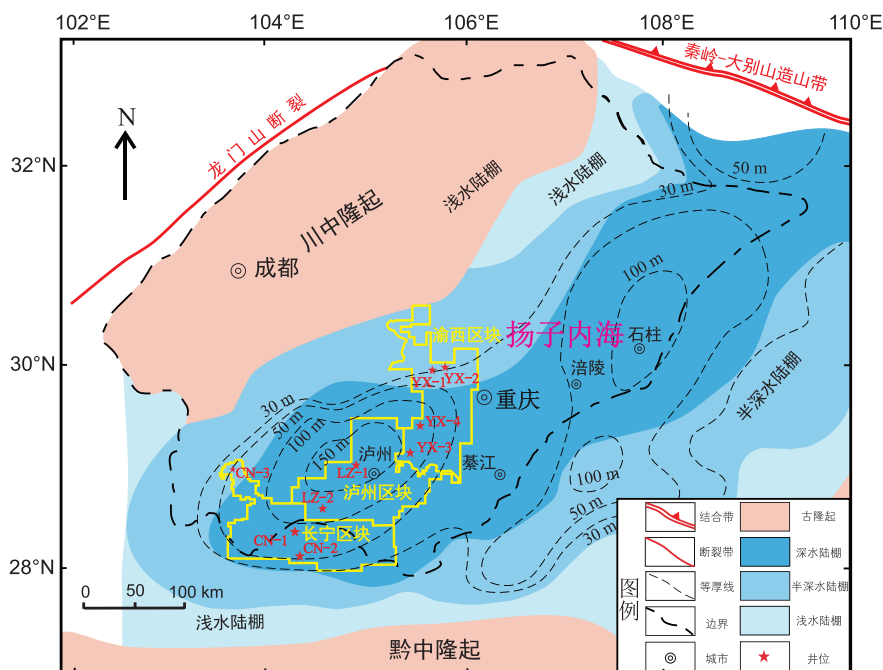


图 1 研究区位置图及井位分布(根据文献 18, 24 修改)

Fig. 1 The locations of study area and wells (Modified from references 18 and 24)

表1 页岩样品有机碳含量和矿物组成(CN: 长宁; YX: 渝西; LZ: 泸州)

Table 1 TOC content and mineralogical compositions of Longmaxi formation shale samples used in this study

样品编号	深度/m	TOC/wt%	石英/wt%	长石/wt%	碳酸盐矿物/wt%	黏土矿物/wt%	黄铁矿/wt%	岩相类型
CN-1-1	2307.96	1.24	45.70	12.20	20.10	19.30	2.70	含有机质硅质页岩
CN-1-2	2337.55	3.36	29.90	5.30	17.50	43.10	3.20	富有机质黏土质页岩
CN-1-3	2345.17	3.70	44.30	4.50	38.50	10.90	2.80	富有机质混合质页岩
CN-2-1	2304.90	1.47	30.20	9.20	16.10	42.50	2.00	含有机质黏土质页岩
CN-2-2	2313.20	3.10	12.00	3.70	41.60	37.80	4.40	富有机质钙质页岩
CN-2-3	2323.54	3.63	12.60	1.20	63.40	20.60	2.20	富有机质钙质页岩
CN-3-1	3494.80	2.74	40.50	4.18	9.04	42.37	5.40	富有机质黏土质页岩
CN-3-2	3514.23	2.81	45.20	1.93	32.86	17.75	3.92	富有机质混合质页岩
YX-1-1	4355.38	3.15	15.30	4.99	15.79	60.06	2.64	富有机质黏土质页岩
YX-1-2	4364.90	1.85	33.70	6.81	14.01	40.81	4.67	含有机质黏土质页岩
YX-1-3	4366.10	2.60	23.20	4.99	21.97	47.36	2.49	富有机质黏土质页岩
YX-2-1	3866.90	1.14	26.80	5.42	9.46	55.41	2.91	含有机质黏土质页岩
YX-2-2	3877.60	2.05	27.70	6.01	27.49	36.86	1.93	富有机质混合质页岩
YX-2-3	3887.50	1.58	27.50	4.72	15.35	44.14	8.28	含有机质黏土页岩
YX-3-1	4070.80	2.18	25.80	6.76	13.51	51.71	2.22	富有机质黏土质页岩
YX-3-2	4121.90	2.65	57.60	2.56	14.51	22.32	3.00	富有机质硅质页岩
YX-4-1	4046.70	2.20	35.20	0.00	11.90	48.80	4.10	富有机质黏土质页岩
YX-4-2	4053.35	2.11	29.20	5.20	16.60	45.70	3.30	富有机质黏土质页岩
YX-4-3	4063.95	1.98	41.10	5.50	10.50	39.30	3.60	含有机质硅质页岩
YX-4-4	4077.15	2.47	71.30	2.20	7.60	16.10	2.80	富有机质硅质页岩
LZ-1-1	3586.95	1.66	39.80	3.70	9.10	43.30	3.30	含有机质黏土质页岩
LZ-1-2	3607.79	3.49	46.40	4.00	12.00	32.50	5.10	富有机质硅质页岩
LZ-2-1	3797.16	1.49	23.30	5.30	21.80	45.30	4.30	含有机质黏土质页岩
LZ-2-2	3834.08	3.89	51.70	2.10	21.60	21.40	3.20	富有机质硅质页岩
LZ-2-3	3840.25	3.16	53.60	2.10	24.80	16.60	2.90	富有机质硅质页岩
LZ-2-4	3848.11	2.36	70.50	1.70	9.80	18.00	0.00	富有机质硅质页岩

土矿物 $\geq 40\%$), 钙质页岩(II, $\text{Ca/Si} \geq 2$), 混合质页岩(III, 黏土矿物 $< 40\%$, $1/2 \leq \text{Ca/Si} < 2$)和硅质页岩(IV, 黏土矿物 $< 40\%$, $\text{Ca/Si} < 1/2$)。综合矿物组成和TOC含量, 可将页岩岩相划分为12类: 富有机质黏土质页岩(ORAS)、富有机质硅质页岩(ORSS)、富有机质混合质页岩(ORMS)、富有机质钙质页岩(ORCS)、含有机质黏土质页岩(OFAS)、含有机质硅质页岩(OFSS)、含有机质混合质页岩(OFMS)含有机质钙质页岩(OFCS)、贫有机质黏土质页岩(OPAS)、贫有机质硅质页岩(OPSS)、贫有机质混合质页岩(OPMS)、贫有机质钙质页岩(OPCS)。如表1所示, 研究区含有机质页岩以黏土质和硅质页岩岩相为主; 富有机质页岩样品中渝西区块以黏土质和硅质页岩岩相为主, 泸州区块以硅质页岩岩相为主, 长宁区块以混合质页岩岩相为主。岩相划分结果与前人对四川盆地龙马溪组页岩岩相划分结果相近, 表明所选样品具有代表性^[26-28]。

利用FE-SEM结合氩离子抛光技术对所选样品中

10块不同岩相页岩样品的孔隙结构进行直接成像观察, 并结合IPP(Image Pro Plus)软件对获得的图像依据灰度法进行定量获取孔隙结构参数, 通过统计图像内不同孔径有机质孔的数量、面积和有机质面积, 可以计算出有机质面孔率及不同孔径有机质孔的分布频率。

N_2 吸附实验采用Quantachrome Autosorb IQ仪器对粒径为40~60目的页岩颗粒样品展开分析, 在低温(-196°C)条件下以高纯度的氮气为吸附质, 当分子动力学直径为0.364 nm的氮气分子进入待测样品孔隙中, 其会被吸附在孔隙表面, 并发生微孔填充和毛细管凝聚现象, 最后获得不同压力下样品对 N_2 的吸附量, 并通过BET和DFT(密度泛函理论)模型获得页岩样品比表面积、孔径分布和孔体积等信息。

高压压汞实验采用美国麦克仪器公司生产的Micromeritics AutoPore IV 9500压汞仪对 1 cm^3 的立方体页岩样品展开分析并获得3 nm(413.53 MPa)到36 μm (0.034 MPa)之间的孔喉结构特征。实验中通过

施加压力使得非润湿性汞注入样品内部裂缝和孔隙中, 根据 Washburn 方程^[29] 计算与不同进汞压力相对应的孔喉直径, 并根据不同压力下进汞量计算得到页岩样品的孔喉分布、孔体积分布等参数。高压压汞法所获得的孔喉直径范围较广, 可用于估算样品中多个连通孔隙体系的渗透率、孔道迂曲度和分形维数等^[30-33]。需要注意的是退汞时会出现滞留现象, 导致进汞与退汞曲线不重合, 这可能与墨水瓶孔的广泛存在以及进汞和退汞过程中汞的接触角发生变化有关^[34-35]。在 N₂ 吸附实验和高压压汞实验之前, 所有页岩样品均在 60°C 下烘干至少 48 小时从而完全除去孔隙中的水分以减少实验误差。

N₂ 吸附实验的最佳孔径表征范围为 2~50 nm 的中孔, 而高压压汞实验的最佳孔径表征范围为大于 50 nm 的宏孔, 结合两者可以对页岩样品孔隙结构进行联合表征^[4,8]。因此, 本研究将结合二者优势对页岩样品孔隙度进行高压压汞-N₂ 吸附联测, 其计算方法如公式(1)所示。

$$\phi_{\text{联测孔隙度}} = \left(\frac{V_{\text{联测孔体积}}}{V_{\text{HPMIP}}} \right) \times \phi_{\text{HPMIP}} \quad (1)$$

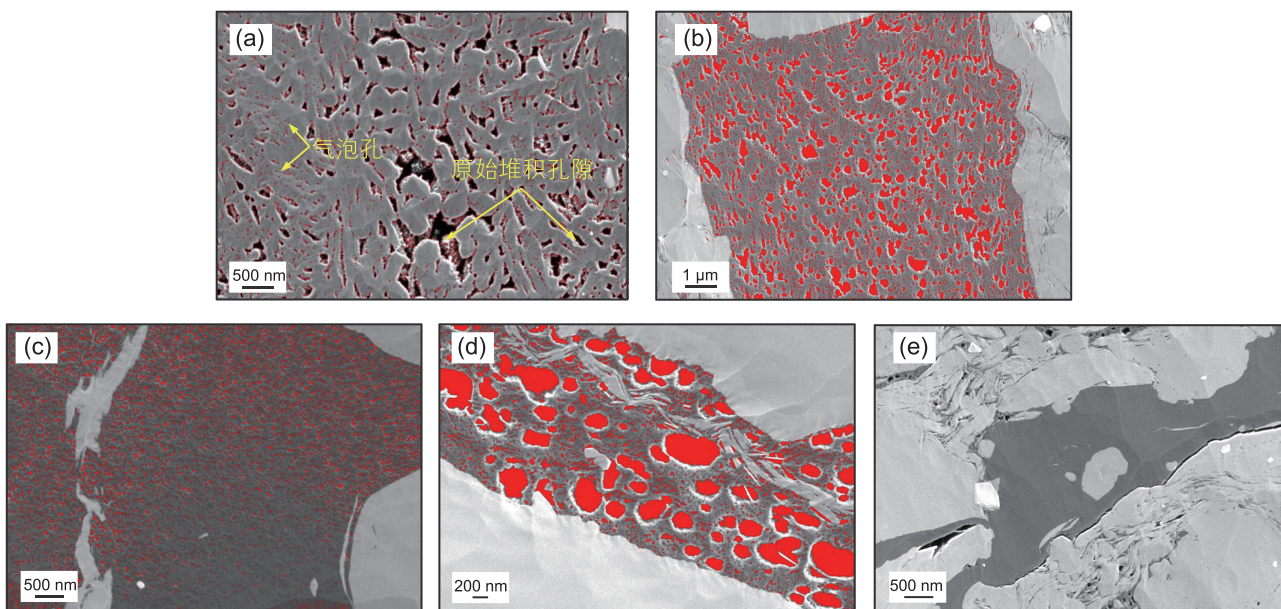
其中, $\phi_{\text{联测孔隙度}}$ 为通过 N₂ 吸附和高压压汞实验联测所计算的页岩样品孔隙度, %; $V_{\text{联测孔体积}}$ 为联测实验所得的页岩样品孔体积, cm³/g; ϕ_{HPMIP} 为高压压汞实验所测页岩样品孔隙度, %; V_{HPMIP} 为高压压汞实验测得

的页岩样品孔体积, cm³/g。

3 有机质孔隙差异化发育特征及影响因素

通过 FE-SEM 并结合氩离子抛光技术对页岩样品的孔隙结构进行成像观察, 发现研究区页岩样品孔隙以微纳米孔隙为主, 所有页岩样品中都发育有机质孔, 但它们的形状、数量、大小存在很大差异。经过统计发现, 根据有机质孔的发育特征可将研究区有机质划分为 5 种类型: 类型 A(图 2a), 有机质包括原始藻类堆积或结构型干酪根, 有机质孔包括原始堆积的无定形态孔隙(>50 nm)和后期裂解生气形成的小气泡孔(5~10 nm); 类型 B(图 2b), 通常以迁移有机质为主, 发育大量圆形气泡孔, 面孔率和平均孔径较大; 类型 C(图 2c), 有机质孔欠发育, 以中孔为主, 有机质面孔率通常小于 20%; 类型 D(图 2d), 在类型 B 或 C 有机质基础上, 发育部分孔径达几百纳米甚至微米级别的气泡孔, 面孔率通常大于 20%, 局部连通性较好; 类型 E(图 2e), 几乎不发育有机质孔的有机质。

通过统计 A、B、C 三种类型有机质孔的孔径和频率分布(图 3), 发现 B 型有机质 20~100 nm 孔隙的频率高于类型 A 和 C 有机质, 因此该类型有机质面孔率较大, 有机质孔连通性更好。类型 D 有机质由于大孔径气泡孔数量远少于小孔径的有机质孔, 因此孔径分布特征与类型 B 和 C 有机质相近, 故未进行统计。长宁、



(a) 类型 A, 面孔率=19.76%, 平均孔径 28 nm; (b) 类型 B, 面孔率=20.94%, 平均孔径 31.2 nm; (c) 类型 C, 面孔率=15.59%, 平均孔径 16.4 nm; (d) 类型 D, 发育大气泡孔, 面孔率>20%; (e) 类型 E, 不发育孔隙的有机质

图 2 研究区页岩样品有机质分类和孔隙发育特征

Fig. 2 The types and pore structure characteristics of shale organic matter

泸州、渝西区块页岩样品有机质及其孔隙发育特征如图4所示:长宁区块页岩样品中有机质以类型B、D有机质为主,少见类型A、C和E有机质,该区块有机质面孔率范围为10.9%~38.8%,平均值为23.1%;泸州区块页岩样品类型A、B、D有机质同时发育,并存在较少的类型C有机质,偶见类型E有机质,该区块有机质面孔率范围为8.85%~35.5%,平均值为22.5%,略低于长宁区块;渝西区块页岩样品中有机质以类型B、C为主,部分样品可见类型A和D以及少量类型E有机质,有机质面孔率范围为12.8%~23.1%,平均值为18.0%。图5对比了3个区块页岩样品中不同孔径的有机质孔百分比,可以看出有机质孔孔径以中孔为主,其中渝西区块页岩样品在5~7 nm范围内的有机质孔隙占比高于长宁和泸州区块,在50~100 nm之间的有机质孔数量较少。综合而言,渝西区块页岩样品有机质孔发育程度较差,长宁与泸州区块有机质孔发育程度相对较好,而泸州区块页岩样品中存在更多的A型结构型干酪根(图4c)。

研究区页岩样品热成熟度相近(R_{eq} 均在2.5%左右),因此热演化程度对研究区页岩有机质孔隙差异化发育影响较小。龙马溪组页岩有机质孔隙差异化发育的影响因素,主要分为内部因素和外部因素两部分。内因主要是有机质显微组分不同导致在有机质生烃过程中有机质孔隙差异化发育,其中类型A有机质以腐泥组为主,部分为原始藻类堆积并具有生物原始形貌

特征,内部孔隙连通性较好;类型B、C、D以迁移有机质为主,即早期生成的油经过二次生烃裂解而形成;类型E以原始生物碎屑和固体沥青为主,其碳化程度高,生烃潜力较小,几乎不发育有机质孔。有机质孔隙差异化发育外部因素主要是页岩的矿物组成和异常压力的不同,一方面是因为石英、黄铁矿、碳酸盐矿物组成的刚性骨架抗压实能力强,可以保留更多的有机质孔隙;另一方面是伊利石等黏土矿物催化生烃作用有利于促进有机质孔隙的发育^[36-37]。异常压力的存在使有机质内部达到破裂极限从而促进有机质内部孔隙的形成,同时减少上覆地层的压实过程对孔隙的破坏作用^[19]。长宁区块与泸州区块地层压力系数平均在2.0,渝西区块地层压力系数由南向北逐渐降低,平均值在1.7左右^[38-41],因此超压条件加上石英等刚性矿物对孔隙的保护作用,使得长宁与泸州区块页岩有机质孔发育程度优于渝西区块。

4 有机质孔隙差异化发育对龙马溪组页岩储集空间的影响

4.1 基于 N_2 吸附实验的孔隙结构特征

在 N_2 吸附实验中,与毛细管凝聚现象相关的滞后现象导致页岩样品在实验中吸附曲线与解吸曲线不重合,从而形成滞后回环。IUPAC(1985)建议根据

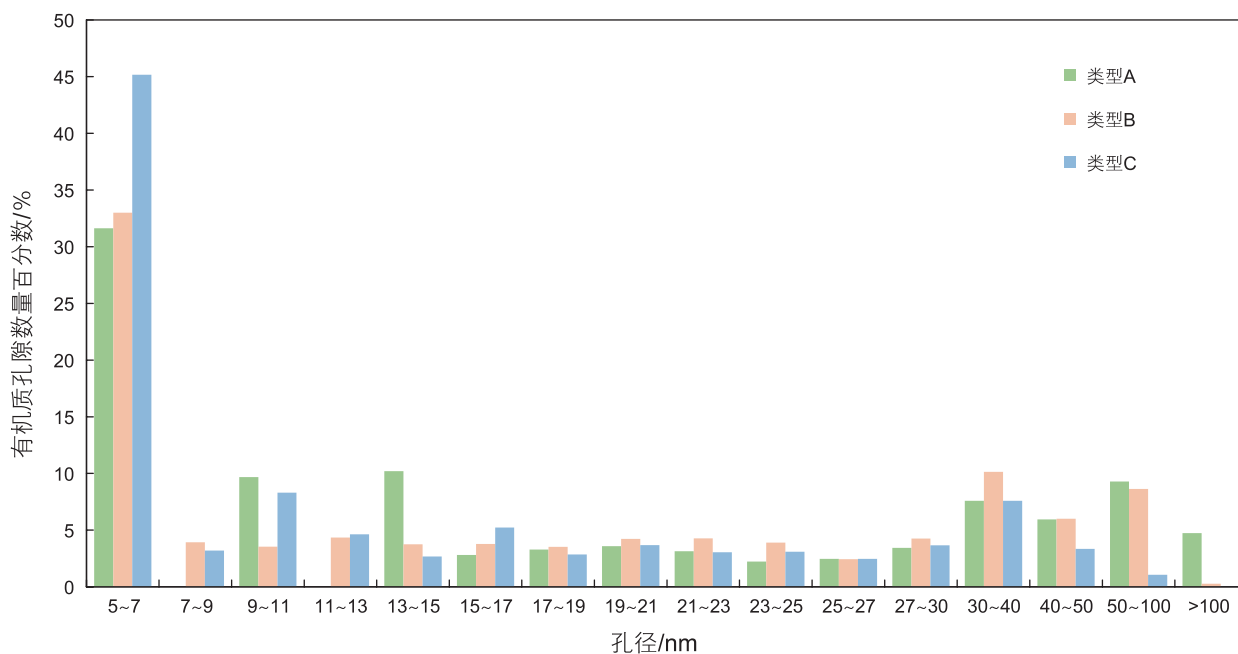
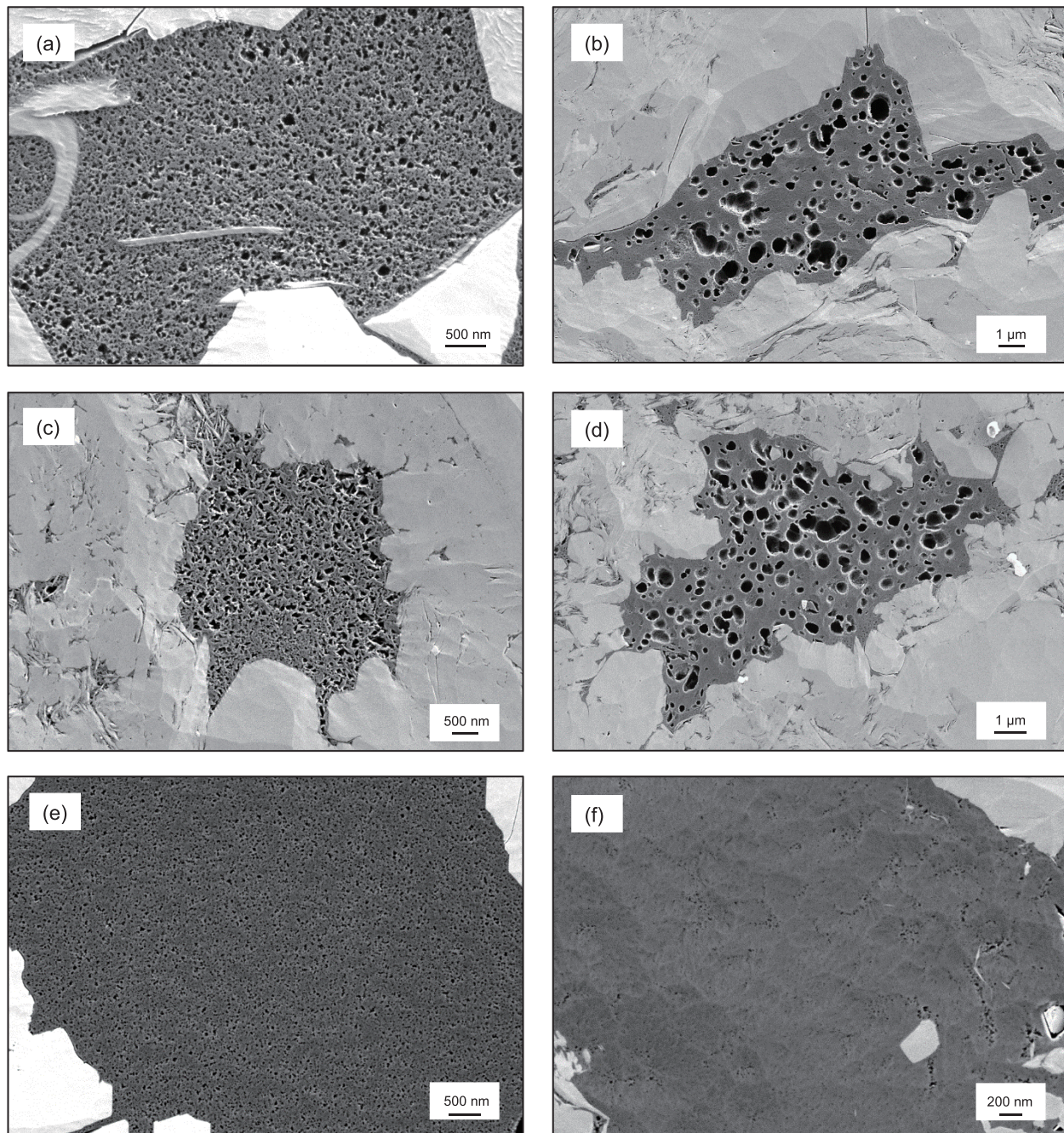


图3 不同类型有机质的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of different types of organic matter



(a)长宁区块, 类型B有机质; (b)长宁区块, 类型D有机质; (c)泸州区块, 类型A有机质中的结构型干酪根; (d)泸州区块, 类型D有机质; (e)渝西区块, 类型B有机质; (f)渝西区块, 类型C有机质

图4 不同区块页岩样品有机质孔隙发育特征

Fig. 4 Organic matter pore structure characterization of shale samples in different blocks

De Boer的分类将 N_2 吸附滞后回环划分为4种类型(H1, H2, H3, H4), 不同类型滞后回环代表不同的孔隙形状^[42]。图6展示了不同岩相龙马溪组页岩样品 N_2 吸附—脱附曲线, 可以看出自下而上从含有机质页岩(虚线)到富有机质页岩(实线)随着TOC的增加, 脱附回线在中等相对压力段(0.5~0.6)变得更加陡峭, 滞后回环的类型逐渐由H4型向H2型转换, 表明墨水瓶孔

隙更为发育, 这可能与有机质孔大量发育密切相关。研究区页岩样品BET比表面积范围为12.1~28.8 m^2/g , BET比表面积与TOC具有正相关关系(图7), 表明页岩中有机质孔隙提供了主要的比表面积, 但并不是唯一的控制因素($R^2=0.65$), 一方面是黏土矿物层状结构发育, 且晶体内部存在较小的纳米孔隙, 可以提供一定的比表面积和孔体积^[43], 另一方面则是不同页岩有

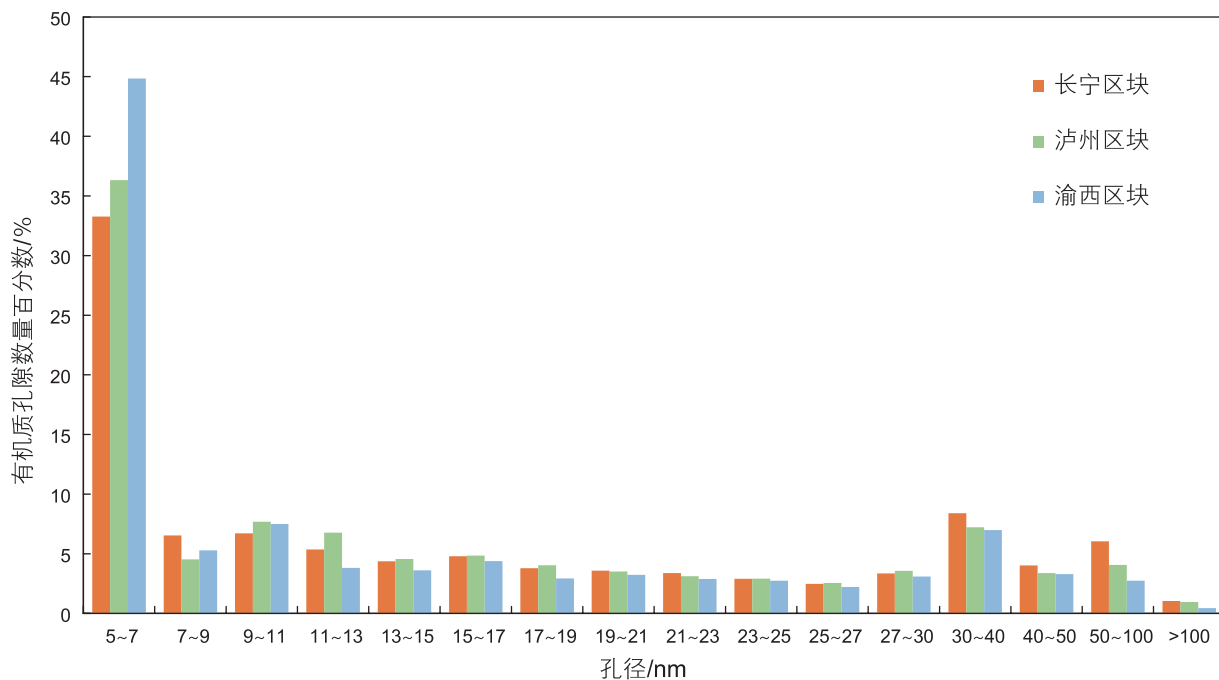


图5 不同区块页岩样品有机质孔径分布

Fig. 5 Organic matter pore size distribution of shale samples in different blocks

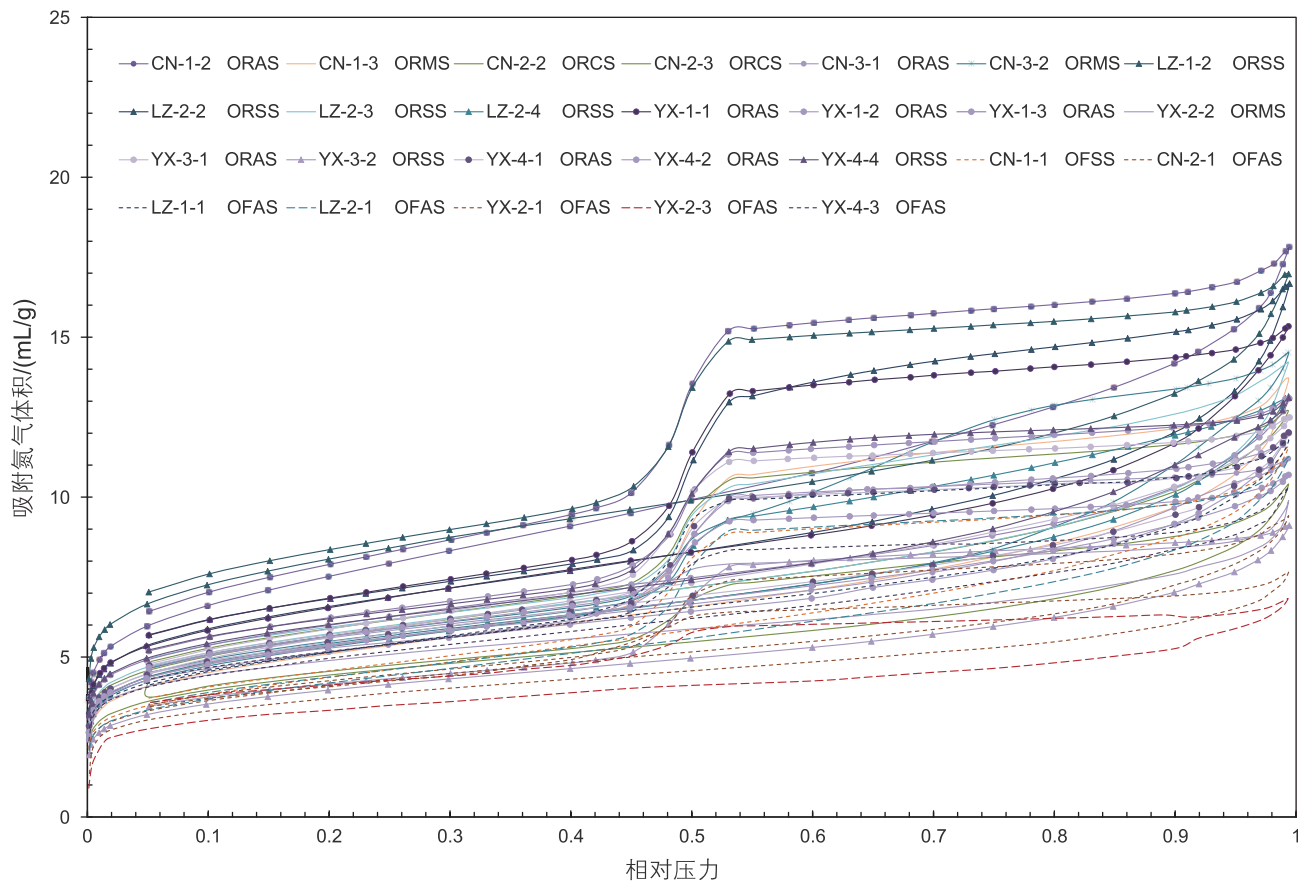


图6 龙马溪组页岩样品氮气吸附-脱附曲线

Fig. 6 Types of hysteresis loops of N_2 adsorption/desorption isotherms for the Longmaxi shale samples

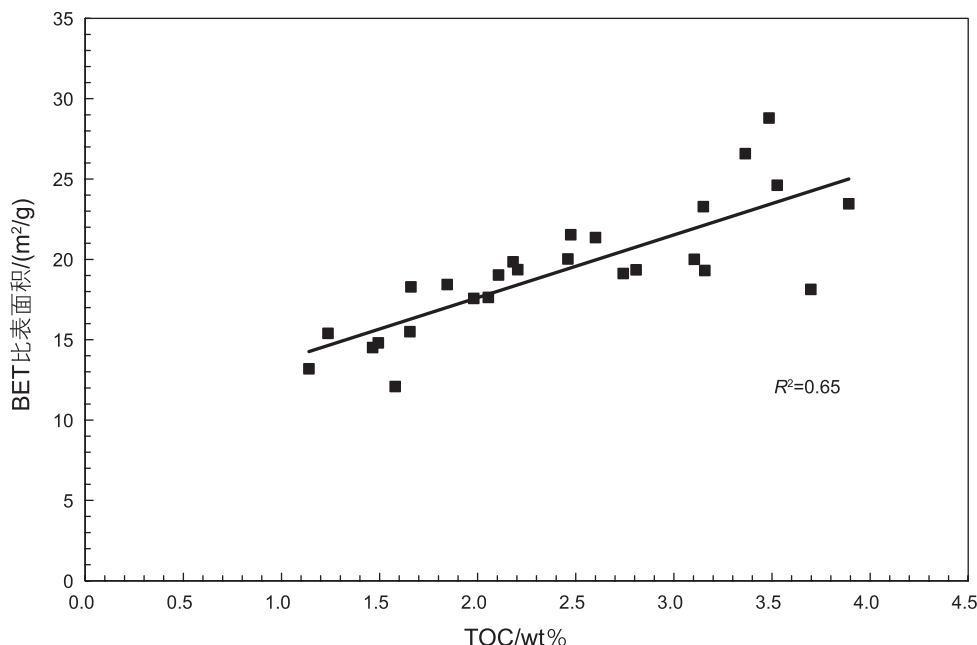


图7 BET比表面积与TOC之间的关系

Fig. 7 The relationship between BET pore surface area and TOC for Longmaxi shale samples

机质的类型不同,从而有机质孔发育程度存在差异。

4.2 基于高压压汞实验的孔隙结构特征

图8展示了长宁、泸州和渝西三个区块页岩样品汞饱和度随压力的变化曲线,其主要特征是缓慢增加,后持续快速增长,在较大的压力下(24 MPa,对应孔径为50 nm)更多的汞才能进入样品中,表明页岩样品中存在较多的中孔。其中富有机质页岩进汞饱和度曲线(实线)在中孔部分相对含有有机质页岩(虚线)有向下偏移的趋势,反映了中孔孔体积随着有机质含量的增加而不断增加,表明有机质孔对页岩中孔体积贡献较大。对比三个区块页岩样品压汞曲线特征,可以看出长宁和泸州区块页岩样品进汞—退汞饱和度曲线形态相似,而渝西区块在大于1 μm部分样品进汞量明显高于其他区块,表明大孔或微裂隙比较发育。

4.3 N₂ 吸附—高压压汞实验联合表征的孔隙结构特征

图9展示了长宁、泸州和渝西3个区块不同岩相页岩样品的全孔径分布曲线及累计孔体积曲线。页岩的孔径分布曲线表明3个区块页岩样品孔隙从中孔到宏孔均有分布,在小于50 nm孔径范围内分布多个峰值,且宏孔部分明显低于中孔,说明宏孔发育数量较少。累计孔体积曲线显示页岩孔体积主要由中孔提供,研究区页岩样品的中孔孔体积占总体积的平均值

为83.2%,其中泸州区块样品高达89.4%。对于小于50 nm的中孔部分,峰值主要分布在2~10 nm,大于10 nm以后曲线缓慢下降,与FE-SEM统计的有机质孔的孔径分布频率相符(图3和5),间接表明页岩中孔以有机质孔为主。

长宁区块富有机质黏土质页岩具有最大的孔体积(图9a),富有机质混合质页岩次之,含有机质黏土质页岩最低。但富有机质混合质页岩在20~50 nm孔径范围内发育更多的孔隙,并且混合质岩相中具有较多的钙质和硅质矿物,具有良好的可压裂性,易形成天然裂缝从而成为良好的渗流通道,是该区块较为有利的页岩岩相。

泸州区块不同岩相孔径分布曲线形态相似(图9b),孔隙主要分布在4 nm、5 nm、7 nm 3个峰值,且孔体积随着TOC增加呈增大趋势,表明有机质孔是该区块页岩样品中重要的孔隙类型。该区块含有机质页岩相比富有机质页岩具有更多的宏孔,由于该区块同时发育A、B、D类型有机质,因此含有机质页岩即使有机质数量较少但有机质孔隙同样发育。

渝西区块富有机质黏土质页岩孔隙最为发育(图9c),富有机质硅质页岩和富有机质混合质页岩孔体积较低,但硅质和黏土质页岩样品孔径分布存在一定差异,硅质页岩样品孔径分布峰值相比其他岩相向较大孔径范围移动,与长宁区块混合质页岩孔径分布类似,

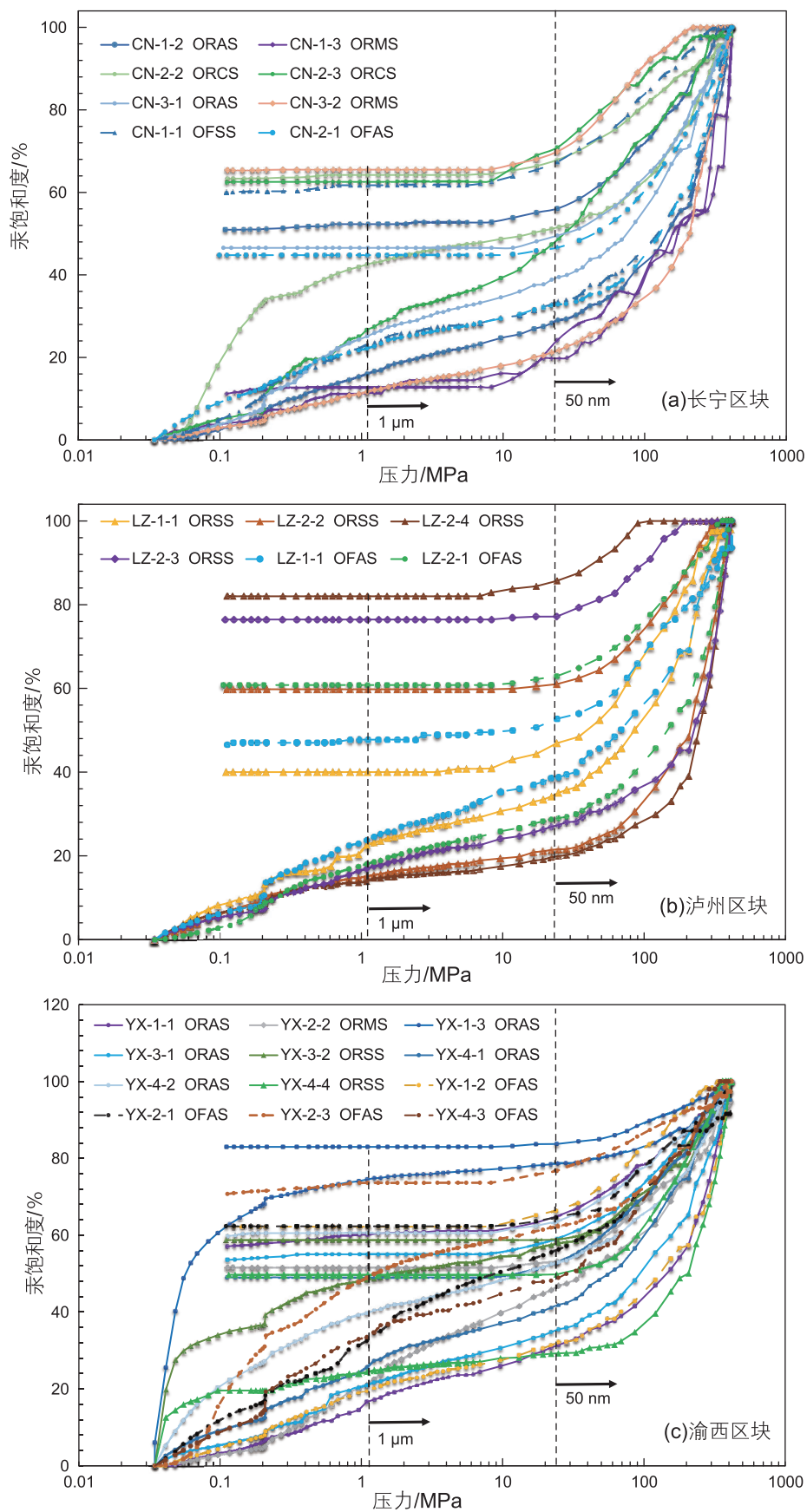


图 8 不同区块龙马溪组页岩样品汞饱和度随压力变化曲线

Fig. 8 The relationship between pressure (MPa) and mercury saturation(%) for Longmaxi shale samples in different blocks

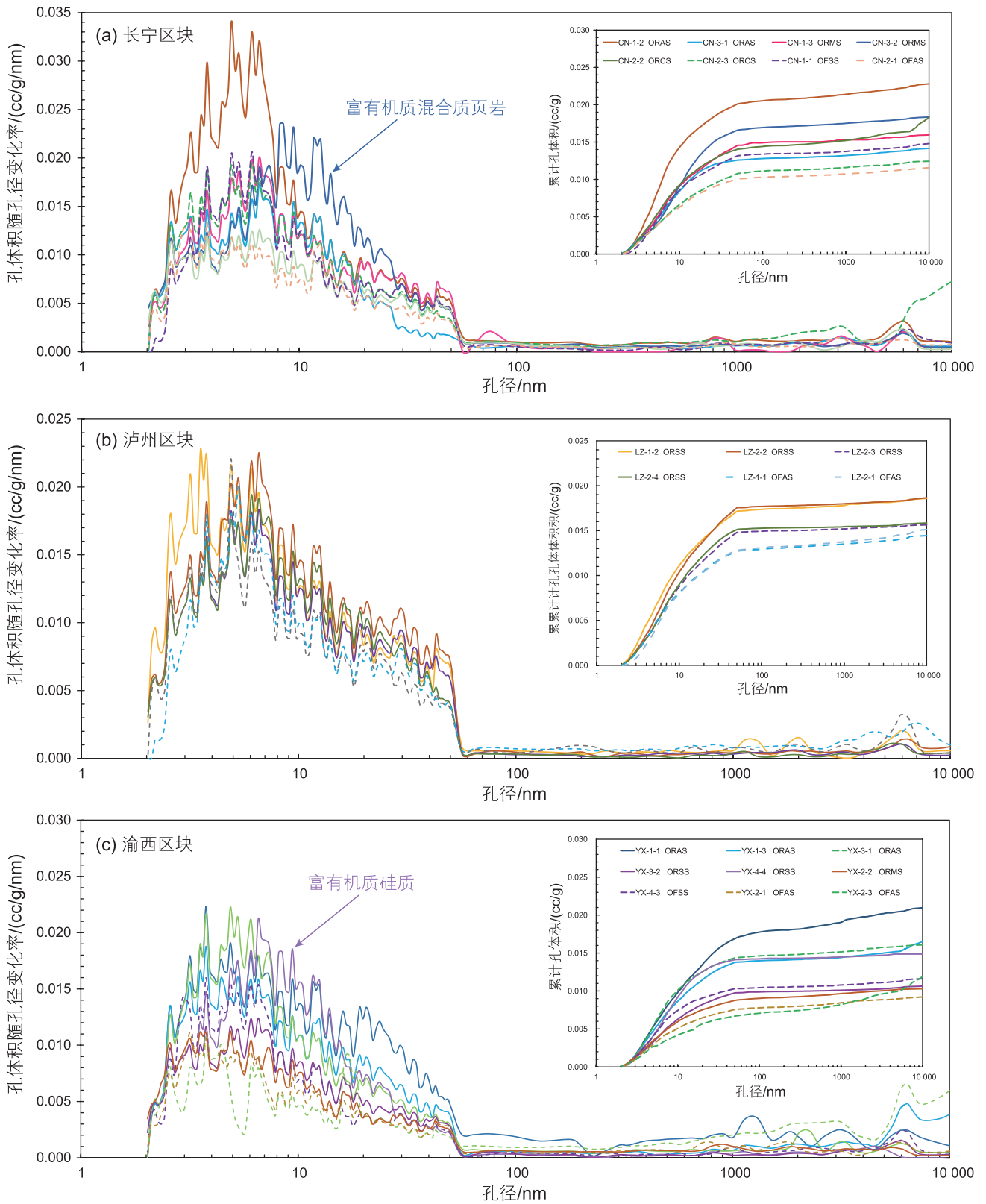


图 9 不同区块龙马溪组页岩样品孔径分布

Fig. 9 Pore size distribution of Longmaxi shale samples in different blocks

表明硅质矿物对孔隙存在一定的保护作用；该区块黏土质页岩样品大于 1 μm 的孔体积明显高于其他区块，

可能与其高黏土矿物含量产生的层理缝有关。

通过对 3 个区块页岩样品进行全孔径表征，发现

不同岩相页岩样品孔隙发育特征存在一定差别,而不同区块相同岩相页岩样品中的孔隙发育特征也有一定差别。长宁、泸州和渝西区块页岩以黏土质和硅质页岩样品居多,因此主要对比了不同区块硅质和黏土质页岩样品的孔隙结构特征(图10)。

图10a对比了不同区块硅质岩相页岩孔体积全孔径分布,渝西区块样品在小于1000 nm的孔径范围内的孔体积均低于泸州和长宁区块,泸州区块在大于1000 nm孔径范围内的孔体积最小。对于富有机质黏土质页岩,长宁区块页岩样品孔体积在小于5 nm孔径范围内低于渝西区块(图10b),在5~20 nm孔径之

间高于渝西区块。但不同区块的含有机质黏土质页岩样品孔体积存在明显差异,其中渝西区块页岩样品孔隙发育最差,而泸州区块页岩样品虽然有较低的TOC值,但在中孔部分孔体积明显高于渝西区块。

液体饱和法通过对页岩岩心进行乙醇饱和从而计算得到孔隙度,根据式(1)计算出页岩样品的联测孔隙度与液体饱和法测得孔隙度具有很好的相关性(图11),从而可以对比三个区块不同岩相联测孔隙度特征(图12)。根据计算结果,长宁区块页岩样品联测孔隙度范围为3.24%~5.78%,平均值为4.69%;渝西区块页岩样品联测孔隙度范围为2.53%~6.65%,平均值为3.97%,

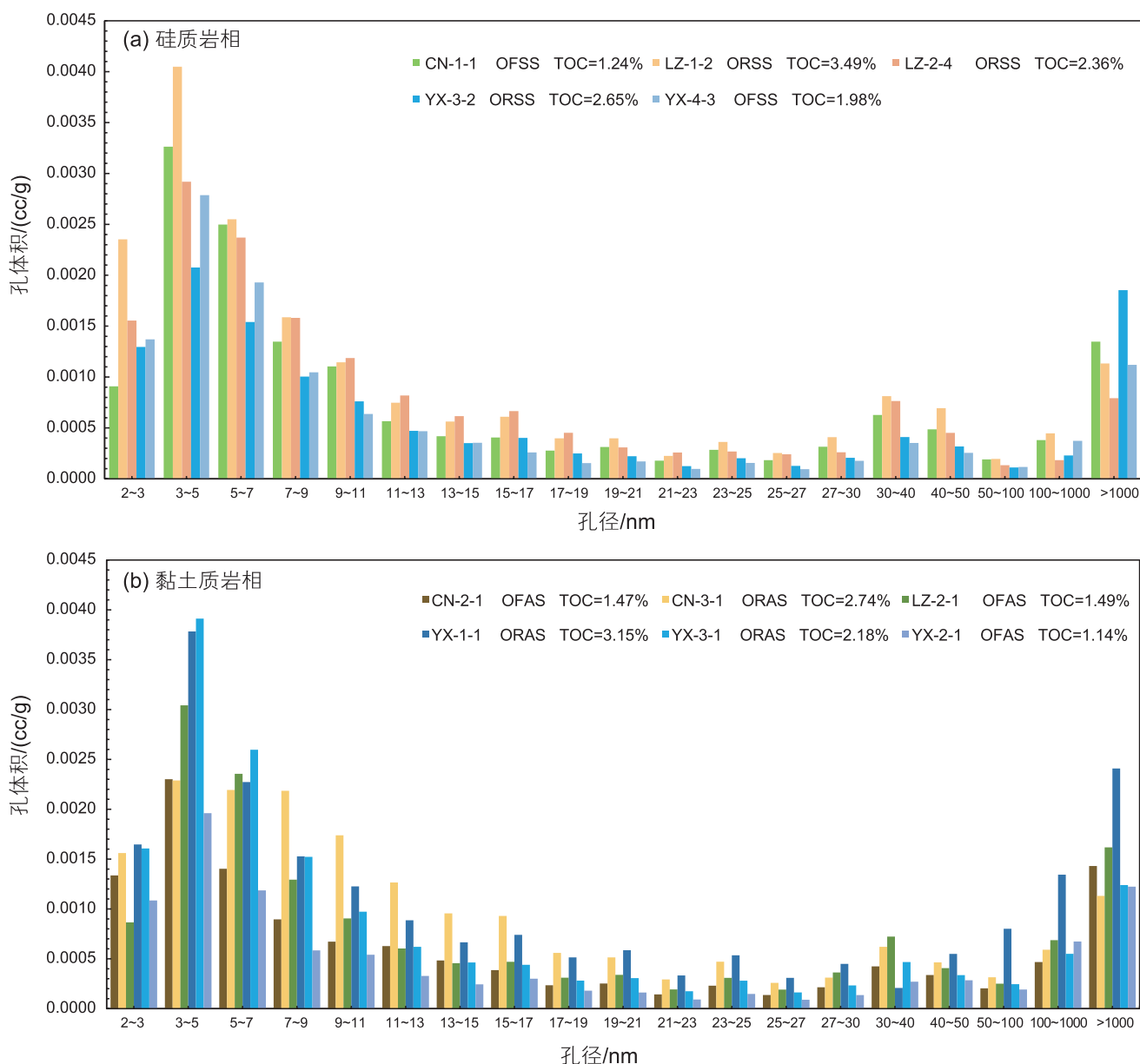


图10 不同区块硅质页岩和黏土质页岩孔体积分布

Fig. 10 Pore volume distribution of siliceous and argillaceous shale samples in different blocks

泸州区块页岩样品联测孔隙度范围为 3.61%~4.81%，平均值为 4.40%，长宁区块页岩样品整体孔隙度最高，泸州区块次之，渝西区块最差。渝西区块和长宁区块富有机质黏土质页岩孔体积最大，因此具有最大的孔隙度。长宁区块页岩有机质以类型B和D为主，泸州区块

页岩类型A、B、D有机质同时发育，渝西区块页岩则以类型B和类型C有机质为主，因此泸州区块富有机质硅质页岩和长宁区块富有机质混合质页岩孔隙度分别高于渝西区块富有机质硅质页岩和富有机质混合质页岩。渝西区块页岩样品有机质孔不发育，是导致其总

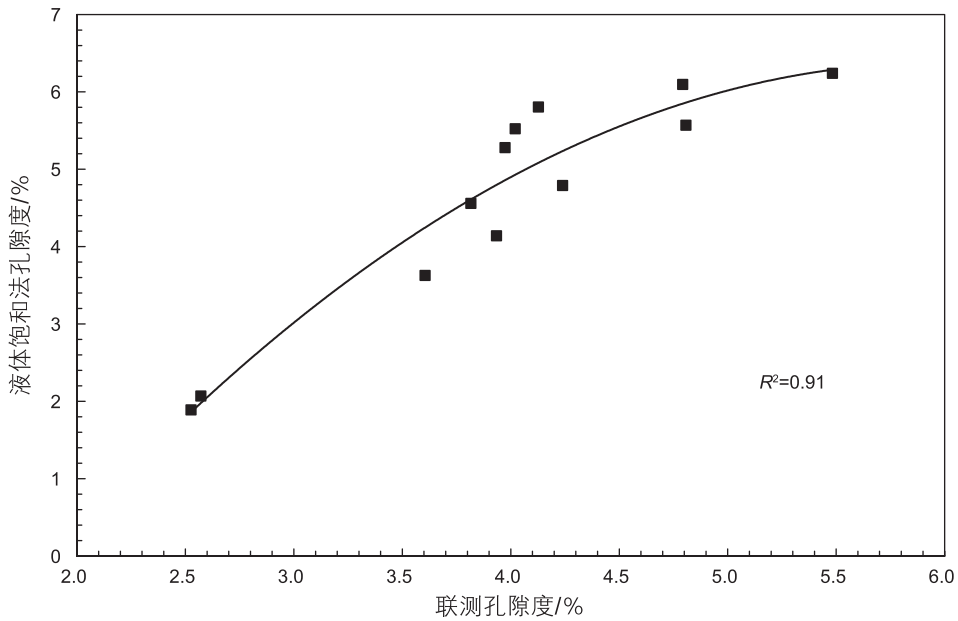


图 11 页岩样品联测孔隙度与液体饱和法孔隙度对比

Fig. 11 The correlation between the porosity of shale samples measured by liquid saturation porosity and calculated by N₂ adsorption and HPMIP experiments

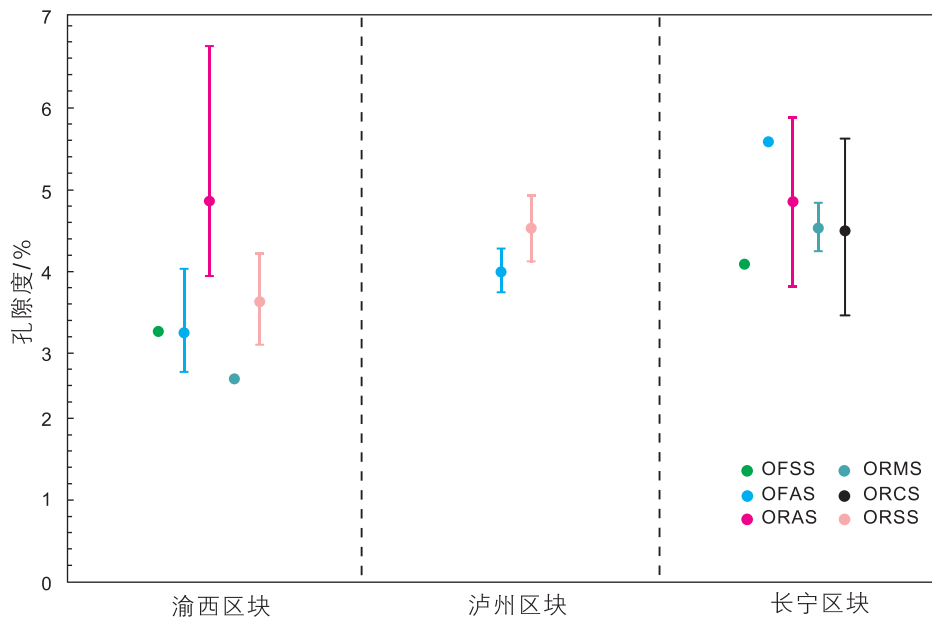


图 12 不同区块不同岩相页岩样品联测孔隙度对比

Fig. 12 The porosity of different lithofacies shale samples in different blocks was calculated by N₂ adsorption and HPMIP experiments

孔体积相对较低的重要原因。这些差异表明页岩有机质孔隙结构发育程度不仅受控于页岩样品有机质含量,同时还与有机质的发育类型有关。

5 结论

研究区不同区块龙马溪组页岩的有机质孔隙存在差异化发育的特征。根据有机质孔的发育特征可将有机质分为5种类型,其中类型B和类型D有机质的孔隙最为发育,局部连通性最好,类型A有机质次之,类型C和类型E有机质孔隙发育最差。

有机质显微组分的不同是有机质孔隙差异化发育的内部主控因素,异常压力和矿物组成差异是影响有

机质孔隙差异化发育的外部因素。需要指出的是,不同组分有机质孔隙形成及演化机理比较复杂,并不仅限于以上因素,因此需要开展大量的相关研究予以进一步阐释。

研究区龙马溪组页岩孔体积主要由中孔提供,且有机质孔发育程度与页岩储集空间密切相关。根据孔体积、孔径分布、孔隙度等孔隙结构参数判断不同区块页岩总体孔隙的发育程度:以类型B和类型D有机质为主的长宁区块页岩样品的储集空间最优,类型A、B、D有机质同时发育的泸州区块页岩样品的储集空间次之,以类型B和类型C有机质为主的渝西区块页岩样品的储集空间最差。

参考文献

- [1] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921–1938.
- [2] 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 C N, DONG D Z, WANG S J, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641–653.]
- [3] 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 C N, ZHU R K, BAI B, 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.]
- [4] 姜振学,唐相路,李卓,等. 川东南地区龙马溪组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 Z X, TANG X L, LI Z, et al. The whole-aperture pore structure characteristics and its effect on gas content of the Longmaxi Formation shale in the southeastern Sichuan basin. Earth Science Frontiers. 2016, 23(2): 126–134.]
- [5] ROSS D J K, BUSTIN R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916–927.
- [6] 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.
- [7] GAO Z Y, HU Q H. Pore structure and spontaneous imbibition characteristics of marine and continental shales in China[J]. AAPG Bulletin, 2018 102(10): 1941–1961.
- [8] CLARKSON C R, FREEMAN M, He L, et al. Characterization of tight gas reservoir pore structure using USANS/SANS and gas adsorption analysis[J]. Fuel, 2012, 95: 371–385.
- [9] 胡钦红,张宇翔,孟祥豪,等. 渤海湾盆地东营凹陷古近系沙河街组页岩油储集层微米—纳米级孔隙体系表征[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(5): 681–690. [HU Q H, ZHANG Y X, MENG X H, et al. Characterization of micro-nano pore networks in shale oil reservoirs of Paleogene Shahejie Formation in Dongying Sag of Bohai Bay Basin, East China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(5): 681–690.]
- [10] 李廷微,姜振学,许辰璐,等. 沾化凹陷沙三下亚段陆相页岩储层微—纳米孔隙结构特征[J]. 石油科学通报, 2017, 2(04): 445–456. [LI T W, JIANG Z X, XU C L, et al. Shale micro-nano pore structure characteristics in the lower third member of the continental Shahejie Formation, Zhanhua Sag[J]. Petroleum Science Bulletin, 2017, 2(04): 445–456.]
- [11] MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, DROBNIK A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(10): 1621–1643.
- [12] SUN M D, YU B S, HU Q H, et al. Pore characteristics of Longmaxi shale gas reservoir in the Northwest of Guizhou, China: Investigations using small-angle neutron scattering (SANS), helium pycnometry, and gas sorption isotherm[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 171: 61–68.
- [13] YANG R, HE S, HU Q H, et al. Applying SANS technique to characterize nano-scale pore structure of Longmaxi shale, Sichuan Basin (China)[J]. Fuel, 2017, 197: 91–99.

- [14] 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 K, YAO S P, WU H, et al. Advances in characterization of pore system of gas shales[J]. Geological Journal of China Universities, 2014, 20(1): 151–161.]
- [15] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66: 1739–1758.
- [16] 蒲泊伶, 董大忠, 耳闯, 等. 川南地区龙马溪组页岩有利储层发育特征及其影响因素. 天然气工业, 2013, 33(12): 41–47. [PU B L, DONG D Z, ER C, et al. Favorable reservoir characteristic of the Longmaxi shale in the southern Sichuan basin and their influencing factors. Natural Gas Industry, 2013, 33(12): 41–47.]
- [17] JARVIE D M, HILL R J, RUBLE T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG bulletin, 2007, 91(4): 475–499.
- [18] 王玉满, 董大忠, 李新景, 等. 四川盆地及其周缘下志留统龙马溪组层序与沉积特征[J]. 天然气工业, 2015, 35(3): 12–21. [WANG Y M, DONG D Z, LI X J, et al. Stratigraphic sequence and sedimentary characteristics of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(3): 12–21.]
- [19] 韩京, 陈波, 赵莘滨, 等. 下扬子地区二叠系页岩有机质孔隙发育特征及其影响因素[J]. 天然气工业, 2017, 37(10): 17–26. [HAN J, ZHAO B, ZHAO X B, et al. Development characteristics and influential factors of organic pores in the Permian shale in the Lower Yangtze Region[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(10): 17–26.]
- [20] 胡全宗, 杜伟, 彭勇民, 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 Z Q, DU W, PENG Y M, 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.]
- [21] LÖHR, S C, BARUCH E T, HALL P A, et al. Is organic pore development in gas shales influenced by the primary porosity and structure of thermally immature organic matter? [J]. Organic Geochemistry, 2015, 87: 119–132.
- [22] LOUCKS, R G, REED, R M. Scanning-electron-microscope petrographic evidence for distinguishing organic-matter pores associated with depositional organic matter versus migrated organic matter in mudrock[J]. GCAGS, 2014, 3: 51–60.
- [23] 张金川, 聂海宽, 徐波, 等. 四川盆地页岩气成藏地质条件[J]. 天然气工业, 2008, 28(2): 151–156. [ZHANG J C, NIE H K, XU B, et al. Geological condition of shale gas accumulation in Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 151–15.]
- [24] 郭旭升. 南海相页岩气“二元富集”规律——四川盆地及周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识[J]. 地质学报, 2014, 88(7): 1209–1218. [GUO X S. Rules of two factors enrichment for marine shale gas in southern China—Understanding from the Longmaxi Formation shale gas in Sichuan Basin and its surrounding area[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(7): 1209–1218.]
- [25] TANG X L, JIANG Z X, HUANG H X, et al. Lithofacies characteristics and its effect on gas storage of the Silurian Longmaxi marine shale in the southeast Sichuan Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 28: 338–346.
- [26] 蒋裕强, 宋益滔, 漆麟, 等. 中国海相页岩岩相精细划分及测井预测: 以四川盆地南部威远地区龙马溪组为例[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 107–118. [JIANG Y Q, SONG Y T, QI L, et al. Fine lithofacies of China’s marine shale and its logging prediction: A case study of the Lower Silurian Longmaxi marine shale in Weiyuan area, southern Sichuan Basin, China[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(1): 107–118.]
- [27] 王超, 张柏桥, 舒志国, 等. 四川盆地涪陵地区五峰组—龙马溪组海相页岩岩相类型及储层特征[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(3): 485–497. [WANG C, ZHANG B Q, SHU Z G, et al. Lithofacies types and reservoir characteristics of marine shales of the Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Fuling area, the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(3): 485–497.]
- [28] 许心怡, 岳长涛, 李术元, 等. 四川志留系龙马溪组页岩等温解吸及甲烷碳同位素分馏特征[J]. 石油科学通报, 2018, 01: 1–10. [XU X Y, YUE C T, LI S Y, et al. Isothermal desorption and methane carbon isotope fractionation of shale gas in the Silurian Longmaxi formation, Sichuan[J]. Petroleum Science Bulletin, 2018, 01: 1–10.]
- [29] WASHBURN E W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America, 1921, 7(4): 115.
- [30] SWANSON. A simple correlation between permeabilities and mercury capillary pressures[J]. Journal of Petroleum Technology, 1981, 33(12): 2498–2504.
- [31] KATZ A J, THOMPSON A H. Quantitative prediction of permeability in porous rock[J]. Physical review B, 1986, 34(11): 8179.
- [32] FRIESEN W I, MIKULA R J. Fractal dimensions of coal particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, 120(1): 263–271.
- [33] GAO Z Y, HU Q H. Estimating permeability using median pore-throat radius obtained from mercury intrusion porosimetry[J]. Journal of Geophysics and Engineering, 2013, 10(2): 025014.
- [34] WEBB P A. An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data[R]. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 2001.
- [35] GAO, Z Y, YANG X B, HU C H, et al. Characterizing the pore structure of low permeability Eocene Liushagang Formation reservoir rocks from Beibuwan Basin in northern South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 99: 107–121.

- [36] HUIZINGA B J, TANNENBAUM, E, KAPLAN, I R. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter—III. Generation of bitumen in laboratory experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(6): 591–604.
- [37] HETENYI, M. Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence, and absence, of calcite and montmorillonite[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(2): 121–127.
- [38] 管全中, 董大忠, 芦慧, 等. 异常高压对四川盆地龙马溪组页岩气藏的影响[J]. *新疆石油地质*, 2015, 36(1): 55–60. [GUAN Q Z, DONG D Z, LU H, et al. Influences of Abnormal High Pressure on Longmaxi Shale Gas Reservoir in Sichuan Basin[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2015, 36(1): 55–60.]
- [39] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(二)[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(2): 166–178. [ZOU C N, DONG D Z, WANG Y M, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects(II)[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(2): 166–178.]
- [40] 王玉满, 黄金亮, 王淑芳, 等. 四川盆地长宁、焦石坝志留系龙马溪组页岩气刻度区精细解剖[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(3): 423–432. [WANG Y M, HUANG J L, WANG S F, et al. Dissection of two calibrated areas of Silurian Longmaxi Formation, Changning and Jiaoshiaba, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2016, 27(3): 423–432.]
- [41] 潘占昆, 刘冬冬, 黄治鑫, 等. 川南地区泸州区块五峰组—龙马溪组页岩裂缝脉体中甲烷包裹体分析及古温压恢复[J]. *石油科学通报*, 2019, 03: 242–253. [PAN Z K, LIU D D, HUANG Z X, et al. Paleotemperature and paleopressure of methane inclusions in fracture cements from the Wufeng-Longmaxi shales in the Luzhou area, southern Sichuan Basin[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2019, 03: 242–253.]
- [42] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure and applied chemistry*, 1985, 57(4): 603–619.
- [43] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J]. *石油学报*, 2012, 33(2): 249–256. [JI L M, QIU J L, XIA Y Q, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J]. *Acta Petrolei Sincia*, 2012, 33(2): 249–256.]

(编辑 付娟娟)