

文章编号: 1001-8166(2010)06-0597-08

页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义

张雪芬¹, 陆现彩^{*}, 张林晔², 刘 庆²

(1 内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093

2 胜利油田地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘 要:页岩气是以游离、吸附和溶解状态赋存于暗色泥页岩中的天然气, 其赋存形式具有多样性, 但以游离态和吸附态为主, 溶解态仅少量存在。综述了页岩气的赋存形式及其影响因素, 包括页岩气成因、页岩的物质组成(有机碳含量、矿物成分、岩石含水量)、岩石结构(孔隙度、渗透率)和温度、压力等。认识影响不同形式页岩气赋存量的地质因素, 有助于利用容积法评估页岩气地质储量的水平, 因为游离态页岩气的含量取决于页岩的有效孔隙度和含气饱和度, 而吸附态页岩气的含量则受页岩的气体吸附能力影响。认为发展页岩孔隙结构表征技术, 研究页岩气在粘土矿物表面和纳米孔隙中的吸附行为, 可以进一步了解不同地质条件下页岩气的赋存形式, 并为页岩气的资源评价提供更为准确的参数, 因此它们将是页岩气下一步研究的重点之一。

关 键 词:页岩气; 赋存形式; 地质储量; 粘土矿物; 纳米孔隙

中图分类号: P618 13 TE122 3 **文献标志码:** A

1 引 言

21 世纪中叶将是以天然气为主的能源时代, 但是随着天然气工业的发展, 我国的天然气勘探开发已处于中期阶段, 那些规模大、储量大、资源丰度高、易勘探、好开采的天然气资源越来越少, 这使得人们不得不将勘探发展的重心逐渐转移到以前不被重视的、开发效益相对较差的、勘探开发技术要求高的天然气资源^[1-3]。页岩气、致密砂岩气、煤成气等非常规天然气资源成为了首要的资源接替者^[4]。页岩气是指以游离、吸附和溶解状态赋存于暗色泥页岩中的天然气, 是典型的“自生自储”系统。早在 1976 年, 美国能源部就东部页岩气进行了地质、地球化学和石油工程的研究, 发现了 Antrim 页岩、Ohio 页岩、New Albany 页岩、Barnett 页岩和 Lewis 页岩等五大页岩气系统, 并进行了工业开采^[5]。近年来加拿

大也加强了对页岩气的勘探及实验研究, 对泥盆系、石炭系和侏罗系页岩气的勘探潜力进行了评估^[6-7]。我国页岩气勘探处于刚刚起步阶段, 目前研究主要集中在页岩气有利区评价方面, 认为上扬子地区特别是四川盆地志留系地层具有页岩气的勘探潜力^[8]。

Curtis^[5]定义了现代页岩气的概念, 认为页岩气可以是储存在天然裂隙和粒间孔隙中的游离气, 也可以是干酪根和页岩颗粒表面的吸附气或是干酪根和沥青中的溶解气, 指出吸附作用是页岩气聚集的基本方式之一, 吸附气含量可占页岩气总含量的 20% ~ 85%。此后, 国内学者张金川等^[9]将页岩气概括为: 主体上以吸附和游离状态赋存于泥页岩地层中的天然气聚集, 其中吸附作用是页岩气成藏的重要机理之一。页岩气的吸附作用主要体现在岩层对甲烷气体的吸附能力之上。Ross 等^[6]研究了加

① 收稿日期: 2009-10-20 修回日期: 2010-04-11

* 基金项目: 国家自然科学基金项目“泥质烃源岩中纳米孔隙的成岩演化特征及其排烃意义”(编号: 40673041)和“泥质烃源岩中粘土矿物—典型油气分子相互作用的微观机制及其油气地质学意义”(编号: 40973029)资助。

作者简介: 张雪芬(1982-), 女, 浙江诸暨人, 博士研究生, 主要从事石油地质学研究。E-mail: xlf8202@126.com

* 通讯作者: 陆现彩(1972-), 男, 山东嘉祥人, 教授, 主要从事含油气系统的地球化学过程以及表面矿物学研究。

E-mail: xcljun@nju.edu.cn

拿大东北部上侏罗统 Gordondale 地层的页岩气地质储量, 指出在压力为 60 MPa 温度为 30℃ 时, 样品的甲烷吸附能力为 0.05~2.00 cm³/g。储层温度对甲烷吸附能力具有很大的影响, 温度越高, 甲烷吸附能力越小。Besa River 和 Mattson 地层的储层温度为 127~150℃, 严重制约了甲烷的吸附, 故其甲烷吸附能力均小于 0.01 cm³/g。只有储层温度小于 81℃、有机质含量在 0.44%~3.67%、埋藏深度在 1539~2013 m 的 Muskwa 地层的甲烷吸附能力较大, 最高可达 0.70 cm³/g^[7]。

页岩气赋存形式具有多样性和特殊性, 受到多种因素的制约, 在很大程度上将影响到页岩气藏的地质储量评估。但是, 尽管国内外学者针对页岩气的赋存形式开展了一些实验研究和地质调查, 但对页岩中不同赋存形式天然气的影响因素的认识还不够系统, 本文在分析前人研究成果的基础上, 分析总结了页岩成分、结构和地质条件对页岩气的赋存形式和相对含量的影响, 以期对正确评估页岩气藏地质储量以及我国刚刚起步的页岩气勘探和评价提供借鉴。

2 页岩气的赋存形式

页岩气的赋存形式具有多样性, 包括游离态(大量存在于岩石孔隙与裂隙中)、吸附态(大量吸附于有机质颗粒、粘土矿物颗粒、干酪根颗粒以及孔隙表面之上)及溶解态(少量溶解于干酪根、沥青质、残留水以及液态原油中), 但以游离态和吸附态为主, 溶解态仅少量存在^[10]。早在 1996 年, 胡文瑄等^[11]就指出, 在 CH₄-CO₂-H₂O 三元体系中, 作为天然气主要成分的 CH₄, 其溶解态含量仅占总含量的 0.1%。气体在页岩层中以何种相态存在, 主要取决于它们在流体体系中溶解度的大小。当气体的量小于其在流体体系中的溶解度, 即未饱和时, 只存在吸附态和溶解态; 而一旦达到饱和, 就会出现游离态。张金川等^[12]和薛会等^[13]也指出, 生成的页岩气首先满足有机质和岩石表面吸附的需要, 当吸附气量与溶解气量达到饱和时, 富裕的天然气才以游离态进行运移和聚集。

据 Curtis^[5]统计, 吸附态页岩气含量占页岩气总含量的 20%~85%。其中, Fort Worth 盆地密西西比亚系 Barnett 组页岩的吸附态页岩气占原始页岩气总量的 20%, 是所占比例最少的, 但是, 随着实验研究和开发的深入, 发现 20% 的评估值明显偏低。Mayor^[14]指出 Barnett 组页岩吸附态页岩气应

占原始页岩气地质储量的 61%。李新景等^[15]认为吸附态页岩气的含量可能至少占页岩气总量的 40%。聂海宽等^[16]总结分析了 Barnett 页岩的大量研究资料, 认为 40%~60% 的天然气以吸附态赋存于页岩中, 比早期研究的数据大很多。由此可见, 吸附态页岩气含量至少占页岩气总含量的 40%。

游离态页岩气主要储存于岩石孔隙与裂隙之中, 其含量的高低与构造保存条件密切相关。Martin^[17]认为 Michigan 盆地的 Antrim 页岩以吸附态页岩气为主, 游离态页岩气仅占页岩气总含量的 25%~30%。但是, Bowker^[18]、Kinley^[19]和 Montgomery^[20]根据 Barnett 页岩气特征认为存储在基质孔隙中的页岩气占天然气总产量的 50% 以上。

3 页岩气及甲烷的赋存形式的影响因素

3.1 页岩气成因的影响

页岩气的成因不同, 赋存形式也会有差异。页岩气的组分随成因的不同而发生改变, 从微生物降解成因气到混合成因气, 再到热裂解成因气^[21], 组分中的高碳链烷烃(乙烷、丙烷)逐渐增加。微生物降解成因气多产于成熟度较低, 水动力活跃的盆地边缘, 以甲烷和二氧化碳为主, Michigan 盆地的 Antrim 页岩气是典型的微生物降解成因气, 其主要成分为甲烷和二氧化碳, 甲烷含量高达 85% 以上^[17]; 热裂解成因气则主要集中于成熟度较高的盆地中心, 由甲烷和部分高碳链烷烃组成, 如 Fort Worth 盆地密西西比亚系 Barnett 页岩气, 其甲烷含量仅占页岩气的 45%~50%, 而乙烷和丙烷含量则高达 20% 以上^[22]; 混合成因气兼具微生物降解成因气和热裂解成因气的特点, 分布最为广泛, 最典型的是 Illinois 盆地的 New Albany 页岩气^[22]。

页岩气的组成影响其在页岩内的吸附行为。傅国旗等^[23,24]通过实验研究发现乙烷、丙烷等碳氢化合物对活性炭吸附存储甲烷能力有显著的影响, 当混合气体中含有乙烷(4.1%)和丙烷(2%)时, 甲烷的吸附能力分别下降了 25% 和 27%。张淮浩等^[25]也发现乙烷和丙烷等气体能导致吸附剂吸附甲烷能力降低, 利用体积吸附评价装置, 在 20℃、充气压力 3.5 MPa 放气压力 0.1 MPa 条件下, 对混合气体(CH₄ 87.49%, C₂H₆ 4.30%, C₃H₈ 4.96%, CO₂ 0.91%, N₂ 1.83%, O₂ 0.51%)进行连续 12 次循环充放气实验, 发现甲烷的吸附容量下降了 27.5%。由此可见, 微生物降解成因气由于乙烷和丙烷等高碳链烷烃含量较少, 岩石对其吸附能力较强, 如

Michigan盆地的 Antrim 生物降解成因气,其吸附态页岩气占气体总量的 70% ~ 75%^[17]。

3.2 岩石物质组成的影响

3.2.1 有机碳含量

页岩的有机碳含量是影响页岩吸附气体能力的主要因素之一。页岩的有机碳含量 (TOC) 越高,则页岩气的吸附能力就越大。Ross 等^[26]对加拿大东北部侏罗系 Gordondale 地层和 Hikey 等^[27]对 Mitchell 2 T. P. Sims 井的 Barnett 页岩的研究,均发现有机碳含量较高的钙质或硅质页岩对吸附态页岩气具有更高的存储能力。其原因主要有 2 方面,一方面是 TOC 值高,页岩的生气潜力就大,则单位体积页岩的含气率就高;另一方面,由于干酪根中微孔隙发育,且表面具亲油性,对气态烃有较强的吸附能力,同时气态烃在无定形和无结构基质沥青体中的溶解作用也有不可忽视的贡献^[28]。Lu 等^[29]和 Hill 等^[30]通过实验研究得出有机碳含量与甲烷吸附能力之间存在良好的正相关线性关系。Ross 等^[6]和 Chalmers 等^[31]研究了加拿大 Gordondale 页岩得到了和实验结果相同的结论,即有机碳含量越高,页岩吸附气体的能力就越强 (图 1)。

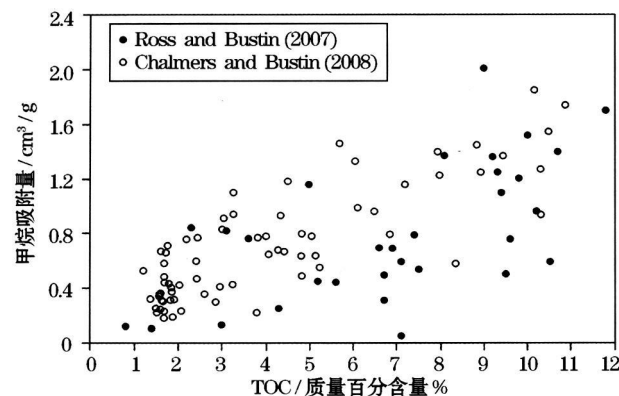


图 1 甲烷吸附量和有机碳含量的关系图^[6,31]

Fig 1 Plot of methane capacity with varying TOC contents^[6,31]

3.2.2 矿物成分

页岩的矿物成分比较复杂,除伊利石、蒙脱石、高岭石等粘土矿物以外,常含有石英、方解石、长石、云母等碎屑矿物和自生矿物,其成分的变化影响了页岩对气体的吸附能力。粘土矿物往往具有较高的微孔隙体积和较大的比表面积,吸附性能较强^[17]。Schettler 等^[32]认为页岩中的吸附态甲烷主要分布在伊利石表面,其次吸附于干酪根之中。Lu 等^[29]则认为在有机碳较低的页岩中,伊利石的吸附作用

至关重要。碳酸盐矿物和石英碎屑含量的增加,会减弱岩层对页岩气的吸附能力^[33],同时还会降低页岩的孔隙度,使游离态页岩气的储集空间减少^[6],但是,随着石英、碳酸盐矿物含量增加,岩石的脆性提高,使页岩在外力的作用下,极易形成天然裂隙和渗导裂缝,有利于页岩气的渗流,并增大了游离态页岩气的储集空间^[34]。

3.2.3 含水量的影响

含水量的变化对页岩气的吸附能力有很大的影响。前人对煤层气的研究对于认识页岩气有一定的参考价值,田永东等^[35]认为煤的内表面上可供气体分子“滞留”的有效吸附点位是一定的,煤中水分越高,可能占据的有效吸附点位就越多,相对留给气体分子“滞留”的有效点位就会减少,从而降低了煤层气的吸附量。与此相似,在页岩层中,含水量越高,水占据的孔隙空间就越大,从而减少了游离态烃类气体的容留体积和矿物表面吸附气体的表面位置,因此含水量相对较高的样品,其气体吸附能力就较小。Ross 等^[6,7]发现仅在含水量较大 (> 4%) 时,页岩对气体的吸附能力才有显著的降低 (图 2),饱和水的样品的气体吸附量比干燥样品低 40%。此外,页岩层中含水量的增加,可能会导致天然气相态的改变,因为当页岩层中孔隙水增加时,天然气溶解于孔隙水中的量就会增加,从而使一定数量的游离态和吸附态页岩气溶于水,呈溶解态存在^[36]。

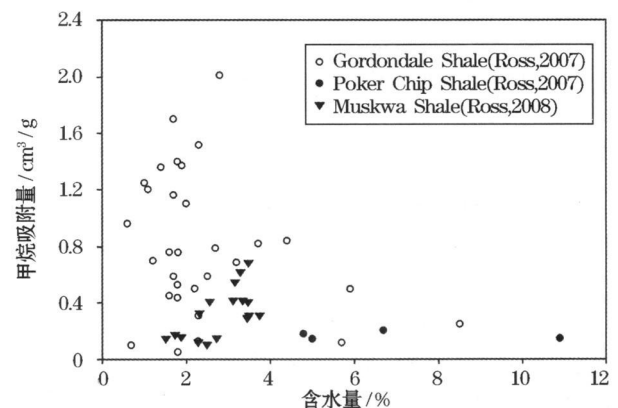


图 2 甲烷吸附量与含水量的关系图^[6,7]

Fig 2 Correlation between methane capacity and moisture contents^[6,7]

3.3 岩石结构的影响

3.3.1 孔隙结构和孔隙度

岩石孔隙的容积和孔径分布能显著影响页岩气的赋存形式。一般来说,按孔的平均宽度来分类,可

分为大孔 (> 50 nm)、介孔 (2~ 50 nm)、微孔 (< 2 nm)^[37]。大孔和介孔主要发生气体的层流渗透和毛细管凝聚,有利于游离态页岩气的储存。胡爱军等^[38]和 Raut等^[39]认为当孔径较大时,气体分子存储于孔隙之中,此时游离态气体的含量增加。孔隙容积越大,则所含游离态气体含量就越高。Ross等^[6]发现当孔隙度从 0.5% 增大到 4.2% 时,游离态气体的含量从原来的 5% 上升到 50%。Chalmers等^[40]认为孔隙度与页岩的气体总含量之间呈正相关关系,也就是说页岩的气体总含量随页岩孔隙度的增大而增大(图 3)。相对于大孔和介孔而言,微孔对吸附态页岩气的存储具有重要的影响。微孔总体积越大,比表面积越大^[41, 42],对气体分子的吸附能力也就越强,主要是由于微孔孔道的孔壁间距非常小,吸附能要比更宽的孔高,因此表面与吸附质分子间的相互作用更加强烈^[43]。张晓东等^[44]也认为气体吸附能力与微孔比表面积总体上有正相关性,但同时又受孔径分布的影响。

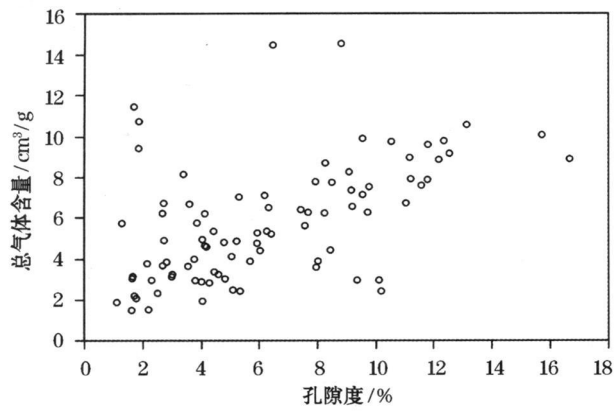


图 3 总气体含量与岩石孔隙度的关系图^[40]
Fig 3 Effect of porosity and total gas capacity^[40]

3.3.2 渗透率

渗透率在一定程度上影响页岩气的赋存形式。渗透率是指在一定压差下,岩石允许流体通过其连通孔隙的能力,它主要影响页岩层中游离态气体的存储。页岩层渗透率越大,游离态气体的储集空间就越大。通常,页岩层属于低渗透性储层,其渗透率多在 0.0002~ 0.0363 md 之间,一般小于 0.01 md^[7]。但渗透率随裂隙发育程度的不同而有较大的变化,裂隙能够大大增加页岩层的渗透率,聚集相当数量的游离态页岩气。此外,后期的水力压裂作用也会形成诱发裂隙,增大页岩层的渗透率,使游离态页岩气的储集空间增大,Barnett页岩就是典型的

例子。Barnett页岩的天然裂隙多数被碳酸盐(特别是方解石)所胶结,但因胶结而封闭的天然裂隙却是力学上的薄弱环节,极易在水力压裂过程中再次作用,有效增大岩层的裂隙,从而使渗透率得到很好的改善^[18, 45, 46]。

3.4 温度和压力的影响

3.4.1 温度

温度是影响页岩气赋存形式的因素之一。气体吸附过程是一个放热的过程,随着温度的增加,气体吸附能力降低。Lu等^[29]模拟了不同温度下 Antrim 页岩的气体吸附能力,当温度从 25 °C 升至 60 °C 时,气体吸附能力依次递减。Chalmers等^[40]发现温度与气体吸附能力成负幂指数关系,随着温度的升高,气体吸附能力迅速降低,其影响远大于有机碳含量的影响,在温度低于 30 °C 时,有机碳含量的影响几乎可以忽略。Ross等^[7]在研究了加拿大西部的泥盆系一密西西比亚系页岩地层后发现,在温度较高时,吸附态气体可以忽略不计,以游离态气体为主。

3.4.2 压力

压力与页岩气吸附能力呈正相关关系。Raut等^[39]指出在压力较低的情况下,气体吸附需达到较高的结合能,当压力不断增大,所需结合能不断减小,气体吸附的量随之增加。Chalmers等^[40]研究了 Gordondale 地层岩芯样品在不同储层压力下的气体吸附能力,发现储层压力越大,吸附气体的能力就越大,当储层压力从 2.9 MPa 增大到 17.6 MPa 时,页岩的气体吸附能力从 0.03 cm³/g 增大到了 1.86 cm³/g。Shkoln等^[47]也指出,随着压力的增大,气体的压缩率增大,从而增加了游离态气体的储存能力。

4 研究展望

4.1 CH₄在粘土矿物表面的吸附

CH₄是页岩气的主要成分,可以存储于页岩的基质孔隙和裂隙之中,也可以吸附于有机质和粘土矿物表面。由于粘土矿物表面的电化学特征的差异性较强,因此甲烷在粘土矿物表面的吸附作用异常复杂。矿物表面往往存在一层紧密排列的水膜,厚约 3 Å 这层水膜对甲烷的吸附有着重要的影响。早在 1988 年,Cha等^[48]发现被粘土吸附的水分子和甲烷分子更容易形成甲烷水合物;后来,Ouare等^[49]在实验中发现蒙脱石表面甲烷水合物在温度高至 294 K、压力低至 5.49 × 10⁶ Pa 就可形成,Kotkoskie等^[50]研究了粘土结构层间甲烷水合物形

成的温压条件, 发现在 290 K 、 $2.73 \times 10^6\text{ Pa}$ 的条件下就存在水合物; Titibye 等^[51]、Park 等^[52]利用分子模拟方法, 发现在更高的温度 (300 K) 和更低的压力 ($1.01 \times 10^6\text{ Pa}$) 条件下, 甲烷水合物就可以在粘土矿物表面形成, 表明粘土矿物的确对甲烷水合物形成具有“热力学促进效应”。Buffett 等^[53]研究发现形成甲烷水合物的甲烷既可以是游离态的, 也可以为溶解态。在粘土矿物表面, 水合物中的甲烷被约 12~13 个水分子氧和蒙脱石表面的六元环氧原子包围^[51], 此时, 甲烷分子陷在粘土表面氧六元环中, 形成 sI 型水合物结构^[52-54]。

查明 CH_4 在粘土矿物表面的赋存形式, 能够让我们更好地认识页岩气的赋存形式, 有利于对页岩气地质储量做更为准确的评估。

4.2 页岩中纳米孔隙的孔径分布研究

孔径分布是影响岩石纳米孔隙吸附性能的关键参数之一。页岩具有低孔隙度和低渗透率的特性, 其孔径大小一般都很小, 其中孔径在 10 nm 左右的微孔含量丰富^[6]。在这些纳米尺度的孔隙中, 孔壁间距非常小, 吸附能相对较高, 使得其表面与吸附质分子间的相互作用非常强烈, 因此对气体具有很强的吸附能力。因此, 表征页岩的孔径分布有着重要的意义, 基于探针气体吸附等温线可以计算出样品的表面积、孔径分布和表面分形维数值等表面性质, 选用适合的方法表征岩石样品, 能够得到更为可靠的结果^[55], 从而有利于对页岩纳米孔隙吸附性能有更全面的认识。

4.3 页岩气赋存形式研究与地质储量评估

页岩气藏储层连续分布, 具有较强的非均质性, 包括多种气体富集机制、控制产能的多样性。因此, 页岩气地质储量评估有多种方法, 不同的方法选取的关键参数不同, 取得的页岩气地质储量预算结果也有较大的差异^[56-57]。容积法是用以获得原始页岩气地质储量值的最常用方法, 它估算的是页岩孔隙、裂隙空间内的游离态页岩气与有机质、粘土矿物和干酪根颗粒表面的吸附态页岩气体积总和。

页岩气的赋存形式研究对容积法评价页岩气地质储量有重要意义, 因为页岩气总含量是游离态页岩气和吸附态页岩气之和。对于以游离态形式存在的页岩气, 关键是确定页岩的有效孔隙度和含气饱和度, 因为页岩气含量是页岩含气孔隙度的函数。页岩气藏的有效孔隙度包括基质孔隙度和裂缝孔隙度^[56]。利用声波、中子、密度和核磁共振等测井资料可以测得较为可靠的基质孔隙度^[58]; 通过双侧向

测井资料则可以计算出较为精确的裂缝孔隙度^[59]。含气饱和度是在建立岩石电阻率、泥质水电阻率、有效孔隙度同地层混合水电阻率关系式的基础上, 利用阿尔奇公式计算得到的。对于吸附态页岩气, 在资源评价时需要确定的是页岩的气体吸附能力, 往往是通过等温吸附实验得到, 但是它通常受到多种因素的影响, 如有机碳含量、矿物成分、含水量、孔隙结构、温度和压力等^[6, 7, 31-40]。研究页岩气在粘土矿物表面的赋存形式和纳米孔隙的孔径分布对页岩吸附性能的影响, 可以更精确的确定页岩的气体吸附能力, 有利于吸附态页岩气含量的计算。容积法中关键参数选择不同, 计算出的页岩气地质储量值会有较大的差异, 因此选择正确的评价参数, 才能得到更全面、更准确的页岩气地质储量数据。

参考文献 (References):

- [1] Zhang Zhiqiang, Zheng Junwei. Advances in exploration and exploitation technologies of low-permeability oil and gas[J]. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(8): 854-864. [张志强, 郑军卫. 低渗透油气资源勘探开发技术进展[J]. 地球科学进展, 2009, 24(8): 854-864.]
- [2] Liu Honglin, Wang Hongyan, Liu Renhe et al. The present status and essential points of developing the unconventional hydrocarbon resources in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(9): 113-116. [刘洪林, 王红岩, 刘人和, 等. 非常规油气资源发展现状及关键问题[J]. 天然气工业, 2009, 29(9): 113-116.]
- [3] Shi Dou, Liu Wenhui, Zheng Junwei. Theory analysis on deep seated gas and its potential study[J]. *Advances in Earth Science*, 2003, 18(2): 236-244. [史斗, 刘文汇, 郑军卫. 深层气理论分析和深层气潜势研究[J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 236-244.]
- [4] Zhang Jinduan, Xue Hui, Bian Changrong et al. Research on unconventional gas exploration in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(12): 53-56. [张金川, 薛会, 卞昌蓉, 等. 中国非常规天然气勘探综述[J]. 天然气工业, 2006, 26(12): 53-56.]
- [5] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [6] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member northeastern British Columbia, Canada[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2007, 55(1): 51-75.
- [7] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(1): 87-125.
- [8] Wang Shejiao, Wang Lansheng, Huang Jinliang et al. Accumulation conditions of shale gas reservoirs in Silurian of the Upper Yangtze region[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 45-50. [王社教, 王兰生, 黄金亮, 等. 上扬子区志留系页岩气成藏条件[J]. 天然气工业, 2009, 29(5): 45-50.]

- [9] Zhang Jinchuan, Wang Zongyu, Nie Haikuan, *et al.* Shale gas its significance for exploration[J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 22(4): 640-656 [张金川, 汪宗余, 聂海宽, 等. 页岩气及其勘探研究意义[J]. 天然气工业, 2008, 22(4): 640-656]
- [10] Zhang Jinchuan, Xu Bo, Nie Haikuan, *et al.* Exploration potential of shale gas resources in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(6): 136-140. [张金川, 徐波, 聂海宽, 等. 中国页岩气资源勘探潜力[J]. 天然气工业, 2008, 28(6): 136-140]
- [11] Hu Wenkuan, Fu Qi, Lu Xiancai, *et al.* Study of pressure and phase transition of gas(oil)-bearing fluids system[J]. *Geological Journal of China Universities*, 1996, 2(4): 458-465. [胡文瑄, 符琦, 陆现彩, 等. 含(油)气流体系压力及相变规律初步研究[J]. 高效地质学报, 1996, 2(4): 458-465]
- [12] Zhang Jinchuan, Xue Hui, Zhang Deming, *et al.* Shale gas and its reservoir mechanism[J]. *Geoscience*, 2003, 17(4): 466 [张金川, 薛会, 张德明, 等. 页岩气及其成藏机理[J]. 现代地质, 2003, 17(4): 466]
- [13] Xue Hui, Zhang Jinchuan, Liu Lifang, *et al.* Distribution and mechanic classification of gas[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2006, 28(2): 53-57 [薛会, 张金川, 刘丽芳, 等. 天然气机理类型及其分布[J]. 地球科学与环境学报, 2006, 28(2): 53-57]
- [14] Mavor M. Barnett shale gas-in-place volume including sorbed and free gas volume[C]. AAPG Southwest Section Meeting, 2003.
- [15] Li Xinjing, Hu Suyun, Cheng Kaning. Suggestions from the development of fractured shale gas in North America[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2007, 34(4): 392-400 [李新景, 胡素云, 程克明. 北美裂缝性页岩气勘探开发的启示[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(4): 392-400.]
- [16] Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Zhang Peixian, *et al.* Shale gas reservoir characteristics of Barnett Shale gas reservoir in Fort Worth Basin[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2009, 28(2): 87-93. [聂海宽, 张金川, 张培先, 等. 福特沃斯盆地 Barnett 页岩气藏特征及启示[J]. 地质科技情报, 2009, 28(2): 87-93.]
- [17] Martini A M, Walter L M, Ku T C W, *et al.* Microbial production and modification of gases in sedimentary basins: A geochemical case study from a Devonian shale gas play, Michigan basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2003, 87(8): 1355-1375.
- [18] Bowker K A. Barnett Shale gas production Fort Worth Basin: Issues and discussion[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 523-533.
- [19] Kinley T J, Cook L W, Breyer J A, *et al.* Hydrocarbon potential of the Barnett Shale (Mississippian) Delaware Basin, West Texas and Southeastern New Mexico[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(8): 967-991.
- [20] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, *et al.* Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. *AAPG Bulletin*, 2005, 89(2): 155-175.
- [21] Claypool G E. Kerogen Conversion in Fractured Shale Petroleum Systems[C]. Annual Meeting Expanded Abstracts-American Association of Petroleum Geologists, 1998.
- [22] Martini A M, Walter L M, McIntosh J C. Identification of microbial and thermogenic gas components from Upper Devonian black shale cores: Illinois and Michigan basins[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(3): 327-339.
- [23] Fu Guoqi, Zhou Li. Experimental study on adsorption storage of natural gas I: Impact of minor ethane on the storage capacity[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2000, 25(4): 12-14 [傅国旗, 周理. 天然气吸附存储实验研究 I: 少量乙烷对活性炭存储能力的影响[J]. 天然气化工, 2000, 25(4): 12-14.]
- [24] Fu Guoqi, Zhou Li. Experimental study on adsorption storage of natural gas II: Impact of minor propane and butane on the storage capacity[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2000, 25(6): 22-24 [傅国旗, 周理. 天然气吸附存储实验研究 II: 少量丙烷和丁烷对活性炭存储能力的影响[J]. 天然气化工, 2000, 25(6): 22-24]
- [25] Zhang Huahao, Chen Jinfu, Li Xingcun, *et al.* Influence of minor components of natural gas on adsorption quality of a high specific surface area adsorbent[J]. *Petrochemical Technology*, 2005, 34(7): 656-659 [张淮浩, 陈进富, 李兴存, 等. 天然气中微量组分对吸附剂性能的影响[J]. 石油化工, 2005, 34(7): 656-659]
- [26] Ross D J K, Bustin R M. Sediment geochemistry of the Lower Jurassic Gordale Member, northeastern British Columbia[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2006, 54(4): 337-365.
- [27] Hickey J J, Henk B. Lithofacies summary of the Mississippian Barnett Shale, Mitchell 2 T. P. Sinswell, Wise County, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 437-443.
- [28] Zhang Linye, Li Zheng, Zhu R ifang. The formation and exploitation of shale gas[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(1): 1-5 [张林晔, 李政, 朱日房. 页岩气的形成与开发[J]. 天然气工业, 2009, 29(1): 1-5]
- [29] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian Shale[J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 599-603.
- [30] Hill D G, Lombardi T E, Martin J P. Fractured shale gas potential in New York[C]. Annual Conference-Ontario Petroleum Institute, 2002.
- [31] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia. Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 1-21.
- [32] Schettler P D, Parnoly C R. The measurement of Gas Desorption Isotherms for Devonian Shale[J]. *GRIP Devonian Gas Shale Technology Review*, 1990, 7(1): 4-9.
- [33] Loucks R G, Ruppel S C. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deepwater shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 579-601.
- [34] Bowker K A. Recent development of the Barnett Shale play, Fort Worth Basin[J]. *West Texas Geological Society Bulletin*, 2003, 42(6): 1-11.
- [35] Tian Yongdong, Li Ning. Affecting factors of the coal adsorbing

- methane capability[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2007, 27(2): 247-250 [田永东, 李宁. 煤对甲烷吸附能力的影响因素 [J]. 西安科技大学学报, 2007, 27(2): 247-250.]
- [36] Fu Guang, Pang Xiongqi, Yang Min, *et al*. Phases of gas in migration and accumulation and their significances[J]. *China Offshore Oil and Gas(Geology)*, 2000, 14(2): 112-117 [付广, 庞雄奇, 杨勉, 等. 天然气运聚相态及其研究意义 [J]. 中国海上油气(地质), 2000, 14(2): 112-117.]
- [37] Crosdale P J, Beamish B B, Valik M. Coalbed methane sorption related to coal composition[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, 35(2): 147-158.
- [38] Hu Aijun, Pan Yishan, Tang Jupeng, *et al*. Experimental research of adsorption and NMR on the nouling coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2007, 13(3): 37-40. [胡爱军, 潘一山, 唐巨鹏, 等. 型煤的甲烷吸附以及 NMR 试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2007, 13(3): 37-40.]
- [39] Raut U, Fan M, Teolis B D, *et al*. Characterization of porosity in vapor-deposited amorphous solid water from methane adsorption [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127: 1-6.
- [40] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia. Part II: Evaluation of regional potential gas resource[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 22-61.
- [41] Zhong Lingwen, Zhang Hui, Yuan Zhengrong, *et al*. Influence of specific pore area and pore volume of coal on adsorption capacity[J]. *Coal Geology and Exploration*, 2002, 30(3): 26-28. [钟玲文, 张慧, 员争荣, 等. 煤的比表面积、孔体积及其对煤吸附能力的影响 [J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30(3): 26-28.]
- [42] Xu Manguan, Ma Zhengheng, Chen Jia, *et al*. Experimental study on influencing factors of adsorption properties of methane on coal[J]. *Mineral Engineering Research*, 2009, 24(2): 51-54 [许满贵, 马正恒, 陈甲, 等. 煤对甲烷吸附性能影响因素的实验研究 [J]. 矿业工程研究, 2009, 24(2): 51-54.]
- [43] Castell D L, Alcaniz-Monge J, Casa-Llibre M A, *et al*. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials [J]. *Fuel*, 2002, 81: 1777-1803.
- [44] Zhang Xiaodong, Qin Yong, Sang Shuxun. Status quo and prospect on CBM reservoir adsorptive characteristics[J]. *Coal Geology of China*, 2005, 17(1): 16-22 [张晓东, 秦勇, 桑树勋. 煤储层吸附特征研究现状及展望 [J]. 中国煤田地质, 2005, 17(1): 16-22.]
- [45] Gale J F W, Reed R M, Holder J. Natural fractures in the Barnett Shale and their importance for hydraulic fracture treatments [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 603-622.
- [46] Martineau D F. History of the Newark East field and the Barnett Shale as a gas reservoir[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 399-403.
- [47] Shkolnik A V, Fink A A. Deformation of AUK microporous carbon adsorbent induced by methane adsorption [J]. *Colloid Journal*, 2009, 71(1): 119-124.
- [48] Cha S B, Ouar H, Wildeman T R, *et al*. A thin-surface effect on hydrate formation[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(33): 6492-6494.
- [49] Ouar H, Cha S B, Wildeman T R, *et al*. The formation of natural gas hydrates in water-based drilling fluids[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 1992, 70: 48-54.
- [50] Kotkoski T S, Al-Hubali B, Wildeman T R, *et al*. Inhibition of gas hydrates in water-based drilling muds[J]. *SPE Drilling Engineering*, 1992, 7(22): 130-136.
- [51] Titiloye J O, Skipper N T. Computer simulation of the structure and dynamics of methane in hydrate Na-montmorillonite clay[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 329: 23-28.
- [52] Sung H O, Sposito G. Do Montmorillonite surfaces promote methane hydrate formation? Monte Carlo and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2003, 107(10): 2281-2290.
- [53] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media[J]. *Marine Geology*, 2000, 164(1): 69-77.
- [54] Cygan R T, Guggenheim S, Koster van Groos A F. Molecular models for the intercalation of methane hydrate complexes in montmorillonite clay[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2004, 108(39): 15141-15149.
- [55] Yang Kan, Lu Xiancai, Liu Xiangdong, *et al*. Characterization technique II of mineral material based on probe gas adsorption isotherm: Nano-pore structure of porous material[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2006, 25(4): 362-368. [杨侃, 陆现彩, 刘显东, 等. 基于探针气体吸附等温线的矿物材料表征技术: II 多孔材料的孔隙结构 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(4): 362-368.]
- [56] Li Yanli. Calculation methods of shale gas reserves[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2009, 20(3): 466-470 [李艳丽. 页岩气储量计算方法探讨 [J]. 天然气地球科学, 2009, 20(3): 466-470.]
- [57] Dong Dazhong, Cheng Keming, Wang Shiqian, *et al*. An evaluation method of shale gas resource and its application in the Sichuan basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 33-39 [董大忠, 程克明, 王世谦, 等. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用 [J]. 天然气工业, 2009, 29(5): 33-39.]
- [58] Wang Shengkui, Luo Shuiliang, Zhang Jun. Using nuclear magnetic resonance data to evaluate low permeability reservoir[J]. *Fault Block Oil & Gas Field*, 2007, 14(6): 81-83. [王胜奎, 罗水亮, 张俊. 应用核磁共振资料评价低渗透储层 [J]. 断块油气田, 2007, 14(6): 81-83.]
- [59] Li Shanjun, Xiao Chengwen, Wang Hanning, *et al*. Mathematical model of dual laterolog response to fracture and quantitative interpretation of fracture porosity[J]. *Acta Geophysica Sinica*, 1996, 39(6): 845-852 [李善军, 肖承文, 汪涵明, 等. 裂缝的双侧向测井响应的数学模型及裂隙孔隙度的定量解释 [J]. 地球物理学报, 1996, 39(6): 845-852.]

Occurrences of Shale Gas and Their Petroleum Geological Significance

ZHANG Xuefen¹, LU Xiancai¹, ZHANG Linye², LIU Qing²

(1 State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2 Geological Science Research Institute of Shengli Oilfield, Dongying 257015, China)

Abstract As unconventional gas resources, shale gas is mainly consistent of the free, adsorbed and dissolved gas accumulated in dark shale beds. Among these occurrences, adsorbed and free gases are the dominated phases. The occurrence of shale gas and various influence factors, such as gas component, material composition (sedimental organic carbon, mineral components, and water saturation), rock texture (porosity, pore structure, and permeability), temperature and pressure, are summarized and evaluated based on previous geological and experimental studies. Because effective porosity and gas saturation are the key factors determining the reserves of free gas, and gas adsorption capacity of shale is the maximum limit of the content of adsorbed gas, it is important to disclose the occurrences of shale gas and evaluate potential influencing factors, which will improve the reliability of resource assessment based on volumetric method. Development of new characterization techniques of nano-pores structure of shale, and study on the adsorption behaviors of methane on clay surface and in nano-pores under various geological conditions should be carried out urgently to promote the understandings of the occurrences of shale gas, and to acquire reliable parameters used in resource assessment.

Key words Shale gas; Occurrence form; Reserve; Clay minerals; Nano-pore

2010年第 7期要目

景观格局与水土流失的尺度特征与耦合方法	傅伯杰, 徐延达, 吕一河
近海营养盐和微量元素的大气沉降	陈莹, 庄国顺, 郭志刚
火星快车 OMEGA 高光谱探测矿物组成的新进展	祝民强, 周万蓬, 胡全一
前陆盆地陆源沉积序列的特征与成因机制	吕红华, 周祖翼
基于地表温度与植被指数特征空间反演地表参数的研究进展	田苗, 王鹏新, 孙威