

页岩的储层特征以及等温吸附特征

熊伟^{1,2,3} 郭为^{2,3} 刘洪林³ 高树生^{2,3} 胡志明^{2,3} 杨发荣⁴

1. 北京大学地球与空间学院 2. 中国科学院渗流流体力学研究所 3. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院
4. 中国石油大港油田公司勘探开发研究院实验中心

熊伟等. 页岩的储层特征以及等温吸附特征. 天然气工业, 2012, 32(1): 113-116.

摘 要 页岩的储层特征以及吸附特征是评价页岩气是否具有开采价值的一个重要标准, 为此, 以某页岩气藏为例, 测量其岩心的孔隙度与渗透率, 并进行 X 射线衍射全岩分析和黏土矿物测定, 以分析其储层特征。结果表明: 该页岩的孔隙度主要分布在 0.01%~5%, 渗透率主要分布在 0.000 01~10 mD, 孔隙直径主要分布在 4~6 nm; 页岩的孔隙度与渗透率没有明显的相关关系, 黏土矿物主要为绿泥石、伊利石、蒙皂石以及伊蒙混层。挑选了 6 块岩心进行等温吸附试验, 以确定 TOC 以及 R_o 对页岩吸附能力的影响, 结果表明: ①页岩的气体吸附遵循 Langmuir 等温吸附曲线, 其总解吸气量与页岩的 TOC 成正相关, 但与孔隙度没有明显的关系; ②不同成熟度、不同 TOC 页岩的吸附特征研究表明, 页岩的吸附能力与页岩的 TOC 和 R_o 密切相关, 随着页岩 TOC 以及 R_o 的提高, 页岩的吸附能力增加; 当页岩的 TOC 相近时, 页岩的 R_o 越高, 吸附能力越强; 当页岩的 R_o 相近时, 页岩的 TOC 越高, 页岩的吸附能力越强。

关键词 页岩 储层特征 等温吸附 含气量 孔隙度 渗透率 TOC R_o

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2012.01.025

随着页岩气在美国的大力开发, 我国也致力于页岩气研究。中国页岩气资源类型多、分布广、潜力大, 据估算, 我国页岩气可采资源量大约为 $31 \times 10^{12} \text{ m}^3$ [1]。

页岩气藏具有不同于常规气藏的特殊性, 它既是烃源岩又是储层, 是生物成因、热成因或者生物—热成因的连续型聚集, 运移距离较短, 基本属于自生自储型气藏 [2-4]。其天然气赋存状态多种多样, 具有独特的存储特征。主要表现为: 在形式上游离气和吸附气并存; 在存储空间上基质孔隙和次生裂缝并存。页岩气藏中天然气由 3 部分组成: 裂缝中的游离气、基质孔隙中的游离气和吸附气 [5]。页岩气的储层特征以及吸附特征是评价页岩是否具有开采价值的一个重要标准。为此, 以某一页岩气藏为例, 对此进行研究。

1 页岩的储层特征

1.1 页岩的孔隙度与渗透率特征

利用 PoroPerm-200 型孔渗仪对该页岩气藏的岩心进行孔隙度与渗透率测量, 实验中渗透率的测试方

法为脉冲测试法, 发现该页岩的孔隙度主要分布在 0.01%~5%, 渗透率主要分布在 0.000 01~10 mD, 页岩的孔隙度与渗透率没有明显的相关关系 (见图 1)。渗透率大于 1 mD 的页岩岩心中存在着明显的天然裂缝或取心诱导裂缝。

1.2 页岩矿物特征

对所研究的页岩气藏的岩心进行 X 射线衍射全岩分析和黏土矿物测定 (表 1), 发现黏土矿物的总含量主要介于 20%~70%, 黏土矿物主要为绿泥石、伊利石、蒙皂石以及伊蒙混层, 这些黏土矿物中伊利石和伊蒙混层的含量较高, 伊利石相对含量主要介于 20%~50%, 伊蒙混层相对含量主要介于 20%~70%, 而蒙皂石和绿泥石的含量平均相对偏低。非黏土矿物主要为石英、钾长石、方解石、白云石、斜长石、黄铁矿等, 其中石英的含量最高, 相对平均含量在 20%~50%, 黄铁矿和斜长石的相对平均含量最低, 介于 1%~5%。石英含量越多说明岩石的脆性越好, 天然裂缝越容易发育, 越有利于人工压裂。

作者简介: 熊伟, 1971 年生, 高级工程师, 硕士研究生导师; 现在北京大学地球与空间学院博士后工作站, 主要从事低渗透油藏储集层评价、渗流理论和油藏工程研究工作。地址: (065007) 河北省廊坊市 44 号信箱中国科学院渗流流体力学研究所。电话: (010) 69213369。E-mail: xiongwei69@petrochina.com.cn

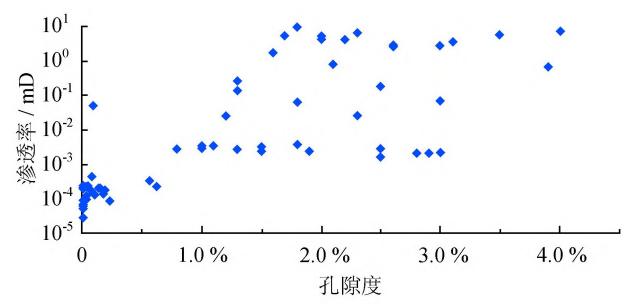


图 1 页岩孔隙度与渗透率半对数关系图

1.3 页岩孔隙结构特征

孔隙按大小可分为大孔(直径大于 50 nm)、介孔(直径介于 2~50 nm)、微孔(直径小于 2 nm)。利用气体在页岩孔隙中的吸附与解吸可以测量其孔隙大小及其分布情况,当压力低于气体的临界压力时,对于介孔与大孔,首先发生多层吸附,相对压力更高时,则发生毛细管凝聚,形成类似液体的弯液面。介孔孔径分布一般用 Kelvin 方程进行计算。以氮气作为吸附气体时,当液氮温度为 77 K 时,Kelvin 方程可表述如下:

表 1 页岩黏土矿物分析数据表

| 岩心号码 | 黏土矿物相对含量 | | | | | | 全岩定量分析 | | | | | |
|------|----------|-----|-----|---|-----|-----|--------|------|-----|-----|-----|-----|
| | K | C | I | S | I/S | % S | C/S | 黏土总量 | 石英 | 钾长石 | 斜长石 | 方解石 |
| 1 | | 22% | 48% | | 30% | 8% | | 30% | 33% | 8% | 7% | 16% |
| 2 | | 22% | 42% | | 24% | 5% | | 36% | 30% | 6% | 8% | 13% |
| 3 | | 25% | 44% | | 31% | 10% | | 41% | 35% | 9% | 10% | 5% |
| 4 | | 20% | 30% | | 50% | 12% | | 34% | 35% | 8% | 6% | 14% |
| 5 | | 15% | 35% | | 50% | 16% | | 37% | 40% | 3% | 9% | 8% |
| 6 | | 12% | 28% | | 60% | 8% | | 63% | 22% | | 6% | 5% |
| 7 | | 8% | 26% | | 66% | 8% | | 75% | 18% | | 3% | 3% |
| 8 | | 15% | 30% | | 55% | 12% | | 46% | 36% | | 2% | 10% |
| 9 | | 16% | 32% | | 52% | 5% | | 42% | 42% | 2% | 5% | 6% |
| 10 | | 15% | 38% | | 47% | 22% | | 13% | 37% | | 4% | 28% |
| 11 | | 22% | 31% | | 47% | 18% | | 22% | 30% | 7% | 3% | 22% |
| 12 | | 24% | 30% | | 46% | 21% | | 18% | 35% | 7% | 6% | 24% |
| 13 | | 20% | 32% | | 48% | 32% | | 30% | 28% | 1% | 5% | 25% |
| 14 | | 23% | 32% | | 45% | 45% | | 26% | 37% | 1% | 1% | 20% |
| 15 | | 32% | 30% | | 38% | 58% | | 21% | 26% | 5% | 3% | 27% |

注:K—高岭石;C—绿泥石;I—伊利石;S—蒙皂石;I/S—伊/蒙间层;C/S—绿/蒙间层;% S—间层比。

$$r_k = - \frac{0.953}{\ln(p/p_0)}$$

式中 r_k 为凝聚在空隙中吸附气体的曲率半径, p 为氮气的吸附平衡压力, p_0 为液氮温度下氮气的饱和蒸汽压。通过上面的方程与脱附曲线就可以计算孔隙大小的分布。通过 V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪对页岩的孔隙大小进行研究,发现页岩的孔隙直径主要分布在 4~6 nm(图 2)。

2 页岩总解析气量以及等温吸附特征

2.1 页岩总解析气量

气体在页岩中主要以两种方式存在:在天然裂缝以及大孔隙中以游离气的方式存在;在有机质中的微孔及岩石固体颗粒表面以吸附气的形式存在。有机质

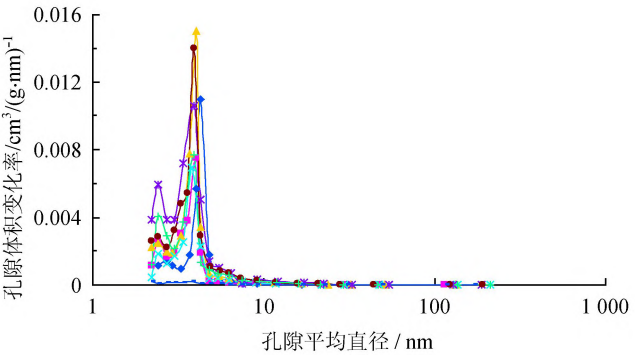


图 2 页岩孔隙大小分布半对数图

含量是影响页岩气富集的一个根本因素,决定着页岩生气量的多少,有机质中含有大量的微孔隙^[6],它们为气体在页岩上的吸附提供了场所。页岩中的游离气与

吸附气含量是随着页岩气藏的储层物性而变的。

页岩总解析气量测定主要为罐解气测试。罐解气测试可以在钻井过程中,将所取得的页岩样品密闭保存于金属解析罐中,在钻井现场利用水浴加热到储层温度,对岩心进行解析测试分析,测试过程中将对岩心中释放出来的气体进行体积和组分测量,直到气体释放的速度为零,再开罐将页岩放入密闭容器内粉碎释放残留气体。页岩解析并测定残留气体后,还要估算页岩从井底到放入解析罐中所损失的气体体积,将解析出来的气体加上残留气体以及取样中的损失气体体积,便能得到页岩的总解析气量。

图 3 是页岩气的总解析气量与页岩的孔隙度的关系图,从图中可以看到该页岩气藏的孔隙度与总解析气量并没有明显关系。图 4 是页岩的总解析气量与 TOC 关系图,从图中可以看到两者存在着明显的正相关关系,随着页岩的有机质含量的增加,页岩的总解析气量也是增加的。美国 5 大页岩具有丰富的有机质含量,其 TOC 大多介于 1.5%~20%,通常认为总有机质含量超过 0.5% 的页岩是具有潜力的烃源岩。通过对该页岩气藏岩心的有机地化分析,其 TOC 介于 0.5%~5%,其 TOC 使其可能成为具有潜力的烃源岩。根据美国和加拿大的勘探开发结果,对于热成因的页岩气藏,形成页岩气的页岩有机质成熟度(R_o)值为 0.4%~3.0%。该页岩气藏的 R_o 值范围为 2.75%~3.92%, R_o 值超过 3% 说明处于过成熟范围,会影响页岩气体的吸附量。

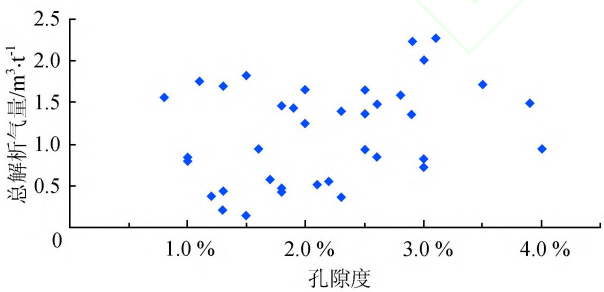


图 3 页岩的孔隙度与总解析气量的关系图

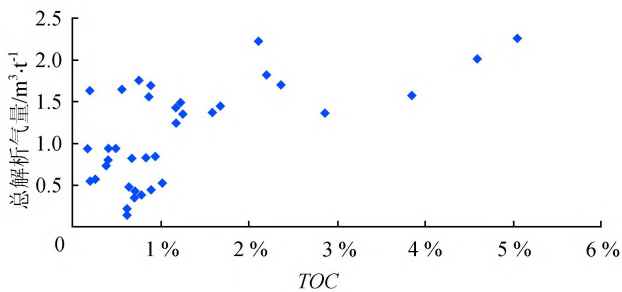


图 4 页岩 TOC 与总解析气量关系图

2.2 页岩等温吸附特征

页岩等温吸附曲线是描述页岩储存气体能力的曲线,在恒温下页岩吸附气量是压力的函数。为了弄清楚 TOC 以及 R_o 对页岩吸附能力的影响,挑选了 6 块岩心进行等温吸附试验,6 块岩心的 TOC 以及 R_o 如表 1 所示。其中 1 号、2 号以及 6 号岩心的 TOC 与成熟度相差都比较大作为一组进行比较;5 号、6 号岩心的 TOC 相近而 R_o 值不一样,作为一组进行比较;3 号、4 号岩心的 R_o 相近而 TOC 不一样,作为一组进行研究。通过对 6 块岩心进行等温吸附实验,发现页岩的吸附遵循 Langmuir(1916)等温吸附关系:

$$V_E = \frac{V_L p}{p_L + p}$$

式中 V_E 为在压力 p 下单位体积储层里吸附气的体积, m^3/t ; V_L 为 Langmuir 体积,表示吸附剂的最大吸附体积, m^3/t ; p 为气体压力, MPa; p_L 为 Langmuir 压力, MPa,此时吸附气体积(V_E)为 Langmuir 体积的 1/2。

图 5 为 1、2 和 6 号岩心的等温吸附曲线图,图中实线为 Langmuir 公式计算出的拟合曲线,图中的点为试验数据点(下同),实验数据与 Langmuir 公式计算得到的数据非常吻合。从图中可以看到随着 TOC 的增加以及 R_o 的增加,页岩的吸附能力增加;图 6 是 5 号、6 号岩心的等温吸附曲线,从图中可以看出 TOC 相近的两块岩心, R_o 值越高吸附能力越强;图 7 为 3 号岩心与 4 号岩心的等温吸附曲线,从图中可以看到 R_o 相近的两块岩心, TOC 越高吸附能力越强。

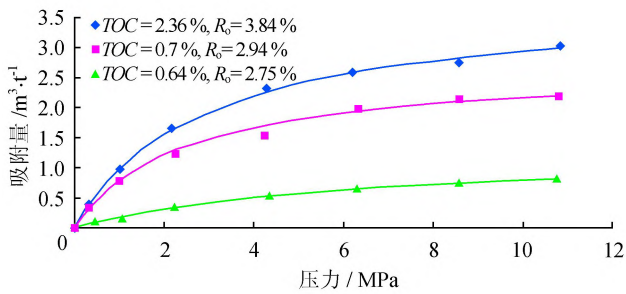


图 5 30 °C,不同 TOC 与 R_o 值页岩甲烷等温吸附特征图

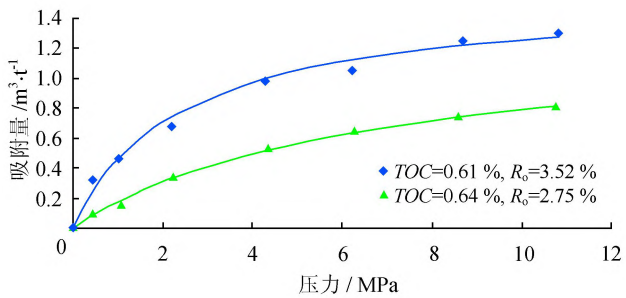


图 6 30 °C,TOC 相近、 R_o 不同页岩甲烷等温吸附特征图

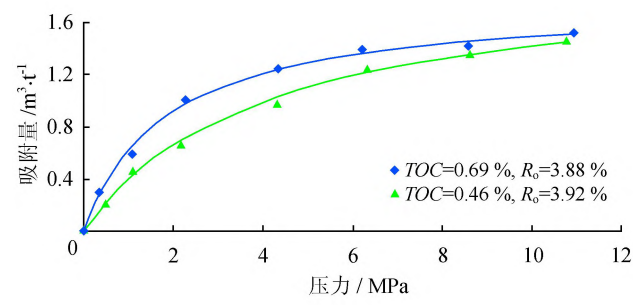


图 7 30 °C, R_o 相近、 TOC 不同页岩甲烷等温吸附特征图

从以上的分析可以知道, TOC 与 R_o 共同影响着页岩的吸附能力。

从表 2 中计算得到的 V_L 值和 p_L 值可以看出, V_L 值和 p_L 值并无明显的相关关系, V_L 值能描述页岩最大吸附气体的能力, 而 p_L 则可以描述页岩吸附气体的难易程度。有机质中的微孔隙为气体的吸附提供了场所, 而页岩的成熟度会改变页岩的孔隙结构从而影响页岩的吸附能力, 因此 TOC 与 R_o 共同影响着页岩的吸附能力。

除了 TOC 与 R_o 会影响页岩的吸附能力外, Lu Xiao-chun 等^[7]对美国泥盆系页岩吸附研究发现随着温度的升高页岩的气体吸附能力减弱, 黏土矿物类型及含量对气体的吸附也有影响; Daniel 等(2007)指出白垩系页岩随着微孔体积的增加页岩的甲烷吸附能力增加, 页岩的孔隙结构对其吸附能力也有影响^[8]; 页岩气的吸附作用与煤的吸附作用相似, 煤中水分增高, 吸附能力降低, 由于水分子同时可以被煤吸附, 必定占据一定的表面积, 使得甲烷的吸附量减少, 马东民^[9]对煤的吸附特征进行了系统研究, 发现水对煤的吸附和解吸时都有影响, 关于水分对页岩的吸附能力的影响还没见相关报道, 其对页岩吸附能力的影响有待进一步研究。

表 2 30 °C, 页岩甲烷等温吸附实验样品数据表

| 岩心号码 | TOC | R_o | $V_L / m^3 \cdot t^{-1}$ | p_L / MPa |
|------|-------|-------|--------------------------|-------------|
| 1 | 2.36% | 3.84% | 3.78 | 2.88 |
| 2 | 0.70% | 2.94% | 2.70 | 2.46 |
| 3 | 0.69% | 3.88% | 1.77 | 1.85 |
| 4 | 0.46% | 3.92% | 1.99 | 4.03 |
| 5 | 0.61% | 3.52% | 1.56 | 2.43 |
| 6 | 0.64% | 2.75% | 1.32 | 6.68 |

3 结论

5%, 渗透率主要分布在 0.000 01~10 mD, 黏土矿物主要为绿泥石、伊利石、蒙皂石以及伊蒙混层, 页岩的孔隙主要分布在 4~6 nm。

2) 该页岩气藏的 TOC 介于 0.01%~5%, 该页岩气藏是具有潜力的烃源岩; R_o 值范围为 2.75%~3.92%, 处于过成熟范围, 会影响页岩气体的吸附量; 页岩气藏的孔隙度与总解析气量并没有明显的关系, 页岩的总解析气量与 TOC 存在着明显的正相关的关系。

3) TOC 与 R_o 共同影响着页岩的吸附能力。影响页岩吸附能力的其他因素还有待进一步的研究。

参 考 文 献

[1] 张大伟. 加快中国页岩气勘探开发和利用的主要路径[J]. 天然气工业, 2011, 31(5): 1-5.

[2] JARVIE D, 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.

[3] HILL R J, ZHANG E, KATZ B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501-521.

[4] ROSS D J, 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.

[5] BUSTIN R M. Gas shale tapped for big play [J]. AAPG Explorer, 2005, 26(2): 5-7.

[6] ELGMATI M, ZHANG H, BAI B, et al. Submicron-pore characterization of shale gas plays [C]// paper 144050-MS presented at the SPE North American Unconventional Gas Conference and Exhibition, 14-16 June 2011, Woodlands, Texas, USA. New York: SPE, 2011.

[7] LU Xiaochun, LI Fanchang, WATSON A T. Adsorption measurements in Devonian shales [J]. Fuel, 1995, 74(4): 599-603.

[8] 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.

[9] 马东民. 煤层气吸附解吸机理研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2008.

(修改回稿日期 2011-11-18 编辑 罗冬梅)

1) 所研究页岩气藏的孔隙度主要分布在 0.5%~