

# 滇黔北地区龙马溪组富有机质页岩储层纳米级孔隙结构特征

朱汉卿, 位云生, 贾成业, 金亦秋, 袁 贺

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

**摘要:**针对页岩储层复杂的孔隙结构,运用低温氮气吸附实验,优选非定域密度泛函(NLDFT)计算方法,对吸附数据进行处理,实现对富有机质页岩样品纳米级孔隙微孔和介孔的连续测量。实验结果表明:滇黔北地区龙马溪组下部富有机质页岩既发育微孔,也发育介孔,页岩纳米级孔隙呈狭缝型和墨水瓶状,平均比表面积为 $14.24\text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔体积为 $12.99\text{ mm}^3/\text{g}$ ,微孔提供了绝大多数的比表面积;有机碳含量是影响滇黔北地区龙马溪组富有机质页岩纳米级孔隙发育的主控因素,黏土矿物含量的增大降低了页岩的比表面积。

**关键词:**密度泛函理论 低温氮气吸附 孔隙结构 比表面积 龙马溪组页岩 滇黔北地区

**中图分类号:**TE121.3 **文献标志码:**A

## Characteristics of nanoscale pore structure of organic – rich Longmaxi shale in northern Yunnan and Guizhou province

ZHU Hanqing, WEI Yunsheng, JIA Chengye, JIN Yiqiu, YUAN He

(Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

**Abstract:** For complex pore structure of shale reservoir, using nonlocalized density functional theory (NLDFT) method, the low temperature nitrogen adsorption experiments were carried out to quantitatively evaluate the distribution of micropores and mesopores of organic – rich shale samples. The experimental results show that micropores and mesopores are both developed in the study area. The nanopore shapes of organic – rich shales are mainly slit – like and inkbottle – like, with an average specific surface area of  $14.24\text{ m}^2/\text{g}$  and an average pore volume of  $12.99\text{ mm}^3/\text{g}$ . The micropores provide most of the specific surface area. Total organic content is the main controlling factor for the development of nanoscale pore structure of organic – rich shale, and the increase of clay content decreases the specific surface area of organic – rich shale.

**Key words:** density functional theory; low temperature  $\text{N}_2$  adsorption; pore structure; average specific surface area; Longmaxi shale; northern area of Yunnan and Guizhou province

页岩气作为典型的非常规天然气,已在我国四川盆地及其周缘海相页岩获得规模开发<sup>[1]</sup>。该类天然气既包括储存于孔隙和微裂缝中的游离气,又包括吸附在有机质及黏土颗粒表面的吸附气,还有少量溶解在干酪根和沥青中的溶解气<sup>[2-3]</sup>。其中,吸附气占页岩气总含气量的20%~85%<sup>[4-5]</sup>。纳米级孔隙是页岩气吸附和储集的重要场所,对页岩气纳米级孔隙结构的研究有助于了解页岩的储集和吸附性能<sup>[6]</sup>。

近年来,气体吸附法越来越多地用来表征页岩的纳米级孔隙结构特征<sup>[7-10]</sup>。其中,低温氮气吸附实验使用最为广泛,其可测量的孔径范围理论值为

$0.35\sim 300\text{ nm}$ <sup>[11]</sup>,然而使用传统的BET和BJH计算方法无法得到页岩中微孔的分布。本文以低温氮气吸附实验为基础,使用非限定域密度泛函计算方法,实现页岩微孔+介孔分布的连续定量表征,并分析了控制页岩纳米级孔隙发育的因素。页岩孔径分类方案据IUPAC<sup>[11]</sup>,微孔孔径小于2 nm,介孔孔径

收稿日期:2017-11-06;改回日期:2017-12-22。

第一作者简介:朱汉卿(1990-),博士在读,主要从事非常规储层表征工作。E-mail:zhq@petrochina.com.cn。

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(NO:2016ZX05062,NO:2016ZX05037);“页岩气生产规律表征与开发技术政策优化”(NO:2017ZX05037002)。

为 2 ~ 50 nm, 宏孔孔径大于 50 nm。

### 1 地质背景及样品

研究区位于四川盆地南缘, 川南低褶皱带与滇黔北坳陷北部相接部位; 受喜山期构造碰撞和喜马拉雅期构造挤压的双重影响, 该区形成了近东西向

和近南北向共同剪切的构造格局<sup>[12]</sup>; 持续的隆升剥蚀以及冲断作用在滇黔北地区形成了目前的强烈构造改造残留型坳陷。区内下志留统龙马溪组及上奥陶统五峰组深水陆棚环境页岩广泛发育, 厚度约为 30 ~ 50 m, 埋深介于 0 ~ 5 000 m 之间(图 1), 有机质含量高, 见大量笔石, 是目前主要的开发层段。

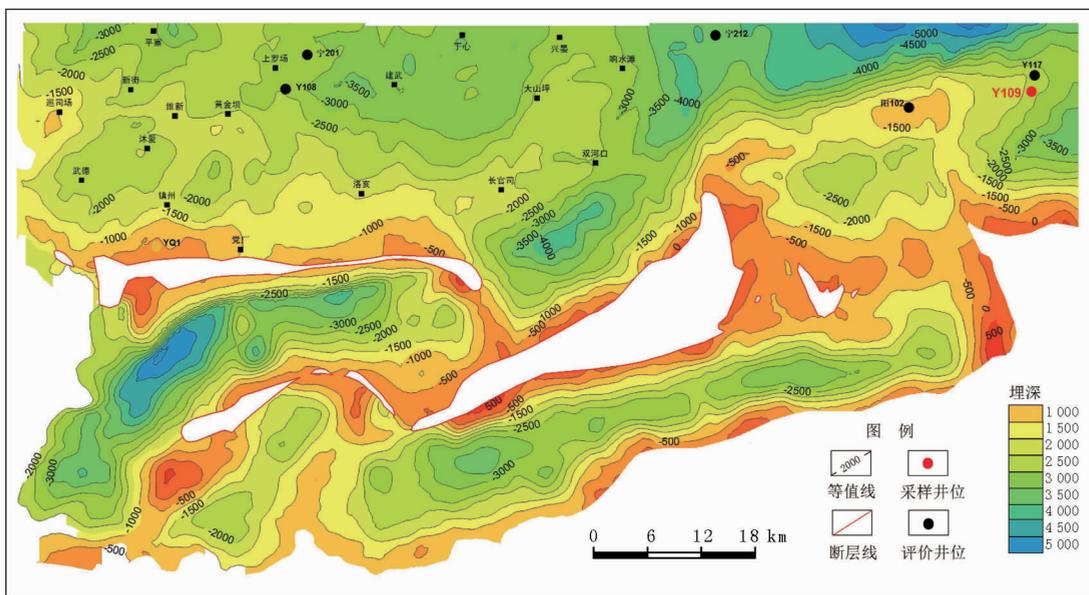


图 1 滇黔北地区龙马溪组底部埋深及采样点位置

实验样品采自实验区东北部太阳背斜构造带 Y109 井(图 1), 为龙马溪组下部黑色炭质页岩, 样品深度范围 2 163.09 ~ 2 193.24 m。

页岩样品矿物组分主要以石英和黏土矿物为主(表 1), 平均含量分别为 37.07% 和 44.42%, 另含少量方解石; 页岩有机碳含量较高, TOC 介于

2.61% ~ 7.48% 之间, 平均为 4.32%; 镜质体反射率( $R_o$ ) 介于 1.96% ~ 3.42%, 平均为 2.40%, 处于过成熟阶段。

页岩脆性指数介于 39.47% ~ 65.46%, 平均为 53.24%, 具有较好的可压性; 且随着深度的加深, 脆性指数有增大的趋势(图 2)。

表 1 滇黔北地区龙马溪组页岩有机碳含量及矿物组分

样品号	深度/m	$R_o$ /%	TOC/%	矿物组成/%					
				石英	长石	黄铁矿	方解石	白云石	黏土矿物
YS1	2 163.09	2.03	2.61	32.2	6.5	1.5	5.8	/	54.0
YS2	2 165.95	1.99	3.15	29.4	5.3	1.5	7.5	3.5	52.8
YS3	2 168.90	1.96	3.61	26.6	4.9	2.9	6.5	/	59.1
YS4	2 172.24	1.96	3.72	36.2	7.1	3.2	5.7	2.4	45.4
YS5	2 175.24	2.02	3.19	38.2	4.3	2.4	8.4	/	46.7
YS6	2 178.29	2.42	3.97	33.5	5.5	6.3	11.2	/	43.5
YS7	2 181.53	2.65	4.26	40.5	4.0	2.1	14.2	/	39.2
YS8	2 183.97	2.30	4.26	38.4	3.6	2.8	12.6	/	42.6
YS9	2 190.11	2.65	4.33	44.5	3.1	2.2	10.1	/	40.1
YS10	2 193.24	2.42	4.80	52.0	4.2	2.6	9.8	/	31.4
YS11	2 195.93	2.77	6.49	44.6	3.6	2.2	10.7	4.3	34.6
YS12	2 199.50	2.43	7.48	28.8	7.6	4.3	9.8	5.9	43.6

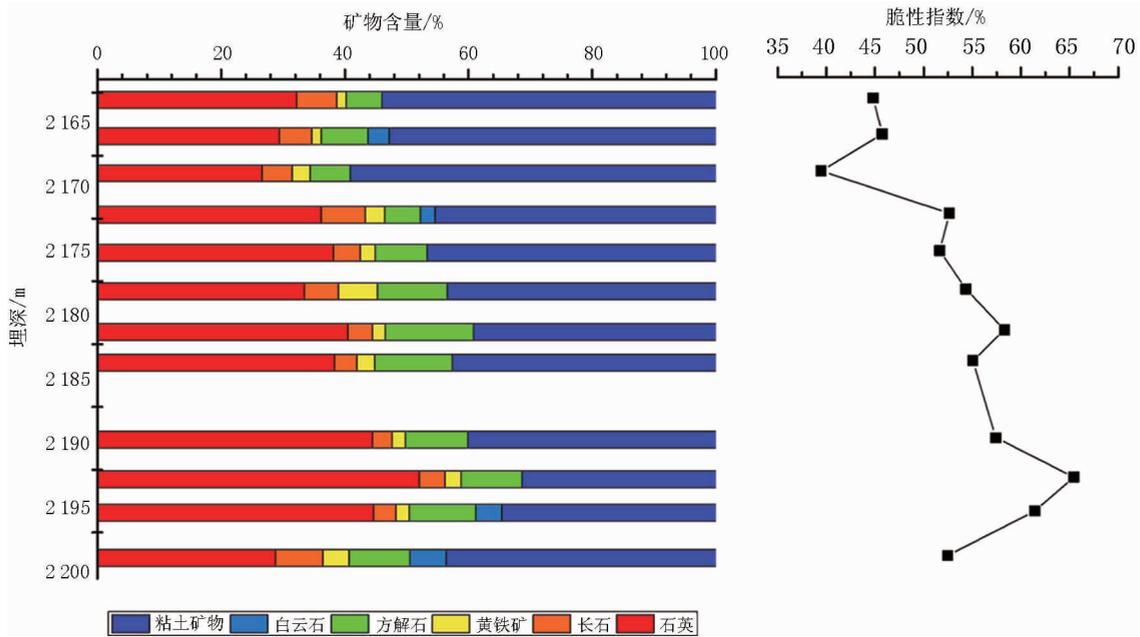


图 2 龙马溪组页岩矿物组分分布堆积条形图

## 2 低温氮气吸附实验

本次低温氮气吸附实验采用美国康塔公司 Quadrasorb SI 系列比表面及孔径分析仪进行, 吸附实验前将样品制为 20 ~ 80 目的粉样, 采用高真空法, 在 110℃ 温度下对样品进行 8 小时脱气预处理以去除吸附剂表面的物理吸附物质。以氮气为吸附质, 实验温度为 -195.7℃, 在相对压力 0.004 ~ 0.995 范围内进行吸附 - 脱附实验, 并绘制吸附 - 脱附等温线。

### 2.1 低温氮气吸附 - 脱附等温线

通过低温氮气等温吸附实验, 得到页岩样品的吸附 - 脱附曲线 (图 2), 根据 IUPAC 2015 年最新的

吸附等温线分类和回滞环分类<sup>[11]</sup>, 滇黔北地区页岩样品的吸附 - 脱附等温线为 I 型、IV(a) 型的混合型; 回滞环为 H4 型 (图 3a) 和 H2(b) 型 (图 3b)。其中 I 型等温线是微孔介质的特征, 而 IV(a) 型等温线则反映了介孔的存在; H4 型回滞环较小, 发生在狭缝型孔和两平行板之间的缝隙中, 通常发现于微 - 介孔碳材料, 孔隙的连通性较好, 有利于气体的运移; H2(b) 型回滞环具有非常陡峭的脱附分支, 形成相对较宽大的滞后环, 与孔道堵塞有关, 发生于存在孔颈的墨水瓶状孔隙中, 这种孔隙有利于气体的吸附, 但不利于气体在页岩中的渗流<sup>[9]</sup>。页岩样品的吸附 - 脱附曲线反映本区页岩微孔隙既有微孔也有介孔, 孔隙非均质性较强。

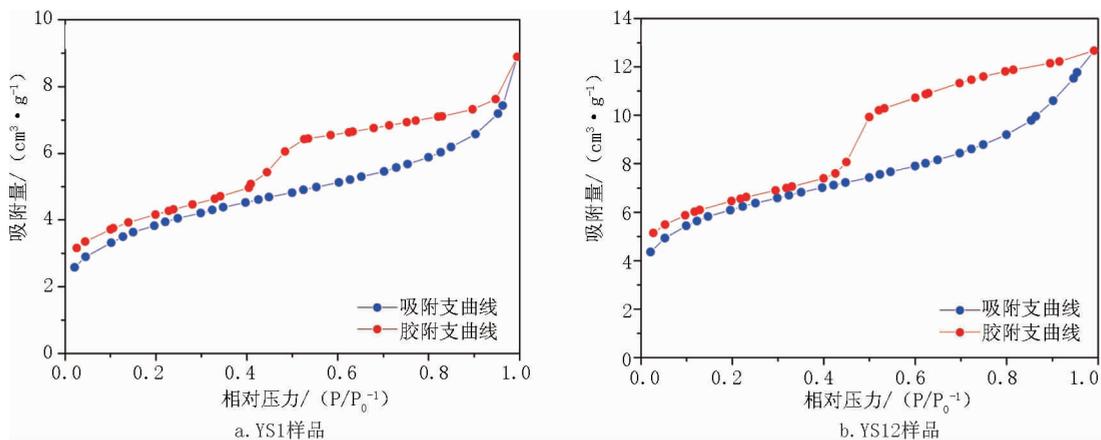


图 3 滇黔北地区龙马溪组页岩样品低温氮气吸附解吸等温线

### 2.2 页岩孔径分布

以 Kelvin 方程为基础的方法是经典的宏观热

力学方法, 也是使用低温氮气吸附 - 脱附等温线进行孔径分析常用的方法, 通过计算开尔文半径和吸

附层厚度来得到吸附剂孔径的分布状况。其中, Barrett - Joyner - Halenda (BJH) 方法使用最为广泛<sup>[9-10]</sup>。然而,近期研究表明, BJH 方法并不适合含有微孔的页岩材料<sup>[16]</sup>, 因为 Kelvin 方程是基于孔内毛细管凝聚现象的计算公式, 并不能表征微孔的分布。

本次低温氮气吸附实验引入非限定域密度泛函原理(NLDFT)进行孔径计算, 这种分子动力学方法假设吸附等温线是由无数个单孔以及孔径的相对分布得到的, 即:

$$N(P/P_0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(P/P_0, W)f(w)dw \quad (1)$$

式中:  $N(P/P_0)$  表示吸附等温线数据;  $N(P/P_0, W)$  表示孔宽为单一孔的吸附等温线,  $f(w)$  表示孔径分布函数。本次实验采用 Quantachrome 仪器混合核心文件 N2@77K 在碳材料上的模型得到一组  $N(P/P_0, W)$  等温线, 通过快速非负数最小二乘法解方程推导孔径分布曲线。图 4 为页岩样品 YS5 分别使用 BJH 方法和 NLDFT 方法得到的孔径分布图, 从图中可以看出, 不管是使用吸附支(绿色)还是脱附支(红色), BJH 方法都不能表征小于 2 nm 的微孔孔径分布, 而 NLDFT 方法则可以实现从微孔到介孔的全范围分析(蓝色)。

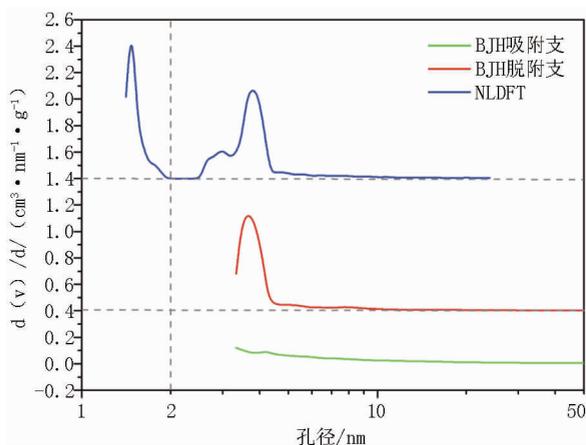


图 4 页岩样品孔径分布

### 2.3 页岩比表面积

根据 NLDFT 方法, 计算得到 12 个页岩样品的比表面积和孔体积(表 2)。页岩样品平均比表面积  $14.24 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔体积  $12.99 \text{ mm}^3/\text{g}$ , 且比表面积与孔体积有较好的相关性(图 5)。根据 IUPAC 对孔径大小的分类, 对不同类型孔径的比表面积及孔体积进行统计对比(图 6)。页岩微孔平均比表面积为  $10.37 \text{ m}^2/\text{g}$ , 介孔平均比表面积为  $3.79 \text{ m}^2/\text{g}$ , 微

孔对比表面积的贡献为 72.80%; 页岩微孔平均孔体积为  $5.47 \text{ mm}^3/\text{g}$ , 介孔平均孔体积为  $7.52 \text{ mm}^3/\text{g}$ , 微孔和介孔对孔体积的贡献率分别为 42.12% 和 57.88%。因此, 滇黔北地区页岩微孔提供了大多数的比表面积, 是页岩气主要的吸附场所, 而微孔和介孔提供了相当的孔体积, 两者都是页岩气主要的赋存场所。

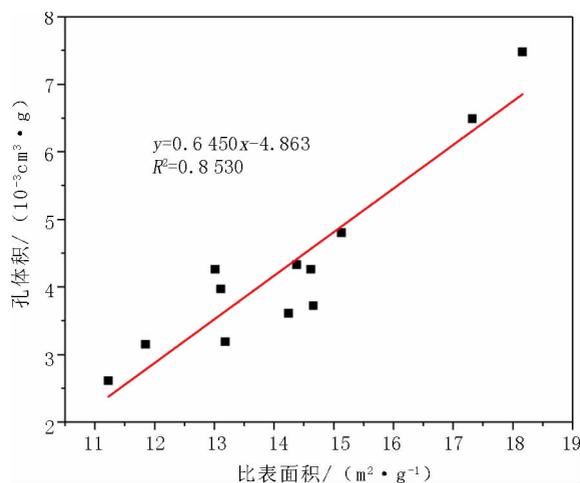


图 5 滇黔北地区页岩样品比表面积与孔体积关系

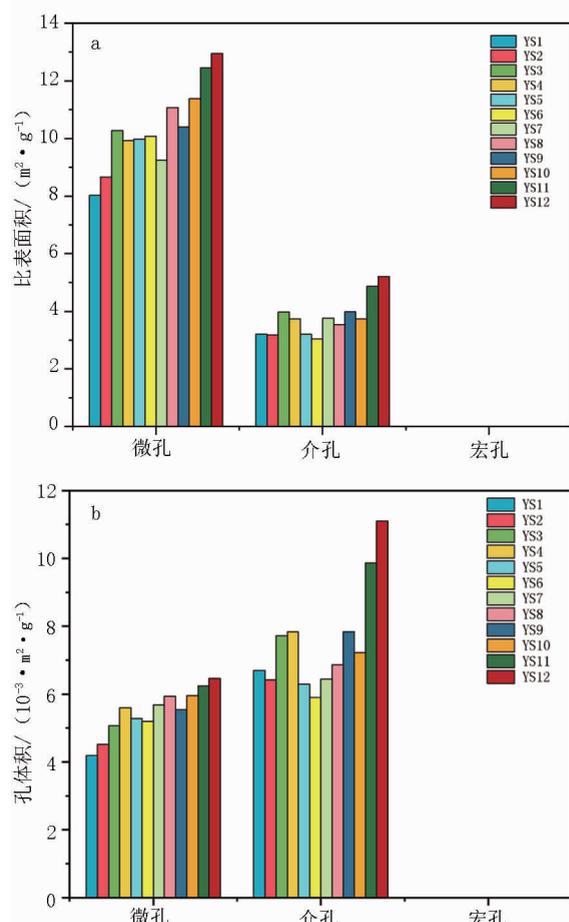


图 6 滇黔北地区页岩比表面积及孔体积分布直方图

表2 页岩样品孔隙结构参数表

样品编号	微孔		介孔		总孔		$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$
	$PV/(mm^3 \cdot g^{-1})$	$SSA/(m^2 \cdot g^{-1})$	$PV/(mm^3 \cdot g^{-1})$	$SSA/(m^2 \cdot g^{-1})$	$PV/(mm^3 \cdot g^{-1})$	$SSA/(m^2 \cdot g^{-1})$	
YS1	4.19	8.02	6.70	3.21	10.89	11.23	13.14
YS2	4.52	8.66	6.42	3.19	10.94	11.85	13.75
YS3	5.06	10.27	7.72	3.98	12.78	14.25	16.27
YS4	5.60	9.92	7.84	3.74	13.44	14.66	16.78
YS5	5.28	9.97	6.29	3.21	11.57	13.18	15.11
YS6	5.20	10.07	5.90	3.04	11.10	13.11	14.61
YS7	5.68	9.25	6.44	3.76	12.12	13.01	15.02
YS8	5.93	11.07	6.87	3.54	12.80	14.61	16.52
YS9	5.54	10.39	7.84	3.99	13.38	14.38	16.80
YS10	5.95	11.39	7.22	3.75	13.17	15.14	17.44
YS11	6.24	12.45	9.86	4.87	16.10	17.32	18.87
YS12	6.46	12.95	11.10	5.21	17.56	18.16	20.31
均值	5.47	10.37	7.52	3.79	12.99	14.24	16.22

注:PV:孔体积;SSA:比表面积; $S_{BET}$ :BET方法测得的比表面积

### 3 页岩纳米级孔隙发育影响因素

研究区目的层段龙马溪组下部页岩有机质丰度较高( $TOC > 2\%$ ),页岩比表面积具有随页岩总有机碳含量的增大而变大的趋势(图7a),相关系数高达0.85,说明有机碳含量是影响页岩纳米级孔隙发育的主要因素。随着TOC的增加,页岩比表面积变大;同时,随着比表面积的增大,页岩孔体积也随之增大(图5),孔体积的增大为页岩气提供了大量的存储空间,从而可以提高页岩整体含气量。

从成熟度与比表面积的相关关系图上来看(图7b),随着成熟度的增加,比表面积有增大的趋势,但相关性较差。这主要与实验所有样品均来自Y109井,而且样品埋深差异较小,页岩样品成熟度差异不大有关。理论上,页岩热演化程度的升高使得干酪

根生烃形成更多的有机质孔隙,从而提供了更多甲烷吸附的吸附位,可见成熟度对页岩纳米级孔隙发育具有影响。

黏土矿物含量与比表面积相关性较差(图7c),但总体具有随着黏土矿物含量的增大,比表面积减小的趋势。滇黔北地区页岩主要的矿物成分为石英和黏土矿物,随着黏土矿物的增大,石英含量减小;而石英的含量与有机碳相关,海相页岩中的生物硅提供了页岩中的部分有机质含量<sup>[17]</sup>。黏土含量的增加抑制了页岩中的石英含量,从而间接降低了页岩的有机质含量,而对于富有机质页岩,有机质含量是纳米级孔隙发育的主要因素,故黏土矿物含量的增加降低了富有机质页岩的有机质含量,从而降低了页岩的吸附能力。黏土矿物的吸附能力更多在贫有机质页岩中发挥作用。

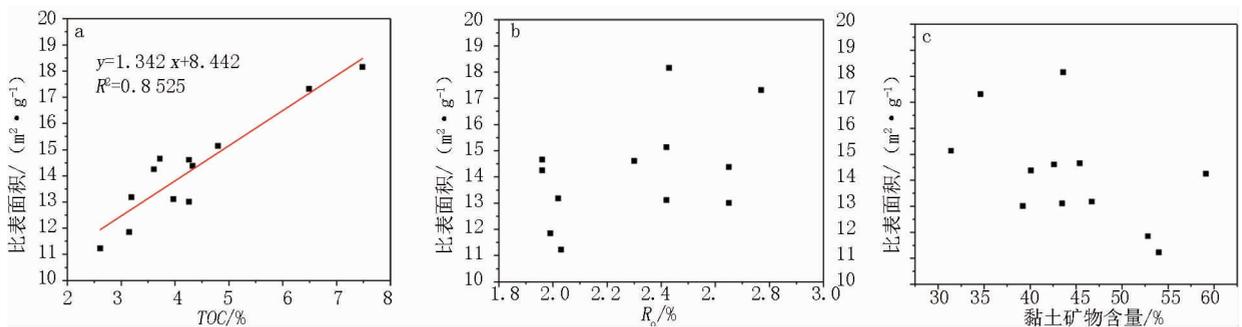


图7 页岩比表面积与总有机碳含量、成熟度以及黏土矿物含量相关关系

### 4 结论

(1)滇黔北地区龙马溪组下部富有机质页岩样品矿物成分主要以石英和黏土矿物为主,其有机碳

含量较高,处于过成熟阶段,具较好的可压性。

(2)在计算含有微孔的页岩孔径的比表面积时,BET比表面计算方法和BJH孔径计算方法会带来误差,使用非定域密度泛函理论方法可实现对页岩

岩纳米级孔隙微孔和介孔的连续测量,更准确地反映页岩中微孔和介孔的分布;滇黔北地区龙马溪组下部页岩既发育微孔,也发育介孔,页岩比表面积平均为  $14.24 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔体积平均为  $12.99 \text{ mm}^3/\text{g}$ ,页岩中的微孔提供了绝大多数的比表面积,是页岩气主要的吸附场所。

(3)有机碳含量是影响滇黔北地区龙马溪组下部富有机质页岩纳米级孔隙发育的主控因素,随着有机质含量的增大,页岩比表面积增大,吸附能力增强。黏土矿物含量的增加降低了富有机质页岩的吸附能力。

#### 参考文献

- [1] 贾爱林,位云生,金亦秋. 中国海相页岩气开发评价关键技术进展[J]. 石油勘探与开发,2016,43(6):1-7.
- [2] 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.
- [3] 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 Canada Petroleum Geology, 2008, 56(1):1-21.
- [4] CURTIS J B. Fractured shale - gas system [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11):1921-1938.
- [5] 张寒,朱炎铭,夏筱红,等. 页岩中有机质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨[J]. 煤炭学报,2013,38(5):812-816.
- [6] 刘洪林,王红岩. 中国南方海相页岩吸附特征及其影响因素[J]. 天然气工业,2012,32(9):5-9.
- [7] YANG R, HE S, YI J Z, et al. Nano - scale pore structure and fractal dimension of organic - rich Wufeng - Longmaxi shale from Jiaoshiha area, Sichuan Basin; Investigations using FE - SEM, gas adsorption and helium pycnometry [J]. Marine Petroleum Geology, 2016, 70: 27-45.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 侯宇光,何生,易积正. 页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J]. 石油勘探与开发,2014,41(2):248-256.
- [11] MATTHIAS T, KATSUMI K, ALEXANDER V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87:1051-1069.
- [12] 梁兴,叶熙,张介辉,等. 滇黔北下古生界海相页岩气藏赋存条件评价[J]. 海相油气地质,2011,16(4):16-20.
- [13] XU J, SONNENDERG S. Brittleness and rock strength of the Bakken Formation, Williston Basin, North Dakota [C]// paper 2460490 presented at the Unconventional Resources Technology Conference held in San Antonio, Texas, USA, 1-3 August, 2016.
- [14] GREGG S J, SING K S W. Adsorption, surface area and porosity [M]. 2nd. New York: Academic Press, 1982.
- [15] 近藤精一,石川达雄,安部郁夫. 吸附科学[M]. 第二版. 李国希译. 北京:化学工业出版社,2007:65-70.
- [16] PIETER B, KEVIN S, HELGE S, et al. On the use and abuse of N2 physisorption for the characterization of the pore structure of shales [C]// The clay minerals society workshop lectures series. 2016, 21, Chapter12:151-161.
- [17] 利明,邱军利,张同伟,等. 泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2012,37(5):1047-1050.
- [18] 张琴,刘洪林,拜文华,等. 渝东南地区龙马溪组页岩含气量及其主控因素分析[J]. 天然气工业,2013,33(5):1-5.

(编辑 杨芝文)

#### (上接第 5 页)

- 包裹体特征与油气成藏[J]. 中国矿业大学学报,2015,44(6):1033-1042.
- [20] GOLDBERG K, MORAD S, AL - AASM I S, et al. Diagenesis of Paleozoic playa - lake and ephemeral - stream deposits from the Pimenta Bueno Formation, Siluro - Devonian (?) of the Parecis Basin, central Brazil [J]. Journal of South American Earth Sciences, 2011, 32(1):58-74.
- [21] FOSSEN H, SCHULTZ R A, SHIPTON Z K, et al. Deformation bands in sandstone: A review [J]. Journal of the Geological Society, 2007, 164(4):755-769.
- [22] GUO X, LIU K, JIA C, et al. Effects of early petroleum charge and overpressure on reservoir porosity preservation in the giant Kela - 2 gas field, Kuqa depression, Tarim Basin, northwest China [J]. AAPG Bulletin, 2016, 100(2):191-212.
- [23] LAI J, WANG G, CHAI Y, et al. Deep burial diagenesis and reservoir quality evolution of high - temperature, high - pressure sandstones; Examples from Lower Cretaceous Bashijiqike Formation in Keshen area, Kuqa depression, Tarim basin of China [J]. AAPG Bulletin, 2017, 101(6):829-862.
- [24] 赖锦,王贵文,信毅,等. 库车坳陷巴什基奇克组致密砂岩气储层成岩相分析[J]. 天然气地球科学,2014,25(7):1019-1032.
- [25] 冯松宝,徐文明,顿亚鹏. 库车坳陷克拉苏构造带超高压大气田储层流体包裹体特征及成藏信息[J]. 石油实验地质,2014,36(2):211-217.
- [26] 于志超,刘可禹,赵孟军,等. 库车凹陷克拉 2 气田储层成岩作用和油气充注特征[J]. 地球科学,2016,41(3):533-545.

(编辑 杨芝文)