

文章编号:0253-9993(2013)06-1038-06

# 渝东南下寒武统页岩纳米级孔隙特征及其储气性能

韩双彪<sup>1,2,3</sup>,张金川<sup>1,2</sup>,杨超<sup>1,2</sup>,林腊梅<sup>1,2</sup>,朱亮亮<sup>1,2</sup>,陈永昌<sup>1,2</sup>,薛冰<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质大学(北京)能源学院,北京 100083;2. 页岩气勘查与评价国土资源部重点实验室,北京 100083;3. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:**系统采集、观察并描述了渝东南地区下寒武统页岩岩芯,通过有机碳含量、X衍射、甲烷等温吸附及氮气吸附实验测试,分析了页岩纳米级孔隙结构类型、发育特征及影响因素,探讨了纳米孔对页岩储气性能的影响。研究认为,渝东南下寒武统页岩纳米孔隙结构特征复杂,根据氮气吸附-脱附曲线及孔径分布特征可划分为3种类型,主要发育两端开放的管状孔、平行壁的狭缝状孔及四面开放的尖劈形孔等开放型孔隙,多为与有机质相关的纳米孔,孔隙直径一般小于60 nm,呈现2~5,8~12和24~34 nm三个分布峰值区。宏孔(>50 nm)孔隙体积百分含量为8.5%,比表面积百分含量仅占0.3%;中孔(2~50 nm)孔隙体积百分含量高达82.1%,比表面积百分含量为79.0%;微孔(<2 nm)孔隙体积百分含量为9.4%,比表面积百分含量占20.7%。有机碳含量是纳米孔隙结构特征的主控因素,有机质是总孔隙体积与比表面积发育的物质基础,纳米孔隙体积、比表面积与吸附含气量具有明显的线性关系。

**关键词:**渝东南;下寒武统;纳米级孔隙;页岩气

**中图分类号:**P618.13 **文献标志码:**A

## The characteristics of nanoscale pore and its gas storage capability in the Lower Cambrian shale of southeast Chongqing

HAN Shuang-biao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Jin-chuan<sup>1,2</sup>, YANG Chao<sup>1,2</sup>, LIN La-mei<sup>1,2</sup>,  
ZHU Liang-liang<sup>1,2</sup>, CHEN Yong-chang<sup>1,2</sup>, XUE Bing<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Shale Gas Exploration and Evaluation, Ministry of Land and Resources, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The Lower Cambrian shale cores in southeast Chongqing were systematically collected, observed and described. Using total organic carbon content, XRD analyses, methane isothermal adsorption and nitrogen adsorption method, the nanoscale pore structure types, characteristics and influenced factors were analyzed and its impact on gas content was discussed. The results show that the nanoscale pore structures in the shale are complex, and are divided into three structure types based on the nitrogen adsorption-desorption curves and pore diameter distribution. The nanoscale pores mainly consist of cylinder pores with two open ends, slit type pores with parallel plates, and wedge shape pores with all sides open, which are related to the organic matter. The pore diameters are generally less than 60 nm, and have 2-5, 8-12 and 24-34 nm peak distributions. Total volume percentage of macropore (>50 nm) is 8.5%, the BET surface area percentage is 0.3%. Total volume percentage of mesopore (2-50 nm) is 82.1%, the BET surface area percentage is 79.0%. Total volume percentage of micropore (<2 nm) is 9.4%, and the BET surface area percentage is 20.7%. TOC is the main controlling factor of nanoscale pore structure characteristics and the organic matter is the material basis of total pore volume and BET surface area. There is an obvious linear correlation between

收稿日期:2012-05-10 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家油气专项资助项目(2009GYXQ-15);构造与油气资源教育部重点实验室青年基金资助项目(TPR-2011-25, TPR-2012-11)

作者简介:韩双彪(1987—),男,河北衡水人,博士研究生。Tel:010-82322756, E-mail:bjcuphan@163.com

total pore volume, BET surface area and gas adsorption capacity.

**Key words:** southeast Chongqing; the lower Cambrian formation; nanoscale pore; shale gas

渝东南主体位于四川盆地东部的高陡构造带,属于上扬子区武陵拗陷,面积约 2 万  $\text{km}^2$ <sup>[1]</sup>。2012 年全国首次页岩气资源潜力评价结果显示,我国页岩气地质资源潜力为 134.42 万亿  $\text{m}^3$  (不含青藏区)。其中,渝东南地区为 2.16 万亿  $\text{m}^3$ ,页岩气资源潜力巨大。页岩气主体以吸附和游离状态赋存于泥页岩地层中,以吸附态储存于有机质或黏土矿物的表面,以游离态储存于孔隙或裂缝中,还有少量以溶解态存在于干酪根、沥青、残留水或液态烃中<sup>[2]</sup>。含气页岩纳米级孔隙的发现对认识页岩气富集条件与赋存特征具有重要意义,其结构类型及发育特征影响着页岩的储气性能,是页岩气资源潜力评价的重要参数。研究学者多采用氩离子抛光、场发射扫描电镜及氮气吸附法分析孔径分布、比表面积及总孔体积<sup>[3]</sup>。本次研究选用氮气吸附法分析渝东南地区下寒武统页岩纳米级孔隙结构特征。

## 1 样品采集与测试

渝东南下寒武统发育了大套含气页岩层系,目前针对该目的层已经实施了渝科 1 井(463 m)和酉科 1 井(1 451 m)两口页岩气地质调查井,通过岩芯观察、描述,样品能够很好地反映研究区下寒武统页岩气储层的特征,为此采集了不用深度的页岩岩芯样品,在有机碳含量、X 衍射及甲烷等温吸附实验测试的基础上,重点进行了氮气吸附测试,实验利用 Quadrasorb SI 测定仪,执行国家 GB/T19587-2004 标准,主要分析页岩比表面积、孔隙体积与孔径分布情况,测试基础数据见表 1。

## 2 结果分析

### 2.1 纳米级孔隙结构类型

根据严继民等<sup>[4]</sup>提出的吸附与凝聚理论可知,页岩作为一种有孔性材料,通过氮气吸附实验得到的脱附曲线能够较好地反映孔隙结构特征。目前应用较多的是 De Boer 提出的 5 类划分方案<sup>[5]</sup>(图 1),这些不同曲线类型代表的典型结构孔隙具有比较单一的形状、大小和分布,但实际样品往往呈现复杂的曲线形态,一般是不同典型曲线的复合、叠加<sup>[5]</sup>。图 2 为渝东南地区下寒武统 12 块页岩岩芯的氮气吸附-脱附曲线,根据各样品曲线形态将其分为 3 类。

(1)一类(图 2 YDN01, YDN02, YDN03, YDN04, YDN11):脱附曲线在相对压力小于 0.4 范围内很小,

表 1 氮气吸附与甲烷等温吸附测试结果

Table 1 The results of nitrogen adsorption and methane isothermal adsorption

编号	井号	深度/ m	BET 比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH 总孔 体积/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	吸附含气 量 $V_L$ / ( $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ )
YDN01	渝科 1 井	21.47	12.600	0.014 0	3.34
YDN02	渝科 1 井	26.30	14.060	0.013 0	2.43
YDN03	渝科 1 井	36.98	24.940	0.019 0	4.36
YDN04	渝科 1 井	49.58	27.770	0.020 0	5.04
YDN05	渝科 1 井	58.63	1.729	0.002 0	2.01
YDN06	渝科 1 井	68.53	2.797	0.002 2	1.83
YDN07	渝科 1 井	79.00	4.304	0.004 7	2.62
YDN08	酉科 1 井	962.43	1.970	0.003 9	1.13
YDN09	酉科 1 井	1 020.00	3.441	0.005 4	1.24
YDN10	酉科 1 井	1 083.00	2.354	0.004 3	1.18
YDN11	酉科 1 井	1 333.00	22.390	0.017 1	4.69
YDN12	酉科 1 井	1 394.00	2.874	0.006 0	2.20

几乎与吸附曲线重合,在相对压力为 0.4~0.5 出现明显的拐点,吸附体积大,此类曲线对应的孔隙以两端开放的管状孔和平行壁的狭缝状孔为主,含有少量的墨水瓶形孔。

(2)二类(图 2 YDN08, YDN09, YDN10, YDN12):曲线形态与一类相似,但拐点比一类变的轻缓,且在相对压力接近 1.0 时吸附与脱附曲线陡然增加,吸附体积比一类大大减少,此类曲线对应的孔隙部分是平行壁的狭缝状孔,部分是锥形或双锥形管状孔。

(3)三类(图 2 YDN05, YDN06, YDN07):吸附与脱附曲线近似平行,脱附曲线拐点不明显,此类曲线对应的孔隙以四面开放的尖劈形孔居多。

总体来说,渝东南下寒武统页岩中的纳米级孔隙多为开放型(封闭型孔不能产生脱附曲线),这些孔隙能够为吸附态和游离态的页岩气提供储存空间<sup>[3,6-7]</sup>,是页岩储气性能的表征参数。

### 2.2 纳米级孔隙体积、比表面积与孔径分布

笔者对样品进行了氮气吸附实验测试,渝东南下寒武统页岩 BET 比表面积为 1.729~27.770  $\text{m}^2/\text{g}$ ,平均为 10.100  $\text{m}^2/\text{g}$ 。BJH 总孔体积为 0.002 0~0.020 0  $\text{mL}/\text{g}$ ,平均为 0.009 3  $\text{mL}/\text{g}$ 。图 3 中的纵坐标  $dV/d \lg d$  表示孔体积对孔直径对数值的微分,能够反映纳米级孔隙的孔径分布峰值情况。从图 3 可以看出,渝东南下寒武统页岩纳米孔隙直径分布范围在 0~60 nm,孔径分布呈现 3 个峰值,分别是 2~5, 8~12 和 24~34 nm。

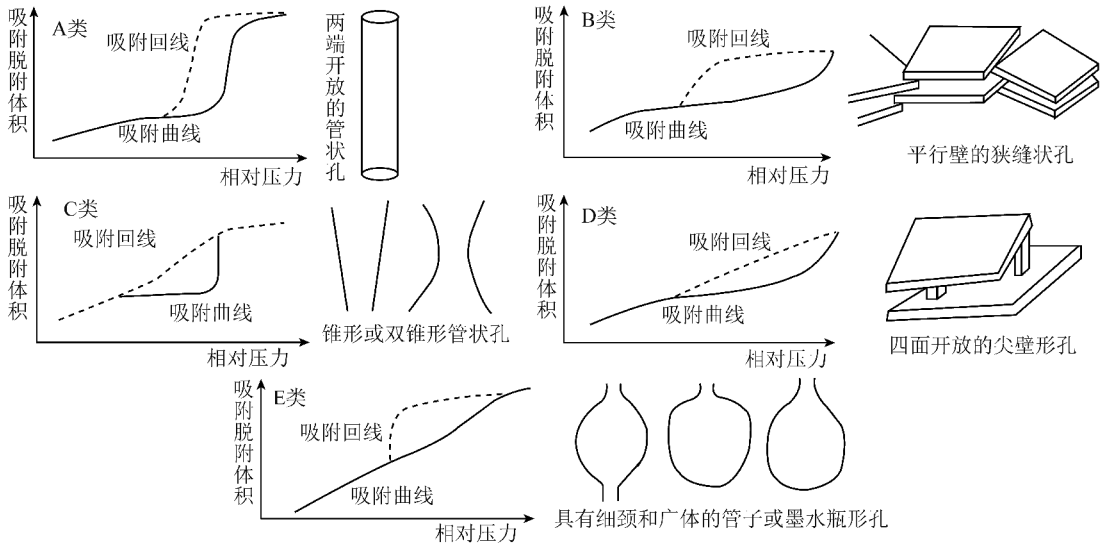
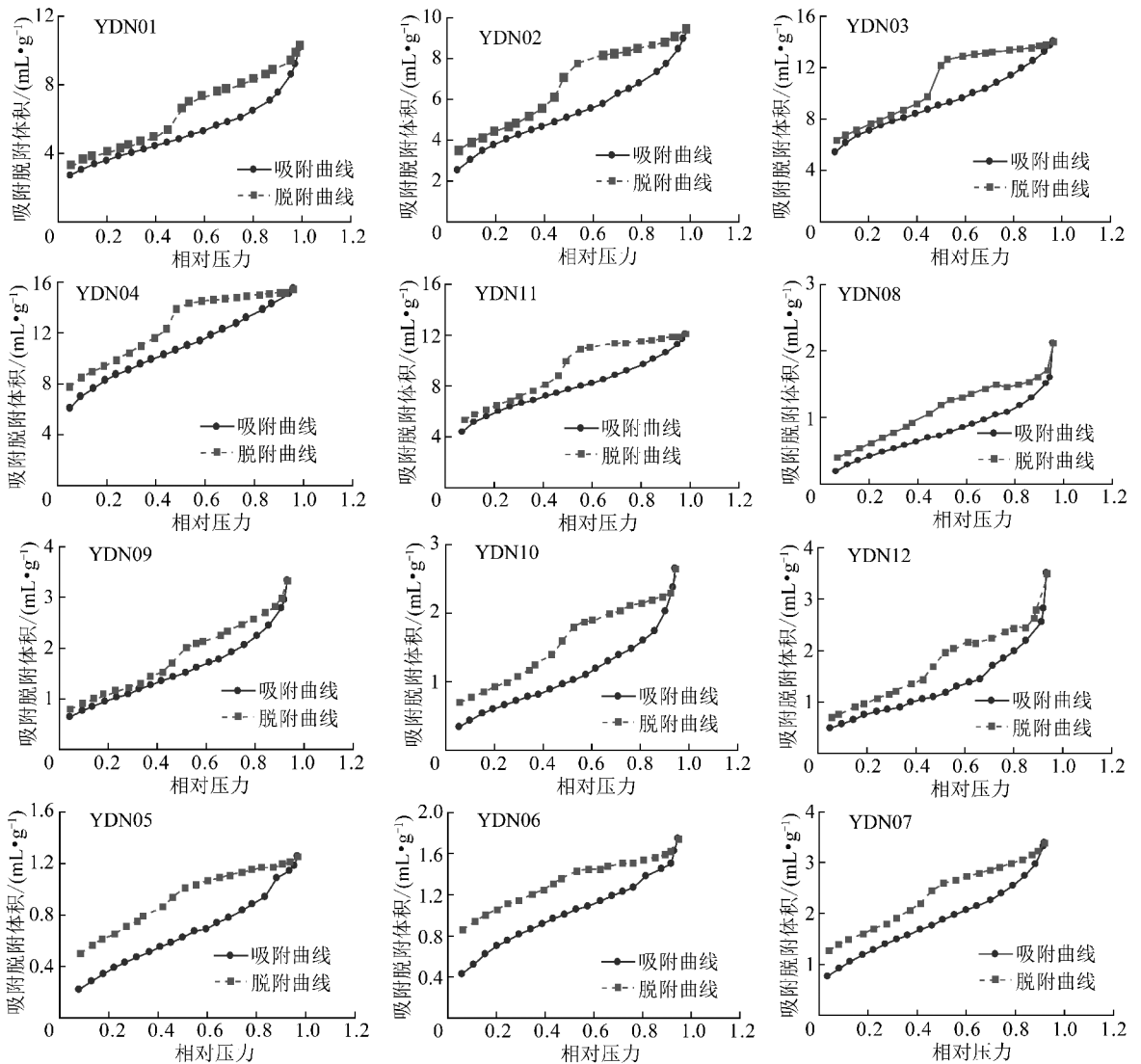
图1 脱附曲线分类及其孔隙结构类型<sup>[4]</sup>Fig. 1 Classification of adsorption loop curves and pore structure types<sup>[4]</sup>

图2 样品氮气吸附实验曲线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherms of samples

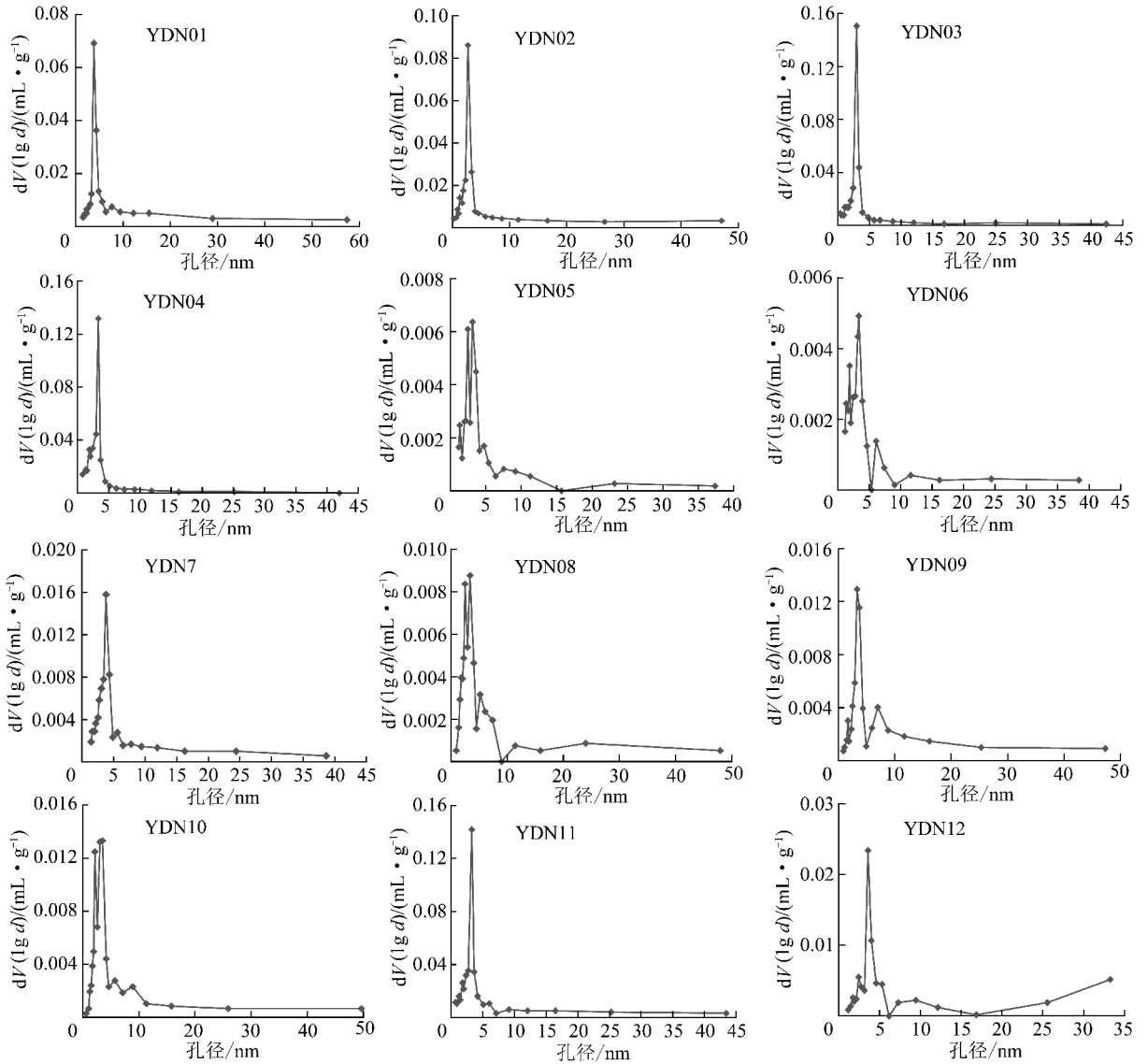


图3 样品孔径分布特征

Fig. 3 The pore diameter distribution of samples

根据国际理论和应用化学协会(IUPAC)的孔隙分类方案,Rouquerol等<sup>[8]</sup>提出将孔隙直径小于2 nm的称为微孔隙(micropores),处于2~50 nm的为中孔隙(mesopores),大于50 nm的为宏孔隙(macropores)。从各孔径段孔体积与比表面积的比例可以分析微孔、中孔及宏孔的分布状况(图4),中孔孔体积占绝对优势,在70.1%~90.0%,平均为82.1%;微孔和宏孔孔体积百分含量很少,微孔孔体积在2.6%~20.4%,均值为9.4%;宏孔孔体积处于1.7%~20.3%,平均只有8.5%。对于比表面积中孔孔隙同样贡献作用最大,中孔比表面积百分含量为59.9%~93.2%,平均为79.0%;微孔对比表面积也有一定的贡献,在6.5%~39.8%,平均为20.7%;宏孔比表面积最少,只有0.2%~0.8%,平均为0.3%。这种页岩纳米孔隙体积、比表面积与孔径分布的关

系,说明中孔提供了主要的纳米孔隙体积,中孔和微孔贡献了主要的比表面积。

### 3 讨 论

#### 3.1 影响纳米级孔隙发育的因素

许多学者对页岩纳米孔隙特征的影响因素进行了探讨和研究,Chalmers等<sup>[4]</sup>通过实验得到纳米孔主要受TOC控制;Loucks等<sup>[9-10]</sup>全面观察、总结了Barnett页岩中的纳米级孔隙,发现大部分纳米孔发育在有机质颗粒内部;Slatt等<sup>[6]</sup>将页岩中的纳米孔又叫做“有机质孔”;Ross等<sup>[3]</sup>则认为纳米孔隙除受有机碳含量影响外,黏土矿物含量也是纳米孔隙体积与比表面积的约束因素。笔者研究发现,渝东南下寒武统页岩的TOC是纳米级孔隙的主控因素,有机碳含量与比表面积、总孔体积呈正相关关系(图5(a),(b)),相关系数

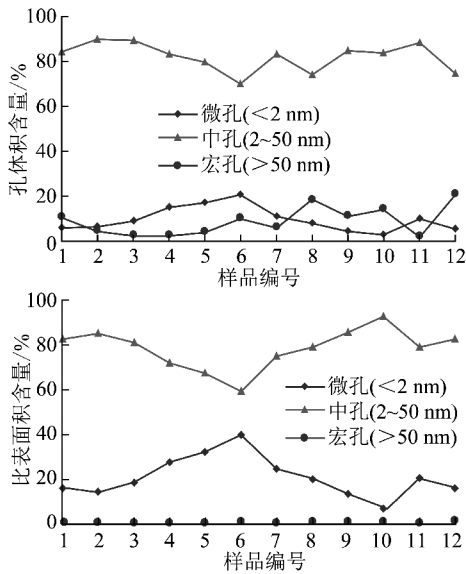


图 4 孔隙体积与比表面积百分含量分布  
Fig. 4 The percentage distribution of total pore volume and BET surface area

分别为 0.911 5 和 0.849 3;孔隙体积与比表面积呈

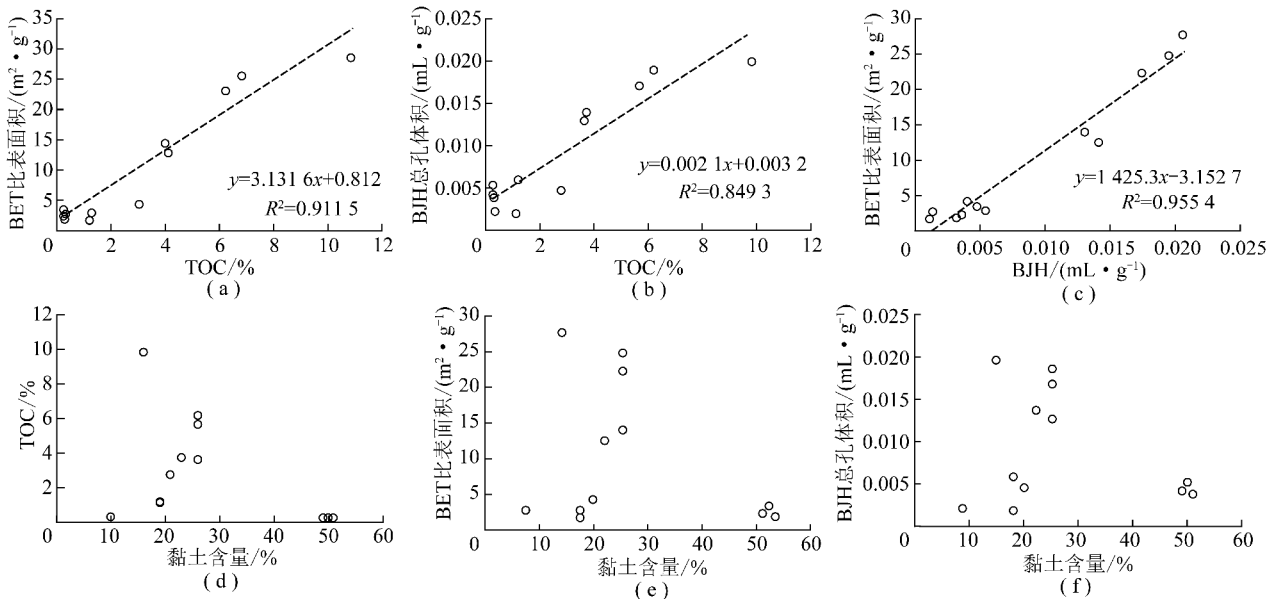


图 5 纳米孔隙与 TOC、黏土矿物的关系

Fig. 5 The relationship between nanoscale pore, TOC and clay minerals

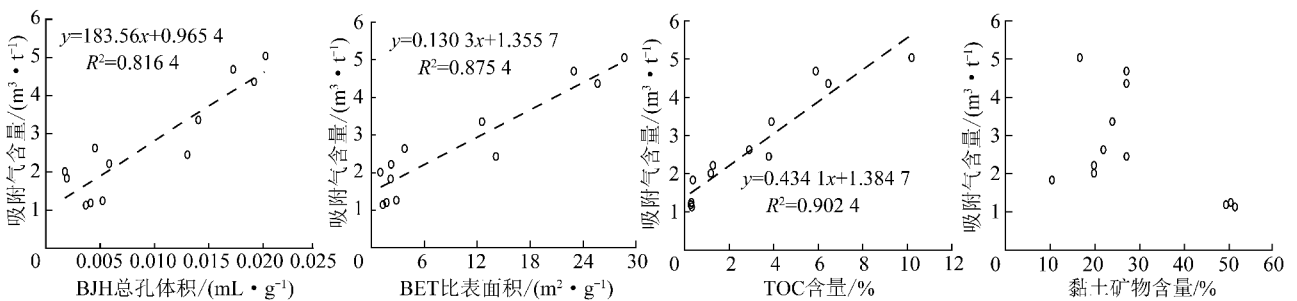


图 6 纳米级孔隙、TOC、黏土矿物与吸附含气量的关系

Fig. 6 The relationship between nanoscale pore, TOC, clay minerals and gas adsorption capacity

线性正相关(图 5(c));页岩样品的实验结果显示,黏土矿物含量与 TOC、BET 和 BJH 的相关关系不显著(图 5(d)~(f))。这说明对于渝东南下寒武统页岩来说,与有机质相关的微观孔隙是纳米孔的主要贡献者,黏土矿物对纳米级孔隙的影响作用不明显。

### 3.2 纳米级孔隙的储气性能

本次研究对岩芯样品进行了甲烷等温吸附实验,测试温度设定为样品在井下的实际地层温度,在岩芯各自的实验恒温条件下,测试不同压力下的甲烷吸附量,从而可以根据 Langmuir 等温吸附方程获得页岩的吸附含气量,即  $V = V_L p / (p_L + p)$ 。渝东南下寒武统页岩的吸附含气量在 1.13 ~ 5.04 m<sup>3</sup>/t,平均为 2.67 m<sup>3</sup>/t。为了进一步探讨纳米级孔隙对页岩储气性能的影响,将页岩含气量与纳米级孔隙、有机质及黏土矿物进行相关性分析(图 6),可以看出纳米孔隙体积、比表面积、有机碳含量与吸附气含量呈正相关( $R^2$  分别为 0.816 4, 0.875 4, 0.902 4),而黏土矿物含量与吸附含气量不存在很好的相关关系。

纳米级孔隙作为超低孔超低渗页岩的重要储集空间,其 BJH 总孔体积和 BET 比表面积具有较强的甲烷吸附能力(图6),能提高了页岩的储气性能,对页岩气的连续聚集成藏具有重大意义<sup>[11-13]</sup>。含气页岩有机质为丰富的纳米级孔隙发育提供了基础(图5(a),(b)),渝东南下寒武统页岩的纳米级孔隙多为开放型,甲烷分子能够以结构化的形式赋存在纳米孔中。页岩气在纳米级孔隙中的扩散为非达西流,具有动态渗流特征<sup>[14-15]</sup>,同时 Slatt 等<sup>[6]</sup>认为在页岩经过埋深和压实作用后,纳米孔可以最大限度地保持连通性,为页岩气提供储存空间。纳米级孔隙结构类型及发育特征影响着含气页岩的储气性能及渗流通道,因此对精确评价页岩气储层、圈定页岩气富集有利区及改善开发技术具有重要的现实意义。

## 4 结 论

(1)渝东南下寒武统页岩纳米级孔隙结构可分为3种类型,吸附-脱附曲线特点表明纳米孔多呈开放型,主要包括两端开放的管状孔、平行壁的狭缝状孔和四面开放的尖劈形孔,部分为锥形或双锥形管状孔,含有少量的墨水瓶形孔。

(2)下寒武统页岩纳米级孔隙直径一般小于60 nm,孔径分布呈现单峰、双峰及三峰特点,峰值区间分布在2~5,8~12,24~34 nm。

(3)下寒武统页岩中孔孔隙体积占绝对优势,百分含量为82.1%,微孔和宏孔孔隙体积比例很小,微孔为9.4%,宏孔为8.5%。中孔孔隙对比表面积的贡献作用最大,所占百分含量达79.0%,微孔对比表面积也有一定的贡献,比例为20.7%,宏孔对比表面积几乎没有贡献,只有0.3%。

(4)TOC 是下寒武统页岩纳米级孔隙发育的主控因素,黏土矿物对纳米孔隙特征的线性相关影响不显著。纳米孔隙体积、比表面积与吸附含气量具有线性正相关关系,孔隙结构特征与页岩含气性的内在关联性明显。

感谢龙鹏宇、刘珠江、邢雅文、杨升宇、何伟、谢忱、杜晓瑞、裴松伟在岩芯现场采集中给予的帮助!

## 参考文献:

[1] 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 Jinchuan, Nie Haikuan, Xu Bo, et al. Geological condition of shale gas accumulation in Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 151-156.

[2] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002,

86(11):1921-1938.

[3] 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.

[4] 严继民,张启元.吸附与聚集[M].北京:科学出版社,1979:108-120.

[5] 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.

[6] Slatt R M, O'Brien N R. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks[J]. AAPG Bulletin, 2012, 95(12): 2017-2030.

[7] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in north-eastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1): 1-21.

[8] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.

[9] 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.

[10] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848-861.

[11] 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.

[12] 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.

[13] 李玉喜,乔德武,姜文利,等.页岩气含气量和页岩气地质评价综述[J].地质通报,2011,30(2-3):308-317.  
Li Yuxi, Qiao Dewu, Jiang Wenli, et al. Gas content of gas bearing shale and its geological evaluation summary[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2-3): 308-317.

[14] 李治平,李智峰.页岩气纳米级孔隙渗流动态特征[J].天然气工业,2012,32(4):1-4.  
Li Zhiping, Li Zhifeng. Dynamic seepage characteristics of shale gas nanoscale pores[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(4): 1-4.

[15] 李武广,杨胜来,王珍珍,等.基于模糊优化分析法的页岩气开发选区模型[J].煤炭学报,2013,38(2):264-270.  
Li Wuguang, Yang Shenglai, Wang Zhenzhen, et al. Shale gas development evaluation model based on the fuzzy optimization analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(2): 264-270.