

# 南堡凹陷古近系泥页岩孔隙结构特征

罗 瑞<sup>1</sup>, 查 明<sup>1</sup>, 何 皓<sup>2</sup>, 高长海<sup>1</sup>, 曲江秀<sup>1</sup>, 华振飞<sup>1</sup>, 王 轩<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学地球科学与技术学院, 山东青岛 266580;

2. 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院, 新疆库尔勒 841000)

**摘要:**对南堡凹陷古近系泥页岩采用岩石热解、X衍射矿物分析、扫描电镜观察、氮气吸附测试等实验方法,探讨主要目的层段泥页岩孔隙结构特征。结果表明,南堡凹陷古近系泥页岩具有低孔致密的储层特征,部分样品具有较高的脆性矿物含量,有利于形成裂缝网络;微观孔隙类型主要包括有机质孔隙、粒间孔、粒内孔和微裂缝;微孔和中孔提供了绝大部分比表面积与孔体积,是气体吸附和存储的主要场所;泥页岩孔隙结构主要有细颈长体的墨水瓶孔型、四面开放的平行板型,其中以有利于气体吸附存储的墨水瓶型为主;有机碳含量是控制南堡凹陷古近系泥页岩中纳米级孔隙体积及其比表面积的主要内在因素;石英含量与孔体积有较好的正相关性;脆性矿物对于孔隙有积极的建设作用;有机碳含量是影响页岩吸附气体能力的主要因素。

**关键词:**南堡凹陷;泥页岩孔隙结构;纳米孔隙;吸附

**中图分类号:** P 618.13 **文献标志码:** A

**引用格式:**罗瑞,查明,何皓,等.南堡凹陷古近系泥页岩孔隙结构特征[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(2):23-33.

LUO Rui, ZHA Ming, HE Hao, et al. Characteristics of pore structures in Paleogene shales in Nanpu Sag[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(2):23-33.

## Characteristics of pore structures in Paleogene shales in Nanpu Sag

LUO Rui<sup>1</sup>, ZHA Ming<sup>1</sup>, HE Hao<sup>2</sup>, GAO Changhai<sup>1</sup>, QU Jiangxiu<sup>1</sup>, HUA Zhenfei<sup>1</sup>, WANG Xuan<sup>2</sup>

(1. School of Geosciences in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Research Institute of Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, PetroChina, Korla 841000, China)

**Abstract:** Using rock pyrolysis, X-ray diffraction mineral analysis, electron microscopy scanning, and nitrogen adsorption tests, this research studied and discussed the pore structures in Paleogene shales in Nanpu Sag. The new results show that Nanpu Sag shale reservoir can be characterized as the follows. It is of low porosity and tight; and part of the samples have high content of brittle minerals, which can be easy to form a fracture network. The microscopic pore types are organic, intergranular, intragranular and microfracture. Micropores and mesopores provide most of the pore surface area and pore volume, which are the main space for shale gas adsorption and storage. Pore structures include ink-bottle-like and slit-like pores, of which ink-bottle-like pores are the main pores favorable for gas absorption. The TOC content is the main internal factor that controls the volume and surface of nanopores of the Paleogene shale gas reservoir in Nanpu Sag. Quartz has good correlation with pore volume. Brittle mineral has a positive effect for the construction of the pores. Lastly TOC is the main factor affecting shale methane adsorption capacity.

**Keywords:** Nanpu Sag; shale pore structure; Nanopores; adsorption

泥页岩油气是指以吸附、游离或溶解等状态赋存于泥页岩中的油气<sup>[1]</sup>。其与常规油气藏最显著

的区别在于源储一体,属于自生自储型油气藏<sup>[2]</sup>。泥页岩中发育有机质孔、粒间孔、粒内孔等多种类型的孔隙和微裂缝,可以有效地储集油气。孔隙和裂缝决定着泥页岩的储能和产能,系统研究其孔隙结构特征对泥页岩油气勘探开发至关重要。近年来,南堡凹陷高尚堡地区 G80-12 井、滩海地区 NP280 井、NP288 井古近系泥页岩层段试油获得油流,揭示了南堡凹陷在泥页岩油气领域具有一定的勘探潜力。前人对南堡凹陷泥页岩的研究主要侧重于层序地层、沉积环境与常规地球化学等方面,对泥页岩储集特征、孔隙结构特征方面的研究较少,难以对页岩油气资源潜力及工业开发价值进行有效评价。笔者针对采自南堡凹陷古近系的泥页岩样品,运用岩心手标本观察、残余碳分析、X 衍射矿物分析、场发射

环境扫描电子显微镜观察、氮气吸附测试、甲烷等温吸附测试等实验方法,探讨泥页岩孔隙类型划分、孔隙结构影响因素和吸附能力。

### 1 地质背景

南堡凹陷是在华北地台基底上发育起来的中新生代断陷型的富油气凹陷,区域构造上位于黄骅坳陷东北隅(图 1)、燕山台褶带南缘,呈“北断南超”的复式半地堑结构。凹陷西北部以西南庄断层为界,与老王庄-西南庄凸起为邻,东北部以柏各庄断层为界,与马头营-柏各庄凸起毗邻,南部与沙垒凸起呈断超关系<sup>[3-5]</sup>。自北向南依次发育拾场次洼、高尚堡-柳赞构造带、老爷庙构造带、林雀次洼、南堡 1~5 号构造带和曹妃甸次洼。

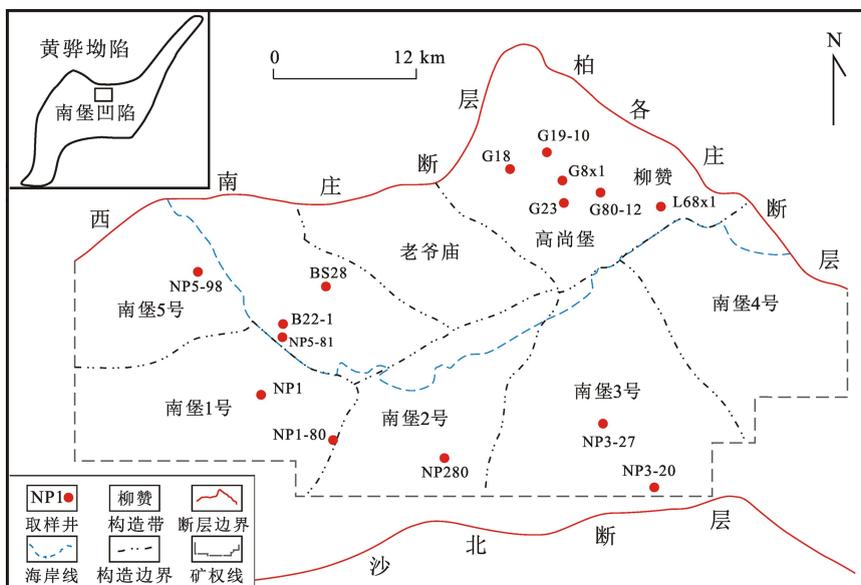


图 1 南堡凹陷区域地质及样品分布

Fig. 1 Regional geology of Nanpu Sag and locations of studied samples

南堡凹陷古近系按沉积特征自下而上划分为沙三、沙二、沙一、东三、东二和东一段。目前勘探实践显示,南堡凹陷泥页岩油气主要分布在古近系东三、沙一和沙三段(灰质)泥页岩中,而此三套地层中发育的烃源岩正是南堡凹陷古近系主力烃源岩。本文中样品均采自上述 3 套地层中见油气显示的泥页岩井段。

### 2 样品测试方法

岩石有机碳含量测定是通过 TOG-II 残余碳分析仪,分别在 90 °C 下检测 2 min,300 °C 检测 3 min,300~600 °C 下升温 25 °C/min,检测依据 T78602-2001,TOC(total organic carbon,总有机碳)分析数据见表 1。

表 1 南堡凹陷古近系泥页岩样品基础数据分析

Table 1 Fundamental analysis of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

样品号	井号	井深/m	岩性	层位	TOC/%
Y-1	NP3-20	4860.10	深灰色泥岩	Ed <sub>3</sub>	1.24
Y-2	NP3-27	4319.40	灰黑色泥页岩	Ed <sub>3</sub>	1.50
Y-3	NP280	3504.70	灰黑色泥岩	Ed <sub>3</sub>	4.43
Y-4	NP5-98	4717.95	深灰色泥岩	Ed <sub>3</sub>	0.85
Y-5	G18	3522.38	灰褐色油页岩	Es <sub>3</sub>	2.25
Y-6	G8x1	3831.50	灰色粉砂质泥岩	Es <sub>3</sub>	0.93
Y-7	G80-12	3536.00	灰褐色页岩	Es <sub>3</sub>	2.53
Y-8	B22-1	4131.06	泥岩	Es <sub>1</sub>	0.63
Y-9	B22-1	4245.59	白云质泥岩	Es <sub>1</sub>	1.09

比表面-孔径分布测定采用 SSA-7300 孔径及比表面积分析仪,仪器压力测试范围 0~1.33×10<sup>5</sup> Pa,孔径分析范围 0.35~500.0 nm,测试比表面积

最小  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积选用多点 BET 模型线性回归求得,孔径分布选用 BJH 模型计算。

泥页岩吸附气含量的测定是在  $20 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $6.89 \times 10^5 \sim 3.45 \times 10^7 \text{ Pa}$  的温压范围内,使用 ISO300 等温吸附仪,运用高压等温吸附试验方法和朗格缪尔吸附拟合(执行标准 GB/T19560-2008)。

全岩分析和黏土矿物测定采用荷兰帕纳科 X'Pert Pro MPD 型多晶粉末 X-射线衍射仪,检测依据为 SY/T5163-2010。

采用 HITACHI-S4800 场发射环境扫描电子显微对泥页岩微观形貌、孔隙结构特征进行观察。电镜分辨率为  $1.0 \text{ nm}$ ( $15 \text{ kV}$ )、 $2.0 \text{ nm}$ ( $1 \text{ kV}$ );加速电压为  $0.5 \sim 30 \text{ kV}$ ;放大倍数为  $30 \sim 8.0 \times 10^5$ 。

### 3 孔隙类型划分

泥页岩作为低孔低渗、源储共生型储层,其内部存在复杂的纳米级微观孔隙,微孔的形状、大小、连通性等特征对于油气聚集有着重要的控制作用<sup>[6]</sup>。关于泥页岩孔隙类型,国内外学者和研究机构提出

了不同的分类方案,其中最具代表的是 Loucks 三分法<sup>[7]</sup>,将其页岩基质孔隙划分为粒间孔、粒内孔和有机质孔;国内学者邹才能等<sup>[8-9]</sup>将泥页岩孔隙分为有机质纳米孔、颗粒内纳米孔和有机质微裂缝;IU-PAC<sup>[10-11]</sup>根据孔隙直径将泥页岩孔隙划分为微孔(小于  $2 \text{ nm}$ )、中孔( $2 \sim 50 \text{ nm}$ ,又称介孔)和大孔(大于  $50 \text{ nm}$ );本文中在 Loucks 三分法基础上将南堡凹陷古近系泥页岩孔隙类型划分为有机质孔隙、粒间孔、粒内孔和微裂缝。

#### 3.1 有机质孔

泥页岩有机质孔一般为纳米级(图2),形状可以为凹坑状、多角形状、片麻状、不规则状等。有机质孔是吸附存储天然气的主要储集空间<sup>[12]</sup>,这些孔隙是干酪根转化为烃类,导致液态和气态混合成岩层中的气泡群时所形成的,因此这类孔隙常分布于热演化程度较高的有机质中。有机质多以集合体的形式存在,成分复杂,一些有机质具有继承性构造,连贯性好的构造可以产生相当好的渗透性通道,而不连续构造或有机质分散排列可能会降低通道的渗透性。

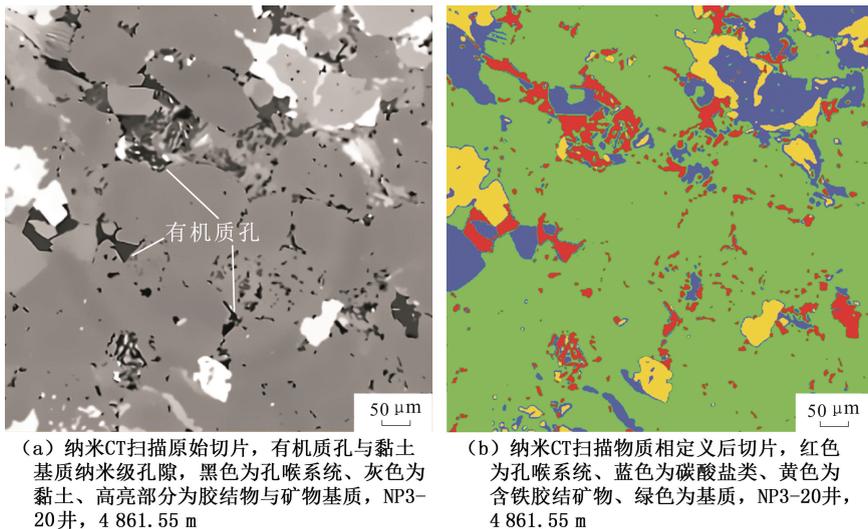


图2 南堡凹陷古近系泥页岩样品有机质孔

Fig.2 Organic pores of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

#### 3.2 粒间孔

粒间孔通常发育于矿物颗粒接触处,分布不集中,形状一般为多角形或线形,排列无序,其孔径相对有机质孔较大,可达微米级(图3)。硬度不同的颗粒经过压实胶结后留下的残余空间多为多角形,而层状黏土矿物尤其是伊利石、伊蒙混层的层间孔隙多为线形。研究所取样品中黏土矿物伊利石和伊蒙混层所占比例较高,扫描电镜下发现粒间孔存在较普遍(图3(a)、(b))。伊蒙混层薄片疏松排列,较大孔隙之间有一定的连通性,微观孔隙呈开放性,

能为气体流动提供便利的通道,这种孔隙可以在同类矿物或不同矿物之间分布,孔隙继续扩大可形成孔洞或微裂缝。

#### 3.3 粒内孔

粒内孔在黏土矿物中发育最为广泛(图4(a)),此类孔隙孔径较小,以纳米级为主,大的达几十纳米,黏土矿物在沉积埋藏过程中化学性质不稳定。如蒙脱石在向伊利石转化的过程中会出现粒内孔,这种层间孔大大增加了岩层对气体的吸附能力,孔隙间不连通或连通性较差,而且泥页岩储层中的

石英、方解石及黄铁矿等矿物颗粒还可以形成纳米

级溶蚀内孔(图4(b)、(c))。

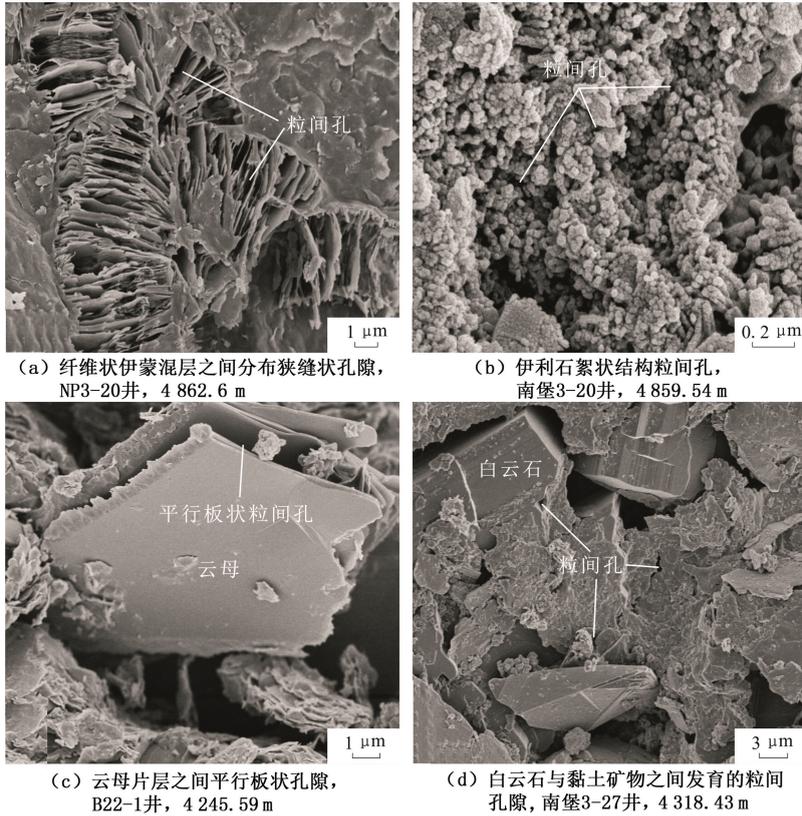


图3 南堡凹陷古近系泥页岩样品粒间孔

Fig. 3 Intergranular pores of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

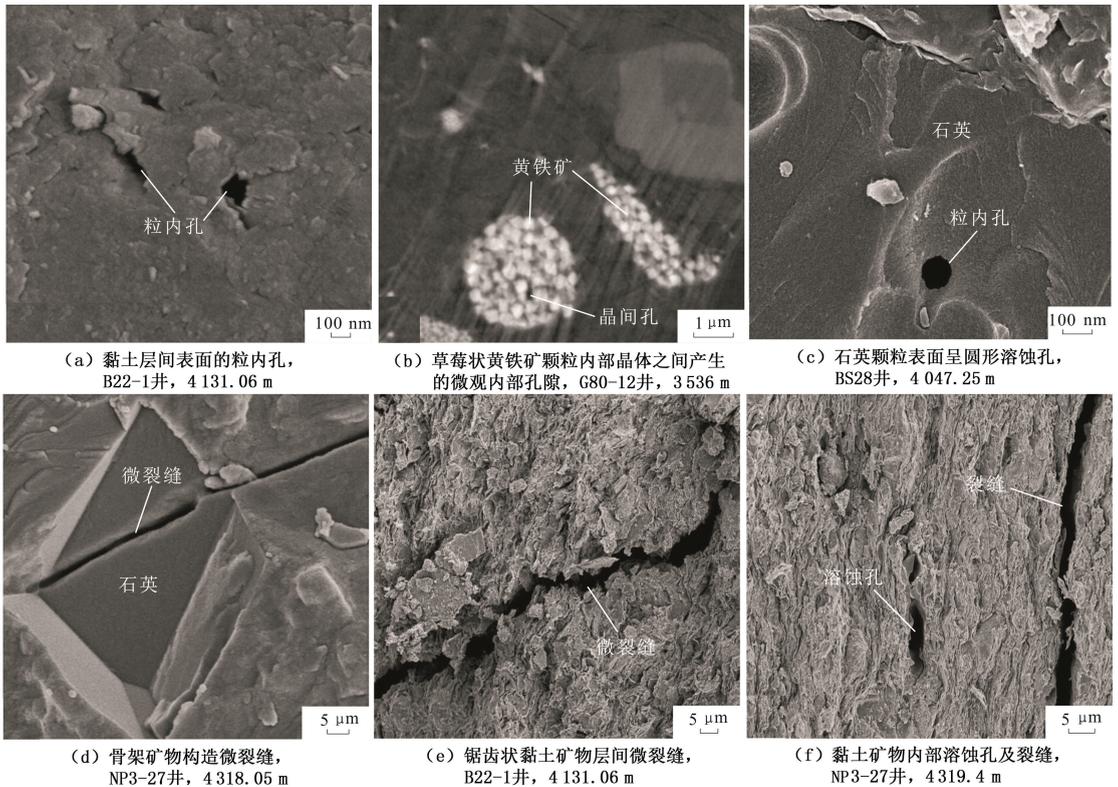


图4 南堡凹陷古近系泥页岩样品粒内孔、裂缝

Fig. 4 Intragranular solution pores and fractures of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

### 3.4 微裂缝

微裂缝常呈狭长的条带状分布在矿物相变处或颗粒内(图 4(d)、(e)及(f)),锯齿弯曲状,宽度可达微米级,扫描电镜下发现微裂缝通常不完全延伸穿过页岩样品的观察视域,表明此类微裂缝、通道既非取心时压力释放而生成,也不是在处理、准备岩心样品过程中压裂产生,而是在未受扰动的页岩基质中保留下来的原生微裂缝。微裂缝在页岩气体的渗流中具有重要作用,其一般与微沉积构造纹理伴生,能够为页岩油气提供重要的储集空间,同时可作为甲烷分子的渗流通道。北美页岩气勘探开发已证实<sup>[13]</sup>,裂缝发育程度是评价泥页岩储层好坏的重要指标,储层微裂缝发育的地方气体产量往往也较高。

## 4 孔隙结构及其影响因素

泥页岩孔隙结构的影响因素较多,储层沉积环

境、有机质丰度、成熟度、岩性、矿物含量和成岩作用等都可能对其油气储集有着至关重要的作用。本文中主要讨论矿物组分、有机碳含量、矿物含量、超压对泥页岩孔隙的影响。

### 4.1 孔隙结构特征

本文中研究的泥页岩样品的吸附等温线形态基本都呈反 S 型(图 5)。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类<sup>[14]</sup>,页岩样品的吸附等温线向上呈微凸状,此阶段为微孔填充过程,吸附单分子层向多分子层过渡;相对压力较高段( $0.4 < p/p_0 < 0.9$ ),随着压力的增大等温线迅速上升,并呈下凹的形状,脱附曲线位于吸附曲线上方,形成滞后回线,此阶段为多分子层吸附过程;高压段( $0.9 < p/p_0 < 1$ )吸附曲线急剧上升,蒸汽压未出现吸附饱和现象,表明氮气在页岩表面发生毛细凝聚现象,而解吸的过程则是由于页岩中存在的大孔所致。

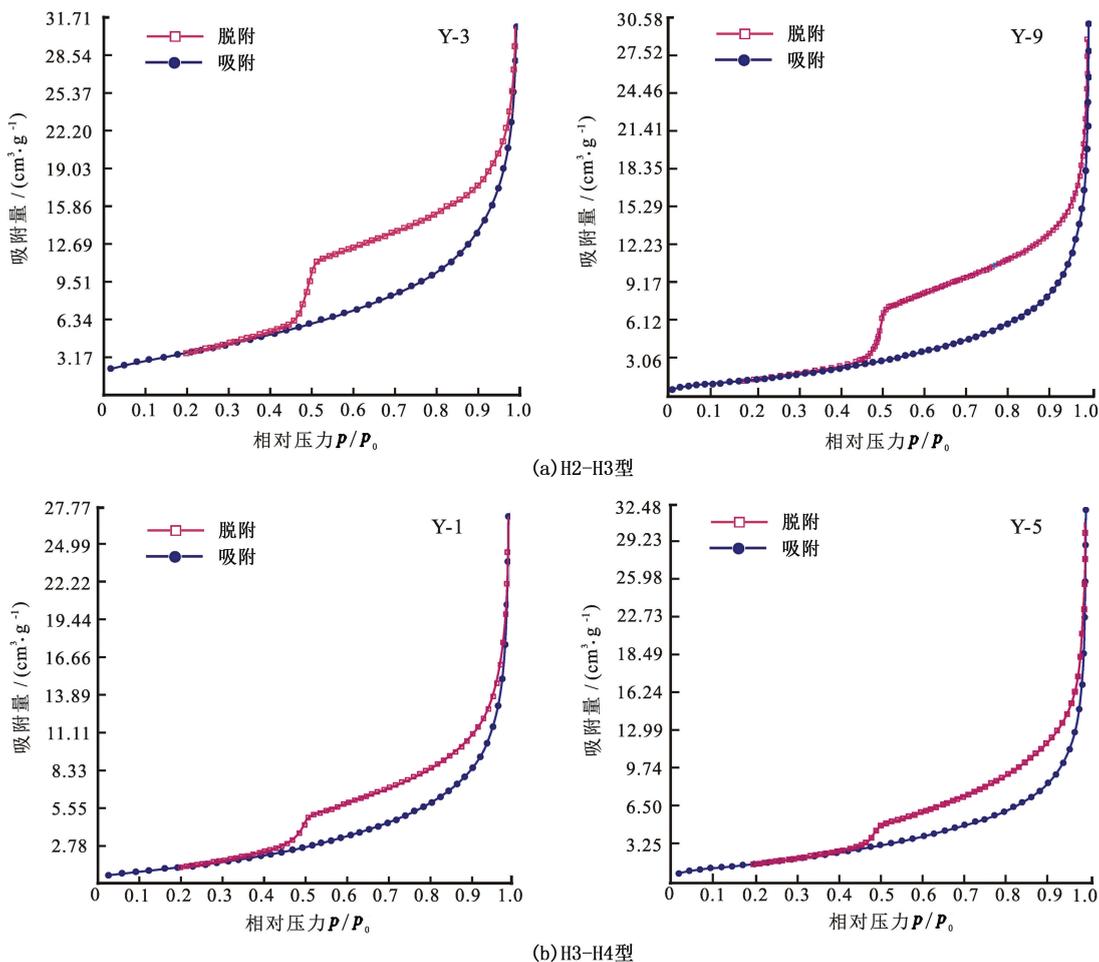


图 5 南堡凹陷古近系泥页岩样品吸附-脱附等温线

Fig. 5 Adsorption-desorption isothermal of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

实验样品滞后回线吸附分支在低压区大都呈略上凸的缓慢上升,而相对压力到 0.35 以后则呈现下

凹的缓慢上升,符合 IUPAC 分类中 H2 类的特征;尽管前两阶段上凸和下凹幅度较小,但在接近 1.0 的

高压区呈现出急剧上升,反映出大孔隙毛细管凝聚的特征,符合 H3 类吸附分支特征。在脱附分支上,于中等压力处存在一个陡坡,符合 H2 的典型特征,但陡坡幅度较小,是介于 H3 缓慢下降和 H2 急剧下降的中间类型。

本次泥页岩样品等温吸附曲线中滞后回线主要包括两种类型:样品 Y-3、Y-4、Y-6、Y-8、Y-9 滞后回线以 H2 为主,兼有 H3 滞后回线特征;而样品 Y-1、Y-2、Y-5、Y-7 滞后回线以 H3 为主,兼有 H4 的特点。

H2-H3 型滞后回线反映的是细颈长体的墨水瓶形孔隙类型,也有一部分四面开放的平行板孔,表明这类孔隙有很好的储存气体能力,并有一定的渗流能力。H3-H4 型吸附曲线在饱和压力之前处于水平,并无明显的吸附气体迹象,与 H4 型吸附曲线段类似,但在饱和蒸汽压力处急剧升高,符合 H3 型特征,反映出的孔隙类型为四面开放的狭窄平行板或者稍有倾斜的平行板孔隙,并含有少量的墨水瓶形孔隙,这类孔隙比较有利于气体的流通,对气体的存储作用微弱。

## 4.2 孔隙结构影响因素

### 4.2.1 矿物组成及含量

矿物组成及含量与页岩中孔隙结构的分布有很大关系,是页岩气聚集的重要因素<sup>[14]</sup>,主要体现在脆性矿物及黏土矿物含量两个方面。

具备商业开发条件的页岩,其脆性矿物含量较高(体积分数一般高于 40%),黏土矿物含量中等(体积分数小于 40%)<sup>[15]</sup>。尽管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,同时还会降低页岩的孔隙度,使游离态页岩气的聚集空间减少,但石英、长石、碳酸盐等脆性矿物富集的页岩储层在外力作用下更易形成天然裂缝和诱导裂缝,有利于页岩气的解吸和渗流,增加游离态页岩气储存空间,有益于页岩气储集和开采<sup>[16-18]</sup>。黏土矿物含量高的页岩储层塑性强,容易吸收能量,不利于人工造缝及压裂改造<sup>[19-20]</sup>。

北美产气页岩储层中石英含量为 28%~52%,碳酸盐含量为 4%~16%,总脆性矿物含量为 46%~60%<sup>[21]</sup>。样品全岩定量分析结果(表 2)显示,南堡凹陷古近系泥页岩样品中碎屑矿物总含量较高,平均在 44.9%~60.8%,其中脆性矿物代表石英含量为 30%~40%;碳酸盐含量平均为 16.5%;黏土矿物含量一般低于 50%,主频在 20%~40%,普遍含黄铁矿。

本次页岩样品中高岭石和绿泥石在黏土矿物中含量较少,平均含量不到 5%,无蒙脱石的存在,伊蒙混层平均含量高达 56.8%,伊利石平均含量为 38.2%(表 3),因此主要讨论伊蒙混层和伊利石的影响。伊蒙混层以及伊利石均和吸附气含量呈现较好的正相关性<sup>[22-23]</sup>,伊蒙混层孔隙较为发育,孔隙性质介于蒙脱石与伊利石之间,蒙脱石向伊利石转化过程(伊蒙混层环境)中促进干酪根的热裂解,产生的大量短链羧酸和二氧化碳使酸碱环境分宜显著,有利于铝硅酸盐(长石)等的溶蚀,形成大量次生孔隙。

表 2 南堡凹陷古近系泥页岩样品全岩矿物含量分析

样品号	黏土矿物	石英	长石	碳酸盐矿物	黄铁矿
Y-1	36	35	16	8	2
Y-2	39	31	14	9	4
Y-3	39	33	8	11	1
Y-4	39	36	9	13	—
Y-5	20	43	23	13	1
Y-6	25	37	35	3	—
Y-7	30	40	18	9	1
Y-8	46	35	10	6	1
Y-9	34	35	15	14	1
G19-10	25	45	25	4	1
G23	33	31	32	4	—
L68x1	28	41	28	3	—
NP1	26	40	31	3	—
NP5-81	39	36	9	13	—
BS28	28	36	13	21	1

表 3 南堡凹陷古近系泥页岩样品黏土矿物含量分析

样品号	伊/蒙混层	伊利石	绿泥石	高岭石
Y-1	43	50	4	3
Y-2	51	47	1	1
Y-3	38	58	1	3
Y-4	49	48	2	1
Y-5	82	11	4	3
Y-6	64	27	2	7
Y-7	69	26	1	4
Y-8	67	28	2	3
Y-9	61	33	4	2
G19-10	48	49	2	1
G23	81	11	4	4
L68x1	48	50	1	1
NP1	48	47	2	3
NP5-81	70	25	4	1
BS28	38	59	1	2

以石英为主的脆性矿物含量与孔体积成正相关,黏土矿物则相反(图 6)。在成岩作用过程中,石英等脆性矿物较易形成溶蚀孔(墨水型半封闭孔),随着其含量增大,构造作用形成的微裂隙容易

延伸导致泥页岩更容易破碎,使封闭、半封闭孔成为开放孔,且石英是高成熟度矿物,抗机械压实作用较强,有利于保存部分原生孔隙。而另一方面,尽管蒙脱石向伊利石转化也能形成较多的层间孔,但极细粒的黏土矿物可能会对有机质和脆性矿物形成的孔隙进行充填,导致泥页岩物性变差。

#### 4.2.2 有机质含量

Chalmers 和 Bustin<sup>[24]</sup>对白垩纪页岩研究发现,微孔隙体积、甲烷吸附能力和有机质含量之间有着密切的关系,页岩的有机碳含量越高,则页岩气的吸

附能力越强;高 TOC 的页岩生气潜力更大,单位体积页岩含气率更高;此外,干酪根中微孔隙发育,表面具有亲油性,对气态烃的吸附能力较强。有机质类型方面,I型未成熟—低成熟干酪根还未经历裂解排烃转化而保持着原始的无孔或少孔形态;II型高成熟干酪根经过裂解排烃排出大量油气,尤其是进入“生气窗”后会发育大量的纳米孔隙,因而能明显地增加页岩的比表面积和孔隙度。本文中页岩样品有机质类型基本为II型干酪根,其总有机碳含量与微孔、中孔的孔容以及比表面具有较好的正相关(图7)。

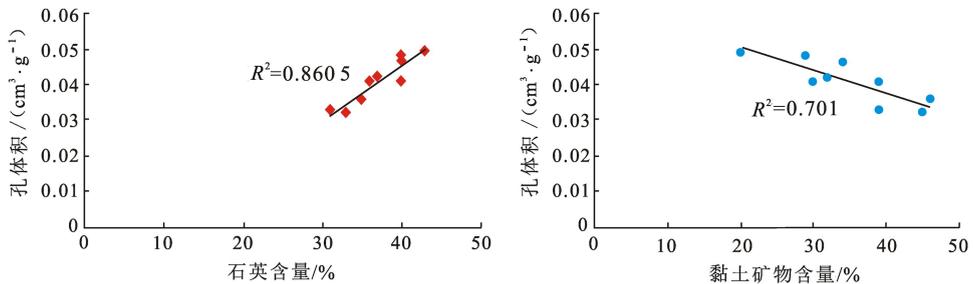


图6 南堡凹陷古近系泥页岩样品石英、黏土矿物含量与孔体积关系

Fig. 6 Relationship between mineral, quartz and pore volume of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

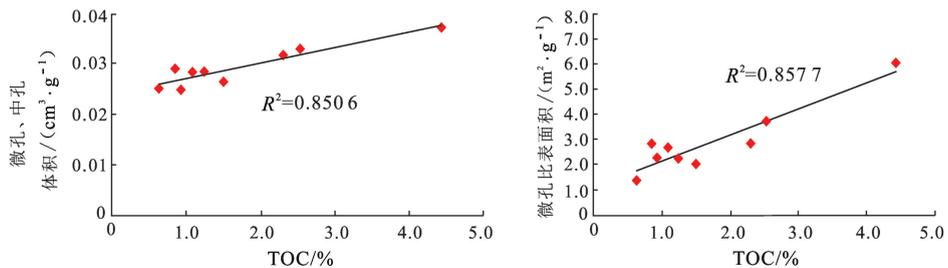


图7 南堡凹陷古近系泥页岩样品 TOC 与微孔、中孔孔体积及微孔比表面关系

Fig. 7 Relationship between TOC and pore volume, BET surface of micropores and mesopores of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

#### 4.2.3 异常高压

南堡凹陷古近系地层存在多处异常高压区,高柳地区埋深约 2 500 m 开始出现地层压力异常,2 800 m 以下压力异常更明显,3 000 ~ 4 100 m 超压系统的压力系数在 1.1 ~ 1.35,最高可达 1.5。南堡凹陷古近系地层超压发育段泥页岩物性均有所改善,因此地层超压是泥岩裂缝发育的重要影响因素。

## 5 泥页岩孔隙吸附能力表征

### 5.1 孔径分布及孔容、比表面特征

孔径分布、孔容和比表面积是分析页岩储层孔隙特征的有效手段<sup>[25]</sup>。页岩样品的孔隙结构参数见表 4,孔径分布可以根据 BJH 理论,图 8 中纵坐标  $dV/dD$  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情况。从中可以看出,吸附量最大的孔径主要集中在 2 ~ 5 nm,表明此范围内孔出现的概率最大。当孔径小于 10 nm 时,孔体积分布曲线很陡,而当孔径大于 10 nm 时,曲线趋于平缓,同时伴有“拖尾”现象,说明样品中微孔和中孔等中小孔贡献了主要的孔体积,并含有一定量的大孔。

页岩样品的比表面积和孔体积分布直方图如图 9 所示,微孔、中孔、大孔的比表面积分别占总比表面积的 36.06%、61.3%、2.64%,微孔和中孔的比表面积贡献比超过 97%。微孔、中孔、大孔的孔体积分别占总孔体积的 7.89%、64.99%、26.03%,再次证实微孔与中孔提供了绝大部分的孔隙比表面积和孔体积,是泥页岩中气体吸附、存储的主要场所。

表4 南堡凹陷古近系泥页岩样品孔隙结构参数

Table 4 Pore structure parameters of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

样品	BET 比表面/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	累积比表面/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	微孔比表面/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	中孔比表面/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
Y-1	5.09	9.31	2.55	6.34	0.04	16.54
Y-2	5.01	7.54	2.30	5.04	0.03	13.01
Y-3	13.36	15.96	6.84	8.87	0.05	7.21
Y-4	9.10	11.79	4.58	6.98	0.04	8.98
Y-5	6.39	9.93	3.22	6.16	0.05	15.41
Y-6	9.32	11.85	5.57	6.12	0.03	6.87
Y-7	6.65	12.00	4.25	7.55	0.04	12.26
Y-8	9.39	11.94	4.56	7.38	0.04	7.64
Y-9	6.20	9.52	3.00	6.04	0.05	14.97

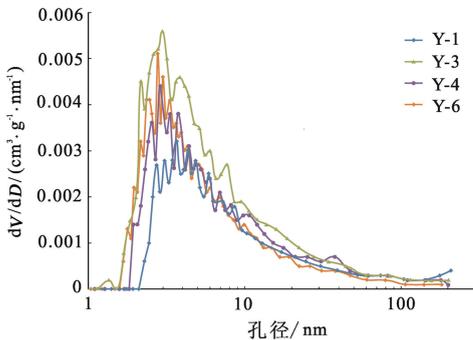


图8 南堡凹陷古近系泥页岩样品氮气吸附孔径分布曲线

Fig. 8 Pore distribution from nitrogen adsorption of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

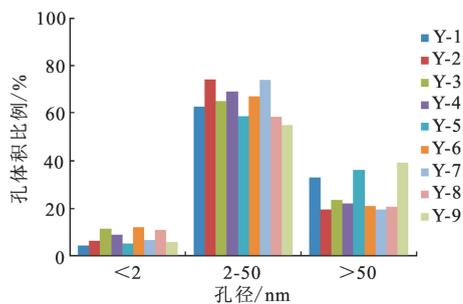
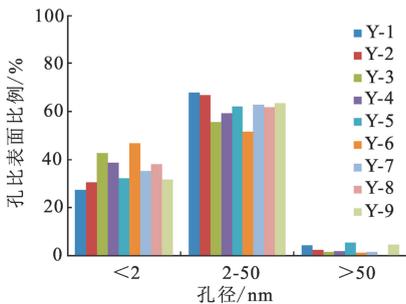


图9 南堡凹陷古近系泥页岩样品孔比表面及孔体积分布直方图

Fig. 9 Pore volume histogram of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

此泥页岩有机质含量是影响其吸附能力的主要因素之一。

黏土矿物具有较大的微孔体积与比表面积,吸附性能较强,但是本次实验中黏土矿物与甲烷吸附量并没有表现出很好的相关性(图10),可能是由于等温吸附实验中样品处于含水平衡的状态下,黏土矿物其良好的亲水性会导致孔隙喉道堵塞或者吸附表面被水优先吸附,黏土矿物对泥页岩的吸附能力影响还需要更进一步的研究。

### 5.2 泥页岩吸附性特征

本次吸附实验建立在(30±1)℃等温条件下,对任意压力下(取6 mPa)不同样品的气体含量进行对比分析,结果见表5。实验结果显示页岩的气体吸附遵循Langmuir等温吸附曲线,样品甲烷吸附能力的差异,反映出其受总有机碳含量、孔径分布、矿物成分以及含水量等一系列地质因素影响。

从图10可以看出,有机碳含量与甲烷吸附量呈正相关,与Chalmers<sup>[24]</sup>和Ross<sup>[26]</sup>的加拿大Gordondale页岩结论相同,即有机碳含量越高,页岩吸附气体的能力越强。微孔、中孔与甲烷吸附量均呈正相关,微孔与甲烷吸附量的相关性明显要好于中孔,因

表5 南堡凹陷古近系泥页岩甲烷等温吸附量测试数据

Table 5 Results of methane isothermal adsorption of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

样品号	井号	井深/m	层位	吸附气量/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
S-1	NP3-20	4860.10	Es <sub>1</sub>	1.83
S-2	NP3-27	4319.40	Ed <sub>3</sub>	2.98
S-3	NP280	3504.70	Ed <sub>3</sub>	4.35
S-4	NP5-98	4717.95	Es <sub>1</sub>	2.38
S-5	G18	3522.38	Es <sub>3</sub>	3.28
S-6	G8x1	3831.50	Es <sub>3</sub>	2.31
S-7	G80-12	3536.00	Es <sub>3</sub>	2.72

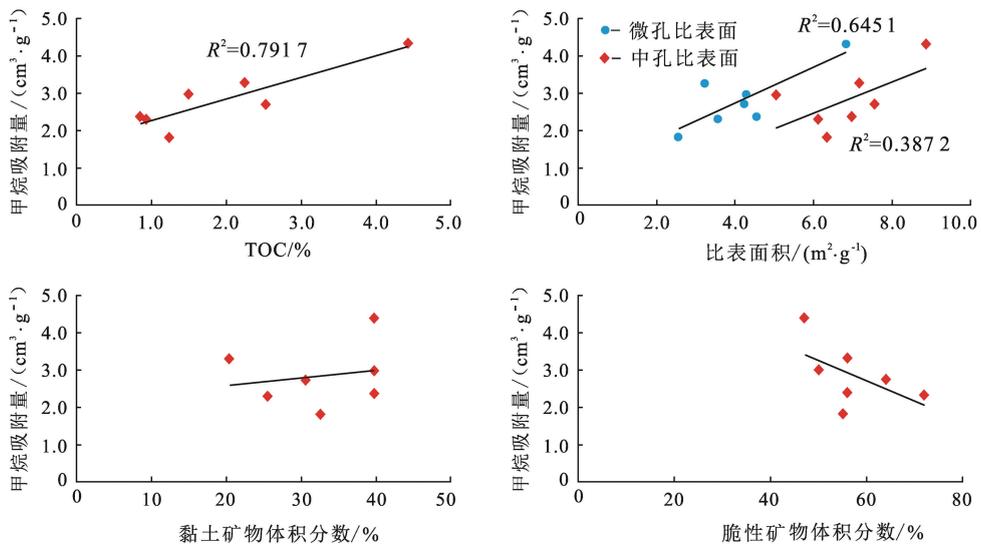


图10 南堡凹陷古近系泥页岩样品甲烷吸附量与 TOC、比表面以及矿物含量关系

Fig. 10 Relationship between methane adsorption and TOC, BET surface, mineral content of shale samples of Paleogene in Nanpu Sag

## 6 结论

(1)南堡凹陷古近系微观孔隙类型主要为有机质孔隙、粒间孔、粒内孔和微裂缝;微孔和中孔提供了绝大部分的孔隙比表面积和孔体积,是泥页岩中气体吸附和存储的主要场所;孔隙结构复杂,有细颈长体的墨水瓶孔型、四面开放的平行板型,以有利于气体吸附存储的墨水瓶型为主。

(2)有机碳含量是控制南堡凹陷古近系泥页岩中纳米级孔隙体积及其比表面积的主要内在因素;石英含量与孔体积有较好的相关性;脆性矿物对于孔隙有积极的建设作用,黏土矿物对孔隙的增大贡献比预想的小,并且黏土矿物可塑性和吸水膨胀性较强,不利于压裂人工造缝,未来勘探应谨慎对待高黏土区;超压是泥页岩在中深层保持相对较大孔隙度的主要因素。

(3)泥页岩的地质因素对其吸附气体能力的影响是复杂的。有机碳含量是影响南堡凹陷古近系泥页岩气体吸附能力的主要因素,同时也存在其他次要影响因素;孔径分布控制着泥页岩的吸附能力。

### 参考文献:

[1] 李玉喜,张金川. 我国非常规油气资源类型和潜力[J]. 国际石油经济,2011(3):61-67.  
LI Yuxi, ZHANG Jinchuan. Types of unconventional oil and gas resources in China and their development potential[J]. International Petroleum Economics, 2011(3):

61-67.

- [2] 陈更生,董大忠,王世谦,等. 页岩气藏形成机理与富集规律初探[J]. 天然气工业,2009,29(5):17-21.  
CHEN Gengsheng, DONG Dazhong, WANG Shiqian, et al. A preliminary study on accumulation mechanism and enrichment pattern of shale gas[J]. Natural Gas Industry, 2009,29(5):17-21.
- [3] 刘蕴华,周海民,熊保贤,等. 南堡凹陷的含油气系统分析[J]. 石油与天然气地质,2000,21(4):364-366.  
LIU Yunhua, ZHOU Haimin, XIONG Baoxian, et al. Analysis of petroleum system in Nanpu Sag[J]. Oil & Gas Geology,2000,21(4):364-366.
- [4] 王华,姜华,林正良,等. 南堡凹陷东营组同沉积构造活动性与沉积格局的配置关系研究[J]. 地球科学与环境学报,2011,33(1):70-77.  
WANG Hua, JIANG Hua, LIN Zhengliang, et al. Relations between synsedimentary tectonic activity and sedimentary framework of Dongying Formation in Nanpu Sag[J]. Journal of Earth Sciences and Environment,2011,33(1):70-77.
- [5] 梅玲,张枝焕,王旭东,等. 渤海湾盆地南堡凹陷原油地球化学特征及油源对比[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2008,32(6):40-46.  
MEI Ling, ZHANG Zhihuan, WANG Xudong, et al. Geochemical characteristics of crude oil and oil-source correlation in Nanpu sag, Bohai Bay Basin[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008,32(6):40-46.
- [6] CHALMERS G R L, BUSTIN R M, POWER I M. Charar-

- terization of gas shale poresystems by porosimetry, pynometry, surface arca, and field emission scanning electronmicroscopy/transmission electron microscopy image analyses: examples from the Barnett, Woodford, Hayncsville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [7] 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.
- [8] 邹才能, 李建忠, 董大忠, 等. 中国首次在页岩气储集层中发现丰富的纳米级孔隙 [J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(5): 508-509.
- ZOU Caineng, LI Jianzhong, DONG Dazhong, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(5): 508-509.
- [9] 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 Caineng, ZHU Rukai, BAI Bin, 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.
- [10] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-611.
- [11] ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SNIG K S W. Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications [M]. London: Academic Press, 1999.
- [12] WANG F P, REED R M, JOHN A, et al. Pore networks and fluid flow in gas shales [R]. SPE 124253, 2009.
- [13] GALE J F, 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.
- [14] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the vander Waals adsorption of gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [15] 司马立强, 李清, 闫建平, 等. 中国与北美地区页岩气储层岩石组构差异性分析及其意义 [J]. 石油天然气学报, 2013, 35(9): 29-58.
- SIMA Liqiang, LI Qing, YAN Jianping, et al. The diversity analysis and meaning of mudstone and shale gas reservoir rock fabric between China and north America [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(9): 29-58.
- [16] LOUCKS R G, RUPPEL S C. Mississippian Barnett shale lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the FortWorth Basin [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 579-601.
- [17] ROSS D J K, BUSTIN R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member northeastern British Columbia [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.
- [18] BOWKER K A. Recent development of the Barnett shale play, FortWorrh Basin [J]. West Texas Geological Society Bulletin, 2003, 42(6): 1-11.
- [19] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义 [J]. 石油学报, 2011, 32(5): 775-781.
- CHEN Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Characteristics and significance of mineral compositions of Lower Silurian Longmaxi Formationshale gas reservoir in the southern margin of Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(5): 775-781.
- [20] 王玉满, 董大忠, 李建忠, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩气储层特征 [J]. 石油学报, 2012, 33(4): 551-560.
- WANG Yuman, DONG Dazhong, LI Jianzhong, et al. Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the Lower Silurian, southern Sichuan [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(4): 551-560.
- [21] 邹才能. 非常规油气地质学 [M]. 北京: 地质出版社, 2014: 281-285.
- [22] 程晓玲. 黏土矿物转化与储层孔隙演化的规律性研究: 以苏北盆地台兴油田阜三段储层为例 [J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25(1): 43-45.
- CHENG Xiaoling. Laws of clay mineral transformation and reservoir porosity evolution: a case study of FU III Member of Taixing oil field in Subei Basin [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2006, 25(1): 43-45.
- [23] 吉利明, 罗鹏. 样品粒度对黏土矿物甲烷吸附容量测定的影响 [J]. 天然气地球科学, 2012, 23(3): 535-540.
- Ji Liming, LUO Peng. Effect of sample size on volumetric determination of methane adsorption in clay minerals

- [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(3): 535-540.
- [24] 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.
- [25] 耳闯, 赵靖舟, 白玉彬, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组富有机质泥页岩储层特征 [J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(5): 708-716.
- ER Chuang, ZHAO Jingzhou, BAI Yubin, et al. Reservoir characteristics of the organic rich shales of the Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2013, 34(5): 708-716.
- [26] ROSS D J K, BUSTIN R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada [J]. *Bulletin of Canada Petroleum Geology*, 2007, 55(1): 51-75.

(编辑 修荣荣)