

鄂尔多斯盆地东南部延长组长 7 段 富有机质页岩孔隙特征

杨 巍^{1,2}, 陈国俊¹, 吕成福¹, 仲佳爱^{1,2}, 徐 勇^{1,2}, 杨 爽^{1,2}, 薛莲花¹

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:为研究鄂尔多斯盆地长 7 段陆相富有机质页岩孔隙发育特征, 采用覆压孔隙度测量、脉冲衰减渗透率测量、低温氮气吸附实验等结合氩离子抛光—扫描电镜成像分析, 对页岩孔隙发育特征进行深入研究。结果表明, 页岩储层孔隙主要为纳米量级, 少量黏土矿物粒间孔可达微米级别; 孔隙类型主要有粒间孔、黄铁矿微球粒晶间孔、粒内孔、有机孔及少量微裂缝, 其中黏土矿物粒间孔最发育, 有机孔相对较少; 页岩孔径分布复杂, 含有大量的中孔(2~50nm)、大孔(>50nm)及少量的微孔(0~2nm), 中孔和大孔是孔隙体积的主要贡献者, 微孔和细中孔(2~10nm)是比表面积的主要贡献者; 样品渗透率变化幅度大, 与页岩中裂缝的发育程度及孔隙结构有关。

关键词:页岩; 孔隙特征; 低温氮气吸附; 扫描电镜; 鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE122.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1926(2015)03-0418-09

引用格式: Yang Wei, Chen Guojun, Lü Chengfu, *et al.* Micropore characteristics of the organic-rich shale in the 7th member of the Yanchang Formation in the southeast of Ordos Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(3): 418-426, 591. [杨巍, 陈国俊, 吕成福, 等. 鄂尔多斯盆地东南部延长组长 7 段富有机质页岩孔隙特征[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(3): 418-426, 591.]

0 引言

泥页岩具有低孔、低渗的特征, 其孔隙结构较为复杂, 孔径较小, 可达纳米级, 总孔隙度一般小于 10%, 远小于常规碳酸盐岩和砂岩储层中的孔隙^[1], 含气的有效孔隙度一般不及总孔隙度的一半^[2]。目前普遍采用低温氮气吸附方法来评价页岩的比表面积、孔径分布及孔隙体积, 采用氩离子抛光与扫描电镜相结合的方法在镜下直接观测纳米级别的孔隙类型、孔径大小及分布。国外对海相页岩储层已进行了大量的实验研究, 近年来, 国内对四川盆地海相页岩也展开了详细研究, 研究发现页岩中发育的孔隙类型主要有: 有机孔、粒间孔、粒内孔、黄铁矿球晶

间孔、硅酸盐骨架孔、碳酸盐溶蚀孔、黏土矿物孔及生物微孔^[3-6], 大孔和中孔通常是粒间孔及碳酸盐溶蚀孔, 微孔通常是有机孔^[7]; 四川海相页岩比表面积平均值一般在 13.8~58.8m²/g 之间, 孔隙平均值在 0.022~0.088mL/g 之间^[8-10]。微孔隙类型、孔隙大小、孔隙结构、连通性等, 对烃类的存储及运移具有重要的控制作用, 对孔隙系统的研究是深入研究页岩含气量的基础。

我国陆相沉积盆地广布, 发育有厚度较大的暗色泥页岩, 具有形成页岩气的基本地质条件和巨大潜力, 国内外尚缺乏对陆相页岩储层的深入研究^[11]。在陆相盆地中, 湖沼相和三角洲相沉积产物一般是页岩气成藏的最好条件。鄂尔多斯盆地是我国陆上第

收稿日期: 2014-06-03; 修回日期: 2014-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金“鄂尔多斯盆地三叠系陆相页岩微孔隙特征与天然气赋存方式研究”(编号: 41272144); 中国科学院 2012 年“西部之光”项目“甘肃陇东地区三叠系湖相页岩气的赋存条件研究”; 中国科学院战略性先导科技专项(B 类)一页岩气勘探开发基础理论与关键技术(编号: XDB10010300); 甘肃省科技计划(编号: 1309RTSA041)联合资助。

作者简介: 杨巍(1985-), 女, 黑龙江宾县人, 博士研究生, 主要从事石油地质学与储层沉积学研究. E-mail: yangwei052@126.com.

通讯作者: 陈国俊(1967-), 男, 甘肃武威人, 研究员, 博士, 主要从事石油地质学与储层沉积学研究. E-mail: gjchen@lzb.ac.cn.

二大沉积盆地,油气主要来自三叠系延长组长7段,烃源岩形成于湖盆发展全盛期,有机质丰度较高,介于1%~5.3%之间,热演化程度较低, R_o 值一般介于0.5%~1.2%之间,页岩厚度在30~160m之间,具有良好的页岩气成藏条件^[12-16]。2011年,我国在鄂尔多斯盆地——陕北斜坡的东南部钻探第一口陆相页岩气井——柳坪177井获得成功,随后在该地区又钻探多口页岩气井。该区位于盆地内的一级构造单元,构造较为简单,为向西倾斜的单缓平坡,其中上三叠统延长组是盆地中出露最好、保存最齐全的剖面,也是延长油区最主要的油气勘探和开发层位。本文以鄂尔多斯盆地东南部三叠系延长组长7段陆相页岩为研究对象,采用氩离子抛光、场发射扫描电镜、低温氮气吸附实验与有效孔隙度相结合,对长7段页岩的孔隙发育特征进行分析。

1 样品与分析方法

1.1 样品

本文以鄂尔多斯盆地上三叠统长7段富有机质泥页岩为目标层位,从甘泉县5口页岩气井中选取有机碳含量较高的黑色页岩岩心样品(井号分别标注为GQ-n),TOC值变化在3.08%~5.49%之间。该层位页岩埋藏较浅且形成时代较晚,5个样品的 R_o 值在0.68%~1.09%之间,处于低成熟—成熟阶段。

1.2 页岩矿物成分分析方法

样品矿物成分测试条件:Cu靶,K α 辐射,X射线管电压40kV,管电流100mA。扫描方式: $\theta/2\theta$ 扫描,扫描速度4°/min。环境温度为23.0℃,湿度为45.0%。依据标准SY/T 5163—2010《沉积岩黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》及标准GB/T15344-94滑石物理检验方法确定样品成分及含量。

1.3 有效孔隙度及渗透率

有效孔隙度和渗透率采用PoroPDP-200型覆压孔隙度渗透率测量仪,样品采用长度为3cm柱体岩心。孔隙度测量通过氦气膨胀原理,采用波义耳定律进行计算。仪器采用高精度压力传感器,压力范围为0~0.7MPa,精度为全量程的 $\pm 0.1\%$,孔隙度测量范围为0.01%~40%。渗透率测量采用非稳态法,即压力脉冲衰减法,测量范围为 $(0.000\ 01\sim 10)\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$,孔隙压力为7MPa。

1.4 低压氮气吸附实验

低温氮气吸附实验采用ASAP2020型比表面积及孔径分析仪进行分析测试。样品破碎至40~

60目,在150℃条件下进行真空脱气8h以去除样品中残留的气体,然后通入高纯氮气,在-195.8℃条件下进行等温物理吸附—脱附测定。孔径测量范围为0.35~500nm,吸附测试分为2个阶段,第一阶段相对压力范围(p/p_0)为0~0.011,每个压力点平衡时间为30s;第二阶段吸附测试相对压力(p/p_0)范围为0.011~0.998,每个压力点平衡时间为10s;脱附测试相对压力(p/p_0)范围为0.011~0.998,每个压力点平衡时间为10s。比表面积最低可测至0.0005m²/g,孔体积最小检测至0.0001cm³/g,最后得到样品的吸附、脱附等温线。样品的比表面积选用多点BET模型线性回归得到,孔径分布选用DFT模型计算得到。

1.5 场发射扫描电镜

测试观察的样品首先经过氩离子抛光,得到光滑、新鲜的岩石表面,再经过离子溅射仪进行镀金,厚约15nm,以提高成像质量。扫描电镜选用ZEISS SIGMA型场发射环境扫描电镜,该仪器为二次电子成像、背散射电子衍射成像和X-射线能谱分析三元一体化系统,其成像方式有利于观察孔隙的大小,形态及分布规律,并分析孔隙类型及成因。

2 结果与讨论

2.1 页岩矿物学特征与储层物性

样品的有效孔隙度变化在0.71%~3.65%之间,其中GQ-3、GQ-5、GQ-26这3个样品的采样深度相近,有效孔隙度相差不多,变化在1.77%左右。样品有效渗透率变化范围为 $(0.452\ 549\ 3\sim 0.000\ 087\ 1)\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 之间(表1)。

表1 样品特征

Table 1 The characteristics of shale

| 样品 | 井深 /m | TOC /% | R_o /% | 有效 孔隙度/% | 渗透率 / $(\times 10^{-3}\mu\text{m}^2)$ |
|-------|----------|-----------|-------------|-------------|--|
| GQ-8 | 1 294.4 | 3.24 | 0.85 | 0.71 | 0.003 438 2 |
| GQ-17 | 1 385.8 | 3.56 | 1.09 | 3.65 | 0.452 549 3 |
| GQ-3 | 1 465.0 | 5.03 | 0.69 | 1.89 | 0.000 245 1 |
| GQ-5 | 1 496.0 | 3.08 | 0.68 | 1.77 | 0.131 690 3 |
| GQ-26 | 1 475.8 | 5.49 | 0.93 | 1.44 | 0.000 087 1 |

所选页岩矿物成分主要以石英、长石和黏土矿物为主,部分样品含少量黄铁矿和碳酸盐矿物(表2)。统计结果显示石英含量为25%~31%,均值为29.4%;长石含量为18%~30%,均值为24.2%;黏土矿物含量为26%~41%,均值为35.4%。黏土矿物以伊/蒙混

层为主,均值为82.6%,其次为伊利石和绿泥石,伊利石含量均值仅为5.6%,绿泥石含量均值为7%,从黏

土矿物类型、含量及热成熟度上来看,页岩已经达到中成岩A期。

表2 样品矿物组成

Table 2 Mineralogical composition of shale

| 样品 | 石英/% | 长石/% | 碳酸盐/% | 黄铁矿/% | 黏土/% | I/S | It/% | Ch/% | 混层比(I/S)/% |
|-------|------|------|-------|-------|------|-----|------|------|------------|
| GQ-8 | 25 | 46 | 2 | 1 | 26 | 87 | 7 | 6 | 15 |
| GQ-17 | 31 | 30 | 5 | 3 | 31 | 88 | 4 | 8 | 15 |
| GQ-3 | 30 | 22 | 4 | 3 | 41 | 88 | 5 | 7 | 15 |
| GQ-5 | 30 | 29 | — | 2 | 39 | 87 | 6 | 7 | 15 |
| GQ-26 | 31 | 18 | 8 | 3 | 40 | 63 | 20 | 17 | 16 |

四川海相地层龙马溪组页岩中石英平均含量为26.85%,长石平均含量为17.05%,黏土矿物平均含量为46.39%,碳酸盐矿物含量平均为7.71%,黄铁矿含量较少;页岩孔隙度为总孔隙度,变化在2.60%~4.74%之间^[8]。文中陆相页岩与其相比,石英含量基本相当,长石含量高于龙马溪组页岩,黏土矿物含量稍低,碳酸盐矿物含量个别样品高于龙马溪组页岩,但平均值较低;文中长7段页岩所测孔隙度为样品有效孔隙度,有效孔隙度与总孔隙度测量值之差大小应与样品中孔隙大小、结构及连通性等有关。从文中数据来看,除GQ-8样品孔隙度较小外,其余4个样品有效孔隙度值与四川龙马溪组页岩的总孔隙度值相差不大。

2.2 孔隙类型与特征

本文通过场发射扫描电镜成像方法观察鄂尔多斯盆地长7段泥页岩的孔隙形态,发现样品中主要发育有粒间孔、粒内孔、黄铁矿晶间孔、有机孔及微裂缝。

2.2.1 孔隙发育类型

本文采用IUPAC的分类^[17-18],直径小于2nm的孔隙称为微孔,分布在2~50nm的孔隙称为中孔,大于50nm的孔隙称为大孔,将2~10nm的孔隙称为细中孔。Tian等^[8]研究发现黏土矿物间易形成长条形及新月形孔隙, Lee等^[19]研究发现蒙脱石在向伊/蒙混层或伊利石转化的过程中会产生大量的粒内孔,同时随着伊利石含量的增多,有利于发育10~50nm的中孔^[7]。图1(a)显示样品中发育的是黏土矿物粒间孔,5块页岩样品的黏土成分中以伊/蒙混层为主,除样品GQ-26外,其余样品伊/蒙混层含量均达87%以上,利于页岩中黏土矿物粒间孔的发育,这是所选页岩样品在该时期发育的主要无机孔隙,形态多呈长条形及窄缝状,尺寸达数十到几百纳米,甚至微米级别。图1(b)中粒间孔较为发

育,主要形成于黏土矿物与有机质、石英、长石等矿物颗粒间,孔隙形状无规则,孔隙尺寸与颗粒的大小、形状及所受压实强度相关,图中大孔洞区域可能是在氩离子抛光过程中造成的颗粒脱落形成。干酪根热解可以生成大量的有机酸^[20],页岩中粒内孔一般指石英、长石、碳酸盐等易溶矿物经过酸性流体的溶蚀作用而在颗粒内及颗粒表面产生的溶蚀孔隙,镜下观察到在长石和黄铁矿晶体表面广泛分布粒内孔[图1(c),图1(d)]。黄铁矿微球粒由分散的黄铁矿晶体组成,晶体间可存在一定的孔隙,在图1(d)中,黄铁矿晶体间的孔隙被有机质填充,但有机质经过排烃后又产生有机质孔隙,镜下可观察到的孔隙大小变化在数十到300nm之间。长石颗粒及黄铁矿晶体表面可观察到的孔隙在中孔范围,尺寸在十几到50nm之间,由长石、黄铁矿晶体中的 Fe^{2+} 与干酪根热解过程中产生的有机酸发生反应形成,溶蚀作用能为页岩储层提供更多的中孔孔隙。

2.2.2 有机孔

Peters^[21]研究认为 R_o 值在0.6%的时候,干酪根转化率可以达到10%;Curtis等^[22]研究认为 R_o 值在0.9%以下的有机质中基本不发育有机质孔隙, R_o 值在1%~2%之间有机孔发育较好,达到更高热成熟度的样品中有机孔发育却很微弱;Milliken等^[23]认为在 R_o 值相差不大的范围内,孔隙度演化的趋势相似。

在鄂尔多斯页岩样品中观察发现:来自5口页岩气井的页岩样品 R_o 值变化在0.68%~1.09%之间,均有有机孔发育(图2),孔隙多成簇发育,孔隙形态以圆形及椭圆形为主,少数呈不规则状,电镜下所能观测到的平均孔径从几十纳米到100nm之间不等,但远小于无机孔隙的平均孔径。样品GQ-17和样品GQ-26在5块样品中热成熟度较高, R_o 值分别为1.09%和0.93%,TOC值分别为3.56%和

5.49%,有机质中孔隙发育好[图2(b),图2(e)]。样品GQ-3中黏土矿物含量达41%,有机质孔很发育[图2(c)],该种孔隙应该是在黏土的热催化生烃作用下形成的,因为蒙脱石、伊利石等都为黏土级层状含水铝硅酸盐矿物,比表面积大,晶体内部含有结构水,可与一些与水性质相近的有机分子与黏土矿物发生反应,形成黏土-有机复合物,增大有机物与黏土矿物颗粒的接触面,对有机质生烃产生催化作

用^[24]。图2(c)和图2(d)是来自同一块经抛光的页岩样品,这块样品有机质中有的部位孔隙很发育[图2(c)],孔径在十几纳米至100nm左右;但其相邻部位有机质中孔隙的发育较微弱[图2(d)],有机孔零星分布,孔径也只有20nm左右,由此可见,热演化程度并不是影响有机质中孔隙发育的唯一因素,热催化生烃作用、有机质含量及显微组分差异对孔隙的发育也起重要作用^[22]。

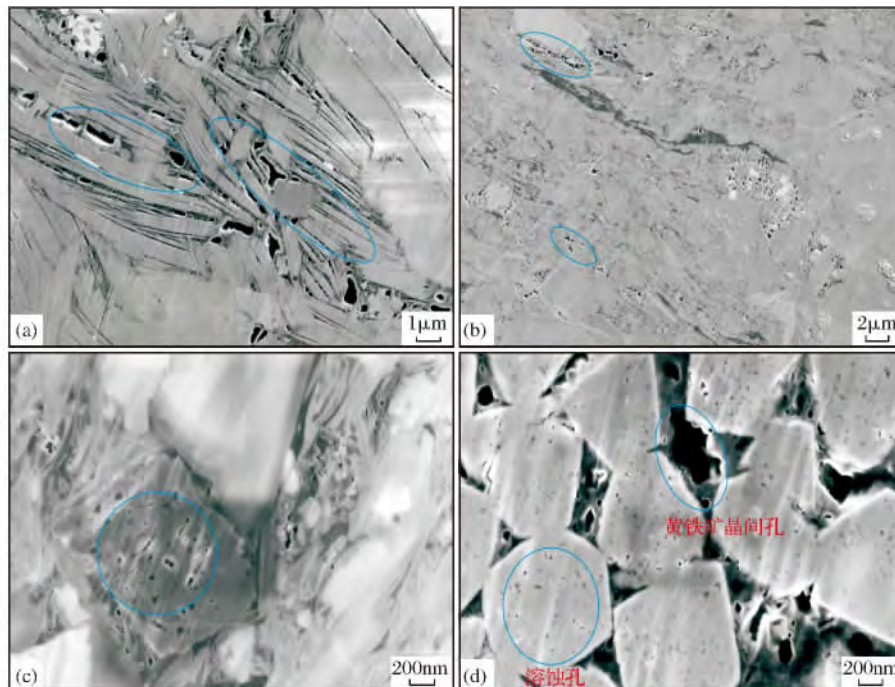


图1 长7段页岩中不同类型孔隙

Fig. 1 Different kinds of pores in shales

(a)黏土矿物层间孔,来自样品GQ-26;(b)粒间孔,来自样品GQ-17;(c)溶蚀孔,来自样品GQ-3;
(d)黄铁矿微球粒晶间孔及晶体表面的溶蚀孔,来自样品GQ-3

2.2.3 微裂缝

微裂缝是天然气产出的基本通道^[25-26],很多学者^[27-30]从页岩生气、成岩作用与构造等因素对裂缝成因进行过分析研究,发现页岩中裂缝的形成主要与构造作用、地层压力、脆性矿物含量、岩石中颗粒粒度、矿物的结晶作用及有机质生烃等因素相关。Gale等^[31]研究北美Barnett页岩发现泥页岩中开放型微裂缝的发育不仅可以为页岩气的赋存提供空间,还可以为页岩气的运移提供疏导通道,因此,微裂缝的发育利于页岩气的存储。当页岩中石英、长石和碳酸盐矿物含量高时,岩石脆性大,容易在外力作用下形成天然裂缝和诱导裂缝。

扫描电镜成像观察发现5块样品中主要出现4种裂缝:①顺层面微裂缝,呈长条状,缝宽约450nm

[图3(a)];②发育于颗粒边缘的微裂缝,顺颗粒接触边缘呈弯曲状,缝宽约在30~80nm之间[图3(b)];③有机质收缩缝,在黄铁矿晶体间充填的有机质收缩后产生微裂缝,呈长条状及弯曲状,缝长约为1~2μm,缝宽约为130nm[图3(c)];④人为裂缝,主要形成于孔隙发育区,呈长条状,缝宽约为200nm[图3(d)]。有机质收缩缝较其他3种微裂缝尺寸小,也有学者将其归为有机孔隙,人为裂缝主要在切样、样品抛光等制样过程中形成。

5块样品在镜下成像中只有样品GQ-26中没有发现微裂缝,其余样品中均有微裂缝发育,而且所发育裂缝具有一定的延伸性及开放性,可作为沟通宏孔与中孔的微通道。Chalmers等^[32]通过对不同盆地的页岩地层研究发现同一页岩储层的渗透率在不同深

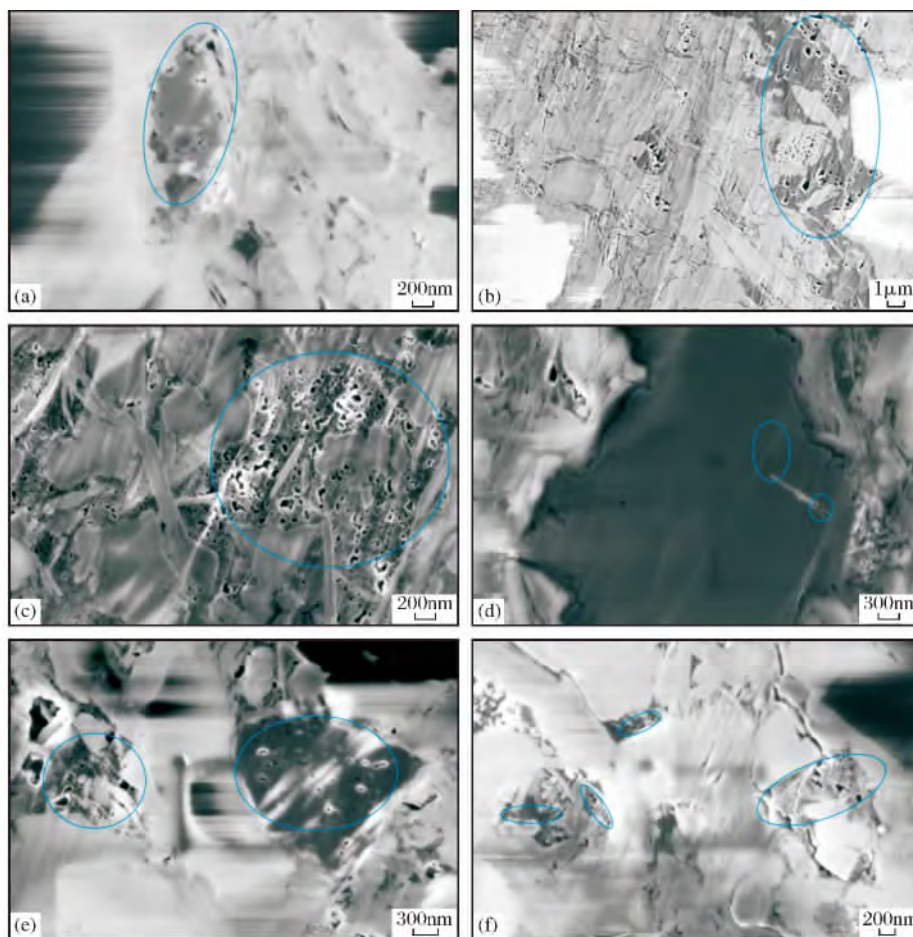


图2 长7段不同页岩中有机孔

Fig. 2 Organic pores in shales

(a)样品 GQ-8;(b)样品 GQ-17;(c)样品 GQ-3;(d)样品 GQ-3;(e)GQ-26;(f)样品 GQ-5

度或不同压力条件下,渗透率差异较大,页岩中无裂缝发育及裂缝发育程度、孔径大小、孔隙的连通性等都会影响页岩的孔隙度大小及渗透能力。样品 GQ-26 的渗透率值最低(表 1);样品 GQ-17 渗透率值最高、有效孔隙度值最大;其他 3 块样品的渗透率值与有效孔隙度值间不存在相关关系,这些现象说明该页岩储层渗透率与孔隙度间没有明显的相关性,主要受孔隙结构及裂缝发育控制。长 7 段页岩虽然有裂缝发育,但其发育程度尚具有一定的不确定性。

2.3 微孔隙结构特征

2.3.1 低温氮气吸附等温线

5 个页岩样品的低温氮气吸附-脱附等温曲线如图 4 所示,在相对压力较低($P/P_0 < 0.4$)的范围内,脱附曲线与吸附曲线几乎重合;在相对压力较高的部分($P/P_0 > 0.4$)吸附曲线与脱附曲线不重合,产生了吸附滞后现象。在相对压力 $P/P_0 < 0.01$ 的部分有一定量的吸附,说明样品中存在一定量的微孔;在相对压力 $P/P_0 > 0.8$ 的部分,吸附曲线上升速度

很快,直到接近饱和蒸汽压也未呈现出吸附饱和现象,表明样品中含有一定量的中孔和大孔。孔体积由相对压力接近 1 时的吸附量计算^[33],在 $P/P_0 \approx 1$ 时样品吸附量越大,样品孔体积越大,表明样品中发育的中孔和大孔越多,从吸附-脱附曲线中可以看出样品 GQ-17 具有最大的孔体积,而样品 GQ-5 孔体积最小。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建立的一种新分类标准^[17],将滞后环分为 4 种类型: H_1 型、 H_2 型、 H_3 型和 H_4 型。一般孔隙多呈无规则形态的样品形成 H_3 型滞后环,该滞后环相对呈狭小型,吸附曲线与脱附曲线近乎平行,在相对压力接近饱和和蒸汽压时发生毛细凝聚现象,导致吸附曲线快速上升。文中样品的滞后环均属于 H_3 型,表明长 7 段页岩储层的孔隙具有无规则特征,主要呈开放状态,并以两端开放的管状孔和平行壁的狭缝状孔为主,此种孔隙一般多为黏土矿物粒间孔。

2.3.2 孔径分布特征

从孔径分布曲线图(图5)中可以看出,孔径分



图3 长7段页岩中不同类型微裂缝发育

Fig. 3 Microfracture in shales

(a)顺层面裂缝,来自样品 GQ-3;(b)发育颗粒边缘的微裂缝,来自样品 GQ-8;(c)有机质收缩缝,来自样品 GQ-8;(d)人为裂缝,来自样品 GQ-17

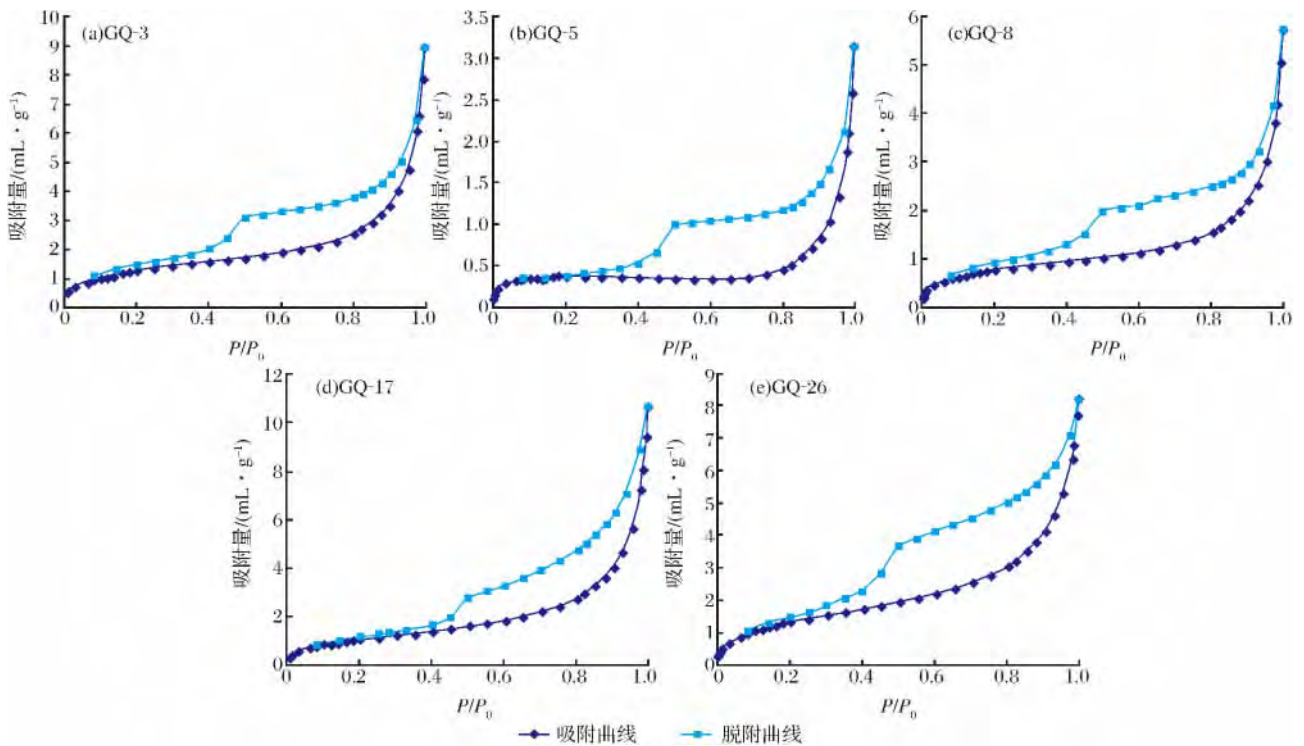


图4 页岩吸附—脱附等温曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption and desorption isotherms for the five core shale samples

布复杂,主要出现 2 个峰值段,低的峰值孔径主要集中在 1~5nm 之间,高的峰值孔径主要集中在 > 8nm 范围,说明样品中发育一定量的微孔、中孔和大孔。孔隙总体积受中孔和大孔影响较大,但中孔

和大孔孔隙的比表面积小于微孔的比表面积,尤其小于 2nm 的孔径范围,对比表面积贡献最大(图 6)。

在 0~2nm 的微孔孔径范围内,样品 GQ-26 的孔隙体积最大,样品 GQ-17 的孔隙体积最小;在 2~

10nm 的细中孔孔径范围内,样品 GQ-26 的孔隙体积最大,其次是样品 GQ-3、样品 GQ-17,样品 GQ-5 的孔隙体积最小;在 10~50nm 的中孔孔径范围内,样品 GQ-26 的孔隙体积最大,样品 GQ-5 的孔隙体积最小;在大于 50nm 的大孔孔径范围内,样品 GQ-17 的孔隙体积最大,样品 GQ-5 保持最小。

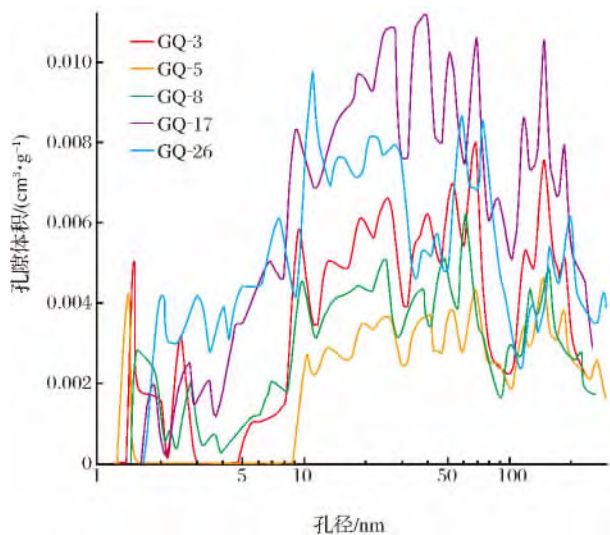


图 5 孔体积随孔径的变化率分布曲线

Fig. 5 Differential pore volume VS Pore width

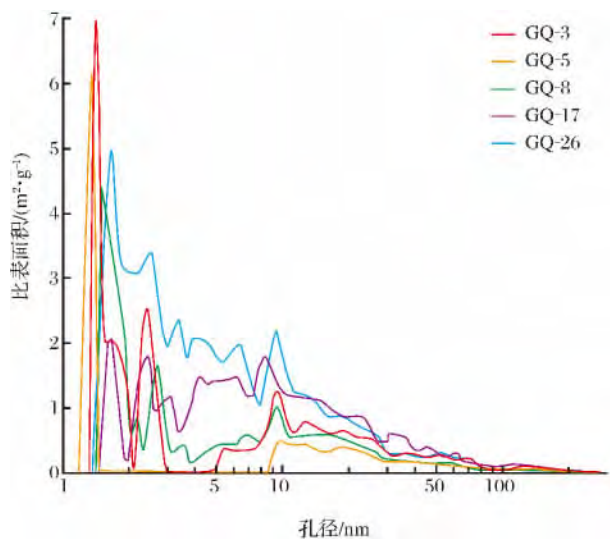


图 6 比表面积随孔径的变化率分布曲线

Fig. 6 Differential surface area VS Pore width

总体来看,样品 GQ-26 的孔隙中微孔和中孔最为发育,同时具有最大的 BET 比表面积(图 7);样品 GQ-3 总孔隙体积居中,具有较高的微孔孔隙体积, BET 比表面积也较高;样品 GQ-5 具有最小的孔隙体积,微孔发育相对微弱,具有最小的 BET 比表面积。

样品 GQ-17 发育的微孔和中孔孔隙体积不是最

高,但具有最高的总孔隙体积,说明样品中还应大量的大孔发育;样品 GQ-26 的总孔隙体积略小于样品 GQ-17,其微孔和中孔孔隙体积最大,说明该样品孔隙中的大孔不如样品 GQ-17 发育;样品 GQ-3 和 GQ-8 的微孔、中孔和大孔孔隙体积发育居中,样品 GQ-8 的总孔隙体积略高,但是有效孔隙度低于样品 GQ-3,说明样品 GQ-3 的孔隙中大孔发育略高于 GQ-8;样品 GQ-5 总孔隙体积最低,但是其有效孔隙度为 1.77%,说明样品中也有更多的大孔隙发育(图 8)。

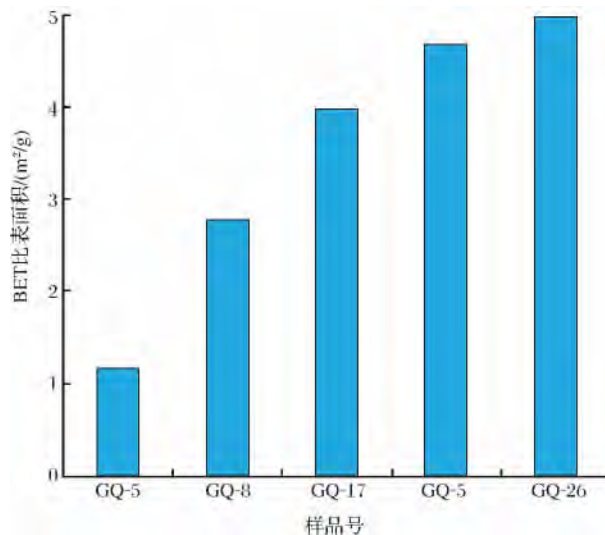


图 7 样品 BET 比表面积

Fig. 7 Nitrogen BET surface areas in shales

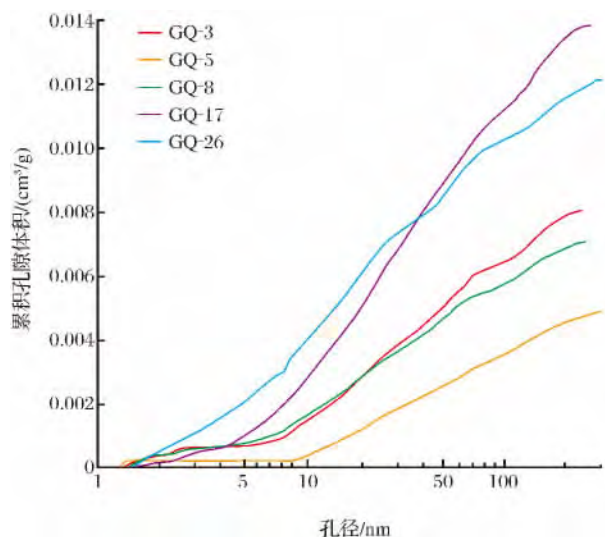


图 8 样品累积体积分布

Fig. 8 Cumulative pore volumes in shales

从低温氮气吸附实验测得的不同孔径对应的孔隙体积来看,样品 GQ-26 的微孔孔隙最为发育,其次是样品 GQ-3、GQ-8、GQ-5,样品 GQ-17 的微孔发育最为微弱;样品 GQ-17 的中孔孔隙最为发育,其

次是样品 GQ-26、GQ-8、GQ-3, 样品 GQ-5 的中孔发育最微弱。由于低温氮气吸附只能测得孔隙中的部分大孔, 每个样品中还应该有更多的大孔孔隙未检测到, 综合样品的有效孔隙度来看, 样品中的大孔孔隙发育强弱顺序应该为: 样品 GQ-17 大孔最为发育, 样品 GQ-8 大孔发育最为微弱, 其他 3 个样品发育的大孔孔隙体积介于两者之间。

样品中的微孔及中孔多与有机质发育程度有关, 由于 5 块样品具有不同的有机碳含量及不同的热成熟度, 导致不同数量的微孔、中孔发育。样品 GQ-5 具有最低的热成熟度, 且有机质生烃微弱, 有机质孔不甚发育, 导致微孔与中孔体积的累积贡献较小, 尤其是 2~10nm 的细中孔部分孔体积更是显著小于其他样品(图 8)。同时对于样品 GQ-26 具有较高的微孔和中孔累积体积, 此样品具有最高的有机碳含量, 并且该样品已处于成熟阶段, 有机孔较为发育, 从图 2(e)中有机孔的发育密度也可说明这一点。相比之下, 其他 3 块样品的有机质发育程度居中, 导致微孔和中孔含量亦居中。另外, 样品中的大孔多为无机孔, 而无机孔的大小及含量与各种成岩作用及矿物成分有关。

微孔和细中孔能为储层提供更高的比表面积, 提高储层的吸附气含量, 同时中孔和大孔为游离气提供一定的赋存空间^[7-8]。低温氮气吸附实验测试结果表明, 鄂尔多斯盆地长 7 段页岩样品中微孔发育微弱, 主要以中孔和大孔为主。页岩孔隙体积为 0.005~0.014cm³/g, 均值为 0.011cm³/g; 平均孔宽为 10.40~16.69nm, 均值为 13.64nm; BET 比表面积为 1.17~4.99m²/g, 均值为 3.53m²/g, 将这些数据与四川盆地海相页岩数据相比^[9-10]发现, 所选陆相页岩样品平均孔宽大于四川页岩样品, 孔容与比表面积小于四川页岩样品, 说明目前鄂尔多斯盆地长 7 段页岩微孔不如四川页岩样品微孔发育, 但中孔和大孔发育较好。有机质中发育的孔隙是微孔的主要贡献者, 在有机质成熟过程中, 一般在高成熟期有机质会大规模排烃, 形成较多的有机孔, 页岩的总孔隙体积也会随之大幅度增加。中孔和大孔的发育一般与无机矿物有关, 黏土矿物和脆性矿物一般是中孔和大孔的主要贡献者, 但随着埋深增加, 会出现无机孔孔隙体积降低, 而有机孔孔隙更加发育的趋势^[7, 23]。

3 结论

通过对采自鄂尔多斯盆地长 7 段 5 口页岩气井的黑色页岩进行低温氮气吸附实验和扫描电镜成像

观察, 结合有机碳含量、热成熟度、矿物成分等分析, 对其孔隙特征得出以下结论:

(1)长 7 段黑色页岩矿物成分以石英、长石和黏土矿物为主, 黏土矿物中以伊/蒙混层为主。样品中有机碳含量较高, 但由于热演化程度低导致样品中有机孔不甚发育, 黏土矿物中发育的孔隙相对较大, 是孔隙体积的主要贡献者。同时黏土矿物的热催化生烃作用利于样品有机质中孔隙的发育。

(2)在扫描电镜成像下观察发现页岩中孔隙以无机孔为主, 有机孔发育相对较少, 还有少量微裂缝发育。无机孔主要包含粒间孔、黄铁矿微球粒晶间孔、粒内孔; 微裂缝包含顺层面裂缝、发育于颗粒边缘的微裂缝、有机质收缩缝。

(3)低温氮气吸附实验结果与有效孔隙度、扫描电镜成像结合分析发现页岩中发育的孔径以中孔和大孔为主, 微孔发育较少。页岩孔隙体积为 0.005~0.014cm³/g, 平均孔宽为 10.40~16.69nm, BET 比表面积为 1.17~4.99m²/g。中孔和大孔提供了更多的孔隙体积, 利于游离气的赋存; 页岩的比表面积较小, 微孔和细中孔提供了主要的比表面积, 对吸附气的赋存贡献较大。

参考文献(References):

- [1] Nelson P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(3): 329-340.
- [2] Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng, *et al.* Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7): 15-18. [张金川, 金之钧, 袁明生, 等. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业, 2004, 24(7): 15-18.]
- [3] 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.
- [4] Juergen S. Common Themes in the Formation and Preservation of Intrinsic Porosity in shales and Mudstones-Illustrated with examples across the Phanerozoic[C]. SPE 132370, 2010: 1-10.
- [5] Slatt R M, Brien N R O. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks[J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(12): 2017-2030.
- [6] 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. [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.]
- [7] Chalmers G R L, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from

- the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [8] Tian H, Pan L, Xiao X M, *et al.* A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods[J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 48: 8-19.
- [9] Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, *et al.* Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. Acta Petroli Sinica, 2012, 33(3): 419-427. [田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419-427.]
- [10] Yang Feng, Ning Zhengfu, Hu Changpeng, *et al.* Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs[J]. Acta Petroli Sinica, 2013, 34(2): 301-311. [杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报, 2013, 34(2): 301-311.]
- [11] Luo Peng, Ji Liming. Reservoir characteristics and potential evaluation of continental shale gas[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 24(5): 1060-1068. [罗鹏, 吉利明. 陆相页岩气储层特征与潜力评价[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(5): 1060-1068.]
- [12] Xu Shilin, Bao Shujing. Preliminary analysis of shale gas resource potential and favorable areas in Ordos Basin[J]. Natural Gas Geosciences, 2009, 20(3): 460-465. [徐士林, 包书景. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组页岩气形成条件及有利发育区预测[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(3): 460-465.]
- [13] Yao Suping, Zhang Ke, Hu Wenxuan, *et al.* Sedimentary organic facies of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2009, 30(1): 74-84. [姚素平, 张科, 胡文璋, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组沉积有机相[J]. 石油与天然气地质, 2009, 30(1): 74-84.]
- [14] Gang Wenzhe, Gao Gang, Han Yonglin, *et al.* Analysis of source rock of Yanchang Formation in Hujianshan area, Ordos Basin[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Sciences, 2010, 34(6): 50-55. [刚文哲, 高岗, 韩永林, 等. 鄂尔多斯盆地胡尖山地区延长组烃源岩分析[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2010, 34(6): 50-55.]
- [15] Lei Yu, Wang Fengqin, Liu Hongjun, *et al.* Geological conditions for shale gas accumulation in Ordos Basin Mesozoic[J]. Oil and Gas Field Development, 2011, 29(6): 49-54. [雷宇, 王凤琴, 刘红军, 等. 鄂尔多斯盆地中生界页岩气成藏地质条件[J]. 油气田开发, 2011, 29(6): 49-54.]
- [16] Wang Weifeng, Liu Peng, Zheng Ling, *et al.* Natural gas reserves and production prediction of Ordos Basin[J]. Natural Gas Geosciences, 2014, 25(9): 1483-1489. [王伟锋, 刘鹏, 郑玲, 等. 鄂尔多斯盆地天然气储量和产量预测分析[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(9): 1483-1489.]
- [17] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physiorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [18] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.
- [19] Lee J O, Kang I M, Cho W J. Smectite alteration and its influence on the barrier properties of smectite clay for a repository [J]. Applied Clay Science, 2010, 47(1/2): 99-104.
- [20] Andresen B. Generation potential of carbon dioxide and organic acids from North Sea source rock yields and carbon isotope composition[C]// Organic Geochemistry. Poster Session from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry. Falch Turtigtrykk: Stavanger, Pub., 1993: 281-284.
- [21] Peters K E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis [J]. AAPG Bulletin, 1986, 70(3): 318-329.
- [22] Curtis M E, Cardott B J, Songdergeld C H, *et al.* Development of organic porosity in the Woodford shale with increasing thermal maturity[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103(1): 26-31.
- [23] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, *et al.* Organic matter-hosted poresystem, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(2): 177-200.
- [24] Wang Xingxin, Cai Jingong, Bao Yujing. Catalysis of clay mineral to organic matter in hydrocarbon genesis[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2006, 11(3): 27-38. [王行信, 蔡进功, 包于进. 粘土矿物对有机质生烃的催化作用[J]. 海相油气地质, 2006, 11(3): 27-38.]
- [25] Matt M. Barnett Shale Gas-in-Place Volume including Sorbed and Free Gas Volume[C]. Fort Worth, Texas: AAPG Southwest Section Meeting, 2003.
- [26] Bowker K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 523-533.
- [27] 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.
- [28] Hege M N B, Christian H, Gunn M G T. Origin of overpressures in shales; Constraints from basin modeling[J]. AAPG Bulletin, 2004, 88(2): 193-211.
- [29] Lash G G, Terry E. An analysis of horizontal micro cracking during catagenesis; Example from the Catskill delta complex [J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(11): 1433-1449.
- [30] Curtis J. B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [31] 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.
- [32] Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. Geological controls on matrix permeability of Devonian gas shales in the Horn River and Liard Basins, northeastern British Columbia, Canada[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103(1): 120-131.
- [33] Yang Feng, Ning Zhengfu, Wang Qing, *et al.* Fractal characteristics of nanopore in shales[J]. Natural Gas Geosciences, 2014, 25(4): 618-623. [杨峰, 宁正福, 王庆, 等. 页岩纳米孔隙分型特征[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(4): 618-623.]

(下转第 591 页)

high efficiency development of shale gas. In this paper, based on volumetric methane adsorption isotherm experiments, using selected shale samples, a series of adsorption isotherms under different temperature, pressure, particle size, moisture were obtained on different samples. The characteristics of the adsorption isotherms were analyzed and the adsorption rules were compared to the Langmuir equation. And the phenomenon and mechanism about bending of methane adsorption isotherm for shale were analyzed particularly. The findings indicate that, for low TOC shale, there were differences between the obtained adsorption isotherms and standard type I IUPAC adsorption isotherms, and the adsorption was not in accordance with the Langmuir equation absolutely. At different temperature and particle size of shale sample, differences between the isotherms and standard type I adsorption isotherms were absolute. The sample moisture has an enormous effect on adsorption capacity of shale to methane. The bending of adsorption isotherms for shale to methane may occur while pressure was at critical pressure of methane or so. The reasons for this may be experimental error, heterogeneity of shale, matrix swelling and the absence of adsorption phase.

Key words: Shale gas; Adsorption; Adsorption isotherm; Langmuir equation; Critical pressure; TOC

(上接第 591 页)

Micropore Characteristics of the Organic-rich Shale in the 7th Member of the Yanchang Formation in the Southeast of Ordos Basin

YANG Wei^{1,2}, CHEN Guo-jun¹, LÜ Cheng-fu¹, ZHONG Jia-ai^{1,2}, XU Yong^{1,2},
YANG Shuang^{1,2}, XUE Lian-hua¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Micro-porosity structure and morphology of organic-rich shale in the 7th Member of the Yanchang Formation in Ordos Basin was investigated using low pressure N₂ adsorption analysis, field emission scanning electron microscope observations, and combined with effective porosity and Pulse-Decay permeability. The results show that the pores in the black shale are generally in nano-scale except some interparticle pores in micrometer-scale developed between clay minerals. Pores can be classified into interparticle pores, intergranular pores in pyrite framboids, dissolved intragranular pores, organic pores, and micro-fractures. The interparticle pores in clay minerals are the best in pores, and the organic pores are relative less. The pore size are complex with abundant mesopores (2-50nm), macropores (>50nm) and a small number of micropores (0-2nm). Samples with the highest pore volumes contain a plenty of macropores and macropores, and samples with the highest special surface area have high quality micropores and finer macropores (2-10nm). The permeability in samples has no relative with other parameter for it is related to the degree of fracture development, pore structure, etc.

Key words: Shale; Porosity feature; Nitrogen adsorption; FE-SEM; Ordos Basin