

黔北地区下寒武统页岩孔隙结构特征及其含气性能

夏 嘉^{1,2}, 王思波¹, 曹涛涛³, 杨金朝^{1,2}, 宋之光¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214162)

摘要:通过对黔北地区下寒武统牛蹄塘组和杷榔组页岩岩心样品的有机碳含量、矿物组成、孔隙结构及甲烷等温吸附容量等分析,探讨了页岩孔隙结构的发育特征、影响因素以及有机质对页岩甲烷吸附容量的影响。研究表明,下寒武统页岩具有低孔低渗的特征,页岩比表面积介于 5.64~28.29cm²/g 之间,NLDFT 微孔及中孔体积分别为 0.02~0.54cm³/100g 及 0.53~3.38cm³/100g。孔隙度、BET 比表面积以及微孔体积与 TOC 含量均呈正相关,显示了页岩有机质对孔隙的控制作用;而过高的 TOC 含量对页岩有机质孔隙可能有一定的抑制作用。此外,黏土矿物对孔隙也有一定贡献。下寒武统页岩吸附量为 0.30~3.71cm³/g(12MPa),Langmuir 最大吸附量介于 0.41~4.22cm³/g 之间,吸附量与有机碳含量之间大体呈正相关,但高有机碳含量的页岩样品由于具有低的微孔体积及比表面积而表现出相对低的甲烷吸附量。

关键词:孔隙度;比表面积;微孔体积;TOC;甲烷吸附能力;黔北下寒武统页岩

中图分类号:TE132.3

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2015)09-1744-11

引用格式:Xia Jia, Wang Sibao, Cao Taotao, *et al.* The characteristics of pore structure and its gas storage capability of the Lower Cambrian shales from northern Guizhou Province[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(9): 1744-1754. [夏嘉, 王思波, 曹涛涛, 等. 黔北地区下寒武统页岩孔隙结构特征及其含气性能[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(9): 1744-1754.]

0 引言

页岩气是指赋存于富有机质页岩及粉砂岩或碳酸盐夹层中的非常规天然气,是有机质经过生物作用或热作用而形成的自生自储式连续性气藏^[1-2]。页岩气主要以 3 种方式赋存于页岩储层中,包括:①孔隙或裂缝中的游离气;②有机质或无机矿物中的吸附气;③沥青或水中的溶解气^[3-5]。其中,游离气和吸附气是主要的存在形式,吸附气含量一般变化在 20%~80% 之间^[1,6]。页岩气藏的储层特征、成因机理、产气机制以及分布特征等明显不同于常规气藏。由于页岩气储层的非均质性和区域差异,必

须针对具体的页岩气储层进行详细的地质及地球化学研究,开展孔隙度、成熟度、有机质特征、矿物组成以及含气性等多学科的综合分析是确定页岩气潜力的关键所在^[4,7-8]。

寒武纪时期,整个中国南方地区为一巨大的、海底地形极为平缓的局限性海域,控制了南方寒武系的沉积类型与沉积格局。黔北地区位于中国南方上扬子地块东南缘(图 1),在早寒武世梅树村期和筇竹寺期由于全球海平面上升及大洋缺氧事件的影响^[9],沉积了大范围的黑色岩系,黑色炭质页岩厚度一般在 100m 左右。黔北地区广泛发育的下寒武统富有机质页岩被认为是极富潜力的气页岩储层,但

收稿日期:2015-03-24;修回日期:2015-06-02.

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(编号:2012CB214704);国家自然科学基金项目(编号:41273058);中国科学院战略性先导科技专项 B 类(编号:XDB10010200)联合资助.

作者简介:夏嘉(1989-),男,江西九江人,博士研究生,主要从事页岩气储集物性及含气性研究. E-mail: xiajia@gig.ac.cn.

通讯作者:宋之光(1962-),男,陕西铜川人,研究员,博士生导师,主要从事石油地球化学和有机地球化学研究. E-mail: zsong@gig.ac.cn.

由于古环境的变化使得页岩地球化学及矿物学特征在横向和纵向上均有明显的变化。同时,中国南方经历了多期构造运动的叠加和改造,给页岩气的勘探开发带来了更大的困难。

以往针对黔北地区下寒武统,特别是牛蹄塘组的研究主要集中在地层、古生物、岩性及有机质特征等方面^[10-14]。近年来,虽然下寒武统页岩气储集条件及资源潜力等有了初步研究^[15-18],但对于页岩的孔隙系统及其吸附特征方面的研究还相对较少,且多数为露头样品的分析^[19-20]。由于风化作用可能导致页岩露头样品孔隙结构及矿物组成等特征的明显改变^[16-17,19-20],因而会导致对页岩吸附性和潜力评价的偏差。本文通过对黔北地区下寒武统页岩连续钻井岩心样品的地球化学分析,结合矿物学、孔隙结构以及吸附性能的研究,以期对该地区下寒武统页岩的潜力及其主要影响因素进行客观评价。

1 样品与分析

样品采自黔北铜仁地区的一口固体矿探井,岩心长 108.2m,包括下寒武统牛蹄塘组及上覆的杷榔组(图 1)。样品在实验室粉碎至 100 目(压汞分析为 1~20 目),110℃真空干燥 24h 后,分别进行有机碳含量(TOC)、岩石热解(Rock-Eval)、矿物组分(XRD)、高压压汞、氮气吸附以及高压甲烷吸附分析。

总有机碳含量分析在 LECO C230 碳硫分析仪上完成,将 100mg 样品经过盐酸处理去除碳酸盐后,放入 C230 碳硫分析仪中,根据产生的 CO₂ 峰面积来计算所测样品的总有机碳含量。岩石热解分析在 Rock-Eval 6 Standard 型热解仪上进行,获取 T_{max} 、 S_1 、 S_2 及 S_3 等全岩热解参数。矿物组成分析所用仪器为德国 Bruker D8 Advance 型 X-射线衍射仪。

页岩的氮气吸附实验采用美国 Quantachrome 公司生产的 ASI QMO02-2 型全自动比表面与孔径分析仪(微孔)进行,孔径测量范围为 0.35~500nm。页岩样品首先粉碎至 100 目,取 0.5~1g 样品在 110℃下真空干燥 24h 用来脱去页岩中的水分和挥发性气体,以高纯氮气为吸附质,在 -195.8℃ 温度下及不同相对压力下获取吸附等温线。利用非定域密度函数理论(NLDFT)与 BET 法来获取孔径分布和比表面积。

压汞分析是在 Micromeritics 9510 型孔隙仪上完成,测试压力从 0.01MPa 持续增加到 413MPa (1.5~60 000psi),相对应的孔径测量范围在 120 μ m~3.0nm。取 5g 粉碎至 1~20 目的页岩样

品,在 110℃真空干燥箱中干燥 24h 后,放入仪器进行分析。由 Katz-Thompson 理论^[21]和 Washburn 公式^[22]计算渗透率及孔径分布。

页岩甲烷吸附量测定使用仪器为美国 Hy-Energy 公司生产的 PCTProE&E 型高压吸附解吸仪。页岩粉末样品(100 目)在 110℃条件下真空干燥 24h,然后以高纯甲烷(99.995%)为吸附气进行 60℃条件下的等温吸附实验,样品池温度误差为 ± 0.2 ℃,仪器内部温度及室温分别控制在 28.8℃和 26℃,平衡压力增幅 $\Delta P = 1.5$ MPa^[20],采用 Langmuir 单层吸附理论对实验数据进行拟合^[23]。

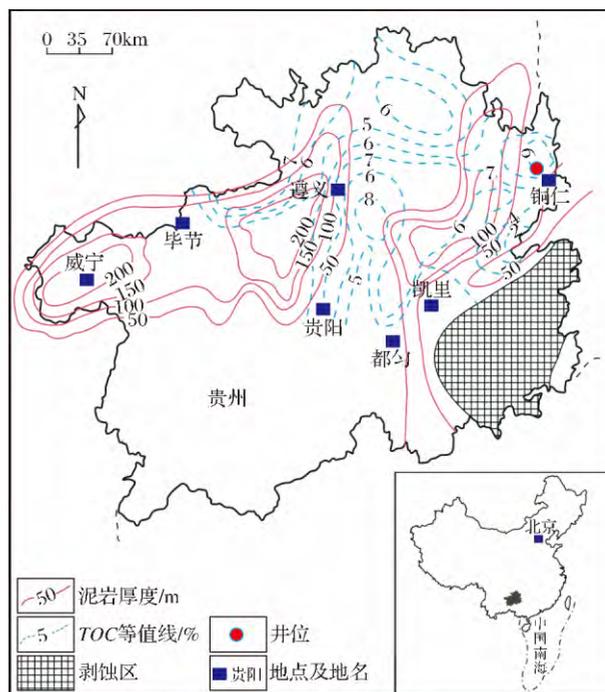


图 1 黔北下寒武统页岩厚度及 TOC 等值线
(据王丽波等^[14],修改)

Fig. 1 Contour map and TOC distribution of the Lower Cambrian shales in the northern Guizhou Province
(modified from Wang *et al.*^[14], 2013)

2 结果

2.1 有机地球化学特征

如表 1 所示,下寒武统页岩总有机碳含量(TOC)分布在 0.07%~7.34%之间,平均为 2.13%。其中,富有机质页岩(TOC>2%)厚度大约为 50m,主要位于剖面的中上部。下寒武统页岩处于高过成熟阶段, R_o 值为 2.0%~3.5%^[24], T_{max} 值介于 474~599℃之间,大部分样品都在 540℃以上。由于过高的成熟度,热解色谱明显缺乏 S_2 峰,因此出现了异常的 T_{max} 值以及极低的 S_2 值(平均为 0.03mg/g)。

氢指数和氧指数平均值分别为 $3\text{mg}_{\text{HC}}/\text{g}_{\text{TOC}}$ 和 $25\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{TOC}}$ 。根据前人的研究,下寒武统页岩干酪根组分以无定型体、藻类和腐泥体占优势($>80\%$),干酪根碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -33.4% ~ -29.2% ,有机质类型属于 I 型和 II₁ 型^[15,25-26]。

2.2 矿物组成特征

下寒武统页岩主要由石英、长石、黏土矿物、碳酸盐矿物以及黄铁矿组成(表 1)。黏土矿物主要为伊利石,平均含量为 27% ;上部把榔组含一定量的绿泥石,基本不含蒙脱石。碳酸盐矿物由方解石和白云石组成,平均含量分别为 15% 和 10% 。与下部

牛蹄塘组相比,把榔组更富含钙质矿物且包含若干个碳酸盐层(碳酸盐矿物 $>50\%$),可能主要为碳酸盐胶结。牛蹄塘组富含石英而几乎不含方解石,且大部分样品石英含量超过 60% 。矿物组分的差异造成了把榔组和牛蹄塘组不同的脆性指数[脆性指数($\%$)=石英/(石英+黏土矿物+方解石)]^[27],其平均值分别为 36% 和 69% 。矿物组成三角图解可以更明了地反映矿物分布特征(图 2),页岩石英+长石一般大于 40% ,碳酸盐矿物含量一般低于 30% ,而黏土矿物含量一般分布在 20% ~ 60% 之间,其矿物组成与北美 Barnett 页岩相似^[27-28]。

表 1 页岩样品的地球化学特征及矿物组成

Table 1 Total organic carbon(TOC), Rock-Eval pyrolysis results and mineral composition for shale samples

样品号	地层	深度 /m	TOC /%	T _{max} /°C	I _H /($\text{mg}_{\text{HC}}/\text{g}_{\text{TOC}}$)	I _O /($\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{TOC}}$)	S ₁ /(mg/g)	S ₂ /(mg/g)	S ₃ /(mg/g)	石英 /%	长石 /%	伊利石 /%	绿泥石 /%	方解石 /%	白云石 /%	黄铁矿 /%
9		291.6	1.6	532	1.1	58.0	0.017	0.017	0.928	21.8	1.8	17.4	0	52	5.3	1.7
16		298.5	4.39	599	0.7	11.9	0.032	0.032	0.523	42	7.2	33.7	0	14.1	0	2.9
17		299.4	3.99	599	0.7	12.5	0.022	0.028	0.499	45.1	9.7	35.3	0	7.4	0	2.5
18		300.6	4.45	474	0.7	7.3	0.019	0.029	0.324	25.1	10.8	40.2	0	3.8	0	3.1
20		305.6	2.28	599	1.2	25.1	0.016	0.027	0.572	23.1	5.8	37.7	3.6	28.9	0	1
22	把	310.4	0.29	599	8.0	75.8	0.015	0.023	0.219	23.1	13	39.4	17.8	3.9	0	2.9
23	榔	312.6	3.75	599	0.7	14.4	0.023	0.025	0.540	17.8	8.9	30.6	16.5	24.7	0	1.4
28		322.1	3.3	577	0.8	21.8	0.028	0.028	0.719	30.4	11	25	10.3	1.7	16.5	5.1
30	组	326.5	2.47	599	0.9	23.9	0.018	0.022	0.59	22.9	13	25.1	13.7	22.8	0	2.5
31		328.4	5.04	584	0.5	8.0	—	0.027	0.404	25.2	12.6	33.7	13.7	7.1	4.5	3.1
32		330.0	6.52	599	0.4	6.3	0.025	0.027	0.411	31.2	14.2	24.9	9.4	8.4	4.5	7.3
33		331.5	4.16	576	0.7	7.6	0.017	0.029	0.317	32.3	17	21.6	13.8	0	9.6	5.7
34		333.5	3.63	550	0.8	9.0	0.022	0.03	0.325	40.9	14.6	19.2	12.2	0	5.5	7.5
37		337.6	3.41	540	0.8	6.7	0.016	0.026	0.227	41.6	12.3	38.9	0	0	4.5	2.6
38		353.5	4.16	599	1.3	6.7	0.033	0.058	0.308	84.1	14.3	0	0	0	0	0
39		354.5	6.63	599	0.5	11.4	0.020	0.032	0.759	—	—	—	—	—	—	—
41		356.6	3.83	599	2.2	14.4	0.054	0.084	0.551	50.5	0	33.2	0	5.3	7.9	3.1
42		357.6	7.34	599	0.9	8.0	0.06	0.064	0.584	54	8.2	25.5	0	0	12.2	0
43	牛	358.6	1.79	599	1.2	30.4	0.018	0.021	0.544	69.1	5.3	0	0	2.6	23.1	0
45		360.7	4.3	599	1.0	11.2	0.038	0.041	0.482	66.4	8.4	14.4	0	0	10.7	0
46	蹄	361.6	5.75	599	1.1	10.3	0.039	0.063	0.595	67	0	0	0	0	33	0
47		362.4	2.11	599	1.4	22.3	0.022	0.030	0.470	60.6	0	23.2	0	0	16.1	0
51	塘	366.5	1.05	543	3.5	14.5	0.025	0.037	0.152	67.6	4.9	19.1	0	0	8.4	0
58		373.5	1.26	599	1.6	15.6	0.024	0.02	0.196	69	6.3	20.6	0	0	4.1	0
59	组	374.4	0.64	573	4.9	15.5	0.026	0.031	0.099	60.3	9.6	24.4	0	0	3.7	1.9
67		381.4	2.21	599	0.9	0.5	0.017	0.019	0.012	87.6	12.4	0	0	0	0	0
72		387.4	0.94	539	1.9	5.2	0.017	0.018	0.049	67.8	6.7	23.4	0	0	0	2.2
76		391.5	2.83	—	1.0	3.2	0.029	0.027	0.091	71.6	0	21.7	0	0	2.4	4.3
81		397.8	1.5	560	3.0	7.5	0.022	0.045	0.113	50.4	7.9	33.9	0	0	3.8	4.1

2.3 孔隙特征

本文采用 IUPAC 孔隙分类方法,即微孔($<2\text{nm}$)、中孔($2\sim 50\text{nm}$)和大孔($>50\text{nm}$)^[29]。图 3 为页岩样品在液氮温度(-195.8°C)下的氮气吸附—

脱附曲线,可以看出曲线形态并不完全符合 IUPAC 对吸附等温线分类,而表现为 I 型和 IV 型混合型吸附等温线的特征^[29],这是因为页岩具有复杂的多孔微结构,同时含有微孔及中—大孔隙,因而在不同压

力阶段表现出不同的吸附行为^[30]。在相对压力较低时($P/P_0 < 0.01$), 吸附曲线表现出一定的吸附量, 说明发生了微孔充填(I型)。而在 $P/P_0 > 0.45$ 时, 发生多层吸附并伴随着毛细凝聚现象(IV型), 则指示存在一定数量的中—大孔隙。页岩样品的吸附曲线和脱附曲线不重合而形成迟滞回线, 可观察到 H3 型迟滞环, 反映出页岩中的基本孔隙类型为板片状颗粒间的狭缝型孔隙^[29]。

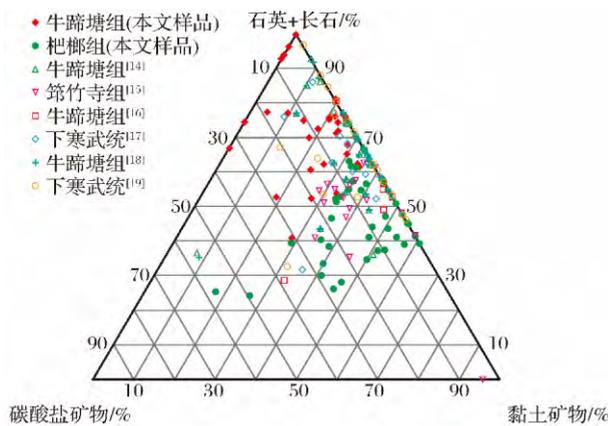


图2 下寒武统页岩矿物组成三角图

Fig. 2 Ternary diagram of the compositions of the Lower Cambrian shale

根据吸附曲线采用 NLDFT 模型计算页岩微孔和中孔体积, 分别为 $0.02 \sim 0.54 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 及 $0.53 \sim 3.38 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 拟合误差介于 $0.48\% \sim 5.32\%$ 之间(表 2)。页岩的比表面积介于 $5.64 \sim 28.29 \text{ cm}^2/\text{g}$ 之间, 平均值为 $17.10 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。比表面积大的样品在低压($P/P_0 < 0.01$) 时拥有更多的吸附量(图 3), 表明微孔对比表面积有重要的贡献。

压汞孔隙度针对的主要是大于 3 nm 的页岩孔隙, 下寒武统页岩孔隙度比较低, 介于 $0.52\% \sim 2.36\%$ 之间(表 2)。剖面上部杷榔组孔隙度比下部牛蹄塘组稍高, 平均值分别为 1.67% 和 1.18% ; 渗透率也呈现出一定的差异性, 在 $(0.002 \sim 11.731) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 之间变化, 表明页岩低孔低渗的特征。易同生等^[31] 指出贵州下寒武统页岩孔隙度与渗透率存在一定负相关性, 牛蹄塘组渗透率整体比杷榔组要高(表 2), 可能是因为牛蹄塘组具有更高的石英和长石含量^[32], 也可能与杷榔组碳酸盐胶结有关。

2.4 甲烷吸附等温线

恒定温度(60°C) 条件下、 $0 \sim 12 \text{ MPa}$ 压力范围内页岩样品的甲烷等温吸附曲线列于图 4, 可以看出, 不同样品之间甲烷吸附量存在较大差别, 但其曲线形态较为相似, 均符合 Langmuir 模型。页岩样

品吸附量随着压力的增加而增加, 部分样品在 8 MPa 后逐渐达到吸附饱和。样品在压力为 12 MPa 时的甲烷吸附量介于 $0.30 \sim 3.71 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间(表 2, 图 5)。不同样品之间吸附容量的差别, 体现了页岩内部发育的孔隙类型、富集程度及孔径分布等多种因素对吸附容量的影响。页岩甲烷吸附量整体上随着 TOC 值的升高而增加, 但也存在与 TOC 值相近, 吸附量差别很大的情况。如编号 17 和编号 41 的 2 块样品的 TOC 含量相近, 分别为 3.99% 和 3.83% , 但其吸附量却分别为 $2.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $3.71 \text{ cm}^3/\text{g}$, 相差近一倍。另外, 22 号样品 TOC 含量仅为 0.29% , 但它在 12 MPa 时的吸附量为 $1.14 \text{ cm}^3/\text{g}$, 考虑到其黏土含量高达 57.2% , 这一相对高的吸附容量可能是来自黏土矿物的贡献。说明在这些样品中, 有机质对甲烷吸附起着重要的作用, 同时矿物组成、孔隙度等其他因素也会影响吸附量。采用 Langmuir 模型对吸附曲线进行拟合($R^2 > 0.93$), Langmuir 拟合参数列于表 2, Langmuir 吸附量(n_L) 为 $0.41 \sim 4.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, Langmuir 压力(P_L) 在 $1.50 \sim 9.52 \text{ MPa}$ 之间, 且大多数样品 P_L 值小于 5 MPa 。

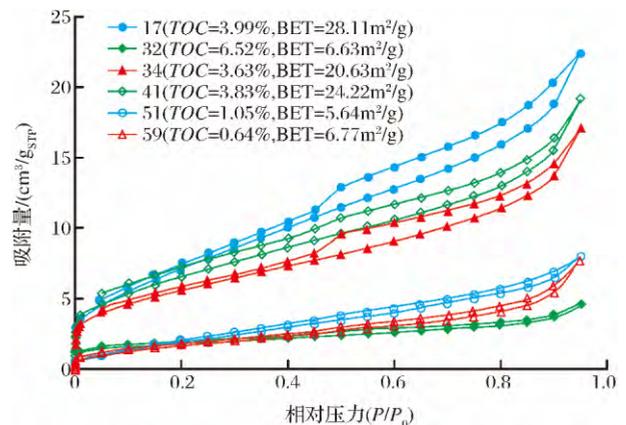


图3 页岩样品低温氮气吸附—解吸等温线

Fig. 3 Adsorption and desorption isotherms of N_2 at -195.8°C for selected shale samples

3 讨论

3.1 有机质和矿物组分对孔隙的影响

页岩孔隙主要存在于有机质和矿物基质中, 有机质孔隙可以由页岩有机质在成熟作用过程中发生—排烃而形成^[28,33-35], 而基质孔隙是保存在页岩矿物中的原生及次生孔隙。不同页岩孔隙发育的控制因素存在很大不同。加拿大 British Columbia 东北部早白垩世页岩纳米孔隙随着 TOC 含量的增加而增加^[36], 而 Montney 页岩则显示了基质孔隙对页岩孔隙的重要贡献^[37]。

图 6(a)—图 6(d)显示了页岩 TOC 含量与孔隙度、比表面积以及孔体积之间的关系。从图中可以看出,页岩孔隙度、比表面积和微孔体积整体与 TOC 含量呈正相关,这些孔隙参数随着 TOC 含量的增加而增加,这是因为:①页岩中有机质孔隙比矿物基质孔隙更发育;②不同 TOC 含量页岩的岩石组构存在差别^[38]。但当 TOC 值大于 5.75% 时,孔隙度、比表面积和微孔体积反而出现下降趋势,这可能是因为富有机质页岩更易于压实^[39],不利于有机质孔隙的保存。说明高过成熟阶段富有机质页岩中有机质孔隙发育受到限制或不易保存。此外,TOC

含量与中孔体积缺乏相关性[图 6(d)],表明有机质对中孔的贡献有限,或因其他因素(基质孔隙)掩盖了有机质的贡献。这些现象可以从扫描电镜照片中得到证实(图 7),从 38 号和 45 号样品(TOC 值分别为 4.16% 和 4.30%)的扫描电镜照片中可以看出,有机质中发育有大量的纳米孔隙,形态以圆形、椭圆形为主;而对于 32 号和 42 号样品(TOC 值分别为 6.52% 和 7.34%),有机质中孔隙不发育或发育较差,但在有机质颗粒边缘存在细长或不规则形状的收缩孔。

页岩孔隙度、比表面积与脆性矿物(石英+长

表 2 页岩样品的孔隙及甲烷吸附数据

Table 2 Porosity and methane sorption data for shale samples

样品号	地层	深度 /m	氮气吸附实验				高压压汞实验		甲烷吸附实验(60℃,干燥)			
			比表面积 /(m^2/g)	微孔体积 /($\text{cm}^3/100\text{g}$)	中孔体积 /($\text{cm}^3/100\text{g}$)	拟合误差 /%	孔隙度 /%	渗透率 /($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	$n_{\text{ex}}^{12\text{MPa}}$ /(mL/g)	n_L /(mL/g)	P_L /MPa	相关系数
9		291.6	19.50	0.15	2.50	2.37	1.31	0.002	1.16	1.62	6.12	0.980 0
16		298.5	28.29	0.28	3.11	1.12	1.77	0.049	1.83	2.290	3.12	0.995 2
17		299.4	28.11	0.33	3.38	1.21	2.05	0.161	2.06	2.49	2.66	0.998 0
18		300.6	25.72	0.28	2.86	1.18	1.49	4.989	1.87	2.26	2.45	0.999 1
20		305.6	17.60	0.26	2.15	1.64	1.36	6.015	1.62	2.31	6.21	0.931 4
22	杷	310.4	16.25	0.04	2.58	4.08	1.69	0.288	1.14	1.88	7.31	0.993 5
23		312.6	19.73	0.17	2.56	1.59	1.26	0.056	1.98	2.32	2.00	0.999 1
28	榔	322.1	20.84	0.24	2.90	1.02	1.89	5.383	1.33	1.73	3.90	0.996 7
30		326.5	13.91	0.08	1.98	1.21	1.55	0.834	1.68	2.47	5.78	0.972 9
31		328.4	26.74	0.54	2.65	1.06	1.90	0.157	2.55	3.02	2.40	0.995 6
32		330.0	6.63	0.19	0.53	0.58	1.58	0.178	2.94	3.46	2.21	0.998 1
33		331.5	22.29	0.42	2.42	1.48	1.81	11.731	2.73	3.54	3.63	0.992 8
34		333.5	20.63	0.35	2.18	0.67	2.23	0.042	2.40	3.09	3.34	0.993 9
37		337.6	19.09	0.30	2.11	0.67	1.42	0.048	1.48	1.72	1.50	0.996 6
38		353.5	14.14	0.29	1.28	1.01	2.05	0.215	1.81	2.23	3.11	0.983 2
39		354.5	12.71	0.18	1.83	1.00	0.78	3.972	2.04	2.38	2.39	0.992 9
41		356.6	24.22	0.51	2.50	0.85	1.04	0.155	3.71	4.22	1.88	0.996 9
42		357.6	20.78	0.27	2.23	0.84	1.16	9.341	1.74	2.31	4.80	0.979 9
43	牛	358.6	9.41	0.13	1.13	0.81	0.99	4.286	0.90	1.21	5.26	0.963 9
45		360.7	15.66	0.15	1.68	1.43	1.49	7.896	1.75	2.05	2.00	0.999 6
46	蹄	361.6	21.11	0.38	1.88	0.48	1.17	0.029	2.20	2.50	1.67	0.999 5
47		362.4	7.99	0.02	1.34	2.53	1.25	6.775	0.72	0.82	1.96	0.997 4
51	塘	366.5	5.64	0.03	1.11	3.59	0.72	3.306	0.46	0.68	6.45	0.964 6
58		373.5	6.98	0.02	1.03	2.55	0.84	7.252	0.67	1.16	9.52	0.957 5
59	组	374.4	6.77	0.04	1.21	1.11	0.52	1.129	0.30	0.41	4.76	0.970 3
67		381.4	24.21	0.26	2.60	2.13	0.79	0.058	0.54	0.79	5.48	0.992 6
72		387.4	16.80	0.08	2.34	5.32	1.13	3.451	1.21	1.81	6.50	0.981 6
76		391.5	18.81	0.15	2.12	3.41	2.36	—	1.21	1.44	2.17	0.998 5
81		397.8	13.75	0.30	2.08	1.55	1.44	0.259	0.92	1.13	3.09	0.996 8

注: $n_{\text{ex}}^{12\text{MPa}}$ 为 12MPa 时甲烷过剩吸附量; n_L 为 Langmuir 吸附量; P_L 为 Langmuir 压力,即达到最大吸附量一半时的压力

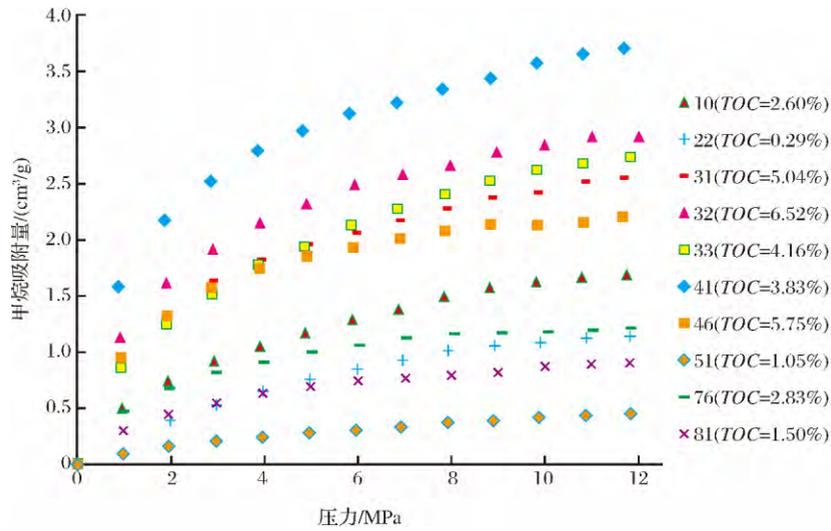


图 4 页岩样品甲烷吸附等温线

Fig. 4 Methane sorption isotherms for selected shale samples

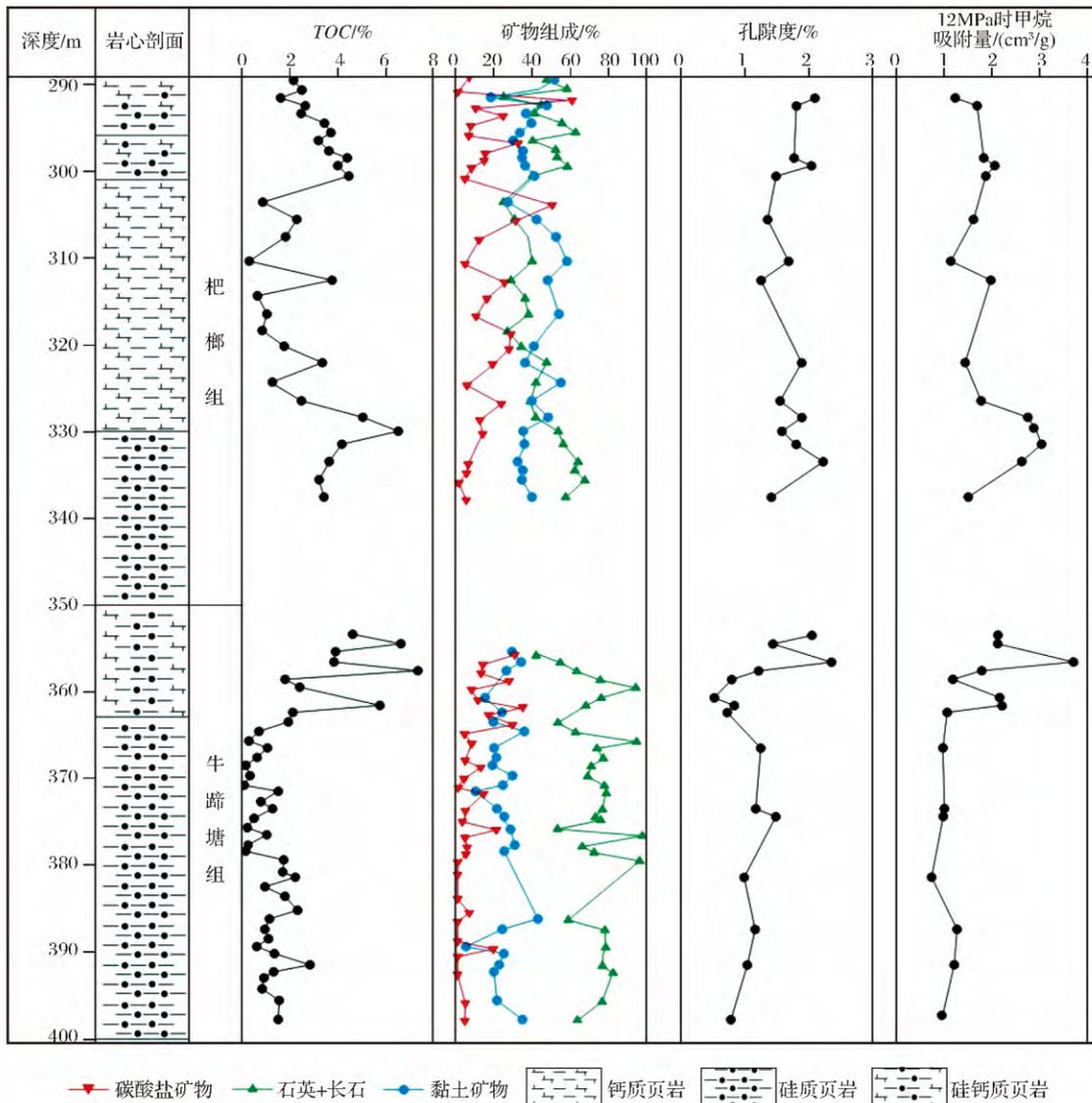


图 5 ZK601 井页岩 TOC、矿物组成、孔隙度及甲烷吸附量随深度变化

Fig. 5 TOC, mineralogy, Hg porosity and methane sorption capacity over depth for shale samples from well ZK601

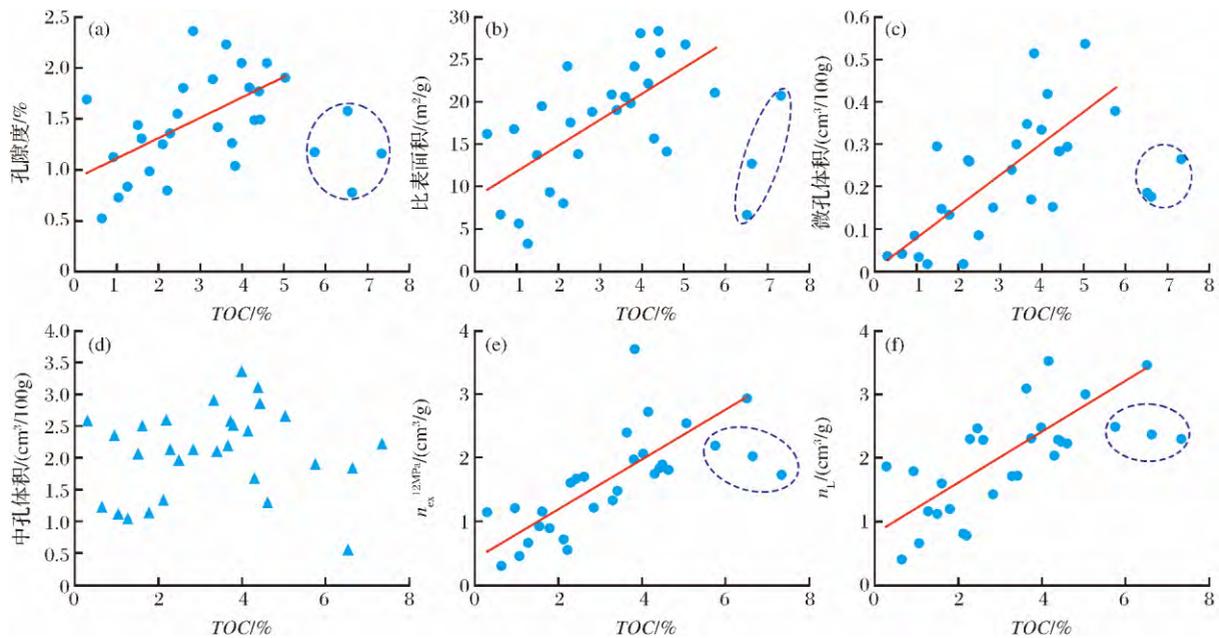


图 6 TOC 含量与孔隙度、比表面积、孔体积以及吸附量关系

Fig. 6 Relationships between TOC content and (a) porosity; (b) BET surface area; (c) micropore volume; (d) mesopore volume; and (e, f) methane sorption capacity

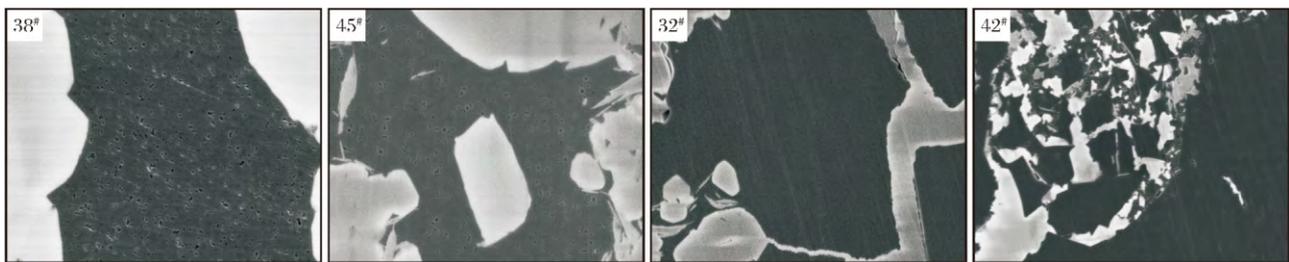


图 7 页岩有机质扫描电镜显微照片

Fig. 7 Field emission scanning electron microscope images of organic matter for the shale samples

石)含量之间为负相关,与黏土矿物存在微弱的正相关关系[图 8(a),图 8(b)]。碳酸盐矿物含量与比表面积相关性不明显,但与孔隙度存在负相关性(去除孔隙度较低 3 个数据点)。这表明石英、长石以及碳酸盐矿物不是孔隙的主要贡献者,但黏土矿物对页岩孔隙和比表面积有一定贡献^[20,40-41]。孔隙度、比表面积随着脆性矿物含量增加而降低的现象与前人研究不同^[32]。石英、长石对于页岩孔隙的贡献有限,但它们在后期成岩及构造作用下,易于形成微裂缝,对人工压裂改造起着积极的作用。

3.2 有机质和矿物组分对甲烷吸附的影响

下寒武统页岩在 12MPa 时的甲烷吸附量以及 Langmuir 最大吸附量总体上随着 TOC 含量增加而增加,但在高 TOC 含量页岩中吸附量存在下降的趋势[图 6(e),图 6(f)]。这一现象与孔隙度、微孔体积、比表面积随 TOC 含量增加至某一临界值后

随之下降的变化趋势一致,说明页岩有机质的孔隙发育情况直接控制了页岩甲烷吸附能力。页岩有机质孔隙为气体原位存储提供了有效的比表面积和孔体积,孔隙形成的同时生成的烃类可以充填或吸附于残余有机质中。图 9 是下寒武统页岩 Langmuir 压力(P_L)与 TOC 含量关系图, P_L 值随着 TOC 含量增大而降低。 P_L 通常用来表示甲烷亲和吸附剂的能力以及在储层压力条件下甲烷解吸的难易程度, P_L 值越小说明甲烷越容易吸附^[5,7,41]。很显然,这些分析结果都表明 TOC 含量是控制富有机质页岩甲烷吸附能力最主要的因素。

页岩中有机质孔隙的演化及其吸附特性对页岩气资源的评价有着重要意义。煤层气研究发现煤质素中孔隙随着煤阶增加演化主要表现为大孔减少而微孔增加^[42]。页岩有机质孔隙演化过程与此相类似,但孔隙并非随着有机质演化而单向增高^[33,35],

生烃、裂解以及固体沥青的形成都会影响有机质孔隙的发育^[36,43]。有机质孔隙的形成主要是因为成熟早期的生排烃作用以及高过成熟阶段的二次裂解,而间歇性的孔隙度降低是液态烃及沥青质填充

开放有机质孔隙的结果^[36]。下寒武统页岩的热成熟度已进入干气阶段,有机质孔隙是下寒武统页岩吸附容量的主要载体。虽然有机质占页岩总重的比例不大,但其孔隙发育程度对页岩的甲烷吸附有决

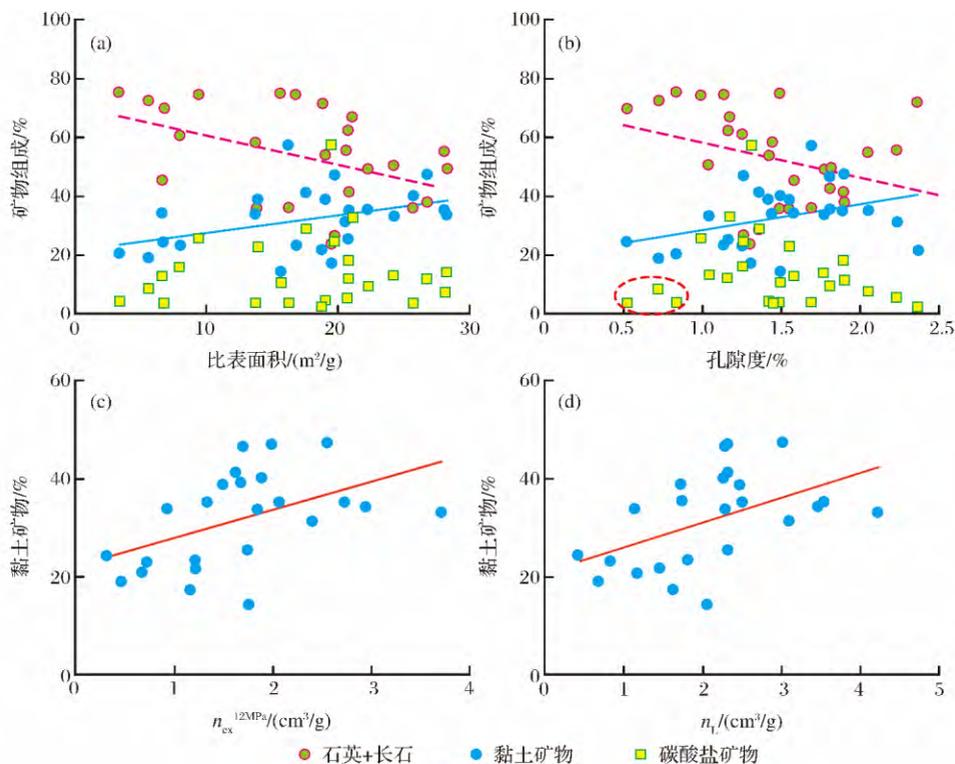


图 8 矿物组成与孔隙度、比表面积及甲烷吸附量关系

Fig. 8 Relationships between mineral contents and (a) porosity, (b) BET surface area and (c, d) methane sorption capacity

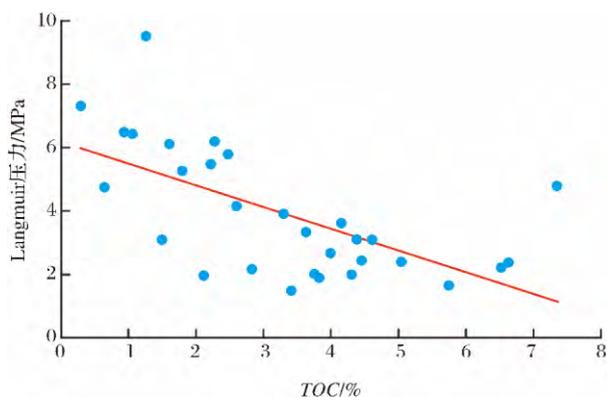


图 9 TOC 含量与 Langmuir 压力关系

Fig. 9 Correlation between Total organic carbon (TOC) and Langmuir pressure (P_L)

定性影响。因此,对有机质孔隙的深入研究对下寒武统页岩气资源评价显得尤为重要。

下寒武统页岩中脆性矿物含量一般在 50% 以上,它们的比表面积和吸附能力都很低。黏土矿物含量变化范围较大,在 20%~60% 之间,以伊利石

为主,其次为绿泥石。通常认为黏土矿物对页岩的甲烷吸附能力有一定的贡献^[41,44],富黏土而贫 TOC 页岩的吸附能力也可以比富 TOC 而贫黏土页岩的吸附能力要高^[44]。黔北下寒武统页岩黏土矿物含量与甲烷吸附量之间呈微弱正相关性[图 8(c),图 8(d)],表明黏土矿物含量的增加能在一定程度上提高页岩的甲烷吸附能力,且其吸附量主要来自伊利石的贡献。但与有机质相比,黏土矿物的影响显然是次要因素。

气页岩储层的好坏主要取决于以下几个因素:有机质特征、黑色页岩厚度、埋深、矿物组成、含气量以及孔渗条件等。黔北下寒武统富有机质页岩厚度较大($>50\text{m}$),埋藏深度适中,总体小于 1600m ^[45]; TOC 含量较高($>2\%$),且有机质都已进入生气窗,拥有较高吸附气含量,对页岩气成藏十分有利。页岩孔渗条件较差,但其中一大孔隙比较发育,是游离态天然气赋存的主要场所;脆性矿物含量较高,具有良好的破裂潜力。总之,黔北地区下寒武统页岩有

机碳含量高,含气量较大,矿物组成与美国 Barnett 页岩相近,具有形成页岩气藏的基础地质条件。黔北地区第一口超千米页岩气地质调查井(岑页 1 井)在钻井过程中气测异常明显,说明黔北地区具有良好的页岩气勘探前景^[45]。

4 结论

对黔北下寒武统页岩进行有机地球化学、矿物组分、孔隙特征以及吸附性能研究,得出了以下结论。

(1)黔北地区下寒武统拥有约 50m 的富 TOC (大于 2%)页岩层段。其矿物组分为石英+长石含量一般大于 40%,碳酸盐矿物含量一般低于 30%,而黏土矿物含量分布在 20%~60%之间。矿物组分的差异性造成了上部杷榔组 and 下部牛蹄塘组不同的脆性特征。

(2)页岩样品显示出低孔低渗的特征,且大多数样品孔隙度小于 2%。页岩 NLDFT 微孔和中孔体积分别为 0.02~0.54cm³/100g 及 0.53~3.38cm³/100g;比表面积介于 5.64~28.29cm²/g 之间。孔隙度、BET 比表面积以及微孔体积与 TOC 含量存在相似的正相关性,表明了页岩有机质对孔隙的控制作用;而高 TOC 含量页岩中有机质孔隙的发育可能受到一定的限制。此外,黏土矿物作为次要因素对孔隙有一定贡献。

(3)黔北地区下寒武统页岩在 12MPa 时的吸附量为 0.30~3.71cm³/g,吸附量与 TOC 含量之间的正相关性表明有机质是控制甲烷吸附能力主要因素,也间接证明有机质中纳米孔隙的发育情况直接控制着甲烷吸附量的大小;但过高 TOC 含量的页岩由于具有低的微孔体积及比表面积而表现出相对低的甲烷吸附量。

参考文献 (References):

[1] 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.

[2] 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.

[3] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.

[4] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada [J]. International

Journal of Coal Geology, 2007, 70(11): 223-239.

[5] Zhang Tongwei, Ellis G S, Ruppel S C, *et al.* Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.

[6] Lane H S, David E L, Watson A TED. Characterizing the role of desorption in gas production from Devonian shales[J]. Energy Sources, 1991, 13(3): 337-359.

[7] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale member, northeastern British Columbia, Canada[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.

[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] Jin Zhijun, Zheng Herong, Cai Liguang, *et al.* Tectonic-sedimentary conditions for development of pre-Mesozoic marine source rocks in China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(5): 875-883. [金之钧, 郑和荣, 蔡立国, 等. 中国前中生代海相烃源岩发育的构造—沉积条件[J]. 沉积学报, 2010, 28(5): 875-883.]

[10] Guo Qingjun, Yang Weidong, Zhao Yuanlong, *et al.* Geochemical characteristics of the stratotype candidate boundary section of the Middle-Lower Cambrian, Guizhou[J]. Geochimica, 2001, 30(4): 383-389. [郭庆军, 杨卫东, 赵元龙, 等. 贵州中、下寒武统界线层型候选剖面地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2001, 30(4): 383-389.]

[11] Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, *et al.* Cambrian sponge assemblages from Guizhou[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 2005, 22(3): 295-303. [杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 等. 贵州寒武纪海绵动物化石组合特征[J]. 微体古生物学报, 2005, 22(3): 295-303.]

[12] Zhou Mingzhong, Luo Taiyi, Huang Zhilong, *et al.* Early Cambrian volcanic records in Guizhou Province, China and their geological significances[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 31(3): 453-46. [周明忠, 罗泰义, 黄智龙, 等. 贵州早寒武世火山活动记录及其地质意义[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 453-461.]

[13] He Jinxian, Duan Yi, Zhang Xiaoli, *et al.* Geologic characteristics and hydrocarbon resource implication of the black shale in Niutitang Formation of the Lower Cambrian, Guizhou Province[J]. Journal of Xi'an Shiyu University: Natural Science Edition, 2011, 26(3): 37-43. [何金先, 段毅, 张晓丽, 等. 贵州地区下寒武统牛蹄塘组黑色页岩地质特征及其油气资源意义[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2011, 26(3): 37-43.]

[14] Wang Libo, Jiu Kai, Zeng Weite, *et al.* Characteristics of Lower Cambrian marine black shales and evaluation of shale gas prospective area in Qianbei area, Upper Yangtze region[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(9): 3263-3278. [王丽波, 久凯, 曾维特, 等. 上扬子黔北地区下寒武统海相黑色泥页岩特征及页岩气远景区评价[J]. 岩石学报, 2013, 29(9): 3263-

- 3278.]
- [15] Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, *et al.* Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641-653. [邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641-653.]
- [16] Nie Yongsheng, Leng Jigao, Han Jianhui, *et al.* Exploration potential of shale gas in Cen'gong block, southeastern Guizhou Province[J]. *Oil & Gas Geology*, 2013, 34(2): 274-280. [聂永生, 冷济高, 韩建辉, 等. 黔东南地区岑巩页岩气区块勘探潜力[J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(2): 274-280.]
- [17] Han Shuangbiao, Zhang Jinchuan, Li Yuxi, *et al.* Evaluation of Lower Cambrian shale in northern Guizhou Province, south China; Implications for shale gas potential[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2933-2941.
- [18] Li Juan, Yu Binsong, Zhang Jinchuan, *et al.* Reservoir characteristics and their influence factors of the Lower Cambrian dark shale in northern Guizhou[J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33(3): 364-374. [李娟, 于炳松, 张金川, 等. 黔北地区下寒武统黑色页岩储层特征及其影响因素[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(3): 364-374.]
- [19] Tan Jingqiang, Weniger P, Krooss B, *et al.* Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity[J]. *Fuel*, 2014, 129: 204-218.
- [20] Wang Sibao, Song Zhiguang, Cao Taotao, *et al.* The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 44: 112-119.
- [21] Katz A J, Thompson A H. Quantitative prediction of permeability in porous rock[J]. *Physical Review*, 1986, 34(11): 8179-8181.
- [22] Washburn E W. Note on the method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1921, 7(4): 115-116.
- [23] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [24] Wang Yang, Zhu Yanming, Chen Shangbin, *et al.* Characteristics of the nanoscale pore structure in northwestern Hunan shale gas reservoirs using field emission scanning electron microscopy, high-pressure mercury intrusion, and gas adsorption[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 945-955.
- [25] Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, *et al.* Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 2): Geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(1): 1-15. [梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二): 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J]. *海相油气地质*, 2009, 14(1): 1-15.]
- [26] Li Xianqing, Zhao Pei, Sun Jie, *et al.* Study on the accumulation conditions of shale gas from the Lower Paleozoic in the south region of Sichuan Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 864-869. [李贤庆, 赵佩, 孙杰, 等. 川南地区下古生界页岩气成藏条件研究[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 864-869.]
- [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] Loucks R G, Ruppel S C. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 579-601.
- [29] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [30] Schmitt M, Fernandes C P, da Cunha Neto J A B, *et al.* Characterization of pore systems in seal rocks using Nitrogen gas adsorption combined with Mercury injection capillary pressure techniques[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 39(1): 138-149.
- [31] Yi Tongsheng, Zhao Xia. Characteristics and distribution patterns of the Lower Cambrian Niutitang shale reservoir in Guizhou, China[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(8): 8-14. [易同生, 赵霞. 贵州下寒武统牛蹄塘组页岩储层特征及其分布规律[J]. *天然气工业*, 2014, 34(8): 8-14.]
- [32] Chalmers G R, 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.
- [33] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, *et al.* Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 26-31.
- [34] Modica C J, Lapierre S G. Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation; Example from the Mowry Shale in the Powder River Basin of Wyoming [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(1): 87-108.
- [35] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, *et al.* Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [36] 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.
- [37] Jarvie D M. Shale resource systems for oil and gas; Part 1-

- Shale-gas resource systems[M]//Breyer J A. Shale Reservoirs-Giant Resources for the 21st Century. AAPG Memoir 97. Tulsa: AAPG, 2012, 97: 69-87.
- [38] Wang Feiyu, Guan Jing, Feng Weiping, *et al.* Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(6): 819-824. [王飞宇, 关晶, 冯伟平, 等. 过成熟海相页岩孔隙度演化特征和游离气量[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(6): 819-824.]
- [39] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, *et al.* Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2): 177-200.
- [40] Cao Taotao, Song Zhiguang, Wang Sibao, *et al.* Characterizing the pore structures in the Silurian and Permian shales in Sichuan Basin, China[J]. *Marine Petroleum and Geology*, 2015, 61: 140-150.
- [41] Ji L, Zhang T, Milliken K L, *et al.* Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [42] 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.
- [43] Gasparik M, Ghanizadeh A, Bertier P, *et al.* High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 4995-5004.
- [44] Levy J H, Day S J, Killingley J S. Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties [J]. *Fuel*, 1997, 76(9): 813-819.
- [45] Han Shuangbiao, Zhang Jinchuan, Li Yuxi, *et al.* The optimum selecting of shale gas well location for geological investigation in Niutitang Formation in Lower Cambrian, Northern Guizhou area[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(1): 182-187. [韩双彪, 张金川, 李玉喜, 等. 黔北地区下寒武统牛蹄塘组页岩气地质调查井位优选[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(1): 182-187.]

The Characteristics of Pore Structure and Its Gas Storage Capability of the Lower Cambrian Shales from Northern Guizhou Province

XIA Jia^{1,2}, WANG Si-bo¹, CAO Tao-tao³, YANG Jin-zhao^{1,2}, SONG Zhi-guang¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Wuxi Department of Petroleum Geology, Research of Petroleum Exploration and Development, SINOPEC, Wuxi 214126, China)

Abstract: The organic carbon content, mineral compositions, pore structures and sorption capacity of core samples from the Lower Cambrian Niutitang Formation and Palang Formation in northern Guizhou Province were analyzed to obtain the pore structure characteristics, pore structure controlling factors and the impact of organic matter on methane sorption capacity. The results show that the study section is a tight reservoir with characteristics of low porosity and permeability. The samples have a BET surface area ranging from 5.64 m²/g to 28.29 m²/g and the NLDFT micropore volume and mesopore volume in the range of 0.02-0.54 cm³/100g and 0.53-3.38 cm³/100g, respectively. The positive relationships between porosity, specific surface area, micropore volume and TOC content indicate that organic matter controls the pore structures. However, shales with high TOC content may have certain limitation on the development of organic matter pores. In addition, clays also contribute a portion of total porosity. The methane excess sorption at 12 MPa (next to 12 MPa) and Langmuir sorption capacity (n_L) of the Lower Cambrian shales range from 0.30 cm³/g to 3.71 cm³/g rock and 0.41 cm³/g to 4.22 cm³/g rock, respectively. The methane sorption capacity shows a positive correlation with TOC but a decrease in high TOC samples because of low micropore volume and specific surface area.

Key words: Porosity; Specific surface area; Micropore volume; Total organic carbon; Methane sorption capacity; Lower Cambrian shale in northern Guizhou Province