

埋藏条件下页岩气赋存形式研究

俞凌杰^{1,2}, 范明^{1,2}, 腾格尔^{1,2}, 刘友祥^{1,2}

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 中国石油化工集团公司 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:以川东南龙马溪组页岩为主要研究对象,开展埋藏条件下页岩气赋存形式定量研究。重点基于重量法等温吸附实验,分析 TOC 含量、温度、湿度对吸附能力的影响,并通过建立 3 个主要因素与吸附能力的经验关系来获取埋藏条件下的吸附气量。另外,通过总孔隙空间扣除孔隙水和吸附气占据空间来厘定游离气占据空间,并基于甲烷状态方程(PR 方程)获取游离气密度,从而构建埋藏条件下游离气赋存计算方法。超压条件下吸附气随埋深呈下降趋势,而游离气增加明显并成为主要赋存形式。定量计算了焦页 1 井 22 个页岩样品(主要取自底部 38 m 优质层段)的赋存量。焦页 1 井优质段吸附气占比 27.1%~47.8%,平均占比为 34.3%,而游离气占比 52.2%~72.9%,平均占比为 65.7%。

关键词:赋存特征;吸附气;游离气;页岩气;龙马溪组;川东南

中图分类号:TE132.2

文献标识码:A

Shale gas occurrence under burial conditions

Yu Lingjie^{1,2}, Fan Ming^{1,2}, Tenger^{1,2}, Liu Youxiang^{1,2}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: Shale samples were collected from the Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin to carry out quantitative studies of shale gas occurrence under burial conditions. The impacts of TOC content, temperature and moisture on adsorption capacity were studied using gravimetric isothermal adsorption, and some related empirical equations were established to calculate adsorbed gas content under burial conditions. In addition, free gas storage space was derived by deducting the volume of pore water and adsorbed gas from total space. The density of free gas was calculated using the Peng-Robinson equation. Therefore, a quantitative calculation method for shale gas occurrence was proposed. Under overpressure condition, adsorbed gas content decreases with the increase of burial depth, while free gas content increases and becomes dominant. Shale gas content of well Jiaoye1 was calculated using 22 samples mainly from 38 m interval. The adsorbed gas fraction is 27.1%–47.8% with an average of 34.3%, and the free gas fraction is 52.2%–72.9% with an average of 65.7%.

Key words: storage occurrence; adsorbed gas; free gas; shale gas; Longmaxi Formation; southeastern Sichuan Basin

页岩气是指以游离、吸附和溶解状态赋存于暗色泥页岩中的天然气,是典型的“自生自储”系统^[1]。富有机质泥页岩这种细粒低渗透地层单元中既具有丰富的有机质孔、黏土矿物晶间孔等纳米、微米级基质孔隙,又具有层理缝、构造缝等更大尺度的储集空间,可以储存大量游离气,同时借助有机质和黏土矿物表面的吸附作用使得吸附气得以赋存。埋藏条件下页岩气赋存形式具有多样性和特殊性,受控于多种因素,是内外因耦合作用下的综合反映^[2-3]。赋存形式的定量在很大程度上

将影响到页岩气藏的地质储量评估。据 Curtis^[4]统计,美国 5 套页岩气藏中吸附气量占比可达总含量的 20%~85%。张雪芬等^[5]综述了页岩气的赋存形式及其影响因素,包括页岩气成因、页岩物质组成(有机碳含量、矿物成分、岩石含水量)、岩石结构(孔隙度、渗透率)和温度、压力等。Hildenbrand 等^[6]针对煤吸附能力影响因素研究,建立了埋藏条件下煤层气吸附量预测模板。王飞宇等^[7]以 Barnett 页岩为例,提出了页岩气中赋存量的算法,并利用油气系统模拟软件实现了 OGIP 量空间

收稿日期:2016-02-01;修订日期:2016-04-25。

作者简介:俞凌杰(1982—),男,高级工程师,从事石油天然气实验技术研究与分析。E-mail: yulj.syky@sinopec.com。

基金项目:国家自然科学基金“古生界页岩含气性原生有机质控制作用研究”(U1663202)资助。

分布计算。Hao Fang 等^[8]基于埋藏—抬升过程中温度、压力及孔隙系统的演化,提出了吸附气、游离气动态赋存模型。Zhou Qin 等^[9]结合四川盆地威远地区生烃史—埋藏史特征,定量计算了下寒武统和下志留统 2 套页岩中游离气量赋存演化特征。

本文则考虑以高压等温吸附研究为基础,针对川东南龙马溪组页岩,通过系统研究 TOC 含量、温度、湿度等主要因素对吸附气赋存的影响,并进一步基于游离气空间和游离气密度的厘定来研究埋藏条件下页岩气赋存变化,以期页岩气赋存定量提供科学依据。

1 实验方法与仪器

1.1 研究样品

研究中选取的样品主要取自川东南地区页岩气钻井岩心(上奥陶统一下志留统龙马溪组),演化程度已处于高一过成熟阶段,等效镜质体反射率 R_o 为 2.2%~2.5%。

1.2 实验仪器

对样品开展地球化学性质、微观孔隙结构、吸附性能等详细测试。

TOC 含量测试采用 LECO CS-200 型红外碳硫测试仪进行表征。页岩含水饱和度测试则通过 105 °C 真空干燥前后样品失水重量以及干燥样品气体法孔隙度 2 个参数计算得到。

比表面积及微孔隙特征则采用精微高博 JW-BK200C 型比表面积及微孔分析仪进行表征,选取粒度为 0.83~1.70 mm 的样品约 15 g,经 150 °C 高温加热并抽真空预处理 4 h 以上,以充分脱除水分及杂质气体。然后以高纯氮气为吸附质,在 77.35 K (-195.6 °C) 温度下测定不同相对压力下的吸附量。数据处理模型上,介孔选用 BJH 法^[10],而微孔选用 HK 法^[11],比表面积则采用 BET 法^[12]。

采用的等温吸附仪为荷兰安米德 Rubotherm 高温高压重量法吸附仪,最高测试压力 35 MPa,最高温度 150 °C。核心部件是高精度磁悬浮天平,精度为 10 μg。仪器采用循环油浴加热方式,温度长时间波动范围可控制在 0.2 °C 以内。完整的等温吸附流程包括空白实验、浮力实验和吸附实验 3 个步骤。空白实验不装样品,采用 N_2 作为介质,获取样品框体积和重量。装样后的浮力实验则采用 He 作为介质,获取样品重量及体积。吸附实验采用纯度为 99.99% 的甲烷气,研究中最高实验压力为 27 MPa,设定了 16~17 个压力点。相关测试流程及数据处理方法见文献[13]。

2 结果与讨论

2.1 吸附气赋存影响因素

2.1.1 TOC 含量的影响

较多研究已表明,页岩的吸附性能与 TOC 含量密切相关,但前人研究中多采用体积法来测试吸附性能,测试最高压力一般不超过 15 MPa^[14-16]。本研究中则选择川东南龙马溪组页岩不同 TOC 含量样品,采用重量法高压等温吸附测试(最高压力大于 25 MPa),详细测试结果见表 1。

图 1 为 30 °C 条件下 TOC 含量与 Langmuir 体积(即最大吸附量)之间的关系,可以看出,在相同温度条件下,页岩的吸附量与 TOC 含量呈明显的正相关关系。图 2 为 TOC 含量与 Langmuir 压力之间的关系,两者之间呈明显的负相关关系,并依此建立了川东南龙马溪组页岩 TOC 含量与等温吸附参数(Langmuir 体积 V_L 和 Langmuir 压力 P_L)间的关系式:

$$V_L = 0.3725w(\text{TOC}) + 1.7375 \quad R^2 = 0.8339 \quad (1)$$

$$P_L = -0.3273w(\text{TOC}) + 3.0022 \quad R^2 = 0.8524 \quad (2)$$

TOC 含量对等温吸附参数的影响,主要受控

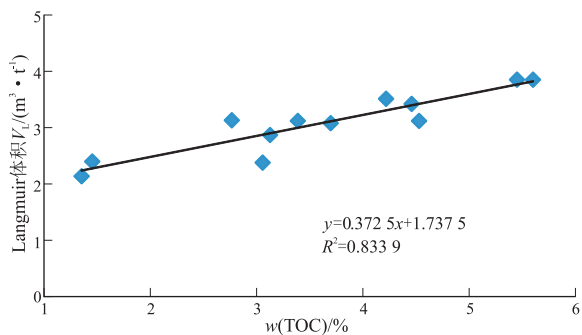


图 1 TOC 含量与 Langmuir 体积的关系(30 °C)

Fig.1 Relationship between TOC content and Langmuir volume under 30 °C

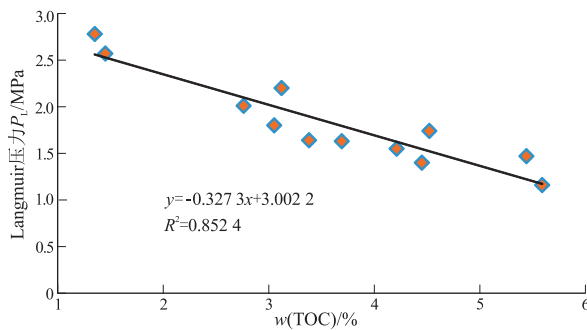


图 2 TOC 含量与 Langmuir 压力的关系(30 °C)

Fig.2 Relationship between TOC content and Langmuir pressure at 30 °C

表 1 川东南龙马溪组不同 TOC 含量页岩样品吸附能力

Table 1 Adsorption capacity of shale samples with different TOC contents collected from the Longmaxi Formation, southeastern Sichuan

样品编号	$w(\text{TOC})/\%$	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附法 总孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	高压等温吸附		
				测试 温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir 体积 $V_L/(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	Langmuir 压力 P_L/MPa
WX-1	3.38	20.6	0.022 4	30	3.12	1.64
WX-1	3.38	20.6	0.022 4	60	3.02	2.49
WX-1	3.38	20.6	0.022 4	80	2.91	3.53
WX-2	3.69	17.8	0.025 1	30	3.08	1.63
WX-2	3.69	17.8	0.025 1	60	2.97	2.67
WX-2	3.69	17.8	0.025 1	80	2.94	3.60
WX-3	5.59	25.7	0.015 8	30	3.85	1.16
WX-4	5.44	29.5	0.017 5	30	3.85	1.47
WX-5	4.45	21.5	0.015 5	30	3.42	1.40
WX-6	4.21	18.9	0.013 9	30	3.51	1.55
WX-7	3.12	18.6	0.014 8	30	2.87	2.20
WX-8	3.05	17.3	0.014 0	30	2.38	1.80
WX-9	4.52	17.8	0.018 3	30	3.12	2.14
WX-9	4.52	17.8	0.018 3	45	2.92	2.59
WX-9	4.52	17.8	0.018 3	60	2.84	3.33
WX-9	4.52	17.8	0.018 3	80	2.63	3.97
WX-10	1.45	12.2	0.012 1	30	2.40	2.57
WX-11	1.35	11.9	0.011 6	30	2.14	2.78
WX-12	2.76	15.9	0.018 1	30	3.13	2.01

于甲烷分子与页岩孔隙内表面的接触面积及两者之间的作用力。因此,比表面积越大,则吸附量越大。龙马溪组页岩有机质内孔发育,且有机质内孔尤其是 2 nm 以下的微孔部分是比表面积的主要贡献者,可为吸附气提供主要赋存空间。图 3 为焦页 1 井 24 个页岩样品微孔和介孔对比表面积贡献比例的统计,可以看出,微孔的贡献比例普遍大于 60%,甚至高于 80%,平均贡献比例达到 70.5%。TOC 含量对 Langmuir 压力 P_L 的影响则主要考虑有

机质为表面吸附提供的空位作用强度,TOC 含量越高,则有机质提供的表面活性吸附空位更多,有机质提供的氢键与甲烷分子的作用力更强,吸附上去的甲烷越难脱附,只有压力下降到更低才能脱附出来。为此,TOC 一方面可提供更多的有机质吸附空位,同时又增强了甲烷分子在表面的吸附力,因此导致 TOC 含量与 Langmuir 体积呈正比,而与 Langmuir 压力呈反比。

2.1.2 温度的影响

甲烷在页岩表面的吸附是一个放热过程,随着温度增加,气体的吸附能力将降低。对于单一样品而言,前人研究中通常通过构建 Langmuir 参数的对数值与绝对温度的倒数 ($1/T$) 关系来表示。Zhang Tongwei 等^[14]通过 $\ln K-1/T$ 关系 (K 为 Langmuir 常数,即 Langmuir 压力 P_L 的倒数),研究了不同成熟度的 Barnett 页岩在不同温度下的吸附性能以及不同类型干酪根吸附性能与温度的关系。Ji Liming^[15]等研究了粒径、温度对黏土矿物吸附性能的影响,建立了不同类型黏土矿物 $\ln K-1/T$ 关系。闫建萍等^[17]研究了川南长宁地区龙马溪组页岩不同温度下的吸附性能,并构建了吸附参数与 $1/T$ 的关系。但本研究中为最终计算不同页岩埋藏条件下吸附气量,则考虑在前述已建立的 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 Langmuir 参数与 TOC 含量经验关系的基础

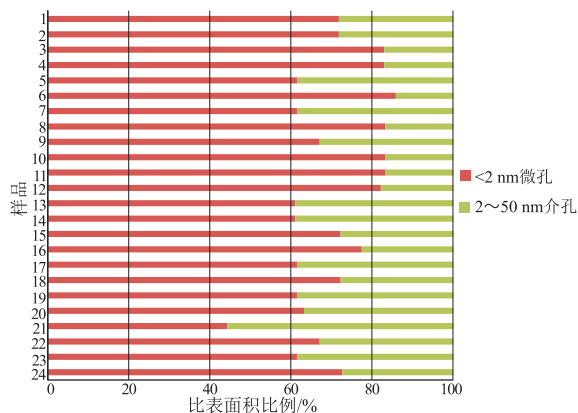


图 3 川东南焦页 1 井页岩样品微孔和介孔对比表面积的贡献

Fig.3 Contribution to specific surface area of micropores and mesopores in shale samples collected from well Jiaoye1, southeastern Sichuan

上(式(1)和(2)),进一步以30℃条件下Langmuir参数为参照,建立可推测其他温度条件下Langmuir参数的经验关系。

本研究共选择3个页岩样品开展30~80℃条件下高压吸附研究(最高压力大于25MPa)。图4和图5即为所构建的Langmuir参数变化量与绝对温度变化量之间的关系图。Langmuir体积变化率(V_L/V_{L0})、Langmuir压力变化率(P_L/P_{L0})与绝对温度增加率($\Delta T/T_0$)之间的关系式满足:

$$V_L/V_{L0} = -0.506(\Delta T/T_0) + 0.9952$$

$$R^2 = 0.5519 \quad (3)$$

$$P_L/P_{L0} = 6.5114(\Delta T/T_0) + 0.9659$$

$$R^2 = 0.9492 \quad (4)$$

式中: T_0 为30℃参照温度对应的绝对温度,303K; T 为绝对温度,K; V_{L0} 、 P_{L0} 为 T_0 条件下对应的吸附参数; V_L 、 P_L 为 T 条件下对应的吸附参数。

2.1.3 湿度的影响

埋藏条件下页岩中均含有一定程度的束缚水,考虑到无机基质孔隙(主要为黏土矿物晶间孔及

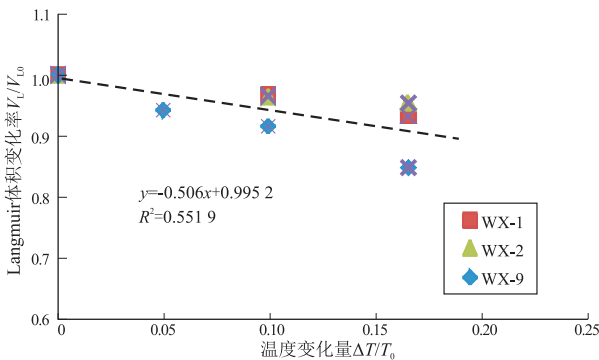


图4 Langmuir 体积与温度的关系

Fig.4 Relationship between Langmuir volume and temperature

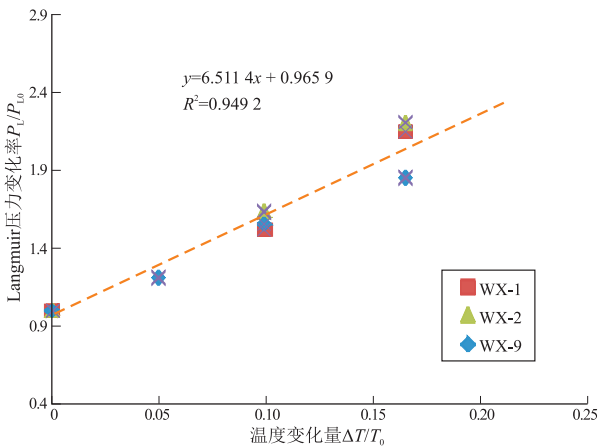


图5 Langmuir 压力与温度的关系

Fig.5 Relationship between Langmuir pressure and temperature

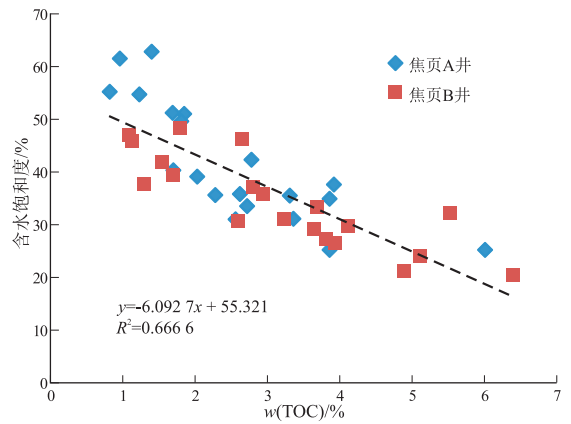


图6 川东南焦石坝地区焦页A井和焦页B井含水饱和度与TOC含量关系

Fig.6 Relationship between TOC content and water saturation degree of wells Jiaoye A and B in Jiaoshiba area, southeastern Sichuan Basin

颗粒粒缘缝)主要为亲水性质,而有机孔隙则为疏水性质,所以束缚水更容易存在于无机孔隙中,但有机质表面并非完全非润湿性的,所以水分子仍有可能占据有机质表面吸附位,与甲烷分子形成竞争关系,从而影响吸附能力。图6为焦石坝地区焦页A井和焦页B井2口井含水饱和度与TOC含量的关系,可以看出实测页岩的含水饱和度分布在20%~60%之间,且含水饱和度与TOC含量之间呈负相关性,满足关系式:

$$S_w = -6.0927w(\text{TOC}) + 55.321 \quad R^2 = 0.6666 \quad (5)$$

页岩湿度对吸附能力会有显著影响,前人研究均表明页岩平衡水后吸附能力将大幅下降^[14,16,18]。Merkel等^[19]研究表明,当页岩含水量较低时,随着含水量增加,吸附量下降明显,但存在一个阈值,即当含水量高于1mmol/g后,即使含水量再增加,吸附量则趋于稳定,并推荐采用平衡湿度为53%(部分饱和)或者97%(完全饱和)时的吸附量来作为埋藏条件下吸附气量。笔者收集整理前人研究中关于平衡水页岩与干燥页岩吸附量对比数据(图7),从两者线性关系来看,含水页岩吸附能力约为干燥页岩的50%。

2.2 埋藏条件下页岩气赋存形式

埋藏条件下,页岩气的赋存形式及赋存量受地层温度、压力、孔隙空间及含水(气)饱和度等因素制约。基于前述已建立的经验关系,则可在给定压力系数、地温梯度及含水饱和度条件下计算不同埋藏条件下页岩中的吸附气、游离气赋存量及赋存比例。为获取不同页岩埋藏条件下的赋存量,则考虑利用TOC参数来关联,计算可分为以下8个步骤:

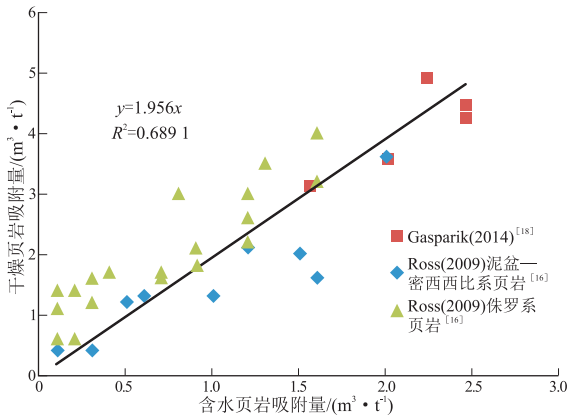


图 7 含水页岩与干燥页岩吸附能力对比

Fig.7 Adsorption capacity contrast between moisture equilibrated and dry shale

(1) 利用 TOC 含量与等温吸附参数经验关系计算得到 30 °C 条件下的等温吸附参数 (式(1)和式(2))。

(2) 根据温度与等温吸附参数间的经验关系, 计算得到不同温度条件下的等温吸附参数 (式(3)和式(4))。

(3) 根据压力系数和地温梯度, 获取不同埋深处的温度、孔隙压力值, 并根据上一步骤中的等温吸附参数, 计算得到不同埋深处的吸附量 (实为干燥基页岩吸附量)。

(4) 根据图 7 中平衡水页岩与干燥页岩吸附量关系, 选用 50% 作为折扣系数, 得到实际埋藏条件下的页岩吸附量。

(5) 利用吸附气量计算出吸附气所占据的孔隙空间, 吸附气密度选取文献中通用数据 0.421 g/mL^[20-21]。

(6) 计算游离气赋存空间。游离气赋存空间为总孔隙空间中扣除孔隙水以及吸附气所占据的空间, 可表示为:

$$V_f = V_i(1 - S_w) - V_a \quad (6)$$

式中: V_f 为游离气可占据空间; V_i 为总孔隙空间; S_w 为含水饱和度; V_a 为吸附气所占据空间。

总孔隙空间计算时, 可采用实测样品孔隙度和视密度数据或通过已构建的研究区内孔隙度、视密度与 TOC 含量经验关系来得到。

页岩含水饱和度, 若有实测含水饱和度, 则应以实测含水饱和度为准, 不然则可利用式(5)建立的焦石坝页岩 TOC 含量与含水饱和度关系。

(7) 获取埋藏条件下游离气甲烷密度。可根据甲烷状态方程来得到, 也可通过 NIST 提供的网

站 <http://webbook.nist.gov/chemistry/> 或 REEPROP 软件来获取。本研究中采用甲烷状态方程 Peng-Robinson (PR) 方程来计算不同温压下游离气密度。PR 方程可表示为:

$$P = \frac{RT}{V' - b} - \frac{a(T)}{V'^2 + 2bV' - b^2}$$

式中:

$$a(T) = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} [1 + f(w) \times (1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$b = \frac{0.0778RT_c}{P_c}$$

$$f(w) = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

另有, w 为偏心因子, 无量纲, 取值为 0.0113; T_c 和 P_c 分别为甲烷的临界温度及压力, 分别取值为 191 K 和 4.6 MPa; R 为普适气体常数, 取值 8.314472 m³·Pa/(K·mol); T 和 P 为实际温度及压力, 单位分别为 K 和 MPa; V' 为气体密度, 单位为 m³/mol, 可进一步换算为 g/mL。

(8) 根据游离气赋存空间及游离气密度得到游离气赋存量, 并结合第(4)步得到的吸附量, 最终获取埋藏条件下页岩气赋存特征。

基于上述步骤, 表 2 给出了一个计算实例, 根据页岩品质条件、压力系数和地温梯度可得到不同深度下的页岩气赋存量。

图 8 和图 9 为依据表 2 中数据所构建的埋藏

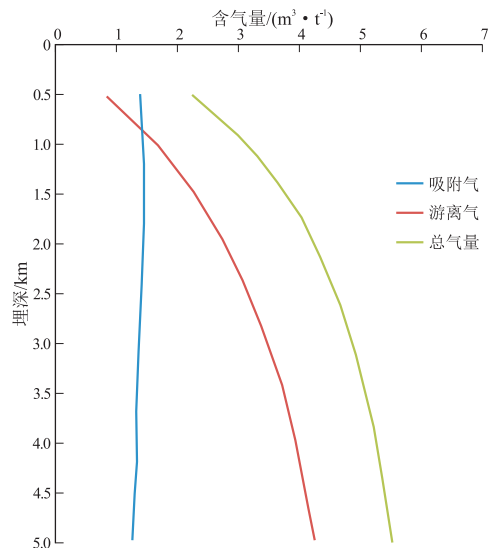


图 8 埋藏条件下页岩气赋存量变化曲线

Fig.8 Shale gas storage capacity change curves under burial condition

表2 埋藏条件下页岩气赋存量计算实例
Table 2 An example of shale gas storage capacity calculation under burial condition

埋藏条件				吸附气赋存			游离气赋存			赋存量及比例				
深度/ m	地温/ ℃	地温/ K	孔隙 压力/ MPa	V_L / ($m^3 \cdot t^{-1}$)	P_L / MPa	干燥吸附 气量/ ($m^3 \cdot t^{-1}$)	含水吸附 气量/ ($m^3 \cdot t^{-1}$)	吸附气 占据空间/ ($mL \cdot g^{-1}$)	游离气 占据空间/ ($mL \cdot g^{-1}$)	游离气 密度/ ($g \cdot mL^{-1}$)	游离 气量/ ($m^3 \cdot t^{-1}$)	总气量/ ($m^3 \cdot t^{-1}$)	游离气 比例/ %	吸附气 比例/ %
500	34.5	307.5	7.2	3.4	1.6	2.78	1.390	0.002 358 3	0.011 735	0.051 171	0.84	2.23	37.7	62.3
800	42.0	315.0	11.5	3.3	1.9	2.83	1.415	0.002 400 7	0.011 693	0.082 830	1.36	2.78	48.9	50.9
1 000	47.0	320.0	14.4	3.3	2.0	2.90	1.450	0.002 460 1	0.011 633	0.102 183	1.66	3.11	53.4	46.6
1 200	52.0	325.0	17.3	3.3	2.2	2.93	1.465	0.002 485 6	0.011 608	0.119 929	1.95	3.42	57.0	42.8
1 600	62.0	335.0	23.0	3.2	2.5	2.89	1.445	0.002 451 6	0.011 642	0.148 419	2.42	3.87	62.5	37.3
2 000	72.0	345.0	28.8	3.2	2.9	2.91	1.455	0.002 468 6	0.011 625	0.171 731	2.79	4.25	65.6	34.2
2 500	84.5	357.5	36.0	3.1	3.3	2.84	1.420	0.002 409 2	0.011 684	0.193 943	3.17	4.59	69.1	30.9
3 000	97.0	370.0	43.2	3.0	3.7	2.76	1.380	0.002 341 4	0.011 752	0.211 531	3.48	4.86	71.6	28.4
3 500	109.5	382.5	50.4	2.9	4.1	2.68	1.340	0.002 273 5	0.011 820	0.225 143	3.73	5.07	73.6	26.4
4 000	122.0	395.0	57.6	2.9	4.5	2.69	1.345	0.002 282 0	0.0118 110	0.236 827	3.92	5.27	74.4	25.5
4 500	134.5	407.5	64.8	2.8	4.9	2.60	1.300	0.002 205 6	0.0118 880	0.246 274	4.10	5.40	75.9	24.1
5 000	147.0	420.0	72.0	2.7	5.3	2.51	1.255	0.002 129 3	0.0119 640	0.254 638	4.27	5.53	77.2	22.7
6 000	172.0	445.0	86.4	2.6	6.1	2.43	1.215	0.002 061 4	0.0120 320	0.267 623	4.51	5.73	78.7	21.2
7 000	197.0	470.0	100.8	2.4	7.0	2.24	1.120	0.001 900 2	0.0121 930	0.278 265	4.75	5.87	80.9	19.1
8 000	222.0	495.0	115.2	2.3	7.8	2.15	1.075	0.001 823 9	0.0122 690	0.286 624	4.92	6.00	82.0	17.9

注:预设参数条件:TOC 含量 4.5%,含水饱和度 30%,孔隙度 5%,视密度 2.48 g/mL,地表温度 22 ℃,温度梯度 2.5 ℃/m,超压系数 1.44。

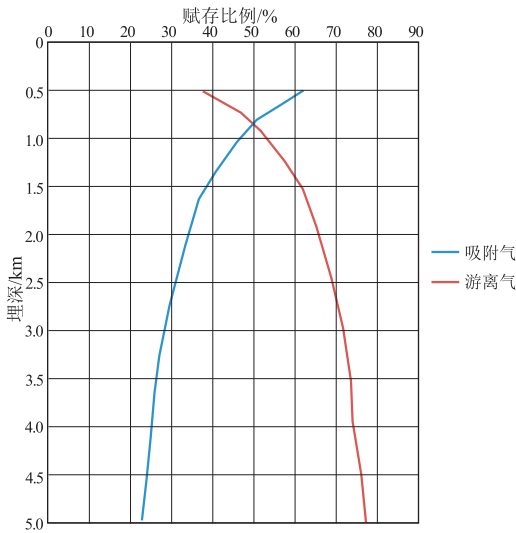


图9 埋藏条件下页岩气赋存比例变化曲线
Fig.9 Shale gas storage capacity ratio change curves under burial condition

条件下吸附气和游离气赋存量及赋存比例变化。从图8中可以看出,对于预设的参数条件(相当于焦石坝龙一下段特征),随着埋深增加,吸附气含量变化不大,2 000 m 以下逐渐下降;而游离气含量则随着埋深增加明显增加,并在埋深超过约 1 000 m 后逐渐成为主要赋存形式,对照图9中吸附气和游离气的赋存比例,在当前焦石坝主体约 2 500 m 埋深处,吸附气:游离气的比值约为 3:7。

2.3 焦页1井页岩气赋存量计算

焦页1井目的层温度约为 80 ℃,地层压力 34~

38 MPa,压力系数为 1.40~1.55。根据上述 2.2 中计算方法,笔者对焦页1井 22 个页岩样品(主要取自底部 38 m 优质层段)进行赋存量计算,计算结果见表3。由表3可见,焦页1井吸附气占比 27.1%~47.8%,平均占比约为 34.3%,而游离气占比 52.2%~72.9%,平均占比为 65.7%。

3 结论

(1) 本文选取川东南龙马溪组页岩为主要研究对象,重点开展重量法等温吸附研究,通过 TOC 含量、温度、湿度 3 个主要因素研究,建立了埋藏条件下吸附气赋存量计算的方程,即以 TOC 含量关键参数为核心,以 30 ℃ 条件下 Langmuir 参数为参照,获取干燥页岩吸附气赋存量,通过 50% 系数折扣获取埋藏条件下吸附气量。

(2) 用总孔隙空间扣除孔隙水和吸附气占据空间来厘定游离气占据空间,基于甲烷状态方程(PR 方程)获取游离气密度,并构建埋藏条件下游离气赋存计算方法。研究表明,超压条件下游离气随埋深增加明显,而吸附气则呈下降趋势,当深度超过约 1 000 m 后主要以游离气赋存为主。

(3) 基于建立的计算方法,选取焦页1井 22 个页岩样品(主要取自底部 38 m 优质层段)进行赋存量计算,计算结果表明焦页1井优质段吸附气占比 27.1%~47.8%,平均占比约为 34.3%,而游离气占比 52.2%~72.9%,平均占比为 65.7%。

表 3 川东南焦页 1 井页岩气赋存量计算结果

Table 3 Calculation results of shale gas storage capacity of well Jiaoye1, southeastern Sichuan

井深/ m	w(TOC)/ %	孔隙度/ %	视密度/ (g·cm ⁻³)	含水 饱和度/ %	吸附气量/ (m ³ ·t ⁻¹)	游离气量/ (m ³ ·t ⁻¹)	游离气 比例/%	吸附气 比例/%
2 334.43	0.94	4.30	2.69	50	0.82	1.75	68.1	31.9
2 360.85	1.51	3.45	2.63	46	0.91	1.45	61.4	38.6
2 373.82	1.25	3.05	2.66	48	0.87	1.19	57.8	42.2
2 381.71	2.79	3.81	2.45	38	1.11	2.04	64.8	35.2
2 382.26	2.89	4.89	2.56	38	1.16	2.63	69.4	30.6
2 383.93	3.43	4.10	2.53	34	1.21	2.27	65.2	34.8
2 386.03	3.48	4.95	2.56	34	1.21	2.83	70.0	30.0
2 392.03	3.33	5.59	2.57	35	1.21	3.20	72.6	27.4
2 394.71	1.96	2.87	2.67	43	0.97	1.18	54.9	45.1
2 397.47	3.24	2.88	2.64	36	1.21	1.32	52.2	47.8
2 398.67	4.01	5.06	2.53	31	1.32	3.08	70.0	30.0
2 400.81	4.52	4.50	2.49	28	1.42	2.83	66.6	33.4
2 401.93	3.80	4.74	2.52	32	1.31	2.80	68.1	31.9
2 403.23	3.79	3.28	2.55	32	1.31	1.73	56.9	43.1
2 404.87	4.36	4.27	2.50	29	1.37	2.61	65.6	34.4
2 405.72	4.29	4.82	2.50	29	1.37	3.01	68.7	31.3
2 406.32	4.98	4.61	2.48	25	1.53	3.01	66.3	33.7
2 407.20	4.09	4.22	2.51	30	1.36	2.50	64.8	35.2
2 411.84	4.94	5.19	2.47	25	1.48	3.52	70.4	29.6
2 412.29	5.77	6.03	2.49	20	1.64	4.41	72.9	27.1
2 413.24	4.25	5.09	2.44	29	1.37	3.31	70.7	29.3
2 414.00	4.42	4.64	2.48	28	1.42	2.93	67.4	32.6

注: TOC 含量、孔隙度和视密度为实测值, 含水饱和度则根据式(5)经验公式求算。

参考文献:

[1] 张金川,汪宗余,聂海宽,等.页岩气及其勘探研究意义[J].现代地质,2008,22(4):640-646.
Zhang Jinchuan,Wang Zongyu,Nie Haikuan,et al.Shale gas and its significance for exploration[J].Geoscience,2008,22(4):640-646.

[2] 郭少斌,黄磊.页岩气储层含气性影响因素及储层评价:以上扬子古生界页岩气储层为例[J].石油实验地质,2013,35(6):601-606.
Guo Shaobin,Huang Lei.Gas-bearing influential factors and evaluation of shale gas reservoir:A case study of Paleozoic shale gas reservoir in Upper Yangtze region [J].Petroleum Geology & Experiment,2013,35(6):601-606.

[3] 周德华,焦方正.页岩气“甜点”评价与预测:以四川盆地建南地区侏罗系为例[J].石油实验地质,2012,34(2):109-114.
Zhou Dehua,Jiao Fangzheng.Evaluation and prediction of shale gas sweet spots:A case study in Jurassic of Jiannan area,Sichuan Basin [J].Petroleum Geology & Experiment,2012,34(2):109-114.

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

[5] 张雪芬,陆现彩,张林晔,等.页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义[J].地球科学进展,2010,25(6):597-604.
Zhang Xuefen,Lu Xiancai,Zhang Linye,et al.Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance [J]. Advances in Earth Science,2010,25(6):597-604.

[6] Hildenbrand A,Krooss B M,Busch A,et al.Evolution of methane

sorption capacity of coal seams as a function of burial history: A case study from the Campine Basin, NE Belgium [J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66(3):179-203.

[7] 王飞宇,贺志勇,孟晓辉,等.页岩气赋存形式和初始原地气量(OGIP)预测技术[J].天然气地球科学,2011,22(3):501-510.
Wang Feiyu,He Zhiyong,Meng Xiaohui,et al.Occurrence of shale gas and prediction of original gas in-place (OGIP)[J].Natural Gas Geoscience,2011,22(3):501-510.

[8] Hao Fang,Zou Huayao,Lu Yongchao.Mechanisms of shale gas storage:Implications for shale gas exploration in China[J].AAPG Bulletin,2013,97(8):1325-1346.

[9] Zhou Qin,Xiao Xianming,Tian Hui,et al.Modeling free gas content of the Lower Paleozoic shales in the Weiyuan area of the Sichuan Basin, China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 56:87-96.

[10] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1951, 73(1):373-380.

[11] Musa M A A, Yin C Y, Savory R M. Analysis of the textural characteristics and pore size distribution of a commercial zeolite using various adsorption models [J]. Journal of Applied Sciences, 2011, 11(21):3650-3654.

[12] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multi-molecular layers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2):309-319.

pect evaluation of the shale gas in Niutitang Formation of Sichuan Basin and its surrounding areas[J].Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition),2012,39(2):170-175.

[7] 胡明毅,邓庆杰,胡忠贵.上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件[J].石油与天然气地质,2014,35(2):272-279.
Hu Mingyi, Deng Qingjie, Hu Zhonggui. Shale gas accumulation conditions of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Upper Yangtze region[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(2): 272-279.

[8] 徐祖新,郭少斌,乔辉,等.页岩气储层孔隙结构分形特征研究[J].非常规油气,2014,1(2):20-25.
Xu Zuxin, Guo Shaobin, Qiao Hui, et al. Researches on fractal characteristics of micro pore structure for shale gas[J]. Unconventional Oil & Gas, 2014, 1(2): 20-25.

[9] 余川,程礼军,曾春林,等.渝东北地区下古生界页岩含气性主控因素分析[J].断块油气田,2014,21(3):296-300.
Yu Chuan, Cheng Lijun, Zeng Chunlin, et al. Main controlling factor analysis on gas-bearing property of Lower Paleozoic shale in northeastern Chongqing Region [J]. Fault - Block Oil and Gas Field, 2014, 21(3): 296-300.

[10] 马超,宁宁,王红岩,等.湘西—黔东地区牛蹄塘组页岩气勘探前景[J].特种油气藏,2014,21(1):38-41.
Ma Chao, Ning Ning, Wang Hongyan, et al. Exploration prospect of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale gas in Xiangxi - Qiongdong area[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(1): 38-41.

[11] 熊亮,周维娜.西南分公司探区页岩气整体评价与目标优选[R].成都:中国石化西南分公司,2016.
Xiong Liang, Zhou Weina. Overall assessment and target optimization of shale gas in the exploration area of SINOPEC Southwest Oil & Gas Company [R]. Chengdu: SINOPEC Southwest Oil & Gas Company, 2016.

[12] 王道富,王玉满,董大忠,等.川南下寒武统筇竹寺组页岩储

集空间定量表征[J].天然气工业,2013,33(7):1-10.
Wang Daofu, Wang Yuman, Dong Dazhong, et al. Quantitative characterization of reservoir space in Lower Cambrian Qiongzhusi shale, southern Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(7): 1-10.

[13] 朱杰平,何希鹏.华东分公司探区页岩气整体评价与目标优选[R].南京:中国石化华东分公司,2016.
Zhu Jieping, He Xipeng. Overall assessment and target optimization of shale gas in the exploration area of SINOPEC East China Company [R]. Nanjing: SINOPEC East China Company, 2016.

[14] 汪泽成,姜华,王铜山,等.四川盆地桐湾期古地貌特征及成藏意义[J].石油勘探与开发,2014,41(3):305-312.
Wang Zecheng, Jiang Hua, Wang Tongshan, et al. Paleo-geomorphology formed during Tongwan tectonization in Sichuan Basin and its significance for hydrocarbon accumulation [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3): 305-312.

[15] 李伟,刘静江,邓胜徽,等.四川盆地及邻区震旦纪末—寒武纪早期构造运动性质与作用[J].石油学报,2015,36(5):546-556.
Li Wei, Liu Jingjiang, Deng Shenghui, et al. The nature and role of Late Sinian - Early Cambrian tectonic movement in Sichuan Basin and its adjacent areas [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(5): 546-556.

[16] Zeng Ping, Guo Tonglou. Enrichment of shale gas in different strata in Sichuan Basin and its periphery: The examples of Cambrian Qiongzhusi Formation and Silurian Longmaxi Formation [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2015, 33(3): 277-298.

[17] 郭彤楼,张汉荣.四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J].石油勘探与开发,2014,41(1):28-36.
Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiiba shale gas field, Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1): 28-36.

(编辑 徐文明)

(上接第 444 页)

[13] 俞凌杰,范明,陈红宇,等.富有机质页岩高温高压重量法等温吸附实验[J].石油学报,2015,36(5):557-563.
Yu Lingjie, Fan Ming, Chen Hongyu, et al. Isothermal adsorption experiment of organic-rich shale under high temperature and pressure using gravimetric method [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(5): 557-563.

[14] 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.

[15] Ji Liming, Zhang Tongwei, 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.

[16] 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.

[17] 闫建萍,张同伟,李艳芳,等.页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J].煤炭学报,2013,38(5):805-810.
Yan Jianping, Zhang Tongwei, Li Yanfang, et al. Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 805-810.

[18] Gasparik M, Bertier P, Gensterblum Y, et al. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123: 34-51.

[19] Merkel A, Fink R, Littke R. The role of pre-adsorbed water on methane sorption capacity of Bossier and Haynesville shales [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 147-148: 1-8.

[20] 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.

[21] Rexer T F T, Benham M J, Aplin A C, et al. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 3099-3109.

(编辑 韩 彧)