

页岩对甲烷的吸附作用及其固气效应初步研究

——以渝东南残留向斜为例

鲍云杰^{1,2}, 邓模¹, 翟常博¹, 刘友祥^{1,2}, 吕俊祥¹, 俞凌杰^{1,2}, 曹涛涛^{1,2}

(1. 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 214126;

2. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:页岩对甲烷的吸附作用既有普遍性,又有差异性,其对页岩气赋存状态、保存、富集成藏影响的研究有待深化。采用等温吸附、扫描电镜、液氮吸附、有机质地球化学等技术手段,对渝东南残留向斜区常压页岩气藏五峰—龙马溪组页岩的吸附作用进行了研究。结果表明,页岩吸附作用受控于页岩的孔隙结构、有机质特征等内在特性,以及其所处的温度和压力等外部环境条件;地层条件下页岩的吸附作用强度可以利用 Langmuir 模型进行预测,渝东南某残留向斜五峰—龙马溪组页岩吸附作用强度存在临界深度,在临界深度吸附作用强度达到峰值。结合理论分析及三轴应力吸附条件下页岩渗透率测定实验数据,认为页岩的吸附作用致使其渗透率降低,形成一种阻滞页岩气渗流扩散的“固气效应”,这种固气效应对残留向斜页岩气保存及富集边界的影响值得进一步研究。

关键词:页岩;吸附作用;固气效应;残留向斜;渝东南

中图分类号: TE132.2

文献标识码: A

Methane adsorption and sealing effects of shale:

A case study of relict synclines in the southeastern Chongqing

Bao Yunjie^{1,2}, Deng Mo¹, Zhai Changbo¹, Liu Youxiang^{1,2}, Lü Junxiang¹, Yu Lingjie^{1,2}, Cao Taotao^{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: Universality and difference both exist in the methane adsorption of shale. This study concerns the influencing factors of shale gas occurrence, preservation and accumulation. The gas adsorption capacity of the Wufeng-Longmaxi shale in the relict synclinal district in the southeastern Chongqing was studied by means of isothermal adsorption, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption and organic geochemical methods. The adsorption capacity of shale is controlled by some internal characteristics such as pore structure and organic matter features, and some external environment conditions such as temperature and pressure. The adsorption strength of shale under subsurface conditions can be predicted using a Langmuir model. The adsorption strength of Wufeng-Longmaxi shale from the relict synclinal district in the southeastern Chongqing has a critical depth at which adsorption strength reaches its peak value. Theoretical analysis and experimental data of shale permeability determination under three axial stress concluded that the adsorption effect of shale resulted in the decrease of permeability which blocked the diffusion influences to shale gas flow, which was called as ‘gas sealing effect’. The influences from this effect on gas preservation and enrichment boundary should be further studied.

Keywords: shale; adsorption effect; gas sealing effect; relict syncline; southeastern Chongqing

页岩的吸附能力主要由 Langmuir 体积表征,其影响因素包括页岩矿物组成、有机质特征、页岩微孔结构以及温度和压力等外部条件^[1-4]。吸附能力预测研究取得进展^[5-7],这里不再赘述。由于温度和压力对页岩吸附能力具有反向的竞争影响作用,页岩吸附气

量随埋深变化,存在一个深度转折点,这与煤岩相关研究成果相近^[8-9]。页岩气形成聚集与富集模式研究取得重要成果^[10-11],对于焦石坝等页岩气田而言,“封存箱”是五峰—龙马溪组页岩气保存、富集成藏的重要模式^[12-14],在这种保存富集模式中,顶板、底板裂

缝不发育,作为隔板的断层具有良好的封闭性能。当含气页岩层系厚度较大时,具有自封闭能力,有利于页岩气的保存^[15]。而与焦石坝近邻的渝东南地区,具有构造抬升时间早、变形强度较强、抬升幅度较大以至出露地表、保存条件复杂的特点。已有学者提出距离五峰—龙马溪组页岩露头远近影响页岩气保存^[16],侧向扩散是页岩气的主要散失通道,但距离露头区多远为微弱扩散区仍是一个复杂的问题^[17-18],上述研究成果无疑对页岩气勘探开发具有指导作用。但由于页岩中吸附气量可以达 20%~80%,页岩气的吸附聚集是一种重要的成藏机理^[19-20],页岩吸附作用对页岩气保存、富集成藏影响的研究有待深化。

本文从页岩气藏的重要属性之一:页岩的吸附作用出发,分析了渝东南地区五峰—龙马溪组页岩的吸附作用及其影响因素,建立了页岩吸附能力预测方法,结合三轴应力下页岩吸附甲烷前后渗透率测定实验数据,提出了固气效应的观点,探讨了固气效应对残留向斜页岩气散失及保存富集边界的影响。

1 页岩的吸附作用

1.1 页岩吸附作用及其影响因素

页岩吸附气是页岩气的重要组成部分,可占总气量的 20%~80%。页岩对甲烷的吸附作用在页岩气藏中具有普遍性,吸附作用强度一般以吸附气量进行表征。为了分析页岩吸附作用的影响因素,通过对渝东南彭水、南川、焦石坝等地区五峰—龙马溪组页岩等温吸附特征与有机质特征、矿物组成、孔隙结构等分析测试资料的对比研究,认为五峰—龙马溪组页岩的

吸附能力主要受页岩自身特性要素和外部条件 2 个方面的影响和控制。自身特性要素的影响主要表现为比表面积越大、微孔孔容越大、有机质丰度越高,页岩吸附能力越强(图 1)。有机质演化程度是关键性因素,影响单位有机碳对甲烷的吸附能力(图 2)。

温度和压力是影响和控制页岩吸附能力的外部因素,随着温度的升高页岩吸附能力下降(图 3),压力越大页岩的吸附能力越强,温度与压力对页岩吸附能力的影响呈竞争关系。

1.2 地层条件下页岩吸附作用的预测

不同地区、不同层位页岩的埋深具有很大差异,埋藏深度从地表出露到数千米不等,页岩所处温度和压力条件受控于地层压力系数、地温梯度、埋深等因素,有时页岩层系地层压力在 50 MPa 以上,温度超过 150 ℃。受实验条件的限制,如此高的温度和压力条件,难以通过实验的方法获得吸附数据。因此,需要

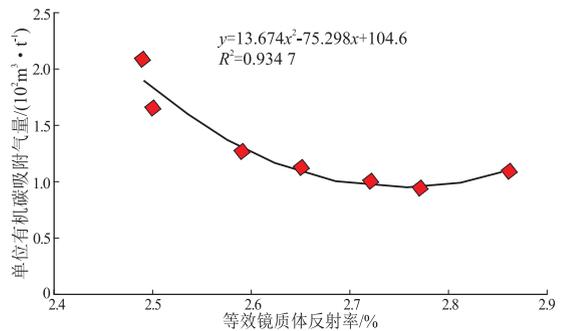


图 2 渝东南地区五峰—龙马溪组页岩反射率与单位有机碳吸附量关系

Fig.2 Reflectivity vs. organic carbon adsorption capacity of Wufeng-Longmaxi shale in the southeastern Chongqing

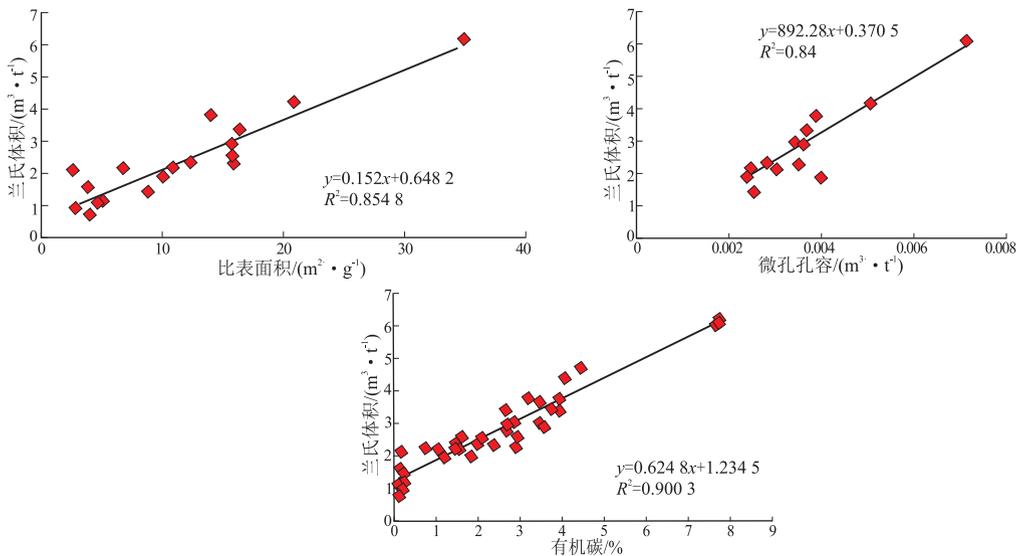


图 1 渝东南地区五峰—龙马溪组页岩比表面积、微孔孔容和有机碳与兰氏体积交汇图

Fig.1 Specific surface area, micro-pore volume, organic carbon content vs. Langmuir volume of Wufeng-Longmaxi shale in the southeastern Chongqing

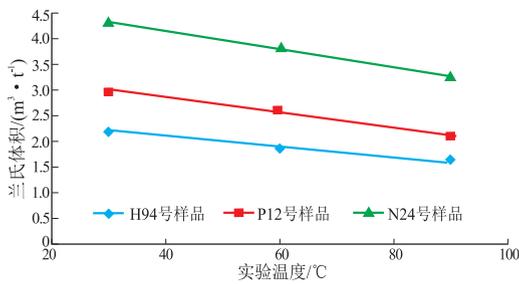


图3 渝东南地区五峰—龙马溪组页岩实验温度与兰氏体积、压力交汇图

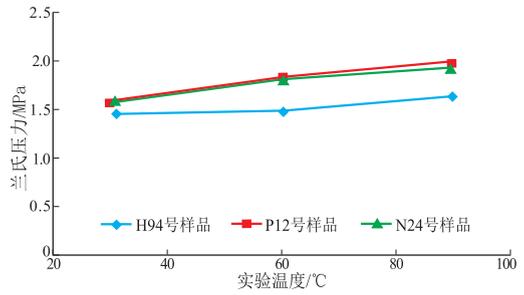


Fig.3 Experimental temperature vs. Langmuir volume and pressure of Wufeng-Longmaxi shale in the southeastern Chongqing

根据有限的实验温度和压力条件下获得的吸附数据,以一定的方法预测页岩在地层条件下吸附气量,进而对页岩地层条件下的吸附能力进行预测和评价。

为了对地层条件下页岩的吸附气量进行预测,众多学者开展过预测模型及方法研究,限于篇幅,不再赘述。本文在对吸附势理论模型、Langmuir 等模型分析的基础上,利用多温度条件下的等温吸附数据,通过建立 V_L 、 P_L 与温度的关联关系,形成了针对不同地区的页岩气吸附能力预测方法,可以对页岩在任意埋深条件下的吸附气量进行预测:

$$Q = V_L P / (P_L + P) \quad (1)$$

式中: Q 为预测吸附量, V_L 为某温度下的兰氏体积,为饱和吸附量, m^3/t ; P 为地层压力, MPa; P_L 为某温度下的兰氏压力, MPa。

通过前述的页岩吸附能力影响因素分析可见,温度对气体吸附能力具有重要影响,不同样品的温度敏感性不同,据此可以建立 V_L 、 P_L 与温度的关系,代入公式(1)即可预测任意温度、压力条件下的吸附气量,进而对页岩地层条件下的吸附能力进行预测。

为验证预测方法的有效性,选取桑柘坪向斜五峰—龙马溪组优质页岩进行了 30, 60, 90, 125 °C 的等温吸附实验,以建立的预测方法拟合了 30, 60, 90 °C 条件下的吸附量,预测了 125 °C、最高压力 50 MPa 的吸附量(图 4)。预测/拟合平均偏差 0.032, 相关系数 0.994, 说明了预测方法的有效性。

2 页岩固气效应初步研究

2.1 页岩固气效应及其对页岩气渗流扩散的影响

页岩气藏的突出特点之一是吸附气占总气量的 20%~80%。从页岩气流动机理不难理解,页岩中吸附气的占比影响页岩气的扩散及流动能力,页岩对甲烷的吸附作用引发阻滞页岩气扩散渗流的“固气效应”。

吸附作用对气体渗流影响的实验研究始于煤

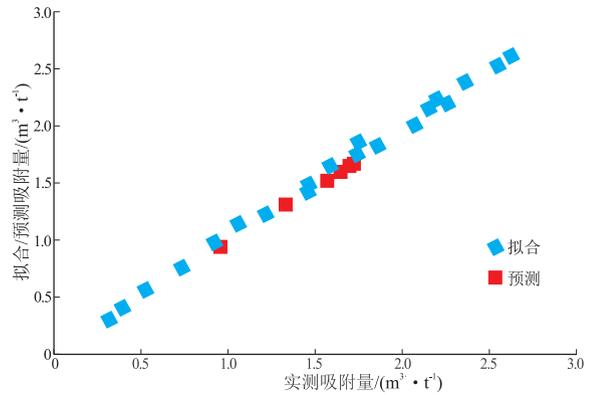


图4 渝东南地区桑柘坪向斜五峰—龙马溪组页岩拟合/预测与实测吸附气量交汇图

Fig.4 Fitting/predicted vs. measured adsorption gas volume of Wufeng-Longmaxi shale from Sangtuoping syncline in the southeastern Chongqing

层气研究领域。吸附作用对煤岩的渗透率影响显著,吸附作用越强,吸附的甲烷越多,煤的渗透率越小^[21-22]。在页岩气领域,吸附对页岩气渗流、扩散影响的理论研究取得了进展,众多学者认为,页岩吸附甲烷会在孔隙系统中形成“吸附层”,由于吸附层的存在使页岩有效流通孔道减小,视渗透率减小^[23-24]。

为验证页岩吸附作用对其渗透性能的影响,本文进行了样品吸附甲烷前后的渗透率测定实验。实验结果显示,页岩样品在吸附甲烷前后,渗透率差异明显(图 5),渗透率下降幅度达 81%~86%;随着渗透压的增大,渗透率下降幅度具有增大的趋势,渗透压力为 11 MPa 时,渗透率下降幅度达到 86%。初步分析认为,由于该样品渗透率低,测试时间长,在测试过程中发生了页岩对甲烷的二次吸附,渗透压越大渗透率下降幅度越大,反映了吸附气量大小对页岩渗透率的影响。

从另外一个方面来看,扩散作为页岩气的重要流动形式,页岩吸附作用对其扩散能力影响显著,页岩中游离气量越大,扩散能力越强^[25],佐证了页岩由吸附作用引发的固气效应对页岩气渗流扩散的影响。

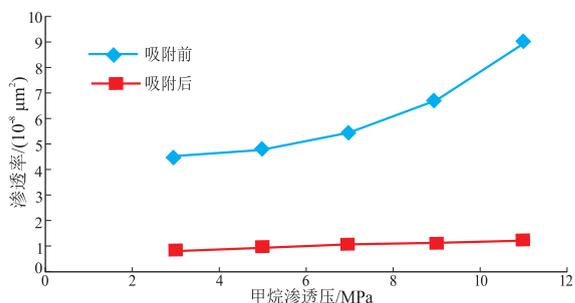


图5 渝东南地区五峰—龙马溪组页岩样品吸附甲烷前后渗透率

Fig.5 Permeability before and after methane adsorption of Wufeng-Longmaxi shale in the southeastern Chongqing

2.2 固气效应对页岩气侧向散失封堵作用探讨

某残留向斜位于齐岳山断裂以东的川东南隔槽式褶皱带,属较强构造改造区,在该向斜部署钻探的3口井在五峰—龙马溪组页岩层系均获得工业气流。生产实践证明,五峰—龙马溪组页岩由出露区到向斜核部,地层压力系数、产量具有增大的趋势。采用岩样三向渗透率检测方法(专利号:201210400962.7)对其页岩渗透率进行了测定,发现与焦石坝地区五峰—龙马溪组页岩相近,其渗透率具有明显的各向异性特征,横向渗透率是垂向渗透率的几倍到数十倍,说明页岩气具有优先侧向渗流、扩散的基础条件。

通过对五峰—龙马溪组优质页岩层段的研究,发现页岩总含气量、吸附气量及吸附气占比随埋藏深度呈规律性变化(表1)。随着埋藏深度的加大,页岩的总含气量、游离气量增加,在埋深1 km左右(临界深度)的页岩的吸附气量最大,吸附气占比最高。按照本文前述分析,在埋深1 km左右页岩的固气效应最强,页岩气的扩散渗流能力势必减弱,形成一个页岩气流动性较弱的“固气效应环带”,其对页岩气侧向运移、扩散具有阻滞和封堵作用。

页岩气勘探实践表明,五峰—龙马溪组页岩含气性与其埋藏深度具有一定的相关关系,渝页1井、黔页1井、黔浅1井、宁210井、YQ1井均具有

表1 渝东南地区某向斜典型井五峰—龙马溪组页岩不同埋藏深度含气性预测数据

Table 1 Gas bearing prediction data of different buried depths of Wufeng-Longmaxi shale in a typical well from a syncline in the southeastern Chongqing

埋藏深度/m	吸附气量/(m ³ ·t ⁻¹)	游离气量/(m ³ ·t ⁻¹)	总含气量/(m ³ ·t ⁻¹)	游离气占比/%	吸附气占比/%
1 000	2.40	0.30	2.70	11	89
2 260	2.20	1.00	3.20	31	69
2 810	1.85	1.65	3.50	47	53

五峰—龙马溪组优质页岩埋藏浅(最大埋深1 km)或距离出露区较近的特点,测试日产气量一般小于0.5×10⁴ m³。以往的研究之中,根据覆压条件下页岩渗透率的变化规律,分析残留向斜页岩渗透率随埋深的变化,认为由向斜翼部到核部方向页岩渗透率下降,页岩气侧向散失强度由向斜翼部到核部方向降低,但强扩散与弱扩散的边界难以确定^[18]。本文认为,优质页岩埋藏的临界深度是页岩气富集边界研究应该关注的重要因素之一。在临界深度形成的页岩固气效应环带与顶板、底板的共同作用,使得残留构造五峰—龙马溪组优质层段页岩气得以保存和富集,这对于深化页岩气的保存和富集研究具有重要意义。

3 结论

(1)页岩的吸附能力依赖于页岩的自身特性及其所处的温度、压力条件。在残留构造背景下,页岩吸附能力主要受埋藏深度控制,在临界深度页岩吸附作用最强,形成页岩气赋存空间中吸附气占比高、游离气占比低的固气效应环带。

(2)页岩吸附作用引发固气效应,其对页岩气的扩散渗流具有一定的阻滞作用,进一步以实验手段量化其阻滞作用强度及其影响因素,对于残留构造区页岩气侧向散失强度变化规律的刻画,以及确定页岩气富集边界具有理论和实践意义。

致谢:在本文成文过程中,审稿专家提出了中肯、富有建设性的意见,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 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.

[2] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J]. 石油学报, 2012, 33(2): 249-256. Ji Liming, Qiu Junli, Xia Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(2): 249-256.

[3] 王思波, 宋之光, 曹涛涛, 等. 中国南方古生界页岩吸附特征及控制因素[J]. 地球化学, 2014, 43(5): 429-436. Wang Sibao, Song Zhiguang, Cao Taotao, et al. Characterizing the methane sorption and its controlling factors in Paleozoic shales of South China[J]. Geochimica, 2014, 43(5): 429-436.

[4] 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.

[5] 熊健, 刘向君, 梁利喜, 等. 页岩气超临界吸附的 Dubinin-Astakhov 改进模型[J]. 石油学报, 2015, 36(7): 849-857. Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi, et al. Improved Dubinin-

- Astakhov model for shale-gas supercritical adsorption [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(7): 849-857.
- [6] 鲍云杰,周永炳. 页岩—气体吸附特性曲线应用研究[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(5): 660-664.
Bao Yunjie, Zhou Yongbing. Application of characteristic gas adsorption curves for shales [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(5): 660-664.
- [7] 邢金艳,姜振学,陈磊,等. 泥页岩吸附气量随埋深变化趋势预测分析[J]. *现代地质*, 2014, 28(5): 1041-1045.
Xing Jinyan, Jiang Zhenxue, Chen Lei, et al. Reasonable utilization of isothermal adsorption experiment data to predict the shale adsorbed gas content changing with burial depth [J]. *Geoscience*, 2014, 28(5): 1041-1045.
- [8] 秦勇,宋全友,傅雪海. 煤层气与常规油气共采可行性探讨: 深部煤储层平衡水条件下的吸附效应[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(4): 492-498.
Qin Yong, Song Quanyou, Fu Xuehai. Discussion on reliability for co-mining the coalbed gas and normal petroleum and natural gas: Absorptive effect of deep coal reservoir under condition of balanced water [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2005, 16(4): 492-498.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation [J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(1): 87-125.
- [12] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一) [J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(6): 689-701.
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (I) [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 689-701.
- [13] 肖朝晖,李昌鸿,胡晓凤. 建南构造志留系流体封存箱与油气运聚 [J]. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 2011, 33(2): 45-49.
Xiao Zhaohui, Li Changhong, Hu Xiaofeng. Silurian fluid compartment and hydrocarbon migration in Jiannan structure [J]. *Journal of Oil and Gas Technology (Journal of Jiangnan Petroleum Institute)*, 2011, 33(2): 45-49.
- [14] 董大忠,高世葵,黄金亮,等. 论四川盆地页岩气资源勘探开发前景 [J]. *天然气工业*, 2014, 34(12): 1-15.
Dong Dazhong, Gao Shikui, Huang Jinliang, et al. A discussion on the shale gas exploration & development prospect in the Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(12): 1-15.
- [15] 李建青,高玉巧,花彩霞,等. 北美页岩气勘探经验对建立中国南方海相页岩气选区评价体系的启示 [J]. *油气地质与采收率*, 2014, 21(4): 23-27.
Li Jianqing, Gao Yuqiao, Hua Caixia, et al. Marine shale gas evaluation system of regional selection in South China: Enlightenment from North American exploration experience [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2014, 21(4): 23-27.
- [16] 聂海宽,包书景,高波,等. 四川盆地及其周缘下古生界页岩气保存条件研究 [J]. *地质学前沿*, 2012, 19(3): 280-294.
Nie Haikuan, Bao Shujing, Gao Bo, et al. A study of shale gas preservation conditions for the Lower Paleozoic in Sichuan Basin and its periphery [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(3): 280-294.
- [17] 胡东风,张汉荣,倪楷,等. 四川盆地东南缘海相页岩气保存条件及其主控因素 [J]. *天然气工业*, 2014, 34(6): 17-23.
Hu Dongfeng, Zhang Hanrong, Ni Kai, et al. Main controlling factors for gas preservation conditions of marine shales in southeastern margins of the Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(6): 17-23.
- [18] 魏志红. 四川盆地及其周缘五峰组—龙马溪组页岩气的晚期逸散 [J]. *石油与天然气地质*, 2015, 36(4): 659-665.
Wei Zhihong. Late fugitive emission of shale gas from Wufeng—Longmaxi formation in Sichuan Basin and its periphery [J]. *Oil & Gas Geology*, 2015, 36(4): 659-665.
- [19] Ross D J K, Bustin R M. Early Jurassic Nordegg Member, northeastern British Columbia; Gas shale potential [EB/OL]. (2005-05-15). http://www.searchanddiscovery.com/documents/abstracts/2005annual_calgary.
- [20] 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.
- [21] 隆清明,赵旭生,孙东玲,等. 吸附作用对煤的渗透率影响规律实验研究 [J]. *煤炭学报*, 2008, 33(9): 1030-1034.
Long Qingming, Zhao Xusheng, Sun Dongling, et al. Experimental study on coal permeability by adsorption [J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(9): 1030-1034.
- [22] 周军平,鲜学福,李晓红,等. 吸附不同气体对煤岩渗透特性的影响 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2010, 29(11): 2256-2262.
Zhou Junping, Xian Xuefu, Li Xiaohong, et al. Effect of different adsorptional gases on permeability of coal [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2010, 29(11): 2256-2262.
- [23] 折文旭,陈军斌,张杰. 考虑吸附和多流动形式共存的页岩气藏纳米级孔隙基质视渗透率计算方法 [J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2015, 30(4): 39-42.
She Wenxu, Chen Junbin, Zhang Jie. Calculation method of apparent permeability of shale gas reservoir with nano-pore in which there are gas adsorption and multiple gas flow patterns [J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2015, 30(4): 39-42.
- [24] 郭肖,任影,吴红琴. 考虑应力敏感和吸附的页岩表观渗透率模型 [J]. *岩性油气藏*, 2015, 27(4): 109-112.
Guo Xiao, Ren Ying, Wu Hongqin. Apparent permeability model of shale gas considering stress sensitivity and adsorption [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2015, 27(4): 109-112.
- [25] 李武广,钟兵,杨洪志,等. 页岩储层基质气体扩散能力评价新方法 [J]. *石油学报*, 2016, 37(1): 88-96.
Li Wuguang, Zhong Bing, Yang Hongzhi, et al. A new method for gas diffusivity evaluation in matrix rocks of shale reservoir [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(1): 88-96.