

页岩孔隙中气—水赋存特征研究

——以川东南地区下志留统龙马溪组为例

俞凌杰^{1,2,3}, 刘可禹¹, 范明^{2,3}, 刘友祥^{2,3}

(1. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580;

2. 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;

3. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:以川东南地区下志留统龙马溪组页岩为研究对象,借助重量法水蒸气吸附仪、重量法甲烷等温吸附仪以及页岩组成和孔隙结构等分析手段,开展束缚水、吸附气赋存定量研究,并探讨了微纳米孔隙中气—水赋存特征及主要影响因素。研究表明,不同类型页岩束缚水赋存能力差异较明显,可以利用水蒸气吸附—脱附和 GAB 模型比较准确地定量描述束缚水特征。页岩最大单层水分子吸附量与黏土矿物含量呈显著的正相关,表明黏土矿物为水分子提供了主要的活性吸附位。页岩对水分子的吸附能力要整体高于甲烷分子,而甲烷分子则主要以单层吸附形式在孔隙中赋存。不同页岩中束缚水、吸附气和游离气赋存的孔隙空间存在差异。2 nm 以下孔隙均被吸附气和孔隙水所占据;有机碳(TOC)含量小于 2.5%的页岩中游离气主体赋存空间约为 5 nm 以上孔隙,而 TOC 含量大于 2.5%的页岩中游离气赋存空间主体约为 3 nm 以上孔隙;有机碳含量越高,游离气赋存的空间占比越高。

关键词:束缚水;水蒸气吸附;单层吸附;赋存特征;页岩;龙马溪组;下志留统;川东南地区

中图分类号:TE122.23

文献标识码:A

Co-occurring characteristics of pore gas and water in shales:

a case study of the Lower Silurian Longmaxi Formation in the southeastern Sichuan Basin

YU Lingjie^{1,2,3}, LIU Keyu¹, FAN Ming^{2,3}, LIU Youxiang^{2,3}

(1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

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

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

Abstract: In this paper, the co-occurring characteristics of pore gas and water in the Longmaxi Formation shales in the Sichuan Basin, South China were investigated. Water vapor and methane adsorption by the means of gravimetric methods were carried out to quantitatively determine the behavior of gas and bounding water in micro-nano pores. The impact of the shale compositions and pore structures on the occurring characteristics were discussed. Results showed that the storage capacity of bound water in different types of shales varied dramatically, and the characteristics of bound water could be described by the water vapor adsorption curve and the GAB model. There is an apparent positive correlation between the maximum monolayer water molecule adsorption capacity and the clay mineral content in shales, indicating that clay minerals provide the main active adsorption sites for water molecules. The adsorption capacity of shale to water molecule is higher than that of methane molecule overall, and methane molecule mainly exist in pores with the form of monolayer adsorption. Bound water, adsorbed gas and free gas could be stored in different pore ranges of different shales. Pores with diameters lower than 2 nm are occupied by bounding water and adsorbed gas. For shales with TOC<2.5%, free gas would be stored in pores with diameters larger than 5 nm approximately, while for the shales with TOC>2.5%, free gas would be stored in pores with diameters larger than 3 nm approximately. The higher the TOC content, the higher the proportion of the free-gas storage space.

Key words: bounding water; water vapor adsorption; monolayer adsorption; occurrence characteristics; shale; Longmaxi Formation; southeastern Sichuan Basin

收稿日期:2021-08-09;修订日期:2021-10-12。

作者简介:俞凌杰(1982—),男,博士研究生,高级工程师,从事页岩油气实验技术研究。E-mail:yulj.syky@sinopec.com。

基金项目:国家自然科学基金“页岩气改造散失途径与保存条件”(41690133)资助。

页岩具有跨多个尺度的纳米—微米孔隙,形成复杂的有机—无机孔隙网络,可近似视为树状多级分叉结构^[1]。页岩气储层中,气、水共同赋存于微—纳米孔隙为主的储集空间中,会呈现出毛细管力束缚、低速扩散和表面吸附这些作用模式^[2-3]。前人研究^[4-5]已表明,页岩气主要以吸附态和游离态两种赋存形式存在,其赋存特征主要受控于埋藏条件下的孔隙空间、温度、压力和含水条件。页岩中的原生孔隙水则主要以束缚水形式存在,中国长宁—威远、富顺—永川、涪陵焦石坝页岩气示范区原始含水饱和度分别为 40%~46%, 33%~39%, 25%~45%,均小于实验室内通过高速离心法得到的最大束缚水饱和度,从而称之为“超低含水饱和度”现象,这部分水主要赋存于孔隙表面、角隅及微毛细管孔道中,为不可流动的水^[6-7]。

现阶段利用水蒸气吸附—脱附技术可以建立恒温下不同相对湿度的水蒸气吸附等温线,用于描述吸附水含量赋存行为^[8-12]。利用 SANS 和 USANS 可以对孔隙中充入的流体组分进行响应,从而分析页岩基质孔隙对不同动力学半径的流体(主要为甲烷、水、二氧化碳等)的储集能力^[13-15]。RUPPERT 等^[16]利用 SANS 和 USANS 研究了基质孔隙对水分子和甲烷分子的获取能力,表明对于 30 nm 以上的孔隙,对水分子和甲烷分子差异不大,但 30 nm 以下的孔隙中,水分子要比甲烷分子更容易进入;气、水分子在不同孔隙中的赋存特征差异,主要与页岩微孔隙性质有关,并受矿物组分、岩石结构和有机质特征等影响。孔隙水赋存将对储集空间的有效性、甲烷气吸附能力及流动特征均产生显著影响。较多学者从实验角度深入研究页岩微纳米孔隙在含水条件下的气相流动特征^[17-18]。前人研究均表明,页岩平衡水后吸附能力将大幅下降^[19-20]。MERKEL 等^[21]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 1 mmol/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的吸附气量。

前人针对页岩中甲烷气的赋存及其主要影响因素已开展大量工作,但目前对页岩中束缚水赋存特征、主控因素及其与孔隙结构的关系还缺少深入的研究。本文以川东南地区下志留统龙马溪组页岩为研究对象,借助重量法水蒸气吸附仪、重量法甲烷等温吸附仪以及页岩组成和孔隙结构等分析手段,开展束缚水、吸附气赋存定量研究,并探讨微

纳米孔隙中气—水赋存特征及主要影响因素,以求深入分析页岩孔隙中气、水赋存差异,并为页岩气勘探和开发提供指导。

1 样品、实验仪器与方法

样品取自川东南地区三口重点井(JY11-4 井、JY2 井和 PY1 井)中的下志留统龙马溪组页岩,采用多种实验方法对样品开展了详细的表征,包括总有机碳含量(TOC)、X 衍射全岩矿物组成、氮气吸附法比表面积与孔径分布、水蒸气吸附、重量法甲烷气等温吸附等。研究中尽可能在同一块状样品上获取各项测试分析所需要的柱塞样、粉末样和颗粒样,以避免由于取样非均质性导致实验数据的波动。总有机碳和 X 衍射全岩分析采用同一份 100 目以下的粉末样品。

总有机碳测试前预先采用将样品浸泡在 7% 的盐酸溶液中,并在 80 °C 条件下搅拌不少于 5 h 以充分去除无机碳,待烘干后再利用 LECO CS-200 型红外碳硫测试仪开展测试。全岩矿物分析采用 Bruker D8s 型 X 射线衍射仪,工作电流和工作电压分别设置为 40 mA 和 40 kV,扫描范围为 3°~65°,步长为 0.02°。

采用高压压汞和氮气吸附法获取页岩比表面积及孔径分布特征。前者采用美国麦克公司 AutoPore IV 9520 型孔隙结构分析仪,最大压力为 414 MPa,孔径测量范围为 3 nm~0.36 mm。采用的样品为碎样后筛选的粒径 5 mm 左右的颗粒,在 105 °C 烘箱中烘干约 24 h 后去除水分后放入压汞仪中。实验中通过逐级增压的方式得到进汞压力与注汞体积之间的关系曲线,并借助圆柱型孔隙模型和 Washburn 方程获取孔径分布曲线,同时还可得到孔隙度、渗透率、突破压力等相关物性指标。氮气吸附所采用的仪器为精微高博 JW-BK200C 型比表面积及微孔分析仪,样品粒度为 40~60 目,经高温抽真空预处理去除水分及杂质气体后,在 77.35 K(-195.6 °C) 温度下测定不同相对压力下的氮气吸附量。氮气吸附数据处理模型上,介孔和大孔选用 BJH 法^[22],而微孔选用 HK 法^[23],比表面积则采用 BET 法^[24]。联合高压压汞和氮气吸附数据可以获取页岩全孔径分布特征,其中 50 nm 以上的大孔部分采用压汞数据,50 nm 以下的微孔和介孔则采用氮气吸附数据。

为对比不同页岩对束缚水和甲烷气赋存能力差异,研究中分别采用甲烷气等温吸附仪和水蒸气吸附—脱附仪来开展定量分析。等温吸附采用的

是荷兰安米德 Rubotherm 高温高压重量法吸附仪,最高测试压力 35 MPa,最高温度 150 ℃。核心部件是高精度磁悬浮天平,精度为 10 μg。相关测试流程及数据处理方法见文献[25]。水蒸气吸附是在室温条件下开展的,所采用的设备是德国 Gravisorp 120 全自动多站重量法水蒸气吸附仪,电子天平精度为 10 μg,最大量程可以达到 120 g;相对湿度控制范围为 1%~98%,一次可以装 11 个样品。实验前,预先将样品在 105 ℃烘箱中进行干燥预处理。实验过程中借助水汽蒸发仪形成不同的湿度环境,通过连续可控的加湿和去湿路径,待样品重量平衡后获取吸附的水量,从而得到水蒸气吸附—脱附曲线,并借助特定模型来获取表征吸附特征参数。表 1 中给出了研究中所选样品的深度信息

以及 TOC 含量、X 衍射全岩矿物以及水蒸气吸附实验结果。

2 束缚水赋存能力与主控因素

2.1 水蒸气吸附特征

水蒸气吸附实验是常用的表征多孔介质赋存水分能力的方法。对于页岩而言,吸附的水分在微纳米孔隙中赋存于孔隙内表面及喉道中,难以自由流动,主要以束缚水形式存在。因此,水蒸气吸附结果可以定量表征泥页岩的束缚水赋存能力^[9-10,12]。如图 1 所示,类似于液氮吸附毛细管凝聚效应,水分子在不同的水蒸气分压条件下,逐渐由小孔至大孔发生孔隙充填,因此除获取重量的变化外,水蒸气吸附也可用来计算多孔介质孔径分布

表 1 川东南地区下志留统龙马溪组页岩 X 衍射矿物组成与水蒸气吸附结果

Table 1 X-diffraction mineral composition and water vapor adsorption results of Lower Silurian Longmaxi Formation shale in southeastern Sichuan Basin

样品名称	井号	井深/m	$\omega(\text{TOC})/\%$	X 衍射分析结果			单位岩石水蒸气吸附结果			
				黏土含量/ %	石英含量/ %	碳酸盐矿物 含量/%	$W_m/\%$	$W_m/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	K	C
Sw-1		2 271.8	1.02	53.3	40.4	2.0	0.76	0.42	0.60	5.72
Sw-4		2 286.4	2.83	47.5	37.1	6.5	0.70	0.39	0.68	4.83
Sw-5		2 289.8	2.93	40.9	45.8	6.3	0.62	0.34	0.71	4.75
Sw-9		2 308.3	2.06	35.0	51.7	8.5	0.51	0.28	0.7	5.49
Sw-10	JY11-4	2 311.6	1.91	34.1	53.8	5.6	0.49	0.27	0.69	5.73
Sw-14		2 329.5	3.58	35.1	53.9	6.3	0.55	0.31	0.74	5.1
Sw-17		2 342.3	3.54	26.3	58.5	10.6	0.42	0.23	0.78	5.54
Sw-18		2 347.1	4.16	26.1	61.2	6.4	0.43	0.24	0.77	5.81
Sw-20		2 355.9	6.20	25.2	65.9	2.8	0.45	0.25	0.83	6.48
JY2-1		2 572.5	5.69	18.4	58.3	20.0	0.30	0.17	0.79	2.78
JY2-2	JY2	2 566.8	4.40	25.3	63.8	7.4	0.47	0.26	0.71	2.18
JY2-3		2 470.9	0.80	64.3	31.6	1.4	1.83	1.02	0.27	2.41
JY2-4		2 460.3	2.98	44.5	46.3	4.9	0.77	0.43	0.59	2.32
HD-2		2 130.4	1.49	52.1	35.8	7.3	1.15	0.64	0.42	2.54
HD-5	PY1	2 138.1	2.36	41.4	43.0	9.9	0.62	0.34	0.56	3.36
HD-6		2 142.9	2.78	46.4	48.6	2.2	0.64	0.36	0.63	3.95

注: W_m 为水分子最大单层吸附量; K 为多层吸附势常数; C 为单层吸附热常数。

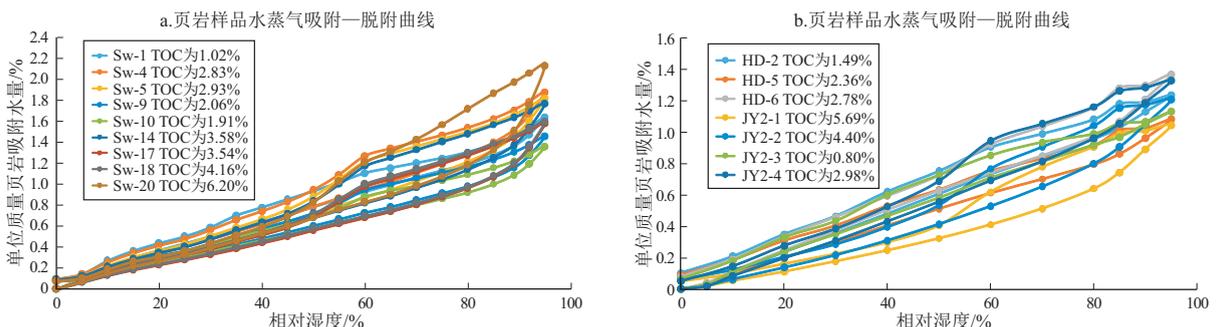


图 1 川东南地区三口井中龙马溪组页岩样品水蒸气吸附—脱附曲线

Fig. 1 Water vapor adsorption-desorption curves of shales selected from three wells in Lower Silurian Longmaxi Formation shale in southeastern Sichuan Basin

特征,通过开尔文方程以及水分子吸附层厚度,将不同分压下对应的水蒸气吸附量转化为孔隙体积。

SHEN 等^[10]系统研究了 Langmuir、Freundlich、FHH 和 GAB 模型对龙马溪组页岩水蒸气吸附的拟合特征,认为 GAB 模型拟合效果最佳;同时,研究也发现,FHH 模型可以将页岩中吸附的束缚水按毛管凝聚水、多层吸附水和单层吸附水进行定量区分,有助于分析不同湿度条件下水的赋存状态。TANG 等^[26]研究了 Marcellus 页岩不同温度下的水蒸气吸附能力,并通过吸附热建立了温度对水气吸附能力的影响,研究中系统开展了 BET、Gurvich、BJH 和 DA 模型对水蒸气吸附行为的拟合差异。GAB 模型是由 GUGGENHEIM 提出的,主要基于多层吸附理论,可以描述水分子在固体上的吸附现象,其形式为:

$$W = \frac{W_m C K \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1 - K \left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \left[1 - K \left(\frac{P}{P_0}\right) + C K \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]}$$

式中: C 和 K 表示 GAB 常数,其中 C 是与单层吸附热有关的常数, K 是和多层吸附势性质有关的常数; P/P_0 为特定的相对湿度, W 为对应湿度条件下水分子的吸附量, W_m 为水分子最大单层吸附量,即代表水分子表面活性吸附位数量。GAB 模型是 BET 模型的扩展形式,当 $K=1$ 时,GAB 模型就变成 BET 模型。

图 1 中给出了研究中所选择的 3 口井 16 件页岩样品在室温条件下获取的水蒸气吸附—脱附曲线。从图 1 中可以看出,不同页岩样品对水蒸气吸附的能力差异比较显著,同时吸附曲线大致可以划分为 2 个阶段:当相对湿度小于 65% 时,吸附量与湿度呈现相对较慢的线性增加关系;当相对湿度大于 65% 时,随着湿度进一步增加,吸附量呈快速非线性增加。分析认为,这种变化主要与 2 个阶段水分子赋存形式的改变有关:前一阶段主要以单层和多层吸附为主;后一阶段则主要以毛细管凝聚为主,从而导致吸附量快速增加^[10-11]。同时,吸附—脱附曲线呈现明显的滞回效应,该效应在前人的文献^[26-28]中已被报道,其主要与脱附过程中水分子的赋存形式转换以及孔隙结构非均质性有关。

为进一步开展束缚水主控因素分析,研究中采用 GAB 模型对页岩水蒸气吸附结果进行数据处理。图 2 对 2 个典型页岩实测和拟合曲线进行了对比,其中 Sw-1 为贫有机质黏土质页岩 [$\omega(\text{TOC}) =$

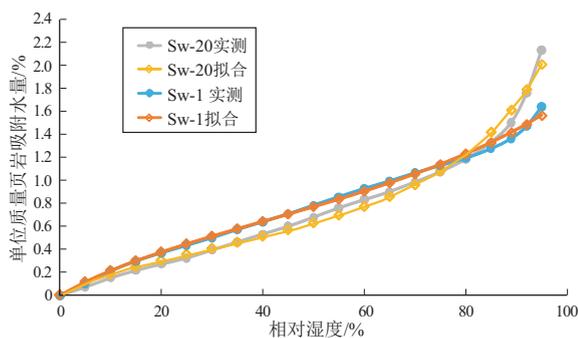


图 2 川东南地区龙马溪组两个典型页岩样品实测水蒸气吸附曲线与 GAB 模型拟合的吸附曲线

Fig.2 Experimental and GAB model fitting water vapor adsorption curves for two typical shales from Lower Silurian Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin

1.02%,黏土含量为 53.3%],Sw-20 为富有机质硅质页岩 [$\omega(\text{TOC}) = 6.20\%$,黏土含量为 25.2%]。从图 2 中可以看出,GAB 模型可以比较准确地描述页岩的水蒸气吸附行为。根据 GAB 模型,采用三元非线性拟合后获取的 C 、 K 和 W_m 这 3 个关键参数见表 1。

2.2 束缚水赋存主控因素

页岩中有有机质与无机矿物组成及分布复杂,且由于有机质及无机矿物亲水能力不同,导致页岩整体表现为复杂混合润湿特征。因此,页岩微纳米孔隙中束缚水的赋存能力与孔隙结构以及和孔隙表面润湿性有关。DEHGHANPOUR 等^[29]对页岩润湿性测试结果表明:油滴、水滴与页岩的接触角均小于 90° ,其中水滴与页岩接触角为 $27^\circ \sim 50^\circ$,油滴与页岩接触角接近于 0° ,这表明此研究中所选取的页岩其亲油性更高,但表面综合润湿难以反映微观纳米孔隙的差异,且不同无机矿物、不同类型和演化程度的有机质,润湿性可能存在较大差异。干酪根孔隙内的官能团结构使其表现一定的亲水能力,孔隙内水分子可以吸附于有机质孔表面的官能团。STRIOLO^[30]研究了温度对多孔碳材料的吸附水性质,表明多孔碳材料仍然具有一定的水蒸气吸附能力,且与湿度、温度密切相关。ZOLFAGHARI 等^[28]研究了页岩中黏土矿物含量与含水性能的影响,表明黏土矿物具有较好的吸水能力,黏土含量越高,吸附水能达到的饱和度越高,且黏土吸附的水难以脱附,形成明显的滞回特征。

图 3 给出了本研究中龙马溪组页岩根据 GAB 模型获取的单层水分子吸附量与黏土含量和 TOC 的关系。从图 3 中单因素分析可以看出,黏土含量越高,单层水分子吸附的量越高,尤其是当黏土含量超过 60% 时,水分子吸附能力显著增加;相对应的,

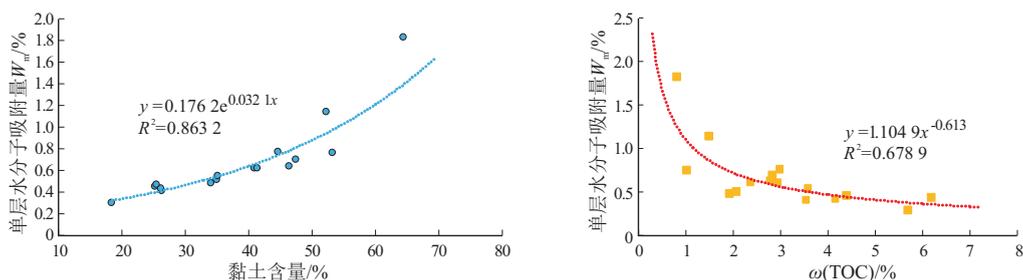


图3 川东南地区龙马溪组中黏土及 TOC 含量对页岩最大单层水分子吸附量的影响

Fig.3 Impacts of clay mineral content and TOC on the maximum capacity of monolayer water molecule adsorption of shale in Lower Silurian Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin

TOC 含量越高,则单层水分子吸附的量越少。这表明,相对于龙马溪组处于高演化程度的有机质而言,其矿物组分中的黏土含量(主要为伊利石)对水分子的吸附作用力更强,并提供了主要的活性吸附位。从图 1 和图 2 中可以看出,在相对较低的湿度下,富有机质页岩水分子吸附量要低于富黏土页岩,但是在相对较高的湿度下,由于有机质中更丰富的微孔隙会产生更显著的毛细管凝聚效应,富有机质页岩的水分子吸附量甚至会高于黏土页岩。不同类型以及不同演化程度的干酪根,由于其孔隙发育程度和润湿性的差异,对水分子赋存的能力存在较大差异,尚未形成统一认识,笔者也在进一步开展相应的工作。

3 孔隙中气—水赋存差异

不同湿度条件下,束缚水在页岩孔隙中的赋存可以出现单层吸附、多层吸附以及毛细管力凝聚充填^[10]。对应于埋藏条件下,由于水仍然以液态形式出现,不同含水条件下孔隙中的水也会出现上述三种赋存机理。对于甲烷气而言,即使在高压条件下其处于超临界相态,但是其主要以单层吸附为主。MOSHER 等^[31]采用 Monte Carlo 方法开展了不同压力下不同孔径中的甲烷气吸附特征,表明在 2 nm 以下的微孔中,吸附主要以单层吸附为主,在高压下 2 nm 以上的孔将会出现第二层吸附,但其吸附密度相对于第一层吸附要弱得多,可以等效为单层吸附。CHEN 等^[32]进一步利用数值模拟开展不同黏土矿物以及干酪根的甲烷吸附也表明,主要以单层吸附为主。

除数值模拟表征以外,也可以根据页岩的比表面积和甲烷有效分子直径,计算出对应页岩的理论单层吸附量,并通过理论单层吸附量与实际测定吸附量的对比来分析甲烷是否以单层吸附为主。理论单层吸附计算公式如下:

$$W_T = \frac{\text{sur}A}{A_m \cdot N_a} \times 22.4 \times 10^3$$

$$A_m = \frac{\pi d^2}{4} \times 10^{-18}$$

式中: W_T 为理论单层吸附量, mL/g, 即等同于 m^3/t ; $\text{sur}A$ 为页岩的比表面积, m^2/g ; N_a 为阿伏伽德罗常数, 其值为 6.02×10^{23} ; d 为单个甲烷分子的直径, 其值为 0.38 nm; A_m 为单个甲烷分子吸附所占的面积, m^2 。

本研究中得到的所选页岩理论单层甲烷吸附量的结果见表 2。同时, 研究中对 JY11-4 井的 9 个样品开展了地层温度 (80 °C) 下的等温吸附, 对 JY2 和 PY1 井的 6 个样品开展了室温条件下的等温吸附, 根据等温吸附曲线分别获取了 Langmuir 体积 (V_L , 即根据实验得到的实际最大吸附量)。图 4 中给出了不同页岩实际吸附量与理论计算单层吸附量的比值, 从图 4 中可以看出, 80 °C 下该比值为 42%~53%, 平均值为 48%; 在室温 (30 °C) 下该比值略高, 为 47%~64%, 平均值为 57%。由此可见, 不管是在室温还是在埋藏条件下, 页岩实际最大吸附量均未能达到理论最大单层吸附量, 且仅约一半的表面被甲烷分子所覆盖。因此, 该定量结果表明, 甲烷分子主要是单层吸附为主, 同时埋藏条件下地层温度越高, 吸附能力越差, 更难以发生第二层吸附, 这也与前人数值模拟的认识基本一致^[31-32]。

图 5 中给出了研究中所有页岩样品甲烷分子和水分子单层吸附能力与 TOC 关系。从图 5 中可以看出, 甲烷分子的单层吸附量与 TOC 含量呈正相关关系, 水分子单层吸附量则与 TOC 呈负相关关系。TOC 含量较少的页岩水分子的单层吸附量要远高于甲烷分子, 但随着有机碳含量增加, 两者的差距逐渐减小。但总体而言, 龙马溪组页岩对水

表 2 川东南地区龙马溪组页岩全孔径分布与甲烷等温吸附结果
Table 2 Full diameter distribution and methane isotherm adsorption results of Longmaxi Formation shale in southeastern Sichuan Basin

样品名称	井号	井深/m	全孔径分布结果		甲烷等温吸附结果			
			比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	V_L / ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	P_L / MPa	甲烷 V_L / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	理论单层吸附量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)
Sw-1		2 271.8	9.8	0.014 25	1.80	3.93	0.08	3.22
Sw-4		2 286.4	18.4	0.024 54	3.14	4.16	0.14	6.04
Sw-5		2 289.8	18.5	0.024 40	3.00	3.66	0.13	6.07
Sw-9		2 308.3	12.4	0.019 86	2.37	4.37	0.11	4.07
Sw-10	JY11-4	2 311.6	11.3	0.018 36	2.32	5.86	0.10	3.71
Sw-14		2 329.5	20.0	0.026 97	3.08	3.66	0.14	6.57
Sw-17		2 342.3	15.4	0.022 95	2.94	3.48	0.13	5.06
Sw-18		2 347.1	19.2	0.026 71	3.24	3.32	0.14	6.30
Sw-20		2 355.9	26.7	0.034 44	4.07	2.76	0.18	8.76
JY2-1		2 572.5	24.6	0.035 20	3.86	1.16	0.17	8.08
JY2-2	JY2	2 566.8	17.3	0.030 00	3.52	1.55	0.16	5.68
JY2-3		2 470.9	9.4	0.007 39	1.68	3.67	0.08	3.09
JY2-4		2 460.3	17.3	0.019 81	-	-	-	5.58
HD-2		2 130.4	11.4	0.017 40	2.40	2.57	0.11	3.74
HD-5	PY1	2 138.1	11.8	0.023 90	2.14	2.78	0.10	3.87
HD-6		2 142.9	15.6	0.020 60	3.13	2.01	0.14	5.12

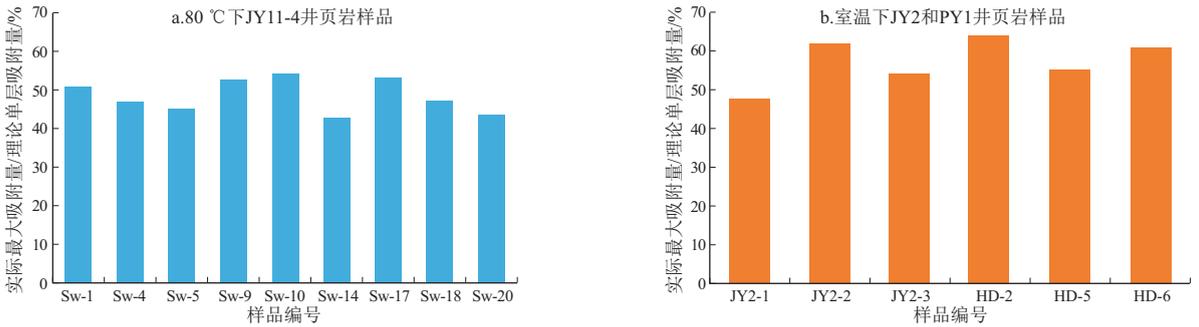


图 4 不同页岩对应的实验所得最大吸附量与理论单层吸附量的比值

Fig.4 Ratios between experimental maximum adsorption capacity and theoretical monolayer adsorption capacity of different shales

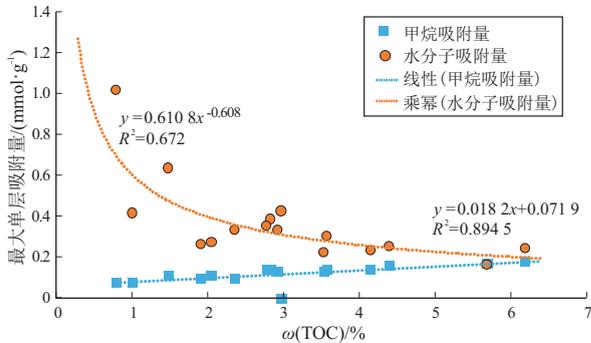


图 5 川东南地区龙马溪组页岩 TOC 对甲烷分子单层吸附量和水分子单层吸附量的影响

Fig.5 Impact of TOC on monolayer adsorption capacity of water and methane molecules, Longmaxi Formation, southeastern Sichuan

分子的吸附能力要高于甲烷分子,由此可导致显著的毛细管力封闭效应,从而使得甲烷气被水分子占

据的喉道所封闭,难以形成有效连通。

研究中基于实测的等温吸附气量、含水饱和度与 TOC 关系以及页岩的全孔径分布结果,进一步分析页岩气(吸附气和游离气)和束缚水在页岩孔隙中的赋存空间特征,主要由以下四步展开。

(1) 根据氮气吸附—高压压汞联合法获取干燥基页岩全孔径分布特征,包括总孔容、不同级别孔径对应的孔容及其相对空间占比。

(2) 根据龙马溪组页岩含水饱和度与 TOC 经验方程^[33],计算研究中不同页岩的含水饱和度,其对应的公式为: $S_w = -6.0927\omega(\text{TOC}) + 55.321$, $R^2 = 0.6666$ 。

(3) 根据埋藏条件下对应的等温吸附参数(即表 2 中的 V_L 和 P_L)以及地层压力(JY11-4 井所在地区地层压力约为 38 MPa),计算对应的干燥样品

表3 川东南地区龙马溪组不同页岩孔隙中束缚水、吸附气和游离气赋存空间特征

Table 3 Illustration of pores occupied by bound water, adsorbed gas and free gas in different shales in Lower Silurian Longmaxi Formation, southeastern Sichuan Basin

样品编号	$\omega(\text{TOC})/\%$	孔径分布范围/nm													
		>0.8	0.8~1.2	1.2~2.0	2~4	4~6	6~8	8~10	10~20	20~30	30~50	80~120	120~180	>300	
Sw-1	1.02	蓝色为束缚水和吸附气 主体占据空间				0.3	黄色为游离气主体占据空间							40.9	
Sw-10	1.91					44.8									
Sw-9	2.06					40.1									
Sw-4	2.83					47.8									
Sw-5	2.93					45.1									
Sw-14	3.58					49.3									
Sw-17	3.54					46.8									
Sw-18	4.16					48.6									
Sw-20	6.20					55.7									

注: 绿色和黄色区域中的数据为游离气所占空间的体积比, 单位%。

的吸附气量。同时,埋藏条件下需考虑水分子对甲烷吸附的影响,根据前期笔者文献调研结果,以50%作为近似折扣系数换算得到含水页岩吸附气量^[33]。根据吸附相密度(采用 $0.423 \text{ g/mL}^{[34]}$),则可以计算出吸附气占据的空间,并得到其相对空间占比。

(4)从全孔径分布中由小孔至大孔逐级扣除束缚水以及吸附气赋存的空间占比,剩下的即为游离气可占据的孔隙空间。

根据上述方法,表3给出了JY11-4井9个不同页岩样品在埋藏条件下吸附气和束缚水以及游离气所占据的储集空间特征。表3中,蓝色区域表示这部分空间均被束缚水和吸附气所占据,黄色区域表示该空间主要为游离气占据,中间的数字表示这部分空间所占据的体积比;绿色部分以及其中的数字表示该孔径范围内留下的可赋存游离气的空间占比。绿色部分数字和黄色部分数字加起来即为游离气赋存空间占比。可以看出TOC含量越高,游离气赋存的空间占比越高。从表3中还可以看出,对于所有页岩样品,2 nm以下孔隙均被吸附气和孔隙水所占据。TOC含量相对较低(<2.5%)的页岩,4~6 nm孔径范围内留下少量可被游离气占据的空间,其游离气主体赋存空间约为5 nm以上孔隙。TOC含量相对较高(>2.5%)的页岩,2~4 nm孔径范围内仍然有部分孔隙可赋存游离气,且TOC含量越高,这部分孔隙占比越显著,因此其游离气赋存空间主体约在3 nm以上孔隙。

4 结论

(1)页岩最大单层水分子吸附能力与黏土含量呈显著正相关关系,与有机质含量呈负相关,这表明水分子的活性吸附位主要由亲水性的黏土矿物所提供。

(2)页岩对水分子的吸附能力要高于甲烷分子。水分子在孔隙中可以发生单层吸附、多层吸附和毛细管凝聚,相比较甲烷分子则主要以单层吸附形式赋存。束缚水的存在将显著降低页岩中甲烷分子的吸附能力。

(3)TOC含量越高,游离气赋存的空间占比越高。2 nm以下孔隙均被吸附气和孔隙水所占据。TOC含量小于2.5%的页岩中游离气主体赋存空间约为5 nm以上孔隙,而TOC含量大于2.5%的页岩中游离气赋存空间主体约为3 nm以上孔隙。

参考文献:

- [1] SAKHAE-POUR A, BRYANT S L. Pore structure of shale [J]. Fuel, 2015, 143: 467-475.
- [2] AMANN-HILDENBRAND A, GHANIZADEH A, KROOSS B M. Transport properties of unconventional gas systems [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31(1): 90-99.
- [3] GENSTERBLUM Y, GHANIZADEH A, CUSS R J, et al. Gas transport and storage capacity in shale gas reservoirs—a reviews Part A: Transport processes [J]. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 2015, 12: 87-122.
- [4] 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 Geosciences, 2011, 22(3): 501-510.
- [5] 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.
- [6] 方朝合, 黄志龙, 王巧智, 等. 富含气页岩储层超低含水饱和度成因及意义[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(3): 471-476. FANG Chaohe, HUANG Zhilong, WANG Qiaozhi, et al. Cause and significance of the ultra-low water saturation in gas-enriched shale reservoir [J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(3): 471-476.
- [7] 刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩超低含水饱和度特征及超压核心区选择指标[J]. 天然气工业, 2013, 33(7): 140-144.

- LIU Honglin, WANG Hongyan. Ultra-low water saturation characteristics and the identification of over-pressured play fairways of marine shales in South China [J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(7): 140–144.
- [8] HATCH C D, WIESE J S, CRANE C C, et al. Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity; application of BET and freundlich adsorption models [J]. *Langmuir*, 2012, 28(3): 1790–1803.
- [9] LAHN L, BERTIER P, SEEMANN T, et al. Distribution of sorbed water in the pore network of mudstones assessed from physisorption measurements [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 295: 109902.
- [10] SHEN W J, LI X Z, LU X B, et al. Experimental study and isotherm models of water vapor adsorption in shale rocks [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 52: 484–491.
- [11] SANG G J, LIU S M, ZHANG R, et al. Nanopore characterization of mine roof shales by SANS, nitrogen adsorption, and mercury intrusion; impact on water adsorption/retention behavior [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 200: 173–185.
- [12] SANG G J, LIU S M, ELSWORTH D. Water vapor sorption properties of Illinois shales under dynamic water vapor conditions; experimentation and modeling [J]. *Water Resources Research*, 2019, 55(8): 7212–7228.
- [13] BAHADUR J, MELNICHENKO Y B, MASTALERZ M, et al. Hierarchical pore morphology of cretaceous shale; a small-angle neutron scattering and ultrasmall-angle neutron scattering study [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6336–6344.
- [14] KING H E Jr, EBERLE A, WALTERS C C, et al. Pore architecture and connectivity in gas shale [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1375–1390.
- [15] CLARKSON C R, SOLANO N, BUSTIN R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *Fuel*, 2013, 103: 606–616.
- [16] RUPPERT L F, SAKUROVS R, BLACH T P, et al. A USANS/SANS study of the accessibility of pores in the barnett shale to methane and water [J]. *Energy & Fuel*, 2013, 27(2): 772–779.
- [17] 李靖, 李相方, 陈掌星, 等. 页岩储层束缚水影响下的气相渗透率模型 [J]. *石油科学通报*, 2018, 3(2): 167–182.
LI Jing, LI Xiangfang, CHEN Zhangxin, et al. Permeability model for gas transport through shale nanopores with irreducible water saturation [J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2018, 3(2): 167–182.
- [18] SUN Z, LI X F, SHI J T, et al. Apparent permeability model for real gas transport through shale gas reservoirs considering water distribution characteristic [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 115: 1008–1019.
- [19] ZHANG T W, 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.
- [20] 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.
- [21] MERKEL A, FINK R, LITKE 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.
- [22] 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 Chemical Society*, 1951, 73(1): 373–380.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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 Petroli Sinica*, 2015, 36(5): 557–563.
- [26] TANG X, RIPEPI N, VALENTINE K A, et al. Water vapor sorption on Marcellus shale; measurement, modeling and thermodynamic analysis [J]. *Fuel*, 2017, 209: 606–614.
- [27] SEEMANN T, BERTIER P, KROOSS B M, et al. Water vapour sorption on mudrocks [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2017, 454(1): 201–233.
- [28] ZOLFAGHARI A, DEHGHANPOUR H, XU M X. Water sorption behaviour of gas shales; II. Pore size distribution [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 179: 187–195.
- [29] DEHGHANPOUR H, ZUBAIR H A, CHHABRA A, et al. Liquid intake of organic shales [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 5750–5758.
- [30] STRIOLO A, GUBBINS K E, GRUSZKIEWICZ M S, et al. Effect of temperature on the adsorption of water in porous carbons [J]. *Langmuir*, 2005, 21(21): 9457–9467.
- [31] MOSHER K, HE H J, LIU Y Y, et al. Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 109/110: 36–44.
- [32] CHEN G H, LU S F, LIU K Y, et al. Critical factors controlling shale gas adsorption mechanisms on different minerals investigated using GCMC simulations [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 100: 31–42.
- [33] 俞凌杰, 范明, 腾格尔, 等. 埋藏条件下页岩气赋存形式研究 [J]. *石油实验地质*, 2016, 38(4): 438–444.
YU Lingjie, FAN Ming, TENGGER, et al. Shale gas occurrence under burial conditions [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(4): 438–444.
- [34] REXER T F, 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.