

# 川东南下志留统龙马溪组 深层页岩等温吸附特征及地质意义

王强<sup>1</sup>, 穆亚蓬<sup>2</sup>, 陈显<sup>2</sup>, 宋振响<sup>1</sup>, 马中良<sup>1</sup>, 邱岐<sup>1</sup>

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. 河南省有色金属地质矿产局 第二地质大队, 郑州 450016

**摘要:**目前在四川盆地已实现深层页岩气的勘探突破,然而对深层页岩吸附性能及页岩气赋存状态仍存在一定的争议。为此,开展了川东南涪陵、丁山地区下志留统龙马溪组深层典型页岩样品近地质条件下的高温高压等温吸附实验。实验结果表明,页岩绝对吸附量与过剩吸附量之间存在较大的差别,必须将过剩吸附量校正为绝对吸附量后来评价深层页岩的真实吸附能力。校正后的页岩绝对吸附量随压力的增大呈现“快速上升”、“缓慢上升”和“平稳上升”3个阶段,涪陵及丁山地区深层页岩在110℃、70MPa条件下绝对吸附量仍可达2.0 m<sup>3</sup>/t以上,结合深层页岩吸附、游离气比例,深层页岩总含气量可达4.0 m<sup>3</sup>/t以上,表明深层页岩在高温高压下仍可能具有较好的含气性。深层页岩吸附能力评价可为页岩含气量研究、资源潜力评价和储量评估提供科学依据;针对深层与中浅层页岩游离、吸附气比例的差异,采取针对性的勘探、开采方式可以有效提高页岩气的产能及产气周期。

**关键词:**等温吸附;绝对吸附量;深层页岩气;龙马溪组;下志留统;川东南

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

## Characteristics of methane isothermal adsorption of deep shale from Lower Silurian Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin and its geological significance

WANG Qiang<sup>1</sup>, MU Yapeng<sup>2</sup>, CHEN Xian<sup>2</sup>, SONG Zhenxiang<sup>1</sup>, MA Zhongliang<sup>1</sup>, QIU Qi<sup>1</sup>

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

2. No.2 Geological Party, Henan Bureau of Geological Survey for Nonferrous Metals, Zhengzhou, Henan 450016, China

**Abstract:** Breakthrough of the exploration of deep shale gas in the Sichuan Basin, Southwest China, has been achieved for decades, there are still some controversies about the adsorption performance and occurrence state of shale gas in deep strata. Isothermal adsorption experiments were carried out under high temperature and high pressure with typical shale samples from deep stratum of the Lower Silurian Longmaxi Formation in Fuling and Dingshan areas in the southeastern Sichuan Basin. Results show that there is a big difference between absolute adsorption and excess adsorption, thus, it is proposed that the excess adsorption capacity should be corrected to the absolute adsorption capacity when evaluating the adsorption performance of deep shale gas. After correction, the variation of absolute shale adsorption with pressure appeared to have three stages including “rapid rise”, “slow rise” and “steady rise”. The absolute adsorption capacity of deep shale samples from Fuling and Dingshan areas is higher than 2.0 m<sup>3</sup>/t at 110℃ and 70 MPa, and combined with the adsorption and free gas ratios of deep shale, the total gas content is more than 4.0 m<sup>3</sup>/t, indicating that deep shale may still have good adsorption performance under high temperature and high pressure. The evaluation of deep shale adsorption capacity can provide reliable parameters for the study of shale gas content and the evaluation of resource potential and reserve for shale gas. Considering the difference of ratio of free gas to adsorbed gas between deep shale and shallow-medium shale, different exploration and production methods can be adopted to effectively improve the production capacity and production cycle of shale gas.

**Key words:** isothermal adsorption; absolute adsorption capacity; deep shale gas; Longmaxi Formation; Lower Silurian; southeast Sichuan Basin

收稿日期: 2021-08-02; 修订日期: 2021-12-10。

作者简介: 王强(1967—), 男, 高级工程师, 从事油气地球化学研究和仪器研发工作。E-mail: wangqiang.syky@sinopec.com。

通信作者: 穆亚蓬(1980—), 女, 高级工程师, 主要从事有色金属地质研究。E-mail: 280793103@qq.com。

基金项目: 国家自然科学基金(42072156)和国家科技重大专项(2017ZX05036)联合资助。

继四川盆地涪陵地区上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组页岩气获得重大勘探突破后,近年来,页岩气勘探开发逐步向深部转移,并取得了一定的勘探发现和突破(中国石化发现了丁山和威荣页岩气田;中国石油在大足高陡背斜、黄瓜山高陡背斜和泸州背斜构造带五峰组—龙马溪组页岩中均试获高产工业气流<sup>[1]</sup>),展示四川盆地深层页岩气具有较好的勘探开发前景,下一步能否实现深层页岩气的有效勘探开发是实现页岩气储量、产量快速增长的关键。

与中浅层( $< 3\ 500\ \text{m}$ )页岩气相比,深层( $\geq 3\ 500\ \text{m}$ )<sup>[2]</sup>页岩气埋深更大,页岩储集性能、赋存状态和含气性与中浅层相比有较大的差别。等温吸附实验是目前获取页岩气含量最重要的手段之一,但目前等温吸附实验压力和温度都比较低(压力多低于 $20\ \text{MPa}$ ,温度多低于 $90\ ^\circ\text{C}$ )<sup>[3-4]</sup>,难以和深层高温高压下的实际地质条件相比。用中浅层等温吸附模型推测深部超临界状态的页岩吸附性能,势必会造成较大误差。此外,将实验条件下得到的过剩吸附量随温度、压力的变化趋势直接应用到地质评价中,认为页岩甲烷等温吸附曲线呈现先升后降的趋势<sup>[5-6]</sup>,从而得出深层高温高压条件下,泥页岩吸附性能降低的结论。这势必会对深层页岩真实吸附性能判识产生偏差,从而对页岩含气性和资源潜力评价造成影响,甚至会影响深层页岩

岩气的储采方式<sup>[7]</sup>。

本文采集川东南主体勘探开发区涪陵、丁山地区深层( $\geq 3\ 500\ \text{m}$ )典型井页岩样品,开展重量法高温高压等温吸附实验,选用三元Langmuir方程对实验数据进行拟合,分析了高温高压下深层页岩的吸附特征,探讨深层页岩吸附模型及其影响因素,落实研究区深层页岩气吸附性能差异,以期为川东南五峰组—龙马溪组深层页岩吸附性能、含气性和页岩气资源量计算提供科学依据。

## 1 地质背景及样品情况

### 1.1 地质背景

目前,我国页岩气勘探突破的地区主要集中在四川盆地东部和南部,勘探开发层系主要集中在五峰组—龙马溪组底部的①—⑤小层<sup>[8]</sup>,提交页岩气探明储量区的埋深集中分布在 $3\ 500\ \text{m}$ 以浅。从下志留统底界埋深图上可以看出(图1),四川盆地周缘及外围下志留统埋深多在 $3\ 500\ \text{m}$ 以浅(如涪陵、威远和长宁地区),四川盆地主体下志留统埋深在 $3\ 500\ \text{m}$ 以深,甚至有超过一半的地区埋深超过 $4\ 500\ \text{m}$ ,为深层—超深层页岩气。

从沉积环境来看,川东南深层五峰组—龙马溪组泥页岩与涪陵中浅层差别不大,均为有利于泥页岩发育的深水陆棚相沉积,富有机质泥页岩厚度略大于中浅层<sup>[9]</sup>。从泥页岩岩相组成和有机质丰度

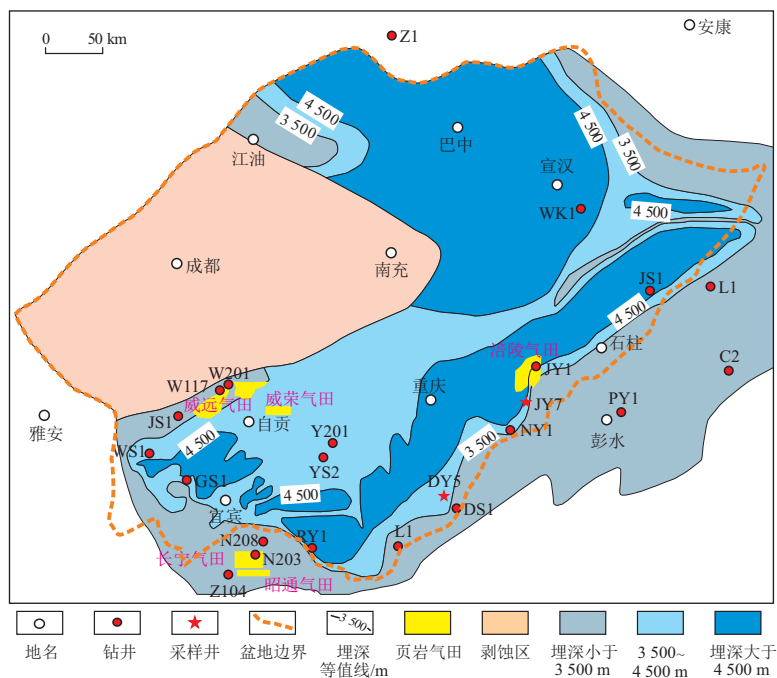


图1 四川盆地及周缘下志留统底界埋深及页岩气田分布  
修改自文献[8]。

来看,自下而上依次为硅质型—混合型—黏土型页岩,有机碳含量也呈现从深到浅逐渐降低的趋势(底部①—⑤小层有机碳含量最高),这与涪陵地区中浅层五峰组—龙马溪组泥页岩变化特征类似。从有机质热演化程度来看,受埋深影响,川东南深层五峰组—龙马溪组泥页岩成熟度( $R_o$ 多在 2.5%~3.5%之间)总体高于涪陵地区中浅层( $R_o$ 在 2.4%~3.0%之间),仍处在页岩气的有利演化阶段。此外,川东南五峰组—龙马溪组深层泥页岩在储集性能、保存条件和含气性上也与中浅层相当<sup>[9]</sup>。

总体看来,川东南五峰组—龙马溪组深层泥页岩除热演化程度稍高外,在泥页岩沉积环境、岩性岩相组成、优质页岩厚度、有机质丰度等方面均与中浅层相当,且深层页岩气资源潜力巨大,具有广阔的勘探开发前景。

### 1.2 实验样品

目前,涪陵和丁山地区均获得了页岩气的突破。JY7 井位于川东高陡构造带白马向斜,属于大焦石坝地区,龙马溪组底部埋深为 3 575 m, JY7 井目的层压裂测试获  $3.68 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  的产量; DY5 井构造位置位于川东南地区林滩场丁山北东向构造带丁山构造北西翼,龙马溪组底部埋深 3 812.7 m, 目的层压裂测试获  $16.33 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  的高产工业气流,带动了川东南深层页岩气的突破。本次选取涪陵南部 JY7 井和丁山地区 DY5 井龙马溪组下部富有机质泥页岩岩心样品开展等温吸附实验。

样品具体信息见表 1, JY7 井样品深度为 3 551.2 m, 采自 LM4 小层<sup>[8]</sup>, 岩性为黑色混合质泥页岩, 实测有机碳含量为 2.74%, 孔隙度为 5.02%; DY5 井样品深度为 3 804.1 m, 同样采自 LM4 小层, 岩性为灰黑色硅质泥页岩(样品中发育大量笔石), 实测有机碳含量为 2.45%, 孔隙度为 2.79%。

### 1.3 实验方法及条件

目前,页岩气等温吸附实验主要分为容积法(也称体积法)和重量法。与容积法相比,重量法在实验过程中影响因素较小,操作和计算步骤也比较简单,测试误差小,尤其是在高压阶段,重量法测试的误差要小于容积法<sup>[10]</sup>。

本次使用的等温吸附仪为荷兰安米德 Rubotherm 高温高压重量法吸附仪,其最高测试压力可达 35 MPa,最高温度 150 ℃。采用高精度磁悬浮天平称重,精度达 10  $\mu\text{g}$ ;采用循环油浴的加热方式,温度误差范围可控制在 0.2 ℃ 以内,具体实验流程见参考文献<sup>[11]</sup>。

为测试不同温度下页岩样品在不同压力条件下的吸附性能,同时为保持仪器测试的稳定性,本次设置了 30, 70, 110 ℃ 3 个温度点,压力从 0.5 MPa 到 30 MPa。压力 30 MPa 与涪陵地区五峰组—龙马溪组主力产层(2 200~2 400 m)的地层压力基本相当<sup>[12]</sup>,远小于深部地层压力<sup>[13]</sup>(约 70 MPa)。最高吸附温度 110 ℃,与四川盆地 4 000 m 的地温<sup>[14]</sup>相近,丁山地区五峰组—龙马溪组底部深层泥页岩埋深也多处于这个范围。

## 2 实验结果

### 2.1 过剩吸附量变化特征

无论容积法,还是重量法等温吸附实验,机理都是根据 GIBBS 在研究表面吸附时提出的<sup>[6]</sup>。任何一个固、气吸附实验系统都可以简化为吸附剂、吸附相和游离相 3 部分,因吸附力的作用,吸附相可沿吸附剂表面占用一定的体积(吸附相体积)。但实验过程中,重量法和容积法等温吸附实验都无法准确识别出游离相和吸附相界面,因此,也无法准确测得实际吸附量(绝对吸附量)<sup>[15]</sup>。为了克服这个困难,GIBBS 提出将吸附相分为表面过剩吸附量和吸附舍弃量(占据吸附相体积空间中具有游离相密度的物质质量)两部分,过剩吸附量可以通过实验过程中的准确计量和一系列公式计算得到<sup>[6]</sup>。

从图 2 中可以看出,无论 JY7 井还是 DY5 井深层页岩样品实验测得的过剩吸附量随温度、压力均呈现相似的变化趋势,在同一温度条件下,过剩吸附量随压力的升高呈现“先增后降”的趋势,低压阶段甲烷过剩吸附量随压力的不断升高快速上升;当吸附量达到峰值后,过剩吸附量将随压力的持续升高逐渐下降,这一现象是超临界甲烷过剩吸附量的本质特征<sup>[6]</sup>。相同压力条件下,过剩吸附

表 1 等温吸附实验样品基本特征参数

Table 1 Basic characteristic parameters of isothermal adsorption experiment samples

取样井	深度/m	层位	$\omega(\text{TOC})/\%$	孔隙度/%	矿物组成/%			泥页岩类型
					硅质	碳酸盐	黏土	
JY7	3 551.2	龙马溪组 LM4 小层	2.74	5.02	35.93	17.44	37.1	混合型
DY5	3 804.1	龙马溪组 LM4 小层	2.45	2.79	52.70	5.10	42.2	硅质型

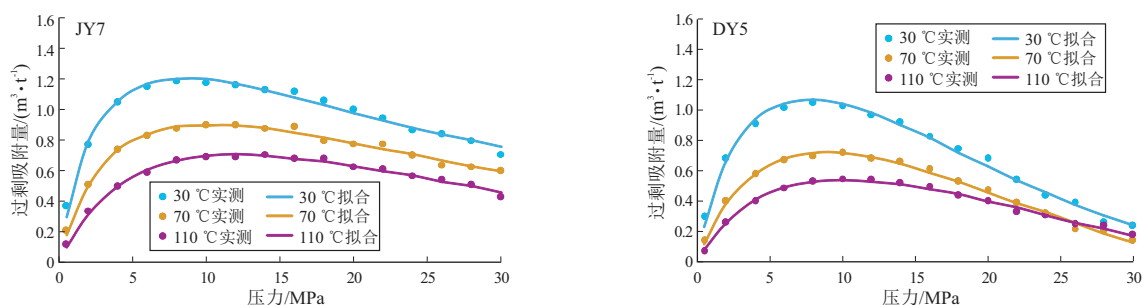


图2 川东南地区 JY7、DY5 井下志留统龙马溪组深层页岩样品在不同温度下实测与拟合过剩吸附量  
Fig.2 Measured and fitted excess adsorption capacity of deep shale samples from Longmaxi Formation in wells JY7 and DY5 in southeastern Sichuan Basin at different temperatures

量随着温度的升高逐渐降低,主要是因为随温度的升高,甲烷分子具有更大的动能从页岩孔隙表面解吸出来<sup>[16]</sup>。但 DY5 井在高压段(压力大于 25 MPa 后)出现了反转,70 °C 条件下的过剩吸附量略低于 100 °C 条件下的过剩吸附量(图 2b),这主要是由于不同温度下吸附相密度和气相密度随压力增加的速率不同引起<sup>[11]</sup>。

温度越高,过剩吸附量达到最大值的压力越大,最大过剩吸附量值越低。如 JY7 井在 30 °C 时过剩吸附量在 8~10 MPa 左右达到最高值(约 1.20 m<sup>3</sup>/t);70 °C 时过剩吸附量在 10~12 MPa 左右达到最高值(约 0.90 m<sup>3</sup>/t);110 °C 时过剩吸附量在 14 MPa 左右达到最高值(约 0.71 m<sup>3</sup>/t)。DY5 井在 30 °C 时过剩吸附量在 8 MPa 左右达到最高值(约 1.05 m<sup>3</sup>/t);70 °C 时过剩吸附量在 10 MPa 左右达到最高值(约 0.72 m<sup>3</sup>/t);110 °C 时过剩吸附量在 10~12 MPa 左右达到最高值(约 0.54 m<sup>3</sup>/t)。总体看来,同样的温度和压力条件下,涪陵地区五峰组—龙马溪组深层页岩过剩吸附量略高于丁山地区,且丁山地区过剩吸附量在到达峰值后下降速率更快。

## 2.2 绝对吸附量校正及吸附特征

### 2.2.1 绝对吸附量校正

如前文所述,当考虑吸附相体积时,等温吸附实验中得到的都是过剩吸附量,不能反映泥页岩真实的吸附性能,在实际应用中必须将实验过程中测得的过剩吸附量转换为实际吸附量,否则可能得到错误的结论。转换公式如下:

$$m_{\text{abs}} = m_{\text{ex}} / (1 - \rho_g / \rho_a) \quad (1)$$

式中: $m_{\text{abs}}$ 为甲烷绝对吸附量; $m_{\text{ex}}$ 为甲烷过剩吸附量; $\rho_g$ 为不同压力下点甲烷气体的密度, g/cm<sup>3</sup>;  $\rho_a$ 为甲烷吸附相密度, g/cm<sup>3</sup>。

从公式(1)中可以看出,吸附相密度的确定是将过剩吸附量转换为绝对吸附量的关键。吸附相

密度的确定可以采用定值 0.423 g/cm<sup>3</sup>(常压沸点下液体甲烷密度)或 0.373 g/cm<sup>3</sup>(Vander Waals 密度)<sup>[6]</sup>,也可以通过拟合计算获得。考虑到甲烷吸附相密度在不同样品、不同实验条件下会发生较大的变化,目前更倾向于采用实验数据中过剩吸附量的下降段来拟合计算吸附相密度<sup>[17]</sup>。本文也主要采用该方法获得不同温度条件下的甲烷吸附相密度。从图 2 可以看出,采用拟合吸附相密度得到的过剩吸附量与实测过剩吸附量吻合度均较高,表明该方法在研究区具有较好的适用性。

获取吸附相密度后即可采用公式(1)将过剩吸附量校正为绝对吸附量,绝对吸附量反映的是页岩中甲烷的实际吸附能力。在某一特定温度下,当压力增加到一定程度,页岩吸附量必将达到饱和(此时的绝对吸附量为页岩的理论最大吸附量),表现为吸附现象停止。与过剩吸附量随压力增大呈现“先升后降”的趋势不同,同一温度条件下,样品绝对吸附量随压力增大而升高,根据升高速率的不同,可划分为快速上升段(0~10 MPa)、缓慢上升段(10~24 MPa)和平稳上升段(>24 MPa)(图3)。

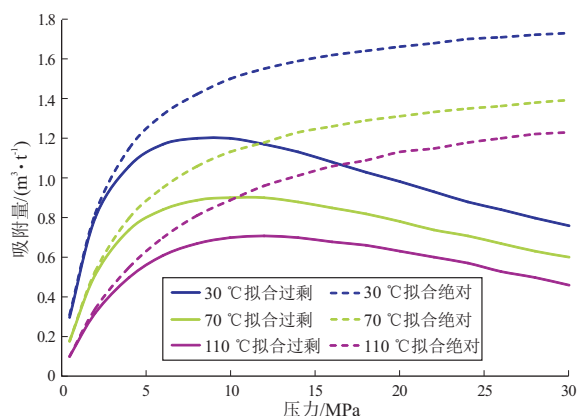


图3 川东南 JY7 井龙马溪组深层页岩样品在不同温度下的拟合过剩吸附量与绝对吸附量

Fig.3 Fitted excess and absolute adsorption capacity of deep shale samples from Longmaxi Formation in well JY7 in southeast Sichuan Basin at different temperatures



如 JY7 井龙马溪组页岩在 70 °C 实验条件下, 在 10 MPa 之前的低压阶段, 绝对吸附量随压力的增大快速增加, 由 0.5 MPa 下的 0.18 m<sup>3</sup>/t 增加到 10 MPa 下的 1.13 m<sup>3</sup>/t, 证明在低压阶段, 页岩绝对吸附量受压力和温度双重控制, 且受压力影响更大; 10~24 MPa 之间随压力的增大缓慢增加, 绝对吸附量从 1.13 m<sup>3</sup>/t 增加到 1.35 m<sup>3</sup>/t, 绝对吸附量大小受压力与温度的共同控制, 且温度因素影响比重逐渐增大; 24 MPa 之后的高压阶段绝对吸附量基本达到饱和, 吸附量值达到 1.39 m<sup>3</sup>/t 左右, 表明在高压阶段, 页岩绝对吸附量受压力的影响较小, 而受温度影响更大, 这与余川等<sup>[18]</sup>的研究结果一致。川东南地区深层页岩气埋深大, 压力均达到高压状态, 下一步应优先寻找高压低温背景下的页岩气进行勘探开发。

从过剩吸附量与绝对吸附量的关系来看, 在低压阶段 (<4 MPa), 拟合绝对吸附量与过剩吸附量差别很小, 随压力升高, 二者之间的差别也越来越大, 且随温度增高, 二者之间的差值有降低的趋势。如同样在 30 MPa 压力下, 丁山地区 DY5 井页岩样品在 30 °C 时过剩吸附量与绝对吸附量差值达 1.54 m<sup>3</sup>/t, 70 °C 时差值为 1.28 m<sup>3</sup>/t, 110 °C 时差值为 0.93 m<sup>3</sup>/t, 表明在低温高压背景下, 二者之间的差别更大(图 4); 涪陵地区 JY7 井页岩等温吸附曲线有同样的变化趋势。此时若用过剩吸附量来代替绝对吸附量评价泥页岩的吸附能力, 将严重低估泥页岩的吸附气含量及其吸附能力, 对页岩含气量及资源量、储量的评估带来较大的误差。

### 2.2.2 绝对吸附量变化特征

从 2 个样品拟合后的甲烷绝对吸附量(图 5)

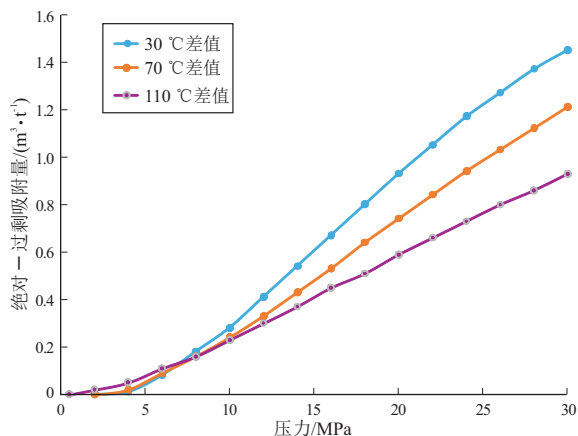


图 4 川东南 DY5 井龙马溪组深层页岩样品在不同温度下绝对吸附量与过剩吸附量差值

Fig.4 Differences between absolute and excess adsorption capacity of deep shale samples from Longmaxi Formation in well DY5 in southeast Sichuan Basin at different temperatures

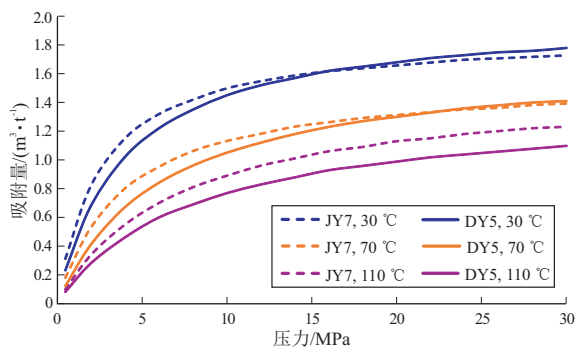


图 5 川东南地区 JY7、DY5 井龙马溪组深层页岩样品在不同温度下拟合绝对吸附量

Fig.5 Fitted absolute adsorption capacity of deep shale samples from Longmaxi Formation in wells JY7 and DY5 in southeast Sichuan Basin at different temperatures

来看, 当解吸实验温度为 30 °C、压力低于 16 MPa 时, JY7 井页岩样品绝对吸附量大于 DY5 井样品, 而在大于 16 MPa 后, 二者绝对吸附量大小出现反转, JY7 井略低于 DY5 井样品吸附量; 解吸实验温度为 70 °C 时, 压力在低于 22 MPa 时, JY7 井样品绝对吸附量大于 DY5 井, 而在大于 22 MPa 后, 二者绝对吸附量大小出现反转, 较 30 °C 时反转压力增大; 解吸温度为 110 °C 时, 随压力不断增大, JY7 井样品绝对吸附量一直大于 DY5 井。现今涪陵和丁山地区五峰组—龙马溪组深层页岩埋深多超过 3 500 m, 地层温度在 100~120 °C 左右, 110 °C 的等温吸附曲线与实际地质条件更吻合。从绝对吸附量来看, 110 °C 条件下涪陵地区龙马溪组页岩吸附性能略优于丁山地区, 110 °C、30 MPa 条件下, JY7 井深层页岩绝对吸附量为 1.23 m<sup>3</sup>/t, DY5 井深层页岩绝对吸附量为 1.10 m<sup>3</sup>/t。

获取绝对吸附量后, 再根据经典的二元 Langmuir 吸附方程拟合 Langmuir 体积 ( $V_L$ ) 和 Langmuir 压力 ( $P_L$ )。也有学者将 GIBBS 吸附的定义与 Langmuir 方程相结合, 提出了将吸附相密度作为变量的三元 Langmuir 模型, 通过非线性拟合的途径, 利用过剩吸附量直接得到  $V_L$  和  $P_L$ <sup>[19]</sup>。本文也主要采用三元 Langmuir 模型获得不同温度条件下的吸附参数, 具体拟合结果见表 2。涪陵地区 JY7 井样品温度从 30 °C 升高到 110 °C,  $V_L$  从 1.87 m<sup>3</sup>/t 下降到 1.52 m<sup>3</sup>/t,  $P_L$  从 2.54 MPa 增加到 7.05 MPa, 吸附相密度  $\rho_a$  从 0.370 g/cm<sup>3</sup> 降低到 0.237 g/cm<sup>3</sup>; 而丁山地区 DY5 井样品温度从 30 °C 升高到 110 °C,  $V_L$  从 2.01 m<sup>3</sup>/t 下降到 1.39 m<sup>3</sup>/t,  $P_L$  从 3.88 MPa 增加到 8.02 MPa,  $\rho_a$  从 0.230 g/cm<sup>3</sup> 降低到 0.175 g/cm<sup>3</sup>。且 Langmuir 体积与解吸温度之间具有良好的对数关系, Langmuir 压力与解吸温度之间呈良好的指数

表 2 川东南地区 JY7、DY5 井龙马溪组深层页岩样品等温吸附参数  
 Table 2 Isothermal adsorption parameters of deep shale samples from Longmaxi Formation in wells JY7 and DY5 in southeastern Sichuan Basin

样品	解吸温度/ ℃	Langmuir 体积( $V_L$ )/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ )	Langmuir 压力( $P_L$ )/ MPa	吸附相密度 $\rho_a$ / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
JY7-3551.2	30	1.87	2.54	0.370 16
JY7-3551.2	70	1.56	3.85	0.303 53
JY7-3551.2	110	1.52	7.05	0.237 15
DY5-3804.1	30	2.01	3.88	0.229 67
DY5-3804.1	70	1.71	6.26	0.190 04
DY5-3804.1	110	1.39	8.02	0.174 70

关系,相关系数均达 0.94 以上(图 6)。可利用该关系拟合计算得到不同地质温度条件下的 Langmuir 参数  $V_L$  和  $P_L$ ,再结合实际地层压力,即可准确评估深层页岩吸附能力的大小。

### 3 地质意义

前文已论述,本次等温吸附实验设置的最高温度 110 ℃ 相当于四川盆地埋深约 4 000 m 的地层温度,而吸附实验最大压力设置为 30 MPa,远小于深部页岩约 70 MPa 的地层压力,在评价深层页岩吸附能力时必须考虑到超压对绝对吸附量的影响。

根据实验拟合得的 110 ℃ 条件下 DY5 井和 JY7 井深层页岩气样品的  $V_L$  和  $P_L$ ,再结合实际地质条件下的平衡压力和经典的 Langmuir 模型,即可推测得到深层页岩样品在 110 ℃ 条件下甲烷绝对吸附量随地层压力的变化。

图 7 中可以看出,深层页岩样品在 110 ℃ 条件下随着压力的增加(>30 MPa) 延续“平稳上升”的趋势,从 30 MPa 到 70 MPa, DY5 井深层页岩绝对吸附量由 1.10  $\text{m}^3/\text{t}$  增加到 1.25  $\text{m}^3/\text{t}$ ; JY7 井深层页岩绝对吸附量由 1.23  $\text{m}^3/\text{t}$  增加到 1.38  $\text{m}^3/\text{t}$ 。需要指出的是,页岩吸附性能除受温度与压力影响

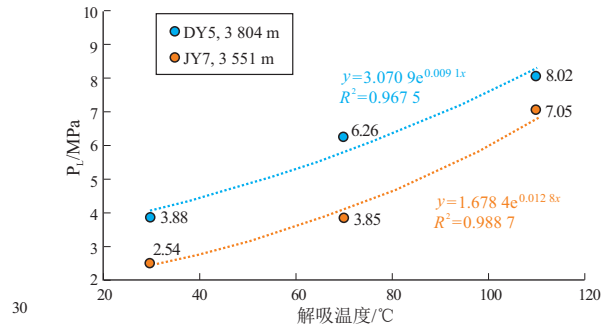
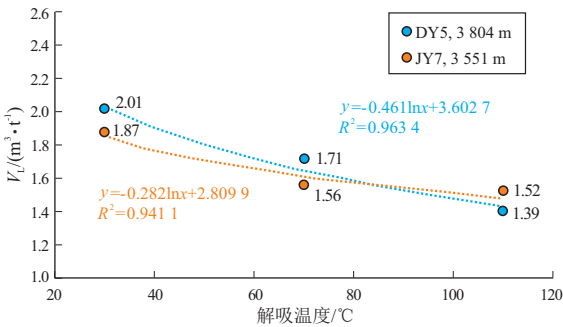


图 6 川东南地区 JY7、DY5 井龙马溪组深层页岩样品 Langmuir 体积、Langmuir 压力与解吸温度的关系  
 Fig.6 Relationship between  $V_L$ ,  $P_L$  and temperatures of deep shale samples from Longmaxi Formation in wells JY7 and DY5 in southeastern Sichuan Basin

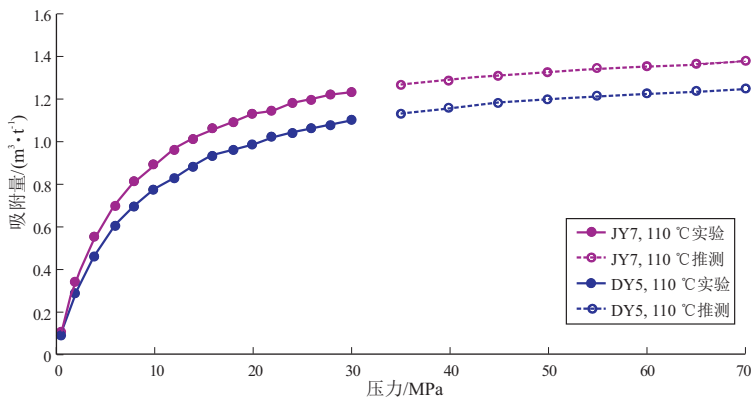


图 7 川东南地区 JY7、DY5 井龙马溪组深层页岩样品在 110 ℃ 条件下绝对吸附量随压力变化关系  
 Fig.7 Relationship between absolute adsorption capacity and pressure changes of deep shale samples from Longmaxi Formation in wells JY7 and DY5 in southeastern Sichuan Basin at 110 ℃

外,还受页岩有机碳含量、矿物组成、孔隙度等因素共同制约,尤其与页岩总有机碳含量(TOC)呈良好的正相关关系<sup>[20]</sup>。本次实验采集的 2 个页岩样品的 TOC 含量均在 2.50% 左右,川东南地区五峰组—龙马溪组下部①—③小层硅质页岩 TOC 含量更高(>4.0%)<sup>[21]</sup>,吸附性能更好,推测绝对吸附量可达 2.0 m<sup>3</sup>/t 以上,表明深层页岩在高温高压下仍具有较好的吸附性能。

采用上述方法获得深层地质条件下的页岩吸附气含量后,再根据气体状态方程计算得到的游离气含量,二者相加即可获得页岩总含气量(溶解气含量很少)。需要指出的是,在计算游离气含量时需扣除吸附气所占的孔隙空间,否则结果将偏高<sup>[3,6]</sup>。吸附气与游离气含量的准确计算为页岩气资源量评价和储量评估提供关键地质参数,决定了未来页岩气的勘探开发前景。研究表明涪陵地区五峰组—龙马溪组页岩气吸附气比例在 20%~50% 之间,均值为 34%<sup>[22]</sup>,按照吸附气比例占 50% 来计算,川东南龙马溪组深层页岩总含气量仍可达 4.0 m<sup>3</sup>/t 以上,显示研究区深层页岩仍具备较大的勘探开发潜力。

在页岩气资源量一定的前提下,页岩中吸附、游离气比例的大小直接决定了页岩气勘探和开采方式。吸附、游离气比例随着地质条件下温度、压力的改变相互转化,并受泥页岩自身多种因素共同制约<sup>[22-23]</sup>。在页岩气开采过程中要尽可能提高游离气的比例,促进吸附气向游离气的转化,从而降低页岩气开采难度,尽可能提高页岩气可采储量。以游离气为主的页岩气,产气规律近似于常规天然气,一般初期产量高,产气周期短,开采方式上可以采取加密井网部署,扩大储层改造体积的方式尽可能多开采游离气;而以吸附气为主的页岩气,产气规律与煤层气相似,气产量一般随时间推移先升高后下降,产气周期相对较长,开采方式上可采用大排量注入低黏度压裂液、降低储层压力、促使气体解吸的施工方案实现稳产<sup>[24]</sup>。

## 4 结论

(1) 等温吸附实验中直接测得的均为过剩吸附量,实际应用中必须将其校正为绝对吸附量后来评价页岩的真实吸附性能。同一温度条件下,与过剩吸附量随压力增大呈现“先升后降”的趋势不同,样品绝对吸附量随压力增大而升高直至饱和,根据升高速率的不同,可划分为快速上升段、缓慢上升段和平稳上升段。

(2) 温度和压力是影响页岩吸附能力最主要的 2 个因素,在低压阶段,压力起主控作用,页岩吸附能力随压力的增大而升高;在高压阶段,温度起主导作用,吸附能力随温度的升高而降低,因此在深层领域页岩气应优先选择高压低温地区进行勘探开发。

(3) 川东南五峰组—龙马溪组深层页岩气形成地质条件与中浅层相当,仅热演化程度稍高,但仍处于有利的页岩气生成阶段。高温高压等温吸附实验结果显示,川东南龙马溪组深层页岩在 110 °C、70 MPa 条件下绝对吸附量可达 2.0 m<sup>3</sup>/t 以上,总含气量达 4.0 m<sup>3</sup>/t 以上,具备较大的勘探开发前景。

(4) 近地质条件下的高温高压页岩等温吸附实验和游离气量准确计算,可为含气量计算提供依据,保障页岩气资源潜力评价和储量评估的科学准确性。此外,页岩吸附、游离气赋存状态,直接决定了页岩气的产气规律和勘探、开采方式,影响页岩气的生产周期和产能。

## 参考文献:

- [1] 庞河清,熊亮,魏力民,等.川南深层页岩气富集高产主要地质因素分析:以威荣页岩气田为例[J].天然气工业,2019,39(S1):78-84.  
PANG Heqing, XIONG Liang, WEI Limin, et al. Analysis of major geological factors for deep shale gas enrichment and high yield in south Sichuan Basin: a case study of Weirong shale gas field [J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(S1): 78-84.
- [2] 中华人民共和国国土资源部.页岩气资源/储量计算与评价技术规范: DZ/T0254—2014 [S].北京:中国标准出版社,2014.  
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Regulation of shale gas resources/reserves estimation: DZ/T 0254-2014 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [3] 戴方尧,郝芳,胡海燕,等.川东焦石坝五峰—龙马溪组页岩气赋存机理及其主控因素[J].地球科学,2017,42(7):1185-1194.  
DAI Fangyao, HAO Fang, HU Haiyan, et al. Occurrence mechanism and key controlling factors of Wufeng-Longmaxi shale gas, eastern Sichuan Basin [J]. Earth Science, 2017, 42(7): 1185-1194.
- [4] 杨甫,马东民,段中会,等.温度—压力综合吸附模型的陆相页岩含气量变化特征[J].中国煤炭地质,2019,31(9):42-45.  
YANG Fu, MA Dongmin, DUAN Zhonghui, et al. Temperature-pressure comprehensive adsorption model limnic facies shale gas content variation features [J]. Coal Geology of China, 2019, 31(9): 42-45.
- [5] 刘尚平,李希建,尹鑫,等.高温高压下页岩气等温吸附线拟合模型优选[J].中国矿业,2018,27(6):160-166.  
LIU Shangping, LI Xijian, YIN Xin, et al. Optimal model of isothermal

- adsorption for shale gas under high temperature and high pressure[J].China Mining Magazine,2018,27(6):160-166.
- [6] 周尚文,王红岩,薛华庆,等.页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法[J].天然气工业,2016,36(11):12-20.  
ZHOU Shangwen,WANG Hongyan,XUE Huaqing,et al.Difference between excess and absolute adsorption capacity of shale and a new shale gas reserve calculation method[J].Natural Gas Industry,2016,36(11):12-20.
- [7] 沈瑞,郭和坤,胡志明,等.页岩气高压吸附特征及其对储采规律的影响[J].地学前缘,2018,25(2):204-209.  
SHEN Rui,GUO Hekun,HU Zhiming,et al.High pressure adsorption characteristics of shale gas and their impact on the law of reserve-production[J].Earth Science Frontiers,2018,25(2):204-209.
- [8] 陈旭,樊隽轩,张元动,等.五峰组及龙马溪组黑色页岩在扬子覆盖区内的划分与圈定[J].地层学杂志,2015,39(4):351-358.  
CHEN Xu,FAN Junxuan,ZHANG Yuandong,et al.Subdivision and delineation of the Wufeng and Longmaxi black shales in the subsurface areas of the Yangtze Platform[J].Journal of Stratigraphy,2015,39(4):351-358.
- [9] 龙胜祥,冯动军,李凤霞,等.四川盆地南部深层海相页岩气勘探开发前景[J].天然气地球科学,2018,29(4):443-451.  
LONG Shengxiang,FENG Dongjun,LI Fengxia,et al.Prospect of the deep marine shale gas exploration and development in the Sichuan Basin[J].Natural Gas Geoscience,2018,29(4):443-451.
- [10] 窦高磊.深层高压页岩气吸附规律研究[D].西安:西安石油大学,2019:25-26.  
DOU Gaolei.A study on adsorption law of deep high pressure shale gas[D].Xi'an:Xi'an Shiyou University,2019:25-26.
- [11] 俞俊杰,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.
- [12] 陈亚琳,郁飞,罗兵,等.四川盆地涪陵地区页岩储层压力预测及高压形成机制分析[J].石油实验地质,2018,40(1):110-117.  
CHEN Yalin,YU Fei,LUO Bing,et al.Formation pressure prediction and high pressure formation mechanisms of shale reservoirs in Fuling area,Sichuan Basin[J].Petroleum Geology & Experiment,2018,40(1):110-117.
- [13] 胡华锋,胡起,林正良.页岩气储层地层压力预测方法及其在四川盆地的应用[J].石油物探,2018,57(3):362-368.  
HU Huafeng,HU Qi,LIN Zhengliang.Pore pressure prediction for shale gas reservoirs and its application in the Sichuan Basin,China[J].Geophysical Prospecting For Petroleum,2018,57(3):362-368.
- [14] 徐明,朱传庆,田云涛,等.四川盆地钻孔温度测量及现今地热特征[J].地球物理学报,2011,54(4):1052-1060.  
XU Ming,ZHU Chuanqing,TIAN Yuntao,et al.Borehole temperature logging and characteristics of subsurface temperature in the Sichuan Basin[J].Chinese Journal of Geophysics,2011,54(4):1052-1060.
- [15] 刘操,张玉贵,贾天让,等.气源岩吸附试验的机理及吸附特征新认识[J].煤炭学报,2019,44(11):3441-3452.  
LIU Cao,ZHANG Yugui,JIA Tianrang,et al.New interpretation of adsorption test mechanism and adsorption law for gas source rock[J].Journal of China Coal Society,2019,44(11):3441-3452.
- [16] 李希建,尹鑫,李维维,等.页岩对甲烷高温高压等温吸附的热力学特性[J].煤炭学报,2018,43(S1):229-235.  
LI Xijian,YIN Xin,LI Weiwei,et al.Thermodynamic characteristics of isothermal adsorption of methane at high temperature and pressure in shale[J].Journal of China Coal Society,2018,43(S1):229-235.
- [17] CLARKSON C R,HAGHSHENAS B.Modeling of supercritical fluid adsorption on organic-rich shales and coal[R].The Woodlands:SPE,2013.
- [18] 余川,周洵,方光建,等.地层温压条件下页岩吸附性能变化特征:以渝东北地区龙马溪组为例[J].岩性油气藏,2018,30(6):10-17.  
YU Chuan,ZHOU Xun,FANG Guangjian,et al.Adsorptivity of shale under the formation temperature and pressure:a case of Longmaxi Formation in northeastern Chongqing[J].Lithologic Reservoirs,2018,30(6):10-17.
- [19] 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.
- [20] 杨文新,李继庆,苟群芳.四川盆地焦石坝地区页岩吸附特征室内实验[J].天然气地球科学,2017,28(9):1350-1355.  
YANG Wenxin,LI Jiqing,GOU Qunfang.Experiment study on shale adsorption properties for Jiaoshiba shale,Sichuan Basin[J].Natural Gas Geoscience,2017,28(9):1350-1355.
- [21] 孙焕泉,周德华,蔡勋育,等.中国石化页岩气发展现状与趋势[J].中国石油勘探,2020,25(2):14-26.  
SUN Huanquan,ZHOU Dehua,CAI Xunyu,et al.Progress and prospect of shale gas development of SINOPEC[J].China Petroleum Exploration,2020,25(2):14-26.
- [22] 庞小婷,陈国辉,许晨曦,等.涪陵地区五峰组—龙马溪组页岩吸附—游离气定量评价及相互转化[J].石油与天然气地质,2019,40(6):1247-1258.  
PANG Xiaoting,CHEN Guohui,XU Chenxi,et al.Quantitative evaluation of adsorbed and free gas and their mutual conversion in Wufeng-Longmaxi shale,Fuling area[J].Oil & Gas Geology,2019,40(6):1247-1258.
- [23] 高和群,丁安徐,陈云燕.页岩气解析规律及赋存方式探讨[J].高校地质学报,2017,23(2):285-295.  
GAO Hequn,DING Anxu,CHEN Yunyan.Discussion on the rules of gas desorption and occurrence mode in shales[J].Geological Journal of China Universities,2017,23(2):285-295.
- [24] 赵金洲,沈聘,任岚,等.页岩储层不同赋存状态气体含气量定量预测:以四川盆地焦石坝页岩气田为例[J].天然气工业,2017,37(4):27-33.  
ZHAO Jinzhou,SHEN Cheng,REN Lan,et al.Quantitative prediction of gas contents in different occurrence states of shale reservoirs:a case study of the Jiaoshiba shale gasfield in the Sichuan Basin[J].Natural Gas Industry,2017,37(4):27-33.