

doi:10.3799/dqkx.2017.096

# 川东焦石坝五峰—龙马溪组页岩气赋存机理及其主控因素

戴方尧<sup>1</sup>, 郝芳<sup>1,2</sup>, 胡海燕<sup>3,4\*</sup>, 林俊峰<sup>5</sup>, 黎祺<sup>6</sup>

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 中国石油大学, 山东青岛 266580
3. 长江大学地球科学学院, 湖北武汉 430100
4. 长江大学非常规油气湖北省协同创新中心, 湖北武汉 430100
5. 河南理工大学能源科学与工程学院, 河南焦作 454000
6. 中国海洋石油有限公司上海分公司, 上海 200050

**摘要:** 页岩气是重要的非常规天然气资源, 主要以游离气与吸附气状态赋存于页岩中, 研究和阐明其含量、主控因素和演化规律对于揭示页岩气成藏机理具有重要意义。采用不同条件下页岩高温高压等温吸附实验、FE-SEM、CO<sub>2</sub> 吸附、N<sub>2</sub> 吸附、压汞等实验方法综合研究页岩气藏中的游离气与吸附气的主控因素。结果表明, 游离气主要受页岩孔隙类型、孔隙结构、储层温度与压力等条件控制; TOC、成熟度和水分影响吸附气含量。基于吸附气体积校正、地质模型和数值计算综合表征, 五峰—龙马溪组页岩中以游离气为主, 其平均含量约为 55%, 吸附气含量约为 45%。在抬升阶段, 储层温度和压力发生改变, 页岩气赋存形式随之变化, 游离气减少, 吸附气增加。

**关键词:** 页岩气; 游离气; 吸附气; 焦石坝; 五峰—龙马溪组; 石油地质。

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2017)07-1185-10

收稿日期: 2017-05-16

## Occurrence Mechanism and Key Controlling Factors of Wufeng-Longmaxi Shale Gas, Eastern Sichuan Basin

Dai Fangyao<sup>1</sup>, Hao Fang<sup>1,2</sup>, Hu Haiyan<sup>3,4\*</sup>, Lin Junfeng<sup>5</sup>, Li Qi<sup>6</sup>

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China
3. School of Geosciences, Yangtze University, Wuhan 430100, China
4. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan 430100, China
5. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China
6. Shanghai Branch of China National Offshore Oil Corporation, Shanghai 200050, China

**Abstract:** Shale gas is one important kind of natural resources, which occurs in reservoir by free state and absorbing state. In order to reveal its accumulation mechanism, it is significant to study and illuminate the TOC content, main controlling factors, evolution rule of shale gas. In this study, we analyze the main controlling factor of free gas and absorbed gas in reservoir comprehensively by high temperature and high pressure adsorption isothermal experiment, FE-SEM, CO<sub>2</sub> adsorption experiment, N<sub>2</sub> adsorption experiment and mercury injection experiment. The results show that free gas is controlled by pore types and pore structure of shale, temperature and pressure in reservoir; while absorbed gas is controlled by TOC, maturity and moisture. In different stages of hydrocarbon generation, the content of free gas and absorbed gas changes regularly. Free gas occurs in the highly mature stage, and increases the process of hydrocarbon generation and the evolution of pores. It transforms into absorbed gas in the lifting stage because of the changes of temperature and pressure, which results in free gas decrease and ab-

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No.41472122); 国家重大油气专项(No.2016ZX05034-002-003); 中国地质调查局项目(No.12120114046901).  
**作者简介:** 戴方尧(1987-), 男, 博士研究生, 主要从事石油天然气地质学研究. ORCID: 0000-0003-3878-7016. E-mail: dfy\_cug@163.com  
**\* 通讯作者:** 胡海燕, ORCID: 0000-0002-6682-7444. E-mail: hyhucom@163.com

**引用格式:** 戴方尧, 郝芳, 胡海燕, 等, 2017. 川东焦石坝五峰—龙马溪组页岩气赋存机理及其主控因素. 地球科学, 42(7): 1185-1194.

sorbed gas increase.

**Key words:** shale gas; free gas; adsorbed gas; Jiaoshiba area; Wufeng Formation-Longmaxi Formation; petroleum geology.

页岩气是自生、自储、自封闭的非常规天然气,其成藏机理完全不同于传统的天然气藏.页岩气在储层中的赋存状态有游离气、吸附气和溶解气,其中以游离气和吸附气为主(Montgomery *et al.*, 2005; Bowker, 2007; Jarvie *et al.*, 2007; Ross and Bustin, 2007, 2008, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2016).游离气主要分布于较大的孔隙和裂缝中,这类孔隙在储层中所占的比重及地质状态很大程度上决定了游离气的赋存(Loucks *et al.*, 2009; Curtis *et al.*, 2012a, 2012b; Hu, 2013; Milliken *et al.*, 2013; Löhr *et al.*, 2015),而吸附气除受温度、压力影响外,还受有机碳(TOC)含量(Montgomery *et al.*, 2005; Bowker, 2007; Jarvie *et al.*, 2007; Ross and Bustin, 2007, 2008, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2016)、页岩成熟度(Zhang *et al.*, 2012; Gasparik *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2015)、水分含量(Ross and Bustin, 2009; Gasparik *et al.*, 2014)、粘土矿物(Ross and Bustin, 2009; Gasparik *et al.*, 2012; Ji *et al.*, 2012)的影响.

四川盆地是中国最大的含气盆地,已经发现了 21 个含气区、136 个天然气田(Dai *et al.*, 2014),天然气产量已经超过了  $270 \times 10^8 \text{ m}^3$  (朱光有等, 2006).近年来随着对页岩气研究的深入,在四川盆地中发现了可商业开采的高产页岩气田(郭旭升等, 2016).截至 2015 年底,焦石坝地区五峰—龙马溪组页岩已探明页岩气地质储量为  $3\ 805.98 \times 10^8 \text{ m}^3$  (赵文智等, 2016).然而,关于页岩气的赋存形式与赋存机理尚缺乏深入、系统的研究和探讨.本文以焦石坝高产的焦页 1 井页岩气为解剖对象,通过一系列实验分析测试、数值计算等揭示和阐述页岩气的赋存形式,这对后期页岩气勘探和开发具有重要的科学意义和实践价值.

## 1 研究区地质概况

四川盆地位于中国西南部,具有复杂的构造、沉积历史(Hao *et al.*, 2008).在地质历史时期,四川盆地东部(川东)经历了加里东运动、海西运动、印支运动、燕山运动和喜山运动,多期运动的叠加改造形成了现今的构造格局(Ma *et al.*, 2007).研究区位于川东隔挡式褶皱向隔槽式褶皱的过渡地区,为万县

复向斜内一个特殊的正向构造,表现出似箱状断背斜形态,紧邻川东边界齐岳山断裂(郭彤楼和张汉荣, 2014).研究区发育早古生界至三叠系,页岩气勘探目的层为奥陶系五峰组和志留系龙马溪组(简称五峰—龙马溪组)黑色富有机质页岩(图 1).五峰—龙马溪组在志留纪末埋深达到 2 km,随后抬升遭受剥蚀,石炭纪末再次被快速埋藏,白垩纪末达到最大埋深,之后开始快速抬升(邓宾等, 2009).

## 2 实验方法

本次样品采集于四川盆地东部焦页 1 井五峰组和龙马溪组页岩岩心,该井试采获得  $2 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$  的高产工业气流,是该地区第一口获得工业气流的页岩气井.样品为黑色页岩,TOC 含量为 1.34%~6.45%,矿物主要有石英、长石、方解石、白云石、黄铁矿和粘土矿物.样品地球化学参数和矿物成分详见表 1.

### 2.1 场发射扫描电镜(FE-SEM)

在页岩抛光仪 Leica EMTIC020 上,应用氦离子束将页岩样品进行抛光;然后镀上碳膜,应用 FEI Nanolab 660 采用二次电子(SE)和背散射(BSE)两种模式进行成像.采用不同倍数观测页岩孔隙类型,无机孔主要在 1 万倍至 4 万倍镜下观察成像,有机孔在 5 千倍、5 万倍、10 万倍、15 万倍镜下成像,以尽可能多捕获纳米孔;应用软件包 JMicroVision 1.27 识别图像中的无机孔、有机孔、有机质,并统计有机质面积、孔隙面积、孔隙直径等参数.

### 2.2 CO<sub>2</sub> 吸附、氮气吸附和压汞联合表征页岩全孔径

页岩中发育不同尺度的孔隙,根据孔径被分为微孔(<2 nm)、中孔(2~50 nm)、大孔(>50 nm).不同实验方法有其最佳适合测试的孔径范围,因此不同尺度孔隙有相适应的测试方法.应用 CO<sub>2</sub> 吸附测微孔(<2 nm)、N<sub>2</sub> 吸附测中孔(2~50 nm)、压汞技术测大孔(>50 nm)的一体化综合方法表征页岩的全孔径,不同测试方法之间孔径采用加权平均的方法进行衔接.本次研究分别使用了美国康塔公司出产的 Autosorb-iQ-MP 仪器进行 CO<sub>2</sub> 吸附、N<sub>2</sub> 吸附实验, Micromeritics Autopore 9500 仪器进行压汞测试.

将块状页岩样品适量粉碎至 60~80 目,取大约 3 g 的样品放入样品仓,除气后开始进行 CO<sub>2</sub> 吸附、

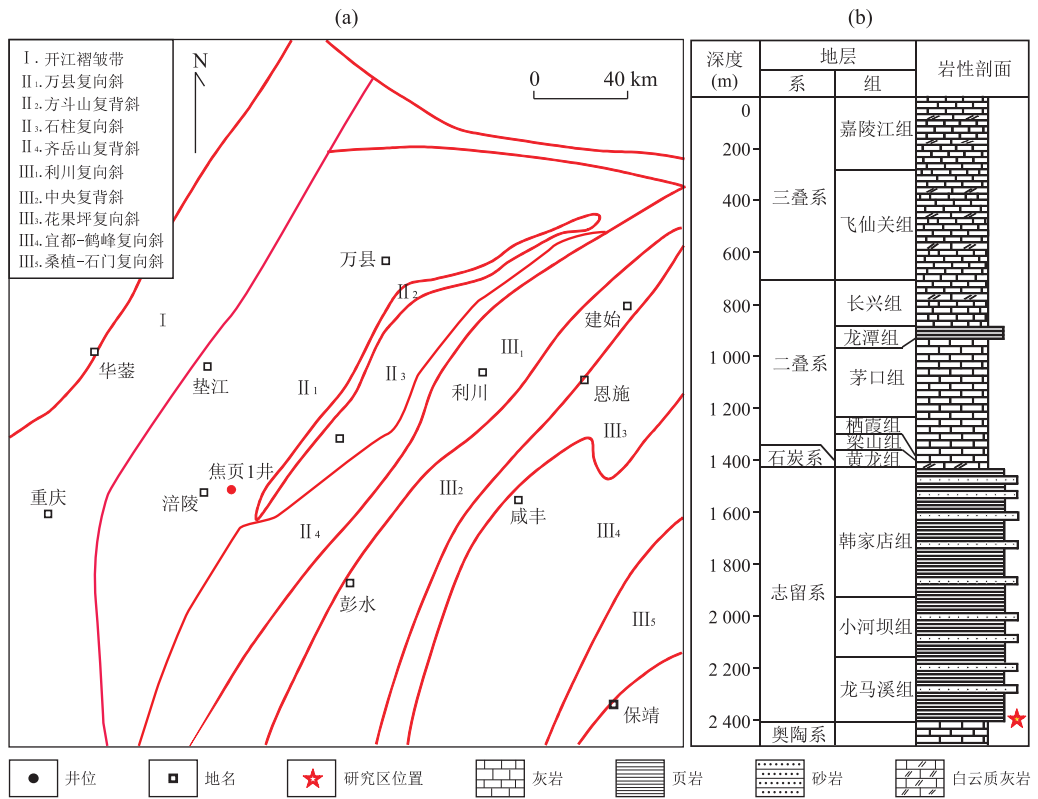


图 1 焦石坝构造简图(a)和焦页 1 井地层柱状图(b)

Fig.1 The regional tectonic of Jiaoshiba (a) and stratigraphic histogram of well JY1 (b)

据项目报告《焦石坝及其邻区页岩气富集机理》,中国石化集团南方勘探分公司,2014

表 1 样品参数及矿物成分

Table 1 Geochemical parameters and mineral components of shale samples

样品	深度(m)	TOC(%)	粘土矿物(%)	石英(%)	钾长石(%)	斜长石(%)	方解石(%)	白云石(%)	黄铁矿(%)
JY1-1	2 340.09	1.34	54.0	30.5	1.9	9.3	—	—	4.3
JY1-2	2 361.44	2.09	33.5	33.1	2.1	10.8	5.9	9.9	4.7
JY1-3	2 375.06	2.08	36.0	32.5	3.5	11.8	3.5	9.9	2.8
JY1-4	2 384.18	2.98	34.5	38.2	3.3	8.6	5.9	5.8	3.7
JY1-5	2 404.43	4.09	35.1	42.7	2.0	7.2	6.5	3.7	2.8
JY1-6	2 414.56	6.45	38.0	36.6	5.7	9.1	1.9	5.6	3.1

N<sub>2</sub> 吸附实验;将同一块样品切下适量进行压汞测试,然后将这三种结果适当拼合即为该页岩样品的全孔径分布。

### 2.3 甲烷(CH<sub>4</sub>)等温吸附试验

页岩具备一定的吸附能力,因而研究页岩气赋存机理需要研究页岩的吸附能力与吸附机理。本文采用体积法工作原理的仪器测试页岩的吸附性能。将页岩样品粉碎至 60~80 目,净化处理后装入等温吸附仪样品仓,系统试漏后开始等温吸附试验,实验压力最高加至 16 MPa。等温吸附实验主要在 30 ℃ 的条件下完成,个别样品采用 30 ℃、85 ℃ 两个温度测试;然后应用 Langmuir 公式拟合得出 Langmuir 最大吸附量和 Langmuir 压力,最后根据地层压力

和地层温度外推到地质条件下的吸附量。Langmuir 公式如下:

$$V = V_L \cdot P / (P_L + P), \quad (1)$$

式中:V 表示吸附量;V<sub>L</sub> 代表 Langmuir 最大吸附量;P 表示压力;P<sub>L</sub> 代表 Langmuir 压力。

## 3 页岩储层储集空间

### 3.1 孔隙类型

页岩中发育不同类型的孔隙,主要分为矿物粒内孔、矿物粒间孔、有机质粒内孔、矿物—有机质界面孔 (Loucks *et al.*, 2009, 2012; Slat and

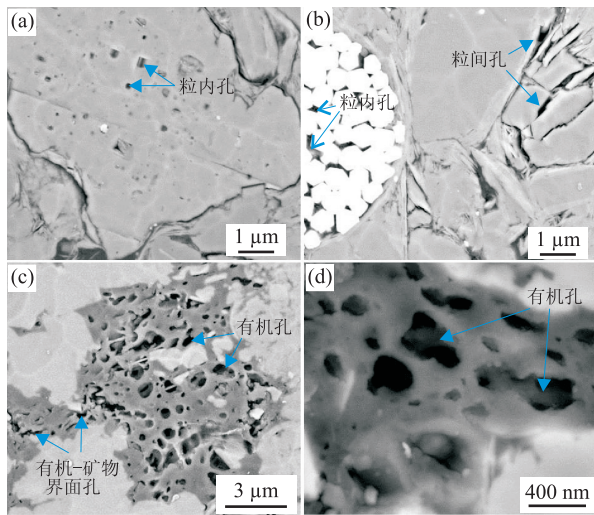


图 2 焦页 1 井五峰—龙马溪组页岩孔隙类型

Fig.2 Pore types in the Wufeng-Longmaxi shales of well JY1

图 a 和图 b 来自样品 JY1-2; 图 c 和图 d 来自样品 JY1-5

O'Brien, 2011; Curtis *et al.*, 2012a, 2012b; Miliken *et al.*, 2013; 胡海燕, 2013; Cardott *et al.*, 2015; 吴松涛等, 2015; 张林晔等, 2015; 邹才能等, 2015). 笔者在焦石坝五峰—龙马溪组页岩中发现粒内孔、粒间孔、有机孔和有机质界面孔(图 2), 还有少量黄铁矿粒内孔。

场发射扫描电镜显示, 有机孔的数量远高于无机孔。然而笔者统计得到, 无机孔面孔率为 0.25%~0.64%, 平均为 0.51%; 有机孔面孔率为 0.06%~0.91%, 平均为 0.43%, 有机孔和无机孔的面孔率相差较小。无机孔和有机孔孔径的频率分布显示, 前者孔径主峰主要分布在 50~70 nm, 后者孔径主峰在 10~30 nm。因此, 无机孔虽然数量少但多为大孔隙, 而有机孔数量多但大多数孔径小。

王玉满等(2014)通过建立数学模型, 应用数值计算确定了页岩的主要孔隙类型。首先, 建立页岩孔隙的恒等式, 页岩中的成分可以分为有机质、粘土矿物、脆性矿物(这里指除有机质、粘土矿物之外的所有矿物), 单位体积页岩的孔隙体积为其三种矿物中的孔隙之和; 其次, 实测页岩中的有机质含量、粘土矿物含量、脆性矿物含量; 最后用最小二乘法拟合出最佳的单位质量矿物中孔隙值  $V_{\text{Bri}}$ 、 $V_{\text{Clay}}$ 、 $V_{\text{TOC}}$  的数值。页岩孔隙公式如下:

$$\Phi = \rho \times A_{\text{Bri}} \times V_{\text{Bri}} + \rho \times A_{\text{Clay}} \times V_{\text{Clay}} + \rho \times A_{\text{TOC}} \times V_{\text{TOC}}, \quad (2)$$

式中:  $\rho$  表示页岩密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $A_{\text{Bri}}$  表示脆性矿物百分含量, %;  $V_{\text{Bri}}$  表示单位脆性矿物中的孔隙体积,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $A_{\text{Clay}}$  表示粘土矿物百分含量, %;  $V_{\text{Clay}}$  表示单

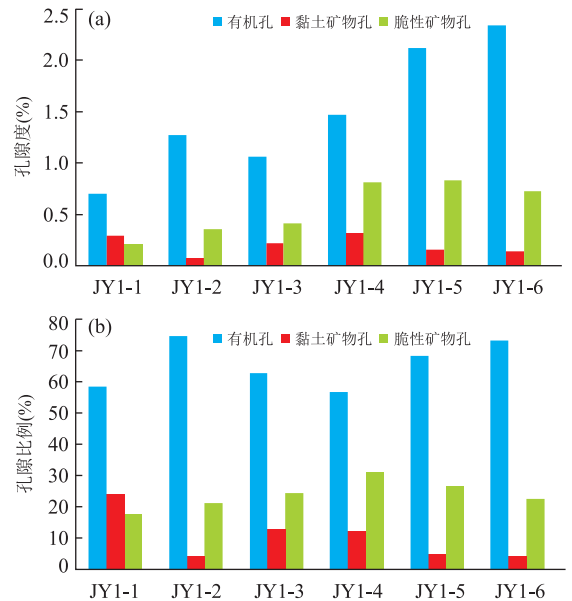


图 3 数学模型拟合的五峰—龙马溪组页岩中不同类型孔隙的孔隙度(a)及其比例(b)

Fig.3 Porosity (a) and relatively ratio (b) of different pore types in Wufeng-Longmaxi shales using mathematic models

位粘土矿物中的孔隙体积,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $A_{\text{TOC}}$  表示粘土矿物百分含量, %;  $V_{\text{TOC}}$  表示单位粘土矿物中的孔隙体积,  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

最小二乘法的拟合结果显示五峰—龙马溪组页岩中有有机孔孔隙度为 0.7%~2.3%, 平均为 1.7%; 粘土矿物孔为 0.1%~0.3%, 平均为 0.2%; 脆性矿物孔为 0.2%~0.8%, 平均为 0.7%(图 3a); 有机孔占总孔隙的 60%以上, 是五峰—龙马溪组页岩的主要孔隙系统(图 3b)。

### 3.2 孔径分布

页岩中发育各类孔隙, 但主要为孔径较小的纳米孔隙, 不同于砂岩、碳酸盐岩以微米级孔隙为主的常规储层。纳米孔隙对页岩气成藏起着不同的作用, 小孔径孔隙具有比较高的比表面积, 可以为吸附气提供吸附位, 增强页岩吸附能力, 增加吸附气含量; 较大孔径的孔隙可以为游离气提供储集空间。页岩中的孔隙分为微孔( $<2\text{ nm}$ )、中孔( $2\sim 50\text{ nm}$ )、大孔( $>50\text{ nm}$ ), 其测量方法分别对应  $\text{CO}_2$  吸附、 $\text{N}_2$  吸附、压汞测试(Mastalerz *et al.*, 2013)。测试结果表明焦石坝五峰—龙马溪组页岩以 4~40 nm 直径的孔隙为主, 存在 3~4 nm 和 20~50 nm 两个主峰, 这两个区间的孔隙为主要孔隙(图 4)。笔者在 JY1-6 样品中没有发现直径大于 80 nm 的孔隙, 最大的孔隙(孔径为 2 343 nm)在 JY1-4 样品中。总的来说, 五峰—龙马溪组页岩孔径差异大、非均质强。

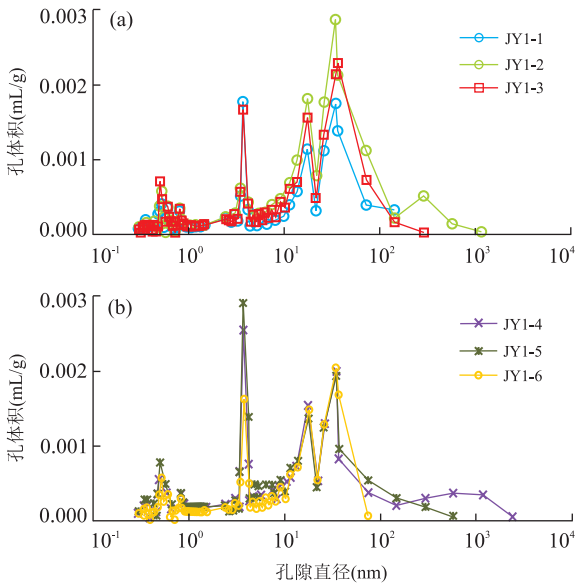


图 4 焦页 1 井五峰—龙马溪组页岩孔径分布  
Fig.4 Pore size distribution in the Wufeng-Longmaxi shales of well JY1

### 4 页岩吸附机理

笔者对页岩样品进行了高温高压的超临界吸附实验,页岩甲烷吸附量随着压力增加而增加,不同页岩样品吸附量存在较大差异,而有机碳含量相近的 JY1-2、JY1-3、JY1-4 样品吸附量相差不大(图 5)。

#### 4.1 TOC 含量对页岩吸附的影响

五峰—龙马溪组页岩甲烷吸附量与 TOC 含量呈高度正相关关系(图 6),与其他页岩一致(Ross and Bustin, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Hao *et al.*, 2013; Hao and Zou, 2013; Gasparik *et al.*, 2014)。有机质中发育大量的纳米孔,这些孔隙有高的比表

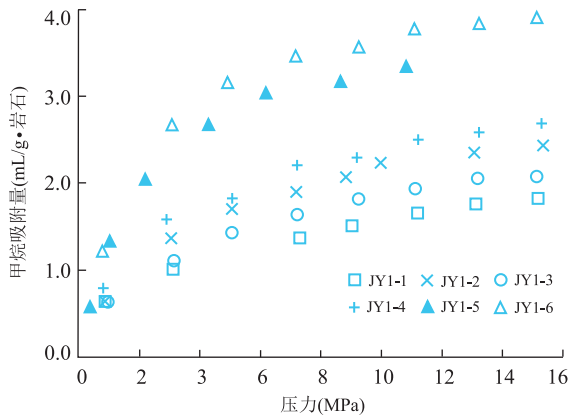


图 5 焦页 1 井五峰—龙马溪组页岩等温吸附曲线  
Fig.5 Isotherms of methane adsorbed in the Wufeng-Longmaxi shales of well JY1

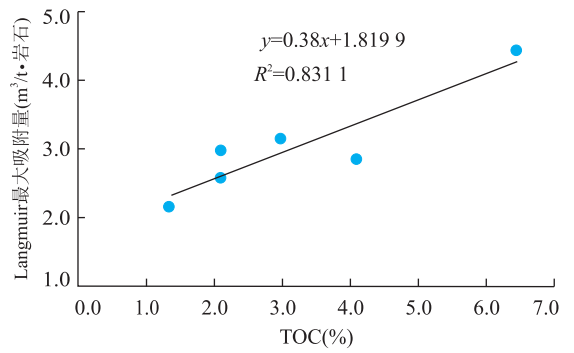


图 6 焦页 1 井五峰—龙马溪组有机碳含量和 Langmuir 最大吸附量关系  
Fig.6 The relation between TOC and Langmuir maximum adsorbed methane capacity in the Wufeng-Longmaxi shales of well JY1

面,可以为甲烷提供吸附位,因此有机质是页岩中吸附气的主要载体,主要影响和控制吸附气赋存。Zhang *et al.*(2012)通过对比从页岩中提取的干酪根与页岩吸附量,干酪根的吸附量远大于页岩,从另一个方面证明了页岩中有机质是主要的吸附载体,对页岩的吸附起决定性作用。

#### 4.2 成熟度对页岩吸附的影响

热成熟度是页岩经历最高温度的指标。关于成熟度对页岩吸附量的影响有两种观点:一种观点是随着热成熟度增加页岩有机质芳构化增加,从而页岩吸附能力降低(Zhang *et al.*, 2012);另一种是随着成熟度增高有机质生烃创造出纳米孔,从而导致页岩吸附能力增加(Gasparik *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2015),但这种增加并非呈线性增加(Hu *et al.*, 2015)。

焦石坝五峰—龙马溪组页岩具备极高的热成熟度,焦石坝平均热成熟度折算成镜质体反射率为 2.65%(据项目报告《焦石坝及其邻区页岩气富集机理》,中国石化集团南方勘探分公司,2014),这为研究成熟度对页岩吸附的影响提供了样本。笔者将全球发表的不同成熟度页岩的吸附量统一换算成 30 °C 和 6 MPa 条件下的吸附量,并均一化至 TOC;结果显示,页岩随着成熟度增加,在成熟阶段吸附量少量增加,在进入高成熟度阶段快速增加且呈指数关系(图 7)。

#### 4.3 水分对页岩吸附的影响

等温吸附实验大多是在样品被烘干的状态下进行的。页岩气是在地层含水的条件下成藏,水分对页岩的吸附会产生重要影响,很大程度上降低了页岩的吸附能力(Ross and Bustin, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Gasparik *et al.*, 2014)。对比焦石坝五峰—龙

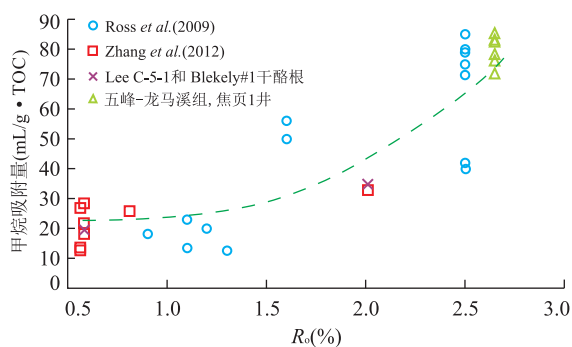


图 7 页岩吸附量与热成熟度的关系

Fig.7 The relation between shale methane adsorbed amount and thermal maturity

马溪组页岩干样和水平衡样品, 后者的吸附量比前者的 Langmuir 最大吸附量降低约 15% (据项目报告《焦石坝及其邻区页岩气富集机理》, 中国石化集团南方勘探分公司, 2014), 说明水分占据页岩中一些吸附位, 从而降低了页岩吸附能力, 这对于正确评估页岩气资源至关重要。

## 5 游离气和吸附气表征与演化

### 5.1 游离气和吸附气表征

吸附气主要采用 Langmuir 方程计算不同温度和压力条件下的吸附量, 首先通过不同温度测试的甲烷吸附等温曲线可以获得 Langmuir 参数  $V_L$  和  $P_L$ , 就可以换算出任意压力与温度条件下的页岩吸附量; 然后通过该吸附等温曲线, 拟合温度与 Langmuir 压力的关系, 进而计算出不同地质条件下的页岩吸附量。本次研究测试五峰—龙马溪组页岩在 30 °C、85 °C 条件下的吸附等温曲线 (图 8), 通过计算获得如下关系:

$$P_L = 0.0558T + 0.095, \quad (3)$$

$P_L$  表示 Langmuir 压力, 单位为 MPa;  $T$  表示温度, 单位为 °C。

水分会降低约 15% 的页岩吸附量, 因此, 试验测试的吸附量应该考虑地质条件下页岩含水的影响; 实验中样品被粉碎至 60~80 目, 而地质条件下页岩是块状的, 这也一定程度上降低了页岩吸附量。在综合考虑这些因素的基础上, 笔者将实验测试的吸附量通过数学模型外推至地质条件下, 计算结果显示, 吸附气量随着埋深增大而增加, 范围为 0.7~1.6 m<sup>3</sup>/t·岩石, 平均值为 1.0 m<sup>3</sup>/t·岩石, 占总含气量的 45% (图 9)。

游离气是页岩生烃—排烃后, 残留在页岩中呈

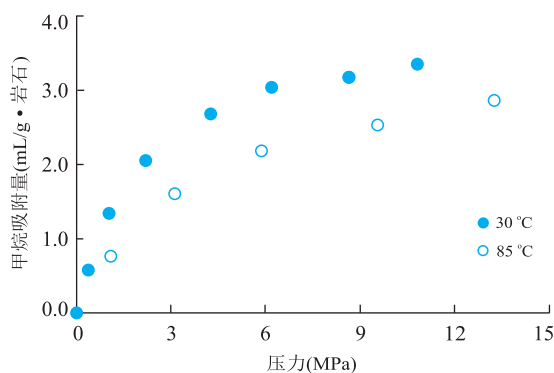


图 8 样品 JY1-5 的不同温度等温吸附实验曲线

Fig.8 Adsorbed isotherm at different temperatures of sample JY1-5

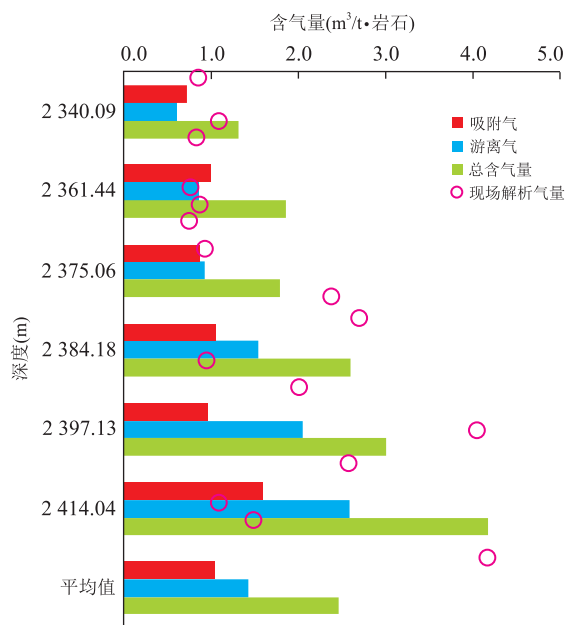


图 9 焦页 1 井游离气、吸附气和总含气量计算值与现场解析气含量对比

Fig.9 Comparison of free gas, adsorbed gas and total gas contents obtained from mathematical model and desorbed gas content of well JY1

自由态的天然气, 其本质与常规气藏的天然气类似, 然而又不同于常规的天然气藏, 富有机质页岩生烃量、排烃效率、孔隙类型、孔隙结构等均可影响游离气富集与成藏。游离气主要是存在于页岩较大孔隙中的自由气体, 主要受储集空间、温度、压力的影响。本文采用气体状态方程计算页岩中游离气含量。

数值模拟和计算结果表明, 五峰—龙马溪组页岩吸附气约占孔隙的 30%, 因此, 在计算游离气含量时必须考虑吸附气所占的体积, 进行体积校正, 否则计算值必然偏高。综合考虑多种因素, 计算结果显示游离气含量随深度加大而增加, 游离气含量为

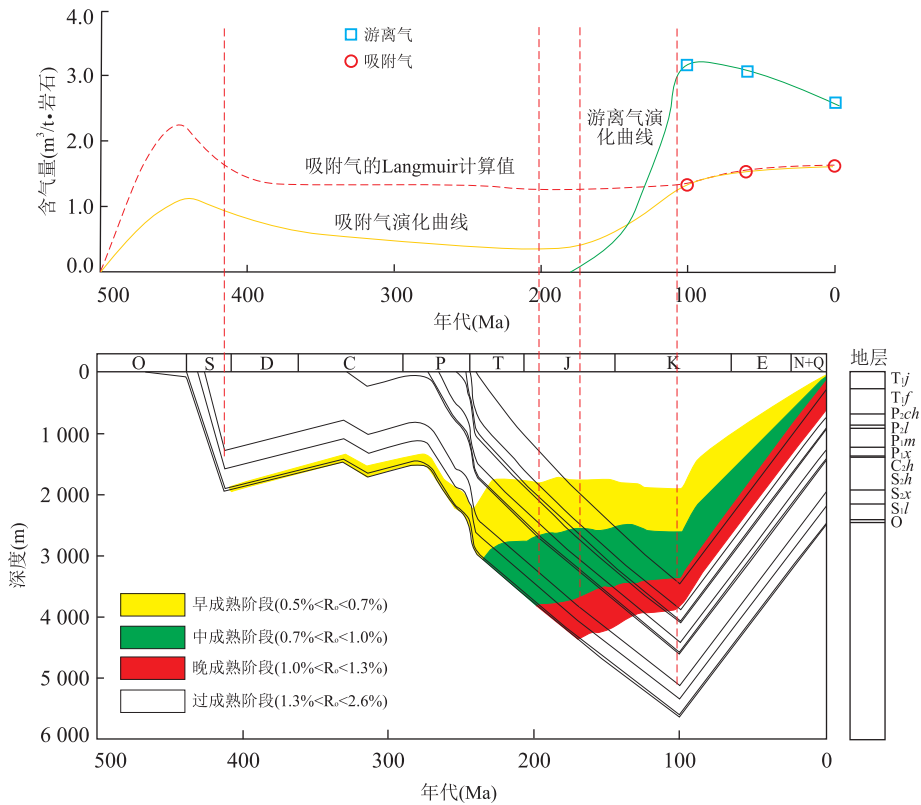


图 10 焦页 1 井页岩吸附气与游离气随埋藏史的演化

Fig.10 Evolution of free gas and adsorbed gas in the Longmaxi shale of well JY1

据项目报告《焦石坝及其邻区页岩气富集机理》,中国石化集团南方勘探分公司,2014

0.6~2.6 m<sup>3</sup>/t·岩石,平均值为 1.4 m<sup>3</sup>/t·岩石,占总含气量的 55%;游离气和吸附气之和与现场解析含气量基本一致,计算结果可信(图 10)。

5.2 游离气和吸附气演化

笔者在精细测试页岩古地温和镜质体反射率(根据沥青反射率换算)的基础上,恢复其生烃增压、温度演化历史,作为游离气和吸附气评估的温度、压力约束条件.基于古温度和古压力,笔者应用精细状态方程和 Langmuir 模型恢复抬升期游离气和吸附气的演化过程,结果显示游离气含量减少而吸附气含量增加(图 10,表 2).焦石坝五峰—龙马溪组页岩中有机质碳同位素值为 -29.2‰~29.3‰;镜检显示其主要组分为腐泥组和镜质组,为生油的 I 型干酪根.这类有机质生油过程中大量天然气溶入原油和水中,进入湿气阶段以后,应该才有游离态的天然气.页岩中主要以有机孔为主,有机质生烃过程是一个不断造孔的过程,为游离气提供储集空间(Loucks *et al.*, 2009, 2012; Bernard *et al.*, 2012; Modica and Lapierre, 2012; 胡海燕, 2013).笔者假设其在最大埋深时孔隙度达到最大,随后被抬升孔隙度没有变化,因此,游离气含量最高;抬升期根据

表 2 抬升期计算的游离气与吸附气含量

Table 2 Free gas content and adsorbed gas content during the uplift

深度 (m)	年代 (Ma)	地层温度* (K)	地层压力 <sup>a</sup> (MPa)	游离气 (m <sup>3</sup> /t·岩石)	吸附气 (m <sup>3</sup> /t·岩石)
5 500	100	473	79	3.16	1.35
4 500	60	403	60	3.06	1.52
2 414	0	358	36	2.58	1.60

注:地层温度\*和地层压力<sup>a</sup>来自盆地模拟。

孔隙度、温度和压力应用状态方程计算,游离气含量降低(图 10,表 2)。

当得到 Langmuir 压力和不同埋深的地层压力后,笔者就可以计算在任意时期的吸附气量.理论计算表明,随着埋深增大页岩的吸附气量增加,埋深达到 2 000 m 时吸附量最大;随后,随地层埋深增大和温度升高,吸附量变化较小;当达到 5 500 m 最大埋深后,地层被抬升,压力和温度降低,有利于页岩吸附,吸附气含量略有增加.理论计算主要基于化学方程式,存在以下几个方面的问题:(1)这是根据干样测试的,而地质样品总是含水的;(2)在地质历史时期,随着埋深增加,页岩中有机质会发生裂解生成烃类,这个过程造成两方面的效应:①随着有机质热降

解,有机质含量降低,而有机质含量是控制页岩吸附的主要因素之一,两者具有很好的正相关性(图 6);②在排除有机质含量的影响下,富有机质页岩在不断热降解过程中会产生一些纳米孔隙,导致吸附量增加(图 7)。

因此,笔者结合实际情况分段讨论页岩中吸附气的演化:(1)未成熟阶段.页岩成熟度低,未开始生烃,其有机质含量是最高的;该阶段页岩水平衡时含水高(苏现波和张丽萍,2004),同时孔隙中充满水,而且天然气来源有限,只有生物成因气供应,这些因素对页岩吸附是极不利的,由此笔者估计页岩甲烷吸附量只有根据干样样品计算的吸附量的 50%左右;(2)成熟阶段.页岩开始大量生烃,TOC 含量降低;干酪根同位素和镜检显示龙马溪组页岩干酪根类型为 I 型.因此,这个阶段以生液态烃为主,只生成较少的天然气,而且天然气溶于液态烃中,没有游离气析出;页岩的吸附量总体来说是下降的(图 10);(3)高成熟阶段.有机质开始生气,天然气越来越多,液态烃越来越少并且开始裂解,同时页岩中开始发育较多的纳米孔隙,其吸附能力开始增加;随着成岩作用的继续进行,孔隙中含水量减少,页岩平衡时其水含量只有未成熟阶段的 33%(苏现波和张丽萍(2004)根据煤的研究推算约为 4%).笔者根据模拟结果和统计结果推测,从该阶段开始,页岩吸附量总体上开始增加(图 7);不断产生的有机孔为游离气提供了更多的储集空间,因此游离气含量不断增加(图 10);(4)过成熟阶段.有机质和液态烃在高温作用下裂解为干气,有机质生烃潜力耗尽,产生孔隙的过程也基本结束,页岩吸附能力增强;游离气含量达到最高;(5)抬升阶段.该阶段压力下降、温度降低,有利于页岩吸附甲烷.Langmuir 方程计算结果表明,龙马溪组页岩吸附气量略微增加;同时,部分游离气转换为吸附气,游离气含量降低(图 10,表 2)。

## 6 结论

(1)页岩孔隙类型主要为无机矿物粒间孔、无机矿物粒内孔、有机孔和无机—有机界面孔,五峰—龙马溪组页岩中以有机孔为主,是其主要孔隙系统。

(2)五峰—龙马溪组页岩中孔隙直径主要分布在 4~40 nm。

(3)基于实验测试数据、吸附气体积校正,笔者认为五峰—龙马溪组页岩气以游离气为主,平均含量约为 55%,而吸附气含量约为 45%.其赋存形式

主要与页岩 TOC 含量、孔径、水分等密切相关。

(4)五峰—龙马溪组有机质为 I 型干酪根,成熟阶段生成的天然气少,大多以溶解气形式存在;高成熟阶段析出游离气,其含量随着生烃和孔隙演化而增加.在抬升阶段,游离气部分转化为吸附气,因此,游离气量适当减少而吸附气含量适当增加。

致谢:感谢中石化南方公司提供相关样品,感谢其他工作人员和研究人员的帮助.感谢匿名审稿人对本文提出的宝贵意见和建议!

## References

- Bernard, S., Wirth, R., Schreiber, A., et al., 2012. Formation of Nanoporous Pyrobitumen Residues during Maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin). *International Journal of Coal Geology*, 103: 3–11. doi: 10.1016/j.coal.2012.04.010
- Bowker, K. A., 2007. Barnett Shale Gas Production, Fort Worth Basin: Issues and Discussion. *AAPG Bulletin*, 91(4): 523–533. doi: 10.1306/06190606018
- Cardott, B. J., Landis, C. R., Curtis, M. E., 2015. Post-Oil Solid Bitumen Network in the Woodford Shale, USA—A Potential Primary Migration Pathway. *International Journal of Coal Geology*, 139: 106–113. doi: 10.1016/j.coal.2014.08.012
- Curtis, M. E., Cardott, B. J., Sondergeld, C. H., et al., 2012a. Development of Organic Porosity in the Woodford Shale with Increasing Thermal Maturity. *International Journal of Coal Geology*, 103: 26–31. doi: 10.1016/j.coal.2012.08.004
- Curtis, M. E., Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., et al., 2012b. Microstructural Investigation of Gas Shales in Two and Three Dimensions Using Nanometer-Scale Resolution Imaging. *AAPG Bulletin*, 96(4): 665–677. doi: 10.1306/08151110188
- Dai, J. X., Zou, C. N., Liao, S. M., et al., 2014. Geochemistry of the Extremely High Thermal Maturity Longmaxi Shale Gas, Southern Sichuan Basin. *Organic Geochemistry*, 74: 3–12. doi: 10.1016/j.orggeochem.2014.01.018
- Deng, B., Liu, S. G., Liu, S., et al., 2009. Restoration of Exhumation Thickness and Its Significance in Sichuan Basin, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 36(6): 675–686 (in Chinese with English abstract).
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., et al., 2014. Geological Controls on the Methane Storage Capacity in Organic-Rich Shales. *International Journal of Coal Geology*, 123: 34–51. doi: 10.1016/j.coal.2013.06.010



- Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., et al., 2012. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from the Netherlands. *Energy & Fuels*, 26(8): 4995—5004. doi:10.1021/ef300405g
- Guo, T. L., Zhang, H. R., 2014. Formation and Enrichment Mode of Jiaoshiba Shale Gas Field, Sichuan Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 41(1): 28—36 (in Chinese with English abstract).
- Guo, X. S., Hu, D. F., Li, Y. P., et al., 2016. Analyses and Thoughts on Accumulation Mechanisms of Marine and Lacustrine Shale Gas: A Case Study in Shales of Longmaxi Formation and Da'anzhai Section of Ziliujing Formation in Sichuan Basin. *Earth Science Frontiers*, 23(2): 18—28 (in Chinese with English abstract).
- Hao, F., Guo, T. L., Zhu, Y. M., et al., 2008. Evidence for Multiple Stages of Oil Cracking and Thermochemical Sulfate Reduction in the Puguang Gas Field, Sichuan Basin, China. *AAPG Bulletin*, 92(5): 611—637. doi: 10.1306/01210807090
- Hao, F., Zou, H. Y., 2013. Cause of Shale Gas Geochemical Anomalies and Mechanisms for Gas Enrichment and Depletion in High-Maturity Shales. *Marine and Petroleum Geology*, 44: 1—12. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2013.03.005
- Hao, F., Zou, H. Y., Lu, Y. C., 2013. Mechanisms of Shale Gas Storage: Implications for Shale Gas Exploration in China. *AAPG Bulletin*, 97(8): 1325—1346. doi: 10.1306/02141312091
- Hu, H. Y., 2013. Porosity Evolution of the Organic-Rich Shale with Thermal Maturity Increasing. *Acta Petrolei Sinica*, 34(5): 820—825 (in Chinese with English abstract).
- Hu, H. Y., Zhang, T. W., Wiggins-Camacho, J. D., et al., 2015. Experimental Investigation of Changes in Methane Adsorption of Bitumen-Free Woodford Shale with Thermal Maturation Induced by Hydrous Pyrolysis. *Marine and Petroleum Geology*, 59: 114—128. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2014.07.029
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., et al., 2007. Unconventional Shale-Gas Systems: The Mississippian Barnett Shale of North-Central Texas as One Model for Thermogenic Shale-Gas Assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4): 475—499. doi: 10.1306/12190606068
- Ji, L. M., Zhang, T. W., Milliken, K. L., et al., 2012. Experimental Investigation of Main Controls to Methane Adsorption in Clay-Rich Rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2533—2545. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.08.027
- Löhr, S. C., Baruch, E. T., Hall, P. A., et al., 2015. Is Organic Pore Development in Gas Shales Influenced by the Primary Porosity and Structure of Thermally Immature Organic Matter? *Organic Geochemistry*, 87: 119—132. doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.07.010
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., et al., 2009. Morphology, Genesis, and Distribution of Nanometer-Scale Pores in Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848—861. doi: 10.2110/jsr.2009.092
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., et al., 2012. Spectrum of Pore Types and Networks in Mudrocks and a Descriptive Classification for Matrix-Related Mudrock Pores. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1071—1098. doi: 10.1306/08171111061
- Ma, Y. S., Guo, X. S., Guo, T. L., et al., 2007. The Puguang Gas Field: New Giant Discovery in the Mature Sichuan Basin, Southwest China. *AAPG Bulletin*, 91(5): 627—643. doi: 10.1306/11030606062
- Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Drobnik, A., et al., 2013. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale Across a Maturation Gradient: Insights from Organic Petrology, Gas Adsorption, and Mercury Intrusion. *AAPG Bulletin*, 97(10): 1621—1643. doi: 10.1306/04011312194
- Milliken, K. L., Rudnicki, M., Awwiller, D. N., et al., 2013. Organic Matter-Hosted Pore System, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG Bulletin*, 97(2): 177—200. doi: 10.1306/07231212048
- Modica, C. J., Lapierre, S. G., 2012. 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. *AAPG Bulletin*, 96(1): 87—108. doi: 10.1306/04111110201
- Montgomery, S. L., Jarvie, D. M., Bowker, K. A., et al., 2005. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, North-Central Texas: Gas-Shale Play with Multi-trillion Cubic Foot Potential. *AAPG Bulletin*, 89(2): 155—175. doi: 10.1306/09170404042
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2007. Shale Gas Potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, Northeastern British Columbia, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 55(1): 51—75. doi: 10.2113/gscpgbull.55.1.51
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2008. Characterizing the Shale Gas Resource Potential of Devonian-Mississippian Strata in the Western Canada Sedimentary Basin: Application of an Integrated Formation Evaluation. *AAPG Bulletin*, 92(1): 87—125. doi: 10.1306/09040707048
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2009. The Importance of Shale Composition and Pore Structure Upon Gas Storage Potential of Shale Gas Reservoirs. *Marine and Petroleum*

- Geology*, 26 (6): 916 – 927. doi: 10.1016/j. marpetgeo. 2008.06.004
- Slatt, R.M., O'Brien, N.R., 2011. Pore Types in the Barnett and Woodford Gas Shales; Contribution to Understanding Gas Storage and Migration Pathways in Fine-Grained Rocks. *AAPG Bulletin*, 95 (12): 2017 – 2030. doi: 10.1306/03301110145
- Su, X.B., Zhang, L.P., 2004. Prediction of Reservoir Pressure for Coal-Bed Gas. *Natural Gas Industry*, 24(5): 88 – 90 (in Chinese with English abstract).
- Tian, H., Li, T.F., Zhang, T.W., et al., 2016. Characterization of Methane Adsorption on Overmature Lower Silurian-Upper Ordovician Shales in Sichuan Basin, Southwest China: Experimental Results and Geological Implications. *International Journal of Coal Geology*, 156: 36 – 49. doi: 10.1016/j.coal.2016.01.013
- Wang, Y.M., Dong, D.Z., Yang, H., et al., 2014. Quantitative Characterization of Reservoir Space in the Lower Silurian Longmaxi Shale, Southern Sichuan, China. *Science in China (Series D)*, 57: 313 – 322 (in Chinese with English abstract).
- Wu, S.T., Zhou, C.N., Zhu, R.K., et al., 2015. Reservoir Quality Characterization of Upper Triassic Chang 7 Shale in Ordos Basin. *Earth Science*, 40 (11): 1810 – 1823 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L.Y., Li, J.Y., Li, Z., et al., 2015. Development Characteristics and Formation Mechanism of Intra-Organic Reservoir Space in Lacustrine Shales. *Earth Science*, 40 (11): 1824 – 1833 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, T.W., Ellis, G.S., Ruppel, S.C., et al., 2012. Effect of Organic-Matter Type and Thermal Maturity on Methane Adsorption in Shale-Gas Systems. *Organic Geochemistry*, 47: 120 – 131. doi: 10.1016/j.orggeochem. 2012.03.012
- Zhao, W.Z., Li, J.Z., Yang, T., et al., 2016. Geological Difference and Its Significance of Marine Shale Gases in South China. *Petroleum Exploration and Development*, 43 (4): 547 – 559 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, G.Y., Zhang, S.C., Liang, Y.B., et al., 2006. The Characteristics of Natural Gas in Sichuan Basin and Its Sources. *Earth Science Frontiers*, 13(2): 234 – 248 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C.N., Dong, D.Z., Wang, Y.M., et al., 2015. Shale Gas in China: Characteristics, Challenges and Prospects ( I ). *Petroleum Exploration and Development*, 42 (6): 689 – 701 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 邓宾, 刘树根, 刘顺, 等, 2009. 四川盆地地表剥蚀量恢复及其意义. 成都理工大学学报(自然科学版), 36(6): 675 – 686.
- 郭彤楼, 张汉荣, 2014. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式. 石油勘探与开发, 41(1): 28 – 36.
- 郭旭升, 胡东风, 李宇平, 等, 2016. 海相和湖相页岩气富集机理分析与思考: 以四川盆地龙马溪组和自流井组大安寨段为例. 地学前缘, 23(2): 18 – 28.
- 胡海燕, 2013. 富有有机质 Woodford 页岩孔隙演化的热模拟实验. 石油学报, 34(5): 820 – 825.
- 苏现波, 张丽萍, 2004. 煤层气储层压力预测方法. 天然气工业, 24(5): 88 – 90.
- 王玉满, 董大忠, 杨桦, 等, 2014. 川南下志留统龙马溪组页岩储集空间定量表征. 中国科学(D辑), 44(6): 1348 – 1356.
- 吴松涛, 邹才能, 朱如凯, 等, 2015. 鄂尔多斯盆地上三叠统长7段泥页岩储集性能. 地球科学, 40(11): 1810 – 1823.
- 张林晔, 李钜源, 李政, 等, 2015. 湖相页岩有机储集空间发育特点与成因机制. 地球科学, 40(11): 1824 – 1833.
- 赵文智, 李建忠, 杨涛, 等, 2016. 中国南方海相页岩气成藏差异性比较与意义. 石油勘探与开发, 43(4): 499 – 510.
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等, 2006. 四川盆地天然气特征及气源. 地学前缘, 13(2): 234 – 248.
- 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等, 2015. 中国页岩气特征、挑战及前景(一). 石油勘探与开发, 42(6): 689 – 701.