

基于氮气吸附法的渝东南下寒武统页岩孔隙的分形特征

熊健, 梁利喜, 刘向君

西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500

摘要 分形维数是多孔介质不规则程度的度量,以渝东南下寒武统页岩的氮气吸附法测量结果为研究对象,采用FHH模型的分形维数计算方法,得到渝东南下寒武统页岩的分形维数。研究表明,渝东南下寒武统页岩孔隙的分形维数具有明显孔径分界点,即具有双重分形特征,小孔隙分形维数 D_1 变化范围在2.3559~2.6577,平均值为2.488,大孔隙分形维数 D_2 变化范围在2.5971~2.8746,平均值为2.7631;大孔隙分形维数的平均值大于小孔隙分形维数的平均值,说明大孔隙结构的复杂程度大于小孔隙结构的复杂程度;页岩孔隙的分形维数与有机碳(TOC)含量、吸附气量、比表面积和孔容呈正相关,其中与孔隙的比表面积和孔容的相关性显著,而与黏土矿物含量呈弱负相关。

关键词 渝东南;页岩;分形维数;氮气吸附法;双重分形

中图分类号 TE328

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.19.008

Fractal Characteristics of Pore Structure of Lower Cambrian Shale in Southeast Chongqing Using Nitrogen Adsorption Data

XIONG Jian, LIANG Lixi, LIU Xiangjun

State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

Abstract The fractal dimensions of pore structure of shale in the southeast Chongqing are calculated using the FHH model based on measured results of the pore structure by nitrogen adsorption. The result shows that the fractal dimensions of pore structure of shale in the southeast Chongqing obviously have the aperture boundary point, that is to say, have the dual fractal feature. The fractal dimension values of the big pore structure are 2.3559–2.6577, with an average of 2.488, and the fractal dimension values of the small pore structure are 2.5971–2.8746, with an average of 2.7631. The small pore structure, with a larger fractal dimension value, shows a higher degree of complexity than the large pore structure. There is a positive correlation among the fractal dimension values of shale pore structure and TOC content, gas adsorption, specific surface area and pore volume. Especially, it is found that the fractal dimension values show a significantly positive correlation with the specific surface area and pore volume. Whereas, there is a negative correlation between the fractal dimension values of shale pore structure and clay mineral content.

Keywords Southeast Chongqing; shale; fractal dimension; nitrogen adsorption; dual fractal

页岩作为页岩气藏的储集层,是一种非均匀性的多孔介质,孔容、孔径是描述多孔介质结构的主要参数,它们的多孔介质中都存在复杂的分布,了解这种分布对研究页岩气赋存状态及页岩气解吸、扩散和渗流有重要意义。常采用压汞

法、低温氮气吸附法、分形法等方法来定量分析页岩孔隙结构的特征参数,评价页岩地层孔隙结构的好坏^[1]。目前,国内外众多学者采用分形理论研究了多孔介质的孔隙结构特征,例如,Pfeiferper等^[2]用吸附法研究了储层岩石孔隙的分形特

收稿日期:2014-02-13;修回日期:2014-05-10

基金项目:国家自然科学基金联合重点基金项目(U1262209);国家自然科学基金面上项目(51274172)

作者简介:熊健,博士研究生,研究方向为非常规页岩气开发,电子邮箱:361184163@qq.com

引用格式:熊健,梁利喜,刘向君.基于氮气吸附法的渝东南下寒武统页岩孔隙的分形特征[J].科技导报,2014,32(19):53-57.

征, Katz 等^[3]和 Krohn^[4]等采用电镜观察砂岩岩石孔隙结构研究岩石孔隙的分形性质, Tsakiroglou 等^[5]用压汞法研究了砂岩岩石孔隙的分形性质, Radlinski 等^[6]、张宸恺等^[7]、陈亮等^[8]研究了砂岩岩石孔隙的分形特征和应用, 安士凯等^[9]、杨宇等^[10]研究了煤层孔隙的分形特征, 胡琳等^[11]用压汞法研究了页岩储层孔隙的分形特征。大量研究表明, 页岩储层多孔介质系统具有纳米级孔隙^[12,13], 而其孔隙微观结构具有分形的特性, 因此可利用分形理论研究页岩储层孔隙结构。针对渝东南地区下寒武统页岩, 在低温氮气吸附法实验数据基础上, 利用基于 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 模型的分形维数计算方法, 对页岩的微观孔隙结构特征进行定量描述, 从而研究它们的分形特性, 进而讨论页岩孔隙的分形维数与页岩储层物性(有机碳含量、黏土矿物、孔容、比表面积和吸附能力)的关系。

1 吸附等温线求算分形维数的基本原理

Pfeifer 提出了基于 FHH 模型的分形维数计算方法。对在分形表面上的气体吸附, 有

$$\ln V = K \ln[\ln(p_0/p)] + C \quad (1)$$

式中, V 为平衡压力为 p 时所吸附气体的体积, m^3 ; p_0 为饱和蒸汽压, MPa ; K 为与吸附机理和分形维数 D 有关的常数; C 为常数。Avnir 等^[14]研究表明, K 的表达式为

$$K = D - 3 \quad (2)$$

根据测得氮气等温吸附数据, 按照式(1)进行数据整理, 以 $\ln V$ 对 $\ln[\ln(p_0/p)]$ 作图, 斜率即为 K , 即可根据 K 的表达式

求得分形维数 D 。

2 页岩孔隙分形维数计算

以渝东南下寒武统页岩样品^[15]为研究对象, 12个页岩样品的黏土矿物含量和有机碳(TOC)含量测试结果见表1。根据测得氮气等温吸附数据, 选用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)^[16]模型线性回归计算得到样品的比表面积 S_{BET} , 选用 BJH^[17]模型计算得到孔隙体积 V_{BJH} 等参数; 同时按照式(1)进行数据整理, 根据页岩样品 $\ln V$ 和 $\ln[\ln(p_0/p)]$ 的关系曲线分布规律拟合得出其不同曲线的斜率, 结果见图1。

从图1中看出, 关系曲线存在多个阶段, 且每个阶段关系曲线的线性相关性显著, 可大致分为两个阶段, 即孔径大于 10 nm 阶段和孔径小于 10 nm 阶段^[18], 说明页岩样品的分形维数具有孔径分界点, 从而得出孔径界限不同分形维数不同, 即分形维数分别为 D_1 (小孔隙)和 D_2 (大孔隙)。以孔径分界点为界线可以反映出两种不同的孔隙结构的分形特征(分形维数结果见表1)。

从表1中可看出, 分形维数 D_1 变化范围在 2.3559~2.6577, 平均值为 2.488, 分形维数 D_2 变化范围在 2.5971~2.8746, 平均值为 2.7631, 说明渝东南下寒武统页岩孔隙系统具有较高的复杂性。从表1中还可看出分形维数 D_1 的平均值小于分形维数 D_2 的平均值, 表明大孔隙结构的复杂程度大于小孔隙结构的复杂程度, 该研究结论与陈亮等^[8]得到的砂岩孔隙结构分形维数结论相同。

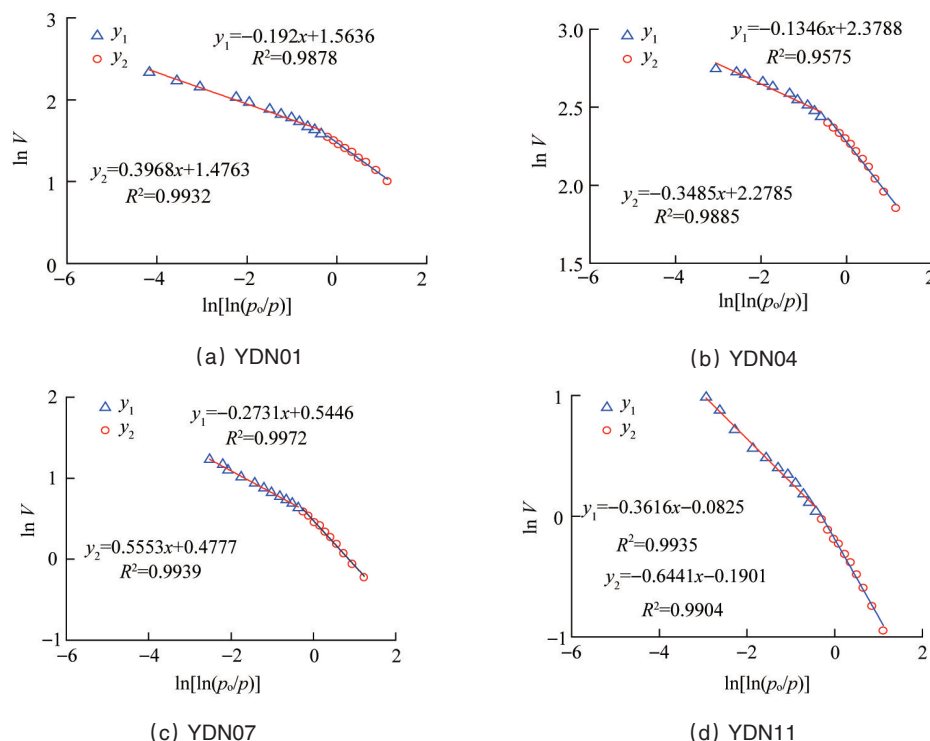


图1 页岩样品的 $\ln V$ 和 $\ln[\ln(p_0/p)]$ 的关系曲线

Fig. 1 Plots of $\ln V$ vs $\ln[\ln(p_0/p)]$ of shale samples

表1 页岩样品氮气吸附测试结果

Table 1 Results of shale samples from N₂ adsorption isotherms

编号	w(TOC)/%	w(黏土)/%	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{BH} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _I /(m ³ ·g ⁻¹)	分形维数	
						D ₁	D ₂
YDN01	3.702	22.1	12.600	0.0140	3.34	2.6032	2.8080
YDN02	3.617	25.48	14.060	0.0130	2.43	2.5743	2.8402
YDN03	6.213	25.5	24.940	0.0190	4.36	2.6577	2.8615
YDN04	9.830	14.3	27.770	0.0200	5.04	2.6515	2.8654
YDN05	1.106	17.7	1.729	0.0020	2.01	2.3561	2.7687
YDN06	0.340	17.7	2.797	0.0022	1.83	2.4434	2.8015
YDN07	2.766	20.0	4.304	0.0047	2.62	2.4447	2.7269
YDN08	0.298	53.6	1.970	0.0039	1.13	2.2619	2.6898
YDN09	0.255	52.3	3.441	0.0054	1.24	2.4416	2.6849
YDN10	0.255	51.3	2.354	0.0043	1.18	2.3559	2.6384
YDN11	5.660	25.5	22.390	0.0171	4.69	2.6183	2.8746
YDN12	1.192	7.66	2.874	0.0060	2.20	2.4298	2.5971

3 页岩孔隙分形维数的特征

渝东南下寒武统页岩的两种不同孔隙表面分形维数 D₁ 和分形维数 D₂ 与页岩 TOC 含量、黏土含量、比表面积和孔容

等都在一定线性相关(图2和图3),其中分形维数 D₁ 与上述指标间的线性相关性(图2)较分形维数 D₂ 的显著(图3),说明分形维数 D₁ 更能反映出页岩的孔隙结构。

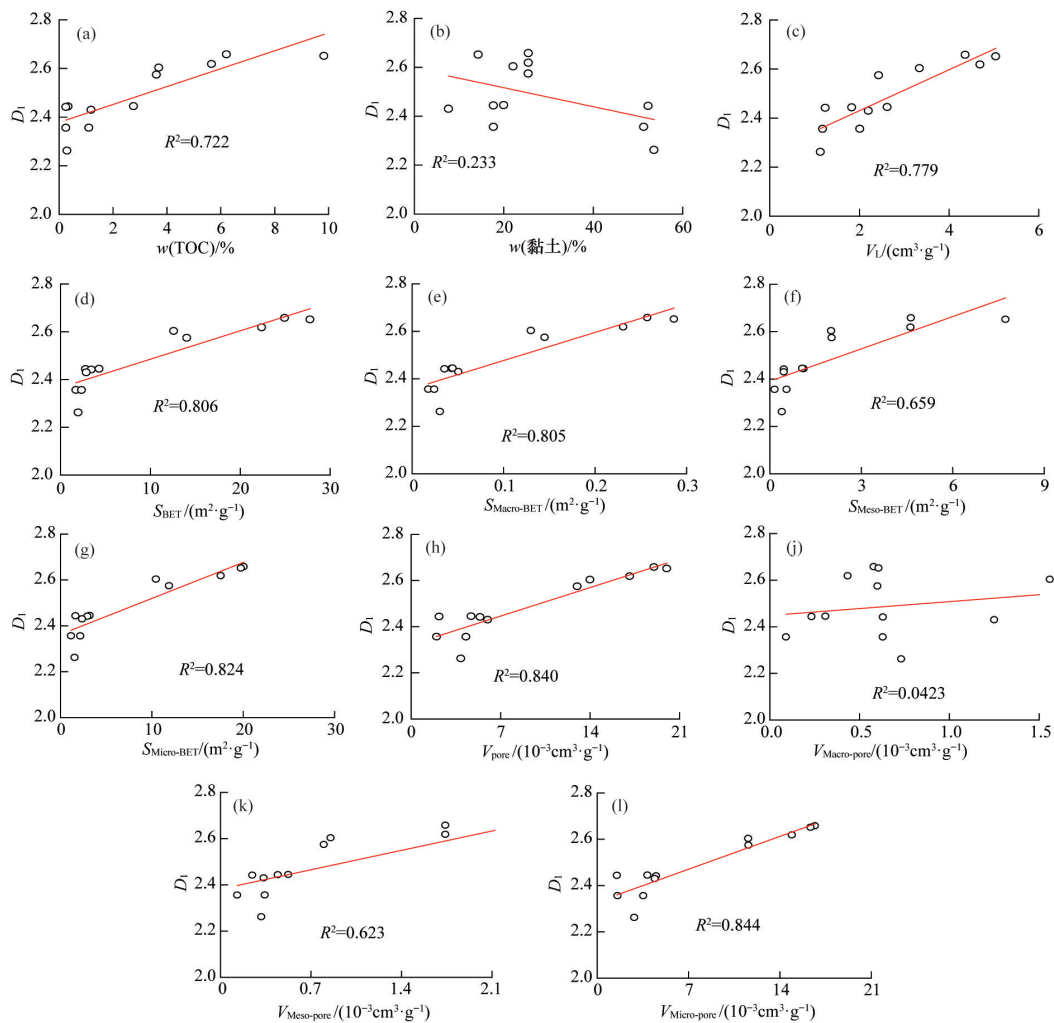


图2 分形维数 D₁ 与 TOC、黏土含量、比表面积、孔容的关系

Fig. 2 Relationships between fractal dimension D₁ and TOC, clay mineral contents, specific surface area and total pore volume

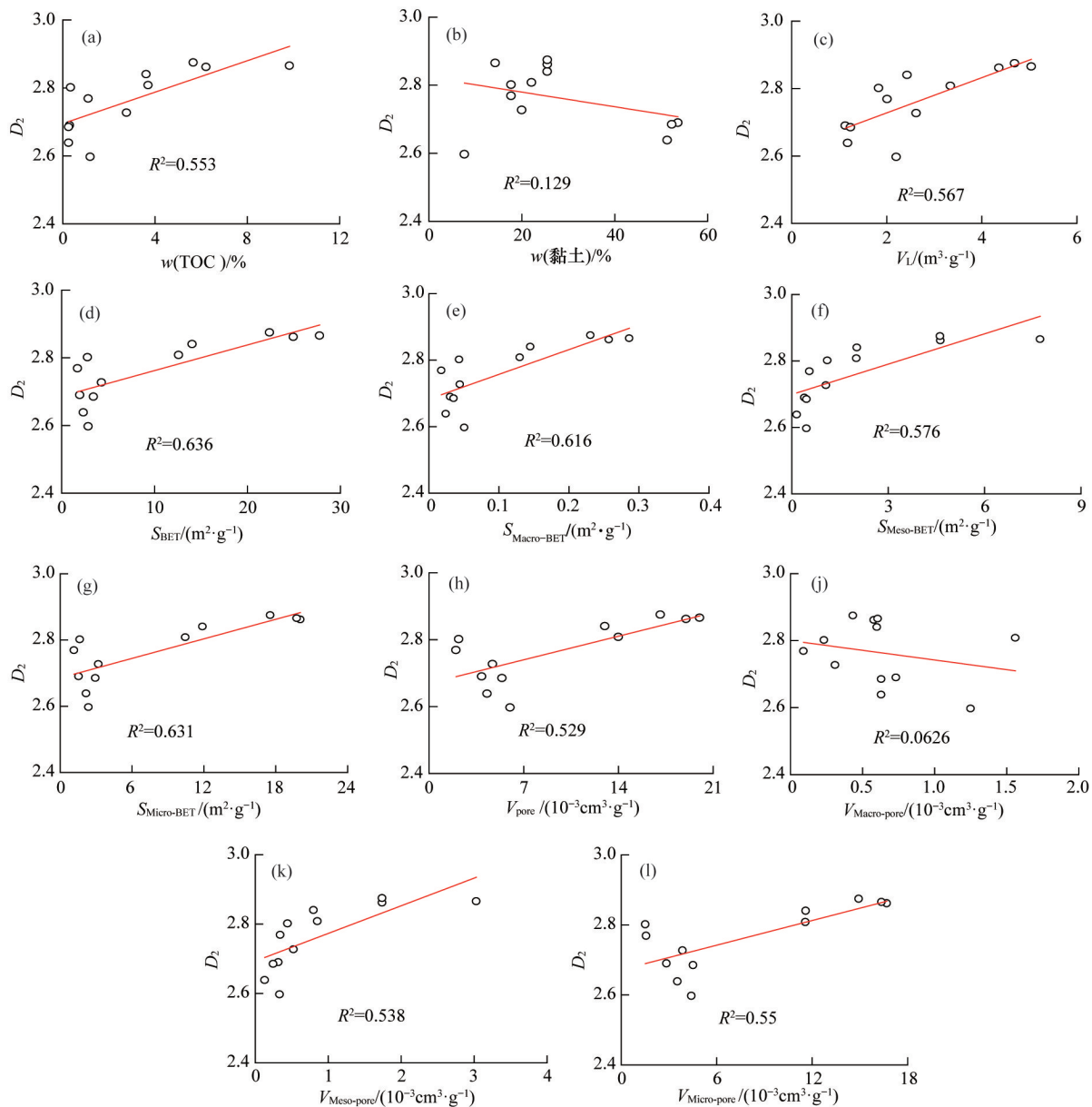


图3 分形维数 D_2 与 TOC、黏土含量、比表面积、孔容的关系

Fig. 3 Relationships between fractal dimension D_2 and TOC, clay mineral contents, specific surface area and total pore volume

从图 2(a) 及图 3(a) 可以看出页岩孔隙的分形维数与 TOC 含量呈正相关性, 且线性相关性较显著, 说明随着有机碳含量增加, 有机质孔隙增多, 衍生出的有机孔隙数量增多, 使孔隙分形维数增大, 从而使页岩孔隙结构更加复杂化, 且使页岩孔隙表面上的吸附位和吸附势能增加^[19], 页岩吸附能力增强, 更有利于对天然气的吸附和储存, 而图 2(c) 及图 3(c) 也说明了分形维数与页岩吸附气量 V_L 呈正相关性。从图 2(b) 及图 3(b) 可看出页岩孔隙的分形维数和黏土矿物含量呈弱负相关性, 随着黏土矿物含量增加, 孔隙表面分形维数降低, 页岩储层孔隙系统的复杂程度也有所降低。图 2(d)~

(g) 及图 3(d)~(g) 反映了页岩孔隙分形维数与页岩比表面积之间的相关性, 由图可看出页岩比表面积 S_{BET} 与孔隙分形维数呈正相关关系, 随着宏孔比表面积 $S_{Macro-BET}$ 、介孔比表面积 $S_{Meso-BET}$ 和微孔比表面积 $S_{Micro-BET}$ 增大, 孔隙分形维数逐渐增大, 其中微孔比表面积和孔隙分形维数相关性显著。图 2(h)~(l) 及图 3(h)~(l) 反映了页岩孔隙分形维数与页岩孔隙体积 V_{pore} 之间的相关性, 从图中看出页岩孔隙体积 V_{pore} 与孔隙分形维数成相关关系, 其中宏孔孔容 $V_{Macro-pore}$ 与分形维数具有弱相关性, 而随着介孔孔容 $V_{Meso-pore}$ 和微孔孔容 $V_{Micro-pore}$ 增大, 孔隙分形维数逐渐增大, 其中微孔孔容和孔隙分形维数相关性较好。

4 结论

1) 基于氮气吸附法实验所得数据,采用FHH模型的分形维数计算方法,得到渝东南下寒武统页岩的分形维数,页岩孔隙的分形维数具有明显孔径分界点,小孔隙分形维数 D_1 变化范围在2.3559~2.6577,平均值为2.488,大孔隙分形维数 D_2 变化范围在2.5971~2.8746,平均值为2.7631,说明了渝东南下寒武统页岩孔隙系统具有分形特征和较高的复杂性。

2) 小孔隙分形维数的平均值小于大孔隙分形维数的平均值,说明大孔隙结构的复杂程度大于小孔隙结构的复杂程度。

3) 页岩孔隙的分形维数与TOC含量、吸附气量、比表面积和孔容呈正相关,其中与孔隙的比表面积和孔容的相关性显著,而与黏土矿物含量呈弱负相关。

参考文献(References)

- [1] 陈杰,周改英,赵喜亮,等. 储层岩石孔隙结构特征研究方法综述[J]. 特种油气藏, 2005, 12(4): 11-14.
Chen Jie, Zhou Gaiying, Zhao Xiliang, et al. Overview of study methods of reservoir rock pore structure[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2005, 12(4): 11-14.
- [2] Pfeiferper P, Avnir D. Chemistry nonintegral dimensions between two and three[J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(7): 3369-3558.
- [3] Katz A J, Thompson A H. Fractal sandstone pores: Implication for conductivity and formation[J]. Physical Review Letters, 1985, 54(3): 1325-1328.
- [4] Krohn C E. Fractal measurements of sandstone, shales and carbonates [J]. Journal of Geophysical Research, 1988, 93(B4): 3297- 3305.
- [5] Tsakiroglou C D, Payatakes A C. Characterization of the pore structure of reservoir rocks with the aid of serial sectioning analysis, mercury porosimetry and network simulation[J]. Advances in Water Resources, 2000, 23(7): 773-789.
- [6] Radlinski A P, Ioannidis M A, Hinde A L, et al. Angstrom to millimeter characterization of sedimentary rock microstructure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274(2): 607-612.
- [7] 张宸恺,沈金松,樊震. 应用分形理论研究鄂尔多斯MHM油田低孔渗储层孔隙结构[J]. 石油与天然气地质, 2007, 28(1): 110-115.
Zhang Chenkai, Shen Jinsong, Fan Zhen. Pore structure study of low porosity and permeability reservoirs in MHM oilfield of Ordos Basin with fractal theory[J]. Oil & Gas Geology, 2007, 28(1): 110-115.
- [8] 陈亮,谭凯旋,刘江,等. 新疆某砂岩铀矿含矿层孔隙结构的分形特征[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2012, 51(6): 139-144.
Chen Liang, Tan Kaixuan, Liu Jiang, et al. Pore structure fractal features of the ore-bearing layer from a sandstone-type uranium deposit, Xinjiang[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2012, 51(6): 139-144.
- [9] 安士凯,桑树勋,李仰民,等. 沁水盆地南部高煤级煤储层孔隙分形特征[J]. 中国煤炭地质, 2011, 23(2): 17-21.
An Shikai, Sang Shuxun, Li Yangmin, et al. Study on pore fractal characteristics of high-rank coal reservoirs in Southern Qinshui Basin [J]. Coal Geology of China, 2011, 23(2): 17-21.
- [10] 杨宇,孙晗森,彭小东,等. 煤层气储层孔隙结构分形特征定量研究[J]. 特种油气藏, 2013, 20(1): 31-33.
Yang Yu, Sun Hansen, Peng Xiaodong, et al. Quantitative study on fractal characteristics of the structure of CBM reservoir[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2013, 20(1): 31-33.
- [11] 胡琳,朱炎铭,陈尚斌,等. 蜀南双河龙马溪组页岩孔隙结构的分形特征[J]. 新疆石油地质, 2013, 34(1): 79-82.
Hu Lin, Zhu Yanming, Chen Shangbin, et al. Fractal characteristics of shale pore structure of longmaxi formation in shuanghe area in Southern Sichuan[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2013, 34(1): 79-82.
- [12] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPU Bulletin, 2002, 86 (11): 1921-1938.
- [13] 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.
- [14] Avnir D, Jaroniec M. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials[J]. Langmuir, 1989(5): 1412-1433.
- [15] 韩双彪,张金川,杨超,等. 渝东南下寒武统页岩纳米级孔隙特征及其储气性能[J]. 煤炭学报, 2013, 38(6): 1038-1043.
Han Shuangbiao, Zhang Jinchuan, Yang Chao, et al. The characteristics of nanoscale pore and its gas storage capability in the Lower Cambrian shale of Southeast Chongqing[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(6): 1038-1043.
- [16] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of American Chemistry Society, 1938, 60: 309-319.
- [17] Barrett E P, Joiner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: Computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of American Chemistry Society, 1951, 73(1): 373-380.
- [18] Cai Y, Liu D, Pan Z, et al. Pore structure and its impact on CH₄ adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China[J]. Fuel, 2012, 103: 258-268.
- [19] Yao Y, Liu D, Tang D, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from north China: An investigation on CH₄ adsorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73 (1): 27-42.

(责任编辑 赵业玲)

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。