

李志清, 王伟, 王晓明, 等. 2018. 页岩微纳米孔隙结构分形特征研究[J]. 工程地质学报, 26(2): 494-503. doi: 10.13544/j.cnki.jeg.2017-119
Li Zhiqing, Wang Wei, Wang Xiaoming, et al. 2018. Study on fractal characteristics of micro-nano pore structure of shale [J]. Journal of Engineering Geology, 26(2): 494-503. doi: 10.13544/j.cnki.jeg.2017-119

页岩微纳米孔隙结构分形特征研究*

李志清^{①②③④} 王伟^⑤ 王晓明^⑤ 白雅伟^⑤ 秦道天^⑤ 赵颖^⑥

(①地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室(成都理工大学) 成都 610059)

(②中国科学院地质与地球物理研究所,中国科学院页岩气与地质工程重点实验室 北京 100029)

(③中国科学院大学 北京 100049)

(④中国科学院地球科学研究院 北京 100029)

(⑤河南省尧栾西高速公路建设有限公司 洛阳 471521)

(⑥中国科学院力学研究所 北京 100190)

摘要 页岩气作为非常规气,是一种重要能源。页岩的孔隙结构特征是衡量与评价页岩储层存储能力与可压裂性的重要参数。选取威远海相页岩(1[#])、龙马溪海相页岩(2[#])、瑶曲凝灰岩(4[#])以及瑶曲陆相页岩(5[#],6[#])进行压汞实验、氮气吸附性实验以及核磁共振实验。利用分形理论,表征孔隙结构的非均质性,揭示分形维数和孔隙结构之间的关系。结果表明:孔隙在0.1~100 μm范围采用压汞实验,陆相页岩样品得到的分形维数要比海相页岩样品大;孔隙在2~200 nm范围采用氮气吸附实验,海相页岩的分形维数比陆相页岩大;相比之下,孔隙在10 nm~10 μm范围采用核磁共振实验得到的焦石坝海相页岩与陆相页岩的分形维数大小比较接近。尤其是本文统计的氮气吸附实验样本中,焦石坝海相页岩的分形维数最大,即焦石坝海相页岩的微孔结构最为发育,非均质性最强。因此分形维数可作为一种用于评价页岩孔隙非均质性与储存压裂效果的重要参数。

关键词 页岩; 孔隙结构; 分形维数; 压汞; 氮气吸附; 核磁共振

中图分类号: P584 文献标识码: A doi: 10.13544/j.cnki.jeg.2017-119

STUDY ON FRACTAL CHARACTERISTICS OF MICRO-NANO PORE STRUCTURE OF SHALE

LI Zhiqing^{①②③④} WANG Wei^⑤ WANG Xiaoming^⑤ BAI Yawei^⑤ QIN Daotian^⑤ ZHAO Ying^⑥

(①State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection(Chengdu University of Technology) Chengdu 610059)

(②Key Laboratory of Shale Gas and Geoenvironment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

(③University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(④Institutes of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

(⑤Henan Province Y.L.X Expressway Construction Co. Ltd. Luoyang 471521)

(⑥Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Shale gas, as one kind of unconventional gas, is an important energy supplement. The pore structure characteristic is an important index used to measure and evaluate the storage capacity and fracturing of shale reservoir. The Weiyuan marine shale(1[#]), Jiaoshiba marine shale(2[#]), Yaoqu tuff(4[#]) and Yaoqu continental shale(5[#] and 6[#]) are selected for tests with mercury porosimetry(MP), N₂ adsorption(NA) and nuclear magnetic

* 收稿日期: 2017-03-21; 收到修改稿日期: 2017-10-26.

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB10030100, XDB10030102), 国家自然科学基金(41672316, 51374196), 中国科学院青年创新促进会(2017092), 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室开放基金(SKLG2016K011)资助。

第一作者简介: 李志清(1981-), 男, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事页岩储层特性、非饱和土力学、公路工程等方面的科研与教学工作。Email: lizhiq-2002@163.com

resonance(NMR) devices. Based on fractal theory, the relationships between fractal dimensions and pore structure are investigated with MP, NA and NMR to characterize the pore anisotropy. The results illustrate that the fractal dimensions of continental samples 5[#] and 6[#] are bigger than that of marine sample 2[#] in the pore range between 0.1~100 μm based on MP method. The fractal dimensions of marine sample 2[#] is bigger than those of continental samples 5[#] and 6[#] in the pore range of 2~200 nm based on NA method. In contrast, the max fractal dimensions (D_{NMR}) of marine sample 2[#] are about equal to those of continental samples 5[#] and 6[#] in the pore range between 10 nm to 10 μm by NMR method. Especially, the fractal dimensions of Jiaoshiba marine sample 2[#] are biggest among all the samples using NA method. The micropores of Jiaoshiba marine shale are the most development, so the heterogeneity of pore characteristic is the strongest. Therefore, the fractal dimension can be used as an important parameter to evaluate the fracturing effect of shale reservoir and the heterogeneity of pore structure.

Key words Shale; Pore structure; Fractal dimension; Mercury porosimetry; N_2 adsorption; Nuclear magnetic resonance

0 引言

页岩的孔隙结构特征是用来衡量与评价页岩储层质量(包括存储能力与可压裂性)的重要参数。页岩储层的存储能力取决于孔的非均质性,而孔的非均质性与页岩的渗透能力和致裂能力密切相关。孔的非均质性是指孔的大小、数量、分布、形状(包括孔的类型、连通性)的复杂程度。分形可以用来描述固体表面的几何性状与结构性能(Pfeifer et al., 1983; Avnir et al., 1989),也就是说可以采用分形理论对页岩储层孔隙结构的非均质性进行分级及评价。分形维数 D 是一种描述固体表面粗糙度或结构不规则性的参数,可以用于定量刻画储层以及评价页岩孔隙的非均质性。传统的计算页岩分形维数的研究方法包括盒维数法、压汞法以及 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)模型试验法(Zhou et al., 2016a)。通过微聚焦 CT 扫描试验,利用盒维数法还可以计算分形维数,并建立裂纹表面和围压的分形维数之间的关系(Yang et al., 2016)。采用压汞试验,可以获得页岩的孔容、孔隙长度 2 类分形维数。但是当孔隙内的毛细压力大于围压时,该方法容易造成人为微裂隙。采用低温氮气吸附实验和 FHH 模型,可以确定孔隙表面积和孔隙结构 2 类分形维数(Yang et al., 2014; Liang et al., 2015; Wang et al., 2015; Sun et al., 2016),而氮气吸附法一般用于 2~100 nm 的孔隙的测量。采用低场核磁共振法,可以获取砂岩和煤层的分形维数(陈尚斌等, 2013; Zhang et al., 2014; Zhou et al., 2016b),该方法属于一种新型的无损分析方法,在页岩分形维数的研究应用中较少。

2011 年陕西延长石油公司成功钻探了柳平 177 井,这是中国第一口陆相页岩气井(刘岩等, 2013; 姜呈馥等, 2014)。近年来,鄂尔多斯盆地的陆相页岩气储层研究受到广泛关注(刘岩等, 2013; 杨超等, 2013; 杨峰等, 2013; Liu et al., 2015)。2012 年,中石化 JY1HF 井钻入下志留系龙马溪组地层的富有机质海相页岩,发现了涪陵大型页岩气田。目前对于海相与陆相页岩分形特征的差异研究较少(Yang et al., 2014; Liu et al., 2015)。本文采用压汞试验、氮气吸附测试以及核磁共振等方法,旨在研究陆相页岩与海相页岩的孔隙结构特性,揭示不同试验方法与不同样品的分形特征,刻画孔隙大小与分布特征及其复杂性。

1 样品和试验方法

1.1 样品与试验方法

海相页岩分别取自四川省威远早志留系龙马溪组页岩,位于川中隆起区东南上斜坡带;重庆市焦石坝下志留系龙马溪组页岩,位于涪陵区焦石坝镇;陆相页岩取自鄂尔多斯盆地瑶曲上三叠系延长组长 7-2 段,取样地点分布(图 1)。

采用 D/MAX-2400 X 射线衍射仪进行矿物含量测试,结果如表 1、表 2 所示。1[#]样品和 2[#]样品的石英含量、脆性系数最高,而 6[#]样品尽管黄铁矿含量最高,但石英含量和脆性系数最低(Li et al., 2016)。6[#]样品的伊蒙混层比最高,而 1[#]和 2[#]样品虽然有最高的伊利石含量,但伊蒙混层比最低。采用 AXIOS X 射线荧光光谱仪分析页岩中的主要元素和微量元素,结果如表 3 所示。1[#]样品和 2[#]样品的石英含量最高; 6[#]样品的 Fe_2O_3 含量最高,但石英含量最低。

表 1 页岩矿物成分分析结果(%)

Table 1 Analysis results of shale mineral content(%)

编号	取样地点	岩性	石英含量	钾长石含量	钠长石含量	方解石含量	白云石含量	黄铁矿含量	菱铁矿含量	BI 脆性系数
1#	魏源	页岩	38.5	3.1	19.7	6.8	13.8	3.6	/	52.3
2#	焦石坝	页岩	36.3	0.9	8.6	6.4	5.5	5.5	/	42.7
4#	瑶曲	凝灰岩	31.5	5.0	22.3	1.3	10.2	/	6.2	39.3
5#	瑶曲	页岩	28.6	0.8	15.4	/	/	/	/	34.1
6#	瑶曲	黏土页岩	21.4	0.5	5.5	/	/	20.8	/	29.2

BI=石英含量/(石英含量+碳酸盐岩含量+黏土含量)

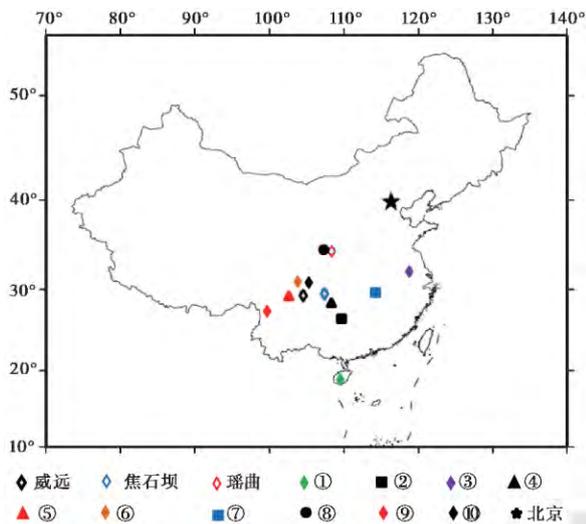


图 1 取样地点

Fig. 1 The sampling location

- ①莺歌海盆地; ②中扬子台地; ③淮南煤田; ④重庆东南部;
- ⑤四川盆地; ⑥四川盆地东北部; ⑦湖南西部和湖北褶皱带;
- ⑧鄂尔多斯盆地; ⑨四川盆地西南地区; ⑩四川盆地东北部

X 射线荧光光谱仪得到的结果与 X 射线衍射光谱相吻合。采用美国康达多公司生产的 GT60 型全自动孔隙度测定仪,用来定量描述页岩的孔隙结构特性。NOVA4200 型比表面积和孔隙度分析仪用来测量对气体的吸附能力,包括二氧化碳吸附和氮气吸附,可以得到页岩的超微孔隙 (<2 nm) 和微孔隙 (2~100 nm) 的分布规律。采用 Micro MR 12-025V 型低场核磁共振分析仪(共振频率 11.854 Hz,搭载永久磁铁),用于分析页岩的微孔(2~100 nm)、小

表 2 页岩黏土矿物含量分析结果(%)

Table 2 Analysis results of clay mineral content of shales(%)

编号	总含量	相对含量				混合层比率	
		伊蒙混层 (I/S)	伊利石	高岭石	绿泥石 C	I/S	C/S
1#	14.5	8	81	3	8	5	/
2#	36.8	5	85	3	7	5	/
4#	23.5	12	75	5	8	10	/
5#	55.2	45	16	16	23	30	/
6#	51.8	78	15	2	5	15	/

孔(0.1~1 μm) 和中孔(1~10 μm) 的分布规律。

1.2 分形理论

1.2.1 高压压汞实验

分形理论最早是 1975 年由法国数学家 Mandelbrot 提出(Mandelbrot, 1975)。孔喉系统一直被认为具有分形特性(Giri et al. 2012),分形维数与表面粗糙度这一参数有关(Pfeifer, 1984; Burger et al., 1994; Risovic et al., 2009; Bramowicz et al., 2012)。基于分形的几何原理,将压汞实验数据带入式(1)(Bai et al., 2016; Li et al., 2017)就可以计算出分形维数,采用 Washburn 方程(Washburn, 1921)就可以将压力 P 转化为孔径 r, 见式(2)。

$$\log S = (D - 3) \log P - (D - 3) \log P_{\min} \quad (1)$$

$$r = (-4\gamma \cos\theta) / P \quad (2)$$

其中, P_{\min} 为对应于最大孔喉半径 r_{\max} 的毛细管压力; S 为毛细管压力为 P 时,湿相的饱和度; r 为孔

表 3 页岩黏土矿物含量分析结果(%)

Table 3 Analysis results of clay mineral content of shales(%)

编号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	总计
1#	62.21	0.5607	10.74	2.76	0.1470	2.74	6.26	2.96	2.87	0.3259	7.46	99.03
2#	61.35	0.6525	12.21	4.47	0.0264	2.06	3.96	0.98	3.56	0.1302	9.73	99.13
4#	58.11	0.6204	13.79	5.09	0.0797	2.54	3.98	2.46	3.21	0.1874	9.92	99.99
5#	57.28	0.7780	18.02	7.31	0.0666	2.63	0.99	1.81	3.07	0.3239	7.63	99.91
6#	42.36	0.4256	13.53	9.69	0.0458	1.24	1.01	1.02	2.5	0.5733	16.76	89.15

隙半径; P 为外部压力读数; γ 为汞的表面张力系数, 一般取 $\gamma = 480 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$; θ 为仪器测量接触角, 一般取 $\theta = 140^\circ$ 。

利用式(1)和式(2)获得式(3), 用于计算分形维数:

$$\lg S = (3 - D) \lg r + (D - 3) \lg r_{\max} \quad (3)$$

其中, r_{\max} 为最大孔喉半径; S 为小于孔隙半径 r 的孔的累积孔隙百分数。

如果 $\lg S$ 随 $\lg r$ 变化呈直线关系, 将该直线的斜率定义为 H , 分形维数可由下式计算:

$$D = 3 - H \quad (4)$$

1.2.2 低温氮气吸附实验

采用氮气吸附法计算分形维数, 可以用来刻画不规则固体的孔隙结构的非均质性 (Mahamud et al., 2008)。Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 方程在大量多孔材料 (包括页岩) 中有广泛应用 (Pfeifer et al., 1983; Avnir et al., 1989; Pfeifer et al., 1994; Tatlier et al., 1999; Yao et al. 2008; Cao et al. 2016) 利用 FHH 模型计算分形维数可以用式(5)来表示, $\ln(V)$ 随 $\ln(\ln(P_0/P))$ 呈线性变化, 斜率用来表示分形维数 D 。

$$\ln(V) = (D - 3) \ln(\ln(P_0/P)) + \text{constant} \quad (5)$$

其中, V 为平衡压力 P 条件下的氮气吸附量; P_0 为饱和压力; D 为分形维数。

1.2.3 核磁共振试验

核磁共振法可以采用式(6)进行分形维数计算 (Zhang et al. 2003; Zhou et al. 2016b)。

$$\lg(V) = (3 - D) \lg(T_2) + (D - 3) \lg(T_{2\max}) \quad (6)$$

其中, V 为横向弛豫时间小于 T_2 对应的孔隙累计体积百分数; T_2 为横向弛豫时间; $T_{2\max}$ 为最大横向弛豫时间; D 为分形维数。

2 结果与讨论

2.1 高压压汞实验结果

高压压汞法被广泛应用于评价孔隙结构以及页岩的各向异性, 与氮气吸附法相比, 其测试范围更广。分形维数可用式(3)中相应的直线斜率来计算 (表4, 表5)。分形曲线 (图2) 在 $\lg S - \lg r$ 坐标系中, 分形曲线并非直线, 并有明显的转折点, 可将曲线分为3部分, 分别计算不同尺寸范围内孔喉的分形维数。转折点 ($1 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$) 与孔隙大小命名的分段点是一致的。按照水力压裂中孔隙大小的命名标准 (Li et al., 2016), $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, $1 \sim 10 \mu\text{m}$, $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 分别为小孔、中孔和大孔。页岩孔喉结构具有多重分形的特点, 即不同大小和范围的孔喉结构是不均匀的。全部孔喉的总分形维数可根据不同尺寸孔喉的转折点 ($0.1 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, 如图2中图示的分段尺寸) 求得。孔隙分形维数和孔喉结构确定结果如表5所示。在孔径介于 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 时, 5#和6#样品的分形维数比1#和2#样品大, 这表明当孔径为 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 时, 陆相页岩的孔隙分布比海相页岩更复杂, 这可能与页岩中不同类型的孔隙发育程度有关。陆相页岩中的有机质热成

表4 页岩样品分形曲线拟合结果

Table 4 Fractal curves fitting for shale samples

编号	氮气吸附法		压汞法				核磁共振法	
	吸附 2~100 nm	吸附 2~100 nm	100 nm~1 μm	1~10 μm	10~100 μm	总拟合曲线	$T_2 < T_{2c}$ 2 nm~10 μm	$T_2 > T_{2c}$ 2 nm~10 μm
1#	$y = -0.2939x + 5.0343$ $R^2 = 0.9905$	$y = -0.2218x + 5.4199$ $R^2 = 0.9698$	$y = 0.7855x - 3.2977$ $R^2 = 0.9906$	$y = 0.1273x - 1.482$ $R^2 = 0.7935$	$y = 0.3562x - 2.3826$ $R^2 = 0.9125$	$y = 0.3949x - 2.4675$ $R^2 = 0.9097$	$Y = 2.6128x + 3.9112$ $R^2 = 0.9121$	$Y = 0.0544x + 1.9122$ $R^2 = 0.8183$
2#	$y = -0.1285x + 5.8927$ $R^2 = 0.9472$	$y = 0.0477x + 6.2691$ $R^2 = 0.8806$	$y = 0.5064x - 4.2055$ $R^2 = 0.8811$	$y = 0.2715x - 3.7293$ $R^2 = 0.7549$	$y = 1.7283x - 9.2497$ $R^2 = 0.9749$	$y = 0.6956x - 4.7759$ $R^2 = 0.8674$	$Y = 2.5676x + 3.6831$ $R^2 = 0.9031$	$Y = 0.0329x + 1.9423$ $R^2 = 0.5509$
4#	$y = -0.5784x + 3.7468$ $R^2 = 0.9928$	$y = -0.6009x + 3.9897$ $R^2 = 0.9719$	$y = 0.231x - 2.2285$ $R^2 = 0.9915$	$y = 0.0544x - 1.756$ $R^2 = 0.7383$	$y = 0.3019x - 2.6615$ $R^2 = 0.9697$	$y = 0.2007x - 2.1858$ $R^2 = 0.9463$	$Y = 1.9349x + 2.6133$ $R^2 = 0.8562$	$Y = 0.0670x + 1.8656$ $R^2 = 0.8837$
5#	$y = -0.3402x + 4.8674$ $R^2 = 0.9811$	$y = -0.1479x + 5.8486$ $R^2 = 0.892$	$y = 0.0227x - 1.7354$ $R^2 = 0.8056$	$y = 0.0395x - 1.7721$ $R^2 = 0.9307$	$y = 0.2174x - 2.4509$ $R^2 = 0.9593$	$y = 0.0901x - 1.8883$ $R^2 = 0.7748$	$Y = 2.3658x + 3.3174$ $R^2 = 0.8905$	$Y = 0.0327x + 1.9295$ $R^2 = 0.6858$
6#	$y = -0.3415x + 4.8489$ $R^2 = 0.986$	$y = -0.2462x + 5.3864$ $R^2 = 0.9187$	$y = 0.0983x - 1.9685$ $R^2 = 0.9898$	$y = 0.1206x - 2.0845$ $R^2 = 0.7176$	$y = 0.3123x - 2.7546$ $R^2 = 0.9799$	$y = 0.1675x - 2.1335$ $R^2 = 0.8758$	$Y = 2.4218x + 3.3457$ $R^2 = 0.8953$	$Y = 0.0381x + 1.8701$ $R^2 = 0.9106$

表 5 页岩样品分形维数

Table 5 Fractal dimensions for shale samples

编号	氮气吸附法		压汞法			总维数	核磁共振	
	吸附 2~100 nm	去吸附 2~100 nm	100 nm~1 μm	1~10 μm	10~100 μm		$T_2 < T_{2c}$ 2~10 nm	$T_2 > T_{2c}$ 10 nm~10 μm
1 [#]	2.7061	2.7782	2.2145	2.8727	2.6438	2.6051	0.3872	2.9456
2 [#]	2.8715	2.9523	2.4836	2.7185	1.2717	2.3044	0.4324	2.9671
4 [#]	2.4216	2.3991	2.7690	2.9456	2.6981	2.7993	1.0651	2.9330
5 [#]	2.6598	2.8521	2.9773	2.9605	2.7826	2.9099	0.6342	2.9672
6 [#]	2.6585	2.7538	2.9017	2.8794	2.6877	2.8325	0.5782	2.9619

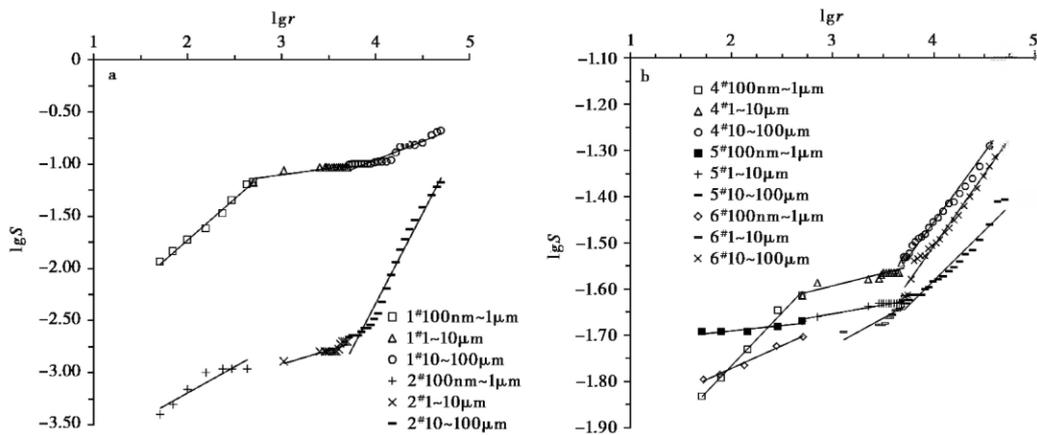


图 2 压汞法得到的分形曲线

Fig. 2 The fractal curves of mercury porosimetry

a. 1[#]和 2[#]样品; b. 4[#]、5[#]、6[#]样品

熟度较低,主要包括颗粒内和颗粒间的孔隙,从而导致孔隙结构更为复杂。不同孔径的页岩分形维数在 2.304 与 2.910 之间。

2.2 低温氮气吸附实验

低温氮气吸附法适用于评价孔径为 2~200 nm 的孔隙。根据 IUPAC 推荐的标准物理等温吸附线分级,这些样品属于 IV 型等温线。在 P/P_0 值较大的区域,吸附线急速上升,这表明样品中包含孔径大于 50 nm 的大孔隙。吸附分支与解吸分支不重合,表明滞回线属于 H3 型。这些滞回线说明样本中存在狭缝状微裂隙(Li et al. 2016)。吸附分支有利于孔径分布计算,且几乎不受拉伸强度的影响(Groen et al. 2003)。

因此,氮气吸附/脱附曲线中的吸附分支可用于研究孔径分布和计算页岩的分形维数。利用式(5)中直线的斜率值确定的分形维数(表 4,表 5),分形曲线如图 3 所示。 $\ln[\ln(P_0/P)] - \ln(V/V_0)$ 图中分形曲线近似呈一条直线,并且没有明显的转折点。

页岩孔喉结构的分形具有单一分形的特点,这说明孔隙结构在 2~200 nm 范围内比较均匀。根据水力压裂中孔径的命名标准(Li et al. 2016),2~200 nm 属于微孔(表 5)。孔径介于 2~200 nm 之间,1[#],2[#]样品的分形维数比 5[#],6[#]大。这表明当孔径为 2~200 nm 时,海相页岩的孔隙分布比陆相页岩更复杂,这可能与页岩中不同类型孔隙的发育程度有关。海相页岩的有机质热成熟度高,大量有机质孔使孔隙结构更为复杂。对于微孔来说,页岩的分形维数在 2.422 与 2.872 之间,尤其是 2[#]焦石坝页岩分形维数最大,这表明焦石坝页岩的微孔隙最为发育。

2.3 核磁共振法

与常用的压汞法和氮气吸附法相比,核磁共振法计算总孔体积效果更好。孔隙测试范围为 2 nm~10 μm,弛豫时间在 0.01~100 ms 范围内。核磁共振弛豫时间 T_2 的截断值 T_{2c} 通常被当作有效边界来划分渗流孔中的自由水以及吸附孔中的结合水。在完全饱和和束缚水条件下,由核磁共振弛豫

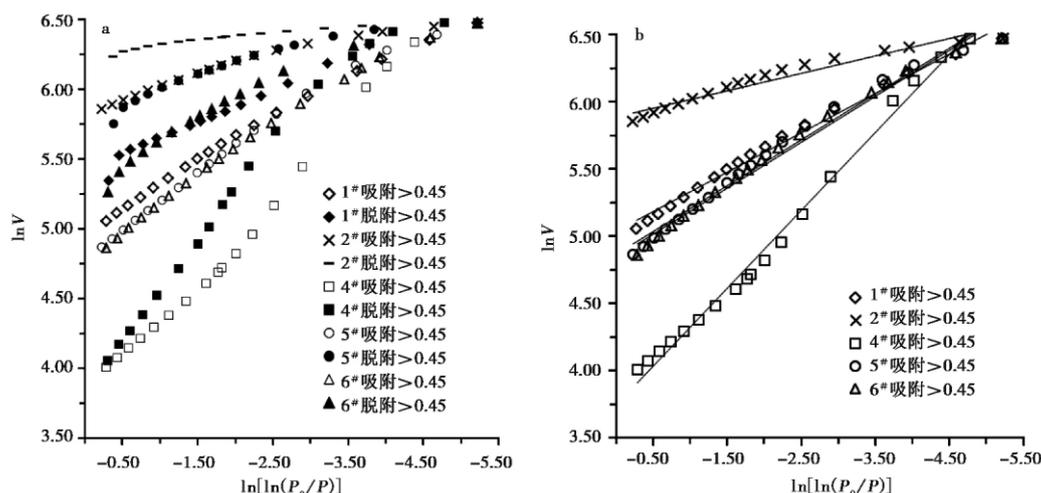


图3 氮气吸附分形曲线

Fig. 3 The fractal curves of N_2 adsorption

a. 吸附和脱附实验结果; b. 吸附拟合曲线

时间分布得到的 T_{2c} 值的研究较为详细 (Yao et al., 2010; Dong et al., 2015)。弛豫时间可以转换为孔半径, 信号幅度对应于孔径分布 (图4)。分形维数可以用式(6)相应的直线斜率值来计算 (表4, 表5)。分形曲线如图5所示。随着微孔容积和表面积的增加, 核磁共振分形维数的最小值 $\min(D_{NMR})$ 随之增加, 但分形维数最小值与 BET 表面积、BJH 孔容之间没有相关关系。而核磁共振分形维数的最大值 $\max(D_{NMR})$ 随着 BET 表面积和 BJH 孔隙体积的增加而增加 (Zhou et al., 2016b)。因此, 较大孔的孔径分布对弛豫时间具有显著影响。 $\lg T_2 - \lg V$ 坐标中的分形曲线并非直线, 但具有明显的转折点, 可将曲线分为两部分, 计算不同孔径范围的分形维数。转折点对应由半径介于 10 nm 与 30 nm 之间的峰值点转化而来的 T_{2c} 值 (图4)。页岩孔隙结构的分形具有双重分形的特性, 这就意味着微孔、小孔和中孔的结构是不均匀的且具有各向异性。当孔径介于 10 nm 与 10 μm 时, 页岩核磁共振分形维数的最大值 $\max(D_{NMR})$ 在 2.933 与 2.967 之间变化 (表5); 当孔径介于 10 nm 与 10 μm 之间时, 2# 样品的分形维数与 5#、6# 样品基本相等。这说明当孔径介于 10 nm 与 10 μm 时, 焦石坝海相页岩的孔隙分布复杂度与瑶曲陆相页岩相似。10~100 nm 的焦石坝海相页岩的孔隙更为发育; 与此相反, 100 nm~10 μm 的瑶曲陆相页岩的孔隙分布更为发育。

2.4 压汞法、氮气吸附法以及核磁共振法的分形维数对比

压汞法数据反映了最小孔喉及无闭孔条件下孔

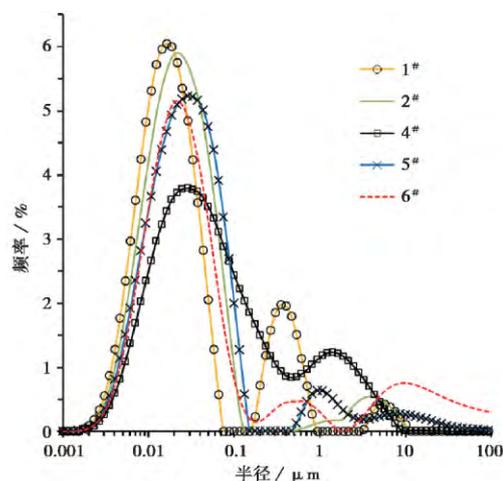


图4 样品的孔径分布情况

Fig. 4 The pore diameter distribution of samples

体积的连通性。当水银进入孔隙, 将细孔与外界连通, 小孔的体积将会被高估。这种方法可能会破坏孔隙的空间分布。压汞法确定的分形维数取决于孔喉的直径而非孔隙本身。分形曲线可以分成3部分, 分别计算孔径为 100 nm~10 μm 之间不同大小孔喉的多重分形维数。氮气吸附法的分形维数取决于孔隙表面积和孔容 (Pfeifer et al., 1983), 而这两者取决于页岩的孔径分布: 微孔有较大的孔隙表面积, 中孔/大孔有较大的孔容 (Chalmers et al., 2012; Tian et al., 2013)。介于 2~100 nm 范围不同孔径的孔的分形曲线具有单一分形的特点。核磁共振分形维数源于孔隙大小分布, 测试过程中不会发生材料转移 (Zhang et al., 2003), 这种方法减轻了孔隙结构

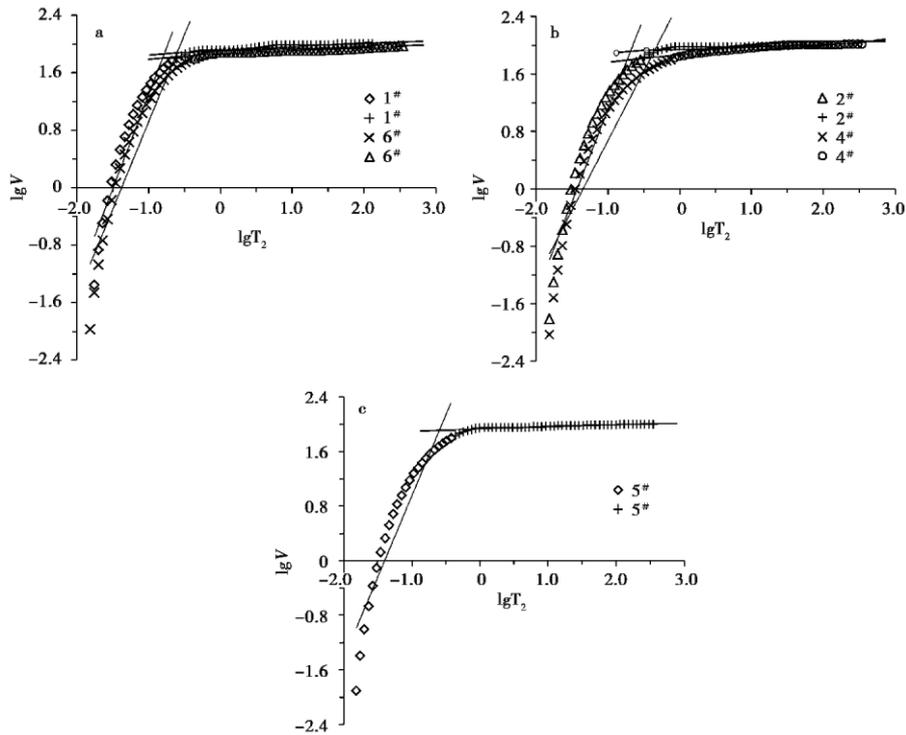


图5 核磁共振分形曲线

Fig. 5 The fractal curves of NMR

a. 1#和6#样品的拟合曲线; b. 2#和4#样品的拟合曲线; c. 5#样品的拟合曲线

的复杂度对实验结果的影响。分形曲线可分为两部分,分别计算介于2 nm和10 μm之间不同大小孔的双重分形维数。因此这3种方法得到的分形维数差异可归因为孔径分布、页岩孔隙的分形特性。页岩孔隙分形特征分为3种类型,包括单一分形维数、双重分形维数以及多重分形维数。这3种方法具有不同的孔径测试范围。

不同地区的页岩、不同测试方法得到的分形维数对比如表6与图6所示,可见分形维数一般介于2和3之间,并受到几何不规则性和表面粗糙度影响(Jaroniec, 1995)。最大值3对应于完全不规则或粗糙的表面,最小值2对应于完全光滑的表面(Pfeifer et al., 1983; Liu et al., 2015)。随着分形维数的增加,材料中的孔隙结构形态由规则向复杂逐渐转变(Yang et al., 2014)。当孔径介于0.1~100 μm时,5#、6#陆相页岩的分形维数大于2#海相页岩;当孔径介于2~200 nm时,2#海相页岩的分形维数大于5#、6#陆相页岩。尤其是所有进行氮气吸附试验的样品中,2#焦石坝海相页岩的分形维数最大。也就是说,在图6中的所有样品中,焦石坝海相页岩的微孔最为发育,也许这就是焦石坝页岩气勘探能取得重大进步的原因之一。孔径介于

10 nm~10 μm时,2#海相页岩样品的分形维数与5#、6#陆相页岩样本几乎相等。因此,核磁共振分形维数与其他两种方法相比,能使我们更精确地了解孔隙结构的分形特性,并且弥补了其它两种方法的不足。

3 结 论

本文主要通过压汞法、氮气吸附法和核磁共振法研究了分形维数与孔隙结构之间的关系,并表征陆相页岩、海相页岩孔隙的非均质性,得到的主要结论如下:

(1) 页岩的孔隙分形维数可分为3类,包括单一分形维数、双重分形维数以及多重分形维数。

(2) 当孔径为0.1~100 μm时,压汞法得到的页岩分形维数在2.304~2.910之间;当孔径为2~100 nm时,氮气吸附法得到的分形维数在2.422~2.872之间;当孔径为10 nm~10 μm时,核磁共振得到的分形维数 $\max(D_{\text{NMR}})$ 在2.933~2.967之间。这3种方法具有不同的孔径测试适用范围,由于测试方法导致的分形维数差异可能与孔径分布有关。

(3) 在所有进行氮气吸附实验的样品中,2#焦

表 6 对于不同地区页岩样品的分形维数对比

Table 6 Comparison of fractal dimension for shale samples in some different areas

编号	年代	地层	取样地点	测试方法	引自	分形维数	
①	晚中新	黄流组	莺歌海盆地	微米 CT	Chen et al. 2016	1.800~2.359	2.661~2.850
②	早寒武	牛蹄塘组	中扬子台地	核磁共振	Zhou et al. 2016b	1.230~1.352 min(D_{NMR})	2.833~2.911 max(D_{NMR})
②	二叠纪	石盒子组	淮南煤田	氮气吸附	Bu et al. 2015	2.475~2.610 ($P/P_0=0\sim0.5$)	2.706~2.869 ($P/P_0=0.5\sim1$)
③	早寒武	牛蹄塘组	重庆东南	氮气吸附	Sun et al. 2016	1.886~2.641 ($P/P_0=0\sim0.5$)	2.654~2.857 ($P/P_0=0.5\sim1$)
④	早寒武	牛蹄塘组	四川盆地	氮气吸附	Yang et al. 2014	—	2.681~2.825
⑤	志留纪	龙马溪组	四川盆地东北	氮气吸附	Cao et al. 2016	—	2.694~2.754
⑥	早志留	龙马溪组	湖南西部和湖北褶皱带	氮气吸附 压汞法	Hu et al. 2016	— —	2.635~2.770 2.377
⑦	晚三叠	延长组	鄂尔多斯盆地	氮气吸附	Liu et al. 2015	—	2.578~2.628
⑧	晚奥陶	五峰组	四川盆地西南	氮气吸附	Liang et al. 2015	—	2.498~2.636
⑨	二叠纪	大隆组	四川盆地东北	氮气吸附	Cao et al. 2016	—	2.474~2.534
⑩	志留纪	龙马溪组	焦石坝	氮气吸附 核磁共振 压汞法	本文(1 [#])	— — —	2.706~2.778 2.9456 2.484~2.719
⑫	志留纪	龙马溪组	威远	氮气吸附 核磁共振 压汞法	本文(2 [#])	— — —	2.871~2.952 2.9671 2.698~2.946
⑬	三叠纪	延长组	瑶曲	氮气吸附 核磁共振 压汞法	本文(4 [#])	— — —	2.399~2.422 2.9330 2.688~2.977
⑭	三叠纪	延长组	瑶曲	氮气吸附 核磁共振	本文(5 [#] , 6 [#])	— —	2.659~2.852 2.962, 2.967

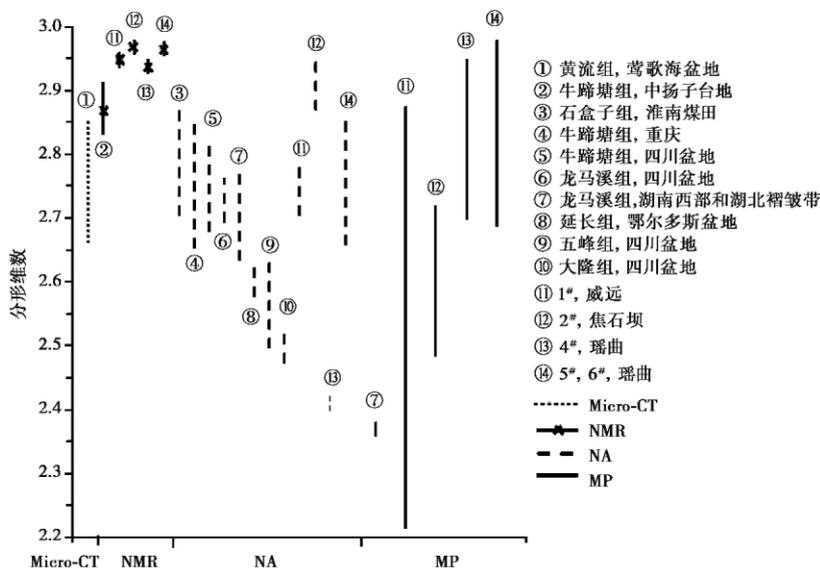


图 6 不同地区页岩、不同测试方法得到的分形维数对比

Fig. 6 The fractal dimension comparison among shales in different area using different method

石坝海相页岩的分形维数最大,也就是说焦石坝海相页岩的微孔最为发育。核磁共振法与压汞法、氮气吸附法相比,所得到的分形维数能更精确的反映页岩孔隙结构的分形特性,且核磁共振法弥补了压汞法和氮气吸附法的不足。

参 考 文 献

- Avnir D ,Jaroniec M. 1989. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials[J]. *Langmuir* , 5(6) : 1431-1433.
- Bai R T ,Li Z P ,Wang H L ,et al. 2016. Fractal nature of microscopic porethroat structure in Chang 7 tight oil reservoir of Longdong area[J]. *Science Technology and Engineering* , 16(5) : 54-59.
- Bramowicz M ,Kulesza S ,Rychlik K. 2012. Comparison between contact and tapping AFM modes in surface morphology studies [J]. *Tech. Sci.* ,15: 307-331.
- Bu H L ,Ju Y W ,Tan J Q ,et al. 2015. Fractal characteristics of pores in non-marine shales from the Huainan coalfield , eastern China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 24: 166-177.
- Burger J ,Dietler G ,Binggeli M ,et al. 1994. Aspects of the surface roughness of ceramic bonding tools on a nanometer scale investigated with atomic force microscopy [J]. *Thin Solid Films* ,253(1-2) : 308-310.
- Cao T T ,Song Z G ,Wang S B ,et al. 2016. Characterization of pore structure and fractal dimension of Paleozoic shales from the northeastern Sichuan Basin , China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 35: 882-895.
- Chalmers G R L ,Bustin R M ,Power I M. 2012. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry , pycnometry , surface area , and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: examples from the Barnett , Woodford , Haynesville , Marcellus , and Doig units [J]. *AAPG Bull* , 96(6) : 1099-1119.
- Chen S B ,Xia X H ,Qin Y , et al. 2013. Classification of pore structures in shale gas reservoir at the Longmaxi Formation in the south of Sichuan Basin [J]. *Journal of China Coal Society* 38(5) : 760-765.
- Chen X J ,Yao G Q ,Cai J C ,et al. 2017. Fractal and multifractal analysis of different hydraulic flow units based on micro-CT images [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* , 48: 145-156.
- Dong X ,Sun J M ,Li J ,et al. 2015. Experimental research of gas shale electrical properties by NMR and the combination of imbibition and drainage [J]. *Journal of Geophysics and Engineering* , 12(4) : 610-619.
- Giri A ,Tarafdar S ,Gouze P ,et al. 2012. Fractal pore structure of sedimentary rocks: simulation in 2-D using a relaxed bidisperse ballistic deposition model [J]. *Journal of Applied Geophysics* , 87: 40-45.
- Groen J C ,Peffer L A A ,Pérez-Ramírez J P. 2003. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis [J]. *Microporous Mesoporous Materials* , 60(1-3) : 1-17.
- Hu J G ,Tang S H ,Zhang S H. 2016. Investigation of pore structure and fractal characteristics of the Lower Silurian Longmaxi shales in western Hunan and Hubei Provinces in China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 28: 522-535.
- Ismail I M K ,Pfeifer P. 1994. Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks [J]. *Langmuir* , 10: 1532-1538.
- Jaroniec M. 1995. Evaluation of the fractal dimension from a single adsorption isotherm [J]. *Langmuir* , 11(6) : 2316-2317.
- Jiang C F ,Cheng Y Q ,Fan B J ,et al. 2014. Progress in and challenges to geologic research of terrestrial shale in China: a case study from the 7th member of the Upper Triassic Yanchang Fm in the Yanchang exploration block , Ordos Basin [J]. *Natural Gas Industry* , 34(2) : 27-33.
- Lee C ,Ralph G M ,Ray C. 1994. X-ray computed tomography of Australian oil shales: non-destructive visualization and density determination [J]. *Fuel* 73(8) : 1317-1321.
- Li P ,Zheng M ,Bi H ,et al. 2017. Pore throat structure and fractal characteristics of tight oil sandstone: A case study in the Ordos Basin , China [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , 149: 665-674.
- Li Z Q ,Oyediran I A ,Huang R Q ,et al. 2016. Study on Pore Structure Characteristics of Marine and Continental Shale in China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 33: 143-152.
- Liang L X ,Xiong J ,Liu X J. 2015. An investigation of the fractal characteristics of the upper Ordovician Wufeng Formation shale using nitrogen adsorption analysis [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* , 27(2) : 402-409.
- Liu X J ,Xiong J ,Liang L X. 2015. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 22: 62-72.
- Liu Y ,Zhou W ,Deng H C. 2013. Geological characteristics of gas-bearing shales in the Yanchang Formation and its resource assessment in the Ordos Basin [J]. *Natural Gas Industry* , 33(3) : 19-23.
- Mahamud M M ,Novo M F. 2008. The use of fractal analysis in the textural characterization of coals [J]. *Fuel* 87(2) : 222-231.
- Mandelbrot B B ,Passoja D E ,Paullay A J. 1984. Fractal character of fracture surfaces of metals [J]. *Nature* 308: 721-722.
- Mandelbrot B B. 1975. Les objets fractals: forme , hazard et dimension [M]. Flammarion , Paris.
- Pfeifer P ,Avnir D. 1983. Chemistry in noninteger dimensions between two and three [J]. *The Journal of Chemical Physics* , 79(7) : 3369-3558.
- Pfeifer P. 1984. Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems [J]. *Applications of Surface Science* , 18(1-2) : 146-164.
- Risovic D ,Mahovic S ,Gojo M. 2009. On correlation between fractal dimension and profilometric parameters in characterization of surface topographies [J]. *Applied Surface Science* , 255: 4283-4288.

- Sakhace-Pour A ,Li W F. 2016. Fractal dimensions of shale[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering ,30: 578-582.
- Sun M D ,Yu B S ,Hu Q H ,et al. 2016. Nanoscale pore characteristics of the Lower Cambrian Niutitang formation shale: a case study from well yuke 1# in the Southeast of Chongqing , China[J]. International Journal of Coal Geology ,154: 16-29.
- Tatlier M ,Erdem-Senatalar A. 1999. Method to evaluate the fractal dimensions of solid adsorbents[J]. The Journal of Physical Chemistry B ,103(21): 4360-4365.
- Tian H ,Pan L ,Xiao X M ,et al. 2013. A preliminary study on the pore characterization of lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt , Southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods[J]. Marine and Petroleum Geology ,48: 8-19.
- Wang M ,Xue H T ,Tian S S ,et al. 2015. Fractal characteristics of upper cretaceous lacustrine shale from the Songliao Basin , NE China[J]. Marine and Petroleum Geology ,67: 144-153.
- Washburn E W. 1921. The dynamics of capillary flow [J]. Physical Review(Series I) ,17(2): 273-279.
- Yang C ,Zhang J Y ,Tang X. 2013a. Microscopic pore types and its impact on the storage and permeability of continental shale gas , Ordos Basin[J]. Earth Science Frontiers 20(4): 240-250.
- Yang F ,Ning Z F ,Hu C P ,et al. 2013b. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica 34(2): 301-311.
- Yang F ,Ning Z F ,Liu H Q. 2014. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin , China[J]. Fuel ,115: 378-384.
- Yang R ,He S ,Yi J Z ,et al. 2016. Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng - Longmaxi shale from Jiaoshiha area , Sichuan Basin: investigations using FE-SEM ,gas adsorption and helium pycnometry[J]. Marine and Petroleum Geology ,70: 27-45.
- Yao Y B ,Liu D M ,Che Y ,et al. 2010. Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance(NMR) [J]. Fuel ,89: 1371-1380.
- Yao Y B ,Liu D M ,Tang D Z ,et al. 2008. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: an investigation on CH₄adsorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology ,73(1): 27-42.
- Zhang G Q ,Hirasaki G J ,House W V. 2003. Internal field gradients in porous media[J]. Petrophysics 44(6): 422-434.
- Zhang Z Y ,Weller A. 2014. Fractal dimension of pore-space geometry of an Eocene sandstone formation [J]. Geophysics 79(6): 377-387.
- Zhou L ,Kang Z H. 2016a. Fractal characterization of pores in shales using NMR: A case study from the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Middle Yangtze Platform , Southwest China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering 35: 860-872.
- Zhou S D ,Liu D M ,Cai Y D ,et al. 2016b. Fractal characterization of porefracture in low-rank coals using a low-field NMR relaxation method[J]. Fuel 181: 218-226.
- 陈尚斌,夏筱红,秦勇,等. 2013. 川南富集区龙马溪组页岩气储层孔隙结构分类[J]. 煤炭学报,38(5): 760-765.
- 姜呈馥,程玉群,范柏江,等. 2014. 陆相页岩气的地质研究进展及亟待解决的问题——以延长探区上三叠统延长组长7段页岩为例[J]. 天然气工业,34(2): 27-33.
- 刘岩,周文,邓虎成. 2013. 鄂尔多斯盆地上三叠统延长组合气页岩地质特征及资源评价[J]. 天然气工业,33(3): 19-23.
- 杨超,张金川,唐玄. 2013. 鄂尔多斯盆地陆相页岩微观孔隙类型及对页岩气储渗的影响[J]. 地学前缘,20(4): 240-250.
- 杨峰,宁正福,胡昌蓬,等. 2013. 岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报,34(2): 301-311.