



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104990851 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201510350653.7

G01N 24/08(2006.01)

(22)申请日 2015.06.23

审查员 尹文杰

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104990851 A

(43)申请公布日 2015.10.21

(73)专利权人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

(72)发明人 唐浩轩 唐洪明 龚小平 王俊杰 赵峰

(74)专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司 11385

代理人 董芙蓉

(51)Int.Cl.

G01N 15/08(2006.01)

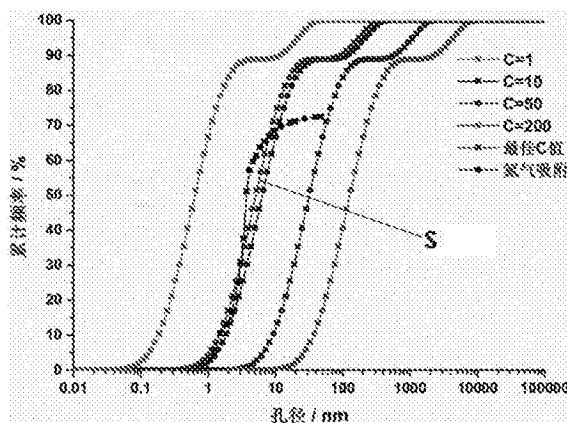
权利要求书3页 说明书13页 附图14页

(54)发明名称

一种新的页岩敏感性实验研究方法

(57)摘要

本发明涉及一种新的页岩敏感性实验研究方法,实验仪器包括PDP-200型气体渗透率测量仪、MacroMR12-150H-I型核磁共振仪、Nove2000e全自动比表面及孔隙度分析仪、高压饱和装置、电子天平(0.1mg)、烘箱等;使用上述仪器进行页岩水敏、酸敏和碱敏评价实验,本发明各种数据比较准确,误差较小。



1. 一种新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:首先准备实验仪器,所述实验仪器包括PDP-200型气体渗透率测量仪、MacroMR12-150H-I型核磁共振仪、Nove2000e全自动比表面及孔隙度分析仪、高压饱和装置、电子天平、烘箱;

之后进行页岩水敏、酸敏和碱敏评价实验,其实验步骤如下:

①井下岩心取样要求和规格:选取井下代表性的页岩岩心,用空气钻钻取规则的岩心段塞,段塞规格直径2.54cm×长度5-7cm;同一深度位置并列取不规则岩块样品50-100g;每个样品标注井号、井深、层位;按照要求取够实验岩心数量;其中规则岩心段塞用于敏感性实验,不规则岩块用于观察页岩岩心敏感性实验前的粘土产状、孔喉特征;

②将准备好的页岩岩心、岩块样品进行洗盐、洗油处理,在烘箱中进行烘干,烘干温度控制在100℃以下,烘干后从烘箱中取出样品,待样品温度降到室温时进行称重,直到重量恒定;将干燥的岩心、岩块样品进行核磁共振测试,根据有无核磁信号判断岩心、岩块样品洗油、洗盐是否干净,其中核磁检测无信号代表洗油、洗盐干净;核磁检测无信号时,可开展下一步实验工作;

③将干燥的页岩岩块制成数份尺寸为5mm×5mm×5mm的立方体形态样品,并进行编号,其中同一深度的立方体样品编号相同;同一深度选择一个代表性的立方体形态样品进行扫描电子显微镜测试,观察敏感性实验前页岩岩样的粘土产状、孔喉特征;同一深度选择10~20g重量的立方体样品先进行氮气吸附实验,获得岩石的氮气吸附孔隙度 $\phi_{N_2}$ 、氮气吸附孔径分布曲线,然后将该样品抽空饱和模拟地层水再做核磁共振测试,得到核磁共振孔隙度 $\phi_{NMR}$ 、弛豫时间 $T_2$ 谱分布,其中利用测试比孔容与页岩密度相结合,转换成孔隙度;

④将步骤②的岩心样品进行抽真空、高压饱和模拟地层水48小时以上,之后采用核磁共振仪测试敏感性实验前岩心的孔隙度、 $T_2$ 谱以及对应的孔喉分布;饱和过程中定期进行核磁共振检测,直到代表岩心原始状态的 $T_2$ 谱稳定为止;

⑤将步骤④的岩心样品用无水乙醇浸泡48小时以上清洗岩心中的盐水,清洗盐水的过程至少2次,清洗后岩心在低于100℃的温度下进行烘干称重,直到重量恒定,将洗盐处理后的岩心样品进行核磁共振测试,直到核磁检测无信号;其中洗盐干净的判断标准是核磁检测无信号,将洗盐干净后的岩心样品用PDP-200型气体渗透率测量仪测试岩心气体渗透率,作为岩样初始渗透率;

⑥参照储层敏感性流动实验评价方法-SY/T 5358-2010行业标准对步骤⑤的岩心样品开展敏感性评价实验,其中敏感性评价实验包括水敏性实验、酸敏性实验、碱敏性实验;

对于水敏性实验,岩心后续实验是依次进行抽真空高压饱和1/2倍模拟地层水、蒸馏水,在地层温度下各自反应48小时以上的步骤;

对于酸敏性实验,岩心后续实验是抽真空高压饱和土酸溶液,在地层温度下反应2-3小时以上,实验过程设备需要用防腐的塑料材质;

对于碱敏性实验,岩心后续实验是依次进行抽真空高压饱和pH=9、pH=11、pH=13的碱液,在地层温度下各自反应48小时以上;

水敏性实验、酸敏性实验、碱敏性实验后的岩心均按照步骤④处理岩心,PDP-200型气体渗透率测量仪测试不同液体与岩心反应后的渗透率;

⑦敏感性实验后所有岩心抽空高压饱和,先做核磁共振 $T_2$ 谱测试,与步骤④的实验对比前后孔隙度、孔隙结构参数,再截取岩心流体入口端端面为1cm长度岩心进行扫描电子显微

镜观察,与步骤③电子显微镜观察结果进行对比,目的是对比实验前后粘土产状、孔喉形态变化特征。

2. 根据权利要求1所述的新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:实验浸泡过程中岩心用热缩管包裹,预防岩石颗粒松散。

3. 根据权利要求1所述的新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:酸敏性实验中土酸溶液为质量浓度12% HCl+质量浓度3% HF。

4. 根据权利要求1所述的新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:水敏性实验中高压饱和和模拟地层水中的溶液与为质量浓度3% KCl溶液,高压为20MPa。

5. 根据权利要求1所述的新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:从烘箱中取出样品进行称重时,连续两次烘干,重量相对误差<1%。

6. 根据权利要求1所述的新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:所述PDP-200型气体渗透率测量仪的最大覆压70MPa,测量范围:0.00001~10mD;核磁共振频率设置为11.825319MHz,探头线圈直径25mm,磁体温度介于31.99~32.01℃之间。

7. 页岩核磁共振 $T_2$ 谱转化为孔径分布方法,其特征在于:

采用同一岩块岩样先做氮气吸附实验求得氮气吸附孔径分布,再将实验后的岩块样品进行核磁共振测试得到 $T_2$ 谱分布,选择不同的转换系数C,将 $T_2$ 谱分布转换为一系列的核磁共振孔径分布曲线,拟合这两类孔径分布曲线,求得合适的转换系数C,确定C值的具体步骤如下:

①井下岩心取样要求和规格:选取井下代表性的页岩岩心,用空气钻钻取规则的岩心段塞,段塞规格直径2.54cm×长度5-7cm;同一深度位置并列取不规则岩块样品50-100g;每个样品标注井号、井深、层位;按照要求取够实验岩心数量;其中规则岩心段塞用于敏感性实验,不规则岩块用于观察页岩岩心敏感性实验前的粘土产状、孔喉特征;

②将准备好的页岩岩心、岩块样品进行洗盐、洗油处理,在烘箱中进行烘干,烘干的温度控制在100℃以下,从烘箱中取出样品,待温度为室温时进行称重,直到重量恒定;将干燥的岩心、岩块进行核磁共振测试,根据有无核磁信号判断岩心、岩块洗油、洗盐是否干净,其中核磁检测无信号代表洗油、洗盐干净;核磁检测无信号时,可开展下一步实验工作;

③将干燥的页岩岩块制成数份尺寸为5mm×5mm×5mm的立方体形态样品,并进行编号,其中同一深度的立方体样品编号相同;同一深度选择一个代表性的立方体形态样品进行扫描电子显微镜测试,观察敏感性实验前页岩岩样的粘土产状、孔喉特征;同一深度选择10~20g重量的立方体样品先进行氮气吸附实验,获得岩石的氮气吸附孔隙度 $\phi_{N_2}$ ,其中利用测试比孔容与页岩密度相结合,转换成孔隙度、氮气吸附孔径分布曲线,然后将该样品抽空饱和和模拟地层水再做核磁共振测试,得到核磁共振孔隙度 $\phi_{NMR}$ 、弛豫时间 $T_2$ 谱分布;

④根据步骤①~③,获得氮气吸附孔隙度 $\phi_{N_2}$ 、孔径分布曲线,以及核磁共振孔隙度 $\phi_{NMR}$ 及弛豫时间 $T_2$ 谱分布;

⑤氮气 $N_2$ 吸附法不能准确表现页岩岩样中直径大于50nm的大孔的孔隙体积,核磁共振能够表现不同尺度的孔隙体积,以核磁共振孔隙度 $\phi_{NMR}$ 为标准,将氮气吸附孔隙度 $\phi_{N_2}$ 进行归一化处理;

⑥根据公式 $D=C \times T_2$ ,D为孔隙的孔径,选取不同的C值,将核磁共振实验所测弛豫时间 $T_2$ 谱分布转化为孔径分布,做出一系列核磁共振孔径累计分布曲线,将不同C值的核磁共振

孔径累计分布曲线与氮气吸附法测试的小孔累计分布曲线进行对比拟合,寻找最小拟合误差,拟合误差的计算公式为 $\delta = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n w(x_i)[x_i - x'_i]^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w(x_i)}}$ ;

其中, $\delta$ 为拟合误差,单位为nm;

$x_i$ 为 $T_2$ 谱在一定 $C$ 值下换算得到的孔径,单位为nm;

$x'_i$ 为氮气吸附法所得到的孔径,单位nm;

$w(x_i)$ 为权重,以 $T_2$ 谱分布频率作为权重值,反映不同大小的孔隙在页岩中所占的比例;

⑦计算页岩岩样不同 $C$ 值下的误差 $\delta$ ,绘制 $C \sim \delta$ 图,误差 $\delta$ 最小时对应的 $C$ 值就是所求的最佳转换系数 $C$ 。

## 一种新的页岩敏感性实验研究方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新的页岩敏感性实验研究方法。

### 背景技术

[0002] 在钻井、完井、井下作业及油气田开采全过程中,造成储层渗透率下降的现象统称为储层损害(徐同台等,2010)。储层损害的实质是有效渗透率的下降,储层伤害是储层内部因素及外部因素共同作用的结果。储层损害的内因指储集层固有的岩性、物性、孔隙结构、敏感性及流体性质等特性;储层损害的外因是指在施工作业过程中,任何能够引起储层微观结构原始状态发生变化,并使储层的渗透率有所降低的各种外部作业条件。

[0003] 储层损害(油气层损害)的室内评价是借助于各种仪器设备测定油气层岩石与外来工作液作用前后渗透率的变化,或者测定油气层物理化学环境发生变化前后渗透率的变化,来认识和评价储层损害的一种重要手段。储层敏感性评价是储层损害的室内评价的主要内容,通常包括速敏、水敏、盐敏、碱敏、酸敏等五敏实验,储层敏感性实验目的在于明确储层渗透率对外界环境变化的敏感程度及发生条件,为各类工作液的设计、储层损害机理分析和制订系统的储层保护技术方案提供科学依据。

[0004] 二十世纪50年代国外开始进行储层损害机理分析。Monaghan和P.H.salathiel等人(1958)认为储层中的粘土矿物与淡水接触会导致渗透率降低,盐水能减低此类损害的程度。Hewitt.c.H等人(1963)提出水敏损害的发生是由于粘土矿物膨胀、缩减渗流空间或微粒运移堵塞狭小孔喉,可采用渗透率测试等方法来评价其损害程度。Mungan(1965)指出流体pH值和矿化度的变化会引起地层渗透率下降。

[0005] 页岩气是一种典型的非常规油气资源,是当今油气勘探的前沿领域。具有含气面积广、资源量大、生产寿命长、产量稳定等特点<sup>[1]</sup>。中国页岩气的技术可采储量约为 $36 \times 10^{12} \text{m}^3$ ,开发保护好页岩气资源是我国能源行业面临的重要课题<sup>[2]</sup>。

[0006] 目前国内学者逐步开始对页岩敏感性实验的评价。国内外学者对页岩敏感性评价也主要是基于现有行业标准(SY/T 5358-2010)<sup>[3]</sup>,黄玲等(2012)根据行业标准对四川盆地龙马溪组和筇竹寺组页岩进行了敏感性实验评价,研究结果表明页岩具有中等偏弱水敏性、中等偏强碱敏性。何金钢等(2014)按照现有行业标准对龙马溪组页岩进行了敏感性实验,研究结果表明龙马溪组页岩具有中等偏强到强的碱敏、盐敏,盐敏损害对岩石微孔的影响小,碱敏损害使页岩微观孔隙结构发生变化。现有的储层敏感性实验行业标准主要适用于空气渗透率大于1mD的碎屑岩储层,对于基质渗透率极低(小于0.001mD)的页岩储层,传统的稳态法渗透率测定方法存在一些问题。黄维安等(2014)用非稳态的脉冲衰减法测试敏感性实验前后页岩渗透率的变化,结果表明胜利油田沙河街组页岩具有中等偏弱的水敏性和碱敏性。

[0007] 但是目前国内外学者对页岩敏感性实验方案还未达成统一,根据不同的评价方案对页岩进行敏感性评价势必会产生不同的评价结果;目前对于页岩敏感性损害的评价主要是集中于研究页岩渗透率的变化,页岩非常致密,不同方法测试渗透率误差大;目前国内外

公开文献并未有深入研究其渗透率变化的内因(微观孔隙结构的变化),因此,有必要建立一套有效、实用的敏感性评价方法,对于页岩气开发具有重要的指导性意义。

[0008] 现有的储层敏感性实验行业标准(SY/T 5358-2010)主要适用于空气渗透率大于1mD的碎屑岩储层岩样的敏感性评价实验方法。岩心流动实验利用岩心段塞进行稳态法渗透率测定,具体装置见图1。

[0009] 行业标准(SY/T 5358-2010)利用传统的稳态法渗透率测定方法对岩样进行渗透率测定,如果用于测定特低渗的页岩储层岩样渗透率,该方法存在以下不足:

[0010] ①气体在低渗透页岩岩心中的渗流存在非达西流动特点,应用达西流动公式计算介质渗透率不准确;

[0011] ②介质渗透率很低时,需要很高的驱替压差和很长的流速稳定时间,针对超致密的页岩是绝对无法测试完成;

[0012] ③操作时需要不断进行数据记录,人为误差比较大。

[0013] ④行业标准中是采用液体介质,页岩气储层是气体介质,气体介质测试结果更科学。

[0014] 现有技术中对于核磁共振T<sub>2</sub>谱转化为孔径分布方法:

[0015] 核磁共振是一种无损伤、定量、精细化的孔隙结构表征方法<sup>[4]</sup>。主要利用流体中的氢原子核在外来磁场作用下的弛豫特征,反映岩心孔喉分布。饱和水岩样的横向弛豫时间T<sub>2</sub>谱越长,表明储层中较大孔隙越发育,反之,T<sub>2</sub>谱弛豫时间越短,则岩石中细微孔隙越发育<sup>[5]</sup>。

[0016] 根据核磁共振基本原理,可以用下式表示多孔介质中流体的弛豫特征:

$$[0017] \quad \frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{S}{V} = F_s \frac{\rho_2}{r} \quad (1)$$

[0018] 式中,T<sub>2</sub>为核磁共振横向弛豫时间,ms;ρ<sub>2</sub>为岩石横向表面弛豫强度系数,μm/ms;S为岩石孔隙总表面积,μm<sup>2</sup>;V为岩石孔隙体积,μm<sup>3</sup>;F<sub>s</sub>为几何形状因子(对球形孔隙,F<sub>s</sub>=3;圆柱形孔隙,F<sub>s</sub>=2)。

[0019] 低磁场核磁共振只能得出弛豫时间T<sub>2</sub>谱,从岩心核磁共振弛豫理论可知存在T<sub>2</sub>弛豫时间与孔隙半径r的对应关系:T<sub>2</sub>=C×r,关键是找出T<sub>2</sub>~r换算系数C。对于常规砂岩储层,一般结合常规压汞实验获得转换系数C值<sup>[6]</sup>,具体求取方法如下:

[0020] ①对饱和模拟地层水的岩心分别进行核磁共振测量,实验方法参照国家石油天然气行业标准SY/T 6490-2007(岩样核磁共振参数实验室测量规范),可以绘制岩心T<sub>2</sub>谱图。

[0021] ②将岩心进行常规压汞测试,并绘制岩心压汞孔喉半径分布图。

[0022] ③由岩心的T<sub>2</sub>谱和孔喉半径分布图,可以绘制压汞孔喉半径分布的累积分布曲线。

[0023] ④对公式T<sub>2</sub>=C×r,两边同时取对数得lgT<sub>2</sub>=lgC+lgr,即lgT<sub>2</sub>-lgC=lgr,改变C值大小并对曲线lgT<sub>2</sub>-lgC~A(核磁共振T<sub>2</sub>谱累积分布,A为岩心T<sub>2</sub>谱幅度累积百分数)与曲线lgr~S<sub>Hg</sub>(压汞孔喉半径累积分布,S<sub>Hg</sub>为岩心压汞进汞饱和度累积百分数)进行误差计算对比,直到找到误差最小时所对应的C值,就是要求取的T<sub>2</sub>~r之间的换算系数。换算系数C值的具体计算过程如图2所示(2号岩心为例)。

[0024] 现有核磁共振T<sub>2</sub>谱转化为孔径分布方法主要是针对于常规砂岩储层,其方法是基

于压汞实验进行核磁共振 $T_2$ 谱转化。对于致密、特低渗的页岩储层,常规压汞(高压压汞)在页岩孔隙结构表征方面存在以下不足:

[0025] ①高压压汞主要是表征大于50nm的孔径,不能准确表征页岩中小于50nm的孔隙,而页岩中小于50nm的孔隙体积不少,并且这部分孔隙对页岩吸附特性的研究意义重大;

[0026] ②页岩易碎,高压压汞实现易造成人工裂缝,改变页岩岩石原有的孔隙结构;

[0027] ③汞有毒,压汞实验会造成人身安全。

## 发明内容

[0028] 本发明所要解决的技术问题是要提供一种克服上述缺陷的方法,

[0029] 实现上述目的的技术方案如下:

[0030] 一种新的页岩敏感性实验研究方法,其特征在于:首先准备实验仪器,所述实验仪器包括PDP-200型气体渗透率测量仪、MacroMR12-150H-I型核磁共振仪、Nove2000e全自动比表面及孔隙度分析仪、高压饱和装置、电子天平(0.1mg)、烘箱等;

[0031] 之后进行页岩水敏、酸敏和碱敏评价实验,其实验步骤如下:

[0032] ①井下岩心取样要求和规格:选取井下代表性的页岩岩心,用空气钻钻取规则的岩心段塞,段塞规格直径2.54cm×长度5-7cm;同一深度位置并列取不规则岩块样品,50-100g;每个样品标注井号、井深、层位。按照要求取够实验岩心数量。规则岩心段塞用于敏感性实验,不规则岩块用于观察页岩岩心敏感性实验前的粘土产状、孔喉特征等。

[0033] ②将准备好的页岩岩心、岩块样品进行洗盐、洗油处理,在烘箱中进行烘干(温度控制在100℃以下),从烘箱中取出样品,待温度为室温时进行称重,直到重量恒定(连续两次烘干,重量相对误差<1%)。将干燥的岩心、岩块进行核磁共振测试,根据有无核磁信号判断岩心、岩块洗油、洗盐是否干净(核磁检测无信号代表洗油、洗盐干净);核磁检测无信号时,可开展下一步实验工作。

[0034] ③将干燥的页岩岩块制成5mm×5mm×5mm左右大小的立方体形态样品若干,并进行编号(同一深度的立方体样品编号相同)。同一深度选择一个代表性的立方体形态样品进行扫描电子显微镜测试,观察敏感性实验前页岩岩样的粘土产状、孔喉特征等。同一深度选择10~20g重量的立方体样品先进行氮气吸附实验,获得岩石的孔隙度 $\phi_{N_2}$ (利用测试比孔容与页岩密度相结合,转换成孔隙度)、氮气吸附孔径分布曲线,然后将该样品抽空饱和模拟地层水再做核磁共振测试,得到核磁共振孔隙度 $\phi_{NMR}$ 、弛豫时间 $T_2$ 谱分布;

[0035] ④将步骤②的岩心进行抽真空、高压饱和模拟地层水48小时以上,之后采用核磁共振仪测试敏感性实验前岩心孔隙度、 $T_2$ 谱以及对应的孔喉分布;饱和过程中定期进行核磁共振检测,直到代表岩心原始状态的 $T_2$ 谱稳定为止;

[0036] ⑤将步骤④的岩心用无水乙醇浸泡48小时以上清洗岩心中的盐水,清洗盐水的过程至少2次,清洗后岩心在低于100℃的温度下进行烘干称重,直到重量恒定,将洗盐处理后的岩心进行核磁共振测试,直到核磁检测无信号(洗盐干净的判断标准是核磁检测无信号);将洗盐干净后的岩心样品用PDP-200型气体渗透率测量仪测试岩心气体渗透率,作为岩样初始渗透率。本发明中的核磁检测无信号是检测岩心是否含盐,而无信号指的是核磁共振所测岩石的信号强度很小、弱,几乎为0,可以忽略。

[0037] ⑥参照储层敏感性流动实验评价方法-SY/T 5358-2010行业标准对步骤⑤的岩心

开展水敏性实验、酸敏性实验、碱敏性实验等敏感性评价实验。本发明中水敏、碱敏、酸敏不是同一岩样依次进行的实验,而是不同岩样分开进行的实验。

[0038] 对于水敏性实验,岩心后续实验是依次进行抽真空高压饱和1/2倍模拟地层水、蒸馏水,在地层温度下各自反应48小时以上的步骤;

[0039] 对于酸敏性实验,岩心后续实验是抽真空高压饱和土酸溶液(12% $\text{HCl}$ +3% $\text{HF}$ ),在地层温度下反应2-3小时以上,实验过程设备需要用防腐的塑料材质。

[0040] 对于碱敏性实验,岩心后续实验是依次进行抽真空高压饱和 $\text{pH}=9$ 、 $\text{pH}=11$ 、 $\text{pH}=13$ 的碱液,在地层温度下各自反应48小时以上。

[0041] 水敏性实验、酸敏性实验、碱敏性实验后的岩心均按照步骤④处理岩心,PDP-200型气体渗透率测量仪测试不同液体与岩心反应后的渗透率。

[0042] ⑦敏感性实验后所有岩心抽空高压饱和,先做核磁共振 $T_2$ 谱测试,与步骤④对比实验前后孔隙度、孔隙结构参数等参数。再截取岩心流体入口端端面1cm左右长度岩心进行扫描电子显微镜观察,与步骤③电子显微镜观察结果对比,目的是对比实验前后粘土产状、孔喉形态等变化特征。

#### 附图说明

[0043] 图1为现有技术中行业标准SY/T 5358-2010所采用的岩心流动实验流程图;

[0044] 图2为现有技术中核磁共振 $T_2$ 谱转化为孔径分布方法中确定换算系数C过程(2号样)示意图;

[0045] 图3a为转换系数C值的确定过程中页岩不同C值下的孔径累计频率分布(Y-6号样)示意图;

[0046] 图3b为转换系数C值的确定过程中页岩转换系数C与拟合误差 $\delta$ 的关系曲线示意图;

[0047] 图4a为长7页岩纳米级孔隙结构特征中X井,1321.02m,粘土片间孔为主的示意图;

[0048] 图4b为长7页岩纳米级孔隙结构特征中Z井,1516.06m;脆性颗粒粒间孔以及粘土矿物晶间孔的示意图;

[0049] 图4c为长7页岩纳米级孔隙结构特征中Y井,1419.37m,草莓状黄铁矿结核,发育黄铁矿晶间孔的示意图;

[0050] 图4d为长7页岩纳米级孔隙结构特征中的Y井,1419.37m,条带状有机质颗粒内部可见拉伸状有机孔的示意图;

[0051] 图4e为长7页岩纳米级孔隙结构特征中的Y井,1438.25m,纳米级的气泡状和拉伸状的有机孔,以及粘土矿物晶间孔和粒内孔的示意图;

[0052] 图4f为长7页岩纳米级孔隙结构特征中的Z井,1518.18m,粘土矿物晶间孔以及微裂缝示意图;

[0053] 图5a为长7页岩储层敏感性实验中水敏实验前后渗透率变化特征示意图;

[0054] 图5b为长7页岩储层敏感性实验中酸敏实验前后渗透率变化特征示意图;

[0055] 图5c为长7页岩储层敏感性实验中碱敏实验前后渗透率变化特征示意图;

[0056] 图6a为长7页岩敏感性实验针对水敏实验前后孔喉分布对比示意图;

[0057] 图6b为长7页岩敏感性实验针对酸敏实验前后孔喉分布对比示意图;



- [0058] 图6c为长7页岩敏感性实验针对碱敏实验前后孔喉分布对比示意图；
- [0059] 图7a为敏感性实验后页岩显微结构特征--Z-1号样,水敏损害后岩样表面模糊,粘土发生水化膨胀,体积增大,堵塞孔隙；
- [0060] 图7b为敏感性实验后页岩显微结构特征--Y-1号样,酸敏损害后岩样表面产出新的沉淀,堵塞孔隙；
- [0061] 图7c为敏感性实验后页岩显微结构特征--X-2号样,碱敏损害后岩样表面生成球状细小颗粒集合体；
- [0062] 图8为X-2号样碱敏实验后局部区域能谱图--能谱位点为图7-c中红色方框位置；
- [0063] 图9为利用核磁共振获得页岩岩心初始孔隙度、T2谱分布,利用PDP-200型气体渗透率测量仪测试页岩岩心岩样初始渗透率的流程图；
- [0064] 图10为在测得页岩岩心岩样初始渗透率后对该页岩岩心进行水敏性实验的流程图；
- [0065] 图11为在测得页岩岩心岩样初始渗透率后对该页岩岩心进行酸敏性实验的流程图；
- [0066] 图12为在测得页岩岩心岩样初始渗透率后对该页岩岩心进行碱敏性实验的流程图；
- [0067] 图13为对敏感性实验后的页岩岩心进行处理的流程图；
- [0068] 图14为页岩岩块核磁共振T2谱转换为孔径分布的实验步骤。
- [0069] 附图序号说明:高压驱替泵或高压气瓶1、高压容器2、过滤器3、压力计4、多通阀座5、环压泵6、岩心夹持器7、回压阀8、出口流量计量9。

### 具体实施方式

[0070] 页岩储层作为一种典型的非常规储层,以纳米级孔隙占优<sup>[7-9]</sup>,页岩敏感性矿物及微裂缝发育,使得页岩具有较强的潜在敏感性<sup>[10]</sup>,同时由于其渗透率极低,基质渗透率小于0.001mD,渗流机理不同于常规砂岩储层<sup>[11]</sup>,难以开展气层敏感性损害、外来流体对页岩渗流能力损害等各种评价实验。现有的储层敏感性实验行业标准(SY/T 5358-2010)主要适用于空气渗透率大于1mD的碎屑岩储层,不适用于渗透率极低的页岩储层,探索有效的页岩储层流体敏感性评价方法具有重要意义。为此,本发明采用基于一维非稳态的压力脉冲衰减法(PDP)建立了一套页岩储层流体敏感性评价方法,并采用核磁共振测试敏感性实验前后岩心的孔隙度和孔径分布变化特征,深入研究页岩敏感性损害机理,以期对页岩储层保护和有效开发具有一定的指导意义。

[0071] 敏感性实验方案:

[0072] 由于页岩超致密,孔隙度、渗透率极低,传统的稳态法渗透率测定方法具有效率低、实验过程易受环境温度影响、流速计量误差偏大等不足,导致页岩储层渗透率测定结果偏差较大<sup>[12]</sup>。为此,本发明采用基于一维非稳态的压力脉冲衰减法(PDP)进行页岩渗透率测定,该方法最早由Brace等<sup>[13]</sup>于1968年提出,通过测试岩样一维非稳态渗流过程中孔隙压力随时间的衰减数据并结合相应的数学模型,从而获取储层的渗透率参数<sup>[14]</sup>。渗透率测定采用的PDP-200型气体渗透率测量仪,结合储层敏感性流动实验评价的行业标准(SY/T 5358-2010),用不同类型的工作液与页岩反应,对比敏感性反应前后岩心渗透率的变化来

评价损害程度,并用MacroMR12-150H-I型核磁共振仪测试敏感性实验前后岩心的孔隙度及孔喉分布变化特征,深化页岩敏感性损害机理。

[0073] 考虑到页岩储层岩心致密,流体渗流速度低,因此本文未开展页岩的速敏性评价,除此之外,行业标准中盐度降低敏感性评价实验是进行五级矿化度评价实验,类似于水敏实验的三级矿化度实验,本文也未开展页岩盐度降低敏感性评价实验,其实验步骤可参照水敏实验步骤进行。

[0074] 敏感性实验方案中涉及的主要实验仪器包括:

[0075] 一:PDP-200型气体渗透率测量仪,选自美国CoreLab岩心公司生产,仪器最大覆压70MPa,测量范围:0.00001~10mD;

[0076] 二:MacroMR12-150H-I型核磁共振仪,选自上海纽迈电子科技有限公司生产,核磁共振频率设置为11.825319MHz,探头线圈直径25mm,磁体温度介于31.99~32.01℃之间;

[0077] 三:高压饱和装置;

[0078] 本发明主要涉及页岩水敏、酸敏和碱敏评价实验,下面具体的描述本发明的步骤。新的页岩敏感性实验研究方法,首先准备实验仪器,所述实验仪器包括PDP-200型气体渗透率测量仪、MacroMR12-150H-I型核磁共振仪、Nove2000e全自动比表面及孔隙度分析仪、高压饱和装置、电子天平(0.1mg)、烘箱等;

[0079] 之后进行页岩水敏、酸敏和碱敏评价实验,其实验步骤如下:

[0080] ①井下岩心取样要求和规格:选取井下代表性的页岩岩心,用空气钻钻取规则的岩心段塞,段塞规格直径2.54cm×长度5-7cm;同一深度位置并列取不规则岩块样品,50-100g;每个样品标注井号、井深、层位。按照要求取够实验岩心数量。规则岩心段塞用于敏感性实验,不规则岩块用于观察页岩岩心敏感性实验前的粘土产状、孔喉特征等。

[0081] ②将准备好的页岩岩心、岩块样品进行洗盐、洗油处理,在烘箱中进行烘干(温度控制在100℃以下),从烘箱中取出样品,待温度为室温时进行称重,直到重量恒定(连续两次烘干,重量相对误差<1%)。将干燥的岩心、岩块进行核磁共振测试,根据有无核磁信号判断岩心、岩块洗油、洗盐是否干净(核磁检测无信号代表洗油、洗盐干净);核磁检测无信号时,可开展下一步实验工作。

[0082] ③将干燥的页岩岩块制成5mm×5mm×5mm左右大小的立方体形态样品若干,并进行编号(同一深度的立方体样品编号相同)。同一深度选择一个代表性的立方体形态样品进行扫描电子显微镜测试,观察敏感性实验前页岩岩样的粘土产状、孔喉特征等。同一深度选择10~20g重量的立方体样品先进行氮气吸附实验,获得岩石的孔隙度 $\phi_{N_2}$ (利用测试比孔容与页岩密度相结合,转换成孔隙度)、氮气吸附孔径分布曲线,然后将该样品抽真空和模拟地层水再做核磁共振测试,得到核磁共振孔隙度 $\phi_{NMR}$ 、弛豫时间 $T_2$ 谱分布;

[0083] ④将步骤②的岩心进行抽真空、高压饱和和模拟地层水48小时以上,之后采用核磁共振仪测试敏感性实验前岩心孔隙度、 $T_2$ 谱以及对应的孔喉分布;饱和过程中定期进行核磁共振检测,直到代表岩心原始状态的 $T_2$ 谱稳定为止;

[0084] ⑤将步骤④的岩心用无水乙醇浸泡48小时以上清洗岩心中的盐水,清洗盐水的过程至少2次,清洗后岩心在低于100℃的温度下进行烘干称重,直到重量恒定,将洗盐处理后的岩心进行核磁共振测试,直到核磁检测无信号(洗盐干净的判断标准是核磁检测无信号);将洗盐干净后的岩心样品用PDP-200型气体渗透率测量仪测试岩心气体渗透率,作为

岩样初始渗透率。本发明中核磁检测无信号是检测岩心是否含盐,无信号指的是核磁共振所测岩石的信号强度很小、弱,几乎为0,可以忽略。

[0085] ⑥参照储层敏感性流动实验评价方法-SY/T 5358-2010行业标准对步骤⑤的岩心开展水敏性实验、酸敏性实验、碱敏性实验等敏感性评价实验。

[0086] 对于水敏性实验,岩心后续实验是依次进行抽真空高压饱和1/2倍模拟地层水、蒸馏水,在地层温度下各自反应48小时以上的步骤;

[0087] 对于酸敏性实验,岩心后续实验是抽真空高压饱和土酸溶液(12% $\text{HCl}$ +3% $\text{HF}$ ),在地层温度下反应2-3小时以上,实验过程设备需要用防腐的塑料材质。

[0088] 对于碱敏性实验,岩心后续实验是依次进行抽真空高压饱和 $\text{pH}=9$ 、 $\text{pH}=11$ 、 $\text{pH}=13$ 的碱液,在地层温度下各自反应48小时以上。

[0089] 水敏性实验、酸敏性实验、碱敏性实验后的岩心均按照步骤④处理岩心,PDP-200型气体渗透率测量仪测试不同液体与岩心反应后的渗透率。

[0090] ⑦敏感性实验后所有岩心抽空高压饱和,先做核磁共振 $T_2$ 谱测试,与步骤④对比实验前后孔隙度、孔隙结构参数等参数。再截取岩心流体入口端端面1cm左右长度岩心进行扫描电子显微镜观察,与步骤③电子显微镜观察结果对比,目的是对比实验前后粘土产状、孔喉形态等变化特征。

[0091] 页岩核磁共振 $T_2$ 谱转化为孔径分布方法

[0092] 核磁共振是一种无损伤、定量、精细化的孔隙结构表征方法<sup>[4]</sup>。弛豫时间 $T_2$ 和孔径 $D$ ( $D=2 \times r$ )是一一对应的,这里令 $C=2 \times F_s \times \rho_2$ ,那么我们就可以得到弛豫时间 $T_2$ 与孔径 $D$ 之间的转换关系式:

[0093]  $D=C \times T_2$  (公式2)

具体的页岩核磁共振 $T_2$ 谱转化为孔径分布方法如下:

[0094] 采用同一岩块岩样先做氮气吸附实验求得氮气吸附孔径分布,再将实验后的岩块样品进行核磁共振测试得到 $T_2$ 谱分布,选择不同的转换系数 $C$ ,将 $T_2$ 谱分布转换为一系列的核磁共振孔径分布曲线,拟合这两类孔径分布曲线,求得合适的转换系数 $C$ ,确定 $C$ 值的具体步骤如下:

[0095] ①井下岩心取样要求和规格:选取井下代表性的页岩岩心,用空气钻钻取规则的岩心段塞,段塞规格直径2.54cm $\times$ 长度5-7cm;同一深度位置并列取不规则岩块样品,50-100g;每个样品标注井号、井深、层位。按照要求取够实验岩心数量。规则岩心段塞用于敏感性实验,不规则岩块用于观察页岩岩心敏感性实验前的粘土产状、孔喉特征等。

[0096] ②将准备好的页岩岩心、岩块样品进行洗盐、洗油处理,在烘箱中进行烘干(温度控制在100 $^{\circ}\text{C}$ 以下),从烘箱中取出样品,待温度为室温时进行称重,直到重量恒定(连续两次烘干,重量相对误差 $<1\%$ )。将干燥的岩心、岩块进行核磁共振测试,根据有无核磁信号判断岩心、岩块洗油、洗盐是否干净(核磁检测无信号代表洗油、洗盐干净);核磁检测无信号时,可开展下一步实验工作。

[0097] ③将干燥的页岩岩块制成5mm $\times$ 5mm $\times$ 5mm左右大小的立方体形态样品若干,并进行编号(同一深度的立方体样品编号相同)。同一深度选择一个代表性的立方体形态样品进行扫描电子显微镜测试,观察敏感性实验前页岩岩样的粘土产状、孔喉特征等。同一深度选择10~20g重量的立方体样品先进行氮气吸附实验,获得岩石的孔隙度 $\phi_{N_2}$ (利用测试比孔

容与页岩密度相结合,转换成孔隙度)、氮气吸附孔径分布曲线,然后将该样品抽空饱和模拟地层水再做核磁共振测试,得到核磁共振孔隙度 $\phi_{\text{NMR}}$ 、弛豫时间 $T_2$ 谱分布;

[0098] 根据步骤①~③,获得氮气吸附孔隙度 $\phi_{\text{N}_2}$ 、孔径分布曲线,以及核磁共振孔隙度 $\phi_{\text{NMR}}$ 及弛豫时间 $T_2$ 谱分布,本方法中步骤1-3与新的页岩敏感性实验研究方法相同;

[0099] ④氮气 $\text{N}_2$ 吸附法不能准确表现页岩岩样中直径大于50nm的大孔的孔隙体积,核磁共振能够表现不同尺度的孔隙体积,即 $\phi_{\text{N}_2} < \phi_{\text{NMR}}$ ,以核磁共振孔隙度 $\phi_{\text{NMR}}$ 为标准,将氮气吸附法测试孔隙度 $\phi_{\text{N}_2}$ 进行归一化处理;

[0100] ⑤根据公式 $D=C \times T_2$ ,选取不同的C值,将核磁共振实验所测弛豫时间 $T_2$ 谱分布转化为孔径分布,做出一系列核磁共振孔径累计分布曲线,将不同C值的核磁共振孔径累计分布曲线与氮气吸附法测试的小孔累计分布曲线进行对比拟合,寻找最小拟合误差,拟合误

差的计算公式为
$$\delta = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n w(x_i) [x_i - x'_i]^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w(x_i)}} ; \text{ (公式3)}$$

[0101] ⑥计算页岩岩样不同C值下的误差 $\delta$ ,绘制 $C \sim \delta$ 图,误差 $\delta$ 最小时对应的C值就是所求的最佳转换系数C。

[0102] 应用实例:

[0103] 下面以具体实例进行说明:

[0104] (一) 实验样品

[0105] 实验样品选自鄂尔多斯盆地下寺湾地区延长组长7页岩,主要呈薄层或块状产出,颜色以黑色、灰黑色和深灰色为主。延长组厚0.3~3km,属于大型内陆湖盆的湖泊沉积。长7页岩储层孔隙度很低(孔隙度<2%),压力脉冲衰减法所测渗透率为 $3.2 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-1} \text{mD}$ 。页岩以粒间孔、粘土矿物晶间孔为主,其次为有机质孔和黄铁矿晶间孔等(如图4),纳米级孔隙为主,管束状喉道占优。X-射线衍射分析表明(表1):长7页岩粘土矿物平均含量54.79%,脆性矿物石英20.49%,长石13.11%,碳酸盐4.03%,菱铁矿4.41%,黄铁矿3.18%;粘土矿物中伊利石相对含量32.49%,高岭石10.10%,绿泥石7.31%,伊/蒙间层50.10%,伊/蒙间层比10%。这些粘土矿物存在,气层潜在水敏、酸敏和碱敏等损害类型。图4a-f中:4a表示X井,1321.02m,粘土片间孔为主;4b.表示Z井,1516.06m;脆性颗粒粒间孔以及粘土矿物晶间孔;4c.表示Y井,1419.37m,草莓状黄铁矿结核,发育黄铁矿晶间孔;4d.表示Y井,1419.37m,条带状有机质颗粒内部可见拉伸状有机孔;4e.表示Y井,1438.25m,纳米级的气泡状和拉伸状的有机孔,以及粘土矿物晶间孔和粒内孔;4f.表示Z井,1518.18m,粘土矿物晶间孔以及微裂缝。

[0106] 表1 长7页岩全岩矿物组成分析结果(其中都是以重量百分比为单位)

[0107] 表1 长7页岩全岩矿物组成分析结果

样号	石英 (%)	长石 (%)	碳酸盐 (%)	菱铁矿 (%)	黄铁矿 (%)	粘土绝对含量 (%)	粘土相对含量 (%)				
							高岭石	绿泥石	伊利石	伊/蒙间层	伊/蒙间层比
X-1	50.78	0	4.07	1.48	1.64	42.03	34.34	3.90	32.37	29.40	10
Y-1	12.93	22.45	5.26	0	3.23	56.13	2.57	2.57	11.33	83.52	10
[0108] Z-1	18.00	10.67	0	8.48	2.12	60.73	7.70	11.80	19.90	60.70	10
Z-2	13.21	6.33	3.36	3.29	2.76	71.06	4.40	9.30	49.60	36.60	10
X-2	14.20	20.73	1.03	6.48	4.80	52.77	7.10	7.80	51.30	33.70	10
Y-2	13.80	18.47	10.48	6.71	4.51	46.04	4.46	8.46	30.42	56.66	10
平均	20.49	13.11	4.03	4.41	3.18	54.79	10.10	7.31	32.49	50.10	10

[0109] 实验结果如下:

[0110] 页岩敏感性损害评价结果

[0111] 按照石油行业标准SY/T 5358-2010,长7页岩6块岩心敏感性评价结果(表2,表3和图5)表明:水敏损害率为28.94%~46.55%,损害程度为弱~中等偏弱,水敏损害率平均为37.75%,总体上损害程度为中等偏弱;水敏实验后Z-1、Z-2号样的孔隙均有所减少,按照T<sub>2</sub>谱面积计算,总孔隙度降低幅度分别为30.38%、24.78%。

[0112] 土酸酸敏损害率为8.22%~12.96%,损害程度为弱,酸敏损害率平均为10.59%,总体上损害程度为弱;酸敏实验后X-1、Y-1号岩样孔隙均减少,总孔隙度降低幅度分别为23.81%、33.10%。

[0113] 碱敏损害率为30.97%~37.15%,损害程度为中等偏弱,碱敏损害率平均为34.06%,总体上损害程度为中等偏弱;碱敏实验后岩样X-2、Y-2孔隙均有所增加,增加幅度分别为5.44%、7.37%。

[0114] 表2 流体敏感性评价实验结果

敏感性类型	岩心编号	孔隙度 (%)	渗透率 (mD)	渗透率损害率 (%)	损害程度
水敏	Z-1	0.79	$3.68 \times 10^{-5}$	46.55	中等偏弱
	Z-2	1.13	$1.32 \times 10^{-3}$	28.94	弱
酸敏	X-1	0.42	$3.53 \times 10^{-5}$	8.22	弱
	Y-1	1.45	$2.47 \times 10^{-3}$	12.96	弱
碱敏	X-2	1.47	$1.04 \times 10^{-2}$	30.97	中等偏弱
	Y-2	0.95	$4.6 \times 10^{-3}$	37.15	中等偏弱

[0116] 页岩敏感性损害机理分析:

[0117] 页岩储层敏感性实验前后渗透率的变化是储层受到损害的宏观表现,而储层岩心孔隙结构变化才是敏感性损害的本质原因。本文重点利用核磁共振对比敏感性实验前后页岩孔隙结构变化,结合扫描电镜等观察,进而分析各种敏感性损害的微观机理。

[0118] 核磁共振可以测定岩心的孔隙度、渗透率和饱和度等参数,依据下式测定岩样孔

隙度:

$$[0119] \quad \phi_{NMR} = \int_{T_{2min}}^{T_{2max}} S(T_{2i}) dT_2 \quad (\text{公式4})$$

[0120] 式中:  $\phi_{NMR}$ 为核磁共振所测页岩总孔隙度,  $S(T_{2i})$ 为第*i*个采样点数据所对应的孔隙度分量, %;  $T_{2min}$ 为 $T_2$ 谱分布所测岩样的最小弛豫时间, ms;  $T_{2max}$ 为 $T_2$ 谱分布所测岩样的最大弛豫时间, ms。

[0121] 结合公式(2), 可得:

$$[0122] \quad \phi_{NMR} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} S(D_i) dD \quad (\text{公式5})$$

[0123] 式中:  $S(D_i)$ 为第*i*个采样点数据所对应的孔隙度分量,  $S(D_i) = S(T_{2i})$ ;  $D_{min}$ 为实验所测页岩最小孔径, nm;  $D_{max}$ 为实验所测页岩最大孔径, nm。

[0124] 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类方案<sup>[15]</sup>, 页岩储层孔隙可以分为三类: 微孔(孔径<2nm)、介孔(孔径介于2~50nm)和宏孔(孔径>50nm)。总孔隙度可表示为微孔孔隙度、介孔孔隙度及宏孔孔隙度之和, 即:

$$[0125] \quad \phi_{NMR} = \phi_{micro} + \phi_{meso} + \phi_{macro} \quad (\text{公式6})$$

[0126] 式中:  $\phi_{micro}$ 、 $\phi_{meso}$ 、 $\phi_{macro}$ 分别为页岩微孔、介孔、宏孔孔隙度;

[0127] 页岩微孔孔隙度、介孔孔隙度及宏孔孔隙度表达式分别为:

$$[0128] \quad \phi_{micro} = \int_{D_{min}}^2 S(D_i) dD \quad (\text{公式7})$$

$$[0129] \quad \phi_{meso} = \int_2^{50} S(D_i) dD \quad (\text{公式8})$$

$$[0130] \quad \phi_{macro} = \int_{50}^{D_{max}} S(D_i) dD \quad (\text{公式9})$$

[0131] 实验采用MacroMR12-150H-I型核磁共振仪, 测试时核磁共振频率设置为11.825319MHz, 探头线圈直径25mm, 磁体温度介于31.99~32.01℃之间, 图6为经转换系数 $C=8\text{nm/ms}$ 转换之后的孔径分布曲线, 图中带方框的实线为流体敏感性实验前的页岩孔径分布曲线, 带圆圈的虚线为敏感性实验后的孔径分布曲线, 由流体敏感性实验前的孔径分布曲线可以看出: 长7页岩主要发育微孔和介孔, 含有部分宏孔或微裂缝。长7页岩孔径分布曲线呈现三种形态:

[0132] (a) 单峰态: 孔喉分布呈单峰。比如图6-a中Z-1水敏前样品孔喉分布, 主要孔径范围为1~40nm, 主峰峰位为5nm左右, 对应于页岩有机质及粘土矿物内发育的微孔及介孔。

[0133] (b) 孤立双峰态: 孔喉分布呈双峰, 微孔与介孔、宏孔与微裂缝分别构成两个峰, 但双峰截然分开的。比如图6-b和图6-c中X-1、Y-1、X-2、Y-2实验前孔喉分布图, 微孔和介孔峰主要分布范围为1~20nm, 主峰为5nm左右, 对应于页岩有机质和粘土矿物中的微孔及介孔; 宏孔峰对应的孔径约为80~400nm, 对应于页岩中少量发育的宏孔或微裂缝, 分布较宽且孔隙度分量较大。微裂缝有部分可能为样品制作过程中人为造成的。长7页岩以孤立双峰态孔径分布为主。

[0134] (c) 连续双峰态: 孔喉分布呈双峰, 双峰是连续分布。比如图6-a中Z-2样孔喉分布, “小孔”峰(<25nm)分布较宽且孔隙度分量较大, 峰位在孔径5nm左右; “大孔”峰(>25nm)的峰位在孔径45nm左右, 这种类型页岩岩样具有更宽的孔径分布。不同大小的孔隙均匀发育, 孔

径具有连续性,代表了岩石中存在天然微裂缝或者原始孔喉分布范围广。

[0135] 水敏损害机理分析:

[0136] 水敏性粘土矿物损害机理为:水分子进入粘土晶层间,降低粘土晶片间作用力,致使粘土矿物发生水化/膨胀,晶面间距增大,岩石有效孔隙度和半径减小;水化/膨胀后的水敏性粘土矿物在外来流体的作用下,易于发生分散/运移,堵塞岩石的有效孔喉,致使岩石渗透率降低。渗透率变化是宏观的表现,本质上是岩石孔隙度、孔隙结构等发生了变化。

[0137] 长7页岩储层粘土矿物绝对含量54.79%,水敏矿物伊/蒙间层矿物相对含量50%,间层比10%;低矿化度的外来流体可能与岩石反应生成一些非晶态物质,这些非晶态物质附着于骨架颗粒表面,缩小有效喉道<sup>[16]</sup>,长7页岩潜在水敏性损害。

[0138] 长7页岩水敏实验前后孔径对比(表3、图6-a)表明,水敏实验后Z-1和Z-2号样岩石孔隙度降低,介孔、宏孔减少,微孔基本无变化;最大孔径、平均孔径和中值孔径均减小。比如Z-2号样水敏实验前后岩心核磁孔隙度从1.13%降为0.85%,孔喉分布由连续双峰态变为实验后的孤立双峰态,介孔减少幅度大,介孔孔隙度从0.90%下降到0.63%,下降幅度为30%;最大孔径从101nm下降为85.78nm,下降15.1%,平均孔径从20.55nm下降到17.57nm,下降14.5%,中值孔径从5.31nm下降到3.72nm,下降29.9%。Z-1号样水敏实验前基本不存在宏孔,水敏实验后介孔损害最大,基本规律与Z-2样相同。

[0139] 表3 长7页岩敏感性实验前后孔隙参数对比

岩心编号	实验类型	孔隙度 $\phi$ (%)				孔径 $D$ (nm)			
		$\phi_{NMR}$	$\phi_{micro}$	$\phi_{meso}$	$\phi_{macro}$	$D_{max}$	$D_{mean}$	$D_{50}$	
[0140]	Z-1	3% KCl	0.79	0.12	0.66	0.01	52.63	14.34	5.49
		蒸馏水	0.55	0.12	0.43	0	19.81	6.12	3.76
	Z-2	3% KCl	1.13	0.19	0.90	0.04	101.00	20.55	5.31
		蒸馏水	0.85	0.19	0.63	0.03	85.78	17.57	3.72
	X-1	3% KCl	0.42	0.08	0.31	0.03	227.85	39.63	4.38
		土酸	0.32	0.06	0.25	0.01	268.13	34.06	4.45
	Y-1	3% KCl	1.45	0.30	1.08	0.07	371.33	51.43	4.02
		土酸	0.97	0.17	0.74	0.06	436.98	71.82	4.42
[0141]	X-2	3% KCl	1.47	0.27	1.08	0.12	269.13	50.55	4.52
		pH=13	1.55	0.30	1.15	0.10	371.33	52.15	4.40
	Y-2	3% KCl	0.95	0.19	0.69	0.07	321.40	55.73	4.65
		pH=13	1.02	0.20	0.77	0.05	273.11	45.81	4.90

[0142] 注: $D_{max}$ 、 $D_{mean}$ 、 $D_{50}$ 分别为页岩最大孔径、平均孔径、中值孔径,中值孔径表示孔径累计曲线上累计频率为50%时对应的孔径。

[0143] 图7-a为水敏实验后岩心电镜观察结果,与实验前的图4-a对比发现,水敏实验后岩心孔喉半径减小,粘土晶片轮廓变模糊,表面粗糙度增加,说明了水敏性矿物发生了膨胀。

[0144] 为什么会出现水敏实验后页岩介孔、宏孔减少,微孔变化小?介孔和宏孔孔喉半径相对大,外来流体首先接触,水敏性粘土发生膨胀,膨胀后的粘土占据介孔、宏孔位置,孔喉

半径减小,部分介孔、宏孔变为微孔,甚至堵塞孔喉,起到“阀门”效应作用,减缓了外来流体与微孔中的水敏性粘土矿物发生离子交换。其次页岩中粘土矿物是集合状,微孔( $<2\text{nm}$ )空间太小,一旦水敏性粘土矿物沿(001)晶面的水化/膨胀,会导致微孔被堵塞,微孔体积减小,但介孔变为微孔后弥补了微孔体积等;其次微孔体积小,粘土膨胀空间受限,膨胀倍数亦低于宏孔中的粘土膨胀。以上因素构成了页岩水敏后粘土微孔体积变化小的原因。

[0145] 页岩致密,外来水基流体在岩心中流动困难,因此页岩水敏性损害主要是由于水敏性粘土的水化/膨胀导致的,分散/运移不是主要的损害类型。

[0146] 图7中,a.表示Z-1号样,水敏损害后岩样表面模糊,粘土发生水化膨胀,体积增大,堵塞孔隙;b.Y-1号样,酸敏损害后岩样表面产出新的沉淀,堵塞孔隙;c.X-2号样,碱敏损害后岩样表面生成球状细小颗粒集合体。

[0147] 酸敏损害机理分析

[0148] 长7页岩储层含有一定量的碳酸盐、黄铁矿等含铁或钙的酸敏性矿物,这些矿物为土酸酸敏提供了物质基础(表1)。

[0149] 长7页岩土酸酸敏实验前后岩心孔隙结构参数对比(表3,图6-b)表明,土酸酸敏后岩心孔隙度下降,比如Y-1样,岩心孔隙度从1.45%下降到0.97%;从实验前后X-1、Y-1号样孔喉分布变化来看,总体上是微孔、介孔及宏孔均减少,介孔、微孔减少幅度最大。实验前后孔喉分布均呈孤立双峰态,峰型保持不变,但是具体孔隙结构参数发生变化,最大孔径、中值孔径等是增加的,比如X-1号样最大孔径从227.85nm增大到268.13nm,增大17.67%,平均孔径从39.63nm下降到34.06nm,下降14.05%,而中值孔径略有增大,增大1.60%。Y-1号样的孔径变化特征相似。

[0150] 酸液进入页岩主要与岩石中酸溶矿物反应,包括各类碳酸盐矿物、粘土矿物等;酸液优先进入页岩“大孔”( $>100\text{nm}$ ),溶蚀方解石、菱铁矿、铁绿泥石等矿物,形成溶孔缝,实验后页岩最大孔径增加是有力的证据。对于介孔和微孔而言,酸液进入的量以及酸液与矿物反应方式与常规储层相比是不同的,酸液进入微孔、介孔中量少,与常规储层相比,反应强度弱;微孔和介孔连续性差,酸与矿物反应主要是静态反应为主,酸与岩石矿物后形成的二次沉淀,比如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 等,部分含铁绿泥石中Si会游离出来,形成非晶质的 $\text{SiO}_2$ 等,易于形成二次伤害,这些沉淀会吸附在孔喉表面,减小孔隙体积与半径,甚至堵塞孔喉,储层渗透率降低<sup>[17,18]</sup>。图7-b为长7页岩酸敏实验后电镜观察,可见岩石颗粒表明粗糙度增加,矿物的解理缝中充填不规则薄膜状物质,属于二次沉淀的产物。

[0151] 尽管页岩酸化面临的问题比常规储层问题多,比如存在注酸困难,酸液波及体积小,酸液反排困难,二次沉淀伤害严重等问题,但酸液还是能够疏通宏孔,微裂缝等,优化的酸化配方体系对提高页岩整体渗透率仍是有一定的效果。

[0152] 碱敏损害机理分析:

[0153] 常规储层的碱敏损害机理包括:(1)碱性工作液诱发粘土矿物分散,造成粘土晶片结构失稳,在流体作用下产生运移,堵塞孔隙;(2)高pH值碱液对粘土矿物和石英、长石等矿物发生溶解作用,生成新的矿相;(3) $\text{OH}^-$ 与地层水中 $\text{Mg}^{2+}$ 等二价离子结合形成沉淀。对于页岩来说,粘土矿物含量高,富含水铝英石、伊毛缟石、硅铁石、蛋白石等非晶态粘土,这类物质在强碱性条件易于溶解,形成二次沉淀。

[0154] 长7页岩碱敏实验前后总体变化特征是:(1)岩石的总孔隙体积增加,比如X-2号样



岩心孔隙度由1.47%增加到1.55%，增幅5.44%。(2) 孔喉分布变化特征为微孔基本不变，介孔增加，宏孔减少，宏孔与酸敏实验结果相反，孔喉分布呈孤立双峰不变；X-2、Y-2号样宏孔分别为由0.12%降为0.10%、0.07%降为0.05%。(3) X-2号样碱敏后最大孔径从269.13nm增大到371.33nm，增大37.97%，平均孔径从50.55nm增大到52.15nm，增大7.73%，中值孔径从4.52nm减小到4.40nm，减小2.65%，而Y-2号样最大孔径、平均孔径及中值孔径变化趋势基本与X-2号样变化趋势相反，表明两岩样所受到的碱液损害程度有所不同。图8为X-2号样碱敏实验后局部区域能谱图(能谱位点为图7-c中方框位置)

[0155] 长7页岩碱敏强于酸敏，其原因是：(1) 碱主要溶解粘土矿物中非晶体物质，其次是粘土等矿物；溶解产生的 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 离子随着介质pH变化，会形成沉淀，页岩孔隙细小，反排能力低，形成二次伤害。长7页岩与酸反应，尽管同样会因形成二次沉淀导致二次伤害，但岩石中富含一定量方解石等钙质，与酸反应强烈，产生 $\text{CO}_2$ ；(2) 碱敏实验前后，宏孔体积比例减小，它是主要的渗透通道，因此渗透率下降幅度比酸敏强。(3) 对碱敏实验后的岩心(X-2号样)能谱电镜观察表明，部分纳米-微米级孔隙呈团块状充填于粒间粒表，晶形差，形态不规则(图7-c)。对图7-c方框内矿物能谱分析可知，Fe元素含量高达78.16%，O元素6.97%，N元素14.87%(图8)，证实碱液与黄铁矿等反应生成了新矿相，碱液与黄铁矿反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，同时电离出 $\text{H}^+$ ，反应式为：

[0156]  $\text{FeS}_2 + 20\text{H}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{e}^-$  (公式10)

[0157] 页岩气是一种典型的非常规油气资源，是当今油气勘探的前沿领域，中国页岩气技术可采储量大，开发保护好页岩气资源是我国能源行业面临的重要课题。

[0158] 本发明实际涉及到两个小发明。包括页岩敏感性实验方法的建立和页岩核磁共振 $T_2$ 谱转化为孔径分布的方法。

[0159] 在页岩气钻完井过程中，不同工作液流体可能会对储层造成损害。本发明建立的一套页岩储层流体敏感性的评价方法，采用非稳态法渗透率测定方法对岩样进行渗透率测定，弥补了稳态法渗透率测定的不足，可以对流体的水敏性、碱敏性等进行合理评价，为工作液流体矿化度、pH值等优选提供建议。

[0160] 本发明建立的页岩核磁共振 $T_2$ 谱转化为孔径分布的方法，该方法适用于页岩储层，该方法的建立可以将页岩弛豫时间 $T_2$ 谱直接转化为孔径分布，弥补现有页岩孔隙结构表征方法(氮气吸附、压汞实验等)的不足；同时核磁共振在页岩储层孔隙结构表征方面具有无损伤、定量、精细化等特点，该方法的建立可以为页岩储层敏感性损害等各种评价实验的微观机理研究提供便利。

[0161] 以上仅为本发明实施例的较佳实施例而已，并不用以限制本发明实施例，凡在本发明实施例的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明实施例的保护范围内。

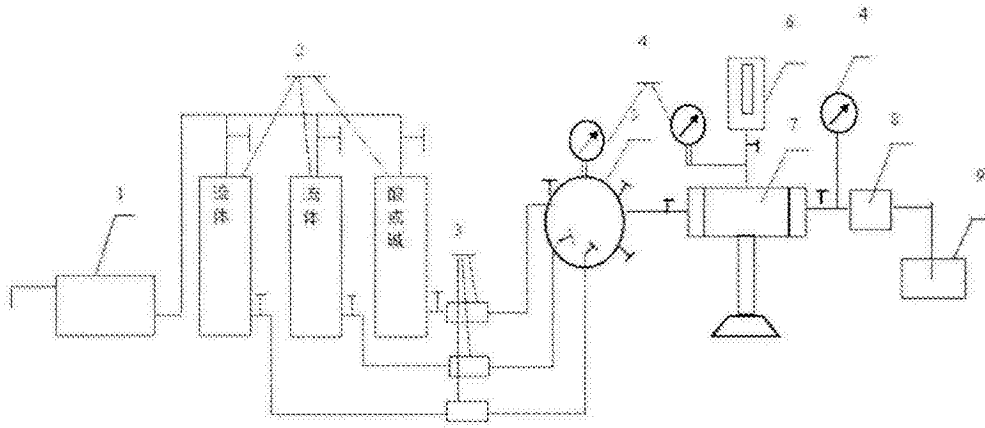


图1

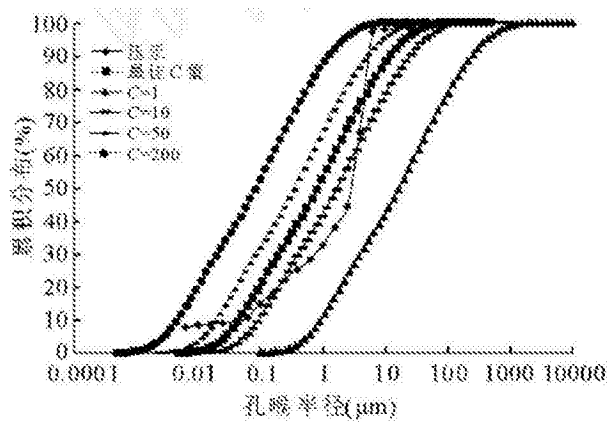


图2

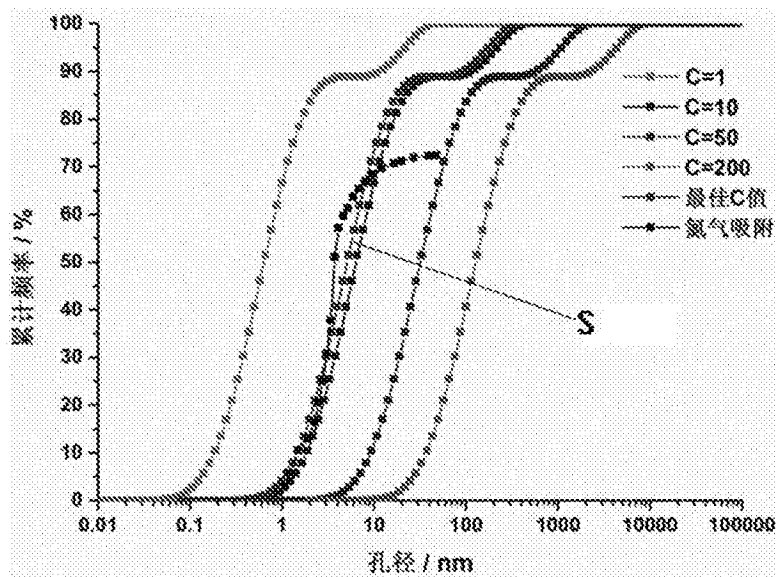


图3a

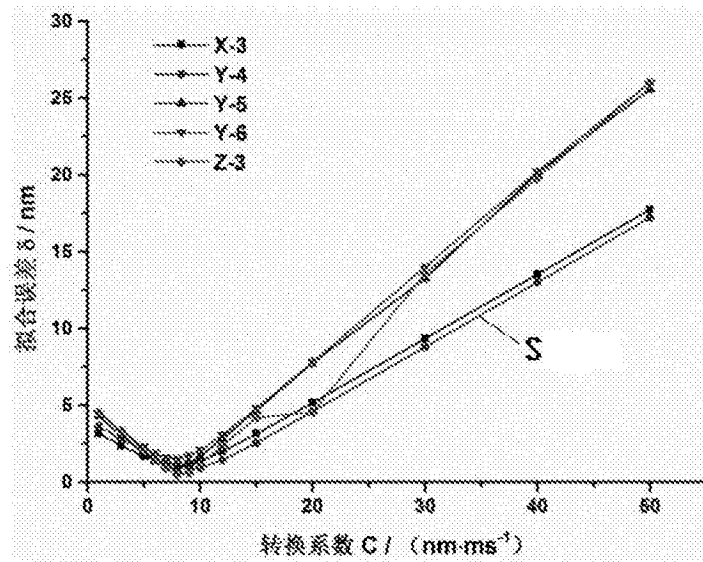


图3b

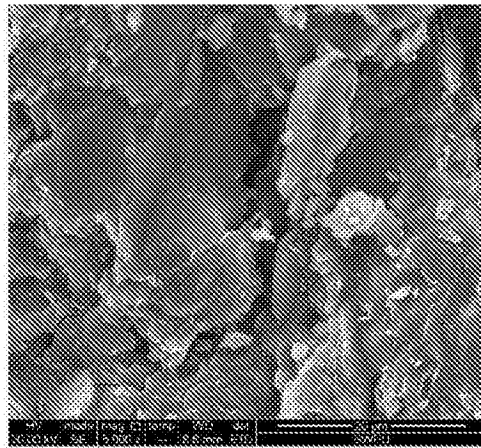


图4a

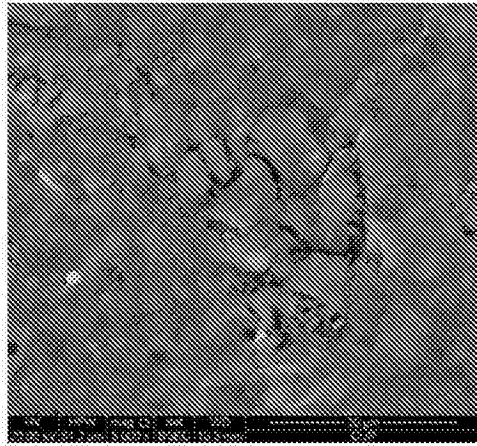


图4b

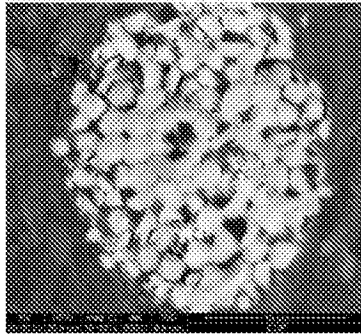


图4c

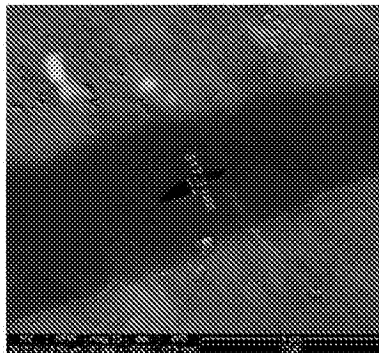


图4d

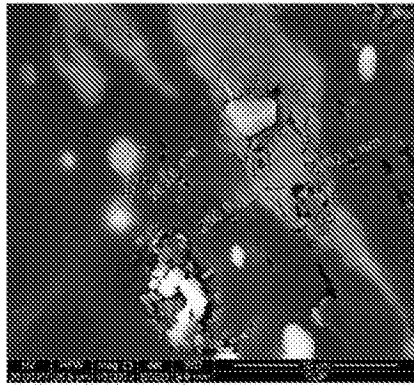


图4e

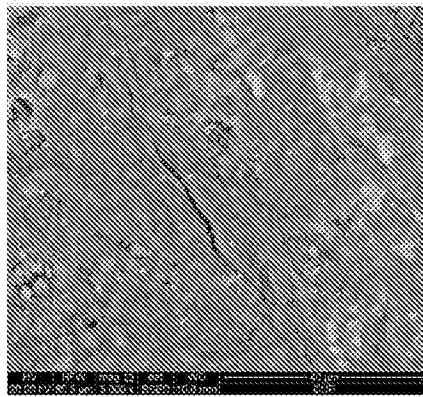


图4f

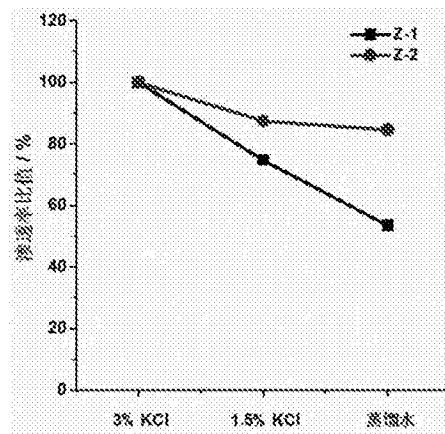


图5a

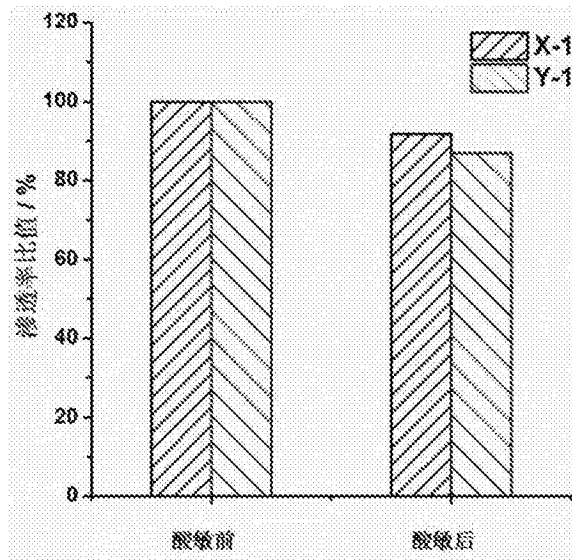


图5b

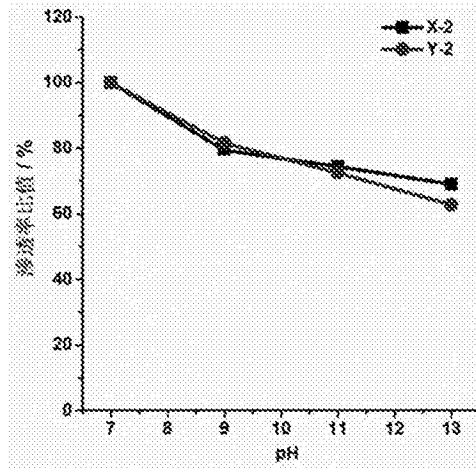


图5c

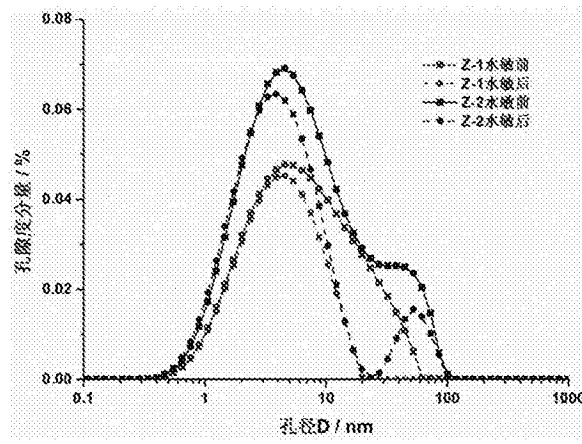


图6a

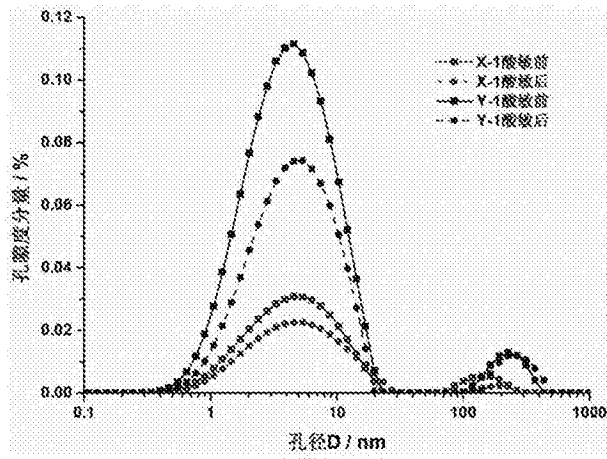


图6b

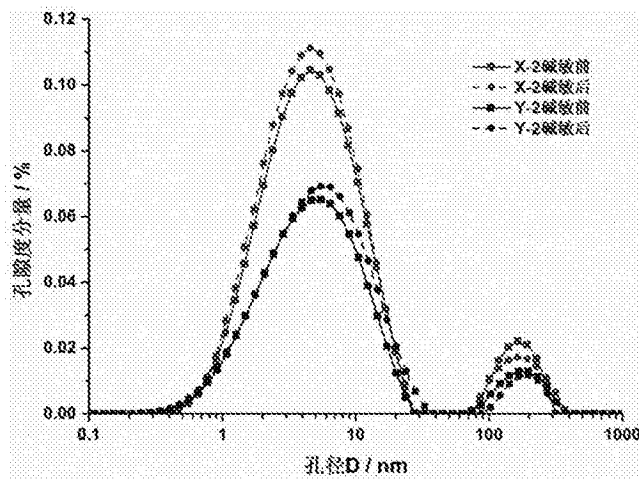


图6c

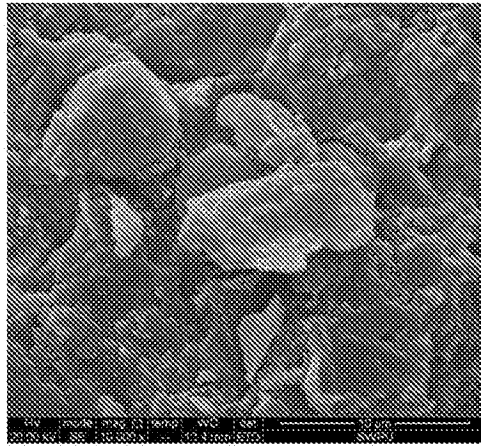


图7a

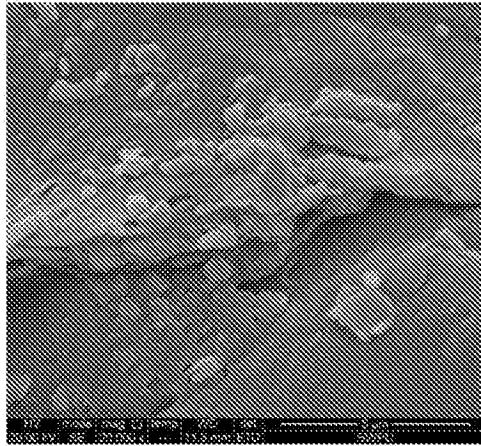


图7b

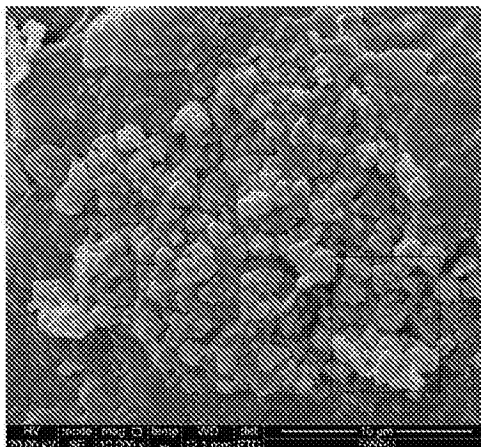


图7c



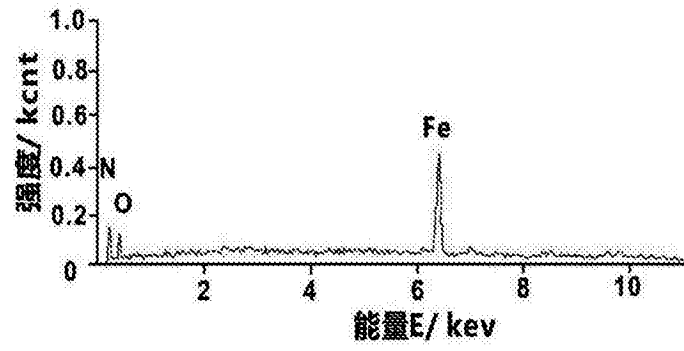


图8

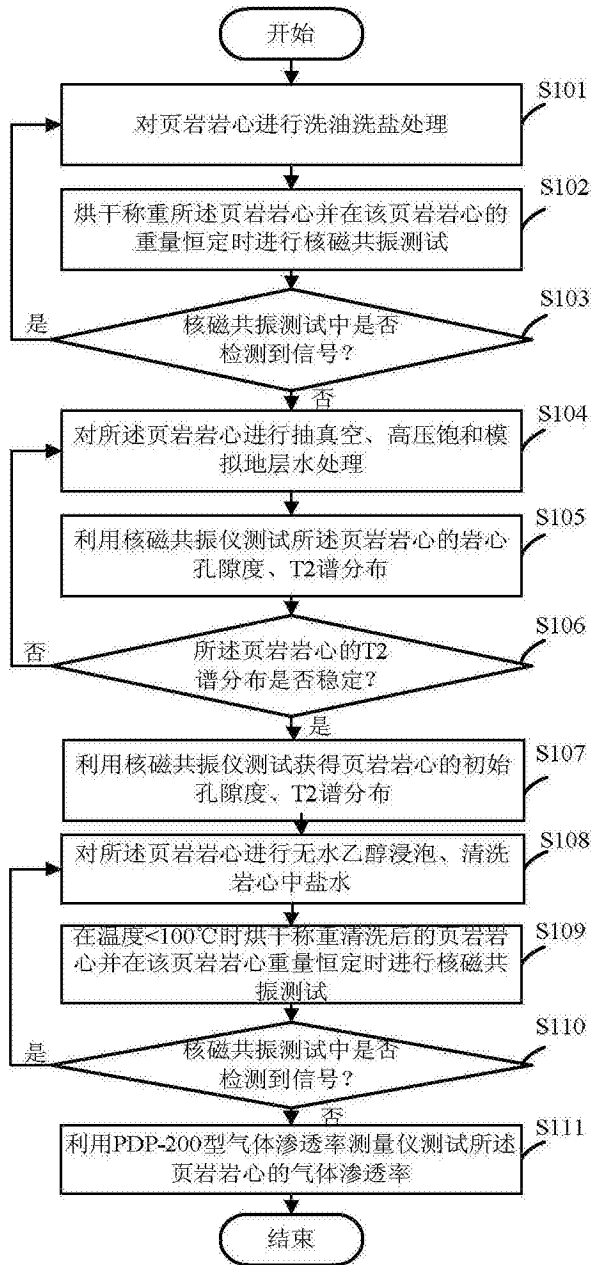


图9

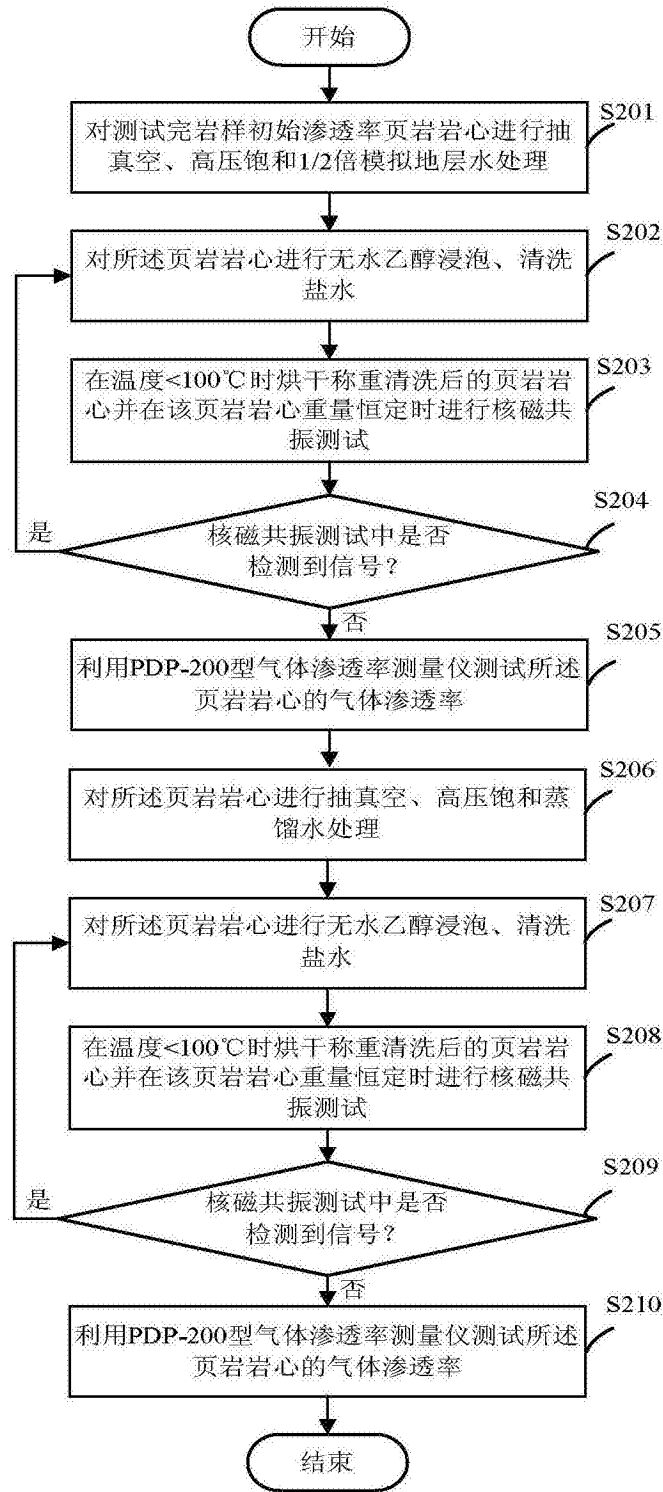


图10

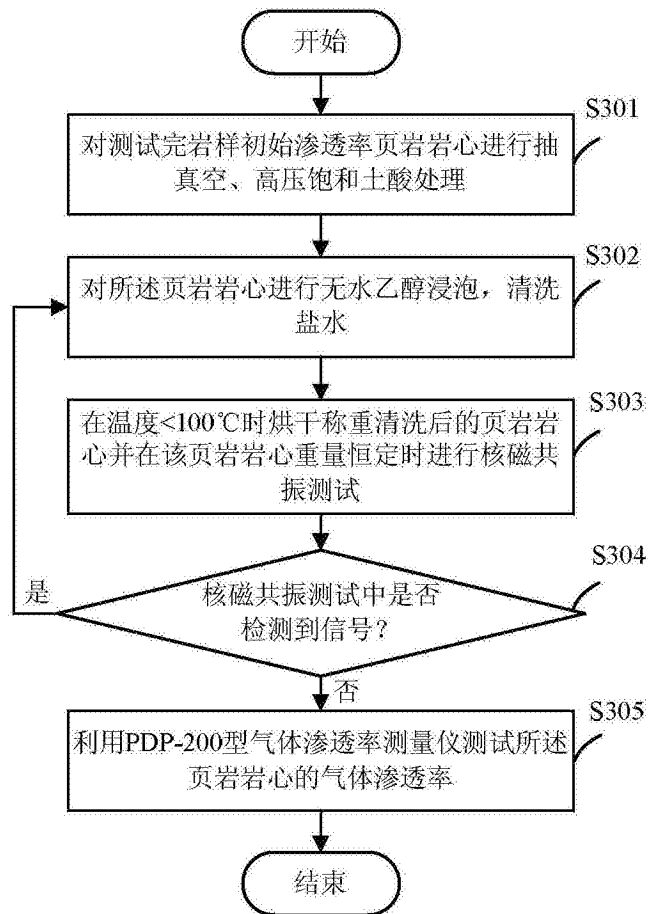


图11

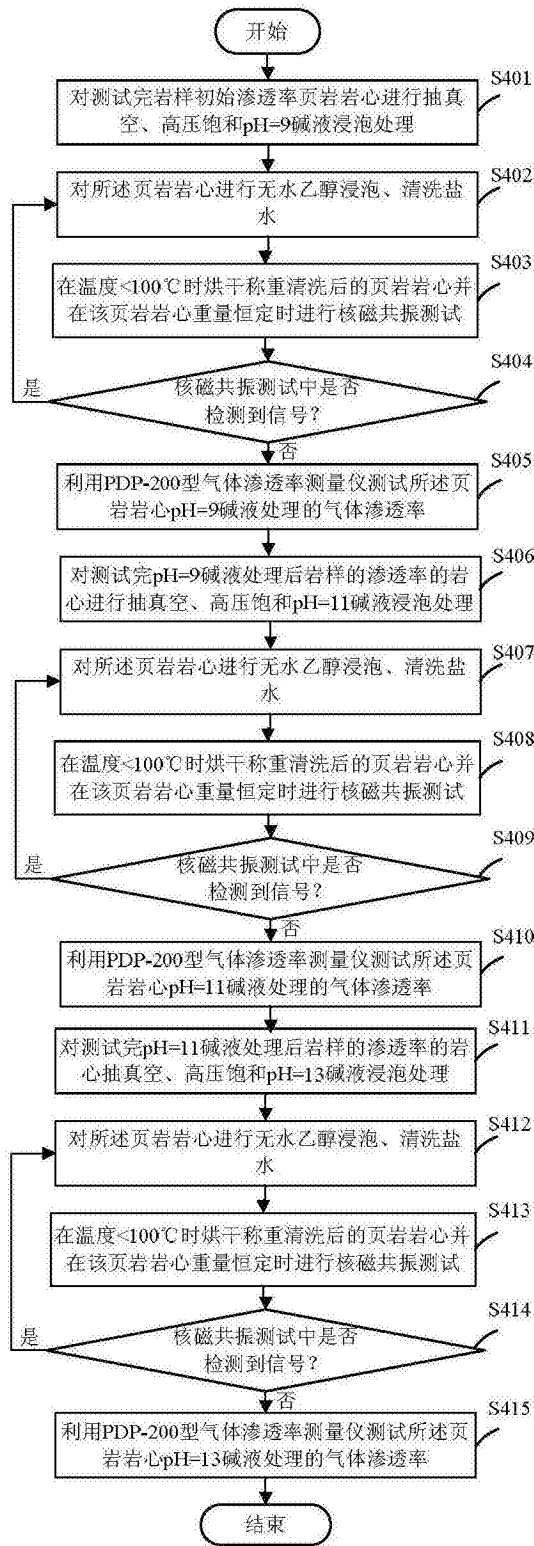


图12

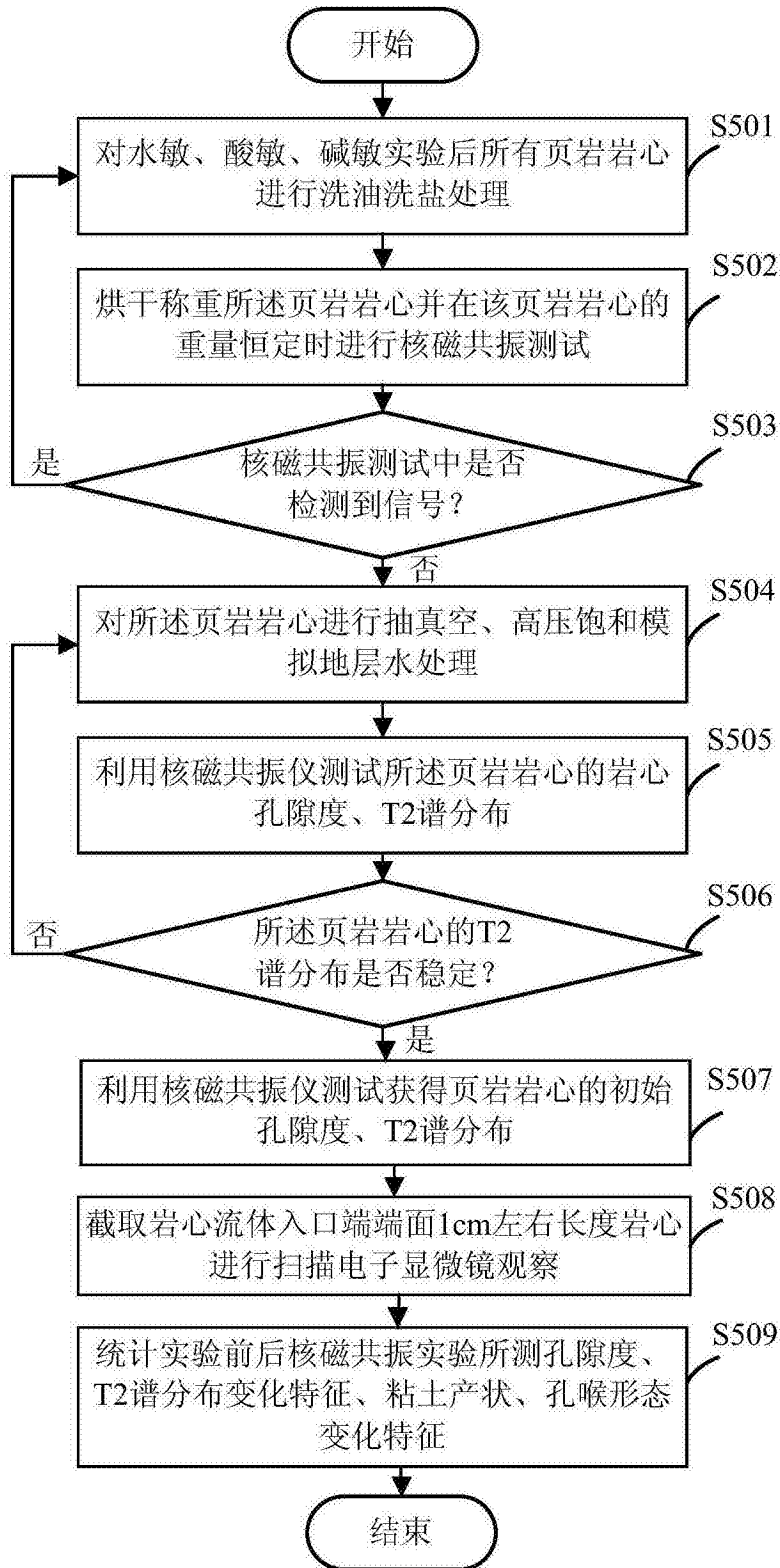


图13

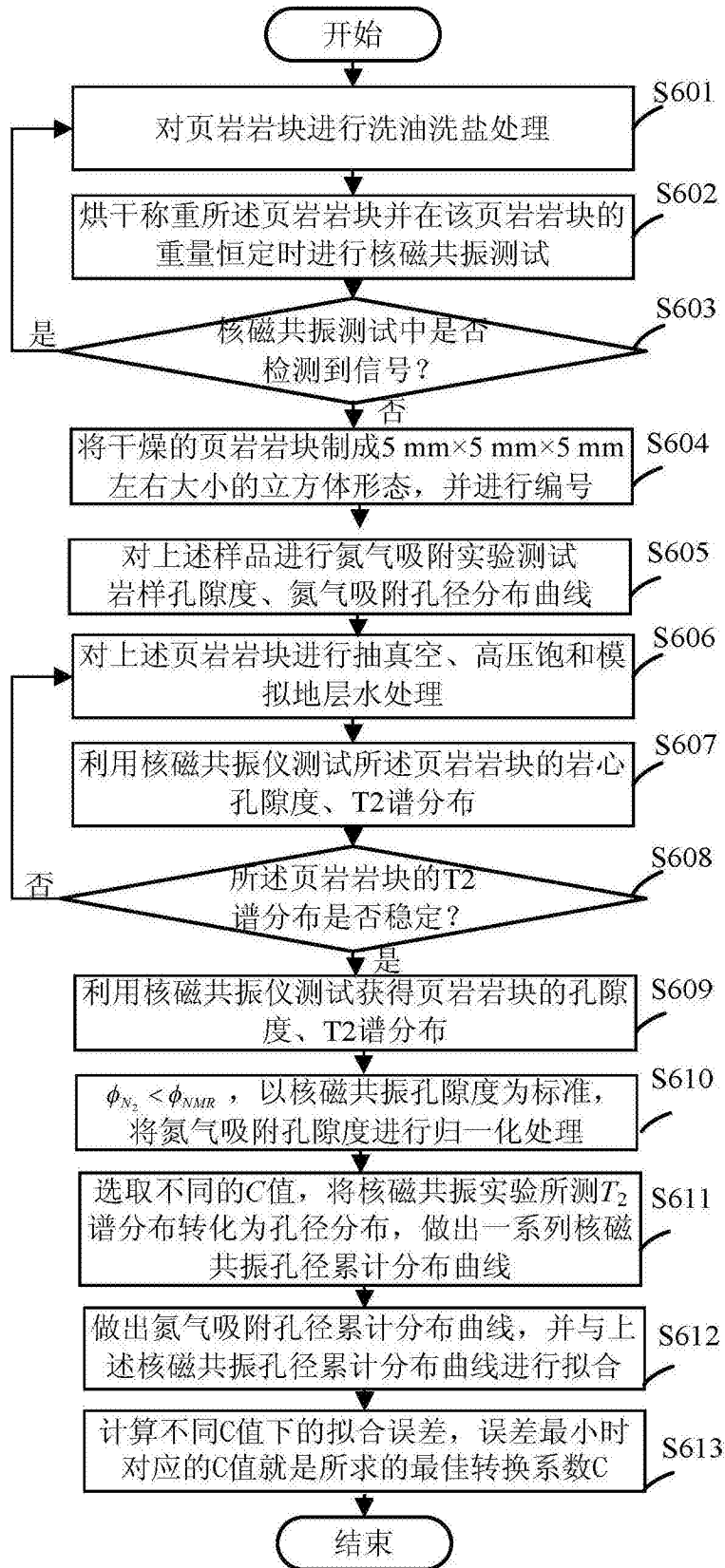


图14