中国科学: 地球科学 2015 年 第 45 卷 第 2 期: 139 ~ 151
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的比较研究

曹涛涛[①②], 宋之光[①*], 王思波[①], 夏嘉[①]

① 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: zsong@gig.ac.cn

收稿日期: 2014-03-26; 接受日期: 2014-07-16; 网络版发表日期: 2015-01-21
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2012CB214704)、国家油气重大专项项目(编号: 2011ZX05008-002-20)和国家自然科学基金项目(编号: 41273058)资助

摘要 运用氮气吸附和扫描电子显微镜实验研究了中国南方古生界不同页岩及其干酪根孔隙发育形态及影响因素. 结果显示: 二叠系大隆组页岩比表面积介于 2.22~3.52 $m^2\ g^{-1}$, 比表面积与 TOC 含量之间没有相关性; 干酪根纳米孔隙不发育, 比表面积为 20.35~27.49 $m^2\ g^{-1}$; 志留系龙马溪组页岩比表面积介于 17.83~29.49 $m^2\ g^{-1}$, 比表面积与 TOC 含量之间有极好的正相关性; 干酪根纳米孔隙发育很好, 比表面积高达 279.84~300.3 $m^2\ g^{-1}$; 寒武系牛蹄塘组页岩比表面积介于20.12~29.49 $m^2\ g^{-1}$, 比表面积随TOC含量和蒙脱石含量增加而增加; 干酪根发育有一定量的纳米孔隙, 比表面积为 161.2 $m^2\ g^{-1}$. 作为比对样品, 油柑窝组油页岩比表面积为 19.99 $m^2\ g^{-1}$; 干酪根孔隙极不发育, 比表面积仅为 5.54 $m^2\ g^{-1}$, 说明了油页岩的比表面积可能主要是来自蒙脱石等粘土矿物的贡献. 页岩比表面积的高低及孔隙的多少与有机质含量、类型、成熟度和蒙脱石含量等因素密切相关. 低成熟干酪根基本没有孔隙发育而显示出极低的比表面积; 高过成熟干酪根具有较好的孔隙发育及较高的比表面积. 龙马溪组干酪根比牛蹄塘组干酪根具有更为发育的纳米孔隙和更高的比表面积, 这可能与它们的干酪根类型及显微组分等因素有关. 较高的蒙脱石含量也会对页岩比表面积有一定的贡献. 低成熟干酪根的孔容和比表面积主要是来自大于 10 nm 孔的贡献, 高过成熟干酪根的孔容主要是大于 10 nm 孔的贡献, 但 4 nm 左右孔也有一定的贡献, 比表面积则主要是来自小于 4 nm 孔的贡献. 通过对比研究不同页岩及干酪根的比表面积与孔隙结构可以得出龙马溪组和牛蹄塘组页岩比大隆组页岩具有更强的吸附能力.

关键词
古生界不同页岩
干酪根
比表面积
纳米孔隙
成熟度

页岩作为低孔隙度、低渗透率的非常规天然气储层, 其气体的储集、流动及产出与页岩的孔隙结构密切相关(Mastalerz等, 2013). 页岩气一般是通过游离态、吸附态及少量的溶解态存在于页岩的孔隙中(Curtis, 2012; Chalmers 和 Bustin, 2007; Strapoc 等, 2010), 其中吸附气以吸附状态赋存于有机质和矿物的

中文引用格式: 曹涛涛, 宋之光, 王思波, 等. 2015. 不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的比较研究. 中国科学: 地球科学, 45: 139–151
英文引用格式: Cao T T, Song Z G, Wang S B, et al. 2015. A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens. Science China: Earth Sciences, 58, doi: 10.1007/s11430-014-5021-2

孔隙中及表面, 可占总气体含量的20%~85%, 通常可达50%以上(Lu等, 1995; Curtis, 2012; Montgomery等, 2005). 在成熟页岩中, 甲烷吸附量与TOC含量总体上呈正相关性, 甲烷吸附量随着TOC含量的增加而增加, 这与有机质/干酪根拥有大量的微孔吸附空间及很高的内比表面积密切相关(Chalmers和Bustin, 2007, 2008a, 2008b).

干酪根网络孔隙是页岩气产层中吸附态及部分游离态气体的主要赋存场所, 因而干酪根的孔隙结构是页岩含气性研究的一个焦点. 然而并不是所有干酪根都会发育大量的纳米孔隙. Curtis等(2010, 2012)发现北美地区Barnett, Woodford和Horn River等页岩干酪根中有大量的纳米级孔隙存在, 而Floyd和Marcellus页岩干酪根纳米孔隙发育较差, Haynesville页岩中普遍存在的孔隙类型则是无机基质孔隙. Ross等(2009)在研究加拿大西部盆地泥盆系-密西西比系和侏罗系两套页岩时发现高成熟的泥盆系-密西西比系页岩比表面积与TOC含量有较好的正相关性, 而低成熟的侏罗系页岩则不存在相关性, 因此他们认为侏罗系页岩干酪根纳米孔隙不发育. Loucks等(2009, 2012)认为干酪根孔隙是热成熟作用的结果并受热成熟度控制, 在成熟度R_o低于0.6%时, 干酪根纳米孔隙不发育或极少发育, 只有在高成熟阶段干酪根才会有大量的纳米孔隙形成. Curtis等(2012)认为在成熟度R_o大于0.9%时干酪根才会发育大量的纳米孔隙, 同时在高过成熟页岩中也会出现干酪根纳米孔不发育的情况. 干酪根纳米孔隙与成熟度之间关系的研究已取得很大的进展, 然而干酪根类型等因素对纳米孔隙发育和比表面积高低影响的研究还很少. 因此, 在评价不同页岩的孔隙结构特征及含气性时, 有必要对页岩及干酪根纳米孔隙发育情况及影响因素进行深入细致的研究, 以期得到干酪根孔隙对页岩储集物性的影响.

中国南方古生界页岩分布广、厚度大, 是页岩气勘探开发的重要目标区域(邹才能等, 2010). 显然, 对该区域主要地质时代页岩及其储集物性的系统性基础地质地球化学研究、特别是干酪根纳米孔隙发育情况及其与页岩储集系统相关性研究对该区域页岩气的形成及资源潜力评价等有重要意义. 因此, 本文运用氮气吸附实验和扫描电子显微镜观察分析了不同页岩及其干酪根的比表面积和孔隙结构特征, 以便为不同页岩的孔隙储集性能及资源潜力评价提供科学依据.

1 样品与实验

页岩样品分别采自四川省广元地区上二叠统大隆组、南江和通江地区下志留统龙马溪组和贵州省遵义地区下寒武统牛蹄塘组野外露头剖面(图1), 以及一个广东省茂名地区古近系油柑窝组油页岩.

图2显示不同页岩露头样品的照片, 可以看出大隆组页岩是一套黑色致密页岩, 硅质含量较高, 发育有较多的裂缝且被方解石胶结, 表面可见沥青, 样品保存较好, 风化不明显; 龙马溪组页岩是一套黑色页岩, 含有丰富的笔石化石及少量的腕足类、三叶虫等, 含黄铁矿小斑点或小团块, 发育有微细层理, 有细脉状方解石充填现象, 页岩较为新鲜, 风化不明显; 牛蹄塘组页岩是一套黑色高炭质页岩, 含少量三叶虫、介形虫等化石, 易受风化作用影响, 风化后常呈灰绿色; 油柑窝组油页岩呈褐色, 页理非常发育.

样品首先粉碎至100目左右, 在110℃条件下真空干燥24 h后, 分别进行有机碳含量分析、高温热解色谱(Rock-Eval)分析、矿物成分分析和氮气吸附实验. 另外, 选取不同页岩样品经有机试剂萃取除去氯仿沥青"A"后进行干酪根分离. 干酪根分离的步骤按照最新国家标准GB/T 19144-2010进行, 分离得到的干酪根经干燥后分别进行氮气吸附实验和扫描电子显微

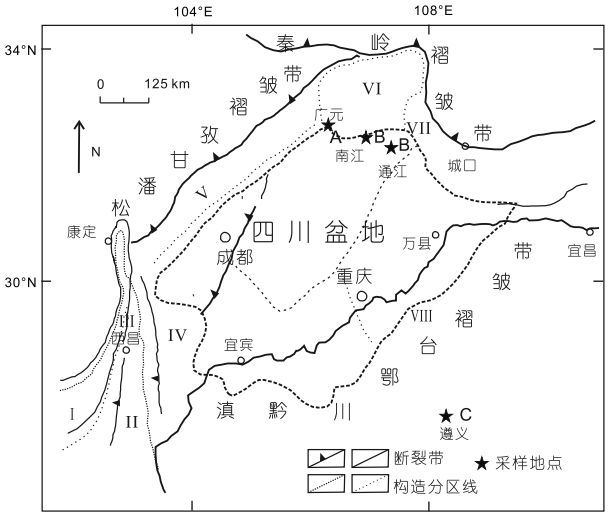

图 1 页岩样品采集位置图

A, 大隆组页岩; B, 龙马溪组页岩; C, 牛蹄塘组页岩. 据 Wang 等(2013)修改

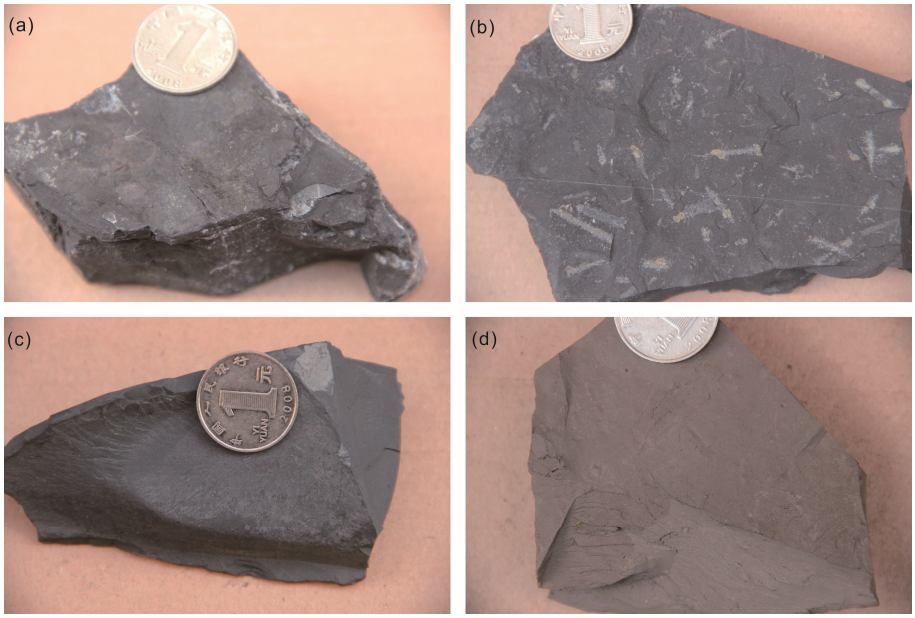

图 2　不同露头剖面页岩样品照片

(a) 大隆组, 黑色致密页岩, 裂缝中充填方解石, 表面可见沥青; (b) 龙马溪组, 黑色页岩, 含丰富的笔石化石, 有细脉状方解石胶结; (c) 牛蹄塘组, 黑色炭质页岩, 易污手; (d) 油柑窝组, 褐色油页岩, 页理非常发育

微镜观察.

有机碳含量分析是在美国LECO公司生产的C230有机碳分析仪上完成的. 具体分析步骤依次是称取100 mg左右的样品粉末加入坩埚中, 用5%盐酸溶液在水浴80℃条件下加热12 h除去碳酸盐, 之后用高纯水反复清洗6次至完全除去残余的盐酸. 将已处理好的样品放入C230有机碳分析仪中, 加入铁屑、钨锡为助溶剂, 以N_2为载气, O_2为助燃气, 仪器自动升温至3000℃, 采用高频感应磁场加热红外吸收的方法, 根据产生的CO_2峰面积来计算所测样品的有机碳含量.

页岩的成熟度指标T_{max}(最高热鲜温度)是根据高温热解色谱(Rock- Eval)分析得出的, 分析仪器为法国Vinci-Technologies公司生产的Rock-Eval 6 Standard型热解仪.

矿物成分X-衍射半定量分析所用仪器为德国公司生产的Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪. 工作条件为电压4 kV, 电流30 mA, 狭缝为1 mm, 扫描速度为4 min^{-1}.

氮气吸附实验是在美国麦克公司生产的Micromeritics ASAP 2020比表面积和孔径分析仪上完成的, 主要用来获取3~100 nm的孔径分布、比表面积和孔容大小. 取约0.5 g粉碎至100目的页岩粉末及0.1~0.2 g干酪根粉末, 真空110℃干燥12 h用来脱去页岩及干酪根粉末中的水分和挥发性气体后进行仪器分析. BET比表面积(下文简称"比表面积")是在相对压力P/P_0在0.05~0.35时气体吸附量用Brunauer, Emmett和Teller(BET)方法估算得出(Brunauer等, 1938); 孔径分布和孔容是相对压力P/P_0在0.06~0.99采用Barrett, Johner和Halenda(BJH)法来获得(Barrett等, 1951).

扫描电子显微镜观察是在日本日立公司生产的Hitachi S-4800高分辨冷场发射扫描电子显微镜上完成的, 用来获取干酪根孔隙的微观形态. 把干燥好的干酪根粉末粘在导电胶上, 放入扫描电子显微镜下观察. 扫描电子显微镜用较低的加速电压(2.0 kV)防止电子束破坏样品, 工作距离为4.6~4.7 mm.

2　实验结果与分析

2.1　岩石地球化学参数

页岩样品的基本地质信息和地球化学参数列于表1和2. 从表1和2中可以看出, 大隆组页岩TOC含量介于2.81%~8.05%, 平均为4.95%, T_{max}介于436~440℃, 是一套低成熟页岩, 干酪根类型为Ⅱ型

表 1　不同页岩基本地质信息和 TOC 含量、T_{max} 及干酪根类型 a)

样品号	产地	地层	岩性	TOC(%)	T_{max}(℃)	干酪根类型
CJG-1	四川广元	大隆组	黑色页岩	4.87	440	Ⅱ型
CJG-2	四川广元	大隆组	黑色页岩	2.81	440	Ⅱ型
CJG-4	四川广元	大隆组	黑色页岩	2.67	439	Ⅱ型
CJG-6	四川广元	大隆组	黑色页岩	8.05	436	Ⅱ型
CJG-7	四川广元	大隆组	黑色页岩	7.28	439	Ⅱ型
CJG-8	四川广元	大隆组	黑色页岩	4.03	439	Ⅱ型
QT-1	四川南江	龙马溪组	黑色页岩	2.75	594	Ⅱ型
QT-2	四川南江	龙马溪组	黑色页岩	3.59	606	Ⅱ型
QT-4	四川南江	龙马溪组	黑色页岩	2.69	607	Ⅱ型
QT-5	四川南江	龙马溪组	黑色页岩	2.76	592	Ⅱ型
NSH-1	四川通江	龙马溪组	黑色页岩	4.4	605	Ⅱ型
NSH-6	四川通江	龙马溪组	黑色页岩	4.59	602	Ⅱ型
ZY-2	贵州遵义	牛蹄塘组	黑色炭质页岩	2.84	505	Ⅰ型
ZY-3	贵州遵义	牛蹄塘组	黑色炭质页岩	3.71	506	Ⅰ型
ZY-4	贵州遵义	牛蹄塘组	黑色炭质页岩	2.98	507	Ⅰ型
ZY-5	贵州遵义	牛蹄塘组	黑色炭质页岩	3.18	487	Ⅰ型
ZY-6	贵州遵义	牛蹄塘组	黑色炭质页岩	2.54	471	Ⅰ型
油页岩	广东茂名	油柑窝组	褐色油页岩	13.60	427	na

a) “na”表示无或未检测出

表 2　不同页岩中粘土矿物含量及页岩比表面积和孔容 a)

样品号	产地	地层	伊利石(%)	蒙脱石(%)	粘土矿物总量(%)	比表面积($m^2\ g^{-1}$)	孔容($cm^3\ g^{-1}$)
CJG-1	四川广元	大隆组	0	3	3	2.81	0.013
CJG-2	四川广元	大隆组	0	8.3	8.3	3.40	0.017
CJG-4	四川广元	大隆组	0	6	6	2.20	0.011
CJG-6	四川广元	大隆组	0	9.8	9.8	3.06	0.016
CJG-7	四川广元	大隆组	17	4.8	21.8	3.28	0.017
CJG-8	四川广元	大隆组	0	7.9	7.9	3.52	0.018
CJG-1-K	大隆组页岩干酪根					20.35	0.088
CJG-7-K						27.49	0.15
QT-1	四川南江	龙马溪组	27.2	0	35.1	18.20	0.029
QT-2	四川南江	龙马溪组	35.4	0	35.4	25.01	0.045
QT-4	四川南江	龙马溪组	32.3	0	47.9	17.83	0.025
QT-5	四川南江	龙马溪组	39.7	0	45.7	18.92	0.036
NSH-1	四川通江	龙马溪组	34.8	0	34.8	27.60	0.04
NSH-6	四川通江	龙马溪组	35.1	0	35.1	29.49	0.052
QT-2-K	龙马溪组页岩干酪根					300.30	0.34
NSH-6-K						279.84	0.37
ZY-2	贵州遵义	牛蹄塘组	35	17.9	52.9	22.77	0.077
ZY-3	贵州遵义	牛蹄塘组	35.8	17.9	53.7	29.49	0.068
ZY-4	贵州遵义	牛蹄塘组	30.3	14.9	45.2	20.67	0.057
ZY-5	贵州遵义	牛蹄塘组	27.8	18.7	46.5	27.97	0.071
ZY-6	贵州遵义	牛蹄塘组	33.8	17.5	51.3	20.12	0.053
ZY-3-K	牛蹄塘组页岩干酪根					161.23	0.25
油页	广东茂名	油柑窝组	36.9	24.3	61.2	19.99	0.076
油页-K	油柑窝组油页岩干酪根					5.54	0.038

a) 粘土矿物包括伊利石、蒙脱石、高岭石和绿泥石等

(刘树根等, 2011); 粘土矿物含量较低, 介于3%~21.8%, 主要组分是蒙脱石, 但蒙脱石含量不超过10%, 多数样品伊利石缺失, 仅个别样品含有伊利石. 龙马溪组页岩TOC含量在2.75%~4.59%, 平均为3.46%; T_{max}介于594~607℃, 显示页岩处于过成熟阶段, 干酪根类型为Ⅱ型(夏茂龙等, 2010); 粘土矿物含量在35.1%~47.9%, 伊利石含量很高, 介于27.2%~35.4%, 但由于过高的成熟度而没有蒙脱石出现. 牛蹄塘组页岩TOC含量在2.84%~3.71%, 平均为3.18%; T_{max}在487~507℃, 显示页岩已进入高过成熟阶段, 干酪根类型为Ⅰ型(白振瑞, 2013); 粘土矿物含量很高, 其中蒙脱石含量在14.9%~18.7%, 伊利石含量在27.8%~25.8%. 油柑窝组油页岩TOC含量为13.6%; T_{max}为427℃, 显示为很低的成熟度; 粘土矿物含量高达61.2%, 其中蒙脱石含量为24.3%, 伊利石含量36.9%.

2.2　页岩及干酪根氮气吸附/脱附曲线

根据氮气吸附和脱附曲线的类型能够判识样品的孔隙结构特征(Kuila等, 2012; 杨峰等, 2013). 不同页岩等温吸附线形态上略有差异, 但整体上呈反"S"型, 接近Ⅳ型等温吸附曲线(图3). 吸附曲线前段上升缓慢, 略向上微凸, 一直持续到相对压力接近1.0时吸附量急剧上升, 也未呈现吸附饱和的现象, 这表明在吸附氮气的过程中发生了毛细凝聚的现象, 显示页岩中含有一定量的中大孔. 页岩样品吸附曲线和脱附曲线在压力较高部分不重合形成滞后回线, 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对滞后回线类型的划分, 所有样品的滞后回线都显示为H3型, 反应出页岩的基本孔隙类型可能是"狭缝型"孔隙(Sing, 1985). 但实际上不同页岩的氮气吸附曲线存在一定的差异. 大隆组页岩在P/P_0=0.45~0.50没有"强迫闭合"的现象, 说明页岩具有极少的小于4 nm

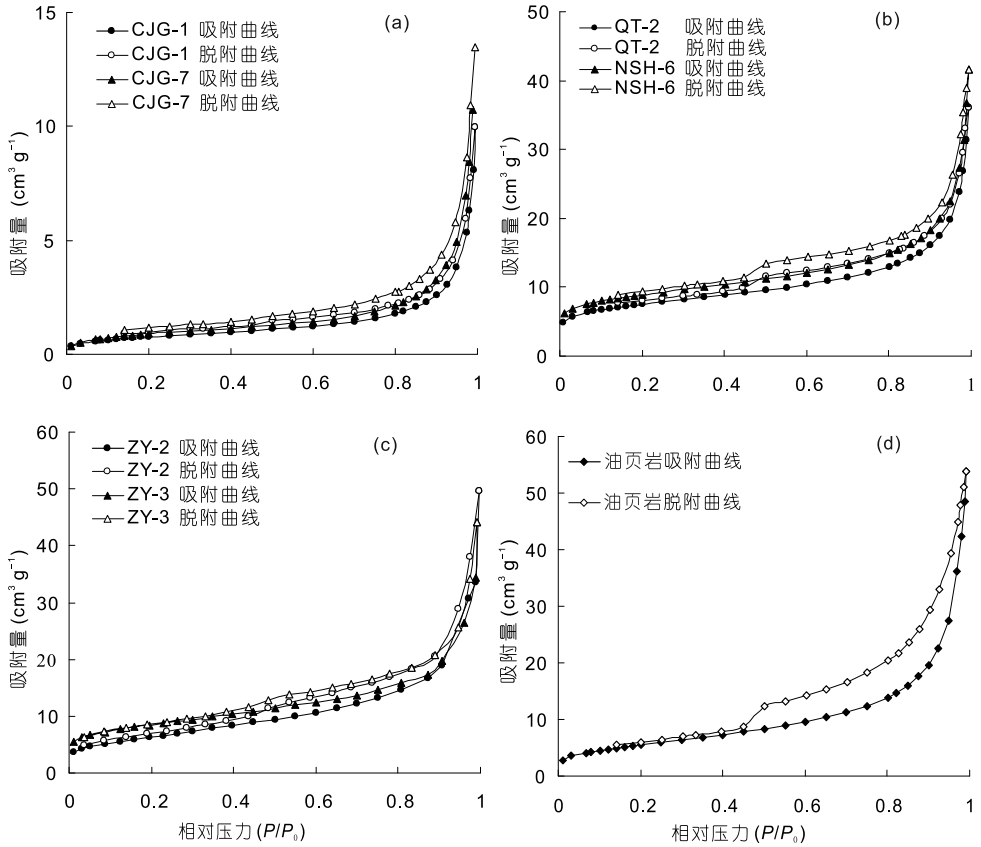

图 3　不同页岩氮气吸附/脱附曲线

(a) 大隆组页岩; (b) 龙马溪组页岩; (c) 牛蹄塘组页岩; (d) 油柑窝组油页岩页岩

的孔隙存在; 而龙马溪组页岩、牛蹄塘组页岩和油柑窝组油页岩则表现出较强的“强迫闭合”的现象, 暗示它们可能含有较多的小于4 nm的孔隙存在(Groen等, 2003)

在相对压力为P/P_0=0.995时, 大隆组干酪根、龙马溪组干酪根、牛蹄塘组干酪根和油柑窝组干酪根的氮气吸附量分别为14.29, 296.98, 192.10和25.11 $cm^3 g^{-1}$ (图4). 大隆组干酪根和油柑窝组干酪根氮气吸附曲线和脱附曲线在低压阶段基本重合, 且在P/P_0=0.45~0.50时没有“强迫闭合”现象出现, 说明干酪根中很少存在小于4 nm的孔; 相反龙马溪组干酪根和牛蹄塘组干酪根有明显的“强迫闭合”现象存在, 说明干酪根中可能含有较多的小于4 nm的孔(Groen等, 2003). 龙马溪组干酪根和牛蹄塘组干酪根在低压阶段(P/P_0<0.8)吸附较快且吸附量较高, 而大隆组干酪根和油柑窝组干酪根在低压阶段(P/P_0<0.8)吸附缓慢且吸附量很少, 暗示前者具有较多的纳米孔而后者很少. 所有干酪根在高压阶段(P/P_0接近1.0)氮气吸附量都有急剧上升的现象, 反映出所有干酪根都含有一定量的中大孔.

页岩及其干酪根氮气吸附/脱附曲线形态的对比显示, 大隆组页岩及干酪根在脱附曲线上“拐点”(强迫闭合)不明显, 而龙马溪组和牛蹄塘组页岩及干酪根在脱附曲线上的“拐点”比较明显, 说明干酪根纳米孔隙的发育的程度可能会明显地影响到页岩氮气脱附曲线的形态. 油柑窝组油页岩中纳米孔比较发育, 但干酪根中很少有纳米级孔隙存在, 这可能说明油页岩中的纳米孔隙可能主要是来自粘土矿物.

2.3 扫描电子显微镜实验

图5是不同干酪根的扫描电子显微镜图, 从图中能够较为直观地观察到干酪根的孔隙发育的差异. 图5(a)和(b)是大隆组干酪根扫描电子显微镜图, 干酪根形态聚合较为紧密, 仅有个别的孔隙可见, 这与干酪根处于低成熟阶段没有发生裂解排烃转化有关. 图5(c)和(d)是龙马溪组干酪根扫描电子显微镜图, 从图中可以看出干酪根呈多孔形态发育, 其孔隙多呈圆形、椭圆形, 孔径大小从几个纳米到几百个纳米

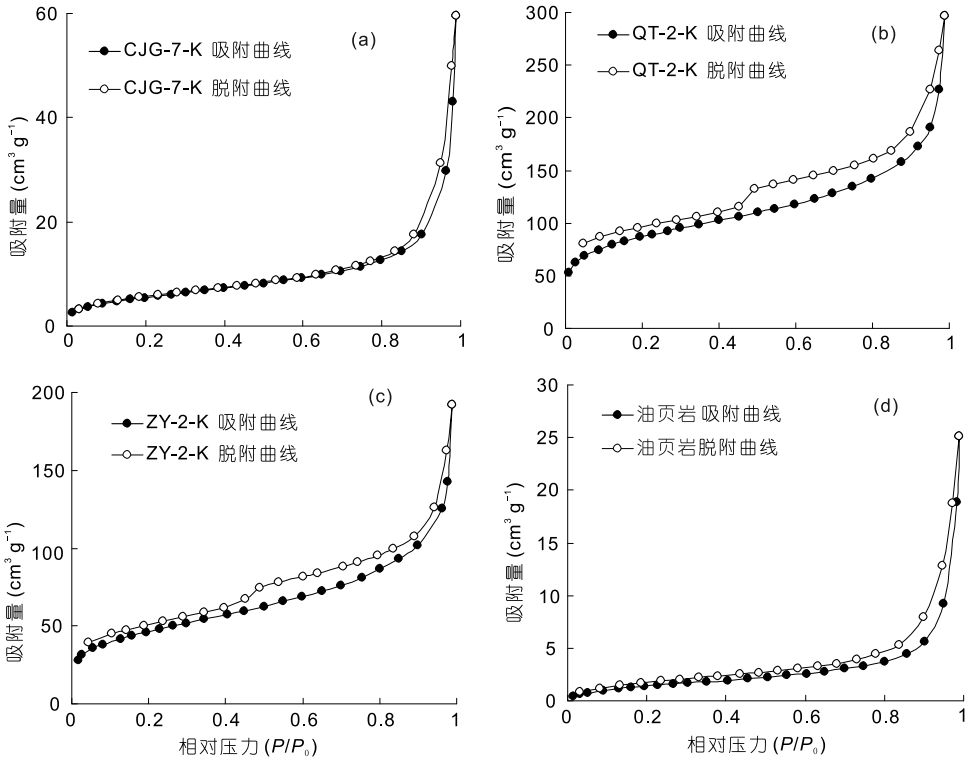

图 4 不同干酪根氮气吸附/脱附曲线

(a) 大隆组; (b) 龙马溪组; (c) 牛蹄塘组; (d) 油柑窝组

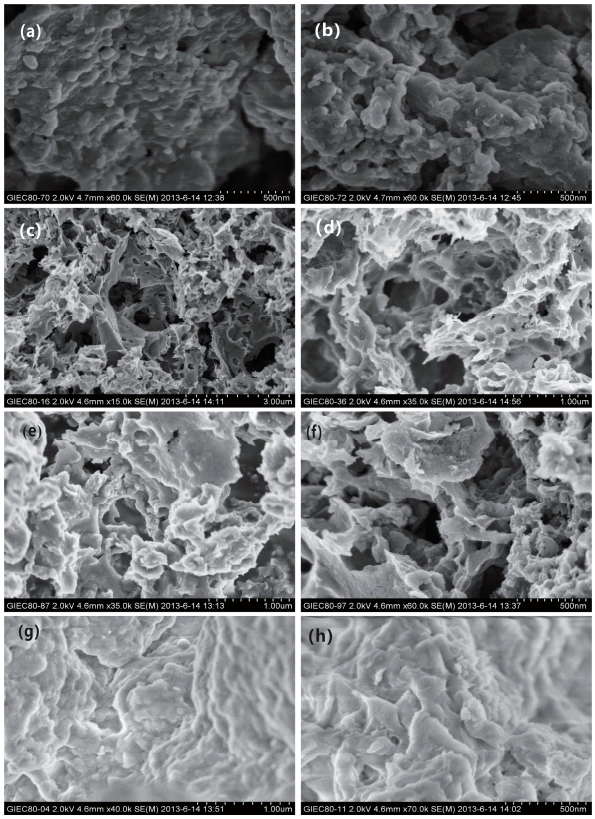

图 5　不同干酪根电子显微镜扫描图

不等, 且出现大孔中发育有较小的孔隙的情况, 孔隙之间的连通性极好. 具有这些纳米级孔隙的干酪根具有极高的比表面积, 对页岩总比表面积有很大的贡献, 能为气体提供大量的吸附位点, 同时纳米孔隙体积甚至可以占到干酪根体积的40%~50%以上, 能为页岩提供较高的孔隙度(Elgmati等, 2011). 图5(e)和(f)是牛蹄塘组干酪根扫描电子显微镜图, 从图中可以看出干酪根有一定的孔隙发育, 但是纳米孔隙的数量少于龙马溪组干酪根, 因而其本身所具有孔隙比表面积、孔隙体积等都要显著低于具有龙马溪组页岩干酪根(表2). 油柑窝组干酪根扫描电子显微镜图(图5(g)和(h))显示干酪根没有经历排烃转化的改造作用而胶合在一起呈团块状, 基本上没有纳米孔隙发育.

3　讨论

3.1　页岩比表面积及控制因素

页岩的比表面积主要是来自于干酪根和粘土矿物的贡献, 同时受干酪根类型、成熟度、粘土矿物种类及含量、埋深以及含水量等因素的影响. 不同时代及地域的页岩比表面积的控制因素也存在很大变化. 如Chalemers等(2007, 2008a)发现TOC含量是加拿大British Columbia东北部早白垩系页岩比表面积的主要控制因素, 随着TOC含量的增加, 有机质纳米孔隙大量增加, 页岩所具有的比表面积随之急剧增加; 而Lu等(1995)则发现伊利石等粘土矿物也是泥盆系页岩比表面积的一个重要的影响因素, 随着伊利石含量的增加, 甲烷吸附量有明显增加的现象. 由于粘土矿物具有很强的吸水性, 其表面会被水分子占据而降低本身所具有的的比表面积. 比如, 页岩样品在干燥情况下, 甲烷吸附量与粘土矿物含量有较好的正相关性; 相反, 在水平衡条件下, 甲烷吸附量与粘土矿物含量没有线性相关性(Chalemers等, 2007, 2008a). 因此, 不同的页岩所具有的有机质/矿物组分及其含量的不同会造成页岩比表面积存在很大的差异. 页岩比表面积与TOC含量的关系显示于图6. 大隆组页岩比表面积与TOC含量没有相关性; 龙马溪组页岩比表面积与TOC含量则有很好的正相关性(R^2=0.98), 指示TOC含量是龙马溪组页岩比表面积的控制因素. 牛蹄塘组页岩比表面积与TOC含量之间也呈较好的相关性, 显示有机质也是牛蹄塘组页岩比表面积的主要载体.

图7(a)显示出不同页岩中粘土矿物含量与比表面积之间的关系. 从图中可以看出大隆组页岩和龙马溪组页岩比表面积与粘土矿物总量没有相关性,

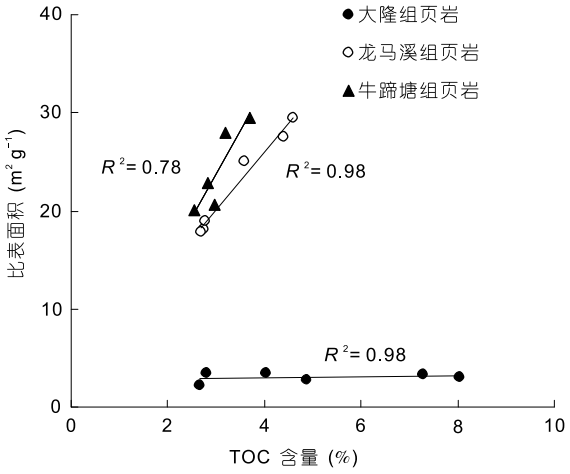

图 6　不同页岩比表面积与 TOC 含量关系图

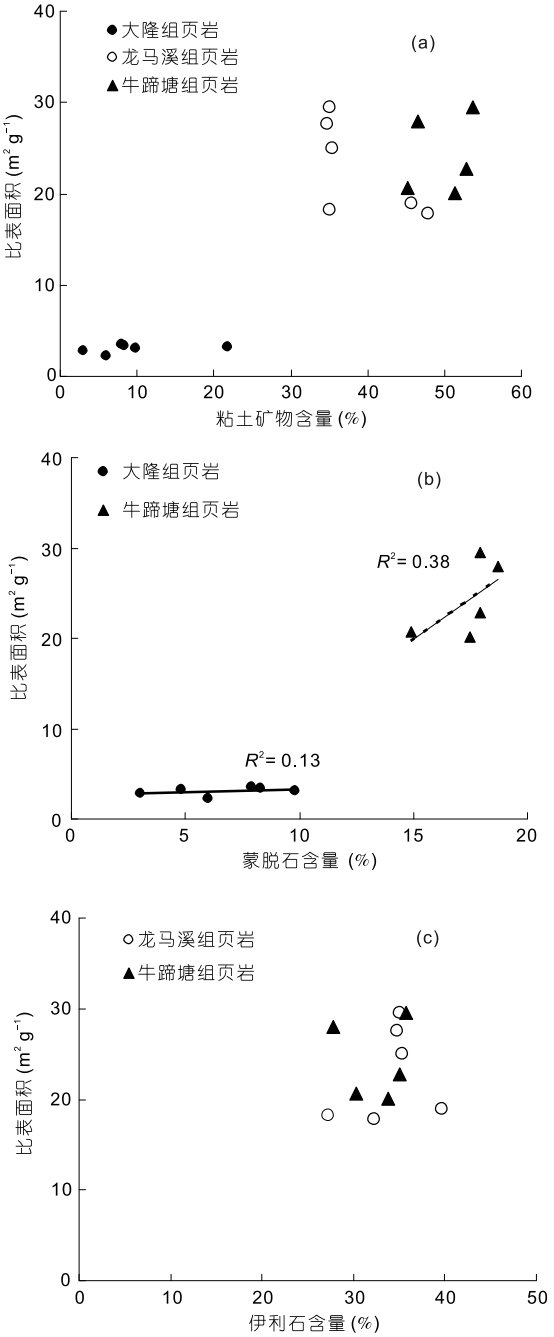

图 7　不同页岩比表面积与粘土矿物含量关系图

牛蹄塘组页岩比表面积与粘土矿物含量之间则有较弱的正相关性. 图7(b)显示大隆组页岩比表面积与蒙脱石含量之间没有相关性, 而牛蹄塘组页岩比表面积与蒙脱石含量有一定的正相关性. 这说明了蒙脱石含量是影响牛蹄塘组页岩比表面积高低的重要因素, 但对大隆组页岩比表面积影响作用有限. 宋叙等(2013)在研究遵义牛蹄塘组页岩时也注意到蒙脱石含量与页岩甲烷吸附量之间的线性相关性, 这可能是因为蒙脱石具有很大的活性表面及层间孔隙因而能够吸附一定量的甲烷气体. 大隆组页岩中蒙脱石含量较低, 以及沥青质或烃类等可能占据蒙脱石层间孔隙, 导致蒙脱石含量与比表面积之间没有关联. 通过对页岩比表面积与伊利石含量相关性研究, 发现龙马溪组和牛蹄塘组页岩比表面积与伊利石含量之间都没有相关性, 说明伊利石比表面积较低而对页岩比表面积贡献有限(图7(c)).

总的来说, 不同页岩的比表面积受有机质含量、粘土矿物类型及含量的影响差别较大, 这可以通过对页岩中有机/无机矿物组分本身所具有的比表面积分别进行阐述. 氮气吸附实验结果显示出不同干酪根所具有的比表面积差别很大. 表2显示出大隆组干酪根比表面积很低, 为20.35~27.49 $m^2\ g^{-1}$; 龙马溪组干酪根比表面积为279.84~300.30 $m^2\ g^{-1}$; 牛蹄塘组干酪根比表面积为161.21 $m^2\ g^{-1}$; 油柑窝组干酪根比表面积只有7 $m^2\ g^{-1}$. 不同干酪根比表面积高低差异很大, 从而会对页岩比表面积的贡献会有很大的不同. 不同类型的粘土矿物所具有的比表面积也具有很大的差异(Ji等, 2012)(图8). 如蒙脱石、伊蒙混层、绿泥石、高岭石和伊利石的比表面积依次分别为76.4, 30.8, 15.3, 11.7和7.1 $m^2\ g^{-1}$(Ji等, 2012). 蒙脱石和伊蒙混层等具有较高的比表面积, 特别是牛蹄塘组页岩和油柑窝组油页岩中蒙脱石含量很高, 因而可能会对页岩或油页岩总比表面积有较大的贡献. 大隆

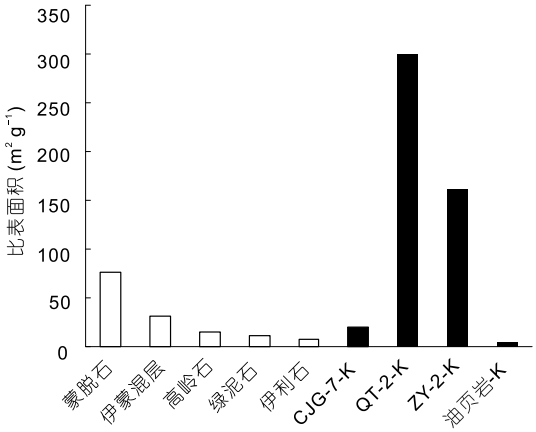

图 8　不同干酪根、不同种类粘土矿物的比表面积

蒙脱石等粘土矿物数据引自 Ji 等(2012)

组页岩比表面积很低, 原因可能有如下几点: (1) 干酪根纳米孔隙不发育, 其比表面积很低, 因而不能显著增加页岩总比表面积; (2) 蒙脱石等粘土矿物含量很低, 对页岩比表面积的贡献很小; (3) 微孔隙被结构水以及沥青或烃类占据也会抑制页岩比表面积的高低(Mastalerz等, 2013; Gasparik等, 2014). 龙马溪组页岩比表面积随TOC含量增加而显著增加, 这与干酪根本身具有极高的比表面积有关; 高过成熟的干酪根是牛蹄塘组页岩比表面积最重要的载体, 同时较高含量的蒙脱石也可能为牛蹄塘组页岩提供一定的比表面积.

页岩孔结构最重要的特征之一是对气体的吸附能力, 在给定孔容的条件下, 比表面积会随着孔径的逐渐减小而逐渐增加(Chalmers和Bustin, 2008a). 因而, 比表面积和孔容之间的关系能够反映出页岩中孔径大小的差异. 从图9中可以看出, 龙马溪组和牛蹄塘组页岩比表面积比较接近, 但是龙马溪组页岩的孔容要明显小于牛蹄塘组页岩的孔容, 同时龙马溪组页岩比表面积和孔容之间的相关性要远好于牛蹄塘组页岩. 这种差异主要与页岩中的孔隙结构相关. 龙马溪组页岩中纳米级孔隙主要是大量的干酪根纳米孔, 因而具有较高的比表面积和相对低的孔容; 而牛蹄塘组页岩孔隙既包含较多的干酪根纳米孔, 也含一定的与矿物组成有关的、孔径较大的孔隙, 因而会具有更高的孔容.

3.2　页岩/干酪根孔径分布与孔容、比表面积

页岩及干酪根发育有大量的纳米级孔隙, 其直径大小可以从几个纳米到几百个纳米不等. 当孔径坐标用对数表示时, d*V*/dlog(*D*) vs *D*可以用来表示它们的孔径分布(Clarkson等, 2012a, 2012b; Kuila和Prasad, 2013), 而且它相对于d*V*/d(*D*) vs *D*表示的孔径和孔容的关系更方便, 因为d*V*/dlog(*D*)曲线在“视觉区”上是实际孔容多少的比例(Tian等, 2013). 图10(a)~(d)显示了不同页岩脱附曲线分析的孔径分布, 所有页岩孔径分布有很好的相似性, 在4 nm左右都有峰值出现. 但是大隆组页岩与其他页岩有明显的不同, 尽管在4 nm左右有峰值出现, 但孔径以直径大于10 nm孔为主. 图10(e)显示大隆组和油柑窝组干酪根的孔主要集中在10 nm以后, 孔峰在40~60 nm; 由于纵坐标孔容的振幅很小, 所以这部分纳米孔隙实际上是非常有限. 龙马溪组和牛蹄塘组干酪根在4 nm左右有极高的孔峰, 其他孔径的孔容也具有较高的数值(较大的振幅), 而龙马溪组干酪根不同孔径对应的孔容振幅均高于牛蹄塘组(图10(f)), 这说明了龙马溪组干酪根比牛蹄塘组干酪根具有更多的纳米孔隙和更大的孔容.

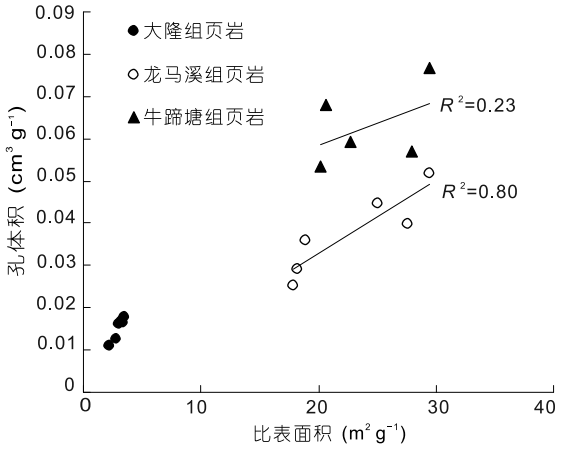

图 9　不同页岩比表面积与孔容关系图

干酪根的孔径分布与孔容关系显示于图11. 低成熟大隆组干酪根和油柑窝组干酪根的孔容主要是来自大于10 nm孔的贡献; 而尽管高过成熟龙马溪组干酪根和牛蹄塘组干酪根的孔容主要是来自大于10 nm孔的贡献, 但来自4 nm左右孔的贡献也不容忽视. 图12显示出干酪根中孔径分布与比表面积的关系, 低成熟大隆组和油柑窝组干酪根的比表面积也主要来自大于10 nm孔(10~40 nm孔为主)的贡献; 高过成熟龙马溪组和牛蹄塘组干酪根的比表面积主要是来自小于4 nm孔的贡献, 大于10 nm孔对比表面积贡献有限.

3.3　影响干酪根孔隙及比表面积的因素

不同页岩中干酪根所具有的比表面积有很大的差异, 这与干酪根本身的孔隙大小及多少密切有关, 受有机质成熟度及类型等因素的控制. 大隆组和油柑窝组干酪根孔隙极其不发育, 表明未成熟-低成熟干酪根还没有经历裂解排烃转化而保持原始的无孔或少孔形态; 高过成熟龙马溪组和牛蹄塘组干酪根经受裂解排烃过程排出大量的油气, 特别是进入“生气窗”以后会发育有大量的纳米孔隙, 因而能够明显地增加页岩的比表面积和孔隙度. 对于干酪根中纳米孔隙的发育与成熟度之间的关系, Curtis等(2012)

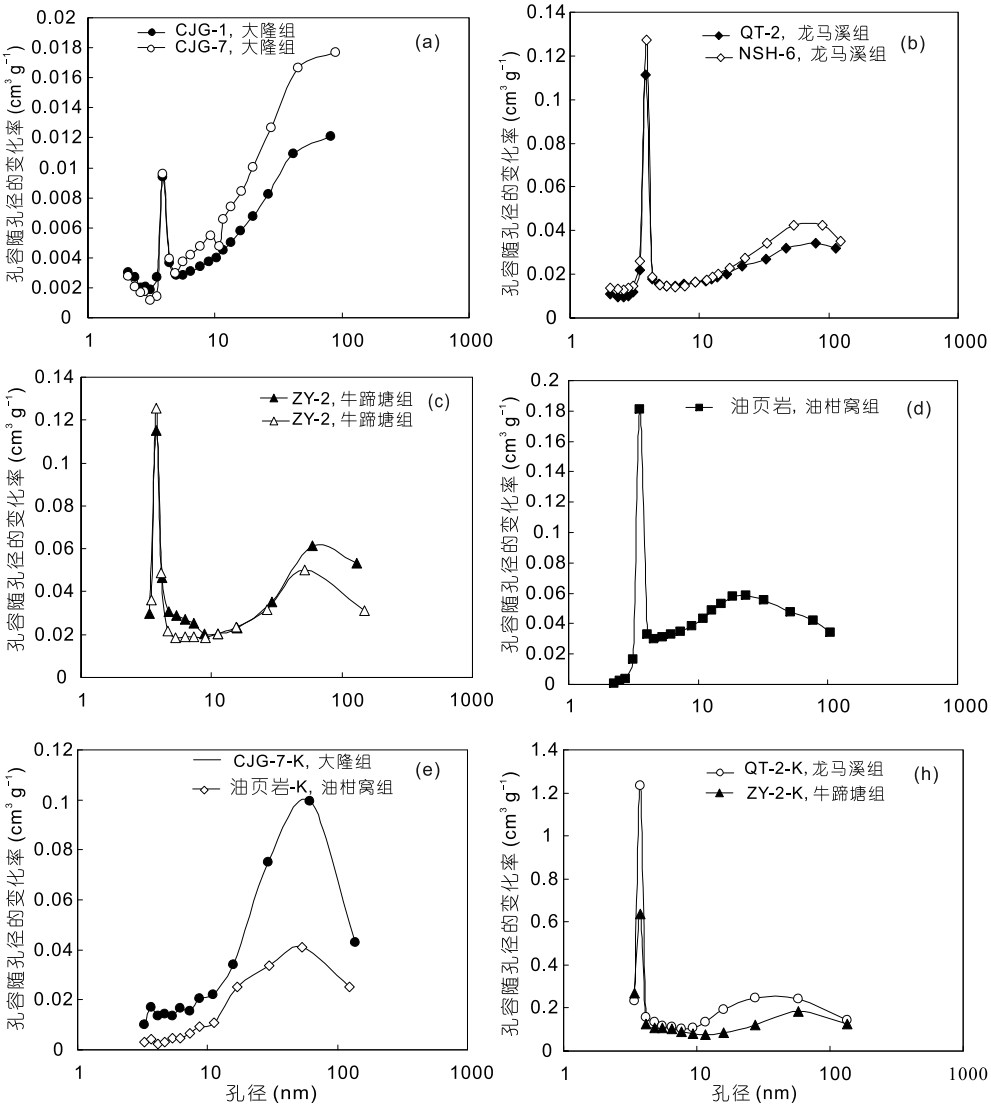

图 10　不同页岩及干酪根氮气脱附法孔径分布曲线

认为只有达到一定成熟度干酪根才会发育有大量的纳米级孔隙, 如R_o<1.0%的干酪根中均没有纳米级孔隙形成, 而在R_o>1.23%的干酪根则发育有大量的纳米级孔隙. Bernard等(2012)认为纳米级多孔是由于干酪根在高成熟阶段发生二次裂解而形成; Tiwari等(2013)通过对低成熟油页岩的热模拟发现, 只有在加热温度达到500℃以后, 才能观察到干酪根中有大量纳米孔隙的发育.

龙马溪组和牛蹄塘组干酪根都处于高过成熟阶段, 但是干酪根孔隙发育及比表面积都存在较大的差异. 这种差异不仅跟成熟度有关, 也可能是由于干酪根类型及组成、表面非均一性等因素造成的. 龙马溪组干酪根为Ⅱ型, 而牛蹄塘组干酪根为Ⅰ型, 前者具有更发育的干酪根孔隙及更高的比表面积, 显示Ⅱ干酪根在高成熟阶段可能更容易形成大量的纳米孔隙. Chalmers等(2008a)和Zhang等(2012)研究发现Ⅱ型干酪根比Ⅰ型干酪根具有更强的甲烷吸附能力, 说明Ⅱ干酪根比Ⅰ型干酪根具有更高的比表面积, 这与本文的研究结果有很好的一致性. Hao等(2013)则认为在高过成熟阶段, 不同类型干酪根的芳构化都会显著增加, 它们的化学结构趋于相同, 干酪根类型已经难以区分. 因而干酪根比表面积的差异可能

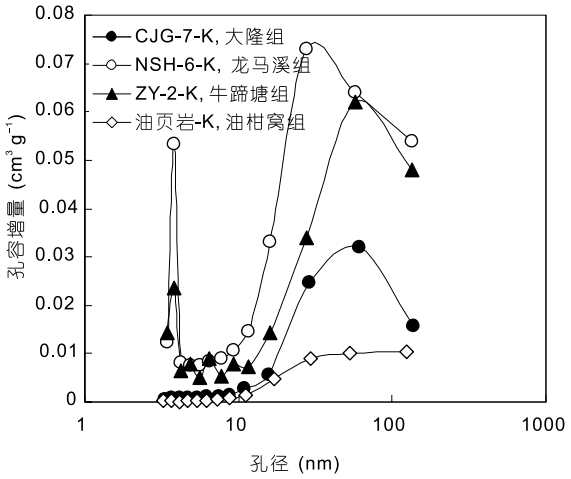

图 11　不同干酪根孔径大小与孔容增量关系图

不是受干酪根类型的影响, 而是与干酪根的组成(镜质体、惰质组等显微组分)等有关(Ross 和 Bustin, 2007). 因此, 对于高过成熟干酪根孔隙结构及比表面积差异的探讨还需要做更深入的研究工作.

4　不同页岩吸附能力分析

页岩吸附能力是页岩气勘探开发和工业生产非常关注的问题, 对于页岩气开采特别是后期开采有非常重要的影响. 比表面积是页岩孔隙结构最重要的参数之一. 页岩吸附气是指甲烷分子聚集在页岩表面的过程和表面能最小化的结果(Zhang等, 2012). 页岩吸附能力与比表面积之间存在较好的正相关性, 因而比表面积高低可以用来表征页岩吸附能力的强弱. 本文通过对不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的分析, 可以得出影响页岩比表面积的因素主要是有机质含量和成熟度, 其他因素如干酪根类型、蒙脱石含量等也是比表面积大小的影响因素, 这与Hao等(2013)所总结的页岩吸附能力影响因素有极好的一致性. 页岩吸附能力主要与页岩中的微孔隙密切相关. 在高过成熟龙马溪组和牛蹄塘组页岩中, 有机质纳米孔隙很发育, 有机碳含量越高能提供越多的吸附位点, 页岩吸附量也就越高; 低成熟大隆组页岩中干酪根纳米孔隙不发育, 甲烷吸附量与TOC含量之间没有相关性; 干酪根类型也是影响页岩吸附能力的一个重要因素, 但是随着成熟度增加, 芳构化增加, 不同类型的干酪根吸附能力差异会变小(Hao等, 2013). 不同粘土矿物甲烷吸附量也有较大的差异, Ji等(2012)、Liu等(2013)和Gasparik等(2014)研究认为蒙脱石的吸附能力大于伊利石和高岭石, 说明蒙脱石含量越高, 页岩吸附能力可能就越强. 但是由于粘土矿物是亲水性的, 在含水的情况下, 水分会占据微孔吸附位置而显著降低页岩的吸附能力, 使得粘土矿物对页岩吸附能力的贡献不明显(Zhang等, 2012). 石英、方解石等脆性矿物由于具有极低的比表面积, 它们对页岩吸附的贡献可以忽略(Ross和Bustin, 2007). 从文中页岩及其干酪根孔隙结构和前人研究工作都可以看出富有机质页岩吸附气主要是以干酪根的吸附作用为主, 矿物(包括粘土矿物和脆性矿物)的作用较小. 因而, 通过上述分析可以得出具有较好干酪根孔隙发育的龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩比干酪根孔隙不发育的大隆组页岩具有更强的吸附

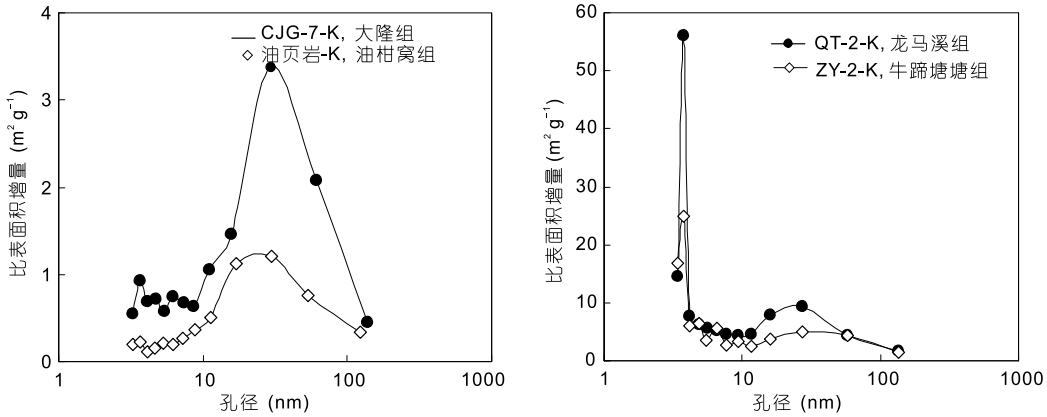

图 12　不同干酪根孔径大小与比表面积增量关系图

能力.

5 结论

通过对中国南方古生界不同页岩及干酪根氮气吸附实验、干酪根电子显微镜扫描实验研究可以得出以下初步结论.

(1) 大隆组页岩比表面积很低, 且与TOC含量没有线性相关性; 志留系龙马溪组页岩比表面积与TOC含量有极好的正相关性, TOC含量是龙马溪组页岩比表面积的主要控制因素; 牛蹄塘组页岩比表面积随TOC含量和蒙脱石含量增加而增加, 说明牛蹄塘组页岩比表面积受TOC和蒙脱石含量的共同控制.

(2) 成熟度是影响干酪根纳米孔隙发育和比表面积高低的关键因素. 低成熟干酪根纳米孔隙不发育, 比表面积很低; 高-过成熟干酪根纳米孔隙较为发育且具有很高的比表面积. 在高过成熟阶段, 不同干酪根纳米孔隙的多少与比表面积的高低也有较大的差异, 这可能与干酪根类型或显微组分等因素有关.

(3) 低成熟干酪根的孔容和比表面积主要是来自孔径大于10 nm孔的贡献; 高过成熟干酪根孔容则是4 nm孔和大于10 nm孔共同贡献, 而比表面积主要是来自小于4 nm孔的贡献.

(4) 通过对不同页岩及其干酪根比表面积和孔隙结构特征的研究可以看出具有较好干酪根纳米孔隙发育的龙马溪组和牛蹄塘组页岩比干酪根纳米孔隙不发育的大隆组页岩具有更强的吸附能力.

致谢 陈佩丽老师在实验和数据处理方面给予了支持和帮助, 审稿专家对初稿提出了非常宝贵的修改建议, 在此表示衷心的感谢.

参考文献

白振瑞. 2013. 遵义-綦江地区下寒武统牛蹄塘组页岩沉积特征及页岩气评价参数研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学. 52–56

刘树根, 马辛文, Jansa L, 等. 2011. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征. 岩石学报, 27: 2239–2253

宋叙, 王思波, 曹涛涛, 等. 2013. 扬子地台寒武系泥页岩甲烷吸附特征. 地质学报, 877: 1041–1048

夏茂龙, 文龙, 王一刚, 等. 2010. 四川盆地上二叠统海槽相大隆组优质烃源岩. 石油勘探与开发, 37: 654–662

杨峰, 宁正福, 张世栋, 等. 2013. 基于氮气吸附实验的孔隙结构表征. 天然气工业, 33: 135–140

邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 2010. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力. 石油勘探与开发, 37: 641–653

Barrett E P, Johner L S, Halenda P P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms. J Am Chem Soc, 73: 373–380

Bernard S, Horsfield B, Schulz H M, et al. 2012. Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). Mar Petrol Geol, 31: 70–89

Brunauer S, Emmet P H, Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc, 60: 309–319

Chalmers G R L, Bustin R M. 2007. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada. Int J Coal Geol, 70: 223–239

Chalmers G R L, Bustin R M. 2008a. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity. B Can Petrol Geol, 56: 1–21

Chalmers G R L, Bustin R M. 2008b. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part II: Evaluation of regional potential gas resources. B Can Petrol Geol, 56: 22–61

Clarkson C R, Jensen J L, Pederssen P K, et al. 2012a. Innovative methods for flow-unit and pore-structure analyses in a tight siltstone and shale gas reservoir. AAPG Bull, 96: 355–374

Clarkson C R, Wood J M, Burgis S E, et al. 2012b. Nanopore-structure analysis and permeability predictions for a tight gas siltstone reservoir by use of low pressure adsorption and mercury intrusion techniques. Spec Reserv Eval Eng, 6: 641–648

Curtis J B. 2002. Fractured shale-gas systems. AAPG Bull, 86: 1921–1938

Curtis M E, Ambrose R J, Sondergeld C H, et al. 2010. Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales. CUSG/SPE 137693

Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, et al. 2012. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity. Int J Coal Geol, 10: 26–31

Elgmati M, Zhang H, Bai B J, et al. 2011. Submicro-pore characterization of shale gas plays. SPE 144050

Gasparik M, Bertier P, Gensterblum Y, et al. 2014. Geological controls on the methane stroage capacity in organic-rich shales. Int J Coal Geol, 123: 34–51

Groen J C, Peffer L A A, Perez-Ramirez J. 2003. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas desorption data analysis. Micropor Mesopor Mat, 60: 1–17

Hao F, Zou H Y, Lu Y C, et al. 2013. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China. AAPG Bull, 97: 1325–1346

Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, et al. 2012. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. Appl Geochem, 27: 2533–2545

Kuila U, Prasad M, Derkowski A, et al. 2012. Compositional controls on mudrock pore-size distribution: An example from Nibrara formation. SPE 160141

Kuila U, Prasad M. 2013. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. Geophys Prospect, 61: 341–362

Liu D, Yuan P, Liu H M, et al. 2013. High-pressure adsorption of methane on montmorillite, kaolinite and illite. Appl Clay Sci, 85: 25–30

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. J Sediment Res, 79: 848–861

Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. 2012. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and descriptive classification for matrix-related mudrocks pores. AAPG Bull, 96: 1071–1098

Lu X C, Li F C, Watson A T. 1995. Adsorption measurements in Devonian shales. Fuel, 74: 599–603

Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobniak 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 Bull, 97: 1621–1643

Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. 2005. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, northcentral Texas: Gas-shale play with multitrillion cubic foot potential. AAPG Bull, 89: 155–175

Ross D J K, Bustin R M. 2007. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gardondale member, northeastern British Columbia, Canada. B Can Petrol Geol, 55: 51–75

Ross D J K, Bustin R M. 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. Mar Petrol Geol, 26: 916–927

Sing, K S. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl Chem, 57: 603–619

Strapoc D, Mastalerz M, Schimmelmann A, et al. 2010. Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), eastern Illinois Basin. AAPG Bull, 94: 1713–1740

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 N_2 adsorption and FE-SEM methods. Mar Petrol Geol, 48: 8–19

Tiwari P, Deo M, Lin C L, et al. 2013. Characterization of oil shale pore structure before and after pyrolysis by using X-ray CT. Fuel, 107: 547–554

Wang S B，Song Z G，Cao T T，et al. 2013. The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China. Mar Petrol Geol，44: 112–119

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. Org Geochem, 47: 120–131