

文章编号:0253-9993(2013)05-0812-05

# 页岩中有机质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨

张 寒<sup>1,2</sup>,朱炎铭<sup>1,2</sup>,夏筱红<sup>1</sup>,胡 琳<sup>1</sup>,陈 洁<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 资源与地球科学学院,江苏 徐州 221116;2. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室,江苏 徐州 221116)

**摘 要:**以南方中下扬子地区高一过成熟页岩样品为研究目标,通过低温液氮吸附、压汞实验等孔隙分析手段,以及等温吸附实验等,利用 SPSS 软件分析 TOC 含量、成熟度、黏土矿物含量对样品吸附能力的影响,得出 TOC 含量、成熟度  $R_o$ 、黏土矿物含量对样品最大吸附量的影响系数分别为 0.326, -0.061, 0.028。其中 TOC 含量、黏土矿物含量的增加对提升样品吸附能力具有正面作用。利用 X 射线衍射、扫描电镜对样品成分、形貌进行分析,结果指示有机质面孔率明显高于矿物基质,与伊利石相比,伊蒙混层具有良好的多孔性与联通性。

**关键词:**页岩;吸附态;成熟度;TOC;黏土矿物

中图分类号:P618.13 文献标志码:A

## Comparison and explanation of the absorptivity of organic matters and clay minerals in shales

ZHANG Han<sup>1,2</sup>, ZHU Yan-ming<sup>1,2</sup>, XIA Xiao-hong<sup>1</sup>, HU Lin<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>

(1. School of Resources & Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Key Laboratory of CBM Resource & Reservoir Strata Process, Ministry of Education, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Based on the samples of over-high matured outcropping shales in Middle-Lower Yangtze, using the nitrogen adsorption, the mercury immersion experiment and the isothermal adsorption experiment, as well as the SPSS software, authors analyzed the influence of TOC, maturity, clay mineral composition on the absorptivity. The study show that the influence indexes of these three factors are 0.326, -0.061 and 0.028 respectively. Among these factors, the increases of TOC and clay mineral content have positive effect on the absorptivity. The XRD, SEM and other methods are used to analyze the composition and morphology. The results show that the organic matter has higher porosity than that of the mineral matrix. Comparing with illite, I/S minerals have a better gas storage capacity.

**Key words:** shale; adsorption; maturity; TOC; clay minerals

页岩气在美国的成功开发使得其成为能源领域的焦点,中国的页岩气研究也在不断深化中。页岩气是指以游离、吸附、溶解态赋存于页岩以及邻近粉砂岩内,原地或准原地成藏的天然气<sup>[1-3]</sup>,2012年国土资源部发布的中国陆域页岩气的资源量达  $134 \times 10^{12} \text{ m}^3$ <sup>[4]</sup>,而吸附态是页岩气赋存的主要方式之一<sup>[5]</sup>,关于其吸附机理以及吸附载体的争论一直较多。

有机质由于其多孔性而形成巨大的内表面

积<sup>[6]</sup>,以及其亲油性利于甲烷气体的吸附<sup>[7]</sup>,因而有机质纳米孔为页岩气藏中一种重要的贮气空间。然而也有学者认为吸附态的甲烷主要赋存于伊利石表面,次吸附于干酪根中<sup>[8]</sup>。本次研究以南方中下扬子地区高一过成熟富有机质页岩为例,对比页岩主要成分对甲烷的吸附性能。

### 1 地质背景与样品分析

实验样品采自中下扬子湖南、皖南、浙西北地区

收稿日期:2013-03-08 责任编辑:常 琛

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214702);国家自然科学基金资助项目(41272155)

作者简介:张 寒(1990—),女,安徽宿州人,博士研究生。通讯作者:朱炎铭(1963—),男,江苏丹阳人,教授。Tel:0516-83591000, E-mail: yanmingzhu@sohu.com

下寒武统筇竹寺组以及相当层位。早寒武世中下扬子地区处于拉张环境,海水自西南方向入侵,中下扬子地区为浅海—深海相<sup>[9-10]</sup>,同时由于上升洋流作用导致底部水体缺氧,利于有机质的保存;研究区下寒武统经历了较长时间的深埋作用,致使筇竹寺组有机质均达到高一过成熟阶段。

为了获得样品的有机地化特征与吸附量等参数,对所采集的样品进行了一系列的实验。其中 TOC 含量测试样品共 112 块,并进行了部分样品的有机质类型检测,成熟度测定 17 块,X 射线衍射 23 块,压汞实验、液氮吸附实验与等温吸附实验 10 块,以及 SEM 实验 12 块。

有机碳含量测试按照石油工业部标准 SY 5116-86 执行;成熟度测定过程中,由于样品中并不存在真正意义上的镜质体组,因此利用钟宁宁等<sup>[11]</sup>提出的公式将海相碳酸盐岩中基质腐泥体反射率( $R_{\text{ran,DA}}^{\circ}$ )换算为等效海相镜质组反射率( $R_{\text{ran,mv}}^{\circ}$ )。矿物组成、黏土含量通过 XRD 分析所得,需 5 g 研磨至 300 目的样品,采用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪。孔隙度由压汞分析测得,比表面积与微孔体积通过低温液氮吸附测试并利用 BET 公式计算所得。等温吸附实验采用 IS-100 型高压气体等温吸附/解吸仪,实验条件为 25 °C,温度误差控制在 $\pm 0.2$  °C 以内;实验最高压力为 12 MPa,实验压力点数为 8 个,压力精度为 3.51 kPa,每个压力点的吸附平衡时间一般大于 12 h;吸附介质为甲烷气体,纯度 99.99%。样品统一破碎至 60~80 目,并在平衡水条件下进行测试,以模拟储层条件。实验数据根据朗格缪尔单分子层吸附原理进行数据处理,计算朗格缪尔体积和朗格缪尔压力,拟合等温吸附曲线。即:

$$V = \frac{V_L p}{p + p_L}$$

其中, $V$ 为压力  $p$  时的吸附量, $\text{m}^3/\text{t}$ ;  $V_L$  为朗格缪尔体积,以  $V_L$  表征样品最大吸附能力;  $p_L$  为朗格缪尔压力,MPa。

## 2 不同组分吸附能力研究

样品的等温吸附实验结果见表 1。样品的吸附能力会受到多方面因素的影响,包括黏土矿物含量、TOC 含量、成熟度、碎屑矿物等,岩石的物质组成以及性质是此次研究的重点。目前大部分学者持有有机质为主要吸附载体的观点,对岩石吸附能力影响显著。在研究过程中,为了消除由于 TOC 含量不同对吸附量的影响,设定了单位 TOC 吸附量(最大吸附量除以 TOC 含量)这一参数,以分析不同岩石成分对吸

附量的影响。

表 1 样品拟合值与实测值对比

Table 1 The comparison of fitted values and measured results

样品编号	TOC 含量/%	$R_o$ /%	黏土矿物含量/%	最大吸附量/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
				实测值	拟合值
S-4	8.7	2.45	16.9	1.04	1.008
S-7	4.5	3.88	35.3	0.45	0.406
S-10	8.0	2.75	4.5	0.44	0.381
S-13	12.7	4.12	19.5	0.48	0.489
S-24	5.4	1.53	8.8	0.50	0.498
S-25	6.6	2.72	17.2	0.41	0.538

### 2.1 黏土矿物与吸附

页岩成分复杂,黏土矿物往往是页岩中的重要组分,所占的比例在 50% 左右。黏土矿物由于其层状结构发育,因而具有较大的比表面积与微孔体积<sup>[6]</sup>,其提供的气体吸附点位也较多。在 TOC 含量相近的条件下,较高的黏土矿物含量有利于气体的吸附<sup>[12]</sup>。

图 1 给出了研究样品的黏土矿物含量与单位 TOC 最大吸附量回归分析结果,二者的回归分析以直线拟合结果最佳,离散性较大,但整体上呈正相关。

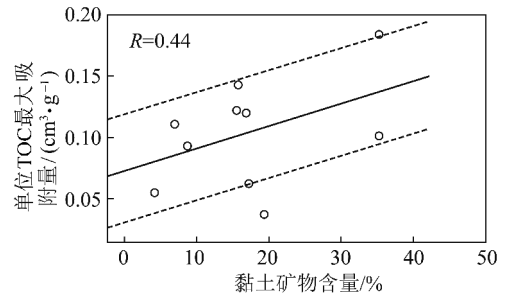


图 1 黏土矿物与单位 TOC 最大吸附量回归分析结果

Fig. 1 Regression analysis of clay content and unit TOC absorptivity

### 2.2 有机质与吸附

经过测试,所采样品有机质类型以具有良好生烃潜力的 I、II<sub>1</sub> 型为主,富氢的有机质类型在成熟演化过程中可生成更多的微孔<sup>[13]</sup>,有机质粒内孔隙随成熟度的升高而有所增加<sup>[13-15]</sup>。

依据研究经验不难得出 TOC 是样品吸附能力的主要影响因素,但所研究的系列样品在成熟度上反应出了与常规结论相反的性质,由图 2 可以看出随成熟度的升高,单位 TOC 最大吸附量呈降低的趋势。

### 2.3 影响因素比较

通过 2.1、2.2 节的分析,页岩成分,性质与最大吸附量关系复杂。鉴于前人对 TOC 与吸附量之间建立了相关性较好的线性关系<sup>[16]</sup>,本次模拟也选取线

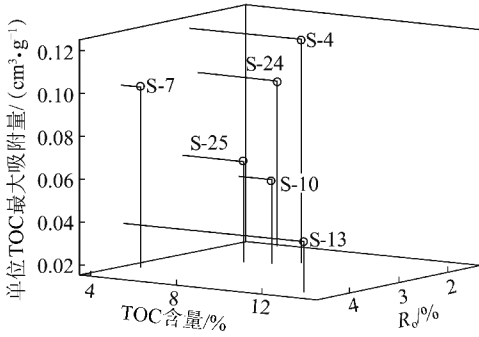


图2 TOC 含量、成熟度与单位 TOC 最大吸附量三维图解

Fig. 2 3-dimensional sketch map of TOC, maturity, and unit TOC absorptivity

性模型。

模拟中主要考虑 3 个因素:TOC 含量、成熟度与黏土矿物含量,分别设为  $X, Y, Z$ , 并设最大吸附量为  $F$ , 根据变量间的关系, 得出模型

$$F = (a + bY)X + cZ + d$$

其中,  $a, b, c, d$  为待定系数。用最小二乘法进行计算, 得到

$$\begin{bmatrix} a & 0.326\ 024 \\ b & -0.061\ 23 \\ c & 0.028\ 841 \\ d & -1.010\ 41 \end{bmatrix} \quad (1)$$

带入求得系数, 计算得到的拟合值(表 1)与实测值相比离散性较小(图 3)。

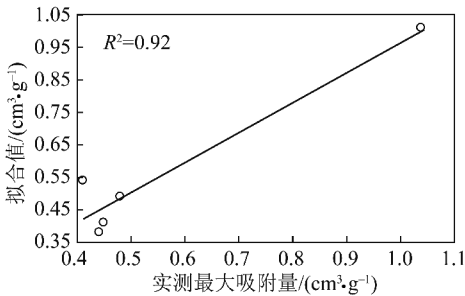


图3 最大实测吸附量与拟合值关系

Fig. 3 The regression analysis of maximum absorptivity and fitted values

方程(1)表明 TOC 含量、成熟度  $R_0$ 、黏土矿物含量对吸附量的影响系数分别为 0.326、-0.061 与 0.028, 所反映的趋势与 2.1、2.2 节中分析所得的趋势一致; 3 者对吸附量的影响程度为: TOC 含量 > 成熟度  $R_0$  > 黏土矿物含量, 表明在高—过成熟 ( $R_0 > 1.3\%$ ) 阶段, 通过系数对比, 有机质对甲烷气体的吸附能力为黏土矿物的 11.3 倍; 成熟度的升高会降低有机质的吸附能力, 从而促使气体以游离态赋存于页岩的孔裂隙中。常数项  $d$  表明, 除去以上 3 个因素外, 仍有对吸附量存在负面影响较大的因素。

## 3 讨 论

关于泥质岩的孔隙研究表明, 泥岩中的孔隙可分为泥页岩基质晶间孔、粒间孔、溶蚀孔以及有机质纳米孔等 4 种孔隙类型<sup>[13,17]</sup>。通过 2.3 节的分析, 得知有机质对气体的吸附能力为黏土矿物的 11.3 倍, 造成这种现象的原因主要与孔缝结构、二者吸附能力的差异等因素有关。

### 3.1 孔缝结构

通过液氮吸附实验, 测得样品具有较大的表面积, 平均为  $11.9\ \text{m}^2/\text{g}$ 。气体的吸附需要一定的载体提供吸附点位, 因此较大的表面积为气体吸附的有利条件。实验样品吸附量与表面积之间具有良好的线性关系,  $R^2 = 0.83$ 。压汞实验、液氮吸附实验所反应的样品物性参数均较差, 孔径集中发育在  $5 \sim 50\ \text{nm}$ (图 4), 中孔就成为页岩内表面积的主要贡献者, 这使页岩形成较大的内表面积成为可能。

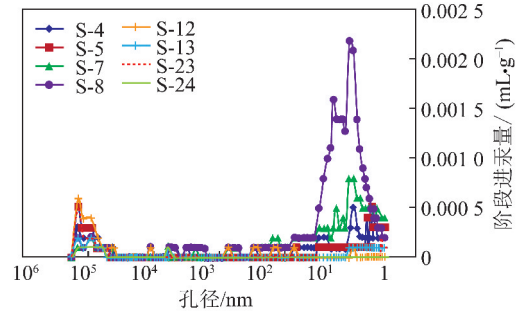


图4 阶段进汞量与孔径关系

Fig. 4 Relationship of mercury immersion quantity and pore size distribution

液氮吸附实验测得样品的孔隙体积随黏土矿物含量而增加, 表明黏土矿物可提供一定的孔隙空间。孔隙度与孔隙体积之间较好的相关性表明总孔隙度是大—中孔的函数, 从而为游离态气体的保存提供了空间。

#### 3.1.1 黏土矿物孔缝发育情况

利用扫描电镜对样品进行直接观察, 在高倍条件下可见到不规则的孔—裂隙。由于目标层位经历了长时的深埋—压实作用, 黏土矿物定向排列较好, 矿物基质中的孔—裂隙类型多呈现二维延伸的层状孔隙(图 5(a)), 以及围绕矿物颗粒的收缩裂隙、矿物表面不规则溶蚀孔隙等, 孔径集中在纳米级至数十微米, 属中—大孔。

#### 3.1.2 有机质孔缝发育情况

在扫描电镜观察过程中最常见的有机质孔隙类型为生烃演化而形成的气孔(图 5(b)), 有机质面孔率明显高于周围矿物基质。相邻气孔存在合并现象,

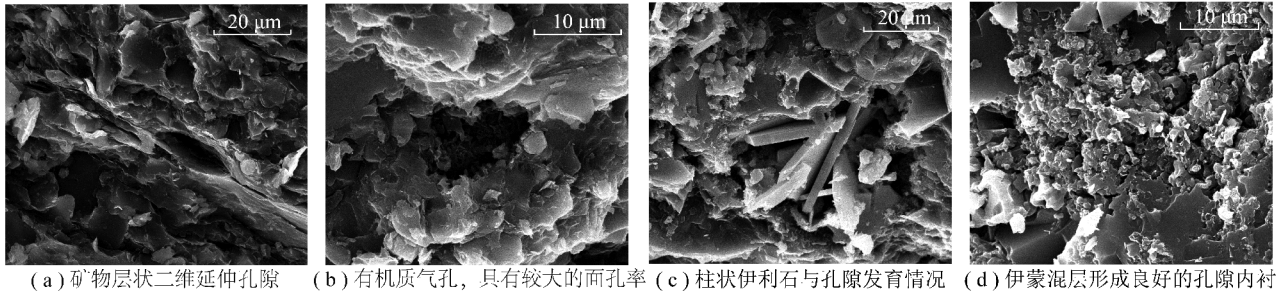


图5 富有机质暗色页岩中孔隙发育情况

Fig. 5 The development of pores and fractures in organic matter enriched dark shales

因此孔径变化范围较大,从3~7 nm至1 μm不等。有机质内丰富的微孔使其具有可观的表面积,从而为气体的吸附提供足够的点位。

有机质在生烃演化过程中,其宏观结构也会发生改变。样品表面通过抛光处理后可更好地观察其孔隙形态以及孔径统计,据 Robert 等<sup>[13]</sup>抛光样品的 SEM 图像统计其有机质粒内孔径,发现各样品的孔径中值(15~160 nm)均略小于孔径平均值(20~180 nm),表明有机质内孔径小的孔隙数量较多。

### 3.2 黏土矿物

黏土矿物由于层状结构发育而具有较大的表面积。其孔隙多存在于层叠状结构之间、颗粒之间以及颗粒内部板片的自然错断处<sup>[18]</sup>,常见黏土矿物中,表面积最大的为蒙脱石,其次为伊蒙混层,高岭石、绿泥石和伊利石3者则明显较小<sup>[18-20]</sup>。由于结构上的不同,不同黏土矿物对甲烷的吸附能力也有所差异,与表面积大小排序基本一致。

通过 XRD 分析,得到各样品的矿物组成,其中黏土矿物以伊利石为主,其次为伊蒙混层和高岭石,伊蒙混层比大多小于10%,无蒙脱石存在。样品长时间受成岩作用的影响,伊利石晶体粗大,孔隙发育于错杂堆叠的颗粒之间,孔径多在微米级(图5(c));伊蒙混层则表现出良好的多孔性与孔隙联通性(图5(d))。

### 3.3 成熟度

T. Zhang 等<sup>[21]</sup>研究表明,随着成熟度的增加,吸附量呈增大的趋势,其原因可能与芳构化程度增加有关。而样品序列则反映成熟度与最大吸附量呈负相关关系,与缺少低熟样品从而未反映出呈正相关关系,或样品成熟度过高,有机质已向惰性组分转化。由于样品数据相对较少,成熟度的影响研究仍需一步收集样品与测试以确定其关系。

### 3.4 其他影响因素

常数项  $d$  的存在说明除 TOC 含量、 $R_o$ 、黏土矿物含量之外,仍存在一定的影响因素。碳酸盐岩矿物以

及石英碎屑对页岩气的赋存起到了一定的负面作用<sup>[6]</sup>,而所采集的样品中石英含量普遍偏高,平均达到62.5%;碳酸盐岩、黄铁矿等自生矿物在个别样品中较为富集。水分对样品吸附能力也有一定的负面影响。在水分含量<4%时,样品吸附能力随着水分的增加而有较为明显的降低<sup>[19]</sup>,而等温吸附实验在平衡水条件下进行,水分对吸附能力的影响也是重要因素之一。由于页岩气的赋存受到成岩演化、岩石结构、后期改造等多方面条件的影响,对气体赋存状态的研究仍有待深入的探讨。

## 4 结 论

(1) TOC 含量、有机质成熟度与矿物成分对最大吸附量均有影响,针对所采集的系列样品,得出高一过成熟阶段 TOC 含量( $X$ )、 $R_o$ ( $Y$ )、黏土矿物含量( $Z$ )3者对最大吸附量( $F$ )的回归分析结果为

$$F = (0.326 - 0.061Y)X + 0.028Z - 1.01$$

影响程度为:TOC 含量>成熟度  $R_o$ >黏土矿物含量,其中 TOC 含量与黏土矿物含量的增加对最大吸附量有积极的贡献。

(2) 页岩性质总体较为致密,孔隙以颗粒间隙、构造裂隙、有机质纳米孔为主,其中有机质纳米孔微孔较为发育,同时由于有机质对甲烷具有较强的吸附能力,从而对气体的吸附以及游离态气体的保存均具有一定的意义;黏土矿物对甲烷的吸附能力有限,但由于含量较高,可弥补吸附能力上的不足。

(3) 研究样品中的黏土矿物以伊利石与伊蒙混层为主,伊利石颗粒较大,孔隙发育于颗粒之间;伊蒙混层则表现出较大的孔隙度及良好的联通性,与伊利石相比,气体赋存条件较好。

### 参考文献:

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] 张金川, 薛会, 张德明, 等. 页岩气及其成藏机理[J]. 现代地质, 2003, 24(7): 466.

- Zhang Jinchuan, Xue Hui, Zhang Deming, et al. The definition and reservoiring procedure of shale gas [J]. *Geoscience*, 2003, 24 (7): 466.
- [3] 张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布 [J]. *天然气工业*, 2004, 24 (7): 15-18.  
Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution [J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24 (7): 15-18.
- [4] 国土资源部, 国土资源部发布全国页岩气资源潜力调查评价成果 [EB/OL]. [http://www.gov.cn/gzdt/2012-03/02/content\\_2080847.htm](http://www.gov.cn/gzdt/2012-03/02/content_2080847.htm), 2012-03-02.
- [5] 张金川, 汪宗余, 聂海宽, 等. 页岩气及其勘探研究意义 [J]. *现代地质*, 2008, 22 (4): 640-656.  
Zhang Jinchuan, Wang Zongyu, Nie Haikuan, et al. Shale gas and its significance for exploration [J]. *Geoscience*, 2008, 22 (4): 640-656.
- [6] 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义 [J]. *地球科学进展*, 2010, 25 (6): 597-598.  
Zhang Xuefen, Lu Xiancai, Zhang Linye, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance [J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25 (6): 597-598.
- [7] 张林晔, 李政, 朱日房. 页岩气的形成与开发 [J]. *天然气工业*, 2009, 29 (1): 124-128.  
Zhang Linye, Li Zheng, Zhu Rifang. The formation and exploration of shale gas [J]. *Nature Gas Industry*, 2009, 29 (1): 124-128.
- [8] Schettler P D, Parmoly C R. The measurement of gas desorption isotherms for Devonian shale [J]. *GRI Devonian Gas Shale Technology Review*, 1990, 7 (1): 4-9.
- [9] 林小云, 刘建, 陈志良, 等. 中下扬子区海相烃源岩分布与生烃潜力评价 [J]. *石油天然气学报*, 2007, 29 (3): 15-20.  
Lin Xiaoyun, Liu Jian, Chen Zhiliang, et al. Marine source rock distribution and hydrocarbon generation potential in Middle and Lower Yangtze region [J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2007, 29 (3): 15-20.
- [10] 汪建国, 陈代钊, 王清, 等. 中扬子地区晚震旦世—早寒武世转折期台—盆演化及烃源岩形成机理 [J]. *地质学报*, 2007, 81 (8): 1102-1110.  
Wang Jianguo, Chen Daizhao, Wang Qing, et al. Platform evolution and marine source rock deposition during the Terminal Sinian to Early Cambrian in the Middle Yangtze Region [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 81 (8): 1102-1110.
- [11] 钟宁宁, 秦勇. 碳酸盐岩有机岩石学——显微组分特征、成因、演化及其与油气关系 [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 59-61.  
Zhong Ningning, Qin Yong. Organic petrology of carbonate rocks: Characteristics, formation, evolution of Macerals and the relationship with hydrocarbon generation. [M]. Beijing: Science Press, 1996: 59-61.
- [12] 王祥, 刘玉华, 张敏, 等. 页岩气形成条件及成藏影响因素研究 [J]. *天然气地球科学*, 2010, 21 (2): 350-356.  
Wang Xiang, Liu Yuhua, Zhang Min, et al. Conditions of formation and accumulation for shale gas [J]. *Nature Gas Geoscience*, 2010, 21 (2): 350-356.
- [13] Loucks Robert G, Reed Robert M, Ruppel Stephen C. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2009, 79, 848-861.
- [14] 聂海宽, 唐玄, 边瑞康. 页岩气成藏控制因素及中国南方页岩气发育有利区预测 [J]. *石油学报*, 2009, 30 (4): 484-491.  
Nie Haikuan, Tang Xuan, Bian Ruikang. Controlling factors for shale gas accumulation and prediction of potential development area in shale gas reservoir of South China [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2009, 30 (4): 484-491.
- [15] Jarvie D M, Hill R J, Pollastro R M, et al. Evaluation of unconventional natural gas prospects, the Barnett Shale fractured shale gas model [A]. *European Association of International Organic Geochemists Meeting, Poland* [C]. Poland: Krakow, 2003.
- [16] Bowker K A. Barnett Shale gas production Fort Worth Basin; Issues and discussion [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91 (4): 523-533.
- [17] Milner M R, Mc Lin J P. Imaging texture and porosity in mudstones and shales; Comparison of secondary and ion-milled backscatter; SEM methods [R]. *Calgary: Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference*, 2010.
- [18] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性 [J]. *石油学报*, 2012, 33 (2): 249-256.  
Ji Liming, Qiu Junli, Xia Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33 (2): 249-256.
- [19] Ross J K, Bustin R. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26: 916-927.
- [20] 张永刚, 蔡进功, 许卫平, 等. 泥质烃源岩中有机质富集机制 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 54-55.  
Zhang Yonggang, Cai Jingong, Xu Weiping, et al. Organic matter enrichment mechanism in argillaceous hydrocarbon source rock [J]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007: 54-55.
- [21] Zhang Tongwei, Ellis Geoffrey S, Ruppel Stephen C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 47: 120-131.