

文章编号:0253-9993(2013)05-0778-05

下扬子地区下古生界页岩纳米孔隙特征及其控制因素

刘大永,郭慧娟,彭平安,贾望鲁

(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,广东 广州 510640)

摘要:为了研究下扬子地区下寒武统下部荷塘组(幕府山组)、中奥陶统胡乐组暗色泥岩的孔洞特征,对所样品进行了氮气等温吸附解吸实验,并通过 BJH 理论计算得出 1.7~300.0 nm 孔径范围内的解吸附孔体积增量。其中胡乐组页岩孔径在 1.7~2.7 nm 时,页岩孔体积增量与有机质的丰度具有明显的正相关关系;在 2.7~300.0 nm 时,孔体积受构造作用与有机质丰度的共同控制。下寒武统荷塘组/幕府山组不同孔径分布范围内的孔体积增量与岩性的关系更为密切。页岩平均孔径分布总体上与有机质丰度呈负相关关系,表明有机质内部孔洞的大小明显小于页岩平均孔径。

关键词:下扬子地区;页岩;纳米孔隙;孔径分布;氮气等温吸附解吸

中图分类号:P618.13 **文献标志码:**A

Characteristics and controlling factors of pore size distribution of the Lower Paleozoic shale rocks in Lower Yangtze area

LIU Da-yong, GUO Hui-juan, PENG Ping-an, JIA Wang-lu

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: N_2 adsorption-desorption isotherm experiment was adopted for examination of the pore character of the dark shales picked from Lower Cambrian Hetang/Mufushan Formation and Middle Ordovician Hule Formation in Lower Yangtze area, and the BJH desorption volume of pores between 1.7 nm and 300.0 nm width was acquired. The desorption cumulative volume of Hule shales at pore width range from 1.7 nm to 2.7 nm is mainly controlled by organic abundance, but the volume range from 2.7 nm to 300.0 nm is controlled by the coefficient of organic abundance and tectonic compression. The desorption cumulative volumes of pores between 1.7 nm to 300.0 nm width of the Hetang/Mufushan Formation samples show tight correlation with the lithology of samples. Generally, the average pore width of the samples show negative correlation with the organic abundance, thus it indicates the organic matter pores are much smaller than the average pore width of the samples.

Key words: Lower Yangtze area; shale; nanopore; pore size distribution; N_2 adsorption-desorption isotherm

下扬子地区页岩气的勘探仍处于探索阶段,相关的工作非常薄弱^[1]。目前对于下扬子地区暗色页岩的认识仅限于对于暗色泥岩的大概分布及特征的研究。页岩气勘探的一个关键因素是页岩气在暗色泥岩中的赋存空间特征,但在下扬子地区仅有少量初步的研究^[2]。

暗色泥岩中的孔洞决定了页岩气可能赋存空间

的特征,并决定了气态烃类,特别是吸附烃在页岩中的储集能力。煤层气研究表明微组分的构成以及煤级(成熟度)对孔结构以及吸附过程具有控制作用,是影响气体吸附作用的决定因素^[3]。因此有机质丰度、有机质类型以及有机质的成熟度有可能对页岩孔洞及气态烃的吸附能力具有控制作用。对于潜在的页岩气勘探区来讲,了解页岩中孔洞的发育情况

及其控制因素是非常重要的。低温等温吸附装置常用于分析煤^[4]及页岩中的孔洞结构特征^[5],是用于研究致密气储集体孔径分布的有效方法,并有可能用于研究致密气的流体单元^[6]。

1 样品与实验

样品采自下扬子地区下寒武统荷塘组/幕府山组以及中奥陶统胡乐组。南京幕府山下寒武统幕府山组仅采集一个粉砂质泥岩样品。浙北安吉胡村剖面下寒武统荷塘组受火山岩的影响较为强烈,所采样品包括硅质泥岩和石煤,其中5,6号样品采自石煤矿,样品相对新鲜。皖南宁国胡乐剖面中奥陶统胡乐组所采样品主要为硅质泥岩和石煤,均为风化剖面样

品。但在胡乐剖面附近的梅岭隧道开采工作面,采集到新鲜的胡乐组样品。梅岭隧道样品中含定向排列的细小的黄铁矿纹理,并且构造挤压作用形成的镜面非常发育,表明样品经历过强烈的挤压构造作用。

样品磨碎至200目以下,采用CS230 TOC分析仪来完成样品的有机碳分析;采用Bruker X-射线衍射仪完成不同矿物组分的定量分析。块状样品抛光后,采用DMR-X显微光度计来完成样品热成熟度测试。样品粉碎至80目以下,在中科院宁波材料所ASAP 2020M型比表面积及孔隙率分析仪上通过低温氮气条件下测量不同压力点的气体吸附量,并依据不同理论来完成颗粒比表面积、孔体积、孔分布等参数的计算,样品的基本特征见表1。

表1 样品基本特征

Table 1 Basic characteristics data of samples

编号	样品年代	剖面层位	剖面位置	岩性	TOC	$R_{o,m}$
1	下寒武统	幕府山组	江苏南京幕府山	粉砂岩	3.02	
3	下寒武统	荷塘组	浙北安吉罗村	石煤	1.98	>3.2
4	下寒武统	荷塘组	浙北安吉罗村	硅质泥岩	1.11	>3.2
5	下寒武统	荷塘组	浙北安吉罗村	硅质泥岩	8.93	>3.2
6	下寒武统	荷塘组	浙北安吉罗村	石煤	1.40	>3.2
13	中奥陶统	胡乐组	安徽宁国胡乐镇	硅质泥岩	1.24	2.9~3.3
14	中奥陶统	胡乐组	安徽宁国胡乐镇	硅质泥岩	2.01	2.9~3.3
15	中奥陶统	胡乐组	安徽宁国胡乐镇	石煤	3.40	2.9~3.3
16	中奥陶统	胡乐组	安徽宁国胡乐镇	粉砂质页岩	5.38	2.9~3.3
17	中奥陶统	胡乐组	安徽宁国胡乐镇	粉砂质页岩	4.39	2.9~3.3

注: $R_{o,m}$ 为海相镜状体的反射率。

2 结果与讨论

2.1 样品的基本特征

下寒武统幕府山组粉砂质泥岩有机质丰度较高,为3.02%;荷塘组硅质泥岩有机质丰度最高可达到8.93%,其他样品仅分布在1.11~1.98%。值得注意的是,有机质丰度最高的硅质泥岩的角闪石的含量为0,而其他样品均含有一定比例的角闪石,与火山岩的侵入具有密切关系。中奥陶统胡乐组有机质丰度分布在1.24%~5.38%。其中胡乐剖面的有机质丰度相对较低,而梅岭隧道开采面的样品有机质丰度相对较高。

下古生界样品具有非常高的成熟度。南京幕府山剖面粉砂岩样品的等效镜质体反射率达到3%左右^[2],安吉罗村剖面受火山岩烘烤的下寒武统荷塘组样品的海相镜状体,其等效镜质体反射率也更高。宁国胡乐镇剖面,页岩的镜质体成熟度在2.9%~

3.3%。总体下古生界各剖面样品均处于过成熟阶段,已经完全丧失了生烃能力。

2.2 页岩矿物特征

下寒武统荷塘/幕府山组样品矿物组成的不均质性很明显(表2),而胡乐组则相对稳定。伊利石和绿泥石是最主要的黏土矿物,未检出蒙脱石或伊蒙混层。安吉荷塘组硅质泥岩由于受火山改造影响较为强烈,页岩中还检出火山成因的角闪石,并有可能影响其有机质丰度。

2.3 样品解吸-吸附曲线不同孔径分布范围BJH孔体积的影响因素

氮气吸附实验数据表明,所有样品均呈现 H_3 型迟滞环,表明样品中裂缝状孔洞相对丰富,与前人研究相似^[7-8]。此外,样品的等温吸附-解吸曲线的样式与蒙脱石的吸附解吸曲线^[9]相似。

研究所使用的仪器最小可以给出孔径在1.7~300.0 nm的孔洞相关数据。从孔体积增量与孔径分

布的关系来看,不同样品的孔径分布具有一定的共同特征,根据峰形可分为以下几段:1.7~2.7,2.7~

5.0,5.0~11.0 以及 11.0 nm 以上孔径分布段(图 1)。

表 2 样品矿物组合特征

Table 2 Contents of different minerals in shale samples

编号	石英	长石	伊利石	白云石	绿泥石	黄铁矿	角闪石	其他
1	35.8	5.4	34.8	16.1		7.9		
3	49.4	2.1			30.0		18.5	
4	88.0	5.7					6.3	
5	44.7	14.5	21.1		15.8	4.0	0	
6	15.3		48.4		11.2		16.7	滑石 8.4
13	57.0		19.7		23.3			
14	56.1		30.8		13.1			
15	66.1		33.9					
16	52.7		37.8		9.5			
17	52.9		34.2		12.9			

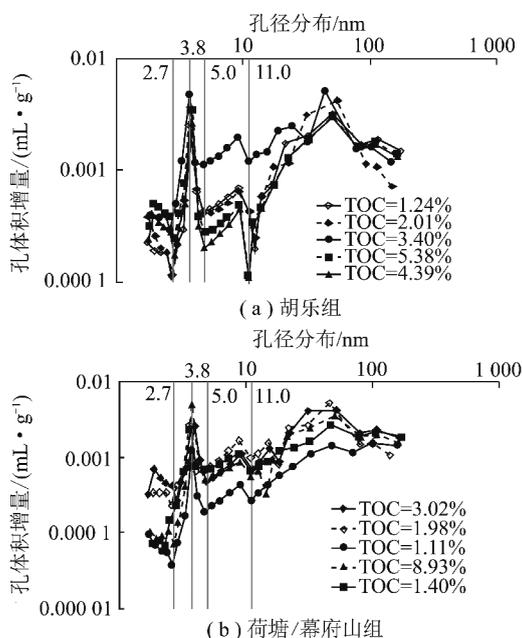


图 1 样品孔径分布与解吸附孔体积增量之间的关系

Fig. 1 The incremental desorption pore volume of samples at different pore width distribution

1.7~2.7 nm 孔径:由图 2(a)可见,孔洞体积明显受有机质丰度控制,略受岩性的影响。其中以粉砂质泥岩孔体积增量最大,而荷塘组高有机质丰度的硅质泥岩孔体积增量相对较低,显示荷塘组硅质泥岩小于 2.7nm 的孔洞较少,而荷塘组石煤孔洞则相对丰富。2.7~5.0 nm 孔径:胡乐组石煤具有最高的孔体积,其次为荷塘组高有机质丰度的硅质泥岩。而受构造挤压作用明显的胡乐组硅质泥岩则孔体积明显偏低(图 2(b)),表明这一区间范围孔体积不但受有机质丰度控制,还受构造作用的影响。5.0~11.0 nm 孔径:岩性对孔体积的控制作用更趋势明显。自荷塘

组硅质泥岩、胡乐组硅质泥岩、幕府山组粉砂岩、荷塘组石煤、胡乐组石煤,孔体积逐渐增大(图 2(c))。11.0~300.0 nm 孔径:同样表现为有机质丰度、岩性以及构造作用对于孔体积的控制作用(图 2(d))。总体来讲,孔体积受有机质丰度、岩性以及构造作用的控制,在不同孔径分布区间的影响力有所差异(图 2(e))。对页岩孔洞结构研究必须综合考虑这 3 方面因素的影响。

2.4 页岩孔径分布的影响因素

由于测试方法及样品差异,前人对于有机质内部孔径分布区间的认识也存在很大的差异。Chalmers 等(2009)提出有机质内部孔径的下限值为 2 nm^[10],而 Loucks 等(2009)则认为其下限在 5 nm^[11]。除 Wang and Reed (2009)认为有机质内部孔径可达 1 000 nm^[12]外,大多数研究者都认为有机质内部孔径在 20 nm^[13],50 nm^[10-11]或 100 nm^[14-16]。前人研究表明泥岩纳米级孔洞与有机质丰度具有密切的关系^[5,17]。同样泥岩平均孔径与有机质丰度呈明显的负相关关系,即有机质丰度越高,页岩 BJH 解吸附的平均孔径越小(图 3),由此说明研究样品的有机质内部的孔洞(孔喉)一般小于矿物粒间、粒内孔洞的平均孔径。

在下寒武统样品中,有机质丰度最高(8.93%)的荷塘组硅质泥岩样品具有最高的峰高在 3.8 nm 的孔体积增量,表明这一样品有机质中孔径在 2.7~5.0 nm 的孔洞相对较多。而胡乐组样品则主要在 1.7~2.7 nm 表现出这一相关关系。BJH 计算荷塘(幕府山)组样品的平均孔径为 9.15~11.63 nm,胡乐组页岩吸附-解吸的平均孔径在 7.26~9.63 nm,说明胡乐组孔洞的孔喉直径相对较小。以上证据

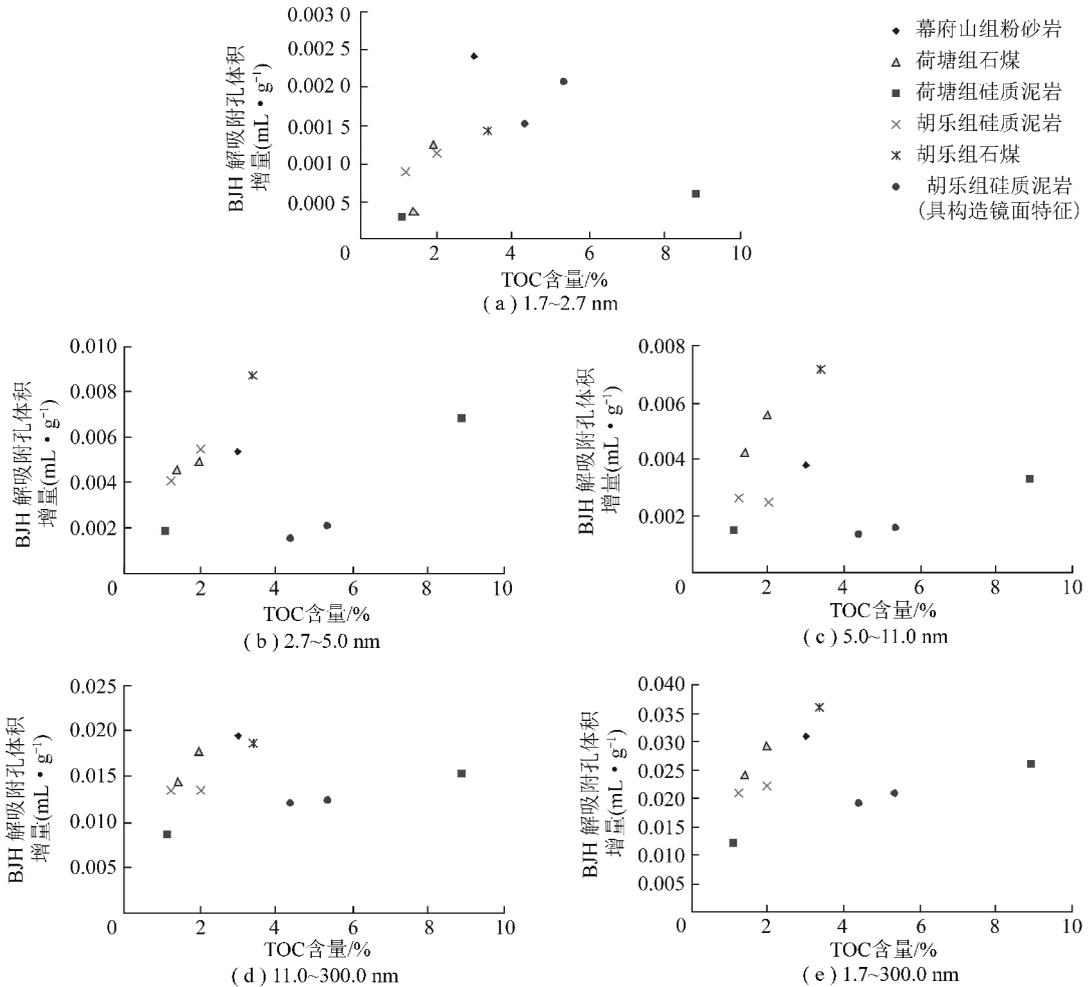


图2 样品不同孔径分布段的孔体积增量与有机质丰度之间的关系

Fig. 2 Correlation of the cumulative pore volume at different pore width range and organic abundance of samples

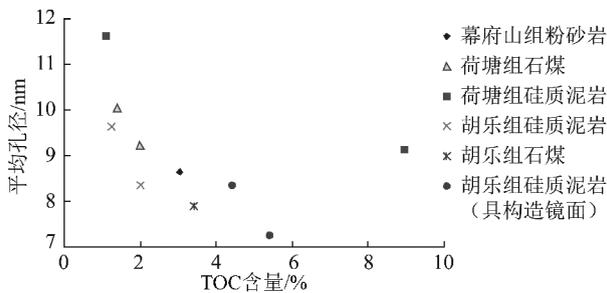


图3 样品有机质丰度与BJH解吸附平均孔径之间的关系

Fig. 3 Correlation of organic abundance of samples with BJH desorption average pore width

也说明胡乐组有机质内部孔洞要明显小于下寒武统页岩中的有机质孔洞。Barnett页岩粉末的低温吸附实验结果表明有机质孔洞分布在5~7 nm^[18],明显小于胡乐组、荷塘组/幕府山组页岩在相同条件下的平均孔径大小。由于有机质孔洞的形成与成熟度具有密切的关系^[19],因此页岩平均孔径的差异可能主要受有机质成熟度、有机质类型的影响。

偏低的1.7~300.0 nm的孔体积并不能代表真实的页岩吸附气量^[6],而仅仅相当于流体单元的孔喉所对应的孔体积。虽然Nelson(2009)提出页岩的孔喉直径在5~10 nm^[20],但由于甲烷的直径仅为0.38 nm,直径更小的孔喉同样可以成为甲烷气体运移的通道。虽然总体上页岩的孔隙度与孔喉直径具有一定的正相关关系,但另一方面有机质丰度越高,孔喉发育程度越高。孔喉直径越小,致密储层的渗透率越低^[20],因此从页岩气保存的角度来讲,较高的有机质丰度有利于气态烃的保存。

3 结 论

(1)下扬子地区下寒武统下部荷塘/幕府山组、中奥陶统胡乐组泥岩、石煤具有较高的有机质丰度,处于过成熟阶段。低温氮气等温吸附实验结果表明页岩内部孔洞相对丰富,H₃型的迟滞环表明样品主要以裂缝型孔洞为主。

(2)等温解吸附曲线BJH计算出的不同孔径分

布范围内的孔体积增量主要反映样品孔喉分布特征。孔体积主要受有机质丰度、岩性以及构造作用 3 个因素的影响。

(3) 样品有机质丰度与解吸附曲线 BJH 平均孔径呈负相关关系, 表明有机质内部平均孔径明显小于矿物基质粒内、粒间孔。

参考文献:

- [1] 潘继平, 乔德武, 李世臻, 等. 下扬子地区古生界页岩气地质条件与勘探前景[J]. 地质通报, 2011, 30(2-3): 337-343.
Pan Jiping, Qiao Dewu, Li Shizhen, et al. Shale-gas geological conditions and exploration prospect of the Paleozoic marine strata in Lower Yangtze area, China[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2-3): 337-343.
- [2] 刘小平, 潘继平, 刘东鹰, 等. 苏北地区下寒武统幕府山组页岩气勘探前景[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2012, 39(2): 198-205.
Liu Xiaoping, Pan Jiping, Liu Dongying, et al. Shale-gas exploration prospect of Lower Cambrian Mufushan Formation in the northern Jiangsu, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Tecnology Edition), 2012, 39(2): 198-205.
- [3] Chalmers G R L, Bustin R M. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 69: 288-304.
- [4] Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions[J]. Fuel, 1999, 78(11): 1333-1344.
- [5] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3): 438-444.
Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444.
- [6] Clarkson C R, Jensen J L, Pedersen P K. et al. Innovative methods for flow-unit and pore-structure analyses in a tight siltstone and shale gas reservoir[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(2): 355-374.
- [7] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems-with special Reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure & Appl. Chem., 1985, 54(4): 603-619.
- [8] Clarkson C R, Jensen J L M, Chipperfield S. Unconventional gas res-

ervoir evolution: what do we have to consider[J]? Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, 8: 9-33.

- [9] Celis R, Cornejo J, Hermosin M C. Surface fractal dimensions of synthetic clay-hydrous iron oxide associations from nitrogen adsorption isotherms and mercury porosimetry[J]. Clay Mineral, 1996, 31(3): 355-363.
- [10] Chalmers G, Bustin R M, Powers I. A pore by any other name would be as small: The importance of meso- and microporosity in shale gas capacity[A]. Presented at the American Association of Petroleum Geologists Annual Convention and Exhibition[C]. Denver, 2009: 7-10.
- [11] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale[J]. J. Sediment Res., 2009, 79: 848-861.
- [12] Wang F P, Reed R M. Pore networks and fluid flow in gas shales[A]. SPE 124253, presented at the annual technical conference and exhibition[C]. New Orleans, 2009.
- [13] Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, et al. Micro-structural studies of gas shales[A]. SPE 131771, presented at the unconventional gas conference[C]. Pittsburgh, 2010.
- [14] Curtis M E, Ambrose R J, Sondergeld C H, et al. Structural characterization of gas shales on the micro- and nano-scales[A]. SPE 137693, presented at the Canadian unconventional resources & international petroleum conference[C]. Calgary, 2010.
- [15] Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. New pore-scale considerations for shale gas-in-place calculations[A]. SPE 131772, presented at the unconventional gas conference[C]. Pittsburgh, 2010.
- [16] Bai B, Elgmati M, Zhang H, et al. Rock characterization of Fayetteville shale gas plays[J]. Fuel, 2013, 105: 645-652.
- [17] Ferreiro J P, Wilson M, Vázquez E V. Multiple fractal description of nitrogen adsorption isotherms[J]. Vadose Zone Journal, 2009, 8(1): 209-219.
- [18] Adesida A G, Akkutlu Y, Resasco D E, et al. Kerogen pore size distribution of Barnett shale using DFT analysis and Monte Carlo simulations[A]. SPE 147397, presented at the SPE annual technical conference and exhibition[C]. Colorado, 2011
- [19] Jarvie D M, Hill R J, Rule T E, et al. Unconventional shale-gas systems: the mississippian barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [20] Nelson P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(3): 329-340.