

# 威远地区页岩岩心的无机组成、结构及其吸附性能

辜敏<sup>1,2</sup> 鲜学福<sup>1,2</sup> 杜云贵<sup>1,2</sup> 卢义玉<sup>1,2</sup>

1. 重庆大学复杂煤层瓦斯抽采国家地方联合工程实验室 2. 重庆大学煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室

辜敏等. 威远地区页岩岩心的无机组成、结构及其吸附性能. 天然气工业, 2012, 32(6): 99-102.

**摘要** 页岩含气量是页岩含气性评价、资源储量预测的关键参数,其值与页岩的组成、结构和吸附性能密切相关,但过去对页岩的无机组成及其对页岩吸附能力影响的研究相对较少。为此,利用四川盆地威远地区的页岩岩心,采用扫描电镜(SEM)、X射线荧光光谱(XRF)、X射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FT-IR)、低温N<sub>2</sub>吸脱附方法分别对岩心的无机组成、表面性质、孔结构进行了表征;采用重量吸附法测试了岩心对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的吸附性能。结果表明:①该页岩岩心中含有大量的石英和方解石、少量的黏土矿物(蒙脱石、伊利石、绿泥石)和多种金属元素,因此岩心脆性大;②岩心内部含大量的孔隙和大孔,微孔很少,比表面积和孔容均很低,因此吸附能力较低;③CH<sub>4</sub>主要以游离形式存在于岩心孔隙中,岩心对CH<sub>4</sub>的吸附量为0.88~1.89 m<sup>3</sup>/t(25℃)和0.47~0.86 m<sup>3</sup>/t(40℃),岩心对CO<sub>2</sub>的吸附性能高于CH<sub>4</sub>。

**关键词** 四川盆地 威远地区 页岩岩心 无机组成 表面性质 孔结构 吸附性 X射线衍射 甲烷

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2012.06.024

页岩对甲烷的吸附能力会影响页岩含气量,后者是计算页岩原地气量的关键参数,对页岩含气性评价、资源储量预测具有重要的意义<sup>[1]</sup>。而页岩对甲烷的吸附能力与页岩的组成和结构、性质有很大的关系。

页岩的有机质丰度是影响页岩气藏含气性的关键因素<sup>[2-3]</sup>,页岩气含量与有机质丰度成正相关<sup>[2]</sup>,这方面的研究已经较多。实际上,除有机质外,页岩中无机组分的相对组成变化也影响页岩的力学性质、孔隙结构和对气体的吸附能力<sup>[3]</sup>,这方面的研究则较少。为此,笔者针对这些问题,研究页岩的无机组成、结构及其对吸附性能的影响。

## 1 实验仪器及测试条件

页岩岩心取自我国首个页岩气开发实验区——四川盆地威远地区埋深1 519.68~1 519.81 m处。

实验时用页岩岩心块研磨制备页岩粉末。将干燥后得到页岩粉末,用于X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)和红外(IR)光谱仪测试。所采用的XRF仪为XRF-1800,测试条件:Rh靶;XRD仪为D/Max2500PC仪,测试条件:Cu靶,K $\alpha$ 射线,管电压40

kV,管电流30 mA,测试方式为连续扫描,扫描范围5°~80°,扫描速度4°/min;IR仪为Magna 550(Nicolet)红外光谱仪,采用KBr压片法,在4 000~400 cm<sup>-1</sup>范围内进行测试。

试验时,将小块页岩岩心干燥后进行孔结构、形貌、吸附曲线的表征。孔结构测试采用容量法,以氮气为吸附质,在液氮温度(77 K)下,使用美国Micromeritics ASAP2020M全自动比表面积及微孔分析仪进行测试。测试前将样品在350℃下抽真空10 h,以得到的吸附等温线采用BET吸附方程计算比表面积(S<sub>BET</sub>)。样品的孔径分布由分析非定域密度函数(NLDFT)得到,总体积V<sub>t</sub>是在p/p<sup>0</sup>=0.99的单元点吸附总孔容;微孔体积(V<sub>mic</sub>)基于Horvath-Kawazoe(H-K)方程计算,微孔的比表面积基于t法制备,用S<sub>t-Plot</sub>表示。

表面形貌的表征采用扫描电镜(SEM,Tescan Vega III LMH型钨灯丝扫描电镜),等温吸附性能采用吸附等温线来表达,在英国Hiden公司的IGA-100B智能重量吸附仪上进行测量得到。实验前样品在300℃下抽真空12 h。

**基金项目** 重庆市科委科技计划项目院士专项(编号:CSTC,2010BC6006)和中央高校科研专项(编号:CDJZR10248801)。

**作者简介** 辜敏,女,1969年生,教授,博士生导师;主要从事资源综合利用方面的研究工作。地址:(400044)重庆市重庆大学A区资源及环境科学学院。E-mail:gumin66@yahoo.com.cn

## 2 页岩岩心表征

### 2.1 形貌表征

页岩岩心外观为黑色层状物(图 1-a),很脆,容易破碎。图 1-b、1-c 是岩心的平面和层状侧面的 SEM 图片

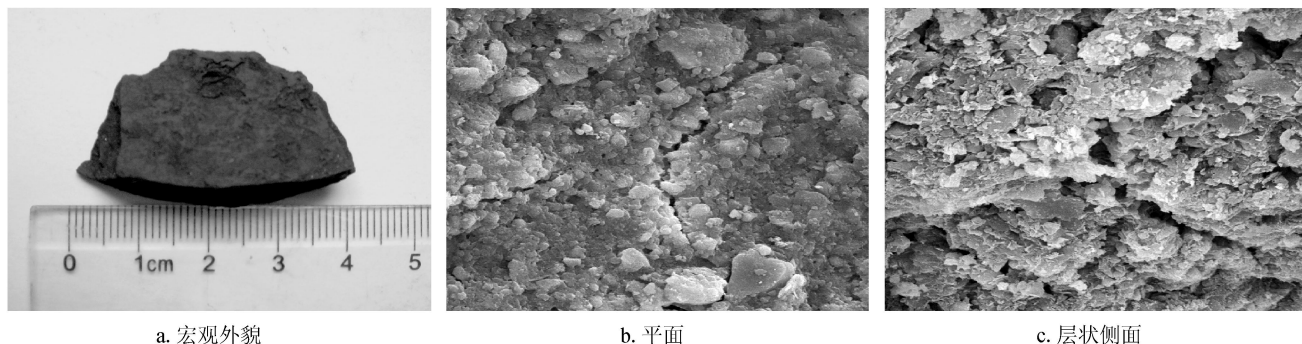


图 1 页岩岩心的宏观外貌(a)、平面(b)、层状侧面(c)的 SEM 图片

裂隙的产生是因为在生物化学生气阶段,天然气首先吸附在有机质和岩石颗粒表面,饱和后富余的天然气将以游离相或溶解相进行运移,当达到热裂解生气阶段时,由于压力升高,在泥页岩内部容易沿应力集中面、岩性接触过渡面或脆性薄弱面产生裂缝,形成以游离相为主的工业性页岩气聚集。当前已经投入开发页岩气的地区就是如此,其裂缝系统往往比较发育<sup>[4]</sup>。

### 2.2 页岩岩心成分检测

#### 2.2.1 XRD 测试

页岩岩心粉体的 XRD 谱见图 2,由衍射峰可确定,该页岩主要含有石英、方解石、白云石,以及黏土矿物(蒙脱石、伊利石、绿泥石)。由于蒙脱石、伊利石、绿泥石都是层状硅酸盐矿物,因此,页岩呈现宏观层状结构(见图 2)。

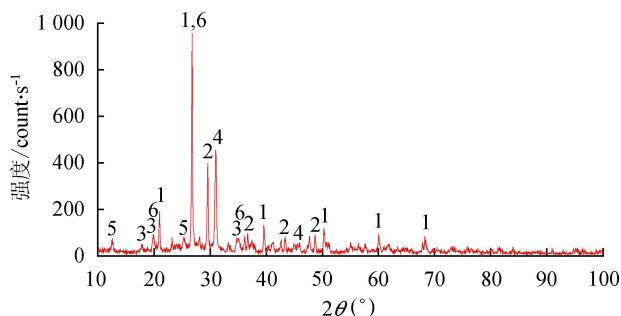


图 2 页岩岩心的 XRD 谱图

注:1.石英;2.方解石;3.蒙脱石;4.白云石;5.绿泥石;6.伊利石

#### 2.2.2 XRF 测试

利用 XRF 检测页岩的化学元素及含量,检测结果表明页岩除了含有大量  $\text{SiO}_2$  外,还含有多种金属元

图片。侧面的宏观图片(图 1-a)和微观图片(图 1-c)表明,页岩是由很薄的页岩层构成,每层有很多薄的小碎片,形成了许多孔隙,图 1-b 所示的表面也有很多小碎片,说明页岩中的孔隙较大。图 1-b、c 还显示了岩心有大量的裂隙,特别是层状面的裂隙非常多。

素,如 Al、Fe、Mg、K 和 Na 等,以及微量的 Sr、Mn 等金属元素,根据 XRD 结果可知这些元素主要来自黏土矿物蒙脱石、伊利石、绿泥石及杂质等。将所含元素换算成氧化物含量(质量分数),结果见表 1。由于 Al、Fe、Mg、K 等金属氧化物的含量都较低,可以推断页岩以石英、方解石、白云石为主,黏土矿物含量较低。

表 1 页岩岩心元素组成表

氧化物含量	$\text{SiO}_2$ 50.57%	CaO 18.85%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 12.62%	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 5.04%	MgO 4.69%
氧化物含量	$\text{K}_2\text{O}$ 4.08%	$\text{SO}_3$ 2.35%	$\text{TiO}_2$ 0.74%	$\text{Na}_2\text{O}$ 0.49%	$\text{P}_2\text{O}_5$ 0.22%
氧化物含量	MnO 0.15%	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 0.04%	SrO 0.03%	$\text{ZrO}_2$ 0.02%	O 0.02%
氧化物含量	$\text{Rb}_2\text{O}$ 0.01%	NiO 0.02%	ZnO 0.01%	CuO 0.01%	$\text{Y}_2\text{O}_3$ 0.007%

自然界存在的页岩,其化学成分含量变化比较大。一般情况下,页岩的  $\text{SiO}_2$  含量在 45%~80% 之间波动, $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 12%~25% 之间波动, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量在 2%~10% 波动,CaO 含量在 0.2%~12% 波动,MgO 含量在 0.1%~5% 波动<sup>[5]</sup>。本研究中的页岩主要化学成分分布在此区间,但 CaO 和 MgO 的含量较普通页岩高。已有的研究表明石英含量的高低是影响裂缝发育的重要因素之一,富含石英的黑色泥页岩脆性较强,其裂缝的发育度比富含方解石的泥页岩强烈<sup>[4]</sup>。Nelson 认为除了石英以外,长石和白云石也是泥页岩段中的易脆组分<sup>[4]</sup>。本次测试岩心的石英和白云石含量高,导致页岩很脆。页岩因脆性强易产生破裂,破裂

作用的普遍发育致使页岩内部产生大量的微裂缝(图 1),这些微裂缝和裂缝的发育为页岩气的赋存提供了有效的储集空间。

### 2.3 页岩岩心的表面性质

红外光谱与分子的结构密切相关,是研究表征分子结构的一种有效手段。

图 3 是页岩岩心的红外光谱图,在  $3\ 613\sim 3\ 431\ \text{cm}^{-1}$  的 3 个吸收峰是由黏土矿物结构水和层间水产生的; $1\ 613\sim 1\ 021\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰是 Si-O 键的转动引起的<sup>[6]</sup>,系页岩中石英及黏土矿物伊利石的吸收带相互重叠形成的强吸收峰<sup>[7]</sup>;  $900\sim 400\ \text{cm}^{-1}$  区域有很多吸收峰与 Si-O、Al-O-H、Si-O-Al 键有关<sup>[6]</sup>;  $1\ 429\ \text{cm}^{-1}$  和  $876\ \text{cm}^{-1}$  为方解石的特征吸收峰<sup>[7]</sup>,这些结果支持 XRF、XRD 测试结果。此外,  $2\ 962\ \text{cm}^{-1}$  是制备样品用的 KBr 产生的,  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$  是脂肪烃的特征峰<sup>[7]</sup>,较弱,这可能是由于大量的矿物质会掩盖部分有机质峰造成的<sup>[8]</sup>。

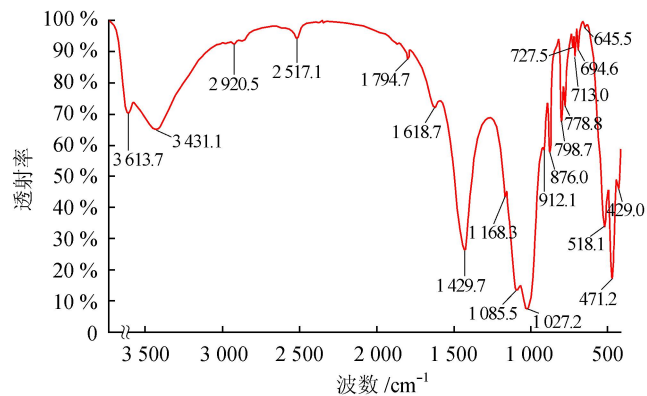


图 3 页岩岩心的红外光谱图

### 2.4 页岩岩心的孔结构

块状页岩岩心的低温  $\text{N}_2$  吸附等温线如图 4-a 所示,属于 II 型等温线。II 型吸附等温线正常是由大孔吸附剂所引起的不严格的单层到多层吸附,在高压区仍有吸附是由大孔产生的,由此可以确定有大孔存在。由该等温线得到的孔容和比表面积如表 2 所示。

表 2 数据表明页岩岩心的孔容和比表面积都较低,微孔孔容和微孔比表面积占总体积和总比表面积的比例都较低,这说明其中大孔占主要。页岩的 DFT 孔径分布如图 4-b 所示,由图可知页岩的孔径分布广,孔径分布在  $10\ \text{\AA}$  以上,连续分布在  $10\sim 1\ 000\ \text{\AA}$ ,但是对应的孔容特别低。孔,特别是微孔在吸附中起着重要作用,由于微孔少,中孔、大孔的孔容低,比表面积也很低,故页岩气在页岩的赋存状态以游离状态占主要,即孔对吸附起的作用较少。

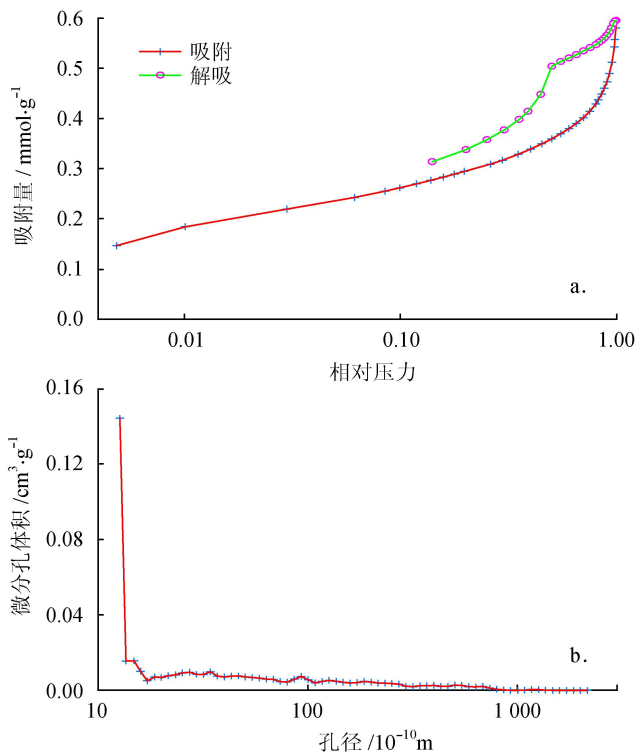


图 4 页岩岩心在 77 K 下  $\text{N}_2$  吸附等温线(a)及对应的 DFT 微分孔容曲线孔径分布(b)图

表 2 页岩岩心的比表面积和孔容表

样品	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{t-Plot}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{t}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
块状页岩	23.46	8.57	0.020 6	0.003 7

### 2.5 页岩岩心的吸附性能

图 5 为岩心对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  气体的等温吸附曲线,该样品在  $25\ ^\circ\text{C}$  和  $40\ ^\circ\text{C}$  等温条件下,随着压力增高,页岩吸附甲烷的能力( $q$ )逐渐增大,随着压力进一步增大,吸附量趋于定值,表现为 I 型吸附等温线。

表 3 是  $25\ ^\circ\text{C}$  和  $40\ ^\circ\text{C}$  等温线的 Langmuir 方程的拟合参数,拟合相关系数( $R$ )趋于 1,表明吸附等温线能够由 Langmuir 方程较好描述。从图 5 中可以看出,在相同压力下,岩心对  $\text{CO}_2$  的吸附能力大于对  $\text{CH}_4$  的吸附能力,这是因为岩心对气体的吸附能力大小与气体沸点有关,沸点越高,吸附势阱越深,气体扩散速率越小,对该气体的吸附能力就越强。 $\text{CO}_2$  比  $\text{CH}_4$  的沸点高,因此岩心对  $\text{CO}_2$  的吸附能力大于对  $\text{CH}_4$  的吸附能力。

由图 5 可知,在压力为  $0.5\sim 2.0\ \text{MPa}$ ,温度为  $25\ ^\circ\text{C}$  时,页岩对甲烷的吸附量为  $0.88\sim 1.89\ \text{m}^3/\text{t}$ ;温度为  $40\ ^\circ\text{C}$  时,对甲烷有吸附量为  $0.47\sim 0.86\ \text{m}^3/\text{t}$ 。王社教<sup>[2]</sup>对长芯 1 井龙马溪组 8 个页岩岩心样品的含气

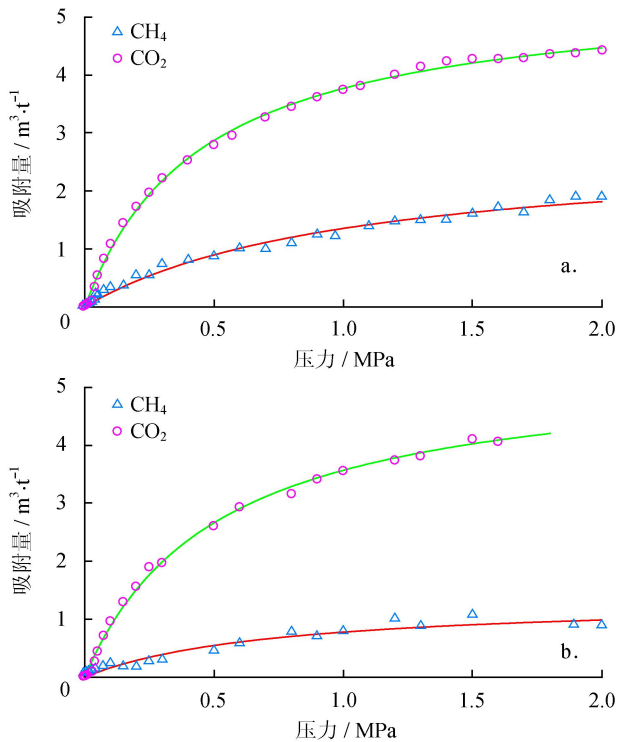


图5 页岩岩心块状样品在 25 °C (a)、40 °C (b) 下的吸附曲线及 Langmuir 拟合曲线图

(注:点为实验值,线为拟合值)

表3 页岩岩心等温线的 Langmuir 拟合参数表

等温条件	吸附气体	$q_m / \text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	$b / \text{MPa}^{-1}$	$R$
25 °C	CH <sub>4</sub>	2.76	0.96	0.993
25 °C	CO <sub>2</sub>	5.48	2.19	0.998
40 °C	CH <sub>4</sub>	1.55	1.06	0.957
40 °C	CO <sub>2</sub>	5.41	1.93	0.998

注:  $b$  表示 langmuir 方程的集合系数

量实验结果显示(解析温度为 70 °C): 每吨岩石含气量为 0.08~0.25 m<sup>3</sup>, 平均为 0.15 m<sup>3</sup>/t; 王广源等<sup>[4]</sup>利用等温吸附实验, 对辽河东部凹陷古近系沙三段 8 块碳质页岩样品进行了吸附测试, 实验结果表明 35 °C 下, 每吨碳质页岩的吸附气量为 0.51~1.98 m<sup>3</sup>, 平均为 1.24 m<sup>3</sup>/t, 与美国产气页岩的含气量<sup>[4]</sup>相当。对比吸附数据可以看出, 威远地区页岩的含气量不算低。

页岩气储量与页岩对甲烷的吸附量有很大关系, 而页岩对甲烷的吸附量主要决定于页岩的微孔结构、表面性质, 而这两者又取决于页岩的组成和晶体结构。黏土矿物与石英和方解石相比, 有较多的微孔隙和较大的表面积, 如蒙脱石的表面积较高, 虽然威远岩心含黏土矿物质, 但是含量很低。威远岩心虽然含有大量

孔隙, 但是由于页岩的微孔很少, 因此, 页岩的比表面积很低, 这样吸附态的页岩气就较少, 即甲烷在页岩岩心主要以游离状态存在于孔隙中。岩心的表面主要以无机官能团为主, 导致页岩对 CO<sub>2</sub> 的吸附较大, 对 CH<sub>4</sub> 的吸附较低。另外, 笔者发现在同一大块页岩不同位置取样的岩心样品, 其吸附曲线有所差异, 这可能是因为页岩组成不均匀所导致的。

富含石英和白云石的泥页岩段因脆性强易产生破裂, 破裂作用致使泥页岩内部产生大量的微裂缝, Bowker 认为 Fort Worth 盆地和 Barnett 页岩之所以产出大量的天然气, 其原因在于它的脆性及其对增产措施的良好响应<sup>[3]</sup>, 因此威远地区页岩的脆性对页岩气的开采是有利的。

### 3 结论

1) 威远地区页岩岩心的主要成分是石英和方解石, 黏土类矿物含量低, 表现脆性强, 页岩的脆性对页岩气的开采是有利的。页岩表面主要以 Si-O 键为主; 孔径分布广, 微孔很少, 孔容、比表面积都很低。

2) 威远地区页岩岩心对甲烷的吸附量为 0.88~1.89 m<sup>3</sup>/t (25 °C) 和 0.47~0.86 m<sup>3</sup>/t (40 °C)。甲烷在页岩岩心主要以游离状态存在于孔隙中。

### 参 考 文 献

- [1] 唐颖, 张金川, 刘珠江, 等. 解吸法测量页岩含气量及其方法的改进[J]. 天然气工业, 2011, 31(10): 108-112.
- [2] 王社教, 王兰生, 黄金亮, 等. 上扬子区志留系页岩气成藏条件[J]. 天然气工业, 2009, 29(5): 45-50.
- [3] 张林晔, 李政, 朱日房, 等. 页岩气的形成与开发[J]. 天然气工业, 2009, 29(1): 124-128.
- [4] 王广源, 张金川, 李晓光, 等. 辽河东部凹陷古近系页岩气聚集条件分析[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2010, 25(2): 1-5.
- [5] 蒋裕强, 董大忠, 漆麟, 等. 页岩气储层的基本特征及其评价[J]. 天然气工业, 2010, 30(10): 7-12.
- [6] 杨志琼, 赵杏媛, 章聆, 等. 高岭土类黏土矿物的红外吸收光谱分析[J]. 石油实验地质, 1988, 10(1): 60-66.
- [7] 谢芳芳, 王泽, 宋文立, 等. 吉林桦甸油页岩及热解产物的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 91-94.
- [8] 夏辉, 刘辉, 周克省, 等. 湖南某地页岩成分及物理性能分析[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(4): 1140-1144.

(修改回稿日期 2012-04-16 编辑 罗冬梅)