

非常规天然气

煤、油页岩和页岩微观孔隙差异及其储集机理

曹涛涛^{1,2}, 宋之光³, 罗厚勇², 刘光祥²

(1. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093;

2. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要:运用氮气吸附、压汞、扫描电镜和甲烷吸附实验研究煤、油页岩和页岩的孔隙结构特征、分析了煤、油页岩和页岩的储集机理。结果表明:①煤、油页岩和页岩的孔隙大小及分布特征有显著的差异,与成熟度、黏土矿物孔隙和有机质流体产生的矿物溶蚀孔等有关;②低成熟干酪根微观孔隙不发育,含有少量微孔和相对多的中孔;高过成熟干酪根发育有大量的微孔及少量中孔,其比表面积和孔体积远高于低成熟干酪根,是页岩比表面积和孔体积的重要贡献者;③煤、油页岩和页岩甲烷吸附容量与其比表面积大小不匹配,具有较低比表面积的煤其甲烷吸附容量最高,煤的这种超量赋存可能是以“填充”甚至是以“固溶态”方式存在;油页岩的甲烷吸附容量中可能包含一定量的沥青溶解气;高过成熟页岩甲烷吸附容量明显高于低成熟页岩甲烷吸附容量。

关键词:微观孔隙结构;甲烷吸附容量;储集机理;成熟度;油页岩;页岩;煤

中图分类号:TE122.2

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2015)11-2208-11

引用格式:Cao Taotao, Song Zhiguang, Luo Houyong, *et al.* The differences of microscopic pore structure characteristics of coal, oil shale and shales and their storage mechanisms[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(11): 2208-2218. [曹涛涛, 宋之光, 罗厚勇, 等. 煤、油页岩和页岩微观孔隙差异及其储集机理[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(11): 2208-2218.]

0 引言

页岩气、煤层气和油页岩是非常规油气勘探的重要领域。随着常规油气资源勘探的局限和消耗,非常规油气资源越来越显示出重要的地位。美国非常规油气资源产量占国内总油气资源生产量的65%以上,特别是近年来美国油气资源越来越依靠非常规油气的产出。目前,国内煤层气的开采技术日趋成熟,页岩气也正在实现商业化生产。页岩气与煤层气相似之处在于它们都以吸附态和游离态赋存于储层中,不同之处在于页岩中游离气所占的比例较大及它们的含气性影响因素也有一定的差异^[1-4]。油页岩以具有高有机碳含量、高灰分和低成熟度为特征,经低温干馏之后可以得到页岩油^[5]。

油页岩常与煤形成伴生矿藏,它的形成和发育机理与腐泥煤有很多相同之处^[6],不同之处在于油页岩含有较多的矿物质特别是具备较高含量的黏土矿物,因而开展煤及油页岩微观孔隙及含气性特征的对比研究对于认识有机质、矿物质组成对其储集性能的影响,以及有效地指导它们联合可采性的勘探和评价工作有重要的意义。

煤系烃源岩发育区有利于煤层气和页岩气藏的形成^[7],这与它们的储集空间、对气体的储集能力和气体聚集方式等密切相关^[8],因而研究它们的孔隙结构特征及储集机理是非常规油气勘探开发的主要内容之一,且对后期的开采方式有重要指导意义。本文以低阶煤、油页岩和不同成熟度页岩作为剖析对象,利用氮气吸附、压汞和扫描电镜实验研究其微

收稿日期:2015-03-23;修回日期:2015-05-27.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(编号:2012CB214704);国家油气重大专项(编号:2011ZX05008-002-20);国家自然科学基金面上项目(编号:41273058)联合资助.

作者简介:曹涛涛(1987-),男,河南商丘人,工程师,博士,主要从事页岩储集物性及含气性研究. E-mail:515165359@163.com.

观孔隙特征,并结合干酪根纳米孔隙特征及前人对其储集机理的研究认识,分析煤、油页岩和页岩的微观孔隙的差异及对甲烷吸附能力的影响,进而探讨不同非常规储层的微观孔隙演化及其储集机理。

1 样品信息和仪器分析

1.1 样品信息

煤、油页岩和页岩样品的基本信息和地球化学数据列于表 1。*TOC* 含量数据显示出 2 个煤样具有最高的 *TOC* 含量,分别为 59.2% 和 61.72%;茂名油页岩的 *TOC* 含量为 13.6%;页岩样品的 *TOC* 含量介于 3.59%~7.28% 之间。 T_{max} 显示除龙马溪组页岩处于过成熟阶段,其他样品都处于未成熟—低成熟阶段,这点也可以通过 I_H 指数得出,如龙马溪组页岩 I_H 接近于 0,已经没有成烃的潜力,而其他样品的 I_H 指数在 196~566mg/g 之间,仍具有较高的生烃潜力。煤和油页岩的矿物组成以黏土矿物为主;龙马溪组页岩具有较高的伊利石含量,蒙脱石在高过成熟阶段转化为伊利石而表现为缺失;大隆组

页岩中以脆性矿物为主、黏土矿物含量较少。

1.2 仪器分析

氮气吸附实验是在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 比表面积和孔径分析仪上完成的。所表征的孔隙结构参数主要有比表面积、孔体积以及孔径分布等。比表面积用 BET 方法估算得出^[9];孔体积采用 BJH 法得出^[10];孔径分布根据密度函数理论 DFT 方法分析得出。

压汞实验是在 Micromeritics 公司生产的 Autopore 9510 孔隙仪上完成的。孔隙度是根据进汞压力从 0.01MPa 持续增加到 413MPa 的压汞量得出,压汞孔径分布由 Washburn 公式得出^[11]。

微观孔隙大小及类型的观察是通过美国 GATAN 公司生产的 Ilion 离子抛光仪抛光之后再放入日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 高分辨冷场发射扫描电子显微镜下分析完成的。用来获取储集岩及分离干酪根粉末的微观孔隙形态。扫描电镜用较低的加速电压(2.0~5.0kV)以防止电子束破坏样品的表面,工作距离为 4.6~4.7mm。

表 1 煤、油页岩和页岩样品基本信息和地球化学数据

Table 1 The basic information and geochemistry data of coals, oil shale and shales

样品号	岩石类型	产地	地层	TOC/%	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$I_H/(\text{mg/g})$	黏土矿物/%	蒙脱石/(mg/g)	伊利石/(mg/g)
东笋煤样	煤	广西百色	河口组	59.2	420	196	85.4	18.4	43.9
州景煤样	煤	广西百色	河口组	61.72	418	212	na	na	na
茂名油页岩	油页岩	广东茂名	油柑窝组	13.6	427	566	61.2	24.3	36.9
CJG-1	页岩	四川广元	大隆组	4.87	440	305	3.0	3.0	0
CJG-7	页岩	四川广元	大隆组	7.28	439	323	21.8	4.8	17
QT-2	页岩	四川南江	龙马溪组	3.59	606	2	35.4	0	35.4
NSH-6	页岩	四川通江	龙马溪组	4.59	602	1	35.1	0	35.1

注:na 表示未检测

页岩甲烷吸附容量的测定是在美国 Hy-Energy 公司生产的 PCTProE & E 型高压等温吸附解吸仪上完成的,具体的甲烷吸附数据见文献[12-13]等。

2 结果

2.1 氮气吸附—脱附曲线

氮气吸附—脱附曲线的特征能够反映出吸附质的孔隙大小及形状^[14-15]。煤、油页岩和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 型吸附曲线类型(图 1)。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

中含有一定量的中孔和大孔。样品的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”^[16]。大隆组页岩在 $P/P_0 = 0.45 \sim 0.48$ 之间没有“强迫闭合”的现象(即脱附曲线和吸附曲线突然闭合的现象),而煤、龙马溪组和茂名油页岩则具有一定的“强迫闭合”现象,这种“强迫闭合”现象可能与黏土矿物中 4nm 左右的微观孔隙发生塌陷有关^[17]。煤、油页岩和龙马溪组页岩具有较多的黏土矿物特别是蒙脱石和伊利石矿物,而大隆组中的黏土矿物极少,从而使前者表现出明显的“强迫闭合现象”。

2.2 压汞—退汞曲线

压汞—退汞曲线形态也能较好地反映出样品的微观孔隙大小及连通性,样品的压汞—退汞曲线显

示于图 2。从图中可以看出压汞—退汞曲线形态存在 2 种基本类型。I 型为正常退汞模式,随着初始压力的增加,压汞量有个缓慢增加的过程,且在压力大

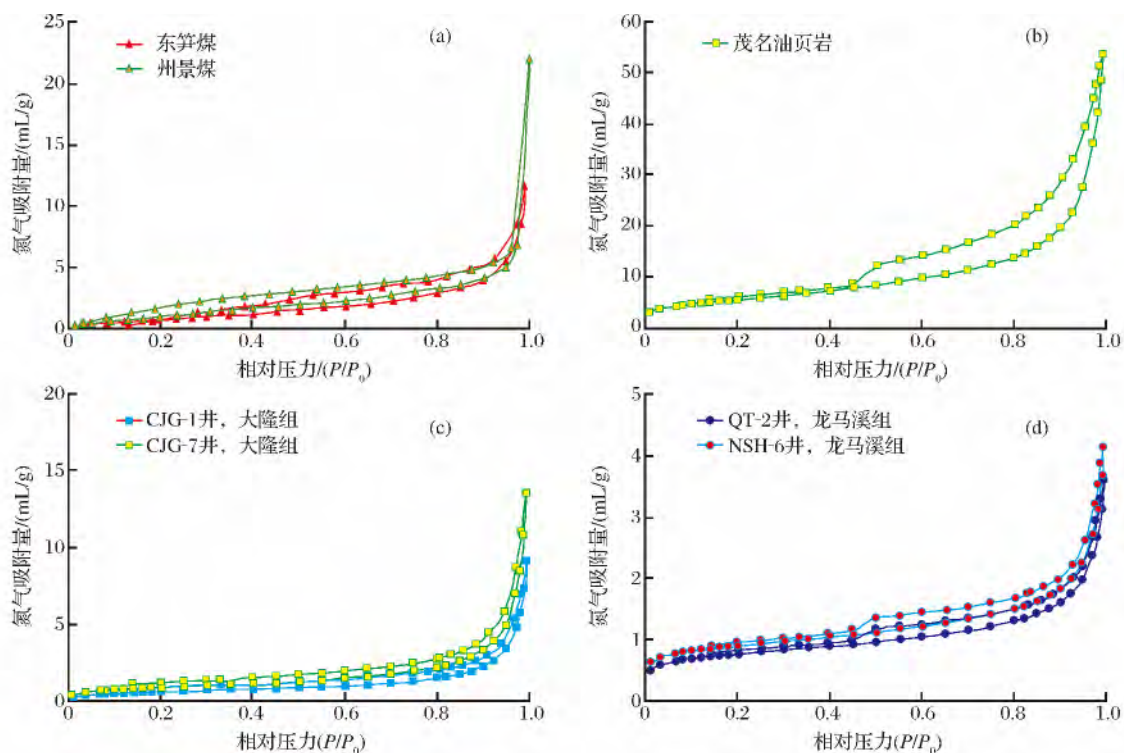


图 1 煤、油页岩和页岩氮气吸附—脱附曲线

Fig. 1 The adsorption and desorption isotherms of coals, oil shale and shales

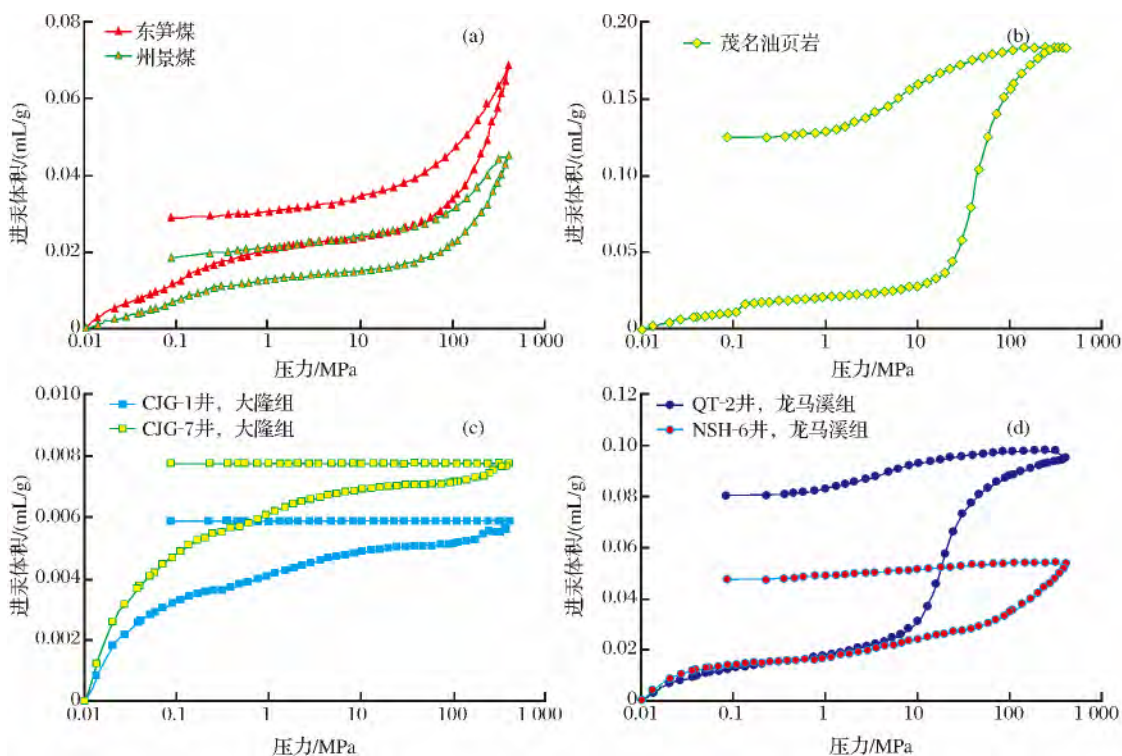


图 2 煤、油页岩和页岩压汞—退汞曲线

Fig. 2 Mercury injection and ejection curves of coals, oil shale and shales

于 10MPa 以后,汞的进入量快速增加且能够占到总压汞量的 50% 以上,随着退汞压力的下降,汞逐渐从页岩的孔隙中退出[图 2(a),图 2(b),图 2(d)],说明了样品孔隙的连通性较好,能够使汞有效地退出,煤样、油页岩和龙马溪组页岩都属于这种类型的样品。II 型压汞—退汞模式显示为随初始压力增加,压汞量有明显的增加,但在 10MPa 以后,汞的侵入很缓慢,在退汞阶段表现为随着压力的降低,退汞曲线表现为一条直线[图 2(c)],说明基本上没有汞从页岩孔隙中退出,大隆组页岩为该类型样品。I 型与 II 型压汞—退汞曲线有明显的不同与储集岩中存在的孔隙结构特征密切相关。I 型表现为 10MPa 以后,进汞量有较大的增加和退汞量有明显退出现象,说明储集岩的微观孔隙及其连通性较好;而 II 型压汞—退汞曲线形态则说明了页岩中具有较少的微观孔隙及较差的孔隙连通性。

2.3 孔隙结构参数

煤、油页岩和页岩孔隙结构参数列于表 2。2 个煤样的孔隙度分别为 9.13% 和 6.38%,比表面积分别为 3.70m²/g 和 5.52m²/g,孔体积分别为 1.82mL/100g 和 3.40mL/100g,平均孔径分别为 19.62nm 和 24.63nm。茂名油页岩孔隙度为 27.84%,比表面积为 19.99m²/g,孔体积为 7.58mL/100g,平均孔径为 13.63nm。2 个大隆组页岩的孔隙度分别为 1.46% 和

1.85%,比表面积分别为 2.81m²/g 和 3.28m²/g,孔体积分别为 1.26mL/100g 和 1.71mL/100g,平均孔径分别为 17.56nm 和 19.49nm。2 个龙马溪组页岩的孔隙度分别为 18.26% 和 11.52%,比表面积分别为 25.01m²/g 和 29.49m²/g,孔体积分别为 4.46mL/100g 和 5.18mL/100g,平均孔径分别为 10.81nm 和 11.14nm。

3 孔隙结构及甲烷吸附特征

3.1 DFT 孔径分布

煤、油页岩和页岩氮气吸附法得出的 DFT 孔径分布特征显示于图 3。从图中可以看出 2 个煤样的孔径分布特征显示为“单峰”型,以 2.23~3.82nm 孔隙为主,其他的孔隙相对很少[图 3(a)]。茂名油页岩和大隆组页岩孔径分布显示为“多峰”型,既包含较多的 2nm 以下的微孔,同时在 2.76~3.63nm、4.15~5.69nm、7.45~8.53nm、15.31~18.34nm 和 28.73~30.07nm 等区间都有相对多的中孔[图 3(b),图 3(c)],显示出孔隙发育具有均匀分布的特征。龙马溪组页岩孔隙呈“双峰型”分布,主要的孔隙集中在 1.48~1.61nm 和 3.63~4.54nm 2 个区间范围内[图 3(d)],以微孔为主,龙马溪组页岩的孔隙体积大小是茂名油页岩和大隆组页岩的 1 个数量级倍。

表 2 煤、油页岩和页岩样品孔隙结构参数

Table 2 The pore structure parameters of coals, oil shale and shales

样品号	岩石类型	地层	孔隙度/%	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(mL/100g)	平均孔径/nm
东笋煤样	煤	河口组	9.13	3.70	1.82	19.62
州景煤样	煤	河口组	6.38	5.52	3.40	24.63
茂名油页岩	油页岩	油柑窝组	27.84	19.99	7.58	13.63
CJG-1	页岩	大隆组	1.46	2.81	1.26	17.56
CJG-7	页岩	大隆组	1.85	3.28	1.71	19.49
QT-2	页岩	龙马溪组	18.26	25.01	4.46	10.81
NSH-6	页岩	龙马溪组	11.52	29.49	5.18	11.14

储集岩微观孔隙分布与其干酪根本身的孔隙发育密切相关。通过分离干酪根研究不同干酪根的孔隙发育特征,尽管在一定程度上破坏了干酪根的孔隙结构以及高估了有机质孔隙可能的贡献,但对研究干酪根孔隙对非常规储层的储集空间仍有非常重要的参考意义。从油页岩和页岩的干酪根 DFT 孔径分布图可以看出,大隆组和龙马溪组干酪根孔径分布特征与其页岩本身的孔径分布特征非常相似[图 4(a)],这反映出有机质孔隙是页岩中纳米孔隙

重要的贡献者。茂名油页岩与干酪根的孔径分布形态相一致[图 4(b)],不同之处在于油页岩在 2.76~5.69nm 之间孔隙所占的比例要高于干酪根,而在 15.31~18.34nm 之间则低于干酪根,这可能与油页岩中蒙脱石内部微观孔隙对其孔径分布的影响有关。龙马溪组干酪根的孔体积要远高于油页岩和大隆组页岩的体积,是它们的 2 个数量级倍数[图 4(c)],这也反映出高过成熟页岩所具有的纳米孔隙的数量和孔体积远高于低成熟页岩。

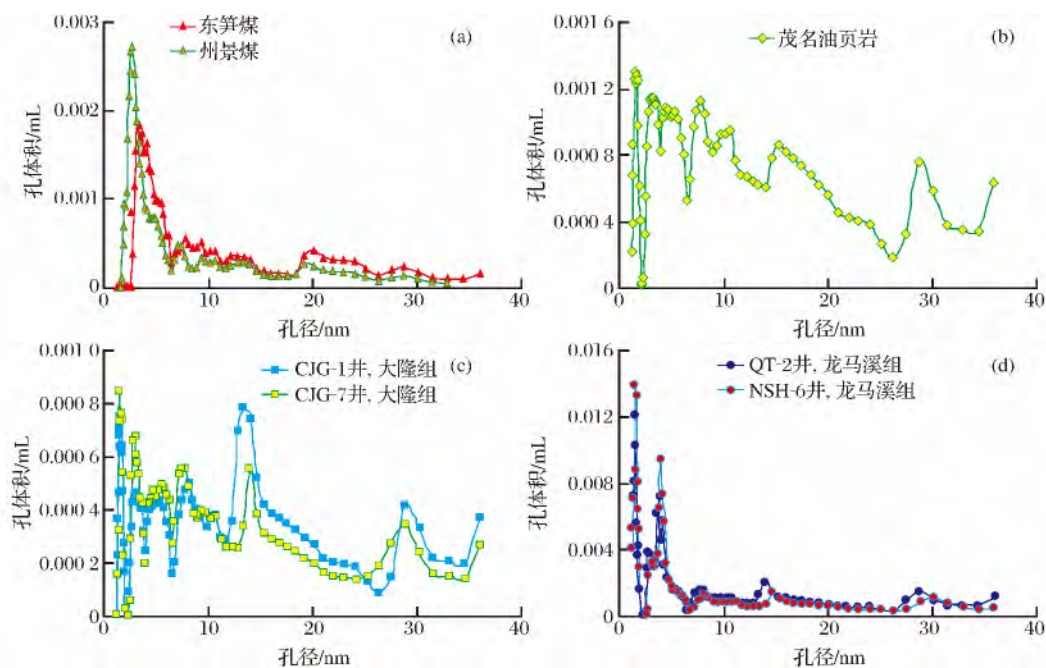


图3 煤、油页岩和页岩 DFT 孔径分布

Fig. 3 DFT pore size distribution of coals, oil shale and shales determined by nitrogen adsorption method

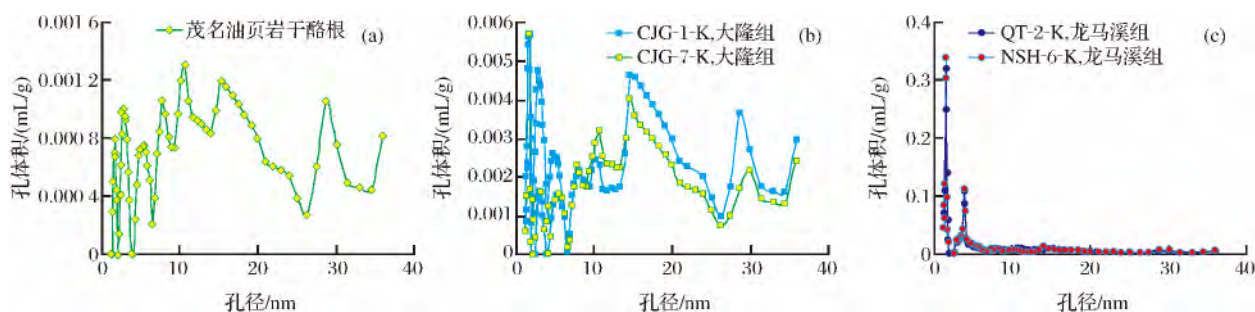


图4 油页岩和页岩的干酪根 DFT 孔径分布

Fig. 4 DFT pore size distribution of isolated kerogens of oil shale and shales determined by nitrogen adsorption method

3.2 压汞孔径分布

煤、油页岩和页岩的压汞孔径分布直方图显示于图5。从图中可以看出煤的孔隙主要集中在 $3.02\sim 17.11\text{nm}$ 之间,而在 $17.11\sim 3279\text{nm}$ 之间的孔隙相对较少[图5(a)],同时含有一定量大于 $10\mu\text{m}$ 的裂隙孔^[18],说明了煤的孔隙主要赋存吸附气,也会有少量的游离气存在裂隙孔中。油页岩的孔径分布主要集中在 $9.06\sim 40.32\text{nm}$ 之间[图5(b)],这些是油页岩孔隙度的主要贡献者,其他孔隙的体积都相对很小、对油页岩的孔隙度的贡献较小。大隆组页岩的孔隙主要是大于 $10\mu\text{m}$ 的裂隙孔[图5(c)],且孔隙度很低(1.46%和1.85%),纳米级孔隙极少,对气体的富集能力差。龙马溪组页岩的孔隙则主要分布在 $3.02\sim 95.36\text{nm}$ 之间[图5(d)],且不同地区龙马溪组页岩的孔隙分布特征也有较大的差异。如

样品QT-2的孔隙主要集中在 $17.11\sim 95.36\text{nm}$ 之间,可能主要富集游离气,同时会含有一定的吸附气;而NSH-6孔径主要集中在 $3.02\sim 9.06\text{nm}$ 之间及部分裂隙孔,可能主要富集吸附态天然气,也会有部分游离态气体赋存,反映出不同龙马溪组页岩中游离气和吸附气的比例会存在一定的差异。

图6(a)和图6(b)显示茂名油页岩干酪根比表面积和孔体积为 $5.54\text{m}^2/\text{g}$ 和 $3.9\text{mL}/100\text{g}$,远低于油页岩本身所具有的比表面积和孔体积,反映了油页岩的比表面积和孔体积可能是以黏土(蒙脱石等)的贡献为主,有机质对油页岩比表面积和孔体积的贡献较小。2个大隆组干酪根比表面积和孔体积分别为 $27.49\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20.35\text{m}^2/\text{g}$ 及 $16\text{mL}/100\text{g}$ 、 $9.2\text{mL}/100\text{g}$,是页岩本身比表面积的1个数量级倍,因而能为大隆组页岩提供一定的比表面积和孔体积,但是由于

干酪根纳米孔隙发育相对较差,这部分比表面积和孔体积实际上比较小。2个龙马溪组干酪根的比表面积和孔体积分别为 300.3m²/g、279.84m²/g 及 46mL/100g、47mL/100g,显示出极高的比表面积和

孔体积,因而会对龙马溪组本身有较大的贡献,从而使龙马溪组页岩具有较高的比表面积和孔体积。煤、油页岩和页岩的平均孔径及对应干酪根的平均孔径的差异也显示出未成熟—低成熟的茂名油页岩

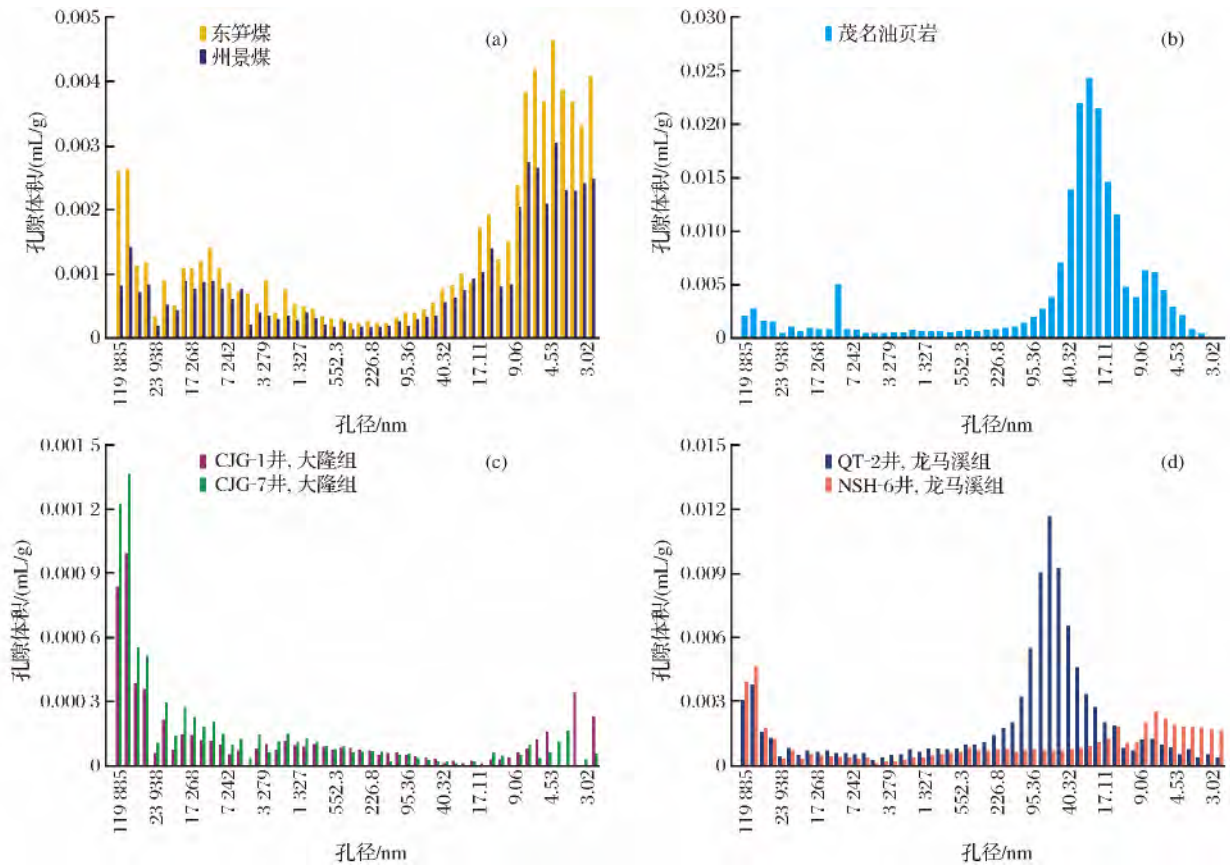


图 5 煤、油页岩和页岩压汞孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of coals, oil shale and shales measured by mercury intrusion experiments

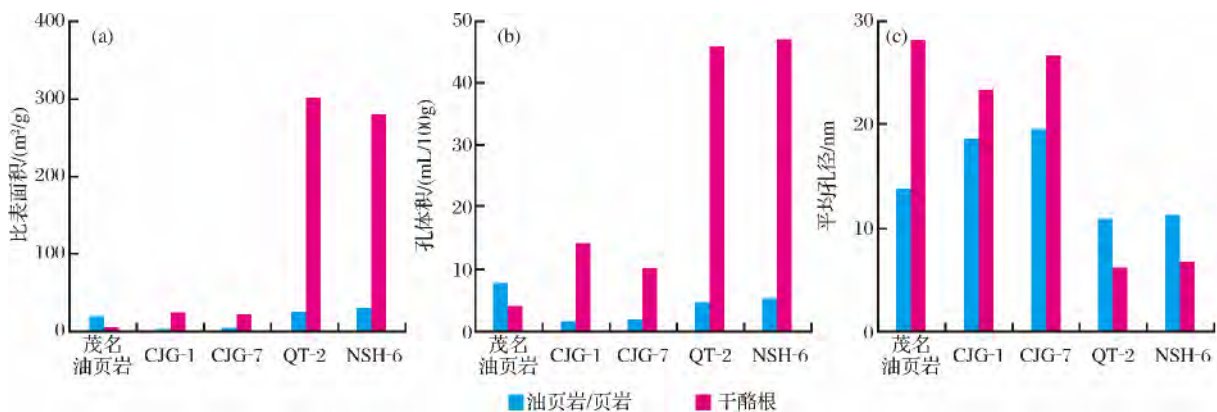


图 6 油页岩和页岩与其干酪根比表面积、孔体积和平均孔径的差异

Fig. 6 The differences of the specific surface area, pore volume and average pore size between oil shale, shales and their corresponding isolated kerogens

和龙马溪组页岩平均孔径要低于干酪根的平均孔径,说明了低成熟度的干酪根微孔隙发育较差,而高成

熟龙马溪组页岩的平均孔径则高于干酪根的平均孔径,反映了高过成熟干酪根具有较多的微孔隙从而

具有较低的平均孔径[图 6(c)]。

3.3 干酪根扫描电镜

图 7 显示了油页岩/页岩中干酪根原位赋存状态、孔隙发育形态以及制备的纯干酪根纳米孔隙的发育特征。从图中可以看出茂名油页岩中的主要矿物孔隙为黏土矿物间的层间孔隙以及残余的原生孔隙,有机质呈长条形发育在黏土矿物层间[图 7(a)];茂名油页岩中干酪根基本上没有纳米孔隙发育,这点通过分离后的纯干酪根纳米孔隙不发育的情况也得到了证实[图 7(a)—图 7(c)],反映出油页岩尚处于未成熟阶段($T_{\max}=427^{\circ}\text{C}$),没有经过排烃过程而没有纳米级孔隙形成。大隆组页岩中的干酪根呈片状分布于页岩中,与页岩中的矿物颗粒之间紧密接触[图 7(d)],干酪根中基本没有孔隙发育,可能与大

隆组页岩处于生油期,有机质排出部分烃类而产生了极少的纳米孔隙,但尚未到有机质纳米孔隙大量生成的阶段有关[图 7(d)—图 7(f)]。龙马溪组页岩发育有大量的纳米孔隙,孔隙大小从数个纳米变化到数百个纳米,孔形态呈圆形、椭圆形甚至是长条形,能为页岩提供较高的比表面积和孔体积,另外在龙马溪组页岩中也发育一定的矿物晶间孔[图 7(g)];分离的纯干酪根也能观察到干酪根孔隙发育很好,与干酪根在页岩中原位孔隙发育状态相似[图 7(h)—图 7(i)],反映出干酪根生排烃之后能产生大量的有机质孔隙。从这些扫描电镜图中也看出了油页岩和大隆组页岩中干酪根对比表面积和孔体积贡献小,龙马溪组干酪根纳米孔隙发育对页岩比表面积和孔体积的贡献较大,与图 6 所显示的结果非常吻合。

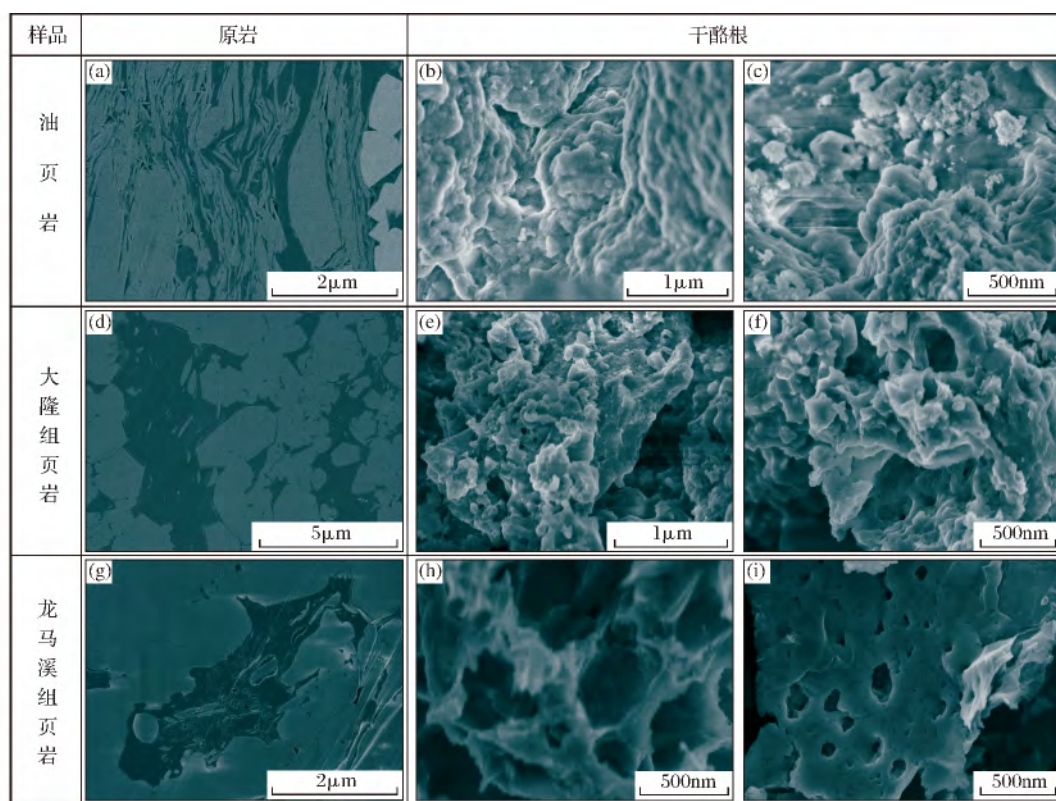


图 7 油页岩和页岩及其干酪根扫描电镜

Fig. 7 SEM images of the raw samples and isolated kerogens of oil shale and shales

3.4 甲烷吸附容量

煤、油页岩和页岩的甲烷等温吸附曲线显示于图 8。从图中可以看出东笋煤样具有最高的甲烷吸附容量,达 8.57mL/g ;其次是茂名油页岩,甲烷吸附容量为 4.56mL/g ;最后是龙马溪组和大隆组页岩,它们的吸附容量分别为 2.01mL/g 和 0.79mL/g 。甲烷吸附量的大小与 TOC 含量、比表面积和孔体

积等内部因素以及气体吸附的方式密切相关。

表 2 中显示煤样的比表面并不高,低于油页岩和龙马溪组页岩,但却有最高的甲烷吸附量,这与他人研究的成果非常相一致^[19],原因在于煤的吸附方式不是简单的 Langmuir 吸附,可能是以甲烷分子“填充”的方式进入煤的孔隙中^[20-21]。也有一些学者对甲烷在煤层中存在的进行了可能性探讨^[22-23],提

出煤的这种“超额”吸附可能类似于天然气水合物的赋存形式,是以笼型晶体化合物即“固溶态”形态存在。然而,到目前为止,超量煤层气的赋存相态究竟如何,尚未得到有效的证实。油页岩本身具有较高的比表面积,因而具有一定的甲烷吸附容量[图7(a)],另外还可能与油页岩一定的沥青质对甲烷气体进行溶解吸附等有关^[15,24-25],因而使得茂名油页岩表现出具有较高的甲烷吸附容量。尽管大隆组页岩 TOC 含量高于龙马溪组页岩,由于后者处于过成熟阶段而具有较多的纳米孔隙及较高的比表面积,从而显示出龙马溪组页岩甲烷吸附量明显高于大隆组页岩,符合成熟度是影响页岩甲烷吸附气含量及有机质孔隙发育的主要因素这一关键论证^[26-27]。王思波等^[13]研究也发现龙马溪组干酪根的甲烷吸附容量介于 15~35mL/g 之间,而大隆组干酪根的甲烷吸附容量介于 9~14mL/g 之间,明显低于龙马溪组干酪根的吸附容量,也进一步证明了高过成熟干酪根是页岩甲烷吸附的重要载体。

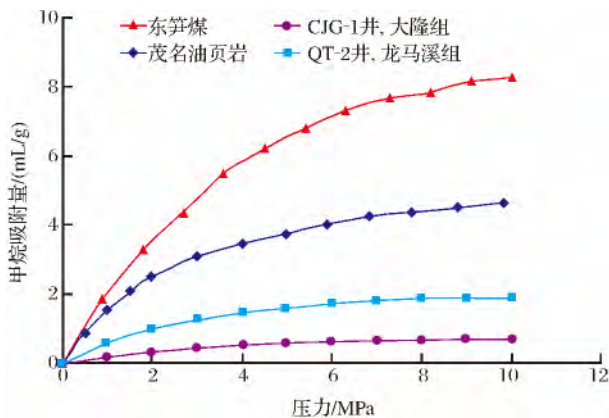


图8 煤、油页岩和页岩甲烷等温吸附曲线

Fig. 8 Methane adsorption isotherms of coal, oil shale and shales

4 煤、油页岩和页岩孔隙演化及储集机理

煤、油页岩和页岩的孔隙演化及孔径分布特征与成熟度高低密切相关。煤和油页岩干酪根具有很低的成熟度,尚未进入生油期($T_{max} = 418 \sim 427^\circ\text{C}$),因而干酪根具有最低的比表面积和极少的纳米孔隙发育。煤中基质矿物很少,主体以有机质为主,孔隙主要是纳米级孔隙,多集中在 3.02~9.06nm 的范围内,这与煤具有极高的有机碳含量密切相关;茂名油页岩的孔隙主要集中在 9.06~40.32nm,且具有很高的孔隙度,这些孔隙与有机质无关,主要是来自蒙脱石等黏土矿物质的贡献,反映了茂名油页岩埋

藏浅、压实和成岩作用弱,尚未进入有机质生排烃期,有机质孔隙很不发育。大隆组页岩已经进入生油早期($T_{max} = 439 \sim 440^\circ\text{C}$),有少量的干酪根纳米孔隙发育,因而具有一定的干酪根比表面积和孔体积;但大隆组页岩原生孔隙和矿物次生孔隙都较少,导致页岩本身的比表面和孔体积都较低。龙马溪组页岩已经进入过成熟阶段($T_{max} > 600^\circ\text{C}$),具有极好的干酪根纳米孔隙发育,尽管有机质纳米孔隙很发育,但较低的 TOC 含量(3.59%和 4.59%)并不足以支撑这么高的孔隙度(18.26%和 11.52%),说明龙马溪组页岩中可能含有较多的有机酸流体造成的较大尺度次生溶蚀孔隙^[28-29],因而龙马溪组页岩的比表面积可能主要来自干酪根的贡献,而孔隙度则是有机质孔隙和溶蚀孔隙共同的贡献。根据不同成熟度煤、油页岩和页岩的干酪根孔隙结构差异可以看出有机质孔隙的发育是成熟度演化的结果,同时矿物孔隙的变化随着埋深和压实作用增加而降低、以及有机质流体的产生酸性流体溶蚀长石等脆性矿物而发育一定量溶蚀孔^[15]。

煤、油页岩和页岩的孔隙结构的差异对油气储集机理产生较大的影响。如尽管煤的孔隙主要集中在 10nm,但其较低的比表面积和较高的甲烷吸附容量可能说明煤层气的赋存方式不能用单层吸附理论进行很好的诠释,可能具有特殊的聚集方式。关于煤中天然气聚集机理还未完全认识清楚,如陈国昌等^[20]和 An 等^[21]认为气体在煤中的存在形式是以“填充”的形式赋存在微孔中,大量富集气体,单层气体吸附模式并不适用于煤这种多孔复杂介质^[30];也有学者提出煤在形成过程中生成大量的甲烷及含较高的水分,在煤的显微组成和孔隙中特别是微孔中赋存的甲烷气体所需要的热能更低、比块层状水合物更容易达到水合物的形成温度和压力条件,从而以“固溶态”的形式存在于煤层中^[22-23,31-32]; Alexeev 等^[33-34]则采用核磁共振氢谱和 X 射线证实了在室温和低温条件下,当压力大于 2MPa 时甲烷能以固态晶体(固溶态)存在于煤的孔隙中,而不仅仅是以吸附的形式存在。但是对煤中甲烷气体超量赋存的现象的解释工作目前并不完善,还应该根据煤的显微组成和孔隙结构特征开展大量的吸附实验、以及更多的分析手段来揭示甲烷在煤中的赋存机理。油页岩的孔隙主要集中在中孔和大孔阶段,有机孔不发育,以较大尺度的黏土矿物层间孔隙为主,因而其对于天然气的富集可能是以游离态为主^[35-36],同时油页岩中黏土矿物还具有一定的比表

面积及具有很高的沥青质,会对气体产生一定的吸附能力和溶解能力^[24-25,37-38],因而对于气体的富集会以游离气为主,同时会具备一定量的黏土矿物吸附气和沥青溶解气。较小尺度孔隙为主的页岩其气体的富集以吸附态为主、游离态为辅,这与页岩中微孔和中孔是页岩比表面积主要的载体和吸附气体主要的赋存场所相关^[39-40];而较大的孔隙(中孔和大孔)甚至微米级孔裂隙发育引起总孔隙度的增加,引起游离气含量和总含气量的增加,气体的富集则是以游离态为主,吸附态含量较少,这是因为较大尺度的孔隙主要为页岩提供孔隙度而非比表面积^[36];同时中孔和大孔发育较好的页岩有利于气体渗流和页岩气开发^[41]。煤、油页岩和页岩的微观孔隙结构及甲烷吸附显示出不同的特征,特别是煤和油页岩的甲烷吸附量与比表面积之间不匹配的关系也说明了煤和油页岩甲烷吸附方式与页岩存在较大的不同,需要分析和探讨不同介质的吸附方式、详细构建煤的含气理论模型以及沥青质溶解气含量的准确测定,为非常规油气的勘探开发提供可参考的依据。

5 结论

通过对煤、油页岩和不同成熟度页岩的孔隙结构和比表面积、甲烷吸附容量的测定和影响因素的分析,以及对气体在煤、油页岩和页岩中的赋存机理的探讨可以得出以下结论:

(1)煤的孔隙分布主要集中在 17.11nm 以下、比表面积较低,但具有极强的甲烷吸附能力,这说明了煤对天然气的富集有特殊的机制,可能是以“填充”或“固溶态”的形式富集;油页岩孔隙主要集中在 9.06~40.32nm 之间,主要是来自黏土矿物的贡献,甲烷吸附容量可能主要是黏土矿物吸附及沥青质的溶解;低成熟大隆组富有机质页岩缺失纳米孔隙,其甲烷吸附容量明显低于具有丰富纳米孔隙发育的高过成熟龙马溪组页岩。

(2)低成熟干酪根孔隙不发育,既有极少的微孔也有一定量的中孔发育;高过成熟干酪根则具有大量的孔隙发育,是页岩的比表面积和孔体积的重要贡献者,这些孔隙主要集中在微孔阶段,中孔阶段的孔隙数量相对很少。

(3)煤、油页岩和页岩的孔隙大小、多少及分布特征存在很大的差异,与成熟度、黏土矿物孔隙和有机质流体产生的矿物溶蚀孔等有关,是储集岩孔隙演化的结果,不同的孔隙结构特征导致非常规储层中天然气的赋存机理有很大的不同。

参考文献(References):

- [1] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, northcentral Texas: Gas-shale play with multitrillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89: 155-175.
- [2] Su Xianbo, Lin Xiaoying, Zhao Mengjun, et al. Prediction on coal adsorption capacity under reservoir conditions[J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(8): 34-36. [苏现波, 林晓英, 赵孟军, 等. 储层条件下煤吸附甲烷能力预测[J]. 天然气工业, 2006, 26(8): 34-36.]
- [3] Zhang Liping, Su Xianbo, Zeng Rongshu. Discussion on the controlling effects of coal properties on coal adsorption capacity[J]. Acta Geological Sinica, 2006, 80(6): 910-915. [张丽萍, 苏现波, 曾荣树. 煤体性质对煤吸附容量的控制作用探讨[J]. 地质学报, 2006, 80(6): 910-915.]
- [4] Zhao Jin, Zhang Suian, Cao Lihu. Comparison of experimental adsorption between shale gas and coalbed gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(1): 176-181. [赵金, 张遂安, 曹立虎. 页岩气与煤层气吸附特征对比实验研究[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(1): 176-181.]
- [5] Liu Zhaojun, Liu Rong. Oil shale resource state and evaluating system[J]. Earth Science Frontiers: China University of Geosciences, Beijing; Peking University, 2005, 12(3): 315-324. [刘招君, 柳蓉. 中国油页岩特征及开采利用前景分析[J]. 地学前缘: 中国地质大学(北京); 北京大学, 2005, 12(3): 315-324.]
- [6] Wang Pingli, Li Zengxue, Lv Dawei, et al. Analysis on palaeoclimate and metallogenic materials of typical basins co-occurring circumstances of coal and oil shale[J]. Coal Geology of China, 2013, 25(12): 8-11. [王平丽, 李增学, 吕大炜, 等. 典型盆地煤与油页岩工程成矿物质及古气候分析[J]. 中国煤炭地质, 2013, 25(12): 8-11.]
- [7] Huang Jizhong. Exploration prospect of shale gas and coal-bed methane in Sichuan Basin[J]. Lithologic Reservoirs, 2009, 21(2): 116-120. [黄籍中. 四川盆地页岩气与煤层气勘探前景分析[J]. 岩性油气藏, 2009, 21(2): 116-120.]
- [8] Jiang Wenli, Zhao Suping, Zhang Jinchuan, et al. Comparison of controlled factors for coalbed methane and shale gas accumulation[J]. Natural Gas Geoscience, 2010, 21(6): 1057-1060. [姜文利, 赵素平, 张金川, 等. 煤层气与页岩气聚集主控因素对比[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(6): 1057-1060.]
- [9] Brunauer S, Emmet P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of American Chemical Society, 1938, 60: 309-319.
- [10] Barrett E P, Johner L S, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of American Chemical Society, 1951, 73: 373-380.
- [11] Washburn. Note on the method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1921, 7(4): 115-116.

- [12] Wang S B, Song Z G, Cao T T, *et al.* The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 44: 112-119.
- [13] Wang Sibao, Song Zhiguang, Cao Taotao. The Understanding of Methane Isotherm Adsorption Experiments on Shale Organic Matter and the Corresponding Kerogen[C]. The 14 National Conference of Organic Geochemistry, Zhuhai, Guangdong, 2013; 585-586. [王思波, 宋之光, 曹涛涛. 页岩有机质和干酪根对甲烷等温吸附实验的认识[C]. 第十四届全国有机地球化学会议, 珠海, 广东, 2013; 585-586.]
- [14] Kuila U, Prasad M, Derkowski A, *et al.* Compositional controls on mudrock pore-size distribution; an example from Nibrara formation[C]. SPE 160141, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, 2012, October 8-10.
- [15] Cao T T, Song Z G, Wang S B, *et al.* Characterizing the pore structure in the Silurian and Permian shales of the Sichuan Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 61: 140-150.
- [16] Sing K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(11): 603-619.
- [17] Groen J C, Peffer L A A, Perez-Ramirez J. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas desorption data analysis [J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2003, 60: 1-17.
- [18] Wang Jilin, Liu Guijian, Wang Weizhong, *et al.* Characteristics of pore-fissure and permeability of shales in the Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 772-777. [汪吉林, 刘桂建, 王维忠, 等. 川东南龙马溪组页岩孔裂隙及渗透性特征[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 772-777.]
- [19] Hu Guangqing, Jiang Bo, Wu Hu. Pore characteristics of Coal and its impact on adsorption in Zhongliangshan Mining area [J]. *Coal Geology of China*, 2011, 23(5): 8-12. [胡广青, 姜波, 吴胡. 中梁山矿区煤的孔隙特征及其对吸附性的影响[J]. *中国煤炭地质*, 2011, 23(5): 8-12.]
- [20] Chen Guochang, Xian Xiaohong, Zhang Daijun, *et al.* The volume filling theory of the adsorption of methane on anthracite and its char[J]. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 1998, 21(2): 75-81. [陈国昌, 鲜晓红, 张代钧, 等. 微孔填充理论研究无烟煤和炭对甲烷的吸附特性[J]. *重庆大学学报: 自然科学版*, 1998, 21(2): 75-81.]
- [21] An F H, Cheng Y P, Wu D M, *et al.* The effect of small micropores on methane adsorption of coals from Northern China [J]. *Adsorption*, 2013, 19(1): 83-90.
- [22] Wu Qiang, Li Chenglin, Jiang Chuanli. Discussion on the control factors of forming gas hydrate[J]. *Journal of China Society*, 2005, 30(3): 283-287. [吴强, 李成林, 江传力. 瓦斯水合物生成控制因素探讨[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(3): 283-287.]
- [23] Li Xiangchun, He Xueqiu, Nie Baisheng. The possibility of gas hydrate existence in coal seams [J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(3): 130-132. [李祥春, 何学秋, 聂百胜. 甲烷水合物在煤层中存在的可能性[J]. *天然气工业*, 2008, 28(3): 130-132.]
- [24] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, *et al.* Porosity of Devonian and Mississippian New Albany shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *AAPG Bulltin*, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [25] Gasparik M, Bertier P, Gensterblum Y, *et al.* Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 123(3): 34-51.
- [26] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, *et al.* Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103(23): 26-31.
- [27] 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]. *International Journal of Sediment Research*, 2009, 79(11/12): 848-861.
- [28] Wu Lin'gang, Li Xiusheng, Guo Xiaobo, *et al.* Diagenetic evolution and formation mechanism of dissolved pore of shale oil reservoirs of Lucaogou Formation in Malang Sag [J]. *Journal of China university of Petroleum: Science and Technology*, 2012, 36(3): 38-44. [吴林钢, 李秀生, 郭小波, 等. 马朗凹陷芦草沟组页岩油储层成岩演化与溶蚀孔隙形成机制[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2012, 36(3): 38-44.]
- [29] Huang Zhenkai, Chen Jianping, Xue Haitao, *et al.* Microstructural characteristics of the Cretaceous Qingshankou Formation shale, Songliao Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(1): 58-63. [黄振凯, 陈建平, 薛海涛, 等. 松辽盆地白垩系青山口组泥页岩孔隙结构特征[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(1): 58-63.]
- [30] Bustin R M, Clarkson C R. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, 38(1/2): 3-26.
- [31] Uchida T, Ebinuma T, Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(18): 3659-3662.
- [32] Yu Hongguan, Song Jiyong, Li Yanxi, *et al.* Discussion on the possibilities of methane hydrate existence in coal bed [J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(8): 41-43. [于洪观, 宋吉勇, 李延席, 等. 煤层中甲烷水合物存在可能性探讨[J]. *天然气工业*, 2006, 26(8): 41-43.]
- [33] Alexeev A, Vasylenko T, Ulyanova E. Phase states of methane in fossil coals [J]. *Solid State Communications*, 2004, 130(10): 669-673.
- [34] Alexeev A, Ulyanova E, Starikov G, *et al.* Latent methane in fossil coals [J]. *Fuel*, 2004, 83(10): 1407-1411.
- [35] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia,

- Canada[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2007, 55(1): 51-75.
- [36] Ross D J K, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part II: evaluation of regional potential gas resources[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 22-61.
- [37] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 599-603
- [38] Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, *et al.* Experimental investigation of main controls on methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [39] 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): 597-604. [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): 597-604.]
- [40] Ross D J K, Bustin R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs[J]. *Fuel*, 2007, 86(17/18): 2696-2706
- [41] Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, *et al.* Pore structures of shales from high pressure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(3): 450-455. [杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(3): 450-455.]

The Differences of Microscopic Pore Structure Characteristics of Coal, Oil shale and Shales and Their Storage Mechanisms

CAO Tao-tao^{1,2}, SONG Zhi-guang³, LUO Hou-yong², LIU Guang-xiang²

(1. School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214126, China;

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Nitrogen adsorption, mercury intrusion, scanning electron microscope and methane sorption experiments were analyzed for coals, oil shale and shales to study their pore structure characteristics and storage mechanisms. The results are as follows. (1) There are great differences in pore size scale and pore size distribution among coals, oil shale and shales, which are the result of maturity, clay mineral content, and dissolution effect caused by organic fluid; (2) The microscopic pores in low mature kerogen are not developed with few total pores, exhibiting a minor number of micropores and relatively more mesopores as well, while the mature kerogen has much higher specific surface area and pore volume than the low-mature kerogen and is an important contributor to pore space in shales; (3) The methane sorption capacities don't match the specific surface areas for coals, oil shale and shales, indicating that coal sample with lower specific surface has the highest methane sorption capacity, called "overbalance sorption", which may be caused by the molecular aggregation way of "molecular filling" or even "solid solution". The methane sorption capacity of oil shale may contain a certain amount of dissolved gas in bitumen and oil; high to over-mature organic-rich shales have significant higher methane sorption capacity compared to low-mature shales.

Key words: Microscopic pore structure characteristics; Methane sorption capacity; Storage mechanism; Maturity; Oil shale; Shale; Coal