

# 过成熟页岩孔隙结构变化的石英管热模拟研究

杨金朝<sup>1,2</sup>, 夏嘉<sup>1</sup>, 王思波<sup>1</sup>, 宋之光<sup>1\*</sup>

(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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 对上扬子区寒武系牛蹄塘组和志留系龙马溪组两套过成熟页岩开展了系列温度点石英管热模拟实验, 在应用氦孔隙度测试法、高压压汞实验和氮气吸附法等测试技术分析模拟样品孔隙结构参数的基础上, 研究了页岩孔隙结构随温度的变化特征。结果表明: (1) 两组页岩孔隙度、成熟度随热模拟温度的升高有增加的趋势, 热模拟后牛蹄塘组页岩孔隙度变化范围介于 4.2%~12.2%之间, 成熟度介于 3.04%~3.46%之间, 龙马溪组页岩孔隙度介于 5.8%~11.1%之间, 成熟度介于 2.87%~3.38%之间。页岩孔隙的增加主要源于介孔、矿物微裂缝以及基质微裂缝的显著增多; (2) 牛蹄塘组页岩热模拟后孔体积和比表面积变化范围分别为 0.0031~0.031 cm<sup>3</sup>/g 和 0.47~2.93 m<sup>2</sup>/g, 而龙马溪组页岩的变化范围分别为 0.015~0.054 cm<sup>3</sup>/g 和 3.62~13.93 m<sup>2</sup>/g; 两组页岩原样的比表面积均来自孔径小于 10 nm 的纳米孔的贡献, 而热模拟后的页岩比表面积则主要来自大于 10 nm 的孔隙贡献。(3) 热模拟后的牛蹄塘组页岩和龙马溪组页岩比表面积与有机碳(TOC)含量减少量成一定的正相关性, 与脆性矿物变化量和黏土矿物含量之间的相关性较小, 显示比表面积的变化主要与有机质热演化导致的有机纳米孔的增加有关, 而黏土矿物在过成熟阶段趋于稳定, 对比表面积变化影响较小。

**关键词:** 过成熟页岩; 孔隙度; 孔径分布; 比表面积; 热模拟

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2016)04-0407-12

## Quartz-tube thermal simulation study on the pore structure transformation in over-matured shales

YANG Jin-zhao<sup>1,2</sup>, XIA Jia<sup>1</sup>, WANG Si-bo<sup>1</sup> and SONG Zhi-guang<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The Niutitang Formation and Longmaxi Formation shales of the upper-Yangtze region were pyrolyzed by using the quartz-tube thermal simulation method with an aim to characterize the pore structure changes in over-matured shales. The pore structure parameters of the pyrolyzed shale samples were measured by using the helium porosity method, nitrogen adsorption and mercury intrusion experiments. The results show that the porosity and maturity of the Longmaxi Formation and Niutitang Formation shales tend to increase with increasing thermal temperature. The total helium porosity of the pyrolyzed Niutitang Formation shales varies from 4.2% to 12.2% and their maturities are within the range of 3.04%~3.46%, while the porosity and maturity of the pyrolyzed Longmaxi Formation shales are within the range of 5.8% to 11.1% and 2.87%~3.38%, respectively. The increase in the pore volume of pyrolyzed shales is mainly contributed to the mesoporous and micro-fractures in brittle minerals as well as in the matrix. The total pore volume of the pyrolyzed Niutitang Formation and Longmaxi Formation shales range from 0.0031 cm<sup>3</sup>/g to 0.031 cm<sup>3</sup>/g and from 0.015 cm<sup>3</sup>/g to 0.054 cm<sup>3</sup>/g, respectively. The total surface area of the Niutitang Formation shales varies from 0.47 m<sup>2</sup>/g to 2.93 m<sup>2</sup>/g, as compared to a higher value of 3.62~13.93 m<sup>2</sup>/g for the Longmaxi Formation shales. The specific surface area of the initial shales is mainly due to nanopores which are less than 10nm in diameter, but the nanopores which are larger than 10 nm in diameter become the dominant contributors in the pyrolyzed shales. The specific surface area of the pyrolysed

收稿日期(Received): 2015-12-13; 改回日期(Revised): 2016-03-28; 接受日期(Accepted): 2016-05-20

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 B 类(XDB10010200); 国家自然科学基金(41273058)

作者简介: 杨金朝(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事页岩高温高压生烃模拟研究。E-mail: yangjinzhaog@gig.ac.cn

\* 通讯作者(Corresponding author): SONG Zhi-guang, E-mail: zsong@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290861

YANG Jin-zhao et al.: Pore structure transformation of over-matured shales

Niutitang Formation and Longmaxi Formation shales displays a positive correlation with TOC, but it shows a poor correlation with the contents of clay and brittle minerals, suggesting that changes in specific surface area are mainly controlled by organic nanopores.

**Key words:** over-matured shale; porosity; pore size distribution; specific surface area; thermal simulation

## 0 引言

页岩中纳米孔隙的发育受有机质类型、有机碳(TOC)含量、成熟度以及矿物组成和成岩演化等多种因素控制,而其中有机质孔隙的分布及其孔径主要随成熟度演化阶段的不同而变化<sup>[1-2]</sup>。Curtis *et al.*<sup>[3]</sup>对 Woodford 页岩研究发现,有机质次生孔隙在成熟度( $R_o$ )达到 0.90%时才出现;Fishman *et al.*<sup>[4]</sup>对英国北海上侏罗统 Kimmeridge 泥岩研究发现,随成熟度增加,有机质的孔隙大小、形状以及孔隙度并不一定增加,还需要考虑有机显微组分的差异。前人对低成熟度页岩的热模拟实验表明,富有机质页岩的孔隙度随成熟度增加而增加,而比表面积呈先减小后增大的趋势;微孔和介孔孔容也呈现有规律的变化<sup>[5-7]</sup>。相对于低成熟度页岩,高过成熟页岩经历了更长的热演化过程,压实作用和成岩作用趋于稳定,其基质孔隙度的变化往往与经过热模拟的低成熟度页岩有一定差异<sup>[5,7]</sup>。

中国南方下古生界页岩成熟度普遍较高,下寒武统页岩成熟度( $R_{o,eq}$ )在 2.7%~6.2%之间,主体介于 3.0%~3.5%之间;下志留统页岩成熟度( $R_{o,eq}$ )相对较

低,变化在 1.9%~3.4%之间,主体介于 2.5%~3.0%之间<sup>[8]</sup>。初步研究发现龙马溪组页岩孔隙极为发育,且以有机质孔隙为主,而牛蹄塘组页岩有机孔相对较少,且分布不均<sup>[9-11]</sup>。但目前对这些高成熟度富有机质页岩的在更大埋深条件下的孔隙结构和储集物性特征及变化趋势还缺乏研究。因此,本文拟通过对南方古生界两个过成熟页岩进行开放体系石英管系列温度点热模拟实验,分析过成熟页岩孔隙结构和储集物性随温度增加的变化特征,为高过成熟页岩储层及页岩气资源评价提供科学依据。

## 1 样品与实验方法

热模拟样品分别选自黔北下寒武统牛蹄塘组和下志留统龙马溪组岩芯样品,其基础数据见表 1。其中牛蹄塘组页岩拉曼反射率( $R_{mc}R_o$ )为 3.04%,有机碳含量为 2.25%,有机质类型为 型;龙马溪组页岩拉曼发射率( $R_{mc}R_o$ )为 2.87%,有机碳含量为 3.48%,有机质类型为 型。

热模拟实验采用的是无水开放式石英管热模拟。为了保留原样的孔隙结构特征,并便于装入石英管内,样品先在铁研钵内敲打成大小基本均一的小

表 1 不同温度点热模拟页岩样品的有机地化数据和矿物组成分析

Table 1 Geochemical data and mineralogical compositions of the two initial shales and pyrolyzed samples at different temperatures

样品 层位	模拟温度 ( )	有机地化指标(%)		矿物组成(%)						孔隙度(%)
		TOC	$R_{mc}R_o$	石英	黏土矿物	方解石	长石	黄铁矿	其他矿物	
牛蹄塘组	原样	2.25	3.04	42.0	35.5	10.7	4.4	4.3	3.1	4.2
	500	2.21	3.16	37.9	35.1	9.5	4.2	4.1	9.2	4.7
	550	2.14	3.27	40.4	36.9	10.3	3.9	3.9	4.6	3.1
	600	2.10	3.38	33.4	36.2	9.2	4.1	4.2	12.9	7.7
	650	1.97	3.46	34.5	35.8	8.9	3.6	4.3	12.9	12.2
龙马溪组	原样	3.48	2.87	49.1	29.6	10.3	7.4	2.9	0.7	5.8
	500	3.43	3.06	47.7	29.4	8.6	6.7	3.2	4.4	8.8
	550	3.32	3.16	47.4	31.1	5.1	4.5	3.4	9.5	9.2
	600	3.31	3.31	44.6	30.8	5.9	5.7	3.1	9.9	9.7
	650	3.23	3.38	43.2	31.4	7.2	5.3	3.3	9.6	11.1

注:  $R_{mc}R_o$  为拉曼反射率,与镜质组反射率等效的拉曼反射率计算公式为  $R_{mc}R_o(\%) = 0.0537d(G-D) - 11.21$ ,式中:  $d(G-D)$  为拉曼位移的峰间距,主要用于测试较高成熟度的有机质样品<sup>[12]</sup>。

块状(直径5 mm左右)。模拟温度选定为500、550、600和650(4个温度点)。将碎好的样品装入直径为30 mm的石英管中,两端封闭,升温前通入氦气0.5 h以便将管内空气排出。300以前升温速率为20/h,300以后为10/h,升温到设置温度点后停止加热并继续通入氦气,冷却至室温后取出样品即可用于其他实验分析。

样品的矿物组成分析采用Dmax12kW型X衍射仪,X射线为Cu靶,K $\alpha$ 辐射(0.15418 nm),管电压为40 kV,管电流为30 mA;扫描范围 $2\theta = 3^\circ\sim 85^\circ$ ;扫描速度为4( $^\circ$ )/min;狭缝1 mm;采数步宽为0.02( $^\circ$ )(20)。

使用多功能全自动显微激光拉曼光谱仪(HORIBA-JY Xplora)对抛光后的样品进行成熟度测定,激发光源是氦气激光激发源,激光波长为532 nm,样品的照射功率不超过20 mW。

有机碳含量分析采用美国LECO CS230有机碳硫分析,载气和动气均为O $_2$ ,载气压力为35 psi(0.241 MPa),动气压力为40 PSI(0.276 MPa),恒温箱温度为48~50,催化炉温度为350。加入铁屑、钨锡为助溶剂,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。

高压压汞实验在美国麦克公司生产的Micromeritics Autopore 9510孔隙仪上完成,仪器工作压力介于0.01~413 MPa(1.5~60000 psi),其中低压段(0.00069~0.207 MPa(0.1~30 psi))选取压力点13个,高压段(0.207~413 MPa(30~60000 psi))选取压力点39个,每点稳定15 s。对应的孔径测量范围为120  $\mu\text{m}$ ~3 nm。

氮气吸附实验采用美国康塔公司的NOVA4200e比表面积与孔径分析仪完成,测试温度为-195.15,相对压力范围为0.005~1.0。比表面积通过BET(Brunauer-Emmett-Teller)<sup>[13]</sup>方法计算,孔径分布和孔体积计算通过BJH(Barrett-Johner-Halenda)<sup>[14]</sup>方法获得。取4~5 g粉碎至80目(粒径0.178 mm)的页岩粉末,真空110干燥12 h用来脱去其中的水分和挥发性气体后进行仪器分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 页岩有机质丰度及矿物组成

经系列温度点石英管热模拟后的两套过成熟度页岩样品,其TOC含量、成熟度以及矿物组成均发生了一定变化。随着模拟温度的升高,牛蹄塘组页岩TOC含量从2.25%降至1.97%;拉曼反射率( $R_{mc}R_o$ )

反映的页岩成熟度不断增高,从3.04%增至3.46%;X衍射矿物分析结果显示石英含量总体有减小的趋势,页岩原样的石英含量为42%,热模拟后最低含量降至33.4%,方解石和长石含量略微减小,而黏土矿物在热模拟过程中则相对比较稳定,没有明显变化。相对于牛蹄塘组页岩,龙马溪组页岩具有较低的成熟度和较高的TOC含量,热模拟后的页岩拉曼反射率( $R_{mc}R_o$ )从2.87%增至3.38%,TOC含量从3.48%降至3.23%,黏土矿物含量变化幅度同样较小,石英、方解石和长石等脆性矿物总体含量有减少的趋势。以上实验结果表明,虽然两组页岩已处于生气阶段末期,但在热模拟过程中均发生了一定的裂解生烃反应,导致TOC含量的降低和矿物组成的变化。

### 2.2 页岩孔隙度和渗透率变化

孔隙度是确定游离气含量和评价页岩渗透性的重要参数。页岩储层通常具有低孔隙度(<10%)、低渗透率(<0.1 $\times 10^{-3}$   $\mu\text{m}^2$ )的特征。页岩孔隙度的测定常利用高压压汞实验,根据Washburn方程,每个压力下的进汞量即为压力对应的孔喉半径下的孔隙度<sup>[15-16]</sup>。但由于高压压汞所测的孔隙度缺少部分纳米尺度的孔隙,因此,本文使用He-Hg法测定页岩样品的有效孔隙度<sup>[17-19]</sup>,其原理为:由于He分子直径为0.2 nm,能充满页岩的全部孔隙,而Hg在不加压条件下不能进入页岩孔隙,因此页岩孔隙度可由下式得出:

$$\Phi = (\rho_{\text{He}} - \rho_{\text{Hg}}) / \rho_{\text{He}} \times 100\%$$

式中: $\Phi$ 为孔隙度,以%表示; $\rho_{\text{He}}$ 、 $\rho_{\text{Hg}}$ 为利用He和Hg测定的页岩密度,以g/cm $^3$ 表示。

对比原始页岩样品和经高温热模拟后的两套页岩孔隙度的分布随模拟温度的变化模式不尽相同(图1)。龙马溪组页岩孔隙度随热模拟温度的增加呈

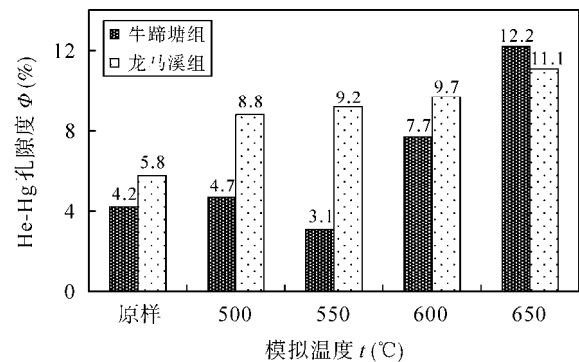


图1 页岩及不同温度热模拟样品孔隙度变化对比

Fig.1 Porosity comparisons between the two initial shales and pyrolyzed samples at different temperatures

不断增高的趋势,孔隙度变化从5.8%到11.1%;而牛蹄塘组页岩孔隙度则随模拟温度的升高呈先减小后增加的变化趋势,500和550热模拟后页岩孔隙度从4.7%降至最低的3.1%,之后又成显著增加的趋势,从550时的3.1%增至650后的12.2%。两组页岩不同的孔隙度变化趋势,源于TOC含量、成熟度、矿物组成和有机质类型的差异。

高压压汞实验所获得的孔隙结构参数(表2)显示,热模拟实验后的页岩样品的孔体积、渗透率总体变大。孔隙度和渗透率高的样品具有较低的排驱压力和较大的中值喉道半径,而孔隙度低和渗透率小的样品则相反<sup>[19]</sup>。两组热模拟后的页岩样品排驱压力总体降低,中值半径均增加了60%左右,表明样品的渗透能力增加。此外,表2还显示两套页岩经过600和650的高温模拟后,介孔体积增加明显,其中650模拟后的牛蹄塘组页岩介孔体积增加尤为显著。因此,孔隙度、渗透率的增加可能与热模拟过程中因围压缺失,页岩组构及原有孔隙发生膨大、石英等脆性矿物产生裂缝以及基质受热产生收缩缝有关,故石英管高温热模拟条件下页岩孔隙度的变化与实际地质条件下孔隙度的演化有一定的差别。另外,牛蹄塘组页岩550模拟样品的孔隙度、渗透率、孔喉中值半径均有不同程度的减小,这可能是热模拟实验过程中,有机质裂解后的残余沥青充填了部分微孔隙和裂缝,使得孔隙的连通性变差,渗透率降低<sup>[19]</sup>。

### 2.3 页岩热模拟前后氮气吸附特征对比

#### 2.3.1 氮气吸附-解吸等温线

图2和图3是页岩样品热模拟前后的氮气吸附

和解吸附曲线。按照IUPAC的分类,页岩样品的吸附等温线与Ⅱ型等温线接近,且样品在吸附过程中出现了毛细凝聚的现象<sup>[20]</sup>。同时,在相对压力较高的阶段( $p/p_0 > 0.45$ ),页岩样品的吸附等温线和脱附等温线不重合,产生吸附滞后<sup>[21]</sup>,说明页岩主体孔隙为介孔。根据滞后回线的分类标准,其滞后曲线为H3型,反映了样品中存在平行板状的狭缝型孔隙<sup>[22]</sup>。且原样和部分模拟样品在 $p/p_0 = 0.45 \sim 0.50$ 之间脱附曲线存在“强迫闭合”现象,即脱附曲线突然塌陷并与吸附曲线重合的现象,被称为“抗张强度效应”,与页岩中存在直径小于4nm的新月形孔隙在毛细蒸发作用下不稳定发生塌陷有关<sup>[23]</sup>。由图2和图3可知,牛蹄塘组页岩在600和650时以及龙马溪组在650时的滞后回线的形状发生改变,趋于向H1型滞后回线改变,这间接反映了其孔隙大小和孔隙类型的变化。而在600和650时“强迫闭合”现象的消失与这种4nm的孔隙受到破坏有关。实际上,由于页岩的非均质特性,其孔隙构成复杂多样,孔隙形状也往往是2种或更多类型的复合。

两套模拟页岩样品的氮气吸附量在热模拟前后都有一定的变化,牛蹄塘组页岩550以前在相对压力 $p/p_0 = 0.995$ 时的吸附量变化较小,550对应的氮气吸附量为 $2.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;而600和650模拟样品对应的吸附量分别为 $8.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $19.89 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,吸附量增加明显,这与介孔大量增加(表2)导致毛细凝聚现象加剧有关<sup>[20]</sup>。龙马溪组页岩热模拟后的吸附量变化也较大,原样的吸附量为 $9.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,而650热模拟样品的吸附量增加至 $35.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。另外,龙马溪组页岩热模拟前后在相对压力( $p/p_0$ )较低阶段均有一定的吸附量,说明页岩发育一定的微孔;

表2 页岩及其热模拟样品压汞法孔体积分布及相关参数

Table 2 Pore property parameters of capillary pressure of the initial shales and pyrolyzed samples

样品层位	模拟温度(°C)	孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			渗透率( $\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ )	排驱压力(MPa)	中值半径(nm)
		介孔	大孔	总孔			
牛蹄塘组	原样	0.0023	0.0051	0.0074	0.1172	0.519	21
	500	0.0011	0.0030	0.0041	0.1634	0.397	24
	550	0.0016	0.0033	0.0049	0.0750	0.892	18
	600	0.0116	0.0037	0.0153	0.3226	0.265	31
	650	0.0437	0.0047	0.0484	0.7714	0.094	34
龙马溪组	原样	0.0023	0.0039	0.0062	0.0787	0.390	17
	500	0.0078	0.0059	0.0137	2.8294	0.074	18
	550	0.0058	0.0052	0.0110	4.7489	0.049	12
	600	0.0134	0.0039	0.0173	5.4430	0.036	23
	650	0.0176	0.0083	0.0259	13.5935	0.021	35

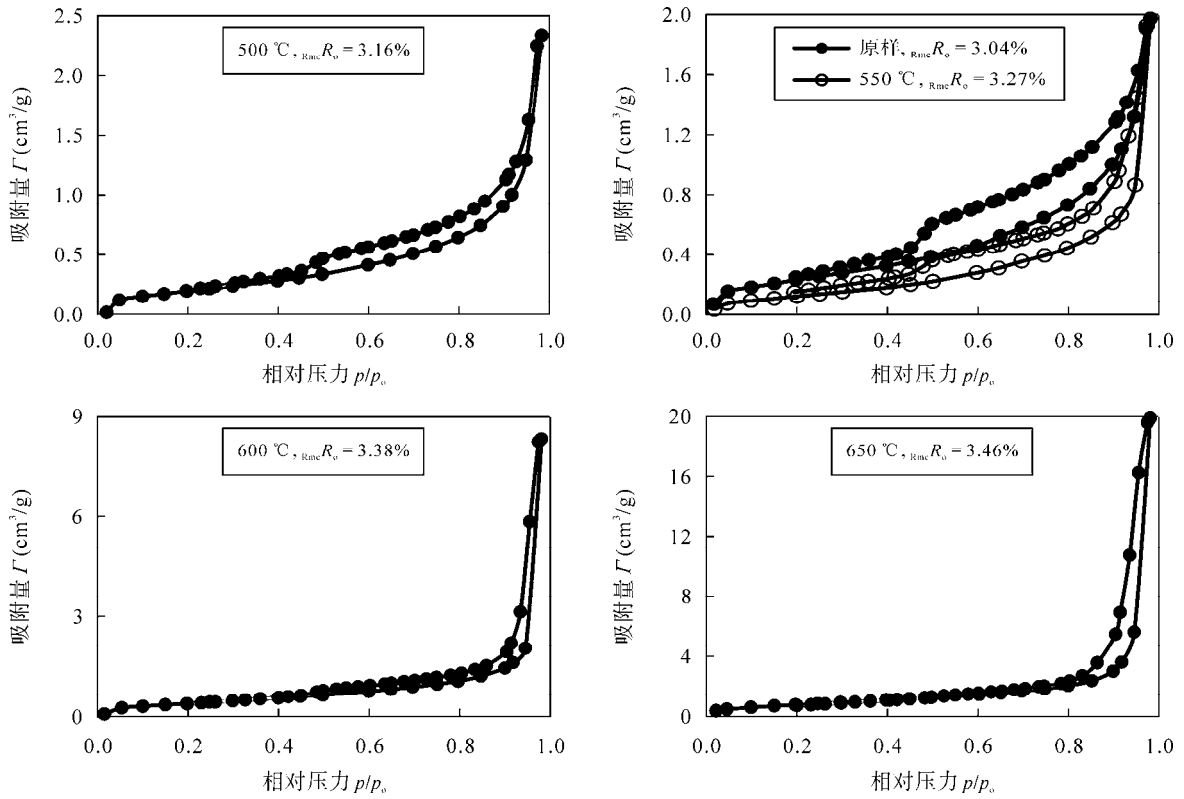


图 2 牛蹄塘组页岩及其热模拟样品低温氮气吸附-脱附等温线图

Fig.2 Nitrogen sorption and desorption isotherms of the Niutitang Formation shales and their pyrolyzed samples at different temperatures

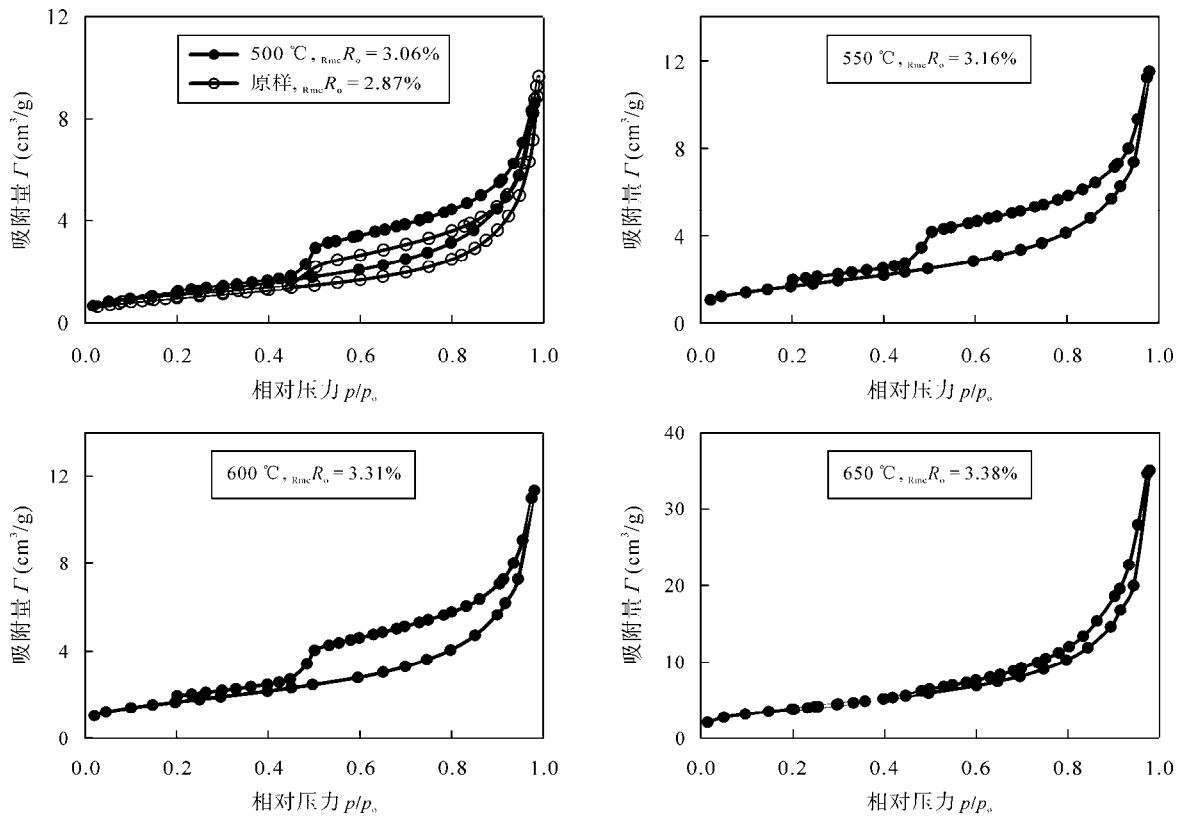


图 3 龙马溪组页岩及其热模拟样品低温氮气吸附-脱附等温线图

Fig.3 Nitrogen sorption and desorption isotherms of the Longmaxi Formation shales and their pyrolyzed samples at different temperatures

而牛蹄塘组在低压阶段的吸附量相对较小,显示微孔不发育。综上所述,尽管龙马溪组和牛蹄塘组页岩在有机质类型和有机碳含量方面存在差异,但经过热模拟实验后,均产生了更多的介孔(表2),页岩吸附能力进一步增强。

### 2.3.2 氮气吸附法孔径分布

基于BJH理论计算出的样品的孔径分布曲线如图4所示,相应的孔隙结构参数见表3。从图4中可以看出,牛蹄塘组页岩原样的孔径分布曲线为单峰,峰值孔径主要集中在3~5 nm,孔容主要以<10 nm的孔隙贡献为主。而600和650热模拟页岩样品孔径分布曲线为“双峰”,峰值孔径范围分别为3~5 nm和20~50 nm,且孔容贡献以后者为主。基于氮气吸附与高压压汞测定的孔体积随模拟温度的变化不完全相同,但同样显示孔体积随模拟温度变化的复杂性。由表3可知,热模拟后牛蹄塘组页岩孔体积的增加过程并非线性的,但总体增加显著,从原样的

0.0031 cm<sup>3</sup>/g增至650热模拟后的0.031 cm<sup>3</sup>/g;平均孔径也逐渐增大,从14.2 nm增至41.9 nm。热模拟后页岩孔体积的增大可能是由于页岩中的残余沥青受热裂解以及脆性矿物内部微裂缝、基质微裂缝的发育所致,而孔径的增大可能与一些微孔或介孔转化成中、大孔有关。

龙马溪组页岩原样及热模拟后样品的氮气孔径分布曲线均为单峰,峰值孔径范围也为3~5 nm,平均孔径为11.6~16.5 nm。图4b显示600以下热模拟页岩的孔径曲线有较好的重叠,这表明此温度之前的页岩孔体积没有明显的变化;650热模拟样品的孔体积增幅明显,孔体积为0.054 cm<sup>3</sup>/g,但其平均孔径变化较小(11.6~16.5 nm),表明其介孔数量大量增加,这与用压汞法测得的结果相一致(表2)。

### 2.3.3 比表面积

牛蹄塘组页岩和龙马溪组页岩热模拟前后的比

表3 页岩及其热模拟样品氮气吸附法孔隙结构参数

Table 3 Nitrogen sorption pore structure parameters of the shales and their pyrolyzed samples

样品	模拟温度(°C)	BET比表面积(m <sup>2</sup> /g)	孔体积(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径(nm)
牛蹄塘组	原样	0.86	0.0031	14.2
	500	0.75	0.0036	19.2
	550	0.47	0.0031	26.5
	600	1.48	0.0130	34.9
	650	2.93	0.0310	41.9
龙马溪组	原样	3.62	0.0150	15.6
	500	4.32	0.0130	12.3
	550	6.11	0.0180	11.6
	600	5.99	0.0180	11.7
	650	13.93	0.0540	16.5

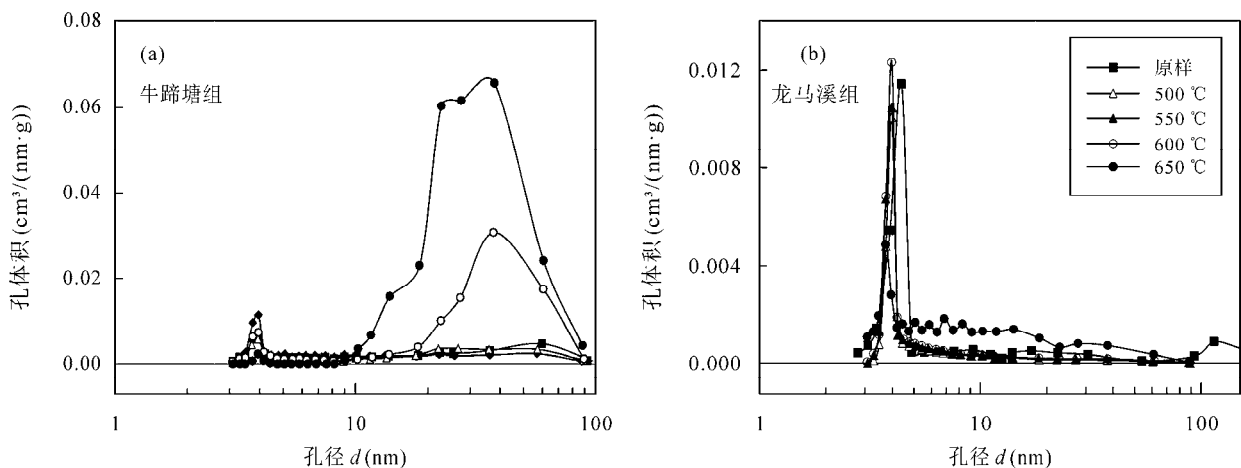


图4 页岩及其热模拟样品氮气吸附法孔径分布

Fig.4 Nitrogen sorption pore size distribution of the shales and their pyrolyzed samples

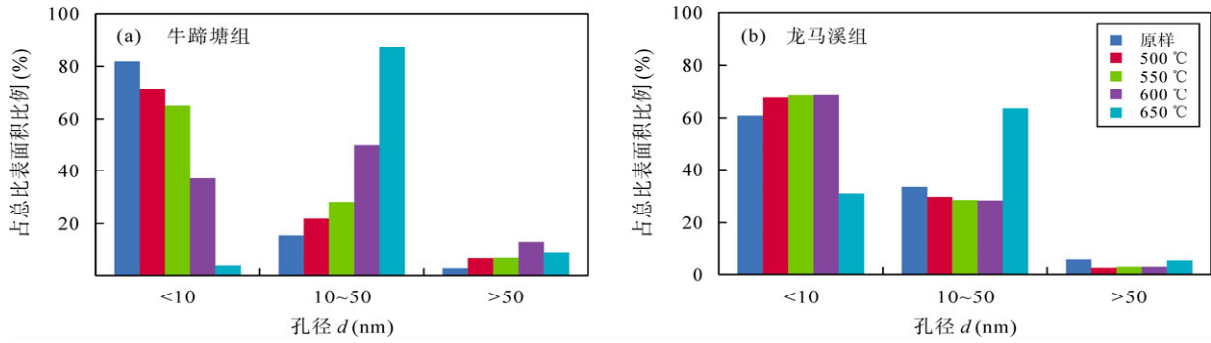


图 5 页岩及其热模拟样品的比表面积分布

Fig.5 Specific surface area distribution of the shales and their pyrolyzed samples

表面积对比见表 3 和图 5。分析数据显示, 龙马溪组页岩原样比表面积远大于牛蹄塘组页岩, 且两套页岩比表面积均来自小于 10 nm 纳米孔的贡献, 这与前人的研究结果基本一致<sup>[21-22]</sup>。但热模拟后两套页岩比表面积增加幅度及随成熟度变化则不尽相同, 不同孔径孔隙对比表面积的贡献也发生显著变化。由图 5 可知, 牛蹄塘组页岩 80%以上的比表面积来自孔径小于 10 nm 孔隙的贡献; 随着模拟温度和成熟度的增加, 小于 10 nm 孔隙的贡献率逐渐降低, 如 650 °C ( $R_{mc}R_o = 3.46\%$ )时的贡献率仅为 5%左右; 而 10~50 nm 范围内孔隙的比表面积贡献率则逐渐增大, 从 17% 增至 84%; 大于 50 nm 的大孔对比表面积的贡献较小。同样, 龙马溪组页岩比表面积也主要由小于 50 nm 的孔隙所贡献, 不同的是, 龙马溪组页岩在 600 °C ( $R_{mc}R_o = 3.31\%$ )之前的孔隙贡献率没有显著变化, 而 650 °C ( $R_{mc}R_o = 3.38\%$ )时小于 10 nm 的孔隙的比表面积百分比由 60%降至 35%, 而 10~50 nm 范围内孔隙的比表面积百分比增至 60%左右。Chen *et al.*<sup>[24]</sup>对低成熟页岩模拟研究显示在较高成熟度阶段( $VR_o > 3.5\%$ ), 页岩中纳米孔隙会发生相互转化和破坏的现象(微孔向介孔、大孔的转化)。而本次实验结果表明页岩纳米孔隙在  $R_{mc}R_o = 3\% \sim 3.5\%$ 的成熟度阶段可能已经发生了纳米孔隙的破坏和转化现象, 热模拟后页岩的比表面积中小于 10 nm 的孔隙贡献的减少, 可能与有机微孔的孔径、孔喉扩大, 演变成了介孔有关。

### 3 孔隙结构变化控制因素

#### 3.1 孔隙度和渗透率影响因素

页岩的孔隙度包括有机质孔隙度和基质孔隙度。埋深大于 3000 m 后, 压实作用导致的基质孔隙

度降低不明显, 而随着有机质生烃作用增强, 页岩中有机质孔隙明显增加<sup>[25]</sup>。曹涛涛<sup>[22]</sup>对南方古生界页岩分析表明, 龙马溪组页岩孔隙度介于 3.65%~18.26%之间, 牛蹄塘组页岩孔隙度介于 7.42%~24.43%之间, 显示出极高的孔隙度。另外, 王飞宇等<sup>[15]</sup>对过成熟海相页岩孔隙度变化规律的分析表明, 页岩有机质孔隙度在生气阶段( $R_o$  值为 1.3%~2.0%)随有机质成熟度升高而增加, 但当  $R_o$  大于 2.0%以后, 有机质孔隙度总体上随深度增加而降低。

图 6 显示出热模拟后的牛蹄塘组和龙马溪组页岩的 TOC 含量和脆性矿物含量与孔隙度之间呈一定的负相关性, 即热模拟后页岩的 TOC 含量和脆性矿物含量随模拟温度升高有所降低, 但孔隙度却总体增加, 说明有机孔和脆性矿物溶蚀孔有利于孔隙度的增加。而黏土矿物含量在热模拟后变化不大, 对孔隙度的影响较小。另外, 表 1 和表 2 显示随热模拟温度和成熟度增加, 页岩渗透率有增大的趋势, 说明热模拟过程中产生了基质微裂缝, 对孔隙度的增加有一定贡献。如图 7b 和图 7h 所示, 热模拟后的有机质纳米孔进一步发育, 孔隙形态发生显著变化, 孔隙尺寸也趋于变大, 各孔隙之间的连通性更强; 矿物溶蚀孔、矿物内微裂缝、基质裂缝以及矿物与基质和有机质之间的微裂缝也明显增多(图 7c、图 7d 和图 7g); 同时, 可以发现模拟温度超过 600 °C, 有类似方解石分解产生的纳米孔隙(图 7f), 且在此温度下可观察到基质收缩产生大量孔隙, 这也是页岩孔隙度在 600 °C 和 650 °C 时增加较快的原因之一。需要指出的是, 由于本研究采用的是开放体系热模拟实验, 实验样品处于没有围压的条件下, 岩石矿物组织受热膨胀系数增大, 在产生新的孔隙结构的同时, 也会引起原有孔隙尺寸的增加, 从而导致孔隙度的显著增加。

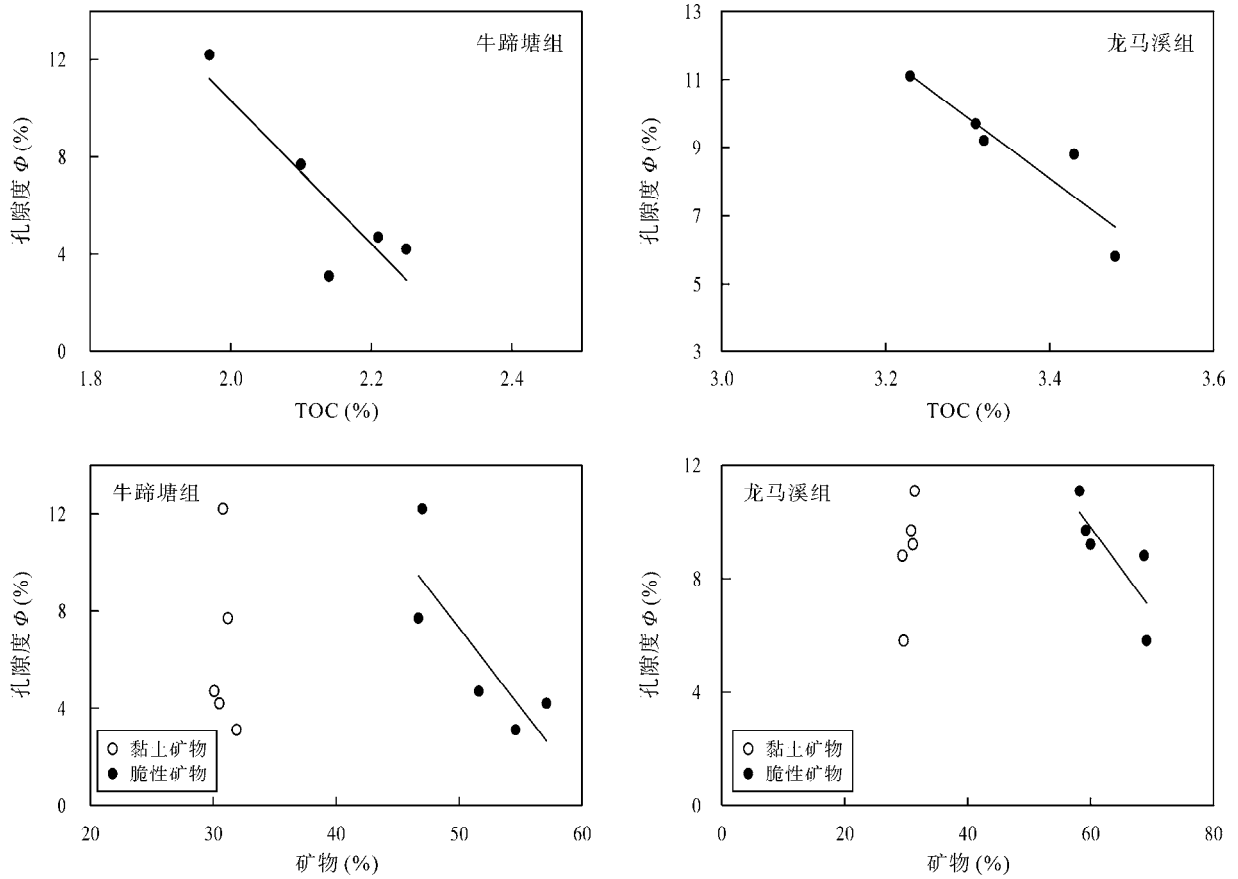
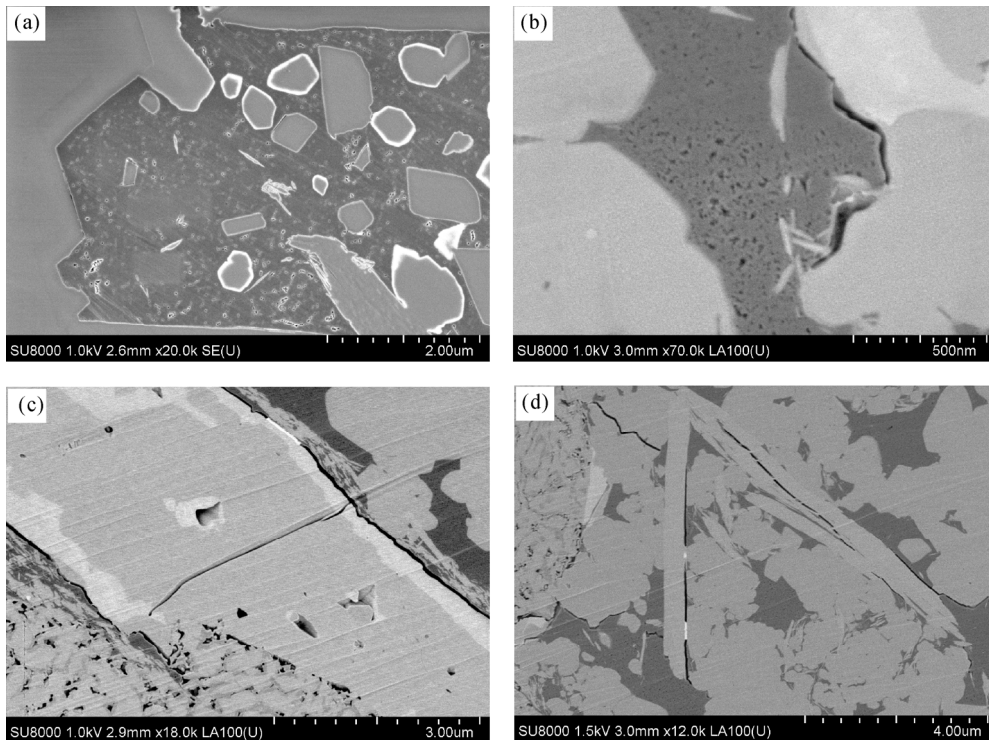


图 6 页岩及其热模拟样品孔隙度与 TOC 含量、矿物含量的关系

Fig.6 The correlations between the porosity and TOC, mineral contents in the initial shales and their pyrolyzed samples





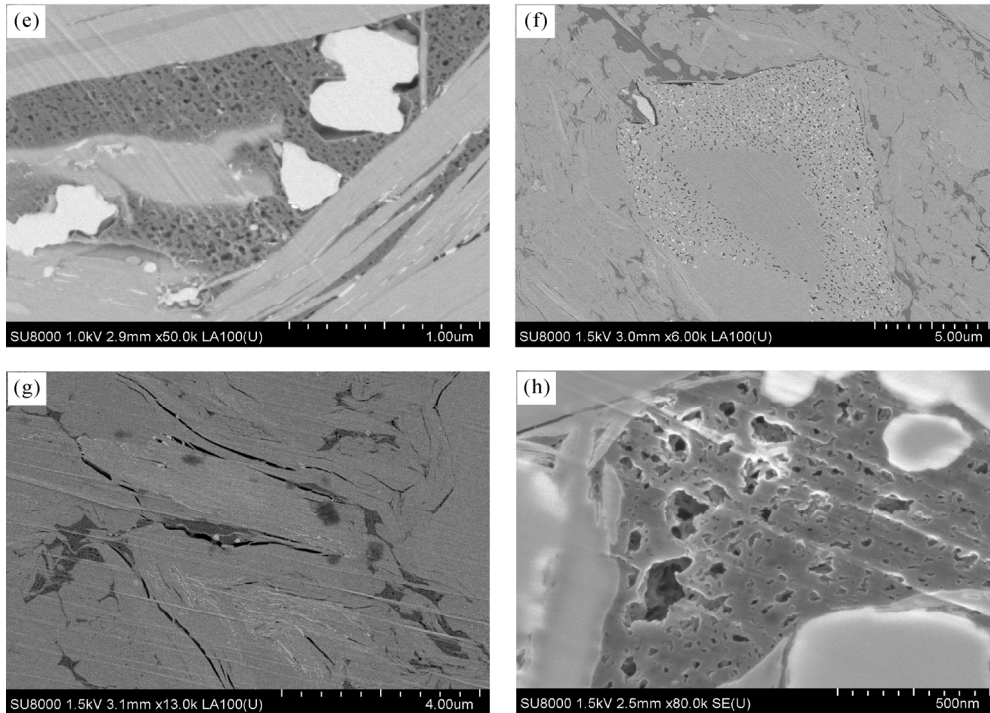


图 7 不同页岩及其热模拟样品孔隙形态及发育

Fig.7 Pore morphology and development of the initial shales and their pyrolyzed samples

(a) 牛蹄塘组页岩有机孔; (b) 牛蹄塘组页岩有机孔(650 °C); (c) 牛蹄塘组页岩矿物溶蚀孔和矿物内微裂缝(650 °C); (d) 牛蹄塘组页岩基质裂缝和矿物内微裂缝(650 °C); (e) 龙马溪组页岩有机孔、黏土矿物粒间孔; (f) 龙马溪组页岩方解石孔(600 °C); (g) 龙马溪组页岩矿物微裂缝、基质裂缝(650 °C); (h) 龙马溪组页岩(650 °C)。

成岩作用过程中页岩孔隙的演化主要受 TOC 含量和有机质成熟度影响, 有机质转化有助于形成微孔<sup>[5,7,26,27]</sup>。本实验结果显示随热模拟温度的升高, 过成熟页岩有机质含量不断降低, 成熟度不断增加, 孔隙度呈增高的趋势; 且孔容增加主要源于介孔孔隙的增多, 介孔孔容与孔隙度之间也有较好的正相关关系, 这主要是由于高过成熟页岩中的有机孔较为发育, 热模拟过程中残余沥青孔和焦沥青孔隙的发育使原来的微孔“联通”形成介孔或大孔, 有机纳米孔隙形态趋于破坏和坍塌, 这与低成熟页岩热模拟后微孔的大量增加不同。低成熟页岩由于有机孔隙尚未发育, 热模拟后随有机质的裂解, 有机微孔和沥青会逐渐增多, 而随着成熟度不断增加( $V_{Ro} > 2.0\%$ ), 有机孔隙也会进一步发育和破坏, 介孔和大孔趋于增多<sup>[24]</sup>。另外, 介孔和大孔数量的增加也是渗透率增加的一个重要原因。汪吉林等<sup>[28]</sup>认为页岩渗透率具有非均一性, 微裂缝的发育可能导致页岩渗透率增高; 曹涛涛<sup>[22]</sup>也指出渗透率可能主要受控于中大孔和微裂隙的发育情况, 尤其是石英、长石等脆性矿物与基质之间常发育裂缝。实验结果显示热模拟后的页岩的介孔、脆性矿物微裂缝和基质裂

缝增多, 渗透率明显改善, 排驱压力也相应降低, 孔隙之间的联通性增强。

### 3.2 比表面积控制因素

已有研究表明 TOC 含量和有机质成熟度是页岩比表面积的主要控制因素, 同时有机质类型、黏土矿物种类及含量、有机显微组分、埋深及含水量等因素也会对页岩比表面积造成影响。如 Chalmers *et al.*<sup>[1-2]</sup>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控因素。Gorbanenko *et al.*<sup>[29]</sup>和 Curtis *et al.*<sup>[30]</sup>认为页岩中纳米孔隙的发育主要受有机质显微组分和成熟度两个因素控制。黏土矿物也是页岩比表面积的一个重要的影响因素, 伊利石及蒙脱石含有大量的晶间孔和粒内孔, 能显著增加页岩的比表面积<sup>[31-33]</sup>。Zhang *et al.*<sup>[34]</sup>发现成熟度较高的页岩吸附能力也较强。另外, 页岩比表面积并不是单向持续增加, 在生油窗附近, 由于有机孔被沥青质充填, 比表面积有降低的趋势<sup>[24,35,36]</sup>。因此, 页岩比表面积是成熟度、TOC 含量以及有机显微组分等多种因素综合作用的结果。

图 8 显示热模拟后两组过成熟页岩的比表面积

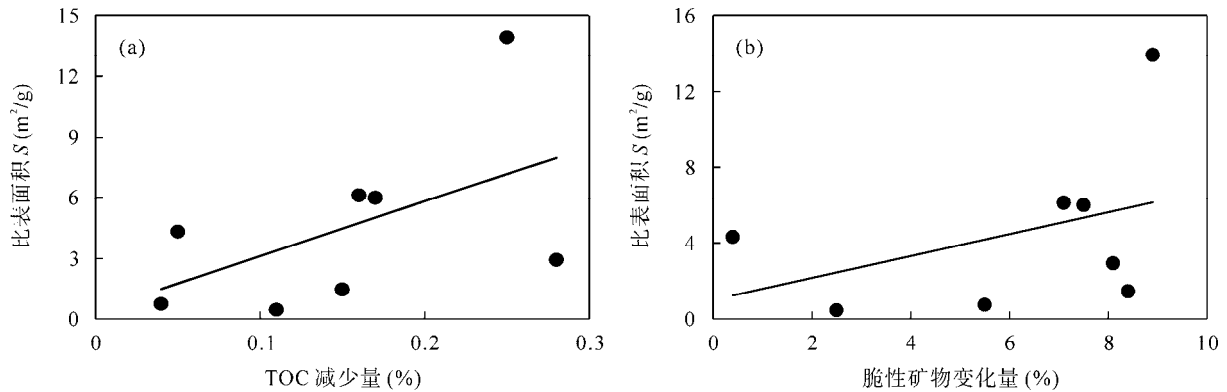


图8 热模拟后页岩比表面积与 TOC 含量减少量及脆性矿物变化量的关系

Fig.8 The correlations between the specific surface area and changes in TOC and brittle mineral contents in the initial shales and their pyrolyzed samples

随 TOC 含量减少而增加, 但与脆性矿物变化量之间无明显相关性(图 8a 和图 8b)。这说明随热模拟温度的升高, 过成熟干酪根热裂解形成的有机质纳米孔仍会对页岩总比表面积有持续的贡献; 这与低成熟页岩的模拟结果有一定的差异, 因为处在生油窗内的页岩会生成大量沥青和液态烃, 部分干酪根孔隙被堵塞, 导致比表面积降低, 而随着页岩逐渐进入“湿气”和“干气”阶段, 被堵塞的有机孔隙得到释放, 比表面积又会进一步增加。脆性矿物的减少与比表面积增加之间的关系不明确, 这可能与脆性矿物本身不含(或含少量)纳米孔有关, 且矿物溶蚀孔多为介孔和大孔, 对比表面积的影响较小。而页岩中黏土矿物的含量在热模拟后的变化较小, 这与页岩处于很高成熟度阶段, 黏土矿物趋于稳定, 矿物转化程度降低有关。如吴松涛等<sup>[7]</sup>对低成熟页岩的热模拟研究发现, 黏土矿物成岩演化作用主要发生在低成熟阶段到生油窗后半段。但考虑到本次模拟实验温度较高, 且没有水等流体参与, 黏土矿物受热脱水, 层间孔形态以及孔隙大小发生变化(图 7e), 对页岩比表面积可能有一定影响。

龙马溪组页岩热模拟前后的比表面积、孔体积均远大于牛蹄塘组页岩, 但前者的成熟度更高, 这进一步证明两者比表面积的差异不仅跟成熟度有关, 也受有机质类型及组成、页岩矿物组成等因素的影响。龙马溪组有机质类型为 I 型, 牛蹄塘组为 II 型, 前者具有更大的孔容及更高的比表面积, 显示 I 型干酪根在过成熟阶段可能更容易形成大量的纳米孔隙<sup>[35]</sup>。而本次扫描电镜实验也显示龙马溪组页岩有机孔隙更为发育, 且分布均匀, 而牛蹄塘组页岩有机孔则发育较差, 且分布不均, 部分块状有机质甚

至无孔隙形成(图 7)。而前人研究认为在过成熟甚至更高的成熟度阶段, 不同类型干酪根趋于芳构化, 化学结构趋于相同, 干酪根类型已难以区分<sup>[29]</sup>。因此, 这种比表面积的差异与干酪根类型无关, 可能是由于页岩本身的非均质特性造成的。

## 4 结 论

(1) 牛蹄塘组和龙马溪组过成熟页岩在高温热模拟实验后, 样品的孔隙度、渗透率总体变大。孔隙条件的改善可能与有机孔、矿物微裂缝、基质微裂缝和基质收缩孔隙的增加有关, 而黏土矿物对孔隙度的变化贡献较小。

(2) 牛蹄塘组页岩热模拟后孔体积和比表面积变化范围分别为 0.0031~0.031 cm<sup>3</sup>/g 和 0.47~2.93 m<sup>2</sup>/g; 而龙马溪组页岩的变化范围分别为 0.015~0.054 cm<sup>3</sup>/g 和 3.62~13.93 m<sup>2</sup>/g; 热模拟后页岩孔体积的增大可能是由于页岩中的残余沥青受热裂解形成次生孔隙以及脆性矿物内部微裂缝、基质微裂缝的发育所致, 而孔径的增大可能与一些微孔或介孔转化成中大孔有关。

(3) 牛蹄塘组页岩和龙马溪组页岩的比表面积主要来自孔径小于 10 nm 的纳米孔的贡献, 而热模拟后的页岩比表面积则主要来自 10~50 nm 之间孔隙的贡献。两组页岩比表面积与 TOC 含量减少量成一定的正相关性, 但与脆性矿物和黏土矿物变化量相关性较小, 表明比表面积的增加主要与有机质热成熟导致的有机纳米孔的进一步发育有关。

本次工作所选页岩样品成熟度较高, 成熟度演化区间也较窄, 过成熟页岩的孔隙结构演化只是反

映了在缺少围压的热模拟条件下的实验变化, 所得到的粗浅认识还有待更多研究的验证

#### 参考文献(References):

- [1] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada[J]. *Int J Coal Geol*, 2007, 70(2): 223–239.
- [2] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in Northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. *Bull Can Pet Geol*, 2008, 56(1): 1–21.
- [3] Mark E. Curtis, Brian J. Cardott, Sondergeld C H, Rai C S. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 8(4): 26–31.
- [4] Fishman N S, Hackley P C, Lowers H A, Hill R J, Egenhoff S O, Eberl D D, Blum A E. The nature of porosity in organic-rich mudstones of the Upper Jurassic Kimmeridge Clay Formation, North Sea, offshore United Kingdom[J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 7(12): 32–50.
- [5] 胡海燕. 富有机质 Woodford 页岩孔隙演化的热模拟实验[J]. *石油学报*, 2013, 34(5): 820–825.  
Hu Hai-yan. Porosity evolution of the organic-rich shale with thermal maturity increasing[J]. *Acta Pet Sinica*, 2013, 34(5): 820–825 (in Chinese with English abstract).
- [6] 马晓轩, 冉勇. 茂名页岩中干酪根的热模拟地球化学演变及表征[J]. *地球化学*, 2013, 42(4): 373–378.  
Ma Xiao-xuan, Ran Yong. Simulation and characterization of thermal evolution of kerogen in Maoming oil shale[J]. *Geochimica*, 2013, 42(4): 373–378 (in Chinese with English abstract).
- [7] 吴松涛, 朱如凯, 崔京钢, 崔景伟, 白斌, 张响响, 金旭, 朱德升, 游建昌, 李晓红. 鄂尔多斯盆地长7湖相泥页岩孔隙演化特征[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(2): 167–176.  
Wu Song-tao, Zhu Ru-kai, Cui Jing-gang, Cui Jing-wei, Bai Bin, Zhang Xiang-xiang, Jin Xu, Zhu De-sheng, You Jian-chang, Li Xiao-hong. Characteristics of lacustrine shale porosity evolution, Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China[J]. *Pet Explor Develop*, 2015, 42(2): 167–176 (in Chinese with English abstract).
- [8] 程鹏, 肖贤明. 很高成熟度富有机质页岩的含气性问题[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 737–741.  
Cheng Peng, Xiao Xian-ming. Gas content of organic-rich shales with very high maturities[J]. *J China Coal Soc*, 2013, 38(5): 737–741 (in Chinese with English abstract).
- [9] Tian H, Pan L, Xiao X M, Wilkins R W T, Meng Z P, Huang B J. A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N<sub>2</sub> adsorption and FE-SEM methods[J]. *Mar Pet Geol*, 2013, 48(1): 8–19.
- [10] Tian H, Pan L, Zhang T W, Xiao X M, Meng Z P, Huang B J. Pore characterization of organic-rich Lower Cambrian shales in Qiannan Depression of Guizhou Province, Southwestern China [J]. *Mar Pet Geol*, 2015, 62(1): 28–43.
- [11] Cao T T, Song Z G, Wang S B, Cao X X, Li Y, Xia J. Characterizing the pore structure in the Silurian and Permian shales of the Sichuan Basin, China [J]. *Mar Pet Geol*, 2015, 61(7): 140–150.
- [12] 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 闵育顺, 周秦, 程鹏, 申家贵. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用[J]. *科学通报*, 2013, 58(13): 1228–1241.  
Liu Dehan, Xiao Xianming, Tian Hui, Min Yushun, Zhou Qin, Cheng Peng, Shen Jiagui. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications[J]. *Chinese Sci Bull*, 2013, 58(13): 1228–1241 (in Chinese).
- [13] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. *J Am Chem Soc*, 1938, 60(2): 309–319.
- [14] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms[J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(1): 373–380.
- [15] 王飞宇, 关晶, 冯伟平, 包林燕. 过成熟海相页岩孔隙度演化特征和游离气量[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(6): 764–768.  
Wang Fei-yu, Guan Jing, Feng Wei-ping, Bao Lin-yan. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume[J]. *Pet Explor Develop*, 2013, 40(6): 764–768 (in Chinese with English abstract).
- [16] Dorsch J. Determination of effective porosity of mudrocks — A feasibility study [R]. Office of Scientific and Technical Information Technical Reports, 1995: 1–70.
- [17] Krevelen V. Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981: 1–514.
- [18] 郭秋麟, 陈晓明, 宋焕琪, 郑曼, 黄金亮, 陈宁生, 高日丽. 泥页岩埋藏过程孔隙度演化与预测模型探讨[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(3): 439–449.  
Guo Qiu-lin, Chen Xiao-ming, Song Huan-qi, Zheng Man, Huang Jin-liang, Chen Ning-sheng, Gao Ri-li. Evolution and models of shale porosity during burial process[J]. *Nat Gas Geosci*, 2013, 24(3): 439–449 (in Chinese with English abstract).
- [19] 王义凤, 王东良, 马成华, 李剑, 李志生, 陈践发, 王晓波. 烃源岩—过成熟阶段排烃机理[J]. *石油学报*, 2013, 34(1): 51–56.  
Wang Yi-feng, Wang Dong-liang, Ma Cheng-hua, Li Jian, Li Zhi-sheng, Chen Jian-fa, Wang Xiao-bo. Mechanism of hydrocarbon expulsion from source rocks at high-over maturation stage[J]. *Acta Pet Sinica*, 2013, 34(1): 51–56 (in Chinese with English abstract).
- [20] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity[M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1982: 220–221.
- [21] 杨峰, 宁正福, 张世栋, 胡昌蓬, 杜立红, 刘慧卿. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J]. *天然气工业*, 2013,

- 33(4): 135–140.  
Yang Feng, Ning Zheng-fu, Zhang Shi-dong, Hu Chang-peng, Du Li-hong, Liu Hui-qing. Characterization of pore structures in shales through nitrogen adsorption experiment [J]. *Nat Gas Ind*, 2013, 33(4): 135–140 (in Chinese with English abstract).
- [22] 曹涛涛. 南方古生界不同时代及地区页岩孔隙结构特征及控制因素[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2014.  
Cao Tao-tao. The characteristics of pore structure and their controlling factors of Paleozoic shales from different age and region in Southern China[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2014 (in Chinese and English abstract).
- [23] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas desorption data analysis[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 60(1/3): 1–17.
- [24] Chen J, Xiao X M. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation[J]. *Fuel*, 2014, 129(3): 173–181.
- [25] Cander H. Sweet spots in shale gas and liquids plays: Prediction of fluid composition and reservoir pressure[R]. *Search and Discovery Article 40936*, 2012.
- [26] Modica C J, Lapierre S G. Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation: Example from the Mowry Shale in the Powder River Basin of Wyoming[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(1): 87–108.
- [27] 崔景伟, 朱如凯, 崔京钢. 页岩孔隙演化及其与残留烃量的关系: 来自地质过程约束下模拟实验的证据[J]. *地质学报*, 2013, 87(5): 730–736.  
Cui Jing-wei, Zhu Ru-kai, Cui Jing-gang. Relationship of porous evolution and residual hydrocarbon: Evidence from modeling experiment with geological constraint[J]. *Acta Geol Sinica*, 2013, 87(5): 730–736 (in Chinese with English abstract).
- [28] 汪吉林, 刘桂建, 王维忠, 张善进, 袁雷雷. 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.  
Wang Ji-lin, Liu Gui-jian, Wang Wei-zhong, Zhang Shan-jin, Yuan Lei-lei. Characteristic of pore-fissure and permeability of shales in the Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin[J]. *J China Coal Soc*, 2013, 38(5): 772–777 (in Chinese with English abstract).
- [29] Gorbanenko O O, Ligouis B. Changes in optical properties of liptinite macerals from early mature to post mature stage in Posidonia Shale (Lower Toarcian, NW Germany)[J]. *Int J Coal Geol*, 2014, 133(9): 47–59.
- [30] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, Rai C S. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 103(8): 26–31.
- [31] 吉利明, 马向贤, 夏燕青, 邱军利. 黏土矿物甲烷吸附性能与微孔隙体积关系[J]. *天然气地球科学*, 2013, 25(2): 141–152.  
Ji Li-ming, Ma Xiang-xian, Xia Yan-qing, Qiu Jun-li. Relationship between methane adsorption capacity of clay minerals and micropore volume[J]. *Nat Gas Geosci*, 2013, 25(2): 141–152 (in Chinese with English abstract).
- [32] Fishman N S, Hackley P C, Lowers H A, Hill R J, Egenhoff S O, Eberl D D, Blum A E. The nature of porosity in organic-rich mudstones of the Upper Jurassic Kimmeridge Clay Formation, North Sea, offshore United Kingdom[J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 103(7): 32–50.
- [33] 吉利明, 邱军利, 宋之光, 夏燕青. 黏土岩孔隙内表面对甲烷吸附能力的影响[J]. *地球化学*, 2014, 43(3): 238–244.  
Ji Li-ming, Qiu Jun-li, Song Zhi-guang, Xia Yan-qing. Impact of internal surface area of pores in clay rocks on their adsorption capacity of methane[J]. *Geochimica*, 2014, 43(3): 238–244 (in Chinese with English abstract).
- [34] Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, Milliken K, Yang R S. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. *Org Geochem*, 2012, 47: 120–131.
- [35] 曹涛涛, 宋之光, 王思波, 夏嘉. 不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的比较研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(2): 139–151.  
Cao Taotao, Song Zhiguang, Wang Sibao, Xia Jia. A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens[J]. *Sci China: Earth Sci*, 2015, 45(2): 139–151 (in Chinese).
- [36] Hu H A, Zhang T W, Wiggins-Camacho J D, Ellis G S, Lewan M D, Zhang X L. Experimental investigation of changes in methane adsorption of bitumen-free Woodford Shale with thermal maturation induced by hydrous pyrolysis[J]. *Mar Pet Geol*, 2015, 59(7): 114–128.