

刘宇,彭平安.不同矿物组分对泥页岩纳米孔隙发育影响因素研究[J].煤炭学报,2017,42(3):702-711.doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0580

Liu Yu ,Peng Ping'an.Research on the influences of different mineral compositions on the development of nanopores in shales [J].Journal of China Coal Society ,2017 ,42(3) :702-711.doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0580

不同矿物组分对泥页岩纳米孔隙发育影响因素研究

刘 宇^{1,2,3} 彭平安^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 广东 广州 510640;2. 中国科学院 有机地球化学国家重点实验室 广东 广州 510640;3. 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要:选择四川盆地长宁双河镇上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组新鲜露头剖面样品,通过化学方法去除其中碳酸盐、硅酸盐及黄铁矿,利用低温二氧化碳和氮气吸附法对各处理阶段样品的纳米孔隙结构进行测定,通过等温线和 NLDFT 分析,对孔隙结构进行表征并分析不同矿物组分对原岩样品孔隙结构的影响。结果表明,对微孔部分而言,去除碳酸盐造成微孔体积减小,而去除硅酸盐和黄铁矿过程导致微孔体积增加,说明碳酸盐提供了页岩内部分微孔体积,可能来自于溶蚀孔的影响;对介孔-大孔部分而言,孔体积随着去矿物过程深入持续增加,说明矿物组分对这部分孔隙贡献较小。去矿物过程对样品不同尺度孔隙比例分布未产生明显影响,显示了介孔占据主要孔体积部分,微孔提供主要的表面积的特征。就孔径分布而言,微孔部分孔径分布受去矿物过程影响较大,而介孔-大孔部分孔径分布受去矿物过程影响较小。全岩样品微孔隙总体上体现了有机质孔隙发育特征,不同矿物组分在一定程度上由于和有机质处于包裹、填充、被填充的状态,对有机质原始孔隙信息,尤其是微孔部分起到更加明显的掩盖作用。总的来说,有机质是控制泥页岩微孔隙发育的最重要因素。

关键词:页岩组分;等温吸附;NLDFT;微孔隙

中图分类号: P618.13

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2017)03-0702-10

Research on the influences of different mineral compositions on the development of nanopores in shales

LIU Yu^{1,2,3} ,PENG Ping-an^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry ,Chinese Academy of Sciences ,Guangzhou 510640 ,China ;2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry ,Chinese Academy of Sciences ,Guangzhou 510640 ,China ;3. University of Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100049 ,China)

Abstract: In order to characterize the pore structure and analyze the influences of different mineral components on the pore structure of shale ,some chemical methods were used to remove carbonate ,silicate and pyrite in the samples collected from fresh outcrop sections of Wufeng-Longmaxi Formation located at Shuanghe Town ,Changning County in Sichuan Basin. The nanopores structure of samples at the different stages of processing were measured by carbon dioxide and nitrogen adsorption and analyzed by isotherms and NLDFT method. The results show that for micropores ,the removal of carbonate reduces the volume of micropores ,while the removal of silicate and pyrite results in an increase of the volume of micropores. This phenomenon indicates the dissolved pores in carbonate provide some micropores for the shale. For the meso-macropores ,the pore volume shows an increasing trend during the processes of removing the miner-

收稿日期: 2016-05-04 修回日期: 2016-10-28 责任编辑: 韩晋平

基金项目: 中国科学院战略先导资助项目(XDB10010204)

作者简介: 刘宇(1985—),男,福建邵武人,博士研究生。E-mail: yuliu1985@qq.com

als indicating the minor contribution of minerals for these types of pores. The proportional distributions of pores in different scales have no changes during the processes of removing minerals, showing a characteristic that the mesopores and micropores provide the pore volume and surface area, respectively. The pore size distribution of micropore has a more obvious influence by the mineral constituent than that of meso-macropore. The nanopores in the whole rock show the characteristic of pores in organic matter, the minerals in shale cover the original information of organic matter, especially for the micropore, this is due to the minerals are in packed, fill or filled conditions with the organic matter. In summary, the organic matter is the most important factor in controlling the evolution of nanopores in shales.

Key words: shale compositions; isothermal adsorption; NLDFT; nanopores

页岩气作为一种具有“自生自储”特点的非常规油气藏,近年来在世界范围内受到了广泛关注。就成因而言,在不同的演化阶段,页岩气具有生物成因和热成因两种形成机制^[1]。就赋存状态而言,一般认为页岩气以吸附态、游离态和溶解态 3 种形式赋存于泥页岩中。其中吸附态主要存在于有机质和黏土矿物表面,游离态存在于泥页岩孔隙和裂缝中,溶解态则存在于水或者液态烃中^[2]。3 种赋存量的相对比例控制着页岩气储量和相关的开发技术手段。研究表明,虽然不同盆地内 3 种赋存状态的气体占有不同比例,但是页岩中吸附态页岩气能够占总含气量的 20%~85%^[3],被认为是页岩气储量的重要组成部分。页岩中的纳米级孔隙由于具有大的比表面积,强的吸附势能,能够为吸附态页岩气提供大量的吸附位点和存储空间,在页岩气形成中占有举足轻重的作用。因此,弄清页岩中不同尺度纳米级孔隙的发育状态能加深我们对页岩气形成机制的理解,有利于页岩气勘探开发工作的深入进行。

一般来说,泥页岩孔隙体积决定了页岩气储量,而孔隙结构决定了页岩气的赋存状态。研究表明,泥页岩不仅具有低孔隙度、低渗透率的特点,而且其发育的孔隙结构及类型极其复杂。除和有机质相关的孔隙外,还发育有大量的粒间孔(存在于矿物颗粒和晶粒之间)、粒内孔(如黄铁矿晶体内部孔隙)、溶蚀孔(如方解石、白云石溶蚀孔)等,统称无机孔。在页岩气储层评价中,常将有机孔与无机孔分别估算,并由此认为有机孔与吸附态页岩气有关,无机孔、裂缝主要与游离态页岩气有关^[4],进一步的研究发现,具有纳米级孔隙的黏土矿物对吸附态页岩气的存在也具有一定的贡献^[5]。除了孔隙类型多样化之外,页岩内孔隙发育也受到许多因素的影响。一般认为,页岩内有机纳米孔隙发育与成熟度呈正相关关系,然而 Curtis 等^[6]通过研究有机孔随成熟度演变关系时发现,有机质内孔隙在成熟度小于 0.9% R_o 时几乎没有发育,并且在同一成熟阶段同一块有机质内孔隙发育也不均一,说明了有机孔隙发育不仅仅和成熟度有

关,还受到有机质化学成分的影响。此外,近年来通过对不同成熟度页岩样品的甲烷等温吸附实验研究发现^[7-8],高过成熟度($R_o = 2.0\% \sim 2.4\%$)页岩的 TOC 含量归一化甲烷吸附能力有逐渐下降的趋势。这一现象被解释为过高的成熟度会引起有机质的碳化现象,造成有机孔的破坏、合并或坍塌,并得到了页岩电阻率测试的支持^[9]。这种相反的成熟度-有机孔隙关系也被相关的电镜实验和热模拟实验所证实^[10-11]。对黏土矿物而言,不同的矿物类型直接影响到孔隙的发育状态^[12]。Ji 等^[13]通过对不同黏土矿物的电镜扫描观测结果表明,不同黏土矿物的纳米级孔隙发育按照:蒙脱石>伊蒙混层黏土>高岭石>绿泥石、伊利石的顺序递减,并且黏土矿物表现出的这种孔隙特征和甲烷等温吸附实验结果具有很好的一致性。但是,黏土矿物的机械稳定性相对较差,随着埋深的增加,容易发生压实作用^[14],在成岩作用影响下,又会发生如伊利石化的化学变化^[15],这些因素在很大程度上会显著影响黏土矿物相关孔隙的发育状态。

目前关于页岩纳米级孔隙的分类标准尚未形成统一认识,本次研究采用国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)推荐的分类标准:微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)、宏孔(>50 nm)。此外,为了阐明富有机质页岩内的复杂的孔隙特征,不同学者采用了不同的研究手段^[16-18],如场发射扫描电镜(FE-SEM)、聚焦粒子束扫描电镜(FIB-SEM)等,这些方法不仅具有分辨率的限制,而且总体上得到的是对页岩孔隙结构的定性表征,利用低温氮气、二氧化碳吸附技术则能够得到关于表面积、孔体积及孔径分布的定量结果^[19]。但是泥页岩成分的复杂性,不同组分在提供的孔空间上很可能存在交叉,传统的利用低温氮气、二氧化碳吸附测试全岩样品孔隙结构的方法在很大程度上得到的是有机质及各种矿物孔隙结构的综合结果,不能充分反映泥页岩各组分对不同类型的孔的贡献。笔者以全岩样品为基础,利用各种化学方法逐步去除泥页岩中的各种组分,利用低温 CO_2 和 N_2 吸附方法测量孔隙结构变化,以期对泥页岩中各组分对

孔隙结构的贡献做进一步的探索,加深对泥页岩微观孔隙结构的认识及对页岩气成藏的认识。

1 样品及实验方法

1.1 实验样品

本次实验样品采集自四川盆地长宁双河镇上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组新鲜露头剖面。原始样品 TOC 含量及矿物组分分析在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进行测试,结果见表 1。

表 1 样品基础分析数据
Table 1 Fundamental analysis of samples %

样品	TOC 含量	方解石	白云石	长石	石英	伊利石	黄铁矿
CN-1	5.21	14.4	10.8	8.6	42.6	7.6	3.45
CN-2	4.70	10.8	9.6	11.6	44.2	9.2	2.73
CN-3	6.08	16.1	8.5	10.6	42.8	8.9	1.07
CN-4	5.28	4.6	3.6	7.9	68.5	6.1	0.83

1.2 实验方法

本文采取的实验方法是在原岩样品的基础上,通过化学方法逐步去除碳酸盐、硅酸盐、黄铁矿,对每个阶段的处理产物进行低温 CO_2 和 N_2 吸附试验分析孔隙结构变化。具体实验方法如下:

(1) 除碳酸盐。将原岩样品粉碎至 200 目,称取 3 g 样品放入聚四氟乙烯离心管中,逐滴加入 6M 盐酸,充分搅拌后放入 80 °C 水浴锅内放置 4 h,离心后去上清液,再次加盐酸。该过程重复 3 次,保证样品内的碳酸盐被充分去除。处理完毕后,离心至上清液为中性,收集样品,烘干,适当研磨后备用。

(2) 除硅酸盐。在除碳酸盐步骤的基础上,加入 1:1 的 6M 盐酸和 15M 氢氟酸混合酸液,充分搅拌后放入 80 °C 水浴锅内 8 h,离心后去上清液,再次加入混酸。该过程同样重复 3 次,保证样品内硅酸盐被充分去除。处理完毕后,离心至上清液为中性,收集样品(干酪根),烘干,适当研磨后备用。

(3) 除黄铁矿。在去除硅酸盐样品的基础上,采用 Cr 还原法^[20]。该方法利用 II 价 Cr 在氮气氛围下和黄铁矿 (FeS_2) 反应以去除干酪根内的黄铁矿,整个反应过程利用实验室加热板将反应温度控制在 240 °C,直至不产生 H_2S 为止。反应冷却后收集样品,离心 6 次后烘干,适当研磨后备用。

(4) 低温 CO_2 和 N_2 吸附实验。利用 N_2 测量孔隙特征作为一种较为成熟的方法在材料科学中已被广泛采用。由于动力学原因,该方法最适用于中孔及部分大孔分析,可测量有效孔径范围在 2~100 nm。对

于 <2 nm 的微孔部分,由于 CO_2 在 0 °C 进行测试,具有更大的分子动能,能进入微孔中,故更加适合微孔测量,该方法的有效测试孔径为 0.35~2.00 nm。之前大多数研究单以 N_2 作为探针分子进行孔隙结构分析,很大程度上对微孔表征具有一定的不确定性。笔者采用 CO_2 和 N_2 联用方法,分别对各处理阶段样品的微孔和中—大孔部分进行表征,以期获得更为精确的测试结果。具体实验方法如下。孔隙测量实验皆在 Micromeritics ASAP 2460 仪器上完成。所有参与测试的各阶段样品在上机测试前先在 110 °C 的真空箱内干燥 12 h,然后在仪器上以 110 °C 和 <10 mmHg 的高度真空条件脱气 12 h,以便完全去除样品中的水分和挥发性烃类。 N_2 吸附实验恒温在 77.4 K,相对压力 (P/P_0) 为 0.005~0.996, CO_2 吸附实验恒温在 273 K,相对压力 (P/P_0) 为 0.000 03~0.03。比表面积采用多点 BET 方法计算得到,孔隙特征采用 NLD-FT 方法分析得到。

2 实验结果

2.1 N_2 等温吸附-脱附曲线及 CO_2 吸附等温线特征

由于 4 个样品等温吸附-脱附曲线很类似,笔者从五峰组和龙马溪组各选取 1 个样品进行说明不同处理阶段 N_2 等温吸附-脱附曲线和 CO_2 吸附等温线特征。代表样品分别为五峰组 CN-2 和龙马溪组 CN-4,等温吸附-脱附曲线如图 1~3 所示。

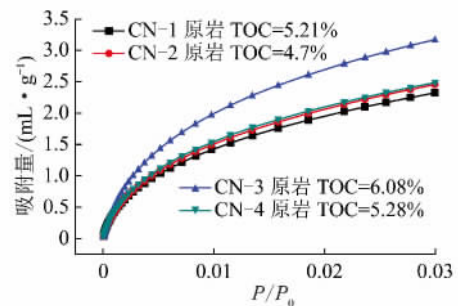


图 1 原岩样品 CO_2 吸附等温线

Fig. 1 CO_2 adsorption isotherms of shale samples

2.2 比表面积及孔体积变化

各处理阶段样品 BET 表面积、各类型孔隙表面积及孔体积见表 2,孔体积及表面积比例分布如图 4、5 所示。孔体积及孔面积由 NLDFT 方法计算得到,由于吸附试验测量范围限制,宏孔计算至小于 100 nm。

2.3 孔径分布变化

各处理阶段样品孔径分布如图 6、7 所示。由图 6、7 可以看到随着矿物组分的不断去除,微孔部分孔径分布主要集中在 0.3~0.6 nm 和 1.2~2.0 nm。

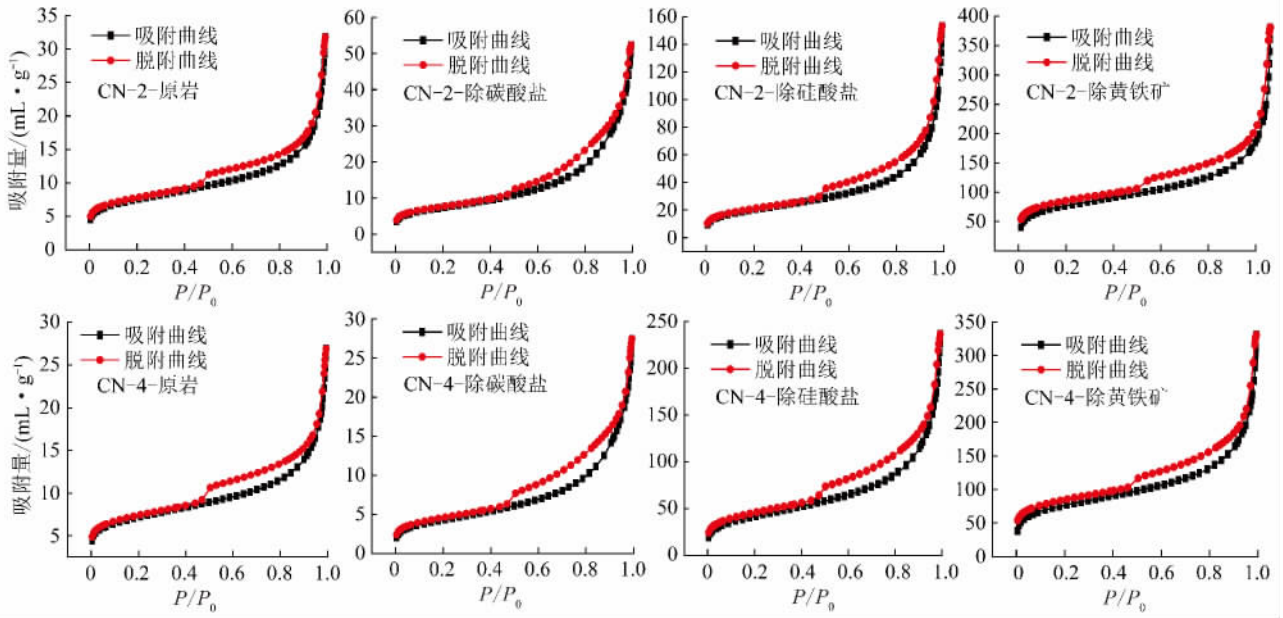


图 2 样品不同处理阶段 N₂ 吸附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption isotherms of samples in different stages of processing

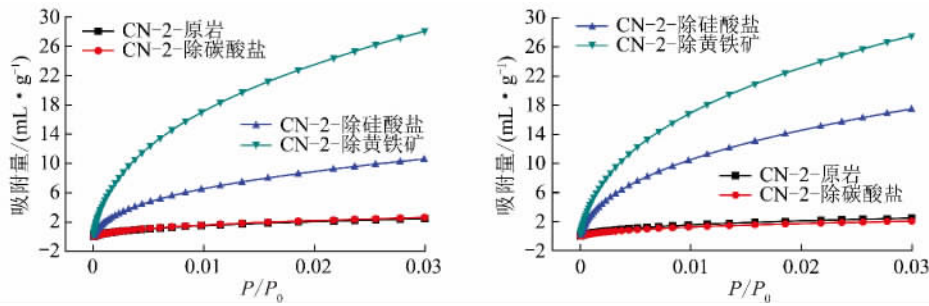


图 3 样品不同处理阶段 CO₂ 吸附等温线

Fig. 3 CO₂ adsorption isotherms of samples in different stages of processing

表 2 样品各处理阶段表面积和孔体积

Table 2 Specific area and porous volume of samples in different stages of processing

样品编号	BET 表面积/ (m ² · g ⁻¹)	微孔体积/ (mL · (100 g) ⁻¹)	微孔表面积/ (m ² · g ⁻¹)	介孔体积/ (mL · (100 g) ⁻¹)	介孔表面积/ (m ² · g ⁻¹)	宏孔体积/ (mL · (100 g) ⁻¹)	宏孔表面积/ (m ² · g ⁻¹)
CN-1-原岩	28.009 3	0.832	25.782	2.573	5.543	0.478	0.118
CN-1-除碳酸盐	25.877 1	0.438	20.298	6.199	11.598	0.991	0.246
CN-1-除硅酸盐	61.327 3	1.188	55.584	12.953	23.520	2.899	0.698
CN-1-除黄铁矿	278.546 1	8.166	259.766	28.716	60.283	7.538	1.805
CN-2-原岩	27.139 4	0.793	25.536	2.888	5.932	0.594	0.143
CN-2-除碳酸盐	26.681 4	0.430	17.540	6.215	12.422	0.870	0.213
CN-2-除硅酸盐	73.747 0	1.346	65.801	16.072	28.560	3.727	0.911
CN-2-除黄铁矿	284.927 6	8.119	252.953	32.122	64.931	10.294	2.467
CN-3-原岩	32.739 6	1.073	34.948	2.051	4.557	0.385	0.097
CN-3-除碳酸盐	20.695 5	0.381	20.699	4.301	8.308	0.709	0.172
CN-3-除硅酸盐	93.976 6	2.227	116.220	12.535	27.387	2.217	0.542
CN-3-除黄铁矿	308.589 5	8.837	291.456	25.883	72.671	1.702	0.420
CN-4-原岩	25.987 5	0.794	25.636	2.291	5.035	0.405	0.099
CN-4-除碳酸盐	15.599 9	0.315	13.388	2.994	6.114	0.428	0.105
CN-4-除硅酸盐	153.300 1	3.392	126.009	23.716	50.936	3.937	0.953
CN-4-除黄铁矿	278.694 1	7.964	247.672	30.313	63.895	7.089	1.716

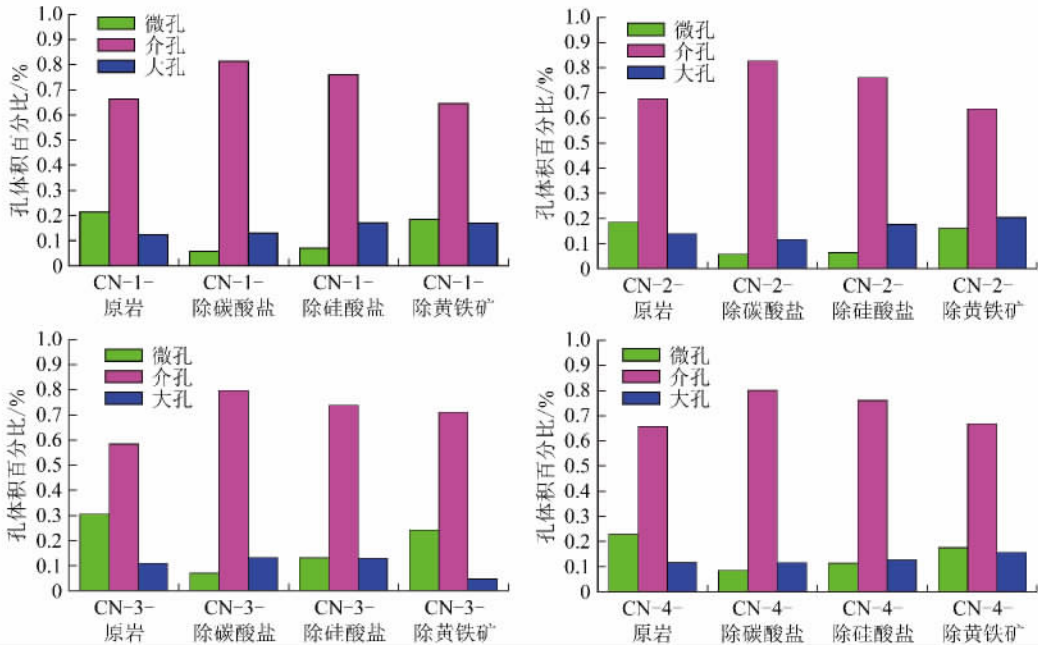


图 4 样品不同处理阶段孔体积分布

Fig. 4 Pore volume histogram of samples in different stages of processing

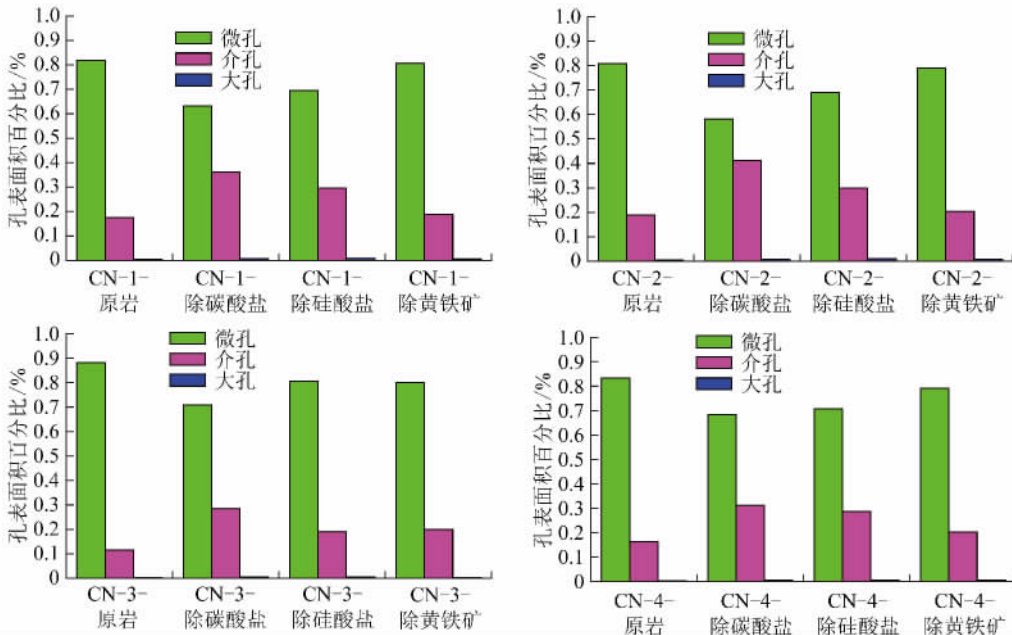


图 5 样品不同处理阶段孔面积分布

Fig. 5 Pore area histogram of samples in different stages of processing

而介孔和宏孔部分在各孔径处都有分布,主要集中在 10 nm 以下。

3 讨 论

3.1 各处理阶段样品孔隙结构特征

低温 N₂ 吸附-脱附等温线如图 2 所示,它们能够在一定程度上反映样品的孔隙结构特征。两组不同处理阶段所得样品的吸附等温线在形态上稍有差别,但是整体上呈现反 S 型。根据国际纯化学与应用化

学联合会(IUPAC)的分类方案,各处理阶段样品的 N₂ 吸附等温线属于 II 型吸附等温线。具体表现为吸附曲线在低压区向上凸起,且在极低的相对压力条件下具有一定的吸附量,表明各处理阶段样品都具有一定数量的微孔,随着矿物的不断去除,有机质的不断富集,低压区的 N₂ 吸附量逐渐增大,说明有机质是微孔部分的主要载体。随着处理过程的深入,无论低压区和高压区的吸附量都明显上升,这一过程在除去硅酸盐后和除去黄铁矿后体现的尤为明显,说明硅酸盐

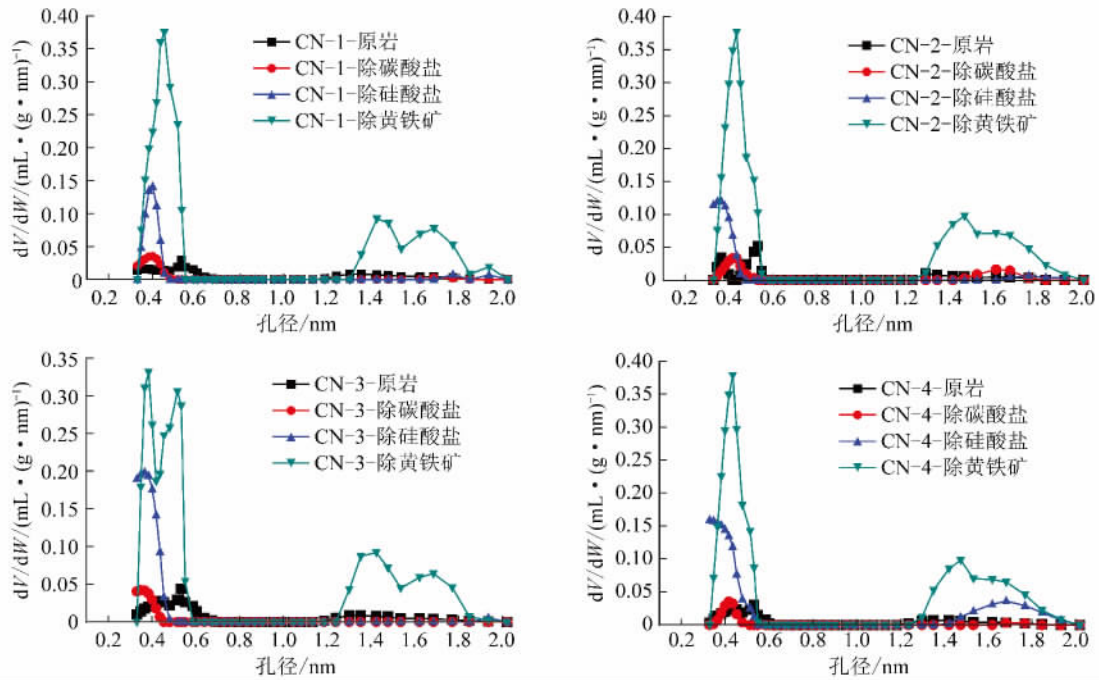


图 6 样品不同处理阶段微孔孔径分布

Fig. 6 Microporous pore size distribution of samples in different stages of processing

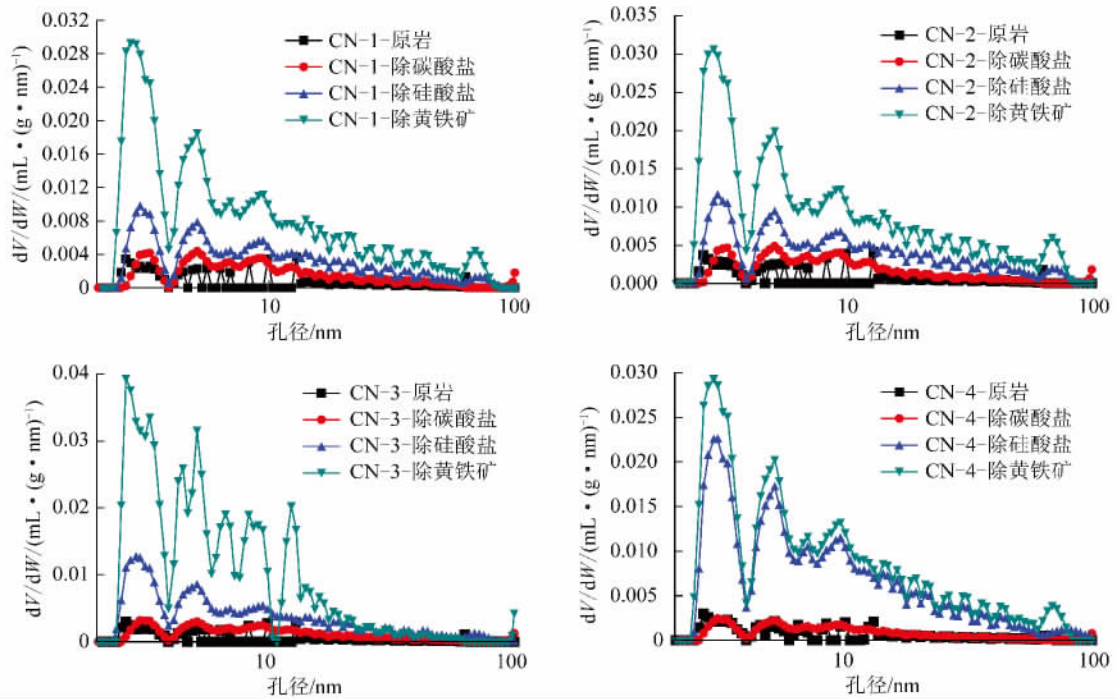


图 7 样品不同处理阶段介孔孔径分布

Fig. 7 Mesoporous pore size distribution of samples in different stages of processing

和黄铁矿对有机质孔隙有较大影响。前人研究结果表明,泥页岩中有机质和无机矿物间赋存状态极为复杂,常与各种矿物以吸附、包裹/被包裹及填充状态出现^[21],有机质中的各种类型的孔信息很大程度上被无机矿物掩盖了,这些孔随着除矿物过程不断深入逐步暴露出来。

各处理阶段的不同样品的吸附-脱附曲线在相

对压力较高处不重合,形成吸附回线。对比 IUPAC 对吸附回线的分类,所有样品的吸附回线属于 H3 型,说明各处理阶段样品内的孔都以“狭缝型”孔隙为主^[22]。有研究认为这样的孔和页岩中黏土矿物颗粒片状结构有关^[23-24],但是随着处理过程深入,有机质逐渐富集,“狭缝型”孔隙在有机质中依然存在,说明有机质在很大程度上也能提供该类型的孔,这与曹

涛涛等^[25]开展的对比全岩样品与干酪根孔隙结构结论一致。当然,这里需要强调的是,吸附回线反映的是页岩样品内孔隙的总体特征,由回线类型推测出的孔隙形态很大程度上取决于各形态孔含量的多少,本实验得到的狭缝状孔隙,仅说明各阶段样品中含有狭缝状孔并占多数,并非指代只含有该类型孔隙。最近的一些研究表明,“狭缝型”孔往往在和矿物质以填充或结合等方式赋存在一起的有机质中常见^[26],这些孔隙在经过化学处理后依然存在,说明了矿物质去除过程并不会影响到有机质中孔形态的发育。值得说明的是,近年来一些学者利用小角中子散射和超小角中子散射技术手段结合气体吸附试验对砂岩体系进行了研究,结果表明由吸附回线推断出的“狭缝型”孔隙结构和小角中子散射和超小角中子散射技术得到的结果有一定出入^[27]。最后,所有处理阶段样品的氮气吸附-脱附等温线在相对压力为 0.45~0.50 的范围内都出现了“强制闭合”现象。Groen 等^[28]提出这一现象与“张力强度效应”有关,并认为是解吸时半球形弯液面在小于 4 nm 的孔内具有不稳定性所导致的,说明了所有样品都具有小于 4 nm 的孔隙。

图 1.3 代表了所有原岩样品和 CN-2, CN-4 各处理阶段产物的 CO₂ 等温吸附试验曲线。由图 1.3 可以清晰的看见,所有等温吸附曲线具有 I 型等温线吸附曲线特征,据 IUPAC 对等温吸附曲线的解释,该等温吸附曲线代表 CO₂ 在微孔内发生了微孔填充过程,在随后的水平或者近水平平台处,微孔填充达到饱和,说明无论原岩样品或者各处理阶段样品都含有大量微孔。图中显示了随着 TOC 含量的增加,CO₂ 的吸附量有显著增加,可推测有机质是泥页岩内微孔发育的主要控制因素。此外,由图中能明显看出,除硅酸盐和除黄铁矿步骤会导致样品的微孔有明显增加,造成吸附量明显增大,而除碳酸盐步骤则没有见到类似效果,说明有机质主要与硅酸盐矿物和黄铁矿结合在一起,两者对有机质微孔有更为明显的影响^[21-29-31]。

3.2 各处理阶段样品的孔隙体积及表面积主控范围

本次研究得到的各处理阶段孔隙范围的孔体积和表面积比例,见直方图 4.5。由图 4.5 可以看出,在任意处理阶段,介孔体积在总孔体积中所占的比例最大,而微孔的比表面积在总比表面积中所占的比例最大,说明泥页岩体系中介孔提供了页岩气主要的孔隙空间,微孔则为页岩气吸附提供了主要的比表面积,这与前人的研究具有很好的一致性^[32]。对比处理各阶段的样品孔体积和比表面积比例发现,去除矿

物过程不会影响介孔在总孔体积和微孔在总表面积中的贡献,原岩样品保留了有机质相关的孔类型信息,说明有机质是控制泥页岩内纳米级孔隙发育的最关键因素。此外,由表 2 中可以看出,所有原岩样品在经过除碳酸盐步骤后的微孔体积都有减少,暗示了碳酸盐矿物中可能发育有部分微孔,而经过除硅酸盐和黄铁矿步骤后,微孔体积明显增加,说明了这两类矿物对有机质微孔有较强影响;介孔及大孔部分孔体积和表面积则随着处理过程的深入不断增加,由于这一现象是伴随着有机质富集过程而出现的,不仅说明了有机质本身可能发育有各种尺度的孔隙,也暗示了矿物组分掩盖了有机质内介孔及大孔的相关信息,随着矿物去除和有机质暴露,这些尺度的孔才得以充分的显示。

3.3 各处理阶段样品孔径分布变化

各处理阶段样品的孔径分布变化趋势如图 6.7 所示。由图 6.7 可以看出,就微孔部分而言(图 4),原岩样品微孔主要集中在 0.3~0.6 nm,经过除碳酸盐步骤之后,微孔孔径集中分布在 0.4 nm 左右,说明碳酸盐矿物提供的部分微孔被去除;再次经过除硅酸盐步骤之后,样品(干酪根)孔隙依然集中分布在 0.4 nm 左右,说明硅酸盐矿物对微孔几乎没有贡献,虽然有文献^[13-33]提出黏土矿物具有微孔孔隙结构,但是由于原岩样品内黏土矿物含量不高,本次实验没有见到明显的黏土矿物对微孔部分的贡献;在最后去除黄铁矿晶体之后,微孔主峰依然在 0.4 nm 附近,同时在 1.3~2.0 nm 之间也出现部分微孔,这可能是由于黄铁矿晶间孔常常被有机质填充^[30],该孔径范围的孔的出现说明经过黄铁矿去除后一些原先被黄铁矿包裹的孔被充分暴露出来。对比所选择的 4 个样品,不同的处理步骤所得到的微孔孔径分布变化趋势几乎一致,说明有机质内大量发育 0.4 nm 和 1.3~2.0 nm 之间的微孔。结合前文讨论和图 4,可以认为矿物组分对页岩微孔部分有一定影响,但不同组分影响不同。其中碳酸盐发育有部分微孔,而硅酸盐和黄铁矿则掩盖了有机质原始的孔隙特征,间接证明了有机质是泥页岩内微孔最为关键的控制因素。

对介孔-大孔部分而言(图 5)所有样品在 2~100 nm 的孔径范围内都有一定程度的峰显示,但主要集中于 2~10 nm,说明该尺度的孔隙是介孔-大孔部分的主体。通过对比同一原岩不同处理阶段的样品,孔径分布的最大变化出现在原岩经除碳酸盐处理这一步骤。所有原岩样品在 2~10 nm 的孔径范围内出现较多分立的峰,而经过除碳酸盐后曲线变得连续,说明碳酸盐矿物的存在掩盖了该孔径范围内的部

分孔隙,在后续处理过程中,介孔孔径越来越集中在2~4 nm,但孔径分布几乎没有发生太大的变化。这一结论和氮气吸附-脱附等温线结论一致。这种小于4 nm的孔隙无论在页岩内还是在抽提的干酪根样品内都广泛被之前的研究所报道^[19, 25, 32, 34]。结合本次研究,这一现象说明了有机质也是泥页岩内介孔的主要控制因素,能提供大量小于4 nm的孔隙,硅酸盐矿物及黄铁矿晶体在很大程度上由于和有机质相互赋存状态掩盖了有机质内部分介孔的信息。横向对比不同原岩样品所得到的孔径分布变化图也可以发现,矿物对介孔部分并非参与形成不同尺寸的孔,而是掩盖有机质中原有的孔在总孔体积中的贡献,如CN-1黄铁矿含量最高,主要的孔富集过程出现在去除黄铁矿的步骤,而CN-4号样品硅酸盐含量最高而黄铁矿含量最低,主要的孔富集则出现在去除硅酸盐的步骤,去除黄铁矿步骤则对孔隙几乎没有产生影响。

3.4 泥页岩微孔隙发育主要影响因素

泥页岩成分复杂,微米-纳米孔隙发育。前人研究结果表明,泥页岩储层中微孔隙发育主要受到如成岩作用、有机质含量及成熟度、矿物组分类型及含量等多因素共同控制^[35-37]。大量电镜实验结果显示^[16-18, 32, 34, 38-39],泥页岩中不同物质组分(干酪根、矿物等)都能提供各不同尺度的孔隙,造成孔结构来源复杂,形态各异。此外,组分的不同赋存状态,也能显著影响到孔隙结构发育。Ambrose等^[40]研究认为,泥页岩中多孔的有机质以嵌入无机矿物的形式存在。杨峰等^[35]通过对龙马溪组页岩孔隙结构特征研究结果显示,有机质本身可以充填到矿物颗粒间或者黏土矿物层理内,矿物组分也会充填到有机质的孔隙中。纪文明等^[26]通过研究川东南龙马溪组页岩,进一步提出不同的有机质-矿物关系会造成孔隙发育情况不同。例如充填在颗粒间的有机质发育有大量条带状有机孔;和黏土矿物形成的复合体的有机质则发育圆形孔;在矿物边缘裂缝内的条带状有机质的孔隙却不发育。黄磊等^[41]提出由于黏土矿物(尤其是伊利石或伊蒙混层黏土)的催化作用,与之相关的有机质孔隙极为发育。这些结论都说明了不同的有机质-矿物赋存关系会在很大程度上影响孔隙的发育状态。本次实验所选样品研究区有机质成熟度为 $R_o = 1.2\% \sim 4.3\%$ ^[4],属于高、过成熟阶段,有机质经过生、排烃形成大量微孔隙。本次研究结果显示,在去除泥页岩中主要无机矿物后,剩余有机质部分发育有大量微孔和介孔,去除无机矿物过程仅在除碳酸盐过程中减少微孔体积,其他处理过程都显著增加了微孔

和介孔-大孔体积,这很可能是由于高、过成熟的有机质在生排烃过程中产生一定的有机酸,并进一步造成碳酸盐形成部分溶蚀孔^[26],去除碳酸盐后这一部分孔则消失了。硅酸盐对有机质的主要起包裹作用,黄铁矿晶间孔也常被有机质填充,虽然在一定程度上会掩盖部分微孔隙信息,但是分别去除过程主要起到释放有机质的作用,并不会对有机质微孔隙产生明显影响。当然,硅酸盐或黄铁矿可能在其他尺寸孔径上起到一定作用,例如脆性矿物发育一定的微裂缝,但这超出了实验表征范围。此外,关于黏土矿物的微孔隙特征有些争议,部分学者认为黏土矿物发育有大量的微孔隙,会影响泥页岩的整体孔隙特征,另外部分学者则认为黏土矿物和孔隙结构没有明显关系^[4, 26],这很可能和所选样品的黏土矿物含量有关。

综上所述,高、过成熟有机质发育有大量纳米级孔隙,为页岩气的吸附提供大量的孔空间和表面积,是控制泥页岩微孔隙特征的最重要因素。无机矿物对有机质孔隙起到掩盖作用,对泥页岩微孔隙发育没有明显影响。

4 结 论

(1) 原岩及各处理阶段样品内的孔以“狭缝状”孔隙为主。去除矿物各步骤不会改变样品的孔隙形态,原岩样品能够反应有机质的微观孔隙形态特征,说明有机质是泥页岩微观孔隙发育的主导因素。

(2) 原岩及各处理阶段样品内孔空间主要由介孔提供,表面积主要由微孔提供,去除矿物的过程不会改变这一特征。对微孔部分而言,去碳酸盐步骤导致微孔体积减少,说明碳酸盐内发育有部分微孔,可能和溶蚀作用形成的孔有关;去除硅酸盐和黄铁矿步骤造成微孔体积增加,这可能是由这部分矿物对有机质起包裹或填充作用导致的。对介孔-大孔部分而言,去除矿物过程造成该尺度孔体积的持续增加,说明了矿物组分对这部分孔没有明显贡献,矿物的去除使有机质更好的暴露,有机质是这部分孔的主要载体。

(3) 除矿物过程对微孔部分孔径分布产生一定影响,尤其表现在除硅酸盐和黄铁矿阶段,说明两种矿物对有机质微孔影响较大。除碳酸盐步骤对介孔-大孔孔径分布有一定影响,说明碳酸盐会掩盖部分有机质介孔信息。除硅酸盐和黄铁矿对孔径分布没有明显影响。各矿物作用表现在影响不同孔径的相对比例,并没有提供新的孔。有机质是决定泥页岩微孔隙发育的最重要因素。随着处理过程深入,微孔孔径主要集中在0.3~0.6 nm和1.3~2.0 nm,介孔

孔径主要集中在2~6 nm。

参考文献(References):

- [1] Hill R J, Zhang E, Katz B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett shale, Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501-521.
- [2] Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S 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.
- [3] Curtis J B. Fractured shale-gas system [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86: 1921-1938.
- [4] 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.
- [5] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of devonian mississippian strata in the Western Canada sedimentary Basin: application of an integrated formation evaluation [J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(1): 87-125.
- [6] 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: 26-31.
- [7] Gasparik M, Bertier P, Gensterbluma Y, et al. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123: 34-51.
- [8] Yang F, Ning Z F, Zhang R, et al. Investigations on the methane sorption capacity of marine shales from Sichuan Basin, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 146: 104-117.
- [9] Wang Y M, Dong D Z, Cheng X Z, et al. Electric property evidences of the carbonification of organic matter in marine shales and its geologic significance: A case study of the Lower Cambrian Qiongzhusi Shale in the southern Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 1: 129-136.
- [10] Wang D F, Wang Y M, Dong D Z, et al. Quantitative characterization of reservoir space in the Lower Cambrian Qiongzhusi shale, Southern Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2012, 33: 1-10.
- [11] Chen J, Xiao X M. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation [J]. Fuel, 2014, 129: 173-181.
- [12] Kuila U, Prasad M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales [J]. Geophysical Prospecting, 2013, 6: 341-361.
- [13] Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27: 2533-2545.
- [14] 唐书恒, 范二平. 富有机质页岩中主要黏土矿物吸附甲烷特性 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(8): 1700-1706.
Tang Shuheng, Fan Erping. Methane adsorption characteristics of clay minerals in organic-rich shales [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1700-1706.
- [15] Gasparik M, Ghanizadeh A, Bertier P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands [J]. Energy Fuel, 2012, 26(8): 4995-5004.
- [16] 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]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79: 848-861.
- [17] Bernard S, Wirth R, Schreiber A, et al. Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin) [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103: 3-11.
- [18] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, et al. Organic matter hosted pore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania [J]. AAPG Bulletin, 2013, 97: 177-200.
- [19] 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.
- [20] Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales [J]. Chemical Geology, 1986, 54(1): 149-155.
- [21] 张正顺, 胡沛青, 沈娟, 等. 四川盆地志留系龙马溪组页岩矿物组成与有机质赋存状态 [J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 766-771.
Zhang Zhengshun, Hu Peiqing, Shen Juan, et al. Mineral compositions and organic matter occurrence modes of Lower Silurian Longmaxi Formation of Sichuan Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 766-771.
- [22] Sing K S, 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 and Applied Chemistry, 1985, 57(11): 603-619.
- [23] 韩向新, 姜秀民, 王德忠, 等. 燃烧过程对页岩灰孔隙结构的影响 [J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1296-1300.
Han Xiangxin, Jiang Xiumin, Wang Dezhong, et al. Effect of combustion process on pore structure of oil shale ash [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(5): 1296-1300.
- [24] 孙佰仲, 王擎, 李少华, 等. 桦甸页岩及半焦孔结构的特征分析 [J]. 动力工程, 2008, 28(1): 163-167.
Sun Baizhong, Wang Qing, Li Shaohua, et al. Analysis of specific area and porous structure of oil shale and semi-coke [J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(1): 163-167.
- [25] 曹涛涛, 宋之光, 王思波, 等. 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, et al. A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens [J]. Science China: Earth Sciences, 2015, 45(2): 139-151.
- [26] 纪文明, 宋岩, 姜振学, 等. 四川盆地东南部龙马溪组页岩微-纳米孔隙结构特征及控制因素 [J]. 石油学报, 2016, 37(2): 182-195.
Ji Wenming, Song Yan, Jiang Zhenxue, et al. Micro-nano pore structure characteristics and its control factors of shale in Longmaxi For-

- mation southeastern Sichuan Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica* 2016, 37(2):182-195.
- [27] Clarkson C R, Freeman M He L, Agamalian M, et al. Characterization of tight gas reservoir pore structure using USANS/SANS and gas adsorption analysis [J]. *Fuel* 2012, 95:371-385.
- [28] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 60:1-17.
- [29] 崔景伟, 朱如凯, 吴松涛, 等. 黄铁矿在页岩有机质富集、生排烃与页岩油聚集中的作用 [J]. *地质评论* 2013, 59(S1):783-784. Cui Jingwei, Zhu Rukai, Wu Songtao, et al. The role of pyrite in organic matter accumulation, hydrocarbon generating-expelling and shale oil accumulation in shale [J]. *Geological Review*, 2013, 59(S1):783-784.
- [30] 徐祖新, 韩淑敏, 王启超. 中扬子地区陡山沱组页岩储层中黄铁矿特征及其油气意义 [J]. *岩性油气藏* 2015, 27(2):31-37. Xu Zuxin, Han Shumin, Wang Qichao. Characteristics of pyrite and its hydrocarbon significance of shale reservoir of Doushantuo Formation in middle Yangtze area [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2015, 27(2):31-37.
- [31] Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(4):665-677.
- [32] Tian H, Pan L, Xiao X M, et al. A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48:8-19.
- [33] 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.
- [34] Tian H, Pan L, Zhang T W, et al. Pore characterization of organic-rich Lower Cambrian shales in Qiannan Depression of Guizhou Province, Southwestern China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 62:28-43.
- [35] 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征 [J]. *石油学报* 2013, 34(2):301-311. Yang Feng, Ning Zhengfu, Hu Changpeng, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs [J]. *Acta Petrolei Sinica* 2013, 34(2):301-311.
- [36] 薛冰, 张金川, 唐玄, 等. 黔西北龙马溪组页岩微观孔隙结构及储气特征 [J]. *石油学报* 2015, 36(2):138-149. Xue Bing, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, et al. Characteristics of microscopic pore and gas accumulation on shale in Longmaxi Formation, northwest Guizhou [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(2):138-149.
- [37] 刘大永, 郭慧娟, 彭平安, 等. 下扬子地区下古生界页岩纳米孔隙特征及其控制因素 [J]. *煤炭学报* 2013, 38(5):778-782. Liu Dayong, Guo Huijuan, Peng Ping'an, et al. Characteristics and controlling factors of pore size distribution of the Lower Paleozoic shale rocks in Lower Yangtze area [J]. *Journal of China Coal Society* 2013, 38(5):778-782.
- [38] Guo X S, Li Y P, Liu R B, et al. Characteristics and controlling factors of micropore structures of the Longmaxi Shale in the Jiaoshi area, Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry* 2014, 1:165-171.
- [39] Shi M, Yu B S, Xue Z P, et al. Pore characteristics of organic-rich shales with high thermal maturity: A case study of the Longmaxi gas shale reservoirs from well Yuye-1 in southeastern Chongqing, China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 26:948-959.
- [40] Ambrose R J, Hartman R C, Campos M D, et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations [J]. *SPE 131772*, 2010:1-17.
- [41] 黄磊, 申维. 页岩气储层孔隙发育特征及主控因素分析: 以上扬子地区龙马溪组为例 [J]. *地学前缘* 2015, 22(1):374-385. Huang Lei, Shen Wei. Characteristics and controlling factors of the formation of pores of a shale gas reservoir: A case study from Longmaxi Formation of the Upper Yangtze region, China [J]. *Earth Science Frontiers* 2015, 22(1):374-385.