## 页岩气储层粘土矿物孔隙特征及其甲烷吸附作用

王茂桢<sup>1)</sup>,柳少波<sup>2,3)</sup>,任拥军<sup>4)</sup>,田华<sup>2,3)</sup>

1)中海石油(中国)有限公司天津分公司渤海石油研究院,天津,300452;

2)中国石油勘探开发研究院,北京,100083;3)提高石油采收率国家重点实验室,北京,100083;

4)中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,山东青岛,266580;

内容提要:粘土矿物是页岩的主要组成矿物,与页岩气的赋存和富集密切相关。粘土矿物因其特殊的晶体结构,在晶层之间、矿物内部以及矿物颗粒之间形成了不同类型的孔隙,这些孔隙的大小、形貌和比表面积决定着粘土矿物的甲烷吸附能力。为此,本文综述了粘土矿物的孔隙结构以及孔隙中的水和有机质对甲烷吸附性的影响,指出不同类型的粘土矿物孔隙发育与形貌特征存在差异,蒙脱石中多发育圆形、狭缝状的微孔且总比表面积最大,导致蒙脱石在所有粘土矿物中的甲烷吸附量最大;伊利石与高岭石中多发育中孔与大孔,吸附甲烷的能力低于蒙脱石。粘土矿物孔隙中的水与有机质显著影响到甲烷的吸附能力,水分子会占据孔隙表面,降低了甲烷的吸附能力,但可溶有机质对粘土矿物甲烷吸附能力的具体影响目前尚不明了。同时,根据页岩气勘探需求指出了本方向某些有待深入探讨的问题。

关键词:页岩气储层;粘土矿物;孔隙结构;比表面积;甲烷吸附

目前,对页岩气储层的研究主要集中在孔隙结 构与吸附能力两个方面(Jarvie et al., 2007; Ross et al.,2009;邹才能等,2011)。泥页岩储层物质除了 有机质以外还有大量的无机矿物,后者包括粘土矿 物、自生矿物以及石英、长石等碎屑矿物,其中粘土 矿物是构成泥页岩的主体之一。页岩中粘土矿物具 有吸附甲烷的能力(Jarvie et al., 2007; Loucks et al.,2007)。页岩气不仅可以储存在有机质的孔隙 与裂缝当中,还能够以吸附态和游离态存在于粘土 矿物孔隙中(Aringhieri, 2004; Wang Chengcai et al., 2004),即粘土矿物不同类型的孔隙为页岩气提供 了多种赋存空间(朱晓军等,2012)。粘土矿物孔隙 主要是颗粒表面孔、晶层间隙、集合体孔及边缘结构 微孔,孔隙的大小、形态及比表面积决定了粘土矿物 吸附天然气的能力(Cheng Ailing et al., 2004; Ross et al.,2009)。不同类型的粘土矿物因其晶体结构、 孔隙类型的不同,其含气形式和能力也存在差异。 同时,粘土矿物丰富的孔隙和比表面积使得它不仅 可以吸附天然气,也可以吸附其他液体或者固体 (赵杏媛等,1990),对粘土矿物中天然气的赋存和 富集特征产生显著影响。粘土矿物遇水后,其甲烷 吸附能力会明显降低,并且出现晶层间距明显增大的现象,即吸水膨胀(张乃娴等,1990)。粘土矿物与有机质含量之间有一定的相关性,粘土矿物孔隙中含有部分有机质(张永刚等,2007;崔景伟等,2013)。识别粘土矿物孔隙、鉴定孔隙类型以及研究比表面积及水和有机质对粘土矿物孔隙的影响,对认识页岩气赋存特点有着重要的意义。

## 1 粘土矿物的类型与性质

粘土矿物颗粒细小,孔隙多,比表面积极大,又 具有特殊而复杂的层间结构,这决定了它具吸附性、 膨胀水化性、分散性、离子交换性、粘性和可塑性等 多种特殊性质。研究粘土矿物表面结构以及化学反 应时所用到的尺度,可从亚埃级的羟基团相互作用 到1000nm 近颗粒大小的级别(图1)(Johnston, 2010)。尺度大致分为3个等级:首先是氢键,氢原 子大小仅为0.1nm,但它在粘土矿物表面化学中发 挥了核心的作用;二为粘土与有机质、粘土与水之间 发生相互作用的尺度,以及粘土吸水膨胀的最大层 间距离(10nm);三是粘土颗粒和聚集体的尺寸,通 常超过了1mm。小尺度的相互作用会直接影响到

注:本文为中国石油天然气股份有限公司科技攻关课题"典型盆地油气成藏机制、模式与分布规律(编号 2011A-0203)"的成果。 收稿日期:2014-01-08;改回日期:2014-10-19;责任编辑:黄敏。

作者简介:王茂桢,男,1989年生。助理工程师。现主要从事低渗储层方面工作研究。Email: downy1989@ formail.com。

粘土颗粒与其他粒子以及更大尺度上的相互作用。 因此,粘土矿物所具有的特性很大程度上是由纳米 级的相互作用决定的。

粘土矿物根据其不同的晶体结构可以分为高岭 石族、伊利石族、蒙脱石族、蛭石族以及海泡石族等。 不同的粘土矿物类型所具有的不同晶体结构,在很 大程度上决定了粘土矿物的各种性能。

蒙脱石是常见的粘土矿物之一,其晶粒呈不规则细粒状或鳞片状,颗粒较小,一般小于 0.5μm,结晶程度差,轮廓不清楚。蒙脱石的特性是能够吸收 大量的水,体积膨胀。以蒙脱石为主要成分的膨润 土吸水后体积可膨胀 20~30 倍(赵杏媛等,1990;张 乃娴等,1990)。

伊利石类也泛称水云母类,其组成成分与白云 母相似,是白云母经强烈的化学风化作用,转化为蒙 脱石或高岭石的中间产物。伊利石类矿物成分复 杂,存在量大其基本结构虽与蒙脱石相仿,但因其晶 格结合牢固无膨润性,且其晶体也比蒙脱石粗,因此 可塑性较低(赵杏媛等,1990;蔡进功,2004;张乃娴 等,1990)。

高岭石是一般粘土中常见的粘土矿物,其结晶 属于双层结构硅酸盐矿物,这种双层结构的平行的 晶层组成,它们之间的结合力较弱,层理易于裂开及 滑移。层间不易吸附水分子,但层间易分离,或使粒 子破坏,增加比表面积,提高分散度,可塑性较强 (赵杏媛等,1990;张乃娴等,1990;Ambrose,2011)。

## 2 粘土矿物甲烷吸附性特征

目前对于页岩含气性的影响因素已经研究的较为深入,多数研究是围绕页岩气储层的自身因素如 有机质含量、成熟度、有机质类型和孔隙等,以及外 部因素如温度、压力和含水饱和度等,而对于粘土矿 物对甲烷的吸附特征研究的相对较少(Ross et al., 2007;邹才能等,2010;Jarvie,2008;Chalmers et al., 2008;邹才能等,2013)。页岩储层中的无机矿物成 分多种多样,主要包括粘土矿物和碎屑矿物。矿物



图 1 粘土矿物结构及表面化学作用的大小(据 Johnston, 2010)

Fig. 1 Length scales associated with the structure and surface chemistry of clay minerals (modified after Johnston, 2010)

209

成分相对含量的变化对页岩的气体吸附能力有着一定的影响(张林晔等,2009)。通过对比北美主要地 区页岩气源岩中粘土矿物含量与含气量的对比,可 以看出,粘土矿物高的页岩气储层有着较高的页岩 气含量,说明粘土矿物对页岩的储气能力有着重要 的影响(表1,李政,2011)。



#### 图 2 不同粘土矿物等温吸附曲线(干燥样品) (据 Ross et al.,2009;吉利明等,2012)

Fig. 2 Sorption isotherms for clay standards (dry basis) (modified after Ross et al., 2010; Ji Liming et al., 2012)

图中三角为 Ross 等在 30℃下的测试结果,方块为吉利明等 在 35℃下的测试结果

The triangular represent the test results at 30  $^\circ\!\!C$  by Ross et al. , and the blocks are the tests results at 35  $^\circ\!\!C$  by Ji Liming et al.

前期有关粘土矿物对甲烷气体吸附能力的实验 多针对干燥样品。Mavor(2008)对 Barnett 页岩进行 等温吸附,发现粘土矿物表面可以吸附甲烷气体,在 有机碳含量以及温压条件相近的情况下,粘土矿物 含量越高,页岩气体吸附量越高,并且随着压力的逐 渐增加,不同粘土矿物含量页岩样品吸附量的差距 会逐渐增大。同时还发现,碎屑与碳酸盐矿物含量 的增加,会降低页岩对气体的吸附能力(Loucks et al.,2007)。

不同类型的粘土矿物因其不同的晶体结构及化 学性质而具有不同的吸附能力,不同学者对其吸附 能力的研究结果也不尽相同(图2)。Ross 在 30℃ 条件下对干燥粘土矿物样品进行吸附实验,发现伊 利石的吸附能力要大于蒙脱石以及高岭石(Ross et al.,2009)。Lu Xiaochun 等(1995)同样认为,伊利 石的吸附作用在有机碳较低的页岩中起到了至关重 要的作用。而吉利明等在 65℃条件下对各单矿物 的干燥样品进行甲烷等温吸附实验,得出了不同的 结论,认为粘土矿物气体吸附能力的大小次序为蒙 脱石 > 伊蒙混层 > 高岭石 > 绿泥石 > 伊利石(吉利 明等,2012)。

导致认识出现差异的原因很多。首先是实验条件,温度升高会增加气体分子的运动速度,降低气体吸附量(Jarvie,2008),但是由于蒙脱石具有特殊的内表面(赵杏媛等,1990),使得气体分子不易逃逸,从而在较高温度时保持着高的吸附量。其次是粘土矿物成岩作用和程度的不同,其孔隙结构存在差异,也会导致吸附能力的不同(吉利明等,2012)。同时,样品干燥时预处理温度可能存在差异,不同温度会使粘土矿物中的水发生不同程度的散失,蒙脱石层内束缚水完全散失后会很大程度的增加蒙脱石的比表面积,从而导致甲烷吸附能力的不同。

## 3 粘土矿物的孔隙结构特征

页岩储层孔隙结构对页岩气的储集具有重要的

表1 北美主要页岩气源岩粘土矿物含量与含气量数据表(据李政,2011)

Table 1 The clay mineral content and the gas content data of the main shale gas source rock in North America

(							
盆地	页岩名称	岩性	粘土矿物(%)	含气量(m <sup>3</sup> /t)			
Michigan	Antrim(泥盆系)	硅质页岩	低	1.13 ~ 2.83			
Appalachain	Ohio(泥盆系)	硅质页岩	低	1.69 ~ 2.83			
Illinois	New Albany(泥盆系)	硅质页岩	低	1.13 ~ 2.26			
Appalachai	Marcellus 泥盆系	粘土质、硅质页岩	20 ~ 50	1.7~2.8			
Fort Wort	Barnett(密西西比系)	硅质页岩	< 35	8.49~9.91			
Arkom	Woodford(密西西比系)	硅质页岩	10 ~ 30	5.6~8.5			
ETNL Sal	Haynesville(上侏罗统)	灰质页岩	6 ~ 39	2.8~13.2			
San Juan	Lewis(白垩统)	硅质页岩	<25	0.42~1.27			

(modified after Li Zheng, 2011)

意义。页岩孔隙发育特征主要受页岩有机质类型、 无机成分和有机质成熟度的影响(Chalmers et al., 2008)。其中,粘土矿物孔隙类型及形态影响着页 岩比表面积和孔隙的发育程度。不同粘土矿物的化 学成分、构造形态、晶体结构和微粒性等的不同,矿 物晶体内孔隙以及颗粒间孔隙的形态和大小也具有 一定的差异,因此会具有不同的表面积与孔容,使得 具有不同的吸附气体的能力。



图 3 粘土矿物的外表面积和内表面积 (据赵杏媛等,1990)

Fig. 3 The outer surface area and inner surface of the clay mineral (modified after Zhao Xingyuan et al. ,1990)

#### 3.1 孔隙形貌特征

研究岩石孔隙形貌特征主要采用扫描电镜、透射电镜、激光共聚焦显微镜、X射线层析扫描等手段。扫描电镜因其能直接观察岩石样品原始表面, 具有景深大、图像立体感强、分辨率较高,放大倍数 大等特点,成为分析粘土矿物的成分、形态及分布特 征最常用的方法(胡圆圆等,2012)。不同类型粘土 矿物的晶体形态、产状各异,且粘土矿物多以集合体 形式出现,因此在扫描电镜下的形态与孔隙空间也 存在一定差异(表2)。

前人对粘土矿物扫描电镜特征描述的较为详尽 (邹春燕等,2005;马世忠等,2012)。在 Keller 与 Staudt 的粘土岩孔隙划分方案,分别将直径 < 0.6nm、0.6~2nm、2~50nm、50nm~2μm、2~50μm 和>50μm 的孔隙称之为超微孔、微孔、中孔、大孔、 毛细孔和巨毛细孔(Keller et al.,2005)。田华等 (2012)发现,粘土矿物含量与微孔、中孔的相关性 较差,与宏孔的相关性较好,说明粘土矿物控制着页 岩储层中宏孔的发育。

胡圆圆等(2005)与吉利明等(2012)分别在扫 描电镜下观察了碎屑岩与粘土岩中粘土矿物的电镜 特征,研究发现蒙脱石一般以薄片状和丝绢状包裹 于矿物晶体表面或者呈蜂窝状充填于粒间孔隙中。 由于蒙脱石特殊的结构特征,其层面之间可构成 200~400nm的狭缝,表面也会出现不同大小和形态 的孔洞,直径多为100~500nm;同时,晶体内部也会 形成许多细小的孔隙,直径在50nm以下,表面还会 出现不同程度的细小的裂缝,约5~10nm(张守天 等,1978;胡圆圆等,2012)。

伊利石单晶形态呈丝带状和羽毛状,排列相对 规则,一般在 0.15~0.5μm 间,集合体形态多呈薄 片状,一般呈缠绕状弯曲,以杂乱状充填于孔隙空间 中或者包裹在颗粒表面形成粘土薄膜(张守天等, 1978;邹春艳等,2005)。伊利石颗粒之间多分布大 孔和毛细孔,大小为 0.5~4μm。伊利石原层面间 的近平行缝隙被针柱状的粘土桥割成了若干小孔, 大小为 100~200nm,但是连通性较差。

伊蒙混层矿物多包裹于其他颗粒上,或呈杂乱 状充填于孔隙中,晶内孔隙发育较少,大小多为600 ~800nm(胡圆圆等,2012)。弯片状结构中常发育 极不规则的晶间残余孔,最宽的位置可达300nm,最

表 2	不同精	占土矿	物孔	隙形	貌特征	正对比	上表

Fable 2	The	comparison	table of	different	clav	minerals	nore	mornhology	2
	Inc	comparison	table of	uniterent	ciay	miner als	porei	moi phoiogy	í

粘土矿物类型	粘土矿物类型 孔隙形态 孔隙分布位置及大小(nn		孔隙类型
蒙脱石	狭缝状、圆形	层面间约 200~400 颗粒表面约 100~500	大孔、中孔、毛细孔、微孔
伊利石	矩形、三角形、狭缝状	颗粒间约 500~4000 片层间约 100~200	大孔、毛细孔
伊蒙混层	圆形、多角形	晶体内部约600~800晶体之间约50~300	大孔、中孔
高岭石	狭缝状、不规则形状	颗粒间约20~100单晶片层间<10	大孔、中孔
绿泥石	三角形、狭缝状	单体间约 100 片层间约 20	中孔、微孔

窄处只有几个纳米,孔隙间连通性差。

高岭石多以定向排列或者杂乱堆积的状态充填 或者半充填于孔隙内部和颗粒之间,晶体呈假六角 薄片状晶形,大小约为1~5µm,厚度为20~300nm, 多以集合体的形式出现,呈团粒状、叠片状和叠板状 (张守天等,1978;邹春艳等,2005)。高岭石片状颗 粒之间以及集合体之间会发育缝隙和孔隙,多为20 ~100nm的中孔和大孔,10~20nm的孔隙多出现在 细小的颗粒之间,而在高岭石单晶片层间会有小于 10nm的缝隙(吉利明等,2012)。

绿泥石单晶形态多为针叶状,大小为2~3μm, 其集合体为绒球状、蜂窝状、碟片状和玫瑰花朵状。 绿泥石常与自生长石共生,以针叶状单体形式包于 颗粒表面(张守天等,1978)。针叶状绿泥石单体间 存在纳米级的孔隙,单体厚度小于100nm。绿泥石 片层排列紧密,层间发育狭缝状孔隙,大小约20nm。



(modified after Ambrose, 2011)

#### 表 3 部分粘土矿物表面积 (据赵杏媛等,1990;Passey et al.,2010)

# Table 3 The surface area of common clay minerals

(modified after Zhao Xingyuan et al., 1990, Passay et al. 2010)

1))0,1 assey et al. ,2010)							
粘土矿物	层间距 (nm)	内表面积 (m <sup>2</sup> /g)	外表面积 (m <sup>2</sup> /g)	总表面积 (m <sup>2</sup> /g)			
蒙脱石	0.96~2.14	750	50	800			
蛭石	1.435	750	<1	750			
伊利石	1.00	0	30	30			
绿泥石	1.42	0	15	15			
高岭石	0.72	0	15	15			
细石英砂	-	0	0.02	0.02			

#### 3.2 粘土矿物的比表面积

页岩吸附气体的能力不仅取决于孔隙的发育程 度,更多的是依赖矿物颗粒的表面积。矿物的比表 面积直接决定了矿物表面的反应能力以及吸附容量 的大小(路长春等,2008)。因此,比表面积的分析 是表征颗粒比表面积大小和孔隙结构分布特征的常 用手段(卢龙飞等,2013)。页岩中粘土矿物含量最 高可达80%(陆现彩等,2003;王祥等,2010;邹才能 等,2011),控制了泥页岩的比表面积。杨峰等 (2013)在研究页岩孔隙特征时统计得出,粘土矿物 含量与样品大孔的比表面积有很好的正相关关系, 同时黄振凯等(2013 a)还发现页岩微孔、介孔以及 宏孔的孔容会随着粘土矿物的增加呈现明显增大的 趋势,说明页岩孔隙的发育与粘土矿物有关。矿物 的结构类型决定了矿物微孔的体积和比表面积的大 小,同时矿物的表面特征还受矿物成分的影响(陆 现彩等,2003)。国内学者的研究也进一步证实了 这一点,伊蒙混层矿物含量的增加会增加孔体积的 孔比表面积(魏祥峰等,2013)而绿泥石矿物的增加 则会抑制孔隙的发育(黄振凯等,2013b)。矿物结 构或者矿物成分不同,他们的微孔结构不同,表面能 具有差异性,因此吸附能力的强弱也不尽相同(王 祥等,2010)。

粘土矿物比表面积特征较为复杂,许多粘土矿 物的表面积相对较大,这是因为粘土矿物的板、片状 结晶习性和一些粘土矿物(如蒙脱石)具有很大的 内表面积(晶体内部的)(图3)(赵杏媛等,1990)。 比表面构成越复杂,比表面积也更大,伊利石仅有外 表面。测定比表面积的方法主要有消光法、法浸润 热法、溶解度法、透过法、CST、显微镜与电镜法、溶 液吸附、气体吸附法等(罗兴树等,1997;马毅杰, 1981)。测试方法不同,测值也会有所差异。通常 使用的 N, 吸附和 BET 方程只能测定粘土矿物的外 表面积,而极性分子吸附法如水、乙二醇、甘油等吸 附法则可以测定总表面积,其中甘油吸附法既可以 测定总表面积,也可以测定外表面积(朱晓军等, 2012)。如表3所示,蒙脱石与蛭石的比表面积要远 大于绿泥石、高岭石和伊利石,且其内比表面积占总 比表面积的90%以上,而其他粘土矿物的比表面积 均为外表面积(赵杏媛等, 1990; Passey et al., 2010)。正是粘土矿物特殊的比表面,使得气体分 子既可以吸附于粘土矿物外表面,也可以吸附于晶 层间内表面,这种特性使粘土矿物较其他无机矿物 具有更大的吸附空间。

## 4 粘土矿物中的水与有机质

在地层条件下,粘土矿物孔隙及表面上,不仅存 在页岩气的气体分子,同时还存在其他液体和固体, 其中水和有机质是影响甲烷吸附特征的最主要因 素。

#### 4.1 粘土矿物中的水对甲烷吸附的影响

通常认为,随着储层含水量的增加,页岩气含量 逐渐减少(Ross et al.,2007)。其影响主要表现在 以下几个方面:一是水会占据岩石中孔隙空间,使得 游离气含量降低;二是水的吸附性比气体要强,随着 岩石的润湿,水会占据矿物颗粒的活性表面,使得吸 附气体的表面位置减少,从而降低了对气体的吸附 能力;三是随着岩石孔隙中水的增加,气体的赋存相 态会发生改变,原本游离于孔隙中和吸附在矿物颗 粒表面的气体会溶解在水中,从而使气体呈溶解气 的形式存在(付广等,2000)。 粘土矿物微孔隙较多且表面积较大,导致其吸附甲烷能力要强于其他无机矿物,但是在含水的情况下,粘土矿物对气体的吸附能力会明显降低。干燥页岩样品的甲烷吸附量与总有机碳(TOC)含量有很好的正相关关系,当TOC 为零时甲烷吸附量并不是零,说明粘土矿物具有一定的吸附甲烷的能力(图4)。但当样品含水后,TOC 为零时,甲烷吸附量降低至零,说明含水之后,粘土矿物几乎失去了吸附能力(Ambrose,2011)。原因可能在于水分子占据了粘土矿物孔隙表面的吸附位,导致气体分子不能被吸附(朱晓军等,2012)。但也有学者认为,高含水量可以有高含气量,原因是水与甲烷占据不同的吸附位(Chalmers et al.,2008)。

Ross 等(2007)通过实验发现,湿的伊利石和蒙 脱石吸附甲烷能力明显降低,湿的高岭石吸附甲烷 能力变化不大(表4)。他认为只有在含水量超过> 4%时,页岩对气体的吸附能力才会出现显著的降



图 5 水吸附的幼蕊岩沟图(協盖突擊,2002) Fig. 5 The dynamic structure of water adsorption (modified after Meng Yingfeng, 2002)

低,饱水之后样品的气体吸附量比干燥样品降低了低40%。图5给出了水吸附的动态结构,形象的解释了水分子在粘土矿物表面的吸附特性。

亲水性是粘土矿物的重要特性之一。根据存在 状态,粘土矿物中的水分有结构水、吸附水、层间水 和沸石水(邹才能等,2012)。赵杏媛等(1990)则将 粘土矿物中的水分划分为结晶水、吸附水、自由水三 类。粘土矿物中吸附水、层间水和沸石水以中性水 分子 H<sub>2</sub>O 的形式存在,随着外界温度条件的变化, 这些水分子的存在形式会发生变化,一般当温度达 到 100~250℃时,中性水分子基本全部脱离了粘土 矿物的束缚(蔡进功,2004)。由此可见,在原始地 层条件下,粘土矿物中的水是很难全部逃逸,水分子 不可避免的会占据甲烷气体的吸附空间,降低了粘 土矿物的吸附能力。

粘土矿物吸水后会出现体积变大的膨胀特性。

其吸水膨胀分为两个过程:首先是表面水化,由粘土 晶体表面直接吸附水分子和通过所吸附的可交换性 阳离子间接吸附水分子而导致的水化,这个作用进 行的尺度大概为1.0 nm,约四个水分子层的厚度; 随着粘土矿物层面间距的增大,表面吸附能量逐渐 减小,当距离大于1.0 nm 时,表面吸附能已经不是 主要的了,此时进入了渗透膨胀阶段,该阶段的膨胀 是由渗透压力和双电层斥力所引起的,膨胀可使粘 土层间距达到12.0 nm(Johnton,2010)。

粘土矿物不同的晶格构造,具有着不同的吸水 膨胀能力。蒙脱石类矿物吸水膨胀性最强,原因在 于其晶胞具有三层结构(图6),使得其吸水膨胀性 远大于伊利石和高岭石(赵杏媛等,1990;张乃娴 等,1990;Johnton,2010)。蒙脱石晶层中氧层之间的 牵引力很小,层间容易侵入水分子,从而引起晶层沿 垂直层面方向膨胀。同时,晶格内四面体层的 Si<sup>4+</sup>



图 6 蒙脱石颗粒形态及两个蒙脱石层展开的形态(据 Johnton, 2010) Fig. 6 Conceptual view of morphology of montmorillonite particles and an expanded view of two smectite layers(modified after Johnton, 2010)

小部分可被 Al<sup>3+</sup>、P<sup>5+</sup>等置换,八面体层内的 Al<sup>3+</sup>常被 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>等置换,使得晶层之间的距离增加,使得更多的水分子进入晶层之间,引起矿物膨胀(赵杏媛等,1990;Johnton,2010)。伊利石晶体结构与蒙脱石相似,不同的是伊利石层间有 K<sup>+</sup>存在,K<sup>+</sup>水化能力小可以镶嵌在粘土硅氧层的空穴中,使得水分子不易进入层间,从而不易膨胀。高岭石晶层间存在氢键,使得晶胞间联结紧密,水分子不易进入,吸水膨胀性很小。

不难看出,粘土矿物吸水后不仅表面吸附位被 水分子占据,使得粘土矿物的吸附能力下降,同时由 于部分粘土矿物具有吸水膨胀的特性,在膨胀时晶 层间距增加,使得孔隙体积减小,孔隙连通性变差, 从而减小了游离气的赋存空间,降低了粘土矿物总 体的含气能力。

#### 4.2 粘土矿物中的有机质对甲烷吸附的影响

页岩中有机碳的含量与粘土矿物含量呈正相关 关系(张永刚等,2007)。由于粘土矿物的吸附特 性,部分有机质可以吸附于粘土矿物的外表面。进 一步来看,有机质不仅可以分布于粘土矿物的外表 面,还可以存在于粘土矿物层间以及矿物间的孔隙 中,形成颗粒态、表面吸附态和粘土矿物层间结合态 等多种形式的有机质(张永刚等,2007;蔡进功,2004 a;林腊梅等,2013)。Kennedy等(2002)发现,粘土 矿物外表面积与有机质相关性差,而总比表面积与 有机质相关性好,进一步佐证了有机质在粘土矿物 层间存在的这一观点。

页岩中有机质主要以可溶与不可溶两种状态存 在。可溶有机质如饱和烃、芳烃、非烃、沥青质等,不 可溶有机质有镜质组、壳质组和惰质组等(蔡进功 等,2009)。烃源岩中不可溶有机质仅与矿物颗粒 呈混杂堆积的形式,并没有呈吸附态结合在一起,而 可溶有机质则与粘土矿物形成吸附共生的关系(樊 馥等,2011)。卢龙飞等(2013)对比分析了粘土矿 物的原始比表面积与进行碱解、酸解处理之后的比 表面积,发现粘土矿物表面特征与孔隙结构发生了 明显变化。常温常压条件粘土矿物的比表面积一般 为60~100m<sup>2</sup>/g,地层条件下为30~50m<sup>2</sup>/g,经过处 理后增加至80~110m<sup>2</sup>/g,说明经过碱解、酸解处理 之后,占据粘土矿物表面的有机质被分离了出来,使 得孔隙增多,比表面积增大。

由此可见,粘土矿物中有机质的存在虽然降低 了粘土矿物的比表面积,但不同时代、不同成熟度的 页岩可溶有机质在矿物中的赋存状况也不同,可溶 有机质本身对甲烷的吸附状况研究的还不透彻,可 溶有机质对粘土矿物的甲烷吸附作用是抑制还是增 强还有待进一步研究。

### 5 结论

归纳前人研究成果,得到如下主要认识:不同类 型的粘土矿物因其晶体结构和表面特征存在差异, 具有不同程度的甲烷吸附能力,但目前对不同粘土 矿物吸附能力大小的认识存在差异;干燥粘土矿物 之所以具有很强的甲烷吸附性,要归结于其较为发 育的微孔、特殊的板片状孔隙结构及丰富的内外比 表面积,为页岩气赋存提供了有利空间;粘土矿物中 的中性水分子在地层条件下很难逃逸,水分子会占 据甲烷的吸附空间,降低了粘土矿物对甲烷的吸附 能力;粘土矿物被水润湿之后会发生膨胀,增加了粘 土矿物两层间的距离,使孔隙中游离气赋存空间减 小,粘土矿物总体含气性降低;粘土矿物中有机质既 能以吸附态存在于粘土矿物外表面,也能以结合态 存在于粘土矿物层间,占据了粘土矿物中部分比表 面积和层间空间,但其对甲烷吸附能力的影响尚不 明确。

从页岩气勘探需求来看,对于粘土矿物甲烷吸 附性的研究应从以下几个方面深入开展:阐明不同 粘土矿物在不同地质条件下的吸附能力,更好的认

表4粘土矿物比表面积、含水量以及吸附能力(据 Ross et al.,2009)

Table 4 Results of pore structure, moisture and sorbed gas capacities of clay mineral standards

(modified after Ross et al., 2009)

粘土矿物	含水 (%)	孔隙结构/比表面积		吸附能力(cm <sup>3</sup> /g,6MPa)		
		N <sub>2</sub> 吸附法(m <sup>2</sup> /g)	CO <sub>2</sub> 吸附法(m <sup>2</sup> /g)	平衡水样品	干燥样品	
伊利石	5.9	30.0	29.4	0.4	2.9	
蒙脱石	19	24.7	28.3	0.3	2.1	
高岭石	2.9	7.1	9.8	0.7	0.7	
绿泥石	0.8	2.1	4.8	-	-	

215

识页岩气的赋存机制;加强对粘土矿物孔隙结构特 征的研究,阐明粘土矿物孔隙的吸附性能;粘土矿物 中水的存在使得粘土矿物对甲烷的吸附特性变得复 杂,需要研究不同含水量情况下粘土矿物吸附能力 的变化,并对水分子与甲烷分子的存在形式进行深 入探讨;进一步探讨有机质在粘土矿物中的赋存形 式以及有机质存在对粘土矿物孔隙结构和表面吸附 特征的影响,准确获得页岩气储层中粘土矿物的吸 附能力。

#### 参考文献 / References

- 蔡进功.2004. 泥质沉积物和泥岩中有机粘土复合体. 导师:李从先. 同济大学博士学位论文.
- 蔡进功,卢龙飞,丁飞,樊馥.2009. 烃源岩中黏土与可溶有机质相互 作用研究展望.同济大学学报(自然科学版),37(12):1679~ 1684.
- 崔景伟,朱如凯,吴松涛,白斌.2013.黄铁矿在页岩有机质富集、生排烃与页岩油聚集中的作用.地质论评,59(z1):783~784.
- 樊馥,蔡进功,徐金鲤,包于进.2011. 泥质烃源岩不同有机显微组分的原始赋存态.同济大学学报(自然科学版),39(3):434~439.
- 付广, 庞雄奇, 杨勉, 薛永超. 2000. 天然气运聚相态及其研究意义. 中 国海上油气(地质), 14(2):112~117.
- 胡圆圆,胡再元.2012. 扫描电镜在碎屑岩储层粘土矿物研究中的应用. 四川地质学报,32(1):25~28.
- 黄振凯,陈建平,王义军,邓春萍,薛海涛.2013 b.利用气体吸附法和 压汞法研究烃源岩孔隙分布特征——以松辽盆地白垩系青山口 组一段为例.地质论评,59(3):587~594.
- 吉利明,邱军利,张同伟,夏燕青.2012. 泥页岩主要黏土矿物组分甲 烷吸附试验. 地球科学,37(5):1043~1050.
- 吉利明,邱军利,夏燕青,张同伟.2012.常见黏土矿物电镜扫描微孔 隙特征与甲烷吸附性.石油学报,33(2):249~256.
- 李政.2011.东营凹陷页岩气勘探潜力初步评价.导师:沈忠民.成都 理工大学硕士学位论文.
- 林腊梅,张金川,刘苏,唐玄.2013. 泥页岩成岩作用及其成藏、成矿 意义论评. 地质论评,59(z1):674~675.
- 路长春,陆现彩,刘显东,杨侃,陆志均.2008.基于探针气体吸附等温 线的矿物岩石表征技术Ⅳ:比表面积的测定和应用.矿物岩石地 球化学通报,27(1):28~34.
- 卢龙飞,蔡进功,刘文汇,腾格尔,王杰.2013. 泥岩与沉积物中粘土矿 物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性.石油天然气地质, 34(1):16~26.
- 陆现彩,尹琳,赵连泽,熊飞.2003.常见层状硅酸盐矿物的表面特征. 硅酸盐学报,31(1):59~65.
- 罗兴树,杨坤鹏,崔茂荣.1997. 泥页岩比表面积测定方法实验研究. 西南石油学院学报,19(3):49~53.
- 马世忠,王海鹏,孙雨,吕品岐,满维光.2014. 松辽盆地扶新隆起带北 部扶余油层超低渗储层——粘土矿物特征及其对敏感性的影 响.地质论评,60(5):1085~1092.
- 马毅杰. 1981. 测定土壤比表面的乙二醇乙醚吸附法. 土壤, (3):105 ~107.
- 孟英峰. 2002. 泥页岩水化反应的系统仿真技术及其在油气田开发领域中的应用. 导师:罗平亚. 西南石油学院博士论文.

- 田华,张水昌,柳少波,张洪.2012. 压汞法和气体吸附法研究富有机 质页岩孔隙特征. 石油学报,33(3):419~427.
- 王祥,刘玉华,张敏,胡素云,刘红俊.2010.页岩气形成条件及成藏影 响因素研究.天然气地球科学,21(2):350~356.
- 魏祥峰,刘若冰,张廷山,梁兴.2013.页岩气储层微观孔隙结构特征 及发育控制因素——以川南—黔北 XX 地区龙马溪组为例.天 然气地球科学,24(5):1048~1059.
- 杨峰,宁正福,张世栋,胡昌蓬,杜立红,刘慧卿. 2013. 基于氮气吸附 实验的页岩孔隙结构表征. 天然气工业,33(4):135~140.
- 张林晔,李政,朱日房.2009.页岩气的形成与开发.天然气工业,29 (1):124~128.
- 张乃娴,李幼琴,赵惠敏. 1990. 粘土矿物研究方法. 北京:科学出版 社,62~66.
- 张守天,王宗良.1978.中国粘土矿物的的电子显微镜研究.北京:地 质出版社,4~9.
- 张永刚,蔡进功,许卫平.2007. 泥质烃源岩中有机质富集机制.北京: 石油工业出版社,26~108.
- 赵杏媛、张有喻.1990.粘土矿物与粘土矿物分析.北京:海洋出版社, 291~341.
- 朱晓军,蔡进功.2012. 泥质烃源岩的比表面积与有机质关系研究进 展及意义.石油与天然气地质,33(3):375~383.
- 邹才能,董大忠,王社教,李建忠,李新景,王玉满,李登华,程克明.中 国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力.石油勘探与开发, 2010,37(6):641~653.
- 邹才能,陶士振,侯莲华.2011.非常规油气地质.北京:地质出版社, 26~93.
- 邹才能,杨智,陶士振,李伟,吴松涛,侯连华,朱如凯,袁选俊,王岚, 高晓辉,贾进华,郭秋麟,白斌.2012.纳米油气与源储共生型油 气聚集.石油勘探与开发,39(13):13~26.
- 邹才能,杨智,崔景伟,朱如凯,侯连华,陶士振,袁选俊,吴松涛,林森 虎,王岚,白斌,姚泾利.2013.页岩油形成机制、地质特征及发展 对策.石油勘探与开发,40(1):14~26.
- 邹春艳,罗蓉,李子荣,陈盛吉,万茂霞.2005. 电镜扫描在碎屑岩储层 粘土矿物研究中的应用. 天然气勘探与开发,28(4):4~8.
- Ambrose R J. 2011. Micro-structure of gas shales and its effects on gas storage and production performance. University of Oklahoma.
- Aringhieri R. 2004. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils, Clays and Clay Minerals, 52: 700 ~ 704.
- Chalmers G R L, Bustin, R M. 2008. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity. Bulletin Of Canadian Petroleum Geology, 56(1):1~21.
- Cheng, Ailing, Huang W L. 2004. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter. Organic Geochemistry, 35(4): 413~423.
- Jarvie D M, Hill R J, Tim E. Ruble, Richard M. Pollastro. 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north—central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. AAPG Bulletin,91(4): 475 ~ 499.
- Jarvie D M. 2008. Unconventional Shale Resource Plays: Shale-Gas and Shale Oil Opportunities. Fort Worth Business Press meeting.
- Johnston C T. 2010. Probing the nanoscale architecture of clay minerals. Clay Minerals, 45(3): 245 ~ 279.
- Keller J U, Staudt R. 2005. Gas adsorption equilibra: experimental methods and adsorptive isotherms. USA: Springer Science, 1 ~422.

Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. Science, 2002, 295(25):657 ~ 660.

Loucks R G, Stephen C. 2007. Ruppel Mississippian Barnett Shale:

Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas. AAPG Bulletin,91(4): 579 ~ 601.

- Lu Xiaochun, Li Fanchang, Watson A T. 1995. Adsorption measurements in Devonian Shales. Fuel, 74(4):599 ~603.
- Mavor M. 2003. Barnett shale gas in place volume including sorbed and free gas volume. AAPG South west Section Meeting. Fort Worth, Texas.
- Passey Q R, Bohacs K M, Esch W L , Klimentidis R, Sinha S. 2010. From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir geologic and petrophysical characterization of unconventional shalegas reservoirs. SPE paper 131350 presented at the CPS/SPE

internationald oil & gas conference and exhibition in China, Beijing, China,  $8 \sim 10$  June (2010).

- Ross D J K, Bustin R M. 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. Marine and Petroleum Geology, 26(6):916 ~927.
- Ross D J K, Bustin R. 2007. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale member, northeastern British Columbia, Canada. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 55(1):51~75.
- Wang Chengcai, Juang L C, Lee C K, Hsu T C, Lee J F, Chao Huanping. 2004. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, 280(1):27 ~ 35.

## Pore Characteristics and Methane Adsorption of Clay Minerals in Shale Gas Reservoir

WANG Maozhen<sup>1)</sup>, LIU Shaobo<sup>2,3)</sup>, REN Yongjun<sup>4)</sup>, TIAN Hua<sup>2,3)</sup>

1) Bohai Oilfield Research Institude, Tianjin Branch of CNOOC China Limited, Tianjin, 300452;

2) PetroChina Research Institute of petroleum Exploration & Development, Beijing, 100083;

3) State Key Laboratory of Enhanced oil Recovery, Beijing, 100083;

4) School of Earth Sciences and Technology, China University of Petroleum(east China), Qingdao, Shandong, 26658

Abstract: The clay minerals are the main constituent minerals of the shale. It's closely related with the occurrence and enrichment of shale gas. Because of its special crystal structure, clay minerals formed different types of pores between the crystal layers, in the internal mineral and between the mineral particles. The pore size, morphology and the specific surface area determine the methane adsorption capacity of the clay minerals. This paper reviews the occurrence of methane adsorption and various influence factors, such as pore structure, the water and organic matter in the pore. Different types of clay minerals are different in pore development and morphology. The round and slit micropores are most frequently found in smectite clay, which has the biggest total surface area and methane adsorption capacity belowing montmorillonite. Water and organic matters present in the pore of the clay minerals will also affect the methane adsorption capacity. Generally believed that water molecules will occupy the surface of pore, and resulting in a decrease of methane adsorption capacity of clay minerals. However, the specific effects of the soluble organic matter to the methane adsorption capacity of clay minerals are not clear yet. Finally, this paper indicates some of the issues to be explored in depth according to the needs of shale gas exploration.

Keywords: shale gas reservoir; clay mineral; pore structure; specific surface area; methane adsorption