

扬子地台寒武系泥页岩甲烷吸附特征

宋叙^{1,2)}, 王思波¹⁾, 曹涛涛¹⁾, 宋之光¹⁾

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, 广州, 510640;

2) 中国科学院大学, 北京, 100039

内容提要:对采自扬子地区寒武系黄柏岭组、幕府山组和牛蹄塘组的泥页岩进行了甲烷吸附性能及影响因素研究。所分析页岩的 TOC 含量在 1.08%~4.16% 之间;粘土矿物含量在 36.7%~62.3% 之间。页岩样品甲烷吸附量测定结果显示,寒武系页岩甲烷最大理论吸附量与页岩 TOC 含量之间总体上呈正相关性,表明有机质丰度是控制页岩甲烷吸附能力的重要因素。而粘土矿物总含量与页岩甲烷最大理论吸附量之间缺乏相关性,仅蒙脱石含量与页岩甲烷最大理论吸附量呈正相关性,显示个别粘土矿物具有较强的甲烷吸附及影响页岩吸附性能的作用。寒武系不同地区页岩吸附性能存在显著差异,遵义牛蹄塘组页岩甲烷最大理论吸附量在 2.76~5.30 mL/g 之间;南京幕府山组页岩甲烷最大理论吸附量在 1.36~4.35 mL/g 之间;池州黄柏岭组泥页岩甲烷最大理论吸附量在 1.63~2.72 mL/g 之间。此外,寒武系不同地区页岩有机碳含量与甲烷吸附量之间关系变化很大,显示页岩吸附量不仅受有机质丰度类型的影响,而且受有机质成熟度、区域地质演化以及粘土矿物吸附等多种因素制约。

关键词:页岩气;甲烷吸附量;有机碳含量;粘土矿;寒武系页岩

页岩气是一种储存在暗色泥页岩或碳质页岩中的非常规天然气。不同于常规油气系统,页岩气本质上是作为烃源岩页岩自生自储的残余甲烷气体。页岩气的来源既可以是生物作用产生的生物气,也可以是干酪根的热解产生的热解气,或者是页岩中残留油沥青裂解生成的裂解气 (Claypool, 1998; Montgomery et al., 2005)。页岩气有多种赋存形式,包括:①以吸附相存在于有机质或者是粘土矿物颗粒中;②以游离相存在于粒间孔隙或者天然裂缝中;③以溶解态存在于沥青质或水中 (Curtis, 2002; Chalmers et al., 2007; Hill et al., 2007; Strapoc et al., 2010)。在上面所述 3 种赋存状态中,游离气和吸附气被认为是页岩气的主要存在形式,溶解气仅少量存在;而页岩气中吸附气的含量一般变化在 20%~85% 之间 (Montgomery et al., 2005),通常可达 50% 以上 (Lu et al., 1995)。

由于吸附气在页岩总气量中占有较大的比重以及可以直接测定等,页岩吸附性能及地质地球化学控制因素的研究成为页岩气形成产出及资源勘探评价的重要研究方面。前人研究认为有机质含量及成

熟度,页岩矿物组成、温度、湿度、孔隙度和渗透率等都是影响吸附气的重要因素 (Pollastro et al., 2003; Montgomery et al., 2005; 李武广等, 2012; 聂海宽等, 2012; 熊伟等, 2012)。在对北美密西根、伊利诺斯等盆地的页岩气研究中,有学者发现页岩有机碳含量越高,页岩吸附甲烷的量越多 (Manger et al., 1991; Lu et al., 1995; Ross et al., 2007)。这与有机质干酪根具有大量纳米级孔隙结构有关,特别是直径 < 2 nm 的微孔具有很大的内表面积和吸附能力 (Dubinin et al., 1975)。Chalmers 等 (2007) 指出,不列颠哥伦比亚省下白垩统页岩的微孔体积增加,其吸附甲烷的量也会随之增加,并且页岩孔隙率和 TOC 之间存在着正相关关系。页岩吸附甲烷的能力不但受到有机质的控制,同时也受到粘土矿物的影响。Wang 等 (2004) 和 Aringhieri (2004) 认为铝硅质粘土矿物中的纳米孔隙为甲烷分子提供了额外的吸附位点。

中国南方古生界页岩分布广、厚度大,是页岩气勘探开发的重要目标区域 (张金川等, 2008; 刘洪林等, 2010)。但目前对南方古生界主要地质时代页岩

注:本文为国家“973”项目 04 课题 (编号 2012CB214704) 和国家自然科学基金项目 (编号 41273058) 资助成果。

收稿日期:2012-09-28;改回日期:2013-01-17;责任编辑:周健。

作者简介:宋叙,男,1987 年生。硕士研究生,有机地球化学专业。Email: songxu@gig.ac.cn。通讯作者:宋之光,男,1962 年生。研究员,博士生导师,主要从事石油地球化学和有机地球化学研究。通讯地址:510640,广东省广州市天河区五山科华街 511 号,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; Email: zsong@gig.ac.cn。

与页岩气发育储集有关的基础地质地球化学研究还很缺乏,这些页岩的 TOC、粘土矿物与甲烷吸附气量之间存在怎样的关系,国内尚缺乏这方面的研究报道和文献数据。同时由于寒武系页岩的高过成熟性质,吸附性能的研究是评价其页岩气潜力的关键所在。因此,本文选取寒武系黄柏岭组、幕府山组和牛蹄塘组的泥页岩进行甲烷等温吸附实验,目的在于探讨页岩甲烷吸附气量与 TOC、粘土矿物的关系,确定影响控制吸附气的主要因素,并比较不同地区寒武系页岩的甲烷吸附气量,对其页岩气资源潜力进行评价。

1 样品与实验分析

1.1 样品

寒武系泥页岩样品分别采集自安徽池州黄柏岭组、贵州遵义牛蹄塘组及南京幕府山地区幕府山组的野外露头剖面。样品在室内被粉碎至 80~100 目以便进行有机碳含量、矿物成分分析及甲烷吸附测定。页岩岩性及相关的分析数据列于表 1。

表 1 寒武系页岩样品信息及甲烷最大理论吸附量
Table 1 The samples information and the calculated methane sorption capacities of Cambrian shales

样品来源 及编号	岩性	TOC (%)	甲烷最大理论 吸附量 V_L (mL/g)
安徽池州黄柏岭组			
HBL-1	黑色碳质页岩	1.61	1.93
HBL-4	黑色泥页岩	1.55	2.47
HBL-7	黑色页岩	2.28	2.63
HBL-10	黑色泥岩	1.08	1.63
HBL-13	黑色碳质泥岩	1.83	2.72
HBL-15	黑色泥岩	1.58	2.47
贵州遵义牛蹄塘组			
NTT-1	灰黑色硅质泥岩	4.16	4.10
NTT-2	灰黑色碳质泥岩	2.84	5.30
NTT-3-1	灰褐色泥岩	3.71	3.92
NTT-3-2	灰褐色泥岩	2.98	2.76
NTT-3-3	灰褐色泥岩	3.18	3.38
NTT-3-4	灰褐色泥岩	2.54	3.25
南京幕府山组			
MU-2-1	黑色碳质页岩	2.39	3.99
MU-2-2	黑色碳质页岩	2.90	4.35
MU-2-5	黑色碳质页岩	2.77	3.03
MU-4-1	黑色碳质页岩	1.38	1.76
MU-4-2	黑色碳质页岩	1.29	1.36

注:表中甲烷最大理论吸附量依据实际测定的甲烷吸附运用 Langmuir 吸附等温式(1)计算得到的最大吸附量。

1.2 实验分析

页岩样品 TOC 的分析是在 LECO C230 有机

碳硫分析仪上完成的。进行仪器测定前,页岩粉末样品先经稀盐酸浸泡 12 h 以除去其中的碳酸盐岩,再用蒸馏水反复冲洗去除盐酸,烘干后以备仪器分析。

矿物成分分析则采用 X-衍射(半)定量分析,所用仪器为德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,测试条件为:X 射线光源:铜靶($CuK\alpha$; 波长为 0.154 nm);加速电压为 40 kV,电流为 40 mA;扫描速率:1((2 θ)/min。

页岩甲烷的吸附量测定使用的仪器为 PCTProE&E 型高压吸附解吸仪。粉末样品先在 110℃ 条件下干燥 48 h 后进行甲烷吸附测试。吸附分析仪器条件为:气源采用高纯甲烷,测试压力范围在 0~12 MPa(压力增加幅度 $\Delta P=2$ MPa,机箱温度(T_r)28.8℃,样品池温度(T_s)60±1℃,样品温度变化幅度 $\Delta T=\pm 0.2$ ℃,室温 26℃,室内湿度为 50%~60%。页岩甲烷吸附量通过物质平衡原理和容量法求得(Krooss et al., 2002; Busch et al., 2004; Siemons et al., 2007),并且表达为标准温度压力状态(0℃, 101.325 kPa)下每克岩石吸附的甲烷体积,单位是 mL/g。

1.3 吸附数据处理

Brunauer 等(1940)年描述了 5 种基本类型的等温吸附,其中的 I 型等温吸附专门用来描述微孔材料的高压吸附实验。而前人的研究表明富有机质页岩及煤具有纳米级孔隙(Javadpour, 2009; Loucks et al., 2009),其中大部分为微孔和中孔,并且在这些孔中存在着相当数量的吸附态气体(Gan et al., 1972; Marsh, 1987; Chalmers et al., 2008),因此适用于按 I 型等温吸附进行分析。而 I 型等温吸附主要用 Langmuir 单分子层吸附理论来描述。该理论认为固体表面存在着分布均匀的吸附位点(Langmuir, 1918),这些吸附位点会在低压阶段持续地被充填,吸附量快速增长,而气体在高压状态下就会出现单分子层的饱和状态(Lowell et al., 1984)。假定甲烷气体在页岩表面的吸附为单分子层吸附,则实验得到的等温吸附数据可采用 Langmuir 吸附等温式进行拟合,Langmuir 吸附等温方程如下:

$$V=V_L\times P/(P_L+P) \tag{1}$$

上式中, V 代表压力为 P 时样品吸附的甲烷体积; P_L 是 Langmuir 压力,它的物理意义是当吸附剂表面吸附位点中的一半被吸附质分子所占据时的压力; V_L 是 Langmuir 吸附体积,即最大理论吸附量,

它代表单分子层中的吸附位点全部被吸附质占据时吸附相的体积量。该理论计算模型在煤层气吸附研究中也得到了广泛的应用(张丽萍等,2006;付雪海等,2008;代世峰等,2009)。

2 结果与讨论

2.1 泥页岩 TOC 含量及矿物组成

所分析的 17 个寒武系页岩的 TOC 含量在 1.08%~4.16% 之间;其中,安徽黄柏岭组页岩 TOC 含量在 1.08%~2.28% 之间;南京幕府山组页岩 TOC 含量在 1.29%~2.90 % 之间;而遵义牛蹄塘组页岩 TOC 含量是 3 个地区最高的,在 2.54%~4.16% 之间。

不同地区寒武系页岩的矿物组成及含量变化较大(表 2)。幕府山组石英含量在 25.3%~50.4% 之

间;粘土矿物主要由伊利石和蒙脱石构成,总含量在 36.7%~52.5% 之间。牛蹄塘组石英含量在 34%~57.6% 之间;粘土矿物主要为伊利石,最高达到 35.8%,而蒙脱石也占到了相当的量,大约在 12%~18.7%。黄柏岭组页岩石英的含量比较低,在 24.1%~41.7% 之间,粘土矿物以伊利石为主,含量在 22.9%~52% 之间,其次为蒙脱石和绿泥石。寒武系三地页岩中碳酸盐岩矿物组成差异很大,牛蹄塘组以缺失碳酸盐矿物为特征;幕府山组只有 MU-4-1 和 MU-4-2 样品含少量白云石,含量分别为 9.1% 和 16.6%;而黄柏岭组部分页岩样品富含方解石,含量在 15.8%~31.1% 之间。另外,高岭石在所分析的页岩样品中缺失,而黄铁矿作为少量矿物也仅见于幕府山组的 MU-4-1 及 MU-4-2 两个页岩样品当中,含量不超过 10%。

表 2 寒武系页岩矿物组成
Table 2 The mineral composition of Cambrian shales

样品来源 及编号	石英 (%)	长石 (%)	伊利石 (%)	蒙脱石 (%)	方解石 (%)	白云石 (%)	粘土矿物 (%)	脆性矿物 (%)	其他 (%)
南京幕府山组									
MU-2-1	50.4	6.7	22.7	20.1	—	—	42.8	57.1	—
MU-2-2	47.3	6.9	21.4	24.3	—	—	45.7	54.2	—
MU-2-5	33.8	5.4	29.7	22.8	—	—	52.5	39.2	石膏 8.4
MU-4-1	28.1	5.5	41.0	7.8	—	9.1	48.8	33.6	黄铁矿 8.4
MU-4-2	25.3	9.0	22.7	14.0	—	16.6	36.7	34.3	石膏 5.9;黄铁矿 6.5
遵义牛蹄塘组									
NTT-1	57.6	—	30.4	12.0	—	—	42.4	57.6	—
NTT-2	47.1	—	35.0	17.9	—	—	52.9	47.1	—
NTT-3-1	41.8	4.5	35.8	17.9	—	—	53.7	46.3	—
NTT-3-2	43.6	11.1	30.3	14.9	—	—	45.2	54.7	—
NTT-3-3	45.0	8.5	27.8	18.7	—	—	46.5	53.5	—
NTT-3-4	34.0	14.8	33.8	17.5	—	—	51.3	48.8	—
池州黄柏岭组									
HBL-1	32.7	13.4	30.4	10.9	—	—	53.9	46.1	绿泥石 12.6
HBL-4	41.7	10.6	30.3	4.2	—	—	47.7	52.3	绿泥石 13.2
HBL-7	29.5	8.3	52.0	10.3	—	—	62.3	37.8	—
HBL-10	24.1	4.4	24.1	7.4	31.1	—	40.5	28.5	绿泥石 9
HBL-13	26.2	4.3	22.9	10.5	24.1	—	45.5	30.5	绿泥石 12.1
HBL-15	38.8	4.6	31.4	9.4	15.8	—	40.8	43.4	—

2.2 甲烷吸附量与 TOC 含量相关性

北美地区的页岩气研究显示,页岩的甲烷吸附量在很大程度上受有机质含量的控制(Cui et al., 2009; Ross et al., 2009; Zhang et al., 2012),有机质含量越高,页岩甲烷吸附量越大。但对处于高过成熟阶段的页岩该关系是否存在,仍需探讨。图 1 是寒武系页岩甲烷最大理论吸附量与 TOC 含量之间的相关图,该图显示,寒武系页岩的甲烷最大理论吸

附量总体上呈随 TOC 含量增加而增加的趋势,两者之间具有正相关关系。这表明即使是高过成熟的寒武系页岩,有机质丰度仍是影响其吸附性能大小的重要因素。有机质的吸附作用主要来自于干酪根所具有的纳米级孔隙。有机质干酪根在热演化的过程中不断生烃,从而会产生许多纳米级的孔隙(Loucks et al., 2009)。Passey 等(2010)在研究中发现,页岩的孔隙度与其 TOC 含量之间有非常明

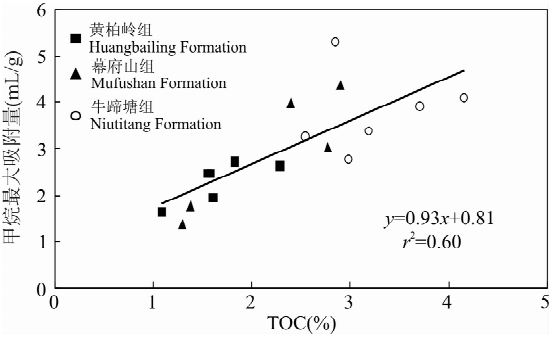


图 1 寒武系页岩 TOC 含量与其甲烷最大理论吸附量的相关性

Fig. 1 Correlation of TOC content with the methane sorption capacities of Cambrian shales

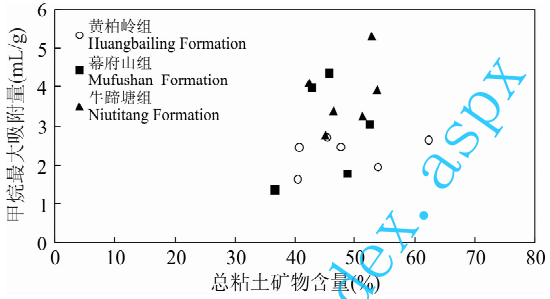


图 2 寒武系页岩粘土矿物总含量与其甲烷吸附量的相关性

Fig. 2 Correlation between the total clay content and the methane sorption capacity of Cambrian shales

显的相关性,即 TOC 含量越高,页岩孔隙度越高。在有机质干酪根纳米孔隙中,微孔隙(直径<2 nm)是最主要的孔隙形式,拥有很大的比表面积和吸附能力(Dubin et al.,1975),为甲烷分子提供了大量吸附位点。

虽然甲烷最大理论吸附量与 TOC 之间总体上存在正相关关系,但是这种线性关系比较松散,相关系数仅为 0.60。具体表现为有的样品虽然 TOC 较低,但是其甲烷最大理论吸附量却大于某些 TOC 相对较高的样品。例如,MU-2-2 样品的 TOC 含量比 NTT-3-1 样品要低,但其甲烷最大理论吸附量为 4.35 mL/g,比 NTT-3-1 样品的 3.92 mL/g 要高。同样,HBL-4 样品的 TOC 含量比 HBL-1 样品的低,但其甲烷最大理论吸附量为 2.47 mL/g,比 HBL-1 样品的 1.95 mL/g 要高(表 1)。这表明尽管有机质含量与页岩甲烷吸附能力密切相关,是页岩中最重要的吸附载体,但有机质本身的吸附能力要受多种因素控制。

2.3 甲烷吸附量与粘土矿物的关系

粘土矿物由于层间结构而具有可观的比表面积,可以把甲烷分子吸附到其内表面(Lu et al., 1995; Volzone et al., 2002; Venaruzzo et al., 2002)。虽然粘土矿物对甲烷的吸附没有有机质强,但同样被认为是重要的吸附载体(Passey et al., 2010)。然而,在所分析的样品中,总粘土矿物含量与甲烷最大理论吸附量之间不存在明显的相关性(图 2)。Ross 等(2007)和 Chalmers 等(2008)在对大不列颠哥伦比亚省的页岩进行含气性研究时,也注意到类似的情形,这说明粘土矿物组成及其含量对泥页岩吸附甲烷的影响机制较为复杂。

粘土矿物中伊利石、蒙脱石理论上具有很强的

甲烷吸附能力,这类矿物具有丰富的直径介于 1~2 nm 之间的微孔(Aringhieri,2004),构成可观的微孔体积和表面积。如伊利石的比表面积为 30 m²/g,而蒙脱石的比表面积更高达 800 m²/g(Passey et al., 2010)。因此伊利石及蒙脱石具有很强的甲烷吸附能力,分别可达到 2.9 mL/g 和 2.1 mL/g(Ross et al.,2009)。图 3 是蒙脱石含量、TOC 以及甲烷最大理论吸附量之间的关系图。该图显示寒武系泥页岩蒙脱石含量不仅与甲烷最大理论吸附量之间具有线性关系,而且其含量高低与 TOC 高低有关。这可能是因为蒙脱石具有很大的活性表面及层间间隙,可以吸附相当数量的有机质,从而有助于其保存(Kennedy et al., 2002)。总体而言,虽然前人认为泥页岩中的粘土矿物具有较强的甲烷吸附能

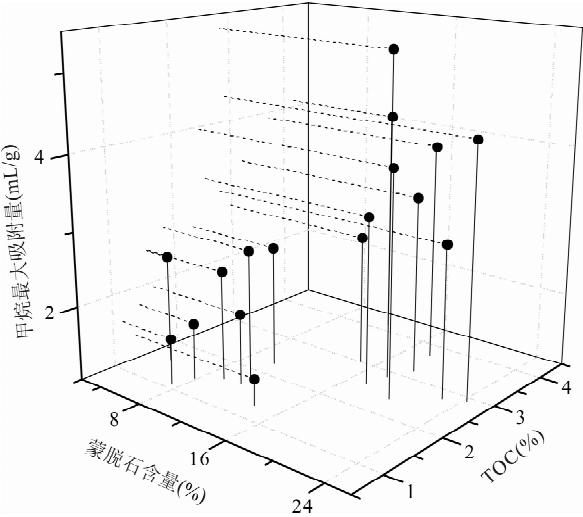


图 3 寒武系页岩蒙脱石和 TOC 含量与甲烷吸附量之间的相关性

Fig. 3 Correlation of montmorillonite and TOC content and the methane sorption capacities of Cambrian shales

力,但是在所研究样品中总粘土矿物含量与甲烷最大理论吸附量之间并不存在相关性,表明寒武系页岩中粘土矿物的吸附作用比较有限,整体比较低。但个别粘土矿物,如蒙脱石可能具备较高的甲烷吸附能力。

2.4 页岩甲烷等温吸附曲线特征

图 4~6 是寒武系页岩的甲烷等温吸附曲线。这些甲烷等温曲线都具有典型的 I 型等温吸附曲线形态,其特征是在低压阶段呈现甲烷吸附量快速增加,进入高压阶段吸附量增量变小,吸附曲线趋于平衡的平缓状态。Lowell 等(1984)认为出现这种现象显示吸附载体存在许多比吸附质分子要大的孔隙,这些孔隙的孔壁具有叠合的吸附能力,会在低压阶段被吸附质分子持续快速充填。而进入高压阶段,这些孔隙已接近饱和充填,甲烷吸附量随压力增加的速率变得缓慢,使吸附曲线趋于平直,此时主要以吸附载体的外表面吸附为特征。

3 组页岩样品当中,黄柏岭组页岩的 TOC 含量和甲烷最大理论吸附量都是最低的,它们的甲烷最大理论吸附量在 1.63~2.72 mL/g 之间(表 1)。图 4 显示了黄柏岭组页岩的甲烷等温吸附曲线。这些曲线形态基本相同,吸附曲线在图上的相互关系总体上反映了页岩 TOC 含量的高低顺序。TOC 含量最高的 HBL-7 样品具有最高的甲烷吸附量,其吸附曲线位于其它吸附曲线之上;而 TOC 含量最低的 HBL-10 样品吸附曲线位于其它吸附曲线之下,即图 4 中所有吸附曲线的最下方。但 TOC 介于 1.83%~1.55% 之间的页岩吸附曲线之间呈现交错且与 TOC 高低不匹配关系。这可能指示在一定范围内 TOC 含量的差异对页岩甲烷吸附量的影响十分有限。

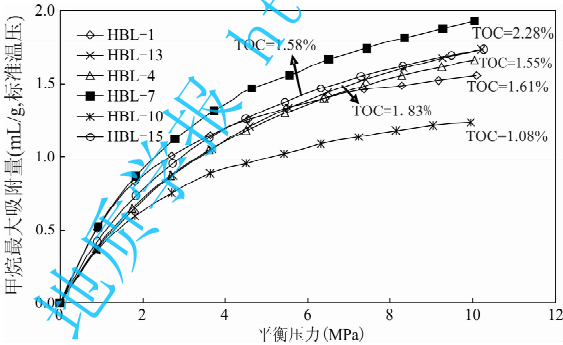


图 4 黄柏岭组页岩等温吸附曲线

Fig. 4 The methane sorption isotherms of Huangbailing Fm. shales

幕府山组页岩的 TOC 含量和甲烷最大理论吸附量介于黄柏岭组和牛蹄塘组,它们的甲烷最大理论吸附量在 1.36~4.35 mL/g 之间(表 1)。这些页岩的甲烷等温吸附曲线大致呈现两种形态(图 5): MU-2-2、MU-2-5 及 MU-2-1 这 3 个 TOC 相对较高的样品曲线较为陡峭;而 MU-4-1 及 MU-4-2 这两个 TOC 相对较低的样品曲线较为平缓。吸附曲线之间的相互关系非常准确地反映了每个页岩 TOC 含量的高低。TOC 含量最高的 MU-2-2 样品拥有最高的甲烷吸附量,其吸附曲线位于所有曲线的最上方。其余样品的吸附曲线随着 TOC 含量的降低依次往下排列。MU-4-1 及 MU-4-2 样品的吸附曲线在中压阶段出现交叉,到了高压阶段,TOC 含量最低的 MU-4-2 样品吸附曲线位于 MU-4-1 样品吸附曲线之下,同时也处于所有样品吸附曲线的最下方。这可能表明 TOC 含量的差异在幕府山组页岩吸附甲烷过程中起到比较重要的影响,显示 TOC 含量是主要的甲烷吸附控制因素。

牛蹄塘组页岩的 TOC 含量和甲烷最大理论吸附量在 3 组页岩样品中都是最高的,它们的甲烷最大理论吸附量在 2.76~5.30 mL/g 之间(表 1)。图 6 显示了牛蹄塘组的甲烷等温吸附曲线。这些曲线形态大致相同并且曲线之间相互交错,吸附曲线在图上的相互关系并未反映页岩 TOC 含量的高低顺序。TOC 含量最高的 NTT-1 样品的甲烷吸附量并不是最高的,其吸附曲线在压力约 8 MPa 处与 NTT-3-3 样品的吸附曲线相交,在压力>8 MPa 的高压阶段位于 NTT-3-3 样品的吸附曲线之下;而 TOC 含量最低的 NTT-3-4 样品的甲烷吸附量也不是最低的,但其吸附曲线在进入高压阶段后位于其它吸附曲线之下。牛蹄塘组页岩吸附曲线排列较为紧密,曲线之间相互交错。除 NTT-3-4 样品的吸附

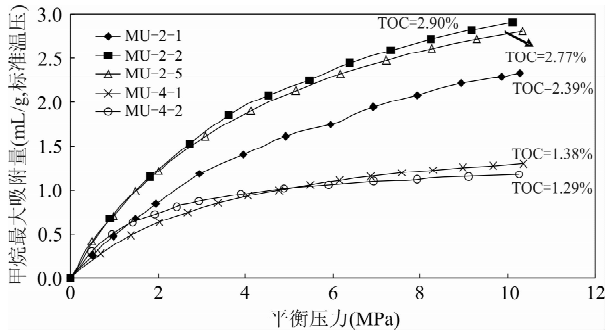


图 5 幕府山组页岩的等温吸附曲线

Fig. 5 The methane sorption isotherms of Mu-fu-shan Fm. shales

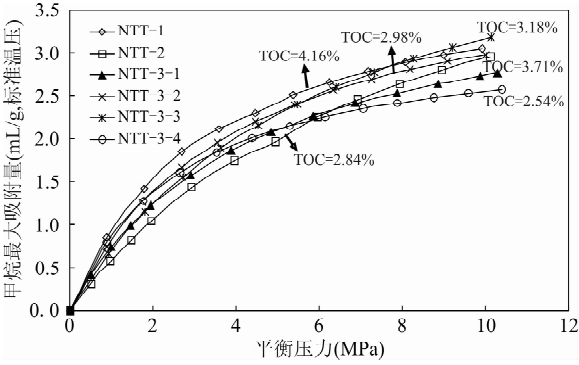


图 6 牛蹄塘组页岩等温吸附曲线
Fig. 6 The methane sorption isotherms of
Niutitang Fm. shales

曲线之外,其余页岩吸附曲线之间呈现与 TOC 高低不匹配的关系。这可能表明在 TOC 含量相对较高的牛蹄塘组页岩中,TOC 差异对页岩甲烷吸附过程的控制非常有限。

很显然,同一时代不同区域页岩甲烷吸附量与 TOC 含量之间的不同变化表明,有机质的吸附性能受不同地区有机质来源及地质演化条件的控制影响;反映到 TOC 含量对页岩甲烷吸附量的影响上则存在明显的时间和空间上的变化,在一些地方有机质的吸附对页岩甲烷吸附量具有重要的影响和控制作用,而在另外的地方,有机质含量对页岩甲烷吸附量则不具有重要意义。总的来说,TOC 含量是控制页岩甲烷吸附量的重要的因素,但明显随分布区域和地质演化程度等的变化而变化。在幕府山组页岩中,甲烷等温吸附曲线的相互关系直接反映页岩 TOC 含量的高低顺序,TOC 含量对甲烷吸附量的控制非常明显;而在黄柏岭组及牛蹄塘组页岩中,甲烷等温吸附曲线的相互关系只是部分或几乎不反映页岩 TOC 含量的高低顺序,TOC 含量对甲烷吸附量的控制十分有限。最后,由于牛蹄塘组页岩的 TOC 含量是三组页岩中最高的,其甲烷吸附量最高,应具有较高的资源潜力,次为幕府山组,黄柏岭组资源潜力则较低。

3 结论

(1)寒武系 3 组页岩 TOC 含量与甲烷最大理论吸附量整体上呈正相关性,表明页岩 TOC 含量是页岩甲烷吸附的主要控制因素。但是这种线性关系较为松散,各组样品 TOC 含量与甲烷最大理论吸附量之间的关系变化很大,说明有机质作为甲烷吸附的重要载体,其吸附性能因受区域地层岩性组成

及地质演化历史的影响有很大变化。幕府山组页岩甲烷吸附曲线之间的相互关系与其 TOC 含量高低顺序相匹配,说明 TOC 含量是该组页岩甲烷吸附的主要控制因素;而黄柏岭组及牛蹄塘组页岩甲烷吸附曲线之间的相互关系与其 TOC 含量高低顺序呈现部分匹配或基本不匹配,说明 TOC 含量对这两组页岩甲烷吸附的控制十分有限。

(2)由于 TOC 含量的不同,寒武系不同地区页岩甲烷吸附能力存在较大差异,可能反映寒武系不同地区页岩含气性存在很大差异。其中,遵义牛蹄塘组页岩 TOC 含量总体最高,其页岩甲烷最大理论吸附量也最高,为 2.76~5.30 mL/g;南京幕府山组页岩 TOC 含量介于牛蹄塘组和黄柏岭组,其页岩甲烷最大理论吸附量为 1.36~4.35 mL/g;池州黄柏岭组页岩 TOC 含量总体最低,其甲烷最大理论吸附量为 1.63~2.72 mL/g。

(3)粘土矿物作为页岩矿物的重要组成部分,其含量与页岩甲烷最大理论吸附量总体上没有相关性,体现出粘土矿物对页岩甲烷吸附控制的复杂性。但个别矿物如蒙脱石,其含量与 TOC、甲烷最大理论吸附量之间都表现出较好的正相关性,这可能说明蒙脱石具有一定的甲烷吸附能力。

参 考 文 献

代世峰,张贝贝,彭苏萍,张小东,Chou C L. 2009. 河北开滦矿区晚古生代煤对 CO₂ 和 CH₄ 气体吸附模型探讨. 地质学报, 83(5): 731~738.

傅雪海,秦勇,权彪,范炳恒,王可新. 2008. 中煤级煤吸附甲烷的物理模拟与数值模拟研究. 地质学报, 82(10): 1368~1371.

李武广,杨胜来,陈峰,董谦,姜毅,王海洋. 2012. 温度对页岩吸附解吸的敏感性研究. 矿物岩石, 32(2): 115~120.

刘洪林,王红岩,刘人和,等. 2010. 中国页岩气资源及其勘探潜力分析. 地质学报, 84(9): 1374~1378.

聂海宽,张金川. 2012. 页岩气聚集条件及含气量计算—以四川盆地及其周缘下古生界为例. 地质学报, 86(2): 349~361.

熊伟,郭为,刘洪林,高树生,胡志明,杨发荣. 2012. 页岩的储层特征以及等温吸附特征. 天然气工业, 32(1): 113~130.

张金川,徐波,聂海宽,汪宗余,林拓. 2008. 中国页岩气资源勘探潜力. 天然气工业, 28(6): 136~140.

张丽萍,苏现波,曾荣树. 2006. 煤体性质对煤吸附容量的控制作用探讨. 地质学报, 80(6): 910~915.

Aringhieri R. 2004. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. Clays and Clay Minerals, 52(6): 700~704.

Brunauer S, Deming L S, Deming W S, Teller E. 1940. On a theory of van der Waals adsorption of gases. American Chemistry Society, 62: 1723~1732.

Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M, Littke R. 2004. Methane

- and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *International Journal of Coal Geology*, 60(2~4): 151~168.
- Chalmers G R L, Bustin R M. 2007. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70(1~3): 223~239.
- 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.
- Claypool G E. 1998. Kerogen conversion in fractured shale petroleum systems. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 82(13): 5.
- Cui X, Bustin A M M, Bustin R M. 2009. Measurements of gas permeability and diffusivity of tight reservoir rocks: different approaches and their applications. *Geofluids*, 9(3): 208~223.
- Curtis J B. 2002. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86(11): 1921~1938.
- Dubin M M, Cadenhead D A, Danielli J F, Rosenberg M D. 1975. Physical adsorption of gases and vapours in micropores. *Progress in Surface and Membrane Science*, 9: 1~70.
- Gan H, Nandi S P, Walker J P L. 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4): 272~277.
- Hill R J, Jarvie D M, Zumberge J, Henry M, Pollastro R M. 2007. Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin. *AAPG Bulletin*, 91(4): 445~473.
- Javadpour F. 2009. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone). *Society of Petroleum Engineers*, 48(8): 16~21.
- Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science*, 295(5555): 657~660.
- Krooss B M, Bergen F V, Gensterblum Y, Siemons N, Pagnier H J M, David P. 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology*, 51(2): 69~92.
- Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *American Chemistry*, 40: 1403~1461.
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Jarvie D M. 2009. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848~861.
- Lowell S, Shields J E. 1984. Powder surface area and porosity. Chapman and Hall, 2: 234.
- Lu X C, Li F C, Watson A T. 1995. Adsorption measurements in Devonian shales. *Fuel*, 74(4): 599~603.
- Manger K C, Oliver S J P, Curtis J B, Scheper R J. 1991. Geologic influences on the location and production of Antrim shale gas, Michigan Basin. *Society of Petroleum Engineers*, 21854: 15~17.
- Marsh H. 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—a critique. *Carbon*, 25(1): 49~58.
- Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, Pollastro R M. 2005. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, northcentral Texas: gas-shale play with multitrillion cubic foot potential. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89(2): 155~175.
- 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 shale-gas reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, 13150: 1~29.
- Pollastro R M, Hill R J, Jarvie D M, Henry M E. 2003. Assessing undiscovered resources of the Barnett-Paleozoic total petroleum system, Bend Arch-Fort Worth Basin Province, Texas. *Search and Discovery Article*, 10034: 1~17.
- Ross D J K, Bustin R M. 2007. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 55(1): 51~75.
- 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.
- Siemons N, Busch A. 2007. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals. *International Journal of Coal Geology*, 69(4): 229~242.
- Strapoc D, Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobniak A, Hasenmueller N R. 2010. Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), eastern Illinois Basin. *AAPG Bulletin*, 94(11): 1713~1740.
- Venaruzzo J L, Volzone C, Rueda M L, Ortega J. 2002. Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56(1): 73~80.
- Volzone C, Rinaldi J O, Ortega J. 2002. N₂ and CO₂ adsorption by TMA- and HDP-Montmorillonites. *Materials Research*, 5: 475~479.
- Wang C C, Juang L C, Lee C K, Hsu T C, Lee J F, Chao H P. 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.
- Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, Milliken K, Yang R. 2012. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry*, 47(0): 120~131.

The Methane Adsorption Features of Cambrian Shales in the Yangtze Platform

SONG Xu^{1,2)}, WANG Sibao¹⁾, CAO Taotao¹⁾, SONG Zhiguang¹⁾

1) *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640;*

2) *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049*

Abstract

The methane sorption capacities of Cambrian shales from the Huangbailing, Mufushan and Niutitang formations and their controlling factors have been investigated. The TOC contents of these shales vary from 1.08% to 4.16 % and their clay mineral contents range from 36.7% to 62.3%. The methane sorption capacities of these Cambrian shales display a positive correlation with their TOC contents and indicate that organic matter content is the primary factor of controlling the sorption capacities of these shales. On the other hand, there is no correlation between total clay mineral contents and the methane sorption capacities, while the shales with higher montmorillonite content appear to have relative higher methane sorption capacities. These imply that only individual clay mineral may have some sorption capacity in these Cambrian shales. The methane sorption capacities of these Cambrian shales also show regional variation among the samples from these three strata Formations of different region. The methane sorption capacities of Niutitang Formation shales from Zunyi and Mufushan formation shales from Nanjing are in the range of 2.76 ~ 5.30 mL/g and 1.36 ~ 4.35 mL/g, respectively; while the methane sorption capacity of Huangbailing Formation shales from Chizhou ranges from 1.63 to 2.72 mL/g. The relationship between TOC content and methane sorption capacity also show significant variation among these shales from different Formations and indicates that the methane sorption capacity of shales are not only controlled by the abundance and types of organic matter, but also affected by the thermal maturity of organic matter, regional geological evolution and as well as the sorption of clay minerals.

Key words: shale gas; the methane sorption capacity; TOC content; clay minerals; Cambrian shales