

非常规天然气

## 四川盆地龙马溪组页岩的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体 高压吸附特征及控制因素

朱阳升<sup>1,2</sup>, 宋学行<sup>1</sup>, 郭印同<sup>3</sup>, 徐 峰<sup>3</sup>, 孙楠楠<sup>1</sup>, 魏 伟<sup>1,4</sup>

(1. 中国科学院上海高等研究院, 中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室, 上海 201203;

2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444;

3. 中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071;

4. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

**摘要:**通过对四川盆地重庆地区下志留统龙马溪组的钻井岩心和野外露头等进行分析,利用高压吸附仪分析了页岩中 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 气体的吸附性能,并采用 N<sub>2</sub> 吸附法、CO<sub>2</sub> 吸附法、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 X-射线衍射(XRD)等技术,从孔隙结构、有机碳含量、矿物成分、温度和单位压力变化等方面探讨页岩吸附能力的影响关系。研究表明,龙马溪组页岩 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 吸附曲线具有 I 型等温线特征,用 Langmuir 模型回归等温线能较好地拟合实验数据;页岩的总孔体积、比表面积与饱和吸附量体现良好的线性相关关系,且正相关;页岩有机质和矿物成分通过控制着微米—纳米级孔隙的相对丰度影响着气体的吸附和储存,微孔、中孔孔体积及孔隙度均随总有机碳含量(TOC)值增加而增大;TOC 值越大,页岩的饱和吸附量就越大,二者具有良好的正相关性;吸附气量与黏土矿物含量呈正线性相关,与脆性矿物含量呈现相反的变化规律。温度升高会加快气体解吸速度,降低吸附量;此外,页岩对 CO<sub>2</sub> 吸附能力高于 CH<sub>4</sub>。

**关键词:**页岩;孔隙结构;CO<sub>2</sub> 吸附;CH<sub>4</sub> 吸附;吸附特征;控制因素

中图分类号:TE122.2

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2016)10-1942-11

**引用格式:**Zhu Yangsheng, Song Xuehang, Guo Yintong, *et al.* High-pressure adsorption characteristics and controlling factors of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on shales from Longmaxi Formation, Chongqing, Sichuan Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(10): 1942-1952. [朱阳升, 宋学行, 郭印同, 等. 四川盆地龙马溪组页岩的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体高压吸附特征及控制因素[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(10): 1942-1952.]

### 0 引言

页岩气作为一种非常规天然气资源,在中国的储量丰富。近年来国家正在大力推动页岩气资源勘探开发。Curtis<sup>[1]</sup>、Ross 等<sup>[2]</sup>、Chalmers 等<sup>[3]</sup>和 Jarvie 等<sup>[4]</sup>研究发现天然气在页岩中主要的赋存形式为储存在页岩天然裂缝和粒间孔隙中的游离气、吸附于有机质和黏土颗粒表面的吸附气、以及溶解气,页岩气的开采本质上是游离气采出一吸附气解

吸—游离气释放的动态过程。有研究表明相比于 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 在页岩上具有更强的吸附能力,因此若采用 CO<sub>2</sub> 为压裂介质,则有望置换出 CH<sub>4</sub><sup>[5-7]</sup>,这意味使用 CO<sub>2</sub> 压裂一方面可避免常规水力压裂所面临的水资源紧缺难题,另一方面有望同时实现提高页岩气采收率和封存温室气体。

由上可见,对于 CO<sub>2</sub> 压裂和驱替技术来说,认识 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 在页岩上的吸附行为及其与页岩自身理化性质之间的关联十分重要,也是目前国内外

收稿日期:2016-01-20;修回日期:2016-03-01.

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(B类)页岩储层无水压裂关键技术研究(编号:XDB10040200)资助.

作者简介:朱阳升(1989-),男,安徽枞阳人,硕士研究生,主要从事页岩超临界二氧化碳压裂与储层吸附研究.E-mail:zhuys@sari.ac.cn.

通信作者:魏伟(1971-),男,山东临沂人,研究员,博士生导师,主要从事 C1 化学与工程、二氧化碳捕获、利用和封存等研究.

E-mail:weiwei@sari.ac.cn.

学者<sup>[1,8-11]</sup>在该领域的主要关注点。相关研究发现,页岩的吸附能力受诸多因素影响,其中重要控制因素是有机质,有机质中具有相对更大的微孔体积和比表面,从而能提高 CH<sub>4</sub> 的吸附能力<sup>[2,12-15]</sup>。同时,随着成熟度的增加,有机质中由于干酪根的转化、烃类的生成以及释放,微孔数量会增加,提供丰富的孔道从而有利于页岩气吸附<sup>[11]</sup>。Weniger 等<sup>[16]</sup>在研究页岩和煤岩上气体的吸附行为时发现,45℃下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 最大吸附量与 TOC 之间存在线性相关关系。此外,页岩含有的无机孔隙对其吸附性能也存在一定的影响<sup>[17]</sup>。有关 CO<sub>2</sub> 在页岩中的吸附研究工作才刚刚起步,多数研究关注 CO<sub>2</sub> 的页岩储层地质封存方面<sup>[18-21]</sup>,但对 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 竞争吸附研究不足。

重庆地区页岩气资源量丰富,是国家页岩气开发的焦点,拥有国家级页岩气示范区,国土资源部已将重庆列为国家页岩气资源勘查先导区。而下志留统龙马溪组页岩是四川盆地主要气源岩之一,且有研究初步证实川南龙马溪组页岩储集条件与美国页岩气主力产层特征相近<sup>[22]</sup>。因此,本文选取重庆地区下志留统龙马溪组为研究对象。为探究页岩的孔隙结构、矿物组成、TOC、温度和压力变化等因素对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 吸附能力的影响,本文使用多种分析测试技术,针对页岩样品微观孔隙结构进行了分类观察及储集空间表征,重点对比研究页岩样品对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的高压吸附特征及其控制因素,探讨了页岩对 2 种气体竞争吸附性能差异性的原因。

## 1 实验方法

### 1.1 总有机碳含量测定

依据 GB/T19145-2003《沉积岩中总有机碳测定》为标准,样品的 TOC 值用美国 LECO CS230HC 碳硫分析仪测定,从页岩总碳含量中剔除无机碳从而检测其总有机碳含量( $TOC = TC - IC$ )。测试条件:以 99.5% 纯度氧气作载气,压力为 0.27MPa,燃烧气体流速 2L/min,分析气体流速 0.5L/min。

### 1.2 X-射线衍射分析

利用日本理学公司 Ultima IV 系列 X-射线衍射仪对样品进行页岩的物相分析。样品粉碎至粉末状过 200 目筛,采用压片法测试。管电压与管电流为 40kV/40mA, Cu 靶辐射线源,扫描范围  $2\theta = 5 \sim 90^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ 。

### 1.3 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附表征

低温(77.3 K) N<sub>2</sub> 吸附与低压 CO<sub>2</sub> 吸附实验采用美国 Micromeritics 仪器公司 TriStar- II 3020 型

物理吸附仪进行测定。样品破碎后过 60 目筛,再经 180℃ 抽真空充分脱气 8h 预处理,选用多点 BET 模型(Brunauer-Emmett-Teller) 计算比表面积, BJH 模型(Barrett-Johner-Halenda) 计算得到孔径分布。低压 CO<sub>2</sub> 吸附数据选用 D-R 理论(Dubinin-Astakhov) 计算微孔孔隙参数<sup>[23]</sup>。

### 1.4 扫描电镜观察

采用德国蔡司 SUPRA 55 SAPPHERE 型场发射扫描电子显微镜观察页岩样品的微观形貌和孔隙结构特征。筛选新鲜岩样颗粒(40~80 目),测试前喷镀导电层,并选取相对平整的表面进行观察。

### 1.5 高压吸附测试

实验装置采用美国康塔仪器公司 iSorb HP 高压吸附分析仪进行测试,取新鲜块状页岩样品破碎到 80~150 目(106~180 $\mu\text{m}$ ) 大小的粉末状颗粒,经 200℃ 抽真空脱气 4h 后测量气体吸附量,实验压力范围为 0.05~5MPa,实验温度为 50℃、70℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 页岩层地质与矿物特征

重庆地区位于四川盆地东南部,发育多套以黑色页岩为主体特点的烃源岩层系,其中龙马溪组具备巨大的资源开发潜力,岩性较为复杂<sup>[24]</sup>。根据地层出露状况,龙马溪组页岩地表露头大多数分布在东南部与南部,基本位于四川盆地东部的高陡构造带区域,地层层理发育程度高,具有密集的面,单位长度内层理的数量较多,沉积层较薄。本文涉及的样品均来源于重庆地区龙马溪组页岩层序,采自露头岩层剖面和井下岩心,其中岩心样品取样深度约 2 500m,露头样品为地表浅钻取样,取样点地理位置如图 1 所示。

页岩气储层的有机质和无机矿物成分及含量对页岩的岩性和微观结构及形态有着重要的影响,从而直接影响页岩气的赋存方式和吸附、解吸附性能<sup>[25]</sup>。表 1 给出了本文采集的页岩样品来源及其部分表征结果。4 组取心岩样同属下志留统龙马溪组黑色页岩,岩层平均密度为 2.63g/cm<sup>3</sup>,孔隙度为 4.13%~6.91%,TOC 值在 1.64%~4.35% 之间(平均为 2.94%),有机质丰度较高。页岩无机组成为石英、长石、黏土矿物、黄铁矿及碳酸盐矿物(方解石和白云石)等。其中,黏土矿物主要以绿泥石、伊利石为主,部分样品还含有少量的高岭石。X-射线衍射(XRD)检测的统计结果表明(图 2),页岩的矿物成分较复杂,且具有明显的非均质性。龙马溪组页岩

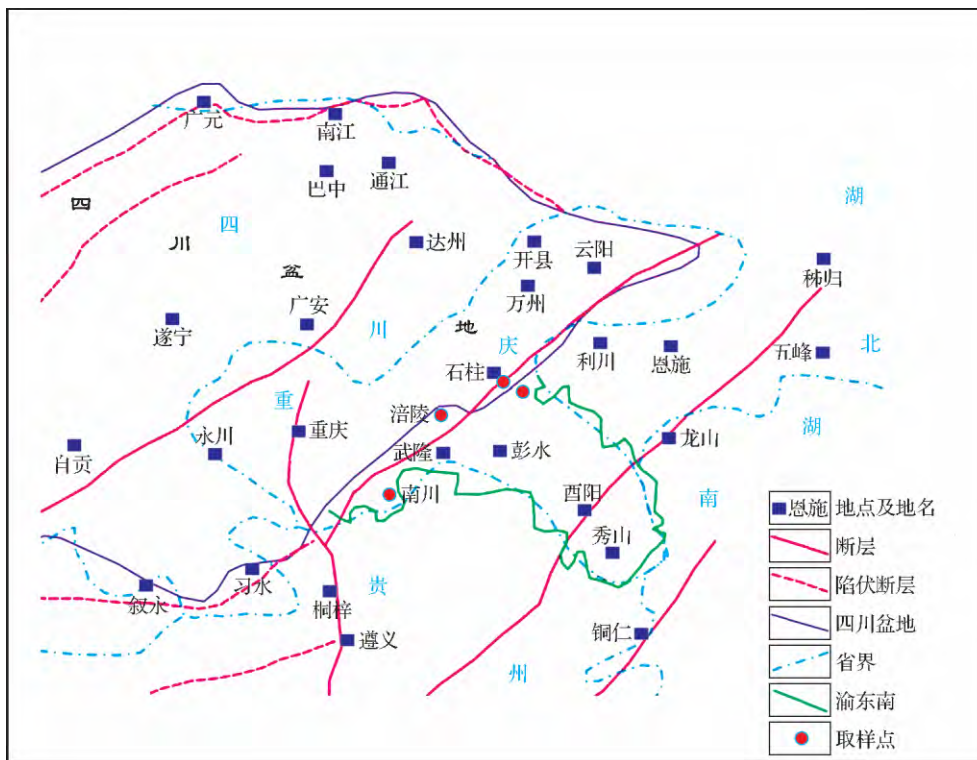


图 1 取样点地理位置

Fig.1 Sampling locations in Chongqing

表 1 页岩来源与样品信息

Table 1 Provenance and characters of the studied samples

样品编号	井号/露头	TOC/%	孔隙度/%	XRD 矿物分析/(wt.%)					
				石英	长石	黄铁矿	黏土	碳酸盐	其他
JPW	焦页某井	4.35	6.91	43.6	11.7	1	32.5	8.2	3
PSO	彭水露头	2.99	5.02	43.8	9.4	2.2	30.6	12.5	1.5
NSO	南川露头	1.64	4.13	58.2	9.1	1.1	24.4	6.3	0.9
SSO	石柱露头	2.79	5.33	53.1	12.5	1.9	29.6	2.2	0.7

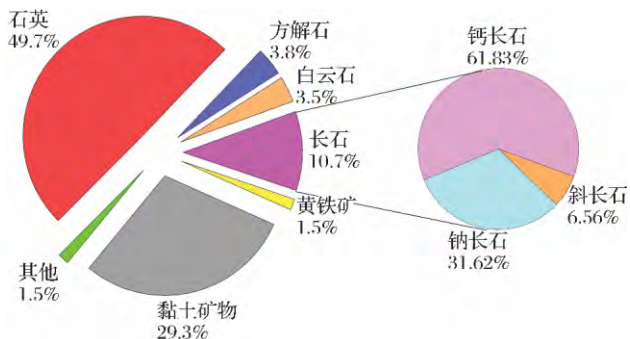


图 2 龙马溪组页岩矿物组成

Fig.2 Mineral composition of Longmaxi Formation shales

的主要成岩矿物中,石英和黏土矿物含量最丰富,以石英、长石、碳酸盐岩为代表的脆性矿物平均含量分别为 49.7%、10.7% 和 7.3%,黏土矿物比重为 24.4%~32.5%,平均含量为 29.3%。

### 2.2 页岩孔隙分布特征

页岩的孔隙结构和孔径分布影响其储存游离气和吸附气的含量,通过 N<sub>2</sub> 等温吸附实验对孔道结构进行了分析。如[图 3(a)]所示,曲线的吸附支与脱附支不重合,脱附曲线滞后于吸附曲线出现滞后环,可知岩样主要含平行板状或狭缝状孔隙类型,这可能与页岩中黏土矿物颗粒片状叠层结构有关<sup>[26,27]</sup>。基于 BJH 孔径分布计算模型得到 dV/dD-D 曲线[图 3(b)],即孔容随孔径的变化率。其中,V 表示孔容,一定意义上相当于吸附量,D 代表孔直径。由孔径分布图可知样品中主要发育小于 10nm 的孔隙,孔径峰值区间主要为 3~6nm,除此之外大孔区也有一定的发育。

表 2 为页岩孔隙结构参数,可见其总孔体积为 1.4~4cm<sup>3</sup>/100g,均值为 2.6cm<sup>3</sup>/100g,平均孔径为

3.8~7.4nm, 孔隙度变化在 4.13%~6.91% 之间, BET 比表面积为 14~26m<sup>2</sup>/g。与孔径分布曲线结果类似, 页岩微孔 (<2nm) 含量少, 中孔 (2~50nm) 孔体积占有重要比例, 约为 53.42%~73.94%, 含少

量的大孔 (>50nm)。值得注意的是, 样品中微孔部分提供了较高的比表面积, 而高有机质含量的页岩比表面明显高于低丰度的页岩, 表明页岩微孔参数可能与有机质含量有关。

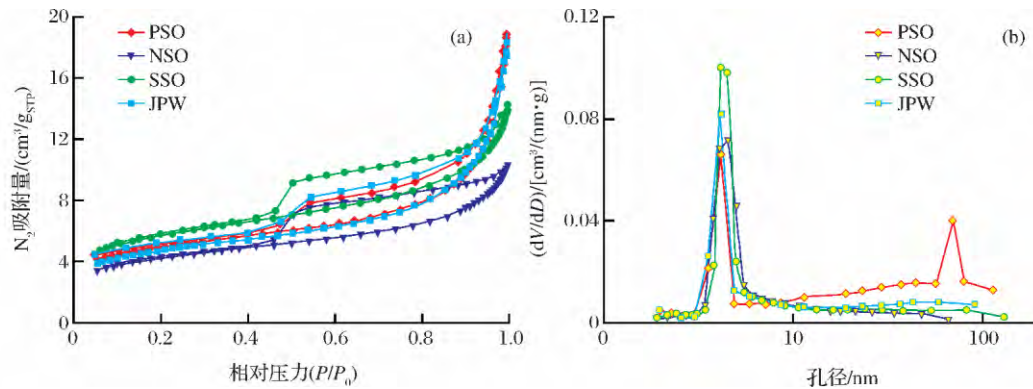


图3 页岩低温氮气吸附脱附等温线及孔径分布

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution

表2 页岩氮气、二氧化碳吸附法孔隙结构参数

Table 2 Pore parameters of shales form nitrogen adsorption and CO<sub>2</sub> adsorption

样品	N <sub>2</sub> 吸附					CO <sub>2</sub> 吸附	
	BET 比表面 /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BET 中孔比表面 /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中孔孔容 /(cm <sup>3</sup> ·100g <sup>-1</sup> )	大孔孔容 /(cm <sup>3</sup> ·100g <sup>-1</sup> )	BJH 平均孔径 /nm	BET 比表面 /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	超微孔孔容 /(cm <sup>3</sup> ·100g <sup>-1</sup> )
JPW	26	14.2	2.3	1.2	7.4	11	0.51
PSO	20	8.9	1.6	1.0	3.8	10	0.40
NSO	14	8.2	1.1	0.2	5.0	6	0.14
SSO	19	10	1.4	0.4	5.9	9	0.29

### 2.3 页岩微观孔隙结构特征

上文已经证实了页岩结构致密、孔隙度低的特征, 我们进一步通过扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对其微观结构进行了观察。由图 4 可见, 页岩具有不规则的表面形态, 结构复杂, 发育微米—纳米级孔隙, 且孔隙类型多样。结合相关文献<sup>[28-32]</sup>, 本文将 4 套页岩中观测的孔隙划分为微裂缝、无机孔隙、有机质孔隙等 3 种类型。微裂缝长度一般在微米级, 根据发育位置的不同长短也有所差异, 是连接微观孔隙与宏观裂缝的桥梁<sup>[28,33]</sup>。发育在颗粒内部的短裂缝一般比较平直, 曲折度较小, 少有胶结物充填<sup>[28]</sup>, 缝宽在 80~300 nm 范围[图 4(a)]。

无机孔类型包括粒内孔和粒间孔。粒内孔包括晶间孔、溶蚀孔、黏土矿物层间孔以及古生物化石孔<sup>[34]</sup>。[图 4(b)] 的 SEM 图像表明方解石颗粒内溶蚀孔成群发育, 分布较零散, 形状多有差异, 孔直径约在 0.1~2μm 之间; 孔隙之间孤立或基本不连通, 并伴随有微裂缝产生。最常见的晶间孔是草莓

球状黄铁矿颗粒集合体内的孔隙, 测得孔径在 60~420nm 之间。矿物颗粒的粒间孔隙广泛分布, 构成了不规则的粒间孔, 孔径多在 80nm 以上。[图 4(c)] 显示样品新鲜断面上黄铁矿微球颗粒密集分布, 粒间孔隙形状不规则。[图 4(d)] 显示方解石和与其伴生的呈放射状球粒结构的菱铁矿相互之间存在着大量的粒间孔隙。此外, 片状黏土矿物间的孔隙也属粒间孔, [图 4(e)] 显示的由黏土晶层形成的层间微孔隙和微孔道, 呈二维延伸的定向排列, 单个孔隙宽尺寸为 50~700nm。页岩中大量分布的层(片)状结构黏土矿物为页岩提供更多的比表面, 是页岩储集气体的主要场所。

在扫描电子显微图像上, 有机质散布在无机矿物颗粒之间。在有机质和无机矿物基质中皆能观察到孔隙, 但不同页岩样品中孔隙的大小、形状和数量各不相同。有机质热转化过程中的分解能够形成大量的微孔, 扫描电镜下有机质疏松多孔, 孔隙大多分布在孔径为几纳米到几百纳米之间[图 4(f)]。

### 2.4 页岩气体高压吸附特征

前文已阐述了页岩的矿物学特征和微观孔隙结构描述,不同矿物组成发育不同类型和尺寸的微米—纳米级孔隙。为了研究页岩的吸附特征及其控制因素,进一步对页岩进行 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 2 个单组分气体的等温吸附测试,测试温度为 50℃ 和 70℃,测试结果如图 5 所示。

相同温度下,随着压力的增大,CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体在页岩上的吸附量增大。吸附曲线在低压段吸附气量随压力的增大呈近似直线上升趋势,随着压力的增大页岩对页岩气的吸附量增值逐渐减小,在高压段

(>2.5MPa)吸附曲线上升幅度变缓,最终吸附气量逐渐达到饱和,曲线平缓。由图 5 可知,页岩的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附曲线具备 I 型等温曲线的特征,根据等温吸附实验表征和已有文献分析,页岩吸附气通常使用 Langmuir 等温吸附模型描述,其表达式为<sup>[35-39]</sup>:

$$V = V_L \frac{P}{P_L + P} \text{ 或 } \frac{V}{P} = \frac{V_L}{P_L + P} \quad (1)$$

式(1)中:V 为页岩单位吸附气含量, m<sup>3</sup>/t; V<sub>L</sub> 为 Langmuir 体积, m<sup>3</sup>/t, 即页岩的理论饱和吸附量; P 为压力, MPa; P<sub>L</sub> 为 Langmuir 压力, MPa, 对应吸附量为饱和吸附量的一半值。

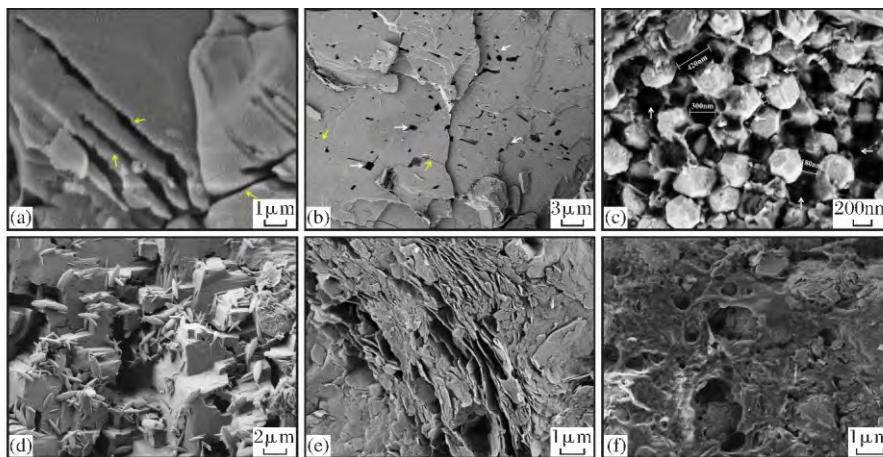


图 4 页岩不同类型孔隙显微特征

Fig.4 Microscopic characteristics of different shale pores

(a) 微裂缝; (b) 颗粒内溶蚀孔及微裂缝; (c) 黄铁矿微球粒晶间孔; (d) 粒间孔隙; (e) 黏土矿物层间孔隙; (f) 有机质蜂窝状孔隙; 箭头用于指示微裂缝(黄色箭头)和孔隙(白色箭头)

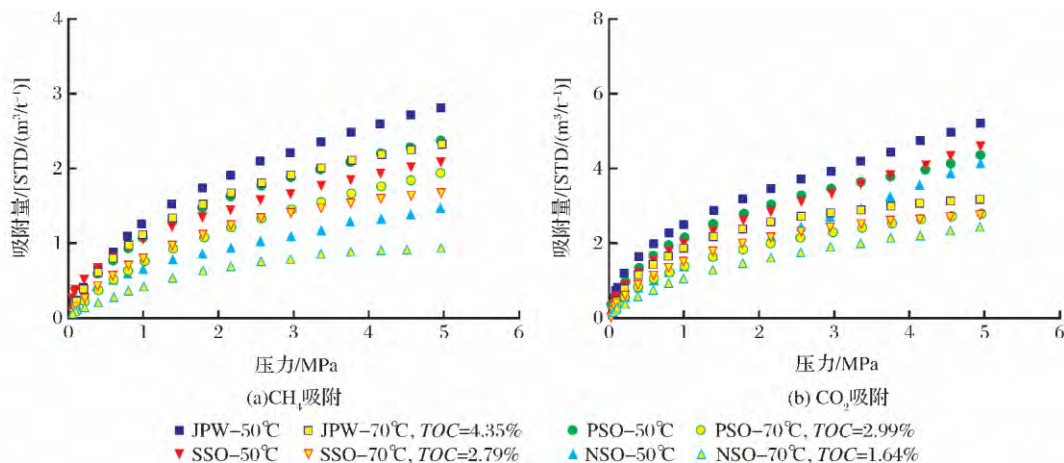


图 5 页岩的 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 吸附等温线

Fig.5 Isotherms of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on shales

本文采用 Langmuir 等温吸附模型描述页岩的气体吸附能力,对测试温度为 70℃ 的实验数据进行了拟合,结果如表 3 所示。各组页岩吸附 CH<sub>4</sub> 的

Langmuir 体积 V<sub>L</sub> 为 1.4~3.07m<sup>3</sup>/t, Langmuir 压力 P<sub>L</sub> 值为 1.72~2.48MPa; 吸附 CO<sub>2</sub> 的 Langmuir 体积 V<sub>L</sub> 值为 3.57~4.19m<sup>3</sup>/t, Langmuir 压力 P<sub>L</sub> 值为 0.92~

1.99MPa。页岩吸附气量存在一定差异性的原因可能与其有机质和黏土矿物含量的不同有关,具体见下文分析。

## 2.5 吸附气行为影响因素

### 2.5.1 温度对气体吸附能力的影响

页岩等温吸附曲线是描述页岩储存气体能力的曲线,在恒温下页岩吸附气量是压力的函数。Guo<sup>[40]</sup>研究了鄂尔多斯页岩样品上 CH<sub>4</sub> 气体的等温吸附,研究表明压力和温度对页岩的吸附能力影响较大。页岩吸附对温度变化较为敏感,在平衡压力相同时,吸附量随着温度的升高而下降(图 5)。原因是页岩吸附主要是物理吸附,吸附过程是放热反应,温度升高加剧了气体分子热运动,页岩表面气体的分子扩散速度加快,有利吸脱附平衡向脱附方向进行,造成吸附量减少。相比于 CH<sub>4</sub>,样品上 CO<sub>2</sub> 的吸附对温度有更高的敏感性,这主要是由于

CO<sub>2</sub> 分子具有更高的四级矩,吸附热更高,因此其与页岩表面的相互作用较强,这导致了较低的温度条件下 CO<sub>2</sub> 的吸附具有较大优势,当温度升高时,分子的热力学运动加剧,CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 被吸附的难易差别减小。上述微观机理在宏观上即表现为 CO<sub>2</sub> 的吸附具有更高的温度敏感性。

### 2.5.2 孔隙结构对气体吸附能力的影响

通过线性拟合岩样的饱和吸附量与孔结构参数可知,CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附量均有随页岩总孔体积、比表面积增加而增大的趋势,三者存在正线性相关关系,相关性极强(图 6)。前文测试结果表明,龙马溪组页岩的孔径分布以中孔和微孔为主,中孔既能提供吸附场所,也能提供更大的储集空间;微孔具有更大的比表面,能为气体分子提供更多的吸附点位,具有更强的吸附能力<sup>[3,4]</sup>。因此,页岩所占据的微观孔隙体积越多、比表面越大,其吸附 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 气体的

表 3 相关温度下吸附量和 Langmuir 参数

Table 3 Adsorption capacity and Langmuir parameters

样品编号	试验温度/°C	吸附质	0~5MPa 最大吸附量/(m <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup> )	V <sub>L</sub> /(m <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup> )	P <sub>L</sub> /MPa
JPW	70	CH <sub>4</sub>	2.32	3.07	1.75
		CO <sub>2</sub>	3.58	4.19	0.92
PSO	70	CH <sub>4</sub>	1.81	2.58	2.20
		CO <sub>2</sub>	3.15	3.93	1.44
NSO	70	CH <sub>4</sub>	0.90	1.40	2.48
		CO <sub>2</sub>	2.70	3.57	1.99
SSO	70	CH <sub>4</sub>	1.69	2.25	1.72
		CO <sub>2</sub>	3.17	3.81	1.07

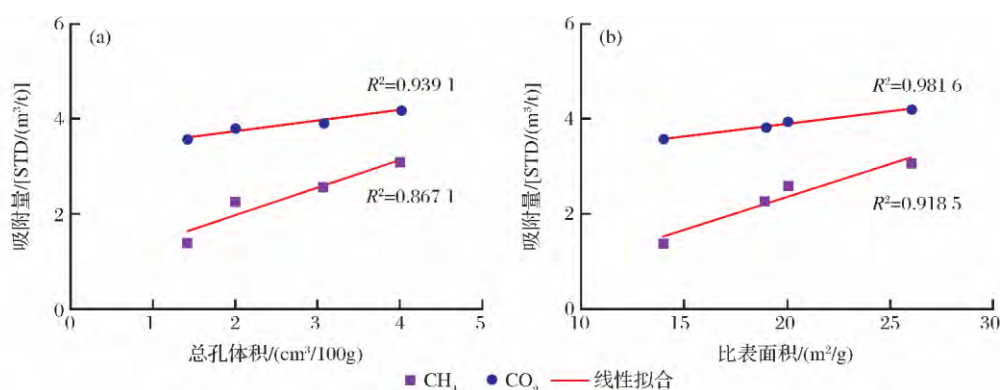


图 6 吸附气量与孔结构参数的关系

Fig.6 The relationship between adsorption capacity and porosity

能力就越大。

### 2.5.3 有机质对气体吸附能力的影响

页岩中的有机质含量影响着页岩气储层中纳米级孔隙体积及其比表面积。Kang 等<sup>[20]</sup>在研究页岩

的 CO<sub>2</sub> 吸附封存能力时发现,富有机质页岩中有机质孔隙的平均孔径远小于无机质。随着有机质丰度的增加,页岩的孔隙度增大,饱和吸附气量含量也逐渐增大,经 Langmuir 方程拟合计算的页岩饱和吸

附量与 TOC 含量体现较强的正线性相关关系,两者之间线性拟合方程为[图 7(a),图 7(b)]:

$$[\text{CH}_4]_{\text{ads}} = 0.615 \text{ TOC}(\%) + 0.516(\text{cm}^3/\text{g}),$$

$$R^2 = 0.9789;$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{ads}} = 0.232 \text{ TOC}(\%) + 3.181(\text{cm}^3/\text{g}),$$

$$R^2 = 0.9177.$$

前文低温  $\text{N}_2$  吸附与 SEM 观测结果表明,重庆地区龙马溪组页岩储集层中发育大量有机质孔隙(孔径多小于 50 nm),TOC 对孔隙分布组成的特征

(大孔、中孔和微孔)有明确的影响,体现良好的正相关性[图 7(c)];页岩微孔、中孔孔径随 TOC 值的增加而增大,TOC 值大的样品孔隙度也较高,说明有机质含量是影响富页岩中微孔发育和吸附能力的关键因素,通过提供丰富的纳米级有机微孔隙从而有利于气体的吸附。此外,线性拟合后在零 TOC 端截距不为零,说明除 TOC 是影响孔隙度和控制吸附气量的关键因素之外,还有其他因素影响着页岩的孔隙度和吸附性能。

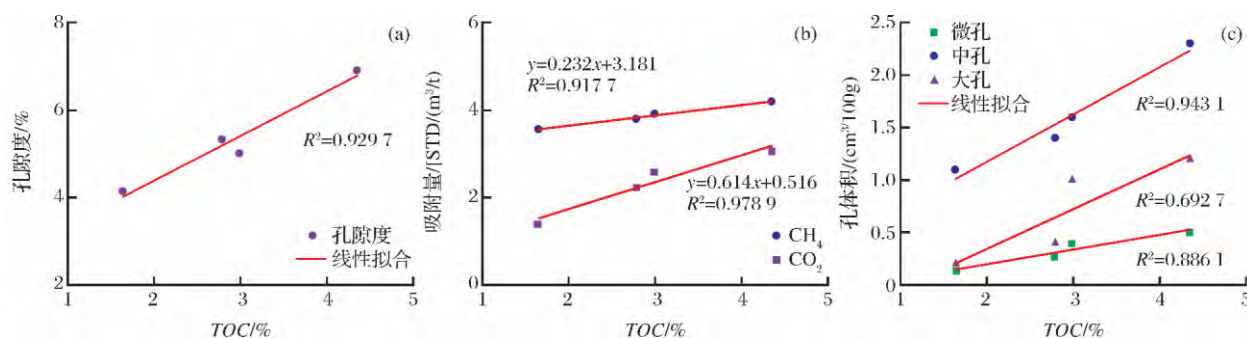


图 7 TOC 与孔隙度、吸附气量及孔体积的关系

Fig.7 Relationship of TOC content, porosity, pore volume and adsorption gas content

#### 2.5.4 矿物组分对气体吸附能力的影响

前文已阐述了页岩的矿物学特征和微观孔隙结构特征,不同矿物组成发育不同类型和尺寸的微米—纳米级孔隙,从而进一步影响页岩的气体吸附和储集性能。相关研究表明,石英、方解石等碳酸盐和硅酸盐矿物与页岩的脆性相关,脆性矿物含量增加使页岩的孔隙度降低,减弱储层吸附  $\text{CH}_4$  的能力<sup>[2,41]</sup>。另一方面,Lu 等<sup>[42]</sup>对美国 Devonian 页岩吸附研究表明,石英及碳酸盐岩基本不参与气体吸附,但黏土矿物能够吸附气体且对页岩吸附能力有一定影响。

根据前文页岩  $\text{N}_2$  吸附表征与 SEM 分析结果,页岩储集空间主要由 1~50nm 孔径的有机质孔隙及 30nm~2 $\mu\text{m}$  孔径的无机孔隙构成。为了进一步探讨无机孔隙的储气贡献,将页岩吸附气量与各类主要矿物组分进行相关性分析,结果表明页岩饱和吸附气量与黏土矿物含量相关性较为明显,随着黏土矿物含量升高而增加;与脆性矿物(石英+长石+方解石)含量体现明显的负相关关系[图 8(a),图 8(b)]。总孔隙体积、BET 比表面积均与黏土矿物含量呈正相关性,且相关系数达 0.737 0、0.827 8[图 8(c),图 8(d)],因此黏土矿物的层状、片状结构具有的极大比表面积,为页岩的气体吸附提供了更

多的吸附位点,导致其吸附能力要强于其他无机矿物。

#### 2.5.5 单位压力变化对吸附特征的影响

为进一步研究 4 组岩样单位压力变化对  $\text{CH}_4$  吸附量的影响程度,将公式(1)进行求导得到公式(2),用以表示等温吸附曲线上单位压力变化下吸附能力的变化<sup>[38]</sup>。从图 9 中可以看到,TOC 值低的 NSO 样品和 PSO 样品单位压力变化下  $\text{CH}_4$  吸附量变化不如另几组页岩样品明显;当压力低于 2MPa 时,页岩的吸附量变化对压力的变动较为敏感,且压力越低,压力变化对  $\text{CH}_4$  吸附量的影响就越明显,吸附气量的增加幅度越大;而在高压段吸附气量的增加幅度逐渐降低。说明此类页岩若含气藏,吸附气不容易解吸成为游离气,当采用降压开采时,只有在低压段才对页岩气吸附特征影响较大。

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{V_L P_L}{(P_L + P)^2} \quad (2)$$

#### 2.5.6 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 吸附选择性

Nuttall 等<sup>[43]</sup>测试了美国东部泥盆系 Oiho 页岩的吸附性能,结果表明 Oiho 黑色页岩的有机质提供微孔隙能够吸附大量的气体,而且吸附  $\text{CO}_2$  的能力显著强于  $\text{CH}_4$ 。本文针对 4 组页岩进行的 0.05~5MPa 压力 50 $^\circ\text{C}$  和 70 $^\circ\text{C}$  2 种温度条件下等温

吸附实验结果显示,同温同压下,同种岩样对于 CO<sub>2</sub> 的吸附量均大于 CH<sub>4</sub>。我们以同等条件下

CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 吸附量之比记为 CO<sub>2</sub> 的选择性指数,相关结果如图 10 所示。可见吸附选择性指数 S<sub>CO<sub>2</sub></sub>

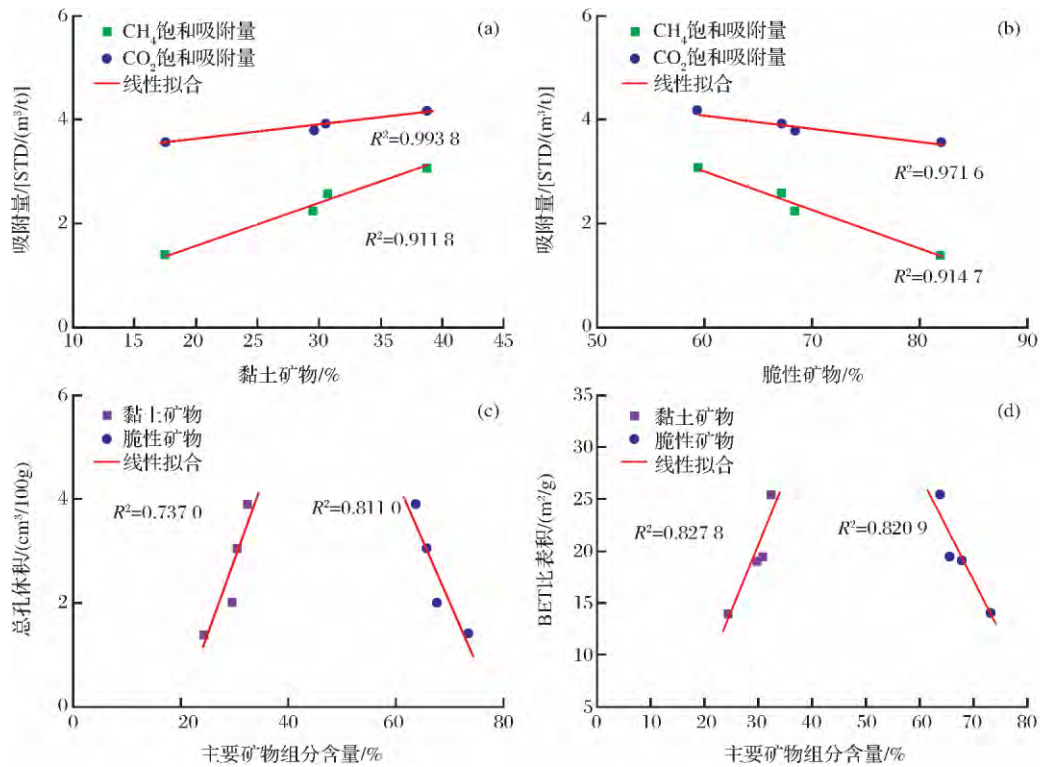


图 8 孔结构参数、吸附量与主要矿物成分的关系

Fig.8 Relationship of porosity/ adsorption capacity to mineral composition

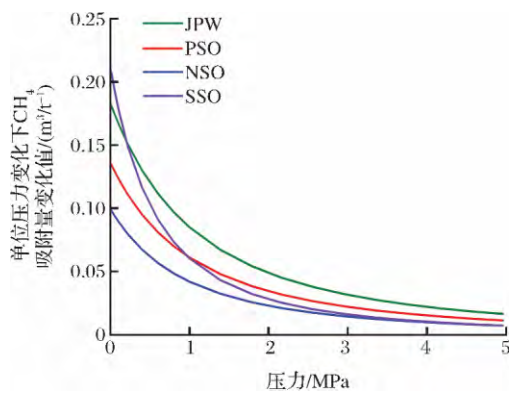


图 9 单位压力变化对甲烷吸附量的影响曲线

Fig.9 Change in CH<sub>4</sub> adsorption capacity for unit change in pressure

始终维持在 1.5 以上,但随着压力升高有所降低,最终在高压区保持平稳趋势。这一结果表明 CO<sub>2</sub> 能够吸附在页岩机质微孔隙、黏土颗粒等矿物表面,置换出吸附态的 CH<sub>4</sub>,该效应在低压下更为明显。然而,基于测井资料与现场开采经验,目标页岩层的地层压力一般在数十兆帕的高压范围,若采用 CO<sub>2</sub> 驱替开采 CH<sub>4</sub> 技术,页岩对 CO<sub>2</sub> 的优先吸附性基本保

持稳定,且处于超临界状态的 CO<sub>2</sub> 流体黏度与表面张力极小,驱替阻力小、易渗透到微小孔隙(裂隙)<sup>[6]</sup>,有利于 CH<sub>4</sub> 的驱替;但应注意到 CO<sub>2</sub> 在高压下黏度小不便于携砂,因此具体实施时需注意提高高压裂液黏度。

前文分析表明,在低温下,吸附作用主要取决于热力学因素,CO<sub>2</sub> 分子的吸附热大于 CH<sub>4</sub> 分子,此时具有较高吸附热的气体分子将具有更高的吸附量。而在较高温度下,气体分子运动剧烈,因此各种气体分子与固体表面的相互作用趋于一致,即动力学因素占主导,高温下 CH<sub>4</sub> 具有较大动力黏度,气体分子的无规则热运动更剧烈,使得 CH<sub>4</sub> 的脱附能力增强。页岩气的主要成分为 CH<sub>4</sub>,因此将 CO<sub>2</sub> 注入页岩目的层后会与页岩基质微孔中的 CH<sub>4</sub> 发生竞争吸附。

### 3 结论

(1)重庆地区下志留统龙马溪组页岩孔隙类型丰富多样,发育有机质孔隙、无机孔隙(粒间孔、晶间孔、溶蚀孔等)及天然微裂缝等多种类型,孔径主要



分布在小于 50 nm 的微孔和中孔区域。页岩的气体吸附与微孔隙发育关系密切,其中有机质和黏土

矿物提供的纳米级孔隙增强了页岩吸附能力,是储层吸附聚集空间的主体。

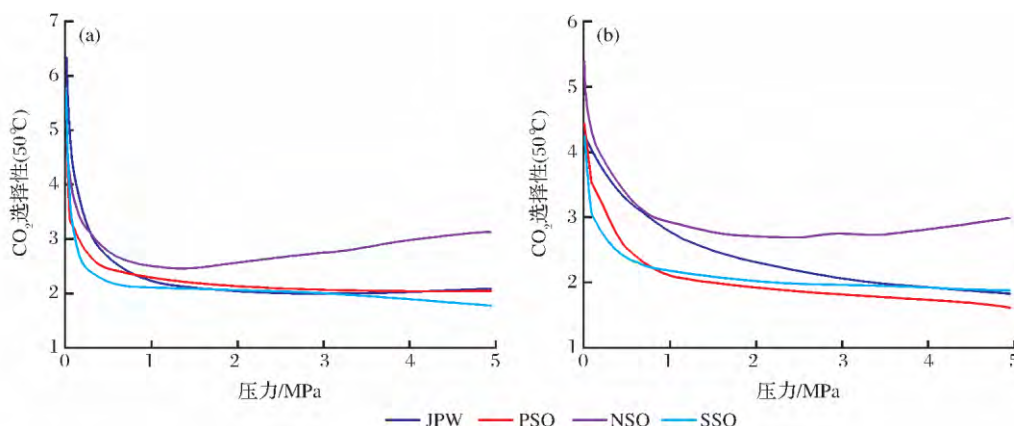


图 10 不同温度下页岩的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  吸附选择性

Fig.10 Selectivity of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  adsorption on shales

(2) 可用 Langmuir 方程能较好地拟合页岩的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  吸附平衡数据;龙马溪组页岩的 Langmuir 体积较大,  $\text{CH}_4$  的最大吸附量  $V_L$  为 1.4 ~ 3.07  $\text{m}^3/\text{t}$ ,  $\text{CO}_2$  的最大吸附量  $V_L$  为 3.57 ~ 4.19  $\text{m}^3/\text{t}$ , 对  $\text{CO}_2$  的吸附能力较强。页岩对  $\text{CO}_2$  吸附选择性优于  $\text{CH}_4$ , 在低压下的体现更为明显。

(3) 温度、孔结构、总有机碳含量 (TOC) 及黏土矿物含量等是影响页岩吸附气含量的主要因素。温度对页岩等温吸附影响明显, 升温可加快解吸速度, 吸附量降低;页岩的总孔体积与比表面积与饱和吸附量体现良好的线性相关关系, 且正相关;有机质含量的高低对孔隙分布有直接的影响, 页岩的微孔、中孔孔体积及孔隙度随 TOC 值增加而增大; TOC 值越大, 页岩的饱和吸附气量就越大, 二者具有较好的正相关性。页岩无机组分中黏土矿物具有疏松多孔道结构, 具有较高的比表面积, 对气体的储集贡献很大, 而石英等脆性矿物基本不参与气体吸附。

(4) 相同地层温度下, 高压下单位压力变化下  $\text{CH}_4$  吸附量变化不大 (低于 0.05  $\text{m}^3/\text{t}$ ); 地层压力较低时采用降压开采方式有利于页岩气脱附。相同条件下, 各组页岩对于  $\text{CO}_2$  的吸附能力高于  $\text{CH}_4$ , 若采用  $\text{CO}_2$  驱替开采  $\text{CH}_4$  具备一定的理论可行性。

#### 参考文献 (References)

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] 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.
- [3] Chalmers G R L, 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.
- [4] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [5] Sun Baojiang, Zhang Yanlong, Du Qingjie, et al. Property evaluation of  $\text{CO}_2$  adsorption and desorption on shale[J]. Journal of China University of Petroleum, 2013, 37(5): 95-99. [孙宝江, 张彦龙, 杜庆杰, 等.  $\text{CO}_2$  在页岩中的吸附解吸性能评价[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2013, 37(5): 95-99.]
- [6] Wang Haizhu, Shen Zhonghou, Li Gensheng. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical  $\text{CO}_2$ [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(3): 30-35. [王海柱, 沈忠厚, 李根生. 超临界  $\text{CO}_2$  开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 30-35.]
- [7] Liu F Y, Ellett K, Xiao Y T, et al. Assessing the feasibility of  $\text{CO}_2$  storage in the new albany shale (devonian-mississippian) with potential enhanced gas recovery using reservoir simulation[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 17: 111-126.
- [8] 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(2): 34-51.
- [9] Gasparik M, Ghanizadeh A, Bertier P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4995-5004.
- [10] 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]. International Journal of

- Coal Geology, 2007, 70(1-3): 223-239.
- [11] Hou Yuguang, He Sheng, Yi Jizheng, *et al.* Effect of pore structure on methane sorption capacity of shales[J]. Petroleum Exploration & Development, 2014, 41(2): 248-256. [侯宇光, 何生, 易积正, 等. 页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(2): 248-256.]
- [12] Rexer T F T, Benham M J, Aplin A C, *et al.* Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 3099-3109.
- [13] Li T, Wu C. Research on the abnormal isothermal adsorption of shale[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(2): 634-640.
- [14] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. Fuel, 1995, 74(4): 599-603.
- [15] Schettler P D, Parmely C R. The measurement of gas desorption isotherms for Devonian shale[J]. GRI Devonian Gas Shale Technology Review, 1990, 7(1): 4-9.
- [16] Cheng A L, Huang W L. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 413-423.
- [17] Weniger P, Kalkreuth W, Busch A, *et al.* High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Parana Basin, Brazil[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 84(3/4): 190-205.
- [18] Ambrose W A, Lakshminarasimhan S, Holtz M H, *et al.* Geologic factors controlling CO<sub>2</sub> storage capacity and permanence: case studies based on experience with heterogeneity in oil and gas reservoirs applied to CO<sub>2</sub> storage[J]. Environmental Geology, 2008, 54(8): 1619-1633.
- [19] Elliot T R, Celia M A. Potential restrictions for CO<sub>2</sub> sequestration sites due to shale and tight gas production[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 4223-4227.
- [20] Kang S M, Fathi E, Ambrose R J, *et al.* Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales[J]. SPE Journal, 2011, 16(4): 842-855.
- [21] Godec M, Koperina G, Petrusak R, *et al.* Potential for enhanced gas recovery and CO<sub>2</sub> storage in the marcellus shale in the eastern united states[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 118(10): 95-104.
- [22] Wang Yuman, Dong Dazhong, Li Jianzhong, *et al.* Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the Lower Silurian, southern Sichuan[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(4): 551-561. [王玉满, 董大忠, 李建忠, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩气储层特征[J]. 石油学报, 2012, 33(4): 551-561.]
- [23] Hutson N D, Yang R T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation[J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 1997, 3(3): 189-195.
- [24] Yang Yiting, Tang Xuan, Wang Chengyu, *et al.* Distribution characteristics of shale in Chongqing and prospect of shale gas[J]. Journal of Chongqing University of Technology; Natural Science, 2010, 12(1): 4-6. [杨懿婷, 唐玄, 王成玉, 等. 重庆地区页岩分布特点及页岩气前景[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2010, 12(1): 4-6.]
- [25] Hu Run, Chen Yicai, Zheng Haiqiao, *et al.* Geochemical characteristics of shale and shale gas potential analysis in the Longmaxi Formation, Fuling area, Chongqing[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2015, 29(5): 33-37. [胡润, 陈义才, 郑海桥, 等. 涪陵—重庆地区龙马溪组页岩地球化学特征及页岩气资源潜力评价[J]. 石油地质与工程, 2015, 29(5): 33-37.]
- [26] 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. [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.]
- [27] 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. [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.]
- [28] 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. [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.]
- [29] Yang Wei, Chen Guojun, Lv Chengfu, *et al.* Micropore characteristics of the organic-rich shale in the 7<sup>th</sup> member of the Yanchang Formation in the southeast of Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(3): 418-426. [杨巍, 陈国俊, 吕成福, 等. 鄂尔多斯盆地东南部延长组长7段富有机质页岩孔隙特征[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 418-426.]
- [30] Wu Yue, Fan Tailiang, Jiang Shu, *et al.* Characterizing Techniques and classification methods for microscope pore system in marine shale reservoir[J]. Geological Science & Technology Information, 2014(4): 91-97. [伍岳, 樊太亮, 蒋恕, 等. 海相页岩储层微观孔隙体系表征技术及分类方案[J]. 地质科技情报, 2014(4): 91-97.]
- [31] Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, *et al.* Micro-structural studies of gas shales[J]. SPE Unconventional Gas Conference. 2010.
- [32] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [33] Jiao Shujing, Han Hui, Weng Qingping, *et al.* Scanning electron microscope analysis of porosity in shale[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2012, 31(5): 432-436. [焦淑静, 韩辉, 翁庆萍, 等. 页岩孔隙结构扫描电镜分析方法研究[J]. 电子显微学报, 2012, 31(5): 432-436.]
- [34] Yuan Ye, Zhao Jingzhou, Er Chuang, *et al.* Research of shale pore types and characteristics of the Mesozoic and Upper Pa-

- leozoic, Ordos Basin[J]. Journal of Xi'an Shiyou University : Natural Science, 2014, 29(2): 14-19. [袁野, 赵靖舟, 耳闯, 等. 鄂尔多斯盆地中生界及上古生界页岩孔隙类型及特征研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2014, 29(2): 14-19.]
- [35] Liu F, Ellett K, Xiao Y, *et al.* Assessing the feasibility of CO<sub>2</sub> storage in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian) with potential enhanced gas recovery using reservoir simulation[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 17(17): 111-126.
- [36] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [37] 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.
- [38] 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.]
- [39] Bi He, Jiang Zhenxue, Li Peng, *et al.* Adsorption characteristic and influence factors of Longmaxi shale in southeastern Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(2): 302-310. [毕赫, 姜振学, 李鹏, 等. 渝东南地区龙马溪组页岩吸附特征及其影响因素[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(2): 302-310.]
- [40] Guo Shaobing. Experimental study on isothermal adsorption of methane gas on three shale samples from Upper Paleozoic strata of the Ordos Basin[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 110(5): 132-138.
- [41] Loucks R G, Ruppel S C. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 579-601.
- [42] Lu X, Li F, Watson A T. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shales[J]. SPE Formation Evaluation, 1995, 10(2): 109-113.
- [43] Nuttal B C, Eble C, Bustin R M, *et al.* Analysis of Devonian black shales in Kentucky for potential carbon dioxide sequestration and enhanced natural gas production[J]. Greenhouse Gas Control Technologies, 2005, 2: 2225-2228.

### High-pressure adsorption characteristics and controlling factors of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on shales from Longmaxi Formation, Chongqing, Sichuan Basin

Zhu Yang-sheng<sup>1,2</sup>, Song Xue-hang<sup>1</sup>, Guo Yin-tong<sup>3</sup>, Xu Feng<sup>3</sup>, Sun Nan-nan<sup>1</sup>, Wei Wei<sup>1,4</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China;

2. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China;

4. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

**Abstract:** Adsorption isotherms for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> under different temperatures were measured by high pressure adsorption analyzer on the Longmaxi Formation shale samples collected from Chongqing region in Sichuan Basin. Meanwhile, various characterization methods such as gas adsorption (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) analysis, field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to analyze the influence of porous structure, TOC, mineral composition, temperature and unit change in pressure on the absorption behavior. Type I isotherms were obtained for the adsorption of both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on the sample, and the experimental data can be fitted very well by the Langmuir model. The pore volumes and BET specific surface areas are positively related to the saturated adsorption capacity. TOC and clay mineral composition affect the gas adsorption through controlling of the porous structure (micron and nanometer scale). Micropore and mesopore were mostly originated from the organic matter and increased with the increase of TOC. The higher the TOC value and the clay mineral contents, the greater the adsorption capacity, while brittle minerals had a negative effect on adsorption capacity. Furthermore, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption capacity decrease with temperature rising on account of gas desorption rate increasing. In addition, the sorption capacity of CO<sub>2</sub> is always higher than CH<sub>4</sub>.

**Key words:** Shale; Pore structure; CO<sub>2</sub> sorption; CH<sub>4</sub> sorption; Sorption properties; Controlling factor