

# 页岩的甲烷吸附能力影响因素综述

马斌玉, 徐守余, 陈麦雨, 张江晖

(中国石油大学(华东)地球科学与技术学院)

**摘要** 页岩的吸附作用对页岩气资源量的评价和开采具有重要的影响。通过对页岩的甲烷吸附实验影响因素的分析总结, 提出目前存在的一些问题和可能的解决方法。研究认为: (1) 有机质特征、纳米孔隙结构、无机矿物组成、温度、压力、含水率等对页岩的甲烷吸附能力均有一定程度的影响, 其中孔隙结构是决定页岩吸附能力最根本的因素, 而温度和压力则是通过改变甲烷的吸附-解吸平衡, 来影响页岩的甲烷吸附能力; (2) 无机矿物组成由于受沉积环境和成岩作用等的影响, 它与页岩的甲烷吸附量之间关系复杂; (3) 现阶段页岩吸附能力的研究还存在诸多问题, 例如, 实验方法不够精确所造成的孔隙结构误差、含水率变化对页岩吸附能力的影响的研究还不完整、页岩气中其他组分对页岩吸附能力的贡献程度尚不明确, 这些都需要更精确、更先进的实验和分子模拟等技术去解决。

**关键词** 页岩; 甲烷; 吸附能力; 影响因素; 孔隙结构; 综述

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

随着水平井钻探和水力压裂技术的结合, 以前被认为没有经济效益的页岩气已经实现了大规模开采<sup>[1]</sup>。页岩作为页岩气的储集层, 具有很好的开采潜力, 也已经被大家所熟知<sup>[2-4]</sup>。为了应对日益增长的能源需求, 对页岩气资源的评价已刻不容缓<sup>[5-6]</sup>。

页岩气作为目前非常规天然气发展的热点领域, 是指主要以吸附态和游离态赋存于富有机质和纳米级孔径的暗色泥页岩层系中的天然气<sup>[7-8]</sup>, 其中泥页岩既是页岩气的烃源岩, 又是页岩气的储集层<sup>[9]</sup>。确定不同赋存态页岩气的相对含量, 对精确评价页岩气的资源量和制定开发战略都非常关键。而对吸附态页岩气的研究, 由于受到煤层气研究的启发, 一直都是众多学者研究的重点, 其中包括吸附态页岩气的含量<sup>[10-11]</sup>, 页岩的吸附能力、吸附机理及影响因素等方面<sup>[12-13]</sup>的研究。但笔者通过仔细阅读近几年来中外学者公开发表的关于页岩吸附的研究成果发现, 虽然众多学者对页岩吸附量的影响因素的认识基本一致, 但却存在同一种因素在不同实验中的影响效果不同, 甚至相反的现象。因此, 笔者总结出几点页岩的吸附能力有显著影响的因素, 并提出页岩吸附研究中的一些问题及可能的解决方法, 以期能够为众多学者

后续的研究提供参考和帮助。

## 1 页岩及页岩气的基本特征

页岩作为页岩气的储集层, 它以富有机质黑色页岩为主, 可含有粉砂岩、碳酸盐岩等夹层, 矿物组成以黏土矿物、石英、长石和碳酸盐矿物为主, 页岩的密度相对于常规天然气的储层要小一些。依据与岩石颗粒的关系, 可以将页岩中的孔隙类型分为两类: 裂缝孔隙和岩石基质孔隙, 后者又可以分为粒间孔、粒内孔和有机质孔<sup>[14]</sup>。而根据孔隙直径的大小, 又可以定量地把孔隙分为宏孔(>50 nm)、中孔(2~50 nm)和微孔(<2 nm)<sup>[15]</sup>。

页岩气与常规天然气有很大的不同, 它的气体成分以甲烷为主, 其含量可以占到 75%~89%<sup>[16]</sup>。页岩气的成因一般有 3 种: 生物成因、热解成因和混合成因, 相应的页岩气类型又可以分为生物成因页岩气、热解成因页岩气和混合成因页岩气, 其中热解成因页岩气不管是在气藏数量还是在资源量上都占绝对的优势<sup>[17]</sup>。根据页岩气的赋存状态, 可以将其划分为游离气、吸附气和溶解气三种类型<sup>[18-20]</sup>。页岩气的聚集模式属于“自生自储、原地滞留”, 没有明显的圈

收稿日期: 2017-10-02; 改回日期: 2018-03-22

马斌玉: 1994年生, 2015年毕业于中国石油大学(华东), 现为中国石油大学(华东)在读硕士研究生, 主要从事储层地质和非常规油气研究。通讯地址: 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号中国石油大学(华东); E-mail: mabinyu2011@163.com

闭界限,没有统一的气-水界限,运移距离非常短,甚至没有运移,一般分布于盆地中心或斜坡下部,与烃源岩的范围基本一致<sup>[11,21]</sup>。

## 2 甲烷吸附影响因素分析

吸附作用就是分子在物质表面聚集,并使其表面的能量达到最小的一个过程。吸附作用一般分成两种:物理吸附和化学吸附<sup>[20,22]</sup>。物理吸附被认为是页岩中广泛存在的最主要的吸附作用,是一个相对微弱的、可逆的过程,分子间的力为范德华力<sup>[19]</sup>。通过总结前人的研究成果,现将页岩甲烷吸附量的影响因素归结为以下几点:有机质特征、纳米孔隙结构、无机矿物成分、温度、压力以及含水率。

### 2.1 有机质的特征对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的有机质一直被视为是甲烷吸附能力的主要贡献者<sup>[23]</sup>。前人研究表明,有机质的丰度、类型和成熟度都会对页岩的甲烷吸附量造成影响<sup>[24-25]</sup>。

#### 2.1.1 有机质的丰度对页岩甲烷吸附能力的影响

有机质的丰度,即有机碳含量 TOC,随着有机质丰度的增加,页岩的甲烷吸附能力也随之增大,并且多具有较好的相关性。Ji 等<sup>[26-27]</sup>分别对鄂尔多斯盆地延长组陆相页岩和四川盆地龙马溪组海相页岩进行研究时发现,样品的甲烷最大吸附量与 TOC 含量呈明显的正相关关系(图 1)。Hao 等<sup>[28]</sup>总结了 Buckinghorse、Gordondale、Muskwa、Fort Simpson 和 Besa River 页岩的甲烷吸附特征,认为 TOC 含量是对甲烷吸附量影响最大的一个因素。

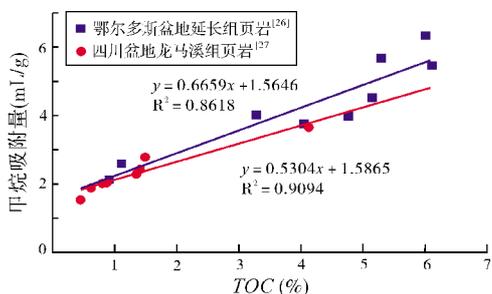


图 1 页岩的甲烷吸附量与 TOC 含量的关系  
(数据来自文献<sup>[26-27]</sup>)

#### 2.1.2 有机质的类型对页岩甲烷吸附能力的影响

有机质的类型包括 I 型、II 型和 III 型,不同类型

有机质的化学结构不同,导致其吸附能力存在较大差异。Zhang 等<sup>[20]</sup>在恒温条件下(50.4 °C)对美国犹他州 Green River 地层的干酪根(I 型)、俄克拉何马州 Woodford 地层的干酪根(II 型)和科罗拉多州 Cameo 地层的干酪根(III 型)进行甲烷吸附实验,研究发现, I 型干酪根的吸附能力最弱, II 型干酪根次之, III 型干酪根的吸附能力最强(图 2)。III 型干酪根吸附能力强的原因被归结为以下两点:(1) III 型干酪根中高含量的镜质组相对于其他成分具有更强的吸附能力;(2) III 型干酪根相对于 I 型和 II 型干酪根,具有相对高含量的芳香烃,也可以增强页岩的吸附能力<sup>[20]</sup>。

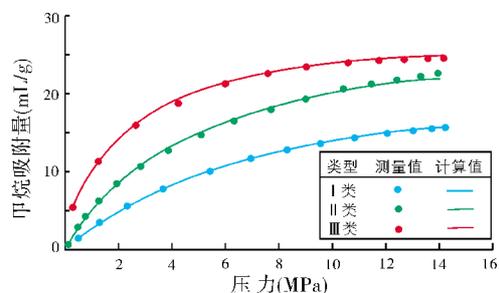


图 2 不同类型干酪根的甲烷吸附量与压力的关系  
(数据来自文献<sup>[20]</sup>)

#### 2.1.3 有机质的成熟度对页岩甲烷吸附能力的影响

有机质的成熟度对页岩的甲烷吸附能力具有一定的影响,但目前存在两种情况:

(1)随着有机质成熟度的增加,页岩的甲烷吸附能力呈增大趋势,这也是目前报道较多的情况。Tang 等<sup>[29]</sup>研究发现,在有机质丰度和类型基本相同的情况下,过成熟页岩( $R_o > 2.5\%$ )的甲烷吸附量要比高成熟页岩( $2.0\% < R_o < 2.5\%$ )的甲烷吸附量大。研究认为,随着有机质成熟度的增加,页岩有机孔的含量也会增加,产生更多的微孔和中孔,增大了页岩的甲烷吸附能力<sup>[28-29]</sup>。Zhang 等<sup>[20]</sup>对 Barnett 页岩中的三块成熟度不同的样品进行研究发现,在恒温条件下,页岩的 Langmuir 常数与有机质的成熟度有很好的相关性,Langmuir 常数代表页岩的吸附能力,数值越大,页岩的吸附能力越强。研究认为,随着成熟度的增加,有机质的芳构化增强,吸附能力也随之变强<sup>[20]</sup>。

(2)随着有机质成熟度的增加,页岩的甲烷吸附能力呈下降趋势。Ji 等<sup>[26]</sup>研究陆相页岩的甲烷吸

附能力时,发现随着有机质成熟度(用  $T_{\max}$  表示)的增大,页岩的甲烷吸附能力呈下降趋势(图3)。研究认为,这是由于早期形成的石油和固体沥青充填了部分有机孔隙,减少了有效的连通孔隙,并限制了气体的流动,导致页岩的甲烷吸附能力降低<sup>[30]</sup>。

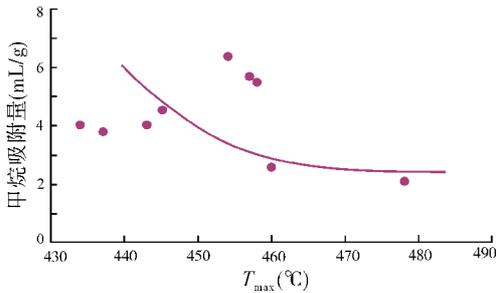


图3 鄂尔多斯盆地延长组页岩的甲烷吸附量与有机质成熟度的关系(引自文献[26])

## 2.2 纳米孔隙结构对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩的孔隙结构对页岩的吸附能力有很大的影响,其中包括孔隙比表面积、孔隙体积、孔隙大小及孔隙形态等。

孔隙的表面给甲烷提供了吸附位置,因此孔隙比表面积的发展情况直接影响着页岩的甲烷吸附量,但页岩的孔隙体积与孔隙比表面积之间并不一定存在明显的相关性,因此导致孔隙体积与页岩的甲烷吸附量关系复杂。Ji等<sup>[26]</sup>对陆相页岩的吸附特征进行研究表明,尽管页岩的甲烷吸附量与总比表面积之间存在明显的正相关(图4),但与总孔隙度之间却没有相关性,且进一步研究发现,页岩样品的总比表面积和总孔隙体积之间也没有明显的相关性,说明对页岩的甲烷吸附量起决定作用的是比表面积,而不是孔隙体积。

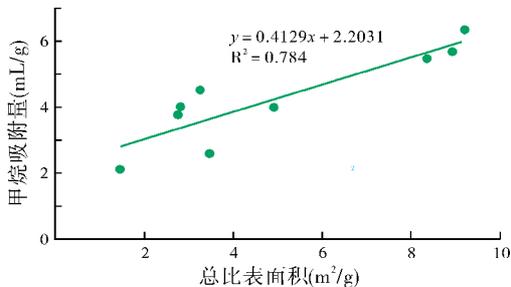


图4 鄂尔多斯盆地延长组页岩甲烷吸附量与总比表面积的关系(引自文献[26])

孔隙的大小同样会对孔隙的比表面积和体积产生影响,进而影响页岩的甲烷吸附能力。Tang等<sup>[29]</sup>研究四川盆地的龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩的孔隙结构时发现,微孔隙和中孔隙的比表面积与体积具有很好的正相关性(图5a,5b),而宏孔隙的比表面积与体积没有明显的相关性(图5c)。并且,微孔隙和中孔隙的体积只占样品总孔隙体积的49.15%~86.13%,但其比表面积却占到样品总比表面积的99.84%~99.97%;而宏孔隙体积虽占样品总孔隙体积的13.87%~50.85%,但其比表面积却只占到样品总孔隙比表面积的0.03%~0.16%(表1)。因此,在页岩孔隙体积固定的情况下,高比例的微孔隙和中孔隙会提供更多的比表面积,且总比表面积和孔隙体积的相关性较好(图5d)。Ross等<sup>[31]</sup>对西加拿大盆地的密西西比亚系页岩进行甲烷吸附实验时发现,页岩的吸附能力与微孔隙的比表面积和孔隙空间都有明显的正相关关系。Chalmers等<sup>[23]</sup>研究页岩的吸附能力时也发现,微孔隙相对于较大的孔隙有更大的比表面积和吸附能量,这些特点都有利于甲烷的吸附。

除了孔隙比表面积、孔隙体积、孔隙大小之外,孔隙的形态同样会对页岩的甲烷吸附量产生影响。通过研究  $N_2$  吸附和脱附的滞回环形状,发现页岩中的孔隙形态多以平行板状和墨水瓶状为主,其中平行板状孔多发育在黏土矿物颗粒之间,墨水瓶状孔多发育在有机质中,鉴于有机质对页岩的吸附能力的影响要比黏土矿物显著得多,因此高比例的墨水瓶状孔能够增大页岩的吸附能力<sup>[32-33]</sup>。

页岩中除了发育在基质中的孔隙外,还经常发育有裂缝。裂缝除了作为页岩的储集空间和渗流通道外,还能够给页岩提供大量的比表面积,也可以增加页岩的吸附能力。Chalmers等<sup>[34]</sup>对北美地区的页岩进行孔隙结构特征分析时,发现在Woodford和Haynesville页岩样品中存在一定量的裂缝,并在裂缝的表面发现了大量的微孔隙和中孔隙,会在一定程度上增大页岩的吸附能力。

## 2.3 无机矿物的组成对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的无机矿物主要包括黏土矿物和脆性矿物。不同的无机矿物在晶体结构和物理、化学性质等方面存在一定的差异,会导致晶间和颗粒之间的孔隙形态和大小,以及比表面积,甚至颗粒的吸附热都

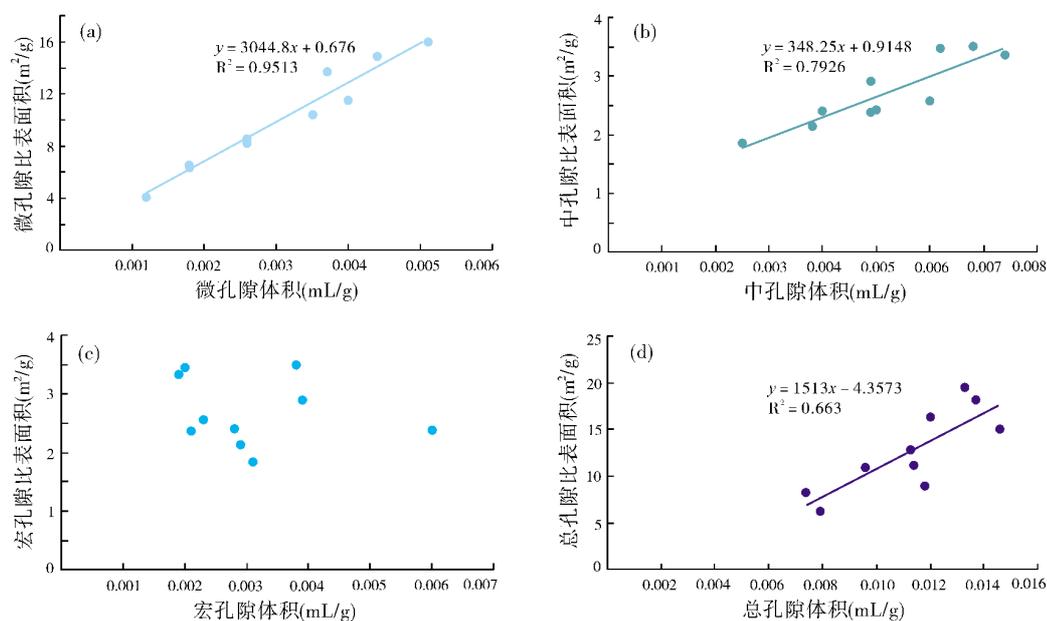


图5 页岩的孔隙比表面积与孔隙体积的关系(数据来自文献[29])

表1 页岩样品的孔隙体积和比表面积(引自文献[29])

样品 编号	微孔隙		中孔隙		宏孔隙		总孔隙 体积 (mL/g)	微孔隙		中孔隙		宏孔隙		总孔隙 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)
	体积 (mL/g)	体积占比 (%)	体积 (mL/g)	体积占比 (%)	体积 (mL/g)	体积占比 (%)		比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	比表面积 占比(%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	比表面积 占比(%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	比表面积 占比(%)	
L1	0.0012	15.19	0.0038	48.10	0.0029	36.71	0.0079	4.109	65.51	2.153	34.33	0.010	0.16	6.272
L2	0.0018	15.25	0.0040	33.90	0.0060	50.85	0.0118	6.487	72.90	2.403	27.00	0.009	0.10	8.899
L3	0.0026	22.81	0.0049	42.98	0.0039	34.21	0.0114	8.213	73.76	2.915	26.18	0.007	0.06	11.135
L4	0.0040	27.40	0.0068	46.58	0.0038	26.03	0.0146	11.505	76.53	3.522	23.43	0.007	0.05	15.034
L5	0.0044	32.12	0.0074	54.01	0.0019	13.87	0.0137	14.853	81.53	3.359	18.44	0.005	0.03	18.217
平均值	0.0028	22.55	0.0054	45.11	0.0037	32.33	0.0119	9.033	74.05	2.870	25.87	0.008	0.08	11.911
N1	0.0018	24.32	0.0025	33.78	0.0031	41.89	0.0074	6.385	77.45	1.856	22.51	0.003	0.04	8.244
N2	0.0026	27.08	0.0049	51.04	0.0021	21.88	0.0096	8.522	78.09	2.386	21.86	0.005	0.05	10.913
N3	0.0035	30.97	0.0050	44.25	0.0028	24.78	0.0113	10.433	81.09	2.428	18.87	0.005	0.04	12.866
N4	0.0037	30.83	0.0060	50.00	0.0023	19.17	0.0120	13.742	84.12	2.582	15.80	0.013	0.08	16.337
N5	0.0051	38.35	0.0062	46.62	0.0020	15.04	0.0133	15.986	82.09	3.479	17.86	0.009	0.05	19.474
平均值	0.0033	30.31	0.0049	45.14	0.0025	24.55	0.0107	11.014	80.57	2.546	19.38	0.007	0.05	13.567

会出现不同,最终导致不同无机矿物的吸附能力也不同<sup>[16]</sup>,这也是导致页岩吸附能力与无机矿物之间关系复杂的根本原因。

### 2.3.1 黏土矿物对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的黏土矿物主要包括伊利石、蒙脱石、伊/蒙混层、高岭石和绿泥石等,由于每种黏土矿物

的含量、化学特征和孔隙结构差别较大,它们对页岩吸附能力的贡献也不同,因而会导致页岩的吸附能力与黏土矿物含量之间的关系复杂<sup>[35]</sup>。纪文明等<sup>[36]</sup>对页岩样品的 TOC 作归一化后,发现页岩的甲烷吸附能力与黏土矿物之间存在明显的正相关性。Chalmers 等<sup>[24]</sup>同样对样品进行 TOC 归一化处理,在

水平平衡条件下,页岩的甲烷吸附能力和黏土矿物含量之间没有任何相关性;但在干燥条件下,两者之间存在正相关关系,只是相关系数仅为 0.53。Ross 等<sup>[37]</sup>对密西西比亚系页岩的研究发现,伊利石的比表面积最大,蒙脱石次之,高岭石最小,在干燥条件下,黏土矿物的吸附能力与比表面积的大小顺序一致。吉利明等<sup>[38]</sup>对黏土矿物的孔隙特征及吸附能力进行研究时发现,蒙脱石的比表面积最大,伊/蒙混层次之,高岭石和绿泥石的比表面积再依次降低,伊利石最小,并且黏土矿物的吸附能力强弱顺序与比表面积的顺序相同,这更加验证了页岩的总比表面积对其吸附能力的影响。但还有学者认为,黏土矿物的吸附热要远远小于有机质的吸附热,并且黏土矿物表现出强烈的亲水性,因此黏土矿物对页岩的吸附能力所作的贡献要小得多<sup>[39]</sup>。

另外,前人对黏土矿物吸附能力的研究多以其单位质量的吸附量为观察对象,Chen 等<sup>[40]</sup>通过将 GCMC 模拟结果与实验结果进行对比时,发现采用单位表面积的吸附量可以更好地表征黏土矿物的吸附特征,也可以更好地将模拟结果与实验结果进行对比。

### 2.3.2 脆性矿物对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的脆性矿物主要包括石英、长石和碳酸盐矿物等。脆性矿物本身由于其对甲烷的弱吸附性和有限的孔隙表面积,因而对页岩的甲烷吸附能力贡献很小,并且页岩中脆性矿物含量的增加,可能会导致黏土矿物所占的比例减小,从而使页岩的总比表面积和甲烷吸附量减少<sup>[36]</sup>。但 Ji 等<sup>[27]</sup>和毕赫等<sup>[35]</sup>在研究四川盆地龙马溪组页岩时发现,页岩的吸附能力与石英的含量呈正相关,TOC 含量也与石英含量有很好的相关性,并认为这与页岩样品中高含量的生物硅有关。

### 2.4 温度和压力对页岩甲烷吸附能力的影响

温度和压力对页岩的甲烷吸附过程的影响是不一样的。由于吸附作用是一个放热过程,因此温度的增加会阻碍甲烷的吸附,从而使页岩的甲烷吸附量降低(图6);而随着压力的增加,页岩的甲烷吸附量先快速增加,然后缓慢增加,最后趋于饱和(图2,图6)。温度和压力都会随着深度的增加发生变化,Ji 等<sup>[26-27]</sup>在 Langmuir 公式的基础上通过总结页岩的吸附能力影

响因素,得出经验公式,研究认为,在深度较浅时,压力的增加对页岩吸附能力的影响比温度的影响要大,因此页岩的吸附随着深度加深而增加,但在吸附能力到达一个最大值后,温度的影响开始占据主导地位,页岩的吸附能力随深度的增加开始降低,这与 Hao 等<sup>[28]</sup>得到的研究结果相吻合。Cheng 等<sup>[41]</sup>利用 HP 石化标准气(甲烷 69%,乙烷 9%,丙烷 6%,正丁烷 3%,异丁烷 3%,正戊烷 1%,异戊烷 1%,己烷 0.5%,氮气 6%,二氧化碳气体 1%,氧气 1%)进行页岩吸附实验,研究发现,随着压力的增大,页岩的甲烷和乙烷吸附量增大,而其他烷烃气的吸附量降低。

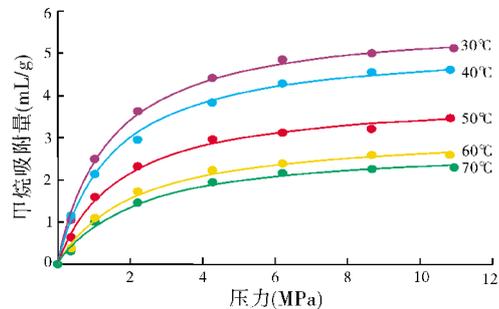


图6 页岩的甲烷吸附量与温度、压力的关系  
(引自文献[26])

### 2.5 含水率对页岩甲烷吸附能力的影响

黏土矿物相对于有机质的亲水性较强,在水平平衡条件下,水分子会吸附在黏土矿物的表面,占领吸附位置,并且堵塞喉道,从而导致页岩的甲烷吸附量下降<sup>[37,42-43]</sup>。Ross 等<sup>[37]</sup>研究发现,在干燥条件下,伊利石的吸附能力最强,蒙脱石次之,高岭石吸附能力最弱,但在水平平衡条件下,伊利石和蒙脱石的吸附能力大大降低,高岭石的吸附能力基本不变,研究认为,正是由于高岭石样品的低含水率(2.9%),才导致高岭石的吸附能力基本不变,只有在含水率大于 4%时,黏土矿物的吸附能力才会显著降低。

## 3 存在的问题及可能的解决方法

通过对以上 5 种因素对页岩甲烷吸附能力的影响效果进行分析,可以发现以下几点:

(1)有机质的特征、孔隙结构、温度和压力以及含水率对页岩吸附能力的影响效果争议不大,但无

机矿物的组成由于受沉积环境、成岩作用以及无机矿物与有机质关系等的影响,不同研究区之间的差别较大,因此导致无机矿物的含量与页岩吸附能力之间的关系复杂,这也是导致众多学者的研究结果不同甚至相反的根本原因。

(2)无机矿物的种类繁多,每种矿物对页岩的孔隙比表面积的贡献不同,并且差距较大。甲烷吸附量的不同更多地是受矿物比表面积不同的影响,用单位面积的甲烷吸附量来表征无机矿物的吸附能力,更易于计算机模拟结果和实验结果的对比,因此该方法可能会更加合理<sup>[40]</sup>。

(3)多数学者利用  $N_2$  吸附实验来表征页岩的孔隙结构,但该方法在表征页岩的微孔结构和宏孔结构时误差较大,对研究结果也会造成较大误差。因此已有部分学者将  $CO_2$  吸附实验、 $N_2$  吸附实验和高压压汞实验等 3 种方法得到的数据整合在一起,作为页岩完整的孔隙结构,其中  $CO_2$  吸附实验用来表征微孔结构, $N_2$  吸附实验用来表征中孔结构,高压压汞实验用来表征宏孔结构<sup>[29,44]</sup>,但这样还是无法表征页岩中不连通孔的孔隙结构。由于压裂技术的应用,页岩中的部分不连通孔也可以成为连通孔,它们对页岩吸附及页岩气的开采同样存在一定的影响。

(4)含水率对页岩甲烷吸附量影响的研究,目前仅局限在干燥和饱和水两种极端条件下,并不能完整地表征页岩的甲烷吸附量随含水率变化的情况,因此研究结果对实际工作的指导有限。笔者认为可以通过总结不同含水率情况下页岩的甲烷吸附量变化规律、不同含水率情况下的甲烷吸附量与干燥条件下的甲烷吸附量的比值变化规律等,或者利用分子模拟的方法,来研究水分子对页岩吸附过程的影响。

(5)利用甲烷吸附实验来研究页岩的吸附能力,虽然实验的可行性高,但页岩气中的其他成分对页岩吸附能力的影响尚不清楚,因此实验结果与实际情况可能存在较大偏差,对实际工作的指导作用也将大打折扣。随着研究技术和研究方法的提升,页岩气有可能会直接用于吸附实验的研究,实验结果就可以更好地指导实际工作。

(6)虽然目前总结的页岩甲烷吸附的影响因素主要有以上 5 种,但从本质上讲,各个因素之间都是相互影响的。有机质的特征(丰度、类型、成熟度)、无

机矿物组成以及含水率都会对页岩的孔隙结构产生重大影响,因此孔隙结构是决定页岩吸附能力最根本的因素,而温度和压力则是通过改变甲烷的吸附-解吸平衡,来影响页岩的甲烷吸附能力。

## 4 结论及展望

(1)有机质特征(丰度、成熟度、类型)、纳米孔隙结构、无机矿物组成、温度和压力、含水率对页岩的甲烷吸附能力均有一定程度的影响,其中孔隙结构是决定页岩吸附能力最根本的因素,而温度和压力则是通过改变甲烷的吸附-解吸平衡,来影响页岩的甲烷吸附能力。

(2)无机矿物的组成受到沉积环境、成岩作用以及无机矿物与有机质关系等的影响,这一因素对页岩吸附能力的影响效果,需要结合具体资料的情况去分析。

(3)现阶段页岩吸附能力的研究还存在诸多问题,包括实验方法不够精确所造成的孔隙结构误差、含水率变化对页岩吸附能力的影响的研究还不够完整、页岩气中其他组分对页岩吸附能力的影响尚不明确。在此基础上提出了一些可能的解决方法,以期能够为众多学者后续的研究提供一点思绪和帮助。

(4)计算机模拟技术由于其可调节性和可重复性,在页岩的吸附研究中已开始崭露头角,可以通过变换各种参数更好地研究各种因素对甲烷吸附的影响。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(2): 155-175.
- [3] 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.
- [4] 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(12): 848-861.

- [5] Wang Qiang, Chen Xi, Jha A N, et al. Natural gas from shale formation—The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30(2): 1-28.
- [6] 卢双舫, 黄文彪, 陈方文, 等. 页岩油气资源分级评价标准探讨[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(2): 249-256.
- [7] 董大忠, 程克明, 王世谦, 等. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 33-39.
- [8] 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641-653.
- [9] Hill R J, Jarvie D M, Zumberge J, et al. Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 445-473.
- [10] Mavor M. Barnett shale gas-in-place volume including sorbed and free gas volume[C]//Southwest Section AAPG Convention. Texas: Fort Worth Geological Society, 2003.
- [11] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 44-146.
- [12] 王瑞, 张宁生, 刘晓娟, 等. 页岩对甲烷的吸附影响因素及吸附曲线特征[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(3): 580-591.
- [13] 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.
- [14] 于炳松. 页岩气储层孔隙分类与表征[J]. *地学前缘*, 2013, 20(4): 211-220.
- [15] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [16] 关小旭, 尹向艺, 杨火海. 中美页岩气储层条件对比[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2014, 36(5): 33-39.
- [17] 王香增. 陆相页岩气[M]. 北京: 石油工业出版社, 2014: 2-148.
- [18] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [19] 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.
- [20] Zhang Tongwei, 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(6): 120-131.
- [21] 邹才能, 张国生, 杨智, 等. 非常规油气概念、特征、潜力及技术——兼论非常规油气地质学[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4): 385-399.
- [22] 张建阔. 页岩表面甲烷气吸附机理及影响因素研究[J]. *石油钻探技术*, 2017, 45(2): 101-106.
- [23] 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.
- [24] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 1-21.
- [25] 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.
- [26] Ji Wenming, Song Yan, Jiang Zhenxue, et al. Geological controls and estimation algorithms of lacustrine shale gas adsorption capacity: A case study of the Triassic strata in the southeastern Ordos Basin, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 134-135(1): 61-73.
- [27] Ji Wenming, Song Yan, Jiang Zhenxue, et al. Estimation of marine shale methane adsorption capacity based on experimental investigations of Lower Silurian Longmaxi formation in the Upper Yangtze Platform, south China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 68: 94-106.
- [28] Hao Fang, Zou Huayao, Lu Yongchao. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [29] Tang Xianglu, Jiang Zhenxue, Jiang Shu, et al. Effect of organic matter and maturity on pore size distribution and gas storage capacity in high-mature to post-mature shales[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 8985-8996.
- [30] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [31] Ross D J, 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.
- [32] Tang Xianglu, Jiang Zhenxue, Li Zhuo, et al. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23: 464-473.
- [33] 刘伟新, 俞俊杰, 张文涛, 等. 川东南龙马溪组页岩微观孔隙结构特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(3): 127-134.
- [34] 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.
- [35] 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.

- [36] 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.
- [37] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(6): 916-927.
- [38] 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.
- [39] Ji Liming, Zhang Tongwei, Milliken K L, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [40] Chen Guohui, Lu Shuangfang, Zhang Junfang, et al. Keys to linking GCMC simulations and shale gas adsorption experiments[J]. *Fuel*, 2017, 199: 14-21.
- [41] Cheng Ailing, Huang Wuiliang. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 413-423.
- [42] Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. Methane and CO<sub>2</sub> sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: Pure components and mixtures[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2003, 55(2/4): 205-224.
- [43] Krooss B M, Bergen F V, Gensterblum Y. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 51(2): 69-92.
- [44] 解习农, 郝芳, 陆永潮, 等. 南方复杂地区页岩气差异富集机理及其关键技术[J]. 地球科学, 2017, 42(7): 1045-1056.

编辑: 黄革萍

## An Overview of Influence Factors of Methane Adsorption Capacity In Shale

Ma Binyu, Xu Shouyu, Chen Maiyu, Zhang Jianghui

**Abstract:** The adsorption mechanisms plays an important role in the evaluation and exploration of shale gas resources. Based on the analysis of the influence factors of methane adsorption experiments in shale, some problems and possible solutions have been proposed as follows: (1) The methane adsorption capacity of organic-rich shale is controlled by the characteristics of organic matters, nano-pore structure, composition of inorganic minerals, temperature, pressure, and moisture content. And the pore structure is the most fundamental factor, while the temperature and pressure affect methane adsorption capacity by changing the adsorption-desorption equilibrium of methane. (2) The relationship between the composition of inorganic minerals and methane adsorption capacity become complex because of the influence of sedimentary environment and diagenesis. (3) There are still many problems in the study of adsorption capacity of shale, such as the measurement error of pore structure caused by inaccurate experimental methods, and the deficiency of the study on the effect of adsorption capacity caused by different moisture content, and the uncertainty of the contribution of the other components in shale gas to adsorption capacity. These problems are necessary to be solved by more accurate and more advanced experiments and other molecular simulation techniques.

**Key words:** Shale; Methane; Adsorption capacity; Influence factors; Pore structure; Overview

Ma Binyu: Master in progress at School of Geoscience, China University of Petroleum (East China). Add: 66 Changjiang Xi Rd., Huangdao District, Qingdao, Shandong 266580, China

# 页岩的甲烷吸附能力影响因素综述

马斌玉, 徐守余, 陈麦雨, 张江晖

(中国石油大学(华东)地球科学与技术学院)

**摘要** 页岩的吸附作用对页岩气资源量的评价和开采具有重要的影响。通过对页岩的甲烷吸附实验影响因素的分析总结, 提出目前存在的一些问题和可能的解决方法。研究认为: (1) 有机质特征、纳米孔隙结构、无机矿物组成、温度、压力、含水率等对页岩的甲烷吸附能力均有一定程度的影响, 其中孔隙结构是决定页岩吸附能力最根本的因素, 而温度和压力则是通过改变甲烷的吸附-解吸平衡, 来影响页岩的甲烷吸附能力; (2) 无机矿物组成由于受沉积环境和成岩作用等的影响, 它与页岩的甲烷吸附量之间关系复杂; (3) 现阶段页岩吸附能力的研究还存在诸多问题, 例如, 实验方法不够精确所造成的孔隙结构误差、含水率变化对页岩吸附能力的影响的研究还不完整、页岩气中其他组分对页岩吸附能力的贡献程度尚不明确, 这些都需要更精确、更先进的实验和分子模拟等技术去解决。

**关键词** 页岩; 甲烷; 吸附能力; 影响因素; 孔隙结构; 综述

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

随着水平井钻探和水力压裂技术的结合, 以前被认为没有经济效益的页岩气已经实现了大规模开采<sup>[1]</sup>。页岩作为页岩气的储集层, 具有很好的开采潜力, 也已经被大家所熟知<sup>[2-4]</sup>。为了应对日益增长的能源需求, 对页岩气资源的评价已刻不容缓<sup>[5-6]</sup>。

页岩气作为目前非常规天然气发展的热点领域, 是指主要以吸附态和游离态赋存于富有机质和纳米级孔径的暗色泥页岩层系中的天然气<sup>[7-8]</sup>, 其中泥页岩既是页岩气的烃源岩, 又是页岩气的储集层<sup>[9]</sup>。确定不同赋存态页岩气的相对含量, 对精确评价页岩气的资源量和制定开发战略都非常关键。而对吸附态页岩气的研究, 由于受到煤层气研究的启发, 一直都是众多学者研究的重点, 其中包括吸附态页岩气的含量<sup>[10-11]</sup>, 页岩的吸附能力、吸附机理及影响因素等方面<sup>[12-13]</sup>的研究。但笔者通过仔细阅读近几年来中外学者公开发表的关于页岩吸附的研究成果发现, 虽然众多学者对页岩吸附量的影响因素的认识基本一致, 但却存在同一种因素在不同实验中的影响效果不同, 甚至相反的现象。因此, 笔者总结出几点对页岩的吸附能力有显著影响的因素, 并提出页岩吸附研究中的一些问题及可能的解决方法, 以期能够为众多学者

后续的研究提供参考和帮助。

## 1 页岩及页岩气的基本特征

页岩作为页岩气的储集层, 它以富有机质黑色页岩为主, 可含有粉砂岩、碳酸盐岩等夹层, 矿物组成以黏土矿物、石英、长石和碳酸盐矿物为主, 页岩的密度相对于常规天然气的储层要小一些。依据与岩石颗粒的关系, 可以将页岩中的孔隙类型分为两类: 裂缝孔隙和岩石基质孔隙, 后者又可以分为粒间孔、粒内孔和有机质孔<sup>[14]</sup>。而根据孔隙直径的大小, 又可以定量地把孔隙分为宏孔(>50 nm)、中孔(2~50 nm)和微孔(<2 nm)<sup>[15]</sup>。

页岩气与常规天然气有很大的不同, 它的气体成分以甲烷为主, 其含量可以占到 75%~89%<sup>[16]</sup>。页岩气的成因一般有 3 种: 生物成因、热解成因和混合成因, 相应的页岩气类型又可以分为生物成因页岩气、热解成因页岩气和混合成因页岩气, 其中热解成因页岩气不管是在气藏数量还是在资源量上都占绝对的优势<sup>[17]</sup>。根据页岩气的赋存状态, 可以将其划分为游离气、吸附气和溶解气三种类型<sup>[18-20]</sup>。页岩气的聚集模式属于“自生自储、原地滞留”, 没有明显的圈

收稿日期: 2017-10-02; 改回日期: 2018-03-22

马斌玉: 1994年生, 2015年毕业于中国石油大学(华东), 现为中国石油大学(华东)在读硕士研究生, 主要从事储层地质和非常规油气研究。通讯地址: 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号中国石油大学(华东); E-mail: mabinyu2011@163.com

闭界限,没有统一的气-水界限,运移距离非常短,甚至没有运移,一般分布于盆地中心或斜坡下部,与烃源岩的范围基本一致<sup>[11,21]</sup>。

## 2 甲烷吸附影响因素分析

吸附作用就是分子在物质表面聚集,并使其表面的能量达到最小的一个过程。吸附作用一般分成两种:物理吸附和化学吸附<sup>[20,22]</sup>。物理吸附被认为是页岩中广泛存在的最主要的吸附作用,是一个相对微弱的、可逆的过程,分子间的力为范德华力<sup>[19]</sup>。通过总结前人的研究成果,现将页岩甲烷吸附量的影响因素归结为以下几点:有机质特征、纳米孔隙结构、无机矿物成分、温度、压力以及含水率。

### 2.1 有机质的特征对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的有机质一直被视为是甲烷吸附能力的主要贡献者<sup>[23]</sup>。前人研究表明,有机质的丰度、类型和成熟度都会对页岩的甲烷吸附量造成影响<sup>[24-25]</sup>。

#### 2.1.1 有机质的丰度对页岩甲烷吸附能力的影响

有机质的丰度,即有机碳含量 TOC,随着有机质丰度的增加,页岩的甲烷吸附能力也随之增大,并且多具有较好的相关性。Ji 等<sup>[26-27]</sup>分别对鄂尔多斯盆地延长组陆相页岩和四川盆地龙马溪组海相页岩进行研究时发现,样品的甲烷最大吸附量与 TOC 含量呈明显的正相关关系(图 1)。Hao 等<sup>[28]</sup>总结了 Buckinghorse、Gordondale、Muskwa、Fort Simpson 和 Besa River 页岩的甲烷吸附特征,认为 TOC 含量是对甲烷吸附量影响最大的一个因素。

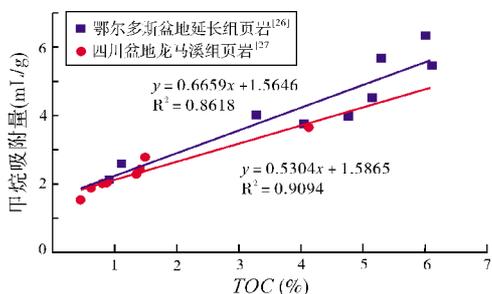


图 1 页岩的甲烷吸附量与 TOC 含量的关系  
(数据来自文献<sup>[26-27]</sup>)

#### 2.1.2 有机质的类型对页岩甲烷吸附能力的影响

有机质的类型包括 I 型、II 型和 III 型,不同类型

有机质的化学结构不同,导致其吸附能力存在较大差异。Zhang 等<sup>[20]</sup>在恒温条件下(50.4 °C)对美国犹他州 Green River 地层的干酪根(I 型)、俄克拉何马州 Woodford 地层的干酪根(II 型)和科罗拉多州 Cameo 地层的干酪根(III 型)进行甲烷吸附实验,研究发现, I 型干酪根的吸附能力最弱, II 型干酪根次之, III 型干酪根的吸附能力最强(图 2)。III 型干酪根吸附能力强的原因被归结为以下两点:(1) III 型干酪根中高含量的镜质组相对于其他成分具有更强的吸附能力;(2) III 型干酪根相对于 I 型和 II 型干酪根,具有相对高含量的芳香烃,也可以增强页岩的吸附能力<sup>[20]</sup>。

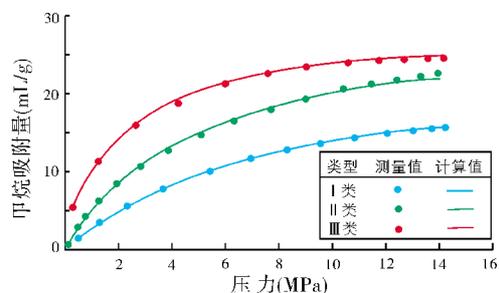


图 2 不同类型干酪根的甲烷吸附量与压力的关系  
(数据来自文献<sup>[20]</sup>)

#### 2.1.3 有机质的成熟度对页岩甲烷吸附能力的影响

有机质的成熟度对页岩的甲烷吸附能力具有一定的影响,但目前存在两种情况:

(1)随着有机质成熟度的增加,页岩的甲烷吸附能力呈增大趋势,这也是目前报道较多的情况。Tang 等<sup>[29]</sup>研究发现,在有机质丰度和类型基本相同的情况下,过成熟页岩( $R_o > 2.5\%$ )的甲烷吸附量要比高成熟页岩( $2.0\% < R_o < 2.5\%$ )的甲烷吸附量大。研究认为,随着有机质成熟度的增加,页岩有机孔的含量也会增加,产生更多的微孔和中孔,增大了页岩的甲烷吸附能力<sup>[28-29]</sup>。Zhang 等<sup>[20]</sup>对 Barnett 页岩中的三块成熟度不同的样品进行研究发现,在恒温条件下,页岩的 Langmuir 常数与有机质的成熟度有很好的相关性,Langmuir 常数代表页岩的吸附能力,数值越大,页岩的吸附能力越强。研究认为,随着成熟度的增加,有机质的芳构化增强,吸附能力也随之变强<sup>[20]</sup>。

(2)随着有机质成熟度的增加,页岩的甲烷吸附能力呈下降趋势。Ji 等<sup>[26]</sup>研究陆相页岩的甲烷吸

附能力时,发现随着有机质成熟度(用  $T_{\max}$  表示)的增大,页岩的甲烷吸附能力呈下降趋势(图3)。研究认为,这是由于早期形成的石油和固体沥青充填了部分有机孔隙,减少了有效的连通孔隙,并限制了气体的流动,导致页岩的甲烷吸附能力降低<sup>[30]</sup>。

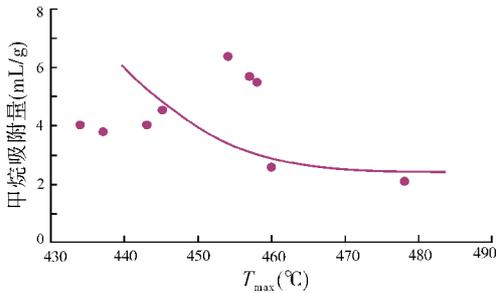


图3 鄂尔多斯盆地延长组页岩的甲烷吸附量与有机质成熟度的关系(引自文献[26])

## 2.2 纳米孔隙结构对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩的孔隙结构对页岩的吸附能力有很大的影响,其中包括孔隙比表面积、孔隙体积、孔隙大小及孔隙形态等。

孔隙的表面给甲烷提供了吸附位置,因此孔隙比表面积的情况直接影响着页岩的甲烷吸附量,但页岩的孔隙体积与孔隙比表面积之间并不一定存在明显的相关性,因此导致孔隙体积与页岩的甲烷吸附量关系复杂。Ji等<sup>[26]</sup>对陆相页岩的吸附特征进行研究表明,尽管页岩的甲烷吸附量与总比表面积之间存在明显的正相关(图4),但与总孔隙度之间却没有相关性,且进一步研究发现,页岩样品的总比表面积和总孔隙体积之间也没有明显的相关性,说明对页岩的甲烷吸附量起决定作用的是比表面积,而不是孔隙体积。

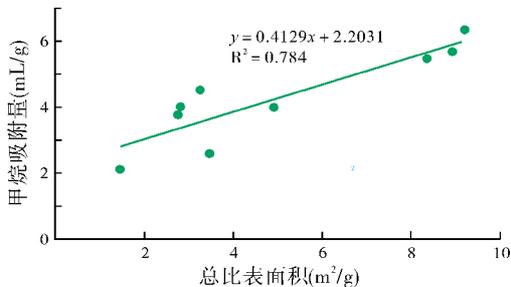


图4 鄂尔多斯盆地延长组页岩甲烷吸附量与总比表面积的关系(引自文献[26])

孔隙的大小同样会对孔隙的比表面积和体积产生影响,进而影响页岩的甲烷吸附能力。Tang等<sup>[29]</sup>研究四川盆地的龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩的孔隙结构时发现,微孔隙和中孔隙的比表面积与体积具有很好的正相关性(图5a,5b),而宏孔隙的比表面积与体积没有明显的相关性(图5c)。并且,微孔隙和中孔隙的体积只占样品总孔隙体积的49.15%~86.13%,但其比表面积却占到样品总比表面积的99.84%~99.97%;而宏孔隙体积虽占样品总孔隙体积的13.87%~50.85%,但其比表面积却只占到样品总孔隙比表面积的0.03%~0.16%(表1)。因此,在页岩孔隙体积固定的情况下,高比例的微孔隙和中孔隙会提供更多的比表面积,且总比表面积和孔隙体积的相关性较好(图5d)。Ross等<sup>[31]</sup>对西加拿大盆地的密西西比亚系页岩进行甲烷吸附实验时发现,页岩的吸附能力与微孔隙的比表面积和孔隙空间都有明显的正相关关系。Chalmers等<sup>[23]</sup>研究页岩的吸附能力时也发现,微孔隙相对于较大的孔隙有更大的比表面积和吸附能量,这些特点都有利于甲烷的吸附。

除了孔隙比表面积、孔隙体积、孔隙大小之外,孔隙的形态同样会对页岩的甲烷吸附量产生影响。通过研究  $N_2$  吸附和脱附的滞回环形状,发现页岩中的孔隙形态多以平行板状和墨水瓶状为主,其中平行板状孔多发育在黏土矿物颗粒之间,墨水瓶状孔多发育在有机质中,鉴于有机质对页岩的吸附能力的影响要比黏土矿物显著得多,因此高比例的墨水瓶状孔能够增大页岩的吸附能力<sup>[32-33]</sup>。

页岩中除了发育在基质中的孔隙外,还经常发育有裂缝。裂缝除了作为页岩的储集空间和渗流通道外,还能够给页岩提供大量的比表面积,也可以增加页岩的吸附能力。Chalmers等<sup>[34]</sup>对北美地区的页岩进行孔隙结构特征分析时,发现在Woodford和Haynesville页岩样品中存在一定量的裂缝,并在裂缝的表面发现了大量的微孔隙和中孔隙,会在一定程度上增大页岩的吸附能力。

## 2.3 无机矿物的组成对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的无机矿物主要包括黏土矿物和脆性矿物。不同的无机矿物在晶体结构和物理、化学性质等方面存在一定的差异,会导致晶间和颗粒之间的孔隙形态和大小,以及比表面积,甚至颗粒的吸附热都

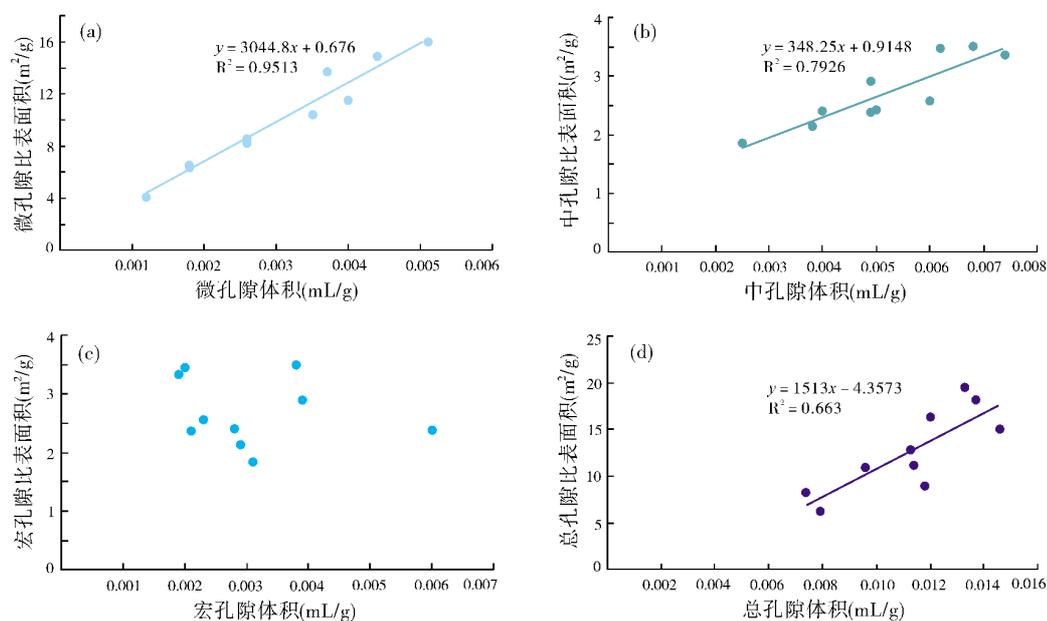


图5 页岩的孔隙比表面积与孔隙体积的关系(数据来自文献[29])

表1 页岩样品的孔隙体积和比表面积(引自文献[29])

样品 编号	微孔隙		中孔隙		宏孔隙		总孔隙 体积 (mL/g)	微孔隙		中孔隙		宏孔隙		总孔隙 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)
	体积 (mL/g)	体积占比 (%)	体积 (mL/g)	体积占比 (%)	体积 (mL/g)	体积占比 (%)		比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	比表面积 占比(%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	比表面积 占比(%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	比表面积 占比(%)	
L1	0.0012	15.19	0.0038	48.10	0.0029	36.71	0.0079	4.109	65.51	2.153	34.33	0.010	0.16	6.272
L2	0.0018	15.25	0.0040	33.90	0.0060	50.85	0.0118	6.487	72.90	2.403	27.00	0.009	0.10	8.899
L3	0.0026	22.81	0.0049	42.98	0.0039	34.21	0.0114	8.213	73.76	2.915	26.18	0.007	0.06	11.135
L4	0.0040	27.40	0.0068	46.58	0.0038	26.03	0.0146	11.505	76.53	3.522	23.43	0.007	0.05	15.034
L5	0.0044	32.12	0.0074	54.01	0.0019	13.87	0.0137	14.853	81.53	3.359	18.44	0.005	0.03	18.217
平均值	0.0028	22.55	0.0054	45.11	0.0037	32.33	0.0119	9.033	74.05	2.870	25.87	0.008	0.08	11.911
N1	0.0018	24.32	0.0025	33.78	0.0031	41.89	0.0074	6.385	77.45	1.856	22.51	0.003	0.04	8.244
N2	0.0026	27.08	0.0049	51.04	0.0021	21.88	0.0096	8.522	78.09	2.386	21.86	0.005	0.05	10.913
N3	0.0035	30.97	0.0050	44.25	0.0028	24.78	0.0113	10.433	81.09	2.428	18.87	0.005	0.04	12.866
N4	0.0037	30.83	0.0060	50.00	0.0023	19.17	0.0120	13.742	84.12	2.582	15.80	0.013	0.08	16.337
N5	0.0051	38.35	0.0062	46.62	0.0020	15.04	0.0133	15.986	82.09	3.479	17.86	0.009	0.05	19.474
平均值	0.0033	30.31	0.0049	45.14	0.0025	24.55	0.0107	11.014	80.57	2.546	19.38	0.007	0.05	13.567

会出现不同,最终导致不同无机矿物的吸附能力也不同<sup>[16]</sup>,这也是导致页岩吸附能力与无机矿物之间关系复杂的根本原因。

### 2.3.1 黏土矿物对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的黏土矿物主要包括伊利石、蒙脱石、伊/蒙混层、高岭石和绿泥石等,由于每种黏土矿物

的含量、化学特征和孔隙结构差别较大,它们对页岩吸附能力的贡献也不同,因而会导致页岩的吸附能力与黏土矿物含量之间的关系复杂<sup>[35]</sup>。纪文明等<sup>[36]</sup>对页岩样品的 TOC 作归一化后,发现页岩的甲烷吸附能力与黏土矿物之间存在明显的正相关性。Chalmers 等<sup>[24]</sup>同样对样品进行 TOC 归一化处理,在

水平平衡条件下,页岩的甲烷吸附能力和黏土矿物含量之间没有任何相关性;但在干燥条件下,两者之间存在正相关关系,只是相关系数仅为 0.53。Ross 等<sup>[37]</sup>对密西西比亚系页岩的研究发现,伊利石的比表面积最大,蒙脱石次之,高岭石最小,在干燥条件下,黏土矿物的吸附能力与比表面积的大小顺序一致。吉利明等<sup>[38]</sup>对黏土矿物的孔隙特征及吸附能力进行研究时发现,蒙脱石的比表面积最大,伊/蒙混层次之,高岭石和绿泥石的比表面积再依次降低,伊利石最小,并且黏土矿物的吸附能力强弱顺序与比表面积的顺序相同,这更加验证了页岩的总比表面积对其吸附能力的影响。但还有学者认为,黏土矿物的吸附热要远远小于有机质的吸附热,并且黏土矿物表现出强烈的亲水性,因此黏土矿物对页岩的吸附能力所作的贡献要小得多<sup>[39]</sup>。

另外,前人对黏土矿物吸附能力的研究多以其单位质量的吸附量为观察对象,Chen 等<sup>[40]</sup>通过将 GCMC 模拟结果与实验结果进行对比时,发现采用单位表面积的吸附量可以更好地表征黏土矿物的吸附特征,也可以更好地将模拟结果与实验结果进行对比。

### 2.3.2 脆性矿物对页岩甲烷吸附能力的影响

页岩中的脆性矿物主要包括石英、长石和碳酸盐矿物等。脆性矿物本身由于其对甲烷的弱吸附性和有限的孔隙表面积,因而对页岩的甲烷吸附能力贡献很小,并且页岩中脆性矿物含量的增加,可能会导致黏土矿物所占的比例减小,从而使页岩的总比表面积和甲烷吸附量减少<sup>[36]</sup>。但 Ji 等<sup>[27]</sup>和毕赫等<sup>[35]</sup>在研究四川盆地龙马溪组页岩时发现,页岩的吸附能力与石英的含量呈正相关,TOC 含量也与石英含量有很好的相关性,并认为这与页岩样品中高含量的生物硅有关。

### 2.4 温度和压力对页岩甲烷吸附能力的影响

温度和压力对页岩的甲烷吸附过程的影响是不一样的。由于吸附作用是一个放热过程,因此温度的增加会阻碍甲烷的吸附,从而使页岩的甲烷吸附量降低(图6);而随着压力的增加,页岩的甲烷吸附量先快速增加,然后缓慢增加,最后趋于饱和(图2,图6)。温度和压力都会随着深度的增加发生变化, Ji 等<sup>[26-27]</sup>在 Langmuir 公式的基础上通过总结页岩的吸附能力影

响因素,得出经验公式,研究认为,在深度较浅时,压力的增加对页岩吸附能力的影响比温度的影响要大,因此页岩的吸附随着深度加深而增加,但在吸附能力到达一个最大值后,温度的影响开始占据主导地位,页岩的吸附能力随深度的增加开始降低,这与 Hao 等<sup>[28]</sup>得到的研究结果相吻合。Cheng 等<sup>[41]</sup>利用 HP 石化标准气(甲烷 69%,乙烷 9%,丙烷 6%,正丁烷 3%,异丁烷 3%,正戊烷 1%,异戊烷 1%,己烷 0.5%,氮气 6%,二氧化碳气体 1%,氧气 1%)进行页岩吸附实验,研究发现,随着压力的增大,页岩的甲烷和乙烷吸附量增大,而其他烷烃气的吸附量降低。

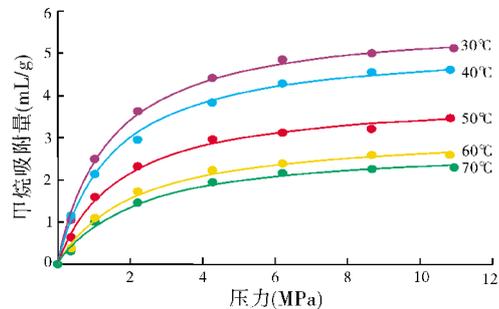


图6 页岩的甲烷吸附量与温度、压力的关系  
(引自文献[26])

### 2.5 含水率对页岩甲烷吸附能力的影响

黏土矿物相对于有机质的亲水性较强,在水平平衡条件下,水分子会吸附在黏土矿物的表面,占领吸附位置,并且堵塞喉道,从而导致页岩的甲烷吸附量下降<sup>[37,42-43]</sup>。Ross 等<sup>[37]</sup>研究发现,在干燥条件下,伊利石的吸附能力最强,蒙脱石次之,高岭石吸附能力最弱,但在水平平衡条件下,伊利石和蒙脱石的吸附能力大大降低,高岭石的吸附能力基本不变,研究认为,正是由于高岭石样品的低含水率(2.9%),才导致高岭石的吸附能力基本不变,只有在含水率大于 4%时,黏土矿物的吸附能力才会显著降低。

### 3 存在的问题及可能的解决方法

通过对以上 5 种因素对页岩甲烷吸附能力的影响效果进行分析,可以发现以下几点:

(1)有机质的特征、孔隙结构、温度和压力以及含水率对页岩吸附能力的影响效果争议不大,但无

机矿物的组成由于受沉积环境、成岩作用以及无机矿物与有机质关系等的影响,不同研究区之间的差别较大,因此导致无机矿物的含量与页岩吸附能力之间的关系复杂,这也是导致众多学者的研究结果不同甚至相反的根本原因。

(2)无机矿物的种类繁多,每种矿物对页岩的孔隙比表面积的贡献不同,并且差距较大。甲烷吸附量的不同更多地是受矿物比表面积不同的影响,用单位面积的甲烷吸附量来表征无机矿物的吸附能力,更易于计算机模拟结果和实验结果的对比,因此该方法可能会更加合理<sup>[40]</sup>。

(3)多数学者利用 $N_2$ 吸附实验来表征页岩的孔隙结构,但该方法在表征页岩的微孔结构和宏孔结构时误差较大,对研究结果也会造成较大误差。因此已有部分学者将 $CO_2$ 吸附实验、 $N_2$ 吸附实验和高压压汞实验等3种方法得到的数据整合在一起,作为页岩完整的孔隙结构,其中 $CO_2$ 吸附实验用来表征微孔结构, $N_2$ 吸附实验用来表征中孔结构,高压压汞实验用来表征宏孔结构<sup>[29,44]</sup>,但这样还是无法表征页岩中不连通孔的孔隙结构。由于压裂技术的应用,页岩中的部分不连通孔也可以成为连通孔,它们对页岩吸附及页岩气的开采同样存在一定的影响。

(4)含水率对页岩甲烷吸附量影响的研究,目前仅局限在干燥和饱和水两种极端条件下,并不能完整地表征页岩的甲烷吸附量随含水率变化的情况,因此研究结果对实际工作的指导有限。笔者认为可以通过总结不同含水率情况下页岩的甲烷吸附量变化规律、不同含水率情况下的甲烷吸附量与干燥条件下的甲烷吸附量的比值变化规律等,或者利用分子模拟的方法,来研究水分子对页岩吸附过程的影响。

(5)利用甲烷吸附实验来研究页岩的吸附能力,虽然实验的可行性高,但页岩气中的其他成分对页岩吸附能力的影响尚不清楚,因此实验结果与实际情况可能存在较大偏差,对实际工作的指导作用也将大打折扣。随着研究技术和研究方法的提升,页岩气有可能会直接用于吸附实验的研究,实验结果就可以更好地指导实际工作。

(6)虽然目前总结的页岩甲烷吸附的影响因素主要有以上5种,但从本质上讲,各个因素之间都是相互影响的。有机质的特征(丰度、类型、成熟度)、无

机矿物组成以及含水率都会对页岩的孔隙结构产生重大影响,因此孔隙结构是决定页岩吸附能力最根本的因素,而温度和压力则是通过改变甲烷的吸附-解吸平衡,来影响页岩的甲烷吸附能力。

## 4 结论及展望

(1)有机质特征(丰度、成熟度、类型)、纳米孔隙结构、无机矿物组成、温度和压力、含水率对页岩的甲烷吸附能力均有一定程度的影响,其中孔隙结构是决定页岩吸附能力最根本的因素,而温度和压力则是通过改变甲烷的吸附-解吸平衡,来影响页岩的甲烷吸附能力。

(2)无机矿物的组成受到沉积环境、成岩作用以及无机矿物与有机质关系等的影响,这一因素对页岩吸附能力的影响效果,需要结合具体资料的情况去分析。

(3)现阶段页岩吸附能力的研究还存在诸多问题,包括实验方法不够精确所造成的孔隙结构误差、含水率变化对页岩吸附能力的影响的研究还不够完整、页岩气中其他组分对页岩吸附能力的影响尚不明确。在此基础上提出了一些可能的解决方法,以期能够为众多学者后续的研究提供一点思绪和帮助。

(4)计算机模拟技术由于其可调节性和可重复性,在页岩的吸附研究中已开始崭露头角,可以通过变换各种参数更好地研究各种因素对甲烷吸附的影响。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(2): 155-175.
- [3] 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.
- [4] 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(12): 848-861.

- [5] Wang Qiang, Chen Xi, Jha A N, et al. Natural gas from shale formation—The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30(2): 1-28.
- [6] 卢双舫, 黄文彪, 陈方文, 等. 页岩油气资源分级评价标准探讨[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(2): 249-256.
- [7] 董大忠, 程克明, 王世谦, 等. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 33-39.
- [8] 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641-653.
- [9] Hill R J, Jarvie D M, Zumberge J, et al. Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 445-473.
- [10] Mavor M. Barnett shale gas-in-place volume including sorbed and free gas volume[C]//Southwest Section AAPG Convention. Texas: Fort Worth Geological Society, 2003.
- [11] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 44-146.
- [12] 王瑞, 张宁生, 刘晓娟, 等. 页岩对甲烷的吸附影响因素及吸附曲线特征[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(3): 580-591.
- [13] 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.
- [14] 于炳松. 页岩气储层孔隙分类与表征[J]. *地学前缘*, 2013, 20(4): 211-220.
- [15] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [16] 关小旭, 尹向艺, 杨火海. 中美页岩气储层条件对比[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2014, 36(5): 33-39.
- [17] 王香增. 陆相页岩气[M]. 北京: 石油工业出版社, 2014: 2-148.
- [18] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [19] 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.
- [20] Zhang Tongwei, 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(6): 120-131.
- [21] 邹才能, 张国生, 杨智, 等. 非常规油气概念、特征、潜力及技术——兼论非常规油气地质学[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4): 385-399.
- [22] 张建阔. 页岩表面甲烷气吸附机理及影响因素研究[J]. *石油钻探技术*, 2017, 45(2): 101-106.
- [23] 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.
- [24] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 1-21.
- [25] 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.
- [26] Ji Wenming, Song Yan, Jiang Zhenxue, et al. Geological controls and estimation algorithms of lacustrine shale gas adsorption capacity: A case study of the Triassic strata in the southeastern Ordos Basin, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 134-135(1): 61-73.
- [27] Ji Wenming, Song Yan, Jiang Zhenxue, et al. Estimation of marine shale methane adsorption capacity based on experimental investigations of Lower Silurian Longmaxi formation in the Upper Yangtze Platform, south China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 68: 94-106.
- [28] Hao Fang, Zou Huayao, Lu Yongchao. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [29] Tang Xianglu, Jiang Zhenxue, Jiang Shu, et al. Effect of organic matter and maturity on pore size distribution and gas storage capacity in high-mature to post-mature shales[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 8985-8996.
- [30] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [31] Ross D J, 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.
- [32] Tang Xianglu, Jiang Zhenxue, Li Zhuo, et al. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23: 464-473.
- [33] 刘伟新, 俞俊杰, 张文涛, 等. 川东南龙马溪组页岩微观孔隙结构特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(3): 127-134.
- [34] 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.
- [35] 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.

- [36] 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.
- [37] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(6): 916-927.
- [38] 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.
- [39] Ji Liming, Zhang Tongwei, Milliken K L, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [40] Chen Guohui, Lu Shuangfang, Zhang Junfang, et al. Keys to linking GCMC simulations and shale gas adsorption experiments[J]. *Fuel*, 2017, 199: 14-21.
- [41] Cheng Ailing, Huang Wuiliang. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 413-423.
- [42] Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. Methane and CO<sub>2</sub> sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: Pure components and mixtures[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2003, 55(2/4): 205-224.
- [43] Krooss B M, Bergen F V, Gensterblum Y. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 51(2): 69-92.
- [44] 解习农, 郝芳, 陆永潮, 等. 南方复杂地区页岩气差异富集机理及其关键技术[J]. 地球科学, 2017, 42(7): 1045-1056.

编辑: 黄革萍

## An Overview of Influence Factors of Methane Adsorption Capacity In Shale

Ma Binyu, Xu Shouyu, Chen Maiyu, Zhang Jianghui

**Abstract:** The adsorption mechanisms plays an important role in the evaluation and exploration of shale gas resources. Based on the analysis of the influence factors of methane adsorption experiments in shale, some problems and possible solutions have been proposed as follows: (1) The methane adsorption capacity of organic-rich shale is controlled by the characteristics of organic matters, nano-pore structure, composition of inorganic minerals, temperature, pressure, and moisture content. And the pore structure is the most fundamental factor, while the temperature and pressure affect methane adsorption capacity by changing the adsorption-desorption equilibrium of methane. (2) The relationship between the composition of inorganic minerals and methane adsorption capacity become complex because of the influence of sedimentary environment and diagenesis. (3) There are still many problems in the study of adsorption capacity of shale, such as the measurement error of pore structure caused by inaccurate experimental methods, and the deficiency of the study on the effect of adsorption capacity caused by different moisture content, and the uncertainty of the contribution of the other components in shale gas to adsorption capacity. These problems are necessary to be solved by more accurate and more advanced experiments and other molecular simulation techniques.

**Key words:** Shale; Methane; Adsorption capacity; Influence factors; Pore structure; Overview

Ma Binyu; Master in progress at School of Geoscience, China University of Petroleum (East China). Add: 66 Changjiang Xi Rd., Huangdao District, Qingdao, Shandong 266580, China