

doi:10.3799/dqkx.2012.111

泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验

吉利明¹, 邱军利¹, 张同伟², 夏燕青¹

1. 中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室, 甘肃兰州 730000

2. 兰州大学资源环境学院, 甘肃兰州 730000

摘要: 为了从深层次揭示控制黏土矿物天然气吸附能力的主要因素, 选择不同来源和成因的泥页岩中的常见黏土矿物进行了甲烷等温吸附实验。分析显示不同类型的黏土矿物气体吸附能力差异明显, 各种黏土矿物甲烷吸附容量次序为蒙脱石>>伊蒙混层>高岭石>绿泥石>伊利石>粉砂岩>石英岩。黏土矿物结晶结构决定了矿物片层之间的层间孔隙和聚合体颗粒之间的层间孔隙的形态和大小, 从而决定着其表面积和气体吸附性能。黏土矿物甲烷吸附能力与电镜扫描所反映的微孔隙发育程度密切相关。研究表明, 黏土矿物的气体吸附能力不仅与黏土类型有关, 而且明显受成岩演化程度和岩石成因的影响。此外, 随粒度减小孔隙连通性和内表面积不断增加, 黏土矿物气体吸附能力有所升高。

关键词: 黏土矿物; 甲烷吸附; 孔隙结构; 页岩气; 深层气。

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2012)05-1043-08

收稿日期: 2011-12-17

Experiments on Methane Adsorption of Common Clay Minerals in Shale

Ji Li-ming¹, Qiu Jun-li¹, Zhang Tong-wei², Xia Yan-qing¹

1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: In order to reveal the main control factors of natural gas adsorption capacity of clay minerals, the methane adsorption isotherm experiments of common clay minerals selected from different sources were performed. The analysis shows that differences of gas adsorption capacity are significant among different types of clay minerals, and the order of methane adsorption capacity of various clay minerals is smectite >> illite and smectite mixed-layers > kaolinite > chlorite > illite > siltstone > quartzite. The crystal structure of clay mineral determines the shape and size of pore spaces between polymer particles and interlayer spaces between crystal layers, and accordingly determines its surface area and gas adsorption capability. Methane adsorption capacities of clay minerals are highly consistent to the development degrees of micro-pores supplied by scanning electron microscopy. The study indicates that the gas adsorption capacity of clay minerals not only depends on the type of clay mineral, but also is significantly influenced by diagenesis and petrogenesis. In addition, the gas adsorption capacity of clay minerals slightly increases with the decrease of particle size due to the enlargement of pore connectivity and surface area.

Key words: clay mineral; methane adsorption; pore structure; shale gas; deep gas.

吸附烃是页岩气和深层气储层中天然气的主要赋存形式之一, 而泥页岩中的干酪根和黏土矿物则是吸附烃的重要载体(Curtis, 2002; Montgomery *et al.*, 2005; Chalmers and Bustin, 2007; Ross, 2007). 定量评价富有机质泥页岩中经常出现的各种黏土矿物和干酪根的天然气吸附与解吸附能力, 确定各种黏土矿物和干酪根的吸附等温曲线, 建立相

关的吸附数学模型, 探讨吸附/解吸附性能与地层压力、温度及有机质和黏土矿物组成的相关性, 是建立泥页岩容排烃综合评价模式的理论基础, 对深层气和页岩气的勘探开发具有重要意义。

目前, 有关泥页岩干酪根含量、类型及其热演化程度对天然气吸附能力的影响已有比较深入的研究(Nuttall *et al.*, 2003; Jarvie *et al.*, 2007; Chalm-

ers and Bustin, 2008),而对于泥页岩中各类黏土矿物及其组成对天然气吸附能力影响的研究较为少见.通常把泥质岩作为一个整体来研究它的吸附性能(Aringhieri, 2004; Wang *et al.*, 2004),难以从深层次揭示影响天然气吸附能力的内在因素.本文以组成泥页岩的各种常见黏土矿物为研究对象,通过甲烷等温吸附模拟实验测定各种黏土矿物样品在不同温度—压力条件下的甲烷吸附量,比较不同黏土矿物天然气吸附能力的大小,探讨黏土矿物天然气吸附能力的主要控制因素,同时讨论温度、压力等因素对其吸附能力的影响.

一般认为,黏土矿物天然气吸附能力决定于其内部结构、晶层之间孔隙的大小,以及岩石集合体的孔隙率和比表面积(Cheng and Huang, 2004; Ross and Bustin, 2009),本文选择以不同单组分黏土矿物为主的泥质岩样品,通过气体吸附实验测定各种黏土矿物的甲烷吸附量,确定他们的天然气储存能力;并与其晶体形态和孔隙结构相联系,探讨黏土矿物天然气吸附能力的主要决定因素,解释造成不同黏土矿物类型吸附能力差异的内在原因.

富有机质泥页岩的成岩演化可划分为成岩作用、深成作用和后成作用三个阶段,与各阶段相对应可分别形成生物降解气、热降解液态烃和气态烃及液态烃热裂解气.因此,页岩气既可能是生物成因气,也可能是热降解气或原油裂解气,还可能为各种成因的混合气.早期生物成因气和高演化阶段裂解干气一般均以甲烷为主,甲烷含量可达 95%以上.而热降解气含有较多的其他成分,包括乙烷、丙烷、CO₂、CO、H₂、N₂等,甲烷含量一般在 80%以上.尽管如此,甲烷一般是页岩气的主要成分,选择甲烷开展黏土矿物吸附性研究,能够反映其天然气的吸附特征.

1 黏土矿物甲烷吸附性

1.1 样品与实验

样品为野外采集的分别以高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石及伊蒙混层矿物为主要成分的黏土岩,并选择粉砂岩和石英岩做平行对比.同一样品粉碎至 4 个粒度(20~50 目、50~100 目、100~270 目和 < 270 目),分别在 3 个温度点(35 °C、50 °C 和 65 °C)进行等温吸附实验.样品测试前置于加温炉内;在 250 °C 恒温活化 4 h.甲烷吸附测试仪器为气体等温吸附/解吸仪,以高纯的高压钢瓶气(He 和 CH₄)为气源,通过调节供气压力(0~15 MPa)进行甲烷吸附量的连续测定.

黏土岩样品中主要黏土矿物含量一般达到 90%以上(表 1),非黏土矿物均以石英为主,其他矿物见有斜长石、钾长石、方解石、滑石和黄铁矿等.对比实验用的粉砂岩石英含量为 81.6%,石英岩为纯净的石英.黏土岩样品多数为沉积岩,显微镜下纹层等构造发育,结构松散.伊利石和绿泥石黏土岩为变质成因,镜下黏土结晶体比常见黏土矿物更为粗大,排列紧密,或具有明显的定向性.

1.2 甲烷吸附等温曲线

小于 270 目试样分析数据显示,各种黏土岩的甲烷吸附能力有较大差异,以蒙脱石为主的膨润土的甲烷吸附能力最强,35 °C 等温吸附量最高可达到 7.36 mL/g(图 1a);伊蒙混层黏土和高岭石黏土岩也有较强的吸附能力,前者最高为 3.01 mL/g,后者为 1.86 mL/g(图 1b);绿泥石黏土和伊利石黏土吸附能力较低,最大甲烷吸附量分别为 1.42 mL/g 和 1.21 mL/g(图 1c、1d).粉砂岩和石英岩的吸附能力明显低于或远低于所有黏土岩,最大吸附量仅分别为 0.81 mL/g 和 0.55 mL/g.

尽管黏土矿物为主的黏土岩样品中含有一定量

表 1 实验样品全岩矿物成分 X-衍射定量分析数据(%)

Table 1 Quantitative analysis data of mineral composition of experimental samples by X-ray diffraction

序号	样品号	岩性	石英	斜长石	钾长石	方解石	白云石	滑石	黄铁矿	黏土矿物					
										高岭石	蒙脱石	伊利石	绿泥石	伊蒙间层	
1	QUART	石英岩	100.00												
2	FENSH	粉砂岩	81.63	11.29	1.87							3.31	1.89		
3	YLS-3	黏土岩							1.00			99.00			
4	LNS-3	黏土岩	0.65		1.75			5.31						92.29	
5	GLT-4	黏土岩	4.99								95.01				
6	I-S	黏土岩	50.47		4.13		0.94								44.46
7	PRT-5	黏土岩	14.25	2.30	1.67	3.12						78.65			

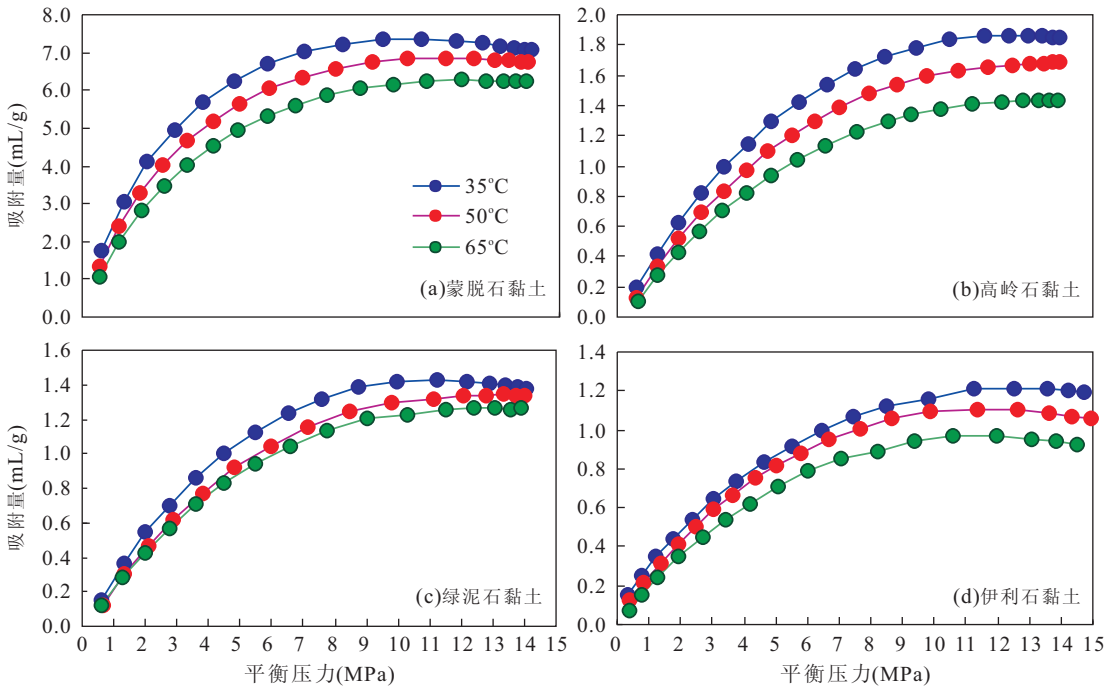


图 1 主要黏土矿物类型小于 270 目试样 35 °C、50 °C 和 65 °C 的甲烷吸附等温线

Fig. 1 Methane adsorption isotherm of clay rocks at 35 °C, 50 °C and 65 °C

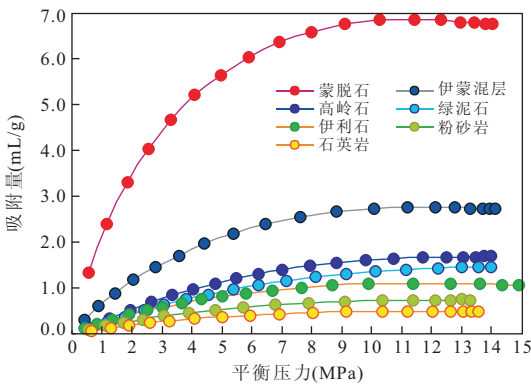


图 2 各种实验样品 50 °C 甲烷吸附等温曲线对比

Fig. 2 Methane adsorption isotherm of different clay rock samples at 50 °C

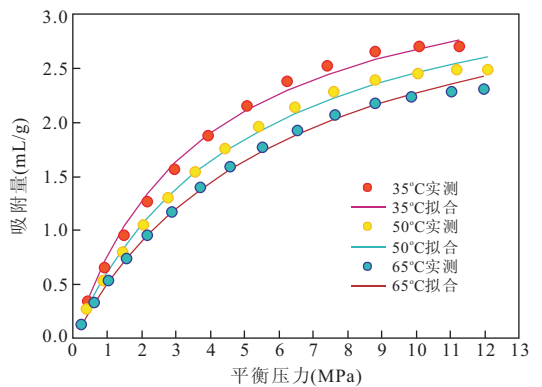


图 3 伊蒙混层黏土(<270 目)甲烷等温吸附实验数据点及拟合曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption data and fitting curve of illite-smectite mixed-layer in <270 mesh

的石英,但由于石英的气体吸附能力很低,对样品甲烷吸附量的贡献很小,可以认为实验结果反映相应的主要黏土矿物组分的甲烷吸附能力.图 2 展示了各种样品小于 270 目试样在 50 °C 时甲烷吸附量与实验压力的关系,不同实验压力和温度所反映的甲烷吸附能力完全一致,其次序为蒙脱石>>伊蒙混层>高岭石>绿泥石>伊利石>粉砂岩>石英岩.

1.3 拟合曲线及吸附性对比

吸附实验显示各种试样均具有 I 类吸附等温曲线的特征,这种吸附特征符合朗格缪(Langmuir)单分子层吸附理论的模型(Keller and Staudt, 2005),

其吸附能力是温度、压力、吸附质和吸附剂的函数.在温度和吸附质一定的情况下,介质对气体的吸附量可用朗格缪方程来描述:

$$V = V_L \times \alpha P / (1 + \alpha P),$$

其中, V_L 为吸附常数,表征介质的最大吸附能力; α 为朗格缪常数,反映介质表面对气体的吸附能力. V_L 和 α 的大小取决于吸附介质的性质,可由等温吸附实验结果拟合求得.

图 3 是伊蒙混层黏土岩小于 270 目样品在 35 °C、50 °C 和 65 °C 分别实测的甲烷吸附量与平衡

压力变化的关系,同时给出了经计算得到的拟合曲线,用拟合曲线计算其甲烷的最大吸附量 V_L 值为 3.66 mL/g. 在 35 °C、50 °C 和 65 °C 三个温度点的朗格缪尔常数 α 值分别为 0.282 5、0.215 4 和 0.170 0.

对各种黏土岩、粉砂岩和石英岩试样的甲烷吸附等温曲线分别进行了拟合,得到了它们的最大甲烷吸附量和各温度点的朗格缪尔常数. 蒙脱石黏土岩、伊蒙混层黏土岩、高岭石黏土岩、绿泥石黏土岩、伊利石黏土岩、粉砂岩及石英岩的甲烷最大吸附容量依次为 8.12 mL/g、3.66 mL/g、2.70 mL/g、1.81 mL/g、1.72 mL/g、0.97 mL/g 和 0.70 mL/g,与它们在不同温度点的实测最大吸附量具有相同的分布规律,更准确地反映了各种类型黏土矿物的甲烷吸附能力.

数据显示,吸附能力最强的蒙脱石黏土岩的甲烷吸附量是其他类型黏土岩的 2 到 4 倍,而以石英为主的岩石也具有一定的吸附能力,但吸附量仅为蒙脱石黏土的 1/8~1/12. 不同试样甲烷吸附能力对比分析表明,地质体中组成岩石的矿物类型对地层气体吸附性有很大的影响,是泥页岩储层评价中值得关注的重要因素之一.

2 黏土矿物孔隙特征

类似于砂岩粒间孔隙一样,黏土颗粒之间也存在粒间孔隙,但由于黏土颗粒非常细小,黏土岩中的粒间孔隙也非常小(经常为数十个纳米至几微米). 虽然黏土矿物均为具层状结构的铝硅酸盐矿物,但由于不同黏土矿物结晶结构及其所含结构水含量的差异,不仅影响到矿物片层之间的层间孔隙特征,而且其颗粒及矿物聚合物之间粒间孔隙的形态和大小也存在较大的差异,可能导致由不同黏土矿物组分构成的泥页岩的表面积和气体吸附性能的明显区别.

2.1 黏土矿物结晶结构

黏土矿物是构成泥质岩的主要成分,具有成层结构. 由于黏土类型和结晶结构不同,黏土矿物的形态有一定的差异,常见有丝带状、条状、板状和片状. 构成黏土矿物片层结构的基本单元有两种,一个是硅氧四面体,另一个是水铝八面体,各自在二维空间上相互联结形成无水硅氧四面体层与水铝八面体层,黏土结晶体由这两种基本层在垂直层面方向上叠置而成.

黏土矿物的单个结晶体既可以由一个四面体层

和一个八面体层的双层结构组成(1:1),也可以由两个四面体层和一个八面体层的三层结构组成(2:1),这种结构的差异及其所决定的含水和含阳离子特征的差异,区分为不同类型的黏土矿物,其中高岭石、蒙脱石、绿泥石和伊利石是泥页岩中最常见的代表性矿物(Turekian, 1968; Birkeland, 1969).

高岭石具典型的 1:1 型黏土结构,水铝层与硅氧层之间存在弱的氢键,形成牢固的点阵结构,不具备层间活动性和内表面积(Palomino and Santamarina, 2005);结晶程度好,很少同晶形取代,低阳离子吸附;晶体颗粒大(0.1~5 μm),六边形. 蒙脱石是典型的 2:1 型黏土矿物,含层间水,水合与脱水期间沿 C 轴发生自由地膨胀和收缩(Tsipursky and Drits, 1984);由于八面体层中的部分铝被镁取代带永久的负电荷,具强阳离子吸附特性和内表面积;结晶程度低,颗粒一般小于 1 μm . 伊利石也具三层结构,但膨胀性低;由于四面体层中的部分硅被铝或钾取代导致带永久的负电荷,具适中的阳离子吸附能力;钾离子被置于上、下晶层之间,可具有有限的内表面积. 绿泥石晶层结构类似于伊利石,但层间钾离子被镁离子所代替.

不同黏土矿物的化学成分和晶层结构不同,他们的表面积存在很大的差别. 黏土矿物颗粒具有持久的结构电荷,因而具重要的表面活性,双电层结构分布于含水的黏土矿物表面,特别是在 2:1 层型黏土的层间区域,带有水分子的层间阳离子与黏土矿物表面氧离子的平衡在很大程度上受阳离子大小和电荷的支配,层间阳离子越大,对黏土矿物结构及水分子吸附部位的斥水性的影响也越大(Spostto *et al.*, 1999).

前人研究发现,蒙脱石除了晶层薄片之间存在宽达 1 nm 的狭缝状孔隙外,晶体内还存在 4 nm 左右的孔隙,由定向的薄片叠层之间的中断产生(Oades, 1986). 而伊利石有些部位的矿物表面之间出现大约 3 nm 的裂缝(Aylmore and Quirk, 1967). 黏土矿物孔隙系统中特征的 2 nm 左右的微孔可能与裂缝状和楔形孔隙相关,以楔形孔隙占优势,这些来自铝硅酸盐黏土矿物内的孔隙可能反映他们的主要成分的结构特征(Gregg and Sing, 1982).

表 2 是沉积岩中几种常见黏土矿物的化学组成和理论计算的表面积(Passey *et al.*, 2010). 显然,蒙脱石黏土的总表面积明显高于其他类型的黏土矿

表 2 理论计算的常见黏土矿物表面积

Table 2 Surface area of common clay minerals based theoretic calculation

黏土类型	分子式	层间距(Å)	内表面积(m ² /g)	外表面积(m ² /g)	总表面积(m ² /g)
高岭石	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	7.2	0	15	15
绿泥石	(Mg, Al, Fe) ₁₂ [(Si, Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	14.2	0	15	15
伊利石	KAl ₄ [Si ₇ AlO ₂₀](OH) ₄	10.0	0	30	30
蒙脱石	(Ca, Na)(Al, Mg, Fe) ₄ [(Si, Al) ₈ O ₂₀](OH) ₄ · nH ₂ O	9.6~21.4	750	50	800
细石英砂	SiO ₂	—	0	0.02	0.02

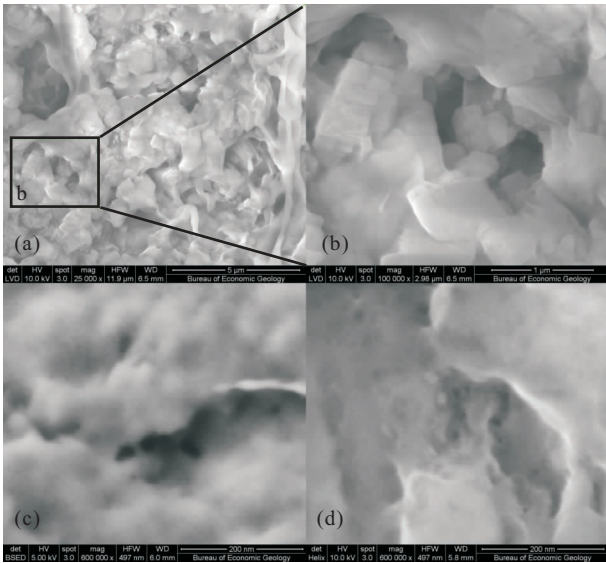


图 4 蒙脱石黏土岩电镜扫描图像

Fig. 4 SEM images of smectite clay rock

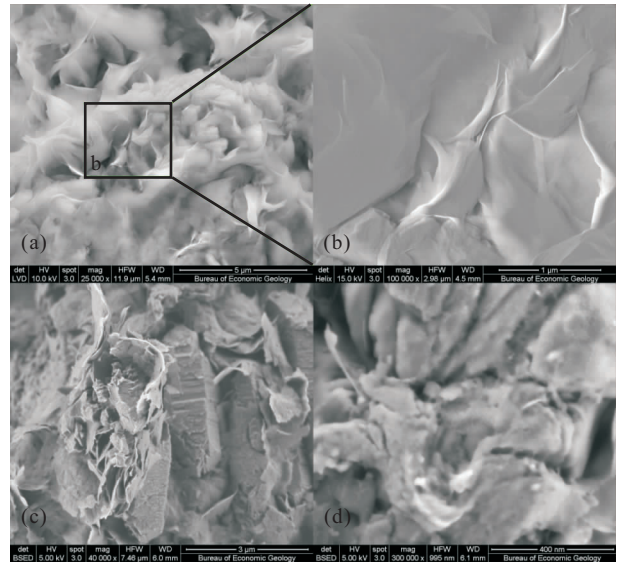


图 5 伊蒙混层黏土岩电镜扫描图像

Fig. 5 SEM images of illite-smectite mixed-layer

物,这是因为除了颗粒外表面积,蒙脱石还存在由层间结构提供的内表面积。

2.2 电镜扫描

电镜扫描是目前泥页岩矿物成分和孔隙结构研究最有效的方法之一,不仅可以提供直观的矿物形态和孔隙结构图像,结合计算机软件处理还可得到定量分析数据.本文黏土矿物孔隙结构研究是用带有 Oxford Instruments ISIS EDS 系统的 Philips XL30 钨丝扫描电镜,对各种黏土岩样品的新鲜断面扫描完成的。

蒙脱石黏土岩的扫描图像上,潜穴状孔隙极为发育(图 4a),在孔隙边缘显示叠层结构,层面之间构成狭缝形面状孔隙,大小达 200~400 nm 以上;孔隙内部套嵌次级孔隙,内部显示不同大小和形态的层柱状连通构造,孔径多在 400~600 nm 之间(图 4b).高倍率图像上,蒙脱石细胞状结构表面经常出现裂缝型孔隙,裂缝内部发育海绵状和层柱状微孔隙系统(图 4c),局部大量圆形微孔分散或成排分布,大小多在 10~40 nm 之间(图 4d)。

伊蒙混层黏土岩的微米级图像上,黏土矿物板片丝绢状,裙状突起,局部蜂巢形,围成各种形态的大孔和超大孔,大小多为 0.5~1 μm(图 5a).局部放大图像上蒙脱石花瓣状交叉排列,板片之间的面状缝隙的宽度可达 2 μm(图 5b).纵断面上席状层面包裹在柱体上,局部蒙脱石层见成片密集分布的纳米级微孔,大小多小于 50 nm(图 5c).放大图像显示蒙脱石片层上存在大量成排的圆形孔洞,在深部相互连通,直径在 10~50 nm 之间(图 5d)。

高岭石黏土显示松散的颗粒支撑结构,孔隙较为发育.颗粒多为六边形,板面叠置或书状排列(图 6a, 6b).颗粒明显区分为大小两组,小颗粒充填在大颗粒之间.板片状颗粒之间的面状缝隙和黏土集合体之间的连通孔隙较大,主要为 20~100 nm 的中孔和大孔(图 6a, 6b),小颗粒之间见少数 10~20 nm 的微孔(图 6b).绿泥石黏土岩晶体粗大,呈定向排列,颗粒之间分布 2~5 μm 的三角形大孔(图 6c).放大图像上,绿泥石片层平行排列紧密,局部板片之间见个别狭缝状孔隙,宽度 400 nm 左右,板片

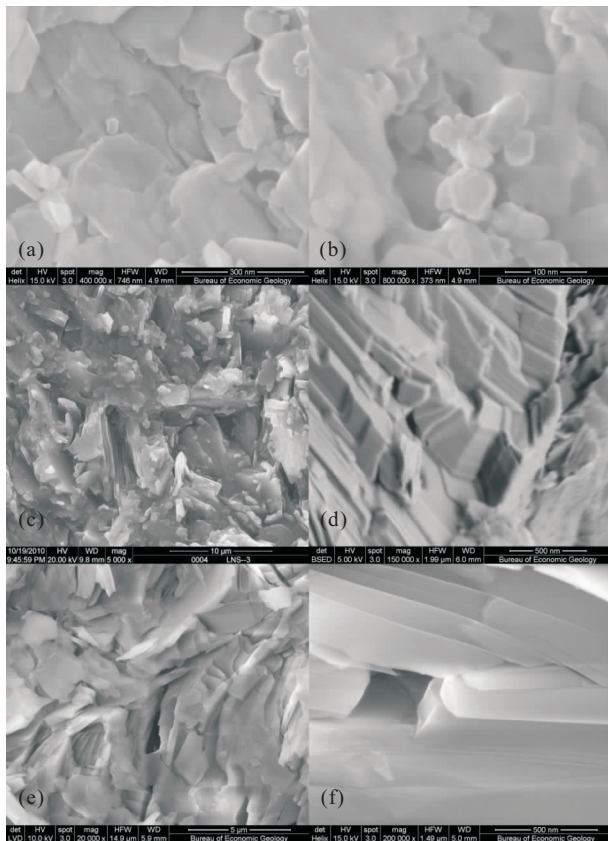


图 6 部分黏土岩电镜扫描图像

Fig. 6 SEM images of a part of experimental samples

断开处偶见不规则微孔,大小 100~200 nm,可能为假孔隙(图 6d)。伊利石片层显示缠绕或扭曲状,颗粒之间分布锐三角形或狭缝状大孔,大小 0.5~4 μm (图 6e)。纳米级图像上板片排列紧密,板片自然交错处可出现矩形、三角形微孔和缝隙,大小 100~200 nm(图 6f)。

电镜扫描孔隙结构分析表明,各种黏土矿物结构中一般都具有数百纳米至数微米大小的粒间孔隙或层间缝隙,这部分大孔和超大孔尽管是泥页岩中孔隙体积和孔隙率的主要来源,但对表面积贡献较小。小于 100 nm 的纳米级孔隙主要出现于以细小颗粒为主的各种沉积黏土岩中,表现为粒间孔隙和黏土矿物板片内的孔洞,这部分孔隙中的中孔和微孔是黏土岩表面积和吸附能力的主要决定因素。

比较而言,蒙脱石黏土微孔隙最为发育,其次是伊蒙混层黏土,他们均具有丰富的小于 50 nm 的微孔和中孔。高岭石黏土也出现较多的孔隙,但孔隙相对较大,为 20~100 nm 的中孔和大孔。绿泥石和伊利石样品由于演化程度高,结晶颗粒大,其中的纳米级微孔极少出现。因此,蒙脱石黏土的表面积最大,

伊蒙混层次之,高岭石表面积则大大降低,绿泥石和伊利石的表面积较小。

绿泥石和伊利石黏土岩石致密,显示强烈压实和变质作用的结果。扫描图像上主要出现粒间的微米级大孔和巨孔,纳米级微孔稀少。而沉积成因的绿泥石和伊利石黏土颗粒较为细小和松散,微孔隙也比较发育,表面积一般不低于高岭石(表 2)。

各种实验样品扫描电镜孔隙结构,特别是纳米级微孔隙分布特征的分析结果与前文甲烷吸附试验结果的比较可发现,在相同实验条件下微孔隙越是发育的黏土岩的甲烷吸附能力越强,黏土岩微孔隙的发育程度可能控制着岩石矿物的比表面积,从而决定了他们的气体吸附能力。前人研究认为,黏土矿物吸附气体的能力依赖于黏土类型,不仅反映不规则板片之间存在的微孔隙体积和比表面积,也反映黏土结晶体的大小(Ross and Bustin, 2009)。本文研究认为,黏土岩的微孔隙发育特征和气体吸附能力不仅与黏土类型有关,而且明显受成岩演化程度和岩石成因的影响。

3 样品粒度对吸附能力的影响

不同粒度的绿泥石和蒙脱石黏土岩甲烷等温吸附实验数据显示,在相同温度压力条件下黏土矿物甲烷吸附量随粒度减小都显示增加趋势,但不同粒度之间增加的幅度各不相同(图 7)。绿泥石增加最显著的是小于 270 目的样品,由粗到细 4 个不同粒度等温吸附曲线拟合计算得到的最大甲烷吸附量分别为 0.45 mL/g、0.71 mL/g、0.83 mL/g 和 1.81 mL/g,也反映其吸附能力与粒度变化的关系。

蒙脱石黏土气体吸附量在各粒度都较大,由粒度减小所引起的吸附量的相对增加量最显著的是 50~100 目的样品(图 7)。由粗到细 4 个粒度等温吸附曲线拟合计算得到的最大甲烷吸附量分别为 7.34 mL/g、7.65 mL/g、8.29 mL/g 和 8.12 mL/g。

计算表明,粒度减小过程中甲烷吸附能力的增加不是颗粒外表面积增加的结果,而是孔隙内表面积的扩大引起的。随粒度减小岩石颗粒内部的封闭微孔隙更多地暴露出来,增加了孔隙连通性和气体吸附的有效孔隙空间。特别是当粒度小于 270 目时,多数样品微孔隙更多的揭露,表面积和甲烷吸附量均出现明显的增加。但蒙脱石最大甲烷吸附量出现轻微减少,这可能是由于蒙脱石黏土孔隙极为发育,粒度小于 270 目时部分孔隙被破坏。

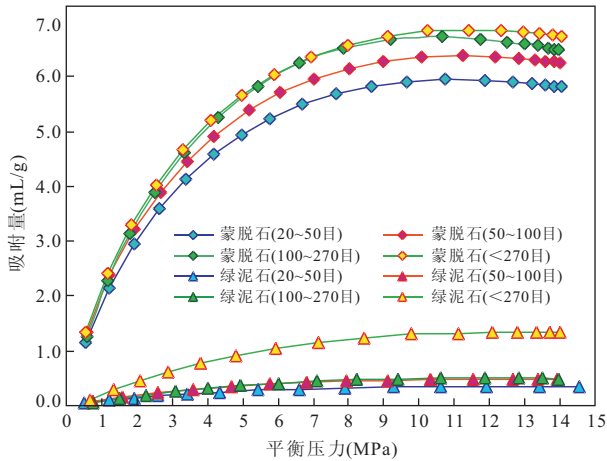


图 7 不同粒度绿泥石和蒙脱石黏土 50 °C 甲烷吸附等温曲线

Fig. 7 Methane adsorption isotherm of chlorite and smectite in different granularity at 50 °C

4 结论

(1)黏土岩的甲烷吸附能力有较大差异,其中蒙脱石黏土的吸附能力最强,其次是伊蒙混层黏土,高岭石黏土也有较强的吸附能力,变质成因的绿泥石和伊利石黏土的吸附能力较弱。石英砂岩和石英岩的吸附能力小于所有的黏土岩。其次序为蒙脱石>伊蒙混层>高岭石>绿泥石>伊利石>粉砂岩>石英岩;小于 270 目样品实验数据拟合计算得到的甲烷最大吸附容量依次为 8.12 mL/g、3.66 mL/g、2.70 mL/g、1.81 mL/g、1.72 mL/g、0.97 mL/g 和 0.70 mL/g。(2)黏土矿物的气体吸附能力不仅与黏土的类型有关,而且与黏土的成因和演化程度及其相关的晶体的大小和形态结构密切相关。是黏土矿物结晶板片和矿物集合体颗粒之间孔隙特征的综合反映。(3)随样品粒度减小各种黏土岩的甲烷吸附量均不断升高。这是因为随粒度减小岩石颗粒内部微孔隙更多地暴露出来,增加了孔隙连通性、总孔隙空间和表面积。粒度变化对孔隙特征和吸附能力的影响与自身孔隙发育程度有关,孔隙不发育的类型影响更为明显。压力和温度是影响黏土矿物气体吸附量的主要因素,压力升高有利于气体吸附量的增加,而温度升高气体吸附量则趋于减少。(4)蒙脱石和伊蒙混层黏土具有较高的甲烷吸附能力,这两类黏土岩,特别是伊蒙混层黏土是泥页岩储层中经常出现的黏土类型,他们的相对含量可能在很大程度上决定着页岩气,尤其以吸附态赋存的页岩气的储

集能力,特别是在气页岩储层有机质含量较低的情况下,其重要性更为突出。

References

Aringhieri, R., 2004. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. *Clays and Clay Minerals*, 52 (6): 700 – 704. doi: 10.1346/CCMN.2004.0520604

Aylmore, L. A. G., Quirk, J. P., 1967. Micropore size distributions of clay mineral systems. *Journal of Soil Science*, 18(1): 1–17. doi: 10.1111/j.1365–2389.1967.tb01481.x

Birkeland, P. W., 1969. Quaternary paleoclimatic implications of soil clay mineral distribution in a Sierra Nevada-Great basin transect. *Journal of Geology*, 77(3): 289–302. doi: 10.1086/627436

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. doi:10.1016/j.coal.2006.05.001

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. doi: 10.2113/gscpgbull.56.1.1

Cheng, A. L., Huang, W. L., 2004. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter. *Organic Geochemistry*, 35 (4): 413–423. doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.01.007

Curtis, J. B., 2002. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86(11):1921–1938. doi: 10.1306/61EEDDBE–173E–11D7–8645000102C1865D

Gregg, S. J., Sing, K. S. W., 1982. Adsorption surface area and porosity (2nd ed). Academic Press, London and New York.

Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., et al., 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. doi:10.1306/12190606068

Keller, J. U., Staudt, R., 2005. Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms. Springer, Berlin.

Montgomery, S. L., Jarvie, D. M., Bowker, K. A., et al., 2005. Mississippian Barnett shale, Fort Worth basin, north-central Texas: gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. *AAPG Bulletin*, 89 (2): 155 –

175. doi: 10.1306/09170404042
- Nuttall, B. C., Drahozal, J. A., Eble, C. F., et al., 2003. Analysis of the Devonian black shale in Kentucky for potential CO₂ sequestration and enhanced natural gas production, 2003 Seattle Annual Meeting, Kentucky Geological Survey, Lexington.
- Oades, J. M., 1986. Associations of colloidal materials in soils. *Transactions of the XIII Congress of the International Soil Science Society* (Hamburg), 6: 660—674.
- Palomino, A. M., Santamarina, J. C., 2005. Fabric map for kaolinite: Effects of pH and ionic concentration on behavior. *Clays and Clay Minerals*, 53(3): 211—223. doi: 10.1346/CCMN.2005.0530302
- Passey, Q. R., Bohacs, K. M., Esch, W. L., et al., 2010. From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir—geologic and petrophysical characterization of unconventional shale-gas reservoirs. *SPE*, 131350: 1—27. doi: 10.2118/131350-MS
- Ross, D. J. K., 2007. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 55(1): 51—75. doi: 10.2113/gscpgbull.55.1.51
- 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. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004
- Sposito, G., Skipper, T., Sutton, R., et al., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96(7): 3358—3364. doi: 10.1073/pnas.96.7.3358
- Tsipursky, S. I., Drits, V. A., 1984. The distribution of octahedral cations in the 2 : 1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron-diffraction. *Clay Minerals*, 19(2): 177—193.
- Turekian, K. K., 1968. *Oceans*. Prentice-Hall Press, New Jersey.
- Wang, C. C., Juang, L. C., Lee, C. K., et al., 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. doi: 10.1016/j.jcis.2004.07.009