

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.285>



利用 FE-SEM、HIP、N₂ 吸附实验表征生物气化煤系有机岩储层微观孔隙结构演化

王超勇¹, 鲍园^{2*}, 琚宜文³

1. 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏徐州 221008
2. 西安科技大学地质与环境学院, 陕西西安 710054
3. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

摘要: 微生物降解前后的煤系有机岩(煤岩和泥页岩)储层微观孔隙结构的变化对生物成气和成藏过程具有重要的意义。利用场发射扫描电子显微镜、高压压汞仪、孔比表面积孔隙度分析仪以及分形维数理论对厌氧微生物降解前后的煤系有机岩样品储层孔隙结构演化进行分析, 根据孔隙结构特征并结合微生物生态学特征, 将生物气化煤系有机岩的孔隙结构类型分为 3 类, 即孔隙直径大于 5 μm 的微米孔, 孔隙直径介于 5 μm~100 nm 的微纳孔, 以及孔隙直径小于 100 nm 大于 2 nm 的纳米孔。微生物作用后的煤岩与泥页岩的微米孔孔容增加, 微纳孔和纳米孔孔容减小, 孔隙比表面积降低, 平均孔隙直径增大。分形维数对比结果表明受微生物作用的煤岩与泥页岩样品的面分形维数(D_1)和孔隙结构分形维数(D_2)均降低, 微生物作用使得有机岩孔隙表面变的光滑, 孔隙结构变得简单, 有利于游离气的运移和富集。

关键词: 煤系有机岩; 孔隙结构; 分形维数; 生物气化; 生物成因气; 煤层气。

中图分类号: P618.11

文章编号: 1000-2383(2020)01-251-12

收稿日期: 2018-08-14

Micropore Structure Evolution of Organic Matters in Coal Measures due to Bioconversion Using FE-SEM, HIP and N₂ Adsorption Experiments

Wang Chaoyong¹, Bao Yuan^{2*}, Ju Yiwen³

1. Key Laboratory of CBM Resources and Reservoir Formation Process, Ministry of Education, School of Resources and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China
2. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China
3. Key Laboratory of Computational Geodynamics of Chinese Academy of Sciences, College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Micropore structure characterization of organic matters in the coal measures due to bioconversion is of great significance in understanding reservoir reformation by microorganism and revealing the storage and enrichment mechanism of biogenic gas in the coal measures. Pore structure evolution of organic matters in the coal measures degraded by microbe was analyzed using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high-pressure mercury intrusion porosimetry (MIP), low-pressure N₂ gas adsorption pycnometry and fractal dimension FHH theory in this study. Considering the measuring range of pore size distribution

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41772129, 41502156); 西安科技大学优秀青年科技基金项目 (No. 2018YQ2-08).

作者简介: 王超勇 (1966-), 男, 副教授, 主要从事沉积岩石学、能源地质学、古生物学和地层学等研究。ORCID: 0000-0001-9984-5377.

E-mail: 228521511@qq.com

*通讯作者: 鲍园, E-mail: y. bao@foxmail.com

引用格式: 王超勇, 鲍园, 琚宜文, 2020. 利用 FE-SEM、HIP、N₂ 吸附实验表征生物气化煤系有机岩储层微观孔隙结构演化. 地球科学, 45(1): 251-262.

(PSD) and combining the characteristics of microbial ecology, the pore structure type of coal and shale in coal measures is divided into three types. They are micropore ($PSD > 5 \mu\text{m}$), micro-nanopore ($5 \mu\text{m} - 100 \text{nm}$), and nanopore ($2 - 100 \text{nm}$). The PSD and micropore pore volume (PV) of coal and shale samples increase, and the specific surface area (SSA) and micro-nanopore and nanopore PV decrease after bioconversion. The surface fractal diameter (D_1) and pore structure fractal diameter (D_2) of coal and shale samples decrease after bioconversion, showing that the inner surface of pore becomes smooth and pore structure gets simple due to microbial action. The reformation of pore structure due to bioconversion is beneficial to the migration and enrichment of free gas in the coal measures.

Key words: organic matters in the coal measures; pore structure; fractal dimension; bioconversion; biogenic gas; coal bed methane.

0 引言

煤系有机岩是指发育于煤系中以煤和碳质泥岩或泥—页岩为主要岩石类型的可燃性碳质燃料。近年来,微生物降解煤岩生成甲烷的过程成为研究的热点(Scott *et al.*, 1994; Strapoć *et al.*, 2011; Bao *et al.*, 2013, 2016; Wang *et al.*, 2017a; 杨秀清等, 2017),这是由于生物降解煤岩不仅可以增加非常规天然气的产量、改善储层结构,还可以减少温室气体的排放等环境污染问题;前人已在诸多盆地中陆续发现了生物成因煤层气和页岩气(Martini *et al.*, 1996; Meng *et al.*, 2017)。据傅雪海等(2016)统计,中国煤系非常规天然气资源量约为 $68.8 \times 10^{12} \text{m}^3$,包括 $36.8 \times 10^{12} \text{m}^3$ 煤层气和 $32 \times 10^{12} \text{m}^3$ 页岩气。其中由微生物降解有机质生成的生物成因气约占煤系非常规天然气资源量的 $10\% \sim 20\%$ (Rice and Claypool, 1981; Katz, 2011)。而且在中低煤级含煤盆地其资源量贡献更大,为 $40\% \sim 50\%$ (Flores, 2014)。可见,微生物作用形成的非常规天然气(生物成因气)是一种资源潜力巨大的天然气类型之一。

煤系有机岩的微观孔隙结构特征研究是储层评价、煤系气开发和煤系气聚集研究的重要内容之一。因为孔隙结构特征,包括孔径结构、孔容、孔比表面积及孔隙连通性等是衡量煤系气储层和运移性能的重要参数。储层孔隙结构表征的常用方法有直接成像技术(扫描电镜和场发射扫描电子显微镜/透射电子显微镜等)、辐射探测技术、核磁共振和液体注入法(高压压汞注入法、低温/低压液氮/二氧化碳吸附法)等。在上述的技术和方法之中,电场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)可以检测孔隙几何结构、类型和大小(Loucks *et al.*, 2009, 2012; Klaver *et al.*, 2012);高压压汞注入法可以得到直径大于 100nm 的孔隙结构特征,适用于较大孔隙的研究和表征(Spitzer, 1981; Yao *et al.*, 2009)。低温/低压液

氮吸附法可以测得孔径介于 $2 \sim 100 \text{nm}$ 范围内孔隙的孔径分布和结构信息。由于氮气是惰性气体,在液氮温度下不易发生化学反应,所以低温液氮吸附法更有利于深入地了解煤的纳米孔隙特征(据宜文等, 2005; 田华等, 2012)。

前人对煤系非常规天然气气体成因、气体成藏过程、富集机理以及煤和页岩储层孔隙结构演化做了大量的研究工作(Cai *et al.*, 2013; 鲍园等, 2013, 2015; Bao *et al.*, 2016; 傅雪海等, 2016; Wang, 2017b; 聂百胜等, 2018; 宋昱等, 2018; 闫高原等, 2018),但是对于微生物作用于煤系有机岩后的储层孔隙结构变化还缺乏相关研究与报道。本文利用场发射扫描电子显微镜、高压压汞仪和孔比表面积孔隙度分析仪对厌氧微生物降解前后的储层孔隙结构进行定性观察和定量表征,采用分形维数理论对储层结构变化及其孔隙结构(包括孔容PV、比表面积SSA、孔径分布PSD等参数)关系进行分析,研究成果对认识微生物作用于煤系有机岩后的储层孔隙结构的变化及揭示煤系生物成因气储存与富集机理具有重要意义。

1 样品与实验方法

本文样品选自淮北煤田杨庄矿区,其中早二叠世下石盒子组煤岩样品(样品编号 YZM07)为混合煤样,宏观煤岩类型为半亮煤,镜质体反射率为 2.5% 。晚二叠世上石盒子组泥页岩样品(样品编号 YZ-2)为碳质泥岩,有机质含量达到 15% ,反射率为 1.58% 。这两件样品在厌氧微生物(产甲烷菌以 *Methanobacterium* 和 *Methanobacterium* 为主)作用 123 天后(第 123 天为模拟实验结束时间)的对应样品,样品编号分别为 YZM07-2 和 YZ-2-2。关于微生物降解煤岩和泥页岩样品的基本参数特征和生物气化的甲烷产气率数据如表 1 所示。

表 1 关于煤岩和泥页岩样品的的基本参数和生物气化的甲烷产气率数据

Table 1 Data of coal and mudstone basic parameters and biogenic methane yields

样品编号	岩石类型	成熟度 ($R_{o, max}$, %)	有机质含量 (TOC, %)	甲烷产率 ($\mu\text{mol/g}$)
YZ-2	泥页岩	1.58	15.0	21
YZ-2-2 ^a		/	13.2	—
YZM07	煤	2.50	/	150
YZM07-2 ^a		/	/	—

注:^a为微生物降解后的样品;/为实验未测;—为无数据.在 3~4 个月后,甲烷生烃量达到高峰,然后甲烷生烃量迅速下降,甲烷菌开始死亡(Bao *et al.*, 2016).本次试验选取 123 天.

使用德国蔡司公司生产的 Gemini-SEM 仪器测试和分析煤岩和泥页岩样品的孔隙大小、形状和分布特征,实验条件为:温度 45 °C 和湿度 35%.孔隙结构分析和测试分别在美国康塔公司的 PoreMaster GT-60 压汞仪和 NOVA4200e 孔比表面积孔隙度分析仪上完成,前者实验标准参照 GB/T 21650.1-2008 进行,样品颗粒大小研磨至 1~2 mm,最高注入压力为 200 MPa.后者实验所用气体为氮气,分析温度为液氮温度(77 K).实验过程如下:首先在烘箱内对样品进行干燥处理,温度 60 °C,时间 2 h;接下来对样品进行真空加热脱气处理,温度为 70 °C,时间 12 h;最后进行吸脱附等温测试.本文所有样品实验测试均在北京市理化分析测试中心完成.

基于低压氮气吸附实验测试数据,本文使用 BET (multi-point Brunauer-Emmett-Teller; Brunauer *et al.*, 1938)、DFT (density functional theory; Seaton *et al.*, 1989) 和 BJH (Barrett-Joyner-Halenda; Barrett *et al.*, 1951) 理论模型分别对实验样品的比表面积、孔容和孔径大小分布进行了计算.

2 结果与分析

2.1 孔隙结构新分类

为了分析煤系有机岩(煤和泥页岩)经厌氧微生物发酵作用后其微观孔隙结构演化特征,本文选取淮北煤田杨庄矿下石盒子组煤(YZM07)和上石盒子组泥页岩(YZ-2)样品进行微生物降解前后的孔隙形态和微纳米尺度的孔隙结构研究,并基于 FE-SEM、高压压汞实验和低压氮气吸附实验数据对煤系有机岩的孔隙结构进行重新分类,使得研究结果更适合于评价微生物降解作用对煤系有机岩孔隙结构的影响.

前人根据煤层气在煤储层中的存储方式将煤的孔隙结构分为两大类,即孔隙直径大于 100 nm 的

渗流孔和孔隙直径小于 100 nm 的吸附孔(Shi and Durucan, 2005; 姚艳斌等, 2006),其中吸附孔又被进一步细分为孔隙直径小于 10 nm 的微孔和孔隙直径介于 10~100 nm 的中孔(Yao *et al.*, 2008).按照国际理论与应用化学协会(IUPAC)对孔隙结构的分类方法将多孔材料分为宏孔(PSD > 50 nm)、中孔(2 nm < PSD < 50 nm)和微孔(PSD < 2 nm),这种分类方法已广泛应用于页岩的孔隙结构分类(Ross and Bustin, 2009; Labani *et al.*, 2013).本文根据高压压汞和低压氮气吸附测试方法的特点以及微生物生态学特征,将煤系与微生物相互作用有关的有机岩孔隙结构类型分为 3 类,即孔隙直径大于 5 μm 的微米孔,孔隙直径介于 5 μm ~100 nm 的微纳孔,以及孔隙直径小于 100 nm 大于 2 nm 的纳米孔(表 2).

2.2 FE-SEM

FE-SEM 可以直接观察孔隙类型和孔隙大小.一般来说,煤系有机岩孔隙类型可以分为原生孔隙(粒间孔、粒内孔和古生物孔)、次生孔隙(有机质孔、矿物或有机质粒间孔和微裂隙)和混合孔隙.图 1 为微生物降解前后的煤岩和泥页岩 SEM 对比图,由图 1 可知,煤岩(YZM07)以次生孔隙为主,有机质孔和微裂隙(微米孔)发育,微生物作用使煤岩裂隙稍有增大,裂隙变宽和向前延伸(图 1 中的 YZM07-2).原生泥页岩样品(YZ-2)致密,孔隙类型以粒间孔为主,微纳米孔隙不发育,而微生物作用后的泥页岩样品中矿物或有机质粒间孔发育,微纳米级孔隙较作用前稍有增加(图 1 中的 YZ-2-2).

2.3 高压压汞注入实验

利用高压压汞注入实验对煤岩与泥页岩的宏孔与中孔孔隙结构进行测试是一种有效的和广泛使用的方法之一(Okolo *et al.*, 2015).表 3 为煤与泥页岩的高压压汞实验测试结果.根据表 3 中实验数

表 2 基于高压压汞和低压氮气吸附数据的孔隙分类的孔容、比表面积和孔径分布

Table 2 Pore volume (PV), specific surface area (SSA) and pore size distribution (PSD) based on pore structure classification by MIP, N₂ physisorption for coal and shale samples

样品 编号	岩石类型	基于 MIP 数据的微米孔与微纳孔				基于 N ₂ 吸附的纳米孔			
		PV (cm ³ /100 g)		SSA (m ² /g)	PSD ^a (μm)	BJH PV (cm ³ /100 g)	BET SSA (m ² /g)	DFT PV (cm ³ /100 g)	PSD ^b (nm)
		>5 μm	100 nm~5 μm	>100 nm		2~100 nm			
YZ-2	泥页岩	30.51	8.74	4.62	0.34	2.63	17.43	0.28	6.87
YZ-2-2		34.49	7.47	2.45	0.68	2.16	9.12	0.07	7.84
YZM07	煤	48.67	8.37	1.23	1.85	0.37	0.96	0.01	14.78
YZM07-2		67.40	3.79	0.74	3.85	0.36	0.80	0.006	16.20

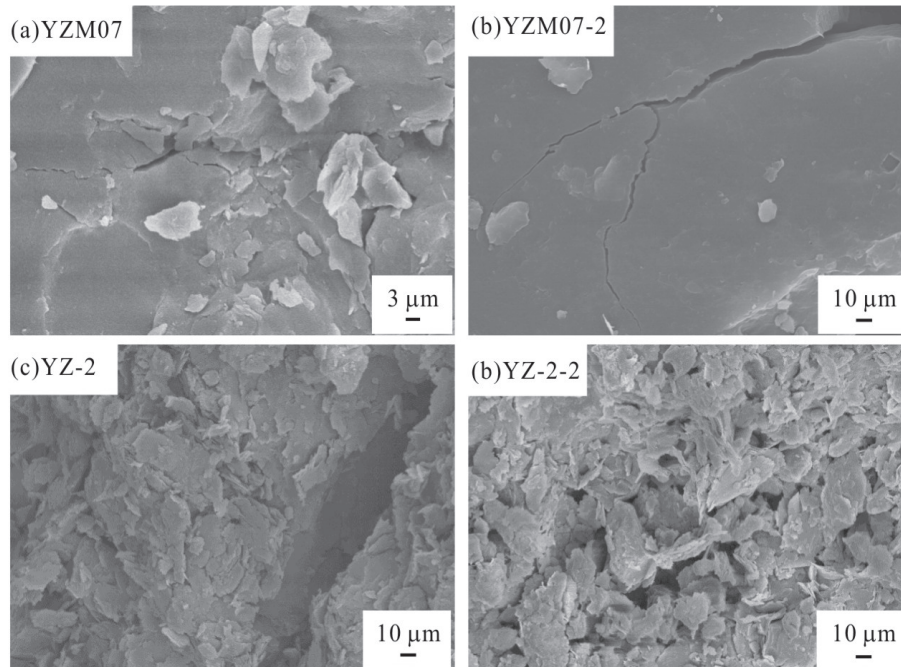
注:^aPSD 为通过压汞法测得的平均孔径,^bPSD 为根据 BJH 解吸分支等温线计算得到平均孔径.

图 1 煤系有机岩微生物降解前后 FE-SEM 照片

Fig.1 FE-SEM micrograph of coal and mudstone effected with microbe

据对 4 个样品的孔隙直径与孔隙分布频率和孔容分别作图,由图 2a 可知,煤与泥页岩样品孔隙直径分布出现两个高峰,第一个高峰出现在 6~133 μm,第二个频率高峰出现在 100 nm~6 μm,同时,煤岩样品经微生物降解后其纳米级小孔隙直径减小,而微米级大孔隙直径增大且数量增多,说明煤岩纳米级优势孔隙被改造成了微米级的孔隙或者说纳米级优势孔隙被部分堵塞或填充,而微米级的优势孔隙被扩大.泥页岩样品经微生物降解作用后其两个孔隙直径高峰均向左偏移而且孔隙频率下降,说明微生物对页岩和煤岩的降解作用存在差异,页岩经微

生物降解后其优势孔隙直径减小.由图 2b 可知,煤岩和泥页岩样品经微生物降解作用后其主要孔隙直径对孔容的贡献出现相反的变化趋势,也就是说,煤岩样品经微生物降解后孔容贡献由原来的小孔隙变为大孔隙,即由 23 μm 变为 57 μm,而泥页岩样品经微生物降解后其孔容贡献由原来的大孔隙起主要贡献作用变为小孔隙为主,即对孔容起主要贡献作用的孔隙直径由 78.9 μm 变为 28.4 μm.但是微生物降解后的煤与泥页岩的平均孔隙直径都增大,这说明微生物作用有助于煤岩大孔隙发育和泥页岩的小孔隙发育.

表 3 煤岩与泥页岩高压压汞进汞率和孔容分布数据

Table 3 Data of pore frequency and pore volume based on MIP for coal and shale samples

孔隙直径 (nm)	YZ-2		YZ-2-2			YZM07			YZM07-2		
	进汞率 (%)	dV/d (lgd)	孔隙直径 (nm)	进汞率 (%)	dV/d (lgd)	孔隙直径 (nm)	进汞率 (%)	dV/d (lgd)	孔隙直径 (nm)	进汞率 (%)	dV/d (lgd)
206 900	0.14	0.04	206 900	0.40	0.05	223 100	0.72	0.05	204 400	0.00	0.06
126 900	3.08	0.09	126 900	4.05	0.11	130 800	3.24	0.10	133 100	3.47	0.21
92 570	5.22	0.35	92 570	4.45	0.19	83 490	4.46	0.14	95 470	6.72	0.50
78 980	9.34	0.55	78 980	3.65	0.23	71 450	1.71	0.16	72 280	11.63	0.79
66 510	9.74	0.45	66 510	4.17	0.25	54 690	3.57	0.19	57 080	12.56	0.89
53 050	9.30	0.36	53 050	6.78	0.32	46 760	2.55	0.24	47 100	10.37	0.89
44 520	6.82	0.30	44 520	6.45	0.39	41 030	2.70	0.31	39 370	9.40	0.81
38 350	4.31	0.26	38 350	6.29	0.42	36 120	3.34	0.36	34 870	5.66	0.74
33 790	3.44	0.23	33 790	5.70	0.45	32 050	3.35	0.42	30 920	5.27	0.72
30 080	2.90	0.22	30 080	5.62	0.47	28 410	4.63	0.56	27 660	4.90	0.69
27 180	2.32	0.20	27 180	4.82	0.45	25 440	5.09	0.65	24 870	4.09	0.57
24 060	2.66	0.19	24 060	5.56	0.41	23 050	5.20	0.73	22 360	3.35	0.46
21 510	2.20	0.17	21 510	4.39	0.35	21 030	5.07	0.70	20 250	2.42	0.38
19 540	1.72	0.15	19 540	3.10	0.28	19 020	4.99	0.63	18 430	2.11	0.36
17 670	1.50	0.14	17 670	2.51	0.24	17 230	4.48	0.57	16 830	1.92	0.33
16 040	1.52	0.15	16 040	2.36	0.22	15 730	3.74	0.54	15 440	1.54	0.27
14 650	1.39	0.13	14 650	1.89	0.19	14 460	3.38	0.50	14 180	1.32	0.24
13 530	1.08	0.12	13 530	1.36	0.15	13 270	2.97	0.44	13 140	0.92	0.19
12 510	0.97	0.11	12 510	1.09	0.13	12 220	2.70	0.42	12 140	0.87	0.18
11 590	0.88	0.10	11 590	1.04	0.13	11 300	2.29	0.36	11 310	0.74	0.16
10 830	0.78	0.10	10 830	0.86	0.11	10 540	1.75	0.33	10 550	0.70	0.16
10 180	0.70	0.10	10 180	0.65	0.10	9 852	1.72	0.37	9 786	0.77	0.15
9 624	0.56	0.09	9 624	0.56	0.10	9 267	1.76	0.36	9 176	0.47	0.12
9 122	0.52	0.08	9 122	0.48	0.08	8 715	1.52	0.32	8 680	0.44	0.13
8 541	0.57	0.08	8 541	0.55	0.08	8 192	1.51	0.31	8 220	0.4	0.12
8 061	0.55	0.09	8 061	0.42	0.07	7 753	1.20	0.26	7 788	0.39	0.12
7 670	0.53	0.10	7 670	0.37	0.07	7 366	0.92	0.25	7 418	0.33	0.12
7 299	0.52	0.09	7 299	0.34	0.08	7027	0.88	0.25	7 036	0.40	0.11
6 874	0.63	0.09	6 874	0.52	0.08	6 626	1.06	0.23	6 690	0.32	0.10
6 463	0.56	0.08	6 463	0.47	0.08	6 238	1.08	0.23	6 327	0.32	0.09
6 128	0.45	0.08	6 128	0.45	0.08	5 909	0.88	0.21	5 999	0.29	0.09
5 839	0.42	0.07	5 839	0.45	0.08	5 568	0.87	0.17	5 691	0.28	0.08
5 507	0.42	0.06	5 507	0.39	0.05	4 434	2.47	0.14	5 146	0.31	0.05
4 443	1.15	0.05	4 443	0.88	0.04	2 748	4.58	0.10	3 600	1.03	0.05
2 868	2.61	0.05	2 868	1.81	0.04	1 248	3.99	0.05	1 881	1.72	0.04
1 420	3.87	0.05	1 420	2.70	0.04	49	2.21	0.02	770	1.37	0.02
568.8	4.39	0.04	569	4.11	0.05	236	0.77	0.01	349	0.64	0.01
259.4	3.07	0.03	259	3.56	0.04	142	0.26	0.01	201	0.24	0.01
149.3	1.49	0.02	149	1.69	0.02	96	0.10	0.00	134	0.13	0.00
99.63	0.89	0.02	100	0.79	0.02	71	0.01	0.00	98	0.04	0.00
72.85	0.67	0.02	73	0.47	0.01	56	0.00	0.00	76	0.02	0.00
56.92	0.46	0.02	57	0.33	0.01	50	0.00	0.00	61	0.00	0.00
50	0.35	0.02	50	0.24	0.01				50	0.00	0.00

本文通过高压压汞实验数据分析得到,煤岩与泥页岩经厌氧微生物作用后其中孔(PSD在100 nm至5 μm之间)孔隙直径变大,分别从0.34 μm变化至0.68 μm和从1.85 μm变化至3.85 μm,孔径增大幅度近一倍,而比表面积(包括微米孔与微纳孔)变小,分别从4.62 m²/g减小至2.45 m²/g和从1.23 m²/g减小至0.74 m²/g,减小幅度近一倍(表2).煤岩与泥页岩的微米孔(PSD>5 μm)孔容经微生物降解作用后其孔容变大,而微纳孔(PSD<5 μm)的孔容基本是变小的,这是由于产甲烷菌等微生物大小为3.4~5.0 μm左右,细菌和真菌等微生物主要作用于大于其体积的孔隙,而不能进入小于其体积的孔隙或者说对小于其体积的孔隙作用不明显.由于煤岩与泥页岩的微米级(包括微米孔与微纳孔)孔隙直

径经微生物降解作用后扩大,其孔隙比表面积必然缩小,其值分别由4.62 m²/g减小至2.45 m²/g和从1.23 m²/g减小至0.74 m²/g(表2).

2.4 低压氮气吸附实验

氮气吸附等温线通常记录吸附和解吸两个分支的实验结果(图3和图4).但是由于测试样品中孔的毛细管凝聚作用,往往会出现吸附分支和解吸分支不重合的现象,这种现象叫吸附滞留环. Sing *et al.*(1985)根据氮气吸附等温线的形状划分出6种孔隙类型,第1种类型如图3a I所示,这种吸附现象为可逆的,不存在吸附滞留环效应,随着相对压力(P/P_0)的升高,吸附量在 $P/P_0 \rightarrow 1$ 时趋于水平.这种类型仅在少量的分子层中可见,而且这种受限的吸收点(limiting uptake)是受微孔容控制,而不受孔的内

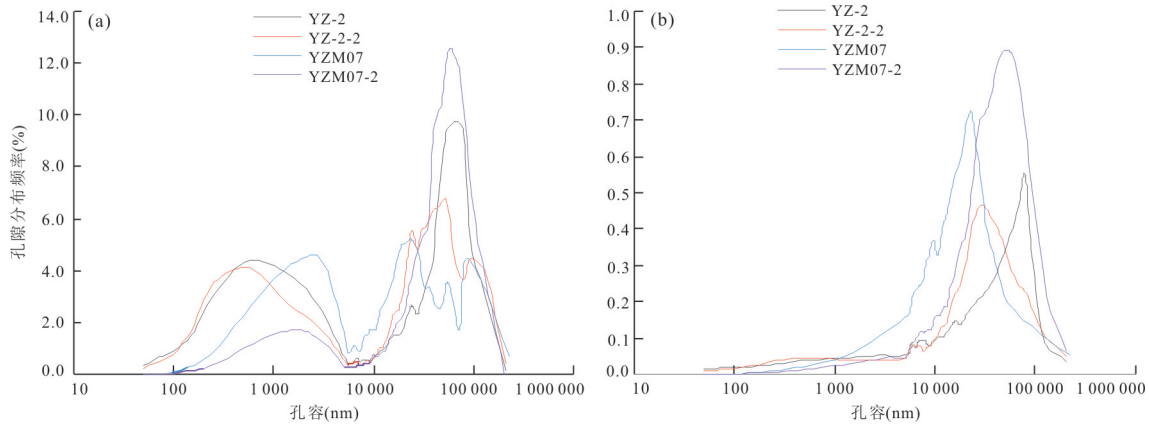


图2 由高压压汞实验测得的孔隙直径与孔隙分布频率(a)和孔容(b)相互关系

Fig.2 Relationships between PSD and pore frequency (a), as well as PV (b) determined from MIP method

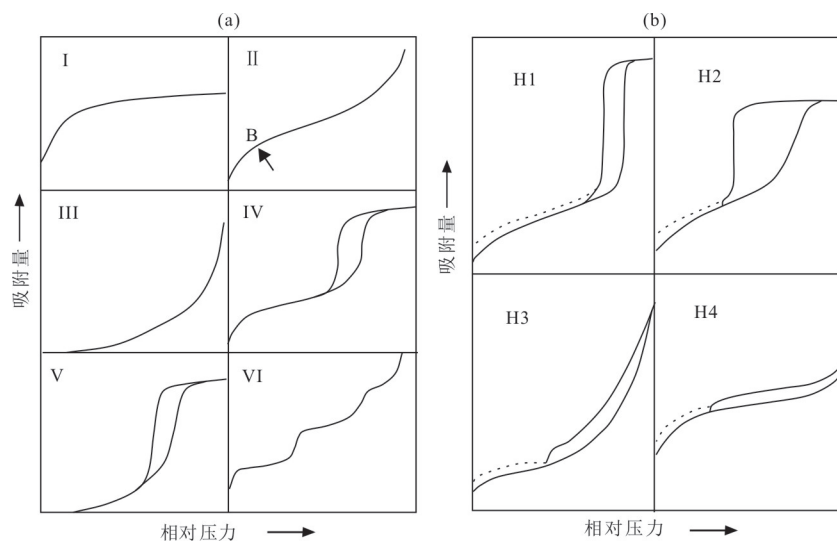


图3 根据IUPAC分类的吸附等温线类型(a)与滞留环类型(b)

Fig.3 Sorption isotherm types (a) and hysteresis loops (b) according to IUPAC classifications

据 Sing *et al.*(1985)

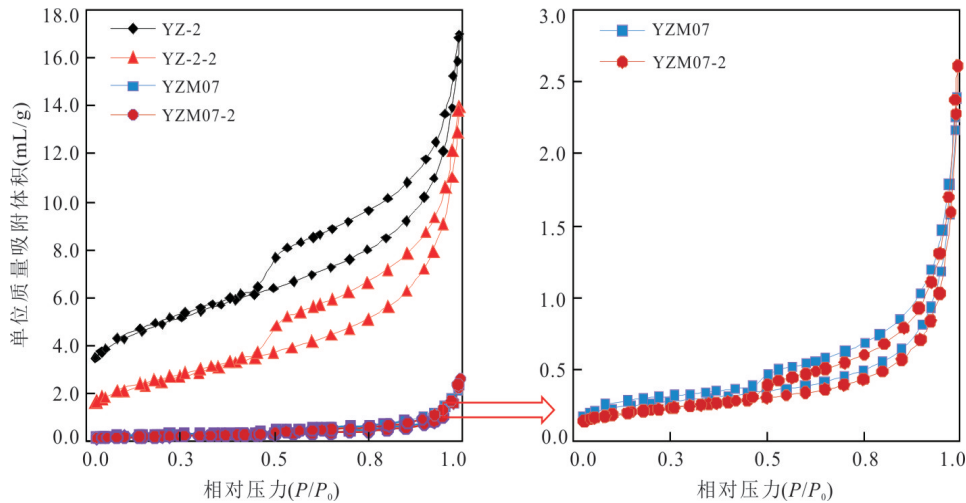


图 4 由低压氮气吸附实验测得的煤与泥页岩吸附-解吸曲线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms of coal and shale samples

表面积控制.第2种类型如图3aⅡ所示,这是一种典型的无孔或大孔吸附等温线,说明发生了自由的单分子层—多分子层吸附,拐点B反映单分子层吸附完成和多分子层吸附开始.第3种类型如图3aⅢ所示,图中向上凸起的等温线超过整个 x 轴(相对压力 P/P_0),而且没有拐点B,这说明吸附剂和被吸附气体之间具有非常重要的但是很弱的相互作用,这种吸附现象很少见,仅有氮气吸附聚乙烯或者水蒸气吸附在干净的石墨基面上.

第4和第5种类型在煤系有机岩中比较常见.其中,第4种吸附等温线如图3aⅣ所示,是一种典型的中孔材料吸附结果,存在吸附滞留环,适用于单分子层和多分子层吸附,在相对低压阶段,存在拐点B,在相对高压阶段,受限吸收点超过了相对压力范围,表明孔隙充填已完成.第5种类型如图3aⅤ所示,存在孔隙凝聚和迟滞现象,不同于类型4之处在于在相对低压阶段吸附量较低,不存在拐点,表明吸附剂和被吸附气体之间存在较弱的相互作用.第6种类型如图3aⅥ所示,这是一种特殊的案例,反映阶梯式的多分子层吸附在规则的无孔介质表面.

根据IUPAC分类方法(图3b),微生物降解前后的煤与泥页岩样品吸附滞留环类型不变,均为H3型,这是由平板状颗粒发生凝聚作用引起的裂缝型孔隙(Sing *et al.*, 1985).说明微生物的代谢作用不改变孔隙类型,仅改变孔隙大小和孔隙体积,根据氮气吸附等温线测试结果,微生物降解后的有机岩样品气体吸附量减少(图4),其中泥页岩样品气体吸附量减少幅度大于煤岩样品的吸附量变化幅度,

对比BJH孔容变化结果和XRD测试结果可知,这是由于泥页岩样品中粘土矿物含量多,对纳米级孔隙造成堵塞作用引起的吸附量下降.

尽管BJH模型在解释小于2 nm的孔隙和在孔隙直径3.8 nm处出现假峰的问题上还存在困难(Groen *et al.*, 2003),但是BJH模型是分析中孔材料孔隙直径分布最适合也是应用最广的方法(Lowell *et al.*, 2004).图5展示了煤岩与泥页岩的孔容与孔径分布关系,由图可知,对孔容起主要贡献作用的孔径大小为2 nm左右,除此之外,孔径为4~10 nm的孔对煤的孔容贡献起次要作用.图5同样表明了微生物降解后的有机岩样品其纳米孔孔容减小了.

低压氮气吸附测试结果表明,对于纳米孔(PSD介于2~100 nm)孔隙来说,煤与泥页岩孔隙直径经微生物作用后其孔隙直径稍有增加,BJH孔容稍有减小,而由DFT模型测得的煤和泥页岩孔容经微生物作用后其孔容也都减小但是减小幅度较大,这与孔隙直径的变化幅度不符,所以DFT模型不适用于解释微生物作用后的有机岩孔隙结构变化.煤岩BET比表面积经微生物降解作用后出现轻微的减小,而泥页岩的BET比表面积出现大幅度的降低,说明微生物对泥页岩纳米孔(2~100 nm)储层发生了强烈的改造作用而对煤岩仅发生轻微的改造作用.

2.5 孔隙结构分形维数分析

分形维数是一种定量描述复杂的孔隙表面和孔隙结构特征的工具,其值变化范围在2~3之间(Cai *et al.*, 2013).基于气体吸附等温线,Langmuir

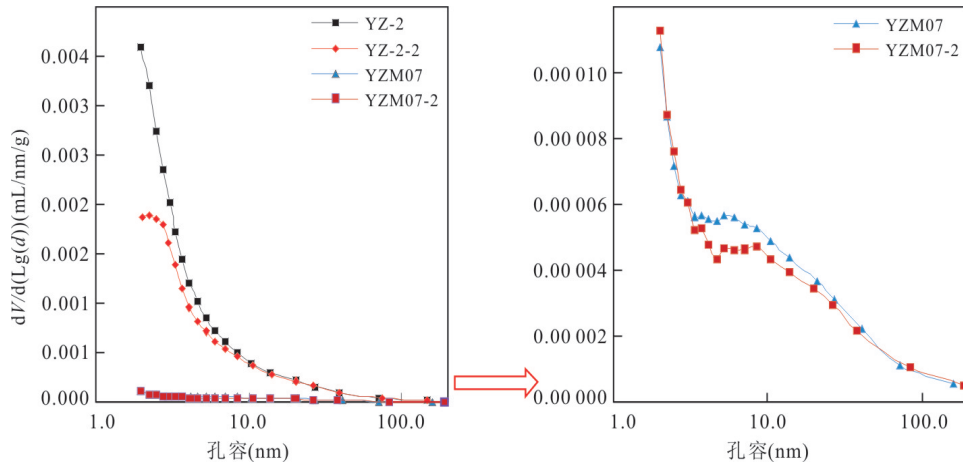


图 5 由低压氮气吸附实验测得的孔隙直径与孔容相互关系

Fig.5 PSD calculated by N₂ adsorption branch for coal and shale samples

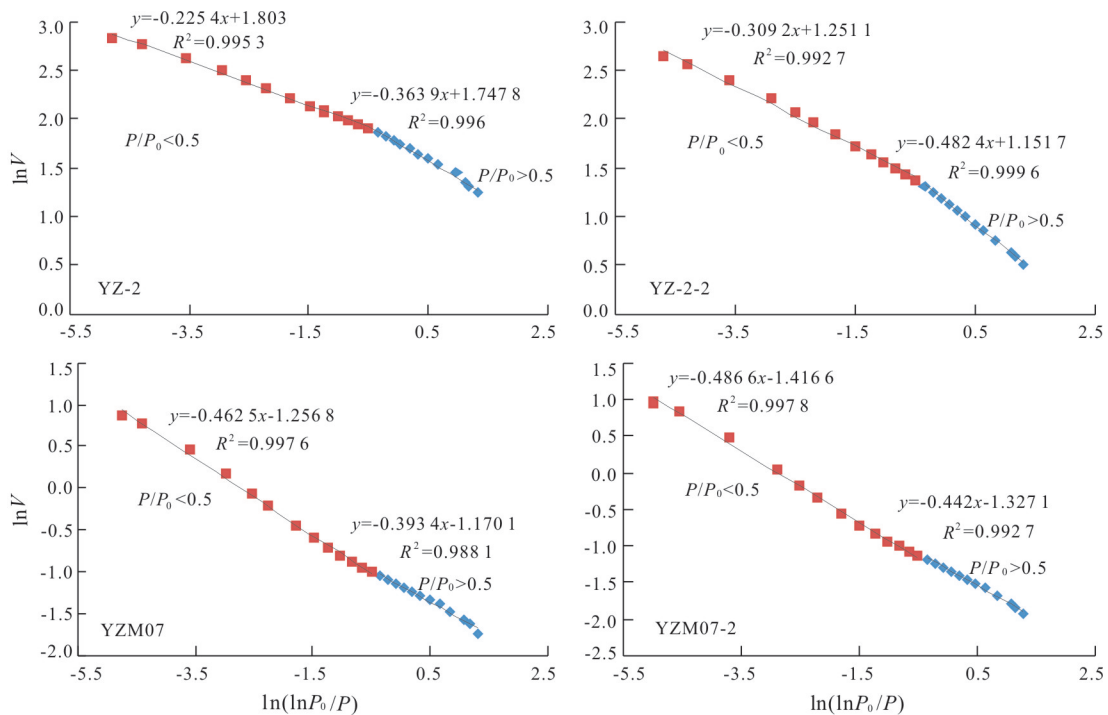


图 6 由氮气吸附等温线重构的 $\ln V$ 与 $\ln(\ln P_0/P)$ 关系

Fig.6 Plots of $\ln V$ vs. $\ln(\ln P_0/P)$ reconstructed from N₂ adsorption isotherms

方程、n-BET 模型、FHH 模型 (Frenkel-Halsey-Hill)、FRDA 方程 (Fractal Analogue of Dubinin-Astakhov) 和热力学方法已经用于分形维数的计算 (Fripiat *et al.*, 1986; Yin, 1991; Cai *et al.*, 2013). 在上述这些方法之中, FHH 模型被认为是分析分形维数最有效也是最可靠的方法之一 (Yao *et al.*, 2008). 在 $\ln V$ 与 $\ln(\ln P_0/P)$ 相关图上 (图 6), 根据公式 (1), 可以得到两条直线的斜率 (A_1 和 A_2), 分形维数大小 (D_1 和 D_2) 与直线斜率有关.

FHH 方程可表示为:

$$\ln(V/V_0) = A \times [\ln(\ln P_0/P)] + \text{常数}, \quad (1)$$

式中, V 是指在平衡压力 P 下的气体分子吸附量; A 是和 D 、吸附机制相关的幂指数函数, P_0 是气体的饱和压力.

分形维数值 (D_1 和 D_2) 可根据公式 $D_n = 3A_n + 3$ 或者 $D_n = A_n + 3$ ($n = 1, 2$; Yao *et al.*, 2008) 在相对压力 0~0.5 和 0.5~1.0 范围内计算, 一般利用公式 $D_n = A_n + 3$ 计算分形维数居多, 因为计算得到的分

表 4 基于 FHH 模型计算微生物降解前后煤与泥页岩的分形维数结果

Table 4 Fractal dimensions derived from fractal FHH model

样品编号	$P/P_0=0\sim 0.5$			$P/P_0=0.5\sim 1.0$			吸附/脱附曲线类型 ^a
	A_1	D_1	相关系数(R^2)	A_2	D_2	相关系数(R^2)	
YZ-2	-0.225 4	2.774 6	0.995 3	-0.363 9	2.636 1	0.996 0	A 类
YZ-2-2	-0.309 2	2.690 8	0.992 7	-0.482 4	2.517 6	0.999 6	A 类
YZM07	-0.462 5	2.537 5	0.997 6	-0.393 4	2.606 6	0.988 1	A 类
YZM07-2	-0.486 6	2.513 4	0.997 8	-0.442 0	2.558 0	0.992 7	A 类

注:^a存在吸附滞留环的 A 类与可逆等温线—不存在吸附滞留环的 B 类分类标准均为基于 N₂ 吸附脱附曲线数据所得。

形维数值在 2~3 之间才符合实际。因此,根据公式 $D_n=A_n+3$,分形维数值计算结果如表 4 所示,由表 4 可知,微生物降解后的煤与泥页岩样品面分形维数(D_1)和孔隙结构分形维数(D_2)均比原始样品的分形维数值小,说明微生物的代谢作用有利于有机岩储层孔隙结构的改造,孔隙表面变得光滑、结构变得简单。

根据氮气吸附/解吸等温线特征和滞留环形状(图 4),微生物降解前后的煤与泥页岩样品都属于 A 类(表 4)。其中煤岩的等温线中吸附滞留环不如泥页岩明显,表明煤的孔隙结构不如泥页岩的复杂而且煤的微孔(2~100 nm)不如泥页岩的发育,表 2 中的孔容对比结果也同样说明了煤的微孔(2~100 nm)孔容大小远小于泥页岩的微孔孔容大小。笔者对比表 4 中煤与泥页岩的分形维数大小后发现,泥页岩的分形维数大于煤的分形维数,表明泥页岩的孔隙结构比煤要复杂的多。

3 微生物改造孔隙结构对煤系气富集的影响

前人在微生物降解长焰煤、气煤和焦煤实验中发现,微生物代谢后煤体的孔裂隙得到不同程度的扩容,大孔进汞量增加,而小孔和微孔的进汞量有所降低,煤样总比孔容增加,孔隙间连通性增强,这有利于改善煤储层渗透性;同时煤的孔比表面积降低,则有利于煤层气的脱附(郭红玉等,2014)。

本文通过对比微生物降解前后的煤岩与泥页岩样品的孔隙结构(大孔、中孔和微孔)与分形维数特征后发现,厌氧微生物降解后的煤系有机岩的大孔孔容增加,中孔和微孔孔容减小,孔隙比表面积降低,平均孔隙直径增大,孔隙分形维数减小,煤岩大孔增多,泥页岩小孔增多而且微孔经微生物改造作用强烈,同时泥页岩的微孔孔容远大于煤岩微孔孔容。

由此,综上所述,微生物降解煤系有机岩发生的二次生烃作用,能增加地下煤系气的地质储量和饱和度,改善储层宏观孔隙结构,降低孔隙结构的复杂程度,增大大孔的孔容和孔隙直径,有利于游离气的运移和富集,但是对于煤系有机岩的中孔和微孔发育不利,特别是对煤系泥页岩的微孔影响更大,不利于吸附气的聚集和富集。

4 结论

本文利用 FE-SEM、高压压汞注入法和低压氮气吸附实验法以及分形维数理论对微生物作用后的煤系有机岩(煤岩和泥页岩)孔隙结构演化进行分析,取得主要认识如下:

(1) 基于前人对煤和页岩孔隙结构分类方法,考虑厌氧微生物的生态学特征以及现有的测试手段和方法,对煤系与微生物降解作用有关的有机岩孔隙结构类型进行重新分类并细分为如下 3 类:微米孔(孔隙直径大于 5 μm)、微纳孔(孔隙直径介于 5 μm ~100 nm)、纳米孔(孔隙直径小于 100 nm 大于 2 nm)。

(2) FE-SEM 观察结果表明微生物作用后的煤岩微米孔增多,而泥页岩的微纳米孔增多。基于 MIP 和低压氮气吸附实验数据分析,笔者认为微生物作用后的煤岩与泥页岩的微米孔孔容增加,微纳孔和纳米孔孔容减小,孔隙比表面积降低,平均孔隙直径增大。煤岩纳米级优势孔隙被改造成了微米级的孔隙或者说纳米级优势孔隙被部分堵塞或填充,煤岩微米级的优势孔隙被扩大。泥页岩小孔增多而且微孔经微生物改造作用强烈。分形维数对比结果表明微生物作用的煤岩与泥页岩样品的面分形维数(D_1)和孔隙结构分形维数(D_2)均降低,微生物作用使得有机岩孔隙表面变的光滑,孔隙结构变得简单,有利于游离气的运移和富集。

References

- Bao, Y., Ju, Y. W., Wei, C. T., et al., 2015. Infrared Spectrum Studies of Hydrocarbon Generation and Structure Evolution of Peat Samples during Pyrolysis and Microbial Degradation. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35 (3): 603–608 (in Chinese with English abstract).
- Bao, Y., Wei, C. T., Neupane, B., 2016. Generation and Accumulation Characteristics of Mixed Coalbed Methane Controlled by Tectonic Evolution in Liulin CBM Field, Eastern Ordos Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 28: 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.033>
- Bao, Y., Wei, C. T., Wang, C. Y., 2013. Geochemical Characteristics and Identification Significance of Coal Type Gas in Various Geneses. *Earth Science*, 38(5): 1037–1046 (in Chinese with English abstract).
- Bao, Y., Wei, C. T., Wang, C. Y., et al., 2013. Geochemical Characteristics and Identification of Thermogenic CBM Generated during the Low and Middle Coalification Stages. *Geochemical Journal*, 47(4): 451–458. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0265>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1): 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cai, Y. D., Liu, D. M., Pan, Z. J., et al., 2013. Pore Structure and Its Impact on CH₄ Adsorption Capacity and Flow Capability of Bituminous and Subbituminous Coals from Northeast China. *Fuel*, 103: 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.055>
- Flores, R. M., 2014. Coal and Coalbed Gas: Fueling the Future. Elsevier, Waltham.
- Fripiat, J. J., Gattineau, L., van Damme, H., 1986. Multilayer Physical Adsorption on Fractal Surfaces. *Langmuir*, 2 (5): 562–567. <https://doi.org/10.1021/la00071a006>
- Fu, X. H., Deleqati, J. N. T. Y., Zhu, Y. M., et al., 2016. Resources Characteristics and Separated Reservoirs' Drainage of Unconventional Gas in Coal Measures. *Earth Science Frontiers*, 23(3): 36–40 (in Chinese with English abstract).
- Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Pérez-Ramírez, J., 2003. Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1–3): 1–17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)
- Guo, H. Y., Luo, Y., Ma, J. Q., et al., 2014. Analysis of Mechanism and Permeability Enhancing Effect via Microbial Treatment on Different-Rank Coals. *Journal of China Society*, 39(9): 1886–1891 (in Chinese with English abstract).
- Ju, Y. W., Jiang, B., Hou, Q. L., et al., 2005. ¹³C NMR Spectra of Tectonic Coals and the Effects of Stress on Structural Components. *Science in China (Series D)*, 35 (9): 847–861 (in Chinese).
- Katz, J. B., 2011. Microbial Processes and Natural Gas Accumulations. *The Open Geology Journal*, 5(1): 75–83. <https://doi.org/10.2174/1874262901105010075>
- Klaver, J., Desbois, G., Urai, J. L., et al., 2012. BIB-SEM Study of the Pore Space Morphology in Early Mature Posidonia Shale from the Hils Area, Germany. *International Journal of Coal Geology*, 103: 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.06.012>
- Labani, M. M., Rezaee, R., Saeedi, A., et al., 2013. Evaluation of Pore Size Spectrum of Gas Shale Reservoirs Using Low Pressure Nitrogen Adsorption, Gas Expansion and Mercury Porosimetry: A Case Study from the Perth and Canning Basins, Western Australia. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112: 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.022>
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., et al., 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. <https://doi.org/10.2110/jsr.2009.092>
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., et al., 2012. Spectrum of Pore Types and Networks in Mudrocks and a Descriptive Classification for Matrix-Related Mudrock Pores. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1071–1098. <https://doi.org/10.1306/08171111061>
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., et al., 2004. Characterization of Porous Solid and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer, New York.
- Martini, A. M., Budai, J. M., Walter, L. M., et al., 1996. Microbial Generation of Economic Accumulations of Methane within a Shallow Organic-Rich Shale. *Nature*, 383(6596): 155–158. <https://doi.org/10.1038/383155a0>
- Meng, Q., Wang, X. F., Wang, X. Z., et al., 2017. Gas Geochemical Evidences for Biodegradation of Shale Gases in the Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin,

- China. *International Journal of Coal Geology*, 179: 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.05.018>
- Nie, B. S., Lun, J. Y., Wang, K. D., et al., 2018. Characteristics of Nanometer Pore Structure in Coal Reservoir. *Earth Science*, 43(5): 1755–1762 (in Chinese with English abstract).
- Okolo, G. N., Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., et al., 2015. Comparing the Porosity and Surface Areas of Coal as Measured by Gas Adsorption, Mercury Intrusion and SAXS Techniques. *Fuel*, 141: 293–304. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.046>
- Rice, D. D., Claypool, G. E., 1981. Generation, Accumulation, and Resource Potential of Biogenic Gas. *AAPG Bulletin*, 65: 5–25. <https://doi.org/10.1306/2f919765-16ce-11d7-8645000102c1865d>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>
- Scott, A. R., Kaiser, W. R., Ayers, J. W. B., 1994. Thermogenic and Secondary Biogenic Gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico—Implications for Coalbed Gas Producibility. *AAPG Bulletin*, 78: 1186–1209. <https://doi.org/10.1306/a25feaa9-171b-11d7-8645000102c1865d>
- Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., Quirke, N., 1989. A New Analysis Method for the Determination of the Pore Size Distribution of Porous Carbons from Nitrogen Adsorption Measurements. *Carbon*, 27(6): 853–861. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3)
- Shi, J. Q., Durucan, S., 2005. Gas Storage and Flow in Coalbed Reservoirs: Implementation of a Bidisperse Pore Model for Gas Diffusion in Coal Matrix. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 8(2): 169–175. <https://doi.org/10.2118/84342-pa>
- Sing, K. S. W., 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4): 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Song, Y., Jiang, B., Li, F. L., et al., 2018. Applicability of Fractal Models and Nanopores' Fractal Characteristics for Low-Middle Rank Tectonic Deformed Coals. *Earth Science*, 43(5): 1611–1622 (in Chinese with English abstract).
- Spitzer, Z., 1981. Mercury Porosimetry and Its Application to the Analysis of Coal Pore Structure. *Powder Technology*, 29(1): 177–186. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(81\)85015-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(81)85015-2)
- Strapoć, D., Mastalerz, M., Dawson, K., et al., 2011. Biogeochemistry of Microbial Coal-Bed Methane. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39(1): 617–656. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133343>
- Tian, H., Zhang, S. C., Liu, S. B., et al., 2012. Determination of Organic-Rich Shale Pore Features by Mercury Injection and Gas Adsorption Methods. *Acta Petrolei Science*, 33(3): 419–427 (in Chinese with English abstract).
- Wang, B. Y., Tai, C., Wu, L., et al., 2017a. Methane Production from Lignite through the Combined Effects of Exogenous Aerobic and Anaerobic Microflora. *International Journal of Coal Geology*, 173: 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.02.012>
- Wang, C. Y., Bao, Y., Wu, J., et al., 2017b. Pore Structure Differences between Underground and Outcrop of Palaeozoic Shales in the Upper Yangtze Platform, South China. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6803–6810. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14490>
- Yan, G. Y., Wei, C. T., Song, Y., et al., 2018. Quantitative Characterization of Shale Pore Structure Based on Ar-SEM and PCAS. *Earth Science*, 43(5): 1602–1610 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X. Q., Wu, R. W., Han, Z. Y., et al., 2017. Analysis of Methanogenic Community and Pathway of Coalbed Methane Fields in the Qinshui Basin Based on McrA Gene. *Microbiology China*, 44(4): 795–806 (in Chinese with English abstract).
- Yao, Y. B., Liu, D. M., Huang, W. H., et al., 2006. Research on the Pore-Fractures System Properties of Coalbed Methane Reservoirs and Recovery in Huainan and Huaibei Coal-Fields. *Journal of China Coal Society*, 31(2): 163–168 (in Chinese with English abstract).
- Yao, Y. B., Liu, D. M., Tang, D. Z., et al., 2008. Fractal Characterization of Adsorption-Pores of Coals from North China: An Investigation on CH₄ Adsorption Capacity of Coals. *International Journal of Coal Geology*, 73(1): 27–42. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.07.003>
- Yao, Y. B., Liu, D. M., Tang, D. Z., et al., 2009. Fractal Characterization of Seepage-Pores of Coals from China: An Investigation on Permeability of Coals. *Computers & Geosciences*, 35(6): 1159–1166. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2008.09.005>
- Yin, Y., 1991. Adsorption Isotherm on Fractally Porous Materials. *Langmuir*, 7(2): 216–217. <https://doi.org/10.1021/la00050a002>

附中文参考文献

- 鲍园, 琚宜文, 韦重韬, 等, 2015. 热解和生物降解对本泥炭生烃与结构演化的红外光谱响应. 光谱学与光谱分析, 35(3): 603—608.
- 鲍园, 韦重韬, 王超勇, 2013. 不同成因类型煤型气地球化学特征及其判识意义. 地球科学, 38(5): 1037—1046.
- 傅雪海, 德勒恰提·加纳塔依, 朱炎铭, 等, 2016. 煤系非常规天然气资源特征及分隔合采技术. 地学前缘, 23(3): 36—40.
- 郭红玉, 罗源, 马俊强, 等, 2014. 不同煤阶煤的微生物增透效果和机理分析. 煤炭学报, 39(9): 1886—1891.
- 琚宜文, 姜波, 侯泉林, 等, 2005. 构造煤¹³C NMR谱及其结构成分的应力效应. 中国科学(D辑), 35(9): 847—861.
- 聂百胜, 伦嘉云, 王科迪, 等, 2018. 煤储层纳米孔隙结构及其瓦斯扩散特征. 地球科学, 43(5): 1755—1762.
- 宋昱, 姜波, 李凤丽, 等, 2018. 低—中煤级构造煤纳米孔分形模型适用性及分形特征. 地球科学, 43(5): 1611—1622.
- 田华, 张水昌, 柳少波, 等, 2012. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征. 石油学报, 33(3): 419—427.
- 闫高原, 韦重韬, 宋昱, 等, 2018. 基于Ar-SEM及PCAS页岩孔隙结构定量表征. 地球科学, 43(5): 1602—1610.
- 杨秀清, 吴瑞薇, 韩作颖, 等, 2017. 基于mcrA基因的沁水盆地煤层气田产甲烷菌群与途径分析. 微生物学通报, 44(4): 795—806.
- 姚艳斌, 刘大锰, 黄文辉, 等, 2006. 两淮煤田煤储层孔—裂隙系统与煤层气产出性能研究. 煤炭学报, 31(2): 163—168.