

# 页岩微观孔隙演化及分形特征研究

陈燕燕<sup>1</sup>, 邹才能<sup>1</sup>, Maria Mastalerz<sup>2</sup>, 朱如凯<sup>1</sup>, 白 斌<sup>1</sup>, 杨 智<sup>1</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 印第安纳大学印第安纳地质调查局, 美国 47405-2208)

**摘要:**以美国印第安纳州伊利诺伊盆地的 New Albany 页岩(热成熟度  $R_o$  值范围为 0.35%~1.41%)为研究对象,分别采用氮气吸附法和二氧化碳吸附法表征页岩纳米孔隙结构特点,研究了页岩微观孔隙随热成熟度、总有机碳含量(TOC)及无机矿物组分的演化特征,并探索了页岩孔隙分形特征的热演化规律及其与孔隙结构参数的相关关系。结果表明,随着热成熟度的升高,页岩孔隙呈现非单调演化趋势,推测其与有机质的初次和二次裂解密切相关。Frenkel-Halsey-Hill (FHH)方法和热力学模型计算获得的页岩样品的孔隙分形维数在 2.47~2.61 之间,表明了页岩孔隙具有明显的分形特征。研究还发现,生油窗内成熟页岩样品的孔隙分形维数与其孔隙显著正相关,而与孔径显著负相关,暗示孔隙分形维数与页岩气体吸附能力密切相关。更高的分形维数使得孔隙结构趋于复杂,并有利于气体吸附存储。因此,页岩孔隙分形维数可作为定量表征孔隙结构非均质性、评价页岩气体吸附存储能力的重要参数之一。

**关键词:**页岩;孔隙结构;分形特征;氮气吸附;二氧化碳吸附

**中图分类号:**TE122.2<sup>+</sup>3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-1926(2015)09-1646-11

**引用格式:**Chen Yanyan, Zou Caineng, Maria Mastalerz, *et al.* Porosity and fractal characteristics of shale across a maturation gradient[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1646-1656. [陈燕燕, 邹才能, Maria Mastalerz, 等. 页岩微观孔隙演化及分形特征研究[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1646-1656.]

## 0 引言

页岩微观孔隙是油气储存的重要空间,也是页岩油气的勘探甜点选取和资源潜力评价的关键参考因素<sup>[1-6]</sup>。近年来,关于页岩微观孔隙结构的研究已成为国内外非常规油气勘探开发领域的研究热点和重点之一。随着研究工作的不断深入,研究者们逐渐认识到页岩的微观孔隙研究具有一定的挑战性:①页岩的储层特征不仅受控于无机矿物组分作用的油气储存机制,而且受控于有机质体系中微孔及中孔孔壁提供的吸附点位特征<sup>[7]</sup>;②页岩的孔隙尺度

分布广,非均质性强,有效表征具有一定难度<sup>[8-9]</sup>。

近几年,多数地球化学家们认为页岩油气主要赋存于干酪根体系中,这使得页岩有机孔的演化特征日益受到关注<sup>[9-11]</sup>。例如, Bernard 等<sup>[12]</sup>采用有机地球化学和光谱技术对不同成熟度的 Barnett 页岩样品进行地球化学分析,提出高演化阶段的原油二次裂解能够形成纳米孔隙丰富的焦沥青。Curtis 等<sup>[13]</sup>基于聚焦离子束电子扫描电镜(FIB-SEM)技术考察 Woodford 页岩样品孔隙时发现,在  $R_o$  值低于 0.90% 的样品中没有次生孔隙生成,次生孔隙只存在于成熟度较高( $R_o$  值为 1.23%、1.67%、3.60% 和

**收稿日期:**2015-02-08; **修回日期:**2015-05-04.

**基金项目:**美国能源部(DOE)基础能源科学办公室项目(编号:DE-SC0006978);国家重点基础研究发展计划(973)项目(编号:2014CB239000);中国石油天然气股份公司重大科技专项“深层大油气田形成与分布”(编号:2014E-3201)联合资助。

**作者简介:**陈燕燕(1984-),女,江西上饶人,博士后,主要从事非常规油气勘探开发、有机地球化学研究。E-mail: yanycheniu@gmail.com.

**通讯作者:**邹才能(1963-),男,重庆江北人,教授级高级工程师,博士生导师,主要从事非常规油气地质学、常规岩性—地层油气藏和大油气区等地质理论技术研究及勘探生产实践等工作。E-mail: zcn@petrochina.com.cn.

6.36%)的页岩中。通过逼近地质条件的成岩物理模拟实验,崔景伟等<sup>[4]</sup>得出了随着模拟温度(或成熟度)的升高,大孔孔容先增大后减小,而微孔和中孔孔容则先减小而增大的规律。然而,一些研究也暗示在成熟页岩(如 Kimmeridge Clay 页岩)中采用扫描电子显微镜(SEM)观测到的孔隙基本属于粒间孔,热演化过程中产生的次生孔隙并不能保存下来<sup>[14]</sup>。由此可见,国内外目前对页岩孔隙的热演化趋势的观点和结论并不一致。此外,热成熟度并非影响有机质孔隙发育的唯一因素,有机质及无机矿物组成会使有机孔隙演化特征趋于复杂<sup>[4,7]</sup>。

页岩的微观非均质程度较高,定量表征其孔隙结构的非均质性将有助于深入理解页岩气体吸附储存能力。研究表明,分形维数可用于表示固体表面或者孔壁的粗糙程度<sup>[15]</sup>,并已在煤岩孔隙结构复杂程度的定量表征上得到初步应用<sup>[16-18]</sup>。然而截至目前,将分形维数应用到定量表征页岩孔隙非均质性的研究仍相对较少<sup>[19-20]</sup>,特别是页岩孔隙分形特征

的热演化规律,目前尚未得到深入研究与探讨。

当前,常用的页岩孔隙表征手段主要包括高分辨率扫描电镜(HR-SEM)<sup>[21-22]</sup>、压汞法(MICP)<sup>[23]</sup>、气体吸附法<sup>[7]</sup>、纳米 CT<sup>[8]</sup>、FIB-SEM<sup>[13]</sup>等。其中,气体吸附法仍因孔隙测量范围宽(0.35~300nm)、仪器操作简明、经济性较高等显著优点而被广泛应用<sup>[7,9,19,24]</sup>。本文分别采用氮气吸附法和二氧化碳吸附法开展页岩样品的吸附实验,探讨了页岩孔隙特征随热成熟、TOC 和无机矿物组分的演化规律,分析了页岩分形维数与热成熟度和孔隙结构参数之间的相关关系,并论述了孔隙分形特征可作为页岩气体吸附储存能力的潜在评价参数之一。

## 1 实验部分

### 1.1 页岩样品

页岩样品选用未见风化及氧化痕迹的新鲜样品,共 11 个,均采自美国伊利诺伊盆地泥盆纪—密西西比纪 New Albany 泥页岩层段,采样点分布见图 1。

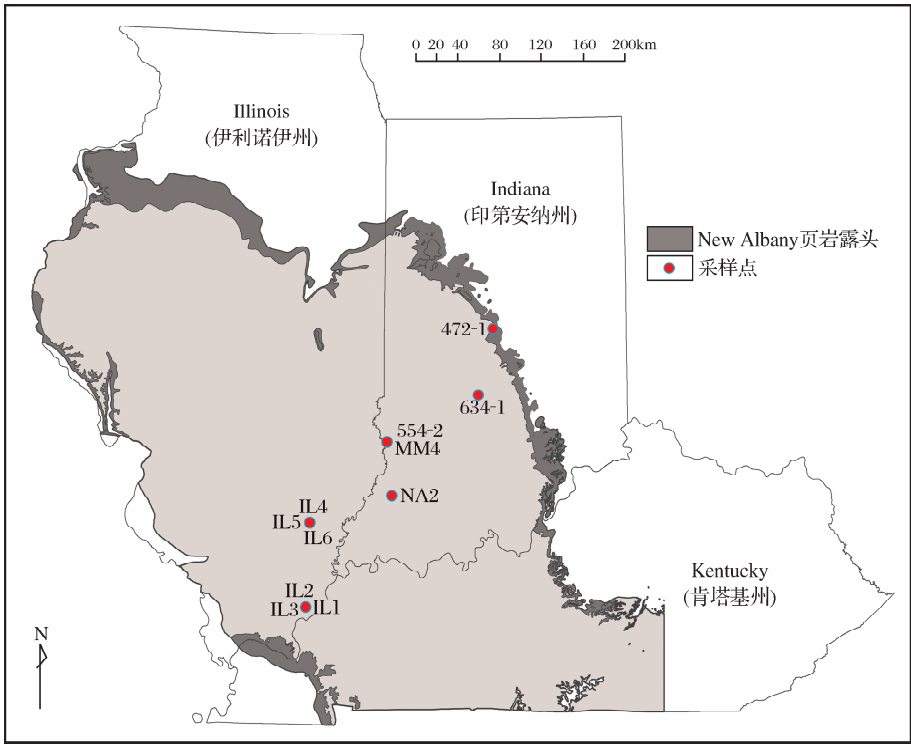


图 1 采样点分布(据文献[25])

Fig. 1 Origin of New Albany Shale samples used in this study(modified from[25])

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 气体吸附测定

采用 Micromeritics ASAP-2020 分析仪测定氮气及二氧化碳在页岩样品上的吸附能力,分别表征样品中孔及微孔孔隙特征。分析前,首先将页岩样

品在-110℃下真空脱气 14h,以去除吸附的水分及其他挥发性物质。随后,将脱气后的样品称重 1~2g,在氮气(-196℃)或二氧化碳(0℃)氛围下进行不同气体压力下的气体吸附量的系列测定实验。相对吸附平衡压力( $P/P_0$ )一般选取 0.050~0.995。

1.2.2 X-射线衍射

采用 Bruker D8 型 X-射线衍射仪定量分析页岩样品。该 X-射线衍射仪配备有 Sol-X solid-state 检测器和 Cu X-射线管,工作条件为 40kV 和 30mA。页岩粉末样品(湿法研磨至粒径<5μm)从 2° 扫描至 70°,积分时间为 2s/0.02°。采用 TOPAS 软件(Bruker®, version 4.0)的 Rietveld 精修对页岩组分进行定量分析。

1.2.3 有机岩相学及总有机碳含量

通过 Leica 光学显微镜和 MSP200 光度计测定页岩样品的镜质体反射率  $R_o(\%)$ (选取 25 个点);通过 Leco 分析仪测定页岩样品的总有机碳含量(TOC),得出 TOC 质量分数范围为 2.37%~21.5%。

1.3 分形维数计算

分形维数常被用来表征固体表面的几何形貌<sup>[15]</sup>。一般将绝对光滑表面的分形维数值定为 2,将极端粗糙表面(从而能够提供更多吸附点位)的分形维数值定为 3<sup>[15]</sup>。基于气体吸附—解吸等温线计算固体分形维数的方法较多,主要有分形 BET 模型法<sup>[26]</sup>、Frenkel-Halsey-Hill(FHH)模型法<sup>[27]</sup>和热力学方法等<sup>[28]</sup>。其中,后 2 种方法使用范围较为广泛<sup>[16-18,29]</sup>。

FHH 模型可以描述为:

$$\frac{V}{V_m} = c \times \left[ RT \times \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right]^{-1/s} \tag{1}$$

式中: $V$  为平衡压力  $P$  下的吸附气体量; $V_m$  为单层覆盖体积; $c$  为特征常数; $R$  为通用气体常数; $T$  为绝对温度;指数  $s$  依赖于分形维数和气体吸附机制。

方程(1)可以转化为 log-log 形式:

$$\ln V = const + s \times \ln \left[ \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \tag{2}$$

根据分形 FHH 理论, $\ln V$  与  $\ln \left[ \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \right]$  的回归直线斜率可以用来计算分形维数:

$$D = s + 3 \tag{3}$$

热力学方法最开始由 Neimark 等<sup>[28]</sup>提出,是另一种常用的根据毛细冷凝阶段吸附—解吸等温吸附线计算表面分形维数的方法<sup>[15]</sup>。比表面积  $S$  可通过 Kiselev 方程<sup>[30]</sup>计算得到:

$$S = \frac{RT}{\sigma} \int_N^{N_{\max}} \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) dN \tag{4}$$

式中: $\sigma$  为表面张力; $N$  和  $N_{\max}$  分别为当前和最大气体吸附量。它们可以通过吸附膜的平均曲率半径联系起来:

$$S = k \times r_c^{D-2} \tag{5}$$

式中: $k$  为一常数; $r_c$  曲率半径可由 Kelvin 方程<sup>[28]</sup>计算得到:

$$r_c = \frac{2\gamma \times v_m}{RT \times \ln \left( \frac{P_0}{P} \right)} \tag{6}$$

式中: $\gamma$  为表面张力; $v_m$  为吸附的液氮的摩尔体积。

2 实验结果

2.1 页岩无机矿物组成

根据分析结果可知,页岩样品具有较宽的热成熟度范围( $R_o = 0.35\% \sim 1.41\%$ )及 TOC 质量分数(2.37%~21.5%)(表1)。X-射线衍射结果表明,未

表 1 页岩样品的总孔隙度及无机矿物组成(据文献[31])

Table 1 Total porosity(vol. %) and mineralogical compositions(wt. %) of shale samples(modified from[31])								
样品	$R_o/\%$	TOC/%	总孔隙度/%	石英/%	碳酸盐/%	黏土矿物/%	长石/%	黄铁矿/%
472-1	0.35	2.37	9.1	14.5	46.9	24.1	10.3	1.8
634-1	0.5	21.54	2.3	22.9	0.6	40.1	13.1	1.7
MM4	0.55	13	4.1	33.8	1.0	35.2	15.6	1.5
554-2	0.61	6.53	1.0	26.3	8.5	43.1	13.5	2.0
NA2	0.65	5.3	5.1	37.5	5.1	29.5	19.2	3.4
IL6	0.7	6.01	n. d.	35.4	1.5	38.1	18.3	0.8
IL4	0.83	6.2	1.1	24.8	4.7	41.6	21.3	1.4
IL5	1.15	4.29	1.5	27.8	28.5	23.5	13.9	2.0
IL3	1.27	5.5	2.5	35.7	1.7	39.0	17.2	0.9
IL2	1.3	3.3	3.5	22.3	4.9	1.5	66.6	1.4
IL1	1.41	6.29	3.5	19.9	11.7	2.7	52.2	7.3

注: n. d. 为未检出;TOC、石英、碳酸盐、黏土矿物、长石、黄铁矿均为质量分数;总孔隙度为体积分数

成熟样品 472-1 中含有较高含量的碳酸盐矿物(图 2)。成熟样品 634-1、MM4、554-2、NA2、IL6、

IL4、IL5、IL3 的矿物组分接近,均含有较高组分的石英和黏土矿物。高成熟度的 IL2 和 IL1 样品不同

于成熟样品的矿物组成规律,它们含有将近一半以上的长石类矿物,只含有少量黏土矿物。

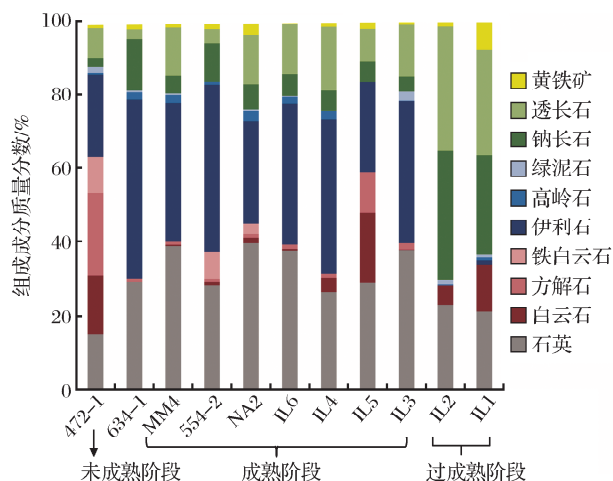


图2 页岩样品无机组成

Fig. 2 Mineralogical compositions of shale samples

## 2.2 页岩孔容与热成熟度及 TOC 的相关关系

页岩中孔( $2\text{nm} < \text{孔径} < 50\text{nm}$ )的孔径分布和比表面积特征可分别由对氮气吸附数据进行的 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 和 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析而得<sup>[7]</sup>。而二氧化碳吸附数据进行 Dubinin-Astakhov (D-A) 和密度泛函理论 (DFT) 分析后可获得微孔(孔径 $< 2\text{nm}$ )的孔隙特征<sup>[32]</sup>,实验结果如图3所示。随着热成熟度的升高,页岩中孔和微孔孔容均呈现非单调演化趋势。具体来说,中孔孔容随着热演化程度先逐渐下降至  $R_o = 0.6\%$  (样品 554-2) 继而上升,在  $R_o = 1.3\%$  (样品 IL3) 达到较高值后下降最后再次回升[图3(a)]。微孔孔容虽然在  $R_o > 0.6\%$  之后与热成熟度的变化趋势与中孔的相似,但在低成熟度范围区间( $R_o = 0.35\% \sim 0.6\%$ )的演化趋势与中孔的截然不同,表现在最大二氧化碳吸附值出现在样品 634-1 而非样品 472-1 [图3(b)]。N<sub>2</sub>-和 CO<sub>2</sub>-BET 比表面积的热演化趋势与其对应孔容的热演化趋势一致(图3)。

各页岩样品的中孔孔径分布相似,优势中孔孔径分布范围为  $20 \sim 100\text{nm}$  (图4)。密度泛函理论得出的页岩微孔孔径分布也非常相近,均分布在  $0.4 \sim 1.1\text{nm}$  之间,最高孔容出现在  $0.82\text{nm}$  (图4)。

New Albany 页岩样品的中孔及微孔孔容跟 TOC 均具有显著正相关关系(图5)。不同矿物组分与孔容的相关性各异,其中中孔及微孔孔容随着黏土含量的升高而升高,却随着长石含量的升高而降低(图6)。本研究中,中孔及微孔孔容与石英和

碳酸盐矿物相关关系并不显著(图6)。

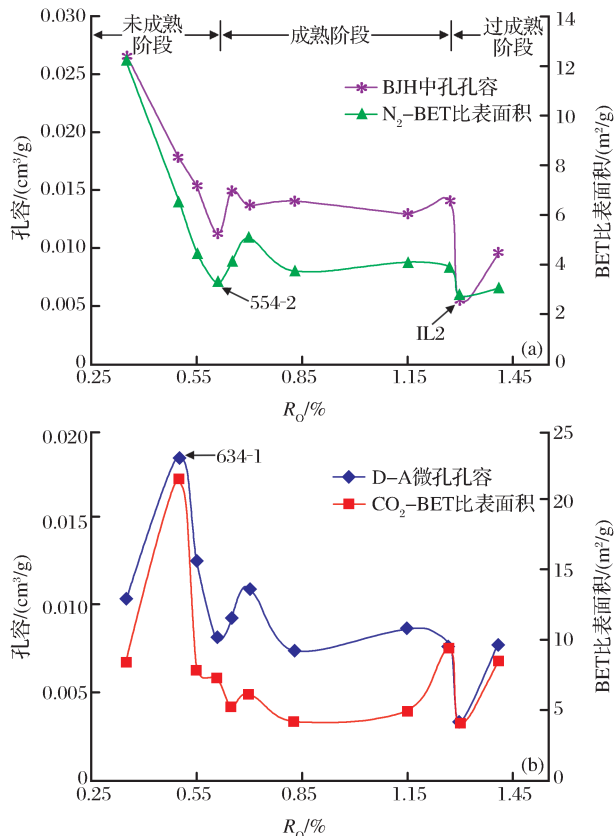


图3 孔容及比表面积随镜质体反射率的变化趋势(热成熟阶段划分依据[7,33])

Fig. 3 Relationships between pore volumes, BET specific surface areas and vitrinite reflectance ( $R_o$ , %) (the  $R_o$  ranges of different thermal maturation stages from references[7,33])

## 2.3 分形维数与热成熟度、TOC 及孔隙结构特征的相关关系

通过 FHH 和热力学模型计算得到页岩样品的分形维数,用以定量表征页岩孔隙非均质性。所有页岩样品的 FHH 回归均具有统计意义,以样品 634-1 的 FHH 回归线为例(图7)。FHH 和热力学模型计算得出的分形维数落在  $2.47 \sim 2.61$  范围内(表2),由此可见页岩孔隙具有显著分形特征。

结果表明,热力学模型计算得出的分形维数比 FHH 计算出的整体偏高(表2),这与前人结果相符<sup>[34]</sup>。本实验中2种模型计算得到的分形维数与有机质丰度、热成熟度及无机矿物组成均具有相似的相关特征,因此在相关图件中只显示 FHH 方法计算得到的数据。分形维数随 TOC 和热成熟度呈现先升后降的趋势[图8(a),图8(b)]。若排除长石含量最高的样品 IL2 和样品 IL1,分形维数随黏土、

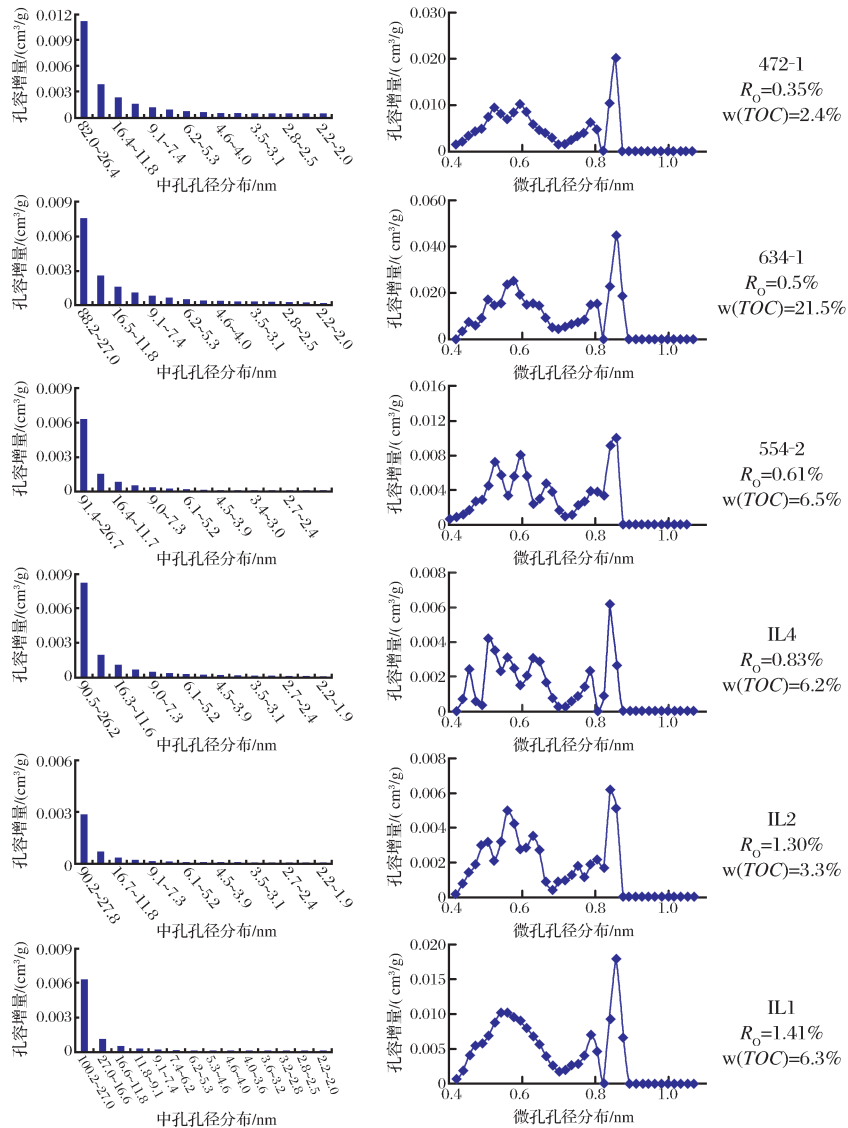


图 4 典型样品的中孔及微孔孔径分布

Fig. 4 Incremental meso-and micropore volumes of typical shale samples.

Data obtained by low pressure N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption techniques

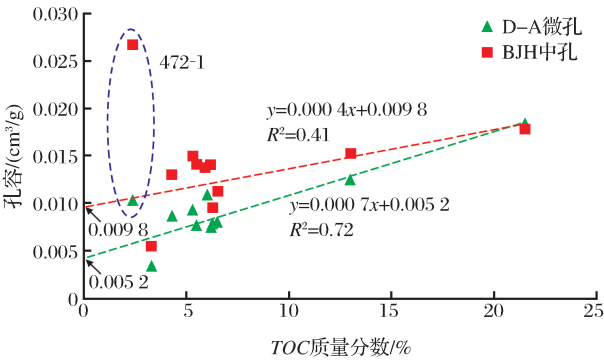


图 5 中孔(实心方块)及微孔(实心三角形)孔容随 TOC 的变化趋势

Fig. 5 Relationships of mesopore volumes(solid squares) and micropore volumes(solid triangles) of varying particle size with TOC contents

石英和长石含量的增加而下降[图 8(c), 图 8(d), 图 8(f)]. 同样的, 如果只考虑成熟样品(从样品 634-1 到样品 IL3), 孔容和比表面积随分形维数的升高而升高[图 9(a)—图 9(c)]. 样品 472-1、IL2 和 IL1 之所以成为离群值, 可能是因为它们的热成熟度及矿物组分与成熟阶段样品差异较大. 样品的平均孔径随着分形维数的升高而下降[图 9(d)].

3 讨论

3.1 孔隙特征与热成熟度、TOC 及无机矿物组成的相关关系

近年来, 页岩孔隙特征随热成熟度的演化规律已引起地球化学家们的广泛关注<sup>[1-7,9,21-22,24,35]</sup>. 然

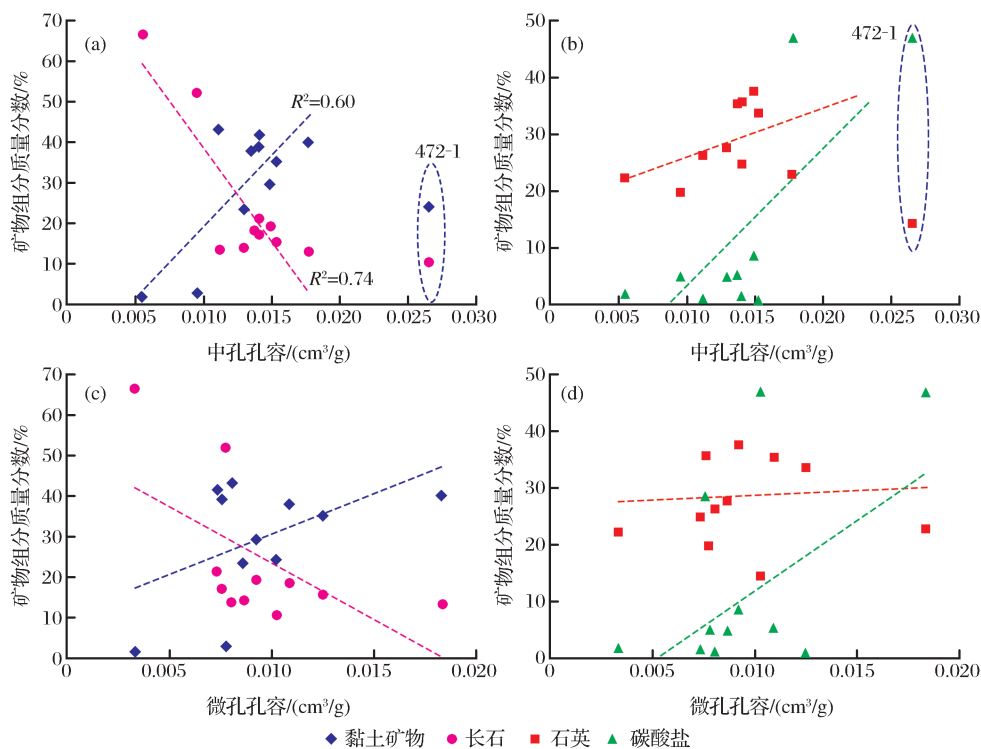


图 6 页岩中孔[(a)和(b)]、微孔[(c)和(d)]孔容与矿物组分相关性

Fig. 6 Relationships between mesopore volumes[(a)and(b)]and micropore volumes [(c)and(d)]in samples with distinct mineralogical compositions

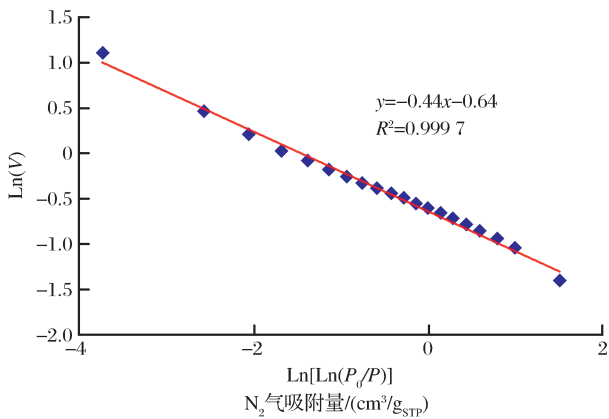


图 7 页岩样品的分形拟合(数据来自氮气吸附等温线)

Fig. 7 Plot of  $\ln V$  vs.  $\ln[\ln(P_0/P)]$  from the nitrogen adsorption isotherms STP stands for standard temperature and pressure

而,目前各自看法不一。一部分学者<sup>[14]</sup>认为页岩孔隙与热成熟度并无显著关系,另一部分学者<sup>[7,11,36]</sup>认为热演化过程中的地球化学反应能够发育大量的次生孔隙。在本研究中,笔者发现 New Albany 页岩样品的孔隙特征随热成熟度并非呈单调的演化关系,而是呈现具有多个旋回、多重峰值及低谷的非线性关系,并且这些峰值和低谷出现的时机受不同热成熟阶段发生的物理变化及地球化学反应控制。具

体来说,孔容的初次下降可能与物理压实有关。有报道<sup>[7]</sup>指出,机械压实会选择性降低中孔及大孔孔容。随着成岩作用的进一步加深,页岩样品达到液态窗,则生烃过程开始。液态烃的排出使得生烃过程会产生大量有机质孔隙<sup>[11]</sup>,导致中孔及微孔孔容增大。伴随着生烃过程的进一步深入,新生成的液态烃不能够及时排出,造成一部分新生孔隙的孔喉堵塞。因为氮气和二氧化碳吸附只能检测可进入孔

表 2 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)和热力学模型计算的分形维数结果

Table 2 Fractal dimensions derived from Frenkel-Halsey-Hill(FHH)and thermodynamic models

样品	FHH	热力学模型
472-1	2.57	2.74
634-1	2.52	2.69
MM4	2.49	2.60
554-2	2.48	2.60
NA2	2.47	2.59
IL6	2.51	2.70
IL4	2.47	2.57
IL5	2.50	2.62
IL3	2.51	2.54
IL2	2.61	2.77
IL1	2.57	2.58



隙(Accessible pores),孔隙堵塞会造成测量结果下降,表现为 IL2 样品的孔容再次下降。而在过成熟阶段页岩样品二次生烃,堵塞孔隙的液态烃进一步裂解成气,从而释放原本堵塞的孔隙,结果表现为 IL1 样品孔容再次回升(图 3)。

微孔孔容与中孔孔容在低熟阶段的演化趋势并不一致,主要表现为微孔孔容的峰值并非出现在 472-1 样品而是发生在 TOC 含量最高的 634-1 样品中。微孔孔容与 TOC 含量一般呈正相关关系<sup>[9,37]</sup>。通过反向延长孔容和 TOC 回归线至  $w(\text{TOC}) = 0\%$ (图 5),可以分别得出无机矿物微孔容和中孔孔容。根据此结果,我们预测有机质中的微孔在总微孔中所占的比例在 634-1 样品中超过 70%。类似的方法,推测有机质相关的中孔孔容超过了总中孔孔容的一半。有机孔对总孔容的显著贡献也广泛体现在世界其他沉积盆地中,例如美国 Fort Worth 盆地的 Barnett 页岩<sup>[8,37-39]</sup>、西加拿大沉积盆地(Western Canadian Sedimentary Basin)的泥盆纪—密西西比纪页岩<sup>[9]</sup>、中国西南部的四川盆地龙马溪组页岩<sup>[40]</sup>和中国西南部的川东逆掩断裂褶皱带<sup>[41]</sup>。TOC 对孔容的显著影响暗示了有机孔结构内部巨大的比表

面积及其较强的气体吸附能力。

尽管有机碳对页岩中的孔隙起着非常重要的作用,但其他地质因素如无机矿物组分对孔隙度的影响也不能忽视。分析结果表明中孔、微孔孔容及比表面积随着黏土含量的升高而升高,随着长石含量的增加而降低(图 6)。黏土孔隙公认是页岩中微孔孔隙度的重要贡献者<sup>[9-10,42]</sup>,其贡献大小被认为与黏土晶体排列叠加方式及程度有关<sup>[43]</sup>。孔容与石英、碳酸盐缺乏显著相关关系可能是由于样品间(特别是成熟样品)无机矿物组分较为相似造成的<sup>[44]</sup>。

### 3.2 页岩分形维数与热成熟度、TOC 及无机矿物组成的相关关系

页岩中的孔隙具有分形特征,在尺寸及形状上有很强的非均质性。分形维数分析能够加深对储层孔结构特征和吸附能力的认识<sup>[19]</sup>,可用于指示页岩孔壁的不规则形和粗糙度<sup>[16-19,25]</sup>。高分形维数表明孔壁表面不规则性较高,气体吸附面积及点位较多,从理论上来说气体吸附能力相应更强。Jaroniec<sup>[45]</sup>从理论推导指出在毛细凝滞阶段 FHH 和热力学模型应该得到相似的计算结果。而本文采用热力学模型计算得到的分形维数比 FHH 的结果略高,有可能

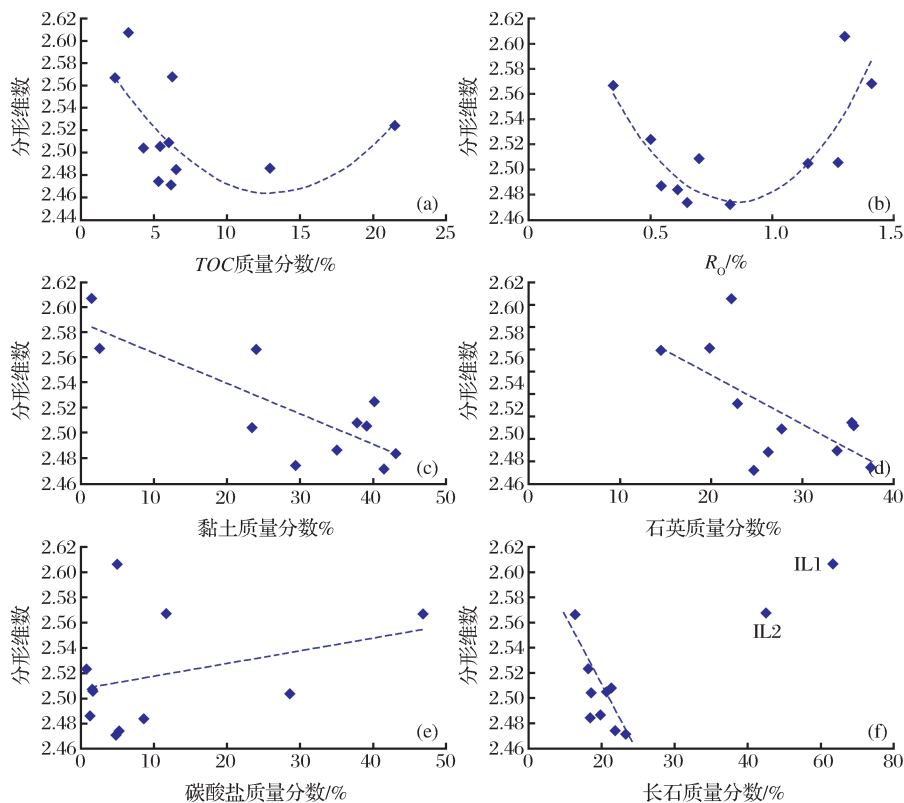


图 8 页岩 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)分形维数与 TOC、热成熟度及矿物组分相关关系

Fig. 8 Relationships between Frenkel-Halsey-Hill(FHH) fractal dimensional data with TOC content,  $R_o$ , and mineralogical compositions. Trends lines were drawn to guide the eye

是因为 FHH 对微孔结构响应较为敏感的缘故<sup>[33]</sup>。研究结果表明,FHH 和热力学模型计算得到的分形维数与热演化程度、有机质丰度、无机矿物组成及比表面积均相关(图 8,图 9)。分形维数随着热成熟度的升高先下降直到  $R_o=0.8\%$ ,继而随热成熟度持续上升[图 8(b)],趋势与 Yao 等<sup>[17]</sup>的报道结果相似。仔细研究发现,分形维数随热成熟度的变化趋势与孔容的热演化趋势相呼应。低成熟度的物理压实作用减少孔容,降低孔表面的非均质性,缩小页岩中孔径分布范围,导致分形维数的降低<sup>[17]</sup>。生油窗阶段的干酪根演化及新孔隙的生成皆导致孔径分布范围加宽,增加了孔内表面的非均质性及粗糙度,因此使得分形维数增大<sup>[16,17]</sup>。成岩过程伴随的其他物理及化学结构变化,如水分散失及有机质芳香性增大,也会增加孔隙的非均质性<sup>[17]</sup>。分形维数随 TOC 含量的升高呈现低谷状趋势[图 8(a)],与 Yang 等<sup>[19]</sup>报道的线性关系不同。这可能是因为后

者所采用的页岩样品均属于高成熟度( $R_o=3.0\%\sim 5.0\%$ <sup>[46]</sup>)且 TOC 质量分数及长石质量分数的变化范围较窄,分别为  $0.16\%\sim 9.15\%$  和  $6.9\%\sim 28\%$ <sup>[19]</sup>。可见,New Albany 页岩的分形维数不单是 TOC 的函数,同时也受矿物组成和低热成熟度阶段发生的地球化学反应影响。

比表面积和孔径分布是控制页岩吸附潜力的 2 个关键参数<sup>[47]</sup>。较高的比表面积有利于页岩表面与气体分子之间充分接触,因此提供较高的吸附潜力<sup>[19,32]</sup>。New Albany 页岩的分形维数表现出与比表面积正相关而与平均孔径负相关(图 9),由此推测出的分形维数与气体吸附能力的正相关关系暗示着,页岩的分形维数可作为页岩气体吸附能力的参数。这一推测在类似研究中也得到了证实。中国北方煤岩<sup>[16]</sup>和青海地区煤岩<sup>[18]</sup>的分形维数均与其  $CH_4$  吸附能力正相关;分形维数越大的页岩样品  $CH_4$  吸附能力越高。

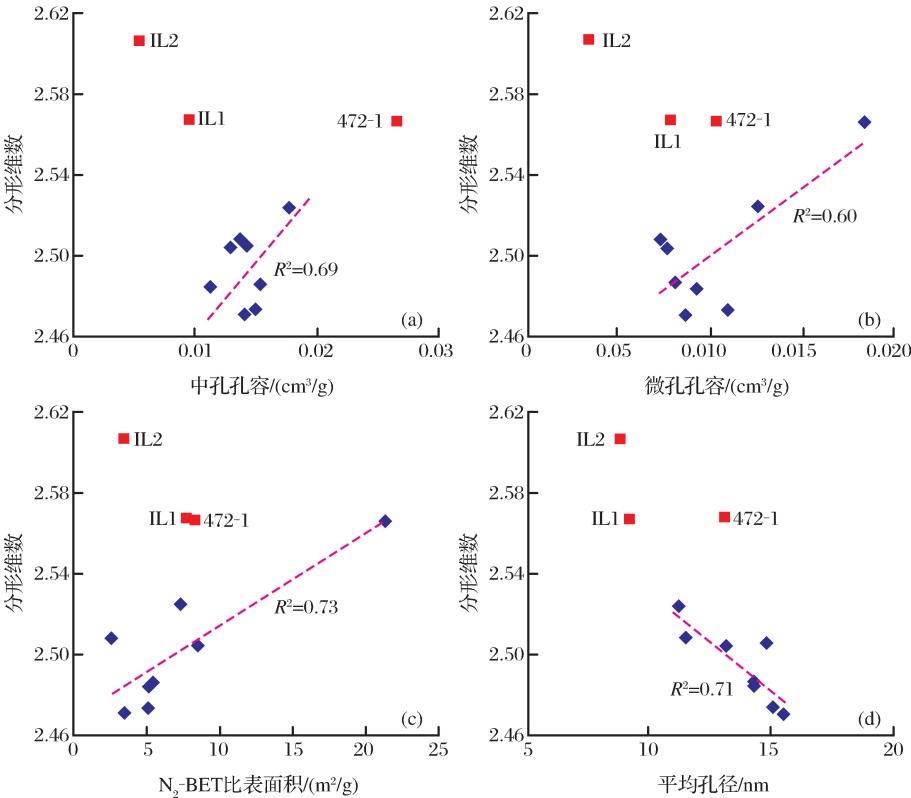


图 9 页岩 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)分形维数与其孔隙特征相关关系

Fig. 9 Relationships between Frenkel-Halsey-Hill(FHH)-fractal dimensions with meso- and micropore volumes, BET specific surface areas, and mean pore diameters

页岩的分形维数不但可以指示其气体吸附能力,而且与页岩渗透率相关。Yao 等<sup>[17]</sup>发现分形维数与煤岩的渗透率显著负相关。我国煤岩孔隙通常

含有较高分形维数<sup>[16-17]</sup>,可能解释了我国高阶煤层的低渗、低产率和高非均质特性。杨峰等<sup>[48]</sup>通过研究也指出,分形维数越高,虽然页岩的气体吸附能力



越大,但渗透率却相应下降,推测是因为孔隙结构过于复杂造成的。这些研究均暗示,页岩微观孔隙分形特征的研究有助于深入理解页岩孔渗特征,对于页岩油气的勘探开发具有一定的指导意义。然而,需要注意的是分形维数的获得也可能受样品制备过程的影响。本文在研究中也对比了-4目(颗粒尺寸 $<4.75\text{mm}$ )、-20目( $<0.83\text{mm}$ )、以及-60目( $<0.25\text{mm}$ )页岩样品的计算结果(结果未显示),发现同一样品的分形维数随着样品颗粒尺寸的减小而降低,这可能是因为页岩样品的研磨过程破坏了部分孔隙结构。因此,在利用气体吸附实验数据进行分形维数的表征时应尽量避免在样品准备过程中引入过多人为误差。

## 4 结论

页岩复杂的微观孔隙结构及孔径分布大大增加了孔隙特征有效表征的难度。通过本文的研究,初步得出以下结论:

(1)页岩孔容随热成熟度呈现非单调演化趋势,这与热成熟阶段发生的有机质物理变化及地球化学反应密切相关。

(2)页岩孔结构具有显著的分形及非均质特性。分形特征受热成熟度、TOC、无机矿物参数影响。FHH和热力学模型计算得到的分形维数略有差异,但总体演化规律相似。

(3)New Albany 页岩样品的分形维数与样品的比表面积呈正相关,而与孔径大小呈负相关。分形维数可以作为评价页岩气体吸附能力的潜在参数之一。

由于样品中同时含有有机质及无机矿物,复杂的孔隙结构使得页岩不同于以有机孔为主的煤岩体系,也不同于以无机基质孔为主的砂岩或碳酸盐岩体系。页岩微观孔隙具有高度非均质性,一方面增加了页岩油气储存能力,另一方面为高效合理表征和定量描述其孔隙特征提出了新的挑战。页岩孔隙的分形特征具有定量孔隙表面粗糙程度及非均质性的潜质,有助于进一步理解页岩孔隙及渗流特征。作为连接微观孔隙特征与宏观气体吸附能力的纽带,页岩孔隙分形维数可作为评价页岩气体吸附存储能力的重要参数之一。

## 参考文献(References):

- [1] Zou Caineng, Zhu Rukai, Bai Bin, *et al.* First discovery of nanopore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(60): 1857-1864. [邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. *岩石学报*, 2011, 27(60): 1857-1864.]
- [2] Zou Caineng, Yang Zhi, Tao Shizhen, *et al.* Nano-hydrocarbon and the accumulation in coexisting source and reservoir[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(1): 13-26. [邹才能, 杨智, 陶士振, 等. 纳米油气与源储共生型油气聚集[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(1): 13-26.]
- [3] Zou Caineng, Zhu Rukai, Tao Shizhen, *et al.* Unconventional Petroleum Geology[M]. Beijing: Geology Press, 2014. [邹才能, 朱如凯, 陶士振, 等. 非常规油气地质学[M]. 北京: 地质出版社, 2014.]
- [4] Cui Jingwei, Zhu Rukai, Cui Jinggang. Relationship of porous evolution and residual hydrocarbon: Evidence from modeling experiment with geological constrains[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(5): 730-736. [崔景伟, 朱如凯, 崔京钢. 页岩孔隙演化及其与残留烃量的关系: 来自地质过程约束下模拟实验的证据[J]. *地质学报*, 2013, 87(5): 730-736.]
- [5] Chen Qiang, Kang Yili, You Lijun, *et al.* Micro-pore structure of gas shale and its effect on gas mass transfer[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(6): 1298-1304. [陈强, 康毅力, 游利君, 等. 页岩微孔结构及其对气体传质方式影响[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(6): 1298-1304.]
- [6] Ren Zeying, Liu Luofu, Gao Xiaoyue, *et al.* Adsorption capacity and its influence factors of the Jurassic shale in the north-eastern Kuqa Depression[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(4): 632-640. [任泽樱, 刘洛夫, 高小跃, 等. 库车坳陷东北部侏罗系泥页岩吸附能力及其影响因素分析[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(4): 632-640.]
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Străpoč D, Mastalerz M, Schimmelmann A, *et al.* Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), eastern Illinois Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2010, 94(11): 1713-1740.
- [11] Guo Qiulin, Chen Xiaoming, Song Huanqi, *et al.* Evolution and models of shale porosity during burial process[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(3): 439-449. [郭秋麟, 陈晓明, 宋焕琪, 等. 泥页岩埋藏过程孔隙度演化与预测模型探讨[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(3): 439-449.]
- [12] Bernard S, Horsfield B, Schulz H M, *et al.* Geochemical evolu-

- tion of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany) [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 31(1): 70-89.
- [13] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, *et al.* Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 26-31.
- [14] Fishman N S, Hackley P C, Lowers H A, *et al.* The nature of porosity in organic-rich mudstones of the Upper Jurassic Kimmeridge Clay Formation, North Sea, Offshore United Kingdom [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 32-50.
- [15] Lowell S, Shields J E, Thomas M A, *et al.* Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Areas, Pore Size and Density [M]. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [16] Yao Y, Liu D, Tang D, *et al.* Fractal characterization of adsorption-pores of coals from north China: An investigation on CH<sub>4</sub> adsorption capacity of coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 73(1): 27-42.
- [17] Yao Y, Liu D, Tang D, *et al.* Fractal characterization of seepage-pores of coals from China: An investigation on permeability of coals[J]. *Computers & Geosciences*, 2009, 35(6): 1159-1166.
- [18] Wang C, Hao S, Sun W, *et al.* Fractal dimension of coal particles and their CH<sub>4</sub> adsorption[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2012, 22(6): 855-858.
- [19] Yang F, Ning Z, Liu H. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China [J]. *Fuel*, 2014, 115: 378-384.
- [20] Liu J, Zhu J, Cheng J, *et al.* Pore structure and fractal analysis of Ximeng lignite under microwave irradiation[J]. *Fuel*, 2015, 146: 41-50.
- [21] Schieber J. Common Themes in the formation and preservation of intrinsic porosity in shales and mudstone-Illustrated with examples across the Phanerozoic[J]. *Society of Petroleum Engineers Unconventional Gas Conference*, Pittsburgh, Pennsylvania, February 23-25, 2010, SPE Paper 132370, 12.
- [22] Schieber J. Shale microfabrics and pore development: An overview with emphasis on the importance of depositional processes[C]//*Gas Shale of the Horn River Basin* (Leckie D A, Barclay, J. E, eds.). Canadian Society of Petroleum Geologists, Calgary, 2011: 115-119.
- [23] Clarkson C. R, Solano N, Bustin R. M, *et al.* Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. *Fuel*, 2013, 103: 606-616.
- [24] 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.
- [25] Chen Y, Wei L, Mastalerz M, *et al.* The effect of analytical particle size on gas adsorption porosimetry of shale[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 138: 103-122.
- [26] Pfeifer P, Obert M, Cole M W. Fractal BET and FHH theories of adsorption: A comparative study[J]. *Proceedings of the Royal Society A-Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 1989, 423(1864): 169-188.
- [27] Pfeifer P, Kenntner J, Cole M W. *Fundamentals of Adsorption* (Mersmann A. B, Scholl S. E, eds.) [M]. New York: Engineering Foundation, 1991.
- [28] Neimark A V, Unger K K. Method of discrimination of surface fractality[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 158(2): 412-419.
- [29] Pomoni P J, Tsaousi E T. Frenkel-Halsey-Hill Equation, dimensionality of adsorption, and pore anisotropy[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 9986-9994.
- [30] Kiselev A B. *The Structure and Properties of Porous Materials* (Everett D. H, Stone F. S) [M]. Butterworths, London: Academic Press, 1958.
- [31] Thompson W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid[J]. *Philosophical Magazine*, 1871, 42(282): 448-452.
- [32] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* (second edition) [M]. New York: Academic Press, 1982.
- [33] Peters K E, Cassa M R. *Applied source rock geochemistry* [J]//Magoon L B, Dow W G. *The Petroleum System—from Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, Tulsa, Oklahoma, 1994: 93-120.
- [34] Sahouli B, Blacher S, Brouers F. Fractal surface analysis by using nitrogen adsorption data: The case of the capillary condensation regime[J]. *Langmuir*, 1996, 12(11): 2872-2874.
- [35] Mastalerz M, He L, Melnichenko Y B, *et al.* Porosity of coal and shale: Insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5109-5120.
- [36] Modica C J, Lapierre S G. Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation: Example from the Mowry Shale in the Powder River Basin of Wyoming [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(1): 87-108.
- [37] 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.
- [38] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, *et al.* Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [39] Jarvie D M. Total organic carbon (TOC) analysis[J]//*Source and Migration Processes and Evaluation Techniques*: AAPG Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology (Merrill R. K). American Association of Petroleum Geologist, Tulsa, 1991: 113-118.
- [40] Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, *et al.* Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and

- gas adsorption methods[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(3): 419-427. [田华, 张水昌, 刘少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. *石油学报*, 2012, 33(3), 419-427.]
- [41] Tian H, Pan L, Xiao X, *et al.* A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuan-dong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N<sub>2</sub> adsorption and FE-SEM methods[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 8-19.
- [42] Kuila U, Prasad M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales[J]. *Geophysical Prospecting*, 2013, 61(2): 341-362.
- [43] Aylmore L A G, Quirk J P. The micropore size distributions of clay mineral systems[J]. *Journal of Soil Science*, 1967, 18(1): 1-17.
- [44] Furmann A, Mastalerz M, Schimmelmann A, *et al.* Relationship between porosity, organic matter, and mineral matter in mature organic-rich marine mudstones of the Belle Fourche and Second White Specks formations in Alberta, Canada[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 54: 65-81.
- [45] Jaroniec M. Evaluation of the fractal dimension from a single adsorption isotherm[J]. *Langmuir*, 1995, 11(6): 2316-2317.
- [46] Wang S, Song Z, Cao T, *et al.* The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 44: 112-119.
- [47] Zhou Li, Lv Changzhong, Wang Yilin, *et al.* Physisorption of gases on porous solids at above-critical temperatures[J]. *Progress in Chemistry*, 1999, 11(3): 221-226. [周理, 吕昌忠, 王怡林, 等. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附[J]. *化学进展*, 1999, 11(3): 221-226.]
- [48] Yang Feng, Ning Zhengfu, Wang Qing, *et al.* Fractal characteristics of nanopore in shales[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(4): 618-623. [杨峰, 宁正福, 王庆, 等. 页岩纳米孔隙分形特征[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(4): 618-623.]

## Porosity and Fractal Characteristics of Shale across a Maturation Gradient

CHEN Yan-yan<sup>1</sup>, ZOU Cai-neng<sup>1</sup>, Maria Mastalerz<sup>2</sup>, ZHU Ru-kai<sup>1</sup>, BAI Bin<sup>1</sup>, YANG Zhi<sup>1</sup>

(1. *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;*

2. *Indiana Geological Survey, Indiana University, Bloomington, IN 47405-2208, USA*)

**Abstract:** This study employed low pressure gas adsorption porosimetry to investigate the evolution of meso- and micro-pores in a suite of 11 New Albany shale samples (the Illinois Basin, Devonian/Mississippian, U. S.) across a wide range of thermal maturity corresponding to vitrinite reflection Ro values from 0.35% to 1.41%. Meso- and micro-pore volumes follow a nonlinear evolutionary path with thermal maturity, which is constricted by the transformation of kerogen during the early mature stage and secondary cracking of bitumen/oil at the late mature stage. Fractal dimensions of pore walls derived from Frenkel-Halsey-Hill (FHH) and thermodynamic models range from 2.47-2.61, indicating that pores in shales express fractal characteristics in terms of shape and size. This study also finds the fractal dimension of pore walls to be positively correlated with meso- and micro-pore volumes, and negatively related to average pore size in shale, with only the least mature and the two most mature samples behaving as outliers. Enhanced fractal dimension leads to growing pore wall heterogeneity and increasing adsorption sites and gas adsorption capacity of shale. Therefore, the fractal dimension of pore walls may serve as a quantification indicator of pore heterogeneity and thus a valuable predictor for the gas adsorption capacity of shale.

**Key words:** Shale; Pore structure; Fractal characteristics; N<sub>2</sub> adsorption; CO<sub>2</sub> adsorption