

四川盆地海相页岩水蒸气吸附特征及其主控因素

——以川南地区下志留统龙马溪组页岩为例

张 砚¹, 惠 栋², 张 鉴¹, 张德良¹, 蒋 睿¹

(1. 中国石油西南油气田公司页岩气研究院, 四川成都 610051; 2. 中国石油西南油气田公司勘探开发研究院, 四川成都 610051)

摘要:页岩普遍含水, 深入认识页岩孔隙系统中的水分赋存机制对页岩气高效开发具有重要意义。以四川盆地川南地区下志留统龙马溪组页岩为研究对象, 采用重量法真空水蒸气吸附仪获取水蒸气等温吸附-脱附曲线, 结合页岩组分及孔隙结构参数, 定量研究页岩孔隙中水分的赋存特征, 剖析影响水分吸附行为的主控因素。结果表明: 页岩水蒸气等温吸附曲线呈现单层吸附、多层吸附和毛细凝聚3个典型阶段, 水蒸气回滞环可划分为中-低相对压力阶段“上凸型”和全相对压力阶段“扁平型”, 粘土矿物层间水滞留是中-低相对压力阶段回滞环形成的主要原因, 采用GAB和FHH模型可有效描述页岩水蒸气吸附曲线形态特征; 页岩吸附水量与粘土矿物含量呈显著正相关趋势, 粘土矿物强亲水特性是影响水蒸气吸附量的主要因素, 而水蒸气吸附量与碳酸盐矿物间存在负相关性, 碳酸盐矿物含量高不利于水分赋存; 对于富有机质页岩, 水蒸气吸附能力与总有机碳含量(TOC)相关性较强, 无机矿物与有机质组分共同控制着水分赋存行为, 干酪根有机孔可为水分吸附提供赋存空间, 且样品比表面积和孔容越大, 水分吸附能力越强, 但是对于TOC较低的粘土质页岩, 粘土矿物与水分间的强物化作用是水分能够大量赋存的关键。

关键词:孔隙结构; 矿物组分; 水蒸气吸附; 页岩; 龙马溪组; 四川盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Characteristics and main controlling factors of water vapor adsorption in marine shale: A case study of the Lower Silurian Longmaxi shales in southern Sichuan Basin

Zhang Yan¹, Hui Dong², Zhang Jian¹, Zhang Deliang¹, Jiang Rui¹

(1. Shale Gas Research Institute, Southwest Oil & Gasfield Company, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610051, China; 2. Exploration and Development Research Institute, Southwest Oil & Gasfield Company, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610051, China)

Abstract: All shales contain a certain amount of water, and in-depth understanding of the occurring mechanism of water in shale pore system is of great significance to the efficient development of shale gas. Typical shale samples taken from the Lower Silurian Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin are applied to quantitatively study the occurrence characteristics of water in shale pores and analyze the main factors controlling water adsorption within shales. The study is carried out by means of the isotherm adsorption and desorption curves of vacuum water vapor generated by gravimetric adsorption instrument, coupled with parameters of shale compositions and pore structures. The results indicate that the isothermal curves of water vapor adsorption for the shale samples present three typical stages: single-layer adsorption, multi-layer adsorption and capillary condensation. The water vapor hysteresis loop can be divided into two stages of the “convex type” in medium-low relative pressure stage and the “flat type” in the whole relative pressure stage. The formation of the hysteresis loop in medium-low relative pressure zone mainly lies in reluctant interlayer dehydration of clay minerals. GAB and FHH models can effectively describe the characteristics of the adsorption curves. Furthermore, there is a significant positive correlation between the clay mineral content and the water adsorption amount, and it is believed that the strong hydrophilic property of clay minerals is the main factor

收稿日期:2022-05-04; 修订日期:2022-09-08。

第一作者简介:张砚(1991—),女,工程师,非常规油气储层评价。E-mail: zhangy23@petrochina.com.cn。

通讯作者简介:惠栋(1990—),男,工程师,非常规油气储层评价。E-mail: xnyqt001@163.com。

基金项目:中国石油天然气股份有限公司重大科技专项(2016E-06)。

controlling the amount of water vapor adsorption. While a negative correlation between carbonate mineral content and the water adsorption amount is observed. High carbonate mineral content is not conducive to the occurrence of water. For organic-rich shales, the adsorption capacity of water vapor has a strong correlation with the *TOC* content. Inorganic minerals and organic matter components jointly control the occurrence behavior of water molecules. The organic pores of kerogen can provide storage space for the adsorption of water molecules, and the larger the specific surface area and pore volume of the sample, the stronger the water adsorption capacity. However, for the clayey shale with low *TOC* content, the strong physicochemical interaction between clay minerals and water is key to large occurrence of water.

Key words: pore structure, mineral composition, water vapor adsorption, shale, Longmaxi Formation, Sichuan Basin

引用格式:张砚,惠栋,张鉴,等.四川盆地海相页岩水蒸气吸附特征及其主控因素——以川南地区下志留统龙马溪组页岩为例[J].石油与天然气地质,2022,43(6):1431-1444. DOI:10.11743/ogg20220612.

Zhang Yan, Hui Dong, Zhang Jian, et al. Characteristics and main controlling factors of water vapor adsorption in marine shale: A case study of the Lower Silurian Longmaxi shales in southern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(6):1431-1444. DOI:10.11743/ogg20220612.

中国页岩气资源丰富,有利勘探面积达 $43 \times 10^4 \text{ km}^2$,已经成为中国天然气领域增储上产的主力。根据美国信息能源署、中国国土资源部、中国石油勘探开发研究院等机构的评价结果,中国页岩气可采资源量介于 $11.5 \times 10^{12} \sim 36.1 \times 10^{12} \text{ m}^3$,其主体资源位于四川盆地上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组^[1-2]。加大页岩气的勘探开发力度对于保障国家能源安全具有重要的战略意义。

页岩气主要以吸附态、游离态和溶解态形式存在,其赋存特征受多种因素共同影响,包括储集空间大小、有机质类型、有机孔的发育程度、束缚水的分布与含量等^[3-4],而含水饱和度被认为是控制气藏储层规模和持续生产能力的最关键参数之一。页岩普遍含水,依据水分来源,可以划分为原生水和外来水。页岩原生水主要指的是页岩储层在成藏过程中经过复杂地化反应后仍赋存于储层内部的地下水,受生烃排水作用、生烃化学反应以及汽化携液作用的共同影响。富气页岩储层往往会呈现超低含水饱和度特征^[5-7],即页岩储层初始含水饱和度小于束缚水含水饱和度的最大值。北美地区商业化开发的页岩气藏中原始含水饱和度为 $15\% \sim 30\%$,中国长宁—威远、富顺—永川区块页岩原始含水饱和度分别为 $40\% \sim 46\%$, $33\% \sim 39\%$ ^[7-8]。原生水主要以束缚水的形式赋存于页岩微、纳米孔隙系统中,由于束缚水膜具有一定的厚度,因而原生水会挤占气体原本的赋存空间,降低游离气含量。此外,相对于甲烷分子,水分子的极性更强,在相同储层条件下原生水会占据亲水组分的吸附位点,造成吸附气含量的减少,因此页岩超低含水饱和度的存在是页岩气有效富集的基础。另一方面,页岩气的效益化开发往往需要进行多级水力压裂作业,使得吸附于致密基岩中

的气体得以产出,而压裂液的主要成分就是水,这部分通过生产作业方式进入页岩储层的水分被称为外来水。生产实践表明,在页岩气井压裂和焖井阶段,大量的压裂液会侵入且滞留于储层,导致气井的返排率低于 60% ^[8],部分气井的返排率甚至仅有 $6\% \sim 10\%$ 。进入近井地带内的外来水在毛管力的作用下会迅速充填于储层中的微、纳米孔隙,堵塞气体的流动通道,降低气相渗透率,严重影响气体的产出。无论是成藏过程中形成的原生水还是后期生产作业注入的外来水,在页岩微纳米孔隙壁面的吸附作用都是其赋存和滞留的关键机制,深入研究和理解水分子在页岩储层中的吸附行为对于页岩气资源的准确评价和开发方案的高效制定具有重要意义。

页岩组分多样,主要由无机矿物和有机质组成,然而不同组分的含水特征却存在显著差异,部分学者认为水分主要赋存于无机矿物孔隙中,烃类物质主要充填于干酪根孔隙中,对于排烃过程中形成的有机质孔,几乎不含水分^[9-10]。但也有学者对此持怀疑态度,他们认为有机质内部的含氧官能团也具有一定的亲水能力^[11],低阶煤中水分含量甚至可以占据孔隙体积的 $40\% \sim 60\%$ ^[12]。相对于有机质,国内外学者对于无机矿物的亲水性认识较为一致,特别是粘土矿物,由于其表面存在电荷,水分子可以与粘土矿物紧密结合^[13]。页岩不同组分亲水性的差异也导致页岩具有复杂非均匀混合润湿特征^[14],Dehghanpur等^[15]发现无论是油滴还是水滴其与页岩的接触角均小于 90° 。此外,由于页岩孔径具有多尺度特性,微、纳米尺度的孔隙结构参数也会影响水-岩间的相互作用机制。Ruppert等^[16]基于超低角中子散射技术指出,相对于 CH_4 分子,水分子更容易进入孔径小于 30 nm 的孔隙

中。Li等^[17]借助核磁共振实验手段发现可动水主要赋存于大孔中(孔径>50 nm),而束缚水多充填于微孔内(孔径<2 nm),当孔径小于10 nm时,孔隙形貌会主导水分子的分布状态,束缚水易分布于球型孔和圆管孔中。李靖等^[18]通过理论计算也指出,由于圆管孔比狭缝孔的孔壁作用势更强,因此水分子在圆管孔中更易发生凝聚现象,且在相同环境条件下,圆管孔内的含水饱和度要大于狭缝孔内的含水饱和度,而孔隙形态、孔径大小以及相对湿度环境是影响吸附水膜厚度的主要因素。近年来,越来越多的学者开始采用水蒸气等温吸附法研究页岩含水能力,并评价了马塞勒斯(Marcellus)页岩、山西组页岩、龙潭组页岩和五峰组-龙马溪组页岩的水蒸气吸附特征^[19-23],获得了大量宝贵的实验数据。然而,由于不同地区页岩组分和孔隙结构的复杂性,目前的研究成果还难以完全揭示控制页岩水分赋存机制的主控因素,也难以满足四川盆地页岩气藏生产开发的需求。

为此,本文以四川盆地川南地区典型海相龙马溪组页岩为研究对象,采用重量法真空水蒸气吸附仪开展页岩水蒸气等温吸附实验,获取吸附-脱附曲线,通过多种模型量化研究水蒸气等温吸附特征,结合X射线衍射测试、N₂(氮气)吸附测试、FT-IR红外光谱测试结果,深入剖析页岩组分、孔隙结构以及矿物表面官能团对页岩水蒸气吸附行为的影响。

1 样品与实验方法

本文实验样品主要取自四川盆地川南地区下志留统龙马溪组页岩(图1),采用多种实验方法对样品的孔隙结构和地化性质开展了详细的表征和分析(表1),包括总有机碳含量(TOC)、有机质成熟度(镜质体反射率 R_o)、全岩矿物组成、比表面积与孔径、表面官能团特征等。低温N₂吸附实验采用麦克ASAP 2460全自动比表面积分析仪,将80~100目的微粒样品在110℃的烘箱中烘干后,放置于分析仪中进行12 h的脱气处理,基于多分子层吸附理论(BET理论)对吸附数据进行解释。利用有机碳硫分析仪和X射线衍射仪进行有机碳和全岩矿物组成测定。页岩表面官能团采用美国Nicolet-6700型傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)仪进行测试,红外光谱的分辨率为4 cm⁻¹,光谱范围为4 000~400 cm⁻¹。由表1可以看到,8个样品TOC介于0.52%~5.93%,比表面积范围为3.36~25.10 m²/g,样品组成主要以石英、粘土矿物和碳酸盐矿物为主。

水蒸气吸附实验采用贝世德重量法真空水蒸气吸附仪完成,重量法真空水蒸气吸附主要通过高精度微量天平获取指定相对压力(p/p_0)下样品在水蒸气吸附前后的重量变化,并根据变化大小来确定样品的水吸附量。该设备蒸气相对压力控制范围为0.01%~

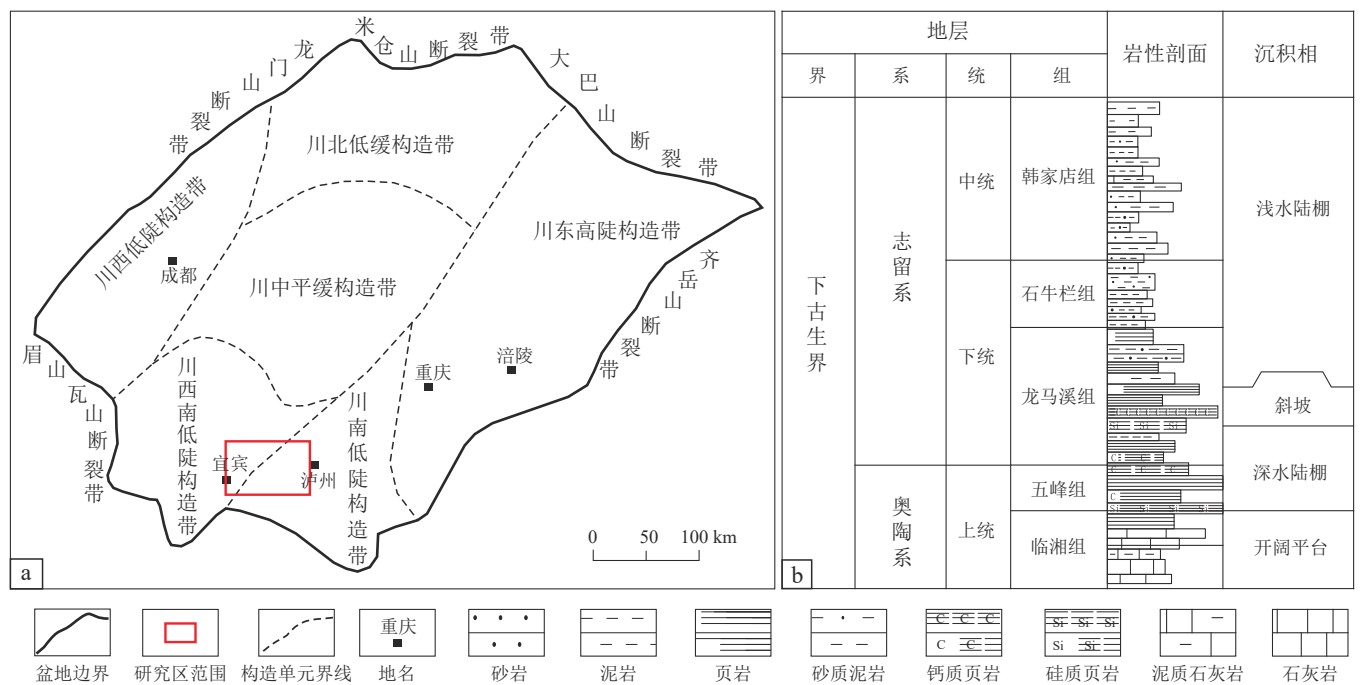


图1 四川盆地构造区域划分(a)及龙马溪组地层柱状图(b)(据参考文献[24]和[25]修改)

Fig. 1 Tectonic division map (a) of the Sichuan Basin, and stratigraphic column (b) of the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin (modified from references [24] and [25])

表 1 川南地区页岩样品地化参数、孔隙结构参数、矿物组成以及最大水蒸气吸附量

Table 1 Statistical table of geochemical parameters, pore structure parameters, mineral compositions and maximum water vapor adsorption capacity of shale samples taken from the southern Sichuan Basin

样品编号	TOC/%	R_o /%	N ₂ 吸附测试		X 射线衍射测试			水蒸气吸附实验
			比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	粘土矿物 含量/%	石英 含量/%	碳酸盐矿物 含量/%	最大吸附量/ (mg·g ⁻¹)
S1	0.71	2.15	4.53	0.0101	51.31	33.52	—	19.05
S2	0.52	/	3.36	0.0062	55.24	28.01	—	21.08
S3	1.79	/	6.34	0.0192	14.32	47.46	38.13	6.27
S4	2.18	1.93	10.76	0.0173	19.55	50.91	24.65	8.09
S5	1.53	/	7.06	0.0135	12.29	34.56	53.31	4.28
S6	3.82	2.81	22.94	0.0286	30.71	49.73	6.29	9.84
S7	4.15	3.07	20.90	0.0278	26.22	55.31	9.76	13.86
S8	5.93	2.77	25.10	0.0301	11.15	73.28	12.22	10.72

注：“/”表示未测成熟度；“—”表示无碳酸盐矿物。

98.00 %,灵敏度为 1 μg。在实验前需要将样品破碎至 60~80 目,随后将样品放置于设备中进行真空脱气处理,去除样品中存在的水分、空气等杂质气体,待样品质量恒定后设置实验温度(40 ℃),并利用天平计量不同相对压力下的水蒸气吸附量,从而得到水蒸气吸附曲线,样品最大水蒸气吸附量如表 1 所示。

2 水蒸气吸附-脱附曲线特征

2.1 等温吸附曲线特征

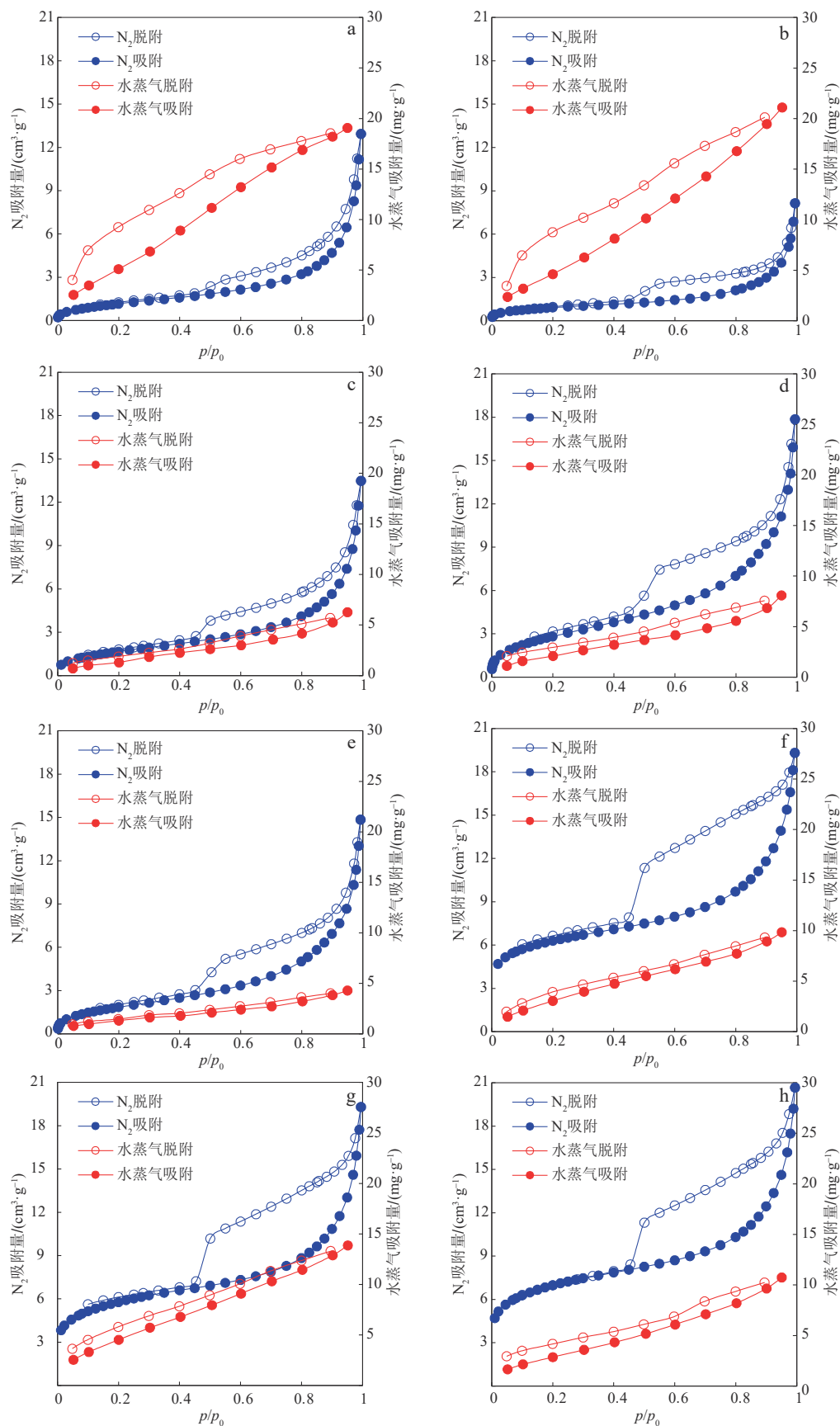
图 2 为 8 个页岩样品的水蒸气及 N₂ 吸附-脱附曲线。可以看到,随着相对压力的不断增大,页岩水分含量也逐渐增加,但不同页岩样品对水蒸气吸附的能力却存在显著差异,样品水蒸气最大吸附量高值可达 21.08 mg/g,但低值仅为 4.28 mg/g。与 N₂ 吸附曲线类似,水蒸气等温吸附曲线形态整体上呈现“S”型,属于国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)报告中的 II 型等温吸附曲线^[26],其曲线特征可划分为 3 个阶段:①当相对压力介于 0~0.2 时,吸附等温线凸起,具有朗格缪尔(Langmuir)吸附特征,表明在较低相对压力条件下水分子以单层吸附的形式吸附在页岩表面;②当相对压力介于 0.2~0.8 时,吸附曲线呈线性增长趋势,此时水分子通过氢键以多分子层形式吸附;③当相对压力大于 0.8 后,吸附曲线出现上翘,水蒸气在页岩孔隙中发生毛细凝聚。

2.2 回滞环特征

吸附剂在完成等温吸附测试后往往需要进行脱附处理,以获取等温脱附曲线。如果等温吸附曲线与脱

附曲线没有重合,则表明脱附不完全,两条曲线之间相脱离的部分称为回滞环。回滞环形成的原因与流体在孔隙中的毛细凝聚现象有关,并主要发生于中-高相对压力阶段,这是因为此时流体在较大孔隙中发生吸附与脱附时的位置存在差异。回滞环的形态往往可以反映出吸附剂的孔隙形态,根据吸附-脱附回滞环的特征,IUPAC 将其划分为 H1, H2, H3, H4 和 H5 共 5 种不同的类型。H1 型回滞环反映的是孔径较为均匀的圆筒状孔, H2 型回滞环多见于孔径分布不均匀的“墨水瓶”孔, H3 型和 H4 型回滞环较为类似,反映的是平板狭缝孔、楔形孔和狭窄裂隙孔, H5 型回滞环很少见,表明部分介孔具有堵塞结构^[26]。由图 2 中的水蒸气吸附-脱附等温曲线可以看出,不同样品的水蒸气吸附-脱附等温曲线均存在回滞环现象,但是与 N₂ 吸附-脱附回滞环不同,水蒸气回滞环不仅形成于中-高相对压力阶段,还在中-低相对压力阶段出现,且部分样品在中-低压力阶段的回滞环特征更为显著,表明相对于 N₂ 回滞环,水蒸气回滞环受到更复杂因素的影响。进一步对比 IUPAC 回滞环的分类标准,本研究中的页岩样品水蒸气回滞环兼具 H3 和 H4 型特征,表明页岩中的水蒸气主要赋存于狭缝型孔隙中。

根据水蒸气回滞环的大小及形态特征,可以初步将 8 个样品划分为两类:①以样品 S1 和样品 S2 为代表的中-低压“上凸”型回滞环,这类型样品的水蒸气等温吸附-脱附曲线在中-低压阶段不闭合特征明显,即滞后主要发生在相对压力(p/p_0)0.1~0.6。进一步分析发现,这两个样品区别于其他样品最大的特点为 TOC 较低但粘土矿物含量较高,因此这种中-低压“上凸”型回滞环的形成与样品含有大量粘土矿物有关,粘土矿物具有强结合水的能力,部分水分子吸附进入页

图2 川南地区典型页岩样品水蒸气及 N_2 吸附-脱附曲线Fig. 2 Water vapor as well as N_2 adsorption and desorption curves of typical shale samples taken from the southern Sichuan Basin

a. 样品S1; b. 样品S2; c. 样品S3; d. 样品S4; e. 样品S5; f. 样品S6; g. 样品S7; h. 样品S8

岩孔隙中后会与粘土矿物壁面相结合形成吸附水和层间水,当发生等温脱附时,吸附水会脱附于吸附位点,但是嵌入粘土矿物晶体内部的层间水却难以在相同的温度下脱出,因此使得大量水分子滞留于样品中。此外,水分子进入粘土矿物中后也会导致粘土矿物发生膨胀,进而可能改变样品的孔隙结构,进一步阻碍了水分的扩散脱附。②以其余6个样品为代表的全相对压力阶段“扁平”型回滞环,这些样品的水蒸气吸附能力较弱,脱附曲线从高相对压力($p/p_0 = 0.98$)至低相对压力($p/p_0 = 0.05$)的滞后始终存在,但是回滞环特征不明显,样品S5和样品S3的脱附-吸附曲线几乎重叠,这可能与样品中亲水吸附位点较少有关。

3 模型拟合

为了深入理解页岩对水蒸气吸附的微观机理,本研究选择了4种不同的吸附模型(Langmuir模型、BET模型、GAB模型和FHH模型)拟合页岩水蒸气等温吸附曲线^[27-30]。在此基础上,选择合适的理论模型处理实验数据,以提取有意义的吸附特征参数进行定量化对比分析。

Langmuir模型:

$$M = \frac{M_0 k_1 \left(\frac{p}{p_0} \right)}{1 + k_1 \left(\frac{p}{p_0} \right)} \quad (1)$$

BET模型:

$$M = \frac{M_0 C \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] \left[1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (2)$$

GAB模型:

$$M = \frac{M_0 CK \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left[1 - K \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] \left[1 + (C - 1) K \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (3)$$

FHH模型:

$$\left(\frac{M}{M_0} \right)^n = \frac{A}{-\ln \left(\frac{p}{p_0} \right)} \quad (4)$$

式中: M 为一定相对压力条件下的水分平衡吸附量,mg/g; M_0 为单分子层最大水分吸附量,mg/g; k_1 为Langmuir常数,无量纲; p 为实际水蒸气分压,Pa; p_0 为饱和水蒸气分压,Pa; p/p_0 为相对压力,无量纲; C 为第一层水蒸气分子吸附能常数,无量纲; K 为多层吸附能常数,无量纲; n 和 A 是在特定温度下与吸附剂和气体有关的FHH常数,无量纲。

模型中 C 值的大小可以反映多分子层形成的快慢, C 值越大,多分子层形成越快。可以发现,当 $K = 1$ 时,GAB模型即可变为BET模型,因此BET模型为GAB模型的一种特殊情况,参数 K 的引入使得GAB模型适用的相对压力范围要明显大于BET模型^[27]。

模型的拟合结果见表2和图3所示。水蒸气等温吸附曲线的Langmuir模型拟合结果的相关系数平方(R^2)为0.92~0.99,虽曲线拟合相关系数较高,但整个相对压力范围内拟合效果并不好,残差值大。其主要原因是Langmuir模型的适用条件是吸附发生在各向同性的均匀吸附表面,用于描述单分子层吸附^[27],而页岩本身的矿物组成十分复杂,无法提供各向同性的均匀吸附表面,此外,水蒸气在中-高相对压力条件下会出现多层吸附和毛细凝聚现象,Langmuir模型不再适用。BET模型拟合结果的 R^2 仅为0.67左右,拟合效果

表2 川南地区典型页岩水蒸气吸附曲线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of water vapor adsorption curves for typical shale samples taken from the southern Sichuan Basin

样品	GAB模型				FHH模型			
	$M_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	C	K	R^2	$M_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	A	R^2
S1	18.64	4.78	0.34	0.997	4.60	2.03	2.24	0.998
S2	9.94	5.26	0.62	0.997	9.07	1.85	0.51	0.998
S3	1.73	13.77	0.76	0.997	1.60	1.93	1.21	0.988
S4	2.44	19.38	0.73	0.997	2.38	2.17	1.21	0.994
S5	1.43	24.62	0.71	0.999	1.75	2.42	0.77	0.983
S6	4.45	12.45	0.60	0.998	3.01	2.30	1.59	0.993
S7	6.49	14.29	0.59	0.996	2.51	2.47	7.22	0.997
S8	3.83	13.59	0.69	0.997	4.39	2.18	0.67	0.996

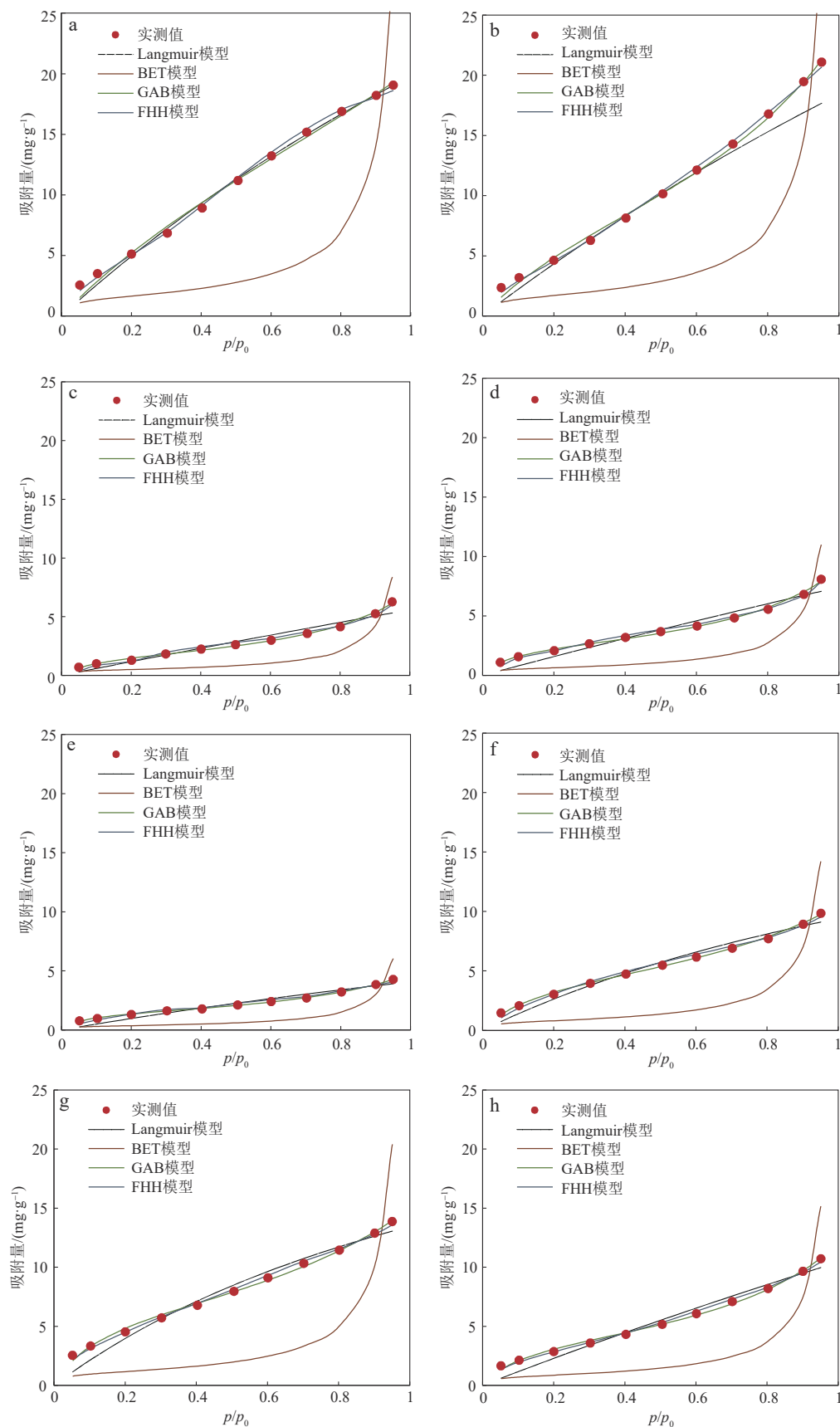


图3 川南地区典型页岩不同水蒸气等温吸附模型拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of different water vapor isothermal adsorption models for typical shale samples taken from the southern Sichuan Basin

a. 样品S1; b. 样品S2; c. 样品S3; d. 样品S4; e. 样品S5; f. 样品S6; g. 样品S7; h. 样品S8

差。BET模型主要假设吸附表面的吸附能是均质的,且吸附分子之间无相互作用力^[28],与实际情况并不相符,拟合结果的 R^2 仅为0.58~0.72。从GAB模型拟合结果可以看出,各样品拟合结果的 R^2 大于0.99,整个相对压力范围拟合效果好,可以根据拟合参数进一步认识页岩中水分的吸附机理。GAB模型是在BET模型的基础上引入多层吸附能常数,对于整个相对压力变化范围具有通用性,并能有效地界定单层吸附和多层吸附。FHH模型拟合结果的 R^2 也大于0.99,且与GAB模型类似,其在整个相对压力范围内可对吸附实验数据进行较为精确的描述。FHH模型能考虑页岩孔隙结构的影响,可定量表征页岩孔隙形态的非均质性,其广泛用于页岩孔隙结构定量研究中,同时该模型也考虑到了多分子层吸附和毛细凝聚的作用^[27],因此优选GAB模型与FHH模型量化分析页岩-水蒸气吸附过程。从表2中可以看出,对于大部分样品,GAB模

型与FHH模型得到的单分子层最大吸附量数值较为接近,少数样品存在一定差异,但是两种模型得到的整体规律是一致的。为了方便对比研究,在下文中主要利用GAB模型获得的单分子层最大水分吸附量来进行水蒸气吸附影响因素分析。

4 水分吸附的主控因素

页岩成分多样,主要由无机矿物(如石英、粘土矿物、碳酸盐矿物等)和有机质(干酪根、沥青质等)组成,由于不同组分物化性质存在显著差异,使得页岩呈现复杂混合润湿特征,而页岩微、纳米孔隙中水分子的赋存能力与不同组分孔隙表面亲水程度有关。

4.1 有机质含量对水分吸附的影响

由图4a可以看到,页岩样品的有机质含量与水蒸

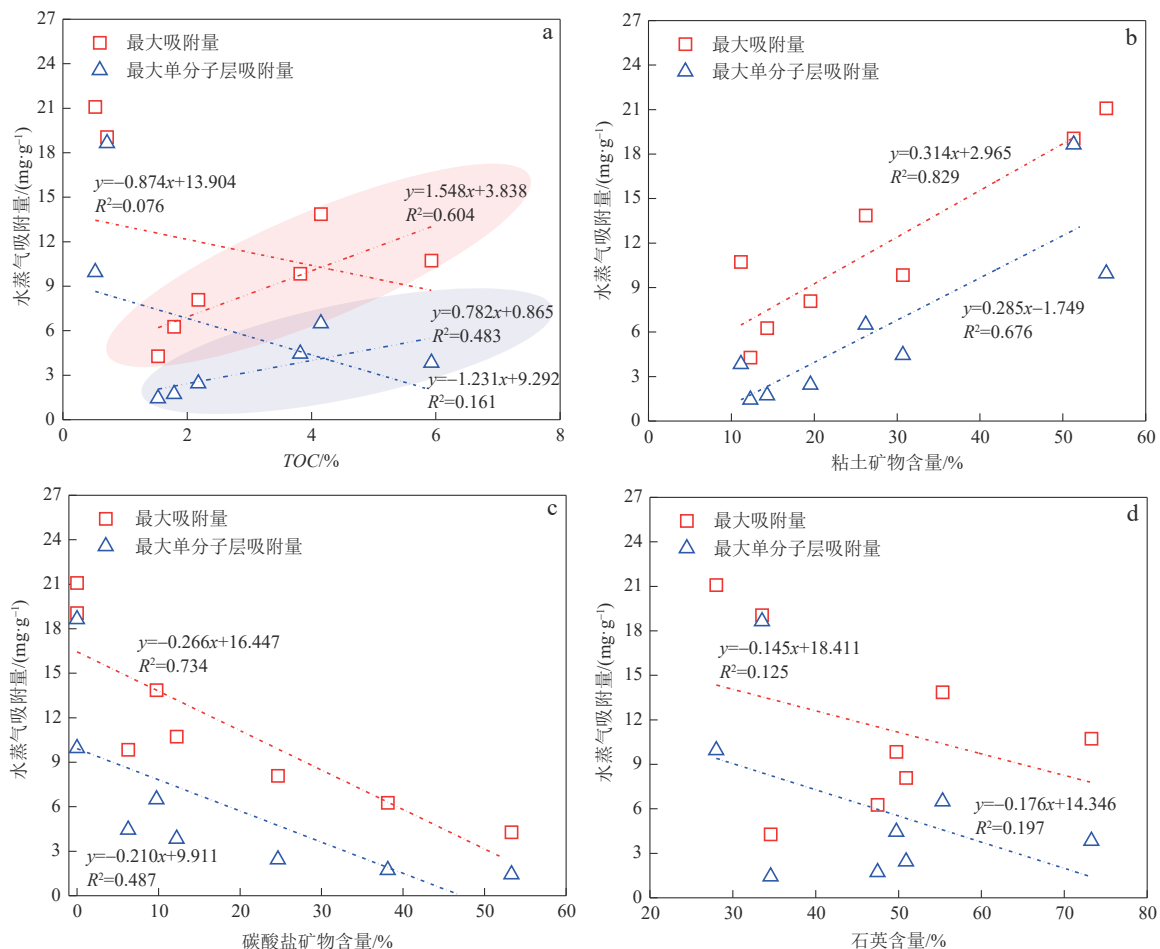


图4 川南地区典型页岩水蒸气吸附量与不同组分相关性曲线

Fig. 4 Curves showing the correlation between water vapor adsorption capacity and different components of typical shale samples taken from the southern Sichuan Basin

a. 水蒸气吸附量-TOC; b. 水蒸气吸附量-粘土矿物含量; c. 水蒸气吸附量-碳酸盐矿物含量; d. 水蒸气吸附量-石英含量

气吸附量间的相关性较弱,似乎表明有机质组分难以有效控制水分子的赋存行为,但进一步分析认为,部分有机质含量较低的粘土质页岩样品(样品S1和样品S2)水分吸附量大,导致曲线整体相关性差,进而掩盖了有机质组分对水分吸附能力的影响规律,当不考虑这两个粘土质页岩样品时,发现其余富有机质页岩水分吸附量与TOC存在良好的正相关性,水分吸附量随着TOC的增加而增加,这与前人学者观察到的现象一致^[31],表明有机质内部发育的大量微、纳米孔隙也是水分子重要的赋存空间。目前,关于水分在有机质中的赋存机制还存在一定的争议,通常认为干酪根有机质孔具有一定憎水性,水分子难以吸附于有机质内^[22, 32]。但近年来也有研究指出^[33-34],有机质演化过程中会发育含氧官能团,这些含氧官能团也可以吸附少量水分,水分子会以团簇的形式聚集在官能团附近,而干酪根对水分的吸附能力主要取决于干酪根官能团含量以及热演化程度。在一些低阶煤样中,由于具有更高的氧/碳原子比和极性官能团,水分子甚至可以占据煤岩孔隙体积的40%~60%^[12]。Larsen等^[11]曾对抽提的Ⅱ型干酪根进行水蒸气吸附能力测试,通过实验证实了页岩干酪根也具有吸附水分能力。四川盆地龙马溪组页岩干酪根以Ⅰ型和Ⅱ型为主,热演化多处于高-过成熟阶段,尽管芳香碳已经成为干酪根的主要成分,但是干酪根表面仍残存少量的醚基等含氧官能团^[35],这些含氧官能团为水分子的赋存提供了重要的吸附位点。

4.2 无机矿物对水分吸附的影响

4.2.1 粘土矿物

图4b给出了粘土矿物含量与水蒸气吸附量间的相关性曲线,可以看出,页岩水分吸附量与粘土矿物呈明显正相关关系,即粘土矿物是控制页岩中含水量的主要因素之一,粘土矿物含量越多,页岩中的含水量越大,这与粘土矿物的强亲水特性密切相关。水分子与粘土矿物晶体可以通过氢键、静电力以及分子间作用相结合,根据水分存在的状态可将粘土矿物孔隙中的水分划分为自由水、结合水、层间水以及结构水^[36],而不同状态水分在粘土矿物孔隙中的分布位置和结合程度也存在差异。页岩粘土矿物在漫长的地质演化过程会形成粒间孔、晶间孔和层间孔,粒间孔形成于岩石沉积压实过程中,孔隙直径往往大于100 nm,甚至达数十微米,水分在粒间孔中会以液桥态的自由水形式赋存,这部分水主要受表面分子的范德华力和水分间的氢键

作用,也可称为可动水,在脱附过程中最容易脱离于原位储集空间。相对于粒间孔,粘土矿物内部晶间孔的尺度大多不超过100 nm,水分子会以紧密吸附态的毛管水形式赋存于较小的晶间孔中(孔径<10 nm),同时也会以致密水膜形式存在于较大的晶间孔壁面(孔径>10 nm)^[37],由于粘土矿物晶体表面存在少量电荷,靠近矿物晶面的水分子会受到强烈的静电力作用从而形成强结合水层,这些强结合水膜厚度小于1 nm且常温下难以脱附^[38]。对于间距仅为1~2 nm的层间孔,水分子以分子态插入晶层中,这些嵌入晶体层间的水分子会增加矿物层间距,是粘土矿物发生膨胀变形的主要原因^[39],结构水则是水分子以共价键形式存在于晶体内部,如OH⁻或者H₃O⁺^[36]。水分子在粘土矿物中的赋存形式多样,但这些水分子挤占了粘土矿物中CH₄气体的吸附位点,不利于气体富集,生产过程中进入储层粘土矿物中的液体也会堵塞气体渗流通道,影响气体的产出。

4.2.2 碳酸盐矿物

图4c进一步展示了碳酸盐矿物与水蒸气吸附量间的相关性曲线,由图可见,页岩水分吸附量随着碳酸盐矿物含量的增加而显著减少,如样品S5中碳酸盐矿物含量最高(53%),但水分最大吸附量却仅为4.28 mg/g,碳酸盐类矿物含量高不利于水分的赋存,显著降低了水分吸附量,部分学者也观察到类似现象^[40]。目前,水分子与碳酸盐矿物微观作用机理尚不清楚,但分析认为,以下两方面因素或是造成这一现象的主要原因:①相对于其他无机矿物,碳酸盐矿物的亲水性较弱,方解石的存在会抑制页岩对水分的吸附^[41-43],含铁碳酸盐矿物甚至具有油湿特征^[31]。龙马溪组钙质页岩碳酸盐矿物的主要类型为方解石、白云石和含铁白云石^[44],因此这些碳酸盐矿物会阻碍水分子进入样品孔隙内部,导致水分吸附量减少。②碳酸盐矿物的富集不利于页岩孔隙的发育,在碳酸盐矿物含量超过10%后,页岩孔隙度会随着碳酸盐矿物含量的增加而减少,甚至大量富集的碳酸盐矿物对储层具有一定的破坏作用^[44],本文研究中也发现部分钙质页岩样品由于碳酸盐矿物含量过高,造成孔隙发育程度较差,进一步减少了水分的赋存空间,降低了水分吸附量。

4.2.3 石英矿物

石英往往被认为是一种亲水性矿物,但从图4d中可以看到,水分吸附量与石英含量几乎不存在相关性,说明在页岩复杂的多组分体系中,石英矿物对页岩水分吸附量的控制作用较弱,郭建春等^[14]通过对川南地

区龙马溪组页岩的润湿角测试也发现润湿角与石英矿物含量无明显线性关系。进一步分析认为,不同于实验室中常见的高纯石英晶体,页岩储层中的石英矿物具有自身的特殊性,在页岩储层长期的地质演化过程中,石英矿物表面可能覆盖如干酪根、焦沥青、藻类残屑等有机质物质,复杂的地化作用会改变石英表面亲水特性,降低水分吸附能力。此外,龙马溪组页岩中的石英来源复杂,包括自生石英、陆源碎屑石英和生物伴生石英,自生石英又来自于粘土矿物转化及非晶质硅溶解作用^[45],由于同一矿物不同结晶面上原子种类和相对含量存在差异,使得同一矿物不同晶面具有不同的表面自由能和接触角^[46],因此,不同的石英来源均会影响石英的润湿性和亲水能力^[47]。

4.3 孔隙结构对水分吸附的影响

4.3.1 比表面积

页岩比表面积是影响CH₄吸附能力的重要因素之一,通常页岩比表面积越大,相对应的含气性也越高,这是因为更大的比表面积能为CH₄分子赋存提供更多的吸附点位。由于气体和水分的赋存机理存在差异,认识和理解页岩孔隙结构对水分子吸附行为的控制机理极其重要。图5a给出了本研究中页岩样品比表面积与最大水分吸附量的关系,与CH₄吸附现象不同,页岩最大水分吸附量与比表面积之间相关性较差,但若不考虑低TOC粘土质页岩样品影响,水蒸气吸附量与样品比表面积的相关性会显著提高,说明对于富含有机质的页岩样品,较大的比表面积也有利于水蒸气吸附。而对于TOC较低的粘土质页岩样品,粘土矿物与水分子间的物化作用占据主导地位^[48],显著减弱了比表面积对水分子吸附的控制作用。

图5a也给出了比表面积与单分子层最大水分吸附量的关系,值得注意的是8个样品比表面积与单分子层最大水分吸附量之间的相关性依然较弱。另一方面,与最大水分吸附量相比,富有机质页岩比表面积与单层吸附量间的相关性有所降低。对于海相龙马溪组页岩,干酪根成熟度较高,使得纳米级有机质孔网络极为发育,大量的有机质孔隙是页岩比表面积的主要贡献者,也为水分子的吸附提供了重要吸附位点,这也进一步说明水分子在有机质内部存在单层吸附、团簇吸附等多种赋存方式。相对于粘土质页岩,富有机质页岩可提供的单分子层吸附位点较少,以样品S8为例,其比表面积高达25.10 m²/g,单分子层最大水分吸附量仅为3.83 mg/g,而样品S2的

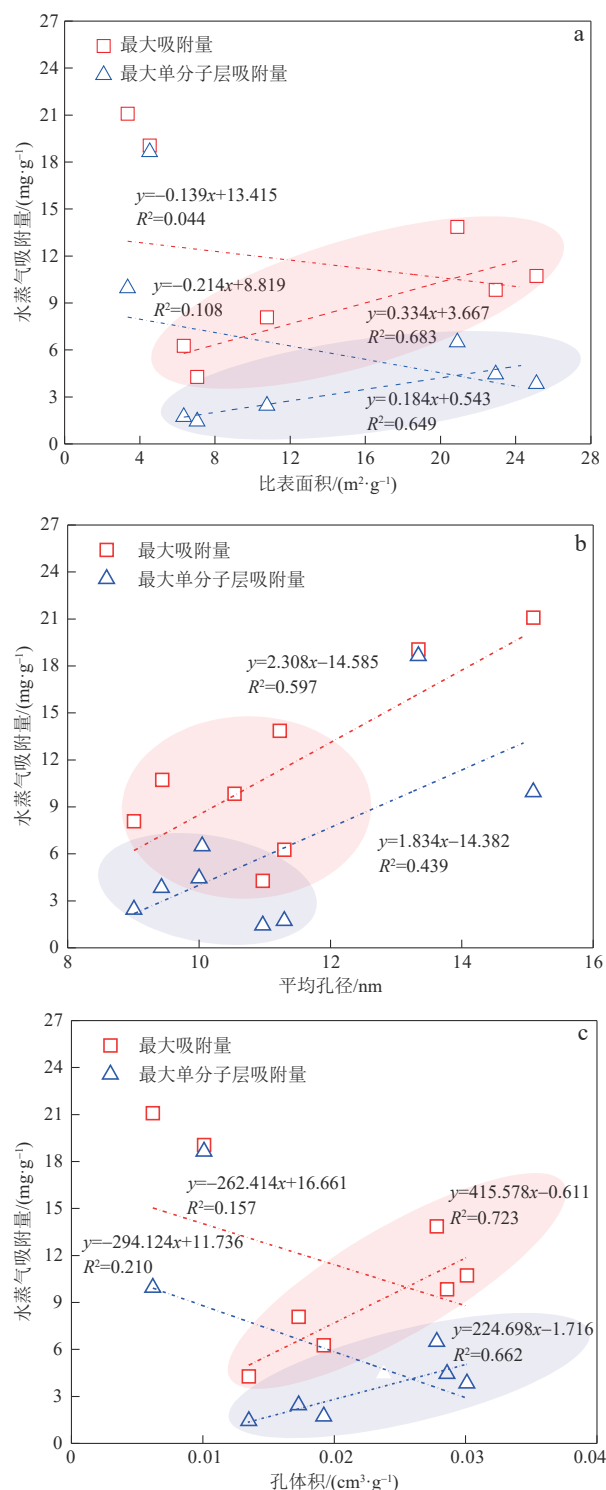


图5 川南地区典型页岩水蒸气吸附量与孔隙结构参数相关性曲线

Fig. 5 Curves showing the correlation between water vapor adsorption capacity and pore structure parameters of typical shale samples taken from the southern Sichuan Basin

a. 水蒸气吸附量-比表面积; b. 水蒸气吸附量-平均孔径; c. 水蒸气吸附量-孔体积

比表面积最小为3.36 m²/g,但其单分子层吸附量高达9.94 mg/g。

4.3.2 孔径

图5b为样品平均孔径与水蒸气吸附量的关系曲线。由图可知,页岩样品水分吸附量与孔径间存在弱正相关关系,说明毛细凝聚机制在一定程度上主导着水蒸气的吸附行为,水分子随着孔隙半径的增大而逐渐凝聚充填于孔隙内部的储集空间,但进一步分析发现亲水性较强的粘土质页岩样品平均孔径较大,提升了整体数据点的相关性,对于这类富含粘土的页岩样品,当相对压力接近0.98时,5 nm以下的小孔隙会完全被水分子充填堵塞^[49],而大孔隙多被水膜覆盖,但若不考虑粘土质页岩样品的影响,水蒸气吸附量与样品孔径间的关联性会显著降低,这是因为对于富有机质页岩,一些水分子可能会在有机质极性官能团的影响下充填在有机孔喉道或者尺寸更小的微孔和介孔内部,而在孔径较大的储集空间中水分子会因受部分极性吸附位点的控制而形成堆积态吸附形式,如图6所示。

4.3.3 孔体积

图5c为孔体积和水分吸附量间的相关性曲线,整体来看,孔体积对吸附水量的影响较弱,甚至存在负相关趋势。但与前文描述类似,富有机质页岩水分吸附量与孔体积却存在较强的线性关系,富有机质页岩总孔体积主要源自大量有机质纳米孔以及无机矿物粒间孔和粒内孔,进一步表明页岩有机质对水分子具有容纳作用;另一方面,水分子在范德华力、静电力等分子

作用力的控制下,容易以单分子形式吸附在矿物亲水壁面,随后在氢键作用下逐渐堆积形成薄层束缚水膜,但这些水膜还无法完全充填于大孔内部,孔隙中央还存在有一定的气体渗流通道。

4.4 表面官能团对水分吸附的影响

页岩表面含有大量的官能团,表面官能团的类型和数量对于水蒸气吸附能力有重要的影响。亲水性含氧官能团能为水分子提供吸附点位,而亲油性的烃类官能团可为碳氢化合物分子提供吸附点位。图7为页岩样品测试得到的FT-IR红外光谱,由图可以看出,不同页岩样品的红外光谱特征基本相同,但由于矿物组分及有机质含量的不同使得各吸收峰的强弱存在显著差异。根据前人研究^[50-51],在光谱 $1\,200 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 以及 $600 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的强吸收峰为各类亲水硅酸盐矿物的Si—O键的伸缩振动特征峰,而在 800 cm^{-1} 左右出现的吸收峰为石英矿物独有的Si—O—Si四面体桥键伸缩振动特征峰,出现在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为碳酸盐矿物特征峰,可以看到,样品S5由于含有大量碳酸盐矿物,因此该样品的 CO_3^{2-} 吸收峰较为明显,而相对于其他样品,S8样品的石英特征峰更加显著,此外,在 $3\,600 \sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 区域内的吸收峰为粘土矿物自由羟基引起的特征峰,表明样品S1的粘土矿物内部存在一定程度的结合水。各样品无机矿物吸收峰强度与其矿物含量具有较高的符合度,这些无机亲水官能团为水分子的赋存提供了大量的有利吸附位点。

有机质官能团主要包括烃类官能团(脂肪烷烃、烯

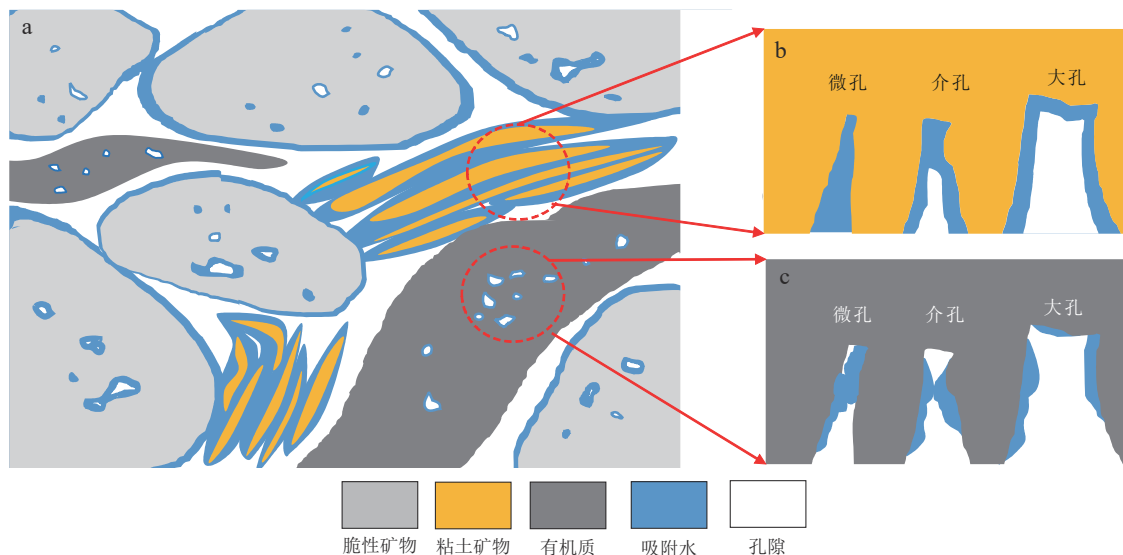


图6 水分在页岩不同组分孔隙中的赋存模式示意图

Fig. 6 Schematic diagram showing the occurrence mode of water in pores of different shale components

a. 水分在页岩孔隙中的赋存;b. 水分在页岩粘土矿物孔隙中的赋存;c. 水分在页岩有机质孔隙中的赋存

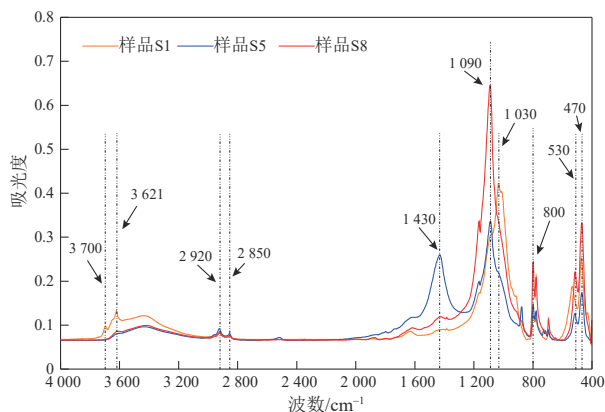


图7 川南地区典型页岩样品红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of typical shale samples taken from the southern Sichuan Basin

烃和芳香烃)和含氧官能团。在谱图中最为明显的有机质吸收峰是出现在 $3\,000\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 区域内的脂肪烃类特征峰,由于龙马溪组页岩成熟度较高,因此样品中脂肪烃类含量低,导致其吸收峰强度较低。进一步对比发现,相对于样品S1和样品S8,样品S5的脂肪烃类官能团吸收峰强度相对较高,可能意味着干酪根中含有更多的脂肪烃链,而脂肪烃链具有较强的憎水性,不利于水分的吸收。页岩干酪根含氧官能团主要出现在 $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域内^[51-52],包括羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)、羰基($-\text{C}=\text{O}$)以及酚、醚氧($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$)等,不同含氧官能团亲水程度存在差异,其中羧基和羟基等含氧官能团属于强亲水性基团,易与水分子形成氢键结合。随着有机质成熟度的增加,干酪根中的含氧官能团和脂肪烃类官能团会不断的减少和脱落,而芳香化程度会不断增加,但在过成熟干酪根中,由于仍保留少量羧基和羟基^[35],使其仍具有一定的弱亲水性。由于页岩样品大量无机矿物强吸收峰的掩盖作用,在相同区域内出现的有机质官能团难以精细识别和定量分析,建议在以后的研究中针对性开展有机质官能团分析。

5 结论

1) 页岩水蒸气等温吸附曲线呈现单层吸附、多层吸附和毛细凝聚3个典型阶段,属于IUPAC中的“II型”吸附曲线,不同类型页岩滞后环形态存在差异,可划分为中-低相对压力阶段“上凸型”和全相对压力阶段“扁平型”,粘土矿物层间水滞留是中-低相对压力阶段回滞环形成的主要原因。样品中水蒸气的最大吸附量介于 $4.28\sim 21.08\text{ mg/g}$,GAB与FHH模型可有

效描述页岩水蒸气等温吸附特征。

2) 页岩最大水吸附量与粘土矿物含量具有良好的正相关性,而与碳酸盐矿物含量呈负相关性,表明水分子赋存所需的活性吸附位主要由亲水性的粘土矿物提供,大量碳酸盐矿物的存在不利于水分子的赋存,水分吸附量与石英矿物间的相关性较差。对于富有机质页岩样品,水分吸附量与TOC也存在正相关关系,其水分赋存能力受有机质和无机矿物共同控制,干酪根有机孔为水分的吸附贡献了赋存空间。

3) 富有机质页岩的水蒸气吸附能力与样品比表面积大小和孔容积相关性好,较大的比表面积有利于水蒸气吸附,一些水分子受极性含氧官能团的影响充填在有机质孔隙内部;而对于TOC较低的粘土质页岩样品,粘土矿物与水分子间的强物化作用是水分能够大量赋存的主要因素。

参 考 文 献

- [1] 何晓,李武广,党录瑞,等. 深层页岩气开发关键技术难点与攻关方向[J]. 天然气工业, 2021, 41(1):118-124.
He Xiao, Li Wuguang, Dang Lurui, et al. Key technological challenges and research directions of deep shale gas development [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1):118-124.
- [2] 蔡勋育,赵培荣,高波,等. 中国石化页岩气“十三五”发展成果与展望[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1):16-27.
Cai Xunyu, Zhao Peirong, Gao Bo, et al. Sinopec's shale gas development achievements during the "Thirteenth Five-Year Plan" period and outlook for the future[J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1):16-27.
- [3] 姜振学,李鑫,王幸蒙,等. 中国南方典型页岩孔隙特征差异及其控制因素[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1):41-53.
Jiang Zhenxue, Li Xin, Wang Xingmeng, et al. Characteristic differences and controlling factors of pores in typical South China shale[J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1):41-53.
- [4] 郭旭升,腾格尔,魏祥峰,等. 四川盆地深层海相页岩气赋存机理与勘探潜力[J]. 石油学报, 2022, 43(4):453-468.
Guo Xusheng, Borgigin Tenger, Wei Xiangfeng, et al. Occurrence mechanism and exploration potential of deep marine shale gas in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(4):453-468.
- [5] 方朝合,黄志龙,王巧智,等. 页岩气藏超低含水饱和度形成模拟及其意义[J]. 地球化学, 2015, 44(3):267-274.
Fang Chaohe, Huang Zhilong, Wang Qiaozhi, et al. Simulation of ultra-low water saturation in shale gas reservoirs and its significance [J]. Geochimica, 2015, 44(3):267-274.
- [6] 刘洪林,王红岩. 中国南方海相页岩超低含水饱和度特征及超压核心区选择指标[J]. 天然气工业, 2013, 33(7):140-144.
Liu Honglin, Wang Hongyan. Ultra-low water saturation characteristics and the identification of over-pressured play fairways of marine shales in south China [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(7):140-144.

- [7] 方朝合, 黄志龙, 王巧智, 等. 富含气页岩储层超低含水饱和度成因及意义[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(3): 471-476.
Fang Chaohe, Huang Zhilong, Wang Qiaozhi, et al. Cause and significance of the ultra-low water saturation in gas-enriched shale reservoir [J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(3): 471-476.
- [8] 蒋裕强, 董大忠, 漆麟, 等. 页岩气储层的基本特征及其评价[J]. 天然气工业, 2010, 30(10): 7-12.
Jiang Yuqiang, Dong Dazhong, Qi Lin, et al. Basic features and evaluation of shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(10): 7-12.
- [9] Korb J P, Nicot B, Louis-Joseph A, et al. Dynamics and wettability of oil and water in oil shales [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(40): 23212-23218.
- [10] Firouzi M, Rupp E C, Liu C W, et al. Molecular simulation and experimental characterization of the nanoporous structures of coal and gas shale [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121: 123-128.
- [11] Larsen J W, Aida M T. Kerogen chemistry 1. sorption of water by type II kerogens at room temperature[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1603-1604.
- [12] Prinz D, Litke R. Development of the micro- and ultramicroporous structure of coals with rank as deduced from the accessibility to water[J]. Fuel, 2005, 84(12-13): 1645-1652.
- [13] 王平全, 李晓红. 用热失重法确定水合粘土水分含量及存在形式[J]. 天然气工业, 2006, 1(26): 80-83.
Wang Pingquan, Li Xiaohong. Thermal-weightlessness method to determine water content and existing form of hydratable clay [J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(1): 80-83.
- [14] 郭建春, 陶亮, 陈迟, 等. 川南地区龙马溪组页岩混合润湿性评价新方法[J]. 石油学报, 2020, 41(2): 216-225.
Guo Jianchun, Tao Liang, Chen Chi, et al. A new method for evaluating the mixed wettability of shale in Longmaxi Formation in the southern Sichuan [J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(2): 216-225.
- [15] Dehghanpour H, Zubair H A, Chhabra A, et al. Liquid intake of organic shales[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 5750-5758.
- [16] Ruppert L F, Sakurovs R, Blach T P, et al. A USANS/SANS study of the accessibility of pores in the Barnett Shale to methane and water[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(2): 772-779.
- [17] Li J Q, Wang S Y, Lu S F, et al. Microdistribution and mobility of water in gas shale: A theoretical and experimental study [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 102: 496-507.
- [18] 李靖, 李相方, 王香增, 等. 页岩无机质孔隙含水饱和度分布量化模型[J]. 石油学报, 2016, 37(7): 903-913.
Li Jing, Li Xiangfang, Wang Xiangzeng, et al. A quantitative model to determine water-saturation distribution characteristics inside shale inorganic pores [J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(7): 903-913.
- [19] Tang X, Ripepi N, Valentine K A, et al. Water vapor sorption on Marcellus shale: Measurement, modeling and thermodynamic analysis[J]. Fuel, 2017, 209: 606-614.
- [20] 党伟, 张金川, 王凤琴, 等. 富有机质页岩-水蒸气吸附热力学与动力学特性——以鄂尔多斯盆地二叠系山西组页岩为例[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1): 173-185.
Dang Wei, Zhang Jinchuan, Wang Fengqin, et al. Thermodynamics and kinetics of water vapor adsorption onto shale: A case study of the Permian Shanxi Formation, Ordos Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1): 173-185.
- [21] Dang W, Jiang S, Zhang J C, et al. A systematic experimental and modeling study of water adsorption/desorption behavior in organic-rich shale with different particle sizes [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130596.
- [22] 俞凌杰, 刘可禹, 范明, 等. 页岩孔隙中气-水赋存特征研究——以川东南地区下志留统龙马溪组为例[J]. 石油实验地质, 2021, 43(6): 1089-1096.
Yu Lingjie, Liu Keshu, Fan Ming, et al. Co-occurring characteristics of pore gas and water in shales: A case study of the Lower Silurian Longmaxi Formation in the southeastern Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(6): 1089-1096.
- [23] 陈吉, 徐耀辉, 肖七林, 等. 湘西南龙潭组页岩水吸附特征及其影响因素[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2021, 18(4): 13-23.
Chen Ji, Xu Yaohui, Xiao Qilin, et al. Characteristics and influencing factors of water sorption of Longtan Formation shales in Southwestern Hunan [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2021, 18(4): 13-23.
- [24] 杨熙雅, 刘成林, 刘文平, 等. 四川盆地富顺-永川地区龙马溪组页岩有机孔特征及其影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(6): 1321-1333.
Yang Xiya, Liu Chenglin, Liu Wenping, et al. Characteristics of and factors influencing organic pores in the Lower Silurian Longmaxi Formation, Fushun-Yongchuan area, Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(6): 1321-1333.
- [25] 郭旭升, 李宇平, 腾格尔, 等. 四川盆地五峰组-龙马溪组深水陆棚相页岩生储机理探讨[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(1): 193-201.
Guo Xusheng, Li Yuping, Borjigen Tenger, et al. Hydrocarbon generation and storage mechanisms of deep-water shelf shales of Ordovician Wufeng Formation-Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin, China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(1): 193-201.
- [26] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure Applied Chemistry, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [27] Furmaniak S, Gauden P A, Terzyk A P, et al. Water adsorption on carbons-critical review of the most popular analytical approaches [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 137(2): 82-143.
- [28] Anderson R B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation I [J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 68(4): 686-691.
- [29] Brunauer B, Deming L S, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. Journal of the American Chemical

- Society, 1938,60(2):309-319.
- [30] Pfeifer P, Avnir D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983,79(7):3558-3565.
- [31] 李沛. 页岩润湿性及其对甲烷吸附的控制机理——以南华北盆地山西太原组页岩为例[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2021.
- Li Pei. Wettability of shale and its effect on methane adsorption: A case study of Shanxi Taiyuan Formation in Southern North China Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [32] 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*, 2014,123:34-51.
- [33] Hu Y, Devegowda D, Striolo A. Microscopic dynamics of water and hydrocarbon in shale-kerogen pores of potentially mixed wettability[J]. *SPE Journal*, 2014,1(20):112-124.
- [34] Huang L, Ning Z, Wang Q, et al. Effect of organic type and moisture on CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen with implications for CO₂ sequestration and enhanced CH₄ recovery [J]. *Applied Energy*, 2018,210:28-43.
- [35] Huang L, Ning Z, Wang Q, et al. Thermodynamic and structural characterization of bulk organic matter in Chinese Silurian Shale: Experimental and molecular modeling studies [J]. *Energy & Fuels*, 2017,31(5):4851-4865.
- [36] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京:海洋出版社, 1990:1401-1408.
- Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. Analysis of clay minerals and clay minerals[M]. Beijing: Ocean Press, 1990:1401-1408.
- [37] 李靖, 陈掌星, 李相方, 等. 页岩及粘土纳米孔隙中液态水分布量化研究[J]. *中国科学:技术科学*, 2018,48(11):1219-1233.
- Li Jing, Chen Zhangxing, Li Xiangfang, et al. A quantitative research of water distribution characteristics inside shale and clay nanopores [J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2018, 48 (11) : 1219-1233.
- [38] Passey Q R, Bohacs K, Esch W L, et al. From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir-geologic and petrophysical characterization of unconventional shale-gas reservoirs [C]//SPE. International Oil & Gas Conference and Exhibition. Beijing: SPE, 2010:131350.
- [39] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2018,46(10):1489-1498.
- Zhang Yayun, Chen Mian, Deng Ya, et al. Molecular dynamics simulation of temperature and pressure effects on hydration characteristics of montmorillonites [J], *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018,46(10):1489-1498.
- [40] Shen W, Li X, Lu X, et al. Experimental study and isotherm models of water vapor adsorption in shale rocks [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018,52:484-491.
- [41] Kerisit S, Parker S C. Free energy of adsorption of water and metal ions on the {1014} calcite surface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004,126(32):10152-10161.
- [42] Rahaman A, Grassian V H, Margulis C J. Dynamics of water adsorption onto a calcite surface as a function of relative humidity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008,112(6):2109-2115.
- [43] Schultz L N, Andersson M P, Dalby K N, et al. High surface area calcite[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013,371:34-38.
- [44] 郭茂恒, 金振奎, 耿一凯, 等. 四川盆地龙马溪组页岩中碳酸盐矿物特征及对储集性能的影响[J]. *天然气地球科学*, 2019, 30(5):616-625.
- Guo Shiheng, Jin Zhenkui, Geng Yikai, et al. The characteristics of carbonate minerals in the Longmaxi Formation gas shale and its impact on the reservoir performance in the Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2019,30(5):616-625.
- [45] 李凯强. 页岩中石英的成因及意义——以四川盆地五峰-龙马溪组为例[D]. 兰州:兰州大学, 2018.
- Li Kaiqiang. The origin and significance of quartz in Shales: A case study of Wufeng-Longmaxi Formations in the Sichuan Basin [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [46] 陆现彩, 侯庆锋, 尹琳, 等. 几种常见矿物的接触角测定及其讨论[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003,22(4): 397-400.
- Lu Xiancai, Hou Qingfeng, Yi Lin, et al. Measurement of contact angles of several common minerals and its discussion [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2003,22(4): 397-400.
- [47] Barclay S A, Worden R H. Effects of reservoir wettability on quartz cementation in oil fields [J]. *Quartz Cementation in Sandstones*, 2000,29:103-117.
- [48] Lahn L, Bertier P, Seemann T, et al. Distribution of sorbed water in the pore network of mudstones assessed from physisorption measurements[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 295:109902.
- [49] Feng D, Li X, Wang X, et al. Water adsorption and its impact on the pore structure characteristics of shale clay [J]. *Applied Clay Science*, 2018,155:126-138.
- [50] Liu Y, Zhu Y, Chen S, et al. Evaluation of Spatial Alignment of kerogen in shale using high-resolution transmission electron microscopy, raman spectroscopy, and fourier transform infrared [J]. *Energy & Fuels*, 2018,32(10):10616-10627.
- [51] Chen Y, Furmann A, Mastalerz M, et al. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR [J]. *Fuel*, 2014, 116: 538-549.
- [52] Fletcher A J, Uygun Y, Thomas K M. Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(23):8349-8359.

(编辑 梁 慧)