页岩有机质热演化生烃成孔及其甲烷吸附机理研究进展

苗雅楠¹, 李相方^{1*}, 王香增², 陈宇¹, 周云健¹, 刘凤伟³, 夏俊¹

1. 中国石油大学石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;

2. 延长石油集团有限责任公司, 西安 710075;

3. 中国石油化工股份有限公司东北油气分公司, 长春 130062

*联系人, E-mail: lixf2013@vip.163.com

收稿日期: 2016-12-22; 接受日期: 2017-03-14; 网络出版日期: 2017-07-14

国家自然科学基金(编号: 51490650)、国家科技重大专项(编号: 2016ZX05039)和国家科技重大专项(编号: 2016ZX05042)资助

摘要 对生物体形成干酪根过程、页岩干酪根生成油气机理、页岩有机质孔隙演化特征、有机质孔隙内气水分布特征进行了综述和评论. 认为生物化学生气阶段通过细菌作用、缩聚作用形成干酪根, 因干酪根脂族C-H键释放而形成脂族分子间孔; 热催化生油气阶段通过热解聚作用形成沥青质、液态烃及剩余干酪根, 此阶段沥青大量裂解为液态烃而形成边缘油孔(液化孔); 热裂解生凝析气阶段, 液态烃裂解为湿气, 有机质孔隙以边缘(或内部)气孔为主; 深部高温生气阶段转化为干气, 此过程干酪根芳族C-H键释放, 有机质孔隙以芳族分子间孔、气孔为主. 同时, 页岩干酪根热演化各阶段有机质孔隙内均有水的参与, 表现出固-液界面作用. 此工作以期为我国页岩气进一步勘探开发提供理论依据, 也对页岩气产气规律的认识具有指导意义.

关键词 页岩, 干酪根, 生烃, 有机质孔隙, 吸附

PACS: 68.08.-p, 68.43.Mn, 68.65.-k, 88.20.fq

近几年来以美国为代表的北美地区页岩气勘探开发取得了巨大成功, 非常规资源接替常规资源已成为必然趋势. 据国际能源署(International Energy Agency, IEA)统计, 截止2015年12月份, 美国页岩气产出高达 $4.2 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 预测到2030年, 美国页岩气产量达到高峰 $5.8 \times 10^{11} \text{ m}^3$. 相比美国, 截止2015年, 中国页岩气产能为 $6.5 \times 10^9 \text{ m}^3$, IEA预测2020年中国页岩气产能可突破 $2.0 \times 10^{10} \text{ m}^3$, 接近国家“十三五”计划制定的目标. 其中, 开发效果较好的涪陵页岩气田焦石坝区块新增探明

储量 $2.739 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 探明储量增加到 $3.806 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 含气面积扩大到 383.54 km^2 , 成为全球除北美之外最大的页岩气田. 随着气田勘探开发的深入推进, 储量规模还将进一步扩大. 截至2016年3月, 已累计生产页岩气 $3.888 \times 10^9 \text{ m}^3$, 最高日产气量 $1.62 \times 10^7 \text{ m}^3$, 产量占据“十二五”页岩气 $6.5 \times 10^9 \text{ m}^3$ 产量目标的57%左右. 预计2017年涪陵页岩气田将建 $1.0 \times 10^{10} \text{ m}^3$ 产能.

但我国一些页岩气藏开发效果不理想, 勘探开发面临着严峻的挑战^[1-3]. 地质钻探有天然气显示的页

引用格式: 苗雅楠, 李相方, 王香增, 等. 页岩有机质热演化生烃成孔及其甲烷吸附机理研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 114604
Miao Y N, Li X F, Wang X Z, et al. Review on hydrocarbon generation, pores formation and its methane adsorption mechanism in shale kerogen (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 114604, doi: 10.1360/SSPMA2016-00539

岩地层很多,许多地层取样室内实验表明吸附气很可观,但是现场取样测量的含气量较低或实际气井产能很低,页岩气藏的地质甜点、工程甜点及开发甜点三者的难协调性,给页岩气勘探目标的确定带来了困难.

众所周知,页岩储层孔隙是甲烷的赋存空间,它们也是页岩气的勘探甜点选取及资源潜力评价的关键参考因素^[4-6].而目前普遍观点认为甲烷主要赋存于页岩干酪根体系中,这使得页岩有机质孔隙的演化特征受到关注^[7-9],其在开发中的地位至关重要.同样,有机质孔隙内气、水赋存方式决定着页岩气的解吸能力,直接关系着页岩气藏的开发效果.结合目前页岩气藏开发中面临的关键问题,笔者发现其在有机质成岩、干酪根生烃成孔过程,以及甲烷与水在储层有机质孔隙内的赋存等方面都具有特殊性 & 复杂性,这些都会严重影响页岩气的解吸、产出规律.但现有研究^[7-13]并没有细致深入地揭示页岩有机质各热演化阶段产物特征、生烃机理、有机质孔隙类型及有机质孔隙形成机理,同样,有机质孔隙内甲烷与水的赋存方式也存在争议,需进一步就此研究探讨,从而可以为评价与高效开发页岩气藏提供一定的理论依据.

1 生物体成岩作用形成干酪根机理

在进行页岩干酪根热演化过程生烃成孔等特征研究前,我们有必要先了解干酪根的成因、来源及形成过程.

Tissot和Welte^[14]将干酪根定义为沉积岩中既不溶于含水的碱性溶剂,也不溶于普通有机溶剂的有机组分,它泛指一切成油型、成煤型的有机物质,但不包括现代沉积物中的腐殖物质.

干酪根的形成与沉积有机质的演化密不可分.现有研究将自然界中沉积有机质成岩作用阶段描述如下^[15]:在沉积盆地中,年轻的沉积物随着其上覆盖沉积物的不断增加,不断脱离水体,进入到岩石圈中.在成岩作用阶段,生物聚合体(碳水化合物、蛋白质、脂类、木质素等)在细菌的作用下分解为生物单体(糖、酚、氨基酸和脂肪酸等),这些生物单体部分被分解,释放出CO₂并有H₂O生成.部分生物单体在地质环境下发生缩合反应、环化反应、聚合反应等生成相对分子量更大的、结构更复杂的、性质相对稳定的地质聚合体干酪根.

因此,干酪根的生成主要发生在成岩作用阶段,而缩聚作用是干酪根形成与演化的主要机制^[15,16](如图1所示).

2 页岩干酪根热演化生烃机理

页岩干酪根热演化生烃机理研究对甲烷在页岩储层的吸附、解吸及产出情况尤为关键,因此对此方面的研究有必要提高重视,这从根本上决定着页岩气井的产出能力.

Tissot和Welte^[15]将干酪根演化过程分为两个阶段.(1)深成作用阶段:先前形成的干酪根在沉积盆地的不断沉陷和沉积物的持续堆积下,发生热裂解、脱羧、重排反应等,形成原油和天然气(地质单体);(2)变质作用阶段:干酪根内部发生芳构化和缩聚反应,伴随着焦沥青和甲烷的生成,原油也会发生部分裂解生成干气,而干酪根最终演化为石墨.

Ungerer^[17]在前人工作的基础上提出了干酪根演化生烃的两种途径(如图2所示):一种称为“解聚”型,干酪根先热解聚为以沥青和胶质等大分子为主的可溶有机产物,然后进一步分解生成油和气,其反应属相继反应机制;另一种称为“官能团脱除”型,干酪根结构中的各种官能团按照键的强弱随着演化程度的加深依次脱除,属于平行独立依次反应机制.

秦匡宗等人^[18]根据对抚顺、茂名、黄县等油页岩热解聚与有机碳结构演化的研究,提出如下图的“解聚”型反应途径(如图3所示),并总结这一途径规律的基本要点如下.(1)干酪根首先通过氧桥等弱键的破坏,绝大部分解聚为热解沥青;热解沥青的芳碳与脂碳骨架结构基本上与干酪根的相似.(2)热解沥青进

图1 (网络版彩图)自然界中有机质的成岩作用^[16]
Figure 1 (Color online) Diagenesis of organic matter in the nature^[16].

图2 干酪根演化成烃的两种途径(Ungerer, 1990). (a) 解聚型; (b) 平行脱官能团型

Figure 2 Two ways of kerogen thermal evolution to hydrocarbon (Ungerer, 1990). (a) Depolymerization; (b) parallel dissociation of functional groups.

图3 干酪根解聚型热演化途径(秦匡宗等人, 1985)

Figure 3 Depolymerization of kerogen thermal evolution (Qin Kuang-Zong et al, 1985).

一步转化为油、气与固体残留物. 在此过程中, 芳构碳的绝大部分缩合成为固体残留物, 少量进入油中, 脂构碳的绝大部分转化为油气, 少量脂碳通过脱氢与芳构化, 可能进入固体残留物. (3) 一部分脂构碳通过环化与脱氢, 转化为油中的芳烃组分.

Behar等人^[19]认为干酪根结构会在演化过程中发

生重组, 干酪根在早期以链状生油基团为主, 晚期则逐渐转变为以生气基团为主.

Tissot和Welte^[15]运用有机质中的镜质体反射率对烃源岩的有机质成熟度进行划分. R_o 小于0.5%时显示烃源岩处于成岩作用阶段, R_o 为0.5%–0.7%时显示烃源岩处于未成熟或低成熟阶段, R_o 为0.7%–1.3%时处于高成熟阶段(也叫深成作用阶段), R_o 为1.3%–2.0%时为过成熟阶段, R_o 大于2%为高过成熟, 后成作用阶段. 烃源岩在成熟阶段大量生油生气并进入生油窗; 烃源岩的过成熟阶段相当于有机质的变质作用阶段, 烃源岩生成的液态烃量减少, 气态烃量增大, 是凝析油和湿气阶段; 而在后成作用阶段, 烃源岩进入干气阶段, 产物主要是气态烃.

按照Jarvie等人^[20]的分析, 泥页岩中热解成因气的形成有3个途径(如图4所示): 干酪根分解成气体和沥青; 沥青再次分解为液态油和气体; 最后油二次裂解为气、高含碳量的焦炭或沥青残留物.

陈媛^[21]将干酪根的热成熟过程划分为4个主要阶段. (1) 生油阶段, 将干酪根热演化过程中<1.0% Easy R_o (镜质体反射率)的阶段划为生油阶段. (2) 凝析油生成阶段, 主要是1.0%–1.5% Easy R_o . 这个阶段表现为早期生成的油开始裂解, 轻烃组分大量生成. (3) 湿气生成阶段, 主要是1.5%–2.2% Easy R_o . 气态重烃(C2–C5)在约2.2% Easy R_o 时达到产率高峰, 然后在成熟度大于2.2% Easy R_o 开始发生裂解. (4) 干气生成阶段, 成熟度大于2.2% Easy R_o .

王擎等人^[22]在对中国5种不同地区油页岩干酪根样品进行了热解特性研究基础上, 提出将干酪根热分解过程可分为3个阶段: (1) 50°C–110°C为热解初始阶段, 此阶段干酪根发生脱水、脱气的物理反应, 仅发生微量失重, 表明各干酪根内几乎不含有内部水及吸附气体; (2) 110°C–350°C为热解过渡阶段, 各干酪根均有少量的失重现象, 这取决于其内部发生结构解聚的物理变化及原料改性而释放出少量的小分子化合物的脱羧基化学变化, 如H₂O, CO₂和CO等; (3) 在350°C–520°C为干酪根的主热解阶段, 即为生油高峰期, 放出大量挥发性气体和焦油.

综上, 现有页岩干酪根热演化过程生烃机理研究颇多, 但对不同热演化阶段固体骨架形态、性质等方面研究罕见报道, 但此可为评价高过成熟页岩的生气能力及影响因素提供证据. 故本文作者试对此详细地

图4 页岩气藏气源成因示意图(Jarvie, 2007)

Figure 4 The schematic of shale gas source (Jarvie, 2007).

进行探讨(表1).

在生物化学生气阶段, 热演化温度小于 350°C , 有机质转化为干酪根形式保存在储层中; Tong 等人^[23]研究结果表明, 干酪根的碳骨架主要由脂肪碳构成(86.1%), 而其芳香碳含量较低(9.7%), 干酪根中有机氧存在官能团结构, 而近一半的有机氮存在于各类芳香族杂环中.

随热模拟温度升高, 进入热催化生油气、热裂解生凝析气阶段, 此时温度在 350°C – 550°C 左右, 超过了干酪根脂族C-H键释放温度^[24], 干酪根骨架脂族键断裂, 脂肪烃结构从干酪根母体上脱落主要转化成液态烃^[22], 干酪根骨架转化为沥青芳族骨架. 后液态烃热裂解为湿气, 固体骨架以残碳残渣形式保存.

对于温度高于 550°C 的深部高温生气阶段, 达到了沥青芳族C-H键释放温度^[24], 芳烃结构转化为聚合度和芳构化更高的稠环芳构态的半焦^[22], 此时固体骨架以残碳残渣为主, 烃类产物以干气为主.

3 页岩有机质孔隙演化机理及特征

3.1 页岩孔隙类型划分

页岩有机质孔隙决定着页岩储层的产气能力, 而目前对于页岩有机质孔隙类型及其形成机理研究很少, 这亦会阻碍页岩储层产气机理及产能预测的研究. 目前页岩孔隙类型的成因划分方法主要有以下几种.

Slatt和O'Brien^[25]基于泥岩孔隙的FESEM观察结果, 将页岩中孔隙类型划分为黏土絮体间孔隙、有机

孔隙、粪球粒内孔隙、化石碎屑内孔隙、颗粒内孔隙和微裂缝通道6种.

Loucks等人^[26]在统计前人对泥页岩的FESEM观察结果基础上, 提出了一个泥页岩储层基质孔隙分类方案, 把基质孔隙分成3种基本类型, 即粒间孔隙(包括颗粒间孔、晶间孔、黏土层间孔、刚性颗粒周缘孔)、粒内孔隙(包括草莓状黄铁矿微晶间孔、黏土层内孔、球粒内孔、边缘溶蚀孔、化石内孔、晶体印模孔、化石印模孔)和有机质孔隙.

于炳松^[27]近年来提出了页岩气储层孔隙的产状结构综合分类方案, 把页岩气储层的孔隙类型划分为与岩石颗粒发育无关的裂缝孔隙和与岩石颗粒发育有关的基质孔隙两大类. 岩石基质孔隙大类又进一步分成了发育在颗粒和晶体之间的粒间孔隙、包含在颗粒边界以内的粒内孔隙和发育在有机质内的有机质孔隙.

上述3种泥页岩孔隙图像学分类方法在研究中被普遍接受, 但其对有机质孔隙类型并未进一步细致划分.

董春梅等人^[12]研究表明 I 型干酪根以“解聚型”的途径生烃, 以产生有机质边缘孔为主; III型干酪根以“平行脱官能团型”的途径生烃, 以产生有机质内部孔为主; II型干酪根介于两者之间, 既可以产生有机质内部孔, 也可以产生有机质边缘孔.

焦堃^[7]依据孔隙结构特征提出了成因分类方案, 进一步将煤和泥页岩有机质孔隙划分为气孔和分子间孔. 气孔指有机质在受热生烃过程中由于生烃、排烃而产生的孔隙, 分子间孔为有机质大分子团之间的孔.

表 1 页岩有机质各热演化阶段产物组成**Table 1** Product in each stage of shale organic matter thermal evolution stage

成岩阶段	R_o (%)	温度 (°C)	有机质演化产物	固体
生物化学生气阶段	<0.5	<350	干酪根+生物甲烷+ CO_2 + H_2O + H_2S	干酪根芳族骨架
热催化生气阶段	0.5–1.3	350–550	液态烃+沥青芳族骨架+残余干酪根+ H_2S	沥青芳族骨架、残余干酪根骨架
热裂解凝析气阶段	1.3–2.0		湿气+残碳残渣	残碳残渣
深部高温生气阶段	>2.0	>550	干气+残碳残渣	残碳残渣

3.2 页岩有机质孔隙形成机理

现有大量页岩有机质热模拟研究表明^[8–12,28]: 随着模拟温度的升高, 有机质裂解生烃, 形成有机质孔, 最后有机质消失, 演变为大孔隙. 不同热演化阶段下某页岩有机质孔隙形态变化图如图5所示^[8].

干酪根液化温度在350°C左右^[29], 焦堃^[7]进一步研究认为: 受到热成熟作用的影响, 烃类物质在有机质中不断生成, 同时热成因孔也不断生成, 成熟阶段干酪根的不断液化使新生成的热成因孔会“吞并”或“扩展”在其生成之前生成的热成因孔或有机质内的原生孔隙, 使得有机质孔的孔径变大, 形态亦发生改变.

但目前相关研究未对页岩有机质热演化各阶段孔隙特征及形成机理逐一探讨, 这一问题对甲烷在有机质孔隙内赋存特征十分关键, 需深入研究.

已有实验研究分析表明^[24], 干酪根脂族C-H键在350°C左右释放, 芳族C-H键在500°C左右释放. 对于热模拟实验380°C以后明显存在一个0.35 nm孔径处峰增加的现象, 我们认为是干酪根热演化断键形成的分子链间孔, 是脂族的C-H键在350°C左右释放形成的

孔, 该孔连通性差. 对于孔隙直径小于甲烷分子直径(0.38 nm)的, 孔隙内无法赋存气体. 据此, 本文作者对页岩干酪根热演化各阶段孔隙类型及形成机理进行了评论(表2).

4 页岩有机质孔隙内甲烷与水赋存特征

4.1 页岩储层水分布特征

对于页岩储层沉积压实阶段, 页岩通常在潮汐沼泽或深水盆地的水环境下沉积^[27].

对于页岩有机质演化产物干酪根热裂解阶段生成液态烃及液态烃生成甲烷过程, 均有水分参与反应^[30]. 大量研究发现^[31–36], 水在成烃过程中参与了成烃演化过程的化学反应, 水的参与在产物的氢同位素组成上具有明显的反映. Seewald^[37]提出, 成烃演化过程中无机的沉积组分参与了有机物的转换, 其中水是非常重要的, 它促进了这种反应机制, 为烃类及氧化产物(CO_2)提供了氢和氧^[38–40]. 王晓峰等人^[41]通过水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验也发现水参

图 5 (网络版彩图)不同温度下有机质演化照片^[8]. (a) 内部发育微裂缝的不规则状有机质: (a1) 原始温度, (a2) 350°C, (a3) 450°C, (a4) 550°C; (b) 内部不发育裂缝的块状有机质: (b1) 原始温度, (b2) 350°C, (b3) 450°C, (b4) 550°C

Figure 5 (Color online) Evolution pictures of organic matter at different temperature ^[8]. (a) is irregular organic matter with developed micro-fractures inside: (a1) original temperature, (a2) 350°C, (a3) 450°C, (a4) 550°C; (b) is bulk organic matter with undeveloped fractures inside: (b1) original temperature, (b2) 350°C, (b3) 450°C, (b4) 550°C.

与了生烃的化学反应.

李相方等人^[1]认为: 有机质孔隙内并非仅存在甲烷, 而是存在一定水分, 甚至存在可动水, 如图6所示. 对于有机质的原生孔隙(如植物组织孔、细胞孔)而言, 由于页岩在水环境下沉积, 成岩压实过程中此类孔隙内填充水, 由气孔排出的甲烷分子首先在原生孔隙水中溶解, 进一步溶解的甲烷分子在原生孔隙表面发生吸附, 该吸附属于固-液界面作用. 如果页岩生烃能力较强, 原生孔隙内水分被排出, 甲烷以吸附态与游离态存在于孔隙; 如果生烃能力较弱, 原生孔隙可能仍然存在大量可动水, 而甲烷仅以溶解态及吸附态(固-液界面吸附)形式存在于孔隙中. 因此, 对于有机质孔隙而言: (1) 如果气孔内存在官能团, 甲烷分子以吸附态及游离态存在于气孔, 水分子吸附于极性官能团附近, 气孔表现为弱水湿; (2) 如果气孔内不存在官能团, 孔隙内仅存在甲烷, 孔隙表现为油湿; (3) 如果有机质生烃能力强, 原生孔隙含水饱和度较低, 孔隙内以甲烷为主; (4) 如果有机质生烃能力弱, 原生孔隙被水充填, 甲烷吸附孔隙表面, 该过程属于固-液界面作用.

4.2 页岩有机质孔隙内甲烷吸附机理

国内外普遍认为页岩气藏的吸附气满足固-气界

面的Langmuir等温吸附机理^[1]. 适用于固-气界面的Langmuir单分子层等温吸附的表达形式为^[42]

$$A = \frac{abp}{1 + ap}, \quad (1)$$

式中, A 为吸附在表面的分子数; a 为吸附能的大小; b 为总吸附位数; p 为压力, MPa.

通过理论典型吸附曲线可见(图7)^[43,44]: 随着储层压力的增加, 吸附量不断增大; 当相对压力 <1.0 时, 所研究的环境压力小于饱和蒸气压 p_0 .

近年来, 众多学者对Langmuir方程在页岩气方面的应用进行了修正. Ambrose等人^[45,46]和Hartman等人^[47]分析了多组分气体对页岩吸附的影响并建立了相应模型; 郭平等人^[48]认为对页岩来说考虑温度变化的bi-Langmuir模型要优于单分子层Langmuir模型; 张志英等人^[49]认为对黏土含量较大的页岩修正的双朗格缪尔模型(假设有黏土和有机质两种吸附质)比朗格缪尔模型拟合效果要好.

李相方等学者^[1]的观点与常规观点存在差异, 认为页岩气中的大量吸附气属于固-液界面吸附. 吸附学相关研究^[42]还指出当固-气界面吸附的Langmuir理论对固-液界面吸附也成立时, 溶剂吸附可以忽略(满足页岩气吸附条件), 吸附质分子以单分子层吸附在吸

表2 页岩有机质热演化各阶段孔隙特征及形成机理

Table 2 Pore characteristics and formation mechanism in each stage of shale organic matter thermal evolution

热演化各阶段	R_o (%)	温度 (°C)	有机质孔隙类型	有机质孔隙形成机理
生物化学生气阶段	<0.5	<350	脂族分子间孔	干酪根脂族C-H键释放
热催化生油气阶段	0.5–1.3	35–550	边缘油孔(液化孔)	沥青大量裂解为液态烃
热裂解生凝析气阶段	1.3–2.0		边缘(或内部)气孔	液态烃及剩余干酪根裂解为甲烷
深部高温生气阶段	>2.0	>550	芳族分子间孔、气孔	干酪根芳族C-H键释放

图6 (网络版彩图)页岩孔隙气-水分布^[1]. (a) 常规观点; (b) 笔者观点

Figure 6 (Color online) Distribution of gas and water in shale pore ^[1]. (a) Original viewpoints; (b) authors' viewpoints.

图7 (网络版彩图)固-气界面Langmuir吸附等温线^[43,44]. (a) 气体吸附量随压力变化曲线; (b) 气体吸附量随相对压力变化曲线. p_h 为吸附平衡时的气体压力, MPa; p_0 为气体的饱和蒸气压, MPa; p_h/p_0 为相对压力; $V_{\max}$ 为最大吸附量, m^3

Figure 7 (Color online) Langmuir adsorption isotherm of solid-gas interface [43,44]. (a) The curve of gas adsorption amount verse pressure; (b) the curve of gas adsorption amount verse relative pressure. p_h is gas pressure at the adsorption equilibrium, MPa; p_0 is saturated vapor pressure, MPa; p_h/p_0 is relative pressure; $V_{\max}$ is the maximum of adsorption amount, m^3 .

吸附剂表面的吸附位时,用浓度值代替压力值就得到固-液吸附的Langmuir表达式,相应的稀溶液中溶质的Langmuir吸附等温线如图8所示^[50].图8表明吸附量随浓度增加而增加,即固-液界面吸附对压力不敏感,而是压力通过溶液的浓度起作用.

$$W = \frac{hW_s C}{1 + hC}, \quad (2)$$

式中, W 为吸附量, mol; W_s 为饱和吸附量, mol; h 为吸附平衡常数.

4.3 页岩有机质孔隙内甲烷与水分布特征

基于以上部分对页岩有机质孔隙内水分布特征及甲烷吸附机理的认识,本文作者试对不同热演化阶段下有机质孔隙内甲烷与水分布特征进行阐述.

页岩生物化学生气阶段,随着时间的推移,压力、

图8 (网络版彩图)稀溶液中溶质的Langmuir型吸附等温线^[50]. (a) 液相吸附量随浓度变化曲线; (b) 液相吸附量随相对浓度变化曲线. C/C_0 为相对浓度; C_0 为溶质体在吸附温度时的饱和浓度, mol/kg

Figure 8 (Color online) The Langmuir adsorption isotherm of dilute solution [50]. (a) The curve of adsorption amount of liquid phase verse concentration; (b) the curve of adsorption amount of liquid phase verse relative concentration. C/C_0 is relative concentration; C_0 is saturated concentration of solute at the adsorption temperature, mol/kg.

温度以及埋藏深度的不断增加,有机物逐渐受热后转化成非极性的干酪根,演化产物以 CH_4 , CO_2 , H_2O 为主,根据“极性相近相吸”原则,固体骨架易吸附甲烷,而不易吸附极性水分子.但已有实验研究表明^[51],干酪根表面或孔隙内部的官能团结构致使有机质孔隙具有一定吸水能力.同时,分子模拟研究表明^[52],具有活性官能团的干酪根孔隙对水具有吸附能力.因此,页岩生物化学生气阶段,有机质孔隙内并非仅存在甲烷,而是存在一定水分,有机质孔隙内主要吸附非极性烃类,而官能团附近有水分子附着,该过程中存在固-液界面作用.

对于页岩热催化生油气阶段,镜质组反射率 R_o 达到1.3%左右^[53],干酪根大部分转化为固体沥青/焦沥青^[13],此阶段固体骨架主要为沥青芳族骨架.众所周知,沥青可溶于甲苯,而甲苯是极性的,依据“相似相

溶”原理, 沥青为极性物质, 即固体骨架易吸附极性水分子, 而不易吸附非极性烃类. 因此, 该过程也表现出固-液界面作用.

热裂解生凝析气阶段及深部高温生气阶段热演化作用类似于上述两阶段, 同样均呈现出固-液界面作用.

5 结论

(1) 对页岩干酪根各热演化阶段产物特征进行了评论. 生物化学生气阶段, 有机质在热的作用下演化为干酪根, 并伴随少量甲烷、二氧化碳、水、硫化氢等产物, 此阶段温度达到了脂族C-H键释放温度, 故固体骨架以干酪根芳族骨架为主; 热催化生油气及热裂解生凝析气阶段, 热成熟度达到了沥青生成值, 温度达到了干酪根液化温度, 此阶段产物主要为液态烃及残碳残渣; 深部高温生气阶段, 液态烃进一步裂解为

干气.

(2) 对页岩干酪根各热演化阶段有机质孔隙特征及形成机理进行了研究. 生物化学生气阶段, 干酪根脂族C-H键释放, 形成脂族分子间孔; 热催化生油气阶段, 沥青大量裂解为液态烃而形成边缘油孔(液化孔); 热裂解生凝析气阶段, 有机质孔隙以边缘(或内部)气孔为主; 深部高温生气阶段转化为干气, 此过程干酪根芳族C-H键释放, 有机孔隙以芳族分子间孔、气孔为主.

(3) 页岩干酪根热演化各阶段有机质孔隙内均有水的参与, 存在固-液界面作用. 生物化学生气阶段, 有机质孔隙内并非仅存在甲烷, 而是存在一定水分, 有机质孔隙内主要吸附非极性烃类, 而官能团附近有水分子附着; 热催化生油气阶段, 固体骨架易吸附极性水分子, 而不易吸附非极性烃类. 热演化各阶段均存在固-液界面作用.

参考文献

- Li X F, Pu Y C, Sun C Y, et al. Recognition of absorption/desorption theory in coalbed methane reservoir and shale gas reservoir (in Chinese). *Acta Petrolei Sin*, 2014, 35: 1113–1129 [李相方, 蒲云超, 孙长宇, 等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识. *石油学报*, 2014, 35: 1113–1129]
- Zeng S J, Yang L, Zeng K C. Status, problems and solutions to China's shale gas development (in Chinese). *China Popul Resour Environ*, 2013, 23: 33–38 [曾少军, 杨来, 曾凯超. 中国页岩气开发现状、问题及对策. *中国人口资源与环境*, 2013, 23: 33–38]
- Liu C Z. Present conditions and prospect of shale gas development (in Chinese). *Oil Forum*, 2013, 32: 32–37 [刘存忠. 页岩气开发现状及前景思考. *石油科技论坛*, 2013, 32: 32–37]
- Zou C N, Zhu R K, Bai B, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2011, 27: 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. *岩石学报*, 2011, 27: 1857–1864]
- Zou C N, Yang Z, Tao S Z, et al. Nano-hydrocarbon and the accumulation in coexisting source and reservoir (in Chinese). *Adv Pet Explor Dev*, 2012, 39: 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. *石油勘探与开发*, 2012, 39: 13–26]
- Zou C N, Zhu R K, Tao S Z, et al. *Unconventional Oil and Gas Geology* (in Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 2014 [邹才能, 朱如凯, 陶士振, 等. 非常规油气地质学. 北京: 地质出版社, 2014]
- Jiao K. The Characterization, Genesis and Evolution of Nanopores in Coals and Shales (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Nanjing: Nanjing University, 2015 [焦堃. 煤和泥页岩纳米孔隙的成因、演化机制与定量表征. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2015]
- Wu S T, Zhu R K, Cui J G, et al. Characteristics of lacustrine shale porosity evolution, Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China (in Chinese). *Adv Pet Explor Dev*, 2015, 42: 167–176 [吴松涛, 朱如凯, 崔京钢, 等. 鄂尔多斯盆地长7湖相泥页岩孔隙演化特征. *石油勘探与开发*, 2015, 42: 167–176]
- Chen Y Y, Zou C N, Maria M, et al. Porosity and fractal characteristics of shale across a maturation gradient (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2015, 26: 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. *天然气地球科学*, 2015, 26: 1646–1656]
- Cui J W, Zhu R K, Cui J G. Relationship of porous evolution and residual hydrocarbon: Evidence from modeling experiment with geological constrains (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2013, 87: 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. *地质学报*, 2013, 87: 730–736]
- Wang S Y, Hu R, Ren D C, et al. Genetic types and development mechanism of shale pores-with the example of shale in Southeast Sichuan (in Chinese). *J Shandong Univ Sci Technol (Nat Sci)*, 2015, 34: 9–15 [王书彦, 胡润, 任东超, 等. 页岩孔隙成因类型及其演化发育机理——以

- 川东南地区页岩为例. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2015, 34: 9–15]
- 12 Dong C M, Ma C F, Luan G Q, et al. Pyrolysis simulation experiment and diagenesis evolution pattern of shale (in Chinese). *Acta Sedimentol Sin*, 2015, 33: 1053–1061 [董春梅, 马存飞, 栾国强, 等. 泥页岩热模拟实验及成岩演化模式. 沉积学报, 2015, 33: 1053–1061]
 - 13 Li X J, Chen G S, Chen Z Y, et al. An insight into the mechanism and evolution of shale reservoir characteristics with over-high maturity (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2016, 27: 407–416 [李新景, 陈更生, 陈志勇, 等. 高过成熟页岩储层演化特征与成因. 天然气地球科学, 2016, 27: 407–416]
 - 14 Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Berlin-Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1978. 538
 - 15 Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin-Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 643–644
 - 16 Hou D J. *Petroleum Geochemistry* (in Chinese). Beijing: Petroleum Industry Press, 2011 [侯读杰. 油气地球化学. 北京: 石油工业出版社, 2011]
 - 17 Ungerer P. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Org Geochem*, 1990, 16: 1–25
 - 18 Qin K Z, Lao Y X, Huang X H. Evolution model and evaluation of organic carbon in oil shale (in Chinese). *Oil Gas Geol*, 1985, 6: 288–299 [秦匡宗, 劳永新, 黄醒汉. 油页岩有机碳的演化模式与评价方法. 石油与天然气地质, 1985, 6: 288–299]
 - 19 Behar F, Vandenbroucke M. Chemical modelling of kerogens. *Org Geochem*, 1987, 11: 15–24
 - 20 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. *Bull*, 2007, 91: 475–499
 - 21 Chen Y. Mechanisms and Evaluation of Shale Gas Generation from Organic-Rich Marine Shales (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2015 [陈媛. 海相富有机质页岩的生气机理和生气能力评价. 博士学位论文. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015]
 - 22 Wang Q, Xu X C, Chi M S, et al. FT-IR study on composition of oil shale kerogen and its pyrolysis oil generation characteristics (in Chinese). *J Fuel Chem Technol*, 2015, 43: 1158–1166 [王擎, 许祥成, 迟铭书, 等. 干酪根组成结构及其热解生油特性的红外光谱研究. 燃料化学学报, 2015, 43: 1158–1166]
 - 23 Tong J, Han X, Wang S, et al. Evaluation of structural characteristics of huadian oil shale kerogen using direct techniques (Solid-State ^{13}C NMR, XPS, FT-IR, and XRD). *Energ Fuels*, 2011, 25: 4006–4013
 - 24 Zeng Y S, Wu C D. Experimental study of the influence of temperature and water on the structure state of kerogen At 100 MPa pressure (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2005, 21: 245–250 [曾贻善, 吴朝东. 100 MPa压力下温度和水对干酪根结构状态影响的实验研究. 岩石学报, 2005, 21: 245–250]
 - 25 Slatt R M, O'Brien N R. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks. *Bull*, 2011, 95: 2017–2030
 - 26 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. *Bull*, 2012, 96: 1071–1098
 - 27 Yu B S. Classification and characterization of gas shale pore system (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2013, 20: 211–220 [于炳松. 页岩气储层孔隙分类与表征. 地学前缘, 2013, 20: 211–220]
 - 28 Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *ChemGeol*, 1995, 126: 247–260
 - 29 Chen J Y, Jin L J, Cheng H B, et al. *In-situ* Raman spectroscopy for pyrolysis of kerogen in high temperature and high pressure water (in Chinese). *J Instrum Anal*, 2008, 27: 192–195 [陈晋阳, 金鹿江, 程洪斌, 等. 高温高压水中干酪根热解的拉曼光谱原位研究. 分析测试学报, 2008, 27: 192–195]
 - 30 Helgeson H C, Richard L, McKenzie W F, et al. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 594–695
 - 31 Liu W H, Wang W C. The organic (biogenic) and inorganic (non-biogenic) sources of hydrocarbons—thought on theory of oil and gas formation (in Chinese). *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2000, 19: 179–186 [刘文汇, 王万春. 烃类的有机(生物)与无机(非生物)来源——油气成因理论思考之二. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19: 179–186]
 - 32 Leif R N, Simoneit B R T. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale. *Org Geochem*, 2000, 31: 1189–1208
 - 33 Mastalerz M, Schimmelmann A. Isotopically exchangeable organic hydrogen in coal relates to thermal maturity and maceral composition. *Org Geochem*, 2002, 33: 921–931
 - 34 Price L C. Metamorphic free-for-all. *Nature*, 1994, 370: 253–254
 - 35 Seewald J S. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, 1994, 370: 285–287

- 36 Oliveira A N, Oliveira L A. Influence of edapho-climatic factors on the sporulation and colonization of arbuscular mycorrhizal fungi in two Amazonian native fruit species. *Braz Arch Biol Technol*, 2010, 53: 653–661
- 37 Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 2003, 426: 327–333
- 38 Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3691–3723
- 39 Schimmelmann A, Lewan M D, Wintsch R P. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 3751–3766
- 40 Schimmelmann A, Boudou J P, Lewan M D, et al. Experimental controls on D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis. *Org Geochem*, 2001, 32: 1009–1018
- 41 Wang X F, Liu W H, Xu Y C, et al. Thermal simulation experiments of the function of water in the organic matter formation of gaseous hydrocarbon evolution (in Chinese). *Prog Nat Sci*, 2006, 16: 1275–1281 [王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究. *自然科学进展*, 2006, 16: 1275–1281]
- 42 Kondo S, Ishikawa D, Abe K, et al. Adsorption Science (in Chinese). Li G X, Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 [近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫, 等. 吸附科学. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006]
- 43 Jiang Z H, Sun D Z, Shao G J. Applied Surface Chemistry and Technology (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2009 [姜兆华, 孙德智, 邵光杰. 应用表面化学与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业出版社, 2009]
- 44 Yan X C, Luo M D. Surface Chemistry (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2005 [颜肖慈, 罗明道. 界面化学. 北京: 化学工业出版社, 2005]
- 45 Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. Shale gas-in-place calculations part I: New pore-scale considerations. *SPE J*, 2012, 17: 219–229
- 46 Ambrose R J, Hartman R C, Akkutlu I Y. Multicomponent sorbed phase considerations for Shale Gas-in-place Calculations. *SPE Product Operat Symp*, 2011, 17: 219–229
- 47 Hartman R C, Ambrose R J, Akkutlu I Y, et al. Shale Gas-in-Place Calculations Part II - Multicomponent Gas Adsorption Effects. In: *Proceedings of North American Unconventional Gas Conference and Exhibition*. The Woodlands: Society of Petroleum Engineers, 2011
- 48 Guo P, Wang D L, Wang Z H. Investigation on the characteristics and development mechanism of shale gas reservoir (in Chinese). *Geol Sci Technol Inf*, 2012, 6: 118–123 [郭平, 王德龙, 汪周华, 等. 页岩气藏储层特征及开发机理综述. *地质科技情报*, 2012, 6: 118–123]
- 49 Zhang Z Y, Yang S B. On the adsorption and desorption trend of shale gas (in Chinese). *J Exper Mecha*, 2012, 27: 492–497 [张志英, 杨盛波. 页岩气吸附解吸规律研究. *实验力学*, 2012, 27: 492–497]
- 50 Keller J U, Staudt R. Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Netherlands: Springer, 2005
- 51 Larsen J W, Aida M T. Kerogen chemistry I. Sorption of water by type II kerogens at room temperature. *Energy Fuels*, 2004, 18: 1603–1604
- 52 АйРҮНн А Т. The Prediction and Prevention of Coal Mine Gas Power Phenomenon (in Chinese). Tang X Y, Trans. Beijing: Coal Industry Press, 1992. 67–69 [艾鲁尼 A T. 煤矿瓦斯动力现象的预测和预防. 唐修义, 译. 北京: 煤炭工业出版社, 1992. 67–69]
- 53 Tissot B P. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *Bull*, 1987, 71: 1445–1466

Review on hydrocarbon generation, pores formation and its methane adsorption mechanism in shale kerogen

MIAO YaNan¹, LI XiangFang^{1*}, WANG XiangZeng², CHEN Yu¹,
ZHOU YunJian¹, LIU FengWei³ & XIA Jun¹

¹ Ministry of Education (MOE) Key Laboratory of Petroleum Engineering,
China University of Petroleum at Beijing, Beijing 102249, China;

² Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Corp. Ltd., Xi'an 710075, China;

³ The Northeast Oil & Gas Branch, China Petrochemical Corporation (SINOPEC), Changchun 130062, China

Now problems of shale gas development reveal that organic matter diagenesis, hydrocarbon generation process of kerogen, characteristics of methane and water occurrence in organic pores are all with complexities, which will seriously affect the desorption and production laws of shale gas. But existing research is shortage in these aspects, such as: the product characteristics of each thermal evolution stage of shale organic matter, the mechanism of hydrocarbon generation, organic pores type as well as formation mechanism. Besides, the occurrence modes of methane and water in organic pores are controversial, so further research is necessary. Literature reviews on process of kerogen formation, generation mechanism of oil/gas in shale kerogen, evolution characteristics of pores in organic matter and water distribution characteristics in pores of organic matter are conducted. During the biochemistry stage, kerogen is generated by bacterial action and condensation polymerization. Because the C-H bonds of aliphatics in kerogen release, aliphatic-intermolecular pores occur. During the thermo-catalysis stage, asphaltenes, liquid hydrocarbon and residual kerogen are generated by thermal-depolymerization, and cracking of asphalt turn out to be liquid hydrocarbon, so the marginal-oil pores (liquefied pores) form. During the thermo-cracking stage, liquid hydrocarbon crack into wet gas, and major pores in organic matter are marginal (or internal) -gas pores. During the deep high temperature stage, hydrocarbon transform into dry gas, owing to the release of C-H bonds in kerogen aromatics, pores in organic matter mainly include intermolecular pores in aromatic and gas pores. In addition, it is water that is involved in the pores of organic matter during each thermal evolution stage of shale kerogen, which shows a solid-liquid interface effect. As a theoretical basis on exploration and development of shale gas, it is valuable to obtain better understanding on production discipline of shale gas.

shale, kerogen, hydrocarbon generation, pores in organic matter, adsorption

PACS: 68.08.-p, 68.43.Mn, 68.65.-k, 88.20.fq

doi: [10.1360/SSPMA2016-00539](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00539)