

低压 N₂ 吸附测试条件对页岩样品测试结果的影响

谷渊涛^{1,2}, 万泉¹, 覃宗华¹, 李姗姗^{1,2}, 傅宇虹^{1,2}, 杨美稚^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

低压 N₂ 吸附能够获得较为准确的比表面积、孔尺寸、孔体积、孔径分布等参数, 是目前页岩气储层纳米孔隙系统表征的常用方法之一。低压 N₂ 吸附实验测试条件如样品粒径及脱气温度的选择可能对测试结果造成较大影响, 从而影响对页岩储层孔隙的准确评价。前人相关研究中页岩气储层低压 N₂ 吸附实验测试条件的选择尚未形成统一标准。笔者通过黑色页岩样品不同粒径和不同脱气温度条件下的低压 N₂ 吸附测试, 探讨这两个因素对测试结果的影响。

采集了贵州遵义下寒武统牛蹄塘组 2 个露头黑色页岩样品和铜仁九门冲组 3 个钻孔黑色页岩样品。根据 GB/T 19145-2003《沉积岩中总有机碳的测定》在有机元素分析仪 vario MACRO cube 上完成样品的 w (TOC) 测试。采用美国 3Y 显微光度计 (MSP UV-VIS 2000 SPECTROMETER SYSTEM) 进行热成熟度 R_o 测试。低压 N₂ 吸附实验在美国 Quantachrome autosorb iQ 全自动气体吸附分析仪上完成。首先将样品粉碎成块体 (粒径 > 10 目) 和粉末 (粒径 < 100 目) 两个粒级, 在 60℃ 下烘干。称取约 0.5 g 样品, 分别在 80、100、150、200、250、300℃ 下脱气 4 h, 之后在相对压力为 10^{-6} ~0.99 的范围内进行低压 N₂ 吸附测试。样品总比表面积采用多点 BET (brunauer-emmett-teller) 方法计算, 微孔体积与介孔体积采用 DFT 模型进行计算, 微孔比表面积采用 t-Plot 方法计算。

不同粒径的样品测试结果表明: 1) 从块体到粉末, 同一样品总比表面积增加 (增幅 20%~120%), 样品中的介孔体积增加 2~7 倍, 微孔体积变化不大。说明破碎过程可能打开了更多的介孔孔隙, 对微孔的影响较小。2) 样品的粒径影响回滞环的形状。块体样品较难达到吸附和脱附平衡, 测试时间较长。粉末样品能够较快的达到吸附和脱附平衡, 显示了较好的孔隙连通性。

不同脱气温度的样品测试结果表明: 1) 露头样品相对于钻孔样品 w (TOC) 更高、热成熟度更低, 两种样品总比表面积和微孔比表面积与 w (TOC) 均呈正相关关系。2) 当脱气温度从 80℃ 变为 100℃ 时, 所有样品的总比表面积都有所增加 (增幅 5%~15%), 说明样品中自由水不利于气体吸附。微孔比表面积增加显著 (增幅 30%~120%), 说明水分可能堵塞微孔通道或占据微孔中的吸附位点。3) 随脱气温度升高露头样品总比表面积增大, 钻孔样品总比表面积先增大后趋于平稳, 可能是由于有机质类型及热成熟度不同造成的。4) 露头样品微孔比表面积及微孔体积均随脱气温度升高而增加, 表明加热过程中热成熟度相对较低的部分有机质可能会生成一些纳米孔隙, 从而增大了样品的微孔比表面积。钻孔样品热成熟度相对较高 (有机质演化较为彻底), 加热可能会产生孔隙也可能会破坏孔隙, 其总比表面积及孔体积在脱气温度为 150℃ 以后无明显变化。

通过上述的测试分析, 可以得出以下结论: 1) 不同的样品粒径和脱气温度会对样品中的孔隙产生很大影响, 测试结果也有很大差别。2) 粉末样品更易达到吸附和脱附平衡, 能够更加准确的反映样品中的孔隙特征, 因此建议将样品粉碎至粉末后再进行气体吸附实验。3) 脱气目的在于除去样品表面的自由水, 脱气温度过高会对样品本身造成损伤, 因此建议脱气温度设置为 100~150℃。