页岩及黏土纳米孔隙中液态水分布量化研究

李靖^{1,2}, 陈掌星^{1,2*}, 李相方¹, 王香增³, 吴克柳^{1,2}, 冯东¹, 曲世元¹

1. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;

2. Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Alberta T2N1N4, Canada;

3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 西安 710075

* E-mail: zhachen@ucalgary.ca

收稿日期: 2017-05-08; 接受日期: 2018-01-18; 网络版发表日期: 2018-09-30

国家科技重大专项(编号: 2017ZX05039, 2016ZX05042)和国家自然科学基金(批准号: 51490654)资助项目

摘要 页岩储层富含纳米级孔隙, 因此在纳米尺度上研究孔隙内流体分布特征具有重要意义. 本研究基于室内实验, 量化评价了页岩及黏土孔隙含水饱和度分布特征, 实验发现: 在水吸附过程中, 黏土孔隙内“毛细凝聚”现象显著, 当环境相对湿度较高时, 部分小孔隙将被毛管水完全阻塞; 而对于页岩样品, 无机质孔隙表现出亲水作用, 但是有机质表现出憎水作用, 页岩整体吸水能力相对较弱. 同时, 考虑页岩有机质与无机质孔隙形貌特征差异性, 建立数学模型研究孔隙形状对吸水特征的影响. 结果表明: 利用狭缝孔模型计算的吸水曲线与实测结果更接近, 因此在研究页岩吸水特征时, 应将孔隙形状假设为狭缝孔, 而非通常假设的圆管孔. 本研究将对深入认识及评价页岩储层不同类型孔隙内流体的赋存方式及产出机理奠定理论基础.

关键词 页岩, 黏土, 纳米孔隙, 吸水特征, 含水饱和度

1 引言

页岩气是一种特殊的非常规资源, 主要以吸附态、游离态及少量溶解态赋存于页岩孔隙-裂缝系统中^[1], 具有自生自储、无气水界面、大面积连续成藏、低孔、低渗等特征^[2]. 在原始条件下, 页岩储层普遍具有一定含水饱和度, 研究表明: 美国Barnett盆地、Haynesville盆地、Eagle Ford盆地、Marcellus盆地及Fayetteville盆地页岩储层原始含水饱和度分别为25%~35%, 15%~35%, 7%~20%, 12%~35%及15%~50%^[3]; 国内长宁-威远及富顺-永川页岩气示范区原始含水饱和度为40%~46%及33%~39%^[4,5]. 储层含水饱和度的

存在将在很大程度上影响页岩气吸附能力及流动能力, 为气藏资源量评估及产能预测带来一定困难. 因此, 储层含水条件下页岩气吸附能力及流动能力预测方法的研究, 对气田开发方案的制定及开发潜力的评价具有重要意义; 而明确与认识原始条件下储层含水饱和度分布特征是开展该研究的基础.

目前对于页岩气藏含水饱和度的评价方法主要包括: (1) 基于测井曲线评估储层尺度的含水饱和度; (2) 基于室内实验测试岩心尺度的含水饱和度. 对于常规砂岩储层而言, 普遍采用Archie公式(储层电阻率与含水饱和度的关系)对测井数据进行换算从而得到含水饱和度^[6]; 而对于页岩储层而言, 由于原始储层水多处

引用格式: 李靖, 陈掌星, 李相方, 等. 页岩及黏土纳米孔隙中液态水分布量化研究. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1219–1233

Li J, Chen Z X, Li X F, et al. A quantitative research of water distribution characteristics inside shale and clay nanopores (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 1219–1233, doi: 10.1360/N092017-00137

于束缚状态, 气井产水量极低, 地层水电阻率难以确定^[7]; 同时页岩矿物组成复杂, 不同类型矿物(例如黏土或有机质)对储层电阻率也产生影响^[8]。因此, 页岩储层中Archie公式适用性较差, 基于测井数据得到的储层含水饱和度将可能存在较大误差, 通常需要修正或改进^[9]。相比而言, 基于室内实验评价页岩尺度的含水饱和度更为准确, 该实验手段主要是将密闭取芯的岩样进行蒸馏或热解^[10-12], 提取岩心中各类流体含量, 并进一步确定含水饱和度。同时, 近年来诸多学者采用核磁共振(NMR)和电子计算机断层扫描(CT)等方法测试页岩孔隙流体的分布特征。李海波等人^[13]和朱华银等人^[14]利用NMR技术, 研究了驱替过程中含水饱和度在岩心中的分布规律; Liu等人^[15]和Lin等人^[16]利用NMR技术, 研究了渗吸过程中含水饱和度在页岩孔隙中的迁移特征, 以及含水饱和度前缘随时间变化特征; Dutta等人^[17]利用CT扫描技术对渗吸过程中的岩心切片进行成像, 并分析了含水饱和度的分布特征。

然而, 页岩储层富含纳米级孔隙, 基于测井曲线或室内蒸馏(热解)评价储层含水饱和度过于宏观, 难以刻画孔隙尺度内流体分布特征; 目前常用的核磁共振NMR技术尽管在一定程度上能够对样品中孔隙水的分布特征进行刻画, 但是NMR曲线表示弛豫时间与振幅的关系, 只能定性描述样品中“大孔隙”或者“小孔隙”的流体含量的“多”或者“少”, 而并不能有效定量描述孔隙尺度与流体饱和度的关系; 目前常用的纳米CT技术精度也有限, 难以量化几个或几十个纳米尺度范围内的孔隙流体分布特征。一般认为在不同尺度孔隙

内, 含水饱和度的空间分布主要包括^[18,19]: (1) 以束缚水膜形式存在于无机质孔隙表面(尤其黏土矿物); (2) 以毛管水形式占据孔隙空间。但是以目前研究手段难以量化评价束缚水膜与毛管水在页岩储层纳米孔隙的分布特征。因此, 在纳米尺度内量化研究含水饱和度的分布特征、有效评价束缚水膜及毛管水的分布规律仍然是目前研究的热点与难点。

据此, 本研究以页岩及黏土为研究对象, 设计实验并试图在纳米尺度量化孔隙内吸附态水膜厚度及毛管水分布特征; 同时基于水膜理论, 考虑岩石-水膜-气相间的微观作用力(分子间作用力、静电力及结构力), 建立孔隙壁面水膜厚度量化模型; 进一步通过实际样品孔隙形状分析, 揭示孔隙形状对孔隙水分布的影响规律。该研究将为量化研究及评价页岩储层含水饱和度和分布特征奠定理论基础。

2 实验

2.1 实验原理

在实验条件下, 样品的含水饱和度通过“岩心驱替法”与“水分平衡法”来获得。“岩心驱替法”是将实验样品首先饱和地层水, 然后利用气相作为驱替介质, 通过控制驱替压差得到样品不同含水饱和度条件。“水分平衡法”是将样品置于密封环境, 通过饱和盐水控制环境中的相对湿度(气相中水蒸气含量), 使得样品吸附一定量水分, 并最终达到稳定状态^[20]。如图1所示, 在平

图1 “水分平衡法”原理示意图

衡水过程中, 样品中水分含量主要取决于环境的湿度: 相对湿度越高, 环境中水蒸气含量增加, 对应样品孔隙中吸附的水分含量越多, 样品孔隙中含水饱和度也越高; 相反, 如果环境相对湿度将低, 样品中水分也将蒸发; 因此环境中的湿度值将与样品中水分含量存在一一对应的关系。

对于常规砂岩储层而言, 认为含水饱和度是由于成藏过程中气相对储层水的驱替作用所致, 因此样品的含水饱和度通常通过“岩心驱替法”获得。然而, 页岩储层普遍具有“超低含水饱和度”特征, 生烃过程中气相对储层水“汽化携液”作用是导致该“超低含水饱和度”特征的重要原因^[3~5], 因此页岩储层中“气态水”与“液态水”的热力学平衡关系不容忽视。同时, 考虑到页岩孔隙多处于纳米尺度, 在气驱水过程中需要克服极大的毛管阻力; 同时液态水在页岩样品中流动速率极低, 为流量监测带来困难。因此在目前实验室条件下, “岩心驱替法”难以有效获得页岩样品的含水饱和度, 而“水分平衡法”是煤岩与页岩水分(含水饱和度)还原的主要方法。Ross和Bustin^[21], Gasparik等人^[22]基于平衡水页岩样品, 研究水分对页岩吸附能力的影响; Gensterblum等人^[23,24]基于平衡水页岩样品, 研究水分对页岩气流动能力的影响。同时, Newsham等人^[25,26]利用水蒸气在致密砂岩与页岩样品的吸附/解吸特征刻画毛管力曲线。因此, “气态水”与“液态水”的热力学平衡关系在研究页岩与水相互作用中起到关键性作用, 本研究也将利用“水分平衡法”对页岩含水量进

行刻画。

2.2 实验流程

常规“水分平衡”实验一般利用饱和硫酸钾(K_2SO_4)溶液将相对湿度控制为 $RH \approx 0.98$ ^[20]。与常规实验不同, 在本研究中使用多组饱和盐水, 由低至高调节环境湿度, 使样品具有不同程度的含水特征。值得注意的是, 在本研究中不仅需要刻画页岩整体的吸水特征, 还需要研究液态水(吸附水)在不同尺度纳米孔隙中的赋存状态及分布特征。考虑到NMR技术及CT技术的局限性, 本研究利用“液氮吸附法”量化不同含水样品的孔隙分布曲线, 并基于“干岩样”与“含水岩样”孔隙分布曲线的差值来确定孔隙水的分布特征, 实验流程如图2所示。

3 结果

3.1 实验样品

本研究的实验样品除了页岩以外, 同时还选取了蒙脱石样品进行对比研究。其中: 页岩样品(S)为天然样品, 采自下志留统龙马溪组, 页岩有机质生烃指数(KTI)172.84, 氢指数(HCI)244, 为II型干酪根, 镜质体反射率为2.42%, 以生成干气为主, 有机质质量含量2.8%; 蒙脱石样品(M)为纯黏土矿物, 购买于北京怡蔚特化公司。本研究页岩样品的矿物组成通过X射线衍射方法(XRD)获得, 主要矿物组成如表1所示。

图2 样品中孔隙水分分布测试流程

表 1 研究样品主要矿物组成

样品	矿物种类和含量(%)					黏土含量	黏土组成(%)				
	石英	钾长石	钠长石	白云石	黄铁矿		蒙脱石	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石
页岩	17.0	3.6	19.6	—	20.1	39.7	—	33	55	4	8
蒙脱石	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—

3.2 水分吸附测试

样品的平衡水分实验参考美国矿业局标准ASTM D1412-07^[20], 选用粉碎100~150目(100~150 μm)样品约10 g, 置于密封容器中利用饱和盐溶液调节环境湿度. 与常规平衡水实验不同, 本研究除了使用饱和硫酸钾溶液(K_2SO_4)外, 还使用氯化锌(ZnCl_2)、氯化钠(NaCl)以及硝酸钾(KNO_3)饱和盐溶液. 在25℃条件下, 各类饱和盐溶液所对应的相对湿度如表2所示^[27]. 实验样品的平衡水过程由低湿度($\text{RH}=0.1$)向高湿度($\text{RH}=0.98$)逐步过渡, 考虑到页岩及黏土矿物吸水速率较为缓慢, 为保证水分达到平衡, 每组平衡水测试实验持续时间约为1个月左右, 直至样品质量保持恒定.

3.3 孔隙分布测试

本研究样品的孔隙水分布特征将利用“干燥岩样”与“含水岩样”孔隙分布曲线的差值来确定, 为准确表征样品纳米级孔隙分布特征, 本研究采用77 K (−196℃)条件下液氮吸附方法测量页岩及黏土矿物的孔隙分布特征, 所选用的实验仪器为美国康塔公司NOVA 2200e全自动孔径分析仪.

与常规测试方法不同, 本研究不仅测试了干燥样品的液氮吸附曲线, 还进一步测试了不同湿度条件($\text{RH}=0.1, 0.75, 0.94, 0.98$)的含水样品的液氮吸附曲线. 考虑到液氮吸附过程是在极低的温度下进行(−196℃), 样品中的水分在该条件下已成为固态, 水分的蒸发或者扩散可以忽略, 样品中的水分可以保留, 因

表 2 饱和盐溶液所对应的相对湿度值^[27]

饱和盐水	相对湿度RH
氯化锌 ZnCl_2	0.1
氯化钠 NaCl	0.75
硝酸钾 KNO_3	0.94
硫酸钾 K_2SO_4	0.98

此基于本研究方法可以有效量化孔隙水在含水样品中的分布特征.

在测得液氮吸附曲线后, 样品的孔隙分布曲线(PSD)通过BJH方法^[28]进行计算. 本研究页岩(S)及蒙脱石(M)样品在不同含水条件下的液氮吸附曲线以及所对应的孔隙分布曲线如图3所示. 结果表明: 水分的存在将显著降低样品的孔隙分布曲线; 同时, 水分对黏土矿物孔隙的影响显著大于页岩, 尤其对于强水湿的蒙脱石样品, 在高含水条件下($\text{RH}=0.98$), 6~7 nm的微孔将在孔隙分布曲线中“消失”, 即此类孔隙已被水分完全充填(图3(a)); 而页岩样品中的孔隙不会“消失”, 该现象很有可能是页岩中存在憎水的有机质孔隙所致(图3(b)); 因此润湿性对于页岩孔隙的气-水分布特征起到决定性作用, 将在第5部分中详细分析.

3.4 表面电荷测试

在储层条件下, 页岩黏土及黏土矿物表面通常存在一定量的负电荷, 表面电荷密度将在很大程度上影响孔隙表面对水膜的吸附能力(静电力), 因此天然页岩及黏土的带电性质也需要进行研究. 一般而言, 阳离子交换能力(CEC)是标定黏土带电性质的主要参数, 该值表征单位质量矿物中所含有的全部交换性阳离子的摩尔数, 也即矿物所带负电荷的总量. 在本研究中, 页岩及黏土样品的阳离子交换能力(CEC)利用 Ba^{2+} 饱和法进行测量^[29], 同时, 样品中所含的阳离子类型由等离子体质谱仪(ICP-MS)进行分析. 进一步地, 样品表面电荷密度可以根据离子交换能力(CEC)与比表面积(SSA)的比值来确定: $\sigma=\text{CEC}/\text{SSA}$. 考虑到黏土矿物及页岩黏土存在大量的层间微孔, 本研究样品的比表面积基于极性吸附剂乙二醇单乙醚(EGME)进行测量^[30], 数据如表3所示. 进一步将本研究黏土及页岩样品的表面电荷数据与Revil等人^[30]的测量结果进行对比, 如图4所示, 各类矿物的表面电荷密度大多介于0.16~0.48 C/m^2 .

图 3 研究样品不同含水条件下液氮吸附曲线及孔隙分布曲线

表 3 本研究样品的阳离子交换能力及表面电荷密度^{a)}

样品	SSA (m ² /g)	σ (C/m ²)	CEC (meq/100 g)	主要的阳离子 (meq/100 g)			
				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
蒙脱石(M)	335.15	0.206	71.57	65.4	—	2.5	1.8
页岩(S)	37.24	0.159	6.14	2.3	2.5	0.4	0.5

a) 1 meq/100 g=0.9632 C/g (其中, meq是单位毫摩尔物质所具有的电荷数, 即为 $1 \times 10^{-3} eN$, e 是电子电荷, $e=1.602 \times 10^{-19}$ C; N 是阿伏伽德罗常数, $N=6.023 \times 10^{23}$ mol⁻¹).

图 4 比表面积(SSA)与离子交换能力(CEC)关系曲线

4 水膜厚度量化模型

4.1 微观力学分析

在本研究中, 固体表面与水膜的微观作用力由 Deryaguin 等人^[31]提出的分离压模型进行表征, 该模型由分子间作用力 Π_m 、静电力 Π_e 与结构力 Π_s 三部分组成, 且3部分作用均与水膜厚度 h 存在对应关系:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h). \quad (1)$$

(1) 分子间作用力 Π_m

分子间作用力主要包含色散力(london force)、取向力(keeson force)及诱导力(debye force)短程作用力以及由于短程作用力在分子间的传播而形成的长程作

用力^[31]. 该作用力可以为引力, 也可以为斥力, 其方向取决于固体表面性质, 在叠加各个分子间短程作用力及长程作用力的基础上, 分子间作用力可以表示为^[32]

$$\Pi_m(h) = -\frac{A_{\text{gws}} \left(15.96 \cdot \frac{h}{l} + 2 \right)}{12\pi h^3 \left(1 + 5.32 \cdot \frac{h}{l} \right)^2}, \quad (2)$$

其中, A_{gws} 为气-液-固三相作用的哈梅克常数, J; h 为水膜厚度, nm; l 为分子作用力波长, nm, 取 $l \approx 100$ nm计算^[32]. 当水膜厚度较小时($h \ll l$), 式(2)将退化为 $\sim A/h^3$ 的形式, 即为分子间作用力 Π_m 的常用模型; 当 $h \gg l$ 时, 式(2)将退化为 $\sim B/h^4$ 的形式.

气-液-固三相作用(液相介于气相与固相之间)的哈梅克常数 A_{gws} 可以表征为^[33]

$$A_{\text{gws}} \approx \left(\sqrt{A_{\text{gg}}} - \sqrt{A_{\text{ww}}} \right) \left(\sqrt{A_{\text{ss}}} - \sqrt{A_{\text{ww}}} \right), \quad (3)$$

其中, A_{gg} , A_{ww} , A_{ss} 为气体、液体、固体在真空中的哈梅克常数, J. 一般而言, 气相在真空中的哈梅克常数 $A_{\text{gg}} \approx 0$ J, 一些液体及固体在真空中的哈梅克常数在表4中给出^[34-36]. 基于式(3)及表4数据, 石英-水膜-气相系统下的哈梅克常数 A_{gws} 为 $-1.2 \sim -1.9 \times 10^{-20}$ J; 黏土-水膜-气相系统下的哈梅克常数 A_{gws} 为 $-3.2 \sim -4.9 \times 10^{-20}$ J.

(2) 静电力 Π_e

当相互作用的表面具有一定电荷时, 表面间将产生库伦作用力, 即为静电力. 考虑到页岩黏土或纯黏土矿物表面带有负电荷, 虽然水分子不带电, 但是水分子为极性分子, 可以被带电表面的电荷极化, 因此页岩及黏土表面与水分子间也存在静电力^[31]. 在本实验中主要研究水蒸气的吸附行为, 体相流体(吸附态水膜)假设为纯水(不含任何电解质), 在该条件下的静电力可以近似表示为^[37]

$$\Pi_e(h) = 2\varepsilon_r \varepsilon_0 (k_B T / ze)^2 \cdot K^2, \quad (4)$$

其中, K 为相关的系数, 可以表征为

表4 一些物质在真空中的哈梅克常数^[34-36]

液体	$A_{\text{ww}} (10^{-20} \text{ J})$	固体或矿物质	$A_{\text{ss}} (10^{-20} \text{ J})$
水	3.7, 4.0	煤	6.07
乙醇	4.2	石墨	2.7~5.9
辛烷	4.5	石英	6.5~8.5
苯	5.0	高岭石	13~16
环己烷	5.2	蒙脱石	15~20

$$K \tan(Kh) = \frac{-\sigma}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 (k_B T / ze)}. \quad (5)$$

因此, 结合式(4)与式(5), 可以计算黏土与页岩吸水过程中的静电力作用. 对于水膜厚度较小的情况 $h \rightarrow 0$, 静电力模型将简化为 C/h ; 对于水膜厚度较厚的情况 $h \rightarrow \infty$, 静电力模型将简化为 D/h^2 . 同时可以看出, 静电力的量值主要取决于表面电荷密度 σ 以及矿物中阳离子的价态 z , 例如: 一价离子 K^+ 或 Na^+ ; 或者二价离子 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} . 在本研究中, 与静电力相关的计算参数将从3.4部分的实验结果中获得.

(3) 结构力 Π_s

对于极性分子而言(如水分子), 由于受到固体表面极性或者电荷的影响, 在靠近固体表面的分子将发生定向排列形成过渡层, 该过渡层内的分子结构与体相分子结构不同, 在一定程度上将影响固体表面对其他分子的吸附, 此作用力称为“结构力”^[31]. 研究表明^[38,39]: 结构力一般为短程作用力, 作用范围小于5 nm, 该作用可以表现为引力, 也可以表现为斥力, 取决于固体表面的润湿性, 结构力可以利用半经验公式表示为^[31]

$$\Pi_s(h) = k e^{-\frac{h}{\lambda}}, \quad (6)$$

其中, k 为固体表面相关系数, N/m^2 ; λ 是水分子特征长度, nm. 一般而言, λ 介于1~2 nm^[38,39], 但是 k 的取值主要取决于固体表面的润湿性. Churaev^[38,39]研究表明: 当固相与液相接触角小于 20° , 结构力将表现为引力作用, 此时 $k > 0$; 当固相与液相接触角小于 40° , 结构力将表现为斥力作用, 此时 $k < 0$. 考虑到目前研究并未给出结构力系数 k 的理论计算方法, 在本研究中, 与结构力相关的计算参数将通过模型与实验数据的拟合得到(详见表5). 基于Churaev^[38,39]实验数据与本研究实验结果, 结构力相关参数 $k \cdot \lambda$ 与润湿角 θ 的关系如图5所示, 可以近似表示为

$$k\lambda = -\exp\left(\frac{\theta}{\beta}\right) + \alpha,$$

其中, α 与 β 为相应的拟合参数, $\alpha = 2.83 \times 10^{-2} \text{ N/m}$, $\beta = 40.56^\circ$.

4.2 孔隙形状影响

考虑到孔隙形状是影响黏土及页岩吸水曲线特征的主要原因之一, 本研究进一步基于扫描电子显微镜

表 5 本研究样品的基本参数

参数	数值(蒙脱石)	数值(页岩)	参考数值来源
温度 T (K)	298	298	—
液态水摩尔体积 V_m (m^3/mol)	18×10^{-6}	18×10^{-6}	—
气体常数 R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	8.314	8.314	—
哈梅克常数(气-液-固作用) A_{swg} (J)	-4.9×10^{-20}	-3.3×10^{-20}	$-1.2 \sim -4.9 \times 10^{-20}$ [34-36]
哈梅克常数(液-气-液作用) A_{wgw} (J)	3.7×10^{-20}	3.7×10^{-20}	3.7×10^{-20} [34-36]
分子作用力波长 l (nm)	100	100	100 [32]
真空介电常数 ϵ_0 (F/m)	8.85×10^{-12}	8.85×10^{-12}	—
液态水相对介电常数 ϵ_r	81.5	81.5	—
玻尔兹曼常数 k_B (J/K)	1.38×10^{-23}	1.38×10^{-23}	—
电荷电量 e (C)	1.60×10^{-19}	1.60×10^{-19}	—
离子价态(交换阳离子) z	1.0	1.0	—
表面电荷密度 σ (C/m^2)	0.20	0.16	$0.16 \sim 0.48$ [30]
结构力系数 k (N/m^2)	1.5×10^7	-1.0×10^7	$-5 \sim 2$ [38,39]
水分子特征长度 λ (nm)	1.0	1.0	$1.0 \sim 2.5$ [38,39]
表面张力(气-液界面) γ (mN/m)	72.5	72.5	—

图 5 润湿角与结构力参数的拟合曲线

(SEM)技术对蒙脱石及页岩的孔隙形状进行分析。如图6所示：黏土晶间孔(图6(a))、页岩微裂缝(图6(b))以及无机质孔隙(图6(c))，多表现出狭缝孔特征；而页岩有机质的孔隙(图6(d))多表现为圆管孔。因此本研究将黏土及页岩孔隙简化为“狭缝孔”及“圆管孔”两种类型，并建立相应的水膜厚度量化模型。

尽管纳米孔隙内的水膜厚度量化模型已被诸多学者研究[40-44]，但是目前的模型大多仅考虑分子间作用力或静电力，此类模型仅能够用于量化亲水孔隙内水膜厚度，如石英、云母、黏土等。但在本研究中，除了

图 6 本研究黏土及页岩样品的SEM图片

亲水的黏土矿物，还需要量化页岩的吸水特征。对于页岩而言，除了无机质孔隙对水分子的“亲水作用力”，有机质孔隙(干酪根、沥青质、石墨等)对水分子的“疏水作用力”也同样需要考虑。在表面力(分子间作用力、静电力与结构力)模型中，仅有结构力与润湿角具有直接关系，因此本研究将用结构力来描述页岩有机质孔隙的“疏水作用力”。

(1) 狭缝孔模型

假设狭缝孔缝宽为 H , 水膜厚度为 h , 水膜吸附于孔壁两侧, 孔隙内总的水膜厚度为 $2h$, 狭缝孔内水膜受力分析如图7所示. 以吸附在狭缝孔壁面 I 的水膜①为研究对象, 在力学分析时, 不仅需要考虑壁面 I 对水膜①的作用力 $\Pi_1(h)$, 还需要考虑狭缝孔壁面 II 对水膜①的作用力 $\Pi_2(h)$ 以及吸附在壁面 II 的水膜②对水膜①的作用力 $\Pi_3(h)$ ^[43-45].

在考虑狭缝孔壁间相互作用后, 水膜受到的作用力可以表示为

$$\begin{aligned}\Pi_{\text{slit}}(h) &= \Pi_1(h) + \Pi_2(h) + \Pi_3(h), \\ \Pi_1(h) &= \Pi_m(A_{\text{gws}}, h) + \Pi_c(h) + \Pi_s(h), \\ \Pi_2(h) &= \Pi_m(A_{\text{gws}}, H-h) + \Pi_c(H-h) + \Pi_s(H-h), \\ \Pi_3(h) &= -\Pi_m(A_{\text{wgs}}, H-2h),\end{aligned}\quad (7)$$

其中, $\Pi_1(h)$ 表示水膜与本狭缝壁面间的作用力, MPa; $\Pi_2(h)$ 表示水膜与另一侧狭缝壁面间的作用力, MPa; $\Pi_3(h)$ 表示水膜与另一侧壁面水膜间作用力, MPa; 值得注意的是, 在 $\Pi_1(h)$ 与 $\Pi_2(h)$ 中, 均为壁面对水膜(液-固表面对气-液表面)的分离压, 表现为气-液-固三相作用, 哈梅克常数用 A_{gws} 表示; 而在 $\Pi_3(h)$ 中, 是两个水膜间的相互作用, 为两个气-液表面的相互作用力, 哈梅克常数用 A_{wgs} 表示. 根据式(3), 计算得到 A_{wgs} 约为 3.7×10^{-21} J.

图7 狭缝孔模型水膜力学平衡

图8 圆管孔隙模型水膜受力分析示意图

水蒸气在狭缝孔中吸附时, 水膜厚度 h 与天然气相对湿度RH(也即为水蒸气相对压力 P_v/P_0)可以表示为

$$\Pi_{\text{slit}}(h) = -\frac{RT}{V_m} \cdot \ln \frac{P_v}{P_0}. \quad (8)$$

(2) 圆管孔模型

同样, 假设圆管孔孔径为 D , 圆管孔半径为 r , 水膜均匀分布在孔隙壁面, 厚度为 h , 圆管孔水膜受力分析如图8所示. 由于圆管孔隙内水膜处于弯曲状态(并非平面), 因此圆管孔隙内水膜受力分析还需要考虑水膜弯曲而产生的柱面毛管力^[43-45].

考虑分离压与柱面毛管力作用后, 圆管孔内水膜受到的作用力为

$$\Pi_{\text{tube}}(h) = \Pi(h) + P_c = \Pi(h) + \frac{\gamma}{r-h}. \quad (9)$$

水蒸气在圆管孔中吸附时, 水膜厚度 h 与天然气相对湿度RH(也即为水蒸气相对压力 P_v/P_0)关系可以表示为

$$\Pi_{\text{tube}}(h) = -\frac{RT}{V_m} \cdot \ln \frac{P_v}{P_0}. \quad (10)$$

5 分析及讨论

5.1 基础参数

黏土-水膜-气相与页岩-水膜-气相作用条件下的

水膜厚度计算如表5所示, 其中与分子力相关的计算参数(如哈梅克常数 A_{swg} 与 A_{wgw} 值)基于式(3)计算得到; 与静电力相关的计算参数(如表面电荷 σ 与交换阳离子 z 值)基于表面电荷测试实验(表3)得到; 与结构力相关的计算参数通过与实验数据拟合得到. 同时, 各参数在其他文献中的参考值也在表5中给出, 本研究所利用的计算参数均在较为合理的范围.

5.2 孔隙分布特征

通过本研究的实验方法, 能够直接量化得到在不同含水条件下, 页岩与蒙脱石样品有效孔隙分布曲线(图3). 与干燥样品相比含水样品有效孔隙体积普遍降低, 其主要受到孔隙内毛管水或水膜的影响. 在考虑吸附水占据孔隙空间后, 不同尺度孔隙的有效孔隙体积 $V_{\text{eff}}(i)$ 可以表示为

$$V_{\text{eff}}(i) = V(i) \times [1 - S_w(i)], \quad (11)$$

其中, $V(i)$ 为干燥样品单个孔隙的体积, cm^3/g ; $V_{\text{eff}}(i)$ 为含水样品单个孔隙的体积, cm^3/g ; $S_w(i)$ 为单个孔隙内的含水饱和度, %; 单个孔隙内的含水饱和度可以根据式(8)与式(10)首先计算出狭缝孔与圆管孔的水膜厚度, 并进一步转化为含水饱和度:

$$S_{w\text{-slit}}(i) = \frac{2h}{H}, \quad (12a)$$

$$S_{w\text{-tube}}(i) = 1 - \left(1 - \frac{2h}{D}\right)^2. \quad (12b)$$

然而值得注意的是, 直接利用式(8)与式(10)计算得到是在298 K(25°C)条件下, 水蒸气吸附形成的“液态水膜”厚度; 而本实验样品的孔隙分布是基于液氮吸附法在77 K(-196°C)的低温条件下得到的, 此时液态水膜将转变固态, 水膜体积将发生膨胀. 因此需要

进一步引入“膨胀系数” η 对计算结果进行修正:

$$S_{w\text{-slit}}(i) = \frac{2h}{H} \cdot \eta, \quad (13a)$$

$$S_{w\text{-capillary}}(i) = 1 - \left(1 - \frac{2h}{D} \cdot \eta\right)^2, \quad (13b)$$

其中, η 为水膜膨胀系数, 无因次, 具体计算详见附录.

在本研究中, 基于干燥条件下(RH=0)的页岩与蒙脱石样品的孔隙分布曲线, 结合式(11), (13a)和(13b), 分别利用狭缝孔和圆管孔模型, 预测的含水条件下(RH=0.1, 0.75, 0.94, 0.98)的有效孔隙分布曲线, 计算结果如图9与图10所示.

对于蒙脱石样品(图9): 在不含水情况下(RH=0), 其孔隙峰值为4.10 nm, 峰值孔隙体积为0.036 cm^3/g ; 伴随相对湿度逐渐增加(RH=0.1, 0.75, 0.94), 孔径峰值所对应的孔隙体积 V_{eff} 降低至0.029, 0.026, 0.009 cm^3/g ; 尤其当相对湿度达到0.98时, 孔径峰值在有效孔隙分布曲线中“消失”, 即表明此类微小孔隙被水分完全填充. 同时研究发现: 水分对有效孔隙分布的影响, 主要表现为影响10 nm以内的微孔, 而对大孔隙的影响较弱, 大孔隙并不存在“消失”的现象. 实验结果表明: 在相对湿度较高情况下(RH=0.98), 蒙脱石狭缝孔发生毛细凝集的临界孔径为6.76 nm左右, 也即6.76 nm以内的孔隙在该条件下可以发生“毛细凝聚”, 该尺度内孔隙在有效孔隙分布曲线可以“消失”; 而6.76 nm以上的孔隙在该条件下不发生“毛细凝聚”, 水分仅以水膜形式存在.

但是对于页岩样品(图10), 孔隙内的“毛细凝聚”现象并不显著, 该现象极有可能是由于页岩中富含大量非水湿有机质孔隙的原因, 与本文研究结果类似, Hu等人^[46]通过分子模拟研究表明: 官能团及孔隙尺度是

图9 不同湿度条件下蒙脱石样品有效孔隙分布曲线实验及预测

图 10 不同湿度条件下页岩样品有效孔隙分布曲线实验及预测

影响有机质孔隙气水分布的主要原因, 液态水难以进入孔径小于0.9 nm的干酪根(不含官能团)及石墨孔隙; Firouzi等人^[47]通过实验发现: 由于干酪根表面疏水, 液态水很难进入气页岩及煤岩的有机质纳米孔隙; 同样, Prinz和Littke^[48]研究结果表明: 水分子很难进入氧碳比含量较低、极性基团含量较少的高阶煤基质孔隙。

同时, 基于图9与图10可以发现: 对于本研究样品利用狭缝孔模型计算得到的有效孔隙分布曲线与实验数据基本一致, 而圆管孔模型计算结果偏差较大, 即实际黏土矿物、页岩无机质矿物的纳米孔隙形状更接近于狭缝孔, 而并非通常假设的圆管孔。本研究样品孔隙形状特征对水蒸气吸附曲线的影响将在后文中展开讨论。

5.3 吸水曲线特征

式(13a)与式(13b)分别给出了单个狭缝孔隙及圆管孔隙内含水饱和度 $S_w(i)$ 随相对湿度RH的变化特征, 因此在已知孔隙分布曲线的基础上, 对不同尺度孔隙内含水饱和度 $S_w(i)$ 进行积分, 可以计算得到多孔介质内的总含水饱和度 S_w :

$$S_w = \frac{1}{V_T} \cdot \int_{r=\min}^{r=\max} S_w(i) V(i) dr, \quad (14)$$

其中, S_w 为多孔介质总含水饱和度, %; V_T 为多孔介质孔隙体积, cm^3/g ; $V(i)$ 为单个孔隙体积, cm^3/g 。

同时, 样品中的孔隙水的质量含量 $M\%$ (水分含量)可以通过体积含量 S_w (含水饱和度)计算得到:

$$M = S_w \cdot \rho_w \cdot V_T, \quad (15)$$

其中, M 为样品的水分含量, wt%; ρ_w 为孔隙水密度, 在本研究中取 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 计算。

对于蒙脱石样品, 利用式(13a)、(13b)与式(14), 分别基于狭缝孔及圆管孔模型, 计算出天然气相对湿度RH与含水饱和度 S_w 的关系曲线(水蒸气吸附曲线)如图11(a)所示。计算结果表明: 在相同的孔隙尺度条件下, 孔隙形状对吸水曲线的影响显著; 圆管孔模型计算的含水饱和度高于狭缝孔模型计算结果, 该现象是由于存在额外的柱面毛细力, 导致圆管孔壁面对水膜的作用力大于狭缝孔壁面对水膜的作用力。同时, 对于本研究的蒙脱石样品而言, 在低湿度条件下(RH=0.1), 实验结果与圆管孔模型拟合程度更高; 而在高湿度条件下(RH=0.9), 实验结果与狭缝孔模型拟合程度更高; 也即圆管孔与狭缝孔两种类型孔隙将共同制约黏土的吸水曲线特征, 造成该现象的原因将在5.4部分结合黏土样品孔隙类型、尺度及形状特征具体讨论。同时, 黏土样品总含水饱和度 S_w 随RH的增加而增大, 在RH=0.9之前, S_w 缓慢增加; 当RH>0.9后, S_w 迅速上升, 表明该条件下孔隙内“毛细凝聚”现象开始显著。

同样, 对于页岩样品, 基于狭缝孔及圆管孔模型计算的水蒸气吸附曲线如图11(b)所示。结果表明: 狭缝孔模型计算结果与实验结果拟合程度更高, 因此页岩吸附水的孔隙为狭缝孔特征, 而并非通常假设的圆管孔。结合本研究页岩样品的SEM图片不难发现, 页岩中亲水的微裂缝(图6(b))与无机质孔隙(图6(c))大多表现出狭缝孔特征; 而憎水的有机质孔隙(图6(d))多表现为圆管孔或球形孔。考虑到页岩孔隙润湿性差异性, 影响页岩吸水能力的孔隙主要为狭缝状的无机质孔隙(或微裂缝), 从而导致狭缝孔模型的计算结果与实验数据拟合程度更高。因此, 在研究页岩吸水行为时(吸附或渗吸), 应该将孔隙形状简化为“狭缝孔”而并非通常认为的“圆管孔”。

同时, 页岩的吸水曲线也在 $RH \approx 0.9$ 时开始急剧增加, 也即在该环境湿度下“毛细凝聚”现象开始显著. 但是值得注意的是: 对于强亲水的黏土矿物, 当 $RH \sim 1.0$ 时, 所对应的样品含水饱和度 S_w 接近100%; 而对于混合润湿的页岩, 当 $RH \sim 1.0$ 时, 所对应的 S_w 仅为60%. 因此, 如果假设当 $RH=1.0$ 时, 页岩无机质孔隙将被液态水完全充满(无机孔隙含水饱和度达到100%), 那么本研究页岩中的有机质孔隙体积分数约为40%. 事实上, Kuila等人^[49]通过次氯酸钠溶液($NaOCl$)对页岩样品进行处理溶解页岩中有机质, 并进一步对比处理前与处理后页岩的孔隙分布与孔隙体积, 其研究表明: 页岩有机质孔隙体积约占页岩总孔隙体积的30%~70%. 因此, 利用吸水曲线可以大致估算页岩中有机孔与无机孔的相对含量, 同时该方法可以避免样品不受破坏.

5.4 含水分布特征

为了揭示不同湿度条件下黏土孔隙内含水饱和度分布特征, 本研究对黏土的孔隙类型、尺度及形状进

行了研究. 按照黏土矿物结构, 孔隙可以主要分为3种类型^[50,51]: 矿物颗粒压实、沉积而形成的颗粒间孔隙(粒间孔); 矿物成岩转化过程中形成的黏土晶体间孔隙(晶间孔); 黏土晶体内部的晶层间距离所致的空隙(层间距). 各类孔隙间关系如图12所示. 一般而言, 黏土粒间孔隙尺度较大, 多在100 nm以上^[52], 甚至可达微米级, 同时, 粒间孔隙形状受到压实与胶结作用控制, 呈现三角形毛孔、多层洞穴孔、分散圆形孔等多种类型^[52]. 相比粒间孔隙, 黏土粒内孔隙(晶间孔与层间距)要小得多, 黏土颗粒内部晶间孔隙一般在100 nm以内^[50], 例如黏土矿物层间距通常为1~2 nm, 甚至仅为0.7 nm^[51]. 同时, 相比颗粒间孔隙, 粒内孔的孔隙结构也较为稳定, Cruis等人^[53]对页岩黏土孔隙的高倍EMG扫描图片表明: 黏土粒内孔隙呈现类似狭缝孔特征, 缝宽主要在3~20 nm.

结合本研究蒙脱石样品的吸水曲线特征(图11(a)): 在低湿度条件下($RH=0.1$), 吸水曲线由圆管孔主导; 而在高湿度条件下($RH=0.9$), 吸水曲线由狭缝孔主导. 造

图 11 水蒸气吸附曲线. (a) 蒙脱石; (b) 页岩

图 12 黏土矿物孔隙类型及气水分布特征

成该现象的原因可能是: 在低湿度环境下, 孔隙内未发生“毛细凝聚”, 吸附水主要以“水膜”形式存在, 因此不论尺度较大的粒间孔(呈现三角形毛孔、多层洞穴孔、分散圆形孔等), 还是尺度较小的粒内孔(以狭缝孔为主)均对样品水分含量有较大的贡献, 同时由于各类孔隙的角隅结构也会影响吸水曲线特征, 因此仅利用狭缝孔模型的计算结果将导致实际黏土样品的吸水能力被低估; 而随着环境湿度增加, 孔隙内“毛细凝聚”现象开始显著, 考虑到孔隙尺度越小“毛细凝聚”现象越明显, 因此, 在高湿度条件下黏土吸附水的特征曲线主要受尺度较小的狭缝状粒内孔支配。

考虑黏土孔隙类型及尺度差异, 吸附态水在不同类型孔隙中分布状态可以划分为(图12): (1) 以水分子形式存在于黏土层间距(此类水分能够影响黏土层间稳定性); (2) 以毛管水形式存在于较小的黏土晶间孔; (3) 以水膜形式吸附于较大的黏土晶间孔以及黏土颗粒表面; (4) 以“液桥”(凝聚水)形式存在于部分黏土粒间孔(此类水分能够维持黏土颗粒间的稳定性)。

6 结论

(1) 基于室内实验量化了孔隙水在黏土矿物及页岩的分布特征, 结果表明: 对于强亲水的黏土矿物, 孔隙内“毛细凝聚”现象显著, 当环境相对湿度达到 $RH=0.98$ 时, 孔径小于 6.76 nm 的孔隙将被毛管水完全阻塞; 而对于混合润湿的页岩样品, 无机质对水分子吸附表现为引力作用, 但是有机质对水分子的吸附表现斥力作用, 因此页岩整体吸水能力相对较弱, 孔隙内“毛细凝聚”现象不显著。

(2) 基于孔隙内液态水与气态水之间热力学平衡方程, 考虑水膜与孔壁的微观作用力(分子间作用力、静电力、结构力), 量化了孔隙内水膜厚度随环境湿度的变化关系, 并建立了页岩孔隙含水饱和度与环境湿度的关系曲线。基于该关系曲线, 可以在已知储层宏观含水饱和度的基础上, 确定储层环境湿度, 并进一步量化不同尺度微观孔隙内的含水饱和度分布特征。

(3) 对于本研究页岩及黏土样品而言, 利用狭缝孔模型的计算样品的吸水曲线与实测结果更为接近; 该现象是由于页岩亲水的无机质孔隙及微裂缝多呈现狭缝孔特征; 而憎水的有机质孔隙多呈现圆管孔特征。因此在研究页岩吸水特征时(吸附或渗吸), 应将孔隙形

状假设为狭缝孔, 而并非通常假设的圆管孔。

(4) 在储层湿度条件下, 页岩无机质孔隙(尤其黏土孔隙)含水饱和度主要分为: (1) 以水分子形式存在于黏土层间孔, 此类水分主要维持黏土层间孔稳定性 ($1\sim2\text{ nm}$); (2) 以毛管水形式存在于较小的黏土晶间孔 (小于 10 nm), 此类水分将完全阻塞孔隙空间, 致使孔隙失去甲烷吸附或流动能力; (3) 以水膜形式吸附于较大的黏土晶间孔 (大于 10 nm), 此类水分将减小孔隙空间, 从而降低甲烷吸附或流动能力。

7 局限性及展望

本研究基于分离压理论给出了狭缝孔与圆管孔两种不同类型孔隙的水膜厚度计算方法, 尽管模型计算结果与实验结果能够达到较为满意的拟合效果, 但值得注意的是: 本研究实验环境为低温 (25°C) 低压 (0.1 MPa) 条件; 而实际页岩储层处于高温 ($60^\circ\text{C}\sim80^\circ\text{C}$) 高压 ($20\sim40\text{ MPa}$) 条件, 计算模型中的各个参数将可能发生变化, 在实验条件下得到的水膜厚度与毛细凝聚孔隙可能会与实际储层条件存在一定差异。同时, 实际样品的孔隙结构更为复杂, 仅通过狭缝孔与圆管孔两类孔隙难以表征, 在后续研究中将继续考虑孔隙中存在的复杂角隅结构(如三角形、矩形、多边形等)对吸水特征的影响。

附录: 水膜膨胀系数计算

在本研究中, 页岩及黏土样品的吸水实验是在 $298\text{ K}(25^\circ\text{C})$ 条件下进行, 然而页岩及黏土样品的孔隙分布测试是在 $77\text{ K}(-196^\circ\text{C})$ 条件下进行, 此时液态水膜将转变固态, 并伴随体积膨胀。考虑到吸水过程中, 液态水在不同尺度孔隙内将存在两种主要形式: 小孔隙的毛管水与大孔隙的膜状水, 因此需要分别对两类不同赋存方式的孔隙水膨胀过程进行讨论。

如图A1所示, 对于已经充满毛管水的小孔隙, 液态水体积膨胀将增大孔隙空间, 然而此类孔隙含水饱和度 $S_w=1$, 即使液态水膨胀后孔隙内含水饱和度将不发生变化, 将保持 $S_w^*=S_w=1$; 而对于吸附膜状水的大孔隙 ($S_w<1$), 液态水体积膨胀将致使水膜厚度增加, 有效孔隙体积减小, 也即含水饱和度增大 $S_w^*>S_w$, 该膨胀引起的含水饱和度变化(水膜体积变化)取决于不同温度

图 A1 液态水(膜)在不同尺度孔隙的分布特征

条件下水的密度. 因此, 水膜膨胀系数可以表示为

$$\eta = \begin{cases} 1.0 & (S_w = 1), \\ \rho_w / \rho_s & (S_w < 1), \end{cases} \quad (\text{A1})$$

其中, ρ_w 是 298 K 条件下液态水膜的密度, 取 0.996 g/cm^3 ^[54]; ρ_s 是 77 K 条件下固态水膜的密度, 取 0.941 g/cm^3 ^[54]. 因此, 在 $S_w < 1$ 情况下, $\eta \approx 1.058$.

参考文献

- 1 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力. 石油勘探与开发, 2010, 37: 641–653
- 2 赵靖舟, 曹青, 白玉彬, 等. 油气藏形成与分布: 从连续到不连续——兼论油气藏概念及分类. 石油学报, 2016, 37: 145–159
- 3 《页岩气地质与勘探开发实践丛书》编委会. 中国页岩气地质研究进展. 北京: 石油工业出版社, 2011
- 4 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. 天然气地球科学, 2013, 25: 471–476
- 5 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. 天然气工业, 2013, 33: 140–144
- 6 Archie G E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans AIME*, 1942, 146: 54–62
- 7 Glorioso J C, Rattia A J. Unconventional reservoirs: Basic petrophysical concepts for gas shale. In: SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. Vienna, 2012
- 8 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 gas shale reservoirs. In: International Oil and Gas Conference and Exhibition in China. Beijing, 2010
- 9 Amiri M, Yunan M H, Zahedi G, et al. Introducing new method to improve log derived saturation estimation in tight shaly sandstones—A case study from Mesaverde tight gas reservoir. *J Pet Sci Eng*, 2012, 92–93: 132–142
- 10 Luffel D L, Guidry F K. New core analysis methods for measuring reservoir rock properties of devonian shale. *J Pet Tech*, 1992, 44: 1184–1190
- 11 Handwerger D A, Willberg D M, Pagels M, et al. Reconciling retort versus dean stark measurements on tight shales. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, 2012
- 12 Sondergeld C H, Newsham K E, Comisky J T, et al. Petrophysical considerations in evaluating and producing gas shale resources. In: SPE Unconventional Gas Conference. Pittsburgh, 2010
- 13 李海波, 郭和坤, 李海舰, 等. 致密储层束缚水膜厚度分析. 天然气地球科学, 2015, 26: 186–192
- 14 朱华银, 徐轩, 安来志, 等. 致密气藏孔隙水赋存状态与流动性实验. 石油学报, 2016, 37: 230–236
- 15 Liu D, Ge H, Liu J, et al. Experimental investigation on aqueous phase migration in unconventional gas reservoir rock samples by nuclear magnetic resonance. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 36: 837–851
- 16 Liu H, Zhang S C, Wang F, et al. Experimental investigation on imbibition-front progression in shale based on nuclear magnetic resonance. *Energy Fuels*, 2016, 30: 9097–9105
- 17 Dutta R, Lee C H, Odumabo S, et al. Experimental investigation of fracturing-fluid migration caused by spontaneous imbibition in fractured low-permeability sands. *SPE Reserv Eval Eng*, 2014, 17: 74–81
- 18 Hill H J, Klein G E, Shirley O J. Bound water in shaly sands-its relation to Q and other formation properties. *Log Anal*, 1979, 20: SPWLA-1979-

vXXn3a1

- 19 Zhou M A O, Lu D A N, Dunsmuir J, et al. Irreducible water distribution in sandstone rock: Two phase flow simulations in CT-based pore network. [Phys Chem Earth Part A-Solid Earth Geodesy](#), 2000, 25: 169–174
- 20 ASTM D1412-07. Standard Test Method for Equilibrium Moisture of Coal at 96 to 97 Percent Relative Humidity and 30°C. West Conshohocken: ASTM International, 1975
- 21 Ross D J K, Marc Bustin R. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. [Mar Pet Geol](#), 2009, 26: 916–927
- 22 Gasparik M, Ghanizadeh A, Bertier P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from The Netherlands. [Energy Fuels](#), 2012, 26: 4995–5004
- 23 Gensterblum Y, Ghanizadeh A, Krooss B M. Gas permeability measurements on Australian subbituminous coals: Fluid dynamic and poroelastic aspects. [J Nat Gas Sci Eng](#), 2014, 19: 202–214
- 24 Gensterblum Y, Ghanizadeh A, Cuss R J, et al. Gas transport and storage capacity in shale gas reservoirs – A review. Part A: Transport processes. [J Unconvent Oil Gas Resour](#), 2015, 12: 87–122
- 25 Newsham K E, Rushing J A, Lasswell P M. Use of vapor desorption data to characterize high capillary pressures in a basin-centered gas accumulation with ultra-low connate water saturations. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, 2003
- 26 Newsham K E, Rushing J A, Lasswell P M, et al. Comparative study of laboratory techniques for measuring capillary pressures in tight gas sands. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, 2004
- 27 ASTM E104-2002. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. West Conshohocken: ASTM International, 2007
- 28 Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. [J Am Chem Soc](#), 1951, 73: 373–380
- 29 Hendershot W H, 刘克锋. 简易氯化钡法测定阳离子交换量和可交换性阳离子. [土壤学进展](#), 1988, 4
- 30 Revil A, Eppehimer J D, Skold M, et al. Low-frequency complex conductivity of sandy and clayey materials. [J Colloid Interface Sci](#), 2013, 398: 193–209
- 31 Deryaguin B V, Churaev N V, Muller V M. Surface forces. New York: Consultants Bureau 1987
- 32 Gregory J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. [J Colloid Interface Sci](#), 1981, 83: 138–145
- 33 Israelachvili J N. The calculation of Van Der Waals dispersion forces between macroscopic bodies. [Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci](#), 1972, 331: 39–55
- 34 Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials. [Adv Colloid Interface Sci](#), 1997, 70: 125–169
- 35 Li H, Peng X, Wu L, et al. Surface potential dependence of the Hamaker constant. [J Phys Chem C](#), 2009, 113: 4419–4425
- 36 邱冠周. 颗粒间相互作用与细粒浮选. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993
- 37 Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Forces-Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed. Salt Lake: Academic Press, 2010. 59–65
- 38 Churaev N V. Contact angles and surface forces. [Adv Colloid Interface Sci](#), 1995, 58: 87–118
- 39 Churaev N V. The relation between colloid stability and wetting. [J Colloid Interface Sci](#), 1995, 172: 479–484
- 40 Tokunaga T K. Physicochemical controls on adsorbed water film thickness in unsaturated geological media. [Water Resour Res](#), 2011, 47: W08514
- 41 Tokunaga T K. Correction to DLVO-based estimates of adsorbed water film thicknesses in geologic CO₂ reservoirs. [Langmuir](#), 2013, 29: 3152–3152
- 42 Dolinar B, Macuh B. Determining the thickness of adsorbed water layers on the external surfaces of clay minerals based on the engineering properties of soils. [Appl Clay Sci](#), 2016, 123: 279–284
- 43 Churaev N V, Starke G, Adolphs J. Isotherms of capillary condensation influenced by formation of adsorption films. [J Colloid Interface Sci](#), 2000, 221: 246–253
- 44 Tuller M, Or D, Dudley L M. Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores. [Water Resour Res](#), 1999, 35: 1949–1964
- 45 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. [石油学报](#), 2016, 37: 903–913
- 46 Hu Y, Devegowda D, Striolo A, et al. The dynamics of hydraulic fracture water confined in nano-pores in shale reservoirs. [J Unconvent Oil Gas](#)

- Resour, 2015, 9: 31–39
- 47 Firouzi M, Rupp E C, Liu C W, et al. Molecular simulation and experimental characterization of the nanoporous structures of coal and gas shale. *Int J Coal Geol*, 2014, 121: 123–128
- 48 Prinz D, Littke R. Development of the micro- and ultramicroporous structure of coals with rank as deduced from the accessibility to water. *Fuel*, 2005, 84: 1645
- 49 Kuila U, McCarty D K, Derkowski A, et al. Nano-scale texture and porosity of organic matter and clay minerals in organic-rich mudrocks. *Fuel*, 2014, 135: 359–373
- 50 Zhang J, Chen J, Edwards C M. Lab NMR study on adsorption/condensation of hydrocarbon in smectite clay. In: SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. Vienna, 2012
- 51 赵杏媛, 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析. 北京: 海洋出版社, 1990
- 52 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性. *石油学报*, 2012, 33: 249–256
- 53 Curtis M, Ambrose R, Sondergeld C, et al. Transmission and scanning electron microscopy investigation of pore connectivity of gas shales on the nanoscale. In: SPR North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. The Woodlands, 2011
- 54 Atkins P W, Paula J C D. *Physical Chemistry*. 7th ed. Oxford: Oxford University Press, 2002

A quantitative research of water distribution characteristics inside shale and clay nanopores

LI Jing^{1,2}, CHEN ZhangXing^{1,2}, LI XiangFang¹, WANG XiangZeng³, WU KeLiu^{1,2}, FENG Dong¹ & QU ShiYuan¹

¹ MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

² Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Alberta T2N1N4, Canada;

³ Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Corp. Ltd., Xi'an 710075, China

Understanding the fluid distribution characteristics inside nanopores are of great significance to evaluate shale gas reservoirs. In this work, the quantitative evaluations for water saturation distribution of porous shale and clay are performed by experiments. The experimental results show that the capillary condensation is remarkable for clay pores during the process of water adsorption, the pores less than 6.76 nm would be blocked by the capillary water when the relative humidity is approximate to 0.98; moreover, the inorganic pore is hydrophilic while the organic pore is hydrophobic, the coupled effect make less water uptake inside shale sample. Meanwhile, a mathematic model for studying the effect of pore shape on water adsorption is established based on the difference of morphology characteristics between organic and inorganic pore. The results indicate that the slit pore is better similar with the actual condition, and the calculated film thickness and water saturation is more coincide with the measured value. Thus, the slit pore is more appropriate than the circular pores for studying the water uptake characteristic of shale. Our work lays the foundations for better understanding and evaluating the fluids occurrence pattern and gas generation mechanism of different pores in shale reservoir.

shale, clay, nanopores, water adsorption, water saturation distribution

doi: [10.1360/N092017-00137](https://doi.org/10.1360/N092017-00137)