

湖相页岩中矿物和干酪根留油能力实验研究

张林晔^{1,2}, 包友书¹, 李钜源¹, 李政¹, 朱日房¹, 张蕾¹, 王宇蓉¹

(1. 中国石化胜利油田分公司地质科学研究院, 山东东营 257015; 2. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069)

摘要: 利用化学实验方法研究了陆相页岩中常见的矿物以及页岩的三元抽提残渣在模拟地层温度下吸附滞留烃和原油的能力。结果表明, 陆相地层中常见的 3 种主要矿物吸附滞留烃和原油的能力为: 伊利石>蒙脱石>碳酸盐岩, 并且矿物吸附滞留原油的能力要远远大于其对烃类的吸附滞留能力。主要包括无机矿物和干酪根的页岩三元抽提残渣对于烃类和原油的吸附滞留能力要远远大于混合矿物, 计算结果表明, 矿物对于烃类和原油的吸附滞留能力约在 0.20~3.13 mg/g 之间, 而干酪根对于烃类和原油的吸附滞留能力约在 55~150 mg/g 之间。

关键词: 吸附滞留烃; 矿物; 干酪根; 页岩油; 湖相页岩

中图分类号: TE122

文献标志码: A

Hydrocarbon and crude oil adsorption abilities of minerals and kerogens in lacustrine shales

Zhang Linye^{1,2}, Bao Youshu¹, Li Juyuan¹, Li Zheng¹, Zhu Rifang¹, Zhang Lei¹, Wang Yurong¹

(1. Geology Scientific Research Institute, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying, Shandong 257015, China;

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)

Abstract: The hydrocarbon and oil adsorption ability of minerals in continental shales and methanol-acetone-benzene (MAB) extracted shale residues were studied experimentally under formation temperatures. Hydrocarbon and oil adsorption ability decreases from illites to montmorillonites and to carbonates and oil adsorption amount in minerals is greater than hydrocarbon adsorption amount. MAB extracted shale residues, which mainly include minerals and kerogens, show better hydrocarbon and oil adsorption ability than mixed minerals. Minerals can adsorb hydrocarbon and oil at 0.20–3.13 mg/g, while kerogens can adsorb hydrocarbon or oil at 55–150 mg/g.

Key words: adsorbed hydrocarbon and oil; mineral; kerogen; shale oil; lacustrine shale

1 研究现状及目的

油气在页岩中的赋存形式主要包括游离态、吸附态及溶解态, 目前的生产和研究已经证实, 已成功开采的页岩气既包括游离态气体也包括吸附态气体^[1-4]。但是页岩油和页岩气差别较大, 由于页岩油的分子比页岩气大, 而且油在页岩中的吸附性强, 吸附态的页岩油在目前技术条件下很难被开采^[5], 因此, 从目前来看, 页岩油的有效资源主要指页岩中的游离态油(赋存于页岩孔隙与裂隙中), 定量评价页岩中的游离态油是页岩油资源评价所关心的问题。目前游离态页岩油估算有 2 种方法, 一种是基于页岩孔隙中含油饱和度计算游离态页岩油的量, 但近来的研究发现, 该方法在对页岩

岩进行 Dean Stark 抽提过程中可能会使部分干酪根溶解, 因此使测量的页岩孔隙度和含油饱和度都偏高, 并且误差较大^[6]。为此, 人们研究游离态页岩油的另一种方法是: 首先确定页岩的吸附油量, 通过有机地球化学方法计算页岩的总含油量, 然后在总含油量中减去吸附油量即可得到游离油量。由于页岩的有机地球化学测试技术比较成熟, 数据测量精度高, 并且较易获得, 该方法在页岩油的研究中受到广泛关注, 用该方法估算页岩中游离油量的准确度在很大程度上取决于页岩中吸附油量的确定^[7]。

Pepper 等^[8-9]用烃源岩不同演化阶段的转化指数 [S_1/w (TOC) 或氯仿沥青“*A*”/ w (TOC)] 来评估海相烃源岩的吸附能力。研究发现, S_1/w (TOC)

收稿日期: 2015-06-08; 修订日期: 2015-10-10。

作者简介: 张林晔 (1955—), 女, 博士, 教授级高级工程师, 从事石油地质与油气地球化学研究。E-mail: zhanglinye2006@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41372129, 41072096)、国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (2014CB239100) 和中国石化科技攻关项目 (P14068) 资助。

或“ A ”/ w (TOC)随埋深(成熟度)的增加而逐渐增大,开始排烃阶段 S_1/w (TOC)和“ A ”/ w (TOC)分别约为0.1和0.2,即100 mg/g(HC/TOC)和200 mg/g(oil/TOC),此值可以作为烃源岩饱和吸附的下限值。Jarvie等^[10-11]的研究表明,用热解参数 S_1 含量与 w (TOC)的比值来研究页岩吸附烃的下限,约为100 mg/g(oil/TOC),并以热解含油量 S_1 与 w (TOC)关系划分页岩油有利层段。该研究成果已被页岩油研究者广泛引用。

Pepper和Jarvie对页岩吸附性的研究是基于岩石的吸附能力主要与岩石有机碳含量有关的基本认识。但是页岩是一个无机矿物和有机质的混合物,并且无机矿物是页岩的主体,液态烃类及原油的不同组分,在页岩内除了受有机质吸附而滞留外,矿物对其也有一定的吸附滞留作用^[12-14]。而对于页岩内的不同矿物,其对烃类的吸附滞留量也不同。为了全面了解页岩中的无机矿物和干酪根对于烃类和原油不同组分的吸附滞留作用,本文选择陆相页岩中常见的无机矿物系列及陆相页岩的三元抽提残渣开展吸附滞留实验,探讨不同矿物及干酪根吸附滞留烃量的差异,以及对原油中不同组分滞留的差异,以期对陆相页岩吸附油量的准确估算提供更为科学的依据。

2 实验方法与样品

2.1 无机矿物对烷烃(原油)吸附滞留实验

2.1.1 实验方法

(1)称取一定量的无机矿物(蒙脱石、伊利石、碳酸钙、蒙脱石+伊利石+碳酸钙混合样品)和一定量的正构烷烃(或原油),将正构烷烃(或原油)溶解于二氯甲烷中,倒入矿物中,混合均匀,边挥发二氯甲烷试剂边搅拌样品。

(2)待二氯甲烷挥发干后,将样品装入反应釜中加热,以使烃类与矿物充分接触。加热过程中温度尽量与地层温度一致,但又要保证混入的烃不会挥发进入管道等发生损失,因此选定实验温度为80℃,加热恒温8h。加热结束后,降温至室温,打开反应釜,取出样品。

(3)将从反应釜内取出的样品分成2份,一份用氯仿抽提,计量抽提产物量,比较混入烃(或原油)量与抽提出烃(或原油)量差异,研究矿物留烃量及留原油量;另一份样品进行热解实验,用热解参数研究矿物留烃(油)量。

2.1.2 样品及实验系列

矿物与烷烃(原油)混合实验中,单矿物全部选

用纯矿物,混合矿物为单矿物按一定比例混合所得。选用的3种主要矿物分别为蒙脱石、伊利石和碳酸钙。结合陆相断陷湖盆——东营凹陷一般页岩矿物组成特征,确定混合矿物质量比例,蒙脱石:伊利石:碳酸钙比值为9:21:20;原油选用实际原油样品。实验系列见表1中实验1,2,3。

其中正构烷烃选用正构烷烃 C_{20} 、 C_{21} 、 C_{22} 、 C_{24} 、 C_{28} 、 C_{32} 和 C_{36} 共7个组分纯物质等质量比例配制。原油的族组成为:饱和烃占43.49%,芳烃占17.78%,非烃占17.46%,沥青质占6.98%。

考虑到东营凹陷古近系页岩样品的氯仿沥青“ A ”含量大多在0.1%~1.0%之间,混入烷烃和油的比例一般在0.498%~0.84%之间(表1)。

2.2 页岩三元抽提残渣对烃(油)滞留实验

2.2.1 实验方法

(1)将页岩首先用氯仿抽提,然后,再以苯、甲醇和丙酮按一定比例进行三元抽提,去除掉页岩内部的烃类及可溶有机组分,页岩经三元抽提后的残渣主要含矿物和干酪根。

(2)称取一定量的三元抽提残渣和一定量的正构烷烃(或原油),将正构烷烃(或原油)溶解于二氯甲烷中,倒入三元抽提残渣中,混合均匀,边挥发二氯甲烷试剂边搅拌样品。

(3)待二氯甲烷挥发干后,将样品装入反应釜中,加热至80℃,恒温8h,打开反应釜,取出样品。

(4)将从反应釜内取出的样品分成2份,一份用氯仿抽提,计量抽提产物量,比较混入烃(或原油)量与抽提出烃(油)量差异,研究三元抽提残渣留烃及留油量;另一份样品进行热解实验,利用热解参数计算留烃(油)量。

2.2.2 样品及实验系列

选用的页岩样品均为东营凹陷牛页1井沙三下和沙四上亚段处于生油窗范围内的页岩。沙三

表1 固体与烃类(原油)混合实验系列

Table 1 Mixing experiments of solid minerals with hydrocarbon or oil

实验系列	实验混合的固体与烃类(原油)	混入烃(油)含量/%
实验1	1-1 蒙脱石+正构烷烃	0.675
	1-2 伊利石+正构烷烃	0.690
	1-3 碳酸钙+正构烷烃	0.840
实验2	混合矿物+正构烷烃	0.694
实验3	混合矿物+原油	0.498
实验4	4-1 沙三下页岩三元抽提残渣+正构烷烃	0.875
	4-2 沙三下页岩三元抽提残渣+油	0.809
	4-3 沙四页岩三元抽提残渣+正构烷烃	0.926
	4-4 沙四页岩三元抽提残渣+油	0.903

下亚段页岩三元抽提残渣 TOC 为 2.78%, 热解 $S_1=0.05$ mg/g, 热解 $S_2=17.06$ mg/g; 沙四上亚段页岩三元抽提残渣 TOC 为 1.89%, $S_1=0.06$ mg/g, $S_2=9.02$ mg/g。所用原油及正构烷烃样品同实验 1, 2, 3。实验系列及混入烃(油)量见表 1 中实验 4。

3 实验结果分析与讨论

3.1 无机矿物对烃(油)的滞留

3.1.1 以氯仿抽提回收率计算矿物留烃(油)量

用氯仿抽提不同实验系列矿物与烃(油)混合样品, 抽提回收率如表 2 所示。在实验系列 1 中, 可以比较页岩中的主要矿物——蒙脱石、伊利石和碳酸钙对烷烃滞留量差异。在实验 1 中, 蒙脱石与烷烃混合、碳酸钙与烷烃混合的回收率均为 100%, 而伊利石与烷烃混合的回收率为 97.18%。可以看出, 伊利石对正构烷烃的滞留量相对最高。

实验 2 为蒙脱石+伊利石+碳酸钙与正构烷烃的混合实验, 其氯仿抽提回收率为 96.47%, 与伊利石与烷烃混合实验的回收率相近(表 2)。

实验 3 为蒙脱石+伊利石+碳酸钙与原油的混合实验, 在该系列实验中, 混合矿物与原油混合后, 氯仿抽提的回收率较低, 为 45.60%(表 2), 表明混合矿物对原油的滞留量远远大于混合矿物对烷烃的滞留量。

原油的组成按族组分可分为烷烃、芳烃、非烃和沥青质。一般来说, 烷烃和芳烃在氯仿中的溶解性差异不大。原油与矿物混合物的氯仿抽提回收率低于正构烷烃与矿物混合物的氯仿抽提回收率, 表明原油中的非烃和沥青质被矿物的滞留量相对要强于烷烃, 其原因可能是因为非烃和沥青质中含有大量的极性基团, 而这些极性基团更容易吸附在本身具有较强极性的矿物表面上。

根据实验混入烃(油)的氯仿抽提回收率计算矿物对正构烷烃及原油的留烃(油)量[(混入烃量—氯仿抽提量)/矿物质量], 结果如表 2, 单矿物和混合矿物对正构烷烃的留烃量较低, 小于 0.25 mg/g; 混合矿

物对原油的滞留量相对较高, 为 2.72 mg/g。

3.1.2 以热解参数计算矿物留烃(油)量

矿物留烃(油)量差异可以通过对矿物与正构烷烃(油)混合物的热解实验进行比较, 通常认为, 岩石的热解参数 S_1 和 S_2 分别代表岩石内不同赋存方式的烃类; S_1 为岩石内的游离烃类, S_2 代表岩石内潜在生烃量及部分不可动烃类。而此实验中(实验 1 到实验 3), 矿物皆为纯净矿物或混合矿物, 不存在其他的生烃母质, 其 S_2 可以近似表征留烃量的多少。虽然 S_2 可能不完全等同于留烃量, 但一般认为, 矿物对烃的滞留量越大, 其 S_2 也应该越高^[15-16]

以 S_2 表征留烃量, 计算实验 1—实验 3 的留烃(油)量。蒙脱石、伊利石和碳酸钙 3 种纯矿物中, 伊利石对正构烷烃的滞留能力最强, 为 1.67 mg/g; 混合矿物对油的滞留量为 3.13 mg/g(表 2)。对于混合矿物, 其对正构烷烃的滞留能力(0.41 mg/g)远远低于其对原油的滞留能力。

3.2 页岩三元抽提残渣对烃(油)的滞留

页岩内除了无机矿物外, 还含有一定量的有机质, 这些有机质对烃类具有较强的滞留能力。

3.2.1 以氯仿抽提回收率计算页岩三元抽提残渣留烃(油)量

三元抽提残渣混合正构烷烃的回收率分别为: 沙三下段页岩 79.21%, 沙四段页岩 82.49%; 三元抽提残渣与原油混合的回收率为: 沙三下段页岩 46.28%, 沙四段页岩 46.22%(表 3)。将三元抽提残渣混油氯仿抽提回收率与三元抽提残渣混正构烷烃氯仿抽提回收率对比, 可以看出, 三元抽提残渣的留油量远远大于其留烃量。

对比三元抽提残渣与正构烷烃混合物的抽提回收率(表 3)与矿物和正构烷烃混合的回收率(表 2)可以看出, 三元抽提残渣混入烷烃后, 再进行氯仿抽提, 其回收率远远低于矿物与烷烃混合的氯仿抽提回收率。从氯仿抽提回收率差异上可以看出, 三元抽提残渣对正构烷烃的滞留量要远大于矿物

表 2 矿物与烃类(原油)混合氯仿抽提回收率及矿物留烃(油)数据

Table 2 Chloroform extraction rates of hydrocarbon (oil) from solid minerals and calculated hydrocarbon/oil retention

实验系列	实验混合的矿物与烃(油)	氯仿抽提回收率/%	以氯仿抽提回收率计算留烃(油)量/(mg·g ⁻¹)	以 S_2 计算留烃(油)量/(mg·g ⁻¹)
实验 1	1-1 蒙脱石+正构烷烃	100	-	0.37
	1-2 伊利石+正构烷烃	97.18	0.20	1.67
	1-3 碳酸钙+正构烷烃	100	-	0.21
实验 2	混合矿物+正构烷烃	96.47	0.25	0.41
实验 3	混合矿物+原油	45.60	2.72	3.13

表3 页岩三元抽提残渣混合烷烃和原油氯仿抽提回收率及残渣留烃(油)量
Table 3 Chloroform extraction rates of hydrocarbon/oil from MAB extracted shale residues and calculated hydrocarbon/oil retention

实验系列	实验混合的矿物与烃类	氯仿抽提回收率/%	以氯仿抽提回收率计算 滞留烃(油)量/(mg·g ⁻¹)	以S ₂ 计算滞留 烃(油)量/(mg·g ⁻¹)
4-1	沙三下段页岩三元抽提残渣+正构烷烃	79.21	1.83	3.03
4-2	沙三下段页岩三元抽提残渣+油	46.28	4.38	3.74
4-3	沙四页岩三元抽提残渣+正构烷烃	82.49	1.64	3.40
4-4	沙四页岩三元抽提残渣+油	46.22	4.90	4.42

对正构烷烃的滞留量。而这些三元抽提残渣主要包括无机矿物(蒙脱石、伊利石和碳酸钙)和固体有机质干酪根,因此其对烷烃起主要滞留作用的应该是干酪根有机质,即干酪根有机质对烷烃具有较强的滞留能力。

根据混入烷烃及原油的量与抽提出氯仿沥青“A”的量的差值,计算出留烃及留油量:三元抽提残渣对烷烃的留烃量为沙三下段 1.83 mg/g,沙四段 1.64 mg/g;三元抽提残渣留油量为沙三下段 4.38 mg/g,沙四段 4.90 mg/g(表3)。

以氯仿抽提回收率计算三元抽提残渣对油的滞留量(表3)大于混合矿物对油的滞留量(表2)。混合矿物对原油的滞留是以滞留原油中的非烃和沥青质部分为主;三元抽提残渣的滞留作用除了残渣中矿物对非烃和沥青质的滞留作用以外,还有固体有机质对总烃的滞留,以及固体有机质对非烃和沥青质的滞留。从固体有机质对烷烃的滞留量远远高于混合矿物对烷烃的滞留量这一点来看,固体有机质对非烃和沥青质的滞留也应该远远强于矿物对非烃和沥青质的滞留。

3.2.2 以热解参数计算页岩三元抽提残渣滞留烃(油)量

三元抽提残渣与烷烃或原油混合后,测定热解参数,如果假定S₂为滞留烃(油)量,则三元抽提残渣对烃的滞留烃量在 3.03~3.40 mg/g 之间,三元抽提残渣对油的留油量在 3.74~4.42 mg/g 之间(表3)。

而对于同一种方法,计算的三元抽提残渣混油滞留量与混烷烃滞留量也具有较大的差异。其原因可能为三元抽提残渣对单独烷烃的滞留与对混合有机质(烷烃、芳烃、非烃和沥青质)的滞留机制存在一定差异。

3.3 矿物、固体有机质留油量比较

根据上述系列实验,计算出各种矿物及干酪根对烷烃及原油的滞留量(表4)。不同方法计算留烃(油)量结果有一定差异。其原因有2个方面:

表4 矿物、固体有机质滞留烃(油)量对比

Table 4 Hydrocarbon/oil adsorption amounts of solid components in shale mg/g

项目	以氯仿抽提 产率计算	以热解参数 S ₂ 计算
蒙脱石滞留烷烃量	-	0.37
伊利石滞留烷烃量	0.20	1.67
碳酸钙滞留烷烃量	-	0.21
混合矿物滞留烷烃量	0.25	0.41
混合矿物滞留原油量	2.72	3.13
沙三下段三元抽提残渣滞留烷烃量	1.83	3.03
沙三下段三元抽提残渣滞留油量	4.38	3.74
沙四段三元抽提残渣滞留烷烃量	1.64	3.40
沙四段三元抽提残渣滞留原油量	4.90	4.42
沙三下段干酪根滞留油量	55.82	123.07
沙四段干酪根滞留油量	81.73	142.29
沙三下段干酪根滞留烷烃量	57.08	94.65
沙四段干酪根滞留烷烃量	73.79	110.52

注:干酪根留烃(油)量=(总滞留量-矿物滞留量)/干酪根量。

(1)不同方法测定结果本身存在一定差异;(2)固体对液体的滞留机理较为复杂。因此也需要开展滞留机制及表征方法的进一步研究工作。

根据三元抽提残渣内干酪根含量、三元抽提残渣对正构烷烃(原油)的滞留量和混合矿物对正构烷烃(原油)滞留量计算出干酪根对正构烷烃(原油)的滞留量(表4)。不同方法计算出的干酪根对原油及烃类的滞留量结果不同,一般在 55~150 mg/g 之间。总体上,干酪根有机质对原油和烷烃的滞留量远大于矿物对原油和烷烃的滞留量;干酪根有机质和矿物对原油的滞留量大于其对烷烃的滞留量(表4)。

4 结论与探讨

4.1 矿物对烃(油)滞留能力比较

实验表明,蒙脱石、伊利石和碳酸钙3种纯矿物对烃类的吸附比较,伊利石对烃类具有更强的吸附能力。把3种矿物按照东营凹陷古近系页岩的矿物组成混合并进行吸附烃类和吸附原油的实验,结果表明,混合矿物吸附原油的能力要远远大于其

对烃类的吸附滞留能力。这说明原油中的非烃和沥青质被矿物吸附滞留量相对要高于烷烃,其原因可能是因为非烃和沥青质中含有大量的极性基团,而这些极性基团更容易吸附在本身具有较强极性的矿物表面上。

从矿物晶体结构方面考虑,不同矿物对原油吸附能力也有所不同。虽然蒙脱石和伊利石均为 2:1 型晶层,即由 2 个硅氧四面体晶片与 1 个铝氧八面体晶片构成,铝氧八面体晶片位于晶层中间。但蒙脱石和伊利石的阳离子被其他低价阳离子取代的机制却不同,因此其带电性和对有机质大分子的吸附能力也不同。蒙脱石中位于晶层内部的 Al^{3+} 易被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 等取代, Al^{3+} 被取代后所产生的负电荷吸引层间或层面 Na^+ 或 Ca^{2+} 离子,这些层间或层面 Na^+ 或 Ca^{2+} 会吸附具有负电性的有机大分子。由于 Al^{3+} 被取代后所产生的负电荷距离层间或层面较远,因此,负电荷对 Na^+ 或 Ca^{2+} 离子吸引力较弱,从而减弱了其对于有机大分子的吸附力。在伊利石中,位于层间或层面的 Si^{4+} 离子更容易被 Al^{3+} 离子取代,产生的负电荷由等量的层间或层面 K^+ 来平衡。 K^+ 吸附本身具有负电性的有机大分子。由于 Si^{4+} 离子位于晶格表面, Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代后所产生的负电荷距离层间或层面近,对于层间的 K^+ 吸附能力较强。和蒙脱石相比,由于伊利石对层间 K^+ 的吸附作用力较强,因而使得伊利石对于有机大分子具有更强的吸附力;而碳酸钙本身为中性晶体,本身一般不具有电性,其对有机质吸附能力相对较弱。

4.2 矿物、干酪根留烃(油)量

页岩三元抽提残渣对烃(油)滞留实验表明,页岩三元抽提残渣对于烃类和原油的吸附滞留能力要远远大于混合矿物对于烃类和原油的吸附滞留能力,而页岩的三元抽提残渣主要包括无机矿物(蒙脱石、伊利石和碳酸钙)和固体有机质干酪根,因此三元抽提物中对烃类和原油起主要吸附滞留作用的应该是干酪根有机质,即干酪根有机质对烃类和原油具有较强的吸附滞留能力。矿物对于烃类和原油的吸附滞留能力约在 0.20~3.13 mg/g 之间,干酪根对于烃类和原油的吸附滞留能力约在 55~150 mg/g 之间。

参考文献:

[1] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
[2] Mavor M J, Bereskin S R, Robinson J R, et al. Lewis shale gas re-

source and production potential [R]. Des Plaines, Illinois, Gas Technology Institute, Final Report GRI-03/0037, 2003.

- [3] Bowker K A. Development of the barnett shale play, Fort Worth Basin[J]. West Texas Geological Society Bulletin, 2003, 42(6): 1-11.
[4] Martini A M, Walter L M, Ku T C W, et al. Microbial production and modification of gases in sedimentary basins: a geochemical case study from a Devonian shale gas play, Michigan Basin[J]. AAPG Bulletin, 2003, 87(8): 1355-1375.
[5] Larter S R, Huang H P, Snowdon L, et al. What we do not know about self sourced oil reservoirs: challenges and potential solutions[R]. SPE 162777, 2012: 1-4.
[6] Modica C J, Lapiere 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.
[7] 宋国奇, 张林晔, 卢双舫, 等. 页岩油资源评价技术方法及其应用[J]. 地学前缘, 2013, 20(4): 221-228.
Song Guoqi, Zhang Linye, Lu Shuangfang, et al. Resource evaluation method for shale oil and its application[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(4): 221-228.
[8] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen[J]. Marine and Petroleum Geology, 1995, 12(3): 291-319.
[9] Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modelling an open system[J]. Marine and Petroleum Geology, 1995, 12(4): 417-452.
[10] Jarvie D M. Components and processes affecting producibility and commerciality of shale resource system[C]. International Symposium on Shale Oil Technologies, Wuxi, China, April, 2012: 16-17.
[11] Jarvie D M. Shale resource systems for oil and gas: Part 2: shale-oil resource systems[M]//Breyer J A, ed. AAPG Memoir 97: Shale reservoirs-Giant resources for the 21st century. Tulsa: AAPG, 2012: 89-119.
[12] Schettler P D, Parmely C R. Contributions to total storage capacity in Devonian shales[R]. SPE 23422, 1991: 77-88.
[13] Collins S H, Melrose J C. Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals[R]. SPE 11800, 1983: 1-14.
[14] 姜福杰, 庞雄奇, 姜振学, 等. 烃源岩滞留油气作用及其对泥页岩含油气率的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(6): 2439-2448.
Jiang Fujie, Pang Xiongqi, Jiang Zhenxue, et al. Residual oil and gas in source rocks and its influence on oil and gas rate in shale[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(6): 2439-2448.
[15] Espitalie J, Madec M, Tissot B. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration[J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(1): 59-66.
[16] 邬立言, 顾信章, 盛志伟, 等. 生油岩热解快速定量评价[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 119-130.
Wu Liyan, Gu Xinzhang, Sheng Zhiwei, et al. Rapid quantitative evaluation on sourcerock with Rock-Eval parameters [M]. Beijing: Science Press, 1986: 119-130.