

# X 射线小角散射法研究页岩 成熟演化过程中孔隙特征

田 华<sup>1,2,3</sup>, 张水昌<sup>1,2</sup>, 柳少波<sup>1,2,3</sup>, 高 原<sup>4</sup>, 张 洪<sup>1,2,3</sup>,  
王茂桢<sup>1,5</sup>, 郝加庆<sup>1,2,3</sup>, 郑永平<sup>1,2,3</sup>, 张 涛<sup>4</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083;  
3. 中国石油盆地构造与油气成藏重点实验室, 北京 100083; 4. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089;  
5. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:**对基于同步辐射的 X 射线小角散射(SAXS)定量研究页岩纳米孔隙分布的方法进行了探索。SAXS 方法可以测定页岩在微孔和介孔范围内的孔径体积分布,有效测定页岩封闭孔隙和连通孔隙,而且测试快速,样品量较大。将该方法用于研究页岩在微孔和介孔范围内的成熟演化过程中孔隙变化,对人工热模拟不同成熟度的固体产物和自然样品进行 SAXS 纳米孔隙测定。随着热演化程度升高,孔隙逐渐增大,在不考虑地层压实情况下,孔径增大可达 35%。增加的孔隙主要来自烃类生成过程中形成的有机质孔,高过成熟页岩有利于页岩孔隙发育,增大页岩气的储集空间。

**关键词:**小角散射;成熟演化;孔隙分布;页岩

中图分类号:TE122

文献标识码:A

## Evolution of pores in shale during thermal maturation using Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

Tian Hua<sup>1,2,3</sup>, Zhang Shuichang<sup>1,2</sup>, Liu Shaobo<sup>1,2,3</sup>, Gao Yuan<sup>4</sup>, Zhang Hong<sup>1,2,3</sup>,  
Wang Maozhen<sup>1,5</sup>, Hao Jiaqing<sup>1,2,3</sup>, Zheng Yongping<sup>1,2,3</sup>, Zhang Tao<sup>4</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Basin Structure and Hydrocarbon Accumulation, CNPC, Beijing 100083, China; 4. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China;  
5. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266555, China)

**Abstract:** Nano pores in shale were measured quantitatively using a Small Angle X-ray Scattering (SAXS) method in this study. The volume fraction and distribution function of open and closed pores in the range of micro-pore and mesopore were obtained in a quick measurement. To quantitatively analyze pore evolution in shale during thermal maturation, some artificial pyrolysis residues of different temperatures and some natural core samples were obtained for SAXS pore measurement. Results show that with the increase of thermal maturity, pore abundance becomes higher. From 300 °C to 600 °C, pore width can increase by 35% without considering formation compaction. It is inferred that mature and over-mature shale can develop abundant organic pores, which are advantageous for shale gas storage.

**Key words:** Small Angle X-ray Scattering; maturation; Pore Size Distribution; shale

页岩储层微观孔隙结构对页岩气的储集性能具有重要的影响,页岩储层基质孔隙度极低,纳米孔隙会影响页岩气的赋存状态。如何对页岩中的

微观孔隙进行有效分析,是进行页岩气勘探开发必须解决的问题。美国沃斯堡盆地 Barnett 页岩区的页岩成熟度越低,天然气产量就越低,随着成熟度

收稿日期:2014-05-06;修订日期:2015-05-24。

作者简介:田华(1986—),男,硕士,工程师,从事致密储层孔隙结构与含气性研究。E-mail:tianhua86@petrochina.com.cn。

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科技攻关项目“油气勘探新领域、新理论、新方法、新技术研究”(2014A-0214)与“深层油气勘探开发理论认识与技术集成”(2014E-3209),国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ17046305)和中国石油勘探开发研究院院级项目(2012Y-062)共同资助。

的升高,产量也逐渐增大。在其他几个页岩气产区也发现了类似的现象,可以推断在页岩的成熟度与孔隙结构之间存在着一定的联系<sup>[1-4]</sup>。

目前页岩纳米孔隙大小分布测定方法主要包括高压压汞法、气体吸附等温线法、核磁共振法和聚焦离子束—扫描电子显微镜法。高压压汞法和气体吸附等温线法主要测定页岩中的连通孔隙,无法测定封闭孔隙,且结果受模型影响较大;核磁共振法在微孔范围(孔隙直径小于 2 nm)的探测难以实现;聚焦离子束—扫描电子显微镜法,设备昂贵,测定时间较长,难以大量分析样品<sup>[5]</sup>。

X 射线小角散射法(SAXS)一般可在 10 s 内完成单个样品测试<sup>[6]</sup>,其理论测定范围为 1~100 nm,可以快速直观地测定微孔、介孔范围内的孔径分布,避免了气体吸附法等不同方法联合测定的弊端。SAXS 广泛应用于聚合物<sup>[7-9]</sup>、生物学以及材料科学<sup>[10]</sup>等领域,随着实验技术的逐渐成熟,其应用也愈加广泛<sup>[11]</sup>。本研究将基于同步辐射(Synchrotron Radiation, SR)的 X 射线小角散射方法应用到页岩纳米级孔隙的定量研究中,应用于页岩热模拟实验各个热演化阶段的固体产物,探讨其孔隙大小随成熟度的变化规律。

## 1 样品与方法

### 1.1 人工热模拟实验样品

热模拟样品采自中国东北部抚顺盆地古近系计军屯组未成熟( $R_o$  约为 0.6%)的油页岩,样品富含有机质 [ $\omega$ (TOC) = 14.1%], 氢指数较高 ( $I_H = 440$  mg/g)。油页岩形成于淡水缺氧半深湖—深湖环境,湖泊自身生产力为油页岩的形成提供了主要的有机母质来源,稳定缺氧环境有利于有机质的堆积和保存<sup>[12-14]</sup>。

热模拟实验在合金反应釜中进行,实验为半开放体系,可以通过回压阀设置出口压力,根据实验条件设定为 0.1~10 MPa,当反应釜内压力超过设定值,烃类会自动排出,更符合实际地质条件下“幕式排烃”的特点,对孔隙研究来讲,没有考虑地层压实条件影响。反应采用阶梯式升温(300~600 °C, 1 °C/h),每升高一定温度收集固体产物,分别在 300, 350, 400, 500, 600 °C 得到 5 个固体产物,样品编号分别为 FS-300、FS-350、FS-400、FS-500 和 FS-600,作为纳米级孔隙大小变化的研究样品。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 扫描电镜孔隙分析方法

为了和 SAXS 方法(下文详述)对比,采用高分

辨率场发射扫描电镜可以观察小到纳米的孔隙,通过对样品表面形貌的二次电子像、反射电子像及图像的处理,观察页岩不同成分的形貌特征。

#### 1.2.2 页岩有机地球化学分析方法

样品的有机地球化学分析采用 Rock-Eval 热解方法和核磁共振 NMR 方法,可以得到有机碳(TOC)、最高热解温度( $T_{max}$ )、游离烃( $S_1$ )、热解烃( $S_2$ )、有机二氧化碳( $S_3$ )、氢指数( $I_H$ )、氧指数( $I_O$ )、含气饱和度( $S_g$ )等指标。实验分析工作主要在中国石油勘探开发研究院实验研究中心完成。

## 2 SAXS 的原理与方法

### 2.1 原理

基于同步辐射的 SAXS,是利用同步辐射 SR-X 射线穿过样品体系,在光束入射方向的  $0^\circ \sim 5^\circ$  内发生的相干散射现象,物质内部的一至数百纳米尺度的电子密度起伏,导致这种相干散射的产生<sup>[15-17]</sup>(图 1)。样品通常就被看成是一个连续介质,散射被看成由具有某种电子密度的散射体所引起,这种散射体被浸在另一种密度的介质之中,也就是说样品可被看作是由介质和弥散分布于其中的散射体组成的两相体系。固态基质中的纳米尺寸的孔隙(如多孔材料中的孔隙)是典型的散射体<sup>[8]</sup>,因而可以测定页岩中 1~100 nm 的孔隙。

### 2.2 操作流程

实验在北京同步辐射装置(BSRF)的 1W2A 束线 SAXS 实验站进行。储存环的电子能量为 2.2 GeV,流强 80 mA。所用 X 射线波长为 0.154 nm,探测器为 Mar3450 在线成像板。样品—探测器距离为 1 970 mm。实验误差主要来源于 X 射线源不稳定、探测器位置不稳定、光路准直发生偏移、空气散射、环境温度等因素。为了消除这些影响带来的误差,可采取改进实验装置,对研究样品重复测试取平均值等方法。本次实验中探测器最大测量角度范围为  $160^\circ$ ,最大角度( $2\theta$ )偏差小于  $0.03^\circ$ ,这些性能指标已被实验所验证,可应用于粉末衍射全谱的测量<sup>[15]</sup>。实验样品采用粉末样品,粒度为

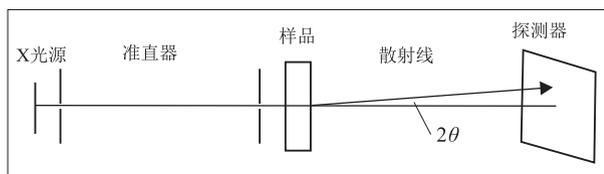


图 1 小角 X 散射装置示意<sup>[4]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of Small Angle X-ray Scattering (SAXS) process

60~80 目,用胶片封装,样品在胶片上铺厚度约为 1 mm 的一层,样品测定后要测定所用胶片的散射性能,在计算时当作背景噪声扣除。

### 2.3 数据处理

X 光源贮存环引出的同步辐射光束经聚焦、单色化及准直后照射在样品上,通过二维成像板探测器测量散射光强度随散射角度的变化,得到样品的 SAXS 空间分布谱。由读数器读出成像板上的小角散射信号灰度图像,再利用 SR-SAXS 数据分析软件<sup>[16]</sup>,根据 X 射线强度与灰度信息的对应关系,将灰度信息转换为初始散射曲线数据。

根据散射几何关系,将初始散射曲线转换为相应的散射强度与散射矢量  $q$  的关系曲线  $I(q)$ ,并采用逐级切线法求得样品的相关回转半径与比例分布。回转半径是反映孔隙半径的参数。在一定情况下,回转半径  $R_c$  与粒径  $D$  可以进行换算,如假设孔隙均为球形,则  $R_c = (3/5)^{1/2} \times (D/2)$ <sup>[18-19]</sup>。求取不同级别孔隙体积百分数的过程如下:具有回转半径  $R_c$  的  $N(R_c)$  个粒子的散射强度为:

$$I(q) = I_e \int_0^{\infty} N(R_c) \rho^2 V^2(R_c) e^{-q^2 R_c^2/3} dR_c \quad (1)$$

式中: $I$  为散射强度(相对强度); $q$  为散射矢量,  $\text{nm}^{-1}$ ;  $I_e$  为单个电子强度(相对强度); $N$  为每个级别粒子数; $\rho$  为电子密度,  $\text{个}/\text{cm}^3$ ;  $V$  为粒子体积,  $\text{cm}^3$ ;  $R_c$  为粒子回转半径,  $\text{nm}$ ,是所述粒子的所有电子与其重心距离的均方根。

假设体系中粒子形状相同,存在  $i$  个半径尺寸

级别:

$$I(q) = I_e N_1 n_1^2 e^{-q^2 R_1^2/3} + I_e N_2 n_2^2 e^{-q^2 R_2^2/3} + \dots + I_e N_i n_i^2 e^{-q^2 R_i^2/3} \quad (2)$$

式中: $n$  为一个粒子所含的电子数。

$$\text{定义: } K_i = I_e N_i n_i^2 \quad (3)$$

当散射强度中  $q=0$  时,则:

$$I(0) = K_1 + K_2 + \dots + K_i \quad (4)$$

$W_i$  为第  $i$  种尺寸级别的体积百分数,其比例关系为:

$$W_1 : W_2 : \dots : W_i = \frac{K_1}{R_1^3} : \frac{K_2}{R_2^3} : \dots : \frac{K_i}{R_i^3} \quad (5)$$

对 5 个热模拟产物衍射图像扣除背底散射后的 SAXS 信号(图 2)取得  $I-q$  曲线。用 Jellinek 切线法把曲线进行逐级正切分解(图 3),从切取的一系列斜率中计算出一系列回转半径  $R_c$ ,再求得各种半径的微粒所占的重量百分数  $W_i(R)$ ,具体如下<sup>[18,20]</sup>:

$$\text{取, } I(q) = I_e N n^2 e^{-q^2 R_c^2/3} \quad (6)$$

$$\text{两边取对数, } \ln I = \ln(I_e N n^2) - q^2 R_c^2/3 \quad (7)$$

以  $\ln(I) - q^2$  作图,由截距  $-R_c^2/3$ ,可得  $R_c$ ; 由斜率  $I_e N n^2 = K$ ,可得  $K$ 。

由公式(5)可得各种尺寸孔隙的体积百分数,探测到的孔隙范围为 1~40 nm,主要在微孔、介孔范围内。

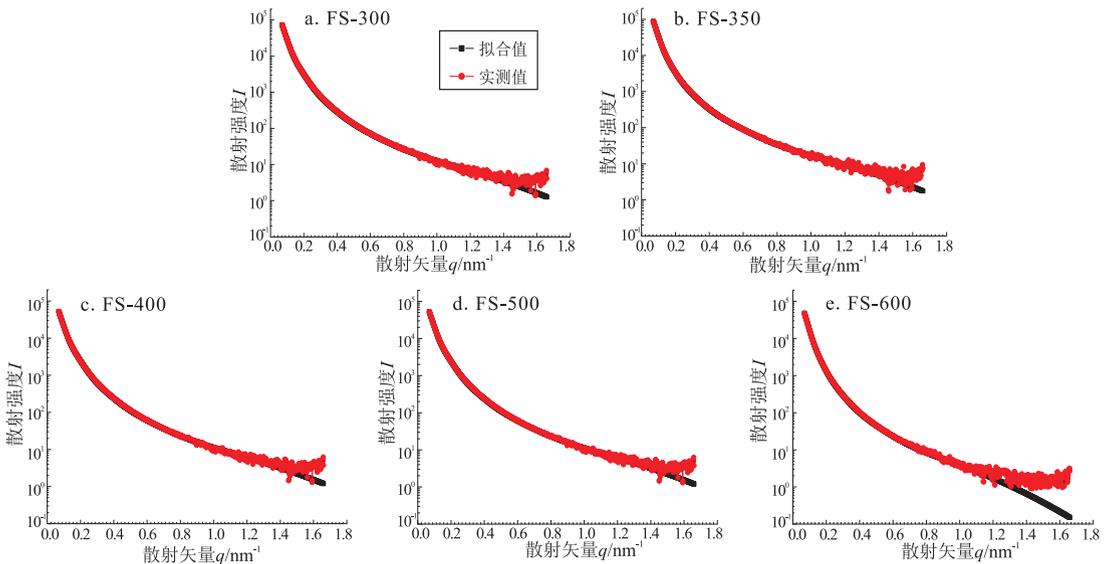


图 2 热模拟产物衍射图像的 SAXS 信号

Fig.2 SAXS signals of pyrolysis residues

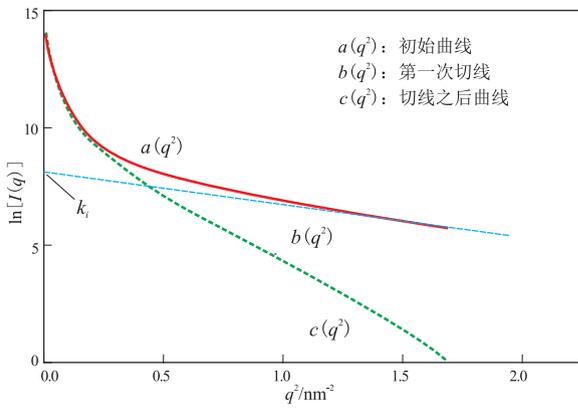


图 3 Jellinek 切线法分析粒度分布 [21]

Fig.3 Pore size distribution calculation using the Jellinek method

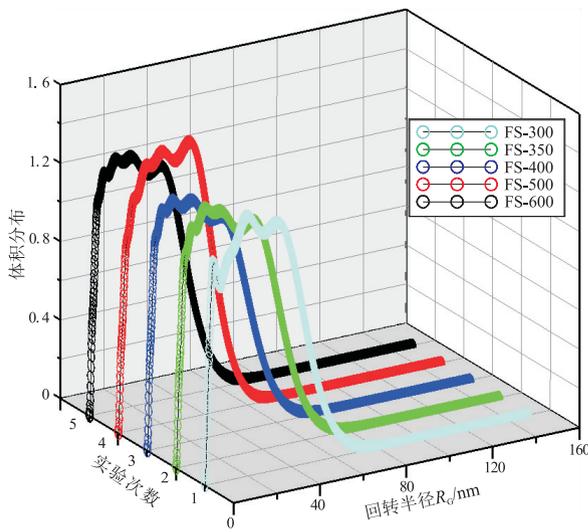


图 4 重复实验孔隙体积分布

Fig.4 Volume fraction distribution of repeatable experiments

为了检验实验的可靠性,取热模拟前的抚顺计军屯组样品 (FS-1—FS-5) 进行了 5 次重复测试 (图 4), 平均值为 13.78 nm, 方差为 0.19, 测定值与正态期望的偏差最大为 0.25 nm, 最大误差为 3.12%, 在实验允许范围内, 说明本方法重复性可靠, 实验结果可以代表样品孔隙分布综合信息, 受样品非均质性影响较小。

### 3 方法应用

研究页岩成熟演化过程中孔隙变化特征, 采用 SAXS 实验测定不同温度热模拟页岩的孔径分布, 连续处理求得每个样品的孔径体积分布 (图 5), 可以看出, 随着热模拟温度的增加, 孔径分布主峰向大孔径偏移, 样品 FS-300 到 FS-600, 热模拟温度由 300 °C 上升到 600 °C, 孔径众数由 24 nm (FS-300) 增加到 30 nm (FS-600), 可知随着热模拟温度的升高, 孔隙增多, 孔隙体积增大。由平均孔径随温

度的变化 (图 6) 可见, 随着热模拟温度升高, 孔径由 12.3 nm (FS-300) 增长到 16.7 nm (FS-600), 增幅最大可达 35%, 假设孔隙为球体, 孔隙体积可增大 1.5 倍。为了与模拟样品结果进行对比, 对采自四川盆地, 渤海湾盆地不同成熟度的实际样品进行了 SAXS 分析 (图 7), 随着成熟度的升高 ( $R_c$  由 0.55% 增加至 2.51%) [22-23], 平均孔径  $R_c$  随之增大 (平均由 13.78 nm 增加至 18.90 nm)。

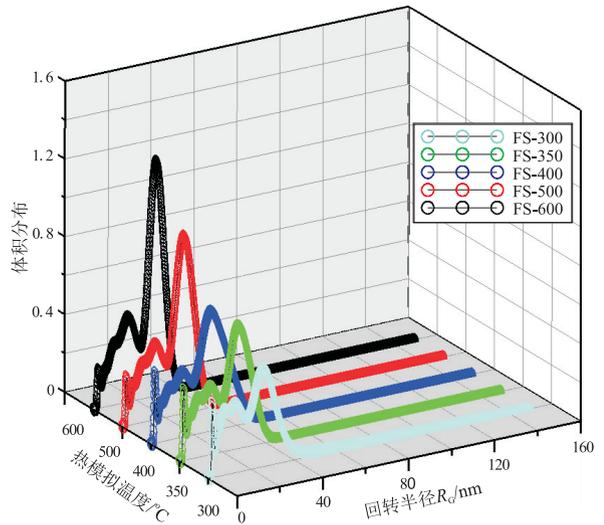


图 5 模拟产物样品的孔隙体积分布

Fig.5 Volume fraction distribution function of pyrolysis residues

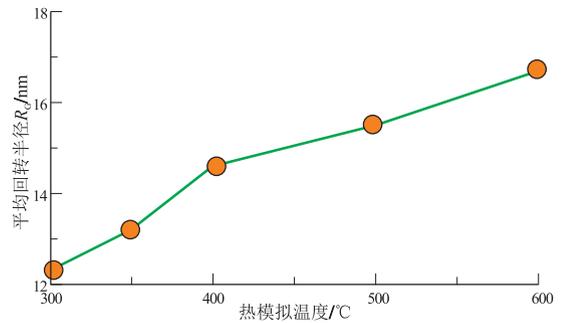


图 6 抚顺油页岩热模拟固体产物平均回转半径随温度变化

Fig.6 Average  $R_c$  vs. pyrolysis temperature of shale samples from Fushun

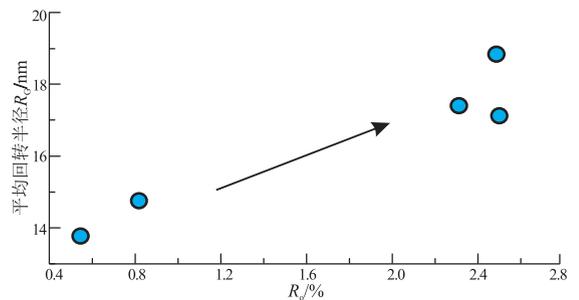


图 7 渤海湾、四川盆地页岩平均回转半径随成熟度变化

Fig.7 Average  $R_c$  vs. maturity of shale samples from Bohaiwan and Sichuan basins

Jarvie 等认为北美 Barnett 页岩在 TOC 平均值为 6.41% (质量) 的情况下, 如果有机质的密度为  $1.18 \text{ g/cm}^3$ , 那么 TOC 的体积百分比大约是 12.7%, 当热成熟度处于生干气窗时, 有机质分解大约可产生 4.3% 的体积孔隙度<sup>[24]</sup>。通过热模拟实验和动力学计算 II 型干酪根转化率为 61.1%<sup>[1]</sup>, 在没有考虑额外氢源情况下进行理论计算, II 型干酪根产物为 611 mg/g, 包括天然气, 沥青和原油, 一部分在生烃过程中排出, 一部分滞留在有机质残余孔隙中。在不考虑地层压实的情况下, 干酪根全部转化生烃造成岩石孔隙度增加最大可达 14%。主要是由于成熟演化过程中部分微孔增大为宏孔<sup>[22]</sup>, 而 SAXS 实验的探测范围集中在微孔、介孔范围, 造成 SAXS 实验观测结果比理论值偏小。

利用扫描电子显微镜放大观察局部细节信息, 可以观察页岩中孔隙形貌的变化, 利用场发射扫描电子显微镜结合氩离子剖光技术可以观察到纳米级的孔隙。图 8 中显示了不同热模拟温度的页岩 SEM 照片, 在 300 °C 页岩的照片中有机质表面发育少量孔隙(图 8a); 在热模拟温度 550 °C 的样品中, 发育大量孔隙(图 8b), 多为纳米孔隙, 呈不规则状、气泡状、椭圆状, 孔隙直径 105 ~ 300 nm。Barnett 页岩中的纳米孔常发育在富有机质的纹层

中, 部分有机质的孔隙度可达 20%<sup>[25-26]</sup>, 与 SAXS 方法统计结果相符合。

北美 Barnett 页岩核心区要求成熟度  $R_o$  值大于 1.1%, 原油裂解可产生大量气源<sup>[25,27]</sup>。与 Barnett 页岩相比, 如我国东部地区渤海湾盆地沙河街组页岩、抚顺盆地富有机质页岩成熟度偏低,  $R_o < 1.0\%$ , 普遍低于生气高峰, 且有机质孔隙不发育, 可能对页岩气的储集造成不利影响。而我国四川盆地龙马溪组、五峰组、牛蹄塘组、筇竹寺组海相页岩  $R_o$  平均值为 2.3% ~ 2.7%, 某些地区可达 3.35%, 成熟度较北美 Barnett 页岩高<sup>[28-29]</sup>, 有机质孔隙发育, 提供了较多的储集空间。但由于成熟度过高, 可能超过了生气高峰, 如果保存条件不好, 烃类气体容易散失; 孔隙增大有可能造成比表面降低, 降低吸附气量。因此有待进一步研究孔隙变化对含气性的影响, 以确定我国南方海相页岩气资源潜力。

## 4 结论

(1) 应用基于同步辐射的 X 射线小角散射方法, 可以对页岩样品进行纳米级孔隙测定, 在 10 s 内完成单个样品测试, 快速直观评价微孔和介孔范围孔隙的尺寸分布。应用页岩孔径体积分布直方图和孔径分布, 定量研究页岩储层中纳米级孔隙的分布。

(2) 对未成熟页岩进行了半开放体系热模拟实验, 得到不同成熟度页岩的固体产物, 应用 X 射线小角散射方法分析孔隙大小随成熟度的变化。结果表明, 随着热模拟温度的升高 (300 ~ 600 °C), 孔隙逐渐增大, 页岩在成熟演化过程中, 在不考虑地层压实情况下, 孔径增大可达 35%, 这可能是成熟转化过程中烃类生成形成的有机质孔隙。

(3) 与北美 Barnett 页岩相比, 我国四川盆地海相页岩成熟度高, 高过成熟页岩中有利于有机质孔隙发育, 提供了更多的储集空间。但由于过成熟阶段页岩吸附气的含量变化需要进一步研究, 我国南方海相页岩气赋存机制复杂, 需要对孔隙演化及其对含气性的影响进行综合研究, 指导我国页岩气资源潜力的认识。

致谢: 感谢北京同步辐射装置 (BSRF) 1W2A 束线 SAXS 实验站的吴忠华研究员和默广博士在实验过程中给予的帮助。

## 参考文献:

- [1] Behar F, Loran F, Lewan M, et al. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(1): 1-22.

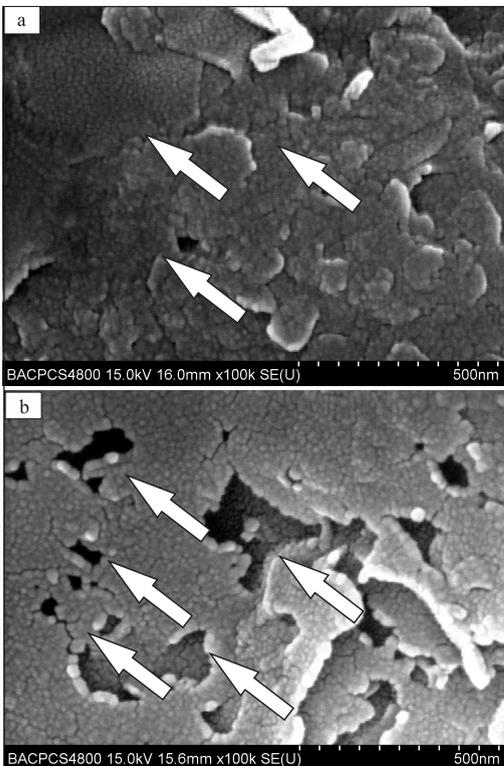


图 8 页岩孔隙扫描电镜照片  
白色箭头指示孔隙

Fig.8 SEM images of pores in shale composition

- [2] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [3] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia Canada [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(1/3): 223-239.
- [4] Hill R J, Zhang E, Katz B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501-521.
- [5] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 致密储层孔隙度测定参数优化 [J]. 石油实验地质, 2012, 34(3): 334-339.  
Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, et al. Parameter optimization of tight reservoir porosity determination [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2012, 34(3): 334-339.
- [6] 王辉, 曾美琴. X 射线小角散射法测量纳米粉末的粒度分布 [J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(1): 7-11.  
Wang Hui, Zeng Meiqin. Determination of particle size distribution of nanometer-sized powder by small angle X-ray scattering method [J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(1): 7-11.
- [7] Kammler H K, Beaucage G, Kohls D J, et al. Monitoring simultaneously the growth of nanoparticles and aggregates by in situ ultra-small-angle X-ray scattering [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(5): 309.
- [8] 李志宏, 吴忠华, 吴自玉, 等. 小角 X 光散射中干涉效应的判断与处理 [J]. 光散射学报, 2006, 17(4): 384-387.  
Li Zhihong, Wu Zhonghua, Wu Ziyu, et al. Methods to distinguish and handle the interference in SAXS [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2006, 17(4): 384-387.
- [9] Sztucki M, Narayanan T, Beaucage G. In situ study of aggregation of soot particles in an acetylene flame by small-angle X-ray scattering [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(11): 114304-114310.
- [10] Kammler H K, Beaucage G, Mueller R, et al. Structure of flame-made silica nanoparticles by ultra-small-angle X-ray scattering [J]. Langmuir, 2004, 20(5): 1915-1921.
- [11] 丁大钊, 叶春堂, 赵志祥, 等. 中子物理学 [M]. 北京: 原子能出版社, 2001.  
Ding Dazhao, Ye Chuntang, Zhao Zhixiang, et al. Neutron physics [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2001.
- [12] 厚刚福, 董清水, 于文斌, 等. 抚顺盆地油页岩地质特征及其成矿过程 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2006, 36(6): 991-995.  
Hou Gangfu, Dong Qingshui, Yu Wenbin, et al. Geological characteristics and the ore-forming process of the oil shale in the fushun basin [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2006, 36(6): 991-995.
- [13] 刘招君, 杨虎林, 董清水, 等. 中国油页岩 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 65-126.  
Liu Zhaojun, Yang Hulin, Dong Qingshui, et al. Oil shale in China [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 65-126.
- [14] 刘招君, 孟庆涛, 柳蓉, 等. 抚顺盆地始新统计军屯组油页岩地球化学特征及其地质意义 [J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2340-2350  
Liu Zhaojun, Meng Qingtao, Liu Rong, et al. Geochemical characteristics of oil shale of Eocene Jijuntun Formation and its geological significance, Fushun Basin [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(10): 2340-2350.
- [15] 陈中军, 吴忠华, 孙明华, 等. 用于同步辐射光源的成像板粉末衍射系统 [J]. 高能物理与核物理, 2005, 29(3): 321-324.  
Chen Zhongjun, Wu Zhonghua, Sun Minghua, et al. Imaging plate powder diffraction system for synchrotron radiation [J]. High Energy Physics and Nuclear Physics, 2005, 29(3): 321-324.
- [16] 王维, 陈兴, 蔡泉, 等. 小角 X 射线散射 (SAXS) 数据分析程序 SAXS1.0 [J]. 核技术, 2007, 30(7): 571-574.  
Wang Wei, Chen Xing, Cai Quan, et al. SAXS1.0-A program for small-angle X-ray scattering data analysis [J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(7): 571-574.
- [17] 魏国海, 刘祥锋, 李天富, 等. 中子小角散射实验及原始数据的处理 [J]. 核技术, 2010, 33(4): 253-257.  
Wei Guohai, Liu Xiangfeng, Li Tianfu, et al. Small angle neutron scattering experiment and raw data reduction [J]. Nuclear Techniques, 2010, 33(4): 253-257.
- [18] 诸琢雄, 胡治平, 李思滔. 用小角 X 射线散射法分析纳米微粒的粒度分布 [J]. 材料科学与工程学报, 1993, 11(1): 55-60.  
Zhu Zhuoxiong, Hu Zhiping, Li Sitao. Determining size distribution of nanometre particles with SAXS method [J]. Material Science & Engineering, 1993, 11(1): 55-60.
- [19] 汪冰, 荆隆, 丰伟悦, 等. 同步辐射 X 射线小角散射法研究纳米 ZnO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在分散介质中的尺寸和形态 [J]. 核技术, 2007, 30(7): 576-579.  
Wang Bing, Jing Long, Feng Weiyue, et al. Characterization of size and morphology of ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in dispersive media by SAXS [J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(7): 576-579.
- [20] Wang W, Chen X, Cai Q, et al. In situ SAXS study on size changes of platinum nanoparticles with temperature [J]. The European Physical Journal B, 2008, 65(1): 57-64.
- [21] Wang W, Zhang K, Cai Q, et al. Real-time SAXS and ultraviolet-visible spectral studies on size and shape evolution of gold nanoparticles in aqueous solution [J]. The European Physical Journal B, 2010, 76(2): 301-307.
- [22] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特 [J]. 石油学报, 2012, 33(7): 419-427.  
Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, et al. Mercury injection method and gas adsorption method determination of organic-rich shale pore structure [J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 33(7): 419-427.
- [23] 徐政语, 姚根顺, 黄玲, 等. 中国南海相残留盆地勘探风险分析与选区评价 [J]. 石油实验地质, 2013, 35(1): 9-16.  
Xu Zhengyu, Yao Genshun, Huang Ling, et al. Risk analysis and play evaluation of marine residual basins in South China [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(1): 9-16.

gas; shales and coalbed methane[J]. Oil and Gas Investor, 2008, 2: 2-8.

[15] Sandrea R. Future global oil & gas supply: a quantitative analysis[J]. Oil & Gas Journal, 2009, 7(2): 6.

[16] 刘洪林, 王红岩, 刘人和, 等. 中国页岩气资源及其勘探潜力分析[J]. 地质学报, 2010, 84(9): 1374-1378.  
Liu Honglin, Wang Hongyan, Liu Renhe, et al. China shale gas resources and prospect potential[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(9): 1374-1378.

[17] 李世臻, 乔德武, 冯志刚, 等. 世界页岩气勘探开发现状及对中国的启示[J]. 地质通报, 2010, 29(6): 918-924.  
Li Shizhen, Qiao Dewu, Feng Zhigang, et al. The status of worldwide shale gas exploration and its suggestion for China[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(6): 918-924.

[18] 聂海宽, 张金川. 页岩气聚集条件及含气量计算: 以四川盆地及其周缘下古生界为例[J]. 地质学报, 2012, 86(2): 349-361.  
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Shale gas accumulation conditions and gas content calculation: a case study of Sichuan basin and its periphery in the lower Paleozoic[J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(2): 349-361.

[19] 俞俊杰, 范明, 蒋启贵, 等. 页岩气现场解吸方法优化[J]. 石油实验地质, 2015, 37(3): 402-405.  
Yu Lingjie, Fan Ming, Jiang Qigui, et al. Optimization of shale gas desorption method in field[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(3): 402-405.

[20] 郭少斌, 黄磊. 页岩气储层含气性影响因素及储层评价: 以上扬子古生界页岩气储层为例[J]. 石油实验地质, 2013, 35(6): 601-606.  
Guo Shaobin, Huang Lei. Gas-bearing influential factors and evaluation of shale gas reservoir: A case study of Paleozoic shale gas reservoir in Upper Yangtze region[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(6): 601-606.

[21] 张金华, 魏伟, 钟太贤. 国外页岩气资源储量评价方法分析[J]. 中外能源, 2011, 16(9): 38-42.  
Zhang Jinhua, Wei Wei, Zhong Taixian. Evaluation methods analysis about resources and reserves of foreign shale gas[J]. Sino-Global Energy, 2011, 16(9): 38-42.

[22] 吴国干, 胡允栋, 王永祥, 等. 油气储量评估与油气藏圈闭成因的主控因素[J]. 石油学报, 2008, 29(6): 804-808.  
Wu Guogan, Hu Yundong, Wang Guixiang, et al. Main control factors for estimation of oil and gas reserves genesis of traps in oil and gas reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(6): 804-808.

[23] 陈萍, 张玲, 王惠民. 准噶尔盆地油气储量增长趋势与潜力分析[J]. 石油实验地质, 2015, 37(1): 124-128.  
Chen Ping, Zhang Ling, Wang Huimin. Reserves growth trend and potential analysis of Junggar basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(1): 124-128.

(编辑 黄娟)



(上接第 140 页)

[24] 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[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.

[25] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848-861.

[26] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.

[27] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(2): 155-175.

[28] 刘超英. 页岩气勘探选区评价方法探讨[J]. 石油实验地质, 2013, 35(5): 564-569.  
Liu Chaoying. Discussion on methods of shale gas exploration evaluation[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(5): 564-569.

[29] 聂海宽, 张金川. 页岩气储层类型和特征研究: 以四川盆地及其周缘下古生界为例[J]. 石油实验地质, 2011, 33(3): 219-225.  
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Types and characteristics of shale gas reservoir: A case study of lower Paleozoic in and around Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(3): 219-225.

(编辑 黄娟)