

荆门地区页岩储层吸附特征及吸附势理论应用

岳长涛,李术元,李林玥,温海龙
(中国石油大学(北京)理学院,北京 102249)

摘要:通过有机碳含量测试、干酪根同位素测定、镜质体反射率测定、X射线衍射和低温CO₂+N₂吸附等手段,对荆门地区页岩样品常规地化性质和孔隙特征进行了考察,结果表明,所取页岩样品有机质含量和成熟度均较高,孔隙结构发育完善。采用重量法对页岩样品进行了等温吸附实验,建立了等温吸附模型并考察了水分和温度对吸附过程的影响,结果表明,页岩样品吸附性能较好,平均吸附量为2.52 mL/g。Langmuir方程可对吸附过程进行较好拟合计算,水分含量越高,温度越高,越不利于吸附行为的发生。采用吸附势理论解释影响页岩吸附性能因子的作用,结果表明吸附势越大越有利于吸附行为的发生。

关键词:页岩气;等温吸附;储层特征;吸附势;荆门地区

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Adsorption characteristics of shale reservoirs in the Jingmen area and application of adsorption potential theory

Yue Changtao, Li Shuyuan, Li Linyue, Wen Hailong

(College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Organic carbon content, carbon isotope analysis of kerogen, X-ray diffraction and low-temperature CO₂+N₂ adsorption tests were used to investigate the conventional geological properties and pore characteristics of shale samples from the Jingmen area. The results show that the shale samples have high organic carbon content, high maturity, and well developed pore structure. A gravimetric method was used to make isothermal adsorption experiments, and an isothermal adsorption model was established to measure the effect of moisture and temperature on adsorption. Results show that the shale samples have good adsorption properties with an average adsorption volume of 2.52 mL/g. A Langmuir model fits well with the adsorption curves. The adsorption capacity of shale samples decreases as moisture content and temperature increase. Adsorption potential theory was used to explain the controlling factors, and the results showed that it is more useful when adsorption potential is high.

Keywords: shale gas; isothermal adsorption; reservoir characteristics; adsorption potential; Jingmen area

页岩气属非常规天然气, Curtis在2002年对页岩气定义为:气体的生成、运移、储集及封盖均发生于页岩体系中,并以吸附和游离状态赋存于页岩基质孔隙或裂隙中,具有商业价值的生物成因或热解成因的天然气^[1]。一般认为吸附态含量占总含量的20%~85%左右^[2]; Mavor^[3]、李新景等^[4]认为至少占页岩气总含量的40%。据统计,全球页岩气储量丰富,主要分布在北美、亚洲、欧洲和非洲。2011年4月美国能源信息署(EIA)发布了“世界页岩气资源初步评价报告”,全球页岩气资源总量为456.2×10¹² m³,其中中国页岩气地质储量预计可达100×10¹² m³^[5]。

我国具有丰富的页岩气资源,鄂尔多斯、江汉、

塔里木、四川等地均具有较佳的页岩气成藏地质条件^[6-8],并于2010年在南方古生界海相页岩中实现了页岩气勘探的重大突破。南方海相页岩有机质含量高,有利于页岩气成藏的地质条件,是我国页岩气勘探开发重点区域。湖北荆门属中扬子地区,为我国南方海相页岩主要代表区,其中志留系龙马溪组页岩下部为黑色碳质泥岩,有机质含量高及成熟度高,分布稳定,具有良好的页岩气勘探前景^[9-14]。

本文选取了荆门地区志留系龙马溪组黑色页岩的代表性样品,考察了页岩储层的有机碳含量、岩石热解、镜质体反射率、X射线衍射和低温N₂吸附等特征,采用重量法进行了等温吸附实验,建立

了等温吸附模型,并利用吸附势理论解释了影响页岩吸附性能的因素。研究成果对于该地区页岩气勘探开发具有重要的理论和实践意义。

1 样品地质背景

本文采用的样品来自湖北荆门,属中扬子地区,位于扬子地块中部。其主要分为湘鄂西区、鄂西渝东区、江汉盆地区、鄂东南、鄂北山区及周缘地区,先后经历了元古代板块陆核核心发展演化与克拉通盆地基底的形成、早古生代扬子碳酸盐岩台地与江南—雪峰被动大陆边缘和欠补偿洋盆的演化、晚奥陶世至志留纪的加里东造山运动与扬子前陆盆地的形成、晚古生代扬子克拉通及周缘盆地的发展、中晚三叠世的洋陆转换与印支—早燕山造山运动、中—新生代的盆山演化与强烈改造等6个主要的大地构造演化阶段;主要包含上陡山沱组、下寒武统、龙马溪组(包括五峰组)、九里岗—香溪组4套泥质烃源岩^[15-16]。其中龙马溪组岩性为灰绿色页岩、含砂质页岩夹粉砂岩,底部为黑色页岩、碳质页岩,总厚度180~1353 m。

2 实验分析

采用美国LECO公司WR-112碳测定仪进行有机碳分析,执行《沉积岩中总有机碳的测定:GB/T 19145-2003》标准;采用Finngan MAT-252碳同位素分析干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 分析进行有机质类型测定,执行《有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法:SYT5238-2008》标准;采用UMSP-50型显微分光光度计进行镜质体反射率测试,执行Q/SDY1165-1999标准,实验条件为:室温26℃、波长(546±5)nm(绿光)、×25~×100无应变油浸物镜、100钨卤灯、电子交流稳压器(3kVA);采用XRD(X射线衍射)方法进行矿物成分的测定,执行《沉积岩黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法:SY/T 5163-2010》标准;采用压汞测试、低温 N_2 和 CO_2 吸附进行页岩样品孔隙结构分析,执行标准分别为《毛管压力曲线的测定压汞法:SY 5346-1989》和《气体吸附BET法测定固体物质比表面积:GB/T19587-2》。

等温吸附曲线是研究页岩吸附性质不可缺少的工具。目前用于测定等温吸附线的方法应用最为广泛的为容量法和重量法。容量法的工作原理是通过压力传感器观测压力变化,计算得出在相应的温度和压力条件下页岩气吸附量。压力传感器在不同压力范围内的分辨能力将导致高压和低压

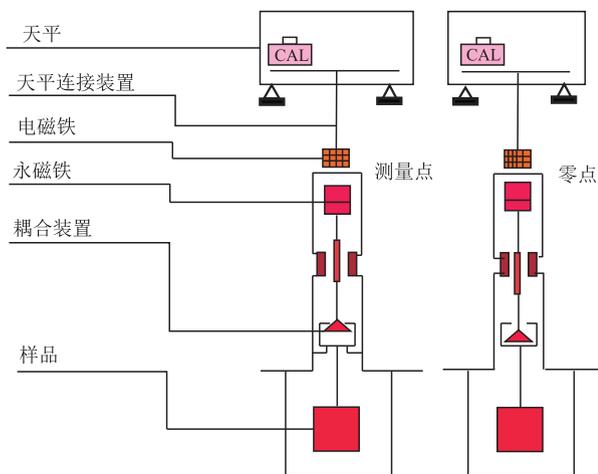


图1 MSB磁悬浮天平等温吸附仪工作原理

Fig.1 Working principle of MSB magnetic suspension balance isothermal adsorption instrument

下的数据差异偏差,当实验中压力逐渐变化时,误差在全量程的测量过程中累积,从而产生较大误差。

本文选取的等温吸附实验方法为重量法,即利用MSB磁悬浮天平等温吸附仪进行实验,其工作原理为:样品安放于测量池中,通过一个不接触的悬浮耦合装置,样品重量可以传导给天平,在实验过程中,天平具有2个状态点,ZP态(zero point)和MP态(measuring point),两态定期自动切换,可以有效去除电子天平固有的零点漂移带来的负作用,实现精准测量(精度可达0.000 01 g)(图1)。实验温度为30℃,样品粉碎至80目,压力点选择0,0.5,1,2,3,4,6,10,15,20,25,30,33 MPa。页岩样品在等温吸附实验之前,进行预处理的条件为105℃并抽真空。吸附气为纯度99.8%的纯甲烷。

3 实验结果讨论

3.1 页岩储层特征分析

本文选用的荆门地区页岩样品均为黑色泥岩,龙马溪组(表1)。有机碳含量为0.43%~4.17%,平均为1.87%。干酪根碳同位素检测结果表明,页岩样品有机质类型较集中,均为III型^[17],有机质发育程度较高。镜质体反射率为1.92%~2.07%,平均为1.99%,成熟度较高。矿物成分主要有3大类:黏土矿物、碎屑矿物(石英、长石类)和自生矿物(黄铁矿),其中主要成分为黏土矿物和碎屑矿物。对黏土矿物成分进行进一步的分析可知,主要成分为伊利石和绿泥石,并含有少量的伊蒙混层,无蒙皂石和高岭石。

页岩吸附气体的主要介质为有机质与黏土矿物成分^[18]。有机质含量对应页岩吸附性能有着十

表 1 荆门地区志留系龙马溪组页岩样品地质参数分析测试结果

Table 1 Geologic parameters of shale samples from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

样品编号	沉积环境	层位	主要岩性	w(TOC)/%	干酪根 $\delta^{13}C/‰$	有机质类型	镜质体反射率/%
JING-1	海相	龙马溪组	黑色泥页	4.17	-24.7	Ⅲ	1.99
JING-2	海相	龙马溪组	黑色泥页	1.02	-24.8	Ⅲ	2.07
JING-3	海相	龙马溪组	灰黑色泥页	0.43	-24.5	Ⅲ	1.92

样品编号	矿物种类和含量/%						
	石英	钾长石	钠长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物总量
JING-1	47.7	8.6	0.7	6.5	6.6	29.9	
JING-2	46.9	0.4	7.1			1.4	44.2
JING-3	34.5		9.6			2.4	53.5

样品编号	黏土矿物相对含量/%						比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)			孔隙体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
	S	I/S	I	K	C	C/S	微孔	介孔	大孔	微孔	介孔	大孔
JING-1	16	77			7		19.71	8.39	0.11	0.006	0.002	0.007
JING-2	17	67			16		8.99	2.85		0.003	0.014	
JING-3	10	63			27		3.77	4.03		0.001	0.004	

分重要的影响,两者为正相关关系^[19-20],有机碳含量越高,有机质自身孔隙结构发育越完善,页岩吸附性能越好;有机质类型均为Ⅲ型干酪根,成熟度较高,有机质在长期成岩过程中自身可产生部分孔隙结构,同时与页岩中矿物成分共同作用产生孔隙结构^[21-22],提高页岩样品吸附性能。

矿物成分为页岩吸附甲烷气提供丰富的孔隙结构,也可较大影响页岩吸附性能。页岩样品黏土矿物成分主要为伊利石, Lu Xiaochun 等^[23]认为伊利石在吸附过程中可对页岩总吸附气量有 10%~40% 的贡献, Gasparik 等^[24]认为 TOC 较低的页岩对气体的吸附量还受到黏土矿物含量的影响,伊利石对吸附可产生较大影响。

泥页岩的孔隙结构对其吸附性能有着重要的影响,根据国际理论与应用化学协会(IUPAC)的规定,孔隙直径小于 2 nm 的为微孔, 2~50 nm 的为介孔,大于 50 nm 的为大孔^[25]。经分析可知,页岩样品微孔比表面积为 3.77~19.71 m^2/g ,孔隙体积为 0.001~0.006 cm^3/g ;介孔比表面积为 2.85~8.39 m^2/g ,孔隙体积为 0.002~0.014 cm^3/g ,大孔与微孔和介孔相比,比表面积较小,孔隙体积较大;孔隙直径主要分布在 0.35 和 0.55 nm 附近,其次是 0.85 和 3 nm 附近(图 2)。因此在页岩吸附气体过程中起主导作用的为具有较大比表面积微孔。

大孔孔径较大,页岩气主要以游离态赋存其中,吸附态气体的主要赋存空间为微孔和介孔。页岩样品吸附过程中微孔起主导作用,微孔具有较大比表面积,可提供更多吸附位,同时,微孔具有较小孔径,孔壁之间力场相互作用并叠加,对气体分子具有较大引力,微孔隙结构发育越完善,页岩样品吸附甲烷气能力越大^[26]。

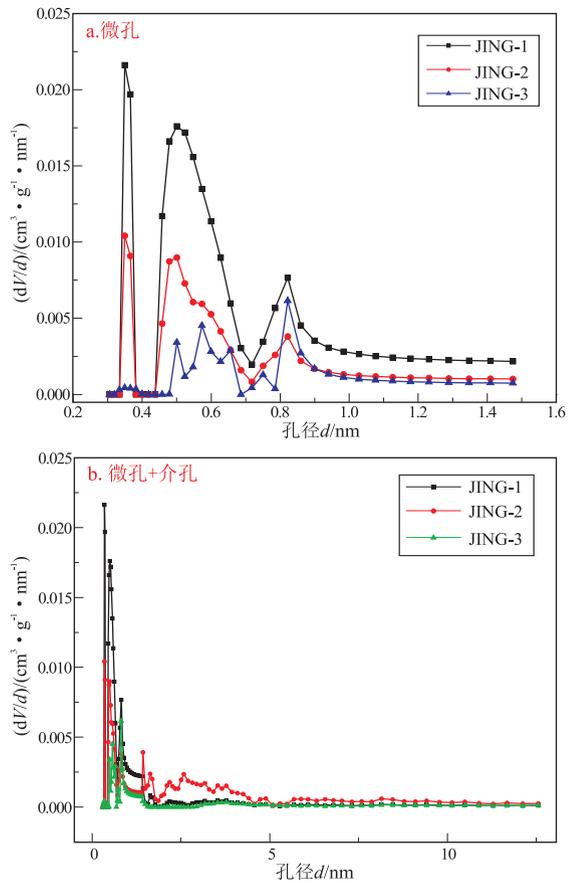


图 2 荆门地区志留系龙马溪组页岩样品孔径分布
Fig.2 Pore size distribution of shale samples from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

3.2 等温吸附实验

对页岩样品进行等温吸附实验(图 3)。页岩等温吸附甲烷气曲线符合 I 型等温吸附曲线,页岩样品最大吸附量由大到小顺序为 JING-1>JING-2>JING-3。由 3.1 中页岩储层特征分析可知,页岩样品有机碳含量从大到小顺序也为 JING-1>JING-2>

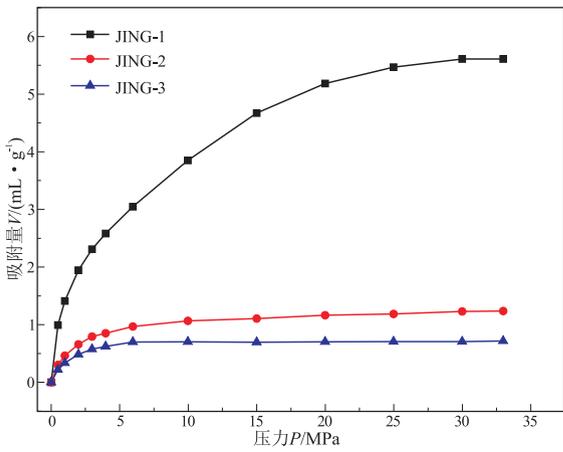


图3 荆门地区志留系龙马溪组页岩样品等温吸附曲线
Fig.3 Isothermal adsorption curves of shale samples from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

JING-3,微孔比表面积大小也为 JING-1>JING-2>JING-3,微孔比表面积越大,提供吸附位越多,页岩吸附气体能力越强,证明页岩有机碳含量与微孔结果发育与吸附能力之间均为正相关关系。

郭少斌等^[27-28]研究表明,压力对页岩吸附气量存在一定影响。从图3可知,页岩等温吸附甲烷主要经历3个阶段:(1)0~10 MPa的迅速上升阶段。起主要吸附作用的为微孔隙结构,在孔径接近吸附分子直径的微孔中,相对两孔壁对吸附分子的吸附势场发生重叠,使气体分子吸附能很大,低压时便有很大吸附量,等温线在相对较低压力时就急剧上升,这一现象称为微孔填充^[29]; (2) 10~25 MPa的缓慢上升过渡阶段。对气体分子引力较强的微孔吸附基本饱和,此时主要作用孔隙为介孔,介孔比表面积和对气体分子引力均较小,因此气体吸附量增长缓慢;(3) 25 MPa之后的平缓阶段。此时微孔和介孔吸附均达到饱和,大孔孔隙直径较大,气体分子在大孔中赋存状态主要为游离态,因此吸附气量不再发生变化,吸附曲线变为平缓曲线。

3.3 Langmuir 方程拟合

目前关于页岩气吸附特性的研究中,大多服从 Langmuir 等温吸附方程^[30-31]。本文也采用 Langmuir

等温吸附方程进行拟合计算,其表达式为:

$$V = \frac{V_L b p}{1 + b p} \quad (1)$$

式中: V 为页岩吸附甲烷气体体积, mL/g; V_L 为朗格缪尔体积,表示页岩吸附饱和体积, mL/g; b 为朗格缪尔压力的倒数, MPa⁻¹; p 为压力, MPa。

由表2可知,Langmuir 方程可较好拟合页岩等温吸附甲烷气过程,拟合相对误差较小。当压力较低时,Langmuir 方程可较好拟合页岩等温吸附甲烷气过程,但在中压阶段和高压阶段拟合较差。中压阶段拟合曲线高于实际吸附曲线,高压阶段则相反,拟合曲线低于实际吸附曲线,原因可能为到中高压阶段以后,页岩吸附甲烷气过程可能不是单分子层吸附过程(图4)。

3.4 吸附势理论应用

吸附势理论是 Polanyi^[32]在1914年提出的等温吸附理论,定义吸附势 ε 为吸附剂表面将吸附质气体分子由气相吸引到表面所做的功,表达式为:

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P) \quad (2)$$

式中: ε 为吸附势, kJ/mol; P 为平衡压力, MPa; P_s

表2 Langmuir 等温方程拟合结果

Table 2 Fitting results of Langmuir equation

压力/MPa	吸附量/(mL·g ⁻¹)					
	JING-1		JING-2		JING-3	
	实际	计算	实际	计算	实际	计算
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.50	0.99	0.68	0.30	0.30	0.22	0.30
1.00	1.41	1.23	0.46	0.48	0.34	0.43
2.00	1.94	2.06	0.66	0.70	0.49	0.54
2.98	2.31	2.64	0.79	0.82	0.56	0.59
3.98	2.58	3.09	0.85	0.90	0.62	0.62
5.97	3.05	3.71	0.97	1.00	0.67	0.65
9.98	3.85	4.44	1.07	1.10	0.69	0.68
14.99	4.67	4.91	1.11	1.15	0.70	0.69
19.99	5.19	5.19	1.16	1.18	0.70	0.70
24.98	5.47	5.37	1.19	1.20	0.71	0.71
29.98	5.61	5.50	1.23	1.21	0.71	0.71
32.98	5.61	5.56	1.24	1.22	0.71	0.71
拟合相对误差/%	10.04		2.88		6.89	

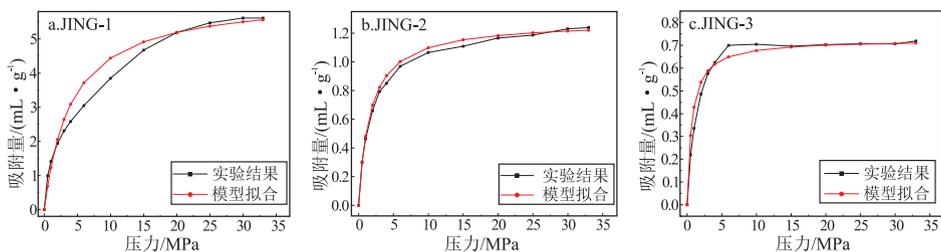


图4 Langmuir 方程拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of Langmuir equation

为温度为 T 时气体的饱和蒸气压, MPa; T 为平衡温度, K; R 为气体常数, 取 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。已知 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时甲烷饱和蒸气压为 11.68 MPa , 对页岩样品等温吸附数据进行吸附势计算 (表 3, 图 5)。

气体分子在吸附力作用下从未发生吸附的体相移动到吸附相, 具有了吸附势能, 越靠近吸附剂表面, 吸附势能越大, 势场方向由吸附相指向体相。吸附势也可理解为分子在吸附势场作用下从该点移动至零点位所做的功^[33]。当气体分子位于体相

中时, 气体分子移动至零点位时位移与势场方向相反, 所做功为负值, 即吸附势为负值时, 气体处于游离状态, 吸附势为正值时气体分子处于吸附状态。

从图 5 中可以看出, 吸附势零点与等温吸附曲线拐点基本一致, 当吸附势为正值时, 气体分子应为吸附状态, 所以此时吸附易发生, 表现为吸附气量快速上升; 当吸附势为负值时, 气体分子应为游离状态, 不利于吸附行为发生, 表现为吸附气量增长缓慢或不再增长。

对于 TOC 较高的 JING-1 样品, 等温吸附曲线拐点对应压力大于吸附势零点对应压力, TOC 较低的 JING-3 样品则为拐点小于零点。因此可将吸附势理论用于判断页岩样品吸附饱和时的压力。在进行快速等温吸附实验时, 对于 TOC 较大样品, 设定最大吸附压力应大于吸附势零点位对应压力; 对于 TOC 较低样品, 最大吸附压力为零点位压力即可。

吸附势理论还可用于解释页岩吸附性能的影响因素 (图 6, 7)。从图 6a 可以看出, 对同一压力点来说, 当温度升高时, 吸附量明显下降, 表明吸附量随温度的升高而降低。同时由图 6b 可知, 随着温度升高同压力下吸附势变大, 即吸附剂表面对分子吸引力变大, 温度升高, 气体分子动能变大, 热运动变剧烈, 动能的增加远远大于势能变化, 吸附力的增大不足以使吸附剂表面吸附更多气体分子, 因此吸附量随着温度的增加而降低。

表 3 荆门地区志留系龙马溪组页岩样品等温吸附甲烷气过程吸附势

Table 3 Adsorption potential of methane adsorption of shale samples from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

压力/ MPa	吸附势/(kJ · mol ⁻¹)		
	JING-1	JING-2	JING-3
0			
0.50	7 936.77	7 931.75	7 926.73
1.00	6 189.77	6 189.77	6 189.77
2.00	4 450.33	4 450.33	4 452.85
2.98	3 439.36	3 439.36	3 438.51
3.98	2 711.48	2 709.33	2 711.54
5.97	1 692.36	1 691.76	1 691.09
9.98	397.20	397.68	397.10
14.99	-629.24	-629.05	-629.07
19.99	-1 354.13	-1 353.69	-1 353.74
24.98	-1 916.40	-1 916.59	-1 916.04
29.98	-2 376.03	-2 375.37	-2 375.56
32.98	-2 616.38	-2 616.57	-2 616.61

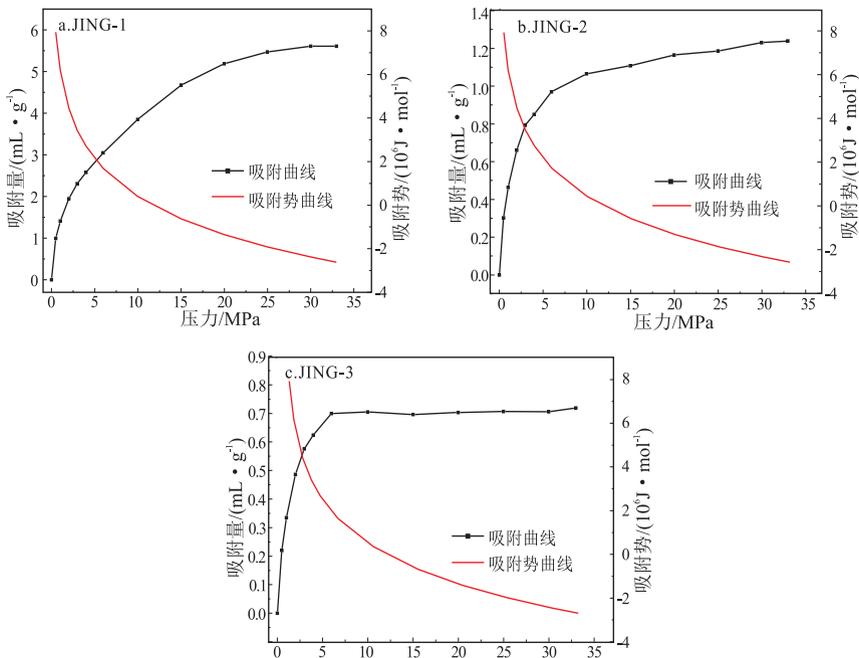


图 5 荆门地区志留系龙马溪组页岩等温吸附曲线与吸附势

Fig.5 Isothermal adsorption curves and adsorption potential of shale samples from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

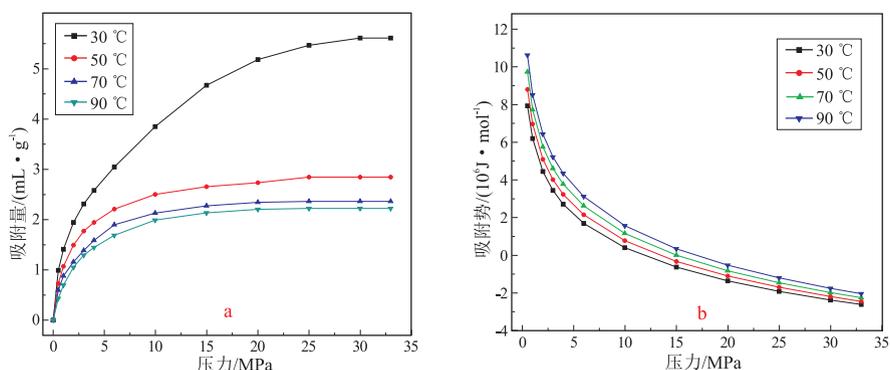


图6 荆门地区志留系龙马溪组 JING-1 样品在不同温度下等温吸附曲线和吸附势曲线

Fig.6 Isothermal adsorption curves and adsorption potential at different temperatures of sample JING-1 from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

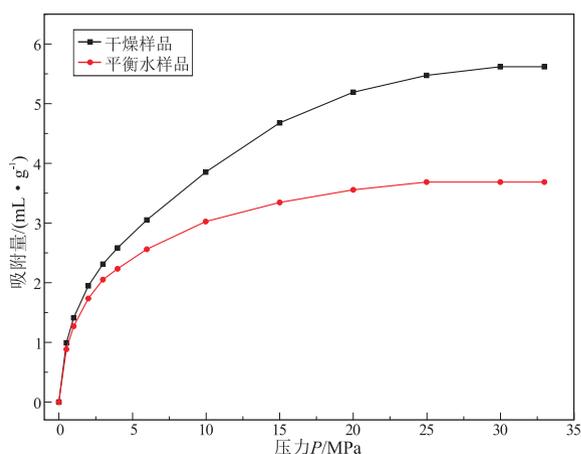


图7 荆门地区志留系龙马溪组不同水分条件下 JING-1 样品等温吸附曲线

Fig.7 Isothermal adsorption curves at different moisture of sample JING-1 from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

当达到相同吸附气量时,TOC 较高页岩样品吸附势大于 TOC 较低页岩样品(表4)。吸附势越大,页岩表面吸附甲烷气体分子引力越大,页岩样品吸附能力越强,即页岩样品 TOC 越高,页岩吸附性能越良好。

图7为不同含水量页岩样品等温吸附结果,平衡水样品制备参考 ASTM(美国试验材料学会 American Society for Testing Material)标准^[34],即向称重页岩样品加入适量蒸馏水浸泡 2~3 h 后,进行真空抽滤至样品外观无明显的水分,然后放入湿度平衡的真空干燥器内(真空干燥器底部装有足量的硫酸钾过饱和溶液)并抽真空至 20 kPa,之后每隔 24 h 对样品重复称重和抽真空,直至相邻 2 次样品重量变化不超过其重量的 2%。

平衡水样页岩样品吸附量远小于干燥样品吸附量(图7),原因可能为在吸附过程中除了甲烷气体还有水蒸气存在,相同温度下水蒸气的饱和蒸气

表4 荆门地区志留系龙马溪组不同 TOC 样品达到相同吸附量时吸附势结果

Table 4 Adsorption potential of samples with different TOC at same adsorption volume from the Silurian Longmaxi Formation in the Jingmen area

吸附量/(mL·g ⁻¹)	吸附势/(kJ·mol ⁻¹)		
	JING-1	JING-2	JING-3
0.3	10 952.23	7 931.75	6 612.42
0.5	9 664.75	5 122.37	4 324.84
0.7	8 816.71	4 052.01	1 691.09

压小于甲烷气体,即与干燥样品相比,同温度下含有水分页岩样品吸附势小于干燥样品,吸附剂表面对气体分子引力变小,表现为气体吸附量降低。

5 结论

(1)荆门地区页岩为发育良好的南方古生界海相页岩,有机碳含量较高,平均为 1.87%;有机质类型为Ⅲ型,镜质体反射率平均为 1.99%,成熟度较高;黏土矿物的主要成分为伊利石和绿泥石;孔隙分布以微孔为主,孔隙直径主要分布在 0.35 和 0.55 nm 附近,其次是 0.85 和 3 nm 附近,页岩样品微孔隙结构发育较完善,利于吸附过程进行。

(2)等温吸附过程中,温度一定时,页岩样品对甲烷气体吸附量随着压力的升高分为 3 个阶段,即 0~10 MPa 的迅速上升阶段,10~25 MPa 的缓慢上升过渡阶段和 25 MPa 之后的平缓阶段,最大吸附量为 0.71~5.61 mL/g,平均为 2.52 mL/g。Langmuir 等温吸附方程可对等温吸附过程进行较好拟合。

(3)吸附势理论可用于页岩等温吸附甲烷气过程,吸附势越大同条件下页岩样品吸附性能越强。TOC 较高、温度较低和水分含量较低的吸附势越大,页岩样品吸附性能较好。吸附势理论可用于比较不同样品或不同条件下页岩的吸附性能。

(4) 荆门地区页岩储层有机碳含量较高,孔隙结构发育完善,利于页岩气吸附储集,具有良好的勘探开发前景。

参考文献:

- [1] 卢炳雄.中国南方下扬子地区下寒武统页岩气资源分布研究[D].成都:成都理工大学,2012.
Lu Bingxiong.Resource evaluation of shale gas in Lower Cambrian of Lower Yangtze area, southern China [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012.
- [2] Curtis J B.Fractured shale-gas systems[J].AAPG Bulletin,2002, 86(11):1921-1938.
- [3] Mavor M.Barnett shale gas-in-place volume including sorbed and free gas volume [C]//AAPG Southwest Section Meeting. Fort Worth, Texas: AAPG, 2003:1-4.
- [4] 李新景,胡素云,程克明.北美裂缝性页岩气勘探开发的启示[J].石油勘探与开发,2007,34(4):392-400.
Li Xinjing, Hu Suyun, Cheng Keming. Suggestions from the development of fractured shale gas in North America [J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(4): 392-400.
- [5] 赵群,王红岩,刘人和,等.世界页岩气发展现状及我国勘探前景[J].天然气技术,2008,2(3):11-14,57.
Zhao Qun, Wang Hongyan, Liu Renhe, et al. Global development and China's exploration for shale gas [J]. Natural Gas Technology, 2008, 2(3): 11-14, 57.
- [6] 荆铁亚,杨光,林拓,等.中国中上元古界页岩气地质特征及有利区预测[J].特种油气藏,2015,22(6):5-9.
Jing Tieya, Yang Guang, Lin Tuo, et al. Geological characteristics and prospective zone prediction of Meso-Epipterozoic shale gas in China [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(6): 5-9.
- [7] 王南,裴玲,雷丹凤,等.中国非常规天然气资源分布及开发现状[J].油气地质与采收率,2015,22(1):26-31.
Wang Nan, Pei Ling, Lei Danfeng, et al. Analysis of unconventional gas resources distribution and development status in China [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(1): 26-31.
- [8] 李海,白云山,王保忠,等.湘鄂西地区下古生界页岩气保存条件[J].油气地质与采收率,2014,21(6):22-25.
Li Hai, Bai Yunshan, Wang Baozhong, et al. Preservation conditions research on shale gas in the lower Paleozoic of western Hunan and Hubei area [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(6): 22-25.
- [9] 聂海宽,唐玄,边瑞康.页岩气成藏控制因素及中国南方页岩气发育有利区预测[J].石油学报,2009,30(4):484-491.
Nie Haikuan, Tang Xuan, Bian Ruikang. Controlling factors for shale gas accumulation and prediction of potential development area in shale gas reservoir of South China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(4): 484-491.
- [10] 石创,徐思煌,拜文华,等.湖北及周缘五峰组—龙马溪组页岩气资源潜力[J].特种油气藏,2015,22(6):65-69.
Shi Chuang, Xu Sihuang, Bai Wenhua, et al. Shale gas resource potential of Wufeng-Longmaxi Formations in Hubei and its periphery [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(6): 65-69.
- [11] 武瑾,梁峰,拜文华,等.渝东北地区下志留统龙马溪组页岩气勘探前景[J].特种油气藏,2015,22(6):50-55.
Wu Jin, Liang Feng, Bai Wenhua, et al. Exploration prospect of Lower Silurian Longmaxi Formation shale gas in northeastern Chongqing City [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(6): 50-55.
- [12] 李艳霞,林娟华,龙幼康,等.中扬子地区下古生界海相泥页岩含气勘探远景[J].地质通报,2011,30(2/3):349-356.
Li Yanxia, Lin Juanhua, Long Youkang, et al. Exploration prospect of gas-bearing marine mudstone-shale in Lower Paleozoic in the Central Yangtze area, China [J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3): 349-356.
- [13] 邱小松,杨波,胡明毅.中扬子地区五峰组—龙马溪组页岩气储层及含气性特征[J].天然气地球科学,2013,24(6):1274-1283.
Qiu Xiaosong, Yang Bo, Hu Mingyi. Characteristics of shale reservoirs and gas content of Wufeng-Longmaxi formation in the Middle Yangtze Region [J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(6): 1274-1283.
- [14] 刘冲,张金川,唐玄,等.黔西北区下志留统龙马溪组页岩气聚集条件[J].特种油气藏,2014,21(6):61-64.
Liu Chong, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, et al. Shale gas accumulation conditions of Lower Silurian Longmaxi Fm in northwestern Guizhou Province [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(6): 61-64.
- [15] 朱定伟,丁文龙,邓礼华,等.中扬子地区泥页岩发育特征与页岩气形成条件分析[J].特种油气藏,2012,19(1):34-37.
Zhu Dingwei, Ding Wenlong, Deng Lihua, et al. Development characteristics of mud shale and shale gas formation conditions in the Middle Yangtze region [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2012, 19(1): 34-37.
- [16] 李志鹏.中上扬子五峰组页岩有机质丰度恢复及评价[J].特种油气藏,2015,22(2):13-17.
Li Zhipeng. Shale organic matter abundance recovery and evaluation of Wufeng Formation in middle-upper Yangtze [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(2): 13-17.
- [17] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等.中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二):南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J].海相油气地质,2009,14(1):1-15.
Liang Difang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 2): Geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14(1): 1-15.
- [18] 李颖莉,蔡进功.泥质烃源岩中蒙脱石伊利石化对页岩气赋存的影响[J].石油实验地质,2014,36(3):352-358.
Li Yingli, Cai Jingong. Effect of smectite illitization on shale gas occurrence in argillaceous source rocks [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(3): 352-358.
- [19] Zhang Tongwei, Ellis G S, Ruppel S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.
- [20] Hill D G, Lombardi T E, Martin J P. Fractured shale gas poten-

tial in New York[J]. *Northeastern Geology and Environmental Sciences*, 2004, 26(1/2): 57-78.

[21] 马文辛,刘树根,黄文明,等.鄂西渝东志留系储层特征及非常规气勘探前景[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2012, 34(6): 27-37.
Ma Wenxin, Liu Shugen, Huang Wenming, et al. Reservoir rocks characters of Silurian and its unconventional gas prospecting in western Hubei-eastern Chongqing[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2012, 34(6): 27-37.

[22] 吴艳艳,曹海虹,丁安徐,等.页岩气储层孔隙特征差异及其对含气量影响[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(2): 231-236.
Wu Yanyan, Cao Haihong, Ding Anxu, et al. Pore characteristics of a shale gas reservoir and its effect on gas content[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(2): 231-236.

[23] Lu Xiaochun, Li Fanchang, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. *Fule*, 1995, 74(4): 599-603.

[24] Gasparik M, Chanizadeh A, Bertier P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shale from the Netherlands[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 4995-5004.

[25] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids: Technical Report[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739-1758.

[26] 苏现波,陈润,林晓英,等.吸附势理论在煤层气吸附/解吸中的应用[J]. *地质学报*, 2008, 82(10): 1382-1389.
Su Xianbo, Chen Run, Lin Xiaoying, et al. Application of adsorption potential theory in the fractionation of coalbed gas during the process of adsorption/desorption[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(10): 1382-1389.

[27] 郭少斌,孙寅森,王义刚,等.温度和压力对泥页岩吸附性能的影响[J]. *可持续能源*, 2012, 2(1): 18-30.
Guo Shaobin, Sun Yinsen, Wang Yigang, et al. The effect of temperature and pressure on shale adsorption capability[J]. *Sustainable Energy*, 2012, 2(1): 18-30.

[28] Guo Shaobin. Experimental study on isothermal adsorption of methane gas on three shale samples from Upper Paleozoic strata of the Ordos Basin[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 110: 132-138.

[29] 近藤精一,石川达雄,安部郁夫.吸附科学[M].李国希,译.北京:化学工业出版社,2006.
Kondo S, Ishikawa T, Abe I. Adsorption science[M]. Li Guoxi, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[30] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361-1403.

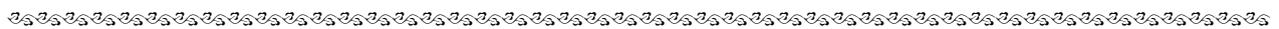
[31] 杨峰,宁正福,孔德涛,等.页岩甲烷吸附等温线拟合模型对比分析[J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(11): 86-89.
Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, et al. Comparison analysis on model of methane adsorption isotherms in shales[J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(11): 86-89.

[32] 高然超.基于吸附势理论的构造煤甲烷吸附/解吸规律研究[D].焦作:河南理工大学,2012.
Gao Ranchao. The adsorption/desorption of methane on tectonic coal based on adsorption potential theory[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2012.

[33] 刘保安,董云会,刘晓芳. Polanyi 吸附势理论的热力学推导[J]. *山东建材学院学报*, 1999, 13(2): 105-108.
Liu Bao'an, Dong Yunhui, Liu Xiaofang. Briefly deduced of Polanyi adsorption potential theory[J]. *Journal of Shandong Institute of Building Materials*, 1993, 13(2): 105-108.

[34] ASTM D1412-93. Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke[M]//Brown E T. Rock characterization, testing and monitoring. Oxford: Pergamon Press, 1981.

(编辑 黄娟)



(上接第 345 页)

[22] Slatt R. Sequence stratigraphy of the Woodford shale and application to drilling and production [C]//AAPG Annual Meeting, AAPG Search and Discovery, Article #50792. [S.l.]: AAPG, 2012.

[23] Chopra S, Marfurt K J. Volumetric curvature attributes for fault/fracture characterization[J]. *First Break*, 2007, 25(7): 35-46.

(编辑 韩彧)