

扬子地区古生界泥页岩吸附性及控制机理

徐良伟^{1,2}, 刘洛夫^{1,2}, 刘祖发³, 孟召平⁴

(1. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京) 盆地与油藏研究中心, 北京 102249; 3. 中山大学 地理科学与规划学院, 广州 510275;

4. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 扬子地区古生界地层为富气泥页岩层系, 是我国页岩气勘探开发的主战场。吸附态是页岩气最主要的赋存方式之一, 该区泥页岩吸附性及控制机理的研究较为重要。采集了扬子地区古生界泥页岩样品, 对其进行 TOC 测试、Rock-Eval、XRD 及含水量分析、等温吸附实验、超高压等温吸附实验。结果表明, 不同地区、不同时代泥页岩吸附性能产生差异的原因是有机碳含量、矿物成分及组成等主要因素综合作用的结果。实验过程中 TOC 含量与泥页岩甲烷吸附量并未呈现前人提出的正相关关系, 这与泥页岩样品数量有限、且处于高一过成熟阶段的影响因素较多有关。古生界干酪根甲烷吸附曲线显示出时代越老的干酪根甲烷吸附能力越强的特征。去除有机质丰度和成熟度的影响, III 型干酪根的吸附量要高于 II 型干酪根。在有机质丰度及类型相同的情况下, 高成熟干酪根比低成熟干酪根具有更高的甲烷吸附量。可溶有机质具有较强的溶解吸附特征, 能够增强原岩对甲烷的吸附能力。黏土矿物含量与经 TOC 含量归一化后的甲烷吸附量的相关关系并不明显, 这主要与样品中普遍含水有关, 同时样品的成熟度、孔隙度、渗透率等对其最大甲烷吸附量可能也会有影响。高压范围内的甲烷吸附特征与低压相比具有一定的延续性, 影响因素较多, 需要更深入的研究工作来揭示各单一因素对页岩高压吸附特性的影响。

关键词: 矿物成分及含量; 等温吸附曲线; 可溶有机质; 吸附能力; 超高压; 泥页岩; 古生界; 扬子地区

中图分类号: P618.12

文献标识码: A

Adsorption capacity and controlling mechanisms of Paleozoic shales in Yangtze region

Xu Liangwei^{1,2}, Liu Luofu^{1,2}, Liu Zufu³, Meng Zhaoping⁴

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 100249, China;

2. Basin and Reservoir Research Center, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 100249, China;

3. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China;

4. College of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: As a gas-rich shale layer, the Paleozoic in Yangtze region is a main target for shale gas exploration and development in China. Adsorption state is one of the most important occurrence modes of shale gas; hence it is very necessary to study the adsorption capacity and controlling mechanisms of shales. We collected some shale samples from Paleozoic in Yangtze area, and then carried out TOC analysis, Rock-Eval, XRD and water content analyses, isothermal adsorption experiments, and ultra-high pressure isothermal adsorption experiments. The adsorption properties of shales vary during different ages and in different areas due to the combined effects of TOC content and mineral composition. The TOC content and methane adsorption of shales do not have a positive relationship as proposed by previous researchers, because that shale samples are limited and are in the high-mature and over-mature stages. The methane adsorption isotherms of kerogens in different ages show that older kerogens have a stronger methane adsorption capacity. Removing the effects of organic matter abundance and maturity, the kerogens of type III adsorb more methane than those of type II. If organic matter abundance and type are the same, the methane adsorption amount of high maturity kerogen is more than that of low maturity kerogen. Soluble organic matter can dissolve and adsorb methane, and hence improve the methane adsorption capacity of shales. The relationship between clay mineral and methane adsorption which is normalized by TOC is not obvious, this is mainly because the samples contain water.

收稿日期: 2016-04-25; 修订日期: 2016-08-29。

作者简介: 徐良伟(1986—), 男, 博士研究生, 地质学专业, 从事非常规油气地质相关研究。E-mail: 498249512@qq.com。

通信作者: 刘洛夫(1958—), 男, 教授, 博士生导师, 从事油气地球化学、沉积学、储层地质学和石油地质学研究。E-mail: liulv@cup.edu.cn。

基金项目: “十二五”国家科技重大专项“页岩气勘探开发关键技术”(2011ZX05003)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2012CB214705-02)和国家科技重大专项(2011ZX05008-002-41)联合资助。

Maturity, porosity and permeability may affect the maximum methane adsorption of shales. Compared with low pressure, the methane adsorption characteristics under high pressure have a certain continuity. There are several influencing factors, which demand deep research to reveal the influence of each single factor on shale adsorption characteristics.

Key words: mineral composition and content; isothermal adsorption curve; soluble organic matter; adsorption capacity; ultra-high pressure; shale; Paleozoic; Yangtze region

页岩气是指泥页岩在各种地质条件下生成、且尚未完全排出的天然气,大部分气体以吸附态、游离态、溶解态等多种形式,存在于泥页岩地层中^[1-2]。吸附态是页岩气最主要的赋存方式,页岩气中吸附气的含量一般介于20%~85%,通常可达50%以上,页岩中的部分游离气也是由吸附状态的天然气在一定条件下解吸而形成^[3-5]。因此,泥页岩吸附性及控制机理的研究尤为重要,一个有经济价值的页岩气藏必须具备一定的原地含气量,高产页岩气区应是各种影响页岩吸附性能的因素匹配良好的地区。

关于页岩气吸附性能及控制机理的争论一直较多,国内外许多学者对页岩气聚集的主控因素及控制机理也开展了大量研究工作^[6-16]。Chalmers等^[6]指出加拿大不列颠哥伦比亚省东北部下白垩统页岩有机质是控制甲烷吸附能力最重要的因素,两者具有正相关性。Zhang等^[7]认为页岩有机质类型越好,吸附能力越强。刘祖发等^[8]认为成熟度与页岩吸附能力并非简单的线性关系, EqR_0 或 $R_0 < 3.6\%$ 时,页岩吸附能力随成熟度的增加而增强;但当 EqR_0 或 $R_0 > 3.6\%$ 时,随成熟度的增加,页岩的吸附能力有明显降低的趋势。页岩的吸附能力不仅受有机质特征的影响,Wang等^[9-10]认为铝硅质黏土矿物中的纳米孔隙为甲烷分子提供了额外的吸附位点。田华等^[11-12]认为页岩孔隙结构与页岩成分共同控制吸附气特征,页岩孔隙结构及其表面性质是控制页岩吸附气含量的直接因素,页岩有机质特征等因素是通过影响页岩孔隙结构间接影响其吸附能力的。总体来讲,学者们普遍认为泥页岩吸附性和含气性主要与其有机地化特征、矿物组成及含量、孔缝结构及发育条件等内因有关。而也有学者认为埋深、温压条件、含水量等外部条件对页岩气赋存也具有重要的控制作用^[13-15],泥页岩的内因与外因在很大程度上决定了泥页岩的吸附性与含气性,进而影响页岩气的产气量和开采周期。

扬子地区古生界地层为富气泥页岩层系,是我国页岩气勘探开发的主战场。该区下寒武统牛蹄塘组为勘探的重要层系,而中、上扬子地区上奥陶统一志留统五峰—龙马溪组优质页岩分布广、厚度大、含气性好,是扬子地区含气页岩最优层系,二

叠系泥页岩也是区内一套富气页岩^[17-22]。但该区尚缺乏页岩吸附性能影响因素及控制机理相关的研究报道和文献数据,同时扬子地区古生界页岩的高过成熟性质,吸附性能的研究是评价其页岩气潜力的关键所在。因此,本文在前人研究的基础上,选取以上3套古生界地层典型海相泥页岩样品,以实验为基础,分析了泥页岩甲烷吸附特征及超高压甲烷吸附特征,重点研究了泥页岩中TOC含量、不同类型干酪根、可溶有机质、矿物成分及含量等影响甲烷吸附性能的主要因素,开展泥页岩吸附性与含气性的研究,探讨不同时代泥页岩甲烷吸附特征及其控制机理,推进扬子地区页岩气发育重点层位泥页岩吸附性与含气性的研究工作,为该区泥页岩吸附性与含气性研究提供科学依据,为扬子地区古生界页岩气勘探开发提供借鉴。

1 实验方法和样品特征

1.1 主要实验方法

甲烷吸附实验是在法国PCT Pro 2000型高压气体等温吸附仪上进行的。样品需要清洗后粉碎至100目以下,在60.0℃下真空烘干48h。实验条件:以甲烷为工作气体;工作压力:0~11.0 MPa和0~20.0 MPa;压力增幅 ΔP :1.5 MPa;样品相态:固体粉末;机箱温度(T_r):28.8℃;样品池温度(T_s):60.0~62.0℃,样品温度变化幅度 $\Delta t = \pm 0.2$ ℃;室温:26.0℃;湿度:50%~60%。

超高压甲烷吸附与解吸实验所用仪器为美国Hy-Engery公司生产的PCT Pro E&E型高压等温气体吸附仪。仪器配备高压气泵,甲烷吸附测试压力为0~20.0 MPa。实验条件:以甲烷为工作气体;吸附阶段压力增幅 ΔP :1.5 MPa;脱附阶段压力降幅 ΔP :1.5 MPa;样品相态:固体粉末;机箱温度(T_r):28.8℃;样品池温度(T_s):61.0~63.0℃;室温:26.0℃;湿度:50%~60%。

1.2 样品分布及特征

本次研究样品主要取自扬子地区四川、安徽、江苏、浙江和贵州等地,样品主要为古生界下寒武统、上奥陶统一志留统、二叠系富有机质泥页岩,样品产地、地层年代、岩性特征、岩石热解分析、矿物成分与组成和含水量分析结果分别见表1-3。

表 1 扬子地区古生界泥页岩样品产地、地层、时代、岩性特征及 TOC 含量

Table 1 Locality, formation, time, lithological features and TOC contents of Paleozoic shale samples from Yangtze region

样品编号	样品产地	地层与年代	岩性特征	TOC 含量/%
ST-2	四川南江县沙滩剖面	筇竹寺组(Є_1q)	黑色泥岩	3.87
LT-2	四川城口县龙田剖面	水井沱组(Є_1s)	黑色泥岩	5.95
TJ-1	安徽池州市团结村剖面	黄柏岭组(Є_1h)	黑色碳质页岩	1.45
Mu-4	江苏南京市幕府山剖面	幕府山组(Є_1mu)	黑色碳质页岩	1.52
HSP-3	贵州遵义市黑沙坡剖面	牛蹄塘组(Є_1n)	黑色泥岩	3.30
QT-3	四川南江县桥亭剖面	龙马溪组(S_1l)	黑色泥岩	3.91
QT-5	四川南江县桥亭剖面	龙马溪组(S_1l)	黑色泥岩	2.96
QT-7	四川南江县桥亭剖面	龙马溪组(S_1l)	黑色泥岩	2.41
MB-5	四川城口县庙坝剖面	龙马溪组(S_1l)	黑色泥岩	3.65
NSH-7	四川通江县诺水河剖面	龙马溪组(S_1l)	黑色泥岩	5.28
CJG-2	四川广元剑阁县长江沟剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	5.08
CJG-5	四川广元剑阁县长江沟剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	19.25
CJG-8	四川广元剑阁县长江沟剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	2.93
CJG-10	四川广元剑阁县长江沟剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	9.53
CJG-11	四川广元剑阁县长江沟剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	7.92
CJG-12	四川广元剑阁县长江沟剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	5.89
DMU-2	四川万源市地母庙剖面	大隆组(P_2d)	黑色泥岩	4.08

表 2 扬子地区古生界泥页岩全岩样品热解色谱分析结果

Table 2 Rock-Eval analysis of Paleozoic shale samples from Yangtze region

样品编号	$S_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$I_H/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$I_O/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_{\text{max}}/$ ℃	有机质 类型
ST-2	0.35	0.08	2	5		
LT-2	0.10	0.04	1	3		
TJ-1	0	0	0	1		
Mu-4	0	0	0	1		
HSP-3	0	0	0	36	507	Ⅲ
QT-3	0.04	0.08	2	6	606	Ⅲ
QT-5	0.19	0.04	1	4	607	Ⅲ
QT-7	0.06	0	0	3	594	Ⅲ
MB-5	0.09	0.70	26	28	460	Ⅲ
NSH-7	0.01	0.03	1	20	602	Ⅲ
CJG-2	0.40	15.50	305	5	440	Ⅱ ₁
CJG-5	1.35	58.50	304	4	440	Ⅱ ₁
CJG-8	0.44	7.98	272	8	439	Ⅱ ₁
CJG-10	0.97	28.80	302	4	436	Ⅱ ₁
CJG-11	1.21	25.60	323	3	439	Ⅱ ₁
CJG-12	0.57	15.90	269	5	434	Ⅱ ₁
DMU-2	0.21	1.55	38	4	461	Ⅲ

由表 1、表 2 可知,研究区样品主要以黑色泥岩、黑色碳质页岩为主,TOC 含量较高,为 1.45%~19.25%, T_{max} 为 434~607℃,显示研究区页岩样品有机质丰度较高,处于未成熟—过成熟阶段。由表 3 可知,研究区下寒武统泥页岩石英含量为 23.7%~43.6%,平均值为 30.86%;长石含量较低,为 5.5%~22.9%,平均值为 12.66%;黏土矿物含量为 38.4%~

60.4%,平均值为 46.82%。上奥陶统一志留统石英含量为 29.8%~58.4%,平均值为 48.68%;长石含量较低,为 6.4%~9.1%,平均值为 7.48%;黏土矿物含量为 27.2%~48.0%,平均值为 35.60%。二叠系石英含量为 21.4%~68.1%,平均值为 46.06%;长石含量较低,为 2.0%~3.4%,平均值为 2.60%;黏土矿物含量为 3.0%~54.1%,平均值为 17.11%。反映研究区古生界泥页岩样品脆性指数较高,部分样品含有一定量的黄铁矿,说明这些页岩形成于还原环境。

2 泥页岩甲烷吸附特征

不同地区和不同时代泥页岩甲烷等温吸附曲线显示,这些泥页岩样品的甲烷等温吸附曲线具有不同的形态特征,各个样品的最大甲烷吸附量存在差异,总体上具有相似性(图 1)。具体表现在以下 2 个方面:

(1) 所有泥页岩样品在 4.0 MPa 以前甲烷吸附量呈现迅速增加的过程,吸附量达到最大吸附量的 90%,在 4.0 MPa 以后则呈缓慢增加,直至 8.0 MPa 达到近似吸附平衡状态。

(2) 不同样品的最大甲烷吸附量存在较大差别,寒武系、志留系、二叠系样品压力达到 2.0,3.0,4.0 MPa 以后,在趋于吸附平衡状态的过程中,各个干酪根样品的最大甲烷吸附量差别较大。

图 1a 显示四川、安徽、江苏、贵州 5 个寒武系样品的吸附曲线,在压力为 10.0 MPa 时的甲烷吸

表 3 扬子地区古生界泥页岩样品矿物成分及含水量

Table 3 Mineral compositions and water contents of Paleozoic shale samples from Yangtze region %

样品编号	石英	蒙脱石	伊利石	长石	方解石	黄铁矿	其他	含水量
ST-2	23.7	-	38.4	22.9	1	1.7	绿泥石 11.3; 石膏 1.0	4.1
LT-2	26.2	5.6	54.8	10.4	-	1.9	石膏 1.1	6.8
TJ-1	32.7	10.9	30.4	13.4	-	-	绿泥石 12.6	6.4
Mu-4	28.1	7.8	41.0	5.5	-	8.4	白云石 9.2	6.4
HSP-3	43.6	14.9	30.3	11.2	-	-	-	5.5
QT-3	58.2	-	35.4	6.4	-	-	-	1.2
QT-5	40.7	-	32.3	9.1	2.3	-	绿泥石 15.6	5.3
QT-7	56.3	-	27.2	7.7	-	1.0	绿泥石 7.8	2.2
MB-5	29.8	-	48.0	7.7	-	-	绿泥石 14.5	7.2
NSH-7	58.4	-	35.1	6.5	-	-	-	1.2
CJG-2	49.4	3.0	-	-	34.5	-	铁白云石 13.1	2.3
CJG-5	36.5	5.9	31.1	-	11.6	4.5	石膏 1.5; 白云石 8.9	3.1
CJG-8	55.7	6.0	-	2.2	36.1	-	-	1.3
CJG-10	47.1	9.8	-	2.0	34.5	5.8	钾盐 0.8	0.6
CJG-11	44.2	4.8	17.0	2.8	29.6	1.6	-	1.1
CJG-12	68.1	6.6	-	-	17.7	2.8	白云石 4.4; 钾盐 0.4	0.6
DMU-2	21.4	2.9	51.2	3.4	18.2	2.9	-	7.8

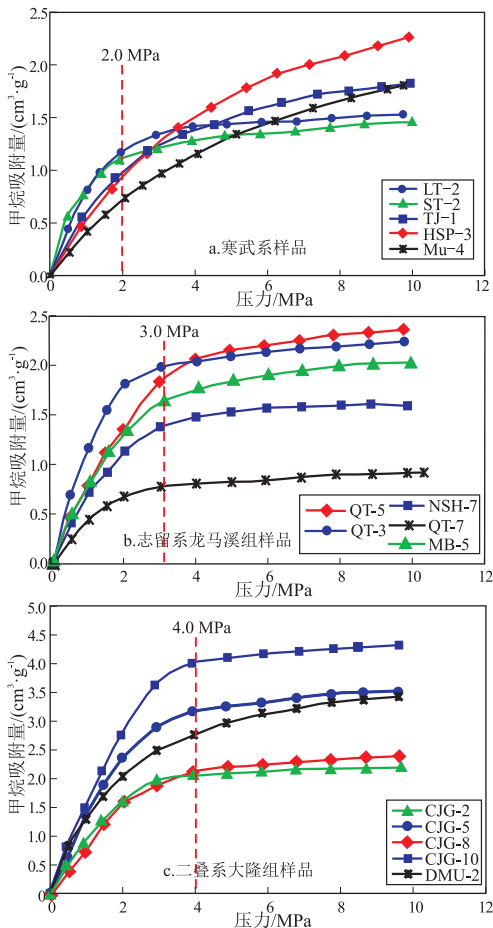


图 1 扬子地区古生界泥页岩样品 60.0 °C 等温吸附曲线

Fig.1 Adsorption isotherms at 60 °C of Paleozoic shale samples from Yangtze region

附量为 1.45~2.27 cm³/g。从吸附曲线形态上看,四川盆地 LT-2 和 ST-2 样品的吸附曲线形态、吸附量比较接近,且 Langmuir 压力较小,而 LT-2 的吸附量比 ST-2 的吸附量高。HSP-3 和 Mu-4 的吸附曲线形态较接近而吸附量差别较大,且 Langmuir 压力较大,HSP-3 的吸附量比 Mu-4 的吸附量高。由 LT-2 与 ST-2 的对比和 HSP-3 与 Mu-4 的对比显示,甲烷吸附量不同是有机碳含量和矿物成分及含量的不同所造成的。

任泽樱等^[23]在对库车坳陷侏罗系泥页岩吸附能力及影响因素的研究过程中认为,甲烷吸附量与有机碳含量成正相关关系。此外,吉利明等^[24]通过对泥页岩中主要黏土矿物组分的甲烷等温吸附实验发现,各种黏土矿物对甲烷吸附能力由大到小排序为:蒙脱石>伊蒙混层>高岭石>绿泥石>伊利石>粉砂岩>石英。由表 1-3 可知,LT-2 的有机碳、蒙脱石、伊利石含量分别为 5.95%, 5.6%, 54.8%,而 ST-2 的有机碳、蒙脱石、伊利石含量分别为 3.87%,0,38.4%,故 LT-2 的甲烷吸附量比 ST-2 大。HSP-3 的有机碳、蒙脱石、伊利石含量分别为 3.3%, 14.9%, 30.3%,而 Mu-4 有机碳、蒙脱石、伊利石含量分别为 1.52%, 7.8%, 41.0%,故 HSP-3 的甲烷吸附量比 Mu-4 大,且高的 Langmuir 压力也与高含量的蒙脱石有关。

四川盆地志留系龙马溪组泥页岩在四川盆地分布广泛,该组样品采集于四川省达州市庙坝、巴

中市南江桥亭、通江县诺水河。图 1b 中 5 个志留系样品的甲烷等温吸附曲线显示,其甲烷最大吸附量为 $0.85 \sim 2.45 \text{ cm}^3/\text{g}$,同时图 1b 显示的 5 个志留系样品的最大甲烷吸附量也各不相同,因 5 个志留系页岩中不含对甲烷吸附能力最强的黏土矿物蒙脱石,而蒙脱石黏土岩的甲烷吸附量是绿泥石、伊利石等类型黏土岩的 2~4 倍,以石英为主的岩石也具有一定的吸附能力,但吸附量仅为蒙脱石黏土的 $1/8 \sim 1/12$ ^[24]。因此四川盆地志留系龙马溪组泥页岩甲烷吸附能力的差异也主要是由有机碳含量的不同而引起的,其他黏土矿物对甲烷的吸附能力的影响相对于 TOC 和蒙脱石而言可以忽略。而 NSH-7、QT-3、MB-5、QT-5、QT-7 不含蒙脱石,TOC 含量分别为 5.28%, 3.91%, 3.65%, 2.96%, 2.41%,故图 1b 中泥页岩的甲烷吸附量 $\text{NSH-7} > \text{QT-3} > \text{MB-5} > \text{QT-5} > \text{QT-7}$ 。

四川盆地二叠系页岩样品甲烷吸附量比其他古生界页岩总体要高,大多数页岩样品甲烷最大吸附量为 $2.0 \sim 4.3 \text{ cm}^3/\text{g}$,同时样品甲烷吸附的平衡压力具有共同的特征,在 4.0 MPa 左右趋向于平衡(图 1c)。寒武系、志留系泥页岩样品的甲烷最大吸附量分别为 $1.4 \sim 2.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.8 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$,造成二叠系页岩样品的甲烷吸附量产生差异的主要原因是其有机碳含量不同,二叠系泥页岩样品的 TOC 比寒武系和志留系要高,因此二叠系页岩样品甲烷吸附量比其他古生界页岩总体要高。此外,样品 CJG-2 和 CJG-10 的有机碳含量都很高,分别为 9.53% 和 8.75%,但它们却分别具有最高的甲烷吸附量和最低的甲烷吸附量,其甲烷的吸附量的差异可能与矿物组成、孔隙度、渗透率等因素有关(图 1c)。

3 泥页岩甲烷吸附的控制机理

3.1 有机质丰度与甲烷吸附量

对四川盆地寒武系、志留系、二叠系泥页岩样品在 $60.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 10.0 MPa 条件下吸附量与泥页岩有机碳含量进行对比分析,结果显示有机碳含量与甲烷吸附量之间没有明显的线性关系(图 2)。Ross 和 Hildenbrand 等^[25-26]对美国 and 欧洲等地的泥页岩进行过研究,认为在孔隙度、渗透率、有机质成熟度、有机质类型、矿物成分及含量等因素一致的情况下,泥页岩甲烷吸附量与有机碳含量成正相关关系。而研究区样品并未表现出这一特征,这可能主要与中国扬子地区页岩处于高一过成熟阶段有关,此外也与高过成熟背景下页岩甲烷吸附量受控因素较多有一定关系。当然,目前分析的样品数

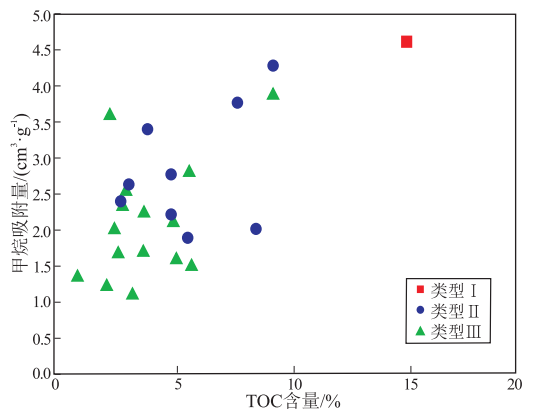


图 2 扬子地区古生界泥页岩 TOC 含量与甲烷吸附量相关关系

Fig.2 Relationship between TOC content and methane adsorption capacity of Paleozoic shale samples from Yangtze region

量有限也许是原因之一,尚需进行更多更深入的样品及吸附特性分析。

如将页岩甲烷吸附量全部归结为有机质的吸附,并将其换算为单位有机碳的吸附量,则单位有机碳的甲烷吸附量与单位重量泥页岩的甲烷吸附量之间的关系并非简单的线性关系。尽管具有Ⅲ型干酪根的页岩甲烷吸附量与有机碳含量呈现较明显的线性关系,但整体呈现的非线性关系表明,泥页岩甲烷吸附量具有较为复杂的控制和影响因素。

3.2 不同类型干酪根甲烷吸附量

为了深入研究有机质类型对泥页岩甲烷吸附量的影响和控制作用,笔者对不同地区、不同时代的 5 个干酪根样品进行了甲烷吸附实验。实验结果显示,寒武系 1 个干酪根样品吸附量为 $4.71 \text{ cm}^3/\text{g}$,志留系 2 个干酪根样品吸附量为 $3.59 \sim 5.42 \text{ cm}^3/\text{g}$,二叠系 2 个干酪根样品吸附量为 $3.84 \sim 4.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ (图 3)。不同时代干酪根的甲烷吸附量大体上显示出时代越老、干酪根甲烷吸附能力越大的特征。

另一方面,如不考虑有机质丰度和成熟度等因素的影响,Ⅲ型干酪根的吸附量要高于Ⅱ型干酪根,但变化范围比较大(图 3)。在泥页岩有机质丰度和类型相同的情况下,低成熟干酪根较低的甲烷吸附性能可能与干酪根微孔隙结构有关。扫描电镜观察发现,成熟有机质干酪根有大量微孔存在,比表面积较高,提供了甲烷吸附空间及气体附着点;而低成熟有机质干酪根基本上没有微孔存在,表现出极低的比表面积,缺乏吸附容纳甲烷气体的微孔结构^[27]。

3.3 可溶有机质与甲烷吸附量

表 4 列出了四川盆地志留系、二叠系总共 6 个

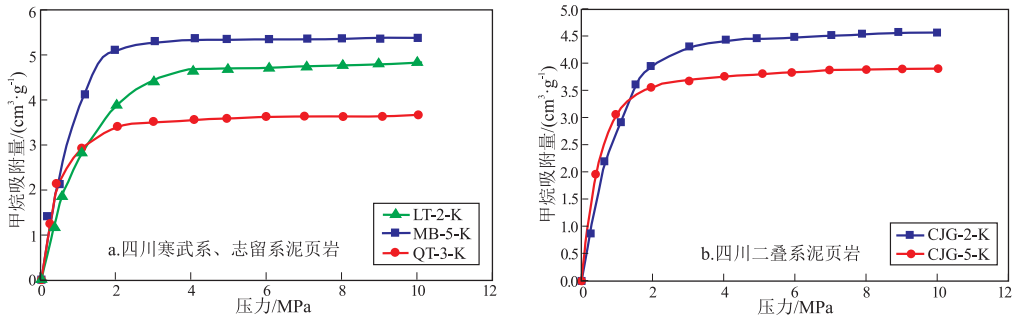


图3 扬子地区古生界干酪根甲烷 60.0 °C 等温吸附曲线

Fig.3 Methane adsorption isotherms at 60.0 °C of Paleozoic kerogens from Yangtze region

表4 扬子地区泥页岩原岩与溶剂抽提过样品甲烷吸附量对比 (60.0 °C, 10.0 MPa)

Table 4 Methane adsorption capacity of shale samples before and after organic solvent extraction, Yangtze region (60.0 °C, 10.0 MPa)

样品 编号	地层 时代	$I_H/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$S_1/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$S_2/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	甲烷吸附量/($cm^3 \cdot g^{-1}$)			可溶有机质甲烷吸 附量与泥页岩总甲烷 吸附量之比/%
					原岩	经抽提 岩样	可溶 有机质	
QT-3	S_1l	2	0.04	0.08	2.24	2.05	0.19	8.48
MB-5	S_1l	26	0.09	0.70	2.04	1.38	0.66	32.35
QT-5	S_1l	1	0.19	0.04	2.36	1.85	0.51	21.61
NSH-7	S_1l	1	0.01	0.03	1.60	1.14	0.46	28.75
CJG-2	P_2d	305	0.40	15.50	2.21	1.83	0.38	17.19
CJG-8	P_2d	272	0.44	7.98	2.39	2.09	0.30	12.55

原岩样品和溶剂抽提后岩样甲烷吸附量的实验结果。对比显示,有机溶剂抽提过的泥页岩样品都比原岩样品的甲烷吸附量低,表明泥页岩中可溶有机质对甲烷具有一定的吸附能力,能够增强原岩的甲烷吸附性能。6个样品的甲烷吸附差值在 0.19~0.66 cm^3/g ,占每克泥页岩吸附量的 8.5%~32.3%,表明可溶有机质对甲烷吸附量的影响范围比较大。可溶有机质影响比较大的3个样品 MB-5、QT-5、NSH-7 均为四川盆地志留系泥页岩样品,其单位可溶有机质吸附量分别为 0.66, 0.51, 0.46 cm^3/g ,可溶有机质甲烷吸附量与泥页岩吸附总量之比

别为 32.35%, 21.61%, 28.75%, 指示了研究区泥页岩具有较强的溶解吸附特征。

如果将泥页岩、可溶有机质和干酪根的甲烷吸附量进行换算对比,则可以初步得出有机质对泥页岩甲烷吸附量的贡献。本次研究中总共有 3 个样品具有泥页岩原岩、溶剂抽提过原岩以及干酪根样品配套的甲烷吸附量数值(表 5)。如果取泥页岩有机碳的含量近似于其干酪根的含量,我们就可以计算出每克岩石中干酪根的甲烷吸附量。古生界 8 个泥页岩干酪根甲烷吸附量为 3.59~5.42 cm^3/g ,如平均到每克泥页岩中干酪根的甲烷吸附量则为

表5 扬子地区古生界泥页岩全岩、干酪根和可溶有机质甲烷吸附量对比

Table 5 Methane adsorption capacity of whole rock, kerogen and soluble organic matter of Paleozoic shale samples from Yangtze region

样品 编号	地层 时代	甲烷吸附量/($cm^3 \cdot g^{-1}$)					吸附量占比/%		
		原岩	经抽提 岩样	可溶 有机质	干酪根	每克岩石 中干酪根	可溶有机质+ 干酪根	可溶有机质: 原岩	每克岩石中 干酪根:原岩
LT-2	ϵ_1s	1.52			4.71	0.28			18.42
QT-3	S_1l	2.24	2.05	0.19	3.59	0.14	0.33	8.48	6.25
QT-5	S_1l	2.36	1.85	0.51	5.42	0.15	0.66	21.61	6.35
MB-5	S_1l	2.04	1.38	0.66				32.35	
NSH-7	S_1l	1.60	1.14	0.46				28.75	
CJG-2	P_2d	2.21	1.83	0.38	4.55	0.23	0.62	17.19	10.41
CJG-5	P_2d	3.48			3.89	0.75			21.55
CJG-8	P_2d	2.39	2.09	0.30				12.55	

0.14~0.75 cm³/g, 约占每克泥页岩甲烷吸附总量的 6.25%~21.55%; 而 3 个有可溶有机质和干酪根的甲烷吸附数据的样品显示, 有机质吸附(含溶解)总量占岩石吸附总量的 14.73%, 27.97% 和 28.1%, 显示泥页岩有机质的吸附并非占主导地位。

3.4 黏土矿物与甲烷吸附量

Bowker^[28]在对 Barnett 页岩进行等温吸附实验过程中发现, 黏土矿物可以吸附甲烷气体, 在 TOC 含量及温压条件相近的情况下, 黏土矿物含量越高, 页岩气体的吸附量越大。页岩中黏土矿物孔隙主要有颗粒表面孔、晶层间隙、集合体孔、边缘结构微孔等类型, 不同类型的孔隙为页岩气提供了多种赋存空间^[29-32]。此外, 黏土矿物由于层状结构发育, 其板、片状结晶习性和很大的内表面积(晶体内部的), 使得其表面结构复杂, 特殊的比表面使得气体分子可以吸附于黏土矿物外表面和晶层间内表面^[33-34]。因此, 多种孔隙赋存空间和特殊的比表面积使得黏土矿物具有较强的吸附能力。本次研究为了探讨扬子地区古生界泥页岩中黏土矿物含量对甲烷吸附量的影响, 将甲烷吸附量对 TOC 含量进行了归一化处理, 以去除有机质含量的影响并进行相关性分析。研究发现, 高的黏土矿物含量并没有显示出高的甲烷吸附量(图 4a)。同时图 4b 显示随着黏土矿物含量增多, 页岩中的含水量升高。

分析认为黏土矿物含量和甲烷吸附量并无明显的线性关系与页岩中普遍含水有关。通常情况下, 随着页岩中含水量的增加, 页岩气含量逐渐减少^[35]。水会占据页岩中甲烷的孔隙空间, 打破气体吸附与游离的平衡, 使得游离气含量降低, 吸附态气体解析为游离态而被排出。黏土矿物具有很强的亲水性, 极性的水分子比非极性的甲烷分子更容易吸附于黏土矿物表面, 随着岩石的润湿, 水会占据矿物颗粒的活性表面, 使得吸附甲烷的表面位置减少, 降低对气体的吸附能力。此外, 随着孔隙中水的增加,

原本游离于孔隙中和吸附在矿物颗粒表面的气体会溶解在水中, 呈溶解气的形式存在^[36-37]。

总体而言, 虽然前人认为泥页岩中的高含量的黏土矿物具有较高甲烷吸附量^[28, 37], 但是在所研究的样品中, 黏土矿物含量与理论甲烷最大吸附量之间并不存在相关性, 含水量是致使其相关性不明显的主要原因之一。此外, 样品的成熟度、孔隙度、渗透率等对其甲烷最大吸附量可能也会有影响, 尚需进一步深入分析。

4 超高压甲烷吸附量特征

为了探讨超高压状态下甲烷吸附量特征, 本次研究对四川盆地寒武系、志留系、二叠系泥页岩样品进行超高压甲烷吸附与解吸实验(图 5)。

其中, 图 5a 显示了四川盆地南江沙滩寒武系筇竹寺组 100 目泥岩样品在 0~20.0 MPa 的甲烷吸附量与压力的变化关系。ST-2 样品的 TOC 含量为 3.87%, I_H 和 I_0 都很低, 分别为 2.0 mg/g 和 5.0 mg/g, 属于 III 型干酪根; 时代久远, 成熟度较高, 几乎无生烃潜力。在平衡压力达到 7.0 MPa 前, 样品甲烷吸附量快速增加; 当平衡压力超过 7.0 MPa 后, 样品的甲烷吸附量增速变缓并趋向平衡, 但是直至 18.0 MPa 仍有轻微的甲烷吸附, 最大甲烷吸附量为 1.72 cm³/g。寒武系样品与其他时代样品相比, 吸附量较低。这是由于成熟度较高, 有机烃类逐步演化分解, 有机质含量较低, 从而影响了孔隙度和比表面积; 另一方面是由于样品经历过较大埋深, 导致页岩的孔隙度较低。此外, ST-2 样品无蒙脱石, 伊利石含量为 38.4%, 无其他吸附能力较强的黏土矿物, 因此其甲烷吸附量较低。

图 5b 为四川盆地志留系龙马溪组页岩样品 QT-7、NSH-7 超高压等温吸附曲线。其中, 南江桥亭剖面的 QT-7 样品 TOC 含量为 3.41%, T_{max} 为 594.0 °C, I_H 和 I_0 很小, 可忽略; 诺水河剖面的 NSH-7 样品 TOC 含量为 5.28%, I_H 和 I_0 同样很小, 可忽略,

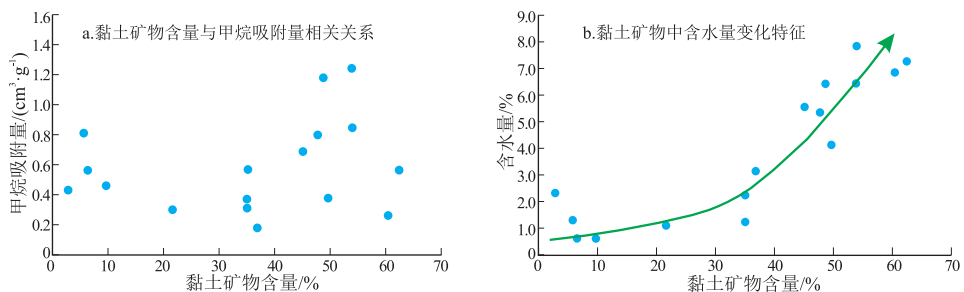


图 4 扬子地区古生界泥页岩黏土矿物甲烷吸附能力

Fig.4 Methane adsorption capacity of clay minerals of Paleozoic shale samples from Yangtze region

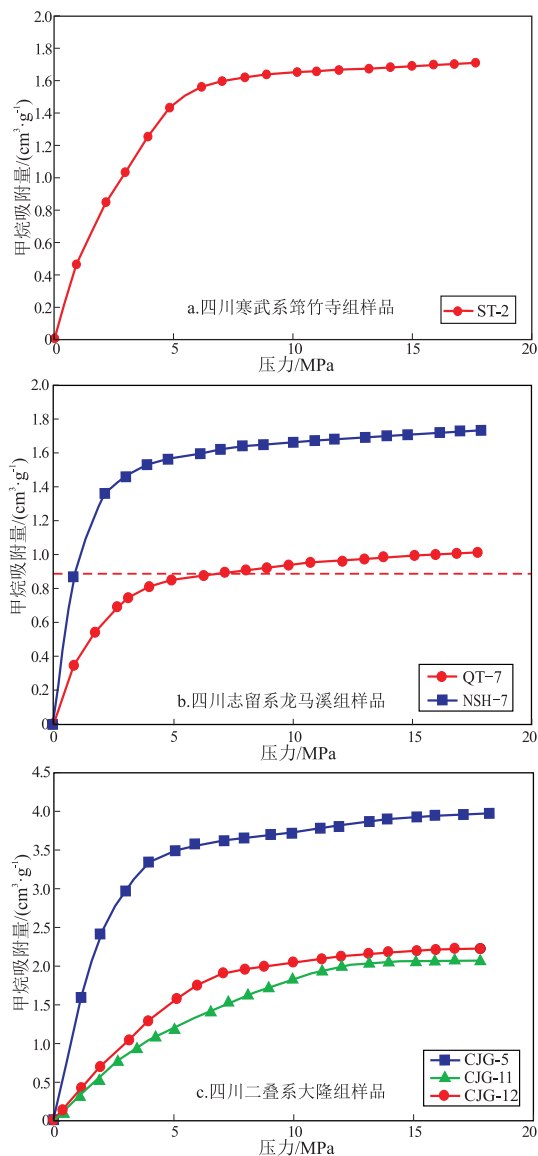


图5 扬子地区古生界泥页岩 60.0 °C 高压甲烷吸附曲线

Fig.5 Methane adsorption isotherms at 60.0 °C under high pressure of Paleozoic shale samples from Yangtze region

T_{\max} 为 602.0 °C。这 2 个样品 TOC 含量皆在 2.0% 以上,属过成熟,没有生烃潜力,接近于死炭(表 2)。二者的矿物成分也基本相近,以石英为主(石英含量 56.3%~58.4%),伊利石含量 27.2%~35.1%,长石含量 6.5%~7.7%(表 3)。图 5b 显示二者都是在 5.0 MPa 左右开始趋向平衡,在 18.0 MPa 时的最大甲烷吸附量分别为 1.012 cm³/g 和 1.733 cm³/g。尽管 2 个样品甲烷吸附总量都不高,两者之间甲烷吸附量的差异主要是 NSH-7 样品的 TOC 和黏土矿物含量比 QT-7 样品高造成的。

图 5c 为四川盆地广元地区长江沟剖面的二叠系样品超高压等温吸附曲线。样品 CJG-5、CJG-11、CJG-12 的 TOC 含量分别为 19.25%, 7.92%,

5.89%, I_H 分别为 304, 323, 269 mg/g, I_0 分别为 4, 3, 5 mg/g, T_{\max} 分别为 440.0, 439.0, 434.0 °C, 这 3 个样品都处于成熟阶段,都属于 II 型干酪根,生烃潜力较好(表 2)。矿物组成上,CJG-5 样品石英、伊利石、方解石含量分别为 36.5%, 31.1%, 11.6%; CJG-11 样品石英、伊利石、方解石含量分别为 44.2%, 17%, 29.6%; CJG-12 样品石英含量为 68.1%,方解石含量为 17.7%,不含伊利石(表 3)。由图 5c 可以看出,CJG-5、CJG-11 和 CJG-12 样品在 60.0 °C 及 18.0 MPa 下,甲烷吸附量分别为 3.97, 2.16, 2.23 cm³/g。对比分析可知,CJG-5 样品的甲烷吸附量要比 CJG-11 和 CJG-12 样品的甲烷吸附量大,主要是因为 CJG-5 样品的 TOC 含量要比 CJG-11 和 CJG-12 样品高很多,且 CJG-5 样品的蒙脱石、伊利石等黏土矿物含量较高。CJG-5 样品趋向平衡的压力也要比 CJG-11 和 CJG-12 样品低,在 5.0 MPa 趋向于平衡,而 CJG-11 和 CJG-12 样品趋向于吸附量达到饱和时的平衡压力为 8.0 MPa 或者更高。其原因是 CJG-11 和 CJG-12 样品要比 CJG-5 样品的石英含量高得多,石英是脆性矿物,随着平衡压力越来越大,会造成石英的微孔孔隙增多,甲烷的吸附主要集中在中—微孔隙中,故提高了样品趋向吸附平衡的压力。

总体来讲,高压范围内的甲烷吸附特征与低压相比具有一定的延续性,存在地层时代、有机质丰度及类型、热成熟度、矿物成分及含量等方面的差异,需要更深入的研究工作来揭示不同有机质丰度、不同有机质成熟度、不同有机质类型和不同矿物成分与含量等单因素对页岩的吸附特性的影响,从而为泥页岩甲烷吸附量测定以及页岩气潜力评价提供翔实的科学依据。超高压甲烷吸附特征同时也说明,扬子地区泥页岩解吸附特征较好,具有很好的可开发性。

5 结论

(1) 扬子地区寒武系、志留系、二叠系泥页岩样品的甲烷最大吸附量分别为 1.45~2.27, 0.85~2.45, 2.0~4.3 cm³/g。扬子地区不同时代泥页岩样品的吸附能力有所差别是有机碳含量、矿物成分及组成等主要因素综合作用所致。

(2) TOC 含量与甲烷吸附量相关关系并不明显是因为扬子地区泥页岩处于高一过成熟阶段,且在高一过成熟背景下页岩吸附性能受控因素较多所致。不同地区、不同时代的干酪根大体上显示出时代越老、干酪根的吸附能力越强的特征。去除有

机质丰度和成熟度的影响,Ⅲ型干酪根的吸附能力强于Ⅱ型干酪根。在有机质丰度及类型相同的情况下,高成熟干酪根比低成熟干酪根具有更强的吸附性能。

(3)可溶有机质具有较强的溶解吸附的特征,其甲烷吸附气量占原岩甲烷吸附气量的比例较大,能够增强原岩对甲烷的吸附性能。黏土矿物含量与 TOC 含量归一化后的甲烷吸附量的相关关系并不明显,这主要是样品中普遍含水所致,同时样品的成熟度、孔隙度、渗透率等对其吸附性能可能也有影响。

(4)高压范围内的甲烷吸附特征与低压相比具有一定的延续性,存在地层时代、有机质丰度及类型、热成熟度、矿物成分及含量等方面的差异,需要更深入的研究工作来揭示各单一因素对页岩吸附特性的影响。

参考文献:

- [1] 张金川,金之钧,袁明生.页岩气成藏机理和分布[J].天然气工业,2004,24(7):15-18.
Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7): 15-18.
- [2] 聂海宽,张金川.页岩气藏分布地质规律与特征[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(2):700-708.
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Shale gas reservoir distribution geological law, characteristics and suggestions[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(2): 700-708.
- [3] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [4] 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, 2006, 90(6): 967-969.
- [5] Lu Xiaochun, Li Fanchang, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. Fuel, 1995, 74(4): 599-603.
- [6] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in north-eastern British Columbia, part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1): 1-21.
- [7] 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.
- [8] 刘祖发,李强强,关帅,等.南方古生界页岩吸附特征及主控因素[J].天然气地球科学,2015,26(9):1689-1695.
Liu Zufa, Li Qiangqiang, Guan Shuai, et al. Adsorption characteristics and main controlling factors on the Paleozoic shale in South China region[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1689-1695.
- [9] Wang Chengcai, Juang L C, Lee C K, et al. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280(1): 27-35.
- [10] Aringhieri R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils[J]. Clay and Clay Minerals, 2004, 52(6): 700-704.
- [11] 田华,张水昌,柳少波,等.富有机质页岩成分与孔隙结构对吸附气赋存的控制作用[J].天然气地球科学,2016,27(3):494-502.
Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, et al. The dual influence of shale composition and pore size on adsorption gas storage mechanism of organic-rich shale[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(3): 494-502.
- [12] 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.
- [13] 陈磊,姜振学,邢金艳,等.川西坳陷新页 HF-1 井须五段泥页岩吸附气含量主控因素及其定量预测模型[J].现代地质,2014,28(4):824-831.
Chen Lei, Jiang Zhenxue, Xing Jinyan, et al. Main controlling factors and prediction model of adsorbed gas content in the fifth member of Xujiahe Formation from well Xinye HF-1, Western Sichuan Depression[J]. Geoscience, 2014, 28(4): 824-831.
- [14] 邢金艳,姜振学,陈磊,等.泥页岩吸附气量随地层埋深变化趋势预测分析[J].现代地质,2014,28(5):1041-1045.
Xing Jinyan, Jiang Zhenxue, Chen Lei, et al. Reasonable utilization of isothermal adsorption experiment data to predict the shale adsorbed gas content changing with burial depth[J]. Geoscience, 2014, 28(4): 1041-1045.
- [15] 赵玉集,郭为,熊伟,等.页岩等温吸附/解吸影响因素研究[J].天然气地球科学,2014,25(6):940-946.
Zhao Yujie, Guo Wei, Xiong Wei, et al. Study of impact factors on shale gas adsorption and desorption[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(6): 940-946.
- [16] 刘国恒,黄志龙,姜振学,等.湖相页岩液态烃对页岩吸附气实验的影响:以鄂尔多斯盆地延长组页岩为例[J].石油实验地质,2015,37(5):648-653.
Liu Guoheng, Huang Zhilong, Jiang Zhenxue, et al. Effect of liquid hydrocarbons on gas adsorption in alacustrine shale: A case study of the Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(5): 648-653.
- [17] 伍岳,樊太亮,蒋恕,等.四川盆地南缘上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组页岩矿物组成与脆性特征[J].油气地质与采收率,2015,22(4):59-63.
Wu Yue, Fan Taiyang, Jiang Shu, et al. Mineralogy and brittleness features of the shale in the Upper Ordovician Wufeng Formation and the Lower Silurian Longmaxi Formation in southern Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(4): 59-63.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 董大忠,程克明,王玉满,等.中国上扬子区下古生界页岩气形成条件及特征[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 288–299.
Dong Dazhong, Cheng Keming, Wang Yuman, et al. Forming conditions and characteristics of shale gas in the Lower Paleozoic of the Upper Yangtze region, China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 288–299.
- [21] 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.
- [22] 余川,程礼军,曾春林,等.渝东北地区下古生界页岩含气性主控因素分析[J]. *断块油气田*, 2014, 21(3): 296–300.
Yu Chuan, Cheng Lijun, Zeng Chunlin, et al. Main controlling factor analysis on gas-bearing property of Lower Paleozoic shale in northeastern Chongqing region [J]. *Fault–Block Oil and Gas Field*, 2014, 21(3): 296–300.
- [23] 任泽樱,刘洛夫,高小跃,等.库车坳陷东北部侏罗系泥页岩吸附能力及影响因素分析[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(4): 632–640.
Ren Zeying, Liu Luofu, Gao Xiaoyue, et al. Adsorption capacity and its influence factors of the Jurassic shale in the North-Eastern Kuqa Depression [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(4): 632–640.
- [24] 吉利明,邱军利,张同伟,等.泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2012, 37(5): 1043–1050.
Ji Liming, Qiu Junli, Zhang Tongwei, et al. Experiments on methane adsorption of common clay minerals in shale [J]. *Earth Science–Journal of China University of Geosciences*, 2012, 37(5): 1043–1050.
- [25] Ross D J K, Marc Bustin R. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs [J]. *Fuel*, 2007, 86(17/18): 2696–2706.
- [26] Hildenbrand A, Krooss B M, Busch A, et al. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history: A case study from the Campine Basin, NE Belgium [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66(3): 179–203.
- [27] 曹涛涛,宋之光,王思波,等.不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的比较研究[J]. *中国科学:地球科学*, 2015, 45(2): 139–151.
Cao Taotao, Song Zhiguang, Wang Sibao, et al. A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens [J]. *Science China Earth Sciences*, 2015, 58(4): 510–522.
- [28] Bowker K A. Barnett shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 523–533.
- [29] 朱晓军,蔡进功.泥质烃源岩的比表面与有机质关系研究进展及意义[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(3): 375–384.
Zhu Xiaojun, Cai Jingong. Progress and significance of research on relation between specific surface area and organic matter in argillaceous source rocks [J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33(3): 375–384.
- [30] 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.
- [31] 王燕,冯明刚,魏祥峰,等.焦石坝页岩气储层黏土组分特征及其体积分数计算[J]. *断块油气田*, 2015, 22(3): 301–304.
Wang Yan, Feng Minggang, Wei Xiangfeng, et al. Clay mineral component characteristics and volume fraction calculation for Jiaoshiba shale gas reservoir [J]. *Fault–Block Oil and Gas Field*, 2015, 22(3): 301–304.
- [32] 马勇,钟宁宁,程礼军,等.渝东南两套富有机质页岩的孔隙结构特征:来自 FIB-SEM 的新启示[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(1): 109–116.
Ma Yong, Zhong Ningning, Cheng Lijun, et al. Pore structure of two organic-rich shales in southeastern Chongqing area: Insight from Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(1): 109–116.
- [33] 赵杏媛,张有喻.黏土矿物与黏土矿物分析[M].北京:海洋出版社,1990.
Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. *Clay minerals and clay mineral analysis* [M]. Beijing: China Ocean Press, 1990.
- [34] Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. Mineral surface control of organic carbon in black shale [J]. *Science*, 2002, 295(5555): 657–660.
- [35] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada [J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2007, 55(1): 51–75.
- [36] 付广,庞雄奇,杨勉,等.天然气运聚相态及其研究意义[J]. *中国海上油气(地质)*, 2000, 14(2): 112–117.
Fu Guang, Pang Xiongqi, Yang Mian, et al. Phases of gas in migration and accumulation and their significances [J]. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 2000, 14(2): 112–117.
- [37] 王茂桢,柳少波,任拥军,等.页岩气储层黏土矿物孔隙特征及其甲烷吸附作用[J]. *地质论评*, 2015, 61(1): 207–216.
Wang Maozhen, Liu Shaobo, Ren Yongjun, et al. Pore characteristics and methane adsorption of clay minerals in shale gas reservoir [J]. *Geological Review*, 2015, 61(1): 207–216.