

# 基于重量法的页岩气高压等温吸附研究

高永利<sup>1,2</sup>, 李腾<sup>1,2</sup>, 关新<sup>3</sup>, 牛慧贇<sup>4</sup>, 孔旭<sup>4</sup>

(1. 西安石油大学 石油工程学院, 西安 710065; 2. 西安石油大学 陕西省油气田特种增产技术重点实验室, 西安 710065; 3. 西南石油大学 地球科学与技术学院, 成都 610500; 4. 中国石油勘探开发研究院 西北分院, 兰州 730020)

**摘要:** 基于重量法等温吸附仪, 开展了页岩气的高压等温吸附测试。实验结果表明, 低压下页岩气吸附特征符合 Langmuir 模型, 在实验压力超过 10~12 MPa 后, 页岩吸附表现出了明显的过剩吸附。高压下, 样品桶体积以指数形式逐渐降低, 这与高压下样品桶的压缩性有关。页岩样品的体积则呈指数形式增加, 并在较小的压力范围内趋于平衡, 这与页岩对氦气的微量吸附有关。基于最大过剩吸附后页岩过剩吸附量与气相甲烷密度拟合得到的吸附相甲烷密度在不同最大测试压力下呈现动态变化, 以最大过剩吸附量后连续 2 个压力点测得的过剩吸附量与气相甲烷密度拟合获得的吸附相甲烷密度, 最接近页岩表面吸附平衡时吸附相甲烷密度。综合考虑样品桶体积、样品体积及最大过剩吸附前后吸附相甲烷体积的动态变化, 能够对页岩气绝对吸附量进行准确校正, 实现页岩高压等温吸附特征的精细描述, 且页岩高压绝对吸附特征符合 Langmuir 吸附模型。

**关键词:** 过剩吸附; 绝对吸附; 体积动态变化; 吸附相密度; 页岩

中图分类号: TE132.2

文献标识码: A

## Mass method adsorption characteristics of shale gas under high pressure

GAO Yongli<sup>1,2</sup>, LI Teng<sup>1,2</sup>, GUAN Xin<sup>3</sup>, NIU Huiyun<sup>4</sup>, KONG Xu<sup>4</sup>

(1. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Advanced Stimulation Technology for Oil & Gas Reservoirs, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China; 3. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China;

4. Research Institute of Petroleum Exploration and Development-Northwest, Lanzhou, Gansu 730020, China)

**Abstract:** The isothermal adsorption characteristics of shale gas under high pressure are investigated with a magnetic suspension mass method isothermal adsorption instrument. The experimental results showed that the adsorption characteristics of shale gas at low pressure conform to the Langmuir model. After the experimental pressure exceeds 10–12 MPa, the adsorption of shale shows obvious excess adsorption. Under high pressure, the sample container volume decreases in an exponential manner, which is related to the compressibility of the sample container under high pressure. The volume of shale samples increases exponentially and tends to equilibrate within a relatively small pressure range, which is related to the slight adsorption of He by shales. The densities of adsorbed phase CH<sub>4</sub>, acquired from the linear fitting with the excess adsorption capacities and the densities of gaseous phase CH<sub>4</sub>, are also dynamic. The adsorbed phase CH<sub>4</sub> density is close to the true one when using the contiguous excess adsorption capacities and the densities of gaseous phase CH<sub>4</sub> after the maximum excess adsorption. Combined with the dynamic changes of sample container volume, sample volume and the adsorbed phase CH<sub>4</sub> volume before and after the maximum excess adsorption, the absolute adsorption capacities can be calculated, which can present the adsorption characteristics of shale gas accurately. The absolute adsorption of shale gas under high pressure also follows the Langmuir model.

**Key words:** excess adsorption; absolute adsorption; volume dynamic change; adsorbed phase methane density; shale

页岩气、煤层气以及致密砂岩气是我国重要的非常规天然气资源<sup>[1]</sup>, 尤其是页岩气资源在海相、陆相及海陆过渡相地层中均有广泛发育<sup>[2-3]</sup>。四川盆地上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组发育的单层厚度大、广泛分布、连续性好的海相页岩地

层取得了良好的页岩气勘探开发效果<sup>[4-6]</sup>。

页岩气主要以游离态和吸附态赋存于页岩储层之中, 其中吸附态页岩气含量最高可达总含气量的 85%。因此, 吸附态页岩含气量是页岩储层含气性评价及资源潜力预测的关键参数之一<sup>[7-12]</sup>。吸

收稿日期: 2017-10-25; 修订日期: 2018-05-14。

作者简介: 高永利 (1964—), 男, 硕士, 教授, 从事油气田开发地质研究。E-mail: gyl888@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目“中国非常规油气储层特征、分类与典型地质模型建立”(41390451)资助。

附态甲烷主要富集在页岩的干酪根及黏土矿物颗粒表面,其含量受总有机碳含量、矿物成分、有机质成熟度、地层温度、地层压力、含水量、孔隙类型—结构和页岩粒径等的控制<sup>[13-27]</sup>。

容量法等温吸附仪是目前最常用的页岩等温吸附测试仪器,其对样品需求量相对较大,测试结果具有一定的代表性<sup>[28]</sup>。随着测试手段的日趋先进及测试压力的升高,页岩气吸附量在达到某一最大值后开始下降<sup>[28-29]</sup>。这是由于甲烷吸附是超临界吸附,高压条件下页岩吸附量的降低是超临界吸附的典型特征,实验测得的页岩气吸附量也为过量吸附<sup>[30-31]</sup>。通过对 Langmuir 吸附模型的改进,结合微孔充填模型,能够很好地描述页岩的等温吸附过程<sup>[32-33]</sup>。然而,相关改进模型也多基于 Langmuir 模型展开,通过对吸附相甲烷密度的优化拟合,页岩高压吸附依然符合 Langmuir 吸附原理<sup>[30-31]</sup>。

前人针对页岩高压等温吸附,在理论模型及吸附影响因素方面已取得了一定的成果。然而,笔者在开展页岩等温吸附测试过程中却发现了页岩样品体积高压下的动态变化这一现象。此外,利用页岩等温吸附高压测试下降段拟合所得的吸附相甲烷密度也呈动态变化,而前人对此研究较为薄弱。基于此,笔者开展了页岩高压等温吸附测试,针对高压下页岩体积和吸附态甲烷密度动态变化这一客观事实,研究了二者对页岩绝对吸附量的影响。

## 1 样品及实验测试

本次研究使用的页岩样品采集自鄂尔多斯盆地东北缘下二叠统,样品基本信息如表1所示。页岩等温吸附测试利用中国矿业大学煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室 ISOSORP-GAS SC 型重量法等温吸附仪展开(图1)。重量法等温吸附仪相较于容量法等温吸附仪,具有用样少、对实验参数和环境敏感度低的特点<sup>[28]</sup>。该仪器最大测试温度和压力分别达到110℃和33MPa,能够满足

表1 样品基本信息

样品名	水分含量	灰分产率	挥发分含量	有机碳含量
XY-1	1.62	89.49	8.06	0.83
XY-2	1.34	88.47	6.54	3.65
XY-3	2.07	89.01	7.83	1.09
XY-4	1.38	84.58	6.11	7.93
XY-5	1.38	80.87	9.53	8.22

注:水分含量、灰分产率及挥发分含量为空气干燥基条件下测试,有机碳含量为质量百分数。

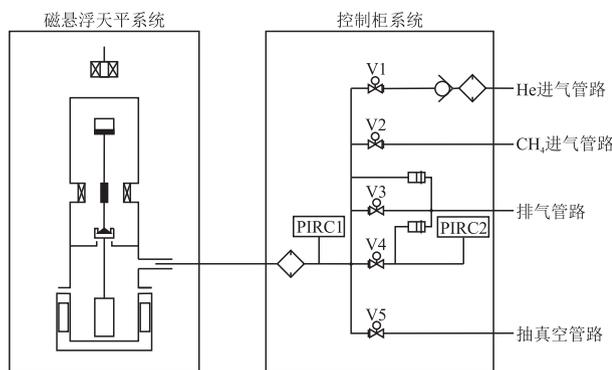


图1 重量法等温吸附仪结构

Fig.1 Diagram of magnetic suspension mass method isothermal adsorption instrument

本次研究的需要。页岩等温吸附测试实验温度为60℃,设计11个压力点,分别为1,2,3.5,5,6.5,8,10,12,15,18,21MPa。

利用该仪器进行等温吸附测试,包括4个步骤:空白测试、样品预处理、浮力测试及吸附测试,相关实验步骤在文献[34]中进行了详细叙述。空白测试、样品预处理、浮力测试使用纯度为99.999%的氦气,吸附测试则使用纯度为99.999%的甲烷。浮力测试主要获得测试用样品质量及样品体积,吸附测试阶段则主要获得不同压力点下页岩吸附甲烷质量,核心计算公式如式(1)~(4)所示。

$$M_{c+s} = M_{li} + \rho_{He} V_{c+s} \quad (1)$$

$$\Delta m = M_{2i} - M_{c+s} + \rho_{CH_4} V_{c+s} \quad (2)$$

$$M_{c+s} = M_c + M_s \quad (3)$$

$$V_{c+s} = V_c + V_s \quad (4)$$

式中: $M_{c+s}$ 为样品+样品桶的质量,g; $M_c$ 为样品桶的质量,g; $M_s$ 为干燥样品的质量,g; $M_{li}$ 为浮力测试阶段不同压力点下天平显示重量,g; $M_{2i}$ 为吸附测试阶段不同压力点下天平显示重量,g; $\Delta m$ 为测试温度下不同压力点下样品吸附甲烷的质量,g; $\rho_{He}$ 为同一测试温度、不同压力点下He密度,g/cm<sup>3</sup>; $\rho_{CH_4}$ 为同一测试温度、不同压力点下CH<sub>4</sub>密度,g/cm<sup>3</sup>; $V_{c+s}$ 为样品+样品桶的体积,cm<sup>3</sup>; $V_c$ 为样品桶的体积,cm<sup>3</sup>; $V_s$ 为样品的体积,cm<sup>3</sup>。

目前,针对页岩的等温吸附测试多基于Q/SH 0511-2013、SY/T 6132-2013及GB/T 19560-2008等相关标准展开,不同测试标准对吸附平衡判断条件不同。Q/SH 0511-2013和SY/T 6132-2013的吸附平衡判断标准主要基于一定时间内压力的变化,而GB/T 19560-2008则侧重于吸附平衡时间,一般

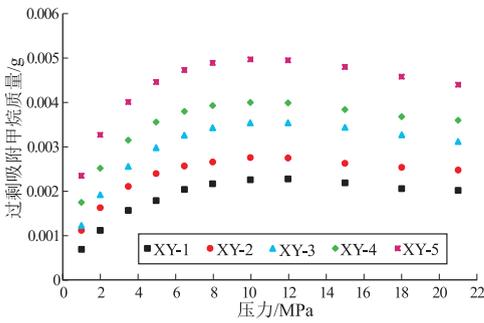


图 2 不同压力点下测得的过剩吸附甲烷质量

Fig.2 Excess adsorption methane mass at various measurement pressures

要求平衡时间不少于 12 h。本次研究主要基于 GB/T 19560-2008 展开,但平衡条件的选择则以样品质量波动范围为±0.000 1 g 为标准,实验测得的吸附过程中样品吸附甲烷质量变化如图 2 所示。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 页岩等温吸附测试

页岩等温吸附测试结果表明,低压阶段页岩吸附量随着测试压力的升高而逐渐升高,页岩吸附符合 Langmuir 吸附规律。在测试压力达到 10~12 MPa 后,页岩吸附量呈现逐渐降低的趋势(图 3)。页岩最大过剩吸附量与灰分产率呈负相关关系,而与 TOC 含量呈正相关关系(图 4),这与前人研究结果一致。

### 2.2 页岩空白测试

在进行页岩等温吸附测试之前,首先开展了空白测试,即在磁悬浮天平中仅悬挂样品桶,测试样品桶自身质量及体积,为后续页岩等温吸附测试提供基础数据。空白测试温度为 60 °C,与后续等温吸附测试保持一致,共设置 5 个压力点,分别为 1, 2, 3, 4, 5 MPa。样品桶的空白测试表明,样品桶质量  $M_c$  为 5.408 56 g,样品桶体积  $V_c$  为 0.683 7 cm<sup>3</sup> (图 5)。

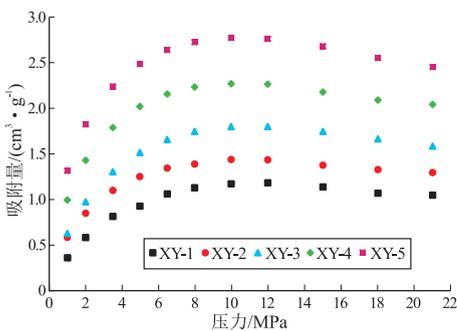


图 3 页岩样品等温吸附测试曲线

Fig.3 Isothermal adsorption curves of shale samples

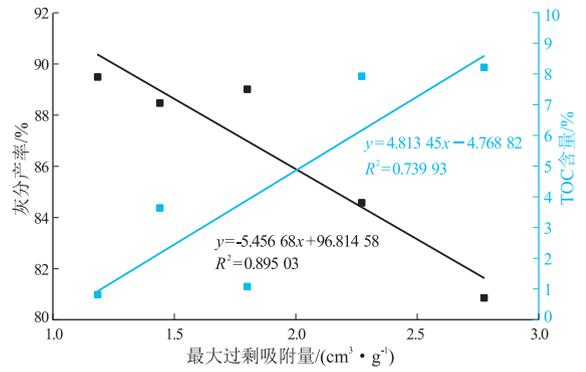


图 4 页岩最大吸附量与页岩灰分产率及 TOC 含量之间的关系

Fig.4 Relationship among maximum adsorption capacities, ash content and TOC content of shales

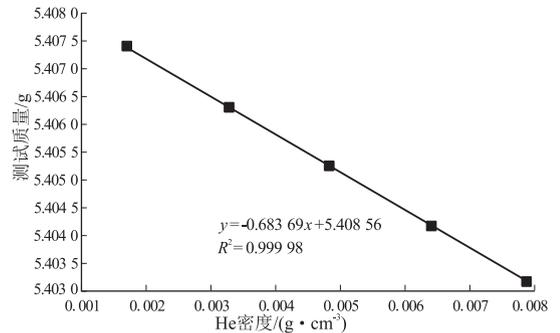


图 5 等温吸附测试中样品桶的空白测试

Fig.5 Blank test of sample container

然而,在不同最大测试压力下,样品桶的质量和体积并非一成不变。在此,计算了最大测试压力分别为 2, 3, 4, 5 MPa 下样品桶的质量和体积。随着压力的增加,样品桶的质量呈波动式下降,但该变化通常在小数点后 5 位,在天平测试精度范围之内。反观样品桶体积,随着压力的增加呈指数形式降低,这可能与高压下样品桶的体积压缩有关。随着测试压力的增加,样品桶的体积趋于稳定(图 6)。

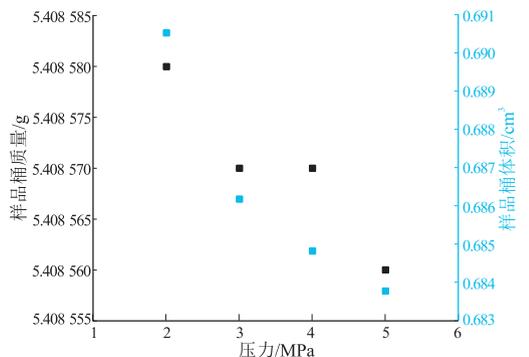


图 6 不同最大测试压力下样品桶质量和体积的动态变化

Fig.6 Dynamic changes of mass and volume of sample container at various maximum pressures

### 2.3 页岩浮力测试

页岩的浮力测试温度和压力与空白测试保持一致。实验结果表明,不同页岩样品在浮力测试阶段体积动态变化趋势不同。XY-1 和 XY-2 样品测试所得的  $V_{c+s}$  呈逐渐降低的趋势,而 XY-3、XY-4 和 XY-5 样品的  $V_{c+s}$  则呈现出逐渐增加的趋势(图 7a)。不同页岩  $V_{c+s}$  变化趋势不一致,反映了不同页岩样品的非均质性。在空白测试过程中测得了样品桶的体积,因此可以计算获得不同最大测试压力下页岩样品体积  $V_s$  的动态变化。

在浮力测试阶段,页岩样品体积随着压力的增加以指数形式增加,但其在较小的压力范围内即可达到相对平衡而保持稳定(图 7b),页岩样品体积的动态变化与 Langmuir 气体吸附规律较为一致。浮力测试阶段使用的测试气体为氦气,通常认为氦气在有机质表面不具有吸附作用,但也有研究表明氦气能够在多孔介质表面发生一定量的吸附<sup>[35-36]</sup>。因此,浮力测试阶段页岩样品体积的增加,可能与氦气微量吸附引发的基质膨胀有关。

### 2.4 吸附相甲烷密度

等温吸附测试所得的页岩吸附量为过剩吸附量,通常需要将其转换为绝对吸附量。在转换过程中,吸附相甲烷密度是一项关键参数,但它无法通过实验手段测得。在吸附相甲烷密度研究中,可以将其视为 van der Waals 密度<sup>[37]</sup>,也可通过拟合

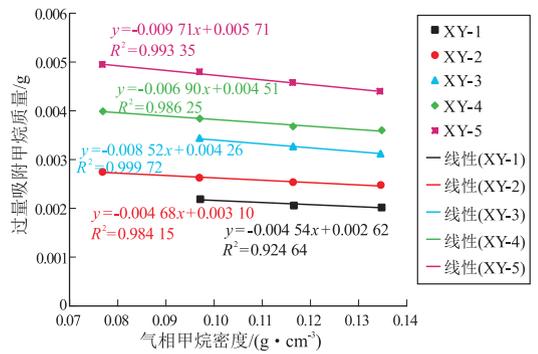


图 8 不同页岩样品拟合吸附相甲烷密度线性关系

Fig.8 Linear fitting of density of adsorbed phase methane with various shale samples

Langmuir 参数模型获得<sup>[28,38]</sup>,亦可根据过剩吸附量与气体密度之间的线性关系拟合获得<sup>[30-31]</sup>。本次研究采用高压吸附下降段甲烷过剩吸附量与气体密度之间的线性关系拟合获得吸附相甲烷密度(图 8),拟合得到的吸附相甲烷密度为 0.501 77~0.666 67 g/cm<sup>3</sup>,介于甲烷临界密度与常压沸点液体密度( $T=333\text{ K}$ )之间<sup>[39]</sup>,表明该方法具有较强的实用性。

根据 Gibbsian 表面过剩吸附理论,吸附相的密度随着距离吸附剂表面的增加而逐渐减小,在达到最大吸附量后,吸附相密度趋于稳定<sup>[40]</sup>。本次研究过程中同样发现,吸附测试阶段最大测试压力不同,线性拟合获得的吸附相密度亦不同(表 2)。若使用不同的吸附相甲烷密度计算吸附相体积,势必会导致不同的绝对吸附量计算结果。前期针对页岩过剩吸附甲烷质量的研究表明,在页岩样品吸附甲烷过剩量达到最大值后,等温吸附仪磁悬浮天平测得的过剩吸附甲烷质量误差呈现出逐渐增大的趋势(图 2)。结合 Gibbsian 表面过剩吸附理论,利用出现过剩吸附量最大值后 2 个连续压力点测得的过剩吸附量及气相密度拟合得到的吸附相甲烷密度精度最高。因此,可以利用该密度值作为页岩吸附平衡时吸附相甲烷密度值。

### 2.5 绝对吸附量校正

前人在页岩绝对吸附校正过程中,主要通过校正不同压力下吸附相甲烷体积,实现页岩高压条件下等温吸附的准确描述。然而,本次研究过程中发现页岩自身体积及吸附相甲烷密度在高压下动态变化这一客观事实。因此,在进行页岩绝对吸附量计算时,需考虑二者变化对其的影响。

基于前期研究,样品桶体积和页岩自身体积的动态变化可用式(5)、式(6)表示:

$$V_{ci} = a_1 \times \exp(-p_i/b_1) + c_1 \quad (5)$$

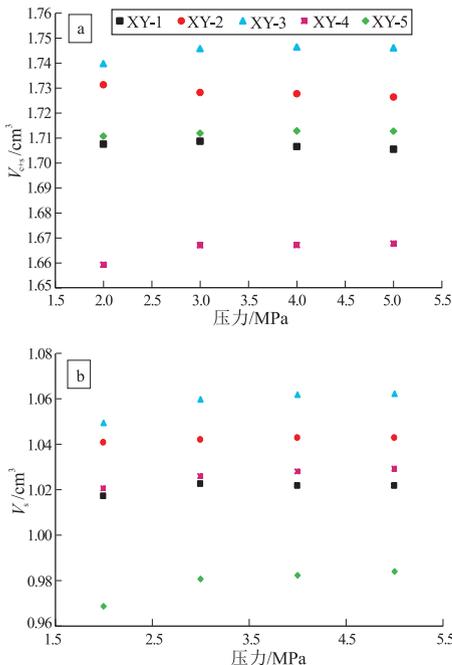


图 7 不同最大测试压力下不同页岩样品  $V_{c+s}$  和  $V_s$  的动态变化

Fig.7 Dynamic changes of  $V_{c+s}$  and  $V_s$  of shale samples at various maximum pressures

表 2 不同最大测试压力下拟合吸附相甲烷密度及体积

Table 2 Fitting of adsorbed phase methane densities and volumes of shale samples with various maximum pressures

样号	吸附相体积/cm <sup>3</sup>			吸附相密度/(g·cm <sup>-3</sup> )			相关系数 R <sup>2</sup>		
	15 MPa	18 MPa	21 MPa	15 MPa	18 MPa	21 MPa	15 MPa	18 MPa	21 MPa
XY-1		0.006 84	0.004 67		0.418 129	0.563 169		1	0.926 88
XY-2	0.005 69	0.005 18	0.004 65	0.560 633	0.606 178	0.666 667	1	0.954 94	0.988 85
XY-3		0.008 44	0.008 49		0.504 739	0.501 767		1	0.999 99
XY-4	0.007 65	0.007 81	0.006 89	0.598 693	0.587 708	0.654 572	1	0.999 85	0.987 31
XY-5	0.007 27	0.009 46	0.009 81	0.757 909	0.601 480	0.583 078	1	0.981 48	0.991 75

$$V_{si} = a_2 \times \exp(-p_i/b_2) + c_2 \quad (6)$$

式中:  $V_{ci}$  为不同压力点下样品桶的体积, cm<sup>3</sup>/g;  $V_{si}$  为不同压力点下页岩样品自身体积, cm<sup>3</sup>/g;  $p_i$  为测试压力, MPa;  $a_1, b_1, c_1$  为与样品桶有关的无量纲参数;  $a_2, b_2, c_2$  为与样品有关的无量纲参数。

一般情况下, 多采用拟合获得的吸附相甲烷密度计算不同压力下吸附相甲烷的体积, 但吸附相甲烷密度通常动态变化。相关研究表明, 在多孔介质吸附量达到最大时, 吸附相甲烷引起的体积应变与压力之间符合 Langmuir 类型曲线。因此, 可以利用式(7)计算页岩最大过剩吸附前不同压力下吸附相甲烷的体积<sup>[41]</sup>:

$$\varepsilon_{si} = \varepsilon_L \frac{p_i}{p_i + p_L} \quad (7)$$

式中:  $\varepsilon_L$  为孔隙压力无限大时的体积应变常数;  $\varepsilon_{si}$  为不同压力点下吸附相甲烷的体积应变;  $p_L$  为当体积应变等于  $0.5\varepsilon_L$  时的孔隙压力, MPa;  $p_i$  为不同的测试压力, MPa。

页岩样品出现最大过剩吸附量后压力点下吸附相甲烷的体积, 则可以使用拟合得到的吸附相甲烷密度进行计算, 即:

$$V_{ai} = \frac{V_{exi}}{1 - \frac{\rho_{gi}}{\rho_a}} \quad (8)$$

式中:  $V_{ai}$  为最大过剩吸附量后不同压力点下吸附相甲烷体积, cm<sup>3</sup>/g;  $V_{exi}$  为最大过剩吸附量后不同压力点下过剩吸附甲烷体积, cm<sup>3</sup>/g;  $\rho_{gi}$  为气相甲烷密度, g/cm<sup>3</sup>;  $\rho_a$  为拟合所得的吸附相甲烷密度, g/cm<sup>3</sup>。

据此, 通过对式(2)进行校正, 即可获得不同压力点下页岩吸附绝对甲烷质量计算公式, 进而得到不同压力点下页岩的绝对吸附量:

$$\Delta m = M_{2i} - M_{c+s} + \rho_{CH_4} (V_{ci} + V_{si} + \varepsilon_{si} + V_{ai}) \quad (9)$$

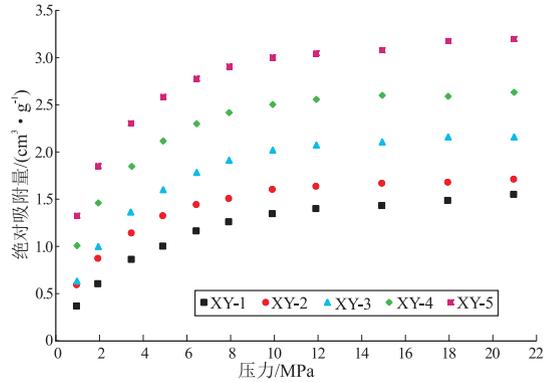


图 9 不同页岩样品甲烷绝对吸附量等温吸附曲线  
Fig.9 Absolute isothermal adsorption curves of shale samples

利用式(9)计算了页岩不同压力下的绝对吸附量, 结果表明页岩对甲烷吸附仍然满足 Langmuir 吸附模型(图 9)。

### 3 结论

(1) 页岩体积在浮力测试过程中会发生微弱的膨胀, 这与页岩对氦气的微弱吸附有关, 且该吸附特征符合 Langmuir 吸附规律, 在较小的压力范围内体积膨胀即可达到最大值。

(2) 利用页岩吸附出现最大过剩吸附后甲烷过剩吸附量与气相甲烷密度拟合获得的吸附相甲烷密度, 在不同最大测试压力下具有波动性, 结合 Gibbsian 表面过剩吸附理论, 以页岩吸附出现最大过剩吸附后连续 2 个压力点测得的过剩吸附量与气相甲烷密度拟合获得的吸附相甲烷密度, 最接近页岩表面吸附平衡时的吸附相甲烷密度。利用拟合获得的吸附相甲烷密度计算不同压力点下吸附相甲烷体积是不合理的。基于最大过剩吸附前页岩吸附甲烷体积的吸附规律, 可以计算最大过剩吸附前不同压力点下吸附相甲烷体积的动态变化。

(3) 通过对实验用样品桶、样品体积、最大过剩吸附前后页岩不同压力下吸附相甲烷体积的精细校正, 能够更为准确地描述页岩绝对吸附量, 且

## 页岩绝对吸附特征符合 Langmuir 吸附模型。

## 参考文献:

- [1] 王红军,马锋,童晓光,等.全球非常规油气资源评价[J].石油勘探与开发,2016,43(6):850-862.  
WANG Hongjun, MA Feng, TONG Xiaoguang, et al. Assessment of global unconventional oil and gas resources [J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 850-862.
- [2] 郭天旭,周志,任收麦,柴达木盆地北缘侏罗系(柴页1井)发现陆相页岩气[J].中国地质,2017,44(2):401-402.  
GUO Tianxu, ZHOU Zhi, REN Shoumai. Jurassic shale gas discovered at Chaiye-1 well on the northern margin of Qaidam Basin [J]. Geology in China, 2017, 44(2): 401-402.
- [3] 燕继红,李启桂,朱祥.四川盆地及周缘下寒武统页岩气成藏主控因素与勘探方向[J].石油实验地质,2016,38(4):445-452.  
YAN Jihong, LI Qigui, ZHU Xiang. Main factors controlling shale gas accumulation and exploration targets in the Lower Cambrian, Sichuan Basin and its periphery [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(4): 445-452.
- [4] 俞凌杰,范明,腾格尔,等.埋藏条件下页岩气赋存形式研究[J].石油实验地质,2016,38(4):438-444.  
YU Lingjie, FAN Ming, TENGGER, et al. Shale gas occurrence under burial conditions [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(4): 438-444.
- [5] 据宜文,臧宇,房立志,等.中国页岩气的储层类型及其制约因素[J].地球科学进展,2016,31(8):782-799.  
JU Yiwen, QI Yu, FANG Lizhi, et al. China shale gas reservoir types and its controlling factors [J]. Advances in Earth Science, 2016, 31(8): 782-799.
- [6] 王世谦.页岩气资源开采现状、问题与前景[J].天然气工业,2017,37(6):115-130.  
WANG Shiqian. Shale gas exploitation: status, issues and prospects [J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(6): 115-130.
- [7] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [8] 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.
- [9] 张金川,汪宗余,聂海宽,等.页岩气及其勘探研究意义[J].现代地质,2008,22(4):640-646.  
ZHANG Jinchuan, WANG Zongyu, NIE Haikuan, et al. Shale gas and its significance for exploration [J]. Geoscience, 2008, 22(4): 640-646.
- [10] 李武广,杨胜来,徐晶,等.考虑地层温度和压力的页岩吸附气含量计算新模型[J].天然气地球科学,2012,23(4):791-796.  
LI Wuguang, YANG Shenglai, XU Jing, et al. A new model for shale adsorptive gas amount under a certain geological conditions of temperature and pressure [J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(4): 791-796.
- [11] 周正武,刘新凯,王延忠,等.保靖地区龙马溪组高成熟海相页岩吸附气量及其影响因素[J].中国石油勘探,2017,22(4):73-83.  
ZHOU Zhengwu, LIU Xinkai, WANG Yanzhong, et al. Gas adsorption capacity of Longmaxi Formation high-maturity marine shale in Baojing area and its influential factors [J]. China Petroleum Exploration, 2017, 22(4): 73-83.
- [12] 任建华,蔺景德,张亮,等.页岩气藏吸附特征及其对产能的影响[J].新疆石油地质,2013,34(4):441-444.  
REN Jianhua, LIN Jingde, ZHANG Liang, et al. Adsorption characteristics and impact on productivity of shale gas reservoir [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2013, 34(4): 441-444.
- [13] 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.
- [14] 刘洪林,王红岩.中国南海相页岩吸附特征及其影响因素[J].天然气工业,2012,32(9):5-9.  
LIU Honglin, WANG Hongyan. Adsorptivity and influential factors of marine shales in South China [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(9): 5-9.
- [15] 熊伟,郭为,刘洪林,等.页岩的储层特征以及等温吸附特征[J].天然气工业,2012,32(1):113-116.  
XIONG Wei, GUO Wei, LIU Honglin, et al. Shale reservoir characteristics and isothermal adsorption properties [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(1): 113-116.
- [16] 薛华庆,王红岩,刘洪林,等.页岩吸附性能及孔隙结构特征:以四川盆地龙马溪组页岩为例[J].石油学报,2013,34(5):826-832.  
XUE Huaqing, WANG Hongyan, LIU Honglin, et al. Adsorption capability and aperture distribution characteristics of shales: taking the Longmaxi Formation shale of Sichuan Basin as an example [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(5): 826-832.
- [17] 闫建萍,张同伟,李艳芳,等.页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J].煤炭学报,2013,38(5):805-811.  
YAN Jianping, ZHANG Tongwei, LI Yanfang, et al. Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 805-811.
- [18] 张寒,朱炎铭,夏筱红,等.页岩中有机质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨[J].煤炭学报,2013,38(5):812-816.  
ZHANG Han, ZHU Yanming, XIA Xiaohong, et al. Comparison and explanation of the absorptivity of organic matters and clay minerals in shales [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 812-816.
- [19] 毕赫,姜振学,李鹏,等.渝东南地区龙马溪组页岩吸附特征及其影响因素[J].天然气地球科学,2014,25(2):302-310.  
BI He, JIANG Zhenxue, LI Peng, et al. Adsorption characteristic and influence factors of Longmaxi shale in southeastern Chongqing [J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(2): 302-310.
- [20] 曹涛涛,王思波,宋叙,等.页岩干燥温度对甲烷吸附的影响[J].新疆石油地质,2014,35(3):315-318.  
CAO Taotao, WANG Sibao, SONG Xu, et al. The influence of drying temperature on methane adsorption capacity of shales [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2014, 35(3): 315-318.
- [21] 侯宇光,何生,易积正,等.页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的

- 影响[J].石油勘探与开发,2014,41(2):248-256.  
HOU Yuguang, HE Sheng, YI Jizheng, et al. Effect of pore structure on methane sorption capacity of shales [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(2):248-256.
- [22] 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 northeastern Kuqa Depression [J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(4):632-640.
- [23] 王思波, 宋之光, 曹涛涛, 等. 中国南方古生界页岩吸附特征及控制因素[J]. 地球化学, 2014, 43(5):429-436.  
WANG Sibo, SONG Zhiguang, CAO Taotao, et al. Characterizing the methane sorption and its controlling factors in Paleozoic shales of South China [J]. Geochimica, 2014, 43(5):429-436.
- [24] 张烈辉, 唐洪明, 陈果, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩吸附特征及控制因素[J]. 天然气工业, 2014, 34(12):63-69.  
ZHANG Liehui, TANG Hongming, CHEN Guo, et al. Adsorption capacity and controlling factors of the Lower Silurian Longmaxi shale play in southern Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(12):63-69.
- [25] 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 Yuji, 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.
- [26] 王茂桢, 柳少波, 任拥军, 等. 页岩气储层粘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.
- [27] 康毅力, 陈益滨, 李相臣, 等. 页岩粒径对甲烷吸附性能影响[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(2):272-279.  
KANG Yili, CHEN Yibin, LI Xiangchen, et al. Effect of particle size on methane sorption capacity of shales [J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(2):272-279.
- [28] 赵春鹏, 伦增珉, 王卫红, 等. 储层条件下龙马溪组全直径页岩吸附实验[J]. 断块油气田, 2016, 23(6):749-752.  
ZHAO Chunpeng, LUN Zengmin, WANG Weihong, et al. Isothermal adsorption experiment of full-diameter shale core in Longmaxi Formation under reservoir condition [J]. Fault-block Oil & Gas Field, 2016, 23(6):749-752.
- [29] 聂海宽, 张金川, 马晓彬, 等. 页岩等温吸附气含量负吸附现象初探[J]. 地学前缘, 2013, 20(6):282-288.  
NIE Haikuan, ZHANG Jinchuan, MA Xiaobin, et al. A preliminary study of negative adsorption phenomena of shale adsorption gas content by isothermal adsorption [J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(6):282-288.
- [30] 周尚文, 李奇, 薛华庆, 等. 页岩容量法和重量法等温吸附实验对比研究[J]. 化工进展, 2017, 36(5):1690-1697.  
ZHOU Shangwen, LI Qi, XUE Huaqing, et al. Comparative study on the volumetric and gravimetric method for isothermal adsorption experiment of shale [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(5):1690-1697.
- [31] 周尚文, 薛华庆, 郭伟, 等. 基于重量法的页岩气超临界吸附特征实验研究[J]. 煤炭学报, 2016, 41(11):2806-2812.  
ZHOU Shangwen, XUE Huaqing, GUO Wei, et al. Supercritical isothermal adsorption characteristics of shale gas based on gravimetric method [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(11):2806-2812.
- [32] 盛茂, 李根生, 陈立强, 等. 页岩气超临界吸附机理分析及等温吸附模型的建立[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S1):179-183.  
SHENG Mao, LI Gensheng, CHEN Liqiang, et al. Mechanisms analysis of shale-gas supercritical adsorption and modeling of isorption adsorption [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S1):179-183.
- [33] 刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 等. 柴东石炭系页岩微观孔隙结构与页岩气等温吸附研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(1):33-42.  
LIU Shengxin, ZHONG Jianhua, MA Yinsheng, et al. Study of microscopic pore structure and adsorption isothermal of carboniferous shale, eastern Qaidam Basin [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(1):33-42.
- [34] LI Teng, WU Caifang. Research on the abnormal isothermal adsorption of shale [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(2):634-640.
- [35] GUMMA S, TALU O. Gibbs dividing surface and helium adsorption [J]. Adsorption, 2003, 9(1):17-28.
- [36] ROSS D J K, BUSTIN R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs [J]. Fuel, 2007, 86(17/18):2696-2706.
- [37] TIAN Hui, LI Tengfei, ZHANG Tongwei, et al. Characterization of methane adsorption on overmature Lower Silurian-Upper Ordovician shales in Sichuan Basin, Southwest China: experimental results and geological implications [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 156:36-49.
- [38] 俞凌杰, 范明, 陈红宇, 等. 富有机质页岩高温高压重量法等温吸附实验[J]. 石油学报, 2015, 36(5):557-563.  
YU Lingjie, FAN Ming, CHEN Hongyu, et al. Isothermal adsorption experiment of organic-rich shale under high temperature and pressure using gravimetric method [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(5):557-563.
- [39] 周理, 李明, 周亚平. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. 中国科学(B辑), 2000, 30(1):49-56.  
ZHOU Li, LI Ming, ZHOU Yaping. Measurement and theoretical analysis of the adsorption of supercritical methane on superactivated carbon [J]. Science in China (Series B), 2000, 30(1):49-56.
- [40] SIRCAR S. Gibbsian surface excess for gas adsorption-revisited [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38(10):3670-3682.
- [41] 秦玉金, 罗海珠, 姜文忠, 等. 非等温吸附变形条件下瓦斯运移多场耦合模型研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3):412-416.  
QIN Yujin, LUO Haizhu, JIANG Wenzhong, et al. The research of gas migration multi-physics coupling model under the non-isothermal adsorption distortion [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3):412-416.