

# 抽提前/后成熟页岩对氮气、二氧化碳的吸附特征 及其对孔隙研究的意义

郭慧娟<sup>1,2</sup>, 王香增<sup>3</sup>, 张丽霞<sup>3</sup>, 姜呈馥<sup>3</sup>, 贾望鲁<sup>1\*</sup>, 彭平安<sup>1</sup>,  
雷裕红<sup>4</sup>, 罗晓容<sup>4</sup>, 程明<sup>4</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 陕西 西安 710075; 4. 中国科学院 地质与地球物理研究所 中国科学院油气资源研究重点实验室, 北京 100026)

**摘要:** 选择了成熟度、有机质类型与矿物组成较为接近但有机碳含量(TOC)有明显差异的两个成熟页岩进行了氮气、二氧化碳气体等温吸附分析, 并考察了抽提前/后吸附特征的变化, 尝试说明影响成熟页岩孔隙发育的主要因素。初步的结果表明, 页岩的比表面积主要取决于微孔的发育程度, 而孔体积则与大孔的发育程度关系密切; 微孔发育程度与页岩的有机碳含量有密切的关系; 页岩抽提后对两种气体的吸附量相对于抽提前均显著增加, 抽提前/后样品在 60 °C 及 110 °C 干燥等不同前处理方式下获得的氮气等温吸附数据表明, 残留沥青对孔隙发育具有明显的制约作用。

**关键词:** 抽提; 成熟页岩; 气体吸附; 沥青; 孔隙

中图分类号: P593; TE135 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)04-0408-07

## Adsorption of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on mature shales before and after extraction and its implication for investigations of pore structures

GUO Hui-juan<sup>1,2</sup>, WANG Xiang-zeng<sup>3</sup>, ZHANG Li-xia<sup>3</sup>, JIANG Cheng-fu<sup>3</sup>, JIA Wang-lu<sup>1\*</sup>, PENG Ping-an<sup>1</sup>,  
LEI Yu-hong<sup>4</sup>, LUO Xiao-rong<sup>4</sup> and CHENG Ming<sup>4</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd, Xi'an 710075, China;

4. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100026, China

**Abstract:** Two mature shale samples, which show similar organic matter type, mineralogy and maturation level but different total organic carbon content (TOC), have been investigated using the adsorption of nitrogen and carbon dioxide to determine main factors that could influence pore structures of shales. Moreover, the comparison of gas adsorption was performed between extracted sample and un-extracted sample. Preliminary results suggest that micropores contribute more to the total specific surface area than mesopores, whereas macropores have a close relationship with the pore volume. Specific surface area of micropores shows a good correlation with TOC values of gas shales. The gas adsorption capacity of extracted samples is much larger than that of un-extracted samples. Nitrogen isothermal adsorption data of shale samples obtained by various pretreatment methods, such as drying of extracted and un-extracted samples at 60 °C and 110 °C, respectively, show that residual bitumens in shales have significant restrictions for the development of pores.

**Key words:** extraction; mature shale; gas adsorption; bitumen; pores

收稿日期(Received): 2013-05-20; 改回日期(Revised): 2013-09-13; 接受日期(Accepted): 2013-10-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2012CB214704); 中国科学院广州地球化学研究所“一三五”项目; 有机地球化学国家重点实验室项目

作者简介: 郭慧娟(1987-), 女, 硕士研究生, 油气地球化学专业。E-mail: 786445674@qq.com

\* 通讯作者(Corresponding author): JIA Wang-lu, E-mail: wljia@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85291312

## 0 引言

气体等温吸附是研究含气页岩的常用手段之一, 氮气与二氧化碳的吸附数据可以用来分析页岩中孔与微孔的分布特征(表面积与体积), 甲烷的等温吸附数据是评价页岩吸附气量的基础<sup>[1-17]</sup>, 孔隙的表面积与体积和甲烷吸附量关系密切<sup>[12, 13, 15, 18]</sup>。已有研究表明<sup>[19]</sup>, 对于处在生油阶段的页岩, 残留沥青阻塞了页岩的孔隙、喉道, 对气体的吸附量有一定的制约作用。随着成熟度的增大, 残留沥青逐渐固化对页岩比表面积的影响变小, 处在生油阶段的页岩, 经过抽提后页岩的比表面积显著增加<sup>[20]</sup>。因此, 残留沥青对成熟页岩的孔隙发育具有重要的影响, 但目前有关残留沥青对页岩的孔隙结构的影响还缺乏具有针对性的研究。烃源岩中残留沥青的量与有机碳含量、热演化阶段、有机质性质等多种因素有关, 而这些指标也是页岩含气性评价的重要内容。因此, 研究残留沥青对页岩吸附气体特征的影响有助于深入理解制约页岩孔隙发育的因素。

本次工作以两个成熟页岩的岩芯样品作为研究对象, 对抽提前/后样品进行氮气与二氧化碳的等温吸附测定, 在此基础上进一步对不同前处理方式获得样品的氮气吸附特征进行对比分析, 结合其地球化学参数初步讨论影响成熟页岩孔隙发育的主要因素。

## 1 样品及实验

本次工作选取了两个仍处在生油阶段的样品, 编号分别为19、32, 相关的地球化学信息如表1所示。

地球化学分析: 总有机碳分析在CM250型TOC测定仪上进行测定, 称取200目的粉末样品约100 mg, 加5%的盐酸于样品池中约到三分之二的位罝, 放置12 h之后, 在80 °C水浴条件下反应1 h除去碳酸盐后进行仪器分析; 岩石热解分析在法国万奇公司的Rock-eval6型仪器上进行测定; 样品的镜质组反射率与干酪根显微组分鉴定在显微光度计(MPV-SP)

上进行, 检测依据国家标准《沉积岩中镜质组反射率测定方法》SY/T 5124—1995来进行。

矿物组成分析: 采用Dmax12kW型X衍射仪对粒度200目大小的全岩样品进行了矿物定量分析, X射线为Cu靶, K $\alpha$ 辐射(0.15418 nm), 管电压为40 kV, 管电流为100 mA; 扫描速度: 8°(2 $\theta$ )/min; 采数步宽: 0.02°(2 $\theta$ ), 测试流程参照石油天然气行业标准SY/T 5163—2010。

气体等温吸附: 用于气体等温吸附分析的样品粉碎后过80目筛, 分取一部分采用索氏抽提法(二氯甲烷: 甲醇=25: 2)分离样品中残留沥青并恒重量, 然后与原始样品在相同的条件下进行气体等温吸附测定。为尽量避免对残留沥青的影响, 样品在60 °C条件下干燥24 h, 分析前在60 °C条件下脱气12 h。氮气等温吸附实验增加了两组对比前处理实验, 即抽提前/后样品110 °C干燥24 h, 分析前在110 °C条件下脱气12 h的前处理。二氧化碳的等温吸附测定在美国康塔公司的NOVA4200e比表面及孔隙度分析仪上进行, 测试温度0 °C, 相对压力范围为 $5.00 \times 10^{-4} \sim 2.89 \times 10^{-2}$ 。由D-R (Dubinin-Radushkevich)<sup>[21]</sup>模型计算微孔表面积、体积与孔径分布。氮气等温吸附是在麦克公司的ASAP2020上测定, 测定温度为-195.15 °C, 相对压力范围为0.005~1.0, 比表面积通过BET (Brunauer-Emmett-Teller)<sup>[22]</sup>方法计算, 孔径分布和孔体积计算通过BJH(Barrett, Johner and Halenda)<sup>[23]</sup>方法获得。

## 2 结果与讨论

两个样品的 $t_{\max}$ 分别为450 °C和458 °C, 镜质组反射率分别为1.1%和1.2% (表1), 表明样品32的热演化程度略高于样品19, 均已经进入生油晚期。两个样品的氢指数较为接近, 氢指数与 $t_{\max}$ 相关图判定有机质类型为II/I型(图1), 干酪根镜检结果显示19号样品为II<sub>2</sub>型有机质, 32号为II<sub>1</sub>型有机质(表1)。此外, 两个样品的硅质矿物(石英和长石)与黏土矿物总量也较为一致。因此, 从有机质类型、

表1 样品的地球化学信息

Table 1 Geochemical data of two shale samples

样号	TOC (%)	$t_{\max}$ (°C)	HI (mg/g TOC)	OI (mg/g TOC)	$VR_o$ (%)	沥青 (%)	石英 (%)	长石 (%)	黏土矿物 (%)	干酪根镜检类型
19	5.46	450	151	1	1.1	0.62	27	27	43	II <sub>2</sub>
32	9.74	458	174	-	1.2	0.88	32	28	39	II <sub>1</sub>

热演化阶段和矿物组成综合来看,这两个样品十分类似。两个样品的主要差别在于有机碳含量,相应的残留沥青含量也有明显差异,表明有机碳含量是控制残留沥青含量的主要因素。

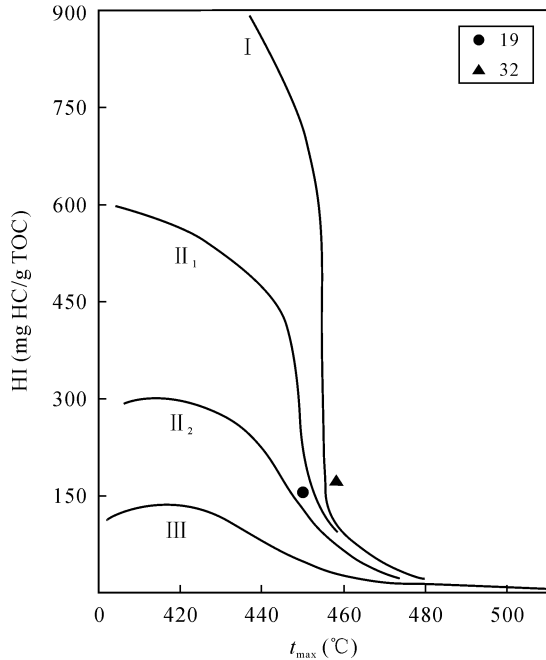


图1 HI 与  $t_{\max}$  有机质类型相关图

Fig.1 Crossplot of HI versus  $t_{\max}$  showing organic matter types

## 2.1 气体等温吸附特征

样品的低压二氧化碳等温吸附曲线符合 Brunauer *et al.*<sup>[24]</sup>分类的 I 型等温线特征(图 2a), 表现为二氧化碳对微孔孔隙的充填, 吸附量取决于微孔体积而不是孔隙的内表面积。两个样品表现出相同的特征, 即抽提后样品的二氧化碳吸附量明显高于原始样品, 表明残留沥青的存在可能阻碍了二氧化碳对微孔的充填从而降低了吸附量。值得注意的是, 有机碳含量较高的 32 号样的二氧化碳的吸附量高于 19 号, 表明有机质与页岩的微孔发育有密切关系。FIB-SEM 方法研究结果表明, 纳米孔隙主要存在于有机质中<sup>[11, 25-27]</sup>, 而有些也存在于矿物中<sup>[26, 28]</sup>。

样品的低压氮气等温吸附曲线符合 Brunauer *et al.*分类<sup>[24]</sup>的 II 型等温线的特征(图 2b)。这类等温吸附在相对压力较低的条件以微孔充填为主, 而在相对压力较高的条件下主要为多层吸附。但对文中的页岩而言, 低压条件下的微孔充填不明显, 主要体现了多层吸附的特征。抽提前/后两个样品的氮气吸附特征有所不同: 残留沥青含量较高的 32 号样品抽提前/后氮气吸附量变化不大, 而残留沥青含量较

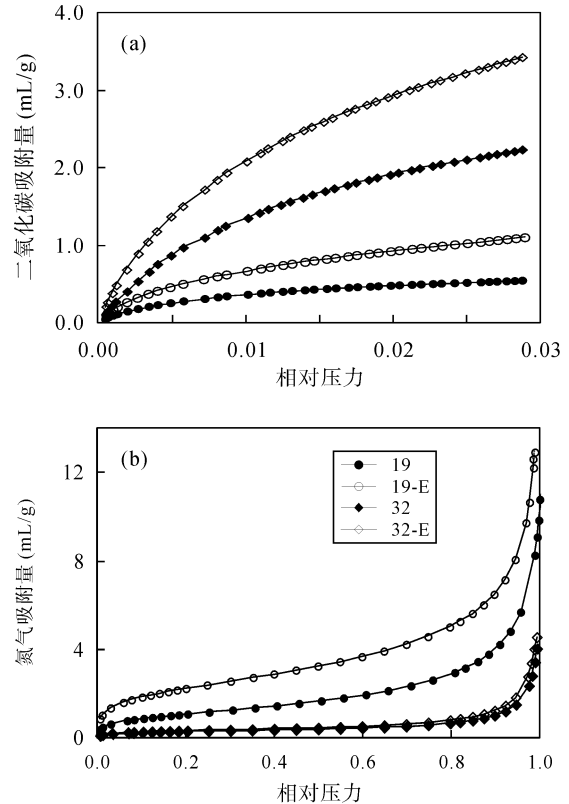


图2 二氧化碳(a)和氮气(b)吸附曲线(图例中 E 代表抽提过样品, 下同)

Fig.2 Adsorption isotherms of carbon dioxide (a) and nitrogen (b) (E in the legend denotes the extracted sample, which is the same as below)

低的 19 号样品抽提后的氮气吸附量明显高于原始样品。

与二氧化碳吸附不同的是, 有机碳含量较低的 19 号样品氮气吸附量高于有机碳含量较高的 32 号样品, 表明除了有机质, 无机矿物也可能与氮气的吸附特征有关系, 比如具有层状结构的黏土矿物。但如表 1 所示, 两个样品的黏土矿物总量相差无几, 因此, 造成这一结果的原因有待进一步研究, 影响氮气吸附的地质因素可能比影响二氧化碳吸附的因素更为复杂。

已有研究表明, 影响页岩吸附气量的因素很多, 不同地区或不同时代的页岩可能呈现不同的变化规律, 但有机碳含量是影响页岩中微孔发育与吸附气量最为普遍的因素。本文选择的两个样品的热演化阶段、矿物组成与有机质类型较为接近, 但有机碳含量差别较大, 有机碳含量较高的样品对二氧化碳的吸附量明显高于有机碳含量较低的样品。但是, 氮气吸附量却呈现相反的变化趋势, 由于氮气和二氧化碳的等温吸附都是在较低的压力下进行, 但吸附等温线属于不同的类型, 因此, 这一结果有待更

多的氮气等温吸附研究确认。从已有研究来看也很难得到明确的结论, 如富有机质的泥盆-石炭系页岩的氮气吸附量的变化范围与贫有机质的同时代页岩差别不大, 而侏罗系贫有机质的页岩氮气吸附量相对偏低<sup>[15]</sup>。

## 2.2 孔隙结构特征

### 2.2.1 微孔

32号样品有机碳含量相当于19号样的约1.8倍, 但其微孔体积与比表面积却相当于19号样品的约

3.5倍和4.8倍, 抽提后其微孔体积与比表面积相当于19号样品的约2.75倍和3.6倍(表2), 表明有机碳含量与微孔的发育程度并不是简单的线性关系。微孔的结构特征可以解释这一规律(图3), 两个样品的微孔比表面积与孔体积随孔径的变化呈现十分相似的规律(图3), 在0.45~0.70 nm间孔体积与比表面积较大, 而小于0.45 nm和大于1 nm的孔体积与比表面积都比较小。值得注意的是, 32号样品0.45~0.70 nm之间的微孔体积和比表面积远远高于19号样品, 这与有机碳含量的差异并不匹配, 导致

表 2 抽提前后样品的孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of shale samples before and after extraction

样号	D-R 微孔体积(mL/100 g)	D-R 微孔比表面积(m <sup>2</sup> /g)	BJH 体积(mL/100 g)	BET 比表面积(m <sup>2</sup> /g)
19	0.2	6.09	1.42	4.12
19-E	0.4	11.62	2.05	8.39
32	0.7	29.58	0.71	1.29
32-E	1.1	42.06	0.63	1.14

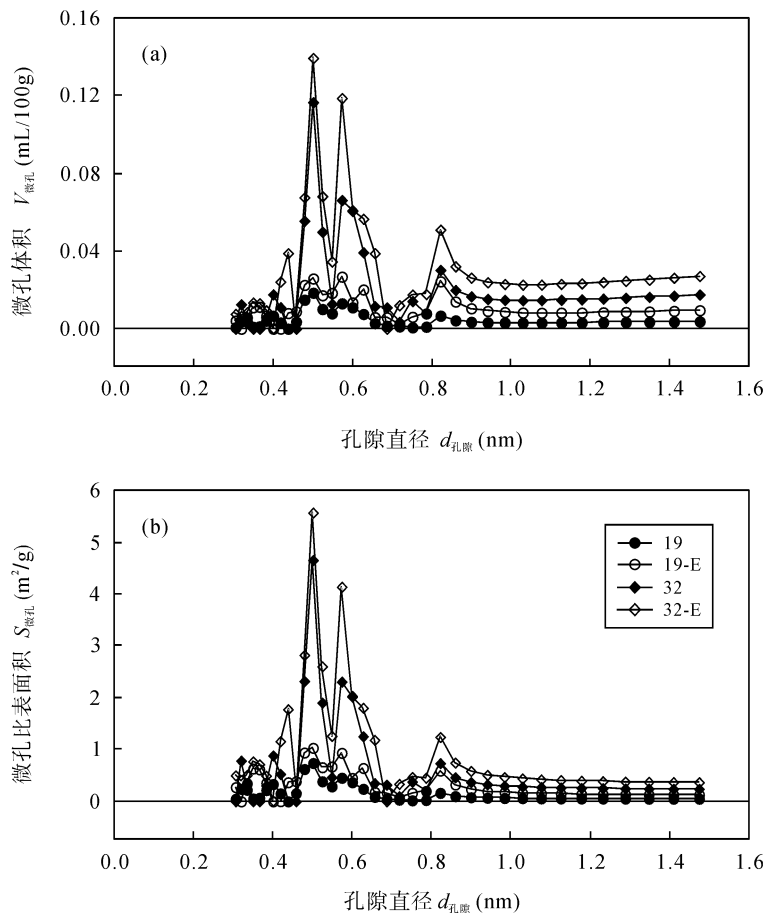


图 3 微孔结构特征

Fig.3 Micropore structures of shale samples

(a) 微孔体积分布; (b) 微孔比表面积分布。

(a) The distribution of micropore volume; (b) the distribution of micropore specific surface area.

前者的微孔体积与比表面积也远高于后者。两个样品抽提前/后微孔的结构特征总体上是一致的,即 0.45~0.70 nm 间的微孔控制了比表面积与孔体积的大小。19 号和 32 号样品抽提后的微孔体积与比表面积分别相当于抽提前约 2 倍和 1.5 倍(表 2),表明占全部有机质仅 10%左右的残留沥青(表 1)对成熟页岩的孔隙结构测定结果有显著的影响。

### 2.2.2 中孔

由于氮气等温吸附获得的数据包括了直径为 1.7~200 nm 间的孔隙,本部分讨论的中孔主要涵盖了严格定义上的中孔与部分大孔(大于 50 nm)。显然,中孔结构特征的变化远比微孔复杂(图 4),尤其是比表面积的变化。首先,有机碳含量较低的 19 号样品氮气吸附量显著高于有机碳含量较高的 32 号样品,比表面积与孔体积也表现类似的变化规律(表 2)。第二,比表面积随孔径大小的变化规律与孔体积的变化规律明显不同:两个样品中,大于 50 nm 的

孔隙对孔体积的贡献是主要的,而比表面积则主要来自小于 10 nm 的孔隙的贡献。但是,32 号样品比表面积与较小孔隙的关系并不明显,这也可能是比表面积显著偏小的原因(表 2)。两个样品抽提前/后中孔结构特征的变化规律也不一致,32 号样品抽提后的中孔体积与比表面积略低于原始样品,考虑到测定过程中的误差,可以认为抽提前/后的结果变化不明显。而 19 号样品抽提后的中孔体积与比表面积均明显高于原始样品,这一变化与微孔的变化规律是一致的。

就孔隙结构而言,两个样品表现出类似的变化规律。无论是抽提前或抽提后的样品,微孔的比表面积都明显高于中孔的表面积(表 2)。微孔的体积的变化则不同,19 号样品的微孔体积远低于中孔体积,而 32 号样品的微孔体积与中孔体积相当。已有研究也表明,微孔对比表面积的贡献大于中孔及大孔<sup>[12, 13, 15]</sup>。此外,对中孔的孔体积随孔径变化的测定结果显示(图 4),较大的孔隙(严格意义上已属大孔,大于 50 nm,图 4)的孔体积明显高于中孔(2~50 nm),因此,较大的孔隙对页岩的孔体积和游离气含量评价可能具有重要意义。

### 2.3 抽提前/后孔隙结构变化的指示意义

除了 32 号样品的氮气等温吸附测定结果外,抽提过程对两个样品吸附二氧化碳、氮气的影响都是十分明确的,即抽提后的气体吸附量较原始样品显著增加,由此导致通过不同模型计算得到的孔隙结构参数(表 2)均有明显的提高。前人在研究中曾提出,残留沥青可以阻塞页岩的孔隙,导致孔隙比表面积降低或者甲烷吸附量的减小<sup>[19-20]</sup>。本文的工作进一步支持了前人的观点,然而,这些证据的具体意义还有待深入探讨。

第一,前处理过程中残留沥青与水的去除。在气体吸附测定前一般要在 100 °C 以上的条件下进行长时间的干燥或脱气处理,但本次工作考虑到研究对象残留沥青含量较高(0.62%和 0.88%),故在 60 °C 条件下进行干燥处理。抽提过程大量的二氯甲烷可以溶解少量水分,且考虑对极性组分的分离度而加入一定量的甲醇,而甲醇能与水混溶。因此,样品经抽提后,部分水分可能被有机溶剂抽提出来,但抽提过程对水分的分离程度还有待进一步研究。沥青或水分的去除降低了对孔隙的阻塞或者释放了一些吸附位,从而导致不同气体吸附量的显著增加。前人的研究表明,湿度平衡条件下的页岩甲烷吸附能

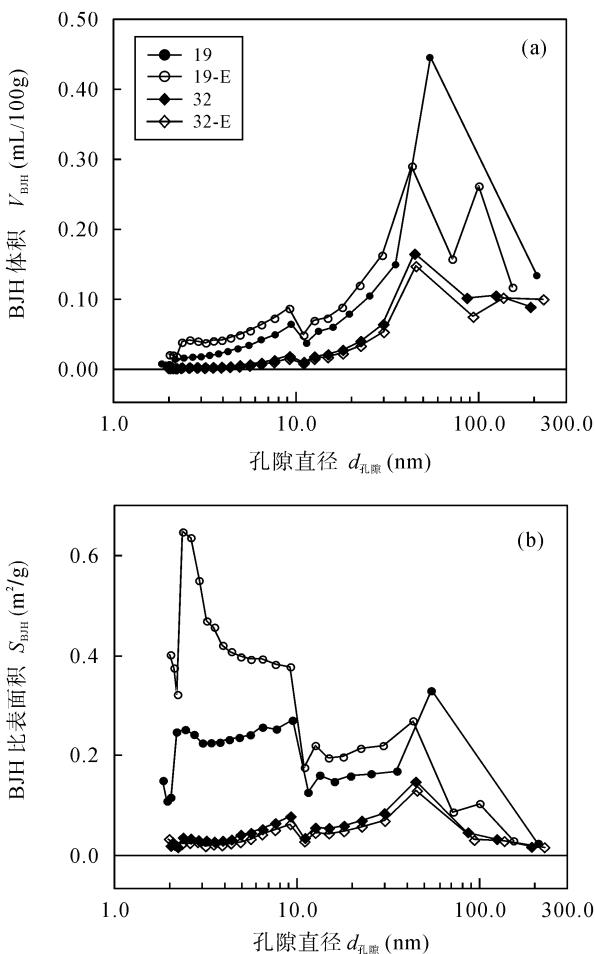


图 4 样品的中孔结构特征

Fig.4 Mesopore structures of shale samples

(a) BJH 体积分布; (b) BET 比表面积分布。

(a) The distribution of BJH volume; (b) the distribution of BET specific surface area.

表3 不同前处理方式下样品的 BET 比表面积和 BJH 体积  
Table 3 BET surface area and BJH volume of shale samples treated by different preparation methods

处理方式	60 °C干燥	抽提后 60 °C干燥	110 °C干燥	抽提后 110 °C干燥
BET 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	4.12	8.39	6.84	9.5
BJH 体积 (mL/100g)	1.42	2.05	1.82	2.3
比表面积增量 (%)	0	103.6	66.0	130.6

力可以降低到干燥条件下页岩的四分之一<sup>[14-15]</sup>, 水对甲烷吸附的影响很大, 110 °C下同样会损失很多低沸点的沥青, 但关于这一点目前的评价并不多, 值得进一步研究。

第二, 本文以 19 号样品为对象, 进行了不同前处理条件下的氮气等温吸附实验, 尝试理解上述问题。对样品进行了 110 °C干燥以及抽提后 110 °C干燥等条件下的处理过程, 然后在同一仪器条件下进行氮气等温吸附测定, 结果见表 3。相对于 60 °C干燥条件测定的结果, 其他三种处理方式得到的结果均有不同程度的增加, 有限的的数据使得准确判断残留沥青与水的影响十分困难, 但仍得以肯定残留沥青对孔隙结构有显著影响的证据。以变化较为明显的比表面积数据为例, 110 °C干燥条件下假定已经充分除去水, 同时亦损失部分沥青, 相对于 60 °C干燥条件的比表面积增加约 66%, 而抽提后再经 110 °C干燥应充分除去了水与沥青, 相对于 60 °C干燥条件的比表面积增加约 131%。粗略估算, 残留沥青的去除对比表面积增加量的贡献应不低于水分去除的贡献。中孔体积的数据也可以得到类似的结果。

### 3 结 论

(1) 两个成熟页岩的氮气、二氧化碳等温吸附分析结果表明, 页岩的比表面积主要取决于微孔的发育程度, 而孔体积则与大孔的发育程度关系密切; 有机碳含量较高的样品, 其二氧化碳吸附量较高。

(2) 页岩抽提后的氮气、二氧化碳吸附量相对于抽提前显著增加, 残留沥青与部分水分的去除是主要的原因; 抽提前/后样品在 60 °C与 110 °C条件下干燥等不同前处理方式下获得的氮气等温吸附数据表明, 残留沥青对孔隙结构具有明显的制约作用, 由于沥青组成的复杂性, 对吸附位和孔隙的占据都可能起作用。

本次工作所选样品在热演化阶段、有机质类型、矿物组成等方面变化较小, 所得到的粗浅认识还有待更多数据的验证。

宋之光、肖贤明研究员和田辉博士在成文过程中提出了宝贵的意见, 在此深表谢意!

### 参考文献(References):

- [1] 王社教, 王兰生, 黄金亮, 李新景, 李登华. 上扬子区志留系页岩气成藏条件[J]. 天然气工业, 2009, 29(5): 45-50.  
Wang She-jiao, Wang Lan-sheng, Huang Jin-liang, Li Xin-jing, Li Deng-hua. Accumulation conditions of shale gas reservoirs in Silurian of the Upper Yangtze region [J]. Nat Gas Ind, 2009, 29(5): 45-50 (in Chinese with English abstract).
- [2] 熊伟, 郭为, 刘洪林, 高树生, 胡志明, 杨发荣. 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 Hong-lin, Gao Shu-sheng, Hu Zhi-ming, Yang Fa-rong. Shale reservoir characteristics and isothermal adsorption properties [J]. Nat Gas Ind, 2012, 32(1): 113-116 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李武广, 杨胜来, 徐晶, 董谦. 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 Wu-guang, Yang Sheng-lai, Xu Jing, Dong Qian. A new model for shale adsorptive gas amount under a certain geological conditions of temperature and pressure [J]. Nat Gas Geosci, 2012, 23(4): 791-796 (in Chinese with English abstract).
- [4] 葛明娜, 张金川, 李晓光, 唐玄, 扬升宇. 辽河东部凸起上古生界页岩含气性分析[J]. 断块油气田, 2012, 19(6): 722-726.  
Ge Ming-na, Zhang Jin-chuan, Li Xiao-guang, Tang Xuan, Yang Sheng-yu. Gas-bearing property analysis on Upper Paleozoic shale in eastern Uplift of Liaohu Basin [J]. Fault-Block Oil Gas Field, 2012, 19(6): 722-726 (in Chinese with English abstract).
- [5] 罗小平, 刘军, 徐国盛, 马若龙, 鲜志尧, 徐猛. 湘中拗陷泥盆-石炭系海相泥页岩地球化学特征及等温吸附性能[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2012, 39(2): 206-214.  
Luo Xiao-ping, Liu Jun, Xu Guo-sheng, Ma Ruo-long, Xian Zhi-rao, Xu Meng. Geochemical characteristics and isothermal adsorption properties of the Devonian-Carboniferous marine mud shale in the Xiangzhong depression, Hunan, China [J]. J Chengdu Univ Technol (Sci Technol Ed), 2012, 39(2): 206-214 (in Chinese with English abstract).
- [6] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 刘洪林, 魏伟, 方俊华. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3): 438-444.  
Chen Shang-bin, Zhu Yan-ming, Wang Hong-yan, Liu

- Hong-lin, Wei Wei, Fang Jun-hua. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin [J]. *J China Coal Soc*, 2012, 37(3): 438-444 (in Chinese with English abstract).
- [7] 刘岩, 周文, 邓虎成. 鄂尔多斯盆地上三叠统延长组含气页岩地质特征及资源评价[J]. *天然气工业*, 2013, 33(3): 19-23.  
Liu Yan, Zhou Wen, Deng Hu-cheng. Geological characteristics of gas-bearing shales in the Yanchang Formation and its resource assessment in the Ordos Basin [J]. *Nat Gas Ind*, 2013, 33(3): 19-23 (in Chinese with English abstract).
- [8] 曲占庆, 林珊珊, 张杰, 张东, 苏程. 多组分和吸附对页岩气储量计算的影响[J]. *特种油气藏*, 2012, 19(3): 114-116.  
Qu Zhan-qing, Lin Shan-shan, Zhang Jie, Zhang Dong, Su Cheng. Impacts of multi-component and adsorption on shale gas reserve estimation [J]. *Spec Oil Gas Reser*, 2012, 19(3): 114-116 (in Chinese with English abstract).
- [9] 杨峰, 宁正福, 张世栋, 胡昌蓬, 杜立红, 刘慧卿. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J]. *天然气工业*, 2013, 33(4): 135-140.  
Yang Feng, Ning Zheng-fu, Zhang Shi-dong, Hu Chang-peng, Du Li-hong, Liu Hui-qing. Characterization of pore structures in shales through nitrogen adsorption experiment [J]. *Nat Gas Ind*, 2013, 33(4): 135-140 (in Chinese with English abstract).
- [10] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales [J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 599-603.
- [11] Chalmers G R L, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [12] 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]. *Int J Coal Geol*, 2007, 70(1): 223-239.
- [13] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity [J]. *Bull Can Pet Geol*, 2008, 56(1): 1-21.
- [14] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada [J]. *Bull Can Pet Geol*, 2007, 55(2): 176-177.
- [15] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Mar Pet Geol*, 2009, 26(6): 916-927.
- [16] Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, Milliken K, Yang R. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. *Org Geochem*, 2012, 47: 120-131.
- [17] Wang S B, Song Z G, Cao T T, Song X. The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China [J]. *Mar Pet Geol*, 2013, 44: 112-119.
- [18] 张小东, 秦勇, 桑树勋. 不同煤级煤及其萃余物吸附性能的研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(5): 567-574.  
Zhang Xiao-dong, Qin Yong, Sang Shu-xun. Adsorption capacity of different metamorphism coals and their residues [J]. *Geochimica*, 2006, 35(5): 567-574 (in Chinese with English abstract).
- [19] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, Pollastro R M. 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.
- [20] Valenza J J, Drenzek N, Marques F, Pagels M, Mastalerz M. Geochemical controls on shale microstructure [J]. *Geology*, 2013, 41(5): 611-614.
- [21] Gregg S, Sing K S. *Adsorption, Surface Area and Porosity* [M]. New York: Academic Press, 1983: 1-303.
- [22] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *J Am Chem Soc*, 1938, 60(2): 309-319.
- [23] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms [J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(1): 373-380.
- [24] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases [J]. *J Am Chem Soc*, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [25] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [26] Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(4): 665-677.
- [27] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Jarvie D M. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale [J]. *J Sediment Res*, 2009, 79(12): 848-861.
- [28] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 张同伟. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J]. *石油学报*, 2012, 33(2): 249-256.  
Ji Li-ming, Qiu Jun-li, Xia Yan-qing, Zhang Tong-wei. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning [J]. *Acta Pet Sin*, 2012, 33(2): 249-256 (in Chinese with English abstract).