

# 黏土岩孔隙内表面积对甲烷吸附能力的影响

吉利明<sup>1,2\*</sup>, 邱军利<sup>1,2</sup>, 宋之光<sup>3</sup>, 夏燕青<sup>1,2</sup>

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室(中国科学院 地质与地球物理研究所 兰州油气资源研究中心), 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 3. 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)

**摘要:** 黏土矿物是气页岩储层中天然气吸附的重要孔隙介质。孔隙测量显示, 蒙脱石以 3~6 nm 的小孔占优势, 高岭石以 20~80 nm 中-大孔为主, 伊蒙混层矿物中两类孔隙都很发育。绿泥石和伊利石孔隙率较低, 均以中-大孔为主。虽然 6 nm 以下的微-小孔不一定是黏土矿物孔隙的主要构成, 但它们是孔隙内表面积的主要贡献者, 20 nm 以下的孔隙是吸附气的主要储存场所。各种黏土岩、粉砂岩及石英岩的内表面积与其甲烷吸附性能具有相同的大小次序: 蒙脱石 > 伊蒙混层 > 高岭石 > 绿泥石 > 伊利石 > 粉砂岩 > 石英岩, 而它们的内表面积与最大甲烷吸附量显示良好的正相关关系, 指示黏土矿物的气体吸附能力受其孔隙内表面积的控制。研究表明, 页岩储层天然气吸附能力主要决定于小于 20 nm, 特别是小于 6 nm 微孔隙的发育程度, 岩石类型及成因间接地影响其孔隙特征和吸附能力。

**关键词:** 黏土矿物; 内孔隙; 比表面积; 甲烷吸附; 页岩气

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)03-0238-07

## Impact of internal surface area of pores in clay rocks on their adsorption capacity of methane

Ji Li-ming<sup>1,2\*</sup>, Qu Jun-li<sup>1,2</sup>, Song Zhi-guang<sup>3</sup> and Xia Yan-qing<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Gansu Province, Lanzhou 730000, China;

2. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

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

**Abstract:** Clay minerals are important porous media of natural gas adsorption in gas shale reservoirs. Pore measurements show that montmorillonite has dominant micropores of 3–6 nm, kaolinite mainly meso-macropores of 20–80 nm, illite-smectite mixed layer are of the two types of pores at the same time. Porosities of chlorite and illite are low, mainly the meso-macropores. Although micro-mesopores less than 6 nm are not necessarily the main components of pores in clay minerals, they are a major contributor to the internal surface area. Less than 20 nm micro-mesopores are the important storage sites of adsorbed gas. The internal surface area of a variety of claystone, siltstone and quartzite and their adsorption capacity of methane have the order of: Montmorillonite > illite-smectite mixed layer > kaolinite > chlorite > illite > siltstone > quartzite, and their internal surface area display good positive correlation with the maximum adsorption amount of methane, indicating that the internal surface area of clay minerals control its gas adsorption capacity. Studies show that the natural gas adsorption capacity of shale reservoir is primarily determined by the abundance of less than 20 nm, in particular less than 6 nm pores, the rock type and causes indirectly affect the pore characteristics and the adsorption capacity.

**Key words:** clay minerals; internal pore; surface area; methane adsorption; shale gas

收稿日期(Received): 2013-04-18; 改回日期(Revised): 2013-05-13; 接受日期(Accepted): 2013-09-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB214704-02); 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-22)

作者简介: 吉利明(1963-), 男, 博士、研究员, 从事石油地质研究工作。

\* 通讯作者(Corresponding author): Ji Li-ming, E-mail: jilimin@lzb.ac.cn; Tel: +86-931-4960855

## 0 引言

由于干酪根和黏土矿物中存在大量的微孔隙,因此两者被认为是气页岩储层中决定吸附态天然气含量的两个重要因素,同时这些微孔隙也为页岩气藏的开发提供了气体释放和渗流的通道。前人研究认为,页岩吸附气体的能力受黏土矿物含量的控制<sup>[1-2]</sup>,其原因是黏土矿物具有由黏土晶层形成的半径在1~2 nm的微孔隙,这部分微孔隙不仅增加了页岩的比表面积,而且为甲烷等气体提供了吸附的场所<sup>[3]</sup>,而部分黏土矿物,如蒙脱石还能通过促进离子交换增强气体的吸附<sup>[1,4]</sup>。近年来对加拿大西部泥盆-石炭系页岩孔隙率和甲烷等温吸附曲线的测量发现,甲烷吸附量随有机碳含量和微孔隙体积的增加而升高,而页岩的总孔隙率随黏土含量升高而增加。认为黏土矿物的气体吸附能力取决于黏土的类型,是黏土板片不规则表面之间孔隙特征的反映,并且与黏土结晶体大小有关<sup>[5]</sup>。

此外,组成黏土的单个矿物颗粒及它们的集合体的形态变化很大,也影响着岩石比表面积和孔隙相对丰度<sup>[6]</sup>。而多数页岩的孔隙率主要依赖于孔径小于10 μm的孔隙体积的发育程度<sup>[7]</sup>。为了进一步探讨不同类型黏土矿物孔隙特征及其对天然气吸附性的影响,笔者对采集的各种黏土岩进行了孔隙大小、孔隙体积和比表面积测量,同时利用等温吸附实验测定了它们的甲烷吸附能力,讨论了造成不同黏土矿物吸附能力差异的主要影响因素。

## 1 样品与实验

### 1.1 样品

实验样品为野外采集的分别以高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石及伊蒙混层为主的黏土岩,并选取了粉砂岩和石英岩开展比较研究。蒙脱石黏土、高岭石黏土和伊蒙混层黏土(混层比70:30)具纹层或条带构造,为典型的沉积岩。伊利石黏土和绿泥石黏土为变质成因,结构致密且矿物晶体较为粗大。X射线衍射分析数据显示,多数黏土岩样品中主要黏土矿物的含量达65%以上,非黏土矿物均以石英为主,其含量一般为5%~25%,最高的伊蒙混层黏土可达到50%。其他矿物出现有斜长石、钾长石、方解石、滑石和黄铁矿等,一般含量在1%~5%之间。

比较实验用的粉砂岩中,石英含量为81.6%,其次为斜长石,含量为11.3%,此外含少量伊利石和绿泥石,合计为5.2%。石英岩为纯净的石英。样品的采样位置、岩性、矿物组成及电镜扫描特征详见文献[8]。

样品均粉碎至20~50目、50~100目、100~270目和小于270目4个粒度。不同粒径范围的各种黏土岩、粉砂岩和石英岩进行了比表面积和孔径分布测定,小于270目的各种样品及不同粒度的绿泥石和蒙脱石试样分别进行了甲烷等温吸附测定。部分黏土岩试样中尽管含有非黏土矿物,但它们主要为孔隙率极低、吸附能力非常小的石英颗粒,对试样分析结果的影响很小。当然,由于这部分非黏土组分的存在,在样品分析量一定的情况下将导致对黏土矿物吸附量的低估。

### 1.2 实验条件

孔隙及表面积测定利用COULTER SA3100型孔隙与表面积测量仪。样品分析前在250℃经20 min脱气,利用He气测定自由空间,并通过N<sub>2</sub>气吸附与解吸附等温曲线测定,依据BJH方法自动计算获得总孔隙体积、表面积和孔径分布,依据BET方法计算获得总表面积。地质样品一般吸附大量的水分和其他气体<sup>[9]</sup>,经活化脱附以便实验中获得纯净试样的最大吸附量。

甲烷吸附量测定使用气体等温吸附/解析仪。样品测试前置于加温炉内以He气为载气,在250℃恒温活化4 h,并且用He气校正与测定仪器的标准室体积,装入样品后测定体系的死空间。系统抽真空后以高纯高压钢瓶CH<sub>4</sub>为气源,通过逐步升高供气压力(0~12 MPa),分别在35℃、50℃和65℃3个温度点进行甲烷等温吸附量的连续测定。分别获取吸附前体系的额定压力和吸附平衡后的压力,计算出吸附气体量。

计算表明,试样随粒度减小从20~50目到小于270目,外表面积由0.004 m<sup>2</sup>/g增加到0.086 m<sup>2</sup>/g,扩大了20倍<sup>[10]</sup>。对孔隙不发育、吸附性很小的石英岩而言,因粒度变化所引起的吸附量的增加是显著的,尽管如此,由于缺乏内孔隙即使最细粒的石英岩,其甲烷吸附量也远低于各种黏土岩。黏土矿物具有丰富的内孔隙和由此产生的巨大的内表面积,一般比外表面积高2~3个数量级,颗粒外表面积及其所决定的吸附量可以忽略。因此,实测的表面积和甲烷吸附量可分别看作黏土岩的内表面积和内孔隙的吸附量。

### 2 孔隙分布特征

测定显示, 各种样品微孔隙大小分布在 3~100 nm 之间, 并且均出现小于 6 nm 和 20~100 nm 两个主要分布区间。孔隙体积大小上, 反映出孔隙发育、较发育和不发育 3 种类型: 蒙脱石、伊蒙混层和高岭石为孔隙发育类型, 主要微孔隙的体积可达 0.004~0.01 mL/g 以上(图 1)。伊利石和绿泥石为孔隙较发育的类型, 50 nm 左右的大孔的体积达到 0.0025 mL/g。石英岩和粉砂岩为孔隙不发育的类型, 主要

孔隙的体积仅为 0.0005 mL/g。可见不同试样的孔隙体积相差可达 1~2 个数量级, 孔隙发育程度的次序为蒙脱石>伊蒙混层>高岭石>绿泥石>伊利石>粉砂岩>石英岩。

蒙脱石黏土以小于 6 nm 微-小孔占绝对优势, 并显示出在 4 nm 附近的最高峰和 5~6 nm 之间的次高峰; 中-大孔的峰值出现在 55 nm 附近, 其体积仅为最高峰的五分之一(图 1、图 2a)。高岭石以 10~70 nm 的中孔和大孔为主, 两个高度相近的峰值出现在 16 nm 和 30~60 nm 之间, 小于 6 nm 的微-小孔相对

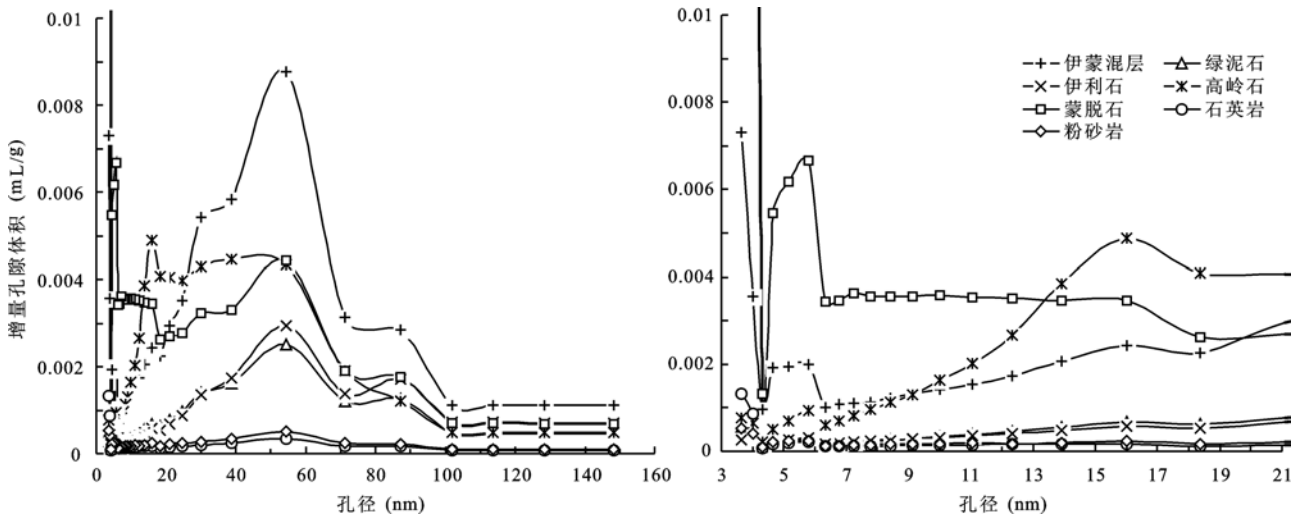


图 1 不同样品 100~270 目试样的孔径分布

Fig.1 Pore size distribution of different experimental samples in 100~270 mesh

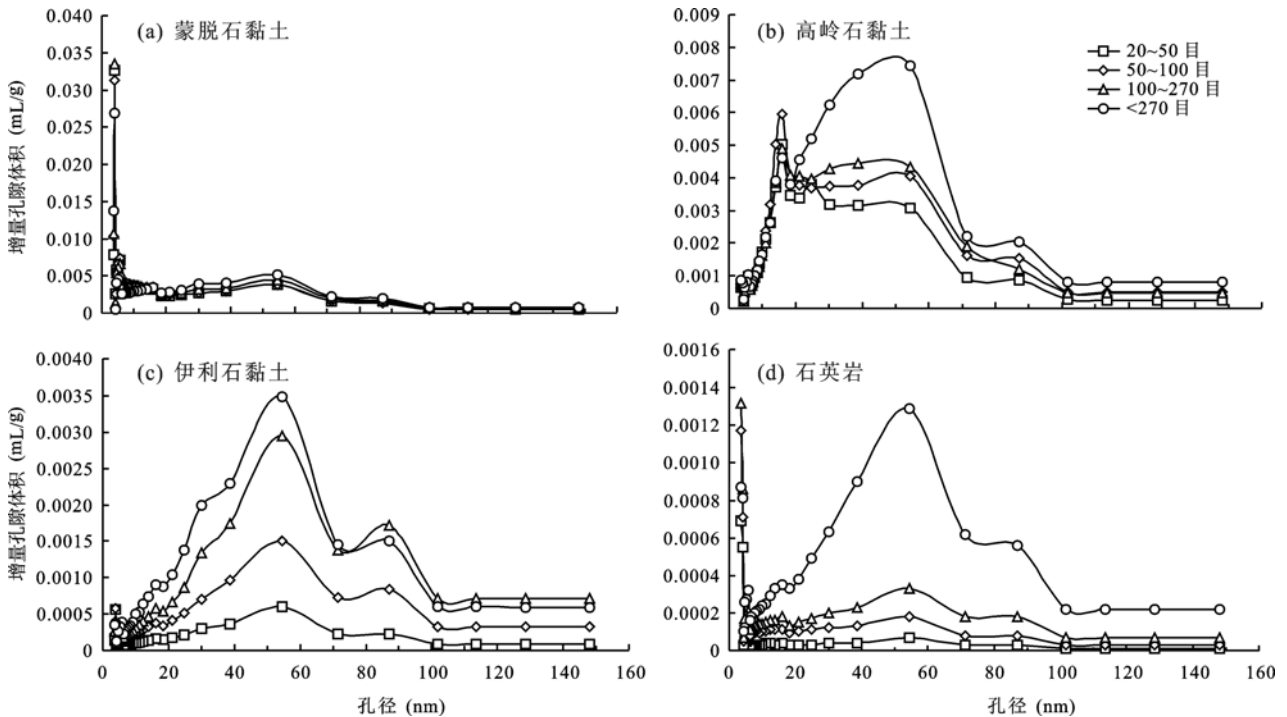


图 2 不同粒度黏土岩和石英岩的孔隙体积分布

Fig.2 Pore volume distribution of various samples in different granularities

较少, 仅为峰值的六分之一(图 1、图 2b)。伊蒙混层以小于 6 nm 微-小孔和 20~70 nm 之间中-大孔的同时发育为特征, 两者峰值分别出现在 3.5 nm 和 55 nm 附近(图 1)。

孔隙率较低的绿泥石和伊利石具有非常相似的孔隙分布范围, 都是以 20~100 nm 的中-大孔为主, 峰值也出现在 55 nm 附近, 次高峰位于 87 nm 附近, 其值一般为峰值的一半, 小于 6 nm 微-小孔的体积很低, 仅为最高峰的六分之一, 分布在 3~4 nm 之间(图 1、图 2c)。孔隙不发育的粉砂岩和石英岩中也存在少量的微孔隙, 也是以微-小和中-大孔同时出现为特征。粉砂岩中, 中-大孔的体积略高于微-小孔, 而在石英岩中两者基本一致, 或后者更丰富(图 1、图 2d)。

随样品粒度减小, 各种黏土岩的孔隙体积、表面积以及甲烷吸附量均不断升高(表 1)。粒度变化对孔隙特征和吸附能力的这种影响与样品自身的孔隙发育程度有关, 孔隙不发育的类型表现较为明显, 孔隙较发育的类型受粒度变化影响小。这可能是由于孔隙度低的样品在粒度减小时, 其内部孔隙的连通性得到更明显地提高所致<sup>[10-11]</sup>。

### 3 表面积与吸附性的关系

#### 3.1 甲烷吸附量拟合

实验表明, 研究样品的甲烷等温吸附曲线具有 I 型曲线的特征, 符合朗格缪(Langmuir)单分子层吸附模型<sup>[12]</sup>。依次对各种黏土岩、粉砂岩和石英岩试样的甲烷吸附等温曲线进行了拟合, 分别得到它们最大甲烷吸附量和各温度点的朗格缪常数(表 1), 其中最大吸附量以 35 °C 实验数据的拟合结果为准。显然, 不同的黏土类型具有不同的甲烷吸附能力, 在很大程度上反映了矿物结构和内孔隙特征的差异。

#### 3.2 表面积与吸附性的关系

一般认为, 页岩气储层中的岩石裂缝及大于 200 nm 的巨孔和通道为游离气提供了储存空间, 而小于 200 nm 的大孔(50~200 nm)、中孔(5~50 nm)及小孔(2~5 nm)是吸附气赋存的重要场所。为了进一步探讨影响黏土矿物甲烷吸附能力的主要控制因素, 测定了各种黏土岩的孔隙大小、体积和比表面积, 结果表明黏土岩的表面积与其甲烷吸附性能关系密切。

黏土岩表面积的大小依赖于其内孔隙的发育特征。分析结果显示, 黏土试样的微孔隙的孔径分布

表 1 甲烷吸附等温实验拟合参数

样号	主矿物	粒度(目)	温度(°C)	朗格缪常数	最大吸附量(mL/g)
SUI SHI	石英岩	<270	35	0.3285	0.6989
			50	0.2124	
			65	0.1704	
FEN SHA	粉砂岩	<270	35	0.2575	0.9749
			50	0.1833	
			65	0.1534	
LNS-3	绿泥石	20~50	35	0.2831	0.4545
			50	0.2145	
			65	0.2305	
		50~100	35	0.1836	0.7127
			50	0.1652	
			65	0.1295	
YLS-3	伊利石	<270	35	0.1513	1.7217
			50	0.1273	
			65	0.1270	
GLT-4	高岭石	<270	35	0.1399	2.2753
			50	0.1137	
			65	0.1051	
GLT-4	高岭石	<270	35	0.1817	1.7217
			50	0.1238	
			65	0.1389	
GLT-4	高岭石	<270	35	0.1507	2.7045
			50	0.1161	
			65	0.0878	
I-S	伊蒙混层	<270	35	0.2825	3.6645
			50	0.2154	
			65	0.1700	
PRT-5	蒙脱石	20~50	35	0.4270	7.3408
			50	0.2968	
			65	0.2271	
		50~100	35	0.4189	7.6464
			50	0.3230	
			65	0.2399	
PRT-5	蒙脱石	100~270	35	0.4168	8.2900
			50	0.3088	
			65	0.2283	
PRT-5	蒙脱石	<270	35	0.4189	8.1153
			50	0.3230	
			65	0.2399	
PRT-1	蒙脱石	<270	35	0.4049	6.0946
			50	0.2782	
			65	0.2110	

在 3~100 nm 之间, 且出现 3~6 nm 和 20~100 nm 两个明显的主要分布区(图 1、图 2)。6 nm 以下微-小孔不一定是总孔隙主要构成, 但由于它们数量巨大, 对表面积贡献大, 成为吸附气的主要储存场所。岩石中大于 100 nm, 甚至超过 160 nm 的大孔也会大量存在, 但由于这部分孔隙对表面积贡献小, 对吸附气的赋存影响较小。

如前文所述, 尽管绿泥石黏土以中-大孔为主, 小孔仅少量出现, 孔隙体积主要分布在 30~80 nm 之间, 主峰在 55 nm 左右(图 1、图 3a)。但其孔隙表面积主要来自小于 60 nm 中孔和小于 6 nm 小孔的贡献, 主峰出现在 4 nm 左右(图 3b)。各种黏土矿物孔隙和表面积分布测定显示, 对表面积做出主要贡献的均为小于 20 nm 的中孔和小孔, 而 60 nm 以上的大孔、巨孔的贡献很小。

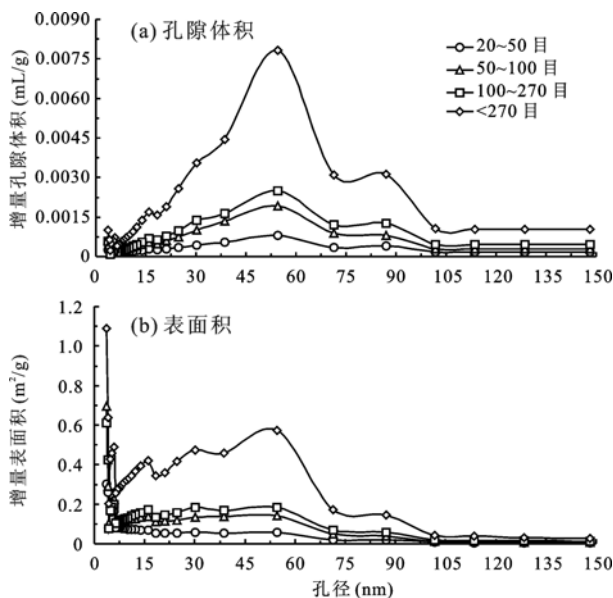


图 3 绿泥石孔隙体积与表面积分布对比

Fig.3 Pore volume and surface area distribution of chlorite of different sizes

伊蒙混层黏土中既含有丰富的小于 6 nm 的微-小孔, 也含有大量的 20~80 nm 的中-大孔(图 1、图 4a), 它们对累积孔隙体积都有明显的贡献。但其表面积也主要来自于小于 20 nm, 特别是小于 6 nm 的孔隙, 其主峰出现在 4 nm 左右(图 4b)。尽管 20~80 nm 之间的中-大孔有相当大的体积, 但他们对表面积贡献不大。相对大孔来说, 小孔虽然体积小, 但数量多, 形成的表面积巨大。也就是说尽管地质体中可能含有许多大于 20 nm 的大孔、巨孔, 甚至超大孔, 它们或许是孔隙空间的主体, 但孔隙表面积主要来自于小于 20 nm, 特别是小于 6 nm 的孔隙的

贡献, 这些往往并不占体积优势的微-小孔是与吸附烃密切相关的空间, 而 20 nm 以上的孔隙主要是游离气的储存空间。因此, 孔隙表面积以及由此所决定的吸附气的多少不仅取决于孔隙率的大小, 而且与孔隙尺寸的分布关系更为密切。

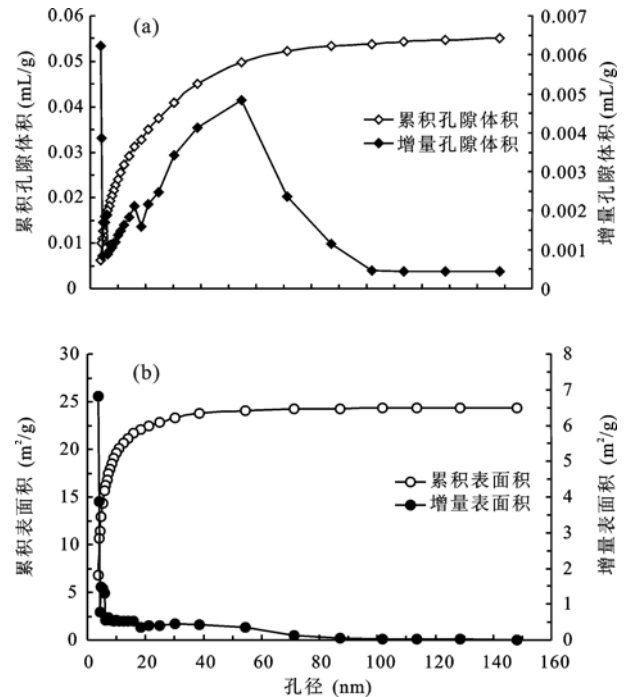


图 4 伊蒙混层小于 270 目试样孔隙体积与表面积分布  
Fig.4 Pore volume and surface area distribution of I-S mixed layer of different sizes

在不同样品累积表面积分布的对比图中(图 4b、图 5), 累积表面积的上升主要发生在孔径小于 20 nm, 特别是小于 10 nm 的阶段, 进一步表明黏土岩中对气体起吸附作用的主要是小于 20 nm 的孔隙。累积表面积对比显示, 蒙脱石黏土的累积表面积接近 70 m<sup>2</sup>/g, 远高于其他样品。各种试样的累积表面积分布曲线与它们的甲烷吸附等温曲线不仅具有相似的形态分布, 而且具有对应的分布次序: 蒙脱石 > 伊蒙混层 > 高岭石 > 绿泥石 > 伊利石 > 粉砂岩 > 石英岩, 表明黏土岩的甲烷吸附能力与其孔隙表面积密切相关<sup>[13]</sup>。

各种黏土岩、粉砂岩及石英岩的内表面积与它们的最大甲烷吸附量显示出良好的线性关系(图 6), 进一步指示了岩石矿物孔隙内表面积对其气体吸附能力的控制。研究表明, 不同类型层状铝硅酸盐对气体吸附能力的大小由其内孔隙, 特别是小于 20 nm 微孔隙的发育程度所决定, 岩石类型及成因通过影响其孔隙的发育特征对表面积和吸附能力有间接的作用。

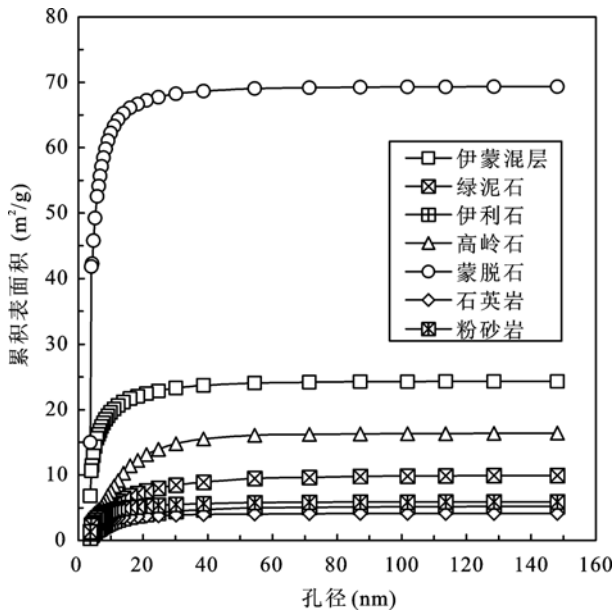


图5 各种黏土矿物 270 目试样累积表面积分布

Fig.5 Cumulative surface area distribution of different sample of < 270 mesh

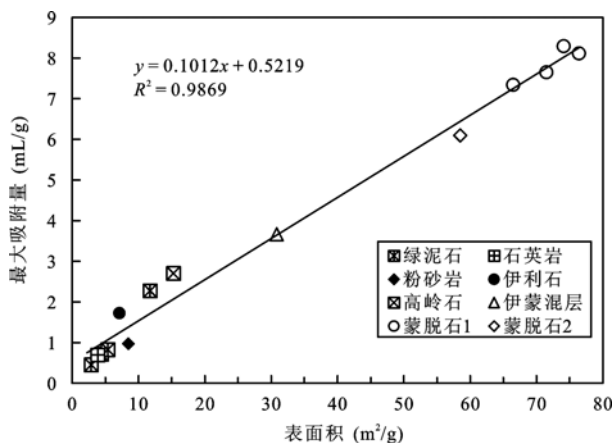


图6 各种试样甲烷最大吸附量与表面积的关系

Fig.6 Relation between adsorption maximum and surface area of different samples

泥岩和页岩中黏土矿物的含量和组成不仅与其沉积环境有关,而且与沉积和埋藏过程的成岩演化程度有关。而成岩过程矿物组成和温度-压力条件的改变,还可能导致黏土质岩石孔隙空间的改变,模拟实验和地质研究都表明黏土矿物在压力作用下其孔隙率和孔隙结构有较大的改变<sup>[14-15]</sup>,因此,受孔隙性质决定的气体吸附能力将随埋藏及构造抬升过程压力的变化不断发生改变。

## 4 结论

(1) 黏土岩的孔隙直径分布在 3~100 nm 之间,一般出现 3~6 nm (小孔)和 20~80 nm (中-大孔)两个

明显的主要分布区。蒙脱石、高岭石和伊蒙混层的孔隙率较高,其中蒙脱石以小孔占绝对优势,伊蒙混层小孔和中-大孔都很发育,高岭石则以中-大孔为主。孔隙率较低的绿泥石和伊利石均以中-大孔为主,孔隙不发育的粉砂岩和石英岩以小孔和中-大孔同时少量出现为特征。

(2) 黏土岩内表面积不仅取决于孔隙体积和孔隙率的大小,而且与孔隙尺寸分布密切相关。尽管 6 nm 以下小孔和微孔不一定是岩石孔隙的主要构成,但它们是表面积的主要贡献者,20 nm 以下的孔隙是吸附气的主要储存场所。大于 50 nm,甚至超过 160 nm 的孔隙可大量存在于黏土岩中,但对表面积的贡献较小,是游离气的赋存空间。

(3) 各种试样累积表面积分布与甲烷吸附等温曲线具有相似的形态分布和相同的大小次序:蒙脱石 > 伊蒙混层 > 高岭石 > 绿泥石 > 伊利石 > 粉砂岩 > 石英岩,表明黏土岩的甲烷吸附能力与其孔隙表面积密切相关。

(4) 各种黏土岩、粉砂岩及石英岩的内表面积与他们的最大甲烷吸附量显示出良好的线性关系,进一步指示岩石气体吸附能力的大小受其内孔隙,主要是小于 20 nm,特别是小于 6 nm 微孔隙发育程度的控制,岩石类型及成因可间接地影响其孔隙特征和吸附能力。不同黏土矿物在水含量、结晶结构、矿物形态和大小等方面存在的差异,决定其矿物颗粒、矿物聚合物之间孔隙空间的形态、大小和孔隙率,从而导致气体吸附性能的不同。

## 参考文献(References):

- [1] Aringhieri R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils[J]. Clay Clay Mineral, 2004, 52(6): 700-704.
- [2] Wang C C, Juang L C, Lee C K, Hsu T C, Lee J F, Chao H P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 280(1): 27-35.
- [3] Cheng Ai-Ling, Huang Wu-Liang. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter[J]. Org Geochem, 2004, 35(4): 413-423.
- [4] Aylmore L A G, Quirk J P. The micropore size distribution of clay mineral systems[J]. J Soil Sci, 1967, 18(1): 1-17.
- [5] 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 Petrol Geol, 2009, 26(6): 916-927.
- [6] Wilson M D, Pittman E D. Authigenic clays in sandstones: recognition and influence on reservoir properties and paleo-

- environmental analys[J]. *J Sediment Petrol*, 1977, 47(1): 30–31.
- [7] Bustin R M, Bustin A M M, Cui X, Ross D J K, Pathi V S M. Impact of shale properties on pore structure and storage characteristics[C]//Society of Petroleum Engineers. SPE Shale Gas Production Conference. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2008: 119892-MS.
- [8] 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研究[J]. *石油学报*, 2012, 33(2): 249–256.  
Ji Li-ming, Qu 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 Sinica*, 2012, 33(2): 249–256 (in Chinese with English abstract).
- [9] 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*, 2009, 38(5): 567–574.  
Zhang Xiao-dong, Qin Yong, Sang Shu-xun. Adsorption capacity of different metamorphism coals and their residues[J]. *Geochimica*, 2009, 38(5): 567–574 (in Chinese with English abstract).
- [10] 吉利明, 罗鹏. 样品粒度对黏土矿物甲烷吸附容量测定的影响[J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(3): 535–540.  
Ji Li-ming, Luo Peng. Effect of sample size on volumetric determination of methane adsorption in clay minerals[J]. *Nat Gas Geosci*, 2012, 23(3): 535–540 (in Chinese with English abstract).
- [11] Ji Liming, Zhang Tongwei, Milliken K L, Qu Junli, Zhang Xiaolong. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Appl Geochem*, 2012, 27(12): 2533–2545.
- [12] Keller J U, Staudt R. Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms[M]. Boston: Springer Science, 2005: 440p.
- [13] 吉利明, 邱军利, 张同伟, 夏燕青. 泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验研究[J]. *地球科学*, 2012, 37(5): 1043–1050.  
Ji Li-ming, Qu Jun-li, Zhang Tong-wei, Xia Yan-qing. Experimental on methane adsorption of common clay minerals in shale[J]. *Earth Sci*, 2012, 37(5): 1043–1050 (in Chinese with English abstract).
- [14] Aplin A C, Matenaar I F, McCarty D K, van der Pluijm B A. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstone[J]. *Clay Clay Miner*, 2006, 54(4): 500–514.
- [15] Mondol N H, Bjørlykke K, Jahren J, Høeg K. Experimental mechanical compaction of clay mineral aggregates — Changes in physical properties of mudstones during burial[J]. *Mar Petrol Geol*, 2007, 24(5): 289–311.