



基于压机热模拟实验的页岩孔隙演化特征

张毅¹, 胡守志^{1*}, 廖泽文², 徐建兵², 沈传波¹

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640

摘要: 富有机质页岩微观孔隙结构是影响页岩油气富集的重要因素, 但热演化过程中的孔隙结构变化特征不甚清楚, 是当前领域研究的难点。用新疆三塘湖盆地中二叠统芦草沟组低成熟油页岩样品开展高温高压半封闭体系热模拟实验, 对各温度阶段的样品进行抽提, 利用低温吸附技术定量表征未抽提和抽提样品的孔隙结构, 揭示低熟到过成熟页岩样品的孔隙演化特征。结果表明: 低熟—成熟阶段, 中、大孔量随热模拟温度上升而降低, 微孔量先降低再升高, 高压及滞留油/沥青对所有孔隙均有一定的抑制作用; 高一过成熟阶段, 孔含量明显上升, 残留沥青中会产生微孔及中、大孔。在热模拟实验中温度、压力条件对孔隙结构具有重要影响, 有机质演化产物与孔隙演化趋势紧密相关。

关键词: 三塘湖盆地; 芦草沟组页岩; 热模拟; 孔隙演化; 沥青; 石油地质。

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2019)03-0983-10

收稿日期: 2018-11-06

Shale Pore Evolution Characteristics Based on Semi-Closed Pyrolysis Experiment

Zhang Yi¹, Hu Shouzhil^{1*}, Liao Zewen², Xu Jianbing², Shen Chuanbo¹

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: The microscopic pore structure of organic-rich shale is an important factor affecting the enrichment of shale gas, but the characteristics of pore structure change during thermal evolution are not clear, which is difficult for the current research. Taking the low-mature oil shale samples of the Middle Permian Lucaogou Formation in the Santanghu Basin, Xinjiang as an example, a high-temperature and high-pressure semi-closed pyrolysis experiment was carried out, and the thermal simulation samples at various temperature stages were extracted, using low-temperature adsorption technique to characterize the pore structure of the un-extracted and extracted sample and to reveal the pore evolution characteristics of the low mature to over mature shale samples. The results show that in the low-mature to mature stage, the content of mesopores decreases with the increase of thermal simulation temperature, and the micropore content decreases first and then rises. High pressure and residual oil/bitumen have certain inhibitory effect for all pores. While at the high maturity stage, the pore content increases significantly, and the micropore and mesopore are generated in the residual bitumen. It indicates that temperature and pressure conditions have important influence on pore structure in thermal simulation experiments. The thermal evolution of organic matter and its evolution products are closely related to the evolution trend of shale pores.

Key words: Santanghu Basin; Lucaogou Formation shale; pyrolysis experiment; pore evolution; bitumen; petroleum geology.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No.41572109); 国家科技重大专项子课题(Nos.2016ZX05024-002-005, 2017ZX05032-002-004); 湖北省自然科学基金杰出青年基金项目(No.2016CFA055).

作者简介: 张毅(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事油气地球化学方面的研究. ORCID: 0000-0003-4982-4652. E-mail: 1024500327@qq.com

* 通讯作者: 胡守志, ORCID: 0000-0002-4535-8669. E-mail: hushzh@cug.edu.cn

引用格式: 张毅, 胡守志, 廖泽文, 等, 2019. 基于压机热模拟实验的页岩孔隙演化特征. 地球科学, 44(3): 983-992.

0 引言

页岩油气是 21 世纪重要的能源接替目标,并已在北美和中国等多地取得可喜的成果 (Pollastro, 2007; 邹才能等, 2016; 翟刚毅等, 2017). 与常规油气一样,页岩油气也聚集在孔隙空间中,但因页岩致密,所以其孔隙通常非常微小,以纳米—微米级为特点,从而造成了对页岩微米—纳米孔隙结构特征的研究是当前领域最难解决的问题之一 (Ross and Bustin, 2009; Clarkson *et al.*, 2013). 研究表明页岩有机质类型、成熟度、矿物组成等与页岩的孔隙结构联系紧密 (Kuila and Prasad, 2013; Duan *et al.*, 2016; Wei *et al.*, 2016; 戴方尧等, 2017), 随着演化程度的增加,有机质向烃类转化,富有机质页岩中广泛发育纳米孔隙,为页岩气的储集提供了空间 (Bernard *et al.*, 2012). 根据有机质演化的温度—时间补偿效应 (Connan, 1974; Waples, 1980), 先后有很多学者采用热模拟的方法探究页岩热演化过程中孔隙的演化模式 (Chen *et al.*, 2015; Hou *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2015), 他们分别对不同有机质类型的页岩开展了热模拟实验,结果表明在热演化过程中 I 型、II 型有机质比 III 型有机质更易于发育有机孔,且随着热模拟温度的升高,有机质中的孔含量逐渐增加. 但 Chen and Xiao (2014) 在热模拟中发现在极高成熟度时有机质中微孔含量会有所降低. Zargari *et al.* (2015) 用不同的萃取剂对成熟度不同的页岩进行抽提后发现,不同萃取剂抽提后的页岩样品的孔径分布具有一定差异,成熟阶段的页岩样品经抽提后孔含量明显升高. Tang *et al.* (2015) 通过对低成熟页岩的加水热模拟实验,发现有机质含量对热模拟实验的影响较大,且热演化过程中微孔、中孔含量有明显变化,大孔含量变化较小.

综合前人对页岩热模拟实验的研究,笔者发现很少有用较高压力条件的页岩热模拟实验来探究有机质转化产物及温度、压力对页岩孔隙结构的影响. 因此,本文利用压机半封闭体系的生排烃热模拟实验仪器,外加 50 MPa 的压力,对页岩从低熟至过成熟阶段进行了全系列的热模拟,并对各温度点的未

抽提及抽提后样品开展 N_2 、 CO_2 吸附实验,分析温度与压力条件对孔隙结构的影响,探讨孔隙的演化机制及其与有机质的联系,以期页岩气勘探开发提供相关的科学依据.

1 样品与实验

1.1 样品

热模拟样品采自新疆三塘湖盆地跃进沟剖面二叠系芦草沟组 (P_2l) 黑灰色页岩. 芦草沟组沉积于咸水—半咸水古水体环境,该套页岩以富含低等水生生物生源的腐泥组占优势. 页岩样品的矿物组成较为复杂,总体上,硅酸盐类矿物和石英含量最高,占 45%~50%,粘土矿物为 20%~25%,碳酸盐类矿物占 15%~25%,还含有少量的黄铁矿等. 该页岩样品 TOC 含量为 10.67%,干酪根类型为 II 型,成熟度 R_o 为 0.52%,具体的有机地球化学参数见表 1.

1.2 实验

1.2.1 热模拟实验 热模拟实验仪器采用中国科学院广州地球化学研究所研制的半封闭压机实验装置 (傅家谟和盛国英, 1990). 将 15~20 g 预处理样品放入直径为 34 mm 的不锈钢高压釜中,再用一定量的石英砂将页岩样品浸没,确保实验过程中样品不被压裂变形. 通过千斤顶在垂直方向上施加 50 MPa 的压力将样品压实. 本次热模拟实验共设置了 5 个温度点,分别为 320℃、350℃、380℃、420℃、450℃,每个温度点分别用 1 组样品进行热模拟,按照设定温度加热 72 h. 在加热过程中,生成的烃类通过一根不锈钢细管流出热模拟系统.

1.2.2 可溶有机组分的抽提 将部分原始样品和每个温度点的热模拟产物用索氏抽提仪抽提 72 h (抽提溶剂为二氯甲烷),获得各样品的可溶有机质.

1.2.3 氮气、二氧化碳吸附 每个温度点 (包括原始未处理的样品) 选取抽提过和未抽提样品各 1 份 (> 1 g), 碎样至 80 目, 放干燥箱中烘干 12 h (80℃). 采用麦克公司生产的 ASAP2460 多站扩展式全自动比表面与孔隙度分析仪进行 N_2 、 CO_2 吸附实验. 氮气吸附实验以高纯度液氮为吸附质,在

表 1 三塘湖芦草沟组页岩样品基础有机地球化学参数

Table 1 The basic geochemical data of the sample from the Santanghu Basin

样品	TOC (%)	R_o (%)	T_{max} (°C)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	S_3 (mg/g)	HI (mg/g TOC)	OI (mg/g TOC)
页岩	10.67	0.52	436	0.57	53.08	4.84	497	45

77 K的温度下测定不同压力下的氮气吸附量;二氧化碳吸附实验则以二氧化碳为吸附质,在0 °C的冰水混合物的冰浴条件下测定不同压力下的二氧化碳吸附量.根据DFT理论处理实验测试的吸附数据,计算页岩孔径分布特征(Zhang *et al.*, 2017).其中,CO₂吸附实验表征微孔,N₂吸附实验主要表征中孔和部分大孔.中/大孔的孔体积根据Gurvich公式计算:中/大孔孔体积=标准状况下氮气吸附等温线上的最大吸附量(单位为cm³/g)×标准状况下氮气密度(单位为g/L)/77 K时液氮密度(单位为g/L).中/大孔比表面积由BET方程计算.微孔的孔体积与比表面积用DR(Dubinin-Radushkevich)理论表征(赵俊龙等,2015).

2 结果与讨论

2.1 有机质热演化对孔隙发育的影响

前人研究表明,孔隙量的增长主要与富有机质页岩的热演化成熟度有关(Wu *et al.*, 2015; 马中良等, 2017).在低熟、成熟阶段,生成的沥青对孔隙的发育有一定的制约作用(郭慧娟等, 2014; Zargari *et al.*, 2015),而在高、过成熟阶段,页岩中新孔隙的产生主要是固体沥青/焦沥青的贡献(Chen and Xiao, 2014; Loucks and Reed, 2014).

2.1.1 有机质演化产物对孔隙发育的制约 热模拟实验全过程均可见有机质演化产物对孔隙结构产生较大影响.模拟结果表明:在320 °C时,已经开始有沥青产生;350 °C时,沥青产量达到最大值;380 °C时,对应大量产油阶段;420 °C时,产油量明显减少;而当温度为450 °C时,基本没有油生成.

图1和图2分别为经DFT模型处理得到的中孔、大孔及微孔孔径分布对比,其中 dV/dW 为孔容随孔径的变化率, V (单位为mm³/g)为孔体积, W (单位为nm)为孔径.根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对孔隙大小的分类,孔径小于2 nm的称为微孔,孔径大于50 nm的称为大孔,孔径在2~50 nm之间的称为介孔(或称中孔).与实际地质条件下烃源岩的热演化类似,热模拟实验主要是干酪根的热解产生油气和沥青.杜军艳等(2014)对压机半封闭热模拟实验气体产物的研究表明:在320 °C时,干酪根主要发生脱羧作用,生成CO₂的量在此阶段最多,有机质开始向沥青转化.在该阶段,抽提后样品中、大孔量增加,滞留油/沥青等堵塞了部分中、大孔(图1);同时,微孔量经抽提后也增加(图

2),表明此时页岩中的部分微孔也被堵塞了.350 °C时,沥青大量生成,伴随有油气的生成,与320 °C时类似,滞留油/沥青也占据了部分孔隙的空间.而当温度达到380 °C时,油大量生成,在最快产油速率阶段也会不断有沥青生成,部分沥青继续分解,转化为油气和固体沥青等(李梦雅等, 2017),因此在此阶段随着烃类大量排出,固体沥青中的微孔量增加,但部分新生成的微孔(Loucks and Reed, 2014)也会被堵塞(图1),滞留油/沥青仍然对中、大孔有堵塞作用(图2),导致抽提后中、大孔量的增加.

从320~380 °C热模拟实验样品的孔径分布情况可以看出,在页岩热演化的低熟到成熟阶段,页岩中的孔隙易被滞留油/沥青占据,新生成的部分有机孔(Loucks and Reed, 2014)也会被堵塞,在此阶段页岩抽提后的氮气、二氧化碳吸附量相对抽提前均有一定程度的增加,沥青/滞留油对孔隙发育有一定的抑制作用.

2.1.2 有机质演化产物对孔隙发育的促进

有机质转化成的沥青等对孔隙发育具有抑制作用,且由于实验过程中高压的影响,在初始阶段孔体积和比表面积仍然呈下降趋势(表2).但在有机质热演化过程中,干酪根向沥青转化,沥青不断向油气转化,油气产率逐渐升高,有机质演化产物中也发育有一定的孔隙(Chen and Xiao, 2014; Tang *et al.*, 2015).此次热模拟实验温度达到380 °C时,对应页岩热演化的成熟阶段,此时液态烃大量排出,固体沥青中微孔量增加(Katz and Arango, 2018; Mastalerz *et al.*, 2018),微孔比表面积升高反映了微孔量的增加(表2),表明在成熟阶段,有机质演化产物对孔隙的发育有一定的促进作用.

高、过成熟阶段,油逐渐裂解产气,产油量显著降低,而沥青大量向固体沥青、焦沥青转化(Katz and Arango, 2018).420 °C时,固体沥青、焦沥青中的微孔量持续上升,抽提之后微孔量明显下降(图3),这与部分可溶固体沥青也可以发育微孔有一定的关系(Loucks and Reed, 2014),二氯甲烷抽提出了部分含有微孔的固体沥青等有机质.当热模拟温度达到450 °C时,油大量向气裂解,以产气为主,中、大孔孔体积和微孔比表面积均大幅增加(表2),说明在高、过成熟阶段有机质的微孔量继续上升,且开始发育有一定量的中孔(Chen and Xiao, 2014).随着温度的升高,大量的固体沥青、焦沥青会膨胀,液态烃的裂解和沥青裂解会产生大量气体,大量固体沥青、焦沥青和气体的保留可以在页岩中产生很大的孔隙压

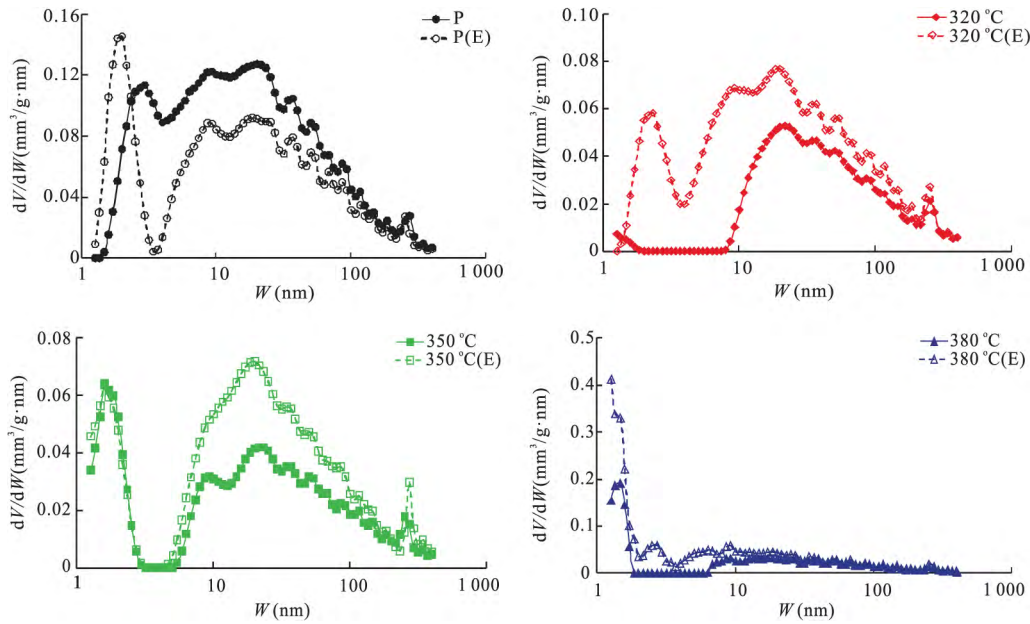


图 1 抽提前后样品的中、大孔径分布对比(低成熟至成熟阶段样品)

Fig.1 The pore size distribution comparisons of the mesopore and macropore of the sample after the extraction (low to mature stages)

P 为原始样品, P(E) 为抽提后的原始样品

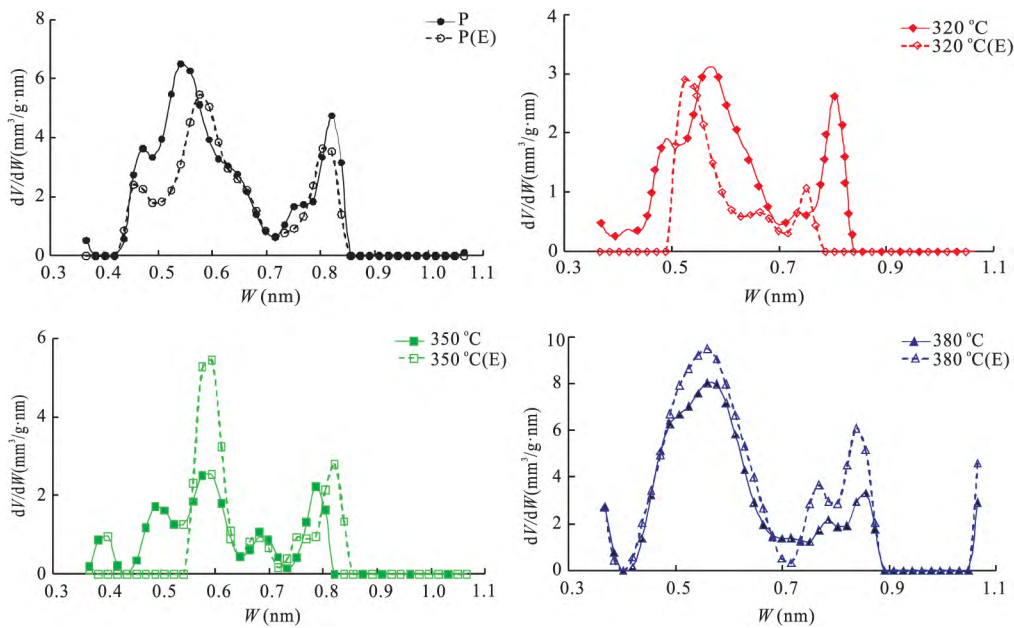


图 2 抽提前后样品的微孔孔径分布对比(低成熟至成熟阶段样品)

Fig.2 The pore size distribution comparisons of the micropore of the sample after the extraction (low to mature stages)

力,巨大的孔隙压力与压实作用对抗的过程有利于孔隙的发育(郭慧娟,2017);因此,在高、过成熟阶段部分微孔的结构被破坏而向中、大孔转换,这可能与高演化阶段巨大的孔隙压力有关.而经抽提后其孔体积和比表面积都相应减小(表 2),微孔、中孔量有所降低(图 3,图 4),这可能是由于萃取溶剂对固体

沥青、焦沥青的孔隙结构有一定的破坏作用(Zargari *et al.*, 2015; 曹涛涛等,2018),但在高、过成熟阶段抽提出来了部分可溶有机质,因此也有可能是抽提出来了含有孔隙的沥青质,导致抽提后孔体积和比表面积的降低.

表 2 热模拟实验页岩孔体积和比表面积

Table 2 Shale pore volume and specific surface area of thermal simulation experiment

温度(°C)	原始样品(P)	320	350	380	420	450
中、大孔孔体积(未抽提)(m ³ /g)	0.015 1	0.007 6	0.006 1	0.004 7	0.004 4	0.009 2
中、大孔比表面积(未抽提)(m ² /g)	1.542 8	0.519 7	0.548 5	0.644 8	0.601 1	1.454 4
微孔孔体积(未抽提)(cm ³ /g)	2.475 5	1.323 3	1.026 0	2.373 9	2.469 5	3.876 7
微孔比表面积(未抽提)(m ² /g)	11.31	6.04	4.69	10.84	11.28	17.71
中、大孔孔体积(抽提)(m ³ /g)	0.011 4	0.010 6	0.008 5	0.005 9	0.002 7	0.007 8
中、大孔比表面积(抽提)(m ² /g)	1.191 6	0.907 1	0.711 6	1.076 7	0.498 1	1.154 0
微孔孔体积(抽提)(cm ³ /g)	2.389 2	2.909 2	1.571 5	2.944 9	1.853 8	3.442 5
微孔比表面积(抽提)(m ² /g)	10.91	13.29	7.18	13.45	8.47	15.72

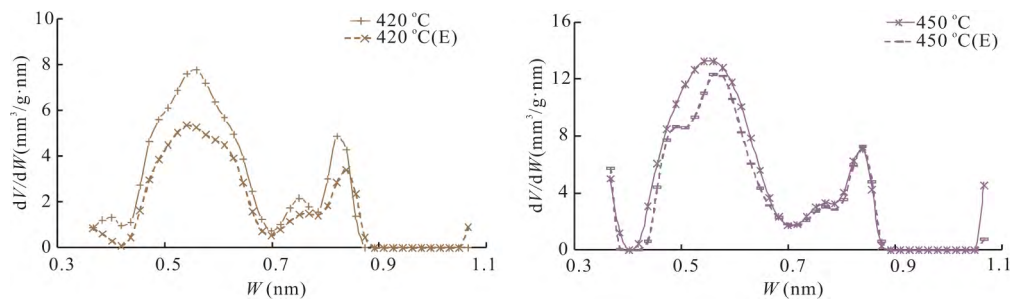


图 3 高、过成熟阶段样品抽提前后微孔孔径分布对比

Fig.3 The pore size distribution comparisons of the micropore of the sample before and after the extraction in high and over mature stages

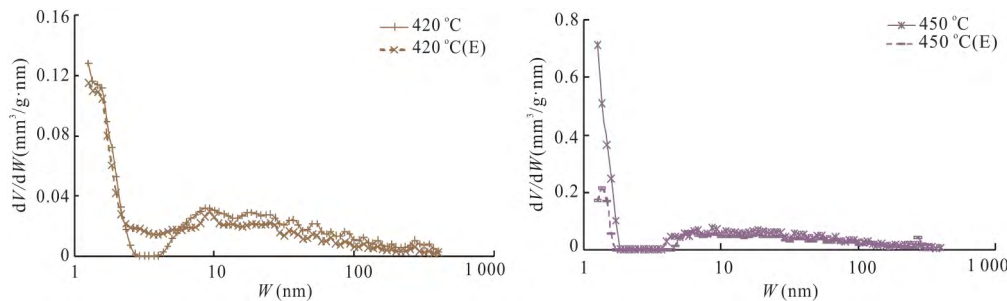


图 4 高、过成熟阶段样品抽提前后的中、大孔孔径分布对比

Fig.4 The pore size distribution comparisons of the mesopore and macropore of the sample before and after the extraction in high and over mature stages

2.2 有机质热演化过程中的页岩孔隙演化特征

页岩的比表面积主要取决于微孔的发育程度,而孔体积则与中、大孔的发育程度关系密切(杨峰等,2013;郭慧娟等,2014).为了更好地刻画整个热模拟过程中页岩孔隙的演化特征,在前述有机质演化对孔隙结构影响讨论基础上,笔者结合孔体积与比表面积等数据,分别对中、大孔和微孔的演化特征进行分析.

2.2.1 中、大孔演化特征 氮气吸附法孔径分布主要包括 1.2~400 nm 的孔,因此本节讨论的孔隙主

要涵盖了全部中孔与部分大孔.原始样品的孔体积最大(图 5a),结合中、大孔孔径分布(图 6,图 7),原始页岩样品以中孔为主,大孔量相对较小.当热模拟实验在起始温度 320 °C 时,孔体积迅速下降,中、大孔含量均有明显的下降.在热模拟温度从起始温度升高至 380 °C 这个阶段,对应于地质条件下的低熟、成熟阶段,抽提前后页岩样品的中、大孔孔体积均不断下降(图 5a),中、大孔量一直呈下降的趋势(图 6,图 7).表明页岩样品在压机半封闭体系热模拟体系下,从初熟到成熟阶段,高压压实作用和有机质转化

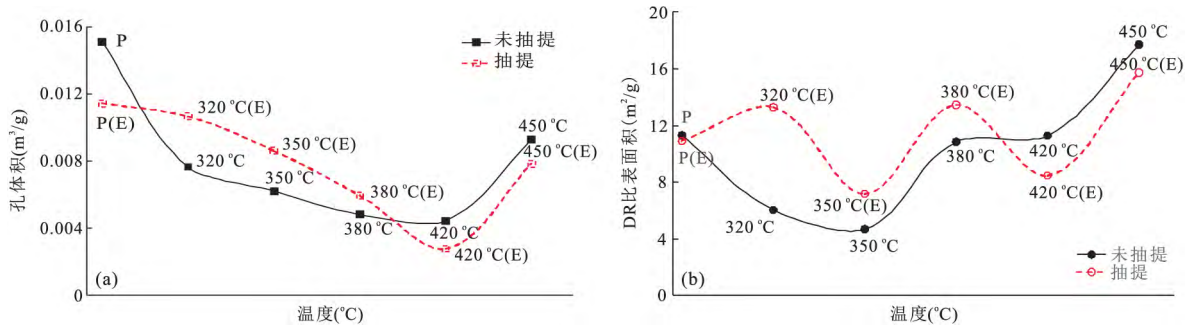


图 5 中、大孔孔体积(a)和微孔比表面积(b)随热解温度的变化(抽提与未抽提)

Fig.5 Mesopore and macropore pore volume (a) and micropore special surface area (b) changes with pyrolysis temperature (extracted and un-extracted)

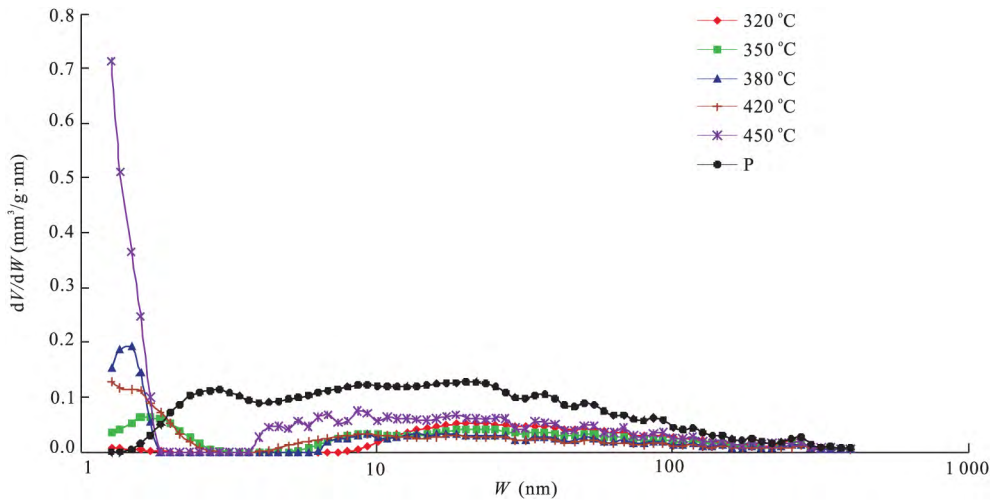


图 6 氮气吸附法测试的中、大孔孔径分布(未抽提)

Fig.6 Mesopore and macropore pore size distribution tested by nitrogen adsorption method (un-extracted)

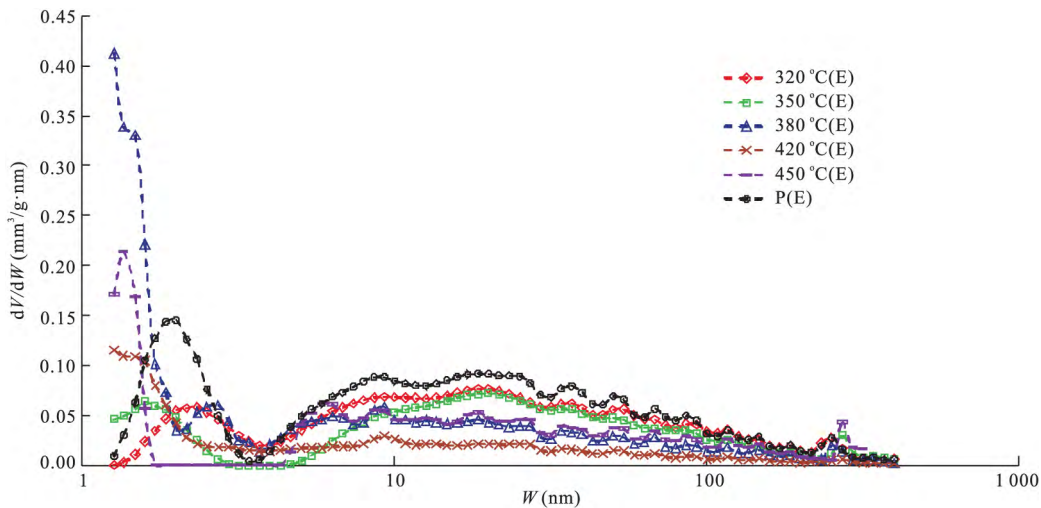


图 7 氮气吸附法测试的中、大孔孔径分布(抽提后)

Fig.7 Mesopore and macropore pore size distribution tested by nitrogen adsorption method (extracted)

的产物对中、大孔的形成具有一定的抑制作用,高压压实导致了矿物结构的崩塌 (Neaman *et al.*,

2003), 压实减孔效应明显; 经过抽提后的半封闭体系热模拟样品的中、大孔体积相对未抽提的热模拟

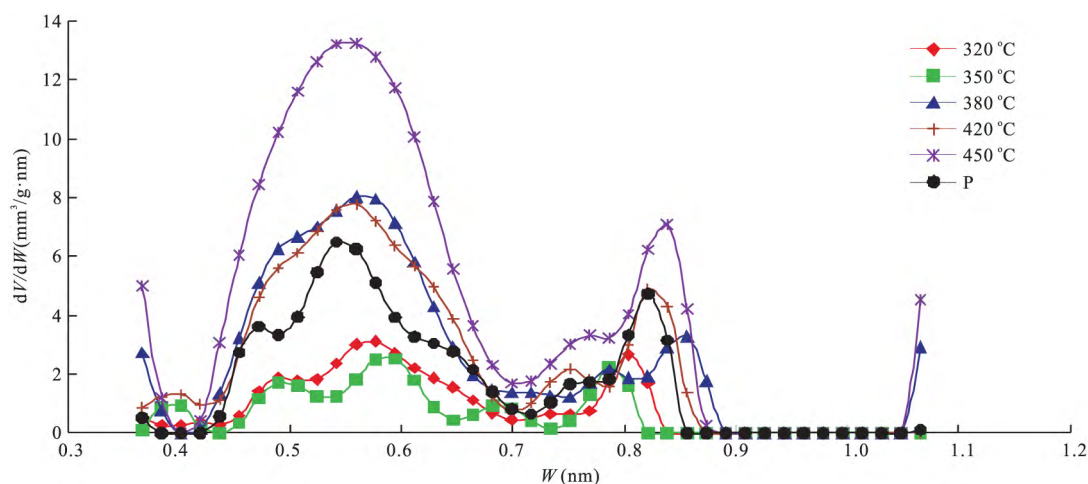


图 8 二氧化碳吸附法微孔孔径分布(未抽提)

Fig.8 Microporous pore size distribution of carbon dioxide adsorption method (un-extracted)

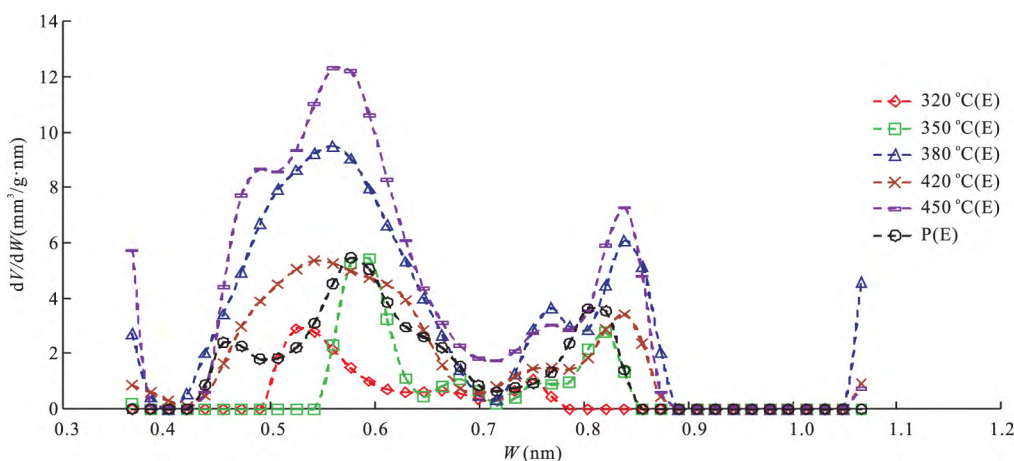


图 9 二氧化碳吸附法微孔孔径分布(抽提后)

Fig.9 Microporous pore size distribution of carbon dioxide adsorption method (extracted)

样品孔体积有明显增加(图 5a),此阶段中、大孔易被滞留油/沥青堵塞.在 420 °C 时,中、大孔孔体积最小,但孔体积相对前一温度点的变化较小(表 2,图 5a),此时固体沥青中可能已经有中、大孔的产生,但高压压实作用对中、大孔仍有影响,所以其孔体积还是略微下降.450 °C 时,中、大孔孔体积呈上升趋势(图 5a),中、大孔量明显增多(图 6,图 7),主要是受转化过程中巨大孔隙压力的影响,固体沥青、焦沥青中的微孔在形成过程中部分孔隙结构被破坏,形成中、大孔;因此,在高、过成熟阶段中、大孔量是逐渐上升的,主要是固体沥青、焦沥青的贡献.

2.2.2 微孔演化特征 随着页岩热成熟度的增加,富有机质页岩中大量的纳米级孔隙主要受有机质演化的影响(胡海燕,2013;薛莲花等,2015).图 5b 为二氧化碳吸附法所得 DR 微孔比表面积随温度的变化趋势,结合二氧化碳吸附孔径分布(图 8,图 9),微

孔孔径分布峰值均位于 0.4~0.7 nm 和 0.75~0.85 nm 之间.

在低成熟阶段微孔比表面积呈下降趋势,此时压力条件也对微孔的发育具有一定影响,表明在低成熟阶段较高的压力对孔隙的发育具有较大的抑制作用.但结合抽提前后的孔径分布来看(图 8,图 9),抽提后各阶段微孔的峰值较为离散,且与抽提前峰值变化较大,表明在此阶段已经产生了新的微孔,不过其易被滞留油/沥青堵塞,且 Katz and Arango (2018)对前人的模拟实验进行归纳发现此时有机质中有孔隙的产生.在成熟阶段,随着热模拟温度的升高,溶蚀作用加强,产生的溶蚀微孔的比例不断增加(董春梅等,2015),因此溶蚀微孔的大量生成与微孔比表面积的升高有一定关联,且在此温度点液态烃大量排出,固体沥青中微孔的发育也对比表面积的增加有较大影响.在低熟、成熟阶段(320~380 °C),

经过抽提后的半封闭体系热模拟样品的微孔比表面积比未抽提的热解样品有明显增加(图 5b),表明在此阶段沥青/滞留油对微孔具有堵塞作用.在高、过成熟阶段,随着热模拟温度的上升,液态烃向气态烃裂解,有机质中主要产生二次孔隙,固体沥青、焦沥青中微孔大量生成(图 8,图 9),在 450 °C 时微孔比表面积达到最大值.

3 结论

(1) 页岩的孔隙演化与页岩有机质演化密切相关,在低熟、成熟阶段,滞留油/沥青会堵塞部分孔隙,导致微孔及中、大孔数量降低.但在高、过成熟阶段,随着烃类的大量排出及液态烃的裂解,固体沥青、焦沥青会产生新的微孔且也有中、大孔的生成.

(2) 温度与压力条件对页岩孔隙的演化起重要作用.在低熟、成熟阶段,较大的压力会破坏孔隙结构,导致所有孔含量降低;而在高、过成熟阶段,由于较高的温度导致的巨大孔隙压力的影响,部分微孔会被破坏而重组为中、大孔.

(3) 在半封闭体系热模拟实验整个过程中,始终有新的微孔的产生.初始阶段,由于受高压和滞留油/沥青堵塞作用的影响,微孔比表面积降低.高、过成熟阶段,液态烃的二次裂解,微孔的含量持续上升;中、大孔的含量在热模拟实验早期同样受高压和滞留油/沥青的堵塞而减少,而在过成熟阶段,固体沥青、焦沥青的中、大孔含量迅速增加.

References

- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H. M., et al., 2012. Geochemical Evolution of Organic-Rich Shales with Increasing Maturity: A STXM and TEM Study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, Northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*, 31 (1): 70 – 89. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.05.010>
- Cao, T. T., Deng, M., Liu, H., et al., 2018. Influences of Soluble Organic Matter on Reservoir Properties of Shale. *Lithologic Reservoirs*, 30 (3): 43 – 51 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J., Xiao, X. M., 2014. Evolution of Nanoporosity in Organic-Rich Shales during Thermal Maturation. *Fuel*, 129: 173 – 181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.058>
- Chen, Z. H., Wang, T. G., Liu, Q., et al., 2015. Quantitative Evaluation of Potential Organic-Matter Porosity and Hydrocarbon Generation and Expulsion from Mudstone in Continental Lake Basins: A Case Study of Dongying Sag, Eastern China. *Marine and Petroleum Geology*, 66: 906 – 924. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.07.027>
- Clarkson, C. R., Solano, N., Bustin, R. M., et al., 2013. Pore Structure Characterization of North American Shale Gas Reservoirs Using USANS/SANS, Gas Adsorption, and Mercury Intrusion. *Fuel*, 103: 606 – 616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.119>
- Connan, J., 1974. Time-Temperature Relation in Oil Genesis. *AAPG Bulletin*, 58(12): 2516 – 2521.
- Dai, F. Y., Hao, F., Hu, H. Y., et al., 2017. Occurrence Mechanism and Key Controlling Factors of Wufeng-Longmaxi Shale Gas, Eastern Sichuan Basin. *Earth Science*, 42(7): 1185 – 1194 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.096>
- Dong, C. M., Ma, C. F., Luan, G. Q., et al., 2015. Mud Shale Thermal Simulation Experiment and Diagenetic Evolution Model. *Acta Sedimentologica Sinica*, 33 (5): 1053 – 1061 (in Chinese with English abstract).
- Du, J. Y., Cheng, B., Liao, Z. W., 2014. Geochemical Characterization of Gaseous Pyrolysates from a Permian Kerogen of Santanghu Basin. *Geochimica*, 43 (5): 510 – 517 (in Chinese with English abstract).
- Duan, D. D., Zhang, D. N., Ma, X. X., et al., 2016. Chemical and Structural Characterization of Thermally Simulated Kerogen and Its Relationship with Microporosity. *Marine and Petroleum Geology*, 89: 4 – 13. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.016>
- Fu, J. M., Sheng, G. Y., 1990. Coal-to-Hydrocarbon Geochemistry. Science Press, Beijing, 41 – 45 (in Chinese).
- Guo, H. J., 2017. Pore Structure and Thermal Evolution of Yanchang Shales from Southeastern Ordos Basin (Dissertation). Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. J., Wang, X. Z., Zhang, L. X., et al., 2014. Adsorption of N₂ and CO₂ on Mature Shales before and after Extraction and Its Implication for Investigations of Pore Structures. *Geochimica*, 43 (4): 408 – 414 (in Chinese with English abstract).
- Hou, Y. G., He, S., Wang, J. G., et al., 2015. Preliminary Study on the Pore Characterization of Lacustrine Shale Reservoirs Using Low Pressure Nitrogen Adsorption and Field Emission Scanning Electron Microscopy Methods: A Case Study of the Upper Jurassic Emuerhe Formation, Mohe Basin, Northeastern China. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 52(5): 294 – 306. <https://doi.org/10.1139/cjes-2015-0050>

- doi.org/10.1139/cjes-2014-0188
- Hu, H. Y., 2013. Porosity Evolution of Organic-Rich Shale with Thermal Maturity Increasing. *Acta Petrolei Sinica*, 34(5): 820—825 (in Chinese with English abstract).
- Katz, B. J., Arango, I., 2018. Organic Porosity: A Geochemist's View of the Current State of Understanding. *Organic Geochemistry*, 123: 1—16. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.05.015>
- Kuila, U., Prasad, M., 2013. Specific Surface Area and Pore-Size Distribution in Clays and Shales. *Geophysical Prospecting*, 61(2): 341—362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
- Li, M. Y., Zhan, J. H., Tian, Y., et al., 2017. Reaction Characteristics of Intermediate Product during Oil Shale Pyrolysis. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 17(6): 1316—1321 (in Chinese with English abstract).
- Loucks, R. G., Reed, R. M., 2014. Scanning-Electron-Microscope Petrographic Evidence for Distinguishing Organic-Matter Pores Associated with Depositional Organic Matter versus Migrated Organic Matter in Mudrocks. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 3: 51—60.
- Lu, J. M., Ruppel, S. C., Rowe, H. D., 2015. Organic Matter Pores and Oil Generation in the Tuscaloosa Marine Shale. *AAPG Bulletin*, 99(2): 333—357. <https://doi.org/10.1306/08201414055>
- Ma, Z. L., Zheng, L. J., Xu, X. H., et al., 2017. Thermal Simulation Experiment on Formation and Evolution of Organic Pores in Organic-Rich Shale. *Acta Petrolei Sinica*, 38(1): 23—30 (in Chinese with English abstract).
- Mastalerz, M., Drobnik, A., Stankiewicz, A. B., 2018. Origin, Properties, and Implications of Solid Bitumen in Source-Rock Reservoirs: A Review. *International Journal of Coal Geology*, 195: 14—36. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.013>
- Neaman, A., Pelletier, M., Villieras, F., 2003. The Effects of Exchanged Cation, Compression, Heating and Hydration on Textural Properties of Bulk Bentonite and Its Corresponding Purified Montmorillonite. *Applied Clay Science*, 22(4): 153—168. [https://doi.org/10.1016/s0169-1317\(02\)00146-1](https://doi.org/10.1016/s0169-1317(02)00146-1)
- Pollastro, R. M., 2007. Total Petroleum System Assessment of Undiscovered Resources in the Giant Barnett Shale Continuous (Unconventional) Gas Accumulation, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 551—578. <https://doi.org/10.1306/06200606007>
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2009. The Importance of Shale Composition and Pore Structure upon Gas Storage Potential of Shale Gas Reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 916—927. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>
- Tang, X., Zhang, J. C., Jin, Z. J., et al., 2015. Experimental Investigation of Thermal Maturation on Shale Reservoir Properties from Hydrous Pyrolysis of Chang 7 Shale, Ordos Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 64: 165—172. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.02.046>
- Waples, D. W., 1980. Time and Temperature in Petroleum Formation: Application of Lopatin's Method to Petroleum Exploration. *AAPG Bulletin*, 64(6): 916—926. doi: 10.1306/2f9193d2-16ce-11d7-8645000102c1865d
- Wei, M. M., Xiong, Y. Q., Zhang, L., et al., 2016. The Effect of Sample Particle Size on the Determination of Pore Structure Parameters in Shales. *International Journal of Coal Geology*, 163: 177—185. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.013>
- Wu, S. T., Zhu, R. K., Cui, J. G., et al., 2015. Characteristics of Lacustrine Shale Porosity Evolution, Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 42(2): 185—195. [https://doi.org/10.1016/s1876-3804\(15\)30005-7](https://doi.org/10.1016/s1876-3804(15)30005-7)
- Xue, L. H., Yang, W., Zhong, J. A., et al., 2015. Pore Evolution of the Organic-Rich Shale from Simulated Experiment with Geological Constrains, Samples from Yanchang Formation in Ordos Basin. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 970—978 (in Chinese with English abstract).
- Yang, F., Ning, Z. F., Kong, D. T., et al., 2013. Pore Structure of Shales from High Pressure Mercury Injection and Nitrogen Adsorption Method. *Natural Gas Geoscience*, 24(3): 450—455 (in Chinese with English abstract).
- Zargari, S., Canter, K. L., Prasad, M., 2015. Porosity Evolution in Oil-Prone Source Rocks. *Fuel*, 153: 110—117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.072>
- Zhai, G. Y., Wang, Y. F., Bao, S. J., et al., 2017. Major Factors Controlling the Accumulation and High Productivity of Marine Shale Gas and Prospect Forecast in Southern China. *Earth Science*, 42(7): 1057—1068 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.085>
- Zhang, L., Xiong, Y. Q., Li, Y., et al., 2017. DFT Modeling of CO₂ and Ar Low-Pressure Adsorption for Accurate Nanopore Structure Characterization in Organic-Rich Shales. *Fuel*, 204: 1—11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.046>
- Zhao, J. L., Tang, D. Z., Xu, H., et al., 2015. Fine Characterization of the Shale Micropore Structures Based on the Carbon Dioxide Adsorption Experiment. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 34(5):

156—161 (in Chinese with English abstract).

Zou, C.N., Dong, D.Z., Wang, Y.M., et al., 2016. Shale Gas in China: Characteristics, Challenges and Prospects (II). *Petroleum Exploration and Development*, 43 (2): 166—178 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

曹涛涛, 邓模, 刘虎, 等, 2018. 可溶有机质对泥页岩储集物性的影响. *岩性油气藏*, 30(3): 43—51.

戴方尧, 郝芳, 胡海燕, 等, 2017. 川东焦石坝五峰—龙马溪组页岩气赋存机理及其主控因素. *地球科学*, 42(7): 1185—1194. <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.096>

董春梅, 马存飞, 栾国强, 等, 2015. 泥页岩热模拟实验及成岩演化模式. *沉积学报*, 33(5): 1053—1061.

杜军艳, 程斌, 廖泽文, 2014. 三塘湖盆地二叠系干酪根热模拟气体产物的地球化学特征. *地球化学*, 43(5): 510—517.

傅家谟, 盛国英, 1990. *煤成烃地球化学*. 北京: 科学出版社, 41—45.

郭慧娟, 2017. 鄂尔多斯盆地东南部延长组页岩的孔隙结构与热演化特征(博士学位论文). 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.

郭慧娟, 王香增, 张丽霞, 等, 2014. 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. *地球化学*, 43(4): 408—414.

胡海燕, 2013. 富有机质 Woodford 页岩孔隙演化的热模拟实验. *石油学报*, 34(5): 820—825.

李梦雅, 战金辉, 田勇, 等, 2017. 油页岩热解中间产物的反应特性. *过程工程学报*, 17(6): 1316—1321.

马中良, 郑伦举, 徐旭辉, 等, 2017. 富有机质页岩有机孔隙形成与演化的热模拟实验. *石油学报*, 38(1): 23—30.

薛莲花, 杨巍, 仲佳爱, 等, 2015. 富有机质页岩生烃阶段孔隙演化——来自鄂尔多斯延长组地质条件约束下的热模拟实验证据. *地质学报*, 89(5): 970—978.

杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等, 2013. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构. *天然气地球科学*, 24(3): 450—455.

翟刚毅, 王玉芳, 包书景, 等, 2017. 我国南方海相页岩气富集高产主控因素及前景预测. *地球科学*, 42(7): 1057—1068. <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.085>

赵俊龙, 汤达祯, 许浩, 等, 2015. 基于二氧化碳吸附实验的页岩微孔结构精细表征. *大庆石油地质与开发*, 34(5): 156—161.

邹才能, 董大忠, 王玉满, 等, 2016. 中国页岩气特征、挑战及前景(二). *石油勘探与开发*, 43(2): 166—178.