

松辽盆地青山口组页岩孔隙结构及其对页岩油富集的影响

曾维主^{1,2}, 周国议^{1,2}, 宋之光^{1*}

(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)

摘要:页岩油主要富集于页岩的基质孔隙内, 因而页岩孔隙结构是页岩油富集机理研究的重要内容。本文对松辽盆地青山口组页岩岩心样品进行了有机地球化学、低温 N₂ 等温吸附和高压压汞等分析, 以期研究青山口组页岩的孔隙结构及其对页岩油富集的影响。结果表明, 页岩样品的汞孔隙度在 3%~8% 之间, 平均孔喉直径在 6.7~13.5 nm 之间; N₂ 吸附 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 孔体积在 0.016~0.037 cm³/g 之间, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积在 2.7~14.4 m²/g 之间。页岩石英含量与大孔孔体积之间有一定的正相关关系, 这与石英颗粒有利于粒间孔隙的发育有关。N₂ 吸附孔体积随着碳酸盐矿物含量的增加而明显降低, 表明碳酸盐矿物以胶结物形态对孔隙起破坏作用。游离烃 S₁ 含量与比表面积之间存在明显的负相关关系, 这与沥青充填微小孔隙有关。页岩含油饱和度(OSI)与汞孔隙度之间呈现较好的正相关关系, 显示压汞所代表的孔隙度对页岩含油量有重要影响。页岩 OSI 随着大孔孔体积的增加而增加, 表明页岩油主要储存在较大的孔隙内。综合分析发现, Yx58 井样品由于具有较高的汞孔隙度和大孔孔体积, 其含油量较高, 表明该井所在地区青山口组底部地层具备一定的页岩油资源潜力。

关键词: 孔隙结构; N₂ 吸附; 高压压汞; 含油量; 青山口组页岩; 松辽盆地

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)06-0632-12

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.06.011

Influence of pore structure on the shale oil accumulation of the Qingshankou Formation in the Songliao Basin

ZENG Wei-zhu^{1,2}, ZHOU Guo-yi^{1,2} and SONG Zhi-guang^{1*}

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

Abstract: As shale oil is mainly stored in the matrix pores of shale, the study of shale pore structure is very important to the understanding of shale oil occurrence. In this paper, general organic geochemical, low temperature N₂ isothermal adsorption, and mercury intrusion analyses were performed on shale core samples of the Qingshankou Formation in the Songliao Basin to study their pore structure and influence on shale oil enrichment. The pore measurement results show that the Hg porosity of these shales range from 3% to 8%, with an average pore throat diameter between 6.7 nm and 13.5 nm; the pore volume of N₂ adsorption calculated by the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) model is between 0.016 cm³/g and 0.037 cm³/g, with a BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area between 2.7 m²/g and 14.4 m²/g. There is a positive correlation between quartz content and macropore volume, which may be associated with intergranular pores between the quartz grains. The pore volume shows a good negative correlation with carbonate mineral content, indicating that carbonate minerals can destroy the primary pores through cement formation. There is an obvious negative correlation between free

收稿日期(Received): 2019-04-30; 改回日期(Revised): 2019-07-03; 接受日期(Accepted): 2019-07-18

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(41321002)

作者简介: 曾维主(1989-), 男, 博士研究生, 有机地球化学专业。E-mail: zengweizhu@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): SONG Zhi-guang, E-mail: zsong@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290861

hydrocarbon content and specific surface area, due to the bitumen infilling of small pores. The oil saturation index (OSI) shows a good positive correlation with Hg porosity for these shales, indicating that Hg porosity is an important factor controlling oil content in shales. OSI increases with the increase of macropore volume, suggesting that the free oil is mainly stored in larger pores. Finally, we concluded that the shales near the base of the Qingshankou Formation in the area of Yx58 well, which shows high Hg porosity and macropore volume, contain high oil content and are the primary targets for shale oil exploration in the Songliao Basin.

Key words: pore structure; N₂ adsorption; mercury intrusion; oil content; Qingshankou Formation shale; Songliao Basin

0 引 言

富有机质页岩在常规油气系统中通常作为烃源岩和盖层^[1], 而作为自生自储的连续性聚集体系则是近年来的新认识^[2-5]。页岩油系统可划分为 3 类: (1) 裂缝不发育的富有机质泥岩基质型; (2) 裂缝发育的富有机质泥岩裂缝型; (3) 富有机质泥岩层与贫有机质层交替发育的混合型^[3]。松辽盆地青山口组为一套厚层深湖、半深湖相富有机质泥页岩沉积地层, 为盆地的主力烃源岩^[6]; 同时, 页岩含油量高, 具有可观的页岩油资源前景^[7]。由于该页岩的黏土含量高, 裂缝不发育, 单层泥页岩厚度大, 基本属于裂缝不发育的泥岩基质型页岩油系统, 页岩的基质孔隙结构对页岩油的富集影响重大。扫描电子显微镜观测结果表明, 青山口组页岩的主要储集空间为与矿物相关的粒间孔、粒内孔、溶蚀孔和少量有机质孔隙^[8]。气体吸附和压汞测试结果表明, 青山口组页岩的孔隙以微孔(小于 2 nm)和中孔(2~50 nm)为主, 页岩中残留油含量与较大孔隙(大于 40 nm)孔体积之间具有很好的正相关关系^[9-10]。然而, 湖相页岩在时间和空间上都存在明显的岩性和地球化学特征非均质性, 并且页岩油的富集机理非常复杂, 这将导致由不同样品所得结论之间有所差异。因此, 还需更多的页岩样品资料, 并深入开展页岩孔隙结构与页岩油富集机理的研究, 从而得到更为普遍性的认识。

页岩的孔隙结构特征主要包括孔体积(孔隙度)、比表面积、平均孔径大小和孔径分布等方面的内容。与常规砂岩储层相比, 页岩的孔隙度较低, 比表面积较大, 页岩的孔隙主要分布在小于 100 nm 的范围^[11]。前人将页岩孔隙大小按国际纯化学委员会(IUPAC)标准划分为微孔(小于 2 nm)、中孔(2~50 nm)和大孔(大于 50 nm^[12]), 不同孔隙类别将对页岩油的聚集起到不同的作用。页岩油以吸附态和游离态存在于页岩体系内, 吸附态油主要吸附于活性有机碳内部,

游离态油在页岩层系间发生了小范围运移, 并且富集在贫有机质的孔隙发育的储集层内^[13]。显而易见, 页岩的孔隙结构对页岩油的富集有重要影响, 但影响程度还需更多的相关研究。

表征页岩孔隙结构的方法可分为直接法和间接法。直接法包括扫描电子显微镜法(SEM)、透射电子显微镜法(TEM), 不少学者应用这些技术对页岩孔隙结构做了细致的研究^[14-15], 但扫描电子显微镜法只能观察到大于 5 nm 的孔隙^[14,16], 而且只能观察到很小的区域, 使其代表性受到质疑^[15]。间接法有气体吸附法、压汞法、小角中子散射技术(SANS)和小角 X 射线散射法(SAXS)等, SANS 和 SAXS 能很好地表征全孔径范围的孔径分布, 但技术要求高, 而且包括了部分死孔隙^[17-18]。气体吸附法和压汞法在表征页岩孔隙方面有广泛的应用^[10,19,20], 相比直接观察法更具有代表性, 并且样品处理简单。

本次研究以松辽盆地北部中央凹陷区的青山口组岩心样品为例, 对其进行常规有机地球化学分析、低温 N₂ 等温吸附和高压压汞测孔实验, 并探讨页岩组成对孔隙结构的影响以及孔隙结构对页岩油富集的影响, 以期进一步丰富湖相页岩油富集机理的研究, 对松辽盆地页岩油资源的勘探开发提供一定依据。

1 样品与方法

松辽盆地青山口组富有机质页岩形成于晚白垩纪盆地拗陷阶段, 主要分布在中央拗陷区和东南斜坡带^[21]。按照岩性和沉积相青山口组可划分为 3 段: 自下向上分别为青一段、青二段和青三段, 青一段为深湖相黑色泥页岩, 青二段和青三段为半深湖至滨浅湖灰黑色泥岩夹粉砂岩。前人数据表明, 中央拗陷区青山口组页岩有机质热演化正处在生油窗内^[22]。为了尽可能反映中央拗陷内青山口组页岩油的分布, 本次研究选取的 6 口井分布在拗陷区的不同部位(图 1),

各样品井编号和采样深度见表1。样品均采自青一段富有机质地层, 现今埋深在 1753~2379 m 之间, 岩性以灰黑色泥页岩为主, Yx58 井和 Y47 井样品夹薄层粉砂质条带。

样品首先粉碎至 100 目左右(粒径约 150 μm), 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥 24 h 后, 分别进行总有机碳

(TOC)含量分析、岩石热解(Rock-Eval)分析、矿物成分分析。TOC 含量分析在美国 LECO 公司生产的 C230 碳硫分析仪上进行, 岩石热解分析在法国 Vinci Technologies 公司生产的 Rock-Eval 6 标准型热解分析仪上完成, 矿物成分由德国公司生产的 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定。

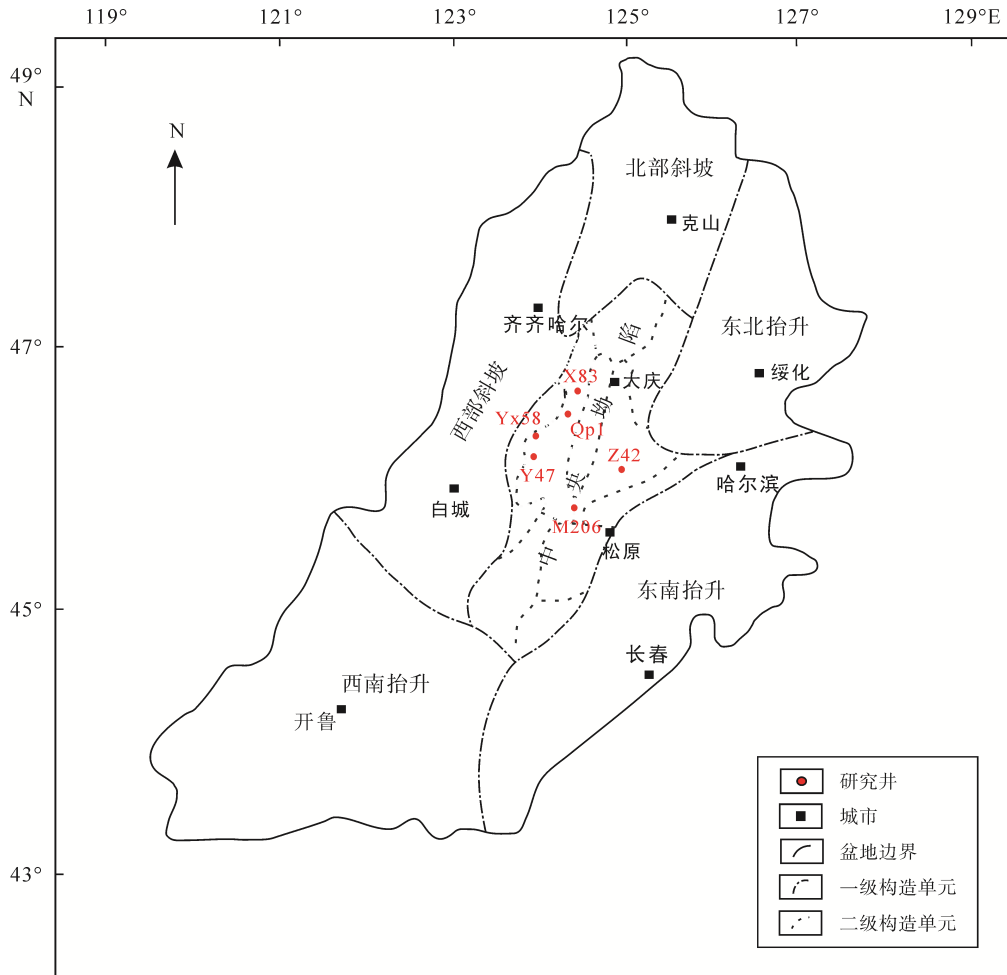


图1 松辽盆地构造单元(据文献[21]修改)和样品井位置

Fig.1 Structural units (from reference [21]) of the Songliao Basin and sampling wells location

表1 松辽盆地青山口组页岩样品的基础地球化学参数

Table 1 General geochemical parameters of shale samples from the Qingshankou Formation in the Songliao Basin

样号	井号	深度 (m)	R_o (%)	TOC (%)	岩石热解参数					XRD 矿物含量				
					S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	t_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	I_H (mg/g)	I_{OS} (mg/g)	石英 (%)	长石 (%)	碳酸盐矿 (%)	黄铁矿 (%)	黏土矿物 (%)
Sk-11	M206	1753	0.82	3.03	2.77	14.12	441	453	89	20.1	25.9	0.0	1.7	52.4
Z42-3	Z42	1968	0.89	2.75	1.02	15.58	444	479	31	14.4	20.9	9.0	0.0	55.7
X83-6	X83	2076	1.06	2.68	0.83	10.02	443	354	29	21.5	29.9	5.7	1.7	41.2
Qp-1	Qp1	2094	0.98	2.31	1.83	7.96	440	309	71	18.9	25.6	1.5	1.6	52.4
Yx58-1	Yx58	2107	1.24	3.84	5.78	16.47	449	362	127	18.6	17.6	8.0	0.0	55.8
Yx58-2	Yx58	2117	/	1.67	2.76	8.07	447	381	130	24.0	19.3	5.9	1.9	48.9
Y47-5	Y47	2360	1.21	2.79	2.61	5.29	444	173	86	15.8	22.7	5.1	1.5	54.9
Y47-6	Y47	2379	/	2.59	2.42	5.25	434	178	82	19.1	19.1	5.7	1.5	54.6

注: S_1 -自由烃含量; S_2 -热解烃含量; t_{max} - S_2 峰的最高点相对应的温度; I_H -氢指数, (S_2/TOC) \times 100%; I_{OS} -含油饱和度, (S_1/TOC) \times 100%; 碳酸盐矿物包括方解石、白云石和菱铁矿; 黏土矿物包括伊利石、蒙脱石和绿泥石

低温 N_2 吸附在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型仪器上完成。称取 3~4 g 粉碎至 60~100 目(粒径 250~150 μm)的样品, 在 110 $^\circ\text{C}$ 条件下脱气 12 h, 以去除水分, N_2 吸附测试温度为液氮温度 (77.35 K), 相对压力 p/p_0 范围为 0.005~1.0, 同时测得 N_2 脱附曲线。本文采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算 N_2 吸附比表面, Brunauer-Emmett-Teller (BJH)模型计算孔隙体积和孔径分布(孔径范围在 1.7~283 nm), 并按圆柱状孔隙模型计算得页岩的平均孔隙直径。

高压压汞测试在美国麦克公司生产的 Autopore 9510 型仪器上完成。称取 3~5 g 粉碎至 1~20 目(粒径 0.83~25mm)的样品, 在 110 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h, 以去除水分。样品在仪器中脱气至 6.7 Pa 以下再继续脱气至少 30 min, 然后依次进行低压仓内分析和高压仓内分析。仪器工作压力介于 0.01~379 MPa, 压力分辨率为 70 Pa。低压阶段(0.01~0.21 MPa)选取压力点 13 个, 高压阶段(0.21~379 MPa)选取压力点 39 个, 每个点稳定 10 s。压汞测试所得的孔径分布反映的是孔喉的分布, 孔隙喉道是连通基质孔隙的最小通道。通过 Washburn 公式 $p = -2\gamma \cos\theta/r$ 可计算出对应压力下的孔喉大小, 本文中汞的表面张力强度 γ 设为 485 mN/m, 接触角 θ 设为 130° , 计算所得孔喉范围在 3 nm~120 μm 之间。

2 分析结果

2.1 地球化学特征

所分析页岩样品的 TOC 含量、 R_o 值和岩石热解参数列于表 1。页岩样品的 TOC 含量在 1.67%~3.84% 之间, 平均为 2.71%。自由烃 S_1 含量在 0.83~5.78 mg/g 之间, 平均值为 2.5 mg/g。含油饱和度参数 I_{OS} 在 30~130 mg/g 之间, 平均为 93 mg/g。 I_H 在 173~479 mg/g 之间, 并且随着深度增加而减小。成熟度 R_o 在 0.82%~1.24% 之间, 并且随深度增加而增大。 t_{max} 成熟度指标在 434~449 $^\circ\text{C}$ 之间, 表明处于低成熟至成熟阶段。按松辽盆地青一段湖相 I 型烃源岩原始 I_H 为 867 mg/g 计算^[23], 各样品的生烃转化率可达 45% 以上, 表明青山口组页岩生成了大量的油气, 为页岩油的聚集提供了基本前提。

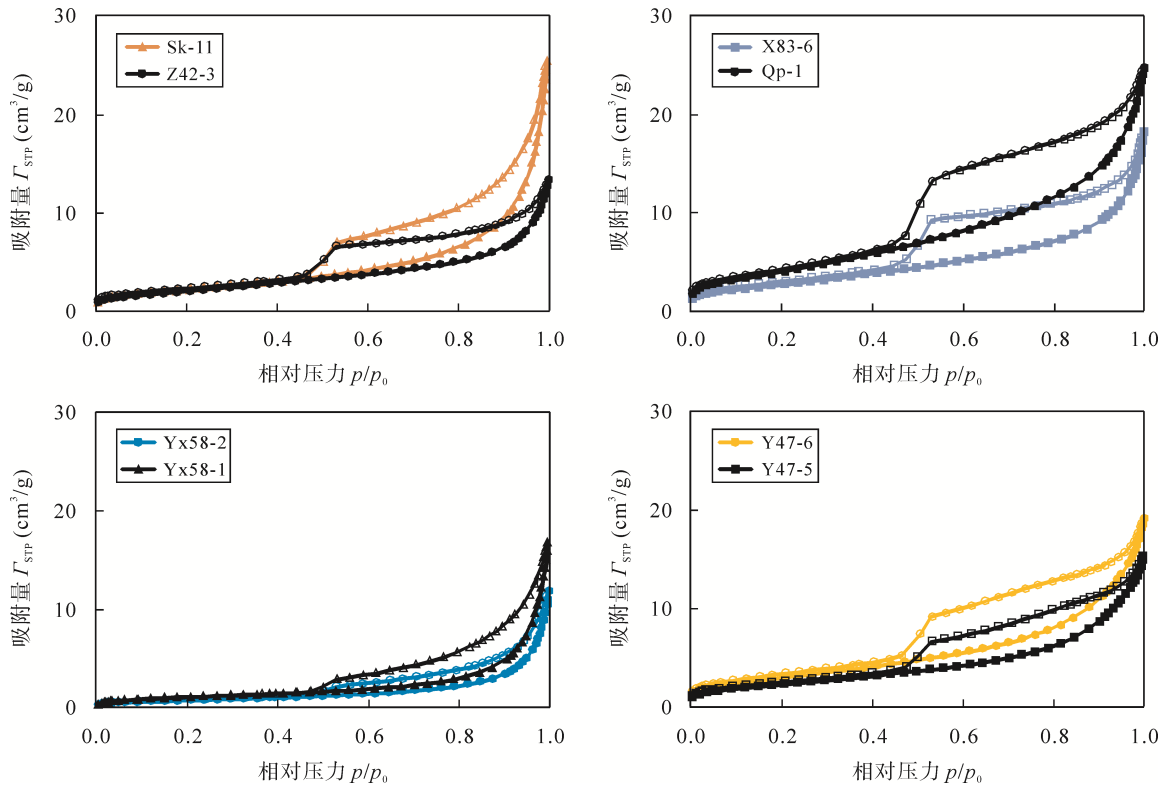
根据 X 射线衍射分析所得的页岩矿物组成结果列于表 1。矿物组成以黏土矿物为主, 其次为石英和

长石, 碳酸盐矿物含量较低。黏土矿物含量在 41.2%~55.8% 之间, 平均值为 52.0%; 石英的含量在 14.4%~24.0% 之间, 平均值为 19.0%; 长石含量在 17.6%~29.9% 之间, 平均值为 22.6%; 碳酸盐矿物在 0.0%~9.0% 之间, 黄铁矿含量在 0.0%~2.0% 之间。各页岩的矿物组成变化不大, 这可能与当时较为稳定的深湖相沉积环境有关。青山口组页岩矿物组成与黏土矿物含量较高的英国晚侏罗纪页岩比较相似^[24], 但与以碳酸盐矿物为主的渤海湾盆地沙河街组页岩相差较大^[4]。在海相页岩中, TOC 含量与石英含量呈正相关关系, 表明石英是生物成因的^[25], 而本文研究的石英含量与 TOC 含量之间呈微弱的负相关关系, 随着石英含量的增加, TOC 含量呈现降低趋势, 表明青山口组页岩石英为陆源碎屑成因。页岩的矿物组成对页岩的可压裂性有重要影响, 一般随着石英和方解石等脆性矿物含量增加, 页岩的可压裂性增强。青山口组页岩的黏土矿物含量较高, 可能不利于页岩储层的压裂改造。

2.2 孔隙结构特征

2.2.1 低温 N_2 等温吸附

各页岩样品在液氮温度下的 N_2 吸附和解吸附曲线见图 2。按照 IUPAC 最新分类, 所有样品的等温线属于复合的 I (b) + II + IV (a) 型^[26], 表明页岩含有从微孔到大孔较大孔径范围的孔隙。在相对压力低于 0.01 以下有一定吸附量, 这与 N_2 分子微孔充填有关^[19]。在相对压力大于 0.4 的阶段, 吸附和脱附曲线不一致, 有迟滞回环出现, 这与中孔和大孔的毛细管凝聚作用有关, 表明页岩的中孔和大孔较发育。在较高相对压力下, 吸附量持续增加, 表明存在较大孔^[27]。按照 2016 年 Wei *et al.*^[26] 的划分, 各样品的迟滞环为 H2(a) 型, 这可能与墨水瓶孔隙结构有关。由于页岩孔隙结构较复杂, 在根据迟滞环的类型来推断孔隙形态时需慎重^[28]。所有样品均在相对压力约为 0.45 时, 脱附曲线发生强制闭合, 在低压区吸附和脱附曲线完全重合。发生强制闭合的机理为张力强度效应, 即在孔径接近 4 nm 时, 脱附过程中的液体半球面发生不稳定而遭到破坏^[29], 因此脱附曲线不能很好地反映孔径的分布。各样品在相对压力接近 1 时的 N_2 吸附量在标准状况下为 12~25 cm^3/g 之间, 样品 Sk-11 和 Qp-1 具有最大吸附量, 而样品 Yx58-2 的吸附量最小。

图2 页岩样品的低温 N₂ 吸附等温曲线Fig.2 N₂ adsorption and desorption isothermals (at 77 K) of shale samples

通过 BET 方程计算得到的各样品 N₂ 吸附比表面积在 2.7~14.4 m²/g 之间(表2), 平均值为 8.1 m²/g。按 BJH 模型计算的吸附曲线的孔体积(孔径范围为 1.7~283 nm)在 0.016~0.037 cm³/g 之间, 平均值为 0.025 cm³/g, 样品 Sk-11 具有最大孔体积, 而样品 Yx58-2 的孔体积最小。由 BET 孔体积和比表面按圆柱状孔隙模型计算所得(4 V/A)的平均孔径在 9.9~22.7 nm 之间, 平均为 14.4 nm, Yx58 井两个样品的平均孔径均大于 22 nm, 而样品 Qp-1 的平均孔径

最小。

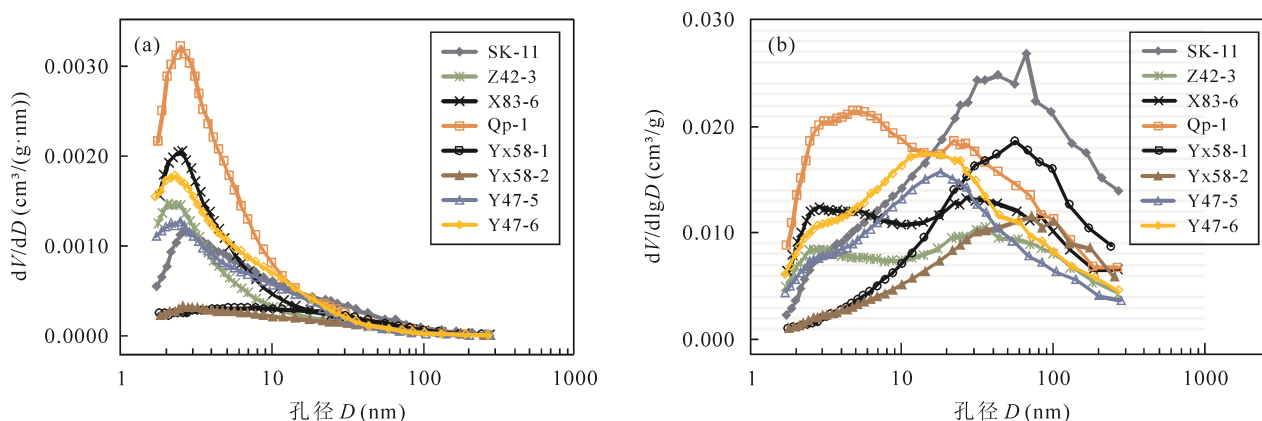
青山口组页岩样品的 N₂ 吸附 BJH 孔径分布见图 3。为了便于对页岩孔径分布有更细致的研究, 前人在表征孔径分布时通常采用两种图形^[19]: 在 dV/dD-D 图形中曲线形态反映的是不同孔径下的孔体积微分增量, 反映孔隙数量的分布; 而在 dV/dlgD-D 图形中, 若孔径 D 轴为对数刻度, 图形直观反映的是不同孔径范围的孔体积大小分布。各样品的孔径分布特征如下。

表2 松辽盆地青山口组页岩样品的孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of shale samples from Qingshankou Formation in Songliao Basin

样品	N ₂ 吸附				压汞法				中孔孔 体积 V _{中孔} (cm ³ /g)	大孔孔 体积 V _{大孔} (cm ³ /g)
	吸附量 Γ _{STP} (cm ³ /g)	BET 比表面积 S _{BET} (m ² /g)	BJH 孔体积 V _{BJH} (cm ³ /g)	平均孔径 D _{av} (nm)	进汞体积 V _{Hg} (cm ³ /g)	孔隙度 Φ(%)	比表面积 S (m ² /g)	平均孔径 D _{av} (nm)		
Sk-11	25	7.9	0.037	18.6	0.022	5.2	12.3	7.3	0.022	0.019
Z42-3	13	7.4	0.018	10.1	0.012	3.0	6.0	8.2	0.012	0.008
X83-6	18	9.8	0.025	10.2	0.015	3.6	7.8	7.6	0.017	0.010
Qp-1	25	14.4	0.035	9.9	0.021	4.9	12.4	6.7	0.027	0.010
Yx58-1	17	4.0	0.023	22.7	0.026	5.9	13.2	7.7	0.012	0.014
Yx58-2	12	2.7	0.016	22.4	0.034	8.0	10.1	13.5	0.008	0.018
Y47-5	15	8.2	0.022	10.8	0.026	6.2	10.7	9.7	0.016	0.012
Y47-6	19	10.7	0.027	10.3	0.018	4.4	9.9	7.3	0.020	0.009

注: STP 为标准状况; 中孔孔径在 2~50 nm 之间; 大孔孔径大于 50 nm

图 3 页岩样品的 N₂ 吸附 BJH 模式孔径分布Fig.3 Pore size distribution calculated by BJH model for N₂ adsorption measurement of shales

(a) 孔隙丰度相对分布; (b) 孔隙体积相对分布

(a) Relative distribution of pore abundance; (b) relative distribution of pore volume

(1) 从 $dV/dD-D$ 图(图 3a)来看, 页岩的孔隙主要集中在小于 10 nm 的范围内, 在大于 10 nm 的范围内孔隙数量较少。孔径小于 2 nm 之后, 孔隙数量开始降低, 这与中国南方高成熟度海相页岩的持续增加有所不同^[19], 说明我们的样品微孔相对不发育。与其他样品不同, Yx58 井的两个样品的孔隙在整个孔径范围内分布较平坦, 数量较少。

(2) 从 $dV/dlgD-D$ 图(图 3b)来看, 各页岩的孔体积分别来自不同孔径范围内孔隙的贡献。样品 Sk-11、Yx58-1 和 Yx58-2 的孔体积呈单峰式分布, 主要来自 10~300 nm 的中孔和大孔贡献; 样品 Y47-6 和 Y47-5 的孔体积呈单峰式分布, 主要来自 7~50 nm 的中孔贡献; 样品 Qp-1、X83-6 和 Z42-3 的孔体积呈双峰式分布, 分别来自 2~10 nm 的细中孔和 10~100 nm 的中孔和大孔贡献。

2.2.2 高压压汞测孔

如图 4 所示, 青山口组页岩样品的进汞曲线可分为 3 阶段: 即低压进汞阶段(压力为 0.01~0.1 MPa), 中压缓慢增加阶段(0.1~34.47 MPa), 高压快速进汞阶段(34.47~379.21 MPa)。样品 Yx58-2 和 Y47-5 在前两个阶段内进汞较大, 其他样品进汞曲线基本一致。各样品的总进汞量在 0.012~0.034 mL/g 之间, 平均为 0.022 mL/g。各样品之间进汞量的差异与前面 N₂ 吸附量存在明显差异, 比如, 样品 Yx58-2 在 N₂ 吸附中具有最低吸附量, 而在压汞测试中具有最大进汞量。压汞法获得的页岩孔隙结构参数见表 2, 由页岩骨架密度和总密度计算得到的孔隙度在 3%~8% 之间, 这比哥伦比亚白垩系页岩油储层的孔隙度偏小^[30]。页岩汞表面积在 6.0~13.2 m²/g 之间, 略高

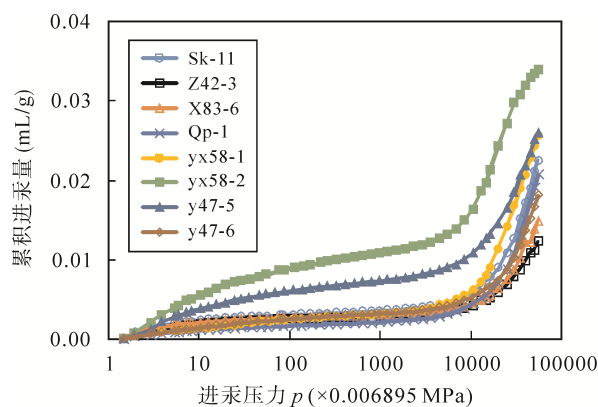


图 4 页岩样品的累积进汞曲线

Fig.4 Cumulative mercury intrusion curves of shale samples

于前面 N₂ 吸附比表面积。利用孔体积和比表面积按圆柱状孔隙模型计算($4V/A$)得到的平均孔径在 6.7~13.5 nm 之间, 平均为 8.5 nm, 略低于 N₂ 吸附法计算得到的平均孔径。这可能是由于压汞法测得的是喉道大小, 而气体吸附法测量的是孔隙大小。

按 Washburn 公式计算得到的孔隙大小为孔喉半径, 由此所得的孔径分布反映的是孔喉大小分布。各样品的孔喉大小主要集中在小于 10 nm 的区间(图 5a), 与 N₂ 吸附孔径分布基本一致, 但其丰度值为 N₂ 吸附的 2 倍, 表明页岩的孔喉分布更集中。页岩的孔体积主要来自小于 100 nm 的孔喉(图 5b), 与孔喉分布相差不同。这与前面 N₂ 吸附孔体积分布明显不同, 主要原因是压汞法测得的是孔喉大小, 不能准确反映孔隙大小分布。N₂ 吸附表明页岩孔隙集中在小于 10 nm 的范围, 而这部分孔隙为页岩的主要连通孔喉。另外, 图 5b 显示页岩在微米级孔隙范围内有一部分的孔隙体积, 这部分是 N₂ 吸附所

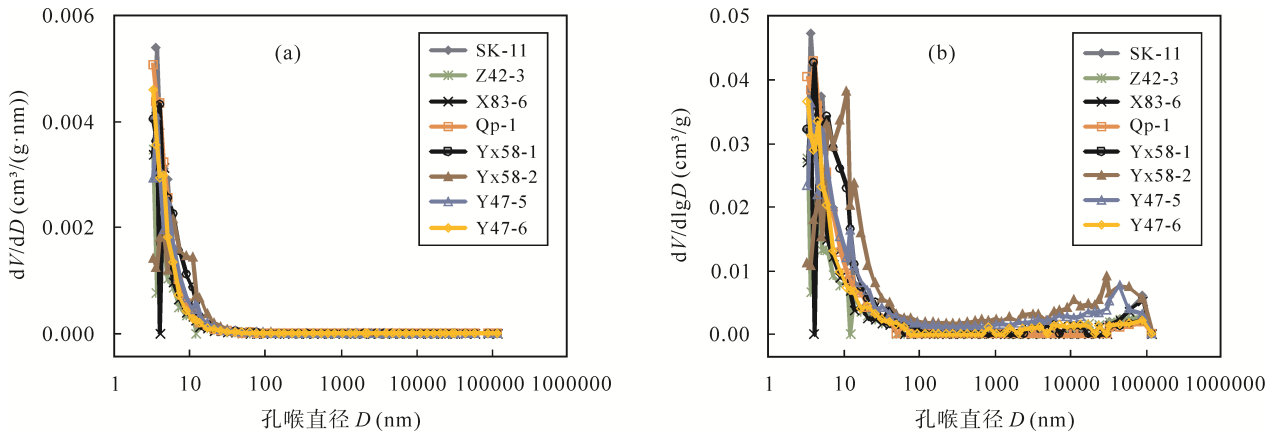


图5 页岩样品的压汞孔喉大小分布

Fig.5 Pore throat size distribution of shale samples derived from mercury intrusion analysis

(a) 孔隙丰度相对分布; (b) 孔隙体积相对分布

(a) Relative distribution of pore abundance; (b) relative distribution of pore volume

检测不到的。页岩中微米级孔隙可能为矿物颗粒间孔^[31],也有可能是层间微裂缝^[32]。样品 Yx58-2 和 Y47-5 含有较多微米级孔隙,表明具有具有良好的页岩油储集物性,而样品 Qp-1 和 Z42-3 微米级孔隙不发育,其储集物性应该较差。

2.2.3 联合孔隙分布

尽管 N_2 吸附法和压汞法测孔的原理不同,但本文两种方法测量所得的页岩孔体积大小相差不大(图 6),表明这两种方法都能较好地测得页岩的孔隙体积。在图 6 中 1:1 线右侧的样品,如 Sk-11 等,因含有较多的微小孔隙(1.7~3.0 nm)的孔隙,其 N_2 吸附孔体积要大于压汞孔体积;而在该线左侧的样品,如 Yx58-2 等,因含有较多的大孔(大于 283 nm),其压汞孔体积要大于 N_2 吸附孔体积。联合应用 N_2 吸附和压汞法可以表征 1.7 nm~120 μm 的较大孔径范围内的孔径分布。两种孔隙测量方法综合表明,页岩的孔隙结构为由数量较多的小于 10 nm 的孔隙喉道连通数量较少的大于 10 nm 的基质孔隙所组成的孔隙网络体系。 N_2 吸附法能较好地反映 1.7~283 nm 范围内的孔隙大小分布,而压汞法能获 3 nm~120 μm 范围内的孔喉大小分布。因此本文以 N_2 吸附 BJH 模型孔径分布中的 2~50 nm 的孔隙体积作为中孔体积,以 N_2 吸附孔径分布中大于 50 nm 部分和压汞孔喉分布中大于 283 nm 的孔隙体积的总和作为大孔体积。若以孔喉直径大于 50 nm 的孔隙体积作为大孔体积,会低估页岩大孔体积的占比,因为页岩中由大于 50 nm 孔喉连通的孔隙体积较小,这也与页岩超低渗透率的实际相一致。计算所得的各样品的中孔和大孔的孔体积见表 2,除样品 Yx58-2 外,其余页岩的中孔

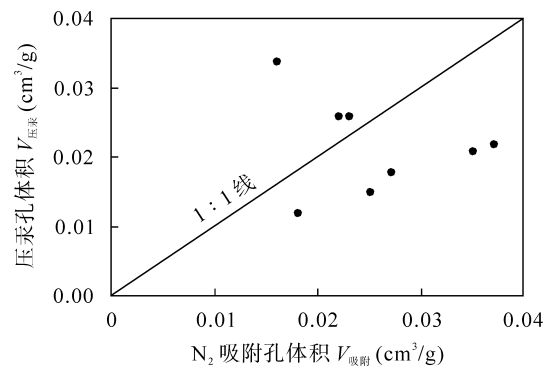


图6 页岩 N_2 吸附孔体积与压汞孔体积的相关关系
Fig.6 Correlation of pore volume derived from N_2 adsorption and mercury intrusion analysis

体积均略微大于大孔体积。其中,样品 Qp-1 含有较多的中孔体积,而样品 Yx58-2 则含有较多的大孔体积。大孔、中孔体积在各样品中的分布差异较大,它们可能对页岩油的富集有不同的影响。

3 讨论

3.1 页岩孔隙结构的影响因素

页岩的孔隙结构非常复杂,影响因素很多,总体上受到沉积作用和成岩作用的控制。为了便于研究,本文试图通过调查页岩组成与孔隙结构参数的相关关系来探讨孔隙结构的主要影响因素。各页岩样品的黏土矿物含量较高,但黏土矿物与孔隙结构参数之间的相关关系不明显,这可能与黏土矿物含量变化不大或原生黏土矿物相关孔隙受到其他成岩作用改造有关。石英含量与大孔体积之间存在一定的正相关关系(图 7a),可能与碎屑石英矿物颗粒有

利于粒间大孔的发育和保存有关。研究表明页岩中随着硅质组分(石英矿物)含量的增加,大孔体积占比会增加^[31],样品 Yx58-2 的石英含量最高,其大孔体积占比也最大。长石含量与中孔体积之间的存在一定的正相关关系(图 7b),这可能与长石颗粒粒间中孔或溶蚀孔隙的发育有关^[33]。碳酸盐矿物含量与 N₂ 吸附孔体积之间存在较明显的负相关关系(图 7c),这与前人数据一致^[10]。本文页岩碳酸盐矿物含量较低,大多是次生成因^[34],碳酸盐矿物在硅质页岩中

主要以胶结物形式充填于孔隙和裂缝中或交代其他矿物^[16,33],对孔隙起着严重的破坏作用。样品 SK-11 和 Qp-1 的碳酸盐矿物含量较低,总孔体积较高,而样品 Z42-3 和 Yx58-1 的碳酸盐矿物含量较高,总孔体积也相应的最低。

页岩 TOC 含量与孔体积的相关性不明显,可能原因在于总有机碳组成的多样性。TOC 可来源于 3 部分:(1)未排出的烃类;(2)固体沥青;(3)残留干酪根^[35],不同组成对页岩孔隙的影响不同。除样品

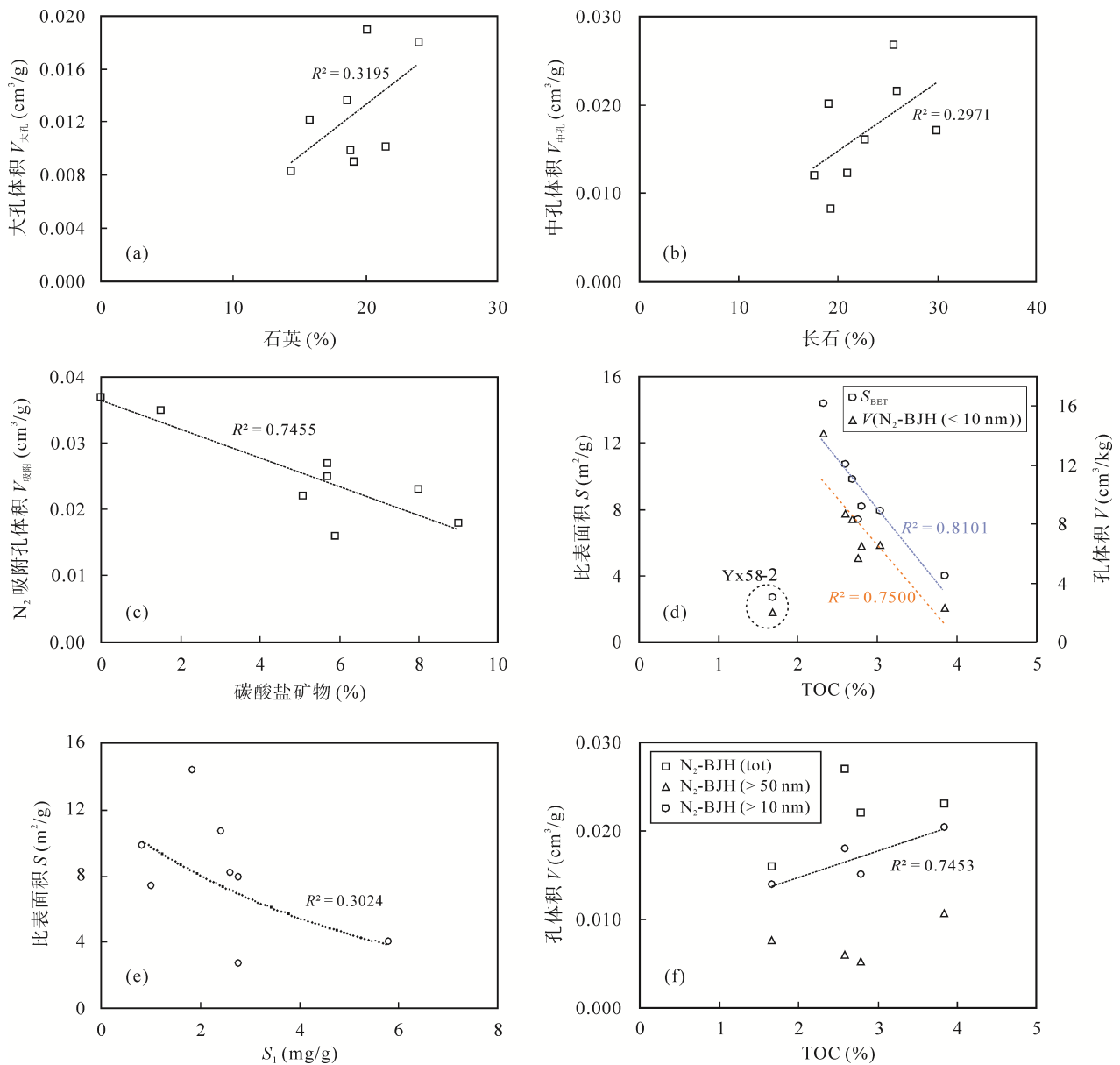


图 7 页岩组成与孔隙结构参数的相关关系

Fig.7 Correlations between shale composition and pore structure parameters

- (a) 石英含量与大孔体积; (b) 长石含量与中孔体积; (c) 碳酸盐矿物含量与 N₂ 吸附孔体积; (d) TOC 含量与比表面积或小于 10 nm 的孔隙体积; (e) 自由烃 S₁ 含量与比表面积; (f) TOC 含量与不同孔径范围的孔隙体积
- (a) Quartz content and macropore volume; (b) feldspar content and mesopore volume; (c) carbonate mineral content and pore volume of N₂ adsorption; (d) TOC content and specific surface area or pore volume of pores < 10 nm; (e) free hydrocarbon S₁ content and specific surface area; (f) TOC content and pore volume of pores in different pore size ranges

Yx58-2外,各样品的TOC含量与小于10 nm的孔隙体积和比表面之间有较明显的负相关关系(图7d)。自由烃 S_1 含量与比表面积之间存在一定的负相关关系(图7e),表明游离油通过占据吸附位降低了页岩比表面积。游离态油分子大小在1 nm左右^[11],能够进入到小于10 nm的孔隙内。前人通过对比抽提前后孔体积的变化,结果表明抽提后微孔体积有明显的增加^[36],表明存在沥青充填微小孔现象。生烃能力较强的有机质,产生的沥青较多,充填孔隙所造成的孔体积降低较明显;生烃能力较低情况下,沥青充填效应较弱^[37]。青山口组页岩有机质类型好,生烃量大,能发生较严重的沥青充填孔隙效应。样品Yx58-2在较低的TOC含量下具有异常低的微孔体积,可能与较高的石英和游离烃含油有关。高成熟度页岩的TOC含量与比表面积之间呈正相关关系,有机质微孔发育^[12];而我们的样品处在生油窗内,有机质本身微孔不发育,并且对微孔起着严重的破坏作用。

在 R_0 值大于1.2%的样品中,TOC含量与孔径大于10 nm的孔隙体积之间存在较好的正相关关系(图7f),表明这些样品中可能发育大于10 nm的有机孔,这部分TOC主要来自残留干酪根和固体沥青。有机孔的发育与有机质成熟度和类型密切相关,前人对Woodford海相页岩的有机质孔隙发育特征的研究发现,有机孔在 R_0 大于1.23%时出现,并且受到有机质类型的影响^[38]。由于湖相I型有机质相比海相II型有机质的生烃潜力更大、生烃活化能要高^[39],有机孔的形成可能有所不同。生油窗阶段,湖相页岩有机孔的形成可能受排烃作用的影响较大。前人通过对成熟度较高的青山口组页岩的扫描电子显微镜观察发现存在孔径在20~50 nm的有机孔^[10]。通过对线性回归得到的方程计算,并设定固体有机质的密度为 1.22 g/cm^3 ^[35],得到有机孔占有有机质体积的比约为30%,与美国Barnett页岩的有机质孔隙率相当^[14],表明在这些较高成熟度样品中有机孔可能是一种较重要孔隙类型。由于样品量少,所得结论只是初步认识,还需后续更多样品数据的支撑。

3.2 页岩含油量影响因素

页岩孔隙空间作为页岩油聚集的场所,其孔体积对页岩含油量有着重要的影响。页岩含油饱和度 I_{OS} 与汞孔隙度之间存在非常好的正相关关系(图8a),而与 N_2 吸附孔体积无明显相关性。 N_2 吸附法测量的

孔体积为 N_2 分子能够达到的孔隙空间的体积,相比压汞法而言(仪器最高压力所能达到的孔隙喉道为3 nm),其所能通过的孔隙喉道更小,约在0.7 nm左右^[40],这也是前面微孔发育样品的 N_2 吸附孔体积略大于汞侵入孔体积的原因(图6)。页岩的孔隙结构是由许多孔径较小(小于10 nm)的孔喉连通少数孔径较大(大于10 nm)的基质孔隙所组成的孔隙网络体系。游离油分子本身的大小在1 nm左右,相比 N_2 分子只能通过较大的孔隙喉道进入到基质孔隙内,因此页岩含油量与 N_2 吸附孔体积之间的相关关系较弱。

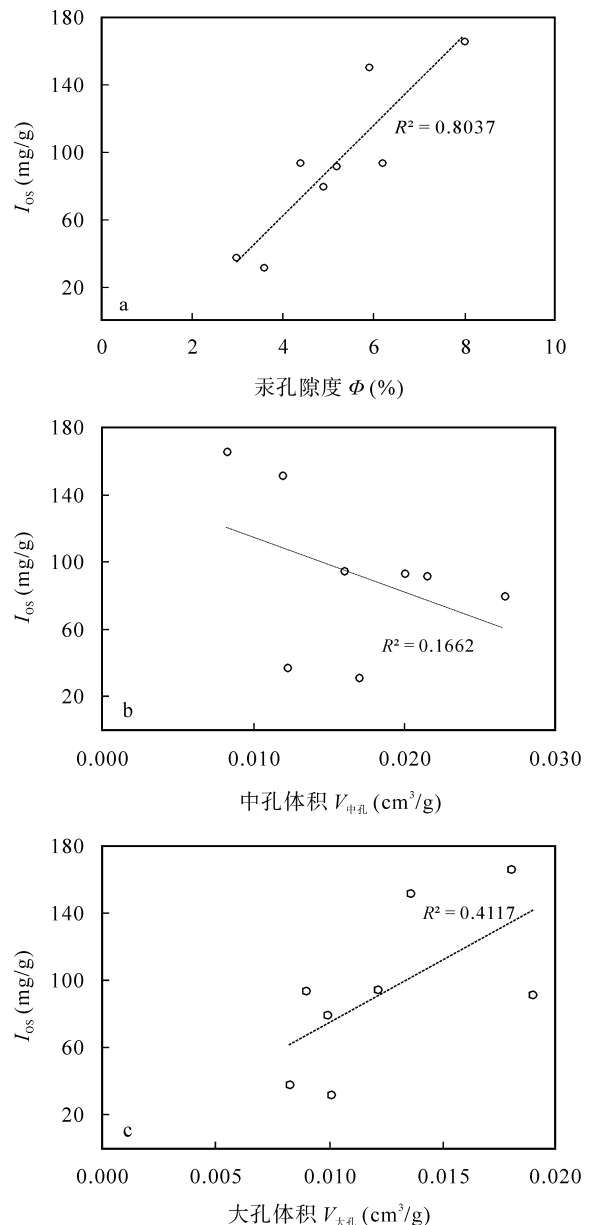


图8 页岩的含油饱和度 I_{OS} 与汞孔隙度(a)、中孔体积(b)和大孔体积(c)的相关关系

Fig.8 Correlations between oil saturation index I_{OS} and Hg porosity (a), mesoporous volume (b), and macroporous volume (c)

对于压汞测试, 游离油分子完成能通过孔喉直径大于 3 nm 的喉道进入到页岩基质孔隙内, 因此页岩的含油量与汞孔隙度之间的呈较好的正相关关系。最后, 本文认为汞侵入法测量的孔体积为有效孔体积(油分子能达到的孔隙体积), 而 N_2 吸附法测量的孔体积则含有一定部分的无效孔体积(油分子未能达到的孔隙体积)。

进一步的分析表明, 含油饱和度随中孔体积的增加而降低, 随大孔体积的增加而增大(图 8b, 8c), 表明不同孔径范围的孔隙对页岩含油量有不同的影响。页岩含油量与大孔体积之间的正相关关系表明, 页岩油主要储集在较大孔隙内, 这与前人所得认识一致^[10]。与前面游离油充填微小孔隙降低页岩比表面积相似, 当含油量较大时, 游离油可能会充填到中孔内或吸附在中孔表面, 从而降低页岩的 N_2 吸附中孔体积。前人研究表明, 在较高成熟度条件下去除可溶有机质后页岩的中孔体积有所增加, 表明存在沥青充填中孔现象^[36]。另一方面, 随着页岩中孔喉道体积的增大, 页岩的孔隙连通性变好, 渗透性提高, 可能不利于页岩油的保存。研究表明页岩的渗透率受到孔喉半径和微孔、中孔及大孔体积占比的控制: 孔喉半径越大, 各类孔隙占比越均匀, 页岩的渗透率越高^[41]。本文测量的孔体积为油占有后残留下来的体积部分, 为了能更加准确地反映孔隙结构对页岩含油量的影响, 需要对油进行抽提以获取油充填前的孔体积, 并进行抽提前后孔隙变化的比较研究。页岩的孔喉结构非常复杂, 其对页岩含油量的影响也非常重要, 本文研究表明压汞法能有效表征页岩孔喉大小分布, 但其具体空间形态和分布还需要其他手段更多的深入研究, 例如岩石的三维空间扫描立体成像技术^[15]。

样品 Yx58-1 和 Yx58-2 的含油量参数 S_1 和 I_{OS} 最大(表 1), 含油饱和度参数 I_{OS} 均超过了 100 mg/g, 表明具有一定的页岩油资源潜力^[3]。综合分析发现, 这两个样品微孔、中孔体积和比表面积较低, 而大孔体积和汞孔隙度较高, 平均孔径较大, 从孔隙结构角度来讲有利于页岩油的聚集。进一步分析它们的微孔不发育而大孔发育的原因可能在于: (1) 较高含量的游离烃会充填更多的微小孔隙; (2) 高成熟度条件下固体沥青或干酪根会产生一定的有机质中孔和大孔。两个样品的 TOC 含量有较大差别, TOC 含量高的样品其自由烃 S_1 的含量明显高于 TOC 含量低的样品, 表明生油量依然对页岩含油量起着重

要的控制作用。

4 结 论

(1) 青山口组页岩样品的汞孔隙度在 3%~8% 之间, 平均 5.2%, 平均孔喉直径在 6.7~13.5 nm 之间; N_2 吸附 BJH 孔体积在 0.016~0.037 cm^3/g 之间, 平均值为 0.025 cm^3/g , BET 比表面 2.7~14.4 m^2/g 之间, 平均值为 8.1 m^2/g ; 综合两种方法, 页岩的孔隙结构为由许多孔径较小(小于 10 nm)的孔喉连通少数孔径较大(大于 10 nm)的基质孔隙组成的孔隙网络体系。

(2) 页岩的黏土矿物含量与孔隙结构参数之间无明显相关关系; 石英含量与大孔体之间有一定的正相关关系, 可能与石英颗粒有利于粒间孔的发育和保存有关; 孔隙体积随着碳酸盐矿物含量的增加而明显降低, 这与碳酸盐矿物主要以胶结物形式对页岩孔隙起着破坏作用有关; 自由烃 S_1 含量与比表面积之间有较明显的负相关关系, 表明发生了沥青充填微小孔隙作用。

(3) 页岩的含油饱和度 I_{OS} 与汞孔隙度之间存在明显的正相关关系, 表明汞孔隙度对页岩含油量有重要的控制作用。页岩 I_{OS} 值随大孔体积的增加而增大, 表明页岩油主要储存在大孔内。 I_{OS} 值随中孔体积的增加而降低, 一方面可能与游离油充填中孔或占据中孔表面有关, 另一方面可能与中孔孔喉越发育, 越不利于残留油保存有关。

(4) 综合分析发现, 页岩的汞孔隙度越大, 大孔越发育, 越有利于页岩油聚集。样品 Yx58-1 和 Yx58-2 的 I_{OS} 值均超过了 100 mg/g, 同时具有有利的孔隙结构, 表明古龙凹陷西部 Yx58 井地区青山口组底部具备一定的页岩油资源潜力。

感谢卫明明老师及另一位匿名审稿专家对初稿提出的非常宝贵的修改意见。

参考文献(References):

- [1] 张厚福, 方朝亮, 高先志, 张枝焕, 蒋有录. 石油地质学[M]. 第 4 版. 北京: 石油工业出版社, 2008: 1-345.
Zhang Hou-fu, Fang Cao-liang, Gao Xian-zhi, Zhang Zhi-huan, Jiang You-lu, Petroleum Geology [M]. 4th ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008: 1-345 (in Chinese).
- [2] Jarvie D M. Shale Resource systems for oil and gas: Part 1 — Shale-gas resource systems [J]. AAPG Memoir, 2012. 97: 69-87.
- [3] Jarvie D M. Shale resource systems for oil and gas: Part 2 —

- Shale-oil resource systems [J]. AAPG Memoir, 2012, 97: 89–119.
- [4] Liang C, Chao Y C, Jiang Z X, Wu J, Song G Q, Wang Y S. Shale oil potential of lacustrine black shale in the Eocene Dongying depression [J]. AAPG Bulletin, 2017, 101(11): 1835–1858.
- [5] Li Q, You X L, Jiang Z X, Zhao X Z, Zhang R F. A type of continuous petroleum accumulation system in the Shulu sag, Bohai Bay basin, eastern China [J]. AAPG Bulletin, 2017, 101(11): 1791–1811.
- [6] Huang W B, Hersi O S, Lu S F, Deng S W. Quantitative modelling of hydrocarbon expulsion and quality grading of tight oil lacustrine source rocks: Case study of Qingshankou 1 member, central depression, southern Songliao Basin, China [J]. Mar Pet Geol, 2017, 84: 34–48.
- [7] 曾维主, 宋之光, 曹新星. 松辽盆地北部青山口组烃源岩含油性分析[J]. 地球化学, 2018, 47(4): 345–353.
Zeng Wei-zhu, Song Zhi-guang, Cao Xin-xing. Oil potential of Qingshankou Formation source rocks in northern Songliao Basin [J]. Geochimica, 2018. 47(4): 345–353 (in Chinese with English abstract).
- [8] Huang Z K, Chen J P, Xue H T, Wang Y J, Wang M, Deng C P. Microstructural characteristics of the Cretaceous Qingshankou Formation shale, Songliao Basin [J]. Pet Explor Develop, 2013, 40(1): 61–68.
- [9] Wang M, Xue H T, Tian S S, Wilkins R W T, Wang Z W. Fractal characteristics of Upper Cretaceous lacustrine shale from the Songliao Basin, NE China [J]. Mar Pet Geol, 2015, 67: 144–153.
- [10] Wang M, Yang J X, Wang Z W, Lu S F. Nanometer-scale pore characteristics of lacustrine shale, Songliao Basin, NE China [J]. PLOS ONE, 2015, 10(8): 1–18.
- [11] Nelson P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales [J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(3): 329–340.
- [12] Tian H, Pan L, Zhang T W, Xiao X M, Meng Z P, Huang B J. Pore characterization of organic-rich Lower Cambrian shales in Qiannan Depression of Guizhou Province, southwestern China [J]. Mar Pet Geol, 2015, 62: 28–43.
- [13] Han Y J, Mahlstedt N, Horsfield B. The Barnett Shale: Compositional fractionation associated with intraformational petroleum migration, retention, and expulsion [J]. AAPG Bulletin, 2015, 99(12): 2173–2202.
- [14] 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(11/12): 848–861.
- [15] 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.
- [16] Milliken K L, Esch W L, Reed R M, Zhang T W. Grain assemblages and strong diagenetic overprinting in siliceous mudrocks, Barnett Shale (Mississippian), Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(8): 1553–1578.
- [17] Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, Bustin A M M, Chalmers G R L, He L, Melnichenko Y B, Radlinski A P, Blach T P. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. Fuel, 2013, 103: 606–616.
- [18] Okolo G N, Everson R C, Neomagus H W J P, Roberts M J, Sakurovs R. Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques [J]. Fuel, 2015, 141: 293–304.
- [19] Tian H, Pan L, Xiao X M, Wilkins R W T, Meng Z P, Huang B J. A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods [J]. Mar Pet Geol, 2013, 48: 8–19.
- [20] Chalmers G R L, Bustin R M. A multidisciplinary approach in determining the maceral (kerogen type) and mineralogical composition of Upper Cretaceous Eagle Ford Formation [J]. Int J Coal Geol, 2017, 171: 93–110.
- [21] Feng Z Q, Jia C Z, Xie X N, Zhang S, Feng Z H, Timothy A C. Tectonostratigraphic units and stratigraphic sequences of the nonmarine Songliao basin, northeast China [J]. Basin Res, 2010, 22(1): 79–95.
- [22] Liu C L, Wang Z L, Guo Z Q, Hong W Y, Dun C, Zhang X, Li B, Wu L Q. Enrichment and distribution of shale oil in the Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, Northeast China [J]. Mar Pet Geol, 2017, 86: 751–770.
- [23] 曾花森, 霍秋立, 张晓畅, 鄢仁勤, 姜淑杰. 应用岩石热解数据 S₂-TOC 相关图进行烃源岩评价[J]. 地球化学, 2010, 39(6): 574–579.
Zeng Hua-sen, Huo Qiu-li, Zhang Xiao-chang, Yan Ren-qin, Jiang Shu-jie. Source rock evaluation using the S₂-TOC plot from Rock-Eval pyrolysis [J]. Geochimica, 2010, 39(6): 574–579 (in Chinese with English abstract).
- [24] Cavelan A, Boussafir M, Rozenbaum O, Laggoun-Defarge F. Organic petrography and pore structure characterization of low-mature and gas-mature marine organic-rich mudstones: Insights into porosity controls in gas shale systems [J]. Mar Pet Geol, 2019, 103: 331–350.
- [25] Cao T T, Song Z G, Wang S B, Xia J. Characterization of pore structure and fractal dimension of Paleozoic shales from the northeastern Sichuan Basin, China [J]. J Gas Sci Eng, 2016, 35: 882–895.
- [26] Wei M M, Zhang L, Xiong Y Q, Li J H, Peng P A. Nanopore structure characterization for organic-rich shale using the non-local-density functional theory by a combination of N-2 and CO₂ adsorption [J]. Micropor Mesopor Mater, 2016, 227: 88–94.
- [27] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure Appl Chem, 1985, 57(4): 603–619.
- [28] Clarkson C R, Freeman M, He L, Agamalian M, Melnichenko Y B, Mastalerz M, Bustin R M, Radliński A P, Blasch T P. Characterization of tight gas reservoir pore structure using

- USANS/SANS and gas adsorption analysis [J]. *Fuel*, 2012, 95: 371–385.
- [29] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 60(1–3): 1–17.
- [30] Julia T, Suarez-Ruiz I, Marquez R, Ruiz B. The role of solid bitumen in the development of porosity in shale oil [J]. *Int J Coal Geol*, 2015, 147: 126–144.
- [31] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas [J]. *Mar Pet Geol*, 2009, 26(6): 916–927.
- [32] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Hammes U. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1071–1098.
- [33] 蔡利学, 金晓辉, 肖文玲. 成岩演化作用对油气运移方式的影响——以松辽盆地西部齐家、古龙凹陷扶杨油层为例[J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(4): 460–465.
Cai Li-xue, Jin Xiao-hui, Xiao Wen-ling. Diagenetic evolution and its effects on hydrocarbon migration: A case from the Fuyang reservoir in the Qijia-Gulong Sag, the West Songliao Basin [J]. *Oil Gas Geol*, 2008, 29(4): 460–465 (in Chinese with English abstract).
- [34] 闫建萍, 刘池阳, 马艳萍. 成岩作用与油气侵位对松辽盆地齐家-古龙凹陷扶杨油层物性的影响[J]. *沉积学报*, 2009, 27(2): 212–220.
Yan Jian-ping, Liu Chi-yang, Ma Yan-ping. Influence of diagenesis and hydrocarbon emplacement on the quality of the Fuyang Reservoir in Songliao Basin [J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 2009, 27(2): 212–220 (in Chinese with English abstract).
- [35] Romero-Sarmiento M F, Ducros M, Carpentier B, Lorant F, Cacas M C, Pegaz-Fiornet S, Wolf S, Rohais S, Moretti I. Quantitative evaluation of TOC, organic porosity and gas retention distribution in a gas shale play using petroleum system modeling: Application to the Mississippian Barnett Shale [J]. *Mar Pet Geol*, 2013, 45: 315–330.
- [36] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, Chen Y Y. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10): 1621–1643.
- [37] Chen J, Xiao X M. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation[J]. *Fuel*, 2014, 126: 173–181.
- [38] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, Rai C S. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity [J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 103: 26–31.
- [39] Liao L L, Wang Y P, Chen C S, Shi S Y, Deng R. Kinetic study of marine and lacustrine shale grains using Rock-Eval pyrolysis: Implications to hydrocarbon generation, retention and expulsion [J]. *Mar Pet Geol*, 2018, 89: 164–173.
- [40] Carrasco-Marin F, Alvarez-Merino M A, Moreno-Castilla C. Microporous activated carbons from a bituminous coal [J]. *Fuel*, 1996, 75(8): 966–970.
- [41] Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada [J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 103: 120–131.