

非常规天然气

# 海相页岩和陆相页岩等温吸附特性及控制因素

高和群,曹海虹,丁安徐,龚月,李陈,叶建国,岳小金

(中国石油化工股份有限公司华东分公司石油勘探开发研究院,江苏扬州 225007)

**摘要:**以海相、陆相页岩等温吸附测试数据为基础,探讨其等温吸附特性及与各控气因素的关系,详细论述了它们的异同之处。结果表明,海相页岩的等温吸附曲线形态变化较小,而陆相页岩明显分为2部分,即含有煤岩成分的页岩,其最大吸附量远高于海相,不含煤岩的则较低;海相、陆相页岩最大吸附量与总有机碳(TOC)、比表面积均呈正相关,另外,海相页岩与镜质组反射率( $R_o$ )、石英含量呈正相关,与黏土含量呈负相关,而陆相页岩的这一特点却不甚明显;海相页岩虽处在过成熟阶段,但最大吸附量和 TOC 依然呈正相关,陆相页岩的变质程度低于海相,与最大吸附量的关系呈现出2段式变化模型, $R_o < 1.30\%$ 时,即在成熟阶段前,最大吸附量随 $R_o$ 值的升高而增大, $R_o > 1.30\%$ 时,即达到成熟阶段之后,则变小。分析认为,海相、陆相页岩的沉积环境、沉积演化史及有机质类型是形成这些特征的重要因素。

**关键词:**海相页岩;陆相页岩;等温吸附;最大吸附量;相关性

**中图分类号:** TE135

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-1926(2013)06-1290-08

**引用格式:** Gao Hequn, Cao Haihong, Ding Anxu, *et al.* Isotherm adsorption characteristic of marine and continental shale and its controlling factors[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(6): 1290-1297. [高和群,曹海虹,丁安徐,等.海相页岩和陆相页岩等温吸附特性及控制因素[J].*天然气地球科学*, 2013, 24(6): 1290-1297.]

## 0 引言

页岩气指赋存于富含有机质的暗色或炭质泥页岩中,吸附于有机质和黏土矿物表面,或游离于基质孔隙和天然裂缝中,具有商业开采价值的生物成因或热成因的非常规天然气<sup>[1]</sup>。其中,以吸附状态赋存在页岩中的天然气高达85%<sup>[2]</sup>,一般在40%以上<sup>[3-6]</sup>,所以页岩储层的吸附性能是页岩气资源评价的重要因素之一。

受制于沉积环境的控制,不同成因类型的页岩其特性各异,因此页岩的等温吸附特点及其控制因素亦有不同,对不同沉积环境下形成的海相页岩和陆相页岩的吸附性能进行研究,在页岩储层评价中具有重要的意义,本文根据页岩的成因类型,将其划分成海相页岩和陆相页岩进行研究。

## 1 样品与实验

分别选取川东南地区彭水区块 CD-1 井龙马溪组、湘中凹陷 XZ-1 井大隆组、黔南地区 QN-1 井九门冲组及川西地区新场构造 CX-1 井、CX-2 井的须家河组页岩为研究对象,样品具体信息见表 1, CD-1 井、XZ-1 井、QN-1 井的样品为海相泥页岩, CX-1 井和 CX-2 井的样品为陆相泥页岩。CD-1 井龙马溪组海相页岩中富含笔石化石,炭质含量较高,页理较为发育,页理之间夹有黄铁矿, XZ-1 井大隆组为含灰硅质页岩,多见有放射虫及海绵针,水平层理较为发育且有大量方解石脉充填, QN-1 井九门冲组页岩中黄铁矿极为发育,镜下观察见有骨针及硅质胶结鲕粒, CX-1 井和 CX-2 井须家河组五段陆相泥页岩中夹有煤岩条带,且个别样中富含植物碎片(图 1)。

收稿日期:2013-02-06;修回日期:2013-04-27.

基金项目:中国石油化工股份有限公司先导项目“页岩气含气量测试技术方法”(编号:34600012-11-z-zc0613-192);中国石油化工股份有限公司华东分公司科技项目“页岩气关键试验技术研究”(编号:HDF/KJ2011-1)联合资助.

作者简介:高和群(1983-),男,山东菏泽人,助理工程师,硕士,主要从事非常规气实验及地质研究. E-mail: gaohequn@163.com.

表 1 等温吸附测试样品信息

Table 1 Information of isotherm adsorption samples

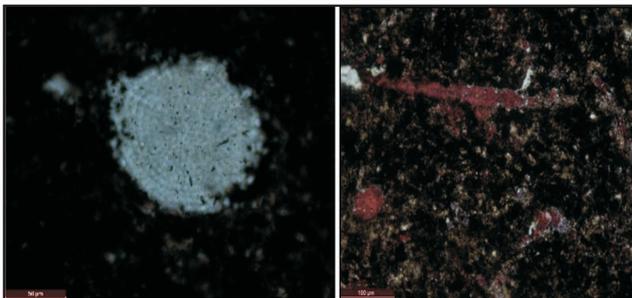
井号	样品号	深度/m	岩性	层位	沉积类型	
					沉积亚相	沉积相
CD-1	CD1-89	2 103.75~2 103.79	灰黑色页岩	S <sub>1</sub> l	深水陆棚相	海相
	CD1-92	2 116.47~2 116.51				
	CD1-96	2 132.57~2 132.64				
	CD1-97	2 139.75~2 139.94				
	CD1-98	2 141.86~2 141.92				
	CD1-100	2 147.42~2 147.46				
	CD1-103	2 158.26~2 158.30				
XZ-1	XZ1-1-3	600.25~600.28	灰黑色灰质页岩	P <sub>2</sub> d	半深海盆地相	
QN-1	QN1-1-1	2 370.69~2 370.98	灰黑色炭质页岩	∈ <sub>1</sub> jm	深水陆棚相	
	QN1-5-1	2 409.74~2 410.00			半深海盆地相	
CX-1	CX1-1-1	3 028.81~3 029.01	灰黑色粉砂质泥岩夹煤岩条带	T <sub>3</sub> x <sub>5</sub>	滨浅湖相	陆相
	CX1-1-3	3 032.13~3 032.33	灰黑色泥岩夹煤岩条带			
	CX1-2-1	3 034.67~3 034.87	灰黑色泥岩含煤线			
	CX1-2-6	3 041.18~3 041.38	灰黑色炭质泥岩夹煤层			
	CX1-3-1	3 042.82~3 043.02	灰黑色炭质泥岩夹煤岩条带			
	CX1-3-2	3 043.68~3 043.87	灰黑色炭质泥岩夹煤层			
	CX1-4-3	3 055.54~3 055.73	灰黑色含粉砂质泥岩			
	CX1-4-4	3 057.56~3 057.72	灰黑色炭质泥岩			
CX-2	CX2-1-6	3 077.64~3 077.84	灰黑色泥岩			
	CX2-3-1	3 090.55~3 090.70	灰黑色泥岩			
	CX2-3-2	3 092.42~3 092.63				



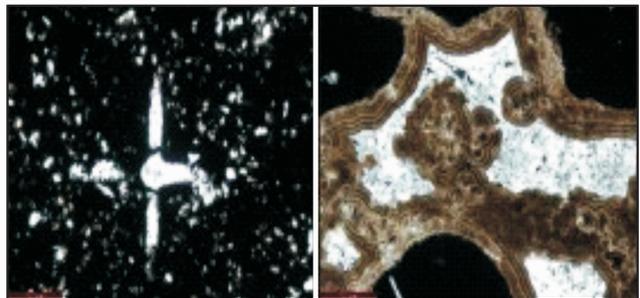
(a)CD-1井, 龙马溪组富笔石炭质页岩



(b)CX-1井, 灰色泥岩中富含植物碎片, 灰黑色页岩夹煤线



(c)XZ-1井, 硅质页岩中见放射虫及海绵针发育



(d)QN-1井, 硅质页岩中见骨针及硅质胶结鲕粒

图 1 海相页岩和陆相页岩岩性照片

Figure 1 Lithology photos of marine and continental shale

样品测试采用美国麦克仪器公司研制的 HP-VA-200 型高温高压等温吸附仪,实验前将页岩样品粉碎至 40~60 目,在 105℃ 下烘干 1.5h 后,然后将预处理的样品在 80℃ 下抽真空脱气,分析测试过程参照 SY/T 6132-1995 进行。测试温度对等温吸附结果的影响是显而易见的,相同压力下,温度越高,吸附量越小,这个结论已取得共识<sup>[1,6-10]</sup>,所以为了保证测试条件的一致性,所有样品测试温度均在 30~33℃ 的条件下进行。将每个压力点下的饱和吸附量对应的平衡压力作图,即得该样品的等温吸附曲线,然后将测试结果用朗格缪尔方程进行处理。

## 2 海相页岩和陆相页岩等温吸附特性

海相沉积环境中形成的页岩,其等温吸附曲线变化不大[图 2(a)],3 口井的朗格缪尔体积  $V_L$  为 1.46~2.97  $m^3/t$ ,平均为 2.15  $m^3/t$ ,朗格缪尔压力  $P_L$  为 0.62~3.77MPa,平均为 1.52MPa;图 2(b)

中 2 口陆相成因的页岩气井其等温吸附曲线明显分为 2 个部分,含有煤线或夹有煤层的页岩,其  $V_L$  为 3.21~14.88  $m^3/t$ ,平均为 7.22  $m^3/t$ , $P_L$  为 1.67~3.87MPa,平均为 2.70MPa,表现出了较高的吸附性能,较高的朗格缪尔压力也表明其等温吸附曲线形态较为平缓;不含煤岩成分的页岩[图 2(b)红框内部分]其  $V_L$  均在 2.00  $m^3/t$  以下,为 1.01~2.03  $m^3/t$ ,平均为 1.59  $m^3/t$ , $P_L$  为 0.75~2.02MPa,平均为 1.36MPa,吸附性能较小。

由此可以看出,海相页岩由于在较大范围内处在一个较为稳定的沉积环境中,其相变不大,沉积形成的页岩其岩性较为均一,空间展布上较为连续,其等温吸附性能比较稳定;而陆相页岩往往处在一个较为动荡的沉积环境中,其相变大,不能在很大范围内保持稳定的沉积,沉积形成的页岩非均质性强,空间展布上变化很大,其等温吸附性能不如海相页岩稳定。

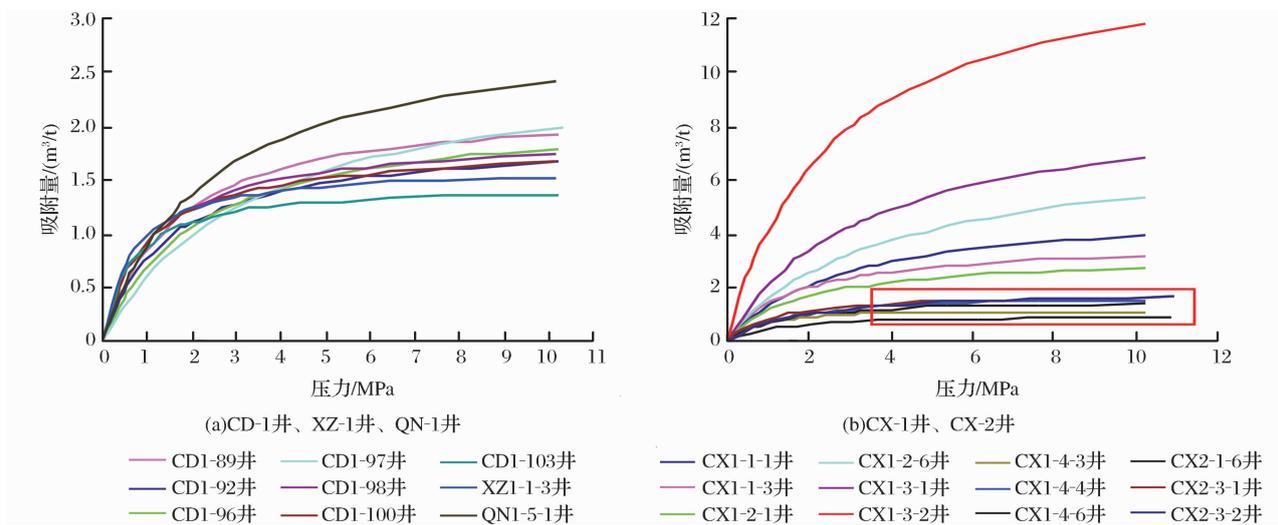


图 2 海相页岩和陆相页岩等温吸附曲线对比[(b)图红框内为无煤页岩样吸附曲线]

Figure 2 Comparison of isothermal curves for marine and continental shale

## 3 控制因素

影响页岩等温吸附的因素很多,温度和压力是 2 个较为明显的环境因素,前人<sup>[1,6-10]</sup>已做过大量的研究,也取得了较为一致的认识,对页岩本身的性质与等温吸附之间关系的研究相对较少,本文从页岩总有机碳(TOC)、有机质热演化程度、比表面积及全岩黏土石英含量等研究海相、陆相页岩等温吸附控制因素之异同。

### 3.1 总有机碳

海相、陆相页岩等温吸附的大小与其总有机碳

(TOC)具有一致的正相关性,即随着页岩中总有机碳含量的升高而升高,如图 3 所示。2 套页岩最大吸附量与总有机碳的相关性系数一般在 0.5 以上,有机碳含量是影响页岩等温吸附的因素之一。图 3 (b)中陆相页岩的相关系数高达 0.92,页岩吸附性能与有机碳的线性相关性最好,表明陆相页岩中总有机碳的大小是其吸附性能高低的决定性因素之一,而海相页岩的相关性较差,其吸附性能的高低受制于多种因素的影响。

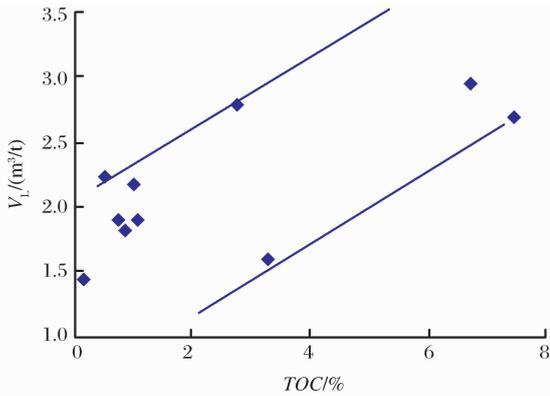
### 3.2 有机质热演化程度

反映有机质热演化程度的参数很多,其中镜质

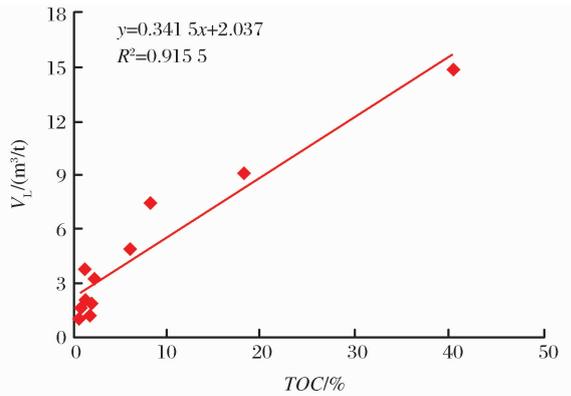
组反射率( $R_o$ )是反映有机质热演化程度最主要的光性标志之一。页岩最大吸附量与镜质组反射率之间的关系代表了吸附性能与热演化程度的关系。按照镜质组反射率( $R_o$ )的大小,有机质的热演化程度可划分为3大段5小段,各阶段所对应的 $R_o$ 值如下: $R_o < 0.5\%$ 属于未成熟阶段; $R_o = 0.5\% \sim 2.0\%$ 属于成熟阶段(其中 $R_o = 0.5\% \sim 0.7\%$ 属于低成熟阶段; $R_o = 0.7\% \sim 1.3\%$ 属于成熟阶段; $R_o = 1.3\% \sim 2.0\%$ 属于高成熟阶段); $R_o > 2.0\%$ 属于过成熟阶段<sup>[11]</sup>。2套页岩的镜质组反射率之间差别很大,3口页岩气井的海相页岩镜质组反射率,除一个样的 $R_o$ 值为1.60%外,其余均在2.60%以上,有机质热演化程度处于过成熟阶段,为干气生成阶段<sup>[12]</sup>;2口页岩气井的陆相页岩 $R_o$ 值均在1.60%以下,处于

低成熟阶段至高成熟阶段之间,为湿气生成阶段,如图4。海相页岩的热演化程度远高于陆相页岩。

虽然海相页岩处于过成熟阶段,但最大吸附量与镜质组反射率之间呈正相关性,即 $R_o$ 值越高,其最大吸附量越大,如图4(a)所示,图中的 $R_o$ 值最高为3.38%,可以预见, $R_o$ 值更高的话,其吸附量会更大,这进一步说明海相页岩处在一个较高的热演化生气阶段。而陆相页岩虽然处于较低的热演化阶段,但其与最大吸附量之间的关系呈现出2段式变化模型[图4(b)]:在 $R_o < 1.30\%$ 时,镜质组反射率与最大吸附量呈正相关,即在达到成熟阶段前,最大吸附量随 $R_o$ 值的升高而增大;当 $R_o > 1.30\%$ 时,最大吸附量与镜质组反射率呈负相关,即达到热成熟阶段之后,随 $R_o$ 值的升高而减小。



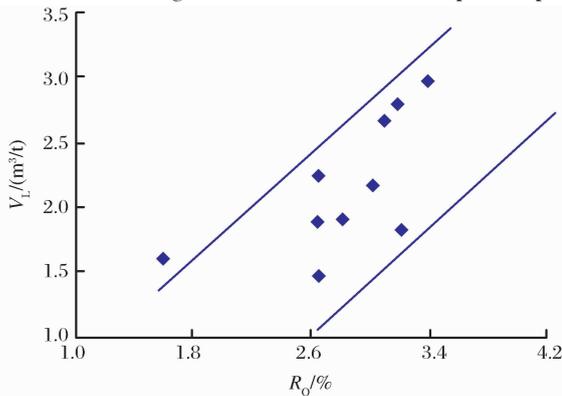
(a)CD-1井、XZ-1井、QN-1井



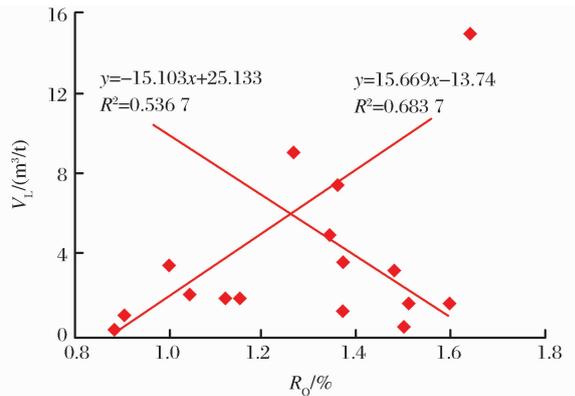
(b)CX-1井、CX-2井

图3 海相、陆相页岩吸附性能与有机碳的关系

Figure 3 Correlation of adsorption capacity and TOC in marine and continental shale



(a)CD-1井、XZ-1井、QN-1井



(b)CX-1井、CX-2井

图4 海相、陆相页岩吸附性能与有机质热演化程度的关系

Figure 4 Correlation of adsorption capacity and organic thermal evolution in marine and continental

这一现象的出现与沉积演化史有关,海相页岩大都形成于早古生代<sup>[13-14]</sup>,沉积演化时间较长,成熟度较高,陆相页岩多形成于中生代及新生代盆地,演化周期相对较短,导致其成熟度普遍低于海相<sup>[15-18]</sup>。

由于沉积环境的不同,其有机质类型也不尽相同,干酪根类型的不同是造成海相、陆相页岩吸附性与热演化程度关系差异性的关键因素<sup>[19]</sup>,海相页岩多以菌藻类植物所形成的腐泥型有机质为主,所选3个

页岩气区块的页岩样品干酪根类型均为 I 型、II 型, 且以 I 型为主<sup>[20-22]</sup>, 虽具有较高的热演化程度, 但最大吸附量与  $R_o$  仍然具有正相关性; 陆相页岩有机质类型则较为复杂, 腐泥型、混合型和腐殖型有机质常混合发育, 2 口陆相页岩气井所在区块的干酪根类型以 III 型为主<sup>[23-24]</sup>, 其吸附性与热演化程度的关系与以腐殖型为主的无烟煤有一定的相似性<sup>[25]</sup>, 具有 2 段式模型<sup>[26-27]</sup>, 只是受制于页岩与煤的其他因素(如煤及页岩的物质组成等)的影响, 其拐点出现的位置不同(煤的拐点出现在  $R_o=4\%$  处), 这也印证了煤与页岩具有各自独有的特性这一观点。

### 3.3 比表面积

3 口页岩气井的海相页岩比表面积一般为  $8.28 \sim 30.40 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均为  $12.04 \text{ m}^2/\text{g}$ , 2 口页岩气井陆相页岩的比表面积一般为  $5.42 \sim 12.67 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均为  $8.94 \text{ m}^2/\text{g}$ , 如图 5 所示, 海相页岩的比表面积高于陆相页岩。

最大吸附量与 2 套页岩比表面积之间的关系较为一致, 均呈正相关性, 即随比表面积的升高, 页岩的最大吸附量逐渐增大, 其相关性系数也差别较小, 说明海相、陆相页岩的比表面积对等温吸附的影响程度相似。

### 3.4 矿物组分

对海相、陆相页岩做了 X-射线衍射实验, 结果表明页岩中黏土和石英含量最高, 2 套页岩中均含

有少量的长石、方解石、白云石及重晶石等矿物。此外, 海相页岩中多有黄铁矿等还原环境中形成的矿物, 而陆相页岩中具有文石、菱铁矿及微量的普通辉石等矿物。由于黏土和石英总的含量占全岩矿物的 70% 以上, 所以本文重点研究黏土含量和石英含量对页岩等温吸附性能的影响。

海相页岩石英含量越高其最大吸附量越大, 而黏土含量越高其最大吸附量越小, 如图 6(a) 所示, 这一现象的出现与页岩中矿物组分和有机碳的关系有关。研究表明, 总有机碳含量与石英含量具有一定程度的正相关性, 而与黏土含量呈负相关<sup>[28]</sup>, 通过前文的研究, 海相页岩的吸附量与总有机碳呈正相关, 从而致使海相页岩最大吸附量随着石英含量的升高而升高, 随着黏土的升高而降低。进一步分析其机理, 石英为海相页岩中硅质的主要成分, 且为自生成因<sup>[29]</sup>, 自生石英含量的增加必然导致页岩中硅质含量的增加, 硅质是海相页岩热液环境下原地还原沉积的证据, 其存在为海绵、菌藻类等有机质化石的形成、分布和保存提供了储集空间, 提高了页岩的有机碳含量<sup>[30]</sup>, 从而增加了其吸附量。陆相页岩的碎屑矿物多为外来成因, 对有机质有一定的稀释性, 同时, 陆源碎屑输入过程中, 有可能致使有机质氧化, 具有破坏性<sup>[31]</sup>, 就使得这一关系不甚显著, 如图 6(b) 所示, 这也表明黏土和石英的含量不是决定其吸附性能的因素。

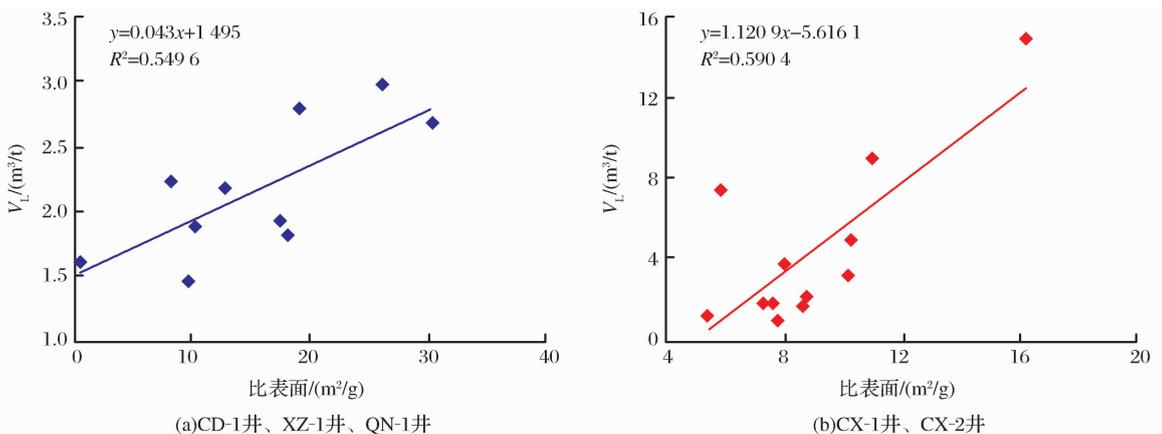


图 5 海相、陆相页岩吸附性能与比表面积关系

Figure 5 Correlation of adsorption capacity and special surface area in marine and continental

## 4 结论

由于沉积环境的不同, 海相、陆相页岩在等温吸附等方面具有不同的特点, 本文详细探讨了页岩总有机碳、有机质热演化程度、比表面积、黏土及石英

含量与最大吸附量之间的关系, 取得了如下结论。

(1) 海相页岩的等温吸附曲线形态变化不大, 最大吸附量在  $2.00 \text{ m}^3/\text{t}$  左右, 其等温吸附性能比较稳定。受制于沉积环境的影响, 陆相页岩非均质性强, 等温吸附曲线明显分为 2 个部分: 含有煤岩成分的

页岩,其最大吸附量平均为  $7.22\text{m}^3/\text{t}$ ,远高于海相页岩,表现出了较高的吸附性能;不含煤岩成分的页

岩,最大吸附量平均为  $1.59\text{m}^3/\text{t}$ ,低于海相页岩,吸附性较小。

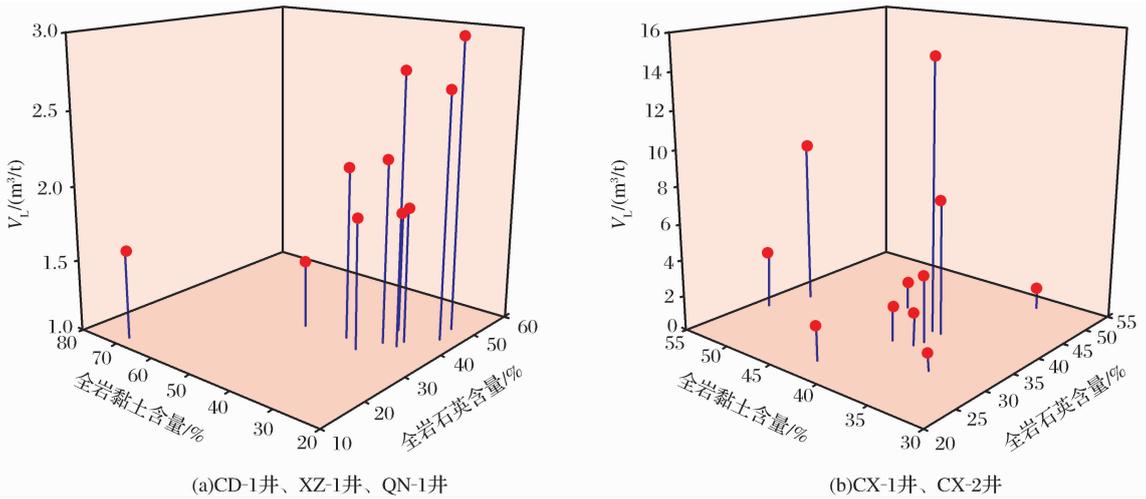


图6 页岩吸附性与全岩黏土石英含量关系

Figure 6 Correlation of adsorption capacity with clay and quartz composition of total bulk

(2)海相、陆相页岩最大吸附量均与总有机碳含量、比表面积呈正相关。且陆相页岩最大吸附量与有机碳的相关系数高达0.92,有机碳与页岩吸附性能的线性相关性最好,表明陆相页岩中总有机碳含量是其吸附性能的决定性因素之一。海相页岩最大吸附量与黏土含量呈负相关,而陆相页岩的吸附性能与其黏土含量、石英含量关系不甚明显,但当石英含量在35%~40%之间时,吸附性能较强。

(3)海相页岩的热演化程度高于陆相页岩,两者最大吸附量与镜质组反射率之间的关系表现各异。海相页岩镜质组反射率一般在2.60%以上,处于过成熟阶段,其最大吸附量与 $R_o$ 值呈正相关,其生气热演化程度较高。陆相页岩的镜质组反射率在1.60%以下,处于低成熟至高成熟之间,其最大吸附量与 $R_o$ 值的关系呈现出2段式变化模型: $R_o < 1.30\%$ 时,呈正相关,即在成熟阶段前,随 $R_o$ 的升高而增大;当 $R_o > 1.30\%$ 时,呈负相关,即达到热成熟阶段之后,随 $R_o$ 值的升高反而减小。

(4)海相、陆相页岩的沉积环境、沉积演化史及有机质类型是形成这些特征的重要因素。

#### 参考文献 (References):

[1] Tongwei Zhang, Geoffrey S Ellis, Stephen C Ruppel, *et al.* Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 47: 120-131.

[2] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921-1938.

[3] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. *Fuel*, 1995, 74: 599-603.

[4] Scott L Montgomery, Daniel M Jarvie, Kent A Bowker, *et al.* Mississippian Barnett shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential [J]. *AAPG Bulletin*, 2005, 89(2): 155-175.

[5] 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. [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.]

[6] Wu Jingshu, Yu Bingsong, Li Yuxi. Adsorption capacity of shale gas and controlling factors from the well Yuye 1 at the southeast of Chongqing[J]. *Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition*, 2012, 34(4): 40-48. [武景淑, 于炳松, 李玉喜. 渝东南渝页1井页岩气吸附能力及其主控因素[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2012, 34(4): 40-48.]

[7] Zhang Zhiying, Yang Shengbo. On the adsorption and desorption trend of shale gas[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2012, 27(4): 492-497. [张志英, 杨盛波. 页岩气吸附解吸规律研究[J]. *实验力学*, 2012, 27(4): 492-497.]

[8] 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. [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.]

- [9] Li Wuguang, Yang Shenglai, Chen Feng, *et al.* The sensitivity study of shale gas adsorption and desorption with rising reservoir temperature[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2012, 32(2): 115-120. [李武广, 杨胜来, 陈锋, 等. 温度对页岩吸附解吸的敏感性研究[J]. *矿物岩石*, 2012, 32(2): 115-120.]
- [10] Lin Yabing, Ma Dongmin, Liu Yuhui, *et al.* Experiment of the influence of temperature on coalbed methane adsorption[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2012, 40(6): 24-28. [蒯亚兵, 马东民, 刘钰辉, 等. 温度对煤吸附甲烷的影响实验[J]. *煤田地质与勘探*, 2012, 40(6): 24-28.]
- [11] Huang Difan, Li Jinchao, Zhang Dajiang. Kerogen types and study on effectiveness, limitation and interrelation of their identification parameters [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1984, 2(3): 18-33. [黄第藩, 李晋超, 张大江. 干酪根的类型及其分类参数的有效性、局限性和相关性[J]. *沉积学报*, 1984, 2(3): 18-33.]
- [12] Wu Liyan, Gu Xinzhang. The application of pyrolysis technique in source rock research[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1986, 7(2): 13-19. [邬立言, 顾信章. 热解技术在我国生油岩研究中的应用[J]. *石油学报*, 1986, 7(2): 13-19.]
- [13] Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, *et al.* Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641-653. [邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641-653.]
- [14] Liu Honglin, Wang Hongyan. Adsorptivity and influential factors of marine shales in South China[J]. *Natural Gas Industry*, 2012, 32(9): 5-9. [刘洪林, 王红岩. 中国南方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.]
- [15] Wang Xiangzeng, Zhang Jinchuan, Cao Jinzhou, *et al.* A preliminary discussion on evaluation of continental shale gas resources: A case study of Chang 7 of Mesozoic Yanchang Formation in Zhiluo-Xiasiwang area of Yanchang[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(2): 192-197. [王香增, 张金川, 曹金舟, 等. 陆相页岩气资源评价初探: 以延长直罗一下寺湾区中生界长7段为例[J]. *地学前缘*, 2012, 19(2): 192-197.]
- [16] Guo Tonglou, Li Yuping, Wei Zhihong. Reservoir forming conditions of shale gas in Zilijing Formation of Yuanba area in Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(1): 1-7. [郭彤楼, 李宇平, 魏志红. 四川盆地元坝地区自流井组页岩气成藏条件[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(1): 1-7.]
- [17] He Faqi, Zhu Tong. Favorable targets of breakthrough and built-up of shale gas in continental facies in Lower Jurassic Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2012, 34(3): 246-251. [何发岐, 朱彤. 陆相页岩气突破和建产的有利目标——以四川盆地下侏罗统为例[J]. *石油实验地质*, 2012, 34(3): 246-251.]
- [18] Lin Lamei, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, *et al.* Conditions of continental shale gas accumulation in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(1): 1-6. [林腊梅, 张金川, 唐玄, 等. 中国陆相页岩气的形成条件[J]. *天然气工业*, 2013, 33(1): 1-6.]
- [19] Xue Haitao, Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, *et al.* Experimental study on adsorbability of methane in source rocks[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2003, 24(6): 45-50. [薛海涛, 卢双舫, 付晓泰, 等. 烃源岩吸附甲烷实验研究[J]. *石油学报*, 2003, 24(6): 45-50.]
- [20] Pu Boling, Jiang Youlu, Wang Yi, *et al.* Reservoir-forming conditions and favorable exploration zones of shale gas in Lower Silurian Longmaxi Formation of Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(2): 225-230. [浦泊伶, 蒋有录, 王毅, 等. 四川盆地志留统龙马溪组页岩气成藏条件及有利地区分析[J]. *石油学报*, 2010, 31(2): 225-230.]
- [21] Luo Xiaoping, Liu Jun, Xu Guosheng, *et al.* Geochemical characteristics and isothermal adsorption properties of the Devonian-Carboniferous marine mud shale in the Xiangzhong Depression, Hunan, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition*, 2012, 39(2): 206-214. [罗小平, 刘军, 徐国胜, 等. 湘中坳陷泥盆—石炭系海相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.]
- [22] Han Shuangbiao, Zhang Jinchuan, Li Yuxi, *et al.* The optimum selecting of shale gas well location for geological investigation in Niutitang Formation in Lower Cambrian, northern Guizhou area[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(1): 182-187. [韩双彪, 张金川, 李玉喜, 等. 黔北地区下寒武统牛蹄塘组页岩气地质调查井位优选[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(1): 182-187.]
- [23] Yi Shiwei, Lin Shiguo, Yang Wei, *et al.* Condition of Xujiache Formation large gas province formation in Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(1): 1-8. [易士威, 林世国, 杨威, 等. 四川盆地须家河组大气区形成条件[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(1): 1-8.]
- [24] Zou Yu. Geochemical Characteristics and Geological Significance of Shale Gas from the Fifth Member of the Xujiache Formation in West Sichuan Depression [D]. Wuhan: Faculty of Earth Resource, China University of Geosciences, 2011. [邹瑜. 川西三叠系上统须家河组五段页岩地球化学特征及意义[D]. 武汉: 中国地质大学资源学院, 2011.]
- [25] Zhang Jin, Zhang Suian, Cao Lihu, *et al.* Comparison of experimental adsorption between shale gas and coalbed gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(1): 176-181. [张金, 张遂安, 曹立虎, 等. 页岩气与煤层气吸附特征对比实验研究[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(1): 176-181.]
- [26] Zhang Qingling, Cui Yongjun, Cao Lige, *et al.* Influence of pressure on adsorption ability of coal with different deterioration level[J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24(1): 98-100. [张庆玲, 崔永君, 曹利戈, 等. 压力对不同变质程度煤的吸附性能影响分析[J]. *天然气工业*, 2004, 24(1): 98-100.]
- [27] Zhong Lingwen. Adsorptive capacity of coals and its affecting

- factors[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2004, 29(3): 327-332. [钟玲文. 煤的吸附性能及影响因素[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2004, 29(3): 327-332.]
- [28] Qin Jianzhong, Fu Xiaodong, Shen Baojian, *et al.* Characteristics of ultramicroscopic organic lithology of excellent marine shale in the Upper Permian sequence, Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2010, 32(2): 164-170. [秦建中, 付小东, 申宝剑, 等. 四川盆地上二叠统海相优质页岩超显微有机岩石学特征研究[J]. 石油试验地质, 2010, 32(2): 164-170.]
- [29] Fu Xiaodong, Qin Jianzhong, Tenger, *et al.* Mineral components of source rocks and their petroleum significance: A case from Paleozoic marine source rocks in the Middle-Upper Yangtze region [J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(6): 671-684. [付小东, 秦建中, 腾格尔, 等. 烃源岩矿物组成特征及油气地质意义——以中上扬子古生界海相优质烃源岩为例[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(6): 671-684.]
- [30] Xie Xiaomin, Tenger, Qin Jianzhong, *et al.* Bacteria-like fossil in the early Cambrian siliceous shale from Zunyi, Guizhou, SW China[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(1): 20-28. [谢小敏, 腾格尔, 秦建中, 等. 贵州遵义寒武系底部硅质岩中细菌状化石的发现[J]. 地质学报, 2013, 87(1): 20-28.]
- [31] Yang Zhengheng, Li Zhiming, Wang Guoshou, *et al.* Enlightenment from petrology character, depositional environment and depositional model of typical shale gas reservoirs in North America[J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(6): 59-65. [杨振恒, 李志明, 王国寿, 等. 北美典型页岩气藏岩石学特征、沉积环境和沉积模式及启示[J]. 地质科技情报, 2010, 29(6): 59-65.]

## Isotherm Adsorption Characteristic of Marine and Continental Shale and Its Controlling Factors

GAO He-qun, CAO Hai-hong, DING An-xu, GONG Yue, LI Chen, YE Jian-guo, YUE Xiao-jin  
(East China Branch of the Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Yangzhou 225007, China)

**Abstract:** Based on the measured isotherm adsorption data of marine and continental organic-rich shale, discussion has been performed on the characteristics of isotherm adsorption and its relationship with all controlling factors. The difference between them was illustrated in detail. The results are as follows. The shape of the isotherm curve of marine shale changes smoothly, while it is divided into two parts for the continental shale, i. e. shale with coals has much higher maximum adsorption than that of marine shale, and shale without coal has relatively low maximum adsorption. The maximum adsorption of marine and continental shale is positively correlated with total organic carbon (TOC) and specific surface area. In addition, the marine shale adsorption increases with vitrinite reflectance ( $R_o$ ) and quartz percentage in bulk composition, and decreases with clay percentage, however, these features are unclear for the continental shale. Although during the over mature stage, the maximum adsorption of marine shale is still positively correlated with TOC. with the continental shale has lower metamorphism, and the relationship between maximum adsorption and  $R_o$  displays a mode of two-section type, i. e.  $R_o < 1.3\%$ , namely before the mature stage, the maximum adsorption increases with the increase of  $R_o$ ;  $R_o > 1.3\%$ , namely during the mature stage, it becomes smaller. The sedimentary environment, organic thermal evolution and type of marine and continental shale played important roles in these features.

**Key words:** Marine shale; Continental shale; Isotherm adsorption; Maximum adsorption; Correlation