

文章编号: 0253-2697(2018)04-0391-11 DOI:10.7623/syxb201804003

蜀南地区富有机质页岩孔隙结构及超临界甲烷吸附能力

朱汉卿¹ 贾爱林¹ 位云生¹ 贾成业¹ 袁贺¹ 刘畅²

(1. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083; 2. 中国石油大学地球科学学院 北京 102249)

摘要:以蜀南地区龙马溪组下部富有机质页岩为研究对象,通过场发射扫描电镜(FE-SEM)、低压氩气吸附实验和重力法高压甲烷吸附实验,研究页岩孔隙结构特征及超临界状态下页岩储层的甲烷吸附能力,并讨论了页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响。研究表明,蜀南地区龙马溪组富有机质页岩主要发育有机质孔隙,页岩孔隙结构非均质性强,比表面积为 16.846~63.738 m²/g,孔体积为 0.050~0.092 cm³/g,微孔和介孔贡献页岩 90% 以上的比表面积,介孔和宏孔贡献页岩 90% 以上的孔体积。甲烷在地层条件下处于超临界状态,过剩吸附曲线在约 12 MPa 时出现极大值,随后开始下降。使用修正过的四元 Langmuir-Freundlich(L-F)方程拟合高温甲烷过剩吸附曲线,拟合效果较好,相关系数大于 0.997。页岩饱和吸附量为 0.0670~0.2202 mmol/g,不同页岩样品吸附能力差异明显。海相富有机质页岩中,随着有机质含量的增大,有机质孔隙数量增多,且页岩中微孔比例增大,微孔的吸附能力远大于介孔和宏孔,故页岩吸附能力增强。有机质含量是影响蜀南地区海相富有机质页岩孔隙结构和甲烷吸附能力的主要因素。

关键词:龙马溪组;页岩;孔隙结构;低压 Ar 吸附;高压甲烷吸附;过剩吸附;四元 L-F 方程

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Pore structure and supercritical methane sorption capacity of organic-rich shales in southern Sichuan Basin

Zhu Hanqing¹ Jia Ailin¹ Wei Yunsheng¹ Jia Chengye¹ Yuan He¹ Liu Chang²

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The lower organic-rich shales in Longmaxi Formation, South Sichuan are taken as research objects in this study. Through field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), low-pressure Ar adsorption experiment and gravimetric high-pressure methane adsorption experiment, this paper studies the shale pore structure characteristics and the methane adsorption capacity of shale reservoir under supercritical conditions, and also explores the influences of shale pore structure on methane adsorption capacity. The results show that organic pores are mainly developed in the organic-rich shales, Longmaxi Formation, South Sichuan, where shale pore structure has high heterogeneity, specific surface area of 16.846-63.738 m²/g and pore volume of 0.050-0.092 cm³/g. The micropores and mesopores comprise more than 90% of specific surface area, whereas mesopores and macropores comprise more than 90% of pore volume. Methane is in a supercritical state under formation conditions. The excessive adsorption curve reaches the peak at the pressure of about 12 MPa and then decreases. The modified 4-parameter Langmuir-Freundlich (L-F) equation is used to fit the high-temperature methane excessive adsorption curve, achieving better fitting effects and obtaining the correlation coefficient greater than 0.997. The shale saturated adsorption capacity ranges from 0.0670 to 0.2202 mmol/g, and different shale samples have significant differences in adsorption capacity. With the increase of TOC content, the quantity of organic pores and the proportion of shale micropores are increased in marine organic-rich shale, and the adsorption capacity of micropores is rather greater than mesopores and macropores, so that shale adsorption capacity is enhanced. TOC is the key factor affecting the pore structure and methane adsorption capacity of marine organic-rich shales in South Sichuan.

Key words: Longmaxi Formation; shale; pore structure; low-pressure Ar adsorption; high-pressure methane adsorption; excessive adsorption; 4-parameter L-F equation

引用:朱汉卿,贾爱林,位云生,贾成业,袁贺,刘畅.蜀南地区富有机质页岩孔隙结构及超临界甲烷吸附能力[J].石油学报,2018,39(4):391-401.

Cite:ZHU Hanqing, JIA Ailin, WEI Yunsheng, JIA Chengye, YUAN He, LIU Chang. Pore structure and supercritical methane sorption capacity of organic-rich shales in southern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(4): 391-401.

基金项目:国家科技重大专项“页岩气生产规律表征与开发技术政策优化”(2017ZX05037-002)资助。

第一作者及通信作者:朱汉卿,男,1990年4月生,2012年获中国石油大学(北京)学士学位,现为中国石油勘探开发研究院博士研究生,主要从事页岩气储层结构表征及评价工作。Email:zhq@petrochina.com.cn

近年来,伴随着水平井技术以及分段压裂技术的日趋成熟,页岩气这种非常规资源得到了长足的发展^[1-2]。根据美国能源信息署(EIA)2016年的统计,美国2015年页岩气年产量达到 $4.29 \times 10^{12} \text{ m}^3$,占美国天然气总产量的46.1%。页岩储层致密,孔隙度、渗透率极低,主要发育纳米级孔隙^[3-4],常规储层表征技术手段难以有效表征页岩纳米级的孔隙结构形态及分布。Loucks等^[5]通过氩离子抛光技术观察到了页岩中纳米级孔隙的形态,并对孔隙类型进行了系统分类。气体吸附法作为一种常用的表征吸附材料孔隙结构的实验方法,越来越广泛地应用于煤层及页岩储层孔隙结构表征^[6-10]。其中,最常见的吸附质为氮气,但是由于四极距作用,氮气分子会和吸附剂表面的功能团以及离子发生相互作用,从而影响了探测的准确性,尤其是对于微孔的探测存在一定的局限性^[11-12],而微孔对于页岩的甲烷吸附能力有较大的贡献^[13-15]。根据国际纯粹与应用化学学会(IUPAC)的建议,对于含微孔和介孔的材料,推荐使用没有四极距作用的单原子分子氩作为吸附质进行实验。

页岩气主要以吸附态和游离态两种形式赋存于纳米级孔隙中^[16-18],吸附气的含量不仅影响地质储量的评价,更是气井后期稳产的关键^[19-20]。目前对于页岩吸附能力的评价主要依赖于高压等温吸附实验。受限于实验设备的精度,前人的甲烷吸附实验多低于15 MPa,温度也达不到地层条件^[14-15,21],而温度和压力等环境因素对页岩的吸附性能有较大的影响^[22-24],且甲烷在地层条件下处于超临界状态^[25-27],超临界状态下甲烷的吸附量会出现极值,即过剩吸附现象^[28-29]。经典的Langmuir方程拟合过剩吸附曲线会低估页岩的实际吸附能力^[19,30-31]。

在利用场发射扫描电镜观察镜下微观孔隙形态及类型的基础上,笔者设计-185.5℃低压氩气吸附实验定量表征页岩纳米级孔隙结构特征,使用重量法等温吸附仪进行高温(90℃)高压(30 MPa)下富有机质页岩的甲烷吸附实验,使用四元Langmuir-Freundlich(L-F)模型拟合过剩吸附曲线,得到页岩吸附能力参数,并探讨孔隙结构对页岩吸附能力的影响。

1 实验

1.1 样品

页岩岩心样品取自蜀南长宁示范区的一口页岩气评价井,9个样品均取自下志留统龙马溪组下部开发层段(图1),样品深度为2355.0~2393.7 m,取样间距为3.4~6.9 m。样品基础地球化学及矿物组分数数据见表1。其中,样品TOC值介于0.82%~

4.47%、平均值为2.38%;矿物组分中,石英含量为29.6%~39.7%、平均值为36.1%,黏土矿物含量为29.2%~47.3%、平均值为39.4%,碳酸盐矿物含量为10.5%~25.7%、平均值为17.2%,另外还有少量长石(2.5%~10.9%)以及黄铁矿(0.7%~3.2%)。

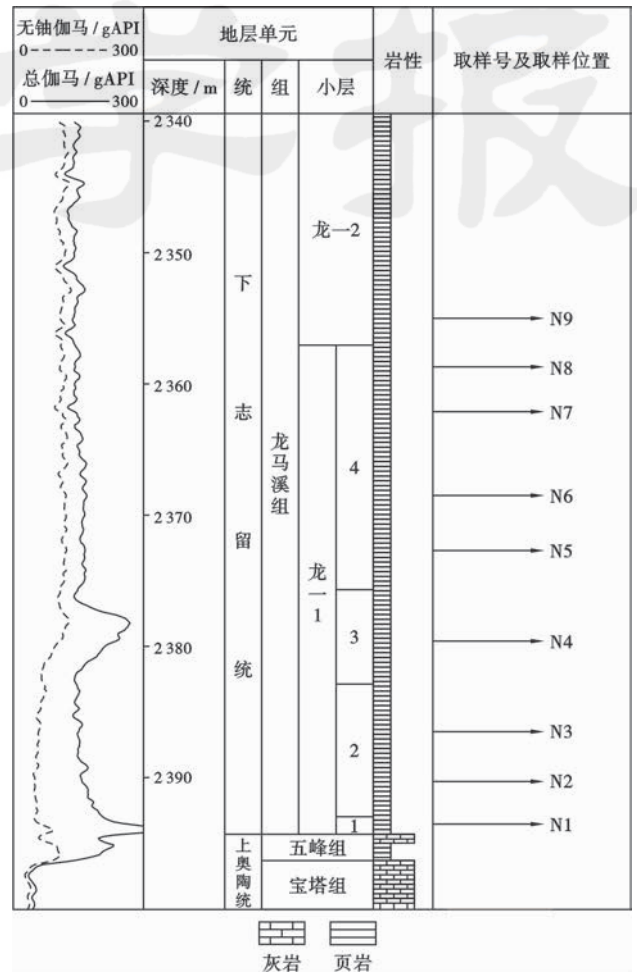


图1 页岩样品取样点

Fig. 1 Position of sampling points in evaluation well

1.2 扫描电镜实验

为了更加直观地观察页岩孔隙的类型和形貌特征,将页岩制成 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的样块,待观察的表面使用IM4000离子抛光机进行氩离子抛光处理,并在表面镀上一层金膜,以增强岩石的导电性,从而形成清晰的图像,然后将9个样品用导电胶粘在样品台上进行观察。实验仪器为FEI Quanta 200F高分辨率场发射扫描电镜,实验在北京理化中心完成。

1.3 低压氩气吸附实验

二氧化碳、氮气以及氩气是吸附材料领域应用较为广泛的3种探针介质,3种气体分子在分子属性、实验条件、探测范围等方面存在一定的差别(表2)。二氧化碳分子主要适用于孔径小于1 nm的窄微孔的

探测。氮气分子过去一直作为探测纳米级孔径(小于100 nm)的理想吸附质分子,但是近年来研究表明,其在探测微孔方面存在明显不足,主要是在极低相对压力段(10^{-7}),吸附等温线很难达到平衡^[11]。另外,由于四极距作用的存在,氮气分子会和吸附剂表面的功能团发生相互作用,同样影响了探测结果的准确性。选取的氩气为单原子分子,不存在四极距作用,是理想的测量含微孔和介孔材料的吸附质。

表1 页岩 TOC 及 XRD 分析结果
Table 1 Analysis results of TOC and XRD

样品号	样品深度/ m	TOC/ %	含量/%					
			石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物
N1	2393.7	3.06	37.9	2.5	10.6	14.5	2.5	32.0
N2	2390.3	3.18	39.6	3.4	15.2	10.5	2.1	29.2
N3	2386.5	3.19	34.8	2.5	12.4	5.9	1.8	42.6
N4	2379.6	4.47	39.7	3.6	10.4	7.6	2.9	36.8
N5	2372.7	2.34	36.9	4.5	6.8	3.7	3.2	44.9
N6	2368.5	2.38	29.6	5.7	8.9	5.6	2.9	47.3
N7	2362.1	1.10	35.9	6.4	8.2	3.5	1.5	44.5
N8	2358.7	0.85	32.4	10.9	12.4	3.1	1.2	40.0
N9	2355.0	0.82	37.9	8.9	10.2	5.1	0.7	37.2

表2 常用吸附质分子特征参数

Table 2 Characteristic parameters of common adsorptives

吸附质	分子动力学直径/nm	实验温度/ °C	优势探测范围/nm	相对压力范围	四极距作用
CO ₂	0.33	0	0.4~1.0	0~0.03	有
N ₂	0.36	-196	2~100	0~1	有
Ar	0.34	-185.5	0.5~100	0~1	无

低压氩气吸附实验使用美国康塔公司生产的 Autosorb IQ 比表面和孔径分析仪。实验前将样品制成60~80目的粉样,并经过8 h、110℃的高温抽真空处理,以去除样品表面的杂质。以99.99%以上纯度的氩气为吸附质,实验温度-185.5℃,相对压力范围为 $4 \times 10^{-7} \sim 0.995$,测量平衡蒸气压下页岩粉样的氩气吸附量和脱附量,并根据密度泛函原理(DFT)方法计算页岩比表面积、孔体积以及孔径分布^[32-33]。

1.4 高温高压甲烷等温吸附实验

高温高压甲烷等温吸附实验采用重量法,实验仪器为荷兰安米德 Rubotherm 高温高压吸附仪,最高测试压力为35 MPa,最高测试温度为150℃,仪器采用循环油浴加热方式,温度的波动范围控制在0.2℃以内,保证测量的准确性。仪器核心部件为高精度磁悬浮天平,精度可达10 μg。实验温度为90℃,与页岩样品对应的地层温度相当。实验前将页岩样品制成60~80目的粉样,样品质量约为15 g,经过8 h、110℃的高温

抽真空处理,以充分去除样品表面的水分及杂质。

吸附实验过程包括空白实验、浮力实验以及吸附实验3个部分^[34]。空白实验获得样品框的质量和体积,浮力实验获得样品的质量和体积,吸附实验以纯度为99.99%的甲烷为吸附质,设定实验压力最高为30 MPa,共设计10个压力测试点。磁悬浮天平读数反映了样品框质量和体积、样品质量和体积、吸附甲烷质量和体积共同作用的结果^[34-35],关系式为:

$$\Delta m = m_{cs} + m_{abs} - (V_{cs} + V_{abs})\rho_g \quad (1)$$

超临界状态下,吸附相体积 V_{abs} 是不断变化的,且不能忽略。根据过剩吸附量和绝对吸附量的含义,两者之间存在如下关系:

$$m_{ex} = m_{abs} - \rho_g V_{abs} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1),可得:

$$\Delta m = m_{cs} + m_{ex} - V_{cs}\rho_g \quad (3)$$

按照式(3)即可求出过剩吸附量 m_{ex} 的值。由此可见,与体积法一样,重量法也不能直接测得绝对吸附量的值,实验测得的吸附量一定是过剩吸附量,这是超临界条件下的必然结果^[16]。所以在进行页岩吸附能力评价时,需要对实验数据进行修正,将过剩吸附量转化为绝对吸附量。

2 实验结果

2.1 微观孔隙结构镜下特征

根据氩离子抛光后的场发射扫描电镜观察结果(图2),对研究区龙马溪组页岩微观孔隙的形态特征以及分布特征进行研究,并参考 Loucks 等对页岩孔隙类型的分类^[5],将研究区龙马溪组的纳米级孔隙分为3类:有机质孔隙、粒内孔隙、粒间孔隙。

有机质孔是发育在有机质颗粒内部的孔隙,随着成岩演化的进行,固体干酪根向烃类流体转化,从而在干酪根内部形成大量次生孔隙^[36]。研究区龙马溪组富有机质页岩中广泛发育有机质孔(图2),孔隙呈蜂窝状、圆形以及椭圆形[图2(a)、图2(b)、图2(d)、图2(h)]。有机质孔隙大小差异较大,微观非均质性较强,有些孔隙孔径相对较大[图2(b)、图2(h)],有些孔隙的孔径则非常小,肉眼难以识别[图2(c)]。孔隙边缘较光滑,说明有机质孔隙受后期压实作用的影响较小,有机质孔隙形成于干酪根热裂解时期,此时固结成岩作用已经完成,加上有机质颗粒周边脆性矿物对孔隙起到了一定的支撑作用,使得有机质孔隙得以保存。有机质孔隙构成了研究区富有机质页岩主要的孔隙连通网络,为页岩气提供了大量的吸附和储存空间。

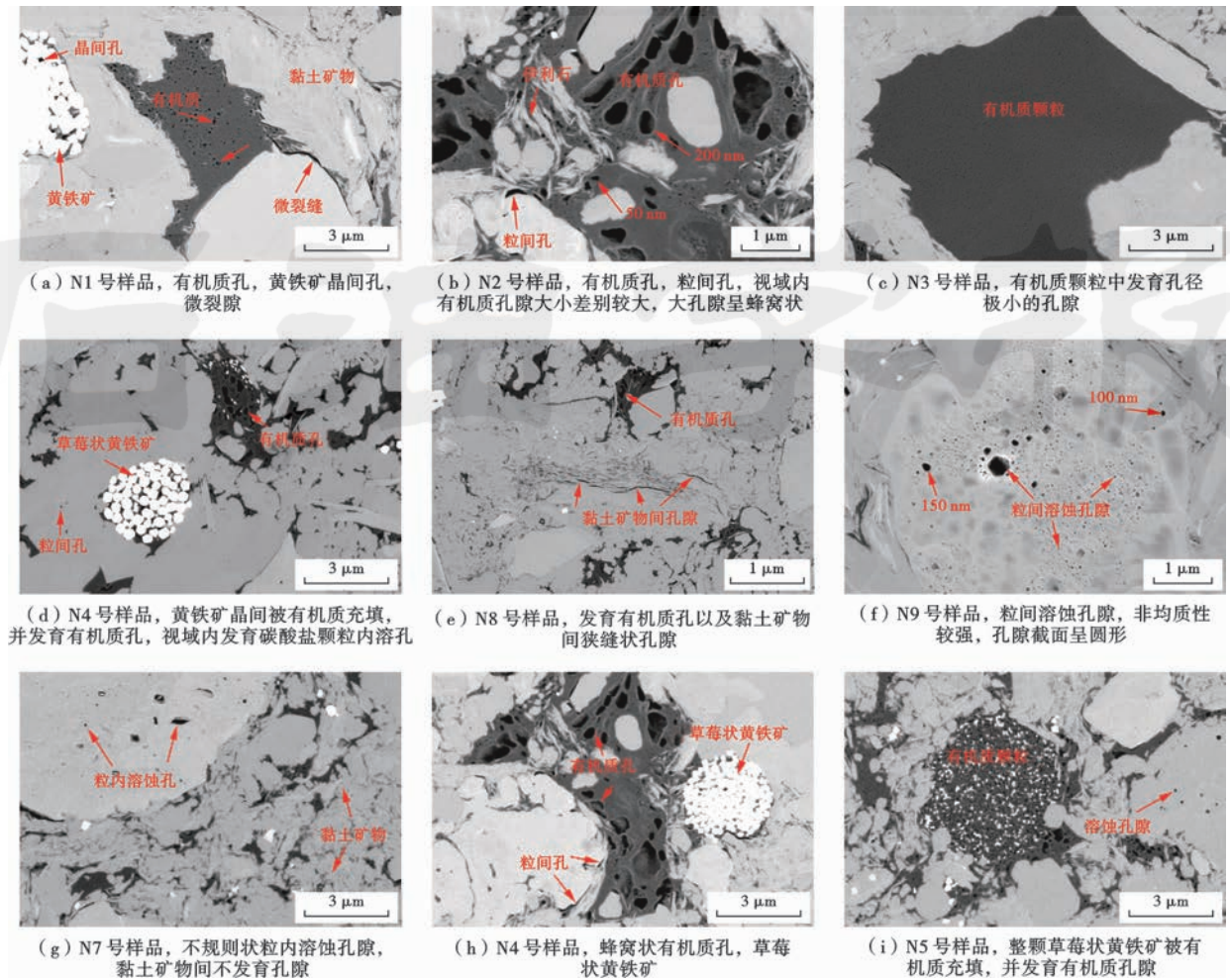


图2 龙马溪组富有机质页岩 FE-SEM 镜下微观孔隙结构特征

Fig. 2 Characteristics of microscopy pores in organic-rich Longmaxi Formation shales under FE-SEM

粒内孔隙在研究区富有机质页岩中主要呈现 2 种类型:一种是碳酸盐岩颗粒内部的次生溶蚀孔隙[图 2(d)、图 2(f)、图 2(g)、图 2(i)]。有机质生烃过程中形成的有机酸对方解石这类易溶矿物产生溶蚀作用,形成溶蚀孔隙。这类孔隙多呈椭圆形及不规则形等,孔隙之间的连通性较差;另一种是草莓状黄铁矿的晶间孔[图 2(a)、图 2(d)、图 2(h)]。草莓状黄铁矿形成于缺氧的沉积环境,直径一般约为 $3\ \mu\text{m}$,由许多小的黄铁矿晶体组合而成,晶间孔隙多呈不规则状,连通性较差,部分较大的孔隙被有机质充填,并在有机质内部形成有机质孔隙[图 2(d)]。

粒间孔隙也主要呈 2 种类型:一种是脆性矿物边缘的粒间孔[图 2(b)、图 2(h)],这类孔隙主要是由于脆性矿物和塑性矿物的差异压实造成的,脆性矿物的存在使得塑性矿物发生弯曲,也阻止了塑性矿物的进一步压实,从而在脆性矿物的边缘形成这类狭缝型或月牙型粒间孔,脆性矿物颗粒较大时则有可能形成微裂缝[图 2(a)],对页岩气的渗流起到促进作用;另一类是黏土矿物间的孔

隙[图 2(e)],这类孔隙在页岩样品中较少见,通常情况下由于压实作用,黏土矿物间的孔隙消失殆尽[图 2(a)、图 2(g)]。孔隙的形成与黏土矿物在成岩过程中的转化有关,研究区龙马溪组页岩中的黏土矿物主要是伊利石和伊/蒙混层,在蒙脱石向伊利石转化的过程中,矿物体积缩小,形成狭缝型孔隙。

2.2 低压氩气吸附曲线特征

9 个页岩样品的等温吸附线具有很高的—致性,仅在吸附量上存在差别,整体上都呈反 S 型(图 3)。根据经典的 BDDT 分类^[37],等温吸附线属于 II 型。在极低压力时($p/p_0 < 0.01$)发生微孔充填,吸附曲线初始段明显上升,该阶段可以用来表征微孔的分布,笔者在极低压力段对压力点进行了加密测试,以期准确得到页岩纳米级孔隙中微孔的分布;紧接着是单层吸附,在微孔被充满之后,氩气分子开始覆盖整个页岩孔隙表面,对应于吸附等温线膝盖式弯曲的部分($0.01 < p/p_0 < 0.05$);单层吸附铺满后,多层吸附发生,吸附曲线进入相对平台区($0.05 < p/p_0 < 0.40$),经典的

BET 理论就是在利用该阶段等温吸附线计算孔隙的比表面积^[38];当相对压力大于 0.40 时,发生毛细管凝聚作用,孔道中的吸附气体转化为液体,可以通过开尔文方程描述这一过程,通过该方程量化平衡压力与毛细管尺寸的关系,从而可以计算孔隙分布^[39]。

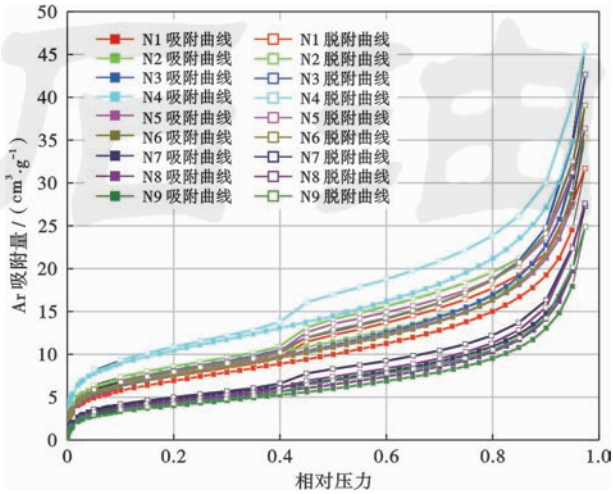


图 3 87.5 K 低压氩气等温吸附和脱附曲线

Fig. 3 Low-pressure argon adsorption isotherms at 87.5 K

由于毛细管凝聚作用的发生,通常会发生吸附曲线与脱附曲线不重合的情况,形成回滞环。回滞环的形态可以用来判断孔隙的形态^[11],但是通过扫描电镜的观察,页岩纳米级孔隙形态各异,是多种孔隙结构的混合,故通过吸附回滞环来判断页岩孔隙形态会带来误判;当相对压力接近 1 时,吸附曲线急剧上升,说明页岩中存在大孔,且孔径分布不均匀,这一点也在扫描电镜的观察中得到了证实。

2.3 超临界甲烷等温吸附曲线特征

9 个页岩样品的高温(90℃)高压(30 MPa)甲烷等温吸附数据如图 4 所示。从图 4 中可以看出,所有等温吸附线都具有相似的形状,差别主要体现在甲烷吸附量上。所有的过剩吸附量在压力约为 12 MPa 时出现极大值,随后随着压力的增大,过剩吸附量开始降低。页岩气的主体成分为甲烷,甲烷的临界温度为 -82.54℃,临界压力为 4.599 MPa,地层条件下甲烷气体为超临界状态。处于超临界状态的气体,其吸附等温线均表现出相同特征:在压力较低(吸附量低)时表现为 I 型等温线,当压力增大到一定程度时,吸附量出现极大值,然后随着压力的增大,吸附量降低^[35,40-41]。

根据 Gibbs 对过剩吸附量的定义^[42],过剩吸附量指的是吸附相中超过气相密度的过剩量。绝对吸附量和过剩吸附量的关系[式(2)]可以改写为:

$$m_{ex} = m_{abs} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (4)$$

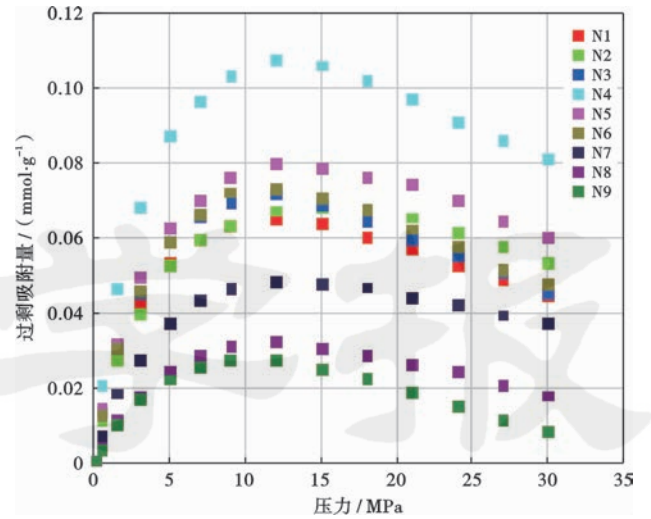


图 4 重力法高压甲烷等温吸附线测试结果

Fig. 4 Experimental results of high pressure methane adsorption isotherms with gravimetric method

在亚临界条件下,自由气体密度 ρ_g 远小于吸附相密度 ρ_a ,过剩吸附量与绝对吸附量近似相等;然而在超临界条件下,随着压力的增大,自由气体密度增长很快,当自由气体的增长速度超过吸附相的增长速度时,过剩吸附等温线必然会出现极大值,随后实验测得的吸附量随着自由气体密度的继续增大而下降。前人的高温甲烷吸附实验中大多没有出现极大值的现象^[14,21,26],除了忽略了超临界条件下吸附相体积外,也与实验设备的最大测试压力有关^[35]。在较低的压力条件下,自由气体密度很小,过剩吸附量与绝对吸附量相差不大,等温吸附线必然呈上升趋势。

3 讨论

3.1 基于低压氩气吸附实验的孔隙结构特征

由于页岩中存在微孔,且微孔孔壁之间的距离较介孔和宏孔更近,孔壁的 van der Waals 势发生重叠,吸附势强度变大,微孔的吸附能力远大于介孔和宏孔,而传统的 BET 方法计算的是介孔的比表面积,忽略了微孔的存在。对于含微孔的材料,IUPAC 推荐使用密度泛函原理(DFT)来计算孔径分布及孔隙结构参数^[16]。使用 DFT 方法计算页岩孔隙结构参数,假设吸附等温线是由无数单一的单孔吸附等温线乘以孔径的分布范围得到的,使用 Autosorb IQ 设备自带的氩气在 -185.5℃ 下的计算模块,通过快速非负最小二乘法解方程得到孔径分布曲线,并且给出吸附材料的孔体积和比表面积。

从孔径分布图上可以看出(图 5),通过 DFT 方法可以计算得到页岩孔隙 0.5~100 nm 范围内的孔径分布。甲烷的分子动力学直径为 0.38 nm,0.5~100 nm 的孔隙都能够作为甲烷气体的储存空间。9 个页岩样

品具有相似的孔径分布特征,孔体积密度分布呈现多峰特征[图 5(a)],微孔主峰位于 0.8 nm 和 1.8 nm 两个位置,介孔主峰位于 5 nm 的位置;样品比表面积则主要由 10 nm 以下的孔径贡献[图 5(b)],且微孔(<2 nm)占据绝对优势。需要指出的是,dV(d)表示孔体积对孔径的微分,dS(d)表示比表面积对孔径的微分,

这种计算方法有利于放大微孔在所有孔径中的分布特征,而缩小介孔以及宏孔的分布特征。

根据 DFT 的解释结果(表 3),蜀南地区龙马溪组页岩样品总孔体积为 0.050~0.092 cm³/g、平均值为 0.072 cm³/g,总比表面积为 16.846~63.738 m²/g、平均值为 34.920 m²/g。

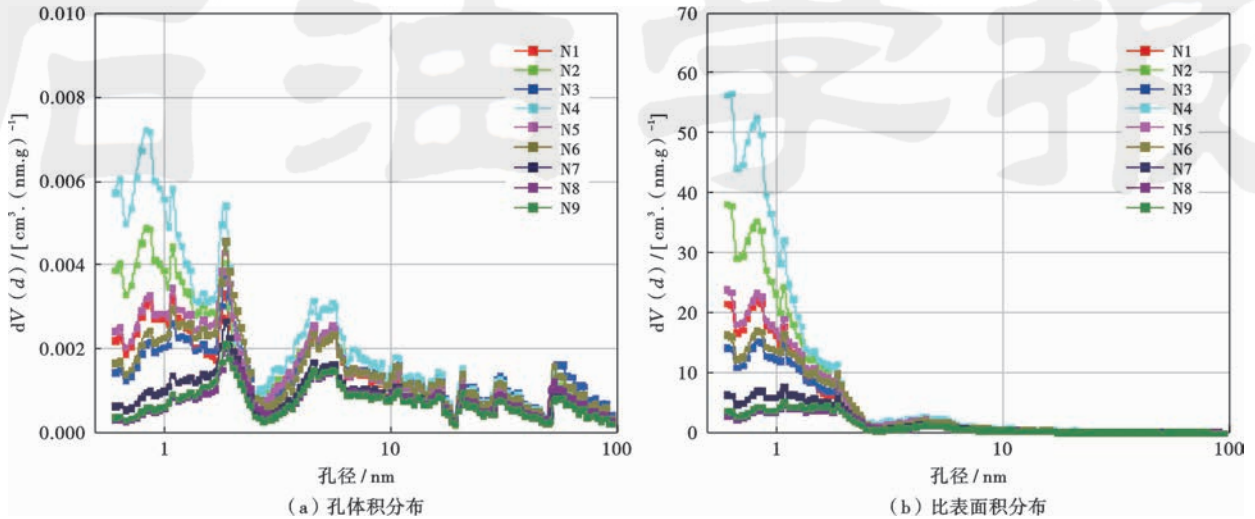


图 5 基于 DFT 方法的页岩孔径分布特征

Fig. 5 Pore size distribution of nine shale samples using DFT method

表 3 页岩样品孔隙结构参数

Table 3 Pore structure parameters of the shale samples

样品号	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔		介孔		宏孔	
			孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
N1	0.067	35.916	0.004	20.679	0.035	13.534	0.028	1.703
N2	0.073	47.773	0.006	31.712	0.038	14.280	0.029	1.781
N3	0.092	35.201	0.003	16.761	0.047	15.940	0.042	2.500
N4	0.091	63.738	0.007	43.962	0.049	17.691	0.035	2.085
N5	0.071	39.883	0.005	23.622	0.040	14.673	0.026	1.588
N6	0.082	36.343	0.004	19.260	0.044	14.982	0.035	2.101
N7	0.056	20.993	0.002	9.129	0.031	10.492	0.023	1.372
N8	0.061	17.588	0.001	5.691	0.033	10.283	0.027	1.614
N9	0.050	16.846	0.002	6.326	0.028	9.277	0.021	1.244

实验得到的孔体积和比表面积值明显大于前人对同一地区龙马溪组页岩运用低压氮气吸附实验得到的结果^[3]。究其原因,主要是因为低压氮气吸附实验主要针对的是介孔的测量,尤其是在使用 BET 模型计算比表面积时,无法得到微孔对比表面积的贡献,而微孔对页岩吸附能力的贡献不可忽略。

将 9 个页岩样品的孔体积和比表面按照微孔、介孔以及宏孔进行分类统计(图 6,表 3)。可以发现,介孔和宏孔贡献了龙马溪组页岩主要的孔体积,两者孔体积占样品总孔体积的 91.9%~97.7%,平均值为

94.9%,微孔对页岩孔体积的贡献在 10%以内;而比表面积统计表明,龙马溪组页岩主体的比表面积由微孔和介孔贡献,其中,微孔比表面积为 5.69~43.962 m²/g,平均值为 19.682 m²/g,微孔贡献了 32.4%~69.0%的比表面积,介孔比表面积为 9.277~17.691 m²/g,平均为 13.461 m²/g,介孔贡献了 27.8%~58.5%的比表面积。对于 TOC>2%以上的样品(N1~N6),微孔比表面积的贡献均在 45%以上,尤其是 TOC 最高的 N4 号样品,微孔比表面积贡献了 69%的比表面。

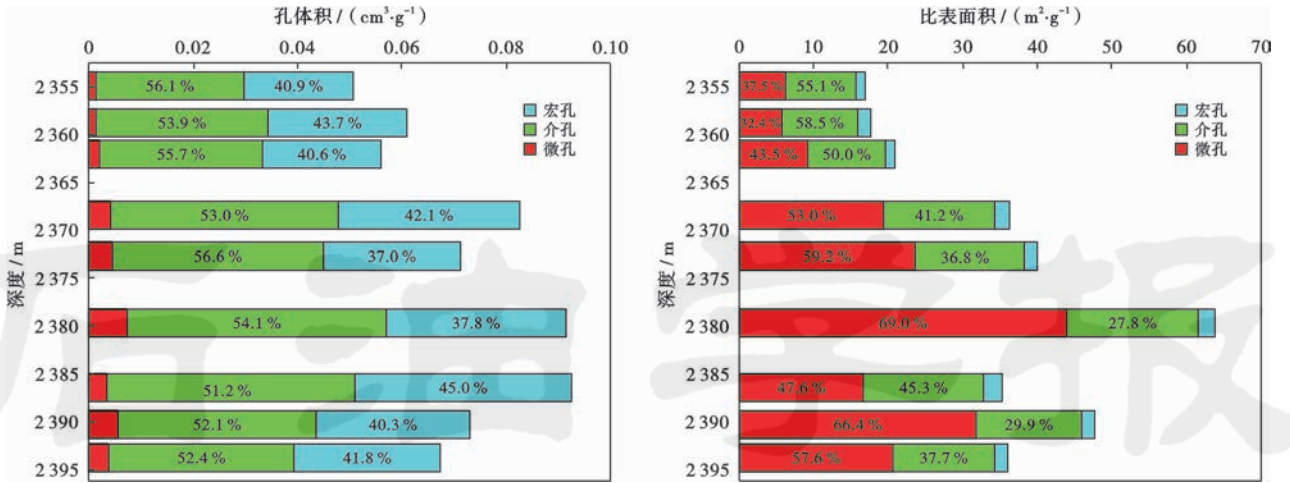


图 6 孔隙体积和比表面积分布

Fig. 6 Stacked bars of pore volume and specific surface area

3.2 超临界吸附模型

Langmuir 方程是应用最为广泛的描述甲烷吸附的等温吸附模型^[43],其假设吸附剂表面均匀,分子之间没有相互作用。然而这种理想状态并不存在,且从扫描电镜和低压吸附实验可知,页岩孔隙结构非均质性较强。研究选用考虑吸附剂表面非均质性及分子间作用力等复杂因素的 Langmuir-Freundlich (L-F)模型^[41]:

$$m_{\text{abs}} = \frac{m_0 k p^m}{1 + k p^m} \quad (5)$$

当一个吸附位只吸附一个吸附质分子时, $m = 1$, 此时的方程就是传统的 Langmuir 方程。结合过剩吸附的定义(式 4)与 L-F 模型,得到超临界状态下过剩吸附的拟合模型:

$$m_{\text{ex}} = \frac{m_0 k p^m}{1 + k p^m} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}\right) \quad (6)$$

甲烷气体 90°C 温度下的密度使用 SRK 状态方程求得,由于气体状态方程较为复杂,不利于后期方程的拟合,使用状态方程求得的甲烷气体密度值回归成与压力相关的多项式函数:

$$\rho_g = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 \quad (7)$$

a_0, a_1, a_2 值见图 7。

超临界状态下甲烷吸附相密度的确定是将过剩吸附量转化为绝对吸附量的关键,然而吸附相的密度不能通过实验直接测得。目前确定吸附相密度的方法主要有经验取值法^[26]、等温线斜率法^[44]以及拟合法^[41,44],为了提高模型拟合结果的准确性,笔者将吸附相密度作为未知参数,并将实验得到的过剩吸附数据通过 Langmuir 模型和修正的 L-F 模型分别进行拟合,对比其结果的差异性(表 4)。结果表明,由 Langmuir 模型拟合得到的吸附相密度介于 0.187 3 ~ 0.342 3 g/cm³, L-F 模型拟合得到的吸附相密度介于

0.189 0 ~ 0.308 1 g/cm³,所有值都处于甲烷临界密度(0.162 g/cm³)与常压沸点液体甲烷密度(0.423 g/cm³)之间,说明两个模型都较合理,但是对比相关系数, L-F 模型的相关系数都比 Langmuir 模型高,说明 L-F 模型的拟合效果优于 Langmuir 模型。因此,研究选用修正的 L-F 模型拟合所有过剩吸附数据。

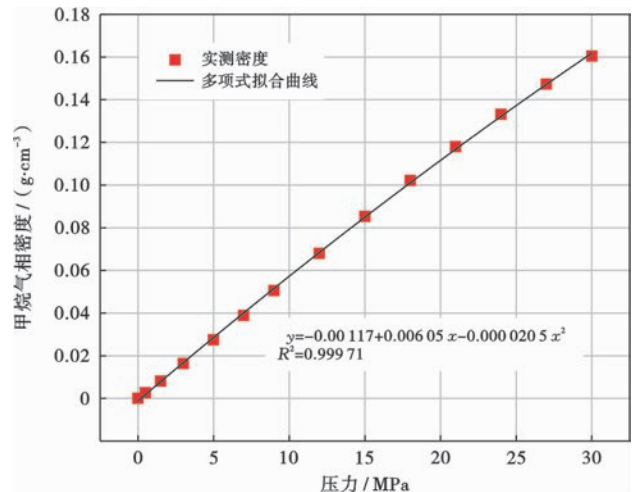


图 7 90°C 甲烷气相密度对压力的回归曲线

Fig. 7 Regression curve of the density of methane gas phase against pressure at 90°C

用 L-F 模型拟合的结果见图 8 中蓝色曲线。表示吸附能力的最大吸附量 m_0 为 0.067 0 ~ 0.220 2 mmol/g,平均值为 0.140 6 mmol/g。在拟合得到参数 m_0, k, m 后,将参数值代入式(5)求取页岩不同压力条件下的绝对吸附量数据,结果如图 8 中红色曲线所示。从过剩吸附等温线和绝对吸附等温线的对比可以看出,在气体压力较小时 ($p < 5$ MPa),过剩吸附量和绝对吸附量相当,而随着压力的增大,绝对吸附量总是大于过剩吸附量,且绝对吸附量与过剩吸附量的差距逐

表4 Langmuir模型和L-F模型拟合结果对比

Table 4 Comparison of fitting results between Langmuir model and L-F model

样品编号	Langmuir模型				L-F模型				
	最大吸附量/ (mmol·g ⁻¹)	Langmuir 常数	吸附相密度/ (g·cm ⁻³)	相关系数	最大吸附量/ (mmol·g ⁻¹)	Langmuir 常数	吸附相密度/ (g·cm ⁻³)	修正系数	相关系数
N1	0.1161	0.2189	0.2919	0.9981	0.1415	0.1876	0.2713	0.8534	0.9996
N2	0.1232	0.1805	0.3423	0.9976	0.1740	0.1356	0.2960	0.8120	0.9995
N3	0.1333	0.2032	0.2677	0.9979	0.1492	0.1878	0.2581	0.9087	0.9985
N4	0.1843	0.2226	0.3272	0.9982	0.2202	0.1935	0.3007	0.8667	0.9993
N5	0.1437	0.1918	0.3239	0.9981	0.1847	0.1571	0.2916	0.8421	0.9995
N6	0.1413	0.1848	0.2670	0.9984	0.1566	0.1723	0.2585	0.9213	0.9988
N7	0.0928	0.1648	0.3129	0.9990	0.0960	0.1613	0.3081	0.9750	0.9991
N8	0.0783	0.1156	0.2283	0.9971	0.0760	0.1174	0.2295	1.0204	0.9976
N9	0.0733	0.1160	0.1873	0.9977	0.0670	0.1204	0.1890	1.0743	0.9981

渐增大。故在地层压力和温度条件下,如果不对高温甲烷吸附曲线进行校正,将低估地层实际的甲烷吸附能力,同时对地质储量的评价产生影响。

3.3 孔隙结构特征对甲烷吸附能力的影响

页岩吸附性能除了与温度、压力、湿度等外在因素有关外,还与页岩本身的孔隙结构特征密切相关^[14,25,45-46]。

从扫描电镜的观察可知,研究区龙马溪组页岩中发育大量的有机质孔隙(图2),连通性好,构成了页岩主要的孔隙网络,而有机质颗粒本身有较强的吸附性能,故有机质孔表面是页岩气主要的吸附场所。从有机质含量(TOC)、页岩孔隙比表面积以及最大甲烷吸附量(m_0)的相互关系可以看出,3个参数之间互为正相关关系

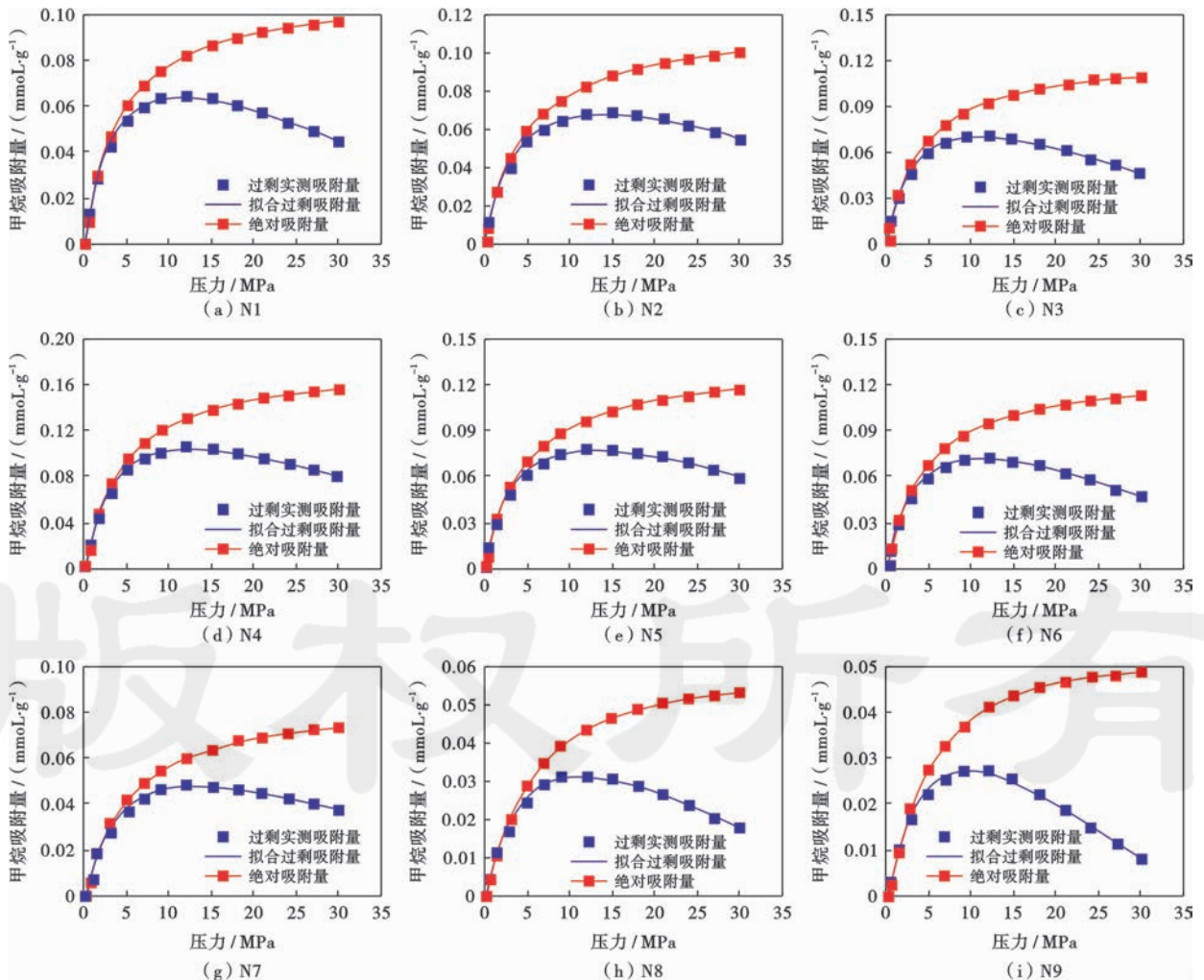


图8 L-F模型吸附等温线拟合结果

Fig. 8 Adsorption isotherms fitting results by L-F model

(图 9)。随着页岩中有机质含量的增大,发育在有机质颗粒中的有机质孔隙增多,因此能够为甲烷吸附提供位置的页岩比表面积增大,从而使得页岩的吸附能力增强。与此同时,随着页岩中 TOC 含量的增多,页岩中微孔提供的比表面积占比增多,而介孔和宏孔提供的比表面积占比减少(图 10)。根据上文所述,微孔由于孔壁之间的距离更近,其能够提供的吸附势能远大于介孔和宏孔,所以 TOC 含量的增大有利于页岩中微孔的发育,从而使得页岩的吸附能力增强。

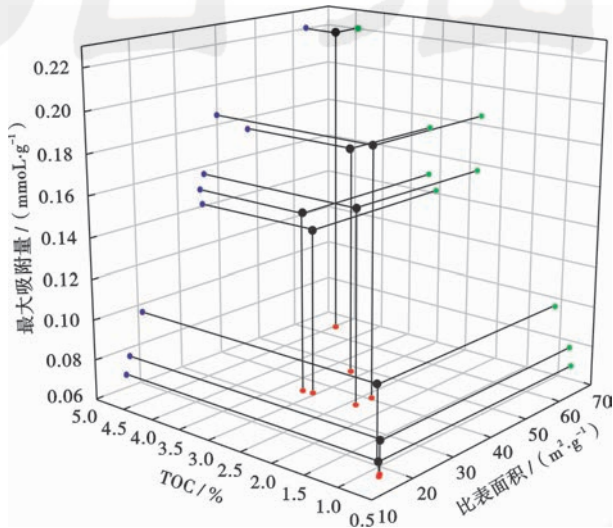


图 9 页岩 TOC 含量、比表面积以及最大吸附量之间的关系
Fig. 9 Three-dimensional plots among TOC, specific surface area and maximum methane adsorption capacity

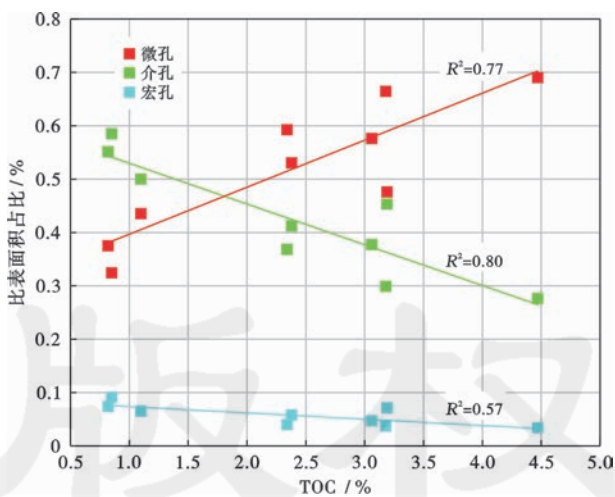


图 10 TOC 与各类孔隙比表面积占比的关系

Fig. 10 Relationships between the TOC contents and proportion of micro-, meso-, and macropore specific surface areas

页岩中除了有机质外,黏土矿物也能提供一定的比表面积^[47]。研究表明,各类黏土矿物中蒙脱石的比表面积最大,其甲烷吸附能力也最强^[48],然而在页岩成岩过程中,大量的蒙脱石已经转化为伊利石,其比表

面积大大缩小。从扫描电镜图像上可以看出,研究区龙马溪组页岩中黏土矿物多致密,不发育纳米级孔隙。为了讨论黏土矿物对研究区龙马溪组页岩甲烷吸附能力的影响,将 TOC 对吸附能力的影响进行归一化处理,然后对黏土矿物含量作交会图(图 11),从图 11 中可以看出,归一化之后的页岩最大吸附量与黏土矿物含量之间相关性较差,说明富有机质海相页岩中黏土矿物对页岩甲烷吸附能力的贡献有限。前人研究发现^[21],黏土矿物含量影响陆相页岩的甲烷吸附能力。由于陆相页岩中有机质孔隙有限,多发育无机孔隙,黏土矿物本身具有一定的吸附性能,故能够影响页岩的吸附能力。

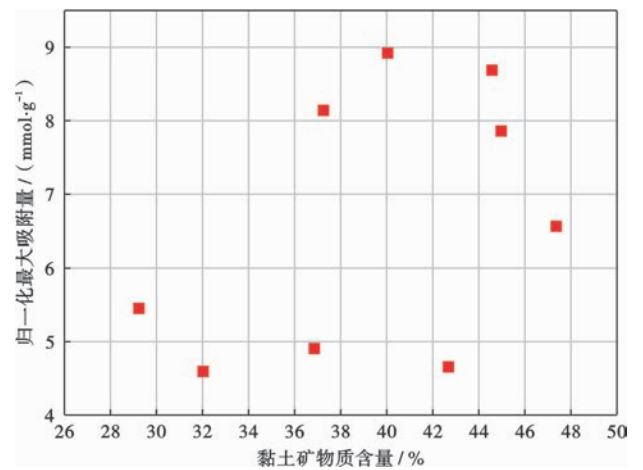


图 11 黏土矿物含量与 TOC 归一化最大吸附量相关性
Fig. 11 Plots of TOC-normalized methane sorption capacity versus the clay mineral contents

4 结 论

(1) 场发射扫描电镜观察表明,蜀南地区龙马溪组下部富有机质页岩发育多种类型纳米级孔隙,以有机质孔为主,孔隙大小不同,形态各异,孔隙结构非均质性强。

(2) 低压氩气吸附实验结果表明,研究区龙马溪组页岩样品比表面积为 16.846~63.738 m²/g,孔体积为 0.050~0.092 cm³/g,微孔和介孔贡献页岩 90% 以上的比表面积,是页岩气主要的吸附场所,介孔和宏孔贡献页岩 90% 以上的孔体积,是页岩气主要的储存场所。

(3) 重力法高温高压甲烷吸附实验表明,超临界状态下过剩吸附曲线在压力约 12 MPa 时出现极大值,随后开始下降,这是超临界状态下实验测等温吸附线的必然结果。使用修正过的四元 Langmuir-Freundlich(L-F)模型能够较好地拟合过剩吸附曲线,相关系数大于 0.997。

(4) 由四元 L-F 模型得到的吸附性能参数 m_0 为 0.0670~0.2202 mmol/g, 不同页岩样品甲烷吸附能力存在显著差异。TOC 含量为影响蜀南地区龙马溪组海相页岩甲烷吸附能力的主要因素, 随着 TOC 含量的增大, 有机质孔隙增多, 微孔占比上升, 页岩吸附能力增强。研究区富有机质页岩中的黏土矿物对页岩的吸附能力贡献有限。

符号注释: Δm —天平读数, g; m_{cs} —样品框和样品的总质量, g; m_{abs} —吸附气体的绝对吸附量, g; V_{cs} —样品框和样品的总体积, cm^3 ; V_{abs} —吸附相体积, cm^3 ; ρ_g —不同压力点对应的甲烷气体密度, g/cm^3 ; m_{ex} —吸附气体的过剩吸附量, g; ρ_a —吸附相密度, g/cm^3 ; m_0 —最大吸附量, mmol/g; k —Langmuir 常数, 反映了吸附速率与脱附速率的比值; m —校正系数; p —测试压力, MPa; p_0 —气体饱和蒸气压, MPa; a_0, a_1, a_2 —多项式的回归系数。

参 考 文 献

- [1] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] 贾爱林, 位云生, 金亦秋. 中国海相页岩气开发评价关键技术进展[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(6): 949-955.
JIA Ailin, WEI Yunsheng, JIN Yiqiu. Progress in key technologies for evaluating marine shale gas development in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 949-955.
- [3] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 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 Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of Nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the Southern Sichuan Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444.
- [4] 李贤庆, 王哲, 郭曼, 等. 黔北地区下古生界页岩气储层孔隙结构特征[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(6): 1172-1183.
LI Xianqing, WANG Zhe, GUO Man, et al. Pore structure characteristics of the lower Paleozoic formation shale gas reservoir in northern Guizhou[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(6): 1172-1183.
- [5] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848-861.
- [6] MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, DROBNIK A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian new Albany shale across a maturation gradient: insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. AAPG Bulletin, 2012, 97(10): 1621-1643.
- [7] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419-427.
TIAN Hua, ZHANG Shuichang, LIU Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas Adsorption methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(3): 419-427.
- [8] CLARKSON C R, SOLANO N, BUSTIN R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. Fuel, 2013, 103: 606-616.
- [9] 武瑾, 梁峰, 齐文, 等. 渝东北地区龙马溪组页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2016, 43(3): 308-319.
WU Jin, LIANG Feng, LIN Wen, et al. Characteristics of micro-pore structure of Longmaxi Formation shale gas reservoirs in northeast district of Chongqing, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 2016, 43(3): 308-319.
- [10] 纪文明, 宋岩, 姜振学, 等. 四川盆地东南部龙马溪组页岩微-纳米孔隙结构特征及控制因素[J]. 石油学报, 2016, 37(2): 182-195.
JI Wenming, SONG Yan, JIANG Zhenxue, et al. Micro-Nano pore structure characteristics and its control factors of shale in Longmaxi Formation, Southeastern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(2): 182-195.
- [11] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [12] PITER B, KEVIN S, HELGE S. On the use and abuse of N_2 Physisorption for the characterization of the pore structure of shales[J]. The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series, 2016, 21: 151-161.
- [13] 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]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(1/3): 223-239.
- [14] ROSS D J K, BUSTIN R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.
- [15] WANG Yang, ZHU Yanming, LIU Shimin, et al. Pore characterization and its impact on methane adsorption capacity for organic-rich marine shales[J]. Fuel, 2016, 181: 227-237.
- [16] GASPARIK M, GHANIZADEH A, BERTIER P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4995-5004.
- [17] 姚光华, 王晓泉, 杜宏宇, 等. USBM 方法在页岩气含气量测试中的适应性[J]. 石油学报, 2016, 37(6): 802-806.
YAO Guanghua, WANG Xiaoquan, DU Hongyu, et al. Applicability of USBM method in the test on shale gas content[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(6): 802-806.
- [18] 武瑾, 梁峰, 齐文, 等. 渝东北地区巫溪 2 井五峰组-龙马溪组页岩气储层及含气性特征[J]. 石油学报, 2017, 38(5): 512-524.
WU Jin, LIANG Feng, LIN Wen, et al. Reservoirs characteristics and gas-bearing capacity of Wufeng-Longmaxi Formation shale in Well WX-2, Northeast Chongqing Area[J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(5): 512-524.
- [19] AMBROSE R J, HARTMAN R C, DIAZ-CAMPOS M, et al. Shale gas-in-place calculations Part I: new pore-scale considerations[J]. SPE Journal, 2012, 17(1): 219-229.
- [20] ZHANG Tongwei, ELLIS G S, RUPPEL S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.
- [21] 侯宇光, 何生, 易积正, 等. 页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(2): 248-256.
HOU Yuguang, HE Sheng, YI Jizheng, et al. Effect of pore structure on methane sorption capacity of shales[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(2): 248-256.

- [22] CHALMERS G R L, BUSTIN R M. Lower cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 1-21.
- [23] HAO Fang, ZOU Huayao, LU Yongchao. Mechanisms of shale gas storage: implications for shale gas exploration in China[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [24] 李笑天, 潘仁芳, 鄢杰, 等. 四川盆地长宁—威远页岩气示范区下志留统龙马溪组泥页岩吸附特征及影响因素分析[J]. *海相油气地质*, 2016, 21(4): 60-66.
LI Xiaotian, PAN Renfang, YAN Jie, et al. Adsorptivity and influential factors of lower Silurian Longmaxi Gas-bearing shale in Changning-Weiyuan Area, Sichuan Basin[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2016, 21(4): 60-66.
- [25] GASPARIK M, BERTIER P, GENSTERBLUM Y, et al. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 123: 34-51.
- [26] 刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 等. 页岩中气体的超临界等温吸附研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2015, 43(3): 45-50.
LIU Shengxing, ZHONG Jianhua, MA Yinsheng, et al. Supercritical isothermal adsorption of gas in shale[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2015, 43(3): 45-50.
- [27] 侯晓伟, 王猛, 刘宇, 等. 页岩气超临界状态吸附模型及其地质意义[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(1): 111-118.
HOU Xiaowei, WANG Meng, LIU Yu, et al. Supercritical adsorption model of shale gas and its geological significance[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2016, 45(1): 111-118.
- [28] DO D D, DO H D. Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density[J]. *Carbon*, 2003, 41(9): 1777-1791.
- [29] GRIMM R P, ERIKSSON K A, RIPEPI N, et al. Seal evaluation and confinement screening criteria for beneficial carbon dioxide storage with enhanced coal bed methane recovery in the Pocahontas Basin, Virginia[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 90-91: 110-125.
- [30] 张晓明, 石万忠, 舒志国, 等. 涪陵地区页岩含气量计算模型及应用[J]. *地球科学*, 2017, 42(7): 1157-1168.
ZHANG Xiaoming, SHI Wanzhong, SHU Zhiguo, et al. Calculation model of shale gas content and its application in Fuling Area[J]. *Earth Science*, 2017, 42(7): 1157-1168.
- [31] ZHOU Shangwen, XUE Huaqing, NING Yang. Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: insights into the density of adsorbed methane[J]. *Fuel*, 2018, 211: 140-148.
- [32] LOWELL S, SHIELDS J E, THOMAS M A, et al. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density[M]. New York: Springer, 2004: 1620.
- [33] ZHANG Zheling, YANG Zhenghong. Theoretical and practical discussion of measurement accuracy for Physisorption with micro- and Mesoporous materials[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(10): 1797-1810.
- [34] 俞凌杰, 范明, 陈红宇, 等. 富有机质页岩高温高压重量法等温吸附实验[J]. *石油学报*, 2015, 36(5): 557-563.
YU Linjie, FAN Ming, CHEN Hongyu, et al. Isothermal adsorption experiment of organic-rich shale under high temperature and pressure using gravimetric method[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(5): 557-563.
- [35] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 基于 Ono-Kondo 格子模型的页岩气超临界吸附机理探讨[J]. *地球科学*, 2017, 42(8): 1421-1430.
ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al. Discussion on the supercritical adsorption mechanism of shale gas based on Ono-Kondo lattice model[J]. *Earth Science*, 2017, 42(8): 1421-1430.
- [36] 何建华, 丁文龙, 付景龙. 页岩微观孔隙成因类型研究[J]. *岩性油气藏*, 2014, 26(5): 30-35.
HE Jianhua, DING Wenlong, FU Jinglong. Study on genetic type of micropore in shale reservoir[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2014, 26(5): 30-35.
- [37] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [38] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in Multimolecular layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309-319.
- [39] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(1): 372-380.
- [40] MENON P G. Adsorption of carbon monoxide on alumina at high pressures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87(14): 3057-3060.
- [41] 胡涛, 马正飞, 姚虎卿. 甲烷超临界高压吸附等温线研究[J]. *天然气化工*, 2002, 27(2): 36-40.
HU Tao, MA Zhengfei, YAO Huqing. Study on high pressure adsorption isotherms of supercritical methane[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2002, 27(2): 36-40.
- [42] ZHOU Li, ZHOU Yaping, LI Ming, et al. Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface activated carbon[J]. *Langmuir*, 2000, 16(14): 5955-5959.
- [43] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1403-1409.
- [44] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法[J]. *天然气工业*, 2016, 36(11): 12-20.
ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al. Difference between excess and absolute adsorption capacity of shale and a new shale gas reserve calculation method[J]. *Natural Gas Industry*, 2016, 36(11): 12-20.
- [45] TAN Jingqiang, WENIGER P, KROOSS B, et al. Shale gas potential of the major marine shale formations in the upper Yangtze Platform, South China, Part II: methane sorption capacity[J]. *Fuel*, 2014, 129: 204-218.
- [46] 张烈辉, 唐洪明, 陈果, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩吸附特征及控制因素[J]. *天然气工业*, 2014, 34(12): 63-69.
ZHANG Liehui, TANG Hongming, CHEN Guo, et al. Adsorption capacity and controlling factors of the lower Silurian Longmaxi shale play in southern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(12): 63-69.
- [47] JI Liming, ZHANG Tongwei, MILLIKEN K L, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [48] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 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 Liming, QIU Junli, XIA Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(2): 249-256.