



复杂构造区页岩孔隙结构、吸附特征及其影响因素

尚福华 苗科 朱炎铭 王猛 唐鑫 王阳 高海涛 冯光俊 密文天

引用本文：

尚福华, 苗科, 朱炎铭, 等. 复杂构造区页岩孔隙结构、吸附特征及其影响因素[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 269–282.
SHANG Fuhua, MIAO Ke, ZHU Yanming. Pore structure, adsorption capacity and their controlling factors of shale in complex structural area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 269–282.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1576>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

青海聚乎更矿区煤系页岩脆 / 韧性变形对孔隙结构的影响

Effects of brittle/ductile deformation of coal measure shale on pore structure in Juhugeng Mining Area, Qinghai
煤炭科学技术. 2022, 50(3): 193–200 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/92b0f723-720a-460e-a642-d839167572a0>

煤、页岩和砂岩孔隙结构差异性及对甲烷吸附的影响研究

Research on differences in pore structures of coal, shale and sandstone and their effects on methane adsorption
煤炭科学技术. 2022, 50(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/8bec0a83-45a1-49ca-8c01-78a9eb287527>

沁水盆地东部武乡区块泥页岩孔隙结构特征研究

Study on pore structure characteristics of mud shale in Wuxiang Block of eastern Qinshui Basin
煤炭科学技术. 2020, 48(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/55084485-c64f-4d35-8e21-34a9a6626615>

黔北地区页岩孔隙结构特征及水渗流演化规律研究

Study on characteristics of shale pore structure and water seepage evolution laws in northern Guizhou
煤炭科学技术. 2020, 48(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/d3da5962-39d5-4a4b-ab2e-877ea3a390a6>

黔西地区龙潭组煤系泥页岩孔隙结构及分形特征研究

Study on pore structure and fractal characteristics of shale from coal measures of Longtan Formation in western Guizhou
煤炭科学技术. 2020, 48(8): 184–190 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/bcf0148f-3a81-441f-b9e2-c6865bb9677c>

基于深度学习的煤系页岩孔隙结构定量表征

Quantitative characterization of pore structure in coal measure shales based on deep learning
煤炭科学技术. 2023, 51(S2): 183–190 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1597>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

尚福华, 苗科, 朱炎铭, 等. 复杂构造区页岩孔隙结构、吸附特征及其影响因素[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 269–282.

SHANG Fuhua, MIAO Ke, ZHU Yanming, et al. Pore structure, adsorption capacity and their controlling factors of shale in complex structural area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 269–282.

复杂构造区页岩孔隙结构、吸附特征及其影响因素

尚福华^{1,2}, 苗科¹, 朱炎铭², 王猛^{2,3}, 唐鑫⁴, 王阳², 高海涛⁵, 冯光俊², 密文天¹

(1. 内蒙古工业大学 矿业学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008; 3. 中国矿业大学 碳中和研究院, 江苏 徐州 221008; 4. 重庆三峡学院 土木工程学院, 重庆 404100; 5. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 随着我国页岩气勘探开发的不断深入, 构造复杂区已成为下一步勘探的重要方向。以渝东北复杂构造区龙马溪组页岩为例, 开展了扫描电镜、压汞、低压气体吸附、等温吸附等试验, 系统性地表征了渝东北地区不同构造变形带龙马溪组孔隙结构及吸附特征, 分析了复杂构造区页岩孔隙结构和吸附特征的影响因素, 阐明了构造变形对于孔隙结构和吸附能力的作用机制。结果表明: ①滑脱褶皱带和断层褶皱带龙马溪组页岩中发育较多的有机质孔, 而叠瓦断层带龙马溪组页岩仅发育少量有机质孔隙, 但发育更多矿物相关的孔裂隙; ②滑脱褶皱带龙马溪组页岩中微孔($<2\text{ nm}$)、介孔($2\sim50\text{ nm}$)及宏孔($>50\text{ nm}$)均有发育, 而断层褶皱带和叠瓦状冲断带龙马溪组页岩样品中微孔不是很发育, 而介孔和宏孔相对比较发育; ③龙马溪组页岩“过剩”吸附量都是随着压力的增大迅速增加, 达到最大值($6\sim9\text{ MPa}$)后开始缓慢降低, 而绝对吸附量则随着压力的增大单调增大; ④孔隙结构主要受控于 TOC(总有机碳)和黏土矿物含量, 而吸附能力主要与 TOC 和微孔密切相关, 此外, 构造变形也可以通过改造孔隙结构来影响吸附能力。该研究成果为复杂构造区页岩气勘探提供了理论依据。

关键词: 页岩气开发; 复杂构造区; 页岩; 孔隙结构; 吸附特征

中图分类号: TE311 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2023)02-0269-14

Pore structure, adsorption capacity and their controlling factors of shale in complex structural area

SHANG Fuhua^{1,2}, MIAO Ke¹, ZHU Yanming², WANG Meng^{2,3}, TANG Xin⁴, WANG Yang², GAO Haitao⁵, FENG Guangjun², MI Wentian¹

(1. School of Mines, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Key Laboratory of Coal Methane Resources and Reservoir Formation Process of the Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 3. Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 4. School of Civil Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China; 5. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With the continuous exploration and development of shale gas in China, the complex structure area has become an important direction for further exploration. The Longmaxi shale samples collected from complex structure area in Northeast Chongqing were conducted scanning electron microscopy, mercury intrusion, low-pressure gas adsorption, isothermal adsorption. This study systematically characterized the pore structure and adsorption capacity of Longmaxi shale in different tectonic belts, analyzed the influencing factors of pore structure and adsorption capacity, and revealed the action mechanism of tectonic deformation on pore structure and adsorption capacity. The results showed that ① OM pores are relatively developed in the Longmaxi shales collected from thrust slip belt and thrust fold belt, but not in the Longmaxi shale from imbricate thrust belt, where mineral-related pores and fractures are mainly developed. ② Micropores ($<2\text{ nm}$), mesopores ($2\sim50\text{ nm}$) and macropores ($>50\text{ nm}$) are developed in the Longmaxi shale in the thrust slip belt, while mesopores and

收稿日期: 2022-09-28 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-1576

基金项目: 中央引导地方科技发展资金资助项目(2022SZY0482); 内蒙古自然科学基金资助项目(2022MS04008); 内蒙古科研项目基本业务费资助项目(JY20220243)

作者简介: 尚福华(1991—)男, 黑龙江宾县人, 讲师, 博士。E-mail: sfh@imut.edu.cn

macropores are relatively developed in the thrust fold belt and imbricate thrust belt. ③ The “excess” adsorption capacity of Longmaxi shale rapidly increases with the increased pressure, and slowly decreases after reaching the maximum (6–9 MPa), while the absolute adsorption capacity monotonously increases with the increased pressure. ④ The pore structure is mainly controlled by TOC (Total Organic Carbon) and clay mineral content, and the adsorption capacity is closely related to TOC and micropores. In addition, tectonic deformation can also affect the adsorption capacity by modifying the pore structure. This study has a very important guiding significance for the evaluation and development of shale gas resources in complex tectonic areas.

Key words: exploration of shale gas; complex structural area; shale; pore structure; adsorption capacity

0 引言

我国页岩气资源储量丰富,并且在四川盆地及其周缘的涪陵焦石坝、威远-长宁以及昭通等地区均取得产量突破,为降低我国石油天然气对外依存度,维护国家能源安全以及实现“碳中和”做出了重要的贡献^[1-5]。页岩气是一种热成因为主,兼具生物成因的天然气,具有典型的“自生自储”特征,主要以吸附态和游离态的形式赋存于泥页岩孔隙中^[6-9],因此孔隙始终都是页岩气地质研究的热点。近些年,国内学者也提出了多种页岩孔隙分类方案^[10-12],其中 LOUCKS 等^[13]根据成因,提出将孔隙分为粒间孔、粒内孔和有机质孔 3 类,该方案在页岩储层孔隙定性描述方面使用最为广泛。事实上,页岩储层具有非常复杂的孔隙系统,且受到诸多地质因素的共同影响^[8,14-20]。例如,源岩物质组成(有机质含量和类型、黏土及脆性矿物含量)、成岩作用和生烃演化等均被认为是影响孔隙发育特征最主要的因素。除上述常见的影响因素外,研究者们陆续证实构造作用对于页岩储层孔隙结构具有非常显著的影响^[7,12,21-22]。但值得注意的是在构造应力对页岩孔隙孔容、比表面积的正负效应方面尚存有较大争议,有学者认为构造应力将造成孔隙的减少,特别是对于中孔与大孔而言,构造作用越强烈,孔隙减少程度越大^[23-24],但也有学者认为构造作用亦通过产生劈理域发育糜棱结构进而增大孔隙孔容及比表面积^[25]。尽管研究者们越来越重视构造复杂区的页岩气资源,但关于构造复杂区页岩储层孔隙结构亟待进一步的研究。

页岩气赋存状态主要以吸附态和游离态为主,含有少量溶解态,其中吸附气比例变化较大,介于 20%~85%^[8,14]。甲烷吸附是页岩气成藏的核心因素之一,因此前人从多方面探究了甲烷的吸附特征^[26-29]。页岩气吸附的本质是甲烷分子与页岩基质之间的气-固相互作用,是一种物理吸附过程^[30-31]。吸附模型的构建及吸附量测定是研究页岩吸附甲烷的关键,目前单层吸附模型(Langmuir 吸附模型)以及多层吸附模型(BET 模型)是页岩气吸附研究中使

用最多的吸附模型^[28, 32-33]。此外,在明确页岩气吸附特征的基础上,研究者们针对吸附能力的影响因素开展了大量研究,并证实影响页岩气赋存的诸多地质因素可根据地质条件进一步划分为内因和外因两大类,其中内因主要包括有机质特征(含量、类型和成熟度)、矿物组成(黏土矿物和脆性矿物种类和含量)、孔隙结构、含水量等;而外因则主要是指温压条件^[25-26,29,32]。需要注意的是,我国南方下古生界龙马溪组海相页岩曾经历了多期构造运动,受改造页岩孔隙结构的变化必然会引起吸附能力的变化,但这方面的研究仍然相对较少。

因此,笔者以渝东北构造复杂区龙马溪组页岩为例,开展了扫描电镜、压汞、低压气体吸附、等温吸附试验,分析了构造复杂区页岩孔隙结构特征,阐释了构造作用对于孔隙结构的改造机理,并探讨了其对页岩吸附能力的影响机制。研究旨在为构造复杂区页岩气资源潜力评估及开发方案制定提供理论依据。

1 变形页岩样品与试验测试方法

1.1 龙马溪组变形页岩样品

研究采用的龙马溪组页岩样品采自大巴山弧形构造带(图 1),构造位置上隶属于四川盆地与秦岭造山带结合部位,该带进一步可以划分为滑脱褶皱带(田坝)、断层褶皱带(满月)、叠瓦断层带(罗江),且各构造带的变形强度依次增强。笔者前期已开展龙马溪组源岩有机地球化学和物质组成等基础分析测试,结果详见表 1。

试验的龙马溪组页岩 TOC 含量相对较高,介于 3.05%~7.79%,由滑脱褶皱带到叠瓦断层带大体出现了减小的趋势。另外,样品的成熟度介于 1.48%~2.21%,均达到了高成熟-过成熟阶段,满足页岩气富集成藏的基本要求。在物质组成方面,石英、钾长石、斜长石、白云石、黄铁矿以及黏土矿物等是主要的成岩矿物,但具体矿物含量在不同构造带存在一定的差异,整体而言,由滑脱褶皱带到叠瓦断层带,脆性矿物含量出现了一定程度的增加,而黏土矿物则出

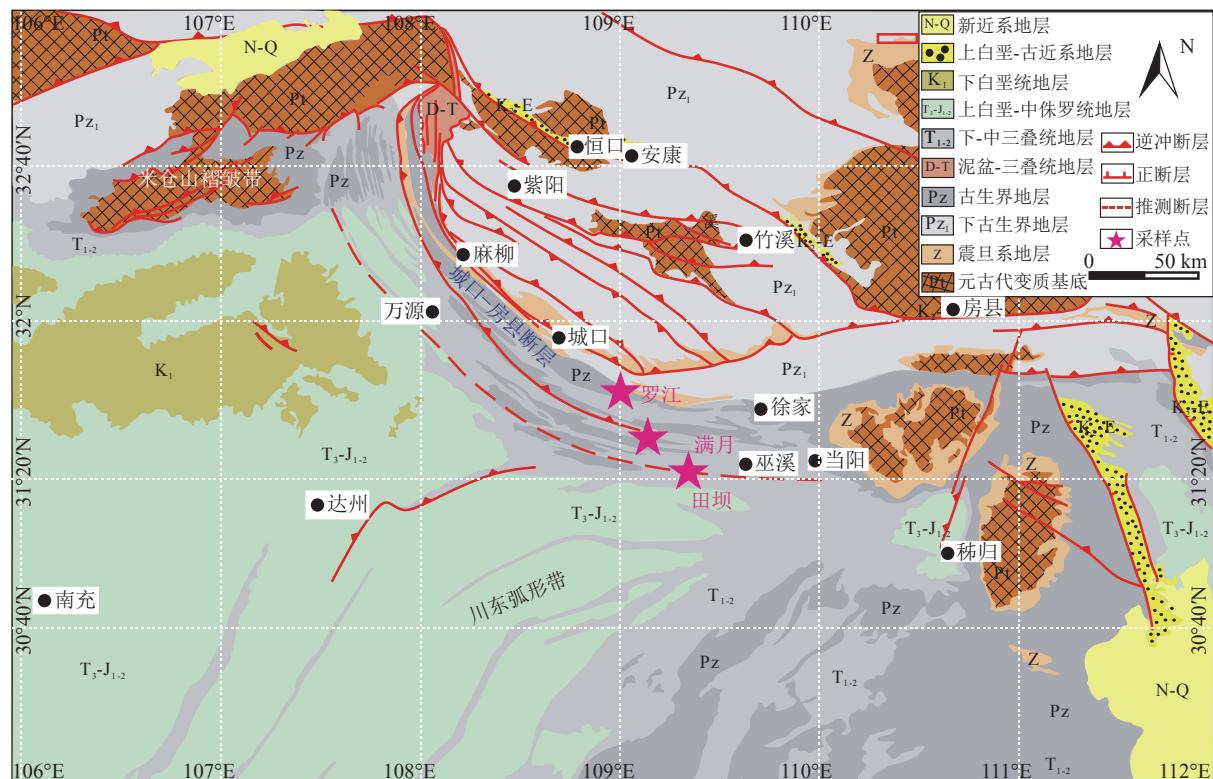


图1 变形页岩样品分布
Fig.1 Distribution of deformed shale samples

表1 渝东北龙马溪组页岩物质组成

Table 1 Material composition of Longmaxi Formation shale in North Chongqing

样品	TOC含量/%	矿物组成质量分数/%						
		石英	钾长石	斜长石	白云石	黄铁矿	黏土矿物	脆性矿物
T-1	7.79	48	0	6	33	3	10	90
T-2	3.34	59	3	12	3	5	18	82
M-1	6.59	69	2	6	0	4	19	81
M-2	6.63	60	3	7	7	6	17	83
L-1	4.0	76	2	5	0	0	17	83
L-2	3.05	75	2	8	0	0	15	85

现了减少。

1.2 扫描电镜测试方法

在观察之前,先要对页岩样品进行氩离子抛光处理以获得光滑的表面^[34]。抛光使用的仪器为IM4000型离子研磨装置,设置的加速电压为3 kV,抛光的时间为3~8 h不等。抛光后的样品还需要镀上一层薄薄的金膜,然后利用配备有能谱仪的Quanta 200F进行观察。

1.3 高压压汞试验

本次高压压汞测试使用的仪器为AutoPore 9510型压汞仪,测试最高压力达到 4.14×10^5 kPa,孔隙表征下限在3.75 nm左右。试验前,筛选出新鲜的页岩样品5~10 g,然后破碎成2 mm左右的小块状

样品,然后在110 °C条件下干燥24 h。为去除杂质气体,测试开始前需要进行抽真空处理,随后开始进行试验。

1.4 低压气体吸附试验

低压气体吸附试验(氮气和二氧化碳)已广泛用于表征页岩储层中直径为0.35~300 nm的孔径分布^[7,12,17,29,35-36]。研究使用Micromeritics ASAP 2020 HD88分析仪开展低压气体吸附试验,但2种气体吸附试验的试验条件存在一定的差异。首先,将样品粉碎成颗粒并筛至250~180 μm(60~80目),在约110 °C的高真空条件下干燥脱气18 h,以去除吸附气体和水分。将干燥脱气后的样品随机分为2份,分别开展2组试验。

氮气吸附的试验温度较低,为77.35 K(-196 °C),测试相对压力(P/P_0)介于0.005~0.995,先后获取平衡蒸气压下的测试样品的吸附量和脱附量。并基于BET模型和BJH模型分别计算介孔和宏孔的比表面积和孔体积^[37]。另外,由于氮气吸附试验温度较低,氮气分子缺乏足够的能量达到更加细小的微孔^[26,36],因此选用二氧化碳吸附用于补充氮气吸附未分析到的微孔。二氧化碳等温线是在273 K的条件下获得,测试相对压力介于 3×10^{-5} ~ 3×10^{-2} 。使用仪器计算机软件提供的密度泛函理论(DFT)模型计算微孔表面积和体积^[37]。

1.5 高压等温吸附试验

高温高压等温吸附试验是使用磁悬浮天平重量法开展测试,使用的仪器为2015-1974CHN等温吸附仪。具体步骤如下:首先,将50 g粉碎样品(40~60目)置于真空下预干燥(110 °C, 12 h),以完全去除连通孔隙中的水分和不纯气体。然后,将油浴加热到目标温度,并依次进行空白试验、浮力测试和甲烷吸附试验。氮气和氦气被用作吸附质,以获得测试罐和样品的体积和质量。在恒温下,用纯度为99.99%的甲烷在15个平衡压力下进行等温吸附试验。吸附平衡时间至少为2 h,或在10 min内未观察到明显的质量变化(<30 μg)。甲烷吸附量(G_{ex})的计算如下所示^[30,38]:

$$G_{\text{ex}} = m_{\text{total}} - \rho_{\text{gas}}(p, T)V_{\text{void}} \quad (1)$$

式中: m_{total} 为注入测试罐甲烷的质量; V_{void} 为氦气在65 °C时测定的测试罐的有效体积; $\rho_{\text{gas}}(p, T)$ 为主体气相密度。

事实上,通过任何常规方法试验测量的吸附等温线在技术上称为“过剩”吸附等温线^[30]。SIR-CAR^[39]曾总结了“过剩”吸附的概念,也将其称为“吉布斯过程吸附量(Gibbs)”。过剩吸附量(G_{ex})和绝对吸附量(G_{ads})之间的关系可以通过吉布斯方程表示:

$$G_{\text{ex}} = G_{\text{abs}} \left[1 - \frac{\rho_{\text{gas}}(p, T)}{\rho_{\text{ads}}} \right] \quad (2)$$

或

$$G_{\text{ex}} = G_{\text{abs}} - V_{\text{ads}}\rho_{\text{gas}}(p, T) C_{\text{STP}} \quad (3)$$

式中, G_{ex} 为在标准温度和压力(STP, 0, 0.101 MPa)下测得的“过剩”吸附量; ρ_{ads} 为吸附相甲烷的密度; V_{ads} 为吸附相甲烷的体积; C_{STP} 为STP时甲烷从质量到体积的单位转换系数,取 $1.4\times10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

绝对吸附等温线通常可以用多种吸附模型来表

征,其中基于单分子层吸附理论的Langmuir模型^[40]是页岩气和煤层气吸附领域应用最广泛的表征模型,如下:

$$G_{\text{abs}} = G_L \frac{P}{P + P_L} \quad (4)$$

式中: G_L 为最大Langmuir吸附能力(相当于Langmuir体积),意味着“Langmuir单层”被完全占据时的吸附量; P 为试验平衡压力; P_L 为Langmuir压力,其对应的吸附量为最大绝对吸附量的一半。

因此,式(2)可以改写为式(5),进一步计算给定温度的“过剩”吸附量,

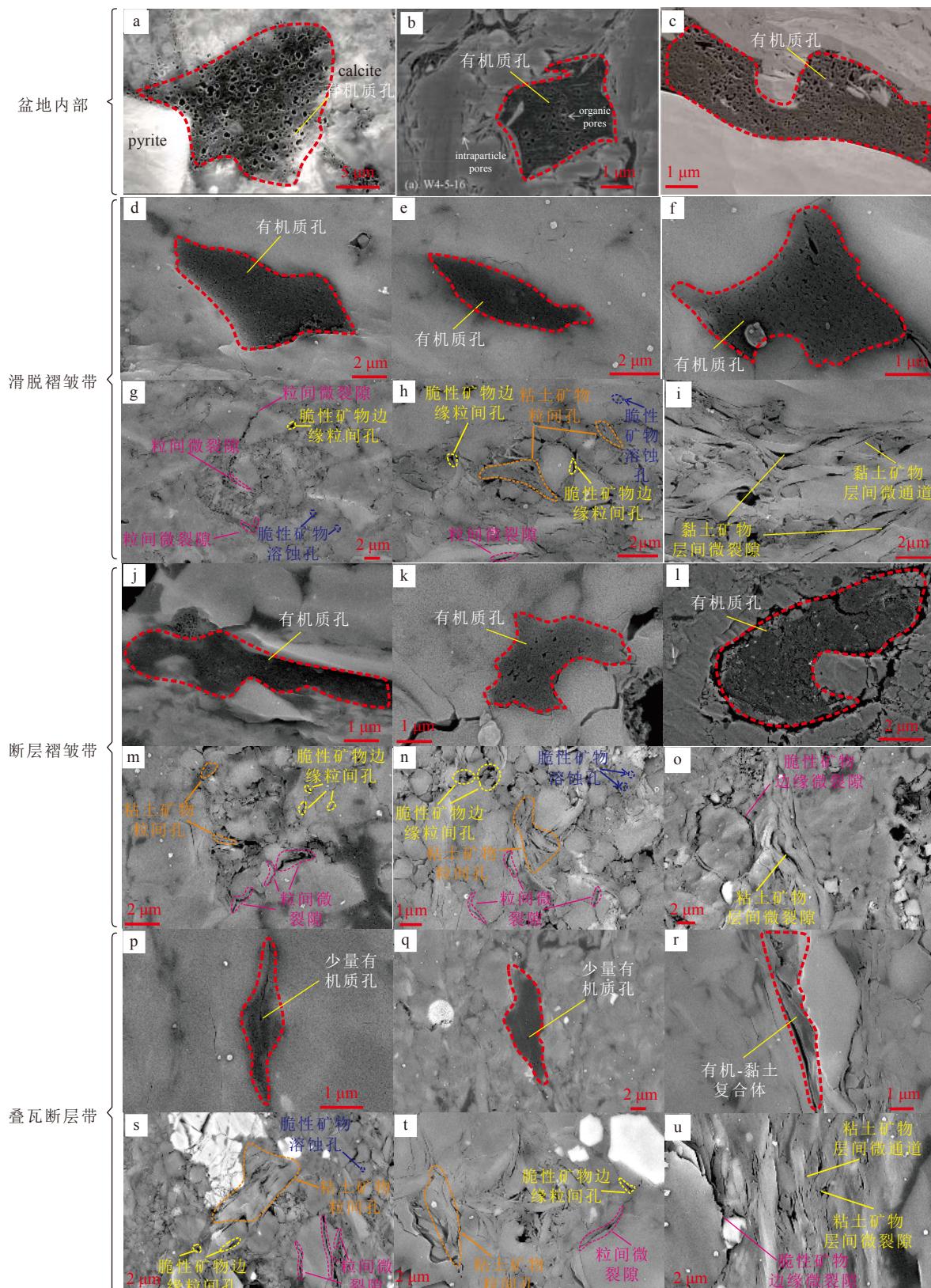
$$G_{\text{ex}} = G_L \frac{P}{P + P_L} \left[1 - \frac{\rho_{\text{gas}}(p, T)}{\rho_{\text{ads}}} \right] \quad (5)$$

2 页岩孔隙表征及等温吸附结果

2.1 不同构造带龙马溪组页岩储层微观孔隙形貌特征

前人在四川盆地内部长宁-威远地区的五峰-龙马溪组页岩中发现了大量的有机质孔^[41-43],这些有机质孔一般呈气泡状或海绵状,且规模相对较大(图2a—图2c)。研究发现,滑脱褶皱带和断层褶皱带龙马溪组页岩中也存在较多的海绵状有机质孔,且绝大多数有机质孔都小于100 nm,仅有少量规模较大(图2d—图2f,图2j—图2l)。至于构造变形更加强烈的叠瓦断层带,龙马溪组页岩仅发育少量有机质孔隙,且规模较小(图2p—图2r)。

滑脱褶皱带龙马溪组页岩中发育相对较少的脆性矿物粒间孔,其尺寸通常相对较小,以几十纳米为主,孔隙形态呈狭缝状和楔状(图2g—图2h);断层褶皱带和叠瓦断层带龙马溪组页岩中则包含数量相对较多的脆性矿物粒间孔,其规模变化显著,通常横跨几个数量级,介于几十纳米到几微米,孔隙形态多样,此类粒间孔连通性较好(图2m—图2n)。除脆性矿物相关的粒间孔,滑脱褶皱带龙马溪组页岩中层状或者纤维状的黏土矿物层间还发育一些狭缝型或条带型粒间孔(图2h),其孔径通常相对较小,但长轴相对较大,连通性也较强。断层褶皱带和叠瓦断层带龙马溪组页岩中发育相对较多的黏土矿物粒间孔,其规模和形状均变化较大,这主要与强烈的构造挤压导致具有较强韧性的黏土矿物的破裂有关(图2m—图2n,图2s—图2t)。粒内孔是指存在于颗粒内的孔隙^[13]。其中,最常见的粒内孔即为石英、长石以及碳酸盐岩等脆性矿物在有机酸溶蚀作用下形成的溶蚀孔和溶蚀边缘缝。通过观察可以发现,

图2 四川盆地及其东北缘龙马溪页岩孔隙形貌特征^[41-43]Fig.2 Pore morphological characteristics of Longmaxi shale in Sichuan Basin and its Northeast margin^[41-43]

断层褶皱带和叠瓦断层带龙马溪组页岩发育更多的溶蚀孔/缝,且这些粒内孔的尺寸跨度较大,介于几个纳米到几十个微米之间(图2n,图2s)。

通过观察可以发现,微通道通常发育在单个矿物颗粒内部,甚至部分微通道还会切穿矿物颗粒;而微裂隙的规模相对较大,其通常会切穿数个矿物颗粒。

粒,从而连通临近的孔隙和微通道,形成更大规模的孔隙网络(图2f,图2l,图2p)。渝东北地区龙马溪组页岩中的微裂隙大体可以分为有机质相关微裂隙和矿物相关微裂隙。事实上,不同构造带均发育一定数量的有机质微裂隙和微通道。这类微裂隙的宽度和长度变化较大,宽度通常小于1 μm,而长度从几微米到几十微米均有出现。另外,这些微裂隙主要位于有机质和脆性矿物的边缘,也有一些位于有机质内部,甚至是切穿有机质颗粒。无机矿物相关的微裂隙和微通道主要包括两大类,一类主要与黏土矿物集合体相关,其长度分布在10 nm~5 μm,宽度为10 nm~1 μm(图2h—图2i,图2n—图2o,图2s—图2u);另一类与脆性矿物相关,其通常发育在不稳定的脆性矿物颗粒周缘,且脆性矿物周缘的微裂隙多呈弯曲状,形状和规模变化较大。通过整体对比分析,滑脱褶皱带变形较弱的龙马溪样品中发育相对较少的微裂隙和微通道,且规模有限,此外,韧性矿物和脆性矿物均可成为微裂隙的相关载体

(图2h—图2i)。断层褶皱带龙马溪样品中也以微裂隙为主,微通道次之,其发育规模有所增加,但变化较大,具有更强的连通性,其载体也是韧性、脆性矿物均可(图2n—图2o)。叠瓦断层带龙马溪样品中以微通道为主,微裂隙次之,这与样品中包含较多的黏土矿物密切相关,这些微裂隙规模较大,通常表现为延伸较远,但宽度较窄,局部连通性较强,其载体主要为韧性矿物(图2s—图2u)。

2.2 不同构造带龙马溪组页岩储层孔隙结构定量表征

研究利用高压压汞试验(孔径>50 nm)、低压氮气吸附试验(孔径介于2~50 nm)和二氧化碳吸附试验(孔径<2 nm)各自的优势孔径表征范围,综合建立了渝东北不同构造带龙马溪组页岩全尺度孔隙分布特征。根据全尺度联合表征结果,渝东北不同构造带龙马溪组页岩中的主体孔隙可以划分为2种类型(图3a),第一种类型特征为:以滑脱褶皱带T-1为典型代表,页岩样品中微孔、介孔及宏孔均在一定程度

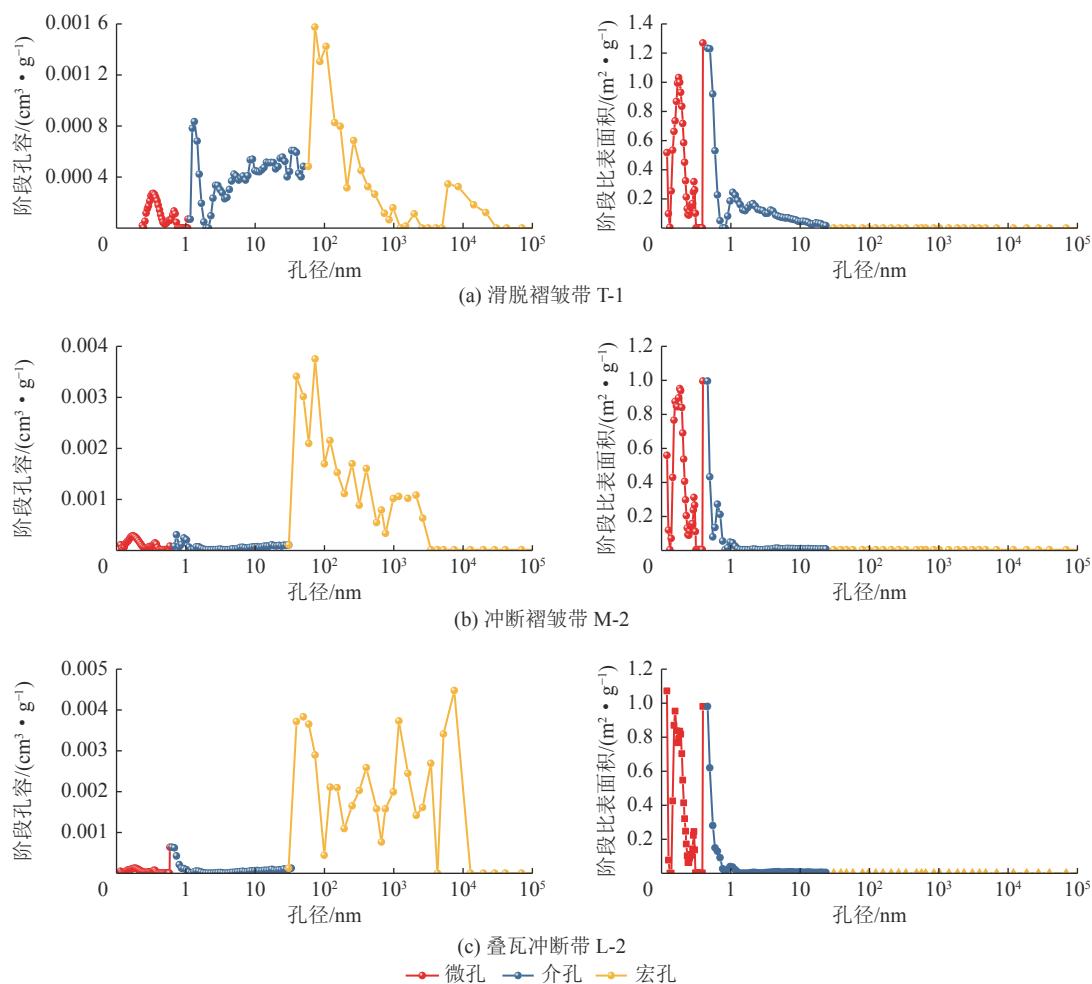


图3 渝东北不同构造带龙马溪组页岩代表性样品孔隙结构联合表征

Fig.3 The joint characterization of pore structure of representative samples of Longmaxi shale from different tectonic belts in Northeast Chongqing

的发育,由于微孔和介孔具有相对较大的比表面积,因此为吸附气提供更多的吸附点位。此外,宏孔的发育为游离气的富集提供了更大的储集空间,同时也有利于页岩气的渗流运移。第二种类型特征为:以断层褶皱带 M-2 和叠瓦断层带 L-2 为典型代表(图 3b、图 3c),页岩样品中微孔和介孔不是很发育,而宏孔相对比较发育,且宏孔的分布略有差异,断层褶皱带 M-2 样品呈单峰分布,而叠瓦状冲断带 L-2 样品则是呈多峰分布,这可能也说明断层褶皱带龙马溪组页岩样品中的宏孔结构更加复杂。

此外,为探究比表面积随孔径的变化规律,进一步绘制了孔隙比表面积阶段变化分布图。各构造带孔隙比表面积阶段变化规律基本一致,小于 2 nm 的微孔贡献了主要的比表面积,其他尺寸的孔隙对于比表面积的贡献非常有限。值得注意的是,滑脱褶皱带 T-1 样品中也发育较多的介孔,

特别是 2~10 nm 的介孔对于比表面积也有一定的贡献。

通过统计渝东北不同构造带龙马溪组页岩孔隙联合表征结果可以发现,不同构造带龙马溪组页岩宏孔、介孔及微孔孔隙体积和比表面积变化显著(表 2)。滑脱褶皱带龙马溪组页岩样品微孔、介孔和宏孔孔体积平均值分别为 $0.005\ 6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.024\ 9\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.016\ 6\text{ cm}^3/\text{g}$,孔比表面积分别为 $21.617\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 $15.437\ 5\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.374\ 4\ \text{m}^2/\text{g}$;断层褶皱带龙马溪组页岩块状样品微孔、介孔和宏孔孔体积平均值分别为 0.036 、 0.005 、 $0.017\ 1\ \text{cm}^3/\text{g}$,孔比表面积分别为 $19.629\ 5$ 、 3.005 、 $0.82\ \text{m}^2/\text{g}$;叠瓦断层带龙马溪组页岩块状样品微孔、介孔和宏孔孔体积平均值分别为 $0.002\ 7$ 、 $0.004\ 1$ 、 $0.034\ 6\ \text{cm}^3/\text{g}$,孔比表面积分别为 $14.413\ 5$ 、 2.543 、 $1.136\ 5\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

表 2 渝东北不同构造带龙马溪组页岩孔隙结构参数

Table 2 Structural pore parameters of Longmaxi shale from different tectonic belts in Northeast Chongqing

样品	压汞试验		氮气吸附试验		二氧化碳吸附试验	
	宏孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	宏孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	介孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	介孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
T-1	0.012 5	0.014 8	0.032 3	19.201 0	0.006 9	24.882 0
T-2	0.020 8	0.073 4	0.017 6	11.674 0	0.004 3	18.352 0
M-1	0.031 4	0.987 0	0.003 9	1.669 0	0.003 9	18.896 0
M-2	0.029 1	0.653 0	0.006 1	4.341 0	0.003 3	20.363 0
L-1	0.017 6	0.743 0	0.002 9	1.290 0	0.003 4	16.263 0
L-2	0.051 7	1.530 0	0.005 4	3.796 0	0.002 1	12.564 0

2.3 不同构造带龙马溪组页岩吸附特征

图 4a 为渝东北龙马溪组页岩 50 °C 条件下试验测得及 Langmuir 拟合甲烷过剩吸附等温线。整体来看,“过剩”吸附量都是随着压力的增大迅速增加,达到最大值($G_{\text{ex,max}}$)(6~9 MPa),然后开始缓慢降低。这种现象其实与计算过程中假设孔体积不变,即忽略吸附相体积有关^[30]。同时,这一假设还有一个前提,那就是主体气相(游离气)密度远小于吸附相密度。但试验压力足够高,且游离甲烷密度接近吸附甲烷的密度时,根据等式 2, G_{ex} 将接近于 0。这种被称之为“倒吸附”的现象也在煤吸附二氧化碳以及其他页岩吸附超临界甲烷中出现。此外,过剩吸附量随着 TOC 含量的增加而增大(图 4a)。

通过最小二乘法将过剩吸附数据拟合,得到 Langmuir 体积(G_L)和压力(P_L)以及吸附相密度(ρ_{ads}) (表 3)。50 °C 试验条件下,基于 Langmuir 模型拟合

的 G_L 在 $2.34\sim5.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 变化;标准化 $G_L(G_L/\text{TOC})$ 介于 $52.96\sim103.89\text{ cm}^3/\text{g}$ 。 ρ_{ads} 分布在 $0.264\sim0.328\text{ g/cm}^3$ 范围内,均小于 0.421 g/cm^3 (甲烷沸点液体密度,压力 30.1 MPa,温度 $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$),这符合客观物理规律。此外, P_L 值范围为 $1.82\sim2.68\text{ MPa}$ 。与“过剩”吸附曲线不同的是,绝对吸附曲线则表现为随着压力的增加,吸附量单调的增大(图 4b)。

3 讨 论

3.1 孔隙结构的影响因素分析

前人针对页岩孔隙结构的影响因素开展了大量的研究,基本认为物质组成、生烃演化、成岩作用等是影响孔隙发育的重要因素,且同一因素在不同时期对于孔隙结构的影响也存在差异^[13,17,26,34,37,41]。在页岩物质组成方面,多数研究者发现 TOC 含量通常与孔隙结构参数关系紧密,并认为这种关系主要与

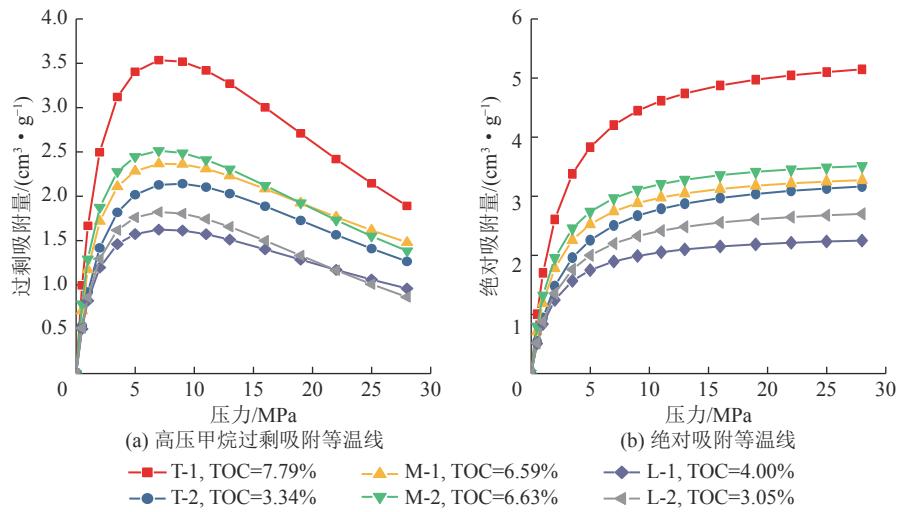


图4 渝东北不同构造带龙马溪组页岩样品高压甲烷过剩吸附等温线及绝对吸附等温线

Fig.4 Isotherm of excess adsorption and absolute adsorption for Longmaxi shale samples as fitted by Langmuir model

表3 龙马溪组页岩样品高压甲烷吸附拟合参数

Table 3 Fitting parameters of methane adsorption on different shale samples

样品编号	TOC含量/%	T/°C	$G_L/(cm^3·g^{-1})$	P_L/MPa	ρ_{ads}	$G_L/TOC(cm^3·g^{-1})$
T-1	7.79	50	5.56	2.26	0.284	71.37
T-2	3.34	50	3.47	2.68	0.299	103.89
M-1	6.59	50	3.49	1.92	0.328	52.96
M-2	6.63	50	3.74	1.82	0.296	56.41
L-1	4.00	50	2.34	1.85	0.314	58.50
L-2	3.05	50	2.92	2.3	0.264	95.74

有机质颗粒承载了大量微孔和介孔有关^[7,9-11]。例如, ROSS 和 BUSTIN^[26] 在研究西加拿大盆地的 Devonian–Mississippian 和 Jurassic 页岩的时候发现, TOC 含量是控制微孔发育程度最重要的因素, 因此二者之间也具有明显的正相关关系。同时, 许多学者在我国南方海相龙马溪组富有机质页岩中也发现了这种正相关关系, 并且也证实干酪根和固体沥青均可以包含大量有机质微孔^[28,41,43]。但也有学者发现^[44], TOC 与孔隙度之间并不是单调递增的关系, 而是分阶段的变化, 具体表现为当 TOC 含量 <5.6% 时, TOC 与孔隙度呈正相关关系, 而 TOC 含量 >5.6% 时, TOC 与孔隙度呈负相关关系, 并认为这与较高的有机质含量导致页岩储层脆性降低有关。研究也发现, 微孔体积和比表面积之间也具有一定的正相关关系(图 5), 这主要与富有机质页岩中发育的大量有机质微孔有关(图 2d—图 2f, 图 2j—图 2l)。此外, 黏土矿物也被认为是影响孔隙结构的重要因素, 但黏土复杂的物理-化学性质通常会导致黏土矿物对孔隙结构的影响复杂多变^[45]。ROSS 和 BUSTIN^[26] 分析了

黏土矿物对于吸附能力的影响, 并认为黏土矿物(如伊利石)能够显著地影响页岩的吸附能力。然而, SANDER 等^[46] 却观察到黏土矿物对富有机质页岩吸附能力贡献有限, 因为与黏土矿物相关的孔隙通常为中孔和大孔, 而这些孔隙恰恰只能提供非常少量的比表面积。图 5 显示, 微孔参数和宏孔参数均与黏土矿物含量之间具有一定的正相关关系, 这与龙马溪组页岩中发育的大量黏土矿物相关孔隙密切相关(图 2g—图 2i, 图 2m—图 2o)。除有机质和黏土矿物的影响之外, 脆性矿物也是影响孔隙结构的因素, 但本次研究并未观察到脆性矿物含量和孔隙结构之间存在相关性(图 5), 这其实与脆性矿物本身一般只发育少量溶蚀孔隙, 通常是通过间接作用影响孔隙的发育有关^[21-23]。前人还发现^[15,17-18], 热演化程度也被认为是影响孔隙结构的重要因素, 随着热演化的进行, 残余油和固体沥青会发生热裂解, 并形成大量的有机质微孔, 从而增大了孔隙度。但也有研究者发现, 成熟度过高会导致有机质微孔墨化, 从而导致有机质微孔垮塌^[47], 这也被认为是下寒武统

竹寺组过成熟页岩有机质孔隙不发育的重要原因。此外,成岩作用(压实、胶结、溶蚀及黏土矿物转化等)也会显著改变页岩储层孔隙系统^[13,18],其中压实作用和胶结作用通常对孔隙的发育不利,而溶蚀作用和黏土矿物转化对于页岩储层中孔隙的形成则具有积

极影响。整体而言,不利于页岩储层中孔隙发育的压实作用和胶结作用主要发生在埋藏阶段,而有利于页岩储层中孔隙发育的溶蚀作用和黏土矿物转化则一直贯穿整个成岩过程,因此后期的成岩作用可以改善储层的物性条件。

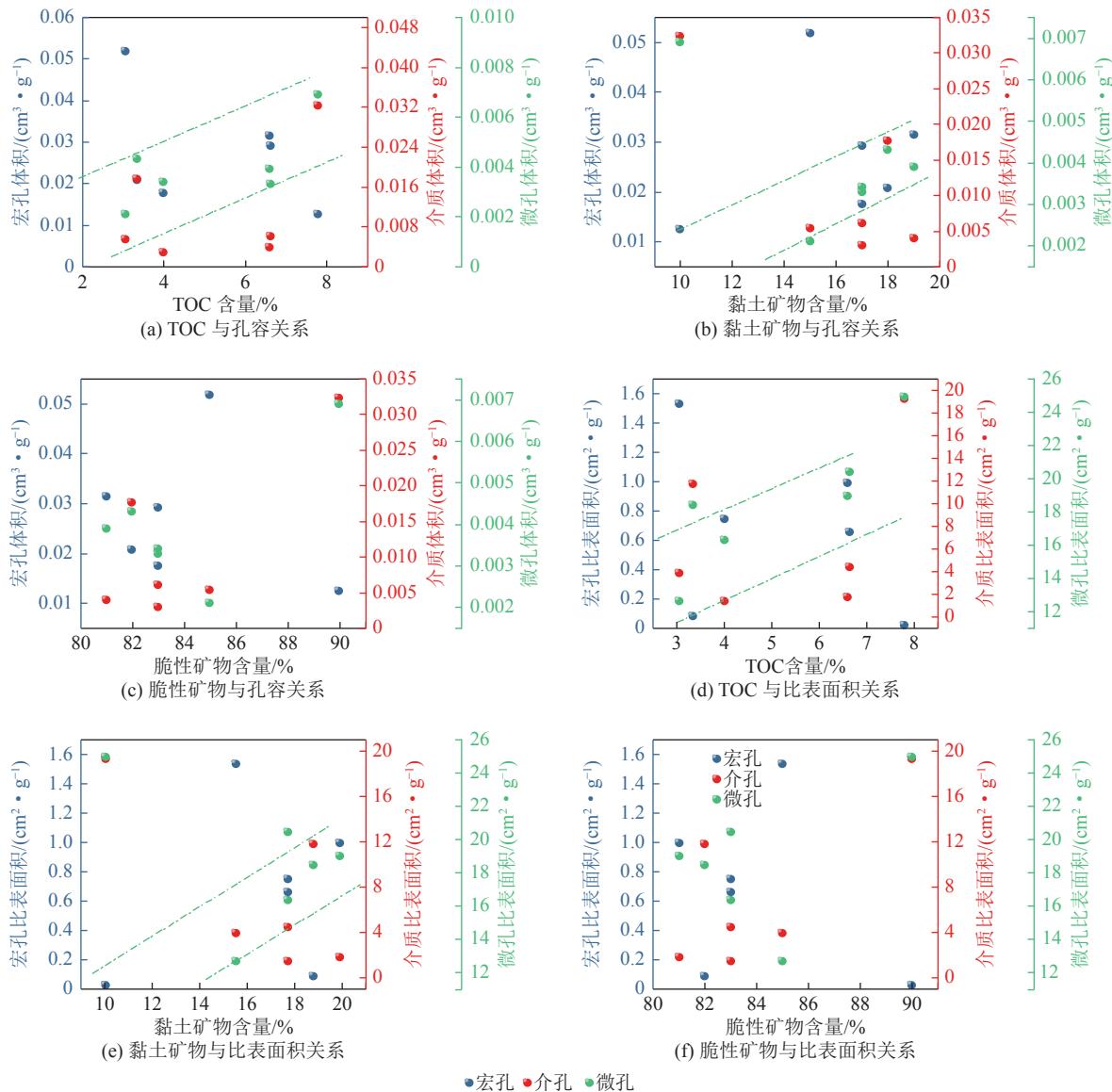


图 5 渝东北不同构造带龙马溪组页岩样品物质组成与孔隙结构参数关系

Fig.5 Relationship between composition and pore structure parameters of Longmaxi shale from different tectonic belts in Northeast Chongqing

除上述公认的影响因素外,研究者们近些年还发现构造改造也是影响孔隙结构的重要因素^[7,12,21-23]。事实上,构造作用对于孔隙结构的改造是一个复杂的过程,因此前人并未达成一致的意见。例如,MA 等^[25]最初在渝东北复杂构造区的鲁家坪组页岩中发现了较高的解吸气含量,并将这种现象归咎于构造变形对于孔隙结构的改造。然而,LIANG 等^[48]研究发现,构造作用可以通过调整孔径分布改造孔隙结构,并

且构造变形会导致比表面积和吸附能力出现减小。研究发现,不同构造带孔体积和比表面积的主要贡献者差异显著(图 6),滑脱褶皱带龙马溪组页岩孔体积主要是由介孔提供,但是断层褶皱带和叠瓦断层带龙马溪组页岩孔体积却主要由宏孔贡献。FE-SEM 图像也显示,从滑脱褶皱带到叠瓦断层带(构造变形程度逐渐增强),龙马溪组页岩中的有机质孔的数量出现了减少,尺寸也出现了减小(图 2d—图 2f,

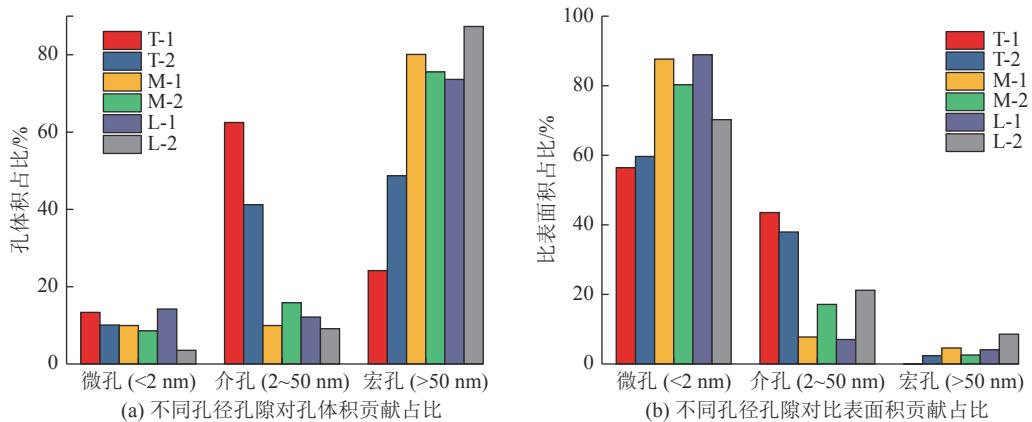


图 6 不同孔径孔隙对于孔体积和比表面积贡献

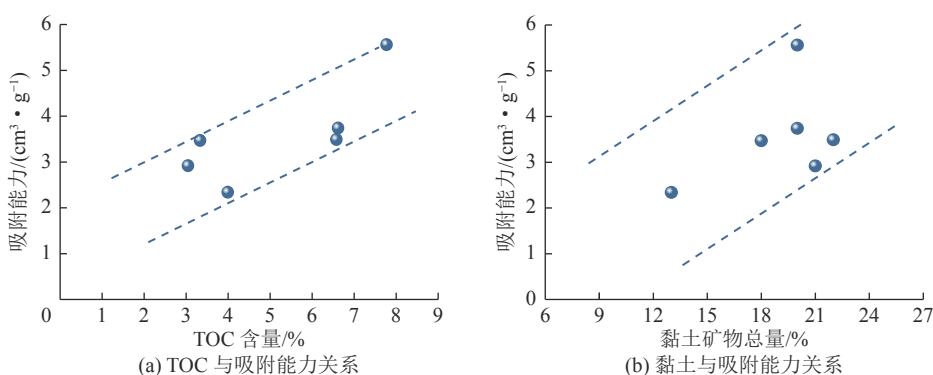
Fig.6 Contribution of pores with different pore diameters to pore volume and specific surface area

图 2j—图 2l, 图 2p—图 2r)。WANG^[49]利用 FIB-SEM 也观察了构造变形对于龙马溪组富有机质页岩内部有机质孔的改造(挤压),甚至进一步定量化计算了有机质孔体积的减小值。此外,EMMANUEL 等^[50]还发现构造挤压对于尺寸较大的有机质孔影响显著,但其影响程度会随着孔径的减小而逐渐减弱。构造变形除了挤压有机质孔外,还可以导致有机质微孔相互连通,从而形成规模更大的有机质孔隙,甚至达到微裂隙的规模,但随着构造变形的增强,有机质微孔整体上仍以减少为主(图 2f, 图 2l, 图 2p)。除了有机质孔,粒间孔、粒内孔、微裂缝和微通道也都受到构造变形的影响,特别是黏土矿物相关的孔隙(图 2h—图 2i, 图 2n—图 2o, 图 2s—图 2u),构造变形可以使这些矿物相关的孔隙、微裂隙和微通道相互连通,形成更多的介孔、宏孔和微裂隙结构,从而导致断层褶皱带和叠瓦断层带龙马溪组页岩中介孔和宏孔贡献了更多的孔体积。

3.2 吸附能力的影响因素分析

近年,研究者们针对页岩吸附特征以及其影响因素开展了大量的研究,并取得了较为一致的意见,即页岩吸附能力主要受到其自身物质组成和孔

隙结构的影响,也受到外部温压和水文条件的影响^[13-14,21-22,27-31,33]。在众多的影响因素中,TOC 含量被认为是控制页岩吸附能力和总含气量的关键因素^[26,44-45]。前人在多套富有机质页岩中观察到 TOC 含量与吸附能力之间存在着明显的正相关关系,并认为富有机质页岩中大量发育的有机微孔(<2 nm)是促成这种关系的重要因素,因为这些微孔可以为甲烷气体分子提供许多吸附位^[26,29,32]。研究中,渝东北龙马溪组富有机质页岩中也存在与前人相似的相关关系(图 7a),这其实也与页岩中大量发育的有机质微孔密切相关(图 2d—图 2f, 图 2j—图 2l)。但需要注意的是,TOC 含量是通过控制有机质微孔的发育程度来影响页岩吸附能力,一旦过高的成熟度导致页岩中有机质微孔大规模垮塌,那么 TOC 含量与吸附能力之间的相关性就会减弱^[47]。除 TOC 含量外,黏土矿物由于其较大的比表面积和复杂的结构,通常在富含黏土的页岩中提供额外的吸附点位^[30]。研究发现,黏土矿物总量与吸附能力呈现一定的正相关性,但相关性并不是很显著(图 7b)。为明确黏土矿物对于吸附能力的影响,分析了有机碳归一化的吸附能力与黏土矿物总量之间的关系,发现这两者之间的相关性并不显著(图 7c)。笔者认为这主要



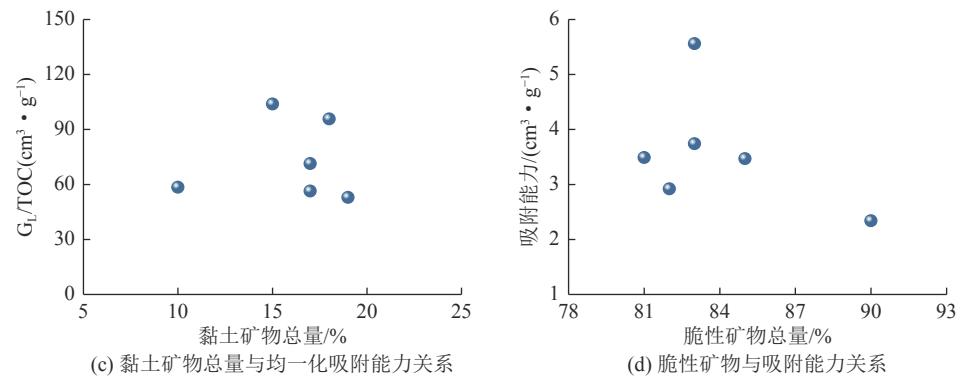


图 7 龙马溪组页岩物质组成与吸附能力相关性

Fig.7 Plots of TOC content, clay content and brittle minerals content vs. adsorption capacity of Longmaxi shale samples

与以下 2 方面的原因有关, 一方面有机质通常吸附在黏土矿物表明形成有机-黏土复合体, 因此有机质与吸附能力之间的正相关关系促成了这种结果(图 2r); 另外一方面, 构造变形会导致黏土矿物发生变形、破裂, 从而使黏土矿物相关的孔隙结构变得复杂, 因此使黏土矿物与吸附能力之间的关系变得复杂(图 2h—图 2i, 图 2n—图 2o, 图 2s—图 2u)。此外, 脆性矿物与吸附能力之间缺少显著的相关性(图 7d), 这主要与脆性矿物本身并不能贡献吸附能力密切相关, 也与脆性矿物相关的孔隙一般规模较大, 也不能提供太多的吸附点位有关。

甲烷分子通常以吸附态赋存于纳米尺度孔隙中, 因此孔隙结构对于页岩气的储集和渗流具有非常重要的影响^[14,37]。此外, 由于微孔的比表面积较大, 可以为甲烷分子提供更多的吸附点位, 因此微孔参数通常与吸附能力之间具有一定的正相关关系, 而介孔比表面积和宏孔比表面积与吸附能力之间的关系并不显著^[26,29-31]。为探究孔隙结构对于吸附能力的影响, 研究绘制了吸附能力与孔隙结构参数之间的相关性图(图 8)。通过观察可以发现, 吸附能力仅与

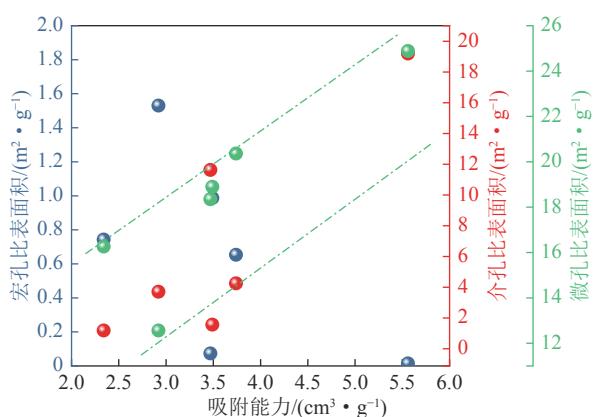


图 8 龙马溪组页岩吸附能力与孔隙结构相关性

Fig.8 Plots of adsorption capacity and pore structure parameters of Longmaxi shale

微孔比表面积之间存在一定的正相关关系, 这说明微孔是龙马溪组页岩吸附能力的主要贡献者。事实上, 构造变形不仅可以改造页岩的孔隙结构, 也可以导致吸附能力的变化, 例如, 叠瓦断层带龙马溪组页岩样品的 TOC 与滑脱褶皱带龙马溪组页岩样品 T-2 的 TOC 相似, 但吸附能力却存在显著差异, 这也与构造变形导致有机质微孔数量大幅减少有关(图 2p—图 2r)。此外, 介孔与吸附能力也存在一定的正相关性, 而宏孔与吸附能力之间基本就不存在相关性, 这主要与以下 2 个原因有关: ①介孔也具有相对较大的比表面积, 而宏孔比表面积有限, 并不能为甲烷分子提供较多的吸附点位(图 8); ②构造挤压对于宏孔的改造更加显著, 会导致宏孔结构变得更加复杂, 因此导致宏孔参数与吸附能力之间不具有相关性。

除页岩本身物质组成和孔隙结构以外, 外部的温压和水文条件也是影响吸附能力的重要因素^[26,30-31]。前人研究表明甲烷分子在页岩中的吸附过程是一个放热行为, 过高的温度会使甲烷分子具有更大的动能, 进而从吸附态转变为游离态, 因此吸附能力会随着温度的升高出现降低^[33]。此外, 压力也是吸附能力的重要因素, 研究发现, 吸附能力随着压力的增大而增强, 且在低压阶段增大速率较快, 而在高压阶段增加较慢(图 4b)。事实上, 前人已经广泛地将温度的负效应和压力的正效应外推到实际地质条件, 并基于此计算原位含气量, 这对于评估页岩气资源量具有非常重要的意义^[29,32]。

4 结 论

- 1) 从滑脱褶皱带到叠瓦断层带, 龙马溪组页岩中的有机质孔的规模和数量均出现减小; 无机矿物相关的粒内孔、粒间孔、微通道和微裂隙则显示出增加的趋势。

- 2) 渝东北龙马溪组页岩样品的“过剩”吸附曲

线与绝对吸附曲线在形态方面存在着显著差异,“过剩”吸附量随着压力的增大迅速增加,达到最大值后开始缓慢降低;绝对吸附曲线则随着压力的增加,吸附量单调增大。

3) 渝东北龙马溪组页岩孔隙结构受控于TOC和黏土矿物含量,而脆性矿物对于孔隙结构的影响并不显著。此外,构造变形也会改造孔隙结构,可以使有机质孔减小,甚至闭合;也可以使无机矿物相关的孔隙相互连通,从而形成规模更大的孔裂隙。

4) 渝东北龙马溪组页岩吸附能力受控于微孔,而介孔和宏孔的影响并不显著。构造变形对于孔隙结构的改造也会影响吸附能力,叠瓦断层带龙马溪组页岩吸附能力降低与构造挤压导致有机质微孔大量减少有关。

参考文献(References):

- [1] GUO Xusheng, HU Dongfeng, LI Yuping, et al. Geological factors controlling shale gas enrichment and high production in Fuling shale gas field[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(4): 513–523.
- [2] ZOU Caineng, ZHU Rukai, CHEN Zhongqiang, et al. Organic-matter-rich shales of China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 189: 51–78.
- [3] ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Shale gas in China: characteristics, challenges and prospects (I)[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 753–767.
- [4] MA Xinhua, WANG Hongyan, ZHOU Shangwen, et al. Deep shale gas in China: geological characteristics and development strategies[J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 1903–1914.
- [5] ZHAO Jinzhou, REN Lan, JIANG Tingxue, et al. Ten years of gas shale fracturing in China: review and prospect[J]. *Natural Gas Industry B*, 2021, 41(8): 121–142.
- [6] 梁峰,拜文华,邹才能,等.渝东北地区巫溪2井页岩气富集模式及勘探意义[J].*石油勘探与开发*,2016,43(3):386–394.
LIANG Feng, BAI Wenhua, ZOU Caineng, et al. Shale gas enrichment pattern and exploration significance of Well WuXi-2 in northeast Chongqing, NE Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(3): 386–394.
- [7] MA Yong, ARDAKANI Omid H, ZHONG Ningning, et al. Possible pore structure deformation effects on the shale gas enrichment: an example from the Lower Cambrian shales of the Eastern Upper Yangtze Platform, South China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 217: 103349.
- [8] CURTIS John B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG bulletin*, 2020, 86(11): 1921–1938.
- [9] LOUCKS Robert G, RUPPEL Stephen C, WANG Xiangzeng, et al. Pore types, pore-network analysis, and pore quantification of the lacustrine shale-hydrocarbon system in the Late Triassic Yanchang Formation in the southeastern Ordos Basin, China[J]. *Interpretation*, 2017, 5(2): 63–79.
- [10] 刘丹丹,王茗,赵天垚,等.五峰组—龙马溪组页岩储层纳米孔隙结构分类量化表征——以巫溪地区WX-1井为例[J].*非常规油气*,2023,10(1):93–103.
LIU Dandan, WANG Ming, ZHAO Tianyao, et al. Classification and quantitative characterization of nano-scale pore structure in shale reservoirs of Wufeng-Longmaxi Formation: a case study of well WX-1 in Wuxi Area[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2023, 10(1): 93–103.
- [11] 朱炎铭,王阳,陈尚斌,等.页岩储层孔隙结构多尺度定性-定量综合表征:以上扬子海相龙马溪组为例[J].*地学前缘*,2016,23(1):154–163.
ZHU Yanming, WANG Yang, CHEN Shangbin, et al. Qualitative-quantitative multiscale characteriration of pore structures in shales reservoirs: a case study of Longmaxi Formation in the Upper Yangtze area[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1): 154–163.
- [12] ZHU Hongjian, JU Yiwen, QI Yu, et al. Impact of tectonism on pore type and pore structure evolution in organic-rich shale: Implications for gas storage and migration pathways in naturally deformed rocks[J]. *Fuel*, 2018, 228: 272–289.
- [13] LOUCKS Robert G, REED Robert M, RUPPEL Stephen C, et al. 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.
- [14] JARVIE Daniel M, HILL Ronald J, RUBLE Tim E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. *AAPG bulletin*, 2007, 91(4): 475–499.
- [15] 汤庆艳,张铭杰,张同伟,等.生烃热模拟试验方法述评[J].*西南石油大学学报(自然科学版)*,2013,35(1):52.
TANG Qingyan, ZHANG Mingjie, ZHANG Tongwei, et al. A review on pyrolysis experimentation on hydrocarbon generation[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2013, 35(1): 52.
- [16] 党伟,张金川,聂海宽,等.页岩油微观赋存特征及其主控因素:以鄂尔多斯盆地延安地区延长组7段3亚段陆相页岩为例[J].*石油学报*,2022,43(4):507–523.
DANG Wei, ZHANG Jinchuan, NIE Haikuan, et al. Microscopic occurrence characteristics of shale oil and their main controlling factors: a case study of the 3rd submember continental shale of Member 7 of Yanchang Formation in Yan'an area. Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(4): 507–523.
- [17] DONG Tian, HARRIS Nicholas B, MCMILLAN Julia M, et al. A model for porosity evolution in shale reservoirs: An example from the Upper Devonian Duvernay Formation, Western Canada Sedimentary Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2019, 103(5): 1017–1044.
- [18] 赵卫卫,李富康,单长安,等.延安地区延长组7段陆相泥页岩孔隙类型及其吸附特征研究[J].*非常规油气*,2023,10(1):32–43.
ZHAO Weiwei, LI Fukang, SHAN Chang'an, et al. Pore types and adsorption characteristics of continental mud shale in Chang7

- member of Yanchang Formation of Yan'an Area[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2023, 10(1): 32–43.
- [19] LIU Bei, MASTALERZ Maria, SCHIEBER Juergen. SEM petrography of dispersed organic matter in black shales: A review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 224: 103874.
- [20] 龚卓, 陈尚斌, 李学元, 等. 基于AFM的巫溪2井页岩储层孔隙特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(7): 216–223.
- GONG Zhuo, CHEN Shangbin, LI Xueyuan, *et al.* Research on pore characteristics of shale reservoir in Wuxi No. 2Well based on AFM[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(7): 216–223.
- [21] SHANG Fuhua, ZHU Yanming, GAO Haitao, *et al.* Relationship between tectonism and composition and pore characteristics of shale reservoirs[J]. *Geofluids*, 2020: 1–14.
- [22] 刘旭彤, 赵迪斐. 过渡相页岩储层纳米矿物孔隙的成因-形貌类型及系统分类: 以太原西山古交矿区山西组页岩为例[J]. *非常规油气*, 2023, 10(1): 77–83, 103.
- LIU Xutong, ZHAO Difei. Genesis, morphological types and systematic classification of nano-mineral pores in transitional facies shale reservoirs: A case study of Shanxi Formation shale in Xishan Gujiao mining area, Taiyuan[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2023, 10(1): 77–83, 103.
- [23] 李恒超, 刘大永, 彭平安, 等. 构造作用对重庆及邻区龙马溪组页岩储集空间特征的影响[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1705–1711.
- LI Hengchao, LIU Dayong, PENG Pingan, *et al.* Tectonic impact on reservoir character of Chongqing and its neighbor area[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(9): 1705–1711.
- [24] 刘文平, 张成林, 高贵冬, 等. 四川盆地龙马溪组页岩孔隙度控制因素及演化规律[J]. *石油学报*, 2017, 38(2): 175–184.
- LIU Wenping, ZHANG Chenglin, GAO Guidong, *et al.* Controlling factors and evolution laws of shale porosity in Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(2): 175–184.
- [25] MA Yong, ZHONG Ningning, LI Dahua, *et al.* Organic matter/clay mineral intergranular pores in the Lower Cambrian Lujiaoping Shale in the north-eastern part of the upper Yangtze area, China: a possible microscopic mechanism for gas preservation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 137: 38–54.
- [26] ROSS Daniel J K, BUSTIN R Marc. 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.
- [27] REXER Thomas F T, BENHAM Michael J, Aplin Andrew C, *et al.* Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 3099–3109.
- [28] WANG Yang, ZHU Yanming, LIU Shimin, *et al.* Methane adsorption measurements and modeling for organic-rich marine shale samples[J]. *Fuel*, 2016, 172: 301–309.
- [29] SHANG Fuhua, ZHU Yanming, HU Qinhong, *et al.* Characterization of methane adsorption on shale of a complex tectonic area in Northeast Guizhou, China: Experimental results and geological significance[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 84: 103676.
- [30] GASPARIK Matus, GHANIZADEH Amin, BERTIER Pieter, *et al.* High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands[J]. *Energy & fuels*, 2012, 26(8): 4995–5004.
- [31] GASPARIK Matus, BERTIER Pieter, GENSTERBLUM Yves, *et al.* Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 123: 34–51.
- [32] CHALMERS Gareth R L, BUSTIN R Marc. 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.
- [33] ZHOU Shangwen, XUE Huaqing, NING Yang, *et al.* Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: Insights into the density of adsorbed methane[J]. *Fuel*, 2018, 211: 140–148.
- [34] LOUCKS Robert G, REED Robert M, RUPPEL Stephen 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.
- [35] CHALMERS Gareth R, BUSTIN R Marc, POWER Ian M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1099–1119.
- [36] MASTALERZ Maria, SCHIMMELMANN Arndt, DROBNIAK Agnieszka, *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*, 2013, 97(10): 1621–1643.
- [37] GREGG Sidney John, SING Kenneth Stafford William. Adsorption surface area and porosity[J]. *Journal of the Electrochemical society*, 1967, 114(11): 279Ca.
- [38] SAKUROVS Richard, DAY Stuart, WEIR Steve, *et al.* Application of a modified Dubinin-Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 992–997.
- [39] SIRCAR S. Gibbsian surface excess for gas adsorption revisited[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(10): 3670–3682.
- [40] LANGMUIR Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [41] WANG Qingtao, WANG Taoli, LIU Wenping, *et al.* Relationships among composition, porosity and permeability of Longmaxi Shale reservoir in the Weiyuan Block, Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 102: 33–47.
- [42] CHEN Zhiyuan, SONG Yan, JIANG Zhenxue, *et al.* Identification of organic matter components and organic pore characteristics of marine shale: a case study of Wufeng-Longmaxi shale in

- southern Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 109: 56–69.
- [43] HU Guang, PANG Qian, JIAO Kun, *et al.* Development of organic pores in the Longmaxi Formation overmature shales: Combined effects of thermal maturity and organic matter composition[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 116: 104314.
- [44] MILLIKENilliken K L, RUDNICKI M, AWWILLER D N, *et al.* Organic matter–hosted pore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2): 177–200.
- [45] JI Liming, ZHANG Tongwei, KITTY L Milliken, *et al.* Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27 (12): 2533–2545.
- [46] SANDER R, PAN Zhejun, CONNELL L D, *et al.* Controls on methane sorption capacity of Mesoproterozoic gas shales from the Beetaloo Sub-basin, Australia and global shales[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 199: 65–90.
- [47] HOU Yuguang, ZHANG Kunpeng, WANG Furong, *et al.* Structural evolution of organic matter and implications for graphitization in over-mature marine shales, south China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 109: 304–316.
- [48] LIANG Mingliang, WANG Zongxiu, GAO Li, *et al.* Evolution of pore structure in gas shale related to structural deformation[J]. *Fuel*, 2017, 197: 310–319.
- [49] WANG Guochang. Deformation of organic matter and its effect on pores in mud rocks[J]. *AAPG Bulletin*, 2020, 104(1): 21–36.
- [50] EMMANUEL S, DAY-Stirrat R J. A framework for quantifying size dependent deformation of nano-scale pores in mudrocks[J]. *Journal of applied geophysics*, 2012, 86: 29–35.