

昭通示范区龙马溪组页岩微观 孔隙结构特征及吸附能力

朱汉卿,贾爱林*,位云生,贾成业,金亦秋,袁贺
(中国石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:为明确四川盆地南缘昭通示范区下志留统龙马溪组富有机质页岩储层微观孔隙结构特征及吸附能力,设计低温氮气吸附实验和高温甲烷吸附实验,获得富有机质页岩的孔隙结构参数,使用修正过的Langmuir-Freundlich模型对等温吸附线进行拟合,以评价页岩样品的甲烷吸附能力,并探讨微观孔隙结构对页岩吸附性能的影响。实验结果表明:研究区富有机质页岩纳米级孔隙主体为墨水瓶状和狭缝型,比表面积为 $9.429\sim 27.742\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.011\sim 0.02\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 $8.546\sim 10.982\text{ nm}$,分形维数为 $2.552\sim 2.725$ 。使用Langmuir-Freundlich模型拟合高温甲烷吸附曲线, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 甲烷吸附的Langmuir体积为 $1.397\sim 4.076\text{ m}^3/\text{t}$,不同页岩样品吸附能力差异明显。富有机质页岩中,随着有机质含量的增大,一方面有机质孔数量增多,页岩比表面积增大,甲烷吸附位点增多,页岩吸附能力增强;另一方面分形维数增大,孔隙表面非均质性增强,孔径减小,孔隙壁之间的吸附势能增强,页岩吸附能力增强。富有机质页岩中粘土矿物对吸附性能的贡献较小。

关键词:龙马溪组页岩 低温氮气吸附 孔隙结构 分形维数 甲烷吸附能力

中图分类号:TE122.2*3

文献标识码:A

Characteristics of microscopic pore structure and methane adsorption capacity of shale in the Longmaxi Formation in the Zhaotong area

ZHU Hanqing, JIA Ailin, WEI Yunsheng, JIA Chengye, JIN Yiqiu, YUAN He

(PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing City, 100083, China)

Abstract: To ascertain the pore structure characteristics and methane adsorption capacity of organic-rich shale in the Lower Silurian Longmaxi Formation of Zhaotong Demonstration Area, southern Sichuan Basin, the low-temperature nitrogen adsorption experiments and high-temperature methane adsorption experiments were designed to obtain parameters of pore structure in organic-rich shale. And then isothermal adsorption line was fitted by using the revised Langmuir-Freundlich model to evaluate the methane adsorption of shale samples. At last, the effect of microscopic pore structure on the methane adsorption capacity of the shale was discussed. The results show that the ink-bottle-like and slit-like pores are the main pore types of the organic-rich shale in the study area. The specific surface area ranges from 9.429 to $27.742\text{ m}^2/\text{g}$; the pore volume ranges from 0.011 to $0.02\text{ cm}^3/\text{g}$; the average pore diameter ranges from 8.546 to 10.982 nm , and the fractal dimension ranges from 2.552 to 2.725 . The Langmuir-Freundlich (L-F) model was used to fit the experimental data of methane adsorption of shale samples at $30\text{ }^\circ\text{C}$, and the Langmuir volume ranges from 1.397 to $4.076\text{ m}^3/\text{t}$, indicating that the methane adsorption capacity of different shale samples varies obviously. With the increase of total organic carbon content, the number of organic matter pores in organic-rich shale samples increases, and the specific surface area increases

收稿日期:2018-03-16。

作者简介:朱汉卿(1990—),男,江苏盐城人,在读博士研究生,从事非常规油气地质方面的研究。联系电话:17326970402, E-mail:zhq@petrochina.com.cn。

*通讯作者:贾爱林(1966—),男,内蒙古四子王旗人,教授级高级工程师,博导。联系电话:(010)83597710, E-mail:jal@petrochina.com.cn。
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”(2017ZX5037002)。

too, which provides more positions for methane adsorption and thus enhances the methane adsorption capacity. On the other hand, with the increase of fractal dimension, the pore surface of the shale becomes more irregular, and thus the pore diameter of the shale becomes smaller. As a result, the adsorption potential between pore walls increases and the methane adsorption capacity of shale increases. Clay minerals in the organic-rich shale have little contribution to the adsorption capacity.

Key words: Longmaxi shale; low-temperature nitrogen adsorption; pore structure; fractal dimension; methane adsorption capacity

页岩气作为一种非常规资源,得益于水平井技术和水力压裂技术的进步,近年来发展迅速^[1]。中国先后建成了焦石坝、长宁-威远和昭通3个海相页岩气国家级示范区,在3 500 m以下范围内进入初步规模开发阶段^[2]。页岩作为非常规储层,其储层质量受到中外学者的广泛关注^[3-6],且研究方向逐渐从定性描述向定量表征转移,在多孔材料领域广泛使用的气体吸附法可以用来定量评价页岩中微观孔隙的发育特征^[7-10]。海相富有机质页岩中发育大量的纳米级孔隙,这些孔隙是页岩气赋存的主要场所,页岩气主要由吸附在有机质和矿物表面的吸附气以及赋存在孔隙和裂缝中的游离气组成,其中吸附气占总含气量的20%~80%^[11]。页岩气在开发初期采出的是游离气,其初期产量递减迅速^[12],随着压力的降低,吸附气开始从孔隙表面析出,页岩甲烷吸附能力的高低直接影响页岩气藏后期的稳产。

基于气体吸附实验的微观孔隙结构表征,可以计算孔隙材料的分形维数^[13],用来定量表征页岩孔隙表面的粗糙程度和非均质性。前人研究表明,页岩分形维数较高^[14-16],说明孔隙表面较粗糙,那么适用于理想平滑表面的Langmuir等温吸附模型在评价页岩吸附能力时就会存在误差。因此,笔者首先利用低温氮气吸附实验获得富有机质页岩的孔隙结构参数,包括比表面积、孔体积、平均孔径和分形维数,然后进行高温甲烷吸附实验,使用修正过的Langmuir-Freundlich模型^[17]对等温吸附线进行拟合,以评价页岩样品的甲烷吸附能力,并讨论页岩微观孔隙结构对其甲烷吸附能力的影响。

1 实验样品与测试方法

1.1 实验样品

实验样品取自昭通示范区的一口评价井X108,取样点位置如图1所示,取样层位为下志留统龙马溪组。昭通示范区位于四川台坳川南低陡褶带南缘,南与滇黔北坳陷相邻。该区龙马溪组海相页岩与周边长宁、威远和焦石坝页岩同属于川渝南部的深水陆棚相沉积环境^[18]。

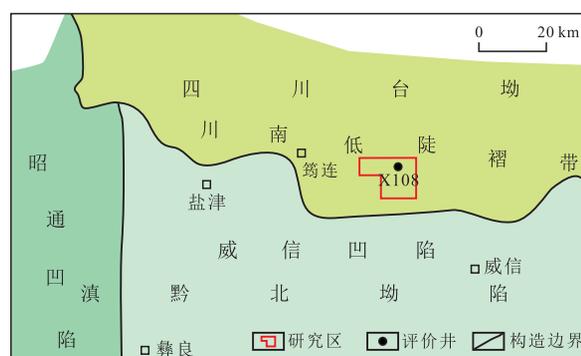


图1 昭通示范区页岩样品取样井位置

Fig.1 Location of the shale sampling wells in Zhaotong Demonstration Area

页岩样品取自龙马溪组下部富有机质页岩段,取样深度为2 475.11~2 510.38 m,取样间距为4.21~5.98 m。页岩样品总有机碳含量(TOC)为0.76%~3.89%,平均为2.22%,为富有机质页岩;镜质组反射率(R_o)为1.92%~2.51%,平均为2.25%,处于过成熟阶段(表1)。显微组分分析结果显示,干酪根类型以II₁型为主;从矿物组成上来看,主要由石英、碳酸盐矿物和粘土矿物组成,石英含量为15.3%~41.7%,平均为31.2%,碳酸盐矿物含量为17.3%~62.0%,平均为30.9%,粘土矿物含量为14.1%~37.2%,平均为26.8%,另外还有少量长石和黄铁矿,平均含量分别为7.8%和4.4%。

表1 昭通示范区X108井龙马溪组页岩地球化学参数及矿物组成

Table1 Organic geochemical parameters and mineral components of Longmaxi shale samples drilled by Well X108 in the Zhaotong area

样品 编号	深度/m	R_o / %	TOC/ %	矿 物 组 成 /%					
				石英	长石	黄铁 矿	方解 石	白云 石	粘土 矿物
SY1	2 475.11	2.41	0.76	32.7	16.4	2.3	14.2	5.9	28.5
SY2	2 481.09	1.92	1.00	31.4	10.6	3.2	11.6	7.5	35.7
SY3	2 486.77	2.25	1.53	33.5	7.3	4.3	11.8	5.9	37.2
SY4	2 491.48	2.23	2.21	26.9	6.7	9.2	15.6	7.8	33.8
SY5	2 496.19	2.19	3.89	41.7	6.6	4.8	9.0	8.3	29.6
SY6	2 501.61	2.51	3.20	27.4	5.7	4.9	15.3	27.0	19.7
SY7	2 506.17	2.17	2.56	32.8	4.6	3.4	25.8	19.3	14.1
SY8	2 510.38	2.30	2.61	15.3	4.2	2.7	44.1	17.9	15.8

1.2 低温氮气吸附实验

低温氮气吸附实验采用美国康塔公司生产的QuadraSorb SI全自动比表面及孔径分析仪进行测试,测试方法参照GB/T 19587—2004^[19]。首先将页岩制成1.5 g左右60目的粉样,然后以200 ℃高温对粉样进行8 h的脱气处理,以期去除岩样表面的杂质,防止对测量产生干扰,接着对岩样降温,以99.999%的氮气为吸附质,实验温度为77.4 K,测量相对压力为0.004~0.995条件下页岩的氮气吸附量和脱附量,绘制等温吸附线,并根据Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算得到页岩比表面积^[20],根据Barrett-Johner-Halenda(BJH)理论得到孔体积和孔径分布^[21],根据Frenkel-Halsey-Hill(FHH)方程计算分形维数^[13]。

1.3 高温甲烷吸附实验

高温甲烷吸附实验采用ISO300型等温吸附仪进行测量,测试方法参照GB/T 19560—2008^[22]。由于所需压力较大,首先需要对仪器密封性进行检验,检验压力为0~12 MPa时是否出现漏气现象,然后使用惰性气体He测量样品缸的自由空间体积,方便后期对甲烷吸附量的校正。实验温度为30 ℃,实验压力为0~12 MPa,实验测点共7个,在压力达到平衡时记录每个压力点的含气量,最后经过计算处理得到各平衡压力下的吸附量。

2 实验结果

2.1 页岩孔隙结构参数

8个页岩样品的吸附-脱附等温线形态具有一

定的相似性,整体呈反“S”型(图2),根据Brunauer-Deming-Beming-Teller(BDBT)的分类^[23],研究区页岩样品的等温吸附-脱附线属于II型,说明页岩样品孔隙以微孔和介孔为主,在低压区吸附量迅速增大,氮气分子由单层吸附向多层吸附转化,当相对压力大于0.4时,发生毛细管凝聚作用,等温吸附-脱附线形成明显的回滞环,是典型的介孔材料特征。回滞环的形态一定程度上反映多孔材料的孔隙形态,根据IUPAC的分类^[24],回滞环属于H₂型和H₃型的混合型,H₂型代表墨水瓶状孔隙,H₃型代表狭缝型孔隙。页岩作为天然吸附材料,其孔隙大小和类型多变,非均质性强,所以回滞环往往是多个形态的复合型。

根据氮气吸附数据计算得到孔隙结构参数(表2),8个页岩样品的比表面积为9.429~27.742 m²/g,平均为16.489 m²/g;孔体积为0.011~0.020 cm³/g,平均为0.015 cm³/g;平均孔径为8.546~10.982 nm,平均为9.676 nm。分形维数通常用来表征多孔材料表面的粗糙程度和非均质性,其值通常为2~3,2表示表面光滑,3表示表面粗糙。根据FHH方程,在相对压力大于0.4的范围内,选取拟合程度最高的一段,计算8个页岩样品的分形维数,其值为2.552~2.725,平均为2.665,表明页岩表面较粗糙,非均质性较强。

从页岩孔隙结构参数的相互关系来看(图3),比表面积与孔体积呈正比,与平均孔径呈反比,与分形维数呈正比。随着页岩平均孔径的减小,页岩比表面积增大,孔体积增大,提供给甲烷吸附的表面和储存的空间增多;随着比表面积的增大,分形

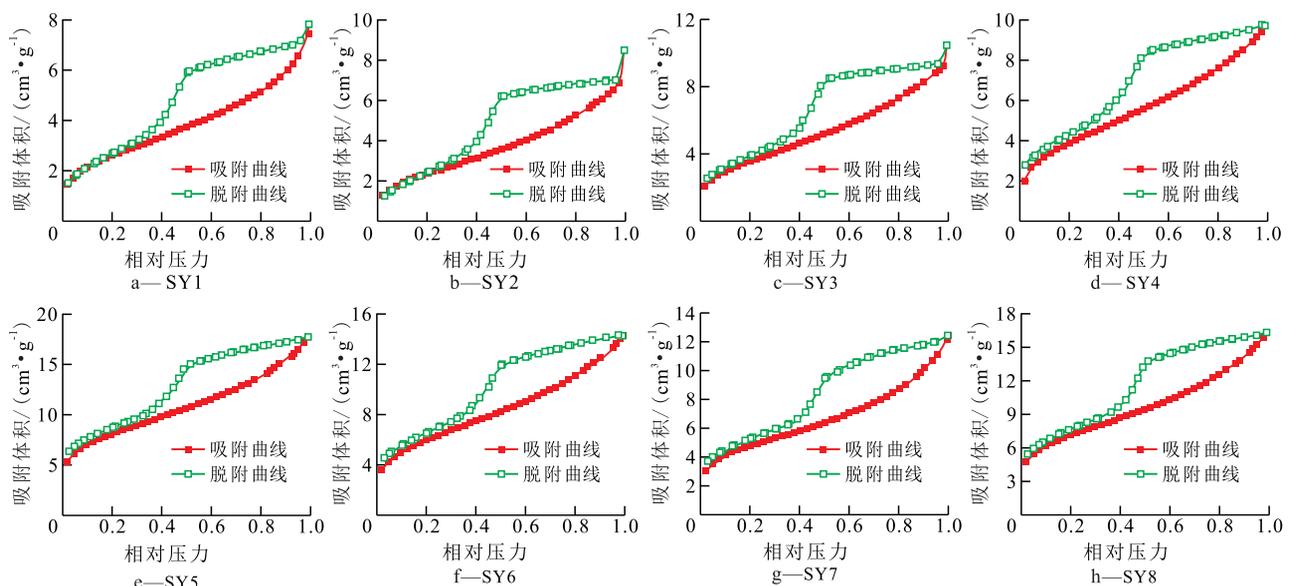


图2 页岩样品低温氮气吸附-脱附等温线

Fig.2 Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms of 8 shale samples

表2 页岩样品孔隙结构参数
Table2 Pore structure parameters of eight shale samples

样品编号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	分形维数
SY1	9.429	0.011	10.982	2.552 2
SY2	11.153	0.013	10.754	2.590 5
SY3	12.861	0.014	9.872	2.631 4
SY4	14.021	0.012	9.595	2.652 1
SY5	27.742	0.020	8.546	2.725 5
SY6	21.217	0.017	8.894	2.683 5
SY7	16.704	0.016	9.437	2.685 2
SY8	18.790	0.020	9.326	2.706 8

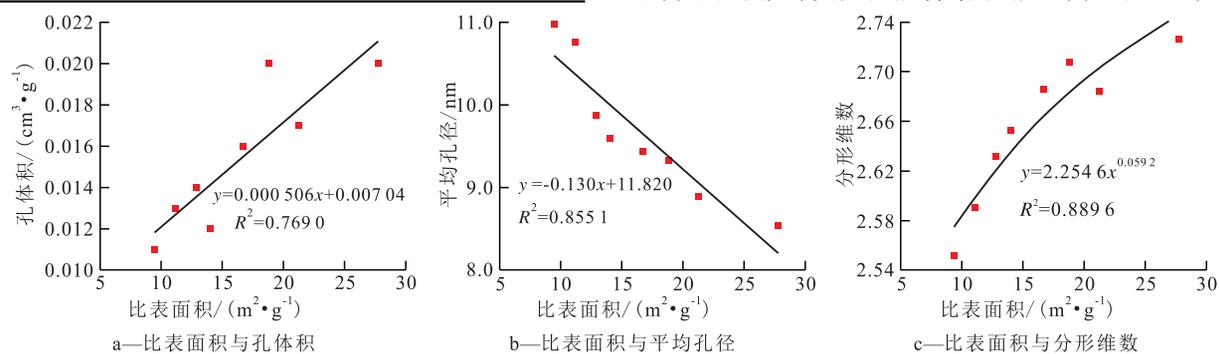


图3 页岩样品比表面积与孔体积、平均孔径和分形维数的关系

Fig.3 Relation of BET specific surface area with BJH pore volume, average pore diameter and fractal dimension

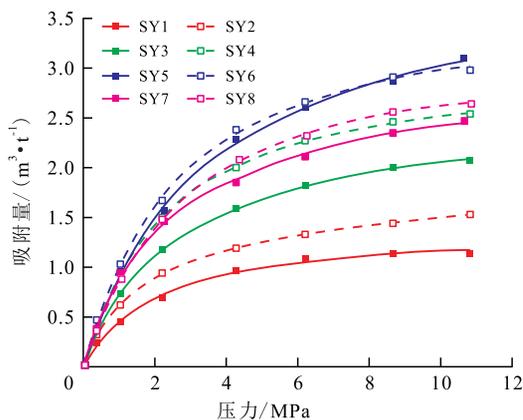


图4 页岩样品甲烷等温吸附数据拟合结果

Fig.4 Methane sorption isotherms of eight shale samples

表3 L-F等温吸附模型拟合结果

Table3 Fitting parameters of isothermal adsorption using Langmuir-Freundlich model

样品编号	Langmuir体 积/ $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	Langmuir常数/ $(\text{m}^3 \cdot [(\text{MPa})^n]^{-1})$	校正 系数(n)	R^2
SY1	1.397 32	0.477 59	1.012 56	0.996 27
SY2	1.941 59	0.458 71	0.861 34	0.999 71
SY3	2.671 75	0.372 05	0.949 04	0.999 76
SY4	3.016 45	0.426 46	1.068 94	0.999 80
SY5	4.076 61	0.286 94	1.000 88	0.999 38
SY6	3.644 44	0.382 19	1.063 93	0.999 27
SY7	3.136 93	0.389 63	0.934 17	0.998 69
SY8	3.160 80	0.362 03	1.120 83	0.999 79

维数增大,孔隙表面粗糙程度增大,当比表面积小于 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,随着比表面积的增大,分形维数增大较快,当比表面积大于 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,随着比表面积的增大,分形维数增大速度放缓。

2.2 页岩甲烷吸附能力

Langmuir 方程是应用最为广泛的描述单层吸附的等温吸附模型^[25],其假设页岩表面均匀,分子之间没有相互作用,然而这种理想状态并不存在。选用经过修正的 Langmuir-Freundlich (L-F) 等温吸附方程对甲烷吸附数据进行拟合,该方程考虑了吸附剂表面的非均质性。拟合结果(图4,表3)显示,L-F

模型对高温甲烷吸附数据的拟合度较高,相关系数 (R^2) 均大于 0.99。Langmuir 体积 (V_L) 为 $1.397 32 \sim 4.076 61 \text{ m}^3/\text{t}$, 平均为 $2.881 \text{ m}^3/\text{t}$, 不同页岩样品吸附能力存在明显差别; Langmuir 常数 (K) 为 $0.286 94 \sim 0.477 59$, 平均为 0.394 , V_L 和 K 呈明显的负相关关系。

3 微观孔隙结构对吸附能力的影响

大量研究表明,页岩的甲烷吸附能力除了与温度、压力、湿度等外在条件有关外,还与页岩本身性质有关,如总有机碳含量、有机质类型、矿物组分和孔隙结构等^[26-28]。从比表面积与 Langmuir 体积的关系可以看出(图5a),随着页岩比表面积的增大,页岩吸附能力增强。页岩孔隙比表面为甲烷提供吸附位,比表面积越大,其供甲烷吸附的吸附位就越多,页岩的甲烷吸附能力就越强。

页岩总有机碳含量与 Langmuir 体积之间存在较强的相关性(图5b),相关系数达到 $0.951 1$, 说明总有机碳含量直接影响页岩的吸附性能。富有有机质页岩中发育大量的有机质孔,伴随有机质含量的增多,过成熟页岩中的有机质孔数量增大,供页岩吸附的孔隙比表面积增大,从而提升了页岩整体的吸附能力。

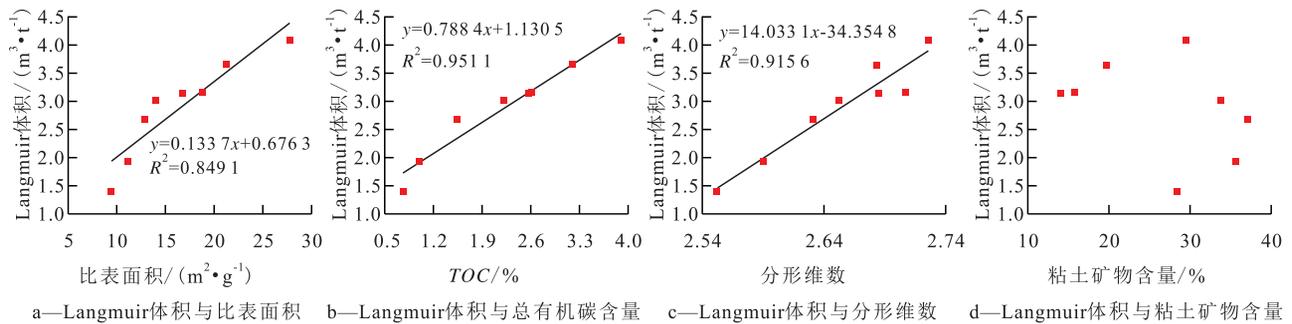


图5 页岩孔隙结构对Langmuir体积的影响

Fig.5 Effect of shale pore structure on the Langmuir volume

页岩孔隙表面分形维数与Langmuir体积也存在明显的正相关关系(图5c),相关系数为0.9156。分形维数从2个方面影响页岩的吸附性能:一方面,分形维数的增大说明页岩孔隙表面粗糙程度增大,非均质性增强,与理想表面相比,粗糙表面能提供更多比表面积,且表面越不规则,能够提供的比表面积越大,从而增强页岩的吸附能力;另一方面,孔隙表面的不规则性降低了纳米级孔径的大小,而与大孔径相比,小孔径由于孔隙壁之间的距离更近,其吸附势能越大^[29],吸附甲烷的能力就越强。

页岩中的粘土矿物也有一定的吸附能力^[30-32],然而从8个页岩样品Langmuir体积与粘土矿物含量的关系来看(图5d),两者相关性较差,甚至粘土矿物含量较高的页岩样品其Langmuir体积较低,这与陆相页岩和海相贫有机质页岩有一定的区别^[33]。在陆相页岩和贫有机质海相页岩中,有机质含量有限,粘土矿物发育的纳米级孔隙可以为甲烷提供吸附空间,尤其是蒙脱石,其分子层间距约为0.6 nm,完全可以容纳甲烷分子(0.38 nm)。但在富有机质页岩中,有机质的吸附能力要远强于粘土矿物,粘土矿物贡献的比表面积有限,尤其是在过成熟阶段,粘土矿物基本都从蒙脱石向伊利石转化,而伊利石的分子层间距仅为0.04 nm,不足以容纳一个甲烷分子,而且粘土矿物含量的增大甚至有可能抑制页岩有机质的含量,从而使得页岩吸附能力降低。故在富有机质海相页岩中,粘土矿物对页岩的吸附性能没有明显的贡献。

4 结论

昭通示范区下志留统龙马溪组下部富有机质页岩发育丰富的纳米级孔隙,孔隙主体呈墨水状和狭缝型。页岩比表面积为9.429~27.742 m²/g,孔体积为0.011~0.020 cm³/g,平均孔径为8.546~

10.982 nm。页岩孔隙表面具有分形特征,分形维数为2.5522~2.7255,孔隙表面非均质性强。纳米级孔径越小,页岩比表面积和孔体积越大,分形维数越大,孔隙表面非均质性越强。

根据L-F模型拟合出页岩样品的Langmuir体积,研究区龙马溪组富有机质页岩甲烷吸附的Langmuir体积为1.39732~4.07661 m³/t,不同页岩样品之间吸附能力差别较大。页岩的吸附性能主要受页岩微观孔隙结构的影响,随着页岩有机质含量的增大,一方面,有机质孔数量增多,页岩比表面积和孔体积增大,提供给甲烷的吸附位增多,页岩吸附能力增强;另一方面,页岩分形维数增大,页岩孔隙表面非均质性增强,比表面积增大的同时,平均孔径减小,孔隙中的吸附势能增大,页岩吸附能力增强。富有机质海相页岩中粘土矿物对页岩的吸附性能贡献有限。

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] 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.
- [4] MILLIKEN Kitty L, RUDNICKI Mark, AWWILLER David N, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania [J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(2): 177-200.
- [5] 尉鹏飞, 张金川, 隆帅, 等. 四川盆地及周缘地区龙马溪组页岩微观孔隙结构及其发育主控因素[J]. 中国石油勘探, 2016, 21(5): 42-51.
WEI Pengfei, ZHANG Jinchuan, LONG Shuai, et al. Characteristics and controlling factors of microscopic pore structure of Long-

- maxi Formation in Sichuan Basin and its periphery [J]. *China Petroleum Exploration*, 2016, 21(5): 42–51.
- [6] 黄璞, 姜振学, 程礼军, 等. 川东北牛蹄塘组页岩孔隙结构特征及其控制因素 [J]. *大庆石油地质与开发*, 2016, 35(5): 156–162.
HUANG Pu, JIANG Zhenxue, CHENG Lijun, et al. Pore structural characteristics and their controlling factors of Niutitang-Formation shale in Northeast Sichuan Basin [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2016, 35(5): 156–162.
- [7] CAO Taotao, SONG Zhiguang, WANG Sibao, et al. Characterizing the pore structure in the Silurian and Permian shales of the Sichuan Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 61: 140–150.
- [8] MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, DROBNIAK 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*, 2013, 97(10): 1 621–1 643.
- [9] 曹涛涛, 宋之光, 刘光祥, 等. 氮气吸附法—压汞法分析页岩孔隙、分形特征及其影响因素 [J]. *油气地质与采收率*, 2016, 23(2): 1–8.
CAO Taotao, SONG Zhiguang, LIU Guangxiang, et al. Characteristics of shale pores, fractal dimension and their controlling factors determined by nitrogen adsorption and mercury injection methods [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2016, 23(2): 1–8.
- [10] 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.
- [11] CURTIS M E, CARDOTT B J, SONDERGELD C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford shale with increasing thermal maturity [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103(23): 26–31.
- [12] GRIESER B, SHELLY B, SOLIMAN M, et al. Predicting production outcome from multi-stage, horizontal Barnett completions [R]. Oklahoma: SPE Production and Operations Symposium, 2009: 259–268.
- [13] TATHER M, ERDEM-SENATALAR A. Method to evaluate the fractal dimensions of solid adsorbents [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(21): 4 360–4 365.
- [14] YANG Feng, NING Zhengfu, LIU Huiqing. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China [J]. *Fuel*, 2014, 115(1): 378–384.
- [15] YANG Rui, HE Sheng, YI Jizheng, et al. Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng-Longmaxi shale from Jiaoshiiba area, Sichuan Basin: Investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 70: 27–45.
- [16] 陈磊, 姜振学, 温暖, 等. 页岩纳米孔隙分形特征及其对甲烷吸附性能的影响 [J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(2): 31–39.
CHEN Lei, JIANG Zhenxue, WEN Nuan, et al. Fractal characteristics of nanopores and their effect on methane adsorption capacity in shales [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(2): 31–39.
- [17] 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.
- [18] 梁兴, 王高成, 张介辉, 等. 昭通国家级示范区页岩气一体化高效开发模式及实践启示 [J]. *中国石油勘探*, 2017, 22(1): 29–37.
LIANG Xing, WANG Gaocheng, ZHANG Jiehui, et al. High-efficiency integrated shale gas development model of Zhaotong National Demonstration Zone and its practical enlightenment [J]. *China Petroleum Exploration*, 2017, 22(1): 29–37.
- [19] 魏芸, 李忠全, 汪俊琴, 等. 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积: GB/T 19587—2004 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
WEI Yun, LI Zhongquan, WANG Junqin, et al. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method: GB/T 19587–2004 [S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2004.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 张庆玲, 张遂安. 煤的高压等温吸附试验方法: GB/T 19560—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
ZHANG Qingling, ZHANG Suian. Experimental method of high-pressure isothermal adsorption to coal: GB/T 19560–2008 [S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2008.
- [23] 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): 1 723–1 739.
- [24] 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 Application Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1 051–1 069.
- [25] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1 361–1 403.
- [26] 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(2): 34–51.
- [27] 冉天, 谭先锋, 陈浩, 等. 渝东南地区下志留统龙马溪组页岩气成藏地质特征 [J]. *油气地质与采收率*, 2017, 24(5): 17–26.
RAN Tian, TAN Xianfeng, CHEN Hao, et al. Geological features of shale gas accumulation in the Lower Silurian Longmaxi Formation, Southeast Chongqing [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2017, 24(5): 17–26.