

氮气吸附滞后回环定量分析及其在孔隙结构表征中的指示意义

——以鄂尔多斯盆地上三叠统延长组7段为例

宋泽章^{1,2},阿比德·阿不拉^{1,2},吕明阳^{1,2},张月巧³,姜福杰^{1,2},刘哲宇^{1,2},郑伟^{1,2},王夏阳³

[1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249;2. 中国石油大学(北京)地球科学学院,北京 102249;
3. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083]

摘要:低温氮气吸附滞后回环的形态和面积可以有效反映多孔介质的孔隙结构及其对吸附气体的滞留效应,但其在页岩孔隙结构定量表征中的作用常被忽视。优选鄂尔多斯盆地上三叠统延长组7段(长7段)页岩为研究对象,综合场发射扫描电镜孔隙结构定性观察、低温氮气吸附孔隙结构定量分析、“滞后回环”定量分析、总有机碳含量(TOC)分析、热解实验、X射线衍射实验等手段,对页岩在低温氮气吸附-脱附实验中能否形成“滞后回环”以及形成的“滞后回环”面积大小的决定因素进行了探索。研究结果表明:①页岩样品在低温氮气吸附-脱附实验中是否能形成滞后回环,与其比表面积、比孔容、黏土矿物含量及孔隙结构分形维数之间存在明显的正相关关系,与总有机碳含量呈明显负相关关系,而与平均孔径大小、孔隙表面分形维数、最高热解峰温和脆性矿物含量等无明显相关关系;②滞后回环的面积大小取决于两端开放的圆柱形孔、墨水瓶孔或平行板孔的发育程度,可借助滞后回环的面积大小来定量评价圆柱形孔、墨水瓶孔或平行板孔占孔隙空间的相对比例;③长7段泥页岩样品中开放的圆柱形孔、墨水瓶孔或平行板孔主要由黏土矿物晶间孔提供,滞后回环面积与泥页岩样品中黏土矿物含量之间存在明显的正相关关系。

关键词:滞后回环;氮气吸附;孔隙结构;页岩;延长组;鄂尔多斯盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Quantitative analysis of nitrogen adsorption hysteresis loop and its indicative significance to pore structure characterization: A case study on the Upper Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin

SONG Zezhang^{1,2}, ABIDE Abula^{1,2}, LYU Mingyang^{1,2}, ZHANG Yueqiao³, JIANG Fujie^{1,2*}, LIU Zheyu^{1,2},
ZHENG Wei^{1,2}, WANG Xiayang³

[1. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China]

Abstract: Low-temperature nitrogen adsorption can form a “hysteresis loop”, whose geometry and area can effectively reflect the pore structure of porous media and its retention effect on adsorbed gas. However, the role of the “hysteresis loop” in quantitative characterization of shale pore structure has often been ignored. The study aims to clarify whether shale can form “hysteresis loop” in low-temperature nitrogen adsorption-desorption experiment and the determinants on hysteresis loop’s area with experiments on the 7th member of the Upper Triassic Yanchang Formation shale (Chang 7 shale) in the Ordos Basin. Various measures are applied in the study, including qualitative observation of pore structure under field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and quantitative characterization of pore structure by low-temperature nitrogen adsorption test, hysteresis-loop quantitative analysis, total organic carbon (TOC)

收稿日期:2022-06-06;修订日期:2022-12-15。

第一作者简介:宋泽章(1988—),男,博士、副教授,非常规储层评价、油气运聚与成藏、机器学习。E-mail: Songzz@cup.edu.cn。

通讯作者简介:姜福杰(1979—),男,博士、教授,油气成藏机理与分布规律。E-mail: jiangfj@cup.edu.cn。

基金项目:中国石油科技创新基金项目(2021DQ02-0105);中国石油科技重大专项(2021DJ0404);国家自然科学基金青年基金项目(41802148)。

content analysis, pyrolysis and X-ray diffraction (XRD) experiments. The following results are obtained. First, whether shale can form a hysteresis loop in the low-temperature nitrogen adsorption-desorption experiment has an apparently positive correlation with the specific surface area, specific pore volume, clay mineral content, and pore structure fractal dimension, and an evidently negative correlation with the TOC content, while no apparent correlation with the average pore size, pore surface fractal dimension, highest pyrolysis peak temperature, and content of brittle minerals. Second, the hysteresis loop area depends on the development degree of the cylindrical pores with both ends open, ink-bottle pores, or parallel plate pores, the proportion of which to the total pores can be quantitatively evaluated by the hysteresis loop area. Third, the open-ended cylindrical pores, ink-bottle pores, or parallel plate pores in the samples from Chang 7 shale are mainly of the intergranular pores in clay minerals. Therefore, there is an apparently positive correlation between the hysteresis loop area and the content of clay minerals.

Key words: hysteresis loop, nitrogen adsorption, pore structure, shale, Yanchang Formation, Ordos Basin

引用格式:宋泽章,阿比德·阿不拉,吕明阳,等. 氮气吸附滞后回环定量分析及其在孔隙结构表征中的指示意义——以鄂尔多斯盆地上三叠统延长组7段为例[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(2): 495–509. DOI:10. 11743/ogg20230219.

SONG Zechang, ABIDE Abula, LYU Mingyang, et al. Quantitative analysis of nitrogen adsorption hysteresis loop and its indicative significance to pore structure characterization: A case study on the Upper Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(2): 495–509. DOI:10. 11743/ogg20230219.

孔隙结构直接决定了页岩储层对流体的吸附和储集能力,控制了油气在其中的运移,是页岩油气资源评价的关键^[1-5]。低温氮气吸附技术是页岩孔隙结构表征中较常用的方法之一,适用于页岩中孔(孔径2~50 nm)和部分微孔(孔径<2 nm)的定量表征(一般难以表征孔径低于1 nm的微孔,需要借助低温二氧化碳吸附技术)。

低温氮气吸附-脱附等温曲线直观反映了单位质量样品的吸附量与相对压力之间的关系,是氮气吸附技术得到的最基础数据。前人研究表明,氮气吸附-脱附曲线的形态受微观孔隙结构控制^[6-9]。早在1940年, Brunauer等^[10]就在微观材料学中提出了5类典型吸附-脱附等温曲线,并阐述了不同等温曲线与材料微观孔隙结构之间的关系。目前,应用最为广泛的是国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)对氮气吸附-脱附等温曲线形态的分类方法(6类): I型一般指示多孔介质内部主要为微孔; II型反映孔隙空间为大孔或不存在孔隙; III型同样指示孔隙空间为大孔或不存在孔隙,但气-固相互作用相对II型更弱; IV型说明中孔主导了孔隙空间; V型多由微孔和中孔复合的孔隙空间(弱气-固相互作用)产生; VI型指示氮气在均匀、非孔表面的顺次多层吸附^[9, 11]。

在吸附过程中,经常会发生毛细凝聚现象,即在毛细通道内的气体,不必达到过饱和状态即可发生凝聚,产生凝聚液。在开放的孔隙系统中,由于发生毛细凝聚和蒸发时,气、液两相的界面形态不同,导致气体在吸附和脱附过程中达到同一吸附量的相对压力不同,

从而形成滞后回环^[12]。滞后回环被广泛应用于多孔介质孔隙结构定性表征^[5, 13-15]。早在1958年, De Boer^[16]便归纳了5类典型的滞后回环,对应不同形态的孔隙: A型指示管状毛细孔; B型指示狭缝状毛细孔; C型指示锥形或双锥形管状毛细孔; D型指示楔形毛细孔; E型指示墨水瓶状孔隙^[17]。IUPAC^[8, 18]则将滞后回环分为4类: 尺寸和排列都十分规则的孔隙结构常形成H₁型回环; 若微孔主导孔隙空间则会产生H₄型回环; 而当多孔介质为无规则孔隙结构时,则主要产生H₂和H₃型回环。吴俊等^[19]则归纳了3类多孔介质孔隙形态对滞后回环产生与否的影响: ①开放式孔隙,包括四边开口的平行板孔隙和两端开口的圆柱形孔隙,能够产生滞后回环; ②一端封闭的孔隙,包括一端封闭的楔形孔、锥形孔、平行板孔和圆柱形孔,不能产生滞后回环; ③“墨水瓶”孔,虽然一端是封闭的,但仍然可以产生一个滞后回环,并且脱附曲线通常有一个急剧下降的拐点^[13]。

滞后回环在多孔介质孔隙结构定量表征方面亦具有重要作用。Labani等曾提出: 中/微孔体积越大,滞后回环面积往往越大^[17]。滞后回环形态及面积还可以有效反映多孔介质的孔隙结构及其对吸附气体的滞留效应^[12, 20],通常孔隙结构越复杂、孔隙连通性越差,孔隙的滞留效应越显著,所形成的滞后回环面积越大^[21-22]。

截至目前,滞后回环定量表征在页岩孔隙结构定量表征中的应用尚少见报道,亟需深化这方面的工作。为此,本文优选中国典型陆相页岩——鄂尔多斯盆地陇东地区上三叠统延长组7段(长7段)页岩为研究对象,使用低温氮气吸附技术表征长7段泥页岩的比表

面积、比孔容、孔径分布、孔隙结构类型并定量表征滞后回环面积;而后,使用场发射扫描电镜技术对研究区(陇东地区)纳米级孔隙空间进行了系统的精细刻画;最后,综合总有机碳含量(*TOC*)分析、热解实验、XRD全岩分析等技术探讨有机质丰度、成熟度、矿物组成、非均质性、孔隙结构参数等对陆相页岩在氮气吸附实验中能否产生滞后回环的指示意义以及对滞后回环面积大小的控制作用。

1 地质背景

鄂尔多斯盆地位于华北地块西部,页岩油气资源丰富,是一个多期构造叠合形成的克拉通盆地^[5, 23]。从中生代开始,华北克拉通逐步进入差异升降阶段,受太平洋板块向华北板块俯冲作用的影响,盆地东部在走滑-挤压作用下逐步抬升,形成了西倾的斜坡构造格局^[12, 24-25]。构造上,鄂尔多斯盆地可以划分为6个一级构造单元,而研究区位于陕北斜坡西南部(图1),页岩油勘探已经取得了重大进展,发现了10亿吨级页岩油田(庆城大油田),建成了中国第一个百万吨级整

装页岩油示范区^[26-27]。中生界上三叠统长7段陆相暗色泥页岩是中国最典型的页岩油层系之一,具备埋藏浅(2 000~3 000 m)、厚度大(30~160 m)、分布稳定、有机质丰度高(*TOC*=1%~15%)、成熟度适中(镜质体反射率 R_o =0.5%~1.2%)等特征^[28-30]。本文所选的9块长7段泥页岩样品沉积环境均为半深湖-深湖相,埋藏深度介于1 563~3 058 m,具有较好的代表性。

2 样品制备及实验过程

全岩矿物X射线衍射分析是在核工业北京地质研究院完成的。依照中国石油天然气行业标准SY/T5163—2010《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》,采用Panalytical X' Pert PRO X射线衍射仪进行测试。*TOC*和岩石热解分析则是在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室分别采用CS-230HC碳硫分析仪和Rock-Eval热解仪完成的。孔隙结构定性观察则是在中国科学院地质与地球物理研究所经氩离子抛光、镀膜后,借助Nova NanoSEM 450场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察完成(最高

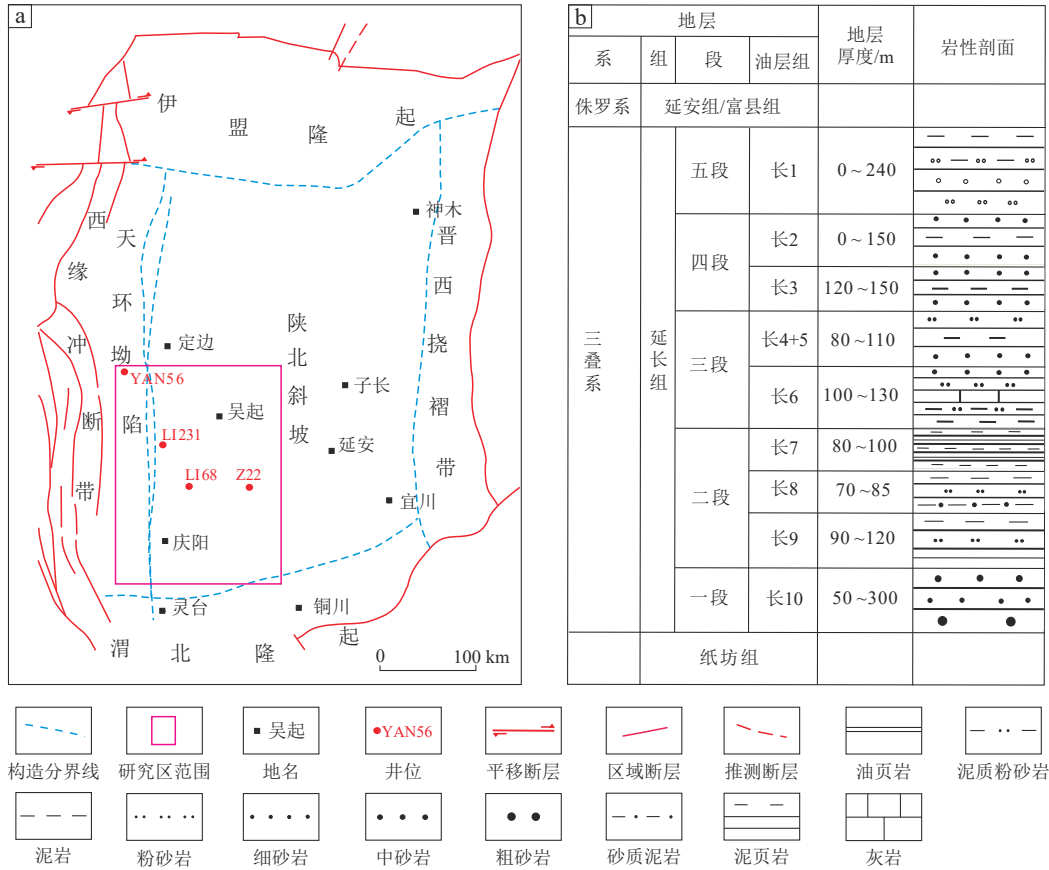


图1 鄂尔多斯盆地陇东地区区域构造背景及地层
Fig. 1 Regional tectonics and stratigraphic column of Longdong area, Ordos Basin
a. 区域地质构造;b. 地层综合柱状图

0.7%)。脆性矿物(石英+长石)含量较低,分布在24.2%~52.2%,平均值为39.5%;而黏土矿物平均值高于脆性矿物,因此,可以推测长7段泥页岩的脆性和可压性不高。参考王玉满等^[34]基于石英+长石、黏土矿物和碳酸盐岩三端元页岩岩相分类图版(图2b),长7段泥页岩主要以黏土质页岩为主,硅质页岩次之。

3.2 热解实验

热解实验结果(图3)显示:长7段泥页岩的氢指数(HI)分布在94.34~365.07 mg/g,平均为211.96 mg/g;最高热解峰温($T_{\max}$)分布在448~467 °C,平均为457 °C;以I型(腐泥型)和II₁型干酪根为主。此外,长7段泥页岩样品均处于成熟阶段(Easy% R_o =0.7%~1.3%)。

长7段泥页岩样品的残留烃含量(S_1)分布在1.00~3.35 mg/g,热解烃含量(S_2)分布在3.30~49.58 mg/g,样品生烃潜量(S_1+S_2)平均可达22.77 mg/g,反映样品生烃潜量较好~极好。有机质丰度同样显示,长7段泥页岩样品TOC分布在3.50%~16.36%,平均高达9.00%(所有样品TOC>2.00%)属于好~极好的烃源岩(图4)。

3.3 低温氮气吸附实验

3.3.1 低温氮气吸附-脱附曲线

整体上,长7段泥页岩样品氮气吸附-脱附曲线形态均具有反“S”形的三段式特征(图5):①低压段(相

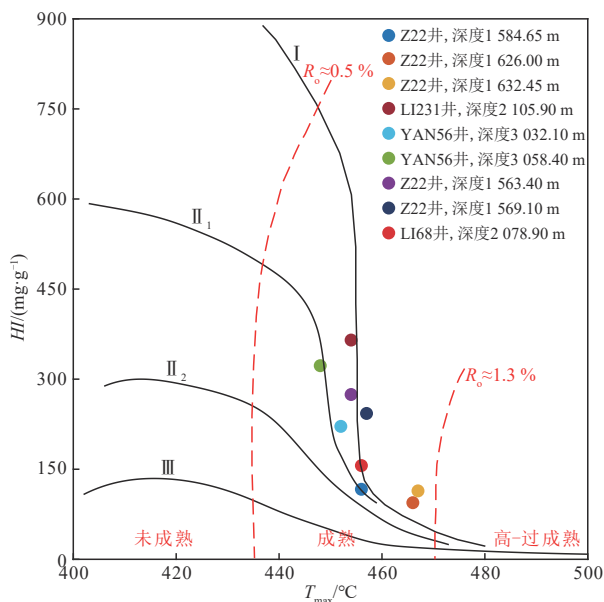


图3 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段泥页岩干酪根类型及成熟度判别

Fig. 3 Kerogen type and maturity identification for the Chang 7 shale in Longdong area, Ordos Basin

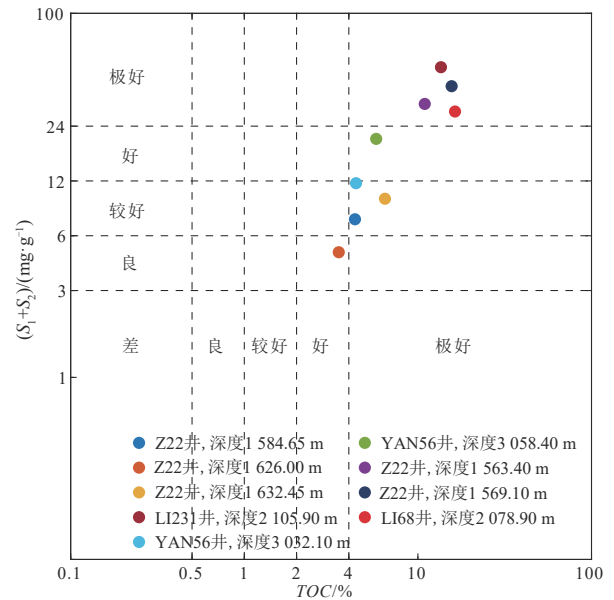


图4 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段泥页岩烃源岩质量分析
Fig. 4 Quality analysis of source rocks in the Chang 7 shale of Longdong area, Ordos Basin

对压力 $p/p_0 < 0.05$),吸附量上升较快,吸附曲线向上微凸,表明微孔对氮气有较强的吸附作用;②过渡段($p/p_0 = 0.05 \sim 0.80$),吸附量增加缓慢,部分样品与低压段存在明显的拐点;③高压段($p/p_0 > 0.80$),吸附量急剧上升,且当相对压力接近饱和蒸汽压时没有出现平缓段,未达到吸附饱和状态,表明样品中存在一定量的中孔和大孔。

研究区9个典型页岩样品氮气吸附-脱附曲线表现出不同程度的“滞后现象”。依据IUPAC的等温曲线和“滞后回环”分类方案,将研究区长7段泥页岩样品分为3类。

1) A类(图5a): IV型等温曲线, H₃型滞后回环(IUPAC)。氮气吸附分支和脱附分支不重合,在相对压力约为0.45时,吸附-脱附分支开始分离,形成明显的“滞后回环”;在相对压力接近0.50时,在脱附分支出现吸附量明显下降的拐点。借鉴De Boer(1958)^[16]对“滞后回环”解释成果,此类样品孔隙空间形态以“楔形孔”为主。

2) B类(图5b): IV型等温曲线, H₃型到H₄型过渡型滞后回环(H₃-H₄型)。与A类相似, B类页岩样品氮气吸附分支和脱附分支不重合;同样,也是在相对压力约为0.45时,吸附-脱附分支开始分离,形成“滞后回环”;然而,与A类相比, B类样品滞后回环包络的面积明显更小,且在相对压力约为0.50时,在脱附分支没有出现吸附量明显降低的拐点。总体上, B类样品吸附和脱附分支曲线均较为平滑。B类样品孔隙空间以

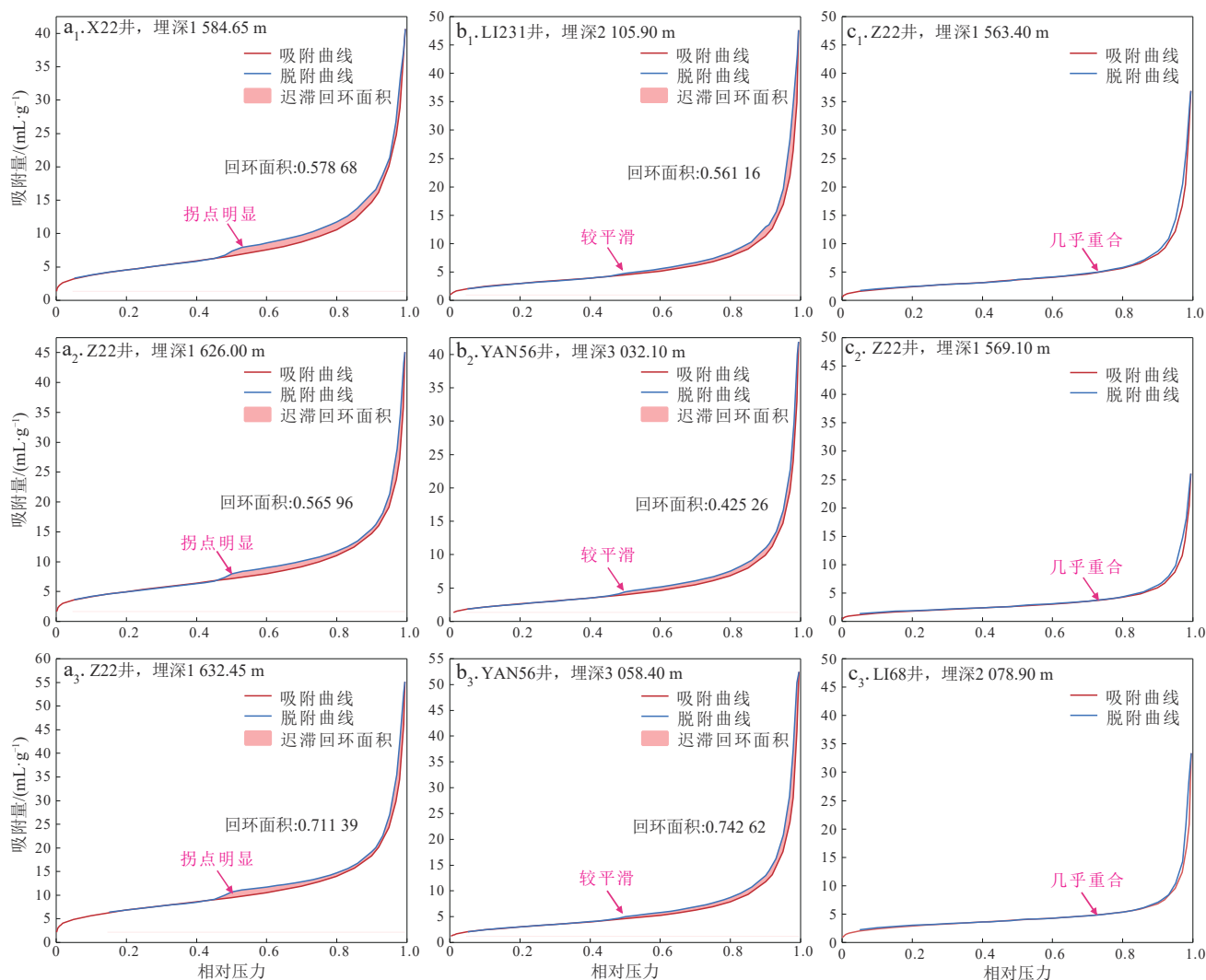


图5 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段泥页岩样品3类典型低温氮气吸附-脱附等温曲线

Fig. 5 Low-temperature nitrogen adsorption isotherms of three types for samples from the Chang 7 shale of Longdong area, Ordos Basin
[回环面积单位: $\text{mL}/(\text{nm} \cdot \text{g})$ 。]

楔形和平行板状槽状孔为主^[16]。

3) C类(图5c):与A类和B类样品形成鲜明对比的是,C类样品氮气吸附-脱附分支几乎完全重合,没有出现明显的“滞后回环”,等温曲线类型可以归为Ⅱ型。

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 和密度泛函理论(DFT)是用于定量分析氮气吸附实验结果、获取多孔介质孔径分布最常用的两类模型^[35-36]。然而,基于热力学Kelvin方程的BJH模型并不适于微孔孔径分析。首先,微孔中相邻孔隙壁之间的作用力很强,基于热力学的Kelvin方程并不适用^[37];其次,使用BJH模型分析相对比较小的介孔(孔径 $2 \sim 10 \text{ nm}$)时常常会低估孔径(对孔径 $<4 \text{ nm}$ 的介孔会造成高达20%的偏差^[38]);此外,当使用BJH模型分析有“陡降”脱附分支(本研究中A类样品)的数据时,其所得孔径分布图将出现假峰^[38]。与之相比,DFT模型则因其比基于开尔文方程的模型更

能准确地估计孔径分布而广受欢迎。DFT模型基于分子模拟技术,从分子尺度来描述孔隙中吸附质的状态^[39],兼顾了气-固、气-液相互作用以及孔隙几何因素的影响,能够更真实地反映孔隙中束缚流体的热力学性质^[33,40],因而是一种更加有效的分析手段,能够提供更加精确的孔径分布信息。基于此,本研究中采用DFT模型对页岩样品的比表面积、比孔容、平均孔径等孔隙结构参数及孔径分布进行解释。而后,对吸附-脱附曲线进行插值,加密数据点,再以吸附曲线为基线,对脱附曲线进行定积分计算,求得滞后回环的绝对面积 $[\text{mL}/(\text{nm} \cdot \text{g})]$ (表2)。

总体上,长7页岩样品的滞后回环面积分布在 $0.143\ 76 \sim 0.742\ 62 \text{ mL}/(\text{nm} \cdot \text{g})$,比表面积分布在 $5.675 \sim 20.210 \text{ m}^2/\text{g}$,而比孔容和平均孔径则分别分布在 $0.026\ 86 \sim 0.060\ 20 \text{ mL/g}$ 和 $2.583 \sim 12.120 \text{ nm}$ 范

表2 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段泥页岩样品氮气吸附实验孔隙结构参数统计

Table 2 Statistics of the pore structure parameters obtained from the low-temperature nitrogen adsorption tests of Chang 7 shale samples in Longdong area, Ordos Basin

滞后回环类型	样品编号	深度/m	滞后回环面积/ ($\text{mL} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	DFT比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DFT比孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	DFT平均 孔径/nm	孔隙表面分形 维数(D_1)	孔隙结构分形维 数(D_2)
A类	Z22	1584.65	0.578 68	13.840	0.048 55	7.032	2.518	2.609
	Z22	1626.00	0.565 96	15.080	0.048 05	7.032	2.533	2.605
	Z22	1632.45	0.711 39	20.210	0.060 20	2.583	2.579	2.620
	平均值		0.618 60	16.377	0.052 27	5.549	2.543	2.611
B类	LI231	2105.90	0.561 16	9.872	0.046 56	7.032	2.451	2.452
	YAN56	3032.10	0.425 26	8.828	0.043 66	6.079	2.450	2.487
	YAN56	3058.40	0.742 62	10.210	0.051 74	7.032	2.445	2.438
	平均值		0.576 35	9.637	0.047 32	6.714	2.449	2.459
C类	Z22	1563.40	0.203 17	7.641	0.038 32	12.120	2.528	2.458
	Z22	1569.10	0.143 76	5.675	0.026 76	7.032	2.558	2.479
	LI68	2078.90	0.147 53	8.459	0.027 35	2.583	2.627	2.545
	平均值		0.164 82	7.258	0.030 81	7.245	2.571	2.494

围内。A类样品各项参数最优:滞后回环面积平均为 $0.618\ 60\ \text{mL}/(\text{nm} \cdot \text{g})$,比表面积平均为 $16.377\ \text{m}^2/\text{g}$,比孔容平均为 $0.052\ 27\ \text{mL}/\text{g}$,而平均孔径为 $5.549\ \text{nm}$;B类样品中等:滞后回环面积平均为 $0.576\ 35\ \text{mL}/(\text{nm} \cdot \text{g})$,比表面积平均为 $9.637\ \text{m}^2/\text{g}$,比孔容平均为 $0.047\ 32\ \text{mL}/\text{g}$,平均孔径为 $6.714\ \text{nm}$;C类样品最差:滞后回环面积平均为 $0.164\ 82\ \text{mL}/(\text{nm} \cdot \text{g})$,比表面积平均为 $7.258\ \text{m}^2/\text{g}$,比孔容平均为 $0.030\ 81\ \text{mL}/\text{g}$,平均孔径为 $7.245\ \text{nm}$ 。

3.3.2 孔径分布

DFT模型孔径分布解释结果显示,研究区长7段泥页岩所有样品的孔径主要分布在 $1.27 \sim 77.70\ \text{nm}$ 的范围内(图6)。A类样品中孔径小于 $40\ \text{nm}$ 的孔隙占主导地位,同时,其孔径分布曲线与横轴包络面积在3类样品中最大,指示样品的总孔隙度最大;B类样品虽然仍以孔径小于 $40\ \text{nm}$ 的孔隙为主,但孔径小于 $40\ \text{nm}$ 的孔径分布曲线与横轴的包络面积明显变小;C类样品孔径分布曲线总体十分平缓,主峰明显不如前两类样品突出,孔体积最小。

3.4 FHH分形分析

本研究采用FHH分形模型,选取低温氮气吸附实验吸附-脱附曲线的脱附分支进行孔隙空间分形分析(图7)。双对数坐标中散点线性拟合的皮尔森相关系数均大于 0.98 ,验证了分形模型的有效性;散点的分布呈现明显的分段线性特征(分界点相对压力 p/p_0 约为 0.5),说明不同孔径大小的孔隙空间存在不同的分形特征。Hazra等^[41]认为,低压段($p/p_0 < 0.5, D_1$)主要受范德华力控制,而高压段($p/p_0 > 0.5, D_2$)则主要是界面张

力起作用,毛细管凝聚效应突出。Xiong等^[42]将 D_1 称为孔隙表面分形维数,对吸附性能影响更大,主要受微孔控制;而将 D_2 称为孔隙结构分形维数,对气体渗流和比孔容影响更大,主要受黏土矿物含量和热成熟度控制。总体上(表2),A类样品 D_1 和 D_2 均较大,分别为 2.543 和 2.611 ,表明A型样品孔隙空间具有较强的非均质性,且孔隙结构非均质性强于孔隙表面非均质性;B类样品 D_1 和 D_2 均偏低(D_1 平均值为 2.449 , D_2 平均值为 2.459),表明B类样品孔隙空间非均质性相对较弱;C类样品孔隙表面非均质性较强(D_1 平均值为 2.571),而孔隙结构非均质性(D_2 平均值为 2.494)较弱。

3.5 FE-SEM镜下孔隙空间定性评价

扫描电镜观察结果显示,长7段泥页岩储层孔隙空间主要由有机孔、无机孔和微裂缝组成。其中,无机孔常见粒间孔、晶间孔和溶蚀孔3种类型(图8)。

1) 有机孔。有机孔为泥页岩中有机质在热裂解生烃过程中形成的孔隙,主要发育在有机质和无机矿物间或有机质内部,多呈圆形、椭圆形等(图8b,e,h)。

2) 粒间孔。粒间孔为矿物颗粒间残余的孔隙,多受控于压实作用(图8a)。

3) 晶间孔。晶间孔为矿物晶体生长过程中不紧密堆积所形成的孔隙。在长7段泥页岩中,一类较典型的晶间孔是草莓状黄铁矿晶簇间的孔隙(图8f)。此外,还可见黏土矿物晶间孔(图8a,c),多呈平板状、楔形、狭缝形。

4) 溶蚀孔。溶蚀孔为石英、碳酸盐、长石等不稳定矿物受地下水或干酪根生烃形成的酸性环境影响,发生化学溶解形成的孔隙,镜下多见溶蚀而成的不规则

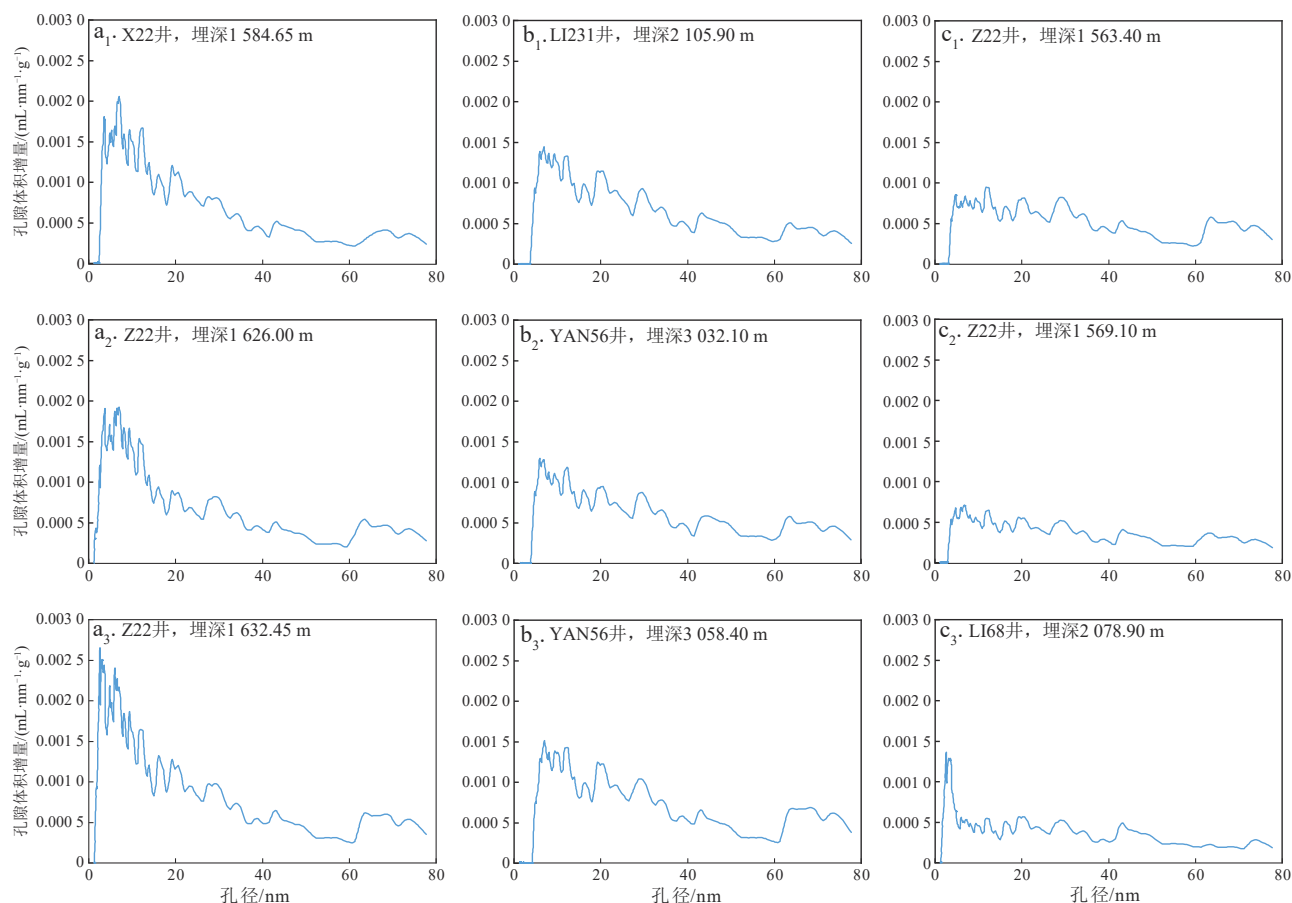


图6 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段泥页岩3类样品孔径分布

Fig. 6 The pore size distributions of samples in three types from the Chang 7 shale of Longdong area, Ordos Basin

圆形(图8a,d,i)。

5)微裂缝。微裂缝主要有成岩作用、构造作用和有机质热演化局部压力异常3种成因。本研究区内微裂缝多为成岩收缩缝(图8g)和有机质收缩缝,其中成岩收缩缝连通性好,开张度变化大,而有机质收缩缝多分布于有机质与矿物颗粒的接触界面。

从扫描电镜可以看出:①A、B、C 3类泥页岩样品都富含有机质(图8b,e,h),但A类泥页岩样品有机质孔发育,B类居中,C类有机质孔则几乎不发育;②A类泥页岩样品不仅黏土矿物含量最高(表1),黏土矿物晶间孔亦十分发育(图8a,c),是比孔容的主要提供者,同时发育有机质孔和溶蚀孔(图8a);③B类泥页岩的黏土矿物含量较高,黏土矿物晶间孔和黄铁矿晶间孔占主导(图8d),可见部分有机质孔和溶蚀孔;④C类页岩异于前两类,总体上孔隙发育情况远不如A类和B类,由于石英含量较高,石英矿物晶内孔及微裂缝占主导,仅可见少量有机质孔(图8h)和黏土矿物晶间孔(图8e)。

4 讨论

为探索陆相页岩在氮气吸附-脱附过程中能否形成“滞后回环”以及形成滞后回环的控制因素,本研究在扫描电镜定性观察的基础上,综合氮气吸附实验、岩石热解实验、TOC分析测试、XRD实验和分形分析,对形成滞后回环的一系列因素进行定量分析(图9)。在优选比表面积、比孔容、平均孔径、 D_1 和 D_2 、滞后回环面积、石英、黏土矿物、脆性矿物、TOC和 $T_{\max}$ 等参数的基础上,引入“滞后回环类型”“是否有滞后回环”两个参数;针对参数“是否有滞后回环”,A、B两类页岩样品为True(是,值为1),C类样品为False(否,值为0);而后,使用Label-Encoding对类别参数,如“滞后回环类型”,进行编码;最后,以热度图的方式展示各参数之间两两相关分析的结果(数值为皮尔森相关系数Pearson's r)。热度图(图9)显示:长7页岩样品在低温氮气吸附-脱附实验中能否形成滞后回环,与泥页岩样品的比表面

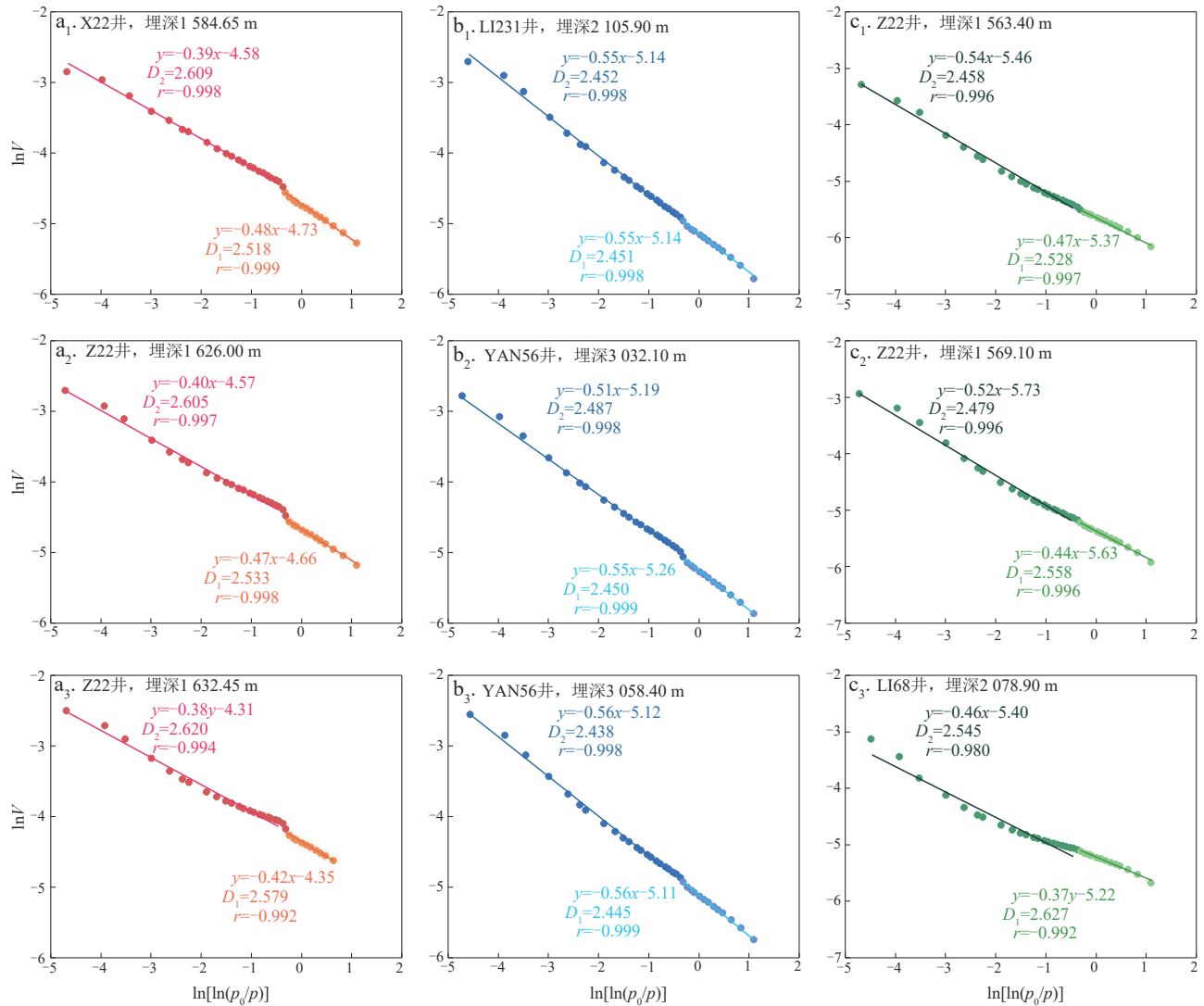


图7 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段泥页岩3类样品低温氮气吸附实验脱附分支分形分析

Fig. 7 Fractal analysis on the desorption branch of low-temperature nitrogen adsorption tests for Chang 7 shale samples in three types in Longdong area, Ordos Basin

积、比孔容和黏土矿物含量之间存在明显的正相关关系,而与总有机碳含量呈明显负相关关系,与平均孔径大小、分形维数(孔隙空间非均质性)、最高热解峰温、脆性矿物含量等无明显相关关系。

4.1 滞后回环的形成与类型

在气体吸附过程中会发生毛细凝聚现象:毛细管内流体的饱和蒸汽压比平液面小,于是毛细管内的液面上升,从而发生凝聚。如果样品含中孔和大孔,就一定会发生毛细管凝聚现象^[43]。Foster和Cohan^[44]解释了吸附-脱附在两端开口的毛细管中的差异:吸附阶段N₂首先在孔隙内壁上形成一层非常薄的吸附膜;随着吸附量增加,吸附膜逐渐增厚直至形成较厚的凹透镜的液相;此时,弯月形液面的半径等于孔半径。而在脱附阶段,随着凹透镜状的液相逐渐变薄会形成两个隔

着薄液膜的弯月形液面,这种弯月形液面在吸附过程中不会出现。这种过程性差异是形成滞后回环的重要原因,只有当吸附和脱附过程中形成的凝聚液半月膜形状或者直径明显不同时,才会观察到滞后现象^[44]。

滞后回环受控于孔隙的化学特征、几何形状和温度,多存在于两端开放的圆柱形孔(H₁型)、墨水瓶孔(H₂型)、平行板孔(H₃型)和裂缝状孔(H₄型)中^[12,44]。如果柱状孔一端封闭且不包含任何变窄,吸附等温曲线将不会显示滞后回环^[43]。本研究中,A、B两类泥页岩样品滞后回环的类型接近H₃型或H₄型。参照扫描电镜观察(图8)结果,黏土矿物晶间孔以及成岩收缩缝可以提供两端开放的平行板状孔,粒内溶蚀孔、有机质孔及边缘微缝隙可以提供狭缝孔^[16,45]。矿物类型决定了孔隙类型、孔隙形态及孔隙开放程度,是形成滞后回环的决定性因素。

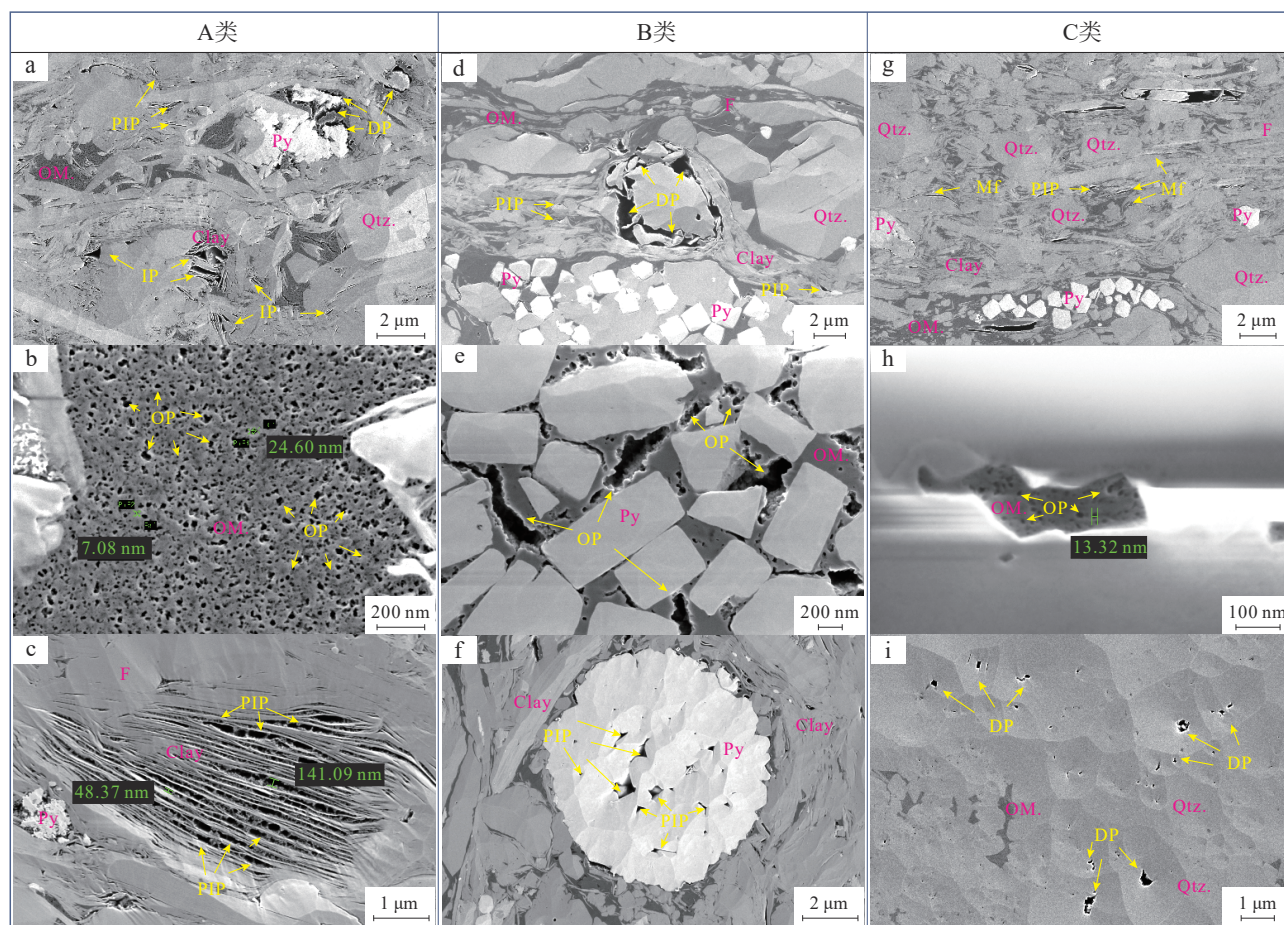


图8 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段页岩样品孔隙空间扫描电镜定性观察

Fig. 8 Qualitative observation on the pore structure of Chang 7 shale samples under scanning electron microscope (SEM) in Longdong area, Ordos Basin

a. Z22井,埋深1 584.65 m;黏土矿物晶间孔、粒间孔发育,溶蚀孔发育,可见黄铁矿;b. Z22井,埋深1 626.00 m,有机质孔发育;c. Z22井,埋深1 632.45 m,黏土矿物晶间孔发育,可见黄铁矿;d. LI231井,埋深2 105.90 m,溶蚀孔发育,可见黏土矿物、黄铁矿、石英、长石;e. YAN56井,埋深3 032.10 m,有机质孔发育,可见黄铁矿;f. YA56井,埋深3 058.40 m,黄铁矿晶间孔发育,可见黏土;g. Z22井,埋深1 563.40 m,黏土矿物晶间孔、石英晶内孔、微裂缝发育;h. Z22井,埋深1 569.10 m,有机质孔发育;i. LI68井,埋深2 078.90 m,溶蚀孔发育

Qtz. 石英;F. 长石;Clay. 黏土矿物;Py. 黄铁矿;OM. 有机质;OP. 有机质孔;PIP. 晶间孔;IP. 粒间孔;DP. 溶蚀孔;Mf. 微裂缝

4.2 矿物含量及有机质对滞后回环面积的影响

热度图显示(图9),长7页岩样品的比孔容、比表面积,与黏土矿物含量呈明显正相关关系,而与总有机碳含量呈负相关关系。这说明,长7页岩主要由黏土矿物为气体吸附提供孔隙空间。此外,相比其他矿物,黏土矿物对滞后回环面积大小的影响也是最显著的:长7泥页岩样品的滞后回环面积与石英、脆性矿物含量之间基本无相关关系(Pearson's r 分别为0.17和-0.37;图10a);而与黏土矿物含量之间呈现较强的正相关关系(Pearson's $r=0.77$;图10b)。

A类页岩样品中黏土矿物含量最高且黏土矿物晶间孔占主导地位,B类次之,C类页岩样品中黏土矿物孔则不太发育。与之对应的,随着黏土矿物晶间孔发

育程度的逐渐下降,A,B,C类泥页岩样品的滞后回环面积也逐渐变小(表2)。黏土矿物晶间孔一般呈平行板状和楔形,因此,当黏土矿物的含量越高、黏土矿物晶间孔越发育,滞后现象越明显、滞后回环面积越大,即:黏土矿物含量以及黏土矿物晶间孔发育程度共同决定了滞后回环的面积大小。

长7段泥页岩样品的滞后回环面积与TOC之间则呈现较强的负相关关系(Pearson's $r=-0.63$;图11a)。这是因为有机质孔的形态和黏土矿物晶间孔差异显著,多呈球形或椭球形^[46-49];有机质孔也是泥页岩孔隙空间的构成者^[50-51],当有机质含量越高(TOC越高),孔隙空间主要形态受有机质影响越大,黏土矿物晶间孔所代表的孔隙形态比例则下降,因此,滞后回环面积变小。

此外,长7段泥页岩样品的滞后回环面积与 $T_{\max}$ 之

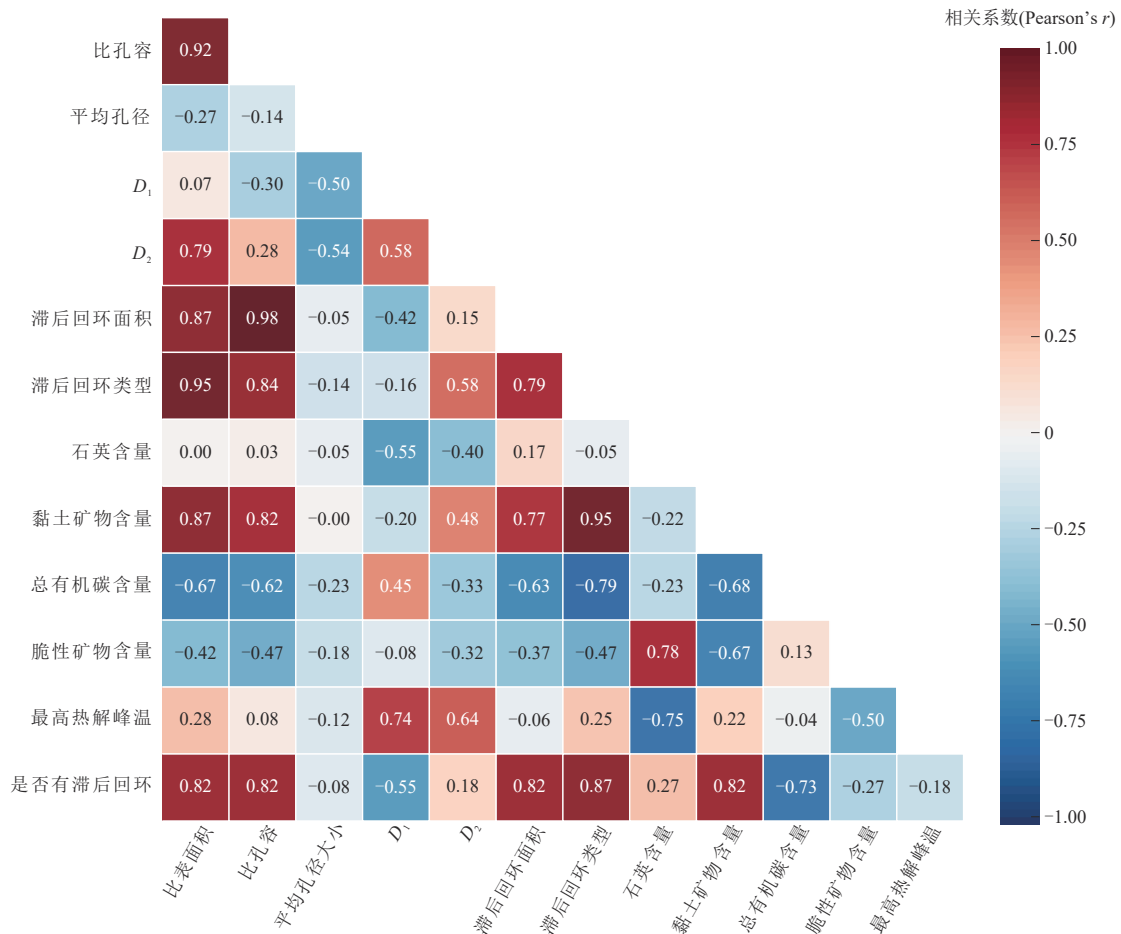


图9 鄂尔多斯盆地陇东地区长7段页岩滞后回环参数相关分析热度图

Fig. 9 Heat-mapped correlation on the hysteresis-loop-related parameters for the Chang 7 shale in Longdong area, Ordos Basin

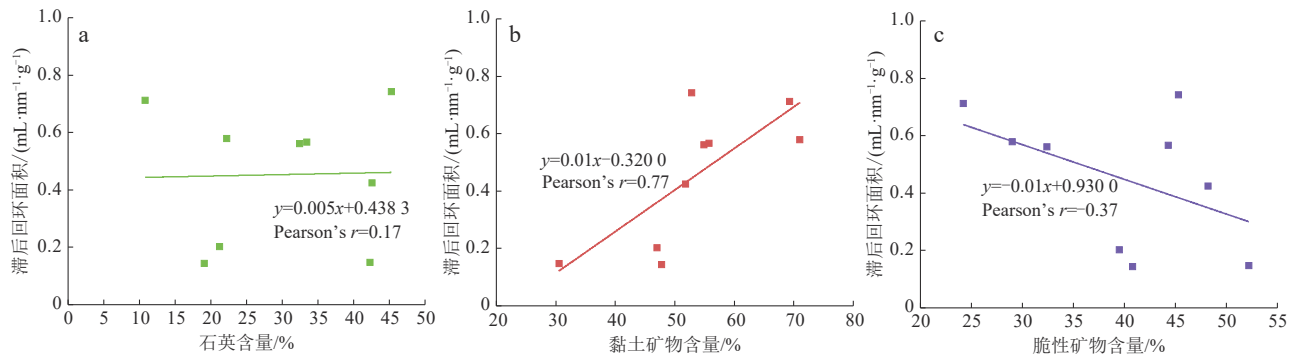


图10 滞后回环面积与石英(a)、黏土矿物(b)和脆性矿物含量(c)的关系

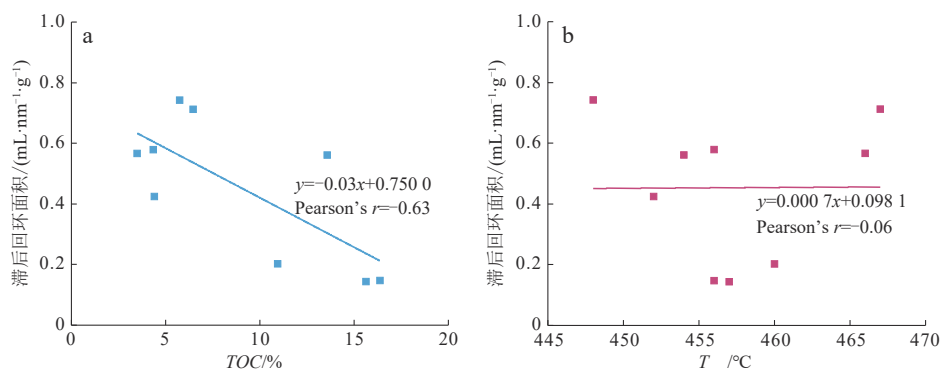
Fig. 10 Correlation of hysteresis loop area with quartz (a), clay mineral (b) and brittle mineral (c) contents (Pearson's r 为皮尔森相关系数。)

间几乎没有相关性(Pearson's $r = -0.06$; 图11b)。热成熟度主要影响泥页岩中有机孔的发育:热成熟度越高,有机孔越发育^[52],但热成熟度对黏土矿物晶间孔的发育程度影响微弱,因此, $T_{\max}$ 不能直接影响滞后回环面积。

4.3 非均质性对滞后回环面积的影响

长7段泥页岩样品的孔隙表面分形维数 D_1 、孔隙

结构分形维数 D_2 与滞后回环面积之间基本不存在相关性(Pearson's r 分别为 -0.42 和 0.15 ; 图12a₁, a₂)。相比黏土矿物,泥页岩孔隙空间的非均质性受有机质孔隙,特别是有机孔中微孔的发育程度影响更大^[53]。 $T_{\max}$ 与非均质性之间存在着良好的正相关关系(Pearson's $r = 0.77$; 图9),指示成熟度越高,有机质微孔越发育,非均质性越强。由于长7段泥页岩样品的热成熟度

图 11 滞后回环面积与 TOC(a)和 $T_{\max}$ (b)的关系Fig. 11 Correlation of hysteresis loop area with TOC (a) and $T_{\max}$ (b)

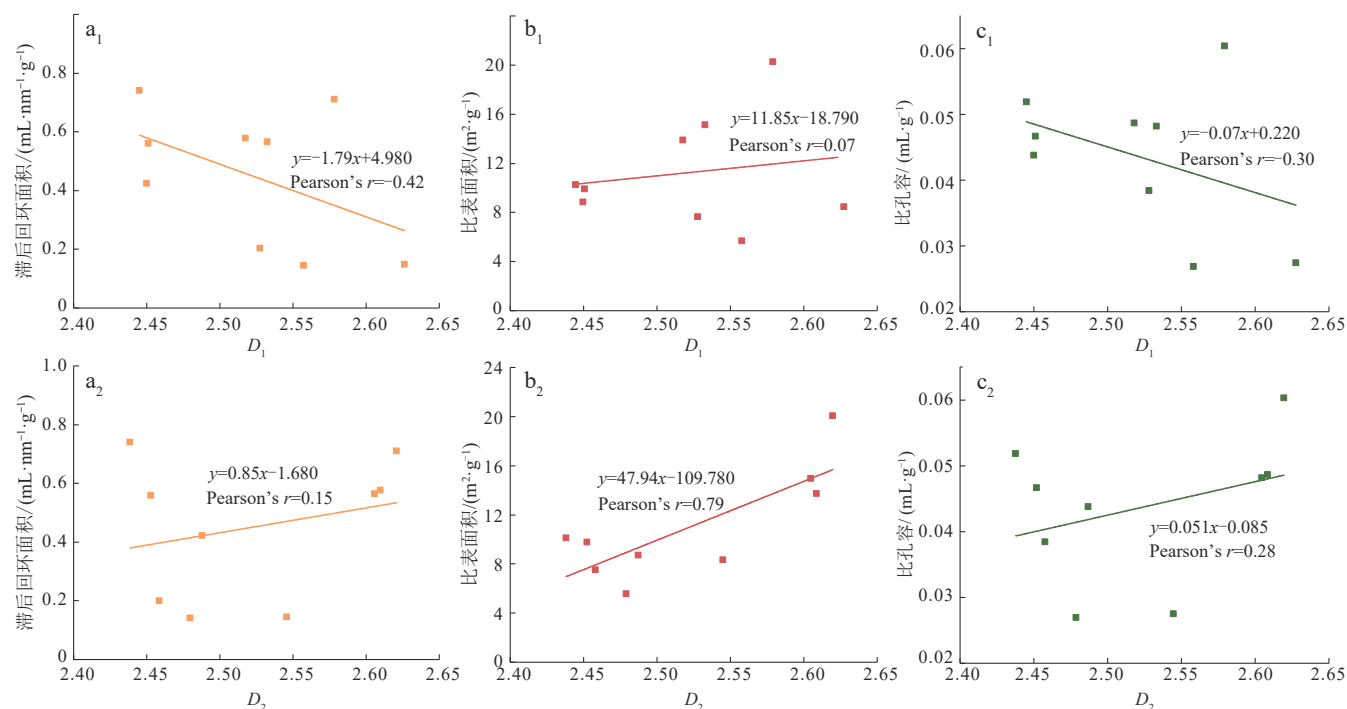
($T_{\max}$)与有机质含量之间并无相关关系(Pearson's $r = -0.04$;图9),因此,有机质含量的高低并不能决定有机孔的发育程度,有机质含量高低与非均质性之间也无相关关系。

研究区长7页岩比表面积主要由黏土矿物提供,因此,受黏土矿物控制的孔隙结构分形维数 D_2 与比表面积存在较强的正相关关系(Pearson's $r = 0.79$;图12b₂),而受有机质控制的孔隙表面分形维数 D_1 与比表面积基本不存在相关关系(Pearson's $r = 0.07$;图12b₁)。一般来说,分形维数值越大,指示孔隙结构越复杂、表面越粗糙,比表面积越大。然而,这种粗糙度对比孔容的影响却相对很小,因此,分形维数 D_1 和

D_2 与比孔容之间基本没有相关关系(Pearson's r 分别为 -0.30 和 0.28 ;图12c₁,c₂)。

4.4 孔隙结构参数对滞后回环面积的影响

长7段泥页岩样品的滞后回环面积与比表面积、比孔容之间均有很强的正相关关系(Pearson's r 分别为 0.87 和 0.98 ;图13a,b),而与平均孔径之间基本无相关关系(Pearson's $r = -0.05$;图13c)。前已述及,黏土矿物是长7段泥页岩比孔容、比表面积的主要提供者,而滞后回环主要受控于黏土矿物含量与黏土矿物晶间孔的发育程度,故而滞后回环面积与比表面积、比孔容之间均有很强的正相关关系。此外,平均孔径并

图 12 滞后回环面积(a₁,a₂)、比表面积(b₁,b₂)、比孔容(c₁,c₂)与分形维数的关系Fig. 12 Correlation of hysteresis loop area(a₁,a₂), specific surface area(b₁,b₂), specific pore volume(c₁,c₂) with fractal dimension

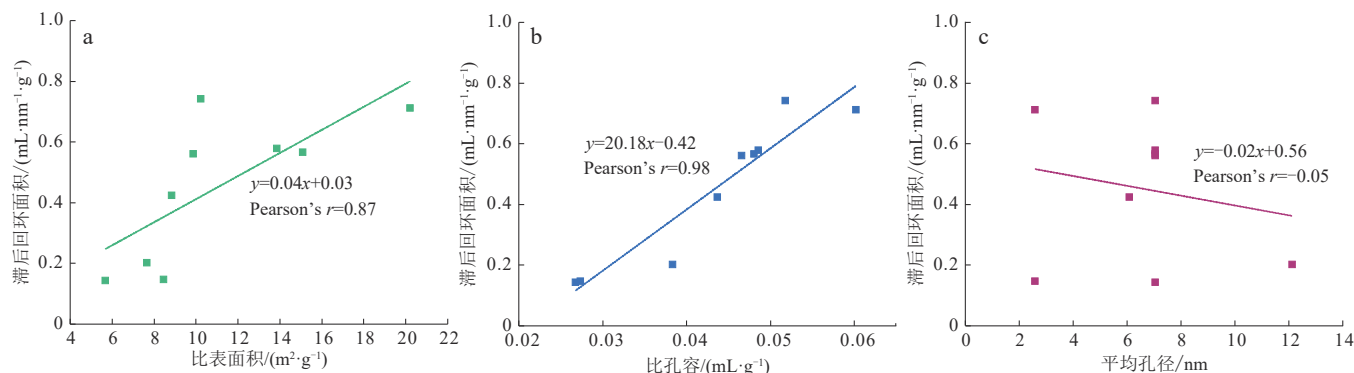


图13 滞后回环面积与比表面积(a)、比孔容(b)和孔径(c)的关系

Fig. 13 Correlation of hysteresis loop area with specific surface area (a), pore volume (b) and pore diameter (c)

不直接取决于黏土矿物(Pearson's $r = 0$;图9),因而,其对滞后回环面积无影响。

5 结论

1) 长7段泥页岩在低温氮气吸附-脱附实验中能否形成滞后回环,归根到底取决于孔隙空间的主要形态:两端开放的圆柱形孔、墨水瓶孔或平行板孔占孔隙空间比例越高,滞后效应越强,滞后回环的面积越大。可以借助滞后回环面积来定量评价圆柱形孔、墨水瓶孔或平行板孔占孔隙空间的相对比例。

2) 长7段泥页岩氮气吸附滞后回环面积与黏土矿物含量之间存在明显的正相关关系:孔隙空间中两端开放的圆柱形孔、墨水瓶孔或平行板孔主要由黏土矿物晶间孔提供。

3) 长7段泥页岩氮气吸附滞后回环面积与比表面积、比孔容之间呈较强的正相关关系:比表面积、比孔容均主要由黏土矿物提供。

参考文献

- [1] MALEK A, FAROOQ S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon[J]. AICHE Journal, 1996, 42(11): 3191-3201.
- [2] KIRCHOFER A, FIROUZI M, PSARRAS P, et al. Modeling CO₂ transport and sorption in carbon slit pores[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(38): 21018-21028.
- [3] ALJAMA H, WILCOX J. Microscopic diffusion of CO₂ in clay nanopores[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 677: 162-166.
- [4] ZOLFAGHARI A, DEHGHANPOUR H. Pore size distribution from water adsorption isotherm [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 2015. Houston: SPE, 2015: SPE-175155-MS.
- [5] 吴建国, 刘大锰, 姚艳斌. 鄂尔多斯盆地渭北地区页岩纳米孔隙发育特征及其控制因素[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(4): 542-550.

WU Jianguo, LIU Dameng, YAO Yanbin. Characteristics and controlling factors of nanopores in shales in Weibei, Ordos Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(4): 542-550.

- [6] 刘毅, 陆正元, 冯明石, 等. 渤海湾盆地东营凹陷沙河街组页岩油储层微观孔隙特征[J]. 地质学报, 2017, 91(3): 629-644. LIU Yi, LU Zhengyuan, FENG Mingshi, et al. Micro-pore characteristics of shale oil reservoirs of the Shahejie Formation in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(3): 629-644.
- [7] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚: 固体的表面与孔[M]. 北京: 科学出版社, 1979. YAN Jimin, ZHANG Qiyuan. Adsorption and condensation: Surfaces and pores of solids[M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [8] 刘辉, 吴少华, 姜秀民, 等. 快速热解褐煤焦的低温氮吸附等温线形态分析[J]. 煤炭学报, 2005, 30(4): 507-510. LIU Hui, WU Shaohua, JIANG Xiumin, et al. The configuration analysis of the adsorption isotherm of nitrogen in low temperature with the lignite char produced under fast pyrolysis [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(4): 507-510.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 赵迪斐, 郭英海, 解德录, 等. 基于低温氮吸附实验的页岩储层孔隙分形特征[J]. 东北石油大学学报, 2014, 38(6): 100-108. ZHAO Difei, GUO Yinghai, XIE Delu, et al. Fractal characteristics of shale reservoir pores based on nitrogen adsorption [J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2014, 38(6): 100-108.
- [12] 冯小龙, 敖卫华, 唐玄. 陆相页岩气储层孔隙发育特征及其主控因素分析: 以鄂尔多斯盆地长7段为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2018, 48(3): 678-692. FENG Xiaolong, AO Weihua, TANG Xuan. Characteristics of pore development and its main controlling factors of continental shale gas reservoirs: A case study of Chang 7 member in Ordos Basin [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2018, 48(3): 678-692.
- [13] 杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩

- 岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(3): 450-455.
- YANG Feng, NING Zhengfu, KONG Detao, et al. Pore structure of shales from high pressure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(3): 450-455.
- [14] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [15] LIU Xiangjun, XIONG Jian, LIANG Lixi. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 22: 62-72.
- [16] DE BOER J H. The structure and properties of porous materials [M]. London: Butterworths, 1958.
- [17] LABANI M M, REZAEI R, SAEEDI A, et al. Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning basins, Western Australia [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 112: 7-16.
- [18] SING K S W, WILLIAMS R T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials [J]. Adsorption Science & Technology, 2004, 22(10): 773-782.
- [19] 吴俊. 煤微孔隙特征及其与油气运移储集关系的研究[J]. 中国科学(B辑 化学 生命科学 地学), 1993, 23(1): 77-84.
- WU Jun. Study on the characteristics of coal microporosity and its relationship with oil and gas transportation and storage [J]. Science in China(Series B), 1993, 23(1): 77-84.
- [20] 付小平, 杨滔. 川东北地区下侏罗统自流井组陆相页岩储层孔隙结构特征[J]. 石油实验地质, 2021, 43(4): 589-598.
- FU Xiaoping, YANG Tao. Pore structure of continental shale reservoirs in Lower Jurassic Ziliujing Formation, northeastern Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2021, 43(4): 589-598.
- [21] 刘伟新, 俞凌杰, 张文涛, 等. 川东南龙马溪组页岩微观孔隙结构特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36(3): 127-134.
- LIU Weixin, YU Lingjie, ZHANG Wentao, et al. Micro-pore structure of Longmaxi shale from Southeast Sichuan Basin [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016, 36(3): 127-134.
- [22] 刘娜娜. 南川地区龙马溪组优质页岩段微观孔隙结构特征[J]. 石油地质与工程, 2021, 35(4): 21-25.
- LIU Nana. Micro pore structure characteristics of high quality shale section of Longmaxi formation in Nanchuan area[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2021, 35(4): 21-25.
- [23] 李浩. 鄂尔多斯盆地古生界气藏成藏模式及优势储层预测[J]. 特种油气藏, 2022, 29(2): 57-63.
- LI Hao. Accumulation pattern and favorable reservoir prediction of Paleozoic gas reservoirs in Ordos Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(2): 57-63.
- [24] 赵靖舟, 王力, 孙兵华, 等. 鄂尔多斯盆地东部构造演化对上古生界大气田形成的控制作用[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(6): 875-881.
- ZHAO Jingzhou, WANG Li, SUN Binghua, et al. Effect of structural evolution on the formation and distribution of Upper Paleozoic giant gas fields in the East Ordos Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2010, 21(6): 875-881.
- [25] 蒯克来, 李克, 操应长, 等. 鄂尔多斯盆地延长组长7₃亚段砂-泥协同成岩作用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2021, 45(6): 1-11.
- XI Kelai, LI Ke, CAO Yingchang, et al. Synergistic diagenesis of sandstone and mudstone in Chang 7₃ sub-member of Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021, 45(6): 1-11.
- [26] 付金华, 刘显阳, 李士祥, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段页岩油勘探发现与资源潜力[J]. 中国石油勘探, 2021, 26(5): 1-11.
- FU Jinhua, LIU Xianyang, LI Shixiang, et al. Discovery and resource potential of shale oil of Chang 7 member, Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. China Petroleum Exploration, 2021, 26(5): 1-11.
- [27] GUO Xiaobo, SHI Baohong, LI Yu, et al. Closed-system pyrolysis-based hydrocarbon generation simulation and gas potential evaluation of the Shanxi Formation shales from the Ordos Basin, China [J]. Energy Geoscience, 2022, 3(1): 8-16.
- [28] 杨巍, 陈国俊, 吕成福, 等. 鄂尔多斯盆地东南部延长组长7段富有机质页岩孔隙特征[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 418-426, 591.
- YANG Wei, CHEN Guojun, LYU Chengfu, et al. Micropore characteristics of the organic-rich shale in the 7th member of the Yanchang Formation in the southeast of Ordos Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(3): 418-426, 591.
- [29] 曹尚, 李树同, 党海龙, 等. 鄂尔多斯盆地东南部长7段页岩孔隙特征及其控制因素[J]. 新疆石油地质, 2022, 43(1): 11-17.
- CAO Shang, LI Shutong, DANG Hailong, et al. Pore characteristics and controlling factors of Chang 7 shale in southeastern Ordos Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2022, 43(1): 11-17.
- [30] 赵俊峰, 刘池洋, 张东东, 等. 鄂尔多斯盆地南缘铜川地区三叠系延长组长7段剖面及其油气地质意义[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(1): 233-245.
- ZHAO Junfeng, LIU Chiyang, ZHANG Dongdong, et al. Description and its hydrocarbon geological implications of outcrop sections of Triassic Chang-7 Member in southern Ordos Basin [J]. Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(1): 233-245.
- [31] 王子龙, 郭少斌. 海陆过渡相页岩储层孔隙表征方法对比研究[J/OL]. 中国地质: 1-16 [2022-06-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200616.0840.002.html>.
- WANG Zilong, GUO Shaobin. Comparative study on pore characterization methods of shale reservoir [J]. Geology in China: 1-16 [2022-06-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200616.0840.002.html>.
- [32] 李嫣然, 胡志明, 刘先贵, 等. 泸州地区龙马溪组深层页岩孔隙结构特征[J]. 断块油气田, 2022, 29(5): 584-590.
- LI Yanran, HU Zhiming, LIU Xiangui, et al. The pore structure characteristics of deep shale in Longmaxi Formation of Luzhou area [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2022, 29(5): 584-590.
- [33] SONG Zezhang, ABULA A, ZHAO Junyi, et al. A novel hybrid thermodynamic model for pore size distribution characterisation for shale [J]. Petroleum Science, 2022, 19(3): 963-978.
- [34] 王玉满, 王淑芳, 董大忠, 等. 川南志留统龙马溪组页岩岩相表征[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 119-133.
- WANG Yuman, WANG Shufang, DONG Dazhong, et al. Lithofacies characterization of Longmaxi Formation of the Lower

- Silurian, southern Sichuan[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1): 119-133.
- [35] BAI Longhui, LIU Bo, DU Yijing, et al. Distribution characteristics and oil mobility thresholds in lacustrine shale reservoir: Insights from N_2 adsorption experiments on samples prior to and following hydrocarbon extraction[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(2): 486-497.
- [36] 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.
- [37] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分: 气体吸附法分析介孔和大孔: GB/T 21650.2-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption: GB/T 21650.2-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [38] 张伟庆, 黄滨, 余小岚, 等. 对BJH方法计算孔径分布过程的解读[J]. *大学化学*, 2020, 35(2): 98-106.
- ZHANG Weiqing, HUANG Bin, YU Xiaolan, et al. Interpretation of BJH method for calculating aperture distribution process[J]. *University Chemistry*, 2020, 35(2): 98-106.
- [39] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第3部分: 气体吸附法分析微孔: GB/T 21650.3-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption: GB/T 21650.3-2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [40] THOMMES M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, 82(7): 1059-1073.
- [41] HAZRA B, WOOD D A, VISHAL V, et al. Porosity controls and fractal disposition of organic-rich Permian shales using low-pressure adsorption techniques[J]. *Fuel*, 2018, 220: 837-848.
- [42] XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. An investigation of fractal characteristics of marine shales in the southern China from nitrogen adsorption data[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 303164.
- [43] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015: 1-228.
- JIN Yanren, HUANG Zhenxing. Adsorption and pore size distribution[M]. Beijing: National Defense University Press, 2015: 1-228.
- [44] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-273.
- KONDO S, ISHIKAWA T, ABE I. The adsorption of science[M]. LI Guoxi, translated. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1-273.
- [45] 刘学锋, 张晓伟, 曾鑫, 等. 采用机器学习分割算法和扫描电镜分析页岩微观孔隙结构[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(1): 23-33.
- LIU Xuefeng, ZHANG Xiaowei, ZENG Xin, et al. Pore structure characterization of shales using SEM and machine learning-based segmentation method[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2022, 46(1): 23-33.
- [46] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S 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.
- [47] 姜涛, 金之钧, 刘光祥, 等. 四川盆地元坝地区自流井组页岩储层孔隙结构特征[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(4): 909-918.
- JIANG Tao, JIN Zhijun, LIU Guangxiang, et al. Pore structure characteristics of shale reservoirs in the Ziliujing Formation in Yuanba area, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(4): 909-918.
- [48] 王林生, 叶义平, 覃建华, 等. 陆相页岩油储层微观孔喉结构表征与含油性分级评价——以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组为例[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(1): 149-160.
- WANG Linsheng, YE Yiping, QIN Jianhua, et al. Microscopic pore structure characterization and oil-bearing property evaluation of lacustrine shale reservoir: A case study of the Permian Lucaogou Formation in Jimsar Sag, Junggar Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(1): 149-160.
- [49] 鲍芳, 俞凌杰, 芮晓庆, 等. 页岩中有机质孔隙非均质性的微观结构及电镜—拉曼联用研究[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(5): 871-879.
- BAO Fang, YU Lingjie, RUI Xiaoqing, et al. Microstructure and SEM-Raman study of organic matter pore heterogeneity in shale[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2021, 43(5): 871-879.
- [50] YANG Chao, ZHANG Jinchuan, TANG Xuan, et al. Comparative study on micro-pore structure of marine, terrestrial, and transitional shales in key areas, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 76-92.
- [51] 刘忠宝, 胡宗全, 刘光祥, 等. 四川盆地东北部下侏罗统自流井组陆相页岩储层孔隙特征及形成控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(1): 136-145.
- LIU Zhongbao, HU Zongquan, LIU Guangxiang, et al. Pore characteristics and controlling factors of continental shale reservoirs in the Lower Jurassic Ziliujing Formation, northeastern Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(1): 136-145.
- [52] 姜振学, 李鑫, 王幸蒙, 等. 中国南方典型页岩孔隙特征差异及其控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(1): 41-53.
- JIANG Zhenxue, LI Xin, WANG Xingmeng, et al. Characteristic differences and controlling factors of pores in typical South China shale[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(1): 41-53.
- [53] WANG Pengfei, JIANG Zhenxue, JI Wenming, et al. Heterogeneity of intergranular, intraparticle and organic pores in Longmaxi shale in Sichuan Basin, South China: Evidence from SEM digital images and fractal and multifractal geometries[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 72: 122-138.