

川西坳陷富有机质页岩孔隙特征

吴伟¹, 刘惟庆¹, 唐玄², 周雪晴³, 郑伟¹, 宋党育¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454003; 2. 中国地质大学能源学院, 北京 100083;
3. 长江大学地球物理与石油资源学院, 湖北武汉 430100)

摘要:采用低温氮气吸附法和场发射扫描电镜对川西坳陷富有机质页岩进行孔隙特征研究。结果表明:川西坳陷富有机质页岩比表面积为 $3.404 \sim 19.473 \text{ m}^2/\text{g}$, 远大于常规储层比表面积, 大多数比表面积由微孔和过渡孔提供;页岩具有从微孔到中孔等一系列连续性孔隙, 孔隙平均孔径为 $3.06 \sim 7.82 \text{ nm}$, 孔隙类型以平行板状孔和一端封闭的盲孔为主, 同时有一定量的墨水瓶状孔;页岩比表面积与有机碳含量呈正相关, 有机碳含量、热演化程度与孔径呈负相关性, 石英等脆性矿物和比表面积有弱正相关性。

关键词:孔隙结构; 孔隙类型; 氮气吸附; 川西坳陷

中图分类号:P 618.13 **文献标志码:**A

引用格式:吴伟, 刘惟庆, 唐玄, 等. 川西坳陷富有机质页岩孔隙特征[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2014, 38(4):1-8.

WU Wei, LIU Weiqing, TANG Xuan, et al. Organic rich shale pore characteristics of Western Sichuan Depression[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(4):1-8.

Organic rich shale pore characteristics of Western Sichuan Depression

WU Wei¹, LIU Weiqing¹, TANG Xuan², ZHOU Xueqing³, ZHENG Wei¹, SONG Dangyu¹

(1. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;
2. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
3. Geophysics and Oil Resource Institute, Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: The pore characteristics of the organic rich shale in Western Sichuan Depression were studied by using low temperature nitrogen adsorption method and field emission scanning electron microscopy. The results show that the surface area of organic rich shale in Western Sichuan Depression ranges from $3.404 \text{ m}^2/\text{g}$ to $19.473 \text{ m}^2/\text{g}$, which is far more than that of conventional reservoir. The surface area of shale is mainly provided by micropore and transition pore. The shale develops a series of continuous porosity from micropore to mesoporous. The average pore diameter ranges from 3.06 nm to 7.82 nm . The pore types are mainly parallel-plate pore and blind pore, which is closed at one end with certain amounts of ink-bottle pore at the same time. The surface area of shale and content of organic carbon form positive correlation. The content of organic carbon and degree of thermal evolution are negatively correlated with aperture. Lastly fragile mineral such as quartz is weak positively correlated with surface area.

Key words: pore structure; pore type; nitrogen adsorption; Western Sichuan Depression

美国页岩气勘探取得的极大成功对美国传统常规能源产生了巨大的冲击。受此影响, 中国、加拿大、欧洲、印度等国家和地区都开展了页岩气的研

究^[1-5]。国土资源部最新公布的全国页岩气资源潜力调查评价结果显示, 中国页岩气可采储量约为 $25.08 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 和美国相当^[6]。在常规能源产能不

收稿日期:2013-12-15

基金项目:油气资源与探测国家重点实验室开放课题 (PRP/open-1109, PRP/open-1207); 河南省教育厅自然科学课题 (12B170005); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-10-0133)

作者简介:吴伟(1979-), 男, 讲师, 博士, 研究方向为含油气盆地分析。E-mail:wei@hpu.edu.cn。

能满足需求的情况下,清洁的页岩气资源成为当前研究的重点。通常页岩以低孔隙度和特低渗透率等特征在常规油气勘探中作为生油层而非储集层,近年来对页岩的研究发现页岩不仅具有连通型的裂隙还具有纳米级的孔隙,页岩微孔隙的发现对于非常规油气连续聚集和增加资源潜力均具有重要的作用^[7-8]。因此,研究页岩储层的孔隙结构对于页岩含气性评价和勘探开发具有十分重要的意义^[7,9-10]。目前中国对页岩研究主要集中在下扬子地区和四川盆地东南部,对川西坳陷页岩的研究相对较少^[11-12]。笔者拟利用低温氮气吸附和扫描电镜对川西坳陷富有机质页岩孔隙进行研究,探讨研究区页岩内部孔隙类型、结构特征及其影响因素。

表 1 川西坳陷富有机质泥岩矿物组成及地化特征

Table 1 Organic rich shale mineral composition and geochemistry of Western Sichuan Depression %

样品	TOC	R_o	石英	长石	绿泥石	高岭石	伊利石	黏土矿物总量	其他
Y-1	3.7	0.6	27	0	12	0	61	73	0
Y-2	0.6	0.6	23	0	6	0	71	77	0
Y-3	2.4	0.6	27	0	8	0	65	73	0
Y-4	2.5	2.4	25.7	19.8	3	0	44.5	47.5	0
Y-5	9.3	1.9							
Y-6	4.9		25	0	0	22	46	68	7(白云石)
Y-7	4.8	1.8	42	0	0	5	51	56	0
Y-8	2.4	2.1	26	16	0	12	45	57	0

1.2 试验方法

对页岩表面孔隙观察采用 JSM6390LV 扫描电子显微镜,扫描电镜放大倍数为 30~300 000,可对孔径大于 2 nm 的孔隙进行观察。试验前先对样品进行氩离子抛光处理,避免了机械抛光对样品表面孔隙的破坏,然后在页岩表面喷一层厚约 10 nm 的金膜。

固体材料孔径结构研究的首选方法是低温气体吸附法^[13],低温氮气吸附试验由美国康塔仪器公司 Autosorb-iQ-MP 型全自动 2 站式比表面和孔径分布仪完成。仪器可检测的孔径为 0.35~400 nm,对微孔、过渡孔和部分中孔均适用,氮气因其易获得性和良好的可逆吸附特性,成为最常用的吸附质。试验具体操作方法如下:取约 1 g 的样品研磨并过直径为 165 μm 的筛,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 高温环境下脱气 3 h,液氮环境下(77 K)完成样品的等温吸附-脱附试验。在相对压力 0.05~0.45 下,采用多点 BET 模型进行比表面积的分析,根据相对压力达到 0.99 时的氮气吸附量利用 BJH 模型进行平均孔径和孔容的计算。由于国内外目前对页岩孔隙划分没有统一标准,本文中采用 Xaoatb^[14]十进制孔隙分类方法将孔隙划

1 样品及试验方法

1.1 试验样品

试验页岩样品取自川西坳陷北段青川地区,均为黑色等暗色泥页岩。其中样品 Y-1、Y-2、Y-3、Y-4、Y-5 为上三叠统须家河组页岩;样品 Y-6、Y-7、Y-8 为下志留统龙马溪组页岩。对样品进行了碳燃烧 TOC 分析和 XRD 全岩分析等,发现样品有机碳含量较高,为 0.6%~9.3%,平均 3.8%,与美国 Barnett 页岩相当^[6]。须家河组页岩热演化程度较低, R_o 平均为 1.22%,龙马溪组页岩热演化程度较高, R_o 平均为 1.9%。页岩矿物成分较为复杂,黏土矿物含量最高,为 47.5%~77%,石英含量次之,平均为 28%。此外还有一定量的长石、白云石等(表 1)。

分为大孔(孔径>1 000 nm)、中孔(1 000 nm>孔径>100 nm)、过渡孔(100 nm>孔径>10 nm)和微孔(孔径<10 nm)。

2 结果讨论

2.1 页岩微观孔隙结构特征

使用扫描电镜对页岩表面孔隙进行了微观孔隙形态观察,研究表明页岩广泛发育有机质纳米孔、黏土矿物粒间孔、晶间孔和裂隙等孔隙(图 1)。有机质纳米孔在有机质表面较发育,孔形多呈圆形、椭圆形,孔隙数量众多,是页岩中发育最广泛的孔隙类型之一。有机质纳米级孔隙形成于有机质热演化过程中,孔径多在微孔和过渡孔范围内,少量孔隙孔径可达微米级,孔隙之间连通性较差,孔喉狭小,多为单边封闭型孔隙。处于微孔和过渡孔孔径范围内的有机质孔隙提供了页岩主要比表面积,为吸附天然气重要赋存场所。页岩粒间孔孔隙直径多为 30~500 nm,主要为黏土矿物粒间孔,黏土矿物以伊利石为主,可形成连通性较好的层状粒间孔,页岩较高的黏土矿物含量有效增加了天然气赋存空间。页岩中还

有一定数量的矿物内部孔隙和粒间狭长裂隙,裂隙一般呈条带状平行分布,曲折度较小,间距 10 ~ 30 nm,长度可超过 10 μm,裂隙具有较好的连通性。

龙马溪组页岩中少量黄铁矿晶粒形成了矿物晶间孔,孔隙为纳米级,连通性较好,对天然气的赋存和渗流可起到一定作用。

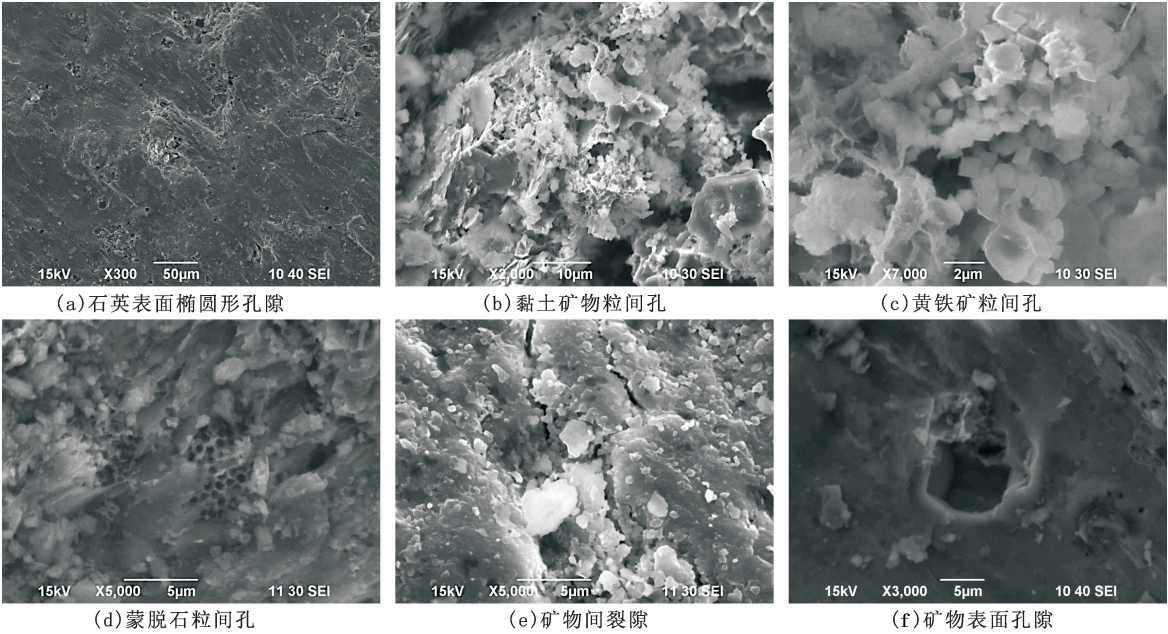


图 1 川西坳陷富有机质页岩孔隙类型扫描电镜分析

Fig. 1 Organic rich shale pore types analysis by SEM of Western Sichuan Depression

2.2 吸附解吸等温线

通过对样品不同压力下氮气吸附量进行统计,绘出样品氮气吸附脱附曲线,利用多点 BET 模型和 BJH 模型对样品进行计算,得到页岩比表面积、平均孔径和孔容(表 2)。

表 2 川西坳陷富有机质页岩孔隙结构参数
Table 2 Organic rich shale pore structure parameters of Western Sichuan Depression

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/ nm	吸附回 线类型
Y-1	7.639	0.025	6.562	H ₃ 兼具 H ₂
Y-2	9.476	0.032	6.558	H ₃
Y-3	6.588	0.032	7.821	H ₃ 兼具 H ₂
Y-4	8.094	0.037	4.319	H ₃
Y-5	19.470	0.019	3.060	H ₃
Y-6	15.290	3.550	3.124	H ₃
Y-7	17.340	0.032	3.061	H ₃ 兼具 H ₂
Y-8	3.404	0.020	3.066	无回滞环

泥页岩对于液氮的吸附具有明显的分段特点(图 2):样品吸附等温线在低压端(0 < p/p₀ < 0.1)快速上升,中压段(0.2 < p/p₀ < 0.8)上升较为平缓,曲线略有上凸,高压段(0.8 < p/p₀ < 1)曲线快速上扬。在形态上吸附曲线略有差异,但都呈反“S”型,按国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对吸附曲线的分类,样品吸附曲线属于Ⅱ型曲线。曲线低压段呈快速上升趋势,吸附机制为液氮在样品表面呈单层吸

附或微孔充填;曲线中压段上升较为平缓,为吸附质由单层向多层吸附的过渡;曲线高压端高速上扬,为液氮分子在较大孔隙内发生毛细凝聚。吸附曲线可以用来定性分析页岩孔径分布情况,页岩样品低温氮气吸附曲线为Ⅱ型曲线表明页岩具有从微孔到中孔等一系列连续性孔隙,在相对压力接近 1 时曲线上扬表明页岩存在一定数量的大孔。

页岩样品脱附曲线可以分为 3 类。样品 Y-1、Y-3、Y-7 在低压段脱附曲线与吸附曲线平行,回线较小,相对压力大于 0.4 时,吸脱附曲线分离,脱附曲线位于吸附曲线上方,产生较大的滞后环。样品 Y-2、Y-4、Y-5、Y-6 脱附曲线具有和吸附曲线基本平行的特征,但曲线不重合,脱附曲线位于吸附曲线上方,滞后环较大。样品 Y-8 吸附曲线与脱附曲线基本重合。

滞后环形状是页岩孔隙类型的反映,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)根据回线形态将其分为 4 种类型。H₁ 和 H₄ 脱附曲线分别在相当宽的范围内垂直于 X 轴和 Y 轴,H₂ 和 H₃ 为两者之间类型。H₁ 型迟滞回线代表孔径分布相对较窄的介孔材料孔或尺寸较均匀的球形颗粒聚集体形成的孔隙;H₂ 型迟滞回线反映孔径分布范围比 H₁ 型回线更宽;H₃ 型迟滞回线由片状颗粒材料,或由缝形孔材料给出;H₄ 型迟滞回线反映固体中狭窄的缝形孔,在较

高相对压力区域没有表现出吸附限制。刘辉等^[15]通过低温氮气吸附法分析褐煤焦后认为开放性孔(包括两端开口的圆筒形孔及四边开放的平行板孔)能产生吸附回线,而封闭性孔(包括一端封闭的圆筒形孔,一端封闭的平行板孔,一端封闭的圆锥形孔)不能产生吸附回线,作为特例的是墨水瓶状孔,它虽然一端封闭,但是可以产生具有特点的吸附回线。样品 Y-1、Y-3、Y-7 属于 H₃ 型回线,兼带 H₂ 型特点,在低压段曲线形成的滞后环较小表明页岩孔隙类型以一端封闭的盲孔为主,相对压力大于 0.4 的范围内回滞环增大,表明该范围内孔隙以开口型孔隙为主,其中样品 Y-1 在相对压力 0.5 处有明显的下折点,代表样品 Y-1 存在单边封闭的墨水瓶状孔隙,由 Kelvin 公式计算出墨水瓶状孔径 1.5 nm。

样品 Y-2、Y-4、Y-5、Y-6 为 H₃ 型回线,脱附回线与吸附曲线基本平行,滞后环相对较大表明样品孔隙以多边开放的平行板状孔隙为主。样品 Y-8 不产生回滞环代表页岩孔隙主要为单边封闭的盲孔。样品中盲孔主要由有机质孔和石英等矿物表面溶蚀孔构成,有机质孔形成于有机质成藏和热演化过程,较低的热演化往往不能够形成孔隙或仅仅在有机质表面形成盲孔,相互之间连通性较差,热演化程度较高的有机质易沿微层理面或沉积间断面发育众多微小孔隙或裂缝,相互之间具有较好连通性,构成开放性孔隙^[14]。页岩中含量较高的伊利石其薄层状或纤维状片层之间发育有大量的粒间孔隙,孔隙多为平行状开放型孔,部分孔隙中因充填有自生加大石英和成岩压实作用的影响,孔隙孔道堵塞,形成盲孔。

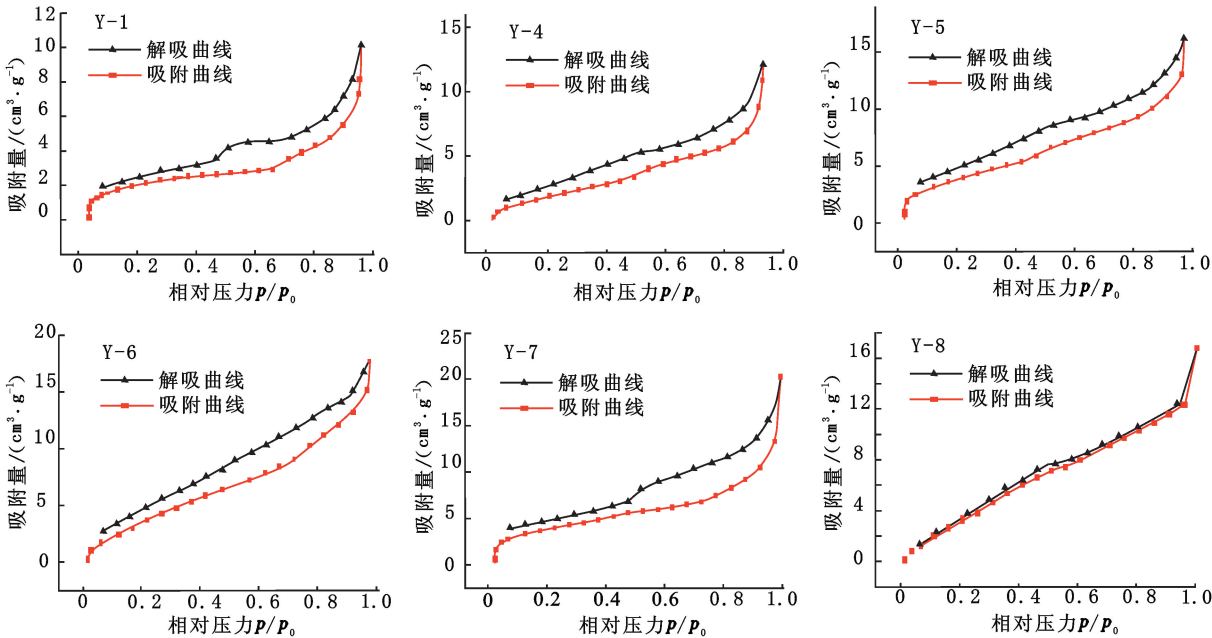


图 2 川西坳陷富有机质等温吸附脱附曲线

Fig. 2 Organic rich shale adsorption desolvecurve of Western Sichuan Depression

2.3 页岩比表面积

利用多点 BET 模型对页岩样品微孔、过渡孔和中孔比表面积进行计算(表 3),发现样品总比表面积为 3.404 ~ 19.473 m²/g,平均为 11.897 m²/g。微孔和过渡孔比表面积比例大于 90%,贡献了页岩主要比表面积。杨建等^[16]对四川盆地上侏罗统上沙溪庙组致密砂岩做了研究,测得致密砂岩比表面积平均值为 2.13 m²/g。对比发现,川西坳陷富有机质页岩比表面积为致密砂岩的 5.5 倍,页岩较大的比表面积为天然气的吸附提供了场所。据美国页岩气开发情况来看,天然气吸附气量平均占到总气体量的 50%^[6],页岩微孔提供比表面积占总比表面

积的 58.9% ~ 92.9%,构成了页岩吸附天然气的主

表 3 川西坳陷富有机质泥岩比表面积分布

Table 3 Organic rich shale specific surface area distribution of Western Sichuan Depression

样品	孔隙比表面积/(m ² ·g ⁻¹)				比表面积比例/%		
	微孔	过渡孔	中孔	总比表面积	微孔	过渡孔	中孔
Y-1	5.729	1.689	0.221	7.639	75.0	22.10	2.90
Y-2	7.436	1.742	0.298	9.476	78.5	18.40	3.10
Y-3	3.878	2.304	0.406	6.588	58.9	34.90	6.20
Y-4	5.434	2.262	0.398	8.094	67.1	28.00	4.90
Y-5	18.080	1.281	0.109	19.470	92.9	6.54	0.56
Y-6	12.860	2.112	0.328	15.300	84.1	13.80	2.10
Y-7	15.300	1.742	0.298	17.340	88.2	10.10	1.70
Y-8	2.729	0.397	0.278	3.404	80.2	11.60	8.20

要赋存场所,由吸附解吸曲线分析出微孔以单边封闭的盲孔为主,此类孔对于页岩气的渗流不利,但其吸附的大量天然气对于页岩气开发的持续性有很大的意义。

2.4 页岩孔径

利用 BJH 模型计算出页岩孔径分布(图 3),由图 3 看出页岩孔径分布复杂,孔容增量存在多个不同的峰值,页岩峰值孔径集中在 2~8 nm,表明这个

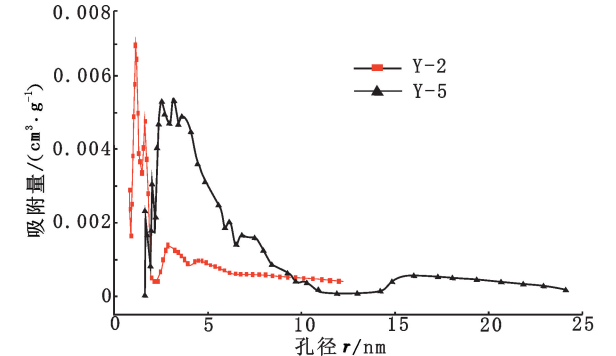


图 3 川西坳陷富有机质泥岩孔径分布曲线
Fig.3 Organic rich shale aperture distribution of Western Sichuan Depression

范围孔隙出现的概率较大,孔隙数量较多。页岩样品平均孔径为 3.06~7.82 nm,按 Xaoath 孔径分类属于微孔范围,但孔径分布曲线“拖尾”现象表明页岩中存在一定数量的过渡孔和中孔。样品总孔容为 0.0192~0.0367 cm³/g,平均为 0.0291 cm³/g(表 4)。与以吸附气为主的煤层孔隙相比,页岩孔容高出一个数量级,较大的孔容有利于天然气的赋存和渗流^[17]。过渡孔和中孔占总孔容平均比例为 80%,提供了页岩主要孔容,过渡孔和中孔多为开放型孔隙,较大的孔径使各孔隙间具有较好的连通性,对于游离性天然气的赋存和渗流提供了场所和通道,对页岩气开发有重要意义。

表 4 川西坳陷富有机质泥岩孔容分布

样品	孔体积/(cm³·g⁻¹)				孔体积比例/%		
	微孔	过渡孔	中孔	总孔体积	微孔	过渡孔	中孔
Y-1	0.0052	0.0126	0.0071	0.0249	20.90	50.7	28.4
Y-2	0.0082	0.0131	0.0106	0.0319	25.70	41.1	33.2
Y-3	0.0001	0.0174	0.0145	0.0320	0.31	54.4	45.3
Y-4	0.0060	0.0165	0.0142	0.0367	16.30	44.9	38.8
Y-5	0.0085	0.0065	0.0039	0.0192	44.30	33.8	21.9
Y-6	0.0088	0.0158	0.0109	0.0355	24.80	44.5	30.7
Y-7	0.0082	0.0167	0.0106	0.0355	23.10	47.1	29.8
Y-8	0.0006	0.0098	0.0100	0.0204	2.90	48.0	49.1

综上,川西坳陷泥页岩具有从微孔到中孔等一

系列连续性孔隙,孔隙比表面积远大于常规储层,微孔和过渡孔构成了比表面积的主体,提供了天然气吸附的主要场所。过渡孔和中孔构成了主要孔容,页岩较大的孔容为天然气的赋存提供了场所。页岩孔隙发育有机质纳米孔、矿物粒间孔、晶间孔和裂隙等多种孔隙类型,纳米级的有机质孔、晶间孔和矿物粒间孔为吸附和游离天然气提供了空间,矿物粒间裂隙则成为天然气渗流的良好通道,对比美国沉积盆地页岩孔隙结构认为,川西坳陷富有机质页岩具有较好的勘探开发前景^[6]。

3 页岩孔隙结构发育控制因素

通过对泥页岩样品实测数据的相关性分析发现,BET 比表面积与 TOC、黏土矿物含量之间存在一定的关系(图 4)。随着有机碳含量从 0.6% 增加到 9.3%,页岩总比表面积值相应地从 3.404 m²/g 增大到 19.473 m²/g,具有较好的正相关性。TOC 和黏土矿物含量都可以影响页岩比表面积,TOC 与微孔比表面积具正相关性,与过渡孔、中孔比表面积相关性较差或呈现出负相关性,表明有机碳含量主要促进了微孔比表面积的增加,对过渡孔和中孔比表面积增加不作出贡献。黏土矿物形成粒间孔较大,主要控制中孔比表面积的发育。试验 TOC 与比表面积拟合程度与陈尚斌^[18]等测试结果相比偏低,原因可能是样品热演化程度差异较大,热演化程度较高的龙马溪组页岩在演化过程中对有机质孔改变较大,拟合程度受到影响。页岩中所含的其他矿物如石英可通过发育表面缝隙或形成矿物粒间孔增加页岩比表面积,但影响微弱(图 4)。

根据 TOC 与孔容之间的相关性分析(图 5),TOC 与微孔孔容有一定正相关性,和中孔孔容呈负相关性,表明 TOC 是页岩微孔的主要载体,控制了微孔的发育。有机碳含量、镜质体反射率与孔径相关性分析表明,有机碳含量和热演化程度均与样品平均孔径呈负相关关系(图 6),页岩数量众多的有机质孔形成于有机质热演化过程中,与成熟度有密切关系,随着生烃过程的进行,对有机质孔隙结构进行了较大改造,使得孔喉变小。页岩偏低的孔径并不能影响页岩的吸附气量,虽然有机碳含量的增高,平均孔径变小,但甲烷分子直径只有 0.38 nm,页岩孔隙直径远大于甲烷分子,孔径越小,页岩储层的渗透率越低,较高的有机质丰度有利于气态烃的保持^[19]。

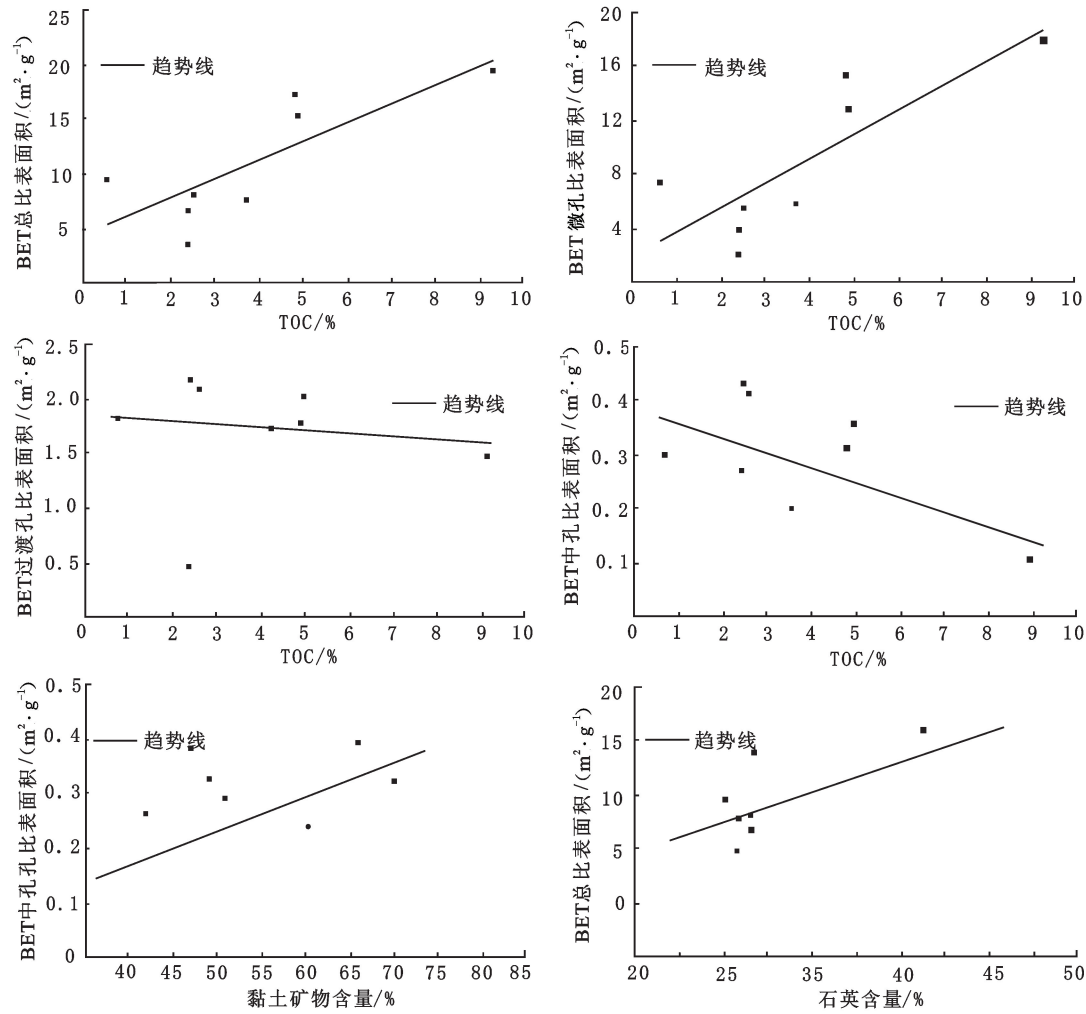


图 4 孔隙比表面积与各影响因素关系

Fig. 4 Relationship of pore structure with influencing factor

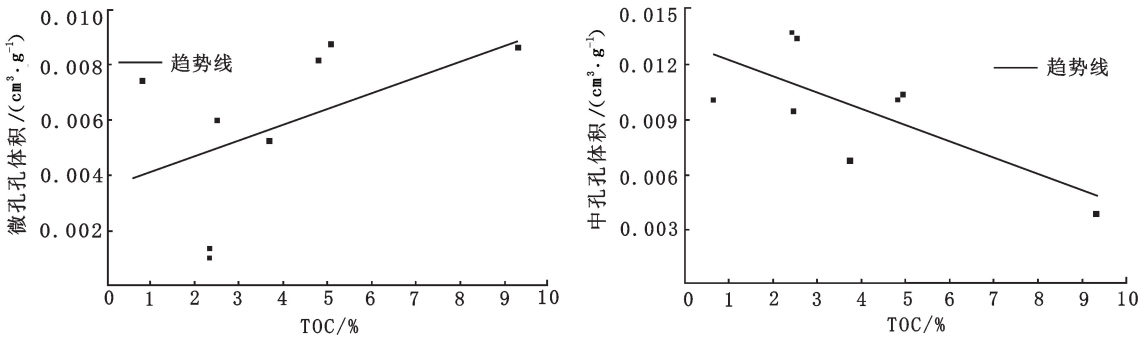


图 5 孔隙与 TOC 关系

Fig. 5 Relationship of pore volume with TOC

分析表明,川西坳陷富有机质页岩 TOC 和黏土矿物含量分别为微孔和中孔比表面积的主控因素,石英和热演化程度对页岩比表面积也有一定的影

响,但不是主要影响因素。TOC 主要影响微孔孔容的发育,页岩平均孔径则受 TOC 和 R_0 的双重控制。

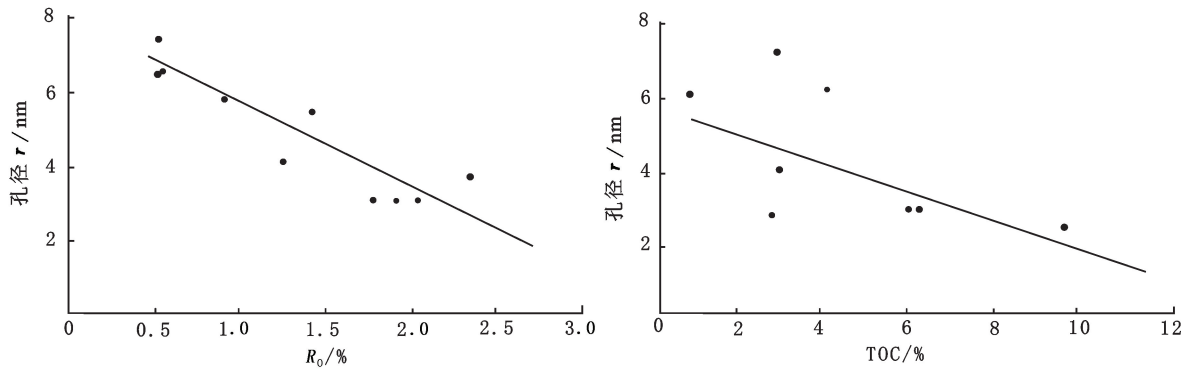


图 6 孔径与 R_0 和 TOC 关系

Fig. 6 Relationship of aperture with R_0 and TOC

4 结 论

(1)川西坳陷富有机质泥岩比表面积平均值为 11.897 m^2/g ,为致密砂岩储层的 5 倍,微孔和过渡孔构成了页岩比表面积的主体。

(2)页岩具有从微孔到中孔等一系列连续性孔隙,孔隙有有机质纳米孔、晶间孔、矿物粒间孔、裂隙等多种结构类型,过渡孔和中孔提供了主要孔容。

(3)页岩 TOC 含量为微孔比表面积主控因素,随着 TOC 含量和热演化程度增高,平均孔径值变小;川西坳陷有机碳含量、热演化程度和孔隙结构特征表明川西坳陷页岩有较好的勘探潜力。

参考文献:

[1] 崔景伟,邹才能,朱如凯,等. 页岩孔隙研究新进展[J]. 地球科学进展,2012,27(12):1319-1325.
CUI Jingwei, ZOU Caineng, ZHU Rukai, et al. New advances in shale porosity research [J]. Advances in Earth Science,2012,27(12):1319-1325.

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

[3] LAW B E., CURTIS J B. Introduction to unconventional petroleum systems [J]. AAPG Bulletin,2002,86(11):1851-1852.

[4] POLLASTRO R M, JARVIE D M, HILL R J. Geologic framework of the Mississippian Barnett shale, Barnett-Paleozoic total petroleum system, Bend arch-Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007,91(4):405-436.

[5] KINLEY T J, COOK L W, BREYER J A, et al. Hydrocarbon potentialof the Barnett shale (Mississippian), Delaware Basin, west Texas and southeastern New Mexico [J]. AAPG Bulletin, 2008,92(8):967-991.

[6] 肖刚,唐颖. 页岩气及其勘探开发[M]. 北京:高等教育出版社,2012.

[7] 邹才能,董大忠,杨 桦,等. 中国页岩气形成条件及勘探实践[J]. 天然气工业, 2011,31(12):26-29.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, YANG Hua, et al. Conditions of shale gas accumulation and exploration practices in China [J]. Natural Gas Industry, 2011,31(12):26-29.

[8] 邹才能,朱如凯,白斌,等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. 岩石学报,2011,27(6):1857-1864.
ZOU Caineng, ZHU Rukai, BAI Bin, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value [J]. Acta Petrologica Sinica, 27(6):1857-1864.

[9] 王玉满,董大忠,李建中,等. 川南志留统龙马溪组页岩气储层特征[J]. 石油学报,2012,33(4):551-561.
WANG Yuman, DONG Dazhong, LI Jianzhong, et al. Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the Low Silurian southern Sichuan [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012,33(4):551-561.

[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 feature of by mercury injection and gas adsorption methods [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012,33(3):419-427.

[11] 吴浩,姚素平,焦堃,等. 下扬子区上二叠统龙潭组页岩气勘探前景[J]. 煤炭学报,2013,38(5):870-877.
WU Hao, YAO Suping, JIAO Kun, et al. Shale-gas exploration prospect of Longtan Formation in the Lower Yangtze area of China[J]. Journal of China Coal Society, 2013,38(5):870-877.

[12] 刘大永,郭慧娟,彭平安,等. 下扬子地区下古生界页岩纳米孔隙特征及其控制因素[J]. 煤炭学报,

- 2013,38(5):778-782
- LIU Dayong, GUO Huijuan, PENG Pingan, et al. Characteristics and controlling factors of pore size distribution of the Lower Paleozoic shale rocks in Lower Yangtze area [J]. Journal of China Coal Society, 2013,38(5):778-782.
- [13] GREGG SJ, SING K S W. Adsorption, surface area, and porosity [M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.
- [14] 杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(3):450-455.
- YANG Feng, NING Zhengfu, KONG Detao, et al. Pore structure of shale from high pressure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. Natural Gas Industry, 2013, 24(3):450-455.
- [15] 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.
- [16] 杨建, 康毅力, 桑宇, 等. 致密砂岩天然气扩散能力研究[J]. 西南石油大学学报:自然科学版, 2009, 31(6):76-79.
- YANG Jian, KANG Yili, SANG Yu, et al. Research on diffusibility of the gas in tight sand gas reservoir[J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2009, 31(6):76-79.
- [17] 杨峰, 宁正福, 张世栋, 等. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J]. 天然气工业, 2013, 33(4):135-140.
- YANG Feng, NING Zhengfu, ZHANG Shidong, et al. Characterization of pore structures in shales through nitrogen adsorption experiment [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(4):135-140.
- [18] 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 characteristic 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.
- [19] NELSON P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(3):329-340.

(编辑 徐会永)