

桂北地区下寒武统清溪组海相页岩甲烷吸附特征与影响因素分析

王海洲^{1,2*}, 刘鹏³, 李孝甫⁴, 张扬^{1,2}, 张紫东^{1,2}

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 西安科技大学安全科学与工程学院, 西安 710054

4 西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069

* 通信作者, haizhou.wang@cup.edu.cn

收稿日期: 2022-01-24

国家自然科学基金资助项目(41702017)、中国石油大学(北京)科学基金项目(2462015YJRC015)、油气资源与勘探国家重点实验室(PRP/indep-4-1521 和PRP/indep-3-1811)联合资助

摘要 通过对桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组 6 个海相页岩和 2 个粉砂质泥岩样品的总有机碳含量(TOC)、矿物组成和高压甲烷等温吸附的测试, 评价了桂北地区下寒武统清溪组海相页岩的甲烷吸附性能, 探讨了该地区下寒武统清溪组海相页岩甲烷吸附性能的影响因素。实验结果显示, 桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组样品具有较高的 TOC 值, 其平均值为 6.57%。矿物组成特征表明, 研究区样品中石英含量相对较高, 其分布范围为 42.3%~69.1%, 是其主要组分。清溪组泥页岩样品也具有较高黏土矿物含量, 其分布范围在 12.4%~32.7% 之间, 平均值为 20.8%, 是次要组分。其他矿物主要包括长石、云母和菱铁矿。通过线性拟合分析, 研究区清溪组页岩甲烷最大绝对吸附量与 TOC 含量之间线性回归方程拟合的 R^2 为 0.8328, 表明研究区页岩样品的 TOC 对甲烷最大绝对吸附量有着直接影响, 甲烷吸附能力与 TOC 含量呈正相关。同时, TOC 标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量与黏土矿物之间也存在较好的正相关性。TOC 含量为影响桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组页岩甲烷吸附能力的主要因素, 黏土矿物含量次之, 影响相对较弱。此外, 通过对比发现, 相同 TOC 含量下, 该地区清溪组页岩的最大吸附量与四川盆地龙马溪组页岩基本一致, 表明研究区清溪组页岩具有与龙马溪组页岩相似的甲烷吸附性能。

关键词 甲烷吸附能力; TOC 含量; 矿物组成; 清溪组; 页岩

Gas adsorption capacity and its impact factors on the marine shale from the Lower Cambrian Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China

WANG Haizhou^{1,2}, LIU Peng³, LI Xiaofu⁴, ZHANG Yang^{1,2}, ZHANG Zidong^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 王海洲, 刘鹏, 李孝甫, 张扬, 张紫东. 桂北地区下寒武统清溪组海相页岩甲烷吸附特征与影响因素分析. 石油科学通报, 2022, 02: 127-138
WANG Haizhou, LIU Peng, LI Xiaofu, ZHANG Yang, ZHANG Zidong. Gas adsorption capacity and its impact factors on the marine shale from the Lower Cambrian Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China. Petroleum Science Bulletin, 2022, 02: 127-138. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2022.02.012

2 College of Geosciences, China University of Petroleum-Beijing 102249, China

3 College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

4 State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract Through measurement of the total organic carbon content (TOC), mineral composition and high-pressure methane isothermal adsorption of 6 marine shales and 2 silty mudstone samples of the Lower Cambrian Qingxi Formation in the Maoershan section in northern Guangxi, South China, the methane adsorption performance of the shales is evaluated and its influencing factors are discussed. The experimental total organic carbon results show that these samples have high TOC values, with an average value of 6.57%. The experimental results of the mineral composition characteristics show that quartz content in the samples of the study area is relatively high, its distribution range is 42.3%~69.1%, and that quartz is the dominant mineral. The samples of the Qingxi Formation also have a high clay mineral content, with a distribution range of 12.4%~32.7%, with an average value of 20.8%, so clay is the second-most common mineral. The other minerals include mainly feldspar, mica and siderite. Through linear fitting analysis, the fitting R^2 value of the linear regression equation between the maximum absolute adsorption capacity of methane and TOC content of shale in the Qingxi Formation in the study area is 0.8328, indicating that the TOC of shale samples in the study area has a direct impact on the maximum absolute adsorption capacity of methane. It means that the methane adsorption capacity is positively correlated with the TOC content. At the same time, there is also a good positive correlation between the maximum absolute adsorption of methane after TOC standardized treatment and clay minerals. As a result, the TOC content is the main factor affecting the methane adsorption capacity. The second most important factor affecting the methane adsorption capacity of the shales is the content of clay minerals, and its influence is relatively weak. In addition, through comparison, it is found that at the same TOC content, the maximum adsorption capacity of the shales is basically consistent with that of the shale of the Cambrian Longmaxi Formation shale in the Sichuan Basin, Southern China, indicating that the shale of the Lower Cambrian Qingxi Formation in the study area has similar methane adsorption performance to the Cambrian Longmaxi Formation shale.

Keywords methane adsorption capacity; TOC; mineral composition; the Qingxi Formation; shale

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2022.02.012

0 引言

随着国家能源结构的调整,页岩气作为一种清洁能源受到能源工业界广泛关注。页岩气勘探与开发最早源于美国^[1-2]。近年来,我国页岩气勘探也相继取得了重要进展。其中,在四川盆地五峰组-龙马溪组页岩气勘探取得了重要突破^[3-5],发现了长宁、威远、涪陵等多个探明地质储量超 $1000 \times 10^8 \text{ m}^3$ 的大气田^[6];中上扬子地区的下寒武统牛蹄塘组页岩气勘探也取得了突破^[7-11]。页岩气是指泥岩或页岩进入了排烃门限但尚未完全排出的、以吸附、游离和溶解共三种赋存形式残留于泥页岩内部的天然气资源^[12]。与常规天然气不同,页岩气最显著的特征是其具有源、储一体的特征。在页岩气的三种赋存状态中,吸附气主要存在于孔隙以及有机质和矿物表面,游离气主要存在于孔隙与裂隙中,而溶解气主要存在于已经生成的液态烃中。其中,吸附气含量占比可达 20%~85%,是页岩气最重要的赋存形式^[13]。因此,研究甲烷吸附能力及其影响因素是准确评价页岩气资源潜力的关键^[14]。

目前,相关研究主要采用室内等温吸附实验来测定及评价页岩的甲烷吸附性能^[15-18]。等温吸附实验分为容量法(体积法)和重量法两种,二者的区别主要在于容量法是通过样品室中充入甲烷的起始压力和最终

压力的差值,结合吸附平衡状态方程获得样品在给定压力下的甲烷吸附量;而重量法则直接测定样品室中被吸附的甲烷质量^[19]。需要指出的是,受吸附相体积的影响,两种实验测得的均是甲烷过剩吸附量,需通过校正才能获得样品的实际吸附量。容量法测试误差受自由空间体积标定、平衡状态方程的求取以及压力传感器的精度等影响,而重量法测试精度仅受磁悬浮天平的精度影响^[20]。不少学者就这两种方法开展了对比研究,结果表明在使用体积法对煤这种高吸附性能样品进行低压、低温等温吸附测量时,相对误差较小,结果可靠,而对页岩这种吸附性能相比煤较低的样品进行高温、高压甲烷吸附实验时会出现等温线异常和负吸附等现象,使测量结果出现较大误差^[21-23],而重量法在吸附量较低的泥页岩高温、高压甲烷吸附测试中引起的误差较容量法更小,使实验结果更加可信^[24,19],因此,重量法成为目前页岩高温、高压甲烷等温吸附测试的主要方法。同时,甲烷吸附性能与矿物组成、有机质含量(TOC)、热演化程度(R_o)、微观孔隙结构特征有关。同时,不同地区页岩甲烷吸附能力的主控因素有所差异。五峰组-龙马溪组页岩有机孔隙结构发育,甲烷吸附能力与 TOC 之间有明显相关性,说明有机质含量是影响五峰组-龙马溪组页岩甲烷吸附能力的首要因素^[25]。鄂尔多斯盆地延长组陆相

页岩的甲烷吸附量的研究表明鄂尔多斯盆地延长组页岩甲烷最大绝对吸附量与TOC之间也具有良好的正相关性^[26]。但是,对于华北盆地南部海陆过渡相页岩而言,孔隙结构参数与TOC含量无明显对应关系,无机孔是孔隙结构的重要组成部分且黏土矿物是影响页岩甲烷吸附的首要因素^[27-28]。

桂北地区长期以来一直属于油气勘探低程度区,近期石炭系鹿寨组页岩气获得重要发现表明该区域虽然经历了多期构造运动的叠加和改造,仍具备良好的页岩气资源潜力^[29]。桂北地区除了石炭系鹿寨组泥页岩之外,还推测其广泛发育一套与下寒武统牛蹄塘组时代相当的深水盆地相沉积—清溪组泥页岩,可能具有页岩气资源勘探的潜力^[30]。然而,目前对桂北地区清溪组泥页岩的研究仅关注了其有机地球化学特征^[30],对甲烷吸附特征及其主控因素研究尚未开展,影响了对清溪组页岩气勘探开发潜力的客观评价。本文通过对桂北清溪组页岩样品的有机质含量、全岩矿物组成与高压甲烷吸附特征的研究,重点阐明桂北地区清溪组页岩甲烷吸附特征及其影响因素,以期为准评价桂北地区清溪组页岩的页岩气的资源潜力提供重要理论依据和相关参数。

1 地质背景

广西北部(桂北地区)大地构造位置位于江南造山带西南部,扬子板块构造带东南方。新元古代晋宁运动时期,扬子地块与华夏地块相结合,形成了相对稳定的扬子板块。桂北地区当时处于这两个地块的接合地带,之后逐渐演化为南华裂谷盆地^[31-33]。早寒武世,桂北地区继承了晚震旦世的海侵过程,南华裂谷盆地进一步加深,在研究区形成了一套广泛发育的寒武系清溪组下部的黑色碳质页岩,连续沉积且厚度超过100 m,是良好的页岩气潜在勘探对象,即为我们关注的研究目标。

清溪组地层根据出现的古海绵化石 *Protospongia sp.* 及上、下层位关系确定为寒武纪是比较可靠的,但由于该地层中缺乏其他标志性古生物化石及同位素测年数据,具体层位尚不清楚。由于其与四川盆地及其邻近地区的下寒武统牛蹄塘组页岩具有相似的岩性特征推测层位相当。

区域上,清溪组地层广泛分布于桂北融水、罗城、永福、全州等地区,岩性变化多样,横向上从东向西,砂质页岩增加,泥质和碳质页岩减少;从南向北,砂岩、硅质岩减少,页岩、碳质页岩增加^[30]。纵向上由

下往上,泥质和碳质页岩减少,砂质页岩和砂岩增加,顶部为厚层的碳酸盐岩^[30]。本次研究选取的猫儿山剖面位于桂北地区的东北部,发育有桂北区较好、较厚的清溪组碳质页岩(图1)。

该研究区出露最老的地层为元古界板溪群上亚群,其经多次构造运动影响,普遍变质,由变质砂岩和页岩组成。上覆南沱组与板溪群呈平行不整合接触,主要为含砾石泥质砂岩及砂岩夹少量页岩,中部含铁矿条带及透镜状白云岩。南沱组之上为灯影组,与南沱组整合接触,主要为页岩和硅质岩夹透镜状白云岩,分为陡山沱段(下段)和老堡段(上段)。其中下部的陡山沱段为变质页岩及砂质页岩组成,中部夹透镜状白云岩,上部含碳质页岩。上部的老堡段由硅质岩组成。灯影组之上为寒武系,两者整合接触,寒武系主要由浅海相砂岩和页岩组成,轻微变质,下部多页岩,上部多砂岩,中部夹灰岩。按岩性由下至上可分为:清溪组和边溪组,两者整合接触。其中清溪组下段主要为灰至黑色碳质页岩,含有海绵骨针 *Protospongia sp.*, 厚约600 m,为本次主要研究层位。清溪组上段为灰岩,厚约10~40 m。边溪组则主要由砂岩及页岩组成,厚约1000 m。边溪组上覆地层据笔石为奥陶系底部,主要由海相砂岩与页岩组成,夹有灰岩,与下伏寒武系为整合接触。

2 样品与实验

2.1 样品采集

本次研究样品采自桂北地区下寒武统清溪组猫儿山野外剖面(图1),分别为6个页岩和2个粉砂质泥岩样品。采样时选取剖面上清溪组地层未遭受风化、蚀变、交代的新鲜岩石,无包体与脉体。

2.2 实验分析

2.2.1 总有机碳(TOC)分析

本次研究中,TOC测试依照石油地质勘探专业标准化委员会制定的《沉积岩中总有机碳的测定(GB/T 19145-2003)》标准进行。首先,样品粉碎至100目以上并进行准确称重,本次实验中称取0.1 g左右样品待用,称重的精度为0.0001 g。在此基础上,将称重好的样品放置于坩锅中并缓慢加入过量5%盐酸溶液,反应温度为60~80 °C并保持2 h用于完成除去样品中的无机碳,避免无机碳对TOC值的影响。待反应无气泡产生后,用蒸馏水将反应溶液洗至中性后烘干,

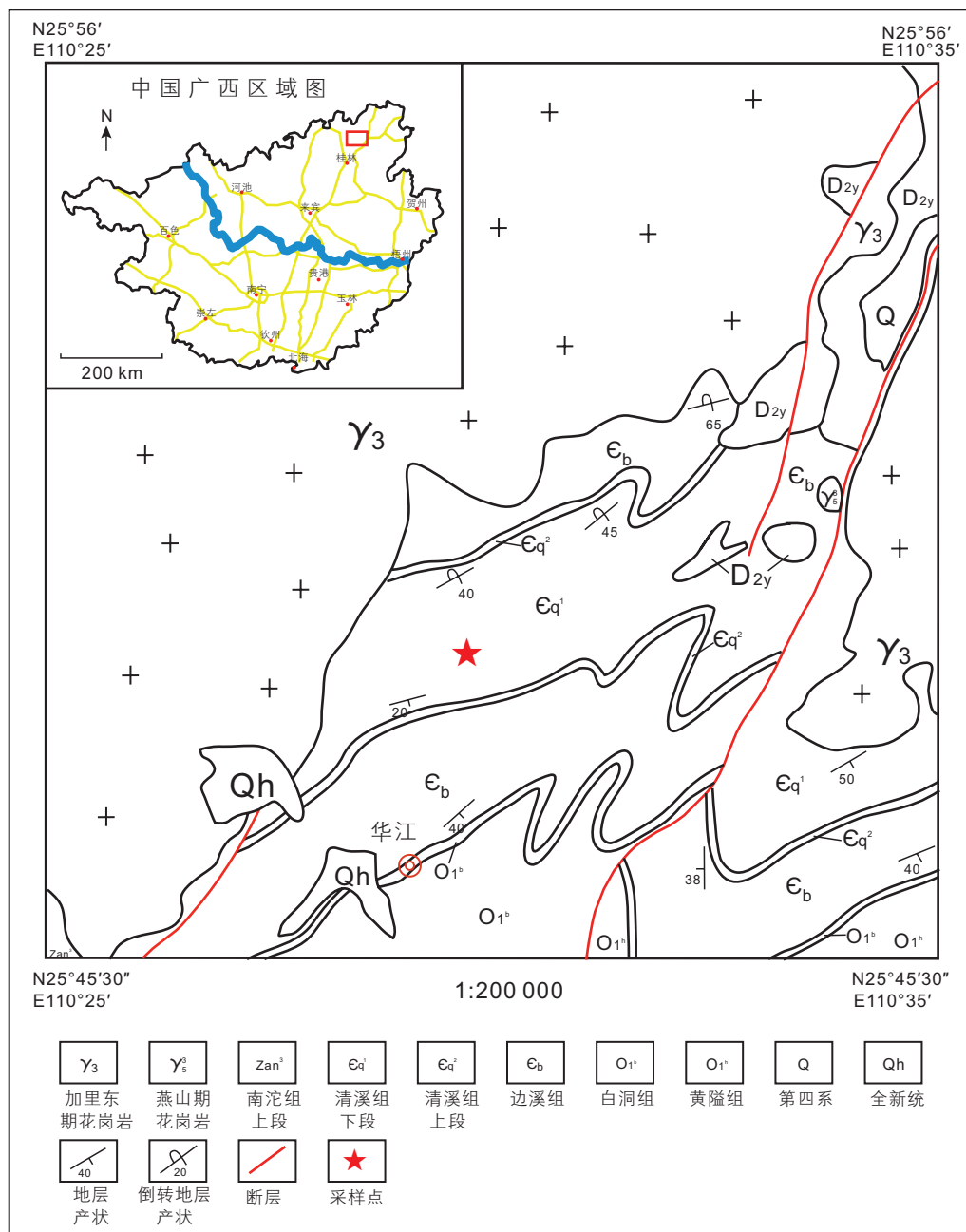


图1 桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组样品采样位置

Fig. 1 Geological map displaying the sampling location of the Maershan section in the Lower Cambrian Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China

对残留岩石样品上机进行TOC测试。仪器为LECO CS230型碳硫分析仪,采用高频感应磁场加热红外吸收的方法进行检测,其原理为高温燃烧样品生成 CO_2 ,根据产生的 CO_2 峰面积来计算所测样品的总有机碳含量(TOC),单位为%。

2.2.2 矿物组成分析

本次研究中,矿物组成分析测试依照《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(SY/T5163-2018)》进行。将样品粉碎至200目以上并进

行干燥,应用多晶X射线衍射仪(Bruker D8 Advance型)进行X射线衍射分析,Cu靶X光管电压 ≤ 40 kV,电流 ≤ 40 mA,测角仪工作方式 θ/θ 方式,扫描范围为 $0\sim 140^\circ$,测角仪精度为 0.0001° ,准确度 $\leq 0.02^\circ$ 。

2.2.3 高压甲烷等温吸附

本次研究中,高压甲烷等温吸附实验依照《页岩甲烷等温吸附测定重量法(NBT 10117-2018)》进行,本次实验最高压力为30 MPa,实验温度为 $60^\circ C$,采用ISOSORP-HP Static II磁性悬浮天平(Rubotherm

GmbH, Germany) 高压气体重量法等温吸附仪进行, 仪器的精度为 0.000 01 g。实验过程包括 4 个步骤: ① 空白实验: 60 °C 恒温条件下, 通入高纯氮气, 在 0~10 MPa 内测试 10 个压力点并记录天平读数, 拟合获得样品仓的质量和体积; ② 前处理实验: 将样品粉碎至 60~80 目, 在 105 °C、真空条件下进行 4~8 h 烘干处理; ③ 浮力实验: 60 °C 恒温条件下, 在 0~10 MPa 压力范围内通入高纯氮气, 测试 10 个压力点并记录天平读数, 拟合得到样品的质量和体积; ④ 吸附实验: 60 °C 恒温条件下, 在 0~30 MPa 压力范围内通入高纯甲烷(99.995%)测试 15 个压力点并记录天平读数, 其中每个压力下的平衡时间为不少于 2 h。最终得到温度为 60 °C、压力范围为 0~30 MPa 下的实测甲烷过剩吸附量。

3 结果与讨论

3.1 总有机碳含量与全岩矿物组成特征

桂北地区猫儿山剖面清溪组样品的岩性特征、TOC 含量如表 1 所示。总体而言, 本次研究中采集的样品 TOC 含量分布范围为 0.09%~16.01%, 平均值为 4.97%。但是粉砂质泥岩与页岩两种不同岩性的样品中 TOC 含量具有明显差异。其中, 粉砂质泥岩样品 TOC 含量较低(0.09%~0.22%), 平均值 0.16%。相较于该地区清溪组粉砂质泥岩样品, 清溪组页岩样品整体具有较高的 TOC 值, 其分布范围为 1.25%~16.01%, 平均 TOC 含量为 6.57%。

根据 X 衍射分析结果计算得到的桂北地区猫儿山剖面清溪组泥页岩样品的矿物含量结果见表 1。结果

显示, 桂北地区下寒武统清溪组泥页岩样品的矿物组成主要为石英、黏土矿物, 含有少量的钾长石、斜长石、云母和菱铁矿。其中, 泥页岩样品的石英含量相对较高, 其分布范围为 42.3%~69.1%, 是其主要组分。同时, 清溪组泥页岩样品也具有较高的黏土矿物含量, 其分布范围在 12.4%~32.7% 之间, 平均值为 20.8%, 但不同岩性的样品之间黏土矿物含量存在较大差异, 其中粉砂质泥岩样品黏土矿物平均 29.5%, 而页岩样品黏土矿物含量较低, 平均值为 17.9%。除 QX-7 外, 清溪组泥页岩样品整体具有较低的钾长石含量, 平均值为 2.4%。同时研究区样品也具有较低的斜长石含量, 平均值为 4.1%。清溪组泥页岩样品云母含量较低, 分布范围为 1.9%~11.5%, 平均值为 6.7%。研究区泥页岩样品辉石含量较低, 分布范围为 1.0%~5.7%, 平均值为 2.3%。赤铁矿、方解石、白云石在研究区泥页岩样品中含量较低, 仅在 QX-1、QX-7 少量检出, 其他样品均未检出。

3.2 页岩甲烷过剩吸附量与等温吸附模型

在进行页岩样品的甲烷等温吸附实验的过程中, 甲烷分子受到的吸附作用随着压力的不断提高而逐渐增强, 在孔隙内表面形成高密度的吸附相, 由于其占据一定体积, 目前实验过程无法准确识别吸附相与游离相的界面, 造成在甲烷等温吸附实验中无法直接获得甲烷的绝对吸附量, 仅能获得不同压力条件下的过剩吸附量^[34-35]。对不同压力的过剩吸附量应用不同吸附模型进行拟合并进行校正, 则可获取页岩样品的绝对吸附量, 目前常见的甲烷吸附模型包括 Langmuir 模型、Dubinin-Radushkevich(D-R) 模型等。本次研究中, 应用基于单分子层吸附的 Langmuir 模型进行实验

表 1 桂北地区猫儿山剖面清溪组样品的岩性特征、TOC 含量及矿物组成

Table 1 The lithology characteristics, TOC contents and mineral compositions for samples from the Maershan Section in the Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China

样品号	岩性	TOC /%	石英 /%	黏土矿物 /%	钾长石 /%	斜长石 /%	云母 /%	菱铁矿 /%	辉石 /%	赤铁矿 /%	方解石 /%	白云石 /%
QX-1	粉砂质泥岩	0.09	42.3	32.7	2.7	6.5	8.7	2.0	2.5	/	1.2	1.4
QX-2	粉砂质泥岩	0.22	61.0	26.2	1.7	3.5	4.9	1.5	1.1	/	/	/
QX-3	页岩	1.25	55.8	21.9	2.1	6.2	9.0	2.3	2.7	/	/	/
QX-4	页岩	3.51	67.0	15.2	2.6	3.9	8.0	1.4	1.8	/	/	/
QX-5	页岩	2.52	69.1	20.5	1.2	2.6	4.3	1.2	1.0	/	/	/
QX-6	页岩	9.59	73.1	15.4	/	3.3	5.8	1.1	1.3	/	/	/
QX-7	页岩	6.54	40.3	12.4	23.1	2.5	1.9	3.5	5.7	7.0	/	3.7
QX-8	页岩	16.01	59.7	21.7	3.8	/	11.5	1.1	2.1	/	/	/

实测数据的拟合与绝对吸附量的校正^[36-37]。实测数据的Langmuir模型拟合与校正过程如下:

$$n_{\text{ads}}^{\text{excess}} = n_{\text{L}} \frac{P}{P + p_{\text{L}}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{g}(P,T)}}{\rho_{\text{ads}}} \right) \quad (1)$$

$$n_{\text{ads}}^{\text{abs}} = n_{\text{L}} \frac{P}{P + p_{\text{L}}} \quad (2)$$

式1中, P 为压力, 单位MPa; $n_{\text{ads}}^{\text{excess}}$ 为过剩吸附量; n_{L} 为Langmuir吸附量(最大/极限吸附量); p_{L} 为Langmuir压力, 其为对应吸附量为最大吸附量一半时的压力; $\rho_{\text{g}(P,T)}$ 为气体(游离相)在 P 、 T 条件下的密度; ρ_{ads} 为吸附相的密度, 为一定值。在上述模型中, $n_{\text{ads}}^{\text{excess}}$ 、 P 、 $\rho_{\text{g}(P,T)}$ 为已知值, n_{L} 、 p_{L} 、 ρ_{ads} 为3个未知值, 由Langmuir吸附模型拟合获取。本次实验中, 桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩样品在不同压力下的实测过剩吸附量与Langmuir模型拟合过剩吸附量为图2中所示, 其中点为本次实验中实测的过剩吸附量值, 而曲线为不同压力下Langmuir模型拟合过剩吸附量。从实验结果可知, 在实验温度下, 研究区清溪组样品的过剩吸附量随着压力的增加, 呈现出先增加后减少的特征。甲烷在较低压力下, 游离气密度较低, 过剩吸附量随着压力的增加不断升高。当压力较高时, 游离气密度迅速增加, 造成过剩吸附量随着压力的增加不断降低。同时, 研究区泥页岩样品的甲烷过剩吸附量的实测值与拟合结果基本吻合, 说明Langmuir模型能够较好的描述的研究区样品的甲烷吸附特征。

通过对实测值应用Langmuir模型拟合, 由公式2

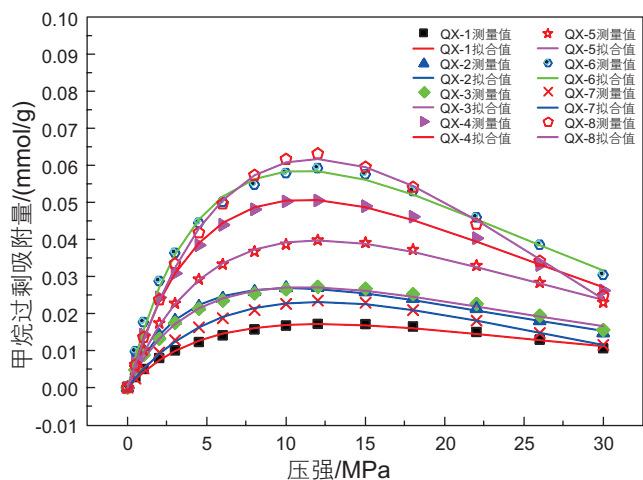


图2 桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩样品实测与拟合过剩甲烷吸附量

Fig. 2 Comparison of Measured and fitted methane excess adsorption isotherms for samples from the Maershan Section in the Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China

则可进行泥页岩样品的绝对吸附量的校正。式2中, $n_{\text{ads}}^{\text{abs}}$ 为绝对吸附量。桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩的绝对吸附量与压力的关系如图3所示。对于样品QX-1、2、3、7, 由于其具有较低的 p_{L} , 造成绝对吸附量在低压阶段(0~10 MPa)显著增大, 在中高压阶段(10~30 MPa)则增加较为缓慢; 而对于样品QX-4、5、6、8, 由于其具有较高的 p_{L} , 使得其绝对吸附量在整个压力阶段(0~30 MPa)呈现较为平稳地增加, 逐渐趋于极限吸附量 n_{L} 。样品的Langmuir吸附量与Langmuir压力如表2所示。总体而言, 粉砂质泥岩样品的甲烷绝对吸附量比页岩样品的甲烷绝对吸附量低。所有样品QX-1、2、3、4、5、6、7、8的极限吸附量值分别为0.039 85, 0.052 68, 0.056 67, 0.120 80, 0.099 86, 0.136 28, 0.071 47与0.221 29 mmol/g。

3.3 清溪组页岩甲烷吸附性能的影响因素分析

3.3.1 有机质含量

研究区清溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量与有机质含量之间的关系如图4a所示, 结果表明清溪组页岩甲烷最大绝对吸附量与TOC含量之间存在较好的正相关性。通过线性拟合可知, 研究区清溪组页岩甲烷最大绝对吸附量与TOC含量之间线性回归方程拟合的 R^2 为0.8328, 表明研究区页岩样品的TOC对甲烷最大绝对吸附量有着直接影响。本次研究结果与四川盆地五峰组-龙马溪组页岩的相关研究结果基本相同。四川盆地五峰组-龙马溪组页岩的最大甲烷绝对吸附量与样品TOC之间有着明显的正相关性^[38-39]。而通过氩离

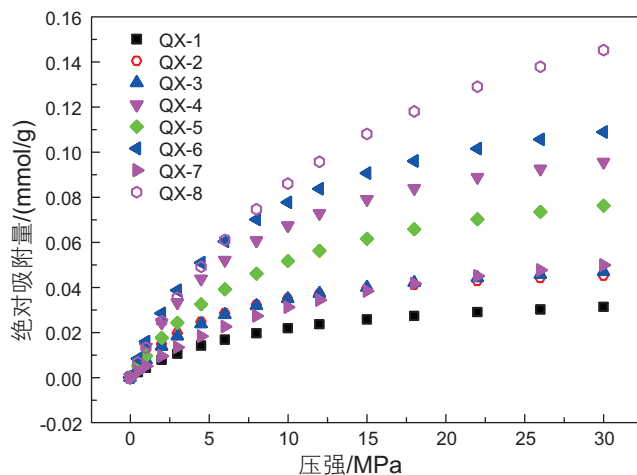


图3 桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩样品的甲烷绝对吸附量随着压力变化的特征

Fig. 3 Methane absolute adsorption isotherms under different pressures for samples from the Maershan Section in the Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China

表 2 桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩样品的 Langmuir 吸附量与 Langmuir 压力

Table 2 The Langmuir absorption isotherms and the Langmuir pressure for samples from Lower Cambrian Qingxi Formation, Guangxi Province, Southwest China

样品号	Langmuir 吸附量/(mmol/g)	Langmuir 压力/MPa
QX-1	0.039 85	8.25
QX-2	0.052 68	5.07
QX-3	0.056 67	6.23
QX-4	0.120 80	7.91
QX-5	0.099 86	9.31
QX-6	0.136 28	7.54
QX-7	0.071 47	12.93
QX-8	0.221 29	15.73

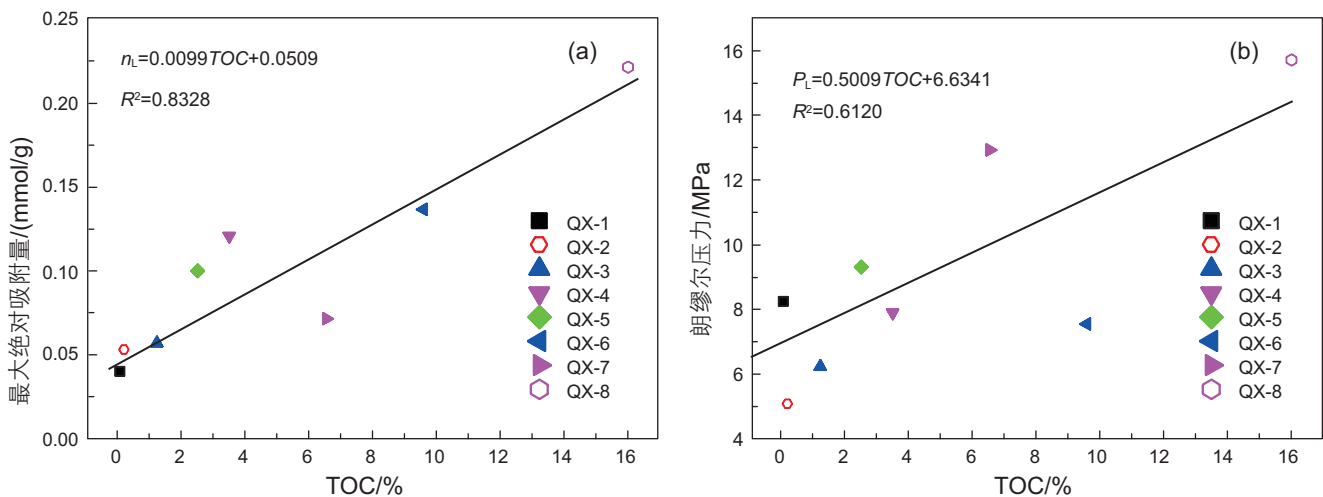


图 4 (a) 清溪组泥页岩最大绝对吸附量与 TOC 含量的关系; (b) 清溪组泥页岩 Langmuir 压力与 TOC 含量的关系

Fig. 4 (a) The relationship of TOC contents and maximum absolute adsorption (n_L); (b) The relationship of TOC contents and Langmuir pressure (P_L)

子抛光后的场发射扫描电镜对四川盆地龙马溪组页岩进行观察,表明龙马溪组页岩广泛发育有机质孔^[40],孔隙呈蜂窝状、圆形以及椭圆形,上述不同形态的有机质孔可以为甲烷提供大量吸附点位。同时,前人详细研究了页岩中有机质的赋存状态,发现有机质一般以液态吸附烃和干酪根的形式存在^[41]。有机质孔隙形成于干酪根热裂解时期,随着干酪根向烃类物质转化而在干酪根内部产生的大量次生孔隙。因此,页岩样品中干酪根有机质中发育的大量有机孔对甲烷吸附量有直接贡献,随着页岩样品有机质含量的增加,有机孔增多,从而提高了页岩的甲烷吸附能力。

此外,研究区清溪组页岩的 Langmuir 压力与有机质含量之间的关系如图 4b 所示,结果表明 Langmuir 压力与 TOC 含量也具有正相关性。通过对其进行线性拟合,其 R^2 为 0.6120,整体呈现出 Langmuir 压力与 TOC 含量之间存在较弱的正相关关系,说明在高压条件下,

TOC 高的页岩其有机质能够吸附更多的甲烷分子。

3.3.2 矿物组成

海相页岩的矿物组成特征通常差异较大^[42],主要的矿物包括石英、长石、碳酸盐矿物等脆性矿物以及伊利石、蒙脱石、伊/蒙混层、高岭石和绿泥石等黏土矿物。

作为页岩的重要组成部分之一,黏土矿物常呈层状、针状、鳞片状集合体,广泛发育孔隙,从而能够提供较多连通性较好的储集空间^[15,42]。因此,页岩中的黏土矿物具有一定的吸附能力。同时,由于不同类型的黏土矿物的晶体结构、化学组成等物理化学特征存在差异,造成不同类型的黏土矿物的吸附能力存在差异。不同黏土矿物其吸附能力由高到低依次为蒙脱石>伊-蒙混层>高岭石>绿泥石>伊利石^[43]。本次研究中,清溪组页岩黏土矿物含量与甲烷最大绝对吸附量的关系如图 5a 所示,结果表明研究区清溪组泥页岩

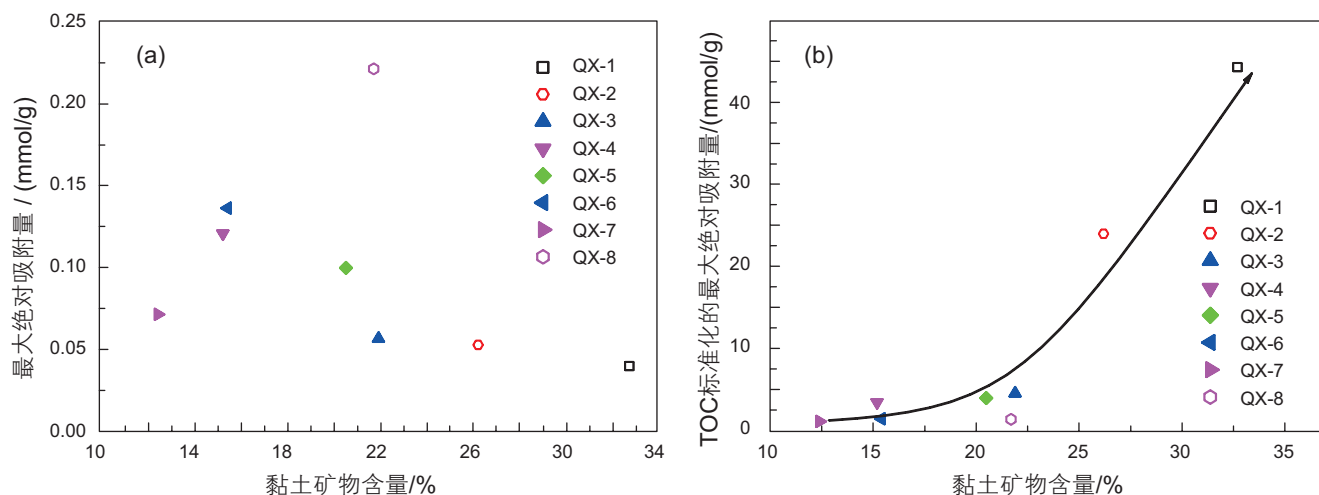


图5 (a)清溪组泥页岩黏土矿物含量与甲烷最大绝对吸附量的关系; (b)清溪组泥页岩黏土矿物含量与TOC标准化的甲烷最大绝对吸附量的关系

Fig. 5 (a) The relationship of clay content and maximum absolute adsorption (n_L); (b) The relationship of clay content and TOC-normalized maximum absolute adsorption (n_L)

岩样品的黏土矿物含量与甲烷最大绝对吸附量之间并没有明显的相关性。由于在研究区清溪组页岩样品的甲烷最大绝对吸附量与TOC之间具有明显的正相关性(图4a)。因此,本次研究中对甲烷最大绝对吸附量与总有机碳含量进行标准化处理,标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量与黏土矿物之间的关系如图5b所示。结果表明,标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量与黏土矿物之间存在较好的正相关性。随着黏土矿物含量的升高,TOC标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量随之升高。因此,研究区清溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量也受控于黏土矿物含量。同时,TOC标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量在黏土矿物含量为10%~25%范围时保持相对稳定。但在黏土矿物含量较高时(25%~35%),TOC标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量迅速上升,表明了虽然研究区清溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量也受控于页岩黏土矿物含量。但是相比较于TOC而言,黏土矿物对甲烷吸附量的影响相对较弱。

对于页岩中存在的脆性矿物而言。一般认为,页岩中常见的石英、长石与碳酸盐矿物等脆性矿物孔隙结构不发育,对甲烷具有较弱的吸附能力。因此,随着石英含量的增加,页岩甲烷最大绝对吸附量将降低。同时,对四川盆地龙马溪组页岩的研究表明页岩甲烷吸附能力与石英负相关^[44]。本次研究中,选择研究区泥页岩样品中含量最高的石英,对甲烷最大绝对吸附量与石英含量进行研究,结果如图6所示。结果表明,

甲烷最大绝对吸附量与石英含量之间并没有明显的相关性,这说明研究区清溪组泥页岩样品中石英含量对甲烷吸附量没有明显的影响。

3.4 清溪组页岩甲烷吸附特征的地质意义

我国海相富有机质页岩主要沉积于早古生代,沉积地层主要为寒武系筇竹寺组(牛蹄塘组)深水陆棚页岩、奥陶系五峰组-志留系龙马溪组深水陆棚页岩,主要分布在四川盆地周缘等广大南方地区及塔里木盆地、羌塘盆地等西部地区,总面积为(60~90)×10⁴ km²^[45]。目

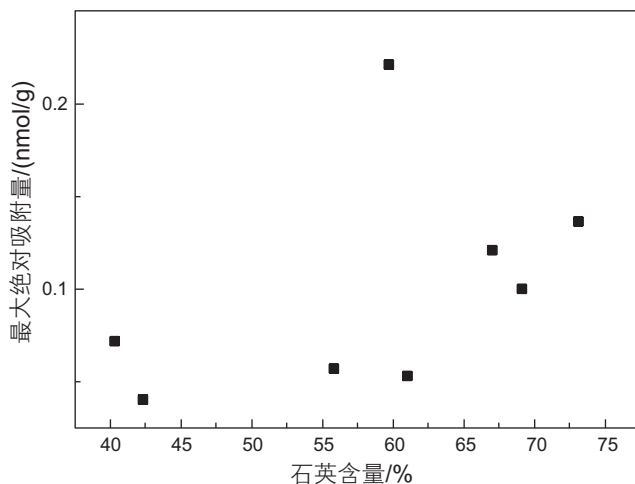


图6 清溪组泥页岩石英含量与甲烷最大绝对吸附量的关系
Fig. 6 The relationship of quartz contents and maximum absolute adsorption

前四川盆地及其周缘五峰组-龙马溪组海相页岩气勘探开发已取得重大突破,形成了工业产能。日产量在 $3 \times 10^3 \text{ m}^3 \sim 500 \times 10^3 \text{ m}^3$ ^[46]。对五峰组-龙马溪组页岩气的研究表明,TOC越高,页岩有机孔越发育,纳米级有机孔的发育会吸附大量甲烷,致使页岩具有较高的甲烷最大吸附量^[25]。同时,筇竹寺组(牛蹄塘组)页岩也具有相似的特征^[47]。对鄂尔多斯盆地延长组陆相页岩的甲烷吸附量的研究也表明,鄂尔多斯盆地延长组页岩甲烷最大绝对吸附量与TOC之间也具有良好的正相关性^[26,48]。然而,南华北盆地海陆过度相页岩则具有不同的特征,对南华北盆地海陆过度相页岩的储层特性与甲烷吸附特征的研究表明,南华北盆地海陆过度相页岩有机质孔不发育,页岩的比表面积主要由黏土矿物提供^[28]。因此,对于海陆过度相页岩而言,黏土矿物含量可能是影响甲烷吸附的重要因素。而本次对桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩进行的研究表明,其甲烷吸附的主控因素为TOC含量,这与前人对四川盆地龙马溪组页岩的研究结果相似。表明了对于海相页岩

而言,页岩有机质含量是决定甲烷吸附的首要因素。同时,本次研究也发现了黏度矿物含量对页岩甲烷吸附的影响不能忽略。

同时,将研究区清溪组海相页岩的甲烷最大绝对吸附量与TOC的关系与四川盆地龙马溪组海相页岩的甲烷最大绝对吸附量与TOC的关系进行对比,结果如图7所示,其中龙马溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量数据来自于前人研究^[38]。结果表明,在温压条件和TOC含量均相同的条件下,清溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量与龙马溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量基本一致,表明研究区清溪组页岩具有与龙马溪组页岩具有相似的甲烷吸附性能。

4 结论

本次研究中,共采集桂北地区下寒武统清溪组猫儿山野外剖面中6个页岩和2个粉砂质泥岩样品进行总有机碳含量、全岩矿物组成、高压甲烷等温吸附实验,对桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组泥页岩样品的甲烷吸附特征及其主控因素进行研究,主要结论如下:

(1)桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组页岩样品TOC含量较高(平均值6.57%),石英为其主要矿物,黏土矿物含量次之,含有少量的钾长石、斜长石、云母和菱铁矿。

(2)桂北地区猫儿山剖面清溪组页岩甲烷最大绝对吸附量与TOC含量之间存在较好的正相关性,标准化处理后的甲烷最大绝对吸附量与黏土矿物之间存在较好的正相关性。TOC含量为影响桂北地区猫儿山剖面下寒武统清溪组页岩甲烷吸附能力的主要因素,黏土矿物次之,影响相对较弱。

(3)相同TOC含量的条件下,研究区清溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量与四川盆地龙马溪组页岩的甲烷最大绝对吸附量基本一致,表明研究区清溪组页岩具有与四川盆地龙马溪组页岩具有相似的甲烷吸附性能。

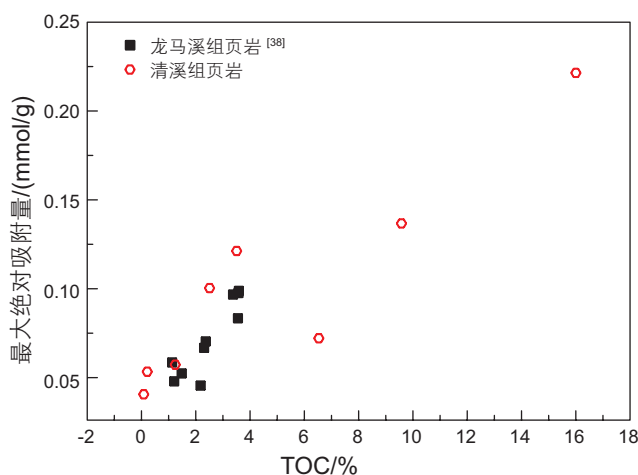


图7 四川盆地龙马溪组页岩与桂北地区下寒武统清溪组页岩甲烷最大吸附量的比较

Fig. 7 The comparison of maximum absolute adsorption (n_1) between the Longmaxi shale of Sichuan Basin and the Lower Cambrian Qingxi Formation shale, Guangxi Province, Southwest China

参考文献

- [1] NICHOLAS B H. Shale gas exploration in the United States[M]. Alberta: University of Alberta, Canada, 2011.
- [2] MONTGOMERY S L, JARVIE D E, BOWKER K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(2): 155-175.
- [3] LUO Q Y, ZHONG N N, DAI N, et al. Graptolite-derived organic matter in the Wufeng-Longmaxi Formations (Upper Ordovician-Lower Silurian) of southeastern Chongqing, China: Implications for gas shale evaluation[J]. International Journal of Coal Geology,

- 2016, 153: 87–98.
- [4] LUO Q Y, HAO J Y, SKOVSTED C B, et al. The organic petrology of graptolites and maturity assessment of the Wufeng–Longmaxi Formations from Chongqing, China: Insights from reflectance cross-plot analysis[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 183: 161–173.
- [5] ZHOU S W, NING Y, WANG H Y, et al. Investigation of methane adsorption mechanism on Longmaxi shale by combining the micropore filling and monolayer coverage theories[J]. *Advances in Geo-Energy Research*, 2018, 2(3): 269–281.
- [6] 戴金星, 倪云燕, 刘全有, 等. 四川超级气盆地[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(6):1081–1088. [DAI J X, NI Y Y, LIU Q Y, et al. Sichuan super gas basin in southwest China[J]. *Petroleum exploration and development*, 2021, 48(6):1081–1088.]
- [7] LIU Z H, ZHUANG X G, TENG G E, et al. The lower Cambrian Niutitang Formation at Yangtiao (Guizhou, SW China): Organic matter enrichment, source rock potential and hydrothermal influences[J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2015, 38(4): 411–432.
- [8] SUN M D, YU B S, HU Q H, et al. Nanoscale pore characteristics of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale: A case study from well Yuke #1 in the southeast of Chongqing, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 154–155: 16–29.
- [9] YE Y H, LUO C, LIU S G, et al. Characteristics of black shale reservoirs and controlling factors of gas adsorption in the Lower Cambrian Niutitang Formation in the southern Yangtze Basin margin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 6876–6894.
- [10] HAN S B, ZHANG J C, LI Y X, et al. Evaluation of Lower Cambrian shale in northern Guizhou Province, south China: Implications for shale gas potential[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2933–2941.
- [11] WU C J, TUO J C, ZHANG M F, et al. Sedimentary and residual gas geochemical characteristics of the Lower Cambrian organic-rich shales in southeastern Chongqing, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 75: 140–150.
- [12] 姜福杰, 庞雄奇, 欧阳学成, 等. 世界页岩气研究概况及中国页岩气资源潜力分析[J]. *地学前缘*, 2012, 19(2):198–211. [JIANG F J, PANG X Q, OUYANG X C, et al. The main progress and problems of shales gas study and the potential prediction of shale gas exploration[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(2): 198–211.]
- [13] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin* 2002, 86(11):1921–1938.
- [14] 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(06):641–653. [ZOU C N, DONG D Z, WANG S J, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6):641–653.]
- [15] 王思波, 宋之光, 曹涛涛, 等. 中国南方古生界页岩吸附特征及控制因素[J]. *地球化学*, 2014, 43(05):429–436. [WANG S B, SONG Z G, CAO T T, et al. Characterizing the methane sorption and its controlling factors in Paleozoic shales of south China[J]. *Geochimica*, 2014, 43(05):429–436.]
- [16] 王瑞, 张宁生, 刘晓娟, 等. 页岩对甲烷的吸附影响因素及吸附曲线特征[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(03):580–591. [WANG R, ZHANG N S, LIU X J, et al. Adsorption influence factors and characteristics of adsorption isotherm for shale to methane[J]. *Natural Gas Geosciences*, 2015, 26(03):580–591.]
- [17] 马斌玉, 徐守余, 陈麦雨, 等. 页岩的甲烷吸附能力影响因素综述[J]. *海相油气地质*, 2018, 23(02):31–38. [MA B Y, XU S Y, CHEN M Y, et al. An overview of influence factors of methane adsorption capacity in shale[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2018, 23(02):31–38.]
- [18] 王强, 穆亚蓬, 陈显, 等. 川东南下志留统龙马溪组深层页岩等温吸附特征及地质意义[J]. *石油实验地质*, 2022, 44(01):180–187. [WANG Q, MU Y P, CHENG X, et al. Characteristics of methane isothermal adsorption of deep shale from Lower Silurian Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin and its geological significance[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2022, 44(01):180–187]
- [19] 周尚文, 李奇, 薛华庆, 等. 页岩容量法和重量法等温吸附实验对比研究[J]. *化工进展*, 2017, 36(05):1690–1697. [ZHOU S W, LI Q, XUE H Q et al. Comparative study on the volumetric and gravimetric method for isothermal adsorption experiment of shale[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(05):1690–1697.]
- [20] 马行陟, 柳少波, 姜林, 等. 页岩吸附气含量测定的影响因素定量分析[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(03):488–493. [MA X Z, LIU S B, JIANG L, et al. Quantitative analysis on affecting factors of gas adsorption capacity measurement on the shale[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(03):488–493.]
- [21] 何斌, 宁正福, 杨峰, 等. 页岩等温吸附实验及实验误差分析[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(S1):177–184. [HE B, NING Z F, YANG F, et al. Shale isothermal adsorption experiment and experimental error analysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(S1):177–184.]
- [22] 聂海宽, 张金川, 马晓彬, 等. 页岩等温吸附气含量负吸附现象初探[J]. *地学前缘*, 2013, 20(06):282–288. [NIE H Q, ZHANG J C, MA X B, et al. A preliminary study of negative adsorption phenomena of shale adsorption gas content by isothermal adsorption[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(06):282–288.]
- [23] ROSS D J K, BUSTIN R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs [J]. *Fuel*, 2012, 86 (17): 2696–2706.
- [24] BELMABKHOUT Y, FRÈRE M, DE WEIRELD G. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods [J]. *Measurement Science and Technology*, 2004, 15 (5): 848–858.

- [25] 姜振学,唐相路,李卓,等.川东南地区龙马溪组页岩孔隙结构全孔径表征及其对含气性的控制[J].地学前缘,2016,23(02):126–134. [JIANG Z X, TANG X L, LI Z, et al. The whole-aperture pore structure characteristics and its effect on gas content of the Longmaxi Formation shale in the southeastern Sichuan Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2016,23(2): 126–134.]
- [26] JI W M, SONG Y, JIANG Z X, et al. Geological controls and estimation algorithms of lacustrine shale gas adsorption capacity: A case study of the Triassic strata in the southeastern Ordos Basin, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 134–135(1): 61–73.
- [27] XU Q C, WANG H Z, GUO R L, et al. Pore structural characteristics and methane adsorption capacity of transitional shale of different depositional and burial processes: A case study of shale from Taiyuan Formation of the Southern North China Basin[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2021, DOI: 10.1007/s13202–021–01359–z.
- [28] LIU W, XU Q C, WANG H Z et al. Quantitative characterization of pore network and influencing factors of methane adsorption capacity of transitional shale from the southern North China Basin[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2021, DOI: 10.1007/s13202–021–01340–w.
- [29] 覃英伦, 张家政, 王玉芳, 等. 广西桂中坳陷(桂融页1井)石炭系鹿寨组页岩气重要发现[J]. 中国地质, 2021, 48(2):667–668. [QIN Y L, ZHANG J Z, WANG Y F, et al. Discovery of shale gas by Guirongye–1 well within Carboniferous Luzhai Formation in Guizhong depression, Guangxi[J]. Geology in China, 2021, 48(2):667–668.]
- [30] 王来军, 李小林, 蒋魁, 等. 桂北寒武系清溪组泥页岩地质特征及页岩气潜力分析[J]. 矿产与地质, 2020, 34(2): 266–272. [WANG L J, LI X L, JIANG K, et al. Analysis of mud shale geological characteristics and shale gas potential of Qingxi Formation of Cambrian System in North Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(2): 266–272.]
- [31] ZHU M Y, ZHANG J M, YANG A H. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254: 7–61.
- [32] CHARVET J. The Neoproterozoic–Early Paleozoic tectonic evolution of the South China Block: An overview[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 74: 198–209.
- [33] LI C, ZHANG Z H, JIN C S, et al. Spatiotemporal evolution and causes of marine euxinia in the early Cambrian Nanhua Basin (South China)[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, 546(2020): 109676.
- [34] 石学文, 周尚文, 田冲, 等. 川南地区海相深层页岩气吸附特征及控制因素[J]. 天然气地球科学, 2021, 32(11):1735–1747. [SHI X W, ZHOU S W, TIAN C, et al. Methane adsorption characteristics and controlling factors of deep shale gas in southern Sichuan Basin, China[J]. Natural Gas Geoscience, 2021, 32(11):1735–1747.]
- [35] 刘操, 张玉贵, 贾天让, 等. 气源岩吸附试验的机理及吸附特征新认识[J]. 煤炭学报, 2019, 44(11):3441–3452. [LIU C, ZHANG Y G, JIA T R, et al. New interpretation of adsorption test mechanism and adsorption law for gas source rock[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(11):3441–3452.]
- [36] LI X F, LIU P, LIU R, et al. Methane adsorption characteristics of shale from different basins and its geological significance[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37:3, 261–267.
- [37] GASPARIK M, GHANIZADEH A, BERTIER P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4995–5004.
- [38] WANG Y, LIU L F, SHENG Y, et al. Investigation of supercritical methane adsorption of overmature shale in Wufeng-Longmaxi Formation, Southern Sichuan Basin, China[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(3): 2078–2089.
- [39] JI W M, SONG Y, JIANG Z X, et al. Estimation of marine shale methane adsorption capacity based on experimental investigations of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, south China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 68: 94–106.
- [40] 朱汉卿, 贾爱林, 位云生, 等. 蜀南地区富有机质页岩孔隙结构及超临界甲烷吸附能力[J]. 石油学报, 2018, 39(4):391–401. [ZHU H Q, JIA A L, WEI Y S, et al. Pore Structure and supercritical methane sorption capacity of organic-rich shales in southern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(4):391–401]
- [41] LI K J, KONG S Q, Xia P, et al. Microstructural characterization of organic matter pores in coal-measure shale[J]. Advances in Geo-Energy Research, 2020, 4(4): 372–391.
- [42] 黄宇琪, 张鹏, 张金川, 等. 海相、海陆过渡相页岩矿物组成对页岩孔隙分形特征的影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(03):548–557. [HUANG Y Q, ZHANG P, ZHANG J C, et al. The effect on the fractal characteristics of shale pores by mineral compositions of marine and marine-continental transitional shales[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(03):548–557.]
- [43] JI L M, ZHANG T W, MILLIKEN K L, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(12): 2533–2545.
- [44] 毕赫, 姜振学, 李鹏, 等. 渝东南地区龙马溪组页岩吸附特征及其影响因素[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(2): 302–310. [BI H, JIANG Z X, LI P, et al. Adsorption characteristic and influence factors of Longmaxi shale in southeastern Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(2):302–310.]
- [45] 赵文智, 贾爱林, 位云生, 等. 中国页岩气勘探开发进展及发展展望[J]. 中国石油勘探, 2020, 25(1):14. [ZHAO W Z, JIA A L, WEI

- Y S, et al. Progress in shale gas exploration in China and prospects for future development[J]. China Petroleum Exploration, 2020, 25(1):14.]
- [46] DAI J X, ZOU C N, LIAO S M, et al. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin[J]. Organic Geochemistry, 2014, 74: 3–12.
- [47] 夏嘉, 王思波, 曹涛涛, 等. 黔北地区下寒武统页岩孔隙结构特征及其含气性能[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1733–1754. [XIA J, WANG S B, CAO T T, et al. The characteristics of pore structure and its gas storage capability of the lower Cambrian shales from northern Guizhou Province[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9):1733–1754.]
- [48] 姜福杰, 邵新荷, 李林涛, 等. 断裂调整型致密砂岩气藏成藏过程模拟与成藏模式[J]. 石油科学通报, 2021, 6(04): 539–552. [JIANG F J, SHAO X H, LI L T, et al. Accumulation process simulation and an accumulation model of a fault-adjusted tight sandstone gas reservoir. Petroleum Science Bulletin, 2021, 6(04): 539–552.]

(责任编辑 姜福杰 编辑 付娟娟)