

文章编号:2095-6134(2015)01-082-09

淮南煤田煤系泥页岩组成特征及吸附性能*

卜红玲, 琚宜文[†], 王国昌, 房立志, 颜志丰, 李清光

(中国科学院大学地球科学学院 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049)

(2014 年 2 月 20 日收稿; 2014 年 3 月 25 日收修改稿)

Bu H L, Ju Y W, Wang G C, et al. Composition and adsorptivity of shales in coal-bearing rock strata of Huainan coalfield[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015,32(1):82-90.

摘 要 通过泥页岩有机质和矿物的定性定量分析,研究淮南煤田煤系地层泥页岩组成特征及吸附性能.结果如下.1)研究区泥页岩 TOC 含量为 0.13%~8.58%,平均含量为 1.98%;有机质类型以Ⅲ型为主,少量Ⅱ_b型; R_o 值为 0.61%~1.48%,平均值 0.93%;矿物主要为粘土矿物和石英,粘土矿物以高岭石和伊/蒙混层矿物为主.2)TOC 含量增加,吸附量增大; R_o 值增加,单位 TOC 的最大吸附量增加;粘土矿物吸附性与其类型有关系.3)脆性和脆-韧性变形的泥页岩等温吸附特征不同.

关键词 煤系地层;含有机质泥页岩;页岩气;吸附性;淮南煤田

中图分类号:R618.13 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2015.01.014

Composition and adsorptivity of shales in coal-bearing rock strata of Huainan coalfield

BU Hongling, JU Yiwen, WANG Guochang, FANG Lizhi, YAN Zhifeng, LI Qingguang

(Key Laboratory of Computational Geodynamics of Chinese Academy of Sciences

College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Based on qualitative and quantitative analyses of organic and mineral in shales, the composition geological characteristics and adsorptivity of shales in coal-bearing strata were systematically studied in Huainan mining area. Results are given below, 1) TOC content of shale in study area varies between 0.13% and 8.58% with the average content of 1.98%; the organic matter type is mainly Ⅲ and a little Ⅱ_b; thermal maturity of organic matter ranges from 0.61% to 1.48% with the average of 0.93%; and mineral composition of shale mainly consists of clay minerals and quartz and kaolinite and mixed layer illite/smectite (I/S) are the staple clay types. 2) Adsorption capacity increases with TOC content, and the maximum adsorption amount per unit TOC increases with R_o value; and the adsorptivity of clay mineral is associated with its type. 3) Brittle deformed shale and brittle-ductile deformed shale have different adsorption isotherm characteristics.

* 国家自然科学基金(41372213,41030422,40972131)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05030100)和国家科技重大专项(2011ZX05060-005,2011ZX05039-004)资助

[†] 通信作者, E-mail: juyw03@163.com

得以保护^[10].

研究区样品分别取自矿区主采煤层顶板或底板(如图 1),选择有机质含量相对较高的黑色泥页岩或炭质泥页岩,主要来自古生界二叠系上石盒子组(P_{3ss})和下石盒子组(P_{2xs}).上石盒子组泥页岩厚度为 250 m,下石盒子组厚度 159 m,山西组相对较薄仅 36 m.煤系含有机质泥页岩的这些特点使得其有机质含量非均质性极强,单层厚度普遍不大.对于单层厚度不大的含有机质泥页岩,由于其多伴生于煤层顶部或底部,如果含有机质泥页岩中有页岩气富集,可以通过发展煤层气和页岩气共采技术来开采天然气.这是海陆交互相及陆相煤系地层页岩气开发的一种可行方式^[11].

2 测试及实验方法

为了研究和分析泥页岩样品的岩石组成特征,我们对 19 个样品做了 X 射线衍射全岩及粘土矿物测试、有机碳含量、成熟度测试、等温吸附实验等实验测试.实验工作在中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院廊坊分院非常规油气实验室进行.

有机碳含量依照 GB/T 18602—2001 执行,有

机质成熟度依照 SY/T5124—1995 执行.全岩矿物组成、粘土含量通过 X 射线衍射实验分析得到,将 5 g 样品研磨至 300 目,保持环境温度 24 ℃、环境湿度 35%,采用 RINT-TTR3 型 X 射线衍射仪进行.等温吸附实验采用 ISO-200 等温吸附仪,实验条件为 30 ℃,温度误差控制在 ± 0.2 ℃ 以内;实验最高压力约为 12 MPa,实验压力点数为 8 个;吸附介质为甲烷气体,纯度 99.99%.样品统一破碎至 60~80 目,并在平衡水条件下进行测试,以模拟储层条件.实验数据根据 Langmuir 单分子层吸附原理进行数据处理,计算 Langmuir 体积和 Langmuir 压力,拟合等温吸附曲线.公式如下

$$V = \frac{V_L P}{P + P_L},$$

其中, V 为压力 P 时的吸附量, m^3/t ; V_L 为 Langmuir 体积,以 V_L 表征样品最大吸附能力; P_L 为 Langmuir 压力, MPa.

表 1 为泥页岩样品的相关地质信息及其 TOC 含量、粘土矿物含量与等温吸附实验最大吸附量试验结果.

表 1 泥页岩主要实验结果
Table 1 Main experimental results of shale

样品编号	矿区	系(统)	组	TOC/%	粘土矿物含量/%	* 最大吸附量/(m^3/t)
PE-1	潘二	二叠系	下石盒子组	0.18	51.0	1.137
PE-2	潘二	二叠系	下石盒子组	0.13	38.7	1.182
PE-3	潘二	二叠系	上石盒子组	1.77	41.8	2.372
PE-4	潘二	二叠系	上石盒子组	3.38	50.9	2.762
XZZB-4	新庄孜	二叠系	下石盒子组	3.38	27.6	3.370
XZZB-5	新庄孜	二叠系	下石盒子组	7.72	51.2	5.521
XZZB-6	新庄孜	二叠系	下石盒子组	8.58	74.5	6.606
XZZB-7	新庄孜	二叠系	下石盒子组	0.21	63.3	0.597
XZZB-10	新庄孜	二叠系	下石盒子组	0.07	56.5	0.644
ZBM-08	张集	二叠系	上石盒子组	0.07	67.2	0.849
ZBDB-09	张集	二叠系	下石盒子组	7.00	64.5	5.205
ZBDB-10	张集	二叠系	下石盒子组	0.59	48.0	0.889
ZBDB-11	张集	二叠系	上石盒子组	0.15	41.2	0.829
PY-1	潘一	二叠系	上石盒子组	0.43	46.8	0.953
PY-2	潘一	二叠系	下石盒子组	0.06	58.1	0.635
KZDDB-1	口孜集	二叠系	上石盒子组	0.15	50.7	0.636
KZDDB-2	口孜集	二叠系	上石盒子组	0.08	33.2	0.579
KZDDB-3	口孜集	二叠系	上石盒子组	3.52	69.6	3.819
XYD-5	谢桥	二叠系	上石盒子组	0.14	57.8	0.728

* 最大吸附气含量是拟合值.

3 泥页岩组成特征

3.1 泥页岩有机地化特征

有机质是泥页岩产气必不可少的一部分.页岩气形成、赋存与有机质丰度、成熟度、干酪根类型、天然裂缝的发育程度等有密切关系^[13-17].有机质地化特征主要包括有机质含量、类型(干酪根类型)和成熟度 3 个方面.有机质含量本文主要用总有机碳含量(TOC)来表征;有机质类型即干酪根类型,不同的干酪根类型在不同演化阶段(R_o 值)对应的主要生气期(生气量占总生气量的 70%~80%)不同^[18].泥页岩的成熟度即有机质热演化程度,本文用镜质组反射率(R_o)来表征.有机质热演化,干酪根热分解,烃类生成,孔隙结构发生演化,微孔含量增大吸附性能增强^[19], R_o 值高的页岩样品孔隙发育程度要大^[20],并且随着

R_o 值增加微孔含量增大^[16-17,21].
研究区煤系泥页岩 TOC 含量偏低,介于 0.06%~8.58% 之间,TOC 平均含量为 1.98% (表 1).有机质含量的这些特点与其所处煤系地层的沉积环境有密切关系.淮南煤田煤系地层总的形成环境是滨海过渡环境^[22],因而 TOC 含量具有与海相泥页岩不同的特征,即有机质含量相对较低,非均质性极强.干酪根类型与煤层相似,以Ⅲ为主,见少量Ⅱ_b型.有机质显微组分有矿物沥青基质(腐泥组)、镜质组、惰质组以及壳质组.大部分样品中见少量的灰色碎块镜质体,个别样品中还见有孢子体出现.区内泥页岩样品成熟度(R_o)普遍偏低, R_o 位于 0.61%~1.48% 之间,平均值 0.93% (表 2).研究区内多数泥页岩样品都达到了生气门限,属生气源岩.

表 2 泥页岩有机质参数
Table 2 Organic matter parameters of shale

样品编号	镜质组含量/%	惰质组含量/%	壳质组含量/%	矿物沥青基质含量 (腐泥组)/%	有机质类型	R_o /%
PE-1	1.0	—	—	1.0	Ⅲ	1.12
PE-2	6.5	2.0	—	—	Ⅲ	1.09
PE-3	5.2	11.8	14.8	7.4	Ⅲ	0.61
PE-4	8.7	6.5	4.0	15.0	Ⅲ	0.82
XZZB-4	4.0	13.5	14.3	9.5	Ⅲ	0.70
XZZB-5	3.2	20.0	—	3.0	Ⅲ	1.48
XZZB-6	2.3	9.2	—	—	Ⅲ	0.95
XZZB-7	4.8	14.2	—	—	Ⅲ	0.96
XZZB-10	4.7	4.3	—	—	Ⅲ	0.72
ZBM-08	3.6	1.5	—	—	Ⅲ	0.91
ZBDB-09	1.7	13.3	34.7	16.7	Ⅱ _b	0.62
ZBDB-10	2.0	1.5	5.9	8.8	Ⅱ _b	0.87
ZBDB-11	3.5	3.0	2.5	5.0	Ⅲ	0.83
PY-1	7.4	2.6	12.0	6.0	Ⅲ	0.82
PY-2	—	—	—	—	Ⅲ	/
KZDDB-1	6.5	2.5	—	1.0	Ⅲ	1.17
KZDDB-2	0.7	—	—	—	Ⅲ	1.30
KZDDB-3	5.5	14.0	28.0	13.6	Ⅱ _b	0.81
XYD-5	3.0	—	—	2.5	Ⅲ	0.96

注:样品 PY-2 未见形态有机质,因此没有测量到 R_o 值.

3.2 泥页岩矿物组成特征

泥页岩中石英、粘土矿物、碳酸盐岩矿物(方解石和白云石)等含量的多少对泥页岩的力学性质、物性及含气量等具有重要的影响^[23].泥页岩矿物组合及含量不仅制约后期页岩气藏的商业开

采,更是页岩气成藏的重要因素.
如图 2 所示,研究区泥页岩样品以石英和粘土矿物为主;石英含量介于 13%~55.8%,平均含量 35.08%;粘土矿物含量介于 27.6%~74.5% 之间,平均含量为 52.24%.粘土矿物以高

岭石和伊/蒙混层矿物为主;高岭石含量为 19% ~ 100%, 平均含量 67. 05%, 伊/蒙混层矿物含量为 5% ~ 58%, 平均含量为 31. 26%. 伊利石的含量很少, 平均含量不到 3%. 泥页岩样品主要来自古生代二叠系上石盒子组 (P_{3ss}) 和下石盒子组 (P_{2ss}), 泥页岩在垂向上不同埋藏深度、不同的地层年代, 其石英、粘土矿物以及碳酸盐岩矿物都会

有差异 (图 2). 如表 3 所示, 下石盒子组泥页岩样品粘土矿物的平均含量以及粘土矿物中高岭石的平均含量都高于上石盒子组泥页岩, 而上石盒子组泥页岩样品石英等脆性矿物、碳酸盐岩矿物以及粘土矿物中伊/蒙混层矿物的平均含量皆比下石盒子组泥页岩高. 这些差异不同程度反映了不同地层年代泥页岩所处沉积环境的变化.

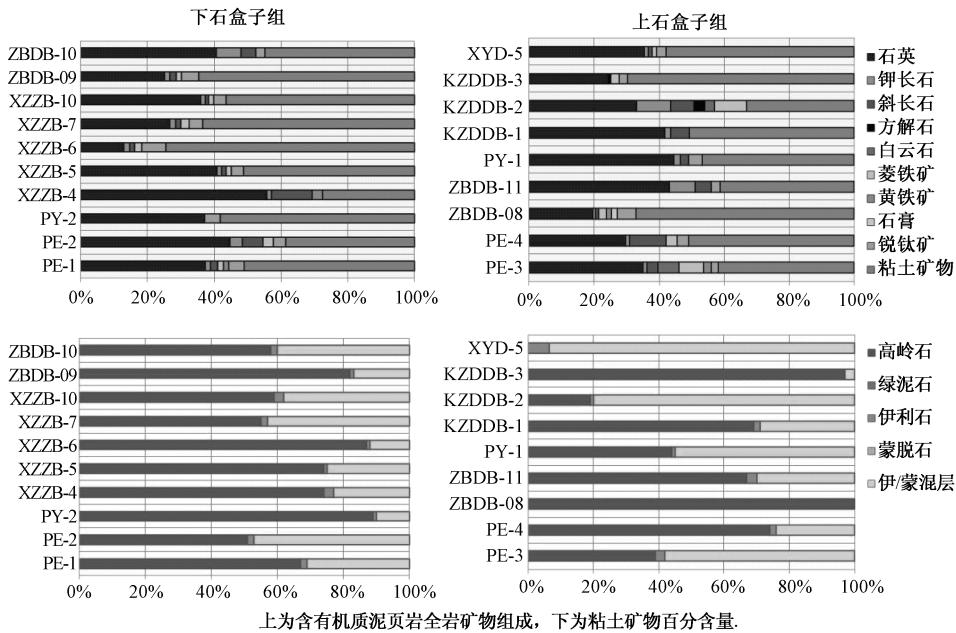


图 2 含有机质泥页岩矿物组成及粘土矿物百分比

Fig. 2 Bar diagram showing mineral composition and percentage composition of clay minerals of shales

石英等脆性矿物含量越高, 储层脆性相应得到提高, 容易形成天然裂缝和诱导裂隙, 对页岩气的解吸和渗流有利, 并使得游离态天然气的存储空间增大; 但含量过高, 储层保存条件差, 不利于天然气的聚集. 美国 Fort Worth 盆地密西西比系 Barnett 组页岩中石英含量为 35% ~ 50%^[24], 中国四川盆地南缘 (长宁—兴文地区) 志留系龙马溪组页岩石英含量为 16. 2% ~ 75. 2%^[25], 由此可见对于理想页岩气勘探开发层位石英含量也是极为重要的因素之一. 本研究区石英、长石等脆性矿物的平均含量达 41. 5%, 粘土矿物含量偏高, 在储层改造以及天然气开采时应加以注意.

表 3 泥页岩组成平均百分含量					
Table 3 Average content of shale composition %					
地层 年代	粘土 矿物	脆性 矿物	碳酸盐 岩矿物	伊/蒙 混层	高岭石
下石盒子组	53. 34	40. 52	1. 68	28. 6	69. 6
上石盒子组	51. 02	42. 63	4. 53	38. 5	64. 2

4 泥页岩的吸附特征

4.1 有机质的吸附性

总有机碳含量 (TOC) 越高对生烃的贡献越大, 且有机质表面丰富的微-纳米级孔隙还可为天然气提供吸附位置. 图 3 (a) 为 TOC 含量与等温吸附试验中最大吸附气含量关系图. 由图可知, 样品中 TOC 含量与最大吸附量之间呈现出极好的正相关性, 随着总有机碳含量 (TOC) 的增加, 最大吸附量 (V_L) 逐渐增加. 这主要是因为有机质内有较多的微-纳米级孔隙, 使得其具有巨大的比表面积和吸附势, 从而吸附气体. 这一点在煤层或海相泥页岩的实验中也得以证实.

生烃是一个动态的过程. 随着温度、压力等地质条件改变, 有机质发生热演化, 干酪根逐渐生烃, 有机质氢指数减小^[26-27], 残余有机质的芳构化增强^[28]. 图 4 为 TOC 含量、成熟度 (R_o) 与单位

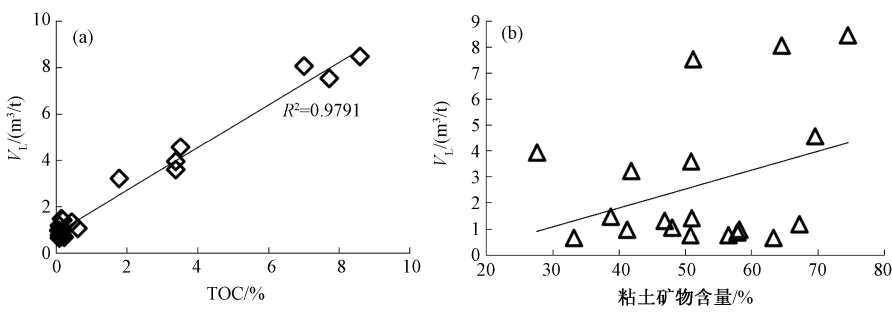


图 3 TOC 含量、粘土矿物含量与最大吸附量(V_L)图解

Fig. 3 Sketch map of TOC content, clay mineral content, and adsorptivity

TOC 最大吸附量的三维图解. 如图所示,在一定 TOC 范围内随着 R_o 值的增高,单位 TOC 最大吸附量略微增加. 这是因为随着 R_o 值的增加,泥页岩中有机质逐渐发生热演化,有机质生烃微孔含量增加,岩石矿物中水含量减少,有机质对甲烷气体吸附能力增强,从而单位 TOC 的最大吸附量逐渐增加. 与此同时,单位 TOC 含量减少,泥页岩中有机质的化学结构以及孔隙结构一一发生演化,使得泥页岩对甲烷的吸附性变得异常复杂.

竞争吸附位置降低吸附性能;或者与粘土矿物类型有关,因为不同的粘土矿物所具有的晶体结构特征、化学键类型等都有所差异. 在海相泥页岩中,有学者得出相反的结果^[30],但是多数学者认为粘土矿物的存在对吸附具有一定的贡献,特别是在有机质含量低的页岩中粘土矿物的吸附起到重要作用.

研究区泥页岩样品粘土矿物主要以高岭石为主,其次是伊/蒙混层矿物. 如图 5 所示,为 PE-2、XYD-5、ZBDB-11、XZZB-10 以及 ZBM-08 共 5 个样品实测吸附量与压力之间关系. 在一定压力范围内,TOC 含量高的样品其吸附曲线基本位于 TOC 含量低的样品之上;但是随着压力增加,样品 PE-2 的吸附曲线都在其他样品之上,或超出 TOC 含量比它高的样品(如 XYD-5, ZBDB-11). 这与其矿物组成特别是粘土矿物类型有关系:全岩矿物方面,PE-2 的粘土矿物含量普遍比 XYD-5 和 ZBDB-11 的低;粘土矿物方面,其伊/蒙混层矿物比例要比 XYD-5 和 ZBDB-11 的大,而 XYD-5 和 ZBDB-11 的伊/蒙混层矿物相差不大(图 2). 由此可见,在以高岭石和伊/蒙混层矿物为主要粘土矿物类型的煤系泥页岩中,伊/蒙混层矿物高的样品吸附性要比高岭石要好,这与 Gasparik M 等^[31]的研究结果相一致.

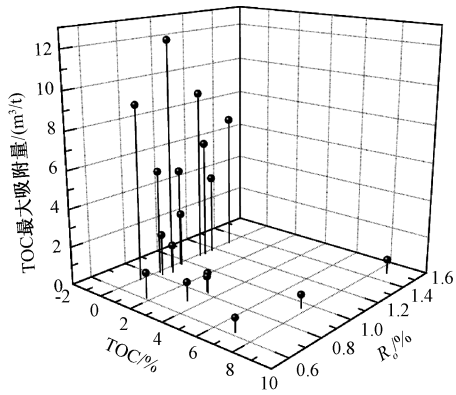


图 4 TOC、有机质成熟度与单位 TOC 最大吸附量三维图解

Fig. 4 Three-dimensional graphic of TOC content, organic maturity, and maximum adsorption capacity per TOC

4.2 粘土矿物的吸附性

粘土矿物吸附能力与其内部结构、晶层之间孔隙的大小,以及岩石集合体的孔隙率和比表面积有关系^[22-29],此外还与粘土矿物的沉积环境、成岩演化密切相关. 图 3(b)所示为研究区样品粘土矿物含量与最大吸附量回归分析结果. 与其他的研究结果相比,二者的离散性较大,但略微呈现正相关性. 这种结果可能与粘土矿物中结构水和层间水的存在有关系^[22],因为水的存在会与甲烷

4.3 构造变形对吸附性能的影响

地质环境下岩石不仅受到热演化作用而且还会受到地壳变动下的构造演化作用的影响. 岩石受构造变形作用的影响既表现为脆性特征,又表现有韧性特征以及二者的混合. 受构造作用的影响,岩石的宏观表面可出现裂隙等宏观表面现象,内部微观表面同样出现各种微观构造特征. 这些宏、微观特性不仅使得页岩气储

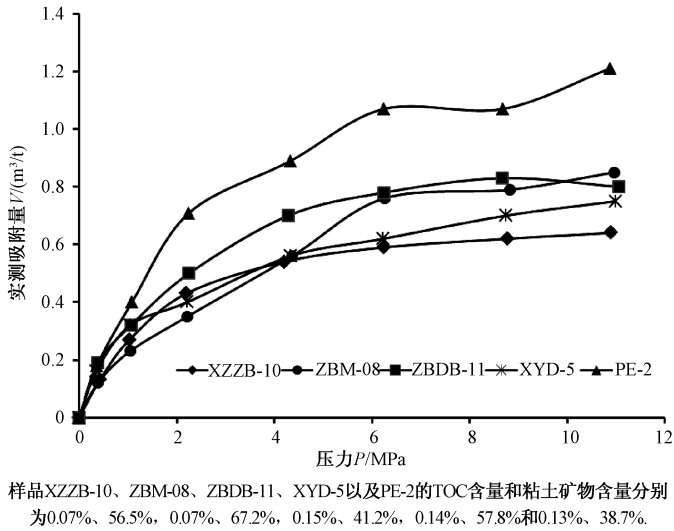


图 5 泥页岩样品实测吸附量与压力之间的关系

Fig. 5 Relationship between measured adsorption capacity and pressure of some samples

层孔隙系统发生改变,还能进一步制约气体的吸附性能.图 6 为样品 PE-1 和 ZBDB-11 扫描电镜下微观表面形貌. PE-1 中可见较多的由于剪

切作用形成的大量揉皱(箭头所示),ZBDB-11 样品中揉皱相对较少,还见微裂隙发育.这表明 PE-1、ZBDB-11 样品发生了不同程度的韧性变形.

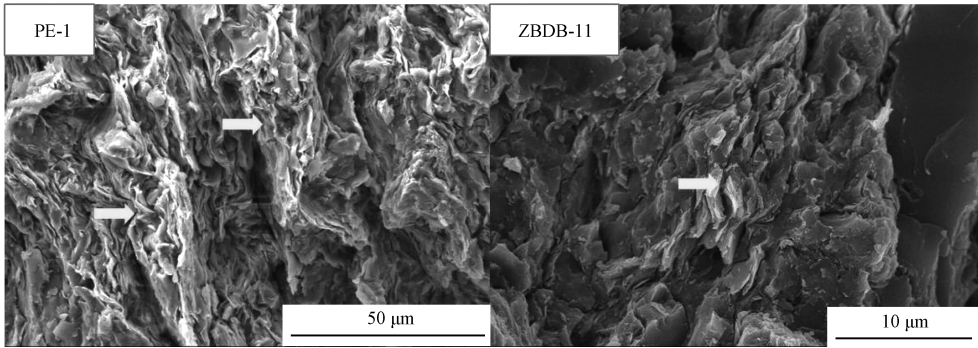
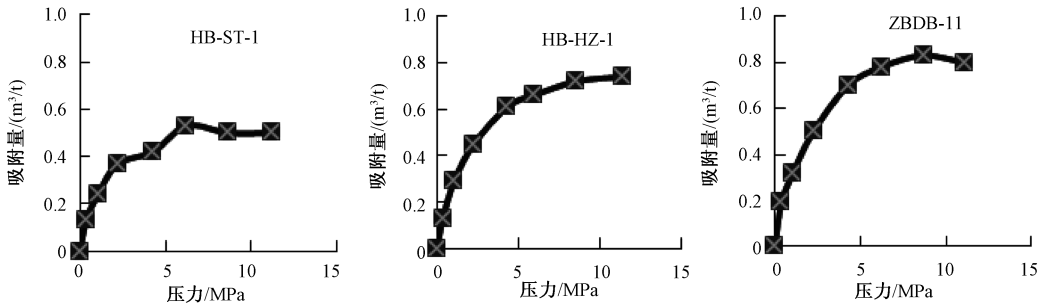


图 6 样品 PE-1 和 ZBDB-11 的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of sample PE-1 and ZBDB-11

为了研究构造作用下泥页岩的吸附性能,选择同一级别变质程度下(R_o 位于 0.5% ~ 1.15%)具有脆-韧性及脆性变形特征的淮北泥页岩样品与研究区 ZBDB-11 样品进行等温吸附曲线的对比分析(图 7). HB-HZ-1 脆性变形的泥页岩等温吸附实验结果与 Langmuir 方程基本相一致,即符合 5 种等温吸附曲线中的 I 型等温吸附曲线;HB-ST-1 脆-韧性变形的泥页岩等温吸附实验结果在低压段随着压力增加 CH_4 的吸附量增加,基本与 Langmuir 方程一致,但当压力增加到 6 MPa 左右时, CH_4 的吸附量下降直到 8.8 MPa 时趋于稳定.这种变化趋势与 5 种等温吸附曲线都不一致,这表明随着构造应力的增强,泥页岩中有机质的化学结构以及储层孔

隙结构发生改变,使得 CH_4 的吸附性能发生变化.脆-韧性变形泥页岩 ZBDB-11 在高压段,当压力增加到 9.5 MPa 左右, CH_4 的吸附量开始降低.这一结果在某些样品中也有出现,可能的原因是在等温吸附曲线的高压段,随着压力的不断增加 CH_4 的吸附停止,气体开始出现解吸,上述这种实验结果与构造煤吸附特征相类似^[32].由此认为对于变形强烈的泥页岩,当压力达到高压段某定值时,随着压力的继续增加等温解吸现象出现.这种现象说明对于受构造作用变动强烈的泥页岩储层,在埋藏深度增加的情况下,压力增高到一定值时页岩储层可能会出现解吸现象,这是在进行页岩气储层改造时值得注意的.



HB-ST-1为脆-韧性变形的泥页岩, HB-HZ-1为脆性变形的泥页岩, ZBDB-11脆-韧性变形泥页岩。

图 7 泥页岩的等温吸附曲线
Fig. 7 Adsorption isotherms on shale

5 结论

1) 淮南煤田煤系地层泥页岩 TOC 含量位于 0.13% ~ 8.58% 之间, 平均含量为 1.98%。有机质类型以Ⅲ型为主, 见少量Ⅱ_b型。有机质热演化程度 R_o 值介于 0.61% ~ 1.48% 之间, 平均值 0.93%; 矿物主要包括粘土矿物和石英, 粘土矿物以高岭石和伊/蒙混层矿物为主; 石英的平均含量为 35.08%, 粘土矿物平均含量为 52.24%。方解石和白云石等碳酸盐岩矿物含量极少, 长石的平均含量偏低。粘土矿物中高岭石平均含量为 67.05%, 伊/蒙混层矿物平均含量为 31.26%。下石盒子组泥页岩样品与上石盒子相比, 粘土矿物的平均含量以及粘土矿物中高岭石的平均含量较高, 但是石英等脆性矿物、碳酸盐岩矿物以及粘土矿物中伊/蒙混层矿物的平均含量相对较低。这些差异不同程度地反应了不同地层年代泥页岩所处沉积环境的变化。

2) 随着 TOC 含量的增加吸附量逐渐增大, 而在一定 TOC 范围内随着 R_o 值的增加, 单位 TOC 最大吸附量略微增加。这是因为随着 R_o 值的增高, 泥页岩中有机质逐渐热演化, 有机质生烃微孔含量增加, 岩石矿物中水含量减少, 单位 TOC 含量减少, 泥页岩中有机质化学结构、显微组分以及孔隙系统都发生变化。使有机质对甲烷气体吸附能力增大且变得异常复杂; 不同的粘土矿物具有不同的晶体化学特征, 对吸附性能影响不同, 研究区样品中粘土矿物主要是高岭石和伊/蒙混层矿物, 在以高岭石和伊/蒙混层矿物为主要粘土矿物类型的煤系泥页岩中, 伊/蒙混层矿物含量高的泥页岩吸附性要好。

3) 构造应力增强, 泥页岩中有机质化学结构

及储层孔隙结构发生改变, 导致 CH_4 的吸附性能发生变化, 脆性和脆-韧性变形的泥页岩等温吸附特征不同。脆性变形的泥页岩等温吸附实验结果与 Langmuir 方程基本相一致, 脆-韧性变形的泥页岩等温吸附特征表现为在低压段随着压力增加 CH_4 的吸附量增加, 但当压力增加到某个值时 (6 MPa 左右) CH_4 的吸附量下降, 最后趋于稳定。淮南煤田受到多期断层、褶皱等构造作用, 大部分样品呈现出揉皱、裂隙发育等现象, 表现出脆性、脆-韧性变形特征。对于某些受构造作用变动极为强烈的泥页岩储层, 特别是在埋藏深度增加的情况下, 当压力增高到一定值时, 页岩气储层可能会出现解吸现象, 这是在储层改造时值得注意的。

参考文献

[1] Peter S. BP Annual Report 2007 [R]. London: BP, 2007.
[2] Watson J S. Chevron Annual Report 2007 [R]. San Francisco: Chevron, 2007.
[3] Watson J S. Chevron Texaco Annual Report 2007 [R]. San Francisco: Chevron Texaco, 2007.
[4] 江怀友, 宋新民, 安晓璇, 等. 世界页岩气资源与勘探开发技术综述 [J]. 天然气技术, 2008, 2(6): 26-30.
[5] 张大伟, 李玉喜, 张金川, 等. 全国页岩气资源潜力调查评价 [M]. 北京: 地质出版社, 2012: 70-71.
[6] 张金川, 徐波, 聂海宽, 等. 中国页岩气资源勘探潜力 [J]. 天然气工业, 2008, 28(6): 136-159.
[7] 谭明友, 陶明信, 贾红义, 等. 合肥盆地地质构造格架演化及油气条件分析 [J]. 煤田地质与勘探, 2003, 31(4): 1-5.
[8] 张新明, 李建武, 韩保山, 等. 淮南煤田煤层气藏划分及形成机制 [J]. 科学通报, 2005, 50(增刊 I): 6-13.
[9] 张国成, 熊明富, 郭卫星, 等. 淮南矿区南缘井田小构造对煤与瓦斯突出的控制作用 [J]. 焦作工学院学报: 自然科学版, 2003(5): 329-333.
[10] 武显东. 两淮煤田构造-热演化特征及煤层气生成与富集规律 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010: 58-64.

- [11] 李玉喜, 聂海宽, 龙鹏宇. 我国富含有机质泥页岩发育特点与页岩气战略选区[J]. 天然气工业, 2009, 29(12): 115-118.
- [12] 王桂梁, 琚宜文, 郑孟林, 等. 中国北部能源盆地构造[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2007.
- [13] Curtis J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1 921-1 938.
- [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(6): 641-653.
- [15] Ding W, Li C, Li C, et al. Fracture development in shale and its relationship to gas accumulation [J]. Geoscience Frontiers, 2012, 3(1): 97-105.
- [16] 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.
- [17] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part II: Evaluation of regional potential gas resources [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1): 22-61.
- [18] 赵文智, 邹才能, 宋岩, 等. 石油地质理论与方法进展[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 132-134.
- [19] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: the Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. AAPG bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [20] Tian H, Zhang S C, Liu S B, et al. Evolution of pores in organic-rich shales during thermal maturation [J]. AAPG Hedberg Conference, 2011: 9-12.
- [21] Ross D J K, Marc Bustin R. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.
- [22] 降文萍, 钟玲文, 张群. 淮南矿区南缘含煤岩系沉积环境分析及其对煤层气开发的意义[C]//中国地质学会、中国煤炭学会煤田地质专业委员会、中国煤炭工业劳动保护科学技术学会水害防治专业委员会学术年会, 北京: [出版者不详], 2007: 77-83.
- [23] Wang F P, Reed R M, John A, et al. Pore networks and fluid flow in gas shales [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, Louisiana, 2009.
- [24] 李新景, 胡素云, 程克明. 北美裂缝性页岩气勘探开发的启示[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(4): 392-400.
- [25] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义[J]. 石油学报, 2011, 32(5): 776-782.
- [26] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1): 173-189.
- [27] Behar F, Vandenbroucke M. Chemical modelling of kerogens [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(1): 15-24.
- [28] Tissot B, Welte D H. Petroleum occurrence and formation [M]. New York: Springer-Verlag, Berlin, 1978: 148.
- [29] Cheng A L, Huang W L. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter [J]. Organic geochemistry, 2004, 35(4): 413-423.
- [30] Wang S B, Song Z G, Cao T T, et al. The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 44: 112-119.
- [31] 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: 34-51.
- [32] 琚宜文, 姜波, 王桂梁, 等. 构造煤结构及储层物性[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005: 126-128.