

doi:10.3799/dqkx.2017.105

干酪根对页岩基质中甲烷运移规律的影响

王金杰¹,于 龙²,苑庆旺³,何文波⁴,郭超华^{1*}

- 1.中国地质大学资源学院,湖北武汉 430074
2.卡尔加里大学化学与石油工程学院,加拿大卡尔加里 T2N1N4
3.里贾纳大学工程与应用科学学院,加拿大里贾纳 S4S0A2
4.中国石油大庆油田第一采油厂,黑龙江大庆 163311

摘要:微/纳米孔隙内甲烷的运移研究是进行页岩气藏开发预测及评价的前提和基础。页岩中分布大量的微/纳米孔隙,其中干酪根中的纳米级孔隙分布广泛。由于气体在不同尺度孔隙中的运移机理大不相同,且在有机孔中存在明显的吸附/解吸现象。因而,甲烷在页岩中的运移机理仍需完善。本研究综合物理模拟及数学分析方法,对甲烷渗流规律进行研究。研究结果表明:(1)温度升高,单位质量页岩的产量减少,达到平衡的时间缩短,总体体现在甲烷在高温下的吸附/解吸-扩散速率大。(2)相同生产压力下,随入口压力升高,甲烷运移速率增大,达到产量平衡的时间增长。(3)数学模型充分考虑干酪根中甲烷扩散对气体运移过程的影响,并与实验结果及不考虑干酪根影响的模型进行对比分析,结果显示,本文建立的数学模型能更准确地描述甲烷在页岩基质中的运移动态。

关键词:页岩;干酪根;吸附/解吸;扩散;动态实验。

中图分类号:P313.1

文章编号:1000-2383(2017)08-1386-08

收稿日期:2017-03-31

Effect of Kerogen on the Methane Transport Mechanism in Shale Matrix

Wang Jinjie¹, Yu Long², Yuan Qingwang³, He Wenbo⁴, Guo Chaohua^{1*}

1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary AB T2N1N4, Canada
3. Faculty of Engineering and Applied Science, University of Regina, Regina SK S4S0A2, Canada
4. The First Oil Production Plant, Daqing Oilfield Company, PetroChina, Daqing 163311, China

Abstract: It is essential to understand methane mass transport through micro/nano pores in shale for the reservoir evaluation and gas production prediction. There distributes large numbers of pores, including micropores, mesopores and macropores. Kerogen, as the organic matter in shale, is rich in micro/meso-pores with width less than 50 nm. Multiple gas transport mechanisms coexist in porous media with complex pore size distribution, including viscous flow and Knudsen diffusion of free gas, and surface diffusion of adsorbed gas. During pressure depletion of a reservoir, the adsorbed gas desorbs into pore space as additional “free gas”, and meanwhile, diffuses along the surface of nanopores in porous media. In this paper, experimental and calculated results for the gas transport in nanopores of shale matrix are presented, accounting for the effect on dynamic transport process of surface diffusion. The main conclusions are: (1) the equilibrium time for gas transport process decreases very quickly with temperature and less gas produced under higher temperature; (2) higher saturation pressure could accelerate the process and increase the amount of produced gas; (3) the mathematical model considers the effect of kerogen on the methane transport. Compared with the models not considering the effect of kerogen, the model presented in this paper fits the experimental results better. This study provides an experimental investigation of the methane mass transport through shale matrix considering the effect of kerogen, which is a relatively simple but information-rich technique for the assessment of shale gas targets.

基金项目:中国地质大学(武汉)杰出人才培育基金项目(No.G1323541746)。

作者简介:王金杰(1987—),女,副教授,主要从事油气渗流规律及页岩气运移机理研究。ORCID: 0000-0003-2700-6501。

E-mail: wangjinjie06-2@163.com

***通讯作者:**郭超华,ORCID: 0000-0002-0481-0508. E-mail: chaohua.guo@cug.edu.cn

引用格式:王金杰,于龙,苑庆旺,等,2017.干酪根对页岩基质中甲烷运移规律的影响.地球科学,42(8): 1386-1393.

Key words: shale; kerogen; adsorption/desorption; diffusion; dynamic experiment.

随着世界经济的飞速发展,各国对资源的需求量日益上升,尤其是在低碳环保口号倡导下,清洁能源的需求量不断增加。为了解决当前能源紧缺的局面,世界各国投入大量人力物力研发新能源。页岩气是指以吸附态和游离态存在于页岩气藏中的天然气。作为一种新型的清洁能源,页岩气不仅广泛分布于全球各个大洲,还具有开发潜力大、生产周期长的特点,开发利用价值高(Martini *et al.*, 2003; Ross and Bustin, 2006; Pollastro *et al.*, 2007)。我国页岩气资源储量大,可采资源量约为 $3.61 \times 10^{13} \text{ m}^3$,与美国可采储量大致相当(崔青和高金龙,2011)。尽管我国页岩气资源储量丰富,但页岩气藏地质特征与美国相差很大,如四川盆地的页岩气藏埋藏深度多为1 500~4 000 m,而美国的页岩气藏埋藏深度相对较浅,为200~2 600 m(张金川等,2004;卢双舫等,2012;何艳青等,2015)。我国页岩气开发大多尚处在勘探阶段,中国石油化工集团公司和中国石油天然气集团公司分别于2010年12月和2011年3月完成了元坝页岩气垂直试验井和页岩气水平井的钻探(EIA,2011;张金川等,2004)。

区别于常规天然气藏,页岩气藏具有低孔低渗、多尺度孔径广泛分布、富含有机质的特点(Javadi-pour, 2009; Wang *et al.*, 2016b)。页岩的孔隙结构复杂,有机质内分布大量纳米孔,这些纳米孔的存在,使气体在页岩中的运移过程更复杂。目前研究结果表明,自由气以粘性流和努森扩散的形式在孔隙中运移,吸附气通过表面扩散的形式在吸附表面运移。气体运移的研究因页岩气藏低孔低渗、孔隙多尺度

度的特点而受到限制(渗透率介于 $10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ D}$,孔隙度低于6%)(Holt *et al.*, 2006; Chalmers *et al.*, 2012; Song *et al.*, 2016)。单纯降压解吸开采方法不仅周期长,而且具有初始产量相对较低、产量递减快的特点,很难达到理想的开采效果,因此如何提高开采效率对于页岩气藏的开发至关重要。页岩气藏中吸附气含量可高达85%(曾祥亮等,2011;EIA,2015),针对吸附气这种特殊的气体存在形式,研究页岩基质内气体运移十分必要。近年来温度压裂及水平井水力压裂技术的进步使页岩气藏从不可采到经济可采,但由于页岩气的强吸附性,依靠压力衰竭方式的一次开采,无法使吸附气全部解吸释放出来,这成为制约页岩气藏采收率提高的主要障碍(赵阳生等,2008;苏玉亮等,2014; Xie *et al.*, 2014; Moeurnaut *et al.*, 2017)。因而研究页岩基质内甲烷运移,尤其是考虑干酪根对其产生的影响,对于完善页岩气运移—开采机理、提高页岩地层采收率、促进低油价背景下我国页岩气开发具有重要意义。目前页岩气藏中的气体运移实验结果较少,本文针对自流井组页岩样品,通过进行甲烷运移实验,结合数学模型分析的方法,对页岩基质中甲烷的运移规律进行研究,并分析干酪根对该过程的影响。

1 材料及设备

本实验采用的页岩岩心取自建南气藏自流井组东岳庙段(图1)。建南气藏位于石柱复向斜内,地跨重庆市万州区和湖北省利川市,东南与齐岳山接壤,

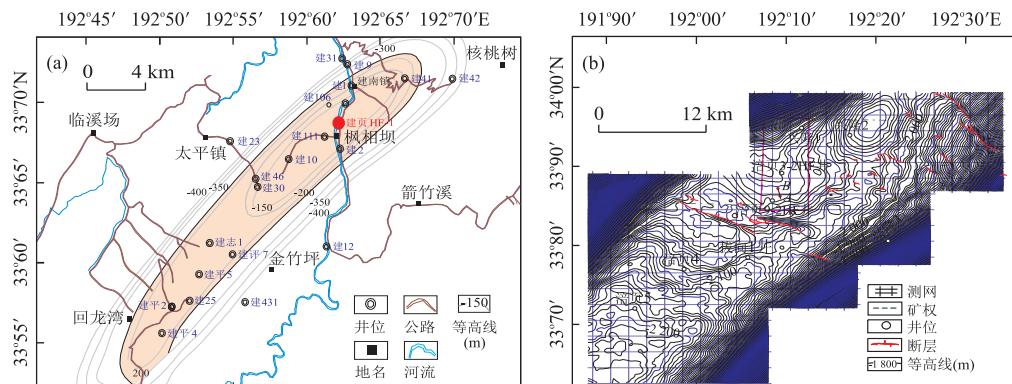


图1 取样井位及构造图

Fig.1 Well location and the structural sketch

a.建南构造北高点建页 HF-1 井地理位置;b.涪陵地区大安寨大二亚段顶界构造

表 1 页岩基本参数

Table 1 Basic parameters for tested shale cores

名称	孔隙度 (%)	渗透率 (D)	TOC (%)	样品尺寸 (目)	质量 (g)
数值	3.76	3.51	1.70	100~120	160

西北与方斗山相连,构造位于上扬子地块川东褶皱带,其含气层位为自流井组东岳庙段;其储层岩性为黑灰色页岩,为页岩气藏;具有埋藏浅、低孔低渗特点;气藏埋深在 584.6~643.0 m;厚度为 58.5 m;有机碳含量为 0.19%~1.61%;地层压力为 6 MPa;压 力系数为 1.0,地层温度为 45 °C,上覆围压为 15~17 MPa;岩心分析平均孔隙度为 3.76%;渗透率为 0.60~1.68 mD。

本文的岩心来自建页 HF-1 井,该井是建南页岩气藏的一口评价井,目标层位是下侏罗统东岳庙段。建页 HF-1 井位于湖北省利川市建南镇枫箱坝(原建深 1 井井场)上扬子地台川东褶皱带石柱复向斜中部建南构造北高点。其钻探目的是获取建南地区侏罗系页岩气的评价参数,为整体评价该区页岩气勘探潜力提供地质依据;了解建南北高点侏罗系页岩气含气面积,获取页岩气地质储量计算参数。经过测试,将样品的基本数据列于表 1,取样井的地理位置及区块顶界构造见图 1,此外,取样区块地质年代见图 2。

涪陵地区页岩气主要目的层为自流井组,厚为 250~450 m,自上而下分为大安寨段、马鞍山段、东岳庙段和珍珠冲段(图 2),其中大安寨段为厚度在

1~3 m 范围的暗色泥页岩夹薄层介屑组合灰岩。由于印支运动的影响,四川盆地由三叠世的前陆盆地逐渐演变为拗陷盆地,形成大面积湖泊环境。位于四川盆地东部的涪陵地区,总体上为浅湖一半深湖沉积。东岳庙时期,该地区湖盆开始扩张,在东岳庙中期达到第一个湖泛面。其下部水侵体系域的高水位体系域,属于深湖相沉积,形成深灰、灰黑色页岩夹薄层介壳灰岩或粉砂岩;上部为浅湖沉积,晚期湖盆收缩形成灰色、深灰色泥质粉砂岩和介壳灰岩。总体分析,自流井组东岳庙段是优质暗色泥页岩的发育期。

为研究甲烷在页岩中的运移规律,笔者设计并搭建实验平台,该实验平台由 4 部分组成:高精度 ISCO 泵、中间容器、样品罐和气体计量装置(Cui et al., 2009)。另外,为了维持实验温度,实验装置被放置在恒温箱中。甲烷在页岩基质中的运移规律研究装置见图 3。

2 实施方案

采用等温定边界压力实验方法,在 35、45、55 °C 下,分别进行页岩样品中的甲烷运移实验。测试过程中,保持每组实验的出口压力相同。具体的实施方案如下:(1)制备页岩样品。本文采用 100~120 目页岩样品作为测试对象,实验前,将页岩样品置于 70 °C 恒温箱中烘干 48 h,直至样品质量恒定。(2)连接实

地层系统			地层代号	地层厚度 (m)	岩性描述
统	组	段			
上统	遂宁组		J _{sn}	0~500.0	鲜紫红色泥岩、粉砂质泥岩、粉砂岩, 夹数层白色中-厚层含钙质细粒长石石英砂岩。
中统	沙溪庙组		J _{ss}	0~2 000.0	紫红色泥岩夹灰色长石砂岩。
	凉高山组		J _{hl}	0~300.0	灰黑色页岩、灰色石英砂岩及灰绿色、紫红色泥岩互层。
下统	自流井组	大安寨段	J _{da}	0~104.0	上部、下部为灰色介屑灰岩, 中部为深灰色泥岩、灰黑色页岩夹灰色介屑灰岩。
		马鞍山段	J _m	0~68.0	灰色、深灰色、灰黑色厚层泥页岩(或紫红色泥岩)夹浅灰色薄层粉砂岩、细砂岩。
		东岳庙段	J _{ed}	0~74.5	上部为灰色介屑灰岩, 中部为灰黑、黑灰色页岩为主, 偶夹浅灰色薄层细砂岩、灰色介屑灰岩, 底部为浅灰色、灰色粉砂岩、细砂岩。
		珍珠冲段	J _z	0~232.0	上部灰色泥岩夹灰色细砂岩, 中部绿灰、灰带绿色粉砂岩、砂岩为主, 粉砂质泥岩, 下部为深灰色页岩与灰带绿色粉砂岩不等厚互层, 底部为灰色泥岩。

图 2 取样区块地质年代

Fig.2 Geological sketch for the sample block

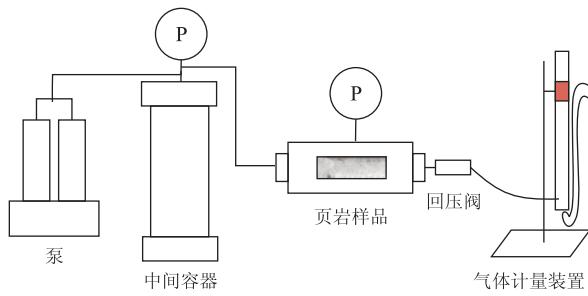


图3 气体运移规律研究装置流程

Fig.3 Flow chart for gas flow equipment

验装置.依照图3顺序连接4部分.(3)检验气密性.连接好实验装置后,向测试体系内充入氦气,最高测试压力为10 MPa;记录系统压力数据,压力在6 h内保持不变,则视系统气密性良好.(4)装填页岩样品并抽真空.将页岩样品装入样品罐,如图3重新连接好装置,室温下采用分子泵抽真空2 h,直至压力达到 10^{-2} Pa.(5)饱和样品.首先向中间容器内充入一定量的甲烷,并用ISCO泵调整压力至指定范围,连通样品罐,使页岩样品在特定压力饱和24 h.(6)气体流动过程记录.通过在样品罐出口端降压,记录出口端气体产量随时间的变化.实验过程中,保持温度恒定,出口端压力为大气压.(7)重复实验.改变温度及饱和压力,重复上述实验步骤.

3 分析及讨论

3.1 温度对甲烷运移过程的影响

本文针对自流井组页岩颗粒,在3个温度下进行甲烷运移过程实验记录,实验温度分别为35、45和55 °C.如图4中所示,同一温度下,出口端产出气

体的体积随时间的增加而增大,各个温度下气体运移过程持续时间差异较大,但都超过200 min.不同温度下的气体产量不同,温度越高,气体产量越低.此外,从甲烷运移过程曲线可以看出,初始阶段出口端气体产量增长较快,气体的生产速率较高.不同压力下,温度对甲烷运移过程的影响规律相同.

页岩中的气体主要以自由态和吸附态赋存于孔隙和有机质表面,根据页岩中纳米孔隙以及有机质含量的不同,吸附态气体所占百分比差异较大(Hill and Nelson, 2000; Wang et al., 2016a).对于同一页岩样品,单位面积内的吸附位数量恒定.由于甲烷生产过程中,解吸的气体多于吸附的气体,表现为气体的净解吸.甲烷解吸为吸热过程,因而温度升高有利于气体解吸,即升高温度会促进吸附气的产出.但在较高的温度下,气体热运动加剧,以吸附态储存于页岩中的气体量会减少(郭为等,2013; Wang et al., 2016a).上述两个因素相互作用,但吸附态储存量成为制约产量的主要因素,因而气体的产量表现为随温度升高而降低.

王晓琦等(2016)采用分子模拟方法,进行了温度对吸附解吸过程的影响研究.其研究结果表明,压力相同时,吸附量随温度升高而减小.根据分子运动论,气体分子与固体表面碰撞数和分子在固体表面的停留时间共同决定了甲烷分子在固体表面的浓度.当压力为常数时,温度升高,导致有机质固体表面活性增强,气体分子布朗运动加剧,其产生的动能足以突破碳壁原子表面吸附能垒,缩短了分子在表面的停留时间,使得吸附量降低(降文萍等,2014).对于甲烷生产而言,高温下饱和的气体分子数量少,因而产量低.此外,甲烷分子热运动由于温度升高而

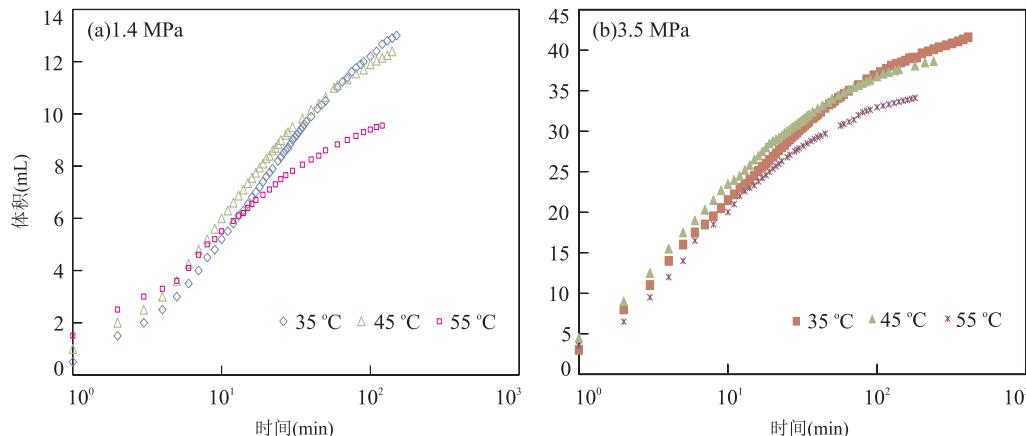


图4 温度对甲烷运移过程影响

Fig.4 The effect of temperature on methane flow process

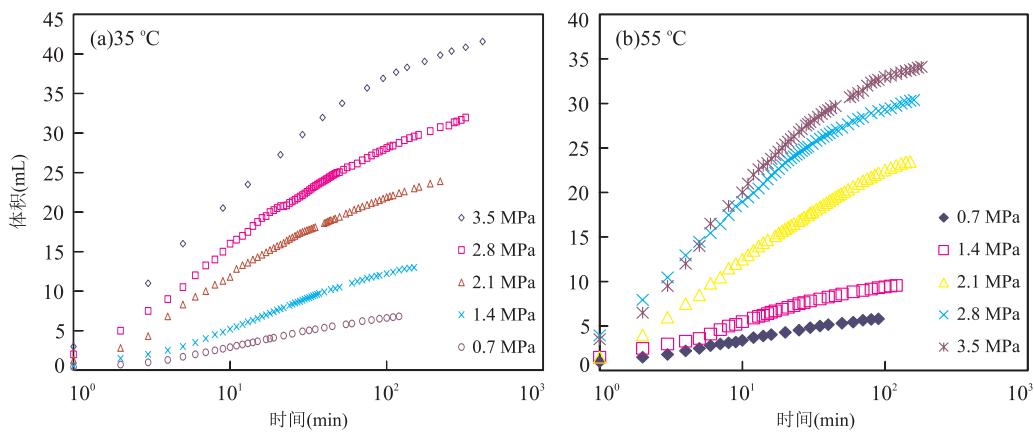


图 5 压力对甲烷运移过程影响

Fig.5 The effect of pressure on methane flow process

加剧,此时吸附和解吸的速率均增加,但由于物理吸附/解吸过程的热效应,使得解吸速度增加更多。高温促进解吸过程的进行,加速甲烷解吸速率,使已吸附的分子脱离固体表面成为游离态,进而成为产出气。

3.2 压力对甲烷运移过程的影响

为研究饱和压力对甲烷运移过程的影响,笔者在 55 °C 下进行了不同饱和压力下的甲烷运移实验。实验结果如图 5 所示,5 组实验饱和压力分别为 0.7、1.4、2.1、2.8 及 3.5 MPa。对于同一压力下的实验结果(图 5 中同一条曲线中所有的点),出口端产出气体的体积随时间的增加而增大,各个温度下气体运移过程持续时间差异较大,在 100~300 min 之间。不同压力下的气体产量不同,压力越高,气体产量越高。从图 5 中的 5 条曲线可以看出,0.7 MPa 下的产出体积为 5.0 mL,3.5 MPa 下产出气体体积为 35.1 mL。即压力升高 5 倍,出口端气体产出体积的增长超过 5 倍,这主要是由吸附气的解吸引起的。从甲烷运移过程曲线可以看出,初始阶段出口端气体产量增长较快,气体的生产速率较高。随时间推移,气体生产速率逐渐降低,直至速率为零,生产结束。同一温度下随着压力的升高,吸附量呈不断增加的趋势,增加速度先快速增加后趋于缓慢(王晓琦等,2016)。压力升高,空间内甲烷分子的密度增大,彼此碰撞加剧,表现为运动的速率加快。Li *et al.*(2016)也指出高压能够促进自由气的运移速率。但是随着压力的升高,吸附气与自由气的量均增多,气体总量增多。达到平衡的时间由气体总量与速率的比值共同决定,实验结果显示每组实验达到平衡的时间增长,即由于压力变化引起的气体总量变化幅度大于其对速率的影响。

3.3 模型计算分析

页岩中甲烷运移过程区别于常规天然气藏中的

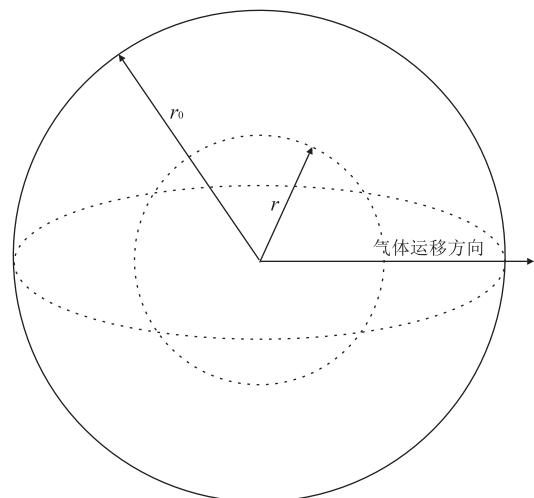


图 6 页岩基质颗粒甲烷运移模型

Fig.6 Physical model for methane transport in shale matrix

气体运移,除了页岩具有低孔低渗的特点外,另外一个主要原因是页岩中相当比例的气体以吸附态存在(赵春鹏等,2016)。页岩中的干酪根富含纳米孔隙,吸附态气体主要吸附于干酪根中的固体表面。为研究干酪根对甲烷运移过程的影响,本文通过数学模拟的方式,分别计算了考虑干酪根和不考虑干酪根影响的两种情况下,将拟合曲线与实验结果进行对比。干酪根的影响是通过考虑有机纳米孔中的扩散过程体现的,物理模型见图 6。针对实验样品,物理模型采用球形颗粒,甲烷运移过程采用 Fick 第二定律描述(Wang *et al.*, 2017):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (1)$$

初始条件:

$$c |_{t=0, 0 \leq r < r_0} = c_0, \quad (2)$$

边界条件:

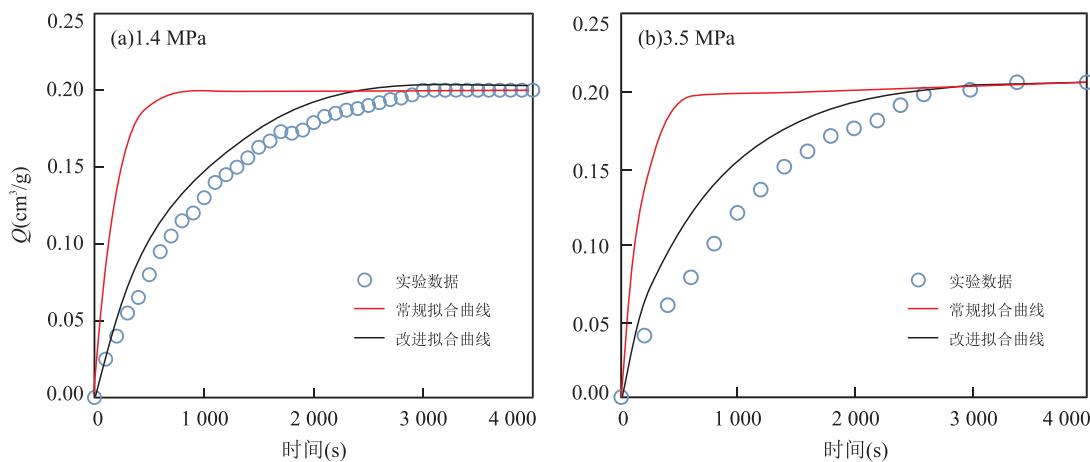


图 7 干酪根对甲烷运移过程影响(45 °C)

Fig.7 The effect of kerogen on methane flow process (45 °C)

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (3)$$

其中, c 是孔隙中自由气体的浓度; D 是考虑干酪根影响后的视扩散系数, 为自由气扩散系数与干酪根表面扩散系数的加权和; r 为到球心的距离; c_0 为自由气初始浓度. 采用拉普拉斯变化, 最终得到颗粒累计产气量方程为:

$$Q = 4\pi \left\{ \frac{1}{3} \left[\left(c_0 - \frac{abP_b}{1+bP_b} \right) + \left(\frac{P_0 M}{z_0 RT} - \frac{P_b M}{z_b RT} \right) \right] r_0^3 - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2abP_0}{1+bP_0} + \frac{2P_0 M}{z_0 RT} \right) \frac{r_0^{-3}}{(n\pi)^2} e^{-\left(\frac{n\pi}{r_0}\right)^2 Dt} \right\}, \quad (4)$$

其中, P_0 为初始状态对应压力, z_0 为平衡状态甲烷压缩因子, P_b 为甲烷运移过程达到平衡时的压力, z_b 为平衡状态甲烷压缩因子. 式(4)中, 等号右侧第一项代表由于压力变化产出的自由气量, 第二项代表了压力降低引起的吸附气的解吸量. 针对实验过程中的具体条件, 采用得到的数学模型拟合实验结果(图 7), 并与未考虑干酪根影响的甲烷气体运移扩散模型进行对比. 图 7a 和 7b 中对比的实验结果分别为 45 °C 下图 4a 和 4b 的测试结果.

为方便拟合曲线与实验数据进行对比, 图 7 中纵坐标换算成了单位质量的气体产出气体, 横坐标时间单位为 s. 图 7 中, 改进模型为考虑干酪根影响后的模型. 从图 7 中的两幅图可看出, 考虑干酪根对甲烷运移过程的影响之后, 拟合曲线与实验结果拟合的更好. 对于不考虑干酪根影响的拟合曲线, 尽管总产气量不变, 但该曲线很快达到平衡, 对于甲烷在页岩中的运移过程拟合度差.

4 结论

本文采用等温定边界压力实验方法, 进行了页岩样品的流动测试实验, 并考虑干酪根对气体运移过程的影响, 建立相应数学模型, 得到以下主要结论: 温度不仅影响页岩的吸附量, 对甲烷的生产动态也影响显著. 温度升高, 页岩的产量减少, 主要是由于吸附气产量有所减少引起的; 而高温下动态过程达到平衡的时间缩短, 是产量降低以及吸附/解吸—扩散速率变化共同作用的结果. 相同饱和压力条件下, 随饱和压力升高, 甲烷运移速率增大, 达到产量平衡的时间增多. 此外, 通过对甲烷运移规律的实验研究, 笔者认为数学模型应充分考虑干酪根中甲烷扩散对气体运移过程的影响. 本文对比分析了考虑干酪根影响及不考虑干酪根影响的拟合曲线与实验数据, 结果显示, 考虑干酪根的数学模型能更准确地描述甲烷在页岩基质中的运移动态.

References

- Chalmers, G.R., Bustin, R.M., Power, I.M., 2012. Characterization of Gas Shale Pore Systems by Porosimetry, Pycnometry, Surface Area, and Field Emission Scanning Electron Microscopy/Transmission Electron Microscopy Image Analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig Units. *AAPG Bulletin*, 96(6):1099–1119. doi:10.1306/10171111052
- Cui, Q., Gao, J.L., 2011. Global Shale Gas Production Technology and China's Exploration. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, (17): 122–124 (in Chinese with English abstract).
- Cui, X., Bustin, A.M.M., Bustin, R.M., 2009. Measurements

- of Gas Permeability and Diffusivity of Tight Reservoir Rocks: Different Approaches and Their Applications. *Geofluids*, 9(3): 208–223. doi: 10.1111/j.1468–8123.2009.00244.x
- EIA, 2011. World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions outside the United States. U.S. Energy Information Administration, Washington.
- EIA, 2015. Natural Gas Gross Withdrawals and Production. U.S. Energy Information Administration, Washington.
- Guo, W., Xiong, W., Gao, S. S., et al., 2013. Impact of Temperature on the Isothermal Adsorption/Desorption Characteristics of Shale Gas. *Petroleum Exploration and Development*, 40(4): 481–485 (in Chinese with English abstract).
- He, Y.Q., Wang, L., Zhang, H.Z., 2015. US Residual Oil Zone Hopeful to Become New Field for Incremental Reserve and Production. *Oil Forum*, 34(2): 62–66, 70 (in Chinese with English abstract).
- Hill, D. G. C., Nelson, C. R., 2000. Gas Productive Fractured Shales: An Overview and Update. *Gas Tips*, 6:4–13.
- Holt, J. K., Park, H. G., Wang, Y., et al., 2006. Fast Mass Transport through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science*, 312(5776): 1034–1037. doi: 10.1126/science.1126298
- Javadpour, F., 2009. Nanopores and Apparent Permeability of Gas Flow in Mudrocks (Shales and Siltstone). *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(8): 15–21. doi: 10.2118/09–08–16–da
- Jiang, W. P., Zhang, Q., Cui, Y. J., et al., 2014. Quantum Chemistry Characteristics of Coal Adsorbing Gas and Their Applications. *Natural Gas Geosciences*, 25(3): 444–452 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. Z., Min, T., Kang, Q. J., et al., 2016. Investigation of Methane Adsorption and Its Effect on Gas Transport in Shale Matrix Through Microscale and Mesoscale Simulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 98: 675–686. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.039
- Lu, S.F., Huang, W.B., Chen, F.W., et al., 2012. Classification and Evaluation Criteria of Shale Oil and Gas Resources: Discussion and Application. *Petroleum Exploration and Development*, 39(2): 249–256 (in Chinese with English abstract).
- Martini, A.M., Walter, L.M., Ku, T.C.W., et al., 2003. Microbial Production and Modification of Gases in Sedimentary Basins: A Geochemical Case Study from a Devonian Shale Gas Play, Michigan Basin. *AAPG Bulletin*, 87(8): 1355–1375. doi: 10.1306/031903200184
- Moernaut, J., Wiemer, G., Reusch, A., et al., 2017. The Influence of Overpressure and Focused Fluid Flow on Subaqueous Slope Stability in a Formerly Glaciated Basin: Lake Villarrica (South-Central Chile). *Marine Geology*, 383: 35–54. doi: 10.1016/j.margeo.2016.11.012
- Pollastro, R.M., Jarvie, D.M., Hill, R.J., et al., 2007. Geologic Framework of the Mississippian Barnett Shale, Barnett-Paleozoic Total Petroleum System, Bend Arch-Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 405–436. doi: 10.1306/10300606008
- Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2006. Sediment Geochemistry of the Lower Jurassic Gordondale Member, Northeastern British Columbia. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 54(4): 337–365. doi: 10.2113/gscpgbull.54.4.337
- Song, W.H., Yao, J., Li, Y., et al., 2016. Apparent Gas Permeability in an Organic-Rich Shale Reservoir. *Fuel*, 181: 973–984. doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.011
- Su, Y. L., Wang, W. D., Sheng, G. L., 2014. Compound Flow Model of Volume Fractured Horizontal Well. *Acta Petrolei Sinica*, 35(3): 504–510 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J.J., Dong, M.Z., Yang, Z.H., et al., 2017. Investigation of Methane Desorption and Its Effect on the Gas Production Process from Shale: Experimental and Mathematical Study. *Energy & Fuels*, 31(1): 205–216. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02033
- Wang, J.J., Wang, B., Li, Y.J., et al., 2016a. Measurement of Dynamic Adsorption-Diffusion Process of Methane in Shale. *Fuel*, 172: 37–48. doi: 10.1016/j.fuel.2015.12.069
- Wang, J.J., Yang, Z.H., Dong, M.Z., et al., 2016b. Experimental and Numerical Investigation of Dynamic Gas Adsorption/Desorption-Diffusion Process in Shale. *Energy & Fuels*, 30(12): 10080–10091. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01447
- Wang, X.Q., Zhai, Z.Q., Jin, X., et al., 2016. Molecular Simulation of CO₂/CH₄ Competitive Adsorption in Organic Matter Pores in Shale under Certain Geological Conditions. *Petroleum Exploration and Development*, 43(5): 772–779 (in Chinese with English abstract).
- Xie, W. Y., Li, X. P., Zhang, L. H., et al., 2014. Two-Phase Pressure Transient Analysis for Multi-Stage Fractured Horizontal Well in Shale Gas Reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21: 691–699. doi: 10.1016/j.jngse.2014.09.027
- Zeng, X.L., Liu, S.G., Huang, W.M., et al., 2011. Comparison of Silurian Longmaxi Formation Shale of Sichuan Basin in China and Carboniferous Barnett Formation Shale of Fort Worth Basin in United States. *Geological Bulletin of China*, 30(2–

- 3):372—384 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J.C., Jin, Z.J., Yuan, M.S., 2004. Reservoir Mechanism of Shale Gas and Its Distribution. *Natural Gas Industry*, 24(7): 15—18, 131—132 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, C.P., Lun, Z.M., Wang, W.H., et al., 2016. Isothermal Adsorption Experiment of Full-Diameter Shale Core in Longmaxi Formation under Reservoir Condition. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 23(6): 749—752 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y.S., Meng, Q.R., Kang, T.H., et al., 2008. Micro-CT Experimental Technology and Meso-Investigation on Thermal Fracturing Characteristics of Granite. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 27(1): 28—34 (in Chinese with English abstract).
- 何艳青,王璐,张焕芝,2015.美国残油区有望成为增储上产新领域.石油科技论坛,34(2): 62—66, 70.
- 降文萍,张群,崔永君,等,2014.煤吸附气体的量子化学特性及其应用.天然气地球科学,25(3): 444—452.
- 卢双舫,黄文彪,陈方文,等,2012.页岩油气资源分级评价标准探讨.石油勘探与开发,39(2): 249—256.
- 苏玉亮,王文东,盛广龙,2014.体积压裂水平井复合流动模型.石油学报,35(3): 504—510.
- 王晓琦,翟增强,金旭,等,2016.地层条件下页岩有机质孔隙内CO₂与CH₄竞争吸附的分子模拟.石油勘探与开发,43(5): 772—779.
- 曾祥亮,刘树根,黄文明,等,2011.四川盆地志留系龙马溪组页岩与美国Fort Worth盆地石炭系巴奈特组页岩地质特征对比.地质通报,30(2—3): 372—384.
- 张金川,金之钧,袁明生,2004.页岩气成藏机理及分布.天然气工业,24(7): 15—18, 131—132.
- 赵春鹏,伦增珉,王卫红,等,2016.储层条件下龙马溪组全直井页岩吸附实验.断块油气田,23(6): 749—752.
- 赵阳生,孟巧荣,康天合,等,2008.显微CT试验技术与花岗岩热破裂特征的细观研究.岩石力学与工程学报,27(1): 28—34.

附中文参考文献

- 催青,高金龙,2011.世界页岩气勘探开发技术及我国勘探前景.内蒙古石油化工,(17): 122—124.
- 郭为,熊伟,高树生,等,2013.温度对页岩等温吸附/解吸特征影响.石油勘探与开发,40(4): 481—485.