

水蒸气吸附法和氮气吸附法 在表征页岩孔隙结构中的对比分析

沈伟军^{1,2} 郭伟^{3,4} 李熙喆^{3,4} 鲁晓兵^{1,2} 胡新海^{3,4} 刘洪林^{3,4}

1. 中国科学院力学研究所 2. 中国科学院大学 3. 中国石油勘探开发研究院 4. 国家能源页岩气研发(实验)中心

摘 要 为了给页岩孔隙结构的表征和研究提供新的思路,分别采用水蒸气吸附法和低温氮气吸附法对美国俄克拉荷马州伍德福德(Woodford)页岩区带的泥盆系富含有机质页岩样品的微观孔隙结构进行了实验研究,对比分析了页岩水蒸气吸附和氮气吸附机理,计算比较了页岩的比表面积、孔径分布等孔隙结构参数。结果表明:①页岩的水蒸气吸附和氮气吸附曲线具有相似的变化特征,都属于II型曲线;②随着相对压力的增加,水蒸气和氮气吸附等温线上升缓慢,在页岩孔隙中出现了单层吸附、多层吸附和毛细孔凝聚现象;③水蒸气和氮气吸附解吸曲线均不重合,出现了滞后现象;④水蒸气吸附测得的页岩比表面积比氮气吸附测得的比表面积大,这是因为水蒸气分子较小可以进入更多的微孔隙,水蒸气具有极性很容易被吸附到页岩黏土颗粒的表面,从而与黏土颗粒表面的阳离子形成结合水;⑤水蒸气吸附法计算的孔径分布主要在中孔和大孔范围内,而氮气吸附法的计算结果包含着微孔、中孔和大孔,另外,在计算孔径分布时还需要考虑吸附层的影响。

关键词 页岩 孔隙结构 水蒸气吸附法 氮气吸附法 吸附解吸 毛细孔凝聚 比表面积 孔径 Woodford 页岩

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.S1.011

0 引言

页岩的孔隙结构作为页岩气的储集空间和运移通道,不仅影响着页岩气的储集和吸附能力,而且影响着页岩气的渗流特性^[1-3]。因此,开展页岩孔隙结构的研究,不仅有助于认识页岩储层本身基本特征和储集性能,而且对页岩含气性评价和勘探开发具有重要的理论和现实意义。

目前,研究页岩储层孔隙结构的技术方法很多,包括铸体薄片分析、扫描电镜法、高压压汞法和氮气吸附法等^[4-10]。采用铸体薄片分析时,由于光学显微镜分辨率的限制,很难观察到铸体薄片中的纳米级孔隙。虽然高分辨率扫描电镜结合氩离子抛光技术和纳米CT扫描可以对页岩微孔发育形态、连通性进行比较精细描述,但是在测定孔隙大小分布时,由于统计数据缺乏代表性,并不能全面地展现页岩的储集空间。高压压汞法测试范围一般为3 nm~1 mm,但当页岩孔隙十分微小时,液体汞不易进入纳米孔隙且高压压汞法容易造成人工裂隙。因此该方法不利于纳米级孔隙的测定。氮气吸附法探测下限为2 nm,可用于测试微孔和中孔,有效地反映材料中纳米孔隙的

分布情况,在孔隙结构测试方面得到了广泛的应用。但是,国内外学者如Mikhail^[11]、黄成毅^[12]和陈琼^[13]等的研究成果指出,对于有些微小孔隙,由于孔太小或进口太狭窄,氮气分子不能进入而水蒸气分子却能进入。水蒸气吸附作为表征孔隙结构的一种重要方法,在许多方面已得到了广泛的应用^[14-16]。目前采用水蒸气吸附法来表征页岩孔隙结构的研究还比较缺乏。为此,本文分别采用水蒸气吸附和氮气吸附实验对页岩吸附解吸特征和孔隙结构进行研究,分析对比了上述两种方法在表征孔隙结构方面的差别,以期对页岩孔隙结构的表征和研究提供新的思路。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

页岩样品采自美国俄克拉荷马州伍德福德(Woodford)页岩区带泥盆系地层的4口不同深度的页岩气井,其上覆地层为梧桐石灰石、下伏地层为亨顿石灰石。首先,页岩样品在室内被粉碎,然后将其通过不同目数(250~800 μm)的筛网分离成不

同范围的粒径颗粒，进而分别采用有机碳分析仪、X 射线衍射仪对页岩样品的有机碳含量、矿物组成进行实验测试和分析，结果如表 1 所示。

表 1 页岩样品的有机碳含量和矿物组分表

| 样品编号 | 无机碳含量 | 有机碳含量 | 矿物组分 |
|------|-------|-------|------------|
| 1 | 0.40% | 3.89% | 石英、伊利石 |
| 2 | 0 | 7.11% | 石英、伊利石 |
| 3 | 0.46% | 5.61% | 石英、伊利石 |
| 4 | 3.61% | 2.68% | 石英、伊利石、方解石 |
| 5 | 0 | 5.54% | 石英、伊利石 |

1.2 氮气吸附解吸实验

页岩的氮气等温吸附测试采用 Quantachrome 公司的 Autosorb-1 型全自动比表面和孔径分布分析仪，依照标准的测定程序进行测试，得到了各样品的 77.4 K 氮气等温吸附解吸曲线。该仪器孔径测量范围为 0.35 ~ 400 nm，吸附解吸相对压力范围为 0.004 ~ 0.995，孔体积最小可测至 0.000 1 cm³/g，比表面积可检测至 0.000 5 m²/g。实验过程如下：选取粒径介于 500 ~ 800 μm 的样品质量 0.5 g，然后用纯度为 99.99% 的氮气开展吸附 / 解吸实验，测量 77.4 K 温度下不同相对压力 ($p/p_0=0.02 \sim 0.99$) 的氮气吸附和解吸量，分别以相对压力、单位质量页岩样品的吸附解吸量为横、纵坐标，绘制页岩氮气吸附解吸等温曲线。

1.3 水蒸气吸附解吸实验

页岩的水蒸气吸附解吸实验采用如图 1 所示的吸附解吸装置，其原理主要是根据页岩中水分浓度与外界水分浓度的平衡关系。将干燥页岩样品放在一个湿度恒定的环境中，由饱和盐溶液所控制，不同湿度下的饱和盐溶液如表 2 所示。相对湿度指空

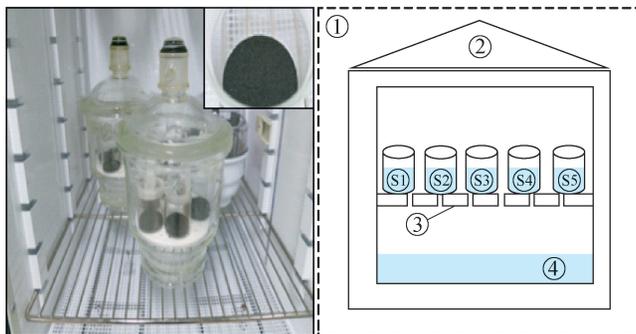


图 1 页岩的水蒸气吸附—解吸示意图

注：①恒温箱；②玻璃器皿，S1、S2、S3、S4、S5 分别为装有不同页岩样品的广口瓶；③支撑；④饱和的盐溶液

表 2 不同湿度下的饱和盐溶液表^[17]

| 饱和盐溶液 | 不同温度下的相对湿度 | |
|--------------------------------|------------|--------|
| | 30 °C | 50 °C |
| LiCl | 11.28% | 11.10% |
| MgCl ₂ | 32.44% | 30.54% |
| NaBr | 56.03% | 50.93% |
| NaNO ₃ | 73.14% | 69.04% |
| KCl | 83.62% | 81.10% |
| KNO ₃ | 92.31% | 84.78% |
| K ₂ SO ₄ | 97.00% | 95.82% |

气中水气压 (p) 与饱和水气压 (p_0) 的百分比，也称相对压力 (p/p_0)^[18]。当页岩中水分湿度小于外界环境湿度，页岩发生水蒸气扩散吸附，页岩中水分含量增加；反之，当页岩中水分湿度大于外界环境湿度，页岩发生水蒸气扩散解吸，页岩中水分含量减少。在这段时间内页岩的质量变化量，即页岩的水蒸气吸附（解吸）量。

页岩的吸附解吸实验过程如下。

1) 样品的制备：首先选取粒径介于 500 ~ 800 μm 的页岩样品 1 ~ 5 分别置于 5 个广口瓶中，使用天平称出其质量；接着，将各个样品放置在烘干箱 (110 °C，24 h) 中烘干；然后将各个样品取出，放置在装有干燥剂的玻璃器皿中，待至各样品冷却至室温；最后称其质量，称完后放回玻璃器皿中。

2) 页岩的等温吸附实验：首先将装有各个页岩样品的广口瓶放置于底部装有饱和 LiCl 盐溶液的玻璃器皿中 (图 1)，随后将其放置于 30 °C 的恒温箱中，间隔一段时间后取出称量，当称量结果不再发生变化时，认为页岩的水蒸气吸附达到平衡；其次，将装有页岩的广口瓶从玻璃器皿中取出，放置在烘干箱 (110 °C，24 h) 中烘干，烘干后称量，再将其放置于饱和 MgCl₂ 盐溶液中进行吸附实验，随后依次进行 NaBr、NaNO₃、KCl、KNO₃、K₂SO₄ 等温吸附实验。然后，开展页岩 50 °C 水蒸气吸附实验，其步骤与 30 °C 等温吸附实验相同。

3) 页岩的等温解吸实验：当页岩在 50 °C 的饱和 K₂SO₄ 盐溶液吸附平衡时，开始准备 50 °C 等温解吸实验。将装有页岩的广口瓶从底部装有饱和 K₂SO₄ 盐溶液的玻璃器皿中取出，放置于底部装有饱和 KNO₃ 盐溶液的玻璃器皿中，然后放入 50 °C 的恒温箱中进行水蒸气解吸实验，间隔一段时间后取出称量，当相邻几次称量结果不再发生变化时，页岩的水蒸气解吸就达到平衡。其后，按照相同的实验步

骤依次放入 KCl、NaNO₃、NaBr、MgCl₂、LiCl 饱和盐溶液进行解吸实验。

2 基础理论

2.1 等温吸附模型

为了解释气体分子在固体表面的吸附现象，基于 Langmuir 吸附模型^[19]，Brunauer 等^[20]提出了 BET 等温吸附模型，用于描述气体在固体上多分子层吸附。BET 模型假设气体分子可以在固体上吸附无数多层，各层之间没有相互作用，Langmuir 吸附理论对每一单分子层成立，其形式为：

$$\frac{1}{q\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)-1\right]} = \frac{c-1}{q_m c} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{q_m c} \quad (1)$$

将 BET 等温吸附模型进一步简化，其形式为：

$$q = \frac{q_m p c}{(p_0 - p)\left[1 - (p/p_0) + c(p/p_0)\right]} \quad (2)$$

式中 q 表示气体的吸附量； q_m 表示单分子层的最大吸附量； c 表示 BET 常数； p 表示被吸附气体在吸附温度下平衡时的压力； p_0 表示饱和蒸气压。

基于多层吸附理论，为了描述水分子在固体上发生吸附现象，Guggenheim^[21]提出了 GAB 等温吸附模型，其形式为：

$$q = \frac{q_m c_G k_G (p/p_0)}{\left[1 - k_G (p/p_0)\right] \left[1 - k_G (p/p_0) + c_G k_G (p/p_0)\right]} \quad (3)$$

式中 c_G 和 k_G 表示 GAB 常数，与单层和多层吸附性质有关；GAB 模型是 BET 模型的扩展形式，当 $k_G=1$ 时，GAB 模型就变成 BET 模型。

2.2 比表面积计算

当气体在固体上发生吸附时，BET 等温吸附模型常用于确定吸附剂的比表面积，采用相对压力 p/p_0 介于 0.05 ~ 0.35 的吸附结果计算。这是因为在这个相对压力范围内，固体表面气体覆盖率为 0.5 ~ 1.5，气体吸附才符合 BET 模型。根据式 (1) 的线性回归可计算单分子层的最大吸附量，那么其比表面积 A_s 可表示为：

$$A_s = \left(\frac{q_m N a_m}{22\,414}\right) \times 10^{18} \quad (4)$$

式中 N 表示 Avogadro 常数， 6.022×10^{23} ； a_m 表示一个吸附分子在试样表面所占的面积；要是吸附层为六方密堆积结构，那么水分子的 $a_m(\text{H}_2\text{O})=0.108 \times 10^{-18} \text{ nm}^2$ ，氮气分子的 $a_m(\text{N}_2)=0.108 \times 10^{-18} \text{ nm}^2$ 。

2.3 孔径分布计算

对于氮气吸附，孔径分布主要采用 BJH (Barrett Joyner Halenda 的缩写) 方法^[22]进行计算，其计算形式为：

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n/2}\right)^2 \times \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{cj}\right) \quad (5)$$

式中 V_{pn} 表示孔隙容积； r_{pn} 表示最大孔体积； r_{kn} 表示毛细管半径； t_n 表示吸附的氮气层厚度； V_n 表示毛细管体积； A_{cj} 表示先前排空后的面积。

对于水蒸气吸附，基于圆柱形孔隙假设，在平衡状态时有效孔隙尺寸（直径）与相对蒸气压的关系可以采用 Kelvin 方程表示，其形式为：

$$d_k = \frac{4\gamma V}{RT \ln(p/p_0)} \quad (6)$$

式中 d_k 表示孔隙的 Kelvin 直径； γ 表示水的界面张力； R 表示理想气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol/K}$ ； T 表示温度； V 表示水的摩尔体积， $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

实际上，孔隙的真实直径比 Kelvin 直径大，这是因为孔隙内存在一定厚度的吸附层，如图 2 所示。假设吸附层厚度为 t ，那么真实的孔隙直径 (d) 则可表示为：

$$d = d_k + 2t \quad (7)$$

对于水蒸气吸附，黄成毅^[12]提出了计算吸附层厚度的经验式，其形式为：

$$t = -\frac{3.48}{\left(\ln \frac{p}{p_0}\right)^{1/3}} \quad (8)$$

根据实验结果，可以得到不同相对压力 p/p_0 条件下页岩孔隙平衡态的吸附量 W (g/g)。结合式 (3)，

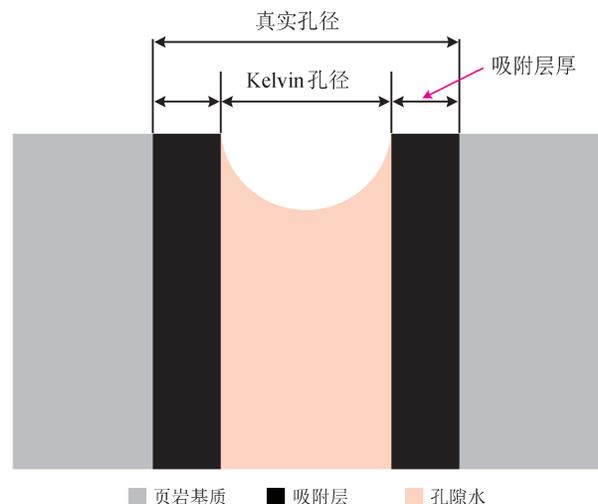


图 2 水蒸气等温吸附平衡孔径示意图

式 (6)、式 (7) 和式 (8)，那么吸附量与孔隙直径 d 的关系可表示为：

$$q = q(p/p_0) = q(d) \quad (9)$$

若在平衡时，吸附水和毛细水的密度与常态水密度相同，那么孔隙体积即孔隙尺寸分布函数则可表示为：

$$v = \frac{q(p/p_0)}{\rho} = \frac{q(d)}{\rho} \quad (10)$$

3 实验结果与讨论

3.1 吸附等温线

页岩的氮气吸附曲线和水蒸气吸附曲线分别如图 3、4 所示。由图 3、4 可以看出，页岩的氮气吸附和水蒸气吸附曲线具有相似的变化特征。根据国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的分类^[23]，页岩的氮气吸附和水蒸气吸附曲线都属于 II 型。对于氮气吸附，在 $p/p_0 < 0.6$ 时，吸附等温线上升缓慢，呈线性增长，主要是氮气在页岩表面的单分子层吸附和页岩上的多分子层吸附。随着相对压力的继续升高，等温线出现了快速上升，呈现出下凹的形状，甚至到相对压力接近饱和蒸气压力时也没有达到饱和状态，这是因为氮气在页岩的表面发生毛细孔凝聚。

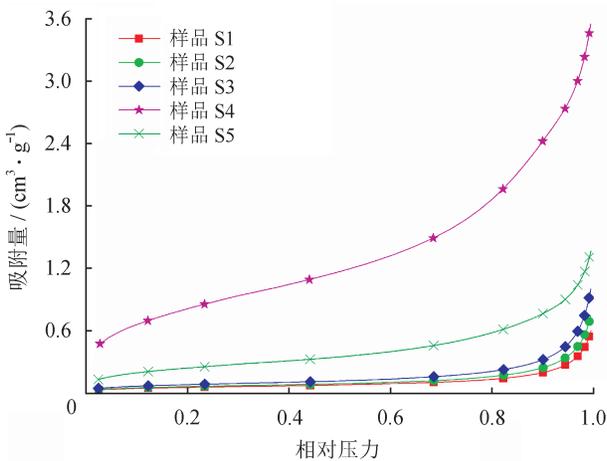


图 3 页岩的氮气等温吸附曲线图

对于水蒸气吸附，在 $p/p_0 < 0.83$ 时，水蒸气吸附等温线缓慢上升，呈近似线性增长，水蒸气在页岩表面发生了单分子层、多分子层吸附。随着相对压力的继续升高，水蒸气含量急剧增加，吸附量几乎是前段吸附量的 1 倍，水蒸气在页岩的孔隙中出现毛细孔凝聚现象，从而引起水蒸气吸附量急剧增加。值得注意的是，样品 4 的氮气吸附量比其他样品的

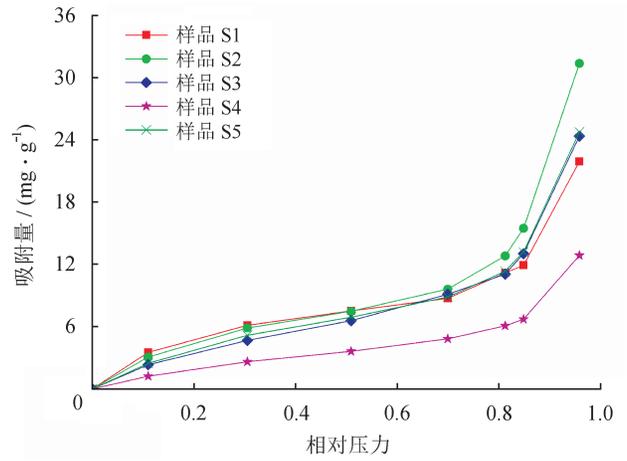


图 4 页岩的水蒸气等温吸附曲线图

吸附量大，而对应的水蒸气吸附量却最小，这是因为样品 4 含有方解石，方解石的存在会抑制页岩对水蒸气的吸附。Kerisit^[24]、Rahaman^[25] 和 Schultz 等^[26] 的研究成果表明：方解石具有弱亲水性特征，所以含有方解石的页岩会有相对较低的水吸附能力。

3.2 吸附解吸曲线

页岩的氮气吸附解吸曲线和水蒸气吸附解吸曲线分别如图 5、6 所示。根据 IUPAC 的分类，页岩氮气吸附滞后曲线可分为两种类型：样品 1、2、3 的滞后曲线属于 H3 型滞后曲线，样品 4、5 的滞后曲线属于 H2 型和 H3 型的结合类型。H2 型滞后曲线，随着相对压力的增加，吸附曲线缓慢上升，吸附、解吸曲线之间越来越大，形成很大的滞后。这反映的孔隙类型是墨水瓶孔等无定形孔隙，微孔比较发育，充当孔隙“瓶颈”。这类孔隙不利于页岩气的流动，但有利于页岩气的吸附聚集。H3 型滞后曲线，随着相对压力的增加，吸附、解吸曲线均缓慢上升，在相对压力接近 1 时吸附量开始迅速增加，滞后环较小。

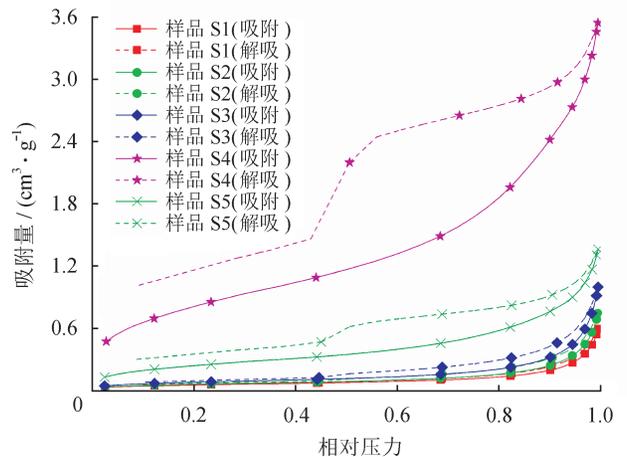


图 5 页岩的氮气等温吸附解吸曲线图

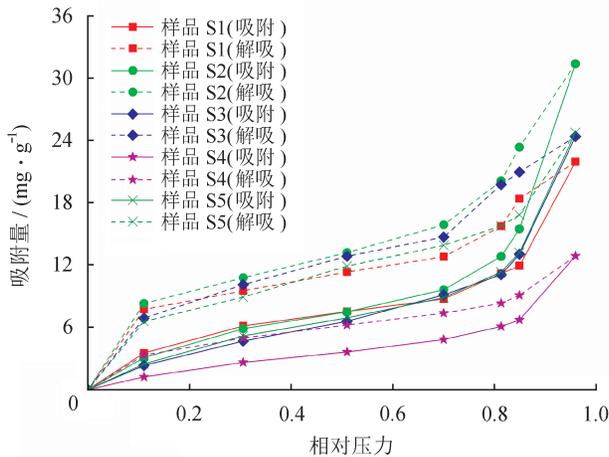


图6 页岩的水蒸气等温吸附解吸曲线图

这反映的孔隙是四周开放的平行板孔，各个孔径段（微孔、中孔、大孔）均发育，其连通性很好。这类孔隙有利于页岩气的运移。

与氮气不同的是，页岩水蒸气吸附解吸曲线均属于H3型滞后后曲线。在整个相对压力区间，各个页岩样品的水蒸气吸附和解吸曲线均不重合，出现了吸附滞后现象。页岩的水蒸气解吸曲线在吸附曲线的上方，水蒸气并没有从页岩上完全解吸出来。在相对压力 $p/p_0 < 0.83$ 时，吸附滞后曲线的形状很接近，这一吸附是页岩的单分子层、多分子层吸附过程；在相对压力 $p/p_0 > 0.83$ 时，吸附滞后曲线的形状发生了变化，这是因为吸附的水蒸气在页岩的孔隙中发生了凝聚现象。

3.3 比表面积

根据氮气等温吸附实验测试的数据和BET理论，采用 $(p/p_0)/[q \times (1 - p/p_0)]$ 对相对压力 p/p_0 作图，以样品1为例计算比表面积（图7）。由图7可以看出，样品1的拟合曲线基本为直线，相关系数接近1，说明氮气分子单层吸附效果很好。根据式(1)和式(4)分别计算页岩吸附氮气的单层饱和吸附量及其对应的比表面积，采用相同方法计算其他样品吸附氮气和水蒸气的比表面积，结果如表3所示。对于水蒸气吸附，Quirk^[27]的研究指出，采用BET方法计算的比表面会偏高，这是因为在这过程中需要考虑水化作用。Dosunmu^[28]、Emmanuel^[29]的研究认为，GAB等温模型可以用于描述和预测页岩的水蒸气，采用GAB模型计算比表面与BET方法相同（这是因为GAB模型是BET模型的扩展形式），结果如表3所示。

由表3可以看出，对于水蒸气吸附，采用BET模型计算出的比表面积比GAB模型计算的比表面积

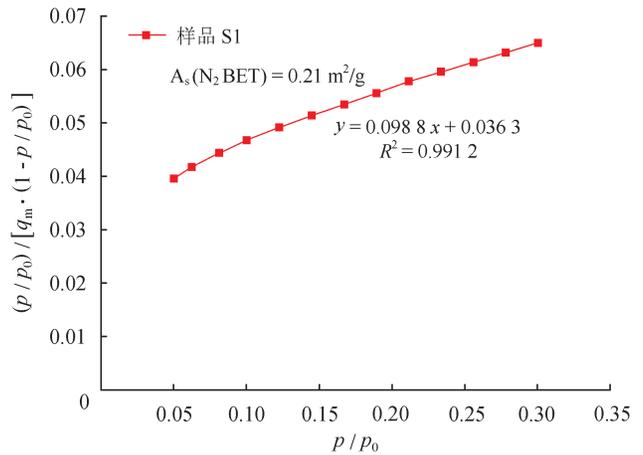


图7 页岩的氮气等温吸附解吸曲线图

表3 氮气、水蒸气测试下的页岩比表面积计算结果表

| 样品编号 | 氮气、水蒸气测试的比表面积 / (m ² · g ⁻¹) | | |
|------|---|------------------------|------------------------|
| | BET (N ₂) | BET (H ₂ O) | GAB (H ₂ O) |
| 1 | 0.21 | 17.50 | 13.40 |
| 2 | 0.24 | 18.40 | 13.20 |
| 3 | 0.31 | 15.00 | 12.80 |
| 4 | 3.03 | 8.70 | 7.20 |
| 5 | 0.91 | 17.10 | 13.10 |

大。这一研究结果与先前Quirk的研究成果一致。由表3还可以看出，页岩氮气吸附实验得到的比表面积比水蒸气吸附实验得到的比表面积小，这是因为氮气分子是惰性气体，单个分子占有的体积比水蒸气大，对于有些微小孔隙，氮气分子不能进入。然而，对于水蒸气，极性水分子却可以很容易被吸附到页岩中黏土颗粒表面，从而与黏土颗粒表面的阳离子形成结合水，浸润黏土颗粒表面，最终进入到层间。因此，最终水蒸气单分子层吸附质量比氮气吸附质量多，从而相应的比表面积比较大。

3.4 孔径分布

对于氮气吸附，根据BJH方法计算出各页岩样品的孔径分布曲线，如图8所示。由图8可以看出，所有页岩样品的孔径分布十分复杂，范围很广，孔径曲线均出现了多个不同的峰值，出现峰值的孔径主要分布在2.6 ~ 10.0 nm，这说明该范围内孔隙出现的概率最大。根据IUPAC的标准分类，可知该页岩的孔径主要集中在中孔的范围以内，也含有一定量的大孔，这才引起孔径分布曲线最后出现“拖尾”的现象。对于水蒸气吸附，采用式(10)来计算页岩孔隙尺

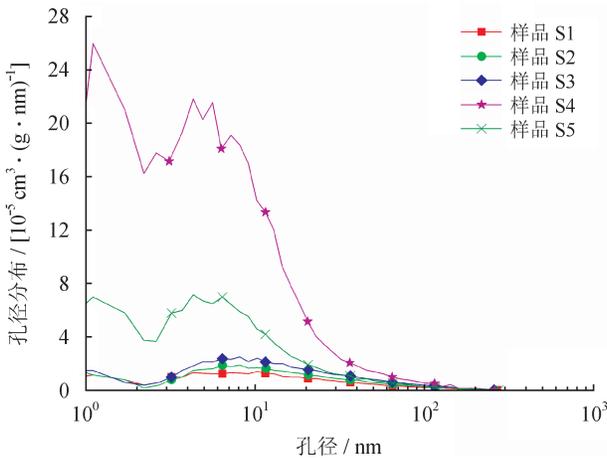


图 8 氮气吸附测试的孔径分布图

寸分布,如图 9 所示。由图 9 可以看出,采用水蒸气吸附计算的孔径分布主要在中孔和大孔范围内,其分布趋势与氮气吸附的结果相似,但是并不能反映 10 nm 以下的孔径分布。另外,当考虑表面层吸附时,页岩孔径分布的计算结果比不考虑时存在很大差别。因此,吸附层对孔径分布的计算结果影响很大。

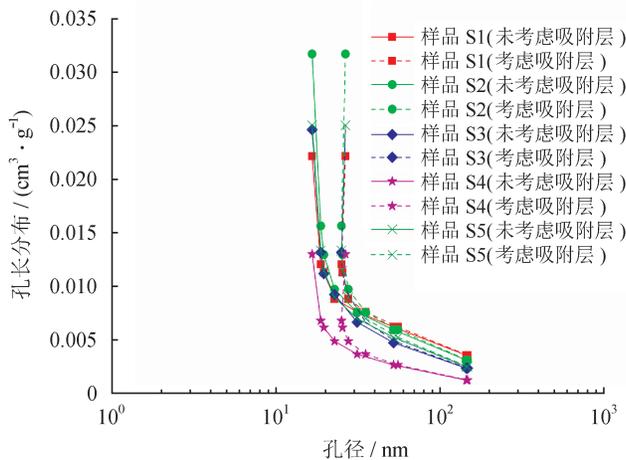


图 9 水蒸气吸附测试的孔径分布图

4 结 论

1) 页岩的水蒸气吸附和氮气吸附曲线具有相似的变化特征,都属于 II 型曲线。随着相对压力的增加,水蒸气和氮气吸附等温线上升缓慢,均呈线性增长,在相对压力高时,页岩孔隙中出现了毛细孔凝聚现象。

2) 页岩的水蒸气吸附解吸滞后曲线均属于 H3 型,而氮气滞后曲线表现出多种类型。页岩的水蒸气吸附与矿物组成密切相关,方解石会抑制页岩的水蒸气吸附。

3) 水蒸气吸附测得的比表面积比氮气吸附测得

的比表面积大,单位质量的页岩对水蒸气的吸附量比氮气的吸附量多。这是因为氮气分子较大,不能进入所有微小孔隙且与黏土颗粒作用非常弱。然而水蒸气分子较小,可以进入更多的微小孔隙。这是因为水蒸气具有极性,很容易吸附在黏土矿物表面,从而与黏土颗粒表面的阳离子形成结合水,浸润黏土颗粒表面,最终进入到层间。

4) 水蒸气吸附计算的孔径分布与氮气吸附计算的孔径分布存在着很大的差距。采用水蒸气吸附计算的孔径分布主要在中孔和大孔范围内,而氮气吸附的结果包含着微孔、中孔和大孔。当计算孔径分布时,还需要考虑吸附层的影响。

致谢:感谢美国能源部国家能源技术实验室“水在页岩裂缝中流动作用机理(No. 102972-001)”项目和科技计划课题 973“中国南海相页岩气高效开发的基础研究(No. 2013CB228000)”的资助,以及 Oklahoma Geological Survey 的 Brian Cardott 博士, Lawrence Berkeley National Laboratory 的 Tokunaga K. Tetsu 研究员、Jiamin Wan 研究员和 Wenming Dong 博士在研究中的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] Shen Weijun, Wan Jiamin, Tokunaga TK, Kim Y & Li Xizhe. Porosity calculation, pore size distribution and mineral analysis within shale rocks: application of scanning electron microscopy[J]. Electronic Journal of Geotechnical Engineering, 2015, 20: 11477-11490.
- [2] Shen Weijun, Xu Yanmei, Li Xizhe, Huang Weigang & Gu Jiangrui. Numerical simulation of gas and water flow mechanism in hydraulically fractured shale gas reservoirs[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016, 35: 726-735.
- [3] 陈生蓉, 帅琴, 高强, 田亚, 徐生瑞, 黄云杰. 基于扫描电镜—氮气吸附和压汞法的页岩孔隙结构研究 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(6): 636-642.
- [4] Watson AT & Mudra J. Characterization of Devonian shales with x-ray-computed tomography[J]. SPE Formation Evaluation, 1994, 9(3): 209-212.
- [5] Walls J & Armbruster M. Shale reservoir evaluation improved by dual energy x-ray CT imaging[J]. Journal of Petroleum Technology, 2015, 64(11): 28-32.
- [6] Curtis M, Ambrose R & Sondergeld C. Structural characterization of gas shales on the micro and nano-scales[C]. SPE, 2010.
- [7] Javadpour F. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone)[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(8): 16-21.
- [8] Zhang H, Bai B, Song K & Elgmati MM. Shale Gas Hydraulic flow unit identification based on SEM-FIB tomography[C]. SPE, 2012.
- [9] Clarkson CR, Wood J, Burgis SE, Aquino SD, Freeman M &

- Birss VI. Nanopore structure analysis and permeability predictions for a tight gas/shale reservoir using low-pressure adsorption and mercury intrusion techniques[C]//SPE Americas Unconventional Resources Conference. 2012: 112-119.
- [10] DAIGLE H, Johnson A, Gips JP & Sharma M. Porosity evaluation of shales using NMR secular relaxation[C]//Unconventional Resources Technology Conference. 2014: 2879.
- [11] Mikhail RS, Copeland LE & Brunauer S. Pore structures and surface areas of hardened portland cement pastes by nitrogen adsorption [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1964, 42(42), 426-438.
- [12] 黄成毅, 张启元, 严继民. 采用水蒸气吸附的孔结构分析方法的研究——吸附层厚及孔径分布的计算 [J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(4):59-71.
- [13] 陈琼. 黏土吸附结合水动力学模型及机理研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [14] 罗明勇, 曾强, 庞晓赞, 李克非. 水蒸气等温吸附表征水泥基材料孔隙结构 [J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1401-1408.
- [15] Julius Hagymassy Jr, Stephen Brunauer. Pore structure analysis by water vapor adsorption. II. Analysis of five silica gels[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1970, 33(2): 317-327.
- [16] Gammage RB, Holmes HF, Jr ELF & Glasson DR. Pore structures induced by water vapor adsorbed on non-porous lunar fines and ground calcite[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1974, 47(2): 350-364.
- [17] Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1979, 7(4): 59-71.
- [18] Tokunaga TK, Olson KR & Wan J. Moisture characteristics of Hanford gravels: Bulk, grain-surface, and intragranular components[J]. Vadose Zone Journal, 2003, 2(3): 322-329.
- [19] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(11): 2221-2295.
- [20] Brunauer S, Emmett PH & Teller E. Adsorption of gases in multi molecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309-319.
- [21] Guggenheim EA. Application of statistical mechanics[M]. Oxford: Clarendon Press, 1966.
- [22] Villarroel-Rocha J, Barrera D & Sapag K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 200(200): 68-78.
- [23] Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure & Applied Chemistry, 1982, 54(11): 2201-2218.
- [24] Kerisit S & Parker SC. Free energy of adsorption of water and metal ions on the [1014] calcite surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126 (32) : 10152-61.
- [25] Rahaman A, Grassian VH & Margulis CJ. Dynamics of water adsorption onto a calcite surface as a function of relative humidity[J] Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(6): 2109-2115.
- [26] Schultz LN, Andersson MP, Dalby KN, Muter D, Okhrimenko D V, Fordsmand H, et al. High surface area calcite[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 371(10): 34-38.
- [27] Quirk JP. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T. equation[J]. Soil Science, 1955, 80(6): 423-430.
- [28] Dosunmu A & Okoro E. Determination of moisture adsorption isotherm of shale from Agbada Formation using GAB model[J]. Research Journal of Engineering Sciences, 2012, 1(4): 27-33.
- [29] Emmanuel OE & Dosunmu A. Experimental analysis of shale for evaluating shale drilling fluid interaction in Agbada Formation[J]. British Journal of Applied Science & Technology, 2014, 4(35): 4878-4907.

(收稿日期 2017-04-20 编辑 居维清)