

doi:10.3799/dqkx.2017.093

渝东北下寒武统牛蹄塘组页岩微纳孔隙结构特征

王朋飞^{1,2}, 姜振学^{1,2*}, 李卓^{1,2}, 陈磊^{1,2}, 王国臻^{1,2}, 黄璞^{1,2}, 阴丽诗^{1,2}

1. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2. 中国石油大学非常规天然气研究院, 北京 102249

摘要: 中国南方下寒武统牛蹄塘组页岩是目前页岩气勘探的主要目的层位之一, 然而在渝东北地区其勘探效果不尽如人意, 原因在于其孔隙结构特征并未清楚。采用聚焦离子束扫描电子显微镜、纳米 CT 和气体吸附实验等方法对渝东北地区下寒武统牛蹄塘组页岩微纳孔隙结构进行了定量表征。结果表明, 牛蹄塘组页岩的微纳孔隙类型主要为无机质孔隙, 包括粒间孔和粒内孔, 而 N₂ 吸附滞后环类型属于 H4 型, 对应孔隙类型为单边狭缝型孔隙; 牛蹄塘组页岩的平均总孔体积为 0.0317 mL/g, 平均总比表面积为 34.57 m²/g。牛蹄塘组页岩过高的演化程度导致有机质孔隙不发育, 进而导致其微纳孔隙具有较差的连通性; 中孔贡献了绝大部分的孔体积, 而微孔则贡献了相对较多的比表面积。

关键词: 渝东北; 下寒武统; 牛蹄塘组页岩; 孔隙结构; 石油地质。

中图分类号: P618.12

文章编号: 1000-2383(2017)07-1147-10

收稿日期: 2016-10-23

Micro-Nano Pore Structure Characteristics in the Lower Cambrian Niutitang Shale, Northeast Chongqing

Wang Pengfei^{1,2}, Jiang Zhenxue^{1,2*}, Li Zhuo^{1,2}, Chen Lei^{1,2}, Wang Guozhen^{1,2}, Huang Pu^{1,2}, Yin Lishi^{1,2}

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

2. Unconventional Natural Gas Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract: Lower Cambrian Niututang Formation shale in south China is one of the main target zones for shale gas exploration. However, the exploration of shale in northeastern Chongqing is not satisfactory as the pore structure of the shale is unclear. This study examined pores in shale samples from the Niutitang Formation using focused ion-beam scanning electron microscopy, nano-CT, and gas adsorption analysis. Results show that pores in Niutitang shale are rare and have small diameters and poor connectivity. Most Niutitang-shale pores are inorganic pores, including intraparticle and intergranular pores. N₂ adsorption hysteresis loop of Niutitang shale belongs to type H4 corresponding to narrow slit pore. The average total pore volume of the Niutitang shale is 0.0317 mL/g, and the average total surface area is 34.57 m²/g. Over-high thermal evolution degree resulting small number of organic pores and poor connectivity of micro-nano pores in Niutitang shale. Mesopores contributed most of the pore volume and micropores contributed more pore surface area than that of mesopores.

Key words: northeast Chongqing; lower Cambrian; the Niutitang shale; pore structure; petroleum geology.

前人研究表明, 页岩的孔隙结构对甲烷等烃类气体的储存和运移起着非常重要的作用(Loucks and Ruppel, 2007; Loucks et al., 2009, 2012)。决定页岩孔隙结构的要素包括孔径、孔体积、比表面积、连通性

及空间分布等因素, 而这些因素同时又决定着页岩储层的储集能力(Clarkson et al., 2013; Miliken et al., 2013)。因此, 页岩的孔隙结构特征对预测页岩气的产能具有重要意义, 直接影响着页岩气的勘探与开发。

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41472112); 国土资源部南方页岩气基础地质调查工程项目(No.12120114046701)。

作者简介: 王朋飞(1988—), 男, 博士研究生, 主要从事非常规油气地质与成藏方面的研究。ORCID: 0000-0002-8331-5491。

E-mail: wangpengmuyang@163.com

* 通讯作者: 姜振学(1963—), ORCID: 0000-0001-9882-6983. E-mail: jiangzx@cup.edu.cn

引用格式: 王朋飞, 姜振学, 李卓, 等, 2017. 渝东北下寒武统牛蹄塘组页岩微纳孔隙结构特征. 地球科学, 42(7): 1147—1156.

非常规油气储层孔隙结构的研究方法主要分为定性和定量两类。目前已有多项高精度探测仪器针对非常规油气储层的微纳米孔隙类型及孔隙连通性进行表征,其中针对孔隙类型的技术包括偏光显微镜、聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、原子力显微镜等(AFM),而纳米CT技术主要针对孔隙连通性进行研究(Loucks *et al.*, 2012; 杨峰等, 2013; 吴松涛等, 2015)。Loucks *et al.*(2012)使用场发射扫描电镜结合氩离子抛光观察页岩的孔隙类型,认为页岩中主要存在3种类型的孔隙,分别是有机质孔、粒内孔和粒间孔。随后越来越多的学者使用相同方法在不同地区进行了研究,例如,Slatt and O'Brien(2011)认为页岩中的微裂缝和微纳米孔隙提供了甲烷气体分子运移的主要储存场所以及渗流通道;Tian *et al.*(2013)研究了四川盆地下志留统龙马溪组页岩的微纳米孔隙发育特征,认为微纳米孔隙在页岩气赋存过程中扮演极其重要的地位;Milliken *et al.*(2013)定量研究了页岩的有机质孔,认为TOC含量影响有机质及其孔隙的发育程度;Jiao *et al.*(2014)和Wang *et al.*(2016)基于FIB-SEM图像处理和多重几何原理对上扬子地区龙马溪组页岩的微纳米孔隙进行了定量表征,认为有机质孔相对于无机质孔能够提供较大的储集空间和连通性;杨潇等(2016)通过研究渝东南地区龙马溪组和牛蹄塘组页岩孔径分布特征,认为页岩中超过一半的孔体积由中孔提供,贡献率达到70%以上,而微孔对页岩孔隙的比表面积贡献率相对中孔来说较大,大约为50%~60%。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)关于页岩孔径分类的定义,页岩储层中的微纳米孔隙根据直径大小被分为3类,微孔(直径<2.0 nm)、中孔(2.0 nm<直径<

50.0 nm)和宏孔(直径>50.0 nm);对应有特定的定量表征方法,CO₂吸附方法主要针对微孔,N₂吸附主要针对中孔,而高压压汞主要针对宏孔(Clarkson *et al.*, 2013; 于炳松, 2013)。通过气体吸附和高压压汞等测试手段,可以获得页岩储层微纳米孔隙的孔体积及比表面积分布,明确其孔隙结构及储集能力。

中国的页岩气勘探与开发目前正在大力开展(张浩等, 2015; 郑伦举等, 2015),尤其是在四川盆地已卓有成效,例如渝东南地区龙马溪组页岩已经有工业气流,并成为中国页岩气勘探开发典型示范区(贾承造等, 2012; 吴勘等, 2012; 侯宇光等, 2014)。中国南方下寒武统牛蹄塘组页岩是目前页岩气勘探的主要目的层位之一,然而在渝东北地区其勘探效果不尽如人意。目前已有钻井显示,渝东北地区下寒武统牛蹄塘组页岩存在产气量较低、产气持续时间较短等问题(肖正辉等, 2013; 林拓等, 2014)。综合前人研究,笔者认为渝东北地区牛蹄塘组页岩的孔隙结构特征并未清楚,因此,对其进行FIB-SEM、纳米CT和气体吸附实验,明确了牛蹄塘组页岩的主要孔隙类型、连通性和孔体积及比表面积分布特征,并进一步探讨了其储集能力,以期为该地区的页岩气目标区优选提供参考。

1 区域地质概况

1.1 构造背景和沉积特征

渝东北地区属扬子准地台之大巴山凹褶束(图1),呈近东西向展布,由一系列弧形冲断层和弧形褶曲组成。研究区经历了3期运动叠加,早期伸展、中期沉降和晚期挤压。研究区从印支运动以来属于构

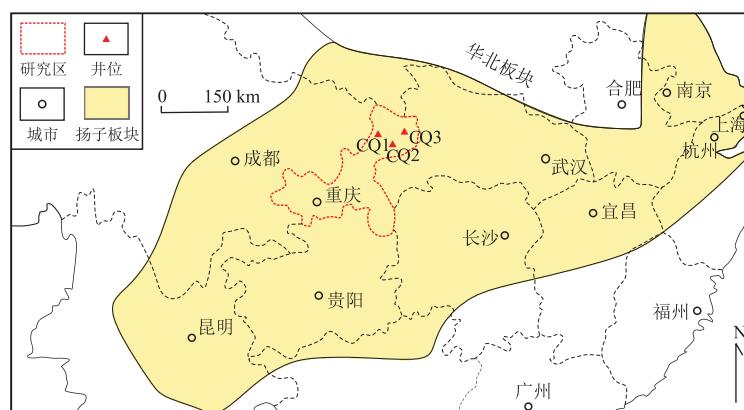


图1 扬子地台渝东北地区位置及牛蹄塘组页岩井位分布

Fig.1 The location of northeast Chongqing of the Yangtze block and well distribution of the Niutitang shale

造运动强烈改造区,现今构造应力复杂,东南方向呈隔槽式褶皱构造样式,西北方向呈隔挡式褶皱构造样式。研究区弧形背斜往往伴生大型冲断群,向斜则相对保存较完整,断层不发育(胡明毅等,2014;吴陈君等,2014)。从早寒武世早期海水由西往东加深,属于浅海一半深海环境,沉积物为黑色砂岩、页岩、泥质页岩夹硅质岩的建造组合。

渝东北地区牛蹄塘组页岩在平面上的分布总体表现为北西薄、南东厚,地层的厚度变化在南东方向比北西方向快,笔者初步推断牛蹄塘组沉积时期,研究区内物源来自北西方向,沉积中心在南东部。渝东北地区牛蹄塘组地层底界埋深主要分布在500~6 000 m,地层埋深主要受构造展布的控制,在背斜轴部地区埋深较小,在向斜核部地区埋深较大(肖正辉等,2013;胡明毅等,2014)。

1.2 储层特征

渝东北地区下寒武统牛蹄塘组页岩储层厚度大,分布范围广,是重要目标层位之一。渝东北地区下寒武统牛蹄塘组页岩的热成熟度主要为3.0%~4.5%,全区热演化程度均达到了过成熟—变质期阶段(Tan et al., 2014, 2015; 胡明毅等,2014)。牛蹄塘组页岩具有较低的孔隙度和渗透率,孔隙度平均值只有2%~3%,渗透率平均值只有0.003~0.005 mD,属于低孔超低渗储层(胡明毅等,2014; 杨潇等,2016)。牛蹄塘组页岩样品的TOC含量较高,变化范围为0.29%~7.23%,平均为3.50%; TOC>2%的富有机质页岩样品占所有样品的69.70%(图2)。

牛蹄塘组页岩的主要矿物类型有4种,分别是石英、长石、方解石以及伊利石。主要矿物组成是石英和粘土,石英平均含量为37.35%,分布范围为4.40%~60.80%;粘土矿物平均含量为26.87%;其次为一定量的碳酸盐矿物,平均含量为23.36%;还

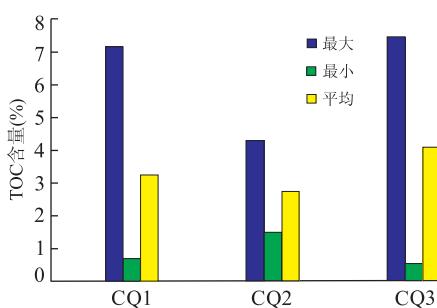


图2 牛蹄塘组页岩TOC含量分布

Fig.2 TOC content distribution from the Niutitang shale

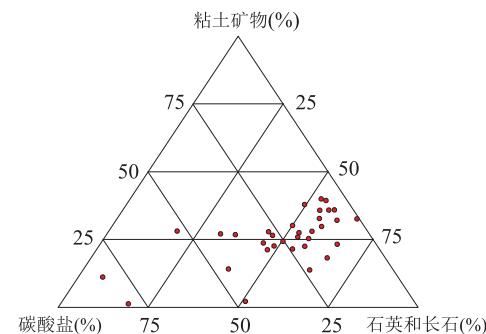


图3 牛蹄塘组页岩矿物组成

Fig.3 Mineral components from the Niutitang shale

有少量的黄铁矿,含量为0.80%~8.10%(图3)。

2 页岩样品及试验方法

此次研究中使用的页岩样品全为岩心样品,采自于渝东北地区的CQ1、CQ2、和CQ3井。以这些岩心样品为研究对象,笔者进行了FIB-SEM页岩微纳米孔隙类型识别、纳米CT判断微纳米孔隙连通性、N₂和CO₂吸附实验判断微纳米孔隙孔体积和比表面积分布特征(于炳松,2013; Chen et al., 2015)等实验。FIB-SEM和纳米CT实验在中国石油大学(北京)进行,N₂和CO₂吸附实验在北京市理化中心进行。

2.1 FIB-SEM(聚焦离子束扫描电镜)

FIB-SEM对页岩微观矿物成分和孔隙类型具有很好的识别作用,此次研究中使用FEI HELIOS NANO LAB 650 SEM进行页岩孔隙类型的识别。FIB技术是把离子束斑聚集到亚微米甚至纳米级尺寸,通过偏转系统实现微细束加工的新技术,且分辨率高。FIB-SEM的样品制备需要进行磨样、氩离子抛光、喷碳等处理流程。FIB-SEM的二次电子成像技术较成熟,对矿物表面形貌的识别,尤其是对孔隙具有较强的识别作用:页岩的微纳米孔隙在二次电子技术的使用下,周围会产生光亮,易于识别;结合FIB-SEM判断矿物成分的背散射技术,可以有效判断页岩微纳米孔隙的类型。

2.2 纳米CT(Nano-CT)

Nano-CT可以表征页岩中三维孔隙的网络分布和连通性,以及确定优势孔径的分布频率。此次研究中使用的Nano-CT的型号是XRadia UltraXRM-L200,制造厂家是美国XRadia公司,拥有8 keV的电子能量。样品直径为65 μm时,大视域观察模式下(LFOV模式)分辨率可达到65 nm;当样品直径为

16 μm 时,高分辨率分辨模式下(HRES 模式)分辨率可达到 16 nm。纳米 CT 设备主体包括 UltraX-RM-L200 立体 X 射线显微镜、牛津微观制样系统与 Avizo 软件,可实现岩石原始状态无损三维成像,从而确定页岩储层纳米孔喉大小、分布和连通性。

2.3 气体吸附

此次研究使用 Quadrasorb-SI (Quantachrome Ins., U.S.A.) 全自动比表面和孔径分布分析仪进行 N_2 吸附实验,计算中孔的孔径分布使用 BJH 模型;实验开始之前,页岩样品粒度被研磨成 200 目,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下分别进行 5 h 脱水处理与 24 h 抽真空脱气处理,在 77.35 K 环境下完成 N_2 的等温吸附—脱附实验。此次研究使用 Quantachrome Autosorb-IQ-MP 全自动气体吸附仪进行 CO_2 吸附实验,由美国康塔公司制造,测量原理是物理吸附法,基于 DFT 理论模型,获得页岩样品微孔的孔径分布,并产生必要的吸附和脱附数据;实验开始前,页岩样品的粒度被研磨成 100 目,并在 110 $^{\circ}\text{C}$ 条件下抽真空脱气处理 20 h,在 0 $^{\circ}\text{C}$ (冰水浴)环境下进行等温吸附。笔者选取 CO_2 有效测试范围为 0.3~1.5 nm, N_2 有效测试范围为 1.5~60.0 nm, 进行页岩微纳孔隙微—中孔表征,从而获得 0.3~60.0 nm 的连续孔径分布特征。

3 结果和讨论

3.1 孔隙类型

渝东北地区牛蹄塘组页岩的微纳孔隙类型总体可以分为有机质孔和无机质孔两大类(韩双彪等, 2013; 胡明毅等 2014)。

3.1.1 有机质孔 牛蹄塘组页岩的有机质内发育的孔隙数量较少,孔径较小,为 5~80 nm;孔隙大都呈孤立的形式存在,呈椭圆状、片麻状或不规则多边形,连通性差。二次电子技术结果显示有机质内并没有出现光亮(图 4d),或很少出现光亮,说明有机质内不发育孔隙或孔隙数量较少。牛蹄塘组页岩由于有机质演化程度过高,埋藏深,所经历的压实作用强,导致有机质中的孔隙数量减少、孔径变小、连通性变差。

有机质孔是在有机质生烃作用过程中形成的残留孔隙。Tan *et al.*(2014)认为在干酪根的生烃演化过程中,有机质孔隙随着成熟度的升高,发生脱氢、生烃反应,孔隙数量增加,同时孔径也在不断增大,因此高成熟度的页岩利于有机质孔隙的发育。但当页岩的成熟度高于 3% 时,有机质会因为过度演化而石墨化作用加强、坍塌,有机质孔隙被充填而数量

变少,同时孔径也在变小。因此,过度成熟的页岩不利于有机质孔隙的发育。牛蹄塘组页岩成熟度普遍大于 3%,部分甚至超过了 4% (Tan *et al.*, 2014, 2015; 杨永飞等, 2016),说明其经历了过成熟演化,达到了变质期,有机质石墨化作用加强、坍塌而导致孔隙数量急剧减少。而研究区属于上扬子地区,构造活动强烈,且前人研究表明牛蹄塘组页岩古埋深最大能达到 5 000 m(胡明毅等, 2014; 纪文明等, 2016),促使页岩储层不仅发生更强烈的演化,还会发生强烈的压实作用,导致其有机质孔隙数量减少。

3.1.2 粒内孔 牛蹄塘组页岩发育的无机质孔分为粒间孔和粒内孔两大类。粒内孔以孤立的形式存在于方解石颗粒内部,孔隙直径大,但连通性差(图 4)。笔者使用二次电子技术突出孔隙表面形貌,发现在方解石颗粒内部出现大量光亮,说明粒内孔较发育、数量较多。粒内孔是由于可溶性矿物如方解石等在溶蚀性流体作用下形成,孔隙呈现椭圆状或不规则状(焦淑静等, 2012; 杨峰等, 2013; 张林晔等, 2015),孔径多数小于 400 nm,连通性较差,多发育在方解石、白云石等碳酸盐矿物颗粒内。

3.1.3 粒间孔 粒间孔可细分为粘土矿物粒间孔和脆性矿物粒间孔,牛蹄塘组页岩样品发育大量的脆性矿物粒间孔(图 4)。脆性矿物粒间孔主要由原始碎屑颗粒堆积而成,多发育于方解石和石英、长石等矿物之间,呈圈层状分布,由石英、长石等脆性矿物抗压作用形成(焦淑静等, 2012; 原园等, 2016),呈狭缝形或楔形,孔径较大,为 0.5~2.0 μm ,连通性较好;在有机质和脆性矿物颗粒之间也会发育一些孔隙,属于无机矿物粒间孔的一种。粘土矿物粒间孔主要由粘土矿物的堆积或定向排列形成,呈狭缝形或楔形,连通性较好。

FIB-SEM 扫描电镜观察显示牛蹄塘组页岩的微纳孔隙类型主要是无机质孔,包括粒内孔和粒间孔;而有机质孔的数量较少且孔径小,大部分孤立地存在于有机质内部,连通性较差,多是微孔和中孔,宏孔数量少。

3.2 三维孔隙分布

牛蹄塘组页岩样品进行纳米 CT 扫描的直径和长度均为 65 μm ,可获得分辨率为 65 nm 的三维孔隙分布。灰度图像显示,牛蹄塘组页岩样品的主要矿物成分是石英、长石、碳酸盐矿物、黄铁矿和有机质。其中石英含量最高,碳酸盐矿物含量次之,这和页岩样品全岩矿物定量分析的结果一致。而三维孔隙分布显示牛蹄塘组页岩样品的孔隙连通性较差(图 5)。

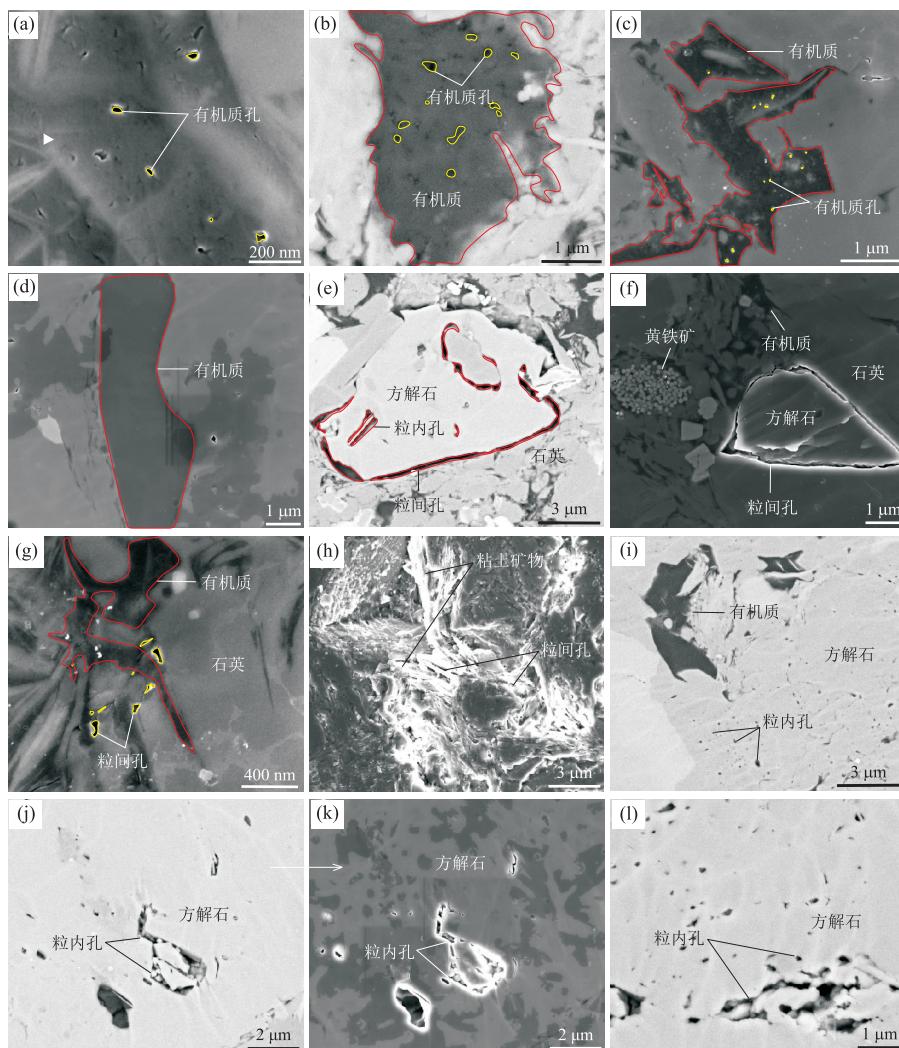


图4 牛蹄塘组页岩微纳米孔隙发育及分布特征

Fig.4 Micro-nano pores development and distribution characteristics of the Niutitang shale
a~d. 有机质孔; e. 粒内孔和粒间孔; f~h. 粒间孔; i~l. 粒内孔

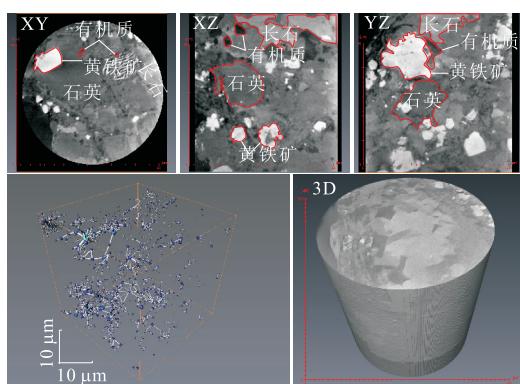


图5 牛蹄塘组页岩三维孔隙网络提取及连通性特征

Fig.5 Pore network extraction and connectivity characteristics of the Niutitang shale from Nano-CT images

Miliken *et al.* (2013) 和 Guo *et al.* (2015) 认为页岩中有机质孔的大量发育能够保证页岩微纳米孔

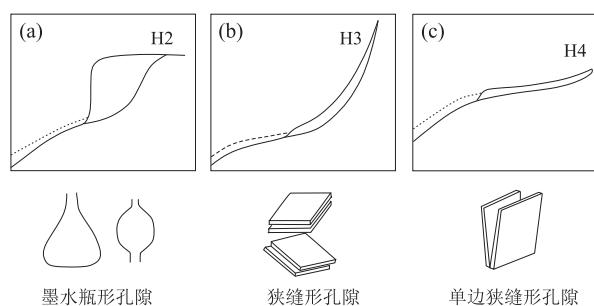
图6 N_2 吸附/脱附滞后环类型及其对应的孔隙类型

Fig.6 Main pore types in shale analyzed by N_2 adsorption/desorption isotherms

据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)

隙具有较好的连通性;若页岩中发育大量的无机质孔,有机质孔数量较少,则会导致孔隙的连通性变差.纳米 CT 的结果显示,牛蹄塘组页岩微纳米的孔

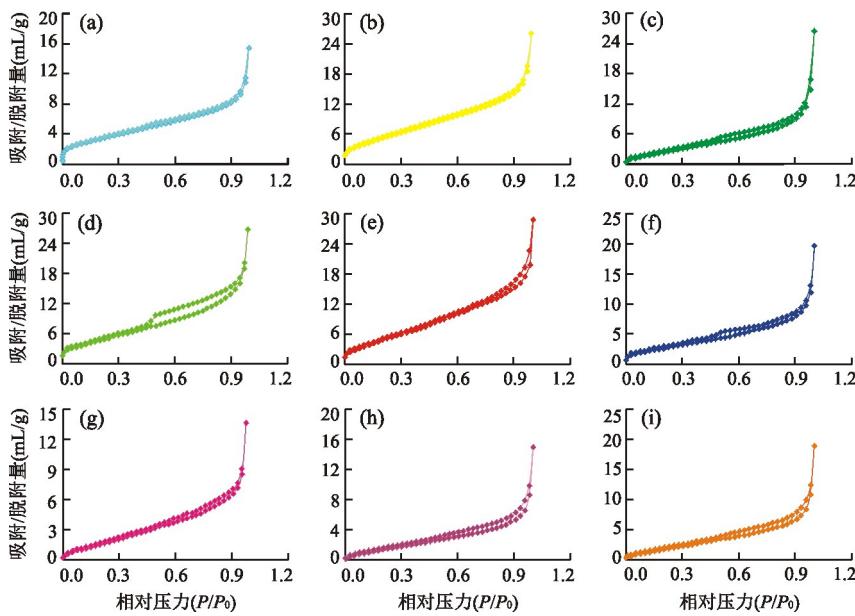
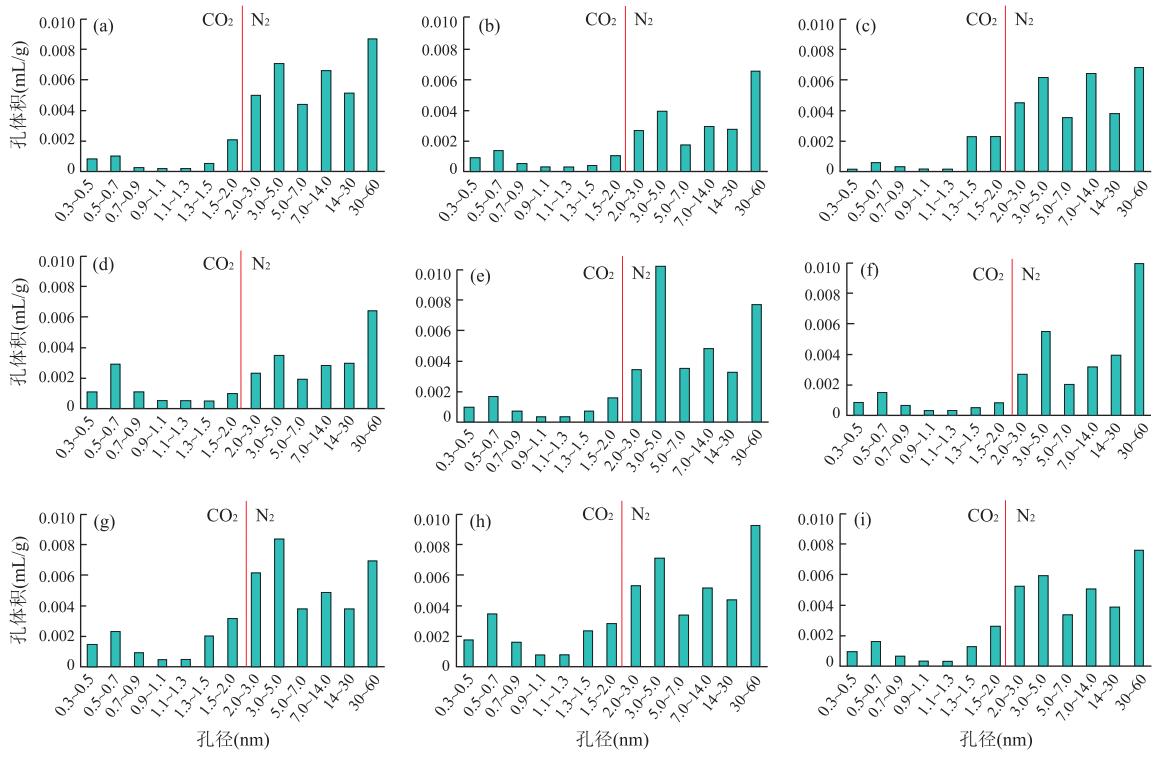
图 7 牛蹄塘组页岩 N_2 吸附/脱附滞后环特征Fig.7 N_2 adsorption/desorption isotherms for the Niutitang shale

图 8 牛蹄塘组页岩微—中孔体积分布

Fig.8 Micro-mesopores volume distribution of the Niutitang shale

隙连通性较差,这和其主要发育无机质孔有关,充分验证了扫描电镜的观察结果。

3.3 孔径分布

氮气吸附数据可以产生滞后环,滞后环的形状可以被用来推断页岩孔隙的几何形态(图 6,图 7,

图 8).根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对滞后环的分类,氮气吸附产生的滞后环类型可分为 4 类,而在页岩中常见的主要是 3 类,分别是 H2 型滞后环对应的墨水瓶形细颈广体孔隙、H3 型滞后环对应以平行壁的狭缝状孔为主的孔隙和 H4 型滞

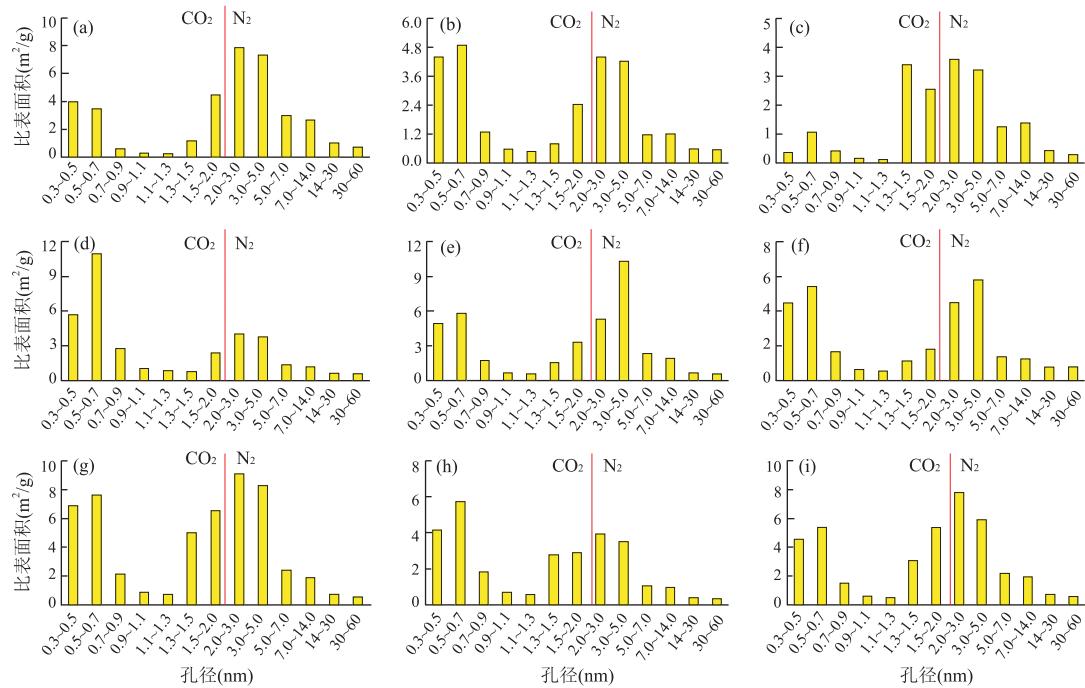


图9 牛蹄塘组页岩微—中孔比表面积分布

Fig.9 Micro-mesopores surface area distribution of the Niutitang shale

表1 牛蹄塘组页岩微—中孔体积和比表面积

Table 1 Micro-meso pores volume and surface area of the Niutitang shale

样品	微孔体积 (mL/g)	微孔比表面积 (m ² /g)	中孔体积 (mL/g)	中孔比表面积 (m ² /g)	总孔体积 (mL/g)	总孔比表面积 (m ² /g)
CQ1-1	0.0049	14.51	0.0368	22.86	0.0417	37.37
CO1-2	0.0048	14.89	0.0206	12.14	0.0254	27.03
CQ1-3	0.0030	8.10	0.0156	10.16	0.0186	18.26
CQ2-1	0.0079	24.61	0.0210	11.60	0.0289	36.21
CQ2-2	0.0063	18.80	0.0320	21.26	0.0383	40.07
CQ2-3	0.0050	15.69	0.0274	14.57	0.0325	30.25
CQ3-1	0.0101	29.77	0.0313	22.90	0.0414	52.67
CQ3-2	0.0063	18.74	0.0160	10.32	0.0223	29.06
CQ3-3	0.0073	21.11	0.0289	19.14	0.0363	40.25
平均	0.0062	18.47	0.0255	16.11	0.0317	34.57

后环对应的单边狭缝形孔隙(图6)。

牛蹄塘组页岩的N₂吸附脱附等温线的滞后环狭小,拐点不明显,未产生明显的滞后环,属于H4型滞后环(图7),说明页岩中发育有单边封闭的盲孔,主要由无机质矿物如方解石、长石等表面溶蚀孔构成(Clarkson *et al.*, 2013; 杨峰等,2013; Tian *et al.*, 2015),表明其微纳米孔隙具有较差的连通性。这和扫描电镜观察的结果相一致,即牛蹄塘组页岩微纳米孔隙类型主要为无机质孔。

图8显示,牛蹄塘组页岩的孔体积绝大部分由中孔提供,而微孔的贡献率相对较低。牛蹄塘组页岩的平均总孔体积为0.0317 mL/g,其中微孔、中孔的

平均孔体积分别为0.0062 mL/g、0.0255 mL/g,分别占比19.82%、81.18%(表1)。

图9显示牛蹄塘组页岩微孔对页岩孔隙比表面积的贡献略大于中孔。牛蹄塘组页岩的平均总比表面积为34.57 m²/g,微孔、中孔的比表面积平均值分别为18.47 m²/g、16.11 m²/g(表1),分别占比53.19%、46.81%(表2)。页岩中存在的大量粘土矿物可以增加微纳米孔隙的比表面积(Tan *et al.*, 2014, 2015; 纪文明等,2016)。气体吸附实验的结果表明,牛蹄塘组页岩的微孔能够提供较大的比表面积,有利于吸附气的赋存。

表 2 牛蹄塘组页岩微—中孔的体积和比表面积占比

Table 2 Proportion of micro-meso pores volume and surface area of the Niutitang shale

样品	微孔体积占比 (%)	微孔比表面积占比 (%)	中孔体积占比 (%)	中孔比表面积占比 (%)
CQ1-1	11.79	38.83	88.21	61.17
CQ1-2	18.86	55.10	81.14	44.90
CQ1-3	16.06	44.35	83.94	55.65
CQ2-1	27.35	67.96	72.65	32.04
CQ2-2	16.38	46.93	83.62	53.07
CQ2-3	15.52	51.85	84.48	48.15
CQ3-1	24.35	56.52	75.65	43.48
CQ3-2	28.22	64.49	71.78	35.51
CQ3-3	20.17	52.44	79.83	47.56
平均	19.49	53.42	80.51	46.58

4 结论

(1)渝东北地区牛蹄塘组页岩微纳孔隙类型主要以无机质孔为主,分为粒间孔和粒内孔,粒间孔又细分为脆性矿物粒间孔和粘土矿物粒间孔;脆性矿物粒间孔多发育在方解石和石英、长石等矿物之间,连通性好,而粘土矿物粒间孔主要由粘土矿物的堆积或定向排列形成;粒内孔大多以孤立的形式存在于方解石颗粒内部,孔隙直径大,但连通性差。

(2)牛蹄塘组页岩 N_2 吸附滞后环类型属于 H4 型,对应孔隙类型为单边狭缝型孔隙;页岩有机质演化程度过高导致其孔隙数量减少、孔径变小、孔隙连通性变差。

(3)牛蹄塘组页岩平均总孔体积为 0.031 7 mL/g,平均总比表面积为 34.57 m²/g。中孔贡献了绝大部分的总孔体积,占总孔体积的 81.18%,而微孔的贡献率远远小于中孔,只占比 19.82%;微孔贡献了相对较多的比表面积,占比 53.19%,而中孔提供的比表面积略小于微孔,占比 46.81%。

References

- Chen, Y. Y., Wei, L., Mastalerz, M., et al., 2015. The Effect of Analytical Particle Size on Gas Adsorption Porosimetry of Shale. *International Journal of Coal Geology*, 138: 103–112. doi:10.1016/j.coal.2014.12.012
- Clarkson, C. R., Solano, N., Bustin, R. M., et al., 2013. Pore Structure Characterization of North American Shale Gas Reservoirs Using USANS/SANS, Gas Adsorption, and Mercury Intrusion. *Fuel*, 103: 606–616. doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.119
- Guo, X. J., Shen, Y. H., He, S. L., 2015. Quantitative Pore Characterization and the Relationship between Pore Distributions and Organic Matter in Shale Based on Nano-CT Image Analysis: A Case Study for a Lacustrine Shale Reservoir in the Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27: 1630–1640. doi: 10.1016/j.jngse.2015.10.033
- Han, S. B., Zhang, J. C., Horsfield, B., et al., 2013. Pore Types and Characteristics of Shale Gas Reservoir: A Case Study of Lower Paleozoic Shale in Southeast Chongqing. *Earth Science Frontiers*, 20(3): 247–253 (in Chinese with English abstract).
- Hou, Y. G., He, S., Yi, J. Z., et al., 2014. Effect of Pore Structure on Methane Sorption Potential of Shales. *Petroleum Exploration and Development*, 41(2): 248–256 (in Chinese with English abstract).
- Hu, M. Y., Deng, Q. J., Hu, Z. G., 2014. Shale Gas Accumulation Conditions of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Upper Yangtze Region. *Oil & Gas Geology*, 35(2): 272–279 (in Chinese with English abstract).
- Ji, W. M., Song, Y., Jiang, Z. X., et al., 2016. Micro-Nano Pore Structure Characteristics and Its Control Factors of Shale in Longmaxi Formation, Southeastern Sichuan Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 37(2): 182–195 (in Chinese with English abstract).
- Jia, C. Z., Zheng, M., Zhang, Y. F., 2012. Unconventional Hydrocarbon Resources in China and the Prospect of Exploration and Development. *Petroleum Exploration and Development*, 39(2): 129–136 (in Chinese with English abstract).
- Jiao, K., Yao, S. P., Liu, C., et al., 2014. The Characterization and Quantitative Analysis of Nanopores in Unconventional Gas Reservoirs Utilizing FESEM-FIB and Image Processing: An Example from the Lower Silurian Longmaxi Shale, Upper Yangtze Region, China. *International Journal of Coal Geology*, 128: 1–11. doi: 10.1016/j.coal.2014.03.004

- Jiao,S.J., Han, H., Weng, Q.P., et al., 2012. Scanning Electron Microscope Analysis of Porosity in Shale. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 31(5): 432—436 (in Chinese with English abstract).
- Lin, T., Zhang, J.C., Li, B., et al., 2014. Shale Gas Accumulation Conditions and Gas-Bearing Properties of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Well Changye 1, Northwestern Hunan. *Acta Petrolei Sinica*, 35 (5): 839—846 (in Chinese with English abstract).
- Loucks, R.G., Reed, R.M., Ruppel, S.C., et al., 2009. Morphology, Genesis, and Distribution of Nanometer-Scale Pores in Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848—861.doi:10.2110/jsr.2009.092
- Loucks, R.G., Reed, R.M., Ruppel, S.C., et al., 2012. Spectrum of Pore Types and Networks in Mudrocks and a Descriptive Classification for Matrix-Related Mudrock Pores. *AAPG Bulletin*, 96 (6): 1071—1098. doi: 10.1306/08171111061
- Loucks, R. G., Ruppel, S. C., 2007. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and Depositional Setting of a Deep-Water Shale-Gas Succession in the Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 579—601.doi: 10.1306/11020606059
- Milliken, K. L., Rudnicki, M., Awwiller, D. N., et al., 2013. Organic Matter-Hosted Pore System, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG Bulletin*, 97(2): 177—200.doi:10.1306/07231212048
- Slatt, R.M., O'Brien, N.R., 2011. Pore Types in the Barnett and Woodford Gas Shales: Contribution to Understanding Gas Storage and Migration Pathways in Fine-Grained Rocks. *AAPG Bulletin*, 95 (12): 2017—2030. doi:10.1306/03301110145
- Tan, J.Q., Horsfield, B., Mahlstadt, N., et al., 2015. Shale Gas Potential of the Major Marine Shale Formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part I: Geological and Geochemical Characterization. *International Geology Review*, 57 (3): 1—22. doi: org/10. 1080/00206814.2015.1004200.
- Tan, J.Q., Weniger, P., Krooss, B., et al., 2014. Shale Gas Potential of the Major Marine Shale Formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane Sorption Capacity. *Fuel*, 129: 204—218.doi: 10.1016/j.fuel.2014.03.064
- Tian, H., Pan, L., Xiao, X. M., et al., 2013. A Preliminary Study on the Pore Characterization of Lower Silurian Black Shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, Southwestern China Using Low Pressure N_2 Adsorption and FE-SEM Methods. *Marine and Petroleum Geology*, 48: 8—19.doi:org/10.1016/j.marpetgeo.2013.07.008
- Tian, H., Pan, L., Zhang, T. W., et al., 2015. Pore Characterization of Organic-Rich Lower Cambrian Shales in Qiannan Depression of Guizhou Province, Southwestern China. *Marine and Petroleum Geology*, 62: 28—43.doi: 10.1016/j.marpetgeo.2015.01.004
- Wang, P.F., Jiang, Z.X., Ji, W.M., et al., 2016. Heterogeneity of Intergranular, Intraparticle and Organic Pores in Longmaxi Shale in Sichuan Basin, South China: Evidence from SEM Digital Images and Fractal and Multi-fractal Geometries. *Marine and Petroleum Geology*, 72: 122—138.doi:10.1016/j.marpetgeo.2016.01.020
- Wu, C.J., Zhang, M.F., Ma, W.Y., et al., 2014. Organic Matter Characteristic and Sedimentary Environment of the Lower Cambrian Niutitang Shale in Southeastern Chongqing. *Nature Gas Geosciences*, 25(8): 1267—1274 (in Chinese with English abstract).
- Wu, K., Ma, Q. F., Feng, Q. L., 2012. Middle Permian Pore Characteristics and Shale Gas Exploration Significance from the Gufeng Formation in Jianshi, Western Hubei. *Earth Science*, 37(Suppl.2): 175—183 (in Chinese with English abstract).
- Wu, S.T., Zou, C.N., Zhu, R.K., et al., 2015. Reservoir Quality Characterization of Upper Triassic Chang 7 Shale in Ordos Basin. *Earth Science*, 40 (11): 1810—1823 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, Z. H., Wang, C. H., Yang, R. F., et al., 2013. Reservoir Conditions of Shale Gas in the Lower Cambrian Niutitang Formation, Northwestern Hunan. *Acta Geologica Sinica*, 87(10): 1612—1623 (in Chinese with English abstract).
- Yang, F., Ning, Z. F., Zhang, S. D., et al., 2013. Characterization of Pore Structures in Shales through Nitrogen Adsorption Experiment. *Natural Gas Industry*, 33 (4): 135—140 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X., Jiang, Z. X., Song, Y., et al., 2016. A Comparative Study on Whole-Aperture Pore Structure Characteristics between Niutitang and Longmaxi Formation of High-Maturity Marine Shales in Southeastern Chongqing. *Geological Journal of China Universities*, 22(2): 368—377 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Y.F., Wang, C.C., Yao, J., et al., 2016. A New Method for Microscopic Pore Structure Analysis in Shale Matrix. *Earth Science*, 41(6): 1067—1073 (in Chinese with English abstract).
- Yu, B. S., 2013. Classification and Characterization of Gas Shale Pore System. *Earth Science Frontiers*, 20 (4):

- 211—220 (in Chinese with English abstract).
- Yuan , Y., Jiang, Z.H., Yu, C., et al., 2016. Reservoir Characteristics of High Abundance and Low Thermal Stage Lacustrine Shale: An Example from the Middle Jurassic Shale in the Northern Qaidam Basin. *Acta Geologica Sinica*, 90(3): 541—552 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H., Shao, L., Zhang, G. C., et al., 2015. Distribution and Petroleum Geologic Significance of Eocene Marine Strata in the South China Sea. *Earth Science*, 40(4): 660—670 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L.Y., Li, J.Y., Li, Z., 2015. Development Characteristics and Formation Mechanism of Intra-Organic Reservoir Space in Acustrine Shales. *Earth Science*, 40(11): 1824—1833 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, L.J., Guan, D.F., Guo, X.W., et al., 2015. Key Geological Conditions Affecting Pyrolysis Experiments of Marine Source Rocks for Hydrocarbon Generation. *Earth Science*, 40(5): 909—917 (in Chinese with English abstract).
- 发前景.石油勘探与开发,39(2): 129—136.
- 焦淑静,韩辉,翁庆萍,等,2012.页岩孔隙结构扫描电镜分析方法研究.电子显微学报,31(5): 432—436.
- 林拓,张金川,李博,等,2014.湘西北常页 1 井下寒武统牛蹄塘组页岩气聚集条件及含气特征.石油学报,35(5): 839—846.
- 吴陈君,张明峰,马万云,等,2014.渝东南牛蹄塘组页岩有机质特征及沉积环境研究.天然气地球科学,25(8): 1267—1274.
- 吴勘,马强分,冯庆来,2012.鄂西建始中二叠世孤峰组孔隙特征及页岩气勘探意义.地球科学,37(增刊 2): 175—183.
- 吴松涛,邹才能,朱如凯,等,2015.鄂尔多斯盆地上三叠统长 7 段泥页岩储集性能.地球科学,40(11): 1810—1823.
- 肖正辉,王朝晖,杨荣丰,等,2013.湘西北下寒武统牛蹄塘组页岩气储集条件研究.地质学报,87(10): 1612—1623.
- 杨峰,宁正福,张世栋,等,2013.基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征.天然气工业,33(4): 135—140.
- 杨潇,姜振学,宋岩,等,2016.渝东南牛蹄塘组与龙马溪组高演化海相页岩全孔径孔隙结构特征对比研究.高校地质学报,22(2): 368—377.
- 杨永飞,王晨晨,姚军,等,2016.页岩基质微观孔隙结构分析新方法.地球科学,41(6): 1067—1073.
- 于炳松,2013.页岩气储层孔隙分类与表征.地学前缘,20(4): 211—220.
- 原园,姜振学,喻宸,等,2016.高丰度低演化程度湖相页岩储层特征——以柴达木盆地北缘中侏罗统为例.地质学报,90(3): 541—552.
- 张浩,邵磊,张功成,等,2015.海始新世海相地层分布及油气地质意义.地球科学,40(4): 660—670.
- 张林晔,李鉅源,李政,2015.湖相页岩有机储集空间发育特点与成因机制.地球科学,40(11): 1824—1833.
- 郑伦举,关德范,郭小文,等,2015.影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件.地球科学,40(5): 909—917.

附中文参考文献

- 韩双彪,张金川, Horsfield, B., 等, 2013. 页岩气储层孔隙类型及特征研究:以渝东南下古生界为例.地学前缘, 20(3): 247—253.
- 侯宇光,何生,易积正,等,2014.页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响.石油勘探与开发,41(2): 248—256.
- 胡明毅,邓庆杰,胡忠贵,2014.上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件.石油与天然气地质,35(2): 272—279.
- 纪文明,宋岩,姜振学,等,2016.四川盆地东南部龙马溪组页岩微—纳米孔隙结构特征及控制因素.石油学报,37(02): 182—195.
- 贾承造,郑民,张永峰,2012.中国非常规油气资源与勘探开