

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.248>



# 高演化页岩纳米孔隙在过熟阶段的形成演化特征及 主控因素:中扬子地区寒武系水井沱组页岩含水热模 拟实验

肖七林<sup>1,2</sup>, 刘安<sup>3\*</sup>, 李楚雄<sup>1,2,4</sup>, 陈奇<sup>1,2</sup>, 蒋兴超<sup>1,2</sup>, 蔡苏阳<sup>1,2</sup>

1. 长江大学油气资源与探测技术教育部重点实验室, 湖北武汉 430100
2. 长江大学资源与环境学院, 湖北武汉 430100
3. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430205
4. 中石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214126

**摘要:** 我国中—上扬子地区海相寒武系页岩现今普遍处于过熟阶段, 该套页岩储层内地质流体活动相对频繁, 然而其对页岩储层孔隙发育影响程度及作用机制尚不清楚。选取中扬子宜昌黄陵隆起区演化程度相对较低的寒武系水井沱组页岩样品进行了封闭体系含水热模拟实验, 获得了热成熟度介于  $R_o=2.26\% \sim 4.01\%$  之间的页岩储层样品, 对这些页岩样品进行了碳—硫和矿物组成、氮气吸附和扫描电镜观测等分析。实验结果显示: 随有机质演化程度增加, 页岩 TOC 变化不明显, 硫、无机碳和粘土矿物含量持续减少, 长石含量持续增加, 在  $R_o \geq 2.7\%$  时, 石英含量显著降低, 透辉石含量显著增加。这表明实验条件下, 高演化页岩生排烃能力相对较弱, 黄铁矿、碳酸盐岩、粘土矿物和石英均发生了不同程度的溶蚀, 与此同时, 形成了长石和透辉石等矿物。地质流体作用下, 高演化页岩内纳米孔隙发育主要受黄铁矿、碳酸盐岩、粘土矿物和石英等矿物溶蚀控制, 矿物溶蚀有利于页岩内介孔, 尤其宏孔发育, 宏观上表现为矿物含量与总孔和宏孔体积之间具有显著负相关关系; 矿物生成对页岩内微孔发育不利, 对介孔和宏孔发育较有利, 这是矿物溶蚀占据主导地位的进一步体现; 烃类生成和排出对高演化页岩纳米孔隙发育影响较小, 这与该阶段页岩生排烃能力较弱相吻合。随矿物溶蚀或有机质演化程度增加, 微孔丰度、体积和比表面积逐渐降低, 并逐步向介孔和宏孔转化, 表现为微孔体积和比表面积与介孔和宏孔体积和比表面积呈负相关。该研究成果对于进一步深入认识地质流体作用下高演化页岩储层内纳米孔隙发育机理及主控因素具有重要意义。

**关键词:** 页岩储层; 热模拟实验; 纳米孔隙; 矿物溶蚀; 孔隙体积; 石油地质。

中图分类号: P618.12

文章编号: 1000-2383(2020)06-2160-12

收稿日期: 2019-08-12

## Formation and Evolution of Nanopores in Highly Matured Shales at Over-Mature Stage: Insights from the Hydrous Pyrolysis Experiments on Cambrian Shuijintuo Shale from the Middle Yangtze Region

Xiao Qilin<sup>1,2</sup>, Liu An<sup>3\*</sup>, Li Chuxiong<sup>1,2,4</sup>, Chen Qi<sup>1,2</sup>, Jiang Xingchao<sup>1,2</sup>, Cai Suyang<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration Technology, Yangtze University, Wuhan 430100, China

2. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China

基金项目: 国家油气重大专项项目(No.2017ZX05037-002); 国家自然科学基金项目(Nos.41673041, 41403030)。

作者简介: 肖七林(1980—), 男, 副教授, 博士, 主要从事石油地质、地球化学研究及相关教学工作。ORCID: 0000-0002-6531-8875。E-mail: qilinxiao@cug.edu.cn

\* 通讯作者: 刘安, E-mail: globstar@163.com

引用格式: 肖七林, 刘安, 李楚雄, 等, 2020. 高演化页岩纳米孔隙在过熟阶段的形成演化特征及主控因素: 中扬子地区寒武系水井沱组页岩含水热模拟实验. 地球科学, 45(6): 2160-2171.

3. Wuhan Center of China Geology Survey, Wuhan, 430205, China

4. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC Exploration and Production Research Institute, Wuxi 214126, China

**Abstract:** The Cambrian marine shales are currently over-matured in the Middle-Upper Yangtze region. Several phases of geofluids are detected within these shale reservoirs. However, the impacts and relevant mechanisms of geofluids on the occurrence of nanopores within these shale reservoirs are still unclear. A series of pyrolysis experiments were conducted on the highly matured Cambrian shale from the Shuijingtuo Fm. in the Huangling anticline within a closed hydrous system. The measurements of C-S, XRD,  $N_2$  adsorption and FE-SEM were done on these pyrolyzed shale samples with thermal maturity of  $R_o=2.26\% - 4.01\%$ . The results demonstrate no obvious change of TOC, continuous decrease of sulfur, inorganic carbon and clays and increase of feldspar throughout the experiments as well as the significant decrease of quartz and increase of diopside at  $R_o \geq 2.7\%$  with increasing thermal maturity, which indicates the slight hydrocarbon generation and expulsion, the dissolution of pyrite, carbonate, clays and quartz to varying levels and the formation of feldspar and diopside under the experimental conditions. The nanopore formation within highly matured shale reservoirs is regulated mainly by the mineral dissolution with the addition of geofluids, it is feasible for the occurrence of mesopores and macropores as indicated by the strong negative correlations between the mineral contents versus the total pore and macropore volumes; the formation of feldspar and diopside restricts the occurrence of micropores and promotes the development of mesopores and macropores, further implying the predominant effects of mineral dissolution on nanoporosity under the experimental circumstances; hydrocarbon generation and expulsion have the minor impacts on nanopore development due to the limited capability of petroleum generation and expulsion at the over-mature stage. With increasing mineral dissolution or thermal maturity, the abundance, volumes and specific surface areas of micropores gradually decrease and evolve into mesopores and macropores subsequently as suggested by the negative correlations of pore volumes and specific surface areas of micropores versus those of mesopores and macropores. This study should be helpful in the better understanding of the occurrence mechanisms and relevant controlling factors of nanopores within highly matured shale reservoirs with the presence of geofluids in nature.

**Key words:** shale reservoir; pyrolysis experiment; nanopore; geofluid; mineral dissolution; petroleum geology.

## 0 引言

有机孔被认为是高演化页岩储层内主要储集空间类型(Loucks *et al.*, 2009, 2012),宏观上体现在孔体积和比表面积与有机碳含量之间呈现良好线性相关性,这在我国南方四川盆地志留系龙马溪组页岩气勘探实践中得到证实(Tian *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2016; 彭女佳等, 2017; 王超等, 2019).中扬子鄂西宜昌黄陵隆起周缘寒武系页岩气勘探取得了重要突破(陈孝红等, 2017),进一步研究发现该区水井沱组页岩储层主要发育粒间孔、溶蚀孔、铸模孔、晶间孔、微裂缝和有机孔(胡忠贵等, 2018; 李海等, 2018).与志留系龙马溪页岩储层明显不同的是,该套页岩“高钙低硅、粘土矿物含量高”,储层孔隙度与有机碳含量无显著相关性,与粘土矿物含量明显正相关(陈孝红等, 2018),其内次生溶蚀孔隙相对发育,多由黄铁矿晶体溶蚀形成六边形铸模孔(陈孝红等, 2018; 胡忠贵等, 2018; 李海等, 2018).这表明该区页岩储层内曾发生了较大规模的地质流体活动.我国南方地区寒武系页岩厚度大,富含

有机质,热演化程度整体较高( $R_o=3\% \sim 4\%$ ),部分地区有机质演化程度甚至大于 $5\%$ (Hao *et al.*, 2013; 王道富等, 2013; Yan *et al.*, 2016; 邹才能等, 2015).基于实际地质样品分析,诸多学者认为页岩储层孔隙发育主要受原始沉积条件,如海平面升降变化、物源供给及生物作用制约,同时受成岩作用、构造作用和水文地质作用影响(陈孝红和汪啸风, 2000; 赵明胜等, 2013; 胡明毅等, 2014; Liang *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2018).地质流体活动在页岩地层中并不鲜见(刘安等, 2015; 张慧等, 2018),然而其对页岩储层孔隙发育影响程度及作用机制尚未引起重视,有待进一步深入研究.

国内外学者利用不同类型的室内模拟实验装置开展了泥页岩生烃演化过程模拟,利用气体吸附和扫描电镜观测等技术表征了有机质熟化过程中泥页岩孔隙的演化特征,探讨了影响页岩内纳米孔隙发育的主要控制因素(崔景伟等, 2013; Chen and Xiao, 2014; Ko *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2017; 马中良等, 2017).目前,多数模拟实验研究主要集中在有机质大量生成油气阶段,因此讨论重点主要放在有机

质熟化作用对页岩内纳米孔隙形成演化的影响,有机质演化程度覆盖范围相对较小( $R_o \leq 2.8\%$ )(崔景伟等,2013; Ko *et al.*,2016;Guo *et al.*,2017;马中良等,2017)。本文侧重于过熟阶段地质流体对页岩内纳米孔隙形成演化的影响程度及其作用机制研究,样品来自中扬子鄂西宜昌黄陵隆起区,该区基底由晚太古代—早元古代的崆岭群中深变质岩系和以黄陵花岗岩基为主的大量侵入体组成(Shen *et al.*,2012)。围绕黄陵隆起呈环带状出露南华纪—三叠纪和白垩纪地层,发育震旦系陡山沱组、寒武系水井沱组、上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组等多套富有机质页岩。受基底长期隆升影响,黄陵隆起周缘富有机质页岩热演化程度相对较低( $R_o = 2.0\% \sim 2.6\%$ )(刘安等,2015;陈孝红等,2018),本研究采集了黄陵隆起页岩气区一口探井演化程度相对较低的页岩样品( $R_o = 2.26\%$ ),利用封闭热—压模拟实验体系,进行了系列含水模拟实验,对热解样品进行了碳—硫和矿物组成、气体吸附和扫描电镜观测等分析,以期理清地质流体作用下高演化页岩储层内纳米孔隙发育机理及主控因素,为高演化页岩储层评价提供科学理论依据。

## 1 样品与实验

### 1.1 实验用页岩样品

实验用页岩样品来自中扬子宜昌斜坡带宜地2井寒武系水井沱组下部含炭质页岩沉积段。该样品粘土矿物含量较高(61%),次为石英(26%),含少量长石(5%)、方解石(6%)和黄铁矿(2%);有机碳含量(TOC)为1.76%,有机质演化程度高,焦沥青激光拉曼等效镜质体反射率换算采用Liu *et al.*(2013)建立的经验公式计算得到 $R_{m,R_o} = 2.26\%$ 。

### 1.2 热模拟实验

高压釜预先用蒸馏水和二氯甲烷分别超声清洗15 min,放入马弗炉内450 °C,恒温5 h,以除去其中有机质。先将大块页岩样品碎成1~2 cm小块,取9~16 g样品装入体积为25 mL(内径2 cm×长度8 cm)的高压釜内,同时向高压釜内加入约等质量矿化度为 $10\,000 \times 10^{-6}$ 的盐水,通氩气15 min,排出其中的氧,并在氩气保护下密封。然后将装有页岩样品和盐水的密封高压釜放入马弗炉内进行恒温加热。实验温度为450~600 °C,于30 min内将马弗炉升温至设定温度后开始计时,每个温度点恒温12~72 h,有机质演化程度覆盖整个过熟阶段(表

表1 热模拟实验温度、加热时间和对应的成熟度及岩样和水的用量

Table 1 The conditions of pyrolysis experiments including the heating temperature and time and the corresponding thermal maturity levels and the amounts of used rock and water

序号	温度(°C)	加热时间(h)	岩样(g)	水(g)	$R_o$ (%)	演化阶段
1	原始样品				2.26	过熟
2	450	24.0	14.3	14.2	2.29	过熟
3	450	72.0	14.8	14.8	2.47	过熟
4	500	12.0	14.0	14.0	2.70	过熟
5	500	72.0	14.4	14.3	3.00	过熟
6	550	24.0	10.9	10.9	3.67	过熟
7	600	24.0	9.0	9.0	4.01	过熟

1)。高压釜内温度和压力分别通过E型热电偶和压力传感器加以监测;温度精度:±1 °C,压力精度:±0.1 MPa。为了准确标定各温度点的页岩成熟度,我们还利用低熟煤样( $R_o = 0.60\%$ )进行了与各温度点相同实验条件的热模拟实验。当热解样品达到预定加热时间即可关掉马弗炉电源,停止加热,冷却至室温后,取出高压釜内的页岩样品烘干,以备后续实验使用。

### 1.3 镜质体反射率( $R_o$ )

原始煤样及模拟实验煤样镜质体反射率用3Y型显微光度计测定,分别使用钇铝榴石( $R_o = 0.904\%$ )和立方氧化锆( $R_o = 3.11\%$ )作为标样,在油浸条件下测量,折光率 $N = 1.515$ ,物镜X50/0.85,对同一样品不同镜质体颗粒进行50次测定后求取平均值。

### 1.4 碳—硫测试

将原始样品及热模拟实验样品粉碎至200目以下,每个样品称取两等份约100 mg置于坩埚中,其中一份在80 °C水浴条件下用稀盐酸反复淋滤2 h,以除去样品中的碳酸盐岩。将原始样品和稀盐酸淋滤过的样品低温干燥,在LECO CS<sub>230</sub>碳—硫分析仪上进行C—S测试。原始样品经测试可获得其中的总碳(TC)和总硫含量(TS),经稀盐酸淋滤的样品经测试可获得总有机碳(TOC)和还原性硫含量(S)。无机碳含量( $C_{iorg}$ )由总碳与总有机碳含量相减获得,它与原始样品中碳酸盐岩中的碳含量大体相当。

### 1.5 X射线衍射(XRD)

无机矿物组分分析采用X射线衍射法测定。将原始样品及热模拟实验样品粉碎至200目以下,低

温干燥后,在德国产布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪上进行测试,工作电压:40 kV,工作电流:30 mA,扫描速度:4°/min,扫描角度:3°~85°(2 $\theta$ )。矿物含量根据不同矿物主峰面积计算。

### 1.6 气体吸附

先将部分原始样品及热模拟实验样品粉碎至60~80目,分别进行CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>吸附测试。样品先在120℃条件下脱气12h,然后利用美国康塔公司的比表面积及孔径分析仪进行低压CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>吸附实验,CO<sub>2</sub>吸附实验温度:273 K(0℃),相对压力:4×10<sup>-4</sup>~3.2×10<sup>-2</sup>,采用杜比宁吸附方程(dubinin-radushkevich, D-R)计算微孔比表面积和孔体积,采用密度函数理论(density functional theory, DFT)计算微孔孔径分布(Sing, 1985; Thommes *et al.*, 2015);N<sub>2</sub>吸附实验温度:77 K(-196℃),相对压力:0.011~0.995,采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型(Barrett *et al.*, 1951)和 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型(Brunauer *et al.*, 1938)得到页岩样品内孔径分布(2~250 nm)、孔体积和比表面积(Sing, 1985; Thommes *et al.*, 2015)。

### 1.7 扫描电镜

扫描电镜观测在日本日立公司生产的 Hitachi S-4800 高分辨场发射扫描电子显微镜上完成的,用来获取页岩孔隙及矿物组分的微观形态。页岩样品先取垂直层理方向抛光,后进行氩离子抛光,将经过处理的页岩样品粘在导电胶上放入扫描电子显微镜下观察。扫描电镜用较低的加速电压(2.0 kV)防止电子束破坏样品,工作距离为3~8 mm。

## 2 结果

### 2.1 碳-硫及矿物组成

碳-硫测试结果显示实验过程中页岩 TOC、S 和 C<sub>iorg</sub> 均呈减小趋势。其中,TOC:1.5%~2.0%, S:0.06%~1.5%, C<sub>iorg</sub>:0.04%~1.83%。随有机质演化程度增加,TOC 在 R<sub>o</sub>≤2.7% 阶段变化趋势不明显,在 R<sub>o</sub>>2.7% 阶段呈微弱降低趋势;S 和 C<sub>iorg</sub> 持续降低,当 R<sub>o</sub>>3.0% 时,它们在页岩内的含量已低于仪器检测限,未能检出(图 1a)。

页岩内不同矿物在实验过程中的变化趋势相对复杂。随有机质演化程度增加,粘土矿物含量持续降低,伊利石含量从 50% 降至 19%,绿泥石含量从 13% 降至 3%;石英在 R<sub>o</sub>≤2.7% 阶段变化趋势不明显,其含量介于 23%~30% 之间,在 R<sub>o</sub>≥2.7% 阶段显著降低,由 30% 降至 13%;长石变化显著,其含量从 5% 升至 42%;透辉石在 R<sub>o</sub>=2.7% 时开始大量形成,之后其含量由 11% 快速升至 26%(R<sub>o</sub>=4.01%)(图 1b)。

### 2.2 孔径分布

初始页岩样品和不同成熟度页岩样品氮气等温吸附-脱附曲线均具有大体类似特征(图 2a)。根据国际纯粹与应用化学联合会物理吸附曲线的分类,它们均属于 IV 型吸附曲线,同时带有一个 H3 型滞回环(Sing, 1985; Thommes *et al.*, 2015),表明页岩介孔内发生了多层吸附和毛细凝聚。在相对压力 P/P<sub>0</sub><0.05 时,页岩仍具有一定吸附量,表明页岩内发育微孔;当相对压力 P/P<sub>0</sub>接近于 1.0 时,吸附量急剧上升,表明页岩内也发育宏孔。与初始页岩样品相比,热解样品微孔丰度普遍较低(图 2b)。3~10 nm 介孔在 R<sub>o</sub>=2.5%~2.7% 样品内明显增加,其

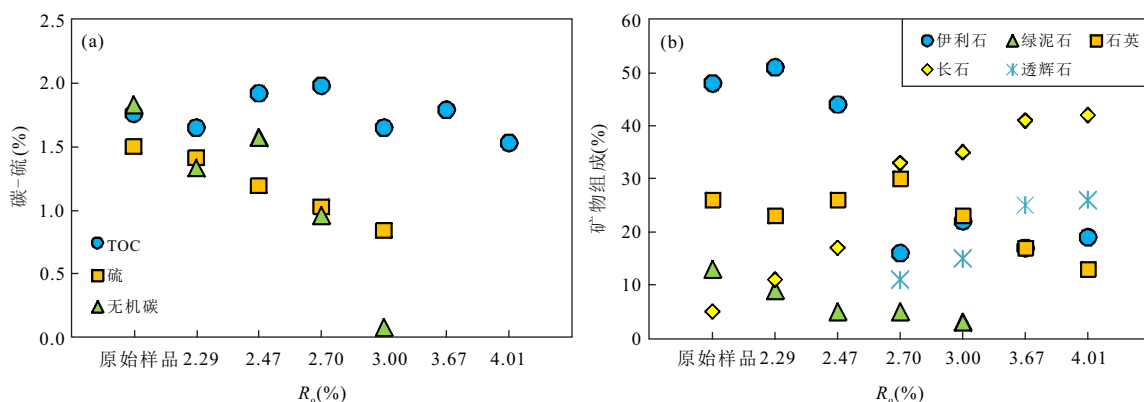


图1 原始页岩样品和热解样品碳-硫元素组成及矿物成分

Fig. 1 The C-S and mineral compositions of unheated and pyrolyzed samples

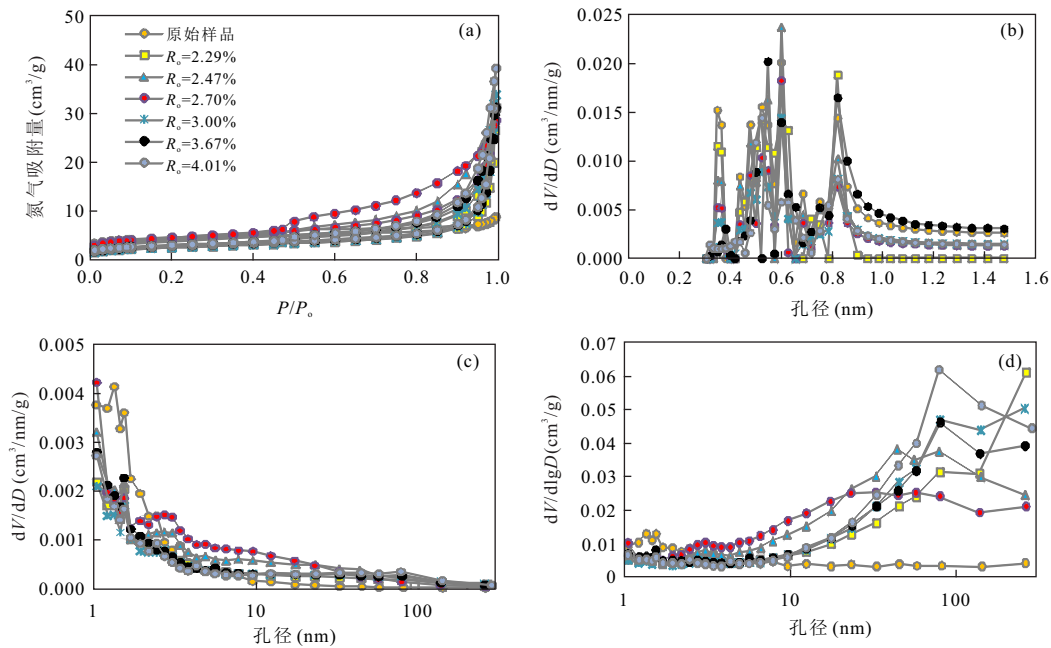


图2 原始页岩样品和热解样品气体吸附量及孔径分布

Fig. 2 Plots showing gas adsorption and pore size distribution within the unheated and pyrolyzed shales

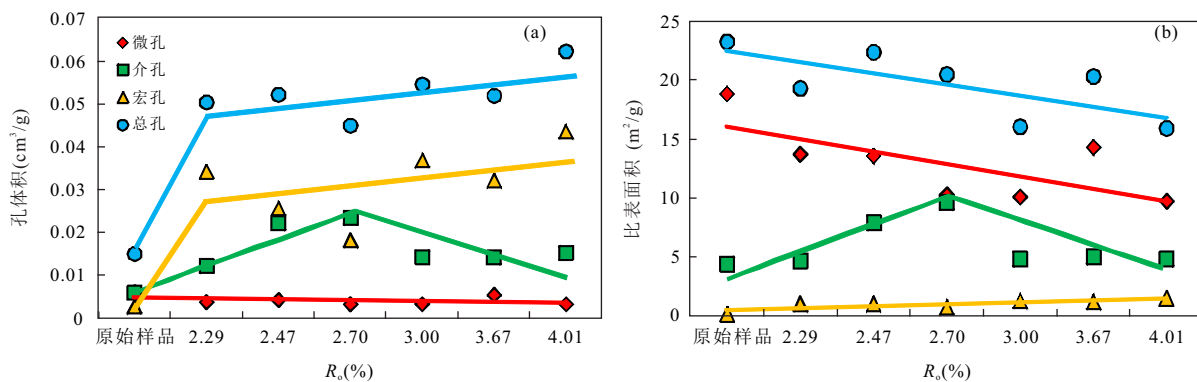


图3 原始页岩样品和热解样品不同类型孔隙体积和比表面积

Fig. 3 Plots showing pore volumes and specific surface areas of different nanopores within the unheated and pyrolyzed shales

他样品内的发育状况与初始样品相差不大(图2c); 10~50 nm介孔和50~250 nm宏孔在热解页岩样品内显著增多(图2d).

### 2.3 孔隙体积和比表面积

相对压力  $P/P_0=0.995$  时,热解样品气体吸附量比初始页岩明显要高,这表明热解样品孔隙体积较初始样品显著升高(图2a).这被低压气体吸附所得到的孔隙体积所证实.如图3a所示,与初始页岩相比,总孔体积在  $R_o=2.29\%$  时增幅最大,从初始  $0.0122\text{ cm}^3/\text{g}$  快速增至  $0.0483\text{ cm}^3/\text{g}$ ,此后缓慢增加,最后可达  $0.0607\text{ cm}^3/\text{g}$ .宏孔体积的演化趋势与总孔体积大体类似,在  $R_o=2.29\%$  时增幅最大达到

$0.0343\text{ cm}^3/\text{g}$ ,最终为  $0.0436\text{ cm}^3/\text{g}$ ;介孔体积演化呈两段式分布. $R_o\leq 2.70\%$  时持续增大,介孔体积介于  $0.0060\sim 0.0234\text{ cm}^3/\text{g}$  之间, $R_o\geq 2.70\%$  时持续减小,最终降为  $0.0154\text{ cm}^3/\text{g}$ ;微孔体积整体呈减小趋势,由初始的  $0.0034\text{ cm}^3/\text{g}$  持续降至  $0.0018\text{ cm}^3/\text{g}$ .大体上,总孔体积主要由宏孔和介孔主导,微孔贡献相对较小.

就比表面积而言,如图3b所示,随有机质演化程度增加,页岩纳米孔隙比表面积逐步降低,其值主体介于  $15.8\sim 23.2\text{ m}^2/\text{g}$  之间;宏孔比表面积缓慢增加,其值介于  $0.1\sim 1.4\text{ m}^2/\text{g}$  之间;介孔比表面积与孔隙体积演化趋势一致,呈两段式分布. $R_o\leq$

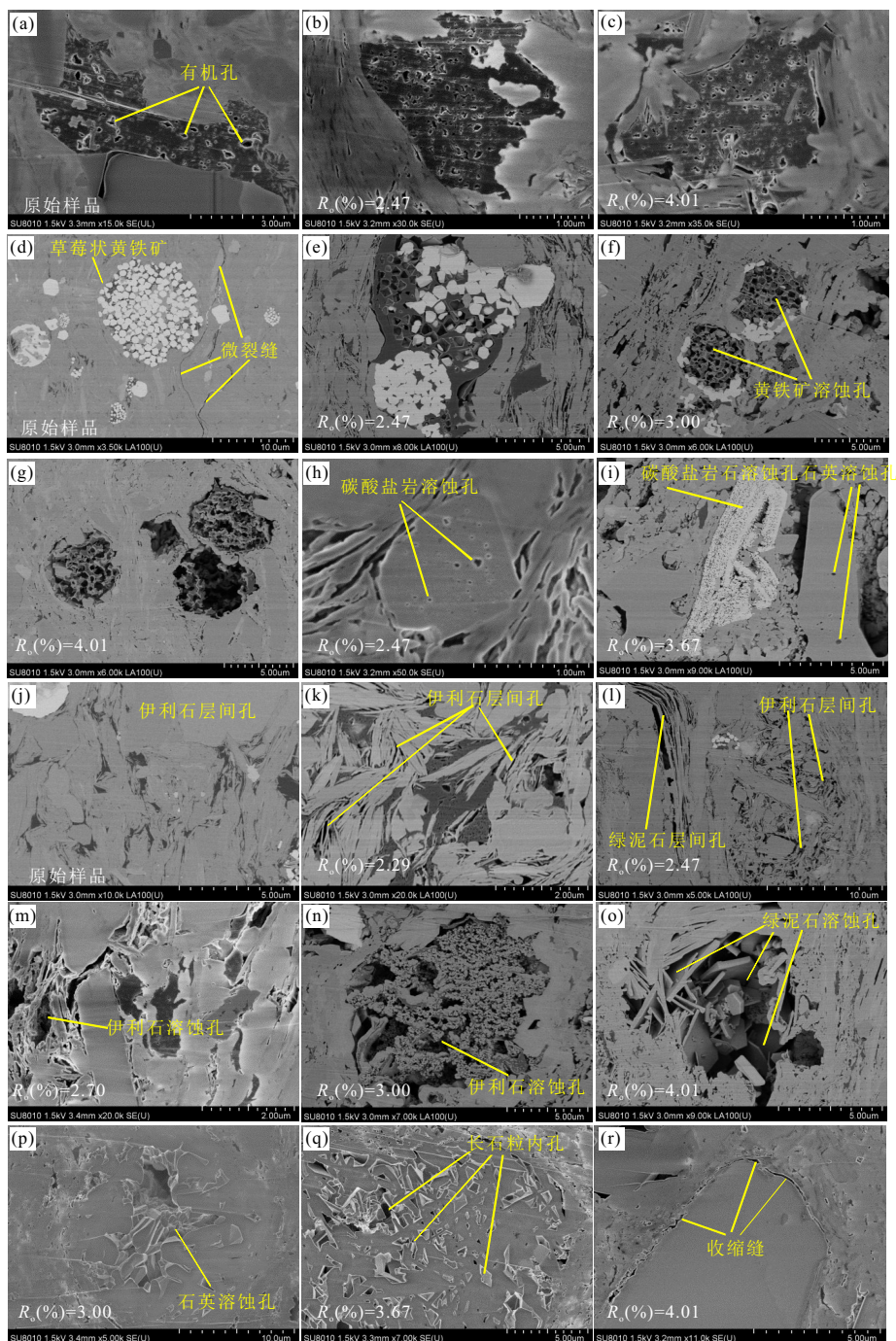


图 4 页岩样品纳米孔隙扫描电镜观测

Fig. 4 FE-SEM observation showing various nanopores within the unheated and pyrolyzed shales  
a~c. 有机孔隙; d~g. 黄铁矿晶间孔和溶蚀孔; h~i. 碳酸盐岩溶蚀孔; j~o. 粘土矿物层间孔和溶蚀孔; p. 石英溶蚀孔; q. 长石粒内孔; r. 矿物颗粒边缘收缩缝

2.70% 时持续增大,  $R_v \geq 2.70\%$  时持续减小; 微孔比表面积与总孔比表面积具有相同演化趋势, 整体呈持续降低趋势, 从初始的  $9.9 \text{ m}^2/\text{g}$  最终降至  $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$ . 比表面积主要由微孔和介孔主导, 宏孔贡献较小.

### 2.4 扫描电镜观测

图 4 显示了页岩内纳米孔隙扫描电镜观测结果. 随有机质演化程度增加, 有机孔隙形态呈海绵状, 没有发生显著变化(图 4a~4c). 黄铁矿形态发生了显著变化. 原始页岩内黄铁矿呈草莓状, 晶间孔

发育.热解样品中,黄铁矿草莓状晶形遭到破坏,晶体颗粒遭受溶蚀,在 $R_0=3.0\%$ 时,黄铁矿颗粒主体已被溶蚀,当 $R_0=4.0\%$ 时,整个黄铁矿颗粒被溶蚀殆尽,只剩下晶间充填的焦沥青(图 4d~4g).碳酸盐岩和石英等矿物溶蚀孔隙大量发育(图 4h~4i).原始页岩和热解页岩样品内发育伊利石、绿泥石层间孔,随有机质演化程度加深,粘土矿物层间孔愈发丰富,同时粘土矿物和石英颗粒开始发生溶蚀,溶蚀孔隙大量发育(图 4j~4p);长石粒内孔和矿物边缘收缩缝也较发育(图 4q,4r).

### 3 讨论

页岩矿物成分、气体吸附和扫描电镜观测结果显示,地质流体作用下,随有机质演化程度增加,高演化页岩内存在微孔向介孔和宏孔转化现象;高演化页岩储层孔隙发育主要受黄铁矿、碳酸盐岩、粘土矿物和石英等矿物溶蚀控制,与矿物溶蚀相伴生的新矿物生成对页岩孔隙发育也不容忽视,烃类生成和排出影响相对较弱.详述如下.

#### 3.1 微孔转化

相关性分析结果显示页岩总孔体积主要受介孔和宏孔控制,比表面积主要受微孔和宏孔控制.总孔体积与微孔体积显著负相关,与介孔,尤其宏孔体积显著正相关,表明微孔发育不利于孔隙体积增加;介孔,尤其宏孔发育有利于孔隙体积增加(表 2).页岩比表面积与微孔比表面积显著正相关,与介孔比表面积弱正相关,与宏孔比表面积显著负相关(表 2),表明页岩比表面积主要受微孔和宏孔控制,微孔发育有利于页岩比表面积增加,宏孔则相反.通常,不同类型孔隙发育均会有利于孔隙体积和比表面积增加,宏观上表现为页岩总孔体积和

比表面积以及不同类型孔隙体积和比表面积之间呈正相关关系(Tian *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2016).然而,我们的实验结果则出现了相反趋势,例如总孔体积与微孔体积负相关,与介孔和宏孔体积正相关(表 2).这与地质流体作用下,高演化页岩内纳米孔隙发育特征关系密切.

实验条件下,在有机质熟化过程中,微孔丰度显著降低、介孔和宏孔丰度明显升高(图 2 和 3),这是导致上述现象的根本原因.同时,微孔体积和比表面积与介孔和宏孔体积和比表面积都呈现出负相关关系.这很可能说明热解页岩样品在发育介孔和宏孔的同时,部分微孔孔径扩大,变成了介孔和宏孔.这一现象在前人实验过程中也被证实(Chen and Xiao, 2014; 杨金朝等, 2016).就黄铁矿晶间孔而言,原来赋存在黄铁矿内的晶间微孔,由于黄铁矿颗粒溶蚀,演变成了介孔和宏孔(图 4d~4g),赋存于其他类型矿物包括有机质中的微孔应该同样也存在类似演化特征.

#### 3.2 矿物转化对页岩孔隙发育的影响

**3.2.1 黄铁矿溶蚀** 页岩样品在 TOC 测试过程中都会经过酸化处理,加之原始页岩样品演化程度高,其中有机含硫化合物含量相对较低,因此碳-硫仪测试的含硫量主要是以黄铁矿形式存在的还原性硫(S).实验结果显示 S 含量随有机质演化程度增加逐渐降低(图 1a),说明黄铁矿发生了溶蚀.相关性分析结果显示,页岩内 S 含量与总孔和宏孔体积均呈显著负相关,与微孔体积弱正相关,与介孔体积弱负相关(表 3).这表明原始页岩中的黄铁矿内发育大量微孔,黄铁矿分解有利于介孔,尤其宏孔形成.这与扫描电镜观测结果相一致(图 4d~4g),同时也与前人实验结果和地质实际观测结果相吻合(崔景伟等, 2013; 陈孝红等, 2018; 胡忠贵等, 2018).

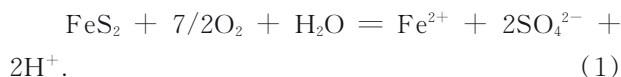
表 2 原始页岩样品和热解样品孔隙体积和比表面积相关性分析统计

Table 2 The correlations between pore volumes and specific surface areas of the unheated and pyrolyzed samples

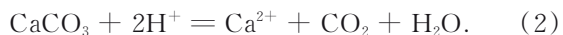
相关系数 <sup>a</sup>	孔体积	微孔 体积	介孔 体积	宏孔 体积	比表面积	微孔 比表面积	介孔 比表面积	宏孔 比表面积
孔体积	1	-0.73	0.55	0.94	-0.72	-0.82	0.09	0.97
微孔体积	-0.73	1	-0.59	-0.64	0.71	0.92	-0.35	-0.62
介孔体积	0.55	-0.59	1	0.23	-0.05	-0.63	0.88	0.35
宏孔体积	0.94	-0.64	0.23	1	-0.84	-0.71	-0.25	0.98
比表面积	-0.72	0.71	-0.05	-0.84	1	0.79	0.31	-0.79
微孔比表面积	-0.82	0.92	-0.63	-0.71	0.79	1	-0.33	-0.75
介孔比表面积	0.09	-0.35	0.88	-0.25	0.31	-0.33	1	-0.14
宏孔比表面积	0.97	-0.62	0.35	0.98	-0.79	-0.75	-0.14	1

注:a.相关系数在 0.5 以上定义为显著相关.

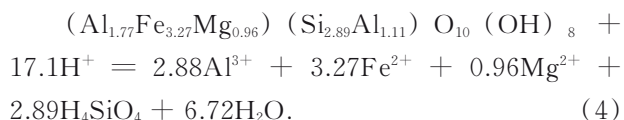
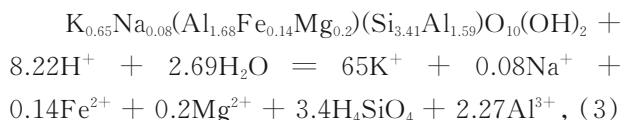
黄铁矿可能通过式(1)发生氧化(Chirită and Schlegel, 2017),生成的酸会进一步促进碳酸盐岩等矿物发生溶蚀.



**3.2.2 碳酸盐岩溶蚀** 实验用页岩内的无机碳主要以碳酸盐岩形式存在,无机碳含量在实验过程中随有机质热演化程度增加逐渐降低(图1a),证实页岩内碳酸盐岩发生了溶蚀.从相关性分析结果来看,无机碳含量与总孔和宏孔体积显著负相关,与介孔体积弱负相关,与微孔体积弱正相关(表3).这表明原始页岩中碳酸盐岩内发育大量微孔,碳酸盐溶蚀有利于介孔,尤其宏孔发育(图4h~4i).此外,无机碳与TOC弱正相关,这与实验过程中烃类生成排出与碳酸盐岩分解同时进行所致;无机碳与还原性S即黄铁矿含量显著正相关,这可能表明黄铁矿分解过程中生成的酸性物质进一步加速了碳酸盐岩溶蚀,如式(2)所示:

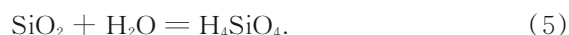


**3.2.3 粘土矿物溶蚀** 粘土矿物伊利石和绿泥石含量随有机质热演化程度增加逐渐降低(图1b),它们与总孔、介孔和宏孔体积均具有较好的负相关性,与微孔体积呈较好的正相关关系(表3).这表明原始页岩中粘土矿物内微孔相对发育,粘土矿物溶蚀有利于介孔和宏孔形成.粘土矿物含量与TOC含量相关性不明显,与S和无机碳含量显著正相关(表3),这可能表明黄铁矿、碳酸盐岩、和粘土矿物转化共同发生,相互促进.伊利石和绿泥石溶蚀可通过式(3)和(4)分别进行(Milliken, 2003):

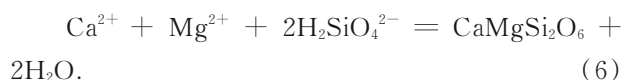


**3.2.4 石英溶蚀** 石英含量在 $R_o \leq 2.7\%$ 之前变化不大,在 $R_o \geq 2.7\%$ 之后,石英含量显著降低(图1b),这说明此阶段石英发生了大规模溶蚀.如表3所示,石英含量与总孔、宏孔体积显著负相关,与介孔、微孔体积相关性不明显,这表明石英溶蚀促进了宏孔发育;与TOC含量显著正相关,表明石英所含硅质主要为生物来源,这在美国Barnett页岩、加拿大Canada页岩和我国志留系龙马溪组页岩中业

已被证实(Jarvie *et al.*, 2007; Chalmers *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2013);与S、无机碳、绿泥石含量显著正相关,表明石英溶蚀与黄铁矿、碳酸盐岩和绿泥石溶蚀转化相互促进;与透辉石含量显著负相关,表明石英溶蚀有利于透辉石形成.石英溶蚀可通过式(5)进行(Milliken, 2003):

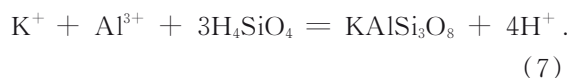


**3.2.5 透辉石生成** 透辉石在 $R_o \geq 2.7\%$ 之后开始大量形成(图1b),其含量与总孔、宏孔体积显著正相关,与介孔体积弱正相关,与微孔体积弱负相关(表3),表明透辉石形成相对有利于宏孔发育.透辉石含量与TOC含量相关性不明显,与S、无机碳、伊利石、绿泥石和石英含量呈强烈负相关,这表明在 $R_o \geq 2.7\%$ 之后黄铁矿、碳酸盐岩和石英溶蚀以及粘土矿物转化有利于透辉石形成.透辉石可通过式(6)生成:



在该区水井沱组页岩的裂缝充填矿物中除了石英、方解石,还有检测到了透辉石,且透辉石含大量高密度甲烷包裹体,表明其形成时埋深较大、温度较高.

**3.2.6 长石生成** 长石含量随有机质演化程度增加逐步升高(图1b).长石含量与总孔、宏孔体积显著正相关,与介孔体积弱正相关,与微孔体积弱负相关(表3),这表明长石生成有利于介孔,尤其宏孔发育,不利于微孔形成.通常,矿物溶蚀对孔隙发育具有建设性促进作用,而矿物生成对孔隙形成不利(Hunt, 1996).本实验为封闭热解体系,基于物质平衡原理,长石生成有利于宏孔形成是以石英、黄铁矿、碳酸盐岩、粘土矿物溶蚀转化为前提,矿物溶蚀是宏孔形成的根本驱动力,这是长石含量与S、无机碳、伊利石、绿泥石含量呈显著负相关的根本原因;而生成的长石则可能充填于孔隙中进而导致微孔不发育.长石生成可通过式(7)进行(Milliken, 2003):



### 3.3 烃类生成和排出对页岩孔隙发育的影响

TOC降低是页岩内烃类生成和排出最直观证据(Hunt, 1996).TOC测试结果显示,随有机质演化程度增加,TOC在 $R_o \leq 2.7\%$ 阶段变化趋势不明显,在 $R_o > 2.7\%$ 阶段呈微弱降低趋势(图1a).这表明



表 3 原始页岩样品和热解样品孔隙体积与碳-硫元素和矿物组成相关性分析统计

Table 3 The correlations between pore volumes and C-S and mineral compositions of unheated and pyrolyzed shale samples

相关系数 <sup>a</sup>	孔体积	微孔 体积	介孔 体积	宏孔 体积	TOC	S	无机碳	伊利石	绿泥石	透辉石	石英	长石
孔体积	1.00	-0.73	0.55	0.94	-0.29	-0.67	-0.68	-0.49	-0.83	0.56	-0.52	0.69
微孔体积	-0.73	1.00	-0.59	-0.64	0.19	0.29	0.37	0.36	0.42	-0.21	0.04	-0.43
介孔体积	0.55	-0.59	1.00	0.23	0.58	-0.19	-0.11	-0.40	-0.47	0.10	0.27	0.40
宏孔体积	0.94	-0.64	0.23	1.00	-0.59	-0.69	-0.75	-0.40	-0.76	0.60	-0.70	0.64
TOC	-0.29	0.19	0.58	-0.59	1.00	0.41	0.45	-0.01	0.17	-0.37	0.75	-0.17
S	-0.67	0.29	-0.19	-0.69	0.41	1.00	0.89	0.79	0.91	-0.96	0.82	-0.91
无机碳	-0.68	0.37	-0.11	-0.75	0.45	0.89	1.00	0.84	0.88	-0.94	0.71	-0.94
伊利石	-0.49	0.36	-0.40	-0.40	-0.01	0.79	0.84	1.00	0.81	-0.88	0.34	-0.95
绿泥石	-0.83	0.42	-0.47	-0.76	0.17	0.91	0.88	0.81	1.00	-0.87	0.63	-0.94
透辉石	0.56	-0.21	0.10	0.60	-0.37	-0.96	-0.94	-0.88	-0.87	1.00	-0.75	0.94
石英	-0.52	0.04	0.27	-0.70	0.75	0.82	0.71	0.34	0.63	-0.75	1.00	-0.55
长石	0.69	-0.43	0.40	0.64	-0.17	-0.91	-0.94	-0.95	-0.94	0.94	-0.55	1.00

注:a.相关系数在0.5以上定义为显著相关。

高演化页岩在过熟阶段生排烃能力相对较弱。TOC与总孔体积弱负相关,与微孔体积弱正相关,与介孔体积显著正相关,与宏孔体积显著负相关(表3)。这表明原始页岩内有机孔隙以微孔,尤其介孔为主,实验条件下页岩生排烃活动有利于页岩内宏孔发育,促进了页岩总孔体积增加。但受高演化页岩有限的生排烃活动能力制约,烃类生成和排出对高熟页岩孔隙发育贡献率相比未熟—低熟页岩要小得多(Curtis *et al.*, 2012; Löhner *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2017)。

## 4 结论

本文利用含水封闭热模拟实验系统对来自中扬子宜昌黄陵隆起区高演化寒武系水井沱组页岩开展了过熟阶段生排烃模拟实验,基于有机碳—硫和矿物组成等基础地球化学分析、氮气和二氧化碳吸附、和扫描电镜观测等分析结果,系统揭示了地质流体作用下高演化页岩纳米孔隙在有机质过成熟阶段的演变特征,探讨了影响页岩储层内纳米孔隙发育的主要因素,得到如下两点认识:

(1)高演化寒武系水井沱组页岩( $R_o=2.26\%$ )在过熟阶段生排烃能力较弱,主要体现在页岩TOC值随有机质演化程度增加变化不明显;地质流体作用下,黄铁矿、碳酸盐岩、粘土矿物和石英均发生了不同程度溶蚀,同时形成了长石和透辉石等矿物,主要体现在页岩内硫、无机碳、粘土矿物和石英含量都有不同程度降低,而长石和透辉石含量显著增加。

(2)地质流体作用下,高演化页岩储层孔隙发育在过熟阶段主要受矿物溶蚀控制,矿物溶蚀促进了微孔向介孔和宏孔转化,有利于介孔和宏孔发育,与矿物溶蚀相伴生的矿物生成对页岩微孔发育不利,生排烃活动对高演化页岩储层纳米孔隙发育影响较小。

## References

- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1): 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Chalmers, G.R.L., Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2012. Geological Controls on Matrix Permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard Basins, Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 103: 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.05.006>
- Chen, J., Xiao, X.M., 2014. Evolution of Nanoporosity in Organic-Rich Shales during Thermal Maturation. *Fuel*, 129: 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.058>
- Chen, X.H., Wang, C.S., Liu, A., et al., 2017. The Discovery of the Shale Gas in the Cambrian Shuijingtuo Formation of Yichang Area, Hubei Province. *Geology in China*, 44

- (1):188—189 (in Chinese).
- Chen, X.H., Wang, X.F., 2000. Biota and Organic Matter in Late Sinian and Early Cambrian Black Rock Series of West Hunan and Their Significance to Metallization. *Geology and Mineral Resources of South China*, 16(1):16—23(in Chinese with English abstract).
- Chen, X.H., Wei, K., Zhang, B.M., et al., 2018. Main Geological Factors Controlling Shale Gas Reservoir in the Cambrian Shuijingtuo Formation in Yichang of Hubei Province as Well as Its Enrichment Patterns. *Geology in China*, 45(2):207—226(in Chinese).
- Chirită, P., Schlegel, M. L., 2017. Pyrite Oxidation in Air-Equilibrated Solutions: An Electrochemical Study. *Chemical Geology*, 470: 67—74. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.08.023>
- Cui, J.W., Zhu, R.K., Cui, J.G., 2013. Relationship of Porous Evolution and Residual Hydrocarbon: Evidence from Modeling Experiment with Geological Constraints. *Acta Geologica Sinica*, 87(5):730—736(in Chinese with English abstract).
- Curtis, M.E., Cardott, B.J., Sondergeld, C.H., et al., 2012. Development of Organic Porosity in the Woodford Shale with Increasing Thermal Maturity. *International Journal of Coal Geology*, 103:26—31. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.08.004>
- Guo, H.J., Jia, W.L., Peng, P.A., et al., 2017. Evolution of Organic Matter and Nanometer-Scale Pores in an Artificially Matured Shale Undergoing Two Distinct Types of Pyrolysis: A Study of the Yanchang Shale with Type II Kerogen. *Organic Geochemistry*, 105: 56—66. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.01.004>
- Hao, F., Zou, H.Y., Lu, Y.C., 2013. Mechanisms of Shale Gas Storage: Implications for Shale Gas Exploration in China. *AAPG Bulletin*, 97(8): 1325—1346. <https://doi.org/10.1306/02141312091>
- 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).
- Hu, Z.G., Qin, P., Hu, M.Y., et al., 2018. The Distribution and Heterogeneity Characteristics of Shale Reservoirs in Lower Cambrian Shuijingtuo Formation in Western Hunan-Hubei Region. *China Petroleum Exploration*, 23(4):39—50(in Chinese with English abstract).
- Hunt, J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E., et al., 2007. Unconventional Shale - Gas Systems: The Mississippian Barnett Shale of North-Central Texas as One Model for Thermogenic Shale - Gas Assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4): 475—499. <https://doi.org/10.1306/12190606068>
- Ko, L.T., Loucks, R.G., Zhang, T.W., et al., 2016. Pore and Pore Network Evolution of Upper Cretaceous Boquillas (Eagle Ford-Equivalent) Mudrocks: Results from Gold Tube Pyrolysis Experiments. *AAPG Bulletin*, 100(11): 1693—1722. <https://doi.org/10.1306/04151615092>
- Li, H., Liu, A., Luo, S.Y., et al., 2018. Pore Structure Characteristics and Development Control Factors of Cambrian Shale in the Yichang Area, Western Hubei. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 25(6): 16—23(in Chinese with English abstract).
- Liang, M.L., Wang, Z.X., Gao, L., et al., 2017. Evolution of Pore Structure in Gas Shale Related to Structural Deformation. *Fuel*, 197: 310—319. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.035>
- Liu, A., Wei, K., Li, X.B., et al., 2015. Paleo-Fluid Characteristics and Preservation of Hydrocarbons in the Sangzhi-Shimen Synclinalorium and Adjacent Areas. *Petroleum Geology & Experiment*, 37(6): 742—750(in Chinese with English abstract).
- Liu, D.H., Xiao, X.M., Tian, H., et al., 2013. Sample Maturity Calculated Using Raman Spectroscopic Parameters for Solid Organics: Methodology and Geological Applications. *Chinese Science Bulletin*, 58(11): 1285—1298. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5535-y>
- Löhr, S.C., Baruch, E.T., Hall, P.A., et al., 2015. Is Organic Pore Development in Gas Shales Influenced by the Primary Porosity and Structure of Thermally Immature Organic Matter? *Organic Geochemistry*, 87: 119—132. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.07.010>
- 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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.1306/08171111061>
- Ma, Z.L., Zheng, L.J., Xu, X.H., et al., 2017. Thermal Simulation Experiment on the Formation and Evolution of Organic Pores in Organic-Rich Shale. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1):23—30 (in Chinese with English abstract).
- Milliken, K.L., 2003. Late Diagenesis and Mass Transfer in Sandstone-Shale Sequences. *Treatise on Geochemistry*, 7:

- 159—190.
- Peng, N. J., He, S., Hao, F., et al., 2017. The Pore Structure and Difference between Wufeng and Longmaxi Shales in Pengshui Area, Southeastern Sichuan. *Earth Science*, 42(7):1134—1146 (in Chinese with English abstract).
- Shen, C. B., Mei, L. F., Peng, L., et al., 2012. LA-ICPMS U-Pb Zircon Age Constraints on the Provenance of Cretaceous Sediments in the Yichang Area of the Jiangnan Basin, Central China. *Cretaceous Research*, 34: 172—183. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2011.10.016>.
- Sing, K. S. W., 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4): 603—619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Sun, L. N., Tuo, J. C., Zhang, M. F., et al., 2015. Formation and Development of the Pore Structure in Chang 7 Member Oil-Shale from Ordos Basin during Organic Matter Evolution Induced by Hydrous Pyrolysis. *Fuel*, 158: 549—557. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.061>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., et al., 2015. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9—10):1051—1069.
- 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<sub>2</sub> Adsorption and FE-SEM Methods. *Marine and Petroleum Geology*, 48: 8—19. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.07.008>
- Wang, C., Zhang, B. Q., Shu, Z. G., et al., 2019. Shale Lamination and Its Influence on Shale Reservoir Quality of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Jiaoshiba Area. *Earth Science*, 44(3):972—982(in Chinese with English abstract).
- Wang, D. F., Wang, Y. M., Dong, D. Z., et al., 2013. Quantitative Characterization of Reservoir Space in the Lower Cambrian Qiongzhusi Shale, Southern Sichuan Basin. *Natural Gas Industry*, 33(7):1—10(in Chinese with English abstract).
- Yan, J. F., Men, Y. P., Sun, Y. Y., et al., 2016. Geochemical and Geological Characteristics of the Lower Cambrian Shales in the Middle-Upper Yangtze Area of South China and Their Implication for the Shale Gas Exploration. *Marine and Petroleum Geology*, 70: 1—13. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.11.010>
- Yang, J. Z., Xia, J., Wang, S. B., et al., 2016. Quartz-Tube Thermal Simulation Study on the Pore Structure Transformation in Over-Matured Shales. *Geochimica*, 45(4): 407—418(in Chinese with English abstract).
- Yang, R., He, S., Yi, J. Z., et al., 2016. Nano-Scale Pore Structure and Fractal Dimension of Organic-Rich Wufeng-Longmaxi Shale from Jiaoshiba Area, Sichuan Basin: Investigations Using FE-SEM, Gas Adsorption and Helium Pycnometry. *Marine and Petroleum Geology*, 70: 27—45. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.11.019>
- Zhang, H., Wu, J., Jin, X. L., et al., 2018. The Genetic Type and Its Geological Indication Significance of Shale Minerals in Niutitang Formation. *Coal Geology & Exploration*, 46(2): 61—67.
- Zhao, M. S., Wang, Y., Tian, J. C., et al., 2013. A Sedimentary Environment Analysis of Black Shales Based on Fossil Assemblage Characteristics: A Case Study of Cambrian Niutitang Formation in Changyang Area, Western Hubei. *Geology in China*, 40(5): 1484—1492(in Chinese with English abstract).
- Zhu, H. J., Ju, Y. W., Qi, Y., et al., 2018. Impact of Tectonism on Pore Type and Pore Structure Evolution in Organic-Rich Shale: Implications for Gas Storage and Migration Pathways in Naturally Deformed Rocks. *Fuel*, 228:272—289. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.137>
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang, Y. M., et al., 2015. Shale Gas in China: Characteristics, Challenges and Prospects (I). *Petroleum Exploration and Development*, 42(6): 689—701 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 陈孝红, 王传尚, 刘安, 等, 2017. 湖北宜昌地区寒武系水井沱组探获页岩气. *中国地质*, 44(1):188—189.
- 陈孝红, 汪啸风, 2000. 湘西地区晚震旦世:早寒武世黑色岩系的生物和有机质及其成矿作用. *华南地质与矿产*, 16(1):16—23.
- 陈孝红, 危凯, 张保民, 等, 2018. 湖北宜昌寒武系水井沱组页岩气藏主控地质因素和富集模式. *中国地质*, 45(2): 207—226.
- 崔景伟, 朱如凯, 崔京钢, 2013. 页岩孔隙演化及其与残留烃量的关系:来自地质过程约束下模拟实验的证据. *地质学报*, 87(5):730—736
- 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.
- 胡忠贵, 秦鹏, 胡明毅, 等, 2018. 湘鄂西地区下寒武统水井沱组页岩储层分布及非均质性特征. *中国石油勘探*, 23

- (4):39—50.
- 李海,刘安,罗胜元,等,2018.鄂西宜昌地区寒武系页岩孔隙结构特征及发育主控因素.油气地质与采收率,25(6):16—23.
- 刘安,危凯,李旭兵,等,2015.桑植—石门复向斜及邻区古流体特征与油气保存意义.石油实验地质,37(6):742—750.
- 马中良,郑伦举,徐旭辉,等,2017.富有机质页岩有机孔隙形成与演化的热模拟实验.石油学报,38(1):23—30.
- 彭女佳,何生,郝芳,等,2017.川东南彭水地区五峰组—龙马溪组页岩孔隙结构及差异性.地球科学,42(7):1134—1146.
- 王超,张柏桥,舒志国,等,2019.焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩纹层发育特征及其储集意义.地球科学,44(3):972—982.
- 王道富,王玉满,董大忠,等,2013.川南下寒武统筇竹寺组页岩储集空间定量表征.天然气工业,33(7):1—10.
- 杨金朝,夏嘉,王思波,等,2016.过成熟页岩孔隙结构变化的石英管热模拟研究.地球化学,45(4):407—418.
- 张慧,吴静,晋香兰,等,2018.牛蹄塘组页岩矿物的成因类型及其地质指示意义.煤田地质与勘探,46(2):61—67.
- 赵明胜,王约,田景春,等,2013.从生物化石组合特征剖析黑色页岩的沉积环境:以鄂西长阳地区寒武系牛蹄塘组为例.中国地质,40(5):1484—1492.
- 邹才能,董大忠,王玉满,等,2015.中国页岩气特征、挑战及前景(一).石油勘探与开发,42(6):689—701.