

## 上扬子区古生界页岩的 微观孔隙结构特征及其勘探启示

曹涛涛<sup>1,2,3</sup>, 宋之光<sup>1</sup>, 王思波<sup>1</sup>, 夏嘉<sup>1</sup>

(1 中国科学院广州地球化学研究所; 2 中国科学院有机地球化学国家重点实验室)  
(3 中国科学院大学 地球科学学院)

**摘要** 页岩的微观孔隙是评价页岩气资源潜力以及是否具有开采价值的重要指标。对上扬子区遵义、通江、广元等地下寒武统牛蹄塘组、下志留统龙马溪组和上二叠统大隆组的页岩进行采样,运用扫描电镜、氮气吸附和压汞实验对这些页岩的孔隙结构特征及其影响因素进行了研究。结果表明,大隆组页岩具有很低的比表面积和孔隙度,其中孔径小于100 nm的孔对孔隙度的贡献率在10%左右,主要孔隙类型为草莓体黄铁矿晶间孔;龙马溪组和牛蹄塘组页岩则具有较高的比表面积和孔隙度,50%~80%以上的孔隙度来自小于100 nm孔的贡献,主要孔隙类型是干酪根孔隙和溶蚀孔隙。认为页岩微观孔隙的发育与页岩的类型、溶蚀作用以及成熟度等因素有关。

**关键词** 上扬子区; 古生界; 页岩气; 孔隙结构; 孔隙度

**中图分类号**: TE122.2\*3

**文献标识码**: A

页岩气是典型的“自生自储”的非常规天然气,而页岩的孔隙结构是衡量页岩是否具有生气能力、储气能力和开采价值的主要标志之一<sup>[1-3]</sup>。页岩含气量的高低在某种程度上直接与其内部的孔隙特征及发育程度相关。页岩中的吸附气主要存在于干酪根孔隙和矿物颗粒的表面,而游离气则主要存在于较大直径的基质孔隙或微裂隙中<sup>[4-6]</sup>。因而,对页岩孔隙的成因、类型及其影响因素的判识,是页岩气储层地质研究的重要内容之一。

不同的页岩,其微观孔隙的类型、大小、丰度和连通性存在很大的差异。Loucks等<sup>[3]</sup>认为,干酪根孔隙是硅质页岩中占主导地位的孔隙类型,其他类型的孔隙较少或者不存在。Jarvie等<sup>[7]</sup>研究认为,页岩中的孔隙以有机质生烃形成的孔隙为主,如果页岩中有机质含量为7%,则体积百分含量为14%,若这些有机质中有35%发生转化,则能使页岩增加4.9%的孔隙空间。Curtis等<sup>[8]</sup>和Loucks等<sup>[9]</sup>的

研究都发现了页岩中存在大量的干酪根孔隙、矿物晶间孔隙和矿物粒内孔隙,特别是Desbois等<sup>[10]</sup>在未成熟页岩中发现了较好的黏土矿物粒内孔隙,这些粒内孔的大小从10 nm到1 000 nm不等。而微裂缝则是另一种主要的储集空间,尺度在微米级至纳米级,它们既能为游离气提供储集空间,更是气体渗流的主要通道。

页岩中微观孔隙结构及其影响因素的研究也是页岩气资源潜力评价和勘探开发的重要内容。近年来,国内外学者在这方面做了大量的工作,Curtis等<sup>[11]</sup>曾指出不同时代的页岩其孔隙结构存在极大的差异。本次研究运用SEM扫描电镜实验,对上扬子区古生界不同地层页岩的新鲜断面和岩样提纯干酪根粉末进行观察,以获取其孔隙结构形态,同时应用氮气吸附及高压压汞实验,获得页岩的定量孔隙参数,进而分析这些页岩的孔隙特征及其影响因素。

收稿日期: 2014-02-26; 改回日期: 2014-08-06

本文受国家973项目04课题“深层页岩气储集物性及含气性研究”(编号:2012CB214704)、国家油气重大专项课题“深层高成熟烃源岩的容烃与排烃评价”(编号:2011ZX05008-002-20)和国家自然科学基金“我国南方古生界高过成熟页岩吸附特征与页岩含气性评价”(编号:41273058)资助

曹涛涛: 1987年生,现为中国科学院广州地球化学研究所博士生。主要从事页岩储集物性及含气性研究。通讯地址: 214126 江苏省无锡市蠡湖大道2060号中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所; Email: 373236036@qq.com

## 1 页岩矿物组成和地化特征

本文作者在上扬子地区的四川广元上二叠统大隆组和通江下志留统龙马溪组以及贵州遵义下寒武统牛蹄塘组共采集了24个页岩样品,并对这些样品

作了岩矿特征和地化特征分析<sup>[12-13]</sup>。从这些样品中选取了8个具有代表性的页岩样品(大隆组4个、龙马溪组2个和牛蹄塘组2个)进行微观孔隙特征及其影响因素的分析和研究。8个页岩样品的矿物组成和地球化学参数见表1和表2。

表1 上扬子区古生界页岩样品矿物组成特征

| 产地   | 层位                        | 样品号    | 岩性   | 矿物含量(%) |     |      |      |      |     |      |
|------|---------------------------|--------|------|---------|-----|------|------|------|-----|------|
|      |                           |        |      | 石英      | 长石  | 方解石  | 伊利石  | 蒙脱石  | 黄铁矿 | 白云石  |
| 四川广元 | 大隆组<br>(P <sub>2</sub> )  | CJG-6  | 黑色页岩 | 47.1    | 2.0 | 34.5 | 0    | 9.8  | 5.8 | 0    |
|      |                           | CJG-7  | 黑色页岩 | 44.2    | 2.8 | 29.6 | 17.0 | 4.8  | 1.6 | 0    |
|      |                           | CJG-8  | 黑色页岩 | 9.2     | 2.7 | 41.6 | 0    | 7.9  | 1.2 | 37.4 |
|      |                           | CJG-9  | 黑色页岩 | 68.1    | 0   | 17.7 | 0    | 6.6  | 2.8 | 4.9  |
| 四川通江 | 龙马溪组<br>(S <sub>1</sub> ) | NSH-1  | 黑色页岩 | 60.0    | 5.2 | 0    | 34.8 | 0    | 0   | 0    |
|      |                           | NSH-6  | 黑色页岩 | 58.4    | 6.5 | 0    | 35.1 | 0    | 0   | 0    |
| 贵州遵义 | 牛蹄塘组<br>(C <sub>1</sub> ) | ZY-3-1 | 碳质页岩 | 41.8    | 4.5 | 0    | 35.8 | 17.9 | 0   | 0    |
|      |                           | ZY-3-3 | 碳质页岩 | 45.0    | 8.5 | 0    | 27.8 | 18.7 | 0   | 0    |

表2 上扬子区古生界页岩样品地球化学参数

| 层位                        | 样品号    | 岩性   | TOC (%) | T <sub>max</sub> (°C) | HI (mg/g) | S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mg/g) |
|---------------------------|--------|------|---------|-----------------------|-----------|---------------------------------------|
| 大隆组<br>(P <sub>2</sub> )  | CJG-6  | 黑色页岩 | 8.05    | 436                   | 302       | 29.77                                 |
|                           | CJG-7  | 黑色页岩 | 7.28    | 439                   | 323       | 26.81                                 |
|                           | CJG-8  | 黑色页岩 | 4.03    | 439                   | 224       | 12.04                                 |
|                           | CJG-9  | 黑色页岩 | 4.87    | 434                   | 269       | 16.47                                 |
| 龙马溪组<br>(S <sub>1</sub> ) | NSH-1  | 黑色页岩 | 4.40    | 605                   | 1         | 0.07                                  |
|                           | NSH-6  | 黑色页岩 | 4.59    | 602                   | 2         | 0.04                                  |
| 牛蹄塘组<br>(C <sub>1</sub> ) | ZY-3-1 | 碳质页岩 | 3.71    | 506                   | 1         | 0.01                                  |
|                           | ZY-3-3 | 碳质页岩 | 3.18    | 487                   | 1         | 0.04                                  |

**矿物组成** 大隆组是一套典型的黑色页岩,主要的矿物成分是石英、方解石和白云石等脆性矿物,黏土矿物含量很低,在6.6%~21.8%之间变化,同时含有少量的黄铁矿。龙马溪组为黑色页岩,主要的矿物成分是石英、伊利石和长石,其中石英+长石的含量超过60%,其他矿物很少或者不存在。牛蹄塘组为黑色高含碳质页岩,主要矿物是石英、长石、伊利石和蒙脱石,其中伊利石和蒙脱石含量可占矿物总量的50%左右(表1)。

**地球化学特征** 大隆组页岩具有很高的TOC含量、HI指数和生烃潜量(S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>)值,具较低的T<sub>max</sub>值,显示大隆组成熟度较低,仍处于生油阶段。龙马溪组和牛蹄塘组页岩具有较高的TOC值,但HI和S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>都接近于0,而T<sub>max</sub>值却很高,反映出这两套页岩处于高过成熟阶段但基本上没有生烃潜力(表2)。

## 2 页岩微观孔隙类型

对页岩中矿物孔隙和干酪根孔隙微观形态的观察,是在日立S-4800高分辨冷场发射扫描电子显微镜上完成的。不同地层页岩及其干酪根的微观孔隙类型及孔隙形态特征见图1。

### 2.1 大隆组页岩

大隆组页岩的主要孔隙类型是矿物晶间孔,其中以草莓体黄铁矿晶间孔为主,其他类型的矿物孔隙很少(图1a, 1b)。草莓体黄铁矿普遍存在于页岩中,它们通常与有机质共生,黄铁矿草莓体大小在1~5 μm,其中的黄铁矿晶粒为规则的立方体或五角十二面体,直径约在200~400 nm。这些黄铁矿晶粒的形态和排布,对草莓体黄铁矿中纳米级的晶

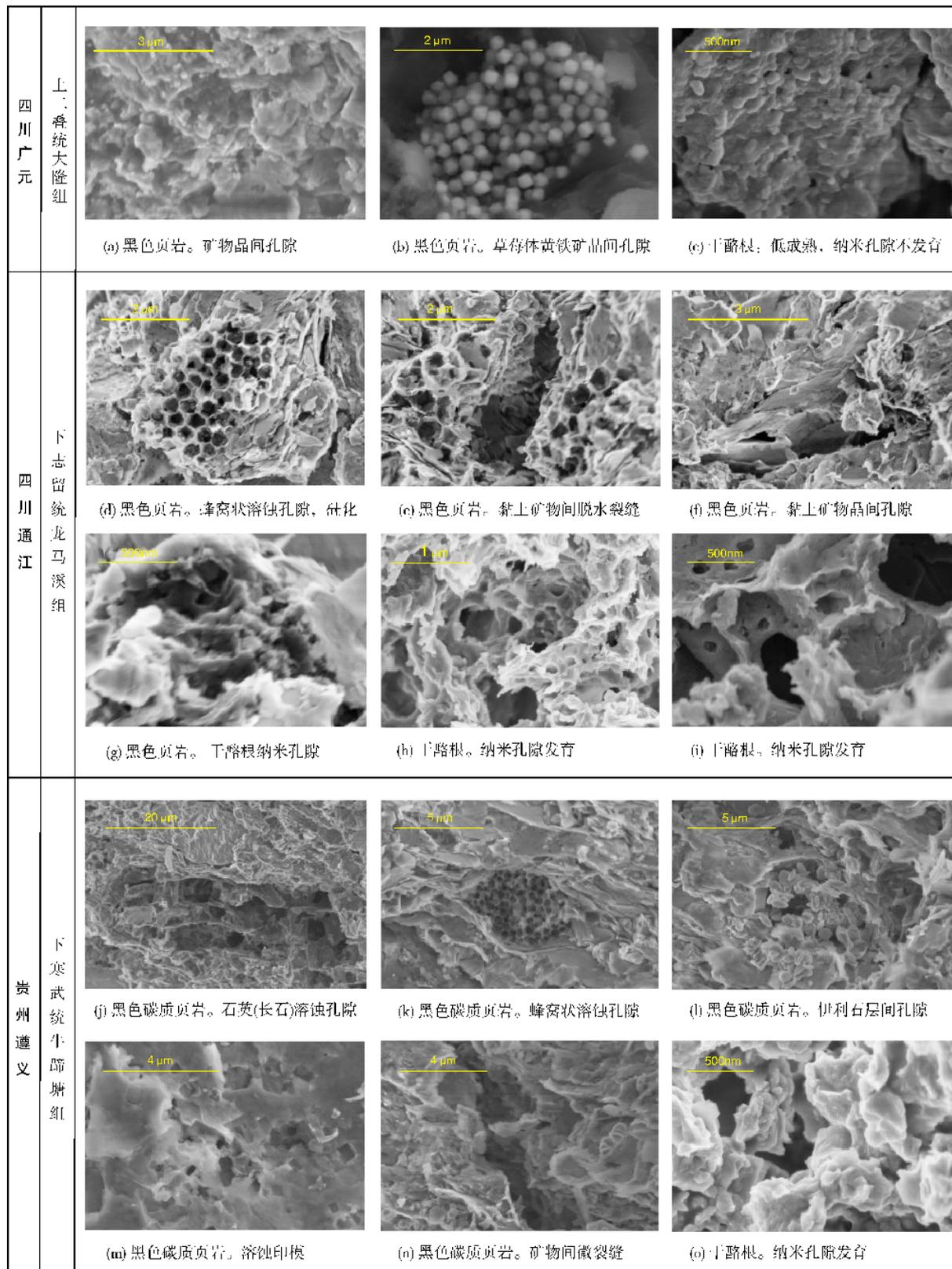


图1 上扬子区古生界页岩及其干酪根扫描电镜特征

间孔隙起着决定性作用,虽然这种特殊的晶间孔隙一般小于500 nm,但它为页岩气提供了一定的储集空间。Slatt等<sup>[14]</sup>也发现,美国得克萨斯北部Barnett页岩中草莓体黄铁矿之间的孔隙,其大小足以使油气分子储存或者溢出。

大隆组页岩中干酪根的孔隙极不发育,只存在极少的纳米级孔隙(图1c)。这种不发育的干酪根孔隙类似于油页岩的干酪根孔隙<sup>[15]</sup>,这可能与干酪根仍处于低成熟度阶段而未经历过排烃有关<sup>[13]</sup>。

## 2.2 龙马溪组页岩

龙马溪组页岩中见红藻残片,已硅化,具较多的残余有机碳,整个溶蚀表面呈蜂窝状(图1d);溶蚀孔非常发育且排列有序,单个溶蚀孔隙直径较大(可达200 nm)<sup>[16]</sup>。黏土矿物间还见有微裂缝(图1e),这是在成岩过程中,随埋深的增加,岩层所处的温压条件发生变化,黏土矿物脱水收缩而形成的脱水裂缝<sup>[17]</sup>。黏土矿物紧密接触之间所形成的晶间孔隙,多成钝三角形,孔径较大,在300 nm左右(图1f)。

龙马溪组页岩的干酪根中分布大量孔隙,孔径大多小于100 nm(图1g),干酪根呈多孔隙形态发育,其孔隙多呈圆形、椭圆形,孔隙大小从几纳米到几百纳米不等(图1h, 1i),孔隙之间的连通性极好。具有这种纳米级孔隙的干酪根具有极高的比表面积<sup>[13]</sup>,能为气体吸附提供大量的吸附位点;纳米孔隙的总体积甚至可以占到干酪根体积的40%~50%以上,因而能增加页岩的孔隙度<sup>[1, 18]</sup>。

## 2.3 牛蹄塘组页岩

牛蹄塘组页岩的长石和(或)石英中发育较大尺度的溶蚀孔,孔径可达20 μm以上,它们是长石(石英)颗粒、胶结物和杂基等溶蚀形成的次生孔隙<sup>[19]</sup>,具有明显的溶蚀特征或溶蚀标志(图1j)。溶蚀孔之间具有较好的连通性,有利于游离气的储集和运移。页岩中也见有蜂窝状红藻残片,大小在1~5 μm不等,内部含有较小的孔隙,周边被层状伊利石包围(图1k);伊利石间也发育一些晶间孔,这些晶间孔发育不规则,且能观察到椭圆形的黏土矿物晶粒(图1l)。矿物的表面留有印模和微裂缝,这些印模多呈方形或长方形,大小不一,分布不均(图1m);而微裂缝宽度达0.5~1 μm(图1n)。这些微裂缝对页岩气的渗流具有

重要作用,是连接微观孔隙与宏观裂缝的桥梁,它们既有利于游离气的大量储集,又能显著地提高储层的渗透性。

牛蹄塘组中的干酪根发育有一定量的纳米级孔隙(图1o),但是在数量上少于龙马溪组页岩的干酪根,这可能与干酪根本身的显微组成或类型相关<sup>[13]</sup>。

## 3 页岩比表面积与孔体积

### 3.1 氮气吸附-脱附曲线

氮气吸附-脱附曲线的形状和滞后模式,能够为页岩的物理吸附性提供有效信息,并定性地预测页岩中存在的孔隙大小和形状<sup>[20]</sup>。本次实验是在Micromeritics ASAP 2020比表面积和孔隙分析仪上完成的,该仪器主要用来获取页岩的比表面积和孔隙体积等数据。从页岩氮气吸附-脱附等温曲线图(图2)可以看出,随着相对压力( $p/p_0$ )的增加,三个地层组页岩的氮气吸附曲线都呈反“S”型。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,这种吸附等温线属于IV型<sup>[21]</sup>。页岩的吸附曲线与脱附曲线不相重合且存在一定的H3型滞后回线现象,反映了页岩中存在具有平行壁狭缝状孔的特征。

大隆组页岩的吸附-脱附曲线形态显示,相对压力在低压阶段( $p/p_0 < 0.1$ )时,吸附量极低(图2a),这暗示页岩中微孔很少<sup>[22-23]</sup>;随着相对压力的增大,至高压阶段( $p/p_0 > 0.8$ )时,氮气吸附量有一快速增加的过程,这说明氮气发生了毛细凝聚现象,也即反映了页岩中含有一定量的中、大孔隙。

龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩的吸附-脱附曲线在形态上较为相似(图2b, 2c),不仅在低压阶段( $p/p_0 < 0.1$ )有较高的氮气吸附量,而且在高压阶段也有明显的快速吸附现象,说明了这两组页岩中都含有较多的微孔以及一定量的中、大孔隙。这两组页岩在滞后回线上还有一个明显的特征,即脱附曲线在 $p/p_0 = 0.45 \sim 0.50$ 之间存在“强迫闭合”现象,即发生脱附曲线突然塌陷并与吸附曲线重合的现象,这种现象被称为“抗张强度效应”。这与页岩中存在的直径小于4 nm的半球形、新月形孔隙因在毛细蒸发作用下不稳定而发生塌陷有关<sup>[24]</sup>。龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩均出现这种脱附曲线“强迫闭合”现象,也证明了这两套页岩中存在一定量的小于4 nm的孔隙。

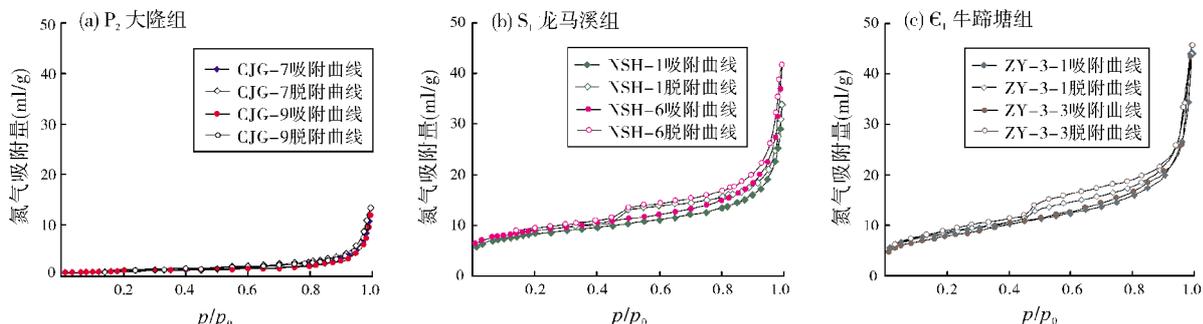


图2 上扬子区古生界页岩氮气吸附-脱附等温线图  
 $p/p_0$ 为相对压力

### 3.2 页岩比表面积和孔体积

氮气吸附法表征的孔隙结构参数主要有比表面积( $A_s$ )和孔体积( $V_g$ )。不同地层页岩的比表面积和孔体积可差别很大, 如比表面积和孔体积均呈现出牛蹄塘组页岩(平均 $28.73 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $6.63 \text{ ml}/100\text{g}$ )>龙马溪组页岩(平均 $24.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $4.58 \text{ ml}/100\text{g}$ ) $\gg$ 大隆组页岩(平均 $3.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.64 \text{ ml}/100\text{g}$ )的现象(表3)。这种差异性, 与页岩中的孔隙结构密切相关, 反映出龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩具有较为发育的微观孔隙结构, 而大隆组页岩中微观孔隙则很不发育。

页岩的孔径—比表面积和孔径—孔体积的分布关系(图3)显示, 大隆组页岩的比表面积主要是大于 $10 \text{ nm}$ 的孔隙贡献, 而龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩的比表面积主要是来自小于 $10 \text{ nm}$ 的孔隙(图3a)。大隆组页岩的孔体积以大于 $10 \text{ nm}$ 孔隙的体积为主, 而龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩的孔体积也以大于 $10 \text{ nm}$ 孔隙的体积为主(图3b), 同时 $4 \text{ nm}$ 左右的孔也会对孔体积有较大的贡献。

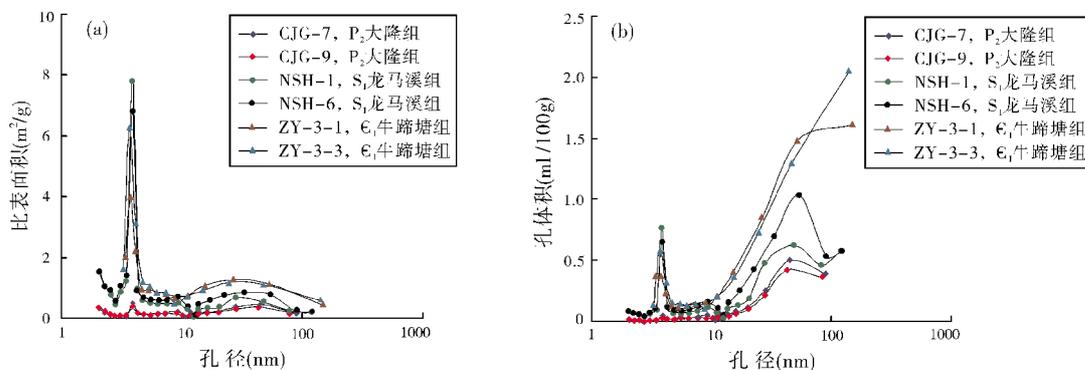


图3 上扬子区古生界页岩比表面积和孔体积与孔径分布的关系图

表3 上扬子区古生界页岩氮气吸附和压汞实验参数表

| 层位           | 样品号    | 比表面积<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 孔体积<br>( $\text{ml}/100\text{g}$ ) | 孔隙度<br>(%) |
|--------------|--------|-----------------------------------|------------------------------------|------------|
| 上二叠统<br>大隆组  | CJK-6  | 3.06                              | 1.63                               | 1.67       |
|              | CJK-7  | 3.28                              | 1.67                               | 1.85       |
|              | CJK-8  | 3.52                              | 1.77                               | 2.35       |
|              | CJK-9  | 2.95                              | 1.48                               | 1.41       |
|              | 平均值    | 3.20                              | 1.64                               | 1.82       |
| 下志留统<br>龙马溪组 | NSH-1  | 23.85                             | 3.98                               | 11.86      |
|              | NSH-6  | 25.70                             | 5.18                               | 11.52      |
|              | 平均值    | 24.78                             | 4.58                               | 11.69      |
| 下寒武统<br>牛蹄塘组 | ZY-3-1 | 29.49                             | 6.18                               | 22.62      |
|              | ZY-3-3 | 27.97                             | 7.08                               | 20.84      |
|              | 平均值    | 28.73                             | 6.63                               | 21.73      |

## 4 页岩孔隙度与孔径分布

### 4.1 孔隙度

压汞实验是在 Micromeritics 9510 自动孔隙仪上完成的, 用来获取页岩的孔隙度和中大孔径分布特征。不同地层页岩的孔隙度大小有很大差异(表3)。

这三套页岩的平均孔隙度值差别很大,表现出牛蹄塘组页岩(21.73%)>龙马溪组页岩(11.69%)>>大隆组页岩(1.82%),这也可以从上述扫描电镜观察的孔隙结构特征和氮气吸附法所分析的孔体积得到验证。此外,牛蹄塘组页岩孔隙度与白振瑞<sup>[16]</sup>所分析的遵义牛蹄塘组页岩孔隙度值(可达19.4%~24.1%)具有极好的一致性。

## 4.2 孔径分布

高压压汞实验中的进汞增量可直接反映页岩中孔喉的大小和对应的孔隙数量分布(图4)。大隆组页岩的孔喉曲线呈“单峰型”,孔喉主要集中在大于孔径

10 $\mu\text{m}$ 的范围,且对应的进汞量极低(图4a),表明大隆组页岩中纳米级孔隙极少,这可能与有机孔不发育密切相关。龙马溪组页岩孔喉曲线呈“双峰型”,说明页岩中的孔喉有大也有小,较小孔喉主要集中在孔径10 nm左右(图4b),对应的进汞增量是大隆组页岩的10倍以上,说明龙马溪组主要的孔隙类型为有机质纳米级孔隙。牛蹄塘组页岩的孔喉曲线分布与龙马溪组页岩的很相似,也呈现出“双峰型”;孔隙以纳米级孔隙为主,其孔喉多集中在10~100 nm(图4c),但该范围孔隙的进汞量是龙马溪组页岩的2~3倍,说明牛蹄塘组页岩可能既发育较多的有机质纳米级孔隙,同时又具有更多的溶蚀孔。

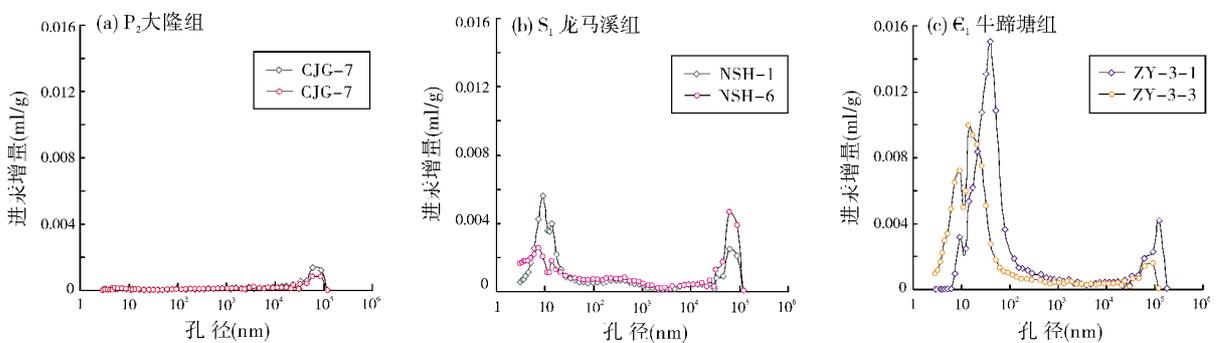


图4 上扬子区古生界页岩孔喉大小与对应的进汞增量关系图

孔喉大小与进汞量的百分比关系能量化地反映不同尺度的孔隙对全岩孔隙度的贡献(图5)。大隆组页岩的进汞量主要集中在大于100 nm的孔喉范围内,小于100 nm的孔喉进汞量仅占总进汞量的10%左右;龙马溪组和牛蹄塘组页岩的进汞量则主要集中在小于100 nm的孔喉范围内,小于100 nm的孔喉的进汞量占龙马溪组页岩总进汞量的50%~70%以上,并占了牛蹄塘组页岩总进汞量的80%以上。这反映了高孔隙度的龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩中的孔隙主要是来自纳米级孔隙的贡献,而大隆组页岩孔隙度很低的特征则与纳米级孔隙的缺失密切相关。

由上可知,高孔隙度页岩的孔隙度主要来自纳米级孔隙的贡献,同时由于低孔隙度页岩的孔径主要集中在分布在大孔隙的范围,因此纳米级孔隙的缺失是导致大隆组孔隙度很低的主要原因。Murphy等<sup>[25]</sup>曾报道过美国Utica/Point Pleasant次级盆地奥陶系页岩中纳米级的孔隙占有效孔隙的80%;Katsube等<sup>[26]</sup>在研究加拿大博福特—马更些盆地页岩时,也发现70%~80%的孔隙分布在0.5~100 nm的孔径范围内(其峰值主要分布在2.7~100 nm);Chalmers<sup>[27]</sup>在研究

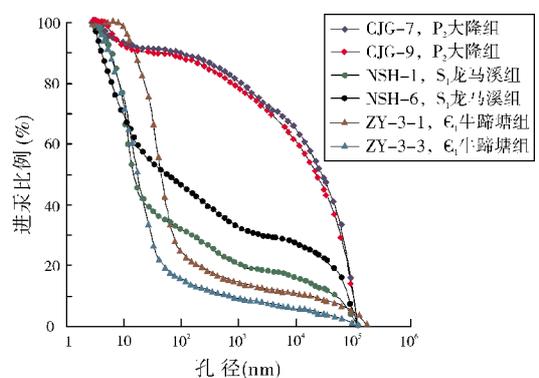


图5 上扬子区古生界页岩孔喉大小与进汞比例关系图

加拿大霍恩河盆地和利亚德盆地泥盆系页岩时也发现,具有较大比例纳米孔的页岩其孔隙度要明显高于大孔占较大比例的页岩的孔隙度。

## 5 微观孔隙影响因素

页岩类型 不同类型的页岩,其内部的孔隙可能存在一定的差异。黑色页岩中,普遍存在的是干酪根孔隙、草莓体黄铁矿晶间孔隙以及蜂窝状的红藻

残片,这与在美国Barnett页岩中观察到的孔隙类型有极好的一致性<sup>[3]</sup>。高一过成熟黑色页岩中,干酪根孔隙是最普遍和数量最多的一种孔隙类型,这类孔隙的生烃能力和聚气能力比较强,孔隙连通性也比较好。富含石英的黑色页岩层段脆性较强,容易形成一些微裂缝,易于压裂。碳质页岩中,广泛发育矿物间孔隙,如石英(长石)溶蚀孔、黏土矿物孔隙、微裂缝等,同时也存在较多的蜂窝状分布的红藻小孔洞和干酪根孔隙<sup>[2]</sup>,这些孔隙能够极大地增加页岩的储集空间和提高页岩的渗透性,这与以干酪根孔隙为主要孔隙类型的黑色页岩有较大的差异。

**成熟度** 成熟度是影响页岩中干酪根孔隙发育的关键因素。上二叠统大隆组页岩中的干酪根孔隙极不发育,这与页岩中未成熟—低成熟干酪根还没有经历排烃转化而保持原始的无孔形态有关;高一过成熟龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩的干酪根在排烃过程中排出大量的油气,特别是在进入“生气窗”以后干酪根会发育大量的纳米级孔隙,因而能够明显地增加页岩的比表面积和孔隙度。对于干酪根孔隙的发育与成熟度之间的关系,Curtis等<sup>[11]</sup>认为只有到一定成熟度,才会发育有大量的干酪根纳米级孔隙,如 $R_o < 1.0\%$ 时干酪根中没有纳米级孔隙形成,而在 $R_o > 1.23\%$ 时则发育有大量的纳米级孔隙。Bernard等<sup>[20]</sup>认为纳米级多孔干酪根是由于有机质在高成熟阶段发生二次裂解而形成。Tiwari等<sup>[15]</sup>通过对低成熟油页岩的热模拟实验得出只有在温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,才能观察到干酪根中有大量纳米级孔隙的发育。

**溶蚀作用** 溶蚀孔是牛蹄塘组碳质页岩中普遍存在的孔隙类型,由于溶蚀孔洞较大,能显著地增加页岩的孔隙度,因此溶蚀孔也是页岩储集物性评价时的一个重要方面。白玉润<sup>[19]</sup>认为,溶蚀孔的形成,一方面是由于页岩露头剖面受地表喜氧菌的破坏、有机质生成 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等以后形成酸性地下水而产生的溶蚀作用所致;另一方面则与有机质的热演化有关,有机质在热转化过程中能释放出 $\text{H}_2\text{S}$ 和各种有机酸,它们溶解于水而形成酸度更大的地下水,从而会使页岩中形成大量的次生溶蚀孔。

## 6 对勘探的启示

页岩微观孔隙及影响因素的分析研究表明,页岩类型、成熟度和溶蚀作用是影响页岩比表面积和孔隙度的重要因素。富有机质黑色页岩及黑色高含碳质页岩储层是页岩气勘探开发的主要有利层位。

吸附气主要与页岩比表面积有关,干酪根中的纳米级孔隙是吸附气主要的储集空间;而游离气主要存在于较大直径的基质孔隙或微裂隙中。低成熟的大隆组页岩中干酪根纳米级孔隙不发育,比表面积和孔隙度都很低,因而只具有较差的资源潜力;高过成熟的龙马溪组页岩和牛蹄塘组页岩具有很高的比表面积和孔隙度,这是干酪根中的纳米级孔隙较发育以及溶蚀作用产生较多的溶蚀孔的结果,这能为页岩气提供大量的储集空间以及较好的渗透率,这两个层组是页岩气勘探和开发的有利层位。

## 7 结论

(1)大隆组页岩主要的孔隙类型是草莓体黄铁矿晶间孔,干酪根孔隙不发育;龙马溪组页岩的主要孔隙类型是干酪根中的纳米级孔隙,其次是蜂窝状红藻残片和微裂缝;牛蹄塘组页岩的主要孔隙类型是溶蚀孔、黏土矿物孔及干酪根中的纳米级孔隙,还有较多的微裂缝等。

(2)大隆组页岩比表面积和孔隙度的平均值分别为 $3.20\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.82\%$ ,龙马溪组和牛蹄塘组页岩比表面积和孔隙度均值分别为 $24.78\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $11.69\%$ 以及 $28.73\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $21.73\%$ 。龙马溪组和牛蹄塘组页岩 $50\% \sim 80\%$ 以上的孔隙度主要是来自小于 $100\text{ nm}$ 孔的贡献,而在大隆组页岩中,小于 $100\text{ nm}$ 的孔对孔隙度的贡献仅在 $10\%$ 左右。

(3)页岩微观孔隙的发育受页岩类型、成熟度和溶蚀作用等因素的影响,这些因素是寻找页岩气富集区以及页岩资源潜力评价的重要内容和指标。

### 参考文献

- [1] 杨峰,宁正福,孔德涛,等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(3): 450-455.
- [2] 吴勘,马强分,冯庆来. 鄂西建始中二叠世孤峰组孔隙特征及页岩气勘探意义[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, 37(2): 175-183.
- [3] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848-861.
- [4] 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.
- [5] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(1): 223-239.
- [6] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic

- Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada [J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2007, 55(1): 51-75.
- [7] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas system: The Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475-499.
- [8] Curtis M E, Ambrose R J, Songdergeld C H, et al. Investigation of the relationship between organic porosity and thermal maturity in the Marcellus shale[C]. SPE-144370-MS 144370, 2011.
- [9] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [10] Desbois G, Urai J L, Kukla P A. Morphology of the pore space in claystones—Evidence from BIB/FIB ion beam sectioning and cryo-SEM observations[J]. *Earth*, 2009, 4(1): 15-22.
- [11] Curtis M E, Cardott B J, Songdergeld C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103(10): 26-31.
- [12] Cao Taotao, Song Zhiguang, Wang Sibao, et al. Characterizing the pore structure in the Silurian and Permian shales of the Sichuan Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 61: 140-150
- [13] Cao Taotao, Song Zhiguang, Wang Sibao, et al. A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens[OL]. *Science China: Earth Science*, 2015: doi: 10.1007/s11430-014-5021-2
- [14] Slatt R M, Brien N R O. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks[C]. *AAPG Annual Convention and Exhibition*, April 10-13, 2011.
- [15] Tiwari P, Deo M, Lin C L, et al. Characterization of oil shale pore structure before and after pyrolysis by using X-ray CT [J]. *Fuel*, 2013, 107:547-554.
- [16] 白振瑞. 遵义—綦江地区下寒武统牛蹄塘组页岩沉积特征及页岩气评价参数[D]. 北京: 中国地质大学, 2012: 77-85.
- [17] 赵振宇, 周瑶琪, 马晓鸣. 泥岩非构造裂缝与现代水下收缩裂缝相似性研究[J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2008, 23(3): 6-12.
- [18] Elgmati M, Zhang H, Bai B J, et al. Submicro-pore characterization of shale gas plays[R]. SPE 144050, 2011.
- [19] 白玉润. 松辽盆地扶余—新立地区扶余油层的溶蚀孔隙[J]. *石油与天然气地质*, 1988, 9(2): 163-170.
- [20] Kuila U, Prasad M, Derkowski, et al. Compositional controls on mudrock pore-sizedistribution: An example from Nibrara Formation[R]. SPE 160141, 2012.
- [21] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4):603-619.
- [22] 杨峰, 宁正福, 张世栋, 等. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J]. *天然气工业*, 2013, 33(4): 135-140.
- [23] Kuila U, Prasad M. Surface area and pore-size distribution in clays and shales[R]. SPE 146869, 2011.
- [24] Groen J C, Peffer L A A, Perez-Ramirez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials: Pitfalls and limitations in gas desorption data analysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 60(1/3):1-17.
- [25] Murphy M, Daniels J, Cole D. Pore distribution in the Ordovician shale of the Utica/Point Pleasant Sub-Basin[C]. *AAPG Annual Convention and Exhibition*, April 22-25, 2012.
- [26] Katsube T J, Williamson M, Best M E. Shale pore structure evolution and its effect on permeability[R]. *SCA Conference*, Paper Number 9214, 2012: 245-256.
- [27] Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. Geology controls on matrix permeability of Devonian gas shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 120-131.
- [28] Bernard S, Horsfield B, Schulz H-M, et al. Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 31(1):70-89.

编辑:赵国宪

## Characteristics of Microscopic Pore Structure in Paleozoic Shales in Upper Yangtze Region and Its Enlightenment for Shale Gas Exploration

Cao Taotao, Song Zhiguang, Wang Sibao, Xia Jia

**Abstract:** Microscopic pore structures of shale are important to evaluating shale gas potential and exploitation value. Scanning electron microscopy(SEM), nitrogen sorption and mercury intrusion experiments were carried out to study microscopic pore structures and the controlling factors of Paleozoic shales in Upper Yangtze region, including Zunyi in Guizhou province and Tongjiang and Guanyuan in Sichuan province. The results show that the Upper Permian Dalong shale has low values of specific surface area and porosity, in which 10% of porosity is contributed by the pores below 100nm, and the framboid pyrite intercrystal pore is common in pore type. The Lower Silurian Longmaxi and Lower Cambrian Niutitang shales have higher specific surface and porosity than Dalong shale, in which 50%-80% of porosity is contributed by the pores less than 100nm, and kerogen pores and dissolution pores are dominant in pore type meanwhile a small amount of honeycomb pores, dissolution impressions and microfractures as well. It is demonstrated that microscopic pore structures are determined by type, dissolution and maturity of shale.

**Key words:** Paleozoic; Shale gas; Pore structure; Porosity; Upper Yangtze region

Cao Taotao: DSc. degree in progress at Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Add: Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, 2060 Lihu Dadao, Wuxi, Jiangsu, 214126, China