

非常规天然气

川南地区龙马溪组页岩气储层微孔隙结构特征

赵佩^{1,2}, 李贤庆^{1,2}, 田兴旺^{1,2}, 苏桂萍^{1,2}, 张明扬^{1,2},
郭曼^{1,2}, 董泽亮^{1,2}, 孙萌萌^{1,2}, 王飞宇^{3,4}

1. 中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;
3. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;
4. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

摘要:应用扫描电子显微镜、高压压汞法、 N_2 和 CO_2 气体吸附法,对川南地区下志留统龙马溪组海相页岩气储层孔隙微观特征和孔隙结构进行了研究,探讨了页岩孔隙发育的主要影响因素。结果表明,川南地区龙马溪组海相页岩样品中发育多种类型微观孔隙,常见有黏土矿物粒间孔、黄铁矿晶间孔、碳酸盐颗粒溶蚀孔、生物碎屑粒内孔、颗粒边缘溶蚀孔和有机质孔;龙马溪组富有机质页岩发育大量的微米—纳米级孔隙,为页岩气赋存提供了储集空间。龙马溪组页岩样品中孔隙以微孔和介孔为主,宏孔较少;孔隙结构形态主要为平板狭缝型孔、圆柱孔和混合型孔,孔径为 0.4~1nm、3~20nm;微孔和介孔占孔隙总体积的 78.17%,占比表面积的 83.92%,是龙马溪组页岩储气空间的主要贡献者。页岩有机碳含量、成熟度和矿物成分含量均会影响川南地区龙马溪组海相页岩孔隙的发育,总体上页岩孔隙体积随有机碳含量增加而增大;页岩孔隙度随成熟度增加而降低;黏土矿物和脆性矿物含量对页岩孔隙发育也有一定的影响。

关键词:页岩气储层;孔隙特征;海相页岩;气体吸附;龙马溪组;川南地区

中图分类号:TE122.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-1926(2014)06-0947-10

引用格式:Zhao Pei, Li Xianqing, Tian Xingwang, *et al.* Study on micropore structure characteristics of Longmaxi Formation shale gas reservoirs in the southern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(6): 947-956. [赵佩, 李贤庆, 田兴旺, 等. 川南地区龙马溪组页岩气储层微孔隙结构特征[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(6): 947-956.]

0 引言

中国南方扬子地区广泛分布着下古生界海相地层,发育寒武系、奥陶系、志留系多套海相泥页岩层,其中四川盆地南部(简称“川南”)地区是中国石油下古生界海相页岩气勘探开发的重要示范区。页岩既是烃源层,又是页岩气自生自储、原地成藏的储集层^[1-2]。页岩储层孔隙特征和孔隙结构是影响页岩

气藏储集性能和页岩气商业性开采的重要因素^[3-5]。川南地区下志留统龙马溪组海相页岩具有厚度大、分布稳定、热演化程度高和含气性良好的特点,被认为是该区海相页岩气勘探开发的首选目标层^[6-7]。近年来,国外在海相页岩孔隙方面作了较多工作^[3-5,8-11],但国内对下古生界海相页岩储层微孔隙特征及结构研究较少^[12-14]。国内外学者^[15-19]对页岩的孔隙特征研究已采用了不同的实验方法,但并

收稿日期:2013-11-06;修回日期:2014-03-22.

基金项目:国家重点基础研究计划(“973”)课题(编号:2012CB214702);教育部高等学校博士学科点基金项目(编号:20110023110017);国家科技重大专项(编号:2011ZX05007-002)联合资助.

作者简介:赵佩(1989-),女,湖北仙桃人,硕士研究生,主要从事页岩气地质、地球化学研究. E-mail: zp2682@qq.com.

通讯作者:李贤庆(1967-),男,浙江富阳人,教授,博士生导师,主要从事煤油气地质、有机地球化学、有机岩石学方面的研究和教学工作. E-mail: lixq@cumtb.edu.cn.

不能比较全面地展现页岩气储层的储集空间性能。本文综合运用扫描电子显微镜、高压压汞法和气体吸附法,对川南地区下志留统龙马溪组海相页岩气储层的微观孔隙特征和孔隙结构进行研究,并探讨页岩孔隙发育的主要影响因素,为川南地区页岩气储层评价提供基础资料,以期为该区域海相页岩气勘探与商业性开发提供依据。

1 样品与实验

本文研究样品采自川南地区下志留统龙马溪组(S_1l)海相地层的 Y201 井、Y203 井(图 1),均为井下岩心页岩样品,其埋深范围为 2 100~2 520m,为还原环境下陆棚相沉积形成的海相页岩,岩性观察为黑色页岩、炭质页岩、硅质页岩和灰质页岩。

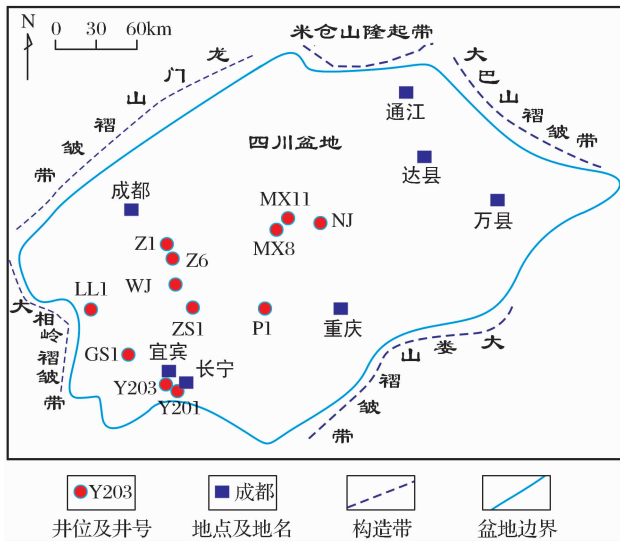


图 1 研究区位置和取样井位分布

Fig. 1 Distribution map of study area with sampling well

表 1 列出了川南地区 Y201 井、Y203 井龙马溪组海相页岩样品的矿物成分含量和基本地球化学特征。可以看出,川南地区龙马溪组(S_1l)页岩样品的矿物成分主要为黏土、石英和碳酸盐矿物,在全岩矿物组成中,黏土、石英和碳酸盐矿物含量分别占 16.6%~43.5%(平均为 33.6%)、6.6%~41.4%(平均为 24.2%)和 14.6%~75.9%(平均为 32.5%),长石等其他矿物含量占 0.9%~17.9%(平均为 9.7%)。川南地区龙马溪组页岩有机碳(TOC)含量分布在 0.15%~5.00%之间(平均为 1.56%),多数页岩样品的有机碳含量大于 1.0%,并且龙马溪组下部页岩的有机碳含量明显较上部页岩要高;龙马溪组页岩热演化程度普遍高,实测的海相镜质体反射率(R_{om})值分布在 2.34%~3.02%之

间(平均为 2.74%)。因此,川南地区龙马溪组页岩样品有机质丰度总体较高,处于过成熟阶段。

根据川南地区下志留统龙马溪组页岩分布和有机质特征,重点选取富有机质页岩样品,进行了孔隙特征研究方面的实验分析测试,包括普通扫描电子显微镜、氩离子抛光扫描电子显微镜、高压压汞法、氮气(N_2)吸附法和二氧化碳(CO_2)吸附法,使用仪器为 VEGALSH 扫描电子显微镜、PoreMaster GT60 压汞仪、NOVA 4 200e 比表面及孔隙分析仪等,这些实验分析测试均是按照国家、行业推荐的标准和实验规范完成的。

2 实验结果与讨论

2.1 页岩孔隙微观特征

页岩孔隙是页岩气藏中气体的储存空间^[1-2]。孔隙的微观特征很大程度上决定着页岩气储集性能^[3-5]。据国外页岩气研究,海相页岩内部矿物颗粒间和有机质中发育大量的微米—纳米级孔隙,是页岩气储集与运移的主要通道,对提高页岩储气性能起到了重要作用^[8-10]。

本文研究采用普通扫描电镜、氩离子抛光扫描电镜,对川南地区下志留统龙马溪组海相页岩样品进行了详细地镜下观察分析,发现龙马溪组富有机质页岩样品的矿物质、有机质中发育大量的微米—纳米级孔隙,常见粒间孔、粒内孔和有机质孔(图 2)。分析表明,川南地区龙马溪组页岩发育多种类型的微观孔隙。在普通扫描电镜下,常观察到矿物颗粒间压缩、包裹形成的孔隙[图 2(a)]、有机质孔[图 2(b)]、生物碎屑粒内孔[图 2(c)]、碳酸盐颗粒溶蚀孔[图 2(d),图 2(e)]、颗粒边缘溶蚀孔[图 2(f)]。在氩离子抛光扫描电镜下,常见有较多的黄铁矿晶间孔隙、碳酸盐矿物颗粒粒内孔隙、有机质孔隙[图 2(g),图 2(h),图 2(i)],这些均是页岩气赋存的储集空间^[20-21]。进一步分析表明,川南地区龙马溪组页岩样品中孔隙大小主要是纳米—微米级孔隙;基质孔隙一般小于 $2\mu m$,以 $0.1\sim 1\mu m$ 孔隙为主;有机质孔隙的孔径多为 $10\sim 300nm$,孔隙形态以圆形、椭圆形、不规则状为主,孔与孔之间有一定的连通性,这与北美地区商业性开发的 Barnett 页岩具有相似的特征。这些微米—纳米级孔隙是赋存页岩气的载体。总体而言,川南地区龙马溪组页岩样品中发育大量的微米—纳米级孔隙,为海相页岩气的赋存富集提供了良好的储集空间。

表 1 川南地区龙马溪组海相页岩样品的矿物成分含量和基本地球化学特征
Table 1 The contents of mineral composition and general geochemical characteristics of the Longmaxi Formation marine shale samples in the southern Sichuan Basin

井号	样品号	埋深/m	石英含量 /%	碳酸盐矿物 含量/%	黏土矿物 含量/%	其他矿物 含量/%	有机碳含量 (TOC)/%	海相镜质体 反射率(R_{Om})/%
Y203 井	Y203-01	2 100.6	17.4	35.1	34.1	13.4	0.15	2.71
	Y203-02	2 117.0	19.1	37.4	30.4	13.1	0.20	2.78
	Y203-06	2 156.2	20.1	37.3	37.5	5.1	0.20	2.80
	Y203-09	2 207.0	14.7	45.2	32.5	7.6	0.34	2.75
	Y203-11	2 222.1	6.6	75.9	16.6	0.9	0.21	2.79
	Y203-13	2 260.0	10.1	64.5	22.0	3.4	1.35	2.77
	Y203-14	2 268.6	17.3	44.7	32.7	5.3	1.11	2.71
	Y203-16	2 292.0	19.4	30.9	44.9	4.8	0.75	2.92
	Y203-18	2 316.1	23.6	25.1	43.3	8.0	1.03	2.81
	Y203-19	2 340.5	29.9	17.1	40.5	12.5	1.41	2.90
	Y203-20	2 346.8	32.1	16.2	33.6	18.1	0.86	2.91
	Y203-21	2 361.8	26.8	22.5	40.6	10.1	1.50	3.02
Y203-22	2 379.9	28.5	33.7	29.3	8.5	4.38	2.98	
Y201 井	Y201-1	2 480.2	23.6	22.3	36.2	17.9	1.38	2.49
	Y201-2	2 483.7	32.9	18.2	31.3	17.6	1.13	2.59
	Y201-3	2 493.0	29.9	15.4	43.5	11.2	1.65	2.57
	Y201-4	2 500.2	36.2	14.6	40.7	8.5	2.36	2.34
	Y201-5	2 507.5	29.7	33.8	27.7	8.8	5.00	2.60
	Y201-6	2 516.9	41.4	27.1	22.1	9.4	4.56	2.65

注:①页岩矿物成分含量由 X-射线衍射(XRD)定量分析获得,碳酸盐矿物=方解石+白云石+菱铁矿;② R_{Om} 为实测的海相镜质体反射率值

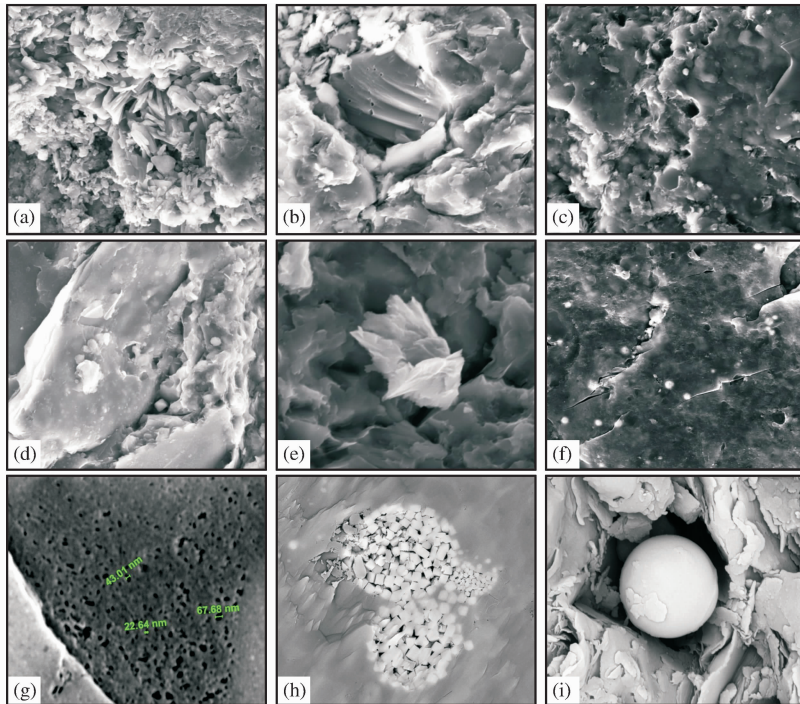


图 2 川南地区海相页岩样品孔隙特征的扫描电镜分析图像

[(a)–(f)为普通扫描电镜下图像;(g)–(i)为氩离子抛光扫描电镜下图像]

Fig. 2 Image analysis of scanning electron microscopy from the marine shale samples in the southern Sichuan Basin

(a)高岭石晶间颗粒孔隙, Y201-6, 2 516.9m, 放大倍数 7.49kx; (b)有机质孔隙, Y201-2, 2 480.2m, 放大倍数 6.90kx; (c)生物碎屑粒内孔, Y203-19, 2 340.5m, 放大倍数 6.07kx; (d)碳酸盐矿物溶蚀孔, Y203-2, 2 100.6m, 放大倍数 6.03kx; (e)颗粒内溶蚀孔, Y203-14, 2 268.6m, 放大倍数 11.73kx; (f)颗粒边缘溶蚀孔, Y203-22, 2 379.9m, 放大倍数 2.30kx; (g)有机质孔隙, Y203-19, 2 340.5m, 放大倍数 100kx; (h)黄铁矿晶间颗粒孔隙, Y203-09, 2 292m, 放大倍数 10kx; (i)碳酸盐矿物颗粒内孔, Y203-18, 2 316.1m, 放大倍数 40kx

2.2 页岩孔隙结构特征

页岩储层孔隙结构对页岩气的储集具有重要的影响。页岩中微米—纳米级孔隙发育,储层孔隙度较低,这种微观孔隙结构会影响页岩气的赋存富集^[4-11]。基于物理吸附性能和毛细管凝聚理论,国际理论与应用化学协会(IUPAC)按孔径大小将多孔物质的孔隙划分为:微孔(孔径 $<2\text{nm}$)、介孔(孔径 $=2\sim 50\text{nm}$)和宏孔(孔径 $>50\text{nm}$)。本文研究采用高压压汞法、 N_2 和 CO_2 气体吸附法相结合,对川南地区下志留统龙马溪组海相页岩样品的孔隙特征及结构进行精细研究,包括页岩中孔隙和咽喉的几何形态、大小、孔径分布及其连通性等特征。压汞法可以提供页岩总孔隙度、宏孔甚至微裂缝的信息; N_2 和 CO_2 吸附—脱附等温曲线可以提供孔隙几何形态,微孔、介孔的孔容和比表面积以及BJH平均孔径等信息。

川南地区龙马溪组海相页岩各样品的 N_2 吸附曲线在形态上略有不同,但整体上呈现S型(图3)。该区龙马溪组页岩样品的 N_2 等温曲线类似于IUPAC定义的II型等温吸附线和 H_3 型迟滞环类型,兼具 H_4 型特征^[12,22-23],吸附曲线在低压段(P/P_0

$=0.05\sim 0.35$)上升缓慢,在中—高压段,曲线迅速上升,一直持续到相对压力接近1.0(饱和蒸气压 $P/P_0=0.90$)时也未呈现出吸附饱和现象,页岩样品在 N_2 吸附过程中发生了毛细凝聚现象。具体表现为:由于页岩孔隙表面存在较强的相互作用,在较低的相对压力($P/P_0=0\sim 0.3$)下吸附量增加较缓慢,吸附曲线呈向上微凸的形状,等温线拐点处通常是单分子层吸附向多分子层吸附过渡点;在中—高压段($P/P_0=0.3\sim 0.8$)下吸附量增加较快,且出现回滞环,此阶段为多分子层吸附过程;在高相对压力($P/P_0=0.8\sim 0.9$)下吸附量急剧增加,直到接近饱和蒸汽压,吸附层无穷多,没有明显的吸附限制,表明样品中含有一定量的介孔和宏孔,由于毛细凝聚现象而出现不均衡性,大孔表面被充填现象,反映龙马溪组页岩孔隙结构特征不规整,样品的孔隙类型主要为平板狭缝性型孔、圆柱孔和混合型孔结构。龙马溪组海相页岩样品 CO_2 的吸附等温曲线(图3)主要表现为微孔吸附,吸附量整体增加较少,在饱和蒸气压阶段吸附量接近饱和,类似于IUPAC定义的I型等温吸附曲线,反映页岩中微孔填充现象,饱和吸附值等于微孔的填充体积^[23]。

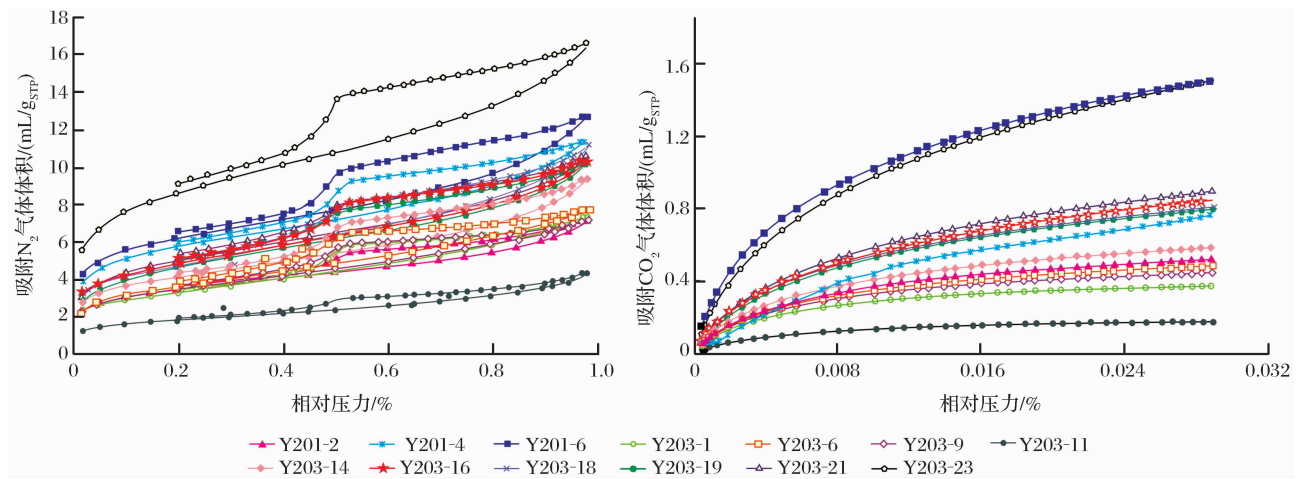


图3 川南地区龙马溪组海相页岩样品的 N_2 和 CO_2 吸附—脱附等温线

Fig. 3 N_2 and CO_2 adsorption-desorption isotherms from the Longmaxi Formation marine shale samples in the southern Sichuan Basin

总的来说,川南地区龙马溪组海相页岩孔隙总体积中,以微孔和介孔体积为主,宏孔体积较小。龙马溪组页岩微孔与介孔体积之和占总体积的78.17%,宏孔体积占21.83%。龙马溪组页岩样品孔容为 $0.0062\sim 0.025\text{mL/g}$,平均为 0.015mL/g 。龙马溪组页岩各样品均普遍发育微孔、介孔,少量宏孔。川南地区龙马溪组页岩中,微孔和介孔也提供

了孔隙的主要比表面积。龙马溪组页岩样品比表面积为 $5.266\sim 29.5\text{m}^2/\text{g}$,平均为 $15.13\text{m}^2/\text{g}$ 。龙马溪组页岩样品的微孔平均占比表面积的47.40%,介孔平均占比表面积的52.57%,宏孔平均仅占比表面积的0.03%。进一步研究表明,川南地区龙马溪组海相页岩中,微孔、介孔的孔容与比表面积有良好的相关性,而宏孔的孔容与比表面积相关性较

差(图 4),这与陈尚斌等^[12]、田华等^[13]的研究结果有所差异。

采用一定孔径范围内的不同模型方法来表征页岩孔隙中的孔径分布:孔径分布范围在 7nm~200μm 之间采用压汞法测定,主孔段测定范围为 50~200nm;介孔的孔径分布采用 N₂ 气体吸附的 BJH 模型的脱附曲线测定,主孔段测定范围为 3~

50nm;微孔的孔径分布采用 CO₂ 气体吸附的 DFT 理论的脱附曲线测定,主孔段测定范围为 0.3~1.7nm。孔径分析表明,川南地区龙马溪组海相页岩样品中纳米级孔径分布特征为分散性孔径类型,孔隙中主孔均位于 0.4~1nm、3~20nm 2 个孔径段,微孔的孔径主要集中在 0.5~1.0nm 之间,介孔的孔径主要集中在 3~10nm 之间(图 5)。川南地区

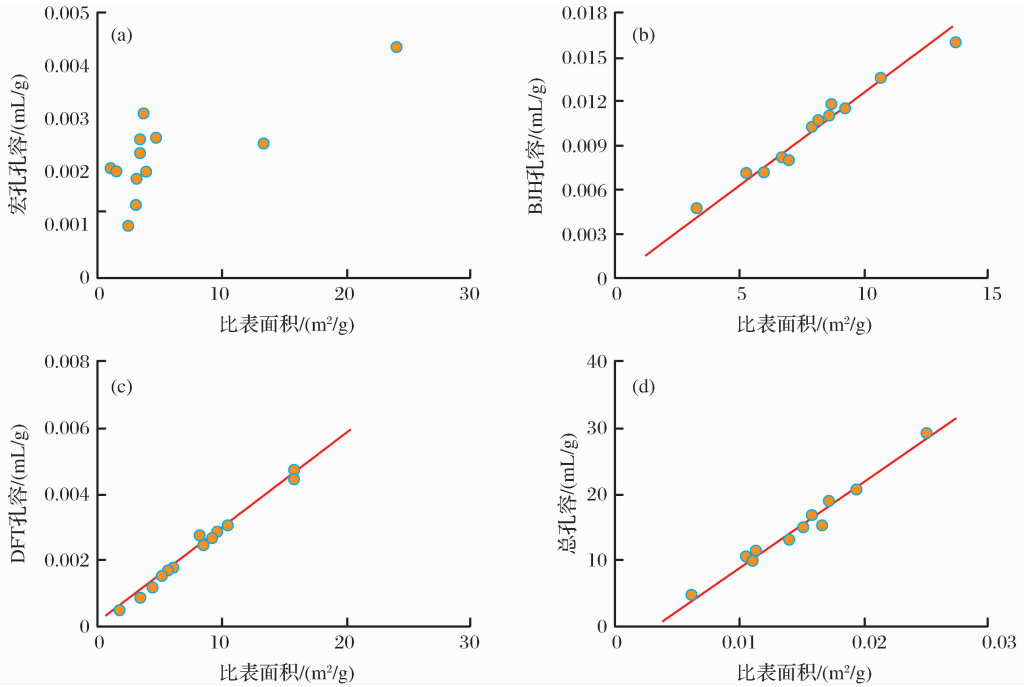


图 4 川南地区龙马溪组页岩样品的孔容与比表面积的关系

Fig. 4 Relationship between pore volume and pore specific surface of the Longmaxi Formation shale samples in the southern Sichuan Basin

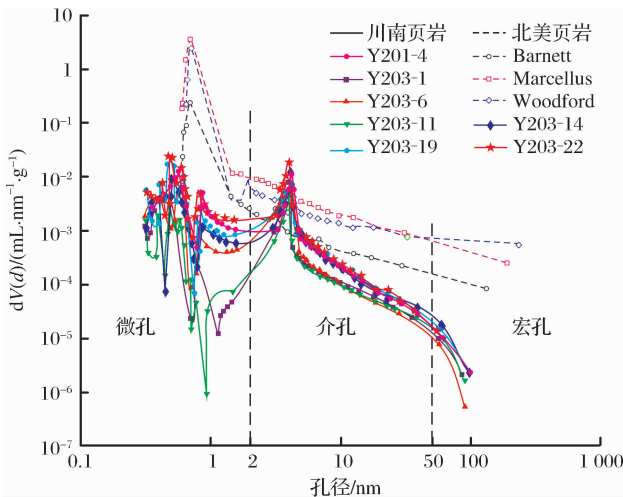


图 5 川南地区海相页岩样品的孔径分布曲线及与北美页岩的比较(北美页岩据文献^[10])

Fig. 5 Pore distribution curves of marine shale samples in the southern Sichuan Basin and the comparison with those of North American shale

龙马溪组页岩平均孔径为 4.17nm,而北美五大盆地中 Barnett 页岩和 Marcellus 页岩的平均孔径分别为 4.0nm 和 3.9nm^[10]。

可见,川南地区龙马溪组页岩纳米级孔径发育与北美 Barnett、Marcellus 页岩类似,但前者平均孔径较大,可能是由于川南地区龙马溪组页岩样品热演化程度高(达到过成熟阶段),页岩中纳米级微孔向更大孔径微孔转化的结果。

2.3 页岩孔隙发育的影响因素

页岩孔隙发育受地质条件的控制,主要受页岩有机质、无机矿物和成熟度的影响,具体表现为有机碳含量、成熟度(R_o)、黏土矿物含量等因素。作为我国海相页岩气勘探开发的重点示范区之一,川南地区下古生界页岩气资源丰富^[6,24],研究页岩孔隙发育的影响因素对于该区海相页岩气的商业化开采具有重要意义。

2.3.1 有机碳含量的影响

如图6所示,龙马溪组(S_1l)海相页岩样品的微孔孔容、介孔孔容、宏孔孔容以及孔隙度与页岩有机碳(TOC)含量呈现明显的正相关关系。可见,页岩有机碳含量对川南地区龙马溪组页岩的孔隙发育和孔隙度均有重要的影响。陈尚斌等^[12]、田华等^[13]指出,页岩有机质含量主要与微孔、介孔相关,有机碳含量是影响页岩纳米孔隙体积、比表面积、孔隙度的

主要因素。

2.3.2 成熟度(R_o)的影响

川南地区龙马溪组页岩样品热成熟度高($R_{Om}=2.34\% \sim 3.02\%$),达到了过成熟阶段,其页岩孔隙度均小于 8% ^[6-7],总体上低于北美页岩样品的孔隙度(处于低成熟—成熟阶段,孔隙度普遍较大)。图7展示了海相页岩样品孔隙度随成熟度(R_o)的变化。可以看出,随着成熟度(R_o)增加,页岩孔隙度

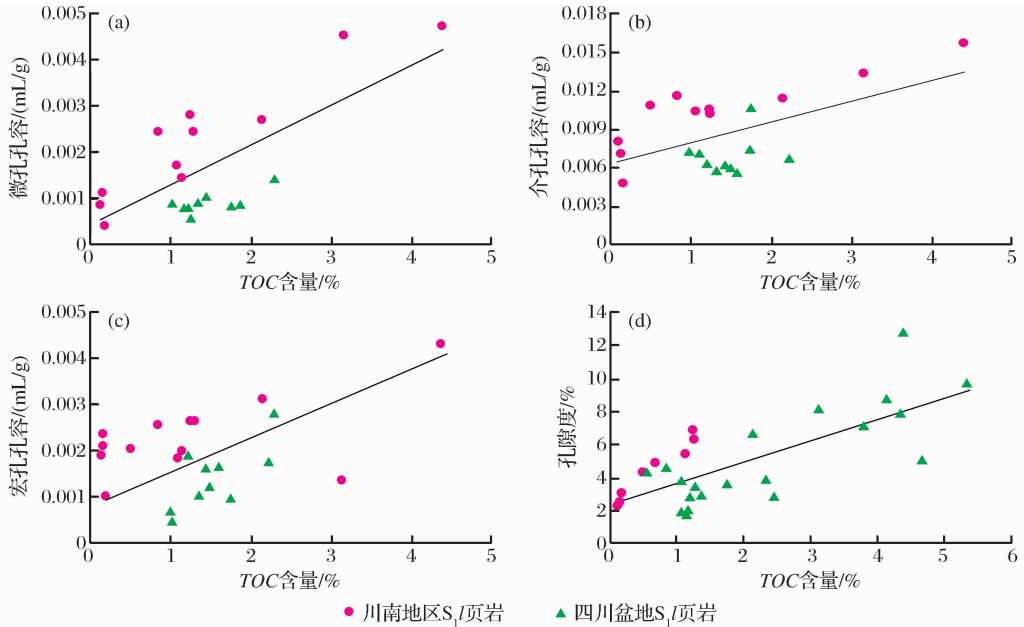


图6 龙马溪组(S_1l)页岩有机碳含量与孔容、孔隙度的关系
(川南地区 S_1l 页岩为本文研究,四川盆地 S_1l 页岩据文献^[12,13,25-29])

Fig. 6 Relationship between organic carbon content and pore volume, porosity in the Longmaxi Formation shale

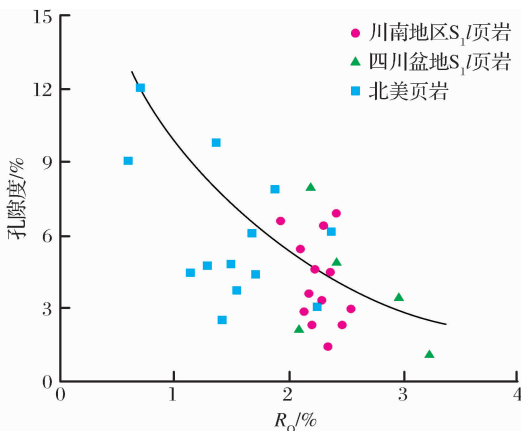


图7 海相页岩样品的孔隙度随成熟度(R_o)变化
(川南地区 S_1l 页岩为本文研究,四川盆地 S_1l 页岩据文献^[25,28-29],北美页岩据文献^[30-33])

Fig. 7 The change of porosity with maturity in the marine shale sample

呈现明显降低(图8),在热演化程度达到过成熟阶段,孔隙度的降低幅度有所减小。这种变化可能与页岩有机质热演化特征和孔隙发育成因有关。川南地区龙马溪组页岩的总孔体积、比表面积与成熟度(R_o)的相关性较差,可能是受页岩矿物成分、含水量等的影响。

2.3.3 矿物成分含量的影响

川南地区龙马溪组页岩中黏土矿物主要成分是伊利石、高岭石、伊/蒙混层和绿泥石,不含或微含蒙脱石。在全岩矿物组成中,黏土矿物含量分布在 $16.6\% \sim 43.5\%$ 之间,平均为 33.6% (表1)。龙马溪组页岩中黏土矿物含量与宏孔的孔容呈较好的正相关性,而与介孔、微孔和总孔的孔容呈较差的相关性(图8)。由此看来,黏土矿物含量一定程度上可能影响着宏孔的发育。在扫描电镜下,可见到黏土矿物颗粒间孔隙,多在 100nm 左右或更大的孔径分

布(属于宏孔范畴)。在川南地区龙马溪组页岩中,宏孔的孔容占总孔容的 21.83%,黏土矿物含量对总孔隙的发育影响较小。因此,黏土矿物含量对龙马溪组页岩的宏孔发育有一定影响,但对页岩微孔、介孔的发育可能影响不大。

川南地区龙马溪组页岩中脆性矿物丰富、含量

高,石英等脆性矿物含量分布在 34.7%~83.4%之间,平均占 55.1%^[7]。龙马溪组页岩中脆性矿物含量与页岩孔隙度呈较好的正相关性,而黏土矿物含量与页岩孔隙度呈较明显的负相关性(图 9)。龙马溪组页岩中石英、长石、方解石等矿物多,脆性较强,容易压裂形成孔裂隙,也可能由于有机质在生烃过

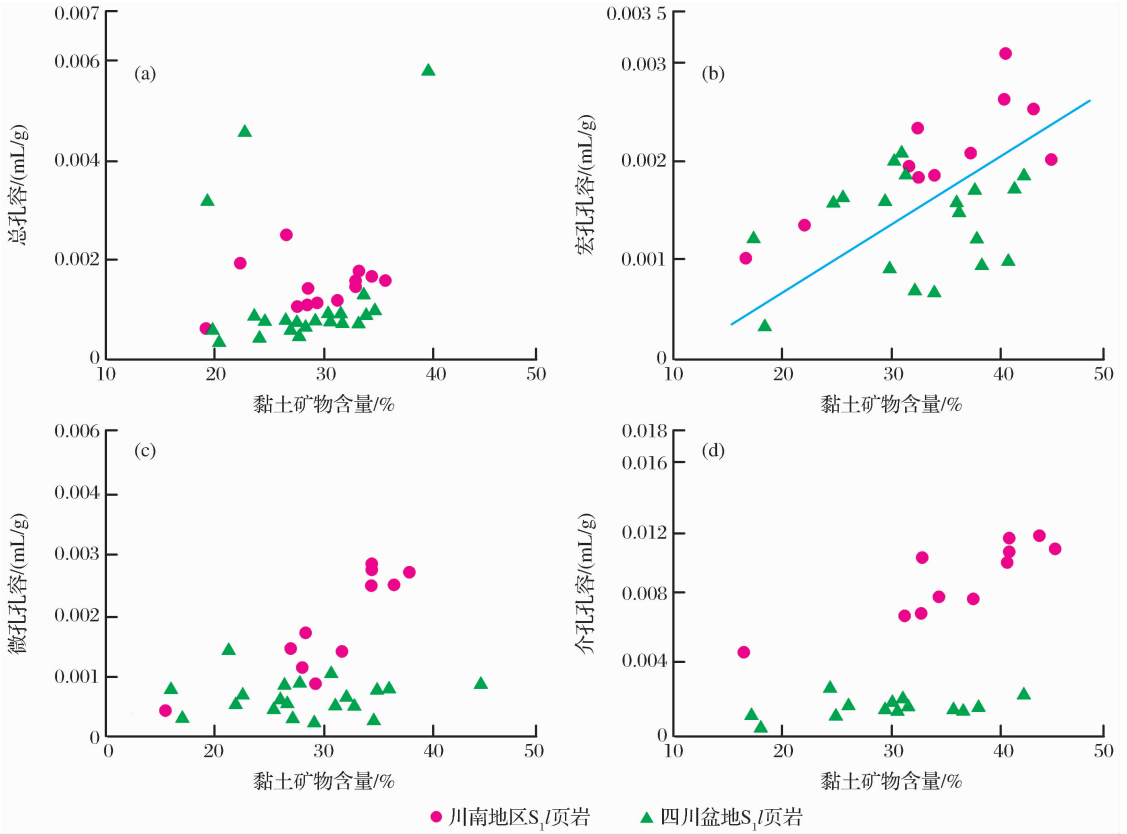


图 8 黏土矿物含量对龙马溪组页岩孔容的影响

(川南地区 S₁l 页岩为本文研究,四川盆地 S₁l 页岩据文献[12,29-30,33])

Fig. 8 Influence of clay mineral content on pore volume of the Longmaxi Formation shale

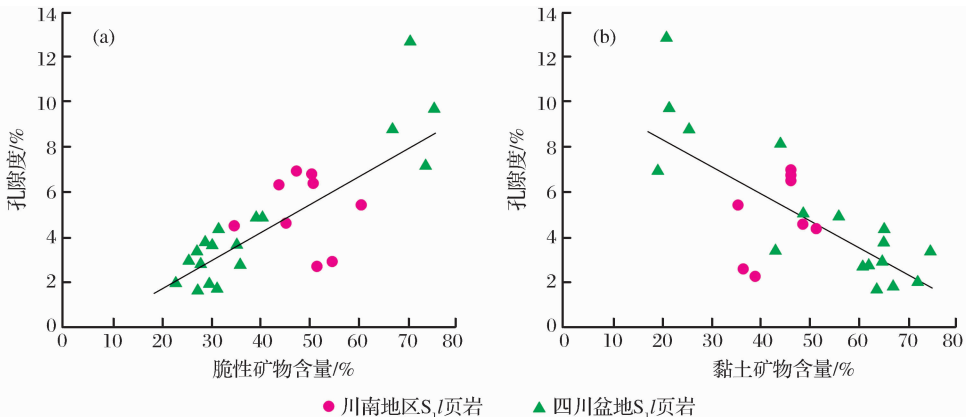


图 9 脆性矿物和黏土矿物含量对龙马溪组页岩孔隙度的影响

(川南地区 S₁l 页岩为本文研究,四川盆地 S₁l 页岩据文献[12-13,25-26,32])

Fig. 9 Influence of Brittle mineral and clay mineral content on the porosity of the Longmaxi Formation shale

程中排出大量的有机酸,溶蚀这些脆性矿物而产生颗粒内溶蚀孔、边缘颗粒溶蚀孔等^[34-36]。在扫描电镜下,均发现有这些孔隙类型。因此,页岩脆性矿物含量越丰富,其溶蚀孔越发育,孔隙度也随之增大。

3 结论

(1)通过普通扫描电子显微镜、氩离子抛光扫描电子显微镜的详细观察分析表明,川南地区下志留统龙马溪组海相页岩样品发育多种类型微观孔隙,常见有黏土矿物粒间孔、黄铁矿晶间孔、碳酸盐颗粒溶蚀孔、生物碎屑粒内孔、颗粒边缘溶蚀孔和有机质孔,且龙马溪组富有机质页岩中存在大量的微米—纳米级孔隙,为页岩气赋存富集提供储集空间。

(2)高压压汞法、 N_2 吸附—脱附法和 CO_2 吸附法分析表明,川南地区下志留统龙马溪组海相页岩样品中孔隙主要发育微孔和介孔,宏孔较少;孔隙结构形态主要为平板狭缝性型孔、圆柱孔和混合型孔,孔径为 0.4~1nm、3~20nm;页岩中微孔和介孔占孔隙总体积的 78.17%,占比表面积的 83.92%。因此,微孔和介孔是龙马溪组页岩中孔隙的主要提供者。

(3)页岩有机碳含量、成熟度(R_o)、矿物成分含量均会对川南地区下志留统龙马溪组页岩孔隙发育产生复杂的影响。总体而言,页岩微孔体积随有机碳含量增加而增大;页岩孔隙度随有机质成熟度(R_o)增加而降低;黏土矿物含量对页岩宏孔发育有较大的影响,而对介孔、微孔影响不大;页岩孔隙度与黏土矿物含量呈较明显的负相关性,而与脆性矿物含量呈较好的正相关性。

致谢:本文样品采集、资料收集得到了中国石油勘探开发研究院和中国石油西南油气田分公司有关专家的大力支持和帮助,匿名评审专家和编辑部对本文提出了宝贵的修改意见,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献(References):

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7): 15-18. [张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业, 2004, 24(7): 15-18.]
- [3] Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, *et al.* New pore-scale considerations for shale gas in place calculations[J]. SPE 131772, 2010: 1-17.
- [4] 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.
- [5] Roger M S, Neal R O. Pore types in the Barnett and Woodford gas shale: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks[J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(12): 2017-2030.
- [6] Zou Caineng, Tao Shizhen, Hou Lianhua, *et al.* Unconventional Oil and Gas Geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 128-164. [邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 128-164.]
- [7] Li Xianqing, Zhao Pei, Sun Jie, *et al.* Study on the accumulation conditions of shale gas from the Lower Paleozoic in the south region of Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 864-869. [李贤庆, 赵佩, 孙杰, 等. 川南地区下古生界页岩气成藏条件研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 864-869.]
- [8] Milner M, McLin R, Petriello J, *et al.* Imaging Texture and Porosity in Mudstones and Shale: Comparison of Secondary and Ion-milled Backscatter SEM Methods[R]. Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, 19-21 October, Calgary, Alberta, Canada. SPE 138975, 2010.
- [9] Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, *et al.* Micro-structural Studies of Gas Shale[R]. SPE Unconventional Gas Conference, 23-25 February, Pittsburgh, Pennsylvania, USA. SPE 131771, 2010.
- [10] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. 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[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [11] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, *et al.* Spectrum of pore types and networks in mud rocks and a descriptive classification for matrix-related mud rock pores[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [12] Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, *et al.* Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444. [陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3): 438-444.]
- [13] Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu shaobo, *et al.* Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(3): 419-427. [田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419-427.]
- [14] Liu Dayong, Guo Huijuan, Peng Ping'an, *et al.* Characteristics

- and controlling factors of pore size distribution of the Lower Paleozoic shale rocks in Lower Yangtze area[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 778-782. [刘大永, 郭慧娟, 彭平安, 等. 下扬子地区下古生界页岩纳米孔隙特征及其控制因素[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 778-782.]
- [15] Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, *et al.* Pore structure of shales from high pressure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(3): 450-455. [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.]
- [16] Long Pengyu, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, *et al.* Feature of muddy shale fissure and its effect for shale gas exploration and development[J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22(3): 525-531. [龙鹏宇, 张金川, 唐玄, 等. 泥页岩裂缝发育特征及其对页岩气勘探和开发的影响[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(3): 525-531.]
- [17] Zheng Junwei, Sun Deqiang, Li Xiaoyan, *et al.* Advances in exploration and exploitation technologies of shale gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22(3): 512-517. [郑军卫, 孙德强, 李小燕, 等. 页岩气勘探开发技术进展[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(3): 512-517.]
- [18] Loucks R G, Robert M R, Stephen C P, *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: 848-861.
- [19] Curtis M E, Ambrose R J, Sondergeld C H, *et al.* Structural Characterization of Gas Shales on the Micro-and Nano-shales [R]. Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, 19-21 October, Calgary, Alberta, Canada. SPE 137693. 2010.
- [20] O'Brien N R, Thyne G, Slatt R M. Morphology of hydrocarbon droplets during migration: Visual example from the Monterey Formation Miocene, California[J]. AAPG Bulletin, 1996, 80(11): 1710-1718.
- [21] Zhang Jinchuan, Lin Lamei, Li Yuxi, *et al.* The classification and evaluation of shale oil[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(50): 322-331. [张金川, 林腊梅, 李玉喜, 等. 页岩油分类与评价[J]. 地学前缘, 2012, 19(5): 322-331.]
- [22] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, *et al.* Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry, subcommittee on characterization of porous solids; Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [23] Xin Qin, Luo Mengfei. Modern Catalytic Research Methods [M]. Beijing: Science Press, 2009: 10-43. [辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 10-43.]
- [24] Wang Shiqian, Chen Gengsheng, Dong Dazhong, *et al.* Accumulation conditions and exploitation prospect of shale gas in the Lower Paleozoic Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(5): 51-58. [王世谦, 陈更生, 董大忠, 等. 四川盆地地下古生界页岩气藏形成条件与勘探前景[J]. 天然气工业, 2009, 29(5): 51-58.]
- [25] Wang Qingbo, Liu Ruobing, Li Chunyan, *et al.* Geologic condition of the Upper Ordovician-Lower silurian shale gas in the Sichuan Basin and its periphery[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Sciences Edition, 2012, 14(5): 17-21. [王庆波, 刘若冰, 李春燕, 等. 四川盆地及周缘五峰—龙马溪组页岩气地质条件研究[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2012, 14(5): 17-21.]
- [26] Chen Shangbin, Xia Xiaohong, Qin Yong, *et al.* Classification of pore structures in shale gas reservoir at the Longmaxi Formation in the south of Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 760-765. [陈尚斌, 夏筱红, 秦勇, 等. 川南富集区龙马溪组页岩气储层孔隙结构分类[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 760-765.]
- [27] Liu Zufa, Tan Shenglin, Xu Liangwei, *et al.* Pore characteristics and their controlled factors of some Lower Paleozoic shales from the Yangtze area[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 783-786. [刘祖发, 谭圣林, 徐良伟, 等. 扬子地区某些下古生界页岩孔隙特征及影响因素[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 783-786.]
- [28] Cheng Peng, Xiao Xianming. Gas content of organic-rich shales with very high maturities[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 737-741. [程鹏, 肖贤明. 很高成熟度富有机质页岩的含气性问题[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 735-741.]
- [29] Wu Jingsu, Yu Bingsong, Zhang Jinchuan, *et al.* Pore characteristics and controlling factors in the organic shale of the Lower Silurian Longmaxi Formation revealed by samples from a well in southeastern Chongqing [J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(3): 260-269. [武景淑, 于炳松, 张金川, 等. 渝东南渝页 1 井下志留统龙马溪组页岩孔隙特征及其主控因素[J]. 地学前缘, 2013, 20(3): 260-269.]
- [30] Mahlstedt N, Horsfield B. Metagenetic methane generation in gas shales I. Screening protocols using immature samples[J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31: 27-42.
- [31] Chalmers G R, Bustin P M, Power L M. 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 [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [32] Zagorski W A, Bowman D C, Emery M, *et al.* An overview of some key factors controlling well productivity in Coew areas of the Appalachian Basin Marcellus shale play[C]//AAPG Annual Convention and Exhibition 2011. Houston: American Association of Petroleum Geologists, 2011.
- [33] Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, *et al.* Shale gas reservoir characterization: A typical case in the southern Sichuan Basin of China[J]. Energy, 2011, 36: 6609-6616.
- [34] Meshri L D. On the reactivity of carbonic and organic acids and generation of secondary porosity[J]. SEPM Special Publication, 1986, 38(6): 123-128.
- [35] Surdam R C, Crossey L J. Intergrated diagenetic modeling:

A process oriented approach for clastic systems[J]. Annual Review of Earth and Planetary Science, 1987, 15(5): 141-170.

[36] Huang Zhenkai, Chen Jianping, Wang Yijun, *et al.* Characteristics of micropores in mudstones of the Cretaceous Qings-

hankou Formation, Songliao Basin[J]. Acta petrolei Sinica, 2013, 34(1): 30-36. [黄振凯, 陈建平, 王义军, 等. 松辽盆地白垩系青山口组泥岩微观孔隙特征[J]. 石油学报, 2013, 34(1): 30-36.]

Study on Micropore Structure Characteristics of Longmaxi Formation Shale Gas Reservoirs in the Southern Sichuan Basin

ZHAO Pei^{1,2}, LI Xian-qing^{1,2}, TIAN Xing-wang^{1,2}, SU Gui-ping^{1,2}, ZHANG Ming-yang^{1,2}, GUO Man^{1,2}, DONG Ze-liang^{1,2}, SUN Meng-meng^{1,2}, WANG Fei-yu^{3,4}

- (1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
3. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
4. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Based on the scanning electron microscopy, high pressure mercury-injection, N₂ and CO₂ gas adsorption methods, the micropore characteristics and structures of shale samples from the Lower Silurian Longmaxi Formation marine shale gas reservoirs in the southern Sichuan Basin were studied, and their influencing factors of pores development were also discussed. The results showed that there are various types of micropores in the Longmaxi Formation marine shale samples in the southern Sichuan Basin, mainly including clay inter-granular pore, pyrite crystal particle pore, bioclast inter-granular pore, carbonate grain dissolved pore, particle edge pore and organic pore. The main pore types in these shale samples are micropores and mesopores. A large amount of micro-nano scale pores are developed in the organic-rich shales, which provided storage space for shale gas. The structure of shale pores is dominated by the parallel-plate pores, cylinder pores and mixed pores. The sizes of these pores mainly occur in a range of 0.4-1nm and 3-20nm. In the Longmaxi Formation marine shale, the micropore and mesopore account for 78.17% of the total volume of pores and 83.92% of the total specific surface area. Both micropore and mesopore are the main contribution of storage space for shale gas. The organic carbon content, maturity (R_o) of organic matter and mineral component content all influence pore development of the marine shale gas reservoirs. In general, the pore volume of shale increases with the increase of organic carbon content. The porosity of shale reduces as the vitrinite reflectance (R_o) increases. The content of clays and brittle minerals in the organic-rich shale also has a certain influence on the development of shale pores.

Key words: Shale gas reservoirs; Pore characteristics; Marine shale; Gas adsorption; Longmaxi Formation; The southern Sichuan Basin.