

四川盆地五峰组—龙马溪组 富有机质泥岩孔径分布及其与页岩含气性关系

张瑜, 闫建萍, 贾祥娟, 李艳芳, 邵德勇, 于萍, 张同伟

(兰州大学地质科学与矿产资源学院 & 甘肃省西部矿产资源重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:选取四川盆地长宁县双河镇上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组新鲜露头样品 23 个, 渝东南黔浅 1 井岩心样品 14 个, 运用氮气吸附法进行了孔径分布表征, 并结合 TOC、矿物组成含量和含气量在垂向上的变化及相关性分析, 探讨了控制页岩孔隙发育的主要影响因素及其与页岩含气性的关系。结果表明:页岩孔隙以四周开放的具有平行板结构的狭缝孔为主, 平均孔径为 3.76~8.53nm, 主体孔径以 2~30nm 的介孔为主。总体来看, BET 比表面积和孔体积在五峰组—龙马溪组底部大, 向上减小并趋于稳定, 与 TOC 变化趋势一致, 呈较好正相关性, 表明有机质是控制龙马溪组页岩孔隙发育的主要因素。在 TOC 含量相近时, 黏土矿物含量高的样品具有更大的比表面积, 页岩中纳米孔隙的发育同时受黏土矿物的影响。四川盆地五峰组—龙马溪组底部 TOC 和脆性矿物含量高, 有机孔发育, 页岩含气性好, 是页岩气储层压裂改造的优选层位。

关键词:四川盆地; 页岩纳米孔隙; 氮气吸附; 含气性; 比表面积

中图分类号: TE122.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1926(2015)09-1755-08

引用格式: Zhang Yu, Yan Jianping, Jia Xiangjuan, et al. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1755-1762. [张瑜, 闫建萍, 贾祥娟, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组富有机质泥岩孔径分布及其与页岩含气性关系[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1755-1762.]

0 引言

页岩气具有典型的自生自储、近原地成藏富集等特点^[1-4], 页岩非均质性极强、吸附气和游离气并存、孔隙度和渗透率极低, 其储集条件优劣是页岩气富集能力主控因素之一^[5-8]。页岩储层发育丰富的纳米级孔隙, 而对于页岩孔隙类型划分, 目前国际上尚未形成比较统一的认识。Loucks 等^[9]提出的一种泥页岩孔隙形态发育分类方案较流行, 分为粒间孔、粒内孔和有机孔; 国际理论和应用化学协会

(IUPAC) 按孔径大小将孔隙分为^[10]: 微孔 (< 2nm)、介孔 (2~50nm) 和大孔 (>50nm)。

页岩储层复杂的孔隙结构受控于多种地质因素及其相互作用, 包括总有机碳含量、矿物组成和有机质成熟度等^[3, 11], 因此页岩储层孔隙结构特征研究是建立其矿物组成、有机质含量和成熟度等常规储层参数与页岩储气性能之间的纽带。本文研究采用氮气吸附法, 对四川盆地五峰组—龙马溪组页岩样品进行了比表面积和孔径分析, 并结合 TOC、矿物组成和含气量的变化, 探讨了控制页岩纳米孔隙发

收稿日期: 2015-04-28; 修回日期: 2015-05-22.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”项目(编号: 2012CB214701); 博士学科点专项科研基金(新教师)(编号: 20120211120032); 国家自然科学基金(编号: 41202095)联合资助。

作者简介: 张瑜(1989-), 女, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 主要从事石油与天然气地球化学研究. E-mail: yuzhang13@lzu.edu.cn.

通讯作者: 张同伟(1965-), 男, 甘肃武威人, 教授, 博士生导师, 主要从事石油、天然气地质地球化学及成藏地球化学研究。

E-mail: zhangtw@lzu.edu.cn.

育的主要因素,同时对含气量与孔隙结构做了相关性分析,以期页岩储层评价、含气性评价和页岩气的勘探开发提供基础理论依据。

1 样品及实验方法

1.1 实验样品

采集 2 组富有机质泥岩样品,一组采自四川省长宁县双河镇上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组新鲜露头剖面,根据前期有机质特征研究^[12]选取具代表性样品 23 个,五峰组由一套含炭质、硅质笔石页岩段和泥灰质壳相—混合相沉积“观音桥段”(厚度约 1m)组成,龙马溪组下段主要为黑色纹层状笔石页岩,夹少量砂质泥岩或粉砂岩,普遍见有黄铁矿星点或结核,由底部向上,岩石砂质含量逐渐增大,炭质逐渐减少。另一组采自重庆市渝东南地区黔浅 1 井岩心样品 14 个,自底部向上页岩颜色逐渐变浅,有机质和硅质含量逐渐变小,砂质含量逐渐增加,依次发育黑色炭质页岩、灰色泥质粉砂岩和灰色砂岩。

1.2 实验方法

氮气吸附实验使用北京中科晖玉比表面积及孔径测定仪,在甘肃省西部矿产资源重点实验室完成。将去离子水超声波洗净的样品烘干后,用玛瑙研钵人工磨碎至 20~50 目,取样 1g 左右,经过 110℃、12h 的高温抽真空预处理,再将样品装入试样管,以纯度大于 99.999% 的高纯氮气为吸附质,在液氮环境(77K)下测定不同相对压力下的氮气吸附量,绘制吸附—解吸等温线。XRD 分析在兰州大学分析测试中心完成,使用仪器为荷兰帕纳科公司生产的 X'PertProx 射线衍射仪。

采用基于多分子层吸附理论基础的 BET 方程来计算页岩样品比表面积,详细方法见 Rouquerol 等^[13],孔径分布采用 BJH 模型计算。

2 实验结果

2.1 吸附、解吸等温线

实际测试所得到的吸附等温线大多是 6 类标准等温线的不同组合^[14],I 型吸附等温线在低压段吸附量较快上升,中压段吸附量缓慢增加后出现吸附平台,反映吸附剂中发育微孔和介孔;II 型吸附等温线在低压段吸附量急剧上升,表明发生微孔充填,中压段,吸附单分子层向多分子层过渡,在 P/P_0 值接近 1 时吸附量急剧上升,表明有大孔发育;III 型吸附等温线表示吸附质与吸附剂的相互作用很弱;IV 型吸附等温线表明吸附剂中微孔和介孔大量发育,不

含大孔,滞后回环反映大小孔隙的连通情况;V 型吸附等温线在低压段,吸附量缓慢增加,表明微孔较少,中压段急剧上升后出现吸附平台,指示大量介孔发育,不含大孔;VI 型吸附等温线较少见,这里就不再赘述。本文所测页岩样品吸附等温线在形态上虽有差异(图 1),但整体呈反“S”型,与 II 型吸附等温线接近(图 2)。具体来看:在低压段($P/P_0 = 0 \sim 0.05$),曲线上升并向上微凸,氮气在页岩表面发生单分子层物理吸附和微孔充填;随着相对压力的增加,在一定压力范围($P/P_0 = 0.05 \sim 0.35$)内,吸附单分子层向多分子层过渡;中间段($P/P_0 = 0.35 \sim 0.7$),吸附量随着压力的增大缓慢增加,此阶段为多分子层吸附和凝聚过程;曲线后半段($P/P_0 = 0.7 \sim 1.0$),吸附等温线急剧上升呈下凹形,直到平衡压力接近饱和蒸汽压时也未呈现出吸附饱和现象,表明样品中有大孔发育,在页岩表面发生了毛细孔凝聚。页岩吸附等温线形态表明,2 组样品均具有微孔、中孔和大孔发育的孔隙系统。

开放性孔(两端开口的圆筒孔和楔形孔、四边开口的平行板孔)和特殊形态的细颈瓶状孔都能产生滞后回线,而封闭性孔(一段封闭的圆筒孔和平行板孔、尖劈形孔)不能产生滞后回线;Llewellyn 等^[15]指出,一般迟滞回环由发生在较大孔隙中(孔径 $d > 4\text{nm}$)的毛细管凝聚和蒸发、发生在较小孔隙中(孔径 $d < 4\text{nm}$)的扩张强度效应造成,后者造成解吸曲线在 $P/P_0 = 0.45$ 左右时的迅速减小并与吸附曲线闭合。滞后回线所反映的孔隙形态主要有 4 类^[16](图 2):A 型滞后回环比较狭窄,吸脱附分支在较宽压力范围内相互平行且垂直于压力轴,反映所测样品较窄的孔径分布,常发生在两端开口的圆筒形孔中;B 型滞后回环较宽大,脱附曲线较吸附曲线更为陡峭,反映样品具有较多样孔型和较宽孔径分布,常发生在狭缝形孔和两平行板之间的缝隙中;C 型滞后回环的吸脱附分支在较高相对压力下未表现出极限吸附量,常发生在两端开口的楔形孔中;D 型滞后回环的脱附分支有一个急剧下降的拐点,通常发生在墨水瓶形孔中。4 类基本滞后回线是一些典型孔结构的反映,因样品孔隙形态甚为复杂,实测吸附回线往往是几个典型回线的综合呈现,当与某种滞后回线类型极为相似时,即可近似描述孔隙特征。总体来看,所测页岩样品均产生了滞后回线,表明四川盆地五峰组—龙马溪组页岩气储层孔隙形态整体呈开放状态。滞后回线类型与 B 型接近,反映出孔结构为四周开放的具有平行板结构的狭缝状

孔。Slatt 等^[17]指出页岩沉积初期在静电作用下聚集形成的“絮状体”结构抗压能力强,使原生孔隙得到较好保存,在压实过程中,黏土矿物发生脱水作

用析出大量层间水,在“絮状体”层间会形成大量微孔隙。显然,页岩中广泛发育的此类四周呈开放状态的狭缝状孔隙为页岩气的运移提供了有利条件。

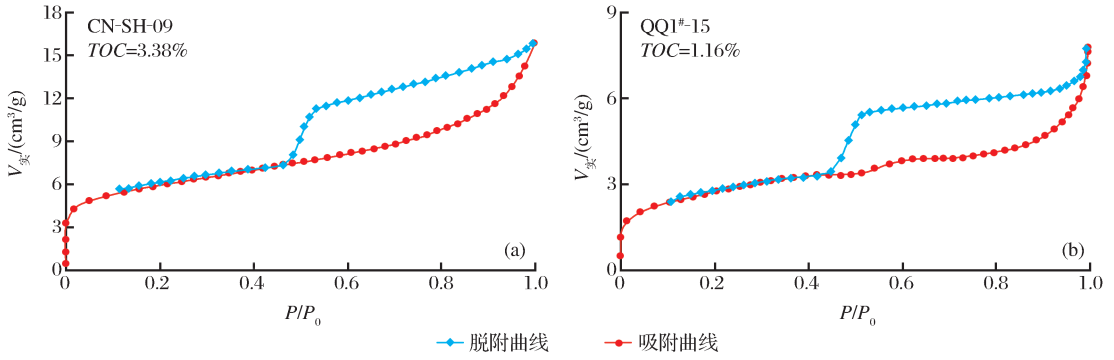


图 1 样品等温吸脱附曲线

Fig. 1 N₂ adsorption isotherms of shale samples at 77K

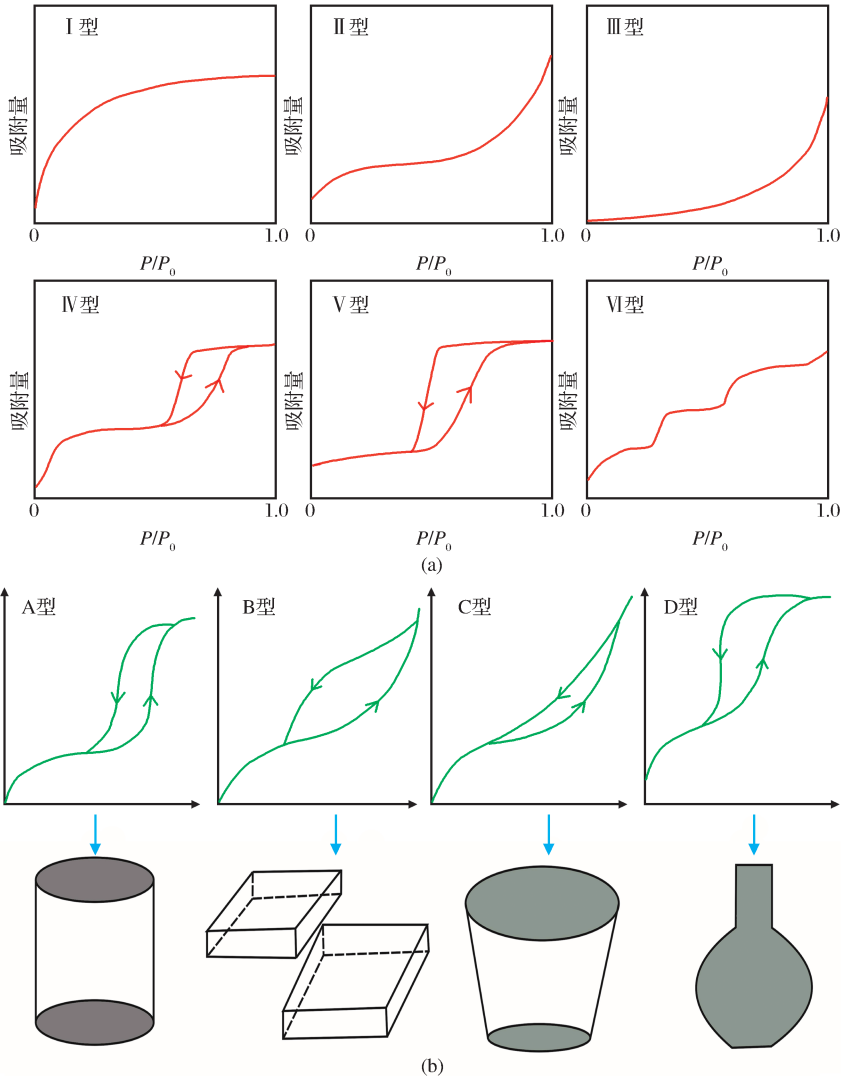


图 2 等温吸附线类型(a)^[14]和滞后回线类型及其孔隙形态表征(b)(据参考文献[16]修改)

Fig. 2 Adsorption isotherms types(a) and Classification of hysteresis loops and their related pore shapes(b) (modified from reference[16])

2.2 孔径分布

Groen 等^[18]研究发现,如果吸脱附等温线不是Ⅳ类 A 型滞滞环,用脱附分支计算 BJH 孔径分布就会出现一个假峰,该假峰的出现主要是受扩张强度效应的影响(Tensile strength effect),即 P/P_0 值在 0.41~0.48 范围内,孔径 d 约为 4nm 的孔隙发生解吸时,孔隙壁化学势的增加使得半球形弯液面不稳定,表现为等温线脱附分支的吸附体积量急速下降,孔隙排空,发生强制闭合的现象,并且随着孔径尺寸的减小,吸附相的扩张强度也相应增加,而且内部孔道的连通性、孔型的多样性及孔径的分散等因素也有可能对假峰的出现产生不同程度的影响。本文研究所测 2 组页岩样品都呈现 B 型滞后回环,孔径分布较宽,容易出现临界情况,因此选用吸附分支、应用经典 BJH 计算模型描述页岩样品的孔径分布情况。

如图 3 所示,页岩样品孔径分布复杂,孔径分布曲线存在多个不同的峰值,主要位于 <10nm 和

20~30nm 区间,表明这些孔径范围内的孔隙占有重要比例,而 CH-SH-07 和 CH-SH-11 的峰值在 <10nm 和 70~80nm 区间,QQ1[#]-15 峰值出现在 <10nm 和 300nm 处,矿物含量分析发现,这 3 个样品的碳酸盐矿物含量明显高于其他样品,蒲泊伶等^[19]通过扫描电镜观察发现川南海相页岩颗粒内部发育较多方解石溶蚀孔,呈蜂窝状或港湾状,孔径较大。同时,2 组样品孔径分布曲线中均出现“拖尾”现象,指示页岩中含有一定量的大孔。

长宁页岩 BET 比表面积在 10.67~35m²/g 之间,平均为 20.93m²/g,总孔体积分布在 0.015~0.049cm³/g 之间,平均为 0.024cm³/g,平均孔径为 3.76~8.53nm;黔浅 1 井页岩 BET 比表面积分布在 5.21~33.75m²/g 之间,平均为 16.73m²/g,总孔体积分布在 0.006~0.028cm³/g 之间,平均为 0.015cm³/g,平均孔径为 3.95~7.58nm,大的比表面积和孔体积有利于气体的吸附。

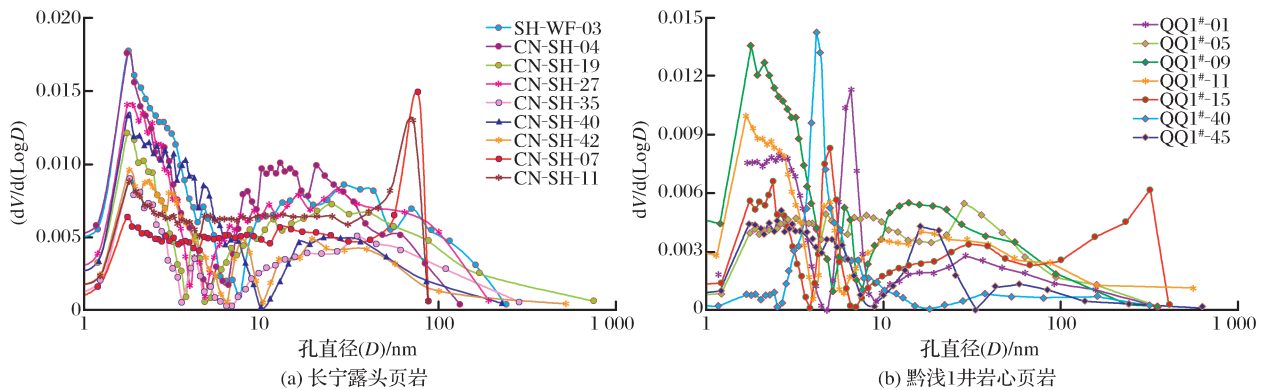


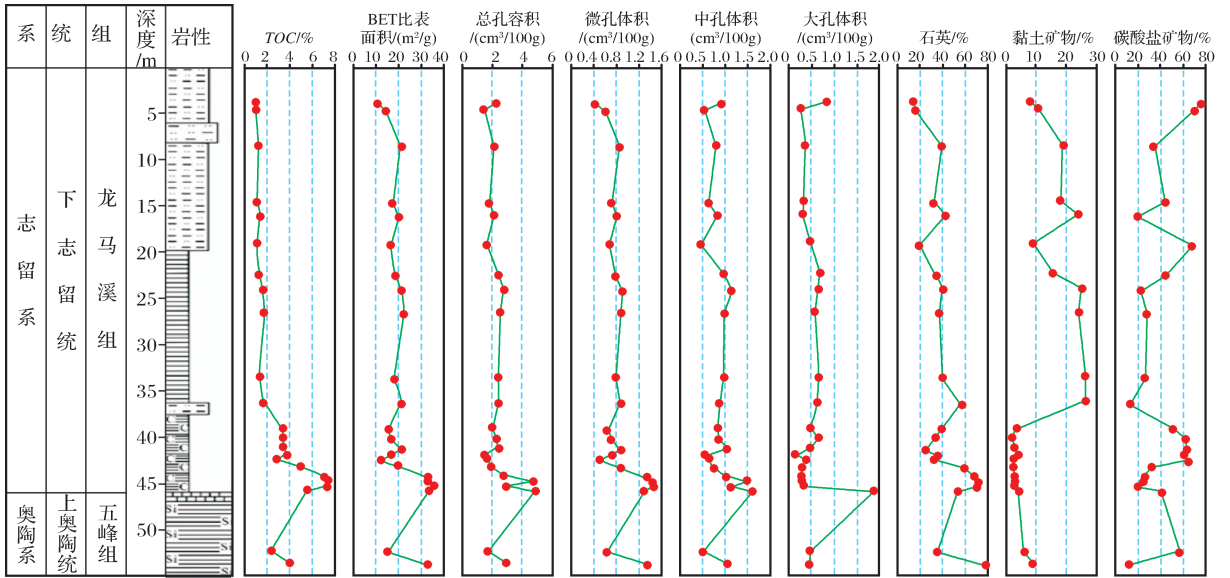
图 3 四川盆地页岩 BJH 孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of the shale samples

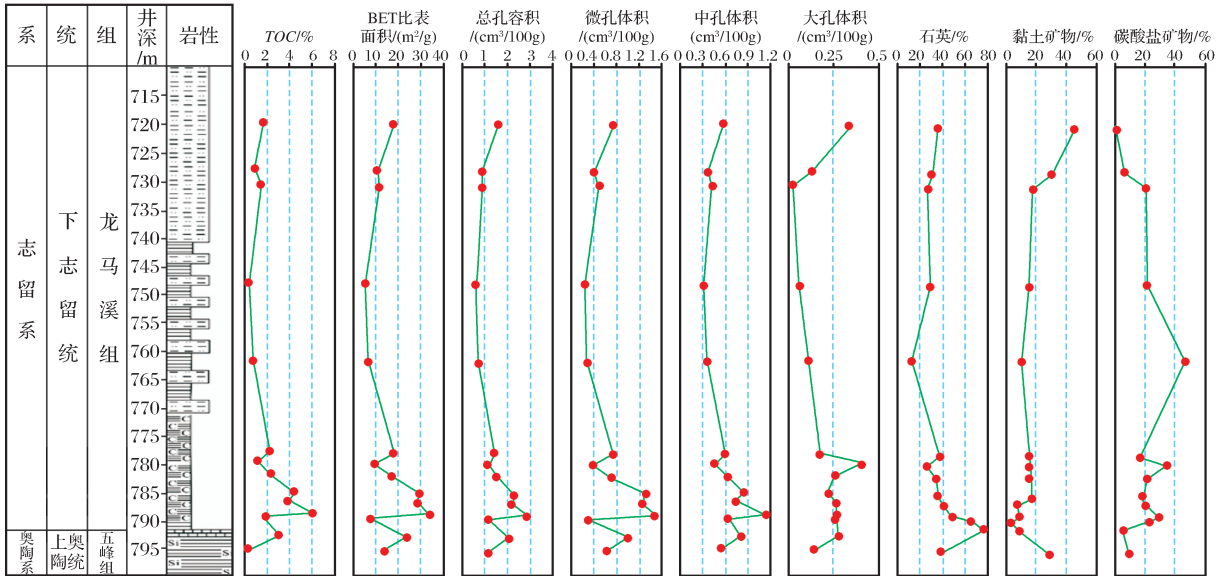
2.3 孔隙结构与有机质和矿物特征

五峰组—龙马溪组页岩底部残余有机碳含量较高,剖面向上 TOC 含量降低并基本保持稳定,主要矿物成分石英、黏土矿物和碳酸盐矿物在剖面上的变化见图 4。长宁剖面页岩 TOC 值在 1.02%~7.28% 之间,平均为 3.04%,石英含量为 14.58%~76.09%,平均为 41.94%,TOC 与石英含量的变化趋势呈较好的正相关关系[图 4(a)],可能与该地区页岩所具有的有机质多与硅质相伴生的赋存状态有关,海相页岩中生物来源的硅质沉积占主导地位^[20],而且在干酪根成岩微观结构图中也可见自生石英微晶与有机质伴生^[21]。黔浅 1 井剖面页岩 TOC 值在 0.15%~6.09% 之间,平均为 2.2%,石英含量为 11.45%~77.1%,平均为 37.94%,该剖

面 TOC 与石英含量无明显相关性[图 4(b)],可能是因为黔江地区位于川东沉积中心东南缘,距离物源区较近,较多陆源碎屑矿物的输入引起扰动,在后续研究中笔者将会结合川东沉积中心石柱地区五峰组—龙马溪组页岩做进一步探讨。2 个剖面中,黏土矿物平均含量分别为 10.13% 和 16.91%,在五峰组和龙马溪组底部含量均较低,剖面向上稍微增高,但整体相差不大;碳酸盐矿物含量变化较大,与黏土矿物含量呈消长关系。总体来看,五峰组—龙马溪组底部页岩有机质和石英含量普遍较高,而在龙马溪组中上部,有机质和石英含量均较低,黏土矿物含量呈现增大的趋势,表明在龙马溪组富有机质页岩层段,脆性矿物含量较高,有利于微裂缝的形成,为页岩后期的压裂改造提供了有利条件。



(a)长宁露头剖面



(b)黔浅1井岩心剖面



图4 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩孔隙结构参数和矿物组成在剖面上的变化特征

Fig. 4 Vertical variation of TOC, pore volume and mineral compositions of Wufeng-Longmaxi Formation shale

2个剖面中, BET比表面积、总孔体积、微孔体积和介孔体积在五峰组—龙马溪组底部虽有波动, 但普遍较大, 向上降低并基本保持不变, 与TOC变化趋势一致, 这可能与有机孔的发育有关, 在文中讨论部分将做具体分析。而在长宁剖面中, 大孔体积除在五峰组—龙马溪组界限处较大外, 未呈现明显变化趋势, 基本保持稳定。黔浅1井剖面中, 大孔体积在剖面底部20m段与碳酸盐矿物含量变化趋势一致, 中上段与黏土矿物含量呈现一致变化, 表明控制四川盆地五峰组—龙马溪组页岩孔隙发育的因素

较复杂, 并不只受单一因素的制约。

3 讨论

3.1 富有机质泥岩孔隙发育的控制因素

Loucks等^[22]通过Barnett页岩孔隙特征研究, 发现绝大部分纳米孔发育在有机质内部, 在油裂解生成天然气的高演化阶段, 可见“蜂窝状”有机微孔普遍发育^[9], 而有机孔的产生与可转化有机碳含量(即“活性炭”)密切相关^[23], 最终决定于有机质类型^[3]和残留油的量。Jarvie等^[1]的研究揭示, 有机

碳含量为7%的泥页岩在生烃演化过程中,经过热裂解作用,消耗35%的有机碳可使泥页岩的净有效储存空间增加4.9%。如图5(a)、图5(b)、图5(d)、图5(e)所示,总孔体积、BET比表面积与TOC均呈明显正相关关系(长宁露头, $TOC < 2\%$ 时, R^2 分别为0.565和0.807, $TOC > 2\%$ 时, R^2 分别为0.476和0.736;黔浅1井, R^2 分别为0.885和0.853),而

且四川盆地志留系龙马溪组泥页岩的 R_o 值为2.4%~3.6%,已处于高一过成熟热演化阶段,有机质类型以I型、II型为主^[12],表明志留系龙马溪组页岩有机质中发育了丰富的纳米级孔隙,且比表面积大,以微孔、介孔为主,有机质对页岩中纳米孔隙的发育起着至关重要的作用,是影响页岩储层性质的重要因素。

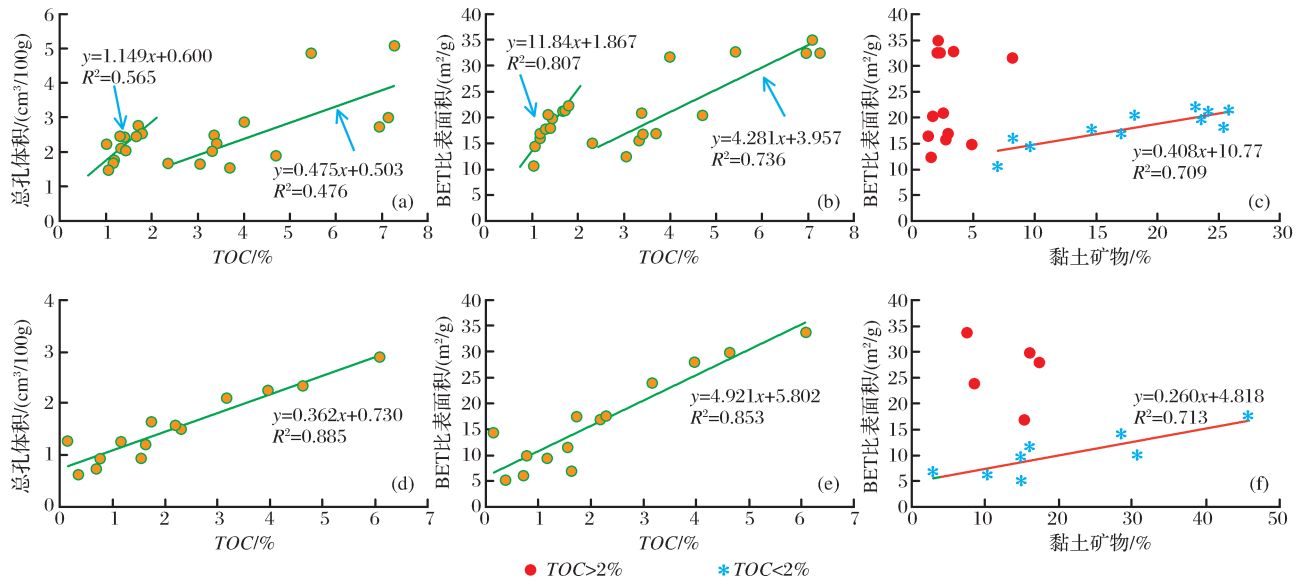


图5 TOC与表征孔隙结构参数的关系(a—c为长宁露头页岩;d—f为黔浅1井页岩)

Fig. 5 The relationships of TOC with Low nitrogen adsorption results

如图5(c)、图5(f)所示,当 $TOC > 2\%$ 时,BET比表面积与黏土矿物无明显关系,当 $TOC < 2\%$ 时,TOC含量相近,BET比表面积随着黏土矿物含量的增加明显增大,相关系数 R^2 分别为0.709和0.713,而XRD分析发现四川盆地龙马溪组页岩黏土矿物组合为伊利石/绿泥石,偶见伊/蒙混层,镜下可见书页状伊利石发育有微孔隙^[24]。可见,页岩纳米孔隙发育受TOC控制的同时还受黏土矿物不同程度的影响,这可能是由于变质成因的伊利石和绿泥石虽自身吸附能力较弱,但仍能吸附一部分有机质;其次,黏土矿物层状结构有利于微孔隙的发育。

3.2 孔隙发育与页岩含气性的关系

页岩气储层非均质性极强,孔隙度和渗透率低,纳米孔隙广泛发育,结构复杂,孔径分布广,微孔和较小介孔含量丰富,控制了气体的赋存状态和运移机理。如图6(a)所示,当 $TOC < 2\%$ 时,总含气量与解析气含量变化不大,而当 $TOC > 2\%$ 时,随着TOC的增大,总含气量和解析气含量均明显升高,整体上看,高有机质丰度对应高的页岩含气量,相关

系数 R^2 分别为0.863和0.839。有机质对页岩气藏的影响体现在2个方面:首先高有机质含量可生成较多的天然气,为页岩气提供物质来源;另一方面,高有机质含量对应于大的孔隙体积,控制了页岩气储层中纳米孔隙的发育。如图6(b)所示,当 $TOC > 2\%$ 时,总孔体积与总含气量和解析气含量呈很好的正相关关系,特别是龙马溪组底部页岩有机碳含量高,生成的气量大,有机孔发育,为气体的保存提供了空间。

有机质中微孔和介孔的发育,提供了大的比表面积,为气体的吸附提供了位置,单位有机质吸附量异常高^[25],而且主体孔径为介孔,在该孔径范围内,气体分子同时受到分子与分子间、分子与孔隙壁间的共同作用^[26]。气体主要以吸附气和游离气共存的方式赋存于页岩中,而孔隙结构决定了页岩气保存的方式,同时也决定了其开发特征。五峰组—龙马溪组底部孔隙度和渗透率相对中上部要好一些^[27],含气性好,脆性矿物含量高,有利于压裂,是页岩储层压裂改造和页岩气开采的优选层位。

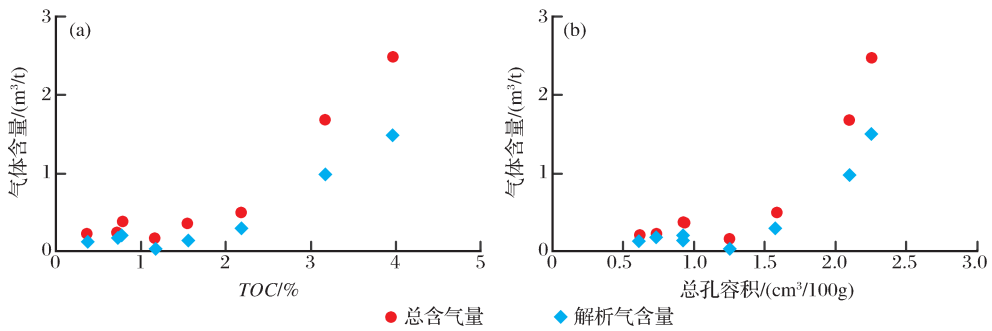


图 6 黔浅 1 井页岩含气量与 TOC 和总孔隙容的关系

Fig. 6 The relationship of gas content with TOC (a) and total pore volume (b) in well Qianqian 1

4 结论

(1) 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩气储层孔隙形态整体呈开放状态,以四周开放的具有平行板结构的狭缝孔为主,孔隙连通性较好,有利于页岩气的保存和运移。

(2) 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩微孔和介孔大量发育,龙马溪组页岩主体孔径在介孔范围内,孔径分布广。TOC 与 BET 比表面积、总孔体积、微孔体积和介孔体积表现出较好正相关性,而与大孔体积无明显关系,表明有机孔以微孔和较小介孔为主,有机质是控制龙马溪组页岩储层孔隙结构的主要因素,黏土矿物在 $TOC > 2\%$ 时对页岩孔隙发育无明显影响,在 $TOC < 2\%$ 时有一定影响。

(3) 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩广泛发育的纳米孔隙结构复杂,控制了页岩气的赋存状态和运移机理,龙马溪组底部有机碳含量高,含气性好,是页岩气储层压裂改造的优选层位。

参考文献 (References):

- Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, *et al.* Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, *et al.* Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(2): 155-175.
- Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation[J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(1): 87-125.
- Schettler Jr P D, Parmely C R. Contributions to total storage capacity in Devonian shales[C]//SPE Eastern Regional Meeting. Society of Petroleum Engineers, 1991.
- Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, *et al.* Micro-structural

studies of gas shales[C]//SPE Unconventional Gas Conference. Society of Petroleum Engineers, 2010.

- Ross D J K, Marc Bustin R. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.
- Milner M, McLin R, Petriello J. Imaging texture and porosity in mudstones and shales: Comparison of secondary and ion-milled backscatter SEM methods[C]//Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Society of Petroleum Engineers, 2010.
- Schieber J. Common themes in the formation and preservation of intrinsic porosity in shales and mudstones-illustrated with examples across the Phanerozoic[C]//SPE Unconventional Gas Conference. Society of Petroleum Engineers, 2010.
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, *et al.* Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071-1098.
- Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- Yang Y, Aplin A C. Influence of lithology and compaction on the pore size distribution and modelled permeability of some mudstones from the Norwegian margin[J]. Marine and Petroleum Geology, 1998, 15(2): 163-175.
- Zhang Xiaolong, Li Yanfang, Lv Haigang, *et al.* Relationship between organic matter characteristics and depositional environment in the Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin [J]. Journal of Coal Society, 2013, 38(5): 850-856. [张小龙, 李艳芳, 吕海刚, 等. 四川盆地志留系龙马溪组有机质特征与沉积环境的关系[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 851-856.]
- Rouquerol J, Llewellyn P, Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents[J]. Studies in surface science and catalysis, 2007, (160): 49-56.
- Heng Shanjin, Fu Jianxiuwen, Zuo Tengzhengzhao, *et al.* The chemical structure of asphaltene derived from coal hydrogenation; Secondary hydrogenation reaction of asphaltene[J]. The Chemical Society of Japan, 1992, 71(1): 25-33. [横山晋, 福间秀文, 佐藤正昭, 等. アスファルテンの化学構造から誘導された石炭: アスファルテン二次水素化反応[J]. 日本エネルギー

- ギー学会誌,1992,71(1):25-33.]
- [15] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, *et al.* High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. *Langmuir*,2008,24(14):7245-7250.
- [16] Labani M M, Rezaee R, Saeedi A, *et al.* Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*,2013,112:7-16.
- [17] Slatt R M, Abousleiman Y. Merging sequence stratigraphy and geomechanics for unconventional gas shales[J]. *The Leading Edge*,2011,30(3):274-282.
- [18] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*,2003,60(1):1-17.
- [19] Pu Boling, Dong Dazhong, Er Chuang, *et al.* Favorable reservoir characteristics of the Longmaxi shale in the southern Sichuan Basin and their influencing factors[J]. *Natural Gas Industry*,2013,33(12):41-47. [蒲泊伶,董大忠,耳闯,等. 川南地区龙马溪组页岩有利储层发育特征及其影响因素[J]. *天然气工业*,2013,33(12):41-47.]
- [20] Maliva R G, Siever R. Diagenetic replacement controlled by force of crystallization[J]. *Geology*,1988,16(8):688-691.
- [21] Bi He, Jiang Zhenxue, Li Peng, *et al.* Adsorption characteristic and influence factors of Longmaxi shale in southeastern Chongqing[J]. *Natural Gas Geoscience*,2014,25(2):302-310. [毕赫,姜振学,李鹏,等. 渝东南地区龙马溪组页岩吸附特征及其影响因素[J]. *天然气地球科学*,2014,25(2):302-310.]
- [22] 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.
- [23] Blanc G, Bonneau S, Biagiatti S, *et al.* Description of the larval stages of *Anguillicola crassus*(Nematoda, Dra-cunculoidea) using light and scanning electron microscopy[J]. *Aquatic Living Resources*,1992,5(4):307-318.
- [24] Tian H, Pan L, Xiao X, *et al.* A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuan-dong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods[J]. *Marine and Petroleum Geology*,2013,48:8-19.
- [25] Yan Jianping, Zhang Tongwei, Li Yanfang, *et al.* Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale[J]. *Journal of Coal Society*,2013,38(5):805-811. [闫建萍,张同伟,李艳芳,等. 页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J]. *煤炭学报*,2013,38(5):805-811.]
- [26] Krishna R. Describing the diffusion of guest molecules inside porous structures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2009,113(46):19756-19781.
- [27] Xie Qingming, Chen Lijun, Liu Junfeng, *et al.* Well logging interpretation and evaluation of gas shale reservoir at Longmaxi Formation in Qianjiang area of Southeast of Chongqing area[J]. *Progress in Geophysics*,2014(3):1312-1318. [谢庆明,程礼军,刘俊峰,等. 渝东南黔江地区龙马溪组页岩气储层测井解释评价研究[J]. *地球物理学进展*,2014(3):1312-1318.]

The Pore Size Distribution and Its Relationship with Shale Gas Capacity in Organic-rich Mudstone of Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin

ZHANG Yu, YAN Jian-ping, JIA Xiang-juan, LI Yan-fang, SHAO De-yong, YU Ping, ZHANG Tong-wei
(School of Earth Sciences & Key Laboratory of Western China's Mineral Resources of Gansu Province,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Pore size distribution for 23 fresh outcrop shale samples collected from Shuanghe Town, Changning County and 14 core samples collected from the well Qianqian 1 in southeast Chongqing, Sichuan Basin were investigated by low pressure nitrogen adsorption. The main factors controlling pore development and gas accumulation in shales were discussed by integrating total organic carbon (TOC), mineralogy and shale gas content. The results show that open slit-like and parallel plate structure are major pore types with an average pore diameter of 3.76-8.53nm, and 2-30nm mesopores are dominated. The BET surface area and total pore volume are high in the Wufeng Formation and lower part of the Longmaxi Formation, and the decrease in the upper part of the Longmaxi Formation, in consistent with the trends of TOC, suggesting that organic matter is the key controlling factor on the shale pore development. In addition, samples with higher content of clay minerals but similar TOC content have larger specific surface area, and the clay-mineral-hosted pores are present. The Wufeng Formation and lower part of the Longmaxi Formation in the Sichuan Basin are preferred layers of shale reservoir fracturing because of high TOC, high rock brittleness and high gas content.

Key words: Sichuan Basin; Shale nanopore; Nitrogen adsorption; Gas capacity; Specific surface area