

田忠斌,魏书宏,王建青,等. 沁水盆地中东部海陆过渡相页岩微观孔隙结构特征[J]. 煤炭学报,2017,42(7):1818-1827. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1430

Tian Zhongbin, Wei Shuhong, Wang Jianqing, et al. Characteristics of micro-scale pore structures of marine-continental transitional shale from the mid-eastern area, Qinshui Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(7):1818-1827. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1430

## 沁水盆地中东部海陆过渡相页岩微观孔隙结构特征

田忠斌<sup>1,2</sup>, 魏书宏<sup>2</sup>, 王建青<sup>2</sup>, 李莲英<sup>2</sup>, 唐书恒<sup>3</sup>, 李俊<sup>3</sup>

(1. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083; 2. 山西省煤炭地质物探测绘院, 山西 晋中 030600; 3. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083)

**摘要:**为探究沁水盆地石炭二叠系海陆过渡相页岩微观孔隙结构特征,运用扫描电镜、低温氮吸附实验和高压压汞实验等手段,分析了海陆过渡相页岩储层的孔隙类型、形态、孔径分布等特征。结果表明:研究区海陆过渡相页岩纳米级孔隙广泛发育,孔隙类型以有机质孔为主,同时亦发育大量的矿物粒间孔和部分粒内孔;孔隙形态以平行板状居多,还包括一定量的狭缝型孔,以及少量墨水瓶型孔和一端封闭的孔隙;页岩孔径分布范围跨度较大,介孔(2~50 nm)是研究区页岩纳米级孔隙的主体,提供的比表面积和孔体积均达到60%以上,微孔对比表面积的贡献同样值得重视。有机质孔以微孔为主,其发育程度对页岩气的吸附存储有重要影响,TOC含量是BET比表面积和BJH孔体积的重要控制因素;黏土矿物提供了大量介孔,其含量对比表面积和孔体积同样具有控制作用。

**关键词:**海陆过渡相页岩;孔隙类型;孔隙结构;液氮吸附实验;压汞实验

**中图分类号:**P618.11 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2017)07-1818-10

## Characteristics of micro-scale pore structures of marine-continental transitional shale from the mid-eastern area, Qinshui Basin

TIAN Zhong-bin<sup>1,2</sup>, WEI Shu-hong<sup>2</sup>, WANG Jian-qing<sup>2</sup>, LI Lian-ying<sup>2</sup>, TANG Shu-heng<sup>3</sup>, LI Jun<sup>3</sup>

(1. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Shanxi Coal Geology Geophysical Surveying Exploration Institute, Jinzhong 030600, China; 3. College of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to study the pore characteristics of the Permo-Carboniferous shale, some experiments including scanning electron microscope, nitrogen sorption-desorption experiments and mercury intrusion method were conducted to analyze the characteristics of the pore types, pore morphology, and pore size distribution. The results show that the nano-scaled pores in marine-continental transitional shale developed widely. Organic pores were the main pore type, and many intergranular pores with some intragranular pores were also found in the shale. The pores were mainly slit-shaped and parallel-plate. The meso-pores with the 2-50 nm pore size distribution were the main body of the nano-scaled pores, and they made a major contribution to pore specific surface area and pore volume in a common content of over 60%. The micro-pores also provided a considerable value of the surface area. Organic pores were primarily the micro-pores, and the TOC content was an important controlling factor of BET surface area and BJH pore volume. The content of clay minerals with a large quantity of meso-pores also had an effect on the value of surface area and pore

收稿日期:2016-10-13 修回日期:2017-03-27 责任编辑:韩晋平

基金项目:山西省煤基重点科技攻关基金资助项目(MQ2014-02,2014012005)

作者简介:田忠斌(1976—),男,山西沁水人,高级工程师。E-mail:420257649@qq.com。通讯作者:唐书恒(1965—),男,河北正定人,教授,博士生导师。E-mail:tangsh@cugb.edu.cn

volume.

**Key words:** marine-continental transitional shale; pore type; pore structure; nitrogen adsorption experiment; mercury injection experiment

海陆过渡相页岩气在页岩气资源构成中占据着重要地位,在我国以石炭—二叠纪页岩气资源最为丰富,其主要分布于鄂尔多斯盆地、沁水盆地为代表的华北地区以及四川盆地及周缘、中下扬子等地区,总体上分布面积大、成气早且持续时间长<sup>[1-3]</sup>。相比于海相页岩,海陆过渡相页岩累积厚度大但单层厚度小,通常介于 5~15 m,纵向上岩性变化较快,页岩层段常与致密砂岩或煤层伴生,具有含气煤岩-泥页岩-含气致密砂岩互层的纵向分布特征,资源潜力巨大<sup>[4-5]</sup>。目前,中国南方地区古生界海相页岩气研究已取得较大突破和进展,而针对海陆过渡相页岩气的勘探和研究工作稍显薄弱,研究程度主要处于直井钻探、有利区优选等前期地质评价阶段,对于页岩储层孔隙特征的研究也较少<sup>[6-11]</sup>。泥页岩中的孔隙和裂隙是游离气的重要储集空间,而在有机质和黏土矿物中发育的纳米级孔隙为吸附气提供了主要的存储空间。页岩孔隙的发育情况直接影响着储层的储集性

能,并对页岩气的聚集成藏、后期保存均有很大的影响<sup>[12-13]</sup>,研究海陆过渡相页岩微观孔隙结构,对于页岩含气性评价、研究区页岩气勘探开发和煤层气-页岩气共探共采具有重要意义。

目前,高分辨率成像技术结合低温氮吸附法、压汞法等测试手段在表征泥页岩储层微观孔隙结构中应用广泛<sup>[14-15]</sup>,压汞法与低温氮吸附法在孔径的探测下限和精度上可以相互弥补。基于此,笔者采用扫描电镜观察、压汞试验和低温氮吸附试验对研究区页岩微观孔隙结构特征进行研究,并探讨海陆过渡相页岩孔隙结构的控制因素。

### 1 实验样品

样品采自沁水盆地中东部榆社—武乡断裂背斜构造区内 ZK03-2 钻井(图 1),所采样品均为上古生界暗色泥页岩,分布于本溪组、太原组和山西组。在晚古生代,沁水盆地历经了华北陆表海盆地、内陆表

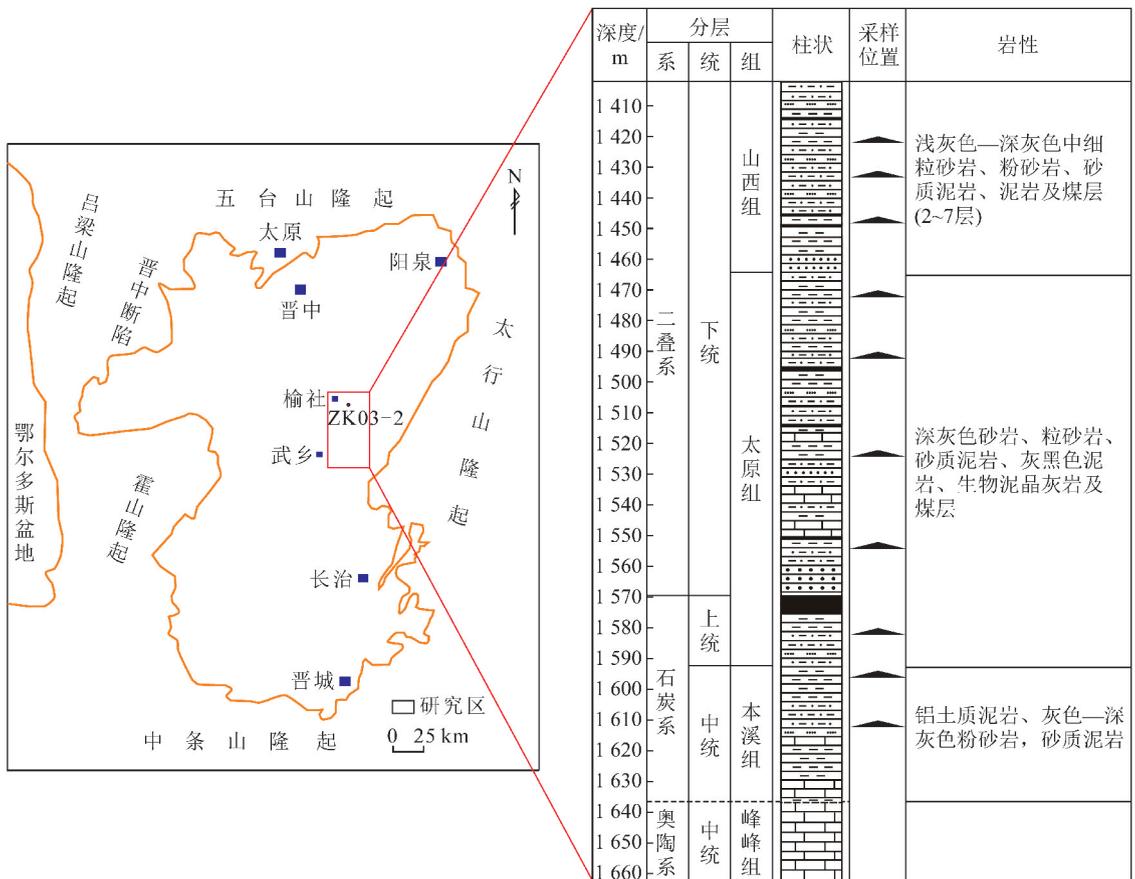


图 1 研究区位置及石炭二叠系目的层岩性柱状图

Fig. 1 Location of study area and lithological column of Carboniferous-Permian formation

海陆交替沉积为主的近海拗陷以及陆相碎屑岩沉积为主的内陆拗陷的古地理演化过程<sup>[16]</sup>。在沉积-构造控制下,海陆过渡相泥页岩在研究区广泛发育,主要分布于中石炭统本溪组、上石炭统-下二叠统太原组和下二叠统山西组(图1),泥页岩单层厚度小(1~20 m),累计厚度大(平均117 m),埋深适中(1 400~1 620 m),岩性组合主要表现为泥页岩、煤层、砂岩与灰岩互层。页岩干酪根显微组成中,多数样品镜质组与惰质组总含量明显高于海相页岩,多在40%以上(图2),所得TI值(类型指数)指示页岩有机质类型以III型为主,部分II<sub>2</sub>型;页岩TOC含量较高,介于0.56%~6.41%,平均2.11%;R<sub>o</sub>主体位于1.4%~2.0%(表1),达到高成熟阶段,对于腐殖型有机质而言,已有大量的热成因甲烷生成。

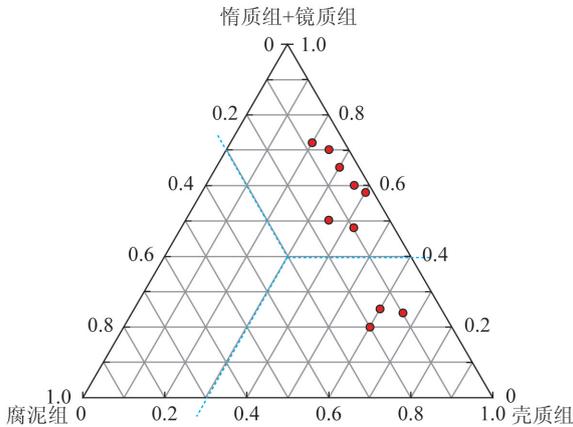


图2 富有机质页岩干酪根显微组分三角图

Fig. 2 Ternary chart of kerogen maceral of the organic rich shale

表1 研究区富有机质页岩基本地质信息与地化参数  
Table 1 Basic geological information and geochemical parameters of the shale

样品编号	层位	干酪根类型 指数(TI值)	TOC含量/%	R <sub>o</sub> /%	
YW1-1	山西组	-42.50	III	2.69	1.46
YW1-2	山西组	-36.25	III	1.58	1.56
YW2-2	山西组	25.00	II <sub>2</sub>	2.69	1.49
YW2-3	太原组	-26.00	III	6.41	1.95
YW2-5	太原组	-59.00	III	2.07	1.64
YW2-6	太原组	-64.00	III	1.18	1.58
YW3-1	太原组	23.00	II <sub>2</sub>	1.55	1.42
YW3-2	太原组	-10.00	III	1.72	1.58
YW4-1	太原组	-43.50	III	1.48	1.52
YW4-2	本溪组	33.00	II <sub>2</sub>	0.62	—
YW4-3	本溪组	—	—	3.37	1.52

X衍射分析表明,页岩样品矿物组成以石英和黏土矿物为主,平均含量分别为35.2%和47.6%,其次还包括少量长石、黄铁矿、方解石、白云石、菱铁矿等矿物(表2)。黏土矿物含量整体较海相页岩略高,主要由伊蒙混层、高岭石及伊利石构成。

页岩孔隙结构复杂,孔径变化范围较大(纳米级—微米级),目前国内外并未形成针对页岩孔隙类型划分的统一标准。在此借鉴煤岩与化工领域普遍采用的IUPAC(国际纯理论与应用化学协会)标准,将页岩纳米级孔隙划分为微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)3种类型<sup>[17]</sup>。

表2 研究区富有机质页岩样品矿物组成

Table 2 Mineral composition of the sample suite

样品号	石英	长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	铁白云石	黏土矿物	I	I/S	K	C
YW1-1	33.7	1.7	16.4	3.1	2.4	0	0	42.7	18	37	45	—
YW1-2	37.5	2.3	4.0	9.4	5.8	1.3	0	39.8	26	51	23	—
YW2-2	29.9	3.4	1.3	0	3.6	7.6	0	54.2	20	43	37	—
YW2-3	31.1	3.0	0	0	1.6	0.8	0	63.4	14	12	74	—
YW2-5	40.7	3.6	0	0	7.3	0	0	48.4	35	32	33	—
YW2-6	27.8	0	0	30.9	5.1	4.3	0	32.0	19	32	49	—
YW3-1	30.0	1.3	0	4.1	1.6	7.9	4.1	51.1	22	39	39	—
YW3-2	36.5	3.6	0	0	0	5.1	2.8	52.0	4	94	2	—
YW4-1	43.5	3.0	0.6	0	8.9	0.7	0	43.3	61	—	29	10
YW4-2	40.8	3.6	0	0	3.5	0	0	52.1	57	—	43	—
YW4-3	36.1	2.8	0	0	1.4	15.2	0	44.6	27	—	56	17

注:“—”表示样品中不含该矿物;“I”表示伊利石;“I/S”表示绿泥石;“K”表示高岭石;“C”表示绿泥石。

## 2 孔隙结构特征

### 2.1 孔隙类型

基于扫描电镜(SEM)电子成像技术,对研究区

海陆过渡相页岩孔隙类型和发育情况进行了表征。实验于CX-200TM型扫描电镜下完成,基于对研究区过渡相页岩特征的观测,并参考前人对页岩孔隙的分类<sup>[18]</sup>,根据孔隙成因将其划分为以下几种类

型(表3),研究区各类孔隙孔径从数十纳米到数十微米不等,并以纳米级孔隙( $<1\ \mu\text{m}$ )为主体。页岩储层中有机质孔隙普遍存在、形态多样,主要包括有机质气孔(图3(a),(b))与有机质结构孔,后者常被后生矿物充填(图3(c))。矿物质孔可分为粒

间孔、粒内孔两大类。其中,矿物粒间孔常发育于黏土矿物颗粒接触处(图4(a),(d)~(f));矿物粒内孔较为发育,多为原生沉积或受溶蚀作用等改造而成,包括矿物溶蚀孔、铸模孔和晶间孔(图4(b),(c))。

表3 过渡相页岩孔隙分类特征<sup>[18]</sup>

Table 3 Characteristics of pore types of shale gas reservoirs in transitional facies<sup>[18]</sup>

孔隙类型	孔径	发育特征
有机质孔	纳米级	有机质气孔为圆形、椭圆形,呈蜂窝状分布;部分有机质结构孔常被矿物质充填
矿物质孔	粒间孔	纳米-微米级
	溶蚀孔	纳米级
	铸模孔	纳米级
	晶间孔	纳米-微米级
		多发育于黏土矿物颗粒接触部位
		易发育于矿物颗粒表面和边缘
		孔隙形态多样,连通性差
		以黄铁矿晶间孔最常见,黄铁矿晶体常与有机质伴生

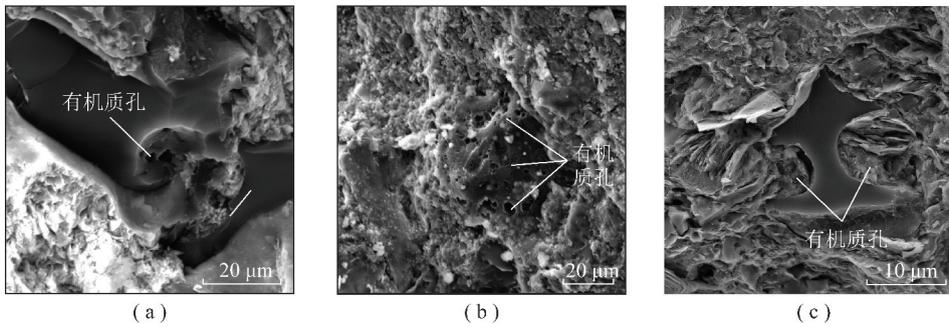


图3 研究区页岩有机质孔赋存形态

Fig. 3 Occurrence status and characteristics of organic pores of the shale

(a) 有机质气孔,有机质与黄铁矿伴生,YW3-1,粉砂质页岩,太原组;(b) 蜂窝状有机质气孔,YW2-3,炭质页岩,山西组;  
(c) 有机质结构孔,YW2-2,粉砂质页岩,山西组

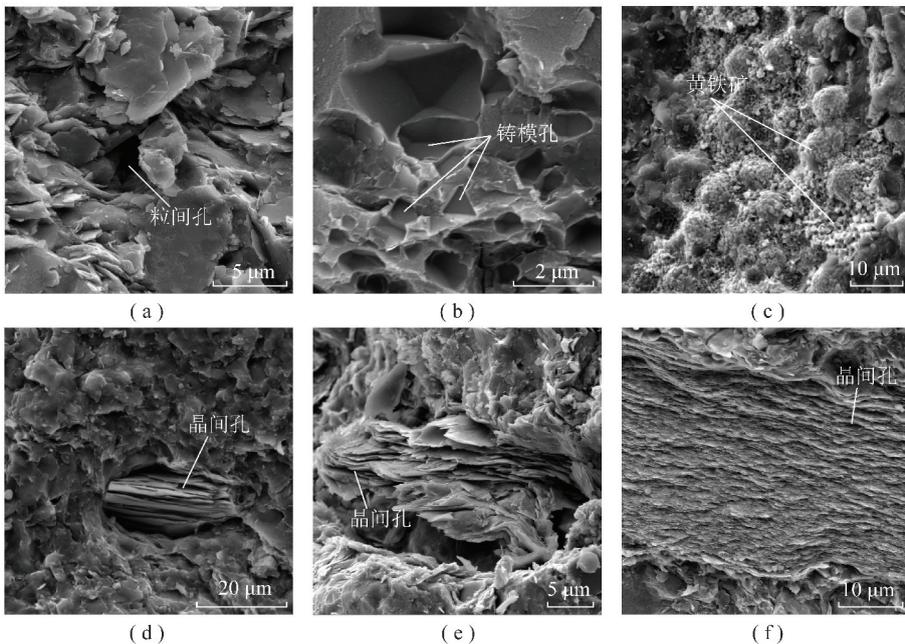


图4 研究区页岩矿物质孔赋存形态

Fig. 4 Occurrence status and characteristics of mineral matrix pores of the shale

(a) 粒间孔,YW1-1,钙质页岩,山西组;(b) 铸模孔,YW2-6,钙质页岩,太原组;(c) 黄铁矿晶间孔,YW3-1,粉砂质页岩,太原组;  
(d) 黏土矿物晶间孔,YW4-2,泥质粉砂岩,本溪组;(e)~(f) 黏土矿物晶间孔,YW2-2,粉砂质页岩,山西组

## 2.2 低温氮吸附实验分析

低温氮吸附实验能获取多个孔隙结构参数,已成为材料科学研究中一种成熟的微细孔隙结构表征方法,目前也广泛应用于页岩孔隙结构的测定与定量表征,它能弥补扫描电镜等电子成像技术在分辨率(多为 5 nm 以上)和观察范围(1 200  $\mu\text{m}^2$  以内)上的局限<sup>[19]</sup>。实验于美国 Micromeritics ASAP 2020 自动等温吸附仪上进行,实验前所有样品经过了高温抽真空预处理来消除残留的束缚水,选用氮气为吸附介质,测定了不同相对压力下的吸附等温曲线。此方法侧重于表征微孔和介孔的孔隙结构,比表面积根据 BET 方程计算得到,孔径分布采用 BJH 法根据吸附等温线的吸附分支进行计算。

### 2.2.1 吸附回线类型

实验结果表明,研究区泥页岩样品的氮气吸附脱附曲线形态整体呈反 S 型,即在相对压力小于 0.5 时,吸附曲线缓慢上升向上微凸,与脱附曲线重合,相对压力大于 0.5 时,吸附-脱附曲线形成明显的滞后环。基于 Kelvin 公式推导可知,氮气吸附脱附曲线形态与页岩中不同形态纳米孔的发育程度有关,只有开放性孔隙才会形成滞后环。根据 De Boer 与 IUPAC 分类标准(图 5),不同形态的滞后环对应不同的孔隙结构<sup>[20-22]</sup>。基于吸附-脱附曲线的形态(图 6),研究区页岩的孔隙可大致分为 3 种类型:类型 1,以 YW2-2, YW2-3, YW2-5, YW3-1 和 YW3-2 样品为代表,相对压力在 0.5 左右时存在相对明显的拐点,滞后环形态兼具 H2 和 H3 型的特征(图 6(a))。对于这类页岩而言,孔径小于 4 nm 的孔隙以一端开放的孔隙为主,孔径大于 4 nm 的孔多为平行板状,同时也发育口小肚大的墨水瓶型的孔隙<sup>[23]</sup>;类型 2,以 YW1-1, YW4-1, YW4-2 和 YW4-3 样品为代表,吸附曲线在相对压力小于 0.8 时(对应孔径约为

10 nm)平缓上升,在接近于 1.0 时急剧上升,但未呈现出饱和吸附的现象(图 6(b)),表明样品在吸附氮气的过程中出现了毛细凝聚的现象。脱附曲线在相对压力为 0.5 左右时出现拐点,但拐点不明显,形成的滞后环与 H3 型相当,反映出此类页岩样品孔径大于 4 nm 的孔隙以狭窄的平行板孔为主,与过渡相页岩中较高含量的片状黏土矿物有一定关系<sup>[24]</sup>;类型 3(图 6(c)),以样品 YW1-2 和 YW2-6 为代表,页岩中白云石含量相对较高,形成的滞后回环很小,吸附量很低,与 H4 型相当,表明这类页岩孔隙以狭缝型为主,孔隙整体发育较差且连通程度较低<sup>[25]</sup>。

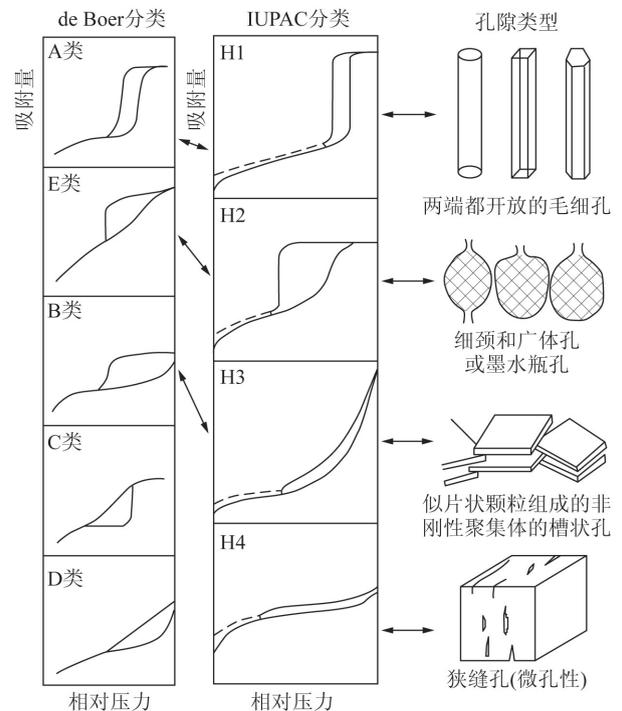


图 5 吸附回线分类及孔隙类型<sup>[20-22]</sup>

Fig. 5 Classification schemes for adsorption loop curve and pore types<sup>[20-22]</sup>

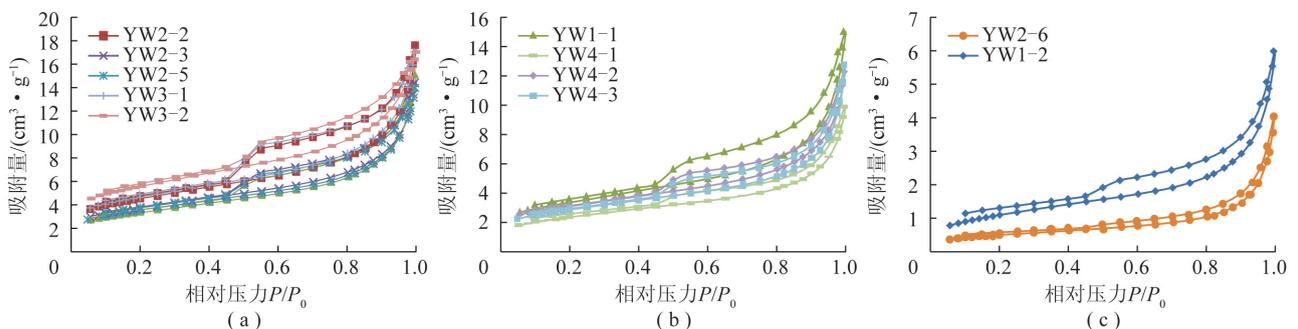


图 6 页岩样品氮气吸附/脱附曲线

Fig. 6 Adsorption and desorption curves of shale samples

整体上,海陆过渡相页岩孔隙形态多样,以开放的平行板状孔居多,结合矿物组成及扫描电镜观察,

认为其多源于脆性较低的黏土矿物,从而后期针对储层的压裂改造十分重要。

### 2.2.2 BET 比表面积与 BJH 孔容

页岩中纳米级孔隙的表面是吸附气的重要存储空间,特别是有机质孔隙所提供的比表面积,其控制了页岩储层的吸附能力,因而比表面积往往是衡量页岩吸附能力的重要参数。BET 模型是在 Burnauer, Emmett, Teller 三位科学家提出的 BET 理论上建立的, BET 比表面积是样品中所有内孔和外表面的表面积的综合。孔容可通过孔隙中所充满的液氮体积反映,由于吸附介质在相对压力 1.0 附近会发生毛细管凝聚现象,不能准确反映饱和蒸汽压附近的吸附量,故常用  $P/P_0=0.99$  左右的吸附量计算  $d<100\text{ nm}$  的孔隙体积。

研究区页岩比表面积介于  $1.82 \sim 19.61\text{ m}^2/\text{g}$ , 平均  $11.11\text{ m}^2/\text{g}$ ; BJH 总孔体积介于  $0.0064 \sim 0.0256\text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均为  $0.0194\text{ cm}^3/\text{g}$ ; 平均孔径差异较小, 均值为  $8.69\text{ nm}$  (表 4)。研究区石炭—二叠系页岩孔隙结构参数总体变化范围比较宽泛, 表明页岩孔隙结构复杂, 非均质性较强, 不同层位页岩孔隙结构参数并不具有明显规律及特殊性。实验同时证明, 介孔和微孔是页岩比表面积的主要贡献者, 占总比表面积的比例在 95% 以上 (图 7 (a)); 大孔贡献了 23.28% 的孔隙体积 (图 7 (b)), 然而却只提供了 1.52% 的比表面积。

表 4  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验孔隙结构参数

Table 4 Pore structure parameters by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption method

样品号	层位	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH 总孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
YW1-1	山西组	12.094 8	0.023 130	8.809 6
YW1-2	山西组	4.070 3	0.009 787	8.725 6
YW2-2	山西组	15.937 7	0.026 440	8.075 0
YW2-3	太原组	12.992 7	0.021 830	7.875 1
YW2-5	太原组	12.519 3	0.021 480	7.632 0
YW2-6	太原组	1.815 8	0.006 443	13.630 6
YW3-1	太原组	16.255 5	0.025 580	7.584 8
YW3-2	太原组	19.609 7	0.024 850	6.544 3
YW4-1	太原组	8.450 2	0.015 570	7.904 8
YW4-2	本溪组	10.976 1	0.018 450	8.346 5
YW4-3	本溪组	10.318 7	0.019 660	8.763 6

### 2.2.3 BJH 孔径分布

BJH 法是一种基于 Kelvin 毛细管凝聚理论的测试模型, 当孔径坐标用对数表示时, 孔体积对孔直径的微分 ( $dV/d\log D$ ) 与孔径  $D$  的关系可用以表征孔径的分布特征<sup>[21]</sup>。研究发现, 样品的孔径分布可分为 2 种类型: 类型 1 (图 8 (a)), 研究区页岩样品大多

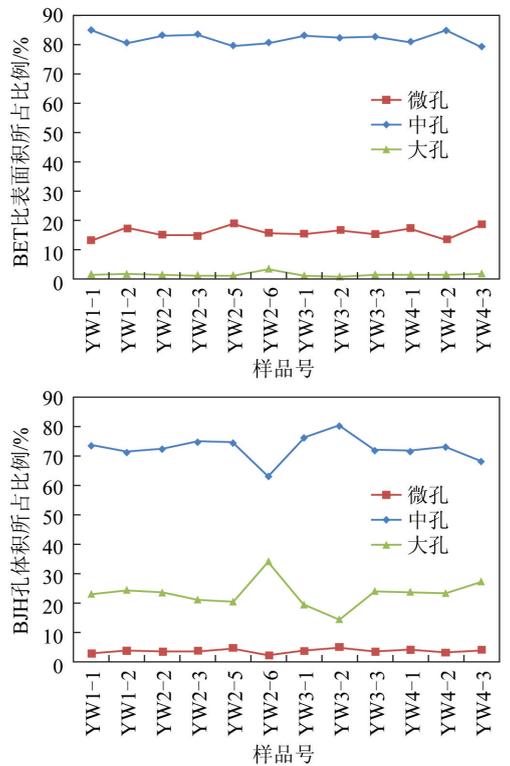


图 7 页岩样品不同孔径比表面积、孔体积的百分含量分布  
Fig. 7 Percentage distribution of total pore volume and BET surface area of shale sample

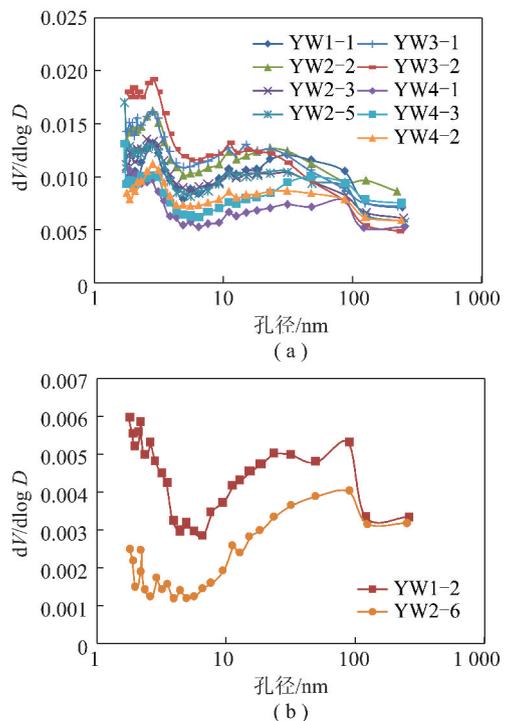


图 8 氮气吸附-脱附实验页岩孔径分布曲线  
Fig. 8 Pore size distribution curves by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption method

数属于此类, 孔径分布广泛,  $1 \sim 300\text{ nm}$  孔隙均有发育, 样品的主孔径 ( $2 \sim 4\text{ nm}$  和  $10 \sim 20\text{ nm}$ ) 分布较为接近, 而  $5 \sim 8\text{ nm}$  孔隙的含量有显著的减少, 并且

2 nm 以下的孔径分布存在多峰值的现象,表明研究区页岩的微孔结构较为复杂。类型 2(图 8(b)),各孔隙孔隙整体发育较差,其中样品 YW2-6 的 BJH 孔体积仅有  $0.0064 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,与扫描电镜观察和低温氮吸附/脱附曲线所得结论相一致。结合矿物组成分析可知,此类型的两个样品中黏土矿物含量均较低(小于 40%),特别是 YW2-6 样品,黏土矿物含量明显低于其他泥页岩样品,同时含有大量的白云石。结合扫描电镜所观测到页岩中各成因类型孔隙发育程度综合分析可知,YW2-6 中黏土矿物较少,而黏土矿物中往往发育大量的矿物层间孔隙(图 4(d)~(f)),其次,该样品所含有的大量的白云石中孔隙并不发育,白云石中的孔隙多以粒间孔及溶蚀孔为主,而这两类孔隙主要以微米级孔隙存在,且发育数量较少,对游离气及吸附气存储的贡献均较低。因此,YW2-6 中的孔体积明显低于其他页岩样品,而平均孔径却高于其他页岩样品。

### 2.3 高压压汞实验分析

与低温氮吸附实验相比,由于制样要求和测试原理不同,压汞法受孔径分布不均一性影响较小,可以弥补低温氮吸附实验在大孔的测试范围和精度上的不足。样品需在  $110^\circ\text{C}$  下进行烘干,并在低压下进行抽真空处理。实验仪器采用美国康塔仪器公司制造 QUANTACHROME POREMASTER 压汞仪,根据 GB/T21650.1 标准计算孔径分布,实验获取的孔隙结构参数见表 5。

表 5 压汞法吸附-脱附实验孔隙结构参数

Table 5 Pore structure parameters by mercury intrusion method

样品编号	层位	总孔隙度/%	平均孔径/nm	比孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
YW1-1	山西组	2.075 2	31.32	0.008 0
YW2-2	山西组	3.212 8	63.63	0.012 7
YW2-5	太原组	3.294 5	27.55	0.012 7
YW2-6	太原组	1.933 1	201.00	0.007 4
YW3-1	太原组	2.743 9	36.26	0.010 4
YW3-2	太原组	1.863 8	41.17	0.007 2
YW4-2	本溪组	3.534 9	20.76	0.013 8
YW4-3	本溪组	2.405 4	58.76	0.009 4

泥页岩作为致密储层,孔隙系统十分复杂,孔隙度是评价页岩储层孔渗能力和游离气含量的重要参数。研究区内 8 个石炭—二叠系页岩样品压汞实验结果表明(表 5):页岩孔隙度整体偏低,介于  $1.86\% \sim 3.53\%$ ,平均  $2.63\%$ 。页岩平均孔径介于  $20.76 \sim 201 \text{ nm}$ ,平均  $60 \text{ nm}$ 。压汞法孔径分布具有

两个主要“峰值”区间(图 9),代表不同粒径级别的孔喉分布,分别为  $6 \sim 35 \text{ nm}$  与  $50 \sim 100 \text{ nm}$ ,分别对应页岩中的介孔和大孔,且以介孔更为发育,为孔体积的主要贡献者。此外,在  $5000 \text{ nm}$  以上还存在较弱的峰值,结合扫描电镜观察,此类微米级的孔隙多来自页岩的层间缝或颗粒间(包括有机质颗粒与黏土矿物之间)的孔隙。

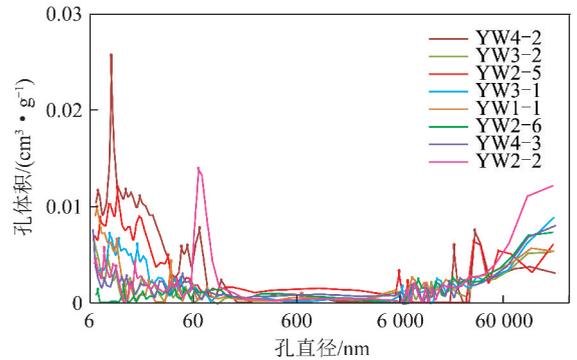


图 9 压汞实验页岩孔径分布曲线

Fig. 9 Pore size distribution curves by mercury intrusion method

## 3 孔隙结构控制因素

### 3.1 TOC 含量

TOC 含量与 BET 比表面积、BJH 孔体积、以及平均孔径的关系如图 10 所示,结果表明:当 TOC 含量较高( $>1.5\%$ )时,TOC 含量与 BET 比表面积和 BJH 孔体积呈现出一定的正相关关系,可知富有有机质海陆过渡相页岩中,有机质对页岩孔隙比表面积和孔体积有重要贡献。但是,TOC 含量相对最高的 YW2-3 样品(TOC 含量 =  $6.41\%$ )并不满足此规律。对比发现,该样品同时具有相对最高的  $R_0$  值和黏土矿物含量,可能由于热成熟度相对较高,部分有机质在热演化过程中发生结构坍塌而丧失了相应的有机质孔隙,同样黏土矿物组成中 70% 以上为高岭石,其提供的粒间孔数量有限,从而综合使得该样品虽然具有较高的 TOC 含量,却不具备最高的比表面积和孔体积。可见,富有机质页岩中有机质含量虽然对页岩孔隙的构成和发育有重要影响,表现为 BET 比表面积和 BJH 孔体积同 TOC 含量呈现出弱的正相关性,但同时还受热演化程度的控制与黏土矿物的影响。

此外,页岩 TOC 含量与平均孔径之间存在对数相关关系,TOC 含量值越大,平均孔径更小,说明有机质孔的孔径较小,以微孔为主,平均孔径小于黏土矿物粒间孔等颗粒间的孔隙。

### 3.2 黏土矿物

黏土矿物含量与 BET 比表面积和 BJH 孔体积呈现出明显的正相关关系(图 11),可见黏土矿物同样

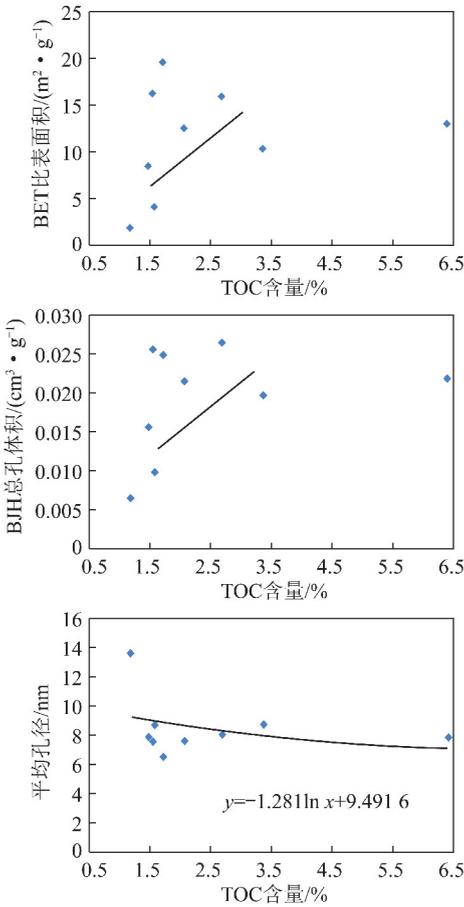


图 10 TOC 含量与 BET 比表面积、BJH 孔体积、孔径的关系

Fig. 10 Relationship of TOC content, BET surface area, BJH pore volume and pore diameter

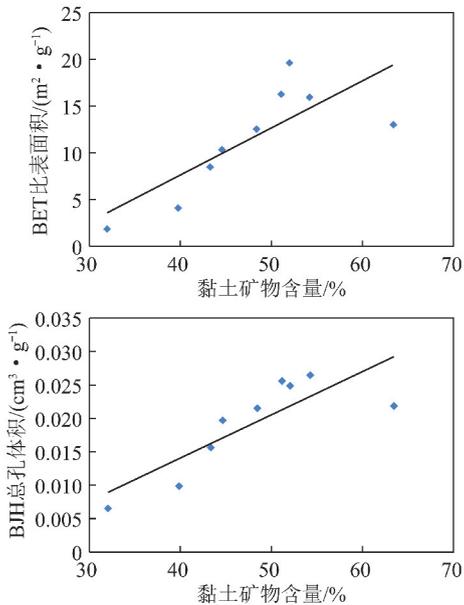


图 11 黏土矿物含量与 BET 比表面积、BJH 孔体积的关系

Fig. 11 Relationship of clay mineral content, BET surface area and BJH pore volume

对页岩比表面积和孔体积有较大贡献。鉴于氮气吸附-脱附实验不能全面探测 2 nm 以下微孔,而页岩

有机质纳米孔以微孔为主,结合扫描电镜观察和 BET 比表面积分析可知,在有机质含量相当的情况下,黏土矿物含量高的样品介孔更为发育,具有更大的比表面积。

海陆过渡相页岩中黏土矿物组成与海相页岩有较大差异,伊蒙混层和高岭石中存在大量的晶间孔隙,对比表面积贡献较大;而伊利石中孔隙较小,发育较差,具有较低的比表面积,这也是 YW4-1, YW4-2, YW4-3 样品具有相对较低比表面积的原因。值得注意的是,TOC 含量,  $R_0$  以及黏土矿物总量相当的 YW2-5, YW3-1 与 YW3-2 样品,其中 YW3-2 黏土矿物中极高的伊蒙混层和极低的高岭石含量使得该样品具有相对更高的 BET 比表面积,可见黏土矿物组成对页岩的 BET 比表面积有重要影响。有学者研究认为,常见黏土矿物中,伊蒙混层提供的微孔隙仅次于蒙脱石,高岭石主要存在一定的 20 ~ 100 nm 的粒间孔,因其自身颗粒大小和晶体结构,提供的比表面积远低于蒙脱石和伊蒙混层<sup>[26]</sup>。因此,海陆过渡相页岩应更加重视黏土矿物对页岩比表面积的贡献。

前已述及,TOC 含量与 BJH 孔体积具有一定条件下的正相关关系,TOC 含量值越高,孔体积越大,对页岩气的存储更为有利;结合 BJH 孔体积分布情况,介孔提供了主要的孔体积(75% 以上),因而主要发育中大孔的黏土矿物含量与 BJH 孔体积存在较好的正相关性。

#### 4 结 论

(1) 研究区海陆过渡相页岩孔隙包括有机质孔和矿物质孔,其中矿物质孔又包括矿物粒间孔,以及矿物晶间孔、铸模孔和溶蚀孔等矿物粒内孔。海陆过渡相页岩以有机质孔及片状黏土矿物粒间孔最为发育,页岩气开发时需要设计有针对性的储层改造方案。

(2) 研究区海陆过渡相页岩孔隙结构复杂,形态多样,以开放型孔隙为主,包括狭窄的平行板孔和锥形孔,也部分发育墨水瓶孔和一端封闭的不透气孔。研究区页岩比表面积介于 1.82 ~ 19.61 m<sup>2</sup>/g, 平均 11.11 m<sup>2</sup>/g, BJH 总孔体积介于 0.006 4 ~ 0.025 6 cm<sup>3</sup>/g, 平均 0.019 4 cm<sup>3</sup>/g。

(3) 低温氮吸附-脱附实验及高压压汞实验表明,研究区页岩孔径分布范围宽泛,2 ~ 50 nm 范围内的介孔是页岩的主体孔径,对孔体积和比表面积的贡献最大,提供的比表面积和孔体积均达到了 60% 以上,微孔以 3.72% 的孔体积含量贡献了 14.21% 的比表面积,大孔则提供了 23.28% 的孔隙体积,微孔对

比表面积的贡献较大。

(4)研究区海陆过渡相页岩孔隙发育控制因素较为复杂,TOC含量、黏土矿物含量及组成是控制富有机质页岩孔隙发育的主要因素,同时热成熟度对孔隙的发育也具有一定影响。

(5)研究区页岩中有机质纳米孔是微孔的主要来源,有机质孔的发育程度控制着BET比表面积与孔体积的大小,影响着页岩气的吸附存储能力;页岩中高含量的片状黏土矿物间存在着大量粒间孔隙,并以介孔为主,黏土矿物的含量对BET比表面积和BJH孔体积具有重要控制作用,黏土矿物组成对页岩BET比表面积有重要影响。

## 参考文献 (References):

- [1] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 26-31.
- [2] 包书景, 林拓, 聂海宽, 等. 海陆过渡相页岩气成藏特征初探: 以湘中坳陷二叠系为例[J]. *地学前缘*, 2016, 23(1): 44-53.  
Bao Shujing, Lin Tuo, Nie Haikuan, et al. Preliminary study of the transitional facies shale gas reservoir characteristics: Taking Permian in the Xiangzhong depression as an example[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1): 44-53.
- [3] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(6): 689-701.  
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects(I)[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 689-701.
- [4] 董大忠, 王玉满, 李新景, 等. 中国页岩气勘探开发新突破及发展前景思考[J]. *天然气工业*, 2016, 36(1): 19-32.  
Dong Dazhong, Wang Yuman, Li Xinjing, et al. Breakthrough and prospect of shale gas exploration and development in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2016, 36(1): 19-32.
- [5] Ju Y, Wang G, Bu H, et al. China organic-rich shale geologic features and special shale gas production issues[J]. *Journal of Rock Mechanics & Geotechnical Engineering*, 2014, 6(3): 196-207.
- [6] 郭少斌, 付娟娟, 高丹, 等. 中国海陆交互相页岩气研究现状与展望[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(5): 535-540.  
Guo Shaobin, Fu Juanjuan, Gao Dan, et al. Research status and prospects for marine-continental shale gases in China[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(5): 535-540.
- [7] 付金华, 郭少斌, 刘新社, 等. 鄂尔多斯盆地上古生界山西组页岩气成藏条件及勘探潜力[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2013, 43(2): 382-389.  
Fu Jinhua, Guo Shaobin, Liu Xinshe, et al. Shale gas accumulation condition and exploration potential of the Upper Paleozoic Shanxi Formation in Ordos Basin[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2013, 43(2): 382-389.
- [8] 顾娇杨, 叶建平, 房超, 等. 沁水盆地泥页岩气资源前景展望[A]. 2011年煤层气学术研讨会论文集[C]. 北京: 地质出版社, 2011: 7.  
Gu Jiaoyang, Ye Jianping, Fang Chao, et al. Prospect of shale gas resources in Qinshui Basin[A]. 2011 Annual Coal Bed Methane Symposium[C]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 7.
- [9] 唐书恒, 范二平, 张松航, 等. 湘西北上古生界海相页岩储层特征与含气性分析[J]. *地学前缘*, 2016, 23(2): 135-146.  
Tang Shuheng, Fan Erping, Zhang Songhang, et al. Reservoir characteristics and gas-bearing capacity of the Lower Palaeo-Zoic marine shales in Northwestern Hunan[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(2): 135-146.
- [10] 张吉振, 李贤庆, 刘洋, 等. 川南地区龙潭组泥页岩气成藏条件及有利区分析[J]. *中国煤炭地质*, 2014, 26(12): 1-6.  
Zhang Jizhen, Li Xianqing, Liu Yang, et al. Longtan Formation shale gas reservoiring conditions and favorable region analysis in southern Sichuan area[J]. *Coal Geology of China*, 2014, 26(12): 1-6.
- [11] 陈燕萍, 黄文辉, 陆小霞, 等. 沁水盆地海陆交互相页岩气成藏条件分析[J]. *资源与产业*, 2013, 15(3): 68-72.  
Chen Yanping, Huang Wenhui, Lu Xiaoxia, et al. Shale gas reservoir-forming conditions in Qinshui Basin's marine-continental facies[J]. *Resources & Industries*, 2013, 15(3): 68-72.
- [12] Hu J, Tang S, Zhang S. Investigation of pore structure and fractal characteristics of the Lower Silurian Longmaxi shales in western Hunan and Hubei Provinces in China[J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2015, 28(6): 522-535.
- [13] 周闻达, 王莹, 鲍征宇, 等. 等温吸附法在页岩孔隙结构测试中的应用[J]. *科技通报*, 2015, 31(1): 12-18.  
Zhou Wenda, Wang Ying, Bao Zhengyu, et al. The application of isotherm adsorption in measuring the shale pore structure[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2015, 31(1): 12-18.
- [14] 范二平, 唐书恒, 张成龙, 等. 湘西北上古生界黑色页岩扫描电镜孔隙特征[J]. *古地学报*, 2014, 16(1): 133-142.  
Fan Erping, Tang Shuheng, Zhang Chenglong, et al. Scanning-electron-microscopic micropore characteristics of lower Paleozoic black shale in Northwestern Hunan Province[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2014, 16(1): 133-142.
- [15] 唐书恒, 范二平. 富有机质页岩中主要黏土矿物吸附甲烷特性[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(8): 1700-1706.  
Tang Shuheng, Fan Erping. Methane adsorption characteristics of clay minerals in organic-rich shales[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1700-1706.
- [16] 陈世悦, 刘焕杰. 华北晚古生代层序地层模式及其演化[J]. *煤田地质与勘探*, 1995, 23(5): 1-6.  
Chen Shiyue, Liu Huanjie. Sequence stratigraphic models and thire evolution of Late Palaeozoic in north China[J]. *Coal Geology and Exploration*, 1995, 23(5): 1-6.
- [17] Sing k S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-611.
- [18] 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.

- [19] 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.  
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.
- [20] Broekhoff J C P, De Boer J H. Studies on pore systems in catalysts: Pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores B. Applications[J]. Journal of Catalysis, 1968, 10(4): 377-390.
- [21] 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.
- [22] 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 unit [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [23] 李俊, 唐书恒, 郎雨, 等. 华北过渡相页岩气储层微观孔隙结构特征——以山西省文水地区为例 [J]. 中国矿业, 2015, 24(S0): 112-118.  
Li Jun, Tang Shuheng, Lang Yu, et al. Characteristics of micro-scale pore structures of shale gas reservoirs in transitional facies in north China: A case study of Wenshui area in Shanxi Province [J]. China Mining Magazine, 2015, 24(S0): 112-118.
- [24] Liu Xiangjun, Xiong Jian, Liang Lixi. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2015, 22(7): 62-72.
- [25] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究 [J]. 煤炭学报, 2001, 21(5): 552-557.  
Chen Ping, Tang Xiuyi. The research on the adsorption of nitrogen in low temperature and micro-pore properties in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2001, 21(5): 552-557.
- [26] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性 [J]. 石油学报, 2002, 33(2): 249-256.  
Ji Liming, Qiu Junli, Xia Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning [J]. Journal of Acta Petrolei Sinica, 2002, 33(2): 249-256.