

田涛,付德亮,杨甫,等.米仓山—汉南隆起区牛蹄塘组页岩矿物组分与微观孔隙的关系[J].煤炭学报,2018,43(S1):236-244.

doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1646

TIAN Tao, FU Deliang, YANG Fu, et al. Relationship between mineral composition and micro-pores of Niutitang-Formation shale in Micangshan-Hannan Uplift[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(S1): 236-244. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1646

米仓山—汉南隆起区牛蹄塘组页岩矿物组分与 微观孔隙的关系

田涛^{1,2,3}, 付德亮^{1,2}, 杨甫^{1,2}, 段中会^{1,2}, 蔺亚兵^{1,2}, 赵雪娇^{1,2}

(1. 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省煤田地质集团有限公司, 陕西 西安 710021; 3. 中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要:利用米仓山—汉南隆起区牛蹄塘组暗色泥页岩样品,进行X射线衍射、低温氮气吸附、氩离子抛光-场发射扫描电镜等实验,结合有机地球化学参数,探讨矿物组分对微观孔隙结构的影响。研究结果显示,米仓山—汉南隆起区牛蹄塘组页岩矿物组分复杂,以石英和黏土矿物为主,平均含量分别为41.35%和31.55%,其次为长石、碳酸盐矿物、黄铁矿,脆性指数集中分布在0.6~0.8,具有良好的脆性和可压性。石英、长石等脆性矿物提供纳米级粒边缝隙、少量粒间孔和溶蚀孔;黏土矿物提供了大量的顺层缝隙、泥粒孔和片间缝隙;有机质中普遍发育气孔、边缘缝隙、铸模孔等多种孔隙类型。比表面积、孔体积与黏土矿物含量具有良好正相关性,而与石英、长石含量关系不明显,有机质含量与孔比表面积具良好正相关性,而与孔体积关系较差。结果表明,黏土矿物对牛蹄塘组页岩微孔-介孔-大孔发育有主控作用,而有机质则主要是微纳米孔发育的载体;黄铁矿通过自身孔隙结构特征及其与有机质相互影响,对页岩微观孔隙发育起到先促进后抑制的作用,作用转换阈值可能为2.8%左右。

关键词:米仓山—汉南隆起;牛蹄塘组;页岩;矿物组分;微观孔隙

中图分类号:P618.13

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2018)S1-0236-09

Relationship between mineral composition and micro-pores of Niutitang-Formation shale in Micangshan-Hannan Uplift

TIAN Tao^{1,2,3}, FU Deliang^{1,2}, YANG Fu^{1,2}, DUAN Zhonghui^{1,2}, LIN Yabing^{1,2}, ZHAO Xuejiao^{1,2}

(1. Key Lab of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, MLR, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Coal Geology Group Co., Ltd., Xi'an 710021, China; 3. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Based on the shale samples from Niutitang Formation in Micangshan-Hannan Uplift, some technical experimental devices, such as X-ray diffraction (XRD), low-temperature nitrogen gas adsorption and argon ion figuring-field emission scanning electron microscope (Ar-FESEM) were used to analyze the relationship between mineral composition and micropore structure of Niutitang-Formation shale. The results show that the mineral composition of Niutitang-Formation shale in Micangshan-Hannan Uplift is complex. The mineral composition are mainly quartz and clay minerals, then feldspar, carbonate minerals and pyrite, and the average content of quartz and clay minerals are 41.35% and 31.55% respectively. The brittleness index (BI) of Niutitang-Formation shale distributes mainly in the range from 0.6 to 0.8 that demonstrate a good compressibility and brittleness. Some nano-sized fractures are along the edge of particles, and few intergranular pores and dissolved pores are formed by quartz and feldspar. There are lots of bedding

收稿日期:2017-11-23 修回日期:2018-03-16 责任编辑:韩晋平

基金项目:陕西省重点研发计划资助项目(2017GY-150)

作者简介:田涛(1987—),男,山东枣庄人,工程师,博士。E-mail:tiantao870211@163.com

cracks, pores among clay particles and cracks between schistose minerals formed in clay minerals. Multiple types of micropores are developed in organic matter, such as pores by hydrocarbon expulsion, fractures between organic matter and other minerals and mold pores. The BET and micropore volume have the positive correlation with the content of clay minerals and organic matter, but not with the quartz and feldspar. And the TOC has a positive correlation with BET but not with micropore volume. Also, the results show that the clay minerals are the main influences on the development of macropores, mesoporous and micropores of Niutitang-Formation shale. However, TOC is the main carrier of micropore which means the macropores and mesoporous are not well-developed in organic matter. The pyrite inhibits the growth of micropore after promoting it due to its own unique pore space structure and interaction with organic matter, and the functional mechanism changes when the content of pyrite increases up to 2.8%.

Key words: Micangshan-Hannan Uplift; Niutitang Formation; shale; mineral composition; micropores

近年来,随着我国南方海相页岩气勘探工作的深入,四川盆地及其周缘下古生界页岩尤其是下志留统龙马溪组和下寒武统牛蹄塘组成为中国南方海相页岩气突破的重要层系^[1-3]。与常规油气系统不同,页岩气以吸附、游离、溶解等多种形式赋存于页岩储层纳米级有机质、矿物等微孔隙、微裂缝中,其中吸附气含量可达20%~85%^[4-5]。页岩矿物组分是页岩微纳孔隙发育的物质基础和主控因素^[6-7],直接控制页岩孔隙和微构造的发育,对页岩含气性和储集物性具有重要影响。页岩中的矿物主要为黏土矿物和石英,含少量长石、方解石和白云石^[8-9]以及黄铁矿等。黏土矿物具有较大的比表面与孔隙比,有利于页岩气的吸附保存^[10]。不同学者针对黏土矿物对页岩微纳孔隙发育的影响因素开展了多方面的研究:吴建国等^[11-12]探讨黏土矿物含量与页岩微纳孔隙发育的关系;ARINGHERI等^[13]揭示了黏土矿物含量与无机纳米孔的正相关关系。此外,吉利明等^[14-18]分析了矿物组成与页岩吸附特征的关系,探索不同矿物组分对CH₄吸附性能的影响,从根本上来讲仍是矿物组分对孔隙结构发育的影响。页岩储层矿物成分中的脆性矿物,如石英、长石、方解石等,是控制页岩裂缝发育程度的主要内在因素,而且在外力作用下易形成裂缝^[19-21],直接影响页岩气储集空间和渗流通道。

米仓山—汉南隆起区地质条件复杂,牛蹄塘组页岩矿物组分特征及其对微观孔隙结构发育的影响作用研究薄弱。笔者利用大量的野外露头样品,进行X射线衍射(XRD)、低温氮气吸附、Ar离子抛光-场发射扫描电镜等实验,研究该区页岩储层岩石矿物学特征与微观孔隙结构的关系,对页岩气资源评价和成藏机理研究,乃至页岩气勘探开发均具有重要意义。

1 地质背景

米仓山—汉南隆起位于上扬子西北缘,为四川盆地与秦岭造山带之间的构造耦合部位,其西邻龙门山

构造带,东抵大巴山弧形褶皱带,北接勉略缝合带,南邻四川盆地^[22]。早寒武世,研究区长期处于构造拉张环境,具被动大陆边缘性质。加里东期以来在多次构造运动改造下,逆冲断层、走滑断层等普遍发育,主要构造线在区内呈北东向展布,在与南秦岭的交汇处表现为强烈的右旋弧形,发育轴向近南北的宽缓复背向斜。中部隆起区广泛出露太古代—早元古代(A₁—P₁)花岗质基底及少量基性侵入岩,其间分布有形态相对完整的残留向斜;西侧宁强拗陷广泛出露震旦纪—寒武纪(Z—ε)下古生界海相沉积,包括大量下寒武统牛蹄塘组(C_{1n})呈条带状、片状或不规则状出露;东部镇巴拗陷和南部前陆盆地区则主要出露二叠系—白垩系(P—K)沉积岩(图1(a))。以宁强拗陷铁锁关剖面为例(图1(b)),地层由老到新分别为上震旦统灯影组、下寒武统牛蹄塘组、石牌组、沧浪铺组、下奥陶统赵家坝组。牛蹄塘组不整合于灯影组灰白色细晶白云岩之上,石牌组灰绿色、黄绿色页岩、粉砂质页岩之下,岩性中上部主要为灰黑色—黑色粉砂质页岩、灰黑色泥页岩,底部多见黑色炭质页岩等,黄铁矿含量高,为陆棚沉积环境。北部宁强铁锁关剖面代表相对浅水的沉积环境,南部西河乡剖面可能过渡到深水陆棚相沉积。页岩气调查井揭露区内牛蹄塘组页岩厚度85~283 m,露头剖面实测厚度普遍超过100 m。

2 样品概况与测试分析

本文样品均采自下寒武统牛蹄塘组野外露头剖面,分布在宁强拗陷和回军坝向斜区域,其中宁强拗陷15件、回军坝向斜28件。样品岩性主要为黑灰色页岩、粉砂质页岩等,有机碳含量(TOC含量)为0.12%~3.00%不等,成熟度达到高—过成熟,有机质类型主要为I型,含少量II。

样品X射线衍射(XRD)测试在中国科学院地质地球物理研究所兰州油气资源研究中心完成,采用日

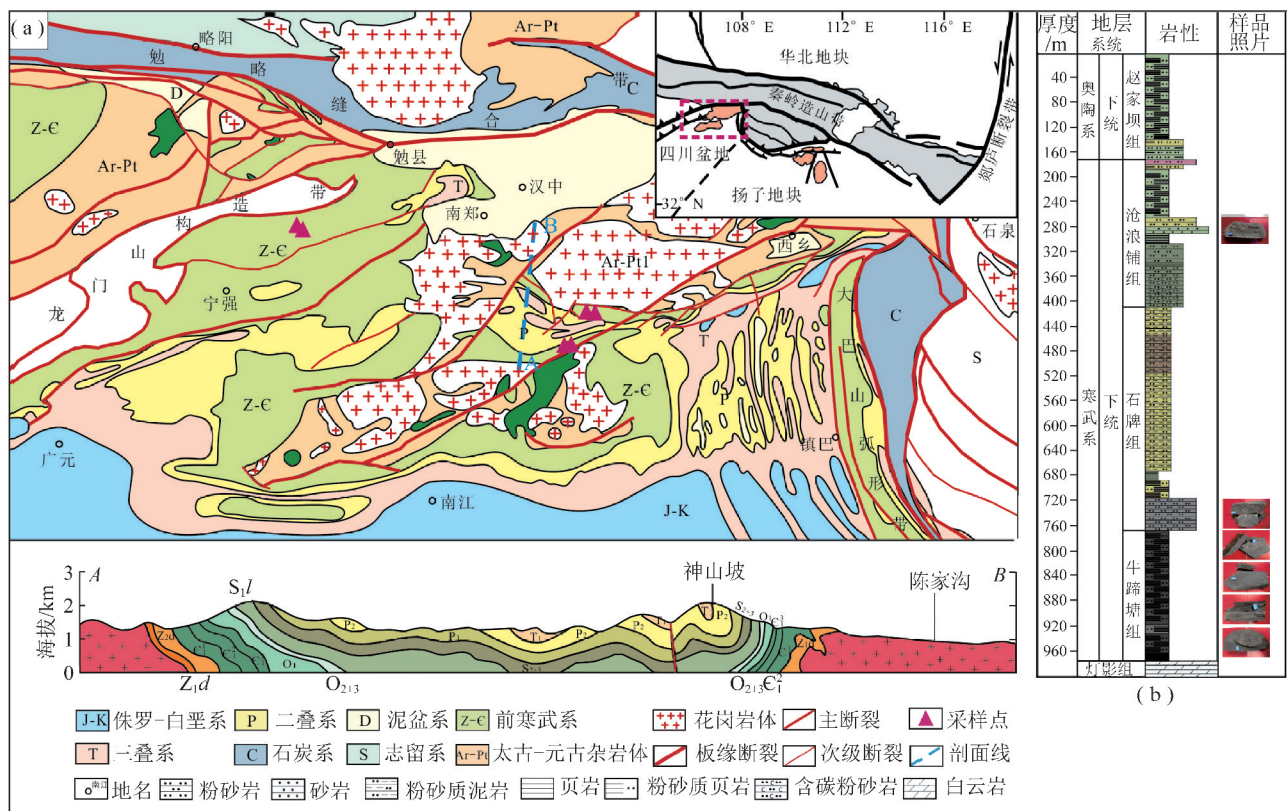


图1 米仓山-汉南隆起区地质略图及样品采集点(底图(a)参考文献[22])

Fig. 1 Geological sketch of Micangshan-Hannan Uplift and sampling points (Base map (a) from Reference [22])

本理学 Ultima IV 型 X 衍射仪, Cu 靶, 步进连续扫描, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 氩离子抛光-场发射扫描电镜实验在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心完成, 样品切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的块状后, 选定垂直于页理的面为抛光面, 先用不同粒度的砂质打磨, 再将样品固定在抛光仪上, 设置加速电压 8 kV, 离子束入射角度 40° , 利用高能 Ar 离子束对样品进一步打磨抛光 1~2 h, 采用德国蔡司 Merlin Compact 型场发射扫描电镜进行观测, 最大分辨率为 1.6 nm; 低温氮气吸附实验在国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室完成, 采用美国麦克 ASAP2460 型物理吸附仪, 样品(吸附剂)经 12 h, 80°C 抽真空脱气预处理后, 以纯度 99.999% 氦气为载气, 99.999% 氮气为吸附质, 在 -196.15°C 的不同压力下进行气体吸附实验, 得到样品的吸附、脱附等温线, 样品比表面积选用多点 BET 模型线性回归获取, 孔隙体积及孔径分布选用 DFT 模型计算获取。

3 实验结果与讨论

3.1 矿物组分特征及分析

岩石薄片显微成像显示, 不同岩相因黏土矿物、碎屑矿物、有机质等含量不同, 呈现较明显的明暗差

异, 有机质或炭屑均呈黑褐色不透明条带状分布(图 2)。回军坝向斜牛蹄塘组以粉砂质泥页岩为主, 多为泥质结构, 页状层理构造、纹层状构造, 具明显的韵律特征, 浅色粉砂质岩层与深色泥质岩互层状产出(图 2(a), (b)), 岩石组分主要由黏土矿物组成, 含陆源粉砂碎屑、有机质等, 粉砂质碎屑成分(石英+长石)一般少于 50%。宁强拗陷牛蹄塘组多为泥质粉砂岩相, 泥质-粉砂结构, 层理构造, 主要由粉砂级矿物碎屑、黏土矿物、有机质组成, 碎屑粒度小于 0.03 mm, 粉砂质碎屑成分一般大于 50% (图 2(c), (d))。

全岩 XRD 分析表明, 研究区牛蹄塘组海相页岩矿物组分较复杂, 由石英、长石、方解石、黄铁矿、黏土等矿物组成, 其中石英、长石含量最高, 还含有少量的硬石膏以及微量的菱铁矿、重晶石、白云石等仅在少数样品检出。宁强拗陷区石英含量 41.1%~41.2%, 长石含量 17.9%~19.2%, 碳酸盐含量 6.6%~11.4%, 黄铁矿含量 1.1%~1.76%, 黏土矿物含量 25.5%~30.5%。回军坝向斜地区石英含量 42.2%~44.0%, 长石含量 11.9%~17.4%, 碳酸盐含量 3.6%~7.9%, 黄铁矿含量 0.63%~1.7%, 黏土矿物含量 27.9%~37.6%。研究区牛蹄塘组页岩中石英含量高且相对稳定, 回军坝向斜石英含量稍高

于宁强拗陷,可能与回军坝向斜地处汉南、米仓山隆起之间,碎屑石英供给充沛有关^[23]。不同区域黏土矿物含量具有明显差异,回军坝向斜黏土矿物含量明

显高于宁强拗陷区(表 1)。强还原环境影响下,重晶石 BaSO₄ 会大量溶解^[24],区内重晶石含量非常低,侧面反映出牛蹄塘组页岩沉积环境为深水强还原条件。

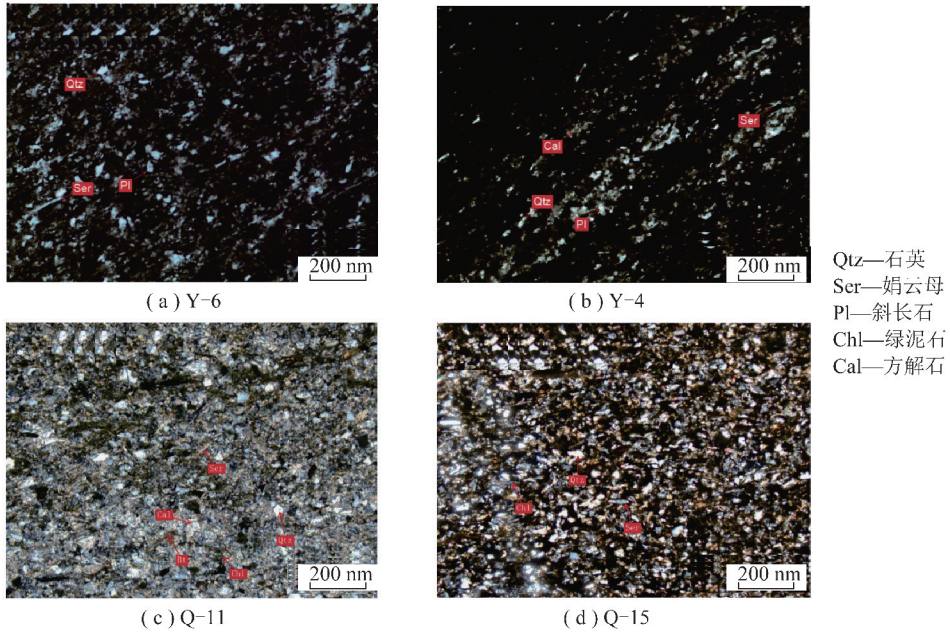


图 2 岩石薄片显微成像
Fig. 2 Microimaging of petrographic thin section

表 1 牛蹄塘组页岩矿物组分统计
Table 1 Mineral composition of shale in Niutitang Formation

区域	岩石矿物组分及含量/%									
	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	重晶石	硬石膏	黏土矿物
刘家沟	24.3 ~ 49.8	1.5 ~ 4.3	13.4 ~ 16.1	0.2 ~ 38.6	0 ~ 2	微量	0 ~ 2.5	微量	0.9 ~ 4.2	14.9 ~ 34.0
	41.2	2.8	15.1	10.3	1.1		1.1		1.8	25.5
强铁锁关	37.3 ~ 44.4	2.2 ~ 3.4	12.7 ~ 19.3	3.6 ~ 9.6	0	微量	0 ~ 4.1	微量	0 ~ 3.5	26.7 ~ 35.8
	41.2	3.1	16.1	6.6			1.76		1.1	30.5
法镇两河村	36.7 ~ 50.1	0 ~ 2.0	7.3 ~ 18.2	0 ~ 9.9	0 ~ 5.2	0 ~ 1.1	0 ~ 4.4	微量	0 ~ 4.0	21.1 ~ 54.3
	42.2	0.8	11.1	2.1	1.5	0.4	1.7		2.2	37.6
南郑西河乡	29.6 ~ 52.2	0.9 ~ 3.6	11.3 ~ 19.1	0 ~ 32.4	0 ~ 8.4	微量	0 ~ 3.4	0	0 ~ 4.5	19.3 ~ 32.4
	44.0	2.2	15.2	5.9	2.0		0.63		1.9	27.9
映水坝	28.1 ~ 53.4	0 ~ 2.5	7.2 ~ 16.7	0 ~ 14.7	0 ~ 7.2	0	0 ~ 3.3	微量	0 ~ 3.5	24.7 ~ 43.4
	38.7	1.4	11.9	7.5	3.3		1.9		2.0	31.6

注:数据格式为 $\frac{\text{最小值} \sim \text{最大值}}{\text{平均值}}$;微量指相对含量均值小于 0.3%。

宁强拗陷铁锁关剖面,牛蹄塘组由顶至底石英、长石、黏土矿物含量变化幅度不大,碳酸盐具有明显递减趋势,黄铁矿具有明显的递增趋势(图 3)。页岩矿物组成和分布主要受沉积环境、物源及成岩作用等因素的控制^[8],碳酸盐含量逐渐增大,往往反映一个海平面上升过程^[25]。早寒武世早期,上扬子北缘为被动大陆边缘,海水沿川滇古陆东侧龙门山海槽向东北方向侵入宁强、南郑一带,海侵面积不断扩大,海平面不断升高,海洋钙质生物不断生长和死亡,导致宁强地区牛蹄塘组页岩碳酸盐含量逐步升高,矿物组分

特征与沉积构造演化一致。牛蹄塘组底部黄铁矿含量最高,体现了洋底硫化强还原环境,随水体变浅还原强度有所减弱。南郑两河村、西河乡剖面,牛蹄塘组由顶至底各矿物组分含量呈波动性变化,可能受古隆起构造影响,海平面波动变化较大,沉积记录不连续所致;或者受古隆起提供陆源碎屑的“稀释作用”^[26]程度不同,导致碳酸盐等矿物含量波动变化。

3.2 储层脆性评价

页岩脆性指数是页岩气储层评价中的一个重要的参数,影响着页岩气压裂和开采效果^[27-28]。但对

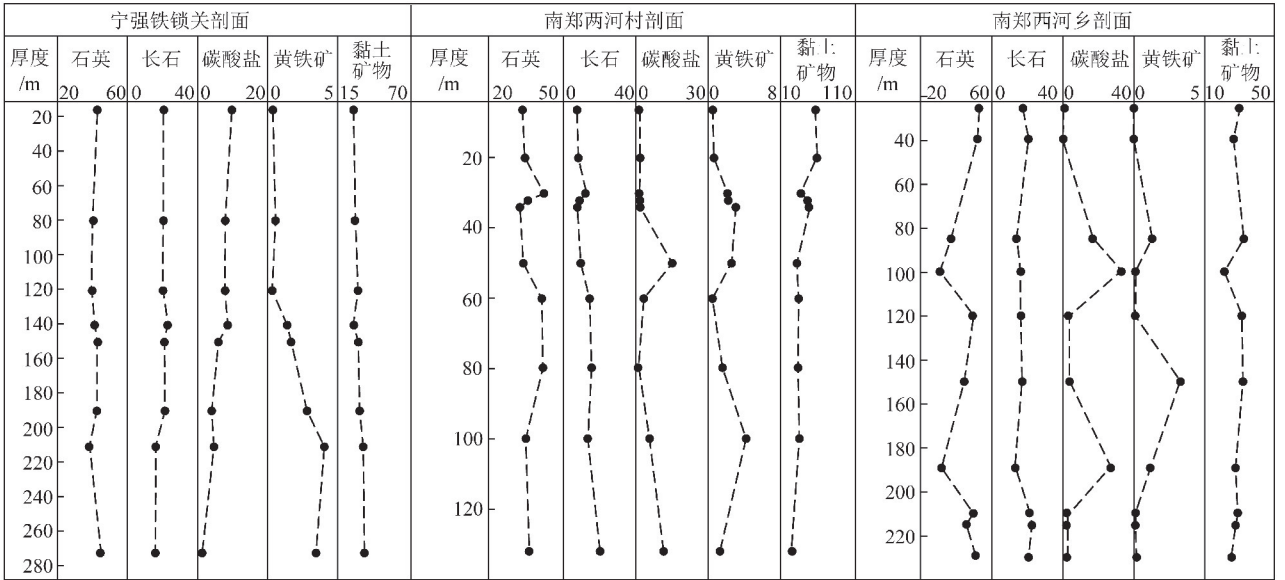


图 3 牛蹄塘组页岩矿物组分含量纵向变化特征

Fig. 3 Vertical characteristics of mineral composition of shale in Niutitang Formation

页岩脆性矿物成分的划分没有统一标准;北美地区习惯利用石英在总矿物中的比重^[29-30];采用石英、长石和碳酸盐矿物之和在总矿物中的比重^[8-9];采用石英和碳酸盐矿物之和在总矿物中的比重^[31-32];采用石英、白云石、黄铁矿之和在总矿物中的比重^[33];还有部分学者认为除黏土以外的矿物都能用来表征岩石脆性^[34]。根据南方古生界海相页岩的矿物组成特征,我国学者往往把石英、长石、方解石、白云石作为脆性矿物^[8]。黄铁矿杨氏模量为 305.32 GPa,泊松比为 0.15,具明显脆性条件,而且区内牛蹄塘组页岩普遍发育黄铁矿,平均含量 1.41%。因此,笔者将黄铁矿也作为脆性指数计算的矿物之一,计算公式为

$$\text{脆性指数 (BI)} = (W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5) / W_1 \times 100\%$$

式中, $W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_1$ 分别为石英,长石,方解石,白云石,黄铁矿以及总矿物含量。

计算结果表明,米仓山—汉南隆起区牛蹄塘组页岩样品的脆性指数均较高,分布在 0.46 ~ 0.81,平均 0.66,主要集中在 0.6 ~ 0.8 (图 4),说明米仓山—汉南隆起区牛蹄塘组海相页岩整体上具有良好的脆性和可压性,利于页岩气储层的压裂改造。

3.3 微观孔隙发育的岩石矿物组分因素

低温氮气吸附实验结果表明,米仓山—汉南隆起各地区牛蹄塘组页岩氮气吸附等温线形态特征较一致,均具有“平台+拖尾”的现象,整体接近 H3 型,兼有 H4 型等温线特征(图 5),孔隙结构应多表现为似片状矿物组成的槽状孔和狭缝型孔。由吸/脱附等温线可知,高黏土矿物总量、高有机质含量(TOC 含

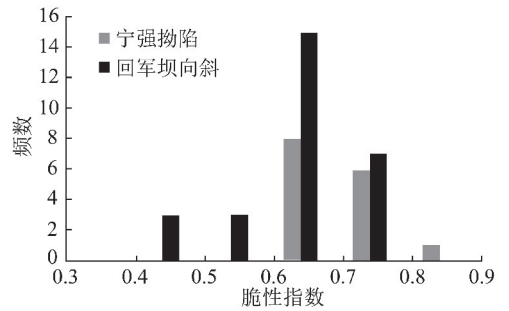


图 4 脆性指数分布

Fig. 4 Distribution of brittleness index (BI)

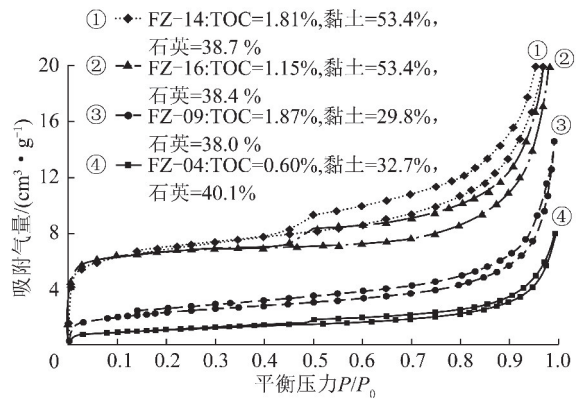


图 5 不同黏土矿物总量和 TOC 含量的页岩等温线
Fig. 5 Isotherms of Niutitang Shale with different clay minerals and TOC content

量),具有较大的吸附气量。TOC 含量相似,黏土矿物总量差异的条件下,黏土矿物总量大的页岩其吸附气量要显著大于黏土矿物总量小的页岩样品(图 5①和③);黏土矿物总量相似,TOC 含量差异的情况下,TOC 含量高者吸附气量稍大于 TOC 含量低者(图 5①和②,③和④)。总体表明黏土矿物是页岩微观孔

隙发育,提高孔体积、比表面积的主要影响因素,有机质含量次之。

研究区牛蹄塘组页岩各矿物组分对微观孔隙作用机理不同,石英、长石、黄铁矿等脆性矿物以及黏土矿物、有机质等影响着不同孔隙类型的发育,石英、长

石等脆性矿物提供纳米级粒边缝隙、少量粒间孔和溶蚀孔;黏土矿物提供了大量的顺层缝隙、泥粒孔和片间缝隙;有机质中普遍发育气孔,边缘缝隙、铸模孔等多种孔隙类型(图 6)。各矿物含量与孔体积、比表面积有着不同的对应关系。

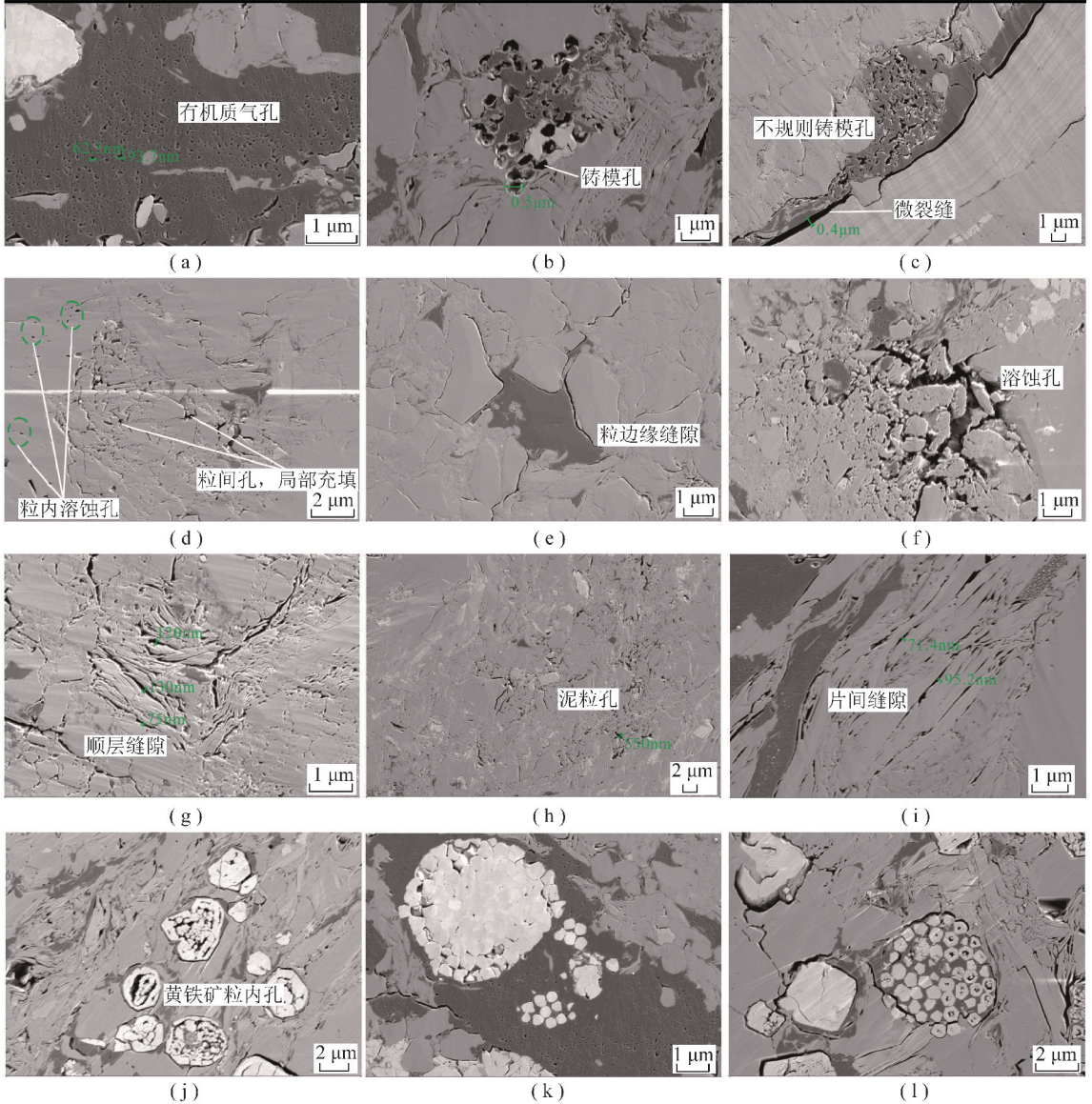


图 6 页岩氩离子抛光扫描成像

Fig. 6 Ar-FESEM pictures of the shale in Niutitang Formation

石英、长石、黄铁矿等脆性矿物在页岩成岩演化过程中,能在一定程度上改善泥页岩储层的微观孔隙特征。研究区牛蹄塘组页岩石英、长石含量较高,相对含量占 28.9% ~ 71.4%,被黏土矿物或有机质围绕形成纳米级粒边缝隙,还可见少量粒间孔和长石溶蚀孔(图 6(d) ~ (f))。以石英、长石为代表的脆性矿物含量与表征孔隙大小的孔体积、比表面积没有明显关系(图 7(b)),表明研究区石英、长石对牛蹄塘组页岩孔隙发育贡献能力有限。

黏土矿物是泥页岩的主要组成矿物,在晶层之间、矿物颗粒内部、矿物颗粒之间会形成不同类型的孔隙^[10,35]。由于黏土矿物堆积,区内牛蹄塘组高黏土矿物组分的页岩样品发育大量的顺层缝隙、不规则泥粒孔和由层片状矿物构成的片间缝隙(图 6(g) ~ (i)),而且黏土矿物总量与孔体积、比表面积具有一定的正相关性,体现黏土矿物发育对页岩微观-介孔-大孔发育的主控因素(图 7(a))。

研究区牛蹄塘组页岩有机质内发育了多种孔隙类型,例如生烃过程中产生的气孔、有机质与其他矿

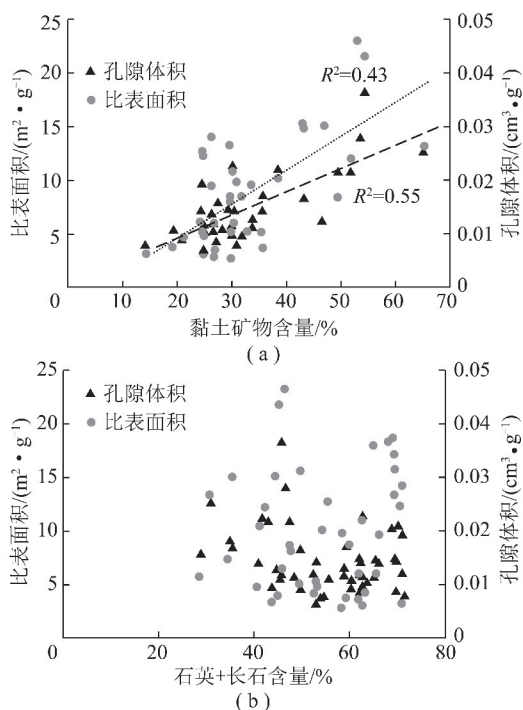


图7 黏土矿物及石英、长石含量与孔隙的关系

Fig. 7 Relationship between pores with clay minerals, quartz and feldspar

物之间的边缘缝隙、有机质收缩导致包裹的石英、黄铁矿等矿物脱落而形成铸模孔等(图6(a)~(c)),有机质含量与比表面积具有良好的正相关性,与孔体积相关性较差(图8),表明有机质含量是页岩微纳孔发育的主控因素,对可提供大量孔隙体积的介孔、大孔影响较小。

富有机质海相页岩中,黄铁矿与有机质交互伴生,黄铁矿对页岩孔隙的影响主要体现在其对有机质的影响。研究区牛蹄塘组页岩黄铁矿晶体脱落为有机质提供了一定量的铸模孔,还可见多数被有机质充填的粒间孔,黄铁矿与有机质接触形成的粒边缝隙(图6(j)~(l))。本区样品黄铁矿含量与有机质含量以及表面积和孔体积均呈先增大后减小的趋势(图9),体现了黄铁矿与有机质、孔隙三者之间的密切耦合关系,表明一定含量的黄铁矿有利于页岩孔隙发育,而增加到一定程度时会抑制富有机质页岩孔隙发育,这个阈值可能在2.8%左右(图9(b))。一方面,在一定热演化程度下,黄铁矿的存在可以大大增加有机质裂解生烃^[36-37],加速有机质分解,意味着有机质气孔、收缩孔隙的大量发育,导致孔体积、比表面积随黄铁矿增加而增加。另一方面,有机质分解对黄铁矿结晶的生长具有重要作用,而且草莓状黄铁矿的形成还与有机质结构受限有关^[38-40],早期黄铁矿随有机质含量的递增而增加,当增加到一定量时黄铁矿排挤有机质空间,使气孔等多种有机质孔隙出现频率降低。

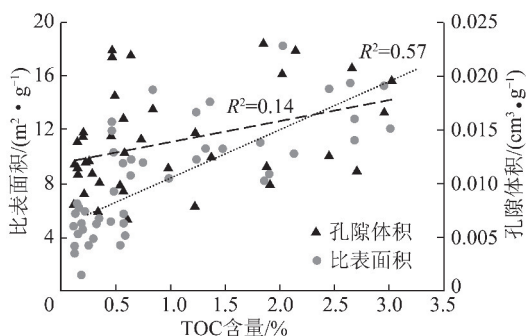


图8 有机质含量与孔隙关系

Fig. 8 Relationship between TOC content and pores

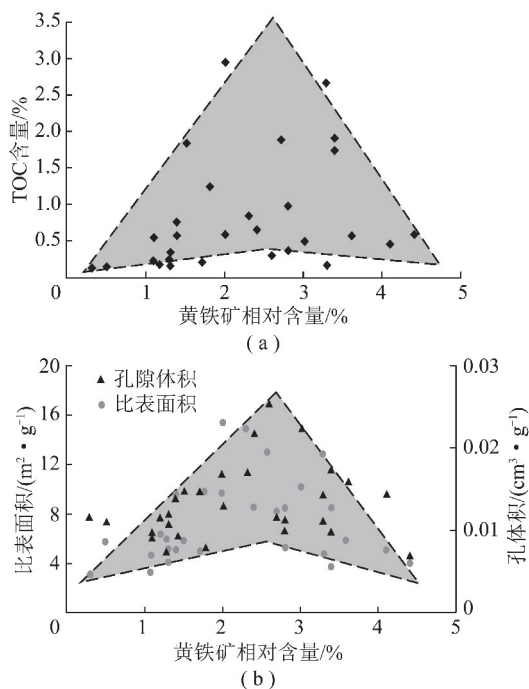


图9 黄铁矿含量与有机质(a)和孔隙(b)的关系

Fig. 9 Relations between pyrite content and TOC (a) or pores (b)

4 结 论

(1) 汉南—米仓山隆起区下寒武统牛蹄塘组海相页岩矿物组分较复杂,以石英和黏土矿物为主,其次为长石、碳酸盐矿物、黄铁矿等,其中石英平均含量38.7%~44.0%,黏土矿物平均含量25.5%~37.6%。横向上,全区石英含量差异相对较小,黏土矿物南郑地区明显高于宁强地区;纵向上,宁强拗陷牛蹄塘组由顶至底石英、长石、黏土矿物含量变化幅度不大,碳酸盐具有明显减小趋势,黄铁矿具有明显增大趋势,反映海侵过程以及还原沉积条件;回军坝向斜区受周边古隆起构造影响,各矿物组分含量呈波动性变化。

(2) 牛蹄塘组页岩储层脆性指数较高,集中分布在0.6~0.8,说明研究区牛蹄塘组海相页岩具有良

好的脆性和可压性,利于页岩气开采的压裂改造。

(3)不同矿物提供了多种孔隙类型,石英、长石等脆性矿物提供纳米级粒边缘隙、少量粒间孔和溶蚀孔;黏土矿物提供了大量的顺层缝隙、泥粒孔和片间缝隙;有机质中普遍发育气孔、边缘缝隙、铸模孔等多种孔隙类型。黏土矿物对牛蹄塘组页岩微孔—介孔—大孔的发育有主控作用,而有机质则主要是微纳米孔发育的载体。石英、长石等脆性矿物对本区页岩孔隙发育影响较小;黄铁矿的发育对本区页岩微观孔隙发育起到先促进后抑制的作用,作用机制转换阈值为 2.8% 左右。

参考文献 (References):

- [1] 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.
- [2] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(二)[J]. 石油勘探与开发,2016,43(2):166-178.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (II) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(2): 166-178.
- [3] 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.
- [4] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [5] 张东晓,杨婷云. 页岩气开发综述[J]. 石油学报,2013,34(4):792-801.
ZHANG Dongxiao, YANG Tingyun. An overview of shale-gas production [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(4): 792-801.
- [6] 陈尚斌,朱炎铭,王红岩,等. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义[J]. 石油学报,2011,32(5):775-782.
CHEN Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Characteristics and significance of mineral compositions of Lower Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoir in the southern margin of Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(5): 775-782.
- [7] 邵龙义,刘磊,文怀军,等. 柴北缘盆地 YQ-1 井中侏罗统石门沟组泥页岩纳米孔隙特征及影响因素 [J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 164-173.
SHAO Longyi, LIU Lei, WEN Huaijun, et al. Characteristics and influencing factors of nanopores in the Middle Jurassic Shimengou shale in well YQ-1 of the northern Qaidam Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(1): 164-173.
- [8] 陈吉,肖贤明. 南方古生界 3 套富有机质页岩矿物组成与脆性分析[J]. 煤炭学报,2013,38(5):822-826.
CHEN Ji, XIAO Xianming. Mineral composition and brittleness of three sets of Paleozoic organic-rich shales in China South area [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 822-826.
- [9] 赵佩,李贤庆,孙杰,等. 川南地区下古生界页岩气储层矿物组成与脆性特征研究[J]. 现代地质,2014(2):396-403.
ZHAO Pei, LI Xianqing, SUN Jie, et al. Study on mineral composition and brittleness characteristics of shale gas reservoirs from the Lower Paleozoic in the Southern Sichuan Basin [J]. Geoscience, 2014(2): 396-403.
- [10] 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.
- [11] 吴建国,刘大锰,姚艳斌. 鄂尔多斯盆地涪北地区页岩纳米孔隙发育特征及其控制因素[J]. 石油与天然气地质,2014,35(4):542-550.
WU Jianguo, LIU Dameng, YAO Yanbin. Characteristics and controlling factors of nanopores in shales in Weibei, Ordos Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(4): 542-550.
- [12] 黄璞,姜振学,程礼军,等. 川东北牛蹄塘组页岩孔隙结构特征及其控制因素[J]. 大庆石油地质与开发,2016,35(5):156-162.
HUANG Pu, JIANG Zhenxue, CHENG Lijun, et al. Pore structural characteristics and their controlling factors of niutitang-formation shale in Northeast Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology and Oil-field Development in Daqing, 2016, 35(5): 156-162.
- [13] ARINGHIERI R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils [J]. Clays and Clay Minerals, 2004, 52(6): 700-704.
- [14] 吉利明,邱军利,宋之光,等. 黏土岩孔隙内表面积对甲烷吸附能力的影响[J]. 地球化学,2014,43(3):238-244.
JI Liming, QIU Junli, SONG Zhiguang, et al. Impact of internal surface area of pores in clay rocks on their adsorption capacity of methane [J]. Geochimica, 2014, 43(3): 238-244.
- [15] 吉利明,邱军利,张同伟,等. 泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验[J]. 地球科学-中国地质大学学报,2012,37(5):1043-1050.
JI Liming, QIU Junli, ZHANG Tongwei, et al. Experiments on methane adsorption of common clay minerals in shale [J]. Earth Science-Journal of China University of Geoscience, 2012, 37(5): 1043-1050.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 孙仁远,张云飞,范坤坤,等. 页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟[J]. 化工学报,2015,66(6):2118-2122.
SUN Renyuan, ZHANG Yunfei, FAN Kunkun, et al. Molecular simulations of adsorption characteristics of clay minerals in shale [J]. CIESC Journal, 2015, 66(6): 2118-2122.

- [19] BOWKER K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 523-533.
- [20] ROSS D J K, BUSTIN R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2009, 26(6): 916-927.
- [21] GALE J F W, REED R M, HOLDER J. Natural fractures in the Barnett Shale and their importance for hydraulic fracture treatments [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 603-622.
- [22] 常远, 许长海, PETER W Reiners, 等. 米仓山-汉南隆起白垩纪以来的剥露作用: 磷灰石(U-Th)/He 年龄记录 [J]. *地球物理学报*, 2010, 53(4): 912-919.
- CHANG Yuan, XU Changhai, PETER W Reiners, et al. The exhumation evolution of the Micangshan-Hannan uplift since Cretaceous evidences from apatite (U-Th)/He dating [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2010, 53(4): 912-919.
- [23] BUSTIN R M, BUSTIN A, ROSS D, et al. Shale gas opportunities and challenges [R]. San Antonio: AAPG Annual Convention, 2008.
- [24] 尹锦涛, 俞雨溪, 姜呈馥, 等. 鄂尔多斯盆地张家滩页岩元素地球化学特征及与有机质富集的关系 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(6): 1544-1556.
- YIN Jintao, YU Yuxi, JIANG Chengfu, et al. Relationship between element geochemical characteristic and organic matter enrichment in Zhangjiantan Shale of Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(6): 1544-1556.
- [25] 许冬, 李家彪, 初凤友, 等. 北部湾东部沉积物结构和碳酸盐含量变化对末次海侵和环流作用的响应 [J]. *地球科学*, 2013, 38(S1): 70-82.
- XU Dong, LI Jiabiao, CHU Fengyou, et al. The response of sedimentary records in eastern beibu gulf to the last postglacial transgression and circulation [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geoscience*, 2013, 38(S1): 70-82.
- [26] WANG L, SARNTHEIN M, ERLLENKEUSER H, et al. East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: High-resolution sediment records from the South China Sea [J]. *Marine Geology*, 1999, 156(1-4): 245-284.
- [27] 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.
- [28] 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力 [J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641-653.
- ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641-653.
- [29] RICKMAN R, MULLEN M J, PETRE J E, et al. A practical use of shale petrophysics for stimulation design optimization: All shale plays are not clones of the barnett shale [A]. *SPE Technical Conference and Exhibition [C]*. Society of Petroleum Engineers, 2008.
- [30] 刁海燕. 泥页岩储层岩石力学特性及脆性评价 [J]. *岩石学报*, 2013, 29(9): 344-350.
- DIAO Haiyan. Rock mechanical properties and brittleness evaluation of shale reservoir [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(9): 344-350.
- [31] 刘洪, 陈乔, 王森, 等. 渝东南下志留统龙马溪组页岩矿物成分及脆性特征实验研究 [J]. *科学技术与工程*, 2013, 13(29): 8567-8571.
- LIU Hong, CHEN Qiao, WANG Sen, et al. Experimental study of mineral composition and brittle characteristics in longmaxi formation of lower silurian, southeast chongqing [J]. *Science Technology and Engineering*, 2013, 13(29): 8567-8571.
- [32] 李钜源. 东营凹陷泥页岩矿物组成及脆度分析 [J]. *沉积学报*, 2013, 31(4): 616-620.
- LI Juyuan. Analysis on mineral components and frangibility of shales in dongying depression [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(4): 616-620.
- [33] 张晨晨, 王玉满, 董大忠, 等. 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩脆性评价与“甜点层”预测 [J]. *天然气工业*, 2016, 36(9): 27-36.
- ZHANG Chenchen, WANG Yuman, DONG Dazhong, et al. Evaluation of the Wufeng-Longmaxi shale brittleness and prediction of “sweet spot layers” in the Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2016, 36(9): 27-36.
- [34] 秦晓艳, 王震亮, 于红岩, 等. 基于岩石物理与矿物组成的页岩脆性评价新方法 [J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(10): 1924-1932.
- QIN Xiaoyan, WANG Zhenliang, YU Hongyan, et al. A new shale brittleness evaluation method based on rock physics and mineral compositions [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(10): 1924-1932.
- [35] MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, DROBNIK A, et al. Porosity of devonian and mississippian new alban shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [36] HUNT J M, LEWAN M D, HENNET R J C. Modeling oil generation with time-temperature index graphs based on the Arrhenius equation [J]. *AAPG Bulletin*, 1991, 75(4): 795-807.
- [37] 崔景伟, 朱如凯, 吴松涛, 等. 黄铁矿在页岩有机质富集、生排烃与页岩油聚集中的作用 [J]. *地质论评*, 2013, 59(S1): 783-784.
- CUI Jingwei, ZHU Rukai, WU Songtao, et al. The role of pyrite in Organic Matter Enrichment, hydrocarbon generation and expulsion and shale oil accumulation [J]. *Geological Review*, 2013, 59(S1): 783-784.
- [38] MACLEAN L C, TYLISZCZAK T, GILBERT P U, et al. A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm. [J]. *Geobiology*, 2008, 6(5): 471-480.
- [39] GRIMES S T, BROCK F, RICKARD D, et al. Understanding fossilization: Experimental pyritization of plants [J]. *Geology*, 2001, 29(2): 123.
- [40] BIANCONI P A, LIN J, STRZELECKI A R. Crystallization of an inorganic phase controlled by a polymer matrix [J]. *Nature*, 1991, 349(6307): 315-317.