

文章编号:1672-6561(2016)05-0668-17

皖南地区二叠系页岩储层微观孔隙特征及影响因素

曹涛涛^{1,2}, 宋之光³, 王思波³, 夏嘉³, 曹清古¹

(1. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要:皖南地区二叠系发育一定规模的富有机质泥页岩。为了深入研究该套泥页岩储层的微观孔隙特征,选取两口钻井岩芯样品进行了氮气吸附、压汞、氩离子抛光扫描电镜试验,结合泥页岩地球化学、有机岩石学和矿物组成特征探讨了微观孔隙发育的影响因素。结果表明:龙潭组和孤峰组泥页岩总体厚度大,总有机碳高,成熟度适中,矿物成分以石英、伊利石、长石和黄铁矿为主;龙潭组泥页岩有机质以固体沥青和镜质组为主,类型为II-III型,其形态表现为片层状、条带状或块状,优势孔隙类型为晶间孔和微裂缝,有机孔发育较差,页岩比表面积和孔隙度分别介于 $6.80\sim 41.62\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.68\%\sim 4.44\%$,主要来自中孔;孤峰组泥页岩有机质以腐泥组和固体沥青为主,类型为II型,其形态主要为薄膜状或填隙状,优势孔隙类型为有机孔,也发育一定的晶间孔和微裂缝,页岩比表面积介于 $3.12\sim 49.45\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,主要来自微孔,孔隙度介于 $0.86\%\sim 21.08\%$,主要来自中孔和大孔;总有机碳是这两套泥页岩比表面积的主要影响因素,但是对孔隙度起着明显的抑制作用;伊利石含量与比表面积之间存在一定的负相关性,与孔隙度之间无明显相关性。

关键词:孔隙类型;页岩;比表面积;孔隙度;显微组成;总有机碳;二叠系;安徽

中图分类号:P618.13;TE122.2 **文献标志码:**A

Micro Pore Characteristics and Their Controlling Factors of Permian Shale Reservoir in Southern Anhui

CAO Tao-tao^{1,2}, SONG Zhi-guang³, WANG Si-bo³, XIA Jia³, CAO Qing-gu¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, SINOPEC, Wuxi 214126, Jiangsu, China; 2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Permian develops a certain scale of organic-rich shales in the southern Anhui. In order to study the pore structure characteristics of the shale reservoir, the core samples from two wells were collected to carry out low-pressure nitrogen adsorption, mercury intrusion, argon ion polishing and field emission scanning electron microscopy tests, and the controlling factors were also discussed combining with the geochemistry, organic petrology and mineral composition. The results show that shale reservoirs in Longtan and Gufeng Formations have great thickness, high

收稿日期:2016-01-14

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)项目(2012CB214704);国家自然科学基金项目(41273058);
国家科技重大专项项目(2011ZX05008-002-20)

作者简介:曹涛涛(1987-),男,河南柘城人,中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所工程师,理学博士,
E-mail:515165359@163.com。

通讯作者:宋之光(1962-),男,陕西铜川人,研究员,博士研究生导师,理学博士,E-mail:zsong@gig.ac.cn。

total organic content (TOC) and moderate thermal maturity; the minerals are mainly consisted of quartz, illite, feldspar and pyrite; the organic matter of Longtan Formation is dominated by vitrinite and solid bitumen, and the kerogen is type III which behaves as lamellar structure, stripped or block-shaped, and the dominated pore types are intergranular pores and fractures, but the organic pores are not developed; the specific surface area and porosity of shales in Longtan Formation are in the range of $6.80\text{--}41.62\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.68\%\text{--}4.44\%$, respectively, which are mainly contributed by mesopores; shales in Gufeng Formation have type II kerogen which is composed of sapropel and solid bitumen with thin layer or interstitial shapes; shales in Gufeng Formation develop abundant organic pores and a certain number of intergranular pores and fractures, and have the specific surface area of $3.12\text{--}49.45\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ which is mainly contributed by micropores, and the porosity of $0.86\%\text{--}21.08\%$ which is mainly contributed by mesopores and macropores; TOC is the controlling factor of the specific surface area of these Permian shales, but has a significant inhibitory effect on porosity; content of illite has an obvious negative relationship with the specific surface area, but has no relationship with porosity for these Permian shales.

Key words: pore type; shale; specific surface area; porosity; maceral composition; total organic carbon; Permian; Anhui

0 引言

扬子地区是中国重要的页岩气资源前景区之一,区内古生界富有机质页岩分布广且厚度大,具备丰富的成烃物质基础^[1-3]。目前,中国页岩气勘探领域主要集中在上扬子地区,下扬子地区页岩气勘探工作开展较少。下扬子地区二叠系发育了一套孤峰组+龙潭组+大隆组富有机质泥页岩。据预测,该套富有机质泥页岩分布面积达 $13 \times 10^4\text{ km}^2$,厚度为 $77\text{--}602\text{ m}$ ^[3-4]。中国学者对二叠系地层、古生物、沉积环境和烃源岩等开展了大量研究工作^[5-7],但对其作为页岩气储层储集能力的研究还很薄弱,仅黄保家和 Pan 等学者开展了相关工作^[8-10],在一定程度上限制了二叠系页岩气的勘探。

扬子地区二叠系地层为海陆相接的过渡区,由于沉积环境不稳定,单层厚度小,垂向岩性变化大,有机质含量和类型也存在很大差异,所以会造成储层的孔隙系统与海相单一稳定分布的页岩储层有很大的不同,不能简单地将海相页岩气评价方法运用到该套泥页岩层系。已有研究表明,海陆过渡相页岩的含气量和孔隙度均明显低于海相页岩储层^[11],其微观孔隙主要为晶间孔、剪切裂缝,有机孔发育较少^[12-13]。下扬子地区二叠系龙潭组和孤峰组的地质条件存在一定差异^[9],因此,非常有必要系统地研究这两套泥页岩储层微观孔隙的差异,以便更好地认知它们的影响因素。

本文阐述了皖南地区两口参数井的二叠系富有机质泥页岩储层特征,并对龙潭组和孤峰组泥页岩

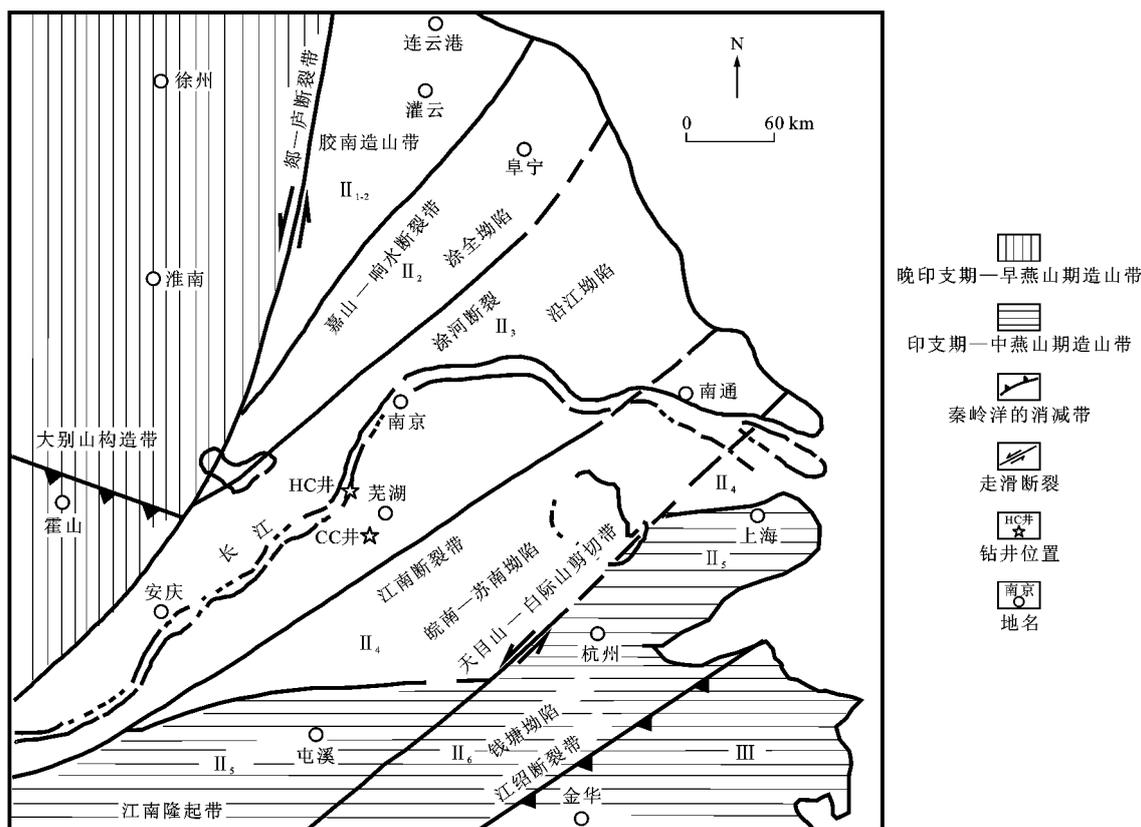
样品开展氮气吸附、压汞和氩离子抛光扫描电镜试验分析其微观孔隙,然后结合页岩储层的有机地球化学、有机岩石学和矿物组成特征,探讨二叠系页岩储层孔隙发育的影响因素,为下扬子地区二叠系页岩气勘探和评价提供参考。

1 区域地质背景

研究区位于扬子板块东部,介于苏鲁一大别构造带和江绍断裂带之间,横跨沿江拗陷—苏南拗陷,总体呈现 SW 向窄和 NE 向宽的“V”字型地带,面积约 $1.2 \times 10^4\text{ km}^2$ (图 1)。皖南地区经历了多期构造活动和地史时期沉积环境的变迁,在震旦纪至志留纪发育海相沉积,从晚泥盆世至二叠纪由海相向海陆过渡相过渡^[9];自下而上发育有下寒武统黄柏岭组、上奥陶统五峰组—下志留统高家边组和二叠系孤峰组+龙潭组+大隆组 3 套富有机质泥页岩。研究和勘探证实了下扬子地区中、古生界海相地层曾发生过大规模的油气生成、运移和聚集成藏过程,具有页岩气生成和储集的基本地质条件。印支运动、燕山运动和喜山运动的持续作用使下扬子地台先后经历了挤压和伸展的应力环境,对古生界地层造成了严重破坏^[14],但在皖南地区抬升的幅度相对较小,保存条件相对较好,使其具备页岩气成藏的可能性^[3]。

2 样品与试验

泥页岩样品采自于皖南地区 HC 井和 CC 井,



图件引自文献[9],有所修改

图1 皖南地区区域地质图

Fig. 1 Regional Geological Map of the Southern Anhui

自上而下依次获取龙潭组和孤峰组样品。泥页岩样品进行有机碳、Rock-eval、X射线衍射(XRD)、氮气吸附、压汞等分析,这些测试是在中国科学院广州地球化学研究所完成;部分样品在中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所进行了扫描电镜和氩离子抛光扫描电镜试验。

有机碳含量分析仪器为美国LECO公司生产的CS230分析仪。高温热解色谱是在Rock-Eval 6 Standard型热解仪上完成的,用来获取可溶烃 S_1 、裂解烃 S_2 以及氢指数等参数。X射线衍射分析所用仪器为D8 ADVANCE型X-ray衍射仪,矿物质量百分比是根据Rietveld提出的半定量原理^[15]计算得出的。

氮气吸附试验分析所用的仪器为Micrometrics ASAP 2020比表面积分析仪。比表面积根据BET公式拟合得出,孔体积采用BJH模型得出,微孔(孔径小于2 nm)和中孔(孔径为2~50 nm)的孔径分布特征采用DFT法表征。孔隙度和中孔(孔径为2~50 nm)至大孔(孔径大于50 nm)的分布在Micrometrics Autopore 9510孔隙仪上完成,孔径分布根据Washburn公式得出,孔隙度根据进汞量计算

得出。有机质赋存形态观察是在Quanta扫描电子显微镜下完成的,微观孔隙发育形态及类型是在Heio650聚焦离子束扫描电子显微镜下完成的。

3 结果分析

3.1 有机地球化学特征

表1显示龙潭组泥页岩总有机碳(TOC)介于1.03%~15.3%。镜质体反射率(R_o)介于2.42%~2.51%^[10],反映了泥页岩处于高成熟阶段。游离烃 S_1 含量(质量分数,下同)介于 $(0.008\sim 0.190)\times 10^{-3}$,热解烃 S_2 含量介于 $(0.017\sim 0.390)\times 10^{-3}$,氢指数介于 $(0.77\sim 16.68)\times 10^{-3}$,显示龙潭组已基本没有生烃潜力。从扫描电镜照片可以看出,龙潭组有机质多成片层状、条带状或块状分布于泥页岩中[图2(a)~(c)],片层状有机质多与草莓体黄铁矿赋存在一起,条带状和块状有机质具有明显的轮廓,长度约几十到上百微米,其显微组分可能为生物碎屑或壳体^[16],具有明显的III型干酪根特征。

孤峰组页岩总有机碳变化较大,介于0.79%~18.8%,整体高于龙潭组泥页岩,其中碳质硅质页岩

表 1 泥页岩有机地球化学特征

Tab. 1 Organic Geochemical Characteristics of Shales

样品 编号	深度/ m	层位	TOC 值/ %	S ₁ 含量/ 10 ⁻³	S ₂ 含量/ 10 ⁻³	氢指数/ 10 ⁻³
HC-32	109.9	龙潭组	1.52	0.021	0.028	1.84
HC-36	122.8	龙潭组	7.21	0.019	0.017	0.24
HC-38	124.5	龙潭组	1.04	0.010	0.022	2.12
HC-43	140.1	龙潭组	15.30	0.058	0.150	0.99
HC-45	140.7	龙潭组	4.94	0.016	0.038	0.77
HC-69	220.5	龙潭组	2.32	0.008	0.022	0.95
CC-29	187.4	龙潭组	5.46	0.170	0.330	7.13
CC-36	208.9	龙潭组	2.35	0.190	0.390	16.68
CC-48	239.6	龙潭组	1.03	0.040	0.100	9.90
HC-77	247.2	孤峰组	15.50	0.018	0.021	0.14
HC-79	252.2	孤峰组	18.80	0.054	0.060	0.32
HC-80	254.4	孤峰组	8.10	0.019	0.021	14.29
HC-81	257.8	孤峰组	17.20	0.029	0.027	0.16
HC-83	264.2	孤峰组	10.40	0.030	0.029	0.28
HC-85	270.7	孤峰组	1.50	0.018	0.018	1.20
HC-86	273.8	孤峰组	11.80	0.019	0.028	0.24
HC-88	275.1	孤峰组	9.12	0.052	0.082	0.90
CC-76	305.9	孤峰组	6.16	1.400	0.480	7.84
CC-77	308.5	孤峰组	12.20	0.840	0.380	3.09
CC-78	312.4	孤峰组	0.79	0.038	0.120	14.70
CC-79	314.7	孤峰组	1.78	0.091	0.150	8.54
CC-80	317.5	孤峰组	8.01	1.580	0.820	10.20
CC-82	321.5	孤峰组	11.10	1.800	1.200	10.77
CC-85	330.0	孤峰组	3.96	0.890	0.570	14.44
CC-90	341.8	孤峰组	8.93	2.130	1.580	17.68

总有机碳高,有机质来源丰富。S₁含量介于(0.018~2.130)×10⁻³,S₂含量介于(0.018~1.580)×10⁻³,氢指数介于(0.16~17.68)×10⁻³,R_o值介于2.48%~2.66%^[10]。孤峰组有机质多成薄膜状、填隙状或少量棒状分布在页岩中[图2(d)~(f)],薄膜状和填隙状有机质颗粒一般都很小,无固定形态,常与草莓体黄铁矿赋存在一起,从其形态推断有机质可能主要来自腐泥组^[16]。孤峰组泥页岩干酪根碳同位素显示其为Ⅱ型^[2]。

3.2 岩石学特征

龙潭组以滨岸沼泽-三角洲相沉积为主,是一套含煤地层,以碳质泥页岩、泥岩、粉砂质泥岩沉积为主,夹少量煤层和灰岩。图3(a)、(c)显示龙潭组泥页岩表面具有平整光滑的镜面和明显擦痕,这可能

是在构造挤压作用下顺层滑脱产生的。图3(b)显示为团块状泥岩,无明显的纹理和页理。X射线衍射结果表明,该套页岩以石英、长石、伊利石和绿泥石为主,少数样品含有较高的方解石、黄铁矿和绿泥石(表2)。其中,石英含量介于18.5%~48.3%,平均为27.48%,伊利石含量介于29.6%~60.7%,平均为43.48%,长石含量为0%~8.4%,绿泥石含量为0%~32.2%。

孤峰组只发育在下扬子地区,为深水盆地相沉积^[9]。岩性主要以黑色页岩、硅质页岩为主,局部夹粉砂质泥岩、粉砂岩和放射虫硅质岩[图3(d)~(f)],其中放射虫硅质岩以夹层形式出现在孤峰组下部。HC井孤峰组泥页岩可能遭受了构造挤压,样品发生破裂[图3(e)]。该套页岩普遍含有较多的石英、伊利石、黄铁矿(表2)。石英含量介于10.7%~71.2%,平均为42.42%,伊利石含量为0%~56.5%,平均为35.82%,黄铁矿含量介于0%~25.5%,平均为4.23%。另外,长石在大部分页岩中缺失,少量页岩含有较多的方解石、绿泥石、白云石和石膏等。

图4显示龙潭组泥页岩石英含量相对较低,且随着总有机碳的增加,石英含量具有轻微降低的趋势,说明了龙潭组页岩中石英可能以陆源碎屑输入为主^[17]。孤峰组页岩总有机碳与石英含量之间具有一定的正相关性(图4),这种相关性与北美的霍恩河泥盆系页岩、中国四川盆地龙马溪组页岩非常相似^[11,18-19],说明了石英以生物成因为主。龙潭组和孤峰组泥页岩中石英含量的差异以及与总有机碳之间相关性的不同可能与它们所处的沉积环境有关,会影响页岩矿物组成和页岩储层的可压裂性。

3.3 孔隙类型及参数

3.3.1 孔隙类型

龙潭组有机质呈卷曲状或片状赋存在页岩中[图5(a)],有机质颗粒内部基本没有或具有很少的孔隙发育。有机质与其他矿物混合在一起呈糜棱化现象[图5(b)],发育少量的有机孔和微裂缝,但这种黏土-有机复合体可能会具有较高的比表面积^[20]。尽管有些有机质颗粒内部孔隙很少,在与矿物接触面及有机质内部发育纳米级微裂缝[图5(c)]。龙潭组有机孔不发育的现象可能与有机质类型或显微组成有关。王中鹏等对中国海陆过渡相页岩微观孔隙进行研究,发现Ⅲ型有机质基本不发育孔隙^[12-13]。

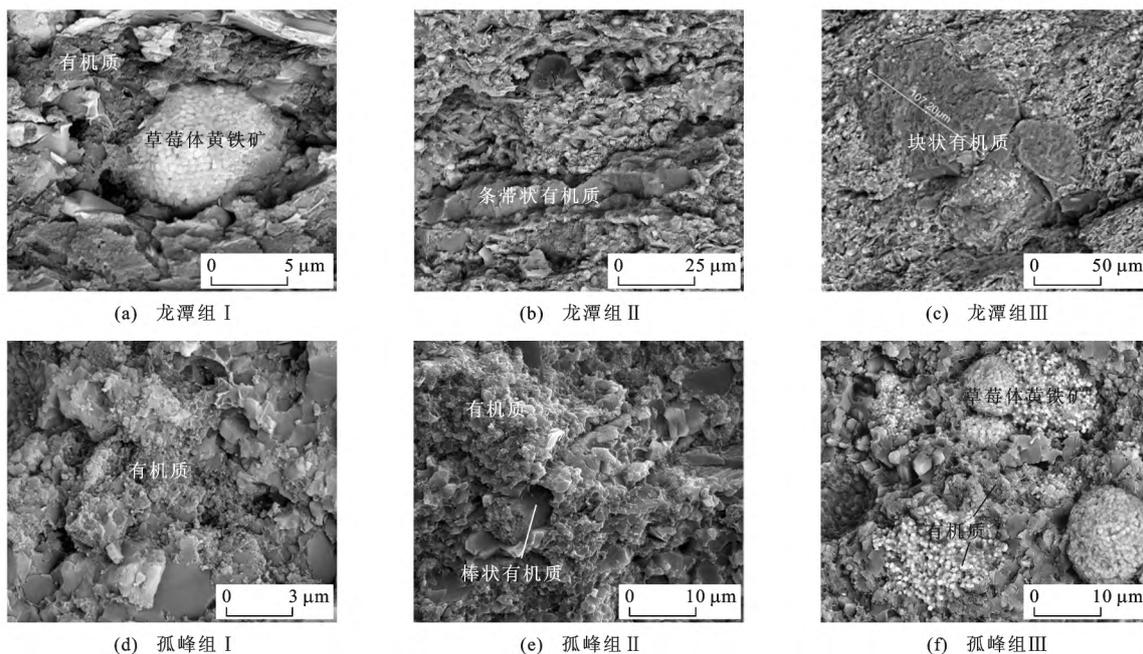


图2 有机质赋存形态

Fig. 2 Occurrence Status of Organic Matter

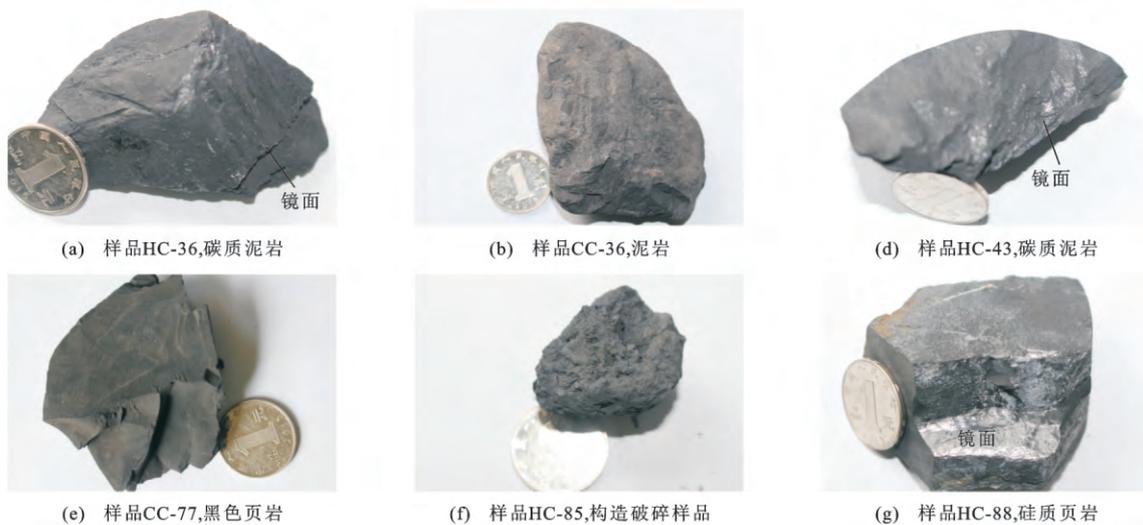


图3 泥页岩岩芯照片

Fig. 3 Photos of Shale Cores

孤峰组泥页岩中有机孔发育特征显示于图5(d)~(f)。图5(d)显示同一块页岩中相邻的两片有机质,其中一片有机质没有孔隙发育,而另一片有机质则发育了大量的孔隙,说明了相同热史条件下有机孔的发育受其他因素(如显微组分)的影响;图5(e)显示在草莓体黄铁矿间的有机孔较单个有机质颗粒内的孔隙更为发育;图5(f)也显示了孤峰组泥页岩中有机孔非常发育,孔隙的大小从几纳米到几十纳米。这些特征反映了孤峰组泥页岩具有比龙潭组泥页岩更发育的有机孔。

龙潭组和孤峰组泥页岩中有机孔发育存在较大

差异的原因可能与它们的有机显微组成和干酪根类型有关。对一块龙潭组泥页岩进行有机岩石学观察发现,其有机质显微组分主要为固体沥青(含量为85%)和镜质组(15%) [图6(a)],干酪根类型具有Ⅲ型特征^[2],而孤峰组泥页岩中有机质显微组成主要为腐泥组(含量为75%)和固体沥青(25%) [图6(b)],干酪根类型为Ⅱ型^[2]。已有研究证实了镜质体生烃能力较强,在热演化过程中产生的异常压力使其在内部及边缘发育一些微裂缝,但有机孔发育差^[21],固体沥青常以非常均匀的块状或条带状充填在页岩中,其内部偶见单个或几个彼此独立且较大

表 2 泥页岩矿物含量
Tab. 2 Contents of Shale Minerals

样品编号	石英	长石	伊利石	绿泥石	方解石	黄铁矿	高岭石	石膏	白云石	菱铁矿	黏土矿物
HC-32	30.1	6.3	42.0	21.7	0.0	0.0					63.7
HC-36	22.0	4.9	52.1	19.0	0.0	2.0					71.1
HC-38	32.8	5.7	38.1	23.3	0.0	0.0					61.4
HC-43	48.3	0.0	29.6	0.0	16.4	5.7					29.6
HC-45	26.5	5.4	42.2	23.5	0.0	2.4					65.7
HC-69	24.0	3.3	40.5	32.2	0.0	0.0					72.7
CC-29	23.9	0.0	34.6	0.0	0.0	0.0	41.5				76.1
CC-36	18.5	0.0	60.7	10.4	0.0	0.0	10.4				81.5
CC-48	21.2	8.4	51.5	19.0	0.0	0.0					70.5
HC-77	54.2	0.0	26.6	0.0	17.6	1.5					26.6
HC-79	49.8	0.0	35.7	0.0	11.5	3.1					35.7
HC-80	56.0	0.0	25.0	0.0	15.8	3.2					25.0
HC-81	60.2	0.0	32.2	0.0	4.8	2.8					32.2
HC-83	71.2	0.0	24.5	0.0	0.0	4.3					24.5
HC-85	21.0	6.1	45.1	19.7	0.0	4.1		4.1			64.8
HC-86	30.8	11.9	31.9	25.4	0.0	0.0					57.3
HC-88	54.1	0.0	27.0	11.4	3.3	4.2					38.4
CC-76	10.7	0.0	0.0	0.0	0.0	25.5			63.7		0.0
CC-77	39.4	0.0	56.5	0.0	0.0	4.1					56.5
CC-78	26.2	7.8	55.1	11.0	0.0	0.0					66.1
CC-79	27.6	6.1	45.0	18.4	0.0	0.0				2.9	63.4
CC-80	72.1	0.0	27.9	0.0	0.0	0.0					27.9
CC-82	50.3	0.0	44.7	0.0	0.0	5.1					44.7
CC-85	35.8	0.0	48.0	0.0	4.3	1.7	10.2				58.2
CC-90	19.3	0.0	47.9	0.0	17.3	8.1			7.5		47.9

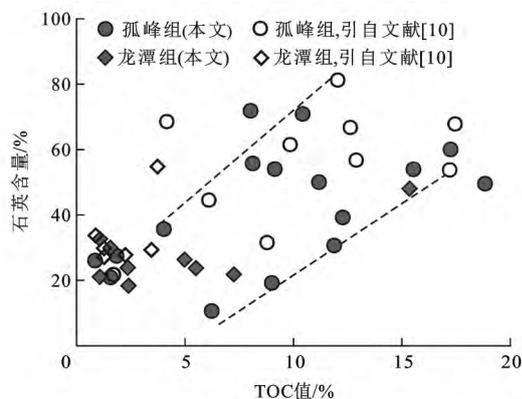


图 4 泥页岩总有机碳与石英含量的关系

Fig. 4 Relationship of TOC with Quartz Content for Shales 的孔隙^[22-23],但是腐泥组具有最好的生烃潜能,在热演化过程中能够发育大量的孔隙,是页岩有机孔赋存的主要载体。由此可见,以镜质组和固体沥青为主的龙潭组泥页岩有机孔发育差,而以腐泥组为主的孤

峰组泥页岩具有较好的有机孔发育。

龙潭组泥页岩中石英颗粒与周缘矿物间发育了一定的粒间边缘孔,是原生孔隙在后期的压实过程中未完全闭合形成的[图 7(a)]。在矿物颗粒内部也会发育少量的粒内孔[图 7(b)]。伊利石和绿泥石间发育一定量的狭缝形和不规则状的层间孔[图 7(c)],但整体发育较差,数量较少。龙潭组泥页岩具有较为发育的微裂缝[图 7(d)~(f)],主要有层间缝、网状缝和高角度张性缝。图 7(d)显示构造破裂的微裂缝尺度较大,长度可达 30 μm;图 7(e)显示泥页岩中的页理缝主要发育在纹层段,可能是差异压实所致;图 7(f)显示有机质与矿物接触边界以及有机质内部也会发育微裂缝,有机质条带边缘的裂缝可能是生烃过程中脱水收缩造成的,而有机质内的裂缝是典型的构造缝。

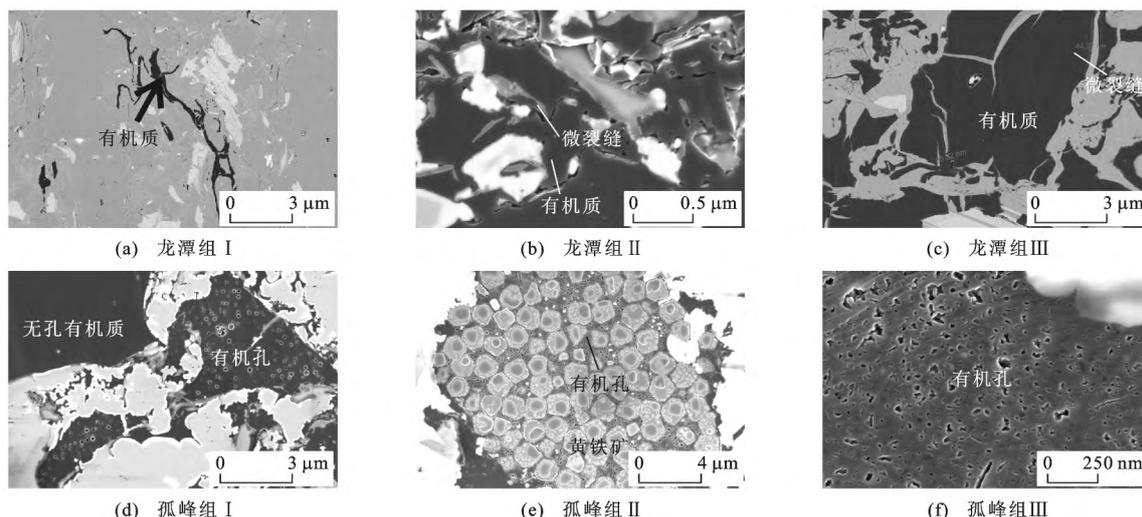


图5 泥页岩有机孔发育特征

Fig. 5 Characteristics of Organic Pores of Shales

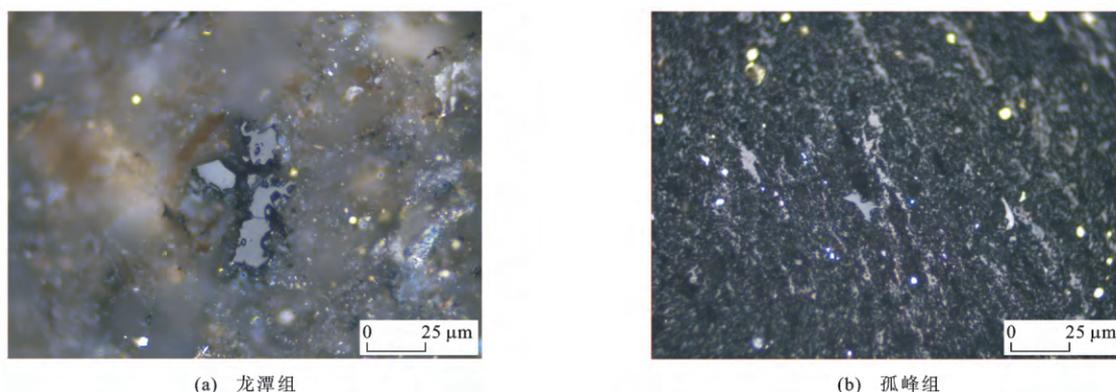


图6 泥页岩有机岩石学特征

Fig. 6 Organic Petrology Characteristics of Shales

与龙潭组泥页岩中无机矿物孔相比较,孤峰组由于主要为富有机质硅质页岩,岩石结构致密,发育的无机矿物孔隙整体上较少[图7(g)~(j)],反映了致密的硅质成分是影响泥页岩中矿物晶间孔和粒内孔发育程度的重要因素。孤峰组泥页岩除了发育一些草莓体黄铁矿晶间孔、粒间边缘孔和黏土矿物层间孔外,还发育少量的粒内孔,这些孔隙的数量和发育程度明显低于龙潭组泥页岩。孤峰组泥页岩中微裂缝多发生在脆性矿物中或脆性矿物与黏土矿物的接触边界,这些微裂缝长度多在几微米,宽几纳米到几十纳米。孤峰组泥页岩沿页理面发育有排烃微裂缝[图7(k)、(l)],在周边发育有分散状黄铁矿,这些裂缝的发育程度比龙潭组略差。

3.3.2 氮气吸附曲线

氮气吸附/脱附曲线形态显示于图8。从图8可以看出,龙潭组和孤峰组泥页岩吸附曲线整体上呈IV型,前段上升缓慢,略向上微凸,一直持续到相

对压力为0.995时也未达到吸附饱和,表明吸附过程中发生了毛细管凝聚现象,显示页岩中含有一定量的中孔和大孔。龙潭组泥页岩脱附和吸附曲线重合较好,反映这套页岩中孔隙可能以平板型或筒状为主,而孤峰组泥页岩吸附和脱附曲线之间具有一定的滞后回线,反映该套页岩可能具有一定的狭缝型孔隙^[24],个别样品的滞后回线会延伸至相对压力低于0.4也未完全闭合,这是微孔中氮气未完全脱附造成的。总体上来看,这两套泥页岩氮气吸附/脱附的滞后环强度明显小于海相龙马溪组泥页岩,说明了这些页岩中存在的纳米级狭缝型或墨水瓶状孔隙较少。在相对压力很低(低于0.01)时,页岩吸附一定量的氮气,说明页岩中存在一定的微孔^[25];随着总有机碳的增加,泥页岩在相对压力低于0.01时,氮气吸附量具有增加的现象,但是在相对压力接近1.0时,氮气吸附总量并未随着总有机碳的增加而增加,说明了随着总有机碳的增加,微孔数量增

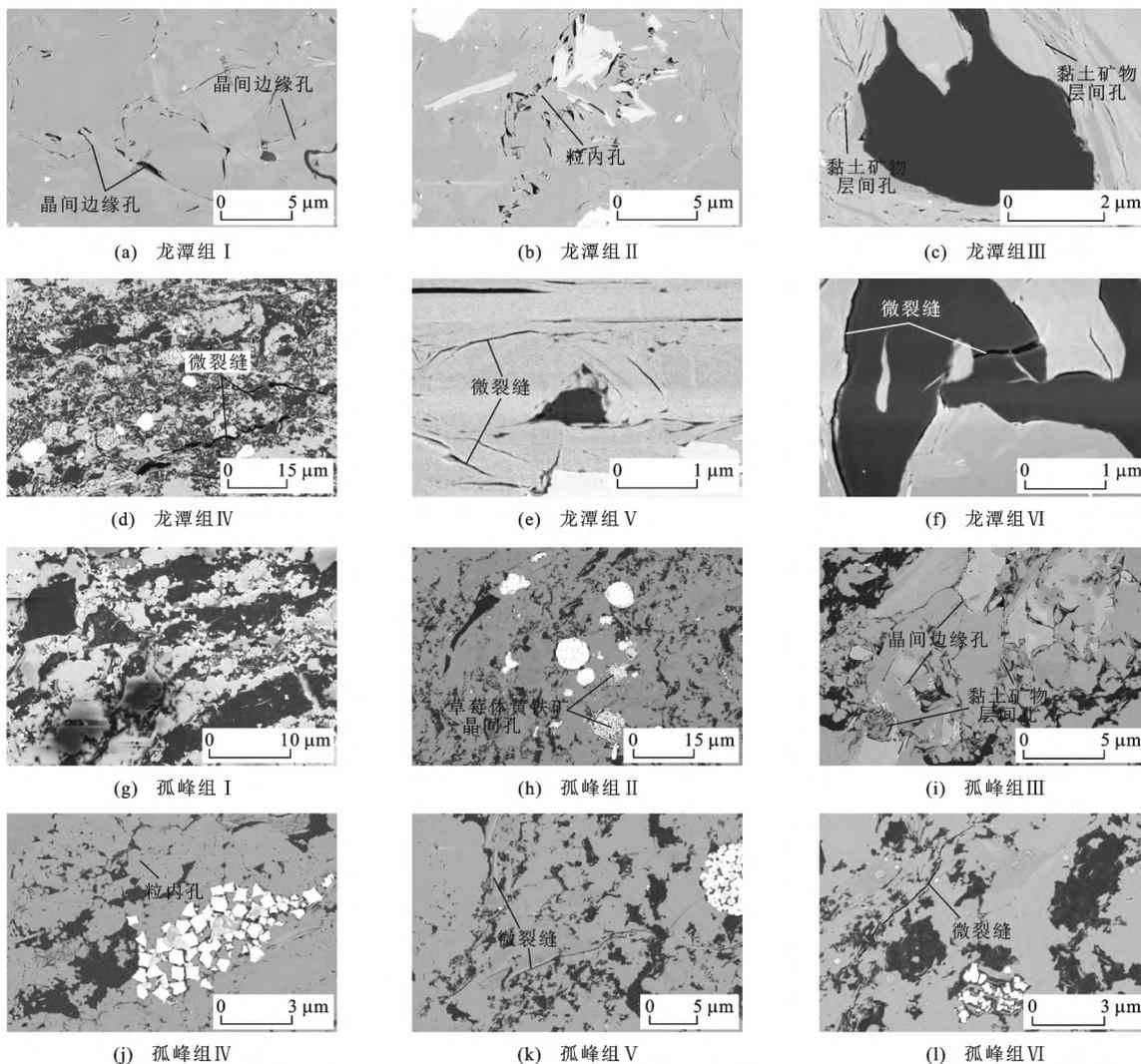


图 7 泥页岩无机矿物孔和微裂缝发育特征

Fig. 7 Characteristics of Inorganic Pores and Fractures of Shales

加,而中、大孔数量则并未随之增加。

3.3.3 高压压汞曲线

龙潭组和孤峰组泥页岩进汞/退汞量随压力变化的关系见图 9。从图 9 可以看出:压力低于 1 MPa 时,页岩进汞量增加比较缓慢,进汞量较少,当压力高于 1 MPa 时,部分页岩的进汞量呈现快速增加的现象,而其他样品进汞量增加相对很少;进汞量增加比较缓慢的页岩[图 9(a)~(c)、(e)],其总进汞量也较低,说明页岩的内部孔隙数量及其连通性较差,页岩的孔隙度较低^[26],而进汞量快速增加以及具有很高总进汞量的页岩[图 9(d)、(f)] 含有较多的微孔和中孔,孔隙系统和连通性都很发育,孔隙度较高。退汞曲线显示龙潭组和孤峰组泥页岩退汞效率整体较低,但低总有机碳的页岩退汞效率比高总有机碳的页岩退汞效率高,说明了高有机质丰度会抑制汞的退出和孔隙的连通性。

3.3.4 孔隙结构参数

龙潭组和孤峰组泥页岩孔隙结构参数见表 3。龙潭组泥页岩比表面积介于 6.80 ~ 41.62 $m^2 \cdot g^{-1}$, Hg 孔隙度介于 0.68% ~ 4.44%。页岩的微孔比表面积为 0 ~ 9.29 $m^2 \cdot g^{-1}$,中孔比表面积为 4.74 ~ 16.30 $m^2 \cdot g^{-1}$,显示龙潭组泥页岩比表面积主要来自中孔的贡献[图 10(a)]。龙潭组泥页岩微孔体积介于 0 ~ 0.006 4 $cm^3 \cdot g^{-1}$,中孔体积介于 0.009 ~ 0.034 $cm^3 \cdot g^{-1}$,大孔体积介于 0.002 6 ~ 0.008 5 $cm^3 \cdot g^{-1}$,显示龙潭组泥页岩孔体积主要是来自中孔的贡献,其次是大孔,微孔的贡献较小[图 10(b)]。

孤峰组泥页岩比表面积变化较大,介于 3.12 ~ 49.45 $m^2 \cdot g^{-1}$, Hg 孔隙度介于 0.86% ~ 21.08%。泥页岩的微孔比表面积介于 0 ~ 25.71 $m^2 \cdot g^{-1}$,中孔比表面积介于 3.76 ~ 15.70 $m^2 \cdot g^{-1}$,显示孤峰

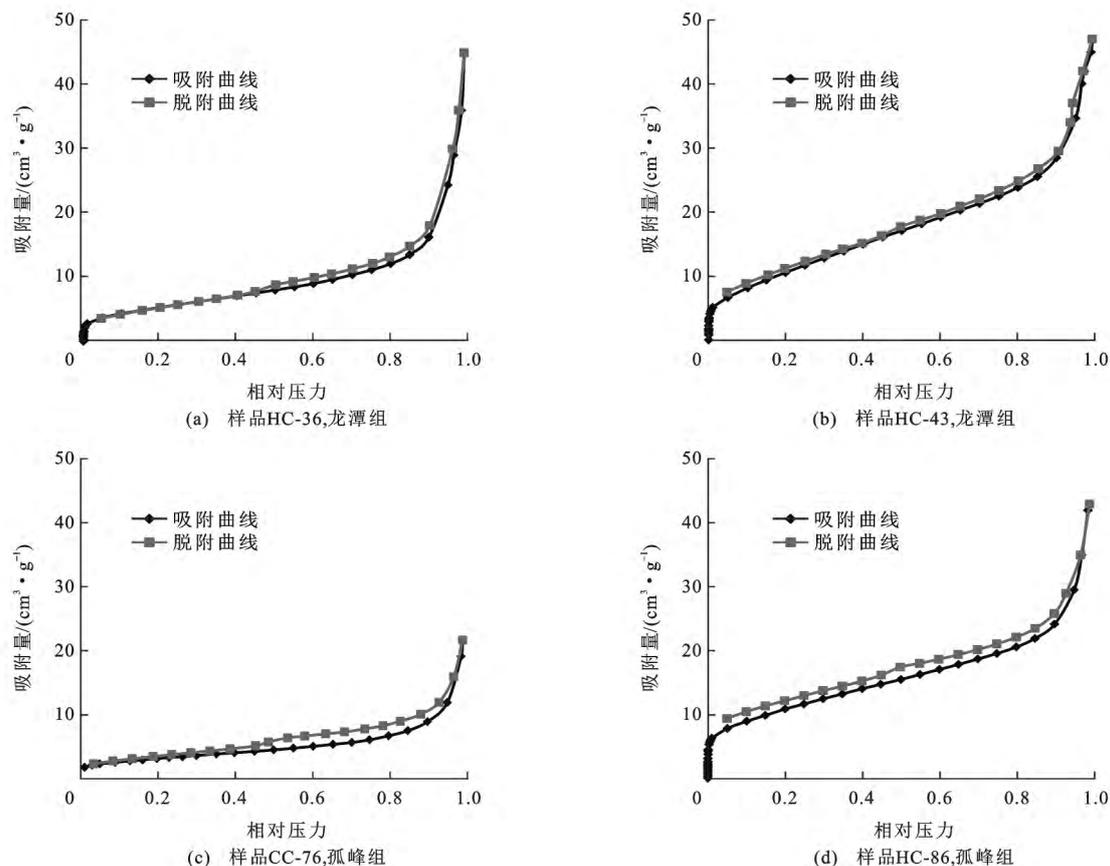


图8 泥页岩氮气吸附/脱附曲线

Fig. 8 Adsorption/Desorption Curves of Shales

组页岩比表面积主要来自微孔的贡献[图 10(c)]; 孤峰组泥页岩微孔体积介于 $0 \sim 0.012 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔体积介于 $0.0052 \sim 0.0470 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 大孔体积介于 $0.0037 \sim 0.1900 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积主要来自于中孔和大孔的贡献[图 10(d)]。

龙潭组和孤峰组泥页岩氮气吸附法和压汞法测得孔径分布的关系见图 11。这两种方法测得的孔隙分布在 10 nm 处衔接很好^[27]。龙潭组页岩样品 HC-32 和 HC-43 等在中孔阶段具有较多的孔隙数量,而在微孔和大孔阶段孔隙数量较少[图 11(a)、(b)]。

孤峰组上段页岩样品 HC-79 和 HC-80 等具有较高的微孔和中孔数量,孔径主要集中在 2~3 nm 和 4~6 nm 范围内[图 11(c)]。孤峰组下段页岩样品 HC-85 和 HC-86 等在 10~100 nm 范围内,具有很高的孔隙体积,是页岩具有异常高孔隙度的原因所在[图 11(d)、(e)],使得孤峰组下段页岩的孔隙度高达 8.90% 和 21.08%,但比表面积只有 $3.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,也反映了这些孔隙主要贡献孔隙度而非比表面积。

4 讨论

4.1 比表面积

研究表明,高过成熟页岩中总有机碳是比表面积主要的控制因素^[28]。从图 12(a)可以看出,随着总有机碳的增加,龙潭组和孤峰组泥页岩比表面积总体上呈逐渐增加的趋势,但个别高总有机碳的页岩比表面积也具有较低的现象,这可能与有机质中孔隙不发育有关。这说明了总有机碳是二叠系泥页岩比表面积主要的影响因素。石英等脆性矿物被认为不具备内部微孔而具有很低的比表面积^[29],但图 12(b)显示龙潭组和孤峰组泥页岩比表面积与石英含量之间具有微弱的正相关性,可能是石英含量与总有机碳之间具有一定正相关性所致。

黏土矿物含量与比表面积之间具有一定的负相关性,说明了黏土矿物对二叠系泥页岩比表面积和纳米孔隙的发育起着明显的抑制作用[图 12(c)]。黏土矿物主要组成是伊利石,从图 12(d)也可以看出伊利石对比表面积起抑制作用。Ji 等认为不同黏土矿物的比表面积从大到小分别为蒙脱石、伊利石、绿泥石、高岭石,其中蒙脱石和伊/蒙混层比表面积

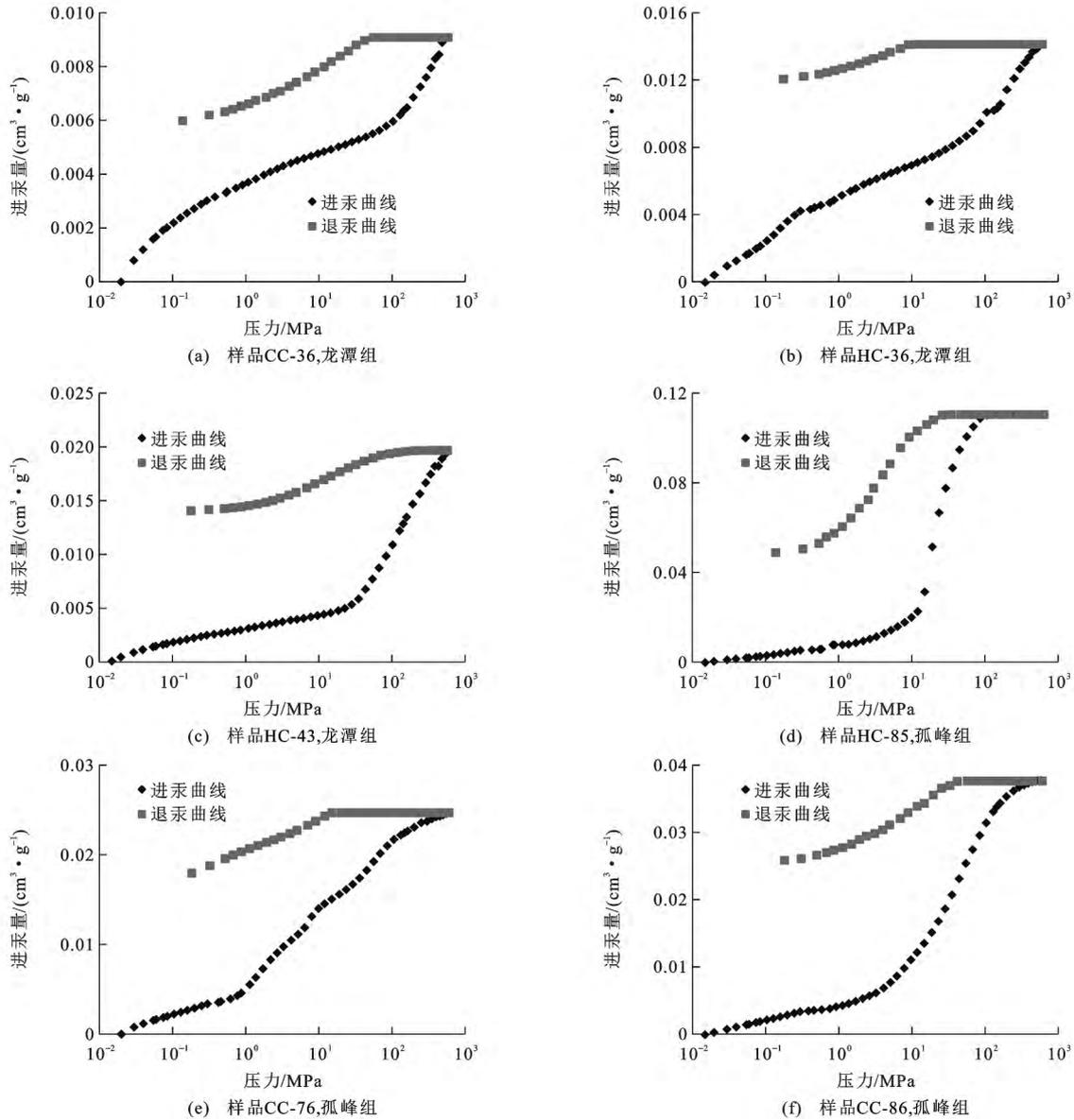


图 9 泥页岩进汞/退汞曲线特征

Fig. 9 Injection/Ejection Curves of Shales

分别为 $76.4, 30.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而绿泥石、高岭石和伊利石的比表面积只有 $15.3, 11.7, 7.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[30], 因而会导致以伊利石和绿泥石为主的龙潭组和孤峰组泥页岩的比表面积与黏土矿物含量之间存在一定的负相关性。

通过对微孔和中孔比表面积与总有机碳和伊利石含量的相关性分析还发现, 随着总有机碳的增加, 龙潭组和孤峰组泥页岩的微孔比表面积呈逐渐增加的趋势, 但是中孔比表面积则没有显著增加的现象, 说明了总有机碳是微孔比表面积的主要贡献者[图 13(a)], 但是对中孔比表面积的影响相对较小[图 13(b)]。伊利石与微孔、中孔比表面积之间都具有一定的负相关性[图 13(c)、(d)], 因而, 伊利石则对

比表面积起着明显的抑制作用。

4.2 孔隙度

二叠系泥页岩 Hg 孔隙度与总有机碳、石英和黏土矿物含量之间的关系见图 14。总有机碳与孔隙度整体上不具有相关性[图 14(a)], 但是当孔隙度低于 7% 时, 总有机碳与孔隙度之间具有一定的负相关性[图 14(b)], 说明随着总有机碳的增加, 泥页岩孔隙度降低。孤峰组硅质页岩通常具有致密的岩石结构, 总有机碳越高, 尽管能够提供一定的微孔, 但由于所占大量的页岩体积, 不利于页岩中孔和大孔的发育; 而龙潭组泥页岩通常具有 III 型干酪根, 有机孔不发育, 因而龙潭组泥页岩总有机碳对页岩孔隙度起着明显的抑制作用, 这些现象在扫描电镜

表3 泥页岩孔隙结构参数

Tab. 3 Pore Structure Parameters of Shales

样品编号	层位	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Hg 孔隙度/ %	微孔比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	大孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
HC-32	龙潭组	16.86	2.66	0.00	10.10	0.000 0	0.019 0	0.004 8
HC-36	龙潭组	19.59	3.53	3.47	9.38	0.002 2	0.018 0	0.008 1
HC-38	龙潭组	10.45	1.51	1.93	5.40	0.000 8	0.009 0	0.004 1
HC-43	龙潭组	41.62	4.44	9.29	16.30	0.006 4	0.034 0	0.007 6
HC-45	龙潭组	20.97	0.68	5.72	8.58	0.003 3	0.018 0	0.002 6
HC-69	龙潭组	12.79	3.67	1.54	6.17	0.000 9	0.015 0	0.005 3
CC-29	龙潭组	9.77	3.69	2.47	5.05	0.001 6	0.013 0	0.007 0
CC-36	龙潭组	8.77	2.27	0.36	6.21	0.000 3	0.013 0	0.005 3
CC-48	龙潭组	6.80	3.59	0.47	4.74	0.000 4	0.011 0	0.008 5
HC-77	孤峰组		0.86					
HC-79	孤峰组	24.00	0.92	20.30	3.76	0.010 0	0.005 2	0.003 7
HC-80	孤峰组	25.59	2.73	14.80	5.34	0.007 5	0.008 1	0.005 6
HC-81	孤峰组		1.98					
HC-83	孤峰组	49.45	1.44	25.71	15.70	0.012 0	0.044 0	0.005 5
HC-85	孤峰组	3.12	21.08	0.00	11.20	0.000 0	0.047 0	0.086 0
HC-86	孤峰组	20.27	8.90	18.97	12.00	0.010 0	0.034 0	0.021 0
HC-88	孤峰组	17.90	14.38	7.34	6.87	0.003 6	0.011 0	0.190 0
CC-76	孤峰组	10.58	6.58	4.93	4.26	0.003 4	0.013 0	0.017 0
CC-77	孤峰组	7.37	1.64	3.84	3.36	0.003 1	0.005 8	0.005 0
CC-78	孤峰组	9.40	3.53	2.54	4.98	0.001 5	0.011 0	0.006 7
CC-79	孤峰组	11.89	4.95	3.87	5.52	0.002 3	0.014 0	0.008 1
CC-80	孤峰组	12.75	1.18	3.90	5.64	0.003 1	0.009 8	0.004 7
CC-82	孤峰组	8.31	2.60	2.57	4.37	0.002 0	0.007 6	0.009 1
CC-85	孤峰组	8.04	1.80	1.47	4.47	0.001 2	0.008 3	0.006 5
CC-90	孤峰组	21.86	2.57	12.00	5.57	0.007 6	0.011 0	0.007 1

照片中也得到了很好的显示。

石英含量与孔隙度之间的关系显示,随着石英含量的增加,泥页岩具有轻微降低的趋势,说明石英本身具备的孔隙很少,也暗示微裂缝的发育与石英含量的关系不大。图3显示了泥页岩具有明显的镜面和擦痕,构造挤压作用明显,特别是在HC井孤峰组下段的样品HC-85具有很高的孔隙度,推测可能主要是来自构造作用引起的微裂缝。

图14(c)、(d)显示黏土矿物和伊利石含量与孔隙度之间并不存在明显的相关性,说明了黏土矿物含量不是龙潭组和孤峰组泥页岩孔隙度的主要影响因素。其原因在于伊利石等黏土矿物间孔隙也较少,对页岩微观孔隙的贡献比较有限,同时扫描电镜照片中很少的黏土矿物孔隙也佐证了该结论。

为了更一进步研究总有机碳、石英和黏土矿物含量对孔隙度的影响,分别对其与微孔、中孔和大孔体积进行相关性分析。结果表明,总有机碳是微孔体积的主要贡献者[图15(a)],对中孔体积的影响相对较小[图15(b)],而与大孔体积之间存在明显的负相关性[图15(c)],说明了总有机碳主要提供微孔,并抑制页岩大孔的发育。微孔体积与石英含量之间有微弱的正相关性[图15(d)],过渡孔和大孔体积随石英含量的增加略有降低的趋势[图15(e)、(f)],说明石英含量的增加不利于泥页岩孔隙的发育;随着伊利石含量的增加,微孔体积轻微降低[图15(g)],过渡孔和中大孔体积没有明显的变化[图15(h)、(i)]。

除了上述因素外,微裂缝也是龙潭组和孤峰组

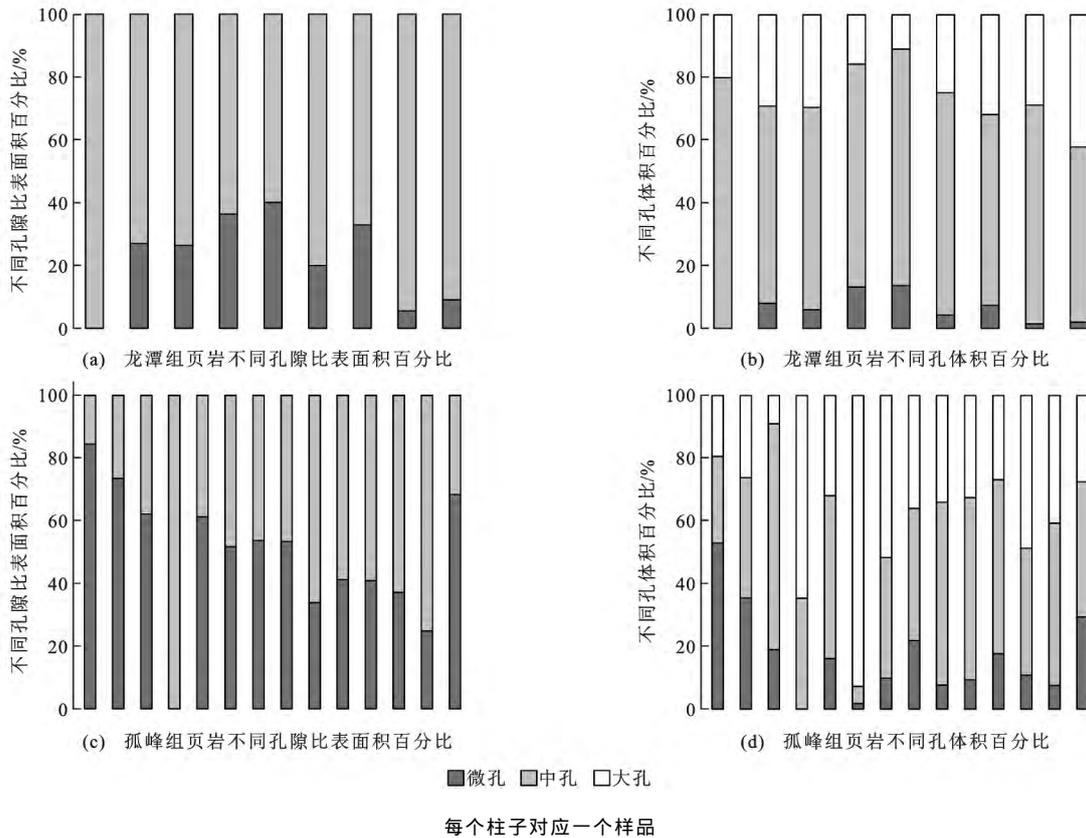


图 10 泥页岩微孔、中孔和大孔比表面积和孔体积百分比

Fig. 10 Percentages of Micropore, Mesopore and Macropore Specific Surface Area and Pore Volumes for Shales

泥页岩孔隙度重要的影响因素。从扫描电镜图可以看出,页岩中存在大量的微裂缝,这些裂缝不是单独赋存在某一种页岩组构中,而常常以较大的尺度或破裂状发育在页岩储层中。这些微裂缝主要是下扬子地区经历的复杂构造作用引起的。蔡周荣等对皖南地区构造特征进行分析,认为印支期的构造挤压和燕山期、喜山期的伸展构造对芜湖地区南缘和北缘古生界地层造成严重的破坏,特别是在孤峰组下段,泥页岩发生破裂,具有很高的孔隙度,因而微裂缝的存在可能是孤峰组下段异常高孔隙度的原因^[31]。

5 结 语

(1)皖南地区二叠系发育一定规模的暗色富有机质泥页岩,总体厚度大,成熟度适中,总有机碳高,具备页岩气成藏的基本条件。

(2)龙潭组以滨岸沼泽-三角洲相沉积为主,发育一套碳质泥页岩、泥岩、粉砂质泥岩夹少量煤层和灰岩,主要矿物组成为石英、伊利石和长石,有机质为 II-III 型、多呈条带状和块状,主要显微组分为固体沥青和镜质体;孤峰组为深水盆地相沉积,岩性以黑色页岩、硅质页岩为主,夹粉砂质泥岩、粉砂岩和

放射虫硅质岩,主要矿物组成为石英、伊利石和黄铁矿,有机质类型为 II 型,多呈薄膜状和填隙状,显微组成以腐泥组为主,含有一定的固体沥青。

(3)龙潭组泥页岩优势孔隙为晶间孔和微裂缝,有机孔发育较差,比表面积和孔隙度主要来自中孔;孤峰组泥页岩优势孔隙为有机孔,晶间孔和微裂缝整体比龙潭组发育差,比表面积主要来自微孔,孔隙度主要来自中孔和大孔。两套页岩有机孔发育存在明显差异,可能与其有机质显微组分的差异相关。

(4)总有机碳是龙潭组和孤峰组泥页岩比表面积的主要贡献者,但在一定程度上抑制中、大孔的发育;以伊利石为主的黏土矿物含量与比表面积之间具有一定的负相关性,但与孔隙度相关性不明显。

参 考 文 献 :

References :

[1] 林小云,刘建,陈志良,等. 中下扬子区海相烃源岩分布与生烃潜力评价[J]. 石油天然气学报, 2007, 29(3): 15-20.

LIN Xiao-yun, LIU Jian, CHEN Zhi-liang, et al. Marine Source Rock Distribution Hydrocarbon Generation Potential in Middle and Lower Yangtze Region [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2007, 29(3):

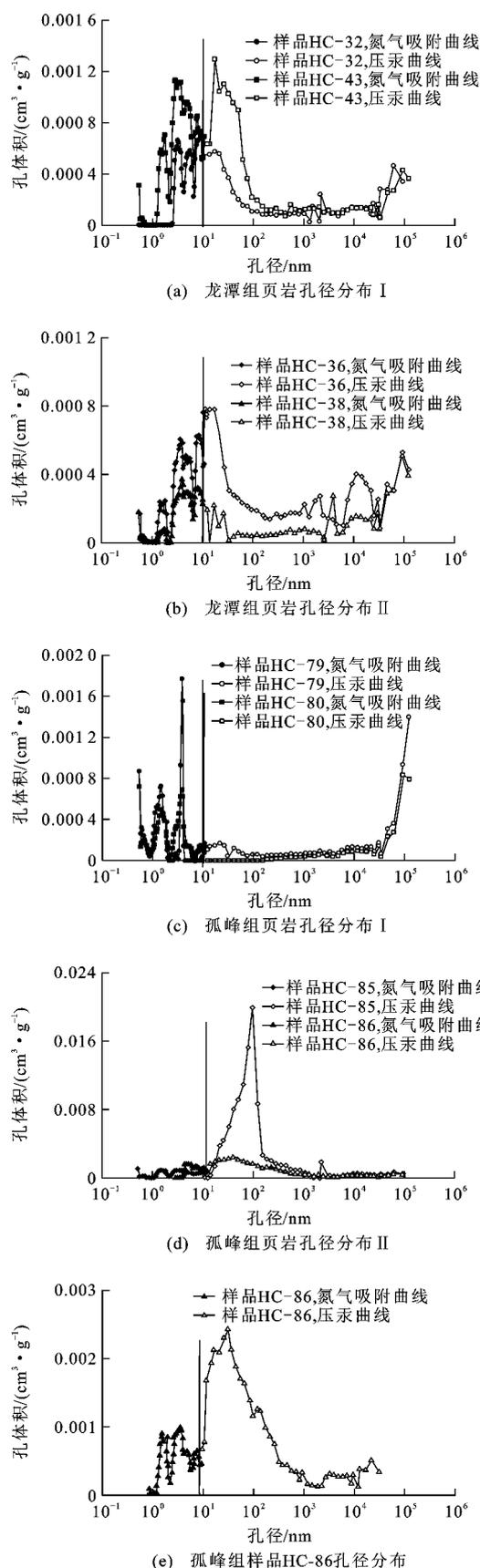


图 11 泥页岩孔径分布特征

Fig. 11 Pore Size Distributions of Shales

15-20.

- [2] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二):南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J]. 海相油气地质,2009,14(1):1-15.

LIANG Di-gang, GUO Tong-lou, CHEN Jian-ping, et al. Some Progresses on Studies of Hydrocarbon Generation and Accumulation in Marine Sedimentary Regions, Southern China (Part 2): Geochemical Characteristics of Four Suits of Regional Marine Source Rocks, South China[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14(1): 1-15.

- [3] 潘继平,乔德武,李世臻,等. 下扬子地区古生界页岩气地质条件与勘探前景[J]. 地质通报,2011,30(2/3):337-343.

PAN Ji-ping, QIAO De-wu, LI Shi-zhen, et al. Shale-gas Geological Conditions and Exploration Prospect of the Paleozoic Marine Strata in Lower Yangtze Area, China[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3): 337-343.

- [4] 郭念发,尤效忠,刘德法. 下扬子区古生界油气地质条件及勘探选区[J]. 石油勘探与开发,1998,25(1):4-7.

GUO Nian-fa, YOU Xiao-zhong, LIU De-fa. Paleozoic Oil and Gas Geological Conditions and Exploration Area Screening in Lower Yangtze Region[J]. Petroleum Exploration and Development, 1998, 25(1): 4-7.

- [5] 张克信,刘金华,何卫红,等. 中下扬子区二叠系露头层序地层研究[J]. 地球科学,2002,27(4):357-365.

ZHANG Ke-xin, LIU Jin-hua, HE Wei-hong, et al. Research on Outcrop Sequence Stratigraphy of Permian in the Middle-lower Yangtze Region[J]. Earth Science, 2002, 27(4): 357-365.

- [6] 雷 勇,冯庆来,桂碧雯. 安徽巢湖平顶山剖面上二叠统大隆组有机质富集的地球生物学模式[J]. 古地理学报,2010,12(2):202-211.

LEI Yong, FENG Qing-lai, GUI Bi-wen. Geobiological Model for Organic Enrichment in the Upper Permian Dalong Formation of Pingdingshan Section at Chaohu, Anhui[J]. Journal of Paleogeography, 2010, 12(2): 202-211.

- [7] 徐 曦,杨风丽,赵文芳. 下扬子区海相中、古生界上油气成藏组合特征分析[J]. 海洋石油,2011,31(4):48-53.

XU Xi, YANG Feng-li, ZHAO Wen-fang. Analysis of Characteristics of Upper Hydrocarbon Play of Mesozoic-Paleozoic Marine Group, Lower Yangtze Region[J]. Offshore Oil, 2011, 31(4): 48-53.

- [8] 黄保家,施荣富,赵幸滨,等. 下扬子皖南地区古生界

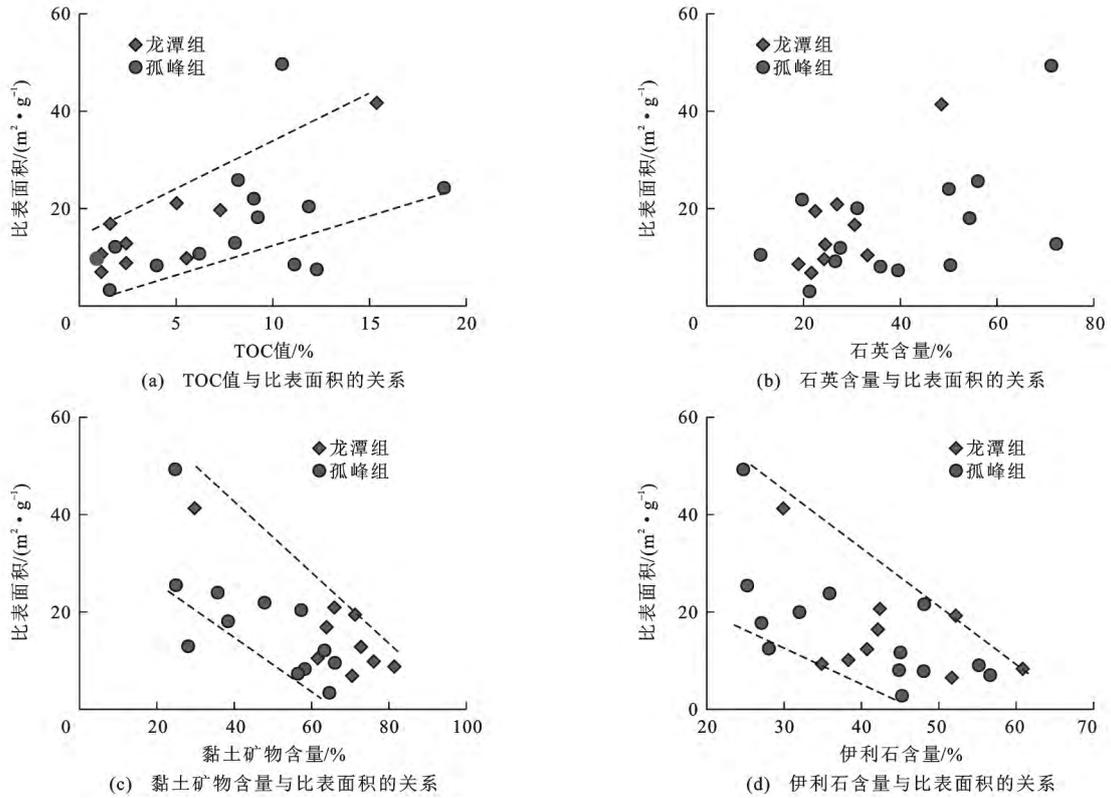


图 12 泥页岩比表面积的影响因素分析

Fig. 12 Analysis of Controlling Factors of Specific Surface Area for Shales

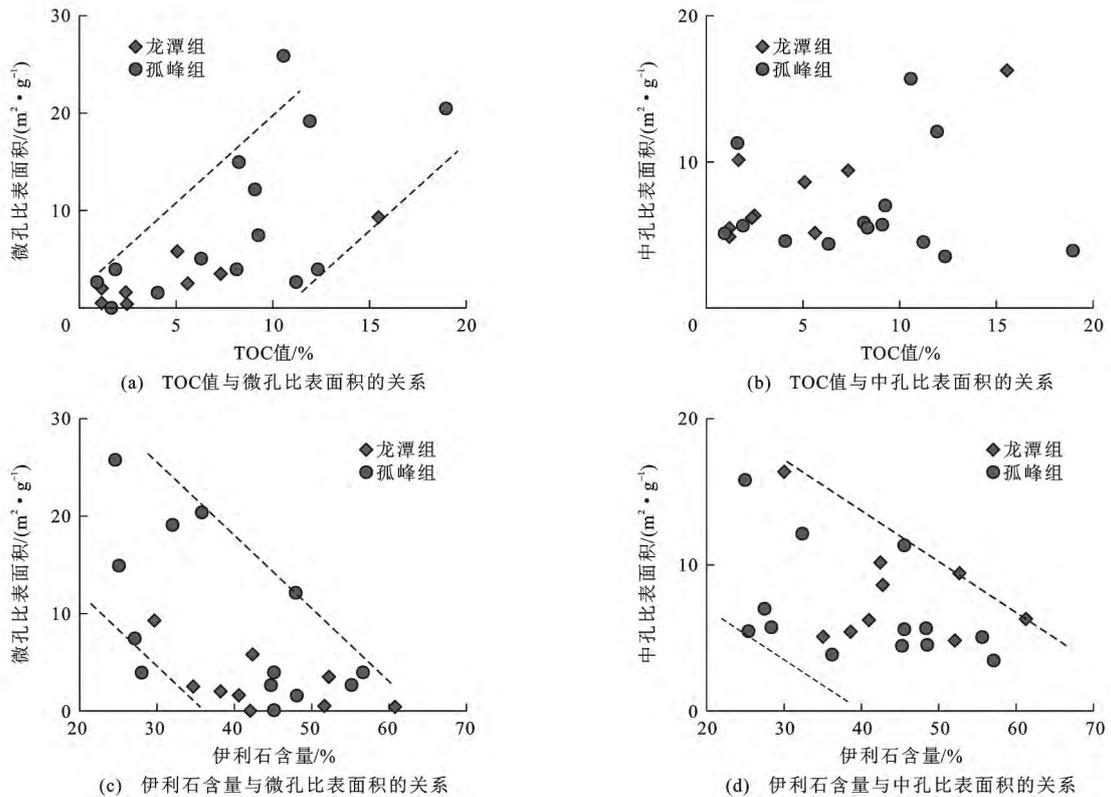


图 13 泥页岩微孔和中孔比表面积影响因素分析

Fig. 13 Analysis of Controlling Factors of Micropore and Mesopore Specific Surface Area for Shales

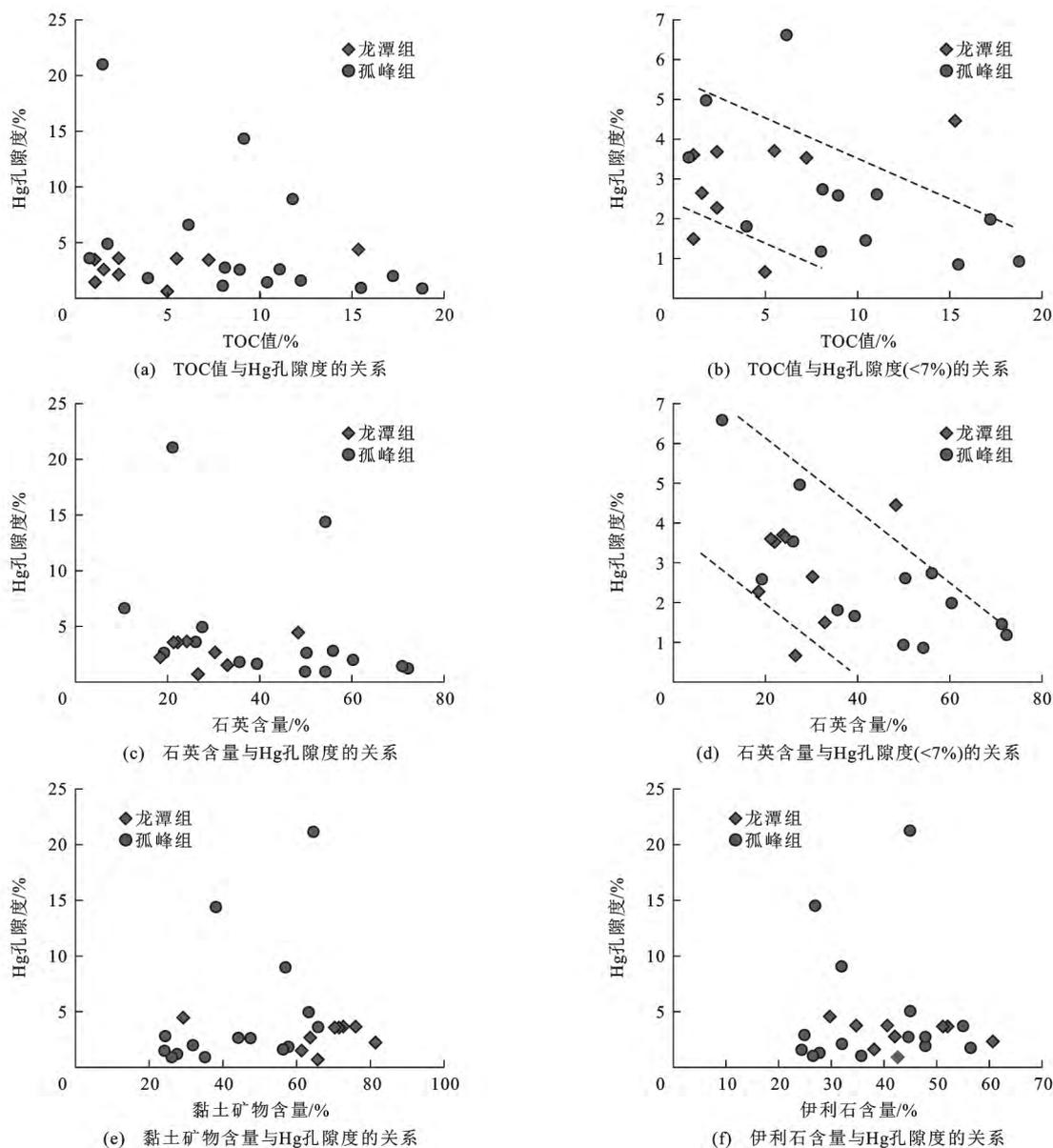


图 14 泥页岩孔隙度影响因素分析

Fig. 14 Analysis of Controlling Factors of Porosity for Shales

页岩气形成条件及勘探潜力评价[J]. 煤炭学报, 2013,38(5):877-882.

HUANG Bao-jia, SHI Rong-fu, ZHAO Xing-bin, et al. Geological Conditions of Paleozoic Shale Gas Formation and Its Exploration Potential in the South Anhui, Lower Yangtze Area[J]. Journal of China Coal Society, 2013,38(5):877-882.

[9] 黄保家,黄 灏,金秋月,等. 下扬子皖东南地区二叠系页岩储层特性及甲烷吸附能力[J]. 天然气地球科学,2015,26 (8):1516-1524.

HUANG Bao-jia, HUANG Hao, JIN Qiu-yue, et al. Characterization of Pores and Methane Sorption Capacity of Permian Shales in Southeast Anhui, Lower Yangtze Region[J]. Natural Gas Geoscience,2015,26

(8):1516-1524.

[10] PAN L, XIAO X M, TIAN H, et al. A Preliminary Study on the Characterization and Controlling Factors of Porosity and Pore Structure of the Permian Shales in Lower Yangtze Region, Eastern China[J]. International Journal of Coal Geology,2015,146(1):68-78.

[11] 李建忠,李登华,董大忠,等. 中美页岩气成藏条件、分布特征差异研究与启示[J]. 中国工程科学,2012,14 (6):56-63.

LI Jian-zhong, LI Deng-hua, DONG Da-zhong, et al. Comparison and Enlightenment on Formation Condition and Distribution Characteristics of Shale Gas Between China and USA[J]. Engineering Sciences, 2012, 14 (6):56-63.

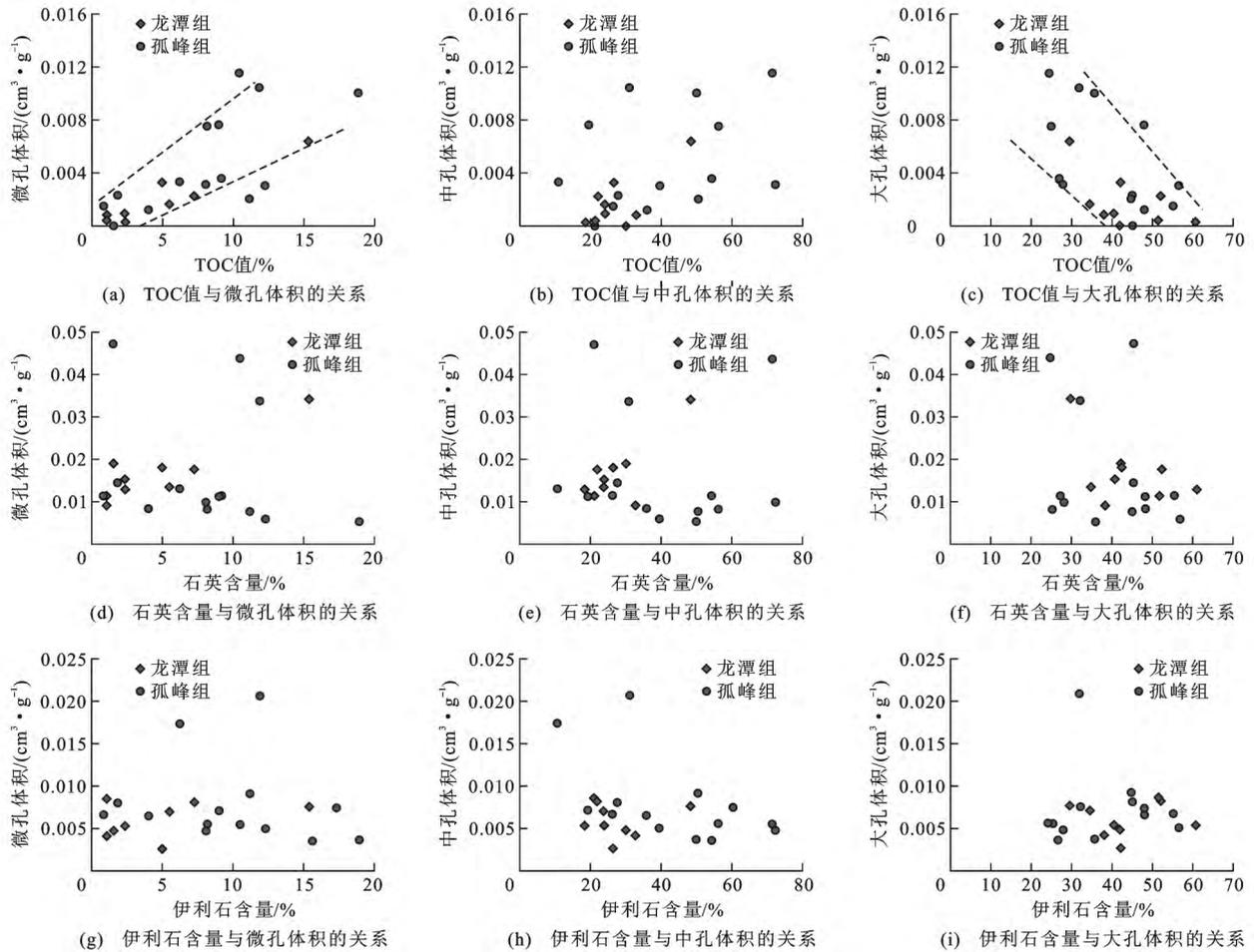


图 15 泥页岩微孔、中孔和大孔体积影响因素分析

Fig. 15 Analysis of Controlling Factors of Micropore, Mesopore and Macropore Volumes for Shales

[12] 王中鹏,张金川,孙睿,等.西页1井龙潭组海陆过渡相页岩含气性分析[J].地学前缘,2015,22(2):243-250.
WANG Zhong-peng,ZHANG Jin-chuan,SUN Rui,et al. The Gas-bearing Characteristics Analysis of the Longtan Formation Shale in Well Xiye-1[J]. Earth Science Frontiers,2015,22(2):243-250.

[13] 袁野,赵靖舟,耳闯,等.鄂尔多斯盆地中生界及上古生界页岩孔隙类型及特征研究[J].西安石油大学学报:自然科学版,2014,29(2):14-19.
YUAN Ye,ZHAO Jing-zhou,ER Chuang,et al. Study on Types and Features of the Pores in Mesozoic and Upper Paleozoic Shales in Ordos Basin[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2014,29(2):14-19.

[14] 丁道桂,王东燕,刘运黎.下扬子地区古生代盆地的改造变形[J].地学前缘,2009,16(4):61-73.
DING Dao-gui,WANG Dong-yan,LIU Yun-li,et al. Transformation and Deformation of the Paleozoic Basins in Lower Yangtze Areas[J]. Earth Science Frontiers,2009,16(4):61-73.

[15] RIETVELD H M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement[J]. Acta Crystallographica,1967,22(1):151-152.

[16] 张慧,焦淑静,庞起发,等.中国南方早古生代页岩有机质的扫描电镜研究[J].石油与天然气地质,2015,36(4):675-680.
ZHANG Hui,JIAO Shu-jing,PANG Qi-fa,et al. SEM Observation of Organic Matters in the Eopaleozoic Shale in South China[J]. Oil and Gas Geology,2015,36(4):675-680.

[17] 吴陈君,张明峰,马万云,等.渝东南牛蹄塘组页岩有机质特征及沉积环境研究[J].天然气地球科学,2014,25(8):1267-1274.
WU Chen-jun,ZHANG Ming-feng,MA Wan-yun,et al. Organic Matter Characteristic and Sedimentary Environment of the Lower Cambrian Niutitang Shale in Southeastern Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2014,25(8):1267-1274.

[18] CHALMERS G R L,ROSS D J K,BUSTIN R M. Ge-

- ological 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(12): 120-131.
- [19] TIAN H, PAN L, XIAO X M, et al. A Preliminary Study on the Pore Characterization of Lower Silurian Black Shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, Southwestern China Using Low Pressure N₂ Adsorption and FE-SEM Methods[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48(12): 8-19.
- [20] 马勇, 钟宁宁, 韩辉, 等. 糜棱化富有机质页岩孔隙结构特征及其含义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(10): 2202-2209.
MA Yong, ZHONG Ning-ning, HAN Hui, et al. Definition and Structure Characteristics of Pores in Mylonitized Organic-rich Shales[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(10): 2202-2209.
- [21] 龙鹏宇, 张金川, 姜文利, 等. 渝页1井储层孔隙发育特征及其影响因素分析[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2012, 43(10): 3954-3963.
LONG Peng-yu, ZHANG Jin-chuan, JIANG Wen-li, et al. Analysis on Pores Forming Features and Its Influence Factors of Reservoir Well Yuye-1[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2012, 43(10): 3954-3963.
- [22] 蔡潇, 王亮, 靳雅夕, 等. 渝东南地区页岩有机孔隙类型及特征[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(3): 513-519.
CAI Xiao, WANG Liang, JIN Ya-xi, et al. Types and Characteristics of Organic Pore in Shale Gas Reservoir of Southeastern Chongqing Area[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(3): 513-519.
- [23] DONG T, HARRIS N B, AYRANCI K, et al. Porosity Characteristics of the Devonian Horn River Shale, Canada; Insights from Lithofacies Classification and Shale Composition[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 141/142: 74-90.
- [24] 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.
CHEN Shang-bin, ZHU Yan-ming, WANG Hong-yan, 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.
- [25] KUILA U, PRASAD M. Specific Surface Area and Pore-size Distribution in Clays and Shales[J]. *Geophysical Prospecting*, 2013, 61(2): 341-362.
- [26] TANG X L, JIANG Z X, ZHUO L, et al. The Effect of the Variation in Material Composition on the Heterogeneous Pore Structure of High-maturity Shale of the Silurian Longmaxi Formation in the Southeastern Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23(3): 464-473.
- [27] 曹涛涛, 宋之光, 刘光祥, 等. 氮气吸附法-压汞法分析页岩孔隙、分形特征及其影响因素[J]. *油气地质与采收率*, 2016, 23(2): 1-8.
CAO Tao-tao, SONG Zhi-guang, LIU Guang-xiang, et al. Characteristics of Shale Pores, Fractal Dimension and Their Controlling Factors Determined by Nitrogen Adsorption and Mercury Injection Methods[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2016, 23(2): 1-8.
- [28] 曹涛涛, 宋之光, 王思波, 等. 不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的比较研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(2): 139-151.
CAO Tao-tao, SONG Zhi-guang, WANG Si-bo, et al. A Comparative Study of the Specific Surface Area and Pore Structure of Different Shales and Their Kero-gens[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 45(2): 139-151.
- [29] 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.
- [30] JI L M, ZHANG T W, MILLIKEN K L, et al. Experimental Investigation of Main Controls to Methane Adsorption in Clay-rich Rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [31] 蔡周荣, 夏斌, 万志峰. 下扬子芜湖地区后期构造活动特征及其对古生界页岩气保存的影响[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 890-895.
CAI Zhou-rong, XIA Bin, WAN Zhi-feng. The Characteristics of Later Tectonic Activities and Their Influence on the Preservation of the Paleozoic Shale Gas in Wuhu Area, Lower Yangtze Platform[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 890-895.