

上扬子地区不同构造位置牛蹄塘组页岩 孔隙特征的对比研究

张 灿^{1,2}, 李恒超^{1,2,3}, 刘大永^{1*}, 彭平安¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 山东省日照市教育局, 山东 日照 276800)

摘 要: 对位于不同构造位置的两条下寒武统牛蹄塘组页岩采石场剖面进行了垂向系统采样研究, 并进行了有机地球化学、矿物学及孔隙度测试。酉阳丹泉剖面富有机质层段集中在牛蹄塘组下部, 厚度在 25 m 以上, 总有机碳含量(TOC)均大于 5.65%, 遵义松林剖面仅对下部富有机质页岩进行采样, 但基于富有机质层段地球化学垂向变化趋势可进行对比研究。结果表明, 页岩微孔体积主要由有机孔提供, 且基本不受构造作用影响。松林剖面 TOC 值越高, 伊利石含量越低, 介孔体积越小; 而构造稳定区页岩介孔体积除部分样品与松林剖面重合外, 仍有部分样品介孔体积明显偏高, 说明构造位置的差异对页岩介孔具有明显的影响。宏孔体积在 TOC 大于 6.4% 时有减小的趋势, 但不同构造位置的两剖面样品受构造应力差异影响不明显。构造应力对孔隙的影响主要与岩石的力学性质及伊利石矿物孔的保存能力有关。

关键词: 牛蹄塘组; 页岩; 孔隙特征; 构造位置; 上扬子地区

中图分类号: P593; P618.13 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)02-0171-13

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.02.007

A comparative study of the pore structure of Niutitang shales at different tectonic positions in the Upper Yangtze region

ZHANG Can^{1,2}, LI Heng-chao^{1,2,3}, LIU Da-yong^{1*} and PENG Ping-an¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Education Bureau of Rizhao, Rizhao 276800, China

Abstract: Shales were systematically sampled from the Niutitang Formation stone pits in different tectonic positions in the Upper Yangtze region and experiments were performed to characterize the organic geochemistry, mineralogy, and pore structure at different scales. Organic-rich shales in the Danquan profile, Youyang area, were mostly concentrated in the lower part of the Niutitang Formation; the thickness of organic-rich shale with total organic carbon (TOC) values greater than 5.65% is more than 25 m. Though only part of the organic-rich shales from the lower part of the Niutitang Formation in the Songlin profile, Zunyi area, were sampled, a comparison of the two profiles was conducted through vertical variation in the geochemical parameters. The results showed that the micropores in the shales were mostly composed of organic pores and basically not influenced by the tectonic movement. The mesopores in the shales in tectonically positive areas decreased with increasing TOC and decreasing illite content. Partial data of mesopores in tectonically stable areas were overlain with the Songlin profile and the remainder of the mesopore data were apparently higher than that of the shales in the tectonically positive areas, suggesting that tectonic position has a close relation with mesopores in shale. In addition, there is a

收稿日期(Received): 2018-06-25; 改回日期(Revised): 2018-12-10; 接受日期(Accepted): 2018-12-14

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B 类) (XDB10010300); 国家科技重大专项(2017ZX05008-002-050); 国家重点基础研究发展计划(2012CB214703)

作者简介: 张灿(1993-), 女, 硕士研究生, 地质工程专业。E-mail: 1804538189@qq.com

* 通讯作者(Corresponding author): LIU Da-yong, E-mail: liudayong@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291310

negative correlation between the macropore volume and TOC in research areas when TOC > 6.4% and the macropores of two profiles have similar decreasing trends. As a result, the influence of tectonic stress on pores is mainly related to the mechanical properties of the rock and the preservation of illite mineral pores.

Key words: Niutitang Formation; shale; pore characteristics; tectonic position; Upper Yangtze region

0 引言

中国南方下古生界发育下志留统与下寒武统两套富有机质海相页岩,厚度大、分布广、有机质含量高,是目前页岩气勘探开发的重点层位^[1-5]。下志留统页岩气的开发在涪陵地区已取得重大突破^[6],但有机质丰度更高、分布范围更广的牛蹄塘组页岩气勘探结果并没有太大的进展^[3,7-10]。作为非常规储层,孔隙特征是页岩含气性的主要因素,页岩气的储存与运移能力主要受孔隙结构的控制^[11-14]。页岩孔隙发育受有机质热演化程度、成岩作用、黏土矿物含量与成分等因素的控制^[15],前人研究表明黔北、渝东南地区牛蹄塘组有机质丰度是页岩孔隙发育特征的主控因素,特别体现在对微孔和介孔的控制^[16-19],过高的成熟度会导致微孔、介孔显著破坏^[16,20];此外,黏土矿物含量也会对页岩孔隙度具有负面影响^[20],但有利于介孔的保存^[17,21]。对大巴山弧形断褶带下寒武统鲁家坪组的研究表明不同构造形态页岩孔隙结构具有明显差异^[22],且仍有可能形成高含气页岩气藏^[23]。

由于埋深大、地层老、成熟度高及多期次的构造改造作用的影响,保存条件成为下古生界页岩含气性的关键因素^[1,15,24]。因此,加深对不同构造部位下寒武统孔隙特征的理解对于牛蹄塘组页岩气的勘探具有重大意义。虽然关于下寒武统页岩的孔隙特征的研究较多,但针对不同构造剖面页岩的对比研究仍然缺乏。中国南方下古生界页岩经历多期次强烈的构造改造,储层物性和微观机制遭受严重影响^[25-28],因此不同构造位置页岩孔隙特征差异性研究具有重要意义。

本研究选取上扬子地区位于构造相对稳定区域的酉阳丹泉剖面 and 位于构造变形区的遵义松林剖面的牛蹄塘组页岩,对其孔隙发育特征进行对比研究,并结合页岩地球化学和矿物组分特征,分析不同构造区页岩的孔隙特征的控制因素,进而讨论构造应力差异对页岩孔隙特征的影响。

1 构造特征对比

用于对比的重庆酉阳丹泉剖面位于四川盆地东南外缘的西秀隆褶带,贵州遵义松林剖面则位于黔北遵义断拱的松林穹窿背斜。两条剖面处于不同的构造位置(如图1)。酉阳丹泉剖面处于两条盆地规模的断裂之间,处于背斜的核部,断层不发育,岩层稳定,倾角平缓,构造稳定;贵州遵义松林剖面位于两个大断裂的交汇处,为构造应力集中的构造变形区,构造条件相对复杂。因此通过两条剖面的孔隙特征对比,有助于深入了解构造条件对页岩气聚集空间的影响。

2 样品与实验

剖面点均为采石场,底部与震旦系灯影组白云岩呈假整合接触。由牛蹄塘组底部自下而上进行系统采样。酉阳丹泉剖面出露较好,采样垂向厚度为44 m;遵义松林剖面地层出露较差,采样垂向厚度仅为11.5 m。对采集的样品分别进行有机质含量(TOC)、总硫含量(TS)、有机质碳同位素组成($\delta^{13}C_{org}$)、全岩X射线衍射分析研究。通过对样品进行低温低压二氧化碳、氮气吸附实验及He孔隙度测试来进行纳米孔隙特征分析。

2.1 有机地球化学和岩石学实验

总有机碳含量(TOC)通过ELTRA CS 800碳-硫分析仪测定,分析前将样品粉碎至粒径约0.12 mm(120目),结合Wang *et al.*^[30]的方法去除无机碳后进入仪器分析;总碳(TC)与TS数据采用德国进口的VARIO EL cube元素分析仪获取;有机碳同位素组成根据元素分析所得碳含量,称取净碳含量约40 μ g放入锡舟中,使用美国Thermo Quest Finnigan DELTA plus XL同位素质谱仪进行测定。

全岩X射线衍射分析是对页岩样品的矿物含量进行半定量分析,先取0.75 mm(200目)粒径的样品,70 $^{\circ}$ C温度条件下真空烘24 h后,使用德国

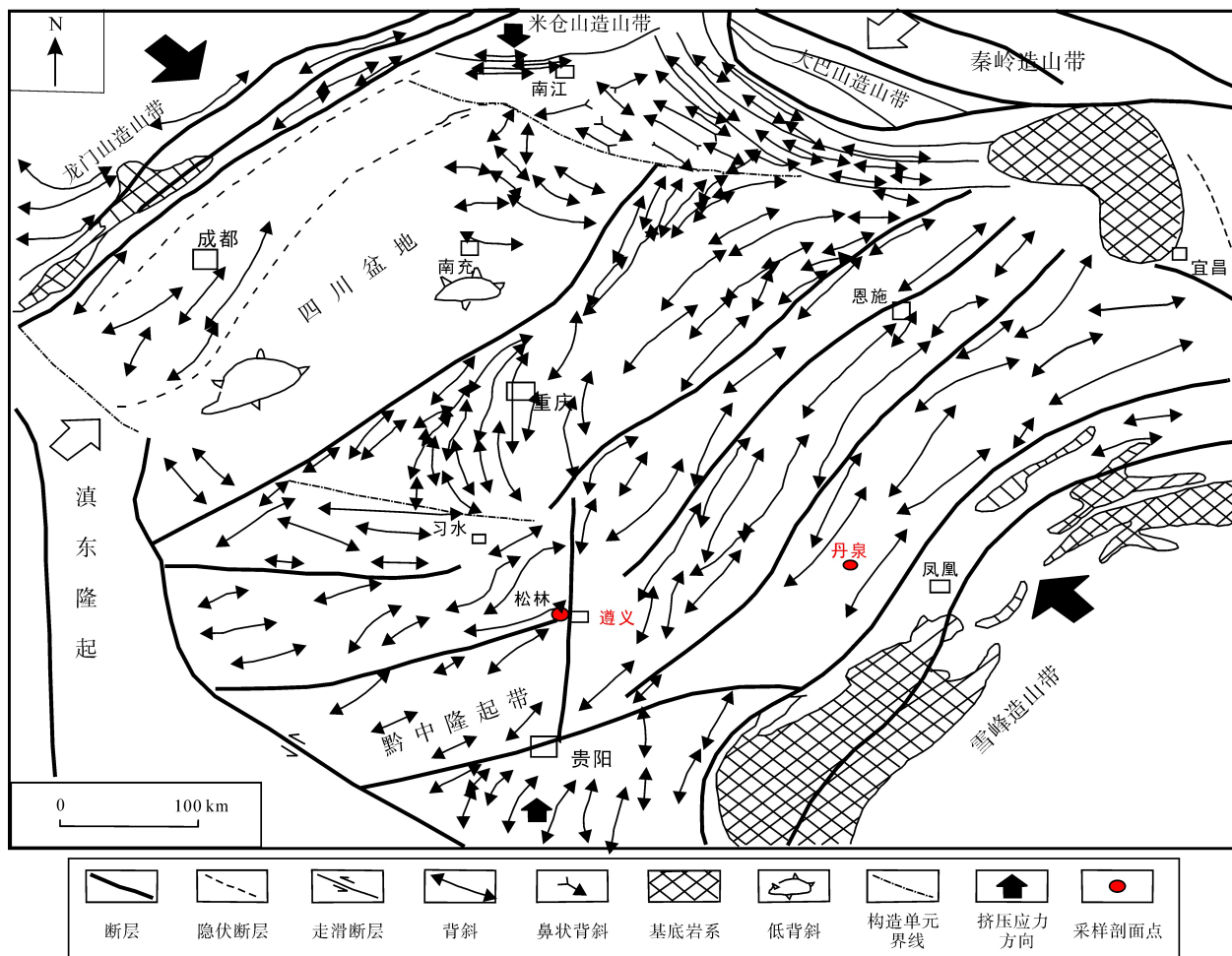


图 1 采样剖面所处的构造位置(据汪新伟等^[29])

Fig.1 Tectonic locations of sampling profile (according to Wang *et al.*^[29])

Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的矿物含量,仪器的工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描范围为 $2\theta = 3^\circ \sim 85^\circ$, 狭缝宽为 1 mm、扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。矿物含量分析属于半定量分析, 通过洛仑兹极化方法校正不同矿物的峰面积计算得出^[31]。

2.2 气体吸附实验

页岩低温气体吸附实验在 Micromeritics 2460 比表面积及孔径分析仪上进行, 分析前将样品粉碎至粒径为 0.12~0.25 mm (60~120 目), 110 °C 温度下真空脱气 12 h 以上, 去除样品中的可挥发组分。

二氧化碳吸附的分析温度为 273.1 K, 相对压力 p/p_0 在 0.00005~0.03 之间, 其中 p 是 CO_2 在页岩内部孔隙表面吸附平衡时的压力(Pa), p_0 是温度在 273 K 下 CO_2 的饱和蒸气压(Pa)。微孔孔体积采用密度泛函理论即 Density Function Theory (DFT)方法分析^[32]。微孔比表面积用 Dubinin-Radushkevich (D-R)模型来

计算^[33]。

低压 N_2 吸附解吸是可以获取页岩的孔隙比表面积、孔体积及孔径分布信息的常用方法。 N_2 吸附温度为 77.4 K, 相对压力用 p/p_0 表示, 其中 p 是 N_2 在页岩内部孔隙表面吸附平衡时的压力(Pa), p_0 指温度为 77.4 K 时 N_2 的饱和蒸气压(Pa), 相对压力范围为 0.005~0.998。比表面积通过 BET 方程(Brunauer-Emmett-Teller)来计算。介孔的孔隙体积和孔径分布用 BJH 公式(Barret-Joyner-Halenda)计算分析^[34]。

2.3 孔隙度测试

孔隙度测试先将样品制成 2.54 cm 的正圆柱形, 于 65 °C 下烘干 24 h, 依据 GB/T 29172—2012, 在室温 25 °C、测试围压 1.5 MPa、测试进气压力 0.8 MPa 条件下, 使用 HKXD-V 型氮孔隙度自动测定仪测试。采用波义耳单室法测颗粒体积、波义耳双室法测孔隙体积, 对每个样品均进行了 3 次测定, 最终结果取平均值, 每测试 5 个样品穿插加入 1 个实心

钢块, 以确保验证设备稳定性。以上孔隙度测试在四川省科源工程技术测试中心完成。野外露头样品较为松散不规则, 挑选出其中 30 个露头样品进行测试, 在制样过程中钻取样品难以达到标准正圆柱形, 因此对于孔隙度结果可能会存在一定的误差。

3 结果与讨论

3.1 有机地球化学指标的垂向变化

由于剖面条件所限, 两个采石场剖面均见底而

未见顶。由酉阳丹泉剖面可见, 富有机质页岩(TOC 值多在 6.4%以上)主要分布在牛蹄塘组下部, 向上至 26 m 附近有机质丰度突然降低(TOC 值在 3.2%以下, 表 1)。总体上富有机质层段自下而上表现出先增加, 再减少的垂向分布特征。层序地层研究表明这一地区牛蹄塘组处于一个逐渐变浅的三级层序(DS1), 具有不同特点的三级层序代表了不同的古地理背景, 意味着早寒武世复杂的古地理变迁, 牛蹄塘组富有机质层段与上部相对贫有机质层段属凝缩层与早期高位体系域沉积^[35-36]。

表 1 下寒武统牛蹄塘组页岩基础数据汇总
Table 1 Basic data summary of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale

剖面	样号	页岩 TOC 及矿物含量 (%)			孔体积 V (cm ³ /hg)			比表面积 S (m ² /g)		吸附量 A_{STP} (cm ³ /g)	
		TOC	石英	伊利石	mic-DFT	mes-BJH	mac-BJH	DR	BET	CO ₂	N ₂
构造区松林剖面	SL-0	11.374	65.6	34.4	0.836	1.104	0.340	34.834	22.479	4.946	13.623
	SL-1	0.089	31.2	47.1	0.150	1.889	0.556	10.223	15.413	1.270	18.147
	SL-2	1.142	34.4	60.2	0.290	1.062	0.604	15.866	9.745	2.048	13.140
	SL-3	7.216	45.9	30.6	0.494	0.485	0.448	23.797	4.279	3.000	7.562
	SL-4	7.842	46.2	33.8	0.556	0.481	0.498	26.947	2.608	2.999	7.584
	SL-5	7.127	35.6	30.4	0.49	0.378	0.582	26.335	1.660	2.243	7.558
	SL-6	6.780	37.6	37.8	0.513	0.741	0.378	24.498	11.507	3.125	9.613
	SL-7	12.880	36.5	32.3	0.727	0.215	0.369	37.771	0.995	2.365	4.840
	SL-8	11.247	35.3	35.5	0.774	0.719	0.500	40.640	9.399	4.648	10.320
	SL-9	10.470	48.8	24.4	0.839	1.011	0.502	37.817	1.396	2.504	5.847
SL-10	6.374	42.3	50.3	0.624	1.689	0.955	29.117	19.115	3.651	19.972	
稳定区丹泉剖面	YY-1	8.676	29.3	40.7	0.467	0.636	0.380	25.791	4.019	3.107	7.508
	YY-2	6.435	24.4	25.8	0.414	1.376	0.396	20.808	17.940	2.775	13.758
	YY-3	6.625	29.2	29.7	0.414	0.891	0.366	19.771	8.353	2.713	9.310
	YY-4	8.664	24.7	14.9	0.627	0.929	0.280	26.820	14.682	3.623	9.962
	YY-5	5.946	47.7	26.0	0.324	0.801	0.809	16.781	4.403	2.104	11.311
	YY-6	8.657	32.0	27.3	0.564	2.564	0.466	25.122	23.201	3.401	21.594
	YY-7	9.578	39.9	23.0	0.560	1.248	0.554	25.938	7.409	3.581	12.614
	YY-8	8.193	45.3	33.1	0.445	0.697	0.541	22.952	3.248	2.464	9.399
	YY-9	13.173	46.9	30.3	0.808	2.710	0.505	38.680	33.594	5.265	24.853
	YY-10	9.767	55.2	26.7	0.564	2.787	0.429	27.204	26.557	3.744	22.865
	YY-11	8.868	53.4	25.5	0.468	2.149	0.604	23.920	21.738	3.131	20.612
YY-12	8.114	50.4	18.6	0.537	2.557	0.613	26.867	31.161	3.632	24.624	
YY-13	9.567	44.5	22.1	0.579	2.383	0.548	28.412	30.221	3.817	22.735	
YY-14	8.458	44.1	32.0	0.542	2.232	0.651	26.486	22.268	3.575	21.650	
YY-15	7.897	46.9	27.1	0.534	2.178	0.568	26.692	28.599	3.587	21.722	
YY-16	6.961	55.2	27.8	0.503	1.720	0.549	25.083	16.944	3.302	17.017	
YY-17	6.610	51.0	34.0	0.323	0.634	0.552	25.225	3.242	2.115	8.943	
YY-18	6.689	52.9	29.2	0.276	0.541	0.497	23.985	2.672	2.003	7.934	
YY-19	6.720	46.3	35.5	0.281	0.459	0.620	27.296	2.159	1.911	8.382	
YY-20	5.646	52.3	31.6	0.200	0.505	0.625	22.283	2.377	1.618	8.821	
YY-21	8.416	45.4	39.9	0.474	0.768	0.582	24.959	3.224	3.065	9.973	

(续表 1)

剖面	样号	页岩 TOC 及矿物含量 (%)			孔体积 V (cm ³ /hg)			比表面积 S (m ² /g)		吸附量 A_{STP} (cm ³ /g)	
		TOC	石英	伊利石	mic-DFT	mes-BJH	mac-BJH	DR	BET	CO ₂	N ₂
	YY-22	2.917	45.3	48.6	0.385	0.374	0.616	21.534	1.696	2.721	7.947
	YY-23	3.124	48.7	51.3	0.174	0.880	0.638	10.782	3.134	1.238	11.285
	YY-24	2.674	48.5	41.4	0.203	1.059	0.521	10.264	5.051	1.380	11.428
	YY-25	3.042	46.3	38.5	0.220	1.218	0.785	11.432	5.433	1.499	14.428
稳定区丹泉剖面	YY-26	3.112	41.9	45.8	0.189	0.894	0.615	10.159	4.208	1.316	10.991
	YY-27	2.562	40.5	34.0	0.206	1.036	0.587	10.696	5.491	1.435	11.806
	YY-28	3.179	45.5	41.1	0.221	1.155	0.558	11.532	5.969	1.531	12.337
	YY-29	4.552	62.2	25.0	0.343	0.852	0.671	16.199	3.287	1.940	11.132
	YY-30	1.748	53.2	21.4	0.295	1.584	0.645	12.082	14.315	1.781	16.717
	YY-31	2.857	46.1	27.7	0.305	2.702	1.574	14.859	20.707	2.145	28.652

注: SL-松林剖面样品编号; YY-酉阳地区(丹泉剖面)样品编号。mic-微孔; mes-介孔; mac-宏孔

与酉阳丹泉剖面相对应, 松林剖面有机质丰度同样呈自下而上逐渐增加, 再减小的趋势。结合 TS 含量、有机碳同位素的分布趋势, 基本可以确定松林剖面所采顶部样品对应于重庆酉阳丹泉剖面下部的位。并可以此为基础, 对两个剖面进行孔隙对比研究。

根据前人对黔北地区牛蹄塘组页岩研究, 得出该地区等效镜质组反射率均在 3%以上, 属于高-过成熟阶段^[21,37-40]。松林剖面与丹泉剖面页岩样品 TS 测试结果平均值分别为 4.52%、2.90%。松林剖面及丹泉剖面牛蹄塘组页岩 $\delta^{13}C_{org}$ 测试结果变化范围分别为-28.943‰~-33.952‰和-30.977‰~-32.551‰, 遵义松林剖面页岩 $\delta^{13}C_{org}$ 值比酉阳丹泉更为负偏, 可能说明其沉积环境更为缺氧。

遵义松林黑沙坡剖面与酉阳剖面露头采样点均按照由下至上依次采取, 两研究区样品 TOC 值与 TS 含量、 $\delta^{13}C_{org}$ 值整体关系见图 2。酉阳丹泉剖面富有机质页岩 TOC 值在垂向上的变化: 从下至上 TOC 变低, 且 TS 减小(TS < 2), 整体表现出还原性从增强到有所减弱的趋势, 指示该研究区地层沉积过程中其沉积水体可能变浅。在丹泉剖面页岩在 TOC 值与 TS 含量之间具有明显的正相关关系, 而松林剖面 TS 含量与有机质丰度之间关系并不明显(如图 3)。由此可见, 酉阳剖面页岩 TS 含量与有机质关系密切, 以有机硫为主; 而松林剖面页岩受无机硫参与的影响, 这可能与成岩后期流体侵入及黄铁矿的沉淀有关。

3.2 矿物组分

下寒武统牛蹄塘组页岩主要为黑色硅质页岩、

黏土质页岩。全岩矿物组分测试表明页岩样品矿物成分差异较大, 两剖面样品均主要以石英、长石和黏土矿物为主, 部分含有黄铁矿。分别对两剖面样品矿物组分统计计算平均值, 得其主要成分对比图(图 4)。松林剖面石英含量为 31.20%~65.60%, 平均为 41.76%; 黏土主要以伊利石为主, 含有少量的绿泥石, 黏土含量为 32.6%~60.2%, 平均为 41.8%。丹泉剖面石英含量为 24.4%~62.2%, 平均为 45.0%; 黏土矿物含量为 14.9%~54%, 平均为 33.43%。矿物组分主要受控于沉积-成岩作用, 研究区处于高-过成熟阶段, 数据显示丹泉剖面石英长石等脆性矿物高于松林剖面, 黏土含量略低。且研究区两剖面 TOC 值与石英含量之间相关性较差, 说明石英多以碎屑来源为主。

3.3 气体吸附曲线特征

牛蹄塘组页岩样品低温二氧化碳吸附曲线均为 I 型, 页岩微孔比较发育; 页岩氮气吸附曲线为 II 型, 表明存在不受限制的单分子层——多层吸附^[41], 且氮气解吸附曲线存在明显的迟滞环(图 5b), 主要是介孔结构的毛细管凝聚作用造成的。迟滞环的形状介于 H3 和 H4 型之间, 同时吸附曲线在高压端出现陡升的现象, 反映了样品中存在平行板状的狭缝型孔隙^[42], 同松林剖面相对比(图 5a), 可见丹泉剖面的氮气吸附解吸等温线的迟滞环更为明显(图 5b), 且氮气吸附量相对较高, 表明构造相对稳定区页岩样品内部的孔形以锥形或平行板状结构的狭缝孔居多^[41,43,44]。

3.4 页岩微孔特征及控制因素

对研究区样品的微孔孔体积及比表面积信息

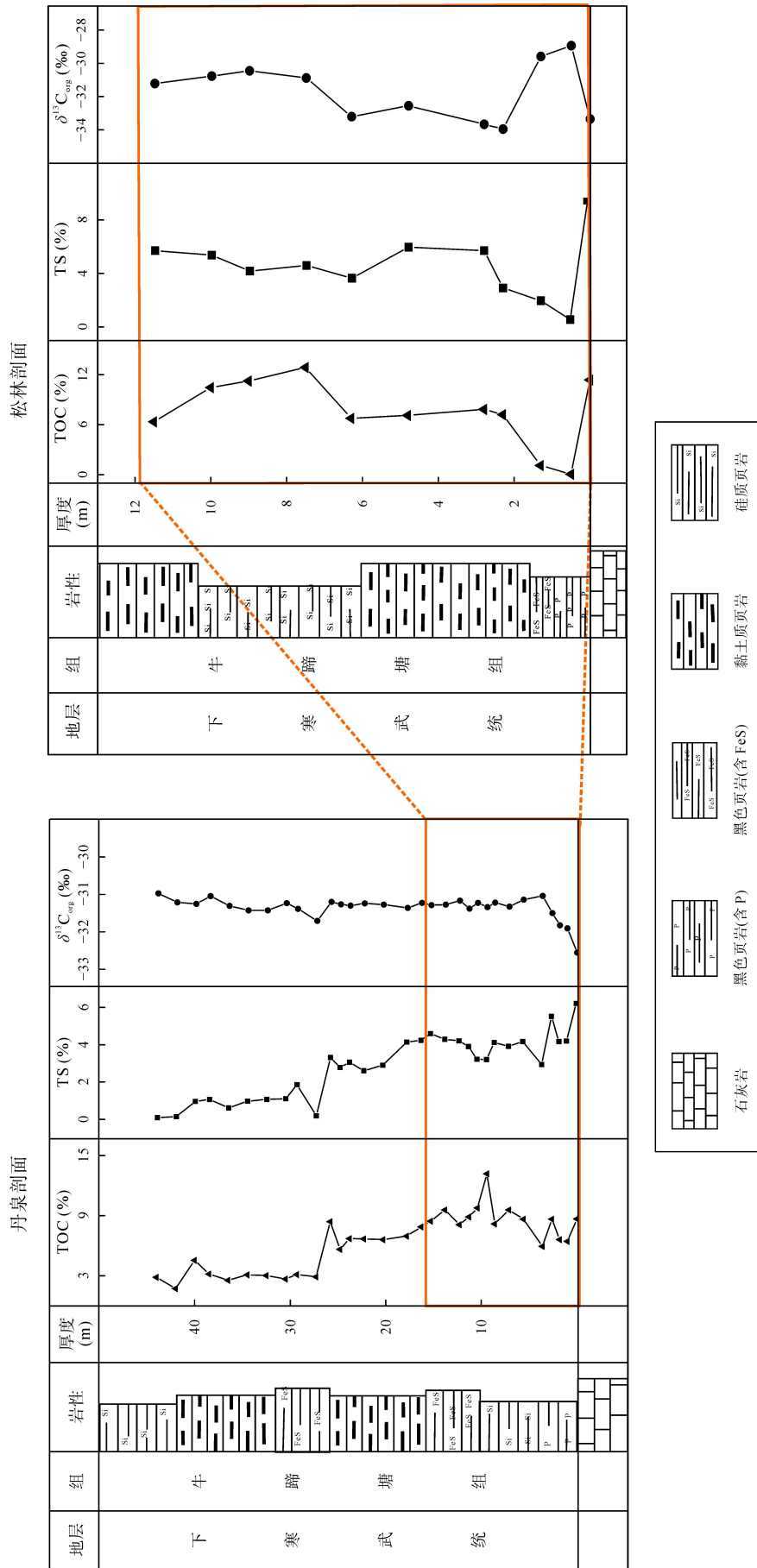


图2 研究区剖面牛蹄塘组页岩TOC值、TS含量及有机碳同位素组成($\delta^{13}C_{org}$)垂向变化趋势
Fig.2 Vertical diagram of TOC, TS, and $\delta^{13}C_{org}$ values of the Niutitang shales from profiles in the study area

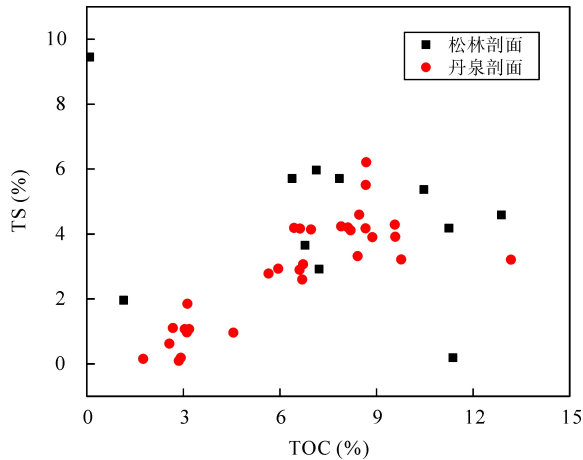


图 3 研究区剖面牛蹄塘组页岩 TS 含量与 TOC 值之间的关系

Fig.3 Relationship between total sulfur and TOC of the Niutitang shales from profiles in the study area

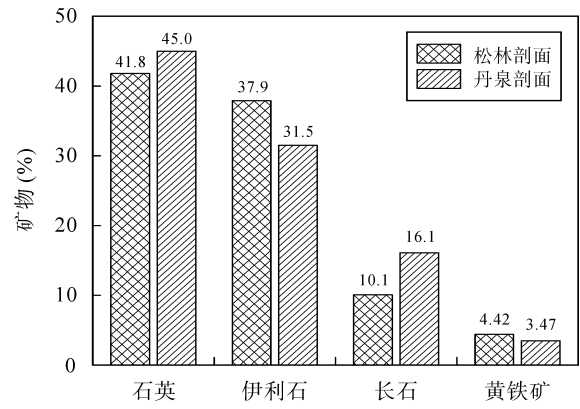


图 4 上扬子地区牛蹄塘组页岩主要矿物组分对比图

Fig.4 Comparison of the main mineral content of the Niutitang Formation shale in the Upper Yangtze region

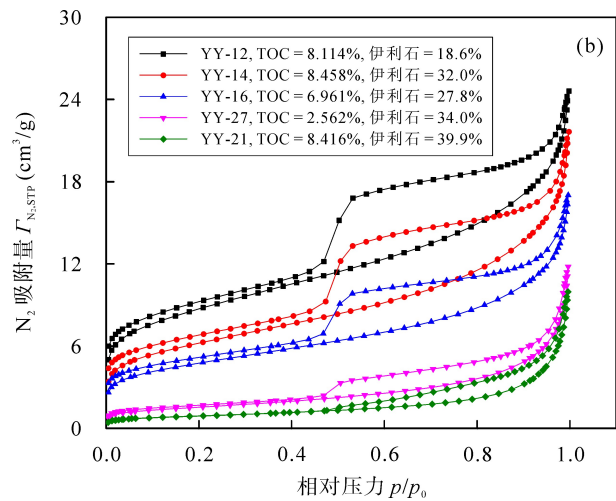
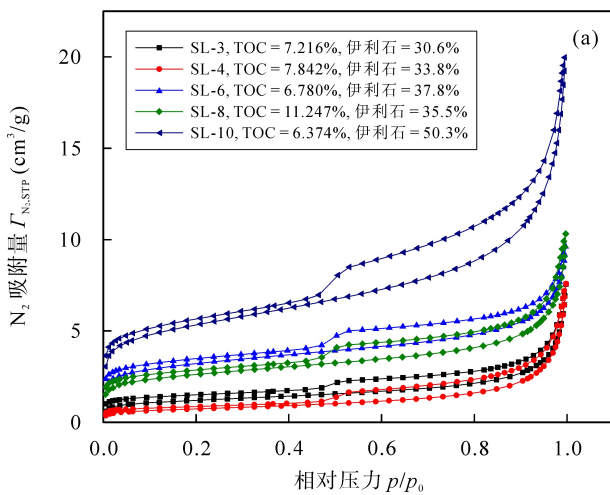


图 5 研究区氮气吸附解吸等温线图(a-松林剖面; b-丹泉剖面)

Fig.5 Isotherms of nitrogen adsorption and desorption for samples with different profiles (a – Songlin profile; b– Danquan profile)

统计(数据见表 1)。采用 D-R 公式计算的研究区微孔比表面积介于 10.159~40.640 cm²/g 之间, 平均为 27.986 cm²/g; DFT 微孔体积介于 0.150~0.839 cm³/hg 之间, 平均为 0.446 cm³/hg。微孔体积、比表面积均与 TOC 值呈现较好的相关关系(图 6a, 图 6b), 表明页岩中大量的微孔多为有机孔, 而构造活动对微孔的影响相对较小。遵义及西阳地区牛蹄塘组黑色页岩沉积环境均为深海陆棚, 具有相似的矿物组合、有机质类型及成熟度特征。因此两条剖面页岩 TOC 是控制页岩微孔发育的控制因素。

3.5 页岩介孔及宏孔的分布特征

两个剖面的页岩样品介孔体积整体分布大致介于 0.3~3.0 cm³/hg 之间。其中构造变形区的松林剖面, 页岩介孔体积与 TOC 值总体呈负相关关系, 随有机质丰度的增加, 介孔体积减少(图 7a); 但在构造稳定

的丹泉剖面, 介孔与有机质丰度的关系明显不同, 除部分样品介孔体积与松林剖面样品重合外, 尚有大量高于 2.0 cm³/hg 的样品, 且随有机质丰度增加介孔体积呈现增大的趋势(图 7a), 由此可见, 在较为稳定的区域, 有机质含量对介孔发育仍具有较大贡献。在西阳丹泉剖面, 介孔体积最高的采点样主要集中在寒武系底部向上 9.4~17.8 m 之间的部位, 表明这一层段有可能是最为有利的页岩气储集空间。而 50~300 nm 宏孔体积分布大致集中在 0.3~0.8 cm³/hg 之间, 且在不同构造部位的两剖面页岩样品宏孔体积随 TOC 值的变化趋势基本重合。

杨氏弹性模量是最重要、最具特征的力学性质, 是物体弹性变形难易程度的表征。页岩有机质丰度越高, 杨氏模量越低^[45-46], 王濡岳等^[18]认为在 TOC 到达一定程度时(TOC>6.5%)会与杨氏模量关系由正相关转变为负相关关系, 页岩样品的黏土矿物

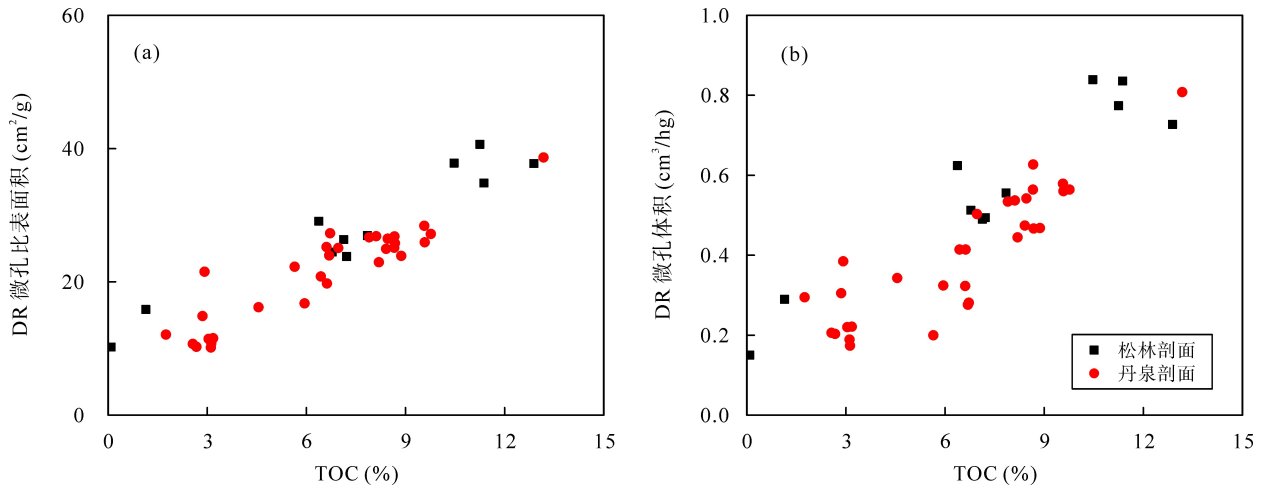


图6 研究区微孔比表面积、体积与 TOC 含量之间的关系

Fig.6 Relationship between TOC and micropore specific surface area and pore volume in the study area

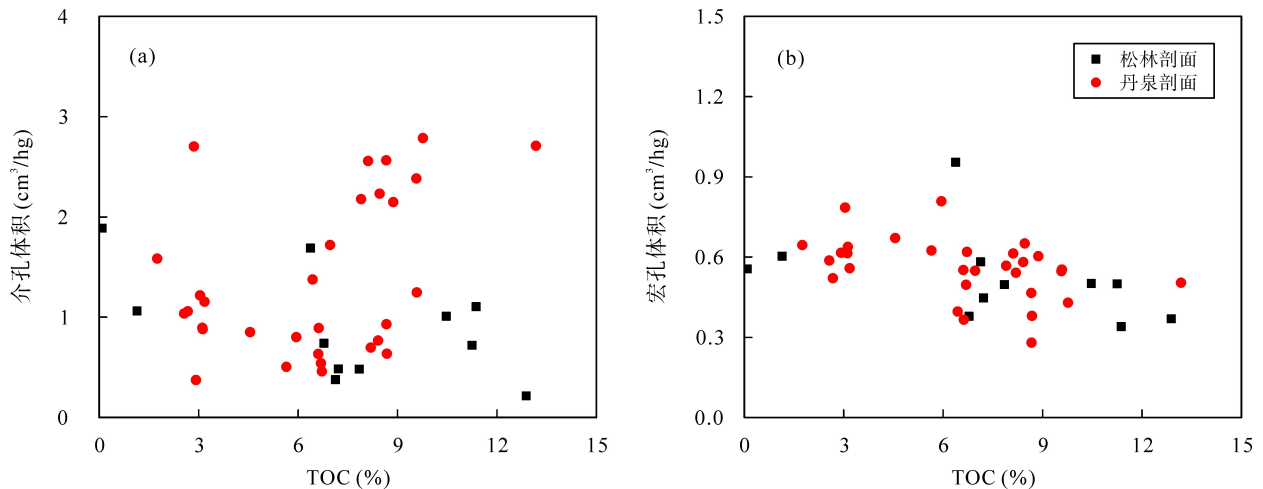


图7 研究区牛蹄塘组黑色页岩介孔、宏孔(50~300 nm)体积与 TOC 之间的关系

Fig.7 Correlation between the volume of meso- and macro-pores with TOC of the Niutitang shales in the study area

含量与杨氏模量整体呈负相关性。在本项研究结果图 7b 可见相同的规律: 在 TOC 小于 6.4% 时, 宏孔体积与 TOC 呈正相关性; TOC 大于 6.4% 时, 宏观体积与 TOC 呈现弱负相关关系。

总体而言, 自微孔至宏孔的研究表明, 孔隙越小, 受构造活动强弱的影响越小, 研究区微孔体积基本不受构造活动的影响; 而较大的孔隙尤其介孔受构造活动的影响较明显, 孔隙的保存好坏与页岩的力学性质具有密切的关系。构造活动稳定的丹泉剖面具有相对较高的介孔体积、较大的 BET 比表面积, 可能与相对较高的流体压力有关, 构造稳定区域的页岩气原地气保存的能力较强, 具有较大的流体压力, 有利于介孔的保存; 而构造活动较活跃地区受构造活动的影响而有利于页岩气的逸散, 使得流体压力降低, 当生气量不能支撑有机质孔原有形态导致孔隙坍塌萎缩, 孔径变小甚至闭合^[19], 因此,

有机质发育的部分介孔更易受构造应力的改造而使得介孔体积减小明显。页岩中矿物成分特征分析是研究页岩气储层特征及页岩气成藏的关键因素之一, 前人研究表明储层中黏土矿物对于孔隙的演化和保存具有重要作用^[37], 如黔北地区牛蹄塘组富黏土页岩相比于贫黏土页岩具有更高的孔隙度、孔体积及比表面积^[17]。在此次采样研究中发现不同构造条件下页岩孔体积与黏土矿物关系不完全相一致(图 8a, 8b)。构造活动相对强烈的遵义松林剖面介孔、宏孔体积与伊利石含量均呈正相关关系, 表明在构造活动较强的区域, 伊利石对介孔、宏孔有一定贡献。但在构造稳定的西阳丹泉剖面, 伊利石与介孔体积呈现负相关关系, 可能随黏土矿物增加更易造成部分粒间孔隙压实, 但丹泉剖面相较于松林剖面具有较低的伊利石含量和较高的石英矿物含量(图 8a, 9a), 且前者介孔体积整体更高。说明在构造相对

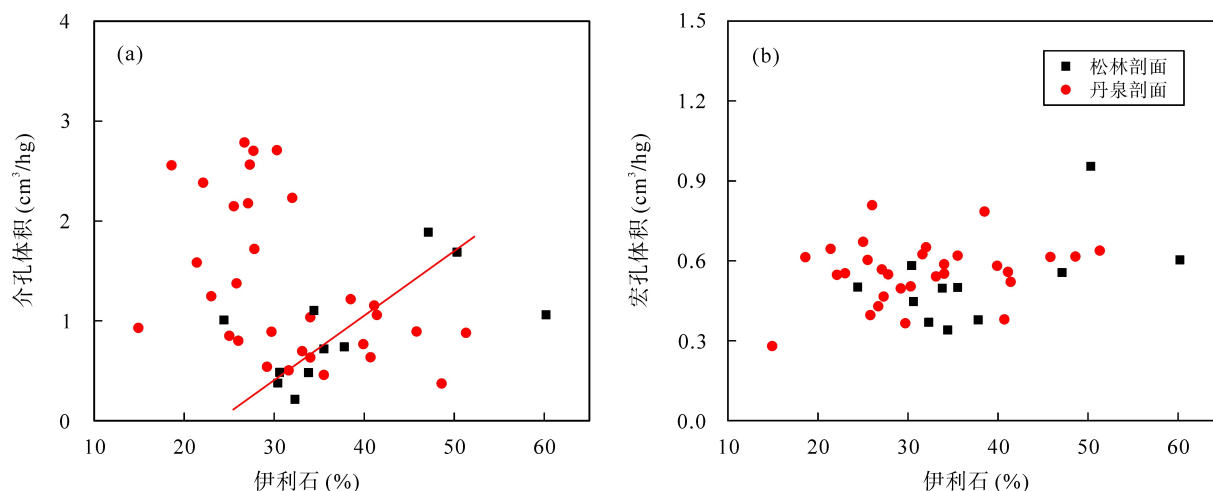


图 8 研究区牛蹄塘组黑色页岩介孔、宏孔(50~300 nm)体积与伊利石含量之间的关系

Fig.8 Correlation between the volume of meso- and macro-pores with illite content of the Niutitang shales in the study area

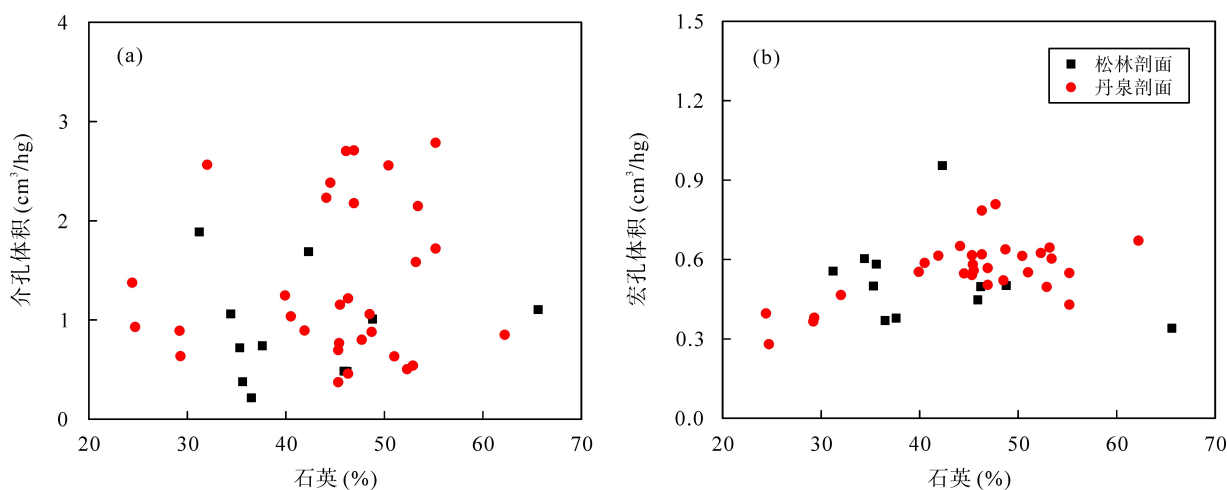


图 9 研究区牛蹄塘组黑色页岩介孔、宏孔(50~300 nm)体积与石英含量之间的关系

Fig.9 Correlation between the volume of meso- and macro-pores with quartz content of the Niutitang shales in the study area

稳定的地区,页岩中石英的支撑对于介孔具有保护作用;在构造活动强烈区,伊利石对介孔起到一定的保护作用,但介孔体积整体有所减小。以上分析矿物组分对介孔体积的控制作用不是太明显,主要可能是受到有机碳含量对部分介孔贡献的影响。两剖面页岩样品中宏孔与石英的关系相似(图 9b),石英含量大约在 40%~50%之间时,最有利于宏孔的保存。

3.6 页岩孔隙度与构造位置的关系

本次实验数据显示页岩孔隙度主要与微裂缝的发育有关,其中微裂缝不发育的页岩孔隙度分布在 3.1%~7.1%之间,同前人研究黔北牛蹄塘钻孔页岩孔隙度分布相似^[5,47];微裂缝发育的页岩孔隙度明显增加,主要分布在 11.0%~17.6%之间。微裂缝的发育与黏土矿物含量之间基本没有明显关系,但受页岩石英含量及有机质丰度的影响(如图 10)。在页岩石英含

量增加至 40%以上、有机质丰度降低至 9%以下时,微裂缝有可能较为发育,孔隙度较大。Milliken *et al.*^[48]在研究中指出当 TOC 值大于 5.75%时,孔隙度会因为富有机质页岩更易于压实而减小。王濡岳等^[18]研究中发现以 TOC 等于 6.5%为界限,TOC 小于 6.5%时,其含量与孔隙度具有正相关性,但大于 6.5%时,正相关性转变为负相关关系。本次研究区样品 TOC 较高,除个别样品微裂缝过于发育外,其他样品测得孔隙度数据相对稳定,但孔隙度结果与 TOC 及石英含量之间没有明显的相关性(图 10a, 图 10b)。根据所测得 He 孔隙度结果可见,构造活动较强的松林剖面页岩孔隙度总体小于构造相对稳定区的丹泉剖面。

4 结 论

(1) 垂向系统剖面采样表明,下寒武统牛蹄塘

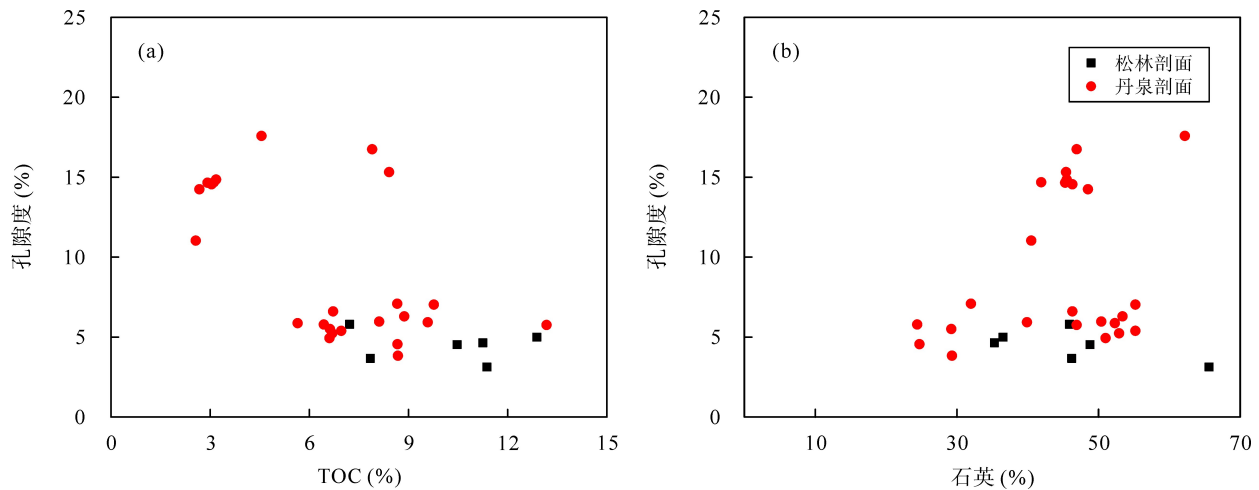


图 10 孔隙度与 TOC 及石英含量之间的关系

Fig.10 Relationship between porosity and quartz content and the TOC in the study area

组页岩具有较高的有机碳含量，且富有机质页岩主要集中在下寒武统牛蹄塘组下部，同时对应于较高的总硫含量。

(2) 下寒武统牛蹄塘组高-过熟度页岩，TOC 是微孔发育的主要控制因素，基本不受构造应力差异的影响。构造差异对牛蹄塘组页岩的影响主要体现在对介孔的影响：构造活动较强的遵义剖面介孔体积与 TOC 含量呈弱负相关关系，构造相对稳定的丹泉剖面部分页岩样品介孔体积随 TOC 含量增加呈现减小的趋势，在 TOC 含量大于 7.9% 时，丹泉剖面样品具有明显偏高的介孔体积，且页岩介孔偏高的层段集中在自底部向上 9.4~17.8 m 之间的层段。宏孔体积在不同构造位置剖面样品均显示出：随 TOC 含量增加，宏孔体积先略增加后降低的趋势，与页岩的刚性特征具有紧密的联系。除微裂缝异常发育的样品外，构造活动强烈的松林剖面的页岩孔隙度明显低于构造相对稳定的丹泉剖面。

中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室的于赤灵老师、祝孟博博士及其他师兄师姐在样品准备和实验测试中给予了大量帮助，审稿专家提出宝贵意见，笔者在此一并表示衷心感谢！

参考文献(References):

- [1] 邹才能, 董大忠, 王社教, 李建忠, 李新景, 王玉满, 李登华, 程克明. 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 Cai-neng, Dong Da-zhong, Wang She-jiao, Li Jian-zhong, Li Xin-jing, Wang Yu-man, Li Deng-hua, Cheng Ke-ming. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. Pet Explor Dev, 2010, 37(6): 641-653 (in Chinese with English abstract).
- [2] Tan J Q, Weniger P, Krooss B, Merkel A, Horsfield B, Zhang J C, Boreham C J, Graas G, Tocher B A. Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity [J]. Fuel, 2014, 129: 204-218.
- [3] 肖贤明, 王茂林, 魏强, 田辉, 潘磊, 李腾飞. 中国南方下古生界页岩气远景区评价[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(8): 1433-1445.
Xiao Xian-ming, Wang Mao-lin, Wei Qiang, Tian Hui, Pan Lei, Li Teng-fei. Evaluation of Lower Paleozoic shale with shale gas prospect in south China [J]. Nat Gas Geosci, 2015, 26(8): 1433-1445 (in Chinese with English abstract).
- [4] Tian H, Li T F, Zhang T W, Xiao X M. Characterization of methane adsorption on over mature Lower Silurian-Upper Ordovician shales in Sichuan Basin, southwest China: Experimental results and geological implications [J]. Int J Coal Geol, 2016, 156: 36-49.
- [5] Li X Q, Zhang J Z, Wang Y, Guo M, Wang Z, Wang F Y. Accumulation condition and favorable area evaluation of shale gas from the Niutitang Formation in northern Guizhou, South China [J]. J Nat Gas Geosci, 2018, 3(1): 1-10.
- [6] Guo T L, Zhang H R. Formation and enrichment mode of Jiaoshiha shale gas field, Sichuan Basin [J]. Pet Explor Dev, 2014, 41(1): 31-40.
- [7] 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 边立曾, 赵喆. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一)南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 1-16.
Liang Di-gang, Guo Tong-lou, Chen Jian-ping, Bian Li-zeng, Zhao Zhe. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 1): Distribution of four suits of regional marine source rocks [J]. Mar Oil Gas Geol, 2008, 13(2): 1-16 (in Chinese with English abstract).
- [8] 马超, 宁宁, 王红岩, 拜文华, 梁峰. 湘西-黔东南地区牛蹄塘组页岩气勘探前景[J]. 特种油气藏, 2014, 21(1): 38-41.
Ma Chao, Ning Ning, Wang Hong-yan, Bai Wen-hua, Liang Feng. Exploration prospect of the Lower Cambrian Niutitang

- Formation shale gas in Xiangxi, Qiandong area [J]. *Spec Oil Gas Reserv*, 2014, 21(1): 38–41 (in Chinese with English abstract).
- [9] 易同生, 高第. 贵州龙马溪组页岩气储层特征及其分布规律[J]. *煤田地质与勘探*, 2015, 43(3): 22–27.
- Yi Tong-sheng, Gao Di. Characteristics and distribution pattern of shale gas reservoir in Longmaxi Formation in Guizhou Province [J]. *Coal Geol Explor*, 2015, 43(3): 22–27 (in Chinese with English abstract).
- [10] Wang R Y, Ding W L, Zhang Y Q, Wang Z, Wang X H, He J H, Zeng W T, Dai P. Analysis of developmental characteristics and dominant factors of fractures in Lower Cambrian marine shale reservoirs: A case study of Niutitang formation in Cen'gong block, southern China [J]. *J Pet Sci Eng*, 2016, 138: 31–49.
- [11] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Jarvie D M. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale [J]. *J Sediment Res*, 2009, 79(12): 848–861.
- [12] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Hammes U. 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.
- [13] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Mar Petrol Geol*, 2009, 26(6): 916–927.
- [14] Slatt R M, O'Brien N R. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks [J]. *AAPG Bulletin*, 2011, 95(12): 2017–2030.
- [15] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 李新景, 黄金亮, 王淑芳, 管全中, 张晨晨, 王红岩, 刘洪林, 拜文华, 梁峰, 吝文, 赵群, 刘德勋, 杨智, 梁萍萍, 孙莎莎, 邱振. 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 Cai-neng, Dong Da-zhong, Wang Yu-man, Li Xin-jing, Huang Jin-liang, Wang Shu-fang, Guan Quan-zhong, Zhang Chen-chen, Wang Hong-yan, Liu Hong-lin, Bai Wen-hua, Liang Feng, Lin Wen, Zhao Qun, Liu De-xun, Yang Zhi, Liang Ping-ping, Sun Sha-sha, Qiu Zhen. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (I) [J]. *Pet Explor Dev*, 2015, 42(6): 689–701 (in Chinese with English abstract).
- [16] Sun M D, Yu B S, Hu Q H, Yang R, Zhang Y F, Li B, Melnichenko Y B, Cheng G. Pore structure characterization of organic-rich Niutitang shale from China: Small angle neutron scattering (SANS) study [J]. *Int J Coal Geol*, 2018, 186: 115–125.
- [17] Wu C J, Tuo J C, Zhang L F, Zhang M F, Li J, Liu Y, Qian Y. Pore characteristics differences between clay-rich and clay-poor shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Northern Guizhou area, and insights into shale gas storage mechanisms [J]. *Int J Coal Geol*, 2017, 178: 13–25.
- [18] 王濡岳, 龚大建, 冷济高, 王兴华, 丛森, 丁文龙, 付福全, 杨滔, 赖富强. 黔北地区下寒武统牛蹄塘组页岩储层发育特征: 以岑巩区块为例[J]. *地学前缘*, 2017, 24(6): 286–299.
- Wang Ru-yue, Gong Da-jian, Leng Ji-gao, Wang Xing-hua, Cong Sen, Ding Wen-long, Fu Fu-quan, Yang Tao, Lai Fu-qiang. Development characteristics of the Lower Cambrian Niutitang shale reservoir in Northern Guizhou area: A case study in Cengong block [J]. *Earth Sci Front*, 2017, 24(6): 286–299 (in Chinese with English abstract).
- [19] 曾维特, 丁文龙, 张金川, 李玉喜, 王濡岳, 久凯. 渝东南-黔北地区牛蹄塘组页岩微-纳米级孔隙发育特征及主控因素分析[J]. *地学前缘*, 2018, 25: 1–16. DOI: 10.13745/j.esf.sf.2018.10.1
- Zeng Wei-te, Ding Wen-long, Zhang Jin-chuan, Li Yu-xi, Wang Ru-yue, Jiu Kai. Analyses of the characteristics and main controlling factors for the micro/nanopores in Niutitang shale from China's southeastern Chongqing and northern Guizhou regions [J]. *Earth Sci Front*, 2018, 25: 1–16 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.13745/j.esf.sf.2018.10.1
- [20] 李贤庆, 王哲, 郭曼, 张吉振, 祁帅, 周宝刚, 张伟. 黔北地区下古生界页岩气储层孔隙结构特征[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(6): 1172–1183.
- Li Xian-qing, Wang Zhe, Guo Man, Zhang Ji-zhen, Qi Shuai, Zhou Bao-gang, Zhang Wei. Pore structure characteristics of the Lower Paleozoic formation shale gas reservoir in northern Guizhou [J]. *J China Univ Mining Technol*, 2016, 45(6): 1172–1183 (in Chinese with English abstract).
- [21] 李娟, 于炳松, 张金川, 李玉喜, 武景淑. 黔北地区下寒武统黑色页岩储层特征及其影响因素[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(3): 364–374.
- Li Juan, Yu Bing-song, Zhang Jin-chuan, Li Yu-xi, Wu Jing-shu. Reservoir characteristics and their influence factors of the Lower Cambrian dark shale in northern Guizhou [J]. *Oil Gas Geol*, 2012, 33(3): 364–374 (in Chinese with English abstract).
- [22] Zhu H J, Ju Y W, Qi Y, Huang C, Zhang L. Impact of tectonism on pore type and pore structure evolution in organic rich shale: Implications for gas storage and migration pathways in naturally deformed rocks [J]. *Fuel*, 2018, 228: 272–289.
- [23] 马勇, 钟宁宁, 韩辉, 李大华, 张毅, 程礼军. 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 Ningning, Han Hui, Li Dahua, Zhang Yi, Cheng Lijun. Definition and structure characteristics of pores in mylonitized organic-rich shales [J]. *Sci China Earth Sci*, 2014, 44(10): 2202–2209 (in Chinese).
- [24] 王濡岳, 丁文龙, 龚大建, 冷济高, 王兴华, 尹帅, 孙雅雄. 黔北地区海相页岩气保存条件——以贵州岑巩区块下寒武统牛蹄塘组为例[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(1): 45–55.
- Wang Ru-yue, Ding Wen-long, Gong Da-jian, Leng Ji-gao, Wang Xing-hua, Yin Shuai, Sun Ya-xiong. Gas preservation conditions of marine shale in northern Guizhou area: A case study of the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Cen'gong block, Guizhou Province [J]. *Oil Gas Geol*, 2016, 37(1): 45–55 (in Chinese with English abstract).
- [25] 张金川, 姜生玲, 唐玄, 张培先, 唐颖, 荆铁亚. 我国页岩气富集类型及资源特点[J]. *天然气工业*, 2009, 29(12): 109–114.
- Zhang Jin-chuan, Jiang Sheng-ling, Tang Xuan, Zhang Pei-xian, Tang Ying, Jin Tie-ya. Accumulation types and resources

- characteristics of shale gas in China [J]. *Nat Gas Ind*, 2009, 29(12): 109–114 (in Chinese with English abstract).
- [26] 邹才能, 董大忠, 杨焯, 王玉满, 黄金亮, 王淑芳, 付成信. 中国页岩气形成条件及勘探实践[J]. *天然气工业*, 2011, 31(12): 26–39.
- Zou Cai-neng, Dong Da-zhong, Yang Ye, Wang Yu-man, Huang Jin-liang, Wang Shu-fang, Fu Cheng-xin. Condition of shale gas accumulation and exploration practices in China [J]. *Nat Gas Ind*, 2011, 31(12): 26–39 (in Chinese with English abstract).
- [27] 肖贤明, 宋之光, 朱炎铭, 田辉, 尹宏伟. 北美页岩气研究及对我国下古生界页岩气开发的启示[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 721–727.
- Xiao Xian-ming, Song Zhi-guang, Zhu Yan-ming, Tian Hui, Yin Hong-wei. Summary of shale gas research in North American and revelations to shale gas exploration of Lower Paleozoic strata in China south area [J]. *J China Coal Soc*, 2013, 38(5): 721–727 (in Chinese with English abstract).
- [28] Zou C N, Yang Z, Hou L H, Zhu R K, Cui J W, Wu S T, Lin S H, Guo Q L, Wang S J, Li D H. Geological characteristics and “sweet area” evaluation for tight oil [J]. *Pet Sci*, 2015, 12(4): 606–617.
- [29] 汪新伟, 沃玉进, 周雁, 张荣强, 李双建. 上扬子地区褶皱-冲断带的运动学特征[J]. *地学前缘*, 2010, 17(3): 200–212.
- Wang Xin-wei, Wo Yu-jin, Zhou Yan, Zhang Rong-qiang, Li Shuang-jian. The kinematics of the fold-thrust zones in the western Yangtze Area [J]. *Earth Sci Front*, 2010, 17(3): 200–212 (in Chinese with English abstract).
- [30] Wang F Y, Guan J, Feng W P, Bao L Y. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume [J]. *Pet Explor Dev*, 2013, 40(6): 819–824.
- [31] Pecharsky V K, Zavalij P Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* [M]. New York: Springer, 2005: 579–599.
- [32] Webb P A, Orr C, Camp R, Olivier J, Yunes Y. *Analytical Methods in Fine Particle Technology* [M]. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997: 301.
- [33] Dubinin M M. *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures* [J]. *Pure Appl Chem*, 1989, 61(3): 457–467.
- [34] Barret E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms [J]. *JACS*, 1951, 73: 373–380.
- [35] 梅冥相, 张海, 孟晓庆, 陈永红. 上扬子区下寒武统的层序地层划分和层序地层格架的建立[J]. *中国地质*, 2006, 33(6): 1292–1303.
- Mei Ming-xiang, Zhang Hai, Meng Xiao-qing, Chen Yong-hong. Sequence stratigraphic division and frame work of the Lower Cambrian in the Upper Yangtze region [J]. *Geol China*, 2006, 33(6): 1292–1303 (in Chinese with English abstract).
- [36] 孟晓庆. 贵州及邻区下寒武统层序地层格架及其古地理演化[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- Meng Xiao-qing. Sequence-stratigraphic framework and its palaeogeographical evolution of the Lower Cambrian Series in Guizhou and its adjacent areas [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2007 (in Chinese with English abstract).
- [37] 胡明毅, 邓庆杰, 邱小松. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩气储层矿物成分特征[J]. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 2013, 35(5): 1–6.
- Hu Ming-yi, Deng Qing-jie, Qiu Xiao-song. Characteristics of mineral composition of shale gas reservoirs of Lower Cambrian Niutitang Formation in the Upper Yangtze Region [J]. *J Oil Gas Tech (J Jianhan Pet Inst)*, 2013, 35(5): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- [38] 胡明毅, 邓庆杰, 胡忠贵. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(2): 272–279.
- Hu Ming-yi, Deng Qing-jie, Hu Zhong-gui. Shale gas accumulation conditions of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Upper Yangtze region [J]. *Oil Gas Geol*, 2014, 35(2): 272–279 (in Chinese with English abstract).
- [39] 李恒超. 构造作用对页岩孔隙特征及含气性的影响[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2017.
- Li Heng-chao. Effect of tectonic compression on the characteristics of pore structure and gas storage of shale [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017 (in Chinese with English abstract).
- [40] 李腾飞. 下古生界页岩地球化学特征与页岩气潜力: 以渝东南和贵州地区为例[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2017.
- Li Teng-fei. Geochemistry and shale gas potential of the Lower Paleozoic shales: A case study in southeast Chongqing and Guizhou regions [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017 (in Chinese with English abstract).
- [41] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603–619.
- [42] 杨潇, 姜振学, 宋岩, 黄何鑫, 唐相路, 纪文明, 李卓, 王朋飞, 陈磊. 渝东南牛蹄塘组与龙马溪组高演化海相页岩全孔径孔隙结构特征对比研究[J]. *高校地质学报*, 2016, 22(2): 368–377.
- Yang Xiao, Jiang Zhen-xue, Song Yan, Huang He-xin, Tang Xiang-lu, Ji Wen-ming, Li Zhuo, Wang Peng-fei, Chen Lei. A comparative study on whole-aperture pore structure characteristics between Niutitang and Longmaxi Formation of high- maturity marine shales in southeastern Chongqing [J]. *J China Univ Geol*, 2016, 22(2): 368–377 (in Chinese with English abstract).
- [43] Kuila U, Prasad M. Specific surface area and pore size distribution in clay and shales [J]. *Geophys Prospect*, 2013, 61(2): 341–362.
- [44] Tian H, Lei P F, Xiao X M, Wilkins R W T, Meng Z P. 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]. *Mar Pet Geol*, 2013, 48: 8–19.
- [45] Aoudia K, Miskimins J L, Harris N B, Mnich C A. Statistical analysis of the effects of mineralogy on rock mechanical properties of the Woodford Shale and the associated impacts for hydraulic fracture treatment design [J]. *Glob Environ Change*, 2010, 19 (1): 81–107.
- [46] Kumar V, Sondergeld C H, Rai C S. Nano to macro mechanical characterization of shale [J]. *SPE ATCE*, 2012, 4: 1–23.
- [47] 徐壮, 石万忠, 翟刚毅, 包书景, 张晓明, 王任, 王健, 王超, 袁琪. 扬子地区下寒武统与下志留统黑色页岩孔隙度与有机碳关系差异性及其原因[J]. *地球科学*, 2017, 42(7): 1223–1234.
- Xu Zhuang, Shi Wan-zhong, Zhai Gang-yi, Bao Shu-jing, Zhang Xiao-ming, Wang Ren, Wang Jian, Wang Chao, Yuan Qi. Relationship differences and causes between porosity and organic carbon in black shales of the Lower Cambrian and the Lower Silurian in Yangtze Area [J]. *Earth Sci*, 2017, 42(7): 1223–1234 (in Chinese with English abstract).
- [48] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, Zhang T W. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2): 177–200.