

沾化凹陷沙三下亚段陆相页岩储层微—纳米孔隙结构特征

李廷微^{1,2}, 姜振学^{1,2*}, 许辰璐³, 朱日房⁴, 李鑫^{1,2}, 陈委涛^{1,2}, 宁传祥^{1,2}, 王智^{1,2}

1 中国石油大学(北京)油气资源与工程国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)非常规天然气研究院, 北京 102249

3 中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室, 北京 100029

4 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院, 东营 257015

* 通信作者, zhenxuejiang@163.com

收稿日期: 2017-06-27

国家重点基础研究发展计划(973)项目(2014CB239105)资助

摘要 页岩油赋存于富有机质页岩的微—纳米孔隙中, 因此研究页岩储层微—纳米孔隙结构特征是认识页岩油富集机理的关键。通过场发射扫描电镜、CO₂ 吸附、N₂ 吸附和高压压汞实验, 对沾化凹陷沙三下亚段陆相页岩储层的微—纳米孔隙结构进行定性和定量的表征。沾化凹陷沙三下亚段陆相页岩发育有机质孔、粒间孔、粒内孔和微裂缝 4 种孔隙。页岩中微孔、中孔和宏孔均有发育, 其中宏孔提供孔体积的能力远远大于微孔和中孔, 约占总孔体积的 60.61%, 是页岩油的主要储集空间和渗流通道, 而微孔在比表面积方面则具有绝对的优势, 约占总比表面积的 87.87%, 是页岩油吸附的主要场所。

关键词 沾化凹陷; 沙三下亚段; 页岩油; 孔隙结构

页岩油已经成为北美石油工业的重要能源之一, 北美页岩油勘探开发所取得的巨大成功引起了世界各国对于页岩油的广泛关注^[1-4]。近年来, 中国的石油工作者也开始了对于页岩油的研究, 使得页岩油资源逐渐成为中国石油勘探的重要对象^[5-7]。页岩油主要以吸附态、游离态和溶解态赋存于富有机质页岩的微—纳米孔隙及裂隙中^[8]。页岩微—纳米孔隙结构对于页岩油的储集和运移具有重要的控制作用, 其主要以孔隙的类型、大小、形状、体积、比表面积和连通性等特征来体现^[9-11]。与北美的海相页岩储层不同, 中国的页岩油资源主要赋存于中新界陆相页岩中, 陆相页岩的沉积环境相变较快, 沉积地层较新, 因此其储层特征具有一定的特殊性。本文以沾化凹陷沙三下亚段陆相页岩储层为研究对象, 利用场发射扫描电子显微

镜(FE-SEM)、低温低压气体(N₂、CO₂)吸附和高压压汞实验, 系统研究陆相页岩储层的微—纳米孔隙结构特征。

1 研究区概况

沾化凹陷位于中国渤海湾盆地济阳拗陷的东北部, 南邻陈家庄凸起, 东邻垦东凸起, 西侧和北侧分别以义东断层和埕东断层为界, 面积达 2 800 km², 发育孤北洼陷、渤南洼陷、孤南洼陷、富林洼陷、四扣洼陷、垦西洼陷和孤岛凸起等多个次级构造单元(图 1)。断裂异常发育, 主要包括 3 条北西向的主控断层和一系列北东、东西走向的次级断层^[12-14]。

沾化凹陷内部发育有大套的泥页岩层系, 其中沙

引用格式: 李廷微, 姜振学, 许辰璐, 朱日房, 李鑫, 陈委涛, 宁传祥, 王智. 沾化凹陷沙三下亚段陆相页岩储层微—纳米孔隙结构特征. 石油科学通报, 2017, 04: 445-456

LI Tingwei, JIANG Zhenxue, XU Chenlu, ZHU Rifang, LI Xin, CHEN Weitao, NING Chuanxiang, WANG Zhi. Shale micro-nano pore structure characteristics in the lower third member of the continental Shahejie Formation, Zhanhua Sag. Petroleum Science Bulletin, 2017, 04: 445-456. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2017.04.041

三下亚段是泥页岩的主要发育层位,也是页岩油勘探的重要层位^[15-18]。目前已有口井在沙三下亚段钻遇到页岩油藏并且获得了高产的工业性油流^[15-16]。沙三下亚段地层沉积时期,由于主控断层的强烈活动,导致地壳拉张、湖盆沉降、水体加深,使得该时期成为济阳坳陷的深陷期和主要生油岩的发育期。岩性主要为灰色和深灰色泥页岩,夹少量的灰色和灰褐色粉砂岩,属于半深湖—深湖沉积。

2 样品及实验

2.1 实验样品

实验样品取自沾化凹陷内部的系统取心井罗69井(图1),该井自上而下依次钻遇新生界第四系平原组、新近系明化镇组及馆陶组、古近系东营组及沙河街组地层,其中沙三下亚段为本次研究的层

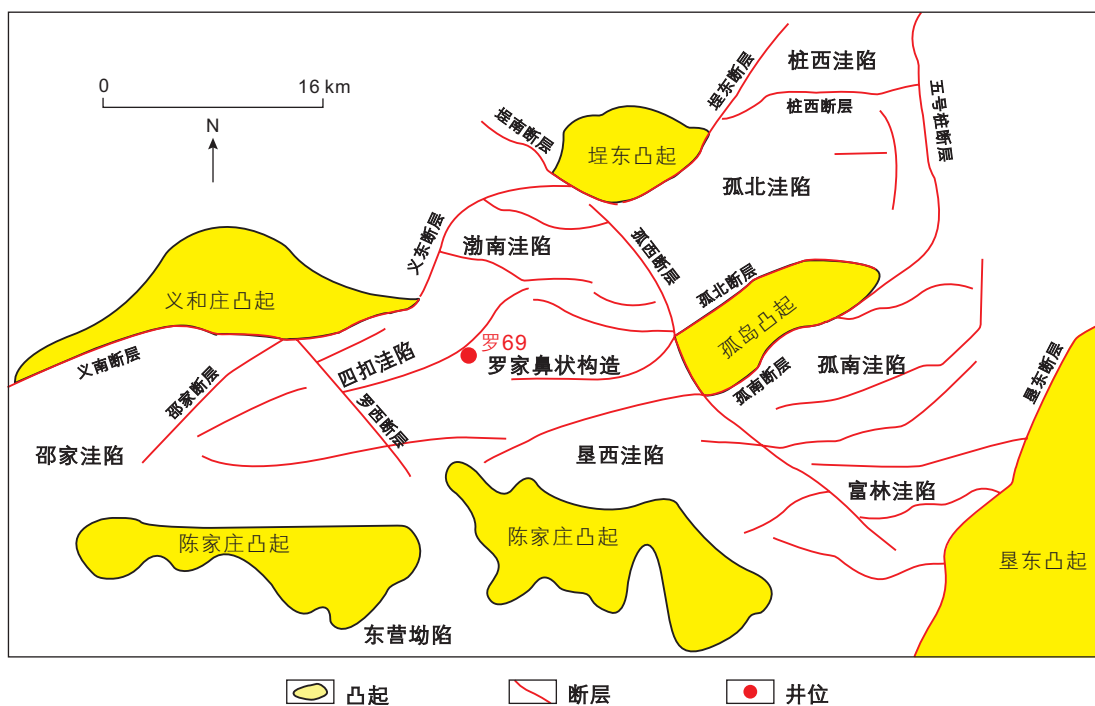


图1 沾化凹陷研究区位置图

Fig. 1 Location map of the study area in the Zhanhua Sag

表1 页岩样品地球化学参数和矿物成分

Table 1 Geochemical parameters and mineral compositions of shale samples

样品 编号	深度 /m	有机碳含量 /%	成熟度 /%	有机质 类型	主要矿物组分含量 /%									
					石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石
L1	2 947	2.44	0.79	I	21	1	50	6	4	18	58	20	15	7
L2	2 962	2.58	0.72	I	18	1	51	3	2	25	57	27	12	4
L3	3 025	3.70	0.79	I	19	2	46	5	5	23	66	22	8	4
L4	3 055	5.63	0.80	I	17	1	55	8	4	15	51	49	0	0
L5	3 060	4.55	0.83	II ₁	17	1	64	5	3	10	60	40	0	0
L6	3 105	3.21	0.85	II ₁	18	1	58	5	4	14	60	38	1	1
L7	3 110	1.40	0.87	II ₁	11	1	73	3	3	9	69	29	1	1
L8	3 120	1.42	0.91	II ₂	5	0	88	1	1	5	65	33	1	1
平均值	/	3.23	0.81	/	15.75	1	60.63	4.50	3.25	14.88	60.75	32.25	4.75	2.25

段,深度位于2 910~3 130 m,地层厚度达220 m。岩性以泥页岩为主,整体较为致密,颜色以灰色和深灰色为主,含油部分呈棕黄色,微裂缝发育,其中3 005~3 013 m、3 042~3 081 m和3 112~3 130 m深度范围内发育泥页岩裂缝层,具有良好的油气显示。

选取8块样品开展相关实验,样品有机碳含量介于1.40%~5.63%,沙三下亚段底部页岩有机碳含量低于顶部页岩(表1)。样品 R_o 介于0.72%~0.91%,显示有机质热演化处于成熟阶段。有机质类型以I型和II₁型为主。页岩样品的矿物含量具有一定特点,方解石含量最高,介于46%~88%,平均为60.63%;石英和黏土矿物含量相对较低,石英含量介于5%~21%,平均为15.75%,黏土矿物含量介于5%~25%,平均为14.88%。此外,还含有一定量的长石、白云石和黄铁矿等矿物。黏土矿物类型以伊蒙混层和伊利石为主,同时含有少量的高岭石和绿泥石。

2.2 实验方法

2.2.1 场发射扫描电镜

本实验操作在中国石油大学(北京)油气资源与工程国家重点实验室完成。将样品切割成10 mm×10 mm×3 mm大小的切片,并利用Gatan691.CS型离子减薄仪对样品进行氩离子抛光,将抛光好的样品用导电胶固定在样品台上,喷金处理以增加页岩表面的导电性。将制备好的样品放入场发射环境扫描电子显微镜(美国FEI公司生产,型号Quanta200F,分辨率大于1.2 nm)的样品室内,进行抽真空处理,直到样品室内的真空度达到实验要求后,采用二次电子和背散射成像模式对页岩样品进行直接观察,确定主要矿物发育的孔隙大小、形状以及分布特征^[19-21]。

2.2.2 低温低压气体吸附

本实验操作在北京理化分析测试中心完成。低温低压N₂吸附主要适用于中孔(2~50 nm)的分析,利用四站式全自动比表面和孔隙度物理吸附仪,取3~5 g页岩样品磨至60~80目,真空脱气8 h,在77.35 K和101.3 kPa的条件下,完成N₂等温吸附—脱附实验,绘制出吸附—脱附曲线,根据吸附—脱附曲线形态确定孔隙类型,采用BET模型计算页岩的比表面积,采用BJH理论计算页岩中孔的孔体积和孔径分布特征^[22-24]。

CO₂吸附法则主要适用于微孔(<2 nm)的分析,利用美国Quantachrome公司生产的NOVA4200e比表面积及孔径分布分析仪,将进行过N₂吸附实验的页岩样品进行4 h的二次脱气,在273.1 K的条件下,完成CO₂等温吸附—脱附实验,采用DFT模型计算页岩微

孔的分布特征^[25-27]。

2.2.3 高压压汞实验

本实验操作在北京理化分析测试中心完成。高压压汞法主要适用于宏孔(>50 nm)的分析,利用Auto Pore 9500全自动压汞仪,先将页岩样品在110℃的条件下烘干2 h,再进行真空处理。原理是随着实验压力的不断增加,汞逐渐进入页岩的孔隙中,在此过程中一定会克服毛细管阻力的作用,因此,每个进汞压力都对应着一个毛细管阻力,而根据Washburn方程可以得到每个进汞压力所相应的孔隙半径,进而得到相应孔径孔隙的孔体积,根据Young-Dupré方程,可以得到相应孔径孔隙的比表面积^[28-31]。

3 结果

3.1 孔隙类型与形态特征

通过场发射扫描电镜观察发现,沙三下亚段页岩样品中发育大量微—纳米级的孔隙和裂缝,主要包括有机质孔缝和无机质孔缝两类,其中无机孔包括粒内孔(晶间孔和溶蚀孔)和粒间孔。

3.1.1 有机质孔隙

有机质孔隙的发育与有机质热演化生烃过程有着密切的关系,是页岩储层重要的储集空间和渗流通道^[32-34]。沙三下亚段页岩样品中发育两种类型的有机质孔隙。一种是有机质与无机矿物以吸附、包裹或充填的形式构成复合体,大量的有机质孔隙以不规则的多边形状发育在复合体内部,孔径分布范围较大,在108~2 170 nm范围内均有分布(图2a-e)。另一种是块状或条带状的有机质以孤立的形式分布于无机矿物中,在与无机矿物接触的边缘处,发育狭缝状的有机质孔隙,孔径分布在350~662 nm的范围内,具有较大的长宽比,类似于微裂缝(图2f-g)。

3.1.2 粒间孔

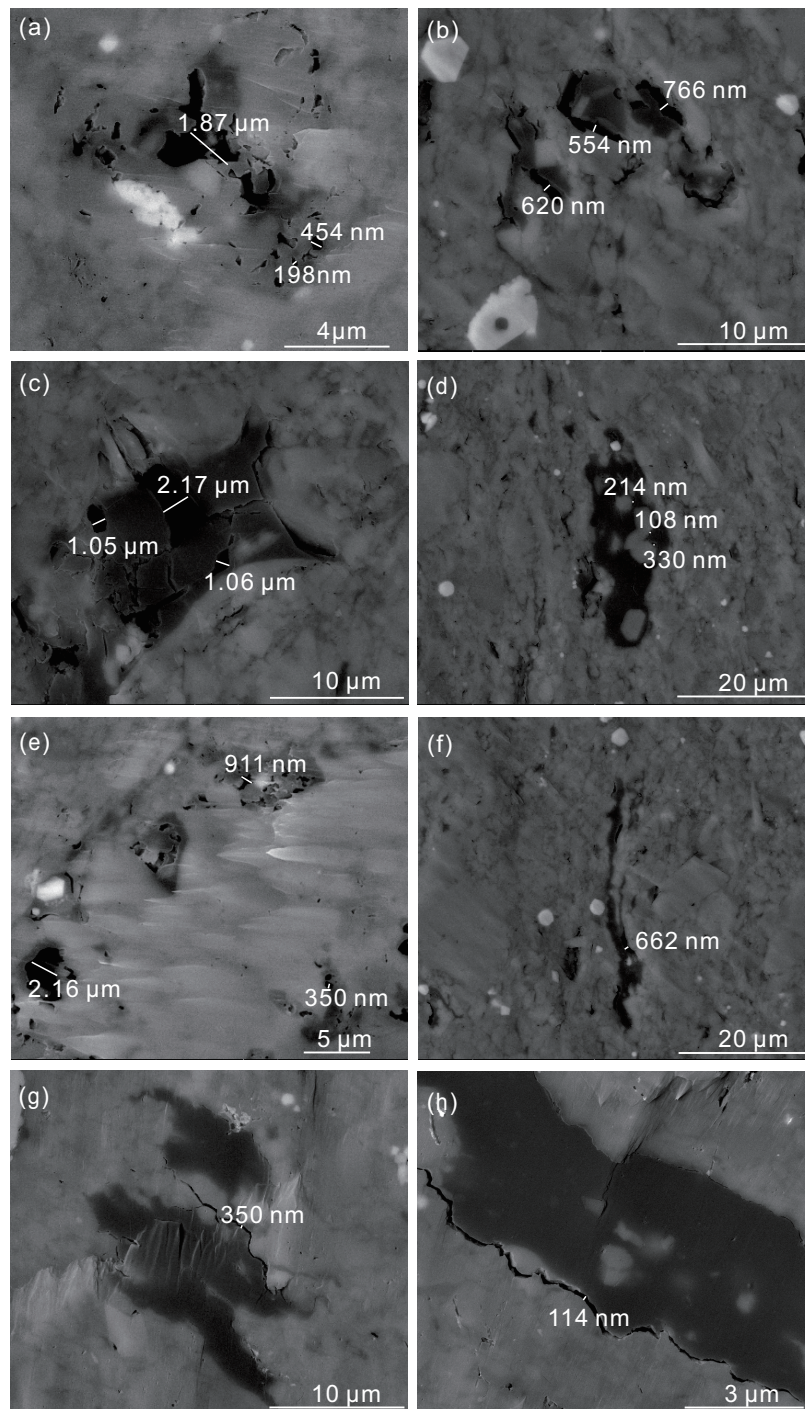
粒间孔主要是由于脆性矿物与塑性矿物之间的力学差异或机械压实过程中矿物的相互支撑而发育在无机矿物颗粒之间的孔隙,研究区沙三下亚段页岩中粒间孔分布无明显规律,孔隙形态多种多样,多呈三角形、多边形和狭缝形,孔径多为数十至数百纳米(图3a-b),粒间孔的连通性一般较好,可以为页岩油提供良好的渗流通道^[35-37]。

3.1.3 粒内孔

粒内孔主要发育在矿物颗粒的内部,研究区页岩样品中存在两种类型的粒内孔。一种是发育在黏土、

黄铁矿等矿物晶体之间的晶间孔,是由生长过程中晶体松散堆积造成的;另一种是由有机酸溶蚀方解石、石英和长石等不稳定矿物而产生的溶蚀孔^[38-39]。黏土矿物晶间孔大多呈三角形和不规则的多边形,孔径较小,多为数十纳米(图3c)。黄铁矿晶间孔多呈不规则

多边形,孔径大小为数百纳米,由于黄铁矿多与有机质相伴生,因此大多数黄铁矿晶间孔常常被有机质充填(图3d)。溶蚀孔多呈点状或椭圆状,孔径多为数百纳米(图3e-f)。与粒间孔相比,粒内孔的孔径较小并且孔隙连通性较差。



(a)-(e)有机质与无机矿物组成的复合体发育不规则的多边形孔隙; (f)-(g)条带状或块状有机质与无机矿物接触的边缘处发育狭缝状的有机质孔隙; (h)条带状有机质与无机矿物接触的边缘处发育微裂缝

图2 有机质孔隙及微裂缝的分布与形态特征

Fig. 2 Morphology and distribution of organic pores and micro-fractures in the shale samples.

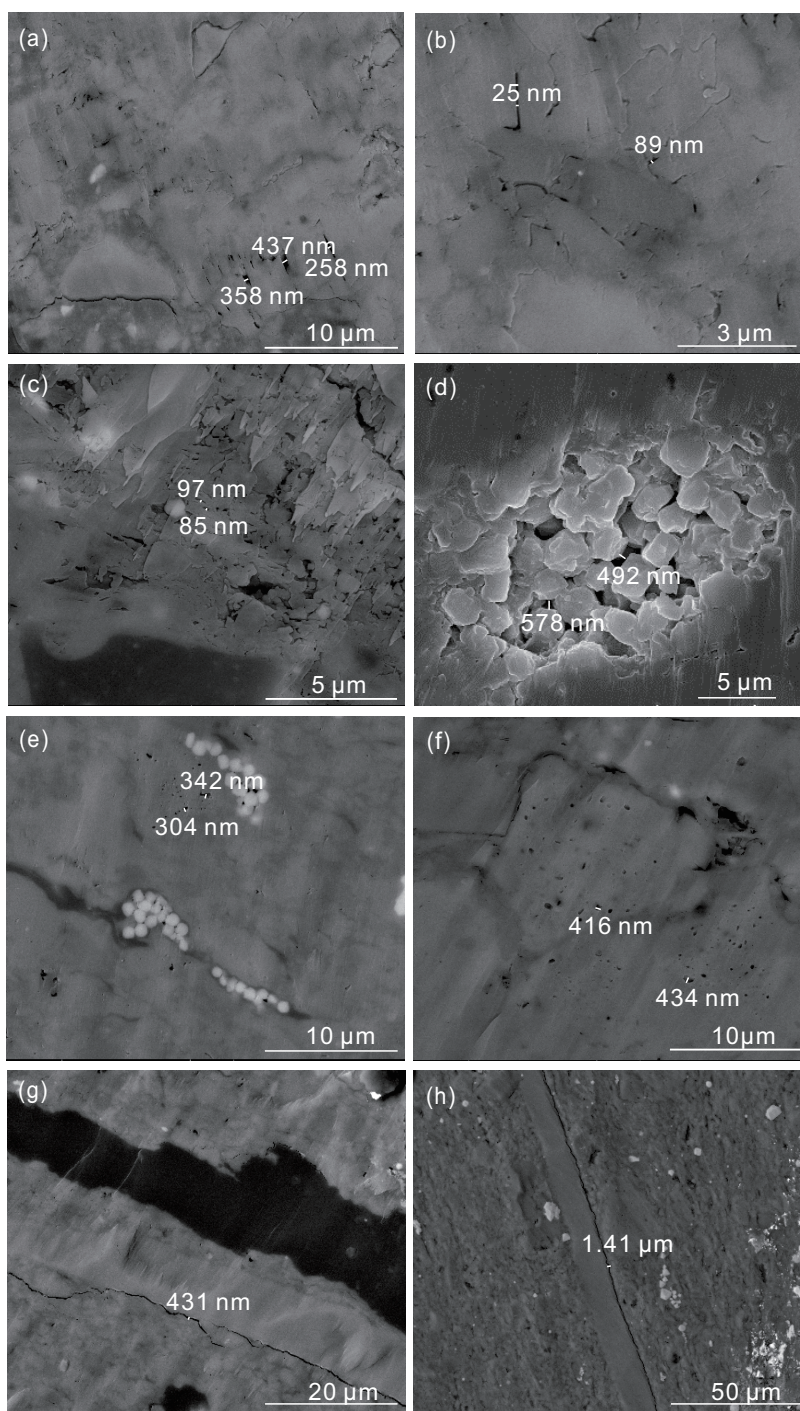
3.1.4 微裂缝

由于成岩过程中的压实、脱水收缩和重结晶作用，在无机矿物基质中发育大量的微裂缝^[40]。微裂缝相对弯曲且具有良好的延伸性，缝宽在 431~1 410 nm 的范围内分布(图 3g-h)。此外，由于有机质生烃过程中的脱水收缩作用，在有机质和无机矿物接触边界处常常

发育狭长的微裂缝，缝宽达数百纳米(图 2h)。微裂缝相互连接形成复杂的裂缝网络，为页岩油运移提供渗流通道。

3.2 孔隙分布特征

研究区沙三下亚段页岩的孔隙结构较为复杂，微



(a)-(b)方解石粒间孔；(c)黏土矿物晶间孔；(d)黄铁矿晶间孔；(e)-(f)方解石溶蚀孔；(g)-(h)微裂缝

图 3 无机质孔隙及微裂缝的分布与形态特征

Fig. 3 Morphology and distribution of inorganic pores and micro-fractures in the shale samples.

孔、中孔和宏孔均有分布,为了使结果更加准确,采用多种实验手段对页岩孔隙分布特征进行研究。

3.2.1 高压压汞实验得到的页岩孔隙分布特征

根据高压压汞实验的进汞—退汞曲线形态,可以得到页岩的孔隙分布特征。页岩样品的进汞—退汞曲线虽然各不相同,但是形态相似,整体表现出明显的三段式。当压力较低即 $P < 1.1$ MPa时,曲线形态较陡,进汞量随着压力增大而增大,这一压力范围主要发育的是大于 $1 \mu\text{m}$ 的孔隙,说明页岩样品中存在大量的孔径大于 $1 \mu\text{m}$ 的孔隙;当压力介于 $1 \sim 100$ MPa时,曲线形态较平缓,随着压力的增大,只有很少的进汞量,说明该压力范围内孔隙发育较少;而当压力大于 100 MPa时,曲线形态突然变陡,进汞量随着压力的增大而快速增加,这一压力范围主要发育的是小

于 10 nm 的孔隙,说明页岩中存在大量小于 10 nm 的孔隙。因此,根据高压压汞实验的进汞—退汞曲线形态,可以看出研究区沙三下亚段页岩大量发育孔径小于 10 nm 和大于 $1 \mu\text{m}$ 的孔隙,即孔隙主要分布在小于 10 nm 和大于 $1 \mu\text{m}$ 的孔径范围内。

同样地,根据高压压汞法测得的孔体积和比表面积随孔径的变化率,也可以得到页岩的孔隙分布特征(图5)。页岩孔体积随孔径的变化率分布存在两个峰值,分别为 $3 \sim 10 \text{ nm}$ 和 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,其中 $3 \sim 10 \text{ nm}$ 处孔体积随孔径的变化率远远大于 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 处,而在 $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 处孔体积随孔径的变化率近似于0。因此,页岩的孔体积主要由 $3 \sim 10 \text{ nm}$ 和 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 孔径范围内的孔隙贡献。页岩比表面积随孔径的变化率分布只存在一个明显的峰值,即为 $3 \sim 6 \text{ nm}$,其他孔径范围

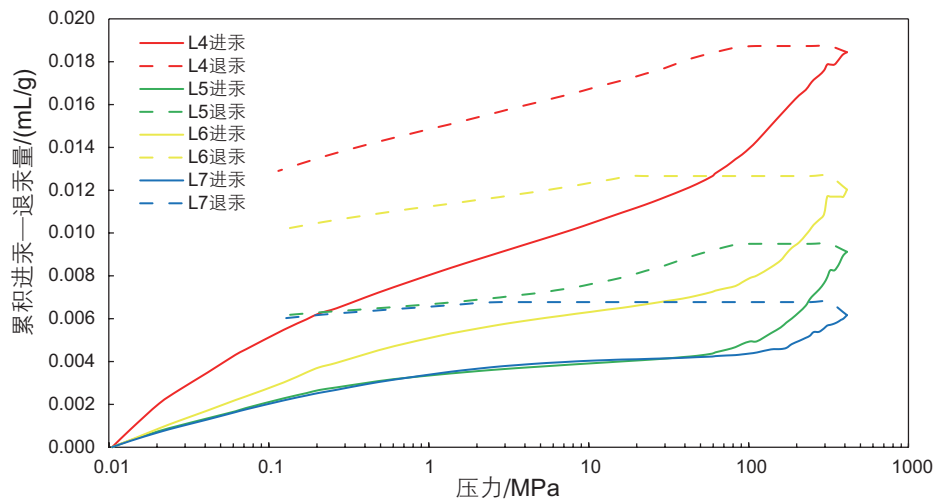


图4 沾化凹陷沙三下亚段页岩进汞—退汞曲线

Fig. 4 Injection-withdrawal curves of the Es_3^1 Formation in the Zhanhua Sag

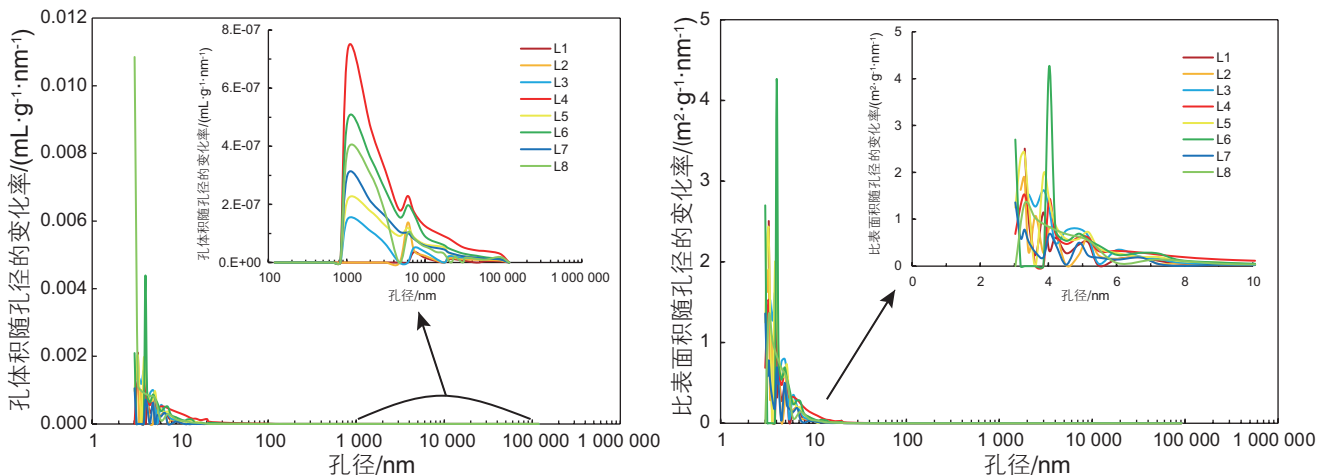


图5 基于高压压汞法的页岩孔体积和比表面积随孔径的变化率分布

Fig. 5 Change rates of pore volume and surface area based on MIP analysis

内比表面积随孔径的变化率近似于0。因此,页岩的比表面积主要由3~6 nm孔径范围内的孔隙贡献。

3.2.2 N₂ 吸附实验得到的页岩孔隙分布特征

根据N₂等温吸附-脱附曲线形态,可以反映一定的孔隙分布特征。页岩样品的N₂吸附-脱附曲线形态均具有反S型的特征(图6)。当相对压力较低即 $0 < P/P_0 < 0.4$ 时,吸附分支变化缓慢且呈上凸型。而当相对压力较高即 $0.8 < P/P_0 < 1.0$ 时,吸附分支急剧变陡且呈下凹型,当相对压力达到饱和蒸汽压力时,仍然未达到饱和吸附,说明页岩样品中存在一定的大孔隙。当相对压力大于0.4时,由于吸附分支和脱附分支分离而产生滞后回环,说明页岩样品中存在一定数量的中孔。另外,当相对压力中等时,脱附分支存在明显的陡坎。根据国际理论化学与应用化学协会

(IUPAC)的分类方案,研究区沙三下亚段页岩样品主要发育H₂和H₃型的孔隙,说明孔隙主要以墨水瓶型和狭缝型为主^[41]。

N₂吸附法测得的孔体积随孔径的变化率分布整体上随孔径的增大而降低(图7),表明孔体积主要在小孔径(3~10 nm)范围内变化明显,但在大孔径(10~100 nm)范围内变化也相对明显,尤其是L3、L6和L7这三个样品,说明页岩的孔体积主要由小孔径(3~10 nm)的孔隙贡献,但是大孔径(10~100 nm)的孔隙对孔体积也存在一定的贡献。比表面积随孔径的变化率分布表现出随孔径的增大而逐渐降低的趋势,并且在小孔径(3~10 nm)范围内变化明显,说明页岩的比表面积主要由小孔径(3~10 nm)的孔隙提供,大孔径(10~100 nm)的孔隙对比表面积的贡献较小。

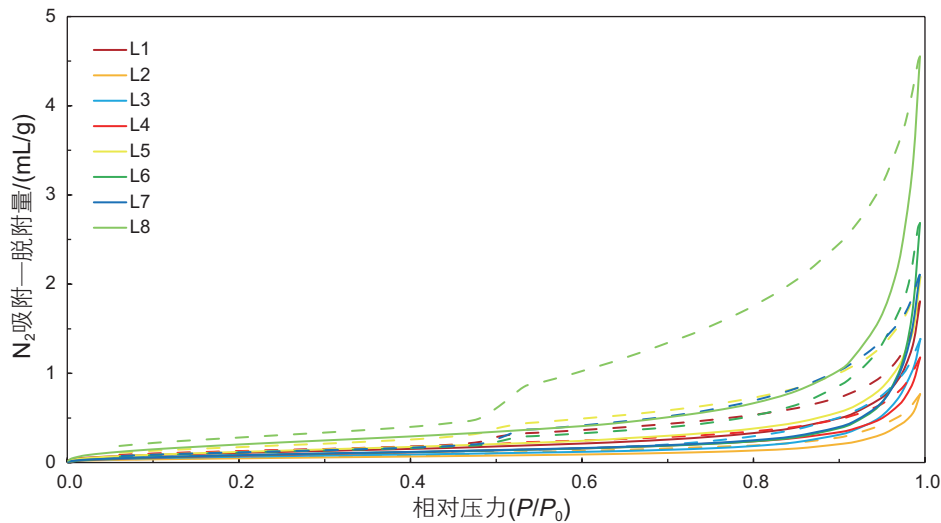


图6 沾化凹陷沙三下亚段页岩N₂吸附-脱附曲线

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms of the Es₃¹ Formation in the Zhanhua Sag

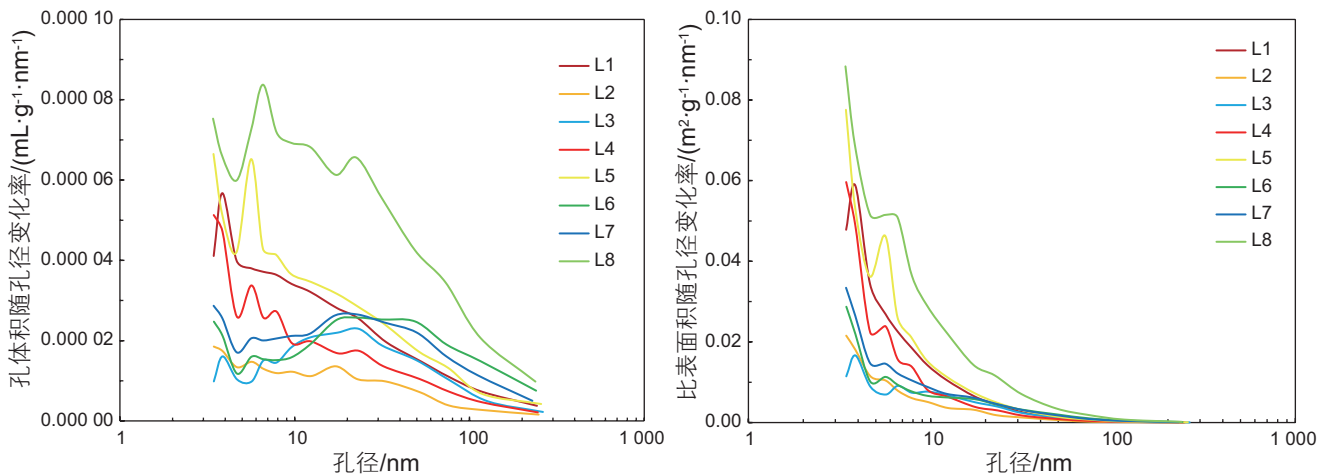


图7 基于N₂吸附法的页岩孔体积和比表面积随孔径的变化率分布

Fig. 7 Change rates of pore volume and surface area based on N₂ adsorption

3.2.3 CO₂ 吸附实验得到的页岩孔隙分布特征

CO₂ 吸附法测得的孔体积和比表面积随孔径的变化率分布相似, 均呈现出多峰的特征, 并且峰值孔径范围基本一致(图 8)。多数页岩样品表现为四峰的特征, 峰值孔径范围为 0.30~0.40 nm、0.47~0.59 nm、0.60~0.70 nm 和 0.72~0.90 nm, 但 L3 和 L6 样品表现为双峰特征, 峰值孔径范围为 0.47~0.59 nm 和 0.72~0.90 nm, L2 和 L8 样品为三峰特征, 峰值孔径范围为 0.30~0.40 nm、0.47~0.59 nm 和 0.72~0.90 nm, 说明孔体积和比表面积主要在以上孔径范围内变化明显。因此, 页岩的孔体积和比表面积主要由 0.30~0.90 nm 范围内的孔隙提供。

4 讨论

考虑到 CO₂ 吸附、N₂ 吸附和高压压汞三种实验方法测量的孔径范围以及精度, 采用高压压汞实验来表征页岩的宏孔, N₂ 吸附法用于表征页岩的中孔, CO₂ 吸附法用于表征页岩的微孔, 以此对页岩孔隙进行全孔径范围的表征。

研究区沙三下亚段页岩孔隙的孔体积分布呈现出多峰值的特征, 峰值孔径范围为 0.5~0.9 nm、10~40 nm 和 50~15 000 nm(图 9)。微孔的孔体积所占比例最小, 仅为 18.13%, 平均为 0.000 79 mL/g(表 2)。中孔的孔体积也相对较小, 为 0.000 93 mL/g, 约占总孔体积的 21.26%。宏孔的孔体积所占比例最大, 约

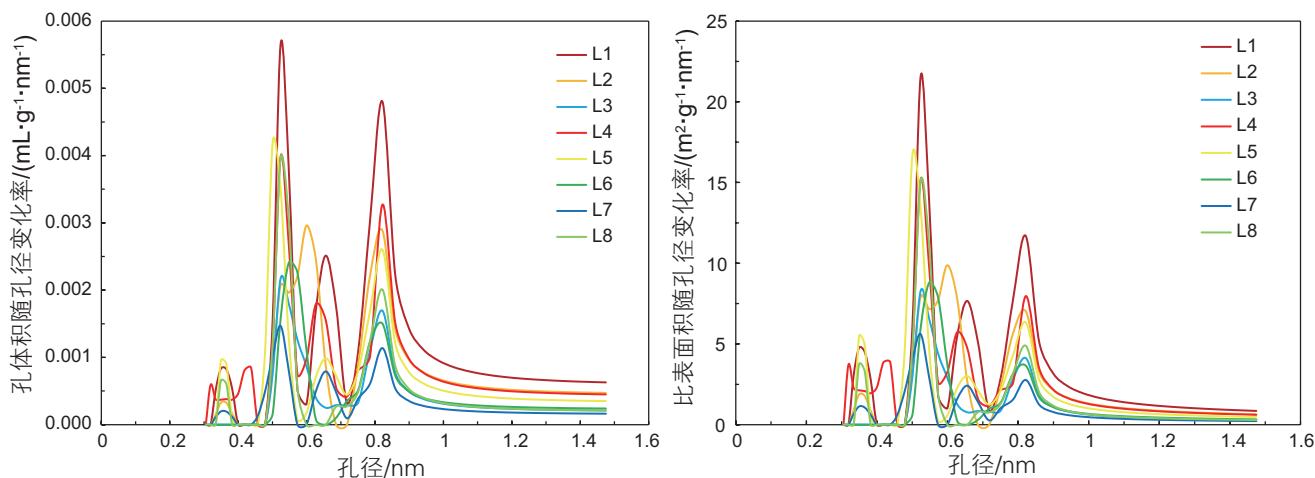


图 8 基于 CO₂ 吸附法的页岩孔体积和比表面积随孔径的变化率分布

Fig. 8 Change rates of pore volume and surface area based on CO₂ adsorption

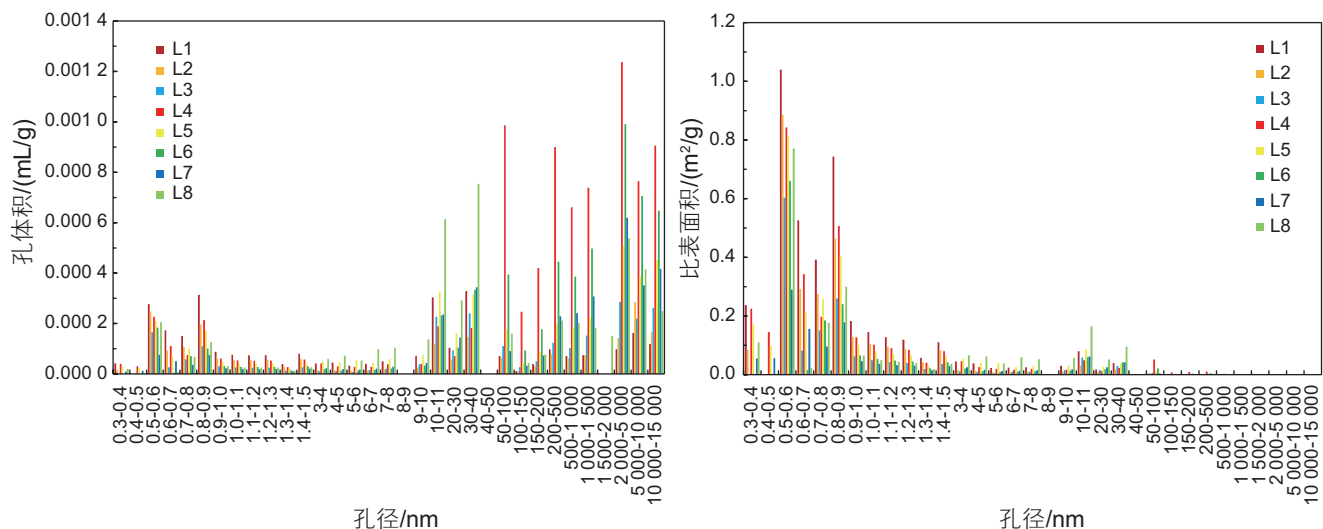


图 9 基于 CO₂、N₂ 吸附和高压压汞法的页岩孔体积和比表面积全孔径分布

Fig. 9 Whole-aperture distributions of pore volume and surface area based on CO₂, N₂ adsorption and MIP analysis

表2 沾化凹陷沙三下亚段页岩孔体积统计表

Table 2 Statistics of pore volume of the Es₃¹ Formation in the Zhanhua Sag

样品编号	孔体积/(mL/g)			总孔体积	孔体积比例/%		
	微孔	中孔	宏孔		微孔	中孔	宏孔
L1	0.001 39	0.001 02	0.000 74	0.003 15	44.06	32.32	23.62
L2	0.000 98	0.000 43	0.000 92	0.002 32	42.07	18.35	39.58
L3	0.000 51	0.000 67	0.001 34	0.002 51	20.15	26.60	53.25
L4	0.001 00	0.000 65	0.006 86	0.008 51	11.78	7.63	80.58
L5	0.000 84	0.001 13	0.002 26	0.004 24	19.93	26.71	53.37
L6	0.000 52	0.000 79	0.004 34	0.005 65	9.25	13.95	76.80
L7	0.000 37	0.000 88	0.002 36	0.003 61	10.32	24.32	65.36
L8	0.000 58	0.002 19	0.002 23	0.004 99	11.53	43.80	44.67
平均值	0.000 79	0.000 93	0.002 65	0.004 38	18.13	21.26	60.61

表3 沾化凹陷沙三下亚段页岩比表面积统计表

Table 3 Statistics of surface area of the Es₃¹ Formation in the Zhanhua Sag

样品编号	比表面积/(m ² /g)			总比表面积	比表面积比例/%		
	微孔	中孔	宏孔		微孔	中孔	宏孔
L1	3.68	0.32	0.01	4.01	91.75	8.08	0.17
L2	2.55	0.13	0.01	2.68	95.07	4.70	0.23
L3	1.36	0.16	0.00	1.53	89.01	10.68	0.31
L4	2.78	0.23	0.09	3.10	89.83	7.39	2.78
L5	2.37	0.38	0.02	2.76	85.74	13.63	0.63
L6	1.40	0.20	0.02	1.61	86.73	12.24	1.03
L7	1.02	0.23	0.01	1.26	80.80	18.18	1.02
L8	1.64	0.65	0.00	2.29	71.48	28.32	0.20
平均值	2.15	0.28	0.02	2.45	87.87	11.30	0.82

60.61%，平均为 0.002 65 mL/g。因此，研究区沙三下亚段页岩孔隙的孔体积主要由宏孔提供，其次是中孔，最后是微孔。

研究区沙三下亚段页岩孔隙的比表面积分布呈现出稳定的单峰特征，峰值孔径范围为 0.5~0.9 nm(图 9)。微孔的比表面积所占比例最大，约占总比表面积的 87.87%，平均为 2.15 m²/g(表 3)。中孔的比表面积相对较小，平均为 0.28 m²/g，约为 11.30%。而宏孔的比表面积仅为 0.02 m²/g，占 0.82%。因此，研究区沙三下亚段页岩孔隙的比表面积大部分由微孔提供，中孔仅贡献一小部分，而宏孔几乎无贡献。

5 结论

(1)沾化凹陷沙三下亚段页岩发育有机质孔、粒间孔、粒内孔和微裂缝 4 种孔隙类型，其中有机质孔、粒间孔和微裂缝的孔径较大且连通性较好，是页岩油

主要的储集空间和渗流通道。

(2)高压压汞实验得到的页岩孔隙分布特征表明沾化凹陷沙三下亚段页岩孔隙主要分布在小于 10 nm 和大于 1 μm 的孔径范围内；N₂ 吸附实验得到的页岩孔隙分布特征表明页岩的比表面积主要由小孔径(3~10 nm)的孔隙提供，大孔径(10~100 nm)的孔隙对比表面积的贡献较小，且孔隙以墨水瓶型和狭缝型为主；CO₂ 吸附实验得到的页岩孔隙分布特征表明页岩的孔体积和比表面积主要由 0.30~0.90 nm 范围内的孔隙提供。

(3)沾化凹陷沙三下亚段页岩中微孔、中孔和宏孔均有发育。页岩孔隙的孔体积分布呈多峰特征，峰值孔径范围为 0.5~0.9 nm、10~40 nm 和 50~15 000 nm。比表面积分布呈单峰特征，峰值孔径范围为 0.5~0.9 nm。宏孔提供了页岩孔隙的孔体积，而微孔则提供了页岩孔隙的比表面积。

参考文献

- [1] MONTGOMERY S L, JAVIE D M, BOWKER K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89 (2): 155-175.
- [2] 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. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [3] 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.
- [4] CHALMERS G R L, BUSTIN R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56 (1): 1-21.
- [5] 姜福杰, 庞雄奇, 欧阳学成, 等. 世界页岩气研究概况及中国页岩气资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(2): 198-211. [JIANG F J, PANG X Q, OUYANG X C, et al. The main progress and problems of shale gas study and the potential prediction of shale gas exploration[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19 (2): 198-211.]
- [6] 郭旭升. 南方海相页岩气"二元富集"规律—四川盆地及周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识[J]. 地质学报, 2014, 88(7): 1209-1218. [GUO X S. Rules of two-factor enrichment for marine shale gas in southern China: Understanding from the Longmaxi Formation shale gas in Sichuan Basin and its surrounding area[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88 (7): 1209-1218.]
- [7] 王志刚. 涪陵页岩气勘探开发重大突破与启示[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(1): 1-6. [WANG Z G. Breakthrough of Fuling shale gas exploration and development and its inspiration[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36 (1): 1-6.]
- [8] 邹才能. 非常规油气地质[M]. 地质出版社, 2011. [ZOU C N. Unconventional oil and gas geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011, 129.]
- [9] 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 S B, ZHU Y M, WANG H Y, 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.]
- [10] TANG X L, JIANG Z X, LI Z, 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 Engineering, 2015, 23: 464-473.
- [11] 聂海宽, 边瑞康, 张培先, 等. 川东南地区下古生界页岩储层微观类型与特征及其对含气量的影响[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 331-343. [NEI H K, BIAN R K, ZHANG P X, et al. Study of shale reservoir micro types & characteristics and its effects on the gas content of the Lower Paleozoic in southeast Sichuan Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(4): 331-343.]
- [12] 李超, 朱筱敏, 朱世发, 等. 沾化凹陷罗家地区沙三下段泥页岩储层特征[J]. 沉积学报, 2015, 33(4):795-808. [LI C, ZHU X M, ZHU S F, et al. Shale reservoir characteristics of the lower 3th member of Shahejie Formation, Luoia Area, Zhuanhua Sag[J]. Acta sedimentologica sinica, 2015, 33(4): 795-808.]
- [13] 王鸿升, 胡天跃. 渤海湾盆地沾化凹陷页岩油形成影响因素分析[J]. 天然气地球科学, 2014(S1): 141-149. [WANG H S, HU T Y. Analysis of influence factors of shale oil formation in Zhuanhua Depression of Bohai Bay Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(1): 141-149.]
- [14] 张凡芹, 王伟锋, 张晶, 等. 沾化凹陷断层对沉积的控制作用[J]. 中国石油大学学报自然科学版, 2005, 29(5): 1-6. [ZHANG F Q, WANG W F, ZHANG J, et al. Controlling of faults on sedimentation in Zhanhua sag[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2005, 29(5): 1-6.]
- [15] 宋国奇, 徐兴友, 李政, 等. 济阳拗陷古近系陆相页岩油产量的影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(3): 463-471. [SONG G Q, XU X Y, LI Z, et al. Factors controlling oil production from paleogene shale in Jiyang Depression[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(3): 463-471.]
- [16] 王永诗, 李政, 巩建强, 等. 济阳拗陷页岩油气评价方法—以沾化凹陷罗家地区为例[J]. 石油学报, 2013, 34(1):83-91. [WANG Y S, LI Z, GONG J Q, et al. Discussion on an evaluation method of shale oil and gas in Jiyang depression: A case study on Luoia Area in Zhanhua sag[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013b, 34(1): 83-91.]
- [17] 刘惠民, 张守鹏, 王朴, 等. 沾化凹陷罗家地区沙三段下亚段页岩岩石学特征[J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(6): 11-15. [LIU H M, ZHANG S P, WANG P, et al. Lithofacies characteristics of lower Es₃ shale in Luoia area, Zhanhua sag[J]. Petroleum geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(6): 11-15.]
- [18] 赵铭海, 傅爱兵, 关丽, 等. 罗家地区页岩油气测井评价方法[J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(6): 20-24. [ZHAO M H, FU A B, GUAN L, et al. Logging evaluation method of shale oil and gas reservoir in Luoia area[J]. Petroleum geology and Recovery Efficiency, 2012, 19 (6): 20-24.]

- [19] 焦淑静, 韩辉, 翁庆萍, 等. 页岩孔隙结构扫描电镜分析方法研究[J]. 电子显微学报, 2012, 31(5): 432–436. [JIAO S J, HAN H, WENG Q P, et al. Scanning electron microscope analysis of porosity in shale[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2012, 31(5): 432–436.]
- [20] WANG P F, JIANG Z, JI W M, et al. Heterogeneity of intergranular, intraparticle and organic pores in Longmaxi shale in Sichuan Basin, South China: Evidence from SEM digital images and fractal and multifractal geometries[J]. Marine & Petroleum Geology, 2016b, 72: 122–138.
- [21] 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.
- [22] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66 (8): 1739–1758.
- [23] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multi-molecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60 (2): 309–319.
- [24] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of Management in Engineering, 2014, 24 (4): 207–216.
- [25] CHALMERS G R L, BUSTIN R M, POWER I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig unit[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96 (6): 1099–1119.
- [26] CUI X, BUSTIN R M, BREZOVSKI R, et al. A new method to simultaneously measure in-situ permeability and porosity under reservoir conditions: implications for characterization of unconventional gas reservoirs[J]. Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [27] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419–427. [TIAN H, ZHANG S C, LIU S B, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33 (5): 419–427.]
- [28] WASHBURN E W. Note on the method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1921, 7 (4): 115–116.
- [29] KATSUBE T J, COX W C, ISSLER D R. Porosity characteristics of shale formations from the Western Canadian Sedimentary Basin[J]. In: Current Research 1998–E. Geological Survey of Canada, 63–74.
- [30] ESEME E, LITTKER R, KROOSS B M. Factors controlling the thermo-mechanical deformation of oil shales: implications for compaction of mudstones and exploitation[J]. Marine & Petroleum Geology, 2006, 23 (7): 715–734.
- [31] 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.
- [32] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79 (12): 848–861.
- [33] 郭旭升, 李宇平, 刘若冰, 等. 四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩微观孔隙结构特征及其控制因素[J]. 天然气工业, 2014, 34(6): 9–16. [GUO X S, LI Y P, LIU R B, et al. Characteristics and controlling factors of micropore structures of the Longmaxi Shale in the Jiaoshiaba area, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 9–16.]
- [34] ROMERO-SARMIENTO M F, ROUZAUD J N, BERNARD S, et al. Evolution of Barnett Shale organic carbon structure and nano-structure with increasing maturation[J]. Organic Geochemistry, 2014, 71(6): 7–16.
- [35] 杨超, 张金川, 李婉君, 等. 辽河坳陷沙三、沙四段泥页岩微观孔隙特征及其成藏意义[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(2): 286–294. [YANG C, ZHANG J C, LI W J, et al. Microscopic pore characteristics of Sha-3 and Sha-4 shale and their accumulation significance in Liaohé Depression[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35 (2): 286–294.]
- [36] JIAO K, YAO S, LIU C, et al. The characterization and quantitative analysis of nanopores in unconventional gas reservoirs utilizing FESEM-FIB and image processing: An example from the lower Silurian Longmaxi Shale, upper Yangtze region, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 128(3): 1–11.
- [37] CAO T, SONG Z, WANG S, et al. Characterizing the pore structure in the Silurian and Permian shales of the Sichuan Basin, China[J]. Marine & Petroleum Geology, 2015, 61: 140–150.
- [38] 刘建清, 赖兴运, 于炳松, 等. 成岩作用的研究现状及展望[J]. 石油实验地质, 2006, 28(1): 65–72. [LIU J Q, LAI X Y, YU B S, et al. The current situation and developing tendency of the study on diagenesis[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2006, 28(1): 65–72.]
- [39] SURDAM R C, CROSSEY L J, HAGEN E S, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 1989, 73(1): 1–23.
- [40] 纪文明, 宋岩, 姜振学, 等. 四川盆地东南部龙马溪组页岩微—纳米孔隙结构特征及控制因素[J]. 石油学报, 2016, 37(2): 182–195. [JI W M, SONG Y, JIANG Z X, et al. Micro-nano pore structure characteristics and its control factors of shale in Longmaxi Formation, southeastern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(2): 182–195.]

- [41] SING K S, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57: 603–619.
- [42] WANG P F, JIANG Z X, CHEN L, et al. Pore structure characterization for the Longmaxi and Niutitang shales in the Upper Yangtze Platform, South China: Evidence from focused ion beam-He ion microscopy, nano-computerized tomography and gas adsorption analysis[J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2016a, 77: 1323–1337.
- [43] 姜振学, 唐相路, 李卓, 等. 川东南地区龙马溪组页岩孔隙结构全孔径表征及其对含气性的控制[J]. *地学前缘*, 2016, 23(2): 126–134. [JIANG Z X, TANG X L, LI Z, et al. The whole-aperture pore structure characteristics and its effect on gas content of the Longmaxi Formation shale in the southeastern Sichuan basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(2): 126–134.]

Shale micro–nano pore structure characteristics in the lower third member of the continental Shahejie Formation, Zhanhua Sag

LI Tingwei^{1,2}, JIANG Zhenxue^{1,2}, XU Chenlu³, ZHU Rifang⁴, LI Xin^{1,2}, CHEN Weitao^{1,2}, NING Chuanxiang^{1,2}, WANG Zhi^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Unconventional Natural Gas Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 Key Laboratory of Petroleum Resource Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

4 China Research Institute of Geosciences, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying 257015, China

Abstract Since shale oil mainly occurs in shale pores, research into the pore structure characteristics is key to understand the mechanism of shale oil accumulation. Shale micro–nano pore structure in the continental Es₃¹ Formation in the Zhanhua Sag is qualitatively and quantitatively characterized with FE-SEM, CO₂ adsorption, N₂ adsorption, and high pressure mercury injection. Results show that four kinds of pores are present in the Es₃¹ shale. These are organic pores, intergranular pores, intraparticle pores, and micro-fractures. Micropores, mesopores and macropores are developed in the shale samples. Macropores have a rather greater capacity for providing pore volume than do micropores and mesopores, accounting for about 60.61% and providing major reservoir space and seepage paths for shale oil. Micropores are dominant in surface area, accounting for about 87.87% and are the main site for shale oil adsorption.

Keywords Zhanhua Sag; Es₃¹ Formation; shale oil; pore structure

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2017.04.041

(编辑 付娟娟)