

页岩纳米级孔隙结构特征及热成熟演化

张建坤¹, 何 生², 颜新林³, 侯宇光², 陈小军⁴

(1. 中国石油冀东油田公司勘探开发研究院, 河北唐山 063004; 2. 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074; 3. 中国石油辽河油田公司勘探开发研究院, 辽宁盘锦 124010; 4. 陕西省煤层气开发利用有限公司地质研究院, 陕西西安 710065)

摘要:以中、上扬子地区下古生界海相和中生界陆相页岩为研究对象,运用氩离子抛光-场发射扫描电子显微镜技术和氮气吸附实验测试技术对页岩储层的纳米级孔隙发育特征及热成熟演化进行探讨。结果表明:页岩主要发育了有机质孔、粒间孔、粒内孔和微裂缝等 4 种孔隙类型;TOC 和 R_o 是控制页岩纳米级孔隙发育的主要因素;对于高演化页岩,不同干酪根类型的有机质孔隙发育程度的大小次序为 I 型>II 型>III 型;石英和黏土矿物通过控制 TOC 的变化对纳米级孔隙发育和分布产生间接影响;页岩热成熟度演化影响页岩孔径分布和微孔、中孔和大孔相对含量的变化,在高一过成熟阶段,与有机质有关的微孔、中孔呈不断增加的趋势,在极高成熟度阶段,页岩大孔转变为中孔和微孔,有机质孔隙变小,纳米级孔隙体积呈现出先增加后减小的趋势;页岩中干酪根、可溶沥青热裂解生气作用和甲烷化作用可能是页岩有机质纳米级孔隙形成的主要原因。

关键词:页岩; 纳米级孔隙; 孔隙类型; 热成熟演化

中图分类号:TE 122.2 **文献标志码:**A

引用格式: 张建坤,何生,颜新林,等. 页岩纳米级孔隙结构特征及热成熟演化[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(1):11-24.

ZHANG Jiankun, HE Sheng, YAN Xinlin, et al. Structural characteristics and thermal evolution of nanoporosity in shales [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017,41(1):11-24.

Structural characteristics and thermal evolution of nanoporosity in shales

ZHANG Jiankun¹, HE Sheng², YAN Xinlin³, HOU Yuguang², CHEN Xiaojun⁴

(1. Research Institute of Exploration and Development, Jidong Oilfield, PetroChina, Tangshan 063004, China;
2. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
3. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Liaohe Oilfield Company, Panjin 124010, China;
4. Shanxi Coalbed Methane Development Company Limited, Xi'an 710065, China)

Abstract: Samples from the lower Paleozoic marine shales and Mesozoic continental shale in the middle and upper Yangtze region were taken to investigate the structural characteristics and the thermal evolution of nanoporosity in shales using argon-ion milling technology, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and low-pressure N_2 adsorption experiments. The results indicate that there are four major pore types in the shales, including organic nanopores, interparticle pore, intraparticle pores as well as microfractures. TOC and R_o are the key factors controlling the development of nanoporosity volumes. For high thermal evolution shales, the order of the development extent of organic nanopores in different types of kerogen is type I>type II>type III. Quartz and clay minerals have indirect effects on the development and distributions of nanoporosity by controlling changes in TOC. Pore-size distributions and relative proportions of micropores, mesopores, and macropores are affected by thermal maturity evolution. During the high-over mature stage of shale, micropores and mesopores associated with organic matter have continuously increased with the raising thermal maturity. Under the condition of extremely high thermal maturity, the

macroporous in the shales are transformed into mesopores and micropores, and the organic nanopores decrease, causing nanopore volume to be displayed a decreasing trend after the first increase with increasing thermal maturity. Thermal cracking gas and methanation of kerogen and soluble bitumen in shales can be the main reasons for organic nanoporosity formation.

Keywords: shale; nanoporosity; pore type; thermal evolution

页岩气是在富有机质页岩及其泥质粉砂岩、碳酸盐岩等夹层中以吸附状态和游离状态为主要赋存方式的烃类气体。与常规油气储层相比,页岩气储层以发育多种类型的纳米级孔隙为特征,其微观孔隙与相连的微裂缝共同构成了页岩气主要的赋存与流通孔隙网络。据统计,约 50% 的页岩气赋存在页岩储层孔隙中^[1-2],且不同类型的孔隙含气性不同,大小不同的孔隙中页岩气的赋存状态亦不相同。如有机质孔的含气性明显高于黏土矿物晶间孔^[3];在微孔和中孔中,页岩气体处于吸附状态,在大孔中处于吸附和游离状态^[4]。研究页岩纳米级孔隙特征及热成熟演化,对页岩气储层精细刻画和资源量评价,乃至页岩气勘探开发均具有重要的意义。页岩由有机质和无机矿物等矿物成分组成,微孔隙发育受页岩有机质丰度、类型、成熟度和矿物组成等因素的影响,其形态、成因多样,结构异常复杂,发育有机质孔、溶蚀孔、粒间孔等孔隙类型^[5-10]。前人针对页岩微观孔隙特征开展了大量的研究工作,识别出多种微观孔隙类型,总结了页岩孔径的分布规律及纳米孔隙发育的控制因素^[2,5-9,11-15],但在不同地区或

不同页岩层系,由于页岩有机和无机矿物组成及埋藏热成熟演化史存在较大差异,对页岩微观孔隙发育特征及热成熟演化的认识^[6-7,15-21]还存在比较大的分歧,仍需进一步的研究。笔者以中、上扬子地区下古生界下寒武统水井沱组、上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组以及中生界下侏罗统自流井组东岳庙段页岩为研究对象,利用氩离子抛光、场发射扫描电子显微镜和氮气吸附实验等技术和手段,结合页岩有机地球化学指标和矿物组成特征,对页岩微观孔隙结构特征及热成熟演化进行研究。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

本次以中、上扬子地区 FD-1 井下寒武统水井沱组、HY-1 井和 JY-1 井上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组以及 JY HF-1 井下侏罗统自流井组东岳庙段页岩为研究对象(图 1),选取不同层位有机碳含量、有机质成熟度和矿物成分差异明显的页岩岩心样品进行实验分析,以增强实验对比性。

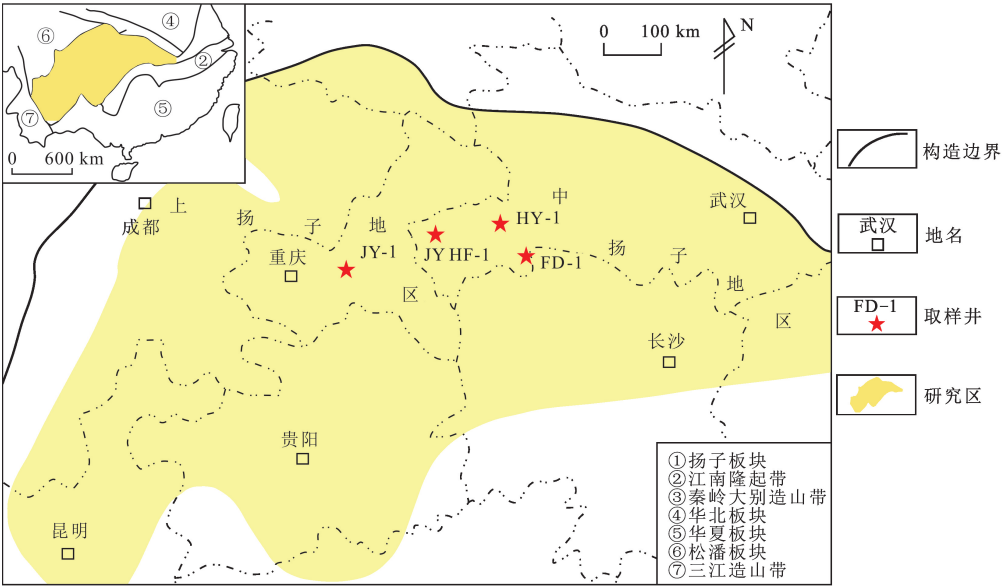


图 1 中、上扬子地区构造纲要及取样井位

Fig. 1 Structural sketch map of the middle and upper Yangtze region and sampling locations of wells

1.2 实验方法

1.2.1 页岩有机和无机矿物组成

全岩 X 射线衍射分析采用荷兰帕纳科公司 X'

Pert PRO DY2198 X 射线衍射仪,检测方法与依据为 SY/T6201-1996。有机碳分析使用美国 LECO 公司 CS-200 C030 Sartorius 2004P T009 碳硫分析仪,检

测方法与依据为 GB/T19145-2003;干酪根显微组分测试为莱卡 DM4500P 透反射偏光显微镜仪器,检测方法与依据为 SY/T 5215-1996;镜质体反射率实验仪器为 MPV-Ⅲ 显微光度计,检测方法与依据为 SY/T5124-1995。

1.2.2 场发射扫描电子显微镜实验

使用日产 JEOL IB-09020CP 型截面离子抛光仪对页岩样品制作超光滑表面。实验前先将样品制作成 10 mm×5 mm×1.5 mm 的矩形块状,使用抛光仪中 5~20 kV 高能氩离子束从垂直方向溅射页岩样品表面,使样品没有被格挡板格挡的部分上的原子逐层脱落,即在 10 mm×1.5 mm 的横截面上留下一个浅层的约 300 μm×110 μm 弓形抛光面供镜下观察。

由于不同页岩岩心样品结构和组分不同,为了增加抛光面导电性又不至于受镀膜厚度影响页岩抛光面镜下二次电子成像效果,首先把氩离子抛光好的样品用导电胶固定在样品台上,镀 10 nm 金膜,在低压条件下观察,根据情况依次增加 5 nm 厚度的镀膜,实验最终设定镀金厚度为 15~25 nm。样品制备完成后,采用 FEI 公司 Quanta450FEG 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对页岩抛光蚀刻面进行二次电子成像,并配备 X 射线能谱仪(EDS)分析矿物元素组成。

1.2.3 氮气吸附实验

将 1~2 g 粒径为 1~2 mm 的样品放置 110 ℃ 温度下进行 14 h 自动抽真空处理,去除样品中水分和挥发性物质,以纯度大于 99.999% 的氮气为吸附质。测试仪器为美国 ASAP 2020 全自动比表面及孔径分析仪,在低温-195.8 ℃、低压小于 0.127 MPa 至压力 97.3 KPa 测量平衡蒸汽压下样品的氮气吸附量和脱附量。根据 BET 方程计算页岩比表面;假定孔隙为圆柱形,利用 BJH 理论可得到中孔隙体积和孔径分布;采用平行板模型,根据 DA 原理计算微孔隙体积和孔径分布。

2 实验结果

2.1 页岩有机地球化学特征

水井沱组(FD-1 井)底部黑色炭质页岩有机碳含量(TOC)为 9.6%~14.10%,有机质显微组分主要为腐泥组,镜质组少量,干酪根类型为Ⅱ₁,镜质体反射率(R_o)已超过 4.0%。五峰组-龙马溪组由下部富有机质黑色炭硅质页岩和上部低有机质丰度深灰色—灰色泥页岩、粉砂质泥页岩构成,TOC 值为 0.09%~

4.85%,有机质显微组分主要为腐泥组和镜质组(HY-1 井)及腐泥组(JY-1 井),干酪根类型为Ⅱ₁(HY-1 井)和Ⅰ(JY-1 井),R_o 值为 1.92%~4.0%。自流井组东岳庙段(JY HF-1 井)页岩 TOC 值为 0.54%~3.39%,平均 1.34%,有机质显微组分主要为腐泥组和镜质组,干酪根类型主要为Ⅱ₁,Ⅱ₂ 少量,有机质热演化程度相对较低,R_o 值为 1.25%~1.45%,处于中—高成熟阶段(表 1、2)。

表 1 页岩显微组分特征
Table 1 Maceral features of shales

井号	层位	深度/ m	组分含量/%				干酪根 类型
			腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组	
JY HF-1	自流井组 东岳庙段	539.00	76.0	—	24.0	—	Ⅱ ₁
		574.00	54.0	1.0	44.7	0.3	Ⅱ ₂
		609.00	72.4	—	27.3	0.3	Ⅱ ₁
		624.00	67.7	—	32.0	0.3	Ⅱ ₁
		639.00	73.7	—	26.3	—	Ⅱ ₁
HY-1	龙马溪组	1779.00	74.7	0.3	24.7	0.3	Ⅱ ₁
		1835.00	68.7	—	31.0	0.3	Ⅱ ₁
		1921.38	72.7	—	27.3	—	Ⅱ ₁
		1954.79	79.7	—	20.3	—	Ⅱ ₁
		1990.42	70.7	—	28.7	0.7	Ⅱ ₁
		2046.00	72.7	0.3	26.7	0.3	Ⅱ ₁
		2126.00	70.0	—	30.0	0	Ⅱ ₁
		2151.00	68.3	—	31.0	0.7	Ⅱ ₁
		2159.70	68.3	—	31.0	0.7	Ⅱ ₁
	五峰组	2161.70	72.0	0.3	27.3	0.7	Ⅱ ₁
		2162.70	69.7	0.3	29.3	0.7	Ⅱ ₁
2164.00		71.0	—	28.7	0.3	Ⅱ ₁	
JY-1	龙马溪组	2339.33	92.8	—	—	—	I
		2349.23	100.0	—	—	—	I
FD-1	水井沱组	1009.50	80.3	—	19.70	—	Ⅱ ₁
		1016.35	83.3	—	16.70	—	Ⅱ ₁

2.2 矿物组成特征

水井沱组底部页岩矿物石英和黏土矿物含量较高,平均含量分别为 45% 和 36%,长石和方解石较少,平均含量分别为 4% 和 12%。五峰组—龙马溪组页岩矿物石英(31%~66%)和黏土矿物(17%~63%)含量与水井沱组相似,平均含量分别为 45.0% 和 44.4%,下部富有机质页岩中可见生物内源成因的硅质,石英含量明显高于上部页岩石英含量,而上部页岩黏土矿物含量明显高于下部;长石、方解石和黄铁矿含量平均为 7.37%、1.67% 和 2.59%,JY-1 井含少量白云石,平均为 2.33%。自流井组东岳庙段页岩矿物石英含量低,为 36%~44%,黏土矿物含量较高,为 39%~58%(表 2)。

表 2 页岩有机碳含量、成熟度、矿物组成与氮吸附实验结果

Table 2 TOC, R_o , mineral composition and results from low-pressure N_2 adsorption technique in shales

井号	层位	样品号	深度/ m	TOC/ %	R_o / %	石英含 量/ %	长石含 量/ %	方解石 含量/ %	白云石 含量/ %	黄铁矿 含量/ %	黏土矿 物含 量/%	比表 面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔隙体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)			
													总孔隙	微孔	中孔	大孔
JY HF-1	自流井组 东岳庙段	JY HF1	569.05	0.54	1.36	44	5	5	0	0	46	12.28	0.0158	0.0028	0.0108	0.0022
		JY HF2	587.00	0.54	1.34	38	3	18	0	2	39	6.67	0.0126	0.0013	0.0085	0.0028
		JY HF3	609.04	3.39	1.29	38	4	0	0	2	56	5.26	0.0098	0.0011	0.0064	0.0023
		JY HF4	622.63	2.10	1.25	37	4	2	0	2	55	7.78	0.0121	0.0017	0.0076	0.0028
		JY HF5	638.34	1.64	1.45	36	4	0	0	2	58	8.50	0.0099	0.0016	0.0061	0.0022
HY-1	龙马溪组	HY1	1906.82	0.25	2.00	41	9	0	0	2	48	10.19	0.0078	0.0028	0.0041	0.0011
		HY2	1917.35	0.21	2.02	41	6	0	0	2	51	11.18	0.0085	0.003	0.0043	0.0012
		HY3	1926.17	0.13	1.95	42	6	0	0	2	50	10.46	0.0077	0.0029	0.0039	0.0009
		HY4	1935.51	0.23	1.93	40	5	0	0	2	53	11.65	0.0082	0.0032	0.0042	0.0008
		HY5	1944.53	0.09	1.96	38	5	0	0	2	55	11.32	0.0086	0.0030	0.0045	0.0011
		HY6	1955.00	0.14	2.05	41	6	0	0	2	51	11.32	0.0081	0.0031	0.0040	0.0010
		HY7	1963.34	0.16	2.06	40	5	0	0	2	53	10.75	0.0077	0.0030	0.0038	0.0009
		HY8	1968.96	0.16	1.92	42	6	2	0	2	48	9.67	0.0085	0.0026	0.0040	0.0019
		HY9	1977.70	0.19	2.59	40	5	2	0	2	51	9.88	0.0073	0.0027	0.0035	0.0011
		HY10	1982.51	0.22	2.40	39	5	2	0	2	52	10.65	0.0074	0.0030	0.0035	0.0009
		HY11	1988.26	0.39	2.56	38	5	0	0	2	55	10.58	0.0072	0.0031	0.0036	0.0005
		HY12	2151.30	1.54	3.79	42	6	2	0	4	46	20.17	0.0152	0.0052	0.0087	0.0013
		HY13	2152.10	3.40	4.00	46	6	2	0	4	42	20.20	0.0153	0.0052	0.0086	0.0015
		HY14	2154.57	2.28	2.66	45	13	6	0	2	34	16.10	0.0134	0.0041	0.0073	0.0020
		HY15	2156.00	2.22	2.80	41	11	2	0	4	42	20.45	0.0171	0.0052	0.0103	0.0016
		HY16	2157.80	1.69	3.00	53	15	5	0	2	25	12.45	0.0111	0.003	0.0066	0.0015
	五峰组	HY17	2160.65	2.86	2.73	58	13	2	0	4	23	15.79	0.0138	0.004	0.0076	0.0021
		HY18	2163.23	4.46	2.75	59	4	0	0	2	35	26.43	0.0212	0.0066	0.0126	0.0020
		HY19	2163.93	3.79	4.00	61	6	0	0	2	31	26.29	0.0202	0.0066	0.0125	0.0011
		HY20	2164.98	4.85	3.90	55	6	0	0	2	37	29.54	0.0215	0.0077	0.0123	0.0015
		HY21	2166.28	3.16	3.00	48	5	5	0	2	40	34.54	0.0249	0.0089	0.0147	0.0013
JY-1	龙马溪组	JY1	2330.46	1.11	—	25	9	0	0	3	63	—	—	—	—	—
		JY2	2335.30	0.78	—	28	7	0	0	2	63	—	—	—	—	—
		JY3	2376.05	1.83	2.20	31	14	5	3	2	45	—	—	—	—	—
		JY4	2381.91	3.01	—	37	9	4	3	3	44	—	—	—	—	—
		JY5	2385.42	3.59	2.54	42	8	4	4	3	39	—	—	—	—	—
	五峰组	JY6	2411.05	4.01	—	66	4	2	4	7	17	—	—	—	—	—
FD-1	水井沱组	FD1	1016.30	14.10	4.10	44	5	4	0	5	42	44.32	0.0257	0.0127	0.0120	0.0010
		FD2	1016.35	13.60	4.20	44	4	13	0	4	35	42.49	0.0252	0.0121	0.0120	0.0011
		FD3	1016.73	9.60	4.20	46	3	18	0	3	30	27.24	0.0171	0.0075	0.0087	0.0009

2.3 比表面积、孔隙体积与孔径分布

水井沱组页岩比表面积和孔隙体积为 27.24 ~ 44.32 m²/g 和 0.017 ~ 0.026 cm³/g,孔径多小于 10 nm;五峰组—龙马溪组页岩比表面积和孔隙体积为 9.67 ~ 34.54 m²/g 和 0.007 ~ 0.025 cm³/g,下部富有机质页岩比表面积和孔隙体积明显高于上部贫有机质页岩,孔隙主要发育小于 40 nm 的中孔和微孔;东岳庙段页岩比表面积分别为 5.26 ~ 12.28 和 0.008 ~ 0.016 m²/g,孔径主要分布范围分别为小于 4 nm 和 6 ~ 100 nm(表 2、图 2)。

2.4 微孔隙类型

通过对自流井组东岳庙段、五峰组—龙马溪组

和水井沱组页岩样品微观孔隙系统的观察和元素能谱分析,并参考国内外学者的分类方式^[5,8-10,13,15,18,20],将自流井组东岳庙段、五峰组—龙马溪组和水井沱组页岩划分为有机质孔隙、粒间孔(矿物颗粒边缘孔、黏土矿物晶间孔、黄铁矿晶体边缘孔)、粒内孔(溶蚀孔、生物化石孔、草莓状黄铁矿晶间孔)和微裂缝(构造缝、有机质缝、成岩收缩缝)4 种主要孔隙类型,以探讨页岩微孔隙类型的演化规律。孔隙类型及成因研究表明,不同有机质、成熟度和不同矿物组成的页岩,其孔隙结构存在明显的差异。

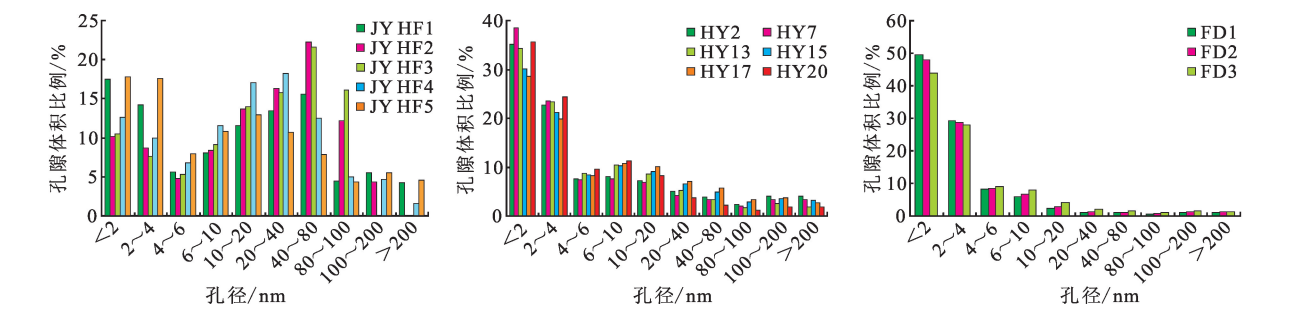


图 2 页岩孔径分布

Fig.2 Pore distribution of shale samples

2.4.1 有机质孔

在三套页岩中,五峰组—龙马溪组页岩有机质孔隙较为发育,孔径范围为 10 ~ 900 nm,主要为小于 50 nm 的微孔和中孔,形态呈气泡状、蜂窝状、新月状或椭圆状,分布于石英、长石、草莓状黄铁矿和被黄铁矿支撑的黏土矿物等颗(晶)粒间(图 3(a)~(d)),孔隙大小、形态和分布与 Fort Worth 盆地 Barnett 页岩发育的有机质孔隙^[5]类似,孔与孔间多以管状喉道连通成有机质颗粒内部微孔隙网络。五

峰组—龙马溪组页岩有机质孔隙发育与有机质富集程度密切相关,多分布于下部优质页岩段,而且仅在富有机质页岩段草莓状黄铁晶体间(元素能谱图 6(a)显示 C、Fe 和 S 较高)发现有机质孔隙(图 3(c)),其发育程度随着黄铁矿晶体的增大而逐渐减弱,上部贫有机质样品有机质颗粒(元素能谱图 6(b)分析 C 元素高),内部有机质孔不发育(图 3(f)),反映了页岩沉积过程中水体氧化—还原环境对有机质富集的控制。

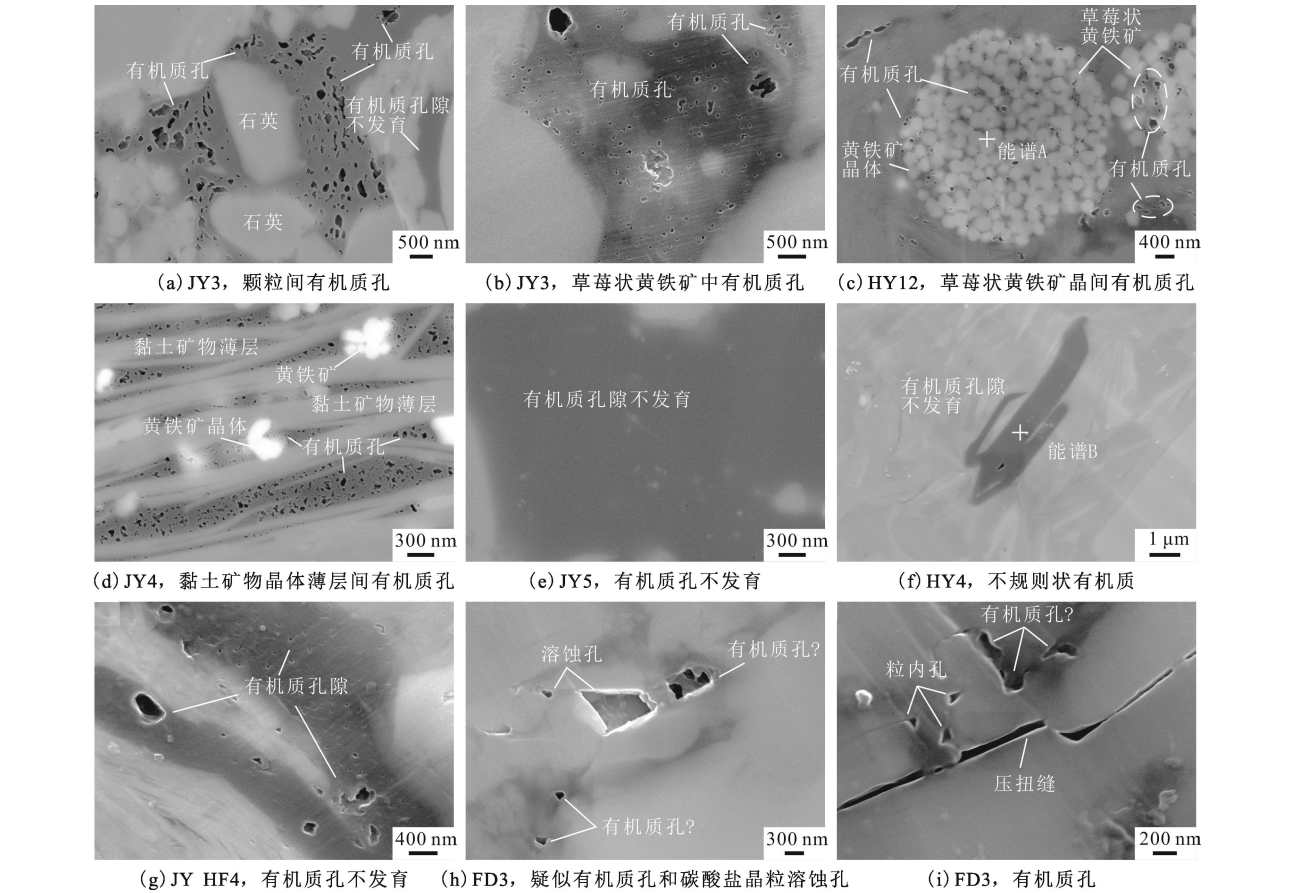


图 3 页岩有机质孔隙二次电子成像

Fig.3 Secondary electron imaging maps from organic matter pores in shales

值得注意的是在高 TOC(4.01%)和过成熟情况下,五峰组—龙马溪组页岩样品中局部有机颗粒内孔隙不发育(图 3(e)),甚至个别样品二次电子成像显示,左边有机质颗粒内可见蜂窝状的孔隙群,

而右边近长方形有机质颗粒未见孔隙分布(图3(a)),与Curtis等^[17]描述的成熟度为1.4%和2.0%的Woodford页岩有机质孔隙发育状况一致。这可能是由于该有机质颗粒显微成分主要为木质显微组织,为“死碳”,不能生烃,说明并非所有的有机质类型都有利于有机质纳米级孔隙的形成,即有机质孔隙发育不仅受有机质丰度和成熟度的控制,有机质类型也可能会影响页岩有机质热成熟转化过程中有机质孔隙的形成。如一些呈棱角状的陆源有机质颗粒和被压实变形的木质有机质碎片与有机质孔隙发育的有机质颗粒共存,虽然经历了相同的埋深-抬升热演化史,但有机质孔隙不发育^[20]。Midland盆地Atoka地区页岩有机质类型为Ⅲ型,尽管 R_o 为0.89%,有机质孔隙也不发育,Ⅱ型干酪根可能较Ⅲ型干酪根易于有机质孔隙的生成^[18]。对于高一过成熟页岩($R_o > 1.86\%$),页岩孔隙内滞留液态烃二次裂解大量生气,气体体积快速增加使得页岩有机质颗粒内有限空间快速膨胀而形成有机质孔隙,这个过程体积可增加60%~90%^[22-23]。单位原油裂解产气量是等量干酪根的2~4倍(视原油组成特征和成熟度而变化)^[24],生油型Ⅰ型干酪根要比生油气Ⅱ型、生气Ⅲ型干酪根生成更多的气体,从而形成更多的有机质孔隙。由此可知,对于高演化页岩,不同干酪根类型的有机质孔隙发育程度大小次序为Ⅰ型>Ⅱ型>Ⅲ型。

自流井组东岳庙段页岩有机质孔隙较少,孔径主要分布范围为小于5~450 nm,形态呈椭圆状、气泡状,连通性相对较差(图3(g))。水井沱组页岩仅见少量疑似有机质孔隙分布,孔径介于70~500 nm,呈弧形、近椭圆形或不规则多边形等孤立分布(图3(h)、(i))。水井沱组页岩有机质孔隙明显少于五峰组—龙马溪组页岩,可能主要缘于有机质的碳化和强压实作用。在有机质热演化过程中,干酪根残渣释放出甲烷后,其结构进一步缩聚形成低氢富碳的残余物质,并最终石墨化(碳化)。FD-1井埋藏史和热成熟史模拟结果显示^[25],水井沱组页岩在距今约423 Ma生气终止,深度约7 150 m,之后地层继续沉降,至晚侏罗世达到最大埋深约11 500 m,经历最高古地温约400 ℃, R_o 约为4.2%,完全具备有机质碳化的热演化条件。此外,二次电子成像图中有机质多呈波状分布,附近基质被污浊化;页岩电阻测井曲线值小于0.3 $\Omega \cdot m$,导电性强,这些特征

均表明水井沱组页岩有机质已碳化。在长期的强压实作用下有机质甲烷化作用过程中形成的有机质孔隙可能塌陷或被充填,形态轮廓不清,孔径变小,使得页岩中大部分有机质孔隙难以达到场发射扫描电镜的最小检测值。

2.4.2 粒间孔

相对有机质孔,自流井组东岳庙段页岩粒间孔较发育,主要为黏土矿物晶间孔和脆性矿物边缘孔(图4(a)、(c))两种孔隙类型,孔径为30 nm~4.5 μm ,呈狭缝状、不规则状或近圆形,其中黏土矿物晶间孔规模大、连通性好。与东岳庙段页岩相比,五峰组—龙马溪组页岩最大古埋深较大(约7 400 m),受上覆地层压实作用,脆性矿物粒间孔、脆性矿物颗粒边缘孔和黏土矿物晶间孔多闭合,或被充填有机质,粒间孔隙较少,仅在上部低有机质丰度页岩见黄铁矿晶体(元素能谱图6(a)显示Fe和S元素含量高)边缘孔、草莓状黄铁矿晶间孔和黏土矿物晶间孔分布(图4(d)~(f)),孔径约为10 nm~1.2 μm ,形态呈狭缝状或不规则形状,孔隙比较孤立、不连通或者连通性极差。水井沱组粒间孔多为脆性矿物颗粒边缘,在极高成熟度条件下($R_o > 4.0\%$),受成岩过程中硅质和碳酸盐岩的压溶和再分配作用以及强压实作用的影响^[26],颗粒形状弯曲变形,且边缘有溶蚀的痕迹,孔隙多闭合或形状变形而变小,孔径约为20~500 nm,形态呈三角形、狭缝状或不规则多边形(图4(i)、图5(b))。

2.4.3 粒内孔

自流井组东岳庙段形成于最大湖侵期,沉积了一套滨浅湖—半深湖亚相的暗色页岩,局部夹蓝灰色生物介壳泥质灰岩和浅灰色泥质石英粉砂岩。页岩富含黏土矿物、介壳生物化石和钙质,粒内孔主要为3类:黏土矿物晶内孔、生物化石孔和方解石晶粒溶蚀孔(图4(a)~(c)),孔径约为30~260 nm,呈狭缝形、近圆形或不规则多边形。五峰组—龙马溪组粒内孔为溶蚀孔(图4(g)、(h)),图6(d)元素能谱结果显示测点区域Ca、O和C元素高,推测为方解石晶粒边缘和内部被溶蚀而成,孔径约为10 nm~1.1 μm 。与五峰组—龙马溪组页岩类似,水井沱组页岩钙质含量相对较高(4%~18%),粒内孔多为方解石溶蚀孔(图5(b)),局部可见长石颗粒内溶蚀孔,孔径约为35~200 nm,呈不规则形、椭圆形或长三角形分布。

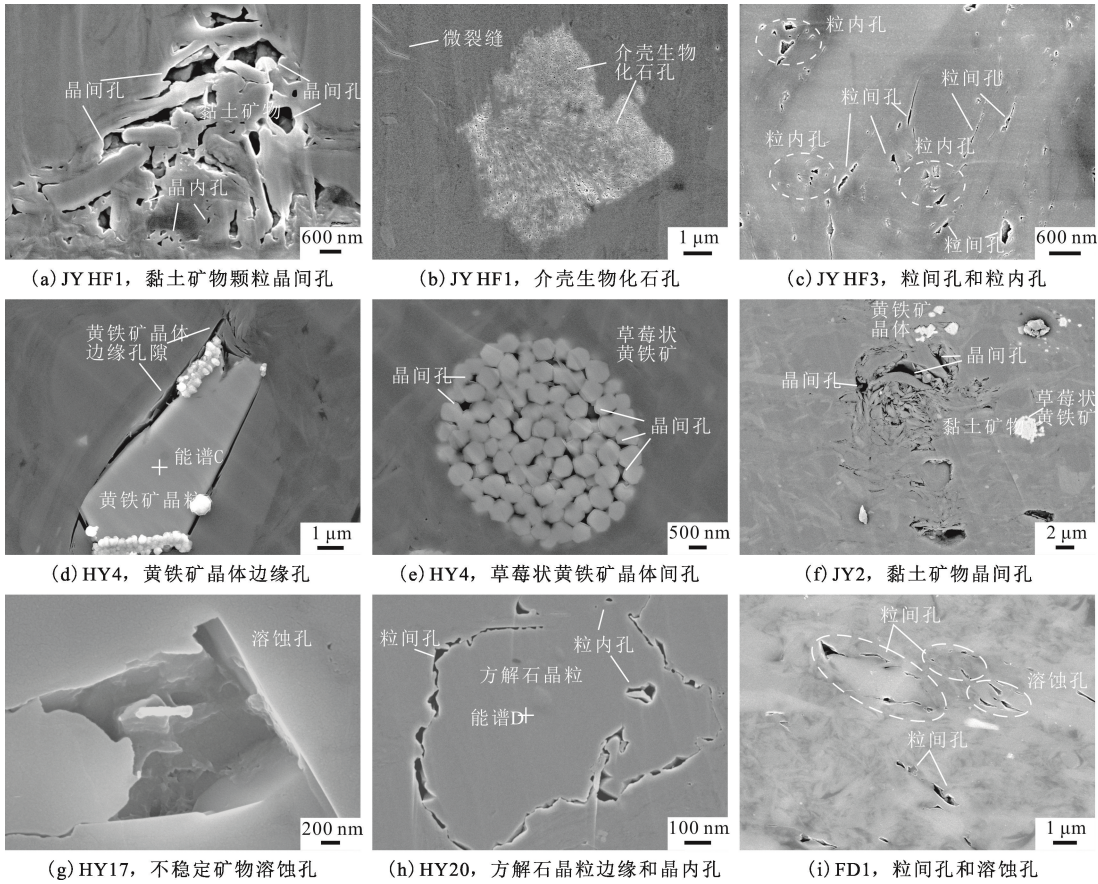


图 4 页岩粒间孔隙和粒内孔隙二次电子成像

Fig. 4 Secondary electron imaging maps from interparticle pores and intraparticle pores of shales

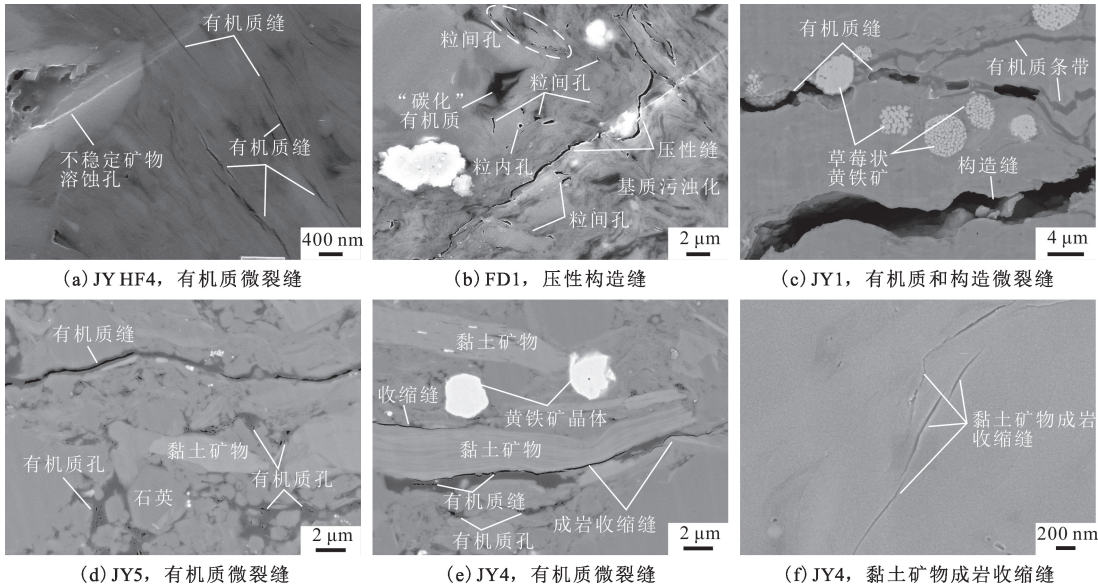


图 5 页岩微裂缝二次电子成像

Fig. 5 Secondary electron imaging maps of microfractures in shales

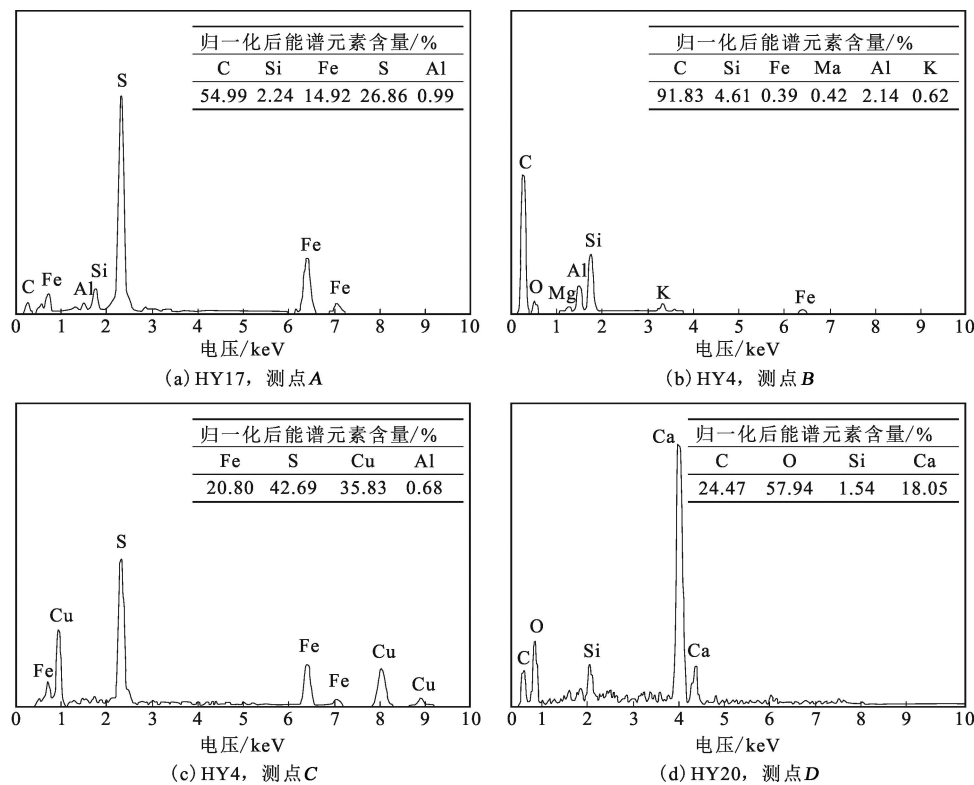


图 6 HY-1 井五峰组—龙马溪组页岩元素能谱

Fig. 6 Diagrams of element energy spectrum from Wufeng-Longmaxi shale in well HY-1

2. 4. 4 微裂缝

微裂缝在页岩气体的渗流中具有重要作用,是连接微观孔隙与宏观裂缝的桥梁。页岩主要发育构造缝、有机质缝和溶蚀缝等 3 种类型微裂缝。构造缝在自流井组东岳庙段、五峰组—龙马溪组和水井沱组页岩中均有发育,多见于页岩富含石英、长石等矿物区域。这些区域矿物脆性指数高,易产生张性和压扭构造缝,缝宽约 80 nm ~ 3.8 μm,长度延伸数十微米。有机质缝主要分布于五峰组—龙马溪组页岩和自流井组东岳庙段页岩,形成于有机质热成熟生烃作用。干酪根热降解和热裂解生成大量的烃类和非烃类的液态产物,密度都比固态干酪根密度低,在页岩良好封闭条件下必然导致孔隙流体体积和压力的增加,最终结果产生有机质微裂缝。随着成熟度的增加,液态烃二次裂解生气引起孔隙体积压力再次增加,迫使微裂缝“二次生长”。因此在开启宽度和长度上,五峰组—龙马溪组页岩有机质微裂缝(图 5(c)和(d))均大于自流井组东岳庙段页岩(图 5(a)),有机质颗粒内也可见孔与孔连通而形成的微裂缝。五峰组—龙马溪组页岩有机质与黏土矿物颗粒接触处也可见微裂缝分布(图 5(e)),缝宽约 100 nm ~ 2 μm,延伸长几十微米,可能是页岩中黏土矿物催化有机质热转化生成油气,促使甲烷气泡

在异相成核作用下优先聚集在层状硅酸盐表面形成。黏土矿物成岩收缩缝为黏土矿物脱水和矿物相变形成,多见于五峰组—龙马溪组页岩(图 5(e) ~ (f))。此外,在 JY-1 井和 JY-2 井五峰组—龙马溪组页岩岩心中可见到层间滑动缝以及部分被方解石脉充填的宏观水平、垂直和高角度裂缝^[15],这些宏观裂缝与微裂缝、微孔隙一同构成了页岩气赋存与运移的孔-缝网络系统。

3 讨论

3.1 孔隙体积与热成熟度的关系

孔隙体积与 R_o 值相关关系(图 7(c))分析表明,随着成熟度的增大,自流井组东岳庙段、五峰组—龙马溪组和水井沱组页岩总孔隙体积都呈现增加的趋势。然而,页岩纳米级孔隙的发育程度不仅受到热成熟度的影响,而且受有机质丰度、类型和上覆地层压力作用的影响。为了进一步探讨 R_o 值与纳米级孔隙体积演化的关系,选取了 3 组 TOC 值基本相同、干酪根类型相同(Ⅱ₁)的样品进行分析。第一组数据(JY HF5 和 HY16) TOC 值约为 1.65% 时, R_o 从 1.45% 演化到 3.00%,页岩总孔隙体积由 0.0099 cm³/g 升高到 0.0111 cm³/g,总孔隙体积增加了 0.0012 cm³/g;而增加的这部分孔隙体积主要

来源于微孔和中孔的贡献($0.0019\text{ cm}^3/\text{g}$),大孔体积降低了 $0.0007\text{ cm}^3/\text{g}$ 。第二组(JY HF4 和 HY15)和第三组数据(JY HF3 和 HY13)具有与第一组数据类似的规律(图 8)。假如将五峰组—龙马溪组页岩埋藏过程中受到的上覆地层压力强于自流井组东岳庙段页岩以及极高成熟度下有机质可能出现碳化的因素考虑在内,该热成熟演化过程中页岩

增加的孔隙体积将更大。这说明在高一过成熟阶段,页岩中未排出的液态烃热裂解为干气过程中可能伴随着与有机质有关的微孔、中孔不断增加;而且由于巨大的埋深和有机质的碳化作用,页岩中大孔向中孔和微孔转化,有机质孔隙体积变小,从而导致纳米孔隙体积随着成熟度的增加呈现出先增加后减小趋势。

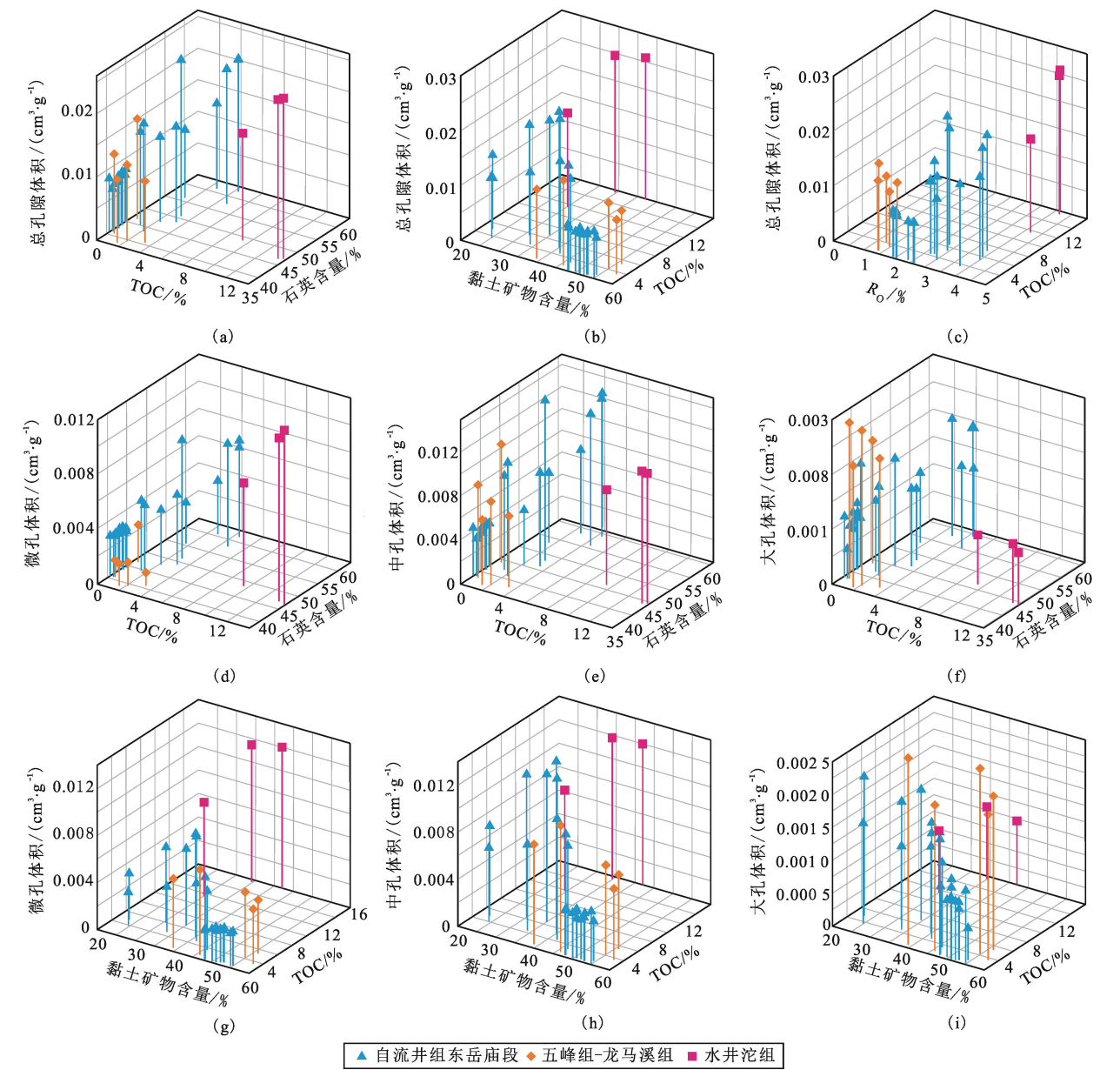


图 7 TOC、 R_o 和黏土矿物含量与孔隙体积关系

Fig. 7 Relationship between TOC, R_o , content of clay minerals and pore volume of shales

页岩沉积初期孔隙主要由机械堆积成因的粒间和粒内孔隙构成。在未成熟阶段($R_o<0.5\%$),泥质沉积物固结成岩,地层中的流体快速排出,有机质开始生物降解。在上覆地层压力的作用下粒间、粒内中孔和大孔逐渐减少,并向微孔转化,塑性矿物变形

充填到粒间孔隙中加剧了孔隙的损失,使得中孔和大孔体积快速降低,微孔体积逐渐增加。在低—中成熟生油阶段,有机质生烃排出大量的有机酸、 CO_2 和水,造成不稳定矿物(方解石、长石)被溶蚀形成粒间孔、粒内孔和溶蚀缝。与此同时,黏土矿物中蒙

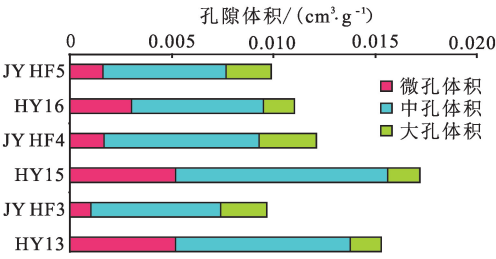


图 8 不同成熟度页岩的微孔、中孔和大孔体积
Fig.8 Micropore, mesopore and macropore volumes of different maturity in shales

脱石向伊利石(或绿泥石)转化,蒙脱石晶格间的几层单分子水层释放出来,变成粒间自由水^[27],形成了大量的黏土矿物层间孔和成岩收缩缝。但在这一过程中 Si、Ca 和其他元素从黏土矿物中释放出来形成新的自生矿物或黏土矿物堵塞孔隙空间^[18]。在该成熟度阶段,页岩孔隙体积表现出复杂的演化过程,页岩纳米孔隙体积随着成熟度的增加呈现出先增加后降低的趋势。这是因为在 R_o 约为 1.1% 时,

干酪根初次裂解气体较少,原油裂解程度不到 1.1%,孔隙流体压力较小,页岩有机质孔隙被液态烃、大分子沥青和沥青质堵塞,限制干酪根初次裂解所生成的少量气体流通,使得该演化阶段有机质纳米孔隙不发育。当 $R_o>1.1\%$ 时,页岩中滞留石油开始裂解形成凝析油和湿气,孔隙流体压力增大使页岩有机质孔隙增加,页岩微孔、中孔以及大孔体积开始增大,在 R_o 达到 1.86% 时,原油裂解达到 50%^[28]。在页岩处于过成熟阶段,页岩孔隙中未排出的大量液态烃和可溶沥青大部分已裂解,有机质生气引起的体积膨胀为 50%~100%,这些体积转化为有机质孔隙和微裂缝,使得页岩微孔和中孔体积快速增加。当 R_o 值超过 2.6% 时,页岩中干酪根和可溶沥青热裂解生气作用和甲烷化作用基本终止,微孔和中孔体积增加缓慢, R_o 约 3.2% 时,页岩中有机质开始碳化^[28-29],在压实作用下有机质孔隙塌陷并被充填而减少,使得页岩孔隙体积变小(图 9,据文献[18]和[19],有修改)。

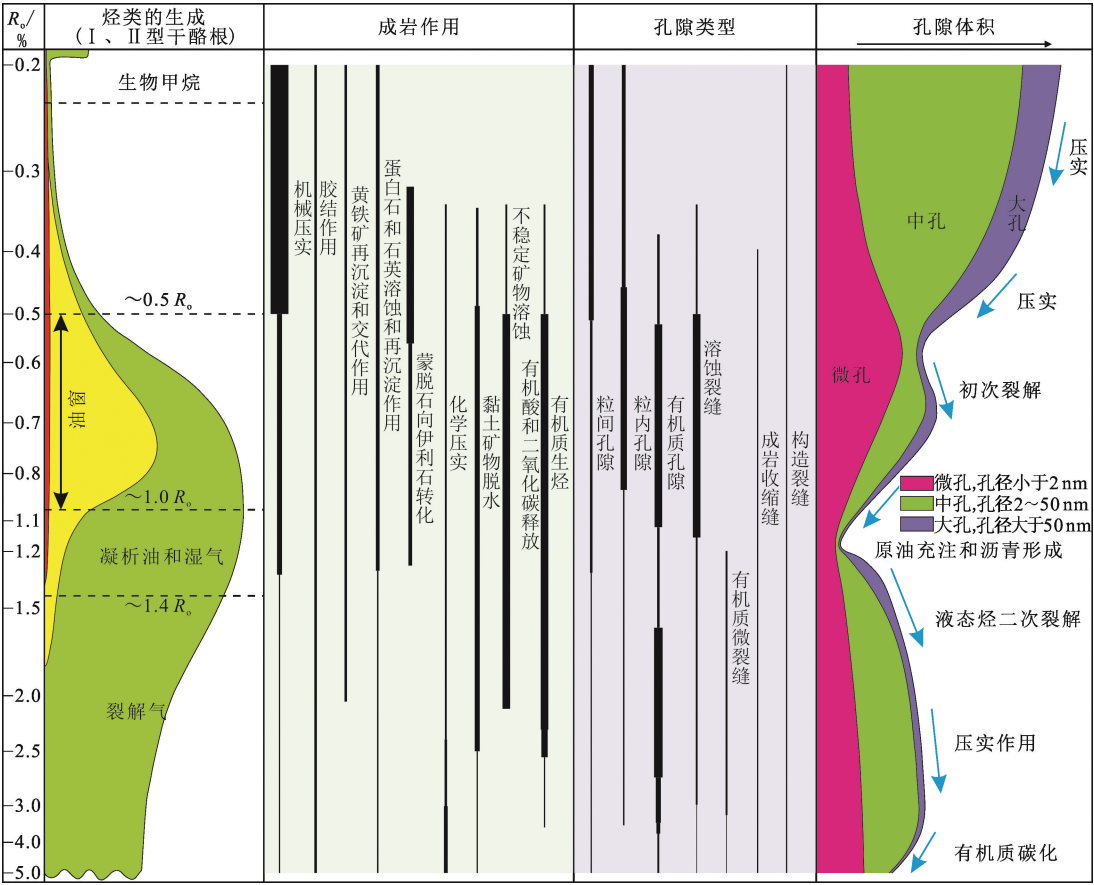


图 9 页岩不同热成熟阶段孔隙类型与孔隙体积演化示意图

Fig.9 Schematic diagram for pore volume and types evolution of different stages of thermal maturity in shales

3.2 孔隙体积与 TOC、矿物组成的关系

3.2.1 有机碳含量

页岩有机质嵌入无机矿物颗粒或基质中,热成熟演化过程中形成的纳米级有机质孔隙构成了原位气体储存的主要体积空间。富有机质页岩在生烃过程中所产生的有机酸对碳酸盐、磷酸盐或硅铝酸盐等不稳定矿物的溶蚀也可形成页岩气体赋存的大量溶蚀孔隙。在页岩纳米级孔隙体积与 TOC 值关系中(图 7(a)),五峰组—龙马溪组总孔隙、微孔、中孔体积与 TOC 值呈正相关,大孔体积与 TOC 值不具有相关性,而且下部高有机碳含量页岩总孔隙体积约是上部低有机质有机碳含量页岩的两倍,说明五峰组—龙马溪组页岩有机质孔隙可能小于 50 nm,TOC 值的变化主要对微孔、中孔体积产生影响,TOC 是控制页岩纳米级孔隙体积的最主要因素。自流井组东岳庙段页岩总孔隙、微孔、中孔体积与 TOC 值呈负相关,大孔体积与 TOC 值也不存在相关性,这可能是由于东岳庙段页岩成熟度相对较低,且 R_o 值与 TOC 值呈负相关性,不利于有机质热成熟生烃转化形成有机质孔隙。水井沱组页岩总孔和微孔体积与 TOC 值呈较好的正相关关系,中孔和大孔体积与 TOC 值不存在相关性。这可能是因为,在压实和有机质碳化作用下,水井沱组页岩中大孔向微孔和中孔转化,有机质孔隙向微孔转化或闭合而变小,使得页岩总孔隙以微孔为主且总孔隙、大孔体积随着 TOC 值的增大而减少,但由于水井沱组页岩(样品 FD1 和 FD2)TOC 值远高于(两倍多)五峰组—龙马溪组页岩 TOC 值,水井沱组页岩的孔隙体积仍略高于五峰组—龙马溪组页岩(HY21)的孔隙体积。

3.2.2 石英含量

石英为刚性颗粒,机械和化学上相对稳定,在页岩埋藏过程中可起支撑作用,减小压实应力对粒间孔和颗粒间有机质孔的影响。此外,生物成因的硅质矿物由硅藻、放射虫和海绵骨针等硅质生物体的成岩 SiO_2 沉积形成^[30],常与有机质伴生共存,其含量多少可反映高成熟页岩有机质孔隙的发育程度。五峰组—龙马溪组下部高有机质丰度页岩富含放射虫、海绵骨针等微体生物化石^[31-32],石英含量与 TOC 值呈现出较好的正相关性,说明页岩中硅质成分可能为生物成因。东岳庙段页岩石英含量与 TOC 值不具有相关性(图 7(a)),水井沱组页岩石英含量与 TOC 值呈一定的负相关性,石英可能多为陆源碎屑来源。在孔隙体积与石英含量的关系中(图 7(d)~(f)),随着石英含量的增加,五峰组—

龙马溪组和自流井组东岳庙段页岩总孔隙、微孔和中孔体积增大,大孔体积变化不明显,而水井沱组页岩各孔隙体积均减小。这可能为以下原因:①五峰组—龙马溪组页岩石英通过影响 TOC 的变化而控制页岩纳米级孔隙的发育;②自流井组东岳庙段页岩由于石英颗粒的支撑作用减弱了压实作用对微孔、中孔的影响;③水井沱组页岩纳米级孔隙受压实或高温下石英溶解再分配胶结作用,以及 TOC 值与石英含量呈现出一定的负相关关系的影响,使得页岩中各孔隙随着石英含量的增加而减少。

3.2.3 黏土矿物含量

黏土矿物是构成页岩的主要成分,在很大程度上影响着页岩微孔隙的发育程度。黏土矿物对有机质具有富集作用,可以通过物理化学作用,以氢键、离子偶极力、静电作用和范德华力等键合方式相互结合形成非常稳定的有机质黏土复合体^[33],有利于生烃过程中催化有机质热成熟形成有机质孔隙。干酪根热裂解伴随短链羧酸和二氧化碳的释放,使酸碱环境分异显著,造成铝硅酸盐(长石)、碳酸盐等非黏土矿物遭受溶蚀,形成大量次生溶蚀孔隙^[8]。但在陆棚沉积环境下,有机质可能被来自陆源的黏土碎屑稀释,使得 TOC 值随着黏土矿物含量的增加而变小(图 7(b)),从而影响页岩有机质孔隙的发育。另外,黏土矿物为塑性矿物,抗压能力差,对于经历过较大古埋深的页岩层系,黏土矿物内部及附近孔隙常难以保存。在上述因素的影响下,随着黏土矿物含量的增加,五峰组—龙马溪组和自流井组东岳庙段页岩各孔隙体积以及水井沱组页岩总孔隙、微孔体积都有减少的趋势,而水井沱组页岩中孔和大孔体积变化不明显(图 7(g)~(i)),这可能是因为水井沱组页岩中黏土矿物通过对 TOC 值的影响而控制有机质孔隙的发育,中孔和大孔主要受压实作用和有机质碳化的影响。

4 结 论

(1)不同有机质、成熟度和不同矿物组成的页岩,其孔隙结构存在明显的差异。其中自流井组东岳庙段页岩有机质孔较少,粒间孔和粒内孔较发育;五峰组—龙马溪组页岩有机质孔和微裂缝较发育,粒间孔和粒内孔较少,且有机质孔隙多以小于 50 nm 的微孔和中孔为主;水井沱组页岩镜下有机质孔不发育。

(2)东岳庙段页岩比表面积和孔隙体积分别为 $5.26 \sim 12.28 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.008 \sim 0.016 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径分

别为小于4 nm和6~100 nm;五峰组—龙马溪组页岩比表面积和孔隙体积为9.67~34.54 m²/g和0.007~0.025 cm³/g,下部富有机质页岩比表面积和孔隙体积明显高于上部贫有机质页岩,发育小于40 nm的微孔和中孔;水井沱组页岩比表面积和孔隙体积为27.24~44.32 m²/g和0.017~0.026 cm³/g,孔径多小于10 nm。氮气吸附实验获得的页岩孔隙发育规律与场发射扫描电镜下所观察到的基本一致。

(3)热成熟度影响页岩孔隙体积的变化。页岩处于高一过成熟阶段,在页岩中未排出的液态烃热裂解为干气过程中,可能伴随着与有机质有关的微孔、中孔不断增加;而且由于巨大的埋深和极高成熟度条件下有机质可能出现的碳化作用,页岩中大孔转变为中孔和微孔,有机质孔变小,从而导致纳米级孔隙体积随着成熟度的增加呈现出先增加后减小的趋势。页岩中干酪根、可溶沥青热裂解生气作用和甲烷化作用可能是页岩有机质纳米级孔隙形成的主要原因。

参考文献:

- [1] Jr SCHETTLER P D, PARMELY C R. Contributions to total storage capacity in Devonian shales [R]. SPE 23422, 1991.
- [2] 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 Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, 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.
- [3] 魏志红,魏祥峰.页岩不同类型孔隙的含气性差异:以四川盆地焦石坝地区五峰组—龙马溪组为例[J].天然气工业,2014,34(6):37-41.
WEI Zhihong, WEI Xiangfeng. Comparison of gas-bearing property between different pore types of shale: a case from the Upper Ordovician Wufeng and Longmaxi Fms in the Jiaoshiaba area, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2014,34(6):37-41.
- [4] KRISHNA R. Describing the diffusion of guest molecules inside porous structures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009,113(46):19756-19781.
- [5] 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.
- [6] MILLIKEN K L, ESCH W L, REED R M, et al. Grain assemblages and strong diagenetic overprinting in siliceous mudrocks, Barnett Shale (Mississippian), Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2012,96(8):1553-1578.
- [7] 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.
- [8] 段威,罗程飞,刘建章,等.莺歌海盆地LD区块地层超压对储层成岩作用的影响及其地质意义[J].地球科学,2015,40(9):1571-1528.
DUAN Wei, LUO Chengfei, LIU Jianzhang, et al. Effect of overpressure formation on reservoir diagenesis and its geological significance to LD block of Yinggehai Basin [J]. Earth Science, 2015,40(9):1571-1528.
- [9] 杨峰,宁正福,胡昌蓬,等.页岩储层微观孔隙结构特征[J].石油学报,2013,34(2):301-311.
YANG Feng, NING Zhengfu, HU Changpeng, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013,34(2):301-311.
- [10] 侯宇光,何生,易积正,等.页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J].石油勘探与开发,2014,41(2):1-9.
HOU Yuguang, HE Sheng, YI Jizheng, et al. Effect of pore structure on methane sorption capacity of shales [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014,41(2):1-9.
- [11] CHALMERS G R, BUSTIN R M, POWER I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012,96(6):1099-1119.
- [12] 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, 2014,128:1-11.
- [13] 张林晔,李钜源,李政,等.湖相页岩有机储集空间发育特点与成因机制[J].地球科学,2015,40(11):1824-1833.
ZHANG Linye, LI Juyuan, LI Zheng, et al. Development characteristic and formation mechanism of intra-or-

- ganic reservoir space in Lacustrine Shales [J]. *Earth Science*, 2015, 40(11):1824-1833.
- [14] 吴伟,刘惟庆,唐玄,等. 川西坳陷富有机质页岩孔隙特征[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(4):1-8.
- WU Wei, LIU Weiqing, TANG Xuan, et al. Organic rich shale pore characteristics of Western Sichuan Depression[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2014, 38(4):1-8.
- [15] 吴松涛,邹才能,朱如凯,等. 鄂尔多斯盆地上三叠统长7段泥页岩储集性能[J]. *地球科学*, 2015, 40(11):1810-1823.
- WU Songtao, ZOU Caineng, ZHU Rukai, et al. Reservoir quality characterization of Upper Triassic Chang 7 Shale in Ordos Basin [J]. *Earth Science*, 2015, 40(11):1810-1823.
- [16] CHEN J, XIAO X M. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation[J]. *Fuel*, 2014, 129:173-181.
- [17] CURTIS M E, CARDOTT B J, SONDERGELD C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103:26-31.
- [18] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6):1071-1098.
- [19] MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, DROBNIAK A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(10):1621-1643.
- [20] MILLIKEN K L, RUDNICKI M, AWWILLER D N, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2):177-200.
- [21] 胡海燕. 富有机质 Woodford 页岩孔隙演化的热模拟实验[J]. *石油学报*, 2013, 34(5):820-825.
- HU Haiyan. Porosity evolution of the organic-rich shale with thermal maturity increasing[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(5):820-825.
- [22] BARKER C. Calculated volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(8):1254-1261.
- [23] TIAN H, XIAO X M, WILKINS R W T, et al. New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(2):181-200.
- [24] 赵文智,王兆云,张水昌,等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(2):1-7.
- ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, ZHANG Shuichang, et al. Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(2):1-7.
- [25] 张建坤,何生,易积正,等. 岩石热声发射和盆模技术研究中扬子区西部下古生界海相页岩最高古地温和热成熟史[J]. *石油学报*, 2014, 35(1):58-67.
- ZHANG Jiankun, HE Sheng, YI Jizheng, et al. Rock thermo-acoustic emission and basin modeling technologies applied to the study of maximum paleotemperatures and thermal maturity histories of Lower Paleozoic marine shales in the western middle Yangtze area[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(1):58-67.
- [26] ROSS D J, 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.
- [27] 郑伦举,关德范,郭小文,等. 影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件[J]. *地球科学*, 2015, 40(5):909-917.
- ZHENG Lunju, GUAN Defan, GUO Xiaowen, et al. Key geological conditions affecting pyrolysis experiments of marine source rocks for hydrocarbon generation[J]. *Earth Science*, 2015, 40(5):909-917.
- [28] WAPLES D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(6):553-575.
- [29] 王道富,王玉满,董大忠,等. 川南下寒武统筇竹寺组页岩储集空间定量表征[J]. *天然气工业*, 2013, 33(7):1-10.
- WANG Daofu, WANG Yuman, DONG Dazhong, et al. Quantitative characterization of reservoir space in the Lower Cambrian Qiongzhusi Shale, Southern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(7):1-10.
- [30] 王飞宇,关晶,冯伟平,等. 过成熟海相页岩孔隙度演化特征和游离气量[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(6):764-768.
- WANG Feiyu, GUAN Jing, FENG Weiping, et al. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume[J]. *Petroleum Exploration*

and Development, 2013,40(6):764-768.

[31] SCHIEBER J, KRINSLEY D, RICIPUTI L. Diagenetic origin of quartz silt in mudstones and implications for silica cycling[J]. Nature, 2000,406(6799):981-985.

[32] 梁超,姜在兴,杨懿婷,等. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩岩相及储集空间特征[J]. 石油勘探与开发, 2012,39(6):691-698.

LIANG Chao, JIANG Zaixing, YANG Yiting, et al. Characteristics of shale lithofacies and reservoir space of the Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012,39(6):691-698.

[33] 刘树根,马文辛,LUBA Jansa,等. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. 岩石学报, 2011,27(8):2239-2252.

LIU Shugen, MA Wenxin, LUBA J, et al. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011,27(8):2239-2252.

(编辑 徐会永)