

地球科学与测绘



移动扫码阅读

田 涛,付德亮,段中会,等.北大巴山逆冲推覆带鲁家坪组泥板岩微孔隙结构表征[J].煤炭科学技术,2021,49(6):225-234.doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.06.027

TIAN Tao, FU Deliang, DUAN Zhonghui, et al. Characterization on micropore structure of epimetamorphic shale from Lujiaping Formation in northern Dabashan thrust belt[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(6): 225-234. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2021.06.027

北大巴山逆冲推覆带鲁家坪组泥板岩微孔隙结构表征

田 涛^{1,2}, 付德亮^{1,2}, 段中会^{1,2}, 姚建明^{1,2}, 杨 甫^{1,2}

(1. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省煤田地质集团有限公司, 陕西 西安 710021)

摘 要:北大巴山逆冲推覆带发育大量富有机质泥板岩,为研究该区极浅变质泥板岩的微观孔隙结构,通过低温氦气物理吸附、高压压汞、氩离子抛光-场发射扫描电镜(Ar-FESEM)、X-射线衍射(XRD)等试验,定量、定性表征下寒武统鲁家坪组富有机质泥板岩微观孔隙结构特征和影响因素。试验结果表明,鲁家坪组泥板岩微观孔隙结构具有强烈的非均质性,孔径范围分布广且组合形式多样。紫阳地区鲁家坪组泥板岩的微孔、介孔、大孔发育程度相当或更偏向于介孔-大孔;岚皋地区以微孔发育为主导,辅以发育介孔和大孔。鲁家坪组泥板岩孔隙大小和类型与岩石矿物组分密切相关,石英、长石、碳酸盐岩等脆性矿物相关孔隙类型以粒内容蚀孔、边缘孔缝、粒间孔为主且多被黏土矿物、有机质充填,脆性矿物颗粒挤压黏土矿物和有机质内部微孔、介孔,致使其改造甚至是闭合,约束孔隙体积发育;黏土矿物相关孔隙类型以层间孔缝为主,孔径大小以介孔为主,是提升鲁家坪组孔隙体积的主要孔隙类型;有机质孔是鲁家坪组微孔孔隙主要类型,提供了大量比表面积,是气体吸附的主要场所。鲁家坪组泥板岩的微观孔隙结构利于天然气吸附保存,但总体孔喉细小、连通性较差,不利于游离气运移。

关键词:浅变质泥板岩;微观孔隙结构;氦气吸附;高压压汞

中图分类号:P618.13

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2021)06-0225-10

Characterization on micropore structure of epimetamorphic shale from Lujiaping Formation in northern Dabashan thrust belt

TIAN Tao^{1,2}, FU Deliang^{1,2}, DUAN Zhonghui^{1,2}, YAO Jianming^{1,2}, YANG Fu^{1,2}

(1. Key Lab of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry Natural Resources, Xi'an 710021, China;

2. Shaanxi Coal Geology Group Co., Ltd., Xi'an 710021, China)

Abstract: A large amount of very low-grade epimetamorphic organic-rich shale of Lujiaping Formation developed in northern Dabashan thrust belt. However, the study on nature gas generating conditions such as hydrocarbon generation potential and reservoir conditions of it is very poor. In this study, some experiment technical means such as low-temperature nitrogen gas adsorption, high-pressure mercury injection, argon ion figuring-field emission scanning electron microscope (Ar-FESEM) and X-ray diffraction (XRD) were carried out to analyze the pore structure of low-grade epimetamorphic organic-rich shale and development factors. The results show that the low-grade epimetamorphic shale of Lujiaping Formation is intensity heterogeneity with multiple-porosity systems. The range of pore size is wide and the combination is diverse. The development of macropore, mesopore and micropore is comparable or more inclined to macropore and mesopore in Ziyang Area. That in Langao Area, the micropore is dominant and macropore and mesopore are complementary. The pore type is closely related to the rock mineral composition. The pore types related to the brittle minerals as quartz, feldspar and carbonate are dissolution pores in grains, gaps between grains and intergranular pore. However, those pores are usually filled by clay minerals and organic matter and the

收稿日期:2020-12-18; **责任编辑:**曾康生

基金项目:自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室资助项目(ZP2019-2);陕西省科技厅自然科学基金资助项目(2019JQ-996)

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

pores in clay and organic matter would be reformed and even closed by the mutual squeezing of brittle minerals that restrained the pore volume development. The pores related clay minerals are interlayer pores which are mainly mesoporous that increase the pore volume of Lujiaoping formation. Organic pores are main types of micropores in Lujiaoping formation, which provide a large amount of specific surface area for gas adsorption. The micropore structure of low-grade epimetamorphic organic-rich shale is good for nature gas adsorption and preservation but not for migration and accumulation of free gas because of small pore throat and poor pore connectivity.

Key words: low-grade epimetamorphic shale; micropore structure; nitrogen gas adsorption; high-pressure mercury injection

0 引言

随着油气勘探程度的提高,我国已从常规的沉积岩油气藏向火成岩、变质岩、页岩气、致密油气等非常规油气藏勘探方向转变^[1-3]。已有浅变质岩生烃潜力研究表明,天然气与极低变质作用关系密切,处于极低变质作用阶段的泥板岩,相当于油气生成的干气阶段^[4-5],富有机质泥板岩同样具有一定的生气潜力。北大巴山逆冲推覆带与大巴山前陆构造带,以及西部的米仓山构造带,在晚元古代至早古生代,同处于华南板块北缘,具被动大陆边缘的性质,在早寒武世海侵过程中均沉积了1套以暗色泥页岩、硅质岩、碳质岩为主的富有机质泥页岩。北大巴山地区早古生代富有机质泥页岩在后期强大构造挤压区域变质作用下,形成富有机质浅变质泥板岩。近年来,我国南海相页岩气勘探工作不断深入,四川盆地及其周缘下古生界页岩成为中国南海相页岩气突破的重要层系^[6-7]。已有勘探成果显示,米仓山构造带南郑地区,以及大巴山前陆构造带的城口地区、镇巴地区均探获了下寒武统牛蹄塘组页岩气显示。李荣西等^[8]更是在北大巴山逆冲推覆构造带下古生界地层中发现了大量的以甲烷成分为主的有机流体包裹体,是该地区油气发生、运移的直接证据。根据有机流体包裹体、页岩气勘探成果,以及浅变质岩生烃潜力研究,显示出北大巴山逆冲推覆构造带下古生界富有机质浅变质泥板岩理应具备一定的天然气成藏条件。然而,由于北大巴山逆冲推覆构造带位于秦岭造山带与四川盆地结合部位,是秦岭南缘多层次逆冲推覆构造系的重要组成部分,具有重要的地质构造研究意义,研究内容聚焦于地质年代学^[9-12]以及与岩浆活动密切相关的成矿作用^[13-15],有关富有机质极浅变质泥板岩储层的微观孔隙发育特征尚未普遍受到关注和重视。常规物性测试手段难以表征致密泥页岩储层的微纳米孔隙,需要采用高分辨率扫描电镜、压汞法、气体物理吸附法等先进试验方法进行定量、定性分析^[16]。相比较于高压压汞法,较先进的恒速压汞法能够得到真正力学意义上的储集岩石孔隙结构参数,但最高注汞

压力较低^[17],能否适用于致密页岩有待考究。低温 N_2 或 CO_2 物理吸附试验常用来分析页岩纳米孔隙结构特征,但传统的Bet法、修正的Bet法、T-plot法、BJH法等针对非均质性强的页岩微纳米孔隙测定均存在一定的不足,需要进一步改进。CLARKSON等^[18]认为 N_2 吸附和 CO_2 吸附的联合应用能够有效表征100 nm以下的孔隙;WEI等^[19]提出了基于 N_2 和 CO_2 等温吸附曲线联合的非定域密度函数理论法(NLDFT)来分析和表征页岩纳米孔隙结构特征,分析精度可达0.33~100 nm。虽然气体物理吸附法在表征微纳米孔隙上具有显著优势,但对于介孔-大孔隙高压压汞法更有优势,为了获取较为完整的致密泥页岩孔径分布,田华等^[20-21]提出了压汞和物理吸附联合测定微孔结构技术。

通过野外地质调查采样,利用高压压汞、低温 N_2 物理吸附、氩离子抛光-场发射扫描电镜、X射线衍射、有机地化等试验方法,实现致密泥板岩微纳米孔至宏孔范围内的孔隙类型、形态、孔径大小、分布的定性定量表征,揭示北大巴山逆冲推覆构造带下寒武统鲁家坪组微观孔隙结构特征及其影响因素。

1 地质概况

北大巴山逆冲推覆构造带隶属于南秦岭造山带,介于城口—房县断裂和白河—十堰断裂之间,西以镇巴断裂为界,断裂发育程度高,发育系列逆冲叠瓦状推覆构造,主体呈北西—南东向展布。瓦房店断裂将其分为北部的安康—武当推覆体和南部的城口—镇坪推覆体两个次级构造单元^[9]。早古生代华南板块北缘为被动大陆边缘,在早古生代早—中期,总体处于伸展环境条件下,海水由镇坪、紫阳一带侵入,并发育浅海盆地相,形成一套黑色岩系,早期以碳质页岩夹粉砂岩、硅质岩和石灰岩为主;中晚期以碳质页岩和黑色页岩为主,属稳定硅质建造类型。在燕山期强烈的构造活动下,受城口断裂控制,北大巴山发生强烈的逆冲扩展和强烈隆升。上覆地层强烈剥蚀,区内出露厚度巨大的下古生界,其在构造挤压应力作用下岩石与不同产状的矿脉均发生了很低级变质作用,褶皱复杂,逆冲断裂发育。野外地

质调查显示,下寒武统鲁家坪组以黑色板岩为主,夹少量黑色薄层硅质岩和粉砂质岩;箭竹坝组暗色泥

灰岩为主,夹少量碳质板岩,下志留统斑鸠关组以黑色碳质板岩、碳质硅质岩为主夹砂岩、角砾岩。

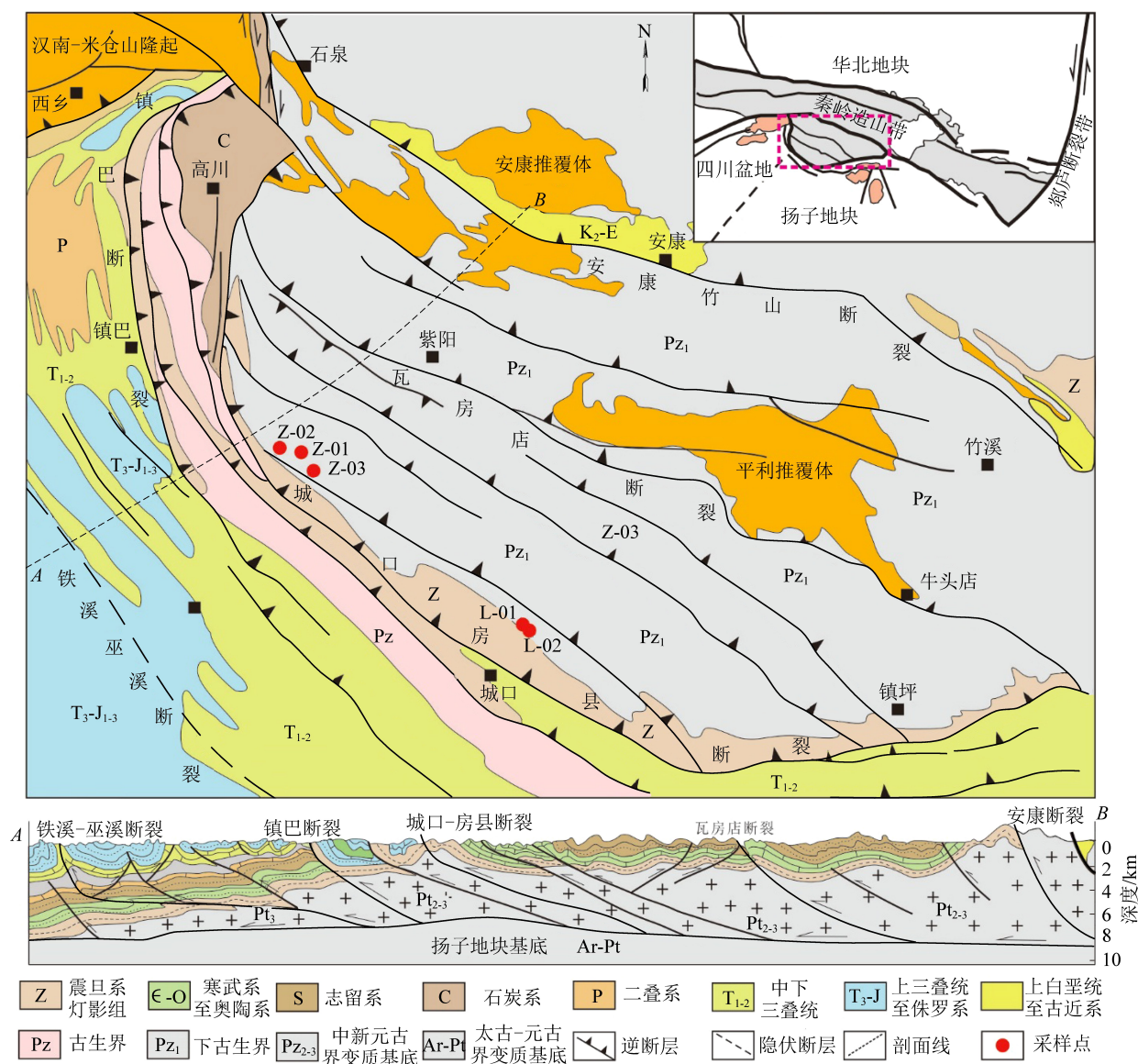


图 1 北大巴山逆冲推覆带地质略图及采样点

Fig.1 Geological sketch map of northern Dabashan thrust belt and sampling points

2 样品取样与试验

试验样品采自北大巴山逆冲推覆构造带下寒武统鲁家坪组野外露头,岩性主要为黑色碳质泥板岩、泥页岩,可污手。实测总有机碳含量(TOC)为1.29%~5.34%,等效镜质体反射率(R_o)为2.99%~3.42%,处于过成熟阶段,有机质类型主要为I型,含少量II型。矿物组成上,黏土矿物5.0%~33.2%,石英34.3%~71.2%,长石1.9%~11.2%,碳酸盐岩矿物1.7%~38.0%,还发育少量(1.0%~7.9%)黄铁矿以及石膏、硬石膏、普通辉石等矿物(表1)。

氩离子抛光-场发射扫描电镜试验(Ar-FESEM)在中国科学院地质与地球物理研究所兰州

油气资源研究中心完成,样品切割成10 mm×10 mm×3 mm的块状后,选定垂直于页理的面为抛光面,不同粒度的砂纸初步打磨后,将样品固定在抛光仪上,设置加速电压8 kV,离子束入射角度40°,利用高能Ar离子束对样品打磨抛光1~2 h,采用德国蔡司Merlin Compact型场发射扫描电镜进行观测,最大分辨率为1.6 nm;低温氮气吸附试验在自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室完成,采用美国麦克ASAP2460型物理吸附仪,样品经12 h 80 ℃抽真空脱气预处理后,以纯度99.999%氮气为载气,99.999%氮气为吸附质,在-196.15 ℃的不同压力下进行气体吸附试验,得到样品的吸附、脱附等温线,样品比表面积选用多点BET模型线性回

归获取,孔隙体积及孔径分布选用 DFT 模型计算获取。高压压汞试验在自然资源部页岩气资源勘查重点实验室完成,采用 Auto Pore 9500 全自动压汞仪,

仪器孔径可测量3 nm~1 000 μm,进汞/退汞体积精度小于0.1 μL,最高进汞压力 200 MPa,试验样品为碎粒状,试验前浸汞处理。

表 1 鲁家坪组泥板岩试验样品基本参数

Table 1 Basic parameters of experimental samples in Lujiaping Formation

样品编号	TOC/ %	R _o /%	矿物质量分数/%				
			石英	长石	碳酸盐	黄铁矿	黏土矿物
L-01	3.69	3.22	67.2	7.4	7.2	1.7	14.5
L-02	2.20	2.99	42.6	13.0	—	—	33.2
Z-01	5.34	3.42	71.2	1.9	1.7	4.9	5.0
Z-02	2.43	3.24	43.9	4.6	38.0	1.0	9.5
Z-03	1.29	—	34.3	11.2	14.9	7.9	23.1

注:L-01~02 为样品采自岚皋地区,Z-01~03 为样品采自紫阳地区,“—”表示未测出。

3 试验结果与讨论

3.1 微观孔隙类型

页岩气储层作为非常规储集体,对于其孔隙类型,目前尚没有统一的分类方案。SLATT 等^[22]基于 Barnett 和 Woodford 页岩孔隙的研究,将页岩孔隙类型划分为黏土絮体间孔隙、有机孔隙、球粒内孔隙、化石碎屑内孔隙、颗粒内孔隙和微裂缝通道 6 类。LOUCKS 等^[23]基于 Barnett 和 Eagle Ford 页岩研究,提出 3 类页岩基质孔隙即粒间孔、粒内孔和有机质孔隙。由于页岩储层微观孔隙结构的复杂性与非均质性,国内学者在 Loucks 分类方案的基础上,根据微观孔隙实际成像特征进行描述与分类,具有较强的实用性^[24-26]。

基于氩离子抛光-场发射扫描电镜观测结果,主要根据鲁家坪组泥板岩孔隙发育的位置及其与矿物颗粒之间的关系,分为矿物质孔隙和微裂缝孔隙 2 大类。由于有机质演化的特殊性和其在天然气形成中的重要性,结合国际目前的分类趋势,把发育在有机质颗粒内的孔隙独立分为有机质孔隙大类。矿物质孔隙根据孔隙发育位置,可进一步分为发育在颗粒内的粒内孔隙和发育在颗粒之间的粒间孔隙。对于更次级的孔隙可根据发育孔隙的颗粒属性及其与颗粒之间的相互关系,进行三级分类,如粒内溶蚀孔、晶间孔、粒缘孔缝等。观测结果显示,北大巴山逆冲推覆构造带下寒武统泥板岩发育有粒间孔、粒内溶蚀孔、晶间孔、铸模孔、粒缘孔缝等多种矿物质孔隙,以及有机质孔隙等多种微观孔隙类型(图 2)。紫阳地区 Z-01、Z-02、Z-03 以及岚皋 L-01 样品黏土矿物含量低,相对质量分数为 5.0%~14.5%,主要发育石英、长石以及少量的黄铁矿、方解石等矿物,孔隙类型以石英和长石粒内溶蚀孔(图 2a—图

2d)、粒缘孔缝(图 2e)为主,粒径较大分布在几百至几千纳米,偶见粒径上百纳米的孤立有机质孔(图 2f),草莓状黄铁矿粒间孔、粒缘孔多被黏土矿物充填(图 2g),粒径十几纳米至几十纳米,还可见少量石膏晶间缝以及矿物颗粒脱落形成的铸模孔(图 2h)。上述孔隙类型在该区表现出较强的彼此孤立性,连通性差,这是导致高压压汞试验进汞饱和度和低、门槛压力大的主要因素。此外,部分长石粒缘缝隙被钼冰长石等重结晶矿物致密胶结(图 2i),这进一步增加了研究区鲁家坪组泥板岩孔隙致密程度。

岚皋地区鲁家坪组 L-02 样品黏土矿物质量分数相对较高为 33.5%,孔隙类型除发育有石英、长石溶蚀孔、粒缘缝外,还发育片状黏土矿物堆积形成的层间缝,云母沿解理遭受溶蚀而形成解理缝,还可见有机质内部发育纳米级有机质微孔(图 2j—图 2l)。狭长缝隙可加强孔隙之间的连通性,利于游离气储集与运移,黏土矿物层间孔缝以及有机质内部的大量微纳米孔可为吸附气提供良好的储集场所。

3.2 等温曲线特征及孔径分布

页岩的孔隙结构复杂,孔径分布很广,基于氮气在微孔材料上的吸附机理,低温氮气吸附法可以有效反映材料中纳米孔隙的分布情况,在多孔材料的孔隙结构测试方面得到了广泛的应用^[27]。国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)按孔径大小将多孔材料的孔隙分为 3 类即微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)、大孔(>50 nm)^[28-29],被广泛应用于页岩、煤等微观孔隙类型划分。SINGK^[30]在 DEBOER^[31]滞后回线分类的基础上,提出并应用了新分类方案,不仅能够表征孔隙大小而且一定程度上可揭示孔隙结构类型。

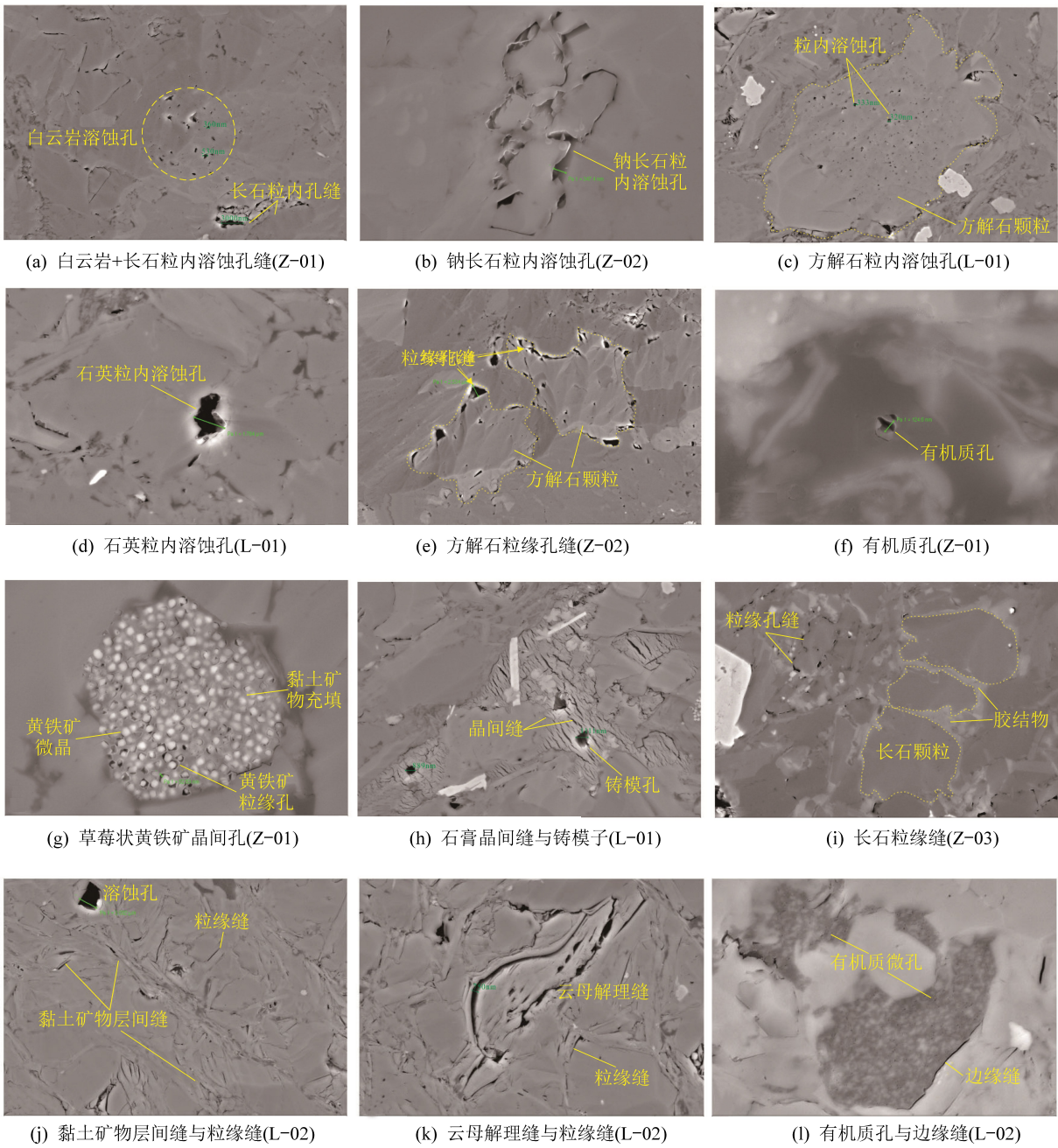


图 2 下寒武统鲁家坪组泥板岩孔缝类型

Fig.2 Pore types of the Lower Cambrian Series Lujiaping shale

低温氮气吸附试验结果表明,北大巴山逆冲推覆构造带鲁家坪组富有机质泥板岩氮气吸附等温线形态均呈现“平台+拖尾”特征,整体接近 H3 型并兼有 H4 型等温线特征(图 3),孔隙结构应多表现为似片状矿物组成的槽状孔或狭缝型孔隙。相同平衡压力条件下,不同样品吸附气量有所差异,按吸附气量可将样品分为高(A)、中(B)、低(C)三类。在平衡压力(p/p_0)小于 0.01 时有一定的吸附气量,表明微孔发育,尤其 A、B 类样品微孔更为发育;而后在相对较宽的平衡压力范围内吸附曲线缓慢上升与 p/p_0 轴近平行,当 p/p_0 大于 0.4 时,吸附曲线与脱吸

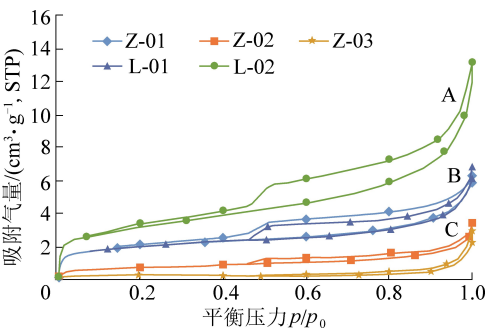


图 3 样品氮气等温吸附-脱附曲线

Fig.3 Nitrogen isothermal adsorption desorption curves of samples

附曲线不重合,形成滞后回线,且A、B类样品脱吸附曲线在 $p/p_0 \approx 0.5$ 时有快速下降现象,表明有连通性较好的开放型孔隙发育(图3)。

研究区泥板岩孔径分布具有明显的微孔特征,即孔径为1.1~1.7 nm的微孔是鲁家坪组泥板岩主要孔隙发育类型,介孔和大孔部分发育(图4a—图4b)。微孔是孔隙比表面积的主要贡献者,贡献率为56.6%~89.0%,平均72.5%(图4c);介孔是孔隙体积的主要贡献者,贡献率37%~61.3%,平均47.9%,大孔次之,贡献率16.8%~59.1%,平均32.5%(图4d)。A类样品(L-02)的孔比表面积为 $11.458 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.00915 \text{ cm}^3/\text{g}$,相同平衡压力条件下吸附气

量最大,相同孔径范围内可提供更多的孔比表面积和孔隙体积,表明A类样品主发育微孔和介孔孔隙;B类样品(Z-01、L-01)孔比表面积分别为 $6.7865 \sim 6.8224 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.0017 \sim 0.0041 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔除了提供74.3%~89.0%的孔比表面积外,还提供了23.1%~32.8%的孔隙体积,表明B类样品以微孔发育为主导;C类样品(Z-02、Z-03)孔比表面积分别为 $0.7677 \sim 2.6591 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.0044 \sim 0.00973 \text{ cm}^3/\text{g}$,具“低孔比表面积,高孔隙体积”特征,表明相对A、B类样品,C类样品微孔发育较差,而介孔-大孔发育程度相对较高(图4)。

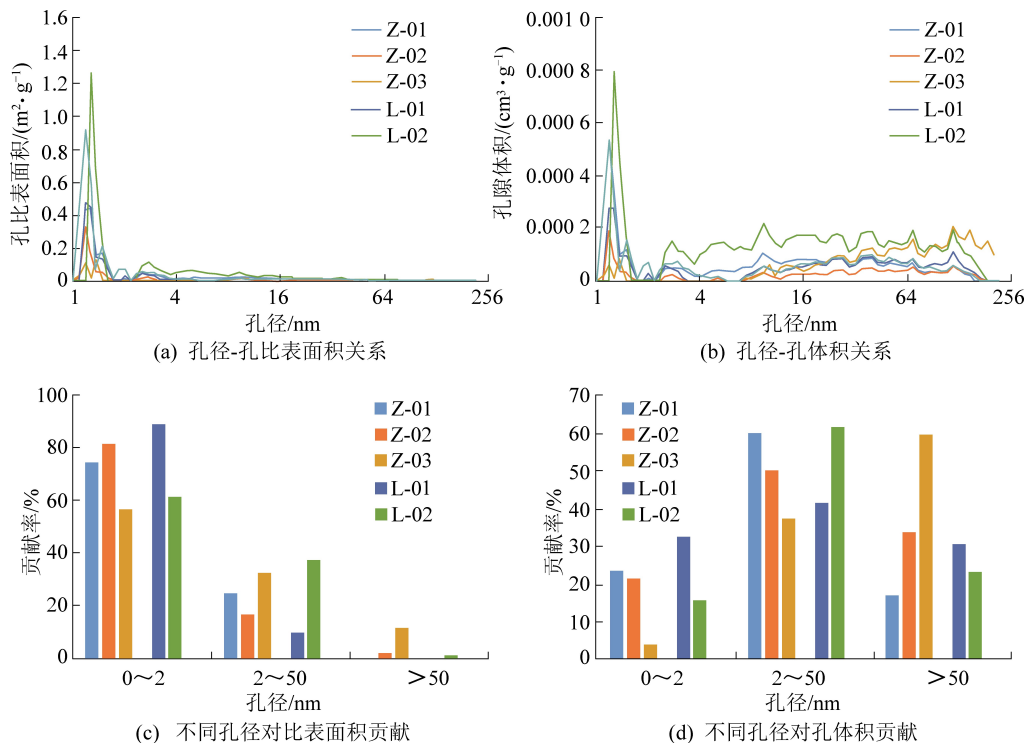


图4 基于物理吸附法的孔径分布特征

Fig.4 Pore-size distribution by nitrogen adsorption

3.3 毛管压力曲线特征及孔径分布

压汞曲线形态反映了各孔喉段孔隙的发育情况、孔隙之间的连通性信息^[32]。泥页岩致密程度高,汞在高压下仍难以压入微纳米级孔隙,只可有效反映介孔-大孔发育信息,而气体吸附可有效反映泥页岩微纳米级孔隙。气体吸附法与高压压汞法联合应用可以探测微纳米孔至大孔范围的孔隙分布情况^[20,33]。由于该区泥板岩非常致密,试验过程中进汞饱和度低,难以实现常规储层压汞参数的多样性,体现了高压压汞法对致密型储层分析的局限性。高压压汞试验利用获取的原始进汞量与毛管压力绘制压汞曲线,揭示样品孔隙以及微裂缝发育情况。除L-02外,其他样品均没有获得“三段式”典型压

汞曲线,总体孔喉发育较差。根据进汞量和曲线形态,鲁家坪组泥板岩样品高压压汞曲线可以划分为3种类型:Ⅰ型曲线(L-02)进汞量大且有平缓进汞段,近平台形状,占总进汞量的76.3%,门槛压力24.7 MPa,退汞率为8.15%,表明有一定的孔喉沟通能力,但喉道非常细小,需要极高的压力才能满足孔喉沟通的条件;Ⅱ型曲线(Z-01)进汞量少,主进汞段短而陡,占总进汞量的48.4%~69.6%,呈似斜坡形态,门槛压力29.7~38.5 MPa,不退汞至少量退汞,退汞率为0.47%~18.1%,与Ⅰ型相比孔喉发育较差;Ⅲ型曲线(Z-02、Z-03、L-01)进汞量极少,不存在平稳进汞段,几乎不发生退汞,门槛压力极高,试验压力范围内未突破,统计的进汞体积可能由岩

石粗糙表面与汞之间的麻皮效应产生^[34],表明连通孔隙的喉道发育极差(图 5)。

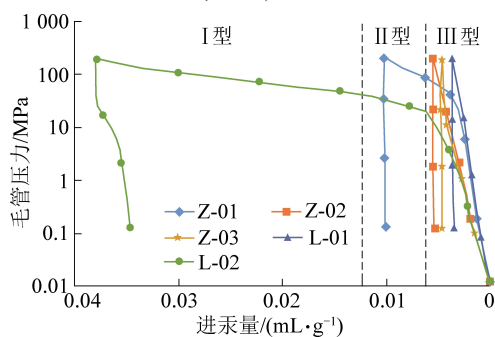


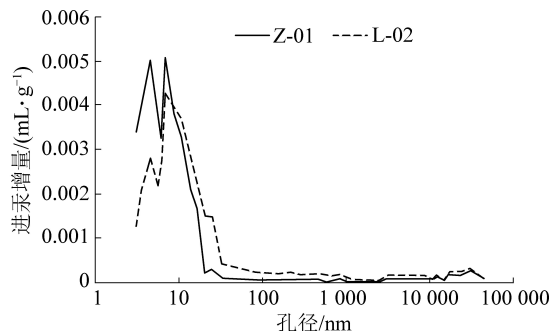
图 5 基于高压压汞法毛管压力曲线

Fig.5 Curves of the capillary pressure by high-pressure mercury injection method

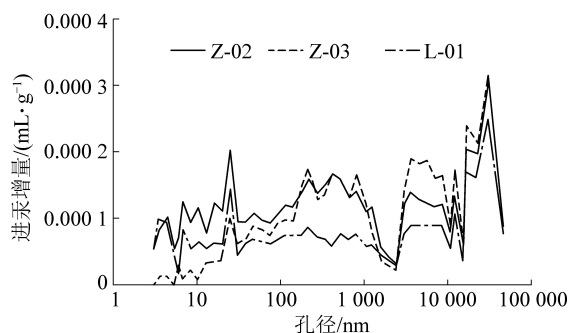
高压压汞 3 种曲线类型均展现进汞、退汞体积差异大,门槛压力高的特征,说明泥板岩中“墨水”状细瓶颈孔隙的存在,孔喉细小,孔缝连通性差,这种孔隙结构利于天然气吸附聚集,但不利于游离气储集和运移,可采率低下。最高 200 MPa 试验条件下的高压压汞法所能检测的孔径下限为 3 nm,获取的孔径分布主要是介孔和大孔范畴,无法有效揭示微孔发育情况。

由压汞试验结果表明,样品孔径分布具有多峰特征,指示孔径分布区间的广泛性。L-02、Z-01 样品主要发育 4.5~16.2 nm 的介孔,其他孔径孔隙发育程度较低;L-01 样品发育 25.2~38.5 nm 介孔和

>14.6 μm 的均一尺寸大孔;Z-02、Z-03 样品发育 16.2~25.1 nm 介孔以及 0.17~813、3.62~8.63、16.4~30.2 μm 的多尺寸大孔(图 6)。氮气吸附压汞子孔径分布(图 7)。



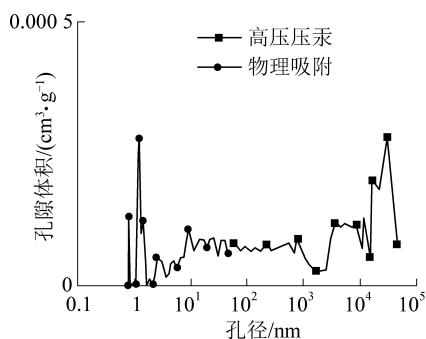
(a) 样品 Z-01/L-02



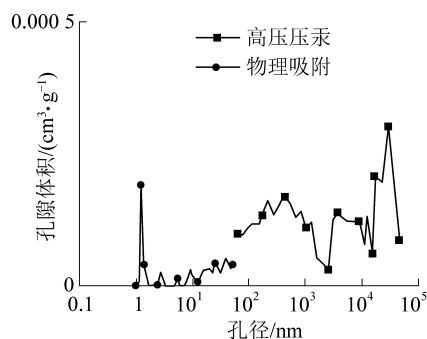
(b) 样品 Z-02/Z-03/L-01

图 6 基于高压压汞法的孔径分布

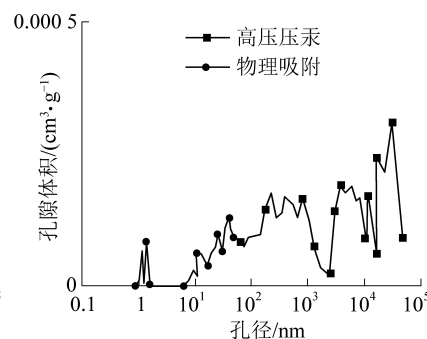
Fig.6 Pore-size distribution by high-pressure mercury injection method



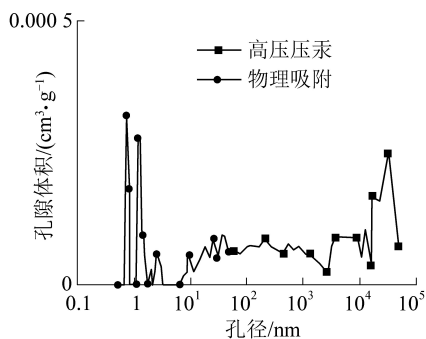
(a) Z-01



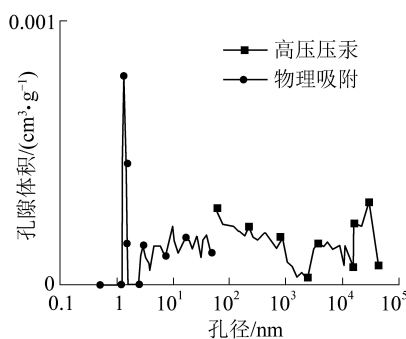
(b) Z-02



(c) Z-03



(d) L-01



(e) L-02

图 7 氮气吸附-高压压汞孔径分布联合表征

Fig.7 Pore-size determination by high pressure mercury injection and nitrogen adsorption

由于气体吸附法在表征大孔以及高压压汞法在表征微孔-介孔时存在的局限性,单独通过气体吸附法或高压压汞分析法获得的孔隙结构存在一定的不足。根据高压压汞法和物理吸附法的测定效果,分别选取相应方法最优检测孔段进行分析,筛选低温氮气物理吸附获取的<50 nm的孔径数据表征微孔和介孔,选取高压压汞获取的>50 nm的孔径数据,用于表征大孔。将两组数据进行整合,置于同一坐标下,形成图7所示的微孔-介孔-大孔完整孔径分布曲线。

3.4 矿物组分对孔隙发育的影响

泥页岩中的矿物组分及其含量直接控制微观孔隙大小和类型的发育,多与比表面积、孔隙体积之间存在一定的相关性,对页岩储集物性具有重要影响^[35-36]。低温氮气物理吸附结果表明,研究区鲁家坪全孔径分布曲线具有多峰特征,每个峰值代表不同的孔径分布范围,按孔径大小进行组合分类,可见除Z-03样品外,其余样品均具有比较突出的微孔孔径峰,表明研究区泥板岩普遍发育微孔孔隙。其中,岚皋地区的L-01、L-02样品微孔孔径峰更为明显,表明微孔发育的主导地位,辅以发育介孔和大孔孔隙;紫阳地区的Z-01、Z-02样品微孔孔径峰与大孔孔径峰相当,表明该区鲁家坪组泥板岩微孔孔隙、介孔

孔隙、大孔孔隙发育程度相当;Z-03样品微孔孔径峰明显小于介孔、大孔孔径峰,表明主要发育介孔-大孔孔隙。

组泥板岩发育的介孔、微孔分别是孔隙体积和孔比表面积的主导孔隙(图4c,图4d)。鲁家坪组泥板岩总有机碳含量(TOC)与比表面积具有一定的正相关性而与孔隙体积相关性差(图8a),表明有机质是控制微孔发育的主要因素之一。黏土矿物是泥页岩的主要组成矿物,在晶层之间、矿物颗粒内部、矿物颗粒之间会形成不同类型的孔隙^[36-37]。鲁家坪组黏土矿物与孔隙体积呈一定正相关,而与比表面积相关性较差,表明黏土矿物组分即使因充填而致使一定程度的大孔空间损失,但会大幅提高介孔发育程度,促进孔隙体积增加(图8b)。石英、长石等脆性矿物,具有较高的脆性,通常利于粒间孔、微裂缝的发育^[36-38]。鲁家坪组脆性矿物组分与孔隙体积呈负相关性(图8c),表明与脆性矿物相关的粒间孔等孔隙多被黏土矿物充填(图4g,图4i),孔隙体积减小;另一方面,鲁家坪组等效镜质体反射率达到3.0%以上(表1),经历了强烈成岩演化,脆性矿物颗粒在强烈压实作用下对充填其间的有机质和黏土矿物等塑性矿物挤压,导致与有机质和黏土矿物等有关的微孔-介孔挤压变形甚至闭合,导致孔隙体积减小。

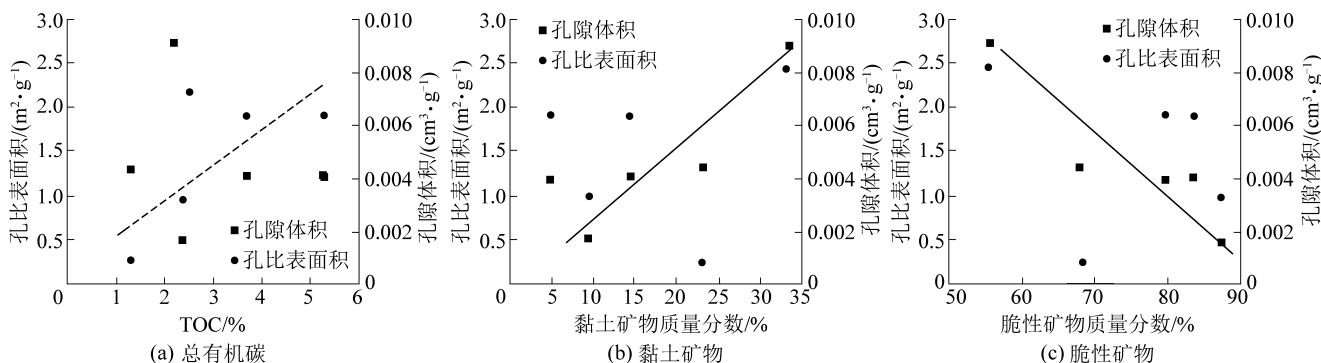


图8 不同矿物组分与孔比表面积和孔隙体积的关系

Fig.8 Relationship between different minerals and specific surface area and pore volume

4 结 论

1) 鲁家坪组泥板岩孔隙大小和类型与岩石矿物组分密切相关,石英、长石、碳酸盐岩等脆性矿物相关孔隙类型以粒内溶蚀孔、边缘孔缝、粒间孔为主,且多被黏土矿物、有机质充填。强烈成岩演化作用下,脆性矿物颗粒对充填其间的有机质和黏土矿物等塑性矿物挤压,导致微孔-介孔挤压变形甚至闭合,约束孔隙体积发育。黏土矿物相关孔隙类型以层间孔缝为主,促进介孔孔隙发育,提升孔隙体积;有机质孔是鲁家坪组微孔孔隙主要类型,提供了

大量比表面积,是气体吸附的主要场所。

2) 单独利用气体吸附法或高压压汞法均无法准确表征致密泥页岩微观孔隙特征,所得结果往往具有一定的差异性。联合表征结果表明,鲁家坪组泥板岩微观孔隙结构具有强烈的非均质性,孔径范围分布广,且组合形式多样。紫阳地区鲁家坪组泥板岩微孔、介孔、大孔孔隙发育程度相当或更偏向于介孔-大孔孔隙;岚皋地区以微孔发育为主导,辅以发育介孔和大孔孔隙。

3) 北大巴山逆冲推覆构造带压性逆冲断裂发育,局部志留系、奥陶系区域盖层发育,在浅变质泥

板岩具有生烃潜力的基础上,鲁家坪组微观孔隙结构利于天然气保存,但总体孔喉细小、连通性较差,不利于天然气运移。

参考文献 (References):

- [1] 崔秀梅,王建瑞,李 清,等. 冀中坳陷新河凸起变质岩油气藏成藏条件探讨[J]. 特种油气藏,2011,18(2):29-32.
CUI Xiumei, WANG Jianrui, LI Qing, *et al.* Discussion on hydrocarbon accumulation conditions of the metamorphic rock reservoir in the Xinhe uplift of the Jizhong depression [J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2011, 18(2): 29-32.
- [2] 杨 宁,唐书恒,张松航,等. 湘西北龙马溪组页岩气地质条件及有利区优选[J]. 煤炭科学技术,2014,42(8):104-108.
YANG Ning, TANG Shuheng, ZHANG Songhang, *et al.* Geological Conditions and Favorable Exploration Zones of Shale Gas in Longmaxi Formation of Northwestern Hunan Area [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(8): 104-108.
- [3] 董大忠,王玉满,李新景,等. 中国页岩气勘探开发新突破及发展前景思考[J]. 天然气工业,2016,36(1):19-32.
DONG Dazhong, WANG Yuman, LI Xinjing, *et al.* Breakthrough and prospect of shale gas exploration and development in China [J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(1): 19-32.
- [4] 杨 春,戴金星,陈汉林,等. 浅变质岩热模拟试验及天然气成藏潜力[J]. 石油勘探与开发,2009,36(2):200-207.
YANG Chun, DAI Jinxing, CHEN Hanlin, *et al.* Pyrolysis experiment and reservoir-forming potential of epimetamorphic rock [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(2): 200-207.
- [5] 杨 春,罗 霞,李 剑,等. 松辽盆地北部基底浅变质岩热模拟试验及其气态产物地球化学特征[J]. 中国科学:地球科学,2007,57(S2):118-124.
YANG Chun, LUO Xia, LI Jian, *et al.* Pyrolysis experiment and geochemical characteristics of gaseous products of epimetamorphic rock in the northern Songliao Basin [J]. Science in China (Earth Science), 2007, 57(S2): 118-124.
- [6] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. 石油勘探与开发,2015,42(6):689-701.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, *et al.* Shale gas in China: characteristics, challenges and prospects (Part I) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 689-701.
- [7] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(二)[J]. 石油勘探与开发,2016,43(2):166-178.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, *et al.* Shale gas in China: characteristics, challenges and prospects (Part II) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(2): 166-178.
- [8] 李荣西,董树文,张少妮,等. 大巴山造山过程有机流体研究[J]. 南京大学学报(自然科学版),2012,48(3):295-307.
LI Rongxi, DONG Shuwen, ZHANG Shaoni, *et al.* Features and formation of organic fluids during Dabashan orogenesis [J]. Journal of Nanjing University: Nat Sci Ed, 2012, 48(3): 295-307.
- [9] 李鹏远,张进江,郭 磊,等. 北大巴山逆冲推覆构造带前缘构造特征及变形年代学研究[J]. 地学前缘,2010,17(3):191-199.
LI Pengyuan, ZHANG Jinjiang, GUO Lei, *et al.* Structural features and deformational ages in the front of the northern Dabashan thrust belt [J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(3): 191-199.
- [10] 张英利,王宗起,王 刚,等. 北大巴山地区晚古生代涪河口组碎屑锆石年代学研究及对古生代岩浆事件的限定[J]. 地质学报,2016,90(4):728-738.
ZHANG Yingli, WANG Zongqi, WANG Gang, *et al.* Detrital Zircon Geochronology of the Late Paleozoic Taohekou Formation and Its Constraints on the Paleozoic Magmatic Events in North Daba Mountains [J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(4): 728-738.
- [11] 李建华,张岳桥,董树文,等. 北大巴山凤凰山基底隆起晚中生代构造隆升历史:磷灰石裂变径迹测年约束[J]. 地质科学,2010,45(4):969-986.
LI Jianhua, ZHANG Yueqiao, DONG Shuwen, *et al.* Apatite fission track thermochronologic constraint on Late Mesozoic uplifting of the Fenghuangshan basement uplift [J]. Chinese Journal of Geology, 2010, 45(4): 969-986.
- [12] 龙井山,张贵山,韩文华,等. 北大巴山紫阳地区正长斑岩岩墙地球化学特征与锆石 SHRIMP U-Pb 定年[J]. 矿物岩石地球化学通报,2016,35(4):681-691.
LONG Jingshan, ZHANG Guishan, HAN Wenhua, *et al.* Geochemical characteristics and Zircon U-Pb dating of the syenite porphyry dike swarms in Ziyang Area of Northern Daba Mountains [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(4): 681-691.
- [13] 王 刚,王宗起,张英利,等. 北大巴山紫阳地区粗面岩黑云母化学特征及成因意义[J]. 矿物学报,2014,34(3):343-350.
WANG Gang, WANG Zongqi, ZHANG Yingli, *et al.* Mineral chemistry characteristics of biotite in trachyte from Ziyang Area in North Daba Mountains and its genetic significance [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2014, 34(3): 343-350.
- [14] 张文高,杨兴科,韩鹏飞,等. 北大巴山闹阳坪锌萤石矿区断裂特征与找矿预测[J]. 大地构造与成矿学,2016,40(2):323-334.
ZHANG Wengao, YANG Xingke, HAN Pengfei, *et al.* Characteristics of fracture and ore-prospecting of Naoyangping Zinc-fluorite Deposit, North Daba Mountain [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2016, 40(2): 323-334.
- [15] 王 刚. 北大巴山紫阳—岚皋地区古生代火山岩岩浆事件与中生代成矿作用[D]. 北京:中国地质大学(北京),2014.
- [16] 焦 堃,姚素平,吴 浩,等. 页岩气储层孔隙系统表征方法研究进展[J]. 高校地质学报,2014,20(1):151-161.
Jiao Kun, YAO Suping, Wu Hao, *et al.* Advances in characterization of pore system of gas shales [J]. Geological Journal of China Universities, 2014, 20(1): 151-161.
- [17] 刘洪林,宁 宁,王红岩,等. 页岩储层微观孔隙类型与结构特征表征方法[C]//中国石油地质年会,2011.
- [18] CLARKSON C R, SOLANO N, BSUTIN R M, *et al.* Pore structure characterization of north american shale gas reservoirs using usans/sans, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. Fuel,

- 2013,103:606-616
- [19] WEI M,ZHANG L,XIONG Y,*et al.* Nanopore structure characterization for organic-rich shale using the non-local-density functional theory by a combination of N_2 and CO_2 adsorption[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*,2016,227:88-94.
- [20] 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 Hua,ZHANG Shuichang,LIU Shaobo,*et al.* Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. *Acta Petrolei Sinica*,2012,33(3):419-427.
- [21] 戚灵灵,王兆丰,杨宏民,等. 基于低温氮吸附法和压汞法的煤样孔隙研究[J]. *煤炭科学技术*,2012,40(8):36-39.
QI Lingling,WANG Zhaofeng,YANG Hongmin,*et al.* Study on porosity of coal samples based on low temperature nitrogen adsorption method and mercury porosimetry[J]. *Coal Science and Technology*,2012,40(8):36-39.
- [22] 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.
- [23] LOUCKS R G,REED R M,RUPPEL S C,*et al.* Spectrum of pore types and networks in mud rocks and a descriptive classification for matrix-related mud-rock pores[J]. *AAPG Bulletin*,2012,96(6):1071-1098.
- [24] 王玉满,董大忠,李建忠,等. 川南志留统龙马溪组页岩气储层特征[J]. *石油学报*,2012,33(4):551-561.
WANG Yuman,DONG Dazhong,LI Jianzhong,*et al.* Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the Lower Silurian,southern Sichuan[J]. *Acta Petrolei Sinica*,2012,33(4):551-561.
- [25] 陈尚斌,夏筱红,秦勇,等. 川南富集区龙马溪组页岩气储层孔隙结构分类[J]. *煤炭学报*,2013,38(5):760-765.
CHEN Shangbin,XIA Xiaohong,QIN Yong,*et al.* Classification of pore structures in shale gas reservoir at the Longmaxi Formation in the south of Sichuan Basin[J]. *Journal of China Coal Society*,2013,38(5):760-765.
- [26] 于炳松. 页岩气储层孔隙分类与表征[J]. *地学前缘*,2013,20(4):211-220.
YU Bingsong. Classification and characterization of gas shale pore system[J]. *Earth Science Frontiers*,2013,20(4):211-220.
- [27] 杨峰,宁正福,张世栋,等. 基于氮气吸附试验的页岩孔隙结构表征[J]. *天然气工业*,2013,33(4):135-140.
YANG Feng,NING Zhengfu,ZHANG Shidong,*et al.* Characterization of pore structures in shales through nitrogen adsorption experiment[J]. *Natural Gas Industry*,2013,33(4):135-140.
- [28] GREGG S J,SING K S W,SALZBERG H W. Adsorption surface area,porosity[J]. *Journal of the Electrochemical Society*,1967,114(11):279.
- [29] ROUQUEROL J,AVNIR D,FAIRBRIDGE C W,*et al.* Recommendations for the Characterization of Porous Solids[J]. *Pure & Applied Chemistry*,1994,66(8):1739-1758.
- [30] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [K]. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*,2009:603-619.
- [31] DE Boer J H. The Structure and properties of porous material s [C]//*Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society held in the University of Bristol*,Butterworths Scientific Publications,1958:68-94.
- [32] 谢武仁,杨威,杨光,等. 川中地区上三叠统须家河组砂岩储层孔隙结构特征[J]. *天然气地球科学*,2010,21(3):435-440.
XIE Wuren,YANG Wei,YANG Guan,*et al.* Pore Structure Features of sandstone reservoirs in the upper Triassic Xujiahe Formation in the central part of Sichuan Basin[J]. *Nature Gas Geoscience*,2010,21(3):435-440.
- [33] BUSTIN R M,BUSTIN A,ROSS D,*et al.* Shale gas opportunities and challenges [C]//*AAPG Annual Convention*,San Antonio,Texas,2008.
- [34] 张关根,赖翔友. 麻皮效应对压汞资料的影响[J]. *石油勘探与开发*,1988,17(6):84-86.
ZHANG Guangen,LAI Xiangyou. The effect of pockmarks-effect on mercury injection data[J]. *Petroleum Exploration and Development*,1988,17(6):84-86.
- [35] 尉鹏飞,张金川,隆帅,等. 四川盆地及周缘地区龙马溪组页岩微观孔隙结构及其发育主控因素[J]. *中国石油勘探*,2016,21(5):42-51.
WEI Pengfei,ZHANG Jinchuan, LONG Shuai *et al.* Characteristics and controlling factors of microscopic pore structure of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its periphery[J]. *China Petroleum Exploration*,2016,21(5):42-51.
- [36] 吴建国,刘大锰,姚艳斌. 鄂尔多斯盆地渭北地区页岩纳米孔隙发育特征及其控制因素[J]. *石油与天然气地质*,2014,35(4):542-550.
WU Jianguo,LIU Dameng,YAO Yanbin. Characteristics and controlling factors of nanopores in shales in Weibei,Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*,2014,35(4):542-550.
- [37] 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.
- [38] 王亮,陈云燕,刘玉霞. 川东南彭水地区龙马溪组页岩孔隙结构特征[J]. *中国石油勘探*,2014,19(5):80-88.
WANG Liang,CHEN Yunyan,LIU Yuxia. Shale porous structural characteristics of Longmaxi Formation in Pengshui Area of Southeast Sichuan Basin[J]. *China Petroleum Exploration*,2014,19(5):80-88.