

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2020.04.015

淮南煤田煤系泥页岩储层微孔特征及成因探讨

李彦举¹, 邵春景², 徐宏武¹, 张巨峰¹, 刘雪芬¹, 许泰¹, 朱秀兰¹, 冯碧阳¹

(1. 陇东学院能源工程学院, 甘肃 庆阳 745000; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘 要:煤系泥页岩储层发育的微孔(孔径 <2 nm)对泥页岩气吸附赋存具有重要意义。以淮南煤田石炭—二叠纪海相—海陆过渡相煤系泥页岩为研究对象,通过 $R_{o,max}$ 、TOC、XRD 和 CO_2 吸附实验,揭示储层微孔结构特征,探讨微孔发育的控制因素及成因。研究表明:太原组、山西组和下石盒子组泥页岩有机质成熟度基本接近,处于低成熟—成熟阶段;三角洲平原亚相的下石盒子组 TOC 最高、黏土矿物最丰富、微孔最发育,其次为障壁砂坝—潟湖相的太原组,三角洲前缘和前三角洲亚相的山西组 TOC 最低,黏土矿物中等,微孔最不发育;微孔孔径分布发育峰 1(0.366 5 nm)、峰 2(0.457 7~0.627 2 nm)和峰 3(0.821 6 nm)三个峰或区间。微孔孔容与 TOC 以及黏土矿物(高岭石和绿泥石)含量呈正相关,与脆性矿物含量呈负相关,推断储层主要发育有机质孔和黏土矿物孔,不同类型微孔的发育受控于不同沉积环境及成岩演化下有机碳含量和矿物成分差异。峰 1 对应微孔归因于黏土矿物孔为主,有机质孔少量,峰 2 为黏土矿物孔和有机质孔共同主导,峰 3 主要为有机质孔,少量黏土矿物孔;认为有机质孔为芳环层间孔(峰 1+峰 2)和芳环有序堆叠形成的柱状孔(峰 3),黏土矿物孔为高岭石和绿泥石矿物内部片层之间的空穴或经后期转化改造形成的微孔,以上也可能在有机质与黏土矿物的复合体中发育微孔。

关键词:煤系泥页岩;海相—海陆过渡相;微孔特征;成因;淮南煤田

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2020)04-0163-13

Micropore Characteristics and Genesis of Shale Reservoirs in Coal Measures in Huainan Coalfield

LI Yanju¹, SHAO Chunjing², XU Hongwu¹, ZHANG Jufeng¹, LIU Xuefen¹, XU Tai¹,
ZHU Xiulan¹, FENG Biyang¹

(1. School of Energy Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, Gansu, China; 2. School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

Abstract: The micropores (pore width < 2 nm) developed in shale reservoirs in coal measures are of great significance to the adsorption and occurrence of mud shale gas. This paper studied the marine-continental Carboniferous-Permian mud shale reservoirs in coal measures in Huainan Coalfield by the experiments of $R_{o,max}$, TOC, XRD and CO_2 adsorption. The micropore structure characteristics of reservoirs were revealed and the controlling factors and genesis were discussed.

收稿日期:2019-12-10;修回日期:2020-05-30

基金项目:陇东学院博士基金“页岩孔隙特征及演化规律——以鄂尔多斯盆地陇东地区长 7 段页岩为例”(XYBY1913)

作者简介:李彦举(1989-),男,甘肃会宁人,副教授,主要从事石油地质学和沉积学的教学和研究工作。E-mail:liyanju890609@163.com

The results show that the maturity of organic matters in Taiyuan Formation, Shanxi Formation and Lower Shihezi Formation is between low mature and mature stage. Lower Shihezi Formation, deposited in the delta-plain, has the highest content of TOC and clay mineral, and the micropores are the most developed one in the three formations, followed by barrier dams - lagoon facies of Taiyuan Formation. Shanxi Formation, deposited in the delta front and pro-delta facies, has the lowest content of TOC, moderate content of clay mineral, and the least developed micropores. There are three peaks in micropore width distribution, namely peak 1 (0.366 5 nm), peak 2 (0.457 7—0.627 2 nm) and peak 3 (0.821 6 nm). Micropore volume has a positive correlation with the content of TOC and clay minerals, but a negative correlation with the content of brittle minerals. Therefore, it is concluded that the reservoirs mainly develop micropores of organic matters and clay minerals. The development of different types of micropores is controlled by different content of organic carbon and mineral composition under different types of sedimentary environment and diagenetic evolution. Micropores of peak 1 are attributed to the main pores of clay minerals and a small number of organic matter pores; peak 2 are dominated by both clay mineral pores and organic matter pores; peak 3 are mainly organic matter pores and a small amount of clay mineral pores. Organic matter micropores of peak 1 + peak 2 are supposed to be corresponding to aromatic ring interlayers pores, and peak 3 are columnar pore formed by the ordered stacking of aromatic ring or others. The micropores in clay minerals are in the internal layer of kaolinite and chlorite or the micropores formed in the late diagenesis transformation. All the above micropores may also developed in the complex of organic matters and clay minerals.

Keywords: shale reservoirs in coal measures; marine-continental facies; micropore characteristics; genesis; Huainan Coalfield

中国海陆过渡相页岩气储层广泛发育,以煤系泥页岩气为主,有机质含量高,生烃能力强,实测含气量高,可采资源量达 $2.2 \times 10^{12} \sim 8.97 \times 10^{12} \text{ m}^3$,开发潜力巨大(董大忠等,2016a,2016b;曹代勇等,2014);但同时具有垂向岩性变化大、沉积环境复杂、黏土矿物含量较高、物质成分差异大等特点,导致孔隙发育类型多样且孔隙尺度多为纳米级等特征(张晓波等,2016;徐宏杰等,2015;傅雪海等,2018)。目前国内外学者针对泥页岩储层孔隙结构的表征一方面主要基于扫描电镜、透射电镜及三维微纳米成像 X 射线 CT 扫描等图像分析技术对孔隙发育形态、连通性和成因开展的直观的观察描述(张琴等,2015;LOUCKS R G, et al., 2009, 2012),另一方面通过高压压汞和低温液氮吸附测试定量表征宏孔、介孔及较大孔径孔隙(田华等,2012;李腾飞等,2015;姜振学等,2016;陈尚斌等,2012);而泥页岩中发育的微孔(孔径 $< 2 \text{ nm}$)对储层所赋存气体分子的吸附能力更强,在微孔孔隙壁作用力场影响下 CH_4 分子以结构化方式处于吸附状态,且微孔对泥

页岩发育的孔体积和比表面积贡献较大,从而大大增加了页岩气的存储量。 CO_2 吸附实验可以实现对泥页岩中微孔的定量表征,但由于其孔径相对较小、孔隙结构较复杂,仅局限于对海相页岩微孔发育场所的探究,如 WANG 等(2014)对湖南牛蹄塘组、朱炎铭等(2016)对上扬子龙马溪组页岩储层研究表明,微孔主要发育在有机质和黏土矿物中;对微孔的成因仅见对煤的研究,JU 等(2005)将煤的微孔隙分为缩聚芳香层之间的分子间隔和 BSU(煤大分子基本结构单元)之间形成的间隙 2 种类型,屈争辉等(2015)研究认为构造煤中微孔成因为芳环层间孔和芳环有序堆叠形成的柱状孔。因此,当前对泥页岩中微孔发育情况、孔隙结构特征、影响因素及成因的认识尚不够深入。

两淮煤田二叠纪煤系页岩气地质资源量为 $3.69 \times 10^{12} \text{ m}^3$,淮南煤田石炭—二叠纪煤系泥页岩发育。基于上述认识,笔者选取淮南煤田新集矿 1001 井石炭—二叠纪煤系泥页岩样品为研究对象,借助 $R_{o,\max}$ 、TOC、XRD 和 CO_2 吸附等测试手段,对

研究区煤系泥页岩储层有机地化、矿物组成及微孔特征进行了表征;结合样品沉积环境,研究了微孔发育特征及影响因素,并探讨了其演化规律及成因,为深入认识海相-海陆过渡相煤系泥页岩储层提供基础依据。

1 研究区地质概况

淮南煤田地处安徽省淮北平原南部,属华北板块东南部秦岭—大别山造山带前陆,东以郯庐断裂为界,西接阜阳深断裂,北临蚌埠隆起,南抵大别山造山带,主体构造形态为 NWW 向展布复式向斜

(彭苏萍,1990;谢长仑等,2015)。1001 井位于淮南煤田西部张集矿,处于谢桥古沟向斜北翼呈东西向延伸的 F210 断层带上,周围南北走向断层极发育(图 1)。研究区主要含煤岩系为太原组、山西组和下石盒子组,总体形成于海相至海陆过渡相环境。太原组在晚石炭世沉积期为浅海陆棚沉积,发育巨厚层灰岩,早二叠世,过渡到潟湖-潮坪沉积,海水进退频繁,发育十套灰泥旋回组合;山西组沉积期海侵作用明显减弱,三角洲推进,研究区表现为前三角洲和三角洲前缘沉积;下石盒子组沉积期,海侵作用基本消失,沉积环境演化为河控三角洲平原(余坤等,2018;邵春景等,2018)。

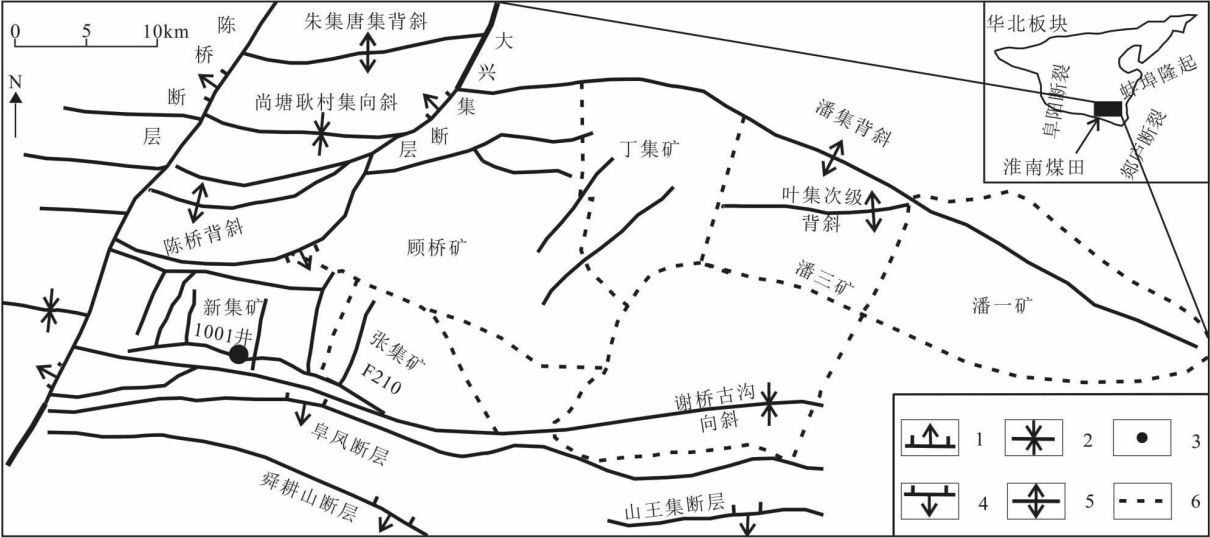


图 1 研究区构造简图与采样井位置图

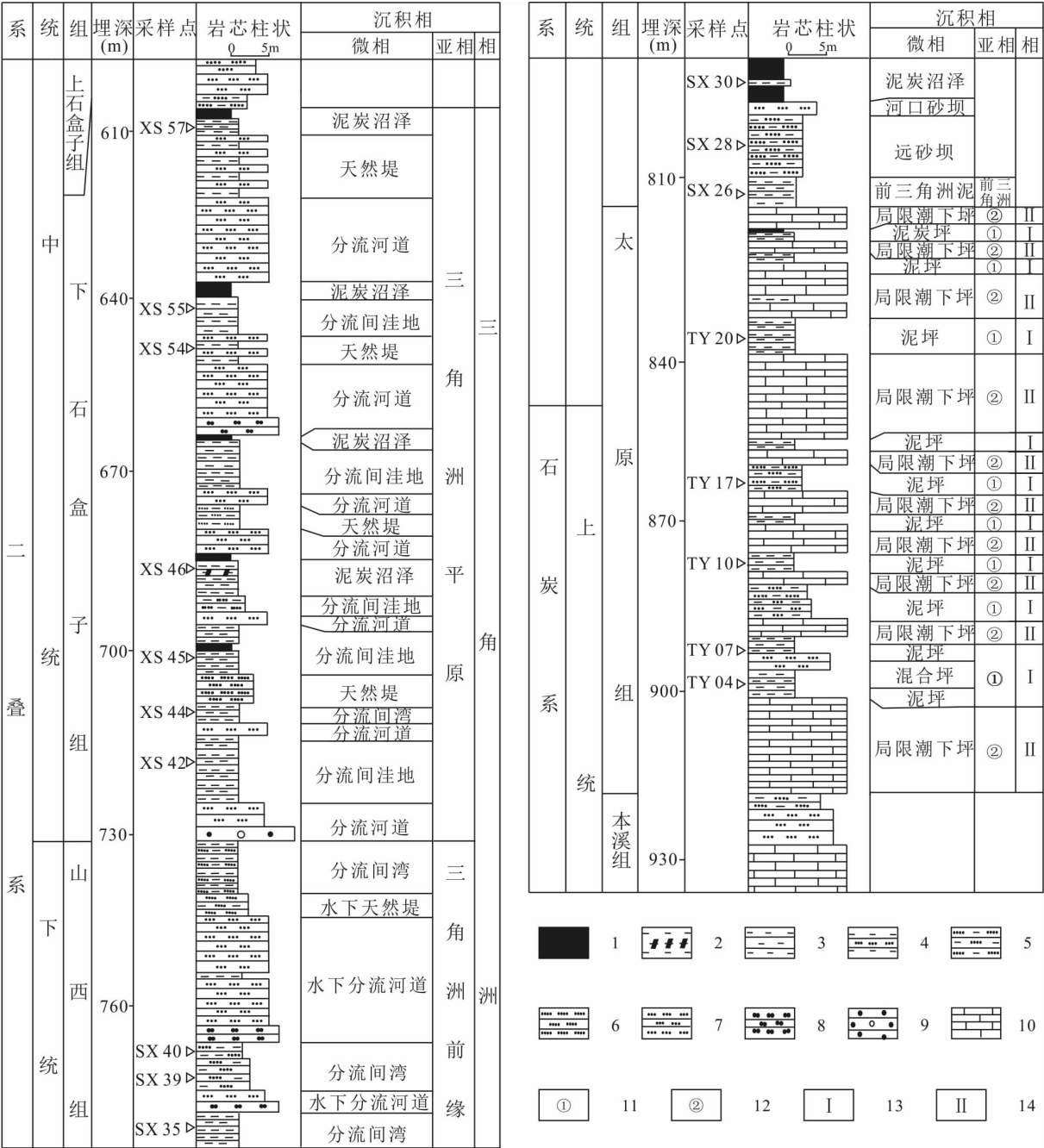
Fig.1 Structural sketch map and sampling-well position of the study area

2 样品与实验

18 块新鲜泥/页岩岩心样品采自淮南煤田新集矿 1001 井,依据岩性特征和测井成果对沉积相进行详细划分(图 2)。太原组 5 个样, TY04、TY07、TY10、TY17、TY20 均形成于碳酸盐潮坪亚相的泥坪环境;山西组 6 个样,除 SX26 形成于前三角洲环境外,其他形成于三角洲前缘环境,其中 SX28 为三角洲前缘亚相远砂坝沉积, SX30 为三角洲前缘亚相泥炭沼泽沉积, SX35、SX39 和 SX40 为三角洲前缘亚相分流间湾沉积;下石盒子组 7 个样,除 XS54

样品形成于三角洲平原亚相天然堤环境外,其他均形成于三角洲平原分流间洼地环境。

对 18 块样品开展实验测试,镜质体反射率($R_{o,max}$)测试采用德国 Axio Imager M1m 显微镜光度计完成;总有机碳含量(TOC)测定参照国标 GB/T4762008《煤中碳和氢的测定方法》完成;XRD 全岩和黏土矿物分析利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪检测矿物成分,采用浮选方法富集黏土矿物,根据 Rietveld 提出的半定量原理进行矿物成分定量;CO₂ 吸附测试采用美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-1 型比表面积及孔隙分析仪完成,测试前需将样品研磨至 40~60 目(425~250 μm),



1. 煤层;2. 碳质泥岩;3. 泥岩;4. 砂泥互层;5. 粉砂质泥岩;6. 粉砂岩;7. 细粒砂岩;8. 中粒砂岩;9. 含砾粗砂岩;10. 石灰岩;
11. 潮坪;12. 碳酸盐潮下坪;13. 障壁沙坝-潟湖;14. 碳酸盐潮坪

图2 新集矿1001井采样位置及沉积相分析综合柱状图(据余坤等,2018修改)

Fig. 2 Sampling position and sedimentary facies comprehensive column of 1001 well in Xinji Mine(Modified from Yu et al.,2018)

在 110℃ 真空烘箱干燥 12h 脱去其中的水分和挥发性物质,分析温度为 273.15 K,设定实验压力范围 P/P_0 值为 0.001~0.030,孔径分布基于 DFT(Density

Function Theory)模型获得,实验测试均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地球化学测试部完成。

3 结果与讨论

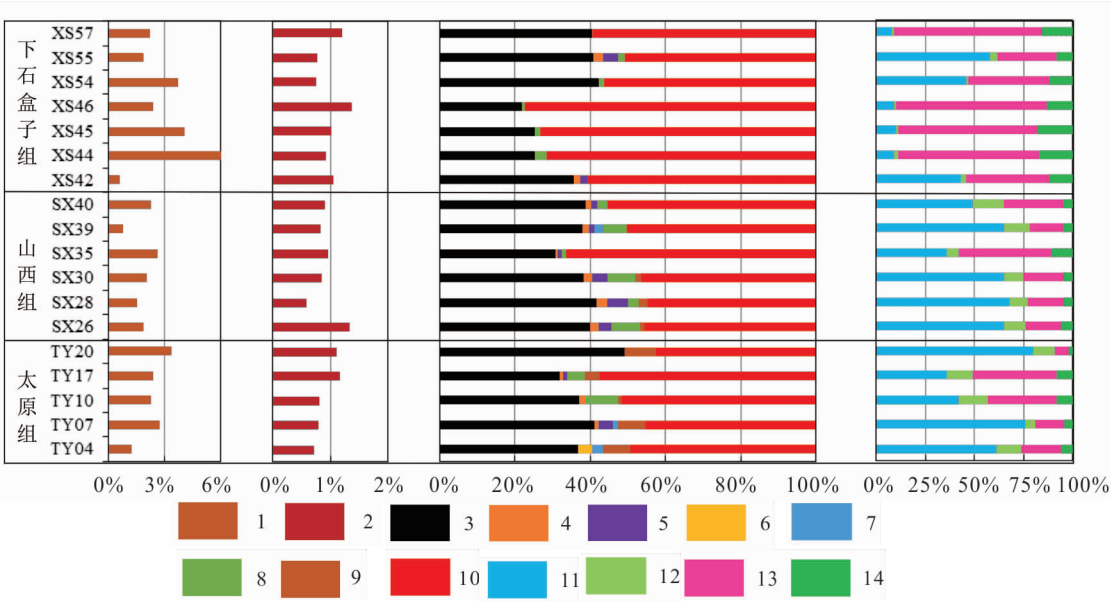
3.1 源岩有机地化特征

根据实验结果(图 3),18 个样品 TOC 为 0.60~6.05%,平均值为 2.47%,有机质丰度较高,由老到新的 3 个组 TOC 平均值分别为 2.42%、1.88%和 3.01%,表现为下石盒子组最高,太原组次之,山西组最低。样品有机质类型以Ⅲ型干酪根为主,少量为Ⅱb 型(余坤等,2017)。镜质体反射率($R_{o,max}$)为 0.58~1.37%,平均值为 0.95%,有机质成熟度处于低成熟-成熟阶段,太原组、山西组和下石盒子组的 $R_{o,max}$ 平均值分别为 0.91%、0.90%和 1.01%,基本接近。

3.2 源岩矿物组成特征

样品矿物成分主要由黏土矿物(高岭石、绿泥石、伊利石、伊/蒙混层)和碎屑矿物(石英、钾长石、

斜长石)组成,含少量碳酸盐矿物(方解石、白云石、菱铁矿)及黄铁矿(图 3)。总体上以黏土矿物含量最多,为 42.4%~77.4%,平均达 55.8%;石英次之,含量为 21.6%~49%,平均为 36.3%;其他矿物含量较少,平均含量均小于 3%。笔者以陈吉等(2013)对脆性指数的分类为标准,将脆性矿物含量计算为石英、斜长石、钾长石、方解石、白云石和菱铁矿含量之和,则样品脆性矿物含量为 22.6%~53.1%,平均为 42.3%。黏土矿物组成中,以伊/蒙混层和高岭石最为普遍,伊/蒙混层含量为 8%~80%,平均含量为 46%;高岭石含量为 7%~77%,平均为 38%;伊利石和绿泥石含量均小于 10%。比较各种矿物百分含量的变化,从太原组到山西组再到下石盒子组,黏土矿物含量有逐渐增加趋势,石英、钾长石和斜长石含量相应的逐渐减小,菱铁矿、黄铁矿和方解石、白云石等明显减少直至消失。



1. TOC; 2. $R_{o,max}$; 3. 石英; 4. 钾长石; 5. 斜长石; 6. 方解石; 7. 白云石; 8. 菱铁矿; 9. 黄铁矿; 10. 黏土矿物; 11. 伊/蒙混层; 12. 伊利石; 13. 高岭石; 14. 绿泥石

图 3 样品 TOC、 $R_{o,max}$ 、矿物组成及含量对比图

Fig. 3 The comparison diagram of TOC, $R_{o,max}$, mineral composition, and content of samples

3.3 储层微孔孔隙结构特征

3.3.1 CO₂ 吸附特征

样品 CO₂ 吸附曲线(图 4)类似于 IUPAC 定义的Ⅰ型等温吸附线——Langmuir 等温线(IUPAC, 1994),为体积充填的结果,表明样品中微

孔发育。不同样品在实验最大相对压力值 0.029 左右处的最大吸附量差异较大。太原组样品最大吸附量为 1.415 2~1.651 4 cm³/g,平均值为 1.527 5 cm³/g;山西组为 1.144 4~1.612 1 cm³/g,平均为 1.350 1 cm³/g;下石盒子组为 1.505 0~

2.399 9 cm³/g,平均值为 1.911 4 cm³/g。3 个组最大吸附量相比较,与 TOC 和 R_{o,max} 呈现的关系一致,表现为下石盒子组样品高于太原组,依次高于山西组。

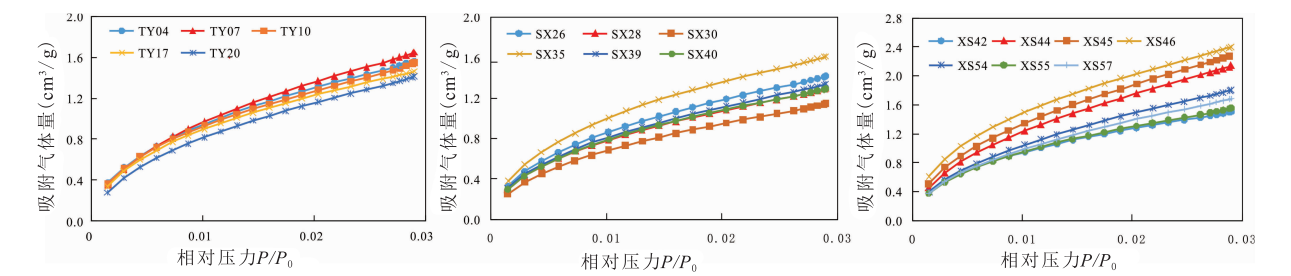


图 4 样品 CO₂ 吸附等温线图

Fig. 4 Carbon dioxide gas adsorption isotherms of different samples

CO₂ 吸附实验所测得的孔径范围为 0.305 3~1.474 8 nm,依据 IUPAC 标准对泥页岩纳米级孔隙大小的分类,属于微孔(<2 nm)类型。样品微孔结构特征参数(表 1)表明,太原组样品微孔总孔容为 4.847 0~5.863 2×10⁻³ cm³/g,平均为 5.344 8×10⁻³ cm³/g;总比表面积为 15.467 0~18.004 0 m²/g,平均值为 16.623 m²/g。山西组微孔总孔容为 4.506 1×10⁻³~5.407 2×10⁻³ cm³/g,平均为

4.574 0×10⁻³ cm³/g;总比表面积为 12.329~17.368 m²/g,平均值为 14.534 m²/g。下石盒子组微孔总孔容为 4.922 7×10⁻³~7.880 1×10⁻³ cm³/g,平均值为 6.511 0×10⁻³ cm³/g;总比表面积为 16.088~25.581 m²/g,平均值为 20.533 m²/g。3 个组相比较,微孔总孔容和总比表面积均表现为下石盒子组样品最大,其次为太原组,山西组最小。笔者以微孔孔容为代表展开讨论。

表 1 样品微孔结构特征参数表

Tab. 1 The parameters of micropore structure characteristics

层位	样品 编号	微孔总比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	微孔总孔容 (10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	峰 1		峰 2		峰 3	
				峰位 (nm)	孔容 (10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	峰位 (nm)	孔容 (10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	峰位 (nm)	孔容 (10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)
下石 盒子组	XS57	18.100	5.800 1	0.365 5	0.139 3	0.478 8	0.377 1	0.821 6	0.513 7
	XS55	16.783	5.273 7	0.365 5	0.140 8	0.478 8	0.404 8	0.821 6	0.419 2
	XS54	19.681	6.439 8	0.365 5	0.142 3	0.478 8	0.439 7	0.821 6	0.508 5
	XS46	25.581	7.868 4	0.365 5	0.239 2	0.478 8	0.632 3	0.821 6	0.584 8
	XS45	24.566	7.880 1	0.365 5	0.190 9	0.478 8	0.680 1	0.821 6	0.592 9
	XS44	22.933	7.392 4	0.365 5	0.165 8	0.523 9	0.622 8	0.821 6	0.589 1
	XS42	16.088	4.922 7	0.365 5	0.157 4	0.478 8	0.382 4	0.821 6	0.381 1
山西组	SX40	13.938	4.380 2	0.365 5	0.109 7	0.478 8	0.329 7	0.821 6	0.382 7
	SX39	14.339	4.506 1	0.365 5	0.117 6	0.573 2	0.391 3	0.821 6	0.373 2
	SX35	17.368	5.407 2	0.365 5	0.138 9	0.478 8	0.466 4	0.821 6	0.405 8
	SX30	12.329	3.920 8	0.365 5	0.092 7	0.478 8	0.282 6	0.821 6	0.3526
	SX28	13.932	4.406 9	0.365 5	0.157 2	0.478 8	0.423 3	0.821 6	0.375 6
	SX26	15.297	4.822 8	0.365 5	0.121 8	0.478 8	0.358 5	0.821 6	0.389 7

续表 1

层位	样品 编号	微孔总比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔总孔容 ($10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	峰 1		峰 2		峰 3	
				峰位 (nm)	孔容 ($10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	峰位 (nm)	孔容 ($10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	峰位 (nm)	孔容 ($10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
太原组	TY20	15.467	5.084 9	0.365 5	0.093 0	0.523 9	0.380 0	0.821 6	0.431 3
	TY17	15.586	4.847 0	0.365 5	0.121 1	0.548 0	0.449 2	0.821 6	0.305 2
	TY10	17.044	5.513 1	0.365 5	0.139 9	0.478 8	0.403 0	0.821 6	0.551 1
	TY07	18.004	5.863 2	0.365 5	0.124 7	0.548 0	0.586 7	0.821 6	0.495 4
	TY04	17.014	5.415 7	0.365 5	0.142 3	0.548 0	0.489 5	0.821 6	0.466 4

3.3.2 微孔孔径分布

根据 DFT 模型对样品微孔孔径分布表征,孔径分布曲线显示(图 5),含有 3 个峰,以孔径由小到大依次编为峰 1、峰 2 和峰 3,分别对应孔径或区间为 0.366 5 nm、0.457 7 ~ 0.627 2 nm 和 0.821 6 nm,表明样品在以上孔径区间发育有大

量的微孔孔隙体积,其他孔径区间较不发育。所有样品峰 3 和峰 2 对应的阶段孔容均明显高于峰 1,峰 3 和峰 2 峰值相差较小或者互相持平。相比各峰峰位变化,峰 1 和峰 3 峰位极其稳定,且无次峰发育;峰 2 峰位和峰值波动较大,发育有明显的次峰(表 1)。

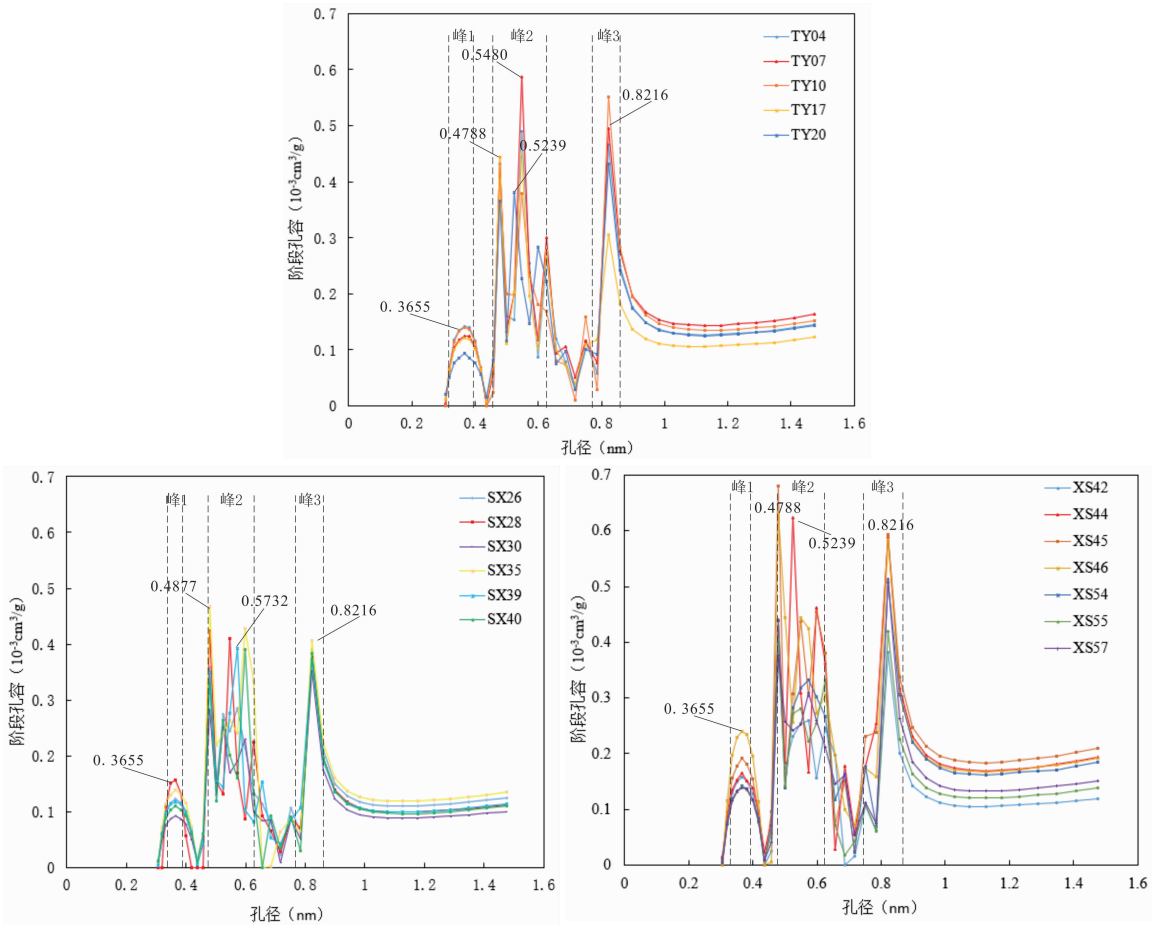


图 5 三个组泥页岩样品微孔孔径-阶段孔容分布曲线图

Fig. 5 Plots of incremental volume to micropore size distribution of three formations' shale samples

3.3.3 微孔 3 峰特征

鉴于不同孔径范围微孔对泥页岩物质组成和含量的响应不一,分别统计峰 1、峰 2 和峰 3 孔容(表 1),综合孔径分布中 3 峰峰位和对应孔容特征,结合样品沉积环境进行分析。3 个峰对应微孔孔容也表现为下石盒子组依次大于太原组和山西组,可见下石盒子组对应的三角洲平原环境最有利于微孔孔容发育,其次为太原组的泥坪环境,而山西组的前三角洲和三角洲前缘环境最不利于微孔孔容发育。

由微孔孔容与 TOC、黏土矿物及脆性矿物含量的对应变化关系表明(图 6),下石盒子组 XS45、XS46、XS44 样品的微孔总孔容在所有样品中表现为最高,对应于其 TOC 和黏土矿物含量均较高,尤其是黏土矿物含量达 70% 以上,且以高岭石(>50%)和绿泥石含量(>10%)显著高于其他样品,伊

利石和伊/蒙混层含量相应较低,脆性矿物含量也因黏土矿物的较多而相应较低(<30%)。对于 XS54、XS57、XS55、XS42 样品,微孔总孔容较以上 3 个样品依次降低,对应的 TOC 和黏土矿物含量也有不同程度降低。总之,由于各样品 TOC 和黏土矿物含量的差异,导致微孔总孔容大小存在差异,总体表现为随着 TOC 以及黏土矿物中高岭石和绿泥石含量的增大,微孔总孔容越大。山西组除 SX35 样品外,其他样品微孔总孔容均明显小于下石盒子组和太原组样品,而 SX35 由于其 TOC 和黏土矿物(高岭石和绿泥石)含量在同组样品中最高,则表现为微孔总孔容高于山西组其他样品。太原组样品微孔总孔容介于山西组和下石盒子组样品之间,随 TOC 和黏土矿物含量的变化有规律的增减,总体上,当二者含量均比较高时,微孔总孔容也相应偏高。

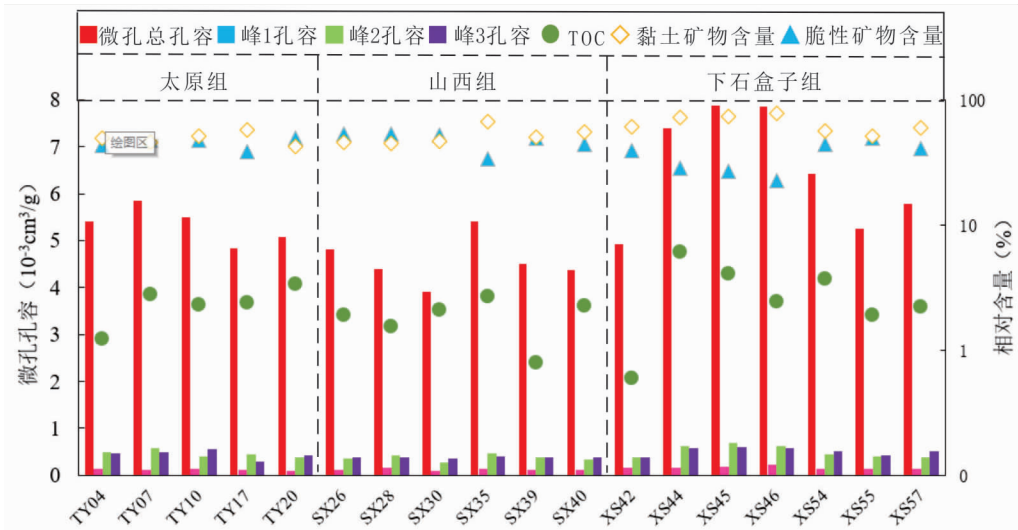


图 6 微孔孔容与 TOC、黏土矿物及脆性矿物含量变化对应关系图

Fig. 6 Plots of micropore volume to the content of TOC, clay mineral and brittle mineral

3.4 储层微孔发育控制因素

3.4.1 微孔孔容与单一影响因素相关性分析

微孔总孔容与 TOC 之间存在较弱的正线性关系($R^2=0.428\ 8$)(图 7a),当除去黏土矿物含量最高的 2 个样品和脆性矿物含量较高的 2 个样品后,二者呈较好正线性关系($R^2=0.702\ 5$)(图 7a),反映了泥页岩中有机质提供了部分微孔孔容,有机质含量越高,越有利于微孔发育,但二者相关性较弱表明微孔发育场所除有机质之外,还可能与黏土矿物或其他无机成分有关。ROSS 和 BUSTIN(2007)认

为页岩气储层中黏土矿物具有较高的微孔隙体积和较大比表面积。样品黏土矿物含量与微孔总孔容之间存在正线性关系($R^2=0.596\ 8$)(图 7a),尽管相关性强于 TOC 与微孔孔容的相关性,但仍不是很强,可以推断黏土矿物对微孔孔容的贡献比有机质的贡献大,微孔孔容也可能由有机黏土复合体提供。其中,微孔总孔容与高岭石和绿泥石含量呈正线性关系(图 7b),与伊利石和伊/蒙混层含量呈负线性关系(图 7c),可见黏土矿物中的高岭石和绿泥石更有利于微孔发育,而伊利石和伊/蒙混层不利于微孔

发育。脆性矿物含量与微孔孔容之间存在负线性关系($R^2=0.670\ 9$)(图 7a),脆性矿物含量的增多导致黏土矿物含量降低,进而使得微孔孔容减小。

研究 3 个峰对应孔容与各影响因素之间的相关性(图 8),发现 TOC 与所有样品 3 峰对应微孔孔容都呈正线性关系,峰 1 相关性极弱($R^2=0.038\ 3$),峰 2 和峰 3 的相关性较峰 1 强($R^2=0.310\ 5,0.367\ 7$),但仍较弱,则 3 峰对应的微孔在有机质中发育较局限。黏土矿物与所有样品 3 峰对应的微孔孔容也均

呈正线性关系,峰 1 微孔相关性最好($R^2=0.601\ 7$),峰 2 和峰 3 的相关性较峰 1 弱($R^2=0.429\ 3,0.316\ 1$),则峰 1 发育的微孔由黏土矿物提供较多,有机质贡献的较少。黏土矿物中的高岭石和绿泥石含量与 3 个峰微孔孔容均呈正线性关系,以峰 1 孔容的相关性较好,峰 2 和峰 3 孔容相对较弱;伊利石和伊/蒙混层含量与 3 个峰微孔孔容均呈较弱负线性关系。脆性矿物与所有样品 3 个峰所对应微孔孔容都呈负线性关系。

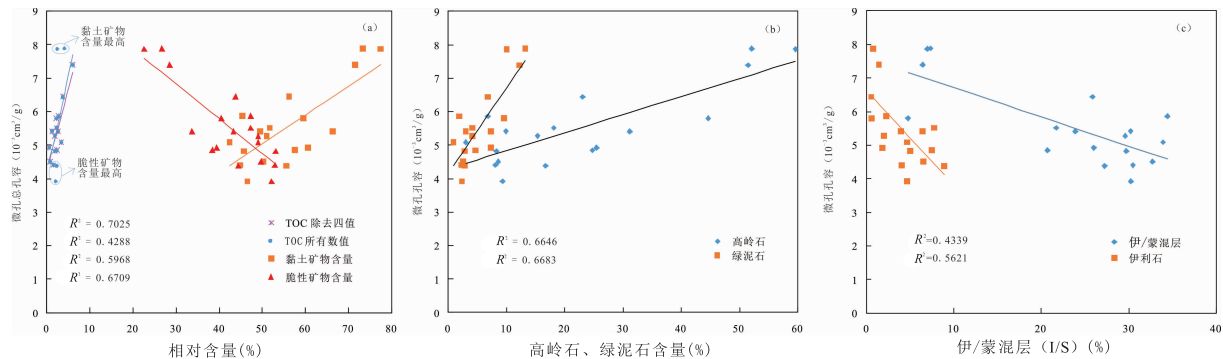


图 7 单一影响因素与微孔总孔容相关性分析图

Fig. 7 The interrelationships between micropore total volume and the single factor

3.4.2 微孔孔容与多个影响因素回归分析

基于上述单一影响因素相关性分析表明,微孔孔容发育主要受 TOC、黏土矿物和脆性矿物影响,且三者对微孔孔容存在近似线性关系,为了避免单一因素分析造成的误差,以下研究采取多元回归分析。现将微孔孔容的相关因素采用 SPSS 软件进行多元回归分析,得到如下。

$$\begin{aligned} V &= 0.302\ T + 0.411\ C - 0.096\ B + 9.462 \quad (R^2 = 0.756) \\ V_1 &= 0.006\ T + 0.346\ C - 0.002\ B + 0.133 \quad (R^2 = 0.640) \\ V_2 &= 0.018\ T + 0.024\ C - 0.020\ B + 1.834 \quad (R^2 = 0.692) \\ V_3 &= 0.029\ T + 0.0002\ C - 0.004\ B + 0.539 \quad (R^2 = 0.585) \end{aligned}$$

注: V 为微孔总孔容($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$); V_1 为峰 1 微孔孔容($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$); V_2 为峰 2 微孔孔容($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$); V_3 为峰 3 微孔孔容($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$); T 为 TOC 含量(%); C 为黏土矿物含量(%); B 为脆性矿物含量(%)。

由多元回归拟合关系可知,TOC 和黏土矿物对

微孔孔容发育有积极意义,脆性矿物抑制了微孔孔容的发育。峰 1 孔容主要受黏土矿物含量的影响,TOC 的影响极小;峰 2 孔容受黏土矿物、TOC 以及脆性矿物的影响基本接近;而峰 3 主要受 TOC 的影响,黏土矿物影响极小。由此可见,影响微孔孔容的多因素回归分析结果与单因素线性相关性分析结果基本一致。

3.5 储层微孔成因探讨

国内外学者对泥页岩储层中纳米孔隙的结构特征及影响因素研究认为,孔隙结构以及发育程度主要受控于储层有机质类型、有机质含量、矿物种类及含量等(陈尚斌等,2011;于炳松,2013)。笔者基于以上可能影响泥页岩微孔发育的因素与微孔孔容的单因素线性相关性研究以及多因素回归分析验证,对研究区样品微孔发育的控制因素总结如下:TOC 和黏土矿物对微孔孔容的发育有积极意义,脆性矿物含量的增多抑制了黏土矿物含量,进而抑制了微孔孔容的发育。黏土矿物对微孔总孔容和峰 2 孔容的贡献略大于有机质,对峰 1 孔容的贡献远远大于有机质,而有机质对峰 3 孔容的贡献远远大于黏土矿物。黏土矿物中的高岭石和绿泥石对微孔孔容发

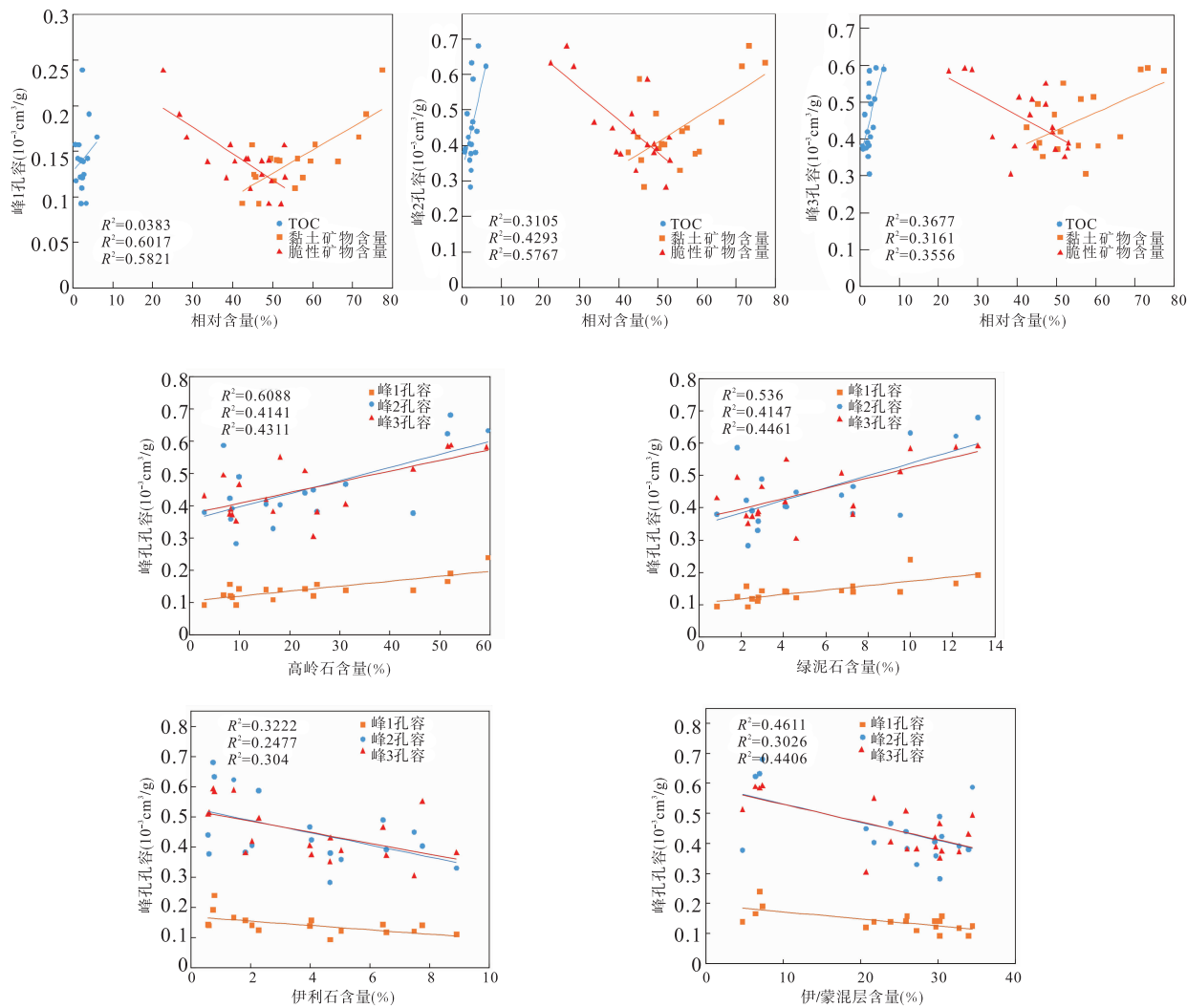


图 8 单一影响因素与 3 峰微孔容积相关性分析图

Fig. 8 The interrelationships between micropore volume of three peaks and the major factors

育有积极意义,而伊利石和伊/蒙混层则不利于其发育。以上也可能在有机质和黏土矿物的复合体中发育了部分微孔。

从微孔容积分布特征来看,不同沉积环境下形成的泥页岩微孔发育差异较大,但微孔总容积及 3 峰对应容积在各组地层间呈现如下变化趋势:下石盒子组样品最大,其次为太原组,山西组最小。不同沉积环境下的水动力强度差异可能是导致泥页岩微孔结构变化及发育的关键因素,太原组的碳酸盐潮坪环境和山西组的前三角洲环境具有相对较弱的水动力条件,沉积环境较稳定,该条件下形成的泥页岩样品中发育的微孔总容积和 3 峰对应容积均随着水动力强度的增大而减小;而山西组的三角洲前缘环境和下石盒子组的三角洲平原环境具有相对较强的

水动力条件,形成的泥页岩发育的微孔总容积和 3 峰对应容积随着水动力强度的增大而增大,且当水动力条件达到一定强度时,微孔容积迅速减小。因此,三角洲平原环境中形成的下石盒子组微孔最为发育,其次为碳酸盐潮坪相的太原组,而三角洲前缘相和前三角洲相的山西组微孔最不发育。

从有机质类型和成熟度来看,三个组泥页岩样品有机质类型均以Ⅲ型干酪根为主,少量为Ⅱb型;成熟度均为低成熟-成熟,垂向上无明显差异。下石盒子组埋藏最浅,成岩演化中压实作用相对较弱,且三角洲平原环境沉积形成的泥页岩储层中有机质丰度最高,同时,越靠近大陆环境其黏土矿物含量也最高,受高有机质丰度、高黏土矿物含量、强水动力条件以及弱压实作用的共同作用,微孔最为发育。对

于碳酸盐潮坪相沉积形成的太原组,水动力条件弱,有机质丰度相对低于下石盒子组,黏土矿物含量在3个组中最低,且成岩压实作用最强,则太原组泥页岩中微孔发育程度较下石盒子组局限。山西组泥页岩在前三角洲环境中沉积形成时水动力条件弱,而在三角洲前缘环境中水动力极强,陆源有机质输入局限且黏土矿物输入较多,导致其有机质丰度在3个组中最小,在低有机质丰度、强弱水动力条件交替以及较强的成岩压实作用的共同抑制下,微孔发育在3个组中最为局限。综上所述,研究区煤系泥页岩储层在不同沉积环境及不同程度的成岩演化下,形成了不同丰度的有机质和矿物成分,最终决定了微孔的发育程度和类型,总体上以有机质孔和黏土矿物孔为主。

关于煤系泥页岩3峰对应微孔的成因,根据前文所述孔径分布规律,发现3峰孔径分布结果与屈争辉等(2015)研究的淮北和淮南地区构造煤微孔特征表现出高度相似性,具体表现为泥页岩和煤的峰3峰位都稳定于0.821 6 nm,峰1峰位在泥页岩和煤中分别稳定于0.365 5 nm和0.500 8 nm左右,煤的峰位较泥页岩样品大,峰2峰位也呈现出煤样大于泥页岩样品的结果,而泥页岩与煤中微孔发育不同之处在于泥页岩除了发育有机质孔外,还发育有黏土矿物孔,故推断二者微孔峰位孔径的偏差可能由于泥页岩黏土矿物中发育的微孔引起。因此,在笔者研究得出的样品微孔特征和控制因素的基础上,参考于炳松(2013)、焦堃(2015)和何建华(2014)等总结出的煤和泥页岩微观孔隙分类方案,并依据屈争辉等(2015)研究的煤中微孔成因(峰1+峰2和峰3分别对应于芳环层间孔和芳环有序堆叠形成的柱状孔),归纳得出以下有关研究区煤系泥页岩微孔的成因:总体上,发育的微孔以有机质孔和黏土矿物孔为主;3个峰对应的微孔成因略有差别,峰1对应微孔归因于黏土矿物孔为主,有机质孔少量,峰2为黏土矿物孔和有机质孔共同主导,峰3主要为有机质孔,少量黏土矿物孔;认为有机质孔为芳环层间孔(峰1+峰2)和芳环有序堆叠形成的柱状孔(峰3),黏土矿物孔为高岭石和绿泥石矿物内部片层之间的空穴或经后期转化改造形成的微孔,以上也可能在有机质与黏土矿物的复合体中发育微孔,有待以后的工作中进一步深入探究。

4 结论

(1)研究区广泛发育海相-海陆过渡相煤系泥页岩,储层有机质成熟度处于低成熟-成熟阶段,3个组基本接近;有机质丰度较高,以下石盒子组最高,太原组次之,山西组最低;矿物组分主要由黏土矿物和碎屑矿物组成,部分样品含少量碳酸盐矿物及黄铁矿。

(2)依据DFT模型得到的微孔孔径呈3峰分布,3峰范围内微孔最为发育,峰1、峰2和峰3孔径或区间分别为0.366 5 nm、0.457 7~0.627 2 nm和0.821 6 nm。峰1和峰3峰位最稳定,峰2波动较大。

(3)三角洲平原相的下石盒子组微孔最为发育,其次为碳酸盐潮坪相的太原组,三角洲前缘和前三角洲相山西组的微孔最不发育。3个组泥页岩储层不同类型和微孔发育程度的决定因素在于不同沉积环境及不同程度成岩演化下,形成的有机碳含量和矿物组成差异,总体以有机质孔和黏土矿物孔发育为主。

(4)峰1对应微孔归因于黏土矿物孔为主,有机质孔少量,峰2为黏土矿物孔和有机质孔共同主导,峰3主要为有机质孔,少量黏土矿物孔;认为有机质孔为芳环层间孔(峰1+峰2)和芳环有序堆叠形成的柱状孔(峰3),黏土矿物孔为高岭石和绿泥石矿物内部片层之间的空穴或经后期转化改造形成的微孔,以上也可能在有机质与黏土矿物的复合体中发育微孔。

参考文献(References):

- 董大忠,邹才能,戴金星,等. 中国页岩气发展战略对策建议[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(3): 397-406.
- DONG Dazhong, ZOU Caicheng, DAI Jinxing, et al. Suggestions on the development strategy of shale gas in China[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27 (3): 397-406.
- 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. New breakthroughs and development prospects of shale gas exploration and development in China[J]. Natural Gas

- Industry, 2016, 36 (1): 19-32.
- 曹代勇,王崇敬,李靖,等. 煤系页岩气的基本特点与聚集规律[J]. 煤田地质与勘探,2014,42(04):25-30.
- CAO Daiyong, WANG Chongjing, LI Jing, et al. Basic characteristics and accumulation rules of shale gas in coal measures[J]. Coal Geology and Exploration, 2014, 42 (04): 25-30.
- 张晓波,司庆红,左兆喜,等. 陆相煤系页岩气储层孔隙特征及其主控因素[J]. 地质学报,2016,90(10):2930-2938.
- ZHANG Xiaobo, SI Qinghong, ZUO Zhaoxi, et al. Characteristics and the main controlling factors of pore structure in the continental coal-shale gas reservoirs[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90 (10): 2930-2938.
- 徐宏杰,胡宝林,刘会虎,等. 淮南煤田下二叠统山西组煤系页岩气储层特征及物性成因[J]. 天然气地球科学, 2015,26(6):1201-1210.
- XU Hongjie, HU Baolin, LIU Huihu, et al. Reservoir characteristics and physical origin of shale gas in coal measures in the Lower Permian Shanxi Formation in Huainan Coalfield[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26 (6): 1201-1210.
- 傅雪海,张苗,张庆辉,等. 山西省域石炭二叠纪煤系泥页岩气储层评价指标体系[J]. 煤炭学报,2018,43(6): 1654-1660.
- FU Xuehai, ZHANG Miao, ZHANG Qinghui, et al. Evaluation index system for the Permo-Carboniferous mud shale reservoirs of coal measures in Shanxi Province[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43 (6): 1654-1660.
- 张琴,刘畅,梅啸寒,等. 页岩气储层微观储集空间研究现状及展望[J]. 石油与天然气地质,2015,36(4):666-674.
- ZHANG Qin, LIU Chang, MEI Xiaohan, et al. Status and prospect of research on microscopic shale gas reservoirspace[J]. Petroleum and Natural Gas Geology, 2015, 36 (4): 666-674.
- 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. Study on porosity characteristics of organic shale by mercury intrusion and gas adsorption[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33 (3): 419-427.
- 李腾飞,田辉,陈吉,等. 低压气体吸附法在页岩孔径表征中的应用—以渝东南地区页岩样品为例[J]. 天然气地球科学,2015,26(9):1719-1728.
- LI Tengfei, TIAN Hui, CHEN Ji, et al. The application of low pressure gas adsorption to the characterization of pore size distribution for shales: An example from southeastern Chongqing Area[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26 (9): 1719-1728.
- 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 Zhenxue, TANG Xianglu, LI Zhuo, et al. Full pore size characterization of shale pore structure and its control of gas content in Longmaxi Formation in southeastern Sichuan[J]. Geoscience Frontiers, 2016, 23 (2): 126-134.
- 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.
- 朱炎铭,王阳,陈尚斌,等. 页岩储层孔隙结构多尺度定性一定量综合表征:以上扬子海相龙马溪组为例[J]. 地学前缘,2016,23(1):154-163.
- ZHU Yanming, WANG Yang, CHEN Shangbin, et al. Qualitative-quantitative multiscale characterization of pore structures in shale reservoirs: A case study of Longmaxi Formation in the Upper Yangtze area[J]. Geoscience Frontiers, 2016, 23 (1): 154-163.
- 屈争辉,姜波,汪吉林,等. 构造煤微孔特征及成因探讨[J]. 煤炭学报,2015,40(5):1093-1102.
- QU Zhenghui, JIANG Bo, WANG Jilin, et al. Characteristics and genesis of tectonic coal micro-pores[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40 (5): 1093-1102.
- 彭苏萍. 淮南煤田二叠系第四含煤段花斑状泥岩的特征及成因[J]. 地质论评,1990,36(4):326-332.
- PENG Suping. Characteristics and genesis of the magmatic mudstone in the fourth coal-bearing section of the Permian in Huainan Coalfield[J]. Geological Review, 1990, 36 (4): 326-332.
- 谢长仑,胡宝林,徐宏杰,等. 淮南煤田石炭一二叠系泥岩层系分布与沉积环境分析[J]. 中国煤炭地质,2015,32 (5):7-11.
- XIE Changlun, HU Baolin, XU Hongjie, et al. Permo-Carboniferous argillite measures distribution and sedimentary environment analysis in Huainan Coalfield[J]. China Coal Geology, 2015, 32 (5): 7-11.
- 余坤,杨开珍,靖建凯,等. 淮南煤田含煤岩系沉积相类型特

- 征与演化——以新集井田 1001 钻孔为例[J]. 煤田地质与勘探, 2018, (1): 20-27.
- YU Kun, YANG Kaizhen, JING Jiankai, et al. Sedimentary facies characteristics and evolution of coal-bearing rocks in Huainan coalfield—A case study of 1001 borehole in Xinji Coalfield [J]. Coal Geology and Exploration, 2018, (1): 20-27.
- 邵春景, 屈争辉, 尹宏伟, 等. 过渡相煤系泥页岩纳米级孔隙结构非均质性表征及主控因素——以淮南煤田二叠系为例[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(4): 449-461.
- SHAO Chunjing, QU Zhenghui, YIN Hongwei, et al. Heterogeneity characterization and main control factors of nanoscale pore structure of the Transitional coal measures shale—A case study of Permian in Huainan coalfield[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2018, 40(4): 449-461.
- 余坤, 屈争辉, 余可龙, 等. 淮南矿区新集矿 1001 井煤系泥岩脆性矿物及其沉积控制[J]. 煤田地质与勘探, 2017, 45(6): 14-21.
- YU Kun, QU Zhenghui, YU Kelong, et al. Brittle minerals and depositional control of mudstone in coal measures form in well 1001 in Huainan mining area[J]. Coal Geology & Exploration, 2017, 45(6): 14-21.
- 陈吉, 肖贤明. 南方古生界 3 套富有机质页岩矿物组成与脆性分析[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 822-826.
- CHEN Ji, XIAO Xianming. Mineral composition and brittleness of 3 sets of rich organic shale in the Paleozoic in the South China[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 822-826.
- 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义[J]. 石油学报, 2011, 32(5): 775-782.
- CHEN Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Characteristics and significance of mineral compositions of Lower Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoir in the southern margin of Sichuan Basin[J]. Acta Petroli Sinica, 2011, 32(5): 775-782.
- 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. Pore classification and characterization of shale gas reservoirs[J]. Geoscience Frontiers, 2013, 20(4): 211-220.
- 焦堃. 煤和泥页岩纳米孔隙的成因、演化机制与定量表征[D]. 南京: 南京大学, 2015.
- JIAO Kun. The genesis, evolution mechanism and quantitative characterization of nano-pores in coal and mud shale [D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
- 何建华, 丁文龙, 付景龙, 等. 页岩微观孔隙成因类型研究[J]. 岩性油气藏, 2014, 26(5): 30-35.
- HE Jianhua, DING Wenlong, FU Jinglong, et al. Study on genetic type of micropore in shalereservoir[J]. Lithologic Reservoirs, 2014, 26(5): 30-35.
- READING H G. Sedimentary environments and facies. Second edition[M]. Sedimentary environments and facies. Elsevier; sole distributors in U. S. A. and Canada, Elsevier North-Holland, 1978.
- JU Yiwen, JIANG Bo, HOU Quanlin, et al. Structural evolution of nano-scale pores of tectonic coals in southern North China and its mechanism[J]. Acta Geological Sinica, 2005, 79(2): 269-285.
- 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.
- 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.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- ROSS D J K, BUSTIN R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member northeastern British Columbia, Canada[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.
- WANG Y, ZHU Y M, CHEN S B, et al. Characteristics of the nanoscale pore structure in Northwestern Hunan shale gas reservoirs using field emission scanning electron microscopy, high-pressure mercury intrusion and gas adsorption[J]. Energy Fuels, 2014, 28(2): 945-955.