

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2019080

引用格式: 焦堃, 谢国梁, 裴文明, 刘树根, 刘向君, 康毅力, 邓宾, 庞谦, 刘文平, 罗超. 2019. 四川盆地地下古生界黑色页岩纳米孔隙形态的影响因素及其地质意义[J]. 高校地质学报, 25 (6): 847-859

四川盆地地下古生界黑色页岩纳米孔隙形态的影响因素及其地质意义

焦堃^{1,2}, 谢国梁^{1,2}, 裴文明³, 刘树根^{1,2*}, 刘向君⁴, 康毅力⁴, 邓宾^{1,2},
庞谦⁴, 刘文平⁵, 罗超⁵

1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 成都610059; 2. 成都理工大学能源学院, 成都610059;
3. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京210042; 4. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 成都610500;
5. 中国石油西南油气田公司勘探开发研究院, 成都610051

摘要: 以场发射扫描电镜与Pores and Cracks Analysis System (PCAS)图像处理软件为主要研究手段,以形状系数为孔隙形态表征参数,并选取低压N₂吸附等为辅助研究手段,对四川盆地及周缘地区的典型钻井A-D井龙马溪组及筇竹寺组黑色页岩中纳米孔隙的形态特征进行定量研究。研究发现黑色页岩纳米孔隙形态受孔隙类型(赋存位置)、有机质显微组分、地层埋藏深度、热成熟度及孔隙尺寸等因素综合控制。具体体现在:(1)有机质孔、粒间孔和粒内孔所占比例、孔径分布与孔隙形态具有明显差异,反映这三类孔隙的演化受成岩作用的影响不同。(2)固体沥青纳米孔隙比其他显微组分中的纳米孔隙更加规则。(3)与埋藏深度密切相关的压实作用很可能会在垂向上压缩孔隙,一方面令孔径缩小,另一方面让孔隙形态往狭长-裂缝形发展。(4)有机质孔形态随热成熟度升高总体上会变得更加规则,但这种趋势可能会被孔隙间的合并及压实作用等破坏。(5)面积更小的孔隙形态往往比面积更大的孔隙更规则。初步研究显示固体沥青纳米孔隙形态代表着高过成熟页岩气储层中主体储集空间所处压力环境,但固体沥青纳米孔隙形态随孔隙压力的演化模式及利用固体沥青纳米孔隙形态表征其所在层系异常高压维持状况及页岩气保存状况的可能性尚需进一步研究。

关键词: 页岩气储层; 孔隙结构; 形状系数; 孔隙演化; 成岩作用

中图分类号: P618.13

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2019) 06-847-13

The Control Factors and Geological Implications of the Nanopore Morphology of the Lower Paleozoic Black Shales in the Sichuan Basin, China

JIAO Kun^{1,2}, XIE Guoliang^{1,2}, PEI Wenming³, LIU Shugen^{1,2*}, LIU Xiangjun⁴, KANG Yili⁴, DENG Bin^{1,2},
PANG Qian⁴, LIU Wenping⁵, LUO Chao⁵

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China;

4. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

5. Exploration and Development Research Institute of Southwest Oil & Gas Field Company (CNPC), Chengdu 610051, China

收稿日期: 2019-10-12; **修回日期:** 2019-11-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41702145); 四川省科技厅应用基础项目(2018JY0437); 四川省科技计划项目(15ZC1390); 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学)开放基金资助项目(PLC20180203) 联合资助

作者简介: 焦堃, 男, 博士, 从事非常规储层相关研究; E-mail: jiaokun@foxmail.com

***通讯作者:** 刘树根, 男, 博士, 教授, 从事含油气盆地动力学相关研究; E-mail: lsg@cdut.edu.cn

Abstract: The nanopore characteristics especially the pore morphology of Longmaxi and Qiongzhusi black shales of typical wells in Sichuan Basin and its periphery such as Well A to D were analyzed by Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Pores and Cracks Analysis System (PCAS)—a SEM image processing software, and low-pressure N_2 adsorption was used as a secondary tool. The form factor was the major parameter to characterize the pore shapes in this study. The results show that the nanopore morphology of black shales are controlled by the nanopore type (occurrence location of nanopores), maceral type, burial depth, thermal maturity of organic matters and the pore sizes. Here are the details: (1) The ratios, pore sizes, form factors of interparticle pores, intraparticle pores and organic matter pores are quite different, which shows that the evolution of the three types of nanopores have different paths. (2) The pore shapes of nanopores in solid bitumen are more regular than those in other macerals. (3) The compaction related to the burial depth can compress the pores vertically, to reduce the pore sizes and change the pore shapes from round or elliptical-shaped to slit-shaped. (4) The nanopores shapes of organic matter pores generally tend to be more regular with the increase of thermal maturity, although the trend may be disrupted by the compaction and the merging of nanopores. (5) The nanopores that have smaller sizes tend to have more regular pore shapes. The preliminary study shows that the morphology of nanopores in solid bitumen may indicate the pressure environment of main reservoir space in the high-over mature shale gas reservoirs. However, the pattern of the pore morphology evolution in solid bitumen, and the possibility of using form factor of nanopores in solid bitumen to evaluate the overpressure and shale gas preservation condition in potential gas shales still need further research.

Key words: shale gas reservoir; pore structure; form factor; pore evolution; diagenesis

Corresponding author: LIU Shugen, Professor; E-mail: lsg@cdut.edu.cn

1 引言

针对黑色页岩纳米级 (1~100 nm) 孔隙孔径分布的研究是页岩气储层表征的重要研究内容,但在页岩气储层孔径分布的研究过程中,不同的孔径表征方法对孔隙形态往往具有不同的规定或假设 (表1),因而在不同表征方法所得出孔径之间进行对比时存在一定的误差 (焦堃等, 2014, 2015)。同时,孔隙形态是页岩气储层吸附能力和渗流能力的控制因素之一,即使是孔隙度与孔径分布相近的页岩气储层,由于其孔隙形态的差异,其吸附能力和渗流能力也可能存在较大差异 (Afsharpoor and Javadpour, 2016; Zhang et al., 2015;

Wang et al., 2016; Wu et al., 2015; Yang et al., 2016)。在研究孔隙形态对黑色页岩吸附与渗流能力的影响时,现有研究主要通过对孔隙截面形态做出假设 (图1),进而分析气、液等流体在这些孔隙中的运移行为 (Afsharpoor and Javadpour, 2016; Wu et al., 2015)。因此,对不同页岩层系孔隙形态的精细研究能使其吸附能力和渗流能力的研究更加准确、精细。综上,对黑色页岩孔隙形态的研究一方面准确表征页岩气储层孔径分布的前提条件,另一方面能为页岩气储层吸附、渗流能力和页岩气富集规律相关研究提供实际资料。尽管如此,目前直接针对页岩气储层纳米孔隙形态的研究较少,其研究方法主要依托于页岩气储层孔径的表征方法,大体上可分为三种类型,即图像分析法 (Image Analysis),流体注入法 (Intrusive Method) 及非流体注入法 (Nonintrusive Method)。

图像分析法主要包含显微镜 (Microscopy)、扫描电镜 (Scanning electron microscopy)、原子力显微镜 (Atomic force microscopy) 等实验手段。由于具有制样、操作与数据处理相对简单,成像直观,同时具备表征开孔与闭孔的能力,目前在页岩气储层纳米孔隙形态的研究中应用较多。场发射扫描电镜 (Field emission scanning electron microscopy, FESEM) 配合氩离子抛光前处理或聚离子束-场发射电镜联用 (Focused ion beam-FESEM, FIB-FESEM)

表1 部分非常规储层孔隙表征方法对于孔隙形态的假设及孔径的意义

Table 1 Pore shape assumption and meaning of pore size for a few characterizing methods of pores in unconventional reservoirs

方法	孔隙形态假设	孔径意义
压汞孔隙测试	假设孔隙为光滑的圆柱形	圆柱形直径
N_2 吸附-BJH法	圆柱形孔隙模型	圆柱形直径
N_2 吸附-DH法	圆柱形孔隙模型	圆柱形直径
N_2 吸附-NLDFT法-碳材料(at 77 K)	狭缝形孔隙模型	狭缝宽度
CO_2 吸附-NLDFT法-碳材料(at 273 K)	狭缝形孔隙模型	狭缝宽度
CO_2 吸附-GCMC法-碳材料(at 273 K)	狭缝形孔隙模型	狭缝宽度

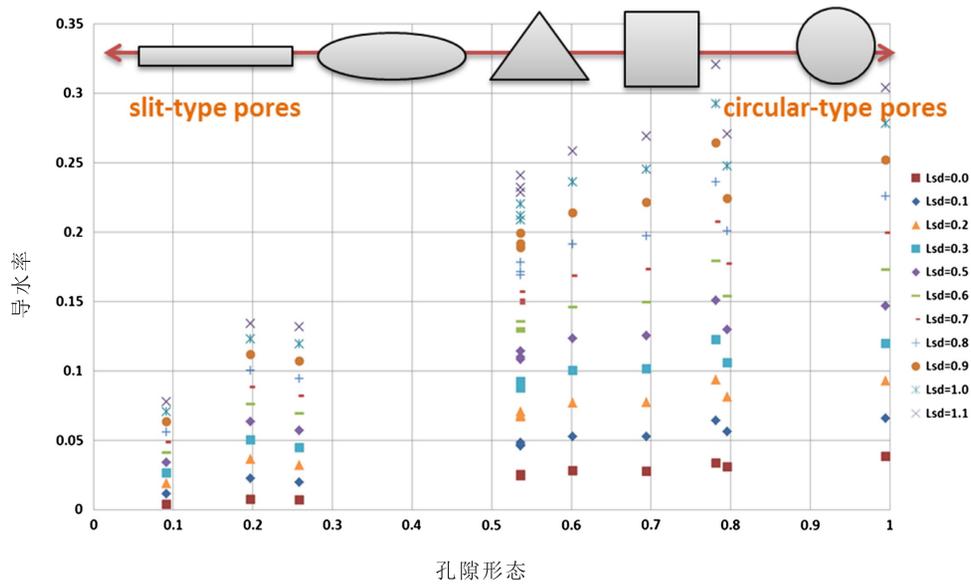


图1 不同形态孔隙的导水率差异

Fig. 1 The dimensionless hydraulic conductivity of pores with different normalized shape factor (modified after Afsharpoor and Javadpour, 2016)

能够获取高分辨率的页岩气储层图像，目前在图像分析法中应用最为广泛 (Jiao et al., 2014, 2018a, b; Klaver et al., 2012, 2015, 2016; Liu et al., 2017; Yang et al., 2016; 张鹏飞等, 2018)。尽管如此，由于定量研究纳米孔隙形态需要获取大量图像，图像分析法目前仍主要用于定性研究纳米孔隙形态。基于流体注入法表征孔隙形态特征研究，目前以低压 CO_2 吸附，低压 N_2 吸附及压汞法应用最为广泛，该方法主要运用分形理论进行数字量化页岩气储层孔隙的复杂程度和非均质性，一般来说分形维数越大，表明储集岩的孔隙结构越复杂 (Cao et al., 2016)。通常用来计算分形维数的模型包括 FHH 模型、Menger 海绵模型、BET 模型和热力学方法等，虽然不同模型计算得到的分形维数没有直接可对比性，但不同页岩气储层样品用同一模型或方法计算得到的分形维数却能较好的反映其孔隙结构方面的差异，便于对比页岩气储层孔隙形态的复杂程度及研究不同孔隙的成因。由于流体注入法的原理限制，该方法只能获取开孔 (连通孔) 的形态特征。基于非流体注入技术的孔隙形态研究亦主要运用分形理论获取孔隙形态特征与孔隙的连通性特征 (Clarkson et al., 2012; Sun et al., 2017, 2018)，由于具备无损分析、动态过程分析、三维重建能力，SAXS 在煤孔隙形态研究领域 (Sun et al., 2017)，SANS 和 3D CT 在煤和页岩

孔隙形态与连通性研究领域 (Clarkson et al., 2012; Sun et al., 2017, 2018) 均已有一些运用实例，但由于该类方法数据处理过程较为复杂且具有一定的多解性，此类方法还未被广泛应用。总的来讲，在页岩气储层纳米级孔隙形态研究过程中，图像分析法、流体注入法与非流体注入法各有优势。

为了更准确的研究黑色页岩孔隙结构特征，本文以图像分析技术为主要研究手段，主要包括 FESEM、FESEM-FIB 及 Pores and cracks analysis system (PCAS) 等计算机图像处理技术，辅以低压 N_2 吸附实验、总有机碳 (TOC) 测试、X 射线衍射 (XRD)、等效镜质体反射率 (R_o) 测试等孔隙表征方法及基础实验，对四川盆地及周缘地区典型页岩气钻井 A-D 井及其他对比钻井中龙马溪组及筇竹寺组黑色页岩的孔隙 (形态) 特征进行定量研究，并据此分析黑色页岩纳米孔隙形态的影响因素，以为页岩气勘探开发提供基础地质数据。

2 样品与研究方法

2.1 样品特征

本文选取四川盆地及周缘地区典型钻井黑色页岩样品，研究所涉及的钻井主要包括川北地区 A 井，川东南地区 B 井、C 井及川南地区 D 井 (图 2)，研究层位主要为下志留统龙马溪组黑色页岩，B 井样品涉及下寒武统筇竹寺组黑色页岩。

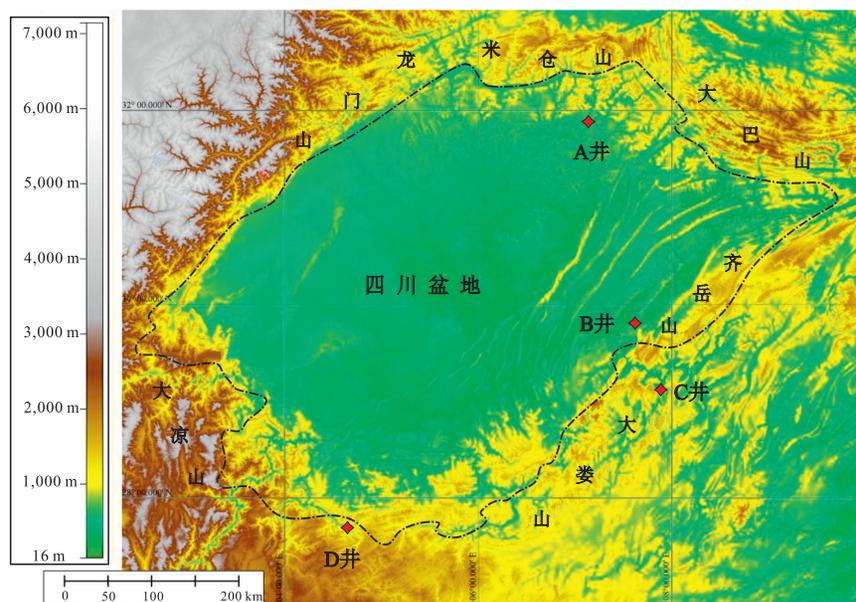


图2 主要钻井位置图

Fig. 2 Location map of the studied wells

样品基本特征见表2。

2.2 研究方法

本文所用的FESEM-PCAS定量表征方法将高分辨率黑色页岩纳米孔隙图像学与计算机图像处理技术相结合,属图像学分析范畴。该方法利用氩离子束抛光技术(Argon beam milling)或聚离子束刻蚀(Focused ion beam, FIB)与场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope)联用获取高分辨率SEM图像,结合Particles (Pores) and Cracks Analysis System (PCAS)图像处理技术,对黑色页岩纳米孔隙进行分析统计,获取孔隙几何参数包括周长、面积、长度、宽度和形状系数,同时也能得到概率熵等孔隙系统统计参数。FESEM-PCAS定量分析技术一方面能够对页岩气储层纳米孔隙进行定性观察与分类,另一方面能针对不同类型(赋存位置)的孔

隙进行定量研究,并且能够同时表征开孔与闭孔,这是该方法对比流体注入法和非流体注入法的优势所在。尽管如此,该方法也有一定的局限性,在现有技术条件下,该方法获取孔隙特征的孔径下限一般在5~10 nm左右,无法有效获取微孔(孔径<2 nm)的孔隙特征的相关信息。因此,本文同时利用低压 N_2 吸附实验作为辅助研究手段。

本文所用聚离子束刻蚀与场发射电镜双束联用系统(FESEM-FIB)的实验仪器为FEI公司Helios nanolab 600 DualBeam。实验时工作模式为高真空,加速电压为1~5 kV,最大分辨率为0.9 nm。FESEM-FIB可以实时进行截面制备与图像观察。截面制备前需用Helios nanolab 600自带的Pt枪在兴趣点表面镀Pt层,目的是增加截面的平整度,然后用镱离子束以和样品表面垂直的角度轰击已覆盖Pt层的样品表面,制备垂直于样品台的平整横切面用于FESEM观察(图3)。由于黑色页岩纳米孔隙对分辨率和形貌研究具有高要求,本次研究中用于定量研究的SEM图像全部选用二次电子像。由于SEM图像的放大倍数会对可测孔径范围造成影响(Giffin et al., 2013; Klaver et al., 2012),因此本文中用于PCAS定量表征的SEM图像的放大倍数统一使用 $\times 80000$ 和 $\times 120000$ 。用于图像学观察的SEM图像的放大倍数则包括但不限于 $\times 50000$ 和 $\times 25000$ 。PCAS软件设置中最小孔隙半径(element

表2 FESEM-PCAS定量表征样品的基本特征
Table 2 Basic characteristics of samples studied by FESEM-PCAS method

钻井	层位	埋藏深度 /m	TOC /%	等效R _o /%	石英 /%	黏土 /%	方解石 /%	长石 /%
A井	龙马溪组	6875	2.28	2.21	41	48	3	8
	筇竹寺组	7940	4.14	4.30	32	41	8	13
B井	龙马溪组	2570	2.48	2.48	48	34	7	3
C井	龙马溪组	2066	3.09	2.78	47	37	5	8
D井	龙马溪组	2231	2.70	2.70	41	40	10	2

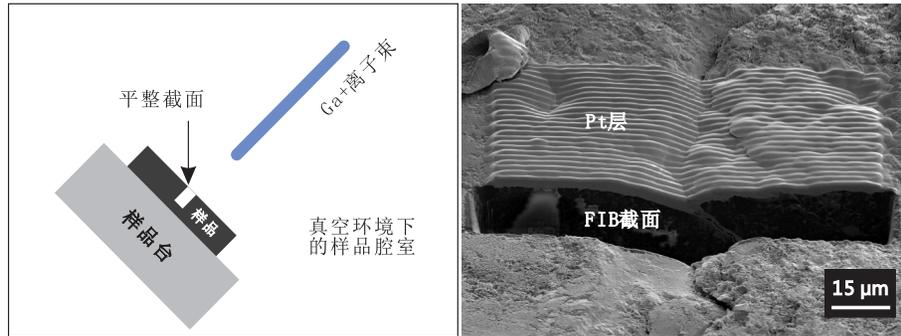


图3 FIB技术示意图及其制备的典型截面 (修改自焦堃, 2015)

Fig. 3 Schematic diagram of Focused ion beam (FIB) and the cross section prepared by FIB

radius) 设定为2个像素, 对于放大倍数为 $\times 80000$ 和 $\times 120000$ 的SEM图像, 其实际孔隙分辨率 (practical pore resolution) 分别为5 nm和4 nm。为了弥补微区分析带来的实验代表性降低的问题, 每个样品中利用FIB至少制备了4个截面, 并在每个截面中至少获取了30张SEM图像用于PCAS定量分析。

2.3 纳米孔隙形态的图像学表征参数

PCAS软件的原理与使用方法 (Liu et al., 2011) 及利用PCAS软件定量表征黑色页岩纳米孔隙的方法实例 (焦堃等, 2014, 2015; Jiao et al., 2014, 2018a, b) 已有详细论述, 本文不再赘述, 仅就PCAS能够获取的孔隙图像学表征参数做简单介绍。PCAS软件能够获取孔隙的几何参数包括周长、面积、长度、宽度和形状系数, 同时也能获取概率熵等孔隙系统的统计参数。软件中孔隙的长度和宽度分别采用其最大和最小弗雷特径。弗雷特径是表示不规则颗粒粒径的常用参数, 指沿一定方向测得的颗粒投影轮廓两边界平行线间的距离 (Sezer et al., 2008)。对于大部分孔隙而言, 孔径规定为其孔隙宽度 (Rouquerol et al., 1994), 在本文中SEM图像中孔隙的孔径规定为其宽度 (即最小弗雷特径)。

形状系数 (form factor) 通常被用于描述二维形体的形态特性, 本文中反映的是孔隙的圆润及粗糙程度, 圆形孔隙的形状系数为1, 正方形为0.785, 孔隙边缘的复杂程度随着形状系数的降低而提高, 其定义为:

$$ff = 4 \cdot \pi \cdot S / C^2 \quad (1)$$

其中 S 为孔隙面积, C 为孔隙周长 (Sezer et al., 2008; Soroushian and Elzafraney, 2005)。

概率熵 (probability entropy) 用来描述孔隙的二维方向性 (如排列角度), 揭示SEM图像中孔隙

系统的定向性, 其定义为:

$$H = - \sum_{i=1}^n P_i \log_n P_i \quad (2)$$

其中 H 是概率熵, P_i 则代表处于某一特定分布方向范围内孔隙的百分比, 如 $i=1$ 时表示 0° 和 10° 。2D 角度范围为 0° 至 180° , 被平均分配为18个部分, 即 $n=18$ 。概率熵范围为 $0 \sim 1$, 值为0时图像中全部孔隙具有相同的排列方向, 值为1时则孔隙排列方向随机, 概率熵值越大, 孔隙的排列方向则越混乱 (Soroushian and Elzafraney, 2005)。本文主要利用形状系数与概率熵分别表征黑色页岩纳米孔隙的形态特征与分布特征。

3 纳米孔隙形态的影响因素

3.1 纳米孔隙类型与孔隙形态

Loucks等 (2012) 统计了前人对泥页岩的FE-SEM观察结果和分类方案, 给出了简便易用、操作性强的分类方案, 该方案根据黑色页岩中纳米级孔隙的赋存位置及其与颗粒/基质的接触关系将黑色页岩中的孔隙划分为矿物基质孔隙 (Mineral matrix pores)、有机质孔 (Organic-matter pores) 和微裂缝 (Fracture pores), 其中矿物基质孔隙进一步划分为粒间孔 (Interparticulate pores) 及粒内孔 (Intraparticle pores)。具体来讲, 粒间孔主要包含矿物颗粒间的孔隙、矿物晶体之间的孔隙、黏土矿物颗粒之间的孔隙及刚性颗粒边缘孔隙; 粒内孔主要包含草莓状黄铁矿晶间孔、黏土矿物颗粒内部孔隙、球粒或似球粒内部孔隙、矿物周缘溶蚀孔、化石内部孔隙、晶体印模孔及化石印模孔; 有机质孔则只包含有机质内部的孔隙; 微裂缝指不受单一矿物颗粒或有机质控制的孔隙。本文沿用该分类方案, 对非常规储层中的孔隙按照

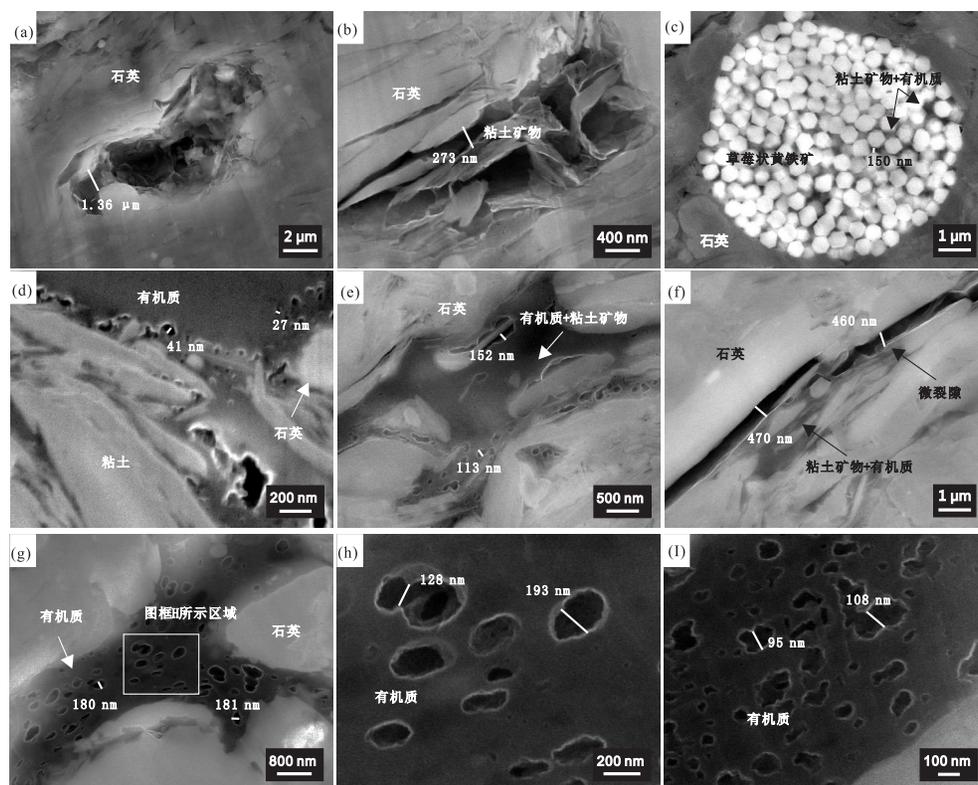
粒间孔、粒内孔及有机质孔进行划分与对比研究,微裂缝由于涉及的范围较大,在单张甚至多张SEM图像中无法展示完全,本文中仅作简单定性分析。

对A井、C井龙马溪组黑色页岩及A井筇竹寺组黑色页岩的研究发现,样品中三类纳米孔隙都有发育,典型不同类型孔隙的SEM图像见图4。利用PCAS软件对A井、C井黑色页岩中不同类型的孔隙进行定量分析和统计发现(表3),有机质孔是两口钻井中占比(以数量计)最高的孔隙类型,在A井、C井龙马溪组,C井筇竹寺组黑色页岩中其占比均高于粒间孔与粒内孔之和。有机质孔是平均孔径最小的孔隙类型,比其他两类孔隙的孔径小一个数量级。从概率熵的情况来看,A井龙马溪组及筇竹寺组黑色页岩中三类孔隙的概率熵均大于0.80,说明其孔隙的排列方向非常杂乱,而C井中有机质孔的分布较为杂乱,粒间孔与粒内孔的分布则具有微弱的方向性。从形状系数来看,粒内孔形态最为规则,有机质孔次之,这两

类孔隙的形状系数比粒间孔高得多。总的来看,黑色页岩样品中有机质孔、粒间孔和粒内孔所占比例、孔径、孔隙分布与孔隙形态等特征均显示出了不同的特点。同时,不同钻井同一层位及同一钻井不同层位的黑色页岩中三类孔隙所占比例、孔径、孔隙分布与孔隙形态等特征亦显示出明显差异,一方面反映了不同钻井和地层所经历的沉积史、埋藏史与热演化史存在差异,另一方面反映三类孔隙的演化受成岩作用的影响不同。

3.2 有机质显微组分与孔隙形态

黑色页岩中粒间孔、粒内孔和有机质孔等三大类孔隙所占比例,孔隙尺寸和表征孔隙分布方向的概率熵以及表征孔隙形态的形状系数均存在显著差异。由于对页岩气储集和渗流具有控制作用,有机质孔通常是页岩气储层中最为重要的一类孔隙(Hu et al., 2017)。已有研究显示,有机质孔的发育往往是不均衡的,即使是在SEM图像微米—纳米级的视域范围内,不同的有机质颗粒甚至同一颗有机质的不同部分发育的纳米孔隙在数



(a) 石英颗粒粒内孔; (b) 粘土矿物粒内孔(层间孔),部分孔隙中填充有机质; (c) 草莓状黄铁矿粒内孔; (d) (e) 有机质与粘土矿物之间的粒间孔; (f) 石英颗粒间的(裂缝形)粒间孔; (g) (h) (i) 有机质孔。所有SEM图像为二次电子像

图4 典型黑色页岩中不同类型孔隙的SEM图像(C井,2066 m,修改自焦堃,2015)

Fig. 4 SEM images of different types of nanopores in black shale (Well #C, 2066 m)

表3 A井与C井龙马溪组黑色页岩不同类型纳米孔隙特征
Table 3 The characteristics of nanopores in Longmaxi Shales from Well #A and Well #C

层位	孔隙类型	比例/ %	孔径/nm			概率熵	形状 系数
			最小值	最大值	均值		
A井 龙马溪组	有机质孔	60.5	8.6	275.3	30.1	0.84	0.61
	粒间孔	31.1	26.7	826.1	160.8	0.81	0.51
	粒内孔	8.4	34.9	934.4	172.5	0.80	0.67
	总体		8.6	934.4	80.3	0.82	0.59
C井 龙马溪组	有机质孔	83.9	4.3	482.2	36.9	0.72	0.90
	粒间孔	10.7	31.0	1976.4	218.5	0.37	0.85
	粒内孔	5.4	56.9	1136.2	210.0	0.43	0.91
	总体		4.3	1976.4	61.1	0.67	0.86
A井 筇竹寺组	有机质孔	59.3	9.3	258.3	27.6	0.89	0.59
	粒间孔	36.4	36.5	980.7	156.2	0.87	0.48
	粒内孔	5.3	28.4	896.6	127.6	0.85	0.70
	总体		9.3	980.7	67.5	0.88	0.61

注：¹孔隙比例根据孔隙数量计算

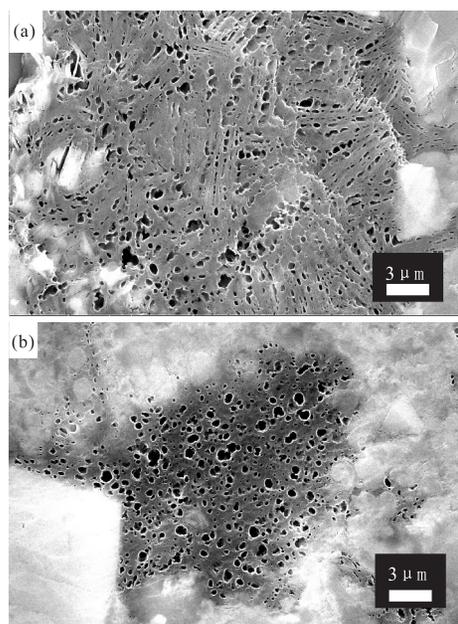
量、孔径、形态等方面存在巨大差异 (Curtis et al., 2012)，该现象在本次研究钻井内亦有发现。据已有研究，黑色页岩中有机质孔的赋存与发育一方面受热成熟度控制，另一方面也受有机质本身的原始成分与结构等特征影响 (Curtis et al., 2012; Löhr et al., 2015; Hu et al., 2017)。由于不同成分、甚至不同显微组分的有机质在SEM图像中的差异不够明显，区分起来有难度，因此有机岩石学通常基于显微镜下的有机质的光性特征。但近年来，出现了将显微镜、光谱学等实验手段与

SEM相结合的研究方法 (Liu et al., 2017)，为对比不同显微组分、不同成分有机质的SEM图像特征提供了途径。

由于B井与D井中有机质含量高，显微组分特征明显较易区分，因此对该两口钻井黑色页岩中不同的显微组分中纳米孔隙的发育情况进行对比研究。为有效区分页岩中不同的显微组分，在对其光片和干酪根进行有机岩石学鉴定之后对不同的显微组分进行激光拉曼分析，进而从成分上佐证有机岩石学鉴定结果，同时对典型显微组分进行标记以便进行SEM观察。利用FESEM-PCAS定量表征方法对不同显微组分的纳米孔隙进行定量分析，其结果见表4。B井中的藻类体 (图5a) 平均面孔率为14.9%，孔径16.9~1598.3 nm，均值为213.0 nm，平均形状系数为0.69；固体沥青 (图5b) 均面孔率为13.9%，孔径33.7~1392.6 nm，均值为242.1 nm，平均形状系数为0.82。B井样品中藻类体与固体沥青的面孔率差别不大，但固体沥青的平均孔径比藻类体中大了29.1 nm，固体沥青大于0.80的平均形状系数亦说明了其总体偏椭圆形的形态，比藻类体中的孔隙形态更为规则。D井样品中藻类体的平均面孔率为11.0%，孔径13.5~1091.7 nm，均值为183.1 nm，平均形状系数为0.51；固体沥青平均面孔率为12.1%，孔径为8.4~703.0 nm，均值为114.2 nm，平均形状系数为0.58。D井中藻类体与固体沥青的面孔率差别不大，均小于B井中对应的显微组分。固体沥青的平

表4 藻类体与固体沥青中的纳米孔隙特征
Table 4 The characteristics of nanopores in lignite and solid bitumen

样品	视域编号	面孔率/%	孔隙数量	孔径/nm			平均孔面积 /nm ²	形状系数	显微组分
				最小值	最大值	均值			
B井	L-1	16.7	372	60.8	1257.1	266.7	62543.3	0.73	藻类体
	L-2	13.9	312	16.9	1598.3	151.3	35262.4	0.64	藻类体
	L-3	14.2	38	42.3	790.25	194.3	36441.4	0.75	藻类体
	B-1	14.7	94	86.0	1224.7	286.6	78826.2	0.81	固体沥青
	B-2	13.7	179	33.7	697.6	168.2	28371.9	0.80	固体沥青
	B-3	13.2	259	61.3	1392.6	273.5	70365.0	0.82	固体沥青
D井	L-4	10.6	258	13.5	1091.7	191.2	29037.2	0.47	藻类体
	L-5	11.1	196	13.5	779.8	190.8	28682.6	0.50	藻类体
	L-6	11.2	164	16.9	567.8	162.1	15230.3	0.57	藻类体
	B-4	12.0	245	11.9	474.9	114.1	10805.5	0.53	固体沥青
	B-5	11.6	149	18.9	408.0	110.1	9391.0	0.58	固体沥青
	B-6	12.8	341	8.4	703.0	116.0	11112.8	0.61	固体沥青



(a) 藻类体中的纳米孔隙; (b) 固体沥青中的纳米孔隙

图5 黑色页岩不同显微组分中的纳米孔隙
(B井龙马溪组, 2570 m)

Fig. 5 The nanopores of different macerals in black shale
(Longmaxi Shale from Well B, 2570 m)

均孔径比藻类体小了68.9 nm, 与B井相反。B井中藻类体与固体沥青的平均孔径分别比D井中高出29.9 nm与127.9 nm, 特别是B井固体沥青中的纳米孔隙平均孔径达到了D井的2倍以上。尽管D井藻类体与固体沥青中纳米孔隙的形状系数比B井相应显微组分低了35.2%及41.3%, 但固体沥青纳米孔隙的形态比藻类体更加规则的规律是一致的。因此, 黑色页岩不同显微组分中(主要是藻类体与固体沥青)纳米孔隙的孔径与孔隙形态均存在差异, 对于B井与D井而言, 尽管藻类体与固体沥青中纳米孔隙的孔径与孔隙形态变化较大, 但固体沥青中纳米孔隙形态比藻类体更加规则, 很可能是因为固体沥青中纳米孔隙组成以热成因孔为主, 而藻类体大量形态各异的原生孔拉低了形状系数。此外, 由于固体沥青形成时间更晚, 其受到的后期成岩作用的影响通常比藻类体等其他显微组分更小, 固体沥青热成因孔更易保持其原始形态。

3.3 埋藏深度对纳米孔隙形态的影响

四川盆地及周缘地区下古生界泥页岩经历了复杂的构造演化过程, 受到深埋藏、强隆升、强剥蚀、强变形作用的影响(刘树根等, 2016), 与

其密切相关的温度和压力变化, 特别是生油高峰期、生气高峰期、最大埋深期及剥蚀抬升期等几个关键时间段内的温压环境变化, 对页岩的储层物性、生排烃行为、超压状态形成与维持会产生重大影响(Jarvie et al., 2007; Löhr et al., 2015), 从而控制页岩气的差异富集。

四川盆地及周缘地区龙马溪组、筇竹寺组黑色页岩普遍具有很大的最大古埋深, 龙马溪组底面恢复古埋深普遍超过6000 m, 筇竹寺组底面恢复古埋深普遍超过7500 m(刘树根等, 2016)。尽管四川盆地下寒武统筇竹寺组与下志留统龙马溪组页岩同样拥有很强的生烃能力(Zou et al., 2015), 但从目前的生产实践与研究情况来看, 下寒武统筇竹寺组主要作为常规油气藏烃源岩出现, 已被证实为威远震旦系气田和安岳磨溪龙王庙组白云岩气田的主力烃源岩(刘树根等, 2009, 2016; Shi et al., 2017, 2018), 其现阶段页岩气潜力比下志留统龙马溪组要差; 而下志留统龙马溪组则主要作为页岩气产层出现。除去不整合面、层系岩性组合关系等地质因素的影响, 埋藏深度及其相关的温度与压力条件很可能是导致这种差异的主要原因之一。本文利用FESEM-PCAS定量分析方法并利用低压 N_2 吸附实验对A井龙马溪组及筇竹寺组超深层黑色页岩纳米孔隙特征进行研究, 并通过与页岩气产层及其他非超深层黑色页岩的相关特征进行对比, 揭示埋藏深度对纳米孔隙形态的影响。

从A井超深层黑色页岩纳米孔隙的FES-EM-PCAS定量分析结果及其与非超深层黑色页岩的对比来看, 超深层页岩在孔径、孔隙分布及孔隙形态等方面均存在显著差异, 具体体现在: (1) 从单一分类孔隙的孔径来看, 超深层黑色页岩中三类孔隙的孔径均小于非超深层孔隙。(2) 从单一分类孔隙的形状系数来看, 超深层黑色页岩要远小于浅层黑色页岩。如A井龙马溪组及筇竹寺组黑色页岩孔隙的形状系数分别比C井龙马溪组黑色页岩低了0.27与0.25, 说明超深层黑色页岩纳米孔隙具有不规则的孔隙形态。(3) 从低压 N_2 吸附结果来看, A井黑色页岩的吸附等温曲线均为IV-H3型, 具有较为分散的介孔孔径分布(QSDFT孔径分布图中纳米孔隙主要分布于4~16 nm段), 同时具有高介孔/微孔体积比, 高介孔/微孔比表面

积比（相对于非超深层黑色页岩具数量级优势）等超深层黑色页岩独具的特征（表5）。超深层黑色页岩的 N_2 吸附实验结果和FESEM-PCAS定量分析结果相互印证，说明超深层黑色页岩中的纳米孔隙以狭长—裂缝形孔隙为主。

综上，在黑色页岩成岩演化的过程中，与埋藏深度密切相关的压实作用很可能在垂向上压缩孔隙，一方面会使孔径缩小，令本身孔径较小的微孔减少甚至消失；另一方面，很可能会改变孔隙的形态，使得近圆形的孔隙逐步消失，令孔隙形态往狭长—裂缝形发展。特别是在黑色页岩达到超深层的埋藏深度之后，纳米孔隙的孔径与形态都会发生显著变化，这些变化会令黑色页岩层系的页岩气储集空间受到较大程度的破坏，进而影响页岩气的富集。

3.4 热演化作用对纳米孔隙形态的影响

热演化是控制黑色页岩中纳米孔隙，特别是有机质孔发育的关键因素之一（Chalmers and Bustin, 2007; Jarvie et al., 2007）。在富有机质黑色页岩中，有机质中的纳米孔隙数量随热成熟度的升高而增加（Curtis et al., 2012; Löhr et al., 2015; Loucks et al., 2012）。Jarvie（2008）推测在热演化过程中，如果页岩有机质含量为7%，则体积百分含量为14%，若这些有机质有35%发生转化，则会使岩石增加4.9%的孔隙空间。与此同时，热演化会令黑色页岩有机质孔形态发生一系列的变化。

表5 四川盆地及周缘不同埋藏深度的黑色页岩的介孔/微孔体积比和比表面积

Table 5 The mesopores/micropores volume and special surface area ratio of black shales in the Sichuan Basin and its periphery (Revised from Jiao et al., 2018b)

钻孔/剖面 ¹	深度/m	岩性	TOC/%	介孔/微孔体积	介孔/微孔比表面积
LP-Q	地表	黑色泥岩	2.69	2.92	0.60
JS#1井-Q	3415	深灰色页岩	1.09	6.04	0.94
Z#4井-Q	4342	硅质页岩	2.86	0.54	0.13
M#9井-Q	4964	黑色页岩	2.72	1.35	0.34
G#17井-Q	4982	灰黑色泥岩	1.47	0.70	0.27
CS#1井-L	6939-7185	灰色泥页岩	-	8.76 ²	1.33 ²
CS#1井-Q	7744-8148	黑色泥页岩	-	15.71 ³	3.03 ³
A井-L	6604-6920	灰色泥岩	1.18 ³	30.28 ⁴	3.12 ⁴
A井-Q	7690-8044	黑色泥岩	3.25 ⁵	28.74 ⁵	3.06 ⁵

注：¹Q—筇竹寺组黑色页岩；L—龙马溪组黑色页岩；²7个样品均值；³23个样品均值；⁴6个样品均值；⁵24个样品均值

四川盆地及周缘地区海相页岩普遍已达高一过成熟热演化阶段，无法获取到不同热演化阶段的黑色页岩样品进行对比研究，因而难以揭示热演化对页岩气储层纳米孔隙演化的影响。但根据已有的对黑色页岩热模拟样品（Guo et al., 2017; 马中良等, 2017; 贺儒良等, 2018）、自然演化样品组（Löhr et al., 2015; 杨金朝等, 2016）及自然演化非构造煤样品组镜质体中（Jiao et al., 2018a）纳米孔隙特征进行研究发现，随着热成熟度的不断增大，特别是 $R_o > 1.5\%$ 以后（Löhr et al., 2015），由于甲烷气体的大量生成，有机质中的热成因孔大量出现，在有机质孔中的比例不断升高。由于热成因孔的形状通常是近圆形或椭圆形的，拥有较大的形状系数，因而随着热成因孔比例的不断升高，有机质孔形状系数总体呈增高趋势，但由于有机质中有形状系数各异的有机质原生孔隙存在，形状系数在增高的同时会有一些波动（图6）。

3.5 纳米孔隙尺寸对孔隙形态的影响

黑色页岩中孔径与孔面积不同的孔隙可能对成岩演化过程中的温度与压力变化的敏感程度不一致。本文通过对黑色页岩中不同种类纳米孔隙的孔面积和形状系数进行研究发现二者的分布展现了一定的规律。从黑色页岩孔隙面积与形状系数之间的关系（图7）可以看出，随着孔面积的不断增大，粒间孔与粒内孔的形状系数有缩小趋

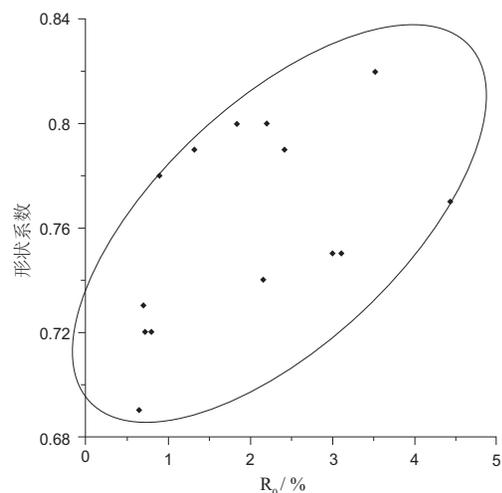


图6 自然演化非构造煤镜质体中的纳米孔隙的形状系数与镜质体反射率

Fig. 6 The relationship between the form factor of nanopores and vitrinite reflectance of the vitrinites in naturally matured non-tectonically deformed coals

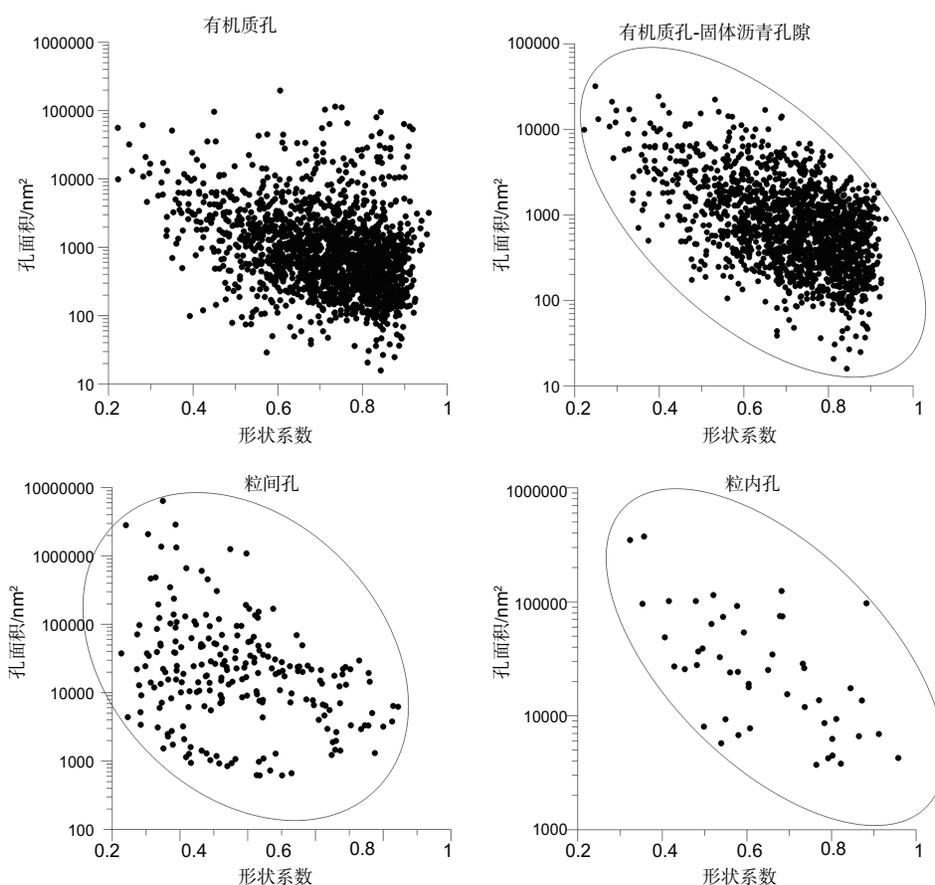


图7 典型黑色页岩孔隙面积与孔隙形状系数 (C井, 2066 m)

Fig. 7 The relationship between the pore area and form factor of nanopores in black shale (Well#C, depth 2066 m)

势,也就是说,面积更大的孔隙倾向于拥有更复杂的孔隙形态。对于有机质孔而言,这种趋势不明显,其原因很可能是有机质孔中包含有一定数量继承了有机质生物先质原始结构的原生孔隙,其孔面积和形状系数的不具有明显相关性。黑色页岩固体沥青中的孔隙绝大部分都属于在生烃演化过程中生成的热成因孔,和粒间孔及粒内孔一样,其孔面积具明显的随着形状系数增大而减小的趋势。由于本文中利用PCAS定量分析的SEM图像拥有相同的分辨率,这种现象是由孔隙像素差异 (Ritter and Cooper, 2009) 造成的可能性很低。从二维图像学的分析统计结果来看,面积更小的孔隙的形态往往比面积更大的孔隙更为规则,这可能是由于面积更小的孔隙在形成时更倾向于拥有较为规则的孔隙形态,或者是由于在成岩演化过程中对温度与压力变化较为不敏感,更倾向于保持较为规则的形态,而面积较大的纳米孔隙的孔隙形态则更容易被破坏而降低。

4 固体沥青纳米孔隙形态的地质意义

高成熟度富有机质黑色页岩在热演化过程中由于烃类物质的大量生成,往往曾发育超压状态 (郝芳等, 2006), 甲烷气体的大量生成是黑色页岩中异常高压形成的最为重要的原因之一 (Ungerer and Pelet, 1987)。对于已形成异常高压的高热演化程度黑色页岩来说,异常高压的(部分)维持是页岩气保存的充分非必要条件 (图8),也就是说,若高热演化程度黑色页岩中的甲烷气体得以保存,则其层系中的异常高压必然得以(部分)维持;而呈现异常高压状态的高热演化程度的黑色页岩中却不一定具有较好的页岩气潜力 (其中有页岩气保存),这也能够解释小部分具有超高压地层压力的黑色页岩层系却仅有较低的页岩气产量 (图9)。

由于烃类物质的热裂解主要发生于高一过成熟阶段,固体沥青纳米孔隙大量生成/发育的阶段与甲烷大量生成的阶段吻合,同时由于具有高孔隙度及比表面积,固体沥青对于游离气、吸附气

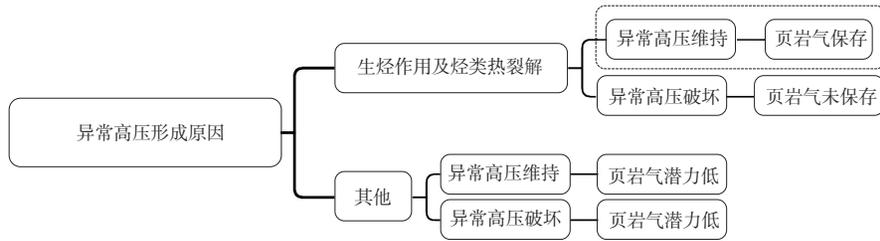
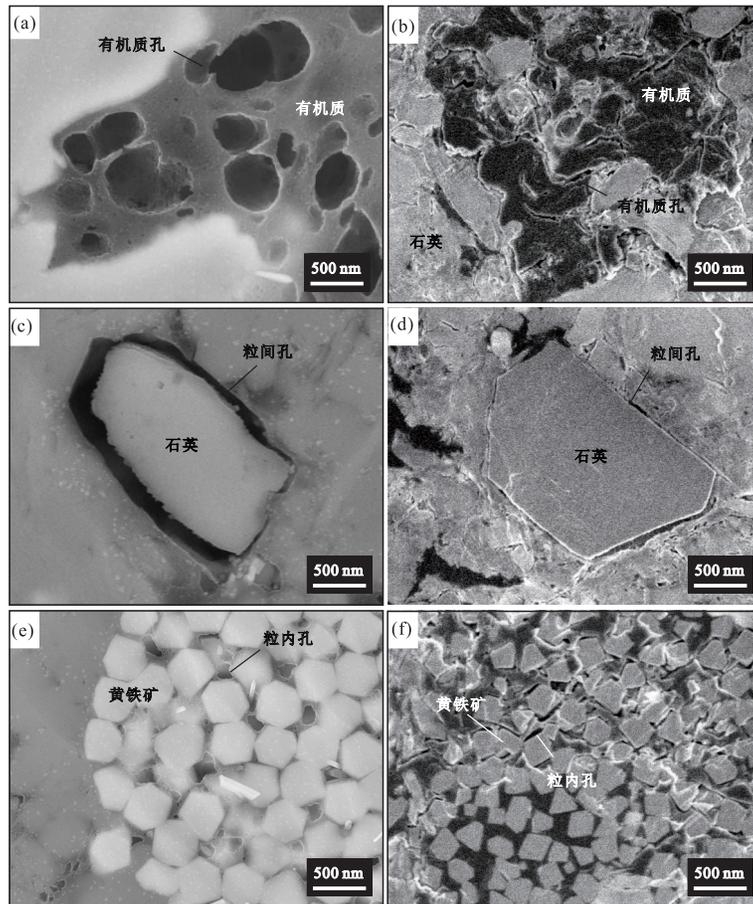


图8 高热演化程度黑色页岩异常高压维持与页岩气保存

Fig. 8 Overpressure and shale gas preservation of high-mature black shales



(a) 页岩气产层中呈圆形或椭圆形的有机质孔, B井; (b) 富有机质页岩中的呈裂缝形的有机质孔, A井; (c) 页岩气产层中的粒间孔, B井; (d) 富有机质页岩中的粒间孔, A井; (e) 页岩气产层中草莓状黄铁矿内部的粒内孔, B井; (f) 富有机质页岩中草莓状黄铁矿内部的粒内孔, A井

图9 页岩气产层与超深层泥页岩的孔隙SEM图像

Fig. 9 Comparison of organic matter pores, interparticle pores, and intraparticle pores between economically producing gas shale and superdeeply buried shale (revised from Jiao et al., 2018b)

乃至溶解气的储集均有重要贡献, 是甲烷在黑色页岩中最为重要的储集空间之一 (Liu et al., 2017)。前已述及, 黑色页岩中纳米孔隙的形态受其赋存位置 (孔隙类型)、有机质显微组分、埋藏深度、热成熟度及孔隙尺寸等因素综合控制。固体沥青中的纳米孔隙分布于单一显微组分当中,

从孔隙类型来看属于有机质孔, 就孔隙成因而言绝大部分与烃类物质的热裂解相关, 成因类型单一, 其初始形态稳定, 以近圆形和椭圆形为主 (Nie et al., 2018; Löhner et al., 2015), 在本文涉及到的因素当中, 而其形态只受到埋藏深度的影响。通常来说, 埋藏深度的不断增加会令上覆地层压

力不断增大,黑色页岩层系需要很大的孔隙压力才能够(部分)维持异常高压状态,否则地层有效应力大于地层破裂压力则会导致孔隙压力周期性渗漏(du Rouchet, 1981; Caillet, 1993; 邵墨一等, 2019)或连续渗漏。对于高成熟度富含有机质黑色页岩来说,渗漏的主体极有可能是甲烷气体,而有机质孔是甲烷在黑色页岩中最为重要的储集空间之一(Hu et al., 2017),黑色页岩层系渗漏的甲烷中势必会有(大)部分是通过固体沥青纳米孔隙中所储集的。目前仍保存有大量甲烷气体的固体沥青纳米孔隙很可能由于其很高的孔隙压力而维持其近圆形或椭圆形的原始形态;而甲烷气体已全部或部分泄露的固体沥青纳米孔隙则势必会靠缩小孔隙体积和/或充填其他流体从而增大孔隙压力不至于被全部压扁塌陷,在非均匀的地层应力条件下,往往会造成孔隙的变形。因此,从理论上而言,固体沥青纳米孔隙形态代表着高过成熟页岩气储层中主体储集空间所处压力环境。黑色页岩孔隙形态在页岩气产层和超深层两种极端状况下的对比(图9)及已有的页岩气产能和固体沥青纳米孔隙形态的定性研究(叶玥豪, 2018)均支持固体沥青纳米孔隙形态是地层所处压力环境的指示标志的观点,但固体沥青纳米孔隙特征(特别是孔隙形态)随其孔隙压力的演化特征及利用固体沥青纳米孔隙形态特征表征其所在层系异常高压维持及页岩气保存状况尚需进一步详细研究。

5 结论

黑色页岩纳米孔隙形态受孔隙类型(赋存位置),有机质显微组分,地层埋藏深度,热成熟度及孔隙尺寸等因素综合控制,具体体现在:(1)黑色页岩中有机质孔、粒间孔和粒内孔所占比例、孔径、孔隙分布与孔隙形态具有明显差异,反映这三类孔隙随成岩作用的演化存在明显差异;(2)不同显微组分中的有机质孔特征差异较大。由于固体沥青纳米孔隙以热成因孔为主,因此比其他显微组分中的纳米孔隙更加规则;(3)在黑色页岩成岩演化过程中,与埋藏深度密切相关的压实作用很可能在垂向上压缩孔隙,一方面令孔径缩小,另一方面让孔隙形态往狭长—裂缝形发展;(4)有机质热演化会影响黑色页岩中有机

质孔特征。随着热成熟度不断增大,特别是 $R_o > 1.5\%$ 以后,由于甲烷气体的大量生成,有机质中的热成因孔大量出现,在有机质孔中的比例不断升高,使有机质孔的形状系数总体呈增高趋势;(5)黑色页岩中尺寸更小的孔隙形态往往比尺寸更大的孔隙更加规则,其原因可能是尺寸更小的孔隙更倾向于形成较为规则的形态,也可能是尺寸更小的孔隙在成岩演化过程中对温度与压力变化更为不敏感,因而倾向于保持较为规则的形态。

初步研究显示黑色页岩固体沥青中纳米孔隙的形态很可能是地层所处压力环境的指示标志,但固体沥青纳米孔隙形态随孔隙压力的演化模式及利用固体沥青纳米孔隙形态表征其所在层系异常高压维持状况及页岩气保存状况尚需进一步研究。

参考文献 (References):

- 郝芳, 邹华耀, 方勇, 等. 2006. 超压环境有机质热演化和生烃作用机理[J]. 石油学报, 27(5): 9-18.
- 贺儒良, 贾望鲁, 彭平安. 2018. 排-留过程对富有机质页岩纳米孔隙发育影响的热模拟实验研究[J]. 地球化学, 47(5): 575-585.
- 焦堃. 2015. 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.
- 焦堃, 叶玥豪, 刘树根, 等. 2017. 四川盆地超深层泥页岩纳米孔隙特征及其地质意义[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 44(2): 129-138.
- 刘树根, 曾祥亮, 黄文明, 等. 2009. 四川盆地页岩气藏和连续型-非连续型气藏基本特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 36(6): 578-592.
- 刘树根, 邓宾, 钟勇, 等. 2016. 四川盆地及周缘下古生界页岩气深埋藏-强改造独特地质作用[J]. 地学前缘, 23(1): 11-28.
- 马中良, 郑伦举, 徐旭辉, 等. 2017. 富有机质页岩有机孔隙形成与演化的热模拟实验[J]. 石油学报, 38(1): 23-30.
- 邵墨一, 吴河勇, 梁晓东, 等. 2019. 松辽盆地中浅层幕式排烃与断距增长耦合[J]. 地球科学, 44(2): 551-558.
- 杨金朝, 夏嘉, 王思波, 等. 2016. 过成熟页岩孔隙结构变化的石英管热模拟研究[J]. 地球化学, 45(4): 407-418.
- 叶玥豪. 2018. 四川盆地五峰-龙马溪组页岩储层形成机理[D]. 成都: 成都理工大学.
- 张鹏飞, 卢双舫, 李俊乾, 等. 2018. 基于扫描电镜的页岩微观孔隙结构定量表征[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 42(2): 19-28.
- Afsharpoor A and Javadpour F. 2016. Liquid slip flow in a network of shale noncircular nanopores [J]. Fuel, 180: 580-590.
- Caillet G. 1993. The caprock of the Snorre Field, Norway: A possible leakage by hydraulic fracturing [J]. Marine and Petroleum Geology, 10(1): 42-50.
- Cao T, Song Z, Wang S, et al. 2016. Characterization of pore structure and fractal dimension of Paleozoic shales from the northeastern Sichuan Basin, China [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 35: 882-895.
- Chalmers G and Bustin R M. 2007. The organic matter distribution and methane capacity of the lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada [J]. International Journal of Coal Geology, 70(1-3Sp. Iss. SI): 223-239.
- Clarkson C R, Freeman M, He L, et al. 2012. Characterization of tight gas

- reservoir pore structure using USANS/SANS and gas adsorption analysis [J]. *Fuel*, 95(1): 371–385.
- Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, et al. 2012. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity [J]. *International Journal of Coal Geology*, 103(SI): 26–31.
- du Rouchet J. 1981. Stress fields, a key to oil migration [J]. *AAPG Bulletin*, 65(1): 74–85.
- Giffin S, Littke R, Klaver J, et al. 2013. Application of BIB-SEM technology to characterize macropore morphology in coal [J]. *International Journal of Coal Geology*, 114: 85–95.
- Guo H, Jia W, Peng P, et al. 2017. Evolution of organic matter and nanometer-scale pores in an artificially matured shale undergoing two distinct types of pyrolysis: A study of the Yanchang Shale with Type II kerogen [J]. *Organic Geochemistry*, 105: 56–66.
- Hu H, Hao F, Lin J, et al. 2017. Organic matter-hosted pore system in the Wufeng-Longmaxi (O3w-S11) shale, Jiaoshiba area, Eastern Sichuan Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 173: 40–50.
- Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. *Aapg Bulletin*, 91(4): 475–499.
- Jiao K, Yao S, Liu C, et al. 2014. 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*, 128–129: 1–11.
- Jiao K, Yao S, Zhang K, et al. 2018a. The evolution of nanopores and surface roughness in naturally matured coals in South China: An atomic force microscopy and image processing study [J]. *Fuel*, 234: 1123–1131.
- Jiao K, Ye Y, Liu S, et al. 2018b. Characterization and evolution of nanoporosity in superdeeply buried shales: A case study of the Longmaxi and Qiongzhusi Shales from MS well #1, north Sichuan basin, China [J]. *Energy & Fuels*, 32(1): 191–203.
- Klaver J, Desbois G, Urai J L, et al. 2012. BIB-SEM study of the pore space morphology in early mature Posidonia Shale from the Hils area, Germany [J]. *International Journal of Coal Geology*, 103(SI): 12–25.
- Klaver J, Desbois G, Littke R, et al. 2015. BIB-SEM characterization of pore space morphology and distribution in postmature to overmature samples from the Haynesville and Bossier Shales [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 59: 451–466.
- Klaver J, Desbois G, Littke R, et al. 2016. BIB-SEM pore characterization of mature and post mature Posidonia Shale samples from the Hils area, Germany [J]. *International Journal of Coal Geology*, 158: 78–89.
- Liu B, Schieber J and Mastalerz M. 2017. Combined SEM and reflected light petrography of organic matter in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian) in the Illinois Basin: A perspective on organic pore development with thermal maturation [J]. *International Journal of Coal Geology*, 184: 57–72.
- Liu C, Shi B, Zhou J, et al. 2011. Quantification and characterization of microporosity by image processing, geometric measurement and statistical methods: Application on SEM images of clay materials [J]. *Applied Clay Science*, 54(1): 97–106.
- Löhr S C, Baruch E T, Hall P A, et al. 2015. Is organic pore development in gas shales influenced by the primary porosity and structure of thermally immature organic matter? [J]. *Organic Geochemistry*, 87: 119–132.
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. 2012. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores [J]. *Aapg Bulletin*, 96(6): 1071–1098.
- Nie H, Jin Z and Zhang J. 2018. Characteristics of three organic matter pore types in the Wufeng-Longmaxi Shale of the Sichuan Basin, Southwest China [J]. *Scientific Reports*, 8(1): 1–11.
- Ritter N and Cooper J. 2009. New resolution independent measures of circularity [J]. *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, 35(2): 117–127.
- Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. 1994. Recommendations for the characterization of porous solids [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8): 1739–1758.
- Sezer G I, Kambiz R, Bekir K, et al. 2008. Image analysis of sulfate attack on hardened cement paste [J]. *Materials & Design*, 29(1): 224–231.
- Shi C, Cao J, Tan X, et al. 2018. Hydrocarbon generation capability of Sinian-Lower Cambrian shale, mudstone, and carbonate rocks in the Sichuan Basin, southwestern China: Implications for contributions to the giant Sinian Dengying natural gas accumulation [J]. *AAPG Bulletin*, 102(5): 817–853.
- Shi C, Cao J, Tan X, et al. 2017. Discovery of oil bitumen co-existing with solid bitumen in the Lower Cambrian Longwangmiao giant gas reservoir, Sichuan Basin, southwestern China: Implications for hydrocarbon accumulation process [J]. *Organic Geochemistry*, 108: 61–81.
- Soroushian P and Elzafraney M. 2005. Morphological operations, planar mathematical formulations, and stereological interpretations for automated image analysis of concrete microstructure [J]. *Cement & Concrete Composites*, 27(7–8): 823–833.
- Sun M, Yu B, Hu Q, et al. 2017. Pore connectivity and tracer migration of typical shales in south China [J]. *Fuel*, 203: 32–46.
- Sun M, Yu B, Hu Q, et al. 2018. Pore structure characterization of organic-rich Niutitang shale from China: Small angle neutron scattering (SANS) study [J]. *International Journal of Coal Geology*, 186: 115–125.
- Ungerer P and Pelet R. 1987. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. *Nature*, 327: 52–54.
- Wang J, Chen L, Kang Q, et al. 2016. Apparent permeability prediction of organic shale with generalized lattice Boltzmann model considering surface diffusion effect [J]. *Fuel*, 181: 478–490.
- Wu K, Chen Z and Li X. 2015. Real gas transport through nanopores of varying cross-section type and shape in shale gas reservoirs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 281: 813–825.
- Yang F, Ning Z, Wang Q, et al. 2016. Pore structure of Cambrian shales from the Sichuan Basin in China and implications to gas storage [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 70: 14–26.
- Zhang R, Ning Z, Yang F, et al. 2015. Impacts of nanopore structure and elastic properties on stress-dependent permeability of gas shales [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26: 1663–1672.
- Zou C, Yang Z, Dai J, et al. 2015. The characteristics and significance of conventional and unconventional Sinian-Silurian gas systems in the Sichuan Basin, central China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 64: 386–402.