

陈维堃, 腾格尔, 张春贺, 等. 页岩纳米有机孔结构表征技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 906-919.

CHEN Weikun, Tenger, ZHANG Chunhe, et al. A Review of Research Progress on Characterization Technology of Nano Organic Pore Structure in Shale[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 906-919. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202111170175.

## 页岩纳米有机孔结构表征技术研究进展

陈维堃<sup>1,2</sup>, 腾格尔<sup>1,2\*</sup>, 张春贺<sup>1,2</sup>, 方睿慧<sup>1,2</sup>, 张聪<sup>1,2</sup>, 白名岗<sup>1,2</sup>, 王梓<sup>1,2</sup>, 夏响华<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质调查局非常规油气地质重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083)

**摘要:**页岩气开发利用已成为保障国家能源安全和实现全球碳中和目标的重要路径。页岩气储层是页岩气勘探开发的直接目的层,是以有机孔为主的纳米孔隙系统,具有源储一体、低孔低渗和非达西流动等特性,对其评价需要突破传统的无机孔隙评价思路的束缚和纳米尺度表征技术的瓶颈,采用更高精度、高分辨率的实验技术表征纳米孔隙并刻画有机孔,已成为页岩气储层研究和实验技术攻关的焦点。有机孔于2009年在北美Barnett页岩中首次发现以来,对其表征技术和发育特征研究进展显著:①建立了多尺度多类型的纳米孔隙表征技术,其中以压汞-吸附联合测定法和脉冲衰减法为主的微观结构定量表征技术,可准确获得孔径为0.35~10000nm、渗透率<1 $\mu$ D范围内页岩物性和全孔径分布的定量参数;以场发射扫描电镜和显微计算机断层扫描(CT)技术为主的高分辨率显微镜扫描则形成了纳米孔隙的多尺度结构重构技术,可提供二维-三维图像信息;②有机孔的形成演化受有机质类型和成岩演化等诸多因素协同控制,揭示各影响因素间的内在联系及有机质分子结构的物理演化规律是查明页岩储层非均质性的关键,初步认为有机孔形成与保持的实质在于成烃过程中分解与缩合反应竞争的空间效应;③前人建立了一系列干酪根和沥青结构模型,为分子层面上研究有机孔成因机制和演化规律提供了理论基础,透射电镜、原子力显微镜能够立体观测分子空间排列和微观结构内部形态,从纳米尺度上认识有机孔形成与保存机制成为可能;④原位结构成像与成分扫描技术联用,储层描述、成分分析与数字岩心融合,向结构与成分、孔渗性与脆延性一体化动态评价发展,实现微观结构分析到宏观大数据预测的跨越,以满足页岩气地质-工程一体化高效勘探开发的需要。

**关键词:**页岩气;有机孔;脉冲衰减法;透射电镜;分子结构

**要点:**

- (1) 十年来随着纳米尺度物性定量分析与结构成像技术的发展,实现了页岩纳米孔隙表征和有机孔精细刻画。
- (2) 页岩储层非均质性主控因素是页岩气储层评价面临的重要挑战。
- (3) 多类型多尺度实验技术联用及数据融合是实现页岩储层物性-结构-成分一体化定量表征、动态评价与智能预测的重要途径。

**中图分类号:** O657.31

**文献标识码:** A

自2006年以来“页岩气革命”快速发展,美国通过页岩气大规模商业开采实现了能源独立<sup>[1-2]</sup>,中国基于地质理论创新和工程技术的突破发现了数处千亿方级页岩气田<sup>[3-4]</sup>,页岩气成为天然气增储上产和实现碳中和目标的重要途径。

页岩气是以游离态、吸附态赋存于非常规油气储层——富有机质页岩的一种天然气资源,其特殊性在于源储一体和纳米孔隙<sup>[2-5]</sup>,是烃源岩内有机孔、矿物粒间孔和粒内孔等组成的纳米级孔喉网络系统,具有超低孔渗性(孔隙度<10%,渗透率

收稿日期: 2021-11-17; 修回日期: 2022-02-18; 接受日期: 2022-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目“FIB-TEM-ASM原位研究页岩有机质结构演化与成孔机制”(42172171)

第一作者: 陈维堃, 硕士, 助理工程师, 主要从事沉积储层方面的实验分析和研究工作。E-mail: 1059687070@qq.com。

通信作者: 腾格尔, 博士, 研究员, 主要从事地球化学与石油地质综合研究和实验地质研究。E-mail: tenggeer@mail.cgs.gov.cn。

<1 $\mu$ D),多为微孔(孔径 $\leq$ 2nm)和介孔(孔径介于2~50nm),宏孔(孔径>50nm)次之,其中天然气聚集及流动受分子间作用力和毛细管力控制,呈非达西流动特性。针对页岩储层的这些特性,采用砂岩和碳酸盐岩储层的评价技术显然难以适用,需要突破传统的无机孔隙评价思路的束缚和纳米尺度表征技术的瓶颈,采用更高精度、更高分辨率和放大倍率的实验技术有效表征纳米孔隙并精细刻画有机孔是页岩气储层评价的核心内容,更是页岩气革命以来油气储层研究的热点。其中,美国学者于2009年采用高分辨率扫描电镜从页岩储层中首次观测到纳米有机孔<sup>[5-7]</sup>,这一里程碑式的发现使纳米孔隙的类型识别、结构表征等关键技术得以取得突破性进展。在此基础上,借助于更多先进的实验技术,在页岩含气性和物性分析技术<sup>[8-9]</sup>以及纳米孔隙的发育特征<sup>[10-12]</sup>、主控因素<sup>[13-15]</sup>等方面陆续取得了重要进展,为页岩气的理论创新、勘探发现和高效开发等提供了关键的实验参数和技术支撑。同时,十几年来来的页岩气勘探实践证实<sup>[16-18]</sup>,中国页岩气地质条件

及孔隙演化过程较北美页岩气复杂,储层非均质性强,特别是随着海相中浅层页岩气向深层、陆相领域拓展,对其储层评价提出了更高的要求,在页岩纳米孔隙的定量表征和精细刻画等方面仍面临着诸多挑战,揭示纳米有机孔的形成与保存机理成为页岩储层非均质性及动态评价亟待解决的关键科学问题。

本文在综合介绍孔隙度、渗透率等页岩储层评价的多尺度多类型实验技术基础上,重点论述纳米孔隙的微观结构表征技术进展,探讨有机孔形成演化机理的认识及其面临的实验技术瓶颈和可能的解决途径,旨在为页岩气差异富集规律的深化认识、页岩储层非均质性及地质甜点预测等提供有益信息。

## 1 页岩纳米孔隙及有机孔的表征技术

### 1.1 页岩纳米孔隙的表征技术

目前,围绕页岩纳米孔隙,初步建立了页岩储层的孔隙度、渗透率和孔隙结构的多类型多尺度实验技术系列。如图1所示,根据实验类型和原理分为物理实验技术和成像分析技术两大类型,前者主要

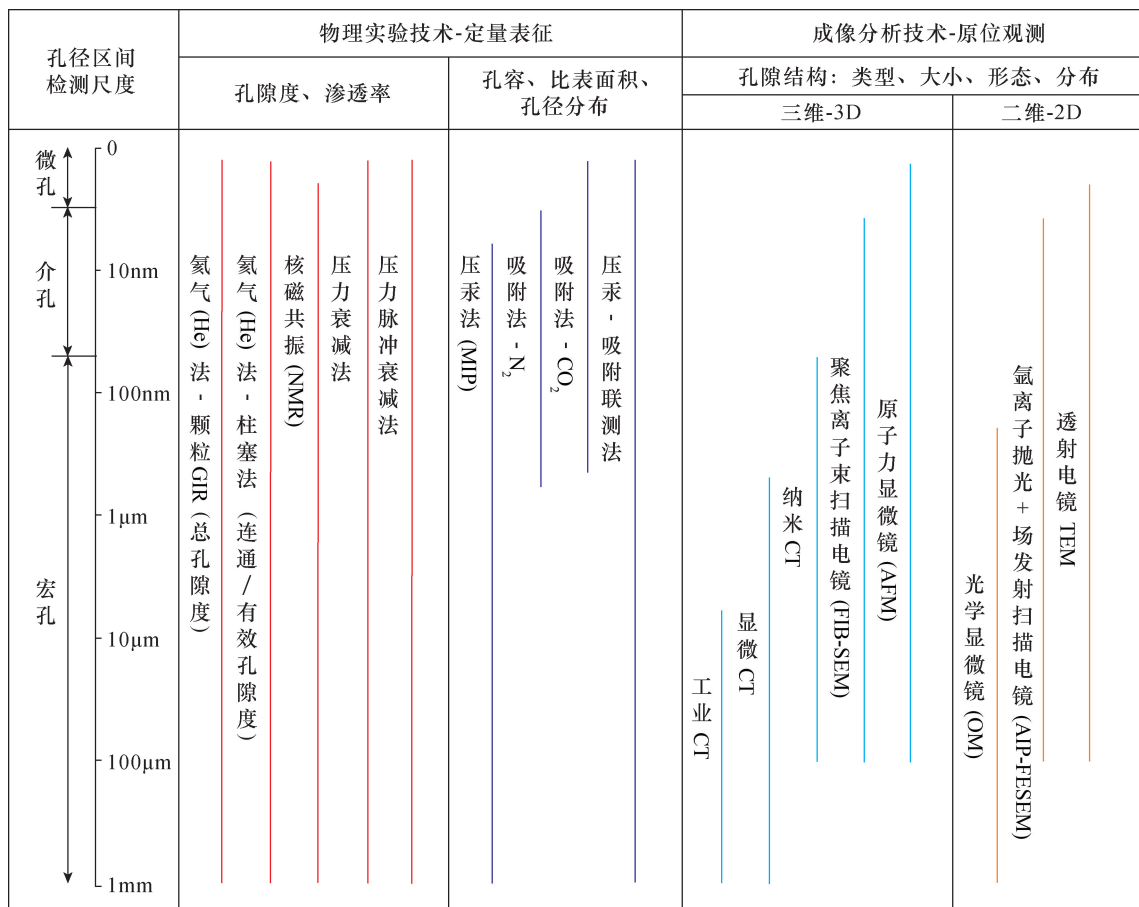


图 1 多尺度、多类型的页岩物性及微观结构实验分析技术系列

Fig. 1 Multi-scale and multi-type experimental analysis technology series of shale physical properties and microstructure

对岩石物性开展定量的物理实验分析,后者对孔喉结构进行显微镜原位观察和图像分析。二者按照检测内容和尺度进一步分为不同类型的分析方法,因仪器性能和实验原理的差异性,在观测尺度、定量精度上各有特色,形成了相应的多尺度实验技术系列,为页岩气储层评价、储量计算和甜点预测等提供关键的实验数据。

### 1.1.1 纳米孔隙的定量表征技术

基于传统的储层物性实验测试方法,通过关键技术的开发、实验装备或流程的改进等,建立了页岩物性和孔喉结构的定量表征技术,实验测试内容包括以下三个方面。

(1)页岩孔隙度测定。页岩孔隙度测定与常规储层孔隙度测定无本质区别,只是针对页岩的致密性选择气体注入法进行测量。由于氦气(He)具有惰性,分子量又小,一般认为基于波义尔定律测定的氦气孔隙度代表了页岩中全尺寸孔隙的值。因此,氦气法成为页岩孔隙度表征的基本方法,专门制定了《页岩氦气法 孔隙度和脉冲衰减法 渗透率的测定》(GB/T 34533—2017)的国家标准。值得关注的是,无论按照传统的岩心分析标准方法 GB/T 29172—2012,还是新的标准方法 GB/T 34533—2017 进行测定,页岩孔隙度检测结果基本不具有可重现性。根据四川盆地志留系页岩气储层孔隙度( $\Phi$ )的重复性实验研究,页岩孔隙度测定需要关注两个关键:一是压力平衡时间,在样品中注入氦气后,页岩样品需要较长的平衡时间(30min至数小时),因平衡时间不同,孔隙度检测结果也不同,如同一个样品在平衡时间10min时 $\Phi$ 为4.89%,30min时 $\Phi$ 为5.82%,50min时 $\Phi$ 为6.08%,表明平衡时间短孔隙度偏小,平衡时间长则受实验环境影响,故视样品情况需要选择合理的平衡时间;二是,第1次分析结果更为符合原始特征,按照相同的平衡时间对同一样品孔隙度重复测试,第1次与第2次检测结果差距较大,如平衡时间在10min时第1次 $\Phi$ 为6.29%,第2次 $\Phi$ 为5.15%,第3次 $\Phi$ 为5.05%,表明第1次进气过程中部分气体滞留于纳米孔隙中,导致第2次、第3次孔隙度偏小。这些是页岩纳米孔隙系统造成的纳米尺度效应,与高比表面积的微孔吸附性和孔喉结构复杂的微孔-介孔的毛管压力作用有关,更是页岩储层特有的、与常规油气储层本质差异所在。因此,上述第2次、第3次检测难以重现第1次检测结果,后面两次检测数据彼此相对接近,但结果均偏离了实际地质特征。其他

类似研究结果<sup>[19-20]</sup>也显示,页岩孔隙度测定普遍存在此类问题。显然,页岩孔隙度的测定在实验方法和技术标准上仍有待于进一步完善和提升。

近年来,基于岩石孔隙中流体的核磁特性及其对不同大小孔隙在数量上和尺度上的响应特征,核磁共振技术(NMR)作为砂岩、碳酸盐岩储层孔隙度的重要测定方法已拓展应用至页岩储层孔隙度和孔隙结构的定量测定,尤其在勘查现场发挥出其快速、无损的测量优势而越来越受到广泛关注<sup>[21-22]</sup>。需要指出的是,核磁共振孔隙度一般低于氦气孔隙度,原因在于NMR限于页岩饱和水状态下孔隙度测定,主要测定亲水固体(如黏土矿物)表面吸附水和毛细管束缚水等,对亲烃疏水性的有机孔的测量可能存在局限性。这一问题对以有机孔为主的页岩储层评价将产生较大影响,如何突破此类技术瓶颈是NMR下一步重点攻关的方向。

(2)页岩渗透率测定。页岩储层具有超低渗透率和非达西流渗流特性,基于达西定律和流体流量的传统的稳态法测试技术则难以满足页岩渗透率精确测定要求。因此,页岩渗透率一般采用非稳态法测定,包括压力衰减法和压差脉冲衰减法<sup>[23]</sup>,其核心是利用样品前后端压差-时间变化曲线来计算渗透率,并非用传统的流量计计量。其中,脉冲衰减法是由美国天然气研究协会(Gas Research Institute)主导的页岩渗透率和基质渗透率(GRI法)的主要测试方法,由美国岩心公司(Corelab)研制出Poro PDP-200、CMS-300等实验仪器,并广泛应用于国内外实验室的页岩物性测定<sup>[9,24]</sup>。依据上述非稳态法测定技术原理,中国石化自主研发出脉冲衰减法超低渗透率测定仪<sup>[8,25]</sup>,重点突破了压力传感器精度要求,不仅保证了气体压力测量的准确性,而且测试范围达1nD~1mD,能够满足页岩气勘探和国家检测标准要求,从而打破了国外公司对此项实验技术及装备的垄断。目前,脉冲衰减法成为页岩物性的常用检测技术,并制定出中国标准(GB/T 34533—2017)。中国石化无锡石油地质研究所采用此项实验技术和装备完成了来自多个油气公司和科研机构的大量页岩样品的渗透率测定,特别是针对四川盆地志留系页岩开展了不同有效应力下垂直和平行层理方向的脉冲渗透率测定<sup>[26-27]</sup>,查明了不同类型页岩储层的纵横向渗透率发育特征及主控因素,为页岩气储层和保存条件的定量评价等提供了重要依据。

(3)纳米孔隙结构的定量表征。压汞法和气体



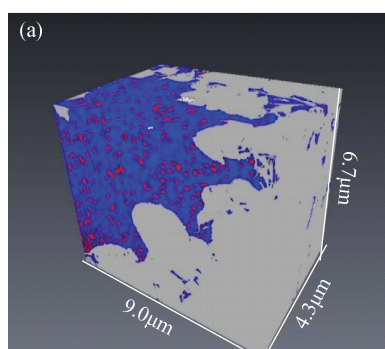
吸附法是常用的油气储层孔体积、孔径和比表面积测定方法,受实验技术原理和页岩孔喉结构的影响,此两种方法对页岩孔径的测试范围及精度不同,采用同一种方法难以有效地分析页岩全孔径分布特征。如压汞法依靠外加压力使汞克服表面张力进入页岩孔隙来测定孔容、孔径分布,适用于宏孔和介孔;而气体吸附法主要利用毛细凝聚现象和体积等效代换的原理测定页岩的孔径分布及孔体积,根据所测孔径范围的不同又分为氮气( $N_2$ )吸附和二氧化碳( $CO_2$ )吸附法,适用于微孔-介孔测定。因此,通过两种测试流程的完善和数据的融合,建立了页岩全孔径分布的压汞-吸附联合测定方法<sup>[8,24]</sup>,即采用压汞法、吸附法分别测定页岩不同范围孔径,以总孔率参数为基准,将二者孔径分布以合适的衔接点归一化计算,得到0.35~10000nm范围内孔隙的孔径分布(图1)。通常采用 $CO_2$ 法测定微孔, $N_2$ 吸附法测定介孔,压汞法测定宏孔,通过三者实验数据的有效衔接获得更为准确的页岩纳米孔隙系统的全孔径分布特征<sup>[8,24,28-29]</sup>。目前,页岩全孔径分布的压汞-吸附联合测定方法是页岩纳米孔隙结构包括比表面积、孔容和孔径分布定量表征的最有效的实验技术,已成为国际上页岩储层的定量表征和精细刻画的必选检测项目。

### 1.1.2 纳米孔隙的成像表征技术

基于不同类型的超高分辨率的显微镜扫描技术,形成了页岩纳米孔隙结构的二维、三维成像分析和原位观测技术,包括能够从微米至纳米尺度上多维度精细刻画页岩纳米孔隙的场发射扫描电镜(FESEM)、聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)和显微-纳米级X射线-电子计算机断层扫描(CT)等关键实验技术(图1)。其中,FESEM对页岩样品的原位

观测可获得纳米孔隙的二维图像信息,包括孔隙类型、形态、大小和分布等<sup>[6-7,30-32]</sup>,联用聚焦离子束系统(FIB)的纳米切割技术,即FIB-SEM,对纳米孔隙的这些结构特征可以进一步三维重构并立体动态展示<sup>[33-34]</sup>。近年来,利用FESEM上配备的图像拼接技术(MAPS)对页岩样品进行大视域、大面积扫描,取得数百微米或更大区域的高分辨率全貌图像及其孔隙大小、面孔隙率等定量参数,可为页岩储层精细描述和非均质性分析提供更具代表性和全面的孔隙信息,使得FESEM成为目前应用最为广泛的页岩孔隙图像分析方法。但是,此类图像分析技术的最高分辨率(或有效识别的孔径范围)一般为5nm以上(图2),即使对样品进行氩离子精细抛光,也难以有效识别小于5nm的孔隙,故扫描电镜成像分析只限于该孔径范围内孔隙,其测量值一般低于上述物理方法的测定值,这是在图像分析技术中普遍存在的亟待解决的技术难题。

CT技术则借助于三维成像及数字岩心重构技术优势一直被广泛应用于油气储层评价,按其观测尺度可分为工业CT、显微CT和纳米CT(图1)。其中,工业CT是国内外油气钻井岩心的数字化采集与保存、页岩储层裂缝观测的主流技术设备;显微、纳米CT是具有高分辨率的三维成像技术,二者分辨率分别优于50nm、10nm,也能够有效识别页岩储层中孔径大于10nm以上的纳米孔隙的三维空间结构特征,可原位观测孔喉立体分布形态及孔径大小、有机质面孔率等定量参数,对页岩储层评价<sup>[35-37]</sup>和连通性分析<sup>[14]</sup>发挥着越来越重要作用。特别是,三种CT与FESEM、FIB-SEM组合形成从毫米-微米-纳米级不同尺度的数字岩心技术系列<sup>[38]</sup>,并与微区矿物定量分析<sup>[39]</sup>、荧光光谱<sup>[40]</sup>和高光谱<sup>[41]</sup>等不同



像素分辨率9nm; 红: 孔隙; 蓝: 有机质;  
灰: 基质矿物; 白: 黄铁矿

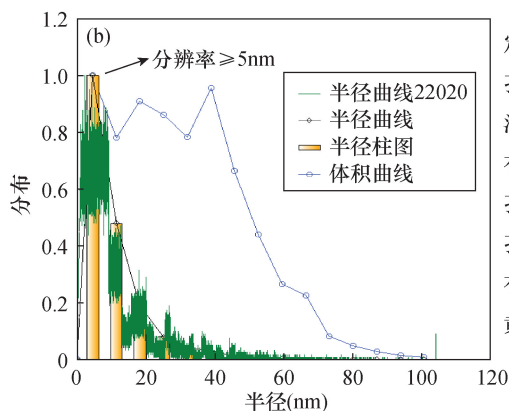


图2 页岩孔隙结构的(a)FIB-SEM三维重构与(b)定量分析

Fig. 2 (a) FIB-SEM 3D reconstruction and (b) quantitative analysis of shale pore structure

尺度的岩石化学、矿物成分分析为主的原位光谱扫描技术联用,对易于风化破坏的页岩岩心孔隙、裂缝与成分一体数字化保存及深度开发利用具有重要意义,是有望打破微观评价到宏观预测的壁垒,实现多类型多尺度实验技术的深度融合与大数据预测的重要方向之一。

## 1.2 有机孔的纳米表征技术

页岩气勘探证实<sup>[2-5,12-13]</sup>,有机孔是北美和中国南方海相页岩气储层的主要孔隙类型,是页岩气富集的关键要素之一。在页岩气勘探早期,基于页岩气吸附机理研究,发现了页岩中具有丰富的纳米孔隙,干酪根的含量越高,微孔越发育,随成熟度增高而增加,提出了沉积有机质是页岩微孔的主要贡献者<sup>[42-43]</sup>。基于 FESEM 直接观察页岩纳米有机孔的相关成果初次报道于 2010 年北美有关非常规油气国际会议<sup>[6-7]</sup>,使油气储层研究由毫米-微米尺度带入纳米尺度,从砂岩、碳酸盐岩等无机孔隙拓展至有机质孔隙,引起了学者广泛关注。之后, Loucks 等(2012)<sup>[10]</sup>系统报道了北美页岩气储层的 FESEM 研究成果,发现 3 种类型的纳米孔隙,其中以赋存于有机质颗粒内孔隙最为发育,孔隙度高达 20.2%,呈不规则状,孔径为 5~750nm。邹才能等(2011)<sup>[44]</sup>在中国非常规油气储层研究中应用 FESEM 与显微 CT 技术首次发现了油气纳米孔隙,包括页岩中的纳米有机孔,提出纳米孔隙系统的发现,改变了微米级孔隙是油气储层唯一微观孔隙的传统认识,对于认识非常规油气连续聚集机理和扩展能源类型、增加资源潜力具有重要的科学意义。

纳米科技是指在纳米尺度上研究物质的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科的科学和技术。随着纳米技术的不断创新发展,特别是高分辨率电子和原子显微分析、X 射线衍射和核磁共振等尖端技术的突破性发展,从纳米尺度或分子与原子层次上探索地球科学领域诸多奥秘成为现实,跨入了纳米地球科学时代<sup>[45]</sup>。近年来,这些纳米技术在油气勘探开发领域日益彰显出广阔的应用前景<sup>[46-47]</sup>。例如, FIB-SEM 和 CT 技术是在页岩储层描述中应用广泛的纳米技术,可获得纳米有机孔的大小、形态等图像信息,但其有效分辨率仍有限,并以表面成像为主(图 2),还不能全面反映纳米孔喉特征,更不能透视纳米孔隙的内部结构。值得关注的是,透射电镜、原子力显微镜等纳米技术在超高分辨率和内部结构的原位、三维观测等具有独特优势,可能为分子尺度上探索纳米有机孔成因机制和原位观测纳米

孔隙内部结构演化提供新的技术途径。

### 1.2.1 纳米结构原位观测技术——透射电镜

透射电镜(TEM)是纳米结构原位研究的关键技术。第一台 TEM 诞生于 20 世纪 30 年代,一经问世,随即成为生命科学和固体物质微观分析最强大的仪器之一。发展至今,TEM 实现了超微区(<1nm)形貌、晶格结构、原子结构和化学成分的研究<sup>[48-49]</sup>。TEM 被广泛应用于煤和干酪根结构的原位研究,发现了某些镜质体中存在层状超微结构<sup>[50]</sup>,观察到富氢镜质体中富含超微类脂体<sup>[51]</sup>,揭示了煤的堆垛层层数和芳香片层的大小随煤阶显示显著差异<sup>[52]</sup>,并结合 X 射线衍射和核磁共振等技术,建立了不同类型干酪根的结构模型<sup>[53-55]</sup>,尝试应用于划分干酪根类型<sup>[56]</sup>。

TEM 在油气储层样品中的应用鲜有报道,原因在于岩石样品结构成分的复杂性、非均质性以及 TEM 样品制备的特殊要求。适用于 TEM 分析的样品必须是微米尺寸大小(直径 $\leq 1\mu\text{m}$ )和纳米尺寸厚度(切片厚度 $< 200\text{nm}$ )。因此,精准制备适合 TEM 观测的超薄样品,一直是制约 TEM 在地球科学领域应用的瓶颈。同时,样品观测视域小,影响了样品代表性和检测有效性,对油气储层描述尤为关键。尽管如此,TEM 是目前唯一有望透视有机孔内部结构演化特征的关键技术,分子空间结构的 TEM 高分辨三维观测更有助于推动有机质孔隙成因机制研究。

### 1.2.2 纳米结构原位观测技术——原子力显微镜

原子力显微镜(AFM)也是纳米结构原位研究的关键技术之一,它的出现为研究物质的微观世界提供了一种新的研究工具,是运用原子间的相互作用力进行检测的超分辨率近场探针显微仪器,对导体、非导体均适用。由于 AFM 可以实时、实空间、原位三维成像,可以观察单个原子层的局部表面结构,而不是体相或整个表面的平均性质。因而,AFM 能够立体观测精细结构包括表面缺陷、吸附体以及表面扩散等动态过程。在图像分析中,AFM 超越了传统仪器单纯平面成像的功能,可提供样品表面动态三维图像和用于分析的量化信息<sup>[57-58]</sup>。AFM 技术自 20 世纪 90 年代被引入煤和干酪根研究以来,开展了其表面形貌和微孔隙特征调查,获得了一些高质量的样品表面的三维立体图像<sup>[59]</sup>。如姚素平等(2011)<sup>[58]</sup>采用 AFM 定量检测了煤纳米孔隙的形态、面孔率和孔径分布特征。AFM 在沥青表面形貌和内部结构研究中亦发挥了重要作用。例如,沥青



的蜂状结构就是利用 AFM 技术发现的<sup>[60]</sup>。Golubev 等(2008)<sup>[61]</sup>对不同演化阶段的天然固体沥青进行了 AFM 观察,揭示了沥青分子结构呈粒状、纤维状混杂排列,而更高成熟度的碳沥青则演变为球形超分子网络结构,组成了各种变质程度沥青的三维网络结构,大分子长度由 250nm 递减到 30nm 左右,为深入探讨有机质的纳米结构演化开创了先河。

近年来,AFM 被尝试应用于页岩孔隙结构研究,初显独特优势<sup>[62-63]</sup>,实现了页岩表面形态的三维成像,反映岩石表面的真实空间结构,呈现的有机质内部结构信息更清晰,一体化显示孔喉结构形态、大小和分布特征,定量分析孔隙大小、深度、渗透率和连通性等,使得页岩纳米孔隙信息更为丰富、直观。

### 1.2.3 纳米加工技术——聚焦离子束

纳米科技的发展离不开纳米加工技术的发展。近年来,聚焦离子束(FIB)技术实现了对岩样的目标区域进行可视条件下的定点微纳米尺度精准切割,超薄试样的成功率获得极大提高,使固体块状样品的 TEM 试样制备不再是一大难题<sup>[64-65]</sup>。特别是,FIB 与 FESEM、TEM 联用的制样和检测系统对物质纳米结构的揭示更加清晰<sup>[49,66]</sup>,不仅实现了纳米孔隙结构的三维重构,提供物性、结构的定量参数,而且在切片厚度薄得足以使电子束穿过(透明)的条件下可以观察内部结构,还适用于多种其他显微学和显微谱学的分析(如同步辐射原位 X 衍射),为页岩有机质分子结构及孔隙演化研究提供了更多前瞻性的技术方案。

## 2 有机孔发育特征、主控因素和成因机制

### 2.1 有机孔发育特征及主控因素

基于上述实验技术,学者们基本掌握了中国南方海相页岩气储层发育特征,显示出强非均质性<sup>[11-12,15-17]</sup>。Zhang 等(2020)<sup>[11]</sup>系统研究了南方海相页岩有机质类型及孔隙,发现了沥青、藻类、凝源类等多种形态不同的有机显微组分,每一种有机质都具有鲜明的孔隙特征,指出沥青和富氢干酪根是有机孔的主要贡献者。

通过南方海相页岩储层的深入研究<sup>[14]</sup>,查明了不同类型页岩纳米孔隙发育的影响因素,认为有机孔来自有机质生烃过程,受制于有机质含量、类型和成熟度,4.0%是有机孔消亡的成熟度门限值,指出成熟度大于 3.5%的页岩层属于页岩气勘探高风险区,其低含气性归因于“先天不足”,烃源岩抬升前就处于开放状态,排烃效率高,芳构化强烈,使得成

熟度升高,孔隙减少。基于勘探实践统计分析,其他学者也提出 3.5%Ro 为页岩气勘探上限<sup>[67]</sup>。近年,研究发现了有机孔发育还受矿物组成<sup>[15,17]</sup>、孔隙压力<sup>[12,68]</sup>、成岩作用<sup>[69]</sup>乃至构造改造<sup>[70]</sup>等多种因素影响,揭示了有机孔形成演化机制的复杂性,深层条件下尤为突出。南方深层页岩气普遍具有“高压、高孔隙度、高含气量”的“超压富气”特征<sup>[71]</sup>,其中高孔隙度的发育归因于页岩有机质的高温热裂解生气成孔贡献<sup>[72-73]</sup>和“石英抗压保孔、流体超压保孔”的有机孔保存机制<sup>[71]</sup>,在无机孔隙广泛被上覆地层机械压实至孔隙度降为 3%以下的情况下,有机质孔隙度仍高达 5%~8%,为大量页岩气原地富集提供了足够的储集空间。

### 2.2 有机质结构及孔隙成因

#### 2.2.1 干酪根和沥青结构

富有机质页岩中的总有机质由干酪根及沥青组成,是油气和有机孔形成的物质基础。干酪根是不溶于有机溶剂的分散有机质,由脂族链或杂原子键联结的缩合环状芳香核组成的一种高分子聚合物,而沥青是可溶于有机溶剂的有机质,由饱和烃、芳烃、胶质和沥青质组成<sup>[74]</sup>。油气生成是在一定地质条件下一种复杂的化学反应过程,干酪根和沥青既是反应物,又是生成物,二者组成与结构演化是反应过程的实质所在。有机孔作为有机质的物理结构和基本属性之一,正是在此过程中伴随二者结构变化而形成演化的<sup>[14,26]</sup>。

为了认识上述化学反应过程,阐明油气生成规律,前人开展了大量的干酪根和沥青结构及其演化研究,并取得重要进展。首先,明确了干酪根和沥青成分和结构复杂,没有固定的物理化学结构,一般采用“平均分子结构”的方法来描述其结构特性,通常为 $\leq 10^{-8}$ m 级,包括各种组成及空间排列、分子聚集状态及动态结构,以及这些结构演化与油气生成的关系,提出油气潜力主要取决于化学结构<sup>[50]</sup>。其次,基于 NMR、X 射线衍射、TEM 和 AFM 等检测技术的不断进步,将干酪根和沥青的结构研究从芳环和桥键结合的一维分析扩展到二维平面形态结构和三维立体网络结构。在建立不同类型干酪根及其不同成熟度的化学结构模型基础上<sup>[53-54]</sup>,借助于计算机技术,提出了干酪根化学结构的三维模型<sup>[75-76]</sup>,使干酪根立体网状交联结构更加可视化,既能直观反映干酪根在受热或成烃过程中两相结构的变化,又能显示干酪根网络中的孔隙结构<sup>[50]</sup>。显然,了解干酪根的分子立体空间结构特征及其变

化规律,是揭示干酪根孔隙成因机制和演化规律的理论基础。

### 2.2.2 有机孔成因机制

在页岩气富集机理研究与储层动态评价中,纳米孔喉系统的形成演化,尤其是有机孔形成与保存机理一直是备受学者关注的关键问题。基于前期的烃源岩评价、生排烃机制和有机孔发育特征研究<sup>[11,28,72,77]</sup>,腾格尔等(2021)<sup>[14]</sup>主要采用 FESEM、激光拉曼和红外光谱等技术,对南方海相页岩干酪根和固体沥青的孔隙形成演化的微观机理开展了探索性研究,初步发现了有机孔的形成演化与干酪根、沥青立体网状交联结构中的脂族链或杂原子键分解释放出更多空间与芳香核重排缩聚形成更加有序聚合体之间的竞争有关,认为有机孔形成与保持的实质在于成烃过程中分解与缩合反应竞争的空间效应,包括大分子空间排列、烃类空间位阻效应和排烃效率等。其中,干酪根表现为更多的纳米微粒(<100nm)的无序排列组合产生棱角状“粒间”孔隙,而沥青孔隙的形成呈现出沥青质组分固结或“沉淀”形成蜂窝状孔隙的固体沥青。然而,有机孔在不同沉积相、演化阶段和保存条件下差异化发育,受制于成熟度、矿物组成和地层压力等诸多因素<sup>[15,68-71]</sup>,使其成因机制和演化过程极为复杂,加之纳米尺度效应<sup>[14]</sup>,使得页岩储层非均质性强烈,尚未查明诸多因素的影响机制,建立纳米有机孔的形成演化模式和更科学有效的精细表征方法仍缺乏基础理论依据,是在页岩气勘探开发中仍未得到根本解决的难题。特别是,至今对有机孔发育的强非均质性尚未给出全面合理的解释和有效表征,不仅给页岩气储层评价和甜点预测带来了挑战,而且指示了纳米孔隙研究不能限于表面形态及发育特征,需从微观组构深入研究纳米孔隙形成演化的基础理论问题。

## 3 有机孔研究面临的挑战

有机孔的形成与保存机制是前沿问题,其研究不同于常规储层研究思维和技术方法,不能用通常宏观的块状物质的性质加以说明,必须采用纳米技术从纳米尺度或分子层面上探索其本质——有机质结构演化。有机孔是页岩有机质包括干酪根和固体沥青的基本组构属性之一,归根结底,有机孔形成与保存取决于二者的物理结构演化,而并非简单的高温裂解生气的分子化学变化过程,使得有机孔成因机制与演化规律研究面临着理论和技术两方面的挑战。

一是理论上,揭开有机质分子空间构型与孔隙间的内在联系,是解决有机孔形成演化问题的根本,这就需要了解页岩有机质的结构性质及演化规律,从分子层面上研究有机质分子聚集状态及其空间排列等,突破有机质生烃理论和研究思路,对传统储层理论模式和研究思路带来的新挑战。如上所述,前人建立了一系列干酪根和沥青结构模型,为了解页岩有机质的结构性质及演化规律并在分子层面上探索有机孔形成演化与保存机理提供了理论基础。目前,受实验技术的限制,加之有机孔限于特征描述和宏观因素影响分析,尚未涉足分子层面的机理研究,这些干酪根和固体沥青的显微组分中未能观察到分子聚集状态、空间排列特征及其与孔隙之间的关系。但是,结合上述干酪根和沥青结构的研究成果所提供的重要的启示和科学依据,可以预见,有机孔形成与保存主要取决于有机质本身的组成与结构,构成纳米孔隙结构的基本单元可能是纳米微粒或聚集态大分子,查明它们的空间排列特征是揭示有机孔的成因机制和内在因素的关键所在。

二是技术上,有机质分子结构演化研究不仅需要分子或原子级的超高分辨率,而且需要能够原位观测内部结构的三维表征技术,目前普遍使用的 FESEM、FIB-SEM 和 CT 等均属于表面形貌的成像技术,还不能满足页岩有机质及其孔隙内部结构和分子空间构型等研究所需的实验技术要求,故有待建立有机质分子结构与孔隙结构联合表征的新技术。近年来,快速发展的纳米技术正在彰显出地球科学领域中广阔的应用潜力,从纳米尺度认识有机孔形成与保存机制成为可能。其中,页岩孔隙的 AFM 研究尚处于起步阶段,但 AFM 具有页岩有机质结构及孔隙演化研究中取得突破性进展的潜力,进一步深入研究将有可能对纳米有机孔成因机制提供一种全新的诠释。特别是,FIB 与 TEM 的联用为有机质纳米结构和孔隙成因机理研究指明了一个重要发展方向。

## 4 发展趋势与建议

随着中国持续加大页岩气勘探开发力度,中浅层勘探、示范性开采向深层领域、地质-工程一体化高效勘探开发加快推进,页岩储层评价及其表征技术作为页岩气勘探开发的核心、关键技术之一,向页岩物性-结构-成分一体化、宏观-动态-大数据预测发展是必然趋势。建议如下。

(1) 基于现有的物理实验与成像分析、页岩岩

心的宏观尺度与纳米孔隙的微观尺度等多类型多尺度实验技术之间的进一步有效衔接与相互印证,一方面通过孔隙结构与页岩成分检测技术联用,由纳米孔隙的微观刻画、静态评价,发展为页岩物性、结构与成分一体化综合评价,实现随埋深变化的页岩孔渗性及脆延性的动态评价;另一方面,借助于当前网络、智能技术,创建多类型多尺度实验大数据及其信息化管理与应用平台,由纳米孔隙描述、成分分析与岩心数字化深度融合,实现实验参数到智能预测的跨越,以满足地质-工程一体化高效勘探开发的需要。

(2)页岩有机质孔隙非均质性强,诸多影响因素之间的相互作用复杂,突破传统的油气储层理论思维和现有的表征技术瓶颈,从有机质分子结构尤其是物理结构演化的角度,借助于FIB、TEM、AFM等超高分辨率的纳米技术,揭示有机质孔隙的成因机制和演化规律,对于深层-超深层、复杂构造区页岩气有效储层评价、甜点预测以及页岩气富集、流动机理的深化认识具有重要意义。

## 5 参考文献

- [1] 金之钧. 页岩革命及其意义[J]. 经济导刊, 2019(10):49-52.  
Jin Z J. Shale revolution and its significance [J]. Economic Herald, 2019(10):49-52.
- [2] Jarvie D M. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale gas assessment [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4):475-499.
- [3] 马永生, 蔡勋育, 赵培荣, 等. 中国页岩气勘探开发理论认识与实践[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4):561-574.  
Ma Y S, Cai X Y, Zhao P R, et al. China's shale gas exploration and development: Understanding and practice [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4):561-574.
- [4] 邹才能, 赵群, 丛连铸, 等. 中国页岩气开发进展、潜力及前景[J]. 天然气工业, 2021, 31(1):1-14.  
Zou C N, Zhao Q, Cong L Z, et al. Development progress, potential and prospect of shale gas in China [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1):1-14.
- [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, 79:848-861.
- [6] Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations [C]//Proceedings of Unconventional Gas Conference. Pittsburgh, Pennsylvania: Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [7] Milner M, McIn R, Petriello J, et al. Imaging texture and porosity in mudstones and shales: Comparison of secondary and ionmilled backscatter SEM methods [C]//Proceedings of Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference. Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [8] 徐旭辉, 申宝剑, 李志明, 等. 页岩气实验地质评价技术研究现状及展望[J]. 油气藏评价与开发, 2020, 10(1):1-8.  
Xu X H, Shen B J, Li Z M, et al. Status and prospect of experimental technologies of geological evaluation for shale gas [J]. Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(1):1-8.
- [9] 王红岩, 周尚文, 刘德勋, 等. 页岩气地质评价关键实验技术的进展与展望[J]. 天然气工业, 2020, 40(6):1-17.  
Wang H Y, Zhou S W, Liu D X, et al. Progress and prospect of key experimental technologies for shale gas geological evaluation [J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(6):1-17.
- [10] 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.
- [11] Zhang W T, Hu W X, Borjigin T, et al. Pore characteristics of different organic matter in black shale: A case study of the Wufeng-Longmaxi Formation in the southeast Sichuan Basin, China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 111:33-43.
- [12] 马新华, 谢军, 雍锐, 等. 四川盆地南部龙马溪组页岩气储集层地质特征及高产控制因素[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(5):841-855.  
Ma X H, Xie J, Yong R, et al. Geological characteristics and high production control factors of shale gas in Silurian Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(5):841-855.
- [13] Curis 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.
- [14] 腾格尔, 卢龙飞, 俞俊杰, 等. 页岩有机质孔隙形成、保持及其连通性的控制作用[J]. 石油勘探与开发,



- 2021,48(4):687-699.
- Tenger,Lu L F, Yu L J, et al. Formation, preservation and connectivity control of organic pores in shale[J]. Petroleum Exploration and Development,2021,48(4):687-699.
- [15] 姜振学,李鑫,王幸蒙,等.中国南方典型页岩孔隙特征差异及其控制因素[J].石油与天然气地质,2021,42(1):41-53.
- Jiang Z X, Li X, Wang X M, et al. Characteristic differences and controlling factors of pores in typical South China shale [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1):41-53.
- [16] 魏志红.富有机质页岩有机质孔发育差异性探讨——以四川盆地五峰组—龙马溪组笔石页岩为例[J].成都理工大学学报(自然科学版),2015,42(3):361-365.
- Wei Z H. Difference of organic pores in organic matter: A case from graptolite shales of Wufeng—Longmaxi Formation in Sichuan Basin, China [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2015, 42(3):361-365.
- [17] 宋岩,高凤琳,唐相路,等.海相与陆相页岩储层孔隙结构差异的影响因素[J].石油学报,2020,41(21):1501-1512.
- Song Y, Gao F L, Tang X L, et al. Influencing factors of pore structure differences between marine and terrestrial shale reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(21):1501-1512.
- [18] 何治亮,聂海宽,胡东风,等.深层页岩气有效开发中的地质问题——以四川盆地及其周缘五峰组—龙马溪组为例[J].石油学报,2020,41(4):379-391.
- He Z L, Nie H K, Hu D F, et al. Geological problems hindering effective development of deep shale gas: Taking Upper Ordovician Wufeng—Lower Silurian Longmaxi Formations in Sichuan Basin and its periphery as an example[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(4):379-391.
- [19] 田华,柳少波,洪峰,等.关于页岩孔隙度与渗透率测定国家标准(GB/T 34533—2017)的思考与建议[J].中国标准化,2018,12(增刊):35-39.
- Tian H, Liu S B, Hong F, et al. Consideration and suggestion on shale porosity and permeability measurement standard (GB/T 34533—2017) [J]. China Standardization, 2018, 12(Supplement):35-39.
- [20] 陈思宇,田华,柳少波,等.致密储层样品体积测量对孔隙度误差的影响[J].石油实验地质,2016,38(6):850-856.
- Chen S Y, Tian H, Liu S B, et al. Influence of bulk volume measurement on porosity error in tight reservoir core plug analysis [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(6):850-856.
- [21] Sun W J B, Zuo Y J, Wu Z H, et al. Fractal analysis of pores and the pore structure of the Lower Cambrian Niutitang shale in northern Guizhou Province: Investigations using NMR, SEM and image analyses[J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 99:416-428.
- [22] 孙中良,李志明,申宝剑,等.核磁共振技术在页岩油气储层评价中的应用[J/OL].石油实验地质,2022(5):930-940.
- Sun Z L, Li Z M, Shen B J, et al. NMR technology in reservoir evaluation for shale oil and shale gas[J/OL]. Petroleum Geology & Experiment, 2022(5):930-940.
- [23] Jones S C. A technique for faster pulse-decay permeability measurements in tight rocks[J]. SPE Formation Evaluation, 1997, 12(1):19-25.
- [24] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik 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.
- [25] 俞凌杰,范明.中国石化无锡石油地质研究所实验地质技术之脉冲衰减法超低渗透率测试技术[J].石油实验地质,2015,37(3):264.
- Yu L J, Fan M. Pulse attenuation method for ultra low permeability testing technology of experimental geology technology of Sinopec Wuxi Petroleum Geology Institute [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(3):264.
- [26] 腾格尔,申宝剑,俞凌杰,等.四川盆地五峰组—龙马溪组页岩气形成与聚集机理[J].石油勘探与开发,2017,44(1):69-78.
- Tenger, Shen B J, Yu L J, et al. Mechanisms of shale gas generation and accumulation in the Ordovician Wufeng—Longmaxi Formation, Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(1):69-78.
- [27] 魏祥峰,李宇平,魏志红,等.保存条件对四川盆地及周缘海相页岩气富集高产的影响机制[J].石油实验地质,2017,39(2):147-153.
- Wei X F, Li Y P, Wei Z H, et al. Effects of preservation conditions on enrichment and high yield of shale gas in Sichuan Basin and its periphery [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2017, 39(2):147-153.
- [28] 田华,张水昌,柳少波,等.压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J].石油学报,2012,33(3):419-427.

- Tian H, Zhang S C, Liu S B, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption method [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(3): 419-427.
- [29] 马真乾,王英滨,于炳松. 渝东南地区下寒武统牛蹄塘组页岩孔径分布测试方法研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 244-255.
- Ma Z Q, Wang Y B, Yu B S. Study on analytical method for pore size distribution of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale in southeastern Chongqing [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 244-255.
- [30] 马勇,钟宁宁,程礼军,等. 渝东南两套富有机质页岩的孔隙结构特征——来自 FIB-SEM 的新启示[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(1): 109-116.
- Ma Y, Zhong N N, Cheng L J, et al. Pore structure of two organic-rich shales in southeastern Chongqing area: Insight from focused ion beam scanning electron microscope (FIB-SEM) [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(1): 109-116.
- [31] 白名岗,夏响华,张聪,等. 场发射扫描电镜及 PerGeos 系统在安页 1 井龙马溪组页岩有机质孔隙研究中的联合应用[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 225-234.
- Bai M G, Xia X H, Zhang C, et al. Study on shale organic porosity in the Longmaxi Formation, AnYe-1 well using field emission-scanning electron microscopy and PerGeos system [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 225-234.
- [32] 戚明辉,李君军,曹茜. 基于扫描电镜和 JMicroVision 图像分析软件的泥页岩孔隙结构表征研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3): 260-269.
- Qi M H, Li J J, Cao Q. The pore structure characterization of shale based on scanning electron microscopy and JMicroVision [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 260-269.
- [33] Wang P F, Jiang Z X, Chen L, et al. Pore structure characterization for the Longmaxi and Niutitang shales in the Upper Yangtze Platform, South China: Evidence from focused ion beam-He ion microscopy, nano-computerized tomography and gas adsorption analysis [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 77: 1323-1337.
- [34] 王羽,汪丽华,王建强,等. 基于聚焦离子束-扫描电镜方法研究页岩有机孔三维结构[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 235-243.
- Wang Y, Wang L H, Wang J Q, et al. Three-dimension characterization of organic matter pore structures of shale using focused ion beam-scanning electron microscope [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 235-243.
- [35] 苟启洋,徐尚,郝芳,等. 纳米 CT 页岩孔隙结构表征方法研究——以 JY-1 井为例[J]. *石油学报*, 2018, 39(11): 1253-1261.
- Gou Q Y, Xu S, Hao F, et al. Characterization method of shale pore structure based on nano-CT: A case study of Well JY-1 [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(11): 1253-1261.
- [36] 李磊,郝景宇,肖继林,等. 微米级 X 射线断层成像技术对四川元坝地区页岩微裂缝的定量表征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 362-372.
- Li L, Hao J Y, Xiao J L, et al. Quantitative characterization of shale micro-fracture in the Yuanba area of the Sichuan Basin by micro X-ray tomography [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3): 362-372.
- [37] 王羽,汪丽华,王建强,等. 利用微米 X 射线显微镜研究陆相延长组页岩孔隙结构特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4): 566-577.
- Wang Y, Wang L H, Wang J Q, et al. Investigation on pore structures of Yanchang Formation shale using micro X-ray microscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4): 566-577.
- [38] 朱如凯,金旭,王晓琦,等. 复杂储层多尺度数字岩石评价[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1773-1782.
- Zhu R K, Jin X, Wang X Q, et al. Multi-scale digital rock evaluation on complex reservoir [J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1773-1782.
- [39] 宋土顺,李轩,张颖,等. QEMSCAN 矿物定量分析技术在成岩作用研究中的运用:以扶余油层致密砂岩为例[J]. *地质科技情报*, 2016, 35(3): 193-198.
- Song T S, Li X, Zhang Y, et al. QEMSCAN mineral quantitative analysis of tight sandstone diagenesis in Fuyu oil layer, Daqing placanticline [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2016, 35(3): 193-198.
- [40] 马晓潇,黎茂稳,庞雄奇,等. 手持式 X 荧光光谱仪在济阳拗陷古近系陆相页岩岩心分析中的应用[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(2): 278-285.
- Ma X X, Li M W, Pang X Q, et al. Application of hand-held X-ray fluorescence spectrometry in the core analysis of Paleogene lacustrine shales in the Jiyang Depression [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(2): 278-285.
- [41] 陈康,纪广轩,朱有峰,等. 基于高光谱岩心扫描系统研究城门山铁路坎铜矿床的蚀变特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6): 944-953.

- Chen K, Ji G X, Zhu Y F, et al. Study on alteration characteristics of the Chengmenshan Tielukan copper deposit by a hyperspectral core scanning system [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6): 944-953.
- [42] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales [J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 599-603.
- [43] Hickey J J, Hen K B. Lithofacies summary of the Mississippian Barnett shale, mitchell 2 SIMS well T P, Wise Country, Texas [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 437-443.
- [44] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值 [J]. *岩石学报*, 2011, 27(6): 1857-1864.
- Zou C N, Zhu R K, Bai B, et al. First discovery of nanopore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(6): 1857-1864.
- [45] 据宜文, 黄骋, 孙岩, 等. 纳米地球科学: 内涵与意义 [J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1367-1383.
- Ju Y W, Huang P, Sun Y, et al. Nanogeoscience: Connotation and significance [J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1367-1383.
- [46] 邹才能, 杨智, 陶士振, 等. 纳米油气与源储共生型油气聚集 [J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(1): 13-26.
- Zou C N, Yang Z, Tao S Z, et al. Nano-hydrocarbon and the accumulation in coexisting source and reservoir [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(1): 13-26.
- [47] 卢双舫, 张亚念, 李俊乾, 等. 纳米技术在非常规油气勘探开发中的应用 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(1): 28-36.
- Lu S F, Zhang Y N, Li J Q, et al. Nanotechnology and its application in the exploration and development of unconventional oil and gas [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(1): 28-36.
- [48] Brydson R, Brown A, Benning L G, et al. Analytical transmission electron microscopy [J] // Henderson G S, Neuville D R, Downs R T. *Spectroscopic methods in mineralogy and materials sciences* [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2014, 78: 219-269.
- [49] 李金华, 潘永信. 透射电子显微镜在地球科学研究中的应用 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(9): 1359-1382.
- Li J H, Pan Y X. Applications of transmission electron microscopy in the Earth sciences [J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2015, 45(9): 1359-1382.
- [50] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广州科技出版社, 1995: 375-441.
- Fu J M, Qin K Z. *Kerogen geochemistry* [M]. Guangzhou: Guangzhou Science and Technology Press, 1995: 375-441.
- [51] 王飞宇, 傅家谟, 刘德汉, 等. 煤和烃源岩镜质体中超微类脂体检出及意义 [J]. *科学通报*, 1993, 38(2): 151-154.
- Wang F Y, Fu J M, Liu D H, et al. Detection and significance of ultramicro liposomes in vitrinite of coal and source rock [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1993, 38(2): 151-154.
- [52] Sharma A, Kyotani T, Tomita A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6): 1219-1225.
- [53] Burlingame A L, Haug P A, Schnoes H K, et al. Fatty acids derived from the Green River Formation oil shale by extractions and oxidations—A review [C] // Schenck P A, Havenaar I. *Advances in organic geochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1969: 85-129.
- [54] Behar F, Vandenbroucke M. Chemical modeling of kerogens [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(1): 15-24.
- [55] Largeau C, Derenne S, Casadevall E, et al. Occurrence and origin of ultralaminar structures in amorphous kerogens of various source rocks and oil shales [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 889-895.
- [56] 于冰, 曹庆英, 张井, 等. 干酪根类型划分及评价的 TEM 新技术 [J]. *电子显微学报*, 1993(2): 184.
- Yu B, Cao Q Y, Zhang J, et al. New TEM technology for classification and evaluation of kerogen types [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 1993(2): 184.
- [57] Benitez J J, Matas A J, Heredia A. Molecular characterization of the plant biopolyester cutin by AFM and spectroscopic techniques [J]. *Journal of Structural Biology*, 2004, 147: 179-184.
- [58] 姚素平, 焦堃, 张科, 等. 煤纳米孔隙结构的原子力显微镜研究 [J]. *科学通报*, 2011, 56(22): 1820-1827.
- Yao S P, Jiao K, Zhang K, et al. An atomic force microscopy study of coal nanopore structure [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(22): 1820-1827.
- [59] 杨起, 潘治贵, 汤达祯, 等. 煤结构的 STM 和 AFM 研究 [J]. *科学通报*, 1994, 39(7): 633-635.
- Yang Q, Pan Z G, Tang D Z, et al. STM and AFM study on coal structure [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39(7): 633-635.
- [60] Loeber L, Sutton O, Morel J, et al. New direct observations of asphalts and asphalt binder by scanning electron microscopy and atomic force microscopy [J].



- Journal of Microscopy, 1996, 182(1):32-39.
- [61] Golubev Y A, Kovaleva O V, Yushkin N P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy [J]. Fuel, 2008, 87(1):32-38.
- [62] Hirono T, Lin W, Nakashima S. Pore space visualization of rocks using an atomic force microscope [J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 2006, 43:317-320.
- [63] 王坤阳, 杜谷. 利用原子力显微镜与能谱-扫描电镜研究页岩孔隙结构特征 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(6):839-846.
- Wang K Y, Du G. Study on the pore structure characteristics of shale by atomic force microscope and energy spectrum-scanning electron microscope [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6):839-846.
- [64] Wirth R. Focused ion beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale [J]. Chemical Geology, 2009, 261:217-229.
- [65] Bernard S, Horsfield B, Schulz H M, et al. Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia shale [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31:70-89.
- [66] Sisk C, Diaz E, Walls J, et al. 3D visualization and classification of pore structure and pore filling in gas shale [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition Florence. Italy: Society of Petroleum Engineers, 2010:1-4.
- [67] 王玉满, 李新景, 陈波海, 等. 海相页岩有机质炭化的热成熟度下限及勘探风险 [J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3):385-395.
- Wang Y M, Li X J, Chen B H, et al. Lower limit of thermal maturity for the carbonization of organic matter in marine shale and its exploration risk [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3):385-395.
- [68] 高玉巧, 蔡潇, 何希鹏, 等. 渝东南盆缘转换带五峰组—龙马溪组页岩压力体系与有机孔发育关系 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2020, 50(2):662-674.
- Gao Y Q, Cai X, He X P, et al. Relationship between shale pressure system and organic pore development in Wufeng—Longmaxi Formation of basin margin transition zone in southeast Chongqing [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2020, 50(2):662-674.
- [69] 卢龙飞, 刘伟新, 俞凌杰, 等. 生物蛋白石早期成岩相变特征及对硅质页岩孔隙发育与孔径分布的影响 [J]. 石油实验地质, 2020, 42(3):363-370.
- Lu L F, Liu W X, Yu L J, et al. Early diagenesis characteristics of biogenic opal and its influence on porosity and pore network evolution of siliceous shale [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(3):363-370.
- [70] 朱洪建, 琚宜文, 孙岩, 等. 构造变形作用下页岩孔隙结构演化特征及其模式——以四川盆地及其周缘下古生界海相页岩为例 [J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1):186-200.
- Zhu H J, Ju Y W, Sun Y, et al. Evolution characteristics and models of shale pores and fractures under tectonic deformation: A case study of the Lower Paleozoic marine shale in the Sichuan Basin and its periphery [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1):186-200.
- [71] 郭旭升, 胡东风, 黄仁春, 等. 四川盆地深层—超深层天然气勘探进展与展望 [J]. 天然气工业, 2020, 40(5):1-14.
- Guo X S, Hu D F, Huang R C, et al. Deep and ultra-deep natural gas exploration in the Sichuan Basin: Progress and prospect [J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(5):1-14.
- [72] 郭旭升, 李宇平, 腾格尔, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组深水陆棚相页岩生储机理探讨 [J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(1):193-201.
- Guo X S, Li Y P, Tenger, et al. Hydrocarbon generation and storage mechanisms of deep-water shelf shales of Wufeng—Longmaxi Formation in Sichuan Basin, China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(1):193-201.
- [73] 卢龙飞, 刘伟新, 魏志红, 等. 四川盆地志留系页岩成岩特征及其对孔隙发育与保存的控制 [J]. 沉积学报, 2022, 40(1):73-87.
- Lu L F, Liu W X, Wei Z H, et al. Diagenesis of the Silurian shale, Sichuan Basin: Focus on pore development and preservation [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(1):73-87.
- [74] Tissot B P. Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration [J]. AAPG Bulletin, 1984, 68(5):545-563.
- [75] Faulon J L, Vandenbroucke M, Drappier J M, et al. 3D chemical model for geological macromolecules [C]//Durand B, Behar F. Advances in Organic Geochemistry. Oxford: Pergamon Press, 1990:981-993.
- [76] Vandenbroucke M. Kerogen: From types to models of chemical structure [J]. Oil & Gas Science and Technology—Revue de L'Institut Francais Du Petrole, 2003, 58(2):243-269.

[77] 腾格尔,陶成,胡广,等. 排烃效率对页岩气形成与富集的影响[J]. 石油实验地质,2020,42(3):325-334.  
Tenger, Tao C, Hu G, et al. Effect of hydrocarbon

expulsion efficiency on shale gas formation and enrichment[J]. Petroleum Geology & Experiment,2020,42(3):325-334.

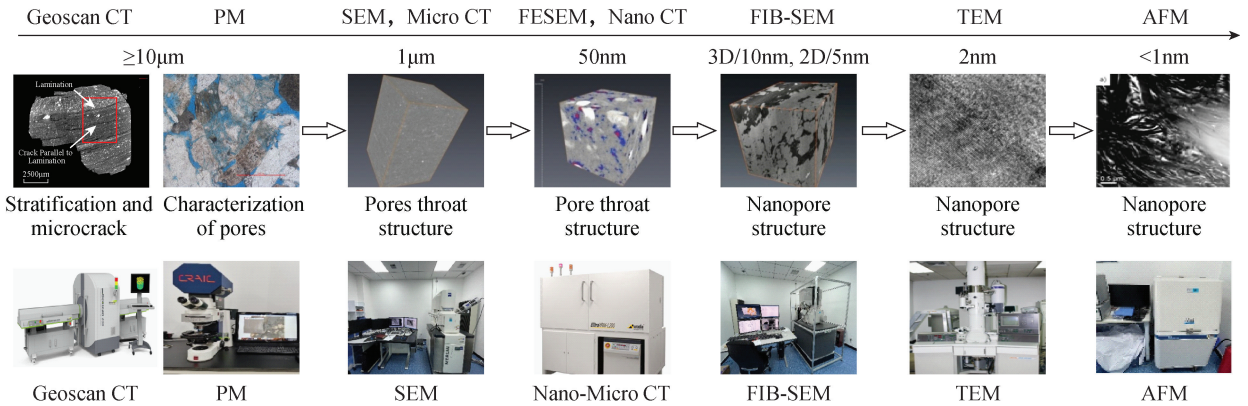
## A Review of Research Progress on Characterization Technology of Nano Organic Pore Structure in Shale

CHEN Weikun<sup>1,2</sup>, Tenger<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Chunhe<sup>1,2</sup>, FANG Ronghui<sup>1,2</sup>, ZHANG Cong<sup>1,2</sup>,  
BAI Minggang<sup>1,2</sup>, WANG Zi<sup>1,2</sup>, XIA Xianghua<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Geology, China Geological Survey, Beijing 100083, China;  
2. Oil & Gas Survey Center, China Geological Survey, Beijing 100083, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) In the past decade, with the development of nanoscale physical quantitative property analysis and structural imaging technology, shale nanopore characterization and fine characterization of organic pores have been realized.
- (2) The main controlling factor of the heterogeneity in shale reservoir is the important challenge of shale reservoir evaluation.
- (3) Multi-type and multi-scale experimental technology combination and data integration are important ways to realize the quantitative characterization, dynamic evaluation and intelligent prediction of shale reservoir properties, structure and component.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** The development and utilization of shale gas has become an important way to ensure national energy security and achieve global carbon neutrality goals. Shale gas reservoir is the direct target layer of shale gas exploration and development, because its shale nanopore throat system, dominated by organic pores, has the characteristics of integrated source storage, low porosity, low permeability and non-darcy flow. The evaluation of shale reservoir evaluation needs to break through the bondage of traditional inorganic pore evaluation ideas and the bottleneck of nanoscale characterization technology, and adopt higher precision and resolution experimental technology to characterize nanopores and depict organic pores.

**OBJECTIVES:** To understand the research progress on characterization technology of nano organic pore structure in shale and explore the evolution mechanism of organic pore formation, its experimental technical bottlenecks and possible solutions.

**METHODS:** According to the experimental types and principles, shale nanopore analysis can be divided into two types: physical experiment technology and imaging analysis technology. The former mainly carries out quantitative physical experiment analysis of rock physical properties, while the latter carries out microscopic *in-situ* observation and image analysis of pore structure.

**RESULTS:** Since organic pores were first discovered in the Barnett shale in North America in 2009, significant progress has been made in studying shale characterization techniques and developmental features. (1) Multi-scale and multi-type nanopore characterization techniques were established. Among them, the quantitative microstructure characterization technologies are dominated by mercury-adsorption joint measurement method and pulse attenuation method. Quantitative parameters of shale physical properties and full aperture distribution ranging from 0.35nm to 10000nm and permeability of  $<1\mu\text{D}$  can be accurately obtained. High-resolution microscopy scanning based on field-emission SEM and microscopy-CT forms a multi-scale structure reconstruction technology of nanopore, and thus 2D-3D image information is available. (2) The formation and evolution of organic pores are controlled by organic matter type, rock evolution and other factors. It is necessary to reveal the internal connection between the influencing factors and the physical evolution law of organic matter molecular structure, which is the key to identify the heterogeneity of shale reservoirs. Formation and keeping of organic pores is in the process of decomposition and condensation reaction competition space effect. (3) Previous studies established a series of kerogen and asphalt structure model for the molecular organic pores evolution mechanism, providing the theoretical basis for research on the genetic mechanism and evolution law of organic pores at the molecular level. Transmission electron microscope and atomic force microscope are used to observe molecular space arrangement and microstructure internal form in stereo. These techniques enable the understanding of the mechanisms of organic pore formation and preservation at the nanoscale.

**CONCLUSIONS:** *In-situ* structure imaging and component scanning technology, reservoir description, composition analysis and digital core integration, are developed to the structure and composition, pore permeability and brittle integration dynamic evaluation. A leap from microstructural analysis to macroscopic big data prediction is realized, meeting the needs of efficient exploration and development of shale gas geology and engineering integration.

**KEY WORDS:** shale gas; organic pores; pulse attenuation method; transmission electron microscope; molecular structure