

鲍衍君, 张鹏辉, 陈建文, 等. 下扬子地区官地 1 井下寒武统海相泥页岩孔隙发育特征及影响因素 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(2): 144-157.
BAO Yanjun, ZHANG Penghui, CHEN Jianwen, et al. Pore characteristics and influencing factors of the Lower Cambrian marine shale in the Lower Yangtze area[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(2): 144-157.

下扬子地区官地 1 井下寒武统海相泥页岩孔隙发育特征及影响因素

鲍衍君^{1,2,3}, 张鹏辉^{1,2,4}, 陈建文^{4,5}, 梁杰^{4,5}, 孟祥豪⁶, 付奕霖¹, 薛路¹, 张旭¹, 王拔秀¹

1. 河海大学海洋学院, 南京 210024
2. 中国科学院海洋地质与环境重点实验室, 中国科学院海洋研究所, 青岛 266237
3. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009
4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237
5. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237
6. 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

摘要: 以下扬子陆域地区官地 1 井下寒武统幕府山组海相泥页岩岩心样品为研究对象, 综合运用场发射扫描电镜、X 衍射分析、气体吸附、高压压汞和有机地球化学分析等实验测试手段, 系统研究了官地 1 井幕府山组泥页岩孔隙结构特征和孔隙发育影响因素。研究表明: ① 官地 1 井幕府山组泥页岩矿物组成以石英、方解石胶结物和黏土矿物为主, 其总有机碳含量较高, 有机质类型以 I 型干酪根为主且均处于过成熟阶段; ② 泥页岩孔隙类型主要为基质孔隙(粒间孔隙和粒内孔隙)、有机质孔隙和微裂隙, 其中以有机质孔隙含量居多, 而粒间孔隙面孔率占比最高; ③ 有机质丰度对有机质孔隙的孔径和比表面积具有一定的影响, 压实作用则构成过成熟阶段孔隙演化的主要因素, 而刚性矿物具有一定的支撑作用并对有机质孔隙的保存具有积极意义; ④ 分形维数与总有机碳含量和比表面积相关性较好, 而与孔隙体积相关性弱, 反映孔壁粗糙程度及孔隙结构复杂程度受有机质丰度影响。

关键词: 孔隙特征; 泥页岩; 官地 1 井; 下寒武统; 下扬子地区

中图分类号: P536 文献标识码: A DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021110201

Pore characteristics and influencing factors of the Lower Cambrian marine shale in the Lower Yangtze area

BAO Yanjun^{1,2,3}, ZHANG Penghui^{1,2,4}, CHEN Jianwen^{4,5}, LIANG Jie^{4,5}, MENG Xianghao⁶, FU Yilin¹, XUE Lu¹, ZHANG Xu¹, WANG Baxiu¹

1. College of Oceanography, Hohai University, Nanjing 210024, China
2. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266237, China
3. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
4. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China
5. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China
6. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Chengdu University of Technology), Chengdu 610059, China

Abstract: The marine shale samples of the Lower Cambrian Mufushan Formation collected from the Well GD1 in the Lower Yangtze area are systematically studied in this paper for pore structure characteristics and their influencing factors. Various testing methods, such as field

资助项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目“下扬子地区下寒武统海相页岩孔隙结构特征及影响因素”(KYCX_0522); 中国科学院海洋地质与环境重点实验室开放基金课题“南黄海盆地崂山隆起下志留统泥页岩成岩演化及其对孔隙发育的影响”(MGE2021KG16); 中央高校基本科研业务费项目“下扬子地区下寒武统海相页岩孔隙结构特征及影响因素”(B200203135), “下扬子地块早寒武世古海洋环境演化”(B200202144); 中国地质调查局项目“崂山隆起构造沉积条件地质调查”(DD20190818), “南黄海油气资源调查”(DD20160152); 国家自然科学基金项目“下扬子地区下寒武统深水陆棚相富有机质泥页岩差异性成岩演化过程及其对孔隙发育的控制作用”(41702162), “南黄海崂山隆起二叠系储层油气成藏破坏与流体演化过程还原研究”(42076220); 山东省自然科学基金项目“南黄海盆地崂山隆起石炭系油气保存条件的主控因素分析”(ZR2020MD071)

作者简介: 鲍衍君(1996—), 男, 硕士, 主要从事海洋地质研究, E-mail: baoyj025@163.com

通讯作者: 张鹏辉(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要从事油气地质与海洋地质方面的教学与研究, E-mail: zph010@163.com

收稿日期: 2021-11-02; **改回日期:** 2021-11-24 周立君编辑

emission scanning electron microscope, X-ray diffraction analysis, gas adsorption, high-pressure mercury injection and organic geochemical analysis are adopted for this research. It is revealed that the Mufushan shale is mainly composed of quartz, calcite and clay minerals in mineralogy. The total organic carbon content is quite high, and the organic matter is dominated by the type I of kerogen overmatured. The pores are dominated by matrix pores including intergranular and intragranular pores, organic matter pores and microfractures. Organic matter pores are well developed, and the proportion of intergranular pores is the highest. Organic matter abundance has certain influence on the pore size and specific surface area of organic matter pores. Compaction is the main factor for pore evolution in the overmatured stage, while rigid minerals, as supporting components, play a positive role in the preservation of organic matter pores. The fractal dimension has a good correlation with the total organic carbon content and specific surface area but weak correlation with pore volume, suggesting that the roughness of the pore wall and the complexity of the pore structure are affected by organic matter abundance.

Key words: pore characteristics; shale; well GD1; Lower Cambrian; Lower Yangtze area

泥页岩具有非均质性强和物性差的特点,以纳米级孔隙为主的孔隙系统构成了页岩油气的主要储集空间,因而其孔隙空间研究方法对页岩油气勘探评价具有重要意义^[1-4]。对于泥页岩纳米级孔隙大小、几何形貌及连通性的观测主要利用高分辨率场发射扫描电镜(FE-SEM)、聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)、原子力显微镜(AFM)等电子显微成像技术以及纳米 CT 技术,而泥页岩孔径大小及分布、比表面积等参数的定量表征则主要借助于气体(CO₂/N₂)吸附、压汞、核磁共振(NMR)、小角度中子散射(SANS)或超小角度中子散射(USANS)等技术^[3-10],在页岩油气资源调查中实现了多尺度的精细描述与定量表征。此外,泥页岩孔隙结构的定量表征还涉及孔隙特征参数,如孔隙发育数量、孔隙类型、孔径及面孔率等的图像定量分析,主要基于 FE-SEM 图像识别,多采用二值化处理并得出相应数据。目前国内外学者运用多种定量分析软件对扫描电镜图像开展分析处理和定量分析,主要基于自动阈值和手动阈值、边缘检测分割法、流域分割法、图像二值化处理等方法^[11-15]。

分形理论是评价表面粗糙度的重要手段,可作为研究不规则表面孔隙和微观结构的有效方法,目前已应用于煤和泥页岩样品渗透性或表面形态等方面的研究^[16-23]。在气体吸附法中,常用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积分析和 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)理论来获得分形维数。部分学者基于 FHH 模型和 BET 模型对松辽盆地白垩系和鄂尔多斯盆地三叠系泥页岩,上扬子地区牛蹄塘组页岩、筇竹寺组页岩和五峰-龙马溪组页岩进行分析,粒内孔隙非均质性最强,有机质孔隙非均质性最差,分形维数受到总孔体积、比表面积和孔径大小的影响^[23-26]。

中国最具页岩气勘探开采潜力的富有机质海相泥页岩主要位于扬子地块,虽然原始地质条件优越,但与北美泥页岩相比,其有机质热演化程度高

且后期改造强^[27-29]。截至目前,页岩气突破和研究重心主要集中在中、上扬子地区海相地层,而下扬子地区页岩气研究相对滞后,在下寒武统尚未获得勘探突破。下寒武统海相泥页岩在下扬子地区分布较为广泛,沉积建造厚度大、分布较广泛,具有较高的有机质丰度且天然气吸附能力较好^[30-33],具备一定的页岩气资源潜力。因此,对下扬子地区下寒武统富有机质泥页岩孔隙发育特征的分析尤为重要,明确孔隙不同类型以及孔隙结构特征的差异性,有助于揭示下扬子地区下寒武统泥页岩孔隙发育的规律性,以期对古生界海相页岩气的储集和赋存机理提供较为可靠的地质依据。

1 区域地质背景

下扬子区位于扬子板块东段,包含下扬子陆域以及向海域延伸的南黄海盆地两部分,其陆域部分西部和西北部为秦岭-大别造山带和郯庐大断裂,南部和东南部则以江南隆起与华南褶皱造山带相接,西南部至江西九江与中扬子地区相连,向东与南黄海海域相连(图 1A)^[33-35]。南黄海盆地西侧与苏北盆地相连,向东以朝鲜半岛西缘断裂与中朝板块为界^[36-37]。

自晋宁运动致使扬子地台基底结晶以来,大致经历了 4 个主要演化阶段:震旦纪—中三叠世海相盆地、晚三叠世—中侏罗世陆相盆地、晚侏罗世—早白垩世陆相火山岩盆地和晚白垩世—古近纪陆相盆地^[38-40]。在震旦纪至寒武纪初快速海侵导致扬子地台整体接受稳定的海相沉积,直至古生代末。早寒武世梅树村期下扬子地区属于浅海环境,具有潮坪—浅滩相组合特征,浙北、苏南等地区为大陆坡相。早寒武世筇竹寺期至沧浪铺期下扬子地区主要为碳酸盐缓坡,北部为外陆架相,南部为深海盆地相。中寒武世中期下扬子地区海平面下降,发育一套典型的碳酸盐缓斜坡模式缓坡沉积^[41]。

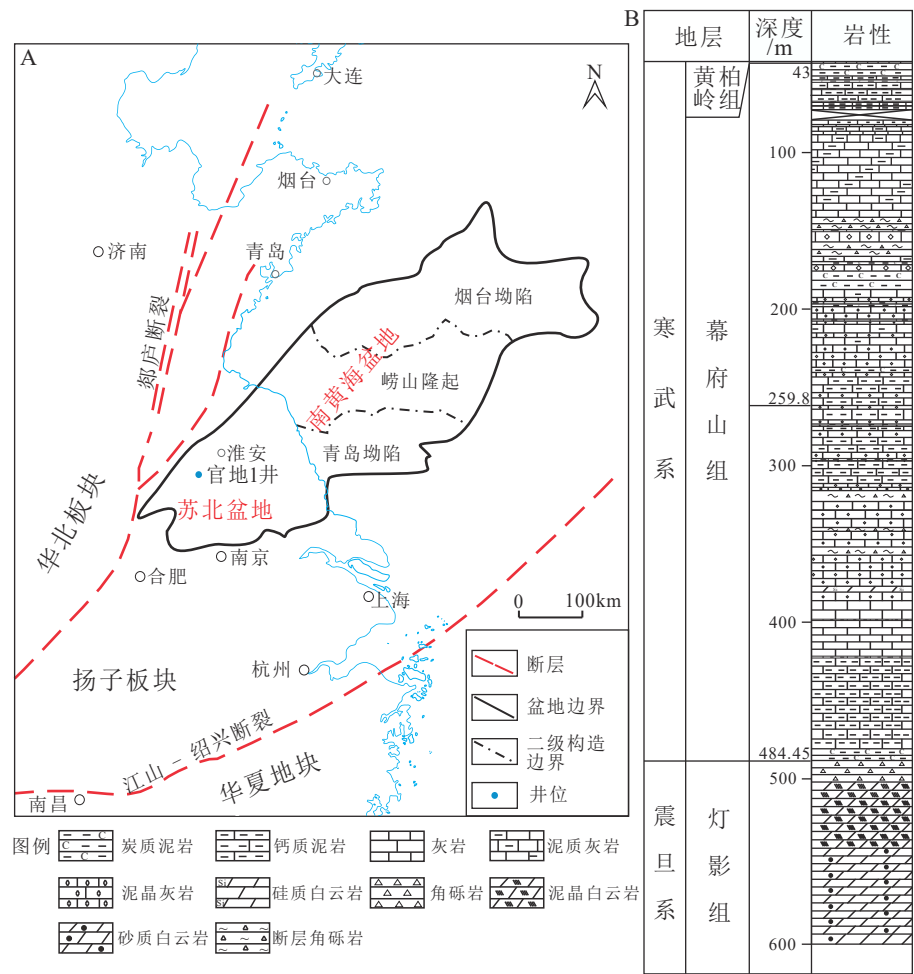


图 1 下扬子地区官地 1 井井位^[32-33]及岩性地层特征
Fig.1 Location of Well Guandi 1 and the generalized stratigraphic column of the well in the Lower Yangtze area

2 材料和方法

2.1 样品

本文实验样品均采自位于下扬子陆域北缘江苏省盱眙县官滩镇的官地 1 井,该井由中国地质调查局青岛海洋地质研究所组织实施钻探,于 2017 年完钻,完钻井深 606.75 m(图 1B),自上而下依次揭示寒武系黄柏岭组、幕府山组和震旦系灯影组。该井幕府山组基于岩性组合差异可大致划分为两段,上段(43~259.8 m)主要为灰岩和钙质泥页岩、碳质泥页岩互层;下段(259.8~484.45 m)主要为碳质泥页岩含煤系地层和钙质泥页岩,夹部分灰岩和断层角砾岩。

2.2 实验方法

对上述官地 1 井幕府山组取样泥页岩岩心样品开展矿物成分、黏土矿物组分、有机碳含量、有机

质成熟度、场发射扫描电镜、能谱分析、低温氮气吸附和高压压汞等测定分析。其中矿物成分、黏土矿物组分等实验分析在中国石油大庆油田勘探开发研究院完成,分别进行了 53 块样品全岩矿物和 36 块样品黏土矿物测试,测试仪器为 D/max 2200 X 射线衍射仪。有机碳含量及有机质成熟度测定在长江大学资源与环境学院完成,包括镜质体反射率分析(25 件)、碳同位素分析(25 件)和有机碳含量(TOC)分析(258 件)。场发射扫描电镜及能谱分析在河海大学海洋科学实验中心完成,利用配置 Oxford X Max^N SD 能谱仪的 Tescan Mira 3 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),使用二次电子、电子背散射和能谱探头进行观察,工作条件为加速电压 10~20 kV,工作距离约 15 mm。利用场发射扫描电镜开展孔隙结构观察前,使用 Leica EM TIC 3X 三离子束切割仪对样品表面进行氩离子抛光。

进一步利用图像处理软件(JMicroVision)进行电镜图像定量处理分析,得到相应的孔隙面积、孔径和面孔率结果,实现各类孔隙的定量分析。每块

样品拍摄 2~3 张 10000×图像, 其中包含矿物相关基质孔隙、矿物、有机质以及有机质孔隙等信息。在 10 000×图像上随机选取矩形区域各采集 8 张 50000×图像, 在此倍率下 1 个像素点对应 5.39 nm, 由于部分有机质孔隙较小导致在该倍率下无法完全识别, 因而仅对泥页岩中矿物相关基质孔隙以及矿物等进行识别。在 10000×图像上进一步随机选取矩形区域各采集 10 张 150000×图像, 此倍率下 1 个像素点对应 1.80 nm。

12 块样品的低温氮气吸附和高压压汞分析均在油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学)完成。分析前, 首先将页岩样品在-110℃下真空脱气 14 h, 以去除吸附的水分及其他挥发性物质。随后, 将脱气后的样品称重 1~2 g, 在氮气(-196℃)或汞氛围下进行不同压力下的气体吸附量的系列测定实验。相对吸附平衡压力(P/P_0)一般选取 0.050~0.995。

2.3 孔隙分类及分形方法

2.3.1 孔隙分类

本文采用两种孔隙分类: 分别为 Loucks 等^[42]提出的孔隙类型分类方案, 将泥页岩孔隙分为粒间孔隙、粒内孔隙、有机质孔隙以及微裂隙; 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)根据孔径大小对孔隙在结构上进行分类^[43], 分别为微孔(<2 nm)、介孔或中孔(2~50 nm)和宏孔(>50 nm)。

2.3.2 FHH 模型分形

泥页岩孔隙结构具有明显的非均质性, 其中分形维数 D 可较好地表征复杂孔隙表面粗糙度和结构不规则性, D_1 代表页岩孔隙表面分形维数, D_2 表示孔隙体积的分形特征^[44-46]。通过 FHH(Frenkel-Halsey-Hill)模型可对泥页岩氮气吸附数据进行计算, 公式如下^[47-48]:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = C + A \left[\ln\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right) \right] \quad (1)$$

式中, C 为常数, 根据公式(1), 参数 A 可由 $\ln V - \ln(\ln(P_0/P))$ 的直线斜率确定, 分形维数取决于 A 值。本文分形维数参数 D 的计算采用 $A=D-3$ 这一计算公式^[45-46]。

3 结果

3.1 有机地球化学特征

全球早寒武世高等植物未发育, 沥青、藻质体

和动物化石碎屑(笔石、几丁虫、虫牙及其他介壳碎屑)在下扬子地区构成了早古生代沉积物中的主要有机显微组分^[49-50]。碳同位素分析及干酪根显微组分鉴定表明, 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩样品有机质类型为 I 型干酪根和 II₁ 型干酪根。剔除因局部含煤系岩层导致的高 TOC 值, 官地 1 井幕府山组泥页岩样品 TOC 值为 0.509%~19.9%(平均值为 8.15%)。基于等效镜质体反射率换算公式($VR_0=0.5992BR_0+0.3987$)计算可知^[51], 官地 1 井幕府山组泥页岩样品等效镜质体反射率(VR_0)为 3.41%~4.10%, 平均为 3.50%, 表明其成熟度均处于过成熟阶段。

3.2 矿物组分及物性特征

官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩样品 X 衍射全岩矿物组分表明, 页岩主要矿物为石英、碳酸盐和黏土矿物, 含有少量长石和黄铁矿。其中石英含量为 24.90%~55.70%, 平均含量为 37.08%; 碳酸盐含量变化较大, 为 22.40%~64.50%, 平均含量为 42.11%; 黏土矿物含量为 5.80%~30.80%, 平均含量为 17.59%; 长石含量为 0.30%~3.10%, 平均含量为 1.78%。X 衍射黏土矿物分析表明, 黏土矿物以伊利石和绿泥石为主, 高岭石含量较少。泥页岩样品页岩矿物组分三端元图表明岩性主要为钙质页岩和混合泥页岩, 含有少量的硅质页岩(图 2)。官地 1 井幕府山组泥页岩孔隙度为 1.33%~17.74%, 平均孔隙度为 6.29%。

3.3 泥页岩孔隙类型

(1) 有机质孔隙

FE-SEM 镜下可见小于 50 nm 的有机质介孔发育, 平均孔径为 58.91 nm。由于官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩 TOC 含量存在一定差异, 导致有机质大小、分布以及富集程度不同。幕府山组时代较老且成熟度较高, 有机质孔隙形成后经历了较长时间的沉积演化和构造改造, 部分有机质孔隙坍塌或被压缩。电镜下多见条带状和散块状有机质发育, 可见气状孔、蜂窝状、气泡状孔隙和有机质裂隙; 部分有机质未见孔隙发育, 主要为无结构型干酪根, 表面无明显结构特征(图 3A-C)。

(2) 粒间孔隙

官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩粒间孔隙多见于石英、方解石、白云石和黏土矿物间孔隙, 电镜下可见粒间孔隙孔径最小为 10.71 nm, 最大为 6.74 μm, 平均孔径为 509.04 nm(图 3D、E)。

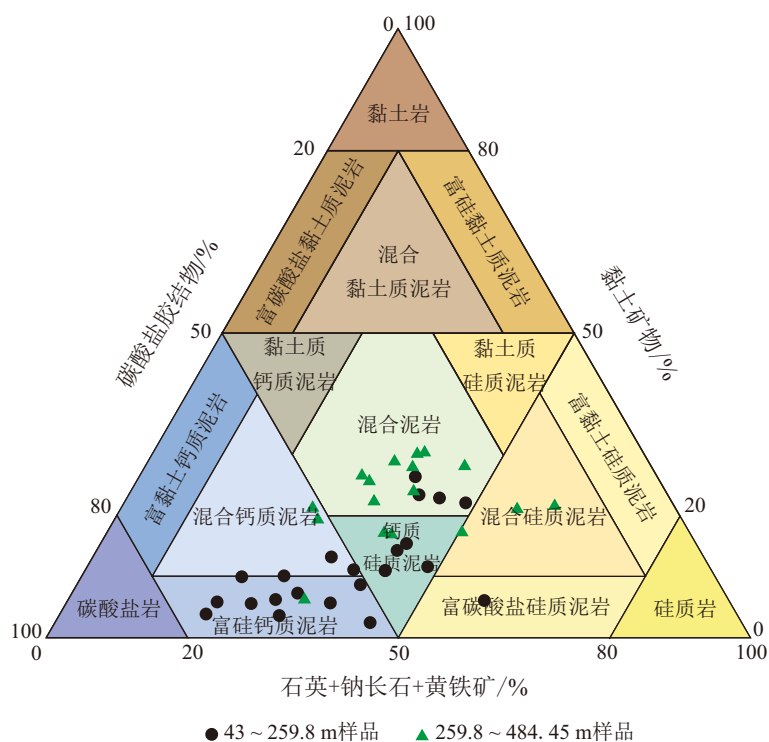


图2 官地1井下寒武统幕府山组泥页岩矿物组分三端元图^[52]

图版据文献参考[52]。

Fig.2 Mineralogical classification of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

(3) 粒内孔隙

官地1井下寒武统幕府山组泥页岩粒内孔隙多存在于方解石、长石溶蚀孔隙,黄铁矿内部晶间孔隙,以及部分矿物颗粒内部孔隙。粒内孔隙平均孔径为113.66 nm(图3F-H)。

(4) 微裂隙

泥页岩中微裂隙可作为储存场所或运移通道,官地1井下寒武统幕府山组泥页岩可见微裂隙发育,孔径多为200~700 nm,平均477 nm(图3I)。

3.4 低温氮气吸附和高压压汞

3.4.1 低温氮气吸附

官地1井下寒武统幕府山组泥页岩氮气吸附迟滞回线特征均符合IUPAC所提出的H2型、H3和H4型这三种孔隙类型(图4),分别对应墨水瓶状孔隙(窄颈相对较宽)、平行板状孔隙和狭缝状孔隙^[43,53]。氮气吸附曲线特征表明,官地1井幕府山组泥页岩样品在低压区显示较小的吸附量,反映微孔数量较少。 P/P_0 未见饱和趋势表明存在较大孔隙未被填充^[43]。官地1井幕府山组泥页岩样品BET表面积为0.623~23.732 m²/g,平均为8.846 m²/g;泥页岩孔隙体积0.002~0.030 cm³/g,平均孔隙体积0.014 cm³/g(表1)。利用Kelvin公式对幕府山组泥

页岩孔隙进行分析,公式如下:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT r_m} \quad (2)$$

公式(2)中, $\frac{P}{P_0}$ 为相对压力, γ 和 V_L 分别为液体表面张力和摩尔体积, R 是通用气体常数, r 是液体半径, T 是温度。通过Kelvin公式对氮气吸附数据进行分析,结果表明未见微孔显著发育,孔隙发育主要集中于36~44 nm,以介孔和宏孔为主。

3.4.2 高压压汞

官地1井下寒武统幕府山组泥页岩样品压汞数据结果分析表明,296.75、402.05和437.55 m样品的压汞曲线特征较为相似(图5A-C),在低压区汞饱和度上升较快,高压区汞饱和度上升相对缓慢。孔隙以宏孔为主,并见较多介孔发育。452.35 m样品压汞曲线较为特殊,在低压下样品汞饱和度上升较快,对高压反应不明显(图5D),显示其孔径分布以宏孔为主,介孔和微孔均较不发育。各样品汞饱和度和均为30%~40%,比表面积为0.1689~1.3308 m²/g(平均为0.8269 m²/g)。

3.5 泥页岩孔隙定量处理与分析

FE-SEM图像定量分析结果表明(图6),官地1

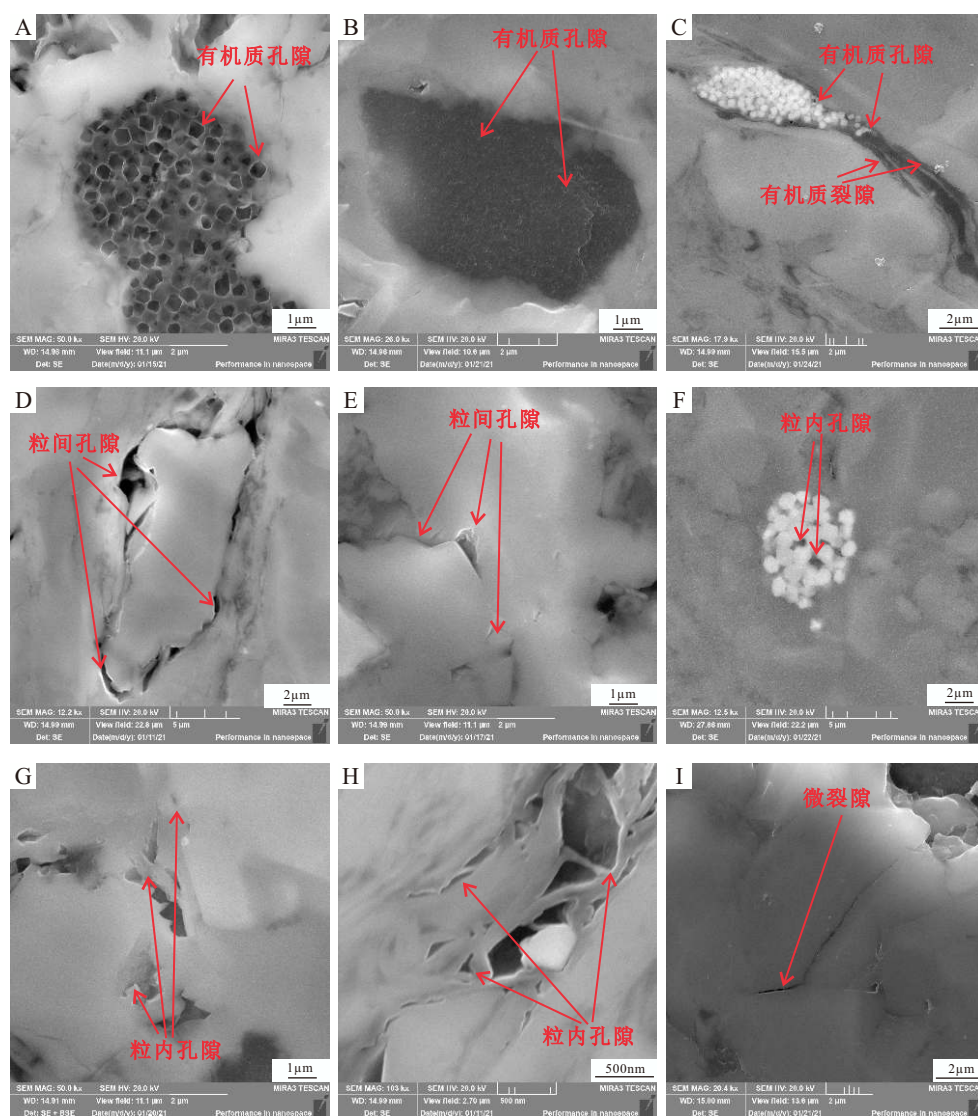


图 3 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩场发射扫描电镜下孔隙特征

A. 有机质发育铸模孔隙, 与黄铁矿有关, 57.8 m; B. 散块状有机质发育微孔, 296.75 m; C. 填隙状有机质, 可见有机质孔隙和裂隙发育, 437.55 m; D. 方解石胶结物与石英颗粒之间的粒间孔隙, 311.65 m; E. 石英颗粒之间的粒间孔隙, 57.8 m; F. 草莓状黄铁矿粒内孔隙, 127.45 m; G. 方解石胶结物粒内溶蚀孔隙, 311.65 m; H. 黏土矿物间发育粒内孔隙, 311.65 m; I. 石英颗粒内发育微裂隙, 57.8 m。

Fig.3 Pore characteristic images under FE-SEM of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

井下寒武统幕府山组泥页岩孔径分布区间为 4.04~2982.83 nm, 有机质孔隙占总孔隙数的 74.07%, 其次为粒间孔隙、粒内孔隙和微裂隙。泥页岩样品总面孔率为 2.02%, 其中以粒间孔隙面孔率最大(1.17%), 有机质孔隙面孔率次之(0.61%), 粒内孔隙和微裂隙面孔率较小(分别为 0.19% 和 0.05%)。

3.6 FHH (Frenkel-Halsey-Hill) 模型分形

氮气吸附曲线相对压力 P/P_0 可分为两部分, 其中 D_1 对应相对压力 $P/P_0 < 0.5$, D_2 对应相对压力 $P/P_0 > 0.5$ ^[45-46]。经计算, 官地 1 井下寒武统幕府山组页岩的分形维数 D 为 2.471~2.775, 均值为 2.671

(表 2), 幕府山组泥页岩 D_1 为 2.306~2.606, 平均为 2.495; D_2 为 2.425~2.851, 平均为 2.729, D 、 D_1 和 D_2 均偏向 3, 表明孔隙表面和孔隙结构具有较强的非均质性。

4 讨论

4.1 有机质孔隙发育影响因素

官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩样品 TOC 与总孔隙率呈弱的正相关关系($R^2=0.3985$, 图 7A), 与上扬子地区下寒武统筇竹寺组页岩特征较为相

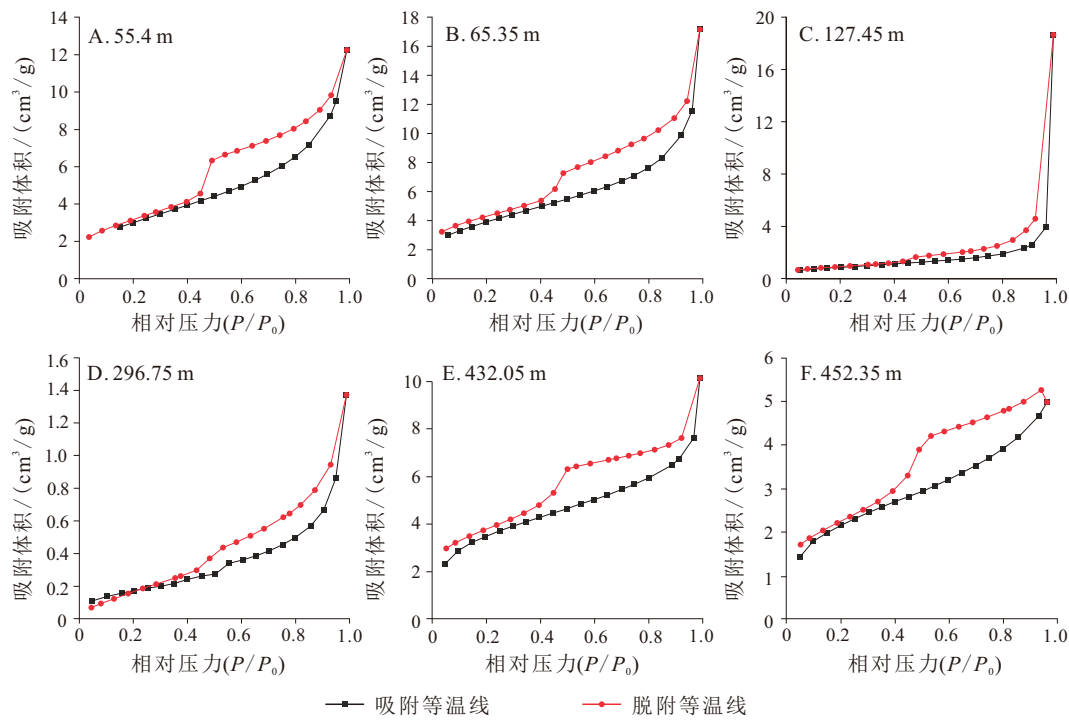


图 4 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩氮气吸附/脱附等温线
Fig.4 Adsorption isotherms of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

表 1 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩孔隙结构参数
Table 1 Pore structure parameters of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

样品编号	深度/ m	孔隙度/ %	BET比表面积/ (m ² /g)	BJH孔隙体积/ (cm ³ /g)
Z7	47.50	22.324	23.732	0.03
Z10	55.40	19.865	10.916	0.018
Z12	57.80	14.725	13.200	0.016
Z14	65.35	17.744	13.858	0.024
Z17	72.65	11.736	13.147	0.016
Z26	127.45	2.299	3.003	0.029
Z53	292.95	4.325	0.623	0.003
Z56	296.75	1.333	0.646	0.002
Z71	402.05	2.786	4.266	0.004
Z80	432.05	4.762	12.457	0.012
Z82	437.55	6.540	8.010	0.006
Z90	452.35	7.526	2.293	0.006

似^[53]。而北美阿巴拉契亚盆地泥盆系 Marcellus 页岩、四川盆地牛蹄塘组页岩孔隙度与 TOC 并非呈单调递增关系,当 Marcellus 页岩 TOC 大于 5.5% 后,孔隙度随 TOC 增加而减小,这可能与样品矿物组分差异和机械压实作用强弱有一定的关系^[54-55]。而 Marcellus 页岩 TOC 含量和孔隙体积相关性较弱,

粒间孔隙和粒内孔隙贡献了主要的总孔隙空间^[53-54]。氮气吸附特征和孔隙定量分析进一步表明,有机质孔隙并非官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩孔隙空间的主体。

官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩样品 TOC 和 BET 比表面积呈较好的正相关性 ($R^2=0.5694$, 图 7B), 泥页岩孔隙比表面积随 TOC 增加而增大,表明 TOC 是幕府山组泥页岩的有机质孔隙控制因素之一,但与孔隙体积相关性较弱(图 7C)。官地 1 井幕府山组泥页岩有机质孔隙较为发育,尽管对孔隙体积的贡献不大,但其提供大量比表面积,对页岩气吸附具有较为积极的影响。

4.2 矿物组分对孔隙发育的影响

压实作用和胶结作用在埋藏成岩过程中往往导致泥页岩孔隙体积减小,但刚性矿物可提供一定的骨架支撑作用,有利于有机质孔隙和黏土矿物间孔隙的保存^[56]。官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩样品刚性矿物含量较高,对孔隙空间支撑性较好,使得部分孔隙得以保存,其与孔隙度和比表面积均呈较好的正相关关系 ($R^2=0.7378$ 和 $R^2=0.6369$, 图 8 A、B)。利用 JMicroVision 软件对 FE-SEM 图像定量分析表明,官地 1 井幕府山组泥页岩基质孔隙面孔率占比最高,这与样品氮气吸附实验结果相符。刚性矿物和孔隙体积呈一定的正相关关系(图 8C,

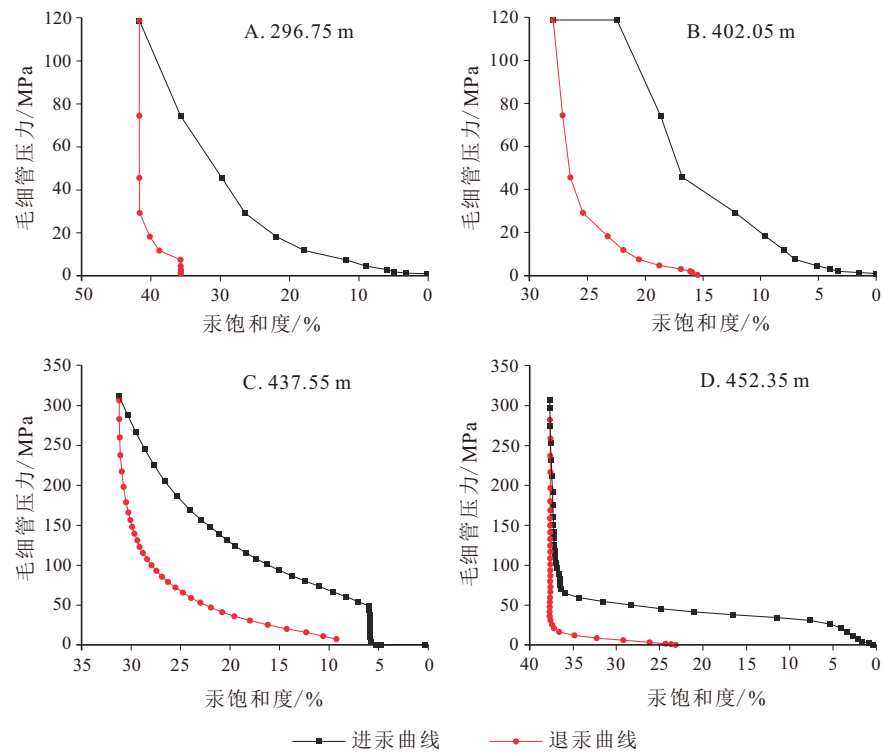


图 5 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩样品压汞曲线特征

Fig.5 Mercury intrusion characteristics of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

表 2 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩 FHH 氮气吸附分形维数										
Table 2 Fractal dimension obtained from the nitrogen adsorption isotherm using the Frenkel-Halsey-Hill (FHH) equation of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1										
样品	深度/m	A_1	R^2	D_1	A_2	R^2	D_2	A	R^2	D
Z7	47.50	-0.3936	0.997	2.6064	-0.2277	0.9945	2.7723	-0.263	0.9783	2.737
Z10	55.40	-0.497	0.9988	2.503	-0.2484	0.9729	2.7516	-0.3149	0.9532	2.6851
Z12	57.80	-0.4213	0.9987	2.5787	-0.1967	0.967	2.8033	-0.2503	0.9431	2.7497
Z14	65.35	-0.4451	0.9984	2.5549	-0.2625	0.9984	2.7375	-0.3174	0.977	2.6826
Z17	72.65	-0.4221	0.9968	2.5779	-0.1708	0.9542	2.8292	-0.2247	0.9193	2.7753
Z26	127.45	-0.57	0.9966	2.43	-0.5747	0.9176	2.4253	-0.5247	0.9482	2.4753
Z53	292.95	-0.6935	0.9899	2.3065	-0.457	0.9934	2.543	-0.529	0.9819	2.471
Z56	296.75	-0.6355	0.9949	2.3645	-0.3732	0.9851	2.6268	-0.4618	0.9673	2.5382
Z71	402.05	-0.5173	0.9854	2.4827	-0.2394	0.9871	2.7606	-0.3241	0.9499	2.6759
Z80	432.05	-0.4662	0.9676	2.5338	-0.1724	0.9887	2.8276	-0.228	0.9225	2.772
Z82	437.55	-0.5107	0.9832	2.4893	-0.1492	0.94	2.8508	-0.2333	0.8701	2.7667
Z90	452.35	-0.4831	0.9743	2.5169	-0.1858	0.9723	2.8142	-0.2723	0.9199	2.7277

$R^2=0.4317$), 反映基质孔隙提供了大量的孔隙空间, 可能与刚性矿物的支撑作用有关。

碳酸盐胶结物在官地 1 井幕府山组泥页岩中含量较高, FE-SEM 镜下可见少量溶蚀孔隙发育。其碳酸盐胶结物含量比上扬子地区下寒武统牛蹄塘组、筇竹寺组页岩相对较高, 碳酸盐胶结物和孔隙度、比表面积以及孔隙体积均呈较弱的正相关关系(图 8D-F)。尽管碳酸盐胶结物的弱溶蚀作用有利于粒内孔隙形成, 对孔隙体积和孔隙度具有一定贡献, 但碳酸盐胶结物可能堵塞孔隙, 并未构成研究

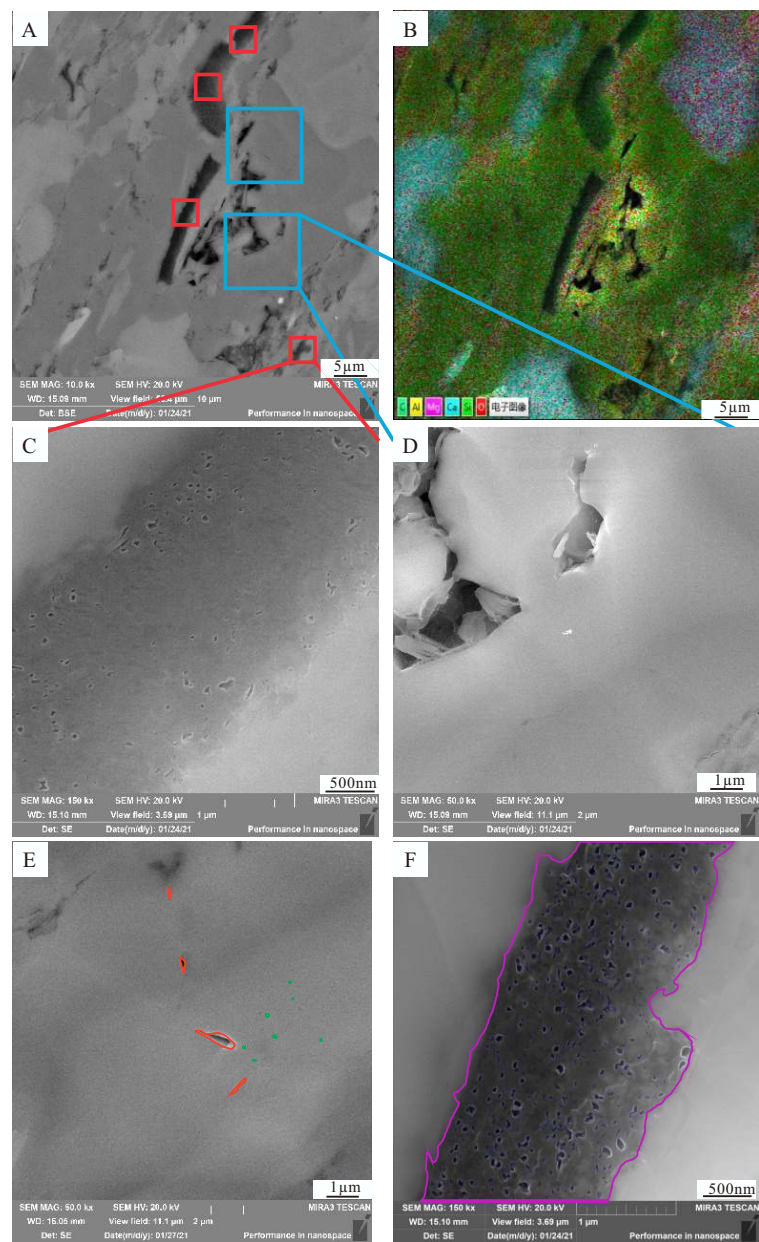


图 6 基于 JMicroVision 软件分析官地 1 井幕府山组泥页岩电镜图像
A. 有机质孔隙和基质孔隙选区, 302.65 m, 10000×, 蓝线方框为基质孔隙选区, 红线方框为有机质区域选区; B. A 图对应能谱图像, 可见方解石胶结物、白云石胶结物、黏土矿物和石英发育; C、D. 分别为有机质孔隙选区 150000×和基质孔隙选区 50000×图像; E、F. JMicroVision 软件定量处理分析孔隙图像, 其中紫色圈定为有机质, 蓝色圈定为有机质孔隙, 橙色圈定为粒间孔隙, 绿色圈定为粒内孔隙。

Fig.6 Analysis of FE-SEM images of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1 based on JMicroVision software

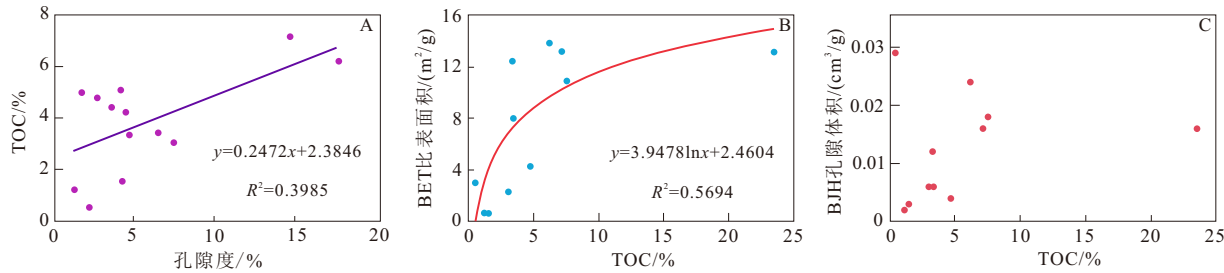


图 7 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩 TOC 与孔隙度、BET 比表面积和孔隙体积相关关系
Fig.7 Correlation of TOC with porosity, BET specific surface area and pore volume of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

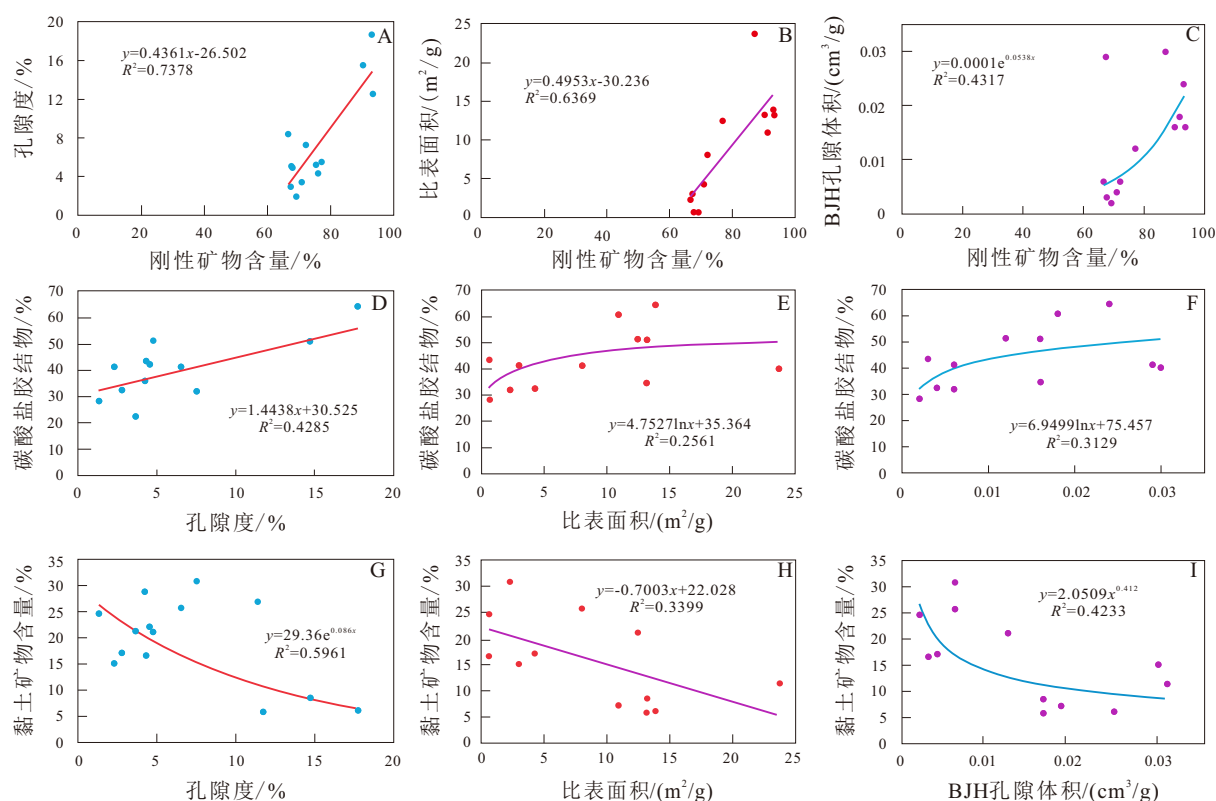


图 8 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩矿物含量与孔隙度、BET 比表面积和孔隙体积相关关系

Fig.8 Relationships between mineral composition and porosity, BET specific surface area and pore volume of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

区泥页岩孔隙度的主控因素。

官地 1 井幕府山组泥页岩黏土矿物含量与孔隙度具有负相关关系 ($R^2=0.5961$, 图 8G), 其与比表面积呈较弱的负相关关系 (图 8H, $R^2=0.3399$), 这可能与黏土矿物的塑性特点以及填充堵塞粒间孔隙有关。黏土矿物与孔隙体积呈负相关关系 (图 8I, $R^2=0.4233$), 黏土矿物含量增加可能导致抗压能力降低, 部分孔隙受压实作用而造成孔隙体积减小。

4.3 FHH 分形维数与孔隙结构的关系

官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩分形维数和孔隙结构特征分析表明, 分形维数 (D_1 、 D_2 和 D) 均与比表面积具有较好的相关性, 相关系数 R^2 分别为 0.8404、0.2667 和 0.422 (图 9A-C), 与延长组、青山口组和龙马溪组泥页岩较为一致 [24, 57-58]。 D_1 与比表面积的相关性较好, 能够更好地反映表面粗糙度。

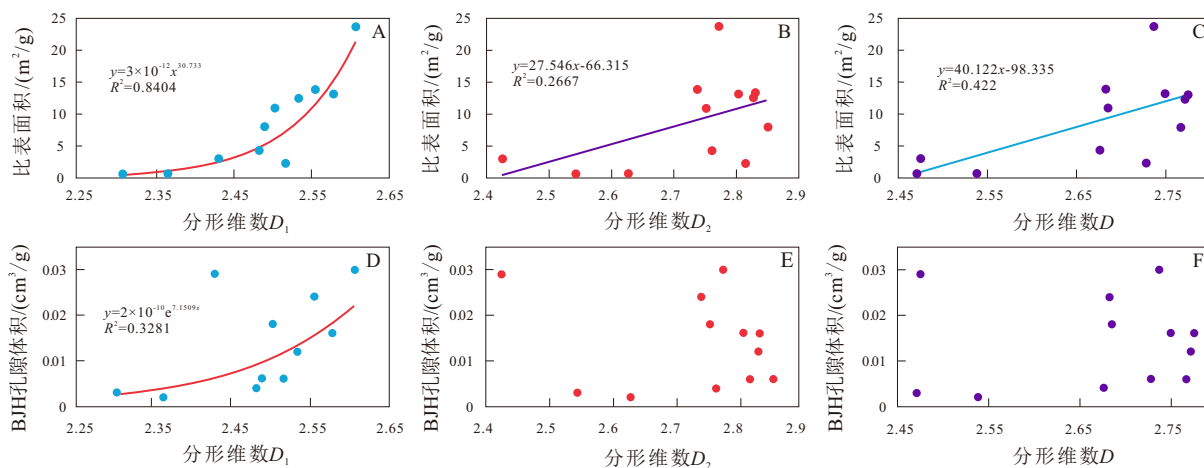


图 9 官地 1 井下寒武统幕府山组泥页岩分形维数与孔隙结构的相关性特征

Fig.9 Relationship between fractal dimension and pore structure of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

官地1井下寒武统幕府山组泥页岩由不同形状和不同孔径孔隙(主要为介孔和宏孔)组成复杂的孔隙系统,其分形维数 D 与BJH孔隙体积相关性较弱,这一特征与上扬子地区下志留统龙马溪组海相页岩类似^[26],而与鄂尔多斯盆地三叠系延长组陆相页岩存在较大差异^[57],可能与微裂隙是否发育有关。官地1井幕府山组泥页岩分形维数 D_1 与孔隙体积呈弱的正相关关系,而 D_2 与孔隙体积不具相关性(图9D-F),反映孔隙结构对分形维数 D_1 和 D_2 影响不一,这与上扬子地区下志留统龙马溪组页岩分形维数(D_1 和 D_2)与孔隙体积的相关性特征较为一致^[59]。

4.4 FHH分形维数与幕府山组泥页岩组分的关系

官地1井下寒武统幕府山组泥页岩FHH分形维数(D_1 、 D_2 和 D)与TOC均呈正相关关系,而与TOC拟合直线的相关系数 R^2 分别为0.5881、0.3909和0.4225(图10A-C)。上扬子地区下寒武统牛蹄塘组海相页岩分形维数多随TOC增加而单调递增^[23-24,58],

这与官地1井幕府山组泥页岩FHH分形维数随TOC的变化趋势类似。

官地1井幕府山组泥页岩FHH分形维数与石英矿物含量均无相关性,表明石英对孔隙表面和孔隙结构影响不大(图10D-F);而四川盆地龙马溪组页岩中石英含量及分布特征则对孔隙结构具有一定的影响^[60]。官地1井幕府山组泥页岩FHH分形维数 D_1 和 D_2 与方解石胶结物呈较弱的正相关关系(R^2 分别为0.2505和0.1785,图10G-I),表明孔隙表面和孔隙结构的复杂程度受方解石胶结物影响,粒内孔多发育在方解石胶结物内,具有较强的非均质性。FHH分形维数 D_1 与黏土矿物呈较弱的负相关关系($R^2=0.1657$,图10J-L),表明黏土矿物的发育对孔隙表面也有一定的影响。

5 结论

(1)下扬子地区官地1井下寒武统幕府山组泥页岩主要由石英、方解石胶结物和黏土矿物组成,

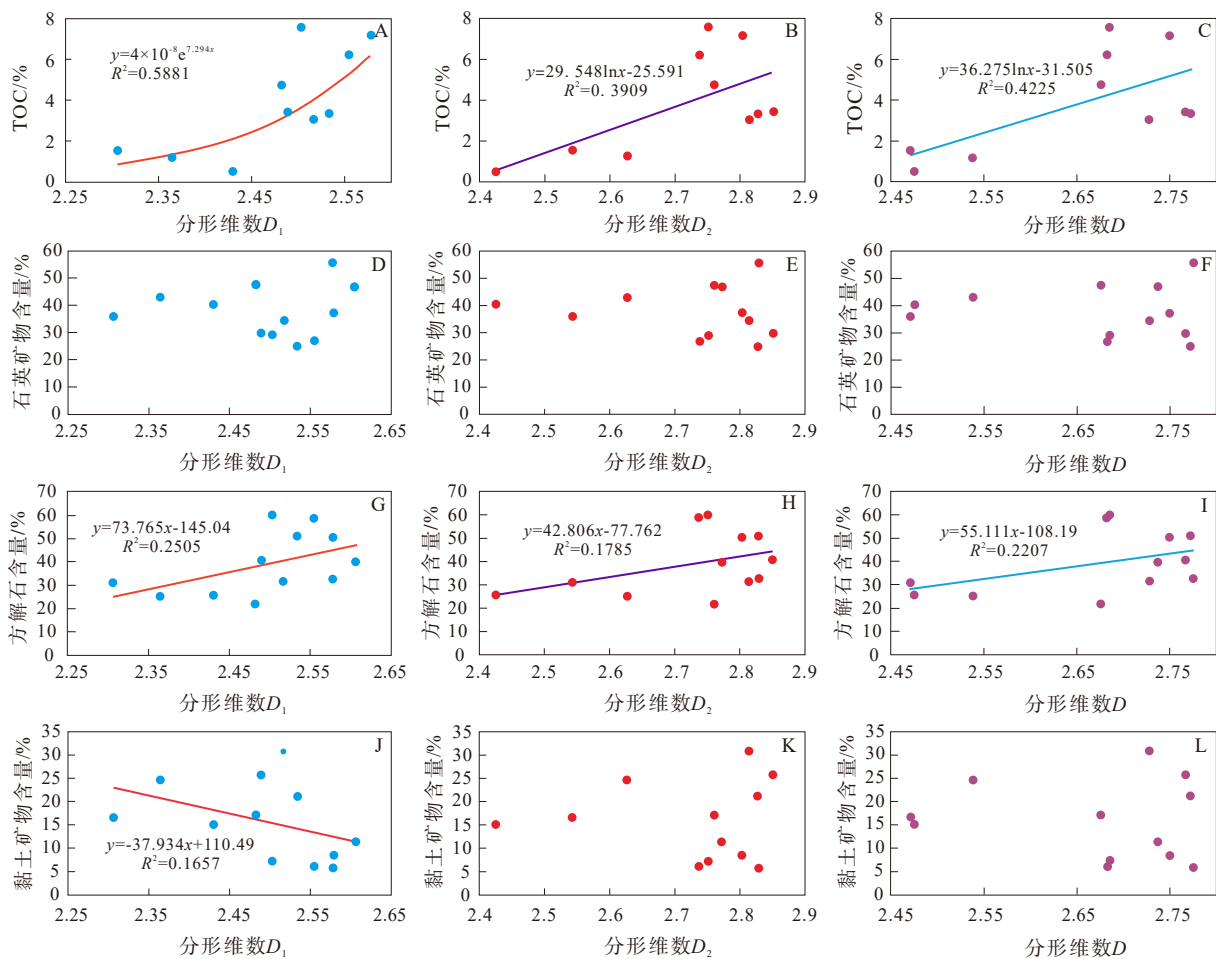


图10 官地1井下寒武统幕府山组泥页岩分形维数与矿物组分的相关性特征

Fig.10 Relationship between fractal dimension and composition of the Lower Cambrian Mufushan shale in Well Guandi 1

含有少量长石和白云石胶结物。有机质类型为I型干酪根和II₁型干酪根,均处于过成熟阶段。幕府山组泥页岩发育4种孔隙类型,孔径多集中于36~44 nm,孔隙排列无序性较高。

(2)官地1井下寒武统幕府山组泥页岩有机质孔隙主要受有机质丰度的影响,而受有机质成熟度和干酪根类型影响较小。有机质孔隙以发育介孔为主,提供了大量的比表面积,有利于为页岩气吸附提供附着点,但对孔隙体积的贡献较小,表明有机质孔隙并非孔隙空间的主控因素。刚性矿物对孔隙度、比表面积和孔隙体积均具有一定的影响,刚性矿物的支撑作用有利于孔隙空间的保存,粒间孔隙构成了最主要的孔隙类型。

(3)官地1井下寒武统幕府山组泥页岩分形维数与总有机碳含量及比表面积相关性较好,而与孔隙体积相关性弱;表明孔壁粗糙程度及孔隙结构复杂程度受有机质丰度影响,分形维数较大的泥页岩样品具有较大的比表面积,其不同形状和不同孔径的孔隙组合构成的复杂孔隙网络导致分形维数受孔隙体积影响较小。

参考文献 (References)

- [1] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 641-653. [ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641-653.]
- [2] Slatt R M, O'Brien N R. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks [J]. *AAPG Bulletin*, 2011, 95: 2017-2030.
- [3] Nelson P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales [J]. *AAPG Bulletin*, 2009, 93: 329-340.
- [4] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26: 916-927.
- [5] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobnik A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insight from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97: 1621-1643.
- [6] Bernard S, Horsfield B. Thermal maturation of gas shale systems [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, 42(1): 635-651.
- [7] 张鹏辉,梁杰,陈建文,等. 海相页岩气储层特征研究进展与发展动态[J]. *海相油气地质*, 2017, 22(4): 69-76. [ZHANG Penghui, LIANG Jie, CHEN Jianwen, et al. Reservoir characteristics of marine gas shales: Advances and trends [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2017, 22(4): 69-76.]
- [8] 王阳,朱炎铭. 上扬子区龙马溪组页岩微观孔缝演化与页岩气赋存[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2018 [WANG Yang, ZHU Yan-ming. Microscopic pore evolution and shale gas occurrence of Longmaxi Formation in Upper Tangtze area [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2018.]
- [9] Zhang P H, Lee Y I, Zhang J L. A review of high-resolution X-ray computerized tomography applied to petroleum geology and a case study [J]. *Micron*, 2019, 124, 102702: 1-10.
- [10] 鲍衍君,张鹏辉,梁杰,等. 加拿大魁北克省奥陶系Utica海相页岩矿物分析及孔隙结构特征[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(10): 57-67. [BAO Yanjun, ZHANG Penghui, LIANG Jie, et al. Mineralogy and pore structures of the Ordovician Utica shale in Quebec, Canada [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36(10): 57-67.]
- [11] Keller L M, Schuetz P, Ermi R, et al. Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus clay [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 170(4): 84-90.
- [12] Pommer M, Milliken K. Pore types and pore-size distributions across thermal maturity, Eagle Ford Formation, southern Texas [J]. *AAPG Bulletin*, 2015, 99: 1713-1744.
- [13] 王羽,金婵,汪丽华,等. 应用氩离子抛光-扫描电镜方法研究四川九老洞组页岩微观孔隙特征[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(3): 278-285. [WANG Yu, JIN Chan, WANG Lihua, et al. Characterization of pore structures of Jiulaodong Formation shale in the Sichuan Basin by SEM with Ar-ion milling [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(3): 278-285.]
- [14] 张磊磊,陆正元,王军,等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙三下亚段页岩油层段微观孔隙结构[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(1): 80-86. [ZHANG Leilei, LU Zhengyuan, WANG Jun, et al. Microscopic pore structure of shale oil reservoirs in the Lower 3rd Member of Shahejie Formation in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(1): 80-86.]
- [15] 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 Minghui, LI Junjun, CAO Qian. The pore structure characterization of shale based on scanning electron microscopy and JMicroVision [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 260-269.]
- [16] Katz A J, Thompson A H. Fractal sandstone pores: Implications for conductivity and pore formation [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54(12): 1325-1328.
- [17] Cox B L, Wang J S Y. Fractal surfaces: Measurement and applications in the earth sciences [J]. *Fractals*, 1993, 1(1): 87-115.
- [18] Schluter E M, Zimmerman R W, Witherspoon P A, et al. The fractal dimension of pores in sedimentary rocks and its influence on permeability [J]. *Engineering Geology*, 1997, 48(3): 199-215.
- [19] Yu B M, Cheng P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(14): 2983-2993.
- [20] Sun W, 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.
- [21] Song W H, Wang D Y, Yao J, et al. Multiscale image-based fractal

- characteristic of shale pore structure with implication to accurate prediction of gas permeability [J]. *Fuel*, 2019, 241: 522-532.
- [22] Liu B, Gao Y F, Liu K Q, et al. Pore structure and adsorption hysteresis of the middle Jurassic Xishanyao shale formation in the Southern Junggar Basin, northwest China [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2021, 39(3): 761-778.
- [23] Yang F, Ning Z F, Liu H Q. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China [J]. *Fuel*, 2014, 115: 378-384.
- [24] Wang M, Xue H T, Tian S S, et al. Fractal characteristics of Upper Cretaceous lacustrine shale from the Songliao Basin, NE China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 144-153.
- [25] Li A, Ding W L, He J H, et al. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich shale reservoirs: A case study of Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in Malong block of eastern Yunnan Province, South China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 70: 46-57.
- [26] Yang R, He S, Yi J Z, et al. Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng-Longmaxi shale from Jiaoshiba area, Sichuan Basin: Investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 70: 27-45.
- [27] Hao F, Zou H, Lu Y. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97: 1325-1346.
- [28] 张金川, 杨超, 陈前, 等. 中国潜质页岩形成和分布[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 074-086. [ZHANG Jinchuan, YANG Chao, CHEN Qian, et al. Deposition and distribution of potential shales in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1): 074-086.]
- [29] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(二)[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(2): 1-13. [ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (II) [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(2): 1-13.]
- [30] 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一)——南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相石油地质, 2008, 13(2): 1-16. [LIANG Digang, GUO Tonglou, CHEN Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 1): Distribution of four suits of regional marine source rocks [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2): 1-16.]
- [31] 刘小平, 潘继平, 刘东鹰, 等. 苏北地区下寒武统幕府山组页岩气勘探前景[J]. 成都理工大学学报:自然科学版, 2012, 39(2): 198-205. [LIU Xiaoping, PAN Jiping, LIU Dongying, et al. Shale-gas exploration prospect of Lower Cambrian Mufushan Formation in the northern Jiangsu, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2012, 39(2): 198-205.]
- [32] 张鹏辉, 付奕霖, 梁杰, 等. 南黄海盆地上古生界油气地质条件与勘探前景[J]. 地质通报, 2021, 40(2/3): 243-251. [ZHANG Penghui, FU Yilin, LIANG Jie, et al. Hydrocarbon geological conditions and exploration prospects of Lower Paleozoic in the South Yellow Sea Basin [J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2/3): 243-251.]
- [33] 陈建文, 雷宝华, 梁杰, 等. 南黄海盆地油气资源调查新进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38(3): 1-23. [CHEN Jianwen, LEI Baohua, LIANG Jie, et al. New progress of petroleum resources survey in South Yellow Sea basin [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(3): 1-23.]
- [34] Du X B, Zhang M Q, Lu Y C, et al. Lithofacies and depositional characteristics of gas shales in the western area of the Lower Yangtze, China. *Geological Journal*, 2015, 50(5): 683-701.
- [35] Cai Z R, Huang Q T, Xia B, et al. Differences in shale gas exploration prospects of the upper Yangtze Platform and the lower Yangtze Platform: Insights from computer modelling of tectonic development [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 36: 42-53.
- [36] 陈建文, 梁杰, 张银国, 等. 中国海域油气资源潜力分析与黄东海海域油气资源调查进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2019, 39(6): 1-29. [CHEN Jianwen, LIANG Jie, ZHANG Yingguo, et al. Regional evaluation of oil and gas resources in offshore China and exploration of marine Paleo-Mesozoic oil and gas in the Yellow Sea and East China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(6): 1-29.]
- [37] 梁杰, 许明, 陈建文, 等. 印支运动在南黄海盆地的响应及其对油气地质条件的影响[J]. 地质通报, 2021, 40(2/3): 252-259. [LIANG Jie, XU Ming, CHEN Jianwen, et al. The response of the Indosinian Movement to the South Yellow Sea basin and its influence on the hydrocarbon geological conditions [J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2/3): 252-259.]
- [38] 陈建文, 龚建明, 李刚, 等. 南黄海盆地海相中—古生界油气资源潜力巨大[J]. 海洋地质前沿, 2016, 32(1): 1-7. [CHEN Jianwen, GONG Jianming, LI Gang, et al. Great resources potential of the marine Mesozoic-Paleozoic in the South Yellow Sea Basin [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2016, 32(1): 1-7.]
- [39] 吴淑玉, 刘俊, 陈建文, 等. 南黄海崂山隆起石炭系—下二叠统孔隙型碳酸盐岩储层预测[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2020, 40(5): 136-148. [WU Shuyu, LIU Jun, CHEN Jianwen, et al. Prediction of pore-dominated Carboniferous-Lower Permian carbonate reservoir at the Laoshan Uplift, South Yellow Sea Basin [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2020, 40(5): 136-148.]
- [40] 张玉玺, 周江羽, 陈建文, 等. 下扬子地区幕府山组陆缘海-台地黑色细粒沉积岩系沉积学和孔隙结构特征[J]. 地球科学, 2021, 46(1): 186-199. [ZHANG Yuxi, ZHOU Jiangyu, CHEN Jianwen, et al. Sedimentology and porosity structures of the epicontinental sea-platform fine-grained deposits of Mufushan Formation in Lower Yangtze area [J]. *Earth Science*, 2021, 46(1): 186-199.]
- [41] Zhang K, Song Y, Jiang S, et al. Mechanism analysis of organic matter enrichment in different sedimentary backgrounds: A case study of the Lower Cambrian and the Upper Ordovician-Lower Silurian, in Yangtze region [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 99: 488-497.
- [42] 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: 1071-1098.
- [43] Sing K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.

- [44] Wee J H, Jun C S, Lee K Y. The Surface fractal investigation of anode electrode of molten carbonate fuel cell [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2006, 159: 621-624.
- [45] Yao Y B, Liu D M, Tang D Z, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: An investigation on CH₄ adsorption capacity of coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 73 (1): 27-42.
- [46] Bu H L, Ju Y W, Tan J Q, et al. Fractal characteristics of pores in non-marine shales from the Huainan coalfield, eastern China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 24: 166-177.
- [47] Pfeifer P, Avnir D. Chemistry in Noninteger Dimensions Between Two and Three: I. Fractal Theory of Heterogeneous Surfaces [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 79 (7): 3558-3565.
- [48] Ahnad A L, Mustafa N N N. Pore surface fractal analysis of palladium-alumina ceramic membrane using Frenkel-Halsey-Hill (FHH) model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 301 (2): 575-584.
- [49] 汪啸风, Hoffknecht A, 萧建新, 等. 笔石、几丁虫和牙反射率在热成熟度上的应用 [J]. *地质学报*, 1992, 66 (3): 269-279. [WANG Xiaofeng, Hoffknecht A, XIAO Jianxin, et al. Graptolite, Chitinozoan and Scolecodont Reflex, Tances and their use as an indicator of thermal maturity [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1992, 66 (3): 269-279.]
- [50] Bertrand R. Correlations among the reflectances of vitrinite, chitinozoans, graptolites and scolecodonts [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15 (6): 565-574.
- [51] Liu B, Schieber J, Mastalerz M. Petrographic and micro-FTIR study of organic matter in the Upper Devonian New Albany shale during thermal maturation: Implications for kerogen transformation [C]// *Shale Diagenesis: Research Perspectives for Shale Hydrocarbon Reservoirs, Seals, and Source Rocks*. Tulsa: AAPG Memoir, 2019: 165-188.
- [52] 张鹏辉, 陈志勇, 薛路, 等. 塔里木盆地西北缘下寒武统黑色岩系差异性成岩演化及其影响因素 [J]. *岩石学报*, 2020, 36 (11): 3463-3476. [ZHANG Penghui, CHEN Zhiyong, XUE Lu, et al. The differential diagenetic evolution and its influencing factors of Lower Cambrian black rock series in the northwestern margin of Tarim Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36 (11): 3463-3476.]
- [53] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87 (9-10): 1051-1069.
- [54] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, et al. Organic matter-hosted ore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97 (2): 177-200.
- [55] Zhang Y F, Yu B S, Pan Z J, et al. Effect of thermal maturity on shale pore structure: A combined study using extracted organic matter and bulk shale from Sichuan Basin, China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 74: 103089.
- [56] Li X, Jiang Z X, Wang P F, et al. Porosity-preserving mechanisms of marine shale in Lower Cambrian of Sichuan Basin, South China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 55: 191-205.
- [57] Liu X J, Xiong J, Liang L X. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27 (2): 402-409.
- [58] Ji W M, Song Y, Jiang Z X, et al. Fractal characteristics of nano-pores in the Lower Silurian Longmaxi shales from the Upper Yangtze Platform, south China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 78: 88-98.
- [59] 陈燕燕, 邹才能, Maria Mastalerz, 等. 页岩微观孔隙演化及分形特征研究 [J]. *天然气地球科学*, 2015, 26 (9): 1646-1656. [CHEN Yanyan, ZOU Caineng, Maria Mastalerz, et al. Porosity and fractal characteristics of shale across a maturation gradient [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26 (9): 1646-1656.]
- [60] 胡琳, 朱炎铭, 陈尚斌, 等. 蜀南双河龙马溪组页岩孔隙结构的分形特征 [J]. *新疆石油地质*, 2013, 34 (1): 79-82. [HU Lin, ZHU Yanming, CHEN Shangbin, et al. Fractal characteristics of shale pore structure of Longmaxi Formation in Shuanghe area in southern Sichuan [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2013, 34 (1): 79-82.]