



## 利用小角中子散射表征页岩闭孔结构与演化

张林浩, 徐嫣然, 孙梦迪, 蒋恕, 张钰莹, Chunming Wu, 张介辉, 梁兴, 王高成

引用本文:

张林浩, 徐嫣然, 孙梦迪, 等. 利用小角中子散射表征页岩闭孔结构与演化[J]. 沉积学报, 2021, 39(2): 310–323.

ZHANG LinHao, XU YanRan, SUN MengDi, et al. The Structure and Evolution of Closed Pores in Shale Determined by Small Angle Neutron Scattering[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021, 39(2): 310–323.

---

## 相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

### 富有机质泥页岩纳米级孔隙结构特征研究进展

Research Advances on Characteristics of Nanopore Structure of Organic-rich Shales

沉积学报. 2019, 37(6): 1309–1324 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.030>

### 鄂尔多斯盆地中部上古生界山西组页岩储层特征

Characteristics of Shale Reservoirs in the Upper Paleozoic Shanxi Formation, Central Ordos Basin

沉积学报. 2019, 37(6): 1140–1151 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.054>

### 海相页岩综合层序地层划分及垂向分布特征——以川东南地区五峰组—龙马溪组为例

Integrated Sequence Stratigraphic Division and Vertical Distribution Characteristics of Marine Shale: A case study of the Wufeng Formation–Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin

沉积学报. 2019, 37(2): 330–344 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.162>

### 龙马溪组页岩黄铁矿微观赋孔特征及地质意义

Micropore Characteristics and Geological Significance of Pyrite in Shale Rocks of Longmaxi Formation

沉积学报. 2018, 36(5): 864–876 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.077>

### 超压对川东南地区五峰组—龙马溪组页岩储层影响分析

Analyses of Influences on Shale Reservoirs of Wufeng–Longmaxi Formation by Overpressure in the South-eastern Part of Sichuan Basin

沉积学报. 2015, 33(4): 817–827 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2015.04.020>

文章编号:1000-0550(2021)02-0310-14

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2020.111

# 利用小角中子散射表征页岩闭孔结构与演化

张林浩<sup>1,2</sup>,徐嫣然<sup>2</sup>,孙梦迪<sup>1,2</sup>,蒋恕<sup>1,2</sup>,张钰莹<sup>1,2</sup>,Chunming Wu<sup>3</sup>,张介辉<sup>4</sup>,梁兴<sup>4</sup>,王高成<sup>4</sup>

1.构造与油气资源教育部重点实验室,武汉 430074

2.中国地质大学(武汉),武汉 430074

3.澳大利亚中子散射中心,新南威尔士洲悉尼市 2234

4.中国石油浙江油田分公司,杭州 311100

**摘要** 随着页岩孔隙网络结构表征更加精细与定量化,页岩中闭孔含量、结构与演化引起了广泛关注。为研究页岩的闭孔特征,通过小角中子散射、氮气吸附、高压压汞和氯离子抛光—场发射扫描电镜等实验手段对四川盆地威201(W201)井中下志留统龙马溪组页岩、上奥陶统五峰组页岩和下寒武统筇竹寺组页岩中的闭孔含量及孔隙结构进行了测定,同时分析了闭孔的演化规律。实验结果表明,W201井页岩在三个层位中均有闭孔发育,且闭孔的发育均与有机孔隙网络体系有关。发现五峰龙马溪组页岩所测得的分形维数与闭孔率存在良好地正相关性。对于三个层位深度的纵向分析发现,随着深度的增加页岩压汞闭孔率逐渐升高,其主要原因是随着页岩孔喉的变化,小孔喉不断消失,汞可充注的孔喉下限将会增大。通过对比氮气吸附和小角中子散射的结果显示W201井的闭孔孔径从大到小依次为五峰组页岩、龙马溪组页岩和筇竹寺组页岩。对页岩储层中闭孔特征的研究可以为评价页岩储层的储集性和渗透性提供新的思路,在页岩油气的勘探与开发中也具有重要的地质与工程意义。

**关键词** 闭孔;小角中子散射;流体注入法;孔隙结构;海相页岩

**第一作者简介** 张林浩,男,1995年出生,硕士研究生,非常规油气储层地质评价与改造,E-mail: wozlh@qq.com

**通信作者** 孙梦迪,男,副教授,E-mail: sunmd@cug.edu.cn

**中图分类号** P618.13 **文献标志码** A

## 0 引言

随着美国的页岩油气革命,泥页岩储层成为了继砂岩储层和碳酸盐岩储层之后又一重要的油气勘探层系<sup>[1]</sup>。截止2019年底,我国首个实现商业化开发的涪陵页岩气田已累计探明储量 $6.01\times10^{11}$  m<sup>3</sup>,累计产气 $2.78\times10^{10}$  m<sup>3</sup><sup>[2-3]</sup>。针对我国南方五峰组—龙马溪组页岩层系,通常以含气量 $\geq3.0$  m<sup>3</sup>/t 和 TOC 含量 $\geq3.0\%$ 为主的页岩层段作为页岩气甜点段。处在生气窗或高成熟度海相页岩有机质纳米级孔隙并占到页岩总孔隙度的50%以上,且不同类型纹层连续分布可以形成水平层理(缝),均为油气水平运移提供高速通道。但是正是因为这些纹层的发育使得泥页岩层系具有较强的非均质性,不利于页岩油气或致密油气的高效开采。因此,针对泥页岩层系岩石类

型复杂性,如何在岩石类型复杂的泥页岩层系中准确地预测页岩油气优质储层分布区域,是开展优质储层发育机制研究所面临的重要挑战<sup>[4]</sup>。

不同于常规储层,页岩有机质发育纳米孔喉系统<sup>[4]</sup>。有机孔隙网络和无机孔隙网络构成的页岩复杂孔—缝体系直接影响了气体的赋存和页岩气产量<sup>[5]</sup>。近年来,各种技术方法如气体吸附法、高压压汞法、小角中子散射法、核磁共振法、场发射扫描电镜观察法等一系列技术被应用于页岩孔隙结构的表征<sup>[6]</sup>。基于孔隙和颗粒的位置关系,Loucks *et al.*<sup>[7]</sup>将页岩基质中的孔隙分为矿物粒间孔、矿物粒内孔和有机质孔。通过氮气吸附实验中滞留环指示的页岩孔隙形态也可以将其分为圆柱形孔、墨水瓶孔、楔形孔和狭缝孔<sup>[8]</sup>。另外,基于IUPAC孔径大小分类,可

收稿日期:2020-07-14; 收修改稿日期:2020-11-03

基金项目:国家自然科学基金项目(41802146;41690134);中国石油天然气集团公司重大现场试验项目“深层页岩气有效开采关键技术攻关与试验”(2019F-31)[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41802146, 41690134; "Key Technology Research and Test for Effective Exploitation of Deep Shale Gas" Program of CNPC, No. 2019F-31]

以将页岩孔隙分为微孔( $<2\text{ nm}$ )、中孔( $2\sim50\text{ nm}$ )和宏孔( $>50\text{ nm}$ )<sup>[9]</sup>。但是基于孔隙位置、形态和大小的分类方法无法描述孔隙的连通性特征,因此本文基于孔隙的连通性将孔隙分为开孔、盲孔和闭孔(图1)。基于此分类方案有机孔可以属于任何的孔隙类型,更适用于研究页岩油气生成后的保存和运移规律。

小角中子散射技术可以在样品无损的情况下测定页岩一定孔径范围内的总孔隙度(包括开孔、盲孔和闭孔),不受流体可进入性的限制。而流体注入法(如高压压汞法和气体吸附法)仅可以测定小分子流

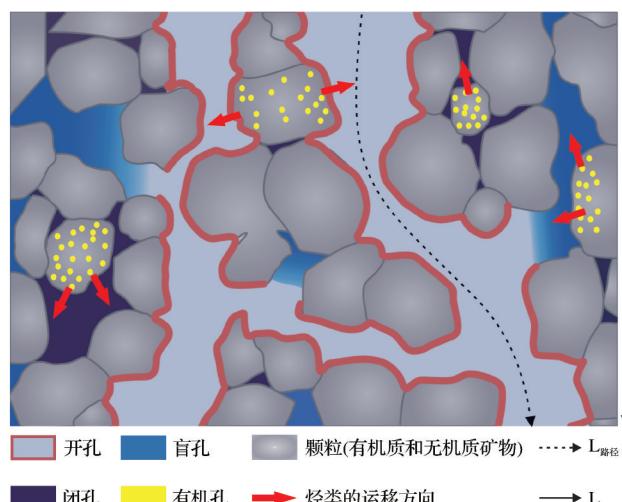


图1 页岩孔隙结构示意图和孔隙类型定义

(修改自 Nishiyama *et al.*<sup>[10]</sup>)

$L_{\text{路径}}$ :碳氢化合物的实际迁移距离;  $L$ :样品的单位长度

Fig.1 Schematic of pore structure in shale and definition of pore types (modified from Nishiyama *et al.*<sup>[10]</sup>)

$L_{\text{路径}}$ =actual migration distance of hydrocarbons;  $L$ =unit length of sample

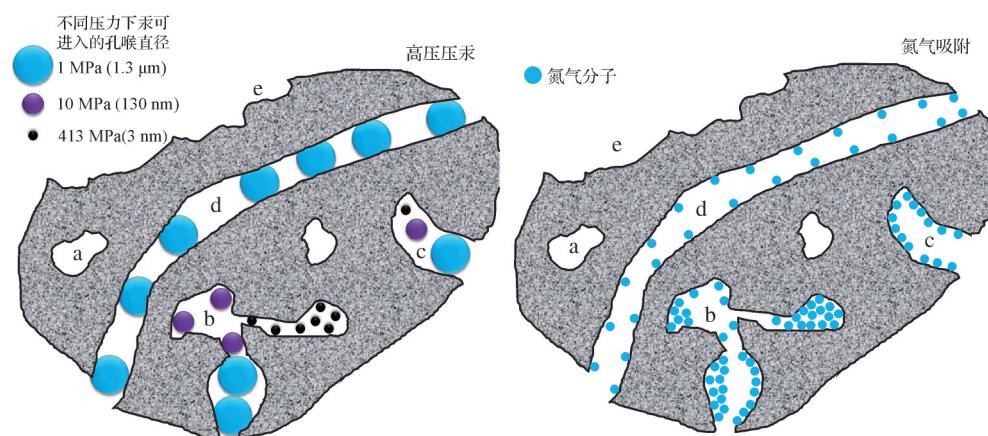


图2 高压压汞和氮气吸附的流体分子进入孔隙空间的方式(修改自 Rouquerol *et al.*<sup>[9]</sup>)

(a)闭孔;(b,c)盲孔;(d)开孔;(e)粗糙表面

Fig.2 The path of fluid molecules into the pore space by mercury injection capillary pressure (MICP)

and low pressure N<sub>2</sub> adsorption (LPNP) (modified from Rouquerol *et al.*<sup>[9]</sup>)

(a) closed pore; (b, c) blind pores; (d) open pore;(e) roughened surface

体可以进入的孔隙空间(图2)。因此页岩的闭孔结构可以通过对比小角散射方法和流体注入法的表征结果来获得<sup>[11]</sup>。Mastalerz *et al.*<sup>[12]</sup>通过对比中子散射实验和气体(氮气和二氧化碳)吸附实验得出低成熟页岩的闭孔率(闭孔孔隙度/总孔隙度)要低于相似成熟度的煤岩的结论。Bahadur *et al.*<sup>[13-14]</sup>通过对比氮气孔隙度和小角中子散射测定的孔隙度也证实了页岩中闭孔的存在,同时发现闭孔率与页岩成熟度密切相关。Sun *et al.*<sup>[15-16]</sup>测定了黔西北地区龙马溪组页岩样品的闭孔率在6.69%~42.6%,渝东南地区牛蹄塘组页岩样品的闭孔率在1%~34%,且主要与有机质相关。闭孔对于页岩含气性以及气体渗流能力的影响以及未来对页岩储层储量计算的影响尚没有清晰的认识。虽然前人对页岩的闭孔率进行了测定,但闭孔的孔隙结构和演化规律还需要进一步深入的研究。揭示页岩闭孔特征及演化规律对于研究页岩储层成岩演化、寻找页岩油气甜点、压裂效果预测等方面具有重要作用。随着东莞散裂中子源以及上海光源等大科学装置小角线站的开放与升级、微小角及超小角站的建设,使得小角散射方法将大力推动非常规油气储层的精细表征工作。

本文以四川盆地威远地区威201(W201)井为研究对象,该井自上而下贯穿下志留统龙马溪组页岩、上奥陶统五峰组页岩和下寒武统筇竹寺组页岩<sup>[17]</sup>。同一口井中不同层位的页岩样品为研究闭孔的孔隙结构和演化规律提供了宝贵的岩芯资料。本文将结合小角中子散射实验、氮气吸附实验、高压压汞实验

以及场发射扫描电镜的观察综合探究页岩的微观孔隙结构。通过闭孔的演化,推断过成熟海相页岩中页岩气的富集和运移规律,旨在为中国南方海相页岩气资源的勘探开发提供理论依据。

## 1 样品及实验方法

### 1.1 实验样品

本文所研究的6块页岩样品分别取自威201井(图3)下志留统龙马溪组、上奥陶统五峰组和下寒武统筇竹寺组。页岩样品的采样深度、总有机碳含量(TOC)、等效镜质体反射率均记录在表1中。6块页岩样品的TOC和等效镜质体反射率均大于2%,均属于过成熟富有机质页岩。通过X射线衍射分析测定样品的矿物组成,基于Gamero-Diaz等岩相划分方案,所选页岩的岩相记录在表1中。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 小角中子散射

小角中子散射在澳大利亚核科学和技术研究院(ANSTO)实验室应用Quokka小角散射谱仪完成。被研磨至35~80目的页岩样品在60℃的烘箱中烘干48 h以上直到质量不再变化,然后将样品置于内径1 mm的石英样品池进行小角中子散射实验。中子波长设定为6 Å,通过改变探测器信号接收的位置,可覆盖散射矢量( $Q$ )范围为0.0 039~0.48 Å<sup>-1</sup>,基于

Radliński et al.<sup>[18]</sup>的经验方程,假定页岩中的孔隙符合多分散球模型,散射矢量( $Q$ )与孔隙半径( $r$ )具有 $r \approx 2.5/Q$ 的关系,可以计算出实验可探测的样品孔隙直径范围约为1~128 nm。原始的数据通过空样品池和35~80目的石英砂进行背景和颗粒之间信号的矫正。处理后的数据通过IGOR Pro软件中的Irena macros插件进行计算,从而获取页岩样品的孔隙结构信息<sup>[19]</sup>。

#### 1.2.2 高压压汞法

高压压汞(MICP)测试在中国地质大学(武汉)通过麦克AutoPore V 9620高压压汞仪完成。进汞压力从初始5 psia(0.034 MPa)升高到60 000 psia(413 MPa),根据Washburn方程<sup>[20]</sup>,对应的孔喉区间为36 μm~3 nm。实验前将页岩切成边长为1 cm的立方体,并用磨抛机将立方页岩样品的6个面抛光以减少麻皮效应。随后将样品放置60℃烘箱中48 h以上直到质量不再变化。最后将样品置于室温干燥箱待测。由于页岩气储层样品的孔隙度通常小于8%,因此选取3 mL容积配0.096 mL毛管型号的膨胀器。

#### 1.2.3 低压氮气吸附法

氮气吸附(LPNP)实验通过麦克APSP 2020设备在-196.15℃下进行。完成小角中子散射之后的页岩样品被用于氮气吸附实验。样品在实验前于110℃真空环境下脱气5 h。页岩的孔隙体积和孔径

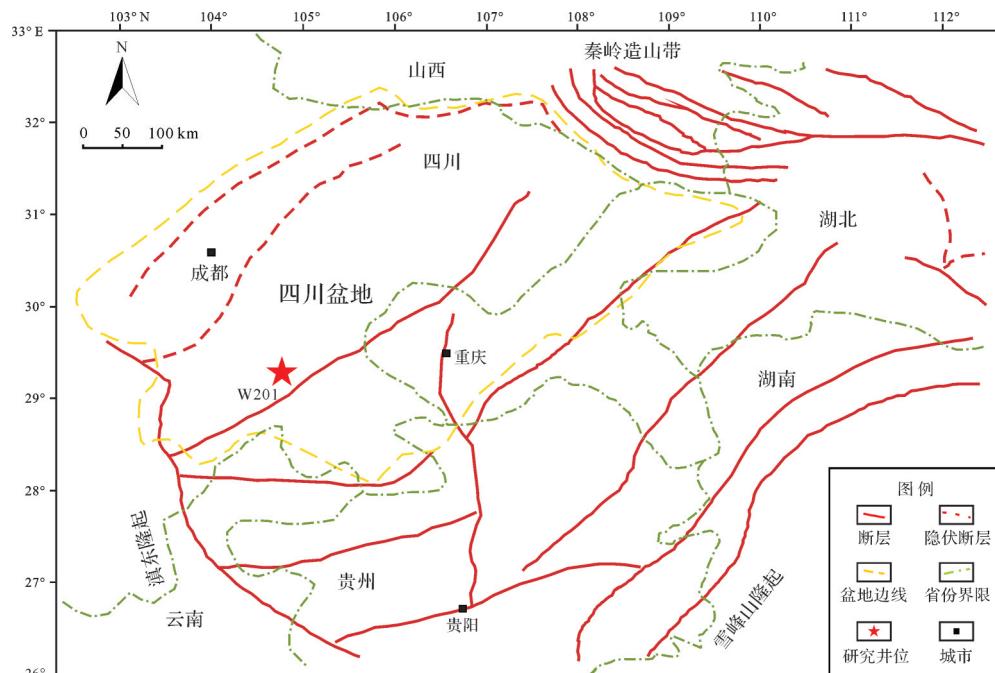


图3 取样位置

Fig.3 Location map of sampling wells

表1 页岩样品参数  
Table 1 Parameters of the shale samples

样品编号	深度/m	地质层位	岩相分类	等效镜质体反射率 (R <sub>o</sub> %)	有机质及矿物含量(wt.%)						黏土矿物相对含量(wt.%)				
					TOC	石英	方解石	白云石	斜长石	黄铁矿	黏土				
W201-2	1 553.7	上奥陶统五峰组	含黏土硅质页岩	2.62	4.28	58.773	3.64	1.44	5.935	1.24	24.7	6	14	80	5
W201-3	1 546.3	上奥陶统五峰组	黏土质硅质页岩	2.53	6.48	36.005	2.34	3.93	9.352	2.53	39.37	4	15	81	5
W201-13	1 525.7	下志留统龙马溪组	混合页岩	2.41	4.86	19.313	6.75	23.97	3.044	5.04	37.01	4	12	84	5
W201-15	1 519.9	下志留统龙马溪组	黏土质硅质页岩	2.56	4.65	30.416	4.96	8.20	3.814	5.05	42.91	4	12	84	5
W201-30	2 679.9	下寒武统筇竹寺组	含黏土硅质页岩	3.74	2.73	31.223	1.75	9.53	22.469	5.16	27.14	5	30	65	5
W201-34	2 665.6	下寒武统筇竹寺组	含黏土硅质页岩	3.74	0.86	30.932	2.18	3.57	20.621	2.38	39.46	4	44	52	5

注: R<sub>o</sub>为沥青反射率替代镜质组反射率; TOC为总有机碳; C: 绿泥石; I: 伊利石; S: 伊蒙混层; %S<sub>m</sub>: 蒙脱石在混层矿物中的比例。

分布均基于BJH方程计算得到,比表面积通过BET方程计算获得。

#### 1.2.4 场发射扫描电镜

对页岩孔隙的观察采用带能谱分析的场发射扫描电子显微镜(蔡司Merlin)完成。在观察样品前,先将页岩样品平行于层理切成5 mm×5 mm×2 mm的薄片,然后通过离子减薄仪(Model 697, Gatan)对样品5 mm×5 mm的表面进行氩离子抛光,以获得光滑的观察面。然后场发射扫描电镜在2~5 mm的工作距离,1 kV的加速电压下对页岩的孔隙及矿物进行观察。

## 2 页岩孔隙结构分析

### 2.1 小角中子散射分析

图4给出了页岩样品通过小角中子散射测定的原始数据曲线(图4a)以及扣除散射背底后的曲线(图4b)。通过小角中子散射计算页岩孔隙结构通常假定页岩为两相多孔介质(即孔隙和组分)。页岩组分(包括无机组分和有机组分)的散射长度密度(SLD)通过每种组分的SLD的体积平均数求得<sup>[21]</sup>。页岩中每种矿物的SLD记录在表2中。页岩有机组分的SLD采用Ruppert *et al.*<sup>[22]</sup>提出的有机质成熟度与有机质SLD关系求得,从而计算得到每个页岩样品的SLD(表3)。

页岩样品的小角中子散射曲线通过非负最小二乘法拟合,进而通过多分散孔径分布模型(PDSM)求得其孔隙度、孔隙数量密度(单位体积内孔隙的数量)和孔径分布。在PDSM模型中散射强度I(Q)定义如下:

$$I(Q) = (\rho_1 - \rho_2)^2 \sum P(Q, r)^2 F(r) V(r)^2 N \Delta r \quad (1)$$

式中:  $\rho_1$  和  $\rho_2$  代表页岩组分和孔隙的SLD值,孔隙的SLD通常假定为0;  $r$  代表页岩孔隙半径;  $P(Q, r)$  代表半径为  $r$  的球形孔隙的形状因子;  $F(r)$  代表页岩的孔径分布函数;  $V(r)$  代表半径为  $r$  的球形孔隙的体积;  $N$  代表孔隙数量。通过IGOR Pro软件中的Irena macros插件计算得到的样品的孔隙结构信息记录在表3中。

对于小角散射技术,页岩样品的散射曲线在一定散射矢量  $Q$  范围内服从幂律分布  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) \sim Q^{-D}$  (图4b)<sup>[23]</sup>。幂指数( $D$ )可以区分页岩中的分形部分和非分形部分<sup>[24-25]</sup>。当幂指数( $D$ )介于3~4,它代表页岩

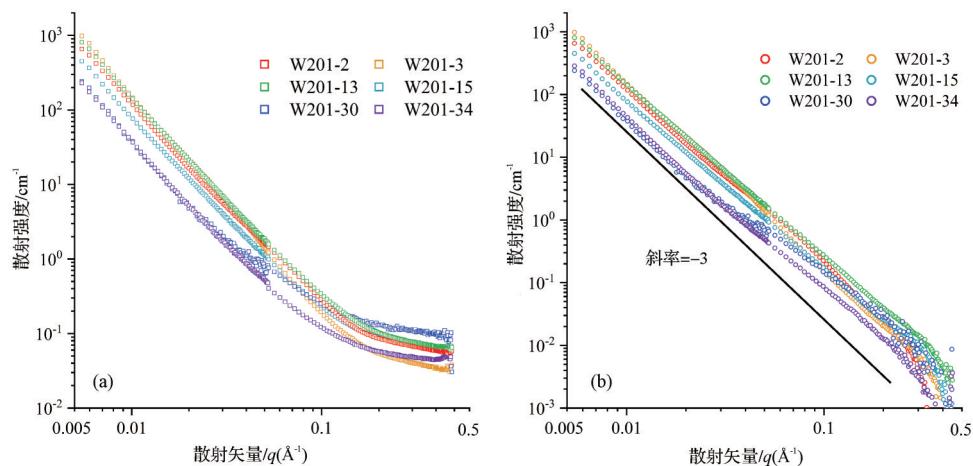


图4 小角中子散射截面  
(a)原始散射截面;(b)经背底扣除的散射截面

Fig.4 SANS profiles (a) original scatter curve; (b) background-subtracted scatter

表2 用于计算散射长度密度(SLD)的相关参数

Table 2 Parameters used in calculation of scattering length density (SLD)

物质类型	密度/(g/cm³)	化学式	SLD/(×10¹⁰ cm⁻²)
石英	2.65	SiO₂	4.18
方解石	2.71	CaCO₃	4.69
白云石	2.86	CaMg(CO₃)₂	5.44
斜长石	2.61	NaAlSi₃O₈	3.97
黄铁矿	5.01	FeS₂	3.81
伊利石	2.70	K(Al₃Mg)(Si₇Al)O₂₀(OH)₄	3.8
蒙脱石	2.35	Na₀.₇(Al₃.₃Mg₀.₇)Si₈O₂₀(OH)₄H₂	3.26
绿泥石	3.00	(Mg₉Al₃)(Al₃Si₅)O₂₀(OH)₁₆	3.75

注:散射长度密度在线计算:<https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>。

表3 由小角散射获得的各样品的孔隙结构参数

Table 3 Values of porosity and other parameters obtained from SANS analyses

样品号	SLD/(×10¹⁰ cm⁻²)	PDSM孔隙度/%	分形维数	孔密度/(×10¹⁷/cm³)	中值孔隙直径/nm
W201-2	4.04	2.70	2.85	22.45	72.50
W201-3	3.97	2.48	3.00	4.62	170.13
W201-13	4.25	2.97	2.72	22.26	74.15
W201-15	4.05	2.54	2.66	21.27	59.87
W201-30	4.11	1.70	2.36	29.97	29.70
W201-34	4.03	1.10	2.69	14.19	53.35

注:各样品有机质的散射长度密度分别为(W201-2, 3, 13, 15=3.3; W201-30, 34=3.7);中值孔隙/喉直径是指分布曲线上小于该孔径的孔容值占总孔容值的50%所对应的孔径。

符合表面分形,其分形维数等于 $6-D$ 。如果幂指数( $D$ )小于3,它代表页岩符合质量分形,其分形维数等于 $D$ 。该研究中6块页岩样品的幂指数( $D$ )均小于3,因此小角中子散射测定的分形维数均属于质量分形,其分形维数结果记录在表3中。

## 2.2 高压汞和氮气吸附分析

图5a给出了6个页岩样品从初始压力0.034 MPa到413 MPa的进退汞曲线。龙马溪组页岩样品

(W201-13和W201-15)的进汞量在压力大于100 MPa后快速升高。五峰组页岩样品(W201-2和W201-3)在进汞压力大于100 MPa后的进汞量升高速率相比于龙马溪组页岩低,进汞量的快速升高区间不明显。筇竹寺组页岩样品(W201-30和W201-34)在进汞压力大于100 MPa后反而下降,说明汞已经很难进入对应孔喉连通的孔隙网络。继续升高的进汞压力主要为筇竹寺组页岩样品提供了围压,使得样品膨胀器

温度升高,汞的膨胀现象发生,使得进汞量下降。随着压力到达413 MPa后逐渐下降,6个样品的进汞量仍然会在一定程度内升高,这种“超顶”现象是由膨胀器和汞的压缩性引起的,在高压段进汞量低的页岩样品中更为明显。

图5b是通过图5a中页岩样品的累计进汞量从而计算了对应孔喉区间连通的孔隙体积。如图5b所示

示,通过高压压汞测试龙马溪组页岩主要的孔隙体积被小于50 nm的孔喉所连通。而筇竹寺组页岩样品主要的孔隙体积被大于100 nm的孔喉所连通。五峰组页岩的孔隙体积分布介于龙马溪组页岩和筇竹寺组页岩之间,在不同尺度的孔喉区间均有连通的孔隙网络。通过高压压汞实验测定的页岩样品的体密度、孔隙度和平均孔喉直径如表4。

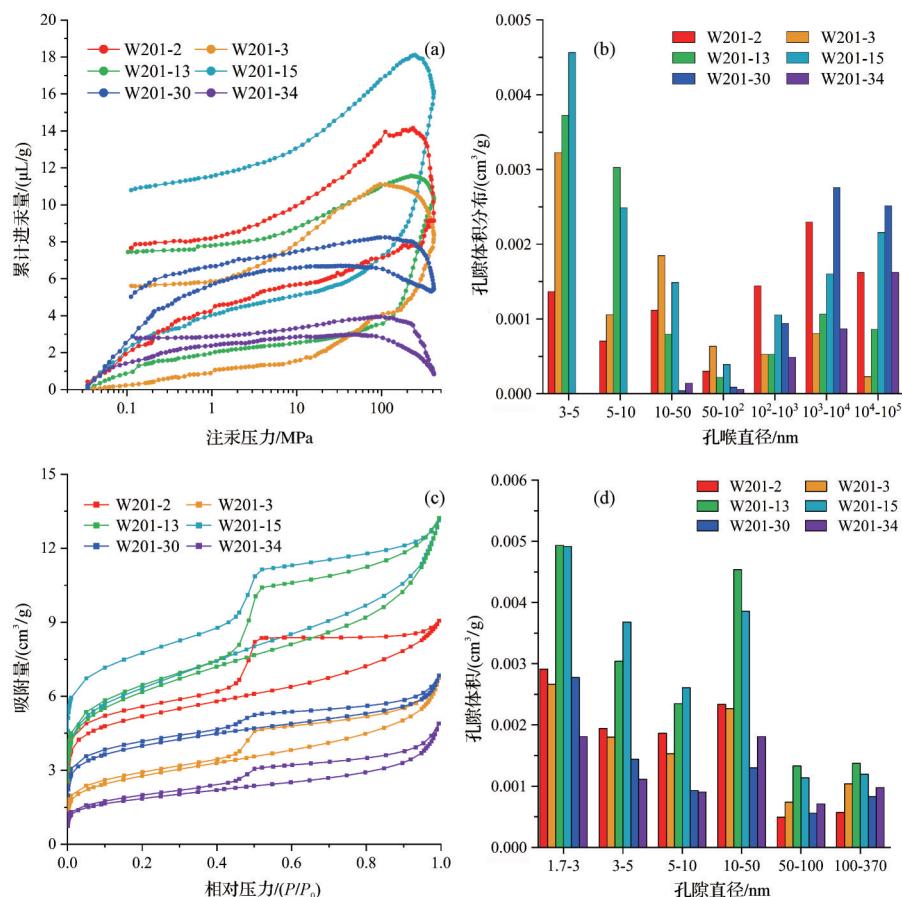


图5 流体注入法的原始曲线及孔径分布柱状图

(a)压汞进退汞曲线;(b)压汞孔径分布柱状图;(c)氮气吸附等温线;(d)氮气吸附孔径分布柱状图

Fig.5 Original curve and pore size distribution histogram of fluid invasion methods

(a) MICP mercury injection and ejection; (b) MICP pore size distribution; (c) LPNP isothermal absorption curve; (d) LPNP histogram of pore size distribution

表4 高压压汞和氮气吸附获取的页岩孔隙结构参数

Table 4 Pore structure parameters of shale obtained by MICP and LPNP

样品编号	高压压汞(3~35 451 nm)				氮气吸附(1.7~220 nm)		
	孔隙度/%	体密度/(g/cm³)	中值孔喉直径/nm	闭孔率/(3~128 nm)	孔隙度/%	中值孔隙直径/nm	闭孔率%(1.7~128 nm)
W201-2	0.86	2.45	63.23	84.41	3.37	5.53	37.59
W201-3	0.79	2.74	16.15	74.08	2.73	5.66	44.96
W201-13	2.66	2.57	17.99	42.12	5.11	6.41	13.97
W201-15	3.15	2.44	11.82	20.30	4.84	6.39	4.72
W201-30	1.23	2.52	7 385.75	98.49	2.57	3.71	24.41
W201-34	0.77	2.66	8 856.85	94.97	1.90	5.01	13.64

6个页岩样品的氮气吸脱附曲线如图5c所示,每个样品都有明显的滞留环,这是由于在相对压力降低时相态转变(毛管凝聚现象引起)和孔隙阻塞(墨水瓶效应)引起的<sup>[26]</sup>。基于IUPAC孔径分类和Kelvin方程显示,在6个页岩样品中微孔、中孔和宏孔均存在。所有样品的吸附曲线均达到饱和状态,当相对压力趋近于1时,吸附量升高速率提高很快,说明页岩样品中存在孔径大于100 nm的宏孔和微裂缝。通过氮气吸附实验测定的孔隙体积、比表面积和平均孔径如表4。图5d所示,通过氮气吸附测定的页岩主要孔隙体积空间由孔隙直径小于50 nm的孔隙提供。在W201井样品中氮气吸附测定的龙马溪组页岩在各个孔径段的孔隙体积均高于另外两组页岩。

### 2.3 场发射扫描电镜观察

页岩基质的孔隙类型可被分为矿物粒间孔、矿物粒内孔和有机孔<sup>[7,27]</sup>。在龙马溪组页岩中主要的孔隙类型为有机孔和粒间孔(图6a,b)。粒间孔主要有两类,一类是矿物与矿物之间的粒间孔,一类是有机质与矿物之间的粒间孔(图6b)。在W201井的龙马溪组页岩有机孔主要以几十纳米的中孔为主,有机质局部位置发育串珠状孔隙可达几百纳米(图6a,b)。龙马溪组页岩中的黄铁矿多与有机质伴生,呈草莓状。

状黄铁矿或呈分散状晶粒,晶粒的自形程度较高(图6c)。通过对图6c的局部放大,可以看出在黄铁矿晶粒之间的有机质内同样发育大量的有机质孔,孔径集中在50 nm以内(图6d)。

在五峰组页岩中同样以发育粒间孔和有机孔为主(图7a)。相比龙马溪组页岩,五峰组页岩有机孔孔径略大(图7a,b)。五峰组页岩的有机质中常发育伴生矿物,通过电镜能谱分析主要成分以二氧化硅为主(图7b)。在筇竹寺组页岩中有机孔的发育远不如龙马溪组和五峰组页岩(图7c,d),有机孔孔径通常小于20 nm。通过对比筇竹寺组页岩的高压压汞数据,汞并未注入该有机孔隙网络体系。其原因可能是该孔隙体系为闭孔(图1),也可能该连通孔隙体系的孔喉小于汞可进入的孔喉下限(3 nm)。筇竹寺组页岩中粒间孔多发育在有机质与矿物颗粒之间(图7c,e)。同时,在筇竹寺组页岩的有机质中多伴生黏土矿物伊利石,伊利石晶片间多夹有机质,该类有机质中发育孔隙的直径多大于孤立有机质颗粒中有机孔直径(图7f)。其原因可能是无机矿物形成了对有机质的保护结构,使得有机孔没有随着压实作用的增强而进一步被压缩。还有学者认为黏土矿物可以与有机质形成有机黏土复合体,在有机质裂解的过程中黏土矿物会起到一定的催化作用<sup>[28]</sup>。

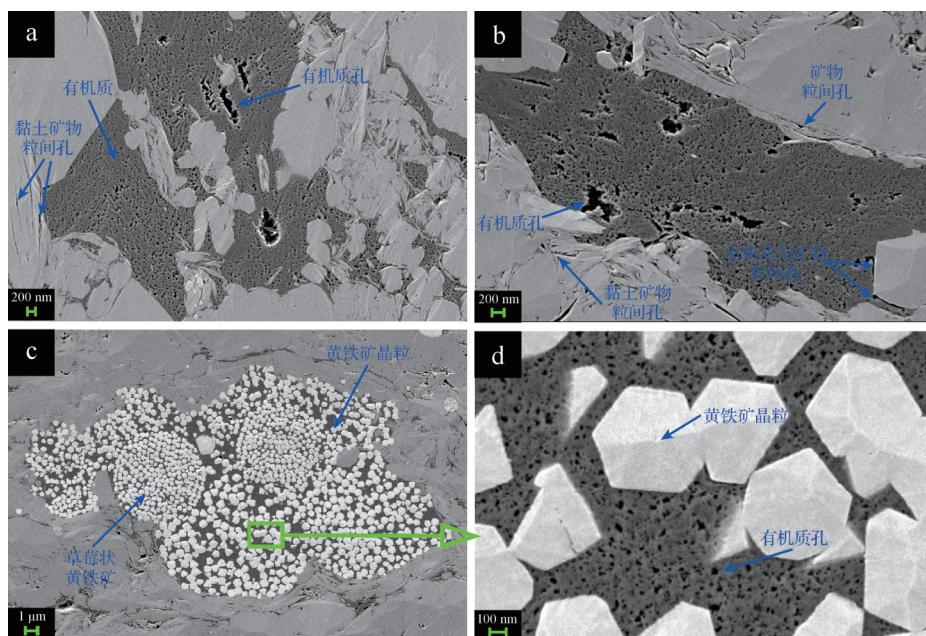


图6 龙马溪组页岩有机质及黄铁矿发育特征

(a,b)有机质;(c,d)黄铁矿

Fig.6 Development of shale organic matter and pyrite in Longmaxi Formation

(a, b) organic matter; (c, d) pyrite

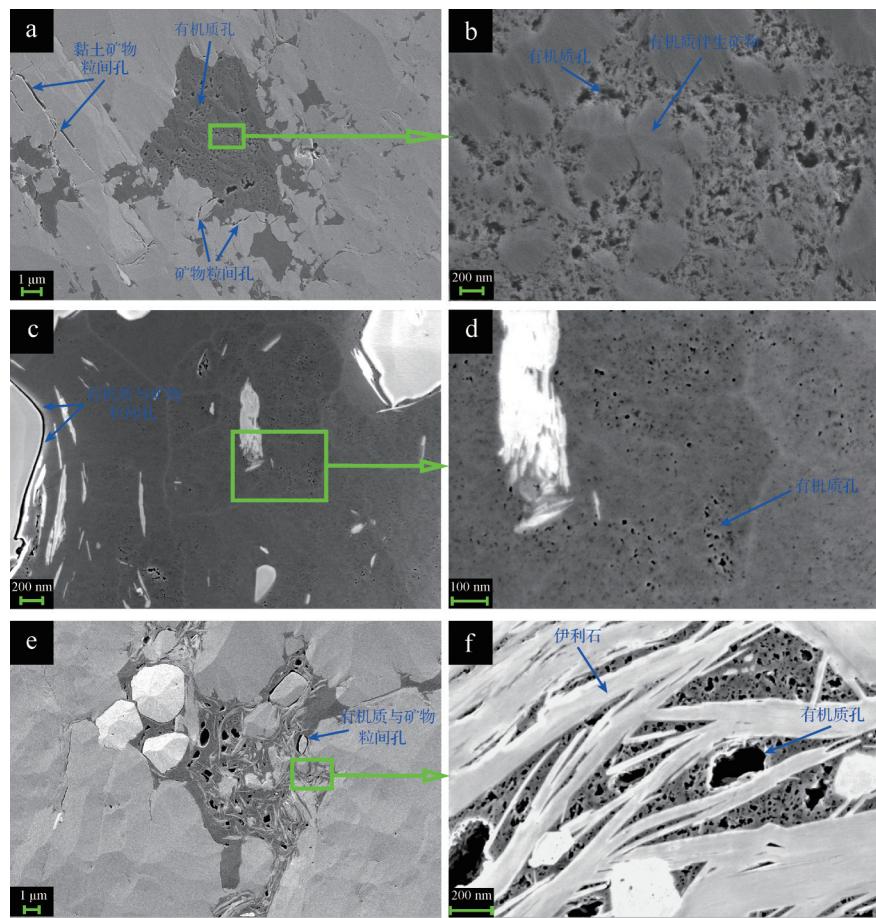


图7 页岩矿物与有机质对孔隙发育的影响

(a,b)五峰组;(c,d,e,f)筇竹寺组

Fig.7 Effects of shale mineral and organic matter on pore development

(a, b) Wufeng Formation; (c-f) Qiongzhusi Formation

### 3 讨论

#### 3.1 页岩中闭孔特征

通过对比小角中子散射(SANS)与流体注入法(氮气吸附和高压压汞)对页岩孔隙结构的表征可以获得页岩闭孔的结构信息(表3,4)。在相同孔径范围内,不同方法对比计算得到的页岩闭孔率记录在表4中。并且SANS测定的孔隙度均高于氮气吸附和高压压汞的结果。对比氮气和SANS的结果显示,页岩的氮气闭孔率在4.72%~44.96%,在W201井中3套页岩的平均闭孔率依次为五峰组页岩>筇竹寺组页岩>龙马溪组页岩。小角中子散射和氮气吸附实验使用同样的页岩样品因此可以消除页岩非均质性的影响。但是将样品研磨至35~80目,还是会有一些原本封闭的孔隙体系被开放,增加了更多氮气可以进入的孔隙空间。因此可以推测对研磨后页岩闭孔率的测定在一定程度上会低于完整样品的结果。

氮气吸附和小角中子散射对页岩样品孔径分布的测定结果如图8所示。页岩样品不但闭孔率存在差异,其闭孔的分布也不尽相同。五峰组页岩中闭孔主要发育在孔径大于5 nm的孔隙范围内。龙马溪组页岩中氮气吸附和小角中子散射测定的孔径分布结果非常一致,少量的闭孔主要发育在大于40 nm的孔隙范围中。而筇竹寺组页岩中的闭孔主要发育在孔径小于10 nm的孔隙范围内。Sun *et al.*<sup>[15]</sup>通过小角中子散射和气体吸附测定了牛蹄塘组页岩的闭孔发育区间为5~50 nm,且主要与有机质相关。Zhao *et al.*<sup>[29]</sup>对美国四个典型页岩油储层的样品研究表明氮气不可进入的孔隙直径主要集中在10 nm以下,并且与有机质内发育的孔隙和与黏土矿物相关的孔隙有关。结合图6、图7中场发射扫描电镜对不同页岩中有机孔孔径的测定,闭孔分布的孔径范围与有机孔孔径相吻合。

有机质颗粒在热成熟过程中孔隙体积增大,形

成大量有机质孔隙<sup>[30]</sup>。Sun *et al.*<sup>[15]</sup>在对牛蹄塘组海相页岩的研究中发现闭孔主要与有机质内发育的孔隙相关。Shi *et al.*<sup>[31]</sup>进行了热压模拟实验,发现随着埋深的增大以及成熟度的增高有机孔隙主要由中大孔向中微孔演化。Tang *et al.*<sup>[32]</sup>发现龙马溪组页岩中游离气( $R_o$ : 2.32%~2.42%)受中大孔隙控制,牛蹄塘组页岩中游离气( $R_o$ : 3.49%~3.66%)受中微孔隙控制。Sun *et al.*<sup>[33]</sup>通过聚焦离子束扫描电镜对页岩孔隙网络的提取显示有机质内部的孔隙连通性好,但是与外部无机孔隙和微裂缝的连通通道少是页岩中形成闭孔的主要原因。因此在一定热成熟度范围内,有机质的含量与闭孔率呈正相关。

将SANS测定的页岩孔隙分布与高压压汞测定的孔喉分布对比(图9)。与中子散射和氮气吸附测试不同,高压压汞测量的进汞量为孔喉所连通的孔隙空间的体积。因此孔喉分布不等同于孔隙体积分布,但孔径—孔喉的比越接近于1,孔喉分布曲线形态与孔隙体积分布曲线形态越接近。通过结合这两种方法提供的信息,可以估计孔径—孔喉大小之比<sup>[26]</sup>。龙马溪组页岩的孔径—孔喉比(图9c,d)小于五峰组的孔径—孔喉比(图9a,b),说明龙马溪组页岩具有更好的孔隙连通性。

五峰组和龙马溪组页岩小于20 nm的孔喉连通了页岩中主要的孔隙网络体系。相比于五峰组页岩超过70%的孔隙体积(在3~128 nm孔隙区间)汞无法进入(表4),龙马溪组页岩的孔隙连通性更好。同时龙马溪组页岩相比于五峰组页岩其微孔更加发育。Yang *et al.*<sup>[34]</sup>通过对小角中子散射和高压压汞的结果测得龙马溪组页岩的闭孔率在12.9%~69.9%,并随深度的增加而增大,在龙马溪组底部达到最大值,与本文的研究结果相一致。

当埋深进一步增加,压汞所表征的筇竹寺组页岩连通主要孔隙网络的孔喉逐渐变小,直到小孔喉逐渐消失(图9e,f),孔喉的进一步封闭使得汞无法进入100 nm以下的有机孔隙网络,中值孔喉直径变大。通过SANS显示在筇竹寺组页岩直径20 nm以下孔隙构成了其主要的孔隙网络,筇竹寺组页岩相比于五峰组和龙马溪组页岩的纳米级孔—缝体系更加封闭,但仍大致保留原内部结构。因此通过对比页岩的高压压汞实验与小角中子散射实验可以表征闭孔体系的形成与演化。综合对比SANS、高压压汞以及氮气吸附的结果,总体上汞闭孔率(即汞无法进入的

孔隙网络体积)相比于氮气闭孔率更高(表4)。

如图10,对于五峰组和龙马溪组页岩其氮气闭孔率与小角中子散射测定的分形维数具有很好的正相关性。Sun *et al.*<sup>[16]</sup>证明了在龙马溪组页岩中更高的质量分形维数对应页岩中更多的封闭孔隙。因此仅通过小角中子散射对五峰—龙马溪组页岩分形维数的测定也可以对其闭孔率做出判断。但本研究中筇竹寺组页岩并未符合此规律,其主要原因可能是筇竹寺组页岩闭孔主要发育在小于10 nm的孔隙区间,而在页岩的微孔部分其孔径分布不符合幂律分布(图4b)。

### 3.2 页岩中闭孔的演化

Bahadur *et al.*<sup>[13]</sup>发现加拿大阿尔伯塔地区白垩统页岩样品中的闭孔率随深度的增加而增大,且与页岩成熟度密切相关。Yang *et al.*<sup>[34]</sup>对龙马溪组页岩的闭孔率测定也发现了随深度变化的现象,但并未对其原因做深入分析。本文将W201井3个层位不同深度压汞闭孔率、氮气闭孔率以及不同方法测定的页岩中值孔隙/孔喉直径呈现在图11中。

如图11所示,在W201井中压汞闭孔率随深度的增加而持续升高,并且其中值孔喉直径呈现增大的趋势。这说明了随着深度/成熟度的增加页岩样品的孔喉结构逐渐封闭,小孔喉逐渐消失,孔喉中值增大,较大的孔喉逐渐占据主导地位。氮气闭孔率的最大值出现在五峰组页岩,较低的黏土含量可能是导致氮气吸附对于五峰组页岩孔隙度检出水平较低的原因。其中值孔隙直径随深度/成熟度的增加而持续降低,说明随着埋深的增加虽然总孔隙度呈下降趋势,但是氮气可以进入的微孔空间在总孔隙空间中所占的比例是逐渐增大的。

小角中子散射测定的页岩的中值孔隙直径并未随着埋深一直减小,而是从龙马溪组到五峰组出现了一定程度的增大,然后随着埋深的增加而减小。氮气吸附和小角中子散射测定的中值孔隙直径的差异主要受到闭孔孔径的影响。五峰组页岩中高的氮气闭孔率同时也对应了较大的小角中子散射测定的中值孔隙直径。结合图6、图7中扫描电镜的观察五峰组页岩有机孔孔径大于龙马溪组页岩和筇竹寺组页岩。其原因可能与五峰组页岩有机质中普遍发育自生石英有利于有机孔的保存有关(图7b)。因此通过对比页岩的氮气吸附实验和小角中子散射实验可以表征闭孔体系内孔隙特征的演化。

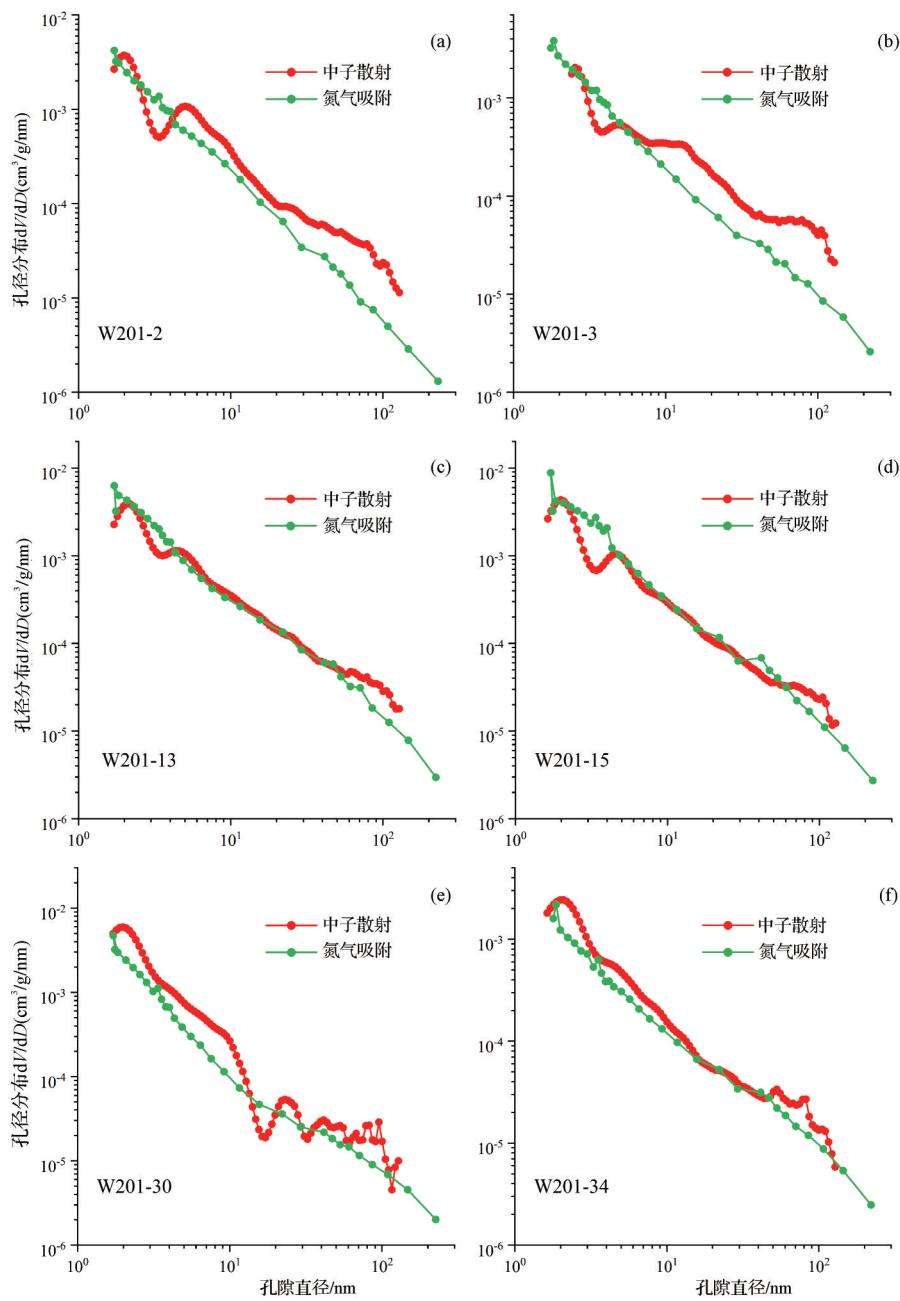


图8 氮气吸附与小角中子散射孔径分布对比

(a,b)五峰组;(c,d)龙马溪组;(e,f)筇竹寺组

Fig.8 Comparison of pore-size distribution of LPNP and SANS

(a, b) Wufeng Formation; (c, d) Longmaxi Formation; (e, f) Qiongzhusi Formation

### 3.3 页岩闭孔对于页岩油气开发的意义

近年来页岩油气储层中闭孔的存在被证实,并且显示均与有机质孔隙网络关系密切,对页岩闭孔率的测定方法也在不断改进。Bahadur *et al.*<sup>[13-14]</sup>通过对比氮气孔隙度和小角中子散射测定的孔隙度发现白垩统页岩样品的闭孔率在20%~37%。Sun *et al.*<sup>[16]</sup>对黔西北龙马溪组页岩样品对比小角中子散射法、

气体吸附法和氦气比重法测得的孔隙度发现其闭孔率在6.69%~42.6%,不同样品之间存在很大差异。Sun *et al.*<sup>[35]</sup>对海陆过渡相龙潭组页岩的研究显示其氮气闭孔体积与页岩气解吸的残余气含量具有明显的正相关性。由于页岩储层油气自生自储的特点,有机孔隙网络为页岩油气重要的储集空间,因此如果闭孔具有一定的含油气性,那么对于重新认识页

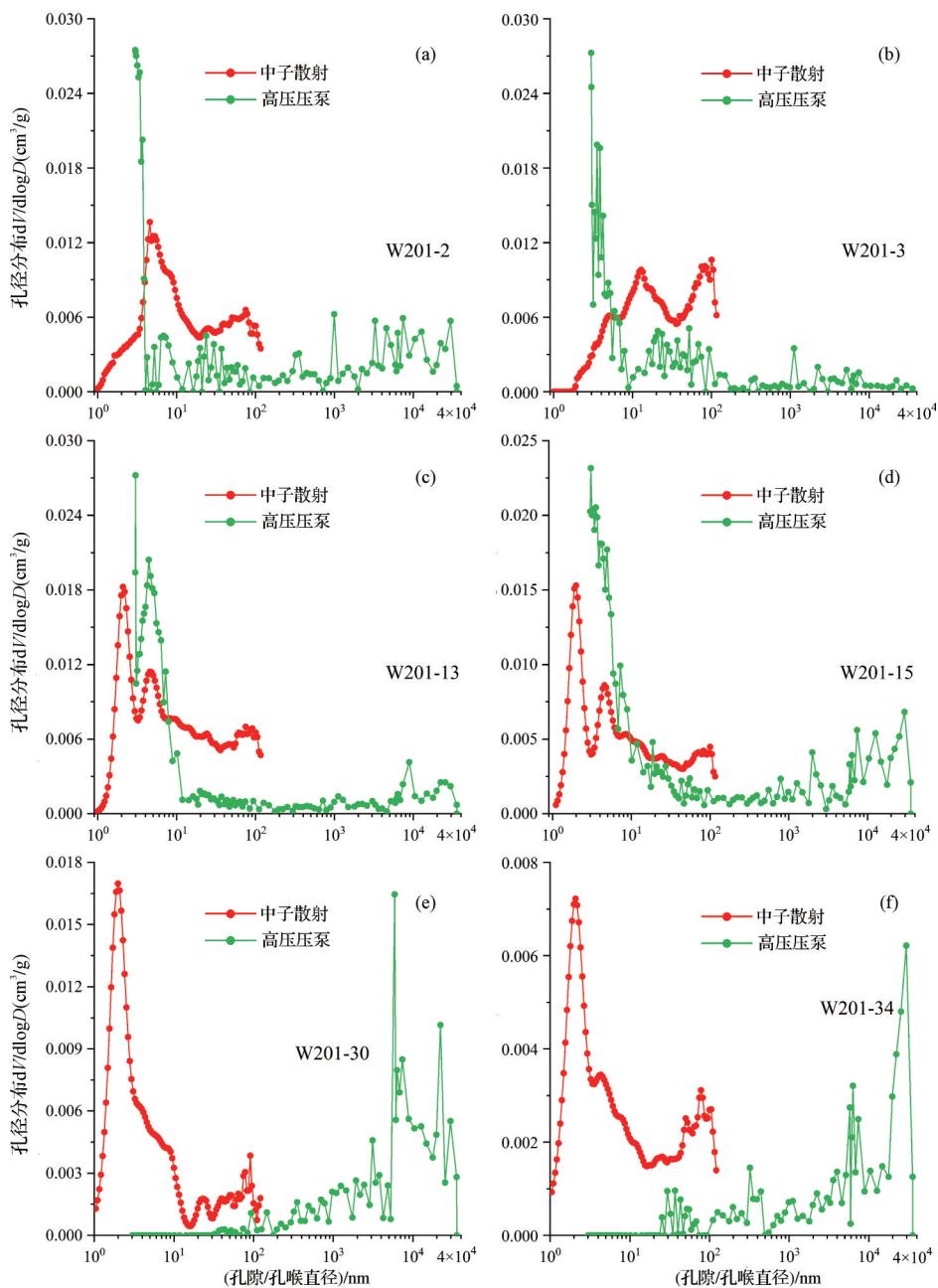


图9 高压压汞与小角中子散射孔隙/孔喉分布对比

(a,b)五峰组;(c,d)龙马溪组;(e,f)筇竹寺组

Fig.9 Comparison of pore size distribution of MICP and SANS

(a, b) Wufeng Formation; (c, d) Longmaxi Formation; (e, f) Qiongzhusi Formation

岩储层储量具有重要的意义。

Clarkson *et al.*<sup>[24,36]</sup>通过对比氦气孔隙度和SANS/USANS孔隙度的结果显示,页岩的渗透率很大程度上受开孔所占比例的影响。Sun *et al.*<sup>[15]</sup>对于牛蹄塘组页岩的研究发现具有高闭孔率的页岩样品通常具有低基质渗透率并伴随高几何挠曲度,说明页岩储层中高闭孔率发育的区带很可能会降低气体流动速

率。Zhang *et al.*<sup>[37]</sup>对美国Bakken页岩的研究显示,富有机质页岩的压汞闭孔率要高于钙质砂泥岩,说明页岩层系中闭孔的分布也受到页岩岩相的控制,因此在中Bakken组的钙质砂泥岩通常作为页岩油开采的优先开发层段。

由于页岩油气具有源储一体的特点,因此不能简单的将高孔高渗视为优质页岩储层的标志,对于

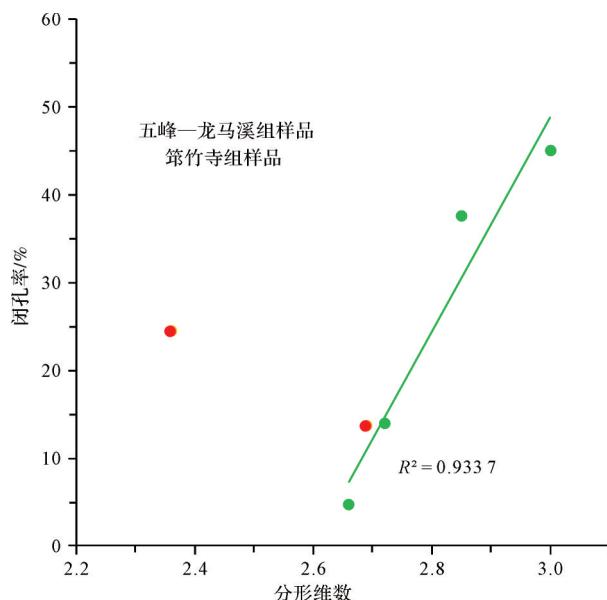


图 10 小角中子散射与氮气闭孔率相关性分析

Fig.10 Correlation analysis between SANS and closed-pore ratio of LPNP

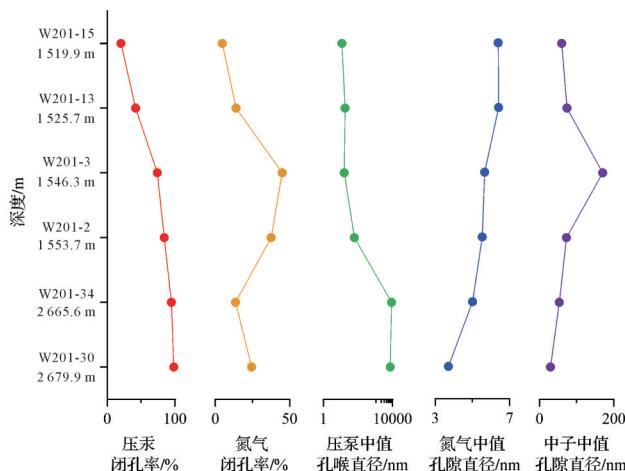


图 11 页岩孔隙结构参数随深度的演化

Fig.11 Evolution of shale pore structure parameters with depth

优质页岩储层的定义仍需进一步深化。关于页岩气富集高产模式及控制因素已逐步形成共识,即早期富有机质沉积是富集的基础、后期有效保存条件是高产的关键。需综合储集岩沉积特征、地质事件沉积响应特征、成岩作用及储集空间表征等研究,明确优质储层发育机制,为有利储层、非常规油气甜点区(段)与资源分布预测提供依据<sup>[4]</sup>。页岩中的纳米级封闭孔隙体系与不同润湿性孔隙网络共同影响了页岩储层的储集性与渗透性。目前页岩油气的采收率较低,初始产量下降较快,因此在页岩油气开发过程中,对于闭孔的含量和分布的研究尤为重要。

在保存条件较好的页岩储层中,优先开发闭孔率较低的页岩区带有利于获得更高的产量和采收率。但是相反,在保存条件较差的页岩储层中,在闭孔率较低的页岩区带油气的逸散损失性可能更高。目前水平井和水力压裂技术是对页岩储层改造的主要手段,笔者认为进一步提高页岩油气采收率的关键是提高页岩整体的孔隙连通性,从而极大的降低闭孔率,使得油气可以从有机质的孔隙网络中运移到连通的无机孔隙和自然裂缝或人工裂缝中。

## 4 结论

(1) 通过小角中子散射与流体注入法(高压压汞和氮气吸附)对W201井的实验显示,在龙马溪组、五峰组和筇竹寺组页岩中均有闭孔发育,且与有机质孔隙网络相关。

(2) 在W201井中随着埋深的增加,压汞闭孔率逐渐升高主要原因是页岩孔喉的变化,小孔喉不断消失,汞无法进入的孔隙空间变大。

(3) 对比页岩的氮气吸附实验和小角中子散射实验可以表征闭孔体系内孔隙直径大小,在W201井中的闭孔孔径五峰组页岩>龙马溪组页岩>筇竹寺组页岩。

(4) 页岩闭孔的发育会影响页岩储层的储集性和渗透性,从而很大程度上影响着页岩油气的产量和采收率,因此对于页岩闭孔的研究对于页岩油气的勘探与开发具有重要的意义。

致谢 在论文撰写过程中受到了胡钦红、于炳松和潘哲君等专家的帮助,在此一并感谢。

## 参考文献(Reference)

- [1] Hughes J D. Energy: A reality check on the shale revolution[J]. Nature, 2013, 494(7437): 307-308.
- [2] 郭洪金. 页岩气地质评价技术与实践[M]. 北京:中国石化出版社, 2020. [Guo Hongjin. Technology and practice of shale gas geological evaluation[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2020.]
- [3] 邹才能,潘松圻,荆振华,等. 页岩油气革命及影响[J]. 石油学报, 2020, 41(1): 1-12. [Zou Caineng, Pan Songqi, Jing Zhenhua, et al. Shale oil and gas revolution and its impact[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(1): 1-12. ]
- [4] 邱振,邹才能. 非常规油气沉积学:内涵与展望[J]. 沉积学报, 2020, 38(1): 1-29. [Qiu Zhen, Zou Caineng. Unconventional petroleum sedimentology: Connotation and prospect[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2020, 38(1): 1-29. ]

- [5] Hu Q H, Ewing R P, Rowe H D. Low nanopore connectivity limits gas production in Barnett Formation [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2015, 120(12): 8073-8087.
- [6] 宋董军, 妥进才, 王晔桐, 等. 富有机质泥页岩纳米级孔隙结构特征研究进展[J]. 沉积学报, 2019, 37(6): 1309-1324. [Song Dongjun, Tuo Jincai, Wang Yetong, et al. Research advances on characteristics of nanopore structure of organic-rich shales [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2019, 37(6): 1309-1324.]
- [7] 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.
- [8] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1982, 54(11): 2201-2218.
- [9] Rouquerol J, Avnir D, Everett D H, et al. Guidelines for the characterization of porous solids[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 87: 1-9.
- [10] Nishiyama N, Yokoyama T. Permeability of porous media: Role of the critical pore size [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(9): 6955-6971.
- [11] Pan J N, Niu Q H, Wang K, et al. The closed pores of tectonically deformed coal studied by small-angle X-ray scattering and liquid nitrogen adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 224: 245-252.
- [12] Mastalerz M, He L L, Melnichenko Y B, et al. Porosity of coal and shale: Insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5109-5120.
- [13] Bahadur J, Melnichenko Y B, Mastalerz M, et al. Hierarchical pore morphology of cretaceous shale: A Small-Angle neutron scattering and Ultrasmall-Angle neutron scattering study[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6336-6344.
- [14] Bahadur J, Radlinski A P, Melnichenko Y B, et al. Small-Angle and Ultrasmall-Angle Neutron Scattering (SANS/USANS) study of new Albany shale: A treatise on microporosity[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(2): 567-576.
- [15] Sun M D, Yu B S, Hu Q H, et al. Pore structure characterization of organic-rich Niutitang shale from China: Small angle neutron scattering (SANS) study [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 115-125.
- [16] Sun M D, Yu B S, Hu Q H, et al. Pore characteristics of Longmaxi shale gas reservoir in the northwest of Guizhou, China: Investigations using small-angle neutron scattering (SANS), helium pycnometry, and gas sorption isotherm [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 61-68.
- [17] 范海经, 邓虎成, 伏美燕, 等. 四川盆地寒武统筇竹寺组沉积特征及其对构造的响应[J]. 沉积学报, 2020, doi:14027/j. issn. 1000-0550. 2020. 041. [Fan Haijing, Deng Hucheng, Fu Meian, et al. Sedimentary characteristics of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in the Sichuan Basin and its response to construction [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, doi: 10.14027/j. issn. 1000-0550. 2020. 041. ]
- [18] Radlinski A P, Boreham C J, Lindner P, et al. Small angle neutron scattering signature of oil generation in artificially and naturally matured hydrocarbon source rocks[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(1): 1-14.
- [19] Ilavsky J, Jemian P R, Irena: Tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2009, 42(2): 347-353.
- [20] Washburn E W. The dynamics of capillary flow [J]. *Physical Review*, 1921, 17(3): 273-283.
- [21] Melnichenko Y B. Small-angle scattering from confined and interfacial fluids: Applications to energy storage and environmental science[M]. Cham: Springer, 2016.
- [22] Ruppert L F, Sakurovs R, Blach T P, et al. A USANS/SANS study of the accessibility of pores in the Barnett shale to methane and water[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 772-779.
- [23] Schmidt P W, Avnir D, Levy D, et al. Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(2): 1474-1479.
- [24] Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. *Fuel*, 2013, 103: 606-616.
- [25] Lee S, Fischer T B, Stokes M R, et al. Dehydration effect on the pore size, porosity, and fractal parameters of shale rocks: Ultrasmall-Angle x-ray scattering study [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 6772-6779.
- [26] Anovitz L M, Cole D R. Characterization and analysis of porosity and pore structures [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2015, 80(1): 61-164.
- [27] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2): 177-200.
- [28] Cai J G, Du J Z, Chen Z W, et al. Hydrothermal experiments reveal the influence of organic matter on smectite illitization[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2018, 66(1): 28-42.
- [29] Zhao J H, Jin Z J, Hu Q H, et al. Integrating SANS and fluid-invasion methods to characterize pore structure of typical American shale oil reservoirs[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 15413.
- [30] Wu Z R, He S, Han Y J, et al. Effect of organic matter type and maturity on organic matter pore formation of transitional facies shales: A case study on Upper Permian Longtan and Dalong Shales in middle Yangtze Region, China [J]. *Journal of Earth Science*, 2020, 31(2): 368-384.
- [31] Shi M, Yu B S, Zhang J C, et al. Evolution of organic pores in marine shales undergoing thermocompression: A simulation experiment using hydrocarbon generation and expulsion[J]. *Jour-*

- nal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 59: 406-413.
- [32] Tang X L, Jiang Z X, Jiang S, et al. Heterogeneous nanoporosity of the Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoir in the Sichuan Basin using the QEMSCAN, FIB-SEM, and nano-CT methods [J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 78: 99-109.
- [33] Sun M D, Zhang L H, Hu Q H, et al. Multiscale connectivity characterization of marine shales in southern China by fluid intrusion, small-angle neutron scattering (SANS), and FIB-SEM [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 112: 104101.
- [34] Yang R, He S, Hu Q H, et al. Applying SANS technique to characterize nano-scale pore structure of Longmaxi shale, Sichuan Basin (China) [J]. Fuel, 2017, 197: 91-99.
- [35] Sun M D, Zhang L H, Hu Q H, et al. Pore connectivity and water accessibility in Upper Permian transitional shales, southern China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 107: 407-422.
- [36] Clarkson C R, Freeman M, He L, et al. Characterization of tight gas reservoir pore structure using USANS/SANS and gas adsorption analysis [J]. Fuel, 2012, 95: 371-385.
- [37] Zhang Y X, Barber T J, Hu Q H, et al. Complementary neutron scattering, mercury intrusion and SEM imaging approaches to micro- and nano-pore structure characterization of tight rocks: A case study of the Bakken shale [J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 212: 103252.

## The Structure and Evolution of Closed Pores in Shale Determined by Small Angle Neutron Scattering

ZHANG LinHao<sup>1,2</sup>, XU YanRan<sup>2</sup>, SUN MengDi<sup>1,2</sup>, JIANG Shu<sup>1,2</sup>, ZHANG YuYing<sup>1,2</sup>, Wu Chunming<sup>3</sup>, ZHANG JieHui<sup>4</sup>, LIANG Xing<sup>4</sup>, WANG GaoCheng<sup>4</sup>

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China

3. Australian Centre for Neutron Scattering, ANSTO, NSW 2234, Australia

4. PetroChina Zhejiang Oilfield Company, Hangzhou 311100, China

**Abstract:** With the development of increasingly precise and quantitative characterization of shale pore network structures, the content, structure and evolution of closed pores in shales has attracted widespread attention. To study the closed-pore characteristics of shale, methods such as small angle neutron scattering (SANS), low pressure N<sub>2</sub> adsorption (LPNP), mercury injection capillary pressure (MICP), argon ion polishing field emission scanning electron microscopy (AIP-FESEM) and other methods were used to determine the content and structure of closed pores in the early Silurian Longmaxi Formation, the Upper Ordovician Wufeng Formation and the early Cambrian Qiongzhusi Formation shale in well W201, Sichuan Basin. The experimental results show that closed pores are developed in all three formations at well W201. Their development is related to the organic pore network system. A good positive correlation was found between the fractal dimension and the closed porosity of Longmaxi shale in the Wufeng Formation. Analysis of the depth of the three formations showed that, with increasing depth, the percentage of closed pores in shale gradually increases when measured by MICP, the main reason being that, as shale pore throats change, the smallest throats disappear, thus raising the lower limit of the amount of mercury that can fill the pores. By comparing the results of LPNP and SANS, the closed pore sizes at well W201 descend in an orderly manner in shale from all three formations. This study of the properties of closed pores in shale reservoirs provides a new idea for evaluating the storage capability and permeability of shale reservoirs, and also has important geological and engineering significance in shale oil and gas exploration and development.

**Key words:** closed pore; small angle neutron scattering; fluid-invasion methods; pore structure; marine shale