

王羽, 汪丽华, 王建强, 等. 利用纳米透射X射线显微成像技术研究页岩有机孔三维结构特征[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 563–573.

WANG Yu, WANG Li-hua, WANG Jian-qiang, et al. Investigation of Organic Matter Pore Structures of Shale in Three Dimensions of Shale Using Nano-X-ray Microscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 563–573.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201703240038]

利用纳米透射X射线显微成像技术研究页岩有机孔三维结构特征

王羽^{1,2}, 汪丽华^{1,2*}, 王建强^{1,2}, 姜政^{1,2}, 金婵^{1,2}, 王彦飞³

(1. 中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 上海 201800;

2. 中国科学院上海应用物理研究所上海光源, 上海 201204;

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 页岩纳米级孔隙的三维结构特征直接决定页岩气微观渗流机理, 是完善页岩储层流动模型亟需解决的核心问题。本文以龙马溪组页岩有机孔样品(直径约7 μm)为研究对象, 分别利用同步辐射纳米CT和实验室纳米CT重建有机孔三维空间结构, 针对两个装置获得的孔隙结构参数进行对比研究, 结果表明: ①龙马溪组页岩有机孔样品呈蜂窝状, 孔隙度约60%, 连通性较好; 孔径分布呈双峰模式, 集中于60~150 nm和500~1400 nm; 孔径大于500 nm的孔隙对样品的总孔隙度贡献较大。②同步辐射纳米CT与实验室纳米CT结果相较, 孔隙度和孔隙总数两参数基本一致, 喉道总数和喉道半径偏差较大; 孔径分布和配位数分布规律虽然类似, 但具体数值存在明显差异, 值得进一步深入比较分析和研究。③纳米CT方法在页岩纳
米孔隙三维结构表征方面存在阈值划分难度大与扫描视场过小的问题, 可从切片重构算法、三维数据处理、表征单元体三方面进行改进。

关键词: 纳米透射X射线显微成像; 三维重构; 有机质孔隙; 龙马溪组页岩

中图分类号: P588; P575 **文献标识码:** A

页岩气储层多发育纳米级孔喉系统, 其形态、大小、分布、连通性等微观三维结构特征对气体微观渗流机理研究具有指导意义^[1-4], 是页岩气开采研发技术关注的热点问题之一。为深入而直观地认识页岩纳米孔隙结构特征, 油气领域多采用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)、聚焦离子束扫描电子显微镜(Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy, FIB-SEM)、宽离子束扫描电子显微镜(Broad Ion Beam-Scanning Electron Microscopy, BIB-SEM)、纳米透射X射线显微成像(纳米CT)技术等一系列方法直观观测页岩纳米孔隙结构。其中, 对页岩纳

米孔隙三维几何形态、孔隙大小、连通性等的认识主要利用FIB-SEM和纳米CT方法来实现^[5-10]。近几年来, 国内外研究学者借助FIB-SEM和纳米CT方法, 在页岩纳米孔隙的成因、分布、控制因素与储气性能等方面亦取得了重要研究成果, 如马勇等^[7]使用FIB-SEM揭示了渝东南下寒武统牛蹄塘组和上奥陶五峰组一下志留统龙马溪组两套页岩储层中有机质孔隙结构存在较大差异; 吴松涛等^[6]基于温压模拟和纳米CT三维表征技术, 发现鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段富有机质页岩中纳米孔隙随成熟度增高而不断增加(基于纳米CT三维模型计算的孔隙度由0.56%增大至2.06%), 孔隙演化整

收稿日期: 2017-03-24; **修回日期:** 2017-08-20; **接受日期:** 2017-10-20

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)“页岩三维成像实验技术和数据获取技术”(XDB10020102); 国家杰出青年科学基金资助项目(41325016); 页岩微观结构的同步辐射研究项目(12JC1410400)

作者简介: 王羽, 助理研究员, 从事同步辐射技术在地质地震领域的应用研究。E-mail: yuwang@sinap.ac.cn。

通讯作者: 汪丽华, 副研究员, 从事同步辐射技术在地质考古领域的应用研究。E-mail: lhwang@sinap.ac.cn。

体呈现三段式特征; Misch 等^[11]通过 FIB - SEM 数据, 提出第聂伯河—顿涅茨河盆地黑色页岩孔隙度变化与有机质成熟度之间的关系; Ma 等^[12]利用不同分辨率的微纳米 CT 与 FIB - SEM, 在纳米至微米尺度上研究了鲍兰德页岩样品孔隙的三维空间结构; Jiang 等^[13]通过高分辨 FIB - SEM 三维成像技术重建了页岩孔隙三维结构, 同时利用 AB 算法提取孔隙并计算其空间结构参数, 有效地建立了纳米尺度下的页岩气流动机理模型。研究表明, FIB - SEM 技术与 CT 扫描技术是页岩孔隙三维结构表征的主要研究方法, 为页岩纳米孔隙研究提供了许多新的认识, 但由于页岩储层独特的纳米孔隙结构, 加之仪器方法本身分辨率的限制和研究方法的局限性, 如何改进页岩纳米孔隙的三维成像技术, 提高实验精度, 明确各自适用范围等仍然是页岩纳米孔隙表征研究的热点和难点之一。

页岩中的孔隙类型主要包括有机孔和无机孔两类, 二者在成因、物理与化学性质方面具有较大差异^[1,14]。Cao 等^[15]提出在微尺度下, 页岩无机孔中气体流动遵循达西定律, 适用于孔隙网络模型 (Pore Network Model, PNM)。而有机孔中气体为非达西流, 适用于有限体积法 (Finite Volume Method, FVM)。因此, 区别处理有机孔与无机孔, 对准确建立页岩气微观渗流模型至关重要。尤其是有机孔, 不仅为吸附态页岩气提供了主要的储集空间, 且是天然气运移系统的重要通道^[1,16-17], 有必要加强其结构特征研究。目前国内学者对有机孔的直观认识主要借助 FE - SEM、TEM、BIB - SEM 等二维表征方法开展, 对有机孔三维空间形貌、大小、连通性等特征的认识相对较弱^[18-21]。

四川盆地龙马溪组页岩埋藏浅、有效厚度大、有机质含量高且孔隙类型丰富, 是页岩气开发的有利层位之一^[22]。前人对龙马溪组页岩纳米级孔隙的认识多集中于二维观测表征^[14,19,23], 对其三维结构特征的认识尚显不足。本文以四川盆地石柱地区龙马溪组富有机质页岩为研究对象, 利用同步辐射纳米 CT 和实验室纳米 CT 对其三维空间结构特征展开定量测试表征, 明确同步辐射纳米 CT 和实验室纳米 CT 在有机孔三维结构表征方面的异同, 以期为认识和表征页岩孔隙三维结构提供参考。

1 实验部分

1.1 实验样品

龙马溪组富有机质页岩样品取自四川盆地中部

石柱县打风坳剖面^[19]。该页岩样品平均有机碳含量为 2.92%, 其矿物组成包括脆性矿物与黏土矿物。脆性矿物以石英含量最高(50%), 长石(15%)与碳酸盐岩(9%)次之, 此外含有少量黄铁矿(4%); 黏土矿物含量为 22%, 主要由伊利石与伊蒙混层组成, 二者相对含量分别为 66% 与 25%。

1.2 制样过程

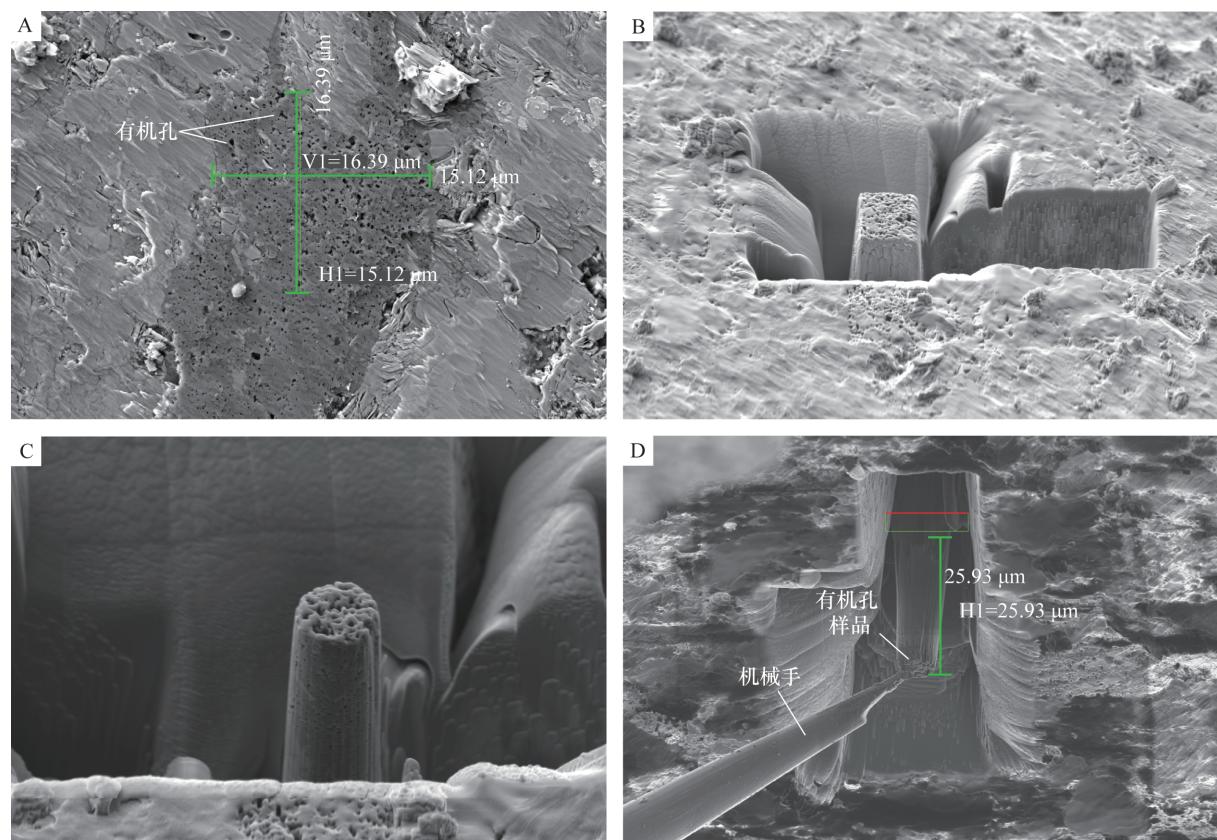
纳米 CT 实验视场约为 15 μm(分辨率 50 nm), 要求实验样品的直径小于 10 μm^[8], 如何获得满足条件的有机孔样品是顺利开展纳米 CT 实验的关键。FIB - SEM 双束系统利用电透镜将离子束聚焦成尺寸非常小的离子束轰击材料表面, 对材料进行纳米刻蚀, 配合扫描电镜进行实时定位与观察, 是纳米加工的代表性方法^[10,24]。

利用 Zeiss crossbeam 540 FIB - SEM 双束系统进行页岩有机孔纳米 CT 实验样品制备, 制备过程如图 1 所示。首先, 在成像模式下, 利用电子束对页岩样品表面进行观测, 定位有机孔发育位置(图 1A)。确定目标位置后, 在其表面喷镀一层铂金(沉积模式)以保护样品表面不受离子束破坏。其次, 切换至刻蚀模式, 利用镓离子束进行有机孔样品的切割。为提高切割效率, 切割过程中先使用矩形刻蚀工具, 获得长方体状样品(图 1B)后, 对其进行精细修剪与刻蚀, 获得圆柱状有机孔样品, 如图 1C 所示。刻蚀过程中, 离子束与样品表面保持垂直, 刻蚀深度设置为 30 μm, 其工作电压为 30 kV, 切割束流为 20 nA。最后, 利用纳米机械手将成型有机孔样品提取出样品腔(图 1D)并粘置于钨针尖上, 供纳米 CT 扫描所用。实验样品最终直径约 7 μm, 高约 10 μm。

1.3 纳米 CT 实验条件

有机孔纳米 CT 三维成像实验分别利用同步辐射 CT 和实验室纳米 CT 开展。同步辐射纳米 CT 实验依托台湾光源 01B X 射线显微成像线站, 其工作能量为 8 keV, 最高分辨率为 50 nm。实验采用同步辐射 X 射线平行光束, 经聚光镜聚焦在样品上之后通过波带片光学系统, 再经位相环进行成像^[25]。实验时将样品垂直置于 CT 旋转扫描工作台中心位置, 工作台每旋转 1°, 拍摄得到一张投影图, 整个实验累计获取 181 张投影图, 每张投影图曝光时间为 60 s。扫描结束后依据滤波反投影方法进行切片重构^[26]。

实验室 CT 扫描实验依托 Zeiss Xradia 800 Ultra 纳米 CT, 采用实际最大分辨率 50 nm。实验使用工



A—制样选区;B—离子束切割制样;C—待取圆柱状样品;D—机械手取样。

图1 FIB-SEM双束系统进行页岩有机孔样品定点定向制备过程

Fig. 1 Detailed process for the organic matter pore sample preparation based on FIB-SEM system

业管产生 X 射线锥形光束,经光学透镜聚焦照射到样品上,由物镜波带片进行放大成像后,再由图像传感器采集图像。与同步辐射 CT 类似,工作台每旋转 1°,拍摄得到一张投影图,整个实验共计获取 360 张投影图,单张投影图曝光时间为 300 s,单次扫描累计用时约 30 h。实验过程中,纳米 CT 工作电压为 40 keV,工作电流为 30 mA,测试温度为 22℃,空气湿度为 40%。

1.4 数据处理过程及参数选择

有机孔分割与三维数据分析使用 Avizo 软件进行。首先选取孔隙丰富的代表性体元 5 μm(长) × 5 μm(宽) × 10 μm(高),利用 Avizo 软件中的阈值工具进行图像分割。依据 X 射线成像吸收原理,孔隙与有机质对 X 射线的吸收能力存在差异,在 CT 二维切片图像中表现出不同的明暗程度。据此,采用手动阈值法分别将孔隙与有机质分割提取出来^[27-28],实现龙马溪组页岩有机孔结构的重建与可视化,并使用 Avizo 孔隙网络模型(PNM)模块软件^[10]分析获得孔隙和喉道特征,计算其半径、喉道长度、配位数等结构参数。

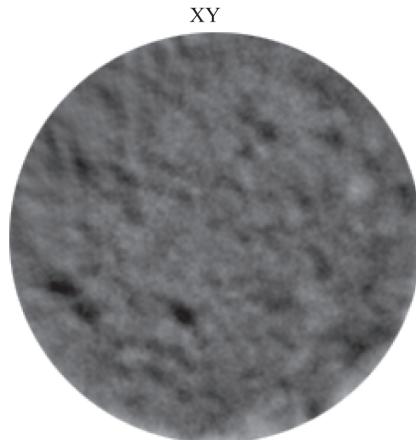
2 实验结果分析

2.1 CT 二维灰度切片结果比较分析

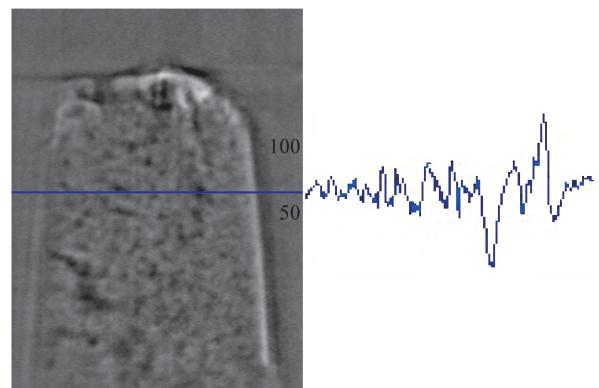
龙马溪组页岩有机孔 CT 扫描二维灰度切片如图 2 所示。图像中灰度由白(255)到黑(0)代表物质的密度由大到小,即不同密度对象表现为不同的灰度值,黑色部分代表密度最小的孔隙,灰黑色部分代表有机质。根据切片灰度值,孔隙主要呈星点状分散于有机质中,孔隙大小集中于纳米至亚微米量级(图 2)。

二维切片图像灰度值的分布可用来判断不同实验所获得的图像衬度优劣。在同步辐射 CT 切片与实验室 CT 重构切片中,分别任意选择一剖面,利用阈值工具读取该剖面上每个像素的灰度值。当剖面线经过孔隙和有机质时,对于同步辐射 CT 实验获得的二维灰度切片,灰度值范围较广,呈现尖锐的波峰和波谷,且波峰与波谷灰度最大差值达到 100 以上(图 2A,右)。而对于实验室纳米 CT 实验获得的二维灰度切片,灰度值分布范围相对较窄,基本位于 100~150 灰度值范围内,孔隙和有机质的灰度值差异波动微弱(图 2B,右)。灰度识别曲线表明,相比

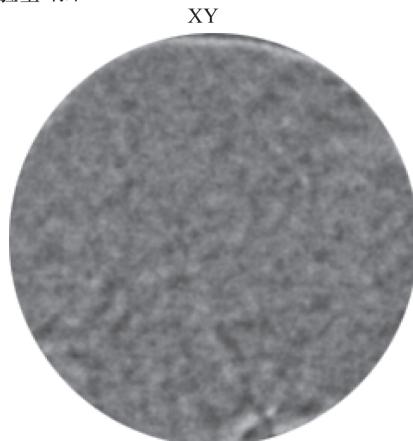
A 同步辐射纳米CT



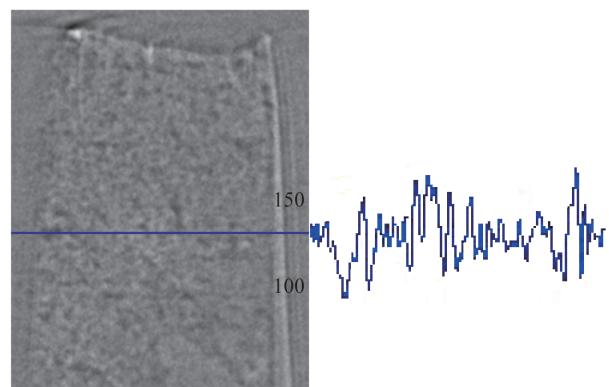
XZ



B 实验室纳米CT



XZ



A—同步辐射 CT 扫描 XY 方向(左)与 XZ(右)重构切片;B—实验室纳米 CT 扫描 XY 方向(左)与 XZ(右)重构切片。

图 2 有机孔纳米 CT 扫描重构切片。灰度值剖面图表明黑色部分为孔隙,灰黑色部分为有机质

Fig. 2 Reconstructed CT images of organic matter pores. The values plotted gray along blue line in the XZ plane slice suggest pore (black) and organic matter (dark grey)

于实验室 CT(图 2B),基于同步辐射纳米 CT 装置获得的二维灰度切片具有更好的图像衬度。

2.2 有机孔三维结构重建结果

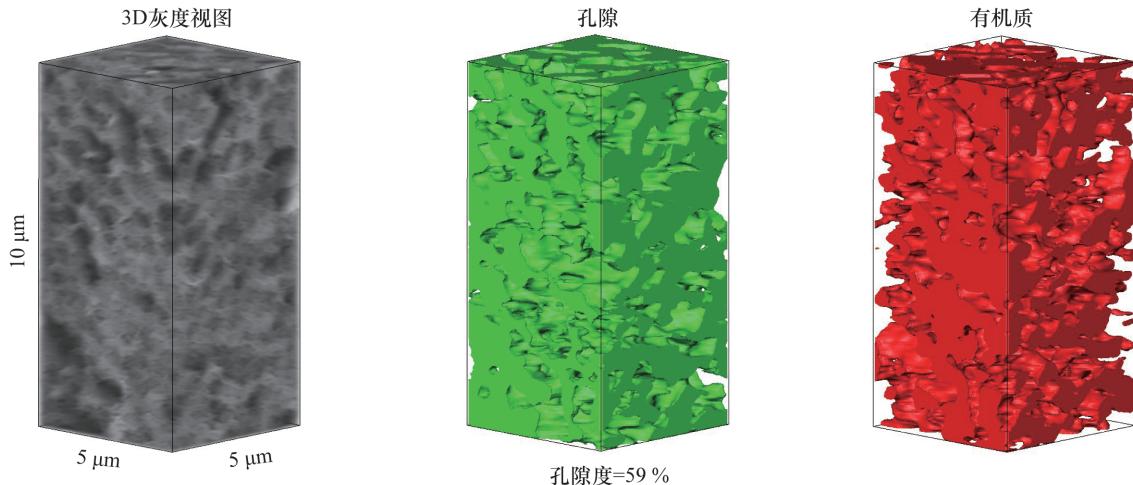
将二维切片图像导入 Avizo 软件中,便可实现对页岩孔隙结构的三维重建。图 3 为龙马溪组页岩有机孔三维结构的重建结果,其中图 3A 为基于同步辐射纳米 CT 装置获得的结果,图 3B 为基于实验室纳米 CT 装置获得的实验结果,重构图像长宽高均为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 。三维灰度视图中,黑色为有机孔,灰色为有机质,孔隙和有机质相互叠加,在三维空间上呈蜂窝状,与前人 SEM 二维观察的结果类似。依据不同组分灰度值差异,分别将孔隙和有机质分割提取出来,在三维空间上展示其分布形态,如图 3 所示。对比两个装置获得的实验结果,可

以看出,基于同步辐射纳米 CT 装置获得的三维灰度视图中,有机质和孔隙更容易区分,分割提取的孔隙和有机质空间分布与三维灰度图也更接近。

2.3 有机孔三维结构参数

在得到不同组分三维空间分布形态的同时,可将各组分构成单元的空间位置、大小、体积等定量地表示出来。根据定量计算结果(表 1),基于同步辐射纳米 CT 装置和实验室纳米 CT 装置所获得的有机孔结构参数中,孔隙度、孔隙总数、平均孔隙直径和喉道平均长度四个参数基本上是接近的,偏差值在 10% 以内;最大孔隙直径、喉道总数和喉道横截面平均半径数值相差较大,其中喉道总数的偏差值最大(大于 30%)。

A 同步辐射纳米CT



B 实验室纳米CT

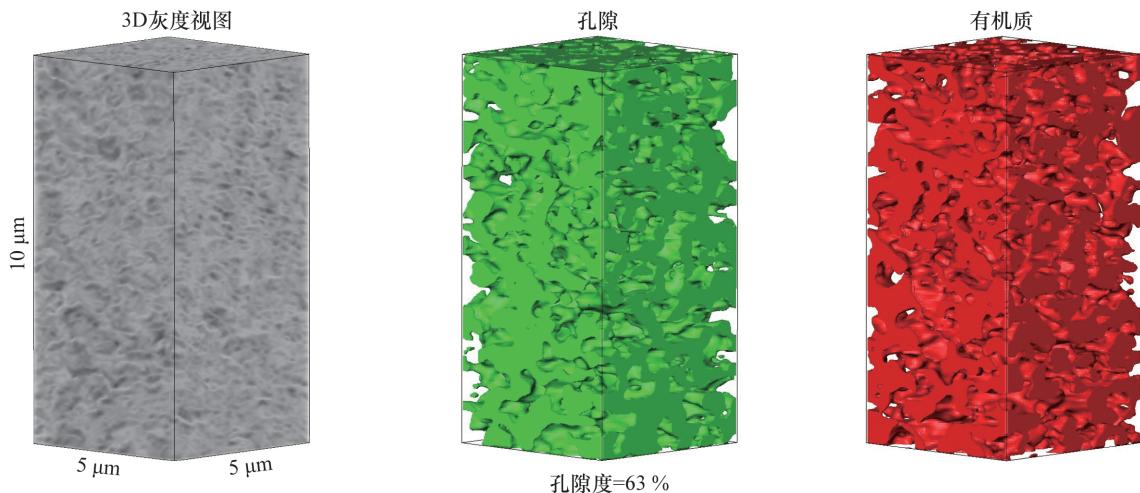


图3 龙马溪组页岩有机孔三维结构纳米CT重构图像

Fig. 3 Three dimensional structure reconstructions of organic matter pore of Longmaxi shale

表1 龙马溪组页岩有机孔结构参数

Table 1 Structural parameters of organic matter pore of Longmaxi shale

孔隙属性	同步辐射纳米 CT	实验室纳米 CT
孔隙度(%)	59	63
孔隙总数	265	276
喉道总数	682	909
最大孔隙直径(nm)	2101	1813
平均孔隙直径(nm)	713	764
喉道横截面平均半径(nm)	226	180
喉道平均长度(nm)	1385	1342

注:偏差 = $\frac{\text{实验室纳米 CT 数据} - \text{同步辐射纳米 CT 数据}}{\text{同步辐射纳米 CT 数据}} \times 100\%$ 。

分布于 60 ~ 150 nm 和 500 ~ 1400 nm 两个区间。其中,基于实验室纳米 CT 装置获得的结果中,孔径 300 ~ 600 nm 的有机质孔隙数量明显多于基于同步辐射纳米 CT 装置在这一范围内的孔隙数量。并且,虽然孔径大于 500 nm 的有机质孔隙数量占比不大,但其孔隙体积显著增加,对页岩的总孔隙度贡献最大。这一认识与上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组页岩^[7]、美国 Barnett、Eagle Ford 等 9 个页岩储层^[2,17,29]有机质孔隙表征得到的规律类似,即在某一尺度下,孔径较小孔隙在数量上占优势,而孔隙较大孔径对所测样品的总孔隙度贡献较大。

孔隙配位数代表与每个孔隙相连的喉道数量,在一定程度上反映了孔隙的连通性。配位数为零,意味着孔隙孤立存在;配位数越大,表明孔隙连通性

根据单个孔隙体积计算出的半径值,可分别统计出孔隙在不同半径区间内的数量和体积。从图 4 可以看出,所测页岩孔径分布图呈现双峰模式,分别

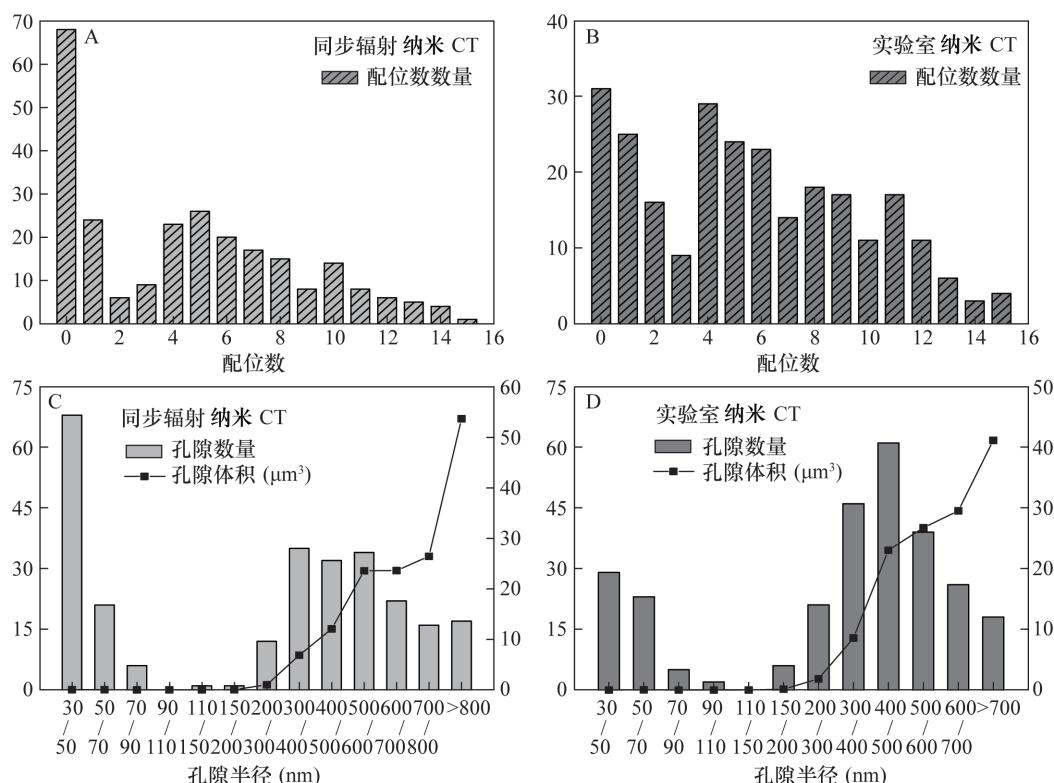


图4 有机孔配位数、孔径与体积分布图

Fig. 4 Histograms depict the coordination number, radius and volume distributions of organic matter pore of Longmaxi shale

越好^[30]。根据计算结果,配位数为4~12的孔隙占半数以上,表明有机孔样品在三维空间上连通性较好。相比较而言,基于实验室纳米CT装置实验结果中,配位数为4~12孔隙的占比大于基于同步辐射纳米CT装置获得的相应结果。

对比分析同步辐射纳米CT和实验室纳米CT装置获得的页岩有机质孔隙结构参数,发现两者在孔隙度和孔隙总数两参数基本一致,但喉道总数和喉道横截面平均半径数值方面偏差较大;孔径分布和配位数分布规律虽然类似,但具体数值存在明显差异。由于存在差异的这些参数对于建立页岩气微纳孔隙流动模型是非常重要的,值得进一步深入比较分析和研究,以获得更接近于页岩实际情况的孔隙模型。

3 纳米CT实验方法研究页岩孔隙结构的技术问题

3.1 利用纳米CT实验方法研究页岩孔隙结构的局限性

虽然纳米CT技术在孔径200 nm~1 μm之间的孔隙定量表征结果具有较高的可靠性,但是在实际应用中仍然存在一些亟待解决的问题,具体表现

在两个方面。一方面,孔隙和有机质对X射线几乎没有吸收或者只有很少的吸收,导致重构得到的图像衬度较差。而有机质与孔隙阈值相近且连续,在数据处理过程中,难以进行准确的孔隙分割。以图像衬度相对较好的同步辐射纳米CT数据为例,孔隙度对分割阈值的选取十分敏感,如图5所示。当分割阈值从40变化到60时,相应的孔隙度从1.7%变化到16.6%,呈现对数增长趋势。研究表明依据纳米CT重构切片灰度图,人为识别有机质与孔隙,计算结果的变化范围仍然较大。

另一方面,受纳米CT实验扫描视场范围限制,该方法只能针对微米级页岩样品展开研究。目前大部分同步辐射硬X射线成像线站或者实验室纳米CT装置的分辨率分别为50 nm和150 nm,相应的对样品尺寸要求为6~8 μm和50~60 μm^[10,25]。研究表明,即使在亚毫米~厘米尺度,页岩孔隙结构也具有极强的不均质性^[31~32]。纳米CT扫描视场范围狭窄,其测试数据如何相对准确地反映该尺度下的页岩结构特征仍然值得进一步深入研究。

3.2 纳米CT实验方法应用于页岩孔隙结构研究可能的改进措施

纳米CT技术在页岩孔隙结构表征上存在的问

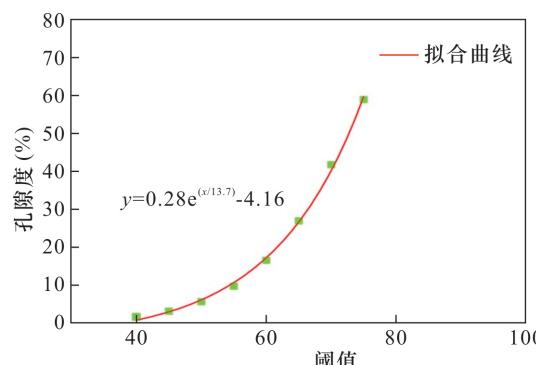


图5 阈值对孔隙度的影响

Fig. 5 Effect of threshold value on porosity

题,可以从以下几个方面进行改善。首先,通过选取合适的CT切片重构计算方法,能够在一定程度上提高图像质量。如Wang等^[33]提出稀疏正则化方法进行页岩微观孔隙结构CT切片重构,该研究采用梯度下降计算方法,与传统傅里叶变换方法相比,得到的图像分辨率更高且噪声更少。此外,大多数CT重构软件在进行切片求解时,是将样品内每个点的吸收系数作为未知数,利用不同角度X射线照射所得到的二维图像进行求解,得出每个空间位置点的吸收系数,并以灰度图像显示^[34]。因而,最终得到的重构图像失去了物理意义。若是通过改善CT切片重构方法,在重构图像中能够直接读出每个点的吸收系数^[33],依据孔隙、有机质和矿物对X射线吸收能力的不同,应能有效提高孔隙分割精度。

其次,在纳米CT数据三维定量分析中,若能通过其他方法,获取不同物相的分割阈值,可以在一定程度上提高数据处理的精度。页岩孔隙结构三维定量分析的关键是合理的图像分割。王羽等^[28]提出SEM图像与CT图像灰度深浅均与样品组成元素的原子序数线性相关。与纳米CT图像相较,高分辨SEM二次电子图像可以清楚地显示页岩孔隙、无机矿物基质和有机质的灰度差异。因此,可通过SEM图像确定不同组分的分割阈值,并计算分割阈值的比例关系,进而以该比例关系为参考,对页岩CT扫描图像进行孔隙提取,以获取更为准确的定量结果。

最后,页岩作为一种非均匀性极强的岩体,如何整合多尺度微纳孔隙定量表征结果是当前页岩研究面临的一个难题,这一问题可利用表征单元体(representative elementary volume, REV)进行简化。表征单元体被定义为属性场的最小体积^[35]。在页岩结构表征问题上,如果能够借助相关手段明确不同尺度下相应的REV大小,则能明确纳米CT的适

用范围。如Ma等^[12](2016)以鲍兰德页岩为研究对象,利用不同分辨率(包括7.7 μm、0.5 μm、130 nm、49 nm和6.7 nm)的微米CT与SEM对14 μm~1 cm大小范围的页岩样品进行研究,分别界定了不同表征手段的REV,为不同尺度下的页岩结构表征奠定了基础。

4 结论

如何改进页岩纳米孔隙的三维成像技术,提高实验精度,明确各自适用范围是页岩纳米孔隙表征研究的热点和难点之一。本文以龙马溪组页岩有机孔样品(直径约7 μm)为研究对象,分别利用同步辐射纳米CT和实验室纳米CT重建有机孔三维空间结构,针对两个装置获得的孔隙结构参数进行对比研究,获得结果如下。

(1) 同步辐射纳米CT与实验室纳米CT均表明龙马溪组页岩有机孔样品呈蜂窝状,孔隙连通性较好;孔隙度约60%,孔径分布呈双峰模式,孔径大于500 nm的孔隙对所测页岩样品的总孔隙度贡献较大。研究表明同步辐射纳米CT与实验室纳米CT均适用于页岩纳米孔隙的结构表征,前者相对而言具有更好的衬度。

(2) 纳米CT方法在页岩纳米孔隙三维结构表征方面存在阈值划分难度大与扫描视场过小的问题,可从切片重构算法、三维数据处理、表征单元体三方面进行改进。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所耿明博士和郭光军研究员提供页岩样品;感谢台湾光源01B成像线站王俊杰博士协助进行同步辐射纳米CT三维成像实验;感谢卡尔·蔡司公司刘宁工程师给予FIB-SEM定点制样实验技术指导。

5 参考文献

- [1] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Spectrum of pore types for matrix-related mud pores [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071~1098.
- [2] Pommer M, Milliken K. Pore types and pore-size distributions across thermal maturity, Eagle Ford formation, Southern Texas [J]. AAPG Bulletin, 2015, 99(9): 1713~1744.
- [3] 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 nano-

- pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27 (6): 1857–1864.
- [4] 张东晓, 杨婷云, 吴天昊, 等. 页岩气开发机理和关键问题[J]. 科学通报, 2016, 61(1): 62–71.
Zhang D X, Yang T Y, Wu T H, et al. Recovery mechanisms and key issues in shale gas development [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(1): 62–71.
- [5] 徐祖新, 郭少斌. 基于 NMR 和 X-CT 的页岩储层孔隙结构研究 [J]. 地球科学进展, 2014, 29 (5): 624–631.
Xu Z X, Guo S B. Application of NMR and X-CT technology in the pore structure study of shale gas reservoirs [J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(5): 624–631.
- [6] 吴松涛, 朱如凯, 崔京钢, 等. 鄂尔多斯盆地长 7 湖相泥页岩孔隙演化特征 [J]. 石油勘探与开发, 2015, 42 (2): 167–176.
Wu S T, Zhu R K, Cui J G, et al. Characteristics of lacustrine shale porosity evolution, Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(2): 167–176.
- [7] 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.
- [8] 黄家国, 许开明, 郭少斌, 等. 基于 SEM、NMR 和 X-CT 的页岩储层孔隙结构综合研究 [J]. 现代地质, 2015, 29(1): 198–205.
Huang J G, Xu K M, Guo S B, et al. Comprehensive study on pore structures of shale reservoirs based on SEM, NMR and X-CT [J]. *Geoscience*, 2015, 29 (1): 198–205.
- [9] Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(4): 665–677.
- [10] Wang Y, Pu J, Wang L, et al. Characterization of typical 3D pore networks of Jiulaodong Formation shale using nano-transmission X-ray microscopy [J]. *Fuel*, 2016, 170: 84–91.
- [11] Misch D, Mendez-Martin F, Hawranek G, et al. SEM and FIB-SEM investigations on potential gas shales in the Dniepr—Donets Basin (Ukraine): Pore space evolution in organic matter during thermal maturation [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, 109 (012010). doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012010.
- [12] Ma L, Taylor K G, Lee P D, et al. Novel 3D centimetre-to nano-scale quantification of an organic-rich mudstone: The carboniferous Bowland shale, Northern England [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 72: 193–205.
- [13] Jiang F, Chen J, Xu Z, et al. Organic matter pore characterization in Lacustrine shales with variable maturity using nanometer-scale resolution X-ray computed tomography [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (3): 2669–2680.
- [14] Zhang H, Zhu Y M, Wang Y, et al. Comparison of organic matter occurrence and organic nanopore structure within marine and terrestrial shale [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 32: 356–363.
- [15] Cao G, Lin M, Jiang W, et al. A 3D coupled model of organic matter and inorganic matrix for calculating the permeability of shale [J]. *Fuel*, 2017, 204: 129–143.
- [16] Loucks R G, Reed R M. Scanning-electron-microscope petrographic evidence for distinguishing organic matter pores associated with depositional organic matter versus migrated organic matter in mudrocks [J]. *Gulf Coast Association of Geological Societies Journal*, 2014, 3: 51–60.
- [17] Ko L T, Loucks R G, Ruppel S C, et al. Origin and characterization of Eagle Ford pore networks in the South Texas Upper Cretaceous Shelf [J]. *AAPG Bulletin*, 2017, 101(3): 387–418.
- [18] 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 Y, Jin C, Wang L H, 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.
- [19] 王羽, 金婵, 姜政, 等. 渝东五峰组—龙马溪组页岩矿物成分与孔隙特征分析 [J]. 矿物学报, 2016, 36(4): 555–562.
Wang Y, Jin C, Jiang Z, et al. Mineral composition and microscopic pore characteristics of Wufeng—Longmaxi Formation shale in Eastern Chongqing City, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 36(4): 555–562.
- [20] Klaver J, Desbois G, Littke R, et al. BIB-SEM characterization of pore space morphology and distribution in postmature to overmature samples from the Haynesville and Bossier shales [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59: 451–466.

- [21] Klaver J, Desbois G, Littke R, et al. BIB-SEM pore characterization of mature and post mature Posidonia shale samples from the Hils area, Germany [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 158: 78–89.
- [22] Zou C, Du J, Xu C, et al. Formation, distribution, resource potential, and discovery of Sinian—Cambrian giant gas field, Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3): 306–325.
- [23] Hu H, Hao F, Lin J, et al. Organic matter-hosted pore system in the Wufeng—Longmaxi (O3w–S11) shale, Jiaoshiba area, Eastern Sichuan Basin, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 173: 40–50.
- [24] Michael U, Dennis D, Jeffrey F, et al. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity [J]. Science, 2004, 305(5686): 986–989.
- [25] Song Y F, Chang C H, Liu C Y, et al. X-ray beamlines for structural studies at the NSRRC superconducting wavelength shifter[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2007, 14(4): 320–325.
- [26] Kak A C, Slaney M, Wang G. Principles of computerized tomographic imaging[J]. Medical Physics, 2002, 29(1): 105–108.
- [27] Oh W, Lindquist W B. Image thresholding by indicator Kriging[J]. Ieee Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1999, 21(7): 590–602.
- [28] 王羽,金婵,汪丽华,等.基于SEM图像灰度水平的页岩孔隙分割方法研究[J].岩矿测试,2016,35(6): 35–41.
- Wang Y, Jin C, Wang L H, et al. Pore segmentation methods based on gray scale of SEM images [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6): 35–41.
- [29] 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(12): 2017–2030.
- [30] Rabbani A, Baychev T G, Ayatollahi S, et al. Evolution of pore-scale morphology of oil shale during pyrolysis: A quantitative analysis [J]. Transport in Porous Media, 2017, 119(1): 143–162.
- [31] Chen Y Y, Mastalerz M, Schimmelmann A. heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis [J]. Journal of Microscopy, 2014, 256(3): 177–189.
- [32] 王香增,张丽霞,高潮.鄂尔多斯盆地下寺湾地区延长组页岩气储层非均质性特征[J].地学前缘,2016,23(1):134–145.
- Wang X Z, Zhang L X, Gao C. The heterogeneity of lacustrine shale gas reservoir in Yanchang Formation, Xiasawan area, Ordos Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(1): 134–145.
- [33] Wang Y, Luo S, Wang L, et al. Synchrotron radiation-based L1-norm regularization on micro-CT imaging in shale structure analysis [J]. Journal of Inverse and Ill-posed Problems, 2017, 25(4): 483–498.
- [34] Chen R, Dreossi D, Mancini L, et al. PITRE: Software for phase-sensitive X-ray image processing and tomography reconstruction [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2012, 19(5): 836–845.
- [35] Gitman I M, Askes H, Sluys L J. Representative volume: Existence and size determination [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2007, 74(16): 2518–2534.

Investigation of Organic Matter Pore Structures of Shale in Three Dimensions of Shale Using Nano-X-ray Microscopy

WANG Yu^{1,2}, WANG Li-hua^{1,2*}, WANG Jian-qiang^{1,2}, JIANG Zheng^{1,2}, JIN Chan^{1,2},
WANG Yan-fei³

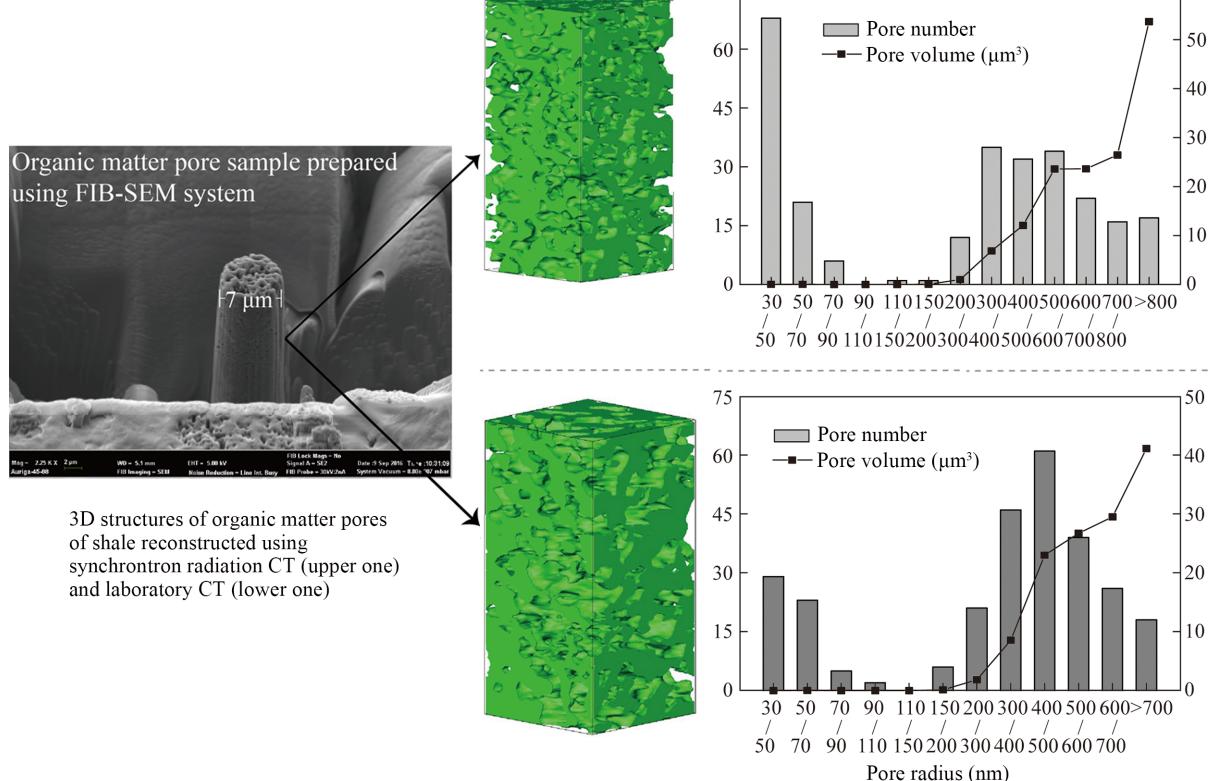
(1. Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China;

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Highlights

- The three dimensional pore structure of shale was comparatively investigated using nano-scale synchrotron radiation CT and laboratory CT.
- Synchrotron radiation CT and laboratory CT show a similar law of pore size distribution but obvious deviations considering the exact figures.
- Problems of threshold partition and small scan view can be improved by reconstruction algorithm, 3D data analysis and representative elementary volume.



Abstract: Three dimensional (3D) structures of nanometer scale pores is a determining factor for the shale gas micro-seepage mechanism, and it is a critical issue needing to be solved urgently to develop a better model for the description of flow behavior in shale. In this study, 3D structure of the OM pores of the Longmaxi formation shale sample ($\Phi = 7 \mu\text{m}$) from the Sichuan basin was rebuilt using synchrotron radiation CT and experimental CT respectively. The purpose of the study was to compare the pore structural parameters obtained from the radiation CT and experimental CT. The results indicate: (1) The OM pores, with a porosity of about 60%, exhibit a honeycomb pattern and good connectivity. The pore size distribution exhibits a bimodal pattern, mainly concentrating in 60–150 nm and 500–1400 nm, and pores with diameters larger than 500 nm contribute the most to the total porosity. (2) The porosity and the total pore number obtained from synchrotron radiation CT and experimental CT remain consistent within the accepted margin of error, but the total throat number and throat diameters obtained from the second method above suggest a relatively large difference. Although the pore size distribution and coordination number distribution laws are similar, there are obvious deviations considering the exact figures. (3) For 3D characterization of shale pore structures using nanometer CT, there are problems of threshold partition and small scan view. The problems can be reduced by three plans starting with reconstruction algorithm, 3D data analysis and REV.

Key words: nano-X-ray Microscopy; three dimensional reconstruction; organic matter pore; Longmaxi shale

《地质分析标准物质的研制》获批成为国家级计量技术规范

由国家地质实验测试中心负责制定的《地质分析标准物质的研制》标准,获批国家计量技术规范,标准编号为JJF 1646—2017,将于2017年12月26日起开始实施。

《地质分析标准物质的研制》是国土资源公益性行业专项项目成果,研制工作历时8年。该标准是依据国际标准ISO17034《标准物质/标准样品生产者能力的通用要求》和ISO指南35《标准物质——定值通用原则和统计原理》的要求,结合地质分析标准物质专业特点编制而成。地质样品种类繁多、成分复杂,几乎涉及天然存在的所有元素,其含量跨度大,地质分析及分析结果的评价强烈地依赖于标准物质。《地质分析标准物质的研制》技术规范规定了地质分析标准物质的研制过程中候选物的选采与制备、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定、定值结果表示、包装和贮存、研制报告及证书的基本原则和要求。

2017年11月发布的《中华人民共和国标准化法》确立了标准样品的法律地位,国际公认的国家质量基础设施为标准、计量、认证认可和检验检测,国家质量基础的核心实质是标准化。地质分析标准物质是化学检测计量法码,对于建立实验测量结果的溯源性、保证测量结果在不同地区、不同时间的可比性、实现测量结果的国际互认具有关键作用。《地质分析标准物质的研制》技术规范的发布,对于规范和统一我国地质分析标准物质研制的技术要求、提升和促进我国地质分析标准物质研制水平和能力、推动地质分析标准物质与国际接轨都具有重要意义。