

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 Yu, WANG Li-hua, WANG Jian-qiang, 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.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201612210188】

基于聚焦离子束 – 扫描电镜方法研究页岩有机孔三维结构

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同步辐射光源, 上海 201204;
3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要:页岩中纳米级有机孔的大小直接影响页岩气含气量,其连通性亦对气体运移和开采至关重要。本文选择遼辽地区龙马溪组富有机质页岩,利用聚焦离子束 – 扫描电镜(FIB – SEM)在纳米尺度上(10 nm)进行有机孔结构的三维重构。研究表明:① FIB – SEM 方法适用于微米级页岩的纳米(>3 nm)孔隙结构特征研究。② 蜂窝状有机孔发育均匀,孔径集中于10 ~ 200 nm,连通性较差;界面有机孔孔径集中于200 ~ 300 nm,局部连通性较好。③ 页岩总孔隙度与有机质含量成正比。研究认为,对于以有机孔为重要储集空间的页岩,有机质分布越集中,连续性越好,研究孔隙度的表征单元体尺度越小。

关键词: 聚焦离子束 – 扫描电镜; 三维空间结构; 有机孔; 纳米孔隙结构; 龙马溪组页岩
要点:

- (1) FIB – SEM 技术是一种有效的表征纳米微尺度页岩孔隙三维结构的方法。
(2) 龙马溪组页岩样品的总孔隙度与有机质含量成正比。
(3) 以有机质孔隙为主的页岩,有机质分布越集中及其较好的连续性,则使孔隙度的表征单元体越小。

中图分类号: P575.2; P588.2 文献标识码: A

页岩气储层中发育有大量的微纳米孔隙,其结构特征是衡量和评价页岩气储层优劣的重要指标^[1-2]。目前,油气领域多采用氩离子抛光 – 扫描电镜(Ar – ion Milling SEM)^[3-4]、聚焦离子束 – 扫描电镜(FIB – SEM)^[5-6]、宽离子束 – 扫描电镜(BIB – SEM)^[7]、微米 X 射线显微镜(Micro – CT)^[8-9]、纳米透射 X 射线显微镜(Nano – CT)^[10-12]等一系列方法对页岩孔隙结构进行直观观测。氩离子抛光 – 扫描电镜方法与宽离子束 – 扫描电镜方法均采用离子溅射获取毫米级至厘米级高质量的平整表面,然后结合扫描电镜,能够快速观测页岩样品中的孔隙含量、分布及孔径范围。不过上

述两种方法较适合于页岩二维孔隙结构的定性研究,不能精确反映其三维空间结构。Micro – CT 能够表征页岩三维空间结构特征,但是受分辨率限制,该方法仅适合于表征页岩亚微米级至微米级孔隙结构^[8]。鉴于上述原因,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是利用 FIB – SEM 和 Nano – CT 方法来实现^[6,9-10,13-14]。由于 Nano – CT 是基于不同物质对 X 射线吸收的差异成像,因而依据 X 射线投影数据,利用反演算法可以更加精确地实现页岩组分定量研究^[15]。但 Nano – CT 方法制样较为复杂^[12],且其分辨率一般不高于 50 nm,不适宜表征页岩介孔及微孔(< 50 nm)。

收稿日期: 2016 – 12 – 21; 修回日期: 2017 – 05 – 10; 接受日期: 2017 – 08 – 02
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);上海市科学技术委员会基础研究重点项目“页岩微观结构的同步辐射研究”(12JC1410400);国家杰出青年科学基金资助项目(41325016)
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。
通信作者: 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。

FIB-SEM 方法利用镱离子束对样品进行连续切割,同时在电子束下成像,可以在数纳米级分辨率下对页岩孔隙进行显微形貌的观察与分析^[16-17],更加真实地还原页岩纳米孔隙的三维结构特征,使孔隙三维空间成分、孔径分布和连通性等分析结果更为准确。因此,FIB-SEM 是目前页岩纳米级孔隙三维结构研究的主要技术手段^[5-6,13]。

有机孔是页岩纳米孔隙的主体,其数量与孔径大小直接影响页岩气储量,连通性则对页岩气的运移和开采至关重要^[16,18-19]。已有研究发现 35% 的有机质发生转化会使页岩孔隙度增加 4.9%,形成页岩重要的孔隙系统^[20]。有机孔结构是页岩气勘探开发技术研究的热点问题之一。Milliken 等^[21]对马塞勒斯页岩有机孔展开了定性定量研究,分析了有机孔发育特征与有机碳含量之间的关系;Loucks 等^[16]通过离子抛光-扫描电镜技术判别有机孔来源,在此基础上提出了有机孔演化历史模型;Zhang 等^[18]利用扫描电镜(SEM)对不同沉积背景的海陆相页岩有机孔展开研究,详细阐述了不同类型有机孔的形貌特征与孔隙度,并探讨了影响其发育的地质因素;Hu 等^[22]结合 SEM、氮气吸附与压汞技术,对建业 1 井五峰组—龙马溪组页岩有机孔孔径分布特征与孔隙度进行了综合表征,发现有机孔是五峰组—龙马溪组页岩最主要的孔隙系统。上述前人成果为页岩有机孔结构研究提供了新的认识,但是受仪器方法自身的分辨率、适用尺度和表征维度限制,如何提高页岩纳米孔隙的三维成像实验精度、明确不同实验方法的适用范围等仍然是页岩有机孔表征研究的重点和难点之一。

四川盆地石柱地区广泛发育下志留统龙马溪组富有机质页岩,是页岩气勘探开发的有利层位之一^[23]。扫描电镜研究表明该套地层中有机质含量高,普遍发育蜂窝状有机孔,具有较高的孔隙度^[4]。基于此,本文选取四川盆地石柱地区漆辽剖面龙马溪组富有机质页岩,利用 FIB-SEM 技术,对其有机孔三维形貌和连通性特征进行表征,深入研究其孔隙特征及连通性,以期对页岩气储量评价与勘探开发提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品特征

页岩样品采集自渝东石柱县漆辽剖面下志留统龙马溪组,构造位置上属于四川盆地东缘石柱复向斜带^[24]。样品主要矿物组成为石英(71%),其次为

长石(8%)与黏土矿物(14%),黏土矿物包括伊利石(9%)与伊蒙混层(5%),此外含有少量白云石与黄铁矿。

1.2 FIB-SEM 切割与成像

页岩薄片经过机械抛光与氩离子抛光后,放入 Zeiss crossbeam 540 聚焦离子束-扫描电镜样品腔内。利用离子束切割前,首先打开电子束,使用背散射模式对样品表面进行观测,选取有机孔发育区域,并在该区域表面喷涂一层铂金(沉积模式),以避免切割过程中离子束对样品表面造成损伤。然后将样品台旋转 54°(切割过程中离子束与样品表面垂直),使用镱离子束将样品目标区域两侧和前方的页岩切除,露出新的页岩截面;在目标区域后方制作一个十字形标记,作为离子束连续切割时的对齐参考。之后使用 Zeiss Atlas 5 软件控制离子束与电子束,进行连续切割和成像。离子束每切割 10 nm 厚的样品薄片,就利用电子束对其成像,采集二次电子图像,每幅图像包含 2538 × 1106 个像素。切割过程中离子束工作电压为 30 kV,离子束流 700 pA;电子束加速电压 2 kV,电流 180 pA,工作距离 5 mm,共采集 800 张图像。

1.3 图像处理与数据分析

FIB-SEM 图像使用 Avizo 软件进行分割与三维重建。首先选取感兴趣体元,利用 Avizo 软件中的阈值工具对图像进行分割。高分辨二次电子图像明暗度与样品组成元素的原子序数成正比,能够清楚地显示页岩孔隙、有机质与无机矿物基质在灰度值上的差异^[25]。如图 1a 所示,黑色部分表示孔隙,灰黑色部分表示有机质,灰色与白色部分分别表示矿物基质与黄铁矿。

依据上述原理,采用手动阈值法分别将孔隙、有机质、黄铁矿等提取出来,并展示其三维空间结构。之后使用 Avizo 孔隙网络模型(PNM)模块软件分析孔隙结构^[10]。PNM 模块所存储的数据类型代表三维空间中多条线性直线构成的网格,网格的分支或端点代表孔隙,连接孔隙的直线称为喉道。对于每一个孔隙和喉道,可以计算其半径、喉道长度、配位数等参数。

2 结果与讨论

2.1 页岩三维空间分布特征

图 1b 为龙马溪组富有机质页岩测试样品的三维空间分布图。样品体积为 6 μm × 7 μm × 18 μm,主要矿物组成包括石英、黄铁矿与黏土矿物;有机质

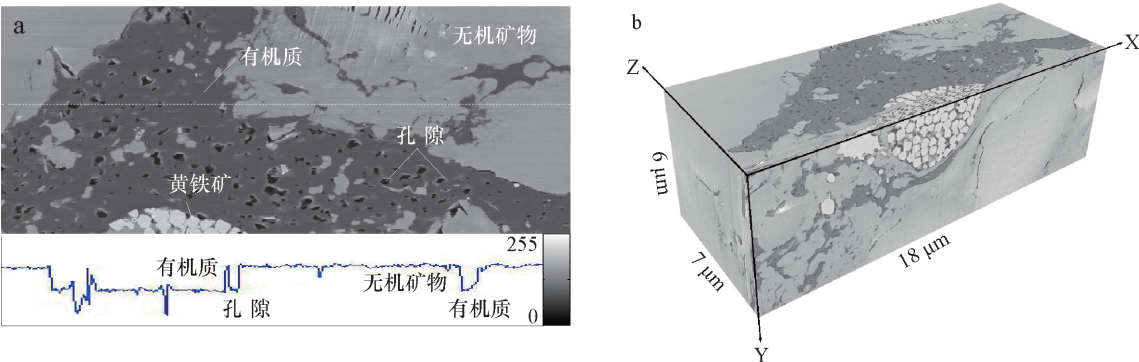


图 1 (a) 基于 SEM 图像的矿物、有机质和孔隙阈值法识别;(b) 漆辽龙马溪组页岩的三维空间分布图
Fig. 1 (a) Mineral, organic matter and pore identification based on SEM image using thresholding;
(b) Three dimensional distribution of Longmaxi Formation shale in Qiliao area

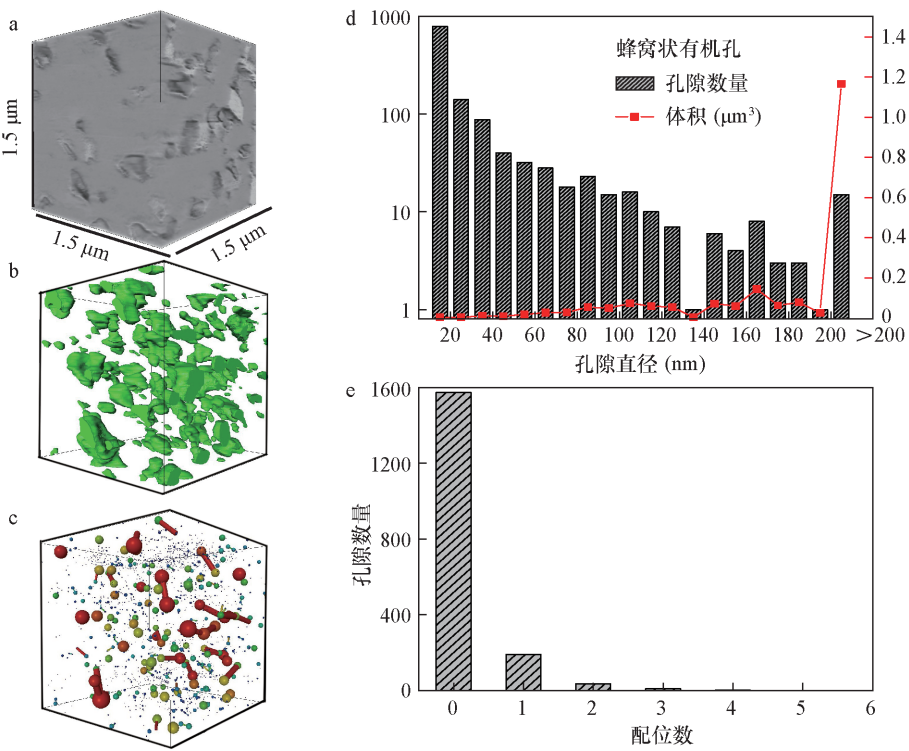
含量较高,以不规则块状或带状不均匀地散布于矿物基质中。孔隙类型划分成无机孔与有机孔两大类,其中无机孔包括溶蚀孔、粒间孔和黏土矿物层间孔;有机孔主要发育在有机质内部,呈蜂窝状,部分发育在有机质与无机矿物边缘。

2.2 有机孔三维结构特征

SEM 观测表明龙马溪组页岩中主要发育两类与有机质关系密切的孔隙,一类为蜂窝状有机孔,在有机质内部普遍发育;另一类为裂缝型界面孔,发育

在有机质与无机矿物边界^[4,6,26]。在 FIB-SEM 系列切片图像中分别选取了上述两类孔隙,对其结构进行三维重构。

蜂窝状有机孔三维空间分布图及孔隙特征如图 2 所示,样品测试体积为 1.5 μm × 1.5 μm × 1.5 μm,孔隙度为 8.5%。从图中可以看出有机孔相对均匀地嵌于有机质中,呈孤立的瘤状。孔径分布范围主要集中于 10 ~ 200 nm,平均孔径为 31 nm。孔径分布图与对应的孔隙体积分布图(图 2d)表明,



a—蜂窝状有机孔;b—有机孔三维结构重建图;c—有机孔孔喉模型;d—孔径数量与体积分布图;e—配位数分布图。

图 2 蜂窝状有机孔三维空间分布与结构参数

Fig. 2 Three dimensional distribution and structural parameters of honeycomb organic matter pores

介孔数量(<50 nm)占全部孔隙的85%,其体积占全部孔隙的2.3%,即介孔在数量上占明显优势,但是宏孔(>50 nm)提供了主要的储集空间。

图2c是有机孔样品的孔喉分布模型图,图中球体代表孔隙,圆柱体代表喉道。与每个孔隙相连的喉道数量称为配位数。孔喉分布图与配位数分布图能够反映孔隙的连通性。孔隙与喉道数量越多,喉道半径越大,配位数越大,则孔隙连通性越好。图2c表明该样品中宏孔数量稀少,细长型喉道数量占绝对优势;配位数分布图(图2e)证实了绝大部分孔隙独立存在(即配位数等于零),不与任何喉道相连,另有部分孔隙仅与单个喉道相通,表明有孔隙在三维空间连通性较差。

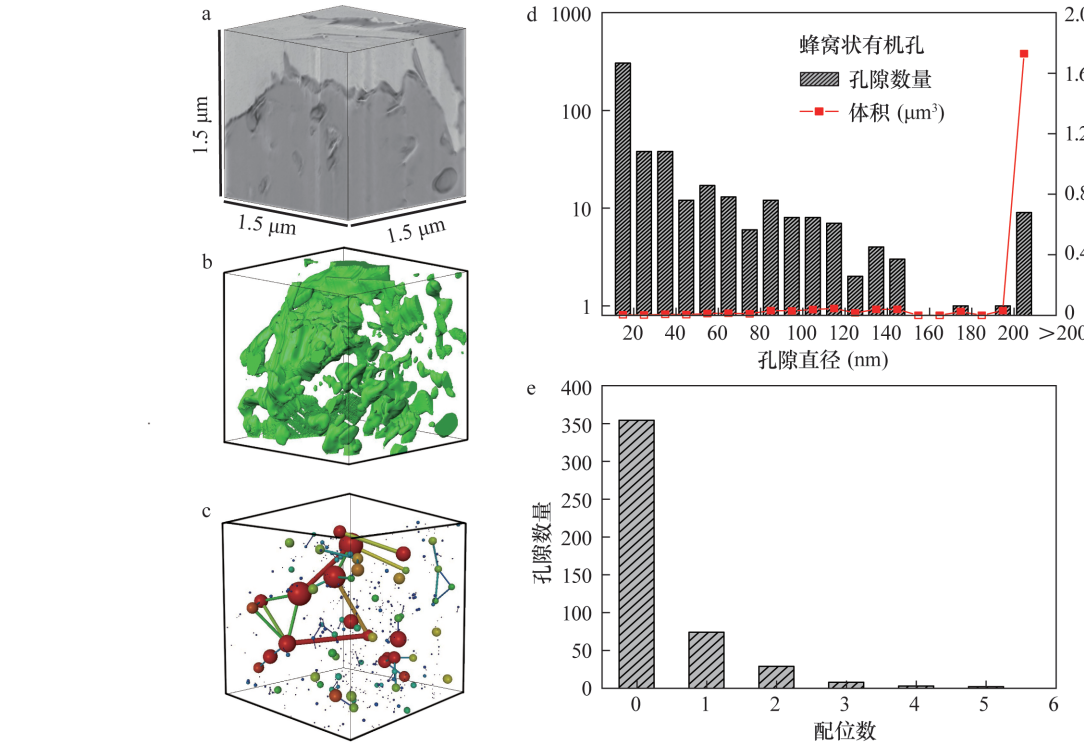
裂缝型界面有机孔三维空间结构及特征如图3所示,该选区体积为1.5 μm×1.5 μm×1.5 μm,同时包含蜂窝状有机孔与界面有机孔,孔隙度为7.1%。从图3b中可以看出,界面有机孔呈狭长的裂缝型,与有机质内部孔隙相比,连通性较好。孔径与体积分布图(图3d)表明,一部分宏孔孔径集中于200~300 nm。结合孔隙三维重构图判断该部分孔隙主要为界面孔,可作为页岩气运移的重要通道;相邻区域的有机质内部孔隙孔径集中于10~150 nm,

为吸附态页岩气提供了主要的储集空间。孔喉模型图(图3c)与配位数分布图(图3e)共同表明,虽然样品整体连通性较差,但是单独就界面孔而言,该部分孔隙与喉道半径较大,配位数多为3~5,因此在一定程度上能够改善样品的局部连通性。

2.3 表征单元体研究

页岩的非均质性一直是其孔隙结构多尺度表征亟待解决的关键问题之^[27-28]。目前扫描电镜、FIB-SEM和微纳米CT所表征的页岩样品范围集中于微米-毫米量级(岩块尺度),而生产上压裂试验则需关注米-千米量级的储层性质(储层尺度)。表征单元体(REV)是岩体力学性质由岩块尺度推广至储层尺度的基本问题^[29]。本研究为探究反映有机质孔隙空间分布不均质性程度的最小表征单元体,在页岩不同位置分别选取了不同体积的页岩子块体(图4a),利用阈值法分别将有机质与孔隙提取出来,对其结构进行三维重建并展示,如图4b所示。其中红色部分代表有机质,绿色部分代表孔隙。所选取的15个页岩子块体中孔隙主要为有机质内部的蜂窝状有机孔,无机孔几乎不发育。

利用Avizo软件对每个子块体中的有机质含量、有机质孔隙度与页岩总孔隙度进行了计算与统



a—裂缝状界面有机孔;b—有机孔三维结构重建图;c—有机孔孔喉模型;d—孔径数量与体积分布图;e—配位数分布图。

图3 界面有机孔三维空间分布与结构参数

Fig.3 Three dimensional distribution and structural parameters of Longmaxi Formation pores at the interface

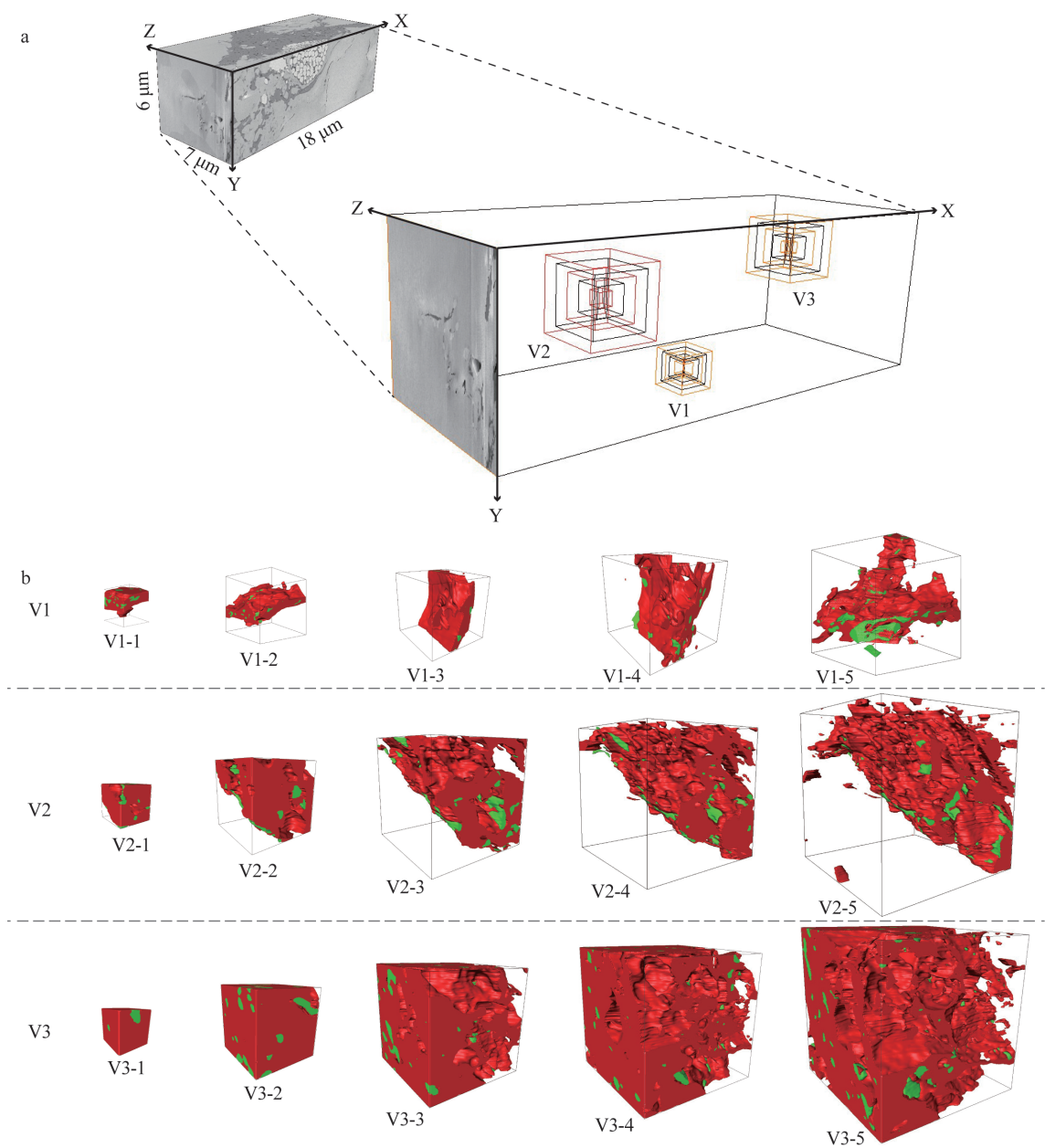


图 4 表征单元体研究选块位置示意图

Fig. 4 Sketchs showing the locations of sub-volumes for REV studying

计。计算结果表明,随着研究尺度的升降,有机质孔隙度[孔隙体积/(孔隙体积+有机质体积)]基本维持稳定,页岩总孔隙度(孔隙体积/块体体积)则出现较大波动。以块体 V1 为例,当研究区域大小分别为 $0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$ (V1-1)、 $0.8\ \mu\text{m} \times 0.8\ \mu\text{m} \times 0.8\ \mu\text{m}$ (V1-2)、 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (V1-3)、 $1.2\ \mu\text{m} \times 1.2\ \mu\text{m} \times 1.2\ \mu\text{m}$ (V1-4)、 $1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ (V1-5) 时,有机质孔隙度分别为 18.5%、21.4%、17.7%、20.9% 与 19.5%,差异较小(图 5a);相对应的页岩总孔隙度变化较大(图 5b),分别为 7.6%、4.3%、3.1%、2.6% 与

2.5%。在块体 V2 与块体 V3 中同样观察到上述变化趋势。

页岩有机孔发育程度与有机质自身性质关系密切。在一定尺度范围内,有机质内部孔隙基本均匀分布(图 5a)。页岩孔隙度受有机质的连续性与集中程度影响较大,与有机质含量呈正比,如图 5b 所示。从图 4b 可以看出,与块体 V1 相较,V2 和 V3 的总孔隙度随尺度升降的变化幅度较小,主要原因之一就是每个尺度上,有机质含量基本维持稳定。对以有机孔为主要储集空间的页岩来说,有机质分布越集中,连续性越好,则研究孔隙度的表征单元体越小。

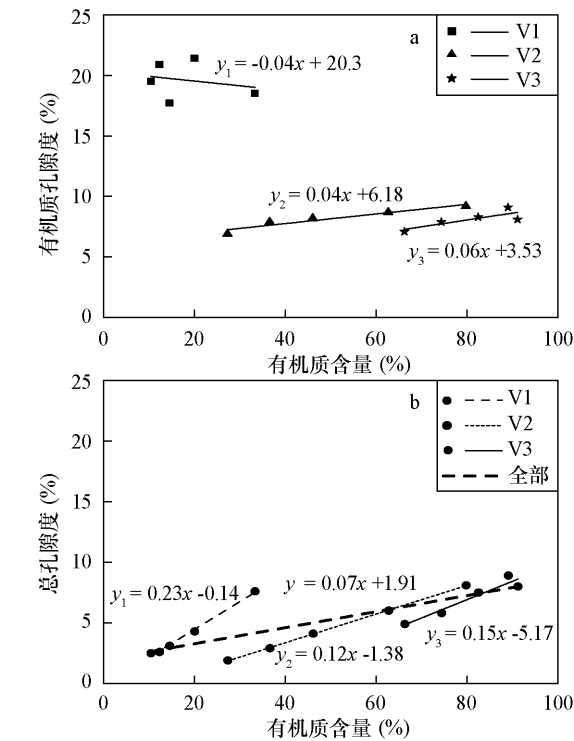


图5 有机质孔隙度和页岩孔隙度与有机质含量的关系

Fig. 5 Distribution relationships of organic matter porosity and bulk porosity to organic matter contents for different sub-volumes in Longmaxi Formation shale sample

本次研究通过对页岩不同位置不同体积的页岩子块体孔隙度的计算,表明漆辽龙马溪组页岩中有机质的孔隙发育相对均匀,页岩总孔隙度主要与有机质的含量及其分布相关。因此对富有机质页岩而言,在有机质含量已知的情况下,页岩孔隙度的REV问题可以简化为有机质分布的REV问题,使得研究尺度由纳米级上升至微米级尺度或以上,在提高实验结果准确度的同时亦降低了实验难度。

2.4 FIB-SEM 方法局限性

利用FIB-SEM技术能够获取高分辨率SEM图像,在纳米尺度上定量表征页岩三维孔隙结构。然而,受实验设备参数限制,FIB-SEM在研究页岩孔隙度与连通性方面也存在一定的局限性。首先,目前FIB-SEM技术的分辨率最高可达到3 nm(每张图像代表3 nm厚的页岩),且实际FIB-SEM切片实验中,为保障离子束流的稳定性,切割间距通常大于3 nm分辨率(8 nm或10 nm)。这意味着直径小于分辨率或切割间距的孔隙未被统计在内,从而使得计算获得的孔隙度结果小于实际值,进而影响连通性的计算与判断。以本次研究为例,实验切片厚度为10 nm,意味着直径小于10 nm的孔隙未被

统计在内,根据切片数据计算的有机孔连通性相对较差。而压汞实验与气体吸附等实验证实有机质中孔径小于10 nm的孔隙大量发育^[30-31],前人亦有研究表明相邻地区龙马溪组页岩有机孔连通性较好^[5,26,30,32],出现这种差异的原因之一就是FIB-SEM技术忽略了直径小于10 nm的孔隙。

其次,数据处理软件和参数的选择也会对实验结果产生一定的影响。采用Avizo软件进行数据处理与分析时,一方面基于图像灰度的阈值分割具有一定主观性,另一方面在图像平滑和孔喉模型建立的过程中,部分像素点被忽略,直接影响了孔隙度与连通性计算结果,从而对实验结果准确度判断产生影响。因而,利用FIB-SEM技术研究页岩孔隙结构需限定研究对象的尺度,明确所研究的孔径主体范围。对超出FIB-SEM方法表征能力以外的孔隙特征,需要结合其他技术手段进行补充。例如,利用微纳米CT方法研究微米至厘米级样品,获取页岩亚微米至微米结构特征,采用氮气吸附方法获取页岩亚纳米至纳米孔隙分布特征及其连通性等信息,为更好地实现页岩孔隙结构的多尺度多方法定量表征提供数据参考。

3 结论

本文利用FIB-SEM方法研究漆辽地区龙马溪组富有机质页岩有机孔特征,在纳米尺度上进行孔隙结构的三维重构和定量分析,研究表明:①龙马溪组页岩中发育蜂窝状有机孔与界面有机孔。蜂窝状有机孔发育均匀,孔径集中于10~200 nm,三维连通性较差;界面有机孔孔径集中于200~300 nm,局部具有较好连通性,但对研究区域整体连通性改善不大。②表征单元体研究发现在一定尺度范围内,页岩孔隙度受有机质的连续性与集中程度所控制,与有机质含量成正比。对以有机孔为主要储集空间的龙马溪组页岩来说,有机质分布越集中,则孔隙度研究的表征单元体越小。

FIB-SEM技术对深入研究孔径大于3 nm的页岩孔隙,具有明显的直观性与准确性,但是受实验设备及数据处理软件的限制,FIB-SEM方法仍然存在局限性,需要结合微纳米CT和氮气吸附方法等技术手段进行补充,以实现页岩孔隙结构的多尺度多方法定量表征。

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;感谢卡尔·蔡司公司王贤浩博士给予三维成像实验技术指导。

4 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] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 马勇, 钟宁宇, 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.
- [6] Zhou S W, Yan G, Xue H Q, et al. 2D and 3D nanopore characterization of gas shale in Longmaxi Formation based on FIB-SEM [J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 73: 174–180.
- [7] 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.
- [8] Wang Y, Wang L H, Wang J Q, et al. Investigating microstructure of Longmaxi shale in Shizhu area, Sichuan Basin, by optical microscopy, scanning electron microscopy and micro-computed tomography [J]. Nuclear Science and Techniques, 2017, 28: 163.
- [9] 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.
- [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] 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.
- [12] 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 Y, Wang L H, Wang J Q, et al. Investigation of organic matter pore structures of shale in three dimensions using nano-X-ray microscopy [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 563–573.
- [13] 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).
- [14] Jiang W B, Lin M, Yi Z X, et al. Parameter determination using 3D FIB-SEM images for development of effective model of shale gas flow in nanoscale pore clusters [J]. Transport in Porous Media, 2017, 117(1): 5–25.
- [15] Wang Y, Luo S, Wang L, et al. Synchrotron radiation-based/1-norm regularization on micro-CT imaging in shale structure analysis [J]. Journal of Inverse and Ill-posed Problems, 2017, 25(4): 483–498.
- [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] Zhu X J, Cai J G, Liu W X, et al. Occurrence of stable and mobile organic matter in the clay-sized fraction of shale: Significance for petroleum geology and carbon cycle [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 160–161: 1–10.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett shale of North-Central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 2007, 91(4):475–499.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 董大忠, 邹才能, 李建忠, 等. 页岩气资源潜力与勘探开发前景[J]. 地质通报, 2011, 30(2/3):324–336.
Dong D Z, Zou C N, Li J Z, et al. Resource potential, exploration and development prospect of shale gas in the whole world[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3):324–336.
- [24] 杨珊, 廖泽文, 刘虎, 等. 渝东漆辽剖面五峰组—龙马溪组页岩及残余干酪根中微量元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(6):1231–1237.
Yang S, Liao Z W, Liu H, et al. Geochemical characteristics of trace elements of shales and their residual kerogens from Wufeng—Longmaxi Formations in the Qiliao section, Eastern Chongqing, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(6):1231–1237.
- [25] 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.
- [26] Jiao K, Yao S P, Liu C, et al. The characterization and quantitative analysis of nanopores in unconventional gas reservoirs utilizing FESEM-FIB and image processing: An example from the Lower Silurian Longmaxi shale, upper Yangtze region, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 128–129:1–11.
- [27] Tang X L, Jiang Z X, Li Z, et al. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi Formation in the Southeastern Sichuan Basin, China [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 23:464–473.
- [28] Chen L, Lu Y C, Jiang S, et al. Heterogeneity of the lower Silurian Longmaxi marine shale in the Southeast Sichuan Basin of China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 65:232–246.
- [29] Gitman I M, Askes H, Sluys L J. Representative volume: Existence and size determination [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2007, 74(16):2518–2534.
- [30] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3):438–444.
Chen S B, Zhu Y M, Wang H Y, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the Southern Sichuan Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3):438–444.
- [31] Mastalerz M, Schimmelmann A, Drobniak 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.
- [32] Wang P F, Jiang Z X, Tang X L, et al. Microscopic pore structure and heterogeneity quantitative characterization of shale reservoir-take in Chongqing Southeast Longmaxi shale case[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89:91–92.

Three-dimension Characterization of Organic Matter Pore Structures of Shale Using Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope

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

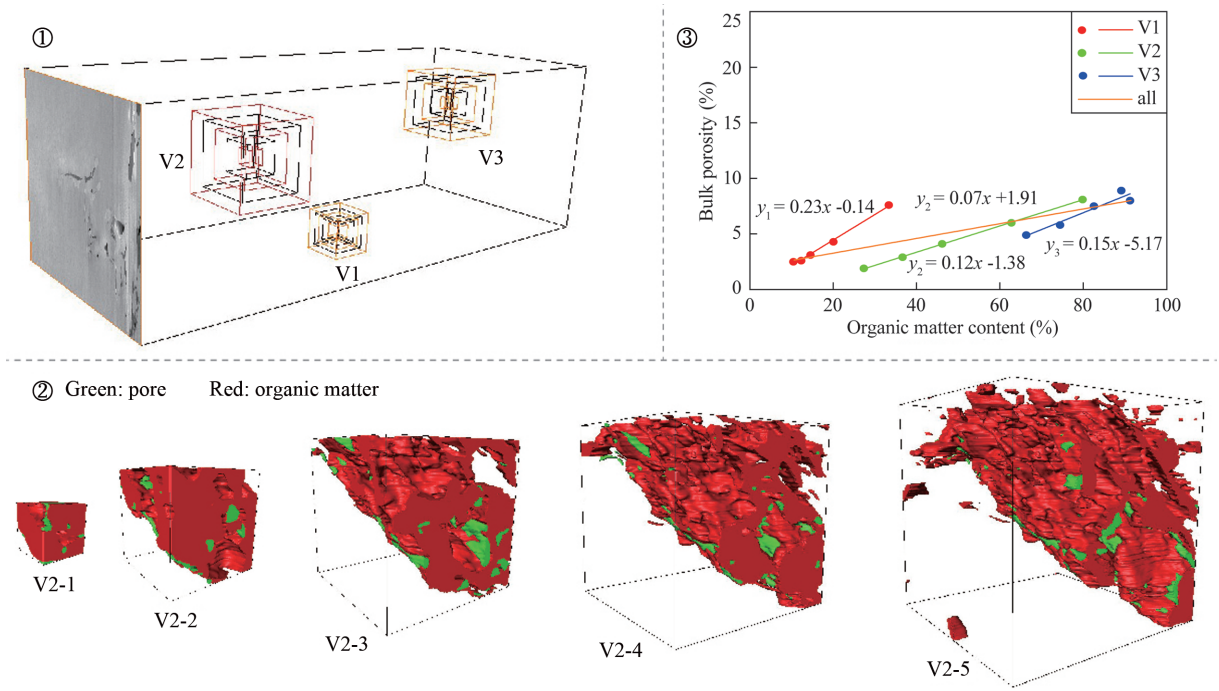
(1. Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

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

- (1) Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) is an effective technique for 3D characterization of nano-scale (>3 nm) pore structures of micro-scale shale samples.
- (2) The bulk porosity of Longmaxi shale sample is proportional to organic matter content.
- (3) For shale dominated by organic matter pores, the concentrated distribution of the organic matter and the good continuity results in a small unit cell for characterization of porosity.



ABSTRACT: The size of organic matter (OM) pore in shale directly affects shale gas content, and its connectivity is of great significance for gas migration and exploitation. Three-dimension reconstructions down to nanometer scale (about 10 nm) are performed on OM pores in samples from the Lower Silurian Longmaxi Formation in Qiliao area using Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope (FIB-SEM). The results indicate that FIB-SEM technique is an effective method for three-dimension characterization of nano-scale (>3 nm) pore structures of micro-scale shale samples. Honeycomb OM pores distribute uniformly with poor connectivity, and their diameters are dominated by 10 – 200 nm. Micro-crack like OM pores at the interface exhibit good connectivity on the local area, with diameters concentrated at 200 – 300 nm. Bulk porosity of shale is positively correlated to OM content. For shale with OM pores as host, the concentrated distribution of the organic matter and the good continuity will result in a small size of unit cell for characterization of porosity.

KEY WORDS: Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope; 3D structure; organic matter pores; nano-scale pore structure; Longmaxi Formation shale