

基于核磁冻融技术的煤的孔隙测试研究

郭威^{1,2},姚艳斌^{1,2},刘大锰^{1,2},孙晓晓^{1,2},高杨文³

[1. 中国地质大学(北京)非常规天然气地质评价及开发工程北京市重点实验室,北京 100083;
2. 中国地质大学(北京)能源学院,北京 100083; 3. 上海纽迈电子科技有限公司,上海 200062]

摘要:采用核磁冻融测孔法(NMRC)和低温氮吸附BJH法对6组不同变质程度煤样进行了孔隙结构和孔体积测试对比实验,首次探讨了将核磁冻融测孔技术应用于煤储层孔隙结构研究的可能性与可行性。研究表明,针对同一煤样,NMRC法测得的总孔体积明显大于BJH法。造成这种现象的原因主要有两个方面:一是,与BJH法相比,NMRC法能够测得更多的封闭孔的孔隙信息;二是,BJH法的计算模型本身存在一定局限性,在测量10 nm以下的微孔和部分中、大孔方面能力有限。不同煤阶煤样的测试结果表明,NMRC法测得的总孔体积随煤岩镜质组反射率增高呈现“先降低后升高”的变化趋势,这与孔隙度随煤阶的变化规律一致;而BJH法的测量结果存在异常值,与上述规律不符。整体上,NMRC法在定量识别煤储层“全孔隙”方面较其他常规方法具有明显的优势;同时,该方法受制样等人为因素的影响较小,是一种可拓展应用于非常规煤储层孔隙结构的新方法。

关键词:核磁共振冻融测孔法;低温氮吸附法;孔隙结构;封闭孔;煤

中图分类号:TE132.2

文献标识码:A

Research on measurement of pores in coals with NMRC technique

Guo Wei^{1,2}, Yao Yanbin^{1,2}, Liu Dameng^{1,2}, Sun Xiaoxiao^{1,2}, Gao Yangwen³

(1. Beijing Key Laboratory of Unconventional Natural Gas Geology Evaluation and Development Engineering, Beijing 100083, China;
2. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
3. Shanghai Niumag Electronic Technology Co. Ltd, Shanghai 200062, China)

Abstract: This study compared measurement results of total pore volume and pore size distribution of 6 coal samples with different coal ranks by using the Nuclear Magnetic Resonance Cryoporometry (NMRC) and low-temperature nitrogen adsorption BJH method. Meanwhile, the possibility and feasibility of applying NMRC to analysis of coal pore size distribution were evaluated for the first time. Results show that the total pore volume measured by NMRC is significantly larger than that of BJH method for the same coal sample. This is mainly caused by two factors. Firstly, in comparison with the BJH method, the NMRC can measure more closed pores. Secondly, the BJH model itself has some limitations in calculating the pore volumes of most micropores (<10 nm) and some meso- and macro-pores. Measurement results of coal samples with different coal ranks indicate that the total pore volume measured by NMRC shows a trend of decrease followed by an increase with increasing coal rank. This trend is consistent with the trend of the change of coal porosity with increasing coal rank. In contrast, the total pore volume measured by BJH does not match the trend of the change of coal porosity with increasing coal rank, due to the existence of outlier values in the measurement results of BJH method. Compared with the conventional methods, the NMRC has advantages in quantifying coal total porosity. Moreover, the results of NMRC are less influenced by some artificial factors. Thus, NMRC is a new method that can be applied to the measurement of pore structure of unconventional reservoirs.

Key words: Nuclear Magnetic Resonance Cryoporometry (NMRC), low-temperature nitrogen gas adsorption, pore structure, closed pore, coal

以煤储层为代表的非常规油气储层多具有低孔、特低渗和孔隙结构复杂的特点^[1]。目前,用于表征煤

收稿日期:2015-09-15;修订日期:2015-11-07。

第一作者简介:郭威(1989—),男,硕士研究生,矿产普查与勘探。E-mail:realgw95@163.com。

通讯作者简介:姚艳斌(1978—),男,教授、博士生导师,非常规油气地质。E-mail:ywb@cugb.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41472137);全国优秀博士学位论文作者专项资金项目(201253);山西省煤基重点科技攻关项目(MQ2014-01)。

储层孔隙结构的常规方法主要有高压压汞法、气体吸附法和示差扫描热量测孔法等^[2-3]。压汞法利用汞对多数介质的非润湿性,通过测量进汞压力和压汞体积获得储层的孔径分布^[4],但该方法在测量纳米级微小孔隙时,会因压力过大破坏储层本身结构而难以进行。气体吸附法利用吸附质气体在不同孔径的孔隙中脱附的优先级不同,测量不同压力下气体的吸/脱附量,并借助数学模型得到岩样的孔径分布信息^[5];但该方法无法测量孔径大于 300 nm 的孔隙。姚艳斌等的研究团队提出了一种利用核磁共振 T_2 谱的形态来定量分析煤中不同孔隙结构和类型的方法^[6-8],虽然该技术在低孔渗储层评价中具有很大潜力^[9],但即便使用核磁共振 T_2 谱法也仅能测试煤中连通孔的孔隙结构特征,无法定量分析煤中的封闭孔。鉴于煤储层大量封闭孔的存在可能会对煤层气的储集产生重要影响,涉及封闭孔的定量表征将具有重要意义。为此,需要探索一种能够同时分析煤中各类孔隙的新方法。

核磁共振冻融测孔法(简称 NMRC 方法)是一种利用核磁共振技术测试液体在孔隙中的相变过程,并通过 Gibbs - Thomson 方程来表征多孔材料孔径分布的测孔方法。该方法适用于多种多孔材料的孔隙结构测试,如催化、过滤、吸附类材料、建筑材料、陶瓷材料、人体及仿生材料等,孔径测试范围达到 2 ~ 1000 nm^[2]。目前,国外学者已利用此方法研究了液体在孔中的填充机理、液体与基体表面间的相互作用、孔径分布的空间成像和孔的形貌表征等^[10-12]。本文基于系列不同煤阶煤样的核磁冻融与低温氮吸附的对比实验,首次探索了采用 NMRC 方法定量分析煤的孔体积和孔隙结构的可能性及可行性。

1 NMRC 方法基本实验原理

1.1 液体在孔中的相变

Gibbs - Thomson 热力学方程是核磁共振冻融测孔法的理论基础,它建立了孔隙内物质的相变温度与孔隙大小之间的联系。在选择合适的探针物质后,可以通过监控多孔材料中的探针物质的相变来测试材料的孔径分布^[13]:

$$\Delta T_m = T_m^\infty - T_m(x) = \frac{4\delta_{sl}T_m^\infty}{x\Delta H_f\rho_s} \quad (1)$$

式中:

T_m^∞ ——大块固体的熔点(可看作无限大的晶体), K;

x ——孔隙直径, nm;

$T_m(x)$ ——直径为 x 的晶体的熔点, K;

δ_{sl} ——晶体 - 液体界面的表面能, N/m;

ΔH_f ——宏观物质的熔化焓(每克物质), J/mol;

ρ_s ——固体的密度, g/cm³。

公式中,除孔径外,其余各项均为物性参数,对于同一种物质,在实验温度范围内均可视为常数,故上式可以简化为:

$$\Delta T_m = \frac{K_{GT}}{x} \quad (2)$$

式中:

x ——孔隙直径, nm;

K_{GT} ——熔点下降常数, nm · K;

ΔT_m ——物质熔点变化量, K。

由公式(2)可知,孔径越小,熔点越低,熔点变化量越显著。液体信号量随温度升高而增加的过程可以看作是孔隙体积从小孔到大孔的累积过程,所以通过变温过程中对多孔材料液体信号量的测量,就可以得到材料的孔径分布信息。如图 1 描述了多孔材料中孔隙内物质的相变过程。

1.2 冻融迟滞现象

与气体吸附法的吸/脱附过程相似, NMRC 法的变温方式也包括凝固和熔化过程。原则上,只要能够准确捕获样品中液体信号量随温度的变化,无论选择哪一种过程均可用于孔径分布测试。然而值得注意的是,由于孔隙结构的复杂性,固液两相间相互转化的临界温度并不相同,液体往往要在对应熔点更低的温度下才能发生冻结,这就是所谓的冻融迟滞现象^[14](图 2)。

对于这种现象, Petrov 和 Furo 认为液体在相变之前存在一个亚稳态,这个亚稳态的自由能虽然高于平衡态自由能,但两者之间存在一个势垒,此时液体需克服此势垒才能发生相变^[15]。液体的凝固需要一种称为自成核的作用,如果孔隙中的液体没有提前接触冻结相,则孔隙冻结需要经历亚稳态(过冷态)的过程才

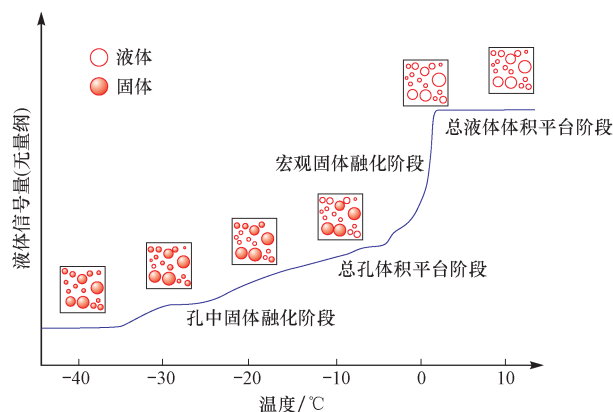


图 1 多孔材料中物质相变行为^[2]

Fig. 1 Phase transition behaviors of porous materials^[2]

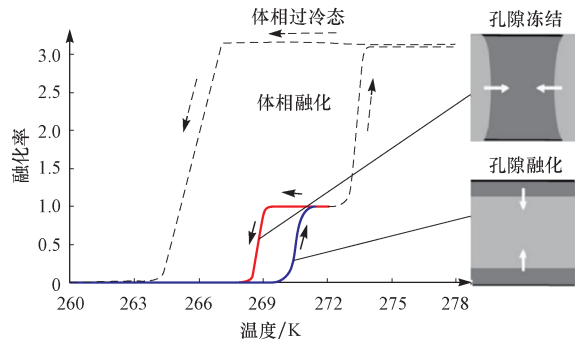


图 2 典型的孔隙中液体冻融迟滞现象^[12]
Fig. 2 Typical freeze-thaw hysteresis phenomenon
of confined fluid in pores^[12]

能凝固^[15]。这种自成核作用具有一定的随机性,因而凝结温度的观测具有不可逆性。

相比冻结过程中亚稳态的出现和自成核作用的随机性,固体熔化过程能够更真实地反应熔点温度的变化。因此,本实验主要测试冰融化过程中水信号量的变化来分析煤的孔隙结构特征。

2 实验方法与流程

2.1 样品信息

实验样品采自沁水盆地、鄂尔多斯盆地和塔里木盆地的 3 个不同矿区,共 6 组煤样。各样品的镜质组反射率(R_o)及工业分析结果详见表 1 所示。

2.2 低温氮吸附实验

低温氮实验分两组进行,样品粒度分别为 20 ~ 40 目及 60 ~ 80 目的粉样。仪器采用 ASAP - 2020 型全自动比表面积及孔隙度分析仪,在温度为 77K 条件下进行测试。实验主要基于传统经典模型 BJH 法,利用 Kelvin 方程进行数据处理,详见文献[16]。

2.3 NMRC 实验

NMRC 实验样品采用 20 ~ 40 目的粉样,仪器为上

海纽迈电子科技有限公司 NMRC12 - 010V - T 波谱分析仪,¹H 静态探头。系统采用干燥压缩空气作为温度媒介,以低温液浴槽作为冷源,热电阻作为热源对干燥洁净空气进行控温,主要利用逐步变温法测量并记录样品融化过程中水的信号量大小。根据测试数据拟合可得到液体信号量随温度变化的关系曲线,即 $I - T$ 曲线。理想 $I - T$ 曲线可分为 4 个阶段(图 1):孔中固体融化阶段、总孔体积平台阶段、宏观固体融化阶段和总液体体积平台阶段^[17]。

基于 $I - T$ 曲线计算孔径分布的过程如下:将核磁信号幅度 I 换算成液体体积 V ;再利用公式(2)将温度 T 换算成孔径 x ,这样便得到了液体体积 V 对 x 的变化 $V(x)$ (小于某一孔径的累积孔体积)。则样品的对数微分孔径分布的计算公式为:

$$\frac{dV(x)}{d\lg(x)} = \frac{dV(x)}{d(x)} \cdot \frac{d(x)}{d\lg(x)} = \frac{dV(x)}{dx} \cdot x \cdot \ln 10 \quad (3)$$

式中:

x ——孔隙直径, nm;

$V(x)$ ——液体体积, cm^3/g 。

3 实验结果

3.1 NMRC 法测试结果

NMRC 测试结果见表 2。不同煤阶煤样发育的孔隙具有总孔体积相差大,阶段孔体积贡献程度不均衡的特点。各煤样孔隙类型以微孔(孔径 10 nm)和小孔(孔径介于 10 ~ 100 nm)为主,中孔(孔径介于 100 ~ 1 000 nm)及大孔(孔径 > 1 000 nm)所占比例不超过 35%,具有孔径发育尺寸小,孔隙结构复杂的特点。

结合表 1 的样品信息可以看出,被测煤样的孔隙发育情况与其煤化程度密切相关,说明煤化作用引起的煤变质程度的不同对孔隙发育影响显著。具体表现为,变质程度较低的煤样(如 TCG02)的总孔隙体积明显大于变质程度较高的煤样(如 DS),且随着变质程度的增高, NMRC 总孔体积呈现“先降低后升高”的趋

表 1 实验样品信息
Table 1 Information of experimental samples

样号	含煤 盆地	煤阶	镜质组反射率 (R_o)/%	工业分析组分含量/%			
				水分(M_{ad})	灰分(A_{ad})	挥发分(V_{daf})	固定碳(FC_{daf})
TCG02	塔里木	长焰煤	0.61	3.50	9.54	36.05	50.91
DG01	塔里木	肥煤	0.94	3.92	11.37	—	—
PL	鄂尔多斯	焦煤	1.57	0.58	6.15	25.63	67.64
LY	鄂尔多斯	贫煤	2.10	0.42	13.32	14.24	72.02
SJZ	沁水	无烟煤	2.57	0.94	7.26	9.32	82.48
DS	沁水	无烟煤	3.00	—	—	—	—

注:表中文字中的 R_o 均指镜质组最大反射率, %。

表 2 6 组煤样的 NMRC 法孔容及孔径分布测试结果

Table 2 Pore volumes and pore size distributions of six coal samples measured with NMRC

样号	NMRC 总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	NMRC 孔体积比值/%		
		$\leq 10 \text{ nm}$	10 ~ 100 nm	$\geq 100 \text{ nm}$
TCG02	0.046 926 442	40.72	34.92	24.36
DG01	0.038 598 545	51.50	38.40	10.10
PL	0.017 151 179	37.40	51.17	11.43
LY	0.012 556 135	44.95	44.15	10.90
SJZ	0.014 900 895	31.33	33.29	35.38
DS	0.018 182 606	44.50	48.39	7.11

势,这与煤岩孔隙度随煤岩变质程度的增高表现出的“先降低后升高”的变化趋势相一致。

6 组煤样的孔径分布信息如图 3 所示。整体来看,被测样品中变质程度最低的 TCG02 和 DG01 煤样(图 3a,b)及变质程度最高的 DS 煤样(图 3f)的孔径分布曲线以孔径由小到大,孔体积由高到低逐渐下降为特征,孔径发育主次分明,以微孔发育为主。这反映了在煤化作用较弱或较强的情况下,煤岩孔隙结构发育可能分别经历了“简单”和“简单-复杂-简单”的过程;而处于变质程度中等的 PL,LY,SJZ 三块煤样(图 3c—e)的孔径分布曲线波动较大,变化没有明显规律。整体来看,SJZ 煤样各孔径范围的孔隙均有所发育,而 PL 和 LY 煤样仍以微小孔发育为主。其中在微孔径阶段,曲线存在明显的单峰,孔径约为 3~4 nm;在小孔径段,曲线大都具有多峰的特点,不再集中以某一优势孔径发育为主;中大孔则基本不发育。这说明了在煤化作用由弱到强过渡的阶段,煤岩孔隙结构发育较为复杂的特点。

3.2 低温氮吸附结果

6 组煤样的液氮吸/脱附曲线见图 4。根据 BD-DT 的分类标准,各煤样液氮的吸附曲线符合典型的 II 类吸附曲线特征。参照 IUPAC 的滞后环分类标准,图 4a、图 4c、图 4d 滞后环细小狭窄,表现为开放性透气孔;图 4b 和图 4f 吸/脱附曲线相对平行,没有产生吸附回线,表现为一端封闭的不透气孔;图 4e 滞后环相对宽缓,表现为细颈广体的墨水瓶孔^[18]。值得注意的是,PL 和 LY 煤样的吸附测试曲线(图 4c,d)出现了负斜率,这可能与样品自身孔隙连通性发育较差有关,同时也可能反映了在测试具有相对复杂孔隙结构特点的煤样时,BJH 模型存在一定局限性^[19-20]。

由表 3 得到的液氮测试结果可知,6 组煤样的 BET 比表面积与平均孔径具有较明显的负相关性;煤样的孔体积贡献主要来自于小孔以上孔隙,而微孔对孔体积贡献不超过 17%。

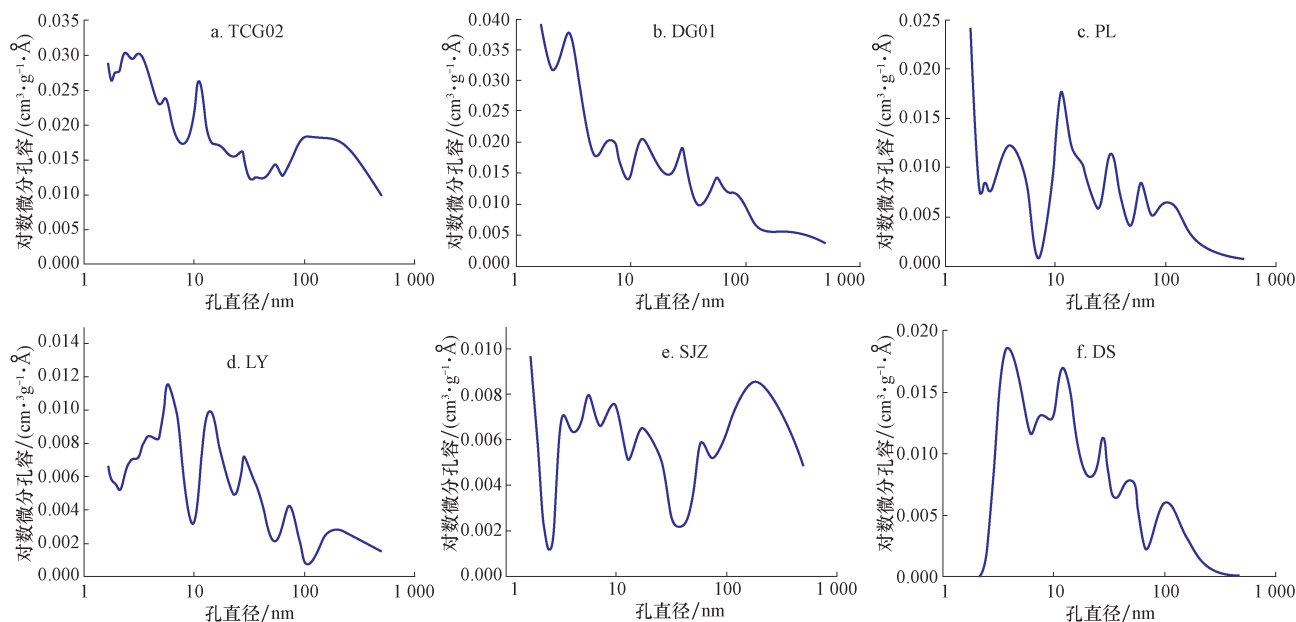


图 3 6 个煤样的 NMRC 孔径分布结果

Fig. 3 Pore size distributions of six coal samples measured with NMRC

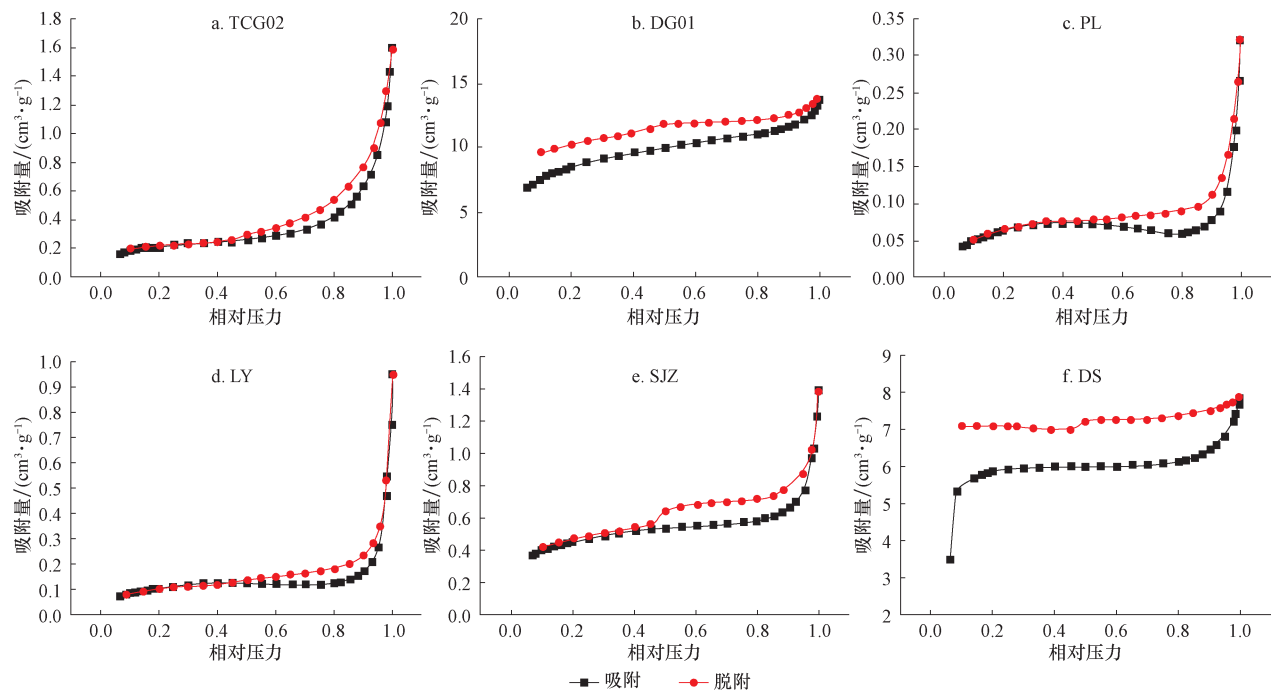


图 4 6 个煤样的低温氮吸附/脱附曲线

Fig. 4 Low-temperature nitrogen adsorption /desorption isotherms of six coal samples

表 3 低温氮吸附测试结果

Table 3 Results of low-temperature nitrogen adsorption

样号	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH 总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	BET 平均孔径/nm	BJH 孔体积比值/%		
				$\leq 10 \text{ nm}$	$10 \sim 100 \text{ nm}$	$\geq 100 \text{ nm}$
TCG02	0.737 40	0.002 445	13.383 910	16.52	56.03	27.45
DG01	45.637 40	0.023 938	2.720 730	65.25	23.01	11.74
PL	0.249 60	0.000 468	7.977 380	6.190	51.07	42.74
LY	0.141 00	0.000 652	18.521 950	6.750	53.37	39.88
SJZ	0.202 30	0.000 350	7.041 420	0.570	58.57	40.86
DS	21.139 20	0.006 864	2.306 200	55.820	33.60	10.58

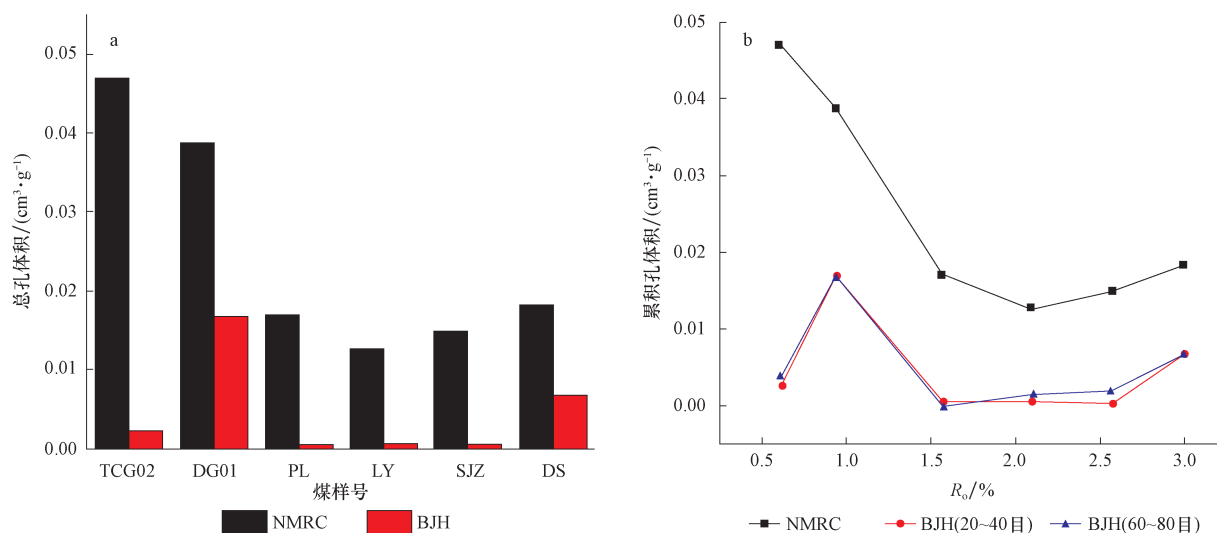
4 NMRC 法与低温氮吸附法结果对比

4.1 总孔体积对比

由图 5a 可知,对于所有的样品,NMRC 方法测得的样品总孔体积远大于低温氮吸附法的测试结果。作者认为造成这种现象的原因包含两个方面,一是煤样中封闭孔存在的影响。乌克兰学者 Alexeev 的研究表明,大多数情况下封闭孔体积所占总孔隙体积的比值超过 60%,并指出封闭孔在易破裂的煤岩中数量普遍更多^[21]。这在一定程度上解释了低温氮吸附对封闭孔体积测量的缺失导致总孔体积对比结果相差较大的现象。二是可能与煤样的粒度大小有关。前人研究表明,样品粒径大小对气体吸附法的测试结果具有一定影响。如 Chen 等指出,页岩样品的粒度越小,低温氮

吸附 BJH 法计算测得的介孔体积会越大(由 20 目到 60 目变化尤为明显),并认为这与小颗粒能够快速达到吸附饱和有关^[22]。为了验证这一猜想,我们将不同粒度下进行的两组低温氮吸附实验结果进行了比较。从图 5 可以看出,本实验中不同粒度煤样对低温氮吸附结果影响不大。由此我们认为,造成以上两种方法总孔体积结果差异的主要原因是由封闭孔的存在引起的。

将 3 组测试结果得到的总孔体积与煤阶关系(图 5b)进行比较可知,随煤变质程度的升高,NMRC 总孔体积先降低后升高,这与常规认识中煤样孔隙度随煤阶变化的客观规律是一致的;而低温氮吸附测试结果则由于 DG01 样品的异常值,导致变化表现出“上升—下降—上升”的曲线形态。作者分析认为,这可能与 DG01 煤样正处于地质热演化时期的生气高峰阶段有关,该阶段煤岩分子富氢侧链及含氧官能团大量脱

图5 NMRC与BJH总孔体积对比(a)及R_o与总孔体积关系(b)Fig. 5 Comparisons of total pore volume measured by NMRC with that measured by BJH (a) and relationship between R_o and total pore volumes (b)

落,气体大量生成,同时腐凝胶化作用尚未完成,压实作用也不强烈因而使得气孔极为发育。该数据点的异常一定程度上也反映出低温氮吸附实验在测试个别煤样时,可能由于模型的局限性导致出现结果异常的现象。

4.2 阶段孔体积对比

对不同孔径范围内测得的孔隙数量进行了比较(图6)。结果显示除DG01与DS两组煤样微孔比较发育外,传统的BJH法测得的小孔数量最多,中大孔次之,微孔所占比例一般不超过20%(表3),反映其主

要可测对象为孔径大于10 nm以上的孔隙,对微孔的测试并不理想。相比较,NMRC法测试结果显示微孔、小孔数量较大,且相差不大,但大中孔比例小于35%,这与煤自身储层物性有关。总体来看,NMRC法对微孔的测试能力优于BJH法,这也是BJH模型作为表征煤岩等以发育微小孔隙结构的方法常被质疑的原因所在。前人研究表明,BJH模型中利用吸附等温线计算孔体积与孔径分布的代数过程中存在多个变化形式,但我们仅假定被测样品中孔隙是刚性的、具有规则的形状且不存在微孔^[23]。因此低温氮吸附方法用来计算纳米级孔径广泛发育的煤岩孔隙结构时会出现较大

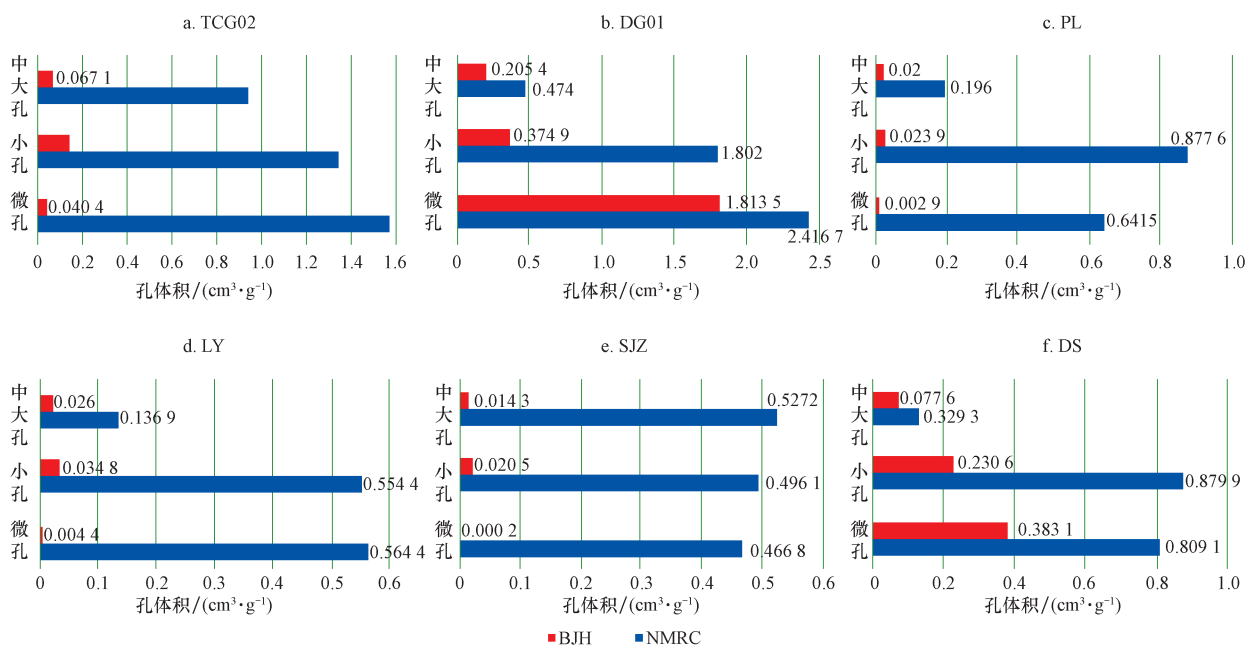


图6 6组煤样NMRC与BJH阶段孔体积

Fig. 6 Comparison of pore volume distributions of six coal samples measured by NMRC with that measured by BJH

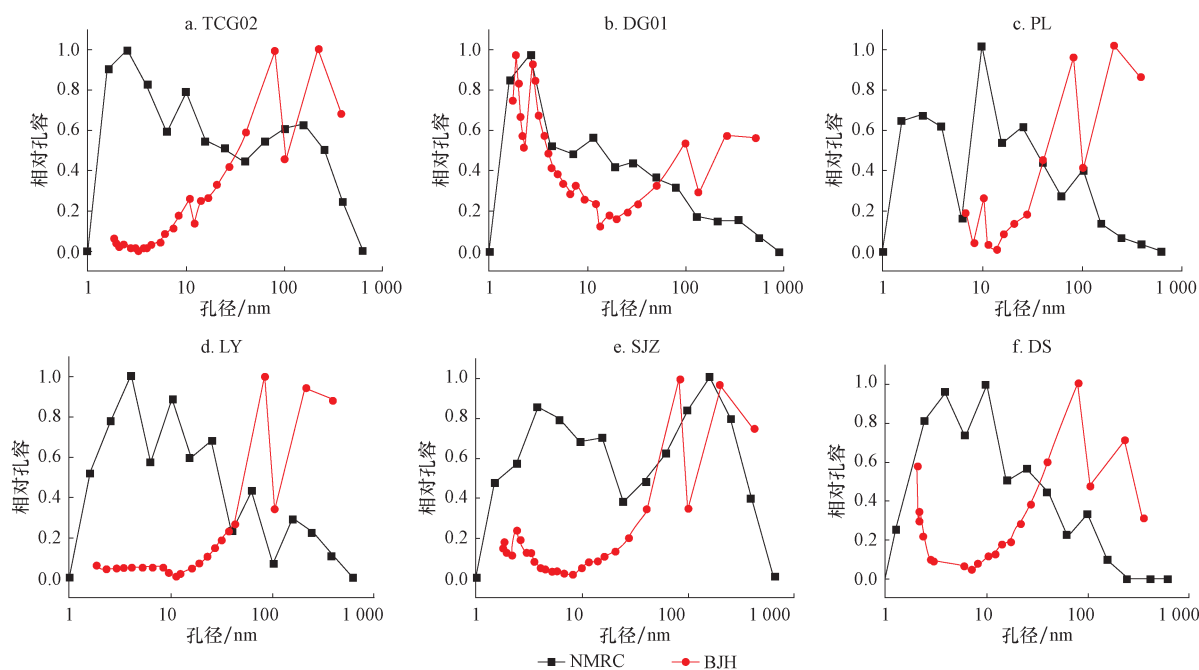


图7 六组煤样的NMRC与BJH孔径分布对比

Fig. 7 Comparison of pore size distribution of six coal samples measured by NMRC with that measured by BJH

偏差。相比较,NMRC方法可以获得大量的微孔信息,具有较大的优势。

4.3 孔径分布对比

图7为6组煤样的孔径分布对比图。可以看出,NMRC反映的孔径分布信息比较完整,1~1000 nm范围内皆有分布,且峰值清晰,主次分明,可以简单直观地辨识煤样的最发育孔径段。与之相比,低温氮吸附测试范围集中在2~350 nm,且峰值相对单一,主要存在于100 nm左右的中孔范围内,微孔信息不宜辨识,缺少部分中孔信息。两方法测得的孔径分布形态在微孔段差异明显。然而,对于小孔以上孔径孔隙来讲,两种方法获得的孔径分布曲线较相似,且峰值所指示的优势孔隙范围也比较接近(典型样品如LY和SJZ)。针对上述现象,前人研究认为液氮在低压阶段进入孔隙中时,主要以微孔充填为主,这并不符合BJH多层吸附理论,因此使得微孔信息不易辨识^[24]。除此之外,气体吸附法受孔隙网络结构效应的影响使滞后环变得闭合,吸附/脱附曲线数据失真也是造成孔径分布不理想的原因之一^[25]。以上结果表明,采用液氮吸附BJH法对煤的孔径分布进行研究时,需要根据情况选择不同的计算模型,而NMRC方法测得的孔径范围较宽,反映的孔隙信息也更全面。

4.4 误差分析及建议

通过以上对比,NMRC测孔法虽然有独特的优势,但仍存在一些需要改进的地方。李杰林等通过对寒区

花岗岩进行的3轮冻融循环实验得出岩石的孔隙受冻融循环次数的影响较大^[26]。Alnaimi等指出,尽管水作为实验介质比较方便,但由于环己烷具有更低的宏观熔化焓能提高仪器测试敏感度,所以更加有效^[27]。根据这些研究结果,笔者建议可从以下三个方面对该方法进行改进:一是,提高温控系统的测试精度,要求误差限定在 ± 0.1 K;二是,修复相变体积并避免多次重复实验;三是,探索采用环己烷等不同的测量媒介,提高获取信号的精度。

5 结论

1) 核磁冻融测孔法结果显示,不同变质程度的煤样总孔体积相差较大,阶段孔体积贡献程度不均衡,低变质煤样的总孔体积发育程度明显大于高变质煤样。

2) 低温氮吸附法测试煤的孔径范围一般仅限于部分微孔、全部小孔及部分中孔,测量的孔隙类型仅限于开孔,且计算孔体积时受制于理论模型的限制。与之相比,核磁冻融法测得的NMRC总孔体积更大,测得的孔隙类型更多(包括开孔和闭孔),测试的孔径范围也更大,反映的孔径分布信息更加完整。

3) 核磁冻融法不仅在煤的“全孔隙”定量识别方面较常规测孔方法拥有独特的技术优势,而且还具有不污染样品,不破坏样品结构,测试方便快捷,制样精度要求低等现实优势,因而是一种具潜力的可拓展应用于非常规储层孔隙测试的新方法。

参 考 文 献

- [1] 王崇孝,罗群,宋岩,等. 纳米石油地质学:非常规油气地质理论与研究方法探讨[J]. 石油实验地质,2014,36(6):659-667.
Wang Congxiao, Luo Qun, Song Yan, et al. Nano-meter petroleum geology: Discussion about geology theory and research method of unconventional petroleum[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(6):659-667.
- [2] Mitchell J, Beau W, Webber J, et al. Nuclear magnetic resonance cryoporometry[J]. Physics Reports, 2008, 461(1):1-36.
- [3] Gane P A C, Ridgway C J. Comparison of NMR cryoporometry, mercury intrusion porosimetry, and DSC thermoporosimetry in characterizing pore size distributions of compressed finely ground calcium carbonate structures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(24):7920-7927.
- [4] Ritter H L, Drake L C. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions[J]. In: eng. chem. anal. ed, 1945, (12):782-786.
- [5] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, (1):373-380.
- [6] 姚艳斌,刘大锰,蔡益栋,等. 基于 NMR 和 X-CT 的煤的孔裂隙精细定量表征[J]. 中国科学:地球科学,2010,40(11):1598-1607.
Yao Yanbin, Liu Dameng, Cai Yidong, et al. The pore fracture fine quantitative characterization based on NMR and X-CT[J]. Science in Chinese, 2010, 40(11):1598-1607.
- [7] Yao Y, Liu D, Che Y, et al. Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR) [J]. Fuel, 2010, 89(7):1371-1380.
- [8] Yao Y, Liu D. Comparison of low-field NMR and mercury intrusion porosimetry in characterizing pore size distributions of coals[J]. Fuel, 2012, 95(1):152-158.
- [9] 王振华,陈刚,李书恒,等. 核磁共振岩心实验分析在低孔渗储层评价中的应用[J]. 石油实验地质,2014,36(6):773-779.
Wang Zhenhua, Chen Gang, Li Shuhen, et al. Application of NMR core experimental analysis in evaluation of low-porosity and low-permeability sandstone reservoirs [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(6):773-779.
- [10] Gun'ko V, Turov V, Bogatyrev V. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2005, 118(1-3).
- [11] Strange J H, Webber J B W. Spatially resolved pore size distributions by NMR[J]. Measurement Science & Technology, 1997, 8(5):555-561.
- [12] Petrov O V, Furó I. A joint use of melting and freezing data in NMR cryoporometry[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2010, 136(1-3):83-91.
- [13] Jackson C L, McKenna G B. The melting behavior of organic materials confined in porous solids[J]. Journal of Chemical Physics, 1990, 93(12):9002-9011.
- [14] Petrov O. V, Furó I. Curvature-dependent metastability of the solid phase and the freezing-melting hysteresis in pores [J]. Physical Review E, 2006, 73(1):302-309.
- [15] Petrov O V, Furó I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2009, 54(2):97-122.
- [16] ISO15901, 固体材料孔径分布与孔隙率的压汞法和气体吸附法测定—第2部分:气体吸附法分析介孔和宏孔[S]. 2006:4-5.
ISO15901, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption[S]. 2006:4-5.
- [17] Strange J H, Mitchell J. Characterising porous media[J]. Novel NMR & EPR Techniques, 2006:407-430.
- [18] 吴建国,刘大锰,姚艳斌. 鄂尔多斯盆地渭北地区页岩纳米孔隙发育特征及其控制因素[J]. 石油与天然气地质,2014,35(4):542-550.
Wu Jianguo, Liu Dameng, Yao Yanbin, et al. Characteristics and controlling factors of nanopores in shales in Weibei, Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(4):542-550.
- [19] 张琴,刘畅,梅啸寒,等. 页岩气储层微观储集空间研究现状及展望[J]. 石油与天然气地质,2015,36(4):666-674.
Zhang Qin, Liu Chang, Mei Xiaohan, et al. Status and prospect of research on microscopic shale gas reservoir space[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(4):666-674.
- [20] 李军,路菁,李争,等. 页岩气储层“四孔隙”模型建立及测井定量表征方法[J]. 石油与天然气地质,2014,35(2):266-271.
Li Jun, Lu Jing, Li Zheng, et al. 'Four-pore' modeling and its quantitative logging description of shale gas reservoir[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(2):266-271.
- [21] Alexeev A D, Vasilenko T A, Ulyanova E V. Closed porosity in fossil coals[J]. Fuel, 1999, 78(6):635-638.
- [22] Chen Y, Wei L, Mastalerz M, et al. The effect of analytical particle size on gas adsorption porosimetry of shale[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 138:103-112.
- [23] Shiko, Elenica. NMR and gas sorption studies of structure-transport relationships in porous media[J]. University of Bath, 2013:48.
- [24] Xiong J, Liu X, Liang L. Experimental study on the pore structure characteristics of the Upper Ordovician Wufeng Formation shale in the southwest portion of the Sichuan Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2015, 22:530-539.
- [25] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2003, 60(3):1-17.
- [26] 李杰林,周科平,张亚民,等. 基于核磁共振技术的岩石孔隙结构冻融损伤试验研究[J]. 岩石力学与工程学报,2012,31(6):1208-1214.
Li Jieli, Zhou Keping, Zhang Yamin, et al. Experimental study of rock porous structure damage characteristics under condition of freezing-thawing cycles based on nuclear magnetic resonance technique[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(6):1208-1214.
- [27] Alnaimi S M. The characterization of porous solids by NMR[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1994, 12(2):257-259.

(编辑 董立)