

利用核磁共振技术确定有机孔与无机孔孔径分布 ——以四川盆地涪陵地区志留系龙马溪组页岩气储层为例

李 军^{1,2}, 金武军¹, 王 亮³, 武清钊¹, 路 菁¹, 郝士博¹

(1. 中国石化 石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石化 石油勘探开发研究院 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083; 3. 西南石油大学, 四川 成都 610500)

摘要:页岩有机孔隙具有强烈亲油性,无机孔隙具有强烈亲水性。基于页岩孔隙润湿性差异,利用核磁共振技术(NMR)确定有机孔隙和无机孔隙孔径分布。步骤如下:将页岩岩心分别在饱和油与水条件下进行核磁共振观测,确定有机孔隙和无机孔隙横向弛豫时间(T_2)分布谱,再利用高压汞注入与液氮吸附联测实验,建立 T_2 时间与孔径大小定量关系($r_d = 52T_2$),以此为基础确定有机孔和无机孔孔径分布。将这一方法应用于四川盆地涪陵地区志留系龙马溪组页岩孔隙评价中,页岩有机孔直径集中分布在2~50 nm,峰值为10 nm,少量有机孔直径分布在200~500 nm。无机孔直径分布范围较宽,分布在2.5~500 nm,峰值为50 nm。微裂缝尺寸较大,分布在4~10 μm ,峰值为5 μm 。应用FIB-SEM识别孔隙类型及其孔径分布,并检验NMR确定的孔径分布,两者具有一致性。核磁共振技术可以进行岩心全直径测量,能较真实地反映地下页岩气储层有机孔与无机孔孔径分布,而且测量成本低,具有良好应用前景。

关键词:核磁共振;有机孔;无机孔;页岩气;龙马溪组;涪陵地区;四川盆地

中图分类号:TE122 **文献标识码:**A

Quantitative evaluation of organic and inorganic pore size distribution by NMR: A case from the Silurian Longmaxi Formation gas shale in Fuling area, Sichuan Basin

Li Jun^{1,2}, Jin Wujun¹, Wang Liang³, Wu Qingzhao¹, Lu Jing¹, Hao Shibo¹

(1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanism and Effective Development, Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China)

Abstract: The micro-pores present different wettability in shale gas. The organic pores are oil-prone wettability and the inorganic pores are water-prone wettability. Based on the differences of wettability between different pore types of shale, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) T_2 spectrum is used to determine the pore size distributions of both organic and inorganic pores. The specific procedures are as follows. Firstly, NMR experiments are performed separately on shale core samples saturated with brine and dodecane respectively to identify T_2 spectra of the organic pore and the inorganic pore. Secondly, joint mercury injection capillary pressure (MICP) and liquid nitrogen adsorption experiments are carried out to establish the quantitative relationship between T_2 and pore-diameter distribution ($r_d = 52T_2$). Finally, this formula is used to determine the pore size distribution of organic pore and inorganic pores. These methods are applied to the evaluation of the pore size distribution of the shale gas reservoir in the Silurian Longmaxi Formation in Fuling area, Sichuan Basin. The diameters of organic pores are mainly distributed in the range of 2~50 nm with a peak at 10 nm, and some are in the range of 200~500 nm. The inorganic pores show a wider range of diameter, i. e. 2.5 nm~500 nm, with a peak at 50 nm. The micro-cracks show the largest size scale and range from 4 μm to 10 μm in width, with a peak at 5 μm . The pore size distributions derived from NMR coincide with that derived from FIB-SEM quantitative analysis. NMR experiment can measure the whole core and thus can reflect the real in-situ pore size distributions of organic pores and inorganic pores of gas shale. Moreover, the cost of NMR measurement is low, thus demonstrates a good application prospect in gas shale

收稿日期:2015-07-20;修订日期:2016-01-04。

第一作者简介:李军(1967—),男,教授,测井解释与评价。E-mail:lijun67.syky@sinopec.com。

基金项目:中石化科技部攻关项目(P13112)。

evaluation.

Key words: NMR, organic pore, inorganic pore, shale gas, Longmaxi Formation, Fuling area, Sichuan Basin

页岩气储层孔隙类型多种多样,从形态上来说,分为基质孔隙和微裂缝孔隙,从成因上将基质孔隙分为有机孔和无机孔^[1-2]。有机孔与有机质热演化及成烃作用有关,而无机孔与无机物质沉积作用及成岩作用有关。按照伴生的矿物类型将无机孔分为粘土孔隙及脆性矿物孔隙^[2]。确定这些微观孔隙组分含量及其孔径分布是页岩气储层评价核心内容之一^[3-11]。目前识别和评价页岩有机孔及无机孔最有效手段是聚焦离子束-扫描电镜技术(FIB-SEM),该技术能直观地观测到各种微观孔隙组分,并测定其孔径分布,测量精度高,但FIB-SEM观测范围小(微米-纳米级),仅反映岩石局部微观特征,难以从宏观层次上描述岩石孔隙特征。测定岩石孔径分布方法还采用高压汞注入(MICP)、液氮吸附及CO₂吸附实验等,这些方法是间接测量方法,可以确定样品整体孔径分布状况,但不能分辨其中的有机孔和无机孔^[12-13]。核磁共振技术通过观测岩石中氢核磁共振信号,确定孔隙度和孔隙尺寸。对于砂岩储层,利用核磁共振技术可以确定孔隙度、束缚水孔隙度、可动孔隙度及孔径大小。近年来,利用核磁共振技术研究页岩气储层孔隙结构也取得重大进展。李军等(2014)提出页岩气储层“四孔隙度”模型,并利用核磁共振技术确定微裂缝孔隙度及粘土微孔孔隙度^[1]; A. Tinmi等(2014)利用核磁共振实验识别页岩气储层中亲油孔隙和亲水孔隙横向弛豫时间(T_2)分布特征^[14]。一般认为,页岩气储层中有机孔隙具有强烈油润湿性,而无机孔隙具有强烈水润湿性。

在总结前人研究成果基础上,基于页岩中有机孔和无机孔隙润湿性差异,分别在饱和水和油条件下进行核磁共振实验,观测页岩样品中氢核磁共振信号特征,确定亲油孔隙和亲水孔隙横向弛豫时间(T_2)分布谱,借助MICP/液氮吸附联测技术确定页岩 T_2 时间与孔径定量关系,进而确定有机孔和无机孔孔径分布。

1 实验方案

为识别页岩中有机孔及无机孔 T_2 谱峰位置,将同一深度点的柱样岩心分成两部分(样品对子),并在原始状态下进行 T_2 谱测量,然后将样品分别在饱和盐水(矿化度为40 000 mg/L)和油(正十二烷)条件下进行 T_2 谱测量,具体方案和步骤如下(图1)。

为确定 T_2 与孔径定量关系,配套进行MICP/液氮吸附联测实验。实验样品来自涪陵地区志留系龙马溪组页岩。样品物性、总有机碳含量(TOC)及矿物含量见表1。

2 页岩有机孔与无机孔核磁共振 T_2 谱特征

图2显示H1和H8(样品对子)在原始状态下的核磁共振 T_2 谱。可以看出,样品对子的 T_2 谱几乎一

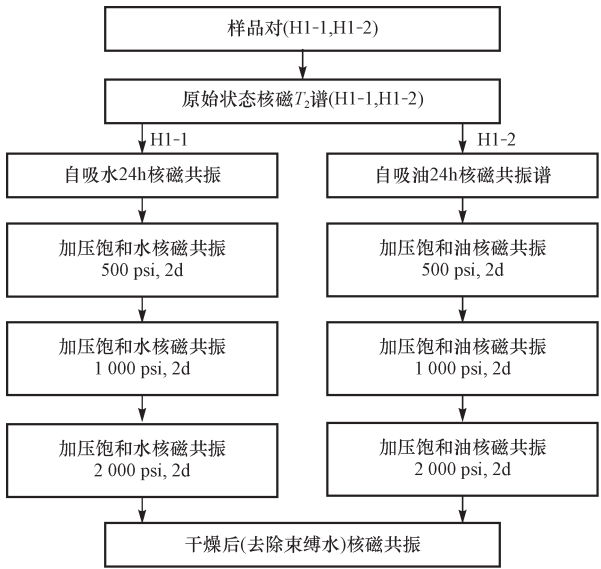


图1 饱和水和油条件下页岩岩心核磁共振 T_2 谱测量流程
Fig. 1 Flow chart of NMR T_2 spectrum measurement of shale cores saturated separately by brine and dodecane

表 1 涪陵地区龙马溪组页岩样品物性及岩矿组分特征

Table 1 Petrophysical properties and mineral compositions of the shale samples from the Longmaxi Formation in Fuling area															
页岩 编号	埋深/m	孔隙度/%	TOC/%	全岩矿物组分含量/%								粘土矿物组分含量/%			
				粘土矿物	石英	正长石	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿		伊利石	伊/蒙混层	绿/蒙混层	绿泥石
H1	H1-1 H1-2	2 584. 73	5. 77	3. 50	38. 49	42. 70	2. 06	5. 72	3. 93	3. 81	3. 30	51. 28	7. 69	0	41. 03
H8	H8-1 H8-2	2 595. 85	4. 78	2. 59	29. 40	45. 15	4. 57	10. 27	7. 19	0	3. 41	66. 47	15. 76	0	17. 77

致,表明样品对子的孔隙特征基本相同。

图 3 为分别在饱和盐水和油条件下核磁共振 T_2 谱。实验过程中,采用自吸方式和加压方式饱和水或油。可以看出,亲油孔隙和亲水孔隙核磁共振 T_2 谱分布明显不同:在自吸油饱和岩心的核磁共振 T_2 谱图上(图 3a,c),亲油孔隙 T_2 分布峰值在 0.2 ms 左右(称油润湿峰),其次分布在 8 ms,且前者幅度显著大于后者,表明亲油孔隙有两类,一类为小孔径(T_2 时间较短),另一类孔径较大(T_2 时间较长),且较小孔径者占绝对优势。加压饱和油岩心的核磁共振信号与自吸状态相比,变化不大,表明亲油孔隙具有强烈的油润湿

性,在自吸条件下很快达到饱和状态。亲油孔隙对应于有机孔隙。

在自吸水饱和岩心的核磁共振 T_2 谱图上(图 3b,d),亲水孔隙主要分布在 1 ms 左右,自吸状态与加压饱和状态相比,核磁共振信号差别大,加压饱和状态下的核磁共振信号明显大于自吸状态下的核磁共振信号,且 T_2 向减小方向迁移,表明在加压状态下,水可以进入更多更小的孔隙中。亲水孔隙对应于无机孔隙。

在 90 ms 处存在次要分布峰,对应页岩中微裂缝分布位置,反映出微裂缝孔径大、但体积占比小的分布特征。

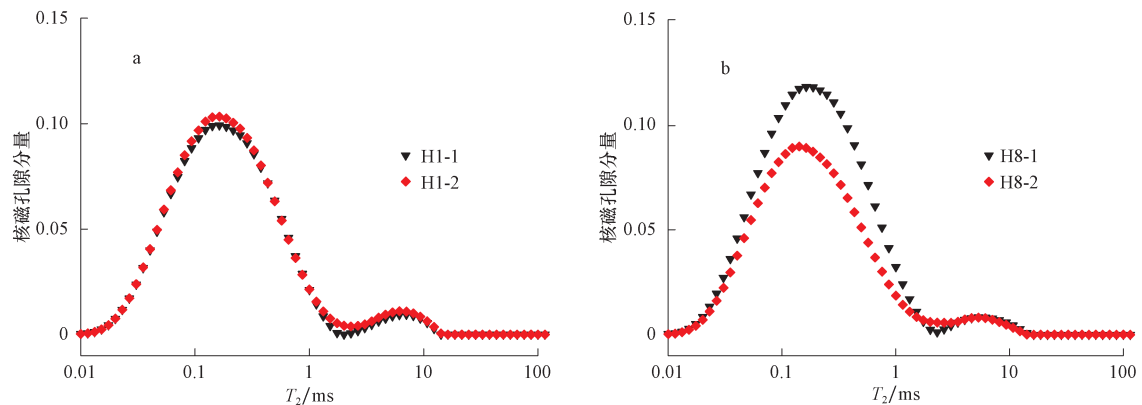


图 2 涪陵地区龙马溪组 H1(a)和 H8(b)样品原始状态核磁共振 T_2 谱

Fig. 2 NMR T_2 spectra of H1 (a) and H8 (b) sample-pairs in initial condition from the Longmaxi Formation in Fuling area

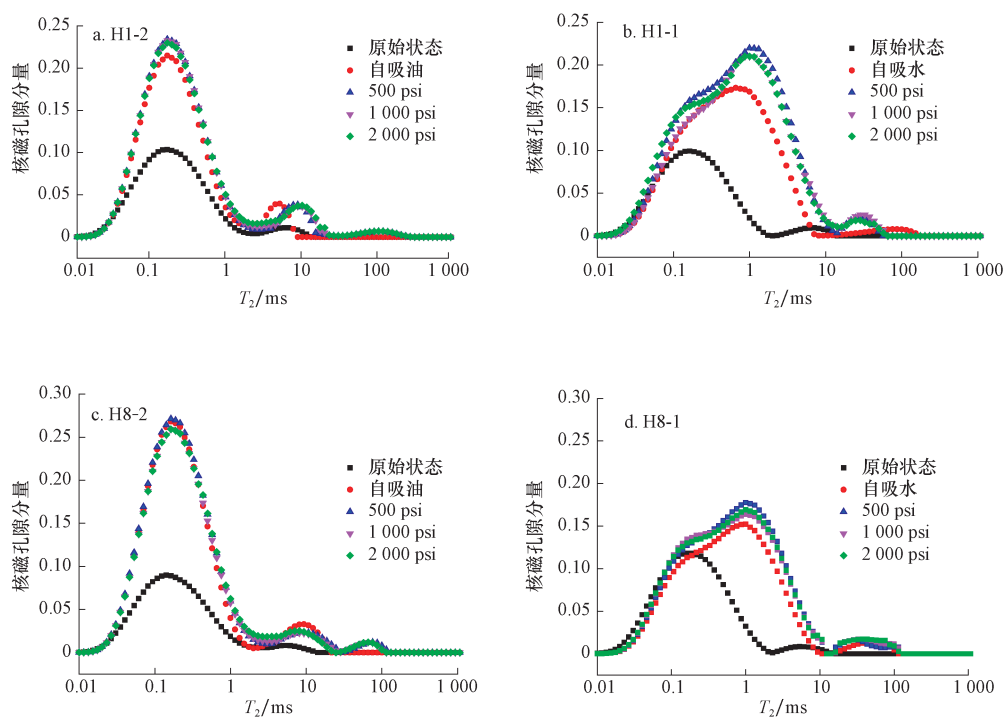


图 3 涪陵地区龙马溪组 H1-2(a),H1-1(b),H8-2(c)和 H8-1(d)在饱和油与饱和水条件下核磁共振 T_2 谱

Fig. 3 NMR T_2 spectra of H1-2(a),H1-1(b),H8-2(c),H8-1(d) saturated separately by dodecane and brine from the Longmaxi Formation in Fuling area

最后,对样品进行干燥,去除束缚水后再进行核磁共振观测。在 T_2 分布图上,由于束缚水已被去除,岩石中氢核含量减少,核磁共振信号低,且信号分布范围窄,在 0.2 ms 处存在一尖峰,与亲油孔隙 T_2 峰位置一致,对应于有机质氢核磁共振信号。由于页岩有机质中含有较多氢核,通过岩石干燥方法,可以消除束缚水影响,但不能消除有机质影响,由此产生核磁共振响应信号。干燥条件下样品的 T_2 分布特征进一步证明亲油孔隙对应于有机孔隙。

3 页岩核磁共振 T_2 时间与孔径定量关系

3.1 饱和油和水条件下页岩 T_2 谱与孔径分布数值模拟

核磁共振横向弛豫时间(T_2)分为三部分,即体积弛豫时间 $T_{2\text{bulk}}$ 、表面弛豫 $T_{2\text{S}}$ 和扩散弛豫时间 $T_{2\text{D}}$,单位为 ms。其关系如下:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\text{bulk}}} + \frac{1}{T_{2\text{S}}} + \frac{1}{T_{2\text{D}}} \quad (1)$$

体积弛豫是流体固有的特性,由流体的化学成分及粘度决定;表面弛豫发生在岩石颗粒表面上,与表面润湿性及孔隙尺寸有关;扩散弛豫由流体扩散系数及磁场梯度及回波间隔等因素决定。进一步可表示为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\text{bulk}}} + \rho \frac{C}{r} + D \frac{(\gamma G T_E)^2}{12} \quad (2)$$

式中: ρ 为表面弛豫系数, $\mu\text{m/s}$; r 为孔隙半径, μm ; C 为常数,与孔隙形状有关; D 为体积扩散系数, cm^2/s ; G 为磁场梯度, Gs/cm ; γ 为旋磁比, Hz/Gs ; T_E 为回波间隔, s 。

对于扩散弛豫项(等式右边第三项),当采用较小回波间隔(如 0.1 ms)进行核磁共振响应观测时,则无论是饱和水还是饱和油条件下,扩散弛豫项可以忽略。上式变为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\text{bulk}}} + \rho \frac{C}{r} \quad (3)$$

常温常压下测定矿化度为 40 000 mg/L 的盐水的体积弛豫时间为 800 ms,油(正十二烷)的体积弛豫时间为 550 ms。设定孔隙形态为柱状孔隙,表面弛豫系数取 $15 \mu\text{m/s}$,利用式(3)对饱和盐水和油的岩心 T_2 分布进行数值模拟计算,研究 T_2 分布与孔径分布关系(图4)。

由图4可见,在孔径小于 $5 \mu\text{m}$ 条件下,饱和盐水与饱和油的 T_2 孔径关系曲线几乎重叠,表明 T_2 分布与流体体积弛豫无关,只与孔径大小有关。在这种情况下,无论孔隙中饱和何种流体, T_2 分布与孔径分布呈线性关系,即:

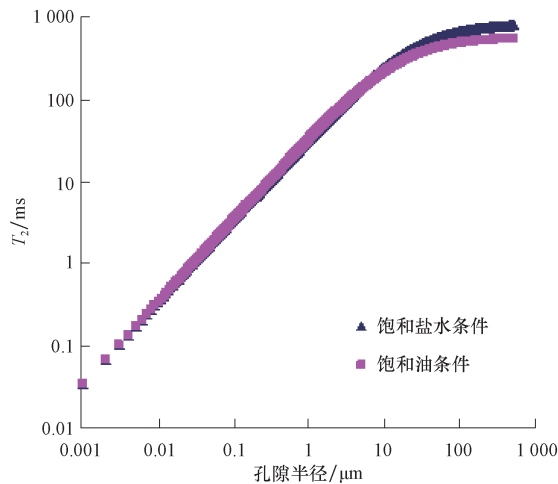


图4 饱和油和水条件下核磁共振 T_2 分布与孔径关系

Fig. 4 Relationship between NMR T_2 and pore size of core samples saturated separately by dodecane and brine

$$r = kT_2 \quad (4)$$

上式是利用 T_2 谱确定孔径分布的基础,式中 k 为常数。

3.2 T_2 与孔径关系确定

将 T_2 谱与 MICP/液氮联测的孔径分布进行对比,确定两者定量关系。页岩有机孔隙具有油润湿性,无机孔隙表现为水润湿性,将亲油孔隙与亲水孔隙 T_2 谱叠加,则更能完整地反映页岩孔隙分布的全貌。MICP 适合孔径较大的条件下孔径分布测定,液氮吸附适于孔径 2 ~ 50 nm 的介孔(中孔)孔径分布测定^[12],因此采用 MICP/液氮吸附联测实验,可以较全面的反映页岩孔隙孔径分布状态。图5显示亲油孔隙和亲水孔隙

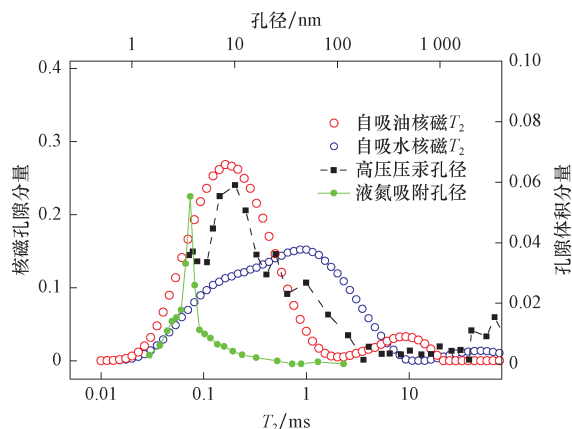


图5 涪陵地区龙马溪组页岩自吸油和自吸水 T_2 谱与 MICP/液氮吸附联测孔径分布对比(H8)

Fig. 5 Relationship between the NMR T_2 spectra of core samples imbibed separately by brine and dodecane and the pore size distribution determined by joint measurement of MICP and nitrogen adsorption for the gas shale in the Longmaxi Formation in Fuling area

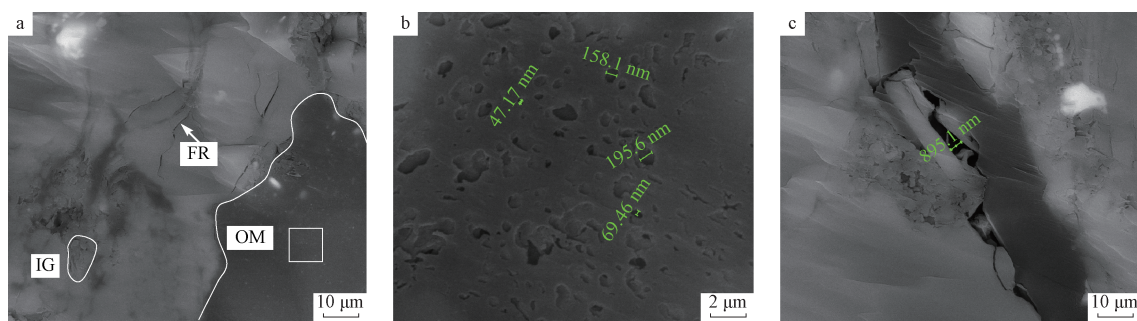


图6 涪陵地区龙马溪组页岩粒间孔、微裂缝及有机孔形态特征(H8)

Fig. 6 Characteristics of inter-particle pores, micro-cracks and organic pores of gas shale (H8) in the Longmaxi Formation in Fuling area

a. 有机质(OM),微裂缝(FR),粒间孔隙(IG);b. 有机孔(纳米级);c. 微裂缝(微米级)

T_2 谱与 MICP/液氮吸附联测孔径分布对比,可以看出,亲油孔隙和亲水孔隙 T_2 谱包络线形态与 MICP/液氮吸附联测孔径分布形态具有一致性。通过对比分析,确定 T_2 时间与孔径大小关系如下。

$$r_d = 52T_2 \quad (5)$$

式中: r_d 为孔隙直径, nm; T_2 为核磁共振横向弛豫时间, ms。

这一关系适合于孔径 $5 \mu\text{m}$ 条件下利用 T_2 时间确定页岩孔隙孔径分布。

4 应用效果

利用 T_2 与孔径转换关系确定涪陵龙马溪组页岩有机孔、无机孔及微裂缝孔径分布。有机孔分布较集中, T_2 时间集中分布在 $0.04 \sim 1 \text{ ms}$, 峰值为 0.2 ms , 少量分布在 $4 \sim 10 \text{ ms}$, 与此相对应, 有机孔孔隙直径集中在 $2 \sim 50 \text{ nm}$, 峰值为 10 nm 左右, 少量有机孔直径在 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 。无机孔分布范围较宽, T_2 时间分布在 $0.05 \sim 10 \text{ ms}$, 主峰在 1 ms , 孔隙直径分布在 $2.5 \sim 500 \text{ nm}$, 峰值为 50 nm 。微裂缝尺度较大, 对应 T_2 时间分布为 $90 \sim 200 \text{ ms}$, 主峰 100 ms , 对应缝宽 $4 \sim 10 \mu\text{m}$, 峰值为 $5 \mu\text{m}$ 。

对来自涪陵龙马溪组页岩岩心(H8)进行高分辨率 FIB-SEM 观测, 识别孔隙类型并定量确定其孔径分布(图6、图7)。图6显示页岩中细粒矿物粒间孔隙(无机孔隙)、有机孔隙及微裂缝分布。3种孔隙具有不同分布范围: 有机孔隙尺寸最小, 为纳米级别, 细粒矿物粒间孔隙孔径范围为微米-纳米级别, 微裂缝尺寸较大, 为微米级别。这种分布与核磁共振 T_2 谱三峰分布模式具有一致性。图7中核磁共振孔径分布是采用式 $r_d = 52T_2$ 转换关系所得, 其反映的有机孔及无机孔孔径分布与基于 FIB-SEM 扫描图像确定的孔径分布基本吻合。进一步表明, 利用核磁共振技术识别与评价页岩有机孔隙和无机孔隙是可行的。

利用核磁共振技术确定页岩孔隙类型及其孔径分布, 可以克服 FIB-SEM 观测视域小的局限性, 能够从较大尺度上反映页岩孔隙特征, 更能真实代表地下页岩孔隙发育状态。本文在实验室条件下基于核磁共振定量评价页岩孔隙孔径分布, 得到一些新的认识。今后将加强基于井下核磁共振定量评价有机孔隙和无机孔隙的方法研究, 充分发挥核磁共振技术在页岩气储层评价中的优势。

5 结论

1) 在孔径小于 $5 \mu\text{m}$ 条件下, 页岩 T_2 谱与孔径分布存在对应关系, 借助高压汞注入/液氮吸附联测实验, 确定 T_2 与孔径定量关系。

2) 页岩中有机孔和无机孔在饱和油和盐水条件下, 具有不同的 T_2 谱。涪陵地区志留系龙马溪组页岩岩心实验表明, 有机孔表现为强烈的亲油特性, T_2 峰值分布在 0.2 ms 位置。无机孔隙表现为亲水特性, T_2 主峰分布在 1 ms 位置, 微裂缝分布在 90 ms 及以上位置。

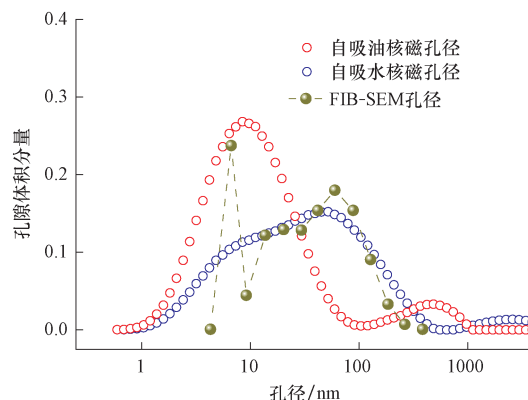


图7 涪陵地区龙马溪组页岩核磁孔径分布与 FIB-SEM 孔径分布对比(H8)

Fig. 7 Comparison of pore size distributions determined by NMR with that by FIB-SEM for the Longmaxi Formation gas shale in Fuling area

3) 采用核磁共振技术确定龙马溪组页岩孔隙孔径大小。有机孔孔隙直径集中分布在2~50 nm, 峰值为10 nm左右, 少量有机孔直径在200~500 nm; 无机孔分布范围较宽, 孔隙直径分布在2.5~500 nm, 峰值为50 nm; 微裂缝尺度较大, 缝宽分布在4~10 μm , 峰值为5 μm 。

4) 采用核磁共振法确定页岩孔隙孔径分布, 具有两大优势: 一是不破坏岩心可以多次重复测量, 而且操作方便, 成本低; 二是可以进行全直径岩心测量, 能从宏观尺度反映页岩气储层孔隙特征, 从而更真实的反映地下地层状况。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 王玉满, 董大忠, 杨桦, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩储集空间定量表征[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(6): 1348–1356.
Wang Yuman, Dong Dazhong, Yang Hua, et al. Quantitative characterization of reservoir space in the Lower Silurian Longmaxi Shale, southern Sichuan, China[J]. Science China: Earth Sciences, 2014, 44(6): 1348–1356.
- [3] 聂海宽, 张金川, 包书景, 等. 四川盆地及其周缘上奥陶统—下志留统页岩气聚集条件[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 335–345.
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Bao Shujing, et al. Shale gas accumulation conditions of the Upper Ordovician-Lower Silurian in Sichuan Basin and its periphery[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 335–345.
- [4] 薛冰, 张金川, 唐玄, 等. 黔西北龙马溪组页岩微观孔隙结构及储气特征[J]. 石油学报, 2015, 36(2): 138–149, 173.
Xue Bing, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, et al. Characteristics of microscopic pore and gas accumulation on shale in Longmaxi formation, northwest Guizhou[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(2): 138–149, 173.
- [5] 王秀平, 牟传龙, 葛祥英, 等. 川南及邻区龙马溪组黑色岩系矿物组分特征及评价[J]. 石油学报, 2015, 36(2): 150–162.
Wang Xiuping, Mou Chuanlong, Ge Xiangying, et al. Mineral component characteristics and evaluation of black rock series of Longmaxi formation in southern Sichuan and its periphery[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(2): 150–162.
- [6] 王志刚. 涪陵焦石坝地区页岩气水平井压裂改造实践与认识[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(3): 425–430.
Wang Zhigang. Practice and cognition of shale gas horizontal well fracturing stimulation in Jiaoshiba of Fuling area[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3): 425–430.
- [7] 涂乙, 邹海燕, 孟海平, 等. 页岩气评价标准与储层分类[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(1): 153–157.
Tu Yi, Zou Haiyan, Meng Haiping, et al. Evaluation criteria and classification of shale gas reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(1): 153–157.
- [8] 刘伟, 余谦, 闫剑飞, 等. 上扬子地区志留系龙马溪组富有机质泥岩储层特征[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 346–352.
Liu Wei, Yu Qian, Yan Jianfei, et al. Characteristics of organic-rich mudstone reservoirs in the Silurian Longmaxi Formation in Upper Yangtze region[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 346–352.
- [9] 李娟, 于炳松, 张金川等. 黔北地区下寒武统黑色页岩储层特征及其影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 364–374.
Li Juan, Yu Bingsong, Zhang Jinchuan, et al. Reservoir characteristics and their influence factors of the Lower Cambrian dark shale in northern Guizhou[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 364–374.
- [10] 朱晓军, 蔡进功. 泥质烃源岩的比表面与有机质关系研究进展及意义[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 375–384.
Zhu Xiaojun, Cai Jingong. Progress and significance of research on relation between specific surface area and organic matter in argillaceous source rocks[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 375–384.
- [11] 胡明毅, 邓庆杰, 胡忠贵. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组页岩气成藏条件[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(2): 272–279.
Hu Mingyi, Deng Qingjie, Hu Zhonggui. Shale gas accumulation conditions of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Upper Yangtze region[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(2): 272–279.
- [12] 焦堃, 姚素平, 吴浩, 等. 页岩气储层孔隙系统表征方法研究进展[J]. 高校地质学报, 2014, 20(1): 151–161.
Jiao Kun, Yao Suping, Wu Hao, et al. Advances in characterization of pore system of gas shale[J]. Geological Journal of China Universities, 2014, 20(1): 151–161.
- [13] 杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(3): 450–455.
Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, et al. Pore structure of shales from high pressure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(3): 450–455.
- [14] Tinni A, Odusina E, Sulucarnain I, et al. NMR response of brine, oil, and methane in organic rich shales[J]. SPE-168971-MS, 2014.

(编辑 张亚雄)