

# 页岩储层微观孔隙特征及连通性表征综述

孙东盟<sup>1,2,3</sup> 孙灵辉<sup>2,3</sup> 萧汉敏<sup>2,3</sup> 冯春<sup>1,2,3</sup> 李博文<sup>1,2,3</sup> 王磊<sup>4</sup> 陈灿灿<sup>1,2,3</sup>

1. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100190;
2. 中国科学院渗流流体力学研究所, 河北 廊坊 065007;
3. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007;
4. 中国石油天然气股份有限公司华北油田分公司勘探开发研究院, 河北 沧州 062552

**摘要:**页岩储层的勘探开发与页岩储层的微观孔隙特征及页岩油可动用程度的定性定量表征密切相关。近年来,随着先进技术的发展,非常规储层地质勘探方面有了巨大进展。通过对微纳米孔喉结构精细表征技术的调研,将其分为数据分析技术及图像观测技术两部分进行定性定量表征技术介绍。其中,除主流的表征技术之外,详细介绍了在微纳米孔喉结构研究上具有一定优势但尚未完全普及低场核磁共振冻融技术、伍德合金高压注入技术,其优势主要体现在纳米孔喉的定性定量表征上,尤其是连通性的表征上。总结了伍德合金高压注入技术结合图像观测技术及后续图像数据处理的连通性定性定量表征方法,对页岩储层微观孔隙特征研究具有重要意义。

**关键词:**页岩储层;孔喉特征;表征技术;伍德合金高压注入;连通性

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2021.06.015

## Summary of micro pore characteristics and connectivity characterization of shale reservoir

SUN Dongmeng<sup>1,2,3</sup>, SUN Linghui<sup>2,3</sup>, XIAO Hanmin<sup>2,3</sup>,  
FENG Chun<sup>1,2,3</sup>, LI Bowen<sup>1,2,3</sup>, WANG Lei<sup>4</sup>, CHEN Cancan<sup>1,2,3</sup>

1. School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China;
2. Institute of Seepage Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Langfang, Hebei, 065007, China;
3. Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang, Hebei, 065007, China;
4. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Huabei Oilfield Company, Cangzhou, Hebei, 062552, China

**Abstract:** The exploration and development of shale reservoir is closely related to the microscopic pore characteristics of shale reservoir and the qualitative and quantitative characterization of shale oil availability. In recent years, with the development of advanced technology, there has been great progress in unconventional reservoir geological prospecting. Through the investigation of fine characterization

收稿日期:2021-07-12

基金项目:国家重大科技专项“化学驱渗流规律及驱油机理研究”(2016ZX05010-004);中国石油科技攻关项目“气/水/化学介质与微纳米孔喉匹配关系及驱油效率研究”(kt2019-11-01)

作者简介:孙东盟(1997-),女,河北邢台人,硕士研究生,主要从事致密储层微观孔隙结构研究。E-mail:2286964903@qq.com

technology of micro/nano pore-throat structure, qualitative and quantitative characterization technology is introduced, which is divided into data analysis technology and image observation technology. Among them, in addition to the mainstream characterization techniques, two methods that have certain advantages in the study of micro/nano-pore throat structures but are not fully popularized are detailed, such as low field nuclear magnetic resonance (NMR) and Wood's metal high press injection technology (such as HP-WMI). Its advantage mainly embodies on the quantitative characterization of the pore throat, especially on the characterization of connectivity. The qualitative and quantitative characterization methods of Wood's metal high pressure injection technology combined with image observation technology and subsequent image data processing are summarized, which is of great significance to the study of microscopic pore characteristics of shale reservoir.

**Keywords:** Shale reservoir; Pore-throat characteristics; Characterization technology; Wood's metal high pressure injection; Connectivity

## 0 前言

美国海相页岩气与致密油已进行大规模商业化研究开发,同时,勘探工作表明,美国的页岩油资源同样也具有巨大的潜力<sup>[1]</sup>。近年来,借鉴了美国的丰富成功经验,中国在勘探油气储层方面已经取得了一些重大突破,但是中国当前的地质环境具有特殊性,油气储层勘探,特别是页岩储层的勘探,还需要进一步的探索<sup>[2]</sup>。

关于页岩油的定义,目前尚未统一。页岩油这个新名词的广泛使用至少可以溯源百年,但早期的页岩油主要指人工合成石油。姜在兴等人<sup>[3]</sup>、邹才能等人<sup>[4]</sup>对页岩油的定义存在争议,其讨论的核心就在于页岩油是否包括其他岩性致密夹层或相邻层中的石油,邹才能提出,页岩油是成熟有机质页岩石油的简称。

中国页岩油资源储量丰富,截至2019年底,长庆、新疆、大港等3个油田公司共提交页岩油探明储量接近 $5 \times 10^8$  t,控制储量接近 $1 \times 10^8$  t,预测储量超过 $10 \times 10^8$  t,目前开发即使采用美国的开发研究成果也很难满足国内对能源的需求。目前,页岩储层的勘探开发机理研究远远跟不上工程实际脚步<sup>[5]</sup>。页岩油的勘探开发要解决的问题首先是可流动性及定量表征,其与储层孔隙空间分布、大小、内部连通性关系密切。

## 1 储层微观孔隙结构的研究方法

致密/页岩储层的孔隙发育程度及连通性能直接决定了油气的运移、储集、采集。目前尚未形成具有共识的页岩储层全尺度测定技术,对孔隙大小和分布反映不全面,各项技术的测试对比<sup>[6]</sup>见图1。目前储层微观结构精细表征方法按照特点可以划分为数据分析技术和图像观测技术<sup>[7]</sup>。

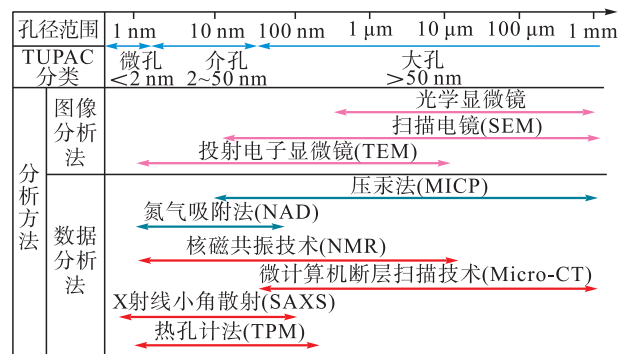


图1 常用孔隙结构测试方法示意图

Fig. 1 Common pore structure testing methods

### 1.1 数据分析技术

数据分析技术是指以实验数据分析为基础,对微观孔隙结构定量表征的技术,主要侧重于通过实验数据反映微观孔喉参数,包括压汞技术、低温 $N_2$ 吸附技术、核磁共振技术、低场核磁共振冻融技术等。不同的技术手段测量范围不同,各技术之间优势互补。

#### 1.1.1 压汞技术

压汞技术是研究孔隙结构的有效岩石物理学方法,其主要基本原理是汞作为非润湿流体,进入储层孔隙时需克服毛细管压力,其满足的关系如下<sup>[8]</sup>:

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \quad (1)$$

式中: $P_c$ 为毛细管力,Pa; $\sigma$ 为表面张力,N/m; $\theta$ 为接触角, $^\circ$ ; $R$ 为毛细管半径,m。

根据进汞量及对应的压力值绘制出毛细管压力曲线,从而提供有关多孔介质的大量信息,包括孔径分布、孔隙的分选和歪度等<sup>[9-12]</sup>。

压汞技术目前主要分为高压压汞技术和恒速压汞技术,其遵循的技术原理大致相同。前者以毛细管压力

为模型;后者将多孔介质设定成不同尺寸的孔隙和喉道,可以测试结果直接区分出孔隙和喉道的类型,恒速压汞技术的实验数据更加接近真实的孔隙结构。两种方法都具有一定的优势和不足,恒速压汞技术在测量孔隙半径时有其优势,但其测试范围要求大于 $0.1\ \mu\text{m}$ ,相比而言,高压压汞技术测试范围大( $1.8\ \text{nm} \sim 500\ \mu\text{m}$ ),但由于测试过程压力大,易造成裂缝,导致误差大。

### 1.1.2 低温 $\text{N}_2$ 吸附技术

低温  $\text{N}_2$  吸附技术目前已被广泛应用于页岩储层微观孔隙结构的研究。其测试范围在介孔之间,测试结果比其他技术手段的测试结果相对精准,其原理是利用  $\text{N}_2$  的等温吸附特性,岩样在液氮的低温环境下,部分  $\text{N}_2$  在微孔中凝聚,以此来测定孔容和孔径分布。

纳米孔隙广泛存在于非常规油气储层中,研究各种纳米孔隙具有十分重要的意义。利用低温  $\text{N}_2$  吸附技术能够根据实测曲线的形状对样品的比表面积和孔径的分布情况进行分布和判断<sup>[13-14]</sup>。

低温  $\text{N}_2$  吸附技术的缺陷主要在于低温吸附对实验条件具有一定的限制,且测试范围小,不能单独使用其对孔隙结构特点进行研究。

### 1.1.3 核磁共振技术

核磁共振技术是一种无损测试技术,在储层上的应用主要包括有效孔隙度、孔径分布、可动流体饱和度等数据的测试<sup>[15-18]</sup>。通过计算孔隙中含氢流通的弛豫性质特点可以获得弛豫谱,其中  $T_1$ 、 $T_2$  的谱参数计算和谱线形态、趋势变化精确反映非常规储层孔隙的大小、分布以及流体的赋存特征等。核磁共振技术的优势在于可以对岩石中流体的赋存状态、内部的渗流规律进行直接评价,缺点在于其结果的分辨率很低,只能对弛豫谱的分析起到辅助作用<sup>[19]</sup>,除此之外,核磁共振技术对孔隙大小、分布反映不够全面,如对页岩广泛发育的纳米级孔隙的测定就存在一定缺陷。

### 1.1.4 低场核磁共振冻融技术

常规的核磁共振技术不能直接反映孔径的绝对大小,由于需要经过系数计算,存在一定的误差,对于以页岩为代表的孔径较小的样品,误差更大。近年来,一些学者在非常规储层微观特征研究中引入了低场核磁共振冻融技术(NMRC),并进行了一些探索性工作<sup>[20-25]</sup>。相比而言,这种方法表现出孔径测试范围宽、精度高的优势,并且样品可重复测试,在国内已引起了广大学者的关注<sup>[26-27]</sup>。迄今为止,该技术在应用中的有效性、影响因素、实验条件仍在探索过程中,实验设备见图 2。



图 2 NMRC 实验设备图

Fig. 2 Laboratory equipment of NMRC

NMRC 方法国内还没有广泛应用,冻融探针液的选择还有一些争议,南京大学对探针液的选择作出了明确的解释。刘标等人<sup>[28]</sup>对其表征非常规储层岩石孔径分布的方法进行了完善,主要分为四步:1) 预处理,对多孔介质进行机械粉碎,用筛子选取合适大小的颗粒,进行干燥处理,记录干重;2) 饱和探针液,样品抽真空,饱和探针液(必要时可通过加压、离心等手段),待样品与环境平衡。探针液的选择直接决定 Gibbs Thomson 常数( $K_{\text{GT}}$ )的大小,常用的探针液是水和环己烷,刘标等人还引入了八甲基环四硅氧烷(OMCTS),三种探针液体在融化焓、熔点、密度、分子大小上都有一定的差异<sup>[23,29]</sup>。其中,水主要用于亲水性样品测试,环己烷主要用于亲油性样品测试,但环己烷的液体和固体核磁信号强度不易区分,八甲基环四硅氧烷在一定程度上弥补了水和环己烷的劣势;3) 对待测样品进行 NMRC 测试分析,首先进行参数矫正,然后设定 CPMG 序列参数,设定温度计划,实验分析;4) 根据系列温度点及对应的核磁信号强度计算样品孔径与孔体积之间的关系,其基本原理是基于相变理论,相变行为可以看作是温度和孔径的函数,NMRC 的理论基础是 Gibbs-Thomson 方程<sup>[23]</sup>:

$$\Delta T_m = T_m^\infty - T_m(D) = \frac{4\sigma_{\text{sl}}T_m^\infty}{D\Delta H_f\rho_s} = \frac{K_{\text{GT}}}{D} \quad (2)$$

式中: $T_m^\infty$  为无穷大晶体的熔点, $K$ ;  $T_m(D)$  为某确定直径的晶体熔点, $K$ ;  $\sigma_{\text{sl}}$  为固液界面的表面能,  $\text{J}/\text{m}^2$ ;  $\Delta H_f$  为大块晶体的熔化焓,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $\rho_s$  为固体的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\Delta T_m$  为熔点变化量,  $\text{K}$ ;  $K_{\text{GT}}$  为 Gibbs-Thomson 常数,与探针液体的热力学性质密切相关。

NMRC 实验的直接结果是系列温度点  $T$  及对应的核磁信号强度  $I$ 。核磁信号强度与探针液体中氢离子的数量正相关,探针液体的密度是确定的,即核磁信号强度与探针液体的体积  $V$  成比例。探针液的体积也是孔隙的体积,因此,核磁信号强度和孔体积之间正比关系;温度  $T$  可通过式(2)换算成孔径  $D$ ,这样,直接的实验结果

温度  $T$  与核磁信号强度  $I$  的关系就换算成了孔径  $D$  与孔体积的关系。

低场核磁共振冻融技术极大地丰富了数据定量分析孔隙结构的方法,在非常规储层,尤其是页岩领域具有很大的应用价值,与其他先进技术相结合,对于综合评价孔隙结构特征具有重要意义。

## 1.2 图像观测技术

图像观测技术主要是对非常规油气储层岩石进行定性可视化研究,是指在二维/三维图像基础上,进行微观孔隙结构特征的定性、定量表征技术。图像观测技术相比数据分析技术,虽测试成本高,但具有全面、准确、有效表征的特点。

### 1.2.1 二维图像观测技术

二维图像观测技术可以直接对微观储层的孔喉特征(形貌、大小、分布、矿物特征)进行直观评估,主要包括扫描电镜技术和基于聚焦粒子束扫描电镜的 Maps 成像分析技术。

#### 1.2.1.1 扫描电镜(SEM)技术

扫描电镜(SEM)可以直接对岩样的微观孔隙结构进行评估成像。它具有制样简单、放大倍数和精度可调节范围宽、图像的分辨率高且景深大等诸多特点;环境扫描电镜(ESEM)与普通扫描电子显微镜的光学原理相同,两者的差别主要在于前者的样品室有低真空、高真空、环境三种模式,而后者样品室仅为高真空。环境扫描电镜(ESEM)在储层评价研究中起着重要作用,运用环境扫描电镜(ESEM)技术可以直接对样品表面形貌进行评估,包括样品表面的形貌表征、能谱分析等,后续的图像也可以结合 PCAS 软件实现电镜照片的定量化数据提取。

#### 1.2.1.2 基于二维扫描电镜的 Maps 成像分析技术

微图像拼接(Maps)技术是将几千张图像拼接成一张图片的技术,其合成的图像分辨率最高可达到 10 nm,相比于其他的图像观测技术,这种方法可以实现图像的任意缩放,其观测范围较大,可以满足非均质性较强的样品的图像观测需求,测量尺度介于微米级到纳米级之间。

基于二维扫描电镜的 Maps 成像分析技术主要包括图像的观测和后期图像处理两个部分。图像的收集观测主要指扫描电镜(SEM)对样品表面的图像收集,将处理好的样品(样品厚度要求:2~5 mm)放置到样品室中,调节扫描电镜(SEM)基本参数(镜头焦距、电压、电流、扫描模式),设置图像观测范围及图像大小等。后期图像处理主要指将小图像拼接成可随意缩放的大图像,采用 ImageJ 进行图像的拼接,随后采用 Avizo 软件进行图像分割处理、图像平滑处理。后续可以采用 icore 对

图像作进一步分析,包括定量化分析孔隙结构。最终可以实现利用 Maps 图像分析对二维尺度下的页岩孔喉结构进行定性分析和定量评估。这种考虑了样品非均质性的图像观测手段是认识页岩储层的微观孔隙结构的新技术手段,可以实现页岩孔隙结构跨尺度定量化表征。

### 1.2.2 三维数字岩心技术

三维数字岩心技术近年来在非常规储层微观孔隙结构方面的应用十分广泛。三维数字岩心技术的基本原理就是通过数学函数结合计算机再现岩石的三维孔隙结构,在此基础上,进行孔隙空间分布、孔径大小、配位数等的进一步分析,对于微观孔隙结构中的连通性研究意义重大。

目前的三维数字岩心技术存在很大优势,比如,随着计算机技术的发展可以实现岩石孔隙结构的定量表征。近年来,纳米 CT 已经可以实现微米、纳米级的分辨率,最终获得的三维孔隙结构也具有非常高的分辨率,能够直观地研究非常规储层的孔喉形貌,但是目前的后续处理算法无法解决纳米的三维重建问题。此外,三维数字岩心技术由于成本问题,推广使用受到限制,但其本身的技术优越性对于非常规储层尤其是页岩储层的微观认识具有卓越的贡献。

微纳米 CT 在石油勘探领域的发展迅速,随着这些年计算机技术的进一步提升,三维数字岩心技术会有更广阔的未来。目前三维数字岩心建模的主流方法共有以下两种。

一种是微纳米 CT 法。Talab O 等人<sup>[30]</sup>通过微纳米 CT 建立了三维网络模型,并在此基础上进行了多相流模拟;白斌等人<sup>[31]</sup>采用微纳米 CT 实验对鄂尔多斯盆地延长组样品的孔喉大小、分布及内部连通性做出了定量评估,其尺度分布从几十微米到几百纳米,在很大程度上促进了定量表征的研究发展;刘向君等人<sup>[32]</sup>通过 Avizo 软件与 comsol 的对接分析实验,极大地改善了三维数字岩心技术的计算速度,对样品孔喉形态表征及内部连通性定量表征,在此基础上进行多相流模拟,为国内三维数字岩心技术规模化发展提供了创造性的研究路线。

另一种是聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)三维建模法,该方法对于页岩领域具有十分重要的意义<sup>[33]</sup>。一些学者<sup>[34-35]</sup>通过这种三维建模技术重建了页岩的三维孔喉空间结构,并在此基础上对孔喉的大小、分布及内部空间的连通性进行了精准表征。

两种方法各有优缺点,微纳米 CT 法具有快速、直接、易于操作的特点,但由于算法问题导致纳米 CT 的成像后续处理受到尺度的限制,对于 65 nm 以下的孔隙无

法识别;FIB-SEM 三维建模法可以针对前者存在的问题进行补充,并有效识别前者无法识别到的孔隙,实现三维的尺度对接。两种方法的成本都很高,仪器昂贵,实际实验中只能选取部分样品进行实验,导致实验结果不具备十足的代表性。

## 2 连通性新方法

直观表征连通性的方法主要包括数字岩心技术、示踪剂结合扫描电镜(SEM)技术。随着对非常规储层微观孔隙精确表征的需求,国内外也出现了新方法,伍德合金是由 50% 铋(Bi)、25% 铅(Pb)、12.5% 锡(Sn)、12.5% 镉(Cd)熔融金属构成的熔融金属,在 70 °C 熔化,在高温高压下将熔融金属注入岩石样品,在压力下固化,并结合先进的抛光技术及电镜扫描技术,这种方法是观测填充合金的孔隙连接的直接证据。

高压注入伍德合金技术经过近几十年的发展,被广泛应用于各种材料如砂岩<sup>[36]</sup>、水泥<sup>[37]</sup>、长石<sup>[38]</sup>、页岩<sup>[39-40]</sup>等,Hu Qinghong 等人<sup>[41]</sup>对巴尼特页岩进行高压伍德合金注入后对其进行了金属成像,并没有发现明显的连通通道。

通过高压伍德合金注入技术进行孔隙结构特征的评估,表面处理与扫描电镜至关重要,Klaver J 等人<sup>[40]</sup>对填充金属的样品进行了机械抛光,影响了纳米孔的精确扫描成像;除此之外,不同样品的充注压力也影响着最终的成像效果。在非常规储层连通性的研究中,机械抛光和双束氩离子抛光是比较常用的表面处理方法,前者的精度对于电镜观测来说远远不够,后者的抛光面积为毫米级别,因此不可能完全表征以长石和石英颗粒为主的岩石样品的孔喉形貌特征。针对抛光存在的问题,秦洋等人<sup>[42]</sup>将三离子束抛光技术引入到岩样微观孔喉形貌表征上,将表面抛光范围提升了一个数量级,保证了岩心样品的微纳米级孔喉的观测需求。这种方法广泛应用于材料、物理、电子学领域,在岩石表面抛光方面具有一定的开创性。

伍德合金高压注入技术,将伍德合金在高压下注入岩样,其注入量无法确定,且凝固金属在扫描电镜下与岩样中的金属成分相似,难以区分。伍德合金高压注入装置<sup>[40]</sup>见图 3,压力容器加热到 75 °C 时伍德合金熔化,将干燥样品浸入到伍德合金熔融金属中,装置逐渐增压,装置内达到 316 MPa 时对应的孔喉直径是 4.1 nm,达到该压力后,停止加热,固化金属后减压取出样品,后续结合表面抛光技术及扫描电镜进行定性观测,也可通过后续 PCAS 软件进行电镜照片的定量分析/通过三维数字岩心的方法建立三维定量分析模型<sup>[43]</sup>。

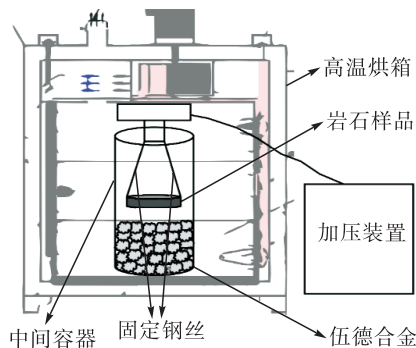


图 3 伍德合金高压注入装置图

Fig. 3 The equipment of Wood's metal high pressure injection

## 3 结论

非常规储层中的微观孔隙结构特征表现技术很多,主要包括图像观测、数据分析,对储层进行了定性描述和定量分析。各种技术都有各自特点,综合多种技术可以相对全面地进行非常规的储层式孔隙结构全尺度研究,其中,对页岩研究来说,下一步的工作重点在数字岩心的普适性与代表性上,以及其他先进技术在页岩研究中的适用性,为实现页岩储层孔—喉—缝的连通性定量表征奠定基础。

基于页岩微观孔隙结构的研究手段,两者分别用来进行孔径分布测试、连通性表征,可以在进行伍德合金连通性表征之后将注入合金的岩心样品再次进行低场核磁共振冻融技术测试,两次实验的差值即为伍德合金填充部分,也就是流体的流通部分。这种方法可以一定程度上丰富可动流体的评价方法,但其影响因素及适用性有待进一步实验探究。

目前,针对非常规储层已经形成了针对不同尺度的定性定量表征体系,虽然存在局部问题,但基本满足了非常规储层评价的需求。因此,今后非常规储层的研究趋势将向对实际油气田勘探开发的技术指导及页岩的储层评价方向发展。

### 参考文献:

- [1] NALLEY S. Energy information administration, short-term energy outlook (U. S. EIA) [EB/OL]. (2021-1-13) [2021-07-12]. <http://www.eia.gov/pressroom/presentations.cfm/year=2021>.
- [2] 查全衡. 开发页岩气中国只能走自己的路[J]. 石油与装备, 2013(增刊): 54.  
ZHA Quanheng. Take our own road to develop China shale gas [J]. Petroleum & Equipment, 2013 (Suppl): 54.
- [3] 姜在兴, 张文昭, 梁超, 等. 页岩油储层基本特征及评价要素[J]. 石油学报, 2014, 35(1): 184-196.  
JIANG Zaixing, ZHANG Wenzhao, LIANG Chao, et al.

- Characteristics and evaluation elements of shale oil reservoir [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35 (1): 184-196.
- [4] 邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(1): 14-26.  
ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40 (1): 14-26.
- [5] 卢双舫, 薛海涛, 王民, 等. 页岩油评价中的若干关键问题及研究趋势[J]. *石油学报*, 2016, 37(10): 1309-1322.  
LU Shuangfang, XUE Haitao, WANG Min, et al. Several key issues and research trends in evaluation of shale oil [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37 (10): 1309-1322.
- [6] 张倩, 董艳辉, 童少青, 等. 核磁共振冷冻测孔法及其在页岩纳米孔隙表征的应用[J]. *科学通报*, 2016, 61 (21): 2387-2394.  
ZHANG Qian, DONG Yanhui, TONG Shaoqing, et al. Nuclear magnetic resonance cryoporometry as a tool to measure pore size distribution of shale rock [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61 (21): 2387-2394.
- [7] 李易霖. 致密砂岩储层微观孔喉结构精细表征[D]. 大庆: 东北石油大学, 2017.  
LI Yilin. Tight sandstone reservoir microscopic pore throat structure fine characterization [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2017.
- [8] 赵华伟. 致密油储层微观孔隙结构及渗流规律研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2017.  
ZHAO Huawei. Study on micro scale pore structure and flow mechanism of tight oil sandstones [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2017.
- [9] 于俊波, 郭殿军, 王新强. 基于恒速压汞技术的低渗透储层物性特征[J]. *大庆石油学院学报*, 2006, 30(2): 22-25.  
YU Junbo, GUO Dianjun, WANG Xinqiang. Study of microscopic behaviors of low permeable reservoir through constant velocity mercury injection technique [J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 2006, 30 (2): 22-25.
- [10] 杨正明, 姜汉桥, 李树铁, 等. 低渗气藏微观孔隙结构特征参数研究——以苏里格和迪那低渗气藏为例[J]. *石油天然气学报*, 2007, 29(6): 108-110.  
YANG Zhengming, JIANG Hanqiao, LI Shutie, et al. Characteristic parameters of microscopic pore structures of low permeability gas reservoirs—by using Sulige and Dina low permeability gas reservoirs for example [J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2017, 29 (6): 108-110.
- [11] 时宇, 齐亚东, 杨正明, 等. 基于恒速压汞法的低渗透储层分形研究[J]. *油气地质与采收率*, 2009, 16(2): 88-90.  
SHI Yu, QI Yadong, YANG Zhengming, et al. Fractal study of low permeability reservoir based on constant-rate mercury injection [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2009, 16 (2): 88-90.
- [12] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. *石油学报*, 2012, 33 (3): 419-427.  
TIAN Hua, ZHANG Shuichang, LIU Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33 (3): 419-427.
- [13] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 113-137.  
YAN Jimin, ZHANG Qiyuan, GAO Jingcong. Adsorption and coagulation [M]. Beijing: Science Press, 1986: 113-137.
- [14] 刘辉, 吴少华, 姜秀民, 等. 快速热解褐煤焦的低温氮吸附等温线形态分析[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(4): 507-510.  
LIU Hui, WU Shaohua, JIANG Xiumin, et al. The configuration analysis of the adsorption isotherm of nitrogen in low temperature with the lignite char produced under fast pyrolysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30 (4): 507-510.
- [15] BROWN R J S. Measurements Of Fractional Wettability Of Oil Fields & apos [C] // Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME. 14-17 October, 1956. Los Angeles, California, USA. New York: SPE, DOI: 10.2118/743-G.
- [16] 杨正明, 张英芝, 郝明强, 等. 低渗透油田储层综合评价方法[J]. *石油学报*, 2006, 27(2): 64-67.  
YANG Zhengming, ZHANG Yingzhi, HAO Mingqiang, et al. Comprehensive evaluation of reservoir in low-permeability oil fields [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27 (2): 64-67.
- [17] 李志清, 孙洋, 胡瑞林, 等. 基于核磁共振法的页岩纳米孔隙结构特征研究[J]. *工程地质学报*, 2018, 26(3): 758-766.  
LI Zhiqing, SUN Yang, HU Ruilin, et al. Quantitative analysis for nanopore structure characteristics of shales using NMR and NMR cryoporometry [J]. *Journal of Engineering Geology*, 2018, 26 (3): 758-766.
- [18] 洪国敏, 王创业, 盛晓雅, 等. 基于核磁共振技术的石灰岩孔隙结构特征研究[J]. *现代矿业*, 2019, 35(10): 75-78.  
HONG Guomin, WANG Chuanggye, SHENG Xiaoya, et al. Study on pore structure characteristics of limestone based on nuclear magnetic resonance [J]. *Modern Mining*, 2019, 35 (10): 75-78.
- [19] 王琨, 周航宇, 赖杰, 等. 核磁共振技术在岩石物理与孔隙结构表征中的应用[J]. *仪器仪表学报*, 2020, 41 (2): 101-114.  
WANG Kun, ZHOU Hangyu, LAI Jie, et al. Application of NMR technology in characterization of petrophysics and pore structure [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2020, 41 (2): 101-114.
- [20] WEBBER J B W, CORBETT P, SEMPLE K T, et al. An NMR study of porous rock and biochar containing organic material [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 178 (18): 94-98.
- [21] ALLEN S G, STEPHENSON P C L, STRANGE J H. Internal surfaces of porous media studied by nuclear

- magnetic resonance cryoporometry [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108 (19): 8195-8198.
- [22] KONDRASHOVA D, VALIULLIN R. Improving structural analysis of disordered mesoporous materials using NMR cryoporometry [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 178: 15-19.
- [23] MITCHELL J, WEBBER J B W, STRANGE J H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry [J]. *Physics Reports*, 2008, 461 (1): 1-36.
- [24] PETROV O V, I FRUÓ. A joint use of melting and freezing data in NMR cryoporometry [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2010, 136 (1-3): 83-91.
- [25] VALIULLIN R, I FRUÓ. Phase separation of a binary liquid mixture in porous media studied by nuclear magnetic resonance cryoporometry [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 116 (3): 1072-1076.
- [26] 苏绍明, 邹 珍. 页岩气藏纳米孔隙的冻融核磁共振测量表征方法[J]. *资源环境与工程*, 2016, 30(1): 66-71.  
SU Shaoming, ZOU Zhen. NMRC measurement and characterization of nanopores in shale gas reservoirs [J]. *Resources Environment & Engineering*, 2016, 30 (1): 66-71.
- [27] ZHAO Y, SUN Y, LIU S, et al. Pore structure characterization of coal by NMR cryoporometry [J]. *Fuel*, 2017, 190: 359-369.
- [28] 刘 标. 低场核磁共振冻融法在非常规油气储层岩石孔径表征中的应用研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.  
LIU Biao. A nuclear magnetic resonance cryoporometry study on the pore size characterization of unconventional oil and gas reservoir rocks [D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.
- [29] VARGAS-FLORENCIA D, PETROV O V, I FRUÓ. NMR cryoporometry with octamethylcyclotetrasiloxane as a probe liquid. Accessing large pores [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 305 (2): 280-285.
- [30] TALAB O, ALSAYARI S, BLUNT M J, et al. Predictive pore-scale modeling: from three-dimensional images to multiphase flow simulations [C] // Annual Technical Conference, September, 2008, Denver, Colorado, USA. New York, SPE: paper, 15535.
- [31] 白 斌, 朱如凯, 吴松涛, 等. 利用多尺度 CT 成像表征致密砂岩微观孔喉结构[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40 (3): 329-333.  
BAI Bin, ZHU Rukai, WU Songtao, et al. Multi-scale method of Nano (Micro)-CT study on microscopic pore structure of tight sandstone of Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40 (3): 329-333.
- [32] 刘向君, 朱洪林, 梁利喜. 基于微 CT 技术的砂岩数字岩石物理实验[J]. *地球物理学报*, 2014, 57(4): 1133-1140.  
LIU Xiangjun, ZHU Honglin, LIANG Lixi. Digital rock physics of sandstone based on micro-CT technology [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57 (4): 1133-1140.
- [33] 曹 喆, 柳广弟, 柳庄小雪, 等. 致密油地质研究现状及展望[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(10): 1499-1508.  
CAO Zhe, LIU Guangdi, LIU Zhuangxiaoxue, et al. Research status on tight oil and its prospects [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25 (10): 1499-1508.
- [34] CURTIS M E, SONDERGELD C, 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.
- [35] 马 勇, 钟宁宁, 黄小艳, 等. 聚焦离子束扫描电镜 (FIB-SEM) 在页岩纳米级孔隙结构研究中的应用[J]. *电子显微学报*, 2014, 33(3): 251-256.  
MA Yong, ZHONG Ningning, HUANG Xiaoyan, et al. The application of focused ion beam scanning electron microscope (FIB-SEM) to the nanometer-sized pores in shales [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2014, 33 (3): 251-256.
- [36] DULLIEN F A L. Wood's metal porosimetry and its relation to mercury porosimetry [J]. *Powder Technology*, 1981, 29 (1): 109-116.
- [37] WILLIS K L, ABELL A B, LANGE D A. Image-based characterization of cement pore structure using Wood's metal intrusion [J]. *Cement & Concrete Research*, 1998, 28 (12): 1695-1705.
- [38] DULTZ S, BEHRENS H, SIMONYAN A, et al. Determination of porosity and pore connectivity in feldspars from soils of granite and saprolite [J]. *Soil Science*, 2006, 171 (9): 675-694.
- [39] KLAVER J, DESBOIS G, URAI J, et al. BIB-SEM study of the pore space morphology in early mature Posidonia Shale from the Hils area, Germany [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103 (1): 12-25.
- [40] KLAVER J, HEMES S, HOUBEN M, et al. The connectivity of pore space in mudstones: insights from high-pressure Wood's metal injection, BIB-SEM imaging, and mercury intrusion porosimetry [J]. *Geofluids*, 2015.
- [41] HU Qinghong, EWING R P, DULTZ S. Low pore connectivity in natural rock [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 133: 76-83.
- [42] 秦 洋, 姚素平, 萧汉敏. 致密砂岩储层孔-喉连通性研究——以鄂尔多斯盆地长7储层为例[J]. *南京大学学报 (自然科学)*, 2020, 56(3): 47-62.  
QIN Yang, YAO Suping, XIAO Hanmin. An investigation into pore-throat connectivity in tight sandstone reservoir: a case of the Chang 7 Reservoir in Ordos Basin [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2020, 56 (3): 47-62.
- [43] WASHBURN E W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1921, 7 (4): 115-116.