

李志清,孙洋,胡瑞林,等. 2018. 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, 26(3): 758-766. doi: 10.13544/j.cnki.jeg.2017-126

Li Zhiqing, Sun Yang, Hu Ruilin, et al. 2018. Quantitative analysis for nanopore structure characteristics of shales using NMR and NMR cryoporometry [J]. Journal of Engineering Geology, 26(3): 758-766. doi: 10.13544/j.cnki.jeg.2017-126

## 基于核磁共振法的页岩纳米孔隙结构特征研究\*

李志清<sup>①②③</sup> 孙洋<sup>④</sup> 胡瑞林<sup>①②③</sup> 赵颖<sup>⑤</sup> 彭宇<sup>⑥</sup>

(<sup>①</sup>中国科学院地质与地球物理研究所,中国科学院页岩气与地质工程重点实验室 北京 100029)

(<sup>②</sup>中国科学院大学 北京 100049)

(<sup>③</sup>中国科学院地球科学研究院 北京 100029)

(<sup>④</sup>兰州交通大学交通运输学院 兰州 730070)

(<sup>⑤</sup>中国科学院力学研究所 北京 100190)

(<sup>⑥</sup>苏州纽迈分析仪器股份有限公司 苏州 215163)

**摘要** 选取威远海相页岩(1<sup>#</sup>)、焦石坝海相页岩(2<sup>#</sup>)、瑶曲凝灰岩(4<sup>#</sup>)及瑶曲陆相页岩(5<sup>#</sup>和6<sup>#</sup>),采用场发射扫描电镜(FE-SEM)与低场核磁共振(NMR),研究中国海相页岩和陆相页岩之间的孔隙结构特征的差异化特征。核磁共振冻融法(NMRC)可以精细探测页岩的纳米范围的孔隙结构。该方法可以拓展到结合核磁共振弛豫分析进行微观测量,详细探测不同孔径尺度下页岩的孔隙结构。测试温度梯度变化越小,孔隙分布测量的结果越精细。测试结果表明,从样品5<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>,1<sup>#</sup>至样品4<sup>#</sup>的孔隙率逐个减小。NMRC、LFNMR、压汞法(MIP)、气体吸附法(GA)在它们各自的有效测量范围内,孔径分布表现出良好的一致性。因此,将NMRC、LFNMR与GA和MIP等方法组合,可以更准确地评估储层页岩的孔隙结构。研究结果表明,陆相页岩(5<sup>#</sup>瑶曲页岩)的纳米孔隙更发育,与海相页岩相比也许具有更高的商业开发价值。

**关键词** 海相与陆相页岩; 孔径分布; 纳米孔隙; 核磁共振冻融法; 压汞法; 气体吸附法

中图分类号: P584 文献标识码: A doi: 10.13544/j.cnki.jeg.2017-126

## QUANTITATIVE ANALYSIS FOR NANOPORE STRUCTURE CHARACTERISTICS OF SHALES USING NMR AND NMR CRYOPOROMETRY

LI Zhiqing<sup>①②③</sup> SUN Yang<sup>④</sup> HU Ruilin<sup>①②③</sup> ZHAO Ying<sup>⑤</sup> PENG Yu<sup>⑥</sup>

(<sup>①</sup>Key Laboratory of Shale Gas and Geoenvironment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

(<sup>②</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(<sup>③</sup>Institutes of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

(<sup>④</sup>School of Traffic and Transportation, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(<sup>⑤</sup>Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>⑥</sup>Suzhou Niumag Analytical Instrument Corporation, Suzhou 215163)

**Abstract** Based on the differences in pore structure characteristics between marine and continental shale in China, Weiyuan marine shale(1<sup>#</sup>), Jiao Shiba marine shale(2<sup>#</sup>), Yaoqu tuff(4<sup>#</sup>) and Yaoqu continental shale(5<sup>#</sup>

\* 收稿日期: 2017-03-26; 收到修改稿日期: 2017-10-24.

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB10030100、XDB10030102),国家自然科学基金(41672316),中国科学院青年创新促进会(2017092),中国科学院关键技术人才项目资助。

第一作者简介: 李志清(1981-),男,博士,高级工程师,硕士生导师,主要从事页岩储层特性、非饱和土力学、公路工程等方面的科研与教学工作。Email: lizhiq-2002@163.com

and 6<sup>#</sup>) were selected to study the pore structure characteristics using cold field emission scanning microscopy (FE-SEM) and nuclear magnetic resonance (NMR). Nuclear magnetic resonance cryoporometry (NMRC) was employed to represent nano-scale pore structure. This method can be extended to microns measurement combining nuclear magnetic resonance relaxation analysis to detect in detail the pore structure of shales under the different aperture scales. The smaller the test temperature gradient is, the finer the result of pore distribution is. Test results show decreasing porosity from sample 5<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, and 1<sup>#</sup> to sample 4<sup>#</sup>. NMRC, low field nuclear magnetic resonance (LFNMR), mercury intrusion porosimetry (MIP) and gas adsorption (GA) methods show good agreement of pore size distribution in their respective scope of application. Hence, the pore structure of the reservoir shale can be evaluated more accurately by combining NMRC, LFNMR with GA and MIP. Thus the nano-pores of continental shale (5<sup>#</sup> Yaoqu shale) are clearly better developed and will more likely have a higher commercial exploitation value than those of marine shale.

**Key words** Marine and continental shale; Pore size distribution; Nano-pores; Nuclear magnetic resonance cryoporometry (NMRC); Mercury intrusion porosimetry (MIP); Gas adsorption (GA)

## 0 引言

页岩含有大量纳米孔的孔隙特征,是用于量测和评价储层质量的重要指标(Li et al. 2016)。页岩气主要作为吸附气体存储在有机物和黏土矿物的孔隙中,或者作为游离气体被压缩在其它孔洞中(Pan et al. 2015)。低场核磁共振的 $T_2$ 光谱分布,是一种可以定量描述显微结构的快速而有效的方法,可以得到页岩的总孔隙率、黏土结合水、毛细管和自由孔隙度、孔径分布,并推导出它的渗透性(Rezaee et al. 2012)。核磁共振是一种非破坏性的技术,该技术已被广泛使用,通过孔内液体的弛豫时间分析和在固/液界面处液体弛豫增强现象测试致密储层的孔隙率。压汞法(MIP)主要反映一定孔径范围内的连通的孔隙和喉部,而NMR反映在一定孔径范围内的所有孔隙和喉部体积,包括未连接的孔隙(张烈辉等,2015)。NMR的 $T_2$ 谱分布和毛细管压力曲线之间具有密切的相关性,这都反映了岩石的孔隙结构(李天降等,2006)。在消除薄膜束缚水对 $T_2$ 分布的贡献后,用自由水的 $T_2$ 分布可以构建毛细管压力曲线(何雨丹等,2005),由 $T_2$ 分布计算出来的分形维数可用于表示岩石的物理性质(张超谟等,2007)。毛细管孔径分布和 $T_2$ 分布的组合反映了所有毛细管孔径分布,这样可以获得包括所有毛细管的完整孔径分布(运华云等,2002)。通过核磁共振得到 $T_2$ 谱可以测定冻土的未冻结水含量和不同温度下未冻结水含量的分布(谭龙等,2015)。

核磁共振冻融法(NMRC)是肯特大学和Lab-Tools公司开发的一种新的孔径分布测量技术

(Stange et al., 1993; Webber et al., 2007)。NMRC广泛用于测量多孔材料的中值孔径和孔径分布,如骨骼的微结构(Fantazzini et al. 2001)、硅胶、二氧化硅和活性炭(Dore et al. 2004)、可生物降解的聚合物微粒(Petrov et al. 2006)和纳米颗粒聚合物药物的释放(Gopinathan et al. 2014),NMRC可有效确定具有不对称孔结构的UF膜的PSD(Jeon et al., 2008)。冻结数据获得的孔径分布函数和熔融数据获得的孔径分布函数在形状和宽度上是相似的(Petrov et al., 2010)。NMRC或许是最适合研究微纳孔介质尤其是多孔页岩的技术之一(Webber et al. 2013)。Fleury et al.(2015)在页岩中通过核磁共振弛豫和NMRC比较其孔径分布。但有关采用NMRC技术详细表征页岩孔隙结构的相关文献还比较少。

本文采用低场核磁共振(LFNMR)的 $T_2$ 谱来研究中国海相和陆相页岩的孔隙分布特征。通过采用NMRC技术,并结合FE-SEM与GA和MIP方法,进一步探讨不同孔径大小的页岩孔隙的精细分布,研究页岩孔隙结构的差异化特征。

## 1 实验方法

### 1.1 基本原理

低场核磁共振(LFNMR)是指非零磁矩的氢核在外部磁场中旋转产生塞曼分裂,通过共振吸收特定频率中的射频辐射,在外部射频脉冲B1的作用下,产生磁共振的氢原子达到稳定的高能态,然后外部射频脉冲B1消失,氢原子恢复到磁共振产生之前的磁矩的状态。整个过程称为弛豫过程,所需的

时间称为弛豫时间,包括纵向弛豫时间  $T_1$  和横向弛豫时间  $T_2$ ,  $T_1$  和  $T_2$  光谱的分布反映了孔径分布。较长的  $T_2$  值表示大孔中的 H 质子含量,较短的  $T_2$  值表示较小孔中的 H 质子含量。

NMR 冻融法(NMRC)通过 NMR 观察多孔材料中流体的冻结熔融相变行为来确定孔径分布(Strange et al., 1993; Overloop et al., 1993)。该方法一方面冻结孔中的液体,一方面通过核磁共振测量熔融温度。由于晶体的熔点随着尺寸的变小而降低,降低的熔点可以通过分析 NMR 信号与温度之间的函数关系计算得到孔径值。部分孔隙水在 Thompson(Kelvin)方程预测的温度下冻结,剩余的水不冻结,因为它们冷却至低于该凝固点时不呈现冰的结构。这种结合水表现出与时间相关的分布,并且能获得宽度分布的信息(Overloop et al., 1993)。将 Gibbs 和 Thompson 方程组合可以得到关于熔融温度降低程度与晶体尺寸大小的关系。对于被限制孔内正在形成晶体的液体,假设液体、固体和孔壁之间的接触角为  $180^\circ$ ,由 Gibbs-Thompson 方程给出的熔点温度变化  $\Delta T_m$ (Jackson et al., 1990)为:

$$\Delta T_m = T_m - T_m(x) = 4\sigma T_m / x\rho\Delta H_f \quad (1)$$

其中,  $\sigma$  为液-固界面处的表面能;  $T_m$  为材料的标准熔点;  $T_m(x)$  为线性尺寸为  $x$  的晶体的熔点;  $\Delta H_f$  为总体熔化焓;  $\rho$  为固体的密度;  $x$  为孔径。因此,对于特定的液体,可以得到:

$$\Delta T_m = k_{CT}/x \quad (2)$$

其中,  $k_{CT}$  为由经验确定的校准常数(Strange et al., 1993)代表液体的特性。

如果孔隙中充满液体,则液体的熔融温度  $T_m(x)$  与孔径分布相关:

$$\begin{aligned} dv(x)/dx &= (dv(x)/dT_m(x)) \cdot (dT_m(x)/dx) \\ &= (dv/dT_m(x)) \cdot (k_{CT}/x^2) \end{aligned} \quad (3)$$

其中,孔体积  $v(x)$  为孔直径  $x$  的函数;直径在  $x$  和  $x + \Delta x$  之间的孔的体积是  $(dv/dx) \Delta x$ 。

NMR 冻融法是基于孔内的液体的熔点下降的理论(MPD),其主要影响因素是孔直径。充满液体的多孔材料,冷冻后升温会产生取决于孔径尺寸分布的熔点分布。当温度升高时,小孔内的冰首先融化,然后大孔内的冰再融化。NMR 信号强度是关于温度的函数(图1)。

信号强度表示的是在任何给定温度下样品中的总液体体积,对它进行微分可以得到孔径分布式(3)。样品中的含水量不断增加,采用式(3)温度大小( $x$ 轴)可以映射到孔径大小。由于不同尺寸孔隙

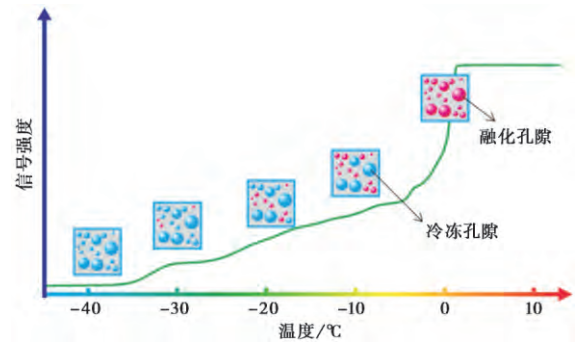


图1 NMR 冻融法原理

Fig. 1 Principles of NMR cryoporometry

中水的势能差异使孔隙水冻结和解冻过程依次进行(谭龙等, 2015)。如果吸收物的质量和密度是已知的,则信号强度( $y$ 轴)可以转换为校准过的孔隙体积。NMR 的主要作用是检测固-液转变,固体的宽信号和液体的窄信号之间存在很大的差异(Mitchell et al., 2008)。在不同的温度条件下,可以获得不同的  $T_2$  谱和相应的孔径分布。温度梯度越小,孔隙尺寸变化越小,并且孔径分布的特征越精细,可获得  $2 \text{ nm} \sim 1 \text{ } \mu\text{m}$  范围内任一点处的孔隙尺寸的精细分布。

## 1.2 采样和测试方法

采样地点包括四川威远海相页岩(1<sup>#</sup>),重庆焦石坝海相页岩(2<sup>#</sup>),陕西瑶曲凝灰岩(4<sup>#</sup>)和瑶曲陆相页岩(5<sup>#</sup>和6<sup>#</sup>)。

MicroMR12-025V 核磁共振分析仪主要参数为:磁场强度为 0.28 T,探针线圈直径为 25 mm,共振频率 11.854 MHz,配有永磁体。将样品切成小于  $\varphi 25 \text{ mm} \times H 30 \text{ mm}$  的尺寸,放在煤油(C15H32)中真空饱和 8 h,当饱和样品重量变化小于样品总质量的  $2\% \cdot \text{h}^{-1}$  即视为样品饱和。分别测试原始样品和煤油饱和样品  $T_2$  谱,然后根据标准样品将核磁信号强度转换为孔隙率、孔径分布等参数。

NMRC12-010V 冻融分析仪主要参数为:温度控制范围为  $-35^\circ\text{C}$  至  $0^\circ\text{C}$ ,回波时间 0.1 ms,备有永磁体,探针线圈直径 10 mm,采样频率 250 kHz,主要频率 11.05 MHz,  $90^\circ$  脉冲的宽度  $2.8 \text{ } \mu\text{s}$ ,  $180^\circ$  脉冲宽度  $5.6 \text{ } \mu\text{s}$ 。将样品被切成小于  $\varphi 10 \text{ mm} \times H 25 \text{ mm}$  的尺寸,真空饱和 8 h,在 20 MPa 的压力下的蒸馏水中放置 24 h。随后该样品用聚四氟乙烯(PTFE)膜包裹并置于 NMR 设备线圈中的样品管内。样品冷却至  $-35^\circ\text{C}$ ,所有的水在低温恒温器中冻结至少半小时后,逐步升高温度。测量样品的  $T_2$  谱,获得样品

在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中每上升 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的孔径分布。热平衡时间为 $5\text{ min}$ 左右,测试时间为 $3\sim 5\text{ min}$ 。在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $0$ 之间,每升高 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,进行一次样品 $T_2$ 谱测量,获得样品孔径分布。随着孔隙中所有冰全部融化,可得到在不同温度条件下 $T_2$ 谱和相应的孔径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄片鉴定与矿物分析

采用薄片鉴定方法发现,样品 $2^{\#}$ 、 $5^{\#}$ 和 $6^{\#}$ 粉末

均有污手特征, $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 样品主要成分为粉砂, $5^{\#}$ 样品黏土含量达到 $40\%$ , $6^{\#}$ 样品主要成分黏土质达到 $80\%$ 且含较多胶磷矿(Li et al., 2016)。采用日本 Neo-Confucianism X 射线衍射光谱仪(D/MAX-2400)进行XRD矿物分析,结果如表1所示, $1^{\#}$ 石英含量和脆性系数最高, $6^{\#}$ 的石英含量和脆性系数最低,但黄铁矿含量最高。

### 2.2 孔隙结构特征

#### 2.2.1 $T_2$ 谱分布

从样品测试获得的 $T_2$ 谱如图2所示,页岩 $T_2$ 谱可分为4种类型:单峰 $T_2$ 谱(I型),双峰 $T_2$ 谱

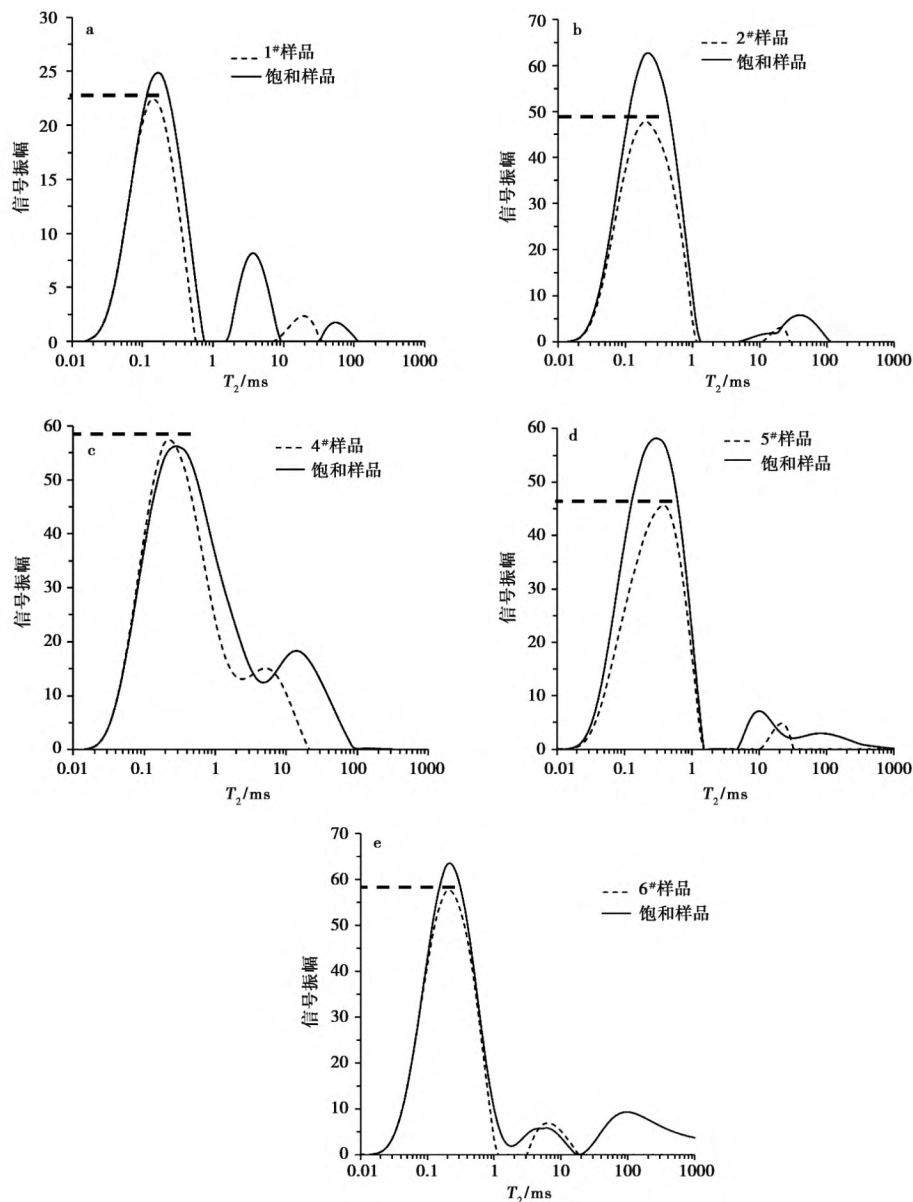


图2 样品 $T_2$ 谱分布

Fig. 2  $T_2$  spectral distribution of samples

a.  $1^{\#}$ 样品; b.  $2^{\#}$ 样品; c.  $4^{\#}$ 样品; d.  $5^{\#}$ 样品; e.  $6^{\#}$ 样品

表 1 页岩矿物成分分析结果(%)

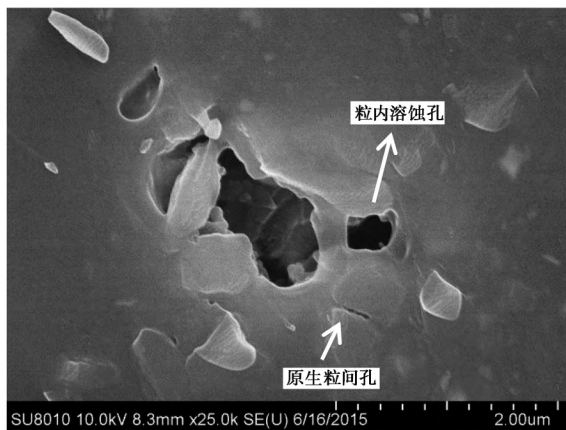
Table 1 Analysis results of shale mineral content(%)

编号	取样地点	岩性	石英含量	钾长石含量	钠长石含量	方解石含量	白云石含量	黄铁矿含量	菱铁矿含量	BI 脆性系数
1 <sup>#</sup>	威远	页岩	38.5	3.1	19.7	6.8	13.8	3.6	/	52.3
2 <sup>#</sup>	焦石坝	页岩	36.3	0.9	8.6	6.4	5.5	5.5	/	42.7
4 <sup>#</sup>	瑶曲	凝灰岩	31.5	5.0	22.3	1.3	10.2	/	6.2	39.3
5 <sup>#</sup>	瑶曲	页岩	28.6	0.8	15.4	/	/	/	/	34.1
6 <sup>#</sup>	瑶曲	页岩	21.4	0.5	5.5	/	/	20.8	/	29.2

BI=石英含量/(石英含量+碳酸盐岩含量+黏土含量)

(II型),多峰  $T_2$  谱(III型)和连续峰  $T_2$  谱(IV型),不同的  $T_2$  谱类型直接反映了岩芯的孔径分布情况。

威远页岩 1<sup>#</sup>样品的  $T_2$  分布中(图 2a)有 3 个不连续的 III 型峰,反映了 3 种孔径分布。 $T_2$  谱的左峰比其它两个更明显,其相应的弛豫时间约为 0.8 ms,属于微孔。 $T_2$  谱的中间峰值幅度很低,弛豫时间范围从 2 ms 到 9 ms,属于小孔。右峰弛豫时间从 30 ms 至 100 ms,属于中孔。从 FE-SEM 可以观察到,1<sup>#</sup>样品(图 3)中存在节理或片理裂缝,伴有各种相互连通的孔,如原生粒间孔和粒内溶蚀孔。图 2b 显示 2<sup>#</sup>样品(焦石坝页岩)的  $T_2$  分布具有两个不连续的 II 型峰,反映了两种孔径分布。 $T_2$  谱的左峰弛豫时间为 0.02 ms 至 1 ms,表示微孔;右峰弛豫时间为 10 ms 到 100 ms,表示中孔。由 FE-SEM 观测显示,伊利石板片紧密排列,并发育有微裂缝,呈锯齿弯曲状,分布有粒间狭缝孔(图 4a)和有机质纳米孔(图 4b)。如图 2c 所示,4<sup>#</sup>样品(瑶曲凝灰岩)的  $T_2$  分布是 I 型的连续峰,反映了各种孔隙分布和一定的连通性。左峰弛豫时间为 0.02 ms 至 4 ms,表示微孔;右峰弛豫时间为 4 ms 到 90 ms,表示中大孔。FE-SEM 照片显示,样品中有大量菱铁

图 3 1<sup>#</sup>样品的电子显微照片Fig. 3 Electron micrograph of sample 1<sup>#</sup>

矿聚集体晶间孔和各种大小的铸模孔(图 5)。如图 3d 所示,5<sup>#</sup>样品(瑶曲页岩)的  $T_2$  分布是两个不连续的 II 型峰,反映了两种孔径分布。左峰表示 0.02 ms 至 2 ms 的微孔;右峰表示 6 ms 至 200 ms 的中孔和大孔。FE-SEM 照片表明,样品中伊蒙混层微孔隙发育,呈现花瓣状排列,围成多角形孔隙,孔隙具潜穴状,深部相互连通(图 6)。如图 2e 所示,6<sup>#</sup>样品(瑶曲页岩)  $T_2$  分布属于连续的单峰 IV 型,反映了 3 种孔径分布。左峰对应于孔径分布范围为 0.02 ms 至 2 ms 的微孔,中间峰对应于孔径分布范围为 2 ms 至 20 ms 的小孔,右峰的弛豫时间分布较宽,范围为 20 ms 至 1000 ms。这表明一些相对较大的孔隙、裂缝和小洞穴发育较好。通过 FE-SEM 观察,样品中的孔隙包括黄铁矿聚集体的晶间孔和较发育的晶间缝(图 7)。

因此,根据页岩的  $T_2$  谱和 FE-FEM 结果可知,弛豫时间 0.02~1 ms,1~10 ms,10~100 ms,100~1 μm 分别对应微孔(2~100 nm),小孔(0.1~1.0 μm),中孔(1~10 μm)和大孔(10~100 μm) 4 种孔隙类型。

### 2.2.2 NMR 孔径分布

NMR 流体的  $T_2$  横向弛豫时间可以表示为以下公式(Coates et al., 2007)。

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \cdot \left( \frac{s}{v} \right)_{pore} = F_s \frac{\rho_2}{r_c} \quad (4)$$

其中,  $\rho_2$  为岩石的横向表面弛豫率( $\mu\text{m} \cdot \text{ms}^{-1}$ ),用于表征岩石性质;  $\frac{s}{v}$  为孔的比表面积( $\text{cm}^{-1}$ );  $F_s$  为几何形状因子,对于球形孔隙  $F_s$  等于 3,对于柱状孔隙  $F_s$  等于 2;  $r_c$  为毛细管半径。

由式(4)推导获得式(5):

$$r_c = c_2 T_2 \quad (5)$$

其中,  $c_2$  为毛细管半径和横向弛豫时间的过渡系数  $c_2 = \rho_2 \times F_s$ ;  $\rho_2$  的值取  $33 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (Coates et al.,

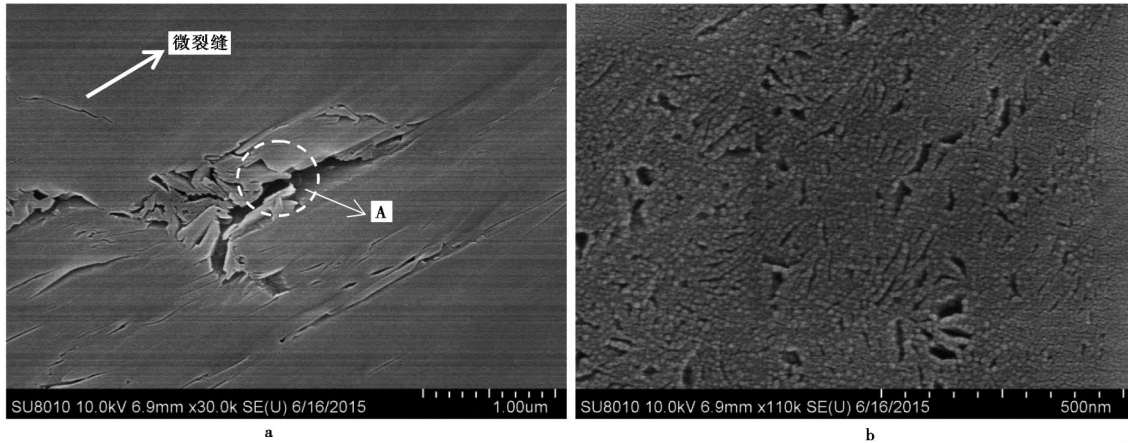


图4 2#样品的电子显微照片

Fig. 4 Electron micrograph of sample 2#

a. 微裂缝的放大照片; b. 有机孔的区域A的放大照片

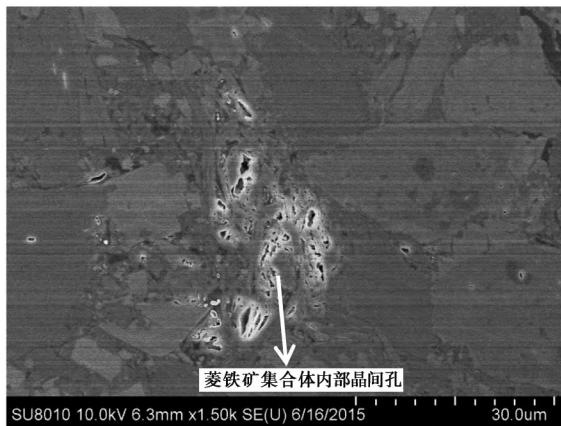


图5 4#样品的电子显微照片

Fig. 5 Electron micrograph of sample 4#

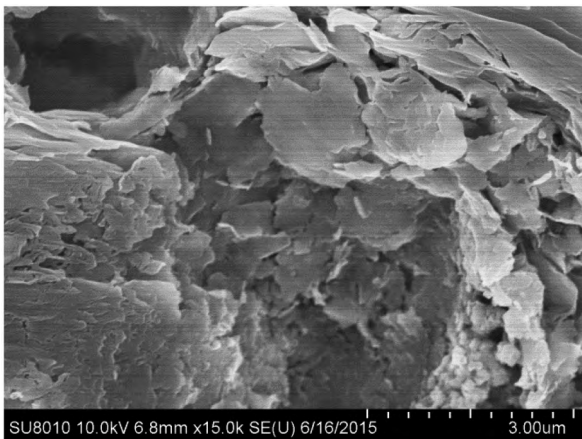


图6 5#样品的电子显微照片

Fig.6 Electron micrograph of sample 5#

2007)。

$T_2$  弛豫时间反映了样品中氢质子的化学环境，

这与结合力及其氢质子的自由度有关。氢质子的结合程度与样品的内部结构有关。 $T_2$  分布表明的是不考虑弛豫与扩散的影响的孔径分布。在多孔介质中,孔径越大,氢质子在孔隙中的弛豫时间越长。孔径越小,氢质子在孔中的结合程度越强,弛豫时间越短。这意味着峰的位置与孔径的大小有关,峰值越高,孔径越大。峰的面积(大小)与对应的孔隙的数量相关,峰面积越大,对应孔径的孔隙数量越多。采用式(5),弛豫时间可以转化为孔半径,信号幅度对应孔径分布(图8)。1#样品的孔隙分布主要集中在2~70 nm, 200 nm~1  $\mu\text{m}$  和3~10  $\mu\text{m}$ ,大部分孔的孔径在2 nm至70 nm之间。2#样品的孔径分布主要集中在2~100 nm和1~10  $\mu\text{m}$ ,大部分孔的孔径在2 nm至100 nm之间。1#样品2~100 nm的孔隙数量比2~70 nm的孔隙数量多。4#样品的孔隙分布主要集中在2~400 nm和400 nm~10  $\mu\text{m}$ 范围内,大部分孔的孔径在2 nm至400 nm之间。且在所有样品中,孔径小于100 nm的孔的数量是最少的。5#样品的孔径主要集中在2~100 nm和500 nm~30  $\mu\text{m}$ ,大部分孔的孔径在2 nm至100 nm之间,但2~100 nm的孔的数量小于1#和2#样品的孔隙数量。6#样品的孔径主要集中在2~100 nm, 200 nm~1  $\mu\text{m}$ 和3  $\mu\text{m}$ ~100 nm,大部分孔的孔径在2~100 nm,2~100 nm的孔的数量仅少于5#样品中孔的数量。

在2~100 nm的孔径范围内,孔隙数量从样品2#,1#,5#,6#到4#依次减少。2#样品(焦石坝页岩)的纳米孔隙最为发育,且包含大量有机孔(图4b)。在100 nm~1  $\mu\text{m}$ 孔径范围内,孔隙数量从1#,4#,



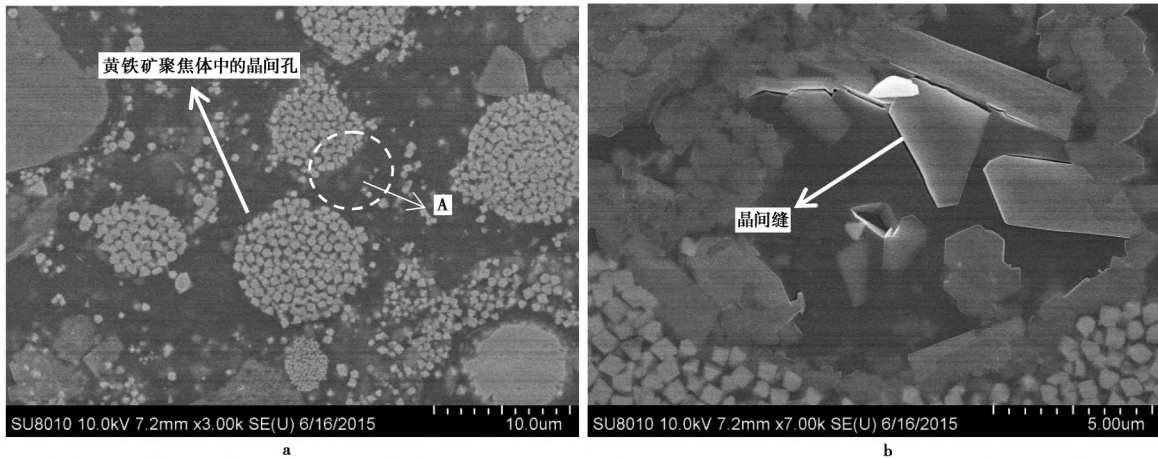


图7 6#样品的电子显微照片

Fig. 7 Electron micrograph of sample 6#

a. 晶间孔的放大照片; b. 晶间缝的区域A的放大照片

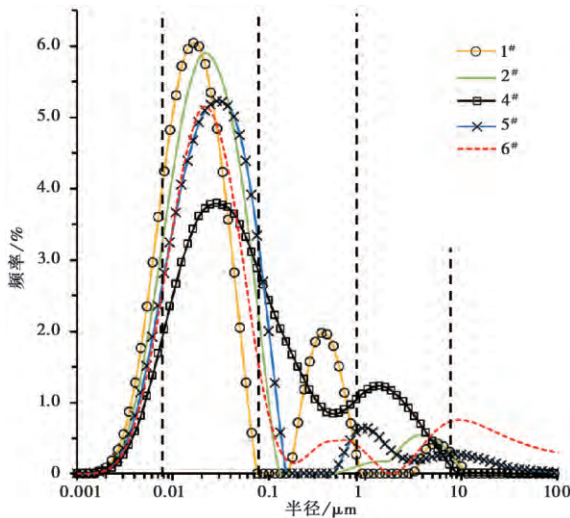
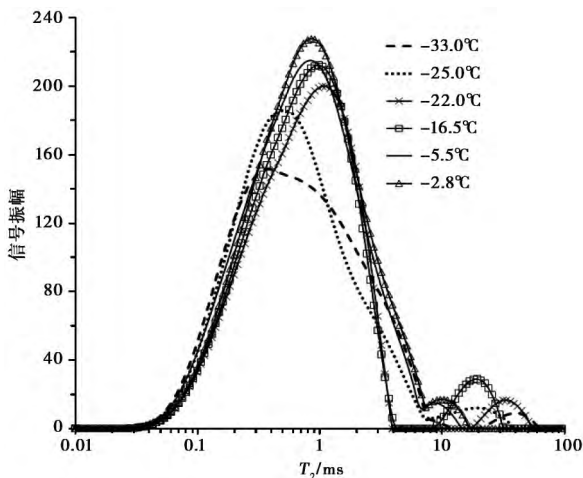


图8 样品的孔径分布

Fig. 8 The pore size distribution of samples

图9 不同温度下2#样品的 $T_2$ 光谱分布Fig. 9  $T_2$  spectrum distribution

6# ,5#到2#依次减少,而在1~10  $\mu\text{m}$  孔径范围内,孔隙数量从4# ,2# ,5# ,6#到1#依次减少。

### 2.2.3 冻融法孔径分布

在不同温度下的  $T_2$  谱分布如图9所示。信号幅度随着温度和样品内液体含量增加而提高。采用 Gibbs-Thomson 方程通过熔融温度计算孔径,如式(2)所示。利用含水量和信号强度之间的校准曲线,可以获得样品代表孔的累积体积的液体含量(图10)。采用式(3)的微分分布,可获得不同孔径的孔隙体积的变化规律(图11),5#(瑶曲页岩)孔隙最发育,其次是2#(焦石坝页岩),6#(瑶曲页岩)和1#(威远页岩),4#(瑶曲凝灰岩)孔隙最少。2#样品2~10 nm 的孔隙最发育,其次是5#样品,1#,6#和4#样品,这主要是由于2#样品存在丰富的有机质孔(图3b)。

在10~50 nm 范围内,5#样品的孔隙最发育,其次是2#,1#,6#和4#样品。5#样品的孔隙在50~100 nm 范围内最发育,其次是6#,1#,2#和4#样品。在100 nm~1  $\mu\text{m}$  孔径范围内,6#样品的孔隙最发育,其次是1#,5#,4#和2#样品。图7中可以看出6#样品有黄铁矿聚集体的晶间孔和发育的晶间缝,显然中国陆相页岩的纳米孔非常发育,这类页岩可能会有更高的商业开发价值。

### 2.2.4 核磁共振技术的优势

MIP 压汞法的数据反映了最小喉部和非封闭孔的连通性。当汞通过连接外部细小喉道进入小孔时,小孔的体积将被高估。该方法可能会损伤孔隙基质,并且探测的是孔喉的直径而不是孔隙本身大小,因此该方法不属于无损测试。另外,当样品具有

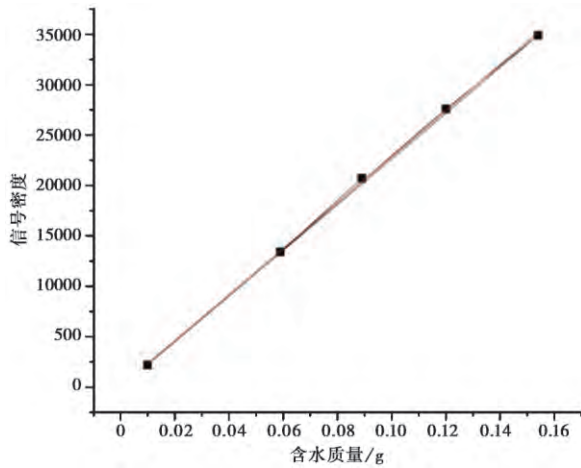


图 10 含水量和信号强度的校准曲线

Fig. 10 The calibration curve between water content and signal intensity of sample 2<sup>#</sup>

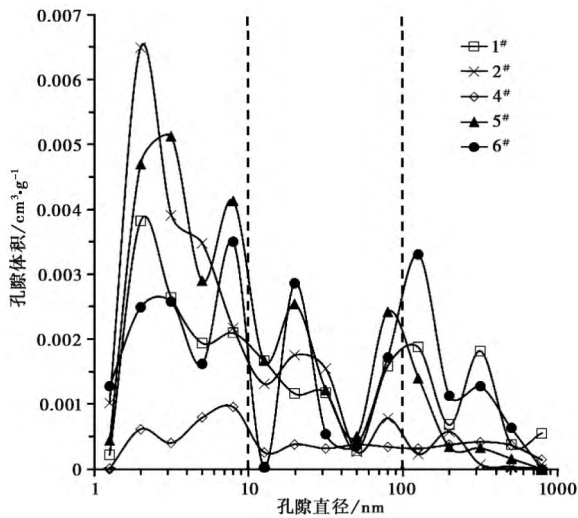


图 11 不同样品孔径分布的比较

Fig. 11 Comparison of the pore volume distributions among different samples with pore diameter increasing

复杂的孔隙结构时,使用 GA 气体吸附方法需要花费很长时间才能达到平衡压力,且气体吸附法主要由涉及气体压力变化的开尔文方程决定。

孔隙中的 H 原子产生的低场核磁共振 (LFNMR) 信号可以反映所有孔喉的尺寸和体积,在测试过程中没有物质转移。该方法减小了复杂孔隙

结构对试验结果的影响。LFNMR 法可以获得从 2 nm~100 μm 的孔径分布。

核磁共振冻融法 (NMRC) 属于无损测试方法,可以获得从 2 nm~1 μm 范围内任一点的孔隙尺寸的精细分布。温度变化梯度越小,不同大小孔径的孔隙分布测量越精细。NMRC 可以通过任意调整测量梯度或以离散步长测量返回的绝对信号,提高分辨率或信噪比 (S/N) (Petrov et al., 2009),且该方法相对快速、可重复、准确性高 (Mitchell et al., 2008)。不同孔隙测试方法的比较(表 2)。

### 3 结 论

(1) 从 NMR 结果来看,在 2~100 nm 的孔径范围内,孔隙数量从样品 2<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> 到 4<sup>#</sup> 依次减少, 2<sup>#</sup> 样品(焦石坝页岩)的纳米孔隙最为发育; 在 100 nm~1 μm 孔径范围内,孔隙数量从 1<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup> 到 2<sup>#</sup> 依次减少; 在 1~10 μm 孔径范围内,孔隙数量从 4<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> 到 1<sup>#</sup> 依次减少。

(2) 从 NMRC 结果来看,在 2~10 nm 的孔径范围内, 2<sup>#</sup> 样品孔隙最发育,其次是 5<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 样品; 在 10~50 nm 范围内, 5<sup>#</sup> 样品最发育,其次是 2<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 样品。在 50~100 nm 范围内, 5<sup>#</sup> 样品最发育,其次是 6<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 样品; 在 100 nm~1 μm 范围内, 6<sup>#</sup> 样品最发育,其次是 1<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 样品。

(3) NMRC 方法提供了一种独特的无损测试方法,可以在 2~100 nm 孔径范围中的任意范围内获得页岩样品的全孔径分布。温度变化梯度越小,孔径分布获取越精确,且该方法相对快速、可重复、准确性高。NMRC、LFNMR 和 MIP, GA 在它们各自的应用范围内测量获得的孔径分布具有良好的一致性。

(4) 陆相页岩(5<sup>#</sup> 瑶曲页岩)的纳米孔隙明显更发育,这将比海相页岩具有更高的商业开发价值,可以说陆相页岩气勘探与开发将会引发新一轮的页岩气革命。因此,将 NMRC、LFNMR 及 GA、MIP 结合

表 2 页岩孔隙测试方法比较  
Table 2 Pore test methods comparison

方法	样品质量	样品尺寸	测试范围	孔隙有效测试范围	测试时间
MIP	1~2 g	小于 φ10.0 mm×H15 mm	3 nm~400 μm	100 nm~100 μm	1 h
GA	3~8 g	小于 φ6 mm×H6 mm	0.5~400 nm	2~50 nm	11 h
LFNMR	1~2 g	小于 φ25 mm×H30 mm	2 nm~100 μm	2 nm~10 μm	10 min
NMRC	1~2 g	小于 φ10 mm×H25 mm	2 nm~1 μm	2~100 nm	3 h



应用,可以更准确地评估储层页岩的孔隙结构。

### 参 考 文 献

- Coates G R ,Xiao L Z ,Pramm E M. 2007. NMR logging principles and application[M]. Meng F Y translation. Beijing: Petroleum Industry Press: 36-39.
- Dore J C ,Webber J B W ,Strange J H. 2004. Characterisation of porous solids using small - angle scattering and NMR cryoporometry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects , 241: 191-200.
- Fantazzini P ,Viola R , Alnaimi S M ,et al. 2001. Combined MR - Relaxation and MR-Cryoporometry in the study of bone microstructure[J]. Magnetic Resonance Imaging ,19: 481-484.
- Fleury M ,Fabre R ,Webber J B W. 2015. Comparison of pore size distribution by NMR relaxation and NMR cryoporometry in shales[J]. SCA , 25-36.
- Gopinathan N ,Yang B ,Lowe J P ,et al. 2014. NMR cryoporometry characterisation studies of the relation between drug release profile and pore structural evolution of polymeric nanoparticles[J]. International Journal of Pharmaceutics ,469( 1) : 146-158.
- He Y D ,Mao Z Q ,Xiao L Z ,et al. 2005. An improved method of using NMR  $T_2$  distribution to evaluate pore size distribution[J]. Chinese Journal of Geophysics ,48( 2) : 373-378.
- Jackson C L ,McKenna G B. 1990. The melting behavior of organic materials confined in porous solids[J]. The Journal of Chemical Physics , 93 , 9002-9011.
- Jeon J D ,Kim S J ,Kwak S Y. 2008. 1H nuclear magnetic resonance ( NMR ) cryoporometry as a tool to determine the pore size distribution of ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science ,309: 233-238.
- Li T J ,Li Z F ,Zhao Y C ,et al. 2006. Consistency of pore structures between NMR and mercury intrusion method [J]. Natural Gas Industry , 26( 10) ; 57-59.
- Li Z Q ,Oyediran I A ,Huang R Q ,et al. 2016. Study on pore structure characteristics of marine and continental shale in China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering ,33: 143-152.
- Mitchell J ,Webber J B W ,Strange J H. 2008. Nuclear magnetic resonance cryoporometry[J]. Physics Reports ,461( 1) : 1-36.
- Overloop K ,Vangerven L. 1993. Freezing phenomena in adsorbed water as studied by NMR[J]. Journal of Magnetic Resonance , Series A , 101( 2) : 179-187.
- Pan Z J ,Connell L D. 2015. Reservoir simulation of free and adsorbed gas production from shale[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering ,22: 359-370.
- Petrov O ,Furó I ,Schuleit M ,et al. 2006. Pore size distributions of biodegradable polymer microparticles in aqueous environments measured by NMR cryoporometry[J]. International Journal of Pharmaceutics ,309( 1-2) : 157-162.
- Petrov O ,Furó I. 2009. NMR cryoporometry: Principles , applications and potential[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ,54( 2) : 97-122.
- Petrov O ,Furó I. 2010. A joint use of melting and freezing data in NMR cryoporometry[J]. Microporous and Mesoporous Materials ,136( 1-3) : 83-91.
- Rezaee R ,Saeedi A ,Clennell B. 2012. Tight gas sands permeability estimation from mercury injection capillary pressure and nuclear magnetic resonance data[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering ,88: 92-99.
- Strange J H ,Rahman M , Smith E G. 1993. Characterization of porous solids by NMR[J]. Physical Review Letters ,71: 3589-3591.
- Tan L ,Wei C F ,Tian H H ,et al. 2015. Experimental study of unfrozen water content of frozen soils by low - field nuclear magnetic resonance[J]. Rock and Soil Mechanics ,36( 6) : 1566-1572.
- Webber J B W ,Anderson R ,Strange J H ,et al. 2007. Clathrate formation and dissociation in vapor/water/ice/hydrate systems in SBA-15 sol-gel and CPG porous media , as probed by NMR relaxation , novel protocol NMR cryoporometry , neutron scattering and ab initio quantum-mechanical molecular dynamics simulation[J]. Magnetic Resonance Imaging ,25( 4) : 533-536.
- Webber J B W ,Corbett P ,Semple K T ,et al. 2013. An NMR study of porous rock and biochar containing organic material[J]. Microporous and Mesoporous Materials ,178: 94-98.
- Yun H Y ,Zhao W J ,Liu B K ,et al. 2002. Researching rock pore structure with  $T_2$  distribution[J]. Well Logging Technology ,26( 1) : 18-21.
- Zhang C M ,Chen Z B ,Zhang Z S ,et al. 2007. Fractal characteristics of reservoir rock pore structure based on NMR  $T_2$  distribution [J]. Journal of Oil and Gas Technology ,29( 4) : 80-86.
- Zhang L H ,Guo J ,Tang H M ,et al. 2015. Pore structure characteristics of Longmaxi shale in the southern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry ,35( 3) : 22-29.
- 何雨丹 ,毛志强 ,肖立志 ,等. 2005. 核磁共振  $T_2$  分布评价岩石孔径分布的改进方法[J]. 地球物理学报 ,48( 2) : 373-378.
- 李天降 ,李子丰 ,赵彦超 ,等. 2006. 核磁共振与压汞法的孔隙结构一致性研究[J]. 天然气工业 ,26( 10) : 57-59.
- 谭龙 ,韦昌富 ,田慧会 ,等. 2015. 冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究[J]. 岩土力学 ,36( 6) : 1566-1572.
- 运华云 ,赵文杰 ,刘兵开 ,等. 2002. 利用  $T_2$  分布进行岩石孔隙结构研究[J]. 测井技术 ,26( 1) : 18-21.
- 张超谟 ,陈振标 ,张占松 ,等. 2007. 基于核磁共振  $T_2$  谱分布的储层岩石孔隙分形结构研究[J]. 石油天然气学报( 江汉石油学院学报) ,29( 4) : 80-86.
- 张烈辉 ,郭晶晶 ,唐洪明 ,等. 2015. 四川盆地南部下志留统龙马溪组页岩孔隙结构特征[J]. 天然气工业 ,35( 3) : 22-29.