

湖相页岩液态烃对页岩吸附气实验的影响

——以鄂尔多斯盆地延长组页岩为例

刘国恒¹, 黄志龙¹, 姜振学², 陈践发¹, 陈斐然¹, 邢金艳²

(1. 中国石油大学 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学 非常规天然气研究院, 北京 102249)

摘要:通过全岩和黏土矿物 X-衍射、索氏抽提、离子抛光、扫描电镜、低温氮气吸附、等温吸附等实验分析,研究了鄂尔多斯盆地延长组湖相页岩储层中的液态烃对吸附气含量的影响。结果表明,延长组湖相页岩储层正处于中成岩阶段 A 期;有机质演化程度相对较低,不足以形成大量的有机质孔隙,却足以形成大量的液态烃,液态烃占据了页岩中直径约 4 nm 左右的孔隙。由于氮气不溶于液态烃,而甲烷易溶解于液态烃,使得抽提前后样品低温氮气吸附实验得到的比表面积和吸附量变化大,但抽提前后样品等温吸附实验测得的甲烷“吸附”量变化不大,这表明等温吸附实验中有一部分甲烷以溶解态赋存于页岩样品中。因此在用等温吸附实验研究低成熟度页岩吸附气含量的过程中,必须注意液态烃的影响。

关键词:液态烃;吸附气;甲烷溶解;低成熟度页岩;延长组;鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE135

文献标志码: A

Effect of liquid hydrocarbons on gas adsorption in lacustrine shale:

A case study of the Yanchang Formation, Ordos Basin

Liu Guoheng¹, Huang Zhilong¹, Jiang Zhenxue², Chen Jianfa¹, Chen Feiran¹, Xing Jinyan²

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Unconventional Natural Gas Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The effect of liquid hydrocarbons on the gas adsorption capacity of lacustrine shales from the Yanchang Formation in the Ordos Basin has been studied using a series of integrated experimental methods including X-ray diffraction of bulk and clay minerals, Soxhlet extraction, focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM), low-temperature N₂ adsorption and high-pressure CH₄ adsorption methods. The results show that the lacustrine shale from the Yanchang Formation is in the middle diagenetic stage A. The thermal maturity is relatively low, and contributes to the absence of organic matter pores. However, it is sufficiently high enough for the production of liquid hydrocarbons which can block up pores with a diameter of 4 nm. Methane can dissolve in these liquid hydrocarbon, whereas nitrogen cannot. As a result, the specific area and adsorbed capacity acquired in low-temperature N₂ adsorption analysis show great differences between samples before and after extraction. However, the difference does not exist in the CH₄ adsorption analysis. This means that a certain proportion of CH₄ exists in these samples in a dissolved form. It is necessary to pay attention to free hydrocarbons during studies of gas adsorption capacity of shales with low thermal maturity using high pressure CH₄ adsorption methods.

Key words: liquid hydrocarbons; adsorbed gas; methane dissolution; shale with low thermal maturity; Yanchang Formation; Ordos Basin

页岩气是以吸附态和游离态赋存于富有机质页岩微—纳米级孔隙中的天然气。其中,吸附态天然气可占页岩气 50% 以上,主要吸附在矿物颗粒、干酪根及孔隙表面^[1-2]。前人研究表明,页岩中的干酪根和黏土矿物是控制页岩气吸附气量的 2 个

主要因素^[3-6]。人们通过离子抛光和扫描电镜的手段发现大量有机质孔隙之后,才认识到有机质孔隙是吸附态页岩气的重要赋存空间^[7-8]。随后的研究表明热演化程度是形成有机质孔的关键因素,有机质孔的发育程度与镜质体反射率 R₀ 呈正相关性^[9]。

收稿日期: 2014-08-12; 修订日期: 2015-07-21。

作者简介: 刘国恒 (1988—), 男, 博士研究生, 从事油气藏形成与分布研究。E-mail: liuguoheng123@sina.cn。

通信作者: 黄志龙 (1962—), 男, 教授, 博士生导师, 从事石油地质研究。E-mail: huang5288@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目“湖相富有机质页岩自生石英形成及其页岩油地质意义”(41272156)资助。

处于生油窗内演化程度较低的干酪根不能形成大量有机质孔,其原因是油溶于干酪根造成干酪根体积膨胀^[10]。前人通过大量的样品测试发现,有机质孔隙在 $R_o > 1.23\%$ 后大量发育,但也存在演化程度高而有机质孔不发育的情况^[7-8,11-12]。因此,成熟度是形成有机质孔的必要条件,而不是充分条件。

后来,一些学者开始研究有机质和吸附气量的关系,得出了吸附气含量与 TOC 呈正相关的结论^[13-15]。但是大部分学者采用的样品都是成熟度相对较高的海相页岩,对成熟度相对较低的陆相页岩研究较少。Ross 和 Bustin 采用的页岩样品 R_o 在 $1.6\% \sim 2.5\%$ ^[13]。宋叙等则采用来自寒武系龙马溪组和牛蹄塘组的页岩^[14],这 2 组页岩成熟度都很高^[16]。Hou 采用的样品 R_o 甚至都超过了 4.0% ^[15]。

此外,前人都使用甲烷等温吸附实验来研究吸附气量与 TOC 的关系。但实验样品处理都缺少抽提环节。Zhang 等的研究中用到了成熟度相对较低的页岩样品,认为成熟度高的样品具有更高的吸附气量^[13],但是实验过程中并没有对低成熟度页岩样品进行抽提。华超等研究了甲烷在烷烃、芳香烃等 23 种烃类溶剂中的溶解度,发现在等温吸附实验的温度和压力范围内甲烷非常容易溶解于这些烃类溶剂^[17],而其中的很多烃类溶剂都是液态烃的重要组成部分。页岩中的液态烃对吸附气量的影响可想而知。

1 样品基本情况

实验样品采自鄂尔多斯盆地延长组湖相页岩。鄂尔多斯盆地延长组沉积期湖盆发育达到鼎盛,有机质丰富,发育深灰色泥岩、黑色泥岩、页岩和油页岩。延长组页岩储层平均厚约 80 m,最厚可达 100 m。储层埋深较浅,其底平均埋深约 1 288 m,最大埋深为 1 700 m。该套页岩发育于湖相淡水—微咸水、半深湖—深湖相的沉积环境,富含有机质纹层、草莓状黄铁矿及超微化石^[18-20]。

2 实验方法与流程

2.1 矿物组成与微结构分析

为研究液态烃对储层吸附气量的影响,对延长组页岩储层进行了系统采样。选取 20 块样品,按照实验需要,每块样品分成 3 份,共 3 组,分别进行实验分析。

(1)对第一组样品进行全岩和黏土矿物 X 衍射分析。全岩矿物分析衍射仪扫描角度 2θ 为 $4^\circ \sim$

70° ,旋转速度为 $1^\circ/\text{min}$,黏土矿物分析扫描角度 2θ 为 $3^\circ \sim 65^\circ$,旋转速度 $1.5^\circ/\text{min}$;(2)对第二组样品进行镜质体反射率测试;(3)对第三组样品分别采用岩石评价仪和碳硫分析仪进行岩石热解分析和总有机碳(TOC)分析。以上 3 组样品均进行扫描电镜观察和能谱分析。

2.2 低温氮气吸附实验和等温吸附实验

从上面采用的 20 个样品中对应选择 8 个样品,每个样品分成 2 份,共 2 组。其中一组进行抽提实验,另一组不做任何处理,然后将这 2 组样品进行低温氮气吸附实验。低温氮气吸附实验采用全自动比表面及孔径分析仪。

从做低温氮气吸附实验的 8 个样品中再选择 2 个样品(各 180 g),同样每个样品分成 2 份(各 90 g),共 2 组。其中一组做抽提实验,另一组不做任何处理,然后将这 2 组样品进行甲烷等温吸附实验。等温吸附实验采用静态容积法。Ancell 等通过实验研究发现,页岩中有很小的流动通道,这些通道以其巨大的比表面积吸附气体^[21]。这与煤层气赋存较为相似,因此目前页岩储层吸附特征的研究仍然利用煤层气的等温吸附实验仪器、测试方法和理论模型,建立吸附气含量与压力的关系模型。

有机溶剂抽提实验采用二氯甲烷(250 mL)与甲醇(5 mL)的混合液,抽提时间 24 h,过滤分离出抽提液和残余岩样,常温下真空干燥残余岩样 12 h。

3 实验结果

3.1 矿物组成与有机质特征

延长组页岩主要由黏土矿物和碎屑矿物组成(表 1),与 Barnett 和 Niobrara 页岩相比^[22-23],碳酸盐矿物含量很少。黏土矿物以伊蒙混层为主,其次是伊利石和绿泥石。页岩样品中不含蒙脱石,且伊蒙混层间层比为 15%。碎屑矿物以石英为主,其次是斜长石和钾长石。总有机碳含量在 $0.27\% \sim 11.44\%$ 之间,平均为 4.78%。产率指数(PI)在 $0.19 \sim 0.53$ 之间,平均为 0.33。多数样品最高峰温在 $440 \sim 460^\circ\text{C}$ 之间。成熟度相对较低, $R_o = 0.84\% \sim 1.1\%$,平均为 0.92%。由于成熟度相对较低,TOC 与 S_2 具有很好的相关性,而 S_1 与 TOC 相关性并不是很好(图 1)。因此,TOC 并不能用来表征样品中含有的液态烃量。

3.2 低温氮气实验

抽提后的样品有更大的比表面积和更高的吸附量(图 2,3)。未抽提的样品 TOC 与比表面积呈负相关,而抽提后的则呈正相关,且相关性更好(图 2)。

表 1 鄂尔多斯盆地延长组 20 块样品矿物组成与热解分析数据

Table 1 Composition and Rock-Eval analysis data for 20 Yanchang shale samples from the Ordos Basin

样品号	$\omega(\text{TOC})/\%$	$R_o/\%$	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_3/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	PI	黏土矿物相对含量/%					碎屑矿物相对含量/%							
								高岭石	绿泥石	伊利石	伊蒙混层	%S	黏土矿物	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿	菱铁矿
1	4.47	0.93	2.11	5.47	31.01	452	0.28	9	10	26	55	15	63	23	7	7	0	0	0	0
2	5.18	0.92	3.80	5.77	39.72	453	0.40	0	19	24	57	20	56	29	7	5	0	0	0	3
3	2.43	0.84	2.83	3.97	17.79	423	0.42	0	8	12	80	15	53	30	7	8	0	0	2	0
4	0.27	0.84	0.38	0.34	0.69	522	0.53	0	13	28	59	15	25	48	4	14	0	0	0	9
5	4.47	0.84	6.77	8.09	35.31	449	0.46	0	11	29	60	15	47	38	4	9	0	0	2	0
6	2.33	0.84	3.37	5.03	33.79	460	0.40	15	16	22	47	15	39	29	6	9	0	0	17	0
7	1.46	0.92	0.85	1.59	12.54	462	0.35	0	24	19	57	15	36	47	0	17	0	0	0	0
8	2.14	0.91	2.28	4.74	31.83	425	0.32	0	17	26	57	15	51	26	3	4	0	16	0	0
9	4.96	0.92	2.35	7.42	12.84	459	0.24	11	13	24	52	15	55	30	7	8	0	0	0	0
10	7.66	0.93	3.57	12.96	61.61	420	0.22	0	16	27	57	15	43	35	8	10	0	0	4	0
11	5.30	1.01	4.44	10.82	47.00	453	0.29	0	18	22	60	15	49	30	8	10	0	0	3	0
12	5.11	1.02	3.73	9.53	42.66	453	0.28	0	18	21	61	15	56	30	6	8	0	0	0	0
13	4.62	1.02	3.67	8.81	36.53	453	0.29	0	25	25	50	15	55	29	6	10	0	0	0	0
14	6.79	1.10	4.92	13.91	51.04	456	0.26	0	25	23	52	15	51	30	6	5	0	0	8	0
15	5.37	0.94	1.90	7.85	46.17	454	0.19	0	37	27	36	15	55	30	7	8	0	0	0	0
16	8.77	0.96	5.18	15.43	74.68	455	0.25	0	10	31	59	15	31	31	7	12	0	4	15	0
17	11.44	0.98	3.67	12.42	89.60	449	0.23	0	16	32	52	20	46	26	4	12	5	0	7	0
18	2.43	0.85	3.69	4.88	18.53	451	0.43	0	16	32	52	15	34	39	6	13	0	4	0	4
19	3.91	0.86	4.40	7.47	31.61	446	0.37	15	14	21	50	15	52	24	8	10	0	0	0	6
20	6.53	0.86	6.88	12.55	32.86	445	0.35	9	4	22	65	15	51	22	4	10	1	0	0	12

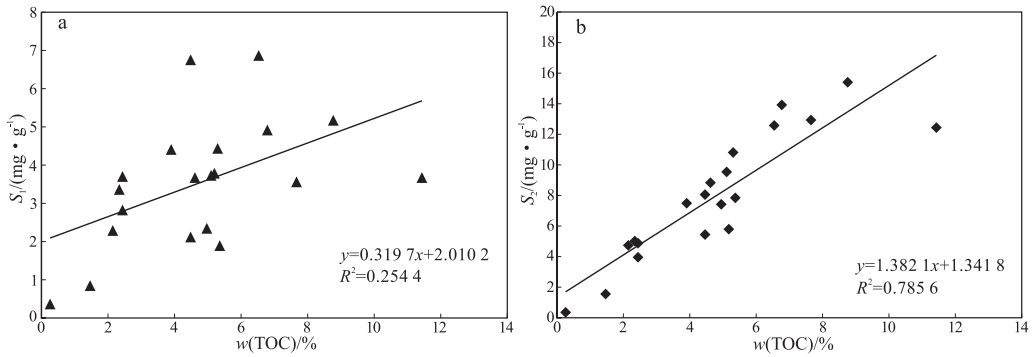


图 1 鄂尔多斯盆地延长组页岩 TOC 与 S_1 和 S_2 的关系

Fig.1 TOC vs. S_1 and S_2 of shale samples from the Yanchang Formation in the Ordos Basin

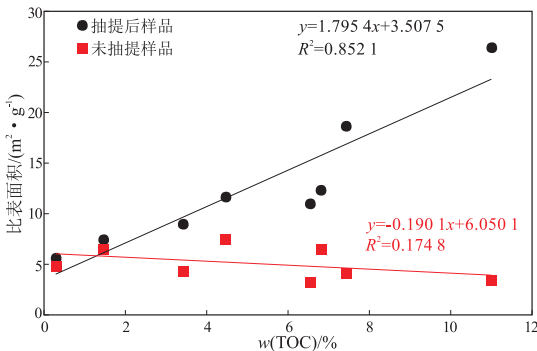


图 2 鄂尔多斯盆地延长组页岩抽提前后比表面积与 TOC 的相关性

Fig.2 TOC vs. specific surface area of shale samples from the Yanchang Formation in the Ordos Basin

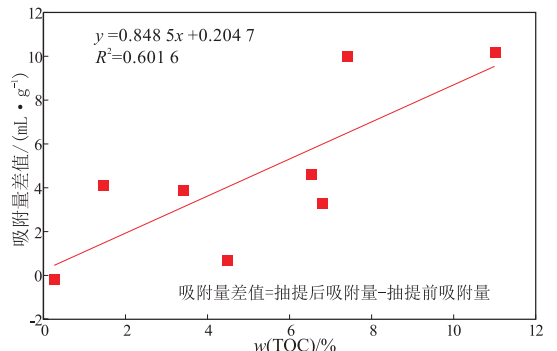


图 3 鄂尔多斯盆地延长组页岩抽提前后吸附量的差值与 TOC 的相关性

Fig.3 TOC vs. adsorbed quantity difference of shale samples from the Yanchang Formation in the Ordos Basin

表 2 鄂尔多斯盆地延长组 2 块样品抽提前后等温吸附实验 Langmuir 模拟数据
Table 2 Langmuir simulated data before and after extraction of two shale samples from the Yanchang Formation in the Ordos Basin

样品号	$\omega(\text{TOC})/\%$	处理过程	含水率/%	Langmuir 体积/ $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	Langmuir 压力/MPa
17	11	未抽提	1.85	5.11	2.46
		抽提	2.24	5.36	2.54
10	7.42	未抽提	1.95	4.06	2.12
		抽提	1.98	4.60	2.58

此外,抽提前后样品吸附量的差值也与 TOC 呈正相关(图 3)。这表明抽提与否会很大程度上影响低温氮气吸附实验的结果。

3.3 等温吸附实验

同一样品抽提前后等温吸附实验 Langmuir 体积和 Langmuir 压力略有增加,但变化不大(表 2)。湖相页岩非均质性较强,虽然同一块样品粉碎后分成 2 份,但这 2 份粉末之间矿物组分含量也会有所不同。这使得虽然等温吸附实验之前各样品进行了同样的烘干处理,含水率还是有些差别(表 2)。实验过程中的吸附压力和吸附体积也没有多大差别(图 4)。从吸附压力和吸附体积来看,抽提与否似乎对等温吸附实验没有多大影响。

4 问题与讨论

将低温氮气吸附实验与等温吸附实验进行对比发现,抽提对低温氮气吸附实验影响很大,而对甲烷等温吸附实验影响却很小的原因,要从样品特点和机理 2 个角度去分析。

4.1 页岩所处的成岩阶段

储层成岩阶段的确定是研究储层孔隙特征的基础。目前,样品正处在中成岩阶段 A 期:(1)页岩有机质成熟度相对较低, R_o 为 0.84%~1.1%,见少量有机质孔隙。有机质呈块状,密集分布(图 5a),

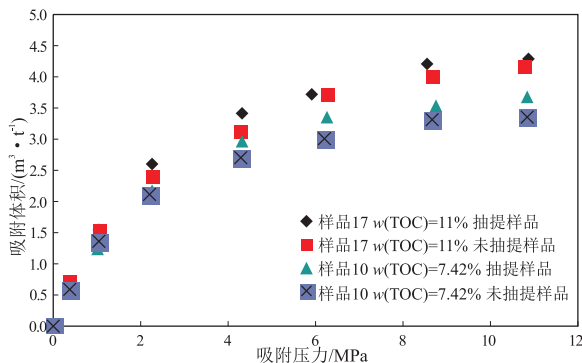


图 4 鄂尔多斯盆地延长组页岩抽提前后等温吸附实验吸附体积对比

Fig.4 Measured volume before and after extraction of shale samples from the Yanchang Formation in the Ordos Basin

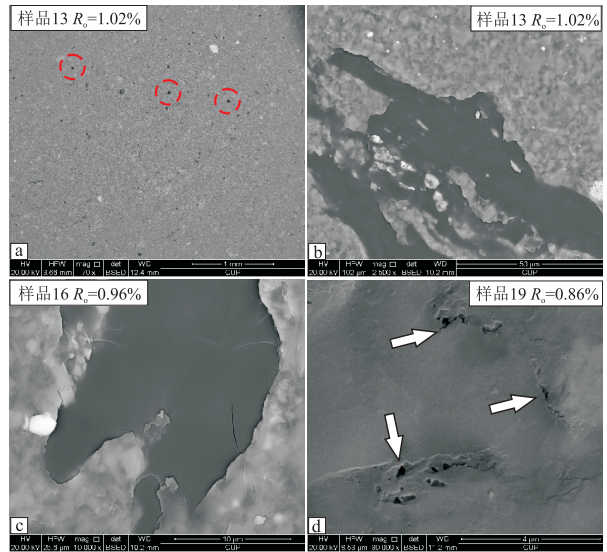


图 5 鄂尔多斯盆地延长组页岩氩离子抛光后扫描电镜观察
Fig.5 SEM images after argon ion polishing of shale samples from the Yanchang Formation in the Ordos Basin

而有机质表面几乎没有发育有机质孔隙(图 5b, c);(2)样品岩石热解表明,绝大多数样品最高峰温在 440~460 °C 之间(表 1);(3)样品中不含有蒙皂石,且绝大多数样品伊蒙混层间层比为 15%(表 1)。这些特征均表明,延长组页岩样品处于中成岩阶段 A 期。

4.2 页岩液态烃的影响

延长组页岩正处于中成岩阶段 A 期,有机质演化程度($R_o = 0.84\% \sim 1.1\%$)不足以形成大量有机质孔隙,却足以形成大量液态烃。液态烃的存在是不容置疑的。

4.2.1 液态烃对氮气吸附的影响

抽提除掉了岩石样品中的液态烃,直径 4 nm 左右的孔隙体积有了明显增加(图 6)。抽提后滞后回线更加清楚(图 7),为 H_3 和 H_4 型,这说明样品中含有许多细缝状孔隙^[24]。实际上这种类型的滞后回线更像是用天然钠蒙脱石做实验产生的滞后回线^[25]。表明未抽提样品中的液态烃堵塞了大量直径 4 nm 左右的细缝状孔隙,阻止氮气进入,从而改变了滞后回线的形态。抽提后原来被堵塞的孔

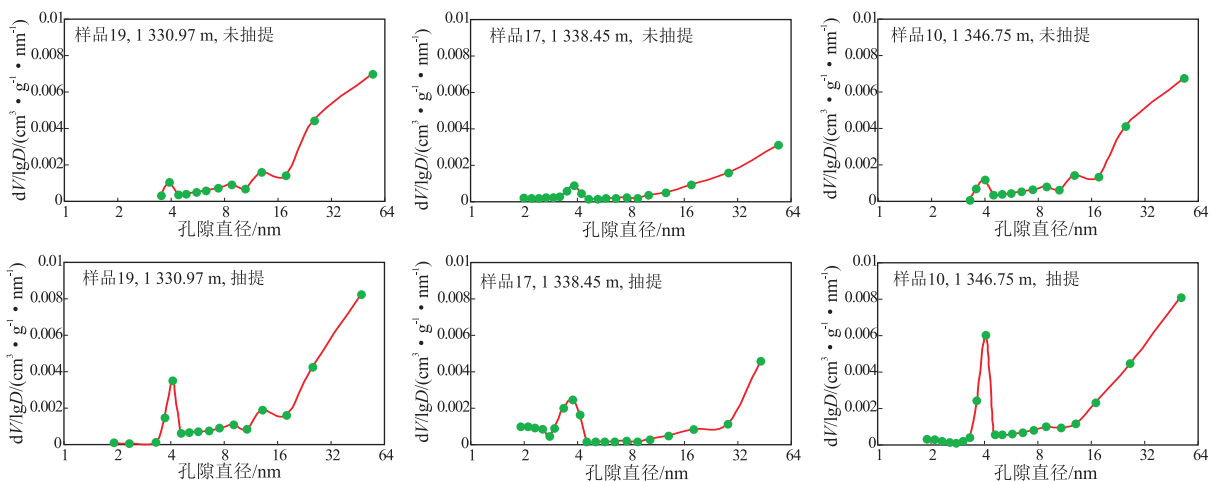


图 6 抽提前后低温氮气吸附实验孔径分布对比

Fig.6 Pore size calculated with low-temperature nitrogen adsorption before and after extraction

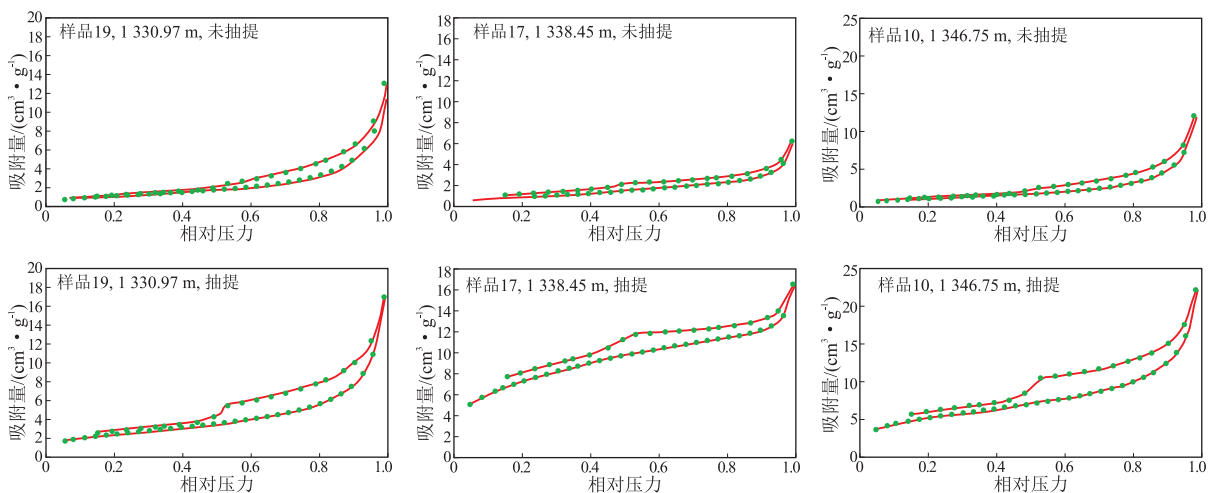


图 7 抽提前后低温氮气吸附实验吸附曲线对比

Fig.7 Adsorption curves calculated with low-temperature nitrogen adsorption before and after extraction

隙重新显露出来。与原来的样品相比,抽提后的样品有了更多的储集空间,气体吸附量变大。

4.2.2 液态烃对甲烷等温吸附的影响

静态容积法的步骤是先标定装有吸附剂空间的固定体积(通常使用 He 标定),然后加入定剂量的吸附气体,再测试吸附平衡后的压力,进而求得吸附平衡后剩余气体的量。通过加入量与剩余气体量之差可获得吸附等温线数据,重复以上步骤就可以获得整条等温线数据。

若吸附质为固体或者吸附质中存在的液体(如未除尽的水)不会溶解甲烷,该方法可以准确得到样品的吸附气量。但是未抽提的页岩中含有液态烃,可以溶解甲烷。随着压力增加,有一些甲烷分子被固态页岩颗粒吸附,也有一些甲烷分子溶解到了液态烃中,以溶解气的状态赋存于样品中。因此,实验仪器固定体积内达到的平衡包括了甲烷

的吸附平衡和溶解平衡。这样即便液态烃堵塞了孔隙,这些孔隙仍然可以赋存甲烷气体(溶解态甲烷)。这使得未抽提样品中的溶解气量充当了部分吸附气量,导致同一样品抽提前后等温吸附实验得到的“吸附气”体积变化不大。实验中的 2 个样品在抽提后含水率增加的情况下,Langmuir 体积仍然略有增加,这表明液态烃溶解的甲烷量小于液态烃占据的孔隙能吸附的甲烷量。

实验还表明,抽提后 TOC 越大的样品等温吸附实验的吸附气体积越大,表明在没有液态烃的情况下,TOC 越大的样品吸附气量越高。由于 TOC 与 S_1 的相关性并不是很好,不能用 TOC 来表征等温吸附实验中液态烃的溶解气含量。因此,虽然未抽提的样品 TOC 越大,总含气量也越高,但是不能认为其中吸附气含量就一定越高,可能液态烃中的溶解气量也高。

抽提前后样品低温氮气吸附实验和甲烷等温吸附实验结果巨大差异产生的本质原因在于,氮气不溶于液态烃,而甲烷可以。因此,液态烃的存在对等温吸附实验测定页岩样品吸附气量这一方法具有不可忽略的影响。由此可见,前人在研究中以高一过成熟阶段的页岩样品为研究对象或许恰好避免了液态烃的影响,但是在研究成熟度较低的陆相页岩的吸附气含量问题时,必须要考虑液态烃的影响。忽视液态烃的存在将会导致对页岩储层中吸附气所占比例的计算出现差错,甚至影响开发策略的制定。

5 结论

(1)鄂尔多斯盆地延长组湖相页岩有机质丰度高,但正处于中成岩阶段 A 期。虽然热演化程度相对较低,导致有机质孔不发育,但是足以形成大量的液态烃。

(2)延长组页岩储层中含有大量的液态烃,占据了直径为 4 nm 左右的细缝状孔隙,降低了储层的比表面积。氮气不溶于液态烃,因此抽提前后低温氮气吸附实验的吸附量变化大。甲烷易溶于液态烃,使得抽提前后甲烷等温吸附实验的吸附量变化不大。

(3)用未抽提的样品做等温吸附实验得到的含气量既包含了以吸附态存在的甲烷量,也包含了溶解在液态烃中的甲烷量。因此在对低成熟度页岩吸附气含量的研究中必须注意液态烃的影响。

参考文献:

[1] 邹才能.非常规油气地质[M].2版.北京:地质出版社,2013.
Zou Caineng.Unconventional petroleum geology[M].2nd ed.Beijing: Geological Publishing House,2013.

[2] Curtis J B.Fractured shale-gas systems[J].AAPG Bulletin,2002,86(11):1921-1938.

[3] Wang C C,Juang L C,Lee C K,et al.Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J].Journal of Colloid and Interface Science,2004,280(1):27-35.

[4] Aringhieri R.Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils[J].Clays and Clay Minerals,2004,52(6):700-704.

[5] Ross D J K,Bustin R M.The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J].Marine and Petroleum Geology,2009,26(6):916-927.

[6] 吉利明,邱军利,夏燕青,等.常见黏土矿物电镜扫描微孔孔隙特征与甲烷吸附性[J].石油学报,2012,33(2):249-256.
Ji Liming, Qiu Junli, Xia Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J].Acta Petrolei Sinica,2012,33(2):249-256.

[7] Loucks R G,Reed R M,Ruppel S C,et al.Morphology,genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale[J].Journal of Sedimentary Research,2009,79(12):848-861.

[8] Curtis M E,Cardott B J,Sondergeld C H,et al.Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J].International Journal of Coal Geology,2012,103:26-31.

[9] Modica C J,Lapierre S G.Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation; example from the Mowryshale in the Powder River Basin of Wyoming[J].AAPG Bulletin,2012,96(1):87-108.

[10] Jarvie D M,Jarvie B M,Weldon W D,et al.Components and processes impacting production success from unconventional shale resource systems[C].Manama,Bahrain;GEO-2012,10th Middle East Geosciences Conference and Exhibition,2012.

[11] Loucks R G,Reed R M,Ruppel S C,et al.Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J].AAPG Bulletin,2012,96(6):1071-1098.

[12] Curtis M E,Ambrose R J,Sondergeld C H,et al.Transmission and scanning electron microscopy investigation of pore connectivity of gas shale on the nano-scale[R].Texas,USA:SPE North American Unconventional Gas Conference and Exhibition,2011:14-17.

[13] Zhang T W,Ellis G S,Ruppel S C,et al.Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J].Organic Geochemistry,2012,47:120-131.

[14] 宋叙,王思波,曹涛涛,等.扬子地台寒武系泥页岩甲烷吸附特征[J].地质学报,2013,87(7):1041-1048.
Song Xu,Wang Sibao,Cao Taotao,et al.The methane adsorption features of Cambrian shales in the Yangtze Platform[J].Acta Geologica Sinica,2013,87(7):1041-1048.

[15] Hou Y G,He S,Yi J Z,et al.Effect of pore structure on methane sorption potential of shales[J].Petroleum Exploration and Development,2014,41(2):272-281.

[16] 毕赫,姜振学,李鹏,等.渝东南地区龙马溪组页岩吸附特征及其影响因素[J].天然气地球科学,2014,25(2):302-310.
Bi He,Jiang Zhenxue,Li Peng,et al.Adsorption characteristic and influence factors of Longmaxi shale in southeastern Chongqing[J].Natural Gas Geoscience,2014,25(2):302-310.

[17] 华超,马沛生,夏淑倩,等.甲烷在烃类中的溶解度规律分析[J].化学工业与工程,2002,19(6):405-410.
Hua Chao, Ma Peisheng, Xia Shuqian, et al. Analysis of the solubility of methane in hydrocarbon[J].Chemical Industry and Engineering,2002,19(6):405-410.

[18] 陈全红,李文厚,高永祥,等.鄂尔多斯盆地上三叠统延长组深湖沉积与油气聚集意义[J].中国科学: D 辑:地球科学,2007,37(S1):39-48.
Chen Quanhong,Li Wenhui,Gao Yongxiang,et al.The deep lacustrine sedimentary and its importance of oil-gas accumulation of Yanchang formation in Late Triassic of Ordos basin[J].Science in China Series D:Earth Science,2007,37(S1):39-48.

- Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2002, 21(1):46-49.
- [11] 刘建民,李阳,毕研鹏,等.应用驱油微观模拟实验技术研究储层剩余油微观分布特征[J].中国海上油气(地质),2000,14(1):51-54.
Liu Jianmin, Li Yang, Bi Yanpeng, et al. Research on the Microscopic distribution characteristics of Formation residual oil with the experiment of Oil-driven Micro-simulation [J]. China Offshore Oil and Gas (Geology), 2000, 14(1): 51-54.
- [12] 应凤祥,杨式升,张敏,等.激光扫描共聚焦显微镜研究储层孔隙结构[J].沉积学报,2002,20(1):75-79.
Ying Fengxiang, Yang Shisheng, Zhang Min, et al. Application of laser scanning confocal microscope to the measurement of pore texture in reservoirs [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(1): 75-79.
- [13] 孙先达,索丽敏,张民志,等.激光共聚焦扫描显微检测技术在大庆探区储层分析研究中的新进展[J].岩石学报,2005,21(5):1479-1488.
Sun Xianda, Suo Limin, Zhang Minzhi, et al. New progress of reservoir research by the technology of laser confocal scanning microscope analysis in the Daqing exploration area [J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21(5): 1479-1488.
- [14] Skauge A, Spildo K, Høiland L, et al. Theoretical and experimental evidence of different wettability classes [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 57(3/4): 321-333.
- [15] 贾丽华.用核磁共振技术研究特高含水期剩余油分布[J].油气田地面工程,2011,30(1):40-42.
Jia Lihua. Study of remaining oil distribution during the high water cut stage with nuclear magnetic resonance technology [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2011, 30(1): 40-42.
- [16] 刘红现,许长福,胡志明.用核磁共振技术研究剩余油微观分布[J].特种油气藏,2011,18(1):96-97.
Liu Hongxian, Xu Changfu, Hu Zhiming. Research on microcosmic remaining oil distribution by NMR [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2011, 18(1): 96-97.
- [17] 肖秋生,朱巨义.岩样核磁共振分析方法及其在油田勘探中的应用[J].石油实验地质,2009,31(1):97-100.
Xiao Qiusheng, Zhu Juyi. Analysis method of rock NMR and its application in oilfield exploration [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(1): 97-100.
- [18] 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 Shuheng, 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.
- [19] 郭公建,谷长春.水驱油孔隙动用规律的核磁共振实验研究[J].西安石油大学学报:自然科学版,2005,20(5):45-48.
Guo Gongjian, Gu Changchun. Experimental study of active pore distribution during water driving by using NMR [J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2005, 20(5): 45-48.
- [20] Toumelin E, Torres-Verdin C. Influence of oil saturation and wettability on rock resistivity measurements: a uniform pore-scale approach [C]. SPWLA 46th Annual Logging Symposium, 2005, 6:26-29.
- [21] Hürlimann M D, Venkataramanan L, Flaum C. The diffusion-spin relaxation time distribution function as an experimental probe to characterize fluid mixtures in porous media [J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(22): 10223-10232.
- [22] 曲岩涛,姜志敏,史京生,等.水驱油过程的核磁共振二维谱研究[J].波谱学杂志,2012,29(1):51-59.
Qu Yantao, Jiang Zhimin, Shi Jingsheng, et al. Water flooding studied by measuring NMR two-dimensional distribution function [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2012, 29(1): 51-59.

(编辑 黄娟)

(上接第 653 页)

- [19] 张文正,杨华,杨奕华,等.鄂尔多斯盆地长7优质烃源岩的岩石学、元素地球化学特征及发育环境[J].地球化学,2008,37(1):59-64.
Zhang Wenzheng, Yang Hua, Yang Yihua, et al. Petrology and element geochemistry and development environment of Yanchang Formation Chang-7 high quality source rocks in Ordos Basin [J]. Geochimica, 2008, 37(1): 59-64.
- [20] 张文正,杨华,解丽琴,等.鄂尔多斯盆地延长组长7优质烃源岩中超微化石的发现及意义[J].古生物学报,2011,50(1):109-117.
Zhang Wenzheng, Yang Hua, Xie Liqin, et al. Discovery of micro- and nano-fossils in high grade hydrocarbon source rocks of the Triassic Yanchang formation chang7 member in Ordos basin and its scientific significance [J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2011, 50(1): 109-117.
- [21] Ancell K L, Price H S, Ford W K. An investigation of the gas producing and storage mechanism of the Devonian shale at Cottageville field [R]. SPE 7938, 1979.
- [22] 蒋裕强,董大忠,漆麟,等.页岩气储层的基本特征及其评价[J].天然气工业,2010,30(10):7-12.
Jiang Yuqiang, Dong Dazhong, Qi Lin, et al. The basic characteristic and evaluation of shale reservoir [J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(10): 7-12.
- [23] Kuila U, Prasad M. Compositional controls on mudrock pore-size distribution: an example from Niobrara formation [C]. Texas, USA: Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, October, 8-10, 2012.
- [24] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [25] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, surface area, and porosity [M]. 2nd eds. London: Academic Press, 1982: 138-139.

(编辑 黄娟)