

基于流体吸入实验的页岩纳米孔隙连通性分析方法

张文涛^{1,2}, 胡文瑄¹, 鲍芳², 俞凌杰², 范明², 张庆珍²

(1. 南京大学 地球科学与工程学院 南京 210046;

2. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126)

摘要:提出了基于含示踪剂流体吸入实验的页岩连通性分析方法。通过真空吸入的方式使氯金酸钠溶液进入页岩孔隙中, 并使之转化为固态金, 将完成实验后的样品表面进行氩离子抛光处理, 并在场发射扫描电镜下观察金的分布, 可以获得页岩中连通孔隙在纳米尺度上的特征。根据四川盆地上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组 2 个岩心样品的实验结果, 认为其连通网络可分为三级系统。有机质内部孔隙连通性与孔隙发育程度有关, 喉道半径小, 流动效率不高。粒缘缝主要分布在颗粒矿物边缘、有机质与矿物之间以及片状黏土矿物边缘, 是流体流动的有利通道, 有机质孔通过粒缘缝相互连通。微裂缝的发育能够很好地改善页岩孔隙的连通性, 是流体流动的优势通道。页岩连通性具有各向异性, 页岩孔隙在平行层理方向的连通性大大优于垂直层理方向。

关键词:流体吸入; 连通性; 喉道; 粒缘缝; 微裂缝; 各向异性

中图分类号: TE135

文献标识码: A

A method for analyzing nanopore connectivity of shale using a fluid suction experiment

ZHANG Wentao^{1,2}, HU Wenxuan¹, BAO Fang², YU Lingjie², FAN Ming², ZHANG Qingzhen²

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210046, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: A method for analyzing the pore connectivity of shale based on a suction experiment of tracer fluid is presented. Sodium chloraurate solution is absorbed into shale pores which have been previously evacuated, and then the solute in the pores is converted to gold by heating. After the suction experiment, the sample surface is polished and analyzed with scanning electron microscopy, in order to get the characteristics of connected pores at the nano-scale. The results of two core samples from the Wufeng-Longmaxi formations in the Sichuan Basin show the connected network in shale could be divided into three parts. The interior connectivity of pores in organic matter is related to the density of pores, and organic matter normally has low flow efficiency because of narrow throat radius. Fractures distributed at grain boundaries such as minerals, organic matter and clay sheets are advantageous pathways, and organic pores are connected by grain boundaries. The development of micro-cracks/fractures, which have high permeability, could significantly improve shale connectivity. Shale pore connectivity has great anisotropy, which means connectivity parallel to bedding is much better than that vertical to bedding.

Key words: fluid suction; connectivity; pore throat; grain boundary fracture; micro fracture; anisotropy

富有机质页岩具有低孔低渗的特征, 其储集空间以几纳米至几十纳米的微孔、介孔为主, 在页岩气开采中通常需要采用水力压裂的方式在岩石中制造人工裂缝, 来沟通其中的纳米级微孔隙, 从而达到工业开采的需要。因此, 页岩中纳米孔隙网络的连通性好坏对其产能有很大的影响。目前对于页岩中孔隙连通性的研究成果较少, 研究方法主要有图像法和流体法 2 种^[1-7]。

图像法主要是借助纳米 CT、聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)等微观手段获得的图像来定量刻画连通孔隙区域。通过 FIB-SEM 三维图像观察, 有学者认为有机质孔隙通常具有良好的三维空间连通性^[8-10]。CURTIS 等^[11]分析了透射电镜和压汞法在孔隙连通性方面的应用, 并认为 Barnett 等页岩的连通喉道主要是 2 nm 左右的孔隙。KELLER 等^[12]利用 FIB-SEM、STEM 对 Opalinus 黏土岩的

收稿日期: 2020-01-08; 修订日期: 2020-04-13。

作者简介: 张文涛(1982—), 男, 副研究员, 主要从事页岩油气地质研究。E-mail: zhangwt.syky@sinopec.com。

基金项目: 国家自然科学基金(U1663202, 41690133)和国家油气重大专项(2017ZX05036002)联合资助。

孔隙结构进行了分析,指出在扫描电镜尺度下,孔隙的连通性较差,孔隙边缘或大孔的扩张是潜在的流体运移通道。赵斌等^[13]在 FIB-SEM 三维图像分析时,引入网络连通熵的概念来评价孔隙连通性,网络连通熵的增加代表了孔隙和喉道网络的连通性减小。孙亮等^[14]则在致密岩石 FIB-SEM 三维图像分析时采用了分级连通域的概念来表征页岩孔隙连通性,计算出不同连通域的孔隙占总孔隙的比例来反映连通性特征。根据其计算结果,在扫描电镜分辨率下,四川盆地五峰组—龙马溪组页岩的孔隙连通性很差,连通孔隙所占比例不足 22%。图像分析方法较为直观,但缺点是受图像分辨率的限制,一般只能分析直径大于十几个纳米至几十纳米的孔隙网络连通性,因此连通性往往很差,此外分析结果受所选择的分析区域的非均质性影响较大。

流体法是指通过向岩石中注入流体来分析其连通性。一种是通过吸入曲线和润湿性反映其连通特征。HU 等^[15]认为页岩的自吸斜率可以反映其连通性,孔隙连通性好的岩石中自吸斜率大于 0.5,而孔隙连通性差的岩石具有小于 0.5 的自吸斜率。吕海刚等^[16]对四川盆地龙马溪组不同直径的泥岩样品做了吸水实验,发现其吸水曲线基本一致,由此认为样品的孔隙发育均一且连通性较好。还有一类方法是向岩石中注入示踪流体,通过观测示踪流体在孔隙中的分布和流动路径来分析泥页岩连通性。HU 等在 2015 年^[17]和 2018 年^[18]的研究中采用多种方法研究页岩的渗吸特征、润湿性和连通性,借助非吸附性和吸附性的示踪剂的吸入和 LA-ICP-MS 分析,可以观察到样品中示踪剂平面分布,从而分析流体的优势运移路径。YANG 等^[19]通过对比研究不同吸附性能的示踪元素在孔隙中的流动规律,认为五峰组—龙马溪组页岩储层中亲水性孔隙普遍具有极低的孔隙连通性,导致示踪元素在距裂缝数毫米内普遍存在快速递减的现象。VEGA 等^[20-21]则通过向页岩中注入稀有气体,并借助 CT 分析稀有气体在其中的分布,来分析煤和页岩的连通性特征。受检测方法的限制,上述研究中主要是针对宏观尺度的分析,并没有对纳米级孔隙的连通特征进行分析。注入低熔点合金也被用于页岩连通孔隙的研究^[8,15,17,22-23],其优势在于能够在扫描电镜下观测注入物质的分布。该方法需要加载高压,对于致密的页岩来说,需要尽量避免次生裂缝的产生。

除此之外,还有学者通过压汞孔隙度和 GRI 孔隙度的比值作为孔隙连通率对东营凹陷的页岩

进行了分析,指出块状页岩、层状页岩、纹层状页岩的连通性依次变好,纹层状页岩 3.6 nm 喉道的孔隙连通率为 62.2%~100%,而块状页岩对应尺度的连通率则为 25.6%~65.4%^[24]。

尽管很多学者针对页岩的连通性开展了一系列的研究,但对于页岩中的连通模式仍认识不明确。在微米—纳米尺度上,主要的连通通道是什么,有机孔和无机孔之间如何连通等问题还没有确切的答案。本研究在前人工作的基础上提出了一种基于氯金酸钠流体吸入实验的页岩纳米孔隙连通性分析方法,重点分析页岩孔隙在纳米尺度下的连通性,并根据焦石坝和威远地区样品的实验结果探讨了五峰组—龙马溪组页岩的连通孔喉特征。

1 实验方法

实验的目的是要分析纳米尺度下的连通孔隙特征,因此需要用高分辨率扫描电镜对吸入流体后的样品进行观察。这要求被吸入的物质在样品中为固态形式且在扫描电镜下具有较高的识别度,因此本实验选择了氯金酸钠溶液作为被吸入的流体。氯金酸钠($\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 晶体中含 2 个水分子)可溶于乙醇、乙醚和水,常用于照相、医药、镀金以及玻璃和瓷器的着色剂。在加热条件下,氯金酸钠容易分解生成 AuCl_3 固体,而 AuCl_3 在光照或加热条件下可以继续分解生成更加稳定的固体金,便于在扫描电镜下进行分析。此外, Au 在泥页岩中是非常罕见的元素,由于其原子序数高,因此在扫描电镜背散射图像中衬度很高,比黄铁矿(FeS_2)还要明亮,具有很好的辨识度。查询得到氯金酸钠的晶胞体积为 $2\ 752.950\ \text{\AA}^3$ ^[25],换算得到等效球体直径为 1.7 nm,每个晶胞由多个分子构成,因此在溶液中单个氯金酸钠分子的直径远小于 1 nm,理论上通过自吸能够进入大部分的孔隙中。

图1为吸入实验所用的装置示意图,样品置于

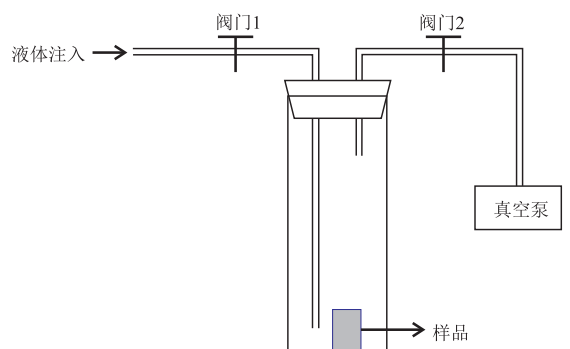


图 1 流体吸入装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of fluid suction device

用塞子密封的玻璃管中。在放入密闭玻璃管之前,对样品端面进行了抛光处理,并经过干燥除去样品中所含的水。首先将阀门1关闭,阀门2打开,利用导管连接的真空泵抽真空,目的是加快流体吸入的速度;抽完真空后,阀门2关闭,阀门1打开,流体从导管中进入玻璃管底部,通过自吸进入样品孔隙中;放置12 h以上,使溶液能够充分进入页岩孔隙中;随后将样品取出,用烘箱将样品烘干,氯金酸钠在受热条件下则转化为固态的三氯化金或单质金。实验后的样品先用砂纸去除表面层黏附的物质,然后进行机械抛光和氩离子抛光,以获得可观察的平整表面。最后用CT设备和场发射扫描电镜对样品中金的分布状况进行观察,以获得样品在微米—纳米级别的连通孔隙信息。

为便于观测,进行扫描电镜观察前样品表面未进行喷镀处理,采用2~5 kV的低电压以减少样品不导电引起的电荷积累的影响,所采用的设备为Helios 650型双束扫描电镜,该设备可观察到大小

在5 nm左右的孔隙特征。

2 样品及实验结果

2.1 样品信息

选择了四川盆地威远地区和焦石坝地区2口钻井的五峰组—龙马溪组黑色页岩岩心样品作为实验样品。样品的基本信息见表1,2块样品的TOC含量和孔隙度较为接近,但样品WY11-9-8的现今埋深较深。从全岩X衍射分析结果来看,2块样品矿物均以石英和黏土为主,但样品WY11-9-8中还含有20%的白云石(表1)。

扫描电镜分析结果显示(图2),2块样品中有有机质孔均非常发育,是主要的孔隙类型。不同有机质颗粒的孔隙发育程度存在差异,有的有机质孔隙密度大,呈海绵状或蜂窝状,孔隙大小从几纳米至上百纳米不等;部分有机质中则只可见少量的孔隙发育。无机孔主要包括粒内孔和粒间孔。粒内孔含量较少,主要是碳酸盐等矿物内的溶蚀孔

表1 实验样品基本信息

Table 1 Basic sample information

样品号	地区	深度/m	w(TOC)/%	孔隙度/%	视密度/(g·mL ⁻¹)	矿物组成/%							
						黏土	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿	硬石膏
WY11-9-8	威远	3 755.50	4.34	7.69	2.57	28	41		1	6	20	4	
JY11-13	焦石坝	2 325.35	4.10	6.75	2.55	41	40	1	5	3	5	4	1

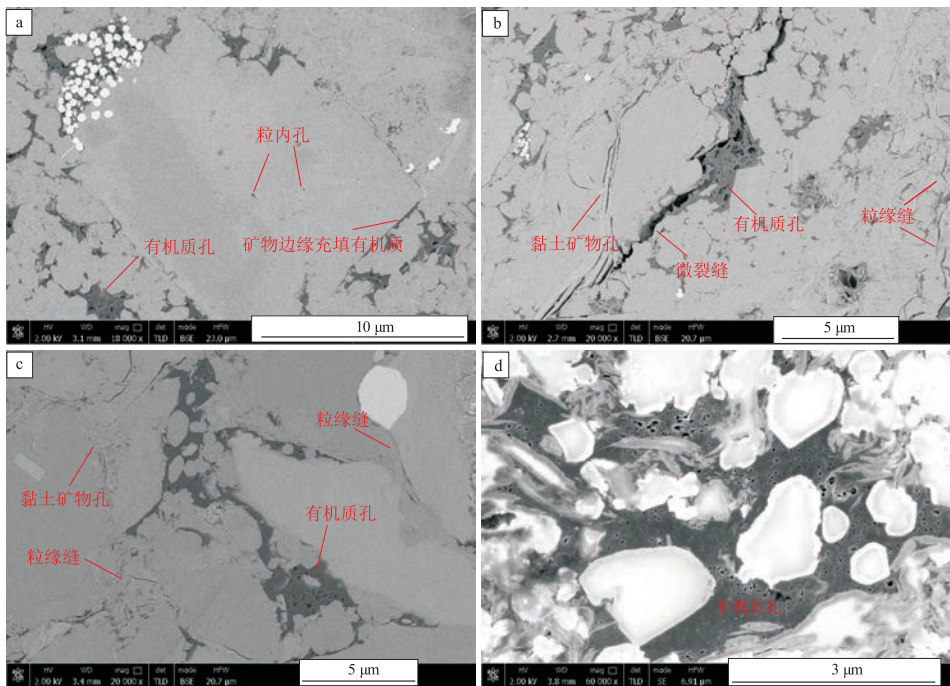


图2 扫描电镜下实验样品的孔隙特征

a,b.样品 WY11-9-8;c,d.样品 JY11-13

Fig.2 Characteristics of pores in samples using SEM

(图 2a)。粒间孔既包括片状黏土矿物间孔隙,也包括石英、碳酸盐等颗粒矿物边缘孔/缝。WY11-9-8 样品中含较多的白云石,这些白云石的周缘常见粒缘缝,缝内可见充填的沥青有机质,在有些部位粒缘缝和充填的有机质由于灰度相差不大而较难区分(图 2a-b)。

2.2 实验结果

图 3 和图 4 分别为吸入实验完成后,样品 WY11-9-8 和 JY11-13 的扫描电镜分析结果。图像中按灰度值从高至低分别为金、黄铁矿、碳酸盐、石英和黏土等基质矿物、有机质、孔隙。亮度最高

的为孔缝中吸入的金,具有很好的区分度,有机质显示为深灰色,孔隙则为接近黑色。

可以看到,金主要充填在微裂缝和矿物粒间孔/缝中,其次在部分的有机孔中。部分的有机孔中未见充填的金,可能有两方面的原因:一是有机质孔主要以几纳米至几十纳米的微介孔为主,相对于孔径更大的无机矿物粒间孔连通性更差,因此流体更难进入;二是吸入的氯金酸钠溶液具有亲水性,而有机质孔表面通常认为是亲油而疏水的,因此溶液优先进入无机孔中。尽管仍有部分孔隙中未见金的充填,但充填了金的孔缝代表了流体的优

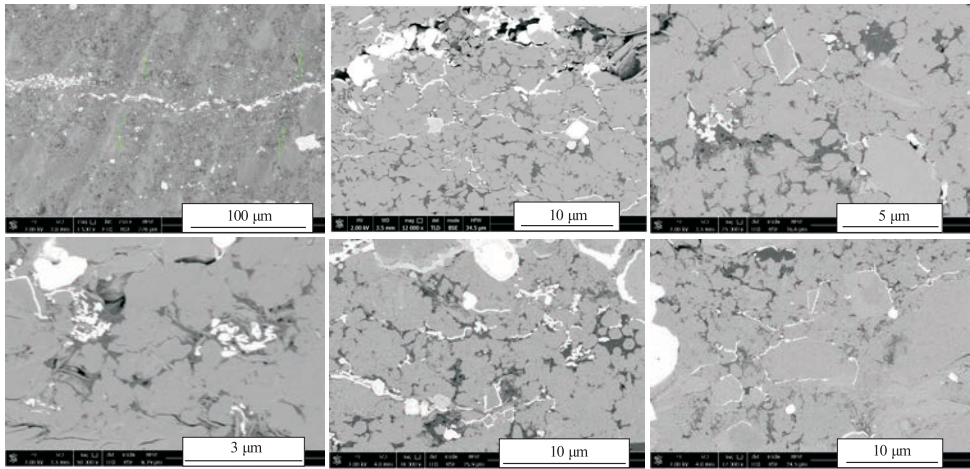


图 3 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩样品 WY11-9-8 的连通孔隙特征

Fig.3 Characteristics of connected pores in sample WY11-9-8 in Wufeng-Longmaxi formations in Sichuan Basin

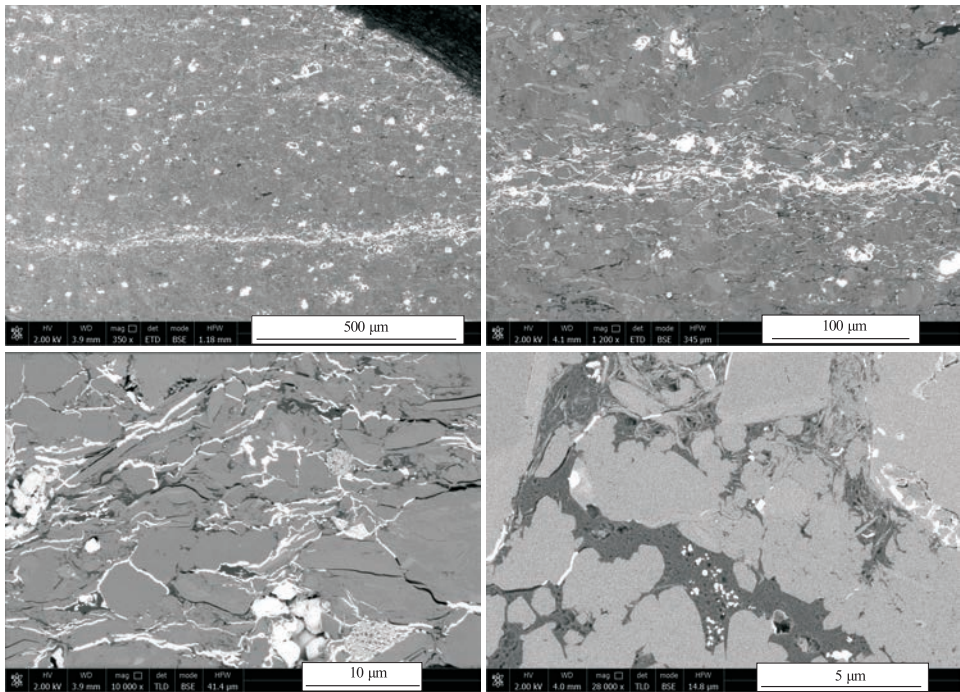


图 4 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩样品 JY11-13 的连通孔隙特征

Fig.4 Characteristics of connected pores in sample JY11-13 in Wufeng-Longmaxi formations in Sichuan Basin

势通道,因此通过分析充填的金的分布能够获得页岩中孔隙连通性的相关信息。

借助大面积扫描电镜图像分析技术,获得了边长为 180 μm 区域的高分辨率图像,并利用 Avizo 图像处理软件统计了样品 WY11-9-8 和 JY11-13 中金的面孔率,其值分别为 1.47% 和 1.85%。该面孔率的值比 2 个样品的孔隙度(分别为 6.75% 和 7.69%)要小得多,一方面是由于部分孔隙中无金的充填,另一方面是由于图像的像素分辨率为 9 nm,因此该面孔率仅统计了该分辨率范围内的可见孔隙,微孔和部分介孔未统计在内。

3 讨论

3.1 页岩连通孔隙网络结构

从图 3,图 4 的扫描电镜分析结果来看,吸入前并不明显的粒缘缝由于吸入的高衬度的金而凸显出来。粒缘缝的分布位置广泛,主要包括以下几种类型:碳酸盐矿物边缘、石英矿物边缘、黄铁矿边缘、片状黏土矿物边缘、有机质与矿物接触边缘。从图 3,图 4 来看,碳酸盐矿物相比其他矿物似乎更容易形成粒缘缝,这可能是由于在富有机质页岩的生烃过程中形成的有机酸使得地层流体为弱酸性,碳酸盐矿物相比石英等更容易发生溶蚀作用^[26]。通过测量,这些粒缘缝的宽度一般大于 100 nm。氮气吸附等多种实验分析的结果都显示,五峰组—龙马溪组页岩中的孔隙主要是 50 nm 以下的微孔和介孔,孔径的峰值一般在 2~10 nm 之间^[27-32]。显然,流体在粒缘缝中明显具有更好的流动性,鉴于粒缘缝的普遍存在,粒缘缝也是页岩中最有利的连通通道。

在扫描电镜图像中还可可见少量的微裂缝平行层理分布,由于沟通性好,这些微裂缝中普遍可见金的充填。而且距离微裂缝近的区域,粒缘缝和其他类型孔隙中金分布明显好于距离裂缝较远的区域。大体上,在微裂缝两侧各 50 μm 范围内,连通性明显较好一些,超过这一距离,则金的分布明显减少。这说明微裂缝的存在对于页岩孔隙的连通性有明显的改善作用。

有机质孔内部的连通性与其孔隙发育程度有关。图 5 为 WY11-9-8 样品不同微区的 FIB-SEM 三维微观结构。图 5a 区域有机质内孔隙非常发育,其内部连通性也较好,而图 5b 区域多数有机质内发育少量孔隙,则其有机质孔隙内部连通性也较差,见较多不连通的孔隙(图像分辨率范围内)。从吸入实验的结果来看,仅有部分有机质孔隙内见金的分布,除了润湿性的影响之外,也说明部分有机孔内部的连通喉道较窄,可能主要分布在 10 nm 以下,流体不容易进入。而被金充填的有机孔多具有较好的面孔率,且这部分有机质往往与粒缘缝相连,流体通过粒缘缝进入到有机质孔中。

综合以上分析,认为四川盆地龙马溪组富有机质页岩中的连通网络可分为 3 个级别,即微裂缝、粒缘缝、有机质孔和粒内孔。有机质内部孔隙的连通性受孔隙发育程度的影响。即使有机质内部孔隙非常发育,但由于以微孔和介孔为主,连通喉道大小主要在 10 nm,因此 CH_4 在其内部的流动效率并不高。由于有机质主要以细小颗粒的形式散布在矿物之间,因此有机孔需要通过粒缘缝相互连通。而微裂缝则具有更高的渗透性,烃类流体进入到粒缘缝网络后,将优先通过与之连接的微裂缝运

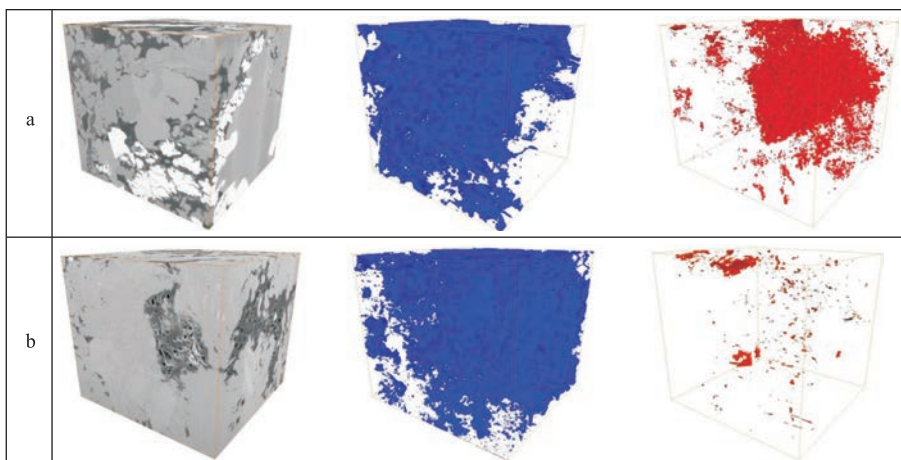


图 5 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩样品 WY11-9-8 的 FIB-SEM 三维微观结构
蓝色为提取的有机质,红色为提取的孔隙

移到更远的距离。

3.2 孔隙连通性的各向异性

吸入实验后的样品扫描电镜观察结果显示,页岩在平行层理方向的连通性远好于垂直层理方向,流体主要沿裂缝进入样品中,其分布范围约在以裂缝为中心的 100 μm 范围内(图 3,图 4)。而在远离裂缝的基质部分,流体很难进入。由此可以看出,流体在页岩孔缝中运移的距离有限,随运移路径长度的增加,运移效率快速下降。这一结果与前人的认识是一致的,一般认为,页岩在平行层理方向的渗透率比垂直方向要高得多,这也能反映出在不同方向上的连通性具有很强的各向异性。

比较吸入实验前后的扫描电镜图像可以发现,对所研究的样品来说,在吸入实验之前除了顺层分布的微裂缝之外并未表现出明显的定向性(图 2),但吸入实验之后的样品中,金的分布则体现出了明显的沿层理方向的定向分布。比如在很多的石英颗粒边缘位置,在沿层理方向见金的充填,在垂直层理方向则金的分布较少(图 3,图 4)。但碳酸盐矿物有所不同,其 4 个方向的颗粒边缘常常均看到有金的充填。从这一角度来说,碳酸盐颗粒边缘裂缝一定程度上起到了垂向沟通的作用。

4 结论

(1)扫描电镜观察结果表明,通过氯金酸钠溶液吸入实验方法,可以获取优势连通孔喉的特征,能够用于纳米尺度的页岩孔隙连通性研究。

(2)四川盆地上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组页岩的孔隙连通网络可分为 3 个级别。其中微裂缝是烃类流通的“高速公路”,微裂缝的发育程度能够大大改善页岩孔隙连通性。粒缘缝是流体运移的优势通道,起到了连接有机质孔的作用。有机质孔内部连通性与孔隙发育程度相关,连通喉道一般在 10 nm 以下。

(3)研究区页岩样品的孔隙连通性具有很强的各向异性。流体在平行层理方向连通性较好,并能通过微裂缝和粒缘缝连通较远的距离。但在垂直层理方向上连通性较差,流体运移要困难得多。

参考文献:

[1] 张艳,张春雷,阎娜,等.基于贝叶斯分类的图像分析方法在孔隙结构参数表征中的应用:以姬塬油田长 9 油层组为例[J].油气地质与采收率,2018,25(3):61-67,76.
ZHANG Yan, ZHANG Chunlei, YAN Na, et al. Application of image analysis based on Bayesian classification in characterization of pore structure parameters: a case study of Chang9 oil layer in

Jiyuan Oilfield [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2018, 25(3): 61-67, 76.

[2] 王濡岳,尹帅,龚大建,等.下寒武统页岩孔隙结构与分形特征[J].断块油气田,2018,25(5):589-592.
WANG Ruyue, YIN Shuai, GONG Dajian, et al. Pore structure and fractal characteristics of Lower Cambrian shales [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2018, 25(5): 589-592.

[3] 肖佃师,赵仁文,杨潇,等.海相页岩气储层孔隙表征、分类及贡献[J].石油与天然气地质,2019,40(6):1215-1225.
XIAO Dianshi, ZHAO Renwen, YANG Xiao, et al. Characterization, classification and contribution of marine shale gas reservoirs [J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(6): 1215-1225.

[4] 欧阳思琪,孙卫,黄何鑫.多方法协同表征特低渗砂岩储层全孔径孔隙结构:以鄂尔多斯盆地合水地区砂岩储层为例[J].石油实验地质,2018,40(4):595-604.
OUYANG Siqi, SUN Wei, HUANG Hexing. Multi-method synergistic characterization of total pore structure of extra-low permeability sandstone reservoirs: case study of the Heshui area of Ordos Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2018, 40(4): 595-604.

[5] 赵日新,卢双舫,薛海涛,等.扫描电镜分析参数对定量评价页岩微观孔隙的影响[J].石油与天然气地质,2019,40(5):1141-1154.
ZHAO Rixin, LU Shuangfang, XUE Haitao, et al. Effect of SEM parameters on quantitative evaluation of shale micropores [J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(5): 1141-1154.

[6] 孙超,姚素平.页岩油储层孔隙发育特征及表征方法[J].油气地质与采收率,2019,26(1):153-164.
SUN Chao, YAO Suping. Pore structure and characterization methods of shale oil reservoir [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2019, 26(1): 153-164.

[7] 马海洋,夏遵义,温庆志,等.渤海湾盆地沾化凹陷页岩微观孔隙特征实验研究[J].石油实验地质,2019,41(1):149-156.
MA Haiyang, XIA Zunyi, WEN Qingzhi, et al. Micro-pore characteristics of shale in Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2019, 41(1): 149-156.

[8] 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, 15(4): 577-591.

[9] KLAVER J M, SCHMATZ J, KROOSS B, et al. Porosity and pore connectivity in immature and artificially matured source rock using BIB-SEM, WMI and MIP [C]//Proceedings of the Fifth EAGE Shale Workshop. [s.l.]: European Association of Geoscientists & Engineers, 2016.

[10] KING H E Jr, EBERLE A P R, WALTERS C C, et al. Pore architecture and connectivity in gas shale [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1375-1390.

[11] CURTIS M E, AMBROSE R J, SONDERGELD C H, et al. Transmission and scanning electron microscopy investigation of pore connectivity of gas shales on the nanoscale [C]//North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. The Woodlands,

- TX, USA; SPE, 2011.
- [12] KELLER L M, SCHUETZ P, ERNI R, et al. Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus Clay[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2013, 170: 83-94.
- [13] 赵斌, 尚彦军. 基于复杂网络理论的页岩纳米孔隙连通性表征[J]. *工程地质学报*, 2018, 26(2): 504-509.
ZHAO Bin, SHANG Yanjun. Characterizing connectivity of nano-sized pores of shale based on complex network theory[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2018, 26(2): 504-509.
- [14] 孙亮, 王晓琦, 金旭, 等. 微纳米孔隙空间三维表征与连通性定量分析[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(3): 490-498.
SUN Liang, WANG Xiaoqi, JIN Xu, et al. Three dimensional characterization and quantitative connectivity analysis of micro/nano pore space[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(3): 490-498.
- [15] HU Qinhong, EWING R P, DULTZ S. Low pore connectivity in natural rock[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 133: 76-83.
- [16] 吕海刚, 于萍, 闫建萍, 等. 四川盆地志留系龙马溪组泥页岩吸水模拟实验及对孔隙连通性的指示意义[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(8): 1556-1562.
LÜ Haigang, YU Ping, YAN Jianping, et al. Experimental investigation of water absorption and its significance on pore network connectivity in mudstone from Silurian Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(8): 1556-1562.
- [17] HU Qinhong, EWING R P, ROWE H D. Low nanopore connectivity limits gas production in Barnett Formation[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2015, 120(12): 8073-8087.
- [18] 胡钦红, 刘惠民, 黎茂稳, 等. 东营凹陷沙河街组页岩油储集层润湿性、孔隙连通性和流体一示踪剂运移[J]. *石油学报*, 2018, 39(3): 278-289.
HU Qinhong, LIU Huimin, LI Maowen, et al. Wettability, pore connectivity and fluid-tracer migration in shale oil reservoirs of Paleogene Shahejie Formation in Dongying Sag of Bohai Bay Basin, East China[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(3): 278-289.
- [19] YANG Rui, HAO Fang, HE Sheng, et al. Experimental investigations on the geometry and connectivity of pore space in organic-rich Wufeng and Longmaxi shales[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 84: 225-242.
- [20] VEGA B, DUTTA A, KOVSCEK A R. CT imaging of low-permeability, dual-porosity systems using high X-ray contrast gas[J]. *Transport in Porous Media*, 2014, 101(1): 81-97.
- [21] MAYO S, JOSH M, NESTERETS Y, et al. Quantitative micro-porosity characterization using synchrotron micro-CT and xenon K-edge subtraction in sandstones, carbonates, shales and coal[J]. *Fuel*, 2015, 154: 167-173.
- [22] HILDENBRAND A, URAI J L. Investigation of the morphology of pore space in mudstones: first results[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2003, 20(10): 1185-1200.
- [23] DESBOIS G, URAI J L, HEMES S, et al. Multi-scale analysis of porosity in diagenetically altered reservoir sandstone from the Permian Rotliegend (Germany)[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 140: 128-148.
- [24] 张林彦, 包友书, 习成威. 东营凹陷古近系泥页岩孔隙结构特征及连通性[J]. *新疆石油地质*, 2018, 39(2): 134-139.
ZHANG Linyan, BAO Youshu, XI Chengwei. Pore structure characteristics and pore connectivity of Paleogene shales in Dongying Depression[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2018, 39(2): 134-139.
- [25] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. The materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. *AIP Materials*, 2013, 1: 1-11.
- [26] BARTH T, RIIS M. Interactions between organic acids anions in formation waters and reservoir mineral phases[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(4/6): 455-482.
- [27] ZHANG Wentao, HU Wenxuan, BORJIGIN Tenger, et al. Pore characteristics of different organic matter in black shale: a case study of the Wufeng - Longmaxi formation in the southeast Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 111: 33-43.
- [28] ZHAO Jianhua, JIN Zhijun, JIN Zhenkui, et al. Nano-scale pore characteristics of organic-rich Wufeng and Longmaxi shales in the Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(9): 6721-6731.
- [29] YANG Rui, HE Sheng, YI Jizheng, et al. Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng - Longmaxi shale from Jiaoshiba area, Sichuan Basin: investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 70: 27-45.
- [30] 蒲泊伶, 董大忠, 耳闯, 等. 川南地区龙马溪组页岩有利储层发育特征及其影响因素[J]. *天然气工业*, 2013, 33(12): 41-47.
PU Boling, DONG Dazhong, ER Chuang, et al. Favorable reservoir characteristics of the Longmaxi shale in the southern Sichuan Basin and their influencing factors[J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(12): 41-47.
- [31] 何陈诚, 何生, 郭旭升, 等. 焦石坝区块五峰组与龙马溪组一段页岩有机孔隙结构差异性[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(3): 472-484.
HE Chencheng, HE Sheng, GUO Xusheng, et al. Structural differences in organic pores between shales of the Wufeng Formation and of the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiba Block, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(3): 472-484.
- [32] 葛明娜, 庞飞, 包书景. 贵州遵义五峰组—龙马溪组页岩微观孔隙特征及其对含气性控制: 以安页1井为例[J]. *石油实验地质*, 2019, 41(1): 23-30.
GE Mingna, PANG Fei, BAO Shujing. Micro pore characteristics of Wufeng-Longmaxi shale and their control on gas content: a case study of well Anye 1 in Zunyi area, Guizhou Province[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2019, 41(1): 23-30.