

核磁共振技术在页岩油气储层评价中的应用

孙中良^{1,2,3,4}, 李志明^{1,2,3,4}, 申宝剑^{1,2,3,4}, 祝庆敏^{1,2,3,4}, 李楚雄^{1,2,3,4}

1. 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;

2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126;

3. 国家能源页岩油研发中心, 江苏 无锡 214126;

4. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126

摘要:自非常规油气业务开展以来,核磁共振技术因其无损、灵敏、快速等优点,已发展为页岩油气储层评价的重要技术方法之一。该文从核磁共振技术的实验原理出发,着重综述了目前核磁共振技术在全尺度一体化表征页岩孔缝分布、孔隙度、孔隙润湿性、流体可动性及流体分类等页岩油气储层研究难点方面的应用。除此之外,在描述水的迁移、甲烷吸附和解吸以及二氧化碳置换等流体行为,获取有机质信息、油页岩界面面积,判断有机孔、无机孔,分析孔隙连通性,获取高黏性沥青和干酪根有关信息等方面的应用也做了简单介绍。最后分析了核磁共振分析技术目前存在的不足以及在页岩储层评价中的发展趋势。

关键词:核磁共振;页岩储层;孔缝分布;孔隙度;润湿性;流体可动性

中图分类号:TE122.24

文献标识码:A

NMR technology in reservoir evaluation for shale oil and gas

SUN Zhongliang^{1,2,3,4}, LI Zhiming^{1,2,3,4}, SHEN Baojian^{1,2,3,4}, ZHU Qingmin^{1,2,3,4}, LI Chuxiong^{1,2,3,4}

1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. State Energy Center for Shale Oil Research and Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

4. Key Laboratory of Hydrocarbon Accumulation Mechanism, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China

Abstract: Since the development of unconventional oil and gas business, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technology has been gradually applied in the evaluation for unconventional reservoirs due to the merits such as nondestructive, sensitive and fast, this technology has become one of the important methods in shale oil and gas reservoir evaluation. Therefore, based on the experimental principle of NMR technology, this paper focuses on the applications of NMR technology in the full-scale integrated characterization of pore and fracture distribution, characterization of shale porosity, pore wettability, fluid mobility and fluid classification, etc. In addition, the applications of NMR in describing water migration, methane adsorption and desorption, carbon dioxide displacement and other fluid behaviors, obtaining organic matter information, oil shale interface area, determining organic pores and inorganic pores, analyzing pore connectivity, and obtaining information about high-viscosity asphalt and kerogen are also briefly reviewed. Finally, the shortcomings of NMR and the development trend of NMR in shale reservoir evaluation are analyzed.

Key words: Nuclear Magnetic Resonance (NMR); shale reservoir; distribution of pores and cracks; porosity; wettability; fluid mobility

自页岩油气业务开展以来,众多实验方法和先进技术应用到储层评价研究中,使对页岩油气的地质认识发生重大而深刻的变化。对于页岩油气储层孔隙表征方法,目前主要可以分为三类:(1)图像表征技术,主要包括电子显微镜、场发射扫描电

子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、环境扫描电子显微镜(ESEM)等;(2)流体注入技术,主要包括高压压汞(MICP)、气体吸附(如甲烷吸附、CO₂吸附、低温氮气吸附)等;(3)非流体注入技术,主要包括小角和超小角X射线(中子)散射

收稿日期:2021-09-09;修订日期:2022-07-29。

作者简介:孙中良(1993—),男,硕士,工程师,从事页岩油气地质研究。E-mail:sunzh18188.syky@sinopec.com。

通信作者:李志明(1968—),男,博士,研究员,从事油气地球化学、页岩油气地质研究。E-mail:lizm.syky@sinopec.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(42090022)和中国石化科技开发部项目(P20049-1)联合资助。

(SAXS/USAXS;SANS/USANS)、核磁共振(NMR)、微纳米 CT 等^[1]。其中,图像表征技术可以最为直观地观察孔隙图像,也可以对孔隙度和孔径分布等参数进行定量评价;高压压汞技术、气体吸附技术、核磁共振技术以及小角/超小角中子散射技术则是首先假设出理论模型,然后对假设的理论模型进行计算,以此来对页岩的孔隙特征如孔隙大小、分布、比表面积和体积等进行评价;小角和超小角 X 射线(中子)散射、核磁共振、微米/纳米 CT 等方法可以对样品进行无损性分析。当然,这些表征技术也存在一定的局限性。例如,低温氮气吸附技术不能精确表征页岩中的微裂缝以及直径较大的孔隙;高压压汞实验对页岩的微小孔隙表征效果较差,因为在较高压力下,汞的侵入会导致泥页岩微小孔隙遭到破坏;FE-SEM 的观测视域较为局限,很难反映孔隙和微裂隙的整体特征^[2-6]。

目前,核磁共振技术由于对样品要求较低,可对样品进行无损分析并且具有测量尺度大、测试精度高等优势,越来越多地受到研究者的关注。核磁共振应用到储层评价中最早可追溯到 1956 年^[7],随着研究的进行与技术的进步,核磁共振已广泛应用于传统储层的含油气饱和度、孔隙度、渗透率等方向的评价中^[8-17]。近年来随着研究重点向页岩油气转移,许多学者也尝试着将核磁共振技术应用到非常规油气的储层评价。与常规储层的孔隙特征较为简单、流体特征反映的核磁信号易于表达不同,在页岩储层中孔隙多以纳米级孔隙为主,根据孔隙成因不同又可将孔隙分为有机孔和无机孔,并且孔隙中赋存有富含氢的有机质,这些因素会导致氢核产生更多的相互作用,使核磁共振的应用更加困难。本文结合众多学者的研究进展,对核磁共振技术在页岩储层评价中的应用进行总结,并结合目前研究趋势,对未来核磁共振技术的应用进行展望。

1 核磁共振实验原理

由于质子的共振时间较长,且油气中含有较多的氢原子,因此核磁共振在油气储层评价中有着较

好的应用。工作原理为:首先流体中的氢质子在恒定磁场 B_0 下整齐排列,自旋轴的方向平行于磁场,然后用射频(RF)脉冲使排列好的质子倾斜,产生垂直于 B_0 方向的振荡磁场 B_1 ,氢质子的自旋轴也会随之发生变化(图 1);之后,停止无线电频率并收集原始数据(系统中所有松弛分量的总和),重复多次,采用反演的方法对原始数据进行处理,找出可能的最佳结果,得到衰减曲线^[18]。目前较为常用的回波序列为 CPMG 序列^[19],即在最初的 90° 脉冲后,每 2τ 重复一系列 180° 脉冲产生多个回声。自旋轴恢复到原始状态时所需要的时间则被定义为弛豫时间。根据物理意义的不同,弛豫时间可分为纵向弛豫时间(T_1)和横向弛豫时间(T_2)^[20]。由于核磁共振实验的测量速度较快,而纵向弛豫时间 T_1 的测试时间相对较长,因此在测试过程中常采用横向弛豫时间 T_2 来表征多孔介质流体的赋存特征。横向弛豫时间 T_2 主要由体积弛豫时间、扩散弛豫时间及表面弛豫时间组成,公式为:

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

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{D(\gamma G T_E)^2}{12} \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_{2S}} = \rho \frac{S}{V} = \rho \frac{F}{r} \quad (3)$$

式(1)中: T_{2B} 为体积弛豫时间,ms,是流体的固有属性,受流体的物理属性(如黏度和化学成分)的控制; T_{2D} 为扩散弛豫时间,ms,是一种相位不相干性弛豫,它只影响 T_2 ,为质子自旋通过由颗粒表面和孔隙流体之间的磁化率对比产生的强内部场梯度扩散; T_{2S} 为表面弛豫时间,ms,其发生在流固界面,弛豫时间长短取决于质子与表面碰撞的频率。式(2)中: D 为分子扩散系数, m^2/s ; γ 为质子的旋磁比,MHz/T; T_E 是 CPMG 序列中使用的回波间隔,s; G 为磁场梯度,Gs/cm。式(3)中: S 为岩石孔隙总表面积, μm^2 ; ρ 为岩石的横向表面弛豫强度,

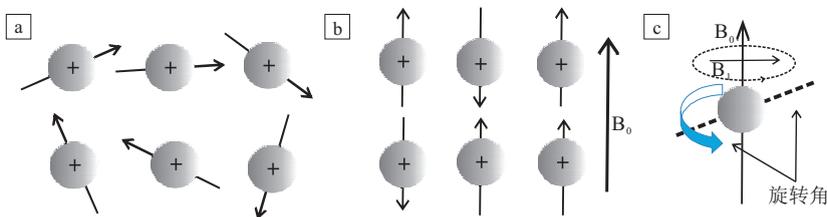


图 1 核磁共振中氢质子在磁场中的变化

Fig.1 Changes of hydrogen protons in magnetic fields in NMR

$\mu\text{m}/\text{ms}$; V 为孔隙体积, μm^3 ; F 为几何形状因子, 对球状孔隙 $F=3$, 对柱状管道 $F=2$; r 为孔喉半径, μm 。

由于 T_{2B} 对于水和石油的模拟通常等于 2~3 s, 远远大于表面弛豫时间(毫秒量级)^[21], 因此 T_{2B} 在 NMR 测量中通常可以忽略。此外, 当磁场非常均匀且回波间距 T_E 足够短时, 实验室 NMR 测量中的弥散弛豫时间也可以忽略不计^[22]。因此可将式(1)简化为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} = \rho \frac{S}{V} = \rho \frac{F}{r} \quad (4)$$

由式(4)可以看出, 岩石横向弛豫时间 T_2 与比表面呈负相关, 与孔径呈正相关: 比表面越大, 则其 T_2 弛豫时间越小; 孔径越小, T_2 弛豫时间越小。样品孔隙流体总量决定了核磁共振信号的强弱, 可反映饱和岩样的孔隙度特征; 岩石表面对孔隙流体作用力的大小也可决定 T_2 弛豫时间的长短, 作用力越小, 则 T_2 弛豫时间越长。

2 核磁共振在页岩储层评价中的应用

2.1 全尺度表征孔缝分布

孔隙大小及分布特征是评价页岩储层的重要组成部分。目前较为普遍的研究方法为运用高压压汞及低温氮气吸附两种实验进行分析, 或采取两种实验结合, 选取各实验的评价优势段进行拼接, 来进行全尺度孔隙评价^[23]。在如何运用核磁共振技术评价孔隙大小上, BROWNSTEIN 等^[24]首先讨论了饱和多孔介质中核磁共振弛豫时间与孔隙大小的关系, 并利用水的体积扩散系数, 根据扩散方程计算了孔隙的大小。由式(4)可以看出, 孔隙分布可由弛豫时间 T_2 的分布特征来计算, 而计算的关键在于如何确定岩心表面弛豫强度 ρ 。前人研究中, 有学者将岩心孔隙的形状视为圆柱体, 因此岩心形状因子 F 为 2^[25], 以其他实验(如高压压汞)为基准进行孔隙分布匹配, 确定核磁共振实验中岩心表面弛豫强度 ρ , 但这种方法计算得出的表面弛豫强度有时会有很大的误差^[26]。表面弛豫强度 ρ 也可通过一维或二维核磁中计算的 T_2 弛豫时间以及比表面积, 通过式(4)来计算^[27]。一维核磁可以计算页岩的总表面积及总体积, 以此来计算比表面积, 进而估算页岩的表面弛豫强度^[27]。二维核磁可以提取不同孔隙大小的局部比表面积^[28], 但依赖于预设参数的选择。

此外, 由于当岩心选定后, 岩心的表面弛豫率 ρ

与孔隙形状因子 F 均为固定值, 可近似看作是常数, 因此也可通过确定一个转换系数 C , 即 $C=1/\rho F$, 求得 C 值后即可将核磁共振 T_2 谱换算为孔隙半径分布图。公言杰等^[29]采用高压压汞技术与核磁共振技术结合的方法计算转换系数 C 值, 首先通过高压压汞实验获得孔喉半径与孔体积关系的分布曲线, 同时对同一样品进行核磁实验, 获得弛豫时间与孔喉分布曲线, 设计算法, 计算不同系数 C 条件下通过核磁共振与高压压汞实验计算得到的孔喉分布曲线差值绝对值, 选取差值最小对应 C 值作为最终求取的 C 系数。但此种方法计算的 C 值精度依赖于样品孔隙特征、压汞测试精度以及设计算法的合理性。郎东江等^[30]利用已知孔径范围的分子筛作为标准样品, 用分子真空泵对该样品进行抽真空并加压饱和水, 然后测试分子筛样品的核磁共振 T_2 谱特征, 开展实验确定转换系数 C , 此种方法适用于孔隙结构单一且较为均质的样品。目前如何提高核磁共振表征孔隙分布的精度, 仍是学者们致力解决的问题。

由于核磁共振技术的测试孔径范围较广, 相对于氮气吸附、小角散射、高压压汞等实验均有较大的优势; 且对样品要求较低, 极适用于易于破碎的页岩样品。同时, 目前的研究中, 还没有较好的实验方法可对页岩的孔、缝进行一体化表征, 而核磁共振技术可根据峰谱图特征同时判断孔隙及裂缝大小。大量实验结果表明, 砂岩在饱和水状态下的 T_2 谱一般呈双峰态分布, 而裂缝和溶洞发育的火山岩和碳酸盐岩储层 T_2 谱一般呈三峰态分布, T_2 弛豫时间最长的右峰对应溶洞或裂缝中的流体核磁共振信号。页岩储层普遍为微纳米孔隙, 弛豫时间 T_2 值普遍偏低且多呈单峰或双峰分布, 当有裂缝存在时, 会产生弛豫时间较大的第三峰。LU 等^[31]运用纳米 CT 及核磁共振技术, 分析不同裂缝宽度条件下孔隙和裂缝的弛豫时间变化, 得出裂缝宽度越小, 与之对应弛豫时间 T_2 也随之衰减, 同时由于扩散耦合作用, 相应的孔隙弛豫时间也会减小(图 2)。因此, 当页岩有裂缝存在时, 可能会导致孔隙的孔体积评价偏小。但 FORDHAM 等^[32]的研究表明, 样品表面弛豫强度的改变会影响扩散耦合作用, 因此在全尺度表征孔缝特征时, 还应考虑样品表面弛豫强度的大小。

2.2 孔隙度测试

根据核磁共振工作原理, 核磁共振信号的强弱取决于样品孔隙流体总量, 所以在核磁共振中, 质子核磁共振测量的振幅与孔隙空间中的氢含量成

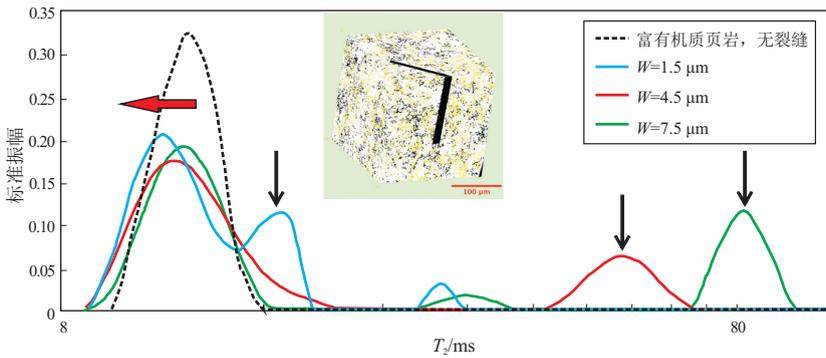


图 2 页岩在核磁共振下的 T_2 谱图特征^[31]

富有机质页岩样品,包括无平面缝和有平面缝(缝宽分布为 1.5,4.5,7.5 μm);红色箭头表示
随裂缝宽度减小, T_2 峰谱图左移,黑色箭头表示裂缝与孔隙存在扩散耦合作用

Fig.2 Characteristics of T_2 spectra of shale under NMR

正相关关系^[33]。因此,以已知流体体积的磁化强度为标准,比较试样在 100% 饱和和水条件下的总磁化强度,就可以得到总孔隙度。目前对页岩孔隙度测试的方法有很多,如高压压汞法、氮气吸附法、氦气孔隙度法等。研究者在应用核磁共振测试孔隙度时,不可避免地将核磁共振测试的孔隙度与其他实验做比较。表 1 为不同实验方法下测试的孔隙度结果,可以看出,核磁共振测试得出的孔隙度远远大于高压压汞实验以及氮气吸附实验测试的孔隙度。主要原因在于:高压压汞实验测试的孔隙度主要为介孔以及宏孔的孔隙,氮气吸附实验仅对介孔以下的孔隙度有较好的测试效果。相较于氦气孔隙度法,核磁共振实验与其测试结果差异较

小,因为用氦气测量孔隙度也可以检测到所有的孔隙。但核磁共振测试的孔隙度总是略大于气测孔隙度,主要原因在于核磁共振技术对部分闭孔也有很好的检测效果。

核磁共振在测试页岩孔隙度时依然有自己的不足。前人在对砂岩以及碳酸盐岩储层进行孔隙度评价时,核磁共振结果与水测孔隙度基本相同^[37];但在测试页岩孔隙度时,核磁共振结果总是小于水测孔隙度(图 3)^[38]。除了部分页岩储层含有锰、铁等顺磁性矿物对核磁信号产生较大的影响外,主要原因在于核磁共振技术对黏土矿物间的微小孔隙以及裂缝等超大孔隙的检测精度较差。在富含黏土的页岩中,部分黏土矿物微小孔

表 1 核磁共振与其他实验孔隙度评估结果对比

Table 1 Comparison of NMR and other experimental porosity evaluation results

文献来源	样品	总孔隙度/%				相对误差/%		
		Φ_{N_2}	Φ_{MIP}	Φ_{He}	Φ_{NMR}	R_1	R_2	R_3
HINAI 等 ^[34]	C1	2.78	3.78		11.4	75.6	66.8	
	C2	4.15	3.05		10.8	61.6	71.8	
	C3	1.93	3.17		6.7	71.2	52.7	
	C5	2.92	3.03		14.2	79.4	78.6	
	C7	3.11	3.54		11.6	73.2	69.5	
	C8	3.22	3.56		14.0	77.0	74.5	
XU 等 ^[35]	NM-1			38.60	40.59			4.9
	NM-3			39.73	42.21			5.8
	NM-4			42.78	46.98			8.9
	NM-6			35.73	37.24			4.0
ZHANG 等 ^[36]	L76-2			7.21	7.08			1.8
	F41-2			6.37	5.92			7.6
	L76-1			5.41	5.44			0.5
	Y556-3			1.60	1.44			11.1
	Y556-2			8.74	9.99			12.5

注: Φ_{N_2} 、 Φ_{MIP} 、 Φ_{He} 、 Φ_{NMR} 分别为氮气吸附法、MIP法、氦气法、NMR法的总孔隙度;
 $R_1 = (\Phi_{NMR} - \Phi_{N_2}) / \Phi_{NMR} \times 100$; $R_2 = (\Phi_{NMR} - \Phi_{MIP}) / \Phi_{NMR} \times 100$;
 $R_3 = (\Phi_{NMR} - \Phi_{He}) / \Phi_{NMR} \times 100$ 。

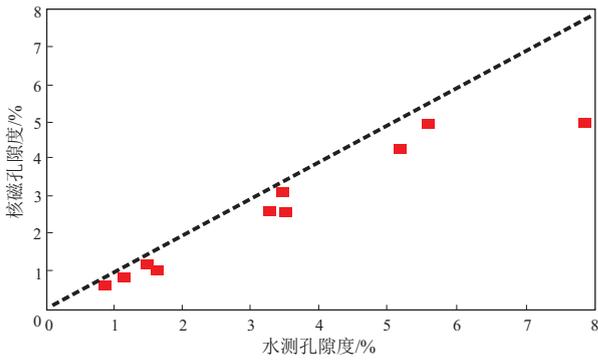


图 3 水测孔隙度与核磁孔隙度关系^[38]

Fig.3 Relationship between conventional and NMR porosity

隙内的束缚水由于弛豫时间 T_2 很小,在核磁仪器脉冲发射与接受的时间间隔内其核磁信号已基本衰减结束,因此无法检测到完整的弛豫信号;而对于发育有裂缝、微裂缝的页岩,裂缝、微裂缝中所含流体弛豫时间 T_2 较长,过分延长了核磁测试时的仪器等待时间,导致裂缝中的含氢流体的弛豫信号很难完全表达。

此外,不同的核磁共振测试条件也可能导致测试的核磁孔隙度存在差异^[39]。韩波等^[40]在不同磁场环境下设置不同的回波间隔进行对比实验,分析不同的测试条件对核磁孔隙度结果的影响。其发现不论是在梯度磁场,还是在恒定磁场条件下,当核磁共振测量的回波间隔增大时,核磁信号损失量均会相应变大,即核磁孔隙度会变小(图 4)。对于页岩来说,回波间隔对核磁信号损失的影响主要体现在横向弛豫时间为 10 ms 之前,即当 $T_2 < 10$ ms 时,孔隙度分量受回波间隔的影响较大,而当 $T_2 > 10$ ms 时,孔隙度分量基本不受回波间隔的影响。所以当运用核磁共振技术测试页岩孔隙度时,应当事前对页岩样品的岩性等物理参数进行采集,选用合适的测量条件。

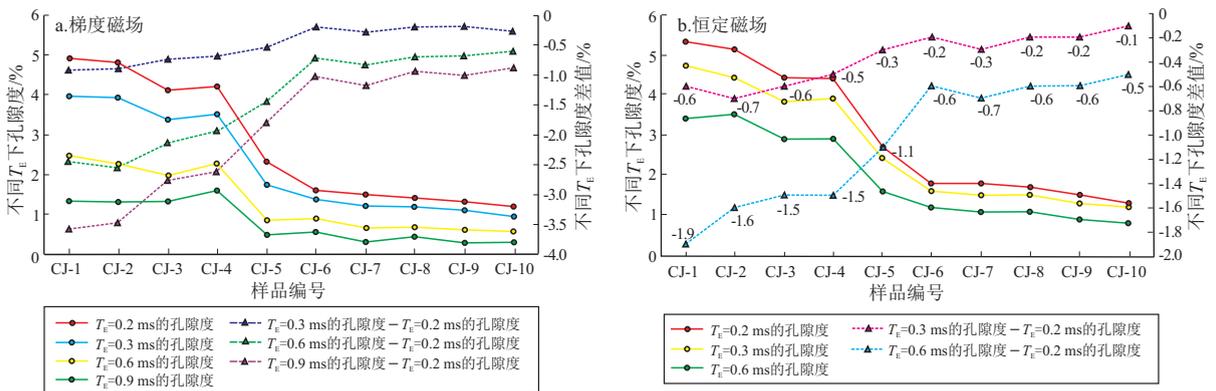


图 4 不同磁场下不同回波间隔条件下的孔隙度大小及对比^[40]

Fig.4 Porosity size and comparison under different magnetic fields and different echo intervals

2.3 流体可动性分析

流体在页岩孔隙中不是完全可动的,其赋存方式包括束缚流体与可动流体,对应的孔隙分别叫做吸附孔与渗流孔。有研究者将吸附孔与渗流孔的分界值称为 T_{2c} 截止值^[41],其中,渗流孔对应的横向弛豫时间大于 T_{2c} ($T_2 > T_{2c}$),而吸附孔对应的横向弛豫时间小于 T_{2c} ($T_2 < T_{2c}$)。部分学者也利用面积法计算可动流体,主要为利用离心前后的 T_2 峰谱图面积差值表征可动流体特征^[42]。核磁共振技术对判断可动流体的量及赋存孔隙有着较为明显的优势。

孙中良等^[23]曾用抽提的方法,分析抽提前后氮气吸附实验与高压压汞实验不同孔径下孔隙分布特征,以此来分析可动页岩油的赋存孔隙,运用抽提前后孔体积差值判断可动页岩油的量,但抽提的方法得到的结果不仅仅是可动油,其还包括部分束缚油。核磁共振结合离心或者驱替的手段,将页岩孔隙内的可动流体离心/驱替出来,可真实反映可动流体的量。吴海科等^[41]运用离心的手段判断可动流体与束缚流体的分布特征(图 5),主要为通过离心,分析离心前后弛豫时间 T_2 与孔隙度分量(不同孔径的孔隙体积占岩石体积的比)的相关变化,判断束缚流体与可动流体的赋存孔隙,并得出束缚水主要集中在小孔隙空间或者极少部分的大孔隙中的结论。束缚水主要集中在小孔隙中,是由于孔隙结构的非均质性以及毛管作用引起;而较大孔隙中的束缚水,主要是由于孔隙的形状不规则而在孔隙的死角处形成束缚水。

此外,前人研究表明可动流体饱和度与渗透率、孔隙度之间均存在较好的相关性,且与渗透率的相关性更强。主要原因在于孔隙度较大的岩石,孔隙之间的连通性不一定好,可能导致部分流体束

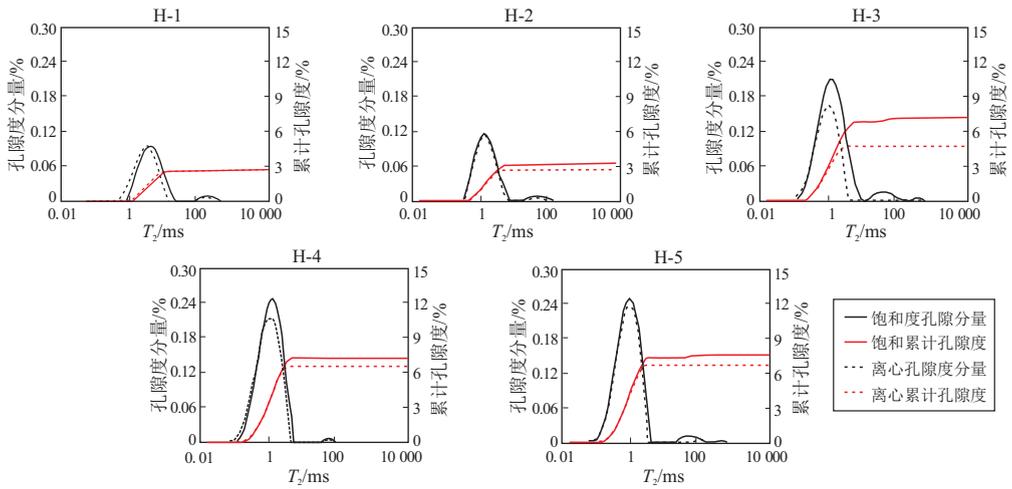


图 5 岩样离心前后 T_2 谱比较^[41]

Fig.5 T_2 spectrum comparison of rock samples before and after centrifugation

缚在孔隙内很难流动;相反,具有较高可动流体饱和度的岩石,往往具有更好的孔隙连通性以及更高的渗透率。

2.4 孔隙润湿性判别

由于页岩储层既是烃源岩又是储层,有机质及无机矿物的存在导致页岩储层中不同孔隙对油或水的润湿性存在较大差异。前人^[43-44]运用核磁共振技术在砂岩或碳酸盐岩润湿性方面的应用取得了进展,因此学者们开始利用核磁共振的弛豫时间 T_2 分布来讨论页岩的润湿性。许多学者通过亲油或亲水溶液配合自吸实验分析页岩的润湿性特征,如 WANG 等^[45]利用亲水/油性特征不同的溶液对页岩进行渗吸实验,然后分析渗吸前后的核磁共振横向弛豫时间 T_2 谱特征,发现有机孔、无机孔以及微裂缝的润湿性峰值分别为 P_1 (0.01 ~ 0.4 ms)、 P_2 (0.4 ~ 15 ms) 和 P_3 (>15 ms),分别对应油润湿相、水润湿相和混合润湿相。为了研究注入流体对页岩润湿性的影响,ZHANG 等^[46]研制了一种特殊的流体注入装置来代替流体的自吸。该装置可以缩短测试时间,且与自吸试验具有相同的效果(图 6),并得出页岩样品在半径小于 60 nm 的小孔

隙中呈混合湿润状态的结论。为更好地研究页岩孔隙的润湿性特征,LOOYESTIJN 等^[47]提出了核磁共振润湿性指数概念;SULUCARNAIN 等^[48]对前者提出的润湿性指数进行了修正,得到如下公式:

$$I_w = \frac{S_w - S_{do}}{S_w + S_{do}} \quad (5)$$

式中: I_w 为核磁共振润湿性指数,当页岩完全亲油时, I_w 为-1,中性为0,对于完全亲水的页岩为1; S_w 为盐水润湿表面分数,由核磁共振孔隙流体体积(实际吸盐水量)除以氩孔隙度得到; S_{do} 为十二烷润湿表面分数,是由核磁共振孔隙流体体积(实际吸收的十二烷量)除以氩孔隙度得到。

此外,页岩孔隙的润湿性特征并不是一成不变的。冯程等^[49]对低渗透复杂润湿性储集层核磁共振 T_2 谱进行了研究,原本赋存页岩油的孔隙,洗油后仍然不完全亲水,油驱水至束缚水过程中,润湿性可向亲油方向转变。

2.5 区分流体类型

由于页岩孔隙内存在多种流体类型,如何区分

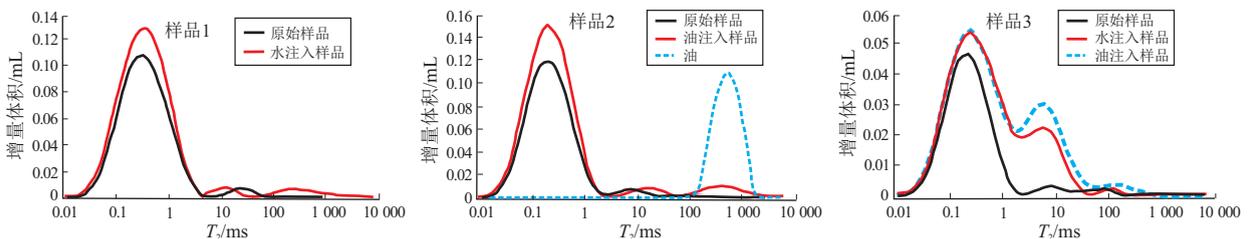


图 6 在 500 psi 压力下注入盐水和柴油 10 min 后页岩岩心的核磁共振液体体积随 T_2 的变化^[46]

Fig.6 Incremental NMR fluid volume as a function of T_2 for shale core before and after brine and diesel injection at 500 psi for 10 min

各种流体成为该领域研究者另一个关心的问题。在流体润湿性部分提到,部分学者利用亲油/水性不同的溶液进行渗吸实验,对比渗吸前后的核磁共振横向弛豫时间 T_2 的差异特征,可初步分析流体类型。但是在核磁共振实验中,储集层孔隙中油、气、水的 T_2 信号存在一定程度重叠,无法单独从 T_2 分布中分离出不同的流体,导致该方法对精确区分流体类型存在限制。早期提出的移谱法(SSM)、扩散法(DIFAN)、差谱法(DSM)等流体性质识别方法都存在前提条件,在实际应用中具有一定局限性^[50-51]。

SUN 和 HÜRLIMANN 等^[51-52]首先引入了二维核磁共振技术并成功应用于测井领域,为核磁共振技术提供了另一条思路。目前较为普遍的二维核磁共振测试方法主要包括两种:

一是利用基于弛豫—扩散(T_2, D)的二维核磁共振信息分辨不同流体^[53],原理为将横向弛豫时间中的弛豫时间和扩散系数分开计算,在空间上形成二维信息。由于流体本身性质的不同,致使其弛豫时间以及扩散系数均会存在差异,因此可以用来区分孔隙内的流体。如图7所示,在核磁共振实验中,油、气、水三种流体的横向弛豫时间 T_2 存在重合区域(图7a),致使无法利用一维核磁共振技术来进行流体识别,但是三种流体扩散系数存在较大的差异(图7b),因此,利用弛豫—扩散(T_2, D)二

维核磁共振信息(图7c)可有效地分辨不同流体。弛豫—扩散二维核磁共振虽然可以实现对油、水两相的划分,但是对微—纳米级孔隙中的类固体有机质信号区分效果较差^[53]。

二是利用横向弛豫时间 T_2 与纵向弛豫时间 T_1 建立二维核磁共振信息(T_2, T_1)^[54]。相较于弛豫—扩散的二维核磁共振检测, T_2-T_1 二维核磁共振检测可以有效地区分油、水以及类固体有机质信号。由于 T_1 与 T_2 的时长差异较大,且纵向弛豫时间与横向弛豫时间的检测时长主要受化合物性质等因素的影响,一般在(T_2, T_1)二维谱图中,有机质(干酪根、烃类流体等)的 ^1H 具有较高的 T_1 ,而无机质(主要为水)的 ^1H 具有较低的 T_1 。同时,由于横向弛豫时间 T_2 与含 ^1H 化合物的黏度呈负相关关系,与含 ^1H 化合物的流动性呈正相关,以至于结构致密、黏度大的有机质或重质烃类具有较低的 T_2 值(T_1/T_2 较高);而流动性较好、黏度低的轻质烃类具有较大的 T_2 值(T_1/T_2 较低),因此 T_1-T_2 二维核磁共振也可用来判断有机质成熟度、有机质类型等。

应用方面,前人通过对比页岩样品中盐水和碳氢化合物 T_1/T_2 比值的差异,区分了 NMR 测试中的水和油^[55],因此用 T_2 与 T_1/T_2 比值做交会图(图8a),通过不同的 T_2 截止值来区分流体的不同状态和不同孔隙的油和水。WASHBURN等^[56]

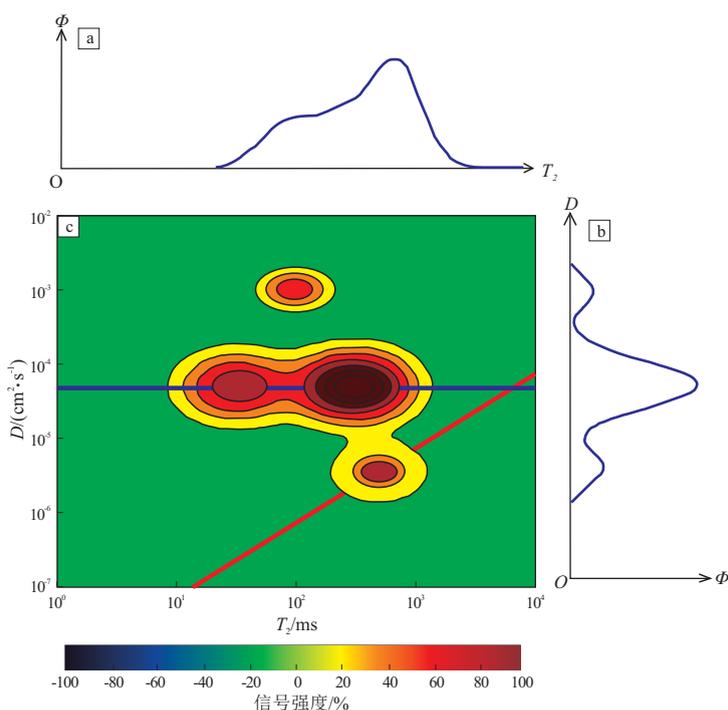


图7 孔隙介质中不同流体组分的二维核磁共振信息分布^[52]

Fig.7 Two-dimensional NMR information distribution of different fluid components in porous media

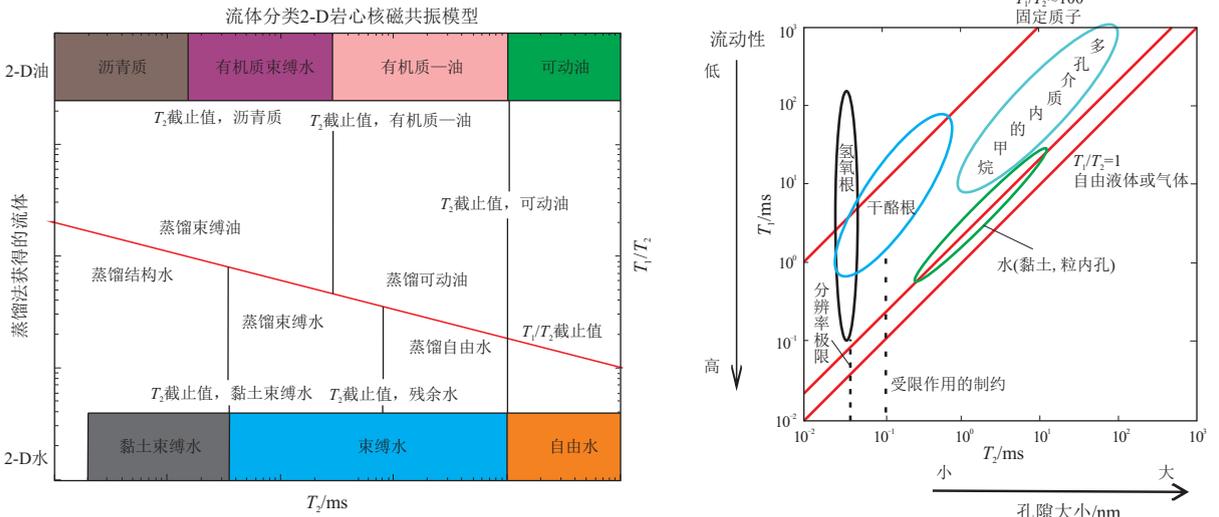


图8 流体或质子分类 T_1-T_2 模型^[55,57]

Fig.8 T_1-T_2 model for fluid or proton classification

证实 T_1/T_2 图也可以用来识别页岩中存在的各种有机质成熟度,包括固相和类液相。在页岩储层中应用新的 T_1-T_2 分布模型(图8b),成功捕获了水和甲烷特征(T_1/T_2 分别为2和10),并显示了黏土中有机质和羟基的预期响应区域^[57]。目前(T_2 , T_1)二维核磁的应用实践仍在不断探索阶段,且不同学者测试的不同物质的响应区域以及划分方法仍存在差异,如何实现有效统一的划分方案仍是值得探索的问题。

2.6 其他应用

核磁共振技术在页岩储层评价上有广泛的应用,除以上运用外,还可用来描述水的迁移、甲烷吸附和解吸以及二氧化碳置换等流体行为,运用亲水/油性不同的溶液结合自吸实验还可判断有机孔、无机孔,运用核磁共振与高压压汞判断孔隙连通性^[58-61]等。有学者利用低频核磁共振技术,使用新的脉冲序列去获取包括高黏性(沥青、重油)和固体(干酪根和固体沥青)有机质有关的信息^[62]。基于核磁共振扩散技术和快速弛豫技术,分别在静态和动态条件下测定了油页岩界面面积^[63],运用高频核磁共振区分页岩样品中的干酪根和沥青,等等。

3 未来展望

在未来,核磁共振技术的更多应用在储层评价中值得更为深入地挖掘。如上文提到的 T_2 谱图与孔隙大小的关系,转变思路后也可以应用到通过 T_2 的数量、大小和位置特征进而对孔隙类型进行划分。也可以通过设置条件,进一步分析影响孔隙特

征的控制因素,如通过设置不同温度分析同一块样品的 T_2 谱图特征,以此来分析温度(成熟度)对孔隙变化的影响。也有学者基于孔隙性质和流体特征间接估算样品渗透率^[63]。此外,在探索新应用的同时,核磁共振技术的应用也应向着精度更高的方向发展。目前核磁共振的应用还存在着许多问题尚未解决,比如顺磁性矿物对检测信号的影响,回波间隔影响黏土矿物间的微小孔隙以及裂缝等超大孔隙的检测精度,非连续性束缚流体的存在导致测试孔隙偏小,等等。如何解决这些问题,成为未来提高核磁共振技术应用的重要因素。

4 结语

核磁共振技术由于对样品要求较低,可对样品进行无损分析并且具测量尺度、测试精度高等优势,对于评价页岩油气储层的岩石物理性质和流体特征具有广泛的应用价值。目前主要的应用在于全尺度表征孔缝分布、孔隙类型、孔隙润湿性、流体可动性及流体分类等方面。除此之外,在描述水的迁移、甲烷吸附和解吸以及二氧化碳置换等流体行为,获取有机质信息、油页岩界面面积,判断有机孔、无机孔,分析孔隙连通性,获取高黏性沥青和干酪根有关信息等方面也有广泛的运用。虽然核磁共振技术的发展提高了其表征非常规油气藏的能力,但在进一步研究中仍有一些问题需要解决。比如,如何消除顺磁性矿物对检测信号的影响;如何提高黏土矿物间的微小孔隙以及裂缝等超大孔隙的检测精度;如何解决因非连续性束缚流体的存在导致测试孔隙偏小;如何对 $T_2 < 10$ ms 时核磁孔隙

度偏小问题进行校正,等等。在未来,核磁共振技术需要向高精度方向发展,如何解决目前存在的这些问题至关重要。虽然目前核磁共振技术在应用上还存在一些缺陷,可以预见的是,随着理论创新与技术突破,核磁共振技术在未来页岩储层评价中的运用会更广泛。

参考文献:

- [1] 窦锦爱,林业青,邵丰,等.页岩气储层孔隙结构表征技术及实验方法研究进展[J].西安科技大学学报,2020,40(6):1019-1030.
DOU Jin'ai, LIN Yeqing, SHAO Feng, et al. Advances in characterization techniques and experimental methods of shale gas reservoir pore structure[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2020, 40(6): 1019-1030.
- [2] 周正,王兴志,谢林,等.川中地区震旦系灯影组储层特征及物性影响因素[J].天然气地球科学,2014,25(5):701-708.
ZHOU Zheng, WANG Xingzhi, XIE Lin, et al. Reservoir features and physical influences of the Sinian Dengying Formation (Sinian) in central Sichuan, China[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(5): 701-708.
- [3] MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, DROBNIAK A, et al. Porosity of Devonian and Mississippian new Albany shale across a maturation gradient: insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(10): 1621-1643.
- [4] 张琴,朱筱敏,李晨溪,等.渤海湾盆地沾化凹陷沙河街组富有机质页岩孔隙分类及孔径定量表征[J].石油与天然气地质,2016,37(3):422-432.
ZHANG Qin, ZHU Youmin, LI Chenxi, et al. Classification and quantitative characterization of microscopic pores in organic-rich shale of the Shahejie Formation in the Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(3): 422-432.
- [5] 李卓,姜振学,唐相路,等.渝东南下志留统龙马溪组页岩岩相特征及其对孔隙结构的控制[J].地球科学,2017,42(7):1116-1123.
LI Zhuo, JIANG Zhenxue, TANG Xianglu, et al. Lithofacies characteristics and its effect on pore structure of the marine shale in the low Silurian Longmaxi Formation, southeastern Chongqing[J]. Earth Science, 2017, 42(7): 1116-1123.
- [6] 包友书.渤海湾盆地东营凹陷古近系页岩油主要赋存空间探索[J].石油实验地质,2018,40(4):479-484.
BAO Youshu. Effective reservoir spaces of Paleogene shale oil in the Dongying Depression, Bohai Bay Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(4): 479-484.
- [7] BROWN R J S, FATT I. Measurements of fractional wettability of oil fields' rocks by the nuclear magnetic relaxation method[C]//Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME, Los Angeles, California: AIME, 1956: 262-264.
- [8] VINEGAR H J. X-ray CT and NMR imaging of rocks[J]. Journal of Petroleum Technology, 1986, 38(3): 257-259.
- [9] EDELSTEIN W A, VINEGAR H J, TUTUNJIAN P N, et al. NMR imaging for core analysis [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1988: 1-12.
- [10] CHEN Songhua, QIN Fangfang, KIM K H, et al. NMR imaging of multiphase flow in porous Media [J]. AICHE Journal, 1992, 39(6): 925-934.
- [11] FREDMAN R. Advances in NMR logging[J]. Journal of Petroleum Technology, 2006, 58(1): 60-66.
- [12] 冯动军,肖开华.恒速压汞及核磁共振技术在四川盆地西部致密砂岩储层评价中的应用[J].石油实验地质,2021,43(2):368-376.
FENG Dongjun, XIAO Kaihua. Constant velocity mercury injection and nuclear magnetic resonance in evaluation of tight sandstone reservoirs in western Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(2): 368-376.
- [13] 钟红利,吴雨风,张凤奇,等.陕北斜坡东南部致密砂岩孔隙分布及其对含油性的影响[J].断块油气田,2021,28(1):21-27.
ZHONG Hongli, WU Yufeng, ZHANG Fengqi, et al. Pore throat distribution of tight sandstone in the southeast of the Northern Shaanxi Slope and its influence on oil-bearing property [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2021, 28(1): 21-27.
- [14] 惠威,薛宇泽,白晓路,等.致密砂岩储层微观孔隙结构对可动流体赋存特征的影响[J].特种油气藏,2020,27(2):87-92.
HUI Wei, XUE Yuze, BAI Xiaolu, et al. Influence of micro-pore structure on the movable fluid occurrence in tight sandstone reservoir[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(2): 87-92.
- [15] 张全培,吴文瑞,刘丽萍,等.鄂尔多斯盆地镇北地区延长组超低渗透储层孔隙结构及其分形特征[J].油气地质与采收率,2020,27(3):20-31.
ZHANG Quanpei, WU Wenrui, LIU Liping, et al. Pore structure and fractal characteristics of ultra-low permeability reservoirs in Yanchang Formation in Zhenbei area, Ordos Basin[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(3): 20-31.
- [16] 闫健,秦大鹏,王平平,等.鄂尔多斯盆地致密砂岩储层可动流体赋存特征及其影响因素[J].油气地质与采收率,2020,27(6):47-56.
YAN Jian, QIN Dapeng, WANG Pingping, et al. Occurrence characteristics and main controlling factors of movable fluid in tight sandstone reservoirs in Ordos Basin[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(6): 47-56.
- [17] 魏赫鑫,赖枫鹏,蒋志宇,等.延长致密气储层微观孔隙结构及流体分布特征[J].断块油气田,2020,27(2):182-187.
WEI Hexin, LAI Fengpeng, JIANG Zhiyu, et al. Micropore structure and fluid distribution characteristics of Yanchang tight gas reservoir[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2020, 27(2): 182-187.
- [18] 贾成业,贾爱林,何东博,等.页岩气水平井产量影响因素分析[J].天然气工业,2017,37(4):80-88.
JIA Chengye, JIA Ailin, HE Dongbo, et al. Key factors influencing shale gas horizontal well production[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(4): 80-88.
- [19] CARR H Y, PURCELL E M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments [J]. Physical Review, 1954, 94(3): 630-638.

- [20] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1958, 29(8): 688-691.
- [21] 高洁, 任大忠, 刘登科, 等. 致密砂岩储层孔隙结构与可动流体赋存特征: 以鄂尔多斯盆地华庆地区长₆₃致密砂岩储层为例 [J]. *地质科技情报*, 2018, 37(4): 184-189.
GAO Jie, REN Dazhong, LIU Dengke, et al. Impact of pore structures on features of movable fluid in tight sandstone reservoir: taking Chang 6₃ tight sandstone reservoir of Huaqing area in Ordos Basin as an example [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(4): 184-189.
- [22] DAIGLE H, THOMAS B, ROWE H, et al. Nuclear magnetic resonance characterization of shallow marine sediments from the Nankai Trough, integrated ocean drilling program expedition 333 [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2014, 119(4): 2631-2650.
- [23] 孙中良, 王芙蓉, 韩元佳, 等. 江汉盆地潜江凹陷古近系潜江组盐间可动页岩油赋存空间多尺度表征 [J]. *石油实验地质*, 2020, 42(4): 586-595.
SUN Zhongliang, WANG Furong, HAN Yuanjia, et al. Multi-scale characterization of the spatial distribution of movable hydrocarbon in intersalt shale of Qianjiang Formation, Qianjiang Sag, Jianghan Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(4): 586-595.
- [24] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells [J]. *Phys Rev A*, 1979, 19(6): 2446-2453.
- [25] LI Ang, DING Wenlong, WANG Ruyue, et al. Petrophysical characterization of shale reservoir based on nuclear magnetic resonance (NMR) experiment: a case study of Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in eastern Yunnan province, South China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 37: 29-38.
- [26] LUO Zhixiang, PAULSEN J, SONG Yiqiao. Robust determination of surface relaxivity from nuclear magnetic resonance DT_2 measurements [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2015, 259: 146-152.
- [27] HURLIMAN M D, HELMER K G, LATOUR L L, et al. Restricted diffusion in sedimentary rocks. Determination of surface-area-to-volume ratio and surface relaxivity [J]. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 1994, 111(2): 169-178.
- [28] 陈瑶, 张官, 郑国庆, 等. T_2-P_c 二维核磁共振岩心测试技术与应用 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43(3): 549-556.
CHEN Yao, ZHANG Gong, ZHENG Guoqing, et al. Core testing technology with T_2-P_c two-dimensional nuclear magnetic resonance and its application [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(3): 549-556.
- [29] 公言杰, 柳少波, 赵孟军, 等. 核磁共振与高压压汞实验联合表征致密油储层微观孔喉分布特征 [J]. *石油实验地质*, 2016, 38(3): 389-394.
GONG Yanjie, LIU Shaobo, ZHAO Mengjun, et al. Characterization of micro pore throat radius distribution in tight oil reservoirs by NMR and high pressure mercury injection [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(3): 389-394.
- [30] 郎东江, 伦增珉, 吕成远, 等. 页岩油注二氧化碳提高采收率影响因素核磁共振实验 [J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 603-612.
LANG Dongjiang, LUN Zengmin, LV Chengyuan, et al. Nuclear magnetic resonance experimental study of CO₂ injection to enhance shale oil recovery [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(3): 603-612.
- [31] LU Chi, HEIDARI Z. Quantifying the impact of natural fractures and pore structure on NMR measurements in multiple-porosity systems [C] // *International Petroleum Technology Conference*. Doha, Qatar: *International Petroleum Technology Conference*, 2014: 1-12.
- [32] FORDHAM E J, KENYON W E, RAMAKRISHNAN T S, et al. Forward models for Nuclear Magnetic Resonance in carbonate rocks [J]. *The Log Analyst*, 1999, 40(4): 260-270.
- [33] KLEINBERG R L. Nuclear magnetic resonance [M] // WONG P Z. *Methods in the physics of porous media*. San Diego: Academic Press, 1999: 337.
- [34] HINAI A A, REZAEI R, ESTEBAN L, et al. Comparisons of pore size distribution: a case from the western Australian gas shale formations [J]. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 2014, 8: 1-13.
- [35] XU Hao, TANG Dazhen, CHEN Yanpeng, et al. Effective porosity in lignite using kerosene with low-field nuclear magnetic resonance [J]. *Fuel*, 2018, 213: 158-163.
- [36] ZHANG Pengfei, LU Shuafang, LI Junqian, et al. Petrophysical characterization of oil-bearing shales by low-field nuclear magnetic resonance (NMR) [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 89: 775-785.
- [37] 肖立志. 我国核磁共振测井应用中的若干重要问题 [J]. *测井技术*, 2007, 31(5): 401-407.
XIAO Lizhi. Some important issues for NMR logging applications in China [J]. *Well Logging Technology*, 2007, 31(5): 401-407.
- [38] 孙军昌, 陈静平, 杨正明, 等. 页岩储层岩芯核磁共振响应特征实验研究 [J]. *科技导报*, 2012, 30(14): 25-30.
SUN Junchang, CHEN Jingping, YANG Zhengming, et al. Experimental study of the NMR characteristics of shale reservoir rock [J]. *Tech review*, 2012, 30(14): 25-30.
- [39] 肖立志. 核磁共振成像测井与岩石核磁共振及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
XIAO Lizhi. NMR imaging logging and rock NMR properties and its applications [M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [40] 韩波, 李楠, 李新, 等. 不同核磁共振测量环境下的页岩孔隙度差异研究 [C] // 2020 油气田勘探与开发国际会议论文集. 西安: 西安石油大学, 2020.
HAN Bo, LI Nan, LI Xin, et al. Study on shale porosity in different NMR measurement pattern [C]. *Proceedings of 2020 International Conference on Oil and Gas Field Exploration and Development*. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.
- [41] 吴海科, 曹凯, 赵方方. 低渗沉积岩可动流体饱和度核磁共振实验 [J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(3): 457-464.
WU Haike, CAO Kai, ZHAO Fangfang. NMR experimental study of movable fluid saturation in low permeability sedimentary

- rocks[J].*Natural Gas Geoscience*,2021,32(3):457-464.
- [42] 李闯,王浩,陈猛.致密砂岩储层可动流体分布及影响因素研究:以吉木萨尔凹陷芦草沟组为例[J].*岩性油气藏*,2018,30(1):140-149.
- LI Min, WANG Hao, CHEN Meng. Distribution characteristics and influencing factors of movable fluid in tight sandstone reservoirs: a case study of Lucaogou Formation in Jimsar Sag, NW China[J].*Lithologic Reservoirs*,2018,30(1):140-149.
- [43] AL-MAHROOQI S H, GRATTONI C A, MOSS A K, et al. An investigation of the effect of wettability on NMR characteristics of sandstone rock and fluid systems[J].*Journal of Petroleum Science and Engineering*,2003,39(3/4):389-398.
- [44] BRANCO F R, GIL N A. NMR study of carbonates wettability[J].*Journal of Petroleum Science and Engineering*,2017,157:288-294.
- [45] WANG Liang, FU Yonghong, SIMA L Q, et al. Nuclear magnetic resonance (NMR) characteristics of oil and water in shale gas reservoirs of Longmaxi Formation in southeast Sichuan Basin, China[C]//2016 SEG International Exposition and Annual Meeting. Dallas, Texas: Society of Exploration Geophysicists, 2016:3528-3532.
- [46] ZHANG Boyang, GOMAA A M, SUN Hong, et al. A study of shale wettability using NMR measurements[C]//International Symposium of the Society of Core Analysts, Avignon, France, 2014.
- [47] LOOYESTIJN W J, HOFMAN J. Wettability-index determination by nuclear magnetic resonance[J].*SPE Reservoir Evaluation & Engineering*,2006,9(2):146-153.
- [48] SULUCARNAIN I D, SONDERGELD C H, RAI C S. An NMR study of shale wettability and effective surface relaxivity[C]//Proceedings of the SPE Canadian Unconventional Resources Conference. Calgary, Alberta, Canada: SPE, 2012:162-236.
- [49] 冯程,石玉江,郝建飞,等.低渗透复杂润湿性储集层核磁共振特征[J].*石油勘探与开发*,2017,44(2):252-257.
- FENG Cheng, SHI Yujiang, HAO Jianfei, et al. Nuclear magnetic resonance features of low-permeability reservoirs with complex wettability[J].*Petroleum Exploration and Development*,2017,44(2):252-257.
- [50] 刘忠华,李霞,赵文智,等.核磁共振增强扩散方法在复杂储集层流体识别中的应用[J].*石油勘探与开发*,2010,37(6):703-708.
- LIU Zhonghua, LI Xia, ZHAO Wenzhi, et al. Enhanced diffusion theory of nuclear magnetic resonance (NMR) and its application to fluid identification of complex reservoirs[J].*Petroleum Exploration and Development*,2010,37(6):703-708.
- [51] SUN B, DUNN K J. Core analysis with two dimensional NMR[C]//International Symposium of the Society of Core Analysts. Monterey: SCA, 2002.
- [52] HÜRLIMANN M D, VENKATARAMANAN L. Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields[J].*Journal of Magnetic Resonance*,2002,157(1):31-42.
- [53] 顾兆斌,刘卫,孙佃庆,等.基于核磁共振二维谱技术识别储层流体类型[J].*西南石油大学学报(自然科学版)*,2010,32(5):83-86.
- GU Zhaobin, LIU Wei, SUN Dianqing, et al. Identify reservoir fluid types with two dimensional NMR techniques[J].*Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*,2010,32(5):83-86.
- [54] MEHANA M, EL-MONIER I. Shale characteristics impact on nuclear magnetic resonance (NMR) fluid typing methods and correlations[J].*Petroleum*,2016,2(2):138-147.
- [55] OZENI A E, SIGAL R F. T_1/T_2 NMR surface relaxation ratio for hydrocarbons and brines in contact with mature organic-shale reservoir rocks[J].*Petrophysics*,2013,54(1):11-19.
- [56] WASHBURN K E, BIRDWELL J E, SEYMOUR J D, et al. Low-field nuclear magnetic resonance characterization of organic content in shales[C]//International Symposium of the Society of Core Analysts. Napa Valley, Canada: [s.n.], 2013.
- [57] FLEURY M, ROMERO-SARMIENTO M. Characterization of shales using T_1-T_2 NMR maps[J].*Journal of Petroleum Science and Engineering*,2016,137:55-62.
- [58] 李军,金武军,王亮,等.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[J].*石油与天然气地质*,2016,37(1):129-134.
- LI Jun, JIN Wujun, WANG Liang, et al. 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[J].*Oil & Gas Geology*,2016,37(1):129-134.
- [59] 宁传祥,姜振学,高之业,等.用核磁共振和高压压汞定量评价储层孔隙连通性:以沾化凹陷沙三下亚段为例[J].*中国矿业大学学报*,2017,46(3):578-585.
- NING Chuanxiang, JIANG Zhenxue, GAO Zhiye, et al. Quantitative evaluation of pore connectivity with nuclear magnetic resonance and high pressure mercury injection: a case study of the lower section of Es₃ in Zhanhua Sag[J].*Journal of China University of Mining & Technology*,2017,46(3):578-585.
- [60] 林会喜,王圣柱,杨艳艳,等.博格达地区中二叠统芦草沟组页岩油储集特征[J].*断块油气田*,2020,27(4):418-423.
- LIN Huixi, WANG Shengzhu, YANG Yanyan, et al. Shale oil reservoir characteristics of Middle Permian Lucaogou Formation in Bogda area[J].*Fault-Block Oil and Gas Field*,2020,27(4):418-423.
- [61] 张世明.东营凹陷页岩油赋存特征分子动力学模拟[J].*油气地质与采收率*,2021,28(5):74-80.
- ZHANG Shiming. Molecular dynamics simulation of shale oil occurrence in Dongying Depression[J].*Petroleum Geology and Recovery Efficiency*,2021,28(5):74-80.
- [62] JIA Zijian, XIAO Lizhi, WANG Zhizhan, et al. Magic echo for nuclear magnetic resonance characterization of shales[J].*Energy & Fuels*,2017,31(8):7824-7830.
- [63] SANDER R, PAN Zhejun, CONNELL L D. Laboratory measurement of low permeability unconventional gas reservoir rocks: a review of experimental methods[J].*Journal of Natural Gas Science and Engineering*,2016,37:248-279.