

DOI: 10.11817/j.issn.1672-7207.2022.09.005

 引用格式: 王鑫, 曾溅辉, 孔祥晔, 等. 页岩孔隙润湿性对自发渗吸的控制作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(9): 3323-3336.  
 Citation: WANG Xin, ZENG Jianhui, KONG Xiangye, et al. Controlling effect of shale pore wettability on spontaneous imbibition[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2022, 53(9): 3323-3336.

## 页岩孔隙润湿性对自发渗吸的控制作用

王鑫<sup>1,2,3</sup>, 曾溅辉<sup>1,2</sup>, 孔祥晔<sup>1,2,3</sup>, 仇恒远<sup>1,3</sup>, 王乾右<sup>1,3</sup>, 贾昆昆<sup>1,2</sup>

(1. 油气资源与探测国家重点实验室, 北京, 102249;  
2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京, 102249;  
3. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京, 102249)

**摘要:** 纳米级孔隙在页岩中占主导地位, 孔隙润湿性成为控制页岩中流体渗吸行为的关键因素。以龙马溪组海相页岩和自流井组大安寨段陆相页岩为研究对象, 采用总有机碳质量分数分析、X射线衍射矿物组分分析、接触角测试、扫描电镜观察、自发渗吸测试和自发渗吸-核磁共振联测技术, 系统分析页岩样品的孔隙润湿特性及其对自发渗吸的控制作用。研究结果表明: 页岩主要发育有机质孔、黏土矿物晶间孔、黏土矿物微裂缝和碳酸盐矿物粒内溶蚀孔; 有机质孔表面表现为亲油的润湿特性, 其发育程度对正癸烷的自发渗吸行为起到了主要的控制作用; 黏土矿物晶间孔及黏土矿物微裂缝表现为亲水的润湿特性, 去离子水的渗吸行为主要受黏土矿物晶间孔所控制, 而黏土矿物微裂缝可以明显提高页岩对去离子水的渗吸能力, 并提高页岩对正癸烷的渗吸能力。页岩中流体渗吸行为表现为在毛细管力作用下渗吸流体不断驱替空气的过程; 在渗吸方向上没有优势渗吸通道的情况下, 页岩中流体的渗吸过程为先充填小孔隙, 随后不断充填更大的孔隙; 但具有不同润湿特性的孔隙在空间分布上存在非均质性, 导致不同渗吸阶段流体在页岩中主要填充孔隙的孔径不同。

**关键词:** 毛细管力; 有机质孔; 黏土矿物; 晶间孔; 核磁共振

中图分类号: TE122

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



文章编号: 1672-7207(2022)09-3323-14

## Controlling effect of shale pore wettability on spontaneous imbibition

WANG Xin<sup>1,2,3</sup>, ZENG Jianhui<sup>1,2</sup>, KONG Xiangye<sup>1,2,3</sup>, QIU Hengyuan<sup>1,3</sup>, WANG Qianyou<sup>1,3</sup>, JIA Kunkun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, Beijing 102249, China;  
2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;  
3. The Unconventional Oil and Gas Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

收稿日期: 2022-03-10; 修回日期: 2022-05-26

基金项目(Foundation item): 国家自然科学基金资助项目(41972147) (Project(41972147) supported by the National Natural Science Foundation of China)

通信作者: 曾溅辉, 博士, 教授, 从事油气成藏机理研究; E-mail: zengjh@cup.edu.cn

**Abstract:** Shale reservoir spaces are dominated by nano-scale pores, and the pore wettability is a key factor to control the fluid imbibition behavior in shales. The pore wettability of shale rocks and its controlling effect on the spontaneous imbibition process were systematically investigated on the targeted marine(Longmaxi Formation) and continental (Da'anzhai Member of Ziliujing Formation) shales. An integrated approach of total organic carbon mass fraction analysis, X-ray diffraction analysis, contact angle tests, scanning electron microscope observation, spontaneous imbibition tests and spontaneous imbibition in conjunction with nuclear magnetic resonance tests were employed. The results show that the shales mainly contain organic matter(OM) -hosted pores, clay intergranular pores, clay microcracks and carbonate intragranular dissolution pores. The oil-wetting surfaces of OM-hosted pores significantly control the spontaneous imbibition behavior of n-decane, whereas the water-wetting surfaces associated with clay intergranular pores determine the imbibition behavoir of deionized water. Clay mineral microcracks significantly improve the spontaneous imbibition capacity of deionized water in shales and promote the imbibition efficiency of n-decane to some degree. The imbibition fluid continuously displaces air by capillary force. When there is no preferential pathway along the imbibition orientation, the fluid imbibition begins in small-scale pores within shales and continues in the large-scale pores progressively. However, the various stages of fluid imbibition occur in pores of different sizes due to the spatial heterogeneity of pores with different wettability.

**Key words:** capillary force; organic matter pores; clay minerals; intergranular pores; nuclear magnetic resonance

页岩油气作为一种非常规油气资源,是目前国内油气勘探开发的热点<sup>[1-3]</sup>。页岩储层孔隙直径以纳米尺度为主,储层质量极差,毛细管力更强<sup>[2-4]</sup>。自发渗吸是在毛细管力作用下的多项流动过程<sup>[5]</sup>,普遍存在于页岩油气成藏与开发过程中,在页岩油气微观流动机理和宏观渗流规律的研究中具有重要的科学和工程价值<sup>[5-7]</sup>。根据毛细管渗吸理论,润湿性对纳米孔隙中流体的渗流能力起到了关键的作用<sup>[5-7]</sup>。润湿性是固体表面被某一种流体相所覆盖的优先选择性,岩石储层的润湿性根据接触角可分为水湿、油湿和中性润湿<sup>[6]</sup>。目前,针对页岩的润湿性表征手段主要停留在页岩表面宏观润湿角测量<sup>[6-10]</sup>。然而,页岩组分结构复杂,孔隙类型多样,孔隙界面与流体间存在不同的润湿效应<sup>[6-10]</sup>。宏观润湿角并不能表征页岩孔隙表面的润湿特性,严重制约了对自发渗吸过程在空间和时间维度上的精细解释。低磁场核磁共振技术具有快速、无损和测试精度高等特点,为页岩中流体分布状态与流动过程的准确检测提供了可能<sup>[11-12]</sup>。

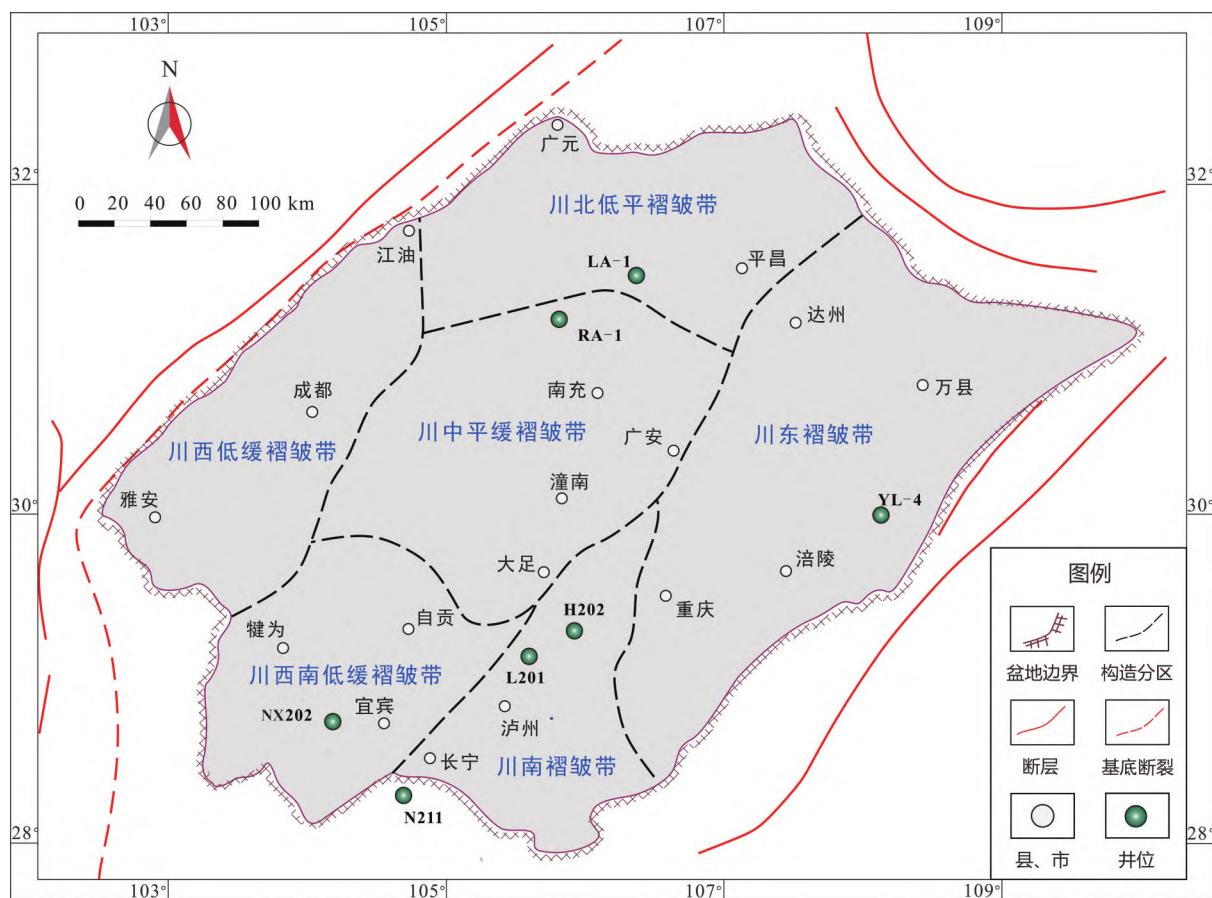
本文采用总有机碳质量分数 w(TOC)分析、X 射线衍射(XRD)矿物组分分析、接触角测试和扫描电镜观察,首先明确了页岩样品中孔隙类型及其润湿性;然后,结合自发渗吸实验,详细研究了页岩孔隙润湿性对流体渗吸行为的控制作用;最后,采用自发渗吸-核磁共振联测技术,进一步准

确表征了页岩中流体渗吸过程和特征,以期为页岩储层中微观渗流机理的研究提供参考。

## 1 地质概况

四川盆地是在扬子克拉通的基础上发育起来的叠合盆地,位于上扬子地区西北部,油气资源丰富<sup>[13]</sup>。上扬子台地频繁剧烈的构造活动造成四川盆地内部的构造具有多旋回、多期构造变动和多级控制的特征<sup>[13]</sup>。根据盆地内的区域构造和油气分布特征,划分出 6 个二级构造单元(图 1)<sup>[13-14]</sup>。构造相对稳定时期形成了多套页岩层系。海相、海陆过渡相和陆相富有机质页岩均有发育<sup>[14]</sup>。其中,四川盆地及周缘志留系龙马溪组一段海相页岩和侏罗系自流井组大安寨段陆相页岩是最有勘探潜力的页岩层系<sup>[14]</sup>。

早志留世龙马溪组沉积早期,随着扬子板块与华夏板块持续碰撞,四川盆地形成“多隆围一凹”的构造格局,沉积环境以深水陆棚和浅水陆棚为主<sup>[15-16]</sup>。受全球性冰川融化影响,沉积盆地水体扩大并发生分层。表层水体形成具有高生物生产力的富氧环境,底层水体形成缺氧的强还原环境,促进了沉积有机质的生产与保存<sup>[15]</sup>,形成了一套优质的富有机质页岩<sup>[16]</sup>。龙马溪组一段海相

图1 四川盆地构造单元划分与井位分布<sup>[13-14]</sup>Fig. 1 Tectonic units in Sichuan Basin and well locations<sup>[13-14]</sup>

页岩主要分布在川东褶皱带、川西南低缓褶皱带、川南褶皱带及四川盆地南缘。岩性以黑色炭质页岩和灰黑色硅质页岩为主, 笔石类化石发育<sup>[16]</sup>, 是我国页岩气勘探最主要的海相页岩地层。

早侏罗世自流井组大安寨段沉积时期, 四川盆地伸展作用弱, 造山活动稳定, 盆地湖泛较大, 形成早侏罗世最大的淡水湖盆<sup>[17-18]</sup>。湖盆中心主要发育半深湖沉积, 湖盆边缘陆源碎屑供给较小, 湖水清澈, 发育大面积介壳滩<sup>[17-18]</sup>。自流井组大安寨段陆相页岩主要分布在川北低平褶皱带、川中平缓褶皱带和川东褶皱带。岩性以深灰色泥岩、黑色页岩为主, 黑色页岩夹介壳灰岩与页岩不等厚互层, 双壳类、介形虫和腹足类化石较常见<sup>[19]</sup>, 是我国陆相页岩油气勘探的主要层位。

## 2 样品与实验

基于已有页岩样品成熟度, 分别选取不同成

熟度时四川盆地下志留统龙马溪组一段(5块)和下侏罗统自流井组大安寨段(5块)页岩样品。根据实验要求, 在钻井岩心中钻取直径为25 mm、长度为70 mm的柱塞样品, 并将柱塞样品切割为3段, 如图2所示。

对A段和C段样品主要进行自发渗吸-核磁共振联测实验和扫描电镜观测。将A段和C段柱塞样品侧面用环氧树脂涂盖并密封, 顶、底横截面不进行处理, 烘干后进行自发渗吸-核磁共振联测实验。实验完成后, 将烘干样品进行离子抛光处理, 随后进行扫描电镜观察。

B段样品主要进行总有机碳质量分数 $w(\text{TOC})$ 分析、X射线衍射(XRD)矿物组分分析和自发渗吸实验。首先, 将B段切割出4个边长为10 mm的立方体, 分别选取顶、底面平行和垂直页理方向的样品各2个; 然后, 将立方体侧面用环氧树脂涂盖并密封, 对顶、底面不进行处理, 烘干后进行自发渗吸实验。实验完成后, 将立方体侧面采用砂纸打磨, 去除侧面的环氧树脂; 随后, 将样品研

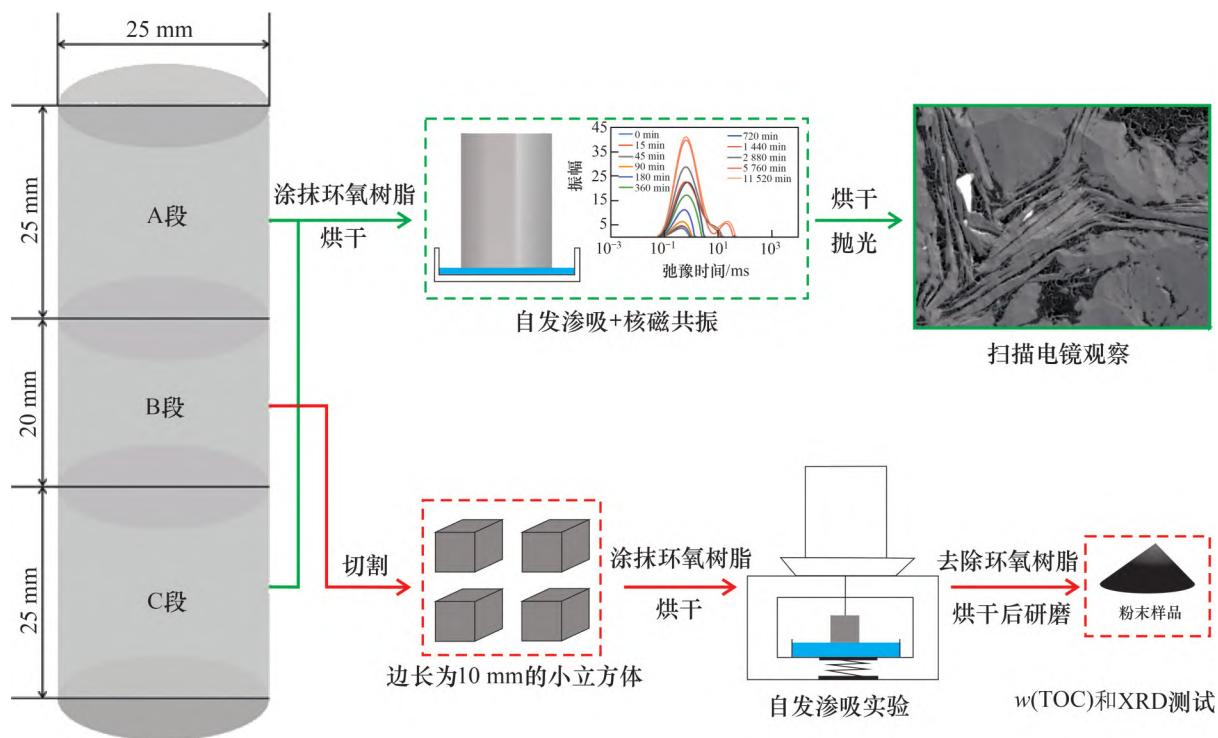


图2 页岩样品实验流程图解

Fig. 2 Graphical explanation for shale sample experimental process

磨为粉末进行XRD矿物组分分析和w(TOC)分析。

收集1块无烟煤样本和5块单矿物样本(方解石、白云石、蒙脱石、伊利石和绿泥石)，采用捕泡法测定页岩组分在油水系统中的润湿角，滴定相为原油，环绕相为去离子水。测试润湿角前将样品磨制成矿物薄片(长×宽×厚为25 mm×25 mm×3 mm)，对其表面进行抛光处理，消除粗糙程度对润湿性的影响。

所有实验在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室完成。总有机碳质量分数由CS230HC型碳硫分析仪测定，矿物成分由Ultima IV全自动X射线衍射分析仪(日本东京Rigaku)测定，页岩单组分润湿角由DSA100型光学润湿角测量仪测定。扫描电镜观察采用FEI-HELIOS-NanoLab 650的聚焦离子束扫描电子显微镜，核磁共振测试采用SPEC-RC035核磁共振仪，自发渗吸测试采用自发渗吸仪<sup>[9]</sup>。页岩样品镜质组反射率分别由中国石油股份有限公司西南油气田和中国石油化工股份有限公司西南油气分公司提供。镜质组反射率( $R_o$ )采用镜质组反射率测定仪测试，其中龙马溪组页岩样品镜质组反射率为沥青反射率换算成的等效镜质组反射率<sup>[20]</sup>。

### 3 页岩孔隙类型及其润湿性

#### 3.1 页岩组分特征

页岩样品组成成分主要包括有机质、石英、长石、方解石、白云石和黏土矿物(表1)。其中龙马溪组一段海相页岩具有高有机碳质量分数、高成熟度、高硅质矿物质量分数和低黏土矿物质量分数的特征，自流井组大安寨段陆相页岩样品具有低有机碳质量分数、低成熟度、低硅质矿物质量分数和高黏土矿物质量分数的特征。

龙马溪组一段页岩样品总有机碳质量分数介于2.53%~4.80%，平均值为3.65%；自流井组大安寨段页岩样品总有机碳质量分数介于0.73%~1.99%，平均值为1.39%。龙马溪组一段页岩相较于自流井组大安寨段页岩具有良好的生烃物质基础。龙马溪组一段页岩成熟度 $R_o$ 介于2.76%~3.27%，处于过成熟阶段；而自流井组大安寨段页岩 $R_o$ 介于0.87%~1.29%，处于成熟一高成熟阶段。页岩样品矿物成分主要为黏土矿物和石英，质量分数达60%以上。龙马溪组一段页岩样品石英质

表1 页岩样品信息及其组成成分表

Table 1 Shale samples information and its composition

样品 编号	井号	层位	$R_o$	w(TOC)	黏土 矿物	石英	钾长 石	斜长 石	方解 石	白云 石	黄铁 矿	%
1	H202		2.76	4.80	29.9	48.9	—	6.9	5.2	6.3	2.8	—
2	NX202		3.27	3.32	32.0	51.4	—	3.6	4.6	4.7	3.7	—
3	H202	龙马溪组一段	2.78	4.08	28.5	47.1	0.7	4.7	8.1	10.0	0.4	0.5
4	L201		2.86	2.53	25.7	42.4	0.4	2.6	6.6	17.9	4.4	—
5	N211		2.98	3.50	24.3	45.1	1.0	2.1	11.5	12.5	3.0	0.5
6	YL-4		1.26	1.06	55.5	23.3	1.2	2.5	13.8	0.5	—	3.2
7	LA-1		1.09	1.88	54.7	26.3	0.8	1.9	2.4	4.6	1.4	4.9
8	LA-1	自流井组大安寨段	1.14	1.32	43.2	20.0	0.7	2.3	26.4	2.8	3.8	0.8
9	RA-1		0.87	0.73	58.2	24.3	1.1	2.3	7.2	1.3	3.7	1.9
10	YL-4		1.29	1.99	60.9	27.4	1.3	2.8	1.9	—	1.7	4.0

量分数普遍较高, 平均值为46.98%; 自流井组大安寨段页岩样品黏土矿物质量分数普遍较高, 平均值为54.5%。此外, 还普遍含有钾长石、斜长石、方解石和白云石等矿物。

### 3.2 页岩孔隙类型

页岩样品孔隙类型丰富, 主要包括有机质孔、黏土矿物晶间孔、黏土矿物微裂缝和碳酸盐矿物粒内溶蚀孔(图3)。通过扫描电镜观察发现, 有机质孔和黏土矿物晶间孔对页岩总孔隙度的贡献最大, 黏土矿物微裂缝在部分样品中发育, 碳酸盐粒内溶蚀孔占比较小, 与前人通过孔隙度数学模型所得计算结果一致<sup>[21-22]</sup>。

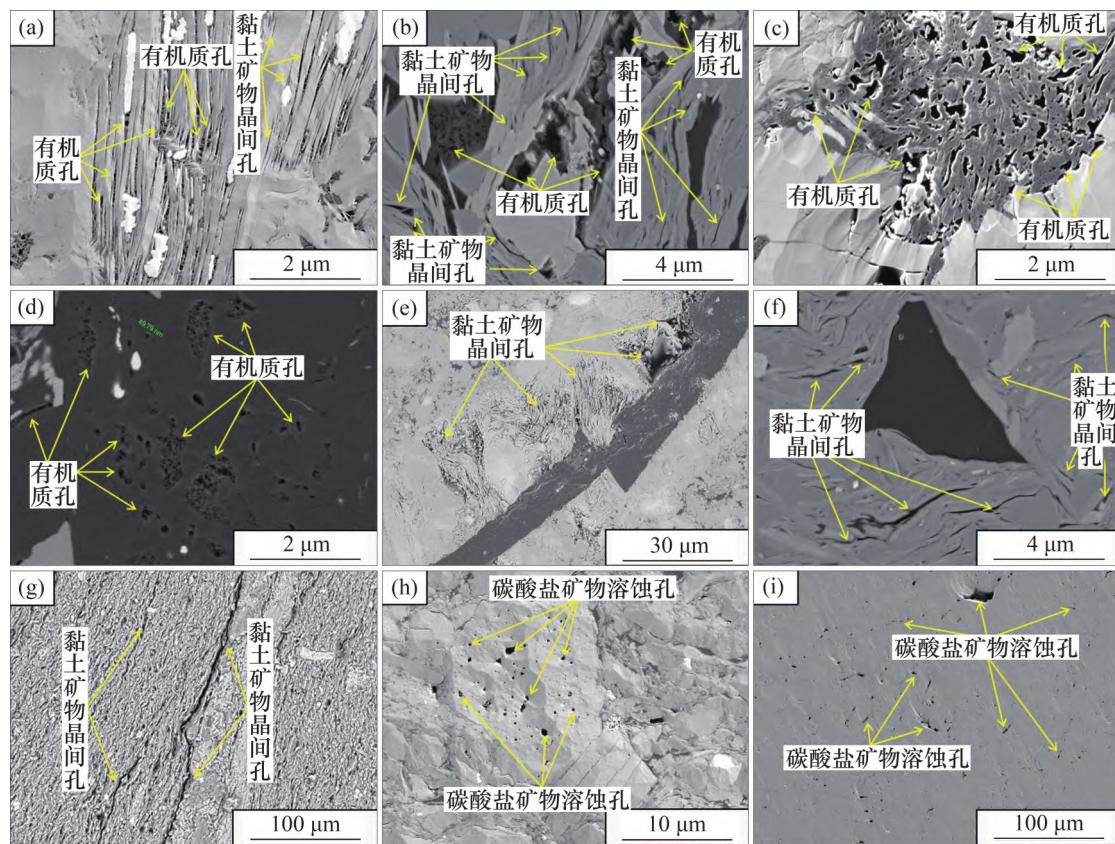
有机质孔是有机质生烃演化的产物, 不同赋存位置的有机质中有机质孔发育特征存在差异。主要分为与黏土矿物共生的有机质(图3(a)和(b))和孤立的有机质(图3(c)~(f))。龙马溪组一段页岩中与黏土矿物共生的有机质近平行于黏土层, 呈长条状分布, 有机质孔呈不规则状或椭圆状, 孔径相对较小, 多小于100 nm(图3(a))。大安寨段页岩中与黏土矿物共生的有机质强烈变形, 内部有机质孔极不规则, 孔径差异大, 从纳米级到微米级(图3(b))。处在生烃高峰的孤立有机质中多发育海绵状有机质孔, 孔隙形状极不规则, 微米级有机质孔内部嵌套纳米级孔隙, 形成连通性较好的孔隙网络(图3(c)和(d))。处在过高(图3(e))或过低(图3(f))成熟度的孤立有机质中几乎不发育有机质孔。整体上龙马溪组一段页岩样品中有机质孔发育程度好于大安寨页岩样品。

黏土矿物主要为页岩提供了晶间孔和微裂缝。黏土矿物晶间孔常呈狭缝状(图3), 有的呈不规则多边形状分布于颗粒接触部位(图3(e)), 孔径较大, 从几十纳米到几微米, 具有一定的连通性。龙马溪组一段页岩样品中黏土矿物晶间孔多呈板状(图3(a)和(e)), 而大安寨段页岩样品黏土矿物晶间孔变形较严重(图3(b)和(f))。黏土矿物微裂缝主要发育在大安寨段页岩样品中, 多平行层面分布, 长度常为几百微米, 开度多小于3  $\mu\text{m}$ (图3(g))。

碳酸盐矿物粒内溶蚀孔是页岩样品中较为常见的粒内孔, 龙马溪组一段页岩样品和大安寨段页岩样品中均少量发育粒内溶蚀孔(图3(h)和(i))。粒内溶孔形状各异, 呈四边形状、椭圆状或不规则状, 孔径相对较大, 几百纳米到十几微米。碳酸盐矿物粒内溶蚀孔连通性较差, 在矿物表面孤立存在。

### 3.3 不同类型孔隙的润湿性

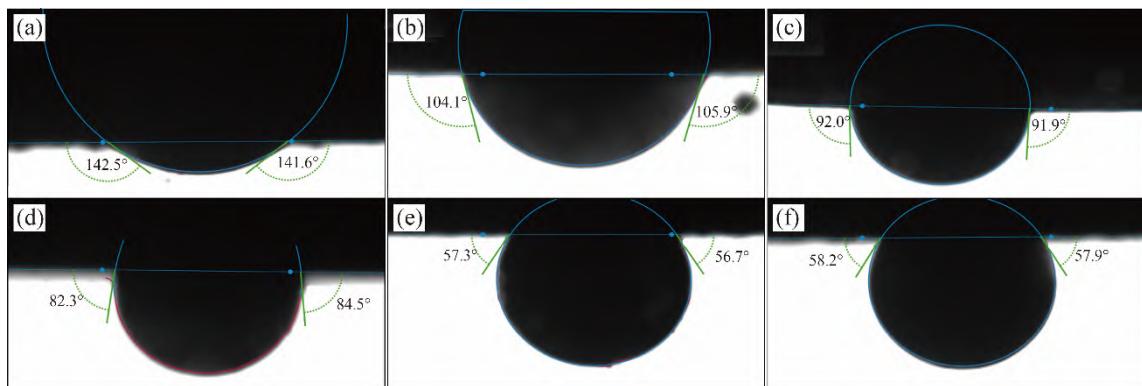
从材料化学的角度分析, 岩石组分的晶体结构对其表面的润湿性起到了关键作用, 进一步决定了孔隙表面的润湿性<sup>[23]</sup>。油和水在页岩组分表面的吸附作用存在竞争关系, 以接触角表现出来<sup>[23]</sup>。在油-水-岩系统中, 组分表面水的接触角越小, 水在组分表面的相互作用力越大, 表明越亲水, 反之亲油<sup>[24]</sup>。石油行业标准规定水的润湿角在[0°, 75°]范围内为水湿, 在[75°, 105°]范围内为中性润湿, 在[105°, 180°]范围内为油湿<sup>[25-26]</sup>。图4所示为无烟煤样品和单矿物样品在油-水系统中的润湿角测量结果。由图4可见: 无烟煤样和方



(a) H202 井, 龙马溪组一段页岩; (b) YL-4 井, 大安寨段页岩; (c) H202 井, 龙马溪组一段页岩;  
 (d) YL-4 井, 大安寨段页岩; (e) NX202 井, 龙马溪组一段页岩; (f) RA-1 井, 大安寨段页岩;  
 (g) YL-4 井, 大安寨段页岩; (h) H202 井, 龙马溪组一段页岩; (i) YL-4 井, 大安寨段页岩

图3 页岩样品孔隙类型及其发育特征

Fig. 3 Pore types and development characteristics of shale samples



(a) 无烟煤( $\theta=142.1^\circ$ ); (b) 方解石( $\theta=105.0^\circ$ ); (c) 白云石( $\theta=92.0^\circ$ ); (d) 蒙脱石( $\theta=83.4^\circ$ );  
 (e) 绿泥石( $\theta=57.0^\circ$ ); (f) 伊利石( $\theta=58.1^\circ$ )

图4 无烟煤样品和单矿物样品在油-水系统中的润湿角  $\theta$  测量结果

Fig. 4 Wetting angles of anthracite samples and single mineral samples in oil-water system

解石为油湿样品, 白云石和蒙脱石为中性润湿样品, 绿泥石和伊利石为水湿样品。

孔隙表面的润湿特性由构成孔隙的组分表面润湿性决定<sup>[23, 27]</sup>。有机质表面的含氧官能团可以分

为极性含氧基团和非极性含氧基团两类。极性含氧基团包括羧基( $-\text{COOH}$ )和羟基( $-\text{OH}$ ); 而醚基( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )中氧原子偶极作用力较弱, 属于非极性含氧基团<sup>[28]</sup>。原油中存在大量的含氧和含氮极性

分子, 极性分子与有机质表面极性基团之间的相互作用力决定了页岩样品中有机质表面呈现出亲油的润湿特性(图4(a))。因此, 由有机质热演化生烃所形成的有机质孔表面同样表现为亲油的润湿特性。

碳酸盐矿物为离子化合物, 其晶体表面对原油中的极性分子有极强影响, 与原油接触后整体表现为中性或亲油的润湿特性(图4(b)和(c))<sup>[23, 29]</sup>。因此, 由碳酸盐矿物所构成的粒内孔表面同样表现为中性或亲油的润湿特性。

黏土矿物的晶体结构主要分为二八面体和三八面体, 其中伊利石、蒙脱石和伊/蒙混层属于二八面体黏土矿物, 绿泥石属于三八面体黏土矿物<sup>[30]</sup>。二八面体黏土矿物两侧为铝硅四面体结构, 中间为铝铁八面体结构。阳离子大量存在于2片铝硅四面体结构中间, 晶体在水溶液中显示为正电, 导致晶体结构中富含水分子, 具有中性或亲水的润湿特性<sup>[31]</sup>。与二八面体黏土矿物相似, 三八面体黏土矿物也是由于阳离子交换呈现出亲水的特征<sup>[31]</sup>。不同的黏土矿物晶体结构存在差异, 导致其表现出不同亲水能力(图4(d)~(f))。因此, 由黏土矿物所构成的晶间孔及其微裂缝表面同样表现为中性或亲水的润湿特性。

## 4 孔隙润湿性控制下的页岩自发渗吸特征

### 4.1 页岩自发渗吸特征

对10块页岩样品进行了去离子水和正癸烷自

发渗吸实验, 图5所示为典型页岩样品顺层或垂直层理方向的去离子水和正癸烷自发渗吸测试结果。由图5可见: 在每个自发渗吸实验的最初30 s左右, 样品在沉降到流体中时不稳定; 在样品稳定时, 累积自发渗吸高度与自发渗吸时间在对数尺度上呈线性关系。根据渗流理论<sup>[32~34]</sup>, 在对数尺度上流体累积自发渗吸高度 $H$ 与自发渗吸时间 $t$ 之间的斜率能够表征多孔介质对流体的自发渗吸能力<sup>[9]</sup>。

表2所示为页岩样品去离子水和正癸烷自发渗吸斜率。由表2可见: 整体上, 正癸烷顺层和垂直层理自发渗吸斜率均值为分别0.376 7和0.317 2, 去离子顺层和垂直层理自发渗吸斜率均值分别为0.351 3和0.303 0。因此, 顺层方向上页岩样品对流体的自发渗吸能力比垂直层理方向的大; 同时, 页岩样品对正癸烷的自发渗吸能力大于对去离子水的自发渗吸能力。龙马溪组一段页岩样品自发渗吸斜率介于0.115 3~0.478 3, 平均值为0.275 6(表2)。自流井组大安寨段页岩样品自发渗吸斜率介于0.261 2~0.582 7, 平均值为0.398 6(表2), 表明自流井组大安寨段页岩样品比龙马溪组一段页岩样品有着更强的自发渗吸能力。

### 4.2 孔隙润湿性对页岩自发渗吸的控制

构成孔隙的岩石组分润湿性不同, 导致不同类型孔隙表面润湿特性也存在差异。亲油有机质孔、亲水黏土矿物晶间孔及黏土矿物微裂缝具有良好连通性(图3(a)~(d)和(g)), 是自发渗吸的主要通道。表3所示为页岩样品组分与自发渗吸斜率的相关性及显著性分析结果。由表3可见: 有机质的富集程度对正癸烷的自发渗吸行为具有显著的控

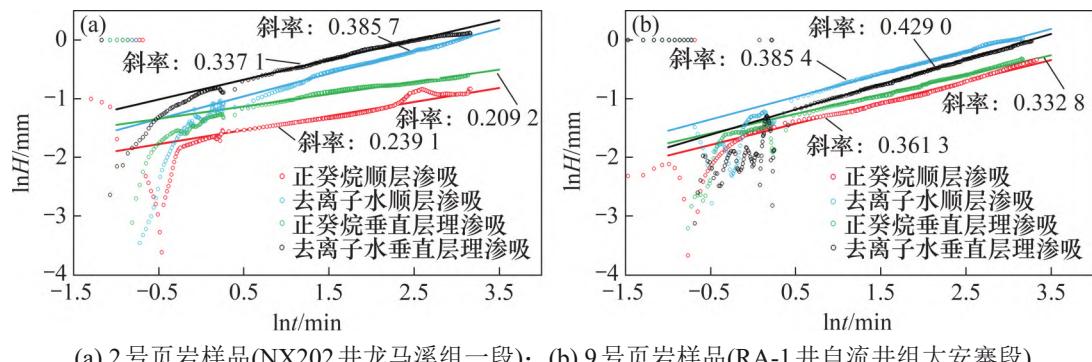


图5 典型页岩样品顺层或垂直层理方向的去离子水和正癸烷自发渗吸测试结果

Fig. 5 Spontaneous imbibition test results of deionized water and n-decane on direction parallel or vertical to bedding planes of typical shale samples

表2 页岩样品去离子水和正癸烷自发渗吸斜率统计表

Table 2 Statistical table of spontaneous imbibition slope of deionized water and n-decane in shale samples

样品编号	井号	层位	顺层渗吸斜率		垂直层理渗吸斜率	
			去离子水	正癸烷	去离子水	正癸烷
1	H202		0.343 4	0.478 3	0.255 6	0.351 5
2	NX202		0.385 7	0.239 1	0.337 1	0.209 2
3	H202	龙马溪组一段	0.343 2	0.363 7	0.315 0	0.246 1
4	L201		0.228 0	0.189 4	0.115 3	0.178 9
5	N211		0.195 6	0.290 1	0.203 7	0.242 1
6	YL-4		0.451 8	0.423 3	0.333 6	0.301 6
7	LA-1		0.450 2	0.540 0	0.382 6	0.409 3
8	LA-1	自流井组大安寨段	0.261 2	0.299 1	0.293 6	0.337 9
9	RA-1		0.385 4	0.361 3	0.429 0	0.332 8
10	YL-4		0.468 7	0.582 7	0.433 6	0.493 6

注: 水和正癸烷的密度分别为  $1.0 \text{ g/cm}^3$  和  $0.73 \text{ g/cm}^3$ , 水和正癸烷的黏度分别为  $1.002 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  和  $0.84 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

表3 页岩样品组分与自发渗吸斜率的相关性及显著性分析

Table 3 Correlation and significance analysis between shale components and spontaneous imbibition slope in shale samples

层位	页岩组分	顺层渗吸斜率		垂直层理渗吸斜率	
		去离子水	正癸烷	去离子水	正癸烷
龙马溪组一段	$w(\text{TOC})/\%$	$R^2=0.237\ 0$	$R^2=0.965\ 8^{***}$	$R^2=0.235\ 8$	$R^2=0.946\ 2^{***}$
		$P=0.406$	$P=0.003$	$P=0.408$	$P=0.005$
自流井组大安寨段	$w(\text{TOC})/\%$	$R^2=0.946\ 5^{***}$	$R^2=0.086\ 0$	$R^2=0.702\ 7^*$	$R^2=0.077\ 9$
	黏土矿物质量分数/%	$P=0.005$	$P=0.632$	$P=0.076$	$P=0.649$
	$w(\text{TOC})/\%$	$R^2=0.137\ 0$	$R^2=0.625\ 7^*$	$R^2=0.030\ 2$	$R^2=0.744\ 2^*$
		$P=0.540$	$P=0.091$	$P=0.780$	$P=0.060$
	黏土矿物质量分数/%	$R^2=0.755\ 3^*$	$R^2=0.473\ 1$	$R^2=0.782\ 6^{**}$	$R^2=0.209\ 3$
		$P=0.056$	$P=0.199$	$P=0.046$	$P=0.438$

注: \*\*\*表示在 0.005 水平上显著相关; \*\*表示在 0.05 水平上显著相关; \*表示在 0.1 水平上显著相关。

制作用, 黏土矿物富集程度对去离子水的自发渗吸行为具有显著的控制作用。

有机质孔是页岩中主要的亲油孔隙, 而有机质的富集能够增加亲油有机质孔在页岩孔隙中的占比<sup>[4]</sup>。有机质孔隙发育程度的差异进一步导致海相与陆相页岩表现出不同的自发渗吸行为(图 5, 表 2)。龙马溪组一段页岩样品有机碳质量分数较高, 普遍发育连通性较好的亲油有机质孔隙(图 3(c))。在顺层和垂直层理方向上, 正癸烷自发渗吸斜率与  $w(\text{TOC})$  相关性极好, 均在 0.005 水平上显著相关,  $R^2$  均达到 0.9 以上, (图 6(a), 表 3)。大安寨段页岩样品  $w(\text{TOC})$  较龙马溪组一段页岩样品低, 但同样发育连通性较好的亲油有机质孔(图 3(d)), 顺层方向和垂直层理方向正癸烷渗吸斜率与  $w(\text{TOC})$  同样具有较好的相关性, 均在 0.1 水平

上显著相关,  $R^2$  分别为 0.625 7 和 0.744 2(图 6(b), 表 3)。因此, 页岩中亲油有机质孔隙的大量发育, 对正癸烷的渗吸行为起到了积极的控制作用, 而总有机碳质量分数越高, 有机质孔占比越大, 对正癸烷自发渗吸行为的控制作用越明显。但在龙马溪组一段和自流井组大安寨段页岩样品中,  $w(\text{TOC})$  与去离子水的自发渗吸斜率相关性均较差(图 6, 表 3), 亲油有机质孔对去离子水的自发渗吸行为作用并不明显。

黏土矿物质量分数的增加在一定程度上保证了亲水黏土矿物晶间孔的发育<sup>[4]</sup>。黏土矿物晶间孔及微裂缝发育程度的差异同样导致了海相与陆相页岩表现出不同的自发渗吸行为(图 5, 表 2)。黏土矿物是龙马溪组一段页岩样品中矿物质量分数仅低于石英的重要矿物组分, 平均质量分数为

28.08%, 亲水性的黏土矿物晶间孔发育程度较好(图3(a)和3(e))。黏土矿物质量分数与去离子水的自发渗吸斜率具有较高的相关性, 顺层方向和垂直层理方向上的去离子水渗吸斜率与黏土矿物质量分数分别在0.005和0.1水平上显著相关,  $R^2$ 分别高达0.946 5和0.702 7, 而正癸烷自发渗吸斜率与黏土矿物质量分数不具有相关性(图7(a), 表3)。黏土矿物是自流井组大安寨段页岩样品的主要矿物, 质量分数达到40%以上, 普遍发育亲水性的黏土矿物晶间孔(图3(b)和(f)), 顺层方向还发育有亲水性的黏土矿物微裂缝(图3(g))。黏土矿物质量分数与不同渗吸流体的自发渗吸斜率均存在一定的相关性, 与顺层方向和垂直层理方向上的去离子水渗吸斜率分别在0.1和0.05水平上显著相关,  $R^2$ 均达到0.7以上, 而与正癸烷渗吸斜率的相关性略差(图7(b), 表3)。因此, 黏土矿物晶间孔及其微裂缝对页岩样品去离子水的渗吸起到了积极的控制作用。同时, 黏土矿物微裂缝增加了页岩储层的连通性, 正癸烷自发渗吸行为也得到了一定提高。

### 4.3 页岩孔隙控制下的自发渗吸动态过程

在自发渗吸-核磁共振联测过程中, 核磁共振

检测是分时段进行的, 故其内部流体的分布规律也是通过不同时间点测得的核磁共振 $T_2$ 谱分析得到<sup>[35]</sup>。前人将页岩储层的孔隙大体分为3个尺度: 弛豫时间小于1 ms的信号由基质微孔隙中的流体提供, 弛豫时间为1~100 ms的信号由微裂隙中的流体提供, 弛豫时间大于100 ms的信号由层理裂隙中的流体提供<sup>[36~38]</sup>。图8所示为1号样品自发渗吸过程中的 $T_2$ 图谱, 由图8可见: 页岩样品正癸烷和去离子水的渗吸过程普遍是从基质孔隙开始, 最后逐渐驱替到微裂隙中。

提取核磁 $T_2$ 图谱的峰值、峰位和最大弛豫时间来分别表征自发渗吸过程中岩心内部流体的渗吸量、渗吸的主要孔径和渗吸的最大孔径。受流体渗吸方向与孔隙结构及其润湿特性的控制, 不同页岩样品内部表现出复杂的流体渗吸行为(图9~11)。

图9所示为页岩样品渗吸过程中 $T_2$ 图谱的峰值随自发渗吸时间的变化规律。由图9可见: 页岩样品自发渗吸过程中 $T_2$ 图谱的峰值不断稳定增加, 且去离子水 $T_2$ 图谱的峰值通常大于正癸烷 $T_2$ 图谱的峰值。这表明渗吸流体在毛细管力的作用下不

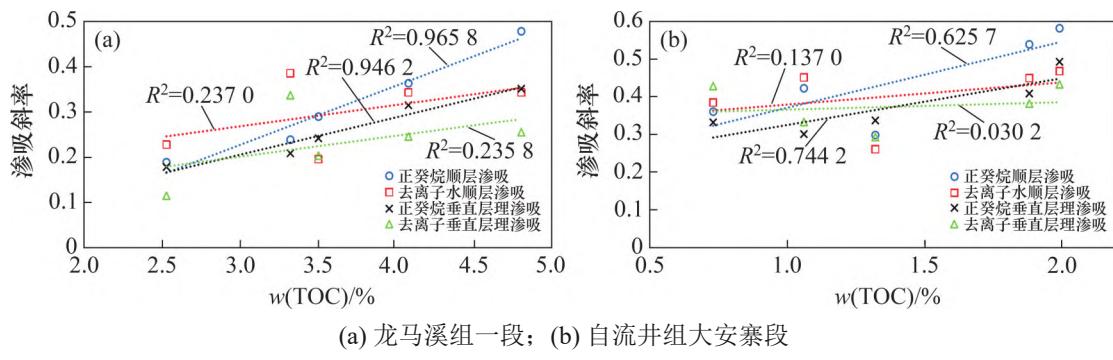


图6 页岩样品自发渗吸斜率与 $w(\text{TOC})$ 的相关关系图

Fig. 6 Correlation between spontaneous imbibition slopes and  $w(\text{TOC})$  of shale samples

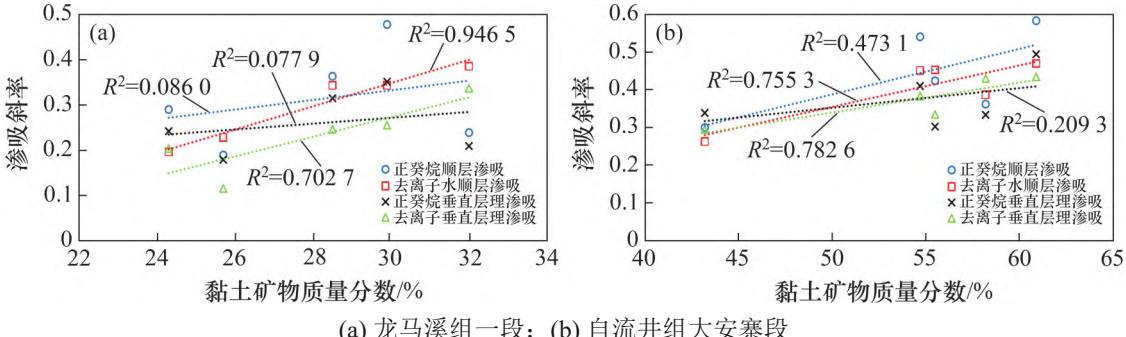
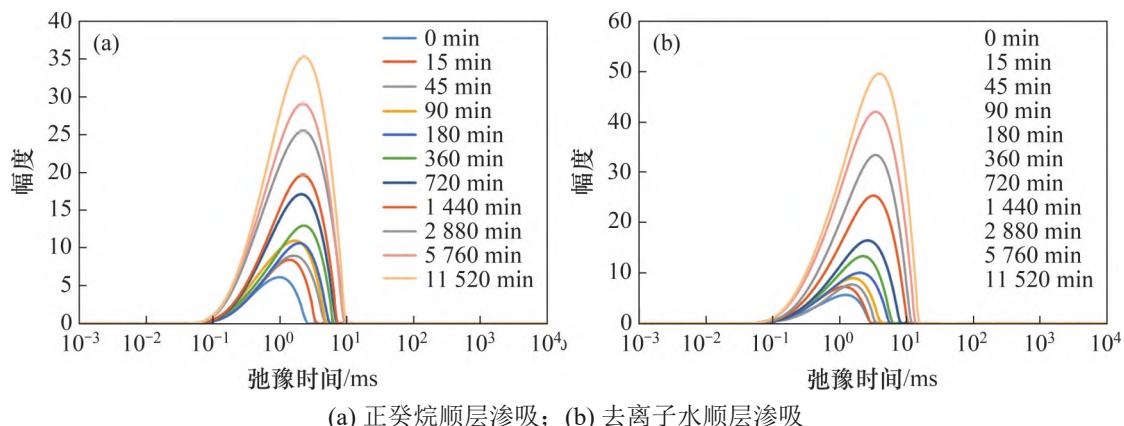
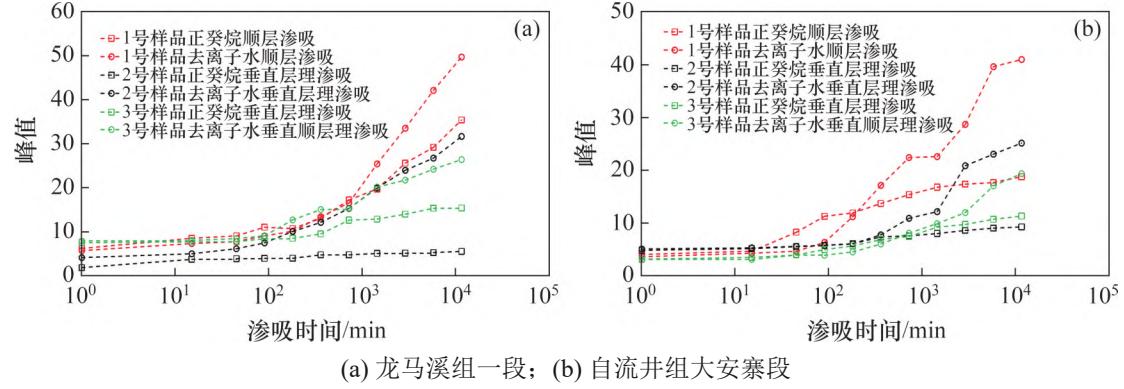


图7 页岩样品自发渗吸斜率与黏土矿物质量分数的相关关系图

Fig. 7 Correlation between spontaneous imbibition slopes and clay mineral mass fraction of shale samples



(a) 正癸烷顺层渗吸; (b) 去离子水顺层渗吸

图 8 1号样品自发渗吸过程中的  $T_2$  图谱Fig. 8  $T_2$  spectrum during spontaneous imbibition of No.1 samples图 9 页岩样品自发渗吸过程中  $T_2$  图谱的峰值随渗吸时间的变化Fig. 9 Variation process of peak value of  $T_2$  spectrum with imbibition time during spontaneous imbibition process of shale samples

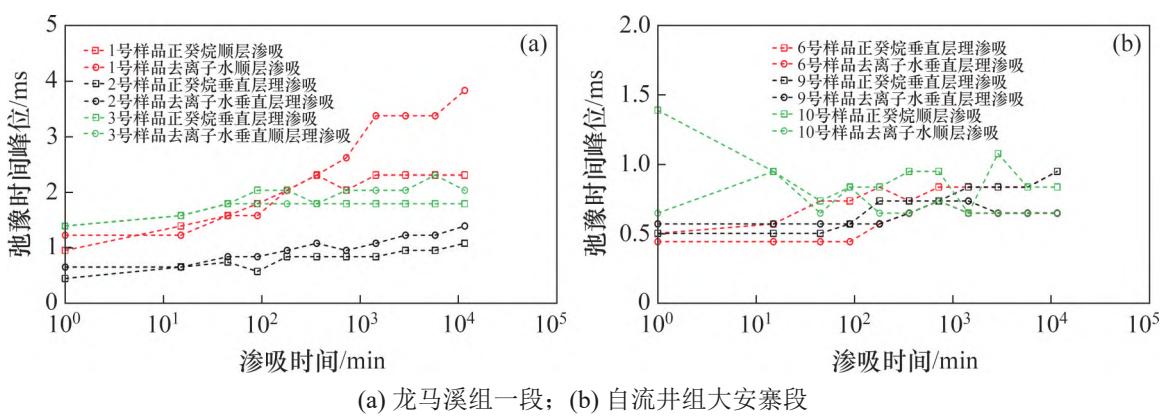
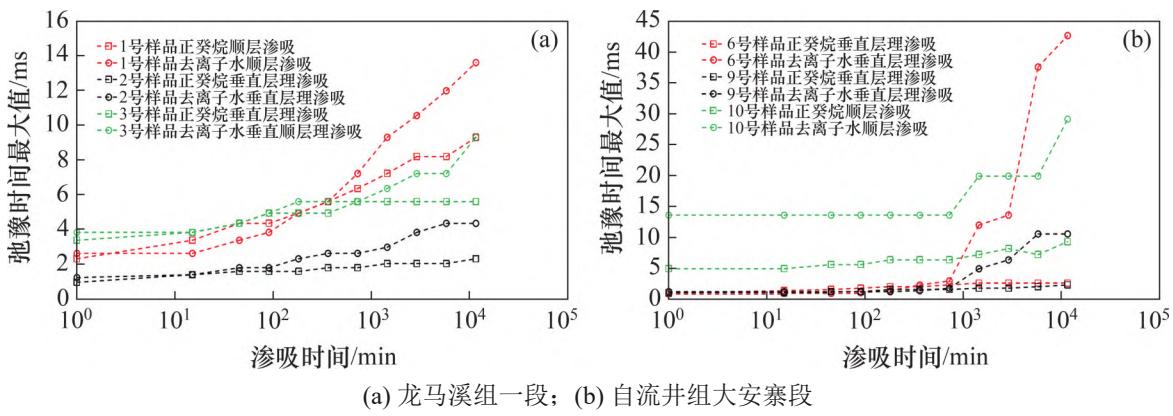
断驱替空气，占据新的孔隙；在同一渗吸阶段，孔隙空间较大的黏土矿物晶间孔有利于页岩中赋存更多的去离子水，而有机质孔的孔隙空间较小，页岩中赋存的正癸烷较少。

图 10 所示为页岩样品渗吸过程中  $T_2$  图谱的峰值随自发渗吸时间的变化规律。除 10 号样品外，页岩样品前 90 min 自发渗吸过程中  $T_2$  图谱的峰值基本保持不变，而 90 min 后， $T_2$  图谱的峰值存在上下波动的特征。10 号样品在顺层方向上存在自发渗吸过程，存在顺层方向的黏土矿物微裂缝(图 3(g))。10 号样品在前 90 min 时，渗吸流体主要填充黏土矿物微裂缝， $T_2$  图谱的峰值较大，渗吸流体将裂缝充满后(90 min 后)开始对小尺度的孔隙进行填充，在较小的峰值区间进行波动。因此，在自发渗吸方向上没有优势通道的情况下，小尺度的孔隙具有更强的渗吸动力，页岩前期的渗吸过程以小尺度的孔隙填充为主；但后期由于页岩亲油

和亲水孔隙在空间上分布具有较强的非均质性，导致不同阶段不同渗吸流体充填的主要孔径不同。

图 11 所示为页岩样品渗吸过程中  $T_2$  图谱的最大弛豫时间随自发渗吸时间的变化规律。从图 11 可见： $T_2$  图谱的最大弛豫时间随自发渗吸时间的推移而不断变大。这表明页岩样品在渗吸过程中，不断有更大孔径的孔隙被填充。同时，正癸烷的最大弛豫时间通常小于去离子水的最大弛豫时间，随着自发渗吸时间的推移，部分去离子水的最大弛豫时间逐渐大于 10 ms。因此，受孔隙润湿性的控制，孔隙半径较大的黏土矿物晶间孔优先选择去离子水进行充填，而孔隙半径较小的亲油有机质孔优先选择正癸烷进行充填。

对于成熟度过高的 2 号页岩样品和成熟度较低的 9 号样品，正癸烷在自发渗吸过程中，其核磁  $T_2$  图谱的峰值、峰值和最大弛豫时间均保持较小的值，而在去离子水自发渗吸过程中核磁  $T_2$  图谱的

图 10 页岩样品自发渗吸过程中  $T_2$  图谱的峰位随渗吸时间的变化Fig. 10 Variation process of peak position of  $T_2$  spectrum with imbibition time during spontaneous imbibition process of shale samples图 11 页岩样品自发渗吸过程中  $T_2$  图谱的弛豫时间最大值随渗吸时间的变化Fig. 11 Variation process of maximum relaxation time of  $T_2$  spectrum with imbibition time during spontaneous imbibition process of shale samples

峰值、峰位和最大弛豫时间相对较大。这是由于过成熟有机质中会出现大量的石墨结构, 石墨结构中的碳原子之间在受到外力时可以通过化学键的扭转增加其承受形变的能力<sup>[39-40]</sup>。有机质被挤压变形的同时, 亲油的有机质孔同样发生挤压变形, 甚至坍塌, 导致亲油有机质孔数量减小, 但亲水的黏土矿物晶间孔相对发育(图 3(e))。因此, 2号页岩样品在对正癸烷的整个渗吸过程中, 渗吸量较小, 被填充的孔径较小; 而对去离子水的渗吸过程中, 前期渗吸量较小, 被填充的孔径较小, 后期去离子水填充孔径较大的黏土矿物晶间孔, 渗吸量也开始变大。9号样品有机质成熟度较低, 还未达到生烃高峰, 有机质孔未大量发育, 而黏土矿物晶间孔相对发育(图 3(f))。因此, 成熟度较低的9号样品与2号样品具有类似的自发渗吸特征。

## 5 结论

1) 页岩中主要发育有机质孔、黏土矿物晶间孔、黏土矿物微裂缝和碳酸盐矿物粒内溶蚀孔; 有机质孔和黏土矿物晶间孔分别为亲油孔隙和亲水孔隙, 在页岩中普遍发育, 且连通性较好; 黏土矿物微裂缝表现出亲水的润湿特性, 在大安寨段页岩样品中平行于层理发育, 增加了页岩本身的连通性; 碳酸盐矿物粒内溶蚀孔表现出亲油的润湿特性, 在页岩中占比极小, 多孤立存在。

2) 有机质孔是页岩中亲油孔隙的主要贡献者, 其发育程度对正癸烷的自发渗吸行为起到了主要的控制作用; 处于生烃高峰的页岩有机质孔普遍发育, 有利于正癸烷在页岩样品中的自发渗吸;

过高或过低成熟度的页岩有机质孔欠发育, 严重减弱了正癸烷在页岩中的渗吸行为。

3) 黏土矿物晶间孔及其微裂缝是亲水孔隙的主要贡献者; 黏土矿物质量分数的增加在一定程度上保证了黏土矿物晶间孔的发育, 为去离子水提供了主要的渗流通道; 黏土矿物微裂缝能够明显提高页岩对去离子水的渗吸能力, 同时提高对正癸烷的自发渗吸能力。

4) 页岩中自发渗吸的过程表现为流体通过毛细管力不断地驱替空气, 向更大的孔隙中填充; 在渗吸方向上没有微裂缝的情况下, 前期的渗吸过程以填充直径较小的孔隙为主, 后期的渗吸过程受亲油和亲水孔隙非均质性的控制, 不同渗吸阶段不同流体填充的主要孔径不同; 而黏土矿物微裂缝发育时, 前期以充填直径较大的微裂缝为主。

## 参考文献:

- [1] 秦明阳, 郭建华, 黄俨然, 等. 四川盆地外复杂地质条件区海相页岩气“甜点区”优选: 以湘西北地区古生界为例[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(3): 596–606.  
QIN Mingyang, GUO Jianhua, HUANG Yanyan, et al. “Sweet spots zone” optimization of marine shale gas in complex geological conditions area out of Sichuan basin: a case of Paleozoic in Northwestern Hunan, China[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2019, 50(3): 596–606.
- [2] 聂海宽, 张金川. 页岩气藏分布地质规律与特征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(2): 700–708.  
NIE Haikuan, ZHANG Jinchuan. Shale gas reservoir distribution geological law, characteristics and suggestions [J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2010, 41(2): 700–708.
- [3] 王鑫. 川南地区海相低阻页岩发育影响因素及含气性评价 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020: 9–15.  
WANG Xin. Low-resistivity origin and evaluation of gas-bearing properties of marine shale in southern Sichuan Basin [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020: 9–15.
- [4] 姜振学, 唐相路, 李卓, 等. 川东南地区龙马溪组页岩孔隙结构全孔径表征及其对含气性的控制[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 126–134.  
JIANG Zhenxue, TANG Xianglu, LI Zhuo, et al. The whole-aperture pore structure characteristics and its effect on gas content of the Longmaxi Formation shale in the southeastern Sichuan Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 126–134.
- [5] 张茂林, 吴清松, 梅海燕, 等. 毛细管压力影响油气体系相平衡的理论研究与应用[J]. 天然气工业, 2000, 20(5): 53–56.  
ZHANG Maolin, WU Qingsong, MEI Haiyan, et al. Theoretical research and application of the capillary pressure effect on the phase equilibrium in oil and gas system[J]. Natural Gas Industry, 2000, 20(5): 53–56.
- [6] 赵振国. 接触角及其在表面化学研究中的应用[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(4): 370–374.  
ZHAO Zhenguo. Contact angle and its application in surface chemistry research[J]. Chemical Research and Application, 2000, 12(4): 370–374.
- [7] 蔡建超. 多孔介质自发渗吸关键问题与思考[J]. 计算物理, 2021, 38(5): 505–512.  
CAI Jianchao. Some key issues and thoughts on spontaneous imbibition in porous media[J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2021, 38(5): 505–512.
- [8] 刘向君, 熊健, 梁利喜, 等. 川南地区龙马溪组页岩润湿性分析及影响讨论[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(10): 1644–1652.  
LIU Xiangjun, XIONG Jian, LIANG Lixi, et al. Analysis of the wettability of Longmaxi formation shale in the south region of Sichuan Basin and its influence[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(10): 1644–1652.
- [9] 高志业, 侯钦红. 密西西比页岩储层不同深度润湿性样品的润湿性研究[J]. AAPG Bulletin, 2016, 100(1): 101–114.
- [10] 赵文, 姚成超, 张涛, 等. 纳米孔隙几何对受限水流动的影响: 从晶格玻尔兹曼模拟看[J]. 化学工程学报, 2021, 230: 116183.
- [11] MITCHELL J, CHANDRASEKERA T C, HOLLAND D J, et al. Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis[J]. Physics Reports, 2013, 526 (3): 165–225.
- [12] 张庆辉, 张磊, 吴克柳, 等. 基于核磁共振的湖相致密储层储集空间类型特征及开发潜力评价: 以柴达木盆地英西地区为例[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(2): 498–508.  
ZHANG Qinghui, ZHANG Lei, WU Keliu, et al. Reservoir space characteristics and development potential evaluation by NMR in lacustrine tight reservoirs: a case study of Yingxi area of Qaidam Basin[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(2): 498–508.
- [13] 郭彤楼, 刘若冰. 复杂构造区高演化程度海相页岩气勘探

- 突破的启示: 以四川盆地东部盆缘JY1井为例[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(4): 643–651.
- GUO Tonglou, LIU Ruobing. Implications from marine shale gas exploration breakthrough in complicated structural area at high thermal stage: taking Longmaxi formation in well JY1 as an example[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(4): 643–651.
- [14] 郭旭升, 胡东风, 李宇平, 等. 海相和湖相页岩气富集机理分析与思考: 以四川盆地龙马溪组和自流井组大安寨段为例[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 18–28.
- GUO Xusheng, HU Dongfeng, LI Yuping, et al. Analyses and thoughts on accumulation mechanisms of marine and lacustrine shale gas: a case study in shales of Longmaxi Formation and Da'anzhai Section of Ziliujing Formation in Sichuan Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 18–28.
- [15] ZHANG Kun, SONG Yan, JIANG Shu, et al. Mechanism analysis of organic matter enrichment in different sedimentary backgrounds: a case study of the Lower Cambrian and the Upper Ordovician—Lower Silurian, in Yangtze region[J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 99: 488–497.
- [16] 聂海宽, 金之钧, 马鑫, 等. 四川盆地及邻区上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组底部笔石带及沉积特征[J]. 石油学报, 2017, 38(2): 160–174.
- NIE Haikuan, JIN Zhijun, MA Xin, et al. Graptolites zone and sedimentary characteristics of Upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its adjacent areas[J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(2): 160–174.
- [17] 雍云乔. 川东北元坝地区下侏罗统自流井组沉积相特征研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2013: 17–45.
- YONG Yunqiao. Research on sedimentary facies of the lower Jurassic ziliujing group in the Yuanba area of the northeast Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2013: 17–45.
- [18] 李英强, 何登发. 四川盆地及邻区早侏罗世构造-沉积环境与原型盆地演化[J]. 石油学报, 2014, 35(2): 219–232.
- LI Yingqiang, HE Dengfa. Evolution of tectonic-depositional environment and prototype basins of the Early Jurassic in Sichuan Basin and adjacent areas[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(2): 219–232.
- [19] 曹香妮, 姜振学, 朱德宇, 等. 川东北地区自流井组陆相页岩岩相类型及储层发育特征[J]. 天然气地球科学, 2019, 30(12): 1782–1793.
- CAO Xiangni, JIANG Zhenxue, ZHU Deyu, et al. Lithofacies types and reservoir characteristics of continental shales of Ziliujing Formation in northeastern Sichuan Basin
- [J]. Natural Gas Geoscience, 2019, 30(12): 1782–1793.
- [20] 肖贤明, 周秦, 程鹏, 等. 高—过成熟海相页岩中矿物-有机质复合体(MOA)的显微激光拉曼光谱特征作为成熟度指标的意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2020, 50(9): 1228–1241.
- XIAO Xianming, ZHOU Qin, JI Wenming, et al. Thermal maturation as revealed by micro-Raman spectroscopy of mineral-organic aggregation (MOA) in marine shales with high and over maturities[J]. Science China: Earth Sciences, 2020, 50(9): 1228–1241.
- [21] 王玉满, 董大忠, 杨桦, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩储集空间定量表征[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(6): 1348–1356.
- WANG Yuman, DONG Dazhong, YANG Hua, et al. Quantitative characterization of reservoir space in the Lower Silurian Longmaxi Shale, southern Sichuan, China[J]. Science China: Earth Sciences, 2014, 44(6): 1348–1356.
- [22] YANG Wei, WANG Qianyou, WANG Yaohua, et al. Pore characteristic responses to categories of depositional microfacies of delta-lacustrine tight reservoirs in the Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, NW China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 118: 104423.
- [23] 陆现彩, 侯庆锋, 尹琳, 等. 几种常见矿物的接触角测定及其讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 397–400.
- LU Xiancai, HOU Qingfeng, YIN Lin, et al. Measurement of contact angles of several common minerals and its discussion [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2003, 22(4): 397–400.
- [24] 吴春正, 薛海涛, 卢双舫, 等. 几种常见矿物的油—水—矿物接触角测量及其讨论[J]. 现代地质, 2018, 32(4): 842–849.
- WU Chunzheng, XUE Haitao, LU Shuangfang, et al. Measurement and analysis of oil-water contact angle on several common minerals[J]. Geoscience, 2018, 32(4): 842–849.
- [25] 曹仁义, 戴宗, 王志凯, 等. 长期水驱砂岩油藏的生产动态及变化机理(英文)[J]. 中南大学学报, 2021, 28(3): 834–847.
- CAO Renyi, DAI Zong, WANG Zhikai, et al. Displacement behavior and mechanism of long-term water flooding in sandstone oil reservoirs [J]. Journal of Central South University, 2021, 28(3): 834–847.
- [26] SU Siyuan, JIANG Zhenxue, SHAN Xuanlong, et al. The wettability of shale by NMR measurements and its controlling factors[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 169: 309–316.
- [27] 郭建春, 陶亮, 陈迟, 等. 川南地区龙马溪组页岩混合润湿性评价新方法[J]. 石油学报, 2020, 41(2): 216–225.
- GUO Jianchun, TAO Liang, CHEN Chi, et al. A new method for evaluating the mixed wettability of shale in Longmaxi Formation in the southern Sichuan[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(2): 216–225.

- [28] 高童桐. 可溶有机质对煤微观表面及其润湿特性影响机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019: 45–56.  
GAO Tongtong. Mechanism of soluble organic matter influencing on coal microscopic surface and wettability[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019: 45–56.
- [29] 田帅慧, 李一菲, 霍丽娟, 等. 改性石英砂的润湿性能研究[J]. 太原科技大学学报, 2010, 31(4): 345–348.  
TIAN Shuaihui, LI Yifei, HUO Lijuan, et al. Study on wettability of modified quartz sand[J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2010, 31(4): 345–348.
- [30] 张述兴, 王昌贤. 黏土岩微结构研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2008, 27(4): 614–617.  
ZHANG Shuxing, WANG Changxian. Research on microstructure of clay stone[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science), 2008, 27(4): 614–617.
- [31] ZHANG Yongchao, ZENG Jianhui, QIAO Juncheng, et al. Investigating the effect of the temperature and pressure on wettability in crude oil–brine–rock systems[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(9): 9010–9019.
- [32] GAO Zhiye, HU Qinhong. Pore structure and spontaneous imbibition characteristics of marine and continental shales in China[J]. AAPG Bulletin, 2018, 102(10): 1941–1961.
- [33] EWING R, HUNT A. Percolation Theory for flow in porous media[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [34] GAO Zhiye, HU Qinhong. Initial water saturation and imbibition fluid affect spontaneous imbibition into Barnett shale samples[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 34: 541–551.
- [35] 蒙冕模, 葛洪魁, 纪文明, 等. 基于核磁共振技术研究页岩自发渗吸过程[J]. 特种油气藏, 2015, 22(5): 137–140.  
MENG Mianmo, GE Hongkui, JI Wenming, et al. NMR study on shale spontaneous imbibition[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(5): 137–140.
- [36] 黄威翰. 层理及裂隙对页岩气储层渗吸特性的影响[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019: 62–75.  
HUANG Weihan. The influences of bedding plane and crack on aqueous imbibition characteristics of shale gas reservoirs [D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2019: 62–75.
- [37] 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.
- [38] 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, LÜ Chengyuan, et al. Nuclear magnetic resonance experimental study of  $\text{CO}_2$  injection to enhance shale oil recovery[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 603–612.
- [39] 侯丹丹. 煤系石墨有序度对石墨烯结构变化的影响[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019: 53–102.  
HOU Dandan. Influence of order degree of coal-based graphite on structure change of graphene[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2019: 53–102.
- [40] 王玉满, 李新景, 陈波, 等. 海相页岩有机质炭化的热成熟度下限及勘探风险[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3): 385–395.  
WANG Yuman, LI Xinjing, CHEN Bo, et al. Lower limit of thermal maturity for the carbonization of organic matter in marine shale and its exploration risk[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 385–395.

(编辑 秦明阳)