

核磁共振技术在岩性分析及相关领域的应用研究

潘玉娇*

(大庆钻探工程公司地质录井一公司,黑龙江大庆163000)

摘要:综述了核磁共振技术在岩屑分析及相关地质领域的最新研究成果和应用情况。对核磁共振在岩性分析方面的应用进行了深入分析和总结,如岩石的孔隙度、孔径分布、渗透率、饱和度、毛细管压力和润湿性等。核磁共振技术是评估和提高石油采收率的重要工具,与用于评估采收率的其他技术相比,核磁共振技术可以评估岩石中不同孔隙的油/气采收率。核磁共振技术可用于评估钻井、完井过程中井下流体对储层的破坏作用。核磁共振技术在评估非常规油气资源方面具有非常好的效果。

关键词:核磁共振技术;岩性分析;储层评价;非常规

中图分类号:TE19 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-5716(2023)08-0061-03

了解储层多孔介质中的岩石—流体相互作用情况是石油和天然气工业应用和学术应用中的一个重要领域^[1-2]。准确地确定岩石和流体特性可以更好地表征和了解储层。在现场施工中,这些参数中的大部分都可以通过录井和测井仪器获知。然而,现场使用的录井和测井技术无法准确测量重要的岩石物理特性,例如渗透率和毛细管压力曲线。因此,在实验室进行相关参数测量对于评估油气藏规模、确定储量和潜在采收率方面具有重要意义。因此,需要对实验室数据和现场测量数据之间进行整合和对比。核磁共振技术为准确测量提供了两种选择:测井工具对地层内的流体进行现场测量,而实验室台式仪器可对现场测量进行交叉验证,进行深入研究。核磁随钻测井(LWD)工具由永磁体、磁场梯度和射频天线组成,可激发井筒附近的地层流体,测量纵向弛豫时间(T_1)、横向弛豫时间(T_2)、流体扩散系数(D),二维核磁共振测量深度可达几十厘米,测量目标以钻井泥浆滤液为主。斯伦贝谢、贝克休斯和哈里伯顿等服务公司已经开发了几种NMR测井工具。其中,斯伦贝谢开发了业界最高工作频率的CMR-Plus(2MHz,最小回波时间为0.2ms)。哈里伯顿发明的NMR测井工具最大深度可达102cm,工作频率在0.544~1.187MHz之间,最小回波时间为0.2ms,命名为XMR。此外,哈里伯顿开发的MRIL-WD井下工具,具有较低的工作频率(0.5MHz,最小回波时间为

0.5ms)。Baker Hughes开发的测井仪(MR eXplorer)和LWD(MagTrak),其工作频率分别在0.45~0.88MHz和0.35~0.50MHz之间。多种类别的NMR测井工具已成为当前使用最广泛的工具之一。实验室使用的台式NMR的主要原理是:静磁场将样品诱导极化,线圈以拉莫尔频率施加射频辐射,线圈检测发射的振荡NMR信号。核磁共振波谱仪根据磁场强度分为以下几类:高场($B_0 > 3T$)、中场($1T < B_0 < 3T$)和低场($B_0 < 1T$)。高场核磁共振通常用于化学领域(阐明分子和固体结构),其中低温冷却的超导成分可以产生高灵敏度的强磁场。这种磁铁体积很大,成本超过1百万美元,需要进行频繁和精密的维护。中场NMR通常用于临床诊断,因为它主要用于磁共振成像(MRI)。一些学者表明,中场NMR也可用于岩芯分析测量。低场核磁共振磁体是不需要冷冻剂的永磁体;因此,它具有较弱的磁场。它在工程系统和多孔介质研究(岩芯的松弛和扩散)中更为常见。此外,一些低场磁铁便于携带且体积小。大多数NMR在石油工程中的应用都集中在岩石物理和提高石油采收率(EOR)。NMR是用于常规岩芯分析(RCA)的非侵入性、强大且可靠的工具,因为它可以准确测定孔隙度、孔径分布、流体饱和度和渗透率。此外,特殊岩芯分析(SCA)实验,例如润湿性、毛细管压力和粘土矿物分析,也可以使用NMR确定。许多提高石油采收率的方法,包括酸化和压裂增产、去除凝析油的热化学

* 收稿日期:2022-09-17

作者简介:潘玉娇(1982-),女(汉族),黑龙江大庆人,工程师,现从事录井资料解释工作。

流体、混相气体注入、CO₂注入也可以使用NMR进行评估^[3-4]。本文旨在综述NMR技术在岩屑分析及相关地质领域的应用情况,并讨论了核磁共振在岩石物理学中的应用和对提高采收率的帮助^[5-7]。

1 地层岩石的物理特性

弛豫时间是地层岩石孔隙中流体和多孔介质特性的函数。多孔介质孔隙中流体的磁化强度和氢核弛豫可以通过脉冲NMR进行测量。氢核的数量与传感器磁性区域的磁化强度成正比,从而提供介质的NMR孔隙率。低场NMR可以获得流体填充孔隙的尺寸分布情况进而提供岩石样品的基本信息;NMR弛豫时间可以确定岩石物理性质,包括有效孔隙度、自由流体饱和度、束缚水饱和度和岩石的其他物理性质。通过对核磁共振获得的数据进行解释能够推导出地层岩石的毛细管压力曲线以及储层形成的润湿状态。因此,NMR可作为测量储层流体和储层岩石样品岩石物理表征的重要手段。值得一提的是,核磁共振测井工具还可以提供有关近井筒周围孔隙度、渗透率、储层流体类型和饱和度的信息。

1.1 岩石孔隙度

孔隙度是岩石的主要储存特性。碳酸盐岩储层通常含有各种尺寸的孔隙,包括微米或亚微米的小孔隙,以及厘米甚至更大的孔洞。在孔隙度测量过程中,核磁共振设备可以检测到岩石孔隙饱和和流体中所含的氢核。因此,当岩石被单一流体(例如水)饱和时,检测到的NMR信号与岩石的孔隙体积成正比。当这些孔隙在空间上接近时,孔隙之间会发生孔间流体分子交换,从而获得单峰弛豫时间分布。占据岩石孔隙空间的流体量用于获得孔隙度;当单一流体占据孔隙空间时,通常会计算NMR孔隙度。当多种流体占据孔隙空间时,每个流体相的饱和度可以根据孔隙中所含流体的量来确定。影响岩石样品核磁共振总孔隙度测量精度的几个因素包括回波间距、磁场强度、岩石孔隙中流体的氢指数、重复时间和岩石温度。

1.2 孔径分布

NMR弛豫时间与孔径成正比,即小孔的 T_2 值较小,大孔的 T_2 值大。这意味着NMR弛豫时间分布的变化对应孔隙系统内的不同孔径。因此,将从压汞实验确定的孔隙空间几何尺寸特征直接联系起来成为可能。不同的弛豫时间峰代表岩石内孔径的分布,每个 T_2 范围对应不同的孔径。

1.3 渗透性

渗透性是流体流过多孔介质的难易程度,是多孔

介质的基本性质之一。核磁共振弛豫时间与孔隙几何形状之间存在的关系。它被认为是估计渗透率的重要工具。由于核磁共振弛豫时间与孔隙大小和几何形状有关,因此核磁共振已被用于估计岩石渗透率。NMR测量可以在井下测井工具中实施,这为确定原始地层渗透率提供了技术支持,通过结合渗透率和核磁共振弛豫时间的Kozeny方程,给出了多孔介质中流体渗透率的相关性。

1.4 流体饱和度

NMR T_2 谱通常在完全饱和时显示出最高振幅,而且较大的孔隙与较长的弛豫时间相关。在汽水置换的情况下,随着孔隙被排空,初始充满水的孔隙被空气取代,振幅减小。这是因为NMR弛豫时间谱中较长分量的消失直接对应于由于去饱和导致的含氢流体从孔隙中损失。NMR弛豫时间对岩石孔隙中的流体饱和度很敏感。岩石孔隙中氢核弛豫时间(T_1 和 T_2)的分布是孔隙大小、孔隙中存在的流体以及孔隙壁中的岩石矿物的函数。采用 T_1 - T_2 图可以确定岩石中的流体分布。岩石孔隙中流体的流体分布和质子迁移率可以通过使用NMR弛豫时间的二维图结合 T_1/T_2 比率来评估。

1.5 毛细压力

岩石孔隙为毛细管大小,被两种或多种不混溶流体饱和时,存在毛细管压力 P_c 。毛细压力是两种不混溶流体在压力平衡时跨过弯曲界面的压力差。毛细压力曲线可以使用NMR实验来估计,从NMR的 T_2 分布中得到。2008年Chen和Balcom提出了一种使用NMR与离心相结合来获取毛细管压力曲线的新方法。该方法将岩芯在完全饱和时使用NMR测量饱和剖面。将岩芯离心一次,然后使用NMR设备再次测量饱和度分布。与传统的毛细管压力技术相比,该方法更为快速和准确。使用NMR获得的流体饱和度分布可以估计相对渗透率和毛细管压力。2018年Faurissoux等人提出了一种使用组合离心、核磁共振成像、电阻率剖面共同测量饱和指数和毛细管压力的方法。该方法速度快,可用于均质和异质岩石样品。最近,Isah等人提出了一种使用NMR获得双峰岩石样品中毛管压力曲线的新方法,并绘制了基于NMR的毛细管压力曲线。需要注意的是,当比较毛细管压力和核磁共振弛豫测量值时,核磁共振给出了孔隙的表面体积比,而毛细管压力与孔喉尺寸有关。只有假设孔隙系统接近一束管的孔隙系统,这两个测量值才能精确比较,当孔体半径等于孔喉半径时,大部分砂岩都适用于该方法。

2 NMR 技术对非常规储层的表征

页岩是细粒沉积岩,总有机物含量至少超过2%,具有孔隙度和渗透率低的特点。它们由有机孔和无机孔组成。无机孔通常由二氧化硅、粘土、碳酸盐和黄铁矿组成。其中还富含一定的有机物,如干酪根(多孔不溶性有机物)、沥青(可溶性高粘度有机物)、低粘度油和天然气。这些有机成分的准确量化对于确定页岩储层的质量和成熟度至关重要。对页岩的核磁共振研究是一个快速发展的领域。为了使NMR可以更为可靠的表征页岩,需要对弛豫条件进行深入探讨。传统的表面弛豫在无机孔结构表征中占主导地位,因为孔隙表面的少量顺磁性金属物质可以与吸附层流体相互作用。有机孔结构中可能存在的NMR弛豫动力学是复杂的,并且在文献报道中仍然存在分歧。通常,页岩中有机孔隙结构的弛豫受以下因素影响:①干酪根成熟度;固体密度将对吸附的表面弛豫产生潜在影响;②干酪根孔径,纳米尺寸的孔导致来自分子限制效应的额外松弛;③有机和无机孔结构之间的扩散耦合;在气体从无机孔扩散到有机孔的情况下,松弛被平均化,而不是显示出两种不同的孔径;④有机和无机孔结构的润湿特性,通常期望无机孔结构具有表面亲水性(水湿),而有机孔结构是疏水性(油湿)。

在常规储层中,可以准确估计孔隙度、渗透率、孔径分布、润湿性和流体饱和度等基本岩石物理特性。然而,在非常规储层中,NMR数据的解释比在常规地层中困难。了解非常规储层中固体基质和流体的特征对于资源评估和生产至关重要。例如,有机物含量包括氢,因此出现在某些NMR测量中,导致来自页岩的所得信号不依赖于岩性。

2016年Kausik等人利用较低的NMR场(2MHz)研究不含沥青的过成熟页岩。在束缚水饱和度下,在 $T_1/T_2=2$ 时观察到两个弛豫种群。较短的 T_{12} 时间表明小孔结构分配给粘土束缚水,而较长的 T_{12} 时间对应于无机/有机孔隙中的束缚水。这两个种群的建立可以确定 T_2 截断值,该截断值将孔隙空间中的可生产流体和结合流体分开。在5000psi下用甲烷再饱和同一样品再次显示出两个弛豫群体; $T_1/T_2=2.6$ 被解释为页岩孔隙中的气体,而在长 T_1 和 T_2 处的大量弛豫为样品外的无体积甲烷。来自Eagle Ford地层的另一种含有残余流体的原生页岩的研究表明。 T_1/T_2 显示出具有短 T_2 的流体(可能是粘土结合水、沥青或混合物)与具有较大 T_2 的流体(例如有机和无机孔隙中的油)之间的明显分离。然而, T_1/T_2 有机孔中油的比例大于无机孔中的油。一个合理的解释是有机孔是油湿的,导致更大的

T_1/T_2 比率。与无机孔中的微小变化相比,再饱和后观察到来自有机孔中油的信号发生了巨大变化。这表明该页岩内的有机孔隙占大部分孔隙空间。在天然气和油页岩中,在2MHz处未检测到干酪根信号,表明使用当前的核磁共振测井技术无法满足干酪根信号的要求。然而,建立 T_2 和截止值对于提高测井数据解释的有效性非常有用。

最近的一项研究考察了干酪根结构中芳香族与脂肪族比例,这是干酪根成熟度的指标,随着干酪根的成熟,它具有脂肪链变为芳香族成分的趋势。研究人员使用了不同的固态NMR光谱方法(^{13}C MAS光谱、 ^1H MAS光谱和高场 T_2 分布)。表明 ^{13}C NMR位移是镜质体反射率 R_o 的函数,反射率 R_o 随着页岩成熟度的增加而增加。此外,随着成熟度的增加,特征峰从脂肪族为主转变为芳香族为主。 ^1H NMR中的化学位移分辨率比 ^{13}C NMR中的要窄得多,但仍然可以看出存在向更高化学位移方向的转变,说明系统从脂肪族状态发展为芳香族状态。

3 结论及建议

(1)NMR为了解多孔介质中的岩石、流体和岩石—流体相互作用行为提供了强大的技术支持。因此,它被认为是石油和天然气行业的重点发展技术之一。1D和2D NMR测量可以在室内和现场进行。

(2)在实验室岩芯分析以及现场测井工具中,NMR是一种强有力的储层流体和岩石物理表征手段;NMR可以用于了解和探索石油储层形成的性质和流体含量。

(3)未来,核磁共振技术将在在岩石物理和测井方面发挥更大的作用。其中数值模拟技术将成为研究的重点方向。

参考文献:

- [1] 孙焕泉,蔡勋育,周德华,等.中国石化页岩油勘探实践与展望[J].中国石油勘探,2019,24(5):569-575.
- [2] 王志战,李新,李三国.高分辨率核磁共振录井技术进展及前景展望[J].录井工程,2017,28(2):1-3.
- [3] 王志战.页岩油储层D-T₂核磁共振解释方法[J].天然气地球科学,2020,31(8):1178-1184.
- [4] 王志战,魏杨旭,秦黎明,等.油基钻井液条件下油层的NMR判识方法[J].波谱学杂志,2015,32(3):481-488.
- [5] 李立,庞江平,瞿子易.钻探现场矿物自动化分析技术进展及应用前景[J].天然气工业,2018,37(1):54-58.
- [6] 罗鑫,瞿子易,罗明生,等.四川盆地志留系龙马溪组页岩气储集层录井解释方法研究[J].录井工程,2018,29(1):78-83.
- [7] 张小涛,陈满,蒋鑫,杨洪志,杨学锋.页岩气井产能评价方法研究[J].天然气地球科学,2016,27(3):549-553.