储油岩心的核磁共振微成像

核磁共振(NMR)微成像是一种正在兴起的快速、无损、直观显示和监测多孔非均匀介质内部结构和微观动态过程的现代分析测试及基础研究手段[1],在油藏描述与强化采油机理研究中具有广阔的应用前景[2],是世界石油工业的前沿技术. 本工作旨在探索适合于各种类型储油岩石结构描述的NMR微成像实验方法.

测试样品为灰岩、白云岩及砂岩三类常见储油岩石,共4块,全部取自含油地层,加工成直径13 mm、长度20mm—40mm的圆柱形,经洗油烘干后抽真空,再分别用低矿化度盐水和煤油饱和.

实验在本室Bruker MSL-400超导NMR谱仪微成像附件上完成. 用单脉冲方法测一维NMR谱,砂岩谱线半高宽在4kHz以上,灰岩和白云岩在1kHz左右. 因此,不同的岩石类型,对成像脉冲序列中回波时间的要求将有较大的差异. 分析和实践都表明,选择合适的脉冲程序,精心设计实验参数,对岩石成像质量至关重要. 灰岩和白云岩宜采用自旋回波成像方法,其180°重聚脉冲能够克服主磁场不均匀性的影响,而回波时间可以长一点;砂岩宜采用梯度回波成像方法,回波时间尽量设置短一些,而通过梯度反转重聚的回波对主磁场的不均匀性很敏感,故需要仔细匀场. 两者的选择性脉冲均采用高斯型,其特点是功率较大,90°或180°脉冲较短,减小了回波时间.

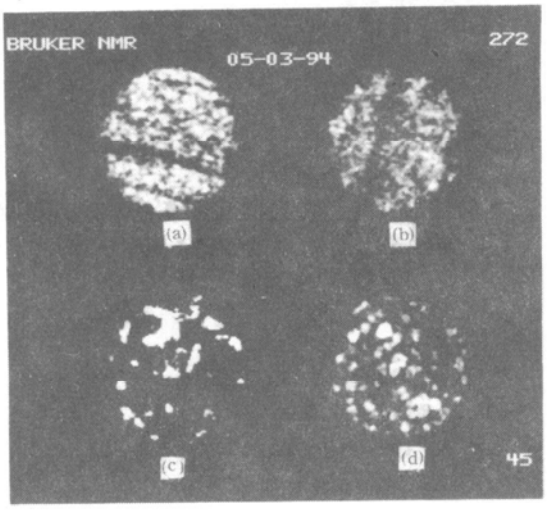

图1　常见储油岩心的NMR微成像
(a)砂岩(盐水饱和),(b)砂岩(煤油饱和),(c)白云岩(盐水饱和),(d)灰岩(盐水饱和)

4块岩心的NMR自旋密度微成像如图1所示,实验参数列于表1. 图像中,白色区域表示岩石孔隙中流体质子的密度(体元内各孔隙流体质子的总和),由此可看出充流体的孔隙分布以及骨架的整体结构. 在图1(a)和图1(b)中,两块不同砂岩内部的层理面清晰可见;在图1(c)和图1(d)中,可看出白云岩和灰岩孔隙形状的明显差异. 无损地获得这些结构信息,对岩石物理及油藏物理都十分重要.

表1　岩石微成像实验参数[a)]

图号	图1(a)	图1(b)	图1(c)	图1(d)
样品	砂岩(盐水饱和)	砂岩(煤油饱和)	白云岩(盐水饱和)	灰岩(盐水饱和)
一维谱线宽(Hz)	4.8 k	5.95k	1.5k	1.15k
像素矩阵	64×64	64×64	128×128	128×128
FV (mm)	15	15	15	15
TR (s)	3	3	3	3
TE (ms)	1.54	1.54	4.2	4.2
NR	8	8	2	2
成像总时间	30min36s		12min8s	
空间分辨率	234μm×234μm×1000μm		117μm×117μm×1000μm	
脉冲序列	梯度回波		自旋回波	
选择性脉冲	高斯型: $D_{14}=800\mu s$, $M_{14}=3600$, $SB=4882$Hz			

a) 表中*FV*——成像区域;*TR*——重复时间;*TE*——回波时间;*NR*——累加次数.

参 考 文 献

[1] Nesbitt, G. J., Fens, T. W. *et al.*, in *Magnetic Resonance Microscopy* (eds. Blümich, B., Kuhn, W.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1992.

[2] Gleeson, J. W. *et al.*, *SPE Formation Evaluation*, June 1993, 123—127.

肖立志 沈伊民① 杜有如 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071; ①复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

γ 射线辐照 - 溶胶凝胶法制备非晶 SiO_2-Ag 纳米复合材料*

纳米复合材料的特殊性能和用途越来越受到人们的重视. Datta[1] 及 Roy 等[2] 曾报道用溶胶 - 凝胶法制备纳米复合材料, 但制备需要经过高温热处理或高温氢气还原. 最近, 我们将 γ 射线辐照与溶胶 - 凝胶法结合起来, 在常温常压下成功地制备出非晶 SiO_2-Ag 纳米复合材料. 其制备方法: 用分析纯 $AgNO_3$ 溶解于蒸馏水配制成 0.01mol/L $AgNO_3$ 溶液, 其中加入 0.01 mol/L 十二烷基硫酸钠作为表面活性剂以稳定金属银胶体溶液, 并加入 2mol/L 异丙醇以清除辐照过程中产生的氢氧自由基. 向溶液中通入高纯氮气 1h 以除去溶解的氧, 然后在 2.59×10^{15}Bq 的 ^{60}Co 源场中以 8.1×10^{3}Gy 的剂量辐照得到红棕色胶体银溶液. 将 5ml 硅酸乙酯溶解于 10ml 异丙醇及 25ml 水中, 用磁搅拌器快速搅拌, 并加入几滴浓 HNO_3 使溶液 pH 值保持为 2. 连续搅拌 1.5h 后, 加入 150ml 辐照后的胶体银溶液, 充分搅拌, 加入几滴浓氨水使 pH 值增加到 8. 干燥即得棕色透明的凝胶, 研磨, 用氨水和蒸馏水洗涤数次以除去杂质. 最后干燥即得非晶 SiO_2-Ag 纳米复合材料.

X 射线粉末衍射(XRD)分析表明, 样品由非晶 SiO_2 和金属银二相组成. 从银衍射峰的宽化可知其粒径很小, 由 Scherrer 公式计算得到银的平均粒径为 6nm. 原子吸收光谱测定结果显示样品中金属银的含量为 1.24%.

从样品的透射电子显微镜(TEM)照片(图 1)分析可知, 球形的金属银颗粒分散在非晶 SiO_2 中, 银的粒径在 4 到 20nm 范围, 其平均粒径为 7nm, 这与从 Scherrer 公式计算所得结果基本吻合.

γ 射线辐照 - 溶胶凝胶法是制备金属基纳米复合材料的有效方法. 此法具有可在常温常压下制备, 且金属颗粒的粒径分布较窄等优点.

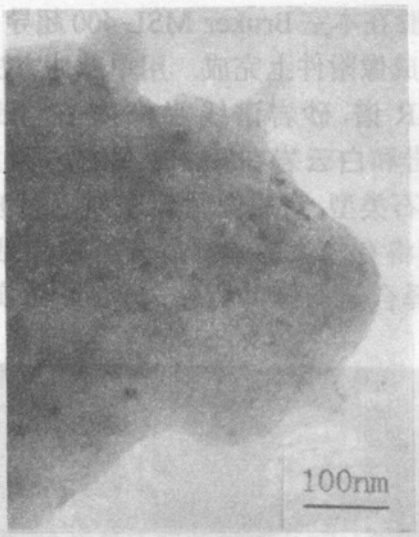

图 1 γ 射线辐照 - 溶胶凝胶法制备的非晶 SiO_2-Ag 纳米复合材料的 TEM 照片

参 考 文 献

[1] Datta, S., Mitra, S. S., Chakravorty, D. *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1986, (5): 89.

[2] Roy, S., Chatterjee, A., Chakravorty, D., *J. Mater. Res.*, 1993, (8): 689.

朱英杰 钱逸泰 张曼维 陈祖耀

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

* 国家自然科学基金资助项目.