

^1H NMR自旋晶格弛豫时间 T_1 作为有机质成熟度指标的探讨

李振广 张联普

(大庆石油管理局勘探开发研究院)

作者以海拉尔盆地3口井23块泥岩干酪根样品进行了 ^1H NMR T_1 测定,给出了干酪根 ^1H NMR T_1 与最大热解温度 T_{max} 和镜煤反射率 R° 之间的关系,并对实验结果进行了探讨。

一、前言

从七十年代出现了脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪后,核磁共振技术得到了迅速的发展。由于核磁共振技术具有深入物质内部而又不破坏样品的特点,并且还能精密准确地进行定性、定量分析,因此核磁共振的应用领域迅速扩大。目前它已经广泛的用于分析化学、有机化学、物理学、生物化学、石油化工、石油地质等方面。

1982年日本学者信一平多指出,只有用吡定抽提的干酪根 ^1H NMR T_1 的对数值与其埋藏深度成线性关系, T_1 可能作为成岩的参数。1985年日本的秋山雅彦和氏家良博用94块泥岩样品经盐酸和氢氟酸溶解除去无机盐后用1,4-二氧杂环己烷抽提的干酪根进行 ^1H NMR T_1 测定,得出了 T_1 的对数与镜煤反射率 R° 之间的相互关系。指出 ^1H NMR T_1 可以作为评价有机质成熟度的新指标(秋山雅彦等,1985)。

我国核磁共振在石油地质方面的应用和世界水平相比还有很大的差距。关于用 ^1H NMR T_1 作为成熟度指标的研究还未见到报道。本文用氯仿和M·A·B(甲醇、丙酮、苯)抽提的泥岩干酪根进行了研究,得出了 ^1H NMR T_1 与最大热解温度 T_{max} 、镜煤反射率 R° 之间的线性关系。指出干酪根的 T_1 值作为评价有机质成熟度的指标是有效的。

二、实验

1. 干酪根样品的制备

将泥岩粉碎后先用氯仿抽提,然后用M·A·B进行抽提,除去可溶有机质,再用盐酸和氢氟酸除去岩样中的碳酸盐和硅酸盐,最后用超声波振动配合重液浮选及离心技术把干酪根与黄铁矿及其杂质分开,得到纯净的干酪根。

2. 实验仪器及条件

测试使用的是西德BRUKER公司的CXP-100NMR谱仪。质子共振频率为90.02MHz,

谱宽 100KHz , 90° 脉冲宽度 $2\mu\text{s}$ 。取大约 200mg 的粉末状干酪根装入 10mm 样品管中用Hp探头进行测试, 用 $180^\circ-\tau-90^\circ$ 反转恢复法, T_1 值从 90° 脉冲后的FID信号求得。用氘外锁锁场。

3. 实验结果

对贝2井4块干酪根样品 T_1 值作了重复性测定, 结果如下:

样品:	1	2	3	4
第一次测定	16.89ms	25ms	62.8ms	25.5ms
第二次测定	16.66ms	24.8ms	63.7ms	25.45ms

绝对误差在 1ms 内, 相对误差在 1.5% 以内。

考虑到空气中的水分可能对 T_1 值有影响, 取一干酪根样品测出 T_1 值后在室温下放入饱和水蒸汽的干燥皿中, 不同时间测出的 T_1 值如下:

未放入水蒸汽时	24.06ms
放入水蒸汽5分钟	23.92ms
放入水蒸汽4小时	26.50ms

由此可见一般空气中的水分对干酪根的 T_1 值影响不大, 但在潮湿空气中长期存放的干酪根对 T_1 值的影响是不可忽略的。

三、 T_1 的地质应用探讨

把新乌四井、海参四井、贝二井3口井的 T_1 值与井深值(表1)用计算机进行回归处理, 出现贝2井不存在 $\ln T_1$ 与埋藏深度的线性关系。新乌四井在深度到 3200m 时 $\ln T_1$ 与井深也不相关。

抽提溶剂对干酪根 T_1 值的对数与埋藏深度是否成线性关系影响很大。我们认为地质构造是决定 $\ln T_1$ 是否与埋藏深度成线性关系的主要因素。当地层连续沉积时, 岩性变化不大时这种关系是应该成立的。但是如果出现剖面不整合, 受火成岩侵入体的影响或出现断层时, $\ln T_1$ 将不可能与埋藏深度成线性关系。因为此时镜煤反射率 R° 与埋藏深度的关系是复杂的, 而 R° 与 $\ln T_1$ 是相关的, 所以 T_1 与埋藏深度的关系是复杂的, 不能用简单的对数关系来描述。

海拉尔盆地曾遭受到东西和南北方向的分割, 呈现细碎分割的断陷, 所以贝二井和新乌四井 3200m 处不存在这种简单的线性关系是不难理解的。秋山雅彦等用 1.4 二氧杂环己烷抽提得到了94个干酪根样品。对6口井和2处露头样品的 $\ln T_1$ 与埋深进行回归处理得出的相关系数分别为: 0.97 、 0.93 、 0.92 、 0.84 、 0.83 、 0.80 、 0.74 、 0.67 。衡量线性关系是否显著的主要依据是相关系数 R° 。从上面的相关系数可以看出, 有的 $\ln T_1$ 与埋深线性关系显著, R 在 0.92 以上; 有的比较显著, R 在 0.80 以上; 有的不显著或不相关, R 在 0.74 以下。为什么用同样溶剂同样条件下得到的干酪根会有这么大的差别呢? 笔者认为这是由于这些干酪根所处的地质环境不同所造成的。

一般说来 $\ln T_1$ 与埋藏深度的直线斜率反映了地温梯度的大小, 斜率越小地温梯度越

表1 干酪根的 T_1 值、 T_{max} 、 R° 参数表

井号	井深(m)	T_1 (ms)	T_{max} °C	H/C	O/C	R° %
新 乌 四 井	2092	25.6	433	0.66	0.10	
	2168	23.8	435	0.59	0.11	
	2428	32.2	436	0.80	0.16	
	2444	35.02	438	0.76	0.10	0.73
	2540	38.09	438	0.88	0.07	
	2548	33.8	439			
	2656	32.02	438	0.86	0.06	
	2778	43	442	0.87	0.03	
	2781	40	439	0.89	0.04	
	2851	37.8	440	0.83	0.04	
	3228	21.8	432	0.88	0.10	
海 参 四 井	1174	19.02	428	0.83	0.13	0.47
	1437	24.3	438	0.70	0.09	
	1440	23.75	433	0.68	0.10	0.57
	1569	21.6	430	0.83	0.07	0.57
	1581	27.7	437	0.81	0.06	0.62
	1635	27.4	435			
	1845	31.2	437	0.85	0.06	0.62
贝 二 井	1269	25	432	1.07	0.09	
	1563	16.9	430	1.08	0.11	
	1977	62.8	484	0.23	0.02	
	2042	25.5	457	0.42	0.06	
	3021	28.2	462	0.31	0.03	

大。海参四井 $\ln T_1$ 与井深直线的斜率为1098(图1),而新乌四井的斜率为1202(图2)。那么海参四井在1100—1850m的地温梯度应大于新乌四井2000—2900m的地温梯度。根据地质资料可知,海参四井在1644.88m实测井温65.5°C,地温梯度为3.98°C/100m;1772m处实测井温69.4°C,地温梯度为3.91°C/100m;新乌四井2700m处实测井温97°C,地温梯度3.59°C/100m。这与由 $\ln T_1$ 与井深斜率的推断是一致的。

镜煤反射率 R° 是衡量有机质成熟度最有效指标之一。应该重点讨论 T_1 与 R° 之间的关系,遗憾的是 R° 受到镜质体限制,我们选用的23块样品中大部分测不出 R° 值,所以我们只好重点讨论 T_1 与最大热解温度 T_{max} 之间的关系。 T_{max} 也是比较好的成熟度指标,讨论它与 T_1 的关系也是很有意义的。

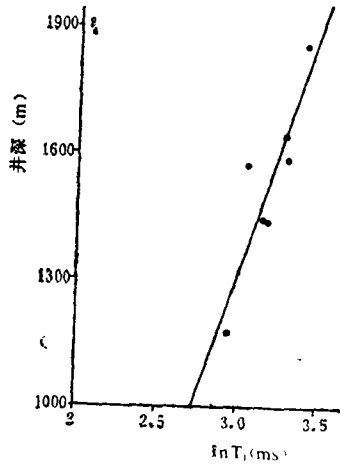


图1 海深四井井深与 $\ln T_1$ 关系图

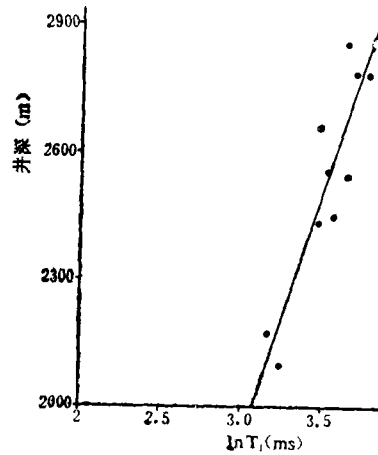


图2 新乌四井井深与 $\ln T_1$ 关系图

开始作数据处理时, 我们忽略了干酪根类型的影响, 把3口井的23个 T_1 值和对应的 T_{max} 值进行回归处理。 T_1 与 T_{max} 相关不显著, $R = 0.70$ (图3)。

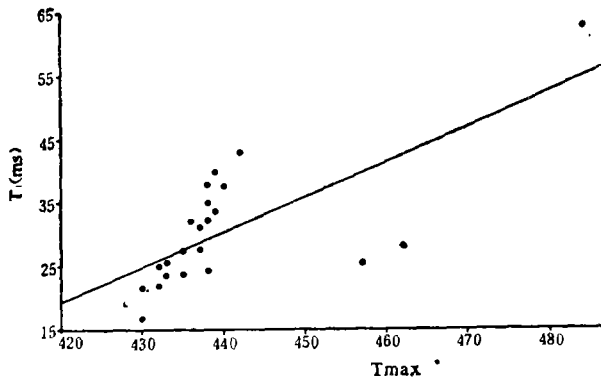


图3 3口井23块Ⅰ类、Ⅱ类干酪根样品 T_1 与 T_{max} 的关系图

经进一步的研究发现23个干酪根样品中有16个为Ⅰ类或非常接近Ⅰ类的干酪根, 有7个为Ⅱ类干酪根。 T_1 与 T_{max} 相关不好的原因就是不同种类的干酪根混到一起进行回归所造成的。我们把Ⅰ类和Ⅱ类干酪根分别进行数据处理, R 分别为0.95和0.84, 线性关系比较显著 (图4, 图5)。

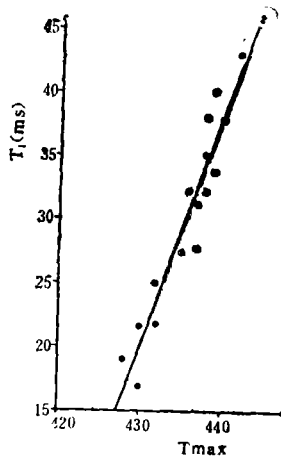


图4 Ⅰ类干酪根 T_1 与 T_{max} 的关系图

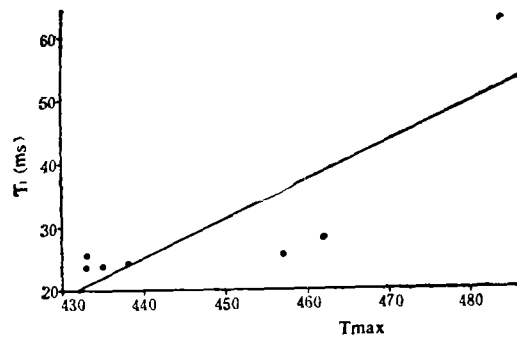


图5 Ⅱ类干酪根 T_1 与 T_{max} 的关系图

从Ⅰ类和Ⅱ类干酪根 T_1 与 T_{max} 的线性方程中可知它们的斜率分别为1.8和0.62,相差很大,它和干酪根的类型可能有内在的联系。Ⅰ类干酪根原始有机质来源于湖生生物和细菌强烈改造过的陆生高等植物,其成分主要是脂类化合物。而Ⅱ类干酪根的原始有机质来源于陆生高等植物,其主要成分是芳香结构发育的木质素。从干酪根向油气转化过程中的化学键破坏所需能量来看,破坏脂族的C—C键和C—H键比破坏芳香族的C—C键和C—H键所需的能量少(杨万里,1983)。这意味着不同类型的干酪根对 T_{max} 的依赖关系不同。如果 T_1 对干酪根类型依赖关系较 T_{max} 小的话,那么有可能Ⅰ类干酪根 T_1 与 T_{max} 的直线斜率最大,Ⅱ类次之,Ⅲ类为最小的关系。

1H NMR T_1 是描述质子自旋与晶格(周围介质)的相互作用、反映物质结构的重要参数。原始的沉积环境、有机质的母质类型、成岩作用中的演化程度将直接影响干酪根的结构变化。在一般有机分子结构中,与碳直接相连的氢越多,则弛豫越快、 T_1 值越小。随着埋深的增加,一般来说干酪根的成熟度也是逐步增加的,并表现为芳香碳的相对增加和H/C的逐步减小,这样就导致了 T_1 的逐步增加。从而使我们知道 T_1 作为有机质成熟度指标不是偶然的现象。另外干酪根分子中如存在有柔性的与内部旋转的分子结构,如长链亚甲基、甲基等分子结构,将对 T_1 值有较大的影响。因此先用溶剂尽量抽提掉可动相与包络物是十分必要的,这样可使 T_1 与成熟度的关系密切一些,否则就不容易找到它们之间的规律。此外分子型状、各向同性异性、取代基空间位置等都对 T_1 值有一定的影响。

由于 T_1 与 T_{max} 和 R° 是线性相关的,所以它能作为评价有机质成熟度的指标及确定生油门限。一般认为 T_{max} 400—435℃为未成熟带,435—455℃为成熟带,生油门限为435℃。用 R° 表示的生油门限一般为0.5%—0.6%。从图4、图5方程中得出Ⅱ类Ⅲ类干酪根对应 T_{max} 435℃时的 T_1 值分别为28ms、23ms。从图6方程中解得 R° 为0.5%、0.6%的 T_1 值为20ms和27ms,基本上和从 T_{max} T_1 关系中得出的值是一致的。综合二者 T_1 值

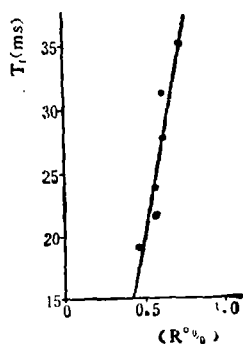


图6 干酪根的 T_1 与 R° 之间的关系图

考虑可用21.5ms—27.5ms确定生油门限。用此 T_1 值确定的海参四井生油门限在1400—1580m之间。地质综合研究报告中确定的海参四井生油门限在1500m左右。我们所作的新乌四井的样品均在生油门限以上。

通过对海拉尔盆地3口井23块样品 1H NMR T_1 测定有以下几点初步认识:

(1) 一般情况下干酪根的 $\ln T_1$ 和 R° 一样与其埋藏深度是线性关系。

(2) 干酪根的 1H NMR T_1 和 T_{max} 、 R° 之间呈线性关系,相关系数较高,所以 T_1 也是评价

有机质成熟度的有效指标。

(3) 测定 T_1 所用的干酪根用氯仿和M·A·B溶剂抽提是可行的。

参 考 文 献

- (1) 杨万里, 1986, 松辽陆相盆地石油地质, 石油工业出版社。
(2) 中科院地化所有机地球化学与沉积研究室编著, 1982, 有机地球化学。

APPLICATION OF RELAXATION TIME T_1 OF ^1H NMR SPIN LATTICE AS ORGANIC MATURATION INDEX

Li Zhenguang Zhang Lianjin

(Research Institute of Exploration and Development, Daqing
Petroleum Administrative Bureau)

Abstract

^1H NMR T_1 measurements were carried out on 23 kerogen samples of mudstones from three wells in the Hailar Basin, which revealed the relationship of ^1H NMR T_1 of kerogen with T_{max} (max. pyrolytic temperature) and R° (Vitrinite Reflectance), and comments are made on the experimental results.