

核磁共振测井 理论及应用

© 邓克俊 著 谢然红 编

中国石油大学出版社

核磁共振测井

理论及应用

邓克俊 著 谢然红 编

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

核磁共振测井理论及应用/邓克俊著;谢然红编.

—东营:中国石油大学出版社,2010.4

ISBN 978-7-5636-3098-1

I. ①核… II. ①邓… ②谢… III. ①核磁共振—测井 IV. ①P631.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 065011 号

书 名:核磁共振测井理论及应用

作 者:邓克俊 谢然红

责任编辑:李 锋(电话 0532—86981532)

封面设计:赵志勇

出 版 者:中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

印 刷 者:青岛星球印刷有限公司

发 行 者:中国石油大学出版社(电话 0532—86981532,0546—8392563)

开 本:185×260 印张:11 字数:261 千字

版 次:2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:35.00 元

前言

Preface

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)是一种非常重要的技术。早在 1924 年 Pauli 就从原子光谱的细微结构预测有些原子核应该具有自旋角动量及磁距。这些磁距在外磁场作用下,形成一组能阶,在适当频率的射频作用下会出现共振吸收现象。1946 年,Stanford 大学的 Bloch 和 Harvard 大学的 Purcell, Bloembergen 等人分别独立首次发现了核磁共振(NMR)现象。这种现象很快发展成为一项复杂的技术,在物理和化学方面得到广泛的应用。很多应用是关于物质在分子和原子的微观相互作用。复杂的相互作用,通常表现在核磁共振频率的变化上。因此, NMR 在鉴别物质的化学状态方面成为一种非常有用的工具,这就是通常所说的 NMR 波谱学。

与此同时, NMR 在医学、食品和石油工业领域也有很多的应用。在医学领域, NMR 作为一种成像工具进行医学诊断,最近 10 年在这方面有很广泛的发展。NMR 在石油勘探中的应用始于 20 世纪 50 年代,用于岩石物理研究饱和水和/或饱和油岩石的性质。在运用 NMR 技术方面,最早的先驱者有 Mobil, Exxon, Shell, Texaco, Chevron 的科学家们。很多 NMR 波谱的早期运用是用于研究石油的成分及其馏分。在很长一段时间里, Chevron 和 Byron-Jackson, Borg-Warner 合作研究了 NMR 在岩石和流体的物理性质方面的应用,与 Varian 合作开发了用于地层评价的测井仪器。

到了 20 世纪 60 年代, Chevron 和 Schlumberger 合作,研制出了利用地磁场的核磁共振测井仪器,用于石油勘探。但是,这些仪器由于各种局限性,没有得到广泛的应用。直到 20 世纪 90 年代初,脉冲 NMR 测井仪器的产生,才使 NMR 测井仪器得到石油行业的广泛认可。从那时起,随着仪器的改进,发展出了各种应用。从中提取的信息,不仅包括岩石总孔隙度、孔隙大小分布、各种岩石的孔隙结构,还包括饱和和流体的性质,油、气、水的含量,并由此根据经验公式可以估计渗透率的大小。最近二维 NMR 的发展,使得油水区分以及含油量的估计更加准确,更加有效。

从饱和流体岩石的 NMR 性质中获取各种信息的基础是基于原子核的自旋

弛豫。这和用于鉴别化学状态的 NMR 波谱学不同, NMR 波谱学很少用于研究岩石。虽然有很多关于 NMR 波谱学的书, 但是全面介绍饱和流体孔隙介质的 NMR 弛豫性质及其在石油勘探中的应用的很少。本书的主要目的, 即是填补这方面的空缺。

本书第一章主要是介绍核磁共振的原理以及一些常用的测量 T_1 及 T_2 的脉冲序列, 对于实际的问题, 如不均匀的磁场对测量的影响等, 也进行了简单的讨论。第二章介绍了地层流体, 如油、气、水的核磁共振性质 (NMR properties), 尤其是原油的粘度与 T_1 及 T_2 和温度的经验关系式, 其应用很多, 颇为重要。第三章先是介绍饱和流体多孔介质的核磁共振弛豫性质, 然后叙述核磁共振在岩石物理中的应用以及所遇到的一些问题。第四章首先介绍了核磁共振测井仪器的发展, 对新一代可以进行二维 NMR 测量的 Schlumberger 的 MR Scanner 以及 Baker Atlas 的 MREX 仪器也作了简单的介绍。然后叙述了核磁共振数据的采集与处理, 也就是如何从原始回波串得到 T_2 分布。这里介绍了几种常见的反演方法, 对这方面感兴趣的读者, 可以多找相关的文献详细阅读。第五章介绍了 NMR 测井在地层评价中的主要应用, 包括孔隙度的测量、束缚水饱和度的测定, 以及渗透率的估计, 此外, 还介绍了许多利用一维 NMR 进行油水区分及测量的方法。最后简单介绍了测前设计的要点。第六章专门讨论二维 NMR。许多在一维 NMR 条件下无法解决的问题, 在二维 NMR 中得到了解决。文中一些疏漏错误的地方, 承蒙孙伯勤先生建议指正, 获益良多, 谨此致谢。最后一章, 即第七章, 讨论饱和流体多孔介质核磁共振的基础理论。从饱和流体多孔介质中的自旋扩散问题讲起, 力求简显易明, 希望它能够容易读些。

在本书编写过程中, 中国石油大学(北京)谢然红副教授带领研究生提供了帮助, 刘双惠、刘家军、傅少庆、田亚等硕士研究生为此做了很多工作, 随后谢然红副教授进行了多次的整理修改和完善, 对此, 笔者表示由衷的感谢。没有他们的帮助, 这本书不知何时才可以完成。

中国石油大学(华东)的黄隆基教授对本书提出了诸多宝贵的修改意见, 并对书稿进行了审核, 在此表示诚挚的感谢。

为了使本书能尽快地呈现在读者面前, 以供读者参考之用, 仓促成书, 谬误之处在所难免, 尚祈读者不吝指正。

邓克俊 2008 年谨识

目 录

Contents

第一章 核磁共振基本原理	1
1.1 磁场系统	1
1.1.1 原子核与电子的磁性	1
1.1.2 自旋进动	2
1.2 弛豫时间	2
1.2.1 纵向弛豫	2
1.2.2 横向弛豫	4
1.3 T_1 的测量	6
1.3.1 反转恢复法	6
1.3.2 饱和恢复法	7
1.4 T_2 的测量	8
1.4.1 Hahn's 自旋回波	8
1.4.2 CPMG 测量	9
1.5 非均匀磁场中的扩散	10
1.5.1 扩散引起的增强 T_2 弛豫速率	10
1.5.2 脉冲梯度场自旋回波	13
1.6 实际测量中的问题	15
1.6.1 射频磁场的非均匀性	15
1.6.2 H_0 场的非均匀性	16
1.6.3 非均匀磁场中的自旋动力学	17
1.6.4 脉冲和翻转角度的选择	18
第二章 流体的核磁共振性质	21
2.1 引言	21
2.1.1 多孔介质的饱和流体	21
2.1.2 含氢指数	21
2.2 自由流体的核磁共振性质	24
2.2.1 水	24
2.2.2 原油	24
2.2.3 气	27

2.2.4 泥浆滤液·····	28
2.3 梯度磁场中的 T_2 ·····	29
2.3.1 水·····	30
2.3.2 油·····	30
2.3.3 气·····	31
2.4 油的粘度与扩散系数·····	34
2.4.1 粘度相关性·····	34
2.4.2 油的扩散系数·····	36
2.4.3 含气原油的校正·····	36
第三章 岩石 NMR 特性和实验室测量技术 ·····	42
3.1 孔隙介质中流体的 NMR 特性·····	42
3.1.1 表面弛豫·····	42
3.1.2 孔径大小分布·····	46
3.1.3 不同类型岩石的 NMR 特性·····	52
3.2 孔隙介质中的扩散·····	55
3.2.1 增强 T_2 弛豫 ·····	56
3.2.2 受限扩散·····	57
3.2.3 自旋回波幅度·····	57
3.2.4 内部磁场梯度·····	58
3.3 NMR 在岩石物理中的应用 ·····	59
3.3.1 孔隙度·····	60
3.3.2 束缚水饱和度·····	60
3.3.3 渗透率计算·····	64
3.3.4 润湿性·····	67
3.4 魔角旋转技术(MAS NMR)·····	69
3.5 NMR 岩心成像 ·····	71
第四章 NMR 测井仪器和数据采集与处理 ·····	80
4.1 引言·····	80
4.2 NMR 测井仪器 ·····	80
4.2.1 最初的发展·····	80
4.2.2 Numar 的测井仪器 ·····	83
4.2.3 Schlumberger 的测井仪器 CMR ·····	84
4.2.4 Baker Atlas 的核磁检测仪 MREX ·····	85
4.2.5 Schlumberger 的核磁扫描仪 MR Scanner ·····	86
4.3 NMR 数据采集 ·····	87
4.3.1 信号检测·····	87
4.3.2 相位旋转·····	89
4.4 NMR 数据处理 ·····	91

4.4.1 病态问题	93
4.4.2 模平滑	96
4.4.3 曲率平滑	99
4.4.4 均匀惩罚方法	100
4.4.5 基函数方法	101
4.4.6 奇异值分解法	102
第五章 NMR 测井在地层评价中的应用	109
5.1 孔隙度的估计	109
5.2 束缚水饱和度	111
5.3 渗透率的预测	112
5.3.1 特定地区的渗透率公式	114
5.3.2 碳酸盐岩储层	115
5.4 剩余油的确定	115
5.5 油气识别	116
5.6 油的粘度的估计	123
5.7 测前设计要点	128
5.7.1 了解仪器的特性	128
5.7.2 仪器的刻度和准备	128
5.7.3 设置适当的重复延迟时间	128
5.7.4 点测	129
5.7.5 测井质量控制	129
5.7.6 仪器的重复性	129
5.7.7 测井数据一致性检查	129
第六章 多维核磁共振	133
6.1 多维核磁共振的发展	133
6.2 T_2 与内部磁场梯度 G	133
6.3 T_2 与扩散系数 D	136
6.4 T_1 与 T_2	139
6.5 T_1 - T_2 - D - G 多维核磁共振	140
6.6 T_1 -MAS	140
6.7 T_1 -MRI	142
6.8 D -MRI	143
6.9 二维核磁共振的测井应用	143
第七章 研究多孔介质 NMR 原理的物理和数学方法	149
7.1 自旋弛豫和扩散	149
7.1.1 均匀极化场作用下的多孔介质内的扩散问题	150
7.1.2 扩散特征态	151
7.1.3 无限均匀流体	151

7.1.4 受限几何形状的流体	152
7.1.5 快扩散极限	153
7.1.6 慢扩散极限	153
7.1.7 初始衰减率	154
7.2 扩散传播函数	154
7.2.1 无限均匀流体	156
7.2.2 受限几何形状	156
7.2.3 短时特征	157
7.2.4 长时特征	158
7.2.5 随时间变化的扩散系数	159
7.3 进动自旋的散相	161
7.3.1 自旋回波	161
7.3.2 利用传播函数计算扩散效应	162
7.3.3 简单形状孤立孔隙	163
7.3.4 周期性微观结构	164
7.3.5 在 CPMG 实验中增强的 T_2 弛豫率	166

第一章 核磁共振基本原理

1.1 磁场系统

核磁共振(NMR)是在具有磁矩和角动量原子核的系统中所发生的一种现象。为了理解这种现象以及测量核磁共振,首先需要介绍原子核的磁性和进动的概念。在 NMR 中,激励磁性核在热运动下与其他核相互作用,吸收和释放能量。与能量释放过程有关的磁信号是随时间常数指数衰减的,分别用 T_1 , T_2 和 T_2^* 来表示。这些时间常数与整个系统磁化强度沿外加磁场方向或与其相垂直的方向观察的衰减有关。

1.1.1 原子核与电子的磁性

处于基态的很多原子核的自旋角动量都不为 0,而且在角动量方向上还有磁矩。具有自旋角动量和磁矩,纯粹是一种量子力学现象,古典力学中不存在。通常情况下,这些磁矩的大小在 10^{-3} 到 10^{-4} Bohr magnetons 之间($1 \text{ Bohr magneton} = e\hbar/(2mc) = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/Gs} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$, 是一个电子自旋的磁矩)。正是这些磁矩使得原子核磁化。例如:氢原子 ^1H 的自旋为 $1/2$,这会使原子核产生核磁共振。其他原子如 ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{23}Na 等都有自旋角动量和磁矩。在 NMR 测井中,仅对氢质子(^1H)的核磁共振感兴趣。

电子也有自旋角动量和相应的磁矩。实际上,由于电子的质量小,它们的磁矩比氢原子的强得多。和质子的核磁共振一样,电子也有磁共振,称为电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)。一般情况下,原子核的自旋和磁矩,在很大程度上不受周围环境的影响。但是电子则不然,它与外界相互作用的能量很大,所以受环境的影响很大。

同时也有其他与电子运动相关的磁矩。当电子绕原子核旋转时,这种圆周运动会产生一个磁矩。如果给这个系统施加外磁场,这些电子会绕着原子核旋转产生一个与外加磁场方向相反的磁场(楞次定律)。这会产生一个负磁化强度,即: $M = \chi H$, 其中 M 是磁化强度, H 是外加磁场的磁场强度, χ 是磁化率并且为负值,大约为 $-10^{-6} \text{ emu (CGS 制)}$,这样的原子称为抗磁的(diamagnetic)。

电子有自己的自旋和磁矩。当他们成对时,一个向上自旋,一个向下自旋,其所居处的原子不受外加磁场的影响。如果他们不成对出现,净磁矩会取向外加磁场方向。如果磁矩的净增量超过抗磁性,那么这个原子就有一个正的磁化率,大约为 10^{-6} emu 或者更大,这样的原子称为顺磁的(paramagnetic)。

对于顺磁物质,随着温度的降低,由于原子的热振动减弱,相邻顺磁原子间的相互作用会更加强烈。当温度低于临界温度(一般称为居里温度, Curie temperature)时,顺磁原子的磁矩会相互取向形成磁畴(magnetic domain)。处于这种状态的物质称为铁磁的(ferromagnetic)。如果把它放在一个磁场中,其自旋与外加磁场同方向的磁畴会增大,其他磁畴则会

减小,最终它会永久磁化,即使撤掉外加磁场,也会带有磁性。在居里温度以上的顺磁原子也会取向外加磁场,但是外加磁场撤掉后,磁性就不存在了。

很多原子在一定程度上是顺磁的,但是有很大的变化范围;由很强的顺磁原子产生的磁性比氢原子核产生的磁性要强 1 000 倍。面临电子这种更强的顺磁物质,原子核磁性之所以能够被探讨研究,是由于原子核能在一个特定频率下发生高度共振的缘故。锰、钆和铁都是很强的顺磁物质,如果在孔隙流体中或者在岩石颗粒表面含有少量(ppm 级)这样的物质,就会大大减小岩石的 T_1, T_2 值。

1.1.2 自旋进动

下面分析具有磁矩和角动量的磁性原子核。假设氢原子核,质子的自旋角动量为 $\mathbf{J}$,相应的磁矩为 $\boldsymbol{\mu}$ 。因为它们相互平行,所以可以写为:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} \quad (1.1)$$

其中 γ 称为旋磁比。理论上, $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\mathbf{J}$ 都可以计算, γ 也自然可求得。在应用中,只需要知道 γ 是一个常数,不同的原子核,其值不同。对于质子, $\gamma_p = 2.675\,197 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ (或 $\times 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}$), 或者 $\gamma_p/2\pi = 4.257\,707 \times 10^7 \text{ Hz/T}$ (或 $\times 10^3 \text{ Hz/Gs}$)。

当质子放在外加磁场 $\mathbf{H}$ 中时,磁场会在磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 上产生一个大小为 $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$ 的力矩。如果这个磁矩像通常的磁棒一样,那么在力矩的作用下,磁矩会取向 $\mathbf{H}$ 方向。但是如果磁矩又同时具有角动量,像氢原子核一样,那么情况就会不同。因为氢原子核有自旋角动量,它就会像陀螺仪一样绕着外加磁场 $\mathbf{H}$ 方向进动。

力矩等于角动量的变化率,所以进动的运动方程可写为:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (1.2)$$

由于 $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$, 可以得到:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{H}) \quad (1.3)$$

这个方程告诉我们在任何时候 $\boldsymbol{\mu}$ 随时间的变量都是与 $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\mathbf{H}$ 相垂直的。如图 1.1, 假设 $\boldsymbol{\mu}$ 向量的尾部是固定的, 向量的顶端沿着与 $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\mathbf{H}$ 确定的平面相垂直的方向运动。因此, $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\mathbf{H}$ 之间的角度 θ 是不变的, $\boldsymbol{\mu}$ 的运动形成了一个中心轴为 $\mathbf{H}$ 的锥面。在时间 dt 内, 向量 $\boldsymbol{\mu}$ 顶端转动的角度为 $(\gamma \mathbf{H}) dt$, 故 $\boldsymbol{\mu}$ 绕 $\mathbf{H}$ 进动的频率为 $\gamma \mathbf{H}/2\pi$ 。这个频率 $f = \omega/2\pi = \gamma \mathbf{H}/2\pi$, 称为拉莫尔频率(Larmor frequency)。

氢原子核在磁场强度为 1 T (10 000 Gs) 时的进动速率为每秒 42.6×10^6 圈 (42.6 MHz)。而在适当纬度的地磁场, 其磁场强度大约为 0.5 Gs, 其拉莫尔频率约为 2 kHz。拉莫尔频率是磁性原子核的共振频率, 极为重要。磁性原子核仅仅在拉莫尔频率下, 才能吸收或者释放能量。

1.2 弛豫时间

1.2.1 纵向弛豫

假设系统中含有 N_0 个完全相同的原子核, 每个原子核的磁矩为 $\boldsymbol{\mu}$ 。假设原子核之间的

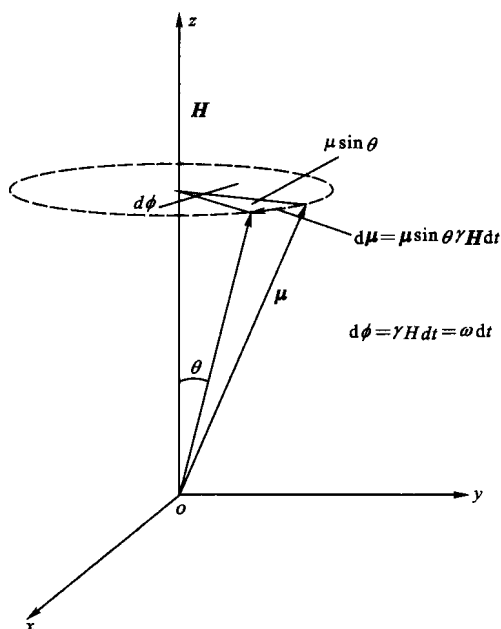


图 1.1 磁矩 μ 以拉莫尔频率 $f = \omega/2\pi = \gamma H/2\pi$ 绕外加磁场 H (z 轴) 进动

相互磁力作用比它们与外加磁场 H 的 z 方向的相互作用小得多。因此每个核磁矩有量子化的能级：

$$E_m = -\mu \cdot H = -\gamma \hbar I \cdot H = -\gamma \hbar H m \quad (1.4)$$

式中, $\hbar$ 是普朗克常数 h 除 2π , $\hbar I = J$, I 是一个无量纲的角动量算子。 I^2 和 I_z 可以相互转换, 其特征值分别为: $I(I+1)$ 和 m 。 I 为整数或者整数的一半 (也就是说 $2I$ 总是一个整数), m 从 $-I$, 以每次增长 1, 递增到 $+I$ 。

在热平衡下, 整个系统可以用玻尔兹曼统计量 (Boltzmann statistics) 来描述。设有 N_m 个原子核处于能级 E_m 上, N_m 的表达式如下:

$$N_m = \frac{N_0 e^{-E_m/kT}}{\sum_{m'} e^{-E_{m'}/kT}} = \frac{N_0 e^{\gamma \hbar H m/kT}}{\sum_{m'} e^{\gamma \hbar H m'/kT}} \quad (1.5)$$

从 $-I$ 到 $+I$ 求和, $m = +I$ 时能级最低。 N_m 满足以下条件:

$$N_0 = \sum_m N_m \quad (1.6)$$

整个系统在 z 轴方向的稳态原子核极化量可以用下式表示:

$$M_0 = \sum_m N_m \mu_z = \gamma \hbar \sum_m m N_m \quad (1.7)$$

式中 M_0 是系统的磁化强度。

在此仅考虑氢原子核的情况。 $I = \frac{1}{2}$, 只有两个量子化的能态, 一个向上自旋, $m = +\frac{1}{2}$, 与外加磁场平行; 另外一个向下自旋, $m = -\frac{1}{2}$, 与外加磁场反平行。在热平衡状态下, 其高能态的质子数 N_- 与低能态的质子数 N_+ 之比为:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\mu H/kT} = e^{-\gamma \hbar H/kT} \quad (1.8)$$

低能态的质子数 N_+ 比高能态的 N_- 要稍微多一点。注意:对于质子,拉莫尔频率为 1 MHz 时,磁场能量 μH 的数量级为 6.6×10^{-21} erg。室温下热能 kT 大约为 4×10^{-14} erg。因此, $e^{-\mu H/kT} \approx (1 \sim 1.7) \times 10^{-7}$,也就是说,在此情况下 N_- 只比 N_+ 稍稍小千万分之二。这说明了由于原子核相对大的热振动,使得其净磁化强度相当小。

当外加磁场 $H=0$ 时,式(1.8)中的比为 1,即 $N_- = N_+$,净磁化强度为 0。当一个非零的外加磁场突然加到 z 方向时,一些较高能量的原子核通过向周围的分子释放能量 $\hbar\omega$ ($=\mu H$),跃迁到低能态。 N_+ 的数量随着时间慢慢增加, N_- 慢慢减小,直到达到 Boltzmann 分布如式(1.8)。系统的磁化强度 M_z 逐渐达到热平衡值 M_0 。如果 $H=0$,所有的过程都反过来,低能态的原子核要从周围分子吸收能量 $\hbar\omega$ ($=\mu H$) 跃迁到高能态,最终 M_z 为 0。图 1.2 所示的是在 z 方向上施加外磁场 H 和撤销外磁场时,系统中质子磁化强度的弛豫行为。图中 T_1 定义为 M_z 增大到 $M_0(1-e^{-1})$ 或者 M_z 降低到 $M_0 e^{-1}$ 时的特征时间常数。

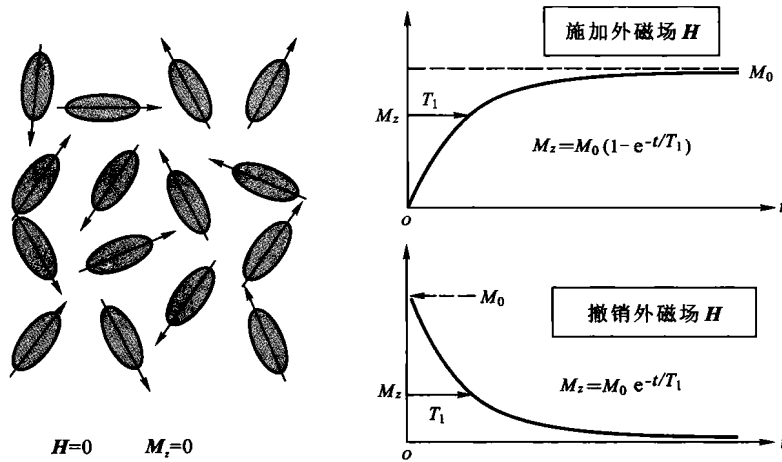


图 1.2

通常把原子核所在环境的周围所有分子,不管是固体、液体或气体,都概括地用“晶格”这个词来代表。晶格的热运动产生振动的电场和磁场,核磁矩和这些场之间的相互作用,使得原子核吸收周围分子的热振动能,或者释放核磁能量给周围分子,导致磁能级之间的相互跃迁。这种过程叫做自旋-晶格弛豫 (spin-lattice relaxation),最终会达到热平衡。Bloch (1946b)给出了 M_z 随时间变化的关系,其表达式如下:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1.9)$$

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

其中, T_1 称为纵向弛豫时间(longitudinal relaxation time)或者是自旋-晶格弛豫时间(spin-lattice relaxation time)。时间常数 T_1 是自旋系统和周围环境共同的属性。该值反映了自旋系统的磁能从外界吸收或者释放能量的效率。 T_1 大代表耦合小,达到平衡很慢; T_1 小代表耦合很强,达到平衡的速度很快。

1.2.2 横向弛豫

在前面部分,假设外加磁场 H 沿 z 方向,质子自旋沿这个方向取向。当达到热平衡时,

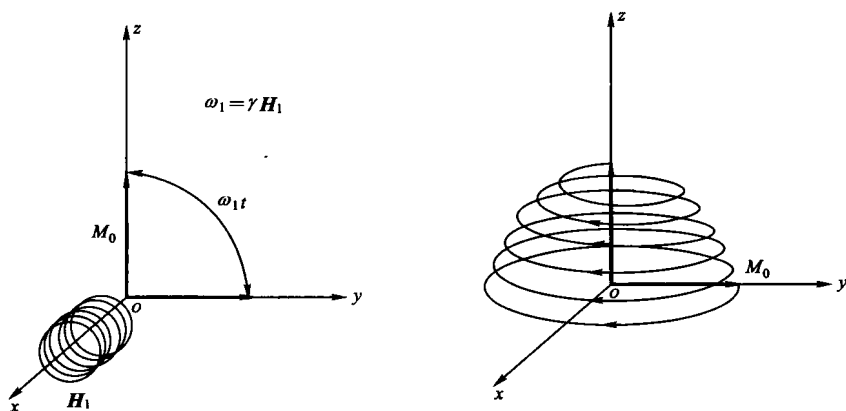


图 1.3

沿 z 轴形成一个净磁化强度 M_0 。如图 1.3 所示,在该系统加一个射频线圈,线圈在 x 轴上且与 z 轴垂直。如果在线圈中通电流,调谐频率与拉莫尔频率相等,这样就会产生一个线性极化、横向振荡磁场 $2H_1 e_x \cos \omega t$,其中 H_1 是射频磁场强度, e_x 是沿 x 轴的单位向量, $\omega = \gamma H$ 是拉莫尔频率。可以由下面两个偏圆极化场的和来代表线性极化振荡场:

$$2H_1 e_x \cos \omega t = \begin{cases} H_1 (e_x \cos \omega t + e_y \sin \omega t) \\ H_1 (e_x \cos \omega t - e_y \sin \omega t) \end{cases} \quad (1.10)$$

两个偏圆极化场是绕着 z 轴沿相反的方向旋转,一个顺时针,另一个逆时针。其中一个会旋转到原子核自旋进动的方向并且发生共振现象(假设质子共振为顺时针方向)。如果 $H_1 \ll H$,另一个极化场就可以忽略。

在旋转坐标下质子绕 z 轴旋转的角速度为 ω ,旋转场 H_1 的角速度亦为 ω 。因此在旋转坐标中 H_1 是固定的,且其方向为 x 轴。利用射频线圈发射一个脉冲,引起磁化强度 M_0 在旋转坐标中沿 x 轴进动。脉冲宽度可以调整到使 M_0 刚好旋转到 90° ;然后脉冲终止, $H_1 = 0$ 。这时只有 z 轴方向的外加磁场 H 。在实验室坐标下,磁化强度 M_0 将沿 H 进动,如图 1.3 所示。 M_0 最初在 xy 平面上,渐渐旋转上升,最后回到 z 轴。 M_x 和 M_y 在旋转坐标 xy 平面上的衰减可以用下面的 Bloch 方程表示:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.11)$$

其中, T_2 叫做横向弛豫时间(transverse relaxation time)或称为自旋-自旋弛豫时间(spin-spin relaxation time)。

“横向”意味着 T_2 弛豫过程发生在 xy 平面,而 T_1 则是指在 z 方向磁化强度的衰减时间。引起横向磁化强度减少的任何原因,包括回到 z 轴,对 T_2 都有贡献。首先要考虑的是静磁场 H 的非均匀性。磁化强度 M_0 在 xy 平面上绕 H 进动时, M_0 实际上是由系统中所有绕着 z 轴自旋的质子组成。一般来说,静磁场在整个系统上不是绝对均匀的。因此,自旋进动的拉莫尔频率有些不同,自旋进动很快就会散相。譬如,1 T 的磁场强度,就会使两个相邻而其静磁场仅相差百万分之一的区域的原子核,在 10 ms 内发生 180° 的散相。磁化强度在 xy 平面上的衰减,主要是受磁场非均匀性的影响,这种情况下的横向弛豫时间用 T_2^* 来表示。事实上,可以用实验的方法(例如,后面要讨论的 CPMG 方法)把由于宏观上磁场非

均匀性引起的磁化强度的衰减与由其他原因引起的衰减区分开来。把由于所有其他原因引起的衰减时间用 T_2 来表示。

除了外加静磁场的非均匀性,还有其他哪些因素对 T_2 弛豫有贡献呢? 在固体中,原子核是不能自由移动的,因此不管外加磁场多么均匀,由物质内相邻原子核引起的局部磁场总是不均匀的,这会使 T_2 变得非常短。相反的,流体里的原子核移动非常快,能够很快平衡掉局部磁场的变化,此时引起横向弛豫的唯一原因就是磁化强度向 z 轴的恢复。因此流体的 T_2 通常等于 T_1 ,但 T_2 永远不可能比 T_1 长。

1.3 T_1 的测量

一般实验室的 NMR 仪器,样品是放置在测试管(样品容器)中,测试管则位于磁体的两极之间(如图 1.4 所示)。感应线圈缠绕在样品容器上,这样产生的磁场方向与静磁场成 90° 角。脉冲电流使线圈磁化,其电流频率为原子核的拉莫尔频率,其脉冲宽度决定了自旋偏离磁场方向的角度。脉冲结束后,同一线圈或另一线圈则用来测量自旋信号的衰减或弛豫。线圈中的信号是静磁场在横向平面即 xy 平面上自旋进动的感应信号。所测量到的这个信号叫做自由感应衰减信号(free induction decay, FID)。FID 受到 T_1 、 T_2 、磁场的均匀性,以及是否含有顺磁物质的影响。一般来说,长的 FID,表示 T_2^* 长,磁场的均匀度高,经过傅里叶变换到频率域,在拉莫尔频率形成一个尖峰,亦即拉莫尔频率的分布十分狭窄;而短的 FID 变换后是一个宽峰,这个宽峰表明了样品体积内磁场的非均匀性分布,如图 1.5 所示。通常岩石样品内部的磁场非常不均匀,在频率域上有一个很宽的峰。

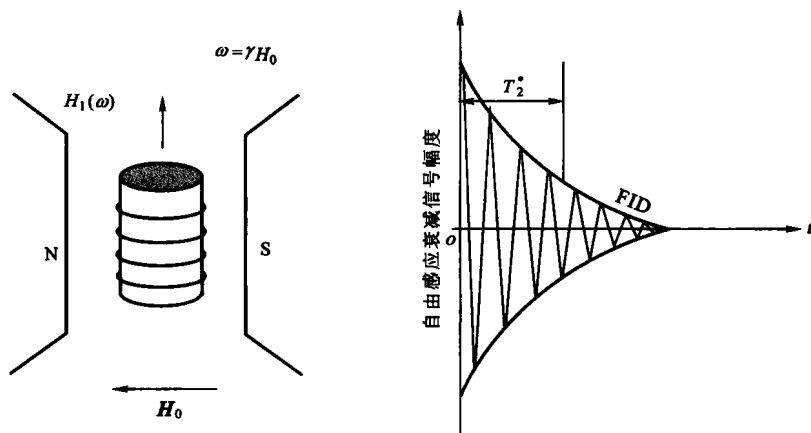


图 1.4

由于 FID 解释的复杂性,人们发明了多脉冲序列来区分这些复杂因素。例如,一种叫做“反转恢复”的脉冲序列用来确定 T_1 ,自旋回波脉冲序列(CPMG)用来确定 T_2 。

1.3.1 反转恢复法

反转恢复脉冲序列的优点是不仅能够测量到 T_1 还能消除 T_2 的任何影响。这个序列

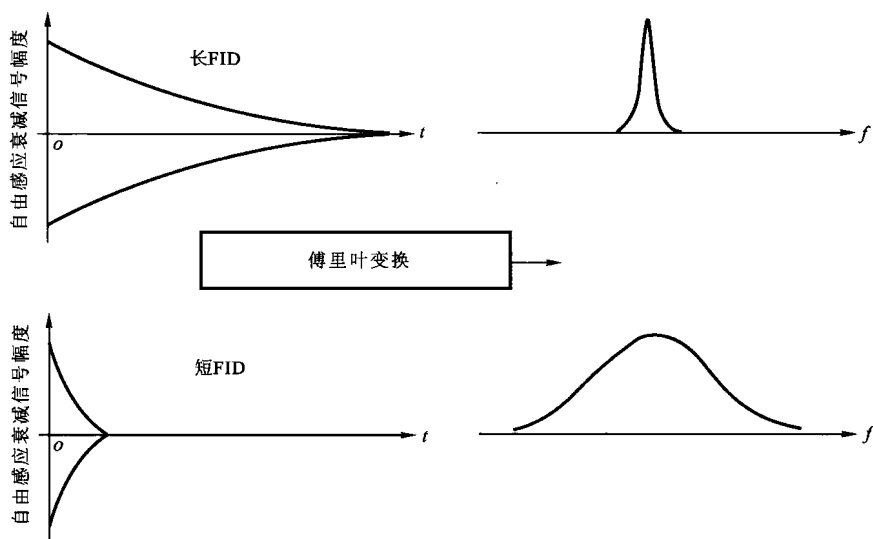


图 1.5

由一个 180° 自旋反转脉冲和一系列不同恢复时间的 90° 脉冲组成。这个 180° 脉冲使磁化矢量从正 z 轴方向扳转到负 z 轴方向(图 1.6)。因为这个磁化矢量完全在垂直方向,没有横向分量,当然也没有可测量的信号。脉冲激励后,质子开始以 $1/T_1$ 的弛豫速率向正 z 轴方向旋转恢复,可以用以下的方程表示:

$$M(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (1.12)$$

在这个变化的恢复周期内,因为没有横向分量,向量在 z 轴方向增加多少不能直接测量到。

然后紧接着发射 90° 脉冲的目的就是把磁化矢量扳转到接收线圈平面,这样才能测量到信号。 90° 脉冲以后就是一个自由衰减信号。FID 的强度就代表了最初 180° 脉冲以后磁化强度沿正 z 轴方向的增加量。

图 1.6 给出了反转恢复实验的一个序列,恢复时间是 $0, t_1, t_2, t_3$ 和 t_4 以及其对应的 FID 信号强度随恢复时间的变化曲线。用式(1.12)通过拟合即可计算出 T_1 。此外,还有一种可以快速估计 T_1 的方法。由式(1.12)可知,当 $M(t)$ 为 0 时,其 t 值必须满足 $T_1 = t/(\ln 2)$ 的关系,由此也可很快地算出 T_1 。

1.3.2 饱和恢复法

还有另外一个称为“饱和恢复法”的脉冲序列,即一个 90° 脉冲后面跟着一个 90° 的读数脉冲。饱和恢复序列的磁化强度可以用下式表示:

$$M(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.13)$$

通常反转恢复法比饱和恢复法较常用,因为反转恢复法磁化强度的动态变化范围较大,是 $2M_0$,而饱和恢复法的是 M_0 。然而,饱和恢复法也有它的优点,它可将两个脉冲对之间的时间任意缩短。譬如它可以采用一个间隔为 τ 的无数个 90° 脉冲的序列。当达到稳定状态后,每个脉冲后的信号可以根据下式计算:

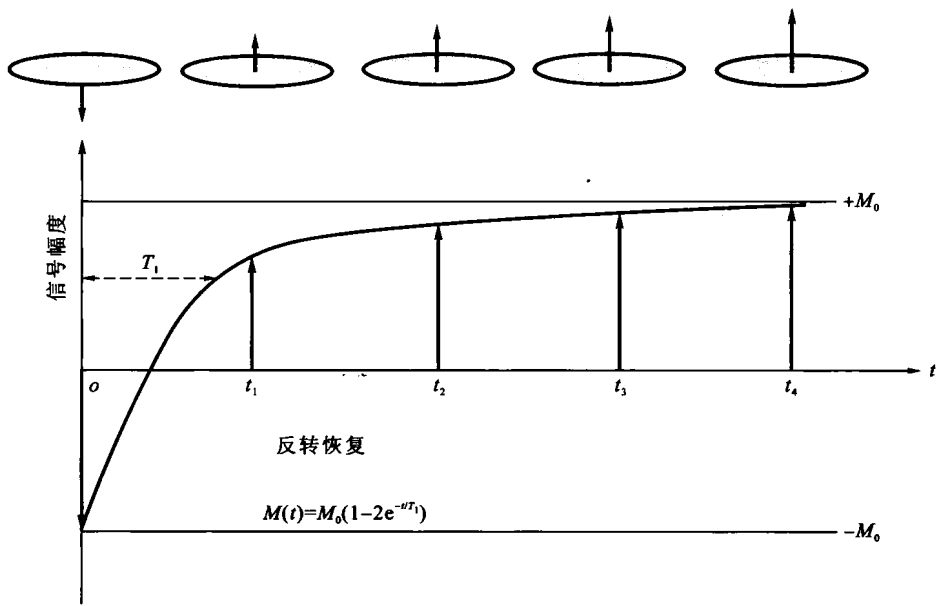


图 1.6 测量 T_1 的一个典型反转恢复序列

$$M(\tau) = M_0(1 - e^{-\tau/T_1}) \tag{1.14}$$

这是测量 T_1 的一个有效方法。

1.4 T_2 的测量

1.4.1 Hahn's 自旋回波

如图 1.7 所示,在水平面沿 x 轴方向对岩石样品外加一个 90° 脉冲。磁化强度的方向由最初沿正 z 轴,被扳转 90° 到 xy 平面沿 y 轴方向。开始,因为所有的原子核都是同相位,横向矢量是单一向量。脉冲关掉后,各个原子核所处的静磁场存在着差异,随着时间的推移,各个原子核开始以不同的拉莫尔频率的速度进动。因此,横向分量开始在 xy 平面上散开,有些具有更高拉莫尔频率的原子核运动在前面,而具有较低拉莫尔频率的原子核则落在后面。

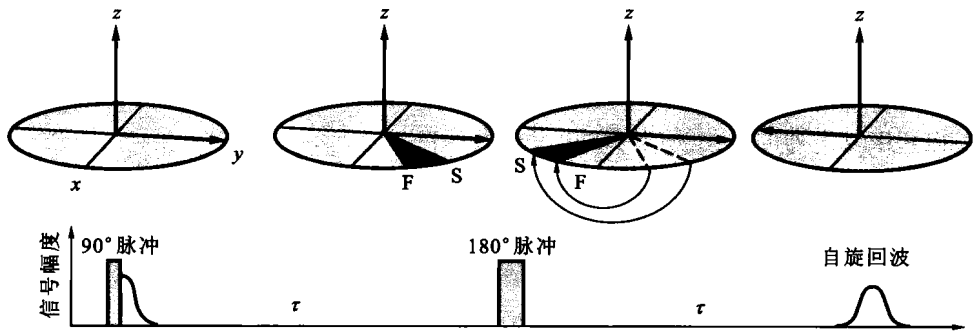


图 1.7 自旋回波形成的示意图