

© А.А. КИСЛИЦЫН¹, А.Г. ПОТАПОВ², М.Ю. ЗУБКОВ³, Л.А. ПУЛЬДАС⁴

^{1,2}Тюменский государственный университет

³ООО «Западно-Сибирский Геологический Центр» (Тюмень)

⁴Тюменский государственный архитектурно-строительный университет
akislitcyn@utmn.ru

УДК 539.143

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

THE STUDY OF POROUS MEDIUM BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

АННОТАЦИЯ. Кратко описана методика измерения времени релаксации ядерного магнитного резонанса (кратко: ЯМР-релаксометрия) и ее применение для анализа пористых сред. Выполнены эксперименты по измерению времени объемной релаксации воды, керосина и нефти. Отмечено, что из-за большой площади контакта жидкости со скелетом пористой среды основным видом релаксации является поверхностная релаксация. Изготовлены искусственные образцы пористой среды из стеклянных шариков с диаметрами от 50 до 800 мкм. На этих образцах выполнены эксперименты по измерению поверхностной релаксации воды, в которых наблюдалось соответствие между размерами пор и временем поверхностной релаксации. Выполнены также эксперименты на природных образцах пористой среды, в которых подтверждена возможность определения среднего размера пор и распределения пор по размерам по спектру времен релаксации.

SUMMARY. The method of nuclear magnetic relaxation time measuring (in abbreviated form: NMR-relaxation time measuring) and its application to analysis of porous medium has been briefly described. The experiments of measuring volume relaxation time of water, kerosene and oil has been executed. It is noted that the main kind of relaxation is surface relaxation due to big square of contact between liquid and skeleton of porous medium. Has been made the artificial patterns of porous medium from glass spheres with diameters from 50 to 800 micrometers. On these patterns the experiments of measuring surface relaxation time of water has been executed in that was observed the accordance between pores values and NMR- surface relaxation times. Also has been executed experiments on natural patterns of porous medium in which was confirmed the possibility by the NMR- relaxation time spectrum to define the pores values distribution and the average pores values.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Ядерный магнитный резонанс, время релаксации, пористая среда, распределение пор по размерам.

KEYWORDS. Nuclear magnetic resonance, relaxation time, porous medium, pores values distribution.

Введение. Знание фильтрационно-емкостных свойств горных пород-коллекторов необходимо для моделирования нефтяных и газовых месторождений. В последнее время возрос интерес к исследованиям микроструктуры горных пород, включая анализ порового пространства [1], причем для проведения этих исследований привлекаются самые современные методики: рентгеновская микротомография [2], а также измерения времени релаксации ядерного магнитного резонанса (ЯМР-релаксометрия) [3-6]. Современные микротомографы позволяют создавать трехмерные модели объектов с высоким разрешением, однако требуют применения весьма дорогостоящей аппаратуры и сложной методики обработки результатов измерений [2]. Аппаратура, требуемая для ЯМР-релаксометрии, значительно дешевле, методика проще, а результаты исследований позволяют изучать структуру порового пространства, регистрируя сигнал непосредственно от пластовых флюидов, и определять важнейшие характеристики пористой структуры материалов: средний размер пор и распределение пор по размерам, что обычно вполне достаточно для достоверного моделирования.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) можно наблюдать у вещества, в составе которого имеются ядра с ненулевым спином. Если образец такого вещества поместить в сильное постоянное магнитное поле \mathbf{B}_0 и одновременно подействовать на него переменным электромагнитным полем, перпендикулярным к \mathbf{B}_0 , то при определенном соотношении между величиной \mathbf{B}_0 и частотой ω переменного поля будет наблюдаться его резонансное поглощение, которое и называется ЯМР. Например, при $\mathbf{B}_0 = 1\text{Тл}$ для протонов (ядер атомов водорода) резонансная частота равна 42.577 МГц, а для других ядер лежит в диапазоне от 1 до 10 МГц. Причина этого явления заключается в следующем [7]. Ядра, имеющие ненулевой спин \mathbf{J} , имеют и ненулевой магнитный момент $\mathbf{M} = g\hbar\mathbf{J}$, где \hbar — приведенная постоянная Планка, g — коэффициент, который называется гиромагнитным отношением, зависящим от свойств конкретного ядра. Энергия взаимодействия ядра с постоянным магнитным полем $E = -(\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{M})$ принимает дискретный ряд квантованных значений, разделенных промежутками $\Delta E = g\hbar|\mathbf{B}_0|$. Если энергия квантов переменного поля равна $\hbar\omega = \Delta E$, т.е. если частота переменного поля удовлетворяет условию резонанса $\omega_0 = |g|\mathbf{B}_0|$, то эти кванты поглощаются ядрами, и за счет их энергии возникают вынужденные переходы ядер на ближайший верхний энергетический уровень, что и приводит к резонансному поглощению энергии переменного электромагнитного поля. Хотя ЯМР наблюдается на ядрах различных элементов, для прикладных исследований чаще всего используются протоны (ядра водорода), входящие в состав воды и углеводов [8], [9].

Кроме значения резонансной частоты, важную информацию несет вид (ширина и форма) резонансной кривой, которые определяются процессами релаксации (размагничивания), т.е. обратными переходами ядер с верхнего уровня энергии на нижний за счет взаимодействия ядер между собой. Различают спин-решеточную релаксацию, обусловленную спин-фононным взаимодействием (т.е. передачу энергии с помощью квазичастиц тепловых колебаний — фононов), и спин-спиновую релаксацию, причиной которой является прямое взаимодействие магнитных моментов соседних ядер. Время спин-решеточной релаксации принято обозначать T_1 ; оно называется также временем продольной релаксации, т.к. характеризует скорость размагничивания продольного (направленного

вдоль \mathbf{B}_0) компонента вектора \mathbf{M} . Время спин-спиновой релаксации принято обозначать T_2 ; это время называют временем поперечной релаксации, т.к. оно характеризует скорость размагничивания поперечного компонента вектора \mathbf{M} . В твердых диэлектриках и полупроводниках обычно $T_1 \gg T_2$. В однородных изотропных жидкостях эти времена обычно одного порядка.

При изучении ЯМР в насыщенных пористых средах выделяют объемную и поверхностную релаксацию [6]. Объемная релаксация определяется свойствами флюида, насыщающего поровое пространство, и зависит от состава и вязкости жидкости (увеличение вязкости уменьшает время релаксации). Объемная релаксация в пористой среде обычно проявляется слабее, чем поверхностная, и становится заметной лишь когда взаимодействие протонов с поверхностью по какой-то причине ограничено. Поверхностная релаксация возникает за счет взаимодействия протонов с поверхностью зерен, составляющих скелет пористой среды. Из-за большой площади контакта жидкости со скелетом пористой среды этот вид релаксации является основным и определяется распределением пор по размерам, формой пор и релаксационной активностью поверхности. Поэтому, измеряя спектр времен поверхностной релаксации в насыщенной пористой среде, можно получить информацию о распределении пустотного пространства этой среды.

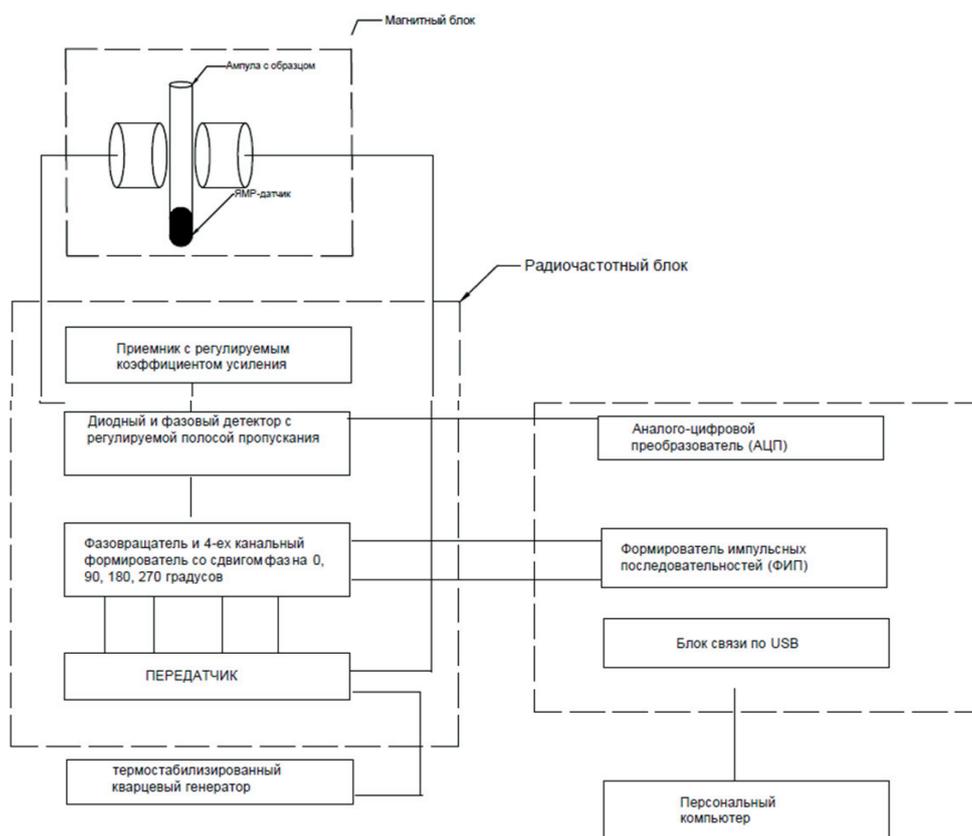


Рис. 1. Функциональная схема ЯМР-релаксометра

Схема экспериментальной установки и методика проведения измерений. В работе использовался ЯМР-релаксометр отечественного производства «Хроматэк Протон 20М», функциональная схема которого представлена на рис. 1 [10]. В магнитный блок входят два цилиндрических магнита, создающие постоянное магнитное поле, юстировочное устройство для обеспечения однородности этого поля, и датчик ЯМР с катушкой индуктивности для приема измеряемых сигналов и формирования радиочастотных импульсов. Назначение остальных узлов релаксометра ясно из рисунка.

Основной методикой ЯМР-релаксометрии в настоящее время является импульсная, которая состоит в том, что к образцу прикладывается переменное магнитное поле в виде серии коротких радиоимпульсов, в промежутках между которыми регистрируются сигналы магнитного резонанса. При изучении свойств горных пород наиболее часто применяется воздействие в виде серии импульсов, называемой последовательностью Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ) [4-7]. Особенностью этой последовательности является чередование полярности получаемого сигнала. Первый импульс поворачивает намагниченность на 90° , т.е. перпендикулярно полю \mathbf{B}_0 , а все последующие — на 180° , т.е. измеряется спад намагниченности поперечного компонента \mathbf{M} за счет процессов спин-спинового взаимодействия. В течение цикла измерений ядра водорода в веществах, составляющих пластовые флюиды, генерируют радиочастотные эхосигналы. Амплитуда этих сигналов пропорциональна результирующей намагниченности в плоскости, перпендикулярной полю, создаваемому постоянными магнитами. Амплитуда первого эхо-сигнала максимальна и зависит от пористости пласта, амплитуда последующих эхо-сигналов (в течение цикла измерений) экспоненциально уменьшается. Измеряя скорость этого уменьшения (затухания), можно определить время релаксации T_2 .

Результаты экспериментов. Скорость затухания, характеризующаяся временем релаксации T_2 , в первую очередь зависит от размера пор, но также и от свойств пластовых флюидов. Поэтому первая группа экспериментов была нами выполнена с целью измерения времени объемной релаксации дистиллированной воды, керосина и нефти. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

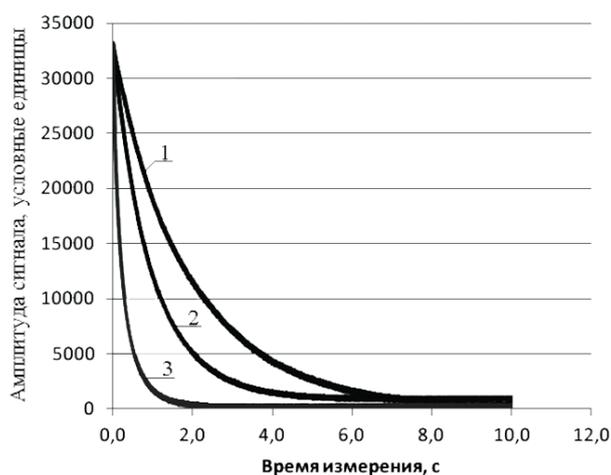


Рис. 2. Кривые спада намагниченности воды (1), керосина (2) и нефти (3)

Из рис. 2 по графику спада поперечной намагниченности видно, что вода имеет наибольшее время поперечной релаксации, а нефть — наименьшее. С помощью Фурье-преобразования, реализованного в программном обеспечении к ЯМР-релаксометру [10], были получены спектры времен релаксации, приведенные на рис. 3.

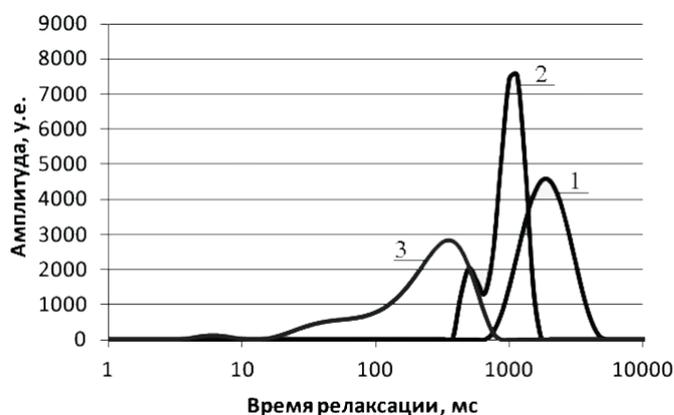


Рис. 3. Времена релаксации воды (1), керосина (2) и нефти (3)

Как видно из этого рисунка, у воды время релаксации $T_2 = 2009 \pm 33$ мс; керосин имеет два времени релаксации T_2 , равные 498 ± 17 мс, и 1150 ± 39 мс, а для нефти, из-за ее сложного состава, времена релаксации как бы «размазаны», и однозначно определить их невозможно. Можно лишь выделить время, соответствующее максимальной амплитуде; оно равняется $T_2 = 376,5 \pm 12,9$ мс, а также можно выделить два менее выраженных пика с временами $6,6 \pm 0,2$ мс и $53,4 \pm 1,8$ мс. Таким образом, времена объемной релаксации у данных жидкостей существенно различаются, и, следовательно, эти жидкости могут быть с достоверностью идентифицированы в результате ЯМР-исследований.

Вторая группа экспериментов была выполнена с целью изучить ЯМР-спектры искусственно приготовленных образцов, имеющих однородный вещественный состав, одинаковые свойства поверхности и отличающиеся друг от друга только размерами пор. Для приготовления таких образцов были использованы стеклянные шарики, имеющие размеры от 50 до 800 мкм. С помощью сит, используемых для гранулометрического анализа, исходные шарики были разделены на 9 образцов, состоящих из различных гранулометрических фракций: 1) 50-100 мкм; 2) 100-160 мкм; 3) 160-200 мкм; 4) 200-250 мкм; 5) 250-315 мкм; 6) 315-400 мкм; 7) 400-500 мкм; 8) 500-630 мкм; 9) 630-800 мкм. Подготовленные фракции засыпались в стеклянные цилиндры диаметром 30 мм. Высота насыпной модели составляла 20 мм, а ее объем — около 15 см^3 . Для более точного определения размеров гранул из каждой фракции были взяты контрольные пробы, которые исследовались с помощью петрографического микроскопа. По результатам этих измерений для каждой фракции были построены гистограммы распределения шариков; пример такой гистограммы для одной из фракций (250-315 мкм) приведен на рис. 4.

Далее насыпная модель заливалась отвакуумированной дистиллированной водой и помещалась в магнитную систему прибора Хроматэк Протон 20М. Измеренные времена поперечной релаксации приведены в табл. 1.

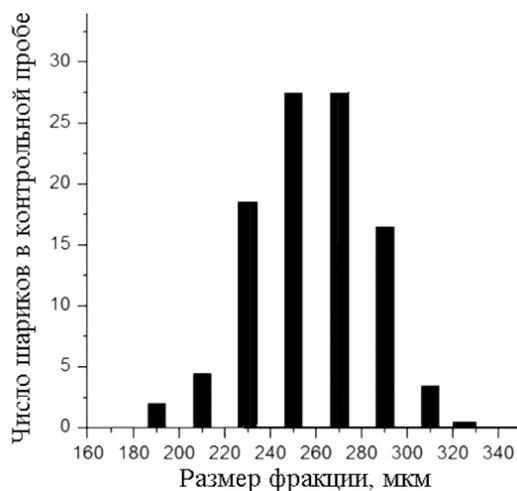


Рис. 4. Распределение шариков по размерам в образце № 5

Таблица 1

**Времена поперечной релаксации
для искусственно приготовленных образцов**

Фракция, мкм	50-100	100-160	160-200	200-250	250-315	315-400	400-500	500-630	630-800
Время релаксации T_2 , мс	56±3	385±20	579±29	712±36	848±43	989±50	1126±57	1262±64	1402±71

Как видно из этой таблицы, наблюдается однозначное соответствие между средними размерами шариков в каждой из выделенных фракций, с одной стороны, и временами поперечной релаксации — с другой. Предполагая, что между размерами шариков и размерами пор также существует однозначная взаимосвязь, можно сделать вывод об однозначном соответствии между средними размерами пор в каждой фракции и временами поперечной релаксации: чем больше размер пор, тем больше время релаксации (более подробно методика проведения и результаты данной группы экспериментов описаны в работе [11]). Итак, время релаксации T_2 определяется не только свойствами жидкости, но и размерами пор. Эхо-сигнал представляет собой суперпозицию сигналов от пор с разными размерами, результатом его обработки является спектр времен релаксации T_2 , из которого можно найти средний размер пор и распределение пор по размерам.

Третья группа экспериментов была проведена на природных образцах горных пород, взятых с месторождения, расположенного на территории Ханты-Мансийского автономного округа в Нефтеюганском районе. Сухие образцы насыщали водой и определяли ее содержание в образце стандартным весовым

методом [12], поэтапно удаляя эту воду с помощью центрифуги. Одновременно в этих же образцах на каждом этапе измеряли содержание воды с помощью ЯМР-релаксометра по описанной выше методике: измеряли скорость затухания намагниченности, по этой скорости определяли спектр времен релаксации T_2 , по которому, в свою очередь, строили распределение пор по размерам. После максимально возможного удаления воды образцы насыщали керосином, и по тем же методикам определяли суммарное содержание флюидов.

На рис. 5 представлен пример спектров времен релаксации при исследовании одного из образцов. Первоначально вода заполняла весь образец (кривая 1); после центрифугирования вода вышла из крупных пор, а в мелких порах осталась (кривая 2). После насыщения образца керосином спектр принял вид кривой 3. Керосин, благодаря большей смачивающей способности, занял не только освободившиеся крупные поры, но и самые мелкие, куда вода не проникла.

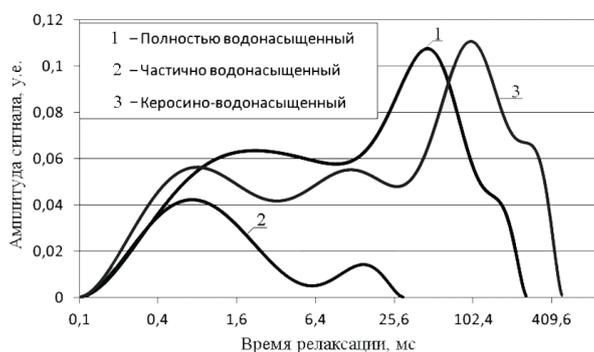


Рис. 5. Спектр времен релаксации T_2 для образца, полностью насыщенного водой (1), после центрифугирования (2), после насыщения керосином (3)

На рис. 6 приведены результаты третьей группы экспериментов. Как видно из этого графика, объем флюида, определяемый методом ЯМР, хорошо коррелирует с объемом, определенным стандартным весовым методом. Расхождение не превышает нескольких процентов и перекрывается погрешностью измерений каждого из способов.

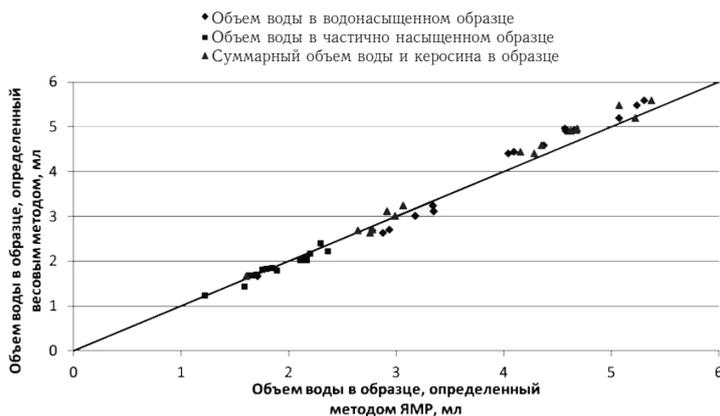


Рис. 6. График объема флюида, определенного методом ЯМР, и объема флюида, определенного стандартным весовым методом.

Выводы. Экспериментально установлено однозначное соответствие между средними размерами пор в пористой среде и временами поверхностной поперечной ЯМР-релаксации: чем больше размер пор, тем больше время релаксации. Это соответствие позволяет по спектру времен релаксации определить распределение пор по размерам и средний размер пор. Эксперименты на реальных природных образцах пористой среды подтверждают возможность замены дорогостоящей и трудоемкой рентгеновской микротомографии ЯМР-релаксометрией при изучении структуры порового пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бембель Г.С., Кислицын А.А., Максимов Д.А., Степанов С.В., Шабаров А.Б., Яковлев Д.В. Моделирование относительных фазовых проницаемостей с учетом кривых капиллярного давления. // Сб. м-лов 1-го Российского нефтяного конгресса (Москва, 14-16 марта 2011 г.). М.: ЦМТ, 2011. С. 122-127.
2. Динариев О.Ю., Свительман В.С. Геостатистический анализ микротомограмм горных пород: некоторые новые подходы и результаты // Известия ВУЗов. Нефть и газ. 2013. № 2. С. 16-21.
3. Аксельрод С.М., Неретин В.Д. Ядерный магнитный резонанс в нефтегазовой геологии и геофизике. М.: Недра, 1990. 192 с.
4. Coates, G.R., Xiao, L., Prammer, M.G. NMR Logging Principles and Applications. Houston: Hullibarton Energy Services, 1999. 335 p.
5. Джафаров И.С., Сынгаевский П.Е., Хафизов С.Ф. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. М.: Химия, 2002. 439 с.
6. Топорков В.Г., Денисенко А.С. Практическое применение данных ЯМР для оценки свойств структуры пород продуктивных нефтегазоносных залежей // НТВ «Каротажник». Вып. 177. Тверь, 2008. С. 162-188.
7. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения / Под ред. В.И. Чижика. СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2009. 700 с.
8. Поденко Л.С., Заводовский А.Г., Кислицын А.А. Релаксация протонов в ядерном магнитном резонансе в водных мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ, насыщающих пористую среду // Вестник Тюменского государственного университета, 2009. № 6. С. 108-111.
9. Поденко Л.С., Кислицын А.А., Комиссарова Н.С., Шаламов В.В. Замерзание воды в дисперсии гидрофобного кремнезема по данным протонной магнитной релаксационной спектроскопии // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. № 6. С. 4-11.
10. Кононенко И.Я., Вихарев Ю.А. Программно-управляемый аппаратно-методический комплекс петрофизических ЯМР-исследований месторождений нефти и газа: Сопроводительная документация к ЯМР-релаксометру «Хроматэк Протон 20М» и описание программного обеспечения.
11. Зубков М.Ю., Потапов А.Г. Результаты изучения ЯМР-спектров водонасыщенных моделей шариков различного диаметра // Тр. междун. науч.-практич. конф. «Геофизические, геохимические и петрофизические исследования и геологическое моделирование при поиске, разведке и контроле эксплуатации нефтегазовых месторождений» (1-4 октября 2013 г., г. Бугульма). М.: ВНИИгеосистем, 2013. С. 237.
12. ГОСТ 26450.1-85 Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением. М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1985.

REFERENCES

1. Bembel', G.S., Kislitsyn, A.A., Maksimov, D.A., Stepanov, S.V., Shabarov, A.B., Iakovlev, D.V. Modeling of related phase permeability accounting capillary pressure curves / In: *Sb. m-lov 1-go Rossiiskogo nefnianogo kongressa (Moskva, 14-16 marta 2011 g.)* [Collected articles of the 1-st Russian Oil Congress (Moscow, 14-16 March 2011)]. Moscow, 2011. Pp. 122-127. (in Russian).
2. Dinariev, O.Iu., Svitel'man, V.S. Geostatistical analysis of rock micro tomograms: some new approaches and results. *Izvestiia VUZov. Neft' i gaz — Proceedings of Higher Educational Institutions. Oil and Gas*. 2013. № 2. Pp. 16-21. (in Russian).
3. Aksel'rod, S.M., Neretin, V.D. *Iadernyi magnitnyi rezonans v neftegazovoi geologii i geofizike* [Nuclear magnetic resonance in oil and gas geology and geophysics]. Moscow, 1990. 192 p. (in Russian).
4. Coates, G.R., Xiao, L., Prammer, M.G. *NMR Logging Principles and Applications*. Houston: Hullibarton Energy Services, 1999. 335 p.
5. Dzhafarov, I.S., Syngaevskii, P.E., Khafizov, S.F. *Primenenie metoda iadernogo magnitnogo rezonansa dlia kharakteristiki sostava i raspredeleniia plastovykh fluidov* [Application of the method of nuclear magnetic resonance to determine the structure and distribution of bed fluids]. Moscow, 2002. 439 p. (in Russian).
6. Toporkov, V.G., Denisenko, A.S. Practical application of the NMR data to value the properties of the structure of productive oil and gas bed rocks. *NTV «Karotazhnik» — Carotazhnik Scientific-technical Bulletin*. 2008. Issue 177. Pp. 162-188. (in Russian).
7. *Kvantovaia radiofizika: magnitnyi rezonans i ego prilozheniia* [Quantum radio physics: magnetic resonance and its applications] / Ed. by V.I. Chizhik. St-Petersburg, 2009. 700 p. (in Russian).
8. Podenko, L.S., Zavodovskii, A.G., Kislitsyn, A.A. The proton relaxation in the nuclear magnetic resonance of hydrous micelle solutions of surfactant saturating porous medium. *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2009. № 6. Pp. 108-111. (in Russian).
9. Podenko, L.S., Kislitsyn, A.A., Komissarova, N.S., Shalamov, V.V. Water freezing in the dispersion of hydrophobic silica according to proton magnetic relaxation spectroscopy *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2010. № 6. Pp. 4-11. (in Russian).
10. Kononenko, I.Ia., Vikharev, Iu.A. *Programmno-upravliaemyi apparaturno-metodicheski kompleks petrofizicheskikh IaMR-issledovani mestorozhdenii nefi i gaza: Soprovoditel'naia dokumentatsiia k IaMR-relaksometru «Khromatek Proton 20M» i opisanie programmno obespecheniia* [Program control apparatus and methodical complex for petrophysical NMR studies of oil and gas beds: set of enclosures documents to NMR relax meter "Chromatic Proton 20M"].
11. Zubkov, M.Iu., Potapov, A.G. The results of the study of NMR spectra water saturated spheres with different diameters [Rezultaty izucheniia IaMR-spektrov vodonasyshchennykh modelei sharikov razlichnogo diametra]. *Tr. mezhdun. nauch.-praktich. konf. «Geofizicheskie, geokhimicheskie i petrofizicheskie issledovaniia i geologicheskoe modelirovanie pri poiske, razvedke i kontrole ekspluatatsii neftegazovykh mestorozhdenii» (1-4 oktiabria 2013 g., g. Bugul'ma)* (Geophysical, Geochemical and Petrophysical Studies and Geological Modeling by Search, Prospect and Exploitation Control of Oil and Gas Beds International Science and Practical Conference. Bugulma, Republic of Tatarstan, 1-4 October 2013). Moscow, 2013. P. 237. (in Russian).
12. *GOST 26450.1-85 Porody gornye. Metod opredeleniia koeffitsienta otkrytoi poristosti zhidkostenasyshcheniem* [USSR State Committee for Standards and Product QUALITY MANAGEMENT. 26450.1-85 The Rocs. The method of opened porous coefficient determination by liquid saturation]. Moscow, 1985. (in Russian).

Авторы публикации

Кислицын Анатолий Александрович — заведующий кафедрой микро- и нанотехнологий Института физики и химии Тюменского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор

Потапов Артем Геннадьевич — аспирант кафедры микро- и нанотехнологий Института физики и химии Тюменского государственного университета

Зубков Михаил Юрьевич — директор ООО «Западно-Сибирский Геологический Центр» (г. Тюмень), кандидат геолого-минералогических наук

Пульдас Людмила Александровна — старший преподаватель Тюменского государственного архитектурно-строительного университета, кандидат технических наук

Authors of the publication

Anatoly A. Kislitsyn — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Micro and Nanotechnology, Institute of Physics and Chemistry, Tyumen State University

Artyom G. Potapov — Post-graduate student, Department of Micro and Nanotechnology, Institute of Physics and Chemistry, Tyumen State University

Mikhail Yu. Zubkov — Cand. Sci. (Geol.-Mineral.), Head of Western Siberian Geological Center (Tyumen)

Lyudmila A. Puldas — Cand. Sci. (Tech.), Senior Lecturer, Tyumen State University of Architecture and Civil Engineering