

03

## Контроль движения жидкости в пористой среде методом ЯМР-релаксометрии

© В.В. Майков, С.В. Жаков, И.В. Бызов, А.А. Мысик

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УРО РАН,  
620108 Екатеринбург, Росси  
e-mail: mvv@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 11 августа 2022 г.

В окончательной редакции 11 августа 2022 г.

Принято к публикации 6 октября 2022 г.

Показана возможность фиксации малых скоростей движения жидкости в модельной пористой среде (стеклянные шарики) с помощью измерения времени поперечной релаксации  $T_2$  методом спинового эха. Градиент магнитного поля, возникающий из-за разности магнитной проницаемости жидкости и пористой среды, вызывает уменьшение среднего времени  $T_2$ , что позволяет фиксировать движение флюида в отсутствие внешнего градиента магнитного поля. Добавление в исследуемый флюид магнитных наночастиц увеличивает зависимость  $T_2$  от скорости флюида и чувствительность при определении проницаемости пористой среды методом ЯМР-релаксометрии.

**Ключевые слова:** градиент магнитного поля, ядерный магнитный резонанс, ЯМР-релаксометрия, флюид, петрофизика, наночастицы, скорость движения флюида, пористая среда.

DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54062.200-22n

### Введение

Понимание особенностей процесса движения жидкости в пористой среде является важным в задачах петрофизики, эффективности нефтедобычи, анализа почвы и окружающей среды, медицины [1,2]. В задачах петрофизики фиксация скорости движения флюида в пористой среде необходима как для контроля проницаемости продуктивных пластов скважинными приборами, так и при лабораторных исследованиях кернов. При этом необходимо обеспечить фиксацию малых скоростей движения жидкости для достоверного контроля проницаемости реальных природных пористых сред. В последние годы появились также работы, показывающие возможность воздействия на движение жидкости в пористой среде путем изменения коэффициента вязкости жидкости и характера смачивания поверхности посредством добавления в жидкость наночастиц различного состава [3–5].

Для контроля пористых сред, насыщенных жидкостью, в задачах петрофизики довольно активно используется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Метод является неразрушающим и позволяет контролировать в оптически непрозрачных средах пористость и тип флюида в порах [6]. Кроме того, ЯМР позволяет фиксировать скорость движения флюида по изменению фазы эха и амплитуды ЯМР-сигнала [7].

В [8] показано влияние движения флюида в пористой среде на время поперечной релаксации  $T_2$  при измерении сигнала ЯМР методом Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ (CPMG)-последовательность) в градиенте магнитного поля. По результатам этих экспериментов можно предположить, что наблюдаемое уменьшение  $T_2$  вызвано возникновением хаотической компоненты ско-

рости при движении флюида в пористой среде. В результате возникает дополнительный вклад в спин-спиновую релаксацию, аналогичный вкладу, обусловленному диффузией.

Ранее было показано [9], что величина  $T_2$  зависит от концентрации в воде магнитных наночастиц (МНЧ), которые уменьшают  $T_2$  в свободном объеме за счет создаваемых ими локальных градиентов магнитного поля. В случае движения водородосодержащей жидкости, в которой взвешены МНЧ, можно ожидать дополнительного уменьшения  $T_2$ , если скорость МНЧ в потоке не равна скорости жидкости. В этом случае будет возникать вклад в спин-спиновую релаксацию, обусловленный дополнительным изменением локальных градиентов магнитного поля, действующих на протоны жидкости. Такая ситуация возможна при движении жидкости в пористой среде или в цилиндрических каналах, где скорость жидкости зависит от расстояния до стенки канала [1].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать влияние локальных градиентов магнитного поля, возникающих в пористой среде за счет магнитной восприимчивости среды и МНЧ, взвешенных в движущейся жидкости, на величину  $T_2$ . Определить возможность повышения чувствительности при определении скорости движения флюида в пористой среде по изменению  $T_2$  за счет добавления в жидкость МНЧ, т.е. выяснить возможность повышения чувствительности при определении проницаемости пористых образцов.

### 1. Результаты экспериментов

В настоящей работе в экспериментах использовалась модельная пористая среда, состоящая из стеклянных

шариков диаметром 0.4 mm. При проведении экспериментов шарики помещались в пластиковый цилиндр диаметром 40 mm. Длина области, заполненной шариками, составляла 40 mm. Измерения  $T_2$  проводились на ЯМР-релаксометре с частотой Лармора  $f = 2.5$  MHz, изготовленном в ИФМ УрО РАН. Градиент магнитного поля создавался с помощью токовых катушек. Схема эксперимента показана на рис. 1. В процессе эксперимента измерялся объем жидкости  $V_0$ , прошедшей через образец за фиксированное время  $t$ , и определялась средняя скорость жидкости в образце  $V = 4V_0/(\pi d^2 t)$ , где  $d$  — внутренний диаметр цилиндра, заполненного шариками.

Кривая ЯМР-релаксации измерялась методом Карра–Парселла–Мейбума–Гилла при неподвижной жидкости и в процессе движения жидкости при различных скоростях и различных значениях интервала между спиновыми эхами TE. В экспериментах использовалась дистиллированная вода. Время релаксации, измеренное на используемом модельном образце из стеклянных шариков, для неподвижной жидкости составляло  $T_2 \sim 1000$  ms. Градиент магнитного поля в экспериментах составлял 40 mT/m, т. е. с учетом полосы приемника релаксометра порядка 20 kHz, область приема ЯМР-сигнала на прото-нах составляла порядка 0.01 m вдоль оси образца.

При измерениях на пористом образце в результате инверсии релаксационной кривой получается распределение по временам  $T_2$ , которое изменяется в зависимости от скорости движения жидкости в образце. С увеличением скорости жидкости это распределение смещается в сторону меньших значений  $T_2$  [8,10]. В качестве параметра, характеризующего скорость движения

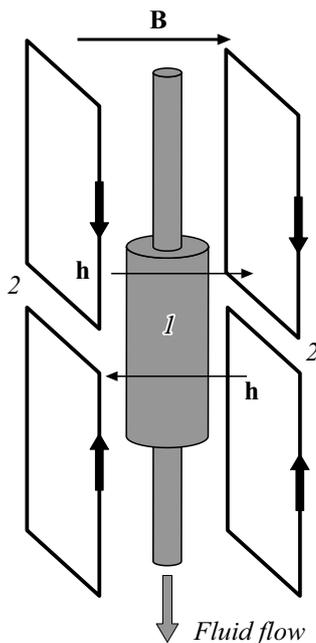


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — образец, 2 — градиентные катушки, B — поле магнита ЯМР-релаксометра, h — поле градиентных катушек.

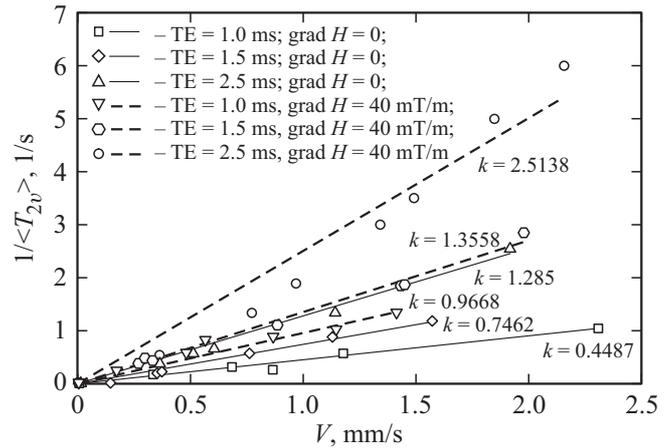


Рис. 2. Зависимости величины  $1/\langle T_{2v} \rangle$  от скорости движения  $V$  без градиента и с градиентом магнитного поля при различных TE для воды.

жидкости в образце, было взято среднее геометрическое время  $\langle T_2 \rangle$ , которое определялось для каждой скорости:

$$\langle T_2 \rangle = \exp \left( \frac{\sum_{i=1}^N A_i \ln T_{2i}}{\sum_{i=1}^N A_i} \right). \quad (1)$$

В (1)  $A_i$  и  $T_{2i}$  — соответственно амплитуды и времена релаксации, получаемые при инверсии экспериментальной релаксационной кривой  $R(t)$ :

$$R(t) = \sum_{i=1}^N A_i \exp(-t/T_{2i}). \quad (2)$$

Затем вычислялся вклад в  $T_2$ , обусловленный только движением жидкости:

$$\frac{1}{\langle T_{2v} \rangle} = \frac{1}{\langle T_2(V) \rangle} - \frac{1}{\langle T_2(V=0) \rangle}. \quad (3)$$

Наблюдаемая в экспериментах зависимость скорости релаксации  $1/\langle T_{2v} \rangle$  от скорости жидкости  $V$  была близка к линейной и может быть приближенно представлена в виде  $1/\langle T_{2v} \rangle = k \cdot V$ . Поэтому при анализе экспериментов мы использовали параметр  $k$  для характеристики чувствительности измеряемой величины  $T_2$  к скорости движения жидкости.

Результаты проведенных экспериментов сводятся к следующему. Пористая среда–шарики, флюид–вода (рис. 2). Если внешний градиент магнитного поля равен нулю ( $\text{grad } H = 0$ ), то коэффициент  $k = 0.45$ –1.28 и растет с увеличением TE; при внешнем градиенте 0.04 T/m коэффициент  $k = 0.96$ –2.5 и также растет с увеличением TE. Результат второго эксперимента аналогичен полученному ранее на пористых образцах [8]. При движении жидкости через пористую среду в градиенте магнитного поля появляется дополнительный вклад в релаксацию, обусловленный возникновением хаотической компоненты скорости флюида.

В первом эксперименте также наблюдалось уменьшение  $T_2$ , хотя внешний градиент магнитного поля был равен нулю. Это может быть вызвано следующими причинами: во-первых, изменением магнитной восприимчивости на границе жидкость–поверхность шариков, что приводит к возникновению локальных градиентов магнитного поля вблизи поверхности шариков. В результате неупорядоченное движение жидкости в заполненной шариками среде приводит к возникновению вклада в релаксацию; во-вторых, уменьшение  $T_2$  может быть вызвано приходом в область измерения ЯМР-сигнала объема жидкости, на который не действовал 90-градусный импульс.

Для проверки результатов, полученных при нулевом градиенте магнитного поля, была измерена зависимость  $T_2$  от скорости при движении жидкости в цилиндрических каналах. Использовались изготовленные из пластика методом 3D-печати цилиндрические образцы с каналами вдоль продольной оси диаметром 0.5 и 2 мм. При таких диаметрах каналов и малых скоростях движения жидкости хаотическая составляющая скорости отсутствует, и течение можно считать ламинарным.

В этих экспериментах при нулевом внешнем градиенте магнитного поля величина  $k$  при TE = 1.0, 1.5, 2.5 мс изменялась в интервале  $k = 0.016–0.022$  для каналов диаметром 0.5 мм и  $k = 0.04–0.044$  для каналов диаметром 2 мм.

При внешнем градиенте 40 мТ/м и при тех же TE  $k = 0.021–0.027$  для каналов диаметром 0.5 мм и  $k = 0.046–0.052$  для каналов диаметром 2 мм, т.е. зависимость  $\langle T_{2v} \rangle$  от скорости жидкости практически отсутствовала. Это указывает на то, что при используемых скоростях движения жидкости и градиенте магнитного поля уменьшение  $T_2$  за счет прихода в область измерения ЯМР-сигнала жидкости, не подвергшейся действию 90-градусного импульса, пренебрежимо мало. Поэтому уменьшение  $T_2$  при движении жидкости в нулевом внешнем градиенте магнитного поля может быть вызвано локальными градиентами магнитного поля, создаваемыми шариками.

Измерение кривых намагниченности шариков с помощью установки „веса Фарадея“, изготовленной в Институте физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, показало, что удельная намагниченность шариков в магнитном поле  $H = 60$  мТ, соответствующем полю в магнитной системе используемого релаксометра, составляет  $\sigma = 0.00125$  emu/g. В результате слой жидкости, непосредственно примыкающий к поверхности шариков, находится в градиенте магнитного поля. Таким образом, даже очень малая намагниченность матрицы, формирующей пористую среду, приводит к наблюдаемому уменьшению времени  $T_2$  при движении жидкости.

Для проверки влияния магнитных наночастиц (МНЧ) на величину  $T_2$  в движущейся жидкости использовались наночастицы железа, покрытые углеродом Fe@C, поверхность которых была покрыта неионогенным

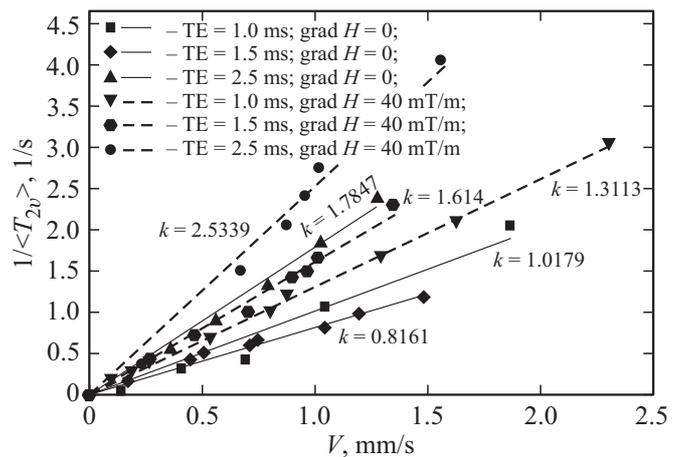


Рис. 3. Зависимости величины  $1/\langle T_{2v} \rangle$  от скорости движения  $V$  без градиента и с градиентом магнитного поля при различных TE для воды с магнитными наночастицами (МНЧ).

поверхностно-активным веществом (DSPE-mPEG 2000, Lipoid GmbH, Германия) для обеспечения агрегативной устойчивости в водной среде и предотвращения их взаимодействия с поверхностью шариков. Гидродинамический диаметр наночастиц составил 150 нм (определен методом динамического рассеяния света с помощью NanoZS, Malvern Instruments, Англия), удельная намагниченность — 90 emu/g. (измерена на вибромагнитометре, изготовленном в Институте физики металлов Уральского отделения Российской академии наук).

Величина  $T_2$ , измеренная на взвеси МНЧ в воде, существенно зависит от их концентрации [9]. В данных экспериментах использовалась концентрация частиц  $C = 0.0004$  mg/ml. Такая концентрация дает в свободном объеме величину  $T_2 = 500$  мс, т.е. существенно уменьшает  $T_2$  по сравнению с чистой водой ( $T_2 = 2.2–2.5$  с), что сокращает длительность эксперимента, но в то же время позволяет отследить уменьшение  $T_2$  за счет движения жидкости.

На рис. 3 приведены измеренные зависимости  $1/\langle T_{2v} \rangle$  от скорости  $V$  для воды, содержащей МНЧ, при различных TE, внешнем градиенте  $\text{grad } H = 0$  и  $\text{grad } H = 40$  мТ/м. Видно, что при  $\text{grad } H = 0$  коэффициент  $k$  (наклон прямых) в  $\sim 1.3–1.5$  раза больше, чем в первом эксперименте для флюида без МНЧ. Включение градиента в этом случае незначительно увеличивает коэффициент  $k$  при малых TE, т.е. по сравнению с локальными градиентами, создаваемыми МНЧ, влияние внешнего градиента в данном случае мало.

В данном эксперименте измеренное значение коэффициента  $k$  при TE = 1.0 мс больше, чем при TE = 1.5 мс. Возможно, это связано с изменением локальной концентрации МНЧ в процессе движения жидкости.

На рис. 4 приведены для сравнения зависимости  $1/\langle T_{2v} \rangle$  от скорости  $V$  при нулевом внешнем градиенте для воды и воды, содержащей МНЧ. Видно, что

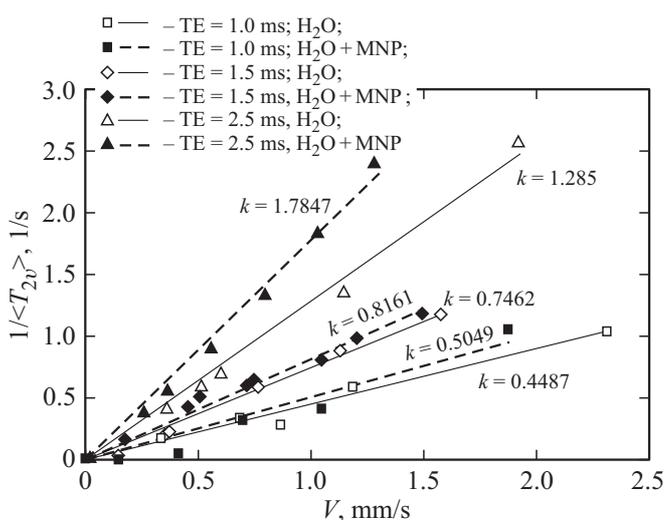


Рис. 4. Зависимости величины  $1/\langle T_{2v} \rangle$  от скорости движения  $V$  при нулевом внешнем градиенте магнитного поля для воды и воды, содержащей МНЧ, при различных TE.

существенный рост скорости релаксации возникает при TE = 2.5 ms.

Уменьшение времени  $T_2$ , возникающее при движении жидкости, содержащей МНЧ, по сравнению с  $T_2$  для неподвижной жидкости указывает на то, что скорость движения МНЧ не равна скорости несущей жидкости при движении потока в пористой среде. В результате возникающая разность скоростей МНЧ и молекул жидкости приводит к дополнительному изменению локальных градиентов магнитного поля по сравнению с вариантом  $V = 0$ , дополнительному вкладу в релаксацию и наблюдаемому уменьшению  $T_2$ .

Из этого эффекта следует полезный практический вывод. Присутствие МНЧ в потоке жидкости позволяет увеличить чувствительность при фиксации скорости движения жидкости в пористой среде по изменению  $T_2$ , т.е. увеличить чувствительность при измерении проницаемости пористого образца методом ЯМР.

## Выводы

1. Скорость движения МНЧ в пористой среде не равна скорости несущей жидкости.

2. Движение жидкости в пористой среде с магнитной проницаемостью, даже незначительно превышающей единицу, находящейся в постоянном однородном магнитном поле, вызывает легко измеряемое уменьшение времени поперечной релаксации по сравнению с  $T_2$  для неподвижной жидкости. Градиент магнитного поля приводит к дополнительному уменьшению  $T_2$  при движении жидкости в пористой среде. Поскольку порода, образующая многие продуктивные нефтяные пласты, имеет магнитную проницаемость больше единицы, движение флюида, а следовательно, и проницаемость можно

фиксировать по уменьшению  $T_2$  при возникновении движения жидкости в результате приложенного внешнего давления.

3. Движение жидкости, содержащей МНЧ, через пористую среду приводит к дополнительному уменьшению времени релаксации  $T_2$  по сравнению с движением жидкости, не содержащей МНЧ. В результате использование МНЧ может увеличить чувствительность при фиксации скорости жидкости и определении проницаемости пористых образцов. Дальнейшие исследования возможности использования МНЧ для определения проницаемости необходимо провести на образцах природных пористых сред.

## Финансирование работы

Работа выполнена по бюджетной теме „Магнит“ Г.р. № 122021000034-9

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Donath, A. Kantzas, S. Bryant. *Transport in Porous Media*, **128**, 459 (2019). DOI: 10.1007/s11242-019-01256-4
- [2] E. Fukushima. *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, **31**, 95 (1999). DOI: 10.1146/annurev.fluid.31.1.95
- [3] M. Almahfood, B. Bai. *J. Petroleum Sci. Engineer.*, **171**, 196 (2018). DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.030
- [4] R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almas. *Appl. Energy*, **133**, 374 (2014). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069
- [5] L. Hendraningrat, S. Li, O. Torsæter. *J. Petroleum Sci. Engineer.*, **111**, 128 (2013). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.003
- [6] G.R. Coates, L. Xiao, M. Prammer. *NMR Logging Principles and Applications* (Halliburton Energy Services, Houston, 1999)
- [7] P.T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy* (Oxford University Press Inc., NY., 2004)
- [8] V. Loskutov, S. Zhakov. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **101**, 692 (2016). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.057
- [9] И.В. Медведева, С.В. Жаков, А.В. Ревво, И.В. Бызов, Ю.А. Бахтеева, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.А. Мыsik. *ФММ*, **115** (8), 794 (2014). [I.V. Medvedeva, S.V. Zhakov, A.V. Revvo, I.V. Byzov, Yu.A. Bakhteeva, M.A. Uimin, A.E. Yermakov, A.A. Mysik. *Phys. Metals Metallography*, **115** (8), 744 (2014). DOI: 10.1134/S0031918X14080110]
- [10] M. Chen, J. Dai, X. Liu, Y. Kuang, Z. Wang, Sh. Gou, M. Qin, M. Li. *J. Petroleum Sci. Engineer.*, **184**, 106588 (2020). DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106588