

© А. А. КИСЛИЦЫН, А. Г. ПОТАПОВ

Тюменский государственный университет  
akislitsyn@utmn.ru

УДК 539.143

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР  
ПО РАЗМЕРАМ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ  
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА\***

**STUDY OF PORE SIZE DISTRIBUTION IN POROUS  
MEDIUM BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE**

*Описана методика измерения функции распределения микро- и нанопор по размерам с помощью ЯМР-релаксометрии в процессе прогрева предварительно замороженного, насыщенного водой образца пористой среды (керна). Выполнены эксперименты на природном образце по измерению температуры и времени объемной релаксации воды, в которых подтверждена возможность измерения функции распределения пор диаметром менее 100 микрон по размерам и спектру времен релаксации.*

*The measurement procedure is described for the function of micro- and nano-pores size distribution by NMR- relaxometry during the heating of a pre-frozen, water-saturated sample of porous medium (core). The experiments in temperature and time measurements of water bulk relaxation are performed on a naturally-occurring sample, and provide support for measurability of the distribution function of pores with a diameter of less than 100 microns in sizes in relaxation spectrum.*

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Ядерный магнитный резонанс, время релаксации, пористая среда, поры микро- и наноразмеров, распределение пор по размерам.

**KEY WORDS.** Nuclear magnetic resonance, relaxation time, porous medium, micro- and nano- pores, pore size distribution.

**Введение**

Для получения практически полезной информации при моделировании нефтяных и газовых месторождений необходимо провести исследование фильтрационно-емкостных свойств горных пород-коллекторов. В статье [10] нами была описана методика анализа пористых сред с помощью измерения времени релаксации ядерного магнитного резонанса (ЯМР-релаксометрии). Было установлено однозначное соответствие между средними размерами пор

---

\* Статья подготовлена в ведущей научной школе НШ-2669.2014.1 (рук. академик РАН Р. И. Нигматулин).

в пористой среде и временами поверхностной поперечной ЯМР-релаксации, что позволяет по спектру времен релаксации определить функцию распределения пор по размерам и средний размер пор. Однако точность определения этой функции в области микро- и наноразмерных пор может оказаться недостаточной вследствие малой амплитуды сигнала от этих пор на фоне сигнала большой амплитуды от пор макроскопического размера. В данной статье мы предлагаем уточнить данный метод анализа порового пространства в области микро- и наноразмерных пор дополнительным исследованием, которое заключается в одновременном измерении температуры зерна в процессе его оттаивания и времени релаксации ЯМР. Как известно [3, 4, 6, 15], в порах малого размера некоторое количество воды остается в жидком состоянии при температуре ниже 0°C, причем температура замерзания воды тем ниже, чем меньше размер пор. Поэтому при нагреве замороженного, насыщенного водой зерна вода сначала тает в самых мелких порах, затем — в более крупных и т. д. Заметное отличие температуры замерзания от 0°C наблюдается для пор, имеющих диаметр менее 100 микрон. Таким образом, измеряя количество жидкой воды в области отрицательных температур в процессе оттаивания зерна, можно получить сигнал от микро- и нанопор, свободный от фона макропор, и после математической обработки уточнить функцию распределения в области микро- и нанометров. Можно поставить и обратную задачу: выполнив эксперимент на образце с известным распределением пор по размерам, найти (или уточнить) вид функции зависимости температуры замерзания от размера пор.

#### Физико-математическая модель

Образец пористой среды (зерно) насыщен водой и заморожен до температуры  $T_i$ . Зерно имеет форму цилиндра радиуса  $R$  и высоты  $H$ . Обозначим через  $f(v)$  искомую функцию распределения количества пор по объему. Зависимость температуры замерзания от диаметра поры  $d$  будем считать известной функцией  $T_m(d)$ . Как показано в [3], эту зависимость в первом приближении можно аппроксимировать функцией  $T_m = T_{m0} - c/d$ , где  $T_{m0}$  — температура замерзания в макропорах (т. е. 0°C),  $c$  — константа, равная  $c \approx 1.8 \cdot 10^{-7}$  °C·м. Поэтому обратная функция  $v_i(T)$ , определяющая максимальный объем поры с незамерзшей водой при данной температуре  $T$ , может быть представлена в виде  $v_i \approx -\pi c^3 / 6T^3$ , где  $T < 0^\circ\text{C}$ . Для пор, имеющих не сферическую форму, величину  $d$  будем считать эффективным диаметром:  $v = \pi d^3 / 6$ . Тогда обратная функция  $v_i(T)$ , определяющая максимальный объем поры с незамерзшей водой при данной температуре, также считается известной. В этих обозначениях относительную влажность  $W_i(t)$  (объем незамерзшей воды во всем образце (зерне), отнесенный к объему образца) в процессе прогрева можно записать в виде двойного интеграла:

$$W_i(t) = \frac{2m}{R^2} \int_0^R \left[ \int_0^{v_i[T(r,t)]} f(v) dv \right] r dr, \quad (1)$$

где  $m$  — коэффициент пористости. Если из эксперимента известна зависимость  $W_i(t)$ , а также поле температур  $T(r,t)$  в образце, то равенство (1) можно рас-

сма­тривать как интегральное уравнение относительно функции распределе­ния количества пор по объему  $f(v)$ , которое (при некоторых предположениях относительно общего вида функции  $f(v)$ ) может быть решено численным методом. Если же известной является функция  $f(v)$ , то равенство (1) можно рассма­тривать как интегральное уравнение относительно функций  $v_i(T)$  и  $T_m(d)$ , которое также можно решить численным методом.

### Экспериментальная часть

Эксперименты были выполнены на природном образце (керне) из мелкозер­нистого песчаника, взятом с месторождения, расположенного на территории Ханты-Мансийского автономного округа (Нефтеюганский район). Диаметр керна — 30 мм, высота — 33,5 мм. Предварительно, стандартным методом центрифугирования, для данного образца была определена открытая пористость по воде (20.65%), а также распределение поровых каналов по размерам; экс­периментальные точки приведены на рис. 1.

Для измерения количества жидкой воды использовался ЯМР-релаксометр отечественного производства «Хроматэк Протон 20М», функциональная схема и принцип работы которого описаны в статье [10] и в инструкции [11]. Для изме­рений была применена импульсная методика ЯМР-релаксометрии, подробно описанная в работах [5, 8, 13, 14]. В течение цикла измерений ядра водорода протоны, находящиеся в воде, генерируют радиочастотные эхо-сигналы. Ампли­туда сигнала ЯМР пропорциональна результирующей намагниченности ядер водорода в плоскости, перпендикулярной полю, создаваемому постоянными маг­нитами. Амплитуда первого эхо-сигнала максимальна и пропорциональна коли­честву ядер водорода. Амплитуда последующих эхо-сигналов (в течение цикла измерений) экспоненциально уменьшается, и, измеряя скорость этого уменьшения (затухания), можно определить время релаксации. При этом ЯМР-релаксометр регистрирует только те ядра водорода, которые находятся в жидкой воде, т. к. для ядер замороженной воды (льда) время релаксации на порядок меньше.

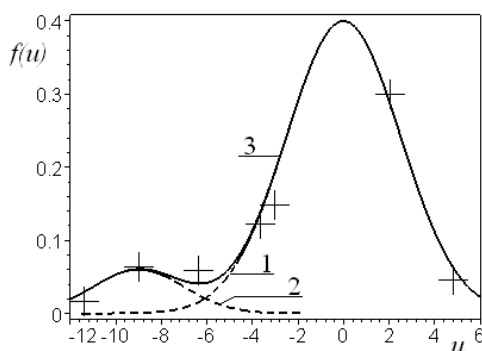


Рис. 1. Функция распределения пор по размерам.

- 1 — частичная функция распределения вблизи максимума при  $d \approx 20$  мкм,  
2 — то же в области  $d \approx 1$  мкм, 3 — результирующая (суммарная) функция  
распределения. Крестики — экспериментальные значения

В эксперименте предварительно водонасыщенный и замороженный до тем­пературы  $T_i = -18^\circ\text{C}$  образец помещался в измерительную ячейку ЯМР-релак-

сометра, которая находилась в термостате при постоянной температуре  $T_0 = +40^\circ\text{C}$ . При этом торцы керна были теплоизолированы, так что нагрев шел только через боковую поверхность. В процессе нагрева периодически производилось измерение ЯМР-сигнала от незамерзшей воды. В результате данного эксперимента было измерено количество незамерзшей воды в образце, увеличивающееся в процессе оттаивания; экспериментальные точки приведены на рис. 2.

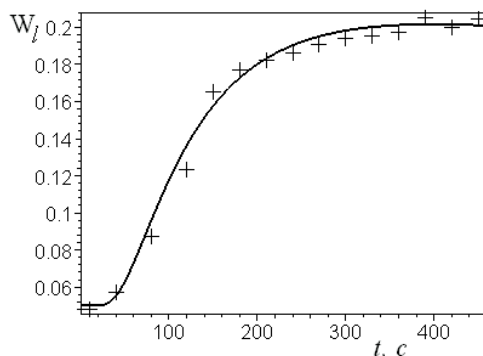


Рис. 2. Рост количества жидкой воды в образце в процессе нагрева.  
Крестики — экспериментальные значения, измеренные ЯМР-релаксометром.  
Сплошная линия — расчет по уравнению (1)

Во втором эксперименте образец был снова охлажден до температуры  $T_i = -18^\circ\text{C}$ , и помещен в той же измерительной ячейке с приложенной к одному из торцов термопарой в термостат при постоянной температуре  $T_0 = +40^\circ\text{C}$ . При этом, так же, как и в первом эксперименте, торцы керна были теплоизолированы, так что нагрев шел только через боковую поверхность. В результате была измерена температура на оси керна в те же моменты времени, в которые регистрировались сигналы ЯМР; экспериментальные данные представлены на рис. 3. Точность эксперимента была бы выше, если бы имелась возможность одновременного измерения температуры и ЯМР-сигнала, но, к сожалению, конструкция ЯМР-релаксометра этого не позволяет.

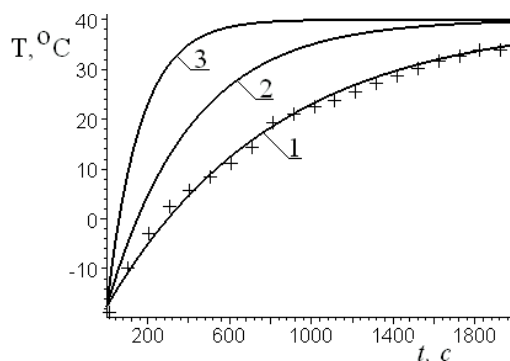


Рис. 3. Изменение температуры керна в процессе нагрева.  
1 — ось керна, 2 — координата  $r = R/2$ , 3 — поверхность керна.  
Крестики — экспериментальные данные

**Результаты и обсуждение**

Решение задачи о распределении температуры в сплошном твердом цилиндре, нагреваемом через боковую поверхность, общеизвестно и приведено в классических книгах [7, 12]:

$$T(r, t) = T_0 - (T_0 - T_i) \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0 \left( \mu_n \frac{r}{R} \right) e^{-\mu_n^2 t / \tau}, \quad (2)$$

где  $A_n$  — постоянные коэффициенты, вычисляемые по формуле:

$$A_n = \frac{2Bi}{J_0(\mu_n) [\mu_n^2 + Bi^2]},$$

где  $\mu_n$  — корни уравнения;

$$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{Bi},$$

где  $J_0, J_1$  — функции Бесселя порядка 0 и 1 соответственно,  $Bi = aR/\lambda$  — критерий Био,  $a$  — коэффициент теплообмена боковой поверхности цилиндра с окружающей средой,  $t = R^2/a$  — характерное время (критерий Фурье),  $\lambda, a$  — коэффициенты тепло- и температуропроводности соответственно. При вычислениях по формуле (2) суммирование продолжалось до достижения машинной точности (т. е. до тех пор, пока сумма не переставала меняться при добавлении очередного слагаемого). Обработка экспериментальных значений температуры при  $r = 0$  заключалась в подборе методом покоординатного спуска [2, 9] критериев  $Bi$  и  $\tau$ , которые наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным. Найденные значения:  $Bi = 0.51 \pm 0.01$ ; характерное время  $t = (738.9 \pm 0.2)c$ . Затем по формуле (2) были построены кривые изменения температуры для поверхности керна  $r = R$ , а также для значения  $r = R/2$ ; результаты приведены на рис. 3.

Для пористых сред, как показано в ряде работ [1, 3], характерен немонотонный вид функции распределения количества пор по размеру с двумя или тремя максимумами, причем в окрестности каждого максимума вид функции в первом приближении нормально-логарифмический:  $f(u) = f_0 e^{-u^2/2s^2}$ , где  $u = \ln(v/v_0)$ ,  $v_0$  — объем, соответствующий данному максимуму. В области микро- и нанопор область интегрирования внутреннего интеграла уравнения (1) находится в отрицательных температурах в пределах от  $-\infty$  до  $u_l < 0$ . С учетом этого обстоятельства данный интеграл можно записать в виде:

$$\int_0^{v_l} f(v) dv = \exp \left[ \int_{-\infty}^{u_l} f(u) du \right] = \exp \left[ -\sqrt{\frac{\pi}{2}} f_0 \sigma \operatorname{erfc}(|u_l|) \right], \quad (3)$$

где  $u_l = -\pi s^3 / 6v_0 T^3(r, t)$ . Используя формулу (2) для температурного поля, можно вычислить интеграл (1), и методом покоординатного спуска найти параметры  $v_0, \sigma$  и  $f_0$ , наилучшим образом соответствующие экспериментальным данным. Результаты вычислений приведены на рис. 2 и 3. Как видно на рис. 3,

функция распределения пор имеет 2 максимума: при  $d \approx 20$  мкм, а также в области  $d \approx 1$  мкм, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными.

### Выводы

Показана принципиальная возможность измерения функции распределения микро- и нанопор по размерам с помощью ЯМР-релаксометрии в процессе прогрева насыщенного водой и предварительно замороженного образца пористой среды. Результаты расчетов находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов на природном образце пористой среды.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бембель Г. С. Моделирование относительных фазовых проницаемостей с учетом кривых капиллярного давления / Г. С. Бембель, А. А. Кислицын, Д. А. Максимов, С. В. Степанов, А. Б. Шабаров, Д. В. Яковлев // Сборник материалов 1-го Российского нефтяного конгресса (Москва, 14-16 марта 2011г). М.: ЦМТ, 2011. С. 122-127.
2. Васильев Ф. П. Численные методы решения экстремальных задач / Ф. П. Васильев. М.: Наука, 1980. 520 с.
3. Горелик Я. Б. Физика и моделирование криогенных процессов в литосфере / Я. Б. Горелик, В. С. Колунин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 317 с.
4. Григорьев Б. В. Экспериментальное исследование промерзания — оттаивания грунтов в неравновесных условиях / Б. В. Григорьев, А. Б. Шабаров // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 4. С. 53-60.
5. Джафаров И. С. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов / И. С. Джафаров, П. Е. Сынгаевский, С. Ф. Хафизов. М.: Химия, 2002. 439 с.
6. Ершов Э. Д. Общая геокриология / Э. Д. Ершов. М.: Недра, 1990. 559 с.
7. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. М.: Наука, 1964. 488 с.
8. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения / под ред. В. И. Чижики. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009. 700 с.
9. Кислицын А. А. Диэлектрическая релаксация в высоковязких нефтях / А. А. Кислицын, А. М. Фадеев // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 340-343.
10. Кислицын А. А. Исследование пористой среды с помощью ядерного магнитного резонанса / А. А. Кислицын, А. Г. Потапов, М. Ю. Зубков, Л. А. Пульдас // Вестник Тюменского государственного университета. 2014. № 7. С. 58-67.
11. Кононенко И. Я. Программно-управляемый аппаратно-методический комплекс петрофизических ЯМР исследований месторождений нефти и газа: сопроводительная информация к ЯМР-релаксометру «Хроматэк Протон 20М» и описание программного обеспечения / И. Я. Кононенко, Ю. А. Вихарев.
12. Лыков А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
13. Топорков В. Г., Денисенко А. С. Практическое применение данных ЯМР для оценки свойств структуры пород продуктивных нефтегазоносных залежей / В. Г. Топорков, А. С. Денисенко // НТВ «Каротажник». Тверь: АИС. 2008. Вып. 177. С. 162-188.
14. Coates G. R. NMR Logging Principles and Applications / G. R. Coates, L. Xiao, M. G. Prammer. Houston: Hul-libarton Energy Services, 1999. 335 p.

15. Williams P. J. The Frozen Earth. Fundamentals of Geocryology / P. J. Williams. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 328 p.

#### REFERENCES

1. Bembel' G. S., Kislitsyn A. A., Maksimov D. A., Stepanov S. V., Shabarov A. B., Jakovlev D. V. Modelirovanie odnositel'nyh fazovyh pronicaemostej s uchetom krivyh kapilljarnogo davlenija [Modeling of Relative Permeabilities in view of Capillary Pressure Curves] // sbornik materialov 1-go Rossijskogo neftjanogo kongressa (Moskva, 14-16 marta 2011) [Book of Abstracts. Proceedings of the 1st Russian Petroleum Forum (Moscow, 14—16.03.2011)]. M.: CMT, 2011. Pp. 122-127. (In Russian)
2. Vasil'ev F. P. Chislennye metody reshenija jekstremal'nyh zadach [Numerical Computation of Extremum Problem]. M.: Nauka [Science], 1980. 520 p. (In Russian)
3. Gorelik Ja. B., Kolunin V. S. Fizika i modelirovanie kriogenykh processov v litosfere [Physics and Modeling of Cryogen Processes in Lithospheres]. Novosibirsk: SB RAS [Siberian Branch of Russian Academy of Science], 2002. 317 p. (In Russian)
4. Grigorjev B. V, Shabarov A. B. Eksperimental'noe issledovanie promerzaniya — ottaivaniya gruntov v neravnovesnyh uslovijah [Experimental Study of Freezing and Thawing of soil in Disequilibrium Conditions] // Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta [Tyumen State University Herald]. 2012. No 4. Pp. 53-60. (In Russian)
5. Dzhaifarov I. S., Syngaevskij P. E., Hafizov S. F. Primenenie metoda jadernogo magnitnogo rezonansa dlja harakteristiki sostava i raspredelenija plastovyh fljuidov [Application of Nuclear Magnetic Resonance to Characterize the Composition and Distribution of Reservoir Fluids.]. M.: Himija [Chemistry], 2002. 439 p. (In Russian)
6. Ershov E. D. Obshhaja geokriologija [General Geocryology]. M.: Nedra, 1990. 559 p. (In Russian)
7. Karslou G., Eger D. Teploprovodnost' tverdyh tel [Thermal Conductivity of Rigid Bodies]. M.: Nauka [Science], 1964. 488 p. (In Russian)
8. Kvantovaja radiofizika: magnitnyi rezonans i ego prilozheniia [Quantum Radiophysics: Magnetic Resonance and Its Applications] / V. I. Chizhik (Ed.). SPb, 2009. 700 p. (In Russian).
9. Kislitsyn A. A., Fadeev A. M. Dijelektricheskaja relaksacija v vysokovjazkih neftjakh [Dielectric Relaxation in High Viscosity Oils] // Zhurn. fiz. himii [Journal of Physical Chemistry]. 1994. Vol. 68. No 2. Pp. 340-343. (In Russian)
10. Kislitsyn A. A. Potapov A. G., Zubkov M. Ju., Pul'das L. A. Issledovanie poristoj sredy s pomoshh'ju jadernogo magnitnogo rezonansa [The study of porous medium by nuclear magnetic resonance] // Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta [Tyumen State University Herald]. 2014. No 7. Pp. 58-67. (In Russian)
11. Kononenko I. Ia., Vikharev Ju. A. Programmno-upravljajemyj apparaturno-metodicheskij kompleks petrofizicheskikh JaMR issledovanij mestorozhdenij nefti i gaza: soprovoditel'naja informacija k JaMR-relaksometru "Hromatjek Proton 20M" i opisanie programmno obespechenija. [Program Controlled Apparatus and Methodical Complex for Petrophysical NMR Studies of Oil and Gas Fields: Accompanying Information to NMR Relaxometer "Hromatjek Proton 20M" and the Software Description]. (In Russian)
12. Lykov A. V. Teorija teploprovodnosti [Theory of Thermal Conductivity]. M.: Vysshaja shkola [Higher School], 1967. 600 p. (In Russian)

13. Toporkov V. G., Denisenko A. S. Prakticheskoe primenenie dannyh JaMR dlja ocenki svoystv struktury porod produktivnyh neftegazonosnyh zalezhej [Practical Application of the NMR Data to Value the Properties of the Structure of Productive Oil and Gas Bed Rocks] // NTV "Karotazhnik" [Scientific and Technical Herald "Karotazhnik"]. Tver': Izd-vo AIS. Issue 177. 2008. Pp. 162-188. (In Russian)
14. Coates G. R., Xiao L., Prammer M. G. NMR Logging Principles and Applications. Houston: Hul-libarton Energy Services, 1999. 335 p.
15. Williams P. J. The Frozen Earth. Fundamentals of Geocryology. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 328 p.

#### **Авторы публикации**

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

**Потапов Артем Геннадьевич** — аспирант кафедры микро- и нанотехнологий Тюменского государственного университета

#### **Authors of the publication**

**Anatoliy A. Kislitsin** — Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, Head of the Department of Micro- and Nanotechnologies, Tyumen State University

**Artem G. Potapov** — Postgraduate at the Department of Micro- and Nanotechnologies, Tyumen State University