

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ ИМ. А.А. ТРОФИМУКА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

ШУМСКАЙТЕ Мария Йоновна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ОБРАЗЦОВ КЕРНА  
И ТИПИЗАЦИЯ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ  
МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ**

25.00.10 – геофизика, геофизические методы  
поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., доцент

Глинских Вячеслав Николаевич

Новосибирск

2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИЗВЕСТНЫХ РЕШЕНИЙ</b> .....	12
<b>Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ</b> .....	37
2.1. Влияние объёмного содержания и типа глинистых минералов песчано-алеврито-глинистых образцов керна на ЯМР-сигнал .....	37
2.1.1. Оценка глинистости по эффективной ЯМР-пористости и амплитуде спектра по временам поперечной релаксации.....	45
2.1.2. Определение поверхностной релаксивности разных литологических типов пород через их удельную поверхность ...	50
2.2. Влияние размера сферических кварцевых гранул на ЯМР-характеристики .....	57
2.2.1. ЯМР-характеристики порошков сферических кварцевых гранул и их смеси с бентонитовой глиной .....	57
2.2.2. Связь поверхностной релаксивности и диаметра кварцевых гранул при их насыщении и высушивании.....	65
2.3. Определение петрофизических параметров грунтовых композитов, кондиционированных криогелями, по ЯМР-данным.....	72
2.3.1. Изучение ЯМР-характеристик криогелей и кондиционированных ими грунтовых композитов.....	73
2.3.2. Зависимость ЯМР-пористости и распределения времён поперечной релаксации криогелей и грунтовых композитов от температуры при циклическом замораживании/оттаивании ..	78
<b>Глава 3. ТИПИЗАЦИЯ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ</b> .....	86
3.1. Разделение техногенной, пластовой и конденсационной воды по ЯМР-данным .....	88

3.1.1. Анализ ЯМР-характеристик жидкостей, выносимых из скважин .....	91
3.1.2. Сопоставление типизации жидкостей по ЯМР-данным с типизацией по данными гидрохимического анализа .....	99
3.2. Типизация нефтесодержащих флюидов по времени поперечной релаксации с использованием данных жидкостной хроматографии .....	102
3.2.1. Фракционный состав и разделение водонефтяных смесей моделей пластовых флюидов по ЯМР-данным .....	104
3.2.2. Корреляционная связь времени поперечной релаксации, коэффициента динамической вязкости и фракционного состава образцов нефти .....	113
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	119
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	121

## ВВЕДЕНИЕ

**Объект исследования** – песчано-алеврито-глинистые образцы керна, порошки сферических кварцевых гранул, криогели, кондиционированные ими грунтовые композиты и образцы пластовых флюидов на предмет установления связи их времени поперечной релаксации с фильтрационно-ёмкостными свойствами, компонентным составом и типом пластовых флюидов.

### **Актуальность исследования**

Начиная с 90-х годов XX века импульсная ядерно-магнитная резонансная релаксометрия (ЯМР-релаксометрия) получила широкое распространение как один из эффективных методов лабораторного исследования петрофизических характеристик пород-коллекторов и физико-химических свойств насыщающих их флюидов. ЯМР-метод хорошо зарекомендовал себя при изучении традиционных коллекторов, характеризующихся низким содержанием глинистой фракции. В последнее время в разработку и эксплуатацию месторождений вовлекаются коллекторы с более сложной структурой, обусловленной повышенным содержанием глинистого вещества. Как известно, количество и тип глинистых минералов оказывают существенное влияние на ЯМР-сигнал, что приводит к погрешности результатов интерпретации измерений. До сих пор не существует однозначного способа оценки и учёта влияния глинистости на ЯМР-сигнал, что обуславливает необходимость развития ЯМР-исследований пород-коллекторов с учётом осложняющих факторов и выявления связи ЯМР-характеристик с количеством и типом глинистых минералов.

В последние годы, кроме горных пород с естественной пористостью, особый интерес вызывают искусственные пористые среды, такие как порошки кварцевых гранул и их смесь с глиной, являющиеся реалистичной моделью образца керна. С помощью ЯМР-релаксометрии можно объяснить данные других лабораторных методов, например, диэлектрической спектроскопии и резистивиметрии. В новых технологиях, применяемых при строительстве в условиях Крайнего Севера, используются криогели для укрепления сооружений с целью предотвраще-

ния разрушения конструкций. При этом необходимо знать распределение криогеля в грунте и структурные особенности грунтовых композитов на их основе. Получить эту информацию стандартными петрофизическими методами зачастую не удаётся, ЯМР-метод позволяет установить изменение структуры порового пространства грунтовых композитов при циклическом замораживании/оттаивании.

Для типизации пластовых флюидов необходимо знать их фракционный состав и тип выносимой жидкости для предотвращения процессов обводнения и разрушения скважины. На этапе получения первичной информации о пластовых флюидах метод ЯМР-релаксометрии даёт возможность определять их компонентный состав и свойства.

Таким образом, актуальность исследования определяется необходимостью повышения достоверности определения петрофизических характеристик пород-коллекторов, поиска новых методов и подходов к изучению модельных образцов, а также оперативной диагностики пластовых флюидов с последующей их типизацией.

**Цель исследования** – расширение области применения лабораторного метода ЯМР-релаксометрии и повышение достоверности определения фильтрационно-ёмкостных свойств, компонентного состава и типизации пластовых флюидов путём установления их связи со временем поперечной релаксации заглинизированных и модельных образцов керна пород-коллекторов и нефтесодержащих пластовых флюидов.

### **Научные задачи**

1. Определить петрофизические параметры заглинизированных песчано-алевритовых образцов керна, порошков сферических кварцевых гранул и грунтовых композитов, кондиционированных криогелем, методом ЯМР-релаксометрии.
2. Выполнить типизацию жидкостей, выносимых из газовых скважин, и нефтесодержащих пластовых флюидов по зависимости времени поперечной релаксации от их ионно-солевого и компонентного состава.

## **Фактический материал и методы исследования**

В основу диссертационной работы положены исследования, проведённые соискателем в Институте геофизики им. Ю.П. Булашевича УрО РАН (2009-2012 гг.) и в Институте нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (2012-2017 гг.). Обработан, проанализирован и обобщён фактический материал стандартных петрофизических, гидрохимических и ЯМР-исследований более 1200 образцов керна, представленных нижнемеловыми песчаниками и алевролитами, и 100 нефтесодержащих флюидов с месторождений Восточной и Западной Сибири. Проведена интерпретация релаксационных кривых порошков сферических кварцевых гранул разного радиуса и грунтовых композитов, кондиционированных криогелями разного состава.

Измерения выполняются на релаксометре «МТС-05», разработанном в Институте геофизики УрО РАН, (г. Екатеринбург). Основные методы исследования – импульсная ЯМР-релаксометрия, корреляционно-регрессионный анализ эмпирических данных и сравнительный анализ с результатами стандартных лабораторных исследований, включая капилляриметрию, рентгеноструктурный и гранулометрический анализ, тепловую десорбцию, диэлектрическую спектроскопию, резистивиметрию, жидкостную хроматографию и гидрохимический анализ.

### **Защищаемые научные результаты**

1. Установлено граничное время поперечной релаксации для разделения образцов керна с преобладающим содержанием каолинита или хлорита, определена поверхностная релаксивность для разных литологических типов пород, по которой рассчитана их удельная поверхность.

2. По результатам лабораторных экспериментов установлена связь времени поперечной релаксации и радиуса кварцевых гранул в зависимости от содержания глины и показано, что основные изменения в грунтовых композитах, кондиционированных криогелем, происходят при первом цикле замораживания/оттаивания.

3. Методом ЯМР-релаксометрии выполнена типизация жидкостей, выносимых из газовых скважин, на основе подтвержденной зависимости скорости ре-

лаксации от концентрации парамагнитных ионов металлов и определено время поперечной релаксации для разделения ароматических и насыщенных углеводородов в составе нефтесодержащих флюидов.

### **Научная новизна**

1. По результатам исследования песчано-алеврито-глинистых образцов ядра методом ЯМР-релаксометрии:

- установлено граничное время поперечной релаксации 10 мс для разделения образцов ядра с преобладающим содержанием каолинита и хлорита;
- выполнена оценка значений поверхностной релаксивности для разных литологических типов пород для расчёта удельной поверхности и распределения пор по размерам из распределения по временам поперечной релаксации.

2. По ЯМР-характеристикам получена уникальная информация о структуре порового пространства порошков сферических кварцевых гранул и грунтовых композитов, кондиционированных криогелем:

- рассчитана поверхностная релаксивность порошков сферических кварцевых гранул в зависимости от их радиуса, по которой определены размеры образующихся пор и установлен характер заполнения порового пространства;
- определена зависимость ЯМР-пористости и времени поперечной релаксации криогелей и кондиционированных ими грунтовых композитов от температуры, указывающая на основные изменения в структуре порового пространства при первом цикле замораживания/оттаивания.

3. Применительно к изучению физико-химических свойств нефтесодержащих пластовых флюидов методом ЯМР-релаксометрии:

- выполнена экспресс-типизация жидкостей, выносимых из газовых скважин, по зависимости времени поперечной релаксации от концентрации парамагнитных включений и ионно-солевого состава;
- определено граничное время поперечной релаксации для разделения ароматических и насыщенных углеводородов в составе исследуемых образцов нефтесодержащих флюидов в зависимости от содержания смолисто-асфальтеновых соединений.

**Личный вклад соискателя состоит в** проведении экспериментальных исследований образцов керна, порошков сферических кварцевых гранул, грунтовых композитов, кондиционированных криогелем, и нефтесодержащих пластовых флюидов методами ЯМР-релаксометрии, капилляриметрии и диэлектрической спектроскопии. Соискателем выполнена обработка и интерпретация полученных данных, сделаны выводы, сформулированы научные результаты диссертационной работы, подготовлены публикации по теме диссертации, сделаны устные доклады на научных конференциях.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Результаты анализа связи ЯМР-характеристик с количеством и типом глинистых минералов и размером кварцевых гранул позволяют рассчитать поверхностную релаксивность, характеризующую процессы на границе раздела порода-флюид. Поскольку процесс измерения ЯМР-сигнала в скважинных и лабораторных приборах одинаков, полученная поверхностная релаксивность может применяться к изучению горных пород в пластовых условиях без дополнительной калибровки. Полученная зависимость времени поперечной релаксации от радиуса кварцевых гранул и содержания глины в них даёт возможность повысить достоверность определения фильтрационно-ёмкостных свойств пород-коллекторов методом ЯМР-релаксометрии.

Анализ зависимости времени поперечной релаксации от температуры образцов грунтовых композитов, кондиционированных криогелем, показывает изменение структуры их порового пространства при циклическом замораживании/оттаивании, обуславливая возможности применения метода ЯМР при изучении грунтовых композитов для практического применения при строительстве зданий и сооружений в условиях Крайнего Севера.

Результатом ЯМР-изучения пластовых флюидов является их своевременная диагностика на основе подтверждённой связи времени поперечной релаксации с ионно-солевым и микрокомпонентным составом жидкостей. При эксплуатации скважины ЯМР-исследования могут позволить установить возникновение обводнения и разрушения призабойной зоны на начальной стадии, что увеличит её эф-



фективность.

Анализ ЯМР-свойств исследуемых объектов даёт предпосылки к развитию и созданию новых способов обработки и интерпретации данных ЯМР-релаксометрии в комплексе со стандартными лабораторными методами исследования керн и пластовых флюидов и расширяет область применения метода ЯМР.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается согласованием с результатами стандартных лабораторных исследований. Распределение пор по размерам, рассчитанное по ЯМР-данным на основе значений поверхностной релаксивности, с высокой степенью достоверности подтверждается результатами капилляриметрии; полученные по ЯМР-данным оценки количества и типа глинистых минералов согласуются с данными гранулометрического и рентгеноструктурного анализов; значения удельной поверхности, рассчитанные по ЯМР-данным, соответствуют значениям, полученным методом тепловой десорбции; результаты исследования порошков кварцевых гранул и грунтовых композитов подтверждаются результатами диэлектрической спектроскопии и резистивиметрии; компонентный состав и тип пластовых флюидов согласуются с данными гидрохимического анализа и жидкостной хроматографии. Достоверность также определяется применением сертифицированной аппаратуры и зарегистрированного программного обеспечения, высоким качеством и большим объёмом использованных практических данных.

### **Апробация результатов и публикации**

Основные результаты известны научной общественности и докладывались на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: уральской молодёжной школе по геофизике (Пермь, 2011, 2013; Екатеринбург, 2012); всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (Екатеринбург, 2011); международной научно-практической конференции EAGE (Тюмень, 2013, 2015, 2017); международной научной конференции «ИНТЕРЭКСПО Гео-Сибирь» (Новосибирск, 2014, 2016, 2017); всероссийской научно-практической конференции «Ядерно-магнитные скважинные и аналитические методы в комплексе ГИС при решении петрофизических, геофизических и геологических задач

на нефтегазовых месторождениях» (Тверь, 2014); всероссийской молодежной конференции «Трофимуковские чтения-2015» (Новосибирск, 2015); международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2016); 11<sup>th</sup> international conference on electromagnetic wave interaction with water and moist substances (Florence, 23-27 May 2016); 38<sup>th</sup> Progress in electromagnetics research symposium (Saint Petersburg, 2017), XIV международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2017).

По теме диссертации опубликовано 33 работы, из них 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определённых списком ВАК («Каротажник», «Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений», «Геология и геофизика», «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов»), 1 статья в рецензируемом научном журнале, входящем в базу данных Scopus («Measurement science and technology»), 28 – в материалах всероссийских и международных конференций.

Работа выполнена в лаборатории скважинной геофизики Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

### **Структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы из 141 источника. Полный объём диссертации 136 страниц, включая 50 рисунков и 12 таблиц.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., доценту Вячеславу Николаевичу Глинских за неизменное внимание, ценные советы, конструктивные замечания и всестороннюю поддержку при работе над диссертацией.

Автор искренне признателен научному сотруднику Института геофизики УрО РАН к.ф.-м.н. Ю.К. Долманскому за всестороннее внимание, неоценимую помощь, критические замечания и консультации, которые помогли определиться с кругом научных интересов.

Автор благодарит академика РАН, д.т.н. М.И. Эпова за помощь и поддержку при проведении исследований, директора ИНГГ СО РАН д.т.н., проф. И.Н. Ельцова, сотрудников Института д.г.-м.н., проф. С.Б. Бортникову, к.т.н. Н.А. Голикова, к.т.н. Г.В. Нестерову, к.г.-м.н. Е.А. Фурсенко, к.г.-м.н. П.А. Яна, С.В. Родякина за ценные советы и конструктивную критику, а также В.И. Самойлову за методические рекомендации и консультации по оформлению диссертационных материалов.

Автор выражает свою искреннюю признательность и благодарность учёным и специалистам: д.ф.-м.н., проф. П.П. Боброву, д.ф.-м.н., проф. В.Д. Скирде, к.ф.-м.н. С.В. Жакову, к.т.н. Л.А. Муравьеву и В.А. Вавилину за плодотворные обсуждения, ценные замечания и помощь в сборе и первичной обработке петрофизических и геолого-геофизических материалов.

## Глава 1

### АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИЗВЕСТНЫХ РЕШЕНИЙ

В последние годы бурно развивается направление петрофизических исследований керна и пластовых флюидов, связанное с использованием метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), который отличается высокой точностью и информативностью: обеспечивает оперативный расчёт таких параметров как эффективная пористость, распределение пор по размерам, наличие и доля свободного и связанного флюида, необходимых для определения фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) и последующей оценки запасов нефти и газа. Чтобы с высокой степенью достоверности и минимальными затратами определять ФЕС, необходимы новые методы и подходы, а также современные программные средства.

Одним из известных лабораторных методов исследования керна является центрифугирование. При этом образцы подвергаются механическому воздействию, что нередко влечет за собой частичное или полное их разрушение, изменение внутреннего строения. Эти факторы существенно снижают степень достоверности данных, следовательно, снижается и достоверность их интерпретации. Метод ЯМР-релаксометрии выгодно отличается от стандартных лабораторных исследований тем, что не оказывает механического воздействия на образцы керна, а также позволяет изучать новые материалы, которые стандартными методами изучить невозможно.

Основным направлением лабораторных ЯМР-исследований являются определение и оценка следующих петрофизических параметров: времени поперечной релаксации и распределения пор по размерам, коэффициентов пористости и проницаемости, доли свободного и связанного флюида, а также типизация и определение физико-химических свойств пластовых флюидов, оценка объемного содержания и типа глинистых минералов. Каждый из этих параметров рассматривается отдельно, включая теоретические основы и практическое применение.

Как известно, процесс получения ЯМР-сигнала состоит из трех этапов:

1) Намагничивание образца путем его размещения в постоянном магнитном поле, в результате чего возникает макроскопическая намагниченность, направленная вдоль этого поля; поляризация возрастает с изменением (увеличением) времени продольной релаксации  $T_1$ .

2) Поворот вектора макроскопической намагниченности в поперечную плоскость с помощью  $90^\circ$  импульса переменного магнитного поля.

3) Использование последовательности  $180^\circ$  импульсов для получения релаксационной кривой, которые подаются через равные промежутки времени (интервал между эхо-импульсами TE) [Carr, Purcell, 1954; Meiboom, Gill, 1958].

Последовательный ряд импульсов, состоящий из одного  $90^\circ$  импульса и следующей за ним серии  $180^\circ$  импульсов, называют последовательностью CPMG по именам ее создателей – Carr, Purcell, Meiboom и Gill.

Обработка и интерпретация релаксационной кривой заключаются в обратном преобразовании ЯМР-сигнала в распределение времен поперечной релаксации ( $T_2$ ), которые характеризуют распределение пор по размерам полностью флюидонасыщенной породы [Абрагам, 1963; Методические указания по..., 1978; Аксельрод, 1990; Dunn, Bergman, LaTorrasa, 2002]. Как известно, эта процедура сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода:

$$\int_{T_{2\min}}^{T_{2\max}} e^{-\frac{t}{T_2}} z(T_2) dT_2 = f(t), \quad (1)$$

где  $T_2$ ,  $T_{2\min}$  и  $T_{2\max}$  – время поперечной релаксации, минимальное и максимальное значения, мс;  $t$  – время воздействия постоянного магнитного поля, с;  $z(T_2)$  – функция дифференциального распределения амплитуд сигнала по временам поперечной релаксации;  $f(t)$  – ЯМР-сигнал. Традиционно решение обратной задачи осуществляется методом регуляризации Тихонова [Численные методы решения..., 1990].

В первом поколении приборов ЯМР для расчетов необходимых параметров используют кривую времени продольной релаксации  $T_1$ , а позднее для интерпретации стали использовать кривую времени поперечной релаксации  $T_2$ .

**Времена продольной ( $T_1$ ) и поперечной ( $T_2$ ) релаксации намагниченности.** Продольная ( $T_1$ ) и поперечная ( $T_2$ ) релаксации намагниченности вызываются магнитным взаимодействием между протонами и окружающими их ядрами. При продольной релаксации  $T_1$  прецессирующая система передает свою энергию окружающим ее ядрам. Её называют «спин-решеточной». Затем прецессирующая система релаксирует до состояния с наименьшей энергией. Этот процесс выражается в виде кривой времени поперечной релаксации  $T_2$ . Поперечная релаксация всегда происходит быстрее, чем продольная [Померанцев, Рыжков, Скроцкий, 1972; Фаррар, Беккер, 1973; Сликтер, 1981; Гюнтер, 1984; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002]. В общем случае:

- 1) для твердой фазы время поперечной релаксации  $T_2$  значительно меньше времени продольной релаксации  $T_1$ ;
- 2) для жидкой фазы:
  - а)  $T_2$  примерно равно  $T_1$  в случае однородного магнитного поля;
  - б)  $T_2$  меньше  $T_1$  в случае градиентного магнитного поля; разница между ними зависит от величины градиента поля, интервал между эхо-импульсами и вязкости флюида.

В общем случае в релаксации флюидов, находящихся в поровом пространстве, участвуют три процесса: объемная релаксация, описываемая временем поперечной релаксации  $T_{2\text{bulk}}$  (в поровых флюидах), поверхностная, характеризующаяся временем поперечной релаксации  $T_{2\text{surface}}$  (на поверхности зерен), и вызванная диффузией с соответствующим временем поперечной релаксации  $T_{2\text{diffusion}}$  (при наличии градиента магнитного поля). Все три процесса действуют одновременно и, значит, времена  $T_1$  и  $T_2$  можно представить в виде их суммы [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_{2surface}} + \frac{1}{T_{2diffusion}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1bulk}} + \frac{1}{T_{1surface}}. \quad (3)$$

Для воды, нефти и газа  $T_{1bulk} \approx T_{2bulk}$  и соответственно определяется по эмпирическим формулам:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{2bulk, water} = 3 \left( \frac{T_K}{298\eta} \right) \\ T_{2bulk, oil} \cong 0.00713 \left( \frac{T_K}{\eta} \right), \\ T_{2bulk, gas} \cong 2.5 \cdot 10^4 \left( \frac{\rho_g}{T_K^{1.17}} \right) \end{array} \right. , \quad (4)$$

где  $T_K$  – температура ( $^{\circ}\text{K}$ ),  $\eta$  – вязкость флюида (сПуаз),  $\rho_g$  – плотность газа ( $\text{г}/\text{см}^3$ ). Поверхностная релаксация при этом описывается выражением:

$$\frac{1}{T_{1,2 surface}} = \rho_{1,2} \left( \frac{S}{V} \right)_{pore}, \quad (5)$$

где  $\rho$  – поверхностная релаксивность ( $\text{мкм}/\text{мс}$ ),  $S$  – площадь поры ( $\text{мкм}^2$ ),  $V$  – объем поры ( $\text{мкм}^3$ ).

Градиент магнитного поля создает дополнительную диффузию во флюиде и приводит к дополнительному фазовому сдвигу, влияющему на скорость поперечной релаксации  $T_2$ ; на скорость продольной релаксации  $T_1$  диффузия влияния не оказывает. Следовательно,

$$\frac{1}{T_{2diffusion}} = \frac{D(\gamma G TE)^2}{12}, \quad (6)$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ),  $\gamma$  – гиромагнитное отношение протона,  $G$  – градиент магнитного поля (Гаусс/см),  $TE$  – интервал между эхо-импульсами, используемый в цикле CPMG (мс).

**Распределение пор по размерам.** Структура порового пространства является одним из важнейших факторов при определении ФЕС пород-коллекторов. Распределение пор горной породы по размерам может быть получено по кривым капиллярного давления, если одна из флюидных фаз является несмачивающей.

Методом ЯМР можно получать ценную информацию о распределении пор по размерам. Хотя размеры пор и соединяющих их поровых каналов связаны между собой, ЯМР-методом регистрируется сигнал, зависящий от структуры порового пространства [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002; Кононенко, Белорай, 2006]. По данным многих исследователей, распределение по временам поперечной релаксации  $T_2$  может быть пересчитано в распределение пор по размерам. Эти результаты хорошо согласуются с данными капилляриметрии [Булка, Веденин, Винокуров, 1972; Pore size ..., 1989; Аксельрод, 1990; Better pore-size ..., 2002].

Феноменологическим описанием релаксации воды в пористой среде, основанном на концепции быстрого обмена (быстрой диффузии) между фазами свободной и связанной воды, усредняются времена релаксации контактирующих водных фаз. В соответствии с этим два основных фактора определяют величину как продольной  $T_1$ , так и поперечной  $T_2$  релаксации породы, полностью насыщенной водой. Один из них – это отношение поверхности пор  $S$  к их объему  $V$ , второй – поверхностная релаксивность (релаксационная активность, англ. - relaxivity)  $\rho$  – параметр, характеризующий способность скелета влиять на скорость релаксации примыкающей к ней жидкости [Kenyon, 1992; Restrictive diffusion..., 1993; Аксельрод, 1999]. Время поперечной релаксации  $T_2$  для каждой поры находится из соотношения:



$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} + \frac{1}{T_{2cv}}, \quad (7)$$

где  $T_{2cv}$  – время поперечной релаксации воды в свободном объеме (мс);  $S$  и  $V$  – площадь поверхности ( $\text{мкм}^2$ ) и объем пор ( $\text{мкм}^3$ );  $\rho$  – поверхностная релаксивность породы (мкм/мс). Это выражение часто записывают в приближенном виде, где вторым слагаемым можно пренебречь в силу его малости [Маклаков, Хозина, Двояшкин, 1996; Аксельрод, 1999, 2003; Оценка размеров..., 2008; Денисенко, 2012].

W. Кенуон с соавторами кривые продольной релаксации  $T_1$ , полученные в лабораторных условиях на водонасыщенных образцах, представляют в виде суммы экспонент с помощью алгоритма, введенного D. Gallegos и D. Smith [Gallegos, Smith, 1988]. В предположении, что ядерная намагниченность в каждой поре затухает по экспоненте, экспоненциальное разложение, полученное таким образом, можно представить как распределение пор по размерам. Это описание хорошо согласуется с размером пор, полученным по анализу микрофотографий [Pore-size distribution..., 1989].

Известен ряд работ, в которых при ЯМР-измерениях в переменном магнитном поле по кривым поперечной релаксации  $T_2$  структура порового пространства описывается с использованием коэффициента диффузии. При этом короткие времена релаксации дают отношение поверхности к объему пор, длинные времена – оценку извилистости и средний размер пор. При длительном наблюдении, когда характерная длина диффузии соизмерима с размером пор или больше, коэффициент диффузии определяет извилистость порового пространства, а кривая поперечной релаксации  $T_2$  характеризует распределение пор по размерам [Characterization of pore..., 1993; Better pore size..., 2002; A comparison of pore..., 2008].

В работе В.А. Богословского с коллегами показано, что, оценив в лабораторных условиях значение поверхностной релаксивности  $\rho$  по ЯМР-распределению пористости, можно количественно оценивать распределение пористости по размерам пор [Оценка размеров..., 2008].

В 2007 г. Z. Мао с коллегами публикуют результаты ЯМР-измерений на песчаниках при разной насыщенности углеводородами (УВ) для определения распределения пор по размерам. При частичном насыщении УВ на спектре кривой поперечной релаксации  $T_2$  выделяют два пика и высказывают предположение, что в коллекторах с легкой нефтью распределение по  $T_2$  не может быть проинтерпретировано как распределение пор по размерам ни качественно, ни количественно без введения поправок [Effects of hydrocarbons..., 2007].

А.С. Денисенко доказывает, что при условии полного насыщения коллектора водой времена продольной и поперечной релаксации  $T_{1,2}$  пропорциональны размеру пор. Качественным подтверждением прямой зависимости времен релаксации и размеров пор является изучение водонасыщенности и распределения воды в поровом пространстве частично насыщенных пород. При этом по мере уменьшения содержания воды в породе спектр ЯМР теряет наибольшие времена релаксации. Это указывает на то, что вытеснение воды происходит в первую очередь из наиболее крупных пор. В этой же работе автор вводит некоторые упрощенные модели для расчета размеров пор на основе значений времен релаксации  $T_2$ . К ним относится идеализированное поровое пространство для сферических, цилиндрических и щелевидных пор, в которых отношение  $S/V$  принимает значения  $3/r$ ,  $2/r$  и  $2/d$ , где  $r$  – радиус сферы или цилиндра,  $d$  – ширина щели (мкм) [Денисенко, 2012; Расчет коэффициента остаточного..., 2014]. В работах С.М. Аксельрода и В.А. Богословского с соавторами, независимо от принятой модели, величина поверхностной релаксивности  $\rho$  математически представляет собой коэффициент пропорциональности между размером пор и временем релаксации. Поэтому при построении распределения пор по размерам по данным ЯМР  $\rho$  используется как параметр, отвечающий максимуму взаимно-корреляционной функции соответствия двух спектров [Аксельрод, 1999; Оценка размеров..., 2008, Using nuclear..., 2010].

Таким образом, однозначной методики преобразования распределения по временам поперечной релаксации в распределение пор по размерам нет. Все рассмотренные способы справедливы для идеальных моделей сферических, цилин-

дрических и щелевидных пор, полностью насыщенных минерализованной водой. В реальных горных породах присутствуют поры произвольных размеров, что значительно усложняет интерпретацию полученных данных. Актуальной остается интерпретация данных, полученных на частично насыщенных или насыщенных несколькими флюидами образцах. Поверхностная релаксивность породы  $\rho$  определяется в лабораторных условиях и зависит от литологического типа образца. Точное ее значение позволяет вычислить распределение пор по размерам с меньшей погрешностью.

**Пористость.** Начальная амплитуда ЯМР-сигнала (область под кривой распределения времён поперечной релаксации  $T_2$ ) пропорциональна количеству протонов водорода, содержащихся в поровых флюидах, и по ней можно рассчитать пористость [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002; Колотущенко, Малинин, Рудаковская, 2014]. ЯМР-пористость (общая, эффективная и связанная с глинами) – основной результат измерения, она не зависит от матрицы породы и содержит информацию о распределении пустотного пространства. Эффективная пористость эквивалентна индексу свободного флюида (ИСФ), общая – включает свободный и связанный флюид (индекс связанной воды – ИСВ).

Определение пористости зерна – ключ к определению других характеристик, важных для геологоразведки, так как времена релаксации, их распределение, диаметр пор и их распределение, проницаемость и т.д. взаимосвязаны. Пористость породы-коллектора математически определяется как доля суммарного объема породы, не занятая ее твердой минеральной составляющей (матрицей), по формуле:

$$\varphi = \frac{V_b - V_{gr}}{V_b} = \frac{V_p}{V_b}, \quad (8)$$

где  $\varphi$  – пористость, доли единицы;  $V_b$  – суммарный объем породы-коллектора;  $V_{gr}$  – объем зерен;  $V_p$  – объем пор.

Согласно этому соотношению, пористость породы может иметь любое значение (от нуля до единицы), но по результатам экспериментальных исследований пористость большинства осадочных пород, как правило, меньше 0,5.

Ранние поколения приборов ЯМР не могли регистрировать сигнал от микропор из-за ограниченных технических возможностей, и тогда измеренную пористость называли «эффективной» [Померанцев, Рыжков, Скродский, 1972; Фаррар, Беккер, 1973]. Современные приборы регистрируют времена релаксации от всех флюидов в поровом пространстве и измеряемую пористость называют «общей» или «суммарной» [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002].

В работах С.М. Аксельрода говорится, что до начала 90-х гг. прошлого столетия общая пористость определялась амплитудой сигнала ЯМР, а содержание связанной и свободной воды (эффективная пористость) соответствует доли начальной амплитуды сигнала, относящейся к выделенным компонентам  $T_1$  [Аксельрод, 2000]. Сильная намагниченность пород, приводившая к локальным неконтролируемым градиентам поля, в силу отсутствия постоянного магнитного поля, во многих случаях не могла обеспечить получение надежного критерия разделения свободной и связанной воды и, следовательно, достаточно точного определения эффективной пористости. Позднее доля общей пористости, приходящейся на свободный флюид и связанную воду, определялась делением площади, ограниченной кривой распределения времени поперечной релаксации  $T_2$ , на две области, разграниченные определенной величиной, – временем отсечки  $T_{2,гр}$ . Обоснование граничных значений времени поперечной релаксации позволяет решать задачу определения всех основных объемных характеристик коллектора: общей и эффективной пористости, объемного содержания капиллярно-связанной воды и воды, связанной с глинами [Аксельрод, 1999, 2003].

Н. Vinegar с коллегами своими экспериментами показывают, что пористость, определяемая по данным ЯМР, в отличие от других способов ее определения, не зависит от литологии пород, и рассматривают лабораторные ЯМР-измерения до и после центрифугирования для определения количества свободно-

го («производимого») флюида [Effective porosity..., 1994]. Позже W. S. Dodge с соавторами вводят понятие «производимой» пористости (эффективной), имеющее определенные преимущества при описании коллектора и оценке количественного объема флюида. Этот тип пористости определяется по результатам центрифугирования или непосредственно по результатам ЯМР, когда время отсечки  $T_{2,гр}$  определяется по максимальному капиллярному давлению [Dodge, Shafer, Klimentidis, 1996].

В.Г. Топорков с коллегами представляют распределение сигнала ЯМР по временам поперечной релаксации  $T_2$  как дифференциальное распределение пористости по временам релаксации [Мурцовкин, Топорков, 2000; Топорков, Денисенко, 2008]. Такое представление является удобным для определения доли эффективной пористости и пористости, приходящейся на связанный флюид. В силу того, что чем больше размер пор, тем больше время релаксации флюида, дифференциальное (интегральное) распределение пористости по временам релаксации характеризует также и распределение пористости по размерам пор.

В. Sun с коллегами утверждают, что определение значения ЯМР-пористости значительно зависит от отношения  $T_1/T_2$ , особенно для образцов, характеризующихся большими значениями  $T_2$  и высоким уровнем шума сигнала, обусловленным наличием примесей парамагнитных включений [The impact of..., 2008]. С.М. Аксельродом показано, что это соотношение колеблется в пределах 0,8-2,3 отн. ед., и в качестве среднего значения обычно принимается величина 1,5-1,7 отн. ед. Позднее дополнительными экспериментальными исследованиями установлено, что наилучшим отношением  $T_1/T_2$  является диапазон 1-3 отн. ед. [Аксельрод, 1999].

Следовательно, повышение точности и достоверности определения эффективной пористости, которая существенно зависит от глинисто-связанной и капиллярно-связанной компонент, является актуальной задачей и сегодня. Величина эффективной пористости существенно зависит от выбранного значения времени отсечки  $T_{2,гр}$ , которое должно определяться в лабораторных условиях и зависит от литологического типа породы, глинистости и условий эксперимента.

**Проницаемость.** Проницаемость пласта – один из наиболее важных параметров для достоверной оценки запасов коллектора. Проницаемость называют «абсолютной», если порода на 100% насыщена одним флюидом. Если в породе присутствует несколько флюидов, проницаемость для каждого из них называют «эффективной». В таком случае сумма эффективных проницаемостей всегда будет меньше абсолютной для той же породы. Точность расчета проницаемости по данным ЯМР определяется сопоставлением теоретических и экспериментальных моделей. В наиболее распространенных зависимостях используется четвертая степень пористости  $\phi^4$ .

Со времени работ I. Kozeny [Kozeny, 1927] для определения коэффициента проницаемости пород было предложено множество зависимостей. В практике определения коэффициента проницаемости по данным ЯМР широко используют две математические модели. Одну из них предложил G. Coates [Restrictive diffusion..., 1993; Coates, Gardner, Miller, 1994; Applying log..., 1995; Коатес, Праммер, Хиао, 2001]. Согласно этой модели, коэффициент проницаемости  $k_{np}$  (мД) выражается через общую пористость  $k_p$ , эффективную пористость  $k_{p\text{эфф}}$  и долю пористости, занятую связанной водой  $k_{p\text{связ}}$  (отн. ед.):

$$k_{np} = C_1 k_n^4 \left( \frac{k_{n\text{эфф}}}{k_{n\text{связ}}} \right)^2. \quad (9)$$

Другая модель, содержащая усредненное время релаксации, предложена W. Kenyon [Kenyon, 1992]:

$$k_{np} = C_2 k_n^4 T_{2\text{лс}}^2, \quad (10)$$

где  $T_{2\text{лс}}$  – логарифмическое среднее распределения  $T_2$  (мс).

В этих моделях коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  являются калибровочными и изменяются в широком диапазоне – от 0,1 до 4,5. Они существенно зависят от литоло-

гии, которая отражается формой кривой распределения времени поперечной релаксации  $T_2$ .

Оба эти подхода хорошо коррелируют с результатами лабораторных исследований на 100% водонасыщенных образцах. При этом модель W. Kenyon перестает работать при наличии УВ, так как величина  $T_{2,лс}$  зависит не только от размеров пор, но и от свойств внутривпорового флюида. И.С. Джафаровым с коллегами и G. Jin приводится полное описание этой модели [Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002; Predicting formation..., 2011].

Известные подходы содержат приемлемые с практической точки зрения способы оценки коэффициента проницаемости песчаников при условии незначительного различия в размерах пор и межзерновых каналов. Менее надежным является способ определения коэффициента проницаемости для карбонатных коллекторов. Причина – особенности структуры порового пространства этого типа пород, в частности, наличие каверн и замкнутых пор. Модель Coates используется для получения коэффициента проницаемости по данным распределения времени поперечной релаксации  $T_2$ , которое характеризуется прежде всего размерами пор, и, следовательно, более справедлива эта модель для пород с хорошей корреляцией размеров пор и поровых каналов [Pore connectivity..., 2008]. В этой работе авторы показывают, что с использованием ЯМР-данных модель G. Coates успешно применяется для оценки коэффициента проницаемости, а также для количественной оценки кавернозной пористости в карбонатных породах.

D. Chang с коллегами рассматривают способ определения коэффициента проницаемости в карбонатных породах, содержащих значительную долю кавернозной пористости, с использованием распределения времени поперечной релаксации  $T_2$  [Effective porosity..., 1994].

R. Vardy с коллегами показывает, что сопоставление коэффициента проницаемости по данным ЯМР и результатам капилляриметрии позволяет точнее определять время отсечки  $T_{2,гр.}$ , с использованием которого можно идентифицировать содержание флюида в порах разного размера и описать его свойства [Combining NMR..., 1999].

Для оценки проницаемости С. Arns использует усредненное время поперечной релаксации  $T_2$  для корреляции ЯМР-проницаемости и проницаемости, полученной методом капилляриметрии. Автор обращает внимание на то, что метод ЯМР «хорошо работает» для оценки проницаемости в однородных песчаниках, где размеры пор и устья поровых каналов, как правило, связаны линейной зависимостью [Arns, 2007].

При анализе коэффициента проницаемости С.М. Аксельрод особое внимание уделяет отношению размера пор к диаметру поровых каналов  $d_p/d_k$ . Диаметр каналов  $d_k$  он определяет по данным ртутной порометрии, а размер пор  $d_p$  – по данным ЯМР-исследований. Автор полагает, что отношение диаметра пор к диаметру межпоровых каналов является ключевым параметром при определении проницаемости [Аксельрод, 1999, 2003].

Итак, основная сложность при определении коэффициента проницаемости по данным ЯМР-исследований заключается в выборе калибровочных коэффициентов, которые изменяются в широком диапазоне и отличаются для разных типов пород. Также при определении коэффициента проницаемости немалую роль играет достоверное определение эффективной пористости, существенно зависящей от глинистой компоненты.

***Индекс свободного флюида (ИСФ) и индекс связанной воды (ИСВ).*** Определение индекса связанной воды породы (ИСВ, англ. – BVI) – одно из наиболее ранних достижений ЯМР, которое и в настоящее время остается самым используемым его результатом. К связанной воде относится капиллярно-связанная вода и вода глинистой компоненты. К первой относится вода, удерживаемая в порах силами капиллярного натяжения, также называемая «удержанной» водой. Ко второй – часть воды, связанная с глинистыми минералами.

Известны два способа определения ИСВ. Один из них основан на постоянном значении граничного времени отсечки  $T_{2гр}$ , которое разделяет распределение сигнала на две составляющие: первая содержит поры малого размера со связанной водой, вторая – крупные поры со свободным флюидом. Другой способ определения ИСВ – спектральный, основанный на двух составляющих, – свободном и свя-



занном флюидах в порах каждого размера. При этом основным считается способ граничного времени отсечки [Coates, Gardner, Miller, 1994; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002].

С.М. Аксельрод под индексом свободного флюида (ИСФ, в англ. - FFI) понимает долю объема породы, занятую подвижным флюидом. Неподвижная вода относится к категории связанной, которая не вытесняется из породы под действием заданного градиента давления. Связанная вода может быть прочносвязанной, рыхлосвязанной и капиллярно-связанной. Такое разделение отражает факт вовлечения тех или иных слоев жидкости в движение по поровому пространству, обусловленное величиной приложенного градиента давления. С его увеличением большая часть поровой жидкости становится подвижной, следовательно, меньшая ее доля может быть отнесена к связанной воде [Аксельрод, 2000].

Как известно [Аксельрод, 2003; Денисенко, 2012], используя время отсечки  $T_{2гр}$ , можно по данным ЯМР оценить насыщенность породы связанным флюидом при заданных капиллярных условиях. Сигнал, регистрируемый в среде с очень близкими по размерам порами, содержащими свободную и связанную воду, пропорционален общему содержанию воды, то есть сумме объемов свободной и связанной воды, а измеряемое время поперечной релаксации, всегда превышающее  $T_{2гр}$ , представляет собой средневзвешенное по объему значение времен релаксации обеих фаз флюида.

Оценка ИСВ является относительной, ее содержание всегда определяется давлением, при котором происходит вытеснение свободного флюида. Та часть порового флюида, которая не вытесняется при данном градиенте давления, характеризуется соответствующим диапазоном времен поперечной  $T_2$  (и продольной  $T_1$ ) релаксации. Этот диапазон можно условно разделить на две составляющие: глинисто-связанный и капиллярно-связанный флюид. Результатами многочисленных измерений показано, что для песчаников разделение свободной и капиллярно-связанной воды характеризуется временем отсечки  $T_{2гр} = 30$  мс, для карбонатов –  $T_{2гр} = 90$  мс. Также установлено, что время отсечки, разделяющее, хотя и грубо, капиллярно-связанный и глинисто-связанный флюид характеризуется  $T_{2гр} = 3$  мс

(результаты получены на образцах в Мексиканском заливе в 2000 г.) [A new characterization..., 1997]. Величина времени отсечки  $T_{2гр}$  не является одной и той же для всех пород [Field test..., 1993; Effective porosity..., 1994; A laboratory study..., 1995; Core analysis..., 1997].

Как показывают дополнительные лабораторные исследования российских геофизиков, вариации  $T_{2гр}$  – результат влияния содержания парамагнитных и, преимущественно, ферромагнитных включений на поверхности твердой фазы породы. Увеличение этих включений приводит к снижению  $T_{2гр}$ , и наоборот. [Мурцовкин, Топорков, 2000; Денисенко, 2012].

Результаты ЯМР-исследований указывают на существенное различие процессов дренирования и формирования связанного флюида для гидрофильных и гидрофобных пород. Результаты измерения удельного электрического сопротивления (УЭС) совместно с данными ЯМР свидетельствуют, что смачиваемость поверхности пор и ее неоднородность влияют на характер распределения связанного флюида в порах породы: количество связанной воды и степень её связи с твердой матрицей породы пропорциональны величине смачиваемости ее поверхности. Смачиваемость породы необходимо учитывать при определении времени отсечки  $T_{2,гр}$  [Зеленов, Мурцовкин, Топорков, 2003].

Исходя из того, что аппаратура метода ЯМР весьма чувствительна к площади поверхности пористой среды, D. Marschall показывает, что при определении ИСФ следует обращать внимание на тот факт, что при смачивании жидкостью поверхности пор преобладает механизм поверхностной релаксации ЯМР [Marschall, 2000].

Способ определения ИСФ остается первоочередной задачей ЯМР-исследований, а полученная информация необходима для вычисления проницаемости с использованием известной математической модели G. Coates [Coates, Gardner, Miller, 1994; Applying log..., 1995; Коатес, Праммер, Хиао, 2001].

Таким образом, количество связанного флюида зависит от давления, при котором происходит вытеснение свободного флюида, а значит, это необходимо учитывать при эксперименте. Определение ИСФ зависит также от значения вы-

бранного времени отсечки  $T_{2, гр}$ , которое должно определяться для каждого типа исследуемых пород в лабораторных условиях.

**Коэффициенты диффузии и вязкости пластовых флюидов.** ЯМР-свойства пластовых флюидов могут быть весьма различными. Эти отличия дают возможность типизировать углеводороды (УВ) и определять их количество. Время поперечной релаксации нефти  $T_2$  обычно представлено распределением значений, а не одним пиком и зависит от вязкости – увеличение вязкости укорачивает геометрическое среднее времени  $T_2$ . Более вязкие нефти, как правило, имеют более широкие спектры распределения времени поперечной релаксации.

В ЯМР-релаксометрии типизация пластовых флюидов основана на контрасте их коэффициентов диффузии и вязкости при наличии градиента магнитного поля. В результате исследования связи между вязкостью и коэффициентом диффузии  $D$  на образцах нефти предложена эмпирическая формула:

$$\begin{cases} D_{water} \cong 1.2 \left( \frac{T_K}{298\eta} \right) \cdot 10^{-5} \\ D_{oil} \cong 1.3 \left( \frac{T_K}{298\eta} \right) \cdot 10^{-5} \\ D_{gas} \cong 8.5 \cdot 10^{-2} \left( \frac{T_K^{0.9}}{\rho_g} \right) \cdot 10^{-5} \end{cases}, \quad (11)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\eta$  – коэффициент вязкости,  $T_K$  – температура,  $\rho_g$  – плотность газа. При этом  $D$  рассчитывается по формуле (6).

Коэффициент диффузии увеличивается с повышением температуры и уменьшается с повышением вязкости, а для газа – и с повышением давления [Hydrocarbon saturation..., 1994; Zhang, Hirasaki, Waylon, 2000]. Для нефти он меняется в широких пределах, в зависимости от молекулярного состава и вязкости, и служит индикатором при типизации пластовых УВ.

G. Coates с соавторами утверждают, что стандартные методики для интерпретации данных ЯМР-релаксометрии, характеризующие реологические свойства

горных пород, основаны на соотношении времени релаксации порового флюида ( $T_1$  или  $T_2$ ) и размера пор, установленном для водонасыщенных пористых сред. Однако прямая связь между временем релаксации и размером пор нарушается, когда нефть выступает в качестве второго порового флюида, так как время релаксации УВ в смоченной водой породе управляется, главным образом, свойствами объемного флюида и, следовательно, оно нечувствительно к изменениям размера пор. Для определения размеров пор и насыщенности в частично нефтенасыщенных породах используется время поперечной релаксации  $T_2$ , ограниченное диффузией [Experimental study..., 1996].

Газ, легкие нефти и некоторые нефти средней вязкости обладают значительной релаксацией, связанной с диффузией, при условии, что они находятся в градиентном поле и подвержены воздействию цикла СРМГ с длинным временем между эхо-импульсами. Для таких флюидов время релаксации  $T_{2\text{diffusion}}$  постоянно связано с механизмом диффузии и становится важным инструментом для их распознавания. В градиентном магнитном поле диффузия молекул вызывает дополнительное фазовое смещение, тем самым увеличивая скорость поперечной релаксации  $T_2$ , которая рассчитывается по формуле (6). Диффузия «контролирует» такие физические свойства, как вязкость и молекулярный состав, а также параметры окружающей среды – температуру и давление [Coates, 2001].

Метод ЯМР позволяет получать весьма важную информацию не только о структуре порового пространства горных пород, но и о насыщающих их УВ. По  $T_2$ -распределению можно судить об относительном компонентном составе исследуемых образцов [Мурцовкин, Топорков, 2000]. Анализ компонентного состава основывается на том, что скорость релаксации той или иной компоненты тем выше, чем больше ее вязкость: длинные времена соответствуют более легким фракциям, короткие – более тяжелым.

С.М. Аксельродом предложено два подхода к определению вязкости флюида. Один из них основан на связи вязкости и времени поперечной релаксации, другой – на связи этого параметра с коэффициентом диффузии [Аксельрод, 1999]. Зависимость среднего логарифмического времени поперечной релаксации флюи-

да от его вязкости проверена путем анализа распределения  $T_2$  образцов нефти, которое смещается в область малых времен релаксации по мере увеличения вязкости нефти  $\eta$  (сПуаз). Наблюдается связь:

$$T_2^{LM} = \frac{1200}{\eta^{0.9}}. \quad (12)$$

Однако в связи с широким диапазоном изменения вязкости для каждого вида пластовой нефти рекомендуется рассчитывать коэффициент диффузии по результатам лабораторных измерений. Время поперечной релаксации легких нефтей, как правило, больше, чем пластовой воды, что дает возможность их разделения в пластовых условиях по величине  $T_2$ . В то же время спектры тяжелой нефти и пластовой воды могут значительно перекрываться, в результате чего их нельзя разделить. Более надежно для разделения воды и тяжелой нефти использовать коэффициент диффузии, который у воды существенно выше, чем у нефти [Рудаковская, Топорков, 2014].

Е. Toumelin с коллегами для количественной интерпретации данных ЯМР учитывает диффузионную связь между порами, которая оказывает большее влияние на измеренное  $T_2$ -распределение, чем на  $T_2$  гр, результаты ЯМР-измерений сравниваются с результатами численного моделирования методом Монте-Карло [Analysis of NMR..., 2002].

В 2004 г. М. Flaum с коллегами предлагают учитывать информацию о диффузии в дополнение к релаксационным данным для более точной интерпретации результатов ЯМР-измерений, которые отображаются в виде 2D-карт. Выгода использования этих карт заключается в том, что сигналы от нефти и воды выделяются с помощью диффузии даже тогда, когда их временные спектры перекрываются. Дивергенция измеряемого объемного коэффициента диффузии содержит информацию о системе, в которой происходит диффузия. Например, значение коэффициента диффузии выше значения объемной диффузии жидкости указывает на наличие внутренних градиентов поля, в то время как значение ниже объемной

диффузии предполагает наличие ограниченной диффузии. Коэффициент диффузии также указывает на изменение смачиваемости [Flaum, Chen, Hirasaki, 2004].

Позднее, в 2005 г., V. Anand и G. Hirasaki выясняют, что непосредственная связь  $T_2$ -распределения с распределением пор по размерам нарушается, если жидкость в порах разного размера связана через диффузию, при этом оценка таких свойств, как проницаемость и водонасыщенность, с использованием традиционного  $T_{2\text{ гр}}$  будет недостоверна.  $T_2$ -распределение является функцией нескольких параметров: поверхностной релаксации, диффузии жидкости и геометрии пор, которые объединяются в один параметр связи  $\alpha$ , определяющийся как отношение скорости релаксации пористой системы к скорости диффузионного перемешивания молекул жидкости между микро- и макропорами. По значениям  $\alpha$  можно предполагать, каким будет  $T_2$ -распределение – бимодальным или унимодальным в зависимости от размера частиц пористой системы [Anand, Hirasaki, 2005].

В работах ряда исследователей с помощью обобщенных корреляций  $\eta/T$  с  $D$ ,  $T_1$  и  $T_2$ , основанных на отношении Стокса-Эйнштейна, с эмпирическими поправками определяется связь измеренного времени релаксации с вязкостью нефти. Показано, что эти корреляции работают для легкой нефти и не могут определить вязкость тяжелой нефти, а для «живой» нефти являются очень редкими. Основной недостаток – отсутствие универсальных линейных корреляций между  $D$ ,  $T_2$  и  $\eta/T$  для набора жидкостей. ЯМР-измерения могут использоваться для получения информации о составе УВ, особенно для сырой нефти, которая является сложной смесью жидкостей [Straley, 2006; Nicot, Fleury, Leblond, 2006, Fleury, Santerre, Vincent, 2007].

Знание коэффициента вязкости необходимо при исследовании коллекторов с тяжелой нефтью, поскольку вязкость тяжелой нефти зависит от температуры. Исходя из предположения экспоненциального спада молекулярной корреляции, Y. Cheng с соавторами получают степенную зависимость между временем поперечной релаксации  $T_2$  и вязкостью, зависящей от температуры [Power-law relationship..., 2009]:

$$T_2^{LM} = a + b \left( \frac{\eta}{T} \right)^c, \quad (13)$$

где  $T_2^{LM}$  – среднее логарифмическое времени поперечной релаксации,  $\eta$  – вязкость нефти,  $T$  – температура нефти,  $a$  – коэффициент, характеризующий влияние «мертвого» времени на  $T_2$ -распределение,  $b$  и  $c$  – коэффициенты, характеризующие молекулярное движение тяжёлой нефти.

Следовательно, главная трудность определения вязкости и коэффициента диффузии по данным ЯМР заключается в том, что для УВ эти параметры изменяются в очень широком диапазоне и должны определяться экспериментально в лабораторных условиях для каждого отдельного образца. Для связи времени релаксации с  $\eta$  или  $D$  необходима информация о содержащейся в порах нефти (легкая/тяжелая), так как ее спектр может накладываться на спектр, полученный от воды. На сегодня неизвестно ни одной точной корреляции между временем релаксации, вязкостью и коэффициентом диффузии для смеси нескольких флюидов. Разработка способа разделения спектра на составляющие вода и нефть остается одной из ключевых задач и на сегодня.

**Типизация и физико-химические свойства пластовых флюидов.** Поскольку ЯМР-характеристики пластовых флюидов могут быть весьма различными [Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002], это дает возможность определять тип УВ и их количество. Определение ЯМР-характеристик пластовых флюидов основано на контрасте их диффузии и разном  $T_2$ -распределении нефти и газа в зависимости от разных условий. Как известно, жидкие УВ отличаются от воды по положению в поровом пространстве, они также отличаются друг от друга и от воды по величине коэффициентов вязкости и диффузии. Несмотря на изменчивость ЯМР-характеристик, сигналы от разных типов флюидов на  $T_2$ -распределении часто можно спрогнозировать или определить при наличии данных лабораторных измерений.

Время поперечной релаксации  $T_2$  «живой» нефти представлено G. Coates распределением значений, а не одним пиком и зависимостью от ее вязкости. Уве-

личение вязкости приводит к уменьшению геометрического среднего времени  $T_2$ . Более вязкие нефти, как правило, имеют более широкие спектры распределения времени релаксации, что связано с различной подвижностью протонов в компонентах нефти, которая содержит большое число УВ. В пластовых условиях ЯМР-сигнал газа сильно отличается от сигнала нефти или воды, поэтому ЯМР-измерения могут быть использованы для количественного определения газовой фазы в коллекторе [Коатес, Праммер, Хиао, 2001].

Путем совместной интерпретации данных ЯМР и тестера С. Castelijns с коллегами идентифицируют нефть, газ и воду, а также количественно определяют их содержание в разных зонах. Сравнением проницаемости по данным ЯМР и кривым капиллярного давления по тестеру получено более точное значение  $T_{2\text{ гр}}$  [Combining NMR..., 1999].

Q. Zhang с коллегами предлагают два способа корреляции для оценки водородного индекса HI сырой нефти. Время релаксации сырой нефти оценивается с помощью корреляции вязкость/температура по результатам измерения в условиях окружающей среды при отсутствии метана. Время релаксации «живой» сырой нефти (как смесь метана и декана) определяется по отношению вязкость/температура и отклоняется от корреляции, основанной на жидких УВ в условиях окружающей среды [Some exceptions..., 1998].

M. Appel с соавторами проводят измерения ЯМР-характеристик частично насыщенных пород в диапазоне температур и давлений от условий окружающей среды до пластовых условий для выявления влияния пластового флюида на ЯМР-сигнал. Результаты показывают, что растворенный газ оказывает сильное влияние на ЯМР-сигнал пластового флюида: времена релаксации «живой» нефти примерно в 10 раз длиннее, чем у свободного газа без нефти при тех же условиях. Также отмечается сильная зависимость ЯМР-характеристик не только от типа флюида, но и таких факторов, как давление и температура. Разработана математическая модель, использующая характеристики нефти и состав газовой фазы для оценки водородного индекса HI газонефтяной смеси, который уменьшается с увеличением температуры. Сделан вывод, что стандартная корреляция между вязкостью



флюида и временем ЯМР-релаксации не может быть использована для «живой» нефти, что экспериментальные значения диффузии и вязкости «живой» нефти более тесно связаны стандартной корреляцией [Restricted diffusion..., 2000].

Экспериментальными исследованиями Y. Zhang с коллегами устанавливаются, что времена релаксации и диффузия дегазированной нефти средней вязкости указывают на линейную корреляцию вязкость/температура в логарифмическом масштабе. Метан и тяжелая сырая нефть этой корреляции не удовлетворяют, затрудняя анализ и интерпретацию нефти. Показано, что легкие нефти имеют одинаковое распределение времени продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации, в то время как тяжелые и сырые нефти имеют разное время продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации, которые увеличиваются с повышением вязкости [Oil and gas..., 2002].

Исходя из того, что  $T_2$ -распределение связано с диффузией, В. Sun с коллегами предлагает типизацию флюидов с помощью матрицы, зависящей от  $T_1$ ,  $T_2$  и  $D$ , с учетом того, что каждый флюид имеет свое значение времени поперечной релаксации  $T_2$  и свой коэффициент диффузии [Sun, Dunn, 2003].

Различие спектров по временам поперечной релаксации нефти, воды и газа, определяемых с помощью ЯМР-анализа, основывается на интерпретации распределения времен поперечной релаксации  $T_2$ . Поскольку ЯМР-сигнал газа в обычных пластовых условиях отличается от ЯМР-сигнала нефти и воды, то ЯМР-измерения могут быть использованы для количественного определения газовой фазы в коллекторе. М. Mullen с коллегами предлагают использовать время продольной релаксации  $T_1$  для типизации пластовых флюидов. Связано это с тем, что в пространстве времени поперечной релаксации  $T_2$  отклик газа (метана в данном случае) часто принимается за отклик воды из-за его высокой диффузии и уже для разделения газа и воды необходимо провести дополнительные измерения при разном времени задержки (при разном уровне поляризации). В слабопроницаемых коллекторах сигналы ЯМР малы и поэтому достоверно тип флюида не определить. Измерение же времени продольной релаксации  $T_1$  позволяет четко разли-

чать сигнал газа от сигнала воды, так как время продольной релаксации  $T_1$  нечувствительно к диффузии [Fluid typing..., 2005].

Исследованием М. Appel с коллегами показано, что измерения D- $T_2$  содержат полную информацию о составе пластовых флюидов. Например, для ароматических соединений вклады в D- $T_2$  карты лежат близко к линии стандартной нефти, но имеют разный наклон в зависимости от химического состава, а наличие асфальтенов проявляется по вкладам в короткие времена релаксации [Reservoir fluid..., 2008].

Итак, поскольку флюиды отличаются друг от друга по коэффициентам вязкости и диффузии, по этим параметрам можно определить тип и свойства пластовых флюидов по данным ЯМР-релаксометрии. Интерпретация усложняется при наличии нескольких фаз, то есть смеси флюидов.

**Глинистость и удельная поверхность.** Вопросы оценки количественного содержания и определения типа глинистых минералов с помощью метода ЯМР практически не освещены в литературе. Поскольку эти параметры существенно влияют на ФЕС пород-коллекторов, корректное и точное их определение позволяет с большей степенью достоверности оценивать запасы углеводородов, коэффициент их извлечения и моделировать месторождения нефти и газа. Изучение глинистых минералов методом ЯМР-релаксометрии возможно в силу того, что данный метод чувствителен к изменениям структуры порового пространства и, соответственно, чем больше глины содержится в образце, тем короче будут его времена поперечной релаксации и значения коэффициента пористости.

Как показали W. Dodge с коллегами, кросс-плот пористости является точным, только когда минералогия коллектора представлена кварцем, кальцитом или доломитом и низким содержанием глины [Dodge, Shafer, Klimentidis, 1996].

Вода, связанная с глиной, имеет две компоненты: одна адсорбируется на поверхности глины, другая – на поверхности пор, образованных глинистыми частицами. При этом  $T_2$ -распределение глин чаще всего унимодальное, распределение же водонасыщенного монтмориллонита – бимодальное [Marschall, 2000]. Как известно, глинистые минералы «закорачивают» времена релаксации: даже при

низком содержании глинистые минералы существенно влияют на спектр по временам поперечной релаксации. Стенки пор характеризуются большой площадью поверхности и имеют эффективную поверхностную релаксивность 0,031 мкм/мс [Chitale, Gardner, Sigal, 2000].

Несмотря на то, что присутствие глинистых минералов чаще всего ухудшает ФЕС пород-коллекторов, S. Lonnes с соавторами показали, что слабо сланцевые породы с содержанием глины около 4% имеют высокие коэффициенты проницаемости (2500 мД) и пористости (30%) [Lonnes, Guzman-Garcia, Holland, 2003].

Удельная поверхность в практике ЯМР-исследований определяется из следующего выражения:

$$\frac{1}{T_{2\text{surface}}} = \rho \frac{S}{V},$$

где  $T_2$  – время поверхностной релаксации,  $\rho$  – поверхностная релаксивность,  $S$  и  $V$  – площадь и объем поры соответственно. Отношение  $S/V$  и есть искомая величина удельной поверхности.

Наиболее распространённые лабораторные способы определения удельной поверхности – тепловая адсорбция и десорбция, при которых расчет выполняется по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) и методу Арановича [Грег, Синг, 1984]. По ЯМР-данным удельную поверхность можно рассчитать, только зная значение поверхностной релаксивности  $\rho$ , которое должно определяться в лабораторных условиях для каждого отдельного образца.

Таким образом, количество и в первую очередь тип глинистых минералов определяют величину удельной поверхности исследуемого образца породы, которая существенно влияет на ЯМР-сигнал и результаты его обработки и интерпретации. Поэтому определение глинистости и удельной поверхности представляется актуальной задачей, решение которой позволило бы повысить достоверность определения эффективной ЯМР-пористости и ФЕС изучаемых пород-коллекторов.

*Вывод к главе 1.* Несмотря на большое количество исследований в области определения петрофизических параметров пород-коллекторов по данным метода ЯМР, и на сегодня остаются нерешенные задачи. В частности, достоверное определение эффективной ЯМР-пористости и связанное с этим определение глинистости, подбор параметров распределения по временам поперечной релаксации для последующего его преобразования в распределение пор по размерам и вытекающая отсюда оценка поверхностной релаксивности, типизация флюидов и определение их физико-химических свойств.

Не менее актуально петрофизическое изучение методом ЯМР-релаксометрии искусственных пористых сред, таких как порошки кварцевых гранул и грунтовые композиты, кондиционированные криогелем, которое позволит приблизиться к пониманию процессов и явлений, происходящих в реальных горных породах.

## Глава 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ

#### 2.1. Влияние объёмного содержания и типа глинистых минералов песчано-алеврито-глинистых образцов керна на ЯМР-сигнал

Как известно, в породе выделяют три основных типа распределения глинистых минералов (Рисунок 2.1):

1. Слоистое распределение, представленное тонкими прослоями глины между слоями чистого песка (далее по тексту – слоистая глина). Влияние этой глины на пористость и проницаемость коллектора обычно считается пренебрежимо малым.

2. Структурное распределение глины, при котором её частицы вместе с частицами песка участвуют в формировании твердой матрицы породы (далее – структурная глина). Этот тип распределения глины встречается редко. Считается, что частицы структурной глины имеют свойства, аналогичные частицам слоистой глины, так как оба типа имеют общее происхождение, обусловленное близкими условиями осадконакопления.

3. Рассеянное (дисперсное) распределение глины как результат преобразования глин уже накопившегося осадка (далее – рассеянная глина). Данный тип глины значительно снижает проницаемость породы и в то же время увеличивает её водонасыщенность за счет адсорбционных свойств глины [Саркисян, Котельников, 1971; Гудок, Богданович, Мартынов, 2007; Глины и..., 2012].

В терригенных разрезах Западной Сибири преобладает рассеянная (дисперсная) глина, которая может быть представлена каолинитом, хлоритом, реже монтмориллонитом и гидрослюдистыми минералами (например, иллитом) (Рисунок 2.2).

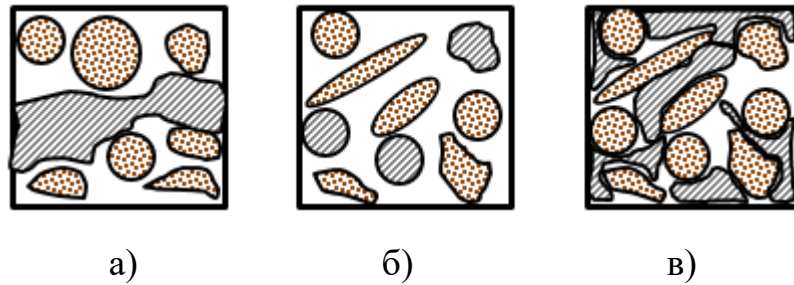


Рисунок 2.1 – Типы распределения глины в породе: слоистое (а), структурное (б) и рассеянное (в)

При этом каолинит распределяется в виде дискретных частиц размерами около 10-20 мкм. Хлорит выстилает поры частицами порядка 1-2 мкм с большей удельной поверхностью по сравнению с частицами каолинита. У гидрослюдистых минералов, закупоривающих поры, удельная поверхность либо соизмерима с удельной поверхностью хлорита, либо больше [Соколов, 2000; Доналдсон, Тиаб, 2009].

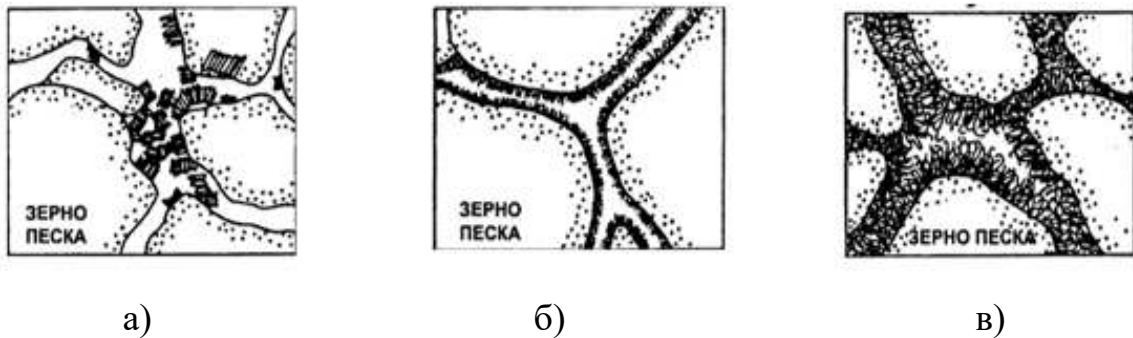


Рисунок 2.2 – Рассеянный тип распределения глинистых минералов, представленных каолинитом (а), хлоритом (б), иллитом (в)

**Постановка ЯМР-эксперимента при изучении глинистости.** Изучение глинистых минералов по ЯМР-характеристикам возможно в силу того, что аппаратура этого метода чувствительна к изменениям структуры порового пространства [Шумскайте, 2014; Шумскайте, Глинских, 2015].

Все измерения выполняются на релаксометре «МСТ-05», разработанном в 2006г. в ООО «Магнитные системы и технологии» (г. Екатеринбург) и известном у специалистов [Королёв, Харисов, Степаненко, 2009; Долломанский, Муравьев, 2010; Эффективность применения метода..., 2011]. Прибор для лабораторных ис-

следований характеризуется следующими параметрами. Магнитная система выполнена из магнита с малым температурным коэффициентом индукции ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ), рабочая частота ( $f$ ) – 2-2,3 МГц, индукция магнитного поля ( $B_0$ ) – 500-530 Гс (0,05 Тл), неоднородность магнитного поля не превышает  $10^{-3}$ , постоянный градиент – 0,3%, минимальное расстояние между спиновыми эхо (TE) – 0,18 мс, время парализации («мёртвое» время) ( $\tau$ ) – 90 мкс, максимальное время поляризации – 10 с, диапазон измеряемых времён поперечной релаксации ( $T_2$ ) – 600 мкс-10 с, радиочастотное поле по рабочему объему однородно. Прибор имеет компактные размеры (450×370×270 мм) и небольшой вес (43 кг в чемодане), что позволяет легко транспортировать прибор (Рисунок 2.3). Измерительный холдер позволяет проводить измерения цилиндрического керна (максимальный размер 45×50 мм), керна произвольной формы, бурового шлама, флюидов.



Рисунок 2.3 – Внешний вид ЯМР-релаксометра «МСТ-05» в рабочем состоянии (а) и при транспортировке (б)

Приборная погрешность определения времени поперечной релаксации составляет 0,3 мс, коэффициента пористости 0,25% (0,0025 отн.ед.), случайная погрешность определения  $T_2$  не превышает 30 мс для флюидов и 2 мс для пористых образцов,  $K_{\Pi}$  – не более 1% (0,01 отн.ед.). Абсолютная погрешность  $T_2$  не превышает 50 мс для флюидов и 5 мс для пористых образцов,  $K_{\Pi}$  – не более 2% (0,02 отн.ед.), относительная погрешность  $T_2$  не превышает 5%,  $K_{\Pi}$  – не более 10%.

Результатом ЯМР-измерения является релаксационная кривая, начальная амплитуда которой соответствует общей ЯМР-пористости. Процесс её получения и обработки состоит из двух этапов. Первый этап. Намагничивание образца, или поляризация магнитных моментов ядер водорода, осуществляется при его помещении в постоянное магнитное поле, что приводит к возникновению макроскопической намагниченности, направленной вдоль прикладываемого поля. Поворот вектора макроскопической намагниченности в поперечную плоскость осуществляется воздействием  $90^\circ$  импульса последовательности CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Последующее использование серии  $180^\circ$  импульсов приводит к возникновению спиновых эхо, огибающая которых – исследуемая релаксационная кривая. Ее начальная амплитуда соответствует ЭДС в приемной катушке после первого  $90^\circ$  импульса и пропорциональна количеству ядер водорода в исследуемом образце, которое в последующем пересчитывается в общую ЯМР-пористость.

Второй этап. Обработка и интерпретация релаксационной кривой заключаются в обратном преобразовании ЯМР-сигнала в распределение времён поперечной релаксации ( $T_2$ ), которое характеризует распределение пор по размерам полностью флюидонасыщенной породы. Как известно, это преобразование сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002]

$$\int_{T_{2\min}}^{T_{2\max}} e^{-\frac{t}{T_2}} z(T_2) dT_2 = f(t),$$

где  $T_2$ ,  $T_{2\min}$  и  $T_{2\max}$  – время поперечной релаксации, его минимальное и максимальное значения,  $t$  – время воздействия постоянного магнитного поля,  $z(T_2)$  – функция дифференциального распределения амплитуд сигнала по временам поперечной релаксации,  $f(t)$  – ЯМР-сигнал. Традиционно решение обратной задачи осуществляется методом регуляризации Тихонова [Численные методы решения..., 1990] (Рисунок 2.4).



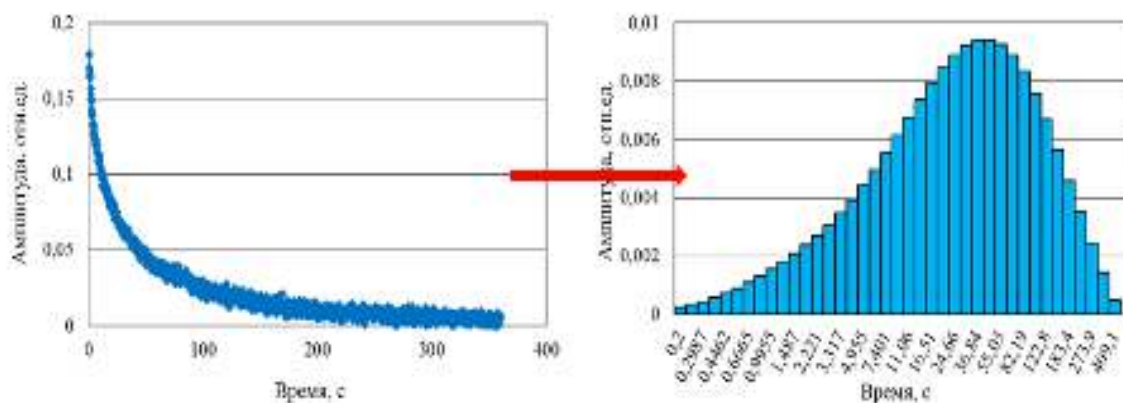


Рисунок 2.4 –Релаксационная кривая и распределение по временам поперечной релаксации как результат её математической обработки

Для разложения исходного сигнала по временам поперечной релаксации вводятся границы разложения  $T_{2\min}$  и  $T_{2\max}$ . При обработке сигнала, полученного на релаксометре «МСТ-05», применяется линейный вариант решения на фиксированной сетке из 40 времён поперечной релаксации и находятся амплитуды, соответствующие каждому времени из диапазона от  $T_{2\min}$  до  $T_{2\max}$ . Решение выполняется методом наименьших квадратов при условии неотрицательности переменных [Лоусон, Хенсос, 1986]. Решение может быть осуществлено двумя способами. В первом случае находятся амплитуды всех 40 заданных времён поперечной релаксации (непрерывный спектр), во втором – определяется минимально необходимое количество амплитуд, сумма которых наиболее удовлетворяет экспериментальной релаксационной кривой (дискретный спектр) [Муравьёв, Долманский, 2010].

Погрешность при получении релаксационной кривой определяется отношением сигнал/шум, которое можно менять за счет увеличения числа накоплений в зависимости от коэффициента пористости образца – чем он больше, тем меньше накоплений необходимо. В общем случае, отношение сигнал/шум пропорционально магнитному полю релаксометра в степени 1,75 и составляет 0,5%:

$$\frac{S}{N} = (B_0)^{1,75},$$

где  $S/N$  – отношение сигнал/шум,  $B_0$  – постоянное магнитное поле.

Для разделения спектра по временам поперечной релаксации по степени связанности флюида используются стандартные времена отсечки: 3 мс для разделения глинисто- и капиллярно-связанного флюида и 33 мс – для разделения свободного (извлекаемого) и связанного флюида (Рисунок 2.5).

Время отсечки свободный-связанный флюид зависит от месторождения, конкретного пласта и типа флюида и может меняться в пределах 10-40 мс. Используемое на практике среднее значение 33 мс получено экспериментально для песчаников Мексиканского залива [A new characterization of..., 1997].

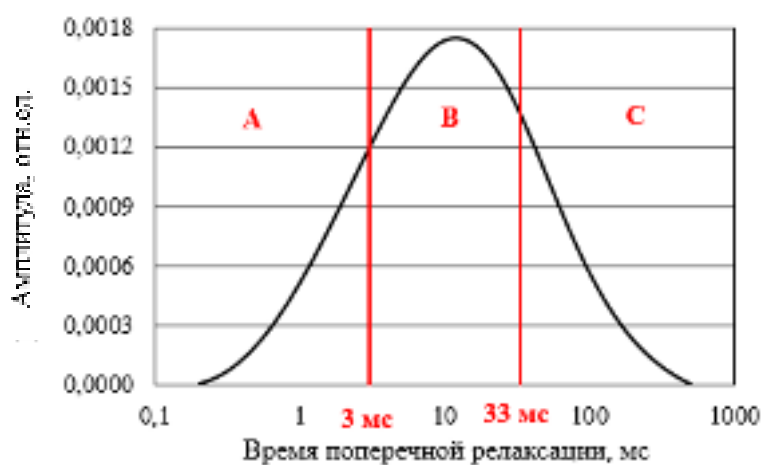


Рисунок 2.5 – Времена отсечки для разделения спектра по временам поперечной релаксации по степени связанности флюида на глинисто-связанный (область А), капиллярно-связанный (область В) и свободный (область С)

Для выявления связи ЯМР-характеристик с удельной поверхностью и удельным электрическим сопротивлением проводятся эксперименты на коллекции образцов керна с разными петрофизическими характеристиками, разным типом распределения и разным содержанием глинистой компоненты. Удельная поверхность рассчитывается методом БЭТ (см. главу 1) по результатам измерения методом тепловой десорбции аргона. УЭС измеряется 2-электродным методом. Эксперименты проводятся при 100% и остаточном водонасыщении, полученном при центрифугировании на центрифуге РС-6 на скорости 6000 об/мин.

Для обеспечения высокой степени достоверности результатов обработки при получении релаксационной кривой решающее значение имеет выбор оптимальных параметров импульсной последовательности. К ним относятся расстоя-

ние между эхо-импульсами ( $TE$ ), количество эхо-импульсов ( $N_b$ ), время поляризации ( $T_w$ ) и количество эхо-последовательностей ( $N$ ).  $TE$  задаётся минимально возможным для регистрации сигнала от самых мелких пор и фракций с короткими временами поперечной релаксации (глинисто-связанного флюида). Экспериментально установлено, что для ЯМР-релаксометра «МСТ-05» оптимальное значение  $TE$  составляет 0,2 мс [Доломанский, Муравьев, 2010; Иванов, Сошин, 2013]. Его увеличение целесообразно только в том случае, если при максимальном  $N_b$  сигнал, описывающийся релаксационной кривой, затухает не полностью. Для получения данных о крупных порах и фракциях с большими временами поперечной релаксации значение  $T_w$  должно быть в 3-5 раз больше максимального времени поперечной релаксации, чтобы поляризация ядерной спиновой намагниченности была близка к максимальной.  $N_b$  выбирается таким образом, чтобы обеспечить затухание, необходимое для завершения процесса релаксации при заданном значении  $TE$  [Fukushima, Roeder, 1981; Cowan, 1997; О старых и новых проблемах..., 2014; Зубков, Потапов, 2014, 2016].

В качестве примера рассматриваются характерные значения параметров ЯМР-эксперимента при 100% и остаточном водонасыщении для типичного терригенного образца: нижнемелового песчаника мелкозернистого массивного, с глинистым цементом порового типа, распределенным равномерно по образцу и представленным глинистым минералом хлорит-каолинитового и гидрослюдистого состава. Остаточную водонасыщенность керна получают центрифугированием в течение 45 минут при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Для сопоставления результатов ЯМР-измерений при 100% и остаточном водонасыщении задаётся одно значение  $TE$  для обоих (0,2 мс), что позволяет зарегистрировать сигнал от одних и тех же пор. Чтобы обеспечить высокую степень достоверности результатов при получении релаксационной кривой, остальные параметры задаются для каждого измерения отдельно. Для рассматриваемого образца при 100% насыщении  $N_b=400$ ,  $T_w=200$  мс,  $N=500$ , а при остаточном –  $N_b=150$ ,  $T_w=200$  мс,  $N=400$ . Значение  $N$  выбирается таким, чтобы отношение сигнал/шум было максимальным при оптимальном времени эксперимента. Время регистрации релаксационной

кривой определяется как произведение  $TE$  и  $N_b$  и составляет 82,0 с при 100% насыщении и 30,8 с – при остаточном. Полученные при таких параметрах релаксационные кривые характеризуются высоким отношением сигнал/шум. Распределение по временам поперечной релаксации, полученное в результате математической обработки релаксационной кривой, показывает, что при 100% насыщении водой заполнено все поровое пространство (Рисунок 2.6а), при остаточном насыщении – та часть порового пространства, где вода удерживается капиллярными силами и связана с глиной (Рисунок 2.6б) [Шумская, Глинских; 2016].

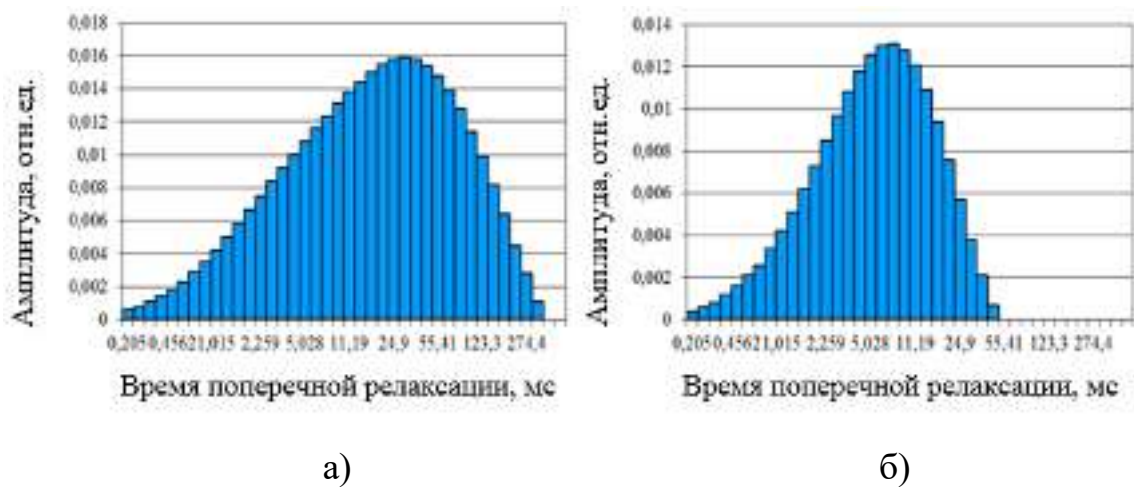


Рисунок 2.6 – Распределение по временам поперечной релаксации при 100% (а) и остаточном (б) водонасыщении песчаника мелкозернистого

На диаграмме (Рисунок 2.6б) видно, что при остаточном водонасыщении спектр смещается в сторону коротких времен поперечной релаксации, указывая на вытеснение воды из крупных пор в процессе центрифугирования. Эти спектры характеризуют распределение остаточной воды в поровом пространстве, основная часть которой находится в глинисто-связанном состоянии.

Исследуются два образца, представленные мелкозернистыми песчаниками с коэффициентами пористости 19,6 и 20,6%, содержанием глины 5,5 и 35% и коэффициентами проницаемости 617 и 6 мД соответственно (Рисунок 2.7). На графиках видно, что в зависимости от объёмного содержания глинистой фракции время поперечной релаксации, амплитуда и смещение спектров значительно отличаются.

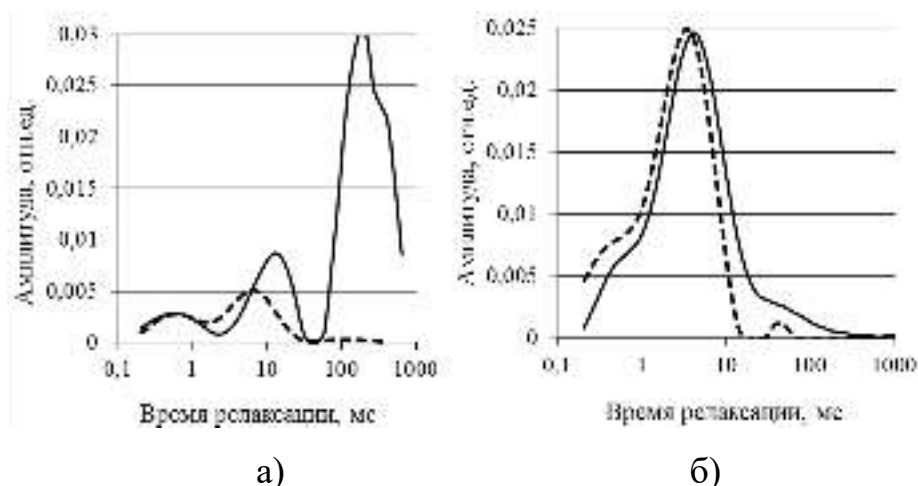


Рисунок 2.7 – Распределение по временам поперечной релаксации при 100% (—) и остаточном (---) водонасыщении для образцов песчаника с содержанием глины 5,5% (а) и 35,0% (б)

При низком содержании глинистой фракции (5,5%) спектр по временам поперечной релаксации при остаточном водонасыщении существенно смещается в сторону коротких времен поперечной релаксации, амплитуда спектра уменьшается; при высоком содержании глины (35,0%) спектры при 100% и остаточном водонасыщении практически не смещаются относительно друг друга: амплитуда и время поперечной релаксации почти одинаковы. Это указывает на то, что в первом образце много свободной воды, которая удаляется при центрифугировании, а во втором ее почти нет, так как почти вся вода удерживается в порах за счет глины.

### 2.1.1. Оценка глинистости по эффективной ЯМР-пористости и амплитуде спектра по временам поперечной релаксации

Выполняются ЯМР-измерения более семисот песчано-алевритовых образцов керна из терригенных разрезов Западной Сибири. Они представлены нижнемеловыми мелко- и среднезернистыми песчаниками, алеврито-глинистым песком, алевритами песчанистыми и алевритами сильно глинистыми с глинистым цементом порового типа с рассеянной глиной и характеризуются коэффициентом пористости в диапазоне 14-44% со средним значением 24% и глинистостью – 5-

47% со средним значением 17%. Глина представлена каолинитом и хлоритом с незначительными примесями гидрослюды и смешанослойных соединений. Образцы насыщаются водой со средней минерализацией 9,5 г/л.

По результатам проведенных ЯМР-измерений построены графики (Рисунок 2.8) и установлены связи эффективной ЯМР-пористости ( $K_{п\text{эфф}}$ ) и суммарной амплитуды спектра по временам поперечной релаксации до 3 мс ( $A_{\text{сум}}$ ) с глинистостью ( $C_{\text{гл}}$ ): установлена доля как всего связанного флюида, так и только глинисто-связанной компоненты, что позволяет по ЯМР-измерениям при остаточном насыщении оценивать  $C_{\text{гл}}$ .

По результатам анализа полученных связей выделяются две группы образцов. Первая группа представлена песчаниками с коэффициентом пористости 20-44% со средним значением 28%, содержание каолиновой глины в которых (с преобладанием каолинита) составляет 5-47% со средним значением 19%. Вторая группа – алевролитами с коэффициентом пористости 14-19% со средним значением 17%, содержание хлоритовой глины (с преобладанием хлорита) – 8-21% со средним значением 12%.

На графике (Рисунок 2.8а) видно, что полученные зависимости  $C_{\text{гл}}$  ( $K_{п\text{эфф}}$ ) характеризуются увеличением эффективной ЯМР-пористости с уменьшением глинистости ( $R^2 > 0,8$ ), обуславливающим снижением доли глинисто-связанного флюида. При этом для песчаников ( $C_{\text{гл}} = -0,86K_{п\text{эфф}} + 34,17$ ) уменьшение  $C_{\text{гл}}$  более существенное, чем для алевролитов ( $C_{\text{гл}} = -0,79K_{п\text{эфф}} + 19,53$ ), что связано с преобладающим содержанием того или иного глинистого минерала (каолинита или хлорита) в составе глинистой фракции. При одинаковой эффективной пористости содержание глины в образце отличается, так как для удержания равного количества глинисто-связанного флюида требуется разное количество каолиновой и хлоритовой глины из-за высокой удельной поверхности последней [Шумская, Глинских, 2014].

На другом графике (Рисунок 2.8б) увеличение глинистости указывает на увеличение суммарной амплитуды спектра по временам поперечной релаксации

до 3 мс. Как и в первом случае, для песчаников ( $C_{\text{гл}} = 77,2A_{\text{сум}} + 11,7$ ) увеличение  $C_{\text{гл}}$  значительнее, чем для алевролитов ( $C_{\text{гл}} = 108,1A_{\text{сум}} + 8,7$ ), обусловленное преобладанием каолинита или хлорита. При одинаковой суммарной амплитуде спектра по временам поперечной релаксации до 3 мс содержание каолинитовой глины будет большим, чем хлоритовой.

В предельном случае при максимальном значении  $K_{\text{пэфф}}$  величина  $C_{\text{гл}}$  составит меньше 5% для обеих групп, что соответствует «чистым», незаглинизированным песчаникам. При построениях также учтены измерения  $A_{\text{сум}}$  в диапазоне 0,12-0,5 отн. ед. на образцах с  $C_{\text{гл}}$  от 25 до 50%.

По результатам проведенных исследований устанавливаются зависимости ЯМР-характеристик от  $C_{\text{гл}}$  для песчано-алевролитовых образцов с разным типом глинистых минералов. Причём оценки  $C_{\text{гл}}$  с использованием суммарной интенсивности ЯМР-сигнала до 3 мс точнее, поскольку такая интенсивность позволяет учесть вклад только глинисто-связанной компоненты.

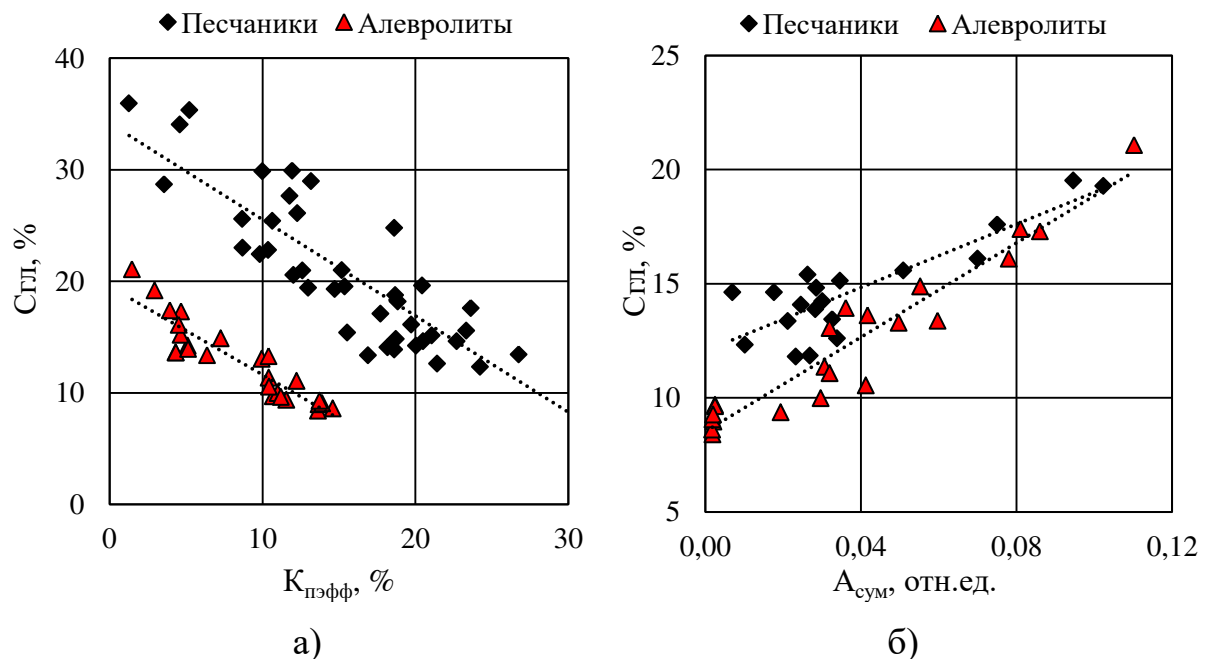


Рисунок 2.8 – Объёмное содержание глины в зависимости от эффективной ЯМР-пористости (а) и суммарной амплитуды спектра по временам поперечной релаксации до 3 мс (б)

При определении связи типа глинистых минералов и времени поперечной релаксации рассматриваются два образца керна с коэффициентом пористости 17% и объёмным содержанием глины – 15,5% (Рисунок 2.9).

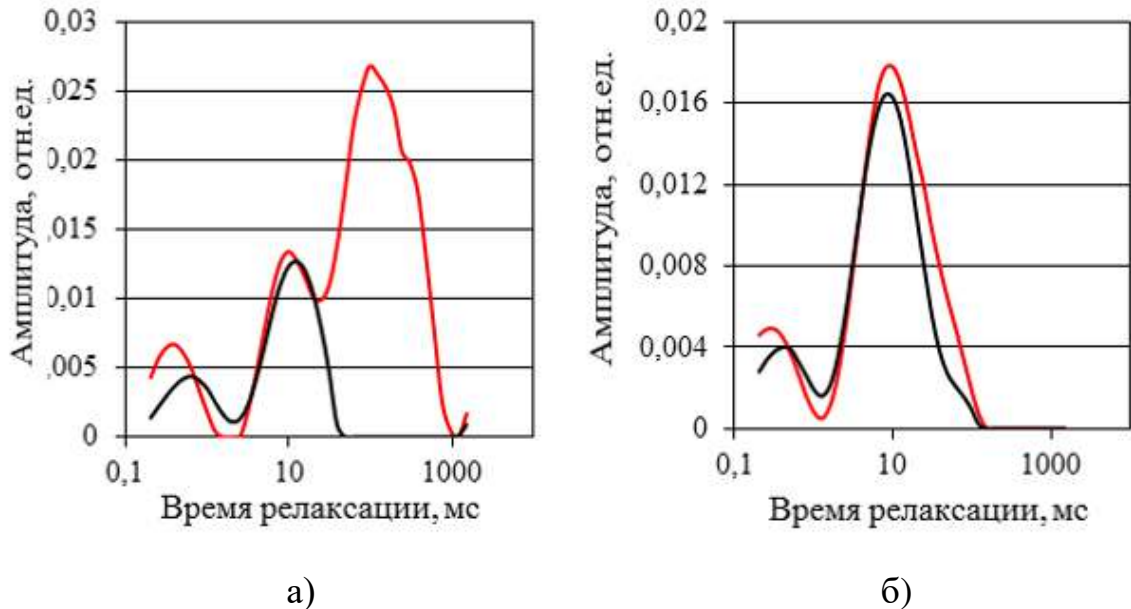


Рисунок 2.9 – Спектры по временам поперечной релаксации при 100% (—) и остаточном (—) водонасыщении образцов керна с глиной, представленной каолинитом (а) и хлоритом (б)

У первого образца в составе глинистой фракции преобладает каолинит (более 85%), у второго – хлорит (более 75%). В первом случае ЯМР-пористость изменяется на 60%, во втором – лишь на 20%. Спектр первого образца при остаточном насыщении существенно смещается в сторону коротких времен поперечной релаксации. Спектр второго – практически не смещается в силу большей удельной поверхности частиц хлорита, способных удерживать значительное количество связанной воды [Шумскайте, 2014].

На графике (Рисунок 2.10) распределения объёмного содержания каолинита и хлорита по временам поперечной релаксации видно, что для образцов с преобладанием каолинита времена поперечной релаксации находятся в интервале 10-18 мс, с преобладанием хлорита – 2-10 мс. Это граничное значение 10 мс позволяет проводить качественный анализ состава глинистой фракции.



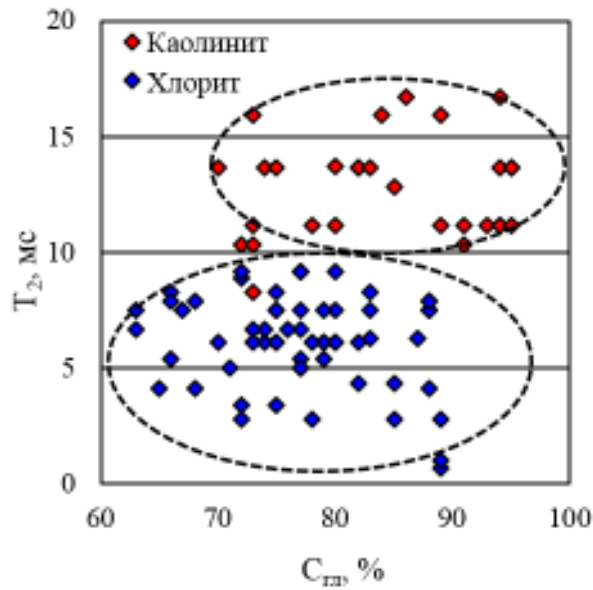


Рисунок 2.10 – Распределение объёмного содержания каолинита и хлорита в песчано-алевролитовых образцах по временам поперечной релаксации

### Полученные результаты

По результатам ЯМР-измерений установлено, что объёмное содержание и тип глинистых минералов проявляются в изменении амплитуды, ширины и смещении спектров и обуславливается определяющим вкладом глинисто-связанного флюида в суммарный связанный при остаточном насыщении. Установлено, что увеличение суммарной амплитуды спектра по временам поперечной релаксации до 3 мс указывает на увеличение глинистости, причём в алевролитах оно значительно, чем в песчаниках, а увеличение эффективной ЯМР-пористости – на снижение объёмного содержания глины. Анализ распределения объёмного содержания каолинита и хлорита по временам поперечной релаксации показывает, что для изученной выборки время поперечной релаксации около 10 мс является граничным и позволяет разделять образцы с преобладающим содержанием того или иного глинистого минерала.

### 2.1.2. Определение поверхностной релаксивности разных литологических типов пород через их удельную поверхность

*Сопоставление значений удельной поверхности, полученных методами ЯМР-релаксометрии и тепловой десорбции, для оценки поверхностной релаксивности.* Удельная поверхность образцов керна при 100% водонасыщении определяется по ЯМР-данным с использованием формулы (5)

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V},$$

где  $T_2$  – время поперечной релаксации,  $\rho$  – поверхностная релаксивность, определяющая интенсивность релаксационных процессов, происходящих вблизи поверхности твердой фазы,  $S$  и  $V$  – площадь поверхности и объем поры [Straley et al., 1997]. В этой формуле значение поверхностной релаксивности  $\rho$  определяется для каждого образца из сопоставления значений удельной поверхности, полученных методами ЯМР-релаксометрии и тепловой десорбции аргона.

Выполненные исследования на 14 образцах керна, представленных песчаниками мелкозернистыми и алевролитами крупнозернистыми с коэффициентами пористости в диапазоне 6-17 % со средним значением 10%, проницаемости – 0,01-1,95 мД со средним значением 0,44 мД и глиной каолинит-хлоритового состава, показывают, что поверхностная релаксивность  $\rho$  меняется в пределах от 0,004 до 0,059 мкм/мс в зависимости от литологического типа образцов керна (Таблица 2.1).

Хорошее согласование значений удельной поверхности по данным тепловой десорбции аргона и ЯМР-релаксометрии наблюдается при использовании среднего значения  $\rho$  в каждом из диапазонов (Рисунок 2.11).

Таблица 2.1 – Значения поверхностной релаксивности для образцов керна разного литологического типа

Литологический тип образца	Поверхностная релаксивность ( $\rho$ ), мкм/мс	Среднее значение $\rho$ , мкм/мс
Песчаник с каолинитом	0,004-0,008	0,005
Песчаник с хлоритом	0,013-0,016	0,014
Алевролит с хлоритом	0,037-0,059	0,045

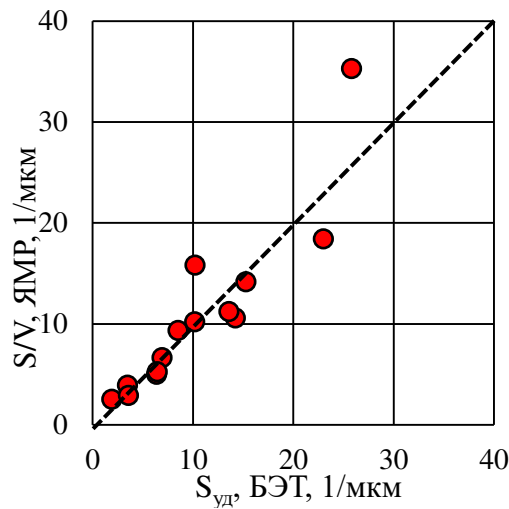


Рисунок 2.11 – Значения удельной поверхности по данным тепловой десорбции и ЯМР-релаксометрии

Экспериментальные исследования показывают, что через удельную поверхность можно рассчитать поверхностную релаксивность, которая необходима при пересчете распределения времен поперечной релаксации в распределение пор по размерам радиуса по формуле (5) в приближении идеализированного порового пространства для сферических пор [Архипов, Скирда, 2013; Исследование пористой среды..., 2014]

$$\frac{3}{r} = \frac{1}{T_2 \rho}$$

Распределение пор по размерам их радиуса, восстановленное из спектров по временам поперечной релаксации, сопоставляется с распределением пор по размерам их радиусов, полученным по данным капилляри- (по кривым капиллярного

давления – ККД) и гранулометрии. В первом случае по результатам ЯМР-измерений в процессе центрифугирования дискретное распределение пор восстанавливается с хорошей точностью для всех пор. К ним относятся как преимущественно мелкие поры (менее 1 мкм), в которых большая часть флюида находится в связанном состоянии и не удаляется при центрифугировании (6000 об/мин в течение 45 минут), так и поры более крупного размера, в которых присутствует свободный и связанный флюид. Для данных гранулометрии также получено дискретное распределение. Распределение пор по размерам их радиусов получено для всех образцов, пример приведён для песчаника мелкозернистого и алевролита крупнозернистого с коэффициентами пористости 23,4 и 12,2% соответственно (Рисунок 2.12).

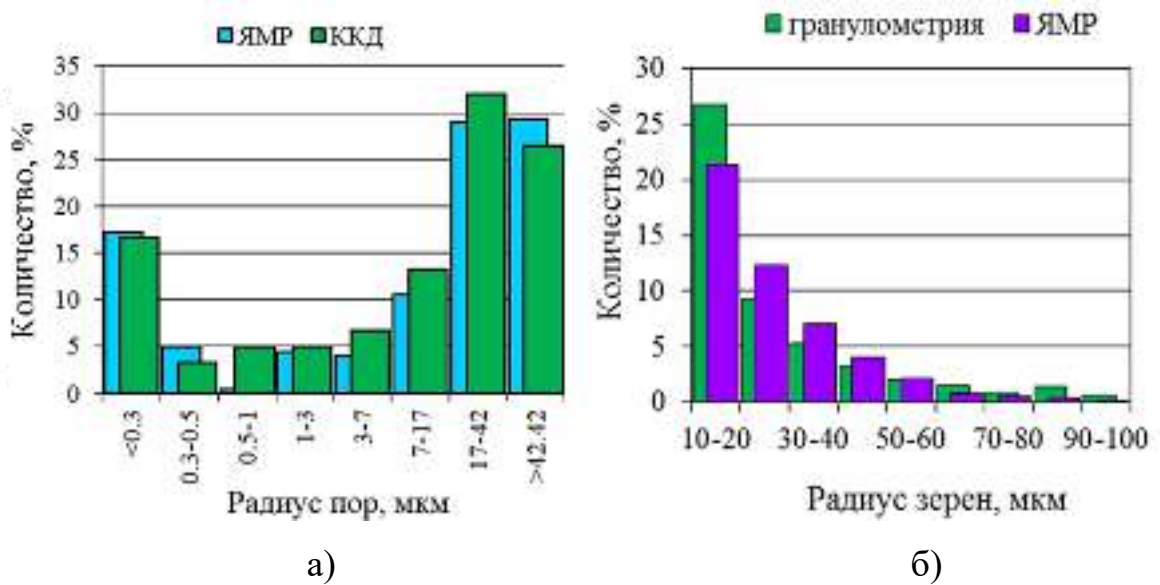


Рисунок 2.12 – Распределение пор по размерам их радиуса по данным ЯМР-релаксометрии, капилляриметрии (а) и гранулометрии (б)

При сопоставлении данных ЯМР и капилляриметрии на диаграмме (Рисунок 2.12а) видно хорошее согласование на всем интервале определения размеров пор. На диаграмме (Рисунок 2.12б) видно, что верифицировать данные ЯМР-релаксометрии сопоставлением с данными гранулометрии при радиусе зёрен и поровых каналов менее 10 мкм некорректно, так как ЯМР-релаксометрия и гранулометрический анализ обусловлены разными процессами. Гранулометрия харак-

теризует непосредственно размер самих частиц, а ЯМР – расстояние между этими частицами и плотность их упаковки, зависящие от взаимодействия частиц между собой и с флюидом. Сопоставление данных этих методов возможно только при условии соразмерности радиусов зерен и поровых каналов и достаточного их размера.

При сопоставлении данных ЯМР и капилляриметрии на диаграмме (Рисунок 2.12а) видно хорошее согласование на всем интервале определения размеров пор. На диаграмме (Рисунок 2.12б) видно, что верифицировать данные ЯМР-релаксометрии сопоставлением с данными гранулометрии при радиусе зёрен и поровых каналов менее 10 мкм некорректно, так как ЯМР-релаксометрия и гранулометрический анализ обусловлены разными процессами. Гранулометрия характеризует непосредственно размер самих частиц, а ЯМР – расстояние между этими частицами и плотность их упаковки, зависящие от взаимодействия частиц между собой и с флюидом. Сопоставление данных этих методов возможно только при условии соразмерности радиусов зерен и поровых каналов и достаточного их размера.

Рассмотренные примеры (Рисунок 2.12) справедливы для идеальных моделей сферических (цилиндрических) пор. В реальных же горных породах поры произвольного размера, что значительно усложняет интерпретацию полученных данных. С этим связаны основные различия в распределениях пор по размерам их радиусов, полученных методами ЯМР, капилляри- и гранулометрии.

***Связь глинистости и удельной поверхности.*** Определение объемного содержания глины проводится по эффективной ЯМР-пористости, характеризующей долю суммарного связанного флюида, зависящую от глинистости. Её величина, однако, также существенно зависит и от типа глинистых минералов. Анализ экспериментальных данных показывает, что при одинаковом значении эффективной ЯМР-пористости объёмное содержание глины будет разным в зависимости от преобладающего типа глинистого минерала, так как для удержания равного количества глинисто-связанного флюида требуется большее количество каолинитовой и меньшее хлоритовой глины из-за высокой удельной поверхности последней, что

обусловлено размером глинистых частиц и удерживающими свойствами их поверхности.

Традиционно удельная поверхность глинистого минерала определяется методом тепловой десорбции аргона [Грег, Синг, 1984]. По данным ЯМР-релаксометрии удельная поверхность минерала связана со временем поперечной релаксации выражением (5). На основе детального анализа полученных с использованием выражения (5) значений удельной поверхности ( $S/V$ ), полученных по ЯМР-данным, и глинистости ( $C_{г\text{л}}$ ) выделены три группы образцов (Рисунок 2.13). Первая представлена песчаниками с коэффициентом пористости 20-44% со средним значением 28%, в составе глинистой фракции преобладает каолинит, её содержание составляет 5-47% со средним значением 19%. Вторая группа образцов керна по своим характеристикам аналогична первой группе, но в составе глинистой фракции преобладает хлорит. Третья – алевролиты с коэффициентом пористости 14-19% со средним значением 16%, в составе глинистой фракции преобладает хлорит, её содержание 8-21% со средним значением 12% [Применение метода рентгеновской..., 2015; Шумскайте, Глинских, 2015; 2016].

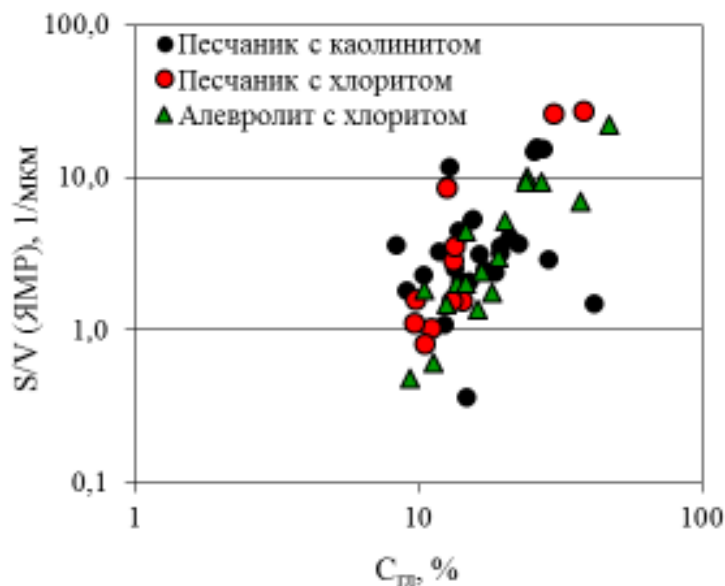


Рисунок 2.13 – Зависимость удельной поверхности, полученной методом тепловой десорбции, от глинистости для трех групп образцов керна

На диаграмме (Рисунок 2.13) видно, что для всех групп образцов керна характерно увеличение удельной поверхности с увеличением глинистости. При этом в песчаниках с каолиновой глиной удельная поверхность увеличивается незначительно. Это объясняется тем, что частицы каолинита, распределенные дискретно, составляют часть матрицы породы вместе с частицами самого песчаника и обладают низкой удельной поверхностью, поэтому увеличение объёмного содержания глины не приводит к существенному увеличению удельной поверхности. В алевролитах с хлоритовой глиной изменение удельной поверхности происходит быстрее (при увеличении содержания глины в два раза в первом случае удельная поверхность возрастает в 1,2 раза, во втором – в 2,8 раза), что связано с поверхностными свойствами как глинистых, так и самих частиц алевролита, обладающих высокой удельной поверхностью. Группа песчаников с хлоритовой глиной является промежуточной и также характеризуется существенным увеличением удельной поверхности с изменением глинистости, что в первую очередь связано с наличием хлоритовой составляющей в глинистой фракции [Шумская, Глинских, 2016].

Итак, результаты исследования методом ЯМР-релаксометрии показывают, что тип глины по сравнению с её объёмным содержанием оказывает большее влияние на удельную поверхность (Рисунок 2.13). Этими же исследованиями подтверждается, что в алевролитах не меньшее влияние оказывают и поверхностные свойства частиц образца.

***Связь удельного электрического сопротивления с глинистостью.*** Традиционно зависимость удельного электрического сопротивления от петрофизических параметров насыщенных песчаников описывается общеизвестным уравнением Дахнова-Арчи [Дахнов, 1941; Archie, 1942; Добрынин, Вендельштейн, Кожевников, 1991]. Эта основополагающая эмпирическая зависимость ограничивается только «чистыми» песчаниками с непроводящим скелетом и не учитывает глинистость, наличие которой усложняет структуру порового пространства, приводя к уменьшению коэффициента пористости, что существенно влияет на УЭС породы в целом. При определенной минерализации насыщающего образец флюида и при

наличии глины известная зависимость УЭС от коэффициента пористости может иметь обратный характер [Liu et al., 2015].

Исследование влияния глинистости ( $C_{\text{гл}}$ ) и удельной поверхности ( $S/V$ ), определенным по данным ЯМР-релаксометрии, на значение УЭС проводится при остаточном водонасыщении образцов керна. Они представлены мелко- и среднезернистыми песчаниками и алевролитами и характеризуются коэффициентом пористости 14–44% со средним значением 24% и глинистостью 5–47% со средним значением 17%. В состав глины входят каолинит и хлорит с незначительными примесями гидрослюда и смешанослойных соединений. На графике (Рисунок 2.14) видно, что увеличение глинистости сопровождается уменьшением УЭС, связанным с увеличением доли пор, характеризующих объем суммарного связанного флюида, приводящего к увеличению проводимости. Выявленная зависимость УЭС от глинистости справедлива как для низко-, так и для высокоомных образцов. На этом же графике видно, что для образцов с увеличенной долей глинистой фракции уравнение Дахнова-Арчи имеет ограничения [Шумскаяйте, Глинских, 2016].

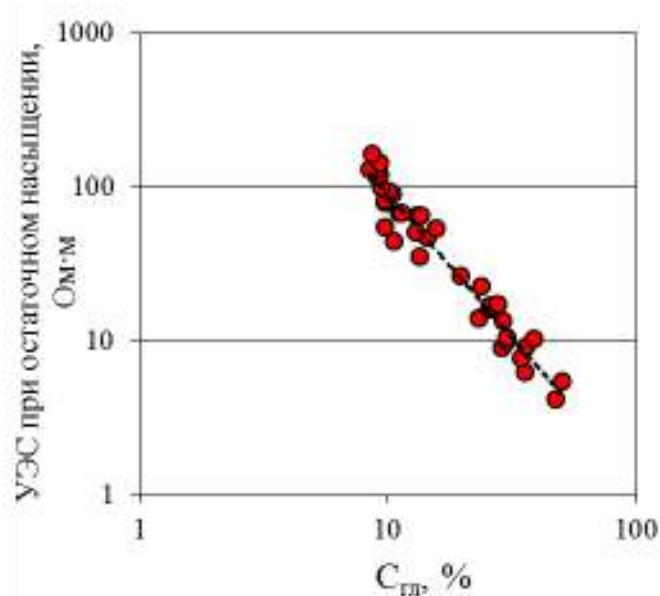


Рисунок 2.14 – Зависимость удельного электрического сопротивления при остаточном водонасыщении от глинистости



Также установлена связь УЭС и удельной поверхности, как следствие зависимости, представленной на Рисунке 2.14. Для количественной оценки влияния типа глинистых минералов на УЭС необходимы дополнительные исследования, которые планируется провести.

Итак, ЯМР-релаксометрия позволяет учитывать глинистость и оценивать её влияние на УЭС в петрофизических моделях, используемых при интерпретации данных электромагнитного каротажа [Моделирование и инверсия..., 2014].

## **Полученные результаты**

Экспериментально установлено, что тип глины оказывает большее влияние на удельную поверхность по сравнению с её содержанием. Показано изменение удельной поверхности с изменением глинистости для разных литологических типов пород. При сопоставлении значений удельной поверхности, полученных по данным методов тепловой десорбции и ЯМР-релаксометрии рассчитана поверхностная релаксивность для разных литологических типов пород – важная характеристика при пересчете распределения времен поперечной релаксации в распределение пор по размерам радиусов. При этом распределения пор по размерам их радиусов по данным ЯМР-релаксометрии, капилляри- и гранулометрии согласуются.

### **2.2. Влияние размера сферических кварцевых гранул на ЯМР-характеристики**

#### **2.2.1. ЯМР-характеристики порошков сферических кварцевых гранул и их смеси с бентонитовой глиной**

В качестве упрощенной модели пористой среды с одинаковыми порами используются четыре порошка сферических кварцевых гранул разного диаметра (до 20 и 50 мкм, 40-70 мкм и 70-110 мкм) с гомогенной и гладкой поверхностью, ма-

лым содержанием пузырьков, высокой округлостью и эластичностью, отсутствием инородных частиц, осколков и примесей (Рисунок 2.15, Таблица 2.2).

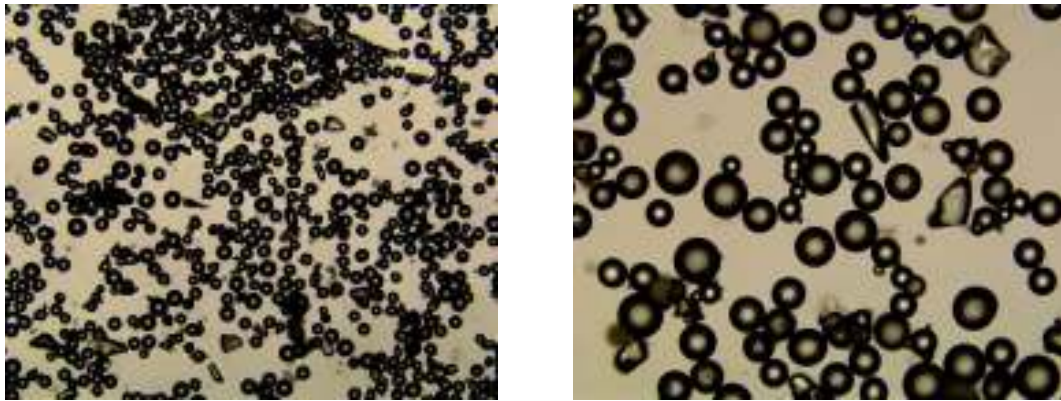


Рисунок 2.15 – Внешний вид порошков сферических кварцевых гранул разного диаметра

Кварцевые порошки предоставлены сотрудниками Омского государственного педагогического университета (производство ООО «СиЛи СиАйЭс» (СиЛи СНГ), дочерней компании немецкой фирмы «Sigmund Lindner GmbH» (SiLi Германия)) [SiLibeads стеклянный бисер – Тип S, 2015].

Таблица 2.2 – Параметры исследуемых порошков сферических кварцевых гранул (по данным Боброва П.П., ОмГПУ) [Bobrov, Lapina, Repin, 2015]

№	Средний диаметр гранул ( $d$ ), мкм	Станд. отклон., ( $d$ ), мкм	Пористость, отн. ед.	Плотность сухого сложения, г/см <sup>3</sup>
1	1,35	0,42	0,434	1,50
2	29,6	11,9	0,327	1,58
3	54,5	11,6	0,420	1,57
4	71,5	17,6	0,392	1,60

**Подготовка образцов.** Для проведения ЯМР-эксперимента порошки кварцевых гранул сначала пошагово насыщаются дистиллированной водой до известного коэффициента водонасыщенности, затем высушиваются в печи при температуре 105°C в течение 24 часов.

При насыщении порошков сначала весовым методом определяется масса сухого порошка известного объема, определяется его плотность и по формулам (14) - (15) рассчитывается коэффициент пористости и масса воды, которую должен содержать образец при известной водонасыщенности.

$$K_n = 1 - \frac{\rho_{\text{сух}}}{\rho_{\text{пл}}} \quad (14)$$

$$m_{\text{воды}} = V \cdot K_n \cdot K_n^i, \quad (15)$$

где  $K_n$  – коэффициент пористости,  $\rho_{\text{сух}}$  – плотность сухого кварца,  $\rho_{\text{пл}}$  – плотность плавленого кварца,  $m_{\text{воды}}$  – масса воды, содержащейся в образце,  $V$  – объем образца,  $K_n^i$  – коэффициент текущей водонасыщенности. Затем в сухой порошок добавляется рассчитанное ранее количество дистиллированной воды, он перемешивается для равномерного распределения воды по всему объему. Весь процесс насыщения состоит из семи этапов, на каждом из которых коэффициент текущей водонасыщенности увеличивается с шагом 0,1 до полного насыщения порошка, начиная с коэффициента водонасыщенности 0,3. Полностью насыщенный дистиллированной водой порошок помещается в емкость объемом 20 мл и выполняется первое измерение ЯМР-сигнала. После этого порошки постепенно высушиваются в естественных условиях при комнатной температуре с шагом по насыщенности 0,1 до наименьшего значения коэффициента водонасыщенности  $K_n=0,3$ . Полное описание эксперимента с насыщением порошков кварцевых гранул флюидами опубликовано в работе 2014 года А.М. Перепухова с коллегами «Особенности протонной ЯМР-релаксации углеводородов и воды в поровом пространстве силикатов».

***ЯМР-характеристики смеси порошков сферических кварцевых гранул с глиной.*** Известно, что количество глины в пористом образце по-разному влияет на их фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС). Для определения этого влияния

выполняются ЯМР-измерения 9 образцов – смесь бентонитовой глины с порошками кварцевых гранул разного диаметра (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристики и параметры исследуемых образцов

№ образца	Состав смеси порошка кварцевых гранул с глиной	Пористость, отн. ед.	Плотность сухого сложения, г/см <sup>3</sup>
1	Гранулы диаметром до 50 мкм + 30% бентонита	0,54	1,23
2	Гранулы диаметром 40-70 мкм + 30% бентонита	0,60	1,05
3	Гранулы диаметром 70-110 мкм + 30% бентонита	0,50	1,33
4	Гранулы диаметром до 50 мкм + 14% бентонита	0,53	1,25
5	Гранулы диаметром 40-70 мкм + 14% бентонита	0,52	1,27
6	Гранулы диаметром 70-110 мкм + 14% бентонита	0,51	1,30
7	Гранулы диаметром до 50 мкм + 5% бентонита	0,42	1,53
8	Гранулы диаметром 40-70 мкм + 5% бентонита	0,50	1,32
9	Гранулы диаметром 70-110 мкм + 5% бентонита	0,48	1,38

Лабораторный эксперимент с использованием ЯМР-релаксометра «МСТ-05» состоит из регистрации релаксационной кривой, обработки и интерпретации данных [Hahn, 1950; Carr, Parcell, 1954; Meiboom, Gill, 1958; Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Муравьёв, Долманский, 2010]. Начальная амплитуда ЯМР-сигнала соответствует ЭДС в катушке и пропорциональна количеству ядер водорода в исследуемом образце, которое затем пересчитывается в общую ЯМР-пористость. При этом ЯМР-пористость характеризует общее водородосодержание исследуемого образца и может быть пересчитана в количество содержащейся внутри образца воды.

Рассматриваются спектры по временам поперечной релаксации для бентонита, порошков кварцевых гранул и смеси порошков с 5 и 30% бентонита (Рисунок 2.16). На спектрах видно, что для бентонита среднее логарифмическое время

релаксации ( $T_2^{LM}$ ) составляет 3 мс, для порошков кварцевых гранул диаметром до 50 мкм – 168 мс, диаметром 40-70 мкм – 196 мс и 70-110 мкм – 208 мс соответственно. При добавлении 5% бентонита времена релаксации уменьшаются и составляют 18, 52 и 15 мс для порошков с диаметром гранул до 50, в пределах 40-70 и 70-110 мкм, соответственно. При увеличении содержания глины до 30% времена релаксации продолжают уменьшаться до 4, 8 и 4 мс.

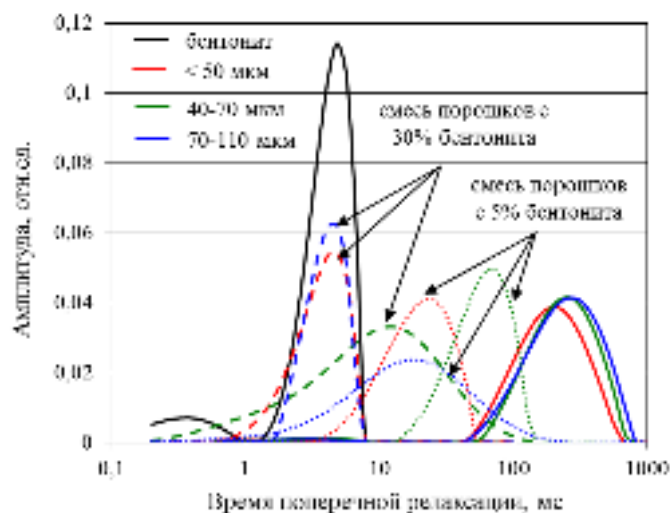


Рисунок 2.16 – Спектры по временам поперечной релаксации для бентонита, порошков кварцевых гранул разного диаметра и их смеси с бентонитом

При этом амплитуда спектра времён релаксации бентонита составляет 0,11 отн.ед., что почти в три раза больше, чем амплитуда спектров порошков кварцевых гранул ( $\approx 0,04$  отн.ед.). Амплитуда смеси порошков кварцевых гранул с 5% глины меньше, чем в смеси с 30% глины. Поскольку площадь под кривыми соответствует общей ЯМР-пористости, несмотря на то, что амплитуда спектра образца 2 меньше амплитуды спектра образца 5, его пористость выше, так как спектр шире [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002].

Анализ значений ЯМР-пористости (общей, эффективной и связанной с глинистой компонентой) порошков кварцевых гранул и их смеси с бентонитом (Таблица 2.4) показывает, что добавление в порошки 5% глины приводит к уменьшению общей и эффективной ЯМР-пористости, то есть частицы глины закупорива-

ют поровое пространство, поэтому воды в образце становится меньше. При содержании в смеси 30% бентонита ЯМР-пористость также уменьшается по сравнению с ЯМР-пористостью порошков без глины [Доналдсон, Тиаб, 2009]. Это подтверждается и на графике зависимости отношения эффективной ЯМР-пористости к пористости, связанной с глинистой компонентой, от содержания бентонита (Рисунок 2.17).

На графике видно, что увеличение доли бентонита сопровождается увеличением пористости, связанной с глинистой компонентой, и как следствие уменьшением эффективной ЯМР-пористости. При этом отношение  $K_{п\text{эфф}}/K_{п\text{гл}}$  уменьшается пропорционально увеличению доли бентонита, за исключением смеси порошка с гранулами диаметром 40-70 мкм. Для него наблюдается уменьшение отношения  $K_{п\text{эфф}}/K_{п\text{гл}}$  в шесть раз при увеличении доли бентонита с 5 до 14%.

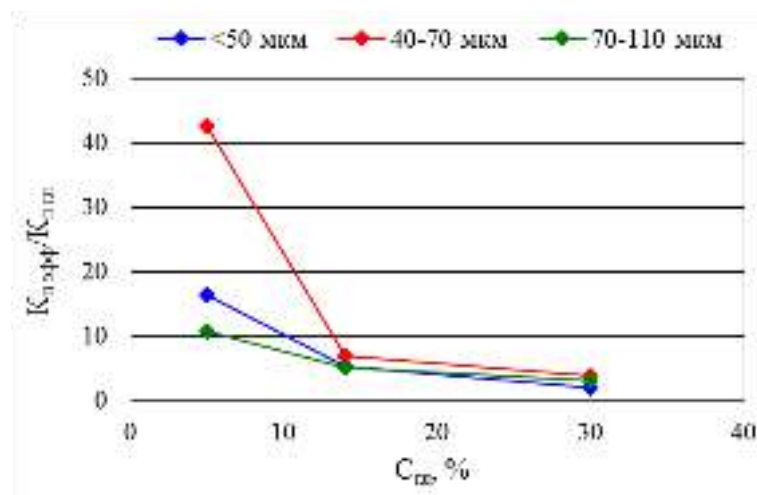


Рисунок 2.17 – Зависимость эффективной ЯМР-пористости и пористости, связанной с глинистой компонентой, от содержания бентонита в её смеси с порошками кварцевых гранул

Среднее время поперечной релаксации существенно уменьшается с увеличением доли бентонита. При этом времена релаксации зависят не только от количества бентонита, но и от диаметра кварцевых гранул (Рисунок 2.18). эта зависимость имеет вид

$$T_2^{LM} = a \frac{r^2}{C_{зг}} + b \quad (16)$$

где  $T_2^{LM}$  – среднее логарифмическое время поперечной релаксации,  $r^2$  – радиус кварцевых гранул,  $C_{гл}$  – содержание бентонита.

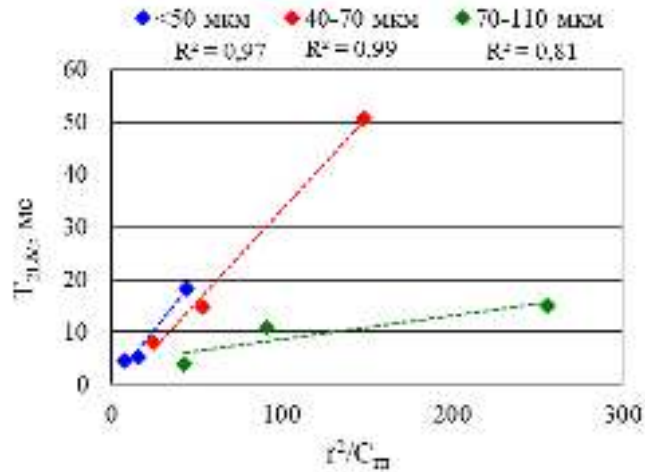


Рисунок 2.18 – Зависимость времени поперечной релаксации смеси порошков кварцевых гранул с бентонитом от их радиуса и содержания бентонита

На графике видно, что  $T_2^{LM}$  линейно увеличивается с ростом отношения  $r^2/C_{гл}$ , то есть с уменьшением содержания бентонита в смеси с порошками кварцевых гранул. Коэффициенты  $a$  и  $b$  в формуле (16) равны 0,40 и 0,43 для кварцевых гранул диаметром <50 мкм, 0,35 и -2,07 для кварцевых гранул диаметром 40-70 мкм и 0,05 и 4,06 для кварцевых гранул диаметром 70-110 мкм.

Анализ данных изменения общей, эффективной и связанной с глинистой компонентой пористости, а также среднего логарифмического времени поперечной релаксации (Таблица 2.4) показывает, что добавление 5% бентонита в порошки кварцевых гранул любого диаметра приводит к существенному уменьшению  $T_2^{LM}$  (~ 10 раз), общая и эффективная пористость также уменьшаются (~ 1,5 раза).

Таблица 2.4 – ЯМР-пористость и время поперечной релаксации смеси порошков кварцевых гранул с бентонитом

Состав образца	$K_{п\text{ общ}}, \%$	$K_{п\text{ эфф}}, \%$	$K_{п\text{ гл}}, \%$	$T_2^{LM}, \text{ мс}$
Порошок с диаметром гранул <50 мкм	38,1	37,9	0,2	167,9
Порошок с диаметром гранул 40-70 мкм	40,1	38,1	1,7	195,9
Порошок с диаметром гранул 70-110 мкм	50,0	48,1	0,8	208,2
<50 мкм+ 5% бентонита	32,3	26,6	1,6	18,3
40-70 мкм+ 5% бентонита	29,8	25,4	0,6	50,8
70-110 мкм+ 5% бентонита	23,7	20,4	1,9	15,0
0-50 мкм+ 30% бентонита	36,8	30,4	14,4	4,5
40-70 мкм+ 30% бентонита	48	37,8	9,6	8,1
70-110 мкм+ 30% бентонита	33,9	30,7	9,8	3,9

При этом увеличение доли бентонита до 30% характеризуется дальнейшим уменьшением  $T_2^{LM}$ . Пористость, связанная с глинистой компонентой, продолжает увеличиваться, при этом увеличиваются и общая и эффективная пористость, что объясняется высокой водоудерживающей способностью бентонита.

### Полученные результаты

Экспериментально установлено, что даже незначительное количество глины существенно влияет на ЯМР-сигнал и результаты его интерпретации: глина в порошках кварцевых гранул закупоривает поровое пространство, приводя к уменьшению эффективной ЯМР-пористости и времени поперечной релаксации. Экспериментально установлена связь времени поперечной релаксации порошков кварцевых гранул с содержанием глины в зависимости от их диаметра.



### 2.2.2. Связь поверхностной релаксивности и диаметра кварцевых гранул при их насыщении и высушивании

Разрешающая способность метода ЯМР-релаксометрии по сравнению с весовым методом при изучении порошков кварцевых гранул определяется из сопоставления коэффициентов водонасыщенности, рассчитанных по данным этих двух методов. По ЯМР-данным текущий коэффициент водонасыщенности ( $K_n^{i(\text{ЯМР})}$ ) определяется как отношение текущей ЯМР-пористости ( $K_n^{i(\text{ЯМР})}$ ) к начальной (при 100% водонасыщении) ( $K_n^{0(\text{ЯМР})}$ ). При этом считается, что коэффициент ЯМР-пористости ( $K_n^{\text{ЯМР}}$ ) при полном водонасыщении составляет 1.

$$K_n^{i(\text{ЯМР})} = \frac{K_n^{i(\text{ЯМР})}}{K_n^{0(\text{ЯМР})}}. \quad (17)$$

По данным весового метода текущий коэффициент водонасыщенности определяется по формуле:

$$K_n = K_n \cdot W_{об} = \left(1 - \frac{\rho_{сух}}{\rho_{пл}}\right) \cdot \rho_{сух} \cdot \frac{m_{нас} - m_{сух}}{m_{сух}}, \quad (18)$$

где  $K_n$  – коэффициент пористости, определенный по формуле (1),  $W_{об}$  – объемная влажность образца,  $\rho_{сух}$ ,  $\rho_{пл}$  – плотность сухого и плавленого кварца,  $m_{нас}$ ,  $m_{сух}$  – масса насыщенного и сухого образца.

Полученное соотношение коэффициентов водонасыщенности, рассчитанных по ЯМР-данным и весовым методом, имеет линейный характер с высоким значением коэффициента корреляции,  $R^2 > 0,95$  (Рисунок 2.19). Такое хорошее согласование ЯМР-данных и данных весового метода показывает, что ЯМР-релаксометрию можно использовать как один из методов изучения связи водонасыщенности кварцевых порошков и их петрофизических параметров и ЯМР-

характеристик: позволяет получать достоверную информацию и по сопоставлению с данными других методов определять дополнительные параметры.

На графиках (Рисунок 2.19) видно, что по ЯМР-данным ( $K_n^{ЯМР}$ ) коэффициент водонасыщенности вычисляется с хорошей точностью, что дает возможность по двум последовательным измерениям определять его текущее значение.

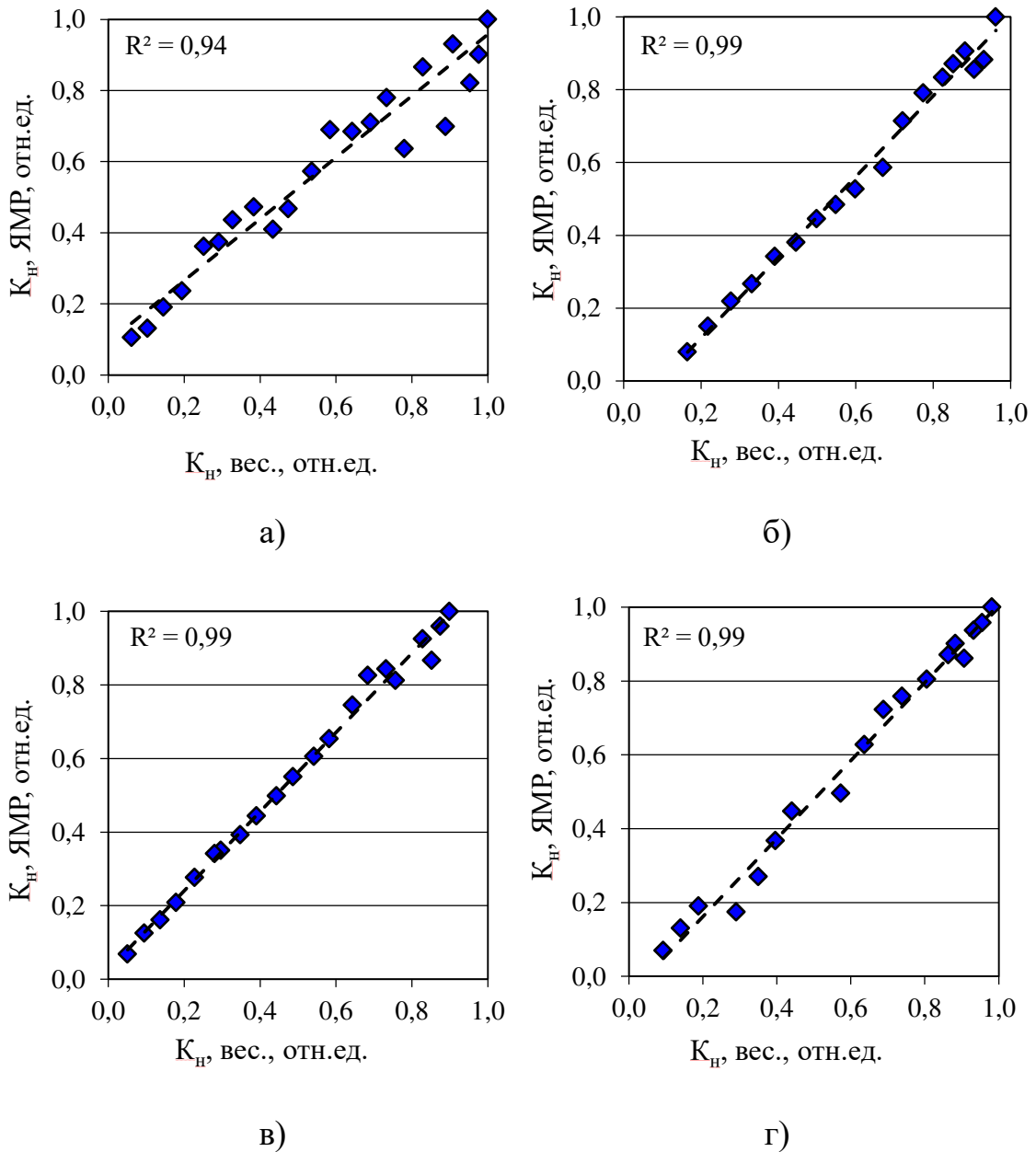


Рисунок 2.19 – Коэффициенты водонасыщенности по результатам измерения ЯМР-методом и весовым методом для порошков кварцевых гранул диаметром до 20 мкм (а), до 50 мкм (б), 40-70 мкм (в) и 70-110 мкм (г)

**Оценка поверхностной релаксивности.** Зная диаметры гранул кварцевых порошков, диаметры образуемых ими пор можно рассчитать. При сферической форме гранул их диаметры  $d_q$  и диаметры сфер  $d_n$ , вписываемых в пустотное пространство, соотносятся как [Mavko, Mukerji, Dvorkin, 2009]:

$$\frac{d_n}{d_q} = 0,15 \div 0,75. \quad (19)$$

Следовательно, зная средний диаметр кварцевых гранул, можно рассчитать наименьший и наибольший возможные диаметры сферических пор. По ЯМР-данным радиусы пор связаны со временем поперечной релаксации выражением:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V},$$

где  $T_2$  – время поперечной релаксации,  $\rho$  – поверхностная релаксивность,  $S$  – площадь поры,  $V$  – объем поры.

Представленная сферическими порами идеализированная модель порового пространства выражается формулой:

$$r = 3T_2 \rho,$$

где  $r$  – радиус поры,  $T_2$  – время поперечной релаксации,  $\rho$  – поверхностная релаксивность. В качестве радиуса поры по ЯМР-данным выбирается радиус, соответствующий максимальной амплитуде в распределении по временам поперечной релаксации. Таким образом, зная диаметры кварцевых гранул, можно оценить поверхностную релаксивность – нижний и верхний пределы ее значений для каждого порошка (Рисунок 2.20). Следует отметить, что реальный диапазон возможных значений поверхностной релаксивности может быть шире, так как диаметры кварцевых гранул в порошках распределены в некотором диапазоне значений.

Достоверность полученных значений поверхностной релаксивности  $\rho$  подтверждается распределением радиусов пор по размерам, полученным по данным методов ЯМР-релаксометрии, капиллярметрии и гранулометрии [Шумская, Глинских, Голиков, 2015].

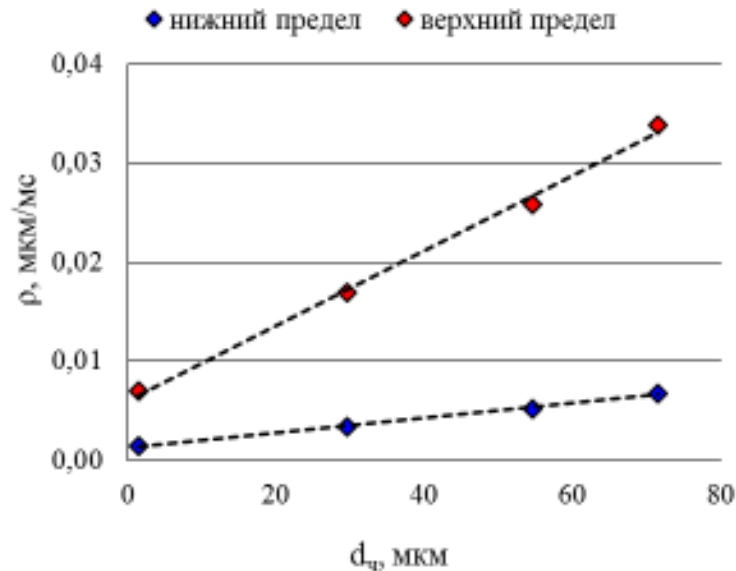


Рисунок 2.20 – Значения поверхностной релаксивности в зависимости от диаметра кварцевых гранул

На графике (Рисунок 2.20) видно, что с увеличением диаметра кварцевых гранул (с уменьшением удельной поверхности) поверхностная релаксивность линейно возрастает. Из анализа полученных значений  $\rho$  (Таблица 2.5) следует, что наименьшая интенсивность релаксационных процессов наблюдается у порошка с самыми мелкими гранулами, что объясняется высокой удельной поверхностью порошка.

Таким образом получают значения поверхностной релаксивности, необходимые при пересчете времен поперечной релаксации в радиусы пор.

В ходе эксперимента также выполняются диэлектрические и ЯМР-измерения при постепенном насыщении водой и последующем высушивании четырех порошков с разными диаметрами кварцевых гранул.

Таблица 2.5 – Нижнее, верхнее и среднее значения поверхностной релаксивности для кварцевых гранул разного диаметра

Диаметр кварцевых гранул, мкм	$\rho_n$ , мкм/мс	$\rho_v$ , мкм/мс	$\rho_{cp}$ , мкм/мс
до 20	0,0014	0,0070	0,0042
до 50	0,0034	0,0169	0,0102
40-70	0,0052	0,0258	0,0155
0-110	0,0068	0,0338	0,0203

**Результаты ЯМР-измерений.** Специалистам известно, что при условии полного насыщения коллектора водой времена поперечной релаксации пропорциональны размеру пор [Pore size ..., 1989; Kenyon, 1992; Аксельрод, 1999; Better pore-size ..., 2002]. Качественным подтверждением прямой зависимости времени релаксации и размера пор является распределение воды в поровом пространстве частично насыщенных пород [Денисенко, 2012]. Для экспериментального подтверждения связи времен поперечной релаксации и размера пор в частично насыщенных образцах выполняются измерения времени поперечной релаксации методом ЯМР-релаксометрии на порошках кварцевых гранул при постепенном насыщении дистиллированной водой и последующем их высушивании. Подготовка образцов описана в публикации [Шумскайте, Бобров, Лапина, 2016]. В результате получено соотношение коэффициентов водонасыщенности, определенных весовым методом ( $K_{н,вес}$ ) и по ЯМР-данным ( $K_{н,ЯМР}$ ), при насыщении и высушивании порошков кварцевых гранул (Рисунок 2.21).

На графиках (Рисунок 2.21) видно, что для кварцевых гранул диаметром до 20 и до 50 мкм наблюдается гистерезис, то есть процессы насыщения и высушивания идут по-разному. Таким образом, при одинаковых значениях коэффициента водонасыщенности, полученных в разных процессах, заполненными оказываются разные по размерам поры. При этом разными оказываются размеры кривизны поверхности капель и разные краевые углы смачивания [Бобров, Кондратьева, Ре-

пин, 2012]. Это и объясняет, по-видимому, причину гистерезиса, наблюдаемого по данным диэлектрической спектроскопии.

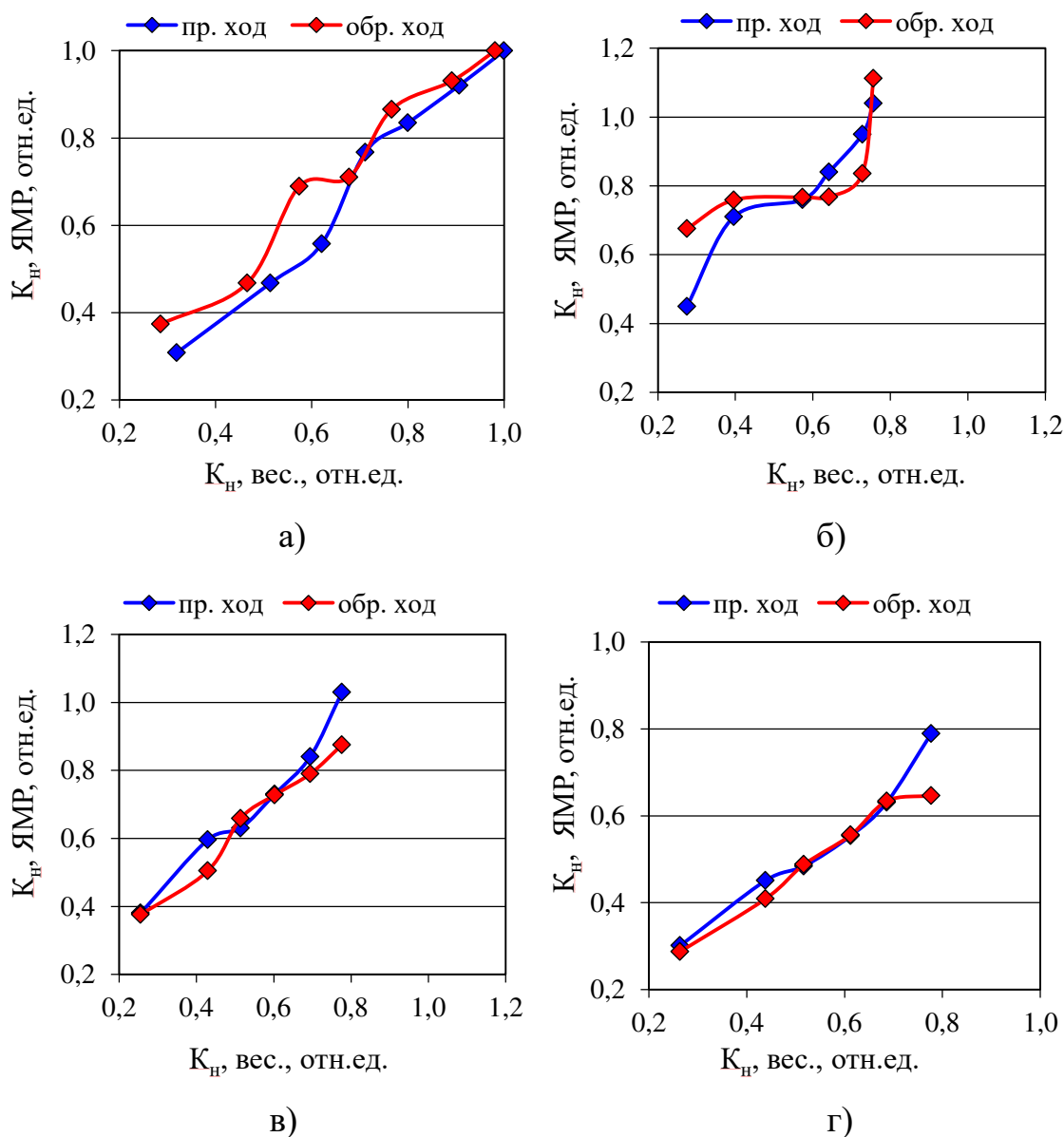


Рисунок 2.21 – Коэффициенты водонасыщенности по результатам измерения весовым методом и по ЯМР-данным для кварцевых гранул диаметром до 20 (а) и до 50 мк (б), в пределах 40-70 мкм (в) и в пределах 70-110 мкм (г) при насыщении (прямой ход) и высушивании (обратный ход)

Анализ результатов измерения (Рисунок 2.22) показывает, что заполнение порового пространства в процессе насыщения начинается с крупных пор, последними заполняются самые мелкие поры. При высушивании процесс идет в том же направлении, то есть сначала вода испаряется из крупных пор, из мелких же пор

вода уходит в последнюю очередь. Это характерно для всех порошков, независимо от диаметра кварцевых гранул [Hysteresis of the NMR..., 2017].

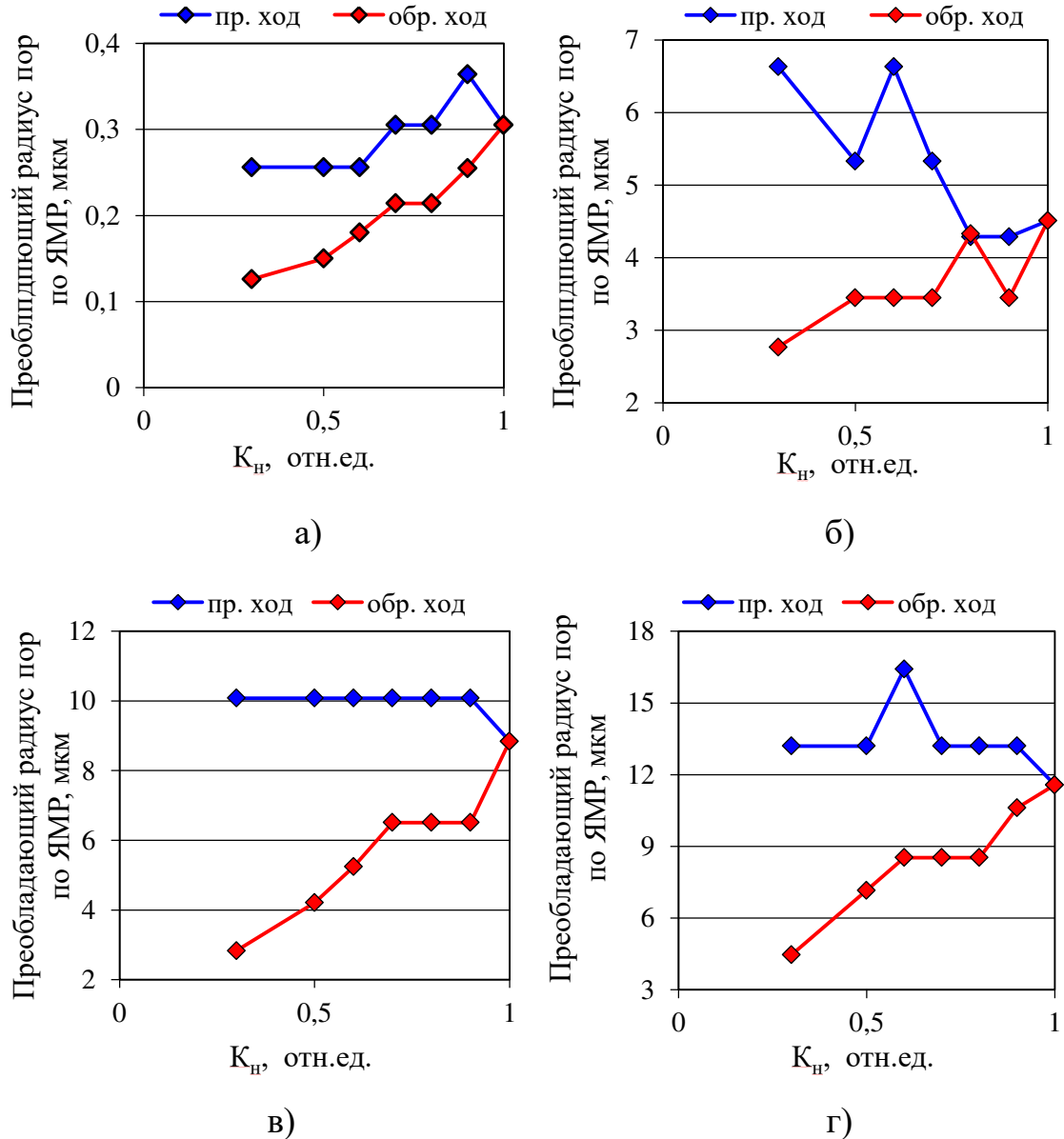


Рисунок 2.22 – Преобладающий размер пор в зависимости от коэффициента водонасыщенности при насыщении (пр. ход) и высушивании (обр. ход) кварцевых гранул диаметром до 20 мкм (а), до 50 мкм (б), в пределах 40-70 мкм (в) и в пределах 70-110 мкм (г)

## Полученные результаты

Экспериментально установлено, что даже незначительное количество глины сопровождается уменьшением эффективной ЯМР-пористости и времени поперечной релаксации. Экспериментально установлена связь времени поперечной релак-

сации порошков кварцевых гранул с содержанием глины в зависимости от их диаметра. Данные метода ЯМР-релаксометрии показывают, что дренаж и фильтрация в исследуемых порошках кварцевых гранул идут в разных направлениях, что отражается на диэлектрических измерениях [Шумская, Бобров, Лапина, 2016].

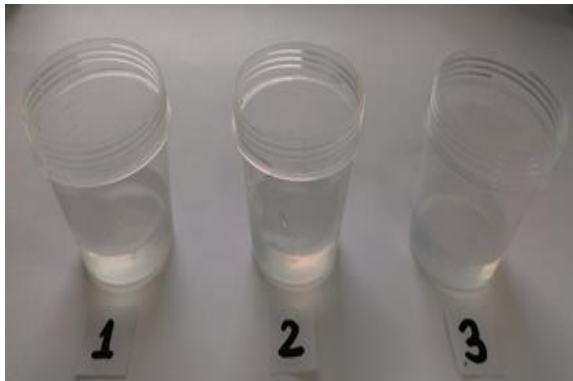
### **2.3. Определение петрофизических параметров грунтовых композитов, кондиционированных криогелями, по ЯМР-данным**

В последнее время проявляется большой интерес к дисперсным системам – криогелям на основе поливинилового спирта (ПВС). Криогель – это бесцветный раствор на основе водорастворимого полимера, который после прохождения цикла замораживания/оттаивания переходит из вязкотекучего в упруго-полимерное состояние, способное к существенным обратимым деформациям. Метод криотропного гелеобразования позволяет преобразовывать имеющиеся материалы и создавать новые. Криогели на основе ПВС образуются в условиях кристаллизации воды при температуре ниже 0°C, они обладают высокой пористостью и механической прочностью, устойчивы до температур 70-80°C. Криогель безопасен как для человека, так и для почвы, он защищает грунт от высыхания и размывов, усиливает рост растений, и они становятся более адаптированными к внешней среде [Алтунина, Манжай, Фуфаева, 2006; Изменение свойств почвы..., 2014].

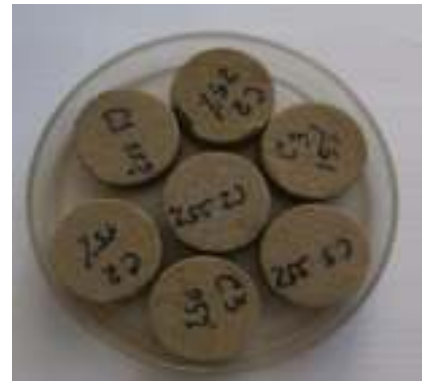
В лабораторных исследованиях используется образец поливинилового спирта со средней молекулярной массой  $MM = 75000$  в концентрации 10% массы. Для получения водного раствора ПВС в концентрации 10% массы берётся 100 г сухого порошка полимера и способом капиллярной фильтрации он пропитывается 900 мл воды. Затем при перемешивании раствор нагревается на водяной бане при температуре 70–90°C до полного растворения полимера. Полученный раствор ПВС охлаждается, взвешивается и доливаются испарившийся растворитель. Полученный раствор ПВС хранится при комнатной температуре в закрытой емкости. Перед использованием полимерного раствора после длительного хранения для



дезагрегации образовавшихся агломератов микрогелей он снова подогревается до температуры примерно 50°C и перемешивается. Для получения системы криогель–песок берётся водный раствор ПВС (10% массы) и смешивается с песком. После цикла замораживания/оттаивания получается криоструктурированная система – грунтовый композит (Рисунок 2.23) [Изменение свойств почвы..., 2014].



а)



б)

Рисунок 2.23 – Внешний вид криогелей (а) и грунтовых композитов, кондиционированных ими (б)

Предполагается использование криогелей для укрепления строительных сооружений в условиях Крайнего Севера с целью предотвращения разрушения конструкций. В результате возникает вопрос распределения криогеля в обрабатываемой среде, для чего необходимо знать физические свойства криогелей и грунтовых композитов на его основе.

### **2.3.1. Изучение ЯМР-характеристик криогелей и кондиционированных ими грунтовых композитов**

Исследуются три криогеля на основе ПВС и 12 образцов грунтовых композитов, кондиционированных 5, 15, 25 и 35% каждого из этих криогелей. Первый гель состоит из 10% раствора ПВС, второй гель – 10% раствор ПВС и борная кислота ( $H_3BO_3$ ) и третий – 10% раствор ПВС и натриевая соль борной кислоты

( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). По ЯМР-данным водородосодержание криогеля 1 составляет 92,2%, криогеля 2 – 88,9% и криогеля 3 – 96,5% (Рисунок 2.24).

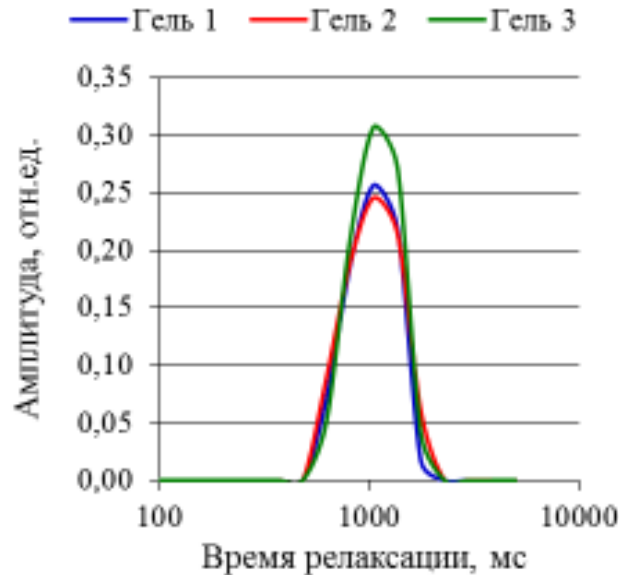
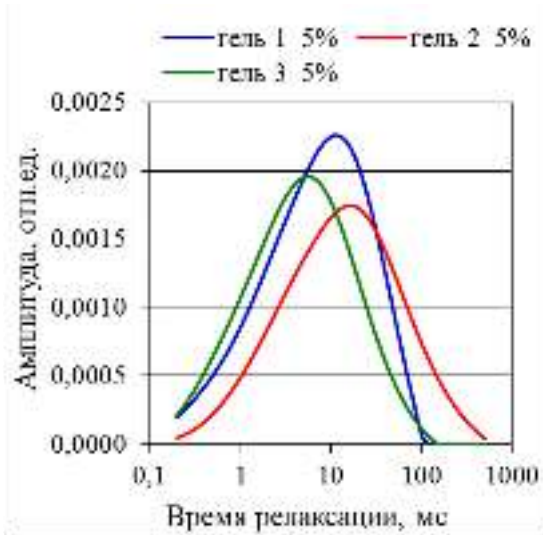


Рисунок 2.24 – Спектр по временам поперечной релаксации криогелей разного состава

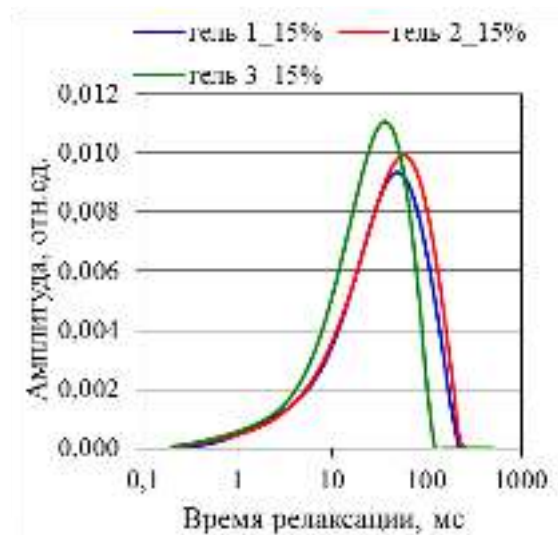
На графиках видно, что спектры по временам поперечной релаксации криогелей незначительно отличаются друг от друга. Среднее логарифмическое время релаксации ( $T_2^{LM}$ ) составляет 712,8 мс для криогеля 1, 905,9 мс для криогеля 2 и 798,1 мс для криогеля 3.

В качестве составляющей грунтового композита используется песок, применяемый для строительства в Ямало-Ненецком автономном округе, с объёмной плотностью 1,66 г/см<sup>3</sup>, минеральной плотностью 2,65 г/см<sup>3</sup> и коэффициентом пористости 37,47%. Песок и криогель смешиваются до получения однородной массы, то есть грунтового композита, и затем проводятся ЯМР-измерения этой смеси в качестве модели пористой среды (Рисунок 2.25).

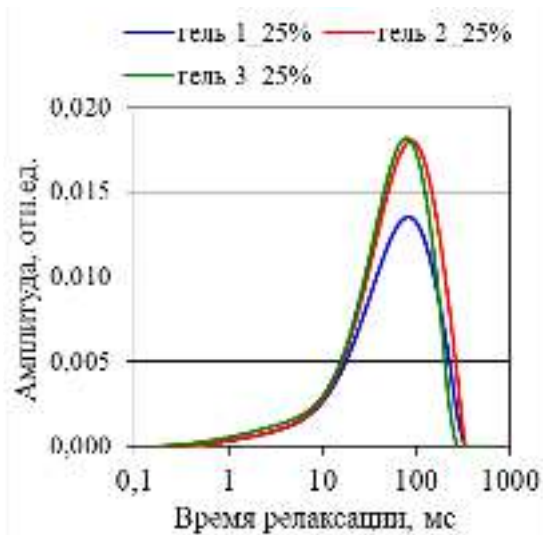
На графиках (Рисунок 2.25) видно, что спектры по временам поперечной релаксации грунтового композита, кондиционированного криогелем 2 лежат (находятся) правее спектров грунтовых композитов с криогелями 1 и 3. Коэффициенты пористости и среднее логарифмическое время релаксации всех грунтовых композитов приведены в Таблице 2.6 [Шумскаяйте, Юнашева, Ельцов, 2016].



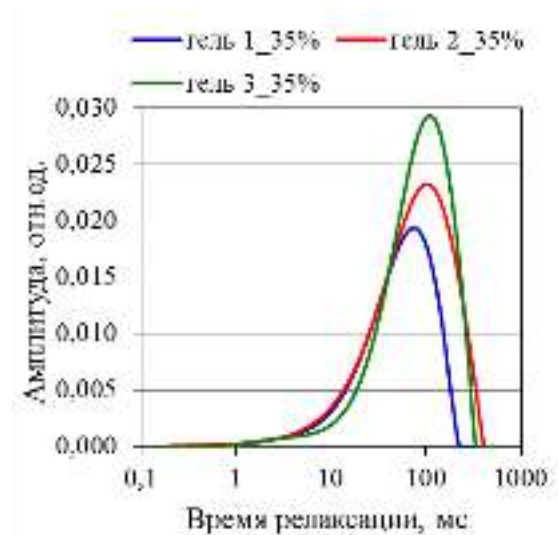
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.25 – Спектры по временам поперечной релаксации грунтовых композитов, кондиционированных 5 (а), 15 (б), 25 (в) и 35% (г) криогеля

Из Таблицы 2.6 видно, что коэффициент пористости увеличивается пропорционально увеличению доли криогеля в составе грунтового композита. Времена поперечной релаксации также увеличиваются, при этом  $T_2^{LM}$  грунтового композита, кондиционированного криогелем 2, больше, чем у грунтовых композитов на основе криогелей 1 и 3. Это указывает на то, что при смешивании песка и криогеля 2 образуются поры большего размера.

Таблица 2.6 – Коэффициенты пористости и среднее логарифмическое время поперечной релаксации грунтовых композитов, кондиционированных криогелями разного состава

Содержание криогеля, %	$K_p$ , %			$T_2^{LM}$ , мс		
	криогель 1	криогель 2	криогель 3	криогель 1	криогель 2	криогель 3
5	4,4	3,6	3,5	6,5	12,3	4,5
15	13,1	13,6	12,6	28,9	31,8	20,6
25	17,9	21,8	19,7	49,2	55,9	45,3
35	21,8	29,0	28,7	46,4	65,4	74,1

Таким образом, исследование криогелей и кондиционированных ими грунтовых композитов показывает, что существует надёжная связь времени поперечной релаксации и водородосодержания с количеством криогеля ( $C_{кр}$ ) в составе исследуемого образца (Рисунок 2.26) [Шумскаяйте, Юнашева, Ельцов, 2016].

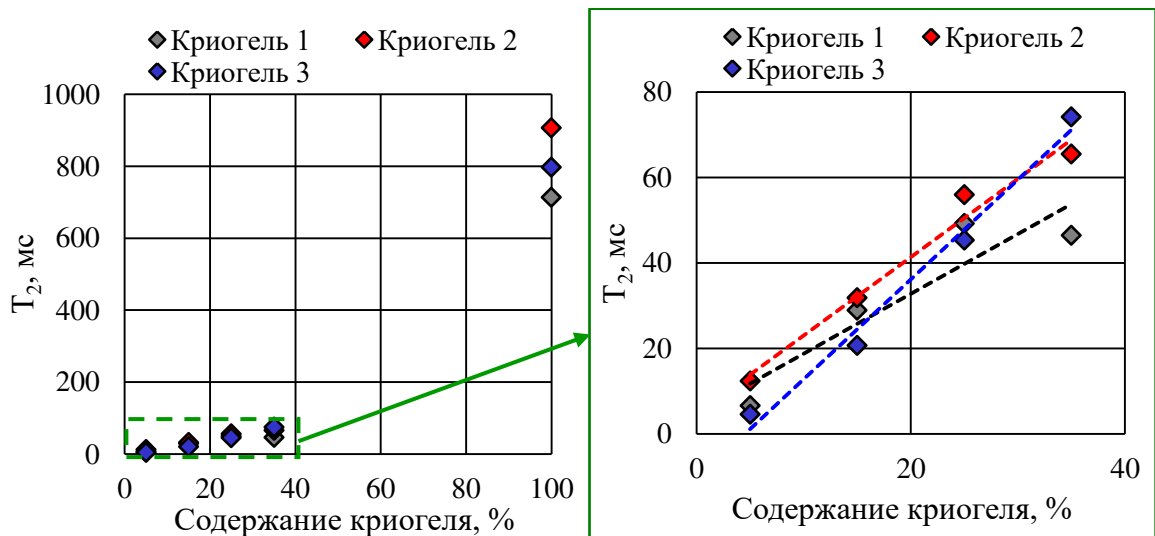


Рисунок 2.26 – Время поперечной релаксации в зависимости от содержания разных криогелей в составе грунтовых композитов

На графиках (Рисунок 2.26) видно, что зависимость является линейной с высоким коэффициентом корреляции. При этом для криогеля 1 эта зависимость имеет вид  $T_2 = 1,40C_{кр} + 4,75$  ( $R^2=0,84$ ), для криогеля 2 –  $T_2 = 1,83C_{кр} + 4,67$  ( $R^2=0,97$ ) и для криогеля 3 –  $T_2 = 2,34C_{кр} - 10,58$  ( $R^2=0,99$ ). Заметно, что наибольшими изменениями в значениях  $T_2$  характеризуются грунтовые композиты на основе криогеля 3,

наименьшими – на основе криогеля 1. Это свидетельствует, что метод ЯМР более чувствителен к вещественному составу криогеля 3, в отличие от криогеля 1 [Electrophysical parameters and..., 2016].

Водородосодержание линейно зависит от содержания криогеля в составе грунтового композита, что позволяет с высокой точностью определять его количество непосредственно после ЯМР-эксперимента, если заранее неизвестен состав исследуемого грунтового композита (Рисунок 2.27).

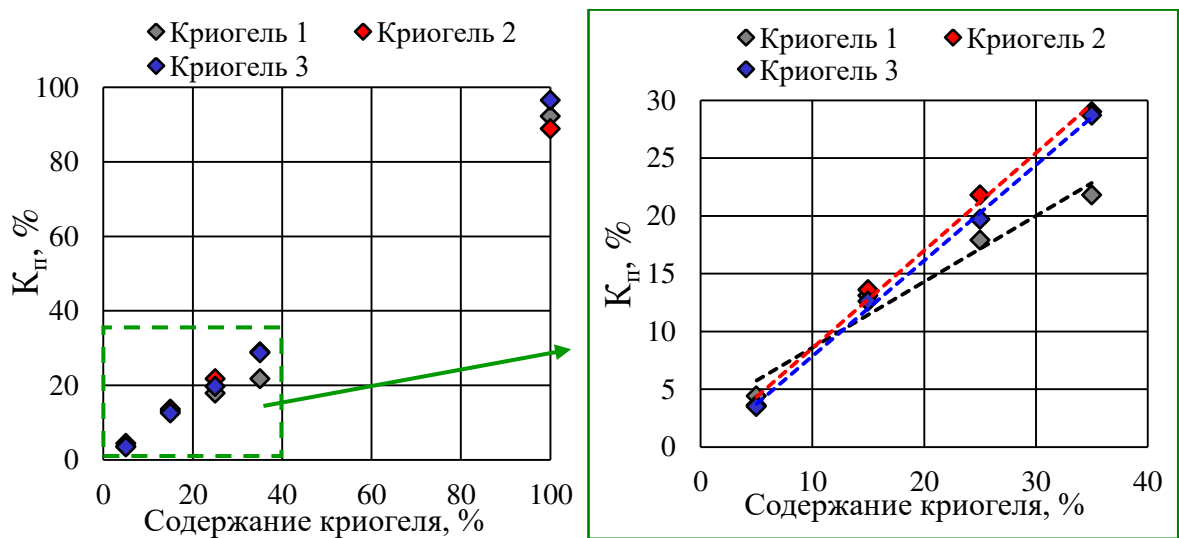


Рисунок 2.27 – Водородосодержание в зависимости от содержания криогелей в составе грунтовых композитов

Зависимости, представленные на графиках (Рисунок 2.27), имеют следующий вид. Для грунтовых композитов на основе криогеля 1  $HI = 0,57C_{кр} + 2,90$  ( $R^2=0,96$ ), на основе криогеля 2 –  $HI = 0,84C_{кр} + 0,12$  ( $R^2=0,99$ ), на основе криогеля 3 –  $HI = 0,83C_{кр} - 0,42$  ( $R^2=1,0$ ). Следовательно, на начальной стадии исследования грунтовых композитов, кондиционированных криогелями, ЯМР-метод дает возможность получать информацию о количестве криогеля в составе грунтового композита и его свойствах.

## Полученные результаты

Экспериментально установлены ЯМР-характеристики трёх криогелей разного состава и грунтовых композитов, кондиционированных 5, 15, 25 и 35% этих криогелей. Показано, что коэффициент пористости и время поперечной релаксации линейно зависят от содержания криогеля в грунтовом композите.

### **2.3.2. Зависимость ЯМР-пористости и распределения времён поперечной релаксации криогелей и грунтовых композитов от температуры при циклическом замораживании/оттаивании**

Предполагается, что грунтовый композит, кондиционированный криогелем в качестве связующего (цементирующего) материала, становится устойчивым к температурным изменениям после нескольких циклов замораживания/оттаивания [Изменение свойств почвы..., 2014]. Чтобы проверить это экспериментально, выполняется четыре цикла измерений ЯМР-сигнала криогелей и кондиционированных ими грунтовых композитов при постепенном замораживании и последующем оттаивании при комнатной температуре. Сначала криогель и 4 кондиционированных им образца грунтового композита (с содержанием криогеля 5, 15, 25 и 35%) помещаются в пластмассовые ёмкости объемом  $20 \text{ см}^3$ , затем эти ёмкости размещаются в пенопластовом контейнере со встроенным датчиком температуры. Контейнер помещается в морозильную камеру и выполняются ЯМР-измерения в диапазоне температуры от  $+25$  до  $-8^\circ\text{C}$  с шагом  $3\text{-}4^\circ\text{C}$ . Затем контейнер извлекается из морозильной камеры и выполняются ЯМР-измерения при естественном оттаивании (в условиях комнатной температуры) образцов грунтовых композитов в диапазоне температур от  $-8$  до  $+25^\circ\text{C}$  с тем же шагом.

По результатам проведённых ЯМР-измерений построены спектры по временам поперечной релаксации при замораживании/оттаивании для чистого криогеля (Рисунок 2.28) и кондиционированного им грунтового композита (Рисунок 2.29).

На примере спектров криогеля 2 при втором замораживании (Рисунок 2.28а) видно, что с понижением температуры время поперечной релаксации постепенно уменьшается, достигая минимального значения при температуре  $-8^{\circ}\text{C}$ . Амплитуда также уменьшается, что свидетельствует об изменении упругих свойств. При втором цикле оттаивания криогеля 2 (Рисунок 2.29б) с увеличением температуры спектры по временам поперечной релаксации смещаются в сторону больших времён поперечной релаксации, амплитуда увеличивается и почти восстанавливается до начальной. Это говорит о том, что оттаивание криогеля сопровождается восстановлением упругих свойств криогеля.

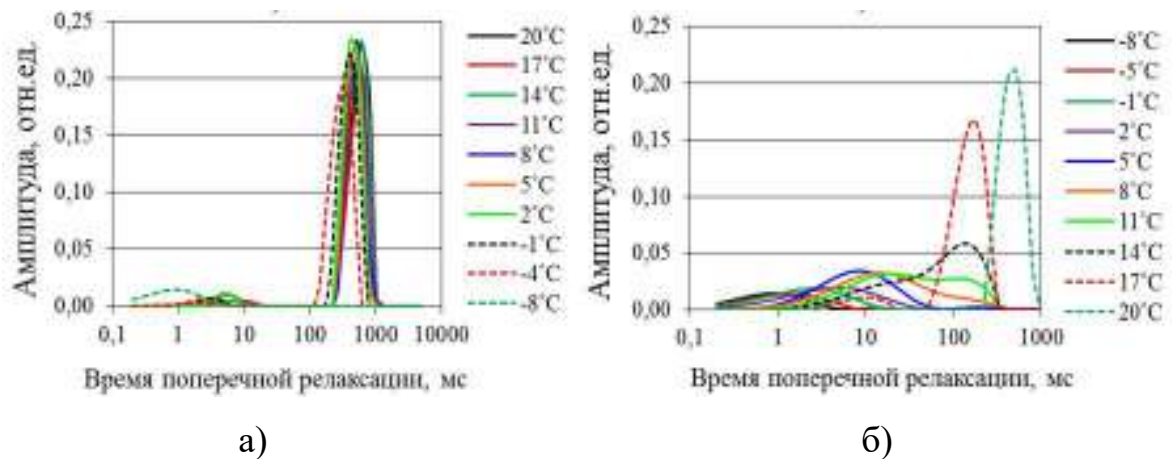


Рисунок 2.28 – Спектры по временам поперечной релаксации криогеля 2 при втором цикле замораживания (а) и оттаивания (б)

На графиках (Рисунок 2.28) видно, что амплитуда спектров по временам поперечной релаксации при оттаивании меньше, чем при замораживании, то есть уже при втором цикле замораживания/оттаивания упругость криогеля восстанавливается не полностью. Для двух других криогелей наблюдается такое же изменение времён поперечной релаксации и амплитуд спектров. При этом последний (4-й) цикл замораживания/оттаивания характеризуется наименьшими значениями времён поперечной релаксации и амплитуд спектров, поскольку часть криогеля переходит в твёрдое состояние и не даёт вклада в сигнал [Electrophysical parameters and..., 2016; Поведение электрофизических параметров..., 2016].



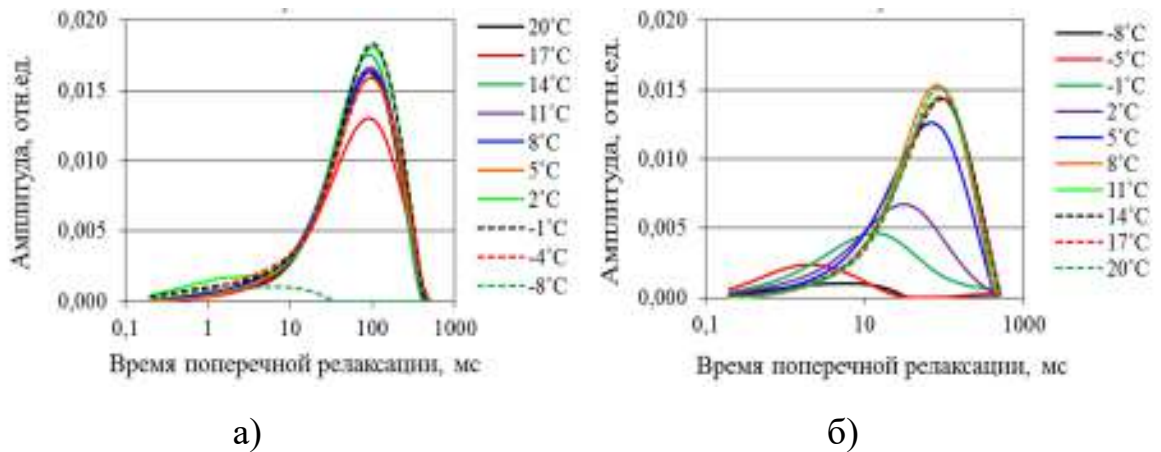


Рисунок 2.29 – Спектры по временам поперечной релаксации грунтового композита, кондиционированного 25% криогеля 2 при втором цикле замораживания (а) и оттаивания (б)

По спектрам времён поперечной релаксации грунтового композита, кондиционированного 25% криогеля 2 (Рисунок 2.29а), видно, что понижение температуры в диапазоне от +20 до -4°C не приводит к изменению времён поперечной релаксации. Меняется только амплитуда, незначительно и неравномерно, то есть грунтовой композит, кондиционированный 25% криогеля 2, оказывается более устойчивым к такому понижению температуры, распределение по временам поперечной релаксации при этом практически не меняется. Однако при оттаивании грунтового композита (Рисунок 2.29б), то есть при повышении температуры, наблюдается ситуация аналогичная с криогелем, но лишь до температуры +8°C. При последующем повышении температуры спектры перестают меняться как по времени поперечной релаксации, так и по амплитуде, что свидетельствует о максимальном восстановлении упругих свойств образца. Подобное изменение времён поперечной релаксации и амплитуды спектров при замораживании/оттаивании характерно и для остальных грунтовых композитов, кондиционированных криогелями 2, 3 в объеме 5, 15 и 35%.

Итак, из анализа результатов измерений ЯМР-сигналов следует, что грунтовые композиты, кондиционированные криогелями на основе ПВС с разным процентным содержанием, более устойчивы к изменению температуры по сравнению с чистыми криогелями. При этом наименьшие значения времён поперечной релаксации и амплитуд спектров наблюдаются при 4-м цикле заморажива-



ния/оттаивания как для криогелей, так и для грунтовых композитов, а их свойства практически не меняются.

**Изменение ЯМР-параметров грунтовых композитов и криогелей при циклическом изменении температуры.** На графиках (Рисунок 2.30), построенных по результатам ЯМР-измерений, видно, что циклическое замораживание криогеля и грунтового композита, кондиционированного им, сопровождается уменьшением  $T_2^{LM}$ , поскольку криогель при замерзании переходит в твёрдое состояние и перестает давать вклад в сигнал. При оттаивании, наоборот, – время релаксации увеличивается.

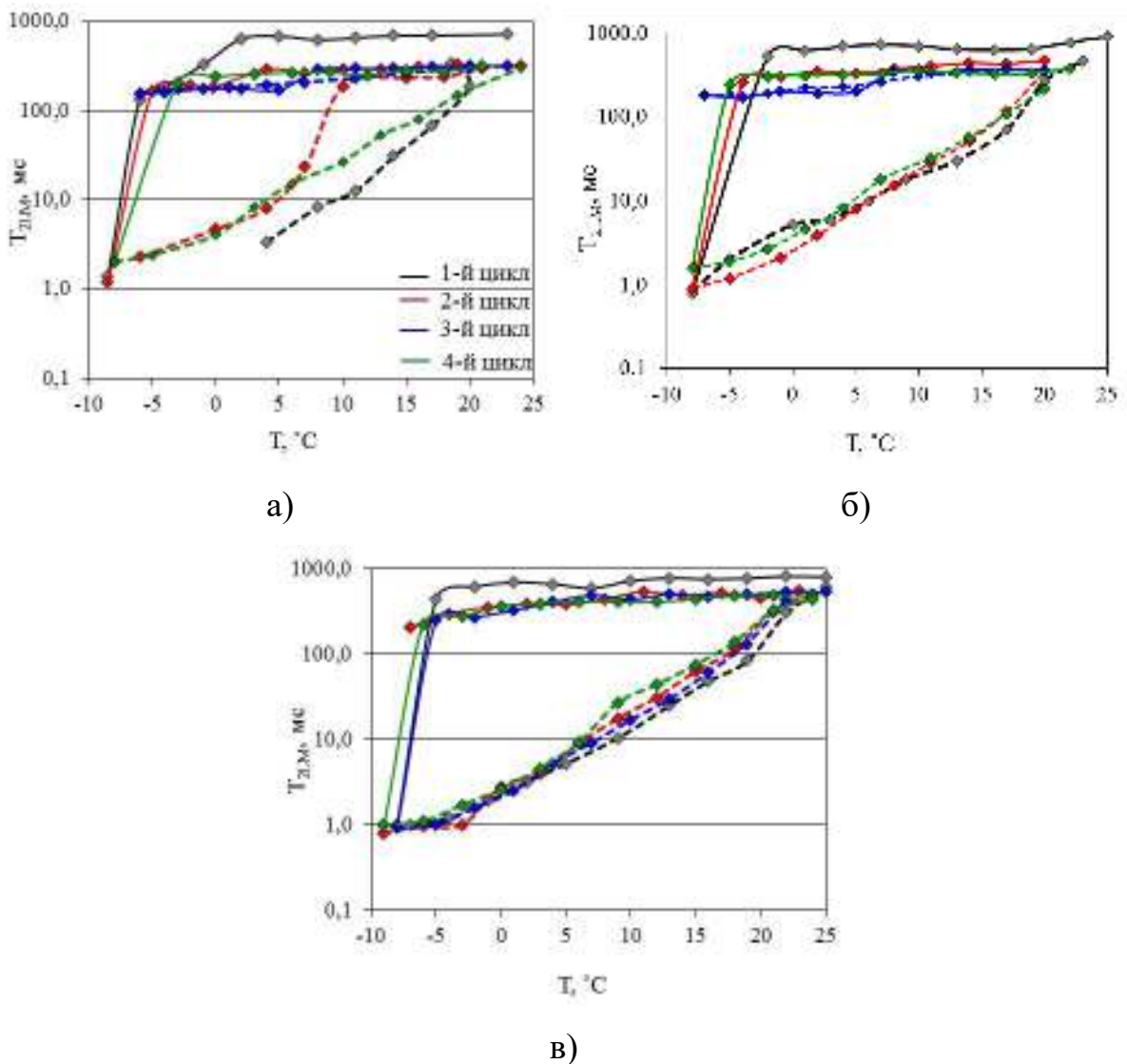


Рисунок 2.30 – Изменение времени поперечной релаксации криогеля 1 (а), 2 (б) и 3(в) в зависимости от температуры при замораживании (—) и оттаивании (---)

На графиках (Рисунок 2.30) видно, что первый цикл замораживания криогелей сопровождается постепенным уменьшением  $T_2^{LM}$  с 712 до 133 мс до температуры  $-6^\circ\text{C}$  для криогеля 1, с 906 до 532 мс до температуры  $-5^\circ\text{C}$  для криогеля 2 и с 797 до 436 мс до температуры  $-2^\circ\text{C}$  для криогеля 3. Затем время поперечной релаксации резко уменьшается до 1 мс для всех криогелей. При первом цикле оттаивания времена релаксации всех криогелей постепенно увеличиваются с повышением температуры. При последующих циклах замораживания/оттаивания криогелей их времена поперечной релаксации ведут себя также. Однако, для криогеля 2 и 3 при третьем цикле замораживания/оттаивания характерно незначительное изменение  $T_2^{LM}$ , как при понижении, так и при повышении температуры. В отличие от других циклов замораживания/оттаивания и поведения криогеля 3 у них не наблюдается резкого уменьшения  $T_2^{LM}$  при минимальной температуре.

Также следует отметить, что каждый последующий цикл замораживания/оттаивания характеризуются меньшими временами поперечной релаксации, чем предыдущий.  $T_2^{LM}$  уменьшается (разница между первым замораживанием и четвёртым оттаиванием) в 2,4 раза для криогеля 1, в 4,3 раза для криогеля 2 и в 1,8 раз для криогеля 3. Это объясняется свойствами криогеля, который при замораживании частично переходит в твёрдое состояние, что подтверждается результатами измерения удельного электрического сопротивления (УЭС) при циклическом изменении температуры (Рисунок 2.31). Все это указывает на то, что криогель 3 более устойчив к температурным изменениям, наименее устойчив – криогель 1.

На Рисунке 3.31 видно, что первый цикл замораживания/оттаивания характеризуется наименьшими значениями УЭС. При последующих циклах УЭС увеличивается в среднем на 500 Ом·м, при 4-м цикле – уменьшается до значений 4500 Ом·м, что на 300 Ом·м меньше, чем при 1-м цикле. Это в очередной раз подтверждает, что при циклическом изменении температуры часть криогеля переходит в твёрдое состояние.

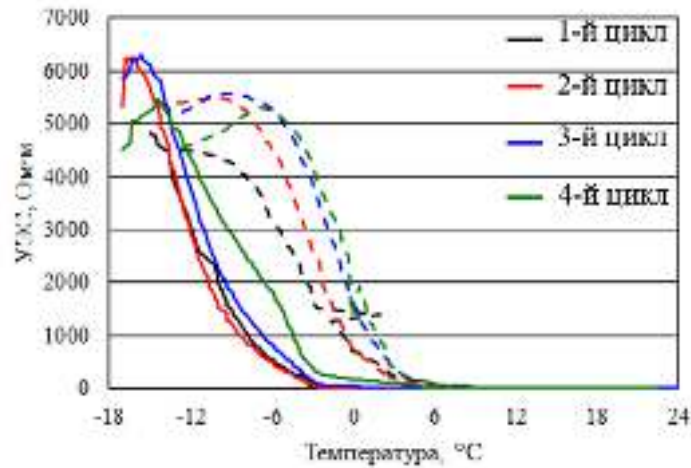
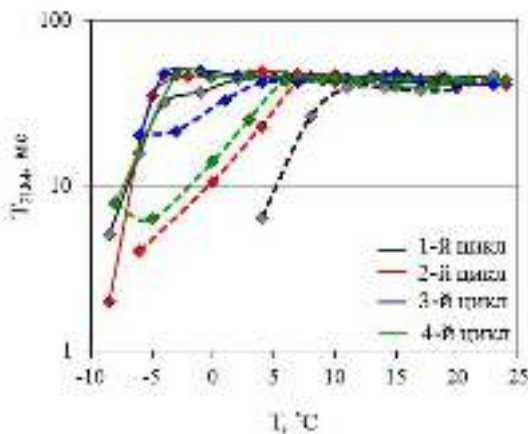
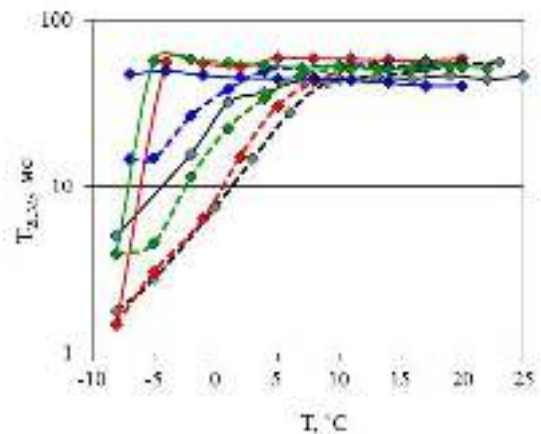


Рисунок 3.31 – Изменение удельного электрического сопротивления криогеля 1 в зависимости от температуры при замораживании (—) и оттаивании (---)

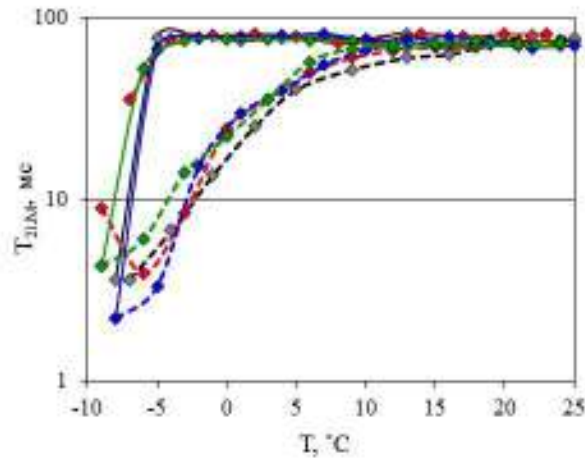
При рассмотрении изменения времени поперечной релаксации грунтовых композитов, кондиционированных 35% криогеля (Рисунок 2.32) также наблюдается уменьшение  $T_2^{LM}$  при замораживании: сначала постепенное при положительных температурах, затем резкое при достижении отрицательных температур. При оттаивании  $T_2^{LM}$  постепенно увеличивается. Но наблюдаются и некоторые отличия. Так, например, при повышении температуры времена релаксации увеличиваются только до 10-12°C, а затем перестают меняться. Уменьшение времени поперечной релаксации между первым замораживанием и четвертым оттаиванием не превышает 1,2 раза. Для грунтовых композитов, кондиционированных 5, 15 и 25% криогеля изменение времени поперечной релаксации аналогично.



а)



б)



в)

Рисунок 2.32 – Изменение времени поперечной релаксации грунтового композита, кондиционированного 35% криогеля 1 (а), 2 (б) и 3(в) в зависимости от температуры при замораживании (—) и оттаивании (---)

Таким образом, экспериментально подтверждено, что грунтовые композиты, кондиционированные криогелем, более устойчивы к изменению температуры по сравнению с чистым криогелем.

На графиках изменения коэффициента пористости ( $K_n$ ) от температуры на примере второго цикла замораживания/оттаивания криогеля 2 и грунтового композита с содержанием этого криогеля 35% (Рисунок 2.33) видно, что при замораживании  $K_n$  начинает уменьшаться только при температуре  $-1$  °C как для чистого криогеля, так и для грунтового композита. При оттаивании же криогеля его коэффициент пористости (в данном случае – водородосодержание) постоянно увеличивается с повышением температуры. Коэффициент пористости грунтового композита увеличивается до температуры  $11$  °C, при дальнейшем увеличении температуры коэффициент пористости не меняется. Таким образом, и по параметру  $K_n$  грунтовый композит оказывается более устойчивым к изменению температуры по сравнению с чистым криогелем.

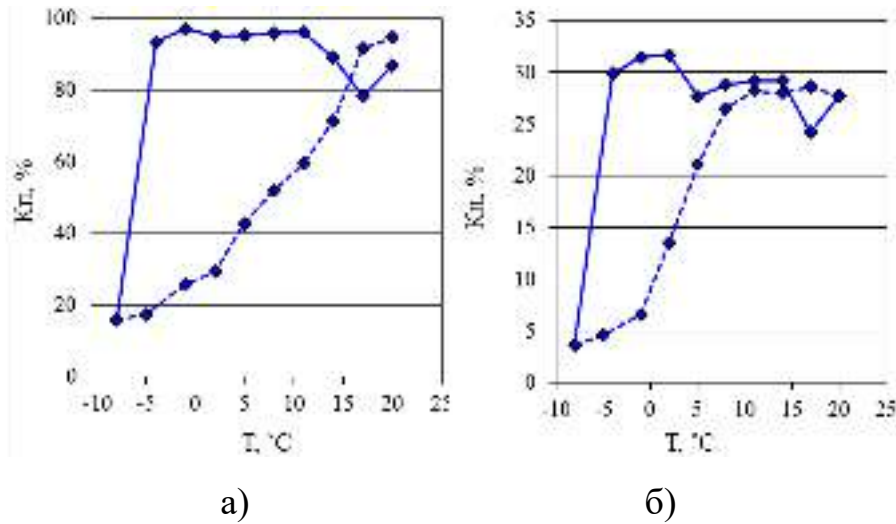


Рисунок 2.33 – Изменение коэффициента пористости криогеля 2 (а) и грунтового композита, кондиционированного 35% криогеля 2 (б), в зависимости от температуры при замораживании (—) и оттаивании (---)

Следует отметить, что значения коэффициента пористости чистого криогеля меняются от цикла к циклу незначительно, достигая при максимальной положительной температуре значений 90-95% и при максимальной отрицательной – 15-20%. Коэффициент пористости грунтовых композитов от цикла к циклу уменьшается как при положительных, так и при отрицательных температурах.

### Полученные результаты

Анализ зависимости времени поперечной релаксации и коэффициента пористости от температуры показывает, что по времени поперечной релаксации грунтовый композит оказывается более устойчивым к изменению температуры по сравнению с криогелем. Изменение коэффициента пористости при понижении/повышении температуры аналогично как для криогеля, так и для грунтового композита.

### Глава 3

## ТИПИЗАЦИЯ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ

Знание реологических свойств нефти и других нефтесодержащих флюидов на начальной стадии разведки очень важно в нефтедобывающей индустрии, так как по этим свойствам определяется продуктивность пласта. ЯМР-метод позволяет оценивать вязкость нефти непосредственно при скважинных исследованиях по данным о характерных временах продольной ( $T_1$ ) и поперечной ( $T_2$ ) релаксации [Relation and correlation between NMR..., 2015]. В последнее время актуальным вопросом остается эффективная разработка месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти высокой вязкости, поэтому ЯМР-исследования в данном направлении ведутся интенсивно [Результаты изучения вязкости..., 2015; NMR-based method..., 2016; High- and low-field NMR..., 2016].

Определение ЯМР-характеристик разных пластовых флюидов основано на сопоставлении их коэффициентов диффузии и разном распределении времён поперечной релаксации воды, нефти и газа в зависимости от РТ-условий [Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002]. И поскольку ЯМР-характеристики пластовых флюидов различны (Таблица 3.1), это позволяет типизировать углеводороды, нефтесодержащие флюиды и жидкости, выносимые из скважин, а также определять их фракционный, микрокомпонентный и ионно-солевой состав по времени поперечной релаксации.

Как видно из Таблицы 3.1, времена поперечной релаксации и коэффициенты диффузии разных флюидов могут отличаться на порядок, что позволяет определять тип флюида и разделять их между собой.

Экспериментами Коатеса с коллегами установлено, что время поперечной релаксации нефти представлено не одним пиком, а распределением времён поперечной релаксации и зависит от вязкости. С увеличением вязкости протоны водорода становятся менее подвижными, при этом релаксируют значительно быстрее и, следовательно, времена поперечной релаксации становятся короче.

Таблица 3.1 – ЯМР-характеристики пластовых флюидов в поровой среде

Флюид	Время поперечной релаксации ( $T_2$ ), мс	Коэффициент диффузии ( $D \times 10^{-5}$ ), $\text{см}^2/\text{с}$	Водородный индекс (HI)
Газ	~40	~85	~0,4
Нефть	~450	~8	~1
Фильтрат РНО	~800	~2	~1
Пластовая вода	0,6-350	~7,5	1

Обычно более вязкие нефти имеют более широкие спектры распределения времён поперечной релаксации, что связано с различной подвижностью протонов в компонентах более вязкой нефти, которая, как правило, содержит значительное число углеводородов. Жидкие углеводороды отличаются от воды по положению в поровом пространстве, они также отличаются друг от друга и от воды по величине коэффициента вязкости и коэффициента диффузии (Рисунок 3.1).

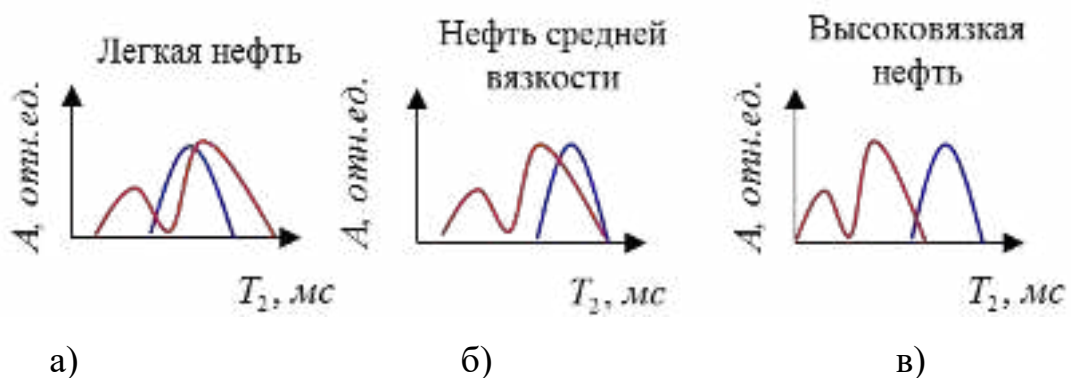


Рисунок 3.1 – Положение и ширина спектра времён поперечной релаксации нефти разной вязкости (—) и воды (—) [Коатес, Праммер, Хиао, 2001]

На графиках (Рисунок 3.1) видно, что спектры по временам поперечной релаксации легкой нефти и нефти средней вязкости перекрываются со спектрами воды, причем чем меньше вязкость нефти, тем больше область перекрытия двух спектров. В связи с этим возникают трудности при изучении водонефтяных смесей как в объеме, так и в поровом пространстве. Спектры по временам поперечной релаксации высоковязкой нефти лежат левее спектра воды, что дает возможность легко разделять тяжелые нефти и воду. Но несмотря на изменчивость ЯМР-

характеристик, сигналы от разных типов флюидов часто можно спрогнозировать или определить при наличии данных лабораторных измерений.

### **3.1. Разделение техногенной, пластовой и конденсационной воды по ЯМР-данным**

Для определения физико-химических свойств жидкостей, выносимых из скважин, на ЯМР-релаксомере «МСТ-05» выполнены измерения ЯМР-характеристик более 100 проб пластовых флюидов: жидкостей из скважин нефтегазовых месторождений Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) и нефтедержащих флюидов с нефтегазовых месторождений Западной Сибири, в том числе нефти, конденсата и его фракций, выкипающих при температуре до и после 200°С [Лабораторное изучение жидкостей..., 2017].

Из анализа результатов измерения жидкостей, выносимых из скважин, следует, что они существенно отличаются по временам поперечной релаксации и имеют контрастные физико-химические характеристики (Таблица 3.2). Параметры этих жидкостей (минерализация, концентрация ионов химических элементов, изотопные соотношения углерода) также существенно различаются. В целом, с увеличением кислотности в пробах растёт содержание кальция, но снижается концентрация натрия. Значительны колебания и в содержании макро- и микрокомпонентов. [Абукова, Абрамова, Варягова, 2015].



Таблица 3.2 – Физико-химические параметры и концентрация элементов в пробах жидкостей (данные С.Ф. Нечепуренко, ООО «Газпром добыча Надым») и время поперечной релаксации каждой пробы

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$T_2, \text{ мс}$	307,0	522,3	151,2	492,4	652,0	1877,0	2027,0	33,3	554,1	307,0	388,8	74,4	1922,0	1922,0	1591,0	183,4	165,9	1856,0	49,8	789,1
$\delta^{13}\text{C}, \text{ ‰}$	10,0	-21,0	-14,0	5,0	9,0	4,0	-10,0	-2,0	-12,0	4,0	7,0	-15,0	-18,0	-20,0	13,0	-1,0	5,0	-16,0	7,0	-10,0
$\text{pH}$	6,5	7,2	5,8	6,0	6,7	7,2	7,1	5,4	6,9	6,3	6,6	6,3	6,4	7,5	7,3	5,3	6,3	6,6	5,9	6,8
$Eh$	154,0	305,0	290,0	316,0	307,0	332,0	78,0	310,0	168,0	280,0	274,0	304,0	397,0	394,0	290,0	308,0	248,0	364,0	284,0	195,0
$X, \text{ мСм/см}$	7,8	22,0	2,1	1,8	0,6	26,0	0,4	37,0	4,1	47,0	26,0	12,0	0,02	0,1	26,0	24,0	29,0	0,2	46,0	0,8
$\text{Cl}, \text{ мг/л}$	4000	9300	730	570	220	21000	160	17000	1800	17000	19000	7500	1	17	17000	10000	13000	21	27000	350
$\text{PO}_4, \text{ мг/л}$	0,5	0,6	0,3	1,3	4,2	0,4	130,0	6,9	30,0	1,1	5,5	18,0	0,7	0,67	0,6	0,8	0,8	0,4	1,5	1,0
$\text{SiO}_2, \text{ мг/л}$	24,0	11,0	7,1	14,0	11,0	9,6	810,0	7,5	54,0	29,0	11,0	17,0	1,7	2,0	9,6	13,0	26,0	0,4	46,0	4,6
$\text{Ca}, \text{ мг/л}$	1200,0	3700,0	200,0	190,0	38,0	180,0	1,7	5300,0	460,0	7900,0	350,0	1500,0	0,5	13,0	240,0	3370,0	4500,0	9,3	7100,0	34,0
$\text{Mg}, \text{ мг/л}$	23,0	18,0	5,1	8,0	5,7	67,0	0,2	61,0	8,0	45,0	95,0	27,0	0,2	4,0	84,0	47,0	60,0	1,9	120,0	4,5
$\text{K}, \text{ мг/л}$	45,0	60,0	7,5	6,6	4,8	35,0	1,2	47,0	7,7	109,0	33,0	9,7	0,4	1,6	28,0	24,0	30,0	0,22	76,0	1,5
$\text{Na}, \text{ мг/л}$	230,0	270,0	45,0	70,0	47,0	4040,0	11,0	590,0	42,0	530,0	3810,0	340,0	2,1	3,6	4010,0	680,0	470,0	1,7	1100,0	66,0
$\text{Li}, \text{ мг/л}$	28,0	4,1	0,8	0,3	0,2	0,3	37,0	57,0	67,0	1,5	7,4	7,0	0,0	0,0	0,5	0,09	0,1	0,01	1,1	0,4
$\text{Fe}, \text{ мг/л}$	8,0	13,0	17,0	0,3	0,05	0,1	2,2	280,0	12,0	42,0	0,8	61,0	0,1	0,1	0,1	44,0	74,0	0,1	49,0	11,0

Продолжение таблицы 3.2

	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	<i>19</i>	<i>20</i>
<i>Al, мг/л</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,04
<i>Mn, мг/л</i>	4,0	2,6	7,2	1,8	0,7	0,9	0,01	31,0	1,3	3,4	2,7	14,0	0,01	0,02	1,3	6,3	6,6	0,3	27,0	1,0
<i>Ba, мг/л</i>	1,8	0,9	0,3	0,3	0,1	8,5	0,03	3,9	1,1	6,0	3,4	1,1	0,0	0,04	7,4	3,6	4,4	0,1	6,0	0,08
<i>Sr, мг/л</i>	6,4	7,0	0,7	1,0	0,3	27,0	0,007	20,0	1,4	22,0	15,0	6,3	0,0	0,1	28,0	21,0	25,0	0,1	38,0	0,2
<i>Zn, мг/л</i>	0,05	0,01	25,0	0,06	0,09	0,02	0,1	0,5	0,02	0,07	0,01	0,02	0,6	0,007	0,004	0,2	0,03	0,008	0,2	0,01
<i>Cu, мг/л</i>	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,001	0,01	0,03	0,02	0,02	1,2	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02
<i>Pb, мг/л</i>	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,50	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
<i>Co, мг/л</i>	0,009	0,004	0,022	<0,002	0,003	0,013	<0,002	0,017	0,008	0,036	0,015	0,025	0,000	0,000	0,011	0,016	<0,002	<0,002	0,096	<0,002
<i>Ni, мг/л</i>	0,07	0,01	0,2	0,01	0,01	0,03	0,05	0,1	0,05	0,08	0,06	0,3	0,01	0,01	0,03	0,03	0,0	0,01	0,5	0,02
<i>As, мг/л</i>	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,7	0,6
<i>Mo, мг/л</i>	0,02	0,1	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,1	0,05	0,07	0,05	<0,02	<0,02	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
<i>B, мг/л</i>	0,4	0,2	0,05	0,1	0,1	9,4	1,1	0,7	0,3	0,7	8,6	0,4	0,02	0,06	8,5	1,8	0,7	0,02	1,6	0,06

Расширенный лабораторный гидрохимический анализ проб [по данным зав. лаб. геоэлектрохимии ИНГГ СО РАН С.Б. Бортниковой] включает измерение значений водородного показателя, окислительно-восстановительного потенциала, электропроводности, содержания хлоридов, основных катионов и микроэлементов. Содержание хлорид-ионов определяется потенциометрическим методом на портативном иономере ЭКСПЕРТ-001-3.0.4 (Эконикс-Эксперт) с помощью ион-селективного электрода ЭЛИТ-261Cl. Катионы и микроэлементы определяются методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре OPTIMA-2000-DV (Perkin Elmer). Долевое соотношение разных типов вод в изучаемых жидкостях рассчитывается по стандартной методике, предложенной Институтом проблем нефти и газа (ИПНГ РАН) для геолого-технических условий рассматриваемых месторождений.

### **3.1.1. Анализ ЯМР-характеристик жидкостей, выносимых из скважин**

Для определения ЯМР-характеристик жидкостей, выносимых из скважин месторождений ЯНАО, совместно с физико-химическим анализом (Таблица 3.2) используется лабораторный метод ЯМР-релаксометрии. Основной ионный состав, содержание микроэлементов тип (конденсационная, пластовая и техногенная вода), содержание каждого типа воды в каждой пробе определяется по результатам гидрохимического анализа 20 проб [данные С.Б. Бортниковой] (Таблица 3.3).

По данным гидрохимического анализа техногенная вода характеризуется повышенным содержанием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , конденсационная отличается повышенной кислотностью и наиболее облегчённым составом изотопов углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ , ‰), пластовая же вода характеризуется наиболее тяжёлым углеродным составом, высокой электропроводностью и повышенным содержанием ионов  $\text{Na}^+$ .

По полученным спектрам по временам поперечной релаксации жидкости, выносимые из скважин, разделяются на три типа. Первый тип с короткими временами поперечной релаксации (<500 мс) – техногенная вода (Рисунок 3.2), второй

– пластовая вода с временами поперечной релаксации 350-1500 мс и третий – конденсационная вода с наибольшими временами поперечной релаксации (~2000-2500 мс). Водородосодержание всех проб составляет в среднем 93-99%, ширина спектров и их амплитуда существенно отличаются друг от друга и от дистиллированной воды [Лабораторное изучение жидкостей..., 2017].

Таблица 3.3 – Разделение жидкостей в пробах по долевым соотношению разных типов (по данным «ГазпромдобычаНадым»)

<i>№ пробы</i>	<i>Доля конд. Воды</i>	<i>Доля пласт. воды</i>	<i>Доля техн. воды</i>
<b>1</b>	86,1	0	13,9
<b>2</b>	64,2	0	35,8
<b>3</b>	98,1	0	2,9
<b>4</b>	97,5	0	2,5
<b>5</b>	99,0	0	1,0
<b>6</b>	18,6	81,4	0
<b>7</b>	98,6	0	1,4
<b>8</b>	0	16,6	83,4
<b>9</b>	88,6	0	11,4
<b>10</b>	0	0	<b>100,0</b>
<b>11</b>	0	<b>100,0</b>	0
<b>12</b>	80,0	0	20,0
<b>13</b>	<b>100,0</b>	0	0
<b>14</b>	<b>100,0</b>	0	0
<b>15</b>	2,9	91,7	0
<b>16</b>	60,5	0	39,5
<b>17</b>	53,1	0	46,9
<b>18</b>	<b>100,0</b>	0	0
<b>19</b>	0	8,6	91,5
<b>20</b>	98,7	0	1,4

По данным гидрохимического анализа к техногенной воде (её содержание в пробе >80%) относятся жидкости в пробах 8 (83,4% техногенной воды), 10 (100% техногенной воды) и 19 (91,5 % техногенной воды). Эти три жидкости по спектрам времён поперечной релаксации также относятся к техногенной воде (Рисунок 3.2, Таблица 3.3). На графике присутствуют и другие спектры жидкостей с короткими временами поперечной релаксации других проб, по которым они относятся также к техногенной воде, но по гидрохимическим данным – нет. Это пробы под номерами 1, 3, 12, 16, 17, которые относятся к смешанному типу – конденса-

ционно-техногенной воде (Таблица 3.3) [Лабораторное изучение жидкостей..., 2017].

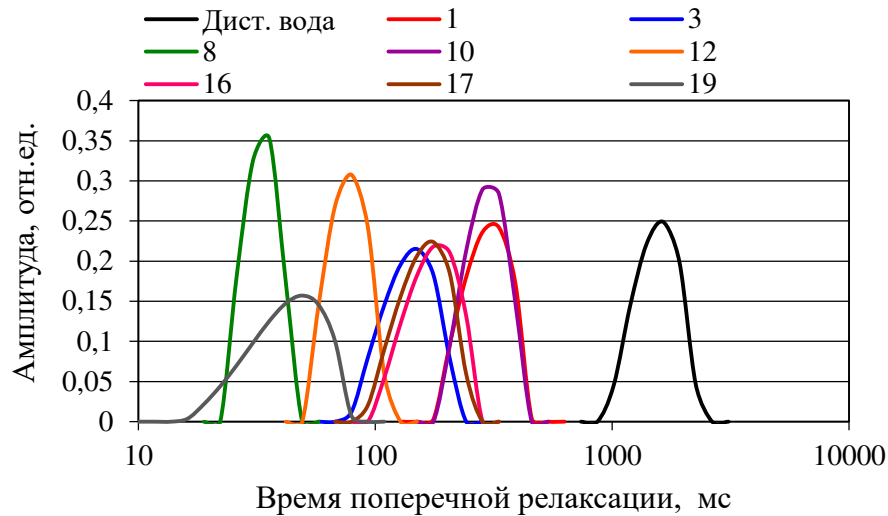


Рисунок 3.2 – Спектры по временам поперечной релаксации жидкостей первого типа (техногенной воды) и, для сравнения, дистиллированной воды

Исследование ЯМР-методом показывает, что времена поперечной релаксации зависят от концентрации ( $C$ ) ионов железа и кальция, которые по результатам гидрохимического анализа являются индикаторами техногенной воды (Рисунок 3.3).

На графиках видно, что с увеличением концентрации ионов железа и кальция время поперечной релаксации уменьшается по степенному закону. Зависимость времени поперечной релаксации от содержания железа –  $T_2 = 645,5 C_{Fe}^{-0,36}$  ( $R^2=0,69$ ), от содержания кальция –  $T_2 = 3003,24 C_{Ca}^{-0,35}$  ( $R^2=0,60$ ).

Таким образом, гидрохимический признак техногенной воды – повышенное содержание ионов  $Fe^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  – проявляет себя и в ЯМР-параметрах значительным уменьшением времён поперечной релаксации из-за наличия парамагнитных ионов [Лабораторное изучение жидкостей..., 2017].

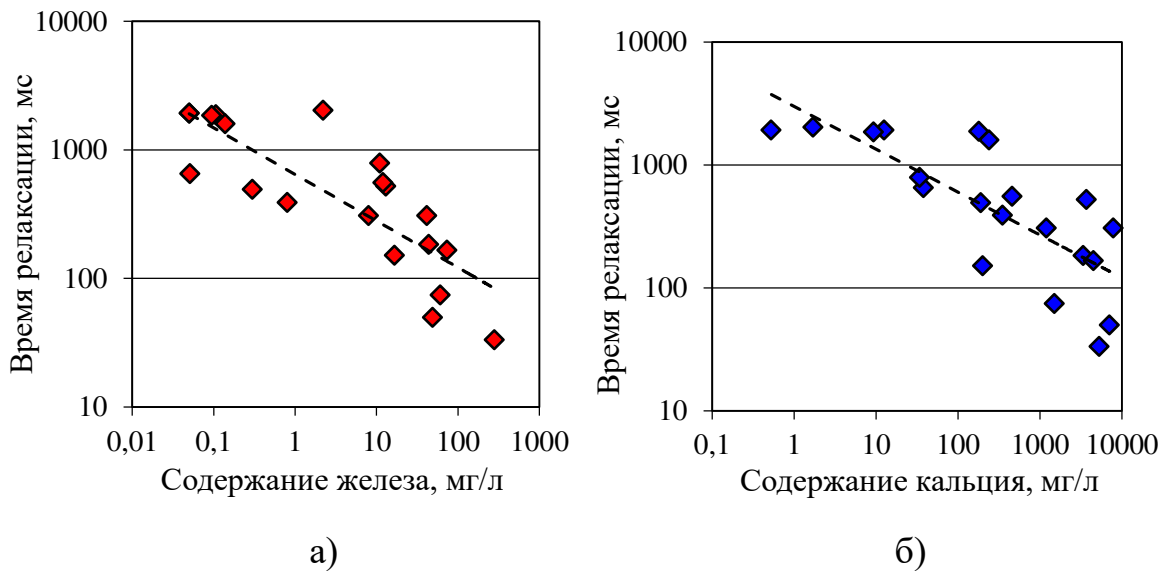


Рисунок 3.3 – Зависимость времени поперечной релаксации от содержания железа (а) и кальция (б) в пробах жидкостей

Второй тип жидкости в пробах – пластовая вода с минерализацией 17-20 г/л, характеризующаяся по данным гидрохимического анализа повышенным содержанием ионов  $\text{Na}^+$ . Времена поперечной релаксации пластовой воды составляют 350-1500 мс (Рисунок 3.4).

По гидрохимическим данным к пластовой воде (содержание воды в пробе >80%) относятся пробы 6 (81,4%), 11 (100%) и 15 (91,7%). На спектрах по временам поперечной релаксации (Рисунок 3.4) присутствует только проба 11. Оставшиеся на графике спектры проб 2, 4, 5, 9 и 20 по данным гидрохимического анализа относятся к смешанному типу – конденсационно-техногенной воде с разным содержанием этих типов воды (Таблица 3.3). Пробы 6 и 15 по спектрам времён поперечной релаксации относятся к конденсационной воде (Рисунок 3.4).

Поскольку спектры по временам поперечной релаксации конденсационных и пластовых вод могут перекрываться, эти два типа жидкостей, выносимых из скважин, трудно разделить.

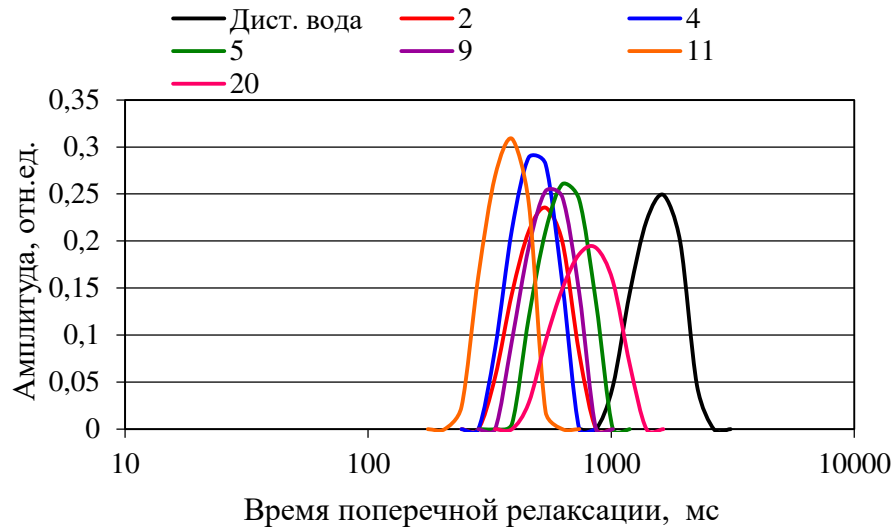


Рисунок 3.4 – Спектры по временам поперечной релаксации жидкостей второго типа (пластовой воды) и, для сравнения, дистиллированной воды

Это подтверждает влияние минерализации на значения времени поперечной релаксации и объясняет смещение спектров пластовой воды влево относительно спектров дистиллированной и конденсационной вод [Коатес, Праммер, Хиао, 2001; Джафаров, Сынгаевский, Хафизов, 2002].

Поскольку спектры по временам поперечной релаксации конденсационных и пластовых вод перекрываются, бывает трудно разделить эти два типа жидкостей, выносимых из скважин. Это связано с тем, что жидкости в этих пробах существенно отличаются только по концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ , которые не оказывают влияния на ЯМР-сигнал.

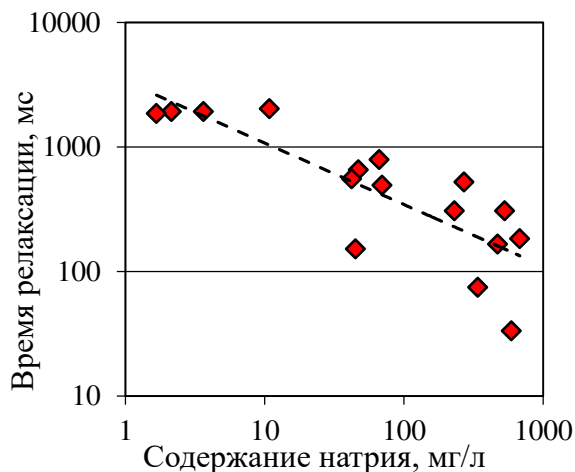


Рисунок 3.5 – Зависимость времени поперечной релаксации от содержания натрия в пробах жидкости

Конденсационная вода (близкая по составу к дистиллированной воде), по данным гидрохимического анализа, характеризуется повышенной концентрацией ионов  $Ba^{2+}$  и  $K^+$ . По ЯМР-данным для этого типа жидкости характерны времена поперечной релаксации  $\sim 2000-2500$  мс (Рисунок 3.6).

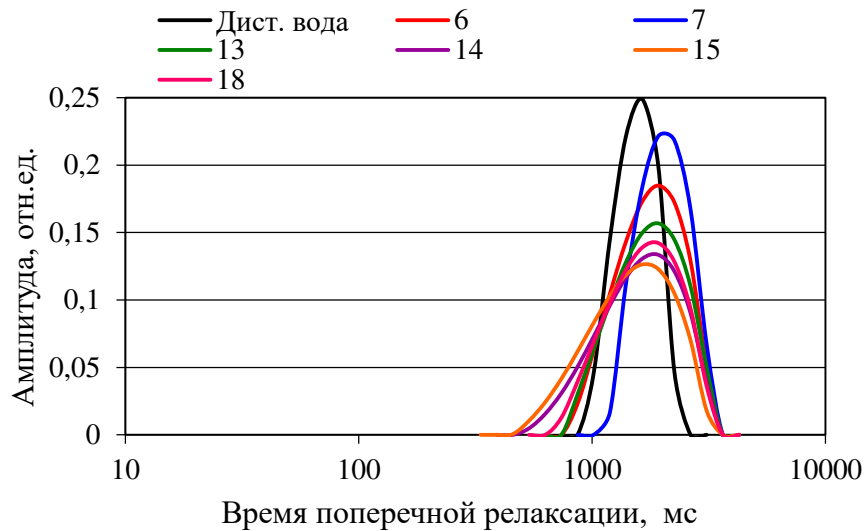


Рисунок 3.6 – Спектры по временам поперечной релаксации жидкостей третьего типа (конденсационной воды) и, для сравнения, дистиллированной воды

По данным гидрохимического анализа к конденсационной воде (содержание в пробе  $>80\%$ ) относятся жидкости проб 1 (86,1%), 3 (98,1), 4 (97,5%), 5 (99,0%), 7 (98,6%), 9 (88,6%), 12 (80,0%), 13 (100%), 14 (100%), 18 (100%) и 20 (98,7%). На графиках (Рисунок 3.6) представлены спектры по временам поперечной релаксации жидкости проб под номерами 7, 13, 14 и 20. Оставшиеся на графике спектры проб 6 и 15 по данным гидрохимического анализа относятся к конденсационно-пластовой воде (Таблица 3.3). На графике нет спектров жидкости проб 1, 3, 4, 5, 9, 12 и 20, которые по ЯМР-данным относятся к техногенной воде (пробы 1, 3 и 12) и пластовой (пробы 4, 5, 9, 20). Это объясняется тем, что в пробах 1, 3 и 12 повышенное содержание ионов  $Fe^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  (Таблица 3.2), наличие которых, как уже говорилось, приводит к значительному уменьшению времён поперечной релаксации. Пробы жидкостей, отнесённые по ЯМР-данным к пластовой воде, содержат ионы, увеличивающие времена поперечной релаксации, поэтому



их спектры оказываются смещены вправо относительно спектра дистиллированной воды (Рисунок 3.6).

Также по данным гидрохимического анализа конденсационная вода характеризуется повышенной кислотностью.

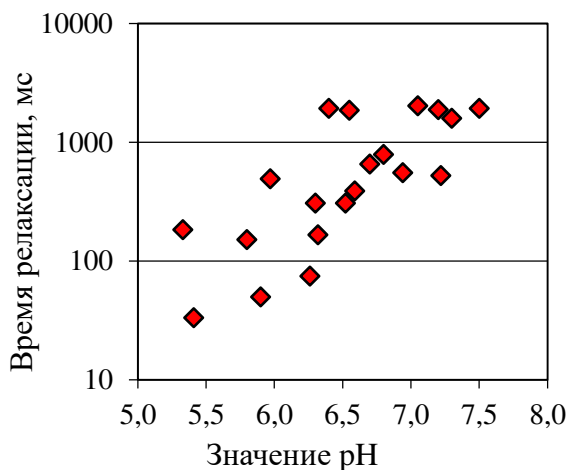


Рисунок 3.7 – Зависимость времени поперечной релаксации от кислотности

На Рисунке 3.7 видно, что с увеличением кислотности в пределах 5,3-7,5 времена поперечной релаксации увеличиваются, однако однозначной зависимости не наблюдается. Пробы жидкости, отнесённые по ЯМР-данным к техногенной воде, характеризуются наименьшими значениями pH, наибольшие значения у пластовой воды.

На графиках (Рисунок 3.2) видно, что значения  $T_2$  первого типа жидкости (техногенной воды) на порядок короче, чем у дистиллированной воды, у пластовых вод (по ЯМР-данным)  $T_2$  также существенно меньше, чем у дистиллированной воды, что связано с повышенным содержанием парамагнитных ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в пробах (Таблица 3.4).

Как известно, скорость релаксации прямо пропорциональна количеству парамагнитных включений [Taylor, Levitt, 2011].

$$\frac{1}{T_2} = a C_{\text{парамаг}}, \quad (20)$$

где  $1/T_2$  – скорость релаксации,  $C_{\text{парамаг}}$  – концентрация парамагнитных включений,  $a$  – коэффициент пропорциональности.

Наблюдаемое значительное смещение спектров по временам поперечной релаксации в сторону коротких времён поперечной релаксации, обусловлено повышенным содержанием парамагнитных ионов таких металлов (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Магнитная восприимчивость некоторых химических элементов

Хим. элемент	Li	Na	K	Mg	Ba	Ca	Mn
$\chi$	+0,50	+0,51	+0,52	+0,55	+0,91	+1,10	+9,9

Учёт влияния концентраций парамагнитных включений на спектры по временам поперечной релаксации позволяет точнее разделять жидкости, выносимые из скважин, на техногенную, пластовую или конденсационную воды и объясняет различие между результатами гидрохимического анализа и ЯМР-релаксометрии.

### Полученные результаты

По результатам проведённых ЯМР-экспериментов установлена связь времени поперечной релаксации с концентрацией ионов железа, кальция и натрия. Показано, что времена релаксации техногенной воды значительно меньше (в 3 раза и более) времён поперечной релаксации пластовой и конденсационной воды, времена поперечной релаксации которых сопоставимы с временами дистиллированной воды. Это существенно усложняет разделение пластовой и конденсационной воды, особенно в их смеси.

### 3.1.2. Сопоставление типизации жидкостей по ЯМР-данным с типизацией по данными гидрохимического анализа

Чтобы установить, как концентрация парамагнитных включений влияет на времена поперечной релаксации, рассматриваются пробы со 100% содержанием (в Таблица 3.3 выделены жирным курсивом) техногенной (10), пластовой (11) и конденсационной (13) воды, а также с их 90-100% содержанием в пробе (Рисунок 3.8).

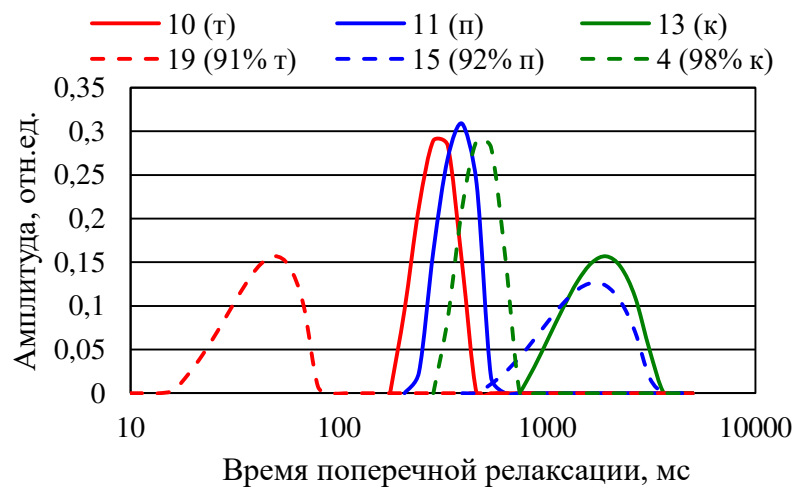


Рисунок 3.8 – Спектры по временам поперечной релаксации для проб с 100% содержанием (сплошные линии) техногенной (—), пластовой (—) и конденсационной (—) воды и 90-100% (пунктирные линии)

Спектр по временам поперечной релаксации пробы 19 с содержанием техногенной воды 91 % смещены влево относительно ЯМР-спектра пробы 10 со 100 % содержанием техногенной воды. Для проб 4 и 13 с содержанием конденсационной воды 97,5% и 100% характерно аналогичное поведение спектров по временам поперечной релаксации. Однако для пластовых вод наблюдается смещение спектра по временам поперечной релаксации пробы 15 с содержанием пластовой воды 97,1% вправо относительно спектра пробы 11 со 100% содержанием пластовой воды.

На диаграмме средних геометрических значений времён поперечной релаксации рассматриваемых образцов (Рисунок 3.9) видно их изменение с уменьшением доли техногенной, пластовой или конденсационной воды в 100% пробах.

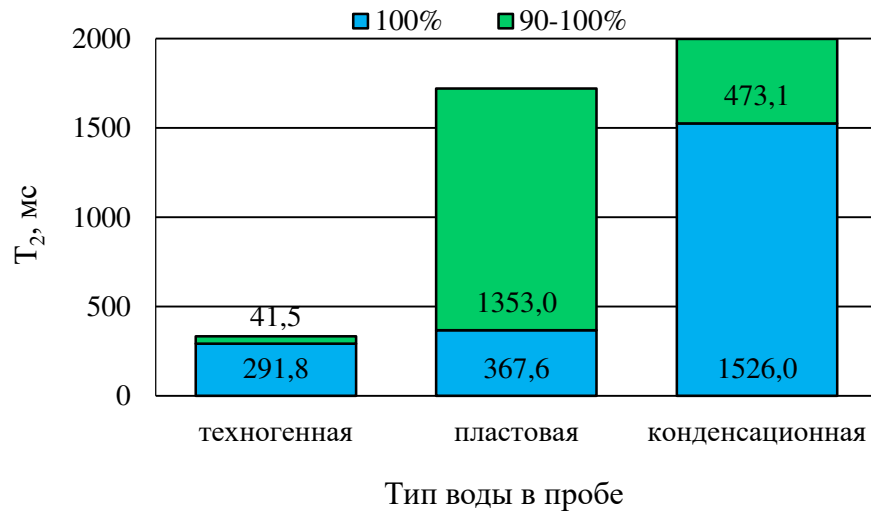


Рисунок 3.9 – Распределение времён поперечной релаксации для проб с содержанием техногенной, пластовой и конденсационной воды 100% и 90-100%

Эти изменения связаны, как уже говорилось, с изменением концентраций парамагнитных ионов (Рисунок 3.10). На диаграмме видно, что в пробе 19 (91% техногенной воды) по сравнению с пробой 10 (100% техногенной воды) концентрация ионов  $\text{Na}^+$  в 2 раза больше,  $\text{Mg}^{2+}$  – в 2,7 раза и  $\text{Mn}^{2+}$  – в 7,9 раз, концентрация ионов  $\text{K}^+$  меньше в 1,4 раза, концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  – не отличается, ионов  $\text{Ca}^{2+}$  – отличается незначительно. Существенное увеличение концентрации ионов с наибольшей магнитной восприимчивостью  $\chi$  (Таблица 3.4) и объясняет уменьшение времени поперечной релаксации пробы 19 относительно пробы 10 в 7 раз, несмотря на содержание в пробе 19 8,6% пластовой воды.

В пробе 15 (92% пластовой воды) по сравнению с пробой 11 (100% пластовой воды) больше концентрация только ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в 2,2 раза, меньше концентрации ионов  $\text{K}^+$  в 1,2 раза,  $\text{Ca}^{2+}$  в 1,5 раза и  $\text{Mn}^{2+}$  в 2,1 раз, концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  – отличаются незначительно. Поскольку больше концентрация только ионов  $\text{Ba}^{2+}$  с  $\chi=+0,91$ , но при этом значительно меньше ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с более высокими значениями  $\chi$  (Таблица 3.4), время поперечной релаксации пробы 15 больше в 3,7 раз относительно пробы 11, несмотря на содержание в пробе 15 2,9% конденсационной воды с большими временами поперечной релаксации.

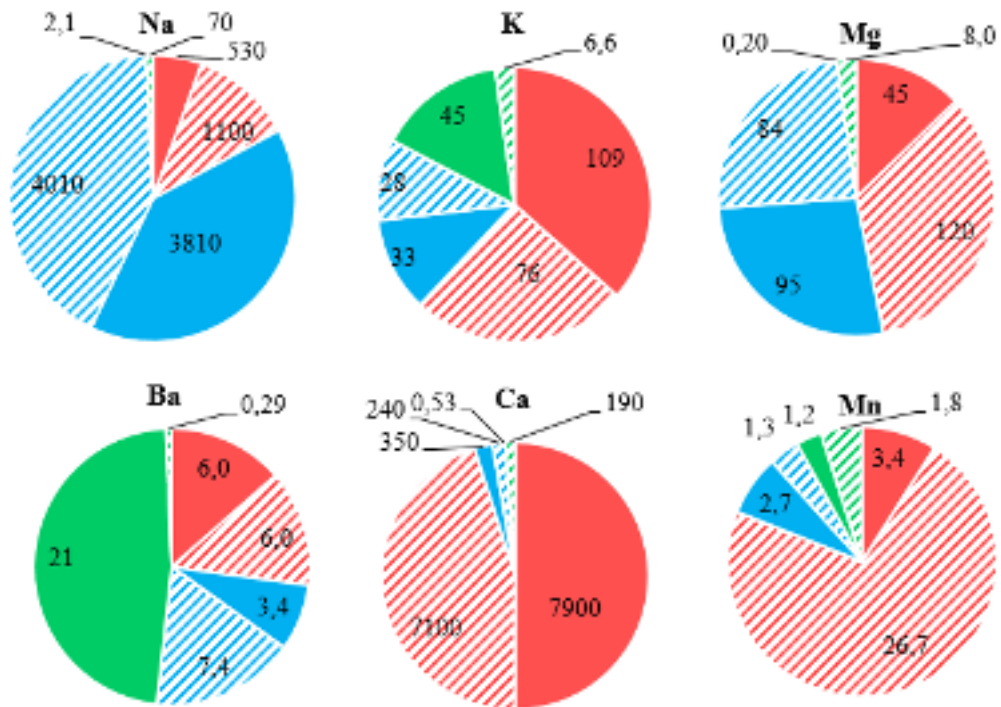


Рисунок 3.10 – Распределение содержания ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  для проб жидкостей с содержанием техногенной (■), пластовой (■) и конденсационной (■) вод 100% (сплошной цвет) и 90-100% (штриховка)

Для конденсационной воды характерны следующие концентрации парамагнитных ионов. В пробе 4 (98% конденсационной воды) по сравнению с пробой 13 (100% конденсационной воды) больше концентрации ионов  $\text{Na}^+$  в 33 раза,  $\text{Mg}^{2+}$  – в 40 раз,  $\text{Ca}^{2+}$  – в 358 раз и  $\text{Mn}^{2+}$  – в 1,5 раза, меньше концентрации ионов  $\text{K}^+$  в 6,8 раза и  $\text{Ba}^{2+}$  в 72 раза. Время поперечной релаксации пробы 4 в 3,2 раза меньше времени поперечной релаксации пробы 13, что объясняется значительной концентрацией парамагнитных ионов с наибольшими значениями  $\chi$  (Таблица 3.4) по сравнению с небольшой концентрацией ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , которые не оказывают существенного влияния на изменение времени поперечной релаксации.

При рассмотрении других процентных соотношений техногенной, пластовой и конденсационной воды основные закономерности изменения времени поперечной релаксации в большую или меньшую сторону сохраняются. Увеличение концентрации парамагнитных ионов приводит к уменьшению времён поперечной релаксации, уменьшение концентрации – к увеличению. Для оценки смещения

времени поперечной релаксации, соответствующего максимуму спектров, необходимо учитывать значения магнитной восприимчивости каждого элемента.

### **Полученные результаты**

Экспериментально установлено, что время поперечной релаксации проб жидкостей, выносимых из скважин, очень чувствительно к изменению концентрации парамагнитных ионов, что дает возможность однозначно выделять техногенную воду среди других жидкостей. Установлена зависимость времени поперечной релаксации от содержания ионов кальция и натрия, по которым выделяют техногенную и пластовую воды по результатам гидрохимического анализа. Это составляет основу для оперативной типизации по ЯМР-данным жидкости, выносимой из скважин, и однозначного выделения техногенной воды, характеризующейся повышенным содержанием ионов кальция, магния, марганца и железа. Спектры по временам поперечной релаксации пластовой и конденсационной воды нередко перекрываются, что затрудняет их разделение, особенно при содержании двух этих типов воды в одной пробе.

### **3.2. Типизация нефтесодержащих флюидов по времени поперечной релаксации с использованием данных жидкостной хроматографии**

Метод ЯМР-релаксометрии для определения вязкости флюидов используется рядом авторов [Wettability saturation and..., 2003; Low-field nuclear magnetic..., 2015; Исследование корреляции вязкости..., 2016; Применение ядерно-магнитного каротажа..., 2016; Oil viscosity estimation..., 2016]. В своих работах они дают определение вязкости, исходя из теории Эйринга, согласно которой вязкость есть свойство флюида, а не просто отношение сдвигового напряжения к сдвиговой скорости. Поэтому вязкость может быть измерена в отсутствие потока, в «статических» условиях, например, методом ЯМР-релаксометрии. М. Fleury с коллегами экспериментальными исследованиями с учётом интервала между эхо-

импульсами, температуры и относительного водородного индекса (отношение амплитуд сигналов намагниченности для нефти и воды) установлено, что время поперечной релаксации обратно пропорционально вязкости флюида, и что оценки справедливы до  $10^5$  мПа·с [Fleury, Deflandre, Godefroy, 2001]. Позднее на выборке из более 100 образцов доказано, что и до  $10^6$  мПа·см оценки имеют достаточную точность [Bryan, Kantzas, Bellehumeur, 2005; Visualisation of waterflooding..., 2009]. К тому же, J. Bryan с соавторами выводят полуэмпирическое соотношение для определения вязкости флюидов

$$\eta = \frac{\alpha}{(RHI)^\beta T_2^{LM}}, \quad (21)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости, RHI – относительный водородный индекс,  $\alpha$  и  $\beta$  – константы (1150 и 4,55, соответственно),  $T_2^{LM}$  – среднее логарифмическое время, которое определяется из формулы [Low-field NMR method..., 2005]

$$T_2^{LM} = e^{\sum \frac{A_i}{A} \ln(T_{2i})}, \quad (22)$$

где  $A$  – амплитуда намагниченности ЯМР-сигнала,  $A_i$  – амплитуды (или вес  $T_{2i}$  в спектре).

Как показано рядом исследователей, в тяжелой высокомолекулярной нефти с ароматическими кольцами и цепями водорода будет меньше, чем в такой же массе воды. Тот факт, что быстрорелаксирующие компоненты, которые имеют наибольшую вязкость, не могут быть зарегистрированы некоторыми ЯМР-приборами, что объясняется крайне малыми значениями RHI для тяжелой нефти. Корреляционная связь между относительным водородным показателем и вязкостью флюида экспериментально подтверждается рядом исследователей [Low-field NMR determination..., 1998; Galford, Marschall, 2000].

При изучении углеводородов ЯМР-методом исследователи из Канады [New method for..., 2001] реологические свойства нефти связывают с её фракционным составом (ароматические и насыщенные УВ, а также смолы и асфальтены). Спектр по временам поперечной релаксации они разбивают на интервалы, характерные для определенных групп химических соединений, начиная с тяжелых высокомолекулярных асфальтеновых соединений с наименьшими значениями времён  $T_2$ , продолжая смолами, предельными и, заканчивая ароматическими соединениями. В.Д. Скирда с коллегами результатами своих лабораторных исследований также показывает, что вязкость нефти зависит от её фракционного состава [Shkalikov, Skirda, Archipov, 2006].

### **3.2.1. Фракционный состав и разделение водонефтяных смесей моделей пластовых флюидов по ЯМР-данным**

Для понимания механизмов релаксации в пластовых нефтесодержащих флюидах выполняются лабораторные ЯМР-исследования в постоянном магнитном поле на моделях пластовых флюидов, которые представлены бензином АИ-92, моторным маслом Mobil 1 разной вязкости, дизельным топливом и бутилированной водой. По полученным данным строятся спектры по временам поперечной релаксации, по которым устанавливаются времена поперечной релаксации, водородосодержание и фракционный состав исследуемых образцов. Также проводится серия экспериментов по разделению вкладов воды и углеводородов в двухкомпонентных смесях. Анализ спектров по временам поперечной релаксации всех исследуемых образцов и их смесей в соотношении 1:1 (Рисунок 3.11) показывает, что времена поперечной релаксации флюидов существенно отличаются.

Так, моторное масло характеризуется средним геометрическим значением  $T_2$  100 мс, дизельное топливо – 900 мс, бензин – 2500 мс, а для воды это значение составляет 1600 мс. Спектры смеси флюидов также отличаются по значениям  $T_2$  как друг от друга, так и от 100% флюидов. Так, для смеси воды и моторного масла характерны два пика – 80 и 1600 мс, которые характеризуют воду и моторное



масло отдельно, поскольку эти два флюида не растворяются друг в друге. Смесь воды и бензина характеризуется одним пиком с временем поперечной релаксации 1730 мс, смесь дизельного топлива и бензина – 1680 мс, а смесь дизельного топлива и моторного масла – пиком с временем поперечной релаксации 620 мс [Шумская, Глинских, 2015].

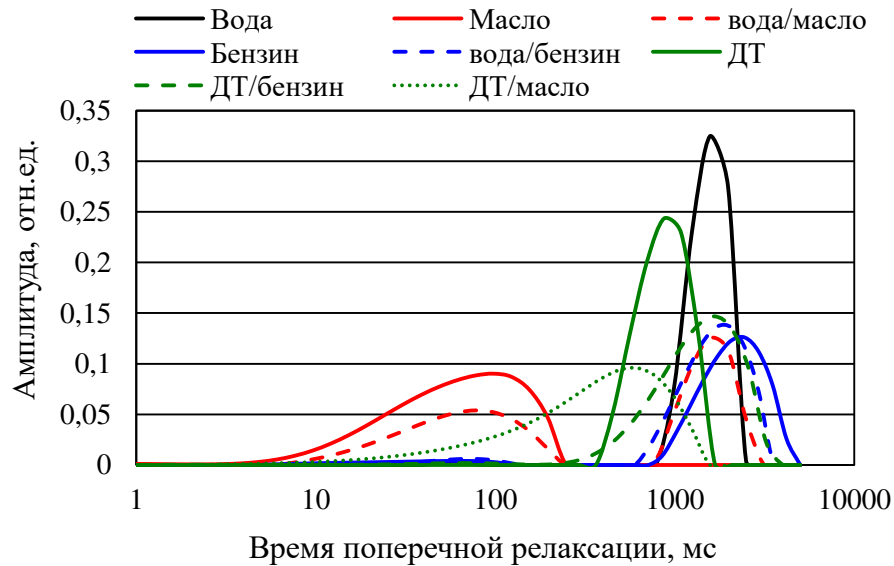


Рисунок 3.11 – Спектры по временам поперечной релаксации бутилированной воды, моторного масла, бензина, дизельного топлива и их смеси в соотношении 1:1

Различна и ширина спектров по временам поперечной релаксации, которая характеризует вязкость флюида – у более вязких флюидов (например, моторное масло) спектры времен поперечной релаксации, как правило, шире. Водородные индексы (HI) этих флюидов также отличаются и составляют в среднем 80-100%.

Анализ полученных данных показывает, что вклады от воды и моторного масла можно разделить, поскольку эти флюиды значительно отличаются временами поперечной релаксации. Во всех же остальных смесях вклады от разных флюидов выделить затруднительно, поскольку при смешивании они создают однородную смесь, и сигнал регистрируется от конечного флюида.

**Фракционный состав моделей пластовых флюидов.** Данные о фракционном составе водо-нефтедержащих флюидов важны в первую очередь нефтеперерабатывающим предприятиям для правильной организации процесса нефте-

регонки. При этом необходимо учитывать не только компонентный состав, но и количество каждой фракции.

Для определения фракционного состава по результатам ЯМР-исследования в постоянном магнитном поле бутилированной воды, моторного масла разной вязкости, бензина и дизельного топлива в качестве моделей пластовых флюидов построены диаграммы (Рисунок 3.12).

На диаграмме спектров по временам поперечной релаксации видно, что в составе воды (Рисунок 3.12а) выделяются две близкие по временам поперечной релаксации компоненты (1350 и 1680 мс) в соотношении 1:3, примесей с короткими временами поперечной релаксации не более 3%, то есть бутилированная вода является чистой и практически не содержит примесей.

Моторное масло (Рисунок 3.12б) представлено пятью основными компонентами в разных соотношениях, четыре из которых относятся к фракциям тяжелой нефти с короткими значениями  $T_2$ ; легкая фракция одна. Полученные данные о пяти компонентах соответствуют основному составу моторного масла, указанному производителем на упаковке (алекениламин, олевинсульфид, аминовые соли эфиров, аминовые соли фосфорной кислоты).

На диаграмме спектров по временам поперечной релаксации бензина марки АИ-92 (Рисунок 3.12в) видно, что он состоит из двух основных компонент в соотношении 1:2,5 с временами поперечной релаксации больше 1500 мс, что соответствует легкой фракции нефтепродуктов, и двух компонент с временами поперечной релаксации 14 и 230 мс, которые по этим параметрам относятся к средне- и высоковязким фракциям нефтепродуктов. Содержание последних составляет 10%. Это указывает на то, что в составе бензина АИ-92 содержатся примеси тяжелых фракций углеводородов.

Дизельное топливо (Рисунок 3.12г) представлено четырьмя компонентами с временами поперечной релаксации 2, 550, 800 и 1000 мс. Компоненты находятся в соотношении 1:3:5:4,5; значит, содержание примесей тяжелых фракций углеводородов в его составе незначительно. Известно, что дизельное топливо получают в процессе перегонки легких фракций нефтепродуктов, соответственно, оно содер-

жит только легкие фракции и достаточно однородное, что и подтверждают экспериментальные данные [Товарные нефтепродукты..., 1971].

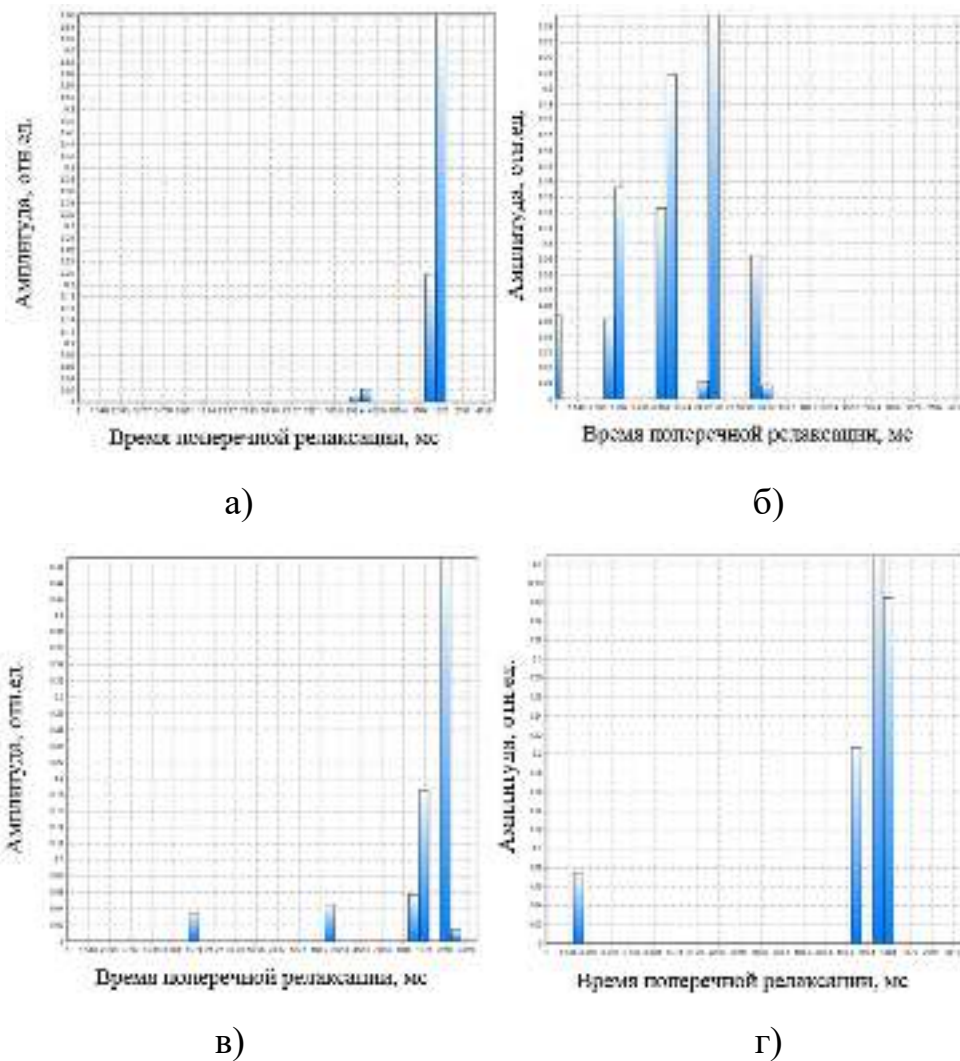


Рисунок 3.12 – Спектры по временам поперечной релаксации воды (а), моторного масла (б), бензина (в) и дизельного топлива (г) в дискретном виде при исследовании в постоянном магнитном поле

По результатам выполненных ЯМР-исследований смесей (в соотношении 1:1) воды и моторного масла, воды и бензина, дизельного топлива и моторного масла, дизельного топлива и бензина с целью разделения фракционного состава построены спектры по временам поперечной релаксации (Рисунок 3.13).

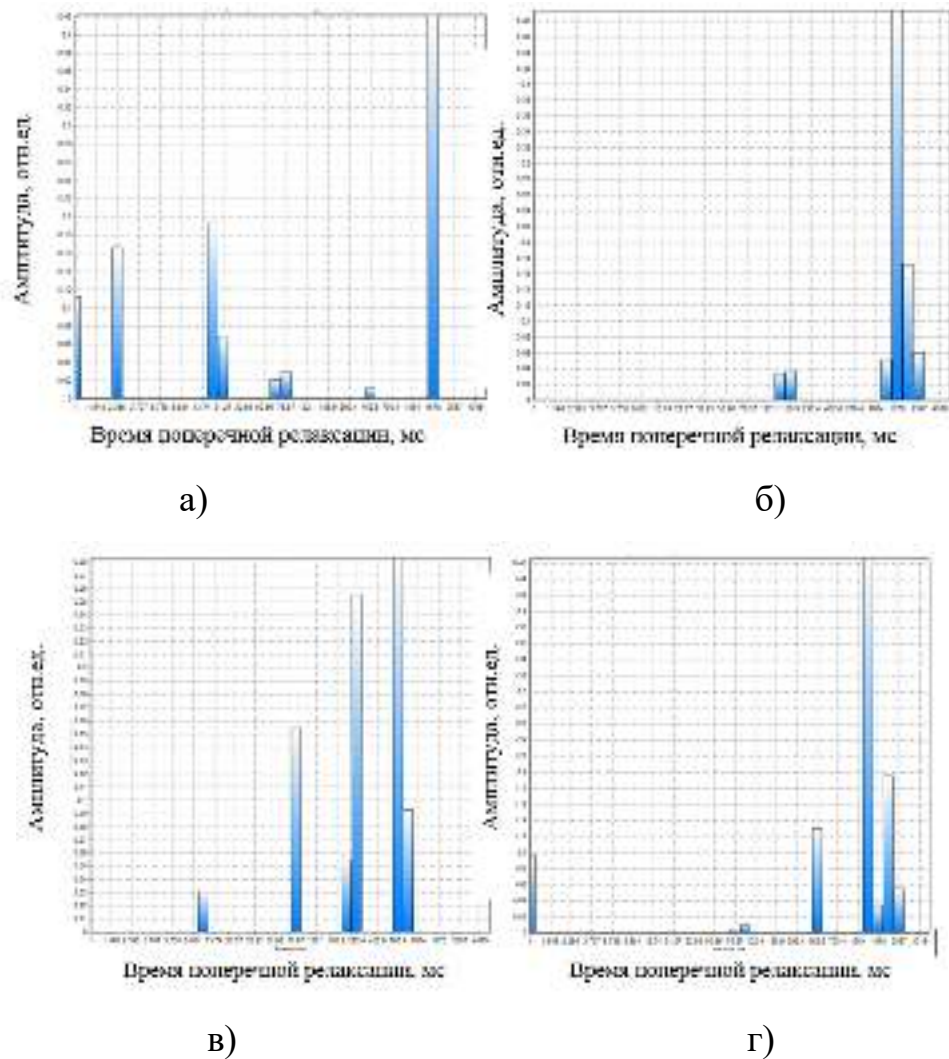


Рисунок 3.13 – Спектры по временам поперечной релаксации смеси воды и моторного масла (а), воды и бензина (б), дизельного топлива и моторного масла (в), дизельного топлива и бензина (г) в дискретном виде

Их анализ показывает, что, если в смесь входит вода, на диаграммах всегда присутствует компонента с временем поперечной релаксации 1680 мс и наибольшей интенсивностью (Рисунок 3.13а, б) [Шумская, Глинских, 2015]. Поскольку метод ЯМР основан на получении сигнала от ядер водорода, поэтому вода очень хорошо выделяется в смесях с углеводородами средней и высокой вязкости. Однако спектры легкой воды и нефти нередко перекрываются, поэтому их разделение выполняется по значениям коэффициента диффузии.

На спектрах (Рисунок 3.13а) видно, что в смеси воды и моторного масла присутствуют одна компонента с временем поперечной релаксации воды и четыре компонента с временами поперечной релаксации, соответствующими компонен-

там моторного масла. При этом сумма интенсивности компонент, соответствующих воде, незначительно отличается от суммы интенсивностей компонент, соответствующих моторному маслу, что подтверждается заданным соотношением воды и моторного масла 1:1. В смеси воды и бензина (Рисунок 3.13б) выделить отдельно компоненты каждого флюида сложно, так как они имеют близкие значения времен поперечной релаксации и их спектры перекрываются. Тем не менее компонента с временем  $T_2=1680$  мс, соответствующая воде, также присутствует и имеет наибольшую интенсивность, однако сумма интенсивностей остальных компонент не равна интенсивности компоненты воды, что в очередной раз подтверждает трудности разделения фракций с близкими временами поперечной релаксации.

При анализе спектра смеси дизельного топлива и моторного масла (Рисунок 3.13в) не наблюдаются в явном виде две компоненты с временами поперечной релаксации  $<100$  мс, соответствующие моторному маслу, и с временами  $>100$  мс – дизельному топливу. Сумма интенсивностей компонент с разными временами поперечной релаксации, как и в случае смеси воды и бензина, не дает соотношение 1:1. Это говорит о том, что часть компонент моторного масла растворилась в дизельном топливе и сигнал регистрируется от флюида другого состава.

Несмотря на то, что дизельное топливо и бензин смешиваются, на спектре по временам поперечной релаксации можно выделить компоненты с временами поперечной релаксации, соответствующими дизельному топливу и бензину (Рисунок 3.13г). Однако однозначно сказать, в каких пропорциях находятся эти флюиды, невозможно.

Таким образом, исследования показывают, что методом ЯМР-релаксометрии можно успешно определять фракционный состав нефтесодержащих флюидов и их смесей качественно и лишь в некоторых случаях – количественно. При этом в смесях углеводород-вода последняя отчетливо выделяется в виде преобладающей фракции, если вязкость углеводорода значительно отличается от вязкости воды. Так как спектр по временам поперечной релаксации легких флюидов перекрывается со спектром по временам поперечной релаксации воды,

это приводит к трудностям при выделении каждой отдельной компоненты в водонефтяных смесях.

***Разделение водонефтяных и многофракционных нефтесодержащих смесей.*** Разделение многофракционных смесей является одной из основных трудностей в нефтепромысловой геофизике, как и определение количества воды в водонефтяных смесях. Чтобы продвинуться в решении этой задачи, для прогнозирования поведения ЯМР-сигнала от таких смесей выполняются ЯМР-измерения смеси двух моторных масел разной вязкости, моторного масла и бензина с водой, дизельного топлива с моторным маслом и бензином, причём смешивание флюидов производится без добавления эмульгаторов и прочих вспомогательных веществ.

*Водонефтяные смеси* с разным содержанием воды исследуются на двух модельных образцах, где в качестве нефтесодержащих флюидов используются моторное масло и бензин. На рисунке 3.14 видно, что спектры по временам поперечной релаксации воды и моторного масла не перекрываются. При добавлении в моторное масло даже 10% воды амплитуда спектра моторного масла уменьшается и появляется дополнительный пик на больших временах релаксации (1500-2000 мс). С последующим увеличением доли воды уменьшается амплитуда пика, соответствующего моторному маслу, и возрастает амплитуда пика, соответствующего воде.

В результате анализа полученных данных установлена линейная зависимость амплитуды спектра по временам поперечной релаксации, соответствующего моторному маслу, от содержания воды в смеси и наоборот – зависимость амплитуды спектра по временам поперечной релаксации, соответствующего воде, от содержания моторного масла:

$$A_m = -0,01 V_g + 0,073$$

$$A_g = 0,02 V_m - 0,011,$$

где  $A_M$ ,  $A_B$  – амплитуда спектров, соответствующих моторному маслу и воде,  $V_B$ ,  $V_M$  – содержание воды и моторного масла. По этим зависимостям содержание воды рассчитывается с точностью до 15%.

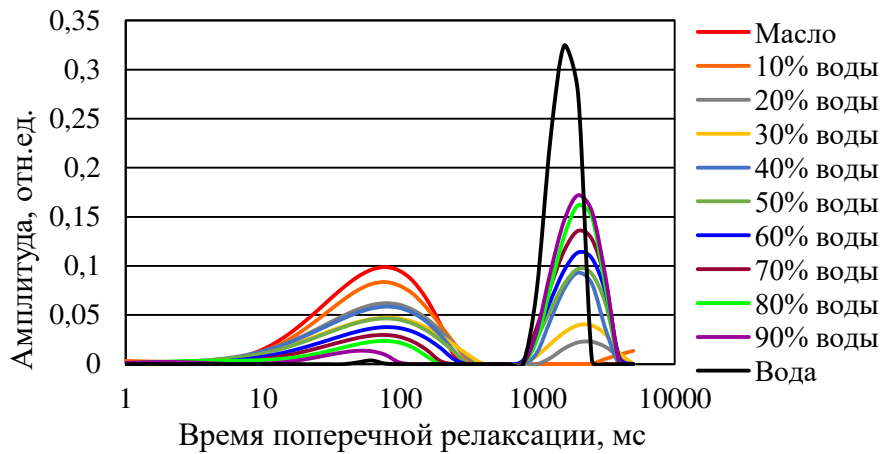


Рисунок 3.14 – Спектры по временам поперечной релаксации смеси моторного масла и воды с разным её содержанием и. для сравнения, спектры моторного масла и воды

В смеси бензина и воды обе жидкости имеют близкие значения времен поперечной релаксации, что не позволяет выделить каждую компоненту в смеси отдельно. Анализ данных показывает, что увеличение содержания воды в смеси бензин-вода приводит к смещению спектров по временам поперечной релаксации в сторону меньших времен релаксации, соответствующих временам поперечной релаксации воды (~1500 мс). Выделить вклад от каждого флюида невозможно, рассчитать их количество также не удастся.

*Многофракционные смеси* рассматриваются на трех образцах: смесь моторных масел разной вязкости, смесь дизельного топлива с моторным маслом и бензином (Рисунок 3.15) [Шумскаяйте, Глинских, 2015]. На Рисунке 3.15а видно, что с увеличением доли более вязкого моторного масла спектр по временам поперечной релаксации смещается в сторону коротких времен поперечной релаксации, однако разделить смесь по фракциям невозможно. Также следует отметить, что с увеличением суммарной вязкости смеси спектр по временам поперечной релаксации становится шире, что говорит об увеличении компонент в составе флюида.

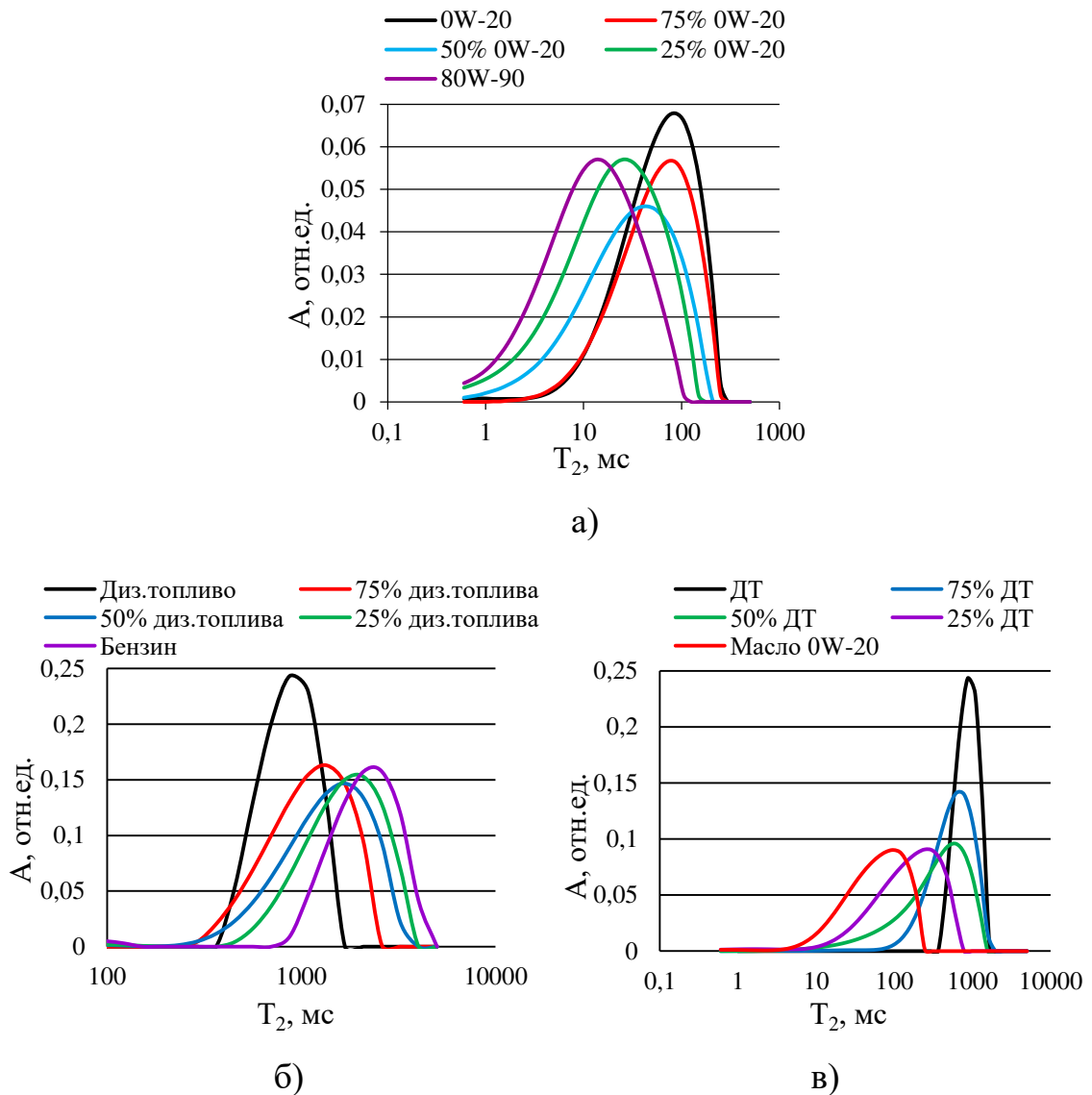


Рисунок 3.15 – Спектры по временам поперечной релаксации смеси двух моторных масел разной вязкости (а), смеси дизельного топлива с моторным маслом (б) и бензином (в)

На спектрах смеси дизельного топлива с моторным маслом и бензином (Рисунок 3.15б, в) также наблюдается смещение времен поперечной релаксации с изменением вязкости. Выделить отдельные компоненты не удастся, так как флюиды имеют близкие значения времен поперечной релаксации.

### Полученные результаты

На моделях пластовых флюидов показано, что в водонефтяных смесях вода однозначно выделяется на спектрах по временам поперечной релаксации при условии разной вязкости составляющих смесь компонент. В смеси нескольких фракций углеводородов выделить отдельные компоненты оказывается затрудни-



тельным, но по смещению времен поперечной релаксации устанавливается изменение вязкости флюида.

### **3.2.2. Корреляционная связь времени поперечной релаксации, коэффициента динамической вязкости и фракционного состава образцов нефти**

*Зависимость времени поперечной релаксации от вязкости.* ЯМР-исследования выполняются на 30 образцах нефтесодержащих флюидов с нефтегазовых месторождений Западной Сибири, из которых 16 образцов нефти с вязкостью от 1,5 до 120 сПуаз при 20°C и 14 образцов конденсата с фракциями, выкипающими до 200°C и выше 200°C. Образцы углеводородов предоставлены сотрудниками лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН. Поскольку характеристики разные, то и времена поперечной релаксации разные – от 100 до 2000 мс (Таблица 3.5). Физико-химические характеристики определены для 13 образцов методом жидкостной хроматографии.

Таблица 3.5 – Физико-химические характеристики исследуемых образцов нефти по результатам жидкостной хроматографии  
[по данным Фурсенко Е.А.]

№ образца	Интервал отбора, м	тип флюида	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /С		Фракционный состав						
				при 20°С	при 60°С	Углеводороды, %			Смолы, %			Асфальтены, %
						насыщенные	ароматические	сумма	бензольные	спиртобензольные	сумма	
1	3458-3494	нефть	0,8089	2,0202	1,295	74,01	19,43	93,44	2,91	3,08	5,99	0,57
2	1489-1501	нефть	0,8498	8,1249	3,494	67,64	22,68	90,32	3,78	4,96	8,73	0,94
3	2664-2694	нефть	0,8619	10,4522	3,8008	45,07	39,43	84,50	3,75	8,86	12,61	2,90
4	2776-2788	нефть	0,8977	135,5367	32,2099	34,16	30,66	64,81	12,96	14,20	27,16	8,02
5	3140-3193	нефть	0,8646	3,5707	н/ опр	63,46	20,07	83,54	2,67	9,56	12,23	4,23
6	2545-2584	нефть	н/ опр	н/ опр	н/ опр	39,45	45,48	84,93	2,51	8,49	11,00	4,07
7	3297-3302	нефть	0,8983	н/ опр	н/ опр	73,76	20,50	94,25	0,00	4,81	4,81	0,93
8	нет данных	нефть	0,9365	36,8678	н/ опр	42,08	37,79	79,87	8,25	11,06	19,31	0,83
9	3460-3491	нефть	0,8864	н/ опр	н/ опр	71,19	15,91	87,10	3,64	7,59	11,23	1,67
10	2560 - 2594	нефть	0,8901	122,52	41,79	34,45	31,63	66,08	15,37	16,61	31,98	1,94
11	4482-4509	конденсат	0,7907	1,7612	1,0671	78,82	19,54	98,35	0,00	1,50	1,50	0,15
12	4482-4509	фракция <200°С	н/ опр	н/ опр	н/ опр	75	25	100	0	0	0	0
13	4482-4509	фракция >200°С	н/ опр	н/ опр	н/ опр	82,6	14,1	96,7	н/опр	н/опр	3,0	0,3

По результатам проведенных исследований образцов нефти и конденсата экспериментально установлена корреляционная связь коэффициента динамической вязкости и среднего логарифмического времени поперечной релаксации (Рисунок 3.16).

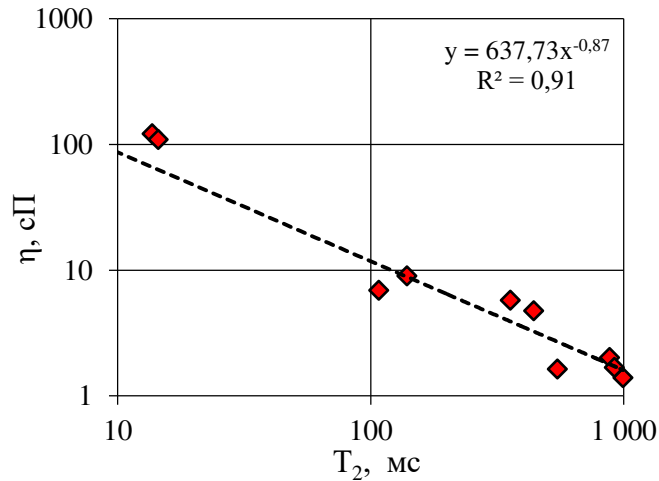


Рисунок 3.16 – Зависимость коэффициента динамической вязкости нефти от среднего логарифмического времени поперечной релаксации

Полученную зависимость (Рисунок 3.16) можно выразить формулой:

$$\eta = \alpha T \left( \frac{1}{T_2^{LM}} \right)^\beta, \quad (23)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости,  $T$  – температура Кельвина,  $T_2^{LM}$  – среднее логарифмическое времени поперечной релаксации,  $\alpha$  и  $\beta$  – константы равные 2,18 и 0,87.

Это уравнение находит подтверждение в теории релаксации Бломбергера с коллегами [Bloembergen, Purcell, Pound, 1948] в случае рассмотрения диполь-дипольного механизма релаксации:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left( 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (24)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $r$  – расстояние между магнитными ядрами, участниками диполь-дипольного взаимодействия,  $\tau_c$  – время корреляции случайного молекулярного движения,  $\omega_0$  – резонансная частота ядра.

Из теории молекулярного движения Стокса-Эйнштейна-Дебая (СЭД) [Einstein, 1905] известна формула для  $\tau_c$ :

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta\alpha^3}{3kT}, \quad (25)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости,  $\alpha$  – радиус частицы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Формулу (25) можно подставить в уравнение (24) и получить  $T_2 \propto \frac{T}{\eta}$ , что соответствует выведенному соотношению (23). На основе этой зависимости были получены и ряд других оценок коэффициента вязкости [LaTorraca, 1998; Bryan, Kantzas, Bellehumeur, 2005; Improved methods for estimating..., 2008]

**Оценка методом ЯМР-релаксометрии фракционного состава нефти с использованием данных жидкостной хроматографии.** Ширина и положение спектров по временам поперечной релаксации образцов нефти характеризуют её вязкость и фракционный состав [Kleinberg, Vinegar, 1996]. Характеристики спектров по временам поперечной релаксации рассматриваются на примере двух образцов нефти разной вязкости, конденсата и двух его фракций, выкипающих при температурах до и после 200°C (Рисунок 3.17). На Рисунке 3.17а видно, что среднее логарифмическое время поперечной релаксации образцов нефти существенно отличаются: 570 мс для первого образца и 110 – для второго. Спектр по временам поперечной релаксации нефти 1 шире спектра нефти 2, что указывает на её более сложный состав, при этом нефть 2 имеет больший коэффициент вязкости (Таблица 3.5). Для образца конденсата среднее логарифмическое время поперечной релаксации составляет 1000 мс, его фракции до и после 200°C – 1650 и 310 мс соответственно (Рисунок 3.17б). То есть фракция до 200°C является самой легкой, а

фракция после 200°С – самой тяжёлой и, значит, более вязкой. Полученные ЯМР-данные согласуются с результатами жидкостной хроматографии (Таблица 3.5).

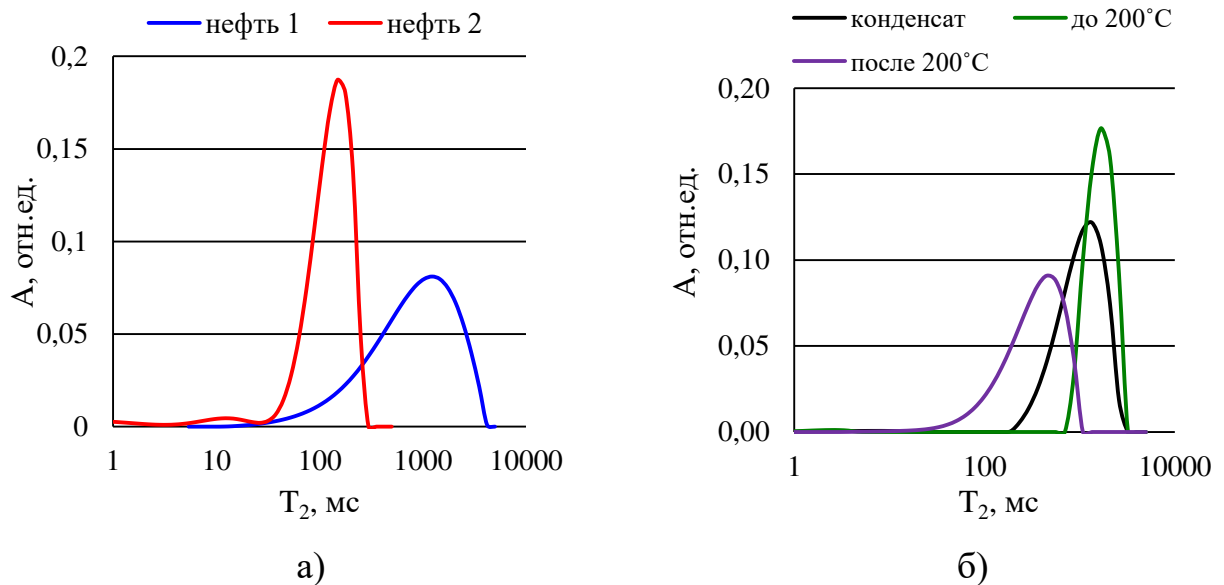


Рисунок 3.17 – Спектры по временам поперечной релаксации двух образцов нефти (а), конденсата и двух его фракций (б)

Как известно [Tayler, Levitt, 2011], скорость релаксации зависит от концентрации парамагнитных ионов, которые содержатся главным образом в молекулах смол и асфальтенов. И чем их больше в ароматических и насыщенных УВ, тем время поперечной релаксации будет меньше. Поскольку, с увеличением содержания смолисто-асфальтеновых соединений уменьшается

Совместный анализ данных жидкостной хроматографии (Таблица 3.5) и данных ЯМР-релаксометрии показывает, что граничное время поперечной релаксации для разделения ароматических и насыщенных УВ в составе нефти составляет 200-500 мс в зависимости от содержания смолисто-асфальтеновых соединений: чем их больше, тем меньше будет граничное  $T_2$  (Таблица 3.6). Видно, что для образцов с вязкостью >30 сП времена поперечной релаксации меньше 100 мс. В этих образцах содержание смолисто-асфальтеновых соединений превышает 20%, и по данным, полученным на ЯМР-релаксометре «МСТ-05», разделить фракции смолисто-асфальтеновых, ароматических и насыщенных УВ трудно. Это

связано с разрешающей способностью аппаратуры, которая не позволяет регистрировать очень короткие времена поперечной релаксации.

Таблица 3.6 – Среднее геометрическое время поперечной релаксации смолисто-асфальтеновых, ароматических и насыщенных углеводородов в составе образцов нефти

№ образца	$T_2^{LM}$ , мс	Вязкость, сП	$T_2$ смолисто-асфальтеновой группы, мс	$T_2$ ароматических УВ, мс	$T_2$ насыщенных УВ, мс
1	569,6	1,63	<100	100-500	>500
2	114,3	6,9	<70	70-150	>150
3	436,7	4,74	<100	100-200	>200
4	355,1	5,77	<100	100-200	>200
5	873,7	2,02	<100	100-500	>500
6	917,1	1,68	<200	200-500	>500
7	138,1	9,01	<50	50-200	>200
8	13,3	121,67	<100		
9	8,9	34,53	<100		
10	14,3	109,06	<100		
11	998,2	1,39	<100	100-500	>500

### Полученные результаты

Таким образом, на моделях пластовых флюидов установлено, что результаты метода ЯМР-релаксометрии позволяют выполнять анализ фракционного состава и выделять воду в водонефтяных смесях. Исследования образцов нефти показывают, что полученная корреляционная связь коэффициента динамической вязкости и среднего логарифмического времени поперечной релаксации согласуется с литературными данными. Для изученной коллекции образцов нефти установлено граничное время поперечной релаксации для разделения ароматических и насыщенных углеводородов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные в диссертации методические приёмы оперативного определения фильтрационно-ёмкостных свойств пористых сред (по количеству и типу глинистых минералов, радиусу сферических кварцевых гранул и свойствам грунтового композита) и типизации пластовых флюидов (по ионно-солевому и компонентному составу нефтесодержащих флюидов) имеют ряд преимуществ по сравнению со стандартными методами лабораторного исследования керна и насыщающих его флюидов.

**Во-первых,** экспериментально определённое граничное время поперечной релаксации для разделения образцов керна с преобладающим содержанием каолинита или хлорита позволяет корректировать время отсечки и исследовать заглинизированные образцы керна, не прибегая к трудоёмким методам определения глинистости, таким как гранулометрический и рентгеноструктурный анализ. Данные о количестве и типе глинистых минералов дают возможность точнее определять долю свободного и связанного флюидов. Рассчитанная поверхностная релаксивность, которая является важнейшей характеристикой при пересчете распределения времен поперечной релаксации в распределение пор по размерам, для разных литологических типов пород даёт возможность оперативно оценивать их удельную поверхность, не оказывая при этом механического воздействия на образец.

**Во-вторых,** по полученной для порошков сферических кварцевых гранул поверхностной релаксивности времена поперечной релаксации пересчитываются в радиусы образуемых гранулами пор, характеризуя структуру порового пространства. Установленные по изменению преобладающего радиуса пор в зависимости от коэффициента водонасыщения направления фильтрации и дренажа объясняют особенности частотных диэлектрических спектров водонасыщенных образцов кварцевых гранул. Установленная связь времени поперечной релаксации с радиусом сферических кварцевых гранул и содержанием глины обеспечивает по-

вышение достоверности определения их петрофизических характеристик, что составляет основу общего описания модели пористой среды и реальных образцов горных пород. Анализ времени поперечной релаксации при циклическом замораживании/оттаивании грунтовых композитов показывает, что они устойчивы к изменению температуры и с каждым последующим циклом становятся прочнее. ЯМР-данные позволяют определять структуру порового пространства грунтовых композитов, которую невозможно получить стандартными петрофизическими методами.

**В-третьих**, выполненный ЯМР-анализ проб жидкостей, выносимых из скважин, и нефтесодержащих флюидов подтверждает связь времени поперечной релаксации с концентрацией парамагнитных ионов металлов и смолисто-асфальтеновых соединений, показывая новые возможности их экспресс-типизации до проведения детальных гео- и гидрохимических исследований, требующих существенного времени.

Несомненно, дальнейшие исследования по теме диссертации необходимы и должны быть связаны с комплексированием ЯМР-релаксометрии и стандартных лабораторных методов изучения пород-коллекторов и насыщающих их флюидов, с развитием алгоритмов обработки и интерпретации ЯМР-сигнала и усовершенствованием аппаратуры, обеспечивая развитие и расширение области применения метода ЯМР.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. под ред. Г.В. Скродского /А. Абрагам. – М.: Иностранная литература, 1963. – 551 с.
2. Абукова Л.А. Гидрохимический мониторинг разработки месторождений углеводородов /Л.А. Абукова, О.П. Абрамова, Е.П. Варягова // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. – 2015. – Вып. 2. – № 12. – 8 с.
3. Аксельрод С.М. Ядерный магнитный резонанс в нефтегазовой геологии и геофизике /С.М. Аксельрод. – М.: Недра, 1990. – 192 с.
4. Аксельрод С.М. Петрофизическое обоснование ЯМК в поле постоянных магнитов. Методология и результаты лабораторных исследований ЯМР-свойств пород /С.М. Аксельрод // Каротажник. – 1999. – № 59. – С. 28-46.
5. Аксельрод С.М. Особенности определения ИСФ и объемного содержания связанной воды при ЯМР-исследованиях /С.М. Аксельрод // Каротажник. – 2000. – № 68. – С. 5-16.
6. Аксельрод С.М. Ядерно-магнитные методы при изучении фильтрационных и емкостных свойств карбонатных коллекторов /С.М. Аксельрод // Каротажник. – 2003. – № 110. – С. 8-37.
7. Алтунина Л.К. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта /Л.К. Алтунина, В.Н. Манжай, М.С. Фуфаева // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 10. – С. 1689-1692.
8. Архипов Р.В. Применение метода ядерно-магнитного резонанса для исследования структуры порового пространства в условиях фильтрации /Р.В. Архипов, В.Д. Скирда // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 6. – С. 64-67.
9. Бобров П.П. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости образца в одной ячейке от десятков герц до единиц гигагерц / П.П. Бобров, О.В. Кондратьева, А.В. Репин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 8-3. – С. 23-26.

10. Глины и глинистые минералы / Материалы II российского рабочего совещания (Пушино, Московская обл., Россия, 5-8 июня 2012). – Пушино, 2012. – 78 с.
11. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
12. Гудок Н.С. Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород / Н.С. Гудок, Н.Н. Богданович, В.Г. Мартынов. – М.: Недра, 2007. – 616 с.
13. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984. – 480 с.
14. Дахнов В.Н. Каротаж скважин, интерпретация каротажных диаграмм. – М.: Гостоптехиздат, 1941. – 496 с.
15. Денисенко А.С. Петрофизическое обеспечение лабораторных и скважинных исследований горных пород методом ядерного магнитного резонанса в сильном поле: дис. канд. тех. наук. М., 2012. 149 с.
16. Денисенко А.С. Петрофизическое обеспечение ядерно-магнитного каротажа при разведке нефтегазовых месторождений /А.С. Денисенко// Каротажник. – 2012. – Вып. 213. –№ 3 – С. 66-82.
17. 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.
18. Добрынин В.М. Петрофизика /В.М. Добрынин, Б.Ю. Вендельштейн, Д.А. Кожевников. – М.: Недра, 1991 – 367 с.
19. Долломанский Ю.К. Программное обеспечение ЯМР-релаксометра /Ю.К. Долломанский, Л.А. Муравьев //Уральский геофизический вестник. – 2010. – № 1 (16). – С. 33-39.
20. Доналдсон Э. Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов /Э. Доналдсон, Д. Тиаб. – М.: ООО «Премиум Инжиниринг», 2009. – 840 с.
21. Зубков М.Ю. Примеры классического использования метода ЯМР при петрофизических исследованиях керна /М.Ю. Зубков, А.Г. Потапов // Труды всероссийской научно-практической конференции «Ядерно-магнитные

- скважинные и аналитические методы в комплексе ГИС при решении петрофизических, геофизических и геологических задач на нефтегазовых месторождениях» (Тверь, Россия, 30 сентября-2 октября, 2014). – Тверь, 2014. – С. 337-350.
22. Зубков М.Ю. Примеры использования программно-аппаратурного комплекса на основе ЯМР-релаксометра «Протон 20М» при петрофизических исследованиях керна и флюидов / М.Ю. Зубков, А.Г. Потапов // Каротажник. – 2016. – Вып. 259. – № 1 – С. 11-23.
  23. Иванов Ю.Л. Измерение времен поперечной релаксации на релаксометре «Экспо-Керн». Методы тестирования ЯМР-релаксометров / Ю.Л. Иванов, С.С. Сошин // «Каротажник». – 2013. – Вып. 225. – № 3 – с. 199-205.
  24. Изменение свойств почвы под влиянием криогеля / Л.К. Алтунина и [др.] // Почвоведение. – 2014. – № 5. – с. 563-570.
  25. Исследование корреляции вязкости нефти со скоростями ядерной магнитной релаксации и коэффициентами самодиффузии / Т.А. Зарипов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 2. – С. 74-77.
  26. Исследование пористой среды с помощью ядерного магнитного резонанса / А.А. Кислицын [и др.] // Вестник тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2014. – №7. – С. 58-67.
  27. Коатес Дж. ЯМР каротаж. Принципы и применение / Дж. Коатес, М. Праммер, Л. Хиао. – Хьюстон: Халлибуртон Энерджи Сервисез, 2001. – 342 с.
  28. Колотущенко Л.Д. Изучение продуктивных отложений вендского терригенного комплекса на юго-западе Якутии ядерно-магнитными методами / Л.Д. Колотущенко, В.А. Малинин, С.Ю. Рудаковская // Каротажник. – 2014. – Вып. 236. – № 2. – С. 18-34.
  29. Кононенко И.Я. Эффективность ядерно-магнитных исследований при поисках, разведке и разработке месторождений нефти и газа / И.Я. Кононенко, Я.Л. Белорай // Геоинформатика. – 2006. – № 3. – С. 83-90.

30. Королёв Н.Ю. Определение фильтрационно-емкостных свойств выбуренной породы (шлама) с помощью ядерно-магнитного релаксометра MST /Н.Ю. Королёв, Р.Ф. Харисов, Л.Е. Степаненко // Каротажник. – 2009. – Вып. 186. – № 9 – С. 332-340.
31. Лабораторное изучение жидкостей, выносимых из скважин, методом ЯМР-релаксометрии / М.Й. Шумскайте и [др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 2. С. 59-66.
32. Лоусон Ч. Численное решение задач методом наименьших квадратов /Ч. Лоусон, Р. Хенсон. – М.: Наука, 1986. – 232 с.
33. Маклаков А.И. Определение геометрических параметров пор и корреляционных функций сил взаимодействия молекул жидкости с их поверхностью методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля /А.И. Маклаков, Е.В. Хозина, Н.К. Двояшкин // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58. – № 4. – С. 509-513.
34. Методические указания по определению коллекторских свойств горных пород импульсным методом ядерно-магнитного резонанса /В.Д. Неретин [и др.]. – М.: ВНИИЯГ, 1978. – 79 с.
35. Моделирование и инверсия данных электромагнитного каротажа с использованием петрофизических моделей электропроводности /В.Н. Глинских [и др.] // Геология и геофизика. – 2014. – №5-6. – С. 1001-1010.
36. Мурцовкин В.А. Новая ЯМР-технология петрофизических исследований керна, шлама и флюидов /В.А. Мурцовкин, В.Г. Топорков // Каротажник. – 2000. – № 69. – С. 84-97.
37. Особенности протонной ЯМР-релаксации углеводородов и воды в поровом пространстве силикатов / А.М. Перепухов [и др.] // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 30-39.
38. О старых и новых проблемах интерпретации данных ядерного магнитного каротажа и результатов ЯМР исследований кернов / В.Д. Скирда [и др.] // Труды всероссийской научно-практической конференции «Ядерно-

- магнитные скважинные и аналитические методы в комплексе ГИС при решении петрофизических, геофизических и геологических задач на нефтегазовых месторождениях» (Тверь, Россия, 30 сентября-2 октября, 2014). – Тверь, 2014. – С. 113-115.
39. Оценка размеров пор песчано-глинистых пород методом ядерно-магнитного резонанса с использованием данных ртутной порометрии /В.А. Богословский [и др.] // Каротажник. – 2008. – Вып. 166. – № 1 – С. 47-51.
  40. Померанцев Н.М. Физические основы квантовой магнитометрии /Н.М. Померанцев, В.М. Рыжков, Г.В. Скроций. – М.: Наука, 1972. – 448 с.
  41. Применение метода рентгеновской томографии при петрофизических исследованиях керна нефтяных и газовых месторождений / С.В. Галкин [и др.] // Геология и геофизика. – 2015. – № 5. – С. 995-1007.
  42. Применение ядерно-магнитного каротажа в сильном поле для оценки вязкости на месторождениях сверхвязкой нефти Татарстана // Р.С. Хисамов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 7. – С. 14-18.
  43. Расчет коэффициента остаточного водонасыщения коллекторов Восточной Сибири по данным ядерно-магнитного каротажа /В.А. Колесов [и др.] // Каротажник. – 2014. – Вып. 242. – № 8 – С. 50-58.
  44. Результаты изучения вязкости нефти месторождений Республики Татарстан с помощью ядерной магнитно-резонансной релаксометрии / Т.А. Зарипов [и др.] // Каротажник. – 2015. - №7(253). – С. 3-12.
  45. Рудаковская С.Ю. Изучение свойств неконсолидированного керна методом ЯМР в условиях, моделирующих пластовые /С.Ю. Рудаковская, В.Г. Топорков // Нефть. Газ. Инновации. – 2014. – №1(180). – С. 52-56.
  46. Саркисян С.Г. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии /С.Г. Саркисян, Д.Д. Котельников. – М.: Недра, 1971. – 184 с.
  47. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. 2-е изд. /Ч. Сликтер. – М.: МИР, 1981. – 448 с.
  48. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства / В.Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 9. – С. 59-65.

49. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение / Справочник под ред. Пучкова Н.Г. – М.: Химия, 1971. – 414 с.
50. Топорков В. Г. Практическое применение данных ЯМР для оценки свойств структуры пород продуктивных нефтегазоносных залежей /В.Г. Топорков, А.С. Денисенко // Каротажник. – 2008. – Вып. 177. – № 12. – С. 162–188.
51. Фаррар Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР /Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. – 165 с.
52. Численные методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов [и др.]. – М.: Недра, 1990. – 232 с.
53. Шумскайте М.Й. Анализ влияния объемного содержания и типа глинистых минералов на релаксационные характеристики песчано-алевритовых образцов керна /М.Й. Шумскайте, В.Н. Глинских // Каротажник. – 2015. – Вып. 259. – №7. – С. 56-62.
54. Шумскайте М.Й. Возможности ЯМР-релаксометра «МСТ-05» при лабораторном изучении флюидов в постоянном и переменном магнитном поле / М.Й. Шумскайте, В.Н. Глинских // Материалы III Всероссийской молодежной научно-практической школы-конференции «Науки о Земле. Современное состояние» (геологический полигон «Шира», республика Хакасия, Россия, 31 июля-7 августа 2015). – Республика Хакасия, геологический полигон «Шира», 2015. – С. 44-46.
55. Шумскайте М.Й. Изменение диэлектрической проницаемости и ЯМР-сигнала влажных порошков кварцевых гранул при увеличении и уменьшении водонасыщенности /М.Й. Шумскайте, П.П. Бобров, А.С. Лапина // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2016. – №5. – С. 15-20.
56. Шумскайте М.Й. Изучение удельной поверхности водонасыщенных песчано-алевритовых пород по данным ЯМР-релаксометрии /М.Й. Шумскайте, В.Н. Глинских // Материалы 4-й международной научно-практической конференции «Тюмень-2015: глубокие горизонты науки и недр» (Тюмень, 23-27 марта, 2015). – Тюмень, 2015. – Paper NN02. – 4 p.

57. Шумскайте М.Й. Распределение размера пор и частиц по данным ЯМР-релаксометрии и их сопоставление с результатами капилляри- и гранулометрии / М.Й. Шумскайте, В.Н. Глинских, Н.А. Голиков // Материалы всероссийской молодёжной конференции «Трофимуковские чтения-2015» (Новосибирск, Россия, 11-17 октября 2015). – Новосибирск, 2015. – С. 284-286.
58. Шумскайте, М.Й. Экспериментальное исследование зависимости ЯМР-характеристик от удельной поверхности и удельного электрического сопротивления песчано-алеврито-глинистых образцов / М.Й. Шумскайте, В.Н. Глинских // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 10. – С. 1911-1918.
59. Шумскайте М.Й. Электрофизические свойства и ЯМР-характеристики криогелей / М.Й. Шумскайте, А.С. Юнашева, Т.И. Ельцов // Материалы XX международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных (Томск, Россия, 4-8 апреля 2016). – Томск, 2016. – С. 511-512.
60. Экспрессное изучение группового состава и реологических свойств углеводородов методом ЯМР-релаксометрии // А.Х. Тураханов [и др.] // Материалы 5-й международной научно-практической конференции «Геонауки – ключ к рациональному освоению недр» (Тюмень, 27-30 марта, 2017). – Тюмень, 2017. – DOI: [10.3997/2214-4609.201700082](https://doi.org/10.3997/2214-4609.201700082). – 4 с.
61. Экспресс-исследование реологических свойств и группового состава углеводородов методом ЯМР-релаксометрии / А.Х. Тураханов и [др.] // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017.
62. Эффективность применения метода ядерно-магнитного резонанса при лабораторных петрофизических исследованиях керна и шлама / В.А. Вавилин [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2011. – № 8. – С. 21-23.
63. A comparison of pore structure analysis by NMR and Xray-CT techniques / C.H. Arns [et al.] // SPWLA, 49<sup>th</sup> Annual logging symposium (Edinburg, Scotland, May 25-28, 2008). – Edinburgh, Scotland, 2008. – Paper NNNN. – 13 p.
64. Analysis of NMR diffusion coupling effects in two-phase carbonate rocks: comparison of measurements with Monte Carlo simulations / E. Toumelin [et al.] //

- SPWLA, 43<sup>th</sup> Annual logging symposium (Oiso, Japan, June 2-5, 2002). – Oiso, Japan, 2002. – Paper JJJ. – P. 13.
65. Anand V. Diffusional coupling between micro and macroporosity for NMR relaxation in sandstones and grainstones /V. Anand, G. Hirasaki // SPWLA, 46<sup>th</sup> Annual logging symposium (New Orleans, USA, June 26-29, 2005). – New Orleans, USA, 2005. – Paper KKK. – 14 p.
66. A new characterization of bulk-volume irreducible using magnetic resonance / G. Coates [et al.] // The Log Analyst. – 1997. – Vol. 39. – No. 1. – pp. 51-63.
67. A new method for group analysis of petroleum fractions in unconsolidated porous media /K. Mirotchnik [et al.] // J. Can. Pet. Tech. – 2001. – Vol. 40(7). – P. 38–44.
68. A new method to evaluate reservoir pore structure consecutively using NMR and capillary pressure data /L. Xiao [et al.] // SPWLA, 49<sup>th</sup> Annual logging symposium (Edinburgh, Scotland, May 25-28, 2008). – Edinburgh, Scotland, 2008. – Paper AA. – P. 9.
69. Archie G.E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics / G.E. Archie // Tran. AIME. – 1942. – №146. – P. 54-62.
70. Arns C.H. An analysis of NMR-permeability scaling rules by numerical MRI / C.H. Arns // SPWLA, 48<sup>th</sup> Annual logging symposium (Abu-Dhabi, UAE, June 3-6, 2007). – Abu-Dhabi, UAE, 2007. – Paper RRR. – 14 p.
71. Bendel P. Spin-echo attenuation by diffusion in non-uniform field gradients / P. Bendel // Journal of magnetic resonance. – 1990. – Vol. 86. – P. 509-515.
72. Better pore-size distributions from stimulated-echo NMR lab measurements using magnetic susceptibility contrast and small encoding angles /W.E. Kenyon [et al.] // SPWLA, 43<sup>th</sup> Annual logging symposium (Oiso, Japan, June 2-5, 2002). – Oiso, Japan, 2002. – Paper III. – P. 14.
73. Bloembergen N. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption /N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound // Physical Review. – 1948. – vol. 73. – N. 7. – P. 679-712.



74. Bobrov P.P. Effect of the Rock/Water/Air Interaction on the Complex Dielectric Permittivity and Electromagnetic Waves Attenuation in Water-saturated Sandstones / P.P. Boborov, A.S. Lapina, A.V. Repin // Progress in electromagnetics research symposium (Prague, Czech Republic, July 6-9, 2015). – Prague, Czech Republic, 2015. – P. 1877-1880.
75. Bryan J. Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements / J. Bryan, A. Kantzas, C. Bellehumeur // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2005. – Vol. 8. – P. 44–52.
76. Capillary condensation and NMR relaxation time in unconventional shale hydrocarbon resources /J.H. Chen [et al.] // SPWLA, 53<sup>th</sup> Annual logging symposium (Cartagena, Colombia, June 16-20, 2012). – Cartagena, Colombia, 2012. – Paper C. – 9 p.
77. Carr H.Y. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments /H.Y. Carr, E.M. Purcell // Physical review. – 1954. – Vol. 94. – p. 630-638.
78. Characterization of pore microgeometry by NMR diffusion measurements /P.N. Tutunjian [et al.] // SPWLA, 34<sup>th</sup> Annual logging symposium (Calgary, Canada, June 13-16, 1993). – Calgary, Canada, 1993. – Paper II. – P. 13.
79. Chen H. Impact of water salinity on high-frequency dielectric measurements in rock-fluid mixture / H. Chen, Z. Heidari // SPWLA 56<sup>th</sup> Annual logging symposium (Long Beach, USA, July 18-22, 2015). – Long Beach, USA, 2015. – Paper DD. – P. 14.
80. Chitale (Vivek) D. Significance of NMR  $T_2$  distributions from hydrated montmorillonites / D. (Vivek) Chitale, J. Gardner, R. Sigal // SPWLA 41<sup>th</sup> Annual logging symposium (Dallas, USA, June 4-7, 2000). – Dallas, USA, 2000. – Paper X. – P. 10.
81. Combining NMR and formation tester data for optimum hydrocarbon typing, permeability and producibility estimation /C. Castelijns [et al.] // SPWLA, 40<sup>th</sup> Annual logging symposium (Oslo, Norway, May 30-June 3, 1999). – Oslo, Norway, 1999. – Paper GG. – 14 p.

82. Core analysis by low-field NMR /C. Straley [et al.] // The log analyst. – 1997. – №38. – P. 84-94.
83. Diffusion-editting: new NMR measurement of saturation and pore geometry /M.D. Hurlimann [et al.] // SPWLA, 43<sup>th</sup> Annual logging symposium (Oiso, Japan, June 2-5, 2002). – Oiso, Japan, 2002. – Paper FFF. – P. 14.
84. Dodge W.S. Core and NMR measurements of an iron-rich, glauconitic sandstone reservoir /W.S. Dodge, J.L. Shafer, A.G. Guzman-Garcia // SPWLA, 36<sup>th</sup> Annual logging symposium (Paris, France, June 26-29, 1995). – Paris, France, 1995. – Paper O. – 12 p.
85. Dodge W.S. Capillary pressure: the key to producible porosity /W.S. Dodge, J.L. Shafer, R.E. Klimentidis // SPWLA, 37<sup>th</sup> Annual logging symposium (New Orleans, USA, June 16-19, 1996). – New Orleans, USA, 1996. – Paper J – 13 p.
86. Dunn K.J. Nuclear magnetic resonance. Petrophysical and logging application /K.J. Dunn, D.J. Bergman, G.A. LaTorracca. – London: PERGAMON, 2002. – 294 p.
87. Effective porosity, producible fluid and permeability in carbonates from NMR logging /D. Chang [et al.] // SPWLA, 35<sup>th</sup> Annual logging symposium (Tulsa, USA, June 19-22, 1994). – Tulsa, USA, 1994. – Paper A. – 21 p.
88. Effects of hydrocarbon on deriving pore structure information from NMR T<sub>2</sub> data /Z. Mao [et al.] // SPWLA, 48<sup>th</sup> Annual logging symposium (Abu-Dhabi, UAE, June 3-6, 2007). – Abu-Dhabi, UAE, 2007. – Paper W. – P. 7.
89. Effect of pore geometries on Archie's exponents in tight sandy conglomerate /X. Liu [et al.] // SPWLA, 56<sup>th</sup> Annual logging symposium (Long Beach, USA, July 18-22, 2015). – Long Beach, USA, 2015. – Paper V. – 11 p.
90. Einstein A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen /A. Einstein // Annalen der Physik. – 1905. – Ser. 4. – № 17. – P. 549-560.
91. Experimental study of diffusion and relaxation of oil-water mixtures in model porous media / D. Mardon [et al.] // SPWLA, 37<sup>th</sup> Annual logging symposium (New Orleans, USA, June 16-19, 1996). – New Orleans, USA, 1996. – Paper K – P. 14.

92. Fleury M. Carbonate rock typing from NMR relaxation measurements / M. Fleury, Y. Santerre, B. Vincent // SPWLA, 48<sup>th</sup> Annual logging symposium (Abu-Dhabi, UAE, June 4-7, 2007). – Abu-Dhabi, UAE, 2007. – Paper EEE. – 14 p.
93. Fleury M. Validity of permeability prediction from NMR measurements / M. Fleury, F. Deflandre, S. Godefroy // Chemistry. – 2001. – Vol. 4. – P. 869–872.
94. Fluid typing with T<sub>1</sub> NMR: incorporating T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub> measurements for improved interpretation in tight gas sands and unconventional reservoir /M. Mullen [et al.] // SPWLA, 46<sup>th</sup> Annual logging symposium (New Orleans, USA, June 26-29, 2005). – New Orleans, USA, 2005. – Paper III. – 13 p.
95. Fukushima E. Experimental pulse NMR /E. Fukushima, S. Roeder. A nuts and bolts approach. – Addison Wesley Publishing Company, Inc, 1981. – 540 p.
96. Galford J. Combining NMR and conventional logs to determine fluid volumes and oil viscosity in heavy-Oil reservoirs /J. Galford, D. Marschall // SPE Annual Technical Conference and Exhibition (Dallas, USA, October 1-4, 2000). – Dallas, USA; 2000. – Paper 63257-MS. – 12 p.
97. Gallegos D.P. A NMR technique for the analysis of pore structure: determination of continuous pore size distributions /D.P. Gallegos, D.M. Smith // journal of Colloid and Interface Science. – 1988. – Vol. 122. – № 1. – P. 143-153.
98. Hahn E.L. Spin echoes /E.L. Hahn // Physical review. – 1950. – Vol. 80. – P. 580-594.
99. High-and low-field NMR relaxometry and diffusometry of the Bakken petroleum system // R. Kausik [et al.] // SPWLA, 57<sup>th</sup> Annual logging symposium (Reykjavik, Iceland, June 25-29, 2016). – Reykjavik, Iceland, 2016. – Paper SSS – 7 p.
100. Hydrocarbon composition from diffusion and relaxation data /M.D. Hurlimann [et al.] // SPWLA, 49<sup>th</sup> Annual logging symposium (Edinburgh, Scotland, May 25-28, 2008). – Edinburgh, Scotland, 2008. – Paper U – 14 p.
101. Hydrocarbon saturation and viscosity estimation from NMR logging in the Belridge diatomite /C.E. Morris [et al.] // SPWLA, 35<sup>th</sup> Annual logging symposium (Tulsa, USA, June 19-22, 1994). – Tulsa, USA, 1994. – Paper C. – 24 p.

102. Hysteresis of the NMR response and the complex relative permittivity of the quartz granules powders and solid sandstones during the water imbibition and drainage / A.S. Lapina [et al.] // Measurement Science and Technology. – 2017. – Vol. 28. – № 1. – 7 p.
103. Improved methods for estimating the viscosity of heavy oils from magnetic resonance data / L. Burcaw [et al.] // SPWLA, 49<sup>th</sup> Annual logging symposium (Austin, USA, May 25-28, 2008). – Austin, USA, 2008. – Paper W. – 14 p.
104. Kenyon W.E. Nuclear magnetic Resonance as a petrophysical measurements /W.E. Kenyon // Nuclear geophysics. – 1992. – Vol. 6. – № 2. – P. 153-171.
105. Kleinberg R.L. NMR properties of reservoir fluids /R.L. Kleinberg, H.J. Vinegar // The log analyst. – 1996. – v. 37. – № 6. – P. 20-32.
106. Kleinberg R. L. Pore size distribution. Pore coupling, and transverse relaxation spectra of porous rocks /R.L. Kleinberg // Magnetic Resonance Imaging. – 1994. Vol. 12. – № 2. – P. 271 - 274.
107. Kleinberg R. L. Utility of NMR  $T_2$  distribution, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter  $\rho_2$  /R.L. Kleinberg // Magnetic Resonance Imaging. – 1996. – Vol. 14. – № 7/8. – P. 761-767.
108. Kozeny I. Uber kapillare leitung des wassers im bodem // Sitzungsber. Akad. Wiss. – 1927. – Bd. 136. – Adt. 11a. – P. 271-306.
109. Lee H. Thermodynamically consistent estimation of hydrocarbon composition from nuclear magnetic resonance measurements / H. Lee, C. Torres-Verdin // SPWLA, 56<sup>th</sup> Annual logging symposium (Long Beach, USA, July 18-22, 2015). – Long Beach, USA, 2015. – Paper C. – 17 p.
110. Low-field NMR determinations of the properties of heavy oils and water-in-oil emulsions / G.A. LaTorraca [et al.] // Magnetic Resonance Imaging. – 1998. – Vol. 16. – P. 659–662.
111. Low-field NMR method for bitumen sands characterization: a new approach / K.D. Mirotnik [et al.] // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2001. – Vol. 4. – P. 88–96.

112. Low-field nuclear magnetic resonance for petroleum distillate characterization // L. Barbosa [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 138. – P. 202-209.
113. Lones S. NMR petrophysical predictions on cores // S Lones, A. Guzman-Garcia, R. Holland // SPWLA, 44<sup>th</sup> Annual logging symposium (Galveston, USA, June 22-25, 2003). – Galveston, USA, 2003. – Paper DDD. – 14 p.
114. Marschall D.M. HBVI: an NMR method to determine BVI as a function of reservoir capillarity /D.M. Marschall // SPWLA, 41<sup>th</sup> Annual logging symposium (Dallas, USA, June 4-7, 2000). – Dallas, USA, 2000. – Paper KK. – 14 p.
115. Meiboom S. Modifies spin-echo method for measuring nuclear relaxation times /S. Meiboom, D. Gill // Review scientific instruments. – 1958. – Vol. 29. – P. 688-691.
116. Monitoring of fluid saturation and oil-water displacement using dielectric and NMR measurements /I. Burgar [et al.] // SPWLA, 50<sup>th</sup> Annual logging symposium (Woodlands, USA, June 21 – 24, 2009). – Woodlands, USA, 2009. – Paper VVV. – 13 p.
117. New method for predicting capillary pressure curves from NMR data in carbonate rocks /B. Gao [et al.] // SPWLA, 52<sup>th</sup> Annual logging symposium (Colorado Springs, USA, May 14-18, 2011). – Colorado Springs, USA, 2011. – Paper HH. – 11 p.
118. Nicot B. A new methodology for better viscosity prediction using NMR relaxation /B. Nicot, M. Fleury, J. Leblond // SPWLA, 47<sup>th</sup> Annual logging symposium (Veracruz, Mexico, June 4-7, 2006). – Veracruz, Mexico, 2006. – Paper Z – 12 p.
119. NMR-based method for estimating live-oil viscosity in heavy oil reservoirs with light-hydrocarbon charge //T.P. O’Sullivan [et al.] // SPWLA, 56<sup>th</sup> Annual logging symposium (Long Beach, USA, July 18-22, 2015). – Long Beach, USA, 2015. – Paper PP – 18 p.
120. NMR relaxometry potential for oil rheological properties evaluation and component composition determination / A.H. Turakhanov, V.N. Glinskikh, E.A. Fursenko, M.Y. Shumskayte // Proceeding of the 8th international Siberian early

- career geoscientists conference (Novosibirsk, 13-24 June 2016). – Novosibirsk, 2016. – P. 334-335.
121. Oil and gas NMR properties: the light and heavy ends /Q. Zhang [et al.] // SPWLA, 43<sup>th</sup> Annual logging symposium (Oiso, Japan, June 2-5, 2002). – Oiso, Japan, 2002. – Paper HHH – 13 p.
  122. Oil viscosity estimation from NMR logs for in-situ heavy oil characterization // G. Hursan [et al.] // SPE Annual technical conference and exhibiton (Dubai, UAE, 26-28 September 2016). – Dubai, UAE, 2016. – Paper 181600. – 13 p.
  123. Pore-connectivity based permeability model for complex carbonate formations /S. Chen [et al.] // SPWLA, 49<sup>th</sup> Annual logging symposium (Edinburg, Scotland, May 25-28, 2008). – Edinburgh, Scotland, 2008. – Paper E. – 11 p.
  124. Pore-size distribution and NMR in microporous Cherty sandstones /W.E. Kenyon [et al.] // SPWLA, Thirtieth Annual logging Symposium (Denver, USA, June 11-14, 1989). – Denver, USA, 1989. – Paper LL. – 24 p.
  125. Power-law relationship between the viscosity of heavy oils and NMR relaxation /Y. Cheng [et al.] // SPWLA, 50<sup>th</sup> Annual logging symposium (Woodlands, USA, June 21-24, 2009). – Woodlands, USA, 2009. – Paper BBBB. – 7 p.
  126. Predicting formation permeability from rock models constructed using log and/or geological data /G. Jin [et al.] // SPWLA, 52<sup>th</sup> Annual logging symposium (Colorado Springs, USA, May 14-18, 2011). – Colorado Springs, USA, 2011. – Paper EE – 13 p.
  127. Ramia M.E. Sedimentary rock porosity studied by electromagnetic techniques: nuclear magnetic resonance and electric permittivity / M.E. Ramia, C.A. Martin // Applied Physics A: Material Science & Processing. – 2015. – №118. – P. 769-777.
  128. Relation and correlation between NMR relaxation time, diffusion coefficient, and viscosity of heavy crude oils // J.P. Korb [et al.] // The Journal of physical chemistry. – 2015. – Vol. 9. – 8 p.

129. Reservoir fluid study by nuclear magnetic resonance /M. Appel [et al.] // SPWLA, 41<sup>th</sup> Annual logging symposium (Dallas, USA, June 4-7, 2000). – Dallas, USA, 2000. – Paper HH. – 12 p.
130. Restrictive diffusion from uniform gradient NMR well logging /G.R. Coates [et al.] // SPE Annual technical conference and exhibition (Houston, USA, 3-6 October, 1993). – Houston, USA, 1993. – Paper 26472. – 16 p.
131. Shkalikov N.V. Solid-like component in the spin-spin NMR-relaxation of heavy oils /N.V. Shkalikov, V.D. Skirda, R.V. Archipov // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. – 2006. – Vol. 8. – № 1. – P. 38-42.
132. SiLibeads стеклянный бисер – Тип S: [Электронный ресурс] // ООО «СиЛи СиАйЭс». URL: <http://www.sili-cis.ru/groups/page-36.htm>. (Дата обращения: 09.12.2015).
133. Some exceptions to default NMR rock and fluid properties /Q. Zhang [et al.] // SPWLA, 39<sup>th</sup> Annual logging symposium (Keystone, USA, May 26-29, 1998). – Keystone, USA, 1998. – Paper FF – 14 p.
134. Straley C. Reassessment of correlations of between viscosity and NMR measurements /C. Straley // SPWLA, 47<sup>th</sup> Annual logging symposium (Veracruz, Mexico, June 4-7, 2006). – Veracruz, Mexico, 2006. – Paper AA. – 14 p.
135. T<sub>1</sub> map 2D NMR technique provides valuable information on produced oil /B. Sun [et al.] // SPWLA, 44<sup>th</sup> Annual logging symposium (Galveston, USA, June 22-25, 2003). – Galveston, USA, 2003. – Paper EEE. – 7 p.
136. Tayler M. C. Paramagnetic relaxation of nuclear singlet states / M.C. Tayler, M.H. Levitt // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – №13. – P. 9128-9130.
137. The impact of T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> ratio on porosity estimation /B. Sun [et al.] // SPWLA, 49<sup>th</sup> Annual logging symposium (Edinburgh, Scotland, May 25-28, 2008). – Edinburgh, Scotland, 2008. – Paper V. – 15 p.
138. Using nuclear magnetic resonance data for grain size estimation and expandable sand screen design /T. Conroy [et al.] // SPWLA, 51<sup>th</sup> Annual logging symposium (Perth, Australia, June 19-23, 2010). – Perth, Australia, 2010. – Paper ZZ. – 8 p.

139. Visualization of waterflooding through unconsolidated porous media using magnetic resonance imaging / L.B. Romero-Zeron // Petroleum Science and Technology. – 2009. – Vol. 27 (17). – P. 1532–2459.
140. Wettability saturation and viscosity from NMR measurements / R. Freedman [et al.] // SPE Journal. – 2003. – Vol. 8. – P. 317–27.
141. Zhang G.Q. Internal field gradients in porous media /G.Q. Zhang, G.J. Hirasaki, V.H. Waylon // SPWLA, 41<sup>th</sup> Annual logging symposium (Dallas, USA, June 4-7, 2000). – Dallas, USA, 2000. – Paper AA. – 12 p.