

**Estudios por RMN de fluidos confinados  
en yacimientos convencionales:  
Optimización de tiempos experimentales  
de secuencias de correlación  
relajación-difusión**

**Andrés Mateo**

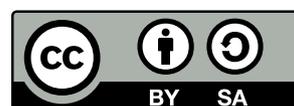
Presentado ante la facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y Computación como parte de  
los requerimientos para la obtención del grado de

**Licenciado en Física de la Universidad  
Nacional de Córdoba**

Directora: Dra. María Belén Franzoni

Diciembre 2023

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons “Atribución-CompartirIgual 4.0 Internacional”.



# Agradecimientos

Quiero agradecer a la educación pública en todos sus niveles y destacar la importancia de la misma para generar un país con mayor igualdad.

A la Universidad Nacional de Córdoba, a FaMAF y a toda la gente que las componen y trabajan a diario para generar un espacio hermoso al que da gusto formar parte.

A Belén por dirigir en este trabajo y por enseñarme tu forma de trabajar colectiva y humana que espero poder seguir compartiendo.

A mis compañeros de todos estos años, al principio cuando no sabíamos en que nos metíamos, en los momentos pesados como la pandemia y el cursado virtual, en el laboratorio aprendiendo juegos con dados y ahora al final festejando.

Jose hacer esto juntos fue hermoso, compartimos este logro, compartimos nuestras vidas y espero que muchas cosas más. Te agradezco con todo mi corazón.

Y por último, a mi familia: Cande, Rodri, Juli y Emi, gracias por bancarme en todo y estar siempre presentes, los amo.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
1.1. Rocas y Yacimientos . . . . .	5
1.1.1. RMN en la industria del petróleo . . . . .	6
<b>2. Conceptos Teóricos</b>	<b>10</b>
2.1. Resonancia Magnética Nuclear Unilateral . . . . .	10
2.1.1. Dinámica de la magnetización . . . . .	10
2.1.2. Calculo de la señal . . . . .	12
2.1.3. Eco de Hahn . . . . .	13
2.1.4. Secuencia CPMG . . . . .	14
2.1.5. Secuencia Saturación-Recuperación . . . . .	15
2.1.6. Secuencia Eco Estimulado para difusión . . . . .	16
2.1.7. Mediciones bidimensionales . . . . .	17
2.2. Mapas de correlación . . . . .	18
<b>3. Mapas de Correlación Difusión-Relajación</b>	<b>22</b>
3.1. Sistema de estudio . . . . .	22
3.1.1. El equipo RMN . . . . .	22
3.1.2. Las muestras . . . . .	23
3.2. Protocolo de preparación de muestras . . . . .	24
3.3. Experimentos de correlación Relajación- Difusión . . . . .	25
3.3.1. $D - T_2$ . . . . .	25
3.3.2. $T_1 - D$ . . . . .	26
3.3.3. Comparativa $T_1 - D - D - T_2$ . . . . .	27
3.4. Línea de Alcanos en mapas $T_1 - D$ . . . . .	29
3.4.1. Aplicación: Estudio de petróleo crudo . . . . .	30
<b>4. Reducción de tiempos de medición mapa <math>T_1 - D</math></b>	<b>33</b>
4.1. Construcción de la grilla de adquisición . . . . .	33
4.2. Aplicación: Confinamiento de un sistema mixto . . . . .	36
<b>5. Conclusión</b>	<b>39</b>

# Resumen

En la industria del petróleo existe una distinción entre dos tipos de yacimientos, los convencionales y los no convencionales. La matriz rocosa de un yacimiento convencional es un medio poroso donde los fluidos se encuentran confinados pero no mezclados con la roca, esto se refleja en que el hidrocarburo se encuentra libre y su extracción es sencilla. En los yacimientos no convencionales la extracción se realiza directamente desde la Roca Generadora, el material orgánico original que produce el petróleo, que se caracteriza por ser de baja porosidad y ultra baja permeabilidad. Los yacimientos no convencionales suponen diversas complicaciones al estudiarlos y explotarlos, y no serán tratados en este trabajo. Para analizar los tipos de yacimientos como así también la cantidad y calidad de los hidrocarburos distintas técnicas han sido desarrolladas con el paso de los años. Dentro de ese conjunto de herramientas la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) cumple un rol principal, siendo el campo con mayor éxito el de la RMN unilateral o single-sided.

La introducción de herramientas de pozo de RMN pulsada proporcionó a la industria métodos nuevos y, en algunos casos, revolucionarios para analizar los fluidos del yacimiento, las rocas y las interacciones fluido/roca. En este campo se han desarrollado nuevos resonadores a partir de distintas configuraciones de imanes permanentes y junto con las herramientas de pozo se han construido equipos de laboratorio para realizar estudios controlados y mejorar la interpretación de las mediciones. Uno de esos equipos es el NMR-MOUSE de Magritek. Mediciones de relajación longitudinal ( $T_1$ ) y transversal ( $T_2$ ), proveen información sobre el confinamiento del fluido y su interacción con la matriz porosa, y el coeficiente de difusión información sobre la dinámica molecular característica de cada sustancia, que es también afectada por el confinamiento. Todos estos valores son de interés para la caracterización de yacimientos petrolíferos.

En este trabajo utilizaremos el NMR-MOUSE para analizar rocas sedimentarias saturadas con solventes polares (agua) y apolares (distintos alcanos y petróleo). Se estudiará la implementación en estos sistemas de una secuencia bidimensional que relaciona el coeficiente de difusión con los tiempos de relajación longitudinal ( $T_1 - D$ ), y compararla con la que hoy tradicionalmente se utiliza en la industria del petróleo, que utiliza mediciones de difusión y de relajación transversal ( $D - T_2$ ). El procesamiento de este tipo de datos se realiza a través de la Transformada Inversa de Laplace (TIL). Utilizando los mapas obtenidos mediante la TIL compararemos ambas secuencias. Se trabaja además sobre la optimización de los tiempos de medición con la secuencia  $T_1 - D$ , logrando reducirlo un orden de magnitud respecto de la secuencia tradicional  $D - T_2$ .

**Palabras claves:** RMN unilateral, medios porosos, yacimientos convencionales.

# Capítulo 1

## Introducción

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una herramienta valiosa para la determinación, por ejemplo, de las propiedades de transporte y movimientos moleculares en sistemas de materia blanda. La determinación de coeficientes de difusión ( $D$ ) y tiempos de relajación longitudinal ( $T_1$ ) y transversal ( $T_2$ ) proveen una gran cantidad de información en una amplia variedad de sistemas que van desde fluidos confinados en materiales porosos, tejidos biológicos, productos alimenticios y catálisis, entre otros [1]. Con la introducción de métodos de inversión multi-dimensional rápidos, una amplia variedad de experimentos de correlación, incluido  $D - T_2$  y  $T_1 - D$ , permitieron la determinación de intercambio entre entornos porosos o interacciones fluido-superficie, entre otros fenómenos. Una de las aplicaciones más exitosas de estas técnicas ha sido en la industria del petróleo, como clasificación y control de propiedades en yacimientos.

### 1.1. Rocas y Yacimientos

En la industria del petróleo existe una distinción entre dos tipos de yacimientos, los convencionales y los no convencionales. En la figura 1.1 podemos ver un esquema donde se muestra la diferencia. Los yacimientos no convencionales se caracterizan por la extracción a partir de la llamada Roca Generadora. La Roca generadora fue generada directamente por el material biológico originario y su estructura es dura y compacta, llamada shale. Desde la Roca Generadora puede filtrarse petróleo o gas hacia zonas de rocas menos densas constituyendo los reservorios convencionales, de interés para este trabajo, donde el hidrocarburo se encuentra más libre y de más fácil acceso que los no convencionales. La matriz rocosa de un yacimiento convencional es un medio poroso donde los fluidos se encuentran confinados pero no mezclados con la roca, a diferencia de las shales donde el petróleo termina formando arcillas que luego deben ser filtradas [2]. Para analizar los tipos de yacimientos como así también la cantidad y calidad de los hidrocarburos, distintas técnicas han sido desarrolladas con el paso de los años. Dentro de ese conjunto de herramientas la Resonancia Magnética Nuclear cumple un rol principal, siendo el campo con mayor éxito el de la RMN unilateral o single-sided [3, 4].

La primera patente de uso comercial de RMN para el estudio de pozos (well-logging) data de 1952 por parte de Russel Varian y proponía el uso del campo magnético de la Tierra, sin mucho éxito comercial. Las inversiones en busca de esta tecnología continuaron y dieron origen a las primeras herramientas de pozo exitosas

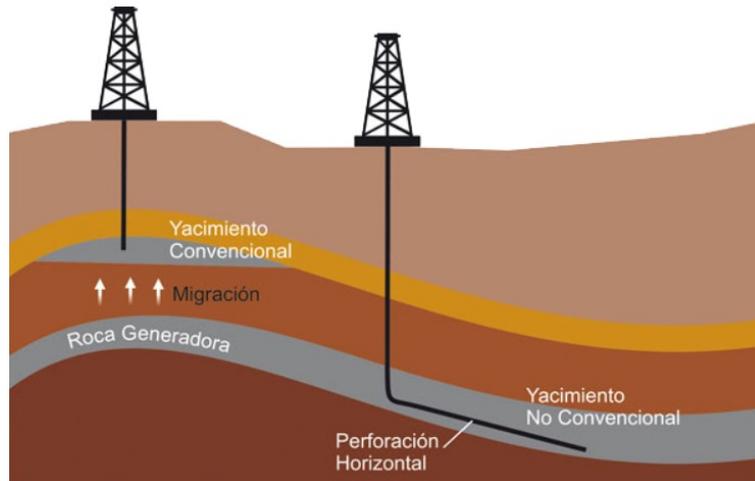


Figura 1.1: Esquema yacimientos convencionales y no convencionales. Reproducida de [5]

por Schlumberger y NUMAR. Schlumberger lanzó su serie Nuclear Magnetic Tools (NMT) en 1978 y luego evolucionaron a la Combinable Magnetic Resonance (CMR). Esta tecnología, como lo indica su nombre, tiene la importante capacidad de poder combinarse con una multitud de otras herramientas de pozo en una única en forma de vara. La CMR tiene imanes permanentes dispuestos en un arreglo que genera el definido “sweet spot” o zona sensible que es el volumen del cual la señal es detectada, como se muestra en la figura 1.2. La frecuencia de resonancia de esta herramienta es  $\nu_0 = 2MHz$ , es decir, es una herramienta de campo bajo. Un diseño alternativo fue el adoptado por NUMAR y consiste en una herramienta con gradiente donde el campo magnético decae continuamente alejándose del polo de los imanes [4]. Variaciones de la frecuencia de la sonda permite excitar en diferentes regiones de interés.

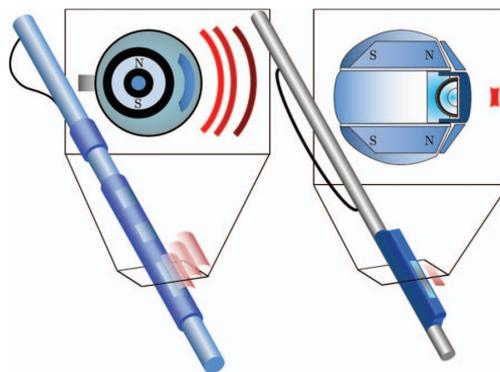


Figura 1.2: Esquema de herramienta CMR de Schlumberger. A la izquierda un diseño por gradiente y a la derecha un diseño de “sweet spot”. Reproducida de [2].

### 1.1.1. RMN en la industria del petróleo

Existen dos procesos característicos de relajación de la magnetización en RMN, por relajación entendemos aquellos procesos que vuelven al equilibrio la magnetización de espín que ha sido perturbada por un pulso de rf. Estos dos procesos son la

relajación espín-espín o transversal denominada  $T_2$  y la relajación espín-red o longitudinal  $T_1$  [6]. La relajación  $T_2$  está asociada con las múltiples fuentes de interacción a las que están expuestos los espines nucleares, típicamente dominadas por interacciones dipolares, en el caso de que los espines nucleares estén en movimiento isotrópico estas interacciones se promediarán a cero. La relajación  $T_1$  se asocia con el proceso por el cual se retorna al equilibrio térmico y se reestablece la distribución Boltzmann de las poblaciones de espín. Cuando el sistema en estudio es un fluido libre ambos procesos de relajación coinciden y se espera  $T_1=T_2$ . El estándar en la industria del petróleo son mediciones de distribuciones de tiempos de relajación  $T_2$ , todas las herramientas de pozo ofrecen esta posibilidad.

Estos datos pueden ser adquiridos cuando la herramienta está quieta o incluso en movimiento, denominado LWD (logging while drilling). Los datos de la medición son invertidos para obtener una distribución de tiempos de relajación  $T_2$  que describe el sistema en estudio (el proceso de inversión será detallado más adelante en este trabajo). Estas distribuciones son frecuentemente analizadas mediante los denominados cut-offs para separar las regiones de interés, como se muestra en la figura 1.3. Estas regiones nos permiten determinar la cantidad de fluido que podrá ser extraído, la región correspondiente a  $T_2$  del orden de los cientos de ms en adelante se asocia con fluidos móviles y corresponde a la porosidad disponible para transporte de fluidos (agua, petróleo, gas) y por eso es referido como porosidad producible. Sin embargo, esta medición puede verse afectada por la presencia de agua ya que las poblaciones de agua y petróleo aportan en regiones similares de  $T_2$  lo que complica su identificación. Para esto se pueden incluir mediciones de difusión que separan las poblaciones mediante este parámetro [7].

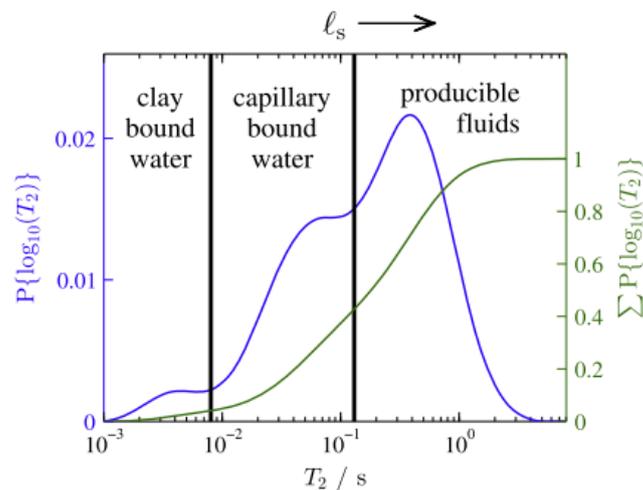


Figura 1.3: Simulación de una distribución de  $T_2$  típica (línea azul), obtenida de arenisca saturada con agua. El agua está presente en tres entornos: ligada a arcilla (izquierda), ligada capilarmente en pequeños poros (centro), y libre o móvil (derecha) en poros de mayor tamaño. El tamaño de poro se muestra con  $l_s$ . Los cut-offs determinan los límites de estas regiones (líneas negras) y se puede ver el acumulativo (línea verde). Reproducida de [4].

Aparte de los procesos de relajación longitudinal y transversal existe otro mecanismo de atenuación de la señal de RMN que subyace a todos los métodos de caracterización de fluidos en esta área: la difusión. El coeficiente de difusión mo-

lecular ( $D$ ) determina la distancia cuadrática media que recorre una molécula por unidad de tiempo. Esta es una propiedad que depende de las características de cada fluido. La difusión de gas o moléculas de agua puede ser descrita por un único coeficiente de difusión. Por otro lado, petróleos crudos que están compuestos por una variedad de sustancias presentan una distribución de coeficientes de difusión que refleja la diversidad de tamaños moleculares presentes. Moléculas livianas como el metano (un carbono) o el etano (dos carbonos) son relativamente móviles en su fase gaseosa y suelen presentar coeficientes de difusión de un orden de magnitud mayor al del agua. En contraste, petróleos mas viscosos con mayores largos de cadena en las moléculas que los componen, pueden tener coeficientes de difusión hasta dos órdenes de magnitud menores que el agua. Este contraste presente en los coeficientes de difusión de las moléculas es explotado mediante técnicas y secuencias de RMN especialmente diseñadas para poder medir o censar la difusión [7].

Herramientas de RMN que incorporan gradientes de campo aproximadamente constantes en el volumen de resonancia permiten realizar mediciones de difusión. A partir de esta posibilidad se han desarrollado secuencias para realizar mediciones en dos dimensiones y correlacionar los tiempos característicos de relajación ( $T_1$  o  $T_2$ ) con difusión. Los tiempos característicos son utilizados en resonancia de campo bajo para inferir propiedades de los sistemas de estudio. En el caso de medios porosos las distribuciones de  $T_1$  y  $T_2$  son interpretados como mediciones de la relación superficie-volumen del medio en el que se encuentran, como así también cuantificar la interacción entre el fluido confinado y la matriz porosa. Si un líquido está en contacto con una superficie sólida, los espines de las moléculas adsorbidas en la superficie tendrán una mayor relajación debida a la reducción de movilidad molecular [8]. En el límite de rápida difusión ( donde  $\rho_2 l_s / D_0 \ll 1$  definido por Brownstein y Tarr [9] con  $\rho_2$  la relaxitividad superficial,  $l_s$  la distancia característica de la geometría del confinamiento y  $D_0$  el coeficiente de difusión del liquido libre). Si el intercambio es suficientemente rápido y la relajación del fluido libre (bulk) y de la superficie están completamente mezclados, ambos tiempos de relajación serán afectado por la matriz porosa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2,bulk}} + \frac{1}{\rho_{1,2}} \frac{S}{V} \quad (1.1)$$

donde  $\rho_{1,2}$  es la relaxitividad superficial asociada con el proceso de relajación superficial longitudinal o transversal y  $S/V$  es la relación superficie-volumen [4].

De esta forma los tiempos  $T_1$  y  $T_2$  entregan información sobre el confinamiento del fluido y su interacción con la matriz porosa y el coeficiente de difusión información sobre la dinámica molecular característica de cada sustancia, que es también afectada por el confinamiento. En las secuencias bidimensionales (típicamente  $D-T_2$  y  $T_1-D$ ) se correlacionan ambas cantidades y mediante el uso de la Transformada Inversa de Laplace (TIL) estas mediciones pueden transformarse en mapas de correlación que permiten caracterizar el yacimiento.

Un método estándar principalmente utilizado son las secuencias  $D - T_2$ , cuyos comportamientos están bien tabulados como se muestra en la figura 1.4. Los coeficientes de difusión son sensibles al confinamiento geométrico, pero esto no puede ser reescalable directamente a tamaño de poro debido a interconectividades entre poros, otra razón para que la difusión se vea disminuida por la interacción con distintas superficies, o incluso con agua ligada a las superficies. En el gráfico podemos ver

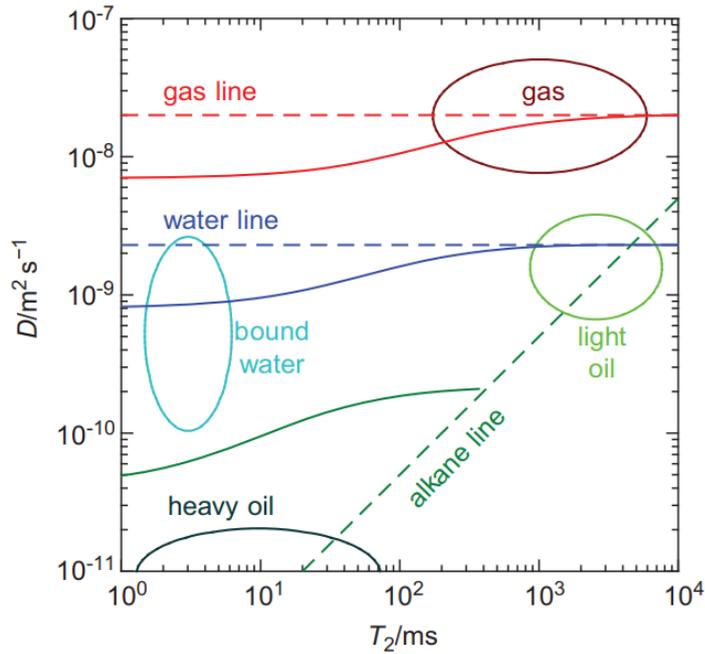


Figura 1.4: Esquema de la interpretación usual de las correlaciones de un mapa  $D - T_2$  obtenido para fluidos en rocas sedimentarias. Reproducida de [2]

como dependiendo de la ubicación de la población en el mapa podremos determinar que tipo de fluido es y su nivel de confinamiento, en particular en 2003 se propuso un modelo que divide el mapa en reservorios no convencionales para valores de  $T_2$  por debajo de la centena de ms y convencionales por encima de este valor[10]. En este trabajo nos proponemos como objetivo estudiar las mediciones realizadas con ambas secuencias:  $D - T_2$  y  $T_1 - D$  en un ambiente de laboratorio, con equipos análogos a los utilizados en yacimientos para evaluar las posibles ventajas y desventajas al utilizar la secuencia  $T_1 - D$ , y su posible aplicación a mediciones en pozos convencionales.

# Capítulo 2

## Conceptos Teóricos

En Resonancia Magnética Nuclear se trabaja con los espines de los núcleos atómicos. A partir de un campo magnético  $B_0$  alineamos los espines y se forma una magnetización como resultado, luego aplicando un pulso de otro campo magnético a modo de perturbación  $B_1$  observamos la dinámica de la magnetización en forma de señal captada en una bobina. Para poder mejorar las mediciones y poder medir solo los fenómenos de interés, por ejemplo medir  $T_2$  sin efectos por la inhomogeneidad del campo  $B_0$ , se han desarrollado diversas secuencias de pulsos. En este capítulo desarrollaremos la teoría detrás de las secuencias que utilizaremos, construidas específicamente para medir en equipos de RMN Unilateral.

### 2.1. Resonancia Magnética Nuclear Unilateral

#### 2.1.1. Dinámica de la magnetización

Como vimos antes en el campo de la RMN unilateral fue necesario rediseñar los equipos pero también la creación de nuevas técnicas de medición para trabajar con campos  $B_0$  y  $B_1$  inhomogeneos. A diferencia de la RMN mas tradicional que trabaja con espectros e información química en el dominio de las frecuencias, con estos equipos se trabaja en lo que se denomina RMN en el dominio temporal, donde lo que se estudia son fenómenos de relajación y difusión. Entonces primero veremos como evaluar la evolución de la magnetización luego de un pulso y como podemos estudiar distintos fenómenos armando diferentes secuencias con estos pulsos como se explica en el libro de Casanova *et. al.*[11].

Para describir el efecto de los pulsos de rf y los periodos de evolución de la magnetización de una forma vectorial y mas ilustrativa utilizaremos la base  $\{M_x, M_y, M_z\}$ . Cada secuencia de pulsos puede ser considerada como una sucesión de dos tipos de eventos: pulsos de rf y periodos de evolución libre. Cada uno de estos eventos se puede representar como una matriz de rotación 3x3 y el efecto final de una secuencia de  $n$  eventos queda:

$$\mathbf{M}(t) = \prod_{i=1}^n R_{\hat{\eta}_i}(\epsilon_i) \mathbf{M}(0)$$

donde  $\mathbf{M}(0) = (0, 0, M_0)$  es la magnetización de equilibrio y  $\mathbf{M}(t)$  es la magnetización a un tiempo  $t$  después de la aplicación de la secuencia. Las matrices  $R_{\hat{\eta}_i}$  representan una rotación de un ángulo  $\epsilon_i$  alrededor del eje  $\hat{\eta}_i$ . En caso de aplicar un

pulso de radio frecuencia (rf) con amplitud  $B_1$  y frecuencia  $\omega_{rf}$  y fase  $\phi$  la magnetización precesa en dirección a un campo efectivo de amplitud

$$B_{eff} = \sqrt{B_1^2 + \Delta B_0^2}$$

que está inclinado respecto al eje z un ángulo

$$\theta = \tan^{-1}(B_1/\Delta B_0)$$

con  $\Delta B_0 = B_0 - \omega_{rf}/\gamma$ , donde  $\gamma$  es la razón giromagnética. El ángulo de nutación efectiva depende del campo efectivo y el tiempo de pulso  $t_p$

$$\beta_{eff} = \gamma B_{eff} t_p$$

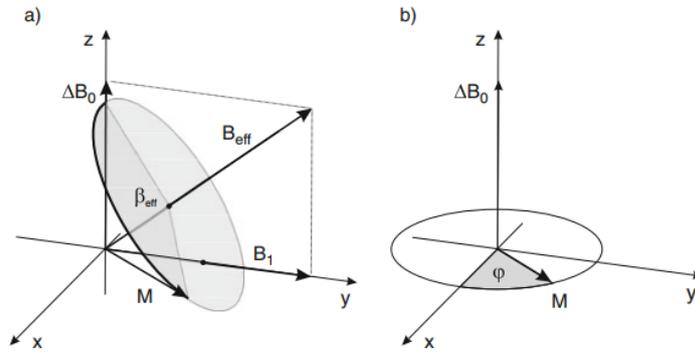


Figura 2.1: (a) Precesión de la magnetización sobre un campo inclinado  $B_{eff}$  durante la aplicación de un pulso de rf de amplitud  $B_1$ , fase  $\pi/2$  y desplazamiento en resonancia  $\Delta\omega = \gamma\Delta B_0$ . (b) Precesión sobre el campo  $\Delta B_0$  durante un periodo de evolución libre. Reproducida de [11].

Entonces las componentes de la magnetización después de un pulso de rf pueden ser calculadas rotando el vector  $\mathbf{M}$  sobre el campo efectivo un ángulo  $\beta_{eff}$ . Para efectuar esta rotación con una única matriz es conveniente transformar la magnetización anterior al pulso a un sistema con el eje z en la dirección de  $B_{eff}$  y el eje x acostado en el plano definido por  $B_{eff}$  y  $B_1$ . Dependiendo la fase del pulso  $\phi$  una rotación general queda:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\phi) & 0 \\ \sin(\theta) \cos(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

Ahora en este sistema el vector magnetización es rotado un ángulo  $\beta_{eff}$  sobre el campo efectivo aplicando la matriz

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \cos(\beta_{eff}) & -\sin(\beta_{eff}) & 0 \\ \sin(\beta_{eff}) & \cos(\beta_{eff}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

finalmente el vector es transformado nuevamente al sistema de coordenadas original utilizando la matriz de rotación inversa

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) & \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

entonces el efecto de un pulso de rf es calculado multiplicando estas tres matrices

$$\mathbf{P} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}$$

Y durante un periodo de evolución libre la magnetización simplemente precesa sobre el campo  $\Delta B_0$  con una frecuencia  $\Delta\omega_0$  y las componentes de la magnetización después de un tiempo  $\tau$  de evolución libre pueden calcularse como

$$\mathbf{M}(t + \tau) = \mathbf{E}\mathbf{M}(t)$$

con  $\mathbf{E}$  la matriz de evolución libre

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} e_2(\tau) \cos(\Delta\omega_0\tau) & e_2(\tau) \sin(\Delta\omega_0\tau) & 0 \\ e_2(\tau) \sin(\Delta\omega_0\tau) & e_2(\tau) \cos(\Delta\omega_0\tau) & 0 \\ 0 & 0 & e_1(\tau) \end{pmatrix}$$

Los efectos de relajación longitudinal y transversal son incluidos durante evolución libre mediante los factores  $e_1(\tau) = \exp(-\tau/T_1)$  y  $e_2(\tau) = \exp(-\tau/T_2)$ , pero son usualmente despreciados durante un pulso rf. Esto no incluye la magnetización creada durante cada periodo de evolución libre y para hacer eso simplemente debemos sumar un vector  $\mathbf{E}_{new}(\tau) = (0, 0, 1 - \exp(-\tau/T_1))$ . Utilizando este formalismo podemos calcular la magnetización luego de cualquier secuencia a partir de aplicar el número correcto de rotaciones a la magnetización inicial. Ahora podemos analizar como se comportan las secuencias mas utilizadas, nuestro objetivo es poder medir los tiempos de relajación y el coeficiente de difusión de manera independiente. Veremos que esto no es posible en el caso de  $T_2$ .

Finalmente la señal que obtendríamos a través de la misma bobina que generó el pulso después del pulso puede ser calculada como sigue en la próxima sección.

### 2.1.2. Calculo de la señal

La señal de RMN detectada para un sensor dado depende exclusivamente de la geometría del imán y la bobina generando campos estáticos o rf. Como no podemos suponer que el campo es el mismo en toda la bobina la estrategia es calcular la señal inducida dividiéndola en pequeños vóxeles en donde los campos  $\mathbf{B}_0$  y  $\mathbf{B}_1$  pueden ser asumidos bien definidos. La respuesta de la secuencia es calculada para cada voxel usando las matrices rotación definidas previamente y luego la señal total es obtenida integrando sobre todo el volumen, ponderando el aporte de cada voxel sobre la eficiencia de detección de la bobina.

Para realizar este cálculo es necesario conocer la distribución espacial de los campos. Una vez calculados los campos y conocidos los vectores de campo para cada voxel, la evolución de la magnetización puede ser calculada. Como ambos campos pueden cambiar en magnitud y de dirección de voxel a voxel, la componente del campo de rf perpendicular al campo estático ( $\mathbf{B}_0$  es asumido en la dirección  $\hat{z}$  local de cada voxel)

$$(B_1)_{xy} = |\mathbf{B}_0 \times \mathbf{B}_1|/B_0$$

debe ser utilizado para calcular el efecto del pulso de rf en cada voxel. Puede ser calculado que la eficiencia de la bobina durante la detección en cada voxel es proporcional a  $(B_1)_{xy}$  por unidad de corriente. Luego, la señal total, la parte real e imaginaria, en el sistema rotante puede ser obtenida en unidades arbitrarias integrando la contribución de la magnetización transversal  $M_{xy} = M_x + iM_y$  para cada voxel como

$$S(t) \propto (B_1/i)_{xy} \int_{V_s} M_{xy}(r) dr^3 \quad (2.1)$$

Aplicando este método y calculando la magnetización mediante las matrices de rotación sobre la magnetización inicial  $\mathbf{M}_0 = (0, 0, 1)$  podemos obtener la expresión de la señal para cada secuencia.

### 2.1.3. Eco de Hahn

La presencia de una distribución de frecuencias de resonancia resulta en un desfase de la magnetización transversal durante y luego de la aplicación de un pulso de rf. En el caso que estamos estudiando el desfase se deberá mayormente a la inhomogeneidad de  $B_0$  y es tan grande que no es posible adquirir la señal que se genera a partir de un único pulso, llamada tradicionalmente FID (Free Induction Decay). Una FID consiste en un único pulso de  $90^\circ$  que lleva la magnetización al plano donde la bobina la mide hasta que se haya recuperado totalmente en el eje vertical. La FID se ve afectada tanto por  $T_2$  como por inhomogeneidades del campo, entonces, debido al gradiente, no es posible medir utilizando FID ya que la señal en el plano se pierde rápidamente. La posibilidad de refocalizar el desparramo de fase fue descubierto por Erwin Hahn [12]. La secuencia requiere la aplicación de un segundo pulso de rf generando una rotación de  $180^\circ$  sobre un eje ubicado en el plano x-y. Esta rotación invierte el signo de la fase adquirida por la magnetización durante el tiempo previo al pulso de  $180^\circ$ , llevando a su cancelación en la evolución libre luego de la aplicación del pulso de refocalización. En la figura 2.2 podemos ver un esquema de la dinámica de la magnetización durante esta secuencia en el cual despreciamos el desparramo que también se produce durante la aplicación del pulso. Las flechas de cada color se desfasan girando siempre en la misma dirección, entonces luego del giro de  $180^\circ$  volverán al origen luego del mismo periodo de tiempo.

Para refocalizar también el desfase debido al pulso de  $90^\circ$  un tiempo  $\tau$  anterior al pulso de  $180^\circ$  se suele esperar un tiempo extra  $t_p/2$  además del tiempo  $\tau$ , con  $t_p$  la duración del pulso. Finalmente un esquema que muestra todos los tiempos de interés para el cálculo de la magnetización y luego la señal se muestra en la figura 2.3.

Utilizando las matrices de pulsos y evolución, la magnetización final al tiempo de eco  $T_E$  puede ser calculada como el siguiente producto

$$\mathbf{M}(T_E) = \mathbf{E}(\tau + t_p/2) \mathbf{P}(180, \phi_2) \mathbf{E}(\tau) \mathbf{P}(90, \phi_1) \mathbf{M}_0$$

Teniendo en cuenta la presencia de gradientes, que son utilizados para codificar la difusión y por ende necesarios en los equipos utilizados, la amplitud del eco es también atenuada por la auto-difusión de las moléculas. En el caso de movimiento Browniano libre la atenuación de la señal esta dada por:

$$S(t_E) = S_0 \exp\left(-\frac{t_E}{T_2} - \frac{1}{12}\gamma^2 G_0^2 D(t_E)^3\right) \quad (2.2)$$

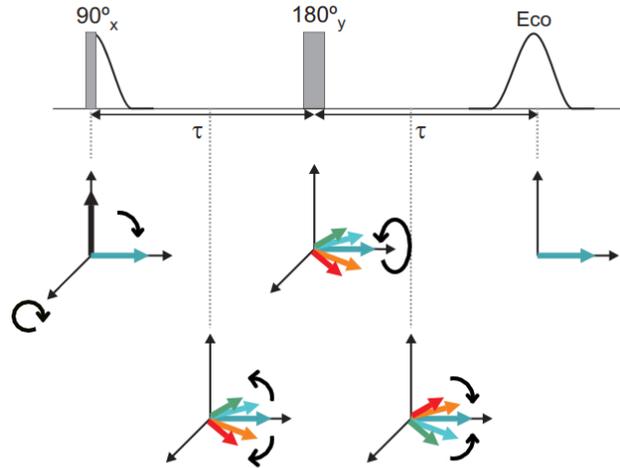


Figura 2.2: Esquema de la magnetización durante un eco de Hahn.

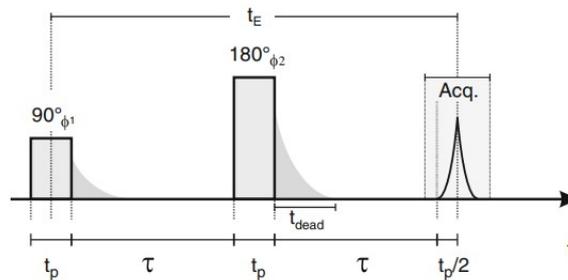


Figura 2.3: Secuencia Eco de Hahn. Reproducida de [11].

esta magnitud representa la intensidad de señal y es una cantidad adimensional.

Repitiendo este experimento variando el tiempo de evolución,  $\tau$ , entre pulsos se construye la curva de decaimiento de la magnetización y se obtienen las constantes de relajación  $T_2$ . Cabe destacar que entre experimentos hay que esperar por lo menos 3 veces el tiempo de relajación espín-red para asegurarnos de empezar cada vez de la condición de equilibrio.

#### 2.1.4. Secuencia CPMG

Como se mencionó anteriormente, en los equipos con presencia de fuertes gradientes no es posible medir una FID utilizada tradicionalmente para contabilizar señal luego de algún pulso o secuencia. La presencia del gradiente desfasa rápidamente la magnetización de cada espín y se pierde la coherencia en la magnetización total, siendo imposible de medir. Esto genera que la adquisición de la señal debe llevarse a cabo de otra manera. Para esto ha sido utilizada la secuencia CPMG por Carr, Purcell, Meiboom y Gill [13]. Esta secuencia de una eficiencia extraordinaria consiste en un tren de pulsos de refocalización como el Eco de Hahn, pudiendo concatenar hasta el orden de miles pulsos y así poder medir en una sola secuencia un decaimiento completo de  $T_2$ , o  $T_{2,eff}$  en caso de tener gradiente. El esquema de la secuencia se ve en la figura 2.4 donde se muestran dos pulsos de  $180^\circ$  que generan dos

refocalizaciones y por ende dos periodos de adquisición. Retomando lo visto para el Eco de Hahn la señal en fluidos en presencia de un gradiente y luego de una CPMG es

$$S(mt_E) = A \exp\left(-\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{12}(\gamma G_0 t_E)^2 D\right) mt_E\right) \quad (2.3)$$

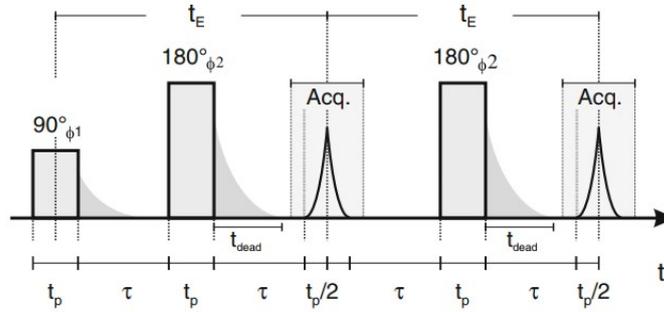


Figura 2.4: Secuencia CPMG. Reproducida de [11].

Esta secuencia típicamente es utilizada para medir los procesos de relajación espín-espín en un único tren de pulsos, es decir sin tener que esperar que la magnetización relaje por  $T_1$  entre experimentos como requeriría si el decaimiento se mediera con la secuencia Eco de Hahn. En el caso de mediciones en campos inhomogéneos la secuencia tiene otro beneficio ya que es la forma en la cual podemos adquirir la señal luego de cualquier secuencia de pulsos, en este caso no se adquiere el decaimiento completo sino los primeros  $n$  ecos donde la señal aún permanece constante. La señal adquirida en estos  $n$  primeros ecos es luego sumada con lo cual se obtiene mejor relación señal ruido en cada experimento que si solo se adquiere la señal luego del primer eco.

Como vemos en la ecuación 2.3 la atenuación por difusión es proporcional al producto  $t_E^2 D$ . El tiempo de pulso  $t_E$  es un parámetro de adquisición que suele poder cambiarse para cada medición. Esto permite realizar mediciones para distintos valores de  $t_E$  y que distintos componentes del sistema se vean atenuados de diferente manera debido a cada coeficiente de difusión y de esta forma resaltar el fluido de interés [7]. Si bien esta técnica es utilizada, el NMR-MOUSE no permite mucha variabilidad en  $t_E$  debido a la intensidad del gradiente, la señal se atenúa muy rápidamente entonces estamos forzados a utilizar un  $t_E$  óptimo que nos otorga la mejor relación señal ruido.

### 2.1.5. Secuencia Saturación-Recuperación

El tiempo de relajación espín-red  $T_1$  es el tiempo característico necesario por el sistema de espines para intercambiar energía con el entorno (la “red”). La secuencia Saturación Recuperación o SR (por su sigla en ingles) es utilizada para medir  $T_1$ . Consiste en un tren de pulsos de  $90^\circ$  a distintos tiempos que se encarga de destruir la señal, luego esperamos un tiempo  $\tau$  que se recomponga por la acción del campo  $B_0$  y finalmente aplicamos un pulso para llevar la magnetización al plano y poder realizar la adquisición utilizando los primeros ecos de la secuencia CPMG. Todo este proceso se puede ver en la figura 2.5.

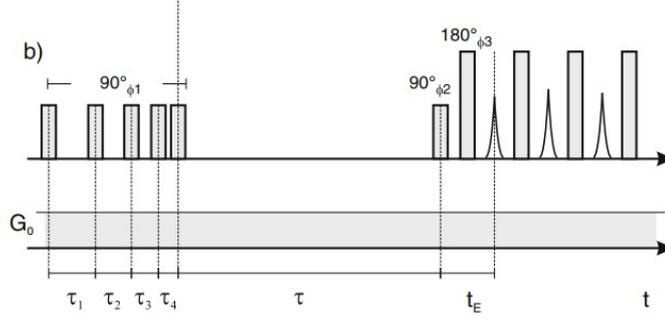


Figura 2.5: Secuencia Saturación Recuperación (SR). Reproducida de [11].

El comportamiento de la magnetización, y por ende de la señal, se puede describir con la siguiente fórmula

$$S(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.4)$$

Es interesante notar que la secuencia SR termina cuando la magnetización se ha recuperado totalmente y este valor asintótico para la exponencial suele ser mejor medido que el valor máximo de un decaimiento debido a  $T_2$ . Es por esto que luego utilizaremos esta secuencia para evaluar rápidamente la cantidad de fluido que ha ingresado en las rocas.

### 2.1.6. Secuencia Eco Estimado para difusión

El coeficiente de difusión  $D$  puede ser utilizado para revelar dinámicas moleculares y muestrear micro-estructuras. Mediante el uso de gradientes de campo magnético intensos se logra codificar el coeficiente de difusión utilizando ecos de Hahn o eco estimado (STE, de su sigla en ingles). En este trabajo utilizaremos el segundo. El eco estimado consiste en un pulso de  $90^\circ$  seguido por otro luego de un tiempo  $\tau_1$  y un tercero luego de un tiempo  $\tau_2$ , luego se vuelve a esperar un tiempo  $\tau_1$  y ahí se realiza la adquisición utilizando CPMG sumando los primeros ecos para tener mejor relación señal ruido. Con la presencia del gradiente este eco nos permite decodificar la difusión incrementando el tiempo  $\tau_2$  de la figura 2.6 y cuando se usa con ese propósito la secuencia toma el nombre SSE.

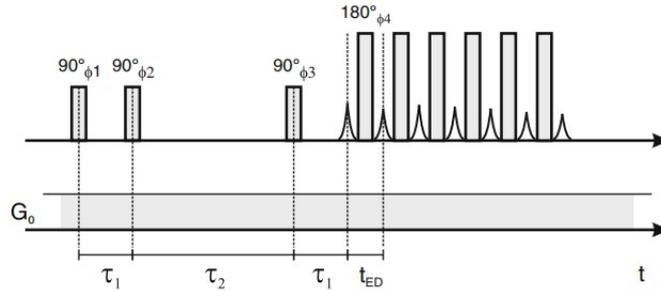


Figura 2.6: Secuencia eco estimado en presencia de gradiente para difusión (SSE). Reproducida de [11].

La señal normalizada para SSE queda

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -\gamma^2 G_0^2 \tau_1^2 \left(\tau_2 + \frac{2}{3}\tau_1\right) D - \frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1} \quad (2.5)$$

En casos de valores grandes de  $D$ , como fluidos poco viscosos, y para casos con fuertes gradientes de campo el término de difusión domina sobre los otros. Más aún, si  $t_{ED}, \tau_1 \ll T_2$  y  $\tau_2 \ll T_1$ , la amplitud del eco queda gobernada solo por el primer término de 2.5. Estas condiciones se cumplen en este trabajo debido a los fluidos que utilizamos y al fuerte gradiente que posee el equipo. Se suele definir el valor  $b$  o mas comunmente  $b$ -value como  $b = \gamma^2 G_0^2 \tau_1^2 (\tau_2 + 2/3\tau_1)$ , entonces la expresión para la señal queda:

$$S(b) = S_0 \exp(-bD) \quad (2.6)$$

### 2.1.7. Mediciones bidimensionales

Una extensión muy utilizada de las mediciones de relajación y difusión son las mediciones de funciones distribución bidimensionales. Estas secuencias se construyen a partir de dos bloques uno de los cuales llamamos de preparación y el otro de medición, cada uno de los bloques se relaciona con uno de los procesos de interés utilizando la secuencia unidimensional correspondiente. El proceso del bloque de preparación se mide de manera indirecta, determinando la condición inicial del bloque de medición. El bloque de medición es el que se mide de manera directa. Así, mediciones difusión-relajación como  $T_1 - D$  o  $D - T_2$  contienen intrínsecamente mucha mas información que las correspondientes mediciones unidimensionales. Como ejemplo, de una medición de relajación 1-D no es posible determinar univocamente si la señal indica interacción entre el fluido confinado y la matriz porosa. La inclusión de medición de procesos de difusión permite determinar la presencia de dicha interacción. En este trabajo se realiza un estudio sobre estas dos mediciones bidimensionales:  $T_1 - D$  y  $D - T_2$ .

La secuencia SSE-CPMG es la utilizada hoy en yacimientos para obtener los mapas de correlación  $D - T_2$ . Para construirla concatenamos una SSE (que es la secuencia con la que medimos difusión) con una CPMG (secuencia con la que medimos  $T_2$ ) como se muestra en la figura 2.7. Las secuencias de dos dimensiones suelen llamarse según las secuencias que las componen, en este caso queda SSE-CPMG. Con  $\tau_1$  y  $\tau_2$  tiempos de la SSE,  $t_E$  el tiempo de eco y  $N$  el número de ecos de la CPMG, como está midiendo el proceso de decaimiento  $T_2$ ,  $N$  es lo suficientemente grande como para que la magnetización decaiga a cero [14].

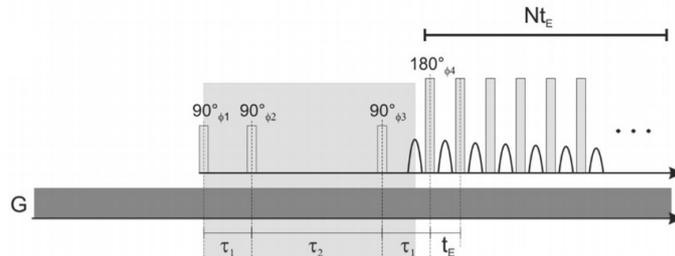


Figura 2.7: Secuencia  $D - T_2$  (SSE-CPMG). Reproducida de [14].

Si queremos calcular el tiempo que toma llevar a cabo la medición debemos sumar dos veces todos los  $\tau_1$  que mediremos y  $\tau_2$  que es el tiempo que toma la SSE, a eso sumarle  $N$  veces  $t_E$  de la CPMG y el tiempo de repetición  $t_R$  que es el tiempo que debemos esperar para que la bobina se enfríe y depende del número de ecos de

la CPMG, por último multiplicar todo por la cantidad de escaneos  $N_s$ :

$$t_{D-T_2} = N_s \left( \sum_i (2\tau_{1,i} + \tau_2 + N t_E + t_R) \right) \quad (2.7)$$

Tenemos que considerar que este el tiempo teórico experimental estimado que solo considera los tiempos de la secuencia, cuando vamos a medir los equipos pueden tomar otros tiempos para guardar datos, transferirlos, graficar, entre otras cosas. Esto hace que las mediciones siempre demoren mas y la duración final depende del equipo.

El proceso  $T_1 - D$  se obtiene de la aplicación de la secuencia denomina SR-SSE y es la que proponemos estudiar [15]. Se compone de una SR (para medir el proceso de relajación  $T_1$  seguido de una SSE (para difusión) y finalmente un tren de  $n$  pulsos de CPMG para la adquisición. La podemos ver en la figura 2.8 donde nuevamente  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son los tiempos de la SSE,  $vd$  el tiempo de espera de la SR,  $t_E$  el tiempo de eco y  $n$  el número de ecos de la CPMG, se pone en minúscula para denotar que son pocos ecos y no esperamos ver el decaimiento completo de la señal, los  $n$  ecos que se adquieren son sumados para conseguir una mejor relación señal ruido de la magnetización medida.

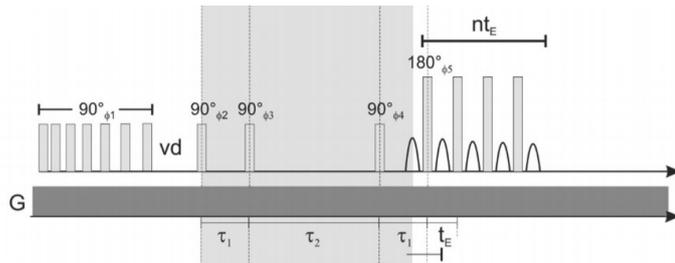


Figura 2.8: Secuencia  $T_1 - D$  (SR-SSE). Reproducida de [14].

Nuevamente para calcular el tiempo experimental estimado para esta secuencia debemos volver a sumar todos los tiempos involucrados. Ahora la CPMG final es mas corta, pero tenemos dos listas de tiempos, las variaciones de  $\tau_1$  y de  $vd$  que denominaremos  $t_d$ . Entonces debemos sumar sobre dos índices ambos tiempos junto con el tiempo del tren de pulsos inicial  $t_p$ , el tiempo de repetición  $t_R$  y  $\tau_2$ . Finalmente multiplicamos todo por el número de escaneos  $N_s$ :

$$t_{T_1-D} = N_s \sum_j (t_{d,j} + t_p) \left( \sum_{i=0}^j (2\tau_{1,i} + \tau_2 + n t_E + t_R) \right) \quad (2.8)$$

Es importante notar que  $n \ll N$  y eso también implica una disminución importante en el tiempo de repetición. Esta es la principal diferencia entre las duraciones de ambas secuencias.

En la tabla 2.1 podemos ver los tiempos estimados para cada secuencia con los parámetros utilizados.

## 2.2. Mapas de correlación

Como vimos en la sección anterior la forma funcional de la señal es un decaimiento exponencial en todos los casos,  $T_1$ ,  $T_2$  y  $D$ . Para conocer estos valores se

	Puntos Difusión	Rango Difusión [ms]	Número Ecos $T_2$		Tiempo estimado [h]
			Puntos $T_1$	Rango $T_1$ [ms]	
$D - T_2$	32	0,03 - 0,8	8000		7,82
$T_1 - D$			32	0,1 - 5000	4,82

Cuadro 2.1: Tiempos estimados para cada secuencia.

podría hacer un ajuste, pero eso pierde validez en el caso de decaimientos multiexponenciales, pues aumentan los parámetros de ajuste. Para trabajar con este tipo de datos necesitamos otra herramienta. Para estos casos la herramienta matemática clave es la Transformada Inversa de Laplace (TIL). Esta transformada tiene la capacidad de convertir los decaimientos medidos en distribuciones de tiempos y es crucial para la aplicación de estas técnicas ya que permite interpretar los resultados de forma clara [16]. La complicación es que la inversión de Laplace es un problema mal condicionado, su solución no es única y es sensible al ruido de los datos medidos.

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo:

$$f(R) = \mathcal{L}^{-1}\{S(t)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\text{inf}}^{\gamma+i\text{inf}} S(t) \exp(RT) dt$$

donde  $\gamma$  es un contorno posicionado fuera de las singularidades. Como esta integral tiene un término exponencial creciente, puede llevar a soluciones numéricas divergentes. En la figura 2.9 se puede ver un ejemplo unidimensional, a partir de un decaimiento exponencial a la izquierda obtenemos una distribución de los parámetros característicos con dos tres valores principales asociados a cada pico. La distribución obtenida nos muestra que se trataba de un decaimiento multiexponencial, si hubiésemos hecho un ajuste biexponencial capaz podríamos haber obtenido el valor de los dos máximos principales, pero al trabajar con la transformada obtenemos información mas detallada sobre la distribución de las poblaciones asociadas a cada tiempo característico.

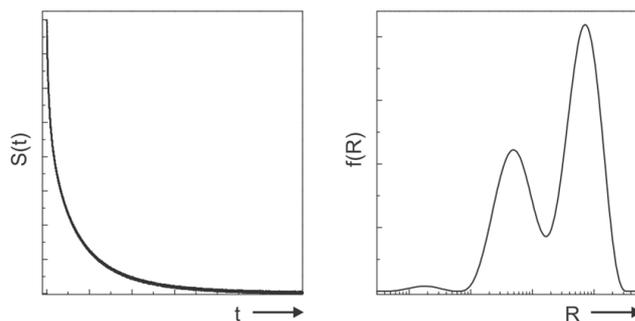


Figura 2.9: Transformada Inversa de Laplace de una dimensión.

La transformada de Laplace pertenece a una clase de integrales conocidas como Integrales de Fredholm de primera clase [17] de la forma:

$$S(t) = \int_a^b K(t, R) f(R) dR$$

donde  $K(t, R)$  es conocido como núcleo o kernel y tiene la información de las funciones que se utilizarán para realizar la inversión. Por ejemplo en caso de ser

una medición de  $T_2$  la la función con la que deberíamos construir el kernel es  $K(t, T_2) = \exp -t/T_2$ , como se muestra en el bloque de medición de la figura 2.10. Si lo que se mide en un experimento de RMN es  $S(t)$  lo que queremos encontrar es  $f(R)$ . Como es un problema mal condicionado se requiere una aproximación.

En el caso de un experimento unidimensional, la señal que se mide es un vector que surge de los diferentes tiempos discretos de adquisición, la solución  $f(R)$  también será discreta y  $K(t, R)$  será una matriz  $N \times M$  con elementos  $K_{ik} = K(t_i, R_j)$  con lo cual la señal se puede escribir como:

$$S(t_i) = \sum_{j=1}^M K(t_i, R_j)(R_j)$$

Esto se puede escribir mas compacto matricialmente:

$$\underline{S} = \underline{K}f$$

Supongamos que se desea atacar el problema utilizando cuadrados mínimos para encontrar la solución  $\underline{f}$ . Entonces la cantidad que se quiere minimizar es  $\| \underline{K}f - \underline{S} \|^2$ . Para poder resolverlo sumamos la regularización de Tikhonov [18] que suma un término  $\underline{\Gamma}f$  en el proceso de minimización donde el residual a minimizar ahora es  $\| \underline{K}f - \underline{S} \|^2 + \alpha^2 \| \underline{\Gamma}f \|^2$ , donde  $\alpha^2$  es la constante de regularización de Tikhonov. El operador  $\Gamma$  es elegido para favorecer la suavidad con el mínimo número de funciones, pero no es un parámetro que se pueda modificar a la hora de utilizar el algoritmo tan como es utilizado durante este trabajo. El parámetro libre que el usuario debe elegir a la hora de realizar una TIL es  $\alpha$ . En este trabajo el parámetro  $\alpha$  utilizado para realizar la TIL será mostrado como título en cada mapa. Este procedimiento puede ser realizado en el caso de experimentos bidimensionales, para los cuales la señal adquirida será una matriz  $S(t_1, t_2)$  y se definen dos kernels. En la ecuación 2.9 podemos ver como queda la integral para una medición en dos dimensiones.

$$S(t_1, t_2) = \int \int K_1(t_1, R) K_2(t_2, P) f(R, P) dR dP \quad (2.9)$$

Luego en la figura 2.10 se muestra a modo de ejemplo como construir cada kernel en el caso de una secuencia  $D - T_2$ , cada kernel toma la forma funcional de la señal en la parte de la secuencia que representa cada parámetro.

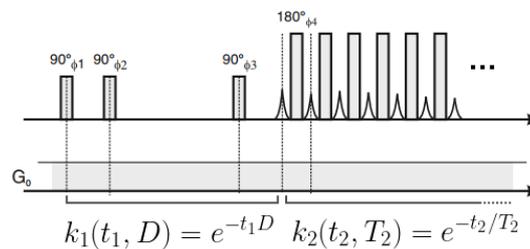


Figura 2.10: Kernels utilizados para transformar una medición  $D - T_2$ .

Siguiendo con el mismo ejemplo en la figura 2.11 podemos ver el resultado de una medición con la secuencia SSE-CPMG y su correspondiente mapa  $D - T_2$ , la medición se realizo sobre la roca Bentheimer saturada con dodecano que representa un caso sencillo monoexponencial donde solo vemos una población en el mapa. En

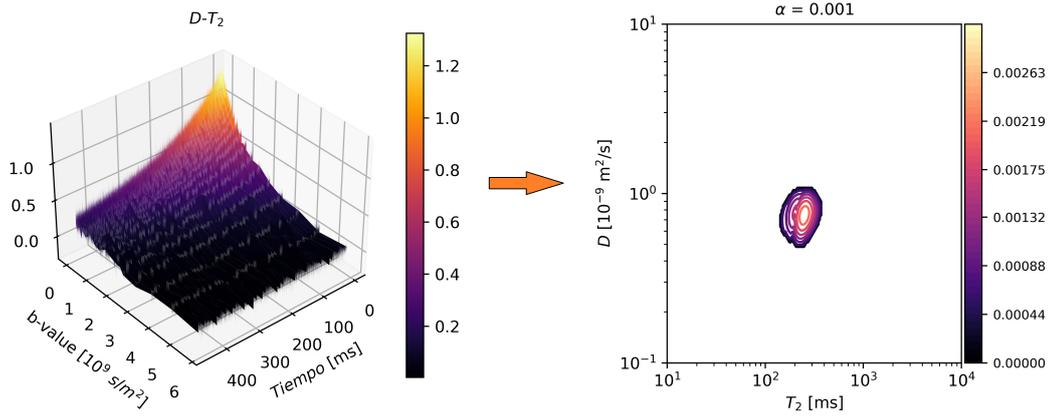


Figura 2.11: Resultados de medición  $D - T_2$  (izquierda) y su transformada inversa de Laplace (derecha).

esta figura podemos notar como el mapa nos da información sobre los coeficientes y el gráfico de la señal sin transformar es imposible de interpretar directamente.

El algoritmo que utilizaremos en este trabajo para realizar la transformada se denomina FISTA [19] y ha sido implementado en Python 3.

# Capítulo 3

## Mapas de Correlación Difusión-Relajación

### 3.1. Sistema de estudio

#### 3.1.1. El equipo RMN

El equipo unilateral (single-sided) que utilizaremos es el NMR-MOUSE: MOBILE Universal Surface Explorer de Magritek [20, 21]. Estos equipos poseen el volumen sensitivo por fuera del equipo tal y como se muestra en la figura 3.1 y gracias a su motor paso a paso se puede mover el volumen sensitivo logrando diferentes penetraciones en la muestra. Esto permite que podamos colocar la muestra sobre el equipo sin tener que confinarla en un volumen pequeño a diferencia de los equipos de campo homogéneo. El gradiente de campo magnético se genera por su arreglo de imanes como se ve en la figura 3.1 que provoca un gradiente en la dirección  $y$ , y un campo magnético constante en el plano  $x$ - $z$ . Las excitaciones dentro del volumen sensitivo se dan por una bobina de rf superficial que se encuentra en la parte superior del imán. Cuenta con un campo magnético de 0,3 T ( $B_0$ ) y un gradiente de campo lineal de 7 T/m, trabajamos con una resolución espacial lateral de 40 x 40 mm y el alto depende de la configuración utilizada, en nuestro caso fue siempre de 0,6 mm. En la figura 3.2 se muestra el equipo utilizado con una muestra de Bentheimer

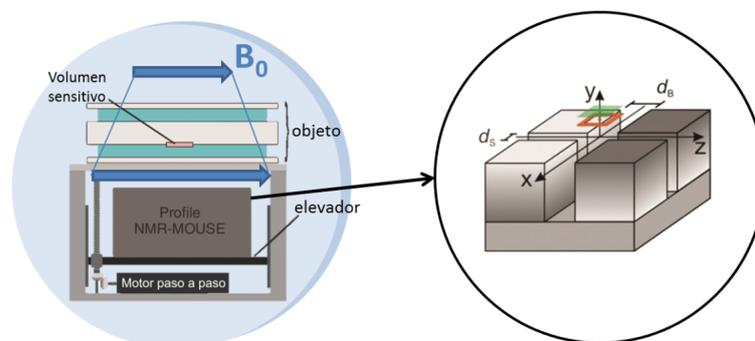


Figura 3.1: Esquema del NMR-MOUSE con el arreglo de imanes.

en la zona sensible. El MOUSE tiene gradiente permanente y su funcionamiento es análogo a la herramienta de pozo desarrollada por NUMAR (hoy Halliburton), que mediante distintas frecuencias de resonancia puede excitar distintas zonas de interés.

---

Esto también propone una ventaja ya que los equipos de laboratorio no suelen tener gradientes permanentes sino bobinas con configuración anti-helmholtz para prender y apagar el gradiente en el momento deseado. Esto genera que las secuencias de pulsos sean diferentes, pero al tener gradiente permanente, el MOUSE nos permite elaborar y estudiar secuencias de pulso directamente aplicables a las herramientas de pozo.



Figura 3.2: NMR-MOUSE de Magritek, sobre la parte superior se puede ver la muestra ubicada en la zona sensible.

### 3.1.2. Las muestras

Nuestro interés es trabajar con un sistema lo más análogo posible a los yacimientos reales, entonces queremos un medio poroso compuesto por alguna roca que podamos inundar con fluidos de distintas naturalezas, por ejemplo polares y apolares. Utilizaremos una roca denominada Bentheimer del tipo arenisca, proviene de una formación marina poco profunda depositada durante el Cretácico Inferior. Forma un yacimiento de petróleo en la frontera entre los Países Bajos y Alemania, aflorando en Bentheim con yacimientos de petróleo poco profundos entre Enschede y Schoonenbeek. La arenisca se considera una roca sedimentaria ideal para estudios de yacimientos debido a su continuidad lateral y su naturaleza homogénea a escala de bloques. Tiene una cantidad limitada de minerales, una distribución granulométrica, porosidad, permeabilidad y valores dieléctricos constantes, lo que la hace adecuada para experimentos de laboratorio estándar y comparaciones asociadas con la teoría. Por lo tanto, la arenisca de Bentheimer se utiliza para investigar una variedad de temas de yacimientos que van desde las propiedades pasivas y activas de los procesos de recuperación de petróleo hasta el flujo y transporte en la zona de aguas subterráneas y la remediación ambiental. Dentro de los parámetros que se utilizan para caracterizar las distintas rocas están porosidad y permeabilidad. La porosidad es una medida del espacio vacío dentro de la roca, usualmente se expresa en p.u. (unidades de porosidad) donde 0 p.u. es completamente sólido y 100 p.u. completamente vacío. La permeabilidad es la habilidad de la roca para transportar fluidos,

---

se suele expresar en Darcy (D) donde un Darcy corresponde a  $0,987\mu m^2$ . Un Darcy describe la permeabilidad de un medio poroso a través del cual se produce el pasaje de un centímetro cúbico de fluido que tiene un centipoise de viscosidad y fluye en un segundo bajo una presión diferencial de una atmósfera, donde el medio poroso posee un área en sección transversal de un centímetro cuadrado y una longitud de un centímetro. En yacimientos, se suele utilizar el milidarcy (mD) que corresponde a la milésima parte debido a que se corresponde más con los valores de permeabilidad observados en esos sistemas. Según información tabulada la porosidad de estas rocas encuentra entre 21 y 27 p.u. y la permeabilidad entre 0,52 y 3,02 Darcy [22]. Los fluidos que utilizaremos son agua, ya que existe en los yacimientos y suele utilizarse en los procesos de extracción de petróleo y distintos alcanos. Los alcanos son materias primas importantes de la industria química y el principal constituyente de la gasolina y los aceites lubricantes, el gas natural contiene principalmente metano y etano. Son hidrocarburos compuestos exclusivamente de carbono e hidrógeno, la terminación *ano* indica el tipo de enlace que establecen los carbonos y el prefijo el número de carbonos. Para comparar con petróleo pesado utilizaremos N-dodecano (12 carbonos y 26 hidrógenos). Mientras se va achicando la cadena se asemeja mas a un petróleo liviano, utilizaremos Ciclo-octano (8 carbonos, 16 hidrógenos) y N-heptano (7 carbonos, 16 hidrógenos), La N se refiere a normal e indica que la cadena es lineal y el Ciclo que la cadena se cierra en las puntas.

## 3.2. Protocolo de preparación de muestras

Para inundar la roca utilizaremos dos métodos: Uno consiste en simplemente dejar la roca completamente bañada en el fluido y esperar un mínimo de dos días y lo utilizaremos principalmente con los alcanos; el otro método es utilizar una bomba para hacer vacío, extraer el aire en el interior de la roca y así forzar el ingreso del fluido. El segundo método lo utilizaremos para el agua y en caso de necesitar mojar con alcanos en menor tiempo. Luego la roca es extraída del fluido, secada superficialmente con un papel para remover los excesos de fluido y puesta sobre el imán para realizar las mediciones correspondientes.

En ambos casos verificaremos que el fluido haya ingresado correctamente calculando el porcentaje de fluido en la roca con una medición de  $T_1$  utilizando SR (ver fig. 2.5). Para esto ajustamos el valor de  $M_0$  para la roca mojada y el fluido libre en un contenedor que tenga el mismo volumen que la roca. De esta forma la diferencia de señal entre ambas mediciones es el volumen de roca que no aporta señal y mediante una regla de tres podemos determinar el porcentaje de fluido en la roca es decir obtenemos la porosidad de la roca como  $P = 100 \frac{M_{0,conf}}{M_{0,libre}}$ . Comprobamos esto para cada fluido comparando con los rangos de porosidad de la roca antes de realizar otras mediciones. Por ejemplo, en la figura 3.3 podemos ver los resultados de dos mediciones de  $T_1$  utilizando SR. Recordemos que la ecuación para realizar el ajuste es  $S(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1))$  y al comparar  $M_0$  podemos ver que el porcentaje de dodecano en la roca es  $(23,2 \pm 0,1)\%$ .

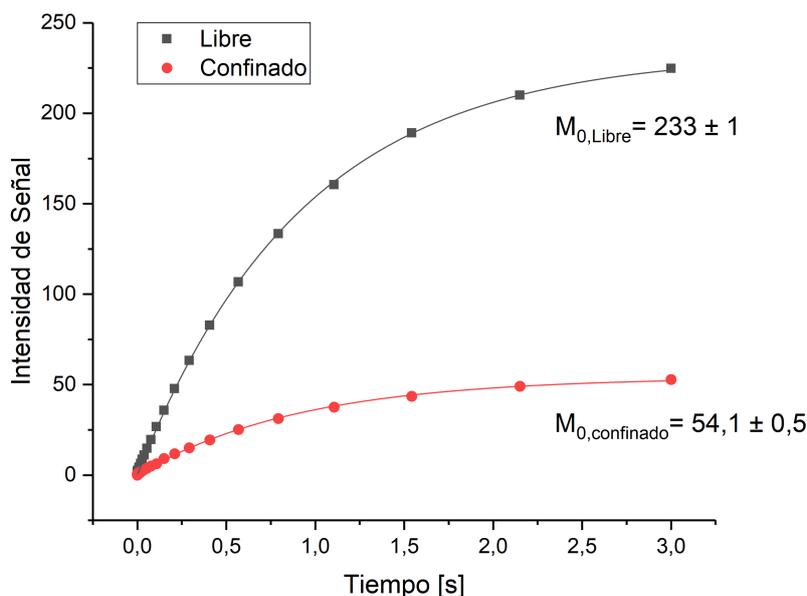


Figura 3.3: Señal de SR para dodecano libre y confinado en roca.

### 3.3. Experimentos de correlación Relajación- Difusión

El objetivo principal del trabajo es comparar el desempeño de las secuencias  $D - T_2$ , tradicionalmente implementada en herramientas de pozo, con  $T_1 - D$ , recientemente implementada en sistemas modelos en un equipo NMR-Mouse [14]. La comparación se hará a través de sus mapas de correlación utilizando la Transformada Inversa de Laplace. Con este fin, primero mojaremos distintas rocas con los distintos fluidos y realizaremos ambas mediciones para poder luego comparar los mapas.

#### 3.3.1. $D - T_2$

Comenzamos con los mapas de correlación  $D - T_2$  que son los hoy utilizados en la industria. Para ello realizamos las mediciones 2D en las condiciones óptimas para cada fluido. En la figura 3.4 podemos ver a la izquierda el mapa de correlación obtenido para la roca inundada con agua y a la derecha inundada con dodecano. Podemos ver como ambas poblaciones se diferencian principalmente en difusión. Es importante recordar que en las mediciones con campo  $B_0$  inhomogéneo, el mecanismo de decaimiento de la magnetización durante la secuencia CPMG no es sólo el de relajación transversal  $T_2$ , si no que se ve afectado por los gradientes de campo, lo que da lugar a un proceso que se suele denominar  $T_{2,eff}$ , que como vimos en la ecuación 2.3 toma la forma  $\frac{1}{T_{2,eff}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{12}(\gamma G_0 t_E)^2 D$ . Esto afecta a la identificación de distintos fluidos basándonos puramente en el valor medido de relajación  $T_2$ , como puede observarse para agua y dodecano.

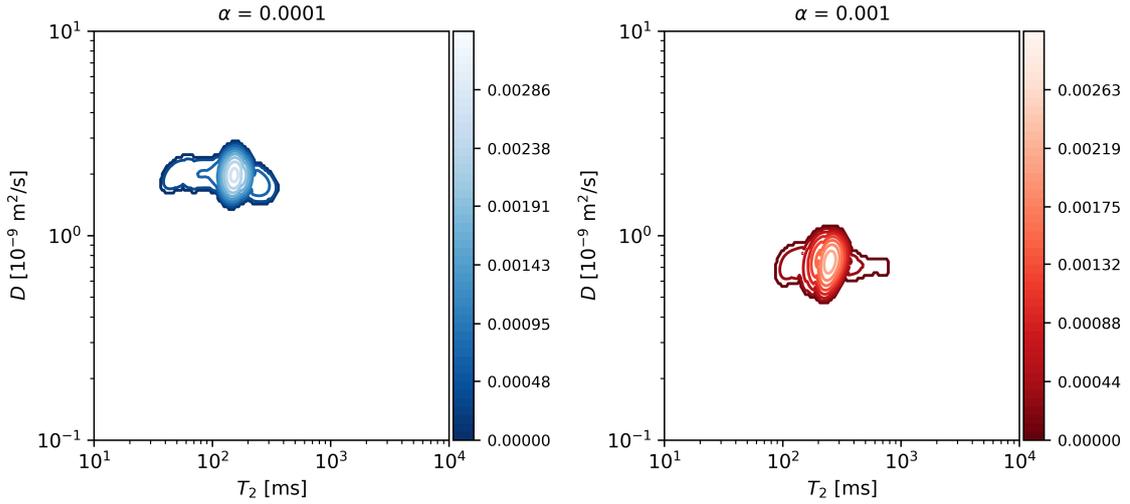


Figura 3.4: Mapas  $D - T_2$  para roca mojada en agua (azul) y en dodecano (rojo).

### 3.3.2. $T_1 - D$

Para las mismas muestras realizamos a continuación el correspondiente mapa de correlación  $T_1 - D$ . En la figura 3.5 podemos ver los mapas obtenidos nuevamente para la muestra inundada con agua y para la muestra inundada con dodecano. Ambas poblaciones son diferenciables, ahora debido a la diferencia en difusión ya que muestran un  $T_1$  similar.

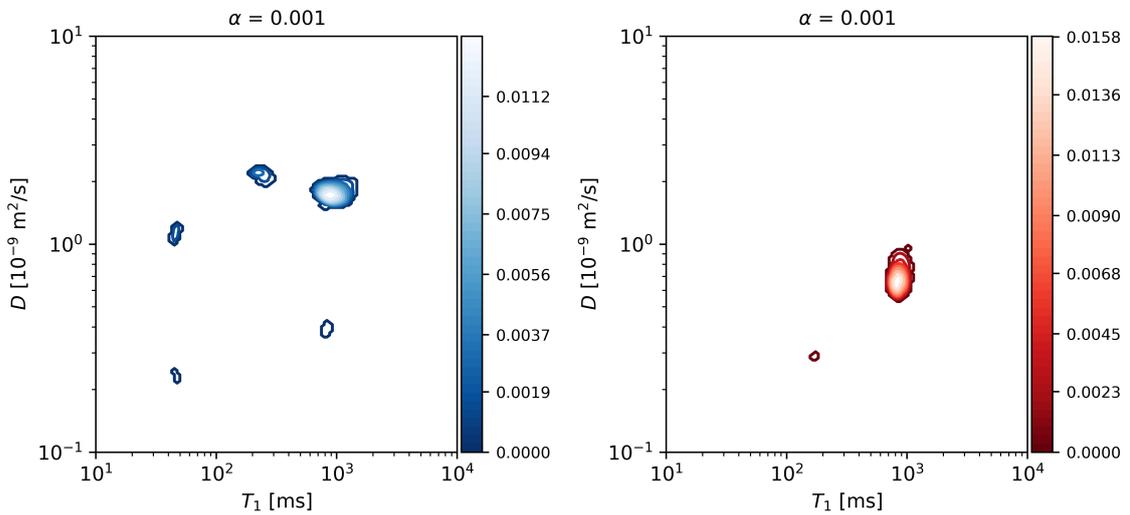


Figura 3.5: Mapas  $T_1 - D$  para roca mojada en agua (azul) y en dodecano (rojo).

A diferencia del mapa  $D - T_2$ , podemos con la dimensión  $T_1$  distinguir diferentes tamaños, o tipos de poro en la matriz rocosa. Eso se puede ver en los tres picos que presenta el agua. El agua es la molécula mas pequeña que hemos analizado y debido a sus propiedades dipolares tiene una alta adhesión a las paredes que le permite ingresar y ocupar poros mas pequeños que los alcanos. Podemos inferir que el dodecano no logra entrar en los poros mas pequeños, o entran muy pocas moléculas

y la señal que aportan es eclipsada por el ruido del equipo. Si ahora realizamos una proyección en  $T_1$ , sumando todos los vectores para cada difusión obtenemos la figura 3.6. La línea naranja corresponde al acumulativo de señal que nos permite ver el porcentaje de señal proveniente de cada poro, y observar que mas del 80 % viene del mayor tamaño de poro.

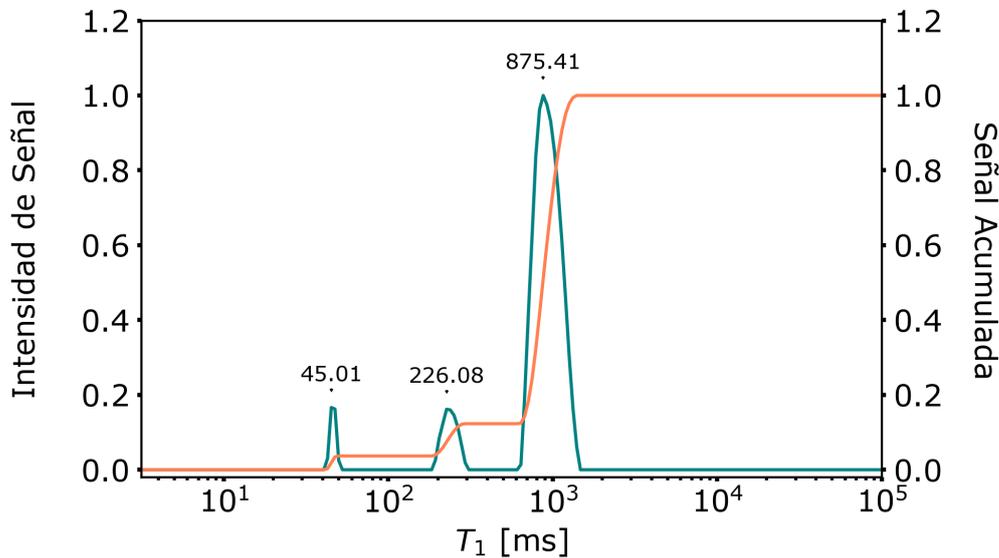


Figura 3.6: Proyección en  $T_1$  del mapa  $T_1 - D$  de agua. La curva azul corresponde a la distribución de  $T_1$  normalizada al valor máximo y la curva naranja al acumulativo.

### 3.3.3. Comparativa $T_1 - D - D - T_2$

Ya visto por separado ahora podemos analizar los resultados de cada mapa comparándolos entre ellos. Para esto incluimos mediciones de roca inundada con heptano y con ciclo-octano, distintas muestras de la misma roca se inunda con cada uno de los fluidos. Luego de que se inundó la roca con cada uno de los fluidos, se adquirieron en cada caso, ambos mapas uno a continuación del otro. En la figura 3.7 se grafican los mapas correspondiente a cada experimento, superpuestos.

La primera diferencia apreciable es la dispersión de cada población en cada mapa, estando definidas con mejor resolución en  $T_1 - D$ . Si consideramos que en una muestra real pueden coexistir diferentes fluidos, esta diferencia podría significar que dos poblaciones distinguibles en  $T_1 - D$  no lo sean en  $D - T_2$ .

Luego, recordemos que las mediciones de  $T_2$  se ven afectadas por difusión debido al gradiente de campo siempre presente durante la medición. Podemos ver el corrimiento de las poblaciones hacia menor  $T_2$ . Para un fluido no confinado para el cual las interacciones del tipo dipolar se anulan por movimientos isotrópicos, típicamente se cumple que  $T_1 \sim T_2$ , la discrepancia que vemos entre los mapas es mayoritariamente debido al gradiente y se puede notar como depende de la difusión, ya que el dodecano y el ciclo-octano cuyos coeficientes de difusión son menores, se ven menos afectados y se han desplazado menos que el agua y el heptano.

En la siguiente tabla podemos ver los resultados de tiempos característicos y difusión, y también el tiempo que tomó realizar cada medición. Nuevamente podemos

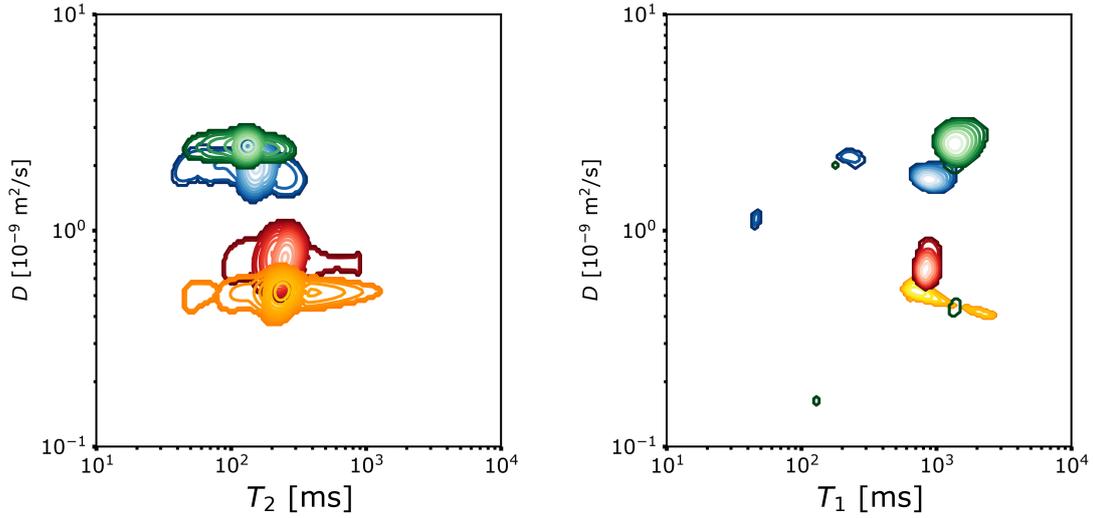


Figura 3.7: Mapas  $D - T_2$  (izquierda) y  $T_1 - D$  (derecha) de agua en azul, dodecano en rojo, heptano en verde y ciclo-octano en amarillo.

ver el efecto de la difusión en  $T_2$ . Se puede notar, por ejemplo, como el heptano tiene el mayor  $T_1$  pero el menor  $T_2$  al tener la difusión mas alta. También incorporamos los resultados de mediciones 1-D de  $T_1$  (fig. 2.5) y difusión (fig. 2.6) para los fluidos libres. Esto nos permite observar la reducción de los tiempos de relajación debido al confinamiento que mostraba la ecuación 1.1. La difusión, en cambio, solo se ve levemente reducida para los fluidos que mas difunden (agua y heptano). En la figura 1.4 con la referencia de los mapas  $D - T_2$  podemos ver representado en la línea sólida como se espera una reducción en el coeficiente de difusión debido al confinamiento.

Sustancia	$D - T_2$			$T_1 - D$			Fluido Libre		Relación Tiempo
	$D$	$T_2$	Tiempo	$T_1$	$D$	Tiempo	$T_1$	$D$	
Agua	1,94	151	8,81	875,4	1,72	3,83	2570	2,19	2,3
Heptano	2,41	130	7,81	1366	2,55	5,81	1900	3,1	1,3
Dodecano	0,75	241	7,75	831	0,67	5,5	1012	0,723	1,4
C-Octano	0,51	234	7,83	710,8	0,51	5,76	1300	0,468	1,4

Cuadro 3.1: Resultados finales para mediciones de ambas secuencias en roca y para mediciones de difusión y  $T_1$  de los fluidos libres. Los tiempos de relajación están en  $ms$ , la difusión en  $10^{-9}m/s^2$  y los tiempos en horas.

Por último debemos analizar los tiempos que toma realizar cada medición. En el cuadro 3.1 se muestra la relación tiempos como  $t_{T_2}/t_{T_1}$  y podemos ver como  $T_1$  es mas rápido en todos los casos. El valor que mas difiere es el de agua, esto es debido a que la medición en agua se realizó hasta un tiempo de espera máximo (para  $T_1$ ) de  $3000ms$ , y para el resto de las rocas el máximo fue  $5000ms$ . Esta diferencia se vuelve sustancial debido a que la escala utilizada es logarítmica y los valores altos están mas espaciados y si calculamos el tiempo que toma realizar el punto de  $5000ms$  lo debemos multiplicar por 32 puntos de difusión y por 32 escaneos y obtenemos  $1,42h$  solo para ese punto, para los fluidos con  $T_1$  similares a los de agua se podría haber realizado de la misma manera la medición. Para poder realizar correctamente la TIL

es necesario que la señal haya alcanzado el valor asintótico, esto nos limita a la hora de reducir los tiempos de espera máximos. Algo que se podría hacer para reducir el tiempo experimental es reducir la cantidad de puntos adquiridos en cada dimensión del mapa, esto lo veremos en mas detalle en el próximo capítulo.

### 3.4. Línea de Alcanos en mapas $T_1 - D$

En el análisis estándar de yacimientos para la caracterización del petróleo confinado, se utilizan en los mapas  $D - T_2$  lo que se conoce como “línea de los alcanos’ ’, ver la figura 1.4. Esta línea representa un valor canónico del cociente  $D/T_2$  basado en la dependencia con viscosidad de los alcanos. Uno de los objetivos de este trabajo es evaluar la posibilidad de definir empíricamente en los mapas  $T_1 - D$  la línea de los alcanos. Reuniendo los resultados para los diferentes alcanos podemos reconstruir la línea que los ubica en el mapa. Podemos ver en la figura 3.8 que es posible construir una línea (verde punteada) por la cual pasan todos los máximos de las poblaciones. Puede observarse también en la figura en línea de puntos azules se agregó la línea que marca la difusión libre del agua.

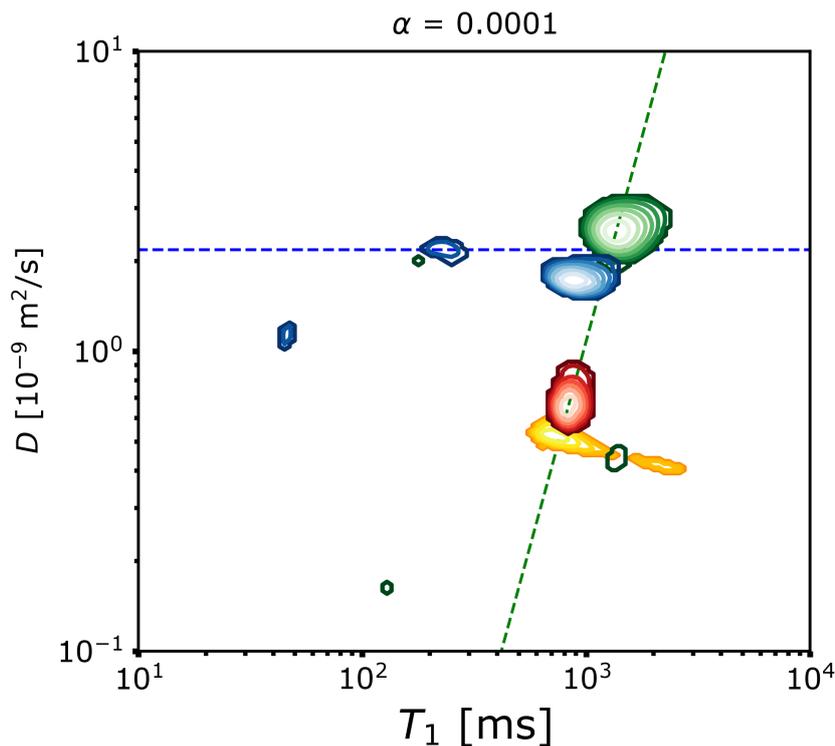


Figura 3.8: Reconstrucción de la línea de los alcanos (verde punteada), se muestra la línea de difusión del agua libre (azul punteada) y las poblaciones de agua (azul), heptano (verde), dodecano (rojo) y ciclo-octano (amarillo).

Utilizar ambas líneas es particularmente útil ya que es común encontrar agua entre los fluidos de las rocas sedimentarias.

Para testear esta construcción y la posibilidad de separar entre los distintos tipos de solventes en un caso de tener mezcla de componentes, preparamos una nueva

muestra que es la roca impregnada con agua y dodecano a la vez. El dodecano es desplazado por el agua en la roca (efecto que veremos con mas detalle en el próximo capítulo) y utilizamos este fenómeno para el armado experimental. Primero saturamos una roca con dodecano, luego la dejamos en agua por un largo período de tiempo y finalmente dejamos la roca expuesta a temperatura ambiente para que se evapore parte del agua. Si bien el agua desplaza al dodecano no lo hace en su totalidad. El dodecano que queda no puede ser observado con la roca saturada en agua ya que la señal es muy baja comparada con la del agua. Para poder observar ambas cosas evaporamos el agua. De esta manera solo queda un remanente de agua que no logró evaporarse junto al dodecano que no fue desplazado y se pueden ver ambas en la figura 3.9. Los tres picos de mayor difusión corresponden a los tres tamaños de poro de la roca Bentheimer y la señal es de agua ya que sigue esa línea. Después por debajo tenemos un alcano que en este caso sabemos que es dodecano. Las líneas nos permiten tener una idea del origen de la señal de manera gráfica y cualitativa. El experimento  $T_1 - D$  demostró buena resolución, pudiéndose identificar 3 poblaciones diferentes de poros y distinguir entre 2 fluidos diferentes.

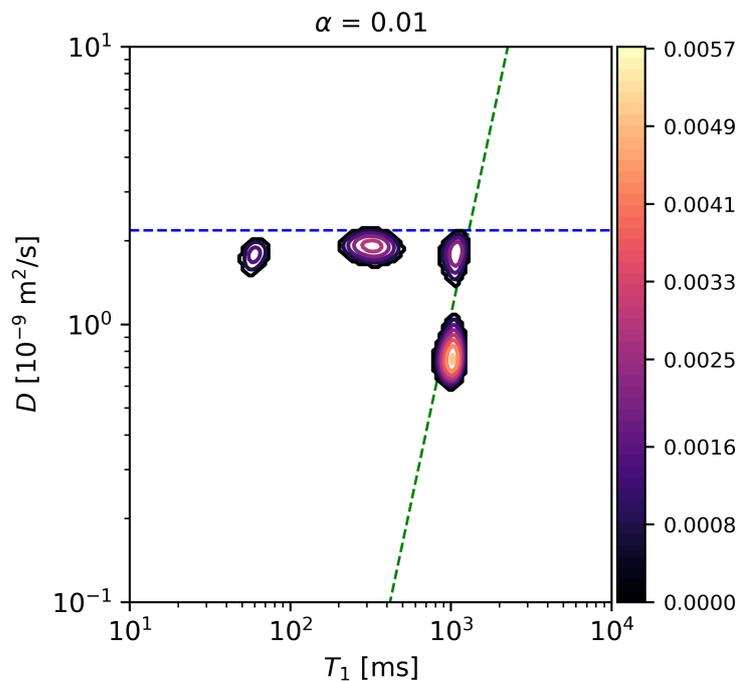


Figura 3.9: Mapa  $T_1 - D$  de roca mojada con agua y dodecano.

### 3.4.1. Aplicación: Estudio de petróleo crudo

El petróleo crudo es un combustible fósil que se forma en condiciones de alta presión y calor por la transformación de materia orgánica y se suele encontrar en suelo de arenisca y caliza fracturada cubierta por capas impermeables como habíamos visto en la figura 1.1. Si bien está compuesto principalmente por hidrocarburos como los que venimos estudiando (alcanos, ciclo-alcanos y aromáticos) y ácidos nafténicos, fenoles, resinas, aldehídos y compuestos orgánicos de azufre, también puede contener nitrógeno, oxígeno y trazas de algunos metales, como vanadio y níquel. Su color varía del amarillo claro al negro y se suele catalogar entre ligero y pesado, mientras

más ligero mejor es su calidad. La muestra que utilizaremos presenta un color ámbar claro pero no tenemos información detallada de su composición.

Utilizando la muestra de petróleo crudo mojamos una roca y realizamos una medición  $T_1 - D$ . Las diferentes “fracciones” del petróleo crudo tienen diferentes puntos de ebullición y consisten principalmente en alcanos de longitudes de cadena similares (cuanto mayor sea el punto de ebullición, más átomos de carbono contienen los componentes de una fracción en particular). Debido a esta variedad de componentes esperamos que el resultado no sea igual de definido que los alcanos puros, sino una mancha mas desparramada. Graficamos el mapa que incluye los resultados del petroleo y todos los anteriores en la figura 3.10. El petroleo embebido en roca muestra dos poblaciones principales: una se ubica sobre la línea de los alcanos y la otra la podemos ver para menores valores de  $T_1$ , es decir, asociada a poros mas pequeños, con un valor de  $T_1$  análogo al de la población de agua pero con coeficiente de difusión cercano al del petróleo en el poro grande.

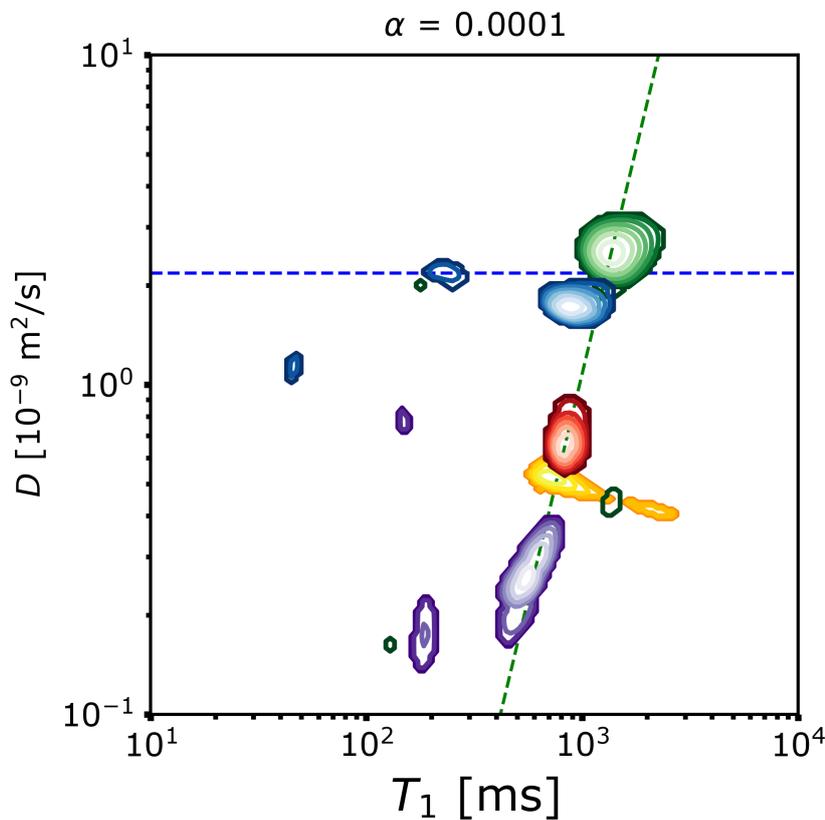


Figura 3.10: Mapa  $T_1 - D$  para alcanos lineales (heptano verde, dodecano rojo), ciclo-octano (amarillo), petróleo (púrpura) y agua (azul).

Una característica importante para conocer sobre un petróleo crudo es el largo promedio de la cadena de los hidrocarburos que lo contienen. Para conocer esto Mitchell *et al.* [4] realizan un cálculo estimativo a partir de las distribuciones de difusión y relajación ( $T_1$  o  $T_2$ ) medidas. Si suponemos que el petróleo está compuesto únicamente de alcanos lineales, despreciando la presencia de alcanos cíclicos, ceras y afaltenos, podemos escribir la siguiente relación derivada de la ecuación de Eistein-

Stokes entre el coeficiente de difusión y el largo de cadena del n-ésimo alcano:

$$D = X\bar{N}^{-\Xi}N_n^{-\xi} \quad (3.1)$$

donde  $N_n$  es el largo de la cadena del n-ésimo alcano,  $\bar{N}$  es el largo promedio de toda la distribución y  $X$ ,  $\Xi$  y  $\xi$  son valores ajustados experimentalmente:  $X = 3,5 \cdot 10^{-7} m^2/s$ ,  $\Xi = 1,73$  y  $\xi = 0,7$ , a temperatura y presión ambientes. A partir de esta expresión podemos despejar  $N_n$  en función del coeficiente de difusión n-ésimo y el momento de orden  $1/\xi$  de la distribución de  $D$  ( $\langle D^{1/\xi} \rangle$ ). Podemos realizar lo mismo para  $T_2$  (con otras constantes) y lograr calcular la distribución de largos de cadena. Si bien en el trabajo de Mitchell no se incluye, se podría despejar la distribución  $N_n$  también a partir de  $T_1$ , pero estos cálculos exceden el presente trabajo y quedan como material para trabajos futuros.

Es destacable el resultado para la verificación de la línea de los alcanos ya que el petróleo no solo se ubica sobre la recta sino que también muestra una pendiente  $T_1/D$  similar para su población menos confinada (mayor  $T_1$ ). Para la población de menor  $T_1$  tenemos concordancia con la línea sólida de la figura 1.4, reconstruir esa curva para la población mas confinada en los mapas  $T_1 - D$  no es posible con las mediciones realizadas en este trabajo, puede ser un objetivo para trabajos futuros.

En la figura 3.11 comparamos todos los resultados de las mediciones  $T_1 - D$  con el mapa de referencia para mediciones  $D - T_2$ . Esta resaltado el espacio que ocupa la figura 3.10 para que se puedan ubicar y entender mejor las poblaciones. Lo primero que debemos notar es la diferencia en la pendiente de la línea de los alcanos. Si bien visto que para un líquido  $T_1 = T_2$  recordemos que al estar confinado los tiempos característicos se ven reducidos por la relación superficie-volumen del poro pero pesado por la relaxitividad propia de cada proceso que pueden ser diferentes. Por otro lado, si bien no pudimos construirlas podemos ver como la poblaciones mas confinadas, de agua y petroleo, podría ubicarse en una proyección de las líneas sólidas. Finalmente mediante esta comparación podríamos catalogar al petroleo utilizado como liviano.

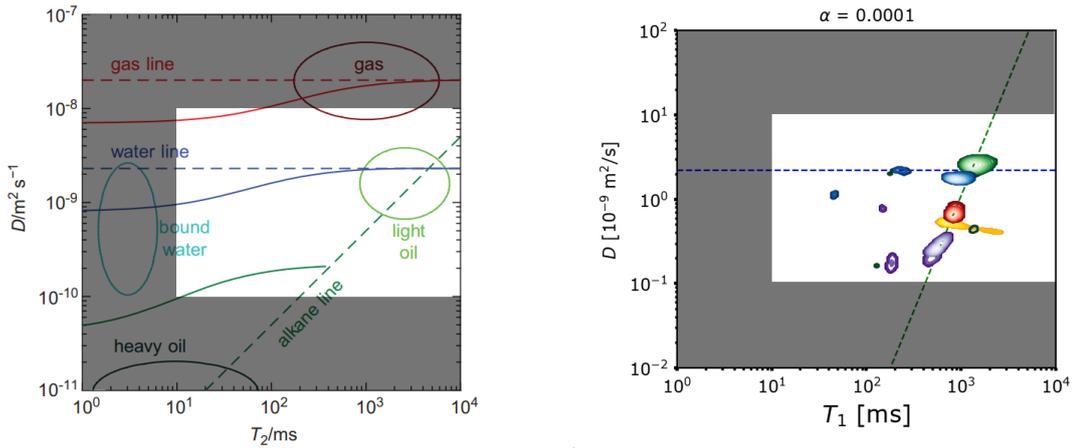


Figura 3.11: Comparación con gráfico de zonas.

# Capítulo 4

## Reducción de tiempos de medición mapa $T_1 - D$

### 4.1. Construcción de la grilla de adquisición

En el capítulo anterior se puso a punto la secuencia  $T_1 - D$  para aplicaciones en caracterización de fluidos confinados en yacimientos convencionales, en este capítulo se intentará dar un paso mas en la optimización de esta secuencia. Se analizará la posibilidad de reducción de los tiempos de medición. Esta reducción tiene como objetivo facilitar las mediciones en pozos, permitiendo quizás mediciones mientras la herramienta de pozo se encuentra en movimiento.

Hasta ahora hemos realizado las mediciones utilizando siempre las condiciones óptimas para obtener mapas definidos, con buena resolución. En general, para la secuencia SR-SSE utilizamos 32 variaciones de tiempos ( $\tau_1$ ) para difusión, también 32 para los tiempos de espera en  $T_1$  ( $vd$ ), figura 2.8, con se adquieren matrices de señal de  $32 \times 32$ . Mientras que para la secuencia SSE-CPMG utilizamos también 32 variaciones de tiempo para difusión y los suficientes ecos para que decaiga la señal en  $T_2$  que fueron como mínimo 8000, figura 2.7, es decir las matrices de señal adquiridas son de  $32 \times 8000$ . De estas tres cantidades depende directamente el tiempo de experimento, si queremos reducirlo una posibilidad es reducir el tamaño de las listas de tiempos que medimos. En el caso de la secuencia  $T_1 - D$  es posible reducir el número de puntos adquiridos tanto en la dimensión indirecta ( $T_1$ ) como en la dimensión directa ( $D$ ). En cambio para la secuencia  $D - T_2$  solo podría hacerse una disminución de la cantidad de puntos en la dimensión indirecta ( $D$ ), el problema con la dimensión directa es que se adquiere utilizando el tren de pulsos CPMG. En este tren, cada eco debe estar bien concatenado con el próximo para refocalizar la señal y no perder coherencia, y el tiempo entre ecos debe mantenerse lo mas corto posible para no perder la señal por difusión. Para poder aplicar la TIL la señal debe decaer hasta cero. Por las razones mencionadas en la medición del tren de pulsos de CPMG no será posible reducir el número de 8000 ecos aplicados. Entonces nuevamente la secuencia  $T_1 - D$  tiene una ventaja al poder reducir la cantidad de puntos en ambos ejes de la medición. Esto lo podemos ver en la figura 4.1 donde graficamos la señal obtenida de las secuencias SR para  $T_1$  y SSE para  $D$ . En el gráfico podemos ver como al bajar la cantidad de puntos igualmente podemos obtener la curva completa del decaimiento.

La elección del tamaño de las listas de tiempos se hace con múltiplos de dos

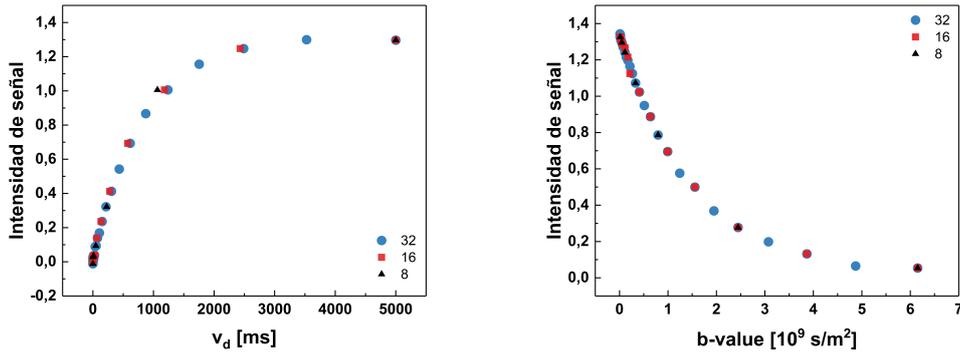


Figura 4.1: Curvas obtenidas de mediciones de  $T_1$  (izquierda) y  $D$  (derecha) para distinta cantidad de variaciones de tiempos.

para favorecer a los algoritmos de transformadas, como Laplace o Fourier. Entonces si estábamos usando 32 podemos probar con 16, 8 o incluso 4. Las reducciones son realizadas en ambos ejes, es decir, tanto para difusi3n como para  $T_1$ , de esta forma siempre tenemos una matriz de datos cuadrada. Para dimensionar la motivaci3n podemos calcular los tiempos experimentales estimados de cada medici3n:

Dimensi3n	Tiempo Estimado [h]
32	4,82
16	1,38
8	0,45
4	0,18

Cuadro 4.1: Tiempo estimado de medici3n para distintas cantidades de variaciones de b-value entre 0,01 y 6,15  $10^9 s/m^2$  para difusi3n, y  $v_d$  entre 0,1 y 5000 ms para  $T_1$ .

Si bien la medici3n con matriz 4x4 es la mas corta no tiene buen desempeño y no se llegan a definir las poblaciones. Pero utilizando matrices de señal 8x8 tuvimos buenos resultados, así que en este capítulo estudiaremos el desempeño de esta medici3n, comparando principalmente con los resultados para matrices 32x32.

La elecci3n de los tiempos a los que vamos a medir es libre. De esta forma no solo podemos elegir menos cantidad, 8 en vez de 32, sino que tambi3n podemos elegir otras escalas de variaciones temporales en el rango. Teniendo en cuenta los comportamientos exponenciales de los procesos estudiados, la escala mas usual para elegir estos puntos es logarítmica, pero eso no es un requisito y se podra elegir por ejemplo que la variaci3n temporal sea en escala lineal.

Los valores límites que utilizamos para nuestro sistema son:  $0,1 < v_d < 5000$  ms para la medici3n de  $T_1$  y  $0,01 < \text{b-value} < 6,15 \cdot 10^9 s/m^2$  para la medici3n de difusi3n, ver figura 2.8. Con estos valores no es posible tomar una escala lineal en  $T_1$  ya que perderíamos todo el inicio de la curva, pero sí para difusi3n. Entonces queremos estudiar cual de las dos escalas de variaci3n temporal es 3ptima para adquirir la difusi3n. Para evaluar el desempeño utilizaremos dos sustancias con distintos valores de constantes difusivas. Para tener un rango amplio decidimos utilizar heptano y dodecano. En la figura 4.2 se muestra a la izquierda lo que se obtiene al

superponer los dos mapas, obtenidos cada uno independientemente. Para el gráfico de la derecha lo que se hizo fue primero sumar las matrices de señal obtenidas en cada caso y luego reconstruir el mapa haciendo una única transformada. Lo que se buscó con esto es tener un conjunto de datos mas realista de lo que sería una roca embebida con mas de un fluido. Se observa que luego de la reconstrucción de la señal de magnetización el mapa de correlación obtenido resulta menos resuelto. En este caso los mapas fueron adquiridos con matrices de medición  $32 \times 32$ .

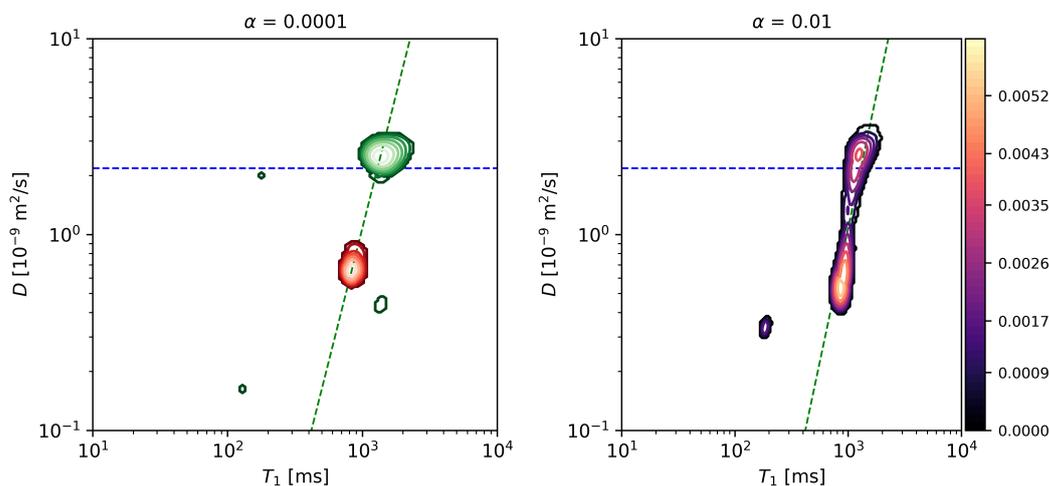


Figura 4.2: Mediciones de heptano y dodecano procesados por separado (izquierda) y procesado como la suma de las señales (derecha).

Ahora realizamos mediciones  $8 \times 8$  utilizando escala logarítmica en  $T_1$  y 1) escala lineal ó 2) logarítmica en la para la medición de difusión. Los mapas se muestran en la figura 4.3 a la izquierda se muestra el mapa de  $32 \times 32$  como referencia, en el centro el que se obtiene con escala logarítmica y a la derecha el que resulta utilizando escala lineal. Podemos ver como con escala logarítmica no se logra diferenciar las dos poblaciones e incluso el pico de mayor intensidad se da en un punto que no coincide con ninguno de los dos alcanos. Por otro lado la escala lineal si diferencia las poblaciones y ubica correctamente los picos de intensidad. Esto nos permitiría poder integrar las poblaciones para determinar la cantidad de cada alcano.

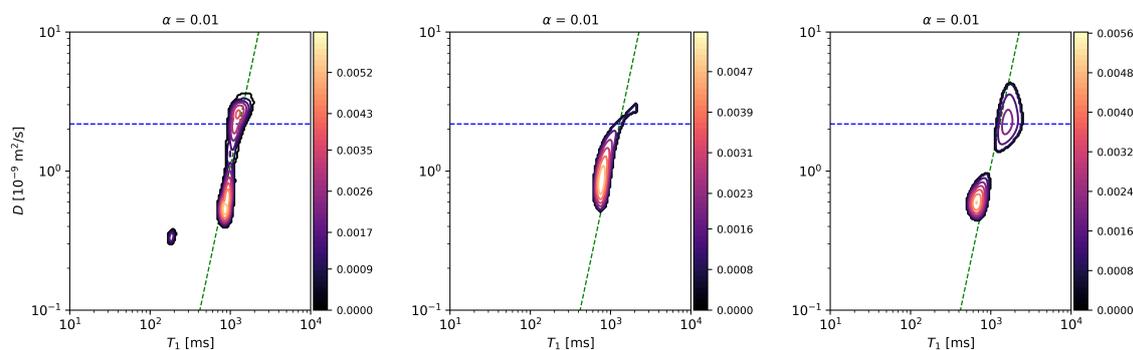


Figura 4.3: Mediciones de heptano y dodecano juntos  $8 \times 8$  con escala logarítmica (centro) y escala lineal (derecha) en el eje de difusión, comparadas con  $32 \times 32$  con ambas escalas exponenciales (izquierda).

Con este análisis concluimos que realizar mediciones  $8 \times 8$  de mapas  $T_1 - D$ ,

---

variando la escala de la medición de difusión de manera lineal es posible, se obtienen buenos resultados en lo que a resolución se refiere y una reducción sustancial de tiempo.

## 4.2. Aplicación: Confinamiento de un sistema mixto

En una roca de yacimiento podemos encontrar hidrocarburos (alcanos) y agua. Con el objetivo de estudiar el desempeño de la secuencia  $T_1 - D$  queremos desarrollar un método para saturar una roca con agua y algún alcano. Elegimos que la mezcla sea con dodecano, el dodecano no se evapora a temperatura ambiente de la roca Bentheimer ya que su temperatura de ebullición es  $216,2\text{ }^\circ\text{C}$  y debido a la afinidad del agua con la roca, es parcialmente desplazado al poner la roca en remojo en agua. De esta manera saturando primero con dodecano y luego remojando en agua por algún periodo de tiempo podríamos lograr tener ambas sustancias. El resultado final de este proceso ya fue mostrado anteriormente en la figura 3.9 donde explicamos que fue necesario también dejar que el agua evapore para poder observar ambas señales. En la sección a continuación veremos como es posible monitorear el proceso de mojado en la roca utilizando mediciones de  $T_1 - D$  de  $8 \times 8$ , demorando 30 minutos cada medición.

La necesidad de usar la secuencia mas rápida viene de la evaporación del agua, queremos observar el proceso de intercambio entre el agua y el dodecano y evitar la pérdida de agua por evaporación durante la medición. En la figura 4.4 podemos ver una medición del patrón de evaporación del agua en la roca a temperatura ambiente. La curva de evaporación fue medida en el laboratorio utilizando una balanza Radwag AS 220 R2 PLUS con una apreciación de  $0,1\text{mg}$ . Para ello saturamos una roca con agua y luego la colocamos en un contenedor abierto en la balanza midiendo cada un minuto para registrar la pérdida de masa por evaporación. Se puede ver como el tiempo experimental de una medición de  $32 \times 32$  (aproximadamente 5 h) se evapora un poco mas de un 30% y para una medición de  $8 \times 8$  (30 min) no llega al 5%. Por otro lado esta curva corresponde a una roca saturada totalmente en agua, mientras que en la situación de mezcla tendremos menos cantidad de agua y ubicada de forma diferente en la roca, pero nos da una idea de los tiempos.

El protocolo para este experimento es el que sigue: saturamos una roca con dodecano, medimos un experimento de  $T_1$  a partir del cual como se explicó anteriormente calculamos la porosidad, para asegurar el correcto llenado de la roca. Luego, con el tiempo cronometrado vamos dejando la roca en remojo en agua destilada el tiempo deseado y luego la sacamos del agua y medimos. Al terminar la medición volvemos a poner la roca en el agua y así vamos sumando minutos de mojado en agua. Los resultados ya procesados se pueden ver en la figura 4.5 donde se muestran los tiempos de mojado relevantes para el análisis.

Viendo en orden, el primer mapa (0 minutos) muestra la población de dodecano, sobre la línea de los alcanos y ubicada donde ya la habíamos visto, y otra mas pequeña y confinada. A los 5 minutos se pueden ver dos poblaciones correspondientes a agua y la de mayor intensidad con una difusión mayor a la esperada pero todavía no se muestra interacción ya que seguimos viendo el dodecano. Si bien la explicación de como sucede el proceso de mojado con agua en la superficie queda mas allá de

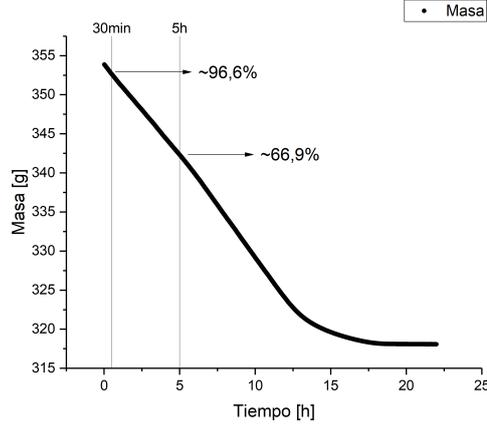


Figura 4.4: Curva de evaporación de agua en Bentheimer.

este trabajo, es de destacar que en la literatura ya se han reportado casos en los que la señal observada de agua se observa por arriba de la línea de difusión libre de agua, y que ese fenómeno ha sido asignado a presencia de gradientes internos [3]. Luego a los 40 minutos ya podemos ver como la señal de dodecano se ve reducida frente a la de agua y ambas poblaciones muestran difusiones menores a las esperadas. Para explicar esto hay que tener en cuenta que ahora cada sustancia interactúa con la otra, ambas confinadas en los poros de la roca. No forman nuevos compuestos, ni generan nuevas mezclas, pero se afectan mutuamente en la relajación. Si antes teníamos una relaxitividad por las paredes de la roca ahora tenemos una relaxitividad efectiva:

$$\rho_{ef} = \frac{S_{p,w}}{S_{p,w} + S_{p,o}} \rho \quad (4.1)$$

donde  $S_{p,w}$  es el área del poro en contacto con agua y  $S_{p,o}$  en contacto con petróleo o alcanos [4]. Esta relaxitividad efectiva está contemplando qué porcentaje del poro ahora está ocupado por la otra sustancia ya que la interacción no es la misma que con las paredes de la roca. Finalmente, transcurridos 60 minutos de mojado, la señal de agua es la predominante y el dodecano solo se puede ver como una señal débil en poros más pequeños.

Con la roca en este estado realizamos una medición de 32x32 que demora 5 horas y obtenemos el resultado mostrado en el capítulo anterior en la figura 3.9. Notar que teniendo en cuenta la curva de evaporación podemos considerar que la cantidad de agua se redujo un 30% en el proceso de la medición. Por último medimos nuevamente con la secuencia corta para comparar los resultados para 32x32 con 8x8 en una situación con agua y dodecano en roca. Obtenemos el mapa de la figura 4.6. Comparando ambos mapas es directo ver que el de 32x32 es más definido y puede diferenciar entre los poros del agua, pero ambos mapas logran diferenciar correctamente la presencia de agua y dodecano.

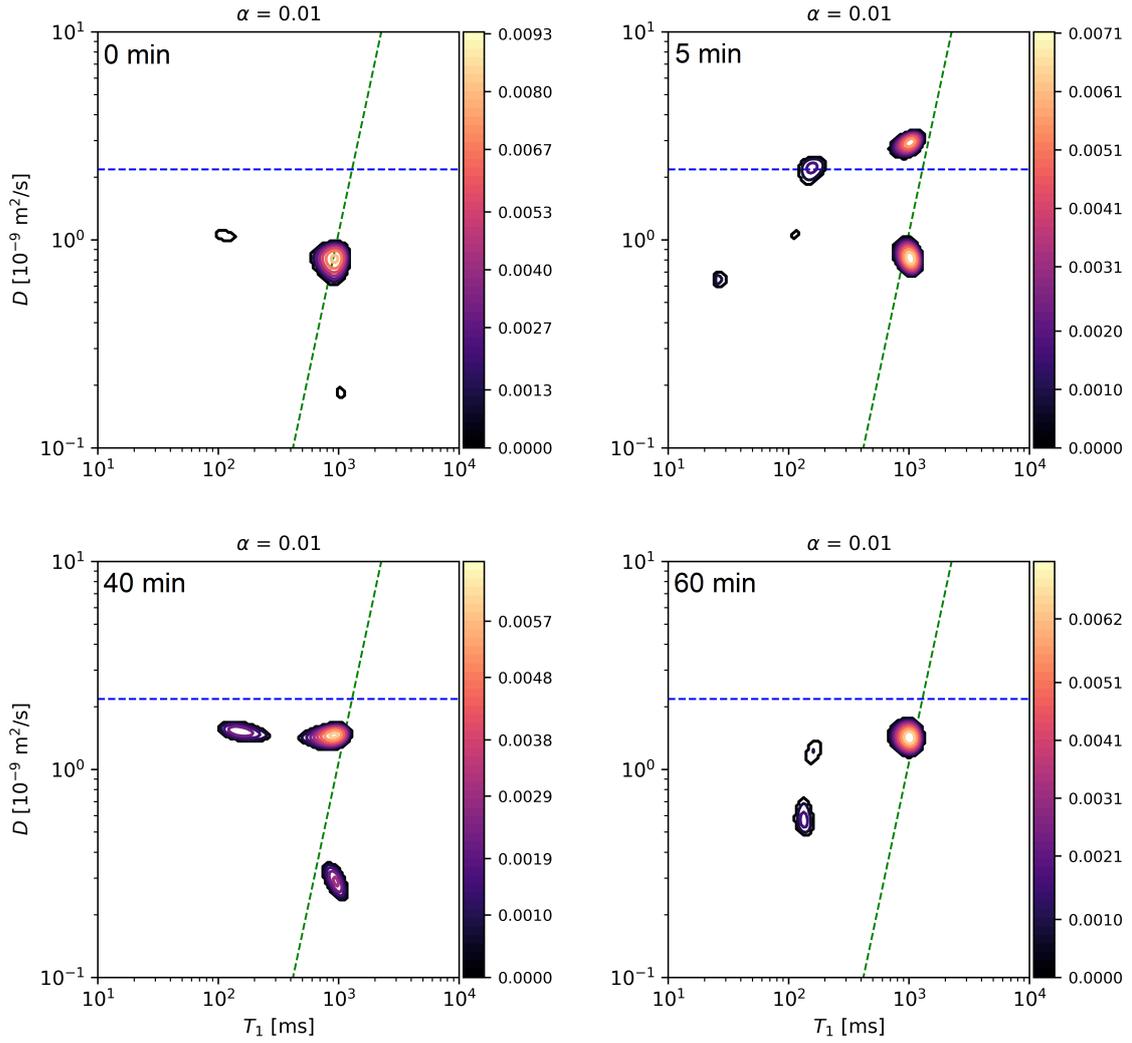


Figura 4.5: Mapas resultados del mojado con agua a una roca con dodecano. En la esquina superior izquierda de cada gráfico se encuentra el tiempo que la roca estuvo sumergida en agua.

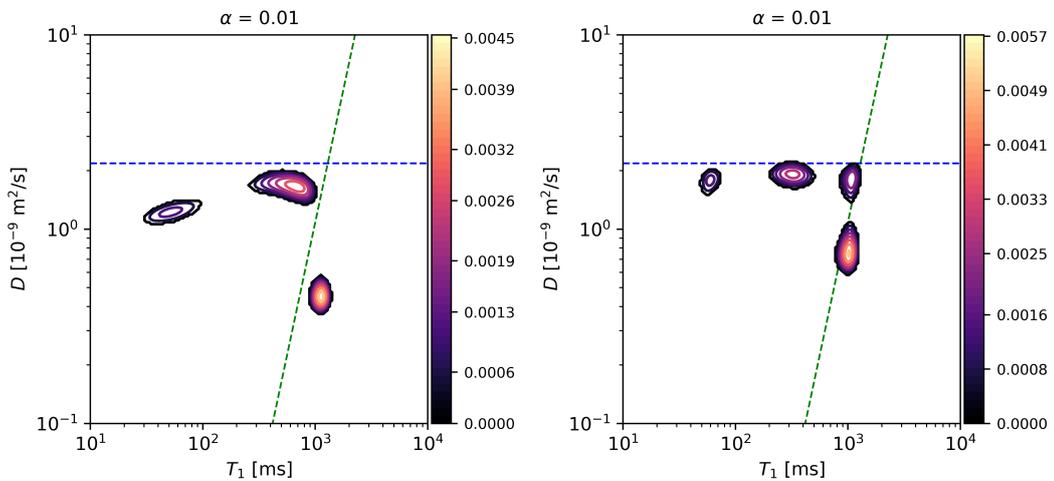


Figura 4.6: Medición  $T_1 - D$  8x8 (izquierda) y 32x32 (derecha) para una roca con dodecano remojada con agua y luego dejada evaporar.

# Capítulo 5

## Conclusión

En este trabajo se estudió la secuencia SR-SSE para realizar mediciones 2D  $T_1 - D$ . El objetivo final es utilizar esta medición para estudios en yacimientos petrolíferos y con ese fin se comparó su desempeño con la secuencia SSE-CPMG para medir  $D - T_2$  que hoy constituye un método estándar. Se construyeron sistemas análogos a yacimientos utilizando muestras de la roca Bentheimer inundadas con agua y alcanos, y las mediciones fueron realizadas utilizando el equipo de RMN unilateral de gradiente permanente NMR-MOUSE.

Mediante la comparación de los mapas obtenidos a partir de cada medición y utilizando la transformada inversa de Laplace pudimos determinar distinciones entre ambas secuencias. Las ventajas que se registraron en usar  $T_1 - D$  frente a la tradicionalmente usada  $D - T_2$  son: reducción de los tiempos experimentales; menor dispersión en las distribuciones de los parámetros en ambas dimensiones, favoreciendo la identificación de distintas poblaciones; las mediciones no son distorsionadas por la presencia del gradiente de campo magnético.

Para los mapas de  $D - T_2$  existen referencias en la bibliografía que permite ubicar las poblaciones de distintos orígenes y así saber que contiene el yacimiento (figura 1.4). Se pudo construir para el mapa de  $T_1 - D$  una línea de alcanos con los resultados de las mediciones de alcanos puros: heptano, dodecano y ciclo-octano. Estas referencias son fundamentales para poder interpretar los resultados de las mediciones y poder construir las líneas constituye un salto importante para la futura implementación de la secuencia. Dentro de las líneas de referencia se incluyen los comportamientos a mayor confinamiento tanto para alcanos como para agua, pero en este trabajo no se llevaron a cabo las suficientes mediciones para considerar esas curvas. Son un posible objetivo a trabajos futuros, como así también la incorporación de mayor número de alcanos a la línea construida.

Se realizaron mediciones con petróleo crudo y los resultados fueron consistentes con respecto a la línea de alcanos creada.

Por último, se trabajó en la optimización de los tiempos experimentales de la secuencia  $T_1 - D$ . Se mostró que la reducción de la grilla de la matriz de señal adquirida, pasando de 32x32 a 8x8 (puntos de  $T_1$  y de  $D$ ) produce una disminución del tiempo de medición en un orden de magnitud, conservando la buena resolución del mapa de correlación. Se mostró que para lograr lo anterior es requisito el uso de escala lineal para las variaciones de tiempos en difusión y mantener la escala logarítmica para la variación temporal en la adquisición de  $T_1$ .

La utilización de mediciones 8x8 permite monitorear mecanismos en escalas de

---

tiempo en las que se evitan otros procesos no deseados que ocurrirían en el tiempo de medición de  $32 \times 32$ . En particular, pudimos estudiar el proceso de mojado con agua de una roca previamente saturada con dodecano y ver el proceso de desplazamiento de dodecano en los poros de la roca sin que el agua se evapore en el proceso de medición.

Otro aspecto a estudiar al comparar el rendimiento de dos secuencias de pulsos análogas es la relación señal ruido (SNR) que se obtiene en cada una. En nuestro caso es esperable por la forma de adquisición que los mapas  $T_1 - D$  sean medidos con mejor SNR debido a la posibilidad de sumar  $n$  ecos en la CPMG de adquisición, pero es un estudio que queda abierto a futuro.

Para trabajos futuros se pueden profundizar los resultados midiendo para alcanos de mayor largo de cadena y con mayor confinamiento, extendiendo los resultados a otras rocas con diferentes propiedades de porosidad y permeabilidad. Por otro lado existen modelos teóricos sobre el comportamiento de la difusión y los tiempos de relajación que pueden ser aplicados para la construcción de las líneas de referencia a mayor confinamiento. El objetivo más ambicioso como perspectiva futura es trasladar los conocimientos aquí desarrollados a mediciones en rocas de yacimiento convencionales reales, en campos de 2 MHz tanto en herramientas de laboratorio como de pozo.

# Bibliografía

- [1] Paul T. Callaghan. *Translational dynamics and magnetic resonance : principles of pulsed gradient spin echo NMR*. Oxford University Press, 2011.
- [2] Rustem Valiullin. *Diffusion NMR of Confined Systems: Fluid Transport in Porous Solids and Heterogeneous Materials (New Developments in NMR)*. Royal Society of Chemistry, 2016.
- [3] Robert Freedman. “Advances in NMR Logging”. En: *Journal of Petroleum Technology* 58 (2006).
- [4] J. Mitchell et al. “Low-field permanent magnets for industrial process and quality control”. En: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 76 (2014).
- [5] Instituto Argetino del Petroleo y del Gas. *Hidrocarburos no convencionales*.
- [6] J. P. Korb. “Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media”. En: *New Journal of Physics* 13 (2011).
- [7] N. Heaton, R. Freedman y N. Heaton. *Article in Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description*. 2004.
- [8] J. P. Korb et al. “Nuclear relaxation of liquids in confinements”. En: *Magnetic Resonance Imaging* 12 (1994).
- [9] S. Davies et al. “Pore-size distributions from NMR spin-lattice relaxation data”. En: *Magnetic Resonance Imaging* 9 (1991).
- [10] C. Cao Minh et al. “2D-NMR applications in unconventional reservoirs”. En: *Society of Petroleum Engineers* 1 (2012).
- [11] F. Casanova, J. Perlo y B. Blümich. *Single-Sided NMR*. Springer, 2011.
- [12] E. L. Hahn. “Spin echoes”. En: *Physical Review* 80 (1950).
- [13] H. Y. Carr y E. M. Purcell. “Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments”. En: *Physical Review* 94 (1954).
- [14] Emilia V. Silletta et al. “Comparison of experimental times in T1-D and D-T2 correlation experiments in single-sided NMR”. En: *Journal of Magnetic Resonance* 334 (2022).
- [15] Elton Tadeu Montrazi et al. “New and rapid pulse sequences for two-dimensional D-T1 correlation measurements”. En: *Journal of Magnetic Resonance* 315 (2020).
- [16] Lalitha Venkataramanan et al. “Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions”. En: *IEEE Transactions on Signal Processing* 50 (2002).

- 
- [17] Ivar Fredholm. “Sur une classe d’équations fonctionnelles”. En: *Acta Mathematica* 27 (1903).
- [18] A. N. Tikhonov y Vasilii Yakovlevich Arsenin. *Solutions of ill-posed problems*. 1977.
- [19] Paul D. Teal y Craig Eccles. “Adaptive truncation of matrix decompositions and efficient estimation of NMR relaxation distributions”. En: *Inverse Problems* 31 (2015).
- [20] G. Eidmann et al. “The NMR MOUSE, a Mobile Universal Surface Explorer”. En: *Journal of Magnetic Resonance* 122 (1996).
- [21] B. Blümich, J. Perlo y F. Casanova. “Mobile single-sided NMR”. En: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 52 (2008).
- [22] Anna E. Peksa, Karl Heinz A.A. Wolf y Pacelli L.J. Zitha. “Bentheimer sandstone revisited for experimental purposes”. En: *Marine and Petroleum Geology* 67 (2015).

Los abajo firmantes, miembros del Tribunal de evaluación de tesis, damos fe que el presente ejemplar impreso se corresponde con el aprobado por este Tribunal.