



Fenômenos de Relaxação, Difusão e Convecção em Medidas de Ressonância Magnética Nuclear

Jadir da Conceição da Silva, UFRJ

Copyright 2005, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

This paper was prepared for presentation at the 9th International Congress of the Brazilian Geophysical Society held in Salvador, Brazil, 11-14 September 2005.

Contents of this paper were reviewed by The Technical Committee of the 9th International Congress of The Brazilian Geophysical Society and do not necessarily represent any position of the SBGf, its officers or members. Electronic reproduction or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of The Brazilian Geophysical Society is prohibited.

Abstract

Several important reservoir parameters such as permeability and irreducible water saturation are difficult to measure by logs. Nuclear resonance involving free precession of the total magnetic momentum as described by the CPMG pulse sequence has long promised to measure these parameters. All the properties and outstanding principles of these spin echo signals are discussed in terms of the relaxations mechanisms with use of the Bloch theory and succeed modifications due to Hahn, Carr and Purcell, and Meilboom and Gill that included effects of the molecular diffusion. As a result, the revised theory made in this work has shown that the phenomena which make the spin echo amplitude to decrease from its initial value is not only due the natural relaxation time T_2 , but also due to other conditions of inhomogeneity in the magnetic field and mainly the effects of molecular convection, which has not been considered yet in the actual theory about NMR techniques. Finally, it is shown that convection observations enable us to determine important dynamic properties of the reservoir.

Introdução

Os momentos magnéticos dos núcleos na matéria submetessem-se a um processo de polarização paramagnética após o estabelecimento do equilíbrio em um campo magnético constante. Bloch (1946) e Purcell et al. (1946) mostraram, teórica e experimentalmente, que um pulso de radiofrequência aplicado ortogonalmente a este campo causa a precessão forçada do momento magnético, desde que o pulso satisfaça as condições de ressonância magnética nuclear a frequência de Larmor. Nos líquidos, a relaxação da polarização magnética de um meio pode ser descrita por dois tempos de relaxação, T_1 e T_2 . O primeiro denomina-se tempo de relaxação longitudinal ou termal e relaciona-se com os processos de interação spin-rede. O segundo refere-se ao tempo de relaxação transversal ou de acoplamento e/ou interação spin-spin (Bloch, 1946).

Os ecos propostos por Hahn(1950) referem-se aos sinais de indução nuclear espontânea que aparecem devido a interferência construtiva da precessão dos vetores momento magnético macroscópico seguindo a aplicação de mais de um pulso de radiofrequência. No entanto, a seqüência de pulsos empregada por Hahn (1950), consistia de um processo cíclico dado um pulso inicial de 90° , seguido de outro pulso também de 90° , o que resultava em um complexo comportamento na curva de

decaimento dos ecos devido a difusão molecular. Isto dificultava bastante as medidas dos tempos de relaxação transversal. Para contornar este problema, Carr & Purcell (1954) reformularam a técnica de Hahn (1950) com o intuito de minimizar os efeitos de difusão. Esta nova técnica empregou um pulso inicial de 90° e uma seqüência de pulsos de 180° . Embora esta técnica tenha efetivamente reduzido os efeitos de difusão, ela não eliminava completamente este efeito artificial no decaimento da amplitude dos ecos. Meilboom & Gill (1958) mostraram que esta limitação era devido a pequenos desvios do valor exato dos pulsos de 180° que ocasionavam erros cumulativos nas magnetizações, pois a técnica proposta causava alternância na fase de cada eco sucessivo. Estes autores, então, propuseram uma modificação na técnica de Carr & Purcell (1954), simplesmente introduzindo um deslocamento de fase de 90° no primeiro pulso (pulso de 90°) em relação ao primeiro pulso de 180° . Devido ao sucesso desta técnica em medir os tempos de relaxação, ela ficou conhecida como técnica CPMG, em homenagem aos seus idealizadores.

Este trabalho tem como principal objetivo um estudo aprofundado dos fenômenos de relaxação, difusão e convecção molecular nas medias de ressonância magnética nuclear. A metodologia adotada será exclusivamente analítica, isto é, as análises processadas se basearão nos possíveis deslocamentos de fase que o vetor polarização magnética se submetera sob a ação da arquitetura de pulsos, sua duração e intensidade.

A Equação Modificada de Bloch

A equação original de Bloch(1946) supõe que as mudanças de orientação do vetor momento magnético $\mathbf{M}=(M_x, M_y, M_z)$ são devidas apenas a presença do campo externo \mathbf{H}_0 , suposto uniforme através da amostra em estudo, e da interação entre núcleos vizinhos (spin-spin) e da agitação ou transferência térmica (spin-rede cristalina) que determinam, respectivamente, os tempos de relaxação longitudinal T_1 e transversal T_2 . No entanto, a suposta uniformidade do campo externo é meramente simbólica, pois é impossível a obtenção de tal configuração. Assim, a heterogeneidade do campo magnético externo, segundo Hahn (1950), promove inevitavelmente a difusão da molécula ou átomo transportadora dos spins que comporão o momento magnético \mathbf{M} . Carr & Purcell (1954) propõem, então, uma técnica revolucionária para medir o coeficiente de difusão D de spins na água. No entanto, foi Torrey (1956) quem finalmente incorporou os termos devido a transferência de magnetização por difusão. Para isto, ele generalizou a equação fenomenológica de Bloch (1946) na seguinte forma:

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - M_x / T_2 + \nabla \cdot D \nabla (M_x - M_{x0}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial M_y}{\partial t} = \gamma(M \times H) - M_y / T_2 + \nabla \cdot D \nabla (M_y - M_{y0}), \quad (2)$$

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \gamma(M \times H) - (M_0 - M_z) / T_1 + \nabla \cdot D \nabla (M_z - M_{z0}). \quad (3)$$

onde γ é a razão giromagnética do núcleo, M_{x0} , M_{y0} e M_{z0} são as componentes do vetor de magnetização devidas a heterogeneidade do campo magnético. Os demais parâmetros estão definidos acima. Note que o campo magnético $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ durante a aplicação do pulso de radiofrequência \mathbf{H}_1 e $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$ depois da retirada do campo, quando se observa a precessão livre do momento magnético.

Difusão Molecular

Para o estudo analítico do decaimento da amplitude da seqüência de ecos nas medidas do coeficiente de difusão D e do tempo de relaxação T_2 , será aplicada a técnica CPMG, onde um pulso desordenado de 90° é seguido por uma sucessão de pulsos de 180° . Por simplicidade, é assumido que o campo magnético apresenta um gradiente G na direção z e simétrico com relação ao plano xy de precessão. Para esta configuração, Torrey (1956) propõe as três componentes do campo magnético definidas por

$$H_x = -\frac{1}{2}Gx, \quad H_y = -\frac{1}{2}Gy \quad \text{e} \quad H_z = H_0 + Gz. \quad (3)$$

Como nos interessa particularmente a precessão no plano transversal, um artifício matemático é utilizado para simplificar o estudo analítico proposto: as equações (1) e (2) de Torrey(1956) serão acopladas em uma única equação com campo magnético complexo ($\Pi = M_x + iM_y$), isto é,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= \nabla \cdot D \nabla \Pi - i\gamma(H_0 + Gz)\Pi - \frac{1}{T_2} \Pi \\ &- \frac{1}{2} i\gamma G(x + iy)M_z, \end{aligned} \quad (4)$$

que rotaciona em torno do eixo vertical z com frequência $\omega_0 = \gamma H_0$. O ultimo termo desta equação representa rápidas oscilações superpostas ao campo principal e são normalmente conhecidas como modulação. Como nos interessa os efeitos globais, este termo será descartado nas análises a seguir. Primeiro vamos analisar o caso em que não há difusão. Fazendo $D = 0$ e $G = 0$ na equação (4), vemos que Π oscila com frequência ω_0 , amortecido exponencialmente com o tempo de relaxação T_2 ,

$$\Pi = \Lambda e^{-i\omega_0 t - t/T_2}, \quad (5)$$

onde Λ é a amplitude da magnetização não atenuada por difusão. Isto permite reescrever a equação (4) como

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla \Lambda - i\gamma Gz \Lambda. \quad (6)$$

Percebe-se que na ausência de difusão e heterogeneidades $\Lambda = \text{constante}$. Vamos agora analisar duas situações; (1) $D = 0$ e $G \neq 0$: presença de heterogeneidade sem ocorrer difusão. G provoca uma pequena precessão adicional em Π , devido ao deslocamento de fase $-\gamma Gz t$; (2) $D \neq 0$ e $G \neq 0$: caso em que se observa heterogeneidade seguida de difusão. Aqui, a difusão provoca uma atenuação em Π devido ao deslocamento da molécula ou átomo de sua posição inicial. Porém, é importante notar que este efeito surge somente devido a deslocamentos de fase e, assim, a difusão é uma variável intrinsecamente ligada a variável tempo. Isto permite definir

$$\Lambda = M_0 A(t) e^{-i\gamma Gz t}, \quad (7)$$

como sendo o decaimento da magnetização seguindo a aplicação do pulso de 90° , onde a variável $A(t)$ inclui o efeito de difusão. Substituindo a equação (7) em (6) e resolvendo a equação diferencial simples resultante, obtemos:

$$A(t) = \exp\left(-\frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 t^3\right), \quad (8)$$

valor este já obtido anteriormente por Carr & Purcell (1954) utilizando a técnica de caminhos aleatórios.

A partir deste ponto, resta investigar os efeitos observados ao se aplicar a sucessão de pulsos de 180° . Esta análise foi implementada por Torrey (1956) para pulsos aplicados a t_1 , $3t_1$, $5t_1$, $7t_1$, etc. após o pulso de 90° . Como novidade inclui-se aqui a análise de Meiboom & Gill (1958) que introduz um deslocamento de fase adicional de 90° entre o pulso inicial de 90° e o primeiro pulso da sucessão de pulsos de 180° . Antes deste primeiro pulso de 180° , de acordo com a equação (6), a fase é $-\varphi = -\gamma Gz t_1$. Diferente da análise de Torrey (1956) que avalia os efeitos das mudanças de fase devido a alternância das direções de polarização impar/par, e levando-se em conta que a técnica de Meiboom & Gill (1958) elimina estes efeitos, a sucessão de pulsos obedece a equação

$$A(t) = \exp(-D \gamma^2 G^2 t^3 / 12n^2), \quad (9)$$

onde o n -ésimo pulso é aplicado no tempo $t = 2nt_1$. Finalmente, temos como solução,

$$\Pi = \Pi_0 \exp\left(-t/T_2 - D \gamma^2 G^2 t^3 / 12n^2\right), \quad (10)$$

no sistema de laboratório. Este resultado analítico explica, conforme vemos nas Figura 1, as técnicas de Hahn (1950), adaptada por Carr & Purcell (1954) para aplicações seqüências de pulsos de 90° e 180° , quando $n = 1$, e destes últimos autores para a nova proposta de um pulso de 90° , seguido por uma sucessão de pulsos de 180° , quando $n \gg 1$. A Figura 1 inclui ainda a curva que representa o modelo convencional (analítico) de pulsos CPMG usado na inversão dos momentos normalizados na determinação do espectro de relaxação T_2 dos perfis de ressonância magnética nuclear (NMR log).

As Figuras 2 e 3 reproduzem as curvas de relaxação gerados com as técnicas de Hahn (1950) e Carr & Purcell (1954) em função de t e t^2 . Vemos que existe uma excelente possibilidade de se determinar o tempo de relaxação T_2 e o coeficiente de difusão D combinando estas duas técnicas. Por exemplo, o método de Hahn (1950) é perfeito para calcular D , o que depois pode auxiliar no cálculo de T_2 .

Convecção Molecular

Carr & Purcell (1954-Figure 8) apresentam evidências de que os processos de convecção molecular provocam uma sensível redução na amplitude dos ecos ímpares em relação aos ecos pares. Como a grande maioria dos estudos de NMR resume-se a ensaios de laboratório, este efeito puramente dinâmico não tem recebido qualquer atenção. Como nos reservatórios em produção a convecção é um dado de fundamental importância, relacionado com a migração dos fluidos do reservatório, um estudo analítico simplificado deste efeito será feito nesta seção.

Iniciamos com um ângulo de fase $\omega_0 \Delta t$ acrescido do deslocamento de fase devido a convecção $\gamma h t \Delta t$, onde h e o acréscimo do campo magnético externo por unidade de tempo. Primeiro calculamos a fase em t_1 após a aplicação do pulso de 90° :

$$\phi(t_1) = \int_0^{t_1} (\omega_0 + \gamma h t) dt = \omega_0 t_1 + \frac{1}{2} \gamma h t_1^2. \quad (11)$$

Aqui, o primeiro termo é a fase que o vetor magnetização teria se o núcleo permanecesse no lugar inicial e o segundo termo é a mudança de fase devido a convecção. Neste ponto, o primeiro pulso de 180° é aplicado. Seu efeito é inverter a fase diminuindo a fase estacionária $\omega_0 t_1$ até compensá-la completamente em $2t_1$, quando ocorre o primeiro eco:

$$\phi(2t_1) = \int_{t_1}^{2t_1} (\omega_0 + \gamma h t) dt - \omega_0 t_1 - \frac{1}{2} \gamma h t_1^2 = \gamma h t_1^2.$$

Logicamente este valor entrará com o sinal trocado no expoente da equação (10) devido ao pulso de 180° . Percebemos que a fase estacionária foi compensada. Com o avançar do tempo, tanto a fase estacionária quanto aquela da convecção começa a crescer. No tempo $3t_1$ temos

$$\phi(3t_1) = \int_{t_1}^{3t_1} (\omega_0 + \gamma h t) dt - \omega_0 t_1 - \frac{1}{2} \gamma h t_1^2 = \omega_0 t_1 + \frac{7}{2} \gamma h t_1^2.$$

Neste ponto, o segundo pulso de 180° é aplicado e novamente a fase começa a diminuir, e em $4t_1$, quando ocorre o segundo eco, temos:

$$\phi(4t_1) = \int_{3t_1}^{4t_1} (\omega_0 + \gamma h t) dt - \omega_0 t_1 - \frac{7}{2} \gamma h t_1^2 = 0.$$

Como este procedimento é cíclico, fica demonstrado que os ecos pares não sofrem efeito da fase e, por isso, as suas amplitudes não mudam com a convecção, caso que não ocorre com ecos ímpares. É importante salientar que os resultados acima se aplicam exclusivamente ao caso da técnica CPMG, onde os intervalos de tempo entre o pulso de 90° e primeiro pulso de 180° é exatamente igual

a metade do intervalo de tempo que separa os pulsos de 180° . Embora não seja objetivo deste trabalho analisar os casos em que esta relação não é observada, tanto o atraso de fase dos pulsos ímpares e a invariância dos pulsos pares, em se tratando de convecção molecular, são sensivelmente alterados. No entanto, é fácil notar que estas alterações na amplitude dos pulsos ocorrerão na forma de pequenos sinais com frequências aleatórias, sobrepostas ao sinal NMR principal, também identificados como efeitos de modulação.

Conclusões

O método analítico de análise de fenômenos físicos adotado neste trabalho tem-se provado extremamente útil no estudo de alguns aspectos importantes da técnica de ressonância magnética nuclear. O princípio físico das técnicas de indução nuclear livre foi descrito e testado, o que conduziu a observação de que a combinação de algumas delas pode ser a chave que permitira a medida direta dos tempos de relaxação e dos coeficientes de difusão dos materiais geológicos, principalmente aqueles relacionados com as rochas reservatórios e os fluidos nelas contidos. Uma conclusão importante deste trabalho é a possibilidade de ocorrência de um efeito adicional de modulação causado por pequenas variações no intervalo de tempo que separa os pulsos de 180° , na presença de convecção molecular. Demonstrou-se a capacidade da técnica CPMG em identificar a existência de convecção molecular e também utilizá-la como uma ferramenta fundamental para o estudo da fluidodinâmica dos reservatórios. Logicamente, um estudo mais aprofundado dos processos de relaxação magnética com a metodologia aqui introduzida, proporcionará maior entendimento e controle do método.

Agradecimentos

O autor agradece ao Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Referências

- Bloch, F.**, 1946. Nuclear Induction, *Physical Review* 70(7 and 8), 460-474.
- Bloch, F., Hansen, W. W., Packard, M.**, 1946. The Nuclear Induction Experiment, *Physical Review* 70(7 and 8), 474-482.
- Carr, H. Y., Purcell, E. M.**, 1954. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Physical Review* 94(3), 630-638.
- Hahn, E. L.**, 1950. Spin Echoes, *Physical Review* 80(4), 580-594.
- Meiboom, S., Gill, D.**, 1958. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *The Review of Scientific Instruments* 29(8), 688-691.
- Torrey, H. .**, 1946. Bloch Equations with Diffusion Terms, *Physical Review* 104(3), 563-565.

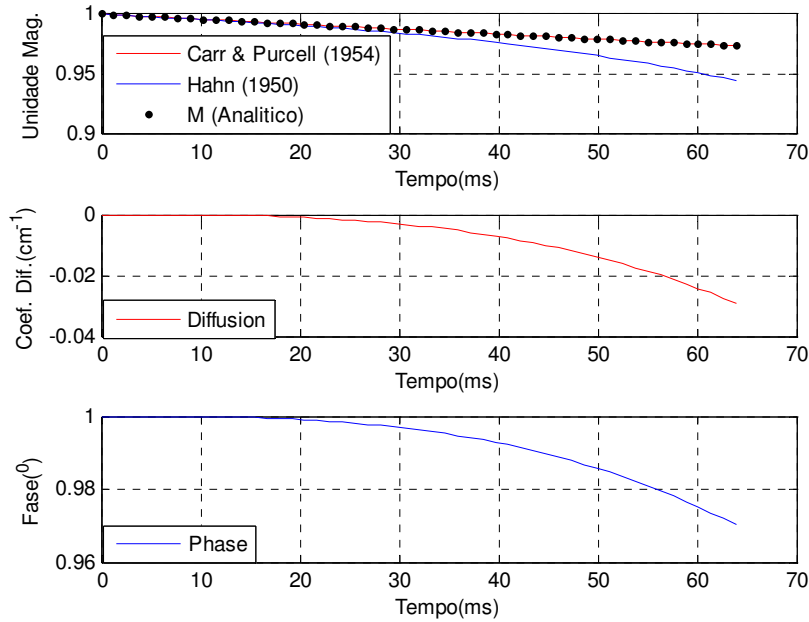


Figura 1: A figura superior apresenta as amplitudes das magnetizações devidos as técnicas ali identificadas. A figura central mostra a diferença em termos de difusão entre as técnicas de Carr & Purcell e Hahn. A figura inferior mostra a diferença de fase entre estas duas técnicas, o que ocasiona a redução de amplitude.

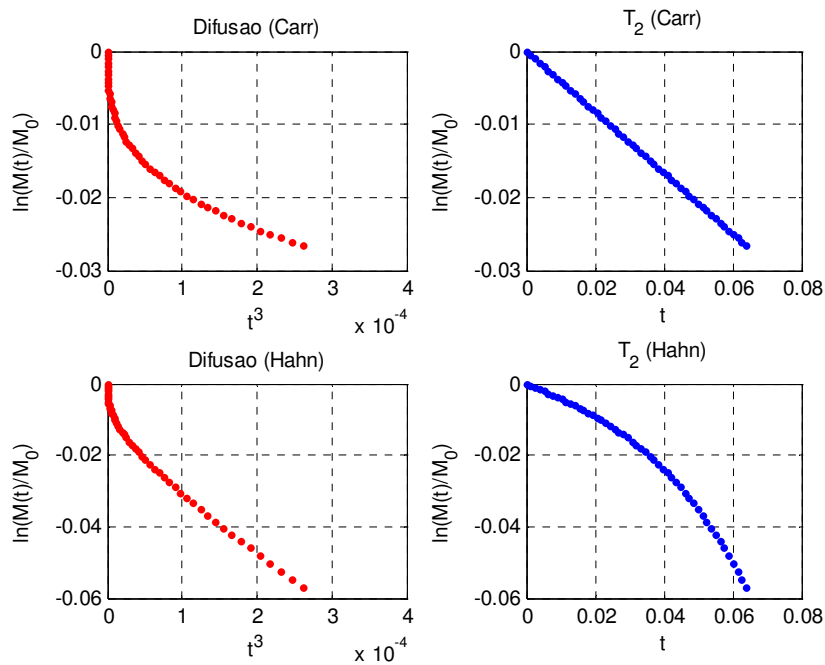


Figura 2: As duas figuras da esquerda mostram a impossibilidade de determinar o coeficiente de difusão com o método tradicional pelas duas técnicas. Das figuras da direita, vemos que apenas a técnica de Carr & Purcell permite eficientemente calcular o tempo de relaxação transversal (comportamento linear).

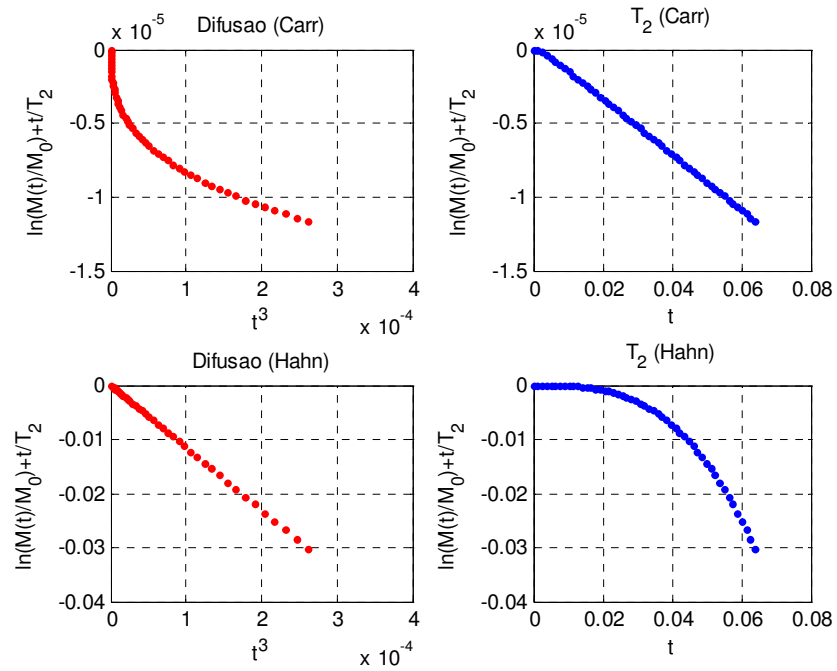


Figura 3: Analisando os comportamentos lineares para as técnicas de Han e Carr & Purcell, para o caso completo de inclusão dos efeitos de difusão, notamos que a técnica d Hahn é ideal para determinar o coeficiente de difusão. O cálculo de T_2 , poderia ser feito com a técnica de Carr & Purcell após a correção do efeito de difusão.