

Jolanta Klaja

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Zastosowanie metody magnetycznego rezonansu jądrowego do wyznaczania krętości porów

### Wprowadzenie

Zastosowanie gradientu pola magnetycznego w pomiarach magnetycznego rezonansu jądrowego (metoda PFG-NMR<sup>1</sup>) pozwala badać geometrię materiałów porowych. Przedstawione badania miały na celu sprawdzenie możliwości wykorzystania spektrometru Maran 7 (7,9 MHz) do wyznaczania krętości porów piaskowców metodą PFG-NMR. Zastosowano pomiar samodyfuzji<sup>2</sup>

protonów ograniczonej wielkością porów. W Laboratorium Geofizycznych Parametrów Skał i Płynów Złożowych INiG sekwencja pomiarowa tego rodzaju została uruchomiona w 2008 roku i z powodzeniem wykorzystana do określenia stosunku powierzchni do objętości porów ( $S/V_p$ ) [9]. Do badań krętości porów wytypowano dziewięć piaskowców o zróżnicowanych własnościach petrofizycznych.

### Podstawy teoretyczne

Molekuły w roztworze podlegają ciągłemu ruchowi. Możemy tu wyróżnić ruch zarówno obrotowy, jak i „translacyjny”. W przypadku tego ostatniego mówimy o tak zwanej samodyfuzji, określonej przez współczynnik samodyfuzji  $D$  wyrażany w  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Jeżeli przemieszczanie się cząsteczek płynu jest całkowicie spowodowane cieplnymi ruchami Browna (samodyfuzja w objętości płynu, nieograniczona), kwadrat średniego przesunięcia ( $[z(t) - z(0)]^2$ ) losowej cząsteczki w kierunku  $z$  może być wyznaczony z równania Einsteina [7]:

$$[z(t) - z(0)]^2 = 2D_0t \quad (1)$$

gdzie:

$t$  – czas, w którym cząsteczka zmienia położenie,  
 $D_0$  – współczynnik samodyfuzji objętościowej (nieograniczona samodyfuzja w objętości płynu).

Jak można zauważyć, w przypadku dyfuzji objętościowej kwadrat przesunięcia cząsteczki jest wprost

proporcjonalny do czasu  $t$ , a  $D_0$  jest współczynnikiem proporcjonalności.

W medium porowym migracja cząsteczek jest ograniczona ścianami poru, co wpływa znacząco na zjawisko samodyfuzji. W tym przypadku współczynnik samodyfuzji zależy od czasu obserwacji procesu dyfuzji  $t_{obs}$ :

$$[z(t) - z(0)]^2 = 2D(t_{obs}) \cdot t \quad (2)$$

Dla bardzo krótkich czasów obserwacji średnie przemieszczenie molekuł jest mniejsze od rozmiaru poru, wówczas dyfuzja jest nieograniczona, a współczynnik  $D$  osiąga wartość bliską  $D_0$  (dla  $t_{obs} \approx 0$   $D(t_{obs}) = D_0$ ). Wraz ze wzrostem czasu obserwacji współczynnik  $D$  maleje, przy czym proces ten zależy od geometrii porów:

- dla krótkich czasów obserwacji  $D$  maleje względem  $D_0$  proporcjonalnie do parametru  $\frac{S}{V_p}$  oraz do wielkości:  $\sqrt{D_0 t_{obs}}$  [17]:

$$\frac{D(t_{obs})}{D_0} \approx 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \sqrt{D_0 t_{obs}} \frac{S}{V_p} \quad (3)$$

gdzie:

$D(t)$  [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ] – współczynnik samodyfuzji zależny od czasu,

<sup>1</sup> Pulsed-Field-Gradient-Nuclear Magnetic Resonance

<sup>2</sup> Dla zjawiska samodyfuzji stosowano zamiennie termin „dyfuzja”

$D_0$  [mm<sup>2</sup>/s] – współczynnik samodyfuzji dyfuzji objętościowej (samodyfuzja w objętości płynu, nieograniczona),

$t_{obs}$  [s] – czas obserwacji,

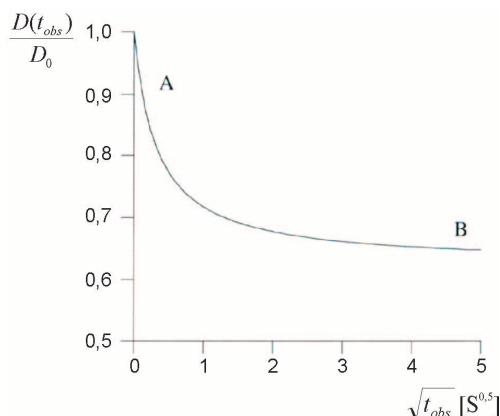
$S$  [m<sup>2</sup>] – powierzchnia poru,

$V_p$  [m<sup>3</sup>] – objętość poru.

- dla długich czasów obserwacji molekuly penetrują połączenia pomiędzy porami [16], wówczas  $\frac{D(t_{obs})}{D_0}$  zmierza asymptotycznie do wartości równej odwrotności krętości,  $\frac{1}{T_{diff}}$  (rysunek 1):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{D(t_{obs})}{D_0} = \frac{1}{T_{diff}} \quad (4)$$

Na rysunku 1 pokazano przykład wyniku pomiaru dyfuzji dla medium porowego, gdzie wyznaczoną wielkość współczynników dyfuzji  $\frac{D(t_{obs})}{D_0}$  odniesiono do pierwiastka kwadratowego czasu obserwacji ( $\sqrt{t_{obs}}$ ) [6].



Rys. 1. Przykład wyniku pomiaru samodyfuzji dla płynu porowego. Nachylenie krzywej w obszarze A dostarcza informację o wielkości parametru  $S/V_p$ , wartość osiągnięta w części B (asymptota) jest odwrotnością krętości [6]

Część A wykresu (pomiar samodyfuzji dla krótkich czasów obserwacji) pozwala wyznaczyć parametr  $\frac{S}{V_p}$  (równanie 3), zaś część B wykorzystuje się do wyznaczenia krętości porów (równanie 4).

### Wykonane badania

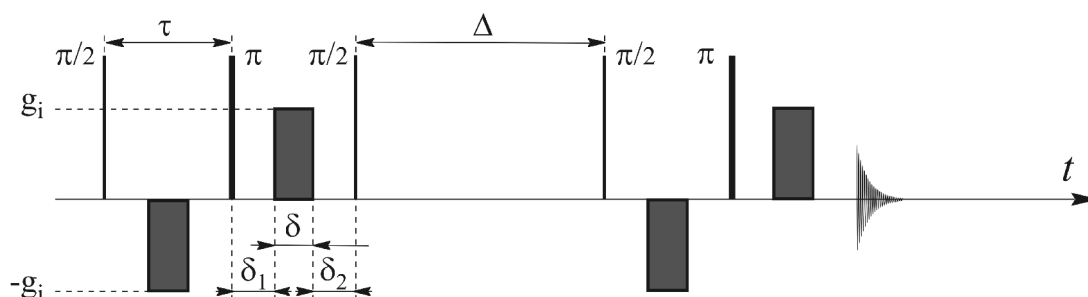
Badania wykonano dla dziewięciu próbek piaskowców: szydłowieckich (3 próbki), mioceńskich (4 próbki) i ciężkowickich (2 próbki). Skały wybrano tak, aby charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami petrofizycznymi.

#### Badania metodą PFG-NMR

Badania metodą magnetycznego rezonansu jądowego wykonano dla próbek nasyconych solanką 50 g/l oraz dla samej solanki. Pomiary przeprowadzono na spektrometrze Maran 7 (7,9 MHz) firmy Resonance w temperaturze ok. 26,5°C (zakres zmian temperatury 26,2÷26,7°C). W pomiarach współczynnika samodyfuzji  $D$  użyto sekwencji

pomiarowej z gradientami bipolarnymi zaproponowanej przez Cotts'a [5, 20], która spotykana jest w literaturze w różnych odmianach. W sekwencji tego rodzaju zwykły impuls gradientowy jest zastąpiony przez dwa impulsy gradientowe bipolarne przedzielone impulsem  $\pi$  (impuls radiowej częstotliwości odwracający magnetyzację o kąt  $\pi$  [8]). Pozwala to na zminimalizowanie wpływu wewnętrznych gradientów, powstających w mierzonej próbce, na wynik pomiarów [20]. Wybrano wersję z symetrycznymi gradientami. Sekwencja przedstawiona jest na rysunku 2.

Impulsy gradientowe „uczulają” sekwencję pomiarową na zjawisko samodyfuzji. Pierwszy impuls gradientowo-bipolarny powoduje rozfazowanie, a drugi ponowne



Rys. 2. 13-to segmentowa sekwencja pomiarowa PGSE oparta na echu stymulowanym;  $\pi/2$ ,  $\pi$  – impulsy radiowej częstotliwości,  $g_i$  – amplituda impulsu gradientowego (zaciemniany szarym kolorem),  $\delta$  – czas trwania impulsu gradientowego,  $\Delta$  – czas pomiędzy impulsami  $\pi/2$

Parametry sekwencji:  $\tau = 2$  ms,  $\delta = 1$  ms,  $\delta_1 = \delta_2 = 500$   $\mu$ s

sfazowanie cząstkowych magnetyzacji pochodzących od różnych jąder. Jeżeli cząsteczka zmieniła swoje położenie na skutek zjawiska samodyfuzji, to znajdzie się w nieco innym polu magnetycznym (ze względu na przyłożony gradient pola magnetycznego), co przekłada się na nieco inną częstotliwość precesji Larmora w nowym położeniu. W takim przypadku drugi impuls gradientowo-bipolarny nie spowoduje ponownego sfazowania wkładu do magnetyzacji wypadkowej pochodzącego od danej cząsteczki – efektem będzie osłabienie sygnału.

Pomiar współczynnika  $D$  dla ustalonego czasu obserwacji  $t_{obs}$  był wykonywany poprzez kolejne uruchomienia sekwencji pomiarowej z różnymi wartościami gradientu ( $g_j$  zmieniano od  $0 \div 0,54$  T/m). Tłumienie sygnału NMR wyraża się następującą zależnością [19]:

$$\frac{S(g_i)}{S(g=0)} = e^{-\gamma^2 D \left( \Delta + \frac{3\tau}{2} \frac{\delta}{6} \right) g_i^2 (2\delta)^2} \quad (5)$$

gdzie  $\gamma$  jest współczynnikiem giromagnetycznym.

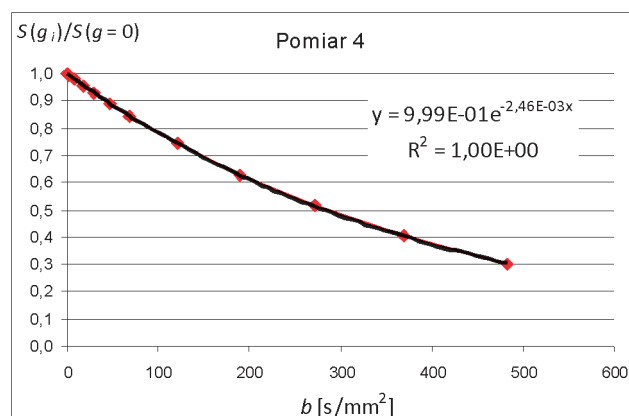
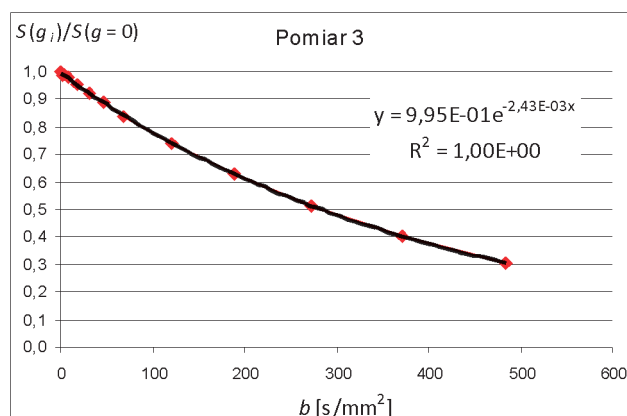
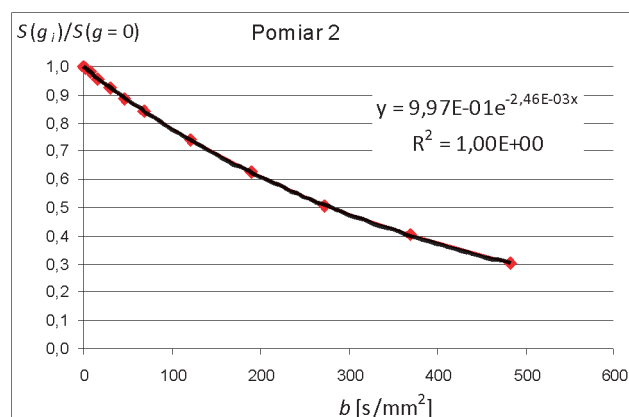
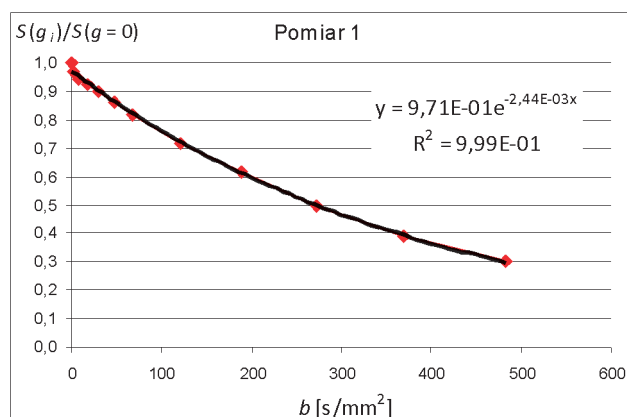
Dopasowując dane pomiarowe według powyższego równania, otrzymujemy wartość współczynnika  $D$ .

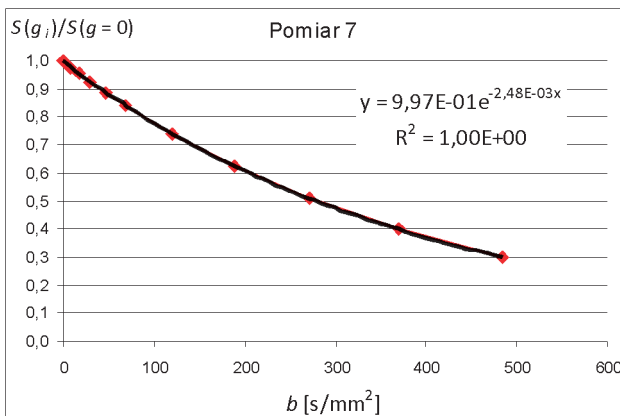
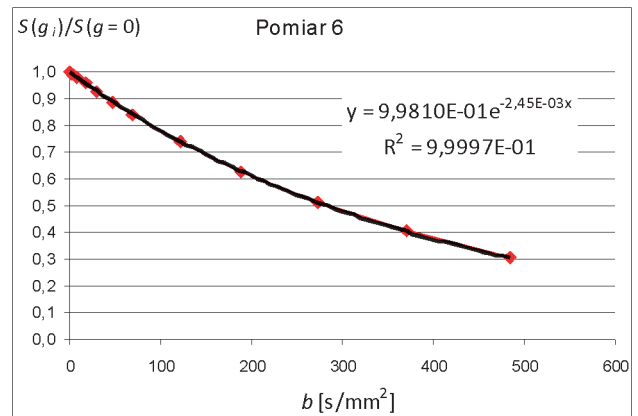
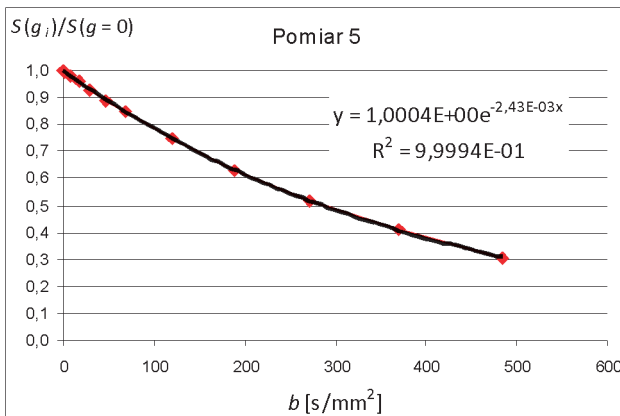
#### Pomiary samodyfuzji objętościowej solanki 50 g/l

Pomiary samodyfuzji objętościowej dla solanki wykonano dla czasu obserwacji 5 ms. Dyfuzja objętościowa jest szczególnie wrażliwa na zmiany temperatury badanego płynu. Spektrometr Maran 7 posiada układ stabilizujący temperaturę, dzięki czemu jej wahania są niewielkie (przy włączonym chłodzeniu cewek gradientowych:  $26,2 \div 26,7^\circ\text{C}$ ), niemniej jednak – chcąc uwzględnić te zmiany – pomiar dyfuzji objętościowej solanki 50 g/l wykonano siedmiokrotnie. Wielkość współczynników samodyfuzji  $D_0$  wyznaczono dopasowując dane pomiarowe zgodnie z równaniem 5 (tablica 1, rysunek 3). Wysokie współczynniki determinacji korelowanych danych świadczą o poprawności procedury pomiarowej i wiarygodności uzyskanych wyników. Średnia wartość współczynnika dyfuzji objętościowej wyznaczona dla solanki 50 g/l  $D_0$  wynosi  $2,45\text{E-}03 \pm 1,83\text{E-}05$ .

Tablica 1. Wyniki pomiarów współczynnika samodyfuzji objętościowej  $D_0$  dla solanki 50 g/l

| Numer pomiaru              | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $D_0$ [mm <sup>2</sup> /s] | 2,44E-03 | 2,46E-03 | 2,43E-03 | 2,46E-03 | 2,43E-03 | 2,45E-03 | 2,48E-03 |





Rys. 3. Dopasowanie danych pomiarowych w celu wyznaczenia współczynnika samodyfuzji objętościowej  $D_0$  dla solanki o mineralizacji 50 g/l,

$$b = \gamma^2 \left( \Delta + \frac{3\tau}{2} - \frac{\delta}{6} \right) g_i^2 (2\delta)^2 \text{ (wzór 5)}$$

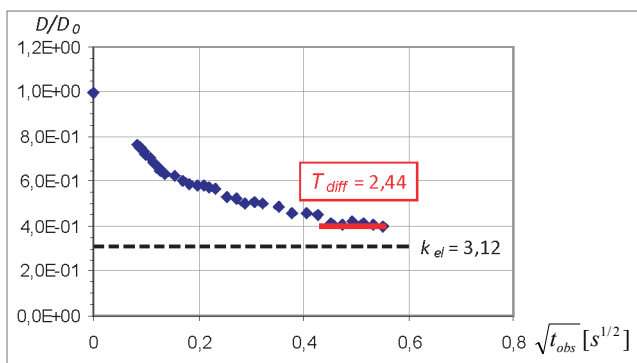
– w zakresie długich czasów obserwacji (od 200 do 300 ms) wartość względnie stałą (na wykresie – czerwona linia).

**Pomiary samodyfuzji ograniczonej dla próbek piaskowców**

Pomiary samodyfuzji ograniczonej, prowadzone w celu wyznaczenia współczynnika  $D$ , wykonano dla szerokiego zakresu czasów obserwacji  $t_{obs}$ . Parametr sekwencji pomiarowej  $\Delta$  zadawano tak, aby otrzymać pełny zakres zmian współczynnika dyfuzji  $D(t_{obs})$ , tzn. dla czasów obserwacji od 5÷7 do 240 ms, a w niektórych przypadkach nawet do 320 ms. Poniżej przedstawiono wynik pomiaru samodyfuzji dla próbki 1 reprezentowanej przez biały piaskowiec szydłowiecki (rysunek 4). Wyznaczone wielkości współczynników dyfuzji ograniczonej  $D$  przyjmują coraz mniejsze wartości, osiągając – zgodnie z teorią [6]

W przypadku próbki 1 średnia wartość  $\frac{D(t_{obs})}{D_0}$  dla tego zakresu czasów obserwacji wynosi 4,10E-01, co odpowiada krętości ( $T_{diff}$ ) 2,44. Dla wszystkich pomiarów uzyskano wysokie współczynniki determinacji w procesie dopasowania danych (tablica 2).

Wyniki badań metodą PFG-NMR, uzyskane dla pozostałych próbek, przedstawiono na rysunku 5. Na wykresach zaznaczono zarówno krętość porów wyznaczoną metodą PFG-NMR ( $T_{diff}$ ), jak i wielkość współczynnika krętości porów wyznaczoną metodą elektryczną w ramach badań pomocniczych, omówionych poniżej.

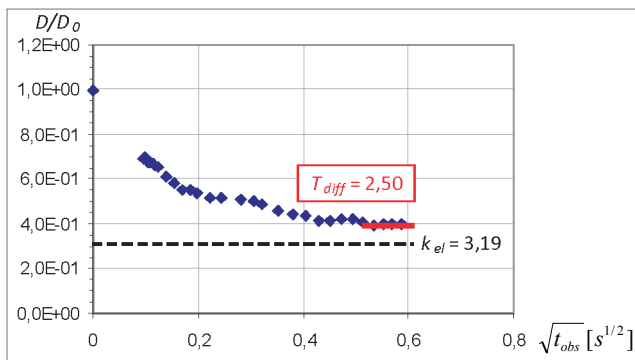


Rys. 4. Pomiar samodyfuzji dla próbki nr 1 (piaskowiec szydłowiecki)

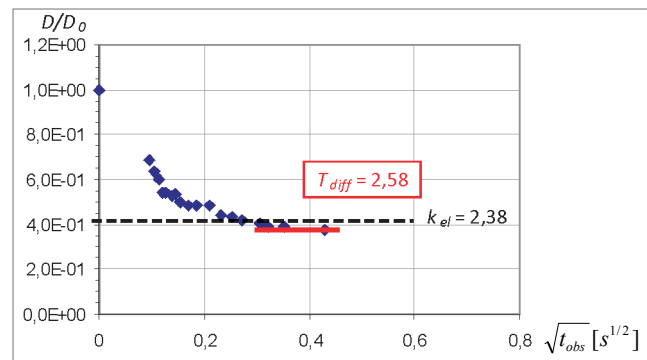
**Badania pomocnicze**

Badania pomocnicze wykonano w celu weryfikacji wyników otrzymanych z pomiarów dyfuzyjnych. W literaturze fachowej, z zakresu metody NMR, krętość porów wyznaczoną z pomiarów dyfuzyjnych porównuje się z krętością wyznaczaną na podstawie elektrycznych parametrów skał [12]. Ponadto, krętość porów jest jednym z parametrów, który wpływa na wielkość przepuszczalności mierzonego ośrodka [7, 14], dlatego badania pomocnicze obejmowały pomiar krętości porów metodą elektryczną i pomiar przepuszczalności absolutnej.

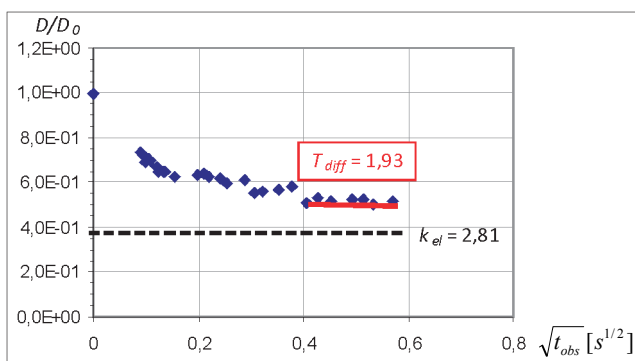
Próbka nr 2: piaskowiec szydlowiecki



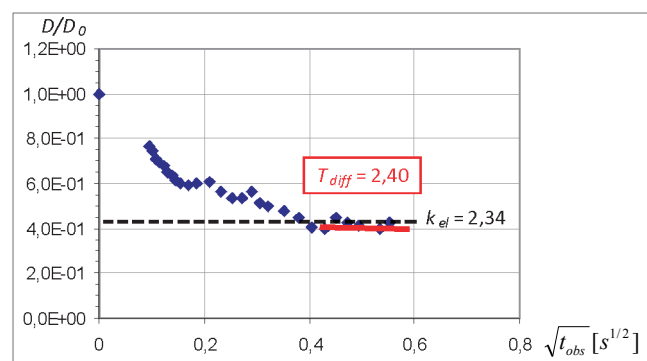
Próbka nr 6: piaskowiec mioceniński



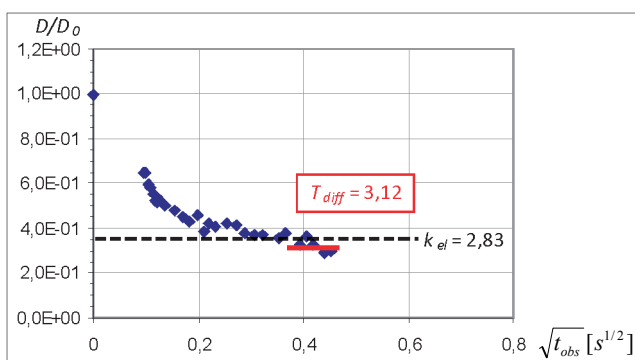
Próbka nr 3: piaskowiec szydlowiecki



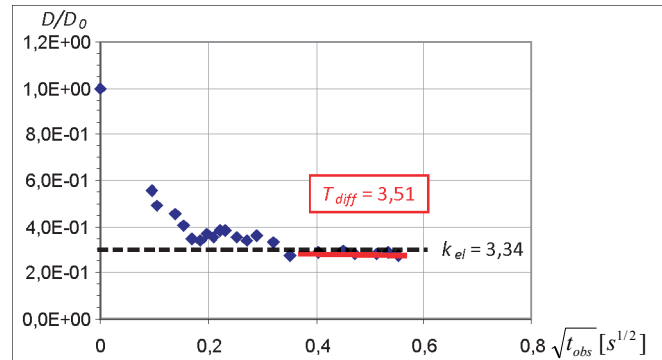
Próbka nr 7: piaskowiec mioceniński



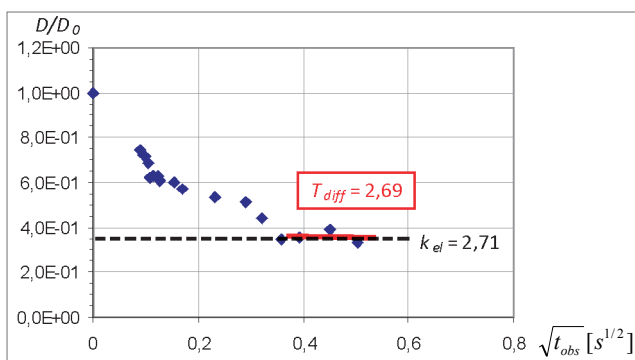
Próbka nr 4: piaskowiec mioceniński



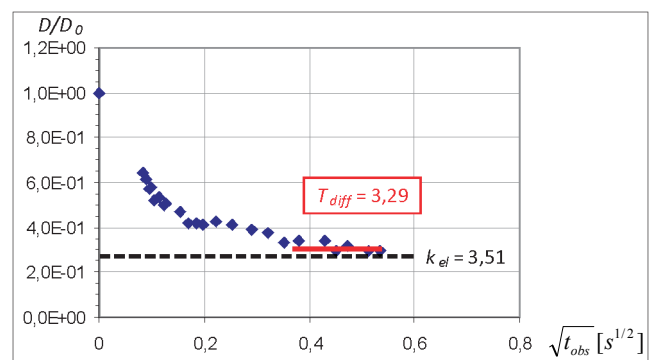
Próbka nr 8: piaskowiec ciężkowicki



Próbka nr 5: piaskowiec mioceniński



Próbka nr 9: piaskowiec ciężkowicki



Rys. 5. Wyznaczenie krętości porów metodą NMR-PFG

**Pomiar krętości porów metodą elektryczną**

Metoda elektryczna jest jedną z podstawowych metod eksperymentalnych wyznaczania dwóch ważnych para-

metrów struktury przestrzeni porowej: krętości porów  $T$  oraz parametru porowości  $P_p$ . W metodzie tej wiąże się przepływ cieczy porowej z przepływem jonów elektrolitu.

Tablica 2\*. Szczegółowe wyniki pomiarów dyfuzyjnych dla próbki nr 1 (piaskowiec szydlowiecki – biały)

| Lp. | $\sqrt{t_{obs}} [s^{1/2}]$ | $D/D_0$    | $R^2$ | Lp. | $\sqrt{t_{obs}} [s^{1/2}]$ | $D/D_0$    | $R^2$ | Lp. | $\sqrt{t_{obs}} [s^{1/2}]$ | $D/D_0$    | $R^2$ |
|-----|----------------------------|------------|-------|-----|----------------------------|------------|-------|-----|----------------------------|------------|-------|
| 1   | 0,0000                     | 1,00E + 00 | 1,000 | 12  | 0,1549                     | 6,25E – 00 | 0,999 | 23  | 0,3225                     | 5,01E – 00 | 0,998 |
| 2   | 0,0837                     | 7,62E – 00 | 0,990 | 13  | 0,1703                     | 6,02E – 00 | 0,999 | 24  | 0,3521                     | 4,90E – 00 | 0,999 |
| 3   | 0,0894                     | 7,49E – 00 | 0,999 | 14  | 0,1844                     | 5,92E – 00 | 0,999 | 25  | 0,3795                     | 4,60E – 00 | 0,998 |
| 4   | 0,0949                     | 7,33E – 00 | 0,999 | 15  | 0,1975                     | 5,85E – 00 | 0,999 | 26  | 0,4050                     | 4,58E – 00 | 0,998 |
| 5   | 0,1000                     | 7,22E – 00 | 0,999 | 16  | 0,2098                     | 5,84E – 00 | 0,999 | 27  | 0,4290                     | 4,51E – 00 | 0,997 |
| 6   | 0,1095                     | 7,03E – 00 | 0,999 | 17  | 0,2214                     | 5,76E – 00 | 0,999 | 28  | 0,4517                     | 4,14E – 00 | 0,996 |
| 7   | 0,1140                     | 6,81E – 00 | 0,999 | 18  | 0,2324                     | 5,66E – 00 | 0,999 | 29  | 0,4733                     | 4,05E – 00 | 0,996 |
| 8   | 0,1245                     | 6,62E – 00 | 0,999 | 19  | 0,2530                     | 5,29E – 00 | 0,998 | 30  | 0,4940                     | 4,23E – 00 | 0,997 |
| 9   | 0,1285                     | 6,48E – 00 | 0,999 | 20  | 0,2720                     | 5,24E – 00 | 0,996 | 31  | 0,5138                     | 4,16E – 00 | 0,997 |
| 10  | 0,1342                     | 6,43E – 00 | 0,999 | 21  | 0,2898                     | 5,03E – 00 | 0,995 | 32  | 0,5329                     | 4,06E – 00 | 0,998 |
| 11  | 0,1378                     | 6,33E – 00 | 0,999 | 22  | 0,3066                     | 5,11E – 00 | 0,999 | 33  | 0,5514                     | 3,97E – 00 | 0,997 |

\*) Objasnienia:  $t_{obs}$  – czas obserwacji zjawiska dyfuzji, s;  $D/D_0$  – stosunek współczynnika samodyfuzji ograniczonej wielkością porów ( $D$ ,  $mm^2/s$ ) do współczynnika samodyfuzji objętościowej ( $D_0$ ,  $mm^2/s$ );  $R^2$  – współczynnik determinacji dopasowania danych pomiarowych. Zakres wielkości  $D/D_0$  wytypowanych do wyznaczenia współczynnika krętości wyróżniono w tabeli żółtym kolorem.

Zgodnie z wprowadzoną przez Archiego zależnością parametru porowatości  $P_p$  od oporności właściwej porowatej próbki  $\rho_{wp}$  (o nieprzewodzącym szkielecie, wypełnionej elektrolitem NaCl) oraz oporności właściwej samego elektrolitu  $\rho_{we}$ , przyjmuje się [2]:

$$P_p = \frac{\rho_{wp}}{\rho_{we}} \quad (6)$$

Krętość  $T_{el}$  związana jest z parametrem porowatości poprzez porowatość  $K_p$  [11, 15, 18]:

$$T_{el} = K_p \cdot P_p \quad (7)$$

W literaturze spotyka się trzy podejścia do obliczania krętości na podstawie parametru porowatości  $P_p$  i porowatości  $K_p$ . W licznych publikacjach krętość wyrażona jest wzorem (7). Inni autorzy podają wzór [4, 10, 14]:

$$T_{el} = \sqrt{K_p \cdot P_p} \quad (8)$$

Autorka artykułu zetknęła się również z publikacjami, w których zestawione są obie zależności, przy czym zależność (7) określana jest jako krętość, a zależność (8) nazywana jest współczynnikiem krętości [1, 3].

W tej sytuacji, w przedstawianej pracy wyznaczono obydwa parametry, przyjmując:

$$T_{el} = K_p \cdot P_p \quad (9)$$

$$k_{el} = \sqrt{K_p \cdot P_p} \quad (10)$$

gdzie:

$T_{el}$  – krętość,

$k_{el}$  – współczynnik krętości.

Pomiar elektrycznego oporu próbek  $R$  skał nasyconych solanką o mineralizacji 50 g/l wykonano za pomocą miernika ESCORT ELC 3131D. Elektryczną oporność właściwą próbek  $\rho_{wp}$  [ $\Omega m$ ] wyznaczono ze wzoru:

$$\rho_{wp} = p \cdot R \quad (11)$$

gdzie:

$p$  –  $S/l$  [ $m$ ],

$S$  – powierzchnia przekroju próbki [ $m^2$ ],

$l$  – długość próbki [ $m$ ],

$R$  – opór elektryczny próbki [ $\Omega$ ].

Wielkość porowatości  $K_p$  wykorzystaną w obliczeniach parametrów  $T_{el}$  i  $k_{el}$  obliczono na podstawie różnicy mas  $\Delta W$  próbki nasyconej całkowicie solanką (W2) i próbki suchej (W1):

$$K_p = \frac{\Delta W}{V \cdot \delta s} \cdot 100\% \quad (12)$$

gdzie:

$V$  – objętość próbki [ $cm^3$ ],

$\delta s$  – gęstość solanki [ $g/cm^3$ ].

#### Pomiar przepuszczalności absolutnej

Pomiar przepuszczalności absolutnej wykonano za pomocą aparatu Gas Permeameter firmy Temco. W pomiarach uwzględniono występowanie tzw. efektu Klinkenberga, który powoduje zawyżanie mierzonych wartości w skałach o niskiej przepuszczalności (do 30 mD). Współczynnik przepuszczalności  $K_{pr}$  [Darcy] obliczano ze wzoru:



$$K_{pr} = \frac{2 \cdot \mu \cdot Q_b \cdot P_b \cdot L \cdot T_{act}}{A \cdot (P_1^2 - P_2^2) \cdot T_{ref}} \quad (13)$$

gdzie:

- $\mu$  – lepkość gazu przy średniej temperaturze przepływu i średnim ciśnieniu w próbce [cP] – dla azotu wynosi ona 0,01737cP (w 21°C = 294 K),  
 $Q_b$  – natężenie przepływu gazu [cm<sup>3</sup>/sek],  
 $P_b$  – standardowe ciśnienie odniesienia dla przepływu masy na długości 1 metra – 1,00 [atm],

- $L$  – długość próbki [cm],  
 $A$  – pole przekroju próbki, prostopadłe do kierunku przepływu [cm<sup>2</sup>],  
 $P_1$  – ciśnienie gazu na wlocie do próbki [atm],  
 $P_2$  – ciśnienie gazu przy wylocie z próbki [atm],  
 $T_{act}$  – aktualna temperatura przepływu gazu,  
 $T_{ref}$  – temperatura odniesienia dla przepływomierzy masowych, równa 294 K (21°C).

Wyniki badań pomocniczych zamieszczono w tabelicy 3.

Tablica 3. Zestawienie parametrów wyznaczonych w badaniach pomocniczych

| Numer próbki | Litostratygrafia        | Porowatość $K_p$ [%] | Przepuszczalność absolutna $K_{pr}$ [md] | Oporność właściwa $\rho_{wp}$ [ $\Omega$ m] | Parametr porowatości $P_p$ | Krętość $T_{el}$ | Współczynnik krętości $k_{el}$ |
|--------------|-------------------------|----------------------|--|---|----------------------------|------------------|--------------------------------|
| 1            | piaskowiec szydłowiecki | 21,99                | 343,01                                   | 6,18  | 44,16                      | 9,71             | 3,12                           |
| 2            | piaskowiec szydłowiecki | 22,66                | 247,66                                   | 6,28  | 44,89                      | 10,17            | 3,19                           |
| 3            | piaskowiec szydłowiecki | 20,36                | 438,83                                   | 5,43  | 38,76                      | 7,89             | 2,81                           |
| 4            | piaskowiec mioceński    | 18,60                | 48,30                                    | 6,04  | 43,18                      | 8,03             | 2,83                           |
| 5            | piaskowiec mioceński    | 22,88                | 151,38                                   | 4,50  | 32,11                      | 7,35             | 2,71                           |
| 6            | piaskowiec mioceński    | 25,41                | 191,08                                   | 3,11  | 22,20                      | 5,64             | 2,38                           |
| 7            | piaskowiec mioceński    | 24,41                | 343,97                                   | 3,15  | 25,50                      | 5,49             | 2,34                           |
| 8            | piaskowiec ciężkowicki  | 10,72                | 7,71                                     | 14,56                                       | 103,98                     | 11,15            | 3,34                           |
| 9            | piaskowiec ciężkowicki  | 12,26                | 15,40                                    | 14,08                                       | 100,54                     | 12,33            | 3,51                           |

### Weryfikacja wyników badań uzyskanych metodą PFG-NMR

#### Porównanie wyników badań krętości porów uzyskanych metodą elektryczną i metodą PFG-NMR

Wielkość krętości porów  $T_{diff}$  oszacowaną na podstawie pomiarów dyfuzyjnych porównano z krętością  $T_{el}$  oraz współczynnikiem krętości  $k_{el}$  uzyskanymi z pomiarów elektrycznych (tablica 4).

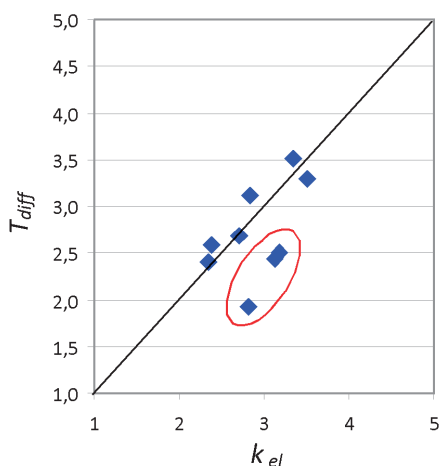
Parametr  $T_{diff}$  osiąga wartości porównywalne z wielkością współczynnika krętości  $k_{el}$  wyznaczonego metodą elektryczną (tablica 3, rysunek 6).

Dla sześciu skał obserwowane różnice są niewielkie i prawdopodobnie związane z błędami pomiarowymi stosowanych metod. Dla trzech pozostałych próbek (punkty wewnątrz czerwonej elipsy) rozbieżności są znacznie większe. Są to piaskowce szydłowieckie, które charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami zbiornikowymi i filtracyjnymi (tablica 3), co predestynuje je do badań testowych. Z drugiej strony powierzchnie wycinanych rdzenników są o wiele bardziej chropowate od pozostałych próbek, co w przypadku pomiaru oporności skały może wpływać na pogorszenie kontaktu powierzchni skały z elektrodami pomiarowymi. Pomiar oporności będzie wówczas zawy-

żony. Standardowo – dla zapewnienia dobrego kontaktu powierzchni skały z elektrodami – maluje się powierzchnie

Tablica 4. Zestawienie wielkości parametrów: krętości  $T_{el}$  i współczynnika krętości  $k_{el}$  wyznaczonych metodą elektryczną z krętością oszacowaną za pomocą metody PFG-NMR  $T_{diff}$

| Numer próbki | Metoda elektryczna |                                | Metoda PFG-NMR     |
|--------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
|              | krętość $T_{el}$   | współczynnik krętości $k_{el}$ | krętość $T_{diff}$ |
| 1            | 9,71               | 3,12                           | 2,44               |
| 2            | 10,17              | 3,19                           | 2,50               |
| 3            | 7,89               | 2,81                           | 1,93               |
| 4            | 8,03               | 2,83                           | 3,12               |
| 5            | 7,35               | 2,71                           | 2,69               |
| 6            | 5,64               | 2,38                           | 2,58               |
| 7            | 5,49               | 2,34                           | 2,40               |
| 8            | 11,15              | 3,34                           | 3,51               |
| 9            | 12,33              | 3,51                           | 3,29               |



Rys. 6. Zestawienie krętości  $T_{diff}$  wyznaczonej metodą PFG-NMR ze współczynnikiem krętości  $k_{el}$  określonym metodą elektryczną

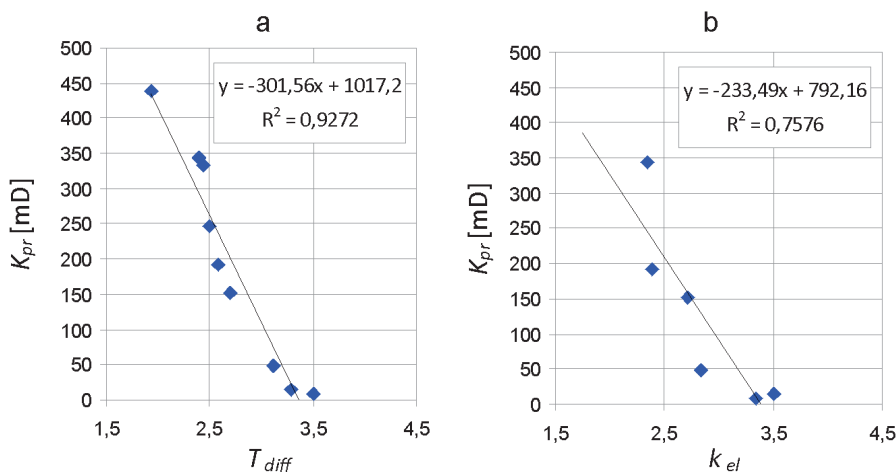
suchej skały lakierem o wysokiej przewodności elektrycznej. Niestety, nie jest to możliwe w przypadku, jeżeli chcemy tę samą próbkę zbadać metodą NMR, gdyż obecność lakieru w polu magnetycznym powoduje zniekształcenie mierzonego sygnału NMR. Zamiast lakieru stosuje się miedziane siateczki, które zwiększają przewodność na kontakcie skała-elektroda pomiarowa, jednak nie wyrównują nierówności na powierzchni rdzenia, tak jak to ma miejsce w przypadku stosowania lakieru. W metodzie PFG-NMR dokładność pomiaru związana jest ze stosunkiem sygnału do szumu. Wyznaczenie krętości porów wymaga wykonania pomiarów samodiffuzji dla długich czasów obserwacji, co wiąże się z osłabieniem mierzonego sygnału. Wysokie współczynniki determinacji, otrzymywane w procesie dopasowania danych pomiarowych uzyskanych dla piaskowców szydłowieckich ( $R^2 \in < 0,998 \text{ do } 0,939 >$ ), sugerują, iż błąd pomiaru dyfuzyjnego nie jest duży, tym samym, pomiar dyfuzji molekuł wydaje się być bardziej precyzyjny w porównaniu z pomiarem oporności skały.

**Korelacja parametru  $T_{diff}$  z przepuszczalnością**

Ponieważ wielkość krętości wpływa na transport płynów w skałe [7, 14], należy spodziewać się, że prawidłowo wyznaczony parametr  $T_{diff}$  będzie dobrze korelował z przepuszczalnością.

Otrzymana zależność wydaje się potwierdzać możliwość wykorzystania pomiarów dyfuzyjnych do szacowania krętości porów. Przepuszczalność skorelowano także z wielkością współczynnika krętości  $k_{el}$ , uzyskując niższy współczynnik korelacji (rysunek 7b). Należy zaznaczyć, że z analizy wyłączono odbiegające 3 z 9 punktów pomiarowych, reprezentowane przez piaskowce szydłowieckie. Włączenie tych punktów do analizy daje  $R^2$  rzędu 0,21.

W celu wyjaśnienia wątpliwości, które pojawiły się na etapie weryfikacji uzyskanych wyników (zbyt duże różnice pomiędzy wyznaczonymi parametrami  $T_{diff}$  i  $k_{el}$  dla piaskowców szydłowieckich), dla piaskowców szydłowieckich wykonano dodatkową interpretację pomiarów dyfuzyjnych, w celu wyznaczenia średniej wielkości stosunku powierzchni porów  $S$  do ich objętości  $V_p$ . Parametr ten ma istotne znaczenie w modelowaniu przepływów płynów złożowych [12, 20]. Znając wielkość  $S/V_p$ , krętość porów oraz porowatość, możemy obliczyć wielkość przepuszczalności badanej skały, wykorzystując w tym



Rys. 7. Korelacja przepuszczalności z: a) krętością  $T_{diff}$  wyznaczoną metodą PFG-NMR, b) współczynnikiem krętości  $k_{el}$  wyznaczonym metodą elektryczną

celu zależność otrzymaną przez Repie [7,13] jako wynik przekształcenia równania Kozeny-Carmana:

$$K_{pr} = \frac{K_p}{2T \cdot (S/V_p)^2} \tag{14}$$

gdzie  $T$  – krętość porów odpowiadająca zależności (9).

Biorąc pod uwagę, że  $T = (T_{diff})^2$ , otrzymujemy równanie:

$$K_{pr\_NMR} = \frac{K_p}{2(T_{diff})^2 \cdot (S/V_p)^2} \tag{15}$$

Zależność tę wykorzystano do weryfikacji wyników pomiarów dyfuzyjnych, traktując jako pomiar referencyjny przepuszczalność zmierzoną bezpośrednio na rdzeniach.



### Wyznaczenie średniej wartości parametru $S/V_p$ dla piaskowców szydłowieckich

Jak wcześniej stwierdzono, dla krótkich czasów obserwacji zmiana wielkości współczynnika samodyfuzji cząstek wody wypełniającej por w porównaniu z wielkością współczynnika samodyfuzji objętościowej jest zależna jedynie od stosunku powierzchni poru do jego objętości  $S/V_p$  [17]. Dla ośrodka porowego, jakim jest skała, należy założyć, że promień porów zmienia się w dużym zakresie. Jeżeli  $\xi_i$  jest cząstkową objętością porów o stosunku powierzchni poru do objętości  $S/V_{p_i}$ , wówczas równanie 3 przyjmuje postać [17]:

$$\sum_i \xi_i \frac{D_i}{D_0} \approx \sum_i \xi_i \left[ 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \sqrt{D_0 t} \left( \frac{S}{V_p} \right)_i \right] = \left( 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \sqrt{D_0 t} \left( \frac{S}{V_p} \right) \right) \quad (16)$$

Pomiary współczynnika samodyfuzji w zależności od czasu obserwacji, w połączeniu z liniowym dopasowaniem danych pomiarowych względem pierwiastka kwadratowego czasu obserwacji, pozwalają wyznaczyć średnią wartość stosunku powierzchni poru do jego objętości ( $\overline{S/V_p}$ ).

Punkty pomiarowe do regresji liniowej  $\frac{D}{D_0}(\sqrt{t_{obs}})$  były dobierane tak, by znajdowały się na liniowym odcinku krzywej tłumienia sygnału NMR, czyli w tzw. reżimie krótkich czasów obserwacji. Zastosowano dopasowanie z nałożeniem więzów (punkt pomiarowy odpowiadający zerowemu czasowi obserwacji, dla którego  $D = D_0$ ). Znajomość nachylenia liniowego odcinka krzywej tłumienia pozwala wyznaczyć wielkość ( $\overline{S/V_p}$ ). Otrzymane rezultaty przedstawiono na rysunku 8.

W tabelicy 5 zestawiono przepuszczalność  $K_{pr_{NMR}}$  obliczoną ze wzoru (15) z przepuszczalnością  $K_{pr}$  zmierzoną bezpośrednio przy użyciu azotu, za pomocą aparatu Gas Permeameter firmy Temco. Zamieszczono również wielkość przepuszczalności  $K_{pr_{el}}$  obliczoną z zależności Riepe'a z wykorzystaniem współczynnika krętości  $k_{el}$ :

$$K_{pr_{el}} = \frac{K_p}{2(k_{el})^2 \cdot (S/V_p)^2} \quad (17)$$

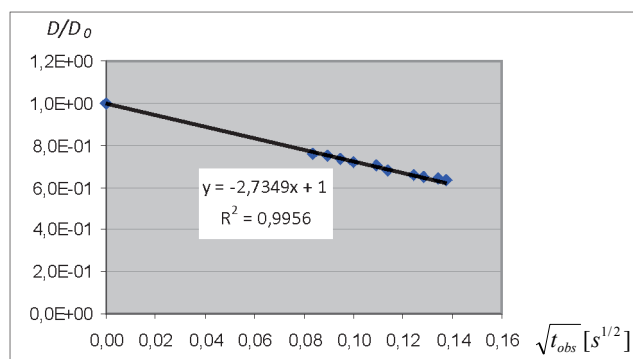
Tabela 5. Zestawienie przepuszczalności wyznaczonej z wzoru Riepe'a, wraz z parametrami wykorzystanymi w obliczeniach, z przepuszczalnością zmierzoną na rdzeniach

| Numer próbki | $K_{pr_{NMR}}$ [mD] | $K_{pr_{el}}$ [mD] | $K_{pr}$ [mD] |
|--------------|---------------------|--------------------|---------------|
| 1            | 363,1               | 116,7              | 334,0         |
| 2            | 298,7               | 137,9              | 247,7         |
| 3            | 493,0               | 204,1              | 438,8         |

#### Próbka nr 1:

piaskowiec szydłowiecki

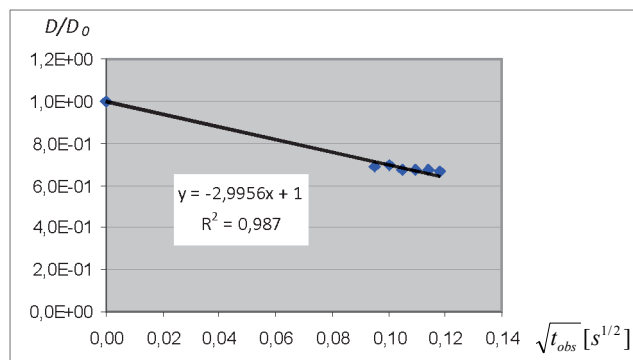
$$S/V_p = 2,27E-01 \mu\text{m}^{-1}$$



#### Próbka nr 2:

piaskowiec szydłowiecki

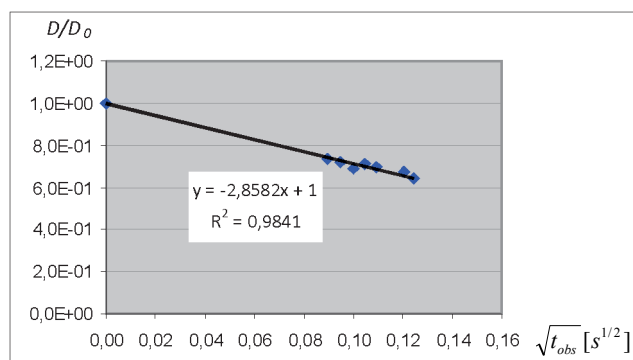
$$S/V_p = 2,48E-01 \mu\text{m}^{-1}$$



#### Próbka nr 3:

piaskowiec szydłowiecki

$$S/V_p = 2,37E-01 \mu\text{m}^{-1}$$



Rys. 8. Wyniki interpretacji pomiarów dyfuzyjnych dla krótkich czasów obserwacji

Wykonane badania wskazują, że przepuszczalność obliczona z pomiarów dyfuzyjnych jest zbliżona do wartości zmierzonej bezpośrednio na rdzeniach. Wielkość przepuszczalności  $K_{pr_{el}}$  obliczona przy wykorzystaniu parametru  $k_{el}$  jest zaniżona.

## Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania są badaniami testowymi, niemniej jednak uzyskane wyniki wydają się potwierdzać możliwość wykorzystania pomiarów dyfuzyjnych do szacowania krętości porów. Parametr  $T_{diff}$  osiąga wartości porównywalne z wielkością współczynnika krętości  $k_{el}$  wyznaczonego metodą elektryczną. Możliwość pomiaru krętości porów metodą PFG-NMR przy wykorzystaniu spektrometru Maran 7 potwierdzają również wysokie współczynniki determinacji, otrzymywane w procesie dopasowania danych pomiarowych w celu wyznaczenia wielkości współczynników dyfuzji ograniczonej, a także dobra korelacja parametru  $T_{diff}$  z przepuszczalnością. Weryfikację wyników pomiarów dyfuzyjnych wykonanych dla piaskowców szydłowieckich umożliwiło

zastosowanie zależności uzyskanej przez Riepe'a [7, 13], która wiąże parametry skał, wyznaczone za pomocą pomiarów dyfuzyjnych, z przepuszczalnością. Obliczona wielkość przepuszczalności jest zgodna z przepuszczalnością zmierzoną bezpośrednio na rdzeniach. Wskazuje to na możliwość wykorzystania pomiarów dyfuzyjnych do wyznaczania przepuszczalności skał.

Uzyskane rezultaty zachęcają do dalszych prac, w szczególności do odniesienia wyników interpretacji pomiarów dyfuzyjnych w zakresie badania geometrii porów do innych metod stosowanych w analizie przestrzeni porowej, takich jak: obserwacje w mikroskopie optycznym i skaningowym, mikrotomografia rentgenowska oraz porozymetria ręciovą.

## Literatura

- [1] Adisoemarta P. S., Anderson G. A., Frailey S. M., Asquith G. B.: *Historical use of 'm' and 'a' in well log interpretation: is conventional wisdom backwards.* „Society of Petroleum Engineers Journal” 2000, vol. 59699, s. 21–23.
- [2] Archie G. E.: *Electrical resistivity an aid in core-analysis interpretation.* „American Association of Petroleum Geologists Bulletin” 1947, No. 31.
- [3] Attia A. M.: *Effects of petrophysical rock properties on tortuosity factor.* „Journal of Petroleum Science and Engineering” 2005, No. 48.
- [4] Boudreau B. P.: *The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments.* „Geochimica et Cosmochimica Acta” 1996, vol. 60, No. 16.
- [5] Cotts R. M., Hoch M. R. J., Sun T., Markert J. T.: *Pulsed field gradient stimulated echomethods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems.* „Journal of Magnetic Resonance” 1989, No. 83.
- [6] Davies C. J., Griffith J. D., Sederman A. J., Gladden L. F., Johns M. L.: *Rapid surface-to-volume ratio and tortuosity measurement using Difftrain.* „Journal of Magnetic Resonance” 2007, No. 187.
- [7] Frosch G. P., Tillich J. E., Haselmeier R., Holz M., Athaus E.: *Probing the pore space of geothermal reservoir sandstones by Nuclear Magnetic Resonance.* „Geothermics” 2000, No. 29.
- [8] Hennel J. W., Kryst-Widźgowska T.: *Na czym polega tomografia magnetyczno-rezonansowa?* Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego. Kraków 1995, s. 1–88.
- [9] Klaja J., Kulinowski P.: *Wykorzystanie zjawiska samodyfuzji do badania przestrzeni porowej piaskowców metodą magnetycznego rezonansu jądrowego.* „Nafta-Gaz” 2009, nr 10.
- [10] Le Ravalec M., Darot M., Reuschle T., Gueguen Y.: *Transport Properties and Microstructural Characteristics of a Thermally Cracked Mylonite.* „PAGEOPH” 1996, vol. 146, No. 2.
- [11] Pape H., Clauser Ch.: *Permeability Prediction for Reservoir Sandstones and Basement Rocks Based on Fractal Pore Space Geometry.* SEG Expanded Abstracts 1998.
- [12] Pape H., Tillich J. E., Holz M.: *Pore geometry of sandstone derived from pulsed field gradient NMR.* „Journal of Applied Geophysics” 2006, No. 58.
- [13] Riepe L.: *Specific internal surface: the “forgotten?” petrophysical measurement! Or Application of fractal pore models for improved permeability estimations from logs!* SCA-9840, 1998.
- [14] Saner S., Al-Harathi A., Htay M. T.: *Use of tortuosity for discriminating electro-facies to interpret the electrical parameters of carbonate reservoir rocks.* „Journal of Petroleum Science and Engineering” 1996, No. 16, s. 237–249.
- [15] Sarwaruddin M., Skauge A., Torsaeter O.: *Modeling of capillary pressure for heterogeneous reservoirs by a modified J-Fuction.* SCA 2001, 35.
- [16] Sen P. N.: *Time-Dependent Diffusion Coefficient as a Probe of Geometry.* „Concepts Magn. Reson.” 2004, Part A 23A.
- [17] Sørland G. H., Djurhuus K., Widerøe H. C., Lien J. R., Skauge A.: *Absolute pore size distributions from NMR.* „Diffusion Fundamentals” 2007, No. 5, 4.1–4.15.
- [18] Suman R., Ruth D.: *Formation Facto rand Tortuosity of Homogeneous Porous Media.* „Transport in Porous Media” 1993, No. 12.
- [19] Vogt C., Galvosas P., Klitzsch N., Stallmach F.: *Self-diffusion studies of pore fluids in unconsolidated sediments by PFG NMR.* „Journal of Applied Geophysics” 2002, No. 50.
- [20] Watson A. T., Chang C. T.: *Characterizing porous media with NMR methods.* „Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy” 1997, No. 31.



Mgr inż. Jolanta KLAJA – ukończyła studia na wydziale Geologiczno-Poszukiwawczym Akademii Górniczo-Hutniczej w zakresie górnictwa i geologii, specjalność – geofizyka stosowana. W Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie zajmuje się badaniem własności petrofizycznych skał metodami laboratoryjnymi, w szczególności metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).