GEOLOGIA • 2007 • Tom 33 • Zeszyt 4/1 • 211–236

POMIARY MRJ ORAZ BADANIA POROZYMETRYCZNE NA WYBRANYCH PRÓBKACH SKAŁ Z KARPAT ZACHODNICH

NMR and mercury porosimeter measurements for the selected rock samples of the West Carpathians

Jadwiga JARZYNA, Edyta PUSKARCZYK, Aleksander WÓJCIK & Roman SEMYRKA

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. Mickiewicza30, 30-059 Kraków;
e-mail: jarzyna@uci.agh.edu.pl, puskarczyk@geol.agh.edu.pl,
awojcik@geol.agh.edu.pl, Semyrka@uci.agh.edu.pl

Treść: Wykonano pomiary stałej relaksacji T_2 na wybranych próbkach skał wykorzystując zjawisko magnetycznej relaksacji jądrowej dla protonów obecnych w atomach wodoru występujących w skałach. Przeprowadzono pomiary porozymetrem rtęciowym i wyznaczono krzywe kumulacyjne porowatości efektywnej oraz powierzchni właściwej, a także rozkłady geometrii porów i rozkłady powierzchni właściwej. Wykonano analizę jakościową wyników pomiarów obiema metodami dla próbek skał karbońskich i dewońskich szukając odpowiadających sobie anomalii. Następnie skorelowano wyniki obu metod w celu wyskalowania pomiarów T_2 w wartościach średnic porów i rozwartościach szczelin, D. Obliczono zależność korelacyjną między T_2 i D dla wszystkich próbek oraz dla wapieni dewonu górnego. Sprawdzono uzyskaną relację dla skrajnych średnic w przedziale badań porozymetrycznych.

Słowa kluczowe: magnetyczny rezonans jądrowy, MRJ, stała relaksacji poprzecznej T_2, porozymetria rtęciowa, porowatość efektywna, powierzchnia właściwa przestrzeni porowej

Abstract: Measurements of the T_2 relaxation time were done on selected rock samples using the effect of the nuclear magnetic relaxation for protons in hydrogen atoms. Mercury porosimeter measurements were also performed to obtain cumulative curves of effective porosity and specific pore surface as well as distributions of pore geometry and specific pore surface. Qualitative analysis of results of measurements was performed with both methods on samples of Carboniferous and Devonian rocks in order to find corresponding anomalies. Next, the results of both methods were correlated to scale the T_2 measurements in values of pore diameters and fracture widths, D. The correlation equations for T_2 and D were calculated for the full data set and for the Upper Devonian limestone data. The result equations were tested for the extreme values of diameter in the mercury porosimeter range.

Key words: Nuclear Magnetic Resonance, NMR, T_2 relaxation constant, mercury porosimeter, effective porosity, specific pore area

WSTĘP

Badania z wykorzystaniem magnetycznego rezonansu jądrowego MRJ oraz porozymetryczne MP zostały przeprowadzone na próbkach skał wybranych z poziomów, które w rejonie badań w Karpatach Zachodnich mogą być traktowane jako potencjalne skały zbiornikowe. Wyniki tych badań były także poligonem doświadczalnym dla wzajemnego połączenia i skalowania obu rodzajów pomiarów. Wybrano 31 próbek skał, obejmujących utwory klastyczne i węglanowe, przynależne stratygraficznie do karbonu i dewonu.

Na próbkach wykonano pomiary MRJ, badanie gęstości objętościowej i mineralogicznej oraz badanie przepuszczalności. Próbki skał do pomiarów oraz dane stratygraficzne i opisy litologiczne udostępniło PGNiG S.A. Pomiary MRJ wykonano w Zakładzie Geofizyki WGGiOŚ AGH, badania MP wykonano porozymetrem rtęciowym w Zakładzie Surowców Energetycznych WGGiOŚ AGH, pozostałe pomiary (gęstości, porowatości i przepuszczalności) wykonano w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie.

Próbki o numerach Ja2k 7861-65 należą do karbonu górnego z profilu otworu Jachówka 2k z interwału 3464÷3469 m. W interwale tym występują zbite mułowce, twarde piaskowce o spoiwie krzemionkowym oraz mułowce ilaste i piaskowce laminowane mułowcami. W badanych próbkach trafiają się węglany oraz okruchy węgla.

Próbki Ja2k 7866-70 należą do dewonu górnego, franu z interwału 3809÷3818 m. Są to wapienie twarde, zbite, mikrytowe z pojedynczymi mikroszczelinami. Partiami występują wapienie zailone z litoklastami wapieni mikrytowych.

Próbki R3 7871-75 reprezentują dolomity dolnego karbonu w otworze Roczyny 3 w interwale 1046÷1055 m. Są to skały drobnokrystaliczne, epigenetyczne o strukturze plamistej. Widoczna jest ciemnoszara materia ilasta. W początkowej części badanego odcinka (1046÷1051 m) w skałach występują izolowane pustki i mikrokawerny oraz szczeliny. W interwale następnych 4 m stwierdzono mniejszą ilość porów i drobnych kawern. W obu interwałach występuje duża procentowa zawartość dolomitu.

Grupa próbek R3 7876-80 obejmuje utwory dewonu górnego i środkowego z interwału 1300÷1309 m. Są to wapienie dolomityczne, organogeniczne typu rafowego. Ku spągowi wapienie dolomityczne przechodzą w dolomity wapniste. W interwałach 1300÷1302 m i 1306÷1307 m występują liczne spękania i szczeliny. Przeważają szczeliny rozwarte i drożne. Wzdłuż niektórych spękań (w odcinku 1300÷1301 m) rozwinięte są podłużne kawerny o długości do 5 cm i szerokości ok. 0.5 cm. Interwał skawernowany, rozwinięty na bazie pionowych i poziomych spękań oraz szwów stylolitowych, występuje na głębokości 1302÷1303 m. Kawerny mają tu średnicę około 2 cm.

Próbki o symbolach L7 pochodzą z otworu Lachowice 7 z interwału 2826÷2839 m. Należą do dewonu górnego, franu. Są to twarde, zbite wapienie, miejscami z nalotami materiału ilastego, z pojedynczymi spękaniami, na ogół wypełnionymi materiałem ilastym. W górnym interwale nie występuje skawernowanie.

Próbki L7 7890 i 7891 reprezentują wapienie z materiałem ilastym, spękane w interwale występowania próbki 7890 oraz twarde wapienie, nieco zailone w interwale występowania próbki 7891. W tym interwale wizualnie stwierdzono porowatość. Lokalnie występują pustki o średnicy do kilku mm oraz spękania w różnych kierunkach, częściowo zabliźnione.

POMIARY MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

Pomiary magnetycznego rezonansu jądrowego przeprowadzono za pomocą spektrometru NMR Maran Ultra 23 MHz firmy Resonance Instruments, Ltd (Guiheneuf 2003). Zestaw pomiarowy posiada magnes stały 0.55 T ze stabilizacją temperatury, nadajnik impulsów o częstotliwości radiowej o mocy 300 W oraz głowicę do pomiaru próbek o średnicy 26 mm. Spektrometrem steruje komputer, za pomocą którego programuje się i uruchamia sekwencje impulsów RF, następnie rejestruje i analizuje sygnały przychodzące z detektora. Specjalistyczne oprogramowanie dostarcza standardowych oraz zaawansowanych programów do analizy danych pomiarowych.

Metody pomiarowe MRJ stosowane w petrofizyce wykorzystują zjawisko magnetycznej relaksacji jądrowej dla protonów w atomach wodoru występujących w postaci wody lub węglowodorów zawartych w porach skały, wody związanej w minerałach ilastych oraz grup hydroksylowych w tych minerałach. Podstawowe wielkości obserwowane w badaniach relaksacji to całkowita amplituda sygnału protonowego, czas relaksacji podłużnej T_1 oraz czas relaksacji poprzecznej T_2. Wielkości te dostarczają informacji o porowatości i przepuszczalności skał zbiornikowych, o strukturze przestrzeni porowej i rodzaju cieczy wypełniającej pory skały.

W próbce umieszczonej w stałym polu magnetycznym pojawia się makroskopowe namagnesowanie zgodne z kierunkiem pola, wynikające z nadwyżki protonów, których spiny i związane z nimi jądrowe momenty magnetyczne ustawione są zgodnie z kierunkiem pola (niższy poziom energetyczny) względem protonów ustawionych przeciwnie (wyższy poziom energetyczny).

Namagnesowanie (magnetyzację) **M** w polu magnetycznym $\mathbf{B}_0$ określa wzór:

$$\mathbf{M} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}\mathbf{B}_0 \tag{1}$$

gdzie: N – liczba jąder o spinie I oraz czynniku żyromagnetycznym g,
$\hbar$ – stała Plancka h/2p,
k – stała Boltzmana,
T – temperatura (Cowan 1997).

Namagnesowanie wzdłuż kierunku pola B_0 (składowa podłużna magnetyzacji) nie pojawia się natychmiast lecz narasta wykładniczo od zera do M_0:

$$M_z(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)] \tag{2}$$

gdzie: $M_z(t)$ – wartość magnetyzacji podłużnej w chwili t,
T_1 – czas relaksacji podłużnej.

Działanie na próbkę zmiennego pola magnetycznego $\mathbf{B}_1$ o częstości rezonansowej $\omega = \gamma\,\mathbf{B}_0$ (zakres częstości radiowych), prostopadłego do pola $\mathbf{B}_0$, powoduje przejścia energetyczne między poziomami zmieniając ich obsadzenie i w efekcie wielkość namagnesowania.

W próbce pojawia się składowa poprzeczna namagnesowania $M_{\perp}$, która nie zanika natychmiast po wyłączeniu pola $\mathbf{B}_1$ lecz maleje wykładniczo zgodnie ze wzorem:

$$M_{\perp} = M_{0\perp} \exp(-t / T_2) \tag{3}$$

gdzie: T_2 – czas relaksacji poprzecznej (Akselrod & Neretin 1990).

Maksymalna wartość namagnesowania poprzecznego $M_{0\perp}$ pojawia się, gdy działanie zmiennego pola $\mathbf{B}_1$ przeprowadzi magnetyzację makroskopową na płaszczyznę prostopadłą do kierunku stałego pola $\mathbf{B}_0$ (tzw. impuls $\pi/2$). W układach wielofazowych, gdy media o zróżnicowanych własnościach wypełniają złożoną przestrzeń porową skały, krzywa relaksacji poprzecznej może być przedstawiona jako suma składników, z których każdy można scharakteryzować czasem relaksacji T_2. Poszczególne czasy relaksacji T_2 można znaleźć poprzez odpowiedni rozkład funkcji M(t).

Pomiarów czasów relaksacji podłużnej i poprzecznej dokonuje się badając zmiany odpowiedniej składowej magnetyzacji w czasie. Ponieważ cewka układu detekcji znajduje się w płaszczyźnie prostopadłej do silnego pola $\mathbf{B}_0$, krzywą relaksacji poprzecznej obserwuje się bezpośrednio po impulsie $\pi/2$, jako tzw. FID (*Free Induction Decay*). Natomiast, magnetyzację podłużną należy przenosić na płaszczyznę detekcji, za pomocą odpowiednich sekwencji impulsów (np. INVREC), aby można było zarejestrować krzywą relaksacji podłużnej.

Czasy relaksacji poprzecznej pomierzono metodami impulsowymi przy wykorzystaniu tzw. echa spinowego. Na próbkę działa się impulsami zmiennego pola magnetycznego $\mathbf{B}_1$ w sekwencji $\pi/2 - \tau - \pi$, nazywanej CPMG (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*). Po impulsie $\pi/2$ następuje seria równoodległych (o czas ewolucji τ) impulsów π, z których każdy generuje echo o coraz mniejszej amplitudzie (Fukushima & Roeder 1981). Obwiednia kolejnych ech opisuje zanikanie składowej poprzecznej namagnesowania i pozwala wyznaczyć czas relaksacji poprzecznej T_2 (Fig. 1).

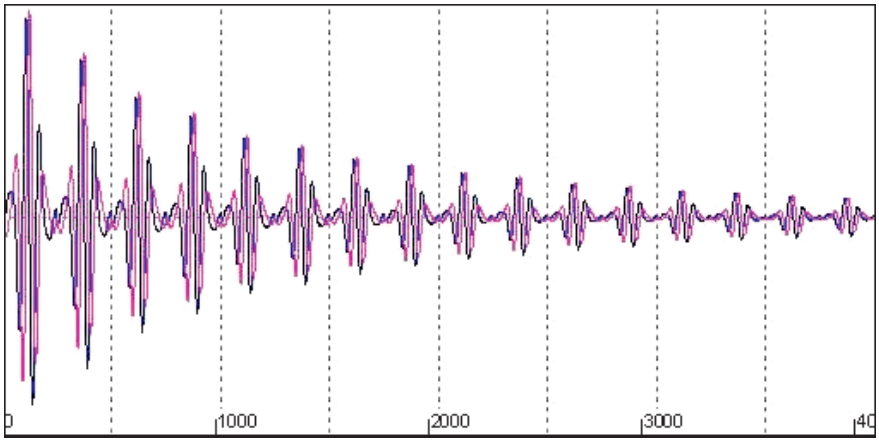

Fig. 1. Obraz ech spinowych po sekwencji CPMG podczas rejestracji sygnału MRJ

Fig. 1. Spin echo series after the CPMG sequence in the NMR measurements

Przygotowanie spektrometru Maran Ultra 23 MHz do pomiarów wymaga właściwego dobrania wielu parametrów systemowych. Jedne są niezmienne w czasie, inne należy ustawiać przed każdym pomiarem. Najważniejszymi parametrami zmiennymi, które należy poprawnie dobrać, aby właściwie dostroić spektrometr są: O1 (poprawka do częstotliwości rezonansowej, która może zmieniać się w czasie), P90 (czas trwania impulsu $\pi/2$, który zależy od rodzaju próbki), RG (wielkość wzmocnienia, która musi być właściwie dobrana, gdyż małe wzmocnienie redukuje rozdzielczość, a duże przesterowuje układ), RD (czas między kolejnymi skanami, które są oddzielnymi eksperymentami; czas ten musi być duży, aby magnetyzacja w próbce powróciła do równowagi).

Z uwagi na względny charakter pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego należało tak dobrać wartości parametrów spektrometru, aby można wyznaczyć czasy relaksacji poprzecznej T_2 dla wszystkich 31 badanych próbek przy tych samych ustawieniach. Zróżnicowanie próbek pod względem ilości cieczy nasycających pory skały (zawartości protonów) powodowało duże różnice wartości całkowitej amplitudy sygnału protonowego, na co należało zwrócić uwagę przy doborze wzmocnienia. Znaczne zróżnicowanie przestrzeni porowej próbek (mikropory, mikroszczeliny, szczeliny), skutkowało bardzo szerokim zakresem czasów relaksacji poprzecznej T_2, od kilkudziesięciu mikrosekund do kilku sekund i wymagało właściwego doboru parametrów sekwencji CPMG (echa spinowego), zwłaszcza czasu ewolucji τ.

Przeprowadzono testy na różnych próbkach, w bardzo szerokim zakresie ustawień spektrometru i do wykonania pełnej serii pomiarów wszystkich 31 próbek wybrano następujące wartości parametrów zmiennych spektrometru: RG = 10%, RD = 1s, RF (moc impulsów) = = 100%, TAU (czas ewolucji) = 200 μs, NECH (liczba rejestrowanych ech spinowych) = 512, NS (liczba skanów) = 1024. Parametry O1 oraz P90 i P180 wyznaczano indywidualnie dla każdej próbki. Ze względu na zależność rozkładów sygnału protonowego od temperatury wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 30°C. Wynik pomiaru MRJ dla próbki 7891 przedstawiono na figurze 2.

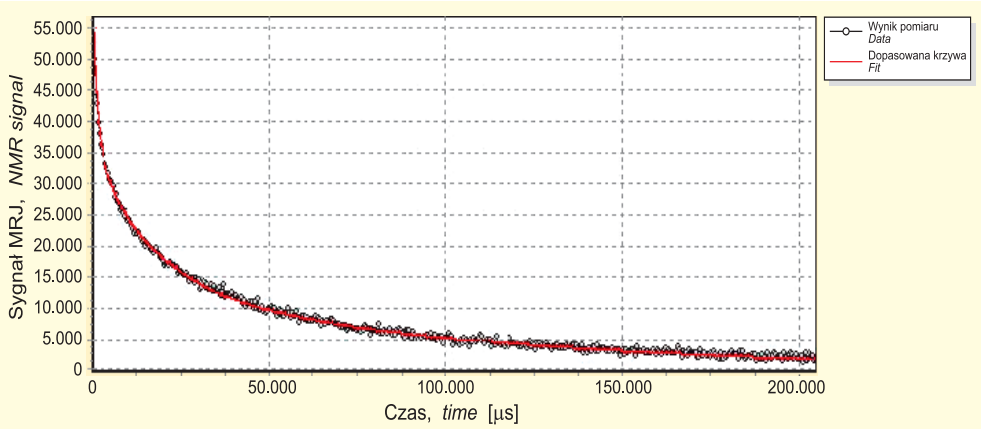

Fig. 2. Sygnał MRJ – wynik pomiaru i dopasowana krzywa

Fig. 2. NMR signal – result of recording and the fitted curve

Krzywe relaksacji uzyskane w wyniku pomiaru w niniejszym opracowaniu były analizowane za pomocą programów WinFit oraz WinDXP (MARAN Ultra Installation Guide 2002). Program WinFit aproksymuje krzywe relaksacji za pomocą rozkładu dyskretnego (co najwyżej cztery składowe eksponencjalne, jedna składowa w postaci krzywej Gaussa i pojedyncza funkcja Abragamiana). W niniejszej analizie użyto program WinDXP (*Resonance Instruments Windows Distributed EXPonential*), który umożliwia wizualizację i analizę ciągłej dystrybucji czasów relaksacji podłużnej i poprzecznej. Przy pomocy programu wykonano dopasowanie rozkładu do krzywych eksponencjalnych, uzyskanych podczas pomiaru i zebranych w programie RINMR Windows. Ciągły rozkład czasów relaksacji jest bezpośrednio związany z rozkładem wielkości porów w badanej próbce skalnej. Wyznaczenie rozkładu wielkości porów można przeprowadzić, wykorzystując dane zebrane w eksperymentach: FID, INVREC, CPMG. Przy dopasowywaniu rozkładu eksponencjalnego do danych pomiarowych wykorzystano algorytm BRD (*Butler, Reeds, Dawson*).

Aproksymacja krzywych relaksacji ciągłym rozkładem eksponent jest skomplikowanym zagadnieniem, ponieważ powszechnie stosowane procedury minimalizacji, np. metoda najmniejszych kwadratów, w zastosowaniu do ciągłego rozkładu eksponent stają się niewłaściwie postawionym problemem matematycznym. Wynikiem zastosowania metody najmniejszych kwadratów jest błędne dopasowanie rozkładu eksponent do danych pomiarowych, czego następstwem jest generacja fałszywych pików. W programie WinDXP, problem ten jest rozwiązany za pomocą procedury regularyzacji zerowego rzędu, która wprowadza parametr wygładzania (parametr regularyzacji – wagę) do algorytmu dopasowania. Waga może być wprowadzona ręcznie lub w wyniku automatycznej procedury.

Ciągły rozkład eksponent, uzyskany w procedurze CPMG może być zdefiniowany równaniem (4):

$$g_i = \sum_{j=1}^{m} f_j \cdot e^{-t_i / T_j} \tag{4}$$

gdzie: g_i – wartość rozkładu dla czasu t_i,
f_j – współczynnik dystrybucji,
T_j – stała czasowa (wartość T_1 lub T_2),
$j = 1$ lub 2,
m – liczba składowych sygnału MRJ.

W celu określenia współczynnika dystrybucji f_j na podstawie amplitudy g_i, należy podjąć próbę minimalizacji funkcji:

$$\left(g_i - \sum_{j=1}^{m} f_j \cdot e^{-t_i / T_j} \right)^2 \tag{5}$$

Dla transformacji równania (5) do postaci prawidłowo postawionego problemu matematycznego należy dodać do równania czynnik wygładzający $\lambda \sum_{j=1}^{m} f_j^2$ (charakteryzujący proces regularyzacji).

Zatem, funkcja, która podlega minimalizacji jest określona wzorem (6)

$$\left(g_i - \sum_{x=1}^{m} f_x \cdot e^{-t_i / T_x} \right)^2 + \lambda \sum_{x=1}^{m} f_x^2 \tag{6}$$

gdzie: λ – współczynnik wagowy.

Wybór odpowiedniej wartości współczynnika wagowego ma kluczowe znaczenie. Jeśli jest on za duży, drugi człon równania (6) przeważa nad pierwszym członem. Oznacza to, że równanie (6) jest minimalizowane jako przeciwstawne równaniu (5). W przypadku, gdy współczynnik wagowy jest za mały, z obliczeniowego punktu widzenia, równanie (6) zostaje zredukowane do równania (5), czyli do niewłaściwie postawionego problemu matematycznego. Na podstawie równania (6) można stwierdzić, że nie ma sensu zmniejszanie wagi poniżej poziomu, gdzie człon wygładzający jest mało znaczący w porównaniu z fluktuacjami danych, wynikającymi z faktycznego stosunku sygnału do szumu otrzymanego w wyniku pomiaru. Zrobienie tego nie dostarczy lepszego dopasowania a może powodować powstanie fałszywych pików. Górna granica wagi jest z reguły dużo wyższa niż stosunek sygnał/szum w większości pomiarów MRJ, dlatego może być zignorowana. Automatyczna procedura generacji szumów (*Calculate Weight Using Noise Estimation*) pozwala na wybór odpowiedniej wartości wagi na podstawie oryginalnego sygnału MRJ otrzymanego z pomiarów.

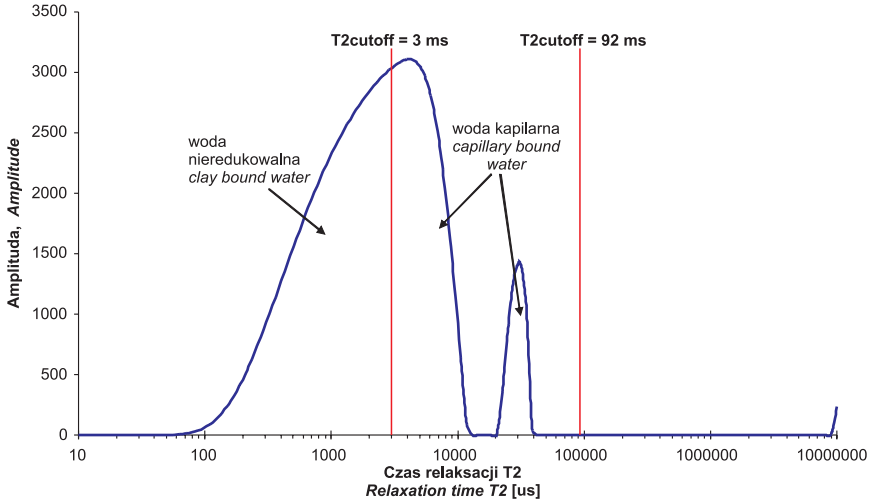

Fig. 3. Rozkład czasów relaksacji T_2 z podziałem przestrzeni porowej dla próbki R3 7873

Fig. 3. T_2 relaxation distribution with pore space division for R3 7873 plug

Wyniki pomiarów czasów relaksacji T_2 dla próbek w stanie powietrznosuchym zostały przedstawione w postaci rozkładów T_2 w funkcji czasu. Próbka R3 7873 (Fig. 3) reprezentuje drobnokrystaliczny, z obecnością mikroszczelin i mikroporów, dolomit karbonu dolnego z widoczną makroskopowo ciemną substancją ilastą. Dwumodalny rozkład T_2 wskazuje na duży udział mikroporów w budowie przestrzeni porowej. Wyraźne maksimum około 30 ms wska-

zuje na obecność szczeliny. Próbki L7 7881 i L7 7882 (Fig. 4) pochodzą z twardego, zbitego wapienia dewonu górnego. Rozkład T_2 dla próbki L7 7881 w strefie niskich czasów ma małą amplitudę, zatem w skale mało jest mikroporów i mikroszczelin. Widoczne są dwa maksima dla czasów około 16 ms i 130 ms, wskazujące na obecność szczelin. Dwie zachodzące na siebie mody dla rozkładu T_2 dla próbki L7 7882, wskazują na dwie grupy porów (szczelin) w skale, których średnice częściowo się pokrywają. Maksimum drugiej mody wyraźnie przewyższa maksimum pierwszej, zatem udział szczelin o większych rozwarciach jest dominujący.

Na podstawie pomierzonych czasów relaksacji poprzecznej T_2 dokonano analizy rozkładu nasyceń przestrzeni porowej (Fig. 3 i 4). Najkrótsze czasy relaksacji odnoszą się do wody nieredukowalnej. Jest to woda związana w iłach lub mikroporach. Dla czasów relaksacji od 3 do 92 ms występuje woda kapilarna. Relaksacja przebiega najwolniej (T_2 powyżej 92 ms dla węglanów) dla dużych porów, wypełnionych wodą swobodną (Coates *et al.* 1999).

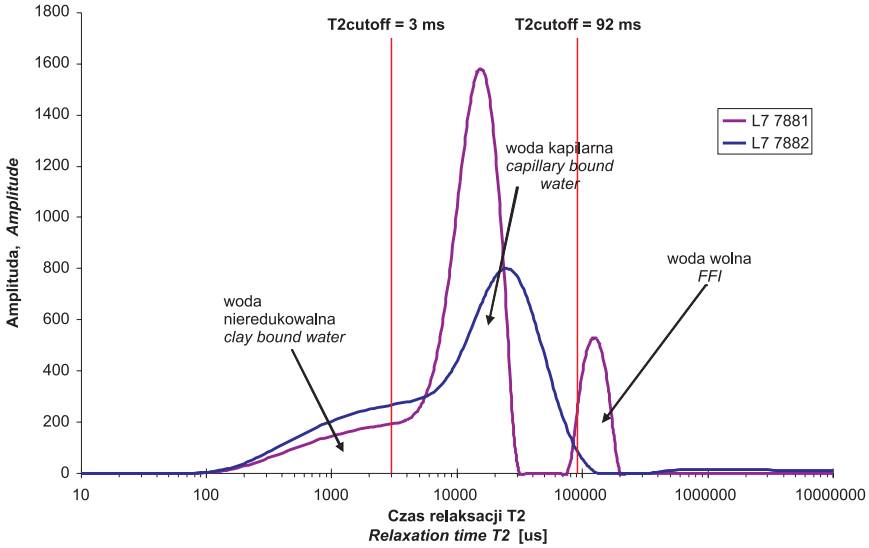

Fig. 4. Rozkład czasów relaksacji T_2 z podziałem przestrzeni porowej dla próbek L7 7881 i L7 7882

Fig. 4. T_2 relaxation distribution with pore space division for L7 7881 and L7 7882 plugs

BADANIA POROZYMETRYCZNE

Pomiary parametrów przestrzeni porowej próbek skał wykonano porozymetrem rtęciowym AutoPore II 9220 firmy Micromeritics. W aparacie tym zastosowano komputerowe sterowanie procesem wtłaczania rtęci, począwszy od ciśnienia niższego od otoczenia do wartości $6 \cdot 10^4$ psi (413.4 MPa), co umożliwia penetrację porów lub szczelin o średnicach lub rozwartości od 0.003 μm do 360 μm.

U podstaw pomiarów porozymetrycznych leży założenie, że ciśnienia kapilarne są wynikiem interakcji sił działających wewnątrz cieczy (kohezji) oraz sił pomiędzy cieczami nasy-

cającymi przestrzeń porową a szkieletem skały (adhezji). Gdy siły adhezji przeważają nad siłami kohezji, ciecz zwilża powierzchnię porów (np. woda), w relacji odwrotnej – nie zwilża (np. rtęć). Względną zwilżalność płynów wyznacza kąt styku (Q) pomiędzy ciałem stałym a powierzchnią fazową rozgraniczającą ciecz zwilżającą od nie zwilżającej. W porach kapilarnych ciecz zwilżająca wznosi się wskutek adhezji nad powierzchnię fazową, aż do ustalenia równowagi pomiędzy siłami adhezji i grawitacji. Stąd też, ze względu na różne gęstości płynów, ciecz zwilżająca występuje w przestrzeni porowej przy różnych gradientach ciśnień kapilarnych. Ciśnienia te można przyrównać do wielkości nadciśnień koniecznych do wyparcia fazy zwilżającej przez fazę nie zwilżającą w przestrzeni kapilary o określonej średnicy, w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnej do wielkości ciśnień kapilarnych (Kuśmierek & Semyrka 2003). W przestrzeni porowej skał zbiornikowych fazą zwilżającą są wody złożowe, a węglowodory traktuje się jako fazę nie zwilżającą, która może wypierać wodę z przewężeń kapilarnych do porów o największych średnicach.

W badaniach porozymetrycznych przyjmuje się model przestrzeni porowej w postaci zbioru walcowych kapilar. Zakładając, że międzyfazowe napięcie powierzchniowe (powietrze/rtęć) $\sigma = 485$ dyn/cm, a kąt styku faz $Q = 130°$ z równania Washburna (1921) można wyliczyć średnicę krytyczną kapilary D, przy założonym ciśnieniu wtłaczania p:

$$D = 2\sigma \cdot \cos Q \cdot p^{-1} \tag{7}$$

Szeroki zakres stosowanych ciśnień wtłaczania ($0.5 – 6 \cdot 10^4$ psi) umożliwia nie tylko kwalifikację jakościową typowych poziomów zbiornikowych, dla których ciśnienie wtłaczania do poziomu $2 \cdot 10^3$ psi jest na ogół wystarczające dla akumulacji węglowodorów, ale także gazonośnych skał zbiornikowych ilastych o mikroporowej strukturze, które wymagają wyższych ciśnień roboczych. Ciśnienie, przy którym rtęć zaczyna wciskać się w przestrzeń porową próbki, nazywa się ciśnieniem wejścia (lub wypierania), a procentowy udział objętości porów nasyconych rtęcią, przy maksymalnym ciśnieniu wtłaczania, określa się terminem nasycenia maksymalnego.

Wykonane pomiary oraz analiza jakościowa i ilościowa wykresów są podstawą do charakterystyki przestrzeni porowej skał zbiornikowych w zakresie: porowatości całkowitej, geometrii przestrzeni porowej i wielkości jej powierzchni właściwej (Such 1996, Bachleda-Curuś & Semyrka 1997). Przedmiotem oznaczeń są następujące parametry: gęstość skał (objętościowa i mineralogiczna) [g/cm^3], porowatość efektywna [%], przeciętna średnica por [μm], wyliczona jako średnia ważona z wagą ilości por dla całego przedziału średnic por, występujących w próbce i powierzchnia właściwa przestrzeni porowej [m^2/g], będąca sumą powierzchni porów występujących w jednostce masy skały. Jest ona miarą wielkości oporu przepływu mediów złożowych w ośrodku porowym.

Podstawowe informacje o próbach oraz wyniki wstępnej interpretacji pomiarów MRJ i wyniki pomiarów porozymetrycznych przedstawiono w tabeli 1. Badane skały charakteryzują się niską porowatością efektywną i niską przepuszczalnością. Najwyższe wartości parametrów zbiornikowych występują w utworach karbonu. Podwyższone wartości porowatości w pojedynczych próbkach odzwierciedlają obecność szczelin. Zestaw wyników badań porozymetrycznych dla próbki R3 7873 zilustrowano na figurze 5. W części 5a znajdują się krzywa kumulacyjna porowatości efektywnej oraz rozkład geometrii przestrzeni porowej. W części 5b występują krzywa kumulacyjna oraz rozkład powierzchni właściwej porów.

Tabela (Table) 1

Podstawowe informacje o próbach z otworów Jachówka 2k, Roczyny 3 i Lachowice 7 oraz wyniki wstępnej interpretacji pomiarów MRJ i porozymetrycznych

Basic information on the rock samples from Jachówka 2k, Roczyny 3 and Lachowice 7 wells and the results of the NMR preliminary interpretation and Mercury Penetrometer measurements

L.p. *No*	Nr	Strat.	H [m] *Depth*	Kp1 [%]	Kp2 [%]	Kp3 [%]	V [mL/g]	S [m^2/g]	DmV [μm]	DmS [μm]	Da [μm]	GEST OBJ [g/mL]	GEST MIN [g/mL]	Φ [%]	GEST W [g/cm^3]	K [mD]
1	Ja2k7861	C3	3464.65	54.8	35.1	10.1	0.0126	0.1130	2.25	0.08	0.44	2.50	2.58	3.15	2.619	0.03
2	Ja2k7862	C3	3464.65				0.0004	0.0000	45.66	14.87	26.24	2.55	2.56	0.10		
3	Ja2k7863	C3	3466.75	60.8	38.3	0.8	0.0047	0.0340	15.99	0.14	0.56	2.51	2.54	1.18	2.664	0.05
4	Ja2k7864	C3	3467.65	30.3	63.2	6.6	0.0097	0.2770	1.94	0.01	0.14	2.44	2.50	2.37	2.650	1.68
5	Ja2k7865	C3	3468.65	47.0	50.8	2.2	0.0048	0.3960	10.90	0.01	0.05	2.75	2.79	1.32	2.784	0.01
6	Ja2k7866	D3	3810.45	15.8	64.7	19.5	0.0021	0.0940	16.43	0.01	0.09	2.52	2.54	0.53	2.702	0.03
7	Ja2k7867	D3	3811.55	28.6	62.8	8.6	0.0024	0.0040	48.91	0.19	2.65	2.52	2.54	0.60	2.701	0.02
8	Ja2k7868	D3	3812.65	41.4	55.2	3.4	0.0011	0.0010	23.27	0.50	5.43	2.47	2.48	0.27	2.701	4.22
9	Ja2k7869	D3	3814.55	19.2	47.8	33.0	0.0009	0.0010	69.60	0.52	5.10	2.86	2.87	0.26	2.704	0.03
10	Ja2k7870	D3	3816.55	5.70	89.4	4.9	0.0017	0.0000	23.62	10.21	17.64	2.54	2.55	0.43	2.706	nieprzep
11	R3 7871	C1	1046.45	39.3	59.0	1.7	0.0222	0.6640	0.85	0.03	0.13	2.44	2.58	5.41	2.820	0.02
12	R3 7872	C1	1047.65	52.8	46.8	0.3	0.0199	0.6900	6.07	0.02	0.12	2.64	2.78	5.25	2.827	0.77
13	R3 7873	C1	1048.50	59.7	40.0	0.3	0.0266	0.3470	14.72	0.01	0.31	2.49	2.66	6.62		1.48
14	R3 7874	C1	1050.65	45.2	54.6	0.3	0.0147	0.7140	1.48	0.02	0.08	2.55	2.64	3.74		
15	R3 7875	C1	1052.75	35.5	60.1	4.4	0.0116	0.8950	0.15	0.02	0.05	2.58	2.66	2.99	2.802	0.02
16	R3 7876	D3+D2	1300.40	45.6	51.8	2.6	0.0049	0.0720	0.45	0.12	0.27	2.44	2.47	1.20	2.765	0.05
17	R3 7877	D3+D2	1302.35	27.6	53.1	19.3	0.0018	0.0000	37.64	10.88	19.53	2.65	2.66	0.48	2.738	0.02

Tabela (Table) 1 cd.

L.p. *No*	Nr	Strat.	H [m] *Depth*	Kp1 [%]	Kp2 [%]	Kp3 [%]	V [mL/g]	S [m^2/g]	DmV [µm]	DmS [µm]	Da [µm]	GEST OBJ [g/mL]	GEST MIN [g/mL]	Φ [%]	GEST W [g/cm^3]	K [mD]
18	R3 7878	D3+D2	1304.30	44.8	53.9	1.3	0.0037	0.2650	16.63	0.01	0.06	2.58	2.60	0.95	2.721	0.02
19	R3 7879	D3+D2	1305.45	42.4	54.0	3.6	0.0207	0.9010	0.21	0.04	0.09	2.60	2.75	5.38	2.731	0.06
20	R37880	D3+D2	1308.45	35.0	62.3	2.8	0.0042	0.0980	0.30	0.08	0.17	2.82	2.85	1.18	2.767	0.02
21	L7 7881	D3	2826.35	13.0	75.8	11.2	0.0016	0.0030	33.97	0.21	2.13	2.73	2.74	0.44	2.701	0.02
22	L7 7882	D3	2827.65	23.6	74.2	2.2	0.0013	0.0000	51.56	14.39	26.41	2.48	2.48	0.32	2.702	0.04
23	L7 7883	D3	2828.25	49.4	45.8	4.8	0.0010	0.0000	31.38	15.15	23.00	2.45	2.46	0.25	2.699	0.53
24	L7 7884	D3	2829.40	28.4	63.4	8.2	0.0017	0.0010	36.36	1.00	6.11	2.54	2.55	0.43	2.710	0.02
25	L7 7885	D3	2830.65	42.7	52.7	4.6	0.0013	0.0010	43.43	0.05	4.06	2.73	2.74	0.36	2.704	0.04
26	L7 7886	D3	2831.65	35.0	57.7	7.4	0.0018	0.0010	26.77	2.07	10.84	2.62	2.63	0.47	2.709	0.05
27	L7 7887	D3	2832.55	44.6	50.9	4.5	0.0028	0.2620	21.38	0.01	0.04	2.61	2.63	0.73	2.702	0.02
28	L7 7888	D3	2833.25	22.3	68.7	9.0	0.0046	0.3390	9.32	0.01	0.05	2.37	2.39	1.09	2.701	0.04
29	L7 7889	D3	2834.55	30.9	64.3	4.8	0.0011	0	39.03	25.23	33.64	2.51	2.52	0.28	2.708	0.07
30	L7 7890	D3	2836.15	54.7	44.2	1.1	0.0091	1.624	0.02	0.02	0.02	2.43	2.49	2.21	2.823	0.83
31	L7 7891	D3	2838.65	34.0	54.7	11.3	0.0026	0.055	3.46	0.04	0.19	2.53	2.55	0.66	2.817	0.06

Strat. – Stratygrafia, *Stratigraphy*; Kp1 – woda nieredukowalna, *clay bound water*; Kp2 – woda kapilarna, *capillary bound water*; Kp3 – woda wolna, *Free Fluid Index*; V – całkowita objętość rtęci, *total intrusion Volume*; S – powierzchnia właściwa porów, *total pore area*; DmV – mediana średnicy porów względem objętości, *median pore diameter* (*volume*); DmS – mediana średnicy porów względem powierzchni właściwej, *median pore diameter* (*area*); Da – średnia średnica porów, *average pore diameter*; GEST OBJ – gestość objętościowa (MP), *bulk density* (*MP*); GEST MIN – gęstość mineralogiczna (MP), *specific density* (*MP*); Φ – porowatość efektywna (MP), *effective porosity* (*MP*); GEST W – gęstość właściwa, *specific density*; K – przepuszczalność fizyczna, *permeability*

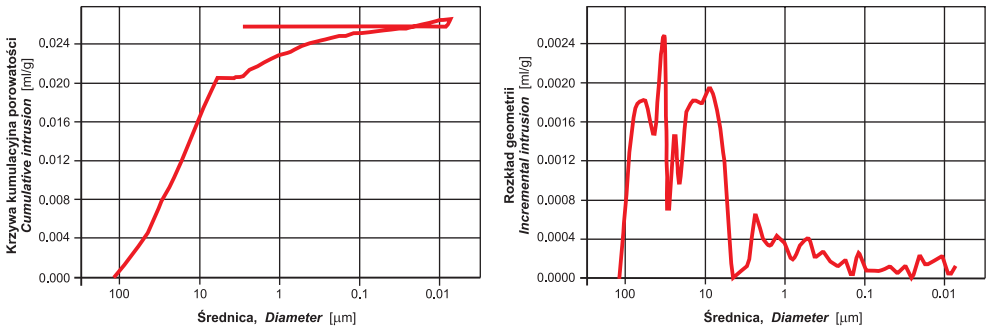

Fig. 5a. Krzywa kumulacyjna porowatości efektywnej oraz rozkład geometrii przestrzeni porowej dla próbki R3 7873

Fig. 5a. Cumulative intrusion vs. diameter and incremental intrusion vs. diameter for the R3 7873 plug

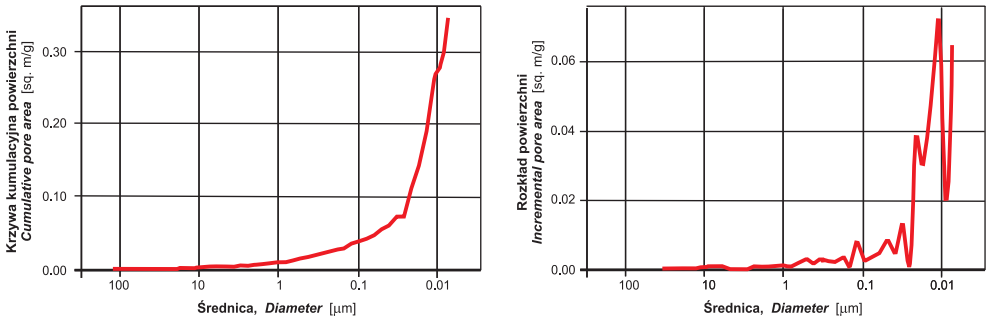

Fig. 5b. Krzywa kumulacyjna powierzchni właściwej oraz rozkład powierzchni właściwej dla próbki R3 7873

Fig. 5b. Cumulative pore area vs. diameter and incremental pore area vs. diameter for the R3 7873 plug

Podobne wykresy przygotowano dla próbek wapienia w otworze Lachowice 7 w interwale dewonu górnego (Fig. 6 i 7). Dolomit karboński (próbka R3 7873) jest skałą drobnokrystaliczną z widoczną ciemną materią ilastą. W skale występują izolowane pory, mikrokawerny oraz szczeliny. Wapień dewoński (próbki 7881 i 82) jest skałą bardzo twardą, zbitą, w której widoczne są pojedyncze spękania, brak jest natomiast kawern. Na figurze 5 obserwujemy obraz charakterystyczny dla skały o przestrzeni porowej dwojakiego rodzaju, złożonej ze szczelin i mikroporów. Na wykresie rozkładu geometrii porów (Fig. 5a) widać dwa systemy szczelin – pierwszy, o rozwarciu ok. 45.12÷30.04 µm, z maksimum przypadającym dla średnicy 32.93 µm, drugi, z maksimum przypadającym dla średnicy 24.14 µm. Kolejne szerokie maksimum widoczne na wykresie rozkładu geometrii porów o maksymalnej wartości przyrostu objętości wtłaczanej rtęci, przypadającej na średnicę 9.06 µm jest obrazem systemu porów o średnicach między 11.31 a 6.04 µm. Dla próbki R3 7873 (Fig. 5) w przedziale średnic od kilku do 0.1 µm obserwuje się obraz charakterystyczny dla przestrzeni porowo-szczelinowej.

Widać ciągłą serię ostrych pików łącznie z maksimami o większej rozwartości. Na wykresie rozkładu powierzchni właściwej porów (Fig. 5b) widać przyrost związany z udziałem mikroporów z przedziału średnic 0.1÷0.2 µm w procesie wtłaczania rtęci. Krzywe kumulacyjna porowatości efektywnej i kumulacyjna powierzchni właściwej porów (Fig. 5a i b) wskazują na równomierny udział porów o różnych średnicach w budowie przestrzeni porowej próbki R3 7873.

Próbka L7 7882 reprezentuje twardy wapień o przestrzeni szczelinowej (Fig. 6). Widoczny jest brak porów w strukturze zbiornikowej tej skały. Przestrzeń porową tworzą cztery systemy szczelin, dla których obserwuje się charakterystyczne piki w rozkładzie geometrii przestrzeni porowej (Fig. 6a) dla następujących wartości średnic: 30.13 µm, 9.06 µm, 6.04 µm oraz 13.92÷11.32 µm. Krzywe kumulacyjne porowatości efektywnej i powierzchni właściwej porów (Fig. 6) wskazują na inne zachowanie się próbki L7 7882 przy wypełnianiu porów rtęcią w porównaniu do próbki R3 7873, co wykazuje inną budowę przestrzeni porowej obu skał.

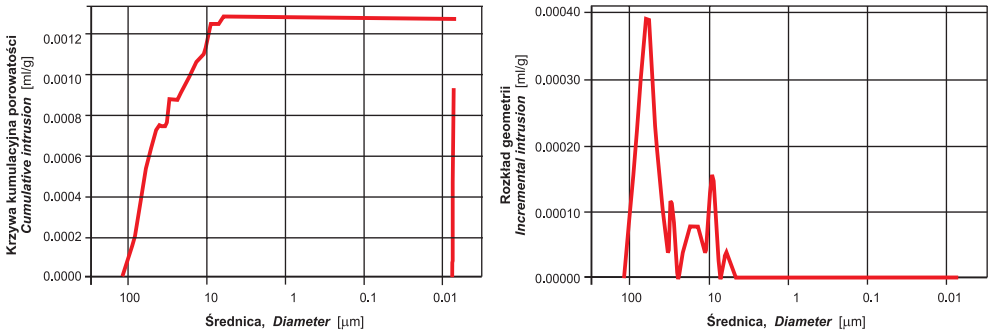

Fig. 6a. Krzywa kumulacyjna porowatości efektywnej oraz rozkład geometrii przestrzeni porowej dla próbki L7 7882

Fig. 6a. Cumulative intrusion vs. diameter and incremental intrusion vs. diameter for the L7 7882 plug

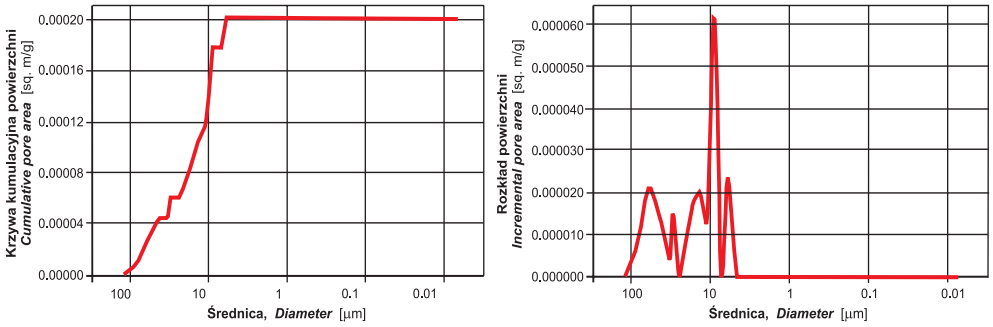

Fig. 6b. Krzywa kumulacyjna powierzchni właściwej oraz rozkład powierzchni właściwej dla próbki L7 7882

Fig. 6b. Cumulative pore area vs. diameter and incremental pore area vs. diameter for the L7 7882 plug

Trzeci przykład (Fig. 7) dotyczy skały o wielu izolowanych systemach szczelin, o zróżnicowanych rozwarciach z przedziału od 0.1 do 100 μm. Charakterystyczny jest przebieg krzywych kumulacyjnych dla próbki L7 7881 (Fig. 7). Ilustrują one typowy, szczelinowy typ przestrzeni porowej o rozwartości powyżej 0.1 μm. Na wykresie rozkładu geometrii przestrzeni porowej obserwuje się maksimum dla średnicy ok. 59.85 μm. Na rozkładzie powierzchni właściwej (Fig. 7b) dla takiej średnicy widać niewielki przyrost powierzchni porów. Na analogicznym wykresie dla próbki R3 7873 nie ma wcale anomalii około 100 μm. Zatem, anomalia około 100 μm na rozkładzie geometrii przestrzeni porowej dla próbki R3 7873 (Fig. 5a) jest związana z otwartymi pustkami na powierzchni okruchów skały. Nie są one zaangażowane w ruch rtęci w przestrzeni porowej podczas badania. Nie oznacza to jednak, całkowitego wykluczenia z rozważań nad budową przestrzeni porowej szczelin o średnicach około 100 μm. Np. na wykresach dla próbki 7881 (Fig. 6) widać udział szczelin o podobnych rozwartościach w budowie przestrzeni porowej.

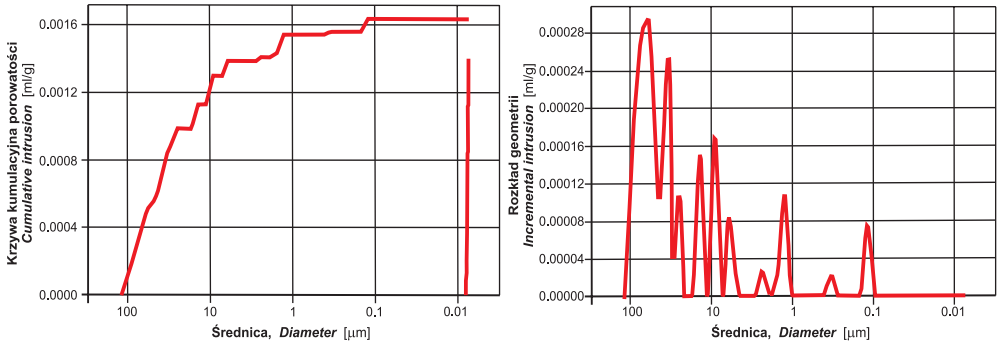

Fig. 7a. Krzywa kumulacyjna porowatości efektywnej oraz rozkład geometrii przestrzeni porowej dla próbki L7 7881

Fig. 7a. Cumulative Intrusion vs. diameter and incremental intrusion vs. diameter for the L7 7881 plug

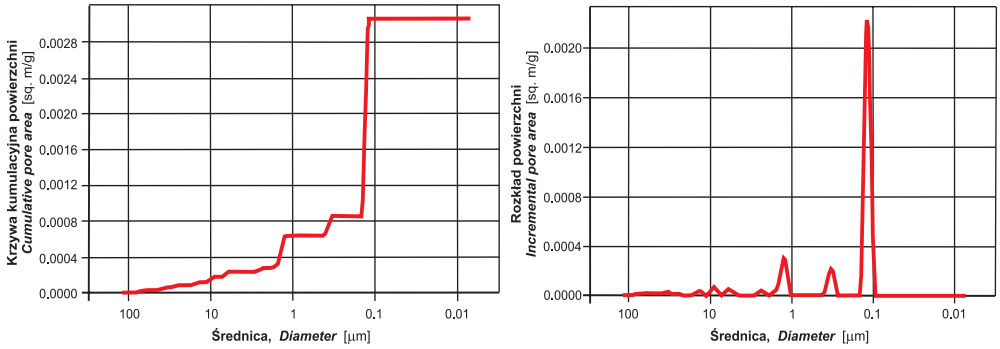

Fig. 7b. Krzywa kumulacyjna powierzchni właściwej oraz rozkład powierzchni właściwej dla próbki L7 7881

Fig. 7b. Cumulative pore area vs. diameter and incremental pore area vs. diameter for the L7 7881 plug

Na wykresie rozkładu geometrii przestrzeni porowej dla próbki L7 7882 (Fig. 7a) występuje szereg wyizolowanych maksimów dla następujących średnic: 32.83, 24.17, 13.92, 9.06, 6.04, 2.40, 1.26, 0.33 i 0.11 μm. Wskazują one na obecność szczelin o rozwarciach zbliżonych do podanych wartości średnic. Maksima te mają różne amplitudy, oznaczające zmienny przyrost objętości rtęci wtłaczanej w pory o odpowiedniej średnicy. Większa amplituda anomalii na wykresach rozkładu geometrii porów i powierzchni właściwej oznacza większy udział szczelin o określonym rozwarciu i większą pojemność zbiornika. Anomalia na wykresie rozkładu powierzchni właściwej porów dla próbki L7 7881 (Fig. 7b) dla średnicy około 0,1 μm podkreśla udział porów o takiej średnicy w budowie przestrzeni porowej.

POŁĄCZENIE WYNIKÓW BADAŃ MRJ I MP

Znormalizowane wykresy sygnałów MRJ

Skumulowane sygnały MRJ znormalizowano w stosunku do wartości maksymalnej i zestawiono w funkcji czasów relaksacji T_2 w celu scharakteryzowania zachowania się jąder wodoru w przestrzeni porowej skał (Fig. 8).

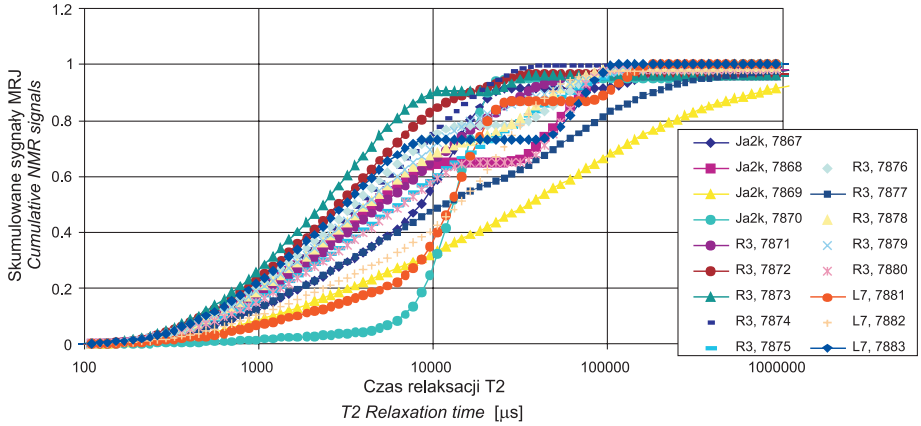

Fig. 8. Skumulowane sygnały MRJ dla wybranych próbek

Fig. 8. Cumulative NMR signals for the selected plugs

Wśród skumulowanych rozkładów można wydzielić trzy grupy. Do pierwszej należą krzywe wklęsłe, charakterystyczne np. dla próbek R3 7872 i R3 7873, odpowiadające skałom, w których dominującą rolę odgrywają pory lub szczeliny mniejsze. Drugą grupę stanowią wykresy wypukłe, np. dla próbek Ja2k, 7870, czy L7 7881. Przebieg tych krzywych jest typowy dla skał, w których migracja mediów odbywa się w porach lub szczelinach o dużych średnicach. Trzecią grupę tworzą wykresy o prawie stałym nachyleniu, np. dla próbek Ja2k 7869 i R3 7877, które ilustrują zachowanie się jąder wodoru w przestrzeni porowej złożonej z porów o zróżnicowanych średnicach. Wykresy skumulowanych sygnałów służą do jakościowej

charakterystyki przestrzeni porowej w skałach. Mogą także być wykorzystane przy skalowaniu wyników pomiarów MRJ w funkcji średnicy porów. Zróżnicowanie krzywych odzwierciedla niejednorodny charakter zbioru próbek zróżnicowanych litologicznie i wiekowo.

Skalowanie pomiarów MRJ przy pomocy wyników MP

Wybrane wyniki pomiarów porozymetrycznych dla próbek R3, 7873 i 7874 oraz L7, 7891 i Ja2k, 7861 zilustrowano na figurach 9, 10, i 11. Widać podobieństwo w przebiegu sygnałów MRJ (Fig. 9) i skumulowanych krzywych porowatości efektywnej w funkcji średnicy porów oraz ciśnienia (Fig. 10 i 11).

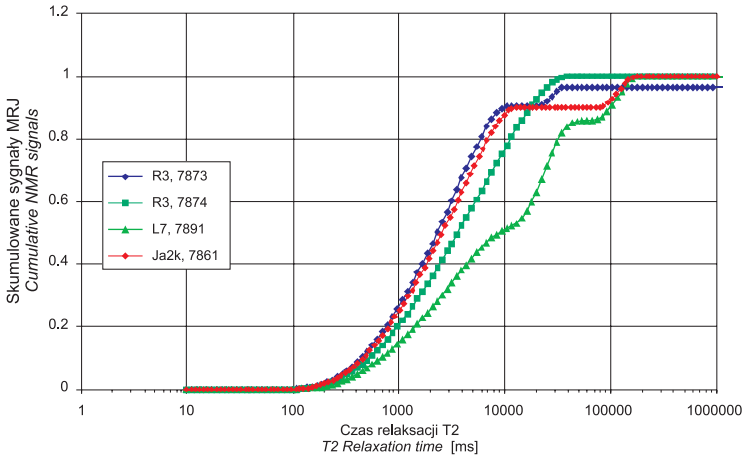

Fig. 9. Skumulowane sygnały MRJ w funkcji czasu relaksacji T_2

Fig. 9. Cumulative NMR signal vs. T_2 relaxation time

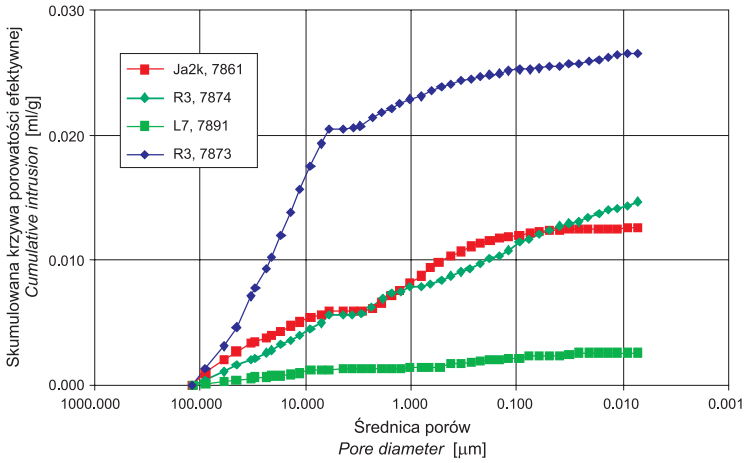

Fig. 10. Skumulowane krzywe porowatości efektywnej

Fig. 10. Cumulative intrusion vs. pore diameter

Analiza wykresów potwierdza, że małe pory i szczeliny odpowiadają wysokim ciśnieniom kapilarnym. Małe *plateau* na wykresach dla próbki R3, 7873 (Fig. 10 i 11) świadczy o rozdzieleniu dwóch systemów, małych porów, którym odpowiadają małe czasy w badaniach MRJ, i szczelin o dużych rozwartościach, dla których charakterystyczne są sygnały NMR na dużych czasach. Podobne odcinki występują na wykresach dla próbek Ja2k, 7861 i R3, 7874.

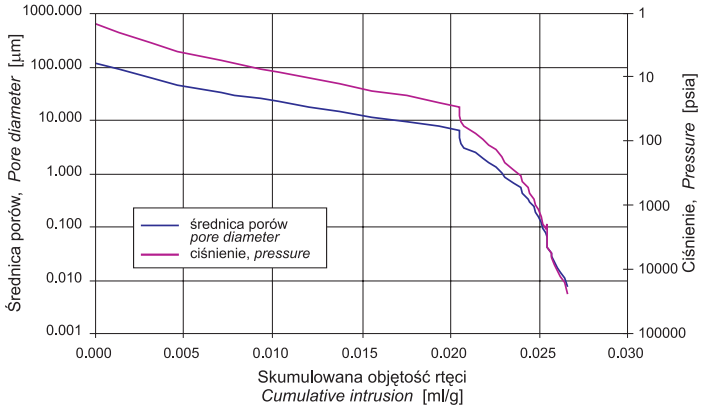

Fig. 11. Skumulowana objętość rtęci w funkcji średnicy porów oraz ciśnienia dla próbki R3 7873

Fig. 11. Cumulative intrusion as a function of pore diameter and pressure for the R3 7873 plug

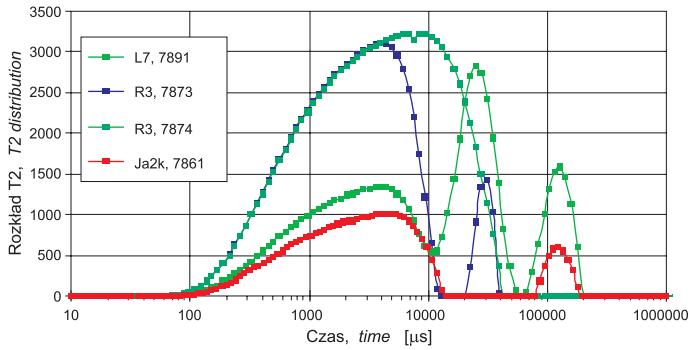

Fig. 12. Rozkłady czasu relaksacji T_2 wybranych próbek

Fig. 12. T_2 Distributions for the selected plugs

Przyjęto, że pierwsze maksima (w przedziale między 100 a 40 µm), występujące na wszystkich rozkładach geometrii porów (Fig. 13), mogą odpowiadać powierzchniowym szczelinom, pęknięciom lub wymyciom (Moss 2007), otwartym w próbkach przez ich obróbkę. Jest to tzw. efekt brzegowy związany z oblaniem rtęcią zewnętrznej powierzchni próbki w początkowych stadiach ciśnienia. Drugie maksimum na wykresie próbki R3, 7873 z centrum około 10 µm odpowiada szczelinie, która zaznaczyła się jako maksimum na rozkładzie T_2 na czasie około 30 ms (Fig. 12). Próbka R3, 7874 jest przykładem skały, w której pory o zróżnicowanych średnicach mają porównywalny wkład w budowę przestrzeni porowej. Znormali-

zowany wykres sygnałów MRJ dla tej próbki przebiega prostoliniowo (Fig. 9). Skumulowany wykres oraz rozkład T_2 dla omawianej próbki mieszczą się w przedziale 0.1÷40 ms. Odpowiednie wykresy dla próbki R3, 7874 przebiegają podobnie w przedziale średnic 40 do 0.01 μm (Fig. 13).

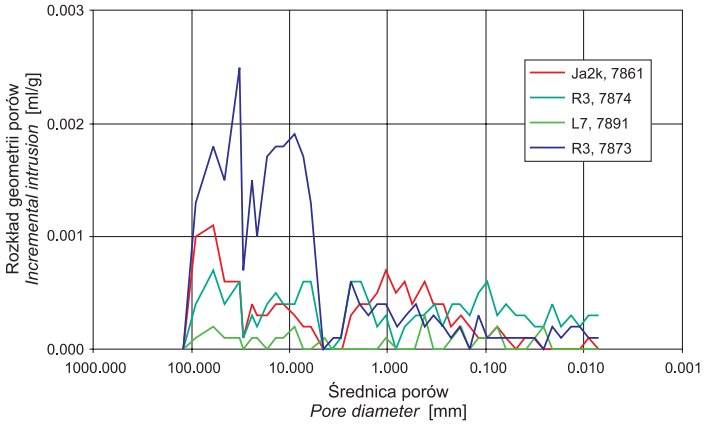

Fig. 13. Rozkład geometrii porów

Fig. 13. Incremental intrusion vs. pore diameter

Krzywe kumulacyjne powierzchni właściwej porów zostały przedstawione w funkcji średnicy porów dla próbek Ja2k, 7861, R3, 7873 i 7874 oraz L7, 7891 (Fig. 14). Najwięcej porów o małych średnicach występuje w próbce R3, 7874. Jest to dolomit z dużą ilością drobnych mikroporów i mikroszczelin. Podobnie przebiega wykres dla próbki R3, 7873, która należy do tego samego interwału pomiarowego.

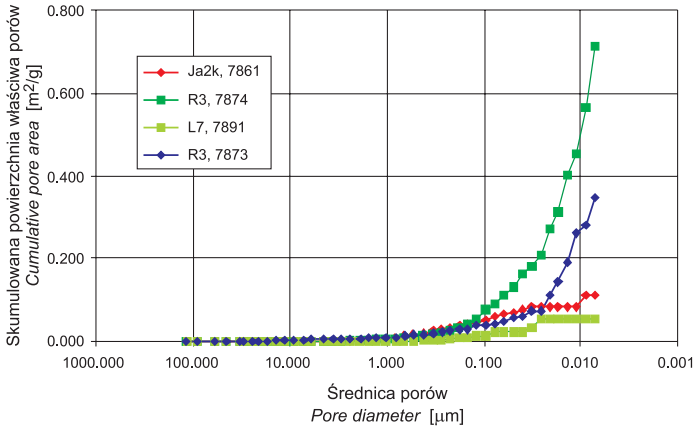

Fig. 14. Krzywa kumulacyjna powierzchni właściwej porów w funkcji średnicy porów

Fig. 14. Cumulative pore area vs. pore diameter

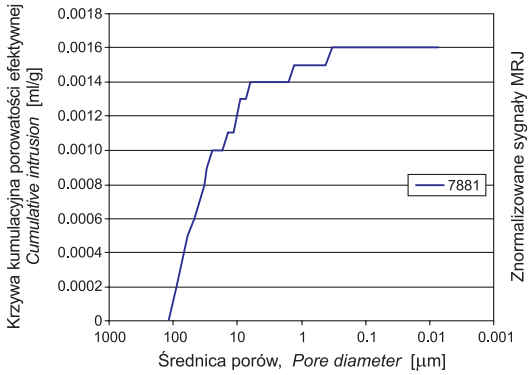

Fig. 15a. Krzywa kumulacyjna porowatości efektywnej dla próbki 7881

Fig. 15a. Cumulative intrusion for the 7881 plug

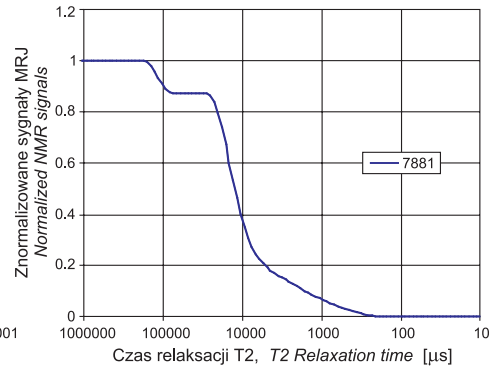

Fig. 15b. Skumulowane sygnały MRJ dla próbki 7881

Fig. 15b. Cumulative NMR signals for the 7881 plug

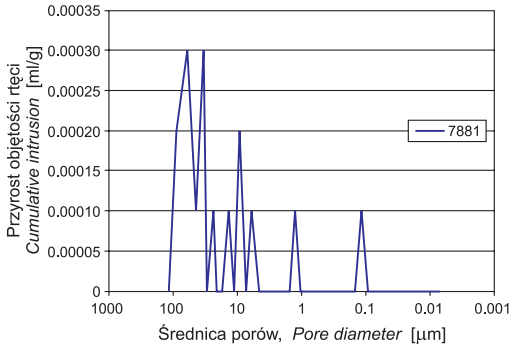

Fig. 15c. Rozkład geometrii przestrzeni porowej dla próbki 7881

Fig. 15c. Incremental intrusion for the 7881 plug

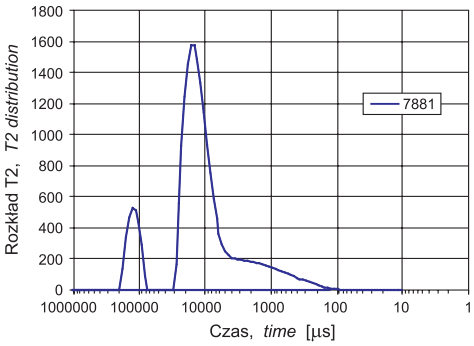

Fig. 15d. Rozkład czasów relaksacji T_2 dla próbki 7881

Fig. 15d. T_2 distribution for the 7881 plug

Zestawy wykresów obejmujące krzywe kumulacyjne porowatości efektywnej w funkcji średnicy porów i rozkłady geometrii przestrzeni porowej oraz znormalizowane skumulowane rozkłady sygnałów MRJ i rozkłady czasów relaksacji T_2 dla próbki 7881 (Fig. 15) i próbki 7882 (Fig. 16) ułatwiają połączenie informacji dostarczonych przez MRJ i MP. Wykonano szczegółową jakościową analizę takich zestawów dla wszystkich próbek. Porównano charakterystyczne punkty na wykresach rozkładu geometrii przestrzeni porowej i na wykresach rozkładów T_2. Ponadto, wszystkim wartościom minimalnym i maksymalnym średnic rozważanych w analizach MP przypisano odpowiednie wartości T_2, odczytane z wykresów rozkładów czasów relaksacji T_2. Przeanalizowano także charakterystyczne punkty i odcinki na krzywych kumulacyjnych porowatości efektywnej i sygnałów MRJ oraz dokonano odczytów odpowiadających sobie wartości.

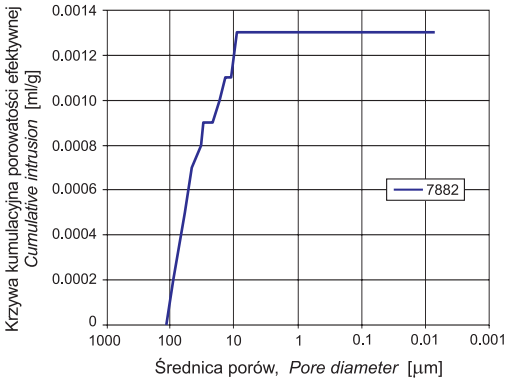

Fig. 16a. Krzywa kumulacyjna porowatości efektywnej dla próbki 7882

Fig. 16a. Cumulative intrusion for the 7882 plug

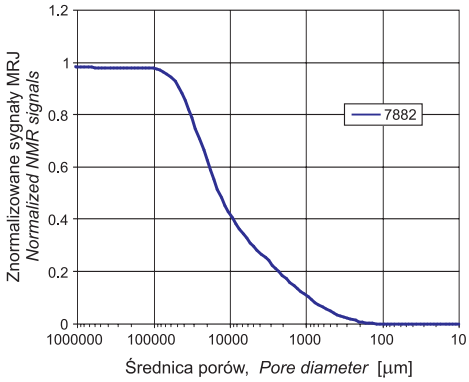

Fig. 16b. Skumulowane sygnały MRJ dla próbki 7882

Fig. 16b. Cumulative NMR signals for the 7882 plug

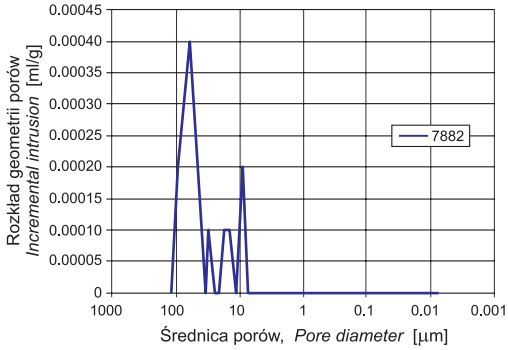

Fig. 16c. Rozkład geometrii przestrzeni porowej dla próbki 7882

Fig. 16c. Incremental intrusion for the 7882 plug

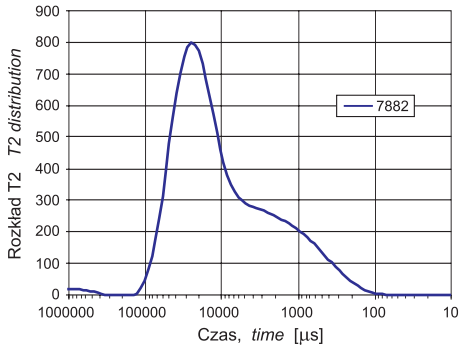

Fig. 16d. Rozkład czasów relaksacji T_2 dla próbki 7882

Fig. 16d. T_2 distribution for the 7882 plug

Na podstawie zebranych danych obliczono zależność korelacyjną między czasem relaksacji, T_2, i średnicą porów, D, dla całego zbioru próbek – równanie (8), liczba danych – 83 i dla dewonu górnego (9), liczba danych – 40.

$$T_2 = 1195.1 \cdot D + 81.053 \tag{8}$$

$$T_2 = 1158.3 \cdot D + 133.96 \tag{9}$$

Korelacja T_2 i D jest dobra, współczynniki determinacji wynoszą odpowiednio 0.77 i 0.79. Wykresy rozrzutu (Fig. 17 i 18) ilustrują rozproszenie punktów związane z niedokładnością interpretacji, zmienną litologią i zróżnicowanym wykształceniem przestrzeni porowo-szczelinowej. W tabeli 2 znajdują się podstawowe statystyki charakteryzujące dopasowanie

odczytów T_2 dla skrajnych wartości średnicy porów z przedziału rozważanego w badaniach MP oraz wartości T_2 obliczone według równania regresji (8) i (9). Obliczone czasy relaksacji T_2 dla średnicy 119.225 μm są wartościami pośrednimi między średnią a medianą. Podobnie jest dla T_2 obliczonego dla średnicy 0.0072 μm według wzoru (8). Czas relaksacji poprzecznej wyliczony na podstawie wzoru (9) dla średnicy 0.0072 μm jest zaniżony. Podobieństwo wykresów zależności T_2 w funkcji D i wykresów skumulowanej powierzchni właściwej porów (Fig. 14) może być wykorzystane przy interpretacji jakościowej danych MRJ i MP.

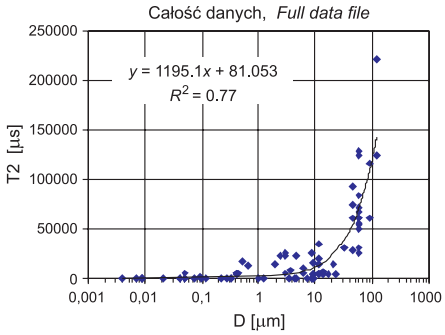

Fig. 17. Wykres rozrzutu czasów relaksacji poprzecznej, T_2 i średnic, D

Fig. 17. Dispersion plot for the T_2 relaxation times and diameters, D

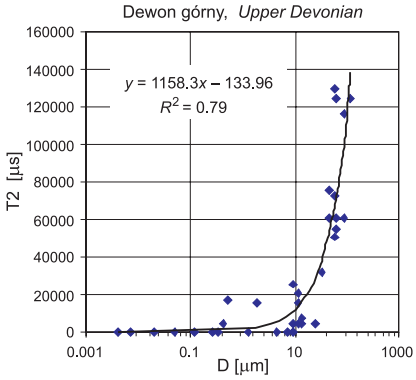

Fig. 18. Wykres rozrzutu T_2 vs. D dla próbek z dewonu górnego

Fig. 18. Dispersion plot T_2 vs. D for the Upper Devonian samples

Tabela (Table) 2

Podstawowe dane charakteryzujące odczyty czasów relaksacji dla brzegowych wartości przedziału średnic

Basic data on the T_2 distributions for the extreme values of the diameters in MP measurements

D [μm] /T2 [μs]	Minimum *Minimum*	Średnia *Average*	Mediana *Median*	Maksimum *Maximum*	Odchylenie standardowe *Standard Deviation*	Wartości obliczone z równania (8) i [9] *Calculated values from eq. (8) and [9]*
119.255	29 145	160 324	128 895	591 089	124 556	(142 603) [137 964]
0.0072	67	91	80	151	24	(89.66) [–125.62]

Wykresy T_2 vs. D dla całego zbioru danych i dla próbek z dewonu górnego mają podobny przebieg (Fig. 17 i 18). Podobnie również wyglądają histogramy ilorazu D/T_2 wyznaczone dla całego zbioru danych (Fig. 19a) i dla próbek z dewonu górnego (Fig. 19b). Można przyjąć wspólny średni współczynnik skalujący 0.004 μm/μs dla wszystkich danych (Basan *et al.* 2003).

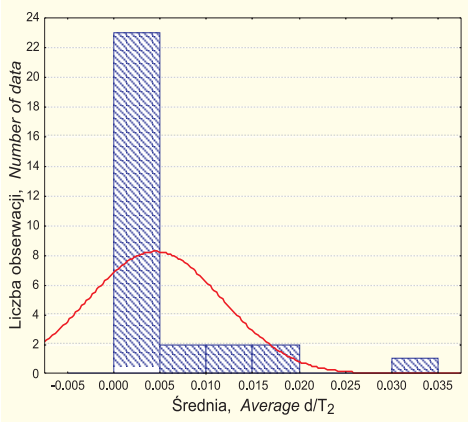

Fig. 19a. Histogram D/T_2 dla całego zbioru danych

Fig. 19a. D/T_2 histogram for the full data set

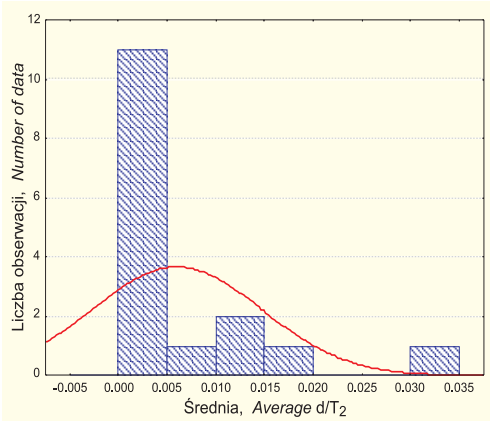

Fig. 19b. Histogram D/T_2 dla danych z dewonu górnego

Fig. 19b. D/T_2 histogram for the Upper Devonian data

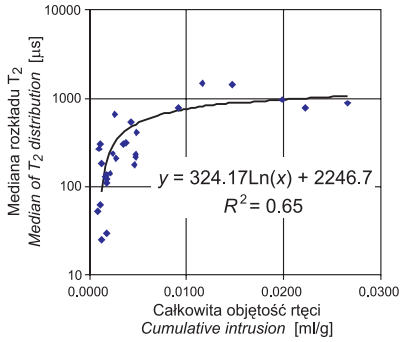

Fig. 20a. Zależność mediany T_2 od całkowitej objętości rtęci w przestrzeni porowej

Fig. 20a. T_2 median as a function of cumulative intrusion

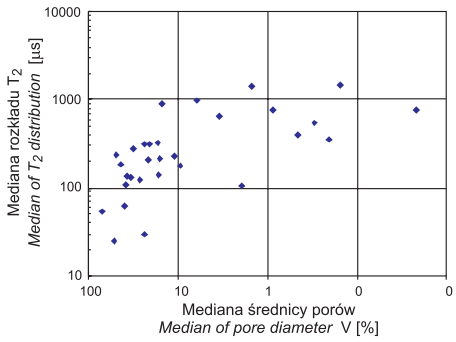

Fig. 20b. Zależność mediany T_2 od mediany średnicy porów

Fig. 20b. T_2 median vs. Pore diameter median (due to volume of pores)

W wapieniach dewonu górnego występują pory o mniejszych średnicach i mniejsze szczeliny. Średnia porowatość efektywna obliczona na podstawie badań MP (Tab. 1) dla tych utworów jest mniejsza (0.58%) w porównaniu do całej grupy próbek (1.65%). Odpowiednie czasy relaksacji T_2 też są mniejsze. Jednak podobieństwo wykresów (Fig. 17–19) i wzorów uzasadnia wykorzystanie równania (8) do interpretacji anomalii T2 dla utworów węglanowych. Duży przedział zmienności odczytów T_2 dla D = 119.225 i 0.0072 mm oraz duża wartość odchylenia standardowego dla odczytów T_2 wykonanych dla dużych średnic porów (Tab. 2) wskazują na jedynie szacunkowy charakter uzyskanych wyników. Równania (8) i (9) wykorzystano do obliczenia średnicy porów w przestrzeni subkapilarnej zawierającej wodę niere-

dukowalną, dla $T_2 \leq 3$ ms. Uzyskane wyniki w postaci D = 2.44 mm (8) i D = 2.47 mm (9) są wyższe od granicznej wartości 0,1 mm. Czasy relaksacji T_2 obliczone dla D = 0.1 mm wynoszą odpowiednio 200 i 250 ms.

Mediana rozkładu czasu relaksacji T_2 i całkowita objętość rtęci wtłoczona do przestrzeni porowej dobrze korelują, co jest dodatkowym sposobem połączenia danych MRJ i MP (Fig. 20a). Obniżanie się mediany średnicy porów (obliczonej ze względu na objętość wtłoczonej rtęci) przy wzroście mediany T_2 świadczy o dużej roli mikroporów i mikroszczelin w przestrzeni porowej badanych skał węglanowych (Fig. 20b).

Przedstawione wartości wskazują, że warto podjąć próbę zweryfikowania wartości czasów odcięcia T_2 dla utworów węglanowych.

PODSUMOWANIE

Celem badań petrofizycznych, z wykorzystaniem zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego, i porozymetrycznych było rozpoznanie odpowiadających sobie anomalii na wykresach skumulowanych sygnałów MRJ i rozkładach czasów relaksacji T_2 oraz na skumulowanych krzywych porowatości efektywnej i rozkładach geometrii porów związanych z elementami przestrzeni porowej skał. Wykorzystano także wykresy skumulowanej powierzchni właściwej porów. Łączna analiza wyników badań MRJ i MP pozwoliła na wyznaczenie zależności korelacyjnej między czasem relaksacji poprzecznej T_2 i średnicą porów lub rozwartością szczelin D. Wyznaczono także współczynnik skalujący, umożliwiający połączenie obu grup danych. Dodatkową jakościową informację wnosi związek mediany T_2 i mediany średnicy porów oraz równanie regresji dla mediany T_2 i skumulowanej objętości rtęci. Przedstawione wyniki uznano za wstępne, ze względu na ograniczoną liczbę danych o zmiennej litologii i wieku.

Praca została wykonana w czasie realizacji projektu badawczego nr 4 T12 B 025 28 Ministerstwa Nauki i Informatyzacji pt. „Nowe aspekty interpretacji wyników pomiarów geofizycznych dla weryfikacji możliwości poszukiwania węglowodorów w Karpatach Zachodnich”.

LITERATURA

Akselrod S.M. & Neretin W.D., 1990. *Jadernyj magnitnyj rezonans w neftogazowoj geologii i geofizikie*. Nedra. Moscow, 192.

Bachleda-Curuś T. & Semyrka R., 1997. Zastosowanie analizy porozymetrycznej dla oceny przestrzeni porowej skał w profilach utworów karbonu dolnego i kambru środkowego północno-zachodniej Polski. *Geologia*, 23, 2.

Basan P.B., Lowden B.D. & Strobel J., 2003. Maximising the Value of NMR Core Data for Geologists and Petrophysicists. *AAPG International Conference*, *Barcelona*, *Spain, 21-4 September 2003*, 5.

Coates, G.R., Xiao, L., & Prammer, M.G., 1999. *NMR Logging Principles and Applications*. Halliburton Energy Services, Houston, 233.

Cowan B., 1997. *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*. Cambridge University Press, 427.

Fukushima E. & Roeder S.B.V., 1981. Experimental Pulse NMR. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Advanced Book Program, Reading, Massachusetts, 539.

Guiheneuf T., 2003. *Maran Ultra User Manuals. Maran Ultra Pulse Programming and Pulse Sequence User Manual*. Resonance Instruments.

Kuśmierek J. & Semyrka R., 2003. Zmienność cech zbiornikowych przestrzeni porowo-szczelinowej piaskowców karpackich i ich kwalifikacja naftowa. *Przegląd Geologiczny*, 51, 9, 732–743.

Moss A.K., 2007. The ART NMR Carbonate Rock Catalogue: A Library of NMR Response Characteristics in Carbonate Rocks. Applied Reservoir Technology, The Old Foundry, Hall St., Long Melford, Suffolk, UK (Internet).

Such P., 1996. *Instrukcja wykonywania pomiarów petrofizycznych*. Wydawnictwo PGNiG, Kraków.

Washburn E.W., 1921. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Size in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Science*, 7, 115.

Summary

Nuclear Magnetic Resonance, NMR, measurements and mercury porosimetry, MP, measurements were performed on 31 rock samples from the Ja2K, R3 and L7 boreholes in the area of the West Carpathians. The NMR measurements were performed with a MARAN ULTRA 23 MHz spectrometer. The effect of nuclear magnetic relaxation of protons in hydrogen atoms occurring in the form of water or hydrocarbons in rocks was utilized. Basic parameters observed in relaxation measurements are: proton signal amplitude, spin-lattice relaxation time T_1 and spin-spin relaxation T_2. These parameters provide information on porosity and permeability of reservoir rocks, pore space structure and type of liquid filling rock pores. Magnetization **M** in the magnetic field $\mathbf{B}_0$ is defined by the formula (1). The longitudinal component of magnetization in the field direction $\mathbf{B}_0$ does not appear at once but grows exponentially (2). The transverse magnetization component, which does not disappear immediately after turning the magnetic field off but decreases exponentially, is defined by the formula (3). Spin-spin relaxation times were measured with impulse methods using the so called spin echo. The picture of spin echos after the CPMG sequence during NMR signal registration is presented in figure 1, while an example NMR signal resulting from the measurement and a matching curve are presented in figure 2. Continuous distribution of exponents, obtained in the CPMG survey procedure can be defined by the formula (4). To determine the distribution coefficient in the formula (4) minimization of function (5) or (6) process is carried out. On the basis of measured spin–spin relaxation times T_2 analysis of porous space saturation was performed (Figs 3, 4). The shortest relaxation times relate to irreducible water; this is water bound in clay or trapped in micropores. In the discussed cases capillary water is related to relaxation times between 3 and 92 ms. Relaxation proceeds with the highest T_2, over 92 ms for carbonates, for large pores filled with free water.

Rock sample pore space parameters were measured with a mercury porosimeter Auto Pore II 9220 of Micromeritics. Cylindrical model of the porous space was assumed for the study. The capillary critical diameter in this model is defined by the formula (7). Basic information on tests and results of preliminary interpretation of NMR measurements and results of mercury porosimetry are presented in table 1. Cumulative curves of effective porosity and distribution of porous space geometry for selected samples are presented in figures 5a, 6a, 7a. Corresponding cumulative curves of specific surface and distributions of specific surface are in figures 5b, 6b, 7b.

Cumulative NMR signals were calculated, normalized in relation to the maximum value and presented versus relaxation time T_2 so, as to characterize behavior of hydrogen nucleuses in the rock porous space (Fig. 8). Graphs of cumulative signals are used for qualitative description of the porous space in rocks. They can also be used for scaling of NMR outputs versus pore diameter. Diversification of curves reflects the heterogeneous nature of the set of samples diversified in terms of lithology and age. Selected results of porosimetry measurements are illustrated in figures 9, 10, 11. Similarity in the course of NMR signals (Fig. 9) and cumulative curves of effective porosity versus pore diameter and pressure (Figs10, 11) can be seen. CComp Components of relaxation time T_2 (Fig. 12) distributions are combined with pore geometry distributions (Fig. 13). Cumulative curves of specific surface of pores are presented in function of pore diameter (Fig. 14). Sets of graphs containing cumulative curves of effective porosity versus pore diameter, and distributions of porous space geometry and normalized cumulative distributions of NMR signals, and distributions of relaxation times T_2 facilitate combining of information provided by NMR and MP (Figs 15, 16). On the basis of the data collected the correlation relationship between relaxation time, T2, and pore diameter, D, was calculated; for the whole sample set – equation (8), number of data – 83 and for the Upper Devonian (9), number of data – 40. Graphs of distribution of spin-spin relaxation time T_2 and diameters, D, for the whole data set and for the Upper Devonian samples are presented in figures 17, 18. Table 2 contains basic data characterizing readings of relaxation times for boundary values of the diameter range. Graphs of T_2 vs. D for the whole data set and for the Upper Devonian samples have a similar course (Figs 17, 18). Also bar charts of D/T_2 quotient determined for the entire data set (Fig. 19a) and for the Upper Devonian samples (Fig. 19b) look alike. The median of relaxation time T_2 distribution and total mercury volume forced into the porous space correlate well, which is an additional method of combining the NMR and MP data (Fig. 20a). Decline in the pore diameter median (calculated in terms of the forced mercury volume) with increase of the T_2 median proves a high role of micropores and microfractures in the porous space of the carbonate rocks examined (Fig. 20b). The results presented indicate that it is worth taking an attempt to verify values of cut-off times T_2 for carbonate formations, though they are considered preliminary due to the limited number of data of variable lithology and age.