

# Zastosowanie metody magnetycznego rezonansu jądrowego do jakościowej oceny zwilżalności skał

## Application of nuclear magnetic resonance method for qualitative assessment of rock wettability

Jolanta Klaja<sup>1</sup>, Piotr Kulinowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

<sup>2</sup>Uniwersytet Pedagogiczny im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie, Instytut Nauk Technicznych

**STRESZCZENIE:** Znajomość zwilżalności skał jest bardzo istotna, gdyż zjawisko to wpływa na ważne właściwości złoża, takie jak: nasycenie resztkowe ropą, względna przepuszczalność i ciśnienie kapilarne. Zrozumienie zwilżalności złoża ma kluczowe znaczenie dla określenia najbardziej efektywnych sposobów wydobywania ropy naftowej. W artykule przedstawiono metodę jakościowej oceny rodzaju zwilżalności skał, w której zasadniczą rolę odgrywają pomiary magnetycznego rezonansu jądrowego. Wykorzystuje się tutaj zróżnicowanie czasów relaksacji podłużnej  $T_1$ , uwarunkowane rozkładem płynów w skale. Wykonanie badań wymagało użycia jednorodnego materiału skalnego. Badania zostały przeprowadzone na dwóch seriach próbek pobranych z dwóch bloków piaskowca: A (piaskowiec szydlowiecki biały) i B (piaskowiec szydlowiecki czerwony). Obydwa piaskowce charakteryzują się dużą jednorodnością, co potwierdzono pomiarami gęstości właściwej, gęstości objętościowej, porowatości helowej oraz badaniami na porozymetrze rtęciowym. Wykonano również standardowe pomiary czasów relaksacji poprzecznej  $T_2$  oraz wyznaczono skład mineralny dla reprezentatywnej próbki z piaskowca A i piaskowca B. Piaskowce te cechuje różny typ zwilżalności, co potwierdzono pomiarami współczynnika zwilżalności  $n$  standardową metodą elektryczną. W badaniach zastosowano dwa rodzaje płynów złożowych: solankę o mineralizacji 50 g/l oraz ropę naftową. W przypadku badania oddziaływania piaskowców z ropą naftową użyto dwóch rodzajów ropy o różnej lepkości dynamicznej: 7,43 mPa·s i 1,12 mPa·s. Skały nasycone ropą były przechowywane przez kilka dni w temperaturze około 65°C celem doprowadzenia ich do stanu zwilżenia ropą. Pomiary czasu relaksacji podłużnej  $T_1$  wykonano zarówno dla obu serii próbek skał, jak też dla zastosowanych płynów złożowych. Skały badano w stanie pełnego nasycenia, w stanie resztkowego nasycenia oraz po nasiąkaniu (ang. *imbibition*). Wykonane badania wykazały, że dystrybucja czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dobrze obrazuje rozkłady wody i ropy w skałach i może być wykorzystana do jakościowego opisu rodzaju zwilżalności.

**Słowa kluczowe:** skały hydrofilowe, skały hydrofobowe, zwilżalność mieszana, czas relaksacji podłużnej  $T_1$ , przesunięcie czasu relaksacji.

**ABSTRACT:** Knowledge of rock wettability is very important, as this phenomenon affects important reservoir properties such as residual oil saturation, relative permeability and capillary pressure. Understanding reservoir wettability is crucial for determining the most efficient ways to extract oil. This paper presents a method for qualitatively assessing the type of rock wettability in which nuclear magnetic resonance measurements play an essential role. The variation in longitudinal  $T_1$  relaxation times conditioned by the distribution of fluids in the rock was considered here. Performing the tests required the use of homogeneous rock material. The tests were carried out on two series of samples taken from two sandstone blocks: A (Szydlowiec white sandstone) and B (Szydlowiec red sandstone). Both sandstones are characterised by strong homogeneity, as confirmed by measurements of skeletal and bulk density, helium porosity and tests performed on a mercury porosimeter. Standard measurements of  $T_2$  transverse relaxation times were also made, and the mineral composition was determined for a representative sample from sandstone A and sandstone B. These sandstones have different types of wettability, as confirmed by measurements of the wettability coefficient  $n$  by the standard electrical method. Two types of reservoir fluids were used in the study: brine with 50 g/l mineralization and crude oil. Two types of oil with different dynamic viscosities, 7.43 and 1.12 mPa·s, were used to study the interaction of sandstones with crude oil. The oil-saturated rocks were stored for several days at a temperature of about 65°C to bring them to a state of oil wetting. Longitudinal relaxation time  $T_1$  was measured for both series of rock samples and for the fluids used. The rocks were tested in the fully saturated state, in the residual saturated state and after imbibition. The performed tests showed that the distribution of  $T_1$  longitudinal relaxation times effectively illustrates the distributions of water and oil in rocks and can be used to qualitatively describe the type of wettability.

**Key words:** hydrophilic rocks, hydrophobic rocks, mixed wettability, longitudinal relaxation time  $T_1$ , relaxation time shift.

Autor do korespondencji: J. Klaja, e-mail: [jolanta.klaja@inig.pl](mailto:jolanta.klaja@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 01.12.2022 r. Zatwierdzono do druku: 15.05.2023 r.

Wprowadzenie

Zwilżalność jest definiowana jako „zdolność (tendencja) płynu do rozprzestrzeniania się i preferencyjnego przylegania (adhezji) lub zwilżania powierzchni ciała stałego w obecności innych niemieszających się płynów” (Freedman et al., 2003). Adhezja jest wynikiem różnego rodzaju oddziaływań cząstek (m.in. sił van der Waalsa i wiązań jonowych), które powodują powstawanie połączenia między powierzchniowymi warstwami dwóch faz zetkniętych ze sobą. Oddziaływania te wiążą się ściśle z napięciami powierzchniowymi powstającymi na granicy faz. Wzajemny stosunek tych napięć wyraża równanie Younga:

$$\cos \theta = (\sigma_{s1} - \sigma_{s2})/\sigma_{12} \quad (1)$$

gdzie:

- $\sigma_{s1}$  – napięcie powierzchniowe między fazą stałą i płynem 1,
- $\sigma_{s2}$  – napięcie powierzchniowe między fazą stałą i płynem 2,
- $\sigma_{12}$  – napięcie powierzchniowe między płynami 1 i 2.

Kąt  $\theta$  nosi nazwę kąta zwilżania i jest miarą zwilżania powierzchni ciała stałego cieczą. Rysunek 1 obrazuje wpływ wielkości kąta  $\theta$  na zwilżanie powierzchni ziaren w systemie skała–ropa–woda (solanka). Wielkość kąta  $\theta$  może zmieniać się w przedziale od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ .

Gdy skała jest hydrofilowa (zwilżalna wodą), woda dąży do zajmowania małych porów i kontaktowania się z większością powierzchni skały. W skałach hydrofobowych (zwilżalnych ropą) ziarna preferują kontakt z ropą i wówczas to ropa zajmuje małe pory i kontaktuje się z większością powierzchni

skały. Należy jednakże pamiętać, że pojęcie zwilżalności jest używane dla określenia preferencji „zwilżalnościowych” skały i niekoniecznie odnosi się do płynu, który jest w kontakcie ze skałą. Oznacza to, że gdy skałę hydrofilową nasycimy ropą, to chociaż powierzchnia skały jest powleczone ropą, rdzeń piaskowca jest ciągle preferencyjnie zwilżalny wodą. Podczas wnikania wody w taką skałę woda będzie dążyła do kontaktu ze skałą, wypierając ropę. Podobnie rdzeń nasycony wodą jest zwilżalny ropą, jeśli ropa, przenikając do takiego rdzenia, będzie zastępować wodę na powierzchni skały (Anderson, 1986).

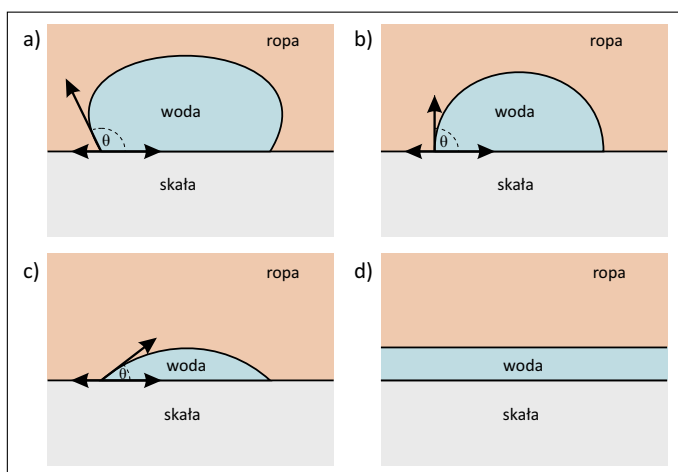
W zależności od wzajemnych oddziaływań skały, ropy i solanki zwilżalność skał może zmieniać się od silnie zwilżalnych wodą do silnie zwilżalnych ropą. Jeśli skała nie wykazuje preferencji zwilżalnościowych, to charakteryzuje ją zwilżalność neutralna ( $\theta = 90^\circ$  – patrz rysunek 1b). Innym typem zwilżalności jest zwilżalność frakcyjna (ang. *fractional wettability*), w przypadku której różne obszary rdzenia mają różne preferencje zwilżalności. Szczególnym przypadkiem zwilżalności frakcyjnej jest zwilżalność mieszana (ang. *mixed wettability*). Powierzchnie zwilżane ropą tworzą wtedy ścieżki łączące większe pory. Mniejsze pory pozostają zwilżone wodą i nie mają kontaktu z ropą.

Zwilżalność powierzchni mineralnych początkowo zwilżonych wodą może być zmieniona poprzez adsorpcję związków polarnych i/lub depozycję substancji organicznej, która początkowo znajdowała się w ropie naftowej. Za związki powierzchniowo czynne występujące w ropie naftowej uważa się związki polarne, które zawierają tlen, azot i/lub siarkę. Związki te przeważają w cięższych frakcjach ropy, takich jak żywice i asfalteny.

Znajomość zwilżalności skał jest bardzo istotna, gdyż zjawisko to wpływa na ważne właściwości złoża, takie jak: nasycenie resztkowe ropą, względna przepuszczalność i ciśnienie kapilarne. Zrozumienie zwilżalności złoża ma kluczowe znaczenie dla określenia najbardziej efektywnych sposobów wydobywania ropy naftowej (Freedman et al., 2003; Valori i Nicot, 2018). Obecnie coraz częściej podejmuje się działania w celu odzyskania rezerw węglowodorów pozostałych po pierwotnym wydobywaniu, w których znajomość zwilżalności ma podstawowe znaczenie.

Materiały i metody

Badania zostały wykonane na próbkach pobranych z dwóch bloków piaskowca: A (piaskowiec szydlowiecki biały) i B (piaskowiec szydlowiecki czerwony). Obydwa piaskowce charakteryzują się dużą jednorodnością, co potwierdziły pomiary gęstości szkieletowej ( $\delta_{szk}$ ), gęstości objętościowej ( $\delta_0$ ) i porowatości helowej ( $K_{pHEL}$ ) (tabela 1) oraz pomiary porozymetrii



**Rysunek 1.** Zależność zwilżalności od kąta  $\theta$ : (a)  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  – skała jest przeważnie zwilżona ropą, (b)  $\theta = 90^\circ$  – skała jest w neutralnym stanie zwilżenia, (c)  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  – skała jest przeważnie zwilżona wodą, (d)  $\theta = 0^\circ$  – skała jest całkowicie zwilżona wodą,  $\theta = 180^\circ$  – skała jest całkowicie zwilżona ropą (przypadek niezilustrowany) (według Kantzas et al., zmodyfikowany)

**Figure 1.** Dependence of wettability on wetting angle  $\theta$ : (a) Oil Wet –  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , (b) Neutrally Wet –  $\theta = 90^\circ$ , (c) Water Wet –  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , (d) Totally Water Wet –  $\theta = 0^\circ$  (according to Kantzas et al., modified).

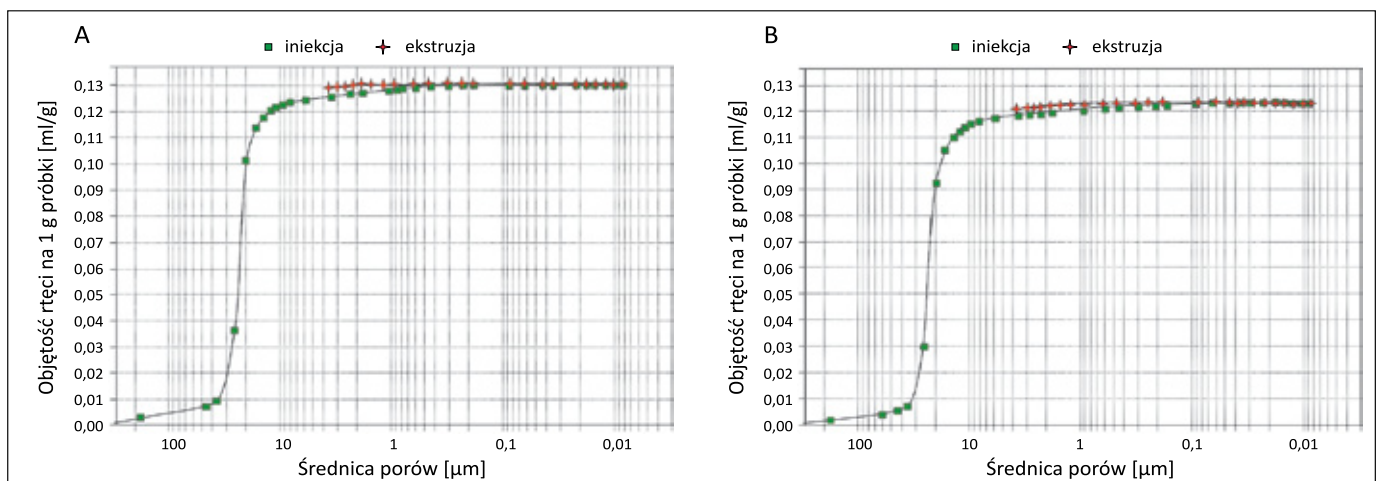
**Tabela 1.** Wyniki pomiarów gęstości szkieletowej, gęstości objętościowej i porowatości helowej dla próbek skał pobranych z piaskowca A i z piaskowca B. Indeksy  $r$  i  $s$  oznaczają odpowiednio: skałę przeznaczoną do nasycania ropą ( $r$ ) i solanką ( $s$ ); 9 i 5 – oznaczenia rop wybranych do nasycania skał

**Table 1.** Results of measurements of skeletal density, bulk density and helium porosity for rock samples taken from sandstone A and sandstone B. The subscripts  $r$  and  $s$  denote the rock to be saturated with oil ( $r$ ) and brine ( $s$ ); The subscripts 9 and 5 denote the oils selected for rock saturation

Numer próbki	Gęstość szkieletowa, $\delta_{szk}$	Gęstość objętościowa, $\delta_0$	Porowatość helowa, $Kp_{HEL}$
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
A <sub>11r-5</sub>	2,644 ±0,013	1,959 ±0,024	25,92 ±1,30
A <sub>12s</sub>	2,655 ±0,013	1,971 ±0,024	25,76 ±1,29
A <sub>13s</sub>	2,660 ±0,013	1,980 ±0,024	25,57 ±1,28
A <sub>21r-9</sub>	2,654 ±0,013	1,973 ±0,024	25,67 ±1,28
A <sub>22s</sub>	2,652 ±0,013	1,982 ±0,024	25,26 ±1,26
A <sub>23s</sub>	2,656 ±0,013	1,982 ±0,024	25,36 ±1,27
B <sub>11r-5</sub>	2,673 ±0,013	2,113 ±0,025	20,93 ±1,05
B <sub>12s</sub>	2,666 ±0,013	2,108 ±0,025	20,93 ±1,05
B <sub>13s</sub>	2,676 ±0,013	2,126 ±0,026	20,55 ±1,03
B <sub>21r-9</sub>	2,680 ±0,013	2,099 ±0,025	21,67 ±1,08
B <sub>22s</sub>	2,659 ±0,013	2,127 ±0,026	19,99 ±1,00
B <sub>23s</sub>	2,662 ±0,013	2,127 ±0,026	20,08 ±1,00

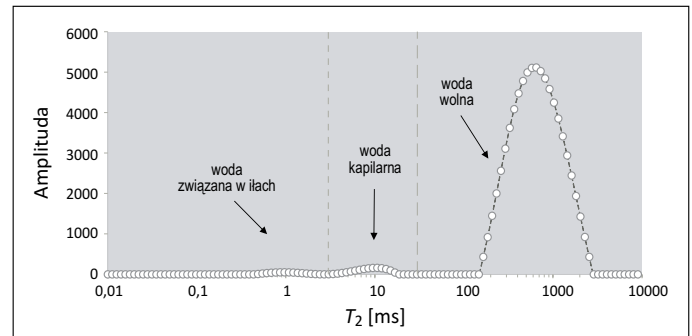
rtęciowej (MICP). Wykonano również standardowe pomiary czasów relaksacji poprzecznej  $T_2$  dla reprezentatywnej próbki z piaskowca A i piaskowca B.

Krzywe MICP, jak i rozkłady czasów relaksacji poprzecznej  $T_2$  dla próbek z serii A (rysunki 2 i 3) mają charakter jednomodalny – piaskowiec posiada jeden zasadniczy rozmiar porów. W przypadku próbek z serii B zarówno krzywe MICP (rysunek 4), jak i rozkłady  $T_2$  (rysunek 5) mają charakter dwumodalny – piaskowiec posiada dwa zasadnicze rozmiary porów.



**Rysunek 2.** Krzywe kumulacyjne MICP dla piaskowca serii A (A – próbka 1, B – próbka 1A)

**Figure 2.** MICP cumulative curves for A-series sandstone (A – sample 1, B – sample 1A)



**Rysunek 3.** Rozkład czasu relaksacji poprzecznej  $T_2$  dla piaskowca A

**Figure 3.** Distribution of  $T_2$  transverse relaxation time for sandstone A

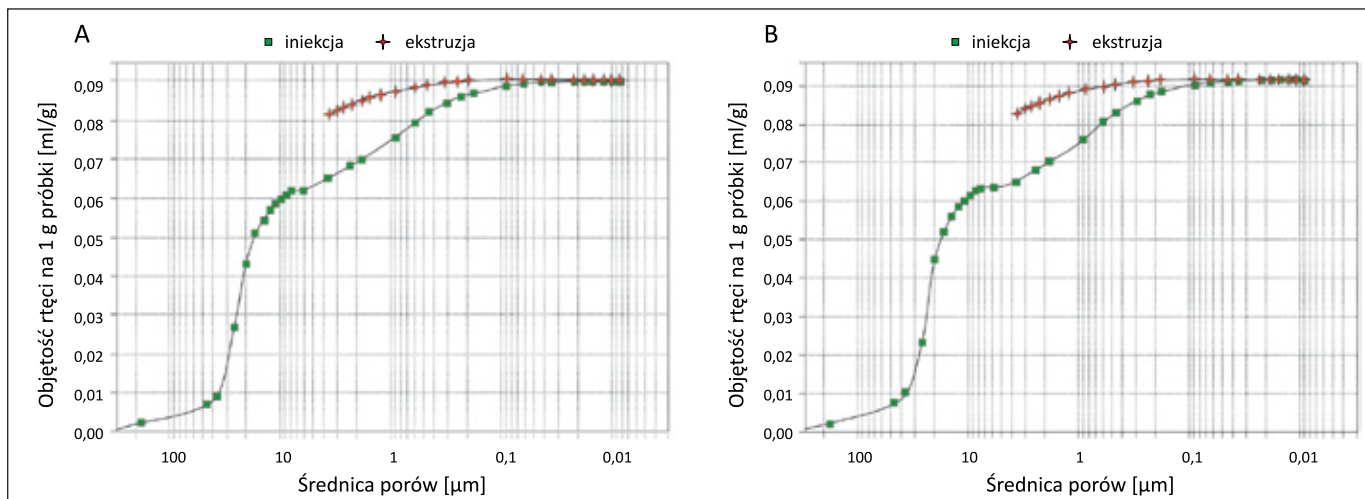
Wykonane analizy mineralogiczne na dyfraktometrze rentgenowskim wskazują na znikomą zawartość minerałów ilastych w piaskowcu A (rysunek 6) w porównaniu z piaskowcem B, w którym stwierdzono obecność kaolinitu (rysunek 7). Fakt ten również odzwierciedla się w pomiarze NMR – zawartość wody związanej w ilach dla piaskowca B wynosi 1,30%, zaś dla piaskowca A: 0,14%.

Pomiary metodą magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano przy częstotliwości protonów 7,9 MHz na spektrometrze firmy Resonance Ltd. Badano rozkłady czasów podłużnej relaksacji  $T_1$  celem określenia, w sposób jakościowy, rodzaju zwilżalności skał. Generalnie wykorzystuje się tutaj zróżnicowanie czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  uwarunkowane rozkładem płynów w skałe.

Wpływ różnych czynników na procesy relaksacji podłużnej wyraża równanie (Kenyon et al., 1995):

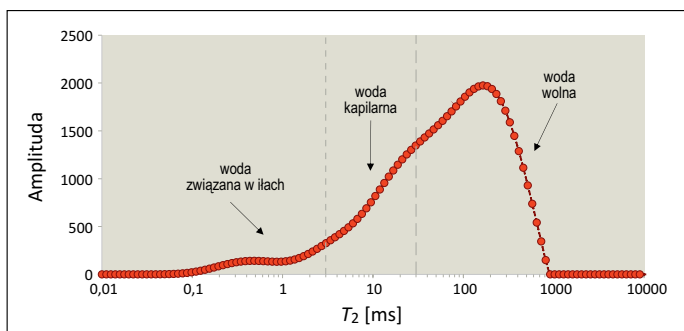
$$1/T_1 = 1/T_{1B} + 1/T_{1S} \quad (2)$$

gdzie wskaźnik  $B$  odnosi się do relaksacji objętościowej, a wskaźnik  $S$  – do relaksacji powierzchniowej.



Rysunek 4. Krzywe kumulacyjne MICP dla piaskowca serii B (A – próbka 3, B – próbka 3A)

Figure 4. MICP cumulative curves for for B-series sandstone (A – sample 3, B – sample 3A)



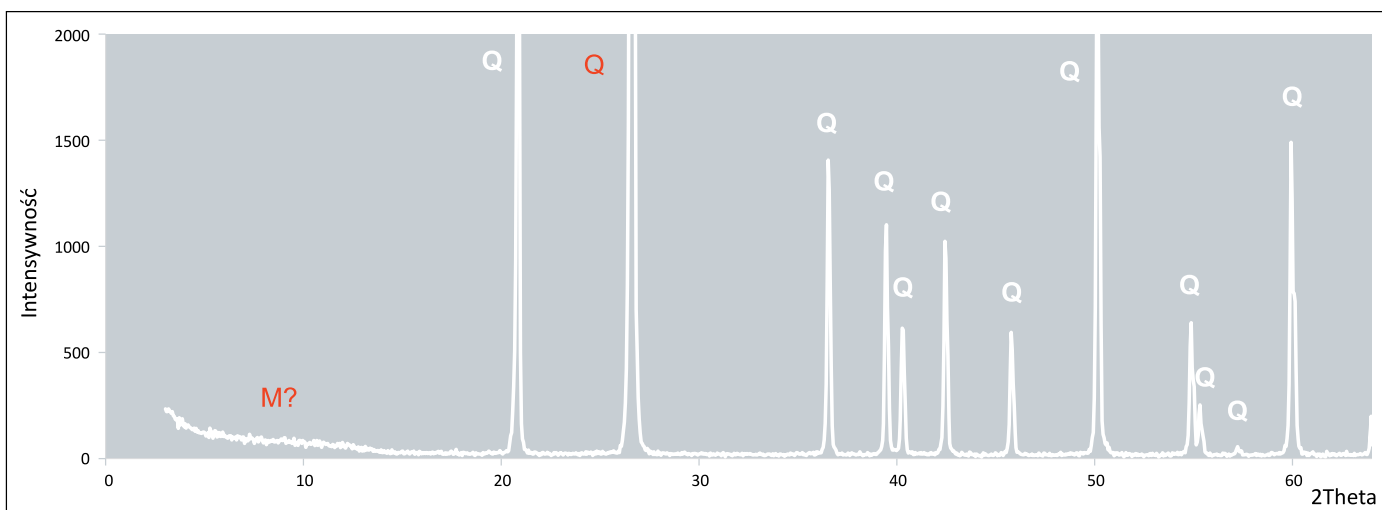
Rysunek 5. Rozkład czasu relaksacji poprzecznej  $T_2$  dla piaskowca B

Figure 5. Distribution of  $T_2$  transverse relaxation time for sandstone B

W skałach hydrofilowych nasyconych solanką objętościowy składnik relaksacji w solance jest zaniedbywany. Dominuje wówczas mechanizm relaksacji powierzchniowej, a zatem

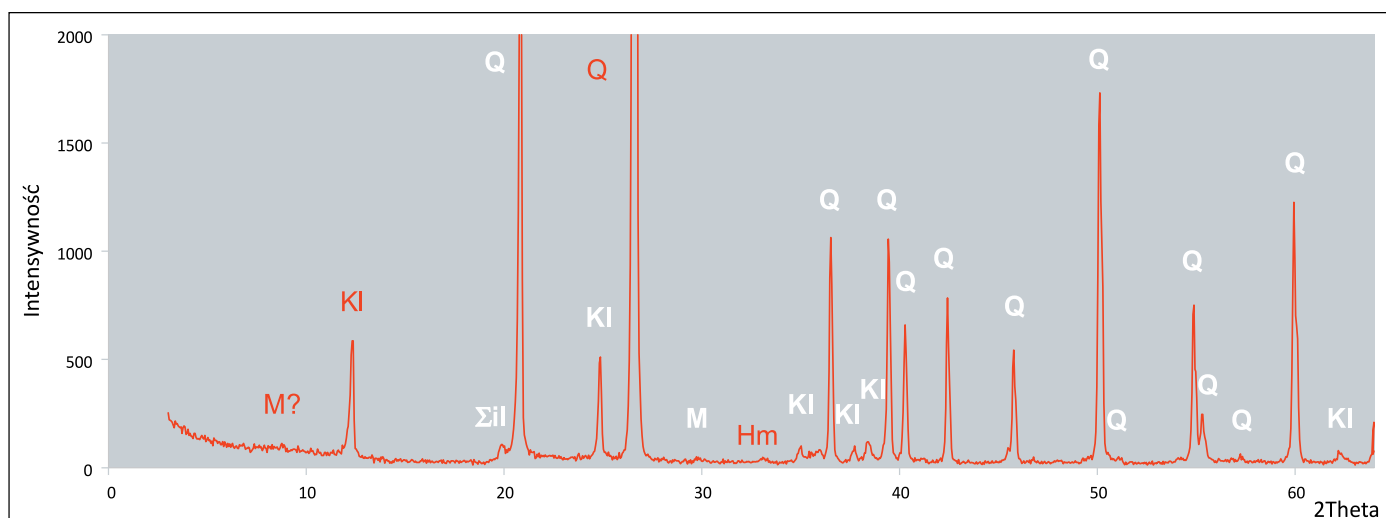
dystrybucja  $T_1$  odzwierciedla rozkład porów. Obecność ropy w skałach silnie hydrofilowych powoduje zjawisko odwrotne: mierzona relaksacja jest przede wszystkim związana z relaksacją w objętości ropy. Tym samym dystrybucja  $T_1$  nie jest związana z rozmiarem porów, a jedynie z lepkością ropy (Coates et al., 1999). Mieszana zwilżalność może powodować wydłużoną relaksację NMR solanki w porównaniu ze 100-procentowym nasyceniem solanką, a jednocześnie, na skutek kontaktu ropy z częścią skały, zauważa się skrócenie czasu relaksacji badanej skały w porównaniu z relaksacją w objętości ropy (Hirasaki et al., 2000).

Wykonane analizy miały na celu prześledzenie zmian w rozkładach czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  spowodowanych różnym rozmieszczeniem wody i ropy w badanych skałach.



Rysunek 6. Ocena składu mineralogicznego piaskowca A metodą rentgenowskiej analizy fazowej (Q – kwarc; M – miki i minerały z grupy illitu)

Figure 6. Estimation of mineralogical composition of sandstone A by X-ray phase analysis (Q – quartz; M – mica and illite group minerals)



**Rysunek 7.** Ocena składu mineralogicznego piaskowca B metodą rentgenowskiej analizy fazowej (Q – kwarc; M – miki i minerały z grupy illitu, KI – kaolinit; Σil – suma minerałów ilastych; Hm – hematyt)

**Figure 7.** Estimation of mineralogical composition of sandstone B by X-ray phase analysis (Q quartz; M – mica and illite group minerals, KI – kaolinite; Σil – total clay minerals; Hm – hematite)

### Wykonane badania

Wszystkie próbki zostały wysuszone w temperaturze 110°C do stałej wagi. Część próbek (próbki z indeksem *s* – tabela 1) nasycono w próżni solanką o stężeniu 50 g/l, pozostałe zaś nasycono ropą o lepkości dynamicznej 7,43 mPa · s (próbki z indeksem *r-5*) oraz ropą o lepkości 1,12 mPa · s (próbki z indeksem *r-9*). Skały nasycone ropą były przechowywane przez kilka dni w temperaturze około 65°C celem doprowadzenia ich do stanu zwilżenia ropą (Hirasaki et al., 2000). Z każdej pary próbek nasyconych solanką (np. A11s, A12s) jedną przeznaczono do wyznaczenia wskaźnika zwilżalności *n* na podstawie pomiarów elektrycznej oporności skał. W pomiarach wykorzystano zależność Archiego:

$$P_n = \rho / \rho_{ww} = K_w^{-n} \quad (3)$$

gdzie:

$P_n$  – parametr nasycenia skały,

$\rho$  – elektryczna oporność skały w danym stanie nasycenia,

$\rho_{ww}$  – elektryczna oporność skały nasyconej w 100% solanką,

$K_w$  – współczynnik nasycenia skały.

Znajomość parametru nasycenia ( $P_n$ ) dla różnych wartości współczynnika nasycenia skały solanką ( $K_w$ ) umożliwia wyznaczenie parametru *n*. Nasycenie zmniejszane jest metodą odwirowania próbek w wirówce. Dla każdej próbki wykonano pięciokrotny cykl pomiarowy. Wskaźnik zwilżalności *n* uwzględnia wpływ charakteru rozmieszczenia wody w objętości porów na elektryczną oporność skał, przy czym jego wzrost świadczy o zmniejszeniu zdolności zwilżania skał wodą. Wyznaczone wielkości parametru *n* dla próbek piaskowca A i B przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wskaźnik zwilżalności *n* dla próbek piaskowca A i B wraz z parametrami wykorzystanymi w obliczeniach

**Table 2.** Wettability index *n* for sandstone samples A and B together with the parameters used for the calculations

Symbol próbki	Elektryczna oporność właściwa, $\rho$ [ $\Omega\text{m}$ ]	Parametr porowatości, $P_p$	Wskaźnik zwilżalności, <i>n</i>
A <sub>13s</sub>	1,53	10,89	2,63
A <sub>23s</sub>	1,55	11,05	2,98
B <sub>13s</sub>	2,32	16,55	1,89
B <sub>23s</sub>	2,85	20,34	1,78

Wyniki pomiarów wskazują, że piaskowiec A ma mniejszą zdolność zwilżania wodą ( $n = 2,63; 2,98$ ) niż piaskowiec B ( $n = 1,78; 1,89$ ). W pomiarach NMR przyjęto następujący schemat postępowania z próbkami A i B:

Próbki nasycone w 100% solanką 50 g/l

- wykonanie pomiaru  $T_1$  na próbce nasyconej w 100% solanką 50 g/l;
- odwirowanie próbki do rezydualnej wartości nasycenia solanką  $S_{wi}$  w obecności ropy 5 ( $\eta = 7,43 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ );
- pomiar  $T_1$ ;
- zanurzenie próbki w solance na 24 h – tzw. *imbibition* (spontaniczne wchłanianie, Borgia et al., 1992);
- pomiar  $T_1$ .

Próbki nasycone w 100% ropą

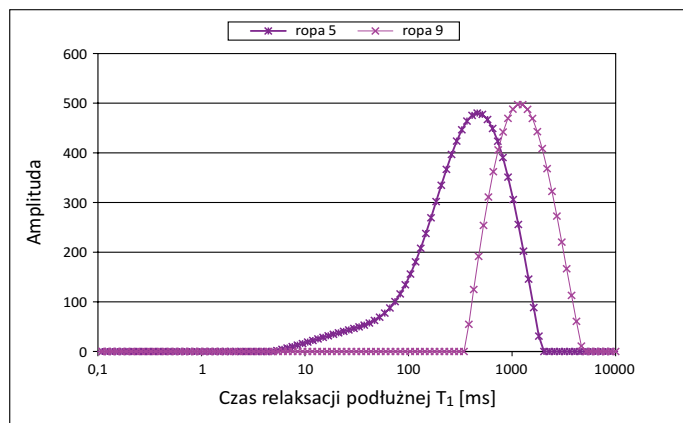
- wykonanie pomiaru  $T_1$  na próbce nasyconej w 100% ropą;
- odwirowanie próbki przy ciśnieniu kapilarnym do 100 psi do rezydualnej wartości nasycenia ropą  $S_{oi}$  w obecności solanki 50 g/l;

- pomiar  $T_1$ ;
- zanurzenie próbki w ropie na 24 h;
- pomiar  $T_1$ .

W obu seriach pomiarowych, tj. zarówno dla próbek w 100% nasyconych solanką, jak i dla próbek nasyconych w 100% ropą, zastosowano dwa rodzaje ropy o różnej lepkości dynamicznej (ropa 5 –  $\eta = 7,43 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  i ropa 9 –  $\eta = 1,12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ). Dla wszystkich próbek wykonano pomiary czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  w sekwencji z 20 czasami odrostu podłużnej składowej magnetyzacji pomiędzy 0,5 ms i 10 ms, a dla płynów – od 0,1 ms do 20 ms. Otrzymano w ten sposób po 12 rozkładów czasów podłużnej relaksacji  $T_1$  oddzielnie dla piaskowca A i piaskowca B.

Pomiary te porównano wzajemnie ze sobą oraz z rozkładami  $T_1$  otrzymanymi dla solanki i ropy. Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla obu rop przedstawiono na rysunku 8. Szeroki, dwumodalny rozkład czasów  $T_1$  dla ropy 5 jest związany z obecnością asfaltenów i żywic. Ze względu na gęstość ( $\sigma = 852,1 \text{ kg/m}^3$ ) zalicza się ją do rop średnich. Ropa 9, charakteryzująca się wąskim, jednomodalnym rozkładem, należy do rop lekkich ( $\sigma = 775,7 \text{ kg/m}^3$ ) (Kajdas, 1979).

Wielkości amplitud otrzymanych rozkładów na rysunkach 8–16 nie mają znaczenia w procesie interpretacji pod kątem oceny zwilżalności. Amplitudy dobierano tak, aby zapewnić czytelność położenia „pików” w kolejnych rozkładach czasów  $T_1$ .



**Rysunek 8.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla rop wykorzystanych w badaniach zwilżalności skał

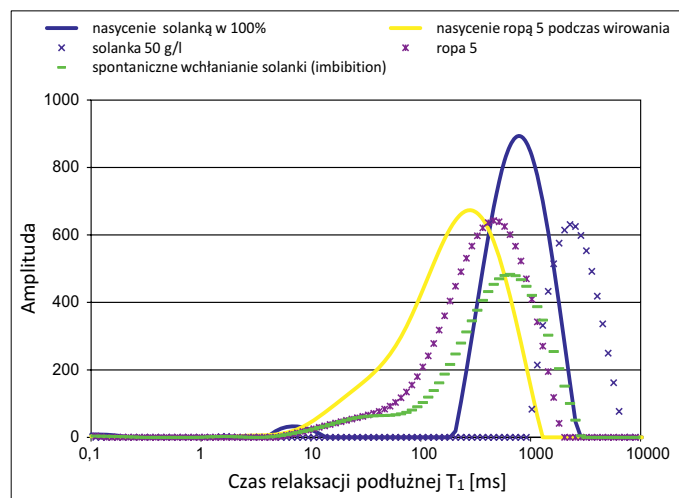
**Figure 8.** Distributions of  $T_1$  longitudinal relaxation times for the oils used in the rock wettability studies

**Wyniki badań i dyskusja**

Otrzymane rozkłady  $T_1$  dla zastosowanych płynów złożowych oraz skał nasyconych według zaplanowanej procedury – zestawiono na kolejnych rysunkach celem przeprowadzenia analizy pod kątem określenia rodzaju zwilżalności badanych skał przy wykorzystaniu metody NMR.

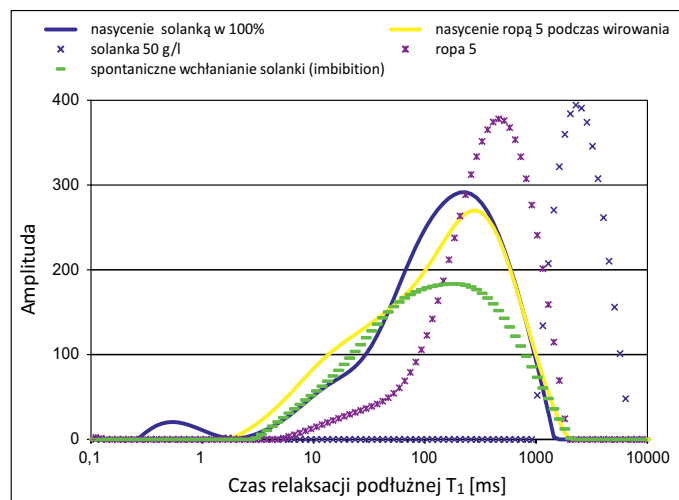
Pierwsze dwa rysunki (rysunki 9 i 10) dotyczą próbek A i B nasyconych solanką (krzywa granatowa), a następnie odwirowanych w obecności ropy 5 o lepkości  $\eta = 7,45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (krzywa żółta). Na tym etapie rozkłady  $T_1$  dla obydwu próbek są przesunięte w stronę krótszych czasów względem relaksacji objętościowej ropy, co wskazuje na to, że część ropy jest w kontakcie ze skałą.

W przypadku piaskowca A szeroki zakres czasów  $T_1$  (krzywa żółta na rysunku 9) spowodowany jest relaksacją w tej części objętości ropy, która nie zwilża skały. Spontaniczne wchłanianie wody przez piaskowiec A (krzywa zielona na



**Rysunek 9.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii A (wirowanie w obecności ropy 5, skała nasycona w 100% solanką 50 g/l)

**Figure 9.** Distributions of  $T_1$  longitudinal relaxation times for A-series sandstone (centrifugation in the presence of oil 5, rock saturated at 100% with 50 g/l brine)



**Rysunek 10.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii B (wirowanie w obecności ropy 5, skała nasycona w 100% solanką 50 g/l)

**Figure 10.** Distributions of longitudinal  $T_1$  relaxation times for B-series sandstone (centrifugation in the presence of oil 5, rock saturated at 100% with 50 g/l brine)

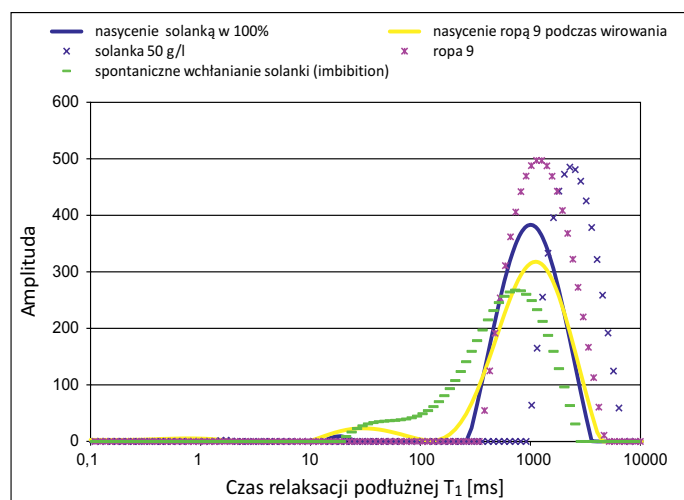
rysunku 9) spowodowało, że rozkład  $T_1$  przesunął się w kierunku wyższych wartości (648 ms). Rozkład ten nie osiągnął jednak wartości  $T_1$  odpowiadającej próbce nasyconej w 100% solanką (816 ms).

Wniosek: Część piaskowca A jest zwilżona ropą, a część solanką.

Piaskowiec B charakteryzuje się gorszym wysortowaniem i większym udziałem frakcji ilastej, co odzwierciedla się w szerokim rozkładzie czasów  $T_1$  dla skały w 100% nasyconej solanką (krzywa granatowa na rysunku 10). Po nasyczeniu próbki ropą 5 w czasie wirowania rozkład  $T_1$  nieznacznie przesunął się w kierunku wyższych czasów, nie osiągając jednak  $T_1$  dla ropy. Kształt krzywej sugeruje, że pory większe są częściowo w kontakcie z ropą, natomiast pory mniejsze są zwilżone wodą. Po spontanicznym wchłonięciu solanki (krzywa zielona na rysunku 10) „pik”  $T_1$  odpowiada czasowi relaksacji dla próbki nasyconej solanką w 100%.

Wniosek: Piaskowiec B jest zwilżalny zarówno ropą, jak i wodą, jednak w porównaniu z piaskowcem A wykazuje większą zdolność zwilżania wodą. Jest to zgodne z wynikami badań elektrycznych własności skał.

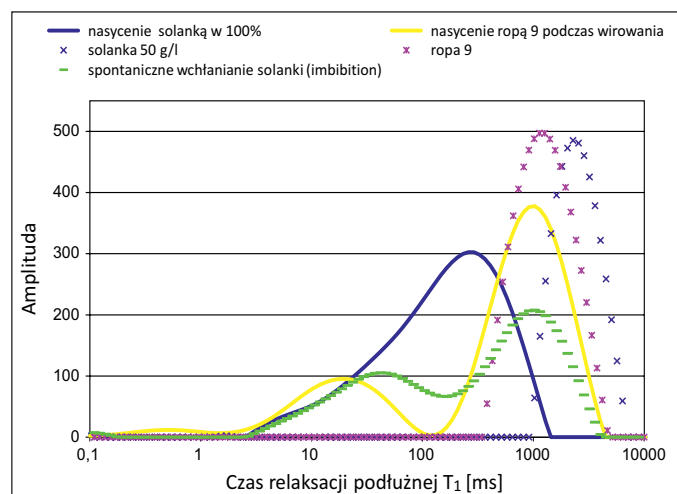
Taki sam eksperyment wykonano, wykorzystując w badaniach ropę 9, charakteryzującą się dużo mniejszą lepkością ( $\eta = 1,12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ). Wyniki przedstawiono na rysunkach 11 i 12.



**Rysunek 11.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii A (wirowanie w obecności ropy 9, skała nasycona w 100% solanką 50 g/l)

**Figure 11.** Distributions of longitudinal  $T_1$  relaxation times for A-series sandstone (centrifugation in the presence of oil 9, rock saturated at 100% with 50 g/l brine)

W przypadku piaskowca A (rysunek 11) różnice w rozkładach  $T_1$  nie są tak czytelne jak w eksperymencie z ropą 5. Powodem są zbliżone czasy relaksacji  $T_1$  dla skały nasyconej w 100% solanką i dla ropy 9 (odpowiednio: 1150 ms i 1265 ms). Po odwirowaniu skały w obecności ropy 9 (krzywa żółta na



**Rysunek 12.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii B (wirowanie w obecności ropy 9, skała nasycona w 100% solanką 50 g/l)

**Figure 12.** Distributions of longitudinal  $T_1$  relaxation times for B-series sandstone (centrifugation in the presence of oil 9, rock saturated at 100% with 50 g/l brine)

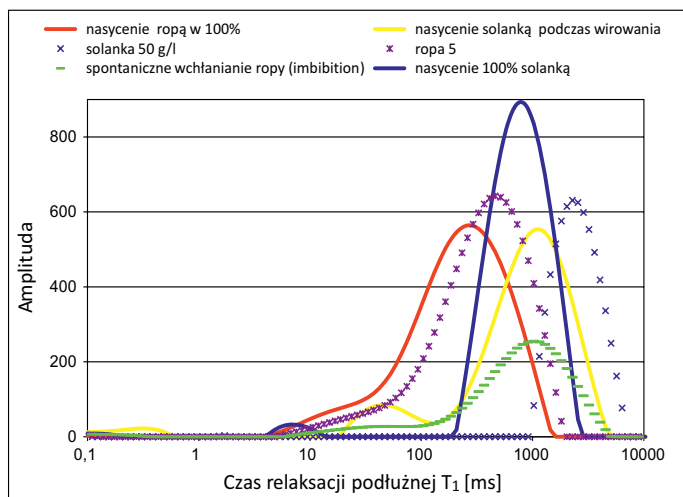
rysunku 11)  $T_1$  dużego „piku” jest takie samo jak dla całości ropy (relaksacja w objętości ropy). Sugeruje to, że ropa nie ma kontaktu ze ścianami porów.

Wniosek: Wynik interpretacji pomiarów piaskowca A nie jest jednoznaczny. Jest jednak wielce prawdopodobne, że ropa 9 zastąpiła większość wody, ale pozostała w centrum porów, mając minimalny kontakt z ich ściankami.

Otrzymane rozkłady  $T_1$  dla piaskowca B (rysunek 12) są bardzo czytelne i wskazują na zwilżalność mieszaną z przewagą obszarów zwilżonych wodą. Po odwirowaniu próbki w obecności ropy 9 „pik” związany z dużymi porami (260 ms) przesunął się w kierunku dłuższych czasów ( $T_1 = 1150 \text{ ms}$ ). Nie osiągnął jednak wartości  $T_1$  dla ropy (1265 ms), co oznacza, że część ropy jest w kontakcie ze skałą. „Pik” związany z krótkimi czasami relaksacji (małe pory) odpowiada rozkładowi dla skały nasyconej w 100% solanką. Sugeruje to, że niektóre z porów są całkowicie wypełnione wodą.

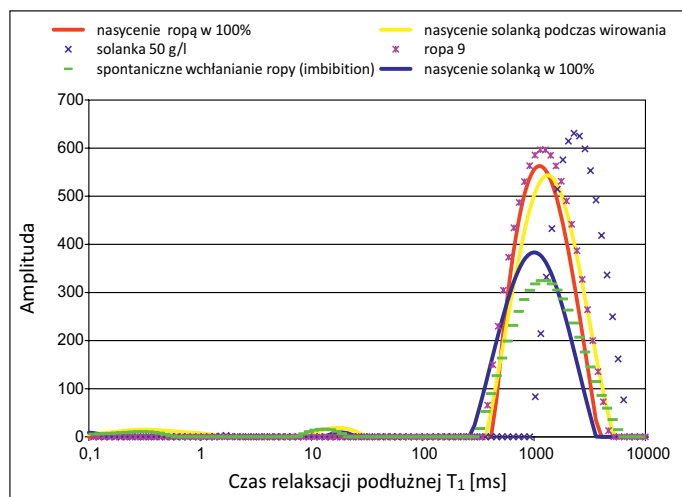
Wniosek: Piaskowiec B charakteryzuje się zwilżalnością mieszaną z przewagą obszarów zwilżonych wodą.

Omawiane przykłady piaskowca czerwonego (piaskowiec B) wirowanego w obecności dwóch różnych rop zasługują na szczególną uwagę. Potwierdzają one możliwość zmiany zwilżalności skały spowodowanej oddziaływaniem związków powierzchniowo czynnych zawartych w cięższych frakcjach ropy (żywicze, asfaltyny). Związki takie wchodzi w skład ropy 5. Porównując rozkłady  $T_1$  z rysunków 10 i 12, nietrudno zauważyć, że kontakt ropy 5 ze ściankami porów jest dużo lepszy niż ropy 9 (różnica czasów  $T_1$  dla ropy 5 i skały wirowanej w obecności ropy 5 wynosi 201 ms, natomiast różnica czasów  $T_1$  dla ropy 9 i skały wirowanej w obecności ropy 9 wynosi 115 ms).



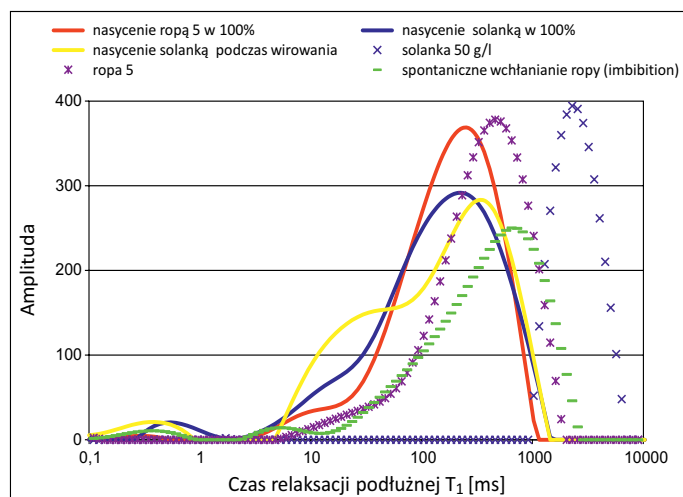
**Rysunek 13.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii A (wirowanie w obecności solanki 50 g/l, skała nasycona w 100% ropą 5)

**Figure 13.** Distributions of  $T_1$  longitudinal relaxation times for A-series sandstone (centrifugation in the presence of 50 g/l brine, rock saturated with 100% oil 5)



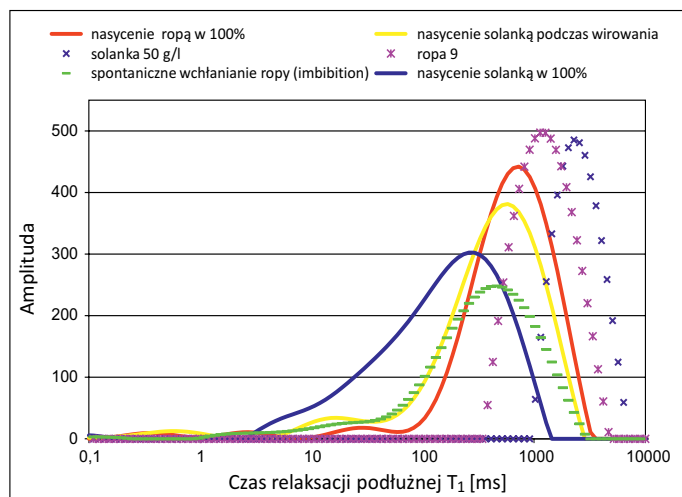
**Rysunek 15.** Rozkłady czasu relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii A (wirowanie w obecności solanki, skała nasycona w 100% ropą 9)

**Figure 15.** Longitudinal  $T_1$  relaxation time distributions for A-series sandstone (centrifugation in the presence of brine, rock saturated with 100% oil 9)



**Rysunek 14.** Rozkłady czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii B (wirowanie w obecności solanki 50 g/l, skała nasycona w 100% ropą 5)

**Figure 14.** Distributions of  $T_1$  longitudinal relaxation times for B-series sandstone (centrifugation in the presence of 50 g/l brine, rock saturated with 100% oil 5)



**Rysunek 16.** Rozkłady czasu relaksacji podłużnej  $T_1$  dla piaskowca z serii B (wirowanie w obecności solanki, skała nasycona w 100% ropą 9)

**Figure 16.** Longitudinal  $T_1$  relaxation time distributions for B-series sandstone (centrifugation in the presence of brine, rock saturated with 100% oil 9)

Na rysunkach 13–16 przedstawiono rozkłady  $T_1$  dla skał serii A i B, które zostały nasycone w próżni ropą 5 i 9 w 100%, po czym przez kilka dni były przechowywane w temperaturze 65°C. W następnym etapie skały odwirowano w obecności solanki. Otrzymane rozkłady  $T_1$  porównano z rozkładami dla skał w 100% nasyconych solanką.

Skały zwilżone ropą przy pełnym nasyceniu wodą mają dłuższe czasy  $T_1$  w porównaniu ze skałami zwilżonymi wodą (na rysunkach 13–16 krzywa żółta jest przesunięta w prawo względem krzywej granatowej). Taki rezultat jest zgodny

z wynikami badań, jakie uzyskali inni autorzy (np. Howard, 1994; Hirasaki et al., 2000).

### Wnioski

Badania przeprowadzone na próbkach jednorodnych piaskowców wykazały, że dystrybucja czasów relaksacji podłużnej  $T_1$  dobrze obrazuje rozkłady wody i ropy w skałach i może być wykorzystana do jakościowego opisu rodzaju zwilżalności.



Ciecze, które są w kontakcie molekularnym z powierzchniami mineralnymi, mają czas relaksacji mniejszy niż czas relaksacji płynu objętościowego z powodu zjawisk relaksacji powierzchniowej.

W przypadku zwilżalności mieszanej, gdy ropa wchodzi w kontakt z częścią powierzchni skały, dochodzi najczęściej do skrócenia mierzonego czasu relaksacji badanego ośrodka w porównaniu z czasem relaksacji objętościowej w ropie. Jednocześnie wyznaczona wartość  $T_1$  może być większa niż w skale nasyconej w 100% wodą, zwłaszcza dla rop o małej lepkości.

Badania laboratoryjne zwilżalności skał powinny być prowadzone na rdzeniach zachowanych w stanie naturalnym lub przywróconym do naturalnego, ponieważ parametr ten zależy zarówno od mineralogii skały, jak i od rodzaju płynu wypełniającego pory.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wykorzystanie spektrometru NMR do specjalistycznych badań skał*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0074/SW/2022, nr archiwalny: DK-4100-0062/2022.

#### Literatura

- Anderson W.G., 1986. Wettability Literature Survey – Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. *Journal of Petroleum Engineers*, 38(11): 1125–1144. DOI: 10.2118/13932-PA.
- Borgia G.C., Fantazzini P., Fanti G., Mesini E., 1992. Magnetic resonance relaxation study of preferential wettability effects on displacement efficiency in chalk samples. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 8(2): 153–159. DOI: 10.1016/0920-4105(92)90052-3.
- Coates G.R., Xiao L.Z., Prammer M.G., 1999. NMR Logging: Principles and Applications, 234. *Halliburton Energy Services, Houston*.
- Freedman R., Heaton N., Flaum M., Hirasaki G.J., Flaum C., Hürliemann M., 2003. Wettability, Saturation, and Viscosity From NMR Measurements. *SPE Journal*, 8(4): 317–327. DOI: 10.2118/87340-PA.
- Hirasaki G.J., Huang C.-H., Zhang G.Q., 2000. Interpretation of wettability in sandstones with NMR analysis. *Petrophysics*, 41(3). SPWLA-2000-v41n3a1.
- Howard J.J., 1994. Wettability and fluid saturations determined from NMR T1 distributions. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2): 197–200. DOI: 10.1016/0730-725x(94)91514-8.
- Kajdas C., 1979. Chemia i fizykochemia ropy naftowej. *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa*.
- Kantzas A., Bryan J., Taheri S. Fundamentals of Fluid Flow in Porous Media. <<https://perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/>> (dostęp: 14.10.2022).
- Kenyon B., Kleinberg R., Straley C., Gubelin G., Morriss C., 1995. Nuclear magnetic Resonance Imaging Technology for the 21<sup>st</sup> Century. *Oilfield Review*, 7(3): 19–33.
- Valori A., Nicot B., 2018. A Review of 60 years of NMR Wettability. *International Symposium of the Society of Core Analysts, Trondheim, Norway, 27–30 August 2018*.



Mgr inż. Jolanta KLAJA  
Starszy specjalista badawczo-techniczny  
w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [jolanta.klaja@inig.pl](mailto:jolanta.klaja@inig.pl)



Dr hab. inż. Piotr KULINOWSKI, prof. UP  
Kierownik Katedry Mechatroniki i Materiałów  
Biomedycznych, Instytut Nauk Technicznych  
Uniwersytet Pedagogiczny im. Komisji Edukacji  
Narodowej  
ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków  
E-mail: [pkulino@up.krakow.pl](mailto:pkulino@up.krakow.pl)