

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E DEI
MATERIALI*

TESI DI LAUREA

in

Ingegneria dei Giacimenti di Idrocarburi M

**Caratterizzazione di Campioni Stratificati Sabbia/Argilla
mediante Tecniche a Risonanza Magnetica Nucleare**

Candidato:

ETTORE SALUCI

Relatore:

Chiar.mo Prof. EZIO MESINI

Correlatori:

Prof. VILLIAM BORTOLOTTI

Ing. LUCA XERRI

Sessione I

Indice

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO 1. NMR: PRINCIPI FISICI E VALUTAZIONE DELLE GEORISORSE.....	6
1.1 LOG E GEORISORSE	6
1.2 LOG A RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE	8
1.3 RICHIAMI SULLA RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE	10
1.3.1 <i>Principi alla base della polarizzazione</i>	11
1.4 PRINCIPI DI MISURA NMR	19
1.4.1 <i>Tempo di rilassamento longitudinale</i>	21
1.4.2 <i>Impulso di rotazione e decadimento indotto</i>	24
1.4.3 <i>Tempo di rilassamento trasversale</i>	27
1.4.4 <i>Pulse-echo</i>	30
1.4.5 <i>Processi di rilassamento e diffusione</i>	34
1.4.6 <i>Procedura e definizione dei tempi di misura</i>	37
CAPITOLO 2. MECCANISMI DI RILASSAMENTO NEI MEZZI POROSI.	39
2.1 RILASSAMENTO NMR DEI FLUIDI NON CONFINATI	39
2.2 ANALISI DEGLI EFFETTI DI SUPERFICIE.....	45
2.2.1 <i>Rilassamento dei fluidi bulk</i>	48
2.2.2 <i>Interazione superficiale</i>	49
2.2.3 <i>Rilassamento per diffusione molecolare in presenza di un gradiente di campo magnetico</i>	54
CAPITOLO 3. APPLICAZIONI NMR IN PETROFISICA	59
3.1 DETERMINAZIONE DELLA POROSITÀ	60
3.2 POROSITÀ NMR IN ROCCE CARBONATICHE	72
3.3 STIMA DELLA PERMEABILITÀ.....	74
3.4 CARATTERIZZAZIONE DEI FLUIDI IN GIACIMENTO	77
3.4.1 <i>Determinazione del gas</i>	77
3.4.2 <i>Nuove tecniche di determinazione dei fluidi mediante tecniche NMR</i>	79

CAPITOLO 4. STRUMENTI DI MISURA IN SITU: NMR LOGGING TOOL	89
4.1 NMR LOGGING TOOL	89
4.1.1 <i>Magnetic Resonance Imager Log - MRIL</i>	93
4.1.2 <i>CMR tool</i>	94
4.1.3 <i>Nuova generazione di log NMR</i>	96
CAPITOLO 5. ACQUISIZIONI E INTERPRETAZIONE DI MISURE NMR SU CAMPIONI STRATIFICATI SABBIA-ARGILLA.....	100
5.1 MATERIALI E METODI	101
5.1.1 <i>Caratteristiche dei campioni</i>	102
5.1.2 <i>Apparati di misura</i>	110
5.1.3 <i>Software di inversione UPEN</i>	115
5.2 RISULTATI E INTERPRETAZIONI.....	118
5.2.1 <i>Sabbie a diversa granulometria</i>	119
5.2.2 <i>Campioni stratificati - Laboratorio LAGIRN</i>	123
5.2.3 <i>Campione stratificato - Laboratorio Schlumberger</i>	137
5.2.4 <i>Confronto tra i due metodi di misura</i>	139
CONCLUSIONI.....	146
BIBLIOGRAFIA	151

Introduzione

La crescente richiesta di energia ha determinato in quest'ultimi anni un continuo e costante sviluppo delle metodologie e tecniche di coltivazione dei giacimenti di idrocarburi. Infatti, nonostante i continui sforzi per la ricerca di energie alternative e rinnovabili, gli idrocarburi continuano ad essere la fonte principale di approvvigionamento, e ragionevolmente si può presumere che lo rimarranno per numerosi decenni. Pertanto risulta necessario rendere accessibili tali georisorse nel rispetto dell'ambiente, ricorrendo ad appropriati modelli di sviluppo sostenibile.

La conoscenza delle caratteristiche di un qualsiasi giacimento sono perciò di fondamentale importanza per comprendere e stabilire le potenzialità tecniche ed economiche di sfruttamento. Risulta pertanto necessario riuscire ad ottenere il maggior numero di informazioni possibili per poter caratterizzare in maniera più esaustiva le formazioni rocciose contenenti gli idrocarburi. La valutazione delle georisorse è dunque una scienza interdisciplinare essenziale dell'ingegneria degli idrocarburi, i cui risultati influenzano le tecniche di coltivazione dei fluidi di strato e perciò la redditività di un qualsiasi reservoir. Tale valutazione si esplica attraverso la raccolta e l'analisi di dati applicativi fondamentali in sede di perforazione e produzione attraverso una serie di metodologie di indagine diversificate. In questo contesto trovano applicazione le misure geofisiche in pozzo (log), necessarie appunto per la ricerca e lo sviluppo dei giacimenti di idrocarburi. Da questo tipo di misurazioni è possibile ricavare dati riguardanti le caratteristiche geologiche e petrofisiche delle formazioni analizzate, potendo inoltre confrontarle con campioni di formazione prelevate nel sito di interesse.

Basandosi su questi presupposti, il presente lavoro analizza gli aspetti relativi alle misure derivanti dai log a risonanza magnetica nucleare (*Nuclear Magnetic Resonance Log – NMR Log*), i quali, nel corso dell'ultimo decennio, hanno avuto un grande sviluppo ed un campo di applicazioni diversificato ed in continua crescita. I log NMR sfruttano il fenomeno della risonanza magnetica

nucleare, scoperto nel 1946 dai fisici Felix Bloch ed Edward Purcell, ed in particolare l'evoluzione temporale delle componenti della magnetizzazione da cui è possibile ricavare i tempi di rilassamento dei nuclei dotati di momento magnetico contenuti nei fluidi di strato. Lo studio dei tempi di rilassamento permette di caratterizzare, attraverso le sue proprietà petrofisiche, qualunque mezzo poroso saturo di fluidi contenenti atomi di idrogeno. Sono infatti state proposte metodologie per la determinazione di porosità, permeabilità e bagnabilità, ed ottenere informazioni sulla curva di pressione capillare. Inoltre è possibile anche identificare la tipologia dei diversi fluidi presenti in giacimento e fornire informazioni utili sulla qualità della roccia. Infine, le tecniche NMR sono un importante strumento di supporto per la definizione dei trattamenti di fratturazione idraulica per la stimolazione del giacimento.

A fronte di tali applicazioni, i log NMR risultano un potente strumento di indagine per la comprensione delle capacità produttive di un determinato pozzo petrolifero, fornendo, assieme ad altri tipi di misure informazioni essenziali e specifiche sulle caratteristiche della formazione analizzata.

Questo lavoro ha l'obiettivo di valutare i risultati ottenuti su campioni stratificati sabbia/argilla attraverso l'applicazione della risonanza magnetica nucleare e di confrontare la risposta ottenuta tramite uno strumento di misura di laboratorio con quella di una sonda geofisica normalmente utilizzata per le analisi in pozzo. Tale lavoro si è reso necessario per comprendere le cause per cui la sonda CMR-Tool realizzata da Schlumberger non sia in grado di mettere in evidenza la stratificazione sabbia/argilla che caratterizza il bacino sedimentario dell'Adriatico in cui è presente un importante bacino di coltivazione di gas naturale.

La tipica risposta NMR su una formazione stratificata sabbia/argilla è costituita da una distribuzione bimodale dei tempi di rilassamento che la sonda suddetta, nel caso specifico, non è in grado di produrre.

Pertanto, per conoscere le cause per cui tale bimodalità della distribuzione non si presenti, è stato necessario confrontare i risultati derivanti dalla sonda CMR-Tool e quelli ottenuti con un rilassometro a basso campo (0,2T) presente nei laboratori LAGIRN della Facoltà di Ingegneria di Bologna. Le misure sono state eseguite su diversi campioni, stratificati e non, realizzati ad hoc con conformazioni diverse per i due strumenti. Si sono inoltre eseguite misure su

sabbie a diversa granulometria, per valutare l'andamento dei tempi di rilassamento in funzione della dimensione dei grani.

A tal fine, il lavoro di tesi si struttura in cinque capitoli principali. Nei primi due capitoli si sono discusse in breve le metodologie e le tecniche di valutazione delle georisorse fluide e si sono introdotti i principi fisici della risonanza magnetica nucleare ed i meccanismi che regolano tale fenomeno nei mezzi porosi. Nel terzo e quarto capitolo sono descritte le applicazioni petrofisiche, le tecniche e le metodologie di indagine comunemente usate allo scopo di ricavare alcune grandezze fisiche di interesse e gli strumenti adoperati per ottenere le misure geofisiche in pozzo. Nell'ultimo capitolo sono invece esposti, in maniera completa e schematica, le prove sperimentali eseguite sia presso il laboratorio LAGIRN dell'Università di Bologna e presso quello Schlumberger di Pescara.

Nella sua impostazione, il lavoro è stato sviluppato per essere studiato e compreso in maniera chiara, cercando di rendere la lettura la più semplice possibile, in relazione con la complessità caratteristica del fenomeno NMR. I risultati ottenuti hanno una valenza importante e di estrema attualità nell'ambito della valutazione delle georisorse fluide ed arricchiscono ancor di più le conoscenze riguardanti le applicazioni delle tecniche a risonanza magnetica nucleare sui mezzi porosi.

Capitolo 1. NMR: principi fisici e valutazione delle georisorse.

In questo capitolo, è presentata un'analisi dei principi e delle metodologie che riguardano la misura, mediante tecniche di risonanza magnetica nucleare (*Nuclear Magnetic Resonance – NMR*), delle grandezze fondamentali che caratterizzano un giacimento di idrocarburi. Si esaminano in particolare, i principi fisici della risonanza magnetica, le sue applicazioni sui mezzi porosi che caratterizzano le formazioni rocciose, e le apparecchiature NMR utilizzate in campo petrolifero. Prima però, è necessario dare un quadro generale delle modalità di misura in situ delle grandezze fondamentali per la valutazione delle georisorse. In particolare si definiscono i carotaggi geofisici, o log, ormai di importanza primaria per la conoscenza e la valutazione delle potenzialità produttive di un qualsiasi bacino petrolifero.

1.1 Log e georisorse

Il termine “log” deriva dal gergo marinaro inglese *to log*, che significa “registrare sul giornale di bordo”; esso è ormai divenuto terminologia comune nell'industria petrolifera, ed indica generalmente una serie di registrazioni geofisiche in pozzo (*well logging*) eseguite allo scopo di valutare proprietà relative al sottosuolo. Le registrazioni, riportate in funzione della profondità, sono effettuate con opportuni sistemi, detti anche sonde, calati in pozzo tramite un cavo che funge da linea di trasmissione dei dati in superficie. A causa della modalità di esecuzione via cavo (*wireline*), le registrazioni vengono comunemente denominate *wireline logs* (carotaggi geofisici tramite cavo). La maggior parte dei log viene eseguita al termine di ogni fase di perforazione del pozzo, prima della discesa della colonna di rivestimento (*casing*): occorre però notare che attualmente si vanno sempre più

diffondendo sistemi di misura eseguiti in tempo reale durante la perforazione (*Logging While Drilling – LWD*).

Le proprietà registrate sono relative allo studio ed all'identificazione geologica, geometrica e petrofisica delle formazioni attraversate dalla perforazione. La petrofisica si interessa dello studio delle proprietà delle rocce, considerate come mezzi porosi, e dello studio delle correlazioni esistenti tra queste proprietà ed alcune grandezze fisiche. L'applicazione pratica delle tecniche relative ai carotaggi geofisici rientra nell'area di interesse della valutazione delle georisorse; in questo caso particolare, si parla più propriamente di valutazione delle formazioni (*formation evaluation*), volta a stabilire le potenzialità economiche di sfruttamento dei fluidi di strato contenuti nei pori delle formazioni rocciose (idrocarburi liquidi o gassosi, acqua o vapore). La valutazione delle formazioni è una branca dell'ingegneria degli idrocarburi che si esplica attraverso la raccolta e l'analisi di dati applicativi fondamentali in sede di perforazione e di produzione dei giacimenti. Le tecniche utilizzate per la valutazione delle formazioni comprendono tuttavia, oltre ai carotaggi geofisici, anche l'interpretazione e la ricostruzione di indagini sismiche e geologiche, l'analisi di campioni di formazione (carote), la caratterizzazione termodinamica dei fluidi di strato, lo studio delle pressioni in giacimento ed infine l'interpretazione delle prove di produzione.

In generale, i log trovano applicazione ottimale in vari campi di studio, tra cui si ricordano l'identificazione di formazioni diverse tra pozzi di un medesimo campo o fra campi di uno stesso bacino, l'identificazione degli intervalli mineralizzati ad idrocarburi, la determinazione dello spessore netto di intervallo produttivo (*pay zone*), ed infine la determinazione quantitativa di alcune proprietà petrofisiche degli intervalli mineralizzati.

Comunemente, facendo riferimento ai principi fisici su cui è basata la tecnica di misura, si possono individuare tre grandi famiglie di log:

- 1) Log elettrici, che comprendono misure del potenziale spontaneo e misure di resistività elettrica delle formazioni
- 2) Log radioattivi, che riguardano sia la misura della radioattività emessa spontaneamente dalle formazioni, sia della radioattività indotta da un'emissione artificiale di neutroni.

- 3) Log sonici, relativi a misure di velocità e attenuazione di onde acustiche

Nuovi e promettenti campi di sviluppo dei log sono quelli basati sulle tecniche della risonanza magnetica nucleare e sulle tecniche di elaborazione dell'immagine (imaging).

1.2 Log a risonanza magnetica nucleare

Da quasi 80 anni, l'industria petrolifera ha largamente utilizzato gli strumenti geofisici per rivelare le caratteristiche del sottosuolo. L'avanzamento tecnologico degli strumenti di misura utilizzati ha permesso la comprensione senza precedenti dei giacimenti di idrocarburi, ma alcuni problemi persistono: un log continuo di permeabilità, ad esempio, resta elusivo, le pay zone sono bypassate e l'olio, non rilevato, viene lasciato in situ. I log a risonanza magnetica nucleare sono in grado di superare alcune delle problematiche riguardanti i classici carotaggi geofisici, misurando in maniera non invasiva, la risposta, di un dato sistema, ad un determinato campo magnetico.

La misura delle proprietà quantiche della materia (spin e momento magnetico), iniziata già prima della seconda guerra mondiale, ha finalmente avuto successo nel 1946, quando i fisici Felix Bloch ed Edward Purcell scoprirono indipendentemente tale fenomeno fisico, per il quale ricevettero il premio Nobel per la fisica nel 1952. Sebbene, inizialmente, venne utilizzata primariamente nell'analisi della chimica molecolare e della struttura dei materiali, fin da subito furono capite le potenzialità, che tale tipo di indagine, potesse avere nel campo della prospezione geofisica. Infatti, già nel 1960 Brown e Gamsom, della Chevron fecero la prima registrazione sperimentale di "*NMR logging*" e nel 1978 la Schlumberger introdusse il primo strumento standard di logging chiamato *NML* (*Nuclear Magnetic Logging*).

Fin dalla sua scoperta, il fenomeno della risonanza ha conosciuto un grande sviluppo, ed attualmente si dispone di saldi basi teoriche e di un corpo di applicazioni diversificato ed in continua crescita. Da almeno un decennio anche il grande pubblico comincia ad essere interessato a tali applicazioni, in virtù delle

possibilità offerte dalla tomografia a risonanza magnetica (MRI), in grado di fornire immagini dell'interno del corpo umano in maniera non invasiva.

La risonanza magnetica nucleare costituisce perciò una tecnica ad ampio spettro di applicazione. Infatti, essa non si limita al riconoscimento di un particolare nuclide, ma consente di affrontare anche lo studio delle strutture molecolari, "risolvendo" il segnale di nuclidi della stessa specie, appartenenti a gruppi chimici diversi (ad esempio è tipica la possibilità di risoluzione del segnale dei nuclei di idrogeno appartenenti ai gruppi CH_3 , CH_2 , OH), in base allo spostamento relativo della frequenza di risonanza. Inoltre informazioni di tipo dinamico possono essere tratte dallo studio dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 , che definiremo in seguito, e che si rivelano particolarmente utili nell'esame delle proprietà petrofisiche. Sono state infatti proposte metodologie per la determinazione di porosità, saturazione, permeabilità, e, seppur in maniera più problematica, della bagnabilità e sulla curva di pressione capillare. Inoltre, è possibile anche identificare la tipologia dei diversi fluidi presenti nella formazione rocciosa, fornire informazioni utili sulla qualità della roccia ed essere un'importante strumento di supporto per la definizione dei trattamenti di fratturazione idraulica per la stimolazione del giacimento. In fine, risulta un potente strumento per la comprensione delle potenzialità produttive di un determinato pozzo petrolifero, fornendo insieme ad altri tipi di log informazioni essenziali e specifiche sulle caratteristiche della roccia serbatoio.

Naturalmente la parametrizzazione della risposta NMR implica l'assunzione di modelli fisico-matematici per la descrizione dei fenomeni che si verificano all'interno dei pori. In sintesi, come vedremo, si può osservare che, pure nella loro diversità, pressoché tutti i tentativi di interpretazione poggiano sull'ipotesi della dipendenza dei tempi di rilassamento da alcuni fattori variamente combinati tra loro:

- dimensioni dei pori e loro distribuzione;
- variazione delle proprietà di rilassamento dell'acqua nello strato a contatto con la matrice solida;
- densità ed intensità di centri di rilassamento eventualmente presenti sulle superfici del mezzo poroso;
- tipi di regimi di diffusione delle molecole che si possono instaurare all'interno di ciascun poro e tra i pori.

1.3 Richiami sulla risonanza magnetica nucleare

I nuclei di numerose specie atomiche naturali sono caratterizzati da un valore discreto del momento magnetico nucleare: essi possono interagire con campi magnetici esterni e produrre segnali misurabili; in questo caso, essi tendono ad allineare i loro momenti magnetici parallelamente al campo, disponendosi nello stato energetico più basso (condizione di polarizzazione). Se un campione contenente nuclei dotati di un momento magnetico è sottoposto ad un campo magnetico esterno, si può notare che all'aumentare dell'intensità del campo aumenta il numero di nuclei polarizzati, e quindi la magnetizzazione indotta del campione. La magnetizzazione indotta può essere modificata da ulteriori campi elettromagnetici esterni, pulsati a determinate frequenze.

La risonanza magnetica nucleare si basa proprio sulla risposta che nuclei atomici dotati di momento magnetico nucleare hanno in presenza di un campo magnetico esterno. Pertanto, tale tipo di misura può essere effettuata solo su quei nuclidi che hanno un numero dispari di protoni o neutroni o di entrambi, come i nuclidi di idrogeno (^1H), carbonio (^{13}C), e sodio (^{23}Na). Per la maggior parte dei nuclidi presenti sulla terra, il segnale derivante dall'interazione con un campo magnetico esterno è troppo debole per essere rilevato, a causa del basso rapporto segnale-rumore. Tuttavia, l'idrogeno, costituito da un solo protone e nessun neutrone, è un elemento caratterizzato da un momento magnetico abbastanza grande, ed è pressoché presente con la stessa abbondanza relativa nell'acqua e nelle molecole degli idrocarburi liquidi. Sottoponendo ad opportuni campi magnetici un campione di mezzo poroso saturo di fluidi idrogenati, è possibile, perciò, registrare un segnale sufficientemente "pulito" che, tramite opportune tecniche di elaborazione, è in grado di fornire informazioni sul tempo di rilassamento dei nuclei di idrogeno. Il rilassamento è causato dall'interazione degli atomi di idrogeno presenti nel fluido con la materia circostante (altri atomi d'idrogeno e materiale paramagnetico), ed ha un tipico andamento esponenziale. Nel caso di un mezzo poroso saturo di fluidi idrogenati, se l'atomo di idrogeno è circondato da un numero elevato di altri atomi della stessa specie (cioè si trova in un poro di dimensioni relativamente grandi), il tempo di rilassamento può essere dell'ordine di qualche centinaio di millisecondi. Se invece le dimensioni del poro sono minori (e quindi l'atomo è maggiormente confinato dalle pareti del poro), il

tempo di rilassamento può ridursi di uno o due ordini di grandezza. Da questa osservazione si può dunque dedurre che questa tecnica può anche fornire informazioni circa la distribuzione delle dimensioni dei pori, le quali a loro volta possono essere messe in relazione con la permeabilità del mezzo. Questo tipo di informazione costituisce una caratteristica peculiare della tecnica qui considerata.

Per chiarire ulteriormente i principi fisici alla base dei log NMR è opportuno illustrare brevemente il comportamento di uno spin nucleare immerso in un campo magnetico e i metodi di misura dei tempi di rilassamento.

1.3.1 Principi alla base della polarizzazione

Si è detto che il fenomeno della risonanza magnetica, si realizza quando nuclei dotati di momento magnetico posti in un campo magnetico sono soggetti ad irraggiamento con onde elettromagnetiche di frequenza opportuna.

L'origine di tale proprietà del nucleo deriva dall'essere o no dotato di spin (momento angolare intrinseco):

$$\vec{J} = n\vec{I} \quad (1.1)$$

dove n definisce il numero di nuclidi per unità di volume mentre, \vec{I} è il momento di spin in unità di costante di Planck ridotta, \hbar ($\hbar = h/2\pi$).

Al momento angolare corrisponde il momento magnetico. Prima di considerare il caso dei nuclei atomici, iniziamo la trattazione analizzando la relazione esistente tra il momento angolare intrinseco \vec{J} , ed il momento magnetico $\vec{\mu}$, per il caso di un elettrone di carica q_e , in rotazione ad una certa distanza r dal centro della sua orbita, come raffigurato in figura 1.1.

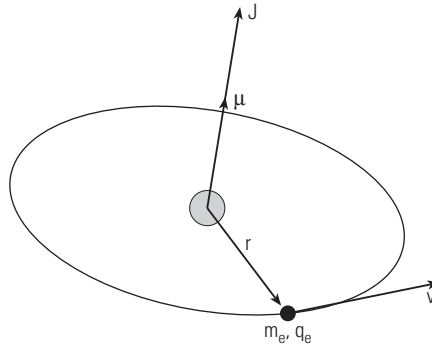


Fig. 1.1 Momento angolare e momento magnetico di una particella carica in un'orbita circolare. (Feynman, R.P., 1965)

In questo percorso circolare, la sua velocità istantanea è v , e il momento angolare di tale sistema è perpendicolare al piano orbitale. La sua intensità è data da:

$$J = m_e v r \quad (1.2)$$

dove m_e è la massa dell'elettrone.

Per calcolare il momento magnetico di questo semplice sistema, si ricorre al calcolo dell'intensità di corrente circolante per via del moto circolare dell'elettrone attorno all'orbita di raggio r . Tale corrente, rappresentata dalla carica circolante, è definita semplicemente dalla quantità di carica per unità di tempo che scorre in qualsiasi punto:

$$I = q_e \frac{v}{2\pi r} \quad (1.3)$$

Visto che, l'area del cerchio definito dall'orbita dell'elettrone è πr^2 , l'intensità del momento magnetico è:

$$\bar{\mu} = \pi r^2 I = \frac{q_e v r}{2} \quad (1.4)$$

diretto nella stessa direzione del momento angolare. Perciò possiamo scrivere:

$$\bar{\mu} = -\frac{q_e}{2m_e} \bar{J} \quad (1.5)$$

dove q_e , è la carica dell'elettrone (supposta negativa). Quando l'elettrone è descritto attraverso la meccanica quantistica, la relazione diventa:

$$\mu = -g \left(\frac{q_e}{2m_e} \right) J \quad (1.6)$$

dove g , è un fattore caratteristico dell'atomo.

Tuttavia, per il protone il fattore g non è 2 ma ha un valore 2,79 volte maggiore. Spesso la costante $g \left(\frac{q_e}{2m_e} \right)$ è sostituita dal simbolo γ definito rapporto giromagnetico, il cui valore è caratteristico per ogni nuclide: la possibilità di individuare una ben precisa specie nucleare deriva proprio dalla specificità di tale costante. L'espressione 1.6 prende dunque la forma seguente:

$$\bar{\mu} = \gamma \cdot \bar{J} \quad (1.7)$$

Alcuni valori del rapporto giromagnetico per i principali isotopi di interesse nello studio delle rocce serbatoio sono i seguenti: ^1H , $\gamma = 2\pi 42570$; ^{13}C , $\gamma = 2\pi 10710$; ^{17}O , $\gamma = 2\pi 5770$; ^{23}Na , $\gamma = 2\pi 11280$; ^{25}Mg , $\gamma = 2\pi 2610$; ^{27}Al , $\gamma = 2\pi 11100$ [kHz T⁻¹], (Macini, P, e Mesini, E. 1998).

La conseguenza di avere un momento magnetico coassiale al momento di spin è tale da provocare la precessione delle particelle atomiche quando queste sono soggette ad un campo magnetico applicato. Un campo magnetico di intensità \bar{B} eserciterà una coppia, $\bar{\tau}$ sul momento magnetico $\bar{\mu}$ data da:

$$\bar{\tau} = \bar{\mu} \times \bar{B} \quad (1.8)$$

dove \times rappresenta l'operatore di prodotto vettore.

Tuttavia, la coppia sarà contrastata dalla presenza del momento angolare, e quindi il vettore momento angolare sarà soggetto ad un moto di precessione attorno alla direzione del vettore del campo magnetico, \bar{B} , tale che il tasso di variazione del momento angolare sarà uguale alla coppia applicata. La posizione di tale vettore è mostrata in due istanti di tempo successivi in figura 1.2, in modo tale da illustrare le variabili necessarie a definire la velocità angolare di precessione ω_L .

In un certo istante Δt , è mostrato che l'angolo di precessione è pari a $\omega_L \Delta t$.
 Dalla geometria possiamo ricavare la variazione del momento angolare \bar{J} , data da:

$$\Delta \bar{J} = (J \sin \Theta)(\omega_L \Delta t) \quad (1.9)$$

Il tasso di variazione del momento angolare sarà quindi:

$$\frac{dJ}{dt} = \omega_L J \sin \Theta \quad (1.10)$$

che deve essere uguale alla coppia $\bar{\tau}$, ($\mu B \sin \Theta$), tale che:

$$\omega_L = \frac{\mu}{J} B \quad (1.11)$$

Visto che il rapporto tra μ e J definisce il rapporto giromagnetico γ , la precessione angolare (o di Larmor) è data da:

$$\omega_L = \gamma B \quad (1.12)$$

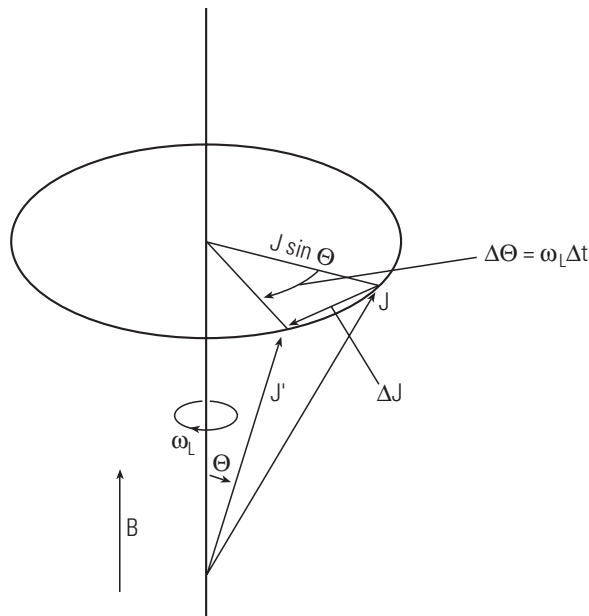


Fig. 1.2, Precessione del momento angolare di un oggetto con un momento magnetico soggetto ad una coppia da un campo magnetico esterno di intensità B . (Feynman, R.P., 1965).

In generale per qualsiasi nucleo possiamo definire la frequenza di Larmor o di risonanza data da :

$$f_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{\gamma B}{2\pi} = 0.76gB \left[\frac{\text{MHz}}{\text{Tesla}} \right] \quad (1.13)$$

Pertanto, qualsiasi nucleo che possiede un momento di spin posto in un campo magnetico sarà soggetto a muoversi con moto di precessione attorno all'asse del campo magnetico con una frequenza ben definita, appunto, dalla frequenza di Larmor.

L'analogia meccanica è quella di una trottola o di un giroscopio che ruota con l'asse non parallelo al campo gravitazionale, generando un moto di precessione attorno all'asse del campo (fig. 1.3).

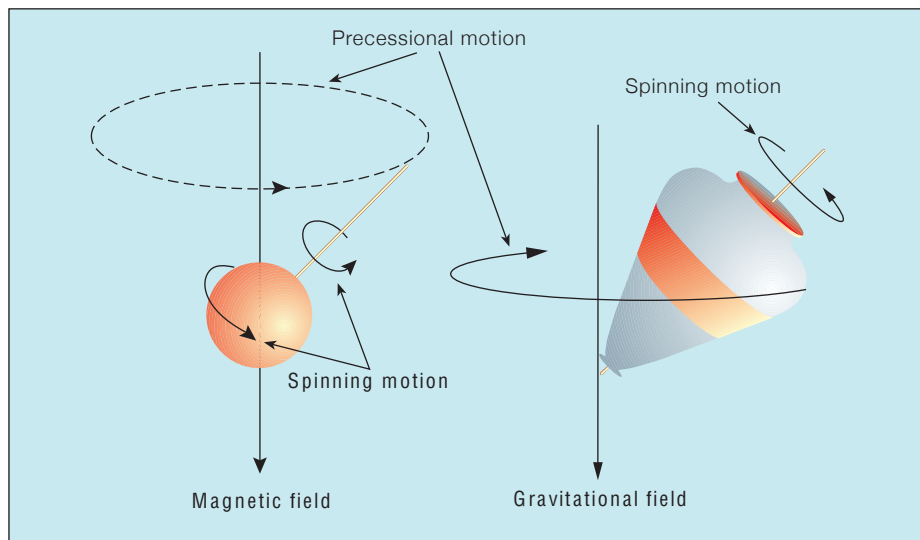


Fig. 1.3, Moto di precessione di un nucleo di idrogeno (a sinistra); esso si comporta come una trottola nel campo gravitazionale (destra), ruotando con moto di precessione attorno all'asse del campo di forza. (Kenyon, B. 1995)

Consideriamo adesso un campione contenente N nuclei di ^1H per unità di volume, posto in un campo magnetico uniforme e stazionario B_0 . Definiamo inoltre, la magnetizzazione nucleare per unità di volume \bar{M} , dovuta ai nuclei della specie considerata presenti nell'unità di volume del campione. Pertanto, se ciascuna particella ha un momento magnetico medio pari a $\bar{\mu}_m$, la magnetizzazione sarà data da:

$$\bar{M} = N\bar{\mu}_m \quad (1.14)$$

La magnetizzazione netta sarà perciò proporzionale (la costante di proporzionalità è data dalla suscettibilità magnetica) alla somma vettoriale dei momenti magnetici che si allineeranno in risposta al campo applicato.

La natura quantistica dello spin impone che il momento angolare intrinseco \vec{I} , di modulo $\sqrt{I(I+1)}$, con I intero o semintero, possa assumere, in un campo stazionario di induzione magnetica \vec{B}_0 , solo le orientazioni per le quali la componente I_z , lungo la direzione di \vec{B}_0 (direzione z) assume i valori $+I, I-1, \dots, -I$, il che corrisponde al fatto che l'energia di interazione tra il campo \vec{B}_0 ed il momento angolare di spin è quantizzata:

$$E = -\gamma \hbar I_z B_0 \quad (1.15)$$

Consideriamo ad esempio il caso semplice di ^1H , a spin $1/2$. Per una tale particella sono permesse solo due orientazioni, corrispondenti ad $I_z = \pm 1/2$, cioè rispettivamente parallela ed antiparallela a \vec{B}_0 . Sono allora possibili solo due livelli energetici, corrispondenti alle energie:

$$E_{\pm} = (\pm 1/2)(-\gamma \hbar B_0) = \mp 1/2 \gamma \hbar = \mp \mu B_0 \quad (1.16)$$

I nuclei con spin paralleli al campo possiedono energia (potenziale) inferiore a quelli con spin antiparalleli. In generale il sistema risuona se si fornisce ai nuclei l'energia ΔE necessaria e sufficiente per provocare transizioni tra i livelli energetici (figura 1.4).

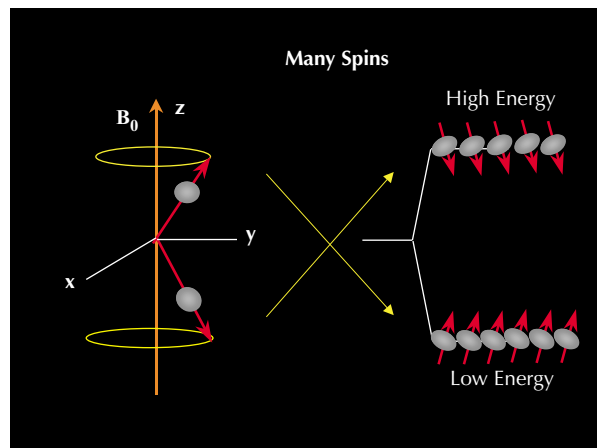


Fig. 1.4, Livelli energetici dello spin di ^1H in un campo di induzione magnetica \vec{B}_0 . L'allineamento degli assi di precessione dei nuclei, rispetto alla direzione del campo esterno, determina lo stato energetico dei nuclei. (Coates, G.R., 1999)

Ciò può ottenersi inviando onde elettromagnetiche di frequenza f_L , pari cioè alla frequenza di risonanza, tale che:

$$\Delta E = hf_L = \gamma \hbar B_0 \quad (1.17)$$

da cui, poiché $2\pi f_L = \omega_L$

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (1.18)$$

che costituisce proprio la condizione di risonanza. Essa vincola il valore a cui risuona un nucleo di dato rapporto giromagnetico γ , fissato il campo B_0 , o viceversa impone il valore del campo, fissata la frequenza della radiazione incidente. Ad esempio nel caso del nucleo ^1H ($\gamma/2\pi = 4257 \cdot 10^4 \text{ Hz/Tesla}$) si ha che $f_L = 4257 \cdot 10^4 \cdot B_0 \text{ Hz}$. Per $f_L = 20 \text{ MHz}$ risulta $B_0 = 0.4698 \text{ Tesla}$.

Pertanto, il vettore magnetizzazione, \bar{M} , segue le equazioni classiche del moto, che sono quindi sufficienti a descrivere il sistema considerato, anche se ovviamente questo è determinato dalla natura quantistica degli spin. Inizialmente orientati a caso, i nuclei raggiungono una distribuzione, tra i due livelli energetici permessi, regolata dalla competizione tra l'azione ordinatrice del campo e l'agitazione termica (allo zero assoluto occuperebbero tutti il livello energetico inferiore; a temperatura infinita si avrebbe un equipartizione). In accordo con l'equazione Boltzmann, che regola la distribuzione nei diversi livelli energetici, la probabilità che un nucleo si trovi in uno stato rispetto all'altro è proporzionale alla quantità $e^{-(E)/kT}$.

All'interno del campo magnetico applicato, il numero di atomi con spin parallelo sarà:

$$N_{Up} = a e^{+\mu_0 B/kT} \quad (1.19)$$

mentre quelli con spin antiparalleli sarà:

$$N_{Down} = a e^{-\mu_0 B/kT} \quad (1.20)$$

la costante a è determinata dalla condizione per cui:

$$N_{Up} + N_{Down} = N \quad (1.21)$$

dove N è il numero totale di atomi per unità di volume. Da questa si ottiene:

$$a = \frac{N}{e^{+\mu_0 B/kT} + e^{-\mu_0 B/kT}} \quad (1.22)$$

Il momento magnetico medio, $\bar{\mu}_m$, è dato dalla differenza tra gli atomi orientati in modo parallelo e antiparallelo rispetto al campo magnetico applicato, per cui:

$$\bar{\mu}_m = \mu_0 \frac{N_{Up} - N_{Down}}{N} \quad (1.23)$$

Questo può essere valutato e messo in relazione con la magnetizzazione, \bar{M} , per cui:

$$\bar{M} = N\mu_0 \frac{e^{+\mu_0 B/kT} - e^{-\mu_0 B/kT}}{e^{+\mu_0 B/kT} + e^{-\mu_0 B/kT}} \quad (1.24)$$

La figura 1.5 descrive il comportamento della magnetizzazione, che risulta essere lineare per bassi valori dell'energia di interazione comparata con l'agitazione termica kT .

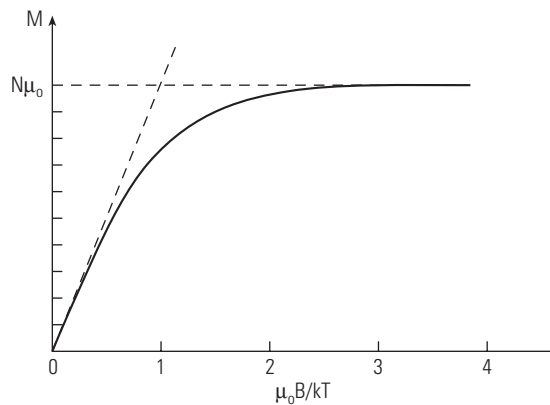


Fig. 1.5, La variazione del momento magnetico indotto è funzione dell'intensità del campo magnetico applicato. (Feynman, R.P., 1965)

La condizione di linearità si mantiene a temperatura ambiente e con i campi magnetici normalmente utilizzati in laboratorio, per cui si ottiene una distribuzione di equilibrio (distribuzione di Boltzmann) caratterizzata da un eccesso (qualche parte per milione), nel livello energetico inferiore. Ciò da luogo

ad una magnetizzazione \overline{M} nel verso di \overline{B}_0 , che è misurabile e la cui intensità è data dalla relazione:

$$M_0 = \mu \Delta N \cong \frac{N \mu_0^2 B}{kT} \quad (1.25)$$

dove ΔN è l'eccesso di nuclei nel livello energetico inferiore, T la temperatura assoluta, k la costante di Boltzmann. La costante $N \mu_0^2 / kT$, è definita come la suscettibilità magnetica, χ , del campione. M_0 viene anche detta "magnetizzazione di equilibrio". L'interesse pratico della (1.25) deriva dal fatto che essa fissa la proporzionalità tra una grandezza misurabile (M_0) ed il numero N di nuclei per unità di volume. Tale relazione costituisce ad esempio la base per la determinazione della porosità, ottenibile dall'ampiezza massima del segnale dovuta agli ^1H contenuti nei pori della roccia, satura di acqua.

1.4 Principi di misura NMR

Il processo di misura del moto di precessione dei nuclei dotati di momento magnetico mediante la risonanza magnetica nucleare, implica alcune attività di base che sono comuni alle misure di laboratorio o ad implementazioni simili adottate nelle misure in pozzo.

Il primo passaggio consiste nell'allineare i nuclei ad un campo magnetico esterno. Il moto della magnetizzazione, \overline{M} , se si perturba il sistema in modo da allontanarlo dalla direzione del campo stazionario di induzione magnetica, \overline{B}_0 , è una precessione, detta di Larmor, attorno a tale direzione, con pulsazione data dalla velocità angolare di pulsazione ω_L . L'allontanamento si ottiene applicando un campo magnetico \overline{B}_1 perpendicolare alla direzione di \overline{B}_0 , che ruota nel piano $xy \perp z$ con pulsazione tale da soddisfare la condizione di risonanza data dalla equazione 1.18. Pertanto, solo se la frequenza del campo rotante \overline{B}_1 coincide con quella di precessione si ha un trasferimento di energia al sistema di nuclei, che si può rilevare osservando l'allontanamento di \overline{M} dall'asse z , o meglio il suo comparire nel piano xy , dove avviene la rilevazione del segnale. Se la durata dell'applicazione di \overline{B}_1 è tale da portare completamente \overline{M} in questo piano, si osserva la magnetizzazione massima (impulso a 90°). Inoltre, una durata doppia

$$z \quad \omega_L = \gamma B_0 \quad z^I = z$$

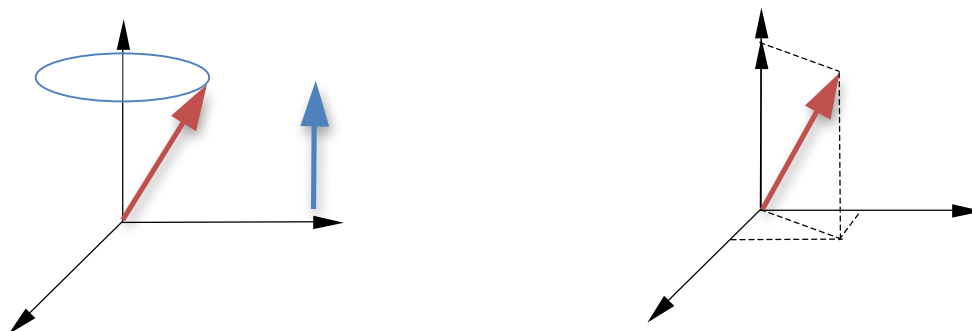
$$M_{0,z} \quad M_0$$

provoca il ribaltamento nel verso $-z$, (impulso a 180°). Dopo un impulso a 90° , \vec{M} precede nel piano xy alla frequenza di risonanza ed il segnale viene rilevato come forza elettromagnetica oscillante indotta nella bobina di ricezione, il cui valore massimo è proporzionale ad M_0 . A termine della perturbazione il sistema ritorna all'equilibrio, cioè alle condizioni $M_z \equiv M_0$ e $M_x = M_y = 0$, con due distinti

Fig. 1.6. a) Il momento di spin è raffigurabile come un vettore rotante con moto di precessione attorno all'asse z del campo magnetico B_0 , con pulsazione ω_L . L'angolo α (riguardante la componente della magnetizzazione indotta nel piano xy) è mediamente nulla, mentre è diversa da M lungo z e quindi detto $M_{0,z}$ (riguardante la componente di \vec{M} nel piano xy).

Opportune sequenza di impulsi a radiofrequenza permettono di seguire l'evoluzione temporale delle componenti della magnetizzazione, e di misurare, sia il tempo di rilassamento longitudinale T_1 , associato all'evoluzione di M_z , sia il tempo di rilassamento trasversale T_2 , che regola l'evoluzione della componente di \vec{M} nel piano xy .

Per comprendere il principio fisico della risonanza magnetica nucleare è utile raffigurare la magnetizzazione come un vettore rotante attorno all'asse z con frequenza f_L (Fig. 1.6a). In queste condizioni si può considerare lo spin come somma di due componenti, una lungo l'asse z e l'altra sul piano xy , fisse rispetto a questo riferimento. Considerando un insieme macroscopico di nuclei che ruotano nel campo magnetico con la stessa frequenza, ma con fasi diverse, è evidente che la componente di magnetizzazione nel piano xy tenderà mediamente ad annullarsi, mentre rimane diversa da zero la componente della magnetizzazione indotta M_0 parallela al campo B_0 (Fig. 1.6b).



1.4.1 Tempo di rilassamento longitudinale

Il processo di ritorno all'equilibrio della componente M_z (detta longitudinale) richiede uno scambio di energia tra il sistema di spin nucleari e gli altri gradi di libertà del campione (ad esempio rotazione, oscillazione, diffusione di molecole o gruppi atomici). Come visto precedentemente l'equilibrio è raggiunto quando, fissati B_0 e T , i nuclei si ripartiscono sui livelli energetici secondo la distribuzione di Boltzmann. Occorre pertanto che avvengano transizioni tra i livelli fino al raggiungimento di tale distribuzione. L'emissione spontanea di un fotone, che porti lo spin di ^1H dallo stato quantico $-1/2$ a quello $+1/2$, ha però un tempo caratteristico di 10^{19} anni: sono invece le emissioni stimolate che abbattano i tempi per il raggiungimento della distribuzione di equilibrio e ne sono causa i campi magnetici locali fluttuanti. Limitiamoci ad esempio a considerare l'interazione dipolare che, nel caso di nuclei con spin $1/2$, è la principale causa di rilassamento. Ogni nucleo dotato di momento magnetico crea attorno a sé un campo locale, che varia con il cubo della distanza e che può giungere, come nel caso di quello creato da un nucleo ^1H sul suo compagno nella molecola di H_2O , a qualche unità di 10^{-4} Tesla. La fluttuazione del campo locale nel tempo è dovuta semplicemente alla rotazione della stessa molecola d'acqua e all'avvicinamento o allontanamento di altre. In questo modo l'energia viene ceduta dal sistema di spin agli altri gradi di libertà (reticolo) del campione. Se si assume per il processo una legge temporale di tipo esponenziale, esso è descritto dalla costante di tempo T_1 , detta appunto tempo di rilassamento spin-reticolo o termico, che regola l'evoluzione di M_z :

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (1.26)$$

e per questo è anche detta tempo di rilassamento longitudinale.

Esaminiamo adesso il processo in maniera qualitativa, definendo la grandezza n come la differenza tra il numero di spin per unità di volume presenti nel livello energetico superiore e quelli nel livello energetico inferiore:

$$n = N_{Up} - N_{Down} \quad (1.27)$$

Si assumono adesso alcune probabilità, P_+ e P_- , che descrivono la probabilità per unità di volume che un nucleo faccia una transizione nel livello superiore o inferiore di energia. Queste due probabilità, ancora non definite, non sono uguali. Questo può essere osservato considerando che la condizione di equilibrio è raggiunta in un momento successivo. Dalla definizione di condizione di equilibrio dinamico, il numero di transizioni tra i livelli superiori ed inferiori deve essere la stessa, perciò:

$$P_- N_{Up} = P_+ N_{Down} \quad (1.28)$$

oppure considerando il rapporto:

$$\frac{P_+}{P_-} = \frac{N_{Up}}{N_{Down}} \approx 1 + 2 \frac{\mu_0 B}{kT} \quad (1.29)$$

Se si considera la condizione di equilibrio dinamico, una transizione nel livello superiore aumenterà n di un fattore pari a 2, viceversa per una transizione nel livello inferiore si avrà una diminuzione sempre pari a 2. Quindi in unità di tempo possiamo scrivere:

$$\frac{dn}{dt} = 2N_{Down}P_+ - 2N_{Up}P_- \quad (1.30)$$

Le due probabilità, relative alle transizioni nei diversi livelli energetici, differiscono, anche in campi magnetici relativamente grandi, di una quantità molto piccola, praticamente trascurabile per cui è possibile considerare una appropriata probabilità media P , definita come la differenza assoluta tra P_+ e P_- , da cui deriva :

$$\frac{dn}{dt} = 2P(N_{Up} - N_{Down}) = -2Pn \quad (1.31)$$

La soluzione di tale equazione differenziale è molto semplice:

$$n = n_0 e^{-t \times 2P} + c = n_0 e^{-t/T_1} + c \quad (1.32)$$

dove la costante di tempo T_1 è indicata proprio come il tempo di rilassamento longitudinale. Per determinare il valore delle due costanti presenti nella soluzione, si considerano i casi limite. Per $t \rightarrow \infty$ la differenza tra gli stati energetici superiori ed inferiori raggiunge un massimo, n_{max} , per cui la costante c sarà proprio n_{max} . Per $t = 0$, invece, quando non è applicato alcun campo magnetico, la differenza tra i due livelli energetici è nulla di conseguenza $n_0 = -n_{max}$.

Pertanto, la magnetizzazione indotta M , definita dalla differenza tra i momenti magnetici che si trovano nei diversi livelli di energia, sarà proporzionale ad n , perciò possiamo scrivere che:

$$M \propto n = n_{max}(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1.33)$$

Il tempo di rilassamento longitudinale, T_1 , quindi, può essere messo in relazione con il ritorno allo stato di equilibrio di M_z , componente della magnetizzazione indotta M_0 parallela alla direzione del campo magnetico B_0 . Considerando l'acqua libera (cioè non confinata entro un poro, detta anche *bulk*) questo processo può essere descritto da una legge monoesponenziale del tipo:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_{1\ bulk}}}) \quad (1.34)$$

dove $T_{1\ bulk}$, definisce il tempo di rilassamento longitudinale dei nuclei di idrogeno nell'acqua libera. Tale processo è abbastanza lento, ed è caratterizzato, per l'acqua pura, da un tempo di rilassamento di circa 3s (a 30°C). Diversi tempi di rilassamento si hanno invece quando l'acqua, o qualsiasi altro fluido, si trova confinato all'interno della matrice porosa della roccia, per cui, in generale, si hanno dei tempi più ristretti. Considerazioni più approfondite su questo aspetto, saranno riprese nei paragrafi successivi.

Possiamo dunque concludere che il parametro T_1 descrive quantitativamente il tasso di variazione della magnetizzazione che si osserva in un campione, che può occorrere solo se i nuclei emettono o assorbono quanti di energia dall'ambiente circostante, in accordo con la frequenza di risonanza di Larmor. Il valore del tempo di rilassamento spin-reticolo varia considerevolmente secondo il tipo di nucleo e dell'ambiente considerato.

Inoltre, il rilassamento non avviene in maniera immediata, ma l'orientazione degli spin di un determinato campione aumenta nel tempo, maggiore è il tempo di esposizione ad un determinato campo magnetico, maggiore sarà il numero di nuclei che subisce la polarizzazione in direzione del campo applicato. Pertanto, anche la magnetizzazione netta raggiungerà un massimo solo dopo un determinato periodo. In pratica, il tempo di rilassamento longitudinale T_1 , definisce il tempo per cui la magnetizzazione netta di un campione raggiunge il 63% del suo valore finale, mentre tre volte T_1 è il tempo per cui si raggiunge il 95% di polarizzazione. In figura 1.7 è illustrato l'andamento della curva di rilassamento che descrive il grado di allineamento dei protoni di ^1H , o magnetizzazione.

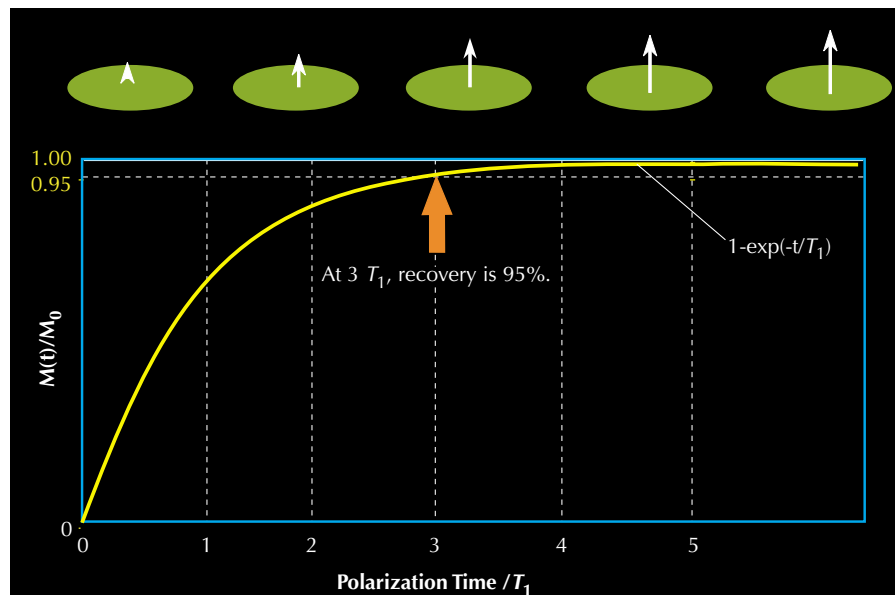


Fig. 1.7, Curva di rilassamento longitudinale che indica il grado di magnetizzazione in funzione del tempo di esposizione di una popolazione di protoni esposta ad un campo magnetico esterno. (Coates, G.R., 1999)

1.4.2 Impulso di rotazione e decadimento indotto

La magnetizzazione indotta in un campione contenente un certo numero di nuclei dotati di spin, dovuta alla presenza di un campo magnetico uniforme e stazionario, è piuttosto debole, ed è difficile perciò da rilevare con semplici strumenti di misura, soprattutto con quelli utilizzati per le comuni misurazioni in pozzo.

Una delle tecniche utilizzate in laboratorio per osservare il momento magnetico dei nuclei è quella di ruotare il campo magnetico indotto, M_0 , dalla sua posizione originaria, applicando un campo magnetico oscillante B_1 perpendicolare

al campo magnetico stazionario B_0 . La frequenza dell'impulso magnetico B_1 deve essere esattamente uguale alla frequenza di risonanza dei momenti magnetici relativi al campo principale B_0 , (eq. 1.18).

Da un punto di vista quantistico, se un protone si trova in uno stato di energia inferiore, può assorbire l'energia fornita da B_1 e passare allo stato ad alta energia. L'applicazione di B_1 , da un punto di vista vettoriale, causa il moto di precessione in fase dei protoni tra loro, attorno a B_1 stesso. Questo cambiamento di stato energetico e di fase di precessione causato dall'impulso magnetico B_1 è chiamato appunto risonanza magnetica nucleare, (figura 1.8).

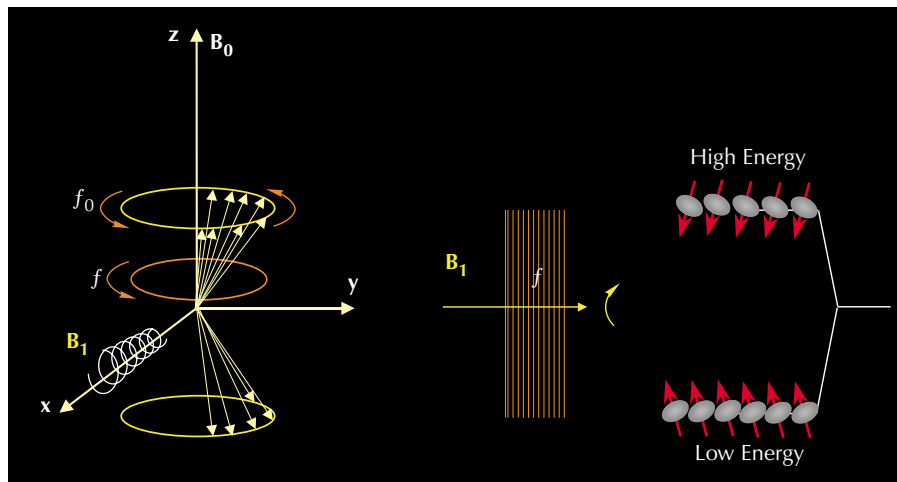


Fig. 1.8. Per ottenere un'effettiva interazione con i nuclei (sinistra), il campo magnetico oscillante B_1 deve presentare una sostanziale componente perpendicolare al campo magnetico stazionario B_0 ed inoltre deve avere una frequenza f uguale alla frequenza di Larmor dei nuclei f_0 nel campo B_0 . In questo caso (destra), i nuclei avranno un moto di precessione in fase gli uni con gli altri e possono quindi assorbire energia da B_1 e trasferirsi quindi ad un livello energetico superiore. (Coates, G.R., 1999).

Per poter qualitativamente osservare l'effetto del campo magnetico oscillante (B_1), è conveniente usare un sistema di riferimento rotante (x',y',z') avente una frequenza angolare uguale alla frequenza di Larmor. In tale sistema, inizialmente, la magnetizzazione del campione è allineata con l'asse z come mostrato, a sinistra, nella figura 1.9. Nella parte destra della stessa figura si nota come il campo B_1 risulti stazionario in relazione al nuovo sistema di riferimento adottato.

Nel sistema di riferimento rotante (x',y',z'), il vettore magnetico \vec{M} inizierà a ruotare attorno al nuovo campo applicato e a deviare dalla sua direzione iniziale. Ovviamente, la deviazione dall'asse iniziale z indurrà una precessione di Larmor alla frequenza di γB_0 , ma nel sistema x',y',z' apparirà stazionario e tenderà solamente ad inclinarsi. Il ribaltamento, in effetti, è dovuto alla precessione che il

momento magnetico cerca di effettuare (sebbene ad una frequenza inferiore dovuta alla minore intensità del campo B_1) attorno al nuovo campo magnetico, B_1 . La rotazione di \bar{M} rispetto all'asse z è controllata dall'intensità e dall'intervallo di tempo durante il quale il campo magnetico oscillante è applicato.

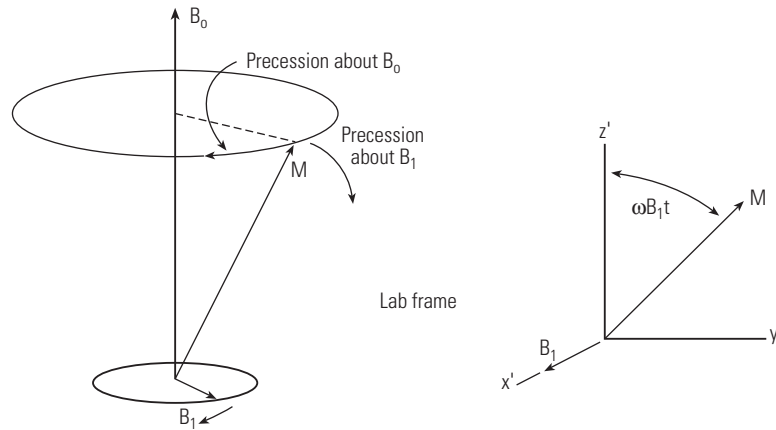


Fig. 1.9, Visualizzazione del moto del vettore magnetizzazione M prodotto dal campo magnetico stazionario B_0 e la perturbazione dovuta al campo oscillante B_1 . Nel sistema di riferimento rotante (destra), M ruota allontanandosi dall'asse z' linearmente con il tempo. (Ellis, D.V., 2007).

In generale, un impulso magnetico con un'orientazione fissa in un sistema di riferimento rotante può essere rappresentato da una variazione sinusoidale dell'impulso magnetico con frequenza f_0 in un sistema fisso. Scegliendo accuratamente l'ampiezza e la durata τ dell'impulso, si può ottenere qualsiasi angolo di rotazione. Difatti, l'angolo attraverso il quale la magnetizzazione è ribaltata è dato da:

$$\theta = \gamma B_1 \tau \quad (1.35)$$

L'angolo di rotazione è pertanto proporzionale al prodotto $B_1 \tau$ che riflette l'energia che il campo B_1 fornisce al sistema dei nuclei. Aumentando l'intensità del campo magnetico oscillante o allungando la durata dell'impulso applicato si aumenta l'angolo di inclinazione.

È pratica comune usare angoli di 90° e 180° (tecnica *pulse-echo*). Fornendo un impulso a 90° , i nuclei subiranno un moto di precessione in fase sul piano trasversale (relativo al campo magnetico stazionario B_0), la magnetizzazione indotta M_{xy} ruoterà attorno all'asse z , inducendo quindi una forza elettromagnetica misurabile con una bobina.

Quando il campo B_1 viene spento, la popolazione di nuclei presenti inizia a sfasarsi, o a perdere la coerenza di fase, cioè la precessione dei nuclei non sarà più in fase tra loro. Pertanto, come lo sfasamento progredisce, la magnetizzazione netta diminuisce. In questa situazione, una bobina ricevente che misura la magnetizzazione in direzione trasversale è in grado di rilevare un segnale di decadimento (figura 1.10). Questo decadimento è di solito esponenziale ed è nominato *free induction decay* (FID). La costante associata al FID (T_2^*) è molto breve, fino a poche decine di microsecondi. Il T_2^* è causato dalle disomogeneità presenti nel campo magnetico che sono dovute in parte al gradiente di campo magnetico ed in parte ad alcuni processi molecolari che avvengono nel materiale misurato. A causa della disomogeneità presenti nel campo B_0 , i protoni collocati in posizioni differenti avranno un moto di precessione che avverrà con diverse frequenze di risonanza, il che produce questo decadimento molto rapido.

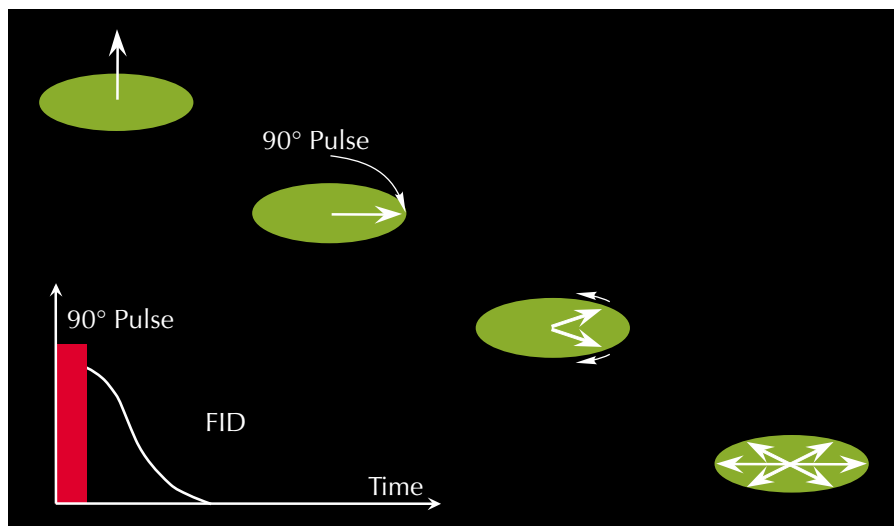


Fig. 1.10, Visualizzazione dello sfasamento dei nuclei dovuto all'applicazione dell'impulso magnetico B_1 . Dopo l'applicazione di un impulso a 90° , la popolazione di nuclei subisce lo sfasamento, ed un segnale di decadimento (FID) può essere rilevato. (Coates, G.R., 1999).

1.4.3 Tempo di rilassamento trasversale

Come già detto in precedenza, il ritorno alle condizioni di equilibrio della magnetizzazione \bar{M} avviene con due distinti processi di rilassamento, l'uno detto *spin-reticolo*, già visto in precedenza, e l'altro detto *spin-spin*, riguardante la componente di \bar{M} nel piano trasversale, a cui è associato un altro tempo di rilassamento di interesse, definito come tempo di rilassamento spin-spin o trasversale, T_2 .

Il ritorno a zero della componente trasversale \overline{M}_{xy} di \overline{M} nel piano xy diversamente dal rilassamento spin-reticolo non richiede scambi di energia tra il sistema di spin dei nuclei ed il reticolo. Esso corrisponde invece al processo di sfasamento degli spin nucleari tra loro e per questo è detto anche spin-spin. Ogni spin precessa alla frequenza di Larmor determinata dal valore del campo (esterno + locale) in quella posizione. La diversa frequenza dovuta alla differenza tra i valori del campo totale induce perdita di coerenza di fase. Se anche in questo caso si assume una legge di tipo esponenziale l'evoluzione di \overline{M}_{xy} è descritta dall'equazione:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2} \quad (1.36)$$

La grandezza T_2 , detta appunto tempo di rilassamento spin-spin o trasversale, è relativa allo sfasamento degli spin nucleari dovuto per la maggior parte alle disomogeneità locali del campo totale. Si consideri la situazione che segue la condizione in cui il vettore \overline{M} è ruotato di 90° dalla sua posizione originaria. In figura 1.11 è rappresentata una schematizzazione del segnale rilevato nella bobina di ricezione attraverso la libera precessione del vettore magnetizzazione definito come f.e.m oscillante indotta (*free induction decay*-FID). L'involuppo spesso appare come un decadimento esponenziale a cui è associata una costante di tempo caratteristica T_2^* ed il segnale decade con un tasso di rilassamento più veloce del previsto rispetto al valore atteso dal tempo di rilassamento trasversale T_2 .

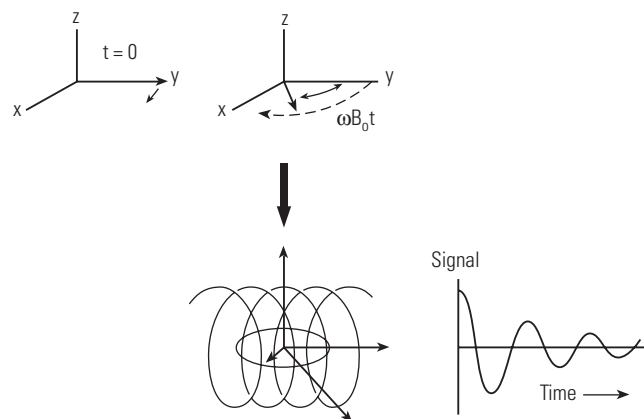


Fig. 1.11, Schematizzazione del segnale indotto sulla bobina ricevente, che rappresenta la condizione per ottenere il massimo segnale dall' induzione nucleare attraverso la rotazione del vettore magnetizzazione di 90° rispetto all'asse z. Come mostrato in figura, la bobina che contiene il sistema rotante rileverà una tensione di decadimento indotta di tipo sinusoidale.

Una fonte di questo decadimento apparente deriva dal comportamento dei singoli spin che contribuiscono alla rotazione di \bar{M} , i quali dovrebbero ruotare all'unisono alla frequenza di risonanza. Tuttavia, a causa di diversi fattori, questi non ruotano esattamente alla stessa frequenza, il che comporta ad una perdita di coerenza di fase. Tale fenomeno provoca una diminuzione nel tempo dell'intensità della magnetizzazione risultante.

L'alterazione della frequenza di precessione degli spin deriva da diversi fattori, tra cui le mutue interazioni spin-spin dei vari nuclei e le disomogeneità presenti dei campi magnetici locali.

Un'altra causa del decadimento del segnale è data, non dallo sfasamento reciproco, ma dalla re-orientazione degli spin rispetto alla direzione del campo primario quando questo è ancora applicato. Oltre a queste cause, derivanti dalle interazione tra i nuclei ed i campi interagenti, esistono altri fattori che producono fenomeni di sfasamento, che interessano fluidi confinati all'interno di una matrice porosa. In questi ambienti la perdita di coerenza di fase, non è dovuta solamente dalla presenza di campi magnetici applicati, ma è influenzata anche dalle interazioni tra gli spin dei nuclei contenuti nei fluidi e quelli presenti nei nuclei delle pareti dei pori. Pertanto, le impurità magnetiche presenti sulla superficie di un singolo poro creano ulteriori meccanismi di rilassamento che si aggiungono a quelli già esistenti nei fluidi liberi, cioè non confinati entro i pori di una roccia, quest'ultimi verranno discussi diffusamente in seguito.

La non omogeneità del campo magnetico può essere compresa considerando lo stato del vettore \bar{M} nel sistema rotante successivamente all'applicazione dell'impulso a 90° , dove l'evoluzione temporale di tale meccanismo è raffigurata in figura 1.12.

A seguito della rotazione di 90° del vettore magnetizzazione si nota come questo raggiunga il massimo valore lungo l'asse y' . Se sono presenti anche lievi disomogeneità di campo in varie parti del campione studiato, ciascun nucleo può presentare leggere differenze nelle frequenze di precessione. Nelle zone in cui il campo assume valori poco maggiori, di una piccola quantità δB , i nuclei subiranno un tasso di precessione lievemente più veloce, pari a $\gamma(B_0 + \delta B)$. Di conseguenza, dopo un certo periodo di tempo t , tali nuclei avranno percorso uno spazio maggiore dell'ordine di $(\gamma\delta B)t$ radianti rispetto a quelli che ruotano con un moto di precessione relativo al campo nominale B_0 . Il fenomeno è valido

anche per quei nuclei che invece si trovano in zone di campo che hanno un intensità minore rispetto a quello nominale per cui avranno un comportamento opposto ai precedenti, cioè ruoteranno con velocità minori e si troveranno “attardati” rispetto a quelli situati in zone con un intensità di campo maggiore.

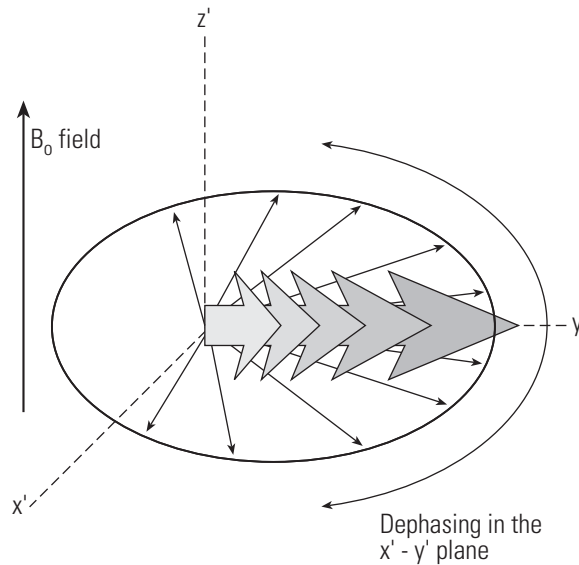


Fig. 1.12, Comportamento della componente trasversale del vettore magnetizzazione durante dopo l'applicazione di un impulso a 90° . La sincronizzazione iniziale dei nuclei è dissipata gradualmente a causa delle disomogeneità presenti nel campo B_0 e dalle interazioni molecolari. (Ellis, D.V., 2007).

Nel tempo quindi gli spin presenti nelle varie regioni tenderanno a separarsi, a causa dello sfasamento prodotto dalle diverse intensità di campo agenti in ciascuna zona sottoposta alla risonanza, diminuendo la dimensione della proiezione del vettore \bar{M} sull'asse y' e di conseguenza la magnitudo della componente trasversale di magnetizzazione.

1.4.4 Pulse-echo

Come visto nel paragrafo precedente, a seguito dell'applicazione di un impulso a 90° , gli spin nucleari precedono nel piano perpendicolare al campo magnetico. A causa delle disomogeneità, alcuni spin precedono più velocemente di altri, creando uno sfasamento della magnetizzazione indotta: la parte coerente della magnetizzazione diminuisce, e il segnale misurato diventa quindi più piccolo (rilassamento), tale situazione è descritta nella figura 1.13a e b. Per ovviare a questo inconveniente è stata da tempo ideata una particolare sequenza di impulsi, denominata *pulse-echo*, che minimizza l'effetto dovuto allo sfasamento reversibile. Successivamente all'impulso a 90° , si lasciano defasare gli spin per un

tempo τ , dopodiché si applica un impulso a 180° che fa invertire la posizione degli spin in modo che, dopo un ulteriore tempo τ , questi saranno di nuovo coerenti. In effetti, l'ordine delle fasi dei vettori di magnetizzazione trasversale è adesso invertita, in modo che i vettori più lenti si trovano più avanti dei vettori più veloci. A questo punto, vettori più veloci superano i vettori più lenti causando il rifasamento, in questo modo viene generato un segnale, chiamato *spin-echo*, con intensità pari alla magnetizzazione iniziale meno il numero di spin che sono rilassati, il quale è rilevabile dalla bobina ricevente. Tale situazione è illustrata in figura 1.13 c) e d).

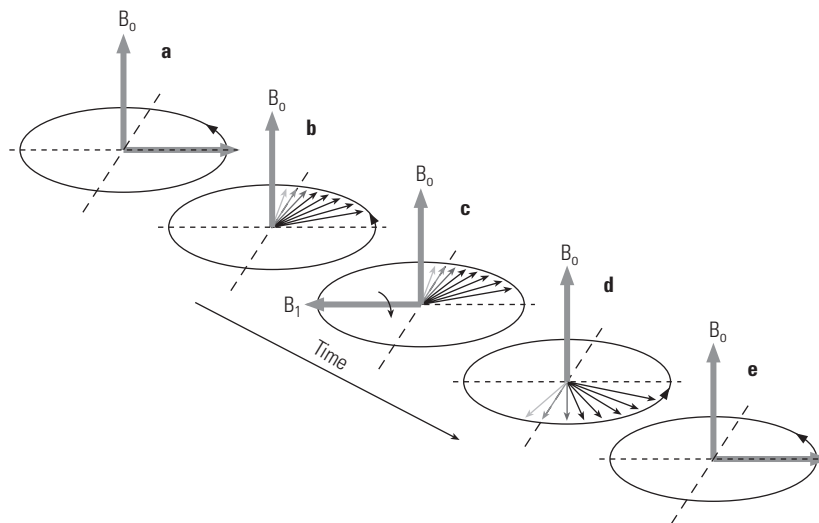


Fig. 1.13, Visualizzazione della sequenza di impulsi Carr-Purcell per ovviare allo sfasamento reversibile dei nuclei in un campo lievemente disomogeneo. Nelle figure a) e b), gli spin iniziano a sfasarsi. Nella figura c), è applicato un campo di intensità e durata sufficiente a ruotare (precedere) gli spin di 180° ed appaiono quindi in ordine inverso sul piano longitudinale. Nella figura e) gli spin hanno ruotato in modo tale da produrre un massimo locale, dal momento che i più veloci hanno raggiunto i gli spin più lenti. Tale configurazione degli spins produce la sequenza "pulse-echo". (Ellis, D.V., 2007).

Il medesimo tempo τ sarà successivamente presente tra l'applicazione dell'impulso di 180° e il picco dello spin echo, cioè il tempo di rifasamento è uguale al tempo di sfasamento, ed il picco dell'eco di spin avviene per un tempo pari a 2τ , che è definito come T_e (*time echo* o *echo spacing*). Sebbene un singolo spin eco decade molto velocemente, gli impulsi a 180° possono essere applicati ripetutamente in modo da rifasare le componenti della magnetizzazione e generare in questo modo una serie di *spin-echoes*. Tale sequenza di impulsi può essere ripetuta in serie se il tempo T_e è piccolo rispetto al tempo di rilassamento trasversale T_2 del campione analizzato. L'intera sequenza di impulsi, composta da un primo impulso a 90° seguito da una lunga serie di impulsi a 180° è denominata

“sequenza CPMG”, dal nome dei suoi ideatori Carr, Purcell, Meilboom e Gill ed un esempio è visualizzato in figura 1.14.

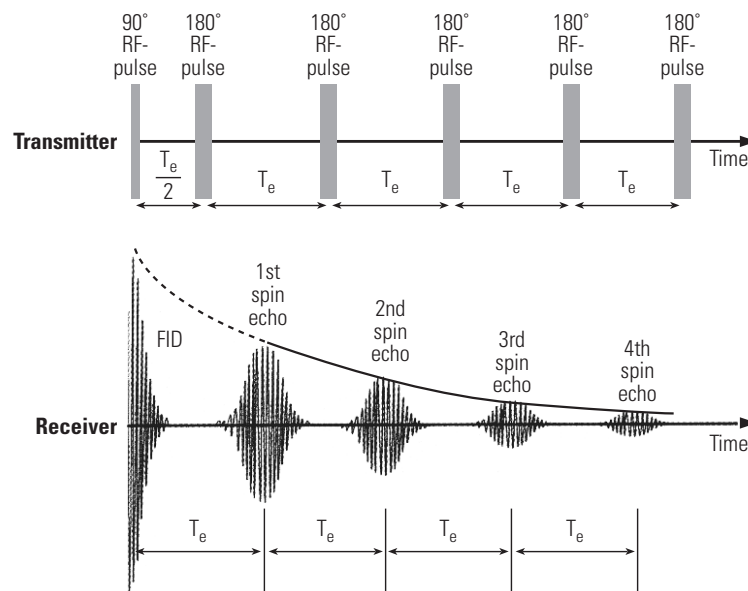


Fig. 1.14, Rappresentazione della sequenza operativa di un log che utilizza la serie CPMG. Il primo impulso, nella parte iniziale, causa la rotazione degli spin sul piano trasversale, in cui la propria magnetizzazione diminuisce di intensità secondo la modalità di *free induction decay*. Successivamente, viene emesso un ulteriore impulso che causa la rotazione degli spin di 180° a cui segue un breve aumento ed un successivo decadimento degli spin nell'eco. L'applicazione degli impulsi a 180° è ripetuta ad intervalli regolari migliaia di volte. L'ampiezza degli spin echo decade con una costante di tempo pari a T_2 . (Appel, M., 2004)

Come si può notare dalla figura l'ampiezza degli echi diminuisce in funzione del tempo a causa della presenza di sorgenti di rilassamento che non sono reversibili, come l'interazione tra gli spin di altre molecole nel fluido o con le superfici vicine e i meccanismi di diffusione molecolare. Una volta che questo tipo di sfasamento irreversibile occorre, la coerenza di fase dei nuclei non può essere più ripristinata completamente, e la sequenza CPMG presenterà un decadimento che nella maggior parte dei casi non può essere evitato. Pertanto, la tecnica spin-echo, prende in considerazione solo le disomogeneità del campo magnetico, le quali causano uno sfasamento di tipo reversibile.

Tuttavia, la costante di tempo associata con la diminuzione delle ampiezze degli echi, e perciò l'andamento dell'intera curva di rilassamento, è la chiave per comprendere e studiare tutta una serie di informazioni che riguardano la geometria della matrice porosa ed il suo contenuto.

Tale costante di tempo è proprio il tempo di rilassamento trasversale T_2 per cui si definisce l'evoluzione della magnetizzazione trasversale come l'ampiezza degli echi ad un determinato tempo t . Assumendo, quindi, un andamento di tipo esponenziale, la $M_{xy}(t)$ può essere ricavata da:

$$M_{xy}(t) = M_{0xy} e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (1.37)$$

dove M_{0xy} è l'intensità della magnetizzazione trasversale al tempo $t = 0$ (tempo in cui l'impulso a 90° cessa).

Poiché il processo di rilassamento spin-reticolo determina anche sfasamento, vale sempre la relazione $T_2 \leq T_1$.

La dipendenza di T_1 e T_2 dai moti molecolari (e quindi anche dalla temperatura e viscosità) per un liquido non confinato è quella di figura 1.15, dove è mostrato l'andamento dei tempi di rilassamento in funzione del tempo di correlazione τ_c , il quale fornisce una misura del tempo medio richiesto perché il campo magnetico locale "sentito" da un nucleo vari significativamente a causa dei moti molecolari. Bassi valori di τ_c si hanno in liquidi poco viscosi, mentre valori elevati si hanno nei solidi. Per l'acqua a temperatura ambiente $\tau_c \cong 10^{-12} s$.

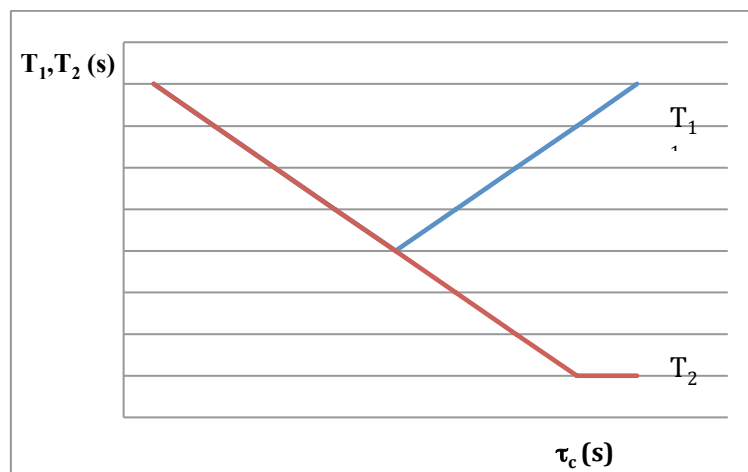


Fig. 1.15, Dipendenza teorica, in sistemi non confinati, dei tempi di rilassamento spin-reticolo (T_1) e spin-spin (T_2) dal tempo di correlazione τ_c . Adattata da Bloembergen, Purcell e Pound (1948).

Nei campioni liquidi $T_1 = T_2$ e diminuisce con la temperatura. Nei solidi $T_1 \gg T_2$ ed aumenta con il diminuire della temperatura. Si intuisce così come sia possibile separare la risposta di nuclei 1H compresenti in fasi diverse in un campione, se i rispettivi tempi di rilassamento (T_1 e/o T_2) sono sufficientemente distinti. Tipica è ad esempio la possibilità di separare la risposta di 1H dei solidi ($T_2 \cong 10^{-5} s$) da quella dei liquidi ($T_2 \cong 10^{-2} \div 1s$).

Pertanto, la curva di rilassamento di T_2 della formazione rocciosa studiata contiene la maggior parte delle informazioni petrofisiche ottenibili dai log NMR, per cui l'obiettivo primario di tali misurazioni è quello di ricavare proprio questo tipo di misura.

1.4.5 Processi di rilassamento e diffusione

In questo paragrafo si discutono gli effetti della presenza, volontaria o meno, di un forte gradiente spaziale nel campo polarizzante in relazione ad un liquido non confinato in un poro (*bulk liquid*). Se nel volume di un campione di interesse esiste un gradiente di campo magnetico, successivamente alla rotazione di 90° della sequenza CPMG, alcuni dei nuclei migreranno in qualche nuova posizione dove è presente una lieve differenza di campo magnetico e, di conseguenza, la loro frequenza cambierà in proporzione al loro dislocamento. Tuttavia, per quelle particelle che sono migrate, attraverso meccanismi di diffusione, in posizioni dove c'è un diverso valore del campo magnetico, la loro frequenza di risonanza sarà diversa con un conseguente ulteriore sfasamento. Nei successivi impulsi di 180° , lo sfasamento continuerà a crescere, riducendo l'ampiezza degli echi. Questo è un esempio di un rilassamento non reversibile che si aggiungerà al tasso di decadimento T_2 intrinseco, che diminuirà l'intensità della magnetizzazione sul piano trasversale:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (1.38)$$

dove $\frac{1}{T_{2B}}$ è il tasso di decadimento associato al fluido libero, mentre $\frac{1}{T_{2D}}$ è il tasso di decadimento relativo al gradiente di campo magnetico. Quest'ulteriore tasso di decadimento è proporzionale al quadrato del rapporto giromagnetico (γ) e del gradiente (G) ed il prodotto del coefficiente di diffusione (D) e dal quadrato del tempo di echo spacing (T_e) tra gli impulsi a 180° della sequenza CPMG:

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{(\gamma G T_e)^2 D}{12} \quad (1.39)$$

Per comprendere meglio come il meccanismo di diffusione molecolare dei nuclei magnetizzati produce un tasso addizionale di decadimento, è necessario considerare le leggi di base che regolano tale fenomeno.

La legge di Fick mette in relazione una qualsiasi corrente di particelle J con il cambiamento del gradiente di densità delle particelle dN/dx . Esaminando una situazione monodimensionale, si può considerare la corrente semplicemente come il tasso di cambiamento nel tempo della densità di particelle. Pertanto, la corrente totale in ciascun punto può essere ottenuta ricercando la differenza tra correnti in direzioni opposte, per cui:

$$\frac{dN}{dt} = J_+ - J_- = D \frac{dN}{dx_+} - D \frac{dN}{dx_-} \quad (1.40)$$

oppure

$$\frac{dN}{dt} = -D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (1.41)$$

da cui per sostituzione possiamo ricavare la soluzione di tale equazione:

$$N(x, t) = \frac{1}{4\pi\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{Dt}} \quad (1.42)$$

Quest'ultima equazione descrive come la densità delle particelle, inizialmente tutte a $x = 0$, sia funzione del tempo e della distanza dalla sorgente. Il significato utile di tale relazione è che lo spostamento quadratico medio dopo un certo istante t , è dato dal prodotto Dt , dove D è il coefficiente di diffusione molecolare intrinseco.

Si considera adesso il vettore magnetizzazione M , questo consiste in tanti piccoli contributi, m_i che sono stati polarizzati dal campo magnetico. Si sviluppa sempre la trattazione ad una situazione monodimensionale, e si ipotizza che tutti i contributi m_i si trovano inizialmente alla posizione $x = 0$. Successivamente si applica un impulso a 90° che provoca la rotazione di M sul piano xy alla frequenza di Larmor. Si studia adesso il comportamento del vettore magnetizzazione rispetto al sistema di coordinate rotante. Ad un certo istante t , la

posizione dei singoli contributi m_i sarà descritta da una distribuzione lungo x data dall'equazione precedente (1.42).

Se il campo polarizzante B_0 non è omogeneo, ma è presente un gradiente $\partial B/\partial x$, allora ciascun contributo avrà un tasso di precessione lievemente diverso il che comporta uno spostamento di fase rispetto al vettore magnetizzazione risultante. L'angolo di fase indotto, Δ , alla fine di ciascun impulso, T_e , dipenderà dalla posizione, x , di ciascun contributo e sarà dato da:

$$\Delta = \gamma \frac{\partial B}{\partial x} x T_e \quad (1.43)$$

Questo causerà il decadimento del vettore magnetizzazione. Per rilevare l'intensità del vettore magnetizzazione a seguito di un determinato impulso, è necessario sommare il contributo (coseno dell'angolo di fase) di tutti gli m_i in ciascuna posizione di x che risultano fuori fase alla fine di un singolo *echo-time*, T_e . Il vettore magnetizzazione di un impulso a 180° al tempo t è dato da:

$$M(t) = \int N(x, t) \cos(\Delta) dx = \int \frac{1}{4\pi\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{Dt}} \cos\left(\gamma \frac{\partial B}{\partial x} x T_e\right) dx \quad (1.44)$$

Si approssima la prima parte dell'espressione come il prodotto dell'ampiezza e della larghezza della funzione, che può essere considerato come $2\sqrt{Dt}$. Sviluppando, inoltre, il coseno in serie di Taylor e fermandoci al prim'ordine, si ricava la seguente espressione per $M(t)$:

$$M(t) \approx \frac{1}{4\pi\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{Dt}} 2\sqrt{Dt} \left(1 - \left(\gamma \frac{\partial B}{\partial x} x T_e\right)^2\right) \quad (1.45)$$

Volendo ricavare un'espressione del tasso di decadimento approssimiamo ulteriormente il primo termine della relazione attraverso una funzione esponenziale e sostituiamo il valore di \sqrt{Dt} per la distanza x in cui calcolare il gradiente del campo magnetico:

$$M(t) \propto e^{-(\gamma \frac{\partial B}{\partial x})^2 Dt T_e^2} \quad (1.46)$$

Tale espressione dimostra chiaramente la proporzionalità tra il tasso di decadimento ed il prodotto DT_e^2 , così come è descritto nell'equazione (1.39).

Si vedrà in seguito come questo effetto può essere sfruttato per la misura del coefficiente di diffusione, il quale può essere messo in relazione con la viscosità del fluido, e come la sua evoluzione nel tempo può essere utilizzata per analizzare al meglio la forma geometrica la struttura porosa.

1.4.6 Procedura e definizione dei tempi di misura

Come visto in precedenza, dopo un periodo pari a diverse volte T_2 , il decadimento della magnetizzazione trasversale è essenzialmente completato, per cui successivi rifasamenti non sono ulteriormente possibili. Durante una sequenza CPMG, l'impulso a 90° riorienta la polarizzazione in modo tale da eliminare qualunque polarizzazione longitudinale dei nuclei, mentre i successivi impulsi a 180° sopprimono qualsiasi ritorno della nuova polarizzazione longitudinale. Pertanto, i nuclei a seguito della sequenza CPMG risultano completamente randomizzati. Per iniziare una nuova sequenza CPMG è necessario polarizzare nuovamente tutti i nuclei, perciò è necessario considerare un tempo di attesa, T_w (*wait time*), durante il quale possa avvenire la re-polarizzazione ed essere in grado di procedere ad una nuova sequenza di impulsi.

In figura 1.16, è mostrato un tipico diagramma di misura NMR, in cui nella parte superiore della figura sono visualizzate due sequenze CPMG. Ciascuna consiste in un impulso a 90° dato dal campo polarizzante B_1 , seguito da una serie di impulsi a 180° . La sezione inferiore della figura, invece, rappresenta gli eventi di polarizzazione (curva di rilassamento T_1), e illustra la serie di impulsi che producono gli echi (*puls-echo train*) associati con le due sequenze CPMG, in cui il tempo di polarizzazione, (T_w), *inter-echo spacing* (T_e), ed il numero degli echi (N_e) può essere controllato manualmente.

Per determinare l'intensità di M_0 , l'ampiezza degli *spin-echo-train* nell'istante $t = 0$ è stimata a partire dalle misure sugli stessi *spin-echo-train*. Per evitare di sottostimare M_0 è necessaria una polarizzazione totale del campione o comunque almeno pari al 95%. Per raggiungere tale grado di magnetizzazione, il

tempo di attesa, T_w , deve essere pari a tre volte il tempo di rilassamento longitudinale T_1 massimo dello specifico campione

Al diminuire di T_e , echi di spin (*spin-echoes*) saranno generati e rilevati prima ed in maniera più rapida, ed aumenta, inoltre, l'effettivo rapporto segnale-rumore a causa della maggiore densità dei dati.

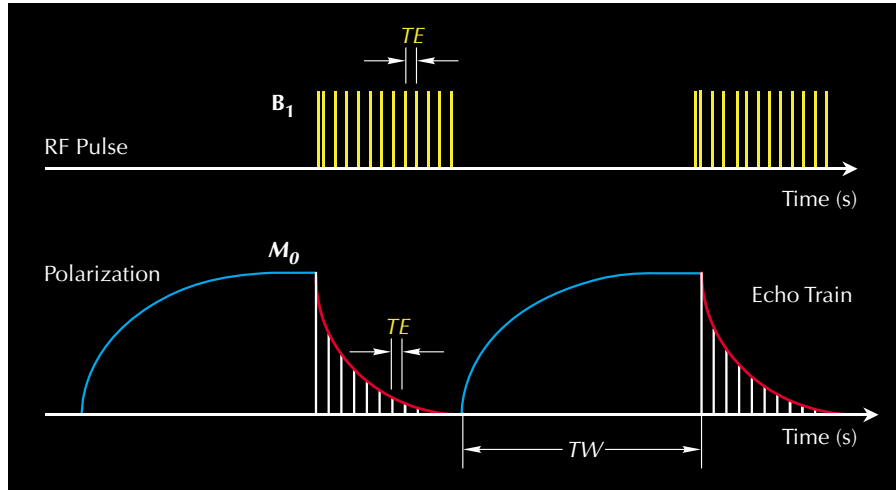


Fig. 1.16, Diagramma di misura NMR. In alto è mostrata la sequenza di impulsi mentre in basso le curve di polarizzazione (rilassamento T_1) e l'acquisizione degli spin-echo-train. (Coates, G.R., 1999).

Le sequenze di misura CPMG sono sempre acquisite in coppia. Infatti, successivamente all'acquisizione del primo set di misura, il secondo viene acquisito cambiando la fase del campo B_1 in modo tale da avere echi di spin di ampiezza negativa. Il secondo set è quindi sottratto al primo per produrre una coppia alternata di fasi (*phase-alternate pair – PAP*), in questo modo si preserva il segnale eliminando gli offset elettronici a bassa frequenza.

Capitolo 2. Meccanismi di rilassamento nei mezzi porosi.

Come si è detto, tutti i liquidi con atomi di idrogeno (acqua, idrocarburi, etc.) possono essere considerati oggetto di studio NMR nei mezzi porosi. Quello più studiato è stata l'acqua, in fase bagnante e non, e nonostante la concordanza non piena di alcuni risultati sperimentali in letteratura, per essa si dispone già di acquisizioni comunemente accettate. Per quanto riguarda il comportamento degli idrocarburi, l'analisi è alquanto più complicata visto le difficoltà che si riscontrano con questo tipo di fluidi. Tuttavia, gli studi effettuati nell'ultimo decennio sono stati in grado di fornire notevoli informazioni aggiuntive che hanno permesso di affinare le tecniche di misura e di approfondire la conoscenza dei fluidi contenuti nei mezzi porosi. A tale scopo, risulta appropriato studiare da prima alcune proprietà dei fluidi che saturano le rocce porose in condizioni non confinate, in maniera da poter avere un termine di confronto e capire in maniera adeguata il diverso comportamento che tali fluidi hanno se confinati all'interno di un poro.

2.1 Rilassamento NMR dei fluidi non confinati

Per i fluidi esistono quattro grandezze di interesse nelle misure NMR:

- Hydrogen index;
- tempo di rilassamento longitudinale T_1 ;
- tempo di rilassamento trasversale T_2 ;
- coefficiente di diffusione.

L'indice di idrogeno (*Hydrogen Index, HI*), è la quantità più importante nella valutazione delle proprietà dei fluidi *bulk*, mentre il coefficiente di diffusione può essere messo in relazione con la viscosità.

L'intensità del segnale NMR dipende ovviamente dalla densità di nuclei associati ai fluidi che rispondono alla presenza di un determinato campo magnetico, cioè dalla quantità di nuclei che entrano in risonanza con il campo magnetico indotto. Pertanto, è possibile stimare le variazioni del segnale NMR tra diversi fluidi, attraverso la concentrazione di idrogeno, facendo uso del così detto *Hydrogen Index (HI)*, il quale mette in relazione la concentrazione di idrogeno nel fluido in questione con quella dell'acqua in condizioni standard.

Il rilassamento longitudinale e trasversale nei liquidi non confinati è causato da interazioni magnetiche fluttuanti tra i nuclei orientati e le altre sorgenti di momento magnetico, ed i tempi di rilassamento T_1 e T_2 risultano essere praticamente uguali. Nel caso dell'acqua *bulk*, i tempi di rilassamento sono molto lunghi, ed il tempo di decadimento sia di T_1 che di T_2 è all'incirca di 3s, il quale può essere in certi casi ridotto attorno al secondo nell'eventualità in cui sia presente nel campione dell'ossigeno disciolto (composto paramagnetico che perciò aumenta lo sfasamento dei nuclei).

Il rilassamento magnetico è possibile ogni volta che un nucleo polarizzato incontra un campo magnetico fluttuante avente una componente di tempo vicino alla frequenza di Larmor. In questo caso il nucleo può subire uno sfasamento (interessa T_2) o trasferire sufficiente energia per cambiare la propria orientazione rispetto al campo polarizzante B_0 (interessa T_1). Il tasso di decadimento è dovuto dall'interazione casuale tra gli spin polarizzati ed i momenti magnetici delle altre molecole e può essere sostanzialmente caratterizzato da un andamento mono-esponenziale.

Il comportamento di T_1 dipende dalla mobilità dei nuclei e dalle sorgenti dei campi magnetici locali. Per questo tipo di rilassamento è necessario che esistano delle interazioni tra gli spin ed il moto del reticolo molecolare in una scala di tempo compatibile con l'inverso della frequenza angolare di risonanza. Il tempo di correlazione, τ_c , è una misura proprio del tempo di interazione. Il tasso di decadimento $1/T_1$ assumerà il suo massimo valore quando il tempo di correlazione sarà uguale all'inverso della frequenza di risonanza. Come mostra la figura 2.1, per tempi di correlazione sia minori che maggiori, la probabilità che le

fluttuazioni del campo magnetico posseggano una componente sufficiente a sfasare gli spin diminuisce. Pertanto, i tempi di rilassamento sono lunghi sia nei casi in cui la mobilità molecolare è ridotta (fluidi molto viscosi) o quando questa è molto alta (gas), per cui il tempo di interazione è troppo breve per far avvenire un trasferimento di energia.

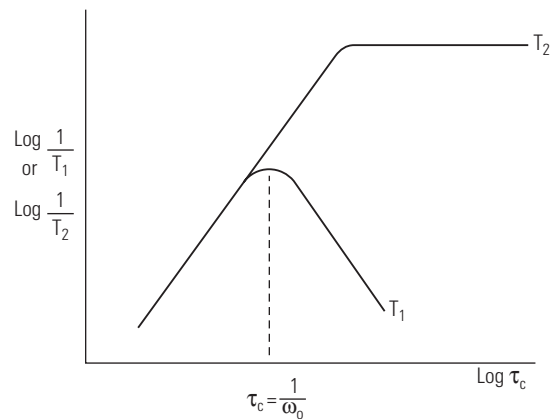


Fig. 2.1, Andamento del tasso di decadimento di T_1 e T_2 in funzione del tempo di correlazione molecolare. (Ellis, D.V., 2007).

L'andamento del tasso di decadimento di T_2 segue l'andamento di T_1 fino a che il tempo di correlazione non raggiunge il valore critico per cui risulta uguale all'inverso della frequenza di Larmor. Per tempi di correlazione maggiori esistono maggiori opportunità di sfasamento, fino ad un certo punto di saturazione. Questo comportamento è mostrato sempre in figura 2.1 dove T_2 è sempre minore o uguale a T_1 . In questo grafico inoltre possiamo distinguere diverse regioni a seconda della mobilità molecolare del fluido di interesse, i gas saranno disposti nella parte sinistra, seguiti dai fluidi poco viscosi, mentre i fluidi molto viscosi ed i solidi si disporranno nell'estrema destra.

D'altronde, visto che le interazioni casuali dei nuclei con i differenti momenti magnetici sono controllate dalla temperatura e dai coefficienti di diffusione delle molecole associate ai nuclei, il tasso di decadimento dei fluidi è funzione di alcune proprietà fisiche come la viscosità, così come emerge dagli studi effettuati da Brown (1961) il quale pose in relazione il tempo di rilassamento longitudinale T_1 con la viscosità, così come è mostrato in figura 2.2. Da tale grafico si può osservare come fluidi molto viscosi posseggano tempi di rilassamento T_1 molto ridotti a causa della ristretta mobilità molecolare che favorisce lo scambio di energia tra i diversi nuclei all'interno del fluido,

viceversa, fluidi poco viscosi presentano tempi di correlazione relativamente elevati. Tuttavia, se si considerano i tempi di rilassamento trasversali la situazione diviene più complicata, soprattutto nel caso di misura di un greggio reale, il quale presenta un'ampia distribuzione dei tempi di rilassamento anche quando la misura è effettuata in un campo magnetico uniforme (si elimina qualsiasi contributo di diffusione al tasso di decadimento).

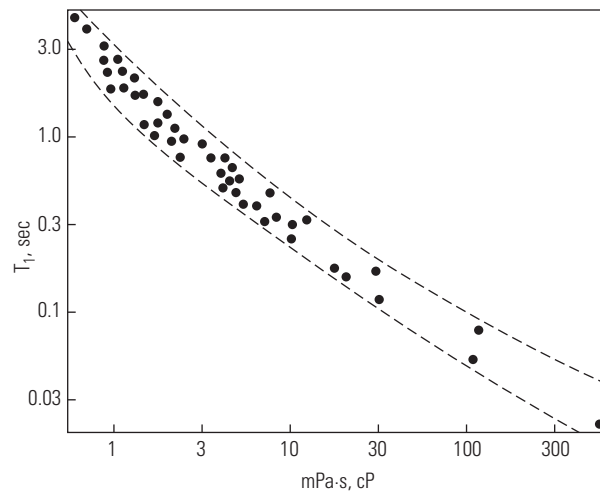


Fig. 2.2, Il tempo di rilassamento di un campione di greggio è funzione della sua viscosità. (Brown 1961).

Con l'aumento di viscosità, i nuclei di idrogeno diventano meno mobili e quindi il rilassamento è più veloce e, pertanto, un aumento della viscosità accorcia la media geometrica di T_2 (vedere figura 2.1). Oli più viscosi di solito hanno anche distribuzioni di T_2 più ampie. La diversa distribuzione è dovuta alla diversa mobilità dei nuclei presenti nei differenti componenti dell'olio. Oli più viscosi sono spesso composti da una più ampia varietà di idrocarburi. Tuttavia, alcuni oli leggeri sono anch'essi composti da più componenti e possono esibire una distribuzione allargata di T_2 . La figura 2.3, mostra la complessità che presentano gli idrocarburi composti da molti componenti e rappresenta l'andamento non esponenziale delle curve di rilassamento trasversale, in cui la magnetizzazione relativa è mostrata in funzione di T_2 in scala logaritmica. Questa è caratterizzata da un picco in corrispondenza di un lungo tempo di rilassamento T_2 che rappresenta i componenti più mobili contenuti nella miscela ed una coda con brevi tempi di rilassamento che definisce, invece, i composti caratterizzati da una viscosità elevata. Pertanto, all'aumentare della viscosità del fluido, la mobilità delle molecole diminuisce ed il tempo di rilassamento trasversale è più breve, per

cui oli più viscosi rilassano efficacemente con brevi tempi di rilassamento sia longitudinali che trasversali.

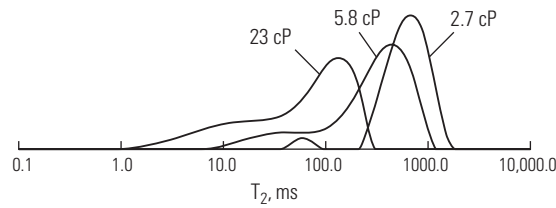


Fig. 2.3, Distribuzione di T_2 misurata in campioni di olio non confinato aventi tre differenti viscosità. (Morriss et al. 1997).

Un modo conveniente per definire la dipendenza dalla viscosità è quello di sommare le curve di distribuzione di T_2 , “discretizzando” il valore della magnetizzazione m_i per ciascuno dei valori T_{2i} in modo tale da ricavare la media logaritmica di T_2 , definita come:

$$T_{2LM} = \exp \left[\frac{\sum m_i \log_e(T_{2i})}{\sum m_i} \right] \quad (2.1)$$

Il grafico di figura 2.4, permette invece di visualizzare il valore di T_2 nel caso di una misura NMR in cui è presente un certo gradiente di campo magnetico ed una serie di *echo spacing*, al variare della viscosità del fluido.

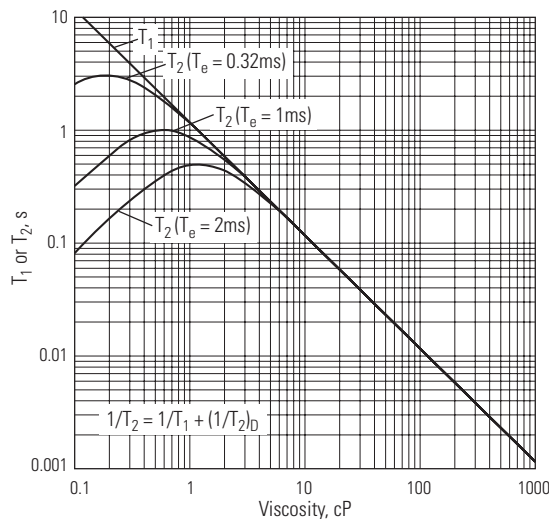


Fig. 2.4, Variazione dei tempi di rilassamento di un greggio in funzione della viscosità e dell'echo spacing con un gradiente di campo magnetico di 20 Gauss/cm. (Kleinberg, R.L., Vinegar, H.J., 1996).

Per poter valutare la distribuzione di T_2 quando si usa uno strumento di misura che lavora con un gradiente di campo magnetico, è necessario conoscere la

costante di diffusione, in quanto questa è funzione del rapporto tra la temperatura e la viscosità (Winkler, M., et al. 2005).

In figura 2.5, è invece mostrato come i tempi di rilassamento per l'acqua non confinata dipendano dalla temperatura, dove la curva in alto rappresenta l'andamento del tempo di rilassamento longitudinale T_1 è mostra come questo aumenti in maniera monotona all'aumentare della temperatura. Questo fenomeno è conseguente al fatto che il tempo di correlazione diminuisce all'aumentare dell'agitazione termica delle molecole nel campione. Le altre curve rappresentano, invece, l'andamento del tempo di rilassamento trasversale T_2 in presenza di un campo magnetico dotato di gradiente spaziale. Infatti, se la misura fosse stata fatta in un campo magnetico di tipo uniforme allora T_2 coinciderebbe con T_1 , considerando fisso il tempo di eco. Tuttavia, la presenza di un gradiente spaziale del campo magnetico, porta, come già discusso in precedenza, ad un ulteriore meccanismo di rilassamento per cui alcuni nuclei saranno irrevocabilmente sfasati. Questo provoca un maggior rapidità nello sfasamento all'aumentare della temperatura e quindi tempi di rilassamento trasversali minori.

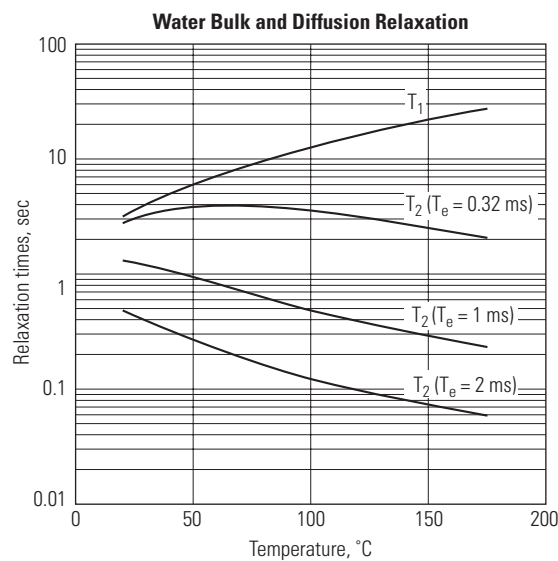


Fig. 2.3, Visualizzazione del tempo di rilassamento T_1 per l'acqua non confinata in funzione della temperatura e del tempo di rilassamento trasversale T_2 . Si nota come anche l'effetto dell'echo spacing è funzione della temperatura. (Kleinberg, R.L., e Vinegar, H.J., 1996).

Infine, nella tabella 2.1 vengono mostrate un esempio delle varie proprietà di fluidi non confinati, come l'acqua di strato, olio e gas, in condizioni di giacimento.

Tabella 2.1 Proprietà NMR dei fluidi di giacimento. (Coates, G.R., 1999).

Fluid	T_1 (ms)	T_2 (ms)	Typical T_1/T_2	HI	η (cp)	$D_0 \times 10^{-5}$ (cm ² /s)
Brine	1 - 500	1 - 500	2	1	0.2 - 0.8	1.8 - 7
Oil	3,000 - 4,000	300 - 1,000	4	1	0.2 - 1,000	0.0015 - 7.6
Gas	4,000 - 5,000	30 - 60	80	0.2 - 0.4	0.011 - 0.014 methane	80 - 100

Le differenze che si riscontrano tra i valori di T_1 , T_2 e D sono alla base della caratterizzazione NMR per identificare i vari fluidi presenti in giacimento. In generale sono stati sviluppati due diversi metodi di identificazione degli idrocarburi. Il metodo dual-TW si basa sul contrasto dei valori che assume la grandezza T_1 tra l'acqua e gli idrocarburi leggeri. Il metodo dual-TE invece si basa sulla differenza di diffusività tra acqua e oli a media viscosità o più in generale tra liquidi e gas.

2.2 Analisi degli effetti di superficie

Il decadimento del segnale rilevato in una misurazione NMR è dovuto, come già detto in precedenza, a diversi fenomeni che riguardano sia le interazioni tra i nuclei e le variazioni del campo magnetico, sia, nel caso di fluidi confinati, dalle interazioni tra i nuclei presenti nei fluidi e quelli delle pareti dei pori del mezzo poroso. Pertanto, campi magnetici locali presenti sulla superficie della roccia sono un fattore di importanza primaria nella determinazione dell'effettiva distribuzione dei tempi di rilassamento, sia longitudinali che trasversali. Difatti, se si considera un protone nelle vicinanze di una superficie, esiste una grande probabilità che questo interagisca con i siti paramagnetici della superficie stessa disturbando, perciò, il suo moto di precessione. Perché ciò accada è necessario che il protone interagisca con la superficie in modo tale da risentire in maniera rilevante del campo magnetico locale. La quantità che governa tale meccanismo di interazione è la lunghezza di diffusione del fluido ($\sqrt{DT_1}$) messa in relazione con le dimensioni dei pori.

I primi esperimenti effettuati per caratterizzare la risposta NMR di fluidi confinati all'interno di mezzi porosi, furono effettuati da Brown e Fatt (1956), i quali dimostrarono come i tempi di rilassamento (T_1) per fluidi confinati siano più corti di quelli associati a fluidi liberi. In generale gli effetti del confinamento si possono riassumere in diversi comportamenti che influenzano il rilassamento dei nuclei contenuti nel fluido presente all'interno della matrice porosa (Borgia, G.C., et al., 1997):

- Il rilassamento sia longitudinale sia trasversale del fluido entro i pori avviene in tempi più rapidi rispetto a quelli dello stesso fluido in condizioni non confinate;
- mentre la risposta del fluido *bulk* è ben descritta da una legge monoesponenziale, quella del mezzo poroso devia dalla monoesponenzialità per entrambe le componenti longitudinali e trasversali;
- entro i pori il rilassamento della magnetizzazione trasversale è più rapido di quello longitudinale, a differenza di quanto avviene nel liquido *bulk*, dove $T_1 = T_2$.

Le differenti risposte nel segnale NMR che si riscontrano tra un fluido non confinato ed uno contenuto all'interno di una struttura porosa, sono da attribuire alla diffusione molecolare e alla presenza di una superficie dei grani capace di interagire ed influenzare il rilassamento dei nuclei contenuti nel fluido stesso.

In generale all'interno di una roccia esistono tre meccanismi di rilassamento NMR che influenzano i tempi T_1 e T_2 , (Kleinberg, R.L. et al., 1994):

- processo di rilassamento del fluido *bulk*, che coinvolge sia T_1 che T_2 ;
- interazione con la superficie dei grani, che coinvolge sia T_1 che T_2 ;
- diffusione molecolare, in presenza di un gradiente di campo magnetico, il quale coinvolge solo T_2 ;

Tutti questi processi agiscono in parallelo, per cui i tempi di rilassamento T_1 e T_2 per i fluidi confinati all'interno di una roccia porosa, sono dati dalla somma dei tassi di decadimento di ciascuno di questi contributi (Kenyon, W.E., 1992):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{T_{1S}} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (2.3)$$

dove i pedici B, S e D stanno ad indicare rispettivamente i contributi relativi ai meccanismi di rilassamento del fluido *bulk*, superficiali e di diffusione.

Mentre gli effetti della superficie sul rilassamento dei nuclei è funzione della distribuzione della dimensione dei pori e dalla capacità da parte della superficie stessa di interagire con i momenti magnetici dei nuclei presenti, i meccanismi che coinvolgono la diffusione molecolare e quelli che dipendono dalle proprietà del fluido non confinato, sono direttamente correlate alle proprietà e al tipo di fluido in saturazione (acqua, olio o gas) e dalle caratteristiche intrinseche delle roccia, tra le quali la più importante è la bagnabilità. Tali proprietà influenzano anche il grado di importanza relativa di questi tre meccanismi, che a seconda delle caratteristiche del sistema considerato possono o meno influenzare le misure NMR in pozzo. In generale per una roccia preferenzialmente bagnabile all'acqua si possono fare le seguenti considerazioni:

- Per l'acqua di strato, T_2 è dominato dai processi di interazione superficiale, T_{2S} ;
- Per gli oli pesanti, T_2 è governato da i processi di rilassamento del fluido non confinato, T_{2B} ;
- Per gli oli leggeri e quelli con viscosità intermedia, il processo di rilassamento trasversale è determinato dalla combinazione di T_{2B} e T_{2D} e dipende fortemente dalla viscosità
- Per i gas infine, T_2 è fortemente influenzato dai processi di diffusione molecolare, T_{2D} .

In generale, il meccanismo di rilassamento superficiale agisce in maniera dominante sulla fase bagnante, mentre il processo di rilassamento del fluido *bulk* contribuisce in maniera principale nella fase non bagnante. Questo, non è vero in maniera assoluta sia perché impone una situazione in cui sono ben definite le caratteristiche di bagnabilità della roccia serbatoio, sia perché il processo nel suo insieme è molto complesso e risulta restrittivo individuare il tipo di meccanismo di rilassamento agente sul fluido a partire dalle proprietà del mezzo roccioso o da quelle dei liquidi saturanti la roccia.

Nel paragrafo successivo, si analizzano nel particolare i tre meccanismi di rilassamento sopra definiti e come questi influenzino i tempi di rilassamento NMR.

2.2.1 Rilassamento dei fluidi bulk

Il rilassamento dei fluidi *bulk*, cioè non confinati all'interno della roccia è il meccanismo di rilassamento intrinseco proprio dei fluidi. Di questo fenomeno già si è parlato nei paragrafi precedenti, e come è stato precedentemente detto, è controllato dalle proprietà fisiche del fluido stesso come la viscosità e la composizione chimica. Tuttavia, il rilassamento *bulk*, può assumere un carattere dominante quando l'acqua di strato si trova in pori di grandi dimensioni, come ad esempio in rocce carbonatiche, in cui i nuclei hanno una bassa probabilità di incontrare le pareti dei pori durante il loro moto di diffusione. Inoltre, tale meccanismo è importante anche quando, in una roccia serbatoio preferenzialmente bagnabile all'acqua, sono contenuti degli idrocarburi. In questa situazione la fase non bagnante non entra in contatto con le pareti dei pori e perciò non subisce alcun tipo di rilassamento di superficie. Un aumento di viscosità del fluido diminuisce, peraltro, i tempi di rilassamento, come già illustrato in precedenza (Kenyon, W.E., 1992). Infine, nelle registrazioni effettuate in pozzo, è necessario tenere in conto degli effetti del filtrato di fango, presente nel intorno del pozzo, quando questo contiene ioni di cromo, manganese, ferro e nickel o altri ioni paramagnetici, che affettano i risultati delle misure.

La determinazione dei tempi di rilassamento può essere effettuata, in laboratorio, ponendo il fluido in un contenitore di grandi dimensioni, in modo tale da eliminare gli effetti di superficie, e successivamente sottoporlo ad un campo

magnetico omogeneo e ad una sequenza di impulsi CPMG. Particolare attenzione deve essere posta nel controllare i valori di pressione capillare e temperatura capaci di influenzare i risultati di misura della prova.

In seguito vengono riportate alcune correlazioni, definite da vari autori, che legano i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale di acqua, olio e gas, ad alcune grandezze fisiche e termodinamiche dei fluidi

- Acqua di strato (Vinegar, H., 1995):

$$\Rightarrow T_{1B} \cong 3 \left(\frac{T_K}{298\eta} \right) \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow T_{2B} \cong T_{1B}$$

- Gas (Prammer, M.G., et al., 1995):

$$\Rightarrow T_{1B} \cong 2.5 \times 10^4 \left(\frac{\rho_g}{T_k^{1.17}} \right) \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow T_{2B} \cong T_{1B}$$

- Olio (Zang, Q., et al., 1998):

$$\Rightarrow T_{1B} \cong 0.00713 \frac{T_K}{\eta} \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow T_{2B} \cong T_{1B}$$

2.2.2 Interazione superficiale

Il movimento delle molecole all'interno di un fluido, detto moto Browniano, permette a queste di diffondersi all'interno dello spazio poroso percorrendo distanze relativamente grandi anche durante il periodo di tempo necessario ad una misurazione NMR in pozzo, che generalmente è dell'ordine di qualche secondo. Durante questo periodo, le molecole, nel loro movimento caotico, entrano in contatto diverse volte con la superficie dei grani, le quali interagendo con questa provocano l'innescarsi di ulteriori meccanismi di rilassamento.

La distanza percorsa dalle molecole di fluido può essere definita sapendo che la distanza media quadratica percorsa nel tempo t , è proporzionale al prodotto tra il coefficiente di diffusione (D) ed il tempo stesso:

$$\tilde{x}^2 = 6Dt \quad (2.7)$$

Visto che, il coefficiente di diffusione dell'acqua a temperatura ambiente è di $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, una singola molecola può diffondere nell'ordine dei 100 micron in un secondo, che per la maggior parte delle rocce porose risulta una distanza molto superiore alle dimensioni dei pori. Pertanto, le molecole possiedono molte opportunità di avvicinarsi o di colpire le pareti dei pori durante un periodo di misurazione e, se questo succede possono avvenire due meccanismi di interazione che provocano l'ulteriore rilassamento degli spin. Il primo, consiste nel riallineamento degli spin rispetto al campo magnetico indotto, attraverso il trasferimento da parte dei nuclei di idrogeno dell'energia derivante dalla polarizzazione alla superficie dei grani, questo meccanismo contribuisce al processo di rilassamento longitudinale T_1 . Il secondo, invece, riguarda lo sfasamento irreversibile dei nuclei, il quale influenza invece il rilassamento trasversale T_2 . Tuttavia, per ottenere sostanziale rilassamento è necessario che avvengano numerose collisioni tra i nuclei e le pareti dei grani, d'altra parte tale meccanismo di rilassamento gioca un ruolo fondamentale nei processi di magnetizzazione dei nuclei.

L'abilità di una superficie di influenzare il rilassamento dei nuclei è chiamata caratteristica di rilassamento della superficie del poro (*surface relaxivity*), o coefficiente di rilassività superficiale, $\rho_{1,2}$, dove il pedice 1 o 2 indica l'abilità di influenzare rispettivamente il rilassamento longitudinale o trasversale. Tale grandezza, racchiude in se tutte quei meccanismi di interazione atomici che avvengono al contatto tra le molecole di fluido, contenenti protoni polarizzati magneticamente e gli atomi presenti sulle pareti dei pori. L'intensità di tale coefficiente è funzione delle caratteristiche del materiale, e quindi dal tipo di roccia, tuttavia, per molte arenarie ρ è praticamente costante ed assume valori in media dell'ordine di qualche $\mu\text{m}/\text{s}$.

Se si considera un singolo poro si può analizzare il comportamento di un qualsiasi fluido idrogenato attraverso il così detto modello KST (Korringa, J., et al. 1962), per cui il tasso di decadimento è definito come una media in volume del tasso di decadimento del fluido non confinato $\frac{1}{T_{1B}}$ nel centro del poro e di un

differente tasso $\frac{1}{T_{1S}}$ riferito allo strato di spessore h che circonda le pareti del poro stesso, da cui deriva l'espressione :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} \left(1 - \frac{hS}{V} \right) + \frac{1}{T_{1S}} \frac{hS}{V} \quad (2.8)$$

dove V è il volume del poro, mentre S definisce l'area della superficie interna, figura 2.5. Definendo il rapporto h/T_{1S} come la caratteristica di rilassamento della superficie ρ_1 , e trascurando il termine $hS/V \ll 1$, possiamo ricavare l'espressione tipica del tasso di decadimento longitudinale in un mezzo poroso:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \rho_1 \frac{S}{V} \quad (2.9)$$

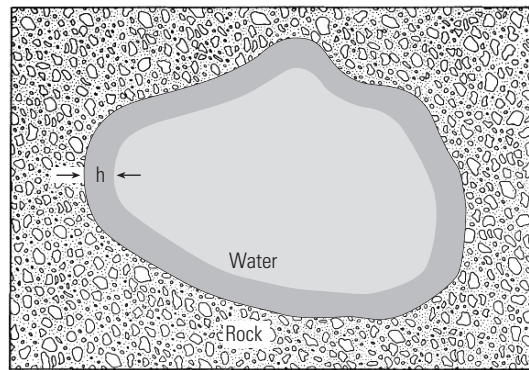


Fig. 2.5, Sezione di un poro e fasi di liquido al suo interno secondo il modello KST. (Morriss et al. 1997).

Analoga espressione può essere ricavata per il tempo di decadimento trasversale T_2 :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2.10)$$

Il modello KST ipotizza quindi l'esistenza di un sottile strato di liquido, h , con proprietà modificate (riduzione di T_1 sia per aumento della viscosità (Bloembergen, N., et al., 1948), sia per l'eventuale presenza di centri paramagnetici sulla superficie dei pori), in regime di rapido scambio con la porzione rimanente di liquido, considerando quindi la dimensione del poro molto minore della lunghezza di diffusione di una molecola durante il tempo di rilassamento. Pertanto, la riduzione osservata di T_1 risulterebbe sostanzialmente determinata dai fenomeni che accadono all'interfaccia solido-liquido.

Tuttavia, l'assunzione del modello KST appare troppo restrittiva, in quanto ad esempio per gli usuali valori del T_I dell'acqua saturante rocce porose e del suo coefficiente di diffusività, ($D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) si ha una lunghezza di diffusione della molecola durante il tempo di rilassamento il cui valore, per alcuni tipi di roccia, cade entro l'intervallo di distribuzione dei diametri dei pori di interesse petrofisico, per cui risulta necessario definire il regime di diffusione da considerare. Se le molecole nel tempo caratteristico T_{IB} o T_{2B} , diffondono in maniera sufficiente, per cui la distanza percorsa è maggiore delle dimensioni del volume di un poro allora esisteranno molteplici occasioni per un nucleo di avvicinarsi alla superficie e quindi di subirne gli effetti. Dunque, il tasso di decadimento sarà funzione non solo della caratteristica di rilassamento superficiale, ρ , ma anche dalla dimensione del poro in quanto la velocità di rilassamento dipende da quanto frequentemente i nuclei sono in grado di entrare in collisione con la superficie, in funzione, quindi, del rapporto superficie-volume, S/V .

Si può perciò definire il regime di diffusione rapida (o *fast diffusion regime*) imponendo che il tempo necessario ad ottenere una lunghezza di diffusione pari all'ordine di grandezza della dimensione del poro sia minore del tempo di decadimento, cioè:

$$\frac{a^2}{D} \ll T_{1,2} = \frac{1}{\rho_{1,2}} \frac{V}{S} = \frac{1}{\rho_{1,2}} a \quad (2.11)$$

oppure

$$\frac{\rho a}{D} \ll 1 \quad (2.12)$$

dove a definisce il rapporto tra il volume e la superficie del poro.

Pertanto, considerando un regime di diffusione rapida si può definire il tasso di decadimento T_{1S} o T_{2S} dovuto ai processi di rilassamento superficiali, dato da:

$$\frac{1}{T_{1S}} = \rho_1 \frac{S}{V} \quad (2.13)$$

oppure,

$$\frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2.14)$$

i quali contributi, come visto in precedenza, si sommano, a seconda delle caratteristiche del sistema, con altri eventuali meccanismi di rilassamento.

Tuttavia, nella situazione in cui si ha un regime di diffusione lento, i contributi relativi ai diversi meccanismi di rilassamento agiscono solo nelle specifiche regioni di competenza, per cui si ottiene un intervallo di tassi di decadimento, relativi alle diverse configurazioni dello spazio poroso. Il fluido situato nella zona centrale del poro sarà caratterizzato da un tasso di decadimento governato solamente dal rilassamento del fluido in condizioni non confinate, mentre, nel sottile strato adiacente alla superficie dei grani il decadimento sarà influenzato ed incrementato da un ulteriore contributo dato appunto dalle interazioni con le pareti del poro.

Importante, quindi, è definire il tipo di regime di diffusione che domina nella rocce in generale. Latour et al. (1992), comparando le distribuzioni di T_1 a diverse temperature, hanno osservato che per rocce sedimentarie e per alcune rocce di tipo carbonatico si può effettivamente considerare un regime di diffusione molecolare rapido. Per cui, per una roccia con una determinata distribuzione delle dimensioni dei pori il tasso di decadimento misurato sarà composto da uno spettro di tassi di decadimento.

Pertanto la velocità di rilassamento dipenderà fortemente dal rapporto superficie-volume del poro, e quindi dalla frequenza delle collisioni tra nuclei e superficie dei grani.

Come è raffigurato in figura 2.6, i pori di grandi dimensioni hanno un piccolo rapporto S/V , ed una bassa frequenza di collisione tra i nuclei e le pareti del poro, sono caratterizzati, dunque, da tempi di rilassamento relativamente lunghi. Viceversa, in pori di piccole dimensioni, il rapporto S/V è grande, e perciò saranno caratterizzati da tempi di rilassamento relativamente brevi.

La possibilità di mettere in relazione i tempi di decadimento con le dimensioni dei pori è evidentemente un importante fattore che pone in primo piano le applicazioni di risonanza magnetica in campo petrolifero.

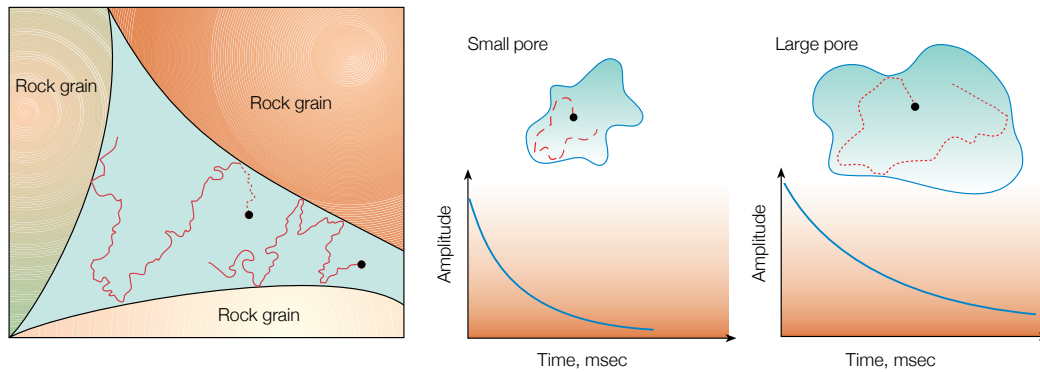


Fig. 2.6. Meccanismo di interazione superficiale, in cui i nuclei in precessione si muovono all'interno dello spazio poroso, scontrandosi tra di loro e con le pareti del poro (sinistra). Effetto delle dimensioni del poro (S/V) sui tempi di rilassamento, a piccoli pori corrispondono brevi tempi di rilassamento, mentre pori di grandi dimensioni sono caratterizzati da tempi di rilassamento maggiori (destra). (Kenyon, B. 1995).

Da queste considerazioni nasce, infatti, la possibilità di caratterizzare attraverso la risposta NMR dei fluidi di strato, non solo la porosità di qualsiasi roccia serbatoio, ma anche di determinare sia la distribuzione dei fluidi, e quindi il grado di saturazione, sia di distinguere l'acqua mobile contenuta nei pori di maggiori dimensioni, e pertanto il volume poroso potenzialmente capace di produrre fluidi di strato, da quella ove sono più sensibili i fenomeni di capillarità (*capillary bound water*), fino a quella immobile nei pori sempre più piccoli, legata alle argille (*clay bound water*). Infine, comparando quindi la frazione di segnale che rilassa più velocemente con quella che rilassa più lentamente è possibile determinare la quantità di fluido mobile contenuta nel mezzo poroso, e quindi il cosiddetto *Free Fluid Index* (FFI).

Si approfondiranno meglio questi aspetti nei paragrafi successivi, di seguito, invece, si continua la trattazione sui meccanismi di rilassamento nelle rocce porose, in particolare si prendono in esame i processi di diffusione molecolare in presenza di un gradiente di campo magnetico.

2.2.3 Rilassamento per diffusione molecolare in presenza di un gradiente di campo magnetico

Gli effetti della presenza di un gradiente di campo magnetico sul rilassamento dei nuclei all'interno di un fluido sono già stati analizzati in precedenza, (§1.4.5), pertanto, si riprendono adesso solo alcuni concetti fondamentali. In presenza di un gradiente di campo magnetico alcuni fluidi di strato quali, gas, acqua di strato, oli leggeri, ed alcuni oli aventi una viscosità intermedia, presentano, quando soggetti

ad una sequenza CPMG caratterizzata da lunghi *inter-echo spacing*, un ulteriore rilassamento dovuto alla diffusione molecolare. Difatti, in presenza di un forte gradiente magnetico, il moto caotico delle molecole causa un ulteriore sfasamento dei nuclei polarizzati e di conseguenza un aumento del tasso di decadimento T_2 . Tale sfasamento è causato dal moto delle molecole attraverso regioni in cui si hanno differenti intensità del campo magnetico, e perciò differenti frequenze di precessione.

Come già visto dinanzi il tasso di decadimento è dato dall'espressione (1.39) che per semplicità di lettura si riporta nuovamente in seguito:

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{(\gamma GT_e)^2 D}{12} \quad (2.15)$$

dalla (2.15) si può notare come l'intensità del tasso di decadimento dipenda, in particolare, dal coefficiente di diffusione, D . Tale grandezza è influenzata da alcune proprietà fisiche del fluido come viscosità e composizione chimica e dipende inoltre dalle condizioni di temperatura e pressione.

Alcuni autori hanno ottenuto correlazioni empiriche che permettono di valutare il coefficiente di diffusione per gas, acqua e olio:

- Gas (Prammer, M.G., et al., 1995):

$$D_g \cong 8.5 \times 10^{-2} \left(\frac{T_K^{0.9}}{\rho_g} \right) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.16)$$

- Olio (Mardon, D., et al., 1996):

$$D_o \cong 1.3 \left(\frac{T_K}{298\eta} \right) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.17)$$

- Acqua (Mardon, D., et al., 1996):

$$D_w \cong 1.2 \left(\frac{T_K}{298\eta} \right) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.18)$$

Dalle espressioni precedenti, si può notare come il coefficiente di diffusione per tutti i fluidi considerati, aumenti all'aumentare della temperatura (la viscosità η diminuisce con T_K). In particolare per i gas, all'aumentare della pressione, D diminuisce a causa del conseguente aumento di densità, e inoltre, come già detto in precedenza, il coefficiente di diffusione dell'olio varia in modo significativo, poiché, oli differenti presentano diverse composizioni chimiche e pertanto un ampio spettro di viscosità.

D'altronde, l'aumento del tasso di sfasamento dei nuclei polarizzati, è attribuito in genere alla presenza di un gradiente esistente nel campo magnetico polarizzante, la cui intensità è controllata da tre fattori principali, i quali influiscono entrambi in maniera significativa nella riduzione dei tempi di rilassamento durante le registrazioni in pozzo effettuate attraverso un log NMR.

Il primo è funzione del profilo e della configurazione dello strumento di misura (dimensioni e frequenza di Larmor operativa della sonda), il quale può in particolari tipi di misura essere sorgente del gradiente di campo magnetico ed influire così sulla propria intensità. Il secondo fattore riguarda le condizioni ambientali di lavoro, come ad esempio i valori di temperatura della formazione. Questi due primi elementi, possono essere controllati direttamente dallo strumento di misura in modo da determinare l'intensità del gradiente all'interno della formazione rocciosa. Il terzo fattore deriva, invece, dalla forma del magnete che genera il forte campo magnetico applicato B_0 . In questo caso i gradienti insorgono quando esistono delle differenze tra la suscettibilità magnetica dei grani della roccia e quella dei fluidi in saturazione (Appel, M., et al., 1999). Il gradiente generato dal contrasto tra diverse suscettibilità magnetiche di materiali diversi è detto appunto gradiente magnetico interno.

Tuttavia, si è finora considerato il fluido in condizioni praticamente non confinate, e nulla si è detto riguardo fatto che i fluidi considerati si trovino in saturazione all'interno di una matrice porosa. Pertanto, si vogliono analizzare in seguito gli effetti che la presenza di un gradiente magnetico ha su di un fluido confinato all'interno di una roccia porosa. L'espressione (2.15) descrive il rilassamento per diffusione di molecole polarizzate la cui mobilità non è ostacolata da alcun tipo di superficie. Nella situazione in cui si considera il fluido confinato, cioè all'interno di una matrice porosa, il moto di diffusione non sarà più libero, ma le molecole polarizzate, supponendo un regime di diffusione

rapido, entreranno in contatto con le pareti dei pori un certo numero di volte durante un intero *echo spacing*. Pertanto, a causa del confinamento del fluido, il coefficiente di diffusione non sarà più costante e pari al valore del fluido non confinato, ma sarà variabile nel tempo (Appel, M., et al., 1999). Durante una misurazione NMR, si nota come nei primi istanti il coefficiente di diffusione, D , mantenga il valore caratteristico del fluido bulk, mentre con il passare del tempo, il suo valore decresce sistematicamente, il che può essere interpretato come una misura della dimensione dei pori e della tortuosità della roccia (Sen, P.N., 2004 e Kleinberg, R.L., 1999). L'implementazione di strumenti con specifici gradienti magnetici che utilizzano sofisticate sequenze di impulsi, permettono di misurare simultaneamente il tempo di rilassamento trasversale, T_2 , ed il coefficiente di diffusione, D , in modo tale da aggiungere una seconda dimensione alle misurazioni tradizionali e fornire infine informazioni utili alla determinazione delle proprietà dei fluidi e in un certo qual modo della bagnabilità della roccia. Si tratteranno più approfonditamente tali tecniche di interpretazione nei paragrafi successivi.

Un ulteriore fattore che controlla il rilassamento per diffusione molecolare, sono le condizioni esistenti nell'interfaccia tra i grani della roccia ed i fluidi e/o tra i fluidi stessi in cui il moto molecolare dei fluidi bagnanti è spesso limitato dalla presenza di forti tensioni interfacciali. A causa di tali restrizioni, il coefficiente di diffusione molecolare di un fluido contenuto in una roccia differisce da quello dello stesso fluido non confinato nelle stesse condizioni di temperatura e pressione (Prammer, M.G., et al., 1995). Inoltre, gli effetti di diffusione risultano trascurabili per brevi *inter-echo spacings*, per la maggior parte dei fluidi con l'eccezione dei gas, i quali presentano caratteristiche di diffusione rilevanti anche per piccoli intervalli tra echi successivi. L'*inter-echo spacings* è un parametro che in una sequenza CPMG, può essere scelto in maniera accurata durante le fasi preparative del lavoro di misurazione. Se necessario, è possibile migliorare o minimizzare gli effetti di diffusione variando appunto l'*inter-echo spacing* a seconda della specifica applicazione.

Infine unendo tutte le espressioni viste in precedenza, (2.13, 2.14 e 2.15) si può ricavare il tasso di decadimento sia longitudinale che trasversale, sommando in parallelo tutti e tre i contributi di rilassamento, i quali a seconda del tipo di

sistema contribuiscono in maniera più o meno significativa al rilassamento complessivo dei nuclei polarizzati all'interno dei fluidi, per cui:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \rho_1 \frac{S}{V} \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{(\gamma G T_e)^2 D}{12} \quad (2.20)$$

Attraverso tali espressioni possiamo di volta in volta ricavare dati importanti che si trovano alla base delle misure NMR in campo petrolifero. Nei paragrafi successivi si vedrà come sfruttare tali relazioni in modo da caratterizzare un qualsiasi giacimento di idrocarburi ed ottenere il maggior numero di informazioni possibili dai log a risonanza magnetica nucleare.

Capitolo 3. Applicazioni NMR in petrofisica

Fino a questo punto si sono analizzati i principi alla base della risonanza magnetica ed i processi di rilassamento che avvengono nei fluidi confinati in rocce porose tipiche di un giacimento di idrocarburi. Si vogliono adesso descrivere le applicazioni e le correlazioni esistenti tra le misure NMR e le principali grandezze di interesse necessarie alla conoscenza e alla valutazione delle georisorse fluide contenute all'interno formazioni rocciose del sottosuolo. Si definiranno, in particolare, le modalità e le diverse metodologie per ricavare la porosità totale e la distribuzione delle dimensioni dei pori, livello di saturazione, il volume dell'acqua irriducibile, stime di permeabilità e caratterizzazione dei tipi di fluido contenuti nella roccia serbatoio.

D'altronde, nonostante la grande varietà di apparecchiature NMR disponibili per le registrazioni in pozzo, sia *wireline* che LWD, e le svariate modalità operative, le misurazioni sono basate su correlazioni e tecniche comuni a tutti i tipi di sonde. Infatti, tutti questi strumenti di misura utilizzano un certo numero di magneti, disposti in un determinato modo, capaci di polarizzare i nuclei all'intorno di un volume sensibile, e quindi di manipolare gli spins attraverso un campo magnetico oscillante indotto da un'antenna in modo tale da osservare e misurare il loro rilassamento. Delle apparecchiature e delle tecnologie che riguardano le sonde per le misurazioni a risonanza magnetica nucleare, si parlerà nel capitolo successivo in modo più approfondito e dettagliato.

Tuttavia, si può già definire quale è la misura fondamentale di una tipica sonda NMR, ossia l'intensità del magnetismo indotto, che è definita dall'ampiezza iniziale della curva di rilassamento. Come visto in precedenza il rilassamento è dato da una serie di contributi che giocano un ruolo più o meno significativo a seconda del tipo di fluido e dell'architettura del mezzo poroso, il primo step, nello studio delle curve di rilassamento è, pertanto, la decomposizione di tali curve nelle sue componenti. In questo modo, è possibile individuare i vari contributi ed estrapolare, attraverso tecniche e correlazioni empiriche, una grande

quantità di informazioni le quali, la maggior parte delle volte, possono essere interpretate in maniera corretta solo se si dispone di un bagaglio di conoscenze specifiche e di esperienze concrete, indispensabili per l'applicazione in campo delle misure NMR.

3.1 Determinazione della porosità

Come detto nei paragrafi precedenti, il segnale acquisito tramite una sonda NMR è direttamente proporzionale alla quantità di nuclei di idrogeno presenti nel volume indagato. Questo tipo di log investigano sostanzialmente la porosità interessata dai liquidi contenenti nuclei di idrogeno (acqua e/o idrocarburi liquidi), mentre gli idrocarburi gassosi risultano difficilmente individuabili a causa della ridotta quantità di nuclei di idrogeno presenti per unità di volume. Pertanto, è possibile, attraverso opportune calibrazioni, risalire al valore della porosità senza dover ricorrere a misure invasive come avviene ad esempio attraverso il *Density* o *Neutron* log i quali impiegano sorgenti di tipo radioattivo. Inoltre, essa è indipendente dalla litologia, poiché non deriva da misure legate alle proprietà della matrice, né è influenzata dall'acqua legata alle argille.

In genere, le rocce serbatoio presentano una distribuzione delle dimensioni dei pori e frequentemente sono saturate da diversi tipi di fluido (acqua, idrocarburi liquidi e gassosi), perciò, a seguito di una registrazione eseguita ad esempio attraverso una sequenza CPMG per l'analisi dei T_2 , la curva di rilassamento è generalmente caratterizzata da un'intera gamma (o spettro) di distribuzione dei tempi di rilassamento, la quale può essere descritta attraverso un modello matematico di tipo multi-esponenziale (Kenyon, W.E. et al., 1986):

$$M(t) = \sum M_i(0)e^{-\frac{t}{T_{2i}}} \quad (3.1)$$

dove

$M(t)$ è la magnetizzazione misurata al tempo t ;

$M_i(0)$ è la magnetizzazione iniziale dell' i -esimo componente di rilassamento;

T_{2i} è il tempo di rilassamento dell'i-esima componente di rilassamento trasversale.

Per comprendere meglio tale comportamento, si consideri un mezzo poroso caratterizzato da pori di differenti dimensioni e saturato con un'unica fase bagnante, l'acqua. La figura 3.1, descrive il carattere multi-esponenziale di decadimento del campione considerato, idealmente scomposto secondo la classe di pori che lo costituiscono.

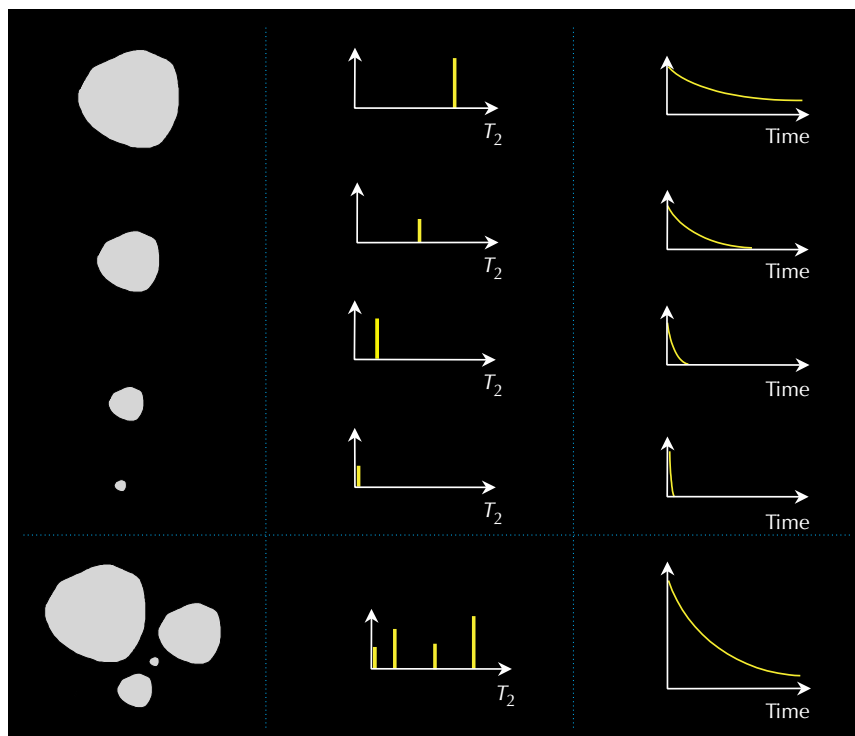


Fig. 3.1, Rappresentazione del decadimento esponenziale del segnale NMR in pori di diversa dimensione saturati al 100% con acqua. Un singolo poro è caratterizzato da un unico valore di T_2 il quale dipende dalle dimensioni del poro e, perciò, la sua curva di rilassamento trasversale esibisce un singolo decadimento esponenziale che a sua volta dipende dalle dimensioni del poro. Un insieme di pori di dimensioni diverse sono invece caratterizzati da tanti valori di T_2 , per cui la curva di rilassamento ha un andamento multi-esponenziale che dipende ancora dalle dimensioni dei pori. (Prensky, S., e Howard, J., 2007).

Poiché, gli effetti di superficie diventano dominanti sul processo di rilassamento quando viene applicato un breve *inter-echo spacing*, così da ridurre gli eventuali effetti diffusivi, ed inoltre la roccia è satura solo di acqua, il tempo di rilassamento trasversale, T_2 , può essere considerato direttamente proporzionale alle dimensioni dei pori. Se si suppone che l'insieme dei pori abbiano la stessa forma geometrica, si può mettere in relazione il tempo di rilassamento T_2 con le dimensioni dei singoli pori attraverso il rapporto superficie-volume. Pertanto, quelli più grandi (fig. 3.1), i quali hanno il minor rapporto S/V sono caratterizzati

da un rilassamento T_2 più lungo, i pori di media dimensione, i quali hanno un piccolo rapporto S/V raggiungono brevi valori di T_2 , mentre i pori di piccole dimensioni a cui corrisponde un alto valore di S/V denotano il più breve tempo di rilassamento. Da queste considerazioni si può dedurre che in un mezzo poroso, il tempo di rilassamento T_2 è proporzionale alla dimensione dei pori. Il decadimento di T_2 osservato è determinato dalla somma dei segnali generati dai nuclei di idrogeno che rilassano in maniera indipendente, in ciascuno dei singoli pori. La distribuzione di T_2 mostra graficamente il volume di fluido poroso legato a ciascun valore del tempo di rilassamento trasversale, e pertanto determina il volume associato ad ogni singolo poro. Per ciascuno di questi, la magnetizzazione decade con legge esponenziale, e l'intensità del segnale è data da:

$$M(t) = M_0 e^{-\rho_2 \left(\frac{S}{V}\right) t} \quad (3.2)$$

in cui M_0 è proporzionale al volume di fluido contenuto nel poro. Se si considera l'insieme dei pori di dimensione diversa, saturati al 100% di acqua, questi esibiscono una distribuzione di valori di T_2 , a cui corrisponde un'intensità del segnale misurato proporzionale alla somma dei segnali derivanti da ogni singolo poro. Pertanto, per una distribuzione di pori di diversa dimensione l'intensità del segnale rilevato sarà dato da:

$$M(t) = \sum M_{0i} e^{-\rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)_i t} \quad (3.3)$$

dove $(S/V)_i$ definisce il rapporto superficie su volume del i -esimo poro ed in cui si suppone noto e costante il valore di ρ_2 per l'intero mezzo poroso. Ovviamente la magnetizzazione iniziale dell'intera distribuzione dei pori, deve essere uguale alla somma delle magnetizzazioni iniziali di ogni singolo poro, per cui:

$$M(0) = \sum M_{0i} \quad (3.4)$$

Se si conosce il valore della magnetizzazione di un campione di acqua non confinata avente un medesimo volume, allora è possibile calibrare la magnetizzazione iniziale del mezzo poroso e perciò determinarne la porosità:

$$\phi = \frac{M(0)}{M_{100\%}(0)} = \frac{\sum M_{0i}}{M_{100\%}(0)} = \sum \frac{M_{0i}}{M_{100\%}(0)} = \sum \phi_i \quad (3.5)$$

dove

- $M_{100\%}(0)$ è la magnetizzazione del volume di acqua non confinata di riferimento;
- ϕ porosità calibrata del mezzo poroso;
- ϕ_i porosità incrementale, associata a ciascuna i-esima dimensione dei pori.

Pertanto, la distribuzione di T_2 è calibrata in questo modo alla distribuzione di porosità.

Se i pori sono invece parzialmente saturati, cioè oltre all'acqua contengono anche olio e/o gas, allora la (3.3) diventa:

$$M(t) = \sum M_{0i} e^{-\rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)_i t} + M_{oil} e^{-\frac{t}{T_{2oil}}} + M_{gas} e^{-\frac{t}{T_{2gas}}} \quad (3.6)$$

dove:

- M_{oil} è la magnetizzazione prodotta dai nuclei dell'olio contenuti nei pori;
- M_{gas} è la magnetizzazione prodotta dai nuclei del gas contenuti nei pori;
- T_{2oil} è il tempo di rilassamento trasversale dell'olio misurato a seguito di una sequenza CPMG;
- T_{2gas} è il tempo di rilassamento trasversale del gas misurato a seguito di una sequenza CPMG;

L'espressione (3.6) suppone che la roccia sia preferenzialmente bagnabile all'acqua e che il tasso di decadimento sia per l'olio che per il gas possa essere caratterizzato da una singola legge di tipo esponenziale che rappresenta, nel suo insieme, le proprietà di rilassamento per diffusione e dei fluidi bulk.

Tuttavia, molti idrocarburi sono composti da una varietà di specie chimiche le quali presentano un spettro di decadimento molto complesso e che dovrebbe essere rappresentato da una somma di tipo multi-esponenziale. Inoltre, se lo spazio poroso non è occupato unicamente dall'acqua, ma sono presenti altri

fluidi (olio e/o gas), allora il volume dell'acqua all'interno del poro è ridotto, e quindi, poiché la superficie porosa rimane la stessa, il rapporto S/V diminuisce con la conseguente diminuzione di T_2 . Pertanto, quando nel mezzo poroso sono presenti più fluidi, lo spettro di T_2 non rappresenta più la distribuzione delle dimensioni dei pori. Per superare tale ostacolo e ricavare perciò le informazioni relative alla dimensione dei pori, la curva di rilassamento deve essere trasformata in una distribuzione di tempi di rilassamento.

La determinazione della distribuzione di T_2 è uno dei passaggi fondamentali per poter studiare correttamente i dati provenienti dalle misure NMR, e consiste nel trasformare il segnale NMR in una distribuzione di T_2 attraverso un processo di inversione matematica, chiamato *echo-fit* o *mapping*. Il processo consiste essenzialmente in una versione modificata dei minimi quadrati dell'ampiezza di un insieme di curve di decadimento pre-determinate e logicamente spaziate. Un esempio di trasformazione delle curve di rilassamento in una distribuzione di T_2 è mostrata in figura 3.2.

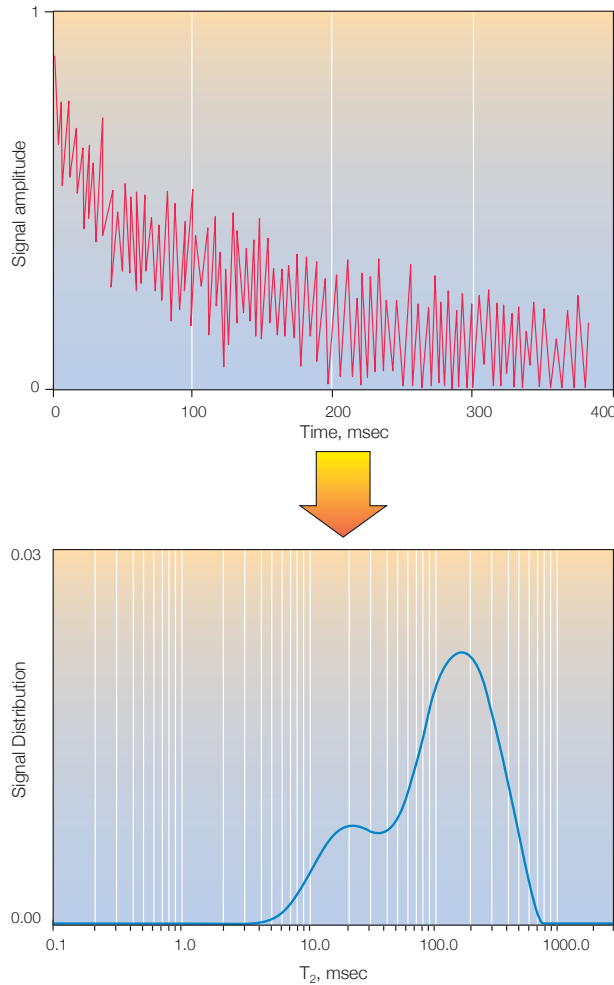


Fig. 3.2, Esempio di trasformazione di una curva di rilassamento T_2 (in alto) in una distribuzione di tempi di decadimento. (Kenyon, B., et al., 1995).

Per poter mettere in relazione la distribuzione dei tempi di decadimento con quella delle dimensioni dei pori, è necessario fare una serie di importanti ipotesi sul processo di rilassamento. Innanzitutto, in ciascun poro si ha un regime di diffusione rapida, per cui è possibile verificare il modello KST, inoltre, tutti i pori presentano le stesse proprietà di rilassamento superficiali ed infine, non esiste nessun tipo di meccanismo di diffusione tra pori diversi.

Tutti gli studi effettuati in questo campo, dimostrano l'esistenza di una correlazione tra le dimensioni dei pori, o meglio del rapporto S/V , e la distribuzione dei tempi di rilassamento, per cui in generale, tempi di rilassamento brevi corrispondono a pori piccoli mentre tempi di rilassamento lunghi corrispondono a pori di dimensioni maggiori. Tuttavia, tale interpretazione deve essere accompagnata da un implicito presupposto, il quale consiste nell'assumere una ben determinata geometria della struttura porosa e di ritenere costante la caratteristica di rilassamento della superficie del poro. Tramite tali ipotesi è

possibile correlare la distribuzione delle dimensioni dei pori con quella dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 .

Pertanto, tenendo in considerazione le ipotesi suddette, è possibile ricavare la porosità della formazione indagata attraverso lo studio della distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali, T_2 . La tecnica si basa sul principio che i fluidi producibili sono contenuti nei pori di maggiori dimensioni i quali presentano tempi T_2 più lunghi, mentre quelli immobili legati ai fenomeni di capillarità (*capillary bound fluids*) o alle argille (*clay bound fluids*) risiedono nei pori di piccole dimensioni a cui sono associati tempi di rilassamento minori (Straley, C., et al., 1997). L'integrazione della curva di distribuzione di T_2 , opportunamente normalizzata o calibrata, permette di ricavare la porosità totale del mezzo poroso investigato. Tuttavia, per identificare il volume di fluido immobile, è necessario determinare un valore limite (*cutoff*) per cui distinguere i fluidi potenzialmente producibili da quelli invece immobili all'interno della formazione. Tale valore è ricavato sperimentalmente attraverso un grande numero di esperimenti effettuati su campioni di carota saturati completamente di acqua. Da prima, viene misurata la distribuzione dei tempi di rilassamento T_2 in condizioni di completa saturazione, successivamente il campione viene centrifugato ad una pressione di 100 psi, in modo tale da simulare le tipiche pressioni capillari di giacimento. Prima della centrifugazione, la distribuzione di T_2 corrisponde all'intera distribuzione delle dimensioni dei pori. Mentre a causa della centrifugazione i fluidi contenuti nei pori di maggiori dimensioni saranno svuotati dal fluido contenuto in essi, e pertanto, una volta ottenute le curve di rilassamento, la distribuzione di T_2 sarà caratterizzata dall'assenza dei tempi di rilassamento lunghi, a quali corrispondevano i fluidi contenuti nei pori più grandi. La figura 3.3, mostra la distribuzione dei tempi di rilassamento misurata in un campione saturo completamente di acqua e quella dello stesso campione in seguito alla desaturazione tramite centrifugazione.

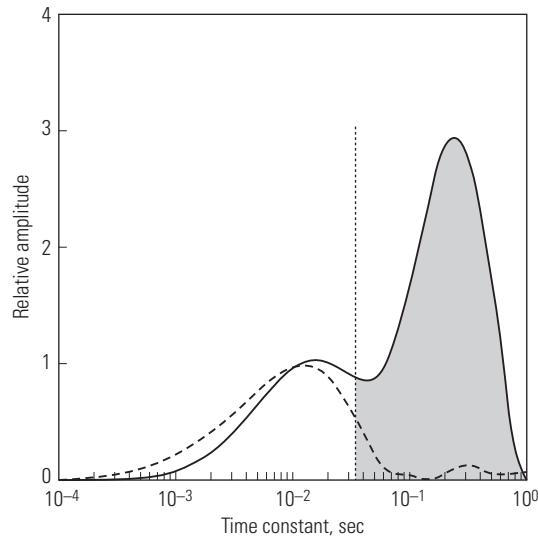


Fig. 3.3, Distribuzione di T_2 di un campione saturato di acqua, prima (linea continua) e dopo la centrifugazione (linea tratteggiata). La pratica comune di utilizzare un cut-off di $33\mu\text{s}$ si basa proprio su grafici di questo tipo. (Straley et al. 1997).

Esperimenti condotti in numerosi campioni di formazioni di arenaria e applicazioni in diversi giacimenti in tutto il mondo, hanno dimostrato che l'uso di un *cutoff* di $33\mu\text{s}$ distingue nella maggior parte dei casi i fluidi mobili (*free-fluid*) da quelli invece legati ai fenomeni di capillarità. Per quanto riguarda invece i fluidi legati alle argille, sempre attraverso esperimenti di questo tipo, è stato ricavato un *cutoff* di $3\mu\text{s}$. Tali valori vengono comunemente usati per caratterizzare qualsiasi formazione di arenaria, attraverso i quali è possibile ricavare il così detto *Free Fluid Index* (FFI) che rappresenta la quantità di fluido potenzialmente producibile da un determinato giacimento. Una schematizzazione al riguardo è data in figura 3.4, in cui è interpretata idealmente la porosità ottenibile da un log NMR.

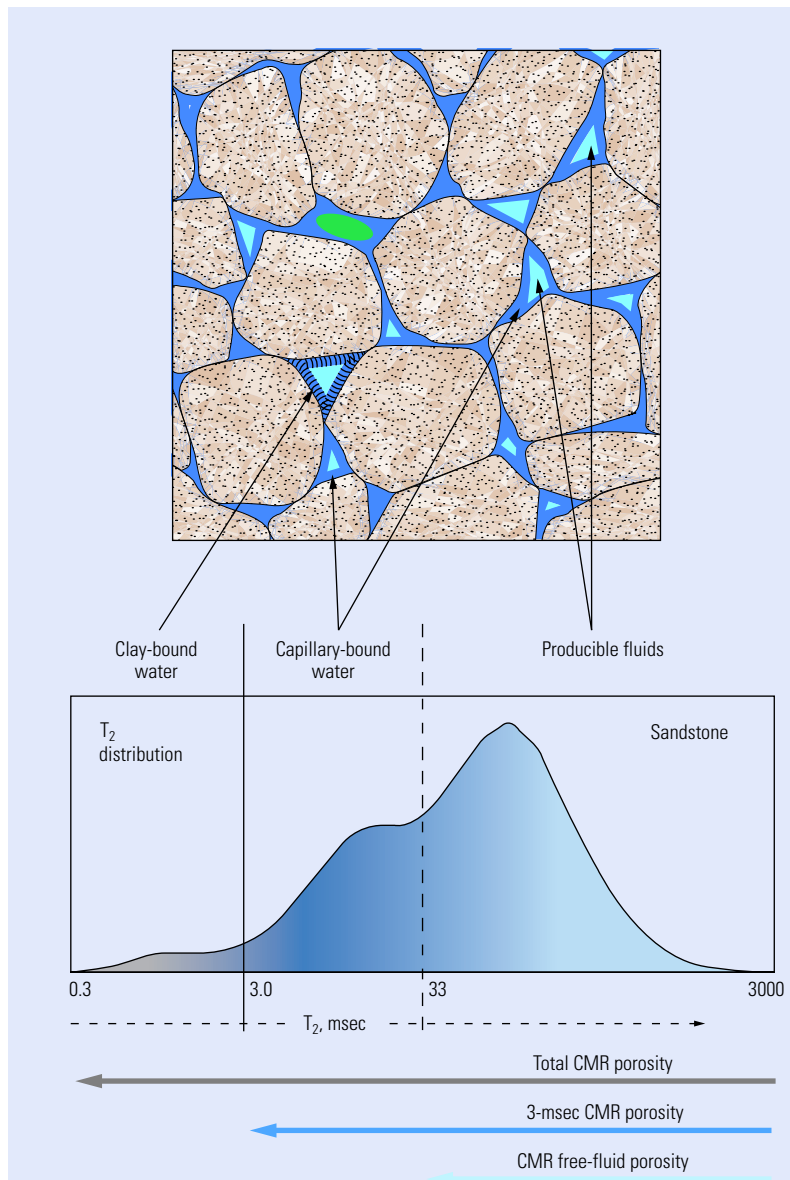


Fig. 3.4, Visualizzazione di una distribuzione T_2 (in basso) per determinare i fluidi presenti in un giacimento di arenaria (in alto). I fluidi producibili si collocano nella distribuzione per valori di T_2 maggiori di $33\mu s$, mentre la *capillary bound water* si trova tra 3 e $33\mu s$. I componenti che decadono con una costante di tempo più veloce di $3\mu s$ sono attribuiti alla *clay bound water*. L'intensità del segnale al di sopra dei $33\mu s$ è chiamato *free fluid porosity*. (Allen, D. et al., 2000).

Per quanto riguarda le rocce di tipo carbonatico, vari esperimenti (Straley, C., et al., 1997), hanno individuato un *cutoff* di $93\mu s$ per cui si ottiene la miglior corrispondenza tra la porosità NMR ed il volume centrifugato. Tuttavia, quest'ultimo valore di *cutoff* non è universalmente applicabile a tutti i giacimenti carbonatici a causa della variabilità della densità dei siti paramagnetici presenti e soprattutto dalla complessità geometrica della matrice porosa che caratterizza tale tipo di rocce. Tale aspetto verrà approfondito successivamente in un paragrafo dedicato, in seguito invece si visualizzano alcuni esempi di applicazione e casi di studio in cui tramite l'utilizzo dei log NMR si sono potute risolvere alcune

problematiche riguardanti la caratterizzazione di alcuni giacimenti sia di arenaria che di tipo carbonatico.

In figura 3.5 è visualizzato una tipica registrazione NMR eseguita in un giacimento di arenaria a granulometria fine (Kenyon, B., et al., 1995).

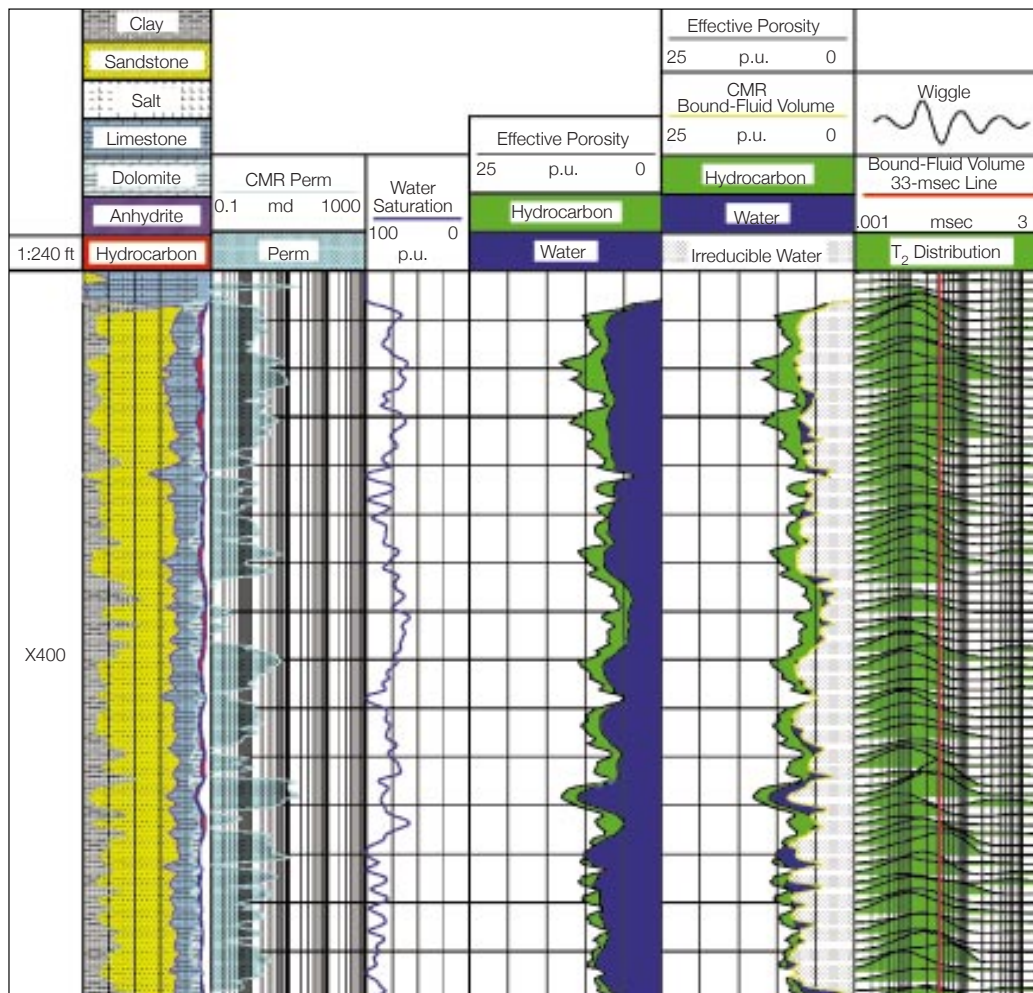


Fig. 3.5, Registrazione in pozzo di un giacimento arenaria scistosa. Nella track 1 sono evidenziate le successive sequenze litologiche caratterizzate soprattutto dalla presenza di arenaria scistosa. Si nota come la distribuzione di T_2 , track 6, cada maggiormente al di sotto della linea di cutoff di $33\mu s$, il che indica la rilevante presenza di acqua immobile per fenomeni di capillarità. (Kenyon, B., et al., 1995).

Da tale traccia possiamo notare come, l'interpretazione effettuata attraverso i log convenzionali mostrò una elevata saturazione in acqua circa del 70-80%, visibile nella track 4 (da sinistra), il che implicherebbe una elevata produzione di acqua di strato. Tuttavia, le misure NMR mostrano (track 6) che la maggior parte della distribuzione di T_2 si mantiene sotto al valore di *cutoff* di $33\mu s$, indicando la presenza cospicua di acqua immobile a causa di fenomeni di capillarità, (*capillary bound water*). Inoltre, nella track 5 si può notare come, accoppiando l'interpretazione convenzionale con le misure NMR, la maggior parte dell'acqua rilevata in situ sia irriducibile, e quindi immobile all'interno della

matrice porosa. Queste interpretazioni hanno reso possibile il completamento e la messa in produzione del pozzo il quale ha prodotto quantità economicamente rilevanti sia di gas che di olio con una bassa percentuale, intorno al 30%, di frazione d'acqua, confermando i risultati ottenuti con i log NMR.

Un ulteriore esempio è dato da un giacimento proveniente dal Sud America, costituito da una sequenza di sabbia e argilla, figura 3.6. I log effettuati, confrontano la porosità ottenuta tramite sonde NMR e quella stimata a partire da log convenzionali (*neutron e density log*).

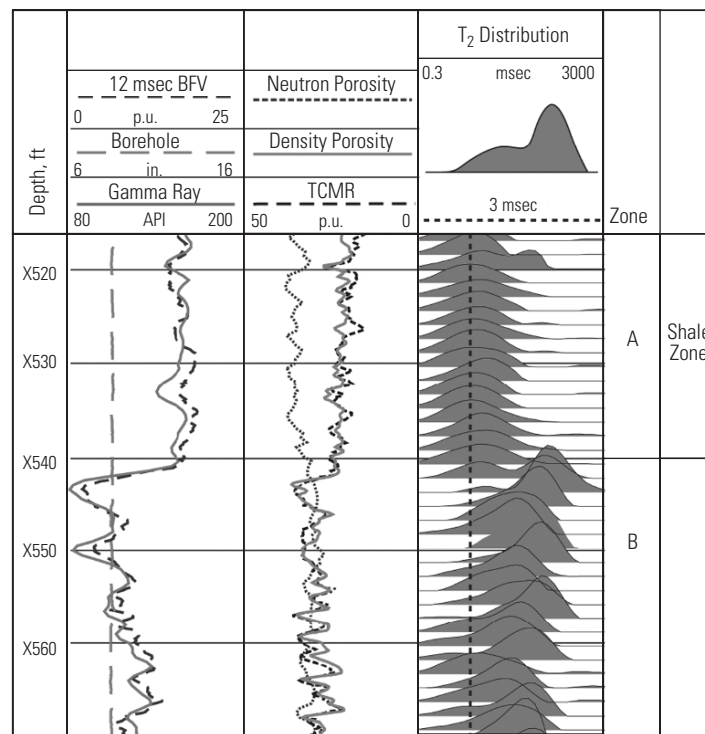


Fig. 3.5, Log NMR di porosità a confronto con le stime ricavate dal *neutron log* e *density log*. Come si vede dalla figura, nella zona B, caratterizzata da sabbia, le tre stime di porosità sono concordanti. Nella zona A, invece, il *neutron log* sovrastima il valore di porosità, a causa della presenza di idrossili nei minerali argillosi. (Allen, D., et al., 1997).

I log di densità (*Density Log*) così come quelli neutronici (*Neutron Log*), sono tipici log nucleari che permettono di stimare la porosità di una formazione rocciosa. I *density log* sono basati sulla misura dell'assorbimento di raggi gamma, mentre i log neutronici si basano sul riconoscimento del quantitativo di idrogeno presente in formazione. La risposta di questi log, a differenza delle sonde NMR, è quindi influenzata, oltre che dalla porosità della formazione, anche dal tipo e dalla quantità di fluido contenuto nei pori e dalla natura mineralogica della matrice rocciosa. Pertanto, tali log risultano essere dipendenti dalla litologia e dalle caratteristiche del fluido investigato, per cui solo se sono noti gli effetti del fluido e della matrice è possibile correlare la risposta del log con la sola porosità.

Nel caso di studio preso in esame, la porosità derivata sia dal *density log* che dal *neutron log* è stata ricavata assumendo una densità della matrice di arenaria pari a 2650 kg/m^3 , mentre per i log a risonanza magnetica nucleare non è stato necessario effettuare alcun ipotesi sulle caratteristiche della roccia investigata. I risultati derivanti dalla sonda NMR utilizzata (CMR-200) sono visualizzati nella *track 3* in cui è rappresentata la distribuzione di T_2 in scala semi-logaritmica. Si può notare nella *track 2* come tutti i log di porosità utilizzati siano in accordo nella Zona B, cioè al di sotto di 540 ft , indicando la presenza di uno strato di arenaria moderatamente pulito e saturo di acqua. In questa zona, libera dalla presenza di argilla, si nota come la distribuzione dei tempi di rilassamento sia spostata al di sopra del *cutoff* di $3 \mu\text{s}$ il che conferma in pratica l'assenza di acqua legata alle argille. Tuttavia, la situazione cambia se si considera la Zona A, cioè quella posta al di sopra dei 540 ft , in cui si nota chiaramente una zona costituita in prevalenza da argilla. Questo è evidenziato dall'elevato valore che assume il gamma ray log nella *track 1* ed inoltre, dalla distribuzione dei tempi di rilassamento spostata attorno ai $3 \mu\text{s}$. Pertanto, il basso valore che si ricava dai tempi di rilassamento, indica che il fluido è strettamente in contatto con la matrice rocciosa o con altre superfici caratterizzate da siti paramagnetici o con pori di dimensioni molto piccole. Nella *track 1*, inoltre, si può notare come esista una forte correlazione tra il gamma ray log e la porosità associata all'acqua legata alle argille, (*bound fluid porosity* – BFV), ottenuta usando un cutoff di T_2 pari a $12 \mu\text{s}$. In questo modo, comparando la porzione di segnale al di sotto dei $12 \mu\text{s}$ e quella ricavata dalla porosità totale NMR, è possibile ottenere un buon indicatore della presenza di argille il quale è indipendente dalla radioattività naturale della formazione. Questo permette di superare alcune problematiche legate all'incapacità del gamma ray log di differenziare gli strati sabbiosi da quelli formati da materiale argilloso.

Dai casi di studio visti in precedenza, si nota come le misure NMR siano un potente strumento capace non solo di stimare la porosità caratteristica della formazione investigata ma anche di valutare la quantità di fluido mobile all'interno della matrice rocciosa, fornendo così un valido termine di confronto con le altre tipologie di misure effettuate in pozzo. Infatti, la grande potenzialità dei log a risonanza magnetica nucleare è associata all'indipendenza di queste misure dalle caratteristiche del fluido e della litologia presente in giacimento, il

ché rende possibile, inoltre, l'identificazione di stime errate derivate dalla misura con log convenzionali.

3.2 Porosità NMR in rocce carbonatiche

Il beneficio maggiore delle misure NMR sulla stima della porosità è dato dal fatto che queste non sono influenzate dalla composizione mineralogica della formazione rocciosa. Infatti, il segnale rilevato dalle sonde a risonanza magnetica nucleare dipende solamente dall'idrogeno contenuto nei fluidi in saturazione, e non è influenzato dalle proprietà intrinseche della roccia.

Tuttavia, la facilità con cui è possibile ricavare delle informazioni utili in serbatoi di arenaria non è riscontrata quando si investiga un giacimento di tipo carbonatico. Il problema si concentra nella non diretta correlazione che si ha tra la distribuzione dei tempi di rilassamento e la distribuzione delle dimensioni dei pori, il che porta ad una non corretta valutazione del *cutoff* di T_2 necessario a distinguere i fluidi mobili da quelli legati alla matrice rocciosa e quindi all'incertezza nella valutazione della porosità, della permeabilità e della stima della frazione di acqua prodotta in pozzo.

L'interpretazione tradizionale della distribuzione di T_2 nelle rocce sedimentarie è basata sulla ragionevole forte correlazione tra le dimensioni dei pori ed i valori osservati di T_2 , garantita dal valore abbastanza costante della caratteristica di rilassamento della superficie in rocce arenacee, e dalla carenza di interazioni tra i pori all'interno della matrice rocciosa. Tale modello di interpretazione comune spiega con successo la distribuzione dei tempi di rilassamento per giacimenti di arenaria caratterizzati da una distribuzione delle dimensioni dei pori eterogenea ma ben definita.

D'altra parte, le rocce di tipo carbonatico contengono molteplici distribuzioni nelle dimensioni dei pori, spesso costituite da porosità intragranulare (micro-porosità), porosità intergranulare (macro-porosità) fino a vuoti di notevoli dimensioni e spesso idraulicamente isolati. Tuttavia, pur conoscendo la configurazione dell'architettura dei pori, le registrazioni di risonanza magnetica nucleare in tali formazioni risultano costituite da una distribuzione unimodale di

T_2 il che limita la capacità delle misure NMR di distinguere i fluidi mobili e di dare una stima sulla permeabilità della roccia investigata.

Diversi studi, effettuati su questo fenomeno, (Anand, V., Hirasaki, G., 2005 e Ramakrishnan, T.S., et al, 1999), suggeriscono che tale comportamento è dovuto ai fenomeni di diffusione dei nuclei polarizzati che avvengono tra i micro-pori ed i macro-pori, figura 3.6.

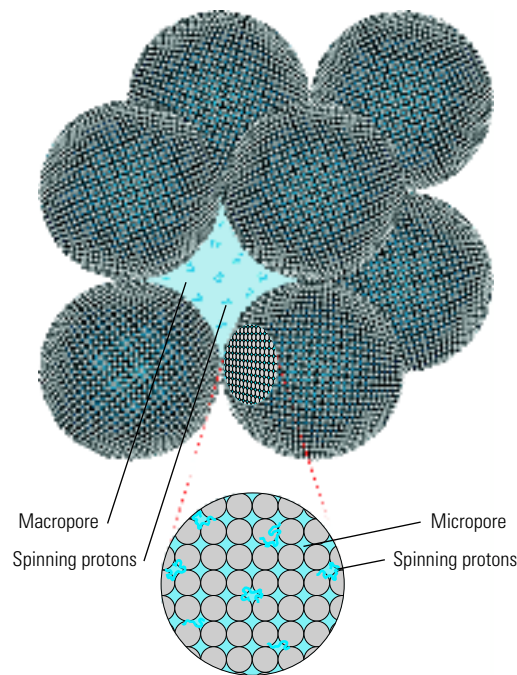


Fig. 3.6, Modello tridimensionale basato sulla periodica configurazione di grani microporosi e consolidati. In tale sistema i nuclei polarizzati si diffondono tra gli spazi microporosi e macroporosi, inducendo una distorsione nel loro normale processo di polarizzazione allungando o riducendo il loro tempo di rilassamento. (Allen, D., et al., 2000).

Se gli effetti di superficie sul rilassamento dei nuclei hanno una bassa influenza sul processo di magnetizzazione complessivo che avviene all'interno del fluido, allora i nuclei originariamente situati nei micro-pori possono diffondersi all'interno dei macro-pori prima che possa avvenire il rilassamento degli spin nucleari. Pertanto, il decadimento di tali spin avviene in maniera più lenta e contribuisce alla porzione di segnale, rappresentata nella distribuzione dei tempi di rilassamento, più lenta. Il ruolo dei processi di diffusione in rocce carbonatiche è ulteriormente complicato dalla dipendenza delle misure dai cambiamenti di temperatura. Difatti, in alcuni giacimenti carbonatici, il confronto tra misure di laboratorio e quelle effettuate in pozzo hanno mostrato una forte dipendenza dei risultati NMR con la temperatura. Tale comportamento è attribuibile al fatto che il processo di diffusione, in rocce carbonatiche, è dominato da un fattore chiamato costante di diffusione del fluido (*fluid-diffusion constant*). All'aumentare della

temperatura tale fattore cambia e comporta uno spostamento della distribuzione di T_2 verso tempi di rilassamento più lunghi. Fortunatamente, il ruolo della costante di diffusione del fluido, con la sua conseguente distorsione della distribuzione dei tempi di rilassamento, non influisce su tutti i tipi di carbonati. Infatti, a seconda delle locali condizioni presenti durante i processi di deposizione, la matrice tessiturale delle formazioni carbonatiche può essere del tipo *grain-supported*, in cui gli effetti della diffusione sono rilevanti, oppure del tipo *mud-supported*, in cui tali effetti non sono molto significanti.

3.3 Stima della permeabilità

Come si è detto, l'analisi dello spettro dei tempi di rilassamento è legata alla distribuzione dei pori e perciò ai fluidi mobili in giacimento. Un altro importante risultato, ottenibile attraverso le registrazioni NMR, è dato dalla possibilità di correlare tali misure con il valore della permeabilità. A questo riguardo, si è tentato di esprimere il legame della permeabilità con i parametri NMR tramite relazioni semiempiriche, sulla base fisica per cui la permeabilità, la quale lega la portata di fluido che attraversa un mezzo poroso con la caduta di pressione, dipenda fortemente dalle dimensioni dei pori della matrice rocciosa. Pertanto, se consideriamo alcuni parametri tipici della distribuzione dei tempi di rilassamento, come media logaritmica della distribuzione (la quale è legata a sua volta alla dimensioni dei pori) è possibile ricavare una stima della permeabilità.

Per una valutazione quantitativa della permeabilità, solitamente si utilizzano le seguenti correlazioni, basate sulla misura del FFI o del tempo di rilassamento T_2 approssimato da una curva multiesponenziale, denominato T_{2multi} .

Una prima correlazione è data dalla relazione di Coates-Timur, per cui:

$$k = \alpha \phi^4 \left(\frac{FFI}{BVF} \right)^2 \quad (3.7)$$

dove k è la permeabilità [md], ϕ è la porosità effettiva misurata dal log [%], BVF corrisponde al volume dell'acqua immobile (*Bound Volume Fraction*) e

FFI (Free Fluid Index) è l'indice di acqua mobile ed è ricavato dalle misure NMR considerando un *cutoff* di 33 μ s.

Una seconda relazione, chiamata equazione SDR (*Schlumberger-Doll Research*), è:

$$k = a\phi^4(T_{2,LM})^2 \quad (3.8)$$

dove la grandezza $T_{2,LM}$ è una approssimazione di T_2 eseguita facendo la media logaritmica della distribuzione dei T_2 ricavati dalla misura del log. Per tutte e due le relazioni, la costante a deve essere calibrata a seconda delle condizioni locali (per la relazione SDR ad esempio la costante a è pari a circa 0.1 per le formazioni carbonatiche e 4 per le formazioni arenacee), inoltre anche gli esponenti sia della porosità che dei parametri NMR devono essere aggiustati per avere il miglior accordo con i valori noti di permeabilità ricavati da campioni di carota o altre misure.

Una ulteriore relazione determinata da Borgia, G.C., et al. (1988) è la seguente:

$$k = 1.6 \times 10^{-8} \cdot \phi^{4.3} (1.5T_{2multi})^{2.3} \quad (3.9)$$

dove T_{2multi} è il tempo di rilassamento trasversale, ricavabile dal log, e derivato da un'approssimazione multiesponenziale [ms].

La caratteristica fondamentale che rende le misure di permeabilità effettuate attraverso i log NMR molto importanti è la capacità di registrare in tempo reale i valori di permeabilità della formazione. Al riguardo i benefici per le compagnie petrolifere sono enormi, in quanto la stima *real time* di tale grandezza rende possibile prevedere la portata di produzione, permettendo così l'ottimizzazione dei programmi di completamento e stimolazione riducendo, al contempo, i costi di carotaggio e simulazione.

Un esempio di applicazione NMR sulla stima della permeabilità effettiva è raffigurata in figura 3.7, in cui è illustrato il confronto tra i dati ricavati tramite dei campioni di carota e quelli relativi alle misure di risonanza magnetica nucleare effettuate tramite sonde calate in pozzo.

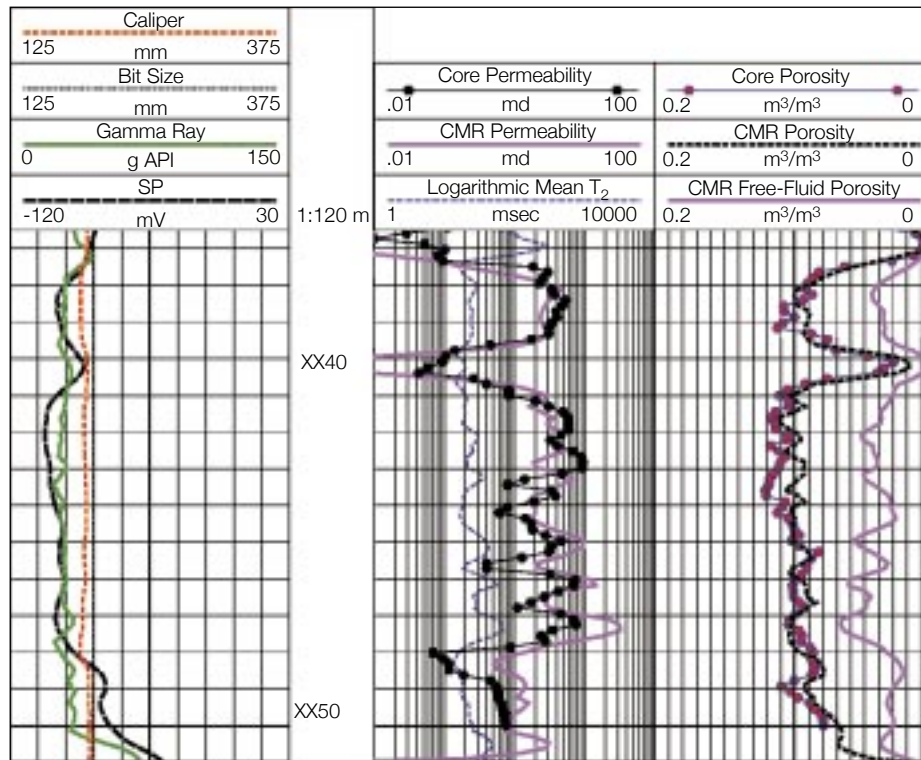


Fig. 3.7, Confronto tra i dati ricavati da campioni di carota (*core permeability*) e quelli derivanti dai log (*CMR permeability*). (Kenyon, B., et al., 1995).

Successivamente alla calibrazione dei parametri delle relazioni che legano la permeabilità alle grandezze NMR, si sono eseguite le misure di permeabilità su di un intervallo già carotato in precedenza. In questo modo si è potuto ottenere un confronto tra le misure NMR ed i dati ricavati dalle carote. Si nota come i valori ricavati dai log concordino pienamente, nell'intero intervallo considerato, con quelli ricavati dalle prove di laboratorio effettuati sui campioni di carota prelevati alla stessa profondità di indagine. Per tutta la zona che va dalla profondità XX41 m fino a XX49 m la porosità non varia di molto, tuttavia, la permeabilità varia considerevolmente da un basso valore di 0.07 md ad una profondità di XX48 m ad un elevato valore di 10 md a XX43 m. La sonda è stata dunque capace di ricavare un valore di permeabilità e soprattutto di tenere in conto la sua variazione con la profondità anche se la porosità della formazione non è variata considerevolmente. Si deduce così la grande sensibilità di tale tipo di misure e la loro piena affidabilità per le misure di permeabilità in pozzo, permettendo in questo modo l'abbattimento dei costi di carotaggio e di simulazione.

Tuttavia, per ottenere dei risultati così soddisfacenti è necessario calibrare in maniera ottimale i parametri che compaiono nelle relazioni 3.7 e 3.8 attraverso dei valori di permeabilità derivati da campioni di carota prelevati in situ. Una

volta effettuata la calibrazione e verificata la sua attendibilità è possibile utilizzare le sonde NMR per ricavare le informazioni su altri pozzi pilota senza dover prelevare ulteriori carote di roccia.

3.4 Caratterizzazione dei fluidi in giacimento

I log a risonanza magnetica nucleare sono un potente strumento di indagine capace di determinare molti dei parametri di interesse per la valutazione delle georisorse presenti in giacimento. Sebbene la porosità sia uno dei parametri di importanza primaria per la valutazione delle potenzialità di qualsiasi reservoir, è molto utile anche saper discernere i vari fluidi contenuti all'interno della matrice porosa. In particolar modo, riuscire a distinguere la fase acquosa da quella di idrocarburi è un passaggio fondamentale per poter determinare le potenzialità del serbatoio e decidere, inoltre, le tecniche operative di produzione. Svvariati metodi sono utilizzati per effettuare questo scopo, sfruttando ad esempio log elettrici o neutronici è possibile caratterizzare i vari tipi di fluidi presenti all'interno dei pori. Tuttavia, è possibile sfruttare le potenzialità dei log NMR per raggiungere tale obiettivo, ad esempio ci si può avvalere del legame tra T_2 e la viscosità del fluido, già visto precedentemente (§2.1), per individuare le tipologie di fluido in saturazione all'interno della matrice porosa. Nei paragrafi che seguono si illustreranno, da prima alcune tecniche di determinazione dei fluidi con l'ausilio di altri tipi di log di porosità, e successivamente si analizzeranno le metodologie per l'individuazione delle tipologie dei fluidi attraverso i log a risonanza magnetica nucleare.

3.4.1 Determinazione del gas

Un primo metodo capace di riconoscere la presenza di gas fu proposto da Akkurt, R., et al., (1996), attraverso l'utilizzo di un'apparecchiatura NMR capace di generare un gradiente di campo magnetico. Tale metodologia di indagine, sfrutta la proprietà per cui la diffusione delle molecole del gas all'interno del gradiente contribuisce al tasso di decadimento di T_2 associato al fatto che un gas è caratterizzato da lunghi tempi di rilassamento longitudinale. La tecnica consiste

nel misurare contemporaneamente i due tempi di rilassamento, T_1 e T_2 , in due passaggi distinti. La prima acquisizione degli echi avviene in seguito ad un breve tempo di polarizzazione (*wait time*), la seconda avviene subito dopo la prima ed è caratterizzata da un tempo di polarizzazione maggiore. Pertanto, effettuando l'inversione dei dati sulla differenza tra i due spettri determinerà la separazione del segnale del olio da quello del gas restituendo una indicazione qualitativa della presenza del gas.

Un metodo più semplice per la determinazione del gas in posto, consiste nel confrontare i risultati dei log di porosità NMR con quelli derivati dalla combinazione dei risultati ottenuti dai log di densità e neutronici. Queste tecniche sono basate sull'utilizzo di grafici di confronto (*cross plot*) costruiti a partire dalle misure registrate dai log o dai risultati ottenuti dalla loro elaborazione (ad esempio la porosità dal *Neutron* o dal *Density*). Il *crossplotting* è una tecnica molto utile, potendo chiarire alcune relazioni ambigue tra due parametri, oppure renderne evidente la loro interpretazione. Ad esempio, la porosità che si ricava tramite il *crossplot Neutron-Density*, compensa l'effetto che il basso valore dell'indice di idrogeno (HI) ha sul neutron log, mentre agisce sul density eliminando il condizionamento dato dalla bassa densità del fluido, che influisce negativamente sui risultati di porosità ottenuti. Tuttavia, il limite principale di tale tecnica è quello di richiedere l'individuazione di un numero di zone statisticamente significativo. Inoltre, la sua applicazione può essere dispendiosa in termini di tempo, anche se l'introduzione di log digitalizzati e l'impiego del calcolo automatico ne favoriscono un impiego sempre più esteso.

Comparando la porosità ottenuta tramite NMR in una zona satura di gas con quella ricavata dal *crossplot Neutron-Density*, si osserva che le misure NMR non possono essere confrontate con quelle ottenute tramite *crossplotting*. Pertanto, individuando le zone in cui la porosità mostra un andamento anomalo, si riesce a identificare le zone sature di gas (Freedman, R., et al., 1998). L'incapacità da parte degli strumenti NMR di ricavare misure attendibili in zone sature di gas, deriva da due fattori principali. Il primo è individuato dal basso valore del HI nella fase gas, il secondo invece è attribuibile al lungo tempo di rilassamento richiesto dal gas, il che potrebbe portare alla sua incompleta polarizzazione durante l'esecuzione della misura.

3.4.2 Nuove tecniche di determinazione dei fluidi mediante tecniche NMR.

I risultati che si ottengono tramite le misure NMR, effettuate su di un mezzo poroso, dipendono fortemente dal tipo di fluido in saturazione. Infatti, i meccanismi di rilassamento giocano in modo diverso a seconda delle caratteristiche intrinseche del fluido analizzato. Si è già visto in precedenza come densità e viscosità influiscano sul tasso di decadimento dei nuclei contenuti nel fluido, pertanto si può affermare che gli effetti di diffusione molecolare e di rilassamento del fluido *bulk* sono direttamente legati al tipo di fluido contenuto nei pori. In particolare il bitume è caratterizzato da tempi di rilassamento estremamente corti il che rende praticamente impossibile la sua misurazione tramite i comuni strumenti NMR utilizzati in pozzo. Gli oli pesanti sono contraddistinti da tempi brevi, simili a quelli tipici ricavati per i *clay* e *capillary-bound fluids*, ma in alcuni casi possono essere ancora troppo brevi per le apparecchiature di misura. Gli oli leggeri e ancor più i gas hanno, invece, tempi di rilassamento T_2 lunghi, paragonabili a quelli associati ai fluidi mobili. Durante il processo di misurazione, i segnali provenienti dall'olio e dal gas sono rilevati congiuntamente ai segnali che derivano dall'acqua mobile e quella irriducibile, figura 3.7.

Tuttavia, i tempi T_2 ricavati dall'olio e dal gas non possono essere messi in relazione con la distribuzione delle dimensioni dei pori e tanto meno possono dare delle informazioni riguardo la producibilità degli idrocarburi. D'altro canto, sfruttando apposite tecniche di indagine e di calcolo, è possibile identificare la presenza ed il tipo di idrocarburi in giacimento.

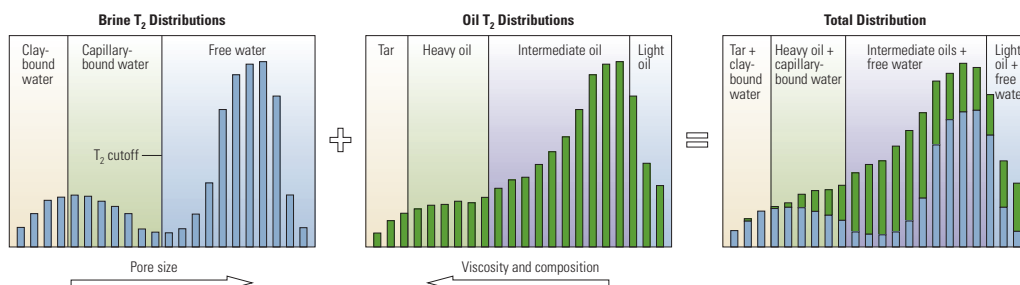


Fig. 3.7, Tipica distribuzione dei tempi di rilassamento per l'acqua e gli idrocarburi. In giacimento la presenza di varie fasi risulta in una distribuzione combinata dei tempi T_2 basata, sia sulle dimensioni dei pori, sia sulle proprietà dei fluidi. (Akkurt, R., et al., 2008).

Le prime tecniche NMR utilizzate per identificare la tipologia dei fluidi si basano sulla variazione di alcuni parametri della sequenza di polarizzazione come

l'echo spacing (TE) o il *wait time* (WT), in modo tale da enfatizzare o meno la risposta dei nuclei contenuti in una ben specifica fase. La prima metodologia è data dalla così detta *differential spectrum technique* (Akkurt, R., et al., 1996), la quale combina misurazioni con diversi tempi di attesa (WT). Infatti, per brevi *wait time* si ottiene una polarizzazione non completa di alcuni fluidi di formazione, come i gas e gli oli leggeri, i quali sono caratterizzati da lunghi tempi di polarizzazione e di decadimento. Viceversa, i fluidi contraddistinti da brevi tempi di rilassamento non sono influenzati dal cambiamento del *wait time*, per cui le misurazioni non sono affette dal cambiamento dei tempi di attesa nella sequenza di polarizzazione. Sfruttando questo fenomeno, ed eseguendo delle differenze tra successive registrazioni sequenziali è possibile identificare la presenza di idrocarburi leggeri. La *differential spectrum technique* è molto efficace in quegli ambienti caratterizzati dalla presenza di gas o condensati, in quanto si riesce effettivamente, tramite il riconoscimento di differenze nello spettro di polarizzazione, a distinguere la presenza di idrocarburi pesanti da quelli invece molto leggeri.

Un'altra tecnica utilizzata per il riconoscimento dei fluidi in giacimento, è data dalla *enhanced diffusion technique* la quale sfrutta i cambiamenti che si riscontrano nei fluidi quando vengono utilizzati differenti *echo spacings* (Akkurt, R., et al., 1998). Sia l'acqua che l'olio risultano avere tempi di rilassamento simili quando le misurazioni sono acquisite usando brevi TE, tuttavia, se vengono usati dei lunghi *echo spacings* si nota spesso come l'acqua abbia un rilassamento più veloce rispetto a quello che si riscontra nell'olio. Pertanto, per isolare il segnale proveniente dall'olio, si confronta una misurazione effettuata con un breve TE con una invece caratterizzata da una sequenza che utilizza degli *echo spacings* di maggior durata, scelti per migliorare le differenze di diffusione dei fluidi contenuti nella formazione. In questo modo, il segnale proveniente dalla frazione acquosa decresce più velocemente con lunghi TE, lasciando spazio al segnale proveniente dall'olio e rendendo possibile la sua identificazione. Pertanto, la diffusione differenziale che si ottiene per diversi TE, in fluidi differenti, permette di ottenere una indicazione qualitativa della presenza dell'olio, sebbene in alcuni casi si possono ricavare anche delle informazioni di tipo quantitativo, (Looyestijn, W., 1996).

Le tecniche di indagine sopra viste, si basano sulle tradizionali misurazioni dei tempi di rilassamento, in particolare quello trasversale, per identificare gli idrocarburi presenti in giacimento. Tale tipo di approccio limita i risultati dell'indagine ad un singolo aspetto dei fluidi analizzati, riducendo le misurazioni NMR ad un'analisi di tipo uni-dimensionale che esclude la possibilità di quantificare direttamente le varie fasi presenti nella formazione. Inoltre, è necessario avere a disposizione numerose informazioni preliminari dei fluidi cercati, in modo tale da poter determinare i corretti parametri di acquisizione, essenziali per ottenere una buona misura. L'ostacolo maggiore è dato dall'impossibilità di distinguere l'acqua dall'olio, in quanto i segnali provenienti da fluidi differenti, quando confinati, spesso si sovrappongono, e non è sempre possibile riconoscerli solamente sulla base della distribuzione di T_2 .

Tuttavia, è possibile superare tale problema introducendo il concetto di dimensionalità nell'analisi NMR, in cui ciascuna dimensione toglie un grado di complessità al sistema studiato. Utilizzando contemporaneamente diverse grandezze si possono ricavare differenti informazioni, ed inoltre, si è in grado anche di filtrare il segnale proveniente da ciascun fluido saturante la roccia in modo tale da poter distinguere le vari fasi presenti.

Si consideri, una misurazione di rilassometria T_1 , in cui per una serie di differenti *wait times*, (WT), viene acquisito un singolo eco o una serie di echi, da cui si può osservare l'incremento di polarizzazione, governato dalla distribuzione dei tempi di rilassamento T_1 . Attraverso un'inversione matematica, analoga a quella utilizzata per il T_2 , si ricava la distribuzione di T_1 . Durante l'acquisizione del tempo di rilassamento longitudinale, è possibile ricavare per ciascun *wait time* un intero segnale di decadimento T_2 , per cui si ottiene nel complesso un insieme di dati generati dalla misurazione dei due tempi di rilassamento. In pratica, un'inversione 2D dell'intera sequenza analizzata permette di trasformare direttamente l'insieme dei segnali generati in una distribuzione T_1 - T_2 a 2 dimensioni, da cui si ricava una così detta mappa T_1 - T_2 , figura 3.8.

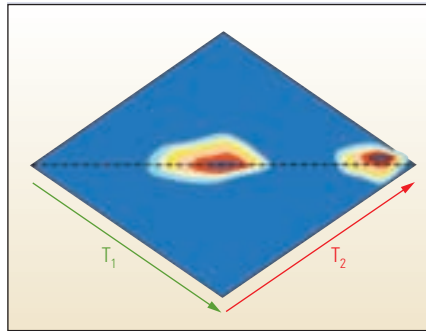


Fig. 3.8, Mappa T_1 - T_2 ricavata sovrapponendo le distribuzioni dei tempi di rilassamento. (Akkurt, R., et al., 2008).

Nella figura 3.8, i valori delle due distribuzioni sono indicati dalla variazione di colore dal blu al rosso scuro, al centro e sulla destra di tale grafico. I dati convergono quasi totalmente nel centro lungo la diagonale del grafico, la quale indica valori convergenti per i due tempi di rilassamento. Tuttavia, si nota una zona in cui la distribuzione dei tempi di rilassamento risulta non centrata all'interno del grafico, tale effetto è attribuito alla diffusione molecolare, la quale rende differenti le distribuzioni di T_1 e T_2 .

Per molti fluidi tali distribuzioni sono molto simili in quanto sono governate dalle stesse proprietà fisiche. In condizioni tipiche di misura il rapporto T_1/T_2 per l'acqua e l'olio varia tra 1 e 3, per cui si può distinguere in una mappa T_1 - T_2 i diversi tipi di fluidi analizzati.

Tuttavia, un'importante differenza tra i due tempi di rilassamento è data dal fatto che i tempi di rilassamento trasversali sono influenzati dalla diffusione molecolare mentre quelli longitudinali non sono affetti da tale fenomeno. Come già visto in precedenza, nelle misure NMR gli effetti della diffusione causano una riduzione dell'ampiezza degli echi e perciò riducono i tempi di rilassamento T_2 . L'intensità di tale effetto dipende fortemente dalla costante di diffusione molecolare del fluido, D , e dall'*echo-spacing*, TE. La dipendenza del tasso di decadimento di T_2 in funzione di questi due parametri è già stata analizzata nel paragrafo (§1.4.5 e 2.2.3) e dalle relazioni (1.39 e 2.15), perciò in seguito si descriverà come la diffusione molecolare sia la chiave per distinguere i vari fluidi e determinarne le proprietà attraverso i dati ricavati dalle misure NMR.

La diffusività è una proprietà intrinseca del fluido, che dipende solamente dalla sua composizione, temperatura e pressione, la cui quantificazione determina il tipo di fluido analizzato (Freedman, R., e Heaton, N., 2004). Ad esempio, i tempi di rilassamento T_2 per i gas sono più corti rispetto ai T_1 , proprio a causa degli effetti della diffusione molecolare.

La distribuzione di diffusività, può essere determinata attraverso la misurazione del decadimento dell'ampiezza degli echi adoperando una sequenza acquisita con differenti valori di *echo-spacings*, caratterizzati in particolare da lunghi TE. Tuttavia, tale procedura comporta sia la riduzione della densità dei dati a disposizione, in quanto diminuiscono il numero degli echi, sia in un decadimento più rapido del segnale T_2 , causato dall'aumento degli effetti di diffusività. Il risultato consiste in una riduzione dei dati utilizzabili, e da una più difficile inversione dei dati causata dal basso rapporto segnale-rumore.

Per ovviare a tale problema, si è implementata la così detta *diffusion-editing technique* (DE), (Hürlimann, M.D., et al., 2002), la quale consiste nel combinare due TE iniziali di lunga durata, in cui si enfatizzano i fenomeni di diffusività, seguiti da una sequenza con TE brevi durante i quali gli effetti di diffusione sono minimizzati, ottenendo, pertanto, un buon rapporto segnale-rumore, tale sequenza è illustrata in figura 3.9 in basso.

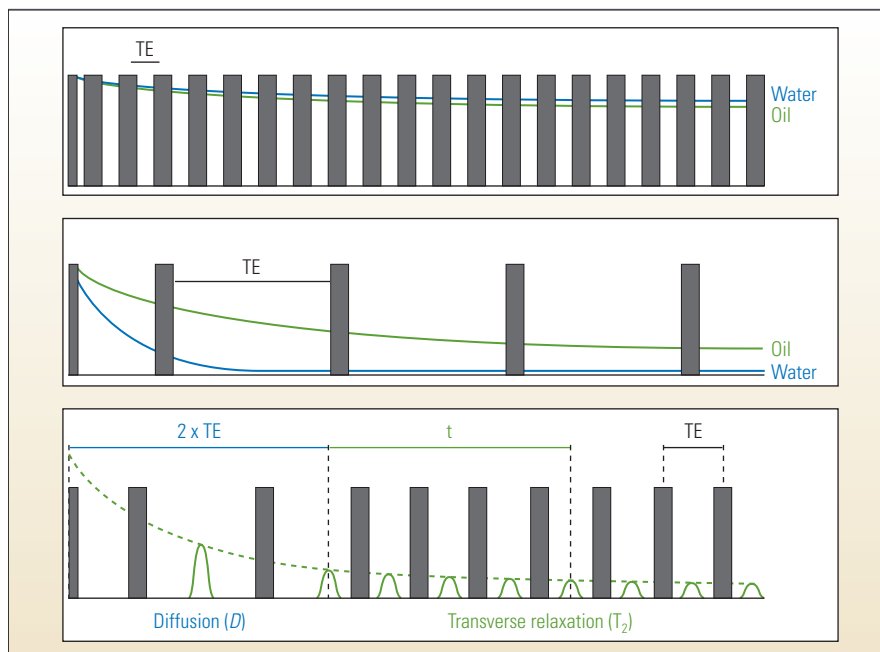


Fig. 3.9, Sequenza di *diffusion editing*. (Akkurt, R., et al., 2008).

Nella parte superiore di questa figura è visualizzata una tradizionale sequenza CPMG caratterizzata da brevi tempi di echo, TE, in cui i segnali dell'olio (verde) e dell'acqua (blu) rilassano, o decadono, ad un tasso molto simile. Nella parte centrale, invece è illustrato come aumentando il valore di TE si enfatizzino gli effetti della diffusione molecolare dei due fluidi. Tale fenomeno è molto più evidente nell'acqua la quale è caratterizzata da una viscosità più bassa

rispetto all'olio il che permette di ottenere un regime di diffusione molecolare più rapido e quindi un decadimento T_2 più veloce. In questo modo è possibile suddividere i segnali derivanti dai due fluidi grazie alla differente costante di diffusività che caratterizza l'acqua e l'olio. Tuttavia, aumentando il TE diminuiscono gli echi disponibili e la quantità di dati effettivamente utilizzabili, inoltre, si ottiene un basso rapporto segnale-rumore il che rende imprecisa la misura dei tempi di decadimento. La tecnica di *diffusion-editing* supera tali limiti facendo ricorso alla sequenza illustrata nella parte inferiore sempre di figura 3.9. Tale metodologia, come già detto, è una variante della sequenza tradizionale *multi-TE* CPMG, in cui solo i primi due *echo-spacings* sono allungati in modo tale da aumentare l'effetto di diffusione, mentre i successivi TE sono mantenuti di breve durata per ottenere un miglior rapporto segnale-rumore.

Pertanto, sfruttando il differente grado di diffusività, strettamente correlato con la viscosità dei vari fluidi che possono saturare una roccia, si ricava, attraverso un processo di inversione dei dati, una mappa a due dimensioni $D-T_2$.

Da questo tipo di mappa, di cui un esempio è riportato in figura 3.10, è possibile distinguere i vari tipi di fluidi che saturano una data roccia.

Nell'esempio di figura 3.10, la diffusione è la dimensione chiave capace di identificare i diversi segnali provenienti dai vari fluidi presenti, che altrimenti risultano sovrapporsi nella distribuzione di T_2 . Nella mappa $D-T_2$ sono evidenziati i coefficienti di diffusione dei fluidi, che aiutano ad individuare il tipo di fluido in saturazione. La linea rossa definisce il coefficiente di diffusione del gas ed è ricavato a partire dalla pressione di fondo pozzo e la temperatura di input. Per l'acqua, invece, il coefficiente di diffusione è rappresentato dalla linea blu ed è calcolato usando la temperatura di formazione a fondo foro. La linea verde, infine, mostra la posizione dell'olio a differenti valori di viscosità, in cui i valori più bassi rappresentano gli oli più pesanti mentre valori più elevati individuano gli oli più leggeri ed il condensato. Nello specifico, l'interpretazione di tale mappa porta alla conclusione che tale giacimento contiene gas, olio e acqua.

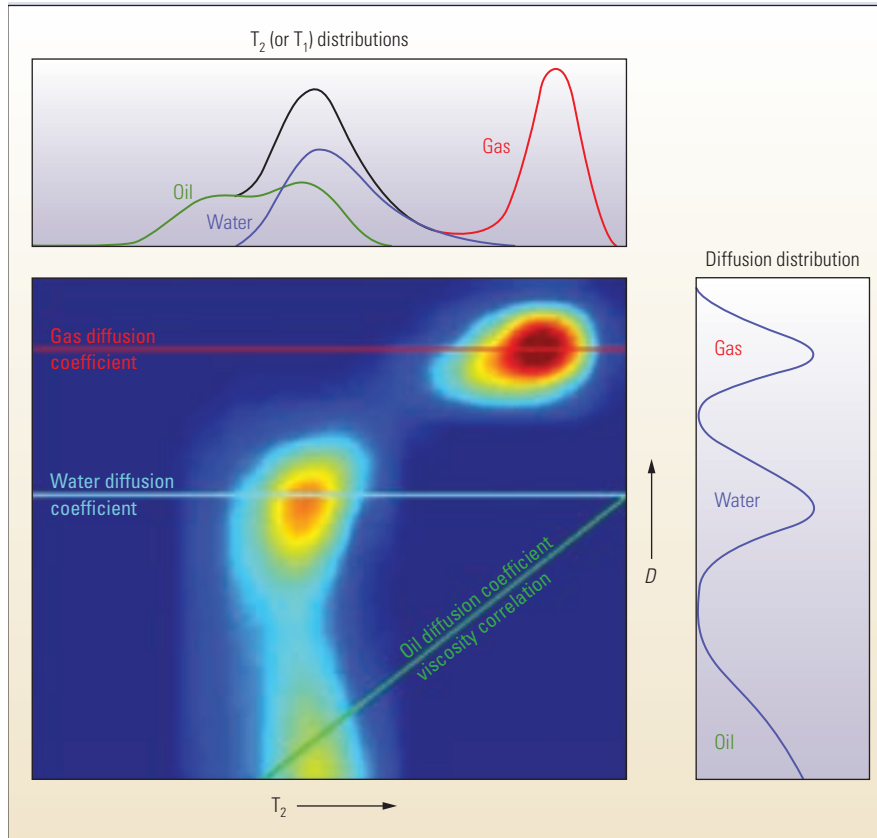


Fig. 3.10, Mappa D - T , da cui è possibile identificare i vari tipi di fluidi presenti nel giacimento. (Hürlimann, M.D., et al., 2002).

Come visto in precedenza, il coefficiente di diffusione per l'acqua, gas e l'olio è strettamente legato alla temperatura, ad esempio ad un determinato valore di temperatura è associato un ben definito valore della costante di diffusione. Tuttavia, per gli oli tale correlazione non è così semplice in quanto tale costante dipende anche dalla composizione dell'olio stesso, per cui, ad una data temperatura, sono associati diversi valori di D e perciò anche di T_2 . Sperimentalmente si è osservato, (Freedman, R., et al., 2001), che esiste una correlazione tra i valori di T_2 ed il coefficiente di diffusione, la quale dipende dalla viscosità dell'olio. Tale correlazione empirica può essere espressa da:

$$\frac{1}{T_{2bulk}} = \frac{\eta f(GOR)}{aT} \quad (3.10)$$

e,

$$D = \frac{\eta}{bT} \quad (3.11)$$

dove $f(GOR)$ è una funzione adimensionale del rapporto gas/olio (*gas oil ratio* – GOR).

Pertanto, in un diagramma $D-T_2$ il luogo dei punti che rappresenta l'olio, in cui $f(GOR) = 1$, dovrebbe collocarsi lungo la retta con inclinazione b/a , inoltre, la posizione dei punti misurati ($D_i - T_{2i}$) lungo la stessa retta permette di ricavare un'indicazione sulla viscosità dell'olio. Analizzando perciò le mappe $D-T_2$ è possibile suddividere, lo spettro di distribuzione di T_2 , in porzioni che rappresentano definitivamente l'acqua, l'olio o il gas.

Sebbene tale metodologia d'indagine sia efficiente nell'individuare e separare il segnale dell'olio da quello derivante dall'acqua, risulta invece meno proficuo nel distinguere fluidi fortemente diffusivi, come gas, condensati o acqua ad elevate temperature. Il problema sorge poiché in tali fluidi gli effetti di diffusione hanno un ruolo dominante sui meccanismi di rilassamento della componente trasversale di magnetizzazione T_2 , anche per i più piccoli valori di *echo-spacing* disponibili dagli odierni strumenti di misura. Per superare tale problema si aggiunge alla mappa $D-T_2$ una terza dimensione ricavata dal tempo di rilassamento longitudinale T_1 , (Freedman, R., e Heaton, N., 2004), ottenendo in questo modo una mappa a tre dimensioni da cui è possibile ricavare notevoli informazioni senza perdere la possibilità di distinguere i vari tipi di fluido presenti in giacimento.

Un'ulteriore dimensione può essere aggiunta combinando, alle grandezze ottenute da misure di rilassometria effettuate dagli strumenti in pozzo, anche un'ulteriore grandezza definita come la distanza radiale dalle pareti del foro, risultante dalla acquisizione del segnale a differenti profondità di investigazione (*depths of investigation* – DOI). In questo modo si possono acquisire segnali a diverse profondità, in cui la misura più superficiale è usata per correggere quella effettuata ad una profondità maggiore. Un risultato importante di questa tecnica è di superare la regione flussata dal fango di perforazione e di correggere, comparando i diversi segnali relativi a differenti profondità, le misure effettuate in pozzo. Tale correzione è resa possibile ipotizzando che i fluidi immobili all'interno della formazione non vengano influenzati in alcun modo dal filtrato di fango. Un esempio di tale tecnica è illustrato in figura 3.11.

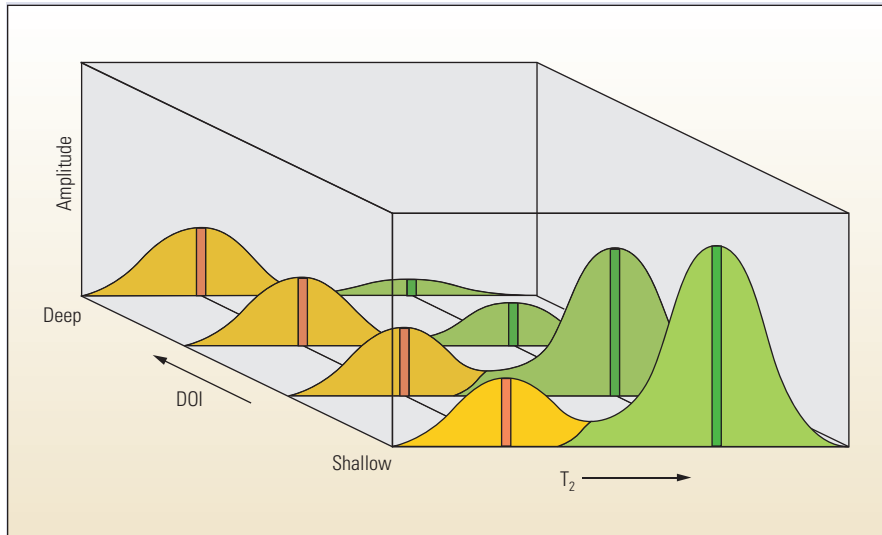


Fig. 3.11, Mappa NMR a quattro dimensioni. (Akkurt, R., et al., 2008).

Come si è visto fino ora, tramite diverse misure eseguite in differenti condizioni operative, è possibile distinguere la presenza di acqua da quella di olio quando è sufficientemente elevato il loro contrasto in termini di coefficiente di diffusione, e quindi di viscosità. Sebbene l'interpretazione dei dati ottenuti dalle misure NMR può sembrare agevole, esistono delle complicazioni dovute, sia dalla natura dei fluidi che dalle caratteristiche della formazione, i quali non rispettano alcune dei criteri di base del modello ideale scelto per lo studio del giacimento, essenziali per poter studiare il sistema analizzato. Pertanto, quando si incontrano fluidi caratterizzati da proprietà non ideali o quando il giacimento è contraddistinto da condizioni atipiche, la risposta alle misure di risonanza magnetica nucleare si discostano da quelle ipotizzate dal modello, portando ad errori nei risultati e quindi a stime ed interpretazioni sbagliate.

Gli errori interpretativi possono derivare dalla particolare conformazione della matrice porosa che causa restrizioni del moto di diffusione delle molecole soprattutto nei pori di piccole dimensioni, il che comporta ad una sottostima della costante di diffusione rispetto al modello ideale. Un ulteriore effetto anomalo è dovuto alla presenza, all'interno della formazione, di gradienti di campo magnetico causati dalla presenza di materiali paramagnetici o ferromagnetici nelle rocce. Questi sono spesso associati ad un elevato contenuto di clorite il quale è capace di creare significanti gradienti di campo localizzati, che portano ad un rilassamento più rapido dei nuclei contenuti nei fluidi. Infine anche le caratteristiche di bagnabilità della roccia influenzano la risposta NMR, e pertanto l'interpretazione dei risultati e la stima dei parametri petrofisici. Infatti, la

bagnabilità di una roccia, determina quale, dei fluidi presenti all'interno della roccia, resta strettamente in contatto con le pareti dei pori, condizionando evidentemente i meccanismi di rilassamento.

La metodologia NMR è in generale un potente strumento di indagine capace non solo di ricavare alcuni dei parametri petrofisici fondamentali per la caratterizzazione di un giacimento, ma anche di identificare e distinguere i vari fluidi che saturano la roccia. In alcuni casi l'interpretazione che segue ai risultati ottenuti è di tipo lineare, in altri casi invece è necessario considerare la presenza di fattori esterni o anomali i quali possono determinare un comportamento non ideale in termini di risposta NMR. Pertanto, l'interpretazione dei dati ricavati da misure di risonanza magnetica nucleare deve essere effettuata da tecnici ed esperti capaci di valutare l'attendibilità e la sensibilità dei risultati ottenuti, in modo tale da caratterizzare in maniera corretta il giacimento.

Capitolo 4. Strumenti di misura in situ: NMR logging tool

A partire dal 1946, anno in cui i fisici Felix Bloch e Edward Purcell osservarono indipendentemente per la prima volta i segnali NMR provenienti dai nuclei di idrogeno, la risonanza magnetica nucleare venne utilizzata in maniera molto diffusa soprattutto nell'analisi della chimica molecolare e della struttura dei materiali. Già nel 1949 la società americana Varian ottenne un brevetto per l'utilizzo del NMR per misurazioni del campo magnetico terrestre, mentre in campo medico le analisi di risonanza magnetica nucleare si svilupparono a partire dal 1971, quando il medico ed inventore, Raymond Vahan Damadian realizzò la prima macchina a risonanza magnetica nucleare a scopi medici. Egli descrisse come tumori e tessuti sani forniscano risposte differenti all'analisi NMR e suggerì perciò che tali differenze potessero venire utilizzate per la diagnosi del cancro.

L'interesse dell'industria petrolifera nell'analisi NMR iniziò a partire dagli anni '50 e vide coinvolti numerose compagnie come la California Research Corporation, Schlumberger Well Surveying Corporation, Texaco Incorporated e la Socony Mobil Oil Company, tutte affascinate e interessate a sfruttare le enormi potenzialità della risonanza magnetica nucleare in campo petrolifero.

In questo capitolo si prenderanno in esame alcuni degli strumenti utilizzati per l'analisi NMR. Si descriveranno nello specifico gli apparecchi di misura in pozzo, mentre gli strumenti di laboratorio, in particolare quelli usati per lo studio dei campioni laminati sabbia/argilla, verranno descritti nel capitolo successivo.

4.1 NMR logging tool

Il primo strumento di misura in pozzo fu concepito e realizzato nel 1960 dalla Chevron Research Company, (Brown, R.J.S., e Gamson, B.W., 1960), mentre successive versioni commerciali furono implementate dalla Schlumberger nel 1965 sempre sotto licenza Chevron, che in seguito, nel 1984, ne sviluppò una versione definitiva. Il principio di base che ha caratterizzato i log nei primi trent'anni di sviluppo fu quello di sfruttare il campo magnetico terrestre per

conseguire l'allineamento dei nuclei di idrogeno. Il principio di funzionamento di questi primi strumenti di misura in pozzo è illustrato in figura 4.1, in cui è schematizzato, in diversi momenti di tempo, il comportamento del momento magnetico indotto dal campo polarizzante B_p .

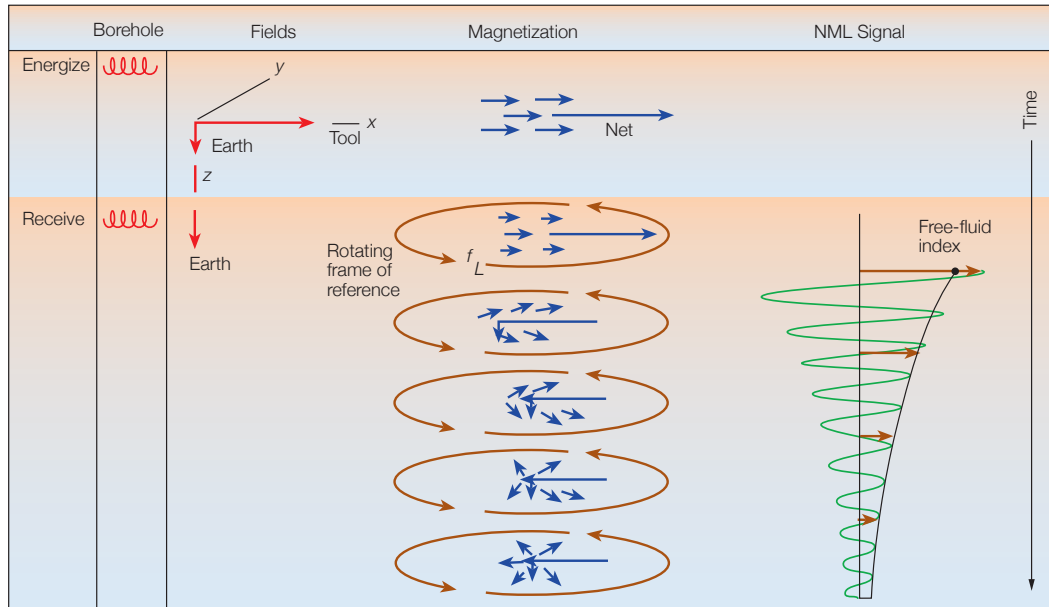


Fig. 4.1, Rappresentazione schematica della generazione del segnale osservato dal log NMR e la sua estrapolazione a partire dal *free induction decay*. (Kenyon, B., et al., 1995).

L'elemento di base della configurazione dei log convenzionali, che sono stati utilizzati fino alla metà degli anni '80, consiste in una bobina orizzontale attraverso il quale scorre una corrente elettrica che genera un campo di polarizzazione. I nuclei di idrogeno contenuti nei pori, inizialmente allineati al campo magnetico terrestre, B_e , supposto omogeneo alla scala di studio, vengono inclinati di 90° dal campo magnetico prodotto dalla bobina stessa, grossomodo perpendicolare al campo magnetico terrestre.

Dopo un periodo sufficiente di tempo, la corrente all'interno della bobina viene interrotta, ed i nuclei iniziano il loro moto di precessione attorno al campo magnetico terrestre alla frequenza di risonanza, rilassandosi gradualmente fino a ritornare alla loro posizione iniziale. La stessa bobina è quindi usata come ricevitore del segnale di decadimento indotto dai nuclei precedentemente allineati da cui è possibile ricavare i tempi di rilassamento. Dall'inviluppo del segnale di decadimento si ottiene il valore di T_2 , da cui estrapolando tale andamento fino all'inizio della misurazione si ricava il valore di porosità, assunto uguale al *free-fluid index*.

Il limite principale delle prime apparecchiature di misura NMR in pozzo, consisteva nel eliminare il segnale acquisito proveniente dal fluido presente nel foro, ed in particolare da quelle zone invase, mascherate dal filtrato di fango. La prima soluzione utilizzata per superare tale problematica, si basava nell'immettere nel circuito di circolazione del fango, degli ioni paramagnetici, come la magnetite, in modo tale da produrre una mistura uniforme ed eliminare perciò il segnale del pozzo. Tuttavia, tale soluzione risultava molto onerosa sia in termini di denaro che di tempo e, pertanto, rendeva le misure NMR poco redditizie e soprattutto poco sostenibili sotto il punto di vista della gestione dell'impianto stesso.

La soluzione a tali problematiche doveva perciò basarsi su una nuova configurazione dello strumento e delle sue modalità di misura del segnale proveniente dalla formazione. Una proposta in tal senso, arrivò alla fine degli anni '80 quando Jackson, J.A., (1984), ideò un nuovo strumento chiamato *the inside-out NMR*. La novità principale proposta da Jackson fu quella di far avvenire la precessione dei nuclei sfruttando il campo magnetico generato da due magneti permanenti, opposti l'uno rispetto all'altro, anziché il campo magnetico terrestre. Difatti, l'opposizione di questi due magneti dipolari genera un campo magnetico radiale contenuto nel piano in mezzeria rispetto a due magneti stessi, figura 4.2.

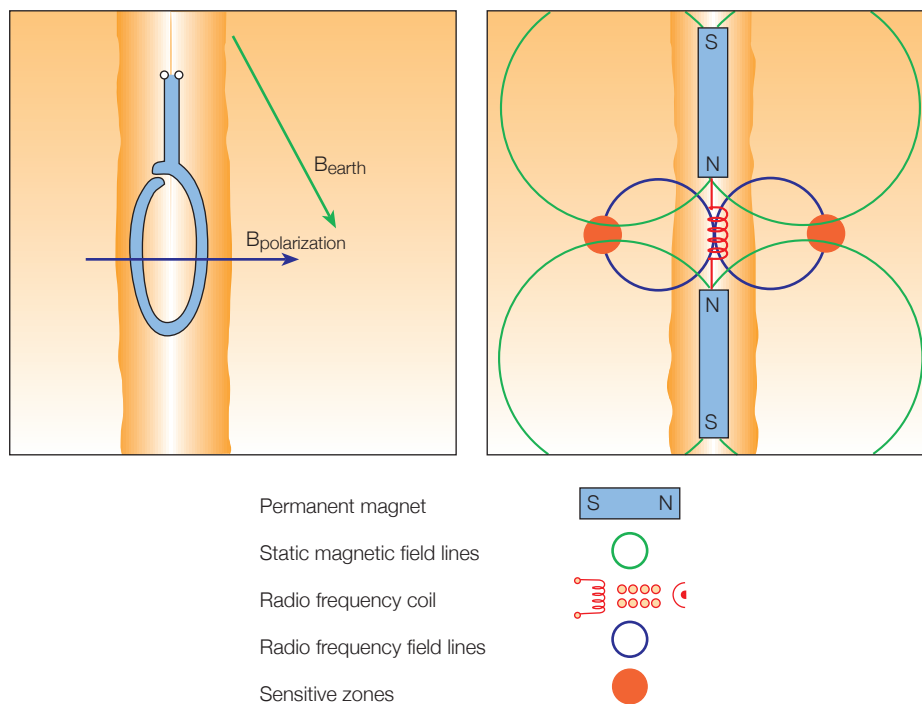


Fig. 4.2. Evoluzione delle apparecchiature di misura NMR. A sinistra è schematizzato il principio di funzionamento dei primi strumenti NMR che sfruttavano il campo magnetico terrestre per la polarizzazione dei nuclei. A destra, invece, è visualizzato lo schema di funzionamento della configurazione proposta da Jackson. (Kenyon, B., et al., 1995).

La variazione con la distanza del campo magnetico radiale crea una regione di forma approssimativamente toroidale, attorno alla sonda, in cui il campo magnetico è relativamente costante ed il quale produce una magnetizzazione netta diretta radialmente verso l'esterno lungo il campo indotto dai magneti permanenti. Con questo tipo di configurazione, è possibile effettuare le tradizionali misura NMR ed eliminare l'influenza del pozzo dal segnale acquisito tramite lo strumento.

Per effettuare le misure, è necessario utilizzare una corrente oscillante nella bobina, con un frequenza pari a quella di risonanza della regione toroidale, per un periodo di tempo appropriato in modo tale da far avvenire la polarizzazione dei nuclei ed inclinare perciò di 90° il vettore magnetizzazione M . Una volta tolta la corrente, la bobina funziona come un ricevitore acquisendo il segnale proveniente dai nuclei che ruotano con un moto di precessione attorno al campo generato dai due magneti permanenti.

Il vantaggio principale di questo tipo di configurazione, è quello di eliminare gli effetti dovuti alla presenza del pozzo e quindi la necessità di "dopare" il fango usato per la perforazione. Inoltre, un ulteriore aspetto positivo è dovuto alla capacità di acquisire il segnale con un ritardo minimo, il che rende possibile una maggior precisione nella determinazione del volume dei fluidi mobili e perciò del FFI.

Tuttavia, tale prototipo presenta dei limiti, dati soprattutto dalla debolezza dell'intensità del segnale di acquisizione, che richiede perciò lunghi tempi di misurazione per poter acquisire una quantità sufficiente di dati tali da essere poi utilizzati per le successive analisi. Inoltre, sempre a causa della scarsa intensità del segnale, la profondità di indagine è ridotta, ed è legata alle dimensioni e alle caratteristiche intrinseche dei magneti permanenti. Tuttavia, la configurazione di tale prototipo si pone alla base per il progresso degli strumenti successivi, e pone le fondamenta per lo sviluppo e la diffusione degli strumenti di misura NMR in campo petrolifero.

In seguito si analizzeranno gli strumenti NMR attualmente più utilizzati per le misurazioni in pozzo, la sonda CMR sviluppata da Schlumberger e la sonda MRIL (*Magnetic Resonance Imager Log*) sviluppata dalla NUMAR Corporation. In entrambi gli strumenti, l'allineamento dei nuclei avviene utilizzando dei magneti permanenti piuttosto che il campo magnetico terrestre. Inoltre, la bobina

è utilizzata anche da ricevitore in modo tale da acquisire gli impulsi magnetici a radio frequenza, generati dal processo di rilassamento, i quali permettono la misurazione dei tempi di rilassamento ed in particolare di T_2 . L'utilizzo dei magneti permanenti permette di controllare la posizione del volume sensibile alla misura eliminando in questo modo gli effetti della presenza del pozzo.

4.1.1 Magnetic Resonance Imager Log - MRIL

La sonda MRIL è progettata dalla NUMAR Corporation che acquisì i diritti esclusivi del brevetto di Jackson già nel 1985 (Jackson, J.A., e Cooper, R.K., 1980). Il lavoro di miglioramento del prototipo iniziale si è concentrato soprattutto nel migliorare il rapporto segnale-rumore, e di aumentare l'intensità del segnale generato dai magneti permanenti in modo tale da configurare al meglio il volume risonante all'interno della formazione considerata. Pertanto, la sonda viene concepita progettando un lungo magnete polarizzato trasversalmente rispetto al suo asse. A differenza del prototipo di Jackson, il quale configurò lo strumento cercando di ottenere un volume ragionevole di misurazione in un campo magnetico costante, questo nuovo progetto prevede l'utilizzo di un campo magnetico non più costante ma che decade con l'inverso del quadrato della distanza all'interno della formazione. Bobine avvolte lungo l'asse del magnete, orientate perpendicolarmente alla polarizzazione magnetica forniscono un campo elettromagnetico grossomodo perpendicolare al campo statico, figura 4.3.

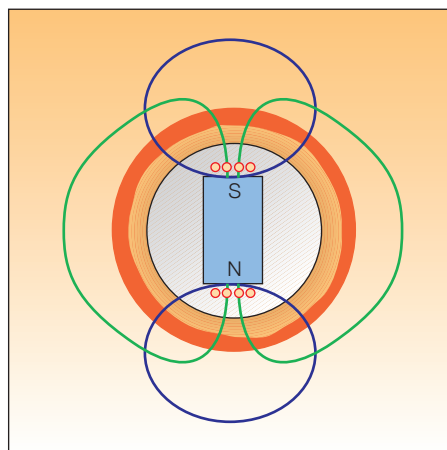


Fig. 4.3, Schematizzazione dello strumento di misura NMR proposto da NUMAR. In questo schema si nota come il volume sensibile di misura sia concentrato all'asse dello strumento e al di fuori della zona invasa dal fango. (Kenyon, B., et al., 1995).

Il vantaggio immediato che si ottiene da questo tipo di configurazione, è che per qualunque frequenza può essere trovato un volume risonante il quale è individuato dai cilindri concentrici attorno all'asse dello strumento, figura 4.4.

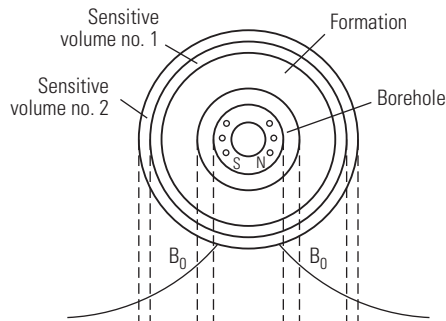


Fig. 4.4, Visualizzazione dell'apparato di misura proposta dalla NUMR Corporation. (Allen, D., et al., 1997).

4.1.2 CMR tool

Lo strumento di misura proposto e commercializzato dalla Schlumberger, prevede un differente approccio nell'adattare l'approccio "inside-out" proposto da Jackson. L'intera sonda, figura 4.5 e 4.6, è lunga solamente 4.3 metri ed è combinabile con molti altri log di misura. Il sensore, che riceve il segnale proveniente dalla formazione, è montato in stretto contatto con le pareti metalliche della sonda stessa. In questo modo l'impulso di polarizzazione oltrepassa le pareti del foro, evitando perciò l'influenza del segnale data dalla zona flussata dal fango, e permette un buon contatto con la formazione per la maggior parte delle dimensioni dei fori.

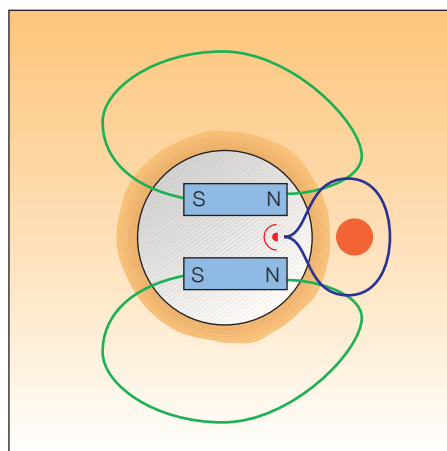


Fig. 4.5, Schematizzazione del principio di funzionamento del CMR tool. (Kenyon, B., et al., 1995).

Il contatto è garantito da un braccio eccentricatore o eventualmente da un *caliper* presente nella batteria di sondaggio. Due potenti magneti permanenti sono montati

all'interno dello strumento e generano un campo magnetico statico. In base alla configurazione dello strumento il volume sensibile di misura è individuato da una regione di circa 1.3 cm che può arrivare a 3.2 cm all'interno della formazione e si estende per tutta la lunghezza dell'antenna, all'incirca 15 cm, fornendo allo strumento una buona risoluzione verticale. L'area posta di fronte all'antenna non dà alcun contributo al segnale, il che permette allo strumento di operare anche in fori non perfettamente verticali, ma in cui è presente una certa riguosità. L'antenna, inoltre, agisce sia da trasmettitore, inviando gli impulsi della sequenza CPMG, sia da ricevitore, acquisendo i segnali derivanti dai nuclei di idrogeno contenuti nei pori.

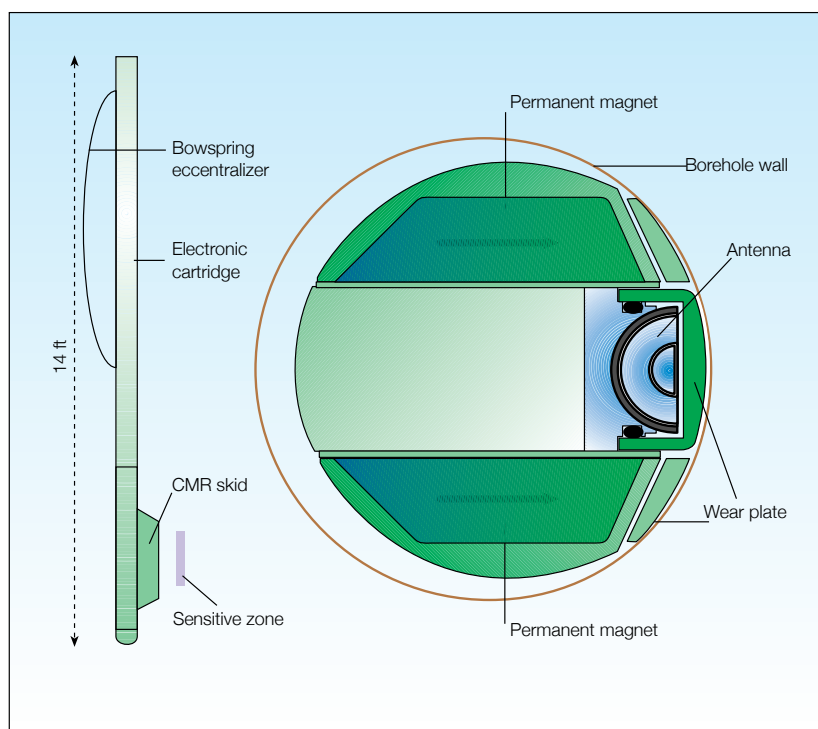


Fig. 4.6, Schematizzazione dello strumento di misura CMR.

Le due lastre magnetiche, generano un campo all'incirca 1000 volte più intenso di quello terrestre, per cui la frequenza di risonanza operativa dell'ordine dei 2 MHz. I magneti sono disposti in modo tale che il campo magnetico generato converga in modo da formare una zona di flusso relativamente costante ad una profondità all'incirca di un pollice all'interno della formazione, figura 4.7.

Un importante vantaggio dato da questo tipo di configurazione, è che l'effetto della zona flussata dal fango viene eliminato o quanto meno ridotto, attraverso una calibrazione interna del segnale che corregge le misure acquisite dagli effetti della presenza del foro.

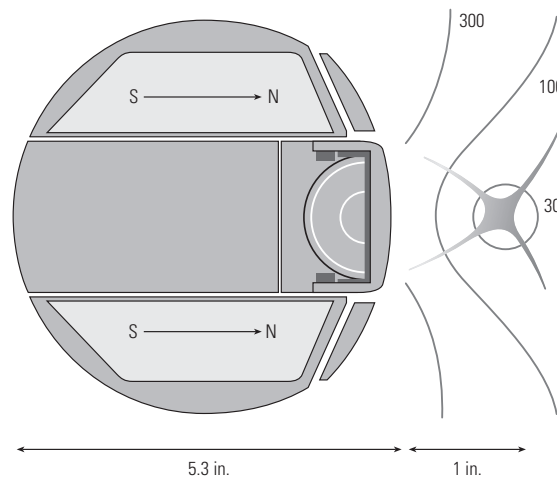


Fig. 4.6, Sezione dello strumento in cui è visualizzata la regione sensibile di misura che mostra il punto a sella in cui il campo magnetico è costante all'incirca ad una distanza di un pollice dalla faccia dello strumento. . (Allen, D., et al., 1997).

Un ulteriore vantaggio è dato dalla possibilità di calibrare facilmente lo strumento. Le operazioni di calibrazione consistono semplicemente nell'appoggiare un contenitore pieno di una miscela di acqua e cloruro di nichel sulle pareti della sonda in modo tale da simulare una porosità pari al 100%. In questo modo è possibile ottenere delle misure strettamente correlate con la porosità in situ e perciò effettuare le successive interpretazioni e valutazione dei risultati ottenuti tramite le sonde NMR.

4.1.3 Nuova generazione di log NMR

Per poter misurare in modo continuo le caratteristiche dei fluidi in situ, quali tipologia di fluido, volume e viscosità dell'olio, è necessario poter acquisire molte più informazioni rispetto a quelle ottenibili con i log di misura visti fin'ora. Per poter ottenere tali informazioni, le nuove generazioni di sonde NMR, sfruttano un gradiente di campo magnetico generato dal apparecchio stesso. In questo modo, la frequenza a cui risuonano i nuclei all'interno dei pori, può essere individuata in un intervallo di valori di frequenza, in modo tale che a ciascuno di tali valori corrisponde una misura di nuclei polarizzati a diverse distanze dal magnete. Operando, perciò, con differenti valori di frequenza di risonanza, si possono ottenere diversi risultati a differenti profondità di indagine. Tali capacità operative, sono determinate dalle dimensioni dell'antenna, dalla grandezza e dalla configurazione del magnete.

In figura 4.7, è mostrato lo strumento *MRIL-prime*, progettato dalla NUMAR, che sfrutta un gradiente di campo magnetico per ottenere delle

misurazioni a diverse profondità di indagine. Nella figura sono mostrati i diversi volumi concentrici di risonanza e la frequenza a loro associata.

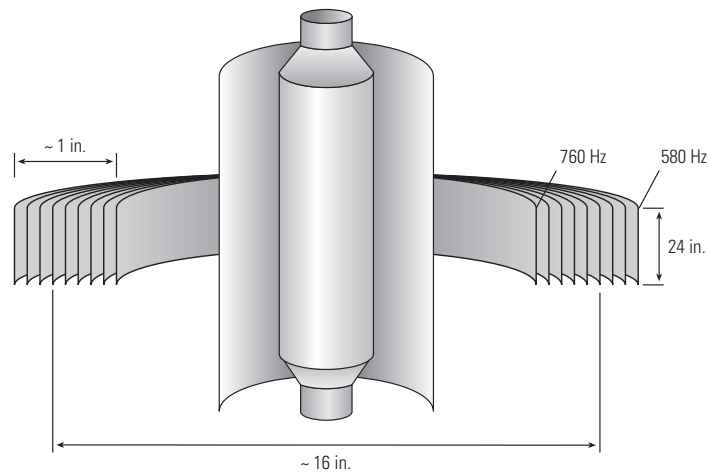


Fig. 4.7, Schematizzazione della sonda MRIL-Prime e dei vari volumi sensibili di misura e della frequenza a loro associata. . (Allen, D., et al., 1997).

Un altro strumento che sfrutta un gradiente di campo magnetico è dato dal MR Scanner, progettato dalla Schlumberger, costituito da un antenna principale ottimizzata per le analisi dei fluidi e due ulteriori antenne più piccole ad elevata risoluzione più adatte ad acquisire le proprietà NMR di base, figura 4.8.

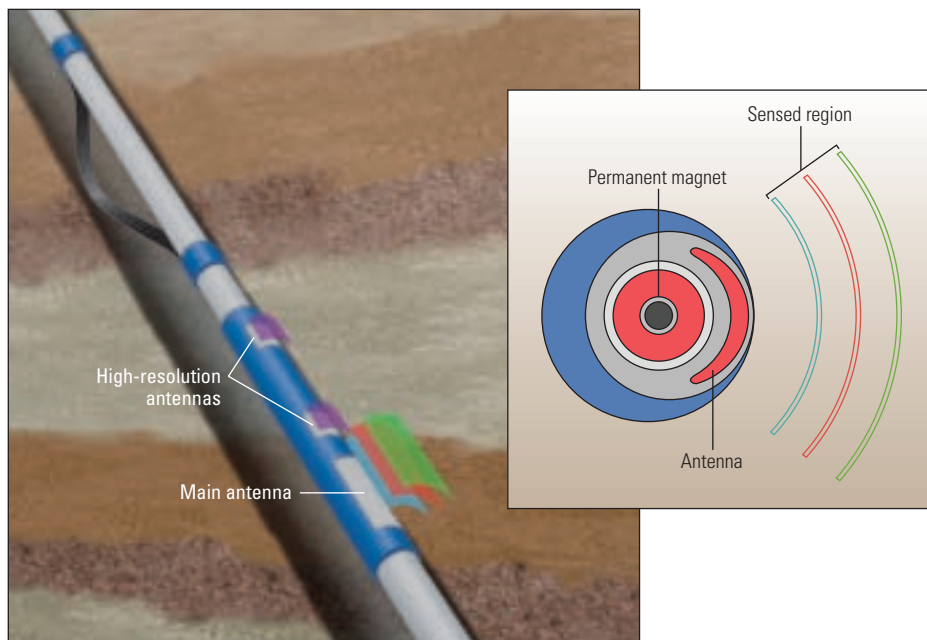


Fig. 4.8, Schematizzazione del MR Scanner service. (Akkurt, R., et al., 2008).

L'antenna principale opera con frequenze multiple ciascuna delle quali corrisponde a volumi di misurazioni indipendenti (*shells*), ad equidistanti profondità di indagine. La regione sensibile consiste in una serie di *shells* le quali formano degli archi approssimativamente di 100° situati di fronte all'antenna di

46cm di lunghezza, mentre, lo spessore di ogni singola *shell* varia tra i 2 ai 3 mm. Sebbene, dall'antenna principale possono essere adoperate frequenze multiple, vengono frequentemente usate tre tipi di *shells*, numero 1,4 e 8, che individuano tre regioni di misura rispettivamente ad una distanza di 3.8 cm, 6.8 cm e 10.2 cm (1.5 in, 2.7 in e 4.0 in), figura 4.9. Inoltre, le due antenne ad alta risoluzione hanno una lunghezza di 19 cm e riescono a effettuare delle misure ad una profondità di investigazione di 3.17 cm, (Akkurt, R., et al., 2008).

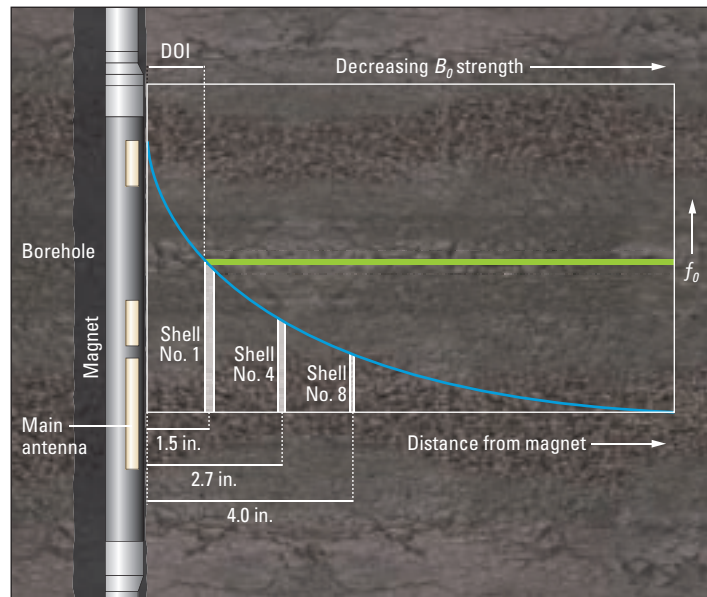


Fig. 4.9, Schematizzazione del MR Scanner tool all'interno del foro e delle varie profondità di investigazione. (Akkurt, R., et al., 2008).

Nella figura 4.9, la linea blu indica l'intensità del campo magnetico, B_0 , che decresce in maniera monotona all'aumentare della distanza dal magnete contenuto nello strumento. Si nota perciò l'andamento del gradiente del campo magnetico all'interno della formazione il quale permette di misurare le diverse caratteristiche dei fluidi presenti in giacimento. Le differenti profondità di investigazione sono determinate dall'intensità del campo magnetico e dalla frequenza operativa dell'antenna a radio frequenza, f_0 . Nella figura sono inoltre riportate le tre profondità di investigazione più usate, in cui solo per la prima è riportata in verde la frequenza corrispondente.

L'utilizzo di strumenti di questo tipo, dotati di un magnete polarizzante a cui è associato un gradiente spaziale, rende possibile l'utilizzo delle tecniche di caratterizzazione dei fluidi in saturazione, visti nel capitolo precedente (§ 3.4.2), ed in particolare della *diffusion editing technique*. In questo modo infatti, è possibile sfruttare il gradiente di campo magnetico, in combinazione con delle

opportune sequenze di polarizzazione, per effettuare delle analisi specifiche sui fluidi. Pertanto, è possibile stimare i valori di viscosità e di saturazione, determinare, inoltre, il coefficiente di diffusione dei fluidi, D , e poter infine costruire le mappe diagnostiche $D-T_2$, capaci, come visto in precedenza, di rivelare notevoli informazioni sulle caratteristiche e capacità produttive di un giacimento.

Capitolo 5. Acquisizioni e interpretazione di misure NMR su campioni stratificati sabbia-argilla.

Nei capitoli precedenti si sono messe in evidenza le potenzialità che le misure di risonanza magnetica nucleare hanno nella valutazione delle proprietà petrofisiche che caratterizzano i reservoir di idrocarburi. I dati ricavati attraverso i log NMR aiutano, come visto, a distinguere le varie tipologie di fluido in saturazione, stabiliscono la natura degli idrocarburi presenti ed eventualmente la quantità degli stessi, ed inoltre permettono di ricavare i valori di grandezze di importanza fondamentale, quali porosità e permeabilità della formazione, per la valutazione delle potenzialità produttive di un determinato pozzo.

In casi particolari tali strumenti di indagine sono capaci, in combinazione con altri tipi di misure (derivate da log di resistività, di densità e neutronici), di identificare le caratteristiche stratigrafiche delle formazioni analizzate. Il riconoscimento di una stratificazione sistematica è importante, in quanto è possibile valutare le grandezze relative a ciascun strato presente in giacimento ed avere perciò delle informazioni maggiormente in accordo con la realtà presente in situ.

Lo studio dei problemi relativi alla valutazione di strati laminati attraverso le registrazioni in pozzo è stato preso in considerazione già a partire dalla fine degli anni '70, da cui, nei tre decenni successivi, si sono messe appunto diverse tecniche per lo studio specifico di tali formazioni.

In questo capitolo si discuteranno le prove sperimentali effettuate su campioni laminati sabbia/argilla attraverso la risonanza magnetica nucleare. L'obiettivo di tali prove è quello di valutare e confrontare la distribuzione delle curve di rilassamento derivate da due apparati sperimentali diversi: il primo è il rilassometro Stellar presente nei laboratori LAGIRN del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna, il secondo consiste nella sonda CMR-tool presente nei laboratori Schlumberger di Pescara. Il confronto tra i risultati ottenuti attraverso

questi due differenti strumenti di misura, il primo di laboratorio ed il secondo di campo, è necessario per verificare la sensibilità sperimentale delle misurazioni effettuate attraverso i log NMR. Infatti, a seguito di registrazioni log effettuate presso pozzi di produzione situati a largo delle coste dell'Adriatico, si è notato che la sonda CMR non sia stata capace di identificare la laminazione sabbia/argilla messa in luce da altre tipi di misure effettuate con log di resistività che, invece, evidenziano in maniera netta la stratificazione suddetta. In particolare, nelle misure in situ, non si riscontra la tipica distribuzione bimodale delle curve di rilassamento T_2 , caratteristica di formazioni stratificate contenenti argille e sabbie, le prime aventi brevi tempi di rilassamento, mentre le seconde caratterizzate da tempi di rilassamento relativamente maggiori. Sotto questo scenario, non è possibile distinguere attraverso le misure NMR le diverse componenti presenti nella formazione e di conseguenza poter discriminare il fluido mobile da quello immobile (*capillary bound water*) fino all'acqua legata alle argille (*clay bound water*). Il confronto ha quindi l'obiettivo finale di valutare quali possono essere le possibili cause dell'incapacità, da parte della sonda CMR-tool, di riuscire ad ottenere una distribuzione bimodale delle curve di rilassamento e poter quindi facilmente identificare le diverse componenti che costituiscono la formazione attorno al pozzo.

5.1 Materiali e metodi

A fronte di tale obiettivo è stato necessario eseguire differenti tipi di misure su tre tipologie di campioni contenenti sabbia e argilla, stratificati in maniera differente e campioni contenenti 100% sabbia e 100% argilla. In particolare sono stati realizzati:

- Un campione a due strati sabbia/argilla;
- Un campione a quattro strati sabbia/argilla;
- Tre campioni non stratificati contenenti sabbia e argilla;
- Cinque campioni di sabbia a differenti granulometrie;
- Un campione di argilla;

In seguito, si discuteranno i materiali, le metodologie e le procedure sperimentali utilizzate ed i risultati ottenuti attraverso le due apparecchiature sperimentali.

5.1.1 Caratteristiche dei campioni

I campioni sono costituiti da sabbia monogranulare, proveniente dal fiume Po e da argilla illitica-caolinica. I due materiali sono stati setacciati in maniera tale da ottenere una granulometria omogenea per tutti i tipi di campioni, ed avere quindi dei risultati indipendenti dalla distribuzione granulometrica dei materiali utilizzati. Difatti, quest'ultima influisce sulla grandezza dei pori che caratterizzano gli strati di sabbia ed argilla, influenzando perciò il tasso di decadimento dei tempi di rilassamento. Occorre perciò definire la classe granulometrica da utilizzare per le due tipologie di materiale, e provvedere quindi alla setacciatura di sabbia ed argilla attraverso una pila di setacci. Per la sabbia, fig. 5.1, si è scelta una classe granulometrica compresa tra i 500 μm ed i 420 μm , in modo tale da avere una dimensioni dei grani abbastanza omogenea.



Fig. 5.1, Sabbia utilizzata per la preparazione dei campioni

Per l'argilla, fig. 5.2, il diametro delle particelle varia tra i 38 μm ed i 63 μm .



Fig. 5.2, Argilla illitica-caolinica utilizzata per la preparazione dei campioni

Un ulteriore lavoro di setacciatura è stato necessario per valutare il differente comportamento della sabbia in funzione della dimensione dei grani, ottenendo 5 classi granulometriche aventi grani di diverso diametro realizzando cinque campioni a differente granulometria, fig. 5.3:

- S1: $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$;
- S2: $500 \text{ }\mu\text{m} < d < 1 \text{ mm}$;
- S3: $250 \text{ }\mu\text{m} < d < 500 \text{ }\mu\text{m}$;
- S4: $125 \text{ }\mu\text{m} < d < 250 \text{ }\mu\text{m}$;
- S5: $63 \text{ }\mu\text{m} < d < 125 \text{ }\mu\text{m}$.

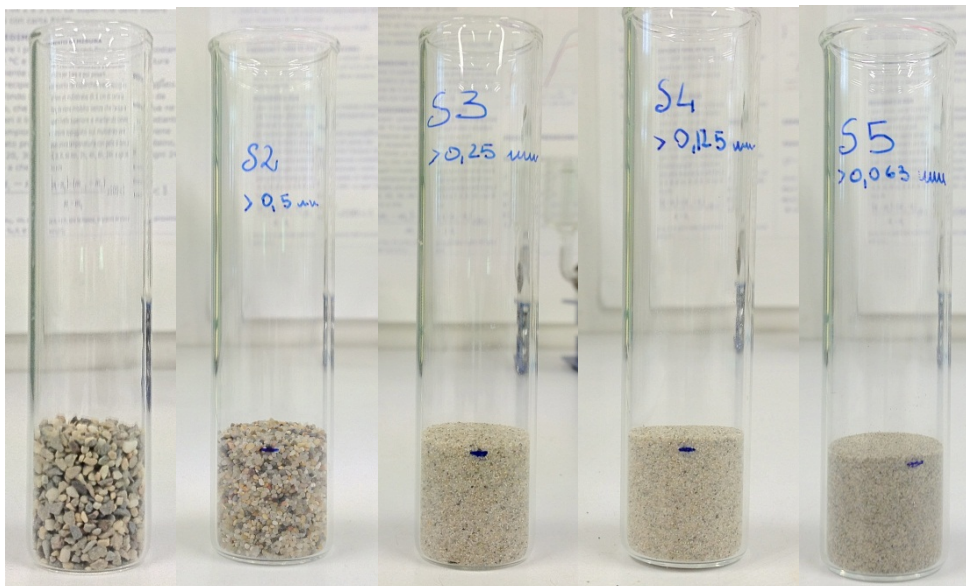


Fig. 5.3, Campioni di sabbia a diverse granulometrie.

Tutti i campioni sono stati saturati con acqua distillata. Per la sabbia la saturazione è potuta avvenire direttamente all'interno del supporto di prova, invece l'acqua nell'argilla è stata aggiunta precedentemente. Tale operazione è stata necessaria in quanto, data la microporosità e le forze capillari che ne derivano, la saturazione delle argille è alquanto difficile e perciò è stato

indispensabile preparare precedentemente un impasto di argilla saturato in maniera omogenea.

Quest'ultima operazione implica che non è stato possibile conoscere dapprima il peso secco dell'argilla effettivamente contenuta nel supporto, e perciò ricavare la quantità di acqua complessivamente presente nel campione. Pertanto, per conoscere quest'ultima si è dovuto, una volta effettuate tutte le misure NMR, porre il campione in stufa, per l'essiccazione e poter così ricavare il quantitativo di acqua. Tale parametro può essere messo in correlazione con la percentuale di segnale NMR proveniente dal campione misurato. Ciascuna preparazione è quindi accompagnata dalla misura dei pesi dei vari strati (quando presenti) inseriti nella provetta, per ricavare alla fine il peso totale del materiale utilizzato.

Le modalità di preparazione dei campioni è specifica per i due diversi apparati di misura in funzione delle caratteristiche e della configurazione dell'apparecchiatura stessa.

I provini misurati presso il laboratorio LAGIRN sono stati realizzati in provette cilindriche di plexiglass dell'altezza di 4 - 5 cm aventi un diametro esterno di 2,54 cm (1 in), pari a quello della bobina di misura presente nel tomografo, ed un diametro interno di circa 2 cm (0,79 in). L'altezza complessiva del campione all'interno della provetta è inferiore ai 3 cm, in modo tale che, una volta centrata la provetta all'interno della bobina, il materiale all'interno non risulti escluso dal campo di sensibilità di misura dello strumento.

In particolare, il campione SA2, illustrato in figura 5.4, è costituito da 2 strati di sabbia e argilla dello spessore entrambi di 1,5 cm. Tra i 2 strati è frapposto un filtro di carta assorbente tale da mantenere intatti gli strati ed evitare il mescolamento di questi. In un primo momento è stata posta la sabbia secca, dopo di che è stata saturata con acqua distillata. Successivamente sopra il filtro di carta assorbente è stata posta l'argilla già satura. Pertanto, non è possibile conoscere il peso dell'argilla secca e perciò il quantitativo di acqua immesso.

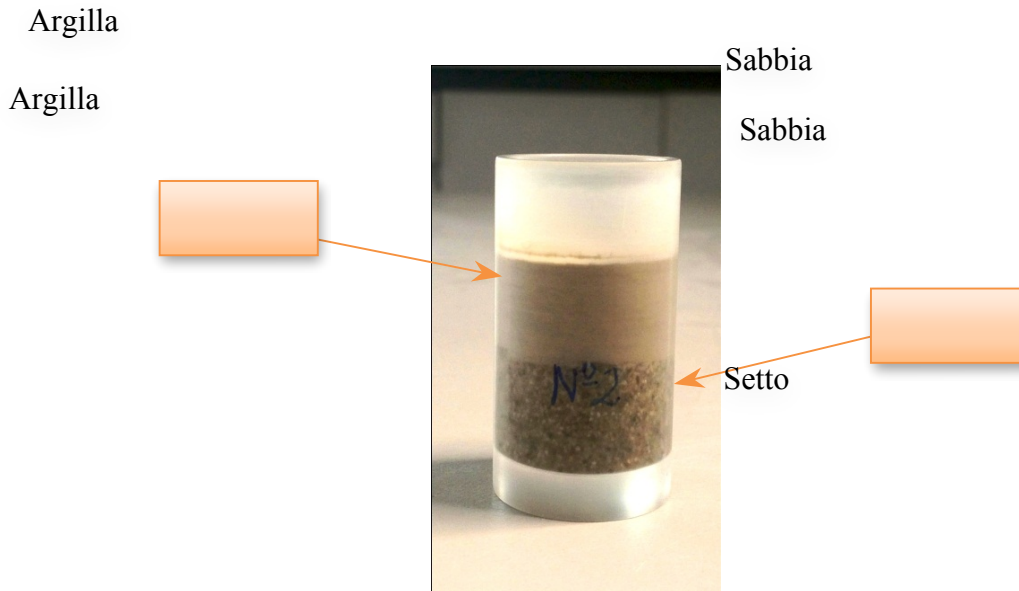


Fig. 5.4, Campione SA2, costituito da due strati uno di sabbia ed uno di argilla.

Il campione illustrato in figura 5.5, denominato SA4, è costituito invece da quattro strati, due di argilla e due sabbia disposti in maniera alternata e dello spessore ciascuno di 0,75 cm per un totale di 3 cm. Ciascuno strato è, inoltre, separato dal successivo da un sottile filtro di carta assorbente, in maniera tale da mantenere separati i diversi materiali durante le misure.

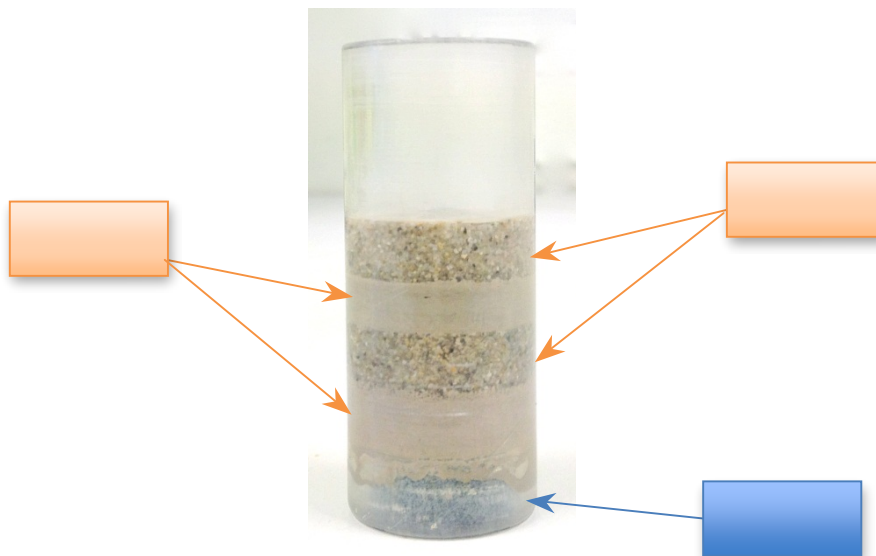


Fig. 5.5, Campione SA4 costituito da 4 strati sabbia-argilla

Il campione è stato preparato, nel caso specifico, in una provetta di plexiglass cava alle due estremità. Tale scelta è giustificata dalla necessità sia di riuscire ad inserire il campione all'interno della bobina dello strumento di misura, sia di poter consolidare successivamente il campione utilizzando una pressa ad aria compressa. Pertanto, gli strati di argilla e sabbia sono sostenuti alla base da un cilindretto di roccia porosa artificiale, fig 5.6, avente lo stesso diametro interno

della provetta ed uno spessore di 1 cm. Tale dischetto ha il duplice scopo di sostenere il peso degli strati, evitando che questi fuoriescano dalla provetta stessa, e permettere il drenaggio dell'acqua nel momento in cui il campione è posto sotto carico.

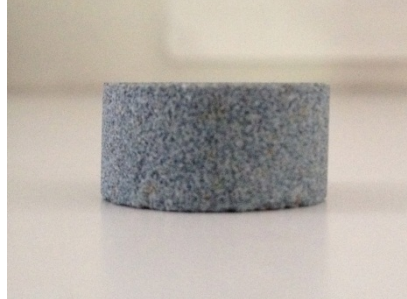


Fig. 5.6, Dischetto poroso artificiale.

La roccia porosa artificiale può avere effetti sulle misure NMR anche se è esclusa dal campo di sensibilità dello strumento. Questo è dato dal fatto che la bobina all'interno dello strumento risente della presenza del setto poroso in quanto riempie, con il suo volume, lo spazio di misura. In questo modo può influire sull'impedenza della bobina e pertanto si deve tenere conto della sua presenza anche se posto al di fuori dal campo di misura. Di conseguenza, è stata misurata la risposta NMR di tale materiale in relazione ad uno strato sottile di argilla, in modo tale da poter riconoscere eventualmente il segnale proveniente dal dischetto e potere perciò escluderlo dalle successive analisi.

In seguito, alle misure NMR, il provino è stato posto sotto carico, utilizzando una pressa ad aria compressa, fig. 5.7, in maniera tale da consolidare gli strati di argilla e sabbia.



Fig. 5.7, Pressa ad aria compressa.

Tale pressa, normalmente usata per le prove edometriche, è costituita da un anello metallico indeformabile in cui i provini vengono confinati lateralmente. Sulle basi inferiore e superiore del provino vengono disposti un disco di carta da filtro e uno di pietra porosa, per favorire il drenaggio durante la compressione. L'insieme provino - anello rigido - pietre porose è posto in un contenitore (cella edometrica) pieno d'acqua, in modo da garantire la totale saturazione del provino durante la prova. Le modalità standard di esecuzione della prova prevedono l'applicazione del carico verticale per successivi incrementi, ciascuno dei quali è mantenuto il tempo necessario per consentire l'esaurirsi del cedimento di consolidazione primaria (in genere 24h).

In questo lavoro, per consolidare il campione, non si è rispettata la procedura standard di prova in quanto lo scopo della messa sotto carico del campione non è stato quello di ricavare il modulo di compressibilità del provino ma, semplicemente, quello di consolidare gli strati di sabbia e argilla e studiarne qualitativamente gli effetti sulle misure NMR.

La scelta del carico da applicare al campione è stata presa considerando una densità media del materiale di 1700 kg/m^3 e facendo riferimento ad una profondità, H , di circa 200m. In queste condizioni si è potuto ricavare la pressione da applicare attraverso la pressa ad aria compressa, seguendo le specifiche dell'apparecchiatura di misura.

Da prima si è calcolato il carico litostatico corrispondente a 200 metri di profondità:

$$\sigma_v = \rho \cdot g \cdot H = 3,3 \text{ MPa} \quad (5.1)$$

In seguito si è ricavata la pressione corrispondente da applicare per il consolidamento conoscendo l'area trasversale del campione, $A_{campione}$, e quella della superficie concentrica della pressa, A_{pressa} , che applica il carico richiesto, per cui:

$$A_{campione} = \left(\frac{\phi_{campione}}{2} \right)^2 \pi = 3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (5.2)$$

$$A_{pressa} = \left(\frac{\phi_{pressa}}{2} \right)^2 \pi = 314 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (5.3)$$

da cui si può ricavare la pressione nominale, P , da applicare al campione corrispondente a 200 m di profondità:

$$P = \frac{\sigma_v}{\frac{A_{pressa}}{A_{campione}}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ MPa} \quad (5.4)$$

Il campione è stato lasciato sotto carico alla pressione di circa 0.033 MPa per 24 ore, in maniera tale da simulare le condizioni di sollecitazione a cui è sottoposto il provino in situ.

Un ulteriore set di campioni è stato creato mescolando sabbia e argilla in proporzioni diverse senza formare alcuna stratificazione. I due materiali sono stati mischiati e saturati all'esterno del supporto di prova, successivamente riempito fino a formare uno strato di 3cm di altezza all'interno della provetta.

Si sono perciò realizzati, tre campioni, fig. 5.8, contenente sabbia e argilla in diversi rapporti in peso:

- Mix6: 50% sabbia, 50% argilla;
- Mix7: 75% sabbia, 25% argilla;
- Mix8: 90% sabbia, 10% argilla.

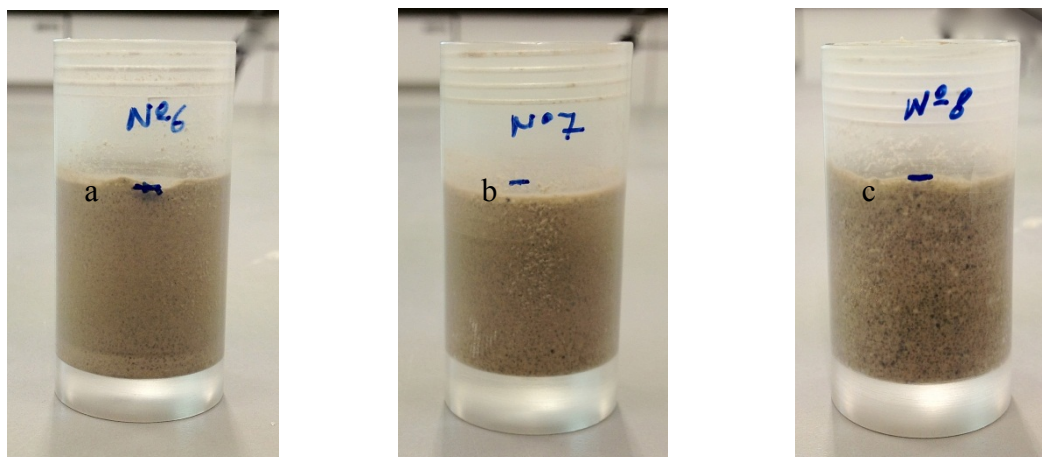


Fig. 5.8, Campioni mischiati sabbia-argilla in diverse proporzioni: a) 50% argilla, b) 25 % argilla, c) 10% argilla.

In questo modo si sono realizzati dei campioni caratterizzati da diverse strutture porose, in cui non è presente una stratificazione ma i due materiali sono mischiati. Come si può anche vedere dalla figura 5.8, minore è la quantità di argilla, maggiore è la porosità che ne deriva in quanto i vuoti che si formano tra i vari grani di sabbia vengono riempiti dai granelli più fini di argilla.

Il campione realizzato per le misurazioni effettuate presso il laboratorio Schlumberger, denominato CMR, è costituito da strati alternati di sabbia ed argilla posti all'interno di un contenitore rettangolare usualmente utilizzato per le procedure di calibrazione. Il campione, visibile in figura 5.9, ha una lunghezza interna di circa 29 cm ed una larghezza di 11 cm, per cui sono stati realizzati otto strati aventi uno spessore medio di 3,5 cm, ed un'altezza superiore ai 4 cm compatibile con la profondità massima di misura della sonda CMR.



Fig. 5.9, Campione CMR stratificato sabbia/argilla realizzato per le misurazioni eseguite presso i laboratori Schlumberger di Pescara.

Come si può notare dalla figura 5.9, i vari strati sono separati da un sottile foglio di carta assorbente che evita il mescolamento dei due materiali e mantiene integro il campione. La saturazione, sia della sabbia che dell'argilla, è stata eseguita prima di costruire la stratificazione all'interno del supporto a causa delle evidenti difficoltà di realizzazione del campione stesso.

In questo modo si è ricreata una tipica stratificazione sabbia/argilla che caratterizza il bacino sedimentario dell'adriatico.

Successivamente il campione è stato portato presso il laboratori Schlumberger di Pescara in cui si è potuta misurare e valutare la risposta NMR tramite la sonda CMR-Tool usualmente utilizzata per le indagini geofisiche in pozzo.

5.1.2 Apparat

Le misure sui campioni stratificati sono state eseguite, come già detto, su due apparati sperimentali differenti, il rilassometro Stelar con magnete permanente Esaote presso i laboratori LAGIRN, e la sonda CMR-tool presso i laboratori Schlumberger di Pescara.

Il primo, sfrutta il campo magnetico omogeneo pari a circa 0.2T, generato da un magnete permanente presente parte del tomografo Artoscan (progettato da Esaote S.p.A. per l'MRI delle articolazioni), fig. 5.10. Al centro della cavità è posizionata una bobina appositamente realizzata avente un diametro di 1 pollice, operante alla frequenza di 7.6MHz, e collegata alla Console NMR portatile per rilassometria Stelar, fig. 5.11.



Fig. 5.10, Tomografo Artoscan Esaote

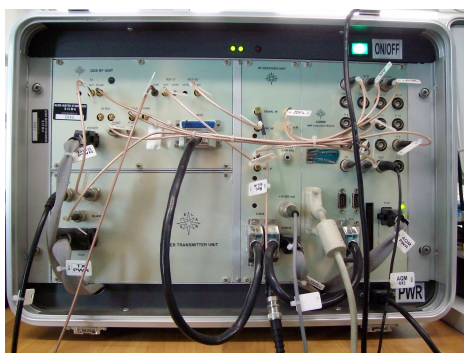


Fig. 5.11, Console Stellar.

La bobina, fig. 5.12, ha le funzioni di trasmettitore e ricevitore di impulsi, mentre l'interfaccia digitale è ottenuta tramite un laptop su cui è installato il software di acquisizione.

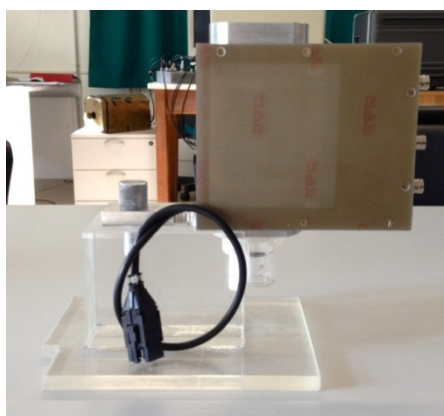


Fig. 5.12, Bobina rice-trasmittente da 1 pollice.

La procedura sperimentale prevede inizialmente una fase di calibrazione dell'apparato tramite il settaggio del circuito RLC della bobina per determinare le

migliori condizioni di generazione e acquisizione del segnale NMR. Le due operazioni, dette *Tuning* e *Matching*, corrispondono a modificare l'offset orizzontale e l'ampiezza di una curva di risonanza (agendo con un cacciavite opportunamente schermato su due viti di regolazione innestate nel probe); più precisamente si modifica l'impedenza di modo che il probe sia quanto più prossimo possibile alla frequenza di risonanza e che sia accoppiato in condizioni d'impedenza fra bobina e amplificatore in modo da ottenere il massimo trasferimento di potenza. Il software di controllo, denominato 'AcqNMR.exe', permette di intervenire sulla caratterizzazione delle acquisizioni: dalla scelta della sequenza all'implementazione della stessa, dalle frequenze di campionamento all'attenuazione del segnale rilevato dalla bobina.

I più importanti parametri accessibili dall'interfaccia di comando, una volta caricata la sequenza sono:

- F1: offset in frequenza del ricevitore [Hz];
- RFA: Radio Frequency Attenuation = attenuazione del segnale;
- RD: Recycle Delay = tempo, in secondi, tra due scansioni successive, il quale serve a riportare il campione allo stato di equilibrio;
- EDLY: Echo Delay (CPMG) in microsecondi;
- Ciclo di Fase: permette di compensare errori relativi all'imprecisione del flip angle variando la direzione dell'impulso;
- MS: Maximum Scans = numero di scansioni totali, per migliorare il rapporto segnale/rumore;
- SW: Sweep Width = frequenza di campionamento;
- BS: Block Size = numero di punti campionati;
- RPHS: Receiver Phase = fase del ricevitore (lavora insieme all'offset in frequenza);
- Tempo Morto:
 - RINH: Receiver Inhibit = separazione, in μsec , tra la funzione di trasmittente e quella di ricevente della bobina, per evitare ghost signals,
 - ACQD: Acquisition Delay = ulteriore ritardo nell'acquisizione, rispetto al precedente non interviene direttamente sull'attivazione della bobina;
- STIM: Sweep Time = tempo di scansione (nell'IR o S1P);

- Acquisizioni a parametro variabile (IR/S):
 - BACR: Acronimo del parametro,
 - BGRD: scala di variazione del parametro (LOG, LIN o LIST),
 - BINI e BEND: valori iniziali e finali,
 - NBLK: Number of Blocks = numero di blocchi;
- PW90: lunghezza temporale dell'impulso $\pi/2$ in μsec ;
- TATT: Transmitter Attenuation = potenza trasferita dagli impulsi a radiofrequenza, condiziona la loro durata temporale;

La corretta scelta dei parametri di acquisizione dipende dalla tipologia del campione analizzato e dalle caratteristiche intrinseche del campione stesso. Difatti, durante la fase di implementazione della sequenza, è necessario ed utile sapere in anticipo quale sia, a grandi linee, la risposta attesa da un specifico campione in relazione con la misura che si è deciso di eseguire. In tal modo, è possibile ottenere delle misure consistenti e che rispecchino al meglio il comportamento NMR del campione.

Il secondo strumento di misura utilizzato, consiste nella sonda CMR-tool già descritta nel paragrafo (§ 4.1.2). Nello specifico l'intera sonda, figura 5.13, è lunga solamente 4.3 metri ed è combinabile con molti altri log di misura.



Fig. 5.13, Sonda CMR-Tool presente presso i laboratori Schlumberger di Pescara.

Due magneti permanenti sono montati all'interno dello strumento e generano un campo magnetico statico, di intensità pari a $0,0053\text{T}$, a cui è associato un gradiente di campo magnetico. In base alla configurazione dello strumento il volume sensibile di misura è individuato da una regione di circa 1.3 cm che può arrivare a 3.2 cm all'interno della formazione e si estende per tutta la lunghezza dell'antenna, all'incirca 15 cm, fornendo allo strumento una buona

risoluzione verticale. L'antenna, inoltre, agisce sia da trasmettitore, inviando gli impulsi della sequenza, in genere una CPMG, sia da ricevitore, acquisendo i segnali derivanti dai nuclei di idrogeno contenuti nei pori. ^{CMR-Tool} _{Campione}

Le due lastre magnetiche, generano un campo all'incirca 1000 volte più intenso di quello terrestre, per cui la frequenza di risonanza operativa dell'ordine dei 2 MHz. I magneti sono disposti in modo tale che il campo magnetico generato converga in modo da formare una zona di flusso relativamente costante ad una profondità all'incirca di un pollice all'interno della formazione.

Come si può notare dalla figura 5.14, la sonda è stata posta all'interno di un contenitore di metallo che funziona come gabbia di Faraday. In questo modo, collegando la gabbia con la sonda, tramite un cavo elettrico, si evita la presenza di correnti parassite (correnti di Foucault) le quali possono influenzare negativamente le operazioni di misura. Il campione è stato appoggiato al di sopra dell'antenna rice-trasmittente della sonda.



Fig. 5.14, Sonda CMR-Tool. Nella figura si nota la gabbia di Faraday collegata alla sonda ed il campione appoggiato al di sopra dell'antenna rice-trasmittente.

Le operazioni di calibrazione consistono semplicemente nell'appoggiare un recipiente contenente una miscela di acqua e cloruro di nichel sulle pareti della sonda in modo tale da simulare una porosità pari al 100%.

L'acquisizione e l'elaborazione dei dati è stata eseguita nelle stesse modalità operative usualmente utilizzate da questo tipo di log durante le misurazioni da campo. La sonda è collegata tramite un cavo di trasmissione dati ad elevata resistenza alle apparecchiature di elaborazione dei dati poste all'interno di un unità mobile autocarrata adibita al trasporto, figura 5.15.



Fig. 5.15, Unità mobile autocarrata Schlumberger.

Tale unità è autosufficiente sia per l'esecuzione e la registrazione delle misure, sia per la manutenzione delle sonde in cantiere ed è costituita da:

- La bobina sulla quale è avvolto il cavo;
- Un arganello per comandare lo svolgimento ed il riavvolgimento del cavo;
- Un sistema per la misura della lunghezza del cavo calato in pozzo;
- Le apparecchiature per la telemetria ed una prima analisi ricognitiva dei segnali rilevati dalle sonde;
- Un sistema di elaborazione dei dati
- Dispositivi per la registrazione analogica e digitale delle grandezze rilevate in pozzo.

Il software di acquisizione ed elaborazione del segnale, *OP*, realizzato e prodotto da Schlumberger, non è specifico della sonda CMR-Tool ma è uno strumento capace di elaborare le misurazioni effettuate da diverse tipologie sonde, normalmente utilizzate contemporaneamente nelle operazioni di *logging*. Nel caso specifico tale software è in grado di ricavare non solo la distribuzione dei tempi di rilassamento, ma anche tutta una serie di grandezze di importanza fondamentale per la caratterizzazione del pozzo (porosità, permeabilità, etc...).

5.1.3 Software di inversione UPEN

La prove sperimentali si basano sulla determinazione del contributo al segnale

delle singole componenti di campioni appositamente preparati, è quindi necessario disporre di un programma per l'inversione dei dati sperimentali. È stato utilizzato, nelle misure eseguite presso il laboratorio LAGIRN, l'algoritmo UPEN (Uniform Penalty) sviluppato presso il Dipartimento di Fisica, implementato nel software UpenWin, sviluppato presso i Dipartimenti di Fisica e DICAM e ora commercializzato dall'Università di Bologna.

Il rilassamento NMR è una somma di processi esponenziali combinata a una frazione ineliminabile di rumore di fondo. Quando si effettua un'inversione per ottenere le funzioni di distribuzione dei tempi di rilassamento in sistemi multicomponenti vengono generalmente introdotti fattori di smussamento per evitare variazioni troppo brusche. Un'eventualità che si presenta spesso, soprattutto avendo a che fare con il segnale di mezzi porosi saturati d'acqua è che la distribuzione presenti uno o più picchi pronunciati e una serie di code; con metodi di inversione tradizionali a coefficienti costanti queste code si possono trasformare in picchi separati, privi di significato fisico. Per questo viene introdotta la penalizzazione uniforme lungo la distribuzione; con lo stesso processo iterativo si possono imporre ulteriori parametri di controllo quali la non negatività (NN) o la monotonia dal picco (MT). Quanto sia significativo un picco secondario può essere valutato dal costo che ha sul fit l'assunzione forzata di una soluzione unimodale.

La maggior parte dei processi di inversione adotta come parametro d'iterazione una funzione di merito, generalmente lo scarto quadratico medio, più una penalizzazione data dall'output e i relativi vincoli (NN, MT...). Le difficoltà si presentano qualora non ci sia una conoscenza a priori sufficientemente approfondita da poter effettuare delle previsioni, qualora i picchi non siano risolvibili o addirittura risultino sovrapposti.

Per ogni inversione vengono restituiti:

- il grafico della distribuzione dei tempi di rilassamento in formato *.eps
- un file *.tst con i valori di uscita dei parametri di inversione
- un file *.dat con la distribuzione dei tempi e dei rate di rilassamento in varie forme.

Le informazioni di maggior interesse ai fini degli esperimenti effettuati

derivano dall'analisi del file *.tst; di seguito sono elencati, con una breve descrizione, i termini utili:

- S/Rv : rapporto segnale-rumore, è un indice di risoluzione e di qualità dei dati acquisiti;
- XNeg% : indica la percentuale di 'area negativa' che sarebbe necessaria nella distribuzione dei tempi, tende ad assumere valori alti qualora la distribuzione sia molto piccata;
- RmR .: riporta due numeri, a sinistra $\ln(\text{Rum}/\text{RumV})$ che ci si aspetta negativo, a destra $\ln(\text{RumV}_1/\text{RumV}_2)$ dove RumV1 e RumV2 indicano il rumore calcolato sull'errore di fit rispettivamente delle prime e delle seconde Na coppie di vicini;
- Peaks : la lista dei tempi a cui sono stati identificati dei picchi;
- Resolved Peaks Tgm : indica la frazione di segnale per ogni singolo picco, di cui riporta la posizione calcolata tramite media geometrica;
- RumNewOld : riporta due numeri, a sinistra $\ln(\text{Rum}/\text{Rumo})$, a destra $\ln(\text{RumV}/\text{RumVo})$, dove 'o' sta per 'old', ovvero prima che venga applicato il NN (NonNegative) constrain;
- Kurtosis : spostamento degli errori di fit da una distribuzione gaussiana, pu'ò essere indicatore della presenza di un errore sistematico.

Nelle elaborazioni effettuate la presenza di due sole componenti marcatamente distinte nei tempi di rilassamento genera messaggi di Warning e Beware da parte del software di inversione; in particolare la forma dei picchi contribuisce ad accrescere la necessità di una componente negativa nella distribuzione, in presenza di un alto rapporto segnale rumore, invece, bastano piccole deviazioni o irregolarità perché la statistica di Kurtosi sia fuori dai limiti richiesti.

5.2 Risultati e interpretazioni

Gli esperimenti effettuati presso i due laboratori consistono in misure NMR che permettono l'acquisizione dei tempi di rilassamento longitudinali e trasversali dei nuclei polarizzati contenuti all'interno della matrice porosa che caratterizza la sabbia e l'argilla. I risultati che ne derivano sono stati ottenuti attraverso l'utilizzo di diverse sequenze di polarizzazione, necessarie a ricavare, distintamente, i tempi di rilassamento T_1 e T_2 . Le sequenze utilizzate, comuni alle due apparecchiature, sono:

- SIP: è una sequenza che consiste di un singolo impulso capace di ruotare la magnetizzazione dall'asse longitudinale di un angolo α che dipende dalla durata e dall'intensità dell'impulso. Per $\alpha = 90^\circ$ la magnetizzazione viene portata nel piano perpendicolare al campo magnetico B_0 ; se non ci fossero campi magnetici locali con componenti statiche lungo l'asse z , dopo l'impulso a 90° la magnetizzazione rimarrebbe costante in modulo e precederebbe *ad infinitum* attorno a B_0 . L'effetto dei campi locali è quello di sparpagliare i momenti nucleari nel piano xy per cui i vari spin perdono coerenza di fase al passare del tempo. Come conseguenza la magnetizzazione trasversale si annulla mentre si ricostituisce quella longitudinale.
- IR/S: La sequenza di *Inversion Recovery* consiste in un impulso a radiofrequenza di durata opportuna (impulso a 180°) che porta la magnetizzazione lungo il verso negativo dell'asse z ; dopo un tempo di attesa T_i un secondo impulso di durata pari alla metà del precedente (impulso a 90°) porta la magnetizzazione, che in virtù del rilassamento va aumentando, nel piano xy dove viene misurata. Le coppie di impulsi ripetute per diversi valori di T_i , ad intervalli sufficienti per permettere il completo ritorno all'equilibrio della magnetizzazione longitudinale, forniscono l'andamento della stessa magnetizzazione in funzione del tempo. Pertanto, si ottiene una sequenza composta da una successione di FID, da cui si ricava, a seguito di un'elaborazione di inversione matematica, la distribuzione dei tempi di rilassamento T_1 .

- CPMG: un impulso a 90° porta la magnetizzazione nel piano xy , dove gli spin si sfasano; dopo un tempo τ viene applicato un impulso a 180° , che porta alla formazione di un eco di spin all'istante 2τ (T_e , *echo spacing*). Successivi impulsi a 180° , ripetuti ad intervalli regolari di tempo 2τ , portano alla formazione di un decadimento di echi di spin. L'involuppo degli echi descrive l'andamento della magnetizzazione trasversale in funzione del tempo, da cui si ricava la distribuzione dei tempi di rilassamento T_2 . Più alta è la frequenza degli impulsi minore è l'effetto della diffusione.

Di seguito, si discuteranno i risultati ottenuti attraverso le misure rilassometriche su i campioni descritti nel paragrafo precedente. L'obiettivo di tali misure è quello di confrontare i risultati ottenuti attraverso un apparato di laboratorio ed un apparato generalmente usato per le prospezioni geofisiche in situ. In questo modo si vuole verificare la distribuzione bimodale dei tempi di rilassamento in campioni stratificati sabbia/argilla. Dapprima, però, si discuteranno le caratteristiche di rilassamento delle sabbie a diversa granulometria, in maniera tale da studiare l'effetto che la diversa grandezza dei grani ha su i tempi di rilassamento.

5.2.1 Sabbie a diversa granulometria

I meccanismi di rilassamento dei fluidi idrogenati all'interno dei mezzi porosi è, come già ampiamente discusso nei paragrafi precedenti, influenzato dalle caratteristiche e dall'architettura dei pori stessi. Tale influenza è descritta sia dal coefficiente di rilassamento superficiale ρ , sia dalle dimensioni dei pori stessi attraverso il rapporto, S/V , superficie-volume, per cui il tasso di decadimento può essere descritto dall' equazioni 2.9, 2,10, (nell'ipotesi di trascurare gli effetti di diffusione) che per semplicità si riportano di seguito:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad (5.5)$$

Per studiare tale influenza, attraverso la setacciatura di sabbia, si sono ricavate cinque classi granulometriche, di diverso diametro, da cui si sono

preparati altrettanti campioni di sabbia saturati con acqua distillata, descritti nel paragrafo §5.1.1.

Assumendo una porosità del 35% si è ricavata la quantità di acqua necessaria a saturare al 100% i vari campioni.

Sono state realizzate le curve dei tempi di rilassamento longitudinali e trasversali di tutti i campioni facendo uso delle sequenze IR/S e LAPSR/S per ricavare i T_1 , mentre mediante la sequenza CPMG si è ricavata la distribuzione del T_2 . I risultati sono descritti nelle figure 5.16 e 5.17.

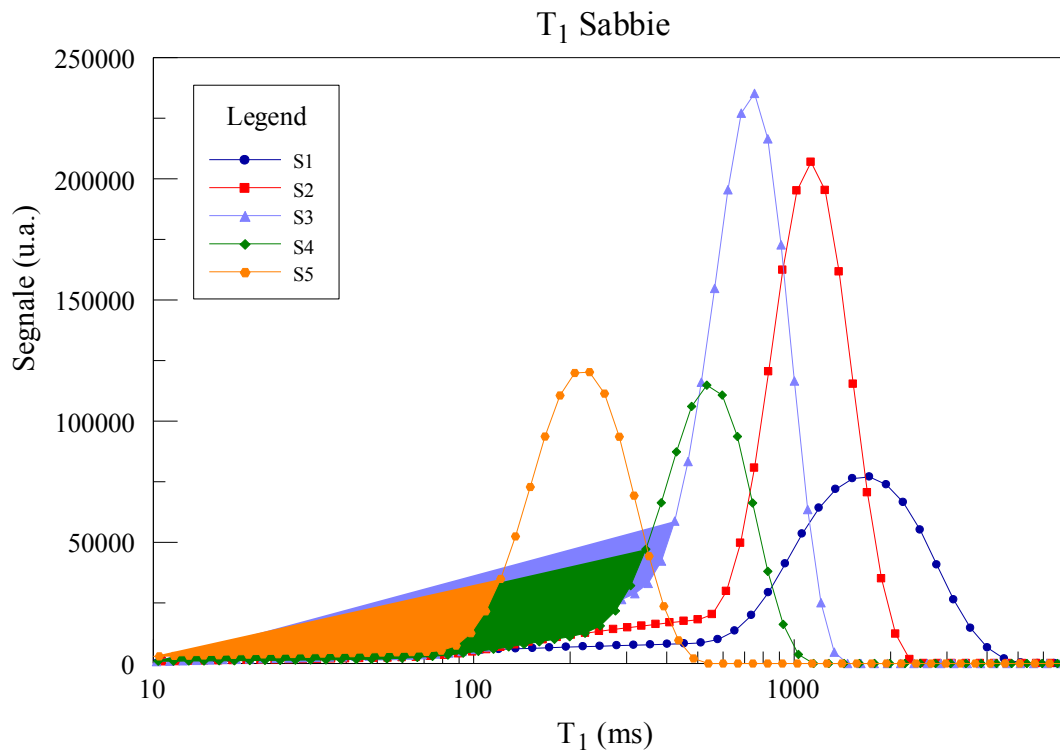


Fig. 5.16, Distribuzione dei tempi di rilassamento longitudinale di sabbie a diversa granulometria.

Come si può osservare le distribuzioni dei tempi di rilassamento, sia di T_1 che di T_2 , è unimodale, con differenze nella quantità di segnale acquisito, indicato dall'area sottesa a ciascuna distribuzione, dovuta al differente quantitativo d'acqua presente nei diversi campioni. Si nota, inoltre, che le distribuzioni dei tempi di rilassamento, evidente soprattutto nei tempi trasversali, sono caratterizzate da lunghe code verso tempi brevi. Tale fenomeno è dovuto alla diversa distribuzione dei pori all'interno di ciascuna classe granulometrica, caratterizzate, infatti, da una dimensione dei vuoti non omogenea all'interno di ciascun intervallo preso in esame.

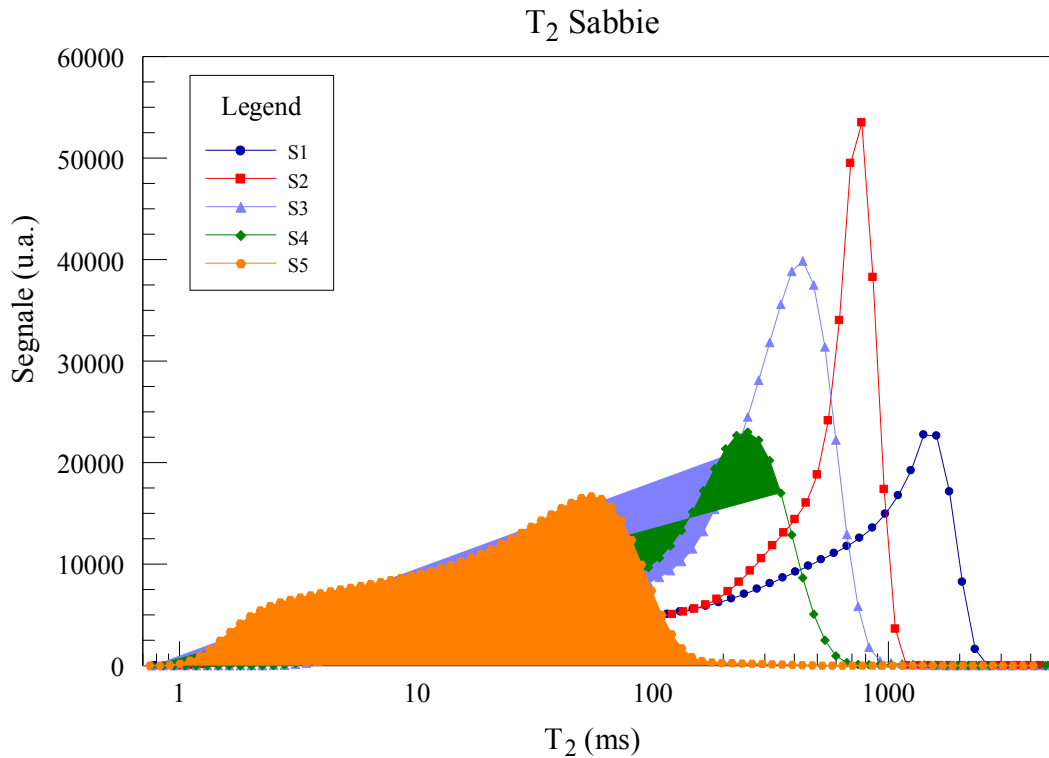


Fig. 5.17, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali di sabbie a diversa granulometria.

Considerando i campioni nel loro insieme, si osserva che al diminuire del diametro dei grani si ha una netta diminuzione dei tempi di rilassamento, evidenziata dallo spostamento dei picchi delle distribuzioni verso tempi più brevi. Tale comportamento è dato dal fatto che grani di piccolo diametro portano alla formazione di pori di piccole dimensioni, con volumi minori, e perciò un elevato rapporto S/V . Aumentano quindi le interazioni tra i nuclei di idrogeno e la superficie dei grani e, pertanto, si raggiunge un tasso di decadimento più alto, come è facilmente deducibile dall'equazione 5.5. Nella figura 5.18 si è messo in evidenza l'andamento dei tempi di rilassamento di picco in funzione del diametro dei grani costituenti le sabbie. Da tale grafico, si osserva il medesimo comportamento descritto in precedenza. Infatti, per diametri dei grani tendenti a zero non si dovrebbe osservare alcuna polarizzazione dei nuclei di idrogeno. Tale fenomeno è dato dal fatto che per grani di dimensione prossima allo zero si suppone il campione costituito da un continuo di materiale, avente porosità nulla, senza alcuno spazio tra i grani necessario a contenere acqua.

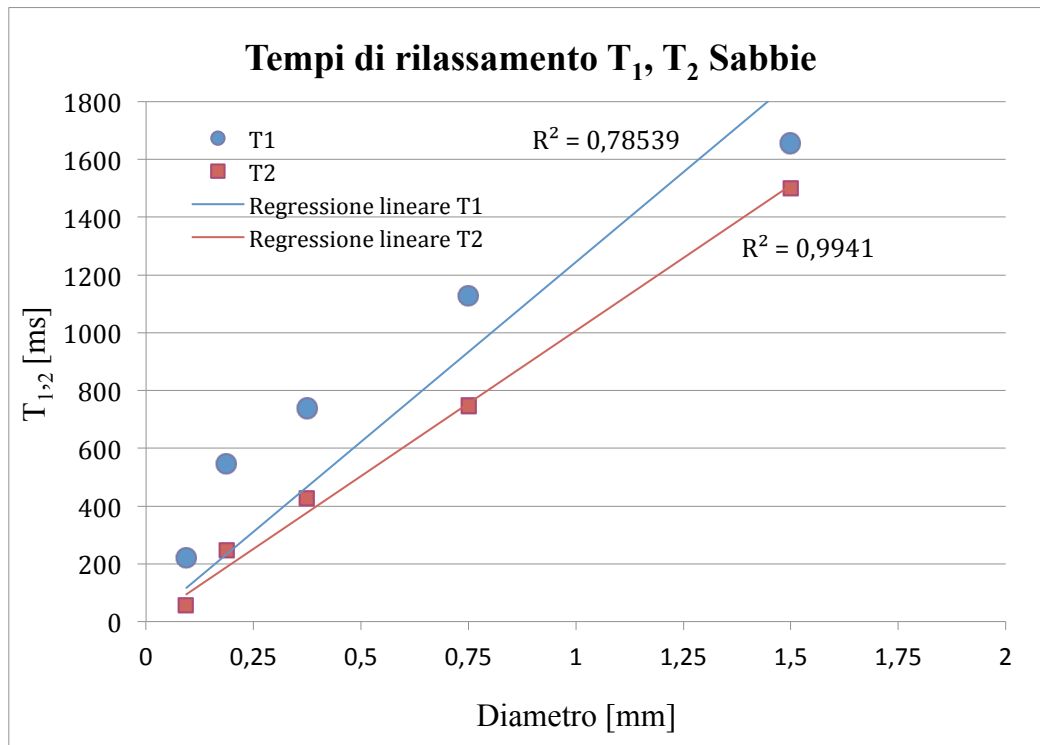


Fig. 5.18, Tempi di rilassamento T_1 , T_2 , in funzione del diametro dei grani costituenti le sabbie.

I dati sperimentali, tabella 5.1, confermano tale comportamento, difatti la retta di regressione lineare passante per l'origine denota un buon coefficiente di regressione lineare, R^2 , il ché conferma i risultati ottenuti da Mitreiter, I., et al. (2008).

Tabella 5.1, Campioni di sabbia a diversa granulometria e relativo quantitativo d'acqua in saturazione

Campione	Classe granulometrica	Quantità d'acqua (g)	T_1 picco [ms]	T_2 picco [ms]
S1	2mm - 1mm	2,83	1656	1498
S2	1mm - 0,5mm	2,98	1129	747
S3	0,5mm - 0,25mm	3,03	738	425
S4	250 μ m - 125 μ m	2,85	545	248
S5	125 μ m - 63 μ m	2,86	219	55

5.2.2 Campioni stratificati - Laboratorio LAGIRN

Si sono misurati i tempi di rilassamento longitudinali e trasversali di campioni stratificati sabbia-argilla. I risultati sono stati ottenuti facendo uso di una sequenza IR/S per ricavare i T_1 , mentre per i T_2 si è usato una sequenza CPMG con diversi valori di *echo spacing* (tempo di eco, TE), in maniera tale da mettere in evidenza gli eventuali fenomeni di diffusione che potrebbero essere presenti al momento della misura.

Per il campione a 2 strati, denominato SA2, la sequenza IR/S è stata eseguita impostando un tempo di attesa, RD = 6, in modo da permettere la repolarizzazione degli spins nucleari e non saturare perciò il segnale NMR. Per ottenere un rapporto segnale/rumore sufficientemente alto, si sono utilizzate 8 scansioni totali, campionando ogni FID dei blocchi IR con 512 punti. Si è così ricavata la distribuzione dei tempi di rilassamento di figura 5.19, da cui si può osservare la bimodalità di tale funzione, caratterizzata cioè da due popolazioni di spin ben distinte. La prima, avente tempi di rilassamento attorno ai 18 ms, rappresenta l'acqua contenuta nelle argille, mentre la seconda, con tempi attorno ai 770 ms, è caratteristica delle sabbie. Tali valori si riferiscono alla media geometrica dei tempi di rilassamento di ciascuna popolazione che caratterizza la distribuzione.

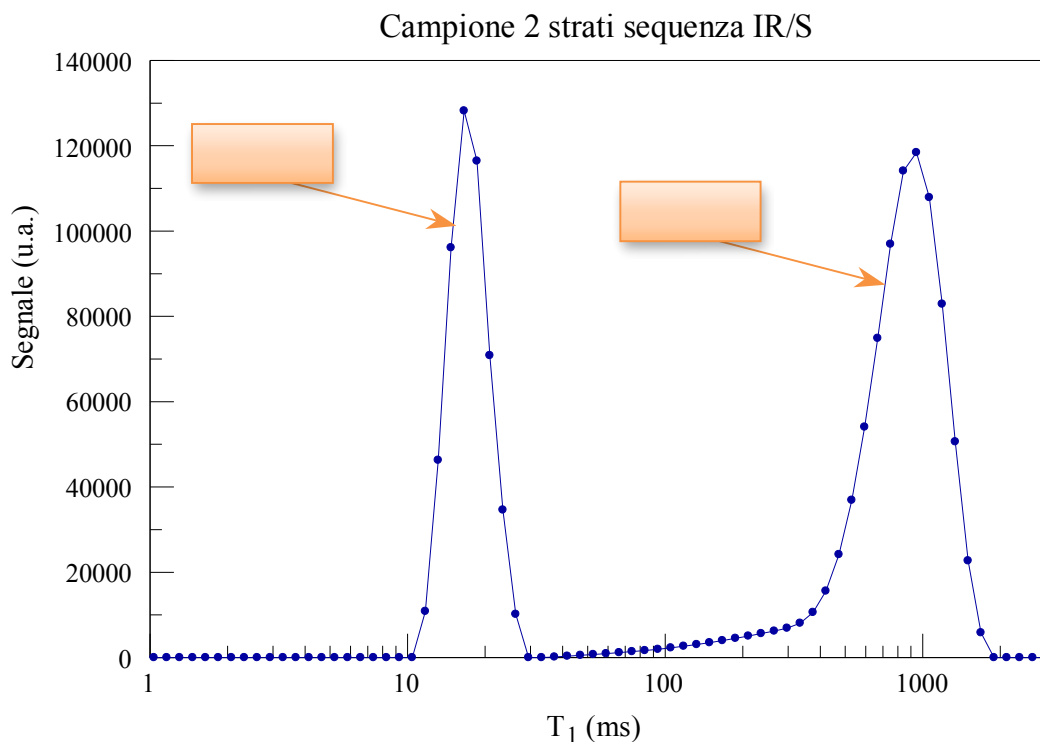


Fig. 5.19, Distribuzione dei tempi di rilassamento longitudinale per il campione a 2 strati sabbia/argilla.

Argilla

Stesso andamento si osserva per i tempi di rilassamento trasversali ottenuti tramite la sequenza CPMG, fig.5.20. Questa è stata impostata con un RD = 6, eseguendo 16 scansioni per ciascuna delle quali sono stati calcolati 6000 punti, con tempi di eco di 300ms e 1000 ms. Sabbia

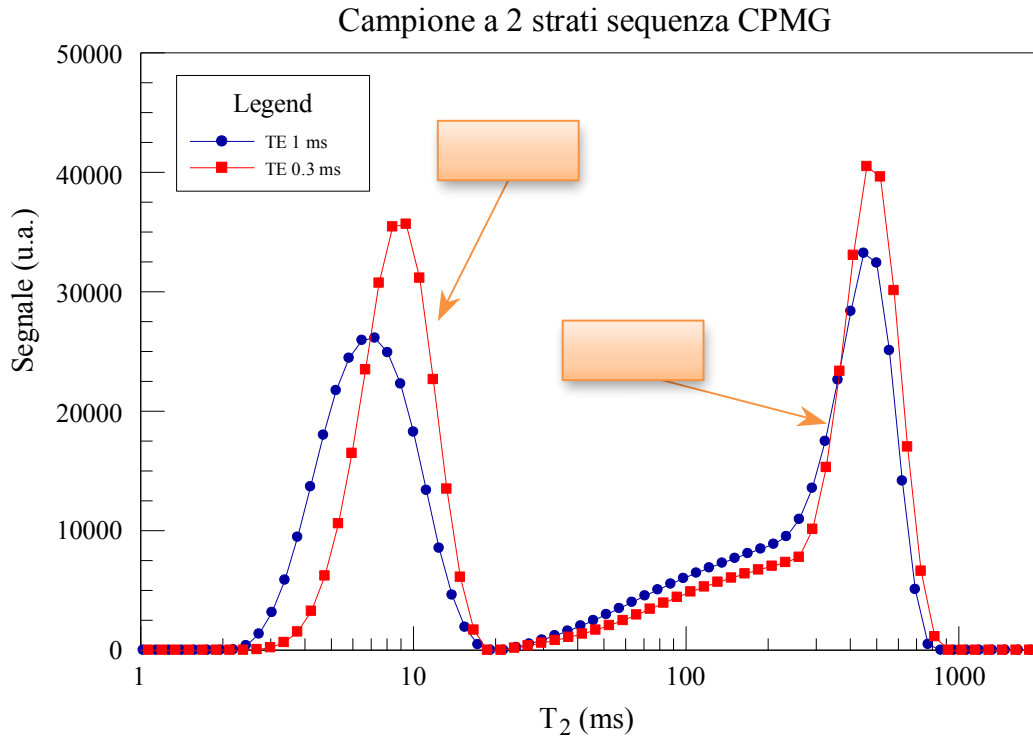


Fig. 5.20, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali del campione a 2 strati sabbia/argilla. Le distribuzioni sono state ottenute attraverso la sequenza CPMG con diversi valori di tempo di eco (edly), in blu $T_e = 1000\mu s$, mentre in rosso $T_e = 300\mu s$.

Anche in questo caso si nota una marcata distribuzione bimodale, da cui è facilmente possibile riconoscere la presenza di una stratificazione sabbia/argilla. Confrontando inoltre, le due distribuzioni con diversi tempi di eco, si nota che nel campione sono presenti dei meccanismi di diffusione. Questi sono deducibili dalla riduzione della quantità di segnale acquisito all' aumentare del tempo di eco. Difatti, un *echo spacing* più lungo permette ai nuclei di idrogeni di diffondere maggiormente all' interno della matrice porosa portando ad uno sfasamento più marcato.

Seppur presenti, tali meccanismi di diffusione possono essere trascurati nel caso del campione analizzato. Infatti, questi sono evidenti solo per tempi di eco relativamente elevati, e d'altronde non si ha alcun cambiamento nella forma della distribuzione dei tempi di rilassamento che rimane bimodale.

Nel caso del campione SA4, si sono eseguite le stesse tipologie di misure, sia per il campione in condizioni non consolidate sia in seguito al consolidamento

degli strati. Nella tabella 5.2 si sono riassunti i parametri impostati per ciascuna sequenza.

Tabella 5.2, Parametri di acquisizione delle misure rilassometriche per il campione SA4 nelle diverse condizioni di consolidazione.

Stato	Sequenza	RD	N° scansioni	N° punti	TE [μ s]
Non consolidato	IR/S	8	4	512	/
	CPMG	6	32	8000	300
	CPMG	6	32	6000	1000
Consolidato	IR/S	8	8	2048	/
	CPMG	6	32	8000	300
	CPMG	6	32	6000	1000

I risultati delle misure sono riportati nelle figure 5.21 e 5.22, in cui sono rappresentate le distribuzioni dei tempi di rilassamento longitudinali e trasversali per il campione a 4 strati non consolidato.

Anche in questo caso si nota una chiara distribuzione bimodale in cui si può facilmente distinguere la stratificazione sabbia e argilla. Dal grafico dei tempi di rilassamento trasversali, fig. 5.22, si osserva anche in questo caso che gli effetti di diffusione non influenzano la forma della distribuzione ma solamente la quantità di segnale acquisito,.

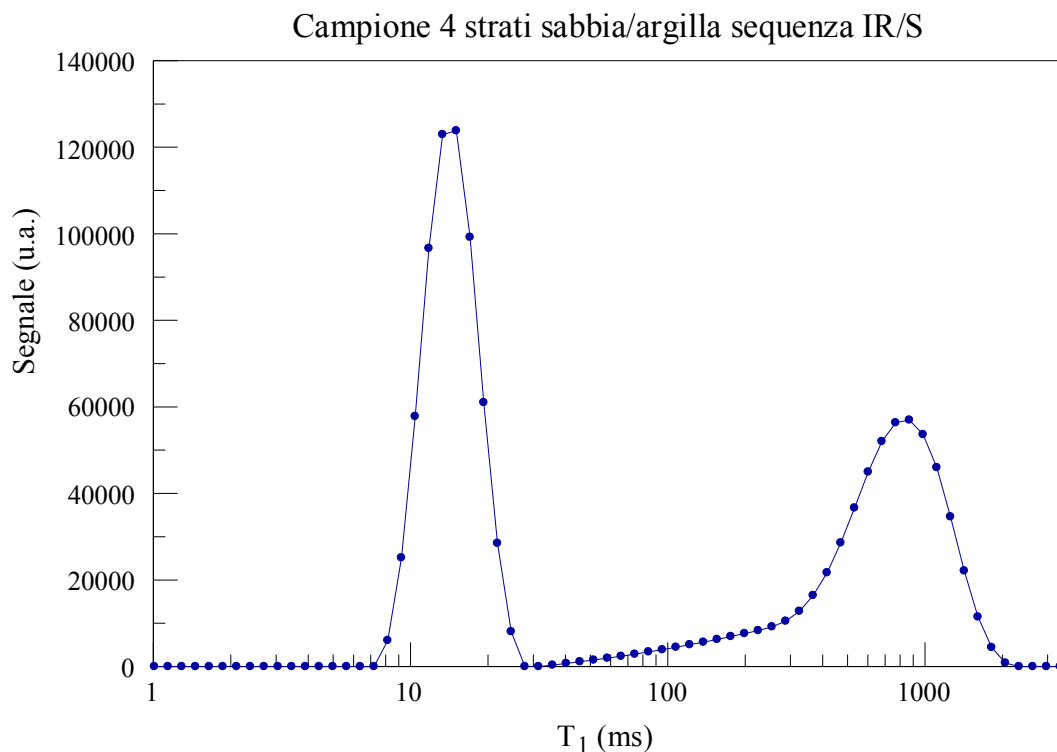


Fig. 5.21, Distribuzione dei tempi di rilassamento longitudinali del campione a 4 strati sabbia/argilla in condizioni non consolidate.

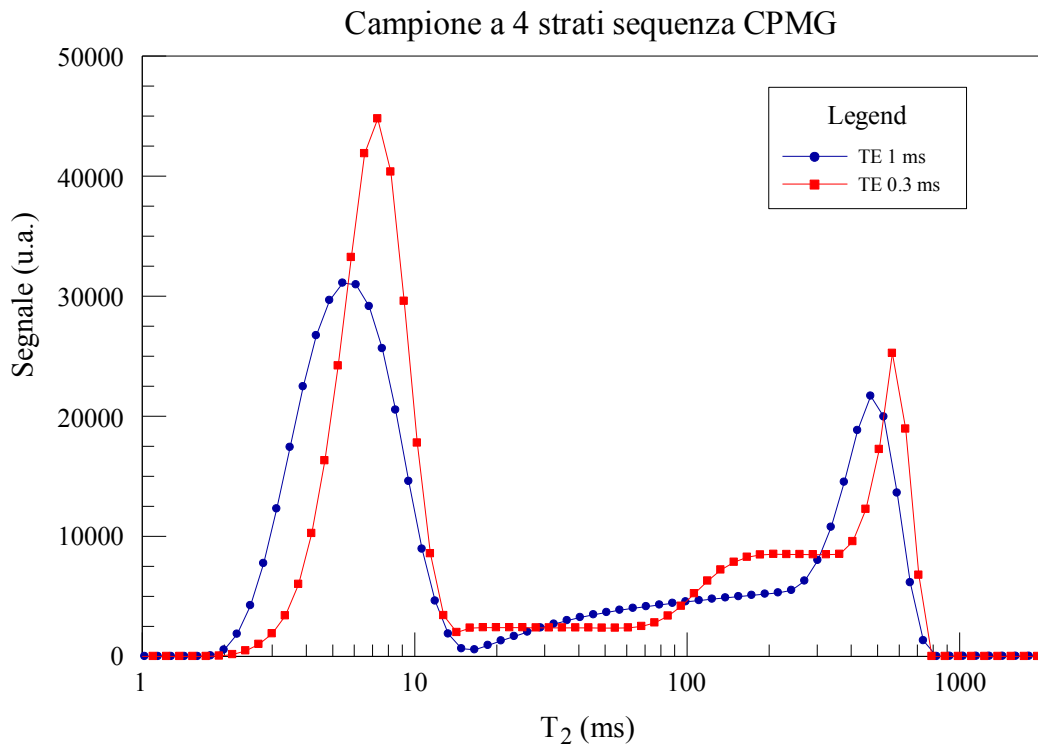


Fig. 5.22, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali del campione a 4 strati sabbia/argilla in condizioni non consolidate.

Interessante invece è il confronto tra i risultati derivanti dal campione consolidato. Come si può notare dalle distribuzioni di T_1 e T_2 , figura 5.23 e 5.24, il consolidamento ha avuto due effetti evidenti sui risultati delle misure di rilassometria.

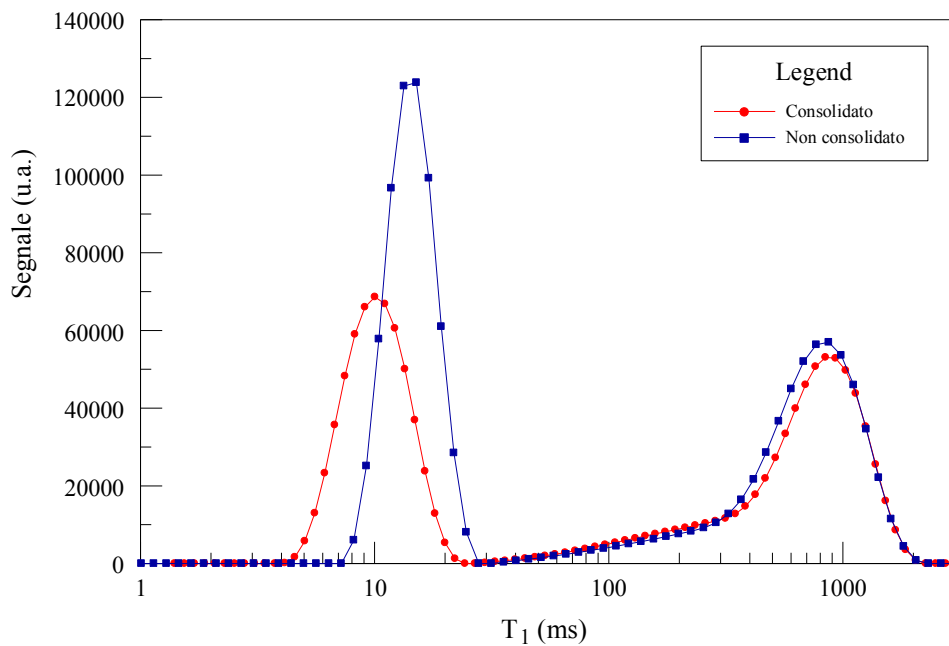


Fig. 5.23, Confronto tra le curve di distribuzione rilassometriche T_1 del campione SA4 in diverse condizioni di consolidamento.

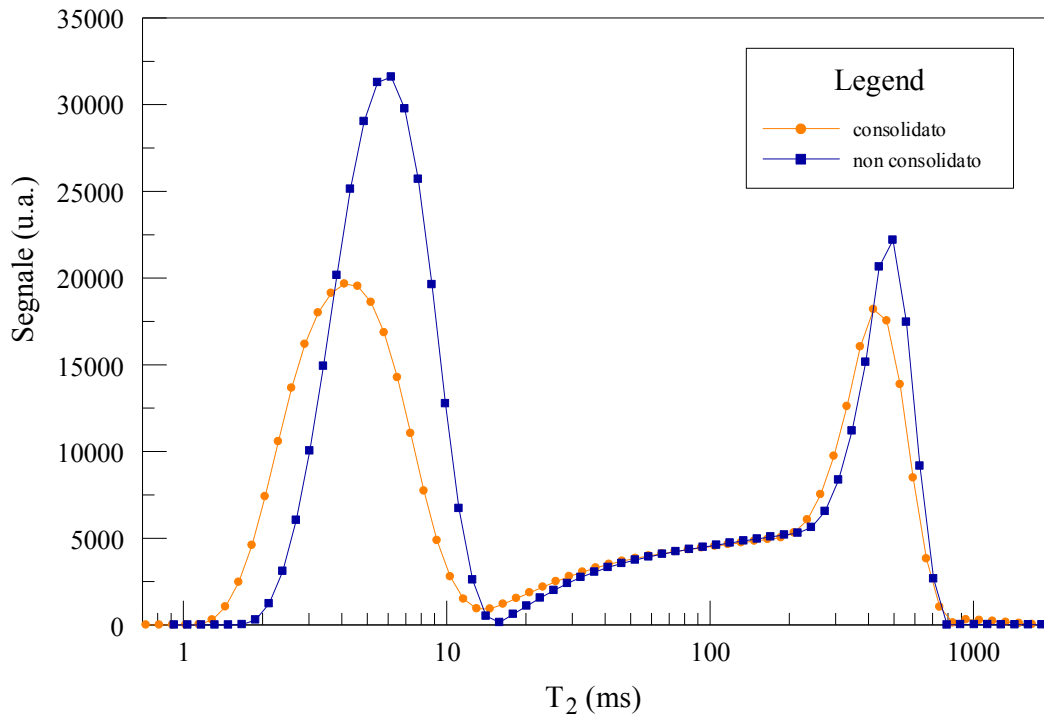


Fig. 5.24, Confronto tra le curve di distribuzione rilassometriche T_2 del campione SA4 in diverse condizioni di consolidamento.

Il primo è dato dalla diminuzione del segnale misurato, il quale si può facilmente osservare dalla riduzione delle aree sottese alla distribuzione dei tempi di rilassamento sia per l'argilla che per la sabbia. Tale effetto è conseguenza della perdita di acqua contenuta nei pori causata dal consolidamento subito dal campione. Si nota, inoltre, che l'ampiezza delle due curve è rimasta più o meno invariata, perciò il consolidamento non ha portato ad una ridistribuzione delle dimensioni dei pori. Pertanto, l'applicazione di un carico al provino ha provocato la fuoriuscita di una parte di acqua contenuta nei pori ed ad una conseguente diminuzione della quantità totale di segnale acquisito dallo strumento. Ricordando che la curva di distribuzione dei tempi di rilassamento è strettamente correlata con la distribuzione dei pori del mezzo, si possono trarre alcune conclusioni sul secondo effetto evidente che si riscontra dall'analisi delle curve di rilassamento, che consiste in una traslazione delle curve verso tempi più brevi. Tale effetto è marcato soprattutto nell'argilla in cui si ha una netta diminuzione dei T_2 , così come è evidenziato nella tabella 5.3. Facendo riferimento alle curve di figura 5.24, l'argilla è caratterizzata da un T_2 , preso come media geometrica della distribuzione, che varia dai 5,56ms in condizioni non consolidate a 4,16ms in condizioni consolidate, si ha quindi una diminuzione di circa il 25% rispetto al

valore non consolidato. Per la sabbia, invece, la diminuzione è relativamente meno cospicua, all'incirca del 11%, passando da 219 ms, in condizioni non consolidate, a 194 ms con il provino consolidato.

Tabella 5.3, Tempi di rilassamento longitudinali e trasversali ottenuti per il campione SA4 in diverse condizioni di consolidazione. (I tempi T_1 e T_2 sono espressi in ms)

Stato di consolidazione	Sequenza	$T_{1,2}$ Peak	$T_{1,2}$ geom.	% Segnale	$T_{1,2}$ Peak	$T_{1,2}$ geom.	% Segnale
		Argilla	Argilla	Argilla	Sabbia	Sabbia	Sabbia
Non Consolidato	CPMG	6	5	58	478	219	42
Consolidato	CPMG	4	4	51	431	194	49
Non Consolidato	IR/S	14	14	52	834	612	48
Consolidato	IR/S	10	10	46	877	589	54

La causa di tale comportamento apparentemente differente nei due materiali, è dovuta al diverso comportamento che sabbia e argilla hanno quando sono sottoposti ad un carico di consolidamento. La sabbia, anche a seguito di pressioni elevate, non subisce un vero e proprio compattamento, ma avviene solamente l'eventuale espulsione dell'acqua presente nei pori, ed una conseguente diminuzione minima dell'altezza dello strato. Generalmente, il consolidamento nelle sabbie, si ottiene per rottura dei grani che ne costituiscono la matrice, che avviene per pressioni ben maggiori di quelle utilizzate nelle prove qui eseguite. Pertanto, la distribuzione dei tempi di rilassamento non varia di molto, mantenendo una forma all'incirca uguale a quella che caratterizza il provino non consolidato, in cui si nota comunque una redistribuzione dei tempi verso valori di T_2 minori, causata principalmente dall'espulsione dell'acqua nei pori di maggiori dimensioni e non da una vera e propria compattazione dei grani costituenti la sabbia.

D'altra parte, il comportamento dell'argilla a seguito del consolidamento è ben differente, in quanto a seguito dell'applicazione di un determinato carico si ottiene un sostanziale cambiamento dell'architettura porosa costituente l'argilla stessa. Si ottiene, infatti, un compattamento molto evidente, con conseguente diminuzione sostanziale dello spessore dello strato ed una diminuzione pronunciata dei vuoti presenti. Seppur mantenendo una distribuzione di T_2 abbastanza uniforme e centrata attorno ad un valore medio, questa trasla verso tempi minori a causa proprio della diminuzione delle dimensioni dei pori e quindi

all'aumento del rapporto superficie/volume che comporta ad un conseguente aumento del tasso di decadimento dei tempi di rilassamento trasversali.

Un'ulteriore analisi può essere fatta mettendo a confronto le distribuzioni dei due differenti campioni.

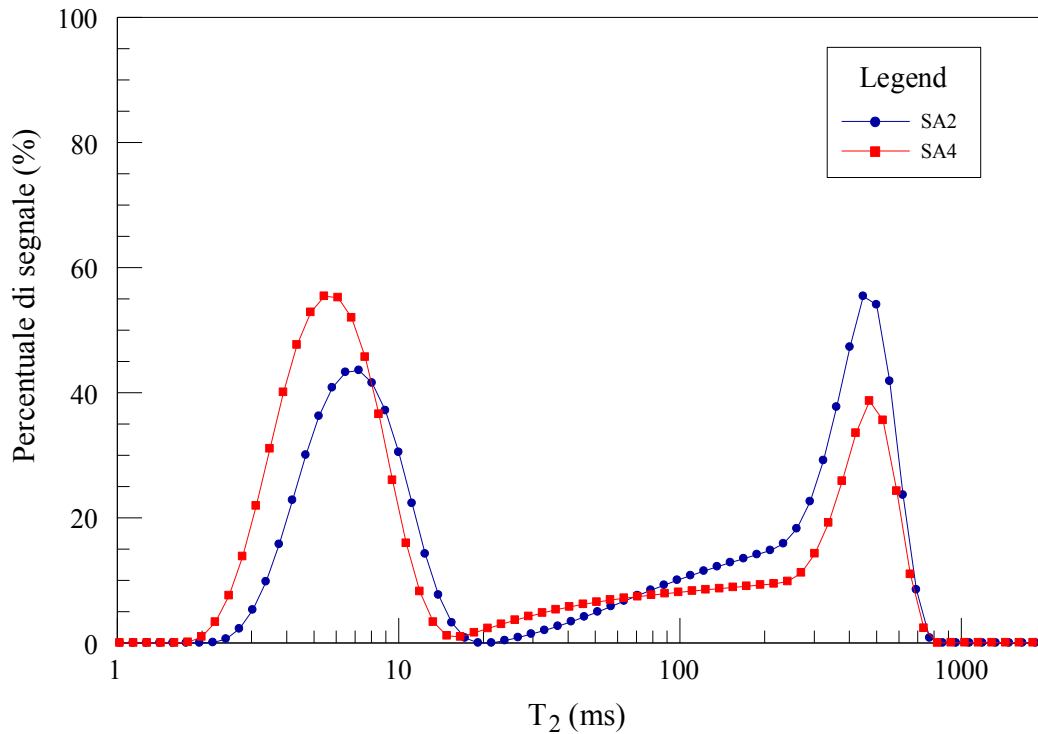


Fig. 5.25, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali dei due campioni stratificati a 2 strati, SA2, ed a 4 strati, SA4.

Dalla figura 5.25, in cui sono raffigurate le distribuzioni dei tempi di rilassamento trasversali dei provini SA2 e SA4, si nota come la risposta NMR risulti indipendente dalla geometria e distribuzione della stratificazione. Quindi, un provino composto da due o quattro strati, aventi lo stesso rapporto in volume, darà luogo a tempi di rilassamento caratterizzati dalla stessa distribuzione bimodale. Pertanto non è possibile attraverso le misure NMR determinare il tipo e la disposizione spaziale degli strati che caratterizzano il campione.

Tabella 5.4, Tempi di rilassamento T_1 e T_2 dei campioni SA2 e SA4

Campione	T_1 geometrico [ms]		T_2 geometrico ($T_e=1ms$) [ms]	
	Argilla	Sabbia	Argilla	Sabbia
SA2	17	769	7	273
SA4	14	612	6	219

Le differenze che si riscontrano nelle due distribuzioni, e nei tempi di rilassamento, tabella 5.4, sono dovute principalmente al diverso quantitativo di

materiale contenuto nel campione. Difatti, sia la quantità di materiale secco, argilla e sabbia, sia di acqua è specifica per ciascun campione. Questo è dovuto sia alle difficoltà di preparazione degli strati all'interno dei supporti di prova, sia a quelle derivate dalla saturazione delle argille. A fronte di tali problematiche, si riscontrano delle differenze soprattutto per quanto riguarda la quantità di segnale acquisito durante le misurazioni e la sua distribuzione tra i vari strati. Si nota però che, a meno delle difficoltà suddette, i due campioni presentano delle distribuzioni molto simili, con tempi di rilassamento T_2 confrontabili con quelli caratteristici delle argille e delle sabbie.

Dalle figure 5.26 e 5.27, si osserva infatti che la stratificazione non influisce sulla forma della distribuzione e quindi sui tempi di rilassamento. Difatti, così come è stato osservato da Chanh, C.M, e Padmanabhan, S., (2011), gli effetti di diffusione tra i due sistemi di pori possono essere trascurati quando la formazione è caratterizzata da una sostanziale stratificazione, tale da poter essere osservata ad occhio nudo.

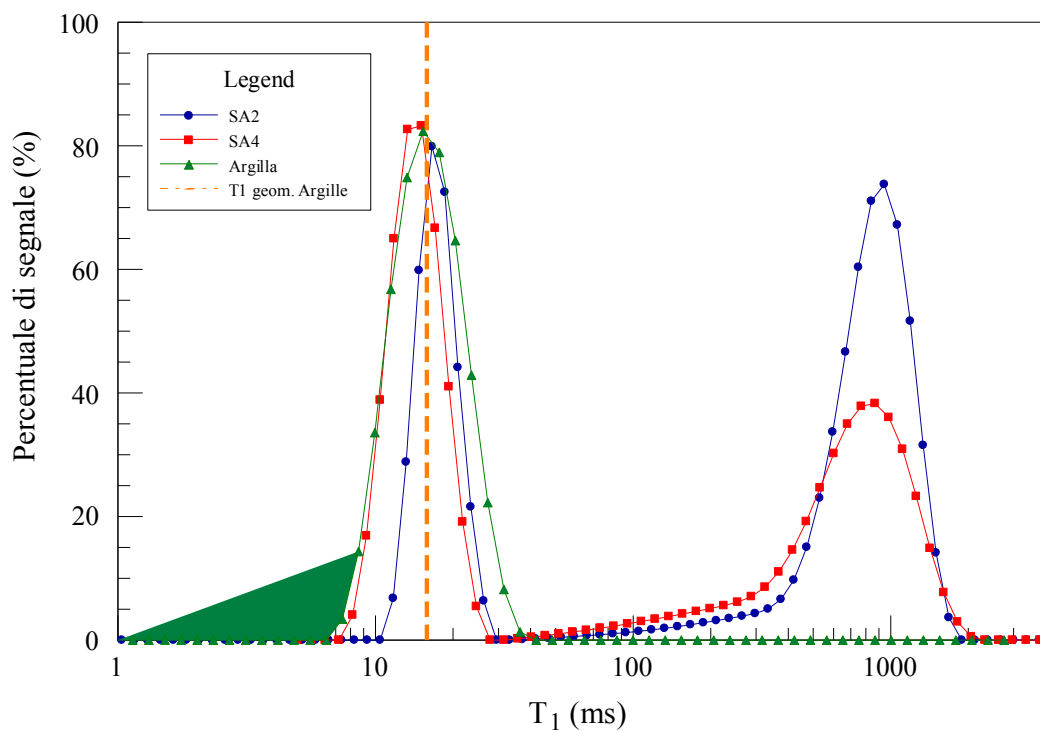


Fig. 5.26, Distribuzione dei tempi di rilassamento T_1 dei campioni SA2 (blu), SA4 (rosso) e solo argilla (verde). La linea tratteggiata arancione rappresenta la media geometrica dei tempi di rilassamento dell'argilla.

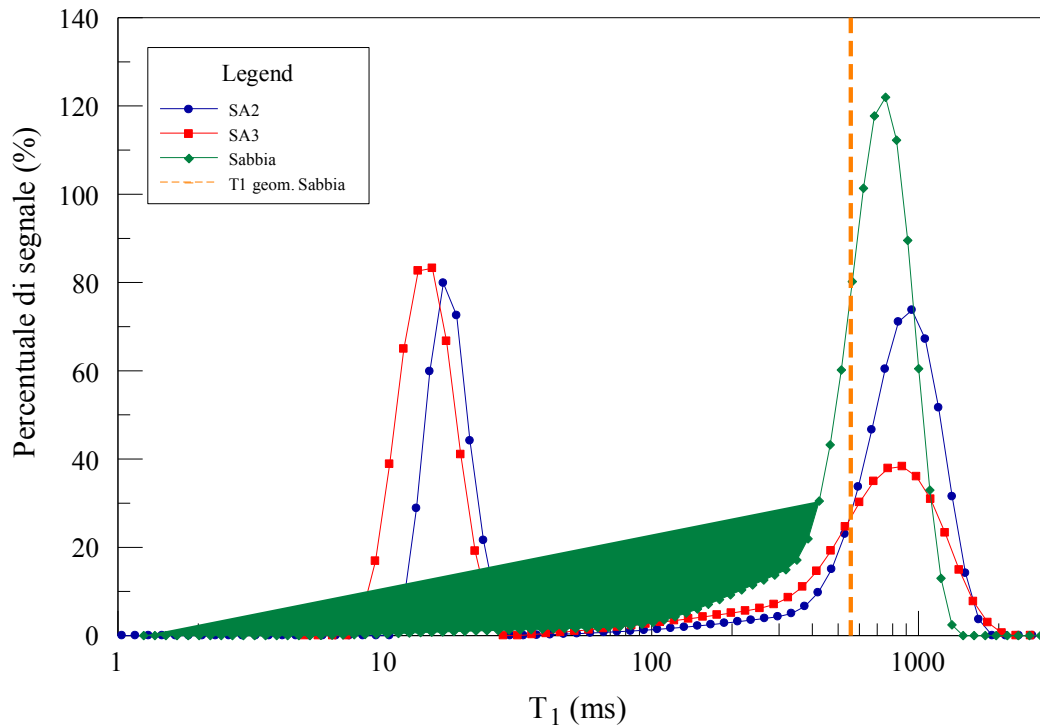


Fig. 5.27, Distribuzione dei tempi di rilassamento T_1 dei campioni SA2 (blu), SA4 (rosso) e solo sabbia (verde). La linea tratteggiata arancione rappresenta la media geometrica dei tempi di rilassamento della sabbia.

Dai due grafici si nota come le curve di distribuzione sia dell'argilla che della sabbia, misurati singolarmente, si sovrappongono con buona approssimazione alle distribuzioni dei provini stratificati, tabella 5.5.

Quest'ultima considerazione rafforza il concetto per cui la stratificazione non influenza il rilassamento dei nuclei contenuti in differenti strutture porose ma d'altra parte fa sì che compaiano due popolazioni di spin con distinti tempi di rilassamento. Quest'ultime rappresentano le due famiglie di pori presenti nei campioni, le quali presentano differenti architetture del sistema dei vuoti caratterizzate da volumi diversi. I risultati NMR non sono perciò spazialmente risolti, ma rappresentano unicamente come sono distribuiti i tempi di rilassamento dei nuclei di idrogeno presenti all'interno del mezzo poroso.

Tabella 5.5, Tempi di rilassamento longitudinali dei campioni SA2, SA4, argilla e sabbia

Campione	T_1 geometrico [ms]	
	Argilla	Sabbia
SA2	17	769
SA4	14	612
Argilla	16	/
Sabbia	/	558

Le ultime misure riguardano invece i campioni non stratificati contenenti un miscuglio di sabbia ed argilla in proporzioni diverse. Tali campioni, descritti nei paragrafi precedenti e denominati Mix6, Mix7 e Mix8, presentano delle caratteristiche di rilassamento intermedie rispetto a quelle dei provini discussi fino ad ora. Difatti, come si osserva dai grafici di figura 5.28 e 5.29, l'assenza di una stratificazione ha l'effetto di non ottenere un distribuzione di tipo bimodale dei tempi di rilassamento causando invece una distribuzione centrata su valori intermedi tra le due famiglie.

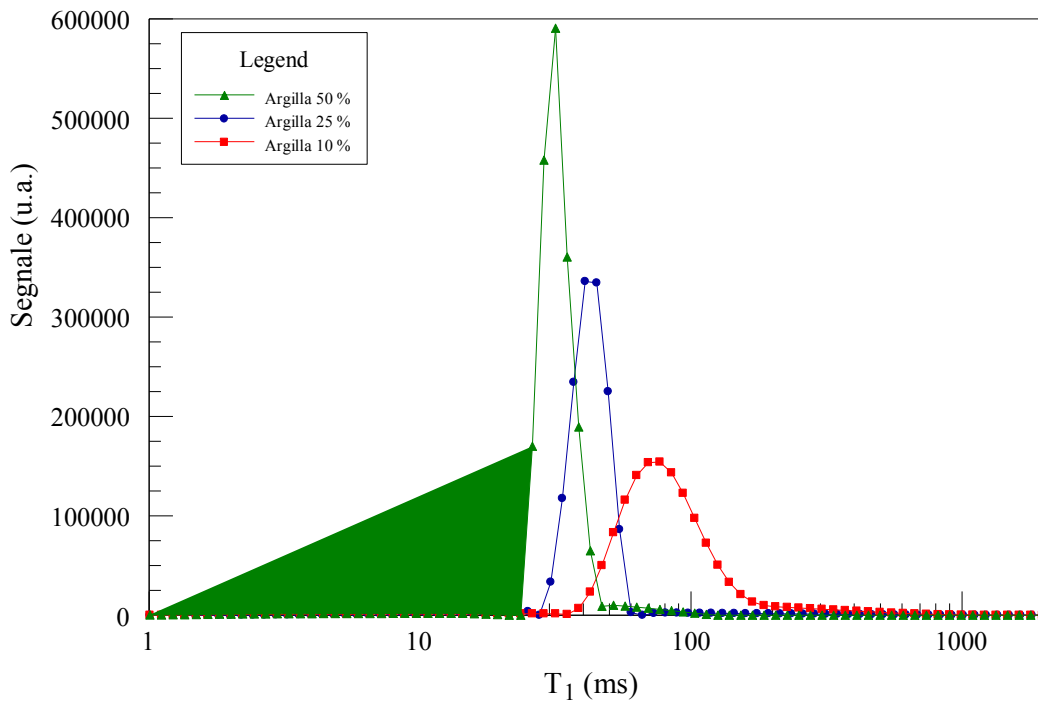


Fig. 5.28, Distribuzione dei tempi di rilassamento T_1 dei campioni Mix6, Mix7 e Mix8.

Tale fenomeno è dovuto al diverso sistema di vuoti che si viene a creare nel campione non stratificato quando sabbia e argilla vengono mescolate assieme. Infatti il provino è caratterizzato da un solo sistema di pori, composto da vuoti di diverse dimensioni a piccola scala, ma nel suo insieme contraddistinto da una geometria abbastanza omogenea. Ne deriva perciò un rapporto superficie/volume più o meno costante e ristretto in un solo intervallo di variabilità per cui il campione mischiato può considerarsi costituito da una sola famiglia di pori. Si ottiene perciò una distribuzione unimodale contrassegnata da un intervallo di tempi di rilassamento ristretto che si colloca in una posizione intermedia tra i tempi caratteristici dei due materiali costituenti il provino. Difatti, i vari grani di sabbia vengono parzialmente riempiti dall'argilla avente una granulometria notevolmente più piccola. In questo modo si vengono a creare dei pori

caratterizzati da un volume intermedio rispetto a quello che caratterizza i due materiali presi singolarmente. Questo si riflette in maniera diretta sul rilassamento dei nuclei di idrogeno contenuti nel sistema poroso appena descritto.

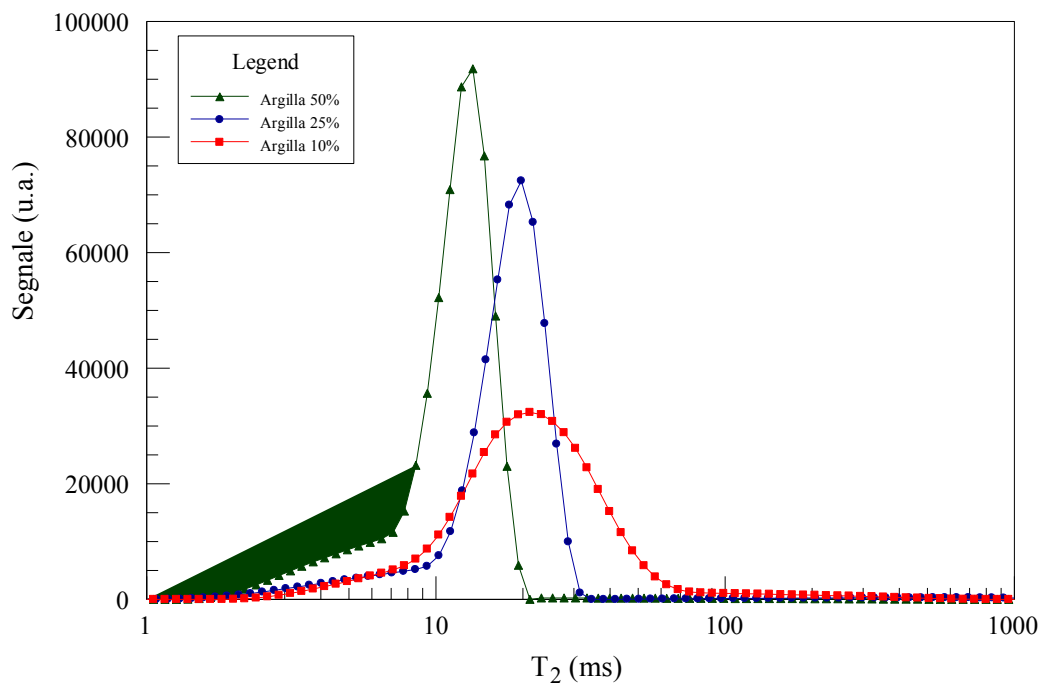


Fig. 5.29, Distribuzione dei tempi di rilassamento T_2 dei campioni Mix6, Mix7 e Mix8.

Dallo studio di tali distribuzioni si può dedurre che i campioni sono caratterizzati da una porosità abbastanza omogenea soprattutto per i provini Mix6 e Mix7 aventi una quantità di argilla relativamente maggiore.

L'aspetto più interessante però è che all'aumentare della quantità di argilla contenuta nel campione si ottengano delle distribuzioni spostate verso tempi di rilassamento più brevi.

Il grafico di figura 5.30 mostra l'andamento dei tempi di rilassamento in funzione del rapporto sabbia/argilla, dove un rapporto pari ad uno corrisponde un campione costituito solamente da sabbia, mentre un rapporto uguale a zero implica la presenza di sola argilla. L'andamento che si riscontra non è lineare, e si nota un aumento elevato nei tempi di rilassamento passando da un rapporto pari a 0,9 ad un rapporto pari ad 1. Tale aumento vertiginoso nei tempi di rilassamento tra un campione contenente solo il 10% in peso di argilla ed uno contenente solo sabbia non è giustificabile se non si tengono presenti le forze capillari presenti nei campioni e le proprietà intrinseche che caratterizzano le argille quando entrano in contatto con l'acqua

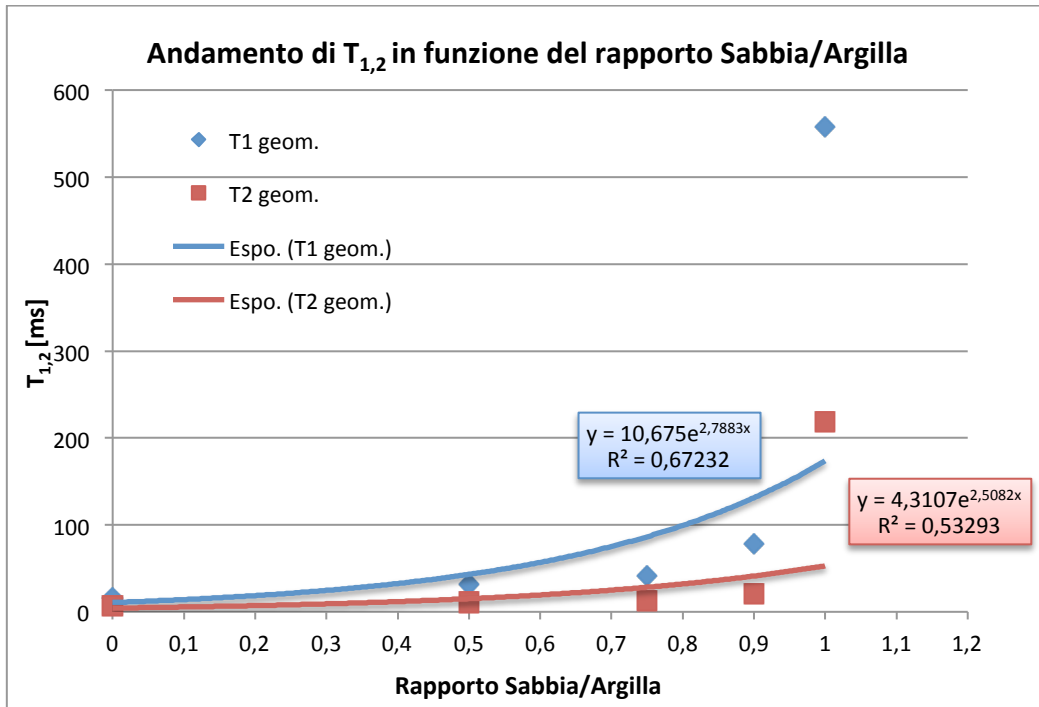


Fig. 5.30, Andamento dei tempi di rilassamento longitudinali e trasversali in funzione del rapporto sabbia/argilla.

Difatti, un campione costituito al 100% di sabbia si caratterizza da una architettura porosa costituita essenzialmente da vuoti di dimensioni omogenee con superfici dei grani abbastanza lisce ed interconnessi tra di loro da una serie di cunicoli a bassa tortuosità in cui le forze capillari non agiscono in maniera rilevante. La situazione invece è diversa se si considera un mezzo poroso costituito da sabbia e argilla. Difatti, anche una quantità minima di argilla provoca un aumento delle forze capillari a causa della riduzione del volume dei vuoti ed all'aumento della tortuosità dovuta alla riduzione del vie che interconnettono i vari pori. Tali effetti si ripercuotono sul rilassamento dei nuclei di idrogeno contenuti all'interno della matrice porosa, a causa del diverso coefficiente di rilassamento ρ , del rapporto superficie/volume, nonché dei legami dell'acqua, tutti meccanismi che aumentano il tasso di decadimento e provocano tempi di rilassamento più brevi nei campioni contenenti argilla.

L'evoluzione dei tempi di rilassamento in funzione del rapporto sabbia/argilla è stato modellizzato con una curva di regressione di tipo esponenziale che meglio rappresenta tale andamento. Tale modellizzazione è ancora migliore se non si considerano i tempi riguardanti un rapporto sabbia/argilla pari ad uno, che rappresenta un campione contenente solo sabbia, raffigurato nel grafico di figura 5.31.

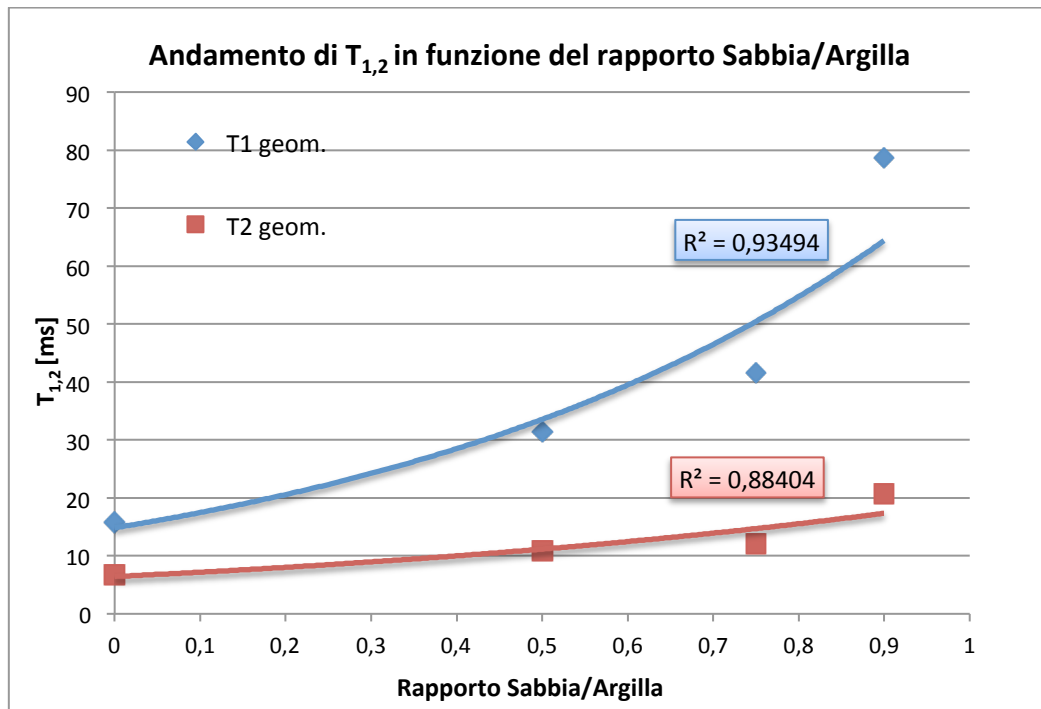


Fig. 5.31, Andamento dei tempi di rilassamento longitudinali e trasversali in funzione del rapporto sabbia/argilla.

Si nota infatti come il coefficiente di regressione aumenti notevolmente passando, nel caso dei T_1 , da $R^2 = 0,6723$ a $R^2 = 0,9349$ quando non si considera il campione contenente solo sabbia. Tale comportamento evidenzia quanto siano significativi ed influenti i meccanismi che entrano in gioco quando nel campione da misurare è presente argilla. L'andamento esponenziale, oltre ad evidenziare la non linearità di tale comportamento, mette in luce la sensibilità che le misure NMR hanno nei riguardi della architettura porosa e delle forze capillari che agiscono nel mezzo analizzato.

La non linearità evidenziata in precedenza, si ripercuote anche nella collocazione della distribuzione dei tempi di rilassamento dei campioni mischiati rispetto a quelli stratificati. Difatti, come si osserva dal grafico di figura 5.32, le distribuzioni dei campioni Mix6, Mix7 e Mix8, si collocano tra le distribuzioni di argilla e sabbia che rappresentano i provini stratificati, con un evidente spostamento verso tempi vicini a quelli caratteristici delle argille.

Mix

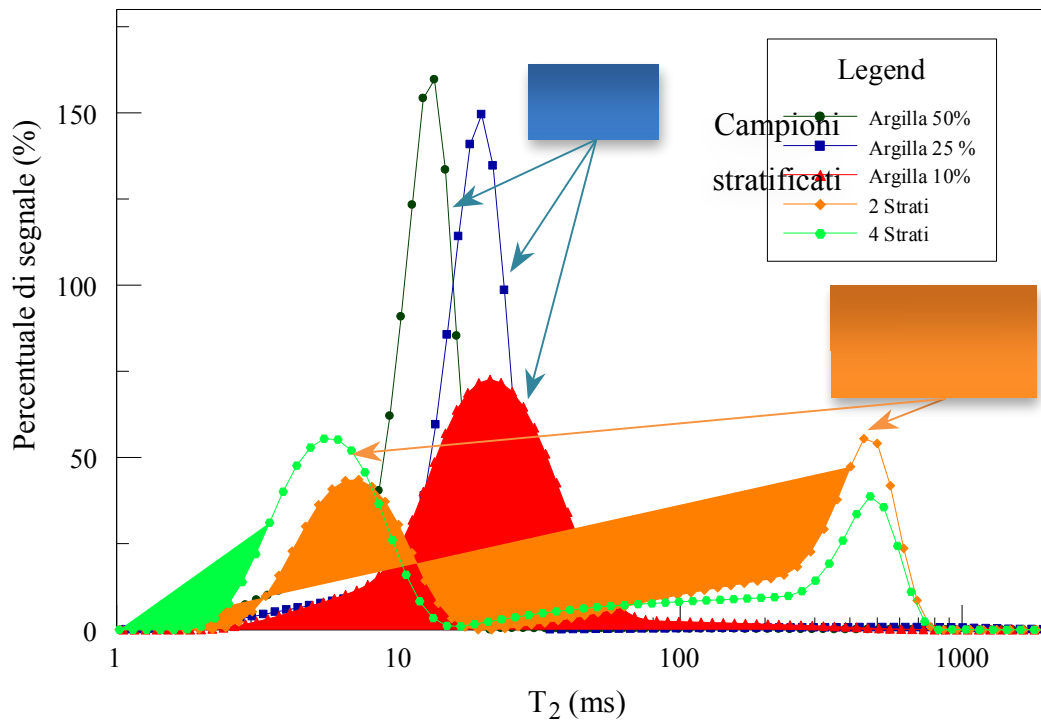


Fig. 5.32, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali dei campioni stratificati SA2 e SA4 e dei campioni mischiati Mix6, Mix7 e Mix8.

Infine in tabella 5.6 sono riportati i risultati delle misure effettuate in cui sono riportati i valori medi geometrici dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 di tutti i campioni misurati.

Tabella 5.6, Tempi di rilassamento T_1 e T_2 dei campioni stratificati SA2 e SA4 e dei campioni mischiati Mix6, Mix7 e Mix8.

Campione	T_1 geometrico [ms]		T_2 geometrico ($T_e=1ms$) [ms]	
	Argilla	Sabbia	Argilla	Sabbia
SA2	17	769	7	273
SA4	14	612	5	219
Mix 6	31		11	
Mix 7	41		12	
Mix 8	79		21	

5.2.3 Campione stratificato - Laboratorio Schlumberger

Le prove sperimentali effettuate presso i laboratori Schlumberger ed eseguite tramite la sonda CMR-Tool consistono in una serie di misure realizzate utilizzando la sequenza CPMG con diversi valori di *echo spacing*, TE. Si è infatti eseguita la prima misura con un TE pari a 0,3 ms mentre la seconda è stata realizzata con un TE pari a 1 ms. In questo modo si sono potuti valutare gli eventuali effetti di diffusione presenti all'interno del campione. Questi infatti sono resi ancor più influenti dalla presenza di un gradiente di campo magnetico indotto dalla sonda stessa che enfatizza i meccanismi di rilassamento per diffusione molecolare. Nella tabella 5.7 sono visualizzati i vari parametri di acquisizione impostati per le misure.

Tabella 5.7, Parametri di acquisizione delle misure rilassometriche eseguite tramite la sonda CMR-Tool presso i laboratori Schlumberger di Pescara.

Sequenza	RD	N° scansioni	N° punti	TE [μ s]
CPMG	4	30	5000	300
CPMG	4	30	3000	1000

Le distribuzioni dei tempi di rilassamento, figura 5.33, mettono chiaramente in evidenza la presenza di due famiglie ben distinte che caratterizzano il campione misurato. Perciò, la distribuzione che si ottiene è chiaramente di tipo bimodale, in cui ciascuna famiglia rappresenta un ben determinato sistema poroso, così come si è ottenuto per i campioni misurati presso il laboratorio LAGIRN.

D'altronde, i tempi di rilassamento caratteristici delle argille e delle sabbie, risultanti da queste distribuzioni, sono confrontabili anche in questo caso con quelli tipicamente presenti in letteratura. Il confronto può anche essere fatto con i risultati ottenuti sui campioni di argilla e sabbia derivanti dalle misure eseguite presso il laboratorio LAGIRN, e messi in evidenza in figura 5.33 in cui sono riportate le medie geometriche dei tempi di rilassamento dei due materiali.

Inoltre, dal confronto tra i risultati ottenuti con diversi tempi di eco si nota come siano presenti dei fenomeni di diffusione apprezzabili e messi in evidenza dall'attenuazione del segnale acquisito all'aumentare dell'*echo spacing*. Tale fenomeno produce anche un lieve spostamento delle distribuzioni dei due

materiali verso tempi più brevi, portando perciò ad un tasso di decadimento maggiore.

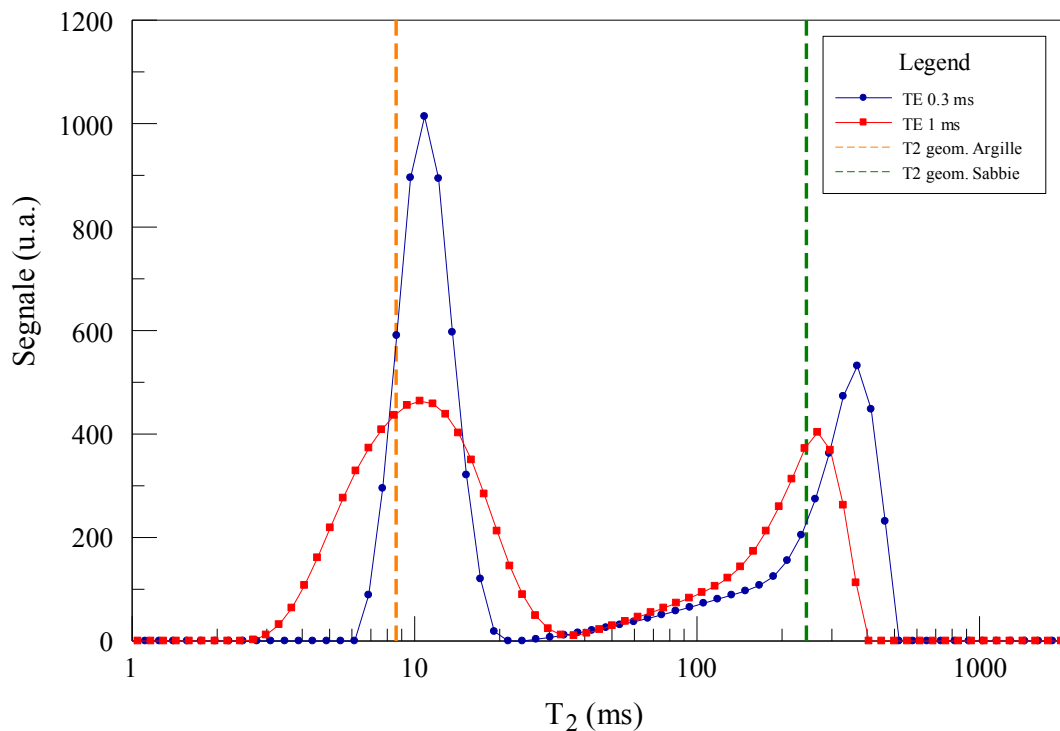


Fig. 5.33, Distribuzione dei tempi di rilassamento del campione stratificato sabbia/argilla misurato tramite la sonda CMR-Tool presente nei laboratori Schlumberger di Pescara.

Le misure effettuate attraverso la sonda CMR-Tool riproducono quindi la tipica distribuzione bimodale che caratterizza le formazioni stratificate nei riguardi del fenomeno della risonanza magnetica nucleare. Pertanto, è possibile escludere un qualsiasi mal funzionamento della sonda stessa nell'analizzare formazioni stratificate sabbia/argilla o comunque costituite da una laminazione di materiali con porosità notevolmente diverse.

Risulta quindi necessario mettere a confronto direttamente i risultati ottenuti tramite i due strumenti di misura per poter eventualmente comprendere il comportamento dei due apparati nel misurare i campioni stratificati. Si discuteranno tali aspetti nel paragrafo successivo, in cui verranno confrontate le misure ottenute tramite il rilassometro Stelar e la sonda CMR-Tool.

5.2.4 Confronto tra i due metodi di misura

L'obiettivo finale di questo lavoro di tesi consiste nel comprendere le cause per cui la sonda CMR-Tool realizzata da Schlumberger non sia in grado di identificare la stratificazione sabbia/argilla presente nell'intero bacino sedimentario dell'adriatico. In tale sito, in cui sono presenti delle ingenti riserve di gas naturale, si sono eseguiti nel corso degli anni numerosi sondaggi, sia tramite il recupero di carote, sia dall'esecuzione di notevoli registrazioni in pozzo tramite numerosi tipi di Log. Le informazioni ricavate da tutte le varie metodologie di indagine, hanno messo in evidenza una forte stratificazione costituita da sabbia ed argilla che caratterizza l'intero giacimento dell'adriatico. D'altra parte, le registrazioni effettuate tramite sonde NMR non sono state in grado di evidenziare tale stratificazione, la quale si dovrebbe tradurre in una distribuzione bimodale dei tempi di rilassamento. Quello che si è ottenuto, invece, è una distribuzione unimodale caratterizzata da tempi di rilassamento relativamente brevi. Tale problema non ha permesso perciò di utilizzare le misure NMR e di ricavare alcuni parametri fondamentali per la caratterizzazione del giacimento.

A fronte di tale problema si è pensato di mettere a confronto i risultati ottenuti tramite il rilassometro Stelar presente presso i laboratori LAGIRN dell'università di Bologna e la sonda CMR-Tool presso la base Schlumberger di Pescara, in modo tale da evidenziare eventuali anomalie della sonda utilizzata da Schlumberger.

A tal fine è stato necessario elaborare i dati ottenuti dai due diversi apparati di misura tramite il medesimo software di elaborazione in maniera tale da eliminare le eventuali differenze derivanti dal diverso algoritmo utilizzato. Per questo motivo si è scelto di elaborare anche i dati ricavati dalla sonda CMR-Tool attraverso il software di inversione UPEN, di cui si è data una breve descrizione nei paragrafi precedenti, §5.1.3.

Si sono perciò messi a confronto i risultati derivanti dai due apparati di misura dei diversi campioni stratificati realizzati in laboratorio. In figura 5.34 e 5.35, si sono messe a paragone le distribuzioni dei tempi di rilassamento dei campioni SA2 e SA4 con il campione CMR, realizzato per Schlumberger. Da tali figure si può notare come le distribuzioni derivanti dal campione CMR siano sempre comprese nell'intervallo di tempi di rilassamento che caratterizza le distribuzioni dei campioni misurate con il rilassometro Stelar.

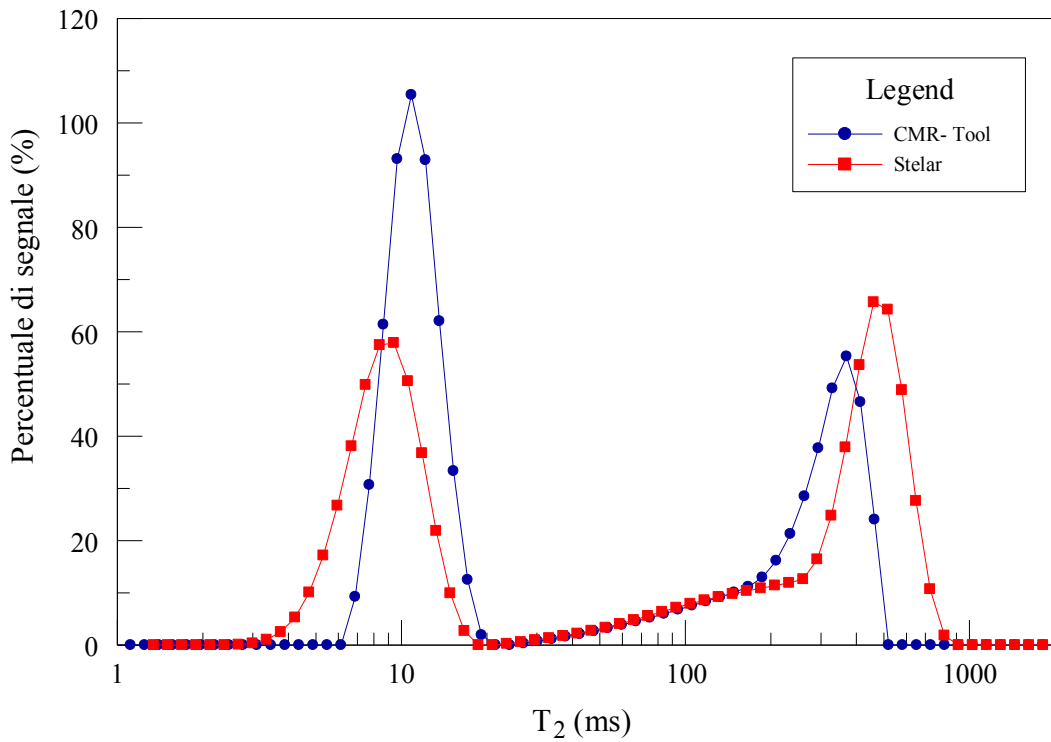


Fig. 5.34, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali dei campioni stratificati SA2 e CMR, ricavati tramite la sequenza CPMG con un TE pari a 0.3 ms.

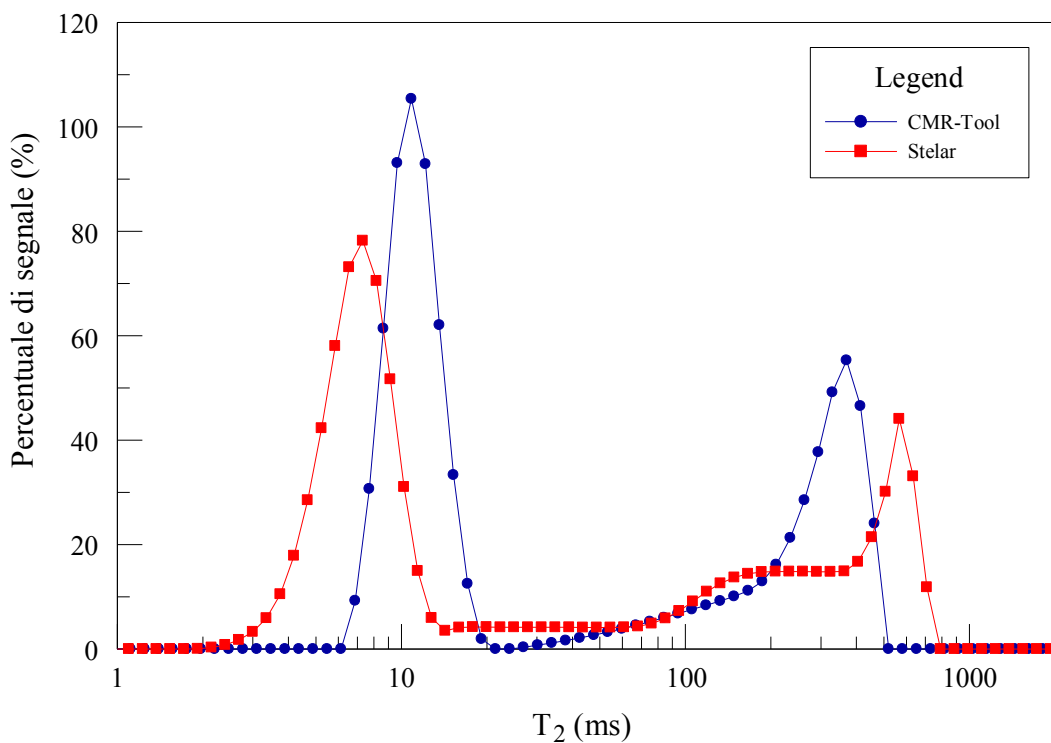


Fig. 5.35 Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali dei campioni stratificati SA4 e CMR, ricavati tramite la sequenza CPMG con un TE pari a 0.3 ms.

Tale fenomeno è messo in evidenza anche dal confronto tra le medie geometriche dei T_2 rappresentati in tabella 5.8, in cui si nota come le argille misurate attraverso la sonda CMR-Tool siano caratterizzate da tempi di

rilassamento più lunghi rispetto a quelli derivanti dai campioni misurati nel laboratorio LAGIRN, mentre le sabbie denotano tempi relativamente più corti.

Tabella 5.8, Tempi di rilassamento trasversali dei campioni SA2, SA4 ed CMR con edly 0.3 ms.

Campione	Sequenza	TE [ms]	T ₂ geom. Argille[ms]	T ₂ geom. Sabbie[ms]
SA2	CPMG	0,3	8	324
SA4	CPMG	0,3	7	199
CMR	CPMG	0,3	11	245

D'altra parte, l'intervallo di distribuzione di ciascuna famiglia, rappresentante i due diversi materiali, risulta più grande per i campioni misurati tramite il rilassometro Stelar. Difatti, le argille denotano un intervallo di variabilità dei T_2 maggiore per il campione SA2 rispetto al campione CMR. La distribuzione rappresentante le argille per il campione misurato presso i laboratori LAGIRN è compresa tra i 0,3 e 20 ms, mentre quella derivante dalle misure effettuate tramite la sonda CMR-Tool è caratterizzata invece da una distribuzione più stretta compresa tra i 0,7 e 20 ms. Tale aspetto si può notare anche per le sabbie dove per il campione SA2 la distribuzione è compresa tra i 40 ed i 800 ms mentre per il campione CMR tale distribuzione è racchiusa tra i 40 ed i 500 ms. Pertanto, le misure derivanti dalla sonda CMR-Tool sono contraddistinte da degli intervalli di variabilità più ristretti per ciascuna famiglia che caratterizza la distribuzione.

Tale comportamento non si riscontra invece nelle misure aventi un tempo di eco maggiore pari a 1 ms, figura 5.36 e 5.37. Infatti, in questo caso le misure effettuate presso i laboratori Schlumberger denotano delle distribuzioni, soprattutto nel caso delle argille, caratterizzate da un intervallo di tempi di rilassamento relativamente maggiore. Tale aspetto è dovuto probabilmente alla presenza di forti effetti di diffusione, che nel caso della sonda CMR-Tool sono enfatizzati dalla presenza di un gradiente di campo magnetico indotto.

In fine, mettendo a confronto l'insieme dei campioni stratificati, figura 5.38, misurati con i due diversi apparati di misura, si nota come il campione misurato tramite la sonda NMR sia caratterizzato da tempi di rilassamento sistematicamente compresi all'interno delle distribuzioni dei campioni misurati dal rilassometro Stelar.

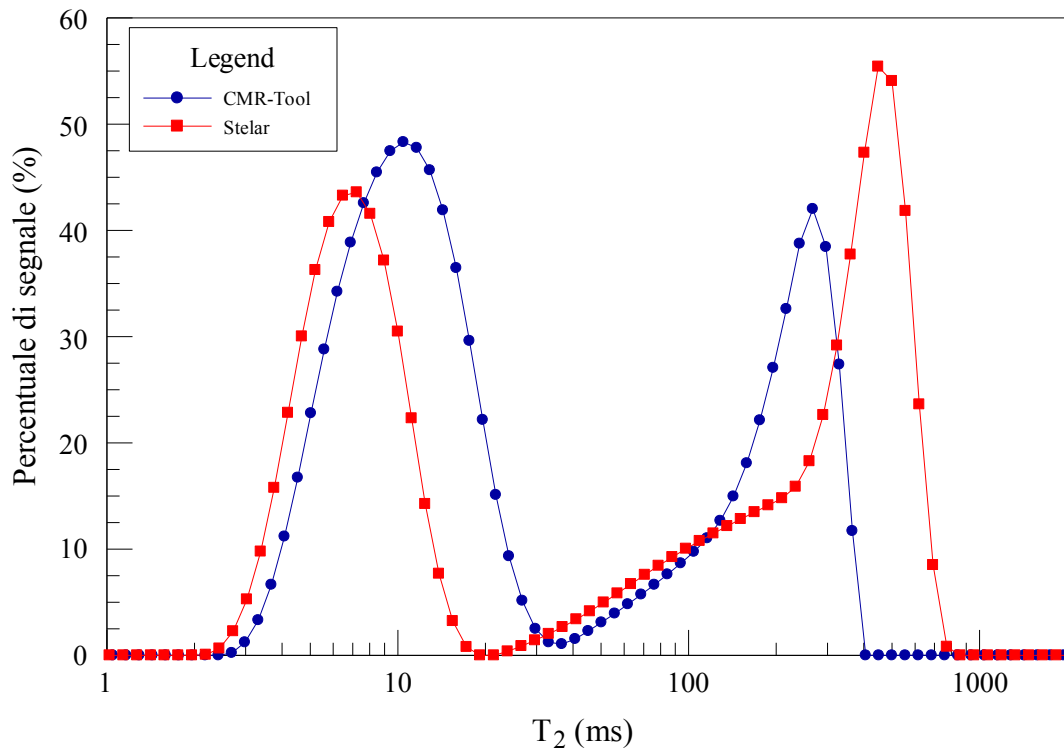


Fig. 5.36, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali dei campioni stratificati SA2 e CMR, ricavati tramite la sequenza CPMG con un TE pari a 1 ms.

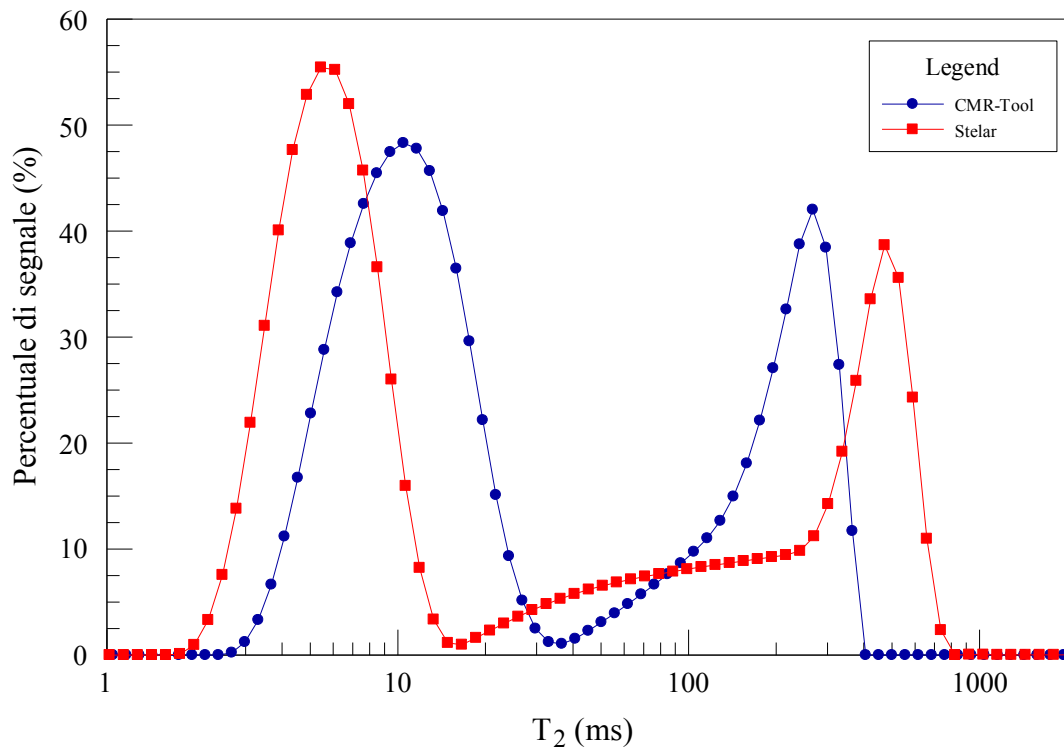


Fig. 5.37, Distribuzione dei tempi di rilassamento trasversali dei campioni stratificati SA4 e CMR, ricavati tramite la sequenza CPMG con un TE pari a 1 ms.

Pertanto, visto che i diversi campioni sono stati realizzati utilizzando gli stessi materiali e le stesse procedure esecutive, è da escludere che le differenze riscontrate nelle distribuzioni derivanti dai due diversi apparati di misura, siano attribuibili alle particolarità che caratterizzano l'argilla o la sabbia. Di fatto, risulta molto più probabile che il diverso comportamento dell'acqua contenuta nei pori dei due materiali, nei riguardi delle misure rilassometriche, sia dovuto alle diverse modalità operative dei due diversi apparati.

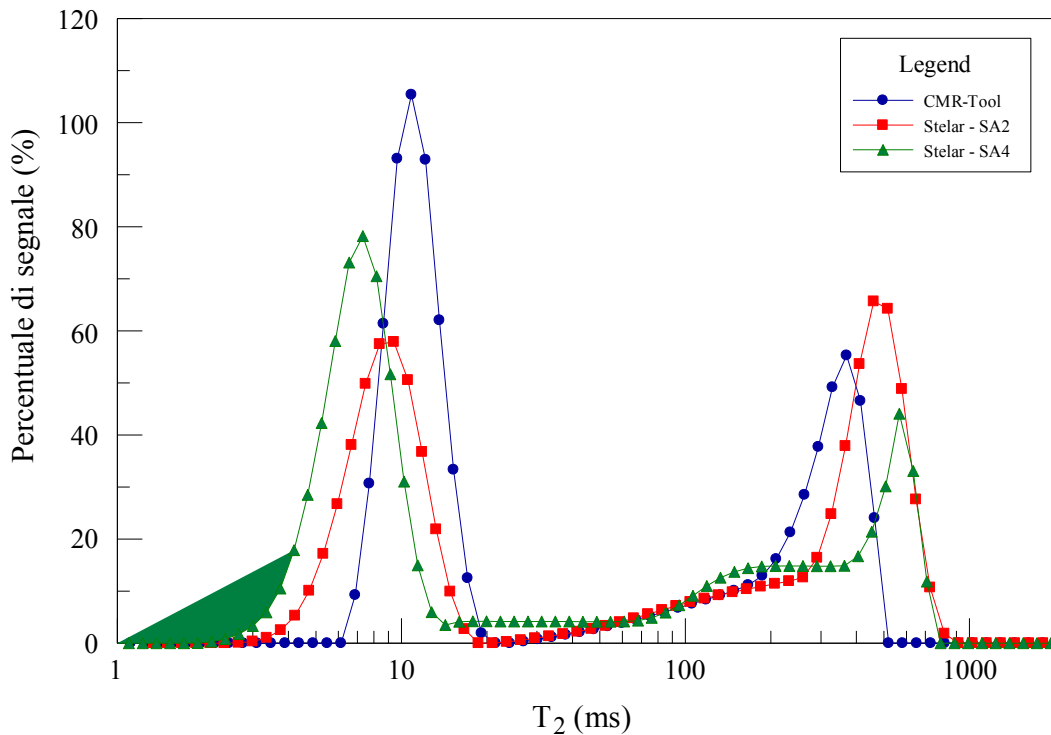


Fig. 5.38, Distribuzioni dei tempi di rilassamento dei campioni SA2, SA4 e CMR misurati attraverso la sequenza CPMG con TE pari a 0,3 ms.

Pertanto, le cause dell'incapacità riscontrate dalla sonda CMR-Tool nell'evidenziare la stratificazione in situ devono essere ricercate nelle caratteristiche intrinseche dei materiali costituenti la formazione analizzata e dalle particolari condizioni di saturazione esistenti in giacimento.

Difatti, tale bacino sedimentario è composto da argilla di tipo smectitico, molto più propensa a trattenere l'acqua all'interno della propria struttura costitutiva rispetto a quella illitica-caolinica utilizzata per la realizzazione dei provini, perciò caratterizzata probabilmente da un intervallo di T_2 esteso verso tempi più brevi.

Un altro aspetto da considerare è la granulometria dei grani costituenti la sabbia presente in situ. Infatti, come si è visto nel paragrafo §5.2.1, al diminuire

della dimensione dei grani si ottengono dei tempi di rilassamento relativamente più brevi, a causa della diminuzione delle dimensioni dei vuoti.

L'ultimo aspetto da considerare sono le condizioni di temperatura e saturazione presenti in giacimento, ed in particolare la tipologia dei fluidi presenti all'interno della formazione. È noto che in tali giacimenti sono presenti prevalentemente acqua e gas in diversi gradi di saturazione. Quest'ultimo aspetto potrebbe influire sulle distribuzioni dei tempi di rilassamento derivanti dalle misure NMR eseguite dalla sonda. Infatti, la presenza di gas in saturazione potrebbe incidere sul comportamento dell'acqua contenuta nei pori, confinandola nei pori più piccoli e influenzando perciò le misure NMR.

L'insieme di tali aspetti potrebbe influire, nel loro complesso, sulle registrazioni effettuate dal CMR-Tool log e ripercuotersi in maniera decisa sui risultati delle misurazioni effettuate. Non è inoltre da trascurare l'eventuale presenza di materiale paramagnetico, che a contatto con la sabbia avrebbe l'effetto di abbattere drasticamente il decadimento dei nuclei di idrogeno presenti all'interno dei pori della sabbia stessa. Un'ulteriore considerazione deve essere fatta sulle condizioni di consolidazione che caratterizzano sia le argille che le sabbie. Si è visto nel paragrafo §5.2.2, come il consolidamento porti ad una ridistribuzione delle dimensioni dei pori, ed in particolare ad una diminuzione del volume dei vuoti, che si traduce in tempi di rilassamento più brevi. Se si considerano le notevoli profondità in cui si trovano gli strati di sabbia e di argilla analizzati dalla sonda, si può comprendere come il consolidamento possa avere un peso determinante nella configurazione dell'architettura porosa e perciò nella distribuzione dei tempi di rilassamento.

Dalle considerazioni suddette, risulterebbero tempi di rilassamento rappresentati da una distribuzione unimodale anche se la formazione analizzata è caratterizzata da una evidente stratificazione sistematica. Difatti, le distribuzioni rappresentanti le argille e le sabbie tenderebbero ad avvicinarsi l'una rispetto all'altra, facendo scomparire la classica bimodalità che caratterizza una formazione stratificata, producendo un comportamento più simile a quello messo in evidenza dai campioni mischiati realizzati in laboratorio (Mix6, Mix7 e Mix 8). Inoltre, tali aspetti potrebbero essere ancor più determinanti dalla ridotta distanza temporale nelle distribuzioni che separa le due diverse famiglie di sabbia ed argilla riscontrata nelle misure sperimentali eseguite tramite la sonda CMR-Tool.

Pertanto, per capire a pieno le ragioni di tale problema, risulta assolutamente necessario disporre di un campione stratificato prelevato direttamente dalla formazione di interesse. Infatti, solo attraverso l'analisi di un testimone rappresentativo del giacimento si riuscirebbero a comprendere le cause della mancata bimodalità delle distribuzioni dei tempi di rilassamento. Precisamente, avendo a disposizione una carota rappresentativa della formazione si potrebbero nuovamente effettuare le misure di rilassometria attraverso i due differenti apparati di misura, ed eventualmente mettere in evidenza le differenze che si potrebbero riscontrare nei risultati.

Per adesso si sono messi a confronto i risultati ottenuti attraverso due strumenti di misura concettualmente diversi, il rilassometro Stelar utilizzato per le prove sperimentali in laboratorio e la sonda CMR-Tool usualmente adibita per le registrazioni in pozzo. Attraverso tale confronto, si sono potute mettere in evidenza le diverse modalità di misura dei due apparati, dalle quali si sono messe in luce le possibili cause dell'incapacità della sonda NMR di riscontrare la stratificazione sabbia/argilla che caratterizza la maggior parte dei giacimenti adriatici. Si sono quindi poste le basi per le successive interpretazioni ed analisi che dovrebbero prevedere lo studio di un campione rappresentativo della formazione, in modo tale da far emergere le particolarità specifiche dei materiali che sono presenti in quello specifico bacino.

Conclusioni

La crescente domanda mondiale di energia di combustibili fossili, quali petrolio, carbone e gas, pone in primissimo piano lo sviluppo di tecnologie sempre più efficienti ed innovative per l'esplorazione, la ricerca e la produzione di tali fonti di energia. Nello scenario geopolitico ed economico attuale, è perciò di primaria importanza riuscire a rendere disponibili tali risorse naturali, in maniera sostenibile ed economicamente vantaggiosa. Per far fronte a tali sfide la raccolta e l'analisi di dati petrofisici è di fondamentale importanza sia in sede di perforazione che durante la produzione.

In questo lavoro di tesi sono stati presi in considerazione i carotaggi geofisici, detti anche *log*, in particolare si sono valutate le potenzialità di indagine dei log NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*). Tali tipi di sonde, che sfruttano il fenomeno della risonanza magnetica nucleare, sono capaci di ricavare molteplici informazioni della formazione analizzata. In particolare è in grado di caratterizzare un qualsiasi mezzo poroso saturo di fluidi contenenti atomi di idrogeno, ricavando i parametri NMR, ossia i tempi di rilassamento e, sfruttando le numerose correlazioni esistenti, le proprietà petrofisiche delle rocce.

In questo lavoro si è valutata la risposta NMR su campioni stratificati sabbia/argilla mediante l'uso di due differenti apparati di misura, il rilassometro Stelar presente nei laboratori LAGIRN del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali dell'Università di Bologna, e la sonda CMR-Tool realizzata da Schlumberger e presente nei loro laboratori di Pescara. Mediante questi due strumenti si sono ottenuti dei risultati consistenti che ben rappresentano il comportamento delle formazioni stratificate presenti in situ, riscontrando delle discrepanze non significative tra i diversi apparati di misura utilizzati.

L'obiettivo è quello di comprendere le cause per cui la sonda CMR-Tool non sia in grado di caratterizzare correttamente la stratificazione sabbia/argilla presente nell'intero bacino sedimentario dell'Adriatico. Difatti le registrazioni effettuate tramite la sonda CMR-Tool non sono state in grado di evidenziare tale stratificazione, la quale si dovrebbe tradurre in una distribuzione dei tempi di rilassamento di tipo bimodale. Quello che è stato ottenuto, invece, è una distribuzione unimodale caratterizzata da tempi di rilassamento relativamente

brevi. Tale problema non ha permesso perciò di ottenere dei risultati attendibili dalle misure NMR e perciò di ricavare alcuni parametri fondamentali per la caratterizzazione del giacimento.

A fronte di tale obiettivo sono stati realizzati campioni stratificati contenenti sabbia ed argilla ed una serie di campioni con un mix in diverse proporzioni di sabbia/argilla. Si sono quindi eseguite diverse misure mediante i due differenti apparati, e successive comparazioni dei risultati ottenuti.

Si sono infatti realizzati cinque campioni di sabbia a diversa granulometria (S1, S2, S3, S4 e S5), tre campioni stratificati a due, quattro ed otto strati (SA2, SA4, CMR), e tre provini non stratificati contenenti sabbia ed argilla in diversi rapporti in peso 50%, 25% e 10% di argilla, rispettivamente denominati, Mix6, Mix7 e Mix8.

Le misurazioni sono state eseguite utilizzando diverse sequenze NMR: la sequenza IR/S e LAPSR/S utilizzate per ricavare i tempi di rilassamento longitudinali, T_1 e la sequenza CPMG, con diversi valori di tempo di eco, da cui si sono ricavati i tempi di rilassamento trasversale, T_2 .

Dai risultati dei campioni di sabbia a diversa granulometria, emerge che i tempi di rilassamento sono funzione del diametro dei grani ed in particolare che al diminuire della classe granulometrica si ha una diminuzione dei tempi di rilassamento

I campioni stratificati, misurati presso il laboratorio LAGIRN, hanno mostrato una attesa distribuzione bimodale. Si è notato inoltre che i risultati sono indipendenti dalla configurazione delle stratificazioni.

I tempi di rilassamento ottenuti sono inoltre confrontabili con quelli tipici presenti in letteratura per la sabbia e l'argilla, come anche confermato dalle distribuzioni ottenute dalle misure effettuate sui singoli materiali. Le differenze riguardano esclusivamente la quantità di segnale misurato, e non i tempi di rilassamento, ciò dovuto principalmente al diverso quantitativo di acqua contenuto nei diversi campioni.

Sono state effettuate anche misure NMR su un campione consolidato, compresso a 3,3 bar, per simulare le condizioni in situ. I risultati ottenuti hanno messo in evidenza gli effetti che la consolidazione ha avuto sui tempi di rilassamento. È stato notato che il consolidamento ha avuto due effetti evidenti sui risultati delle misure di rilassometria.

Il primo è dato dalla diminuzione del segnale misurato, effetto che è conseguenza della perdita di acqua contenuta nei pori causata dal consolidamento subito dal campione.

Il secondo effetto consiste in una traslazione delle distribuzioni verso tempi più brevi. Tale effetto è marcato soprattutto nell'argilla in cui si ha una netta diminuzione dei T_2 di circa il 25% rispetto al valore non consolidato. Per la sabbia, invece, la diminuzione è relativamente meno marcata, all'incirca del 11%. La causa di tale differente comportamento apparentemente differente nei due materiali, è dovuta allo specifico diverso comportamento che sabbia e argilla hanno quando sono sottoposti ad un carico di consolidamento.

Le prove sperimentali eseguite presso il laboratorio LAGIRN si sono concluse con le misure effettuate sui provini non stratificati i quali presentano delle caratteristiche di rilassamento intermedie rispetto ai provini stratificati. Difatti, l'assenza di una stratificazione ha l'effetto di non ottenere un distribuzione di tipo bimodale producendo invece una distribuzione unimodale centrata su valori intermedi tra le due distribuzioni relative alle due popolazioni, con un evidente spostamento verso tempi vicini a quelli caratteristici delle argille. Tale comportamento è dovuto al sistema poroso che si viene a creare nel campione non stratificato quando sabbia e argilla vengono mescolate assieme.

L'aspetto più interessante però è che all'aumentare della quantità di argilla contenuta nel campione si ottengono delle distribuzioni spostate verso tempi di rilassamento più brevi.

Le misure eseguite presso i laboratori Schlumberger di Pescara e realizzate mediante la sonda CMR-Tool, riproducono anch'esse l'attesa distribuzione bimodale che caratterizza le formazioni stratificate. Inoltre anche in questo caso i tempi di rilassamento ricavati sono in accordo con quelli tipici che si riscontrano in letteratura relativamente alle singole fasi.

Dal confronto si è notato come le distribuzioni derivanti dal campione CMR siano sempre comprese nell'intervallo di tempi di rilassamento che caratterizza le distribuzioni dei campioni misurate con il rilassometro Stelar, cioè per le argille la distribuzioni della sonda CMR-Tool sono caratterizzate da tempi di rilassamento più lunghi rispetto a quelle ottenute con la console Stelar, mentre le sabbie denotano tempi relativamente più corti

Dai risultati ricavati, considerando che i diversi campioni sono stati realizzati utilizzando gli stessi materiali e le stesse modalità di preparazione, è da escludere che la causa del non corretto funzionamento in sito del CMR-Tool Log sia attribuibile alle caratteristiche costruttive della sonda stessa o alle sue specifiche modalità di misura.

Pertanto, le cause dell'incapacità riscontrate dalla sonda CMR-Tool nell'evidenziare la stratificazione in situ devono essere ricercate nelle caratteristiche intrinseche dei materiali costituenti la formazione analizzata e dalle particolari condizioni di saturazione e temperatura esistenti in giacimento.

Difatti, tale bacino sedimentario è composto da argilla di tipo smectitico, che ha una notevole tendenza a trattenere l'acqua all'interno della propria struttura costitutiva rispetto a quella illitica-caolinica utilizzata per la realizzazione dei provini, perciò caratterizzata probabilmente da un intervallo di T_2 esteso verso tempi più brevi.

Un altro aspetto da considerare è la granulometria della sabbia presente in situ. Infatti, al diminuire della dimensione dei grani si ottengono dei tempi di rilassamento relativamente più brevi, a causa della diminuzione delle dimensioni dei vuoti.

L'ultimo aspetto da considerare sono le condizioni di temperatura e saturazione presenti in giacimento, ed in particolare la tipologia dei fluidi presenti all'interno della formazione. È noto che in tali giacimenti sono presenti prevalentemente acqua e gas in diversi gradi di saturazione. Quest'ultimo aspetto potrebbe influire sulle distribuzioni dei tempi di rilassamento derivanti dalle misure NMR eseguite dalla sonda. Infatti, la presenza di gas in saturazione potrebbe incidere sul comportamento dell'acqua contenuta nei pori, confinandola nei pori più piccoli e influenzando perciò le misure NMR.

L'insieme di tali aspetti potrebbe influire, nel loro complesso, sulle registrazioni effettuate dal CMR-Tool log e ripercuotersi in maniera decisa sulle curve di distribuzione corrispondenti. Non è inoltre da trascurare l'eventuale presenza di materiale paramagnetico, che a contatto con la sabbia avrebbe l'effetto di abbattere drasticamente il decadimento dei nuclei di idrogeno presenti all'interno dei pori della sabbia stessa, facendo così sovrapporre il picco della sabbia con quello dell'argilla. Un'ulteriore considerazione deve essere fatta sulle condizioni di consolidazione che caratterizzano sia le argille che le sabbie e

simulato in laboratorio. Se si considerano le notevoli profondità in cui si trovano gli strati di sabbia e di argilla analizzati dalla sonda, si può comprendere come il consolidamento possa avere un peso determinante nella configurazione dell'architettura porosa e perciò nella distribuzione dei tempi di rilassamento.

Dalle considerazioni suddette, potrebbero risultare tempi di rilassamento rappresentati da una distribuzione unimodale anche se la formazione analizzata è stratificata. Difatti, le distribuzioni rappresentanti le argille e le sabbie tenderebbero ad avvicinarsi l'una rispetto all'altra, facendo scomparire la classica bimodalità che caratterizza una formazione stratificata, producendo un comportamento più simile a quello messo in evidenza dai campioni mischiati realizzati in laboratorio (Mix6, Mix7 e Mix 8).

Pertanto, per capire a pieno le ragioni di tale problema, risulta fondamentale disporre di un campione stratificato prelevato direttamente dalla formazione di interesse. Infatti, solo attraverso l'analisi di un testimone rappresentativo del giacimento si riuscirebbero a comprendere le cause della mancata bimodalità delle distribuzioni dei tempi di rilassamento. Precisamente, avendo a disposizione una carota rappresentativa della formazione si potrebbero nuovamente effettuare le misure di rilassometria attraverso i due differenti apparati di misura, ed eventualmente mettere in evidenza le differenze che si potrebbero riscontrare nei risultati.

Bibliografia

- Akkurt, R., Vinegar, H.J., Tutunjian, P.N., e Guillory, A.J., “*NMR Logging of Natural Gas Reservoir.*”, *The Log Analyst* 37, no.6 :33-42, 1996.
- Akkurt, R., Mardon, D., Gardner, J.S., Marschall, D.M., e Solanet, F., “*Enhanced Diffusion: Expanding the Range of NMR Direct Hydrocarbon-Typing Applications.*”, *Transactions of the SPWLA 39th Annual Logging Symposium*, Houston, paper GG, 1998.
- Akkurt, R., Bachman, H.N., Minh, C.C., Flaum, C., La Vigne, J., Leveridge, R., Carmona, R., Crary, S., Decoster, E., Heaton, N., Hurlimann, M.D., Looyestijn, W.J., Mardon, D., White, J.; “*Nuclear Magnetic Resonance Comes Out of Its Shell*”, *Oilfield Review* 20, no. 4: 4-23, Winter 2008/2009.
- Allen, D., Crary, S., Freedman, B., Andreani, M., Klopff, W., Badry, R., Flaum, C., Kenyon, B., Kleinberg, R., Gossenberger, P., Horkowitz, J., Logan, D., Singer, J., and White, J.; “*How to Use Borehole Nuclear Magnetic Resonance*”, *Oilfield Review*), no. 2: 34-57, Summer 1997.
- Allen, D., Flaum, C., Ramakrishnan, T.S., Bedford, J., Castelijns, K., Fairhurst, D., Gubelin, G., Heaton, N., Minh, C.C., Norville, M.A., Seim, M.R., Pritchard, T., and Ramamoorthy R.; “*Trends in NMR Logging*”, *Oilfield Review* 12, no. 3: 2-19, Autumn 2000.
- Anand, V., Hirasaki, G., “*Diffusional coupling between micro and macroporosity for NMR relaxation in sandstone and grainstones.*” *Trans SPWLA 46th Annual Logging Symposium*, paper KKK, 2005.
- Appel, M., Freeman, J.J., Perkins, R.B., Hofman, J.P., “*Restricted diffusion and internal field gradients*” paper, *SPWLA 40th Annual Logging Symposium Transactions*, 1999.

- Appel, M.; “*Nuclear magnetic resonance and formation porosity*”. Petrophysics 45(3):296-307, 2004.
- Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V.; “*Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*”, Phys. Rev., 73, 679-712, 1948.
- Borgia, G.C., Fantazzini, P., Mesini, E., “*I fondamenti della risonanza magnetica nello studio di alcune proprietà dei mezzi porosi saturati con liquidi idrogenati*”. Bollettino della Associazione Mineraria Subalpina, Anno XXIV, n. 3-4. Settembre-dicembre 1987.
- Brown, R.J.S., Fatt, I., “*Measurements of fractional wettability of oil fields rocks by the nuclear magnetic relaxation method*” Pet. Trans. AIME 207:262-270, 1956.
- Brown, R.J.S., e Gamson, B.W., “*Nuclear magnetism logging*”, Pet Trans AIME 219:201-209, paper SPE 1305, 1960.
- Brown, R.J.S., “*Proton relaxation in crude oils.*” Nature 189: 387-388, 1961.
- Carr, H.Y., Purcell, E.M., “*Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments*”. Physics Review, 94(3):630-638, 1954.
- Chanh, C.M, e Padmanabhan, S., “*Nuclear-Magnetic-Resonance Petrophysics in Thin Sand/Shale Laminations*” SPE Journal, 2011.
- Coates, G.R., Xiao, L., and Prammer, M.G., “*NMR Logging Principles and Applications*” Halliburton Energy Services Publication H02308, Houston, 1999.
- Ellis, D.V., Singer, J.M., “*Well Logging for Earth Scientists*” 2nd Edition, Springer, 2007.

Feynman, R.P., Leighton, R.B., Sand, M.L., “*Feynman lectures on physics*” vol.2. Addison-Wesley, Reading, MA. 1965.

Freedman, R., Lo, S., Flaum, M., Hirasaki, G.H., Matteston, A., Sezginer, A., “*A New NMR Method of Fluid Characterization in Reservoir Rocks: Experimental Confirmation and Simulation Results*”, SPEJ 6(4):452-464, 2001.

Freedman, R., e Heaton, N., “*Fluid Characterization Using Nuclear Magnetic Resonance Logging*”, Petrophysics 45, no.3: 241-250, 2004.

Hirasaki, G.J., Mohanty, K.K., “*Fluid-Rock Characterization and Interactions in NMR Well Logging.*”, Final Report, University of Houston, 2002.

Hürlimann, M.D., Venkataramanan, L., Flaum, C., Speier, P., Karmonik, C., Freedman, R., e Heaton, N., “*Diffusion-Editing: New NMR Measurement of Saturation and Pore Geometry*”, Transactions of the SPWLA 43rd Annual Logging Symposium, Oiso, Japan, paper FFF, June 2-6, 2002.

Jackson, J.A., “*Nuclear magnetic well logging*”, The Log Analyst, 25(5):16-30, 1984.

Kenyon, W.E., et al., “*Compact and consistent representation of rock NMR data from permeability estimation*”, SPE 15643, 1986 SPE Annual Technical Conference and Exhibition preprint, 22 p. Later published in 1988 as a three-part study of NMR longitudinal relaxation properties of water-saturated sandstones, SPE Formation Evaluation, v. 3, no. 3, p. 622–636, 1986.

Kenyon, W.E., “*Nuclear magnetic resonance as a petrophysical measurement*”. Nuclear Geophysics, v. 6, no. 2, p. 153–171. Later revised and published in 1997 as Petrophysical principles of applications of NMR logging, The Log Analyst, v. 38, no. 2, p. 21–43, 1992.

- Kenyon, B., Kleinberg, R., Straley, C., Gubelin, G., Morriss, C., “*Nuclear Magnetic Resonance Imaging – Technology for the 21st Century*” Oilfield Review 7, no. 3: 19-33, Autumn 1995.
- Kenyon, W.E., “*Petrophysical principles of applications of NMR logging.*” The Log Analyst 38(2):21-43, 1997.
- Kleinberg, R.L., Kenyon, W.E. e Mitra, P.P., “*On the Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Rocks*”, Journal of Magnetic Resonance, 108A, no.2: 206-214, 1994.
- Kleinberg, R.L., Vinegar, H.J., “*NMR properties of reservoir fluids.*” The Log Analyst 37(6):20-32, 1996.
- Kleinberg, R.L., “*Nuclear magnetic resonance*”. In: Wong P-Z (ed) Experimental methods in the physical sciences v35. Academic Press, San Diego, CA, 1999.
- Korringa, J., Seevers, D.O., Torrey, H.C., “*Theory of spin Pumping and Relaxation in Systems with a Low Concentration of Electron Spin Resonance Centers.*” Phys. Rev., 127: 1143-1150, 1962.
- Latour, L.L., Kleinberg, R.L., Sezginer, A., “*Nuclear Magnetic Resonance Properties of Rocks at Elevated Temperatures.*” J. Colloid Interface Sci 150(2):535-548, 1992.
- Macini, P., Mesini, E., “*Alla ricerca dell’energia – Metodi di indagine per la valutazione delle georisorse fluide*”, Bologna: CLUEB 1998.
- Mardon, D., Prammer, M.G., and Coates, G.R., “*Characterization of light hydrocarbon reservoirs by gradient-NMR well logging*”, Magnetic Resonance Imaging, v. 14, no. 7/8, p. 769–777, 1996.
- Meiboom, S., Gill, D., “*Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times*”. Review Scientist Instrum, 29:688-691, 1958.

- Mitreiter, I., Oswald, S.E., Stallmach, F., "*Investigation of Iron(III)-Release in the Pore Water of Natural Sands by NMR Relaxometry*", The Open Magnetic Resonance Journal, 3, 46-51, 2010.
- Morriss, C.E., Freedman, R., Straley, C., Johnston, M., Vinegar, H.J., Tutunjian, P.N., "*Hydrocarbon saturation and viscosity estimation from NMR logging in the belridge diatomite*". The Log Analyst 38(2):44-59, 1997.
- Prammer, M.G., et al., "*Lithology-independent gas detection by gradient-NMR logging*". SPE 30562, 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition Proceedings, v. Ω (Formation evaluation and reservoir geology), p. 325–336, 1995.
- Prensky, S., e Howard, J., "*Nuclear Magnetic Resonance Applications in Petrophysics and Formation Evaluation*", Petroleum Engineering Handbook, Vol. V, Reservoir Engineering and Petrophysics, Chapter 3E:289-345, SPE, 2007.
- Ramakrishnan, T.S., Schwartz, L.M., Fordham, E.J., Kenyon, W.E., Wilkinson, D.J., "*Forward models for nuclear magnetic resonance in carbonates rocks*." Log Analyst 40(4):260-270, 1999.
- Sen, P.N., "*Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry*". Concepts Magn. Reson. Part. A 23A(1):1–21, 2004.
- Straley, C., Rossini, D., Vinegar, H.J., Tutunjian, P.N., Morriss, C.E., "*Core analysis by low-field NMR*." The Log Analyst, 38(2):84-94, 1997.
- Timur, A., "*An investigation of permeability, porosity and residual water saturation relationships for sandstone reservoir*." The Log Analyst 9(4):8-17, 1968.
- Timur, A., "*Pulsed nuclear magnetic resonance studies of porosity, movable fluid, and permeability of sandstones*." JPT 21:775-779, 1969.

Timur, A.T., “*Nuclear magnetism studies of carbonate rocks.*” Trans SPWLA 13th Annual Logging Symposium, paper N, 1972.

Vinegar, H., Relaxation mechanisms, chapter 3, in Georgi, D.T., ed., 36th Annual SPWLA Logging Symposium: Nuclear magnetic resonance logging short course notes, variously paginated, 1995.

Winkler, M., Freeman, J.J., Appel, M., “*The limits of fluid property correlations used in NMR well logging: an experimental study of reservoir fluids at reservoir conditions.*” *Petrophysics* 46(2):104-112, 2005.

Zhang, Q., et al., “*Some exceptions to default NMR rock and fluid properties*”. SPWLA 39th Annual Logging Symposium Transactions, 1998.

Ringraziamenti

Ringrazio innanzitutto i professori Ezio Mesini e Villiam Bortolotti, non solo perché relatori di questa tesi ma anche per il loro continuo supporto ed impegno per la buona riuscita di questo lavoro.

Ringrazio inoltre la dottoressa Marianna Vannini per il suo costante sostegno ed aiuto nel lavoro svolto in laboratorio, nonché dei suoi consigli e suggerimenti i quali hanno dato un valore aggiunto all'intera trattazione.

Un ulteriore ringraziamento va all'Ing. Luca Xerri il quale mi ha dato la possibilità di collaborare attivamente con la Schlumberger, dandomi l'occasione di realizzare un progetto veramente interessante e concreto riguardante il settore dello sfruttamento delle georisorse.

Un ringraziamento particolare a mia sorella Valeria sempre pronta a darmi conforto ed appoggio nei momenti difficili, non solo per la realizzazione di questo lavoro di tesi ma in tutto il mio corso di studi universitari.

Ringrazio inoltre Anna che in quest'ultimo anno mi ha sempre dato la forza di andare avanti ed è sempre stata un punto di riferimento importante.

Un ringraziamento sincero va anche ad Carlo, Alessandro, Stefano, Lele, Fabrizio, Rocco, Bobo e a tutti coloro che mi hanno accompagnato in questi anni universitari.

In fine ringrazio i miei genitori i quali hanno sempre creduto in me anche nei momenti di difficoltà e mi hanno sempre dato l'opportunità di raggiungere traguardi importanti.