

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE ROCAS A PARTIR DE
MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS Y DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN MEDIDO POR
RMN ¹H**

**ING. LUIS GUILLERMO RUEDA SERRANO
AUTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE ROCAS A PARTIR DE
MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS Y DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN MEDIDO POR
RMN ¹H**

**ING. LUIS GUILLERMO RUEDA SERRANO
AUTOR**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar
al título de Magister en Ingeniería Química**

**PhD. DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO
DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

A Dios, a mi familia y a esa persona que me acompañó, me acompaña y me acompañará.

TANIA

“Mira que te mando que te esfuerces y seas valiente, no temas ni desmayes, porque Jehová tu Dios estará contigo dondequiera que vayas.” (Josué 1:9)

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto “TÉCNICAS AVANZADAS DE IMÁGENES EN MEDIOS POROSOS PARA LA CARACTERIZACIÓN NO INTRUSIVA DE ROCA E INCREMENTO DEL FACTOR DE RECOBRO EN CAMPOS DE CRUDO PESADO Y CAMPOS MADUROS DE CRUDOS CONVENCIONALES” en la Escuela de Ingeniería de Petróleos – UIS, a Ecopetrol S.A., al departamento de Ciencia, Tecnología e innovación COLCIENCIAS y a la Universidad Industrial de Santander.

Al Dr. Daniel Ricardo Molina (director), por su confianza, apoyo y orientación.

Al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y en especial a Mary Helena Torres, por su apoyo, compañía y colaboración.

Al Laboratorio de análisis petrofísicos - daño a la formación y los Ingenieros Luis F. Carrillo y Hernando Buendía, quienes con su apoyo hicieron posible el proyecto.

A Edgar Pineda (Geólogo y funcionario Ecopetrol) por su apoyo en este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	24
1 MARCO TEÓRICO	26
1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	26
1.1.1 Principios generales.	26
1.1.2 Adquisición de datos.	30
1.1.3 Tiempos de relajación.	31
1.1.4 Mecanismos de relajación,	35
1.1.5 Técnicas de medición de tiempos de relajación,	41
1.1.6 Parámetros de adquisición.	45
1.1.7 Distribución de tiempos de Relajación.....	52
1.2 PROPIEDADES PETROFÍSICAS.....	55
1.2.1 Porosidad.	55
1.2.2 Permeabilidad.....	56
1.2.3 Distribución de radio de garganta de poro.....	59
1.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE PLS	64

2	ANTECEDENTES.....	66
3	METODOLOGÍAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	72
3.1	ANÁLISIS PETROFÍSICOS	72
3.1.1	Adquisición de muestras.....	72
3.1.2	Análisis y tratamientos de muestras de roca.	73
3.1.3	Adquisición de las curvas de presión capilar.	75
3.2	ANÁLISIS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAJO CAMPO	75
3.2.1	Preparación de la muestra.....	75
3.2.2	Adquisición y tratamiento de datos.....	76
3.3	ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES Y ANÁLISIS ESTADÍSTICOS.....	82
3.3.1	Estimación de la porosidad.....	82
3.3.2	Estimación de la permeabilidad.....	84
3.3.3	Estimación de la curva de distribución de radios de garganta de poro..	86
3.3.4	Modelo de predicción por PLS.....	88
4	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	93
4.1	SELECCIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS PETROFÍSICOS.....	93

4.1.1	Porosidad y permeabilidad.	93
4.1.2	Saturación y desaturación de las muestras.....	96
4.1.3	Curvas de distribución de radios de garganta de poro.	97
4.2	ANÁLISIS DE RESONANCIA MAGNÉTICA.....	103
4.2.1	Adquisición de las curvas de decaimiento FID.	103
4.2.2	Adquisición de las curvas CPMG.	106
4.2.3	Adquisición de las curvas ILT.....	114
4.3	ESTIMACIÓN DE PETROFACIES CON MODELOS CONVENSIONALES.	123
4.3.1	Porosidad.	123
4.3.2	Permeabilidad.....	130
4.3.3	Distribución de radios de garganta de poro.	136
4.4	ESTIMACIÓN DE PETROFACIES CON MODELOS PLS.....	138
4.4.1	Modelo de estimación de la Porosidad.....	138
4.4.2	Modelo de estimación de la Permeabilidad.	141
4.4.3	Modelo de estimación de las curvas DRGP.	145
5	CONCLUSIONES	151
6	RECOMENDACIONES.....	152
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....164

ANEXOS.....175

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Vector momento angular del núcleo en presencia del campo magnético.	27
Figura 2. Interacción Zeeman. Dos niveles de energía existen cuando el valor del espín es $\frac{1}{2}$ (Autor).	28
Figura 3. Alineación de los spines en la inducción del campo H_0	29
Figura 4. Pulso de RF e inclinación del vector M_0	31
Figura 5. Línea continua gris, señal de decaimiento FID del vector M . Línea discontinua negra, Perfil de decaimiento.	31
Figura 6. a. Componente longitudinal de los spines alineados en el campo H_0 , b. Componente transversal de los spines alineados en el campo H_0	32
Figura 7. Proceso de relajación transversal T_1	33
Figura 8. Estado en fase de los protones para generación de señal a) y estado desfasado posterior de la relajación b).	34
Figura 9. Curvas de decaimiento a un tiempo T_2 y su radio asociado.	39

Figura 10. Movimiento de dos protones (hipotéticos con diferentes velocidades de difusión) dentro del campo con presencia de gradiente magnético.	40
Figura 11. Secuencia de pulso Inv-Rec para la adquisición del tiempo de relajación T_1	42
Figura 12. Curva de magnetización por secuencia Inv-Rec.....	42
Figura 13. Eco del espín generado por el pulso de 180°	44
Figura 14. Tren de ecos en la secuencia CPMG.	44
Figura 15. Corrida de RMN en la secuencia CPMG.	45
Figura 16. Espectrómetro de RMN–BC Minispec mq NF 4093 de 7.5 MHz.	46
Figura 17. Portamuestra para el análisis de RMN–BC.	46
Figura 18. Ventana de observación e inserción de la muestra en el equipo.....	47
Figura 19. Relación señal a ruido para diferentes <i>números de scans</i> [Fuente: autor].	48
Figura 20. Variación de la ganancia del receptor con el volumen a señal constante [Fuente: el autor]......	49
Figura 21. Variación de la señal con la ganancia sobre una muestra de 5 mL [Fuente: autor]......	50

Figura 22. Comportamiento del R-S/N con respecto al NS para 1, 5, 10, 15 mL y 3 valores de RG [Fuente: autor].	51
Figura 23. Curva de distribución de tiempos de relajación T_2 para una roca saturada 100% agua [Fuente:autor].	54
Figura 24. Interconexión de poros en la roca, definición de la permeabilidad.	57
Figura 25. Curva de presión capilar del sistema aire-mercurio para el proceso de drenaje del aire [Fuente: autor].	60
Figura 26. Curva de presión capilar del sistema aire-mercurio para el proceso de drenaje saturando mercurio [Fuente: autor].	61
Figura 27. Curva de distribución de radio de garganta de poro (datos experimentales) [Fuente: autor].	62
Figura 28. Tiempo de relajación de corte y segmentos de fluido móvil e irreducible [Fuente: autor].	68
Figura 29. Curva de magnetización para el tiempo de relajación T_1 de la salmuera [Fuente: autor].	78
Figura 30. Variación de los valore $T_{2,i}$.	81
Figura 31. Curvas ILT y curvas cumulativas de las ILT.	85
Figura 32. Valores centrados de porosidad.	95
Figura 33. Valores centrados de permeabilidad.	96

Figura 34. Curvas de distribución de radios de garganta de poro ajustada a 11 puntos.	98
Figura 35. Coeficiente de correlación R^2 de los modelos sobre cada radio de garganta de poro, del grupo A'.....	100
Figura 36. Coeficiente de correlación R^2 de los modelos sobre cada radio de garganta de poro, del grupo B'.....	101
Figura 37. Curvas DRGP reducidas determinadas por modelos para muestras de yacimiento, rango A.	102
Figura 38. Curvas DRGP reducidas determinadas por modelos para muestras de yacimiento, rango B.	102
Figura 39. Curva de decaimiento FID de la referencia.....	103
Figura 40. Curvas FID para muestras de roca saturadas al 100%.	104
Figura 41. Valores de volumen poroso de la roca y la intensidad inicial de la curva FID de la roca.	105
Figura 42. Curvas de integración de las curvas FID de rocas 100% saturadas de salmuera.	106
Figura 43. Curva CPMG de la muestra de referencia.	107
Figura 44. Curvas CPMG de muestras de roca 100% saturadas de salmuera....	108

Figura 45. Relación entre los volúmenes porosos de las rocas 100% saturadas y la intensidad inicial de la curva CPMG de la roca.....	109
Figura 46. Curvas de integración de rocas 100% saturadas de salmuera.....	109
Figura 47. Curvas CPMG de las muestras de roca saturadas en estado irreducible.	110
Figura 48. Relación entre los volúmenes porosos de las rocas con saturación irreducible y la Intensidad inicial de señal de la curva CPMG.....	111
Figura 49. Curvas CPMG en condiciones de máxima señal de rocas 100% saturadas de salmuera.	112
Figura 50. Relación de la permeabilidad y el tiempo T_2 ajustado de la curva.	113
Figura 51. Curvas CPMG integradas de muestras de roca 100% saturadas de salmuera.	114
Figura 52. Curva ILT de la muestra de referencia (20 mL).	115
Figura 53. Curvas ILT en condición de referencia de rocas 100% saturadas.	116
Figura 54. Relación de los M_0 con los volúmenes porosos de las rocas 100% saturadas.	117
Figura 55. Curvas ILT de señal acumulada de rocas 100% saturadas.....	118
Figura 56. Curvas IIT integradas de rocas 100% saturadas.	118

Figura 57. Curvas ILT para rocas con saturación irreducible.....	119
Figura 58. Relación de los M_0 con los volúmenes porosos de las rocas con saturación irreducible.....	121
Figura 59. Curvas ILT normalizadas de muestras 100% saturadas.....	122
Figura 60. Curvas ILT normalizadas integradas de rocas saturadas 100%.....	123
Figura 61. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la porosidad – Método I_0 FID.....	125
Figura 62. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la porosidad – Método I_0 CPMG.....	127
Figura 63. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la porosidad – Método I_0 CPMG.	129
Figura 64. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la permeabilidad – Modelo “Coates – Timur”.....	131
Figura 65. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la permeabilidad – Modelo “Coates – Timur”.....	132
Figura 66. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la permeabilidad – Modelo “SDR”.....	134
Figura 67. Valores de la constante C del modelo Coates – Timur.....	135

Figura 68. Relación entre la permeabilidad y los valores de $T_{2,ML}$ y la porosidad.	136
Figura 69. Crossplot – modelo PLS,10 componentes, matriz FID con referencia (izq) y sin referencia (der).	138
Figura 70. Crossplot – modelo PLS,10 componentes, matriz CPMG con referencia (izq) y sin referencia (der).	140
Figura 71. Crossplot – modelo PLS con 10 componentes, matriz FID.....	142
Figura 72. Residuales de k – Modelo PLS de curvas FID.....	143
Figura 73. Residuales ajustados de permeabilidad – Modelo PLS de curvas CPMG.	144
Figura 74. Gráfica de covarianza por columna de datos de X	145
Figura 75. Gráficas crossplot de las saturaciones de Hg – Modelos PLS de curvas CPMG para los radios garganta de poro (en μm).	147
Figura 76. Gráficas crossplot de las saturaciones de Hg experimentales y predichas por las curvas ILT de RMN, sobre el rango de radios capilares (en μm).	149

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Calidad porosa de la roca (7,59).....	56
Tabla 2. Parámetros de adquisición de referencia 20 mL – secuencia <i>One-Pulse</i>	76
Tabla 3. Parámetros de adquisición de referencia 20 mL – secuencia CPMG.	79
Tabla 4. Parámetros de adquisición de referencia 20 mL – secuencia CPMG.	80
Tabla 5. Rangos de radios de garganta de poro.....	89
Tabla 6. Muestras de berea.	94
Tabla 7. Muestras sintéticas	94
Tabla 8. Muestras de afloramiento.....	94
Tabla 9. Muestras de yacimiento.	95
Tabla 10. Masa de roca y de salmuera en los estados de saturación 100% e irreducible.	97
Tabla 11. Muestras analizadas por las curvas DRGP.....	97

Tabla 12. Valores de RQI para muestras de yacimiento analizadas por RMN–BC.	99
Tabla 13. M_0 y rangos de la señal de la curva ILT de las roca 100% saturadas..	116
Tabla 14. M_0 y rangos de la señal de la curva ILT de las rocas saturadas al estado irreducible.	120
Tabla 15. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas FID.	124
Tabla 16. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas CPMG.	126
Tabla 17. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas ILT.	128
Tabla 18. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas ILT.	130
Tabla 19. Resultados de predicción de la permeabilidad del modelo de SDR.....	132
Tabla 20. Resultados de ajuste de curvas DRGP e ILT.....	136
Tabla 21. Resultados de ajuste de las intensidades porcentuales de las curvas DRGP e ILT.	137
Tabla 22. Resumen de resultados estadísticos del ajuste en cada radio de garganta de poro.....	146

Tabla 23. Resumen de resultados estadísticos del ajuste en cada radio de garganta de poro.....	148
Tabla 24. Modelos PLS de curvas ILT con q^2 mayores a cero.	150
Tabla 25. Intensidades de las curvas FID de rocas 100% saturadas.	181
Tabla 26. Intensidades iniciales de la curva CPMG para rocas 100% saturadas	186
Tabla 27. Intensidades iniciales de la curva CPMG para rocas 100% saturadas.	188

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A	CURVAS DRGP REDUCIDAS A LOS 11 PUNTOS Y CURVAS ILT AJUSTADAS.	175
Anexo B	DATOS ADQUIRIDOS DE LAS CURVAS FID.	177
Anexo C	DATOS ADQUIRIDOS DE LAS CURVAS CPMG.	182
Anexo D	DATOS ADQUIRIDOS DE LAS CURVAS ILT.	194

RESUMEN

TITULO: PREDICCIÓN DE PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE ROCAS A PARTIR DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS Y DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN MEDIDO POR RMN ^1H .

AUTOR: LUIS GUILLERMO RUEDA SERRANO₋**

PALABRAS CLAVE: PETROFÍSICA, ROCAS, RMN, PLS, MODELOS.

DESCRIPCIÓN:

La Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo es ampliamente utilizada en el análisis de rocas y a través de los fluidos *in-situ* permite estimar sus propiedades petrofísicas (como porosidad, permeabilidad y distribución de radios de garganta de poro DRGP) con las ventajas de análisis no intrusivos y tiempos de análisis cortos. Estas propiedades se estiman empleando diferentes metodologías, tales como: adquisición de intensidades iniciales de las curvas de decaimiento (porosidad), implementación de las ecuaciones Timur – Coates y SDR en las distribuciones de tiempos T_2 (permeabilidad) o transformación del eje horizontal en las distribuciones de tiempos T_2 por medio de una constante C, a los valores de presión capilar (P_c) (para las curvas DRGP).

$$k = \left[\left(\frac{\phi}{a} \right)^2 * \frac{FFI}{BVI} \right]^2 ; k = aT_{2gm}^2 \phi^4 ; \frac{1}{P_{c,i}} = C * T_{2,i}$$

Timur – Coates ; SDR

Donde FFI y BVI son índices de fluido libre e irreducible (determinados de las curvas T_2), ϕ es la porosidad de la roca, T_{2gm} es el tiempo T_2 geométrico medio y a es una constante relacionada al tipo de roca.

Estos métodos permiten estimar las propiedades de la roca. Sin embargo, su implementación mostró alta dispersión. Por lo cual, en este estudio se desarrollaron modelos para la estimación de dichas propiedades, empleando el método de análisis PLS.

En este trabajo se analizaron 32 plugs de roca con saturación de salmuera: 100% e irreducible, para la implementación de los métodos planteados hasta el momento y para el desarrollo de los modelos por el análisis PLS. Los resultados mostraron baja correlación para la predicción de la permeabilidad y la porosidad (con R^2 's < 0) y una estimación cuantitativa insuficiente para las curvas DRGP. Por otro lado los modelos del análisis PLS, permitieron una predicción de las propiedades con mayor confiabilidad, observando R^2 's > 0.7 para la porosidad y la permeabilidad, y valores – P < 5% para las curvas DRGP.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Daniel Ricardo Molina Velasco, Químico.

ABSTRACT

TITLE: PREDICTION OF PETROPHYSICAL PROPERTIES BY CHEMOMETRIC METHODS AND RELAXATION TIMES MEASURED BY ¹H NMR.

AUTHOR: LUIS GUILLERMO RUEDA SERRANO**

KEYWORDS: PETROPHYSICS, ROCKS, NMR, PLS, MODELS.

DESCRIPTION:

The low field nuclear magnetic resonance is widely used in rocks analysis and through *in-situ* fluids, it allows to estimate its petrophysics properties (like porosity, permeability and pore throat sizes distribution PTSD), with the advantages of non-intrusive and short times analysis. This properties are estimated using different methodologies, such as: acquisition of initial intensities of decay curves (porosity), implementation of Timur – Coates and SDR equations in T₂ times distributions (permeability) or horizontal axes transformation of T₂ times distributions by C constant to capillary pressure (P_c) (for PTSD curves).

$$k = \left[\left(\frac{\phi}{a} \right)^2 * \frac{FFI}{BVI} \right]^2 ; k = a T_{2gm}^2 \phi^4 ; \frac{1}{P_{c,i}} = C * T_{2,i}$$

Timur – Coates ; SDR

Where FFI and BVI are free fluid and irreducible fluid indexes (obtained from T₂ curves), φ is the rocks porosity, T_{2gm} is the geometric mean T₂ time and a is a constant related to rock kind.

In this work 32 rock plugs were analysed with saturation of brine: 100% and irreducible, for implementation of the methods proposed so far and to develop of the models by PLS analysis. The results obtained shown a low correlation for permeability and porosity prediction (with R² 's < 0) and an insufficient quantitative estimation for the PTSD curves. On the other hand the models from PLS analysis, allowed a more reliable prediction of properties, observing R² 's > 0.7 for porosity and permeability, and P-value's < 5% for PTSD.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Daniel Ricardo Molina Velasco, Químico.

INTRODUCCIÓN

En la fase de exploración el estudio de yacimientos se realiza por medio de la adquisición de registros eléctricos (los cuales se adquieren a partir de diferentes magnitudes físicas) y de muestras de roca representativas del yacimiento, denominadas núcleos. Los núcleos y los registros, permiten obtener información petrofísica que evalúa la capacidad de conducción y almacenamiento de la roca, lo cual permite plantear el desarrollo del pozo y el método de extracción. Entre las propiedades tenemos: espacio poroso – porosidad, permeabilidad relativa o absoluta, distribución de garganta de poro (obtenida de la curva de presión capilar), mojabilidad de la roca (medida de la tensión superficial roca – fluido), saturación de fluidos; así como la mineralogía y la distribución de tamaños de grano, entre otros (1–3).

Si bien los análisis de registros evalúan dichas propiedades a lo largo del pozo, la respuesta de la técnica puede variar dependiendo de las características propias del yacimiento. Por lo cual, se requieren análisis de laboratorio adicionales para corroborar, ajustar y correlacionar la respuesta de dichas técnicas con las propiedades de interés (1). Sin embargo hoy en día las técnicas usadas para el registro y las metodologías de laboratorio, no presentan el mismo principio y por esto, se debe realizar la confirmación y ajuste de la técnica, por aparte.

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Bajo Campo (RMN-BC), ha mostrado gran aplicación tanto en registro de pozo como en los análisis de laboratorio, gracias a la capacidad de obtener señales correlacionables a la estructura interior de la roca, de forma no intrusiva sin generar daños en la muestra (4–12). Esta técnica, usa el mismo principio físico y el mismo método de adquisición de datos, en laboratorio y en el pozo, permitiendo realizar el ajuste del método de

adquisición y del análisis de los datos, simultáneamente. Esto permite reducir coste de tiempo y mano de obra, además de dar efectividad en la estimación.

Por lo general, la estimación de las propiedades de roca por medio de **RMN-BC**, se desarrolla por medio del análisis de los tiempos de relajación transversal T_2 (o espín – espín); o en algunos casos, de tiempos de relajación longitudinal T_1 (o espín – red) o de difusión (el cual está relacionado al radio hidrodinámico de las moléculas en cuestión) (10,13–18). Dichos análisis se realizan en curvas (denominadas curvas de distribución de tiempos de relajación $T_{1,2}$ o de difusión) que muestran el efecto de la estructura de la roca sobre los datos de **RMN-BC** adquiridos. Estas curvas se obtienen por medio de un tratamiento de optimización matemático y estadístico, a partir de los datos brutos, los cuales se adquieren por medio de secuencias de radiación (o secuencias de pulso) específicas (19–24).

En esta investigación se usó el método de análisis PLS para generar modelos de predicción de las propiedades petrofísicas: Porosidad, Permeabilidad y distribución de garganta de poro; sobre rocas colombianas, empleando un nuevo enfoque de predicción, usando la técnica de **RMN-BC**. Dichos modelos, se desarrollan con el fin de generar un aumento en la capacidad de predicción de las propiedades, aprovechando la facultad del método estadístico para correlacionar la máxima de varianza de las variables. De igual forma, se muestra una estimación del efecto de la variable roca y estructura, con la señal obtenida por la técnica, junto con los resultados de validación del ajuste y capacidad predictiva del modelo.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

1.1.1 Principios generales.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica de análisis químico frecuentemente usada en diferentes industrias y aplicaciones. Principalmente, está dirigida a fases condensadas orgánicas, organometálicas y moléculas biológicas en solución; así como materiales en estado sólido, como vidrio y polímeros (31). Su uso, va desde el análisis de calidad de alimentos para la determinación de la degradación con equipos de resonancia de bajo campo (de 0.047 T a 0.2348 T), hasta el análisis químico de estructura molecular, utilizando equipos de resonancia de alto campo (de 2.3485 T a 21.1367 T) (11,31–37).

Esta técnica usa el fenómeno de resonancia en los núcleos de átomos con un valor de espín nuclear (I) diferente de cero, en presencia de un campo magnético externo permanente (H_0) (38). El espín cuántico, define un vector de momento angular del núcleo (μ) dado por la ecuación 1, el cual inmerso en el campo magnético no será alineado por completo en la dirección del campo y sentirá una fuerza en dirección de la resultante del producto cruz $\vec{\mu} \times \vec{H}_0$ (Lambert & Mazzola 2004). Esta fuerza, induce en el núcleo un movimiento de precesión alrededor del vector del campo magnético como se muestra en la figura 1, el cual se realizará en estado de equilibrio.

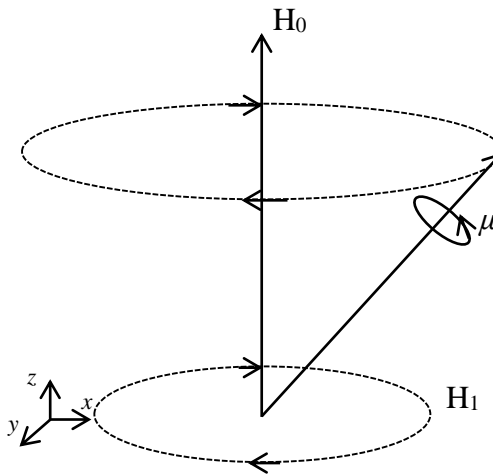
$$\mu = \gamma \hbar m_I \quad (\text{Ec 1})$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida y m_l es el número cuántico magnético dependiente (el cual toma valores desde l hasta $-l$; Eje: $3/2, 1/2, 0, -1/2, -3/2$) (39,40).

La precesión desarrollada por núcleo se realiza a una frecuencia específica para cada núcleo, denominada frecuencia de larmor (ω_0) (en [rad/sec]), relacionada a la intensidad del campo H_0 ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$, ν_0 en [ciclos/sec o Hz], ejemplo: para un $H_0 = 21.1367$ T – $\nu_0 = 500$ MHz) (39). La relación directa de la frecuencia de precesión del protón y el campo magnético aplicado, está dada por la ecuación 2 (38) y su constante de proporcionalidad es γ , denominada constante giromagnética (rad/T) (la cual es 42.6 MHz/T para el caso del H^1)

$$\nu_0 = \gamma H_0 \quad (\text{Ec. 2})$$

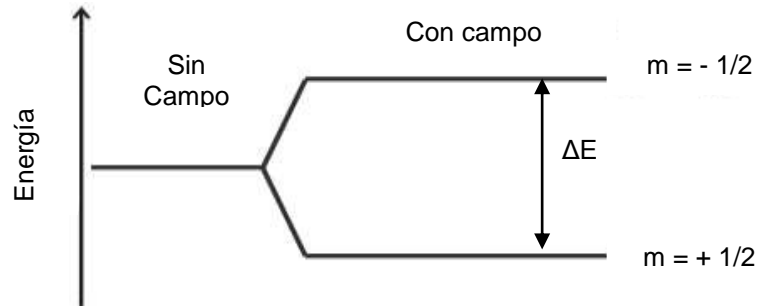
Figura 1. Vector momento angular del núcleo en presencia del campo magnético.



El momento angular nuclear para el caso de esta investigación, estará referenciado para el núcleo del ^1H (μ_{H^1}). Por lo anterior, μ_{H^1} tendrá un componente paralelo (generalmente referido a la componente z) que puede, en presencia de dicho campo H_0 , presentar dos tipos de orientación: positiva o negativa o *paralelo* y *antiparalelo*, respectivamente. Estos estados de direccionamiento se dan por los dos posibles

valores de m_I para el H^1 ($+1/2$ y $-1/2$, respectivamente para los estados paralelo y antiparalelo), los cuales se obtienen de la partición del estado energético inicial, explicado por la efecto Zeeman.

Figura 2. Interacción Zeeman. Dos niveles de energía existen cuando el valor del espín es $1/2$ (Autor).



Los estados obtenibles para el H^1 , se encuentran separados por un delta de energía proporcional a la intensidad del campo magnético H_0 descrito por la ecuación 3 (figura 2) (36,40,41),

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (\text{Ec. 3})$$

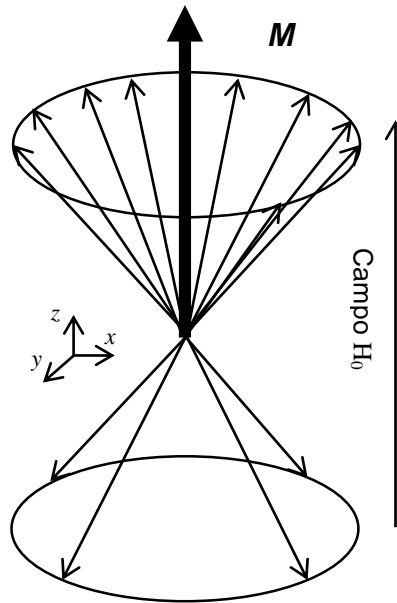
La cual puede ser cuantizada por la energía de un fotón que genere la transición de dichos estados. De esta forma, la ecuación anterior puede ser expresada como la ecuación 4, relacionando el delta de energía en los protones a la intensidad del campo magnético aplicado.

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \quad (\text{Ec. 4})$$

En muestras con presencia de hidrógeno, el fenómeno de desdoblamiento distribuirá los momentos μ_{H^1} en los dos posibles estados, de forma casi equitativa como se observa en la figura 3. Esta distribución mostrará una tendencia hacia los

estados de baja energía mostrando una diferencia de población de momentos en dicho estado. La distribución se explica por la ecuación de distribución de Boltzmann, la cual describe la probabilidad de encontrar una partícula en cierto estado de energía (ecuación 5).

Figura 3. Alineación de los spines en la inducción del campo H_0 .



$$\frac{N_{(+1/2)}}{N_{(-1/2)}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde $N_{(+1/2)}$ es la población de momentos en el estado de baja energía, $N_{(-1/2)}$ es la población de momentos en el estado de alta energía, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta en [K] (11,42).

La diferencia poblacional de los estados de los momentos μ_H , genera un momento magnético total (M) en el sentido paralelo del campo magnético, la cual en el estado de equilibrio presentará solo una componente en la dirección del campo H_0 . El vector M , como se puede observar, depende de la intensidad del campo H_0 y por tanto la

intensidad de la señal detectada, dando la sensibilidad de la técnica. Es a partir de dicha condición en la que la técnica realiza la adquisición de datos.

1.1.2 Adquisición de datos.

La descripción clásica de la RMN es una representación vectorial del núcleo individual y de la suma de los vectores en el campo magnético, lo cual resulta en un vector de magnetización total (M) en la misma dirección. El vector M es el responsable de los observables de la técnica y la adquisición de los datos se basa en la perturbación de M por medio de una señal de radio frecuencia (RF). Esta señal consiste en un campo magnético (H_1) pulsado (Figura 4), transversal a H_0 , sobre un tiempo de irradiación τ con el cual se efectúa la inclinación del vector M en un ángulo θ . Esto se describe en la ecuación 6.

$$\theta = \gamma H_1 \tau \quad (\text{Ec. 6})$$

Cada tipo de información (cualquier información que sea adquirida por esta técnica) realiza la inclinación del vector en un ángulo de 90° (figura 4). Posterior a la inclinación, el vector buscará el equilibrio inicial en un movimiento de precesión amortiguado (causado por el movimiento de precesión de los protones), alrededor del campo magnético. Este movimiento de M_0 genera un campo oscilante el cual detecta del equipo y traduce en una gráfica de señal contra tiempo denominada FID (en inglés Free Induction Decay) (figura 5) (11,33,42). Esta señal, es la precursora de la mayoría de los análisis desarrollados sobre esta técnica.

Figura 4. Pulso de RF e inclinación del vector M_0 .

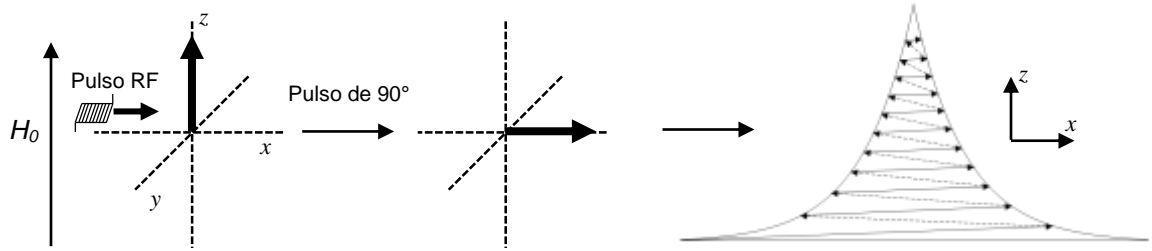
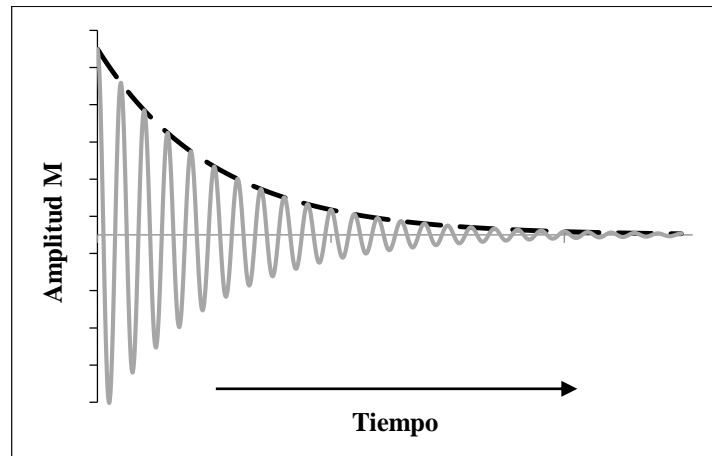


Figura 5. Línea continua gris, señal de decaimiento FID del vector M. Línea discontinua negra, Perfil de decaimiento.



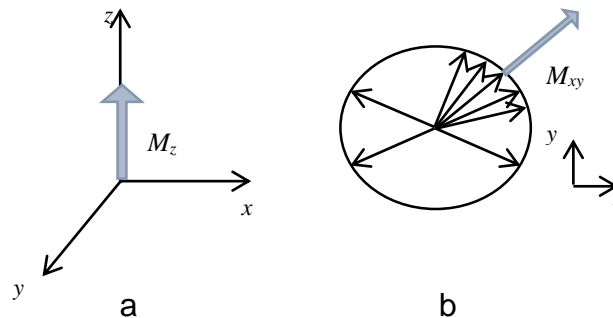
1.1.3 Tiempos de relajación.

La curva de decaimiento FID muestra la señal generada por el movimiento del vector M, alrededor del campo magnético, hacia el estado de equilibrio. Dicha curva, contiene la información del comportamiento de precesión del protón en diferentes tipos de ambiente, como: la frecuencia de precesión específica a un ambiente eléctrico y magnético dado, las interacciones entre protones, la velocidad de recuperación del vector M a su estado inicial (denominado relajación), entre otros. La velocidad de relajación o tiempos de relajación y sus señales precursoras, son el núcleo de esta investigación (36,38,42).

La información de los tiempos de relajación, es adquirida por ajuste de la curva de decaimiento o por tratamiento matemático que transforman la señal en curvas de distribución. Estos tiempos de relajación, los cuales son: tiempo de relajación longitudinal o de relajación espín – red y tiempo de relajación transversal o de relajación espín – espín; suceden al mismo tiempo en el proceso de decaimiento. Estos tiempos están asociados a una componente específica del vector magnetización y la velocidad con la que sufren la relajación, generalmente presentan una gran diferencia.

En especial, los tiempos de relajación pueden aportar información acerca de diferentes parámetros y condiciones de la muestra. Estos parámetros adquiridos por métodos convencionales, podría tomar tiempos que implican días y semanas y en algunos casos destrucción de la muestra. Diferente del análisis de los tiempos de relajación, los cuales toman alrededor de unas cuantas horas.

Figura 6. a. Componente longitudinal de los spines alineados en el campo H_0 , b. Componente transversal de los spines alineados en el campo H_0 .

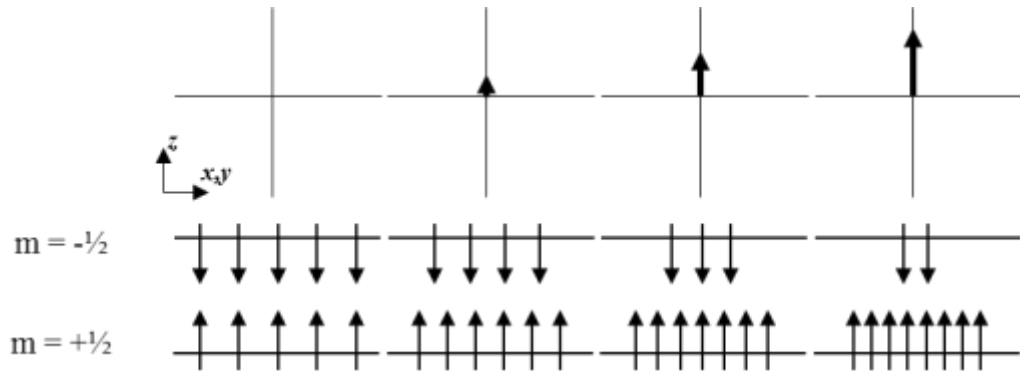


1.1.3.1 Tiempo de relajación longitudinal (T_1),

Es el tiempo de relajación asociado a la componente longitudinal del vector magnetización (Figura 6.a). Este tiempo representa el proceso de estabilización de la totalidad de spines a la distribución de Boltzman, posterior a la perturbación

generada por el campo H_1 . Este proceso se puede observar en la figura 7, en donde se observa la componente z de M regresar en la dirección paralela del campo H_0 .

Figura 7. Proceso de relajación transversal T_1 .



Este proceso de relajación se debe a la pérdida de energía del sistema excitado de espines en el estado inicial, hacia los alrededores en un proceso entálpico (11,33,42,43). El proceso es descrito teóricamente por las ecuaciones de Bloch, en las cuales se asume que la recuperación de la componente M_z siguen un comportamiento exponencial, descrito por la ecuación 7.

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2e^{\left(-t/T_1^*\right)} \right) \quad (\text{Ec. 7})$$

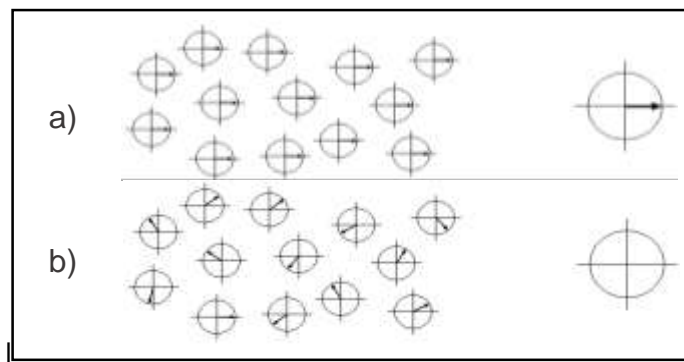
Donde M_0 es la magnitud de la magnetización en el estado de equilibrio, t es el tiempo en ms del desarrollo del experimento y T_1^* es la constante de tiempo de relajación longitudinal aparente, en ms.

Esta constante de tiempo, caracteriza el tiempo global de los espines de una muestra y se estima por el ajuste de la ecuación a la curva. Los datos usados para este ajuste se obtienen por la secuencias de pulsos “inversión recuperación” (descrito en la ...sección 1.1.5.1...).

1.1.3.2 El tiempo de relajación transversal (T_2),

Describe el decaimiento de la señal transversal que es fácilmente detectable, la cual está dada por la componente transversal de M (es decir la proyección de M sobre el plano xy (figura 6.b)) que es perpendicular al campo inducido. Este proceso de relajación se denomina relajación espín – espín, debido al intercambio de energía entre espines de diferente estados energéticos, lo cual desfasa el movimiento de los espines y disminuye la magnitud del vector M_0 y la intensidad de la señal (figura 8). Estos intercambios de energía acortan el tiempo de vida de los espines excitados mientras la energía total del sistema no cambia; por lo cual, se denominan transiciones de spin de energía conservativa o proceso de relajación entrópica (39,42,43).

Figura 8. Estado en fase de los protones para generación de señal a) y estado desfasado posterior de la relajación b).



El proceso de relajación es el principal observable de la curva de decaimiento FID, dado por la velocidad de decaimiento, de dicha curva. Esta velocidad de decaimiento se puede evidenciar en el perfil de la curva como se observó en la figura 5 (línea discontinua). Este perfil sigue un comportamiento exponencial descrito por la ecuación 8 (32).

$$M_{xy} = M_0 e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde M_{xy} es la magnitud de la señal generada por M en el estado de fase en un tiempo t , M_0 es la magnitud de M inicial, t es el tiempo del experimento en ms y T_2^* es la constante de tiempo de relajación transversal aparente, en ms. La técnica de medición comúnmente usada para la determinación de esta constante de tiempo, es la secuencia de pulsos CPMG (por sus creadores Carr, Purcell, Meibom y Gill (44,45)), la cual consiste en una secuencia de espín – eco continua (46).

1.1.4 Mecanismos de relajación,

Cada tiempo de relajación permite obtener información (principalmente) de los fluidos o fracciones presentes en la muestra, a partir de la señal de los protones implícitos. Esta señal junto con la información de relajación, puede verse afectada por diferentes mecanismos que inducirán un aumento en la velocidad relaxométrica. Las alteraciones son causadas por agentes tanto externos, tales como elementos paramagnéticos o variaciones en las líneas de campo; como internos, tales como el movimiento de la molécula.

Como consecuencia de estos mecanismos, las constantes de tiempos de relajación observados muestran un valor aparente desviado del valor real (relacionado a la molécula). De esta forma se encuentra que el inverso del tiempo de relajación aparente (o velocidad de relajación $1/T_{1,2}^*$), obtiene su valor de la suma del inverso del tiempo de relajación y la contribución de los efectos en las inhomogeneidades en el campo. Matemáticamente este tiempo de relajación se expresa por la ecuación 9.

$$\frac{1}{T_{1,2}^*} = \frac{1}{T_{1,2}} + \frac{1}{T'_{1,2}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde $T_{1,2}$ es el tiempo de relajación característico de: los protones a escala molecular, dado las interacciones entre protones, movimiento fluctuante del núcleo (generado por el movimiento de traslación de la molécula, de rotación y de vibración, entre otros) y efectos relacionados a la molécula; y del fluido, dado la suma de efectos relaxométricos sufridos a escala molecular. $T'_{1,2}$ es el tiempo de relajación característico generado por los mecanismos de relajación (ya sean a nivel molecular o macromolecular) (36,40,47,48).

1.1.4.1 Mecanismos moleculares,

Los mecanismos de relajación a nivel molecular, pueden darse como consecuencia de un amplio rango de interacciones. Sin embargo, para el caso del protón, los mecanismos son reducidos a solo unos pocos. Dichos mecanismos, se encuentran relacionados principalmente a las interacciones que presentan los protones con el campo o que generan fluctuación del campo efectivo en el protón. Específicamente, las principales interacciones que actúan, son los siguientes:

- Los electrones desapareados y/o especies paramagnéticas, las cuales, disueltas en el medio son las responsables de la variación de las líneas de campo, debido a su gran carga electrónica. Por otro lado, los electrones presentes son capaces de interactuar fuertemente con los núcleos, generando el denominado apantallamiento anisotrópico. Unas de las especies disueltas que generan gran relajación, (vistas principalmente en análisis de alto campo) es el oxígeno, el cual con sus electrones desapareados puede generar perturbación del campo.

- Interacción dipolar, la cual se genera a partir de los campos asociados al espín nuclear del protón generador y que afecta los campos efectivos en los protones aledaños. Estas interacciones dependen de:
 - La magnitud del momento nuclear del protón.
 - La distancia internuclear.

Estas interacciones pueden darse en par de protones en la molécula o de protones en moléculas en el medio.

- Tiempo de choque, el cual mide el tiempo de correlación entre choques intermoleculares que generan la fluctuación de los campos efectivos de los protones. Este tiempo de correlación está inversamente relacionado a la temperatura y su valor disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de la muestra.

Las interacciones anteriores, son precursores de mecanismos de relajación que se presentan en el orden molecular y que se pueden discernir haciendo uso de la técnica en altos y estables campo magnéticos (2.3485 T a 21.1367 T) (24). Por otro lado, en el estudio de relaxometría de bajo campo (de 2.3485 T a 21.1367 T) (24), los mecanismos relaxométricos observados se presentan en un orden macromolecular y el valor de tiempo de relajación $T_{1,2}$, se encuentra relacionado propiamente al fluido. Esto conduce a que los mecanismos descritos anteriormente sean sumados en un valor total sin distinción alguna.

Por lo anterior para el caso de relaxometría de bajo campo, el tiempo de relajación $T_{1,2}$ es definido $T_{1,2B}$ dado por el tiempo de relajación Bulk. Este tiempo de relajación es el tiempo de relajación específico del fluido, con la omisión (supuesta) de todo efecto relaxométrico externo. Principalmente, los mecanismos relaxométricos para bajo campo, son dos.

1.1.4.2 Efectos relaxométricos de superficie.

Estos efectos están asociados a los choques que presentan las moléculas, con las superficies que las contiene y a las dimensiones geométricas del contenedor (los cuales serán los poros de la roca). Principalmente, estos efectos son estudiados en medios porosos y debido a su efecto, pueden presentar mayor importancia para el tiempo de relajación del fluido (49,50). En general la velocidad relaxométrica generada por este mecanismo en poros, es descrito por la ecuación 10.

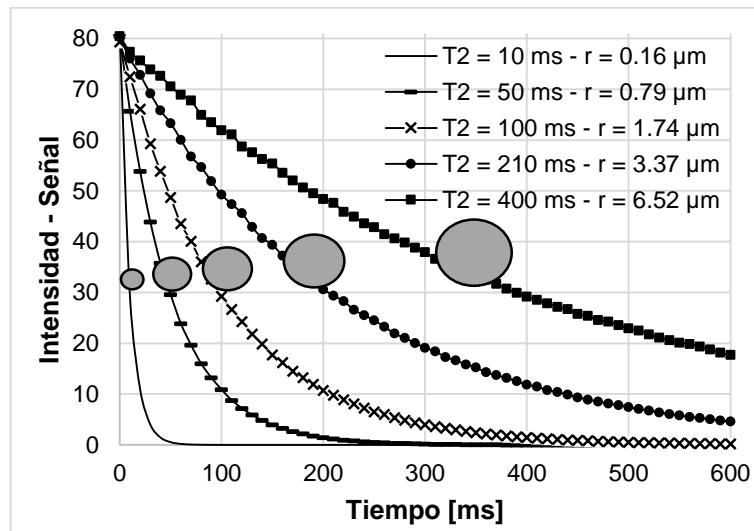
$$\frac{1}{T_{1,2S}} = \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde S es el área superficial del poro, V es el volumen del poro y ρ es la constante relaxométrica de la superficie del poro. Este término proviene de la expresión original planteada por Browstein y Tarr en 1979 (49) y es coherente para los dos tipos de tiempos de relajación. El término, permite relacionar el tiempo de relajación a la dimensiones de los poros (principalmente), con la condición del límite de difusión rápida, la cual asume que todos los protones atraviesan el poro e interactúan con la superficie, en un tiempo menor que el necesario por los espines para relajarse en la superficie; es decir, el efecto del choque con la superficie presenta alto efecto relaxométrico antes de generarse la relajación de los protones en la muestra (51).

El término de simetría del poro $\frac{S}{V}$, es el principal parámetro empleado en el estudio de la estructura de la roca, ya que permite estimar el tamaño del poro y la distribución. Este término, como principal mecanismo de relajación, puede alargar o acortar el tiempo de decaimiento (para el tiempo T_2) o de recuperación (para el tiempo T_1), de las curvas de datos según sea el tamaño del poro. En la figura 9, se muestran las curvas de decaimiento mono – exponencial con el tiempo T_2 específico

y un valor de radio de poro aproximado, asociado a dicho tiempo T_2 (Los datos de radio son experimentales de una roca analizada, sus valores son aproximados).

Figura 9. Curvas de decaimiento a un tiempo T_2 y su radio asociado [Fuente: autor].



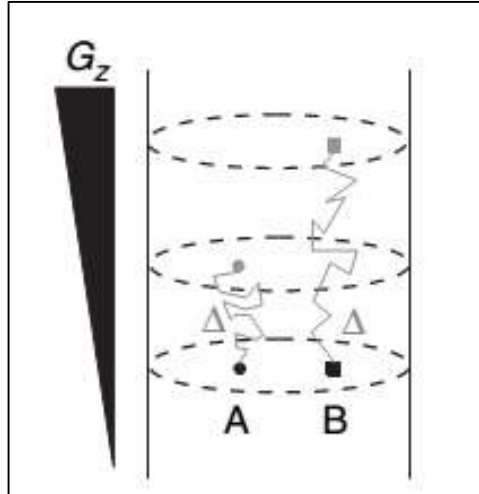
Los efectos relaxométricos expresados por la constante $\rho_{1,2}$, están asociados principalmente a la interacción de los protones con los centros con carga electrónica alta y que generan (como consecuencia) una variación del campo. Los principales generadores de variación en el campo, son los minerales ferromagnéticos y paramagnéticos (como el Fe(III)). Las sustancias paramagnéticas, son precursores de altos efectos de relajación y su presencia en por lo menos 1.4% (en este caso de magnetita – Fe_2O_4) genera valores de relaxometría de aproximadamente del 12% del valor observado por el equipo (50,52,53).

Este mecanismo de relajación, generalmente, es relacionado a la relajación del fluido como único contribuyente en el valor aparente, derivando en un tiempo de relajación gobernado por el mecanismo de relajación superficial. Esta simplificación es importante, en el análisis de las curvas de distribución de tiempos de relajación, como predictor de distribución de poro.

1.1.4.3 Efectos relaxométricos de difusión,

Estos efectos relaxométricos se encuentran asociados principalmente al gradiente de campo con el cual cuenta el campo magnético, traducido en intervalos (a lo largo de la muestra) donde se observan diferentes intensidades de campo. La incidencia de dicho gradiente en el efecto relaxométrico, se cimienta en la dependencia del movimiento de precesión de los espines de los protones en la intensidad del campo magnético y la dependencia de la señal en el movimiento en fase de dichos espines. La señal, dada las condiciones descritas, se verá reducida por el desfaseamiento de los espines, generado por el movimiento a regiones con intensidades de campo diferentes (figura 10).

Figura 10. Movimiento de dos protones (hipotéticos con diferentes velocidades de difusión) dentro del campo con presencia de gradiente magnético.



El efecto relaxométrico se observa únicamente en el proceso de relajación espín – espín, dada la necesidad (únicamente de este proceso de relajación) de la señal a la fase de los espines en el movimiento. De esta forma, la expresión matemática que describe este mecanismo está dada por la ecuación 11.

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{(\gamma g TE)^2 D}{12} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde D es el coeficiente de auto – difusión de la molécula (cm^2/s), g es la magnitud del gradiente de campo (G/cm) y TE es el tiempo entre ecos (en s, sin embargo sus valores están en el orden de μs). Los valores de este último parámetro hacen parte del conjunto de parámetros de adquisición descritos en la técnica de adquisición – secuencia CPMG de la ...sección 1.1.5.2.... El uso de un parámetro TE mínimo (el cual se encuentra limitado por la configuración electrónica del equipo) permite reducir al mínimo este mecanismo y por tanto, permite adquirir información de tiempos de relajación referenciados exclusivamente a la estructura de la roca o propiamente del fluido (según sea el caso).

1.1.5 Técnicas de medición de tiempos de relajación,

1.1.5.1 Secuencia de pulso InvRec – Medición tiempo de relajación T_1 ,

La medición del tiempo de relajación T_1 por medio de la técnica inversión recuperación, consiste en la excitación del vector M_z dentro del campo H_0 en un ángulo de 180° , permitiendo un subsecuente tiempo de relajación τ . Posterior del tiempo τ , se realiza una excitación de los espines a un ángulo de 90° , lo cual dará la adquisición de los datos (como se describió anteriormente) (figura 11). Estos pasos son desarrollados N veces variando el tiempo τ , proporcionando un número N de FID's con una magnetización progresivamente mayor, como se observa en la figura 12 (54).

Figura 11. Secuencia de pulso Inv-Rec para la adquisición del tiempo de relajación T_1 .

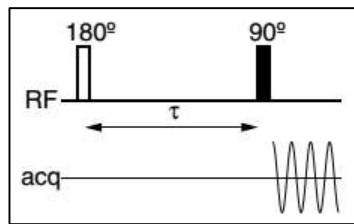
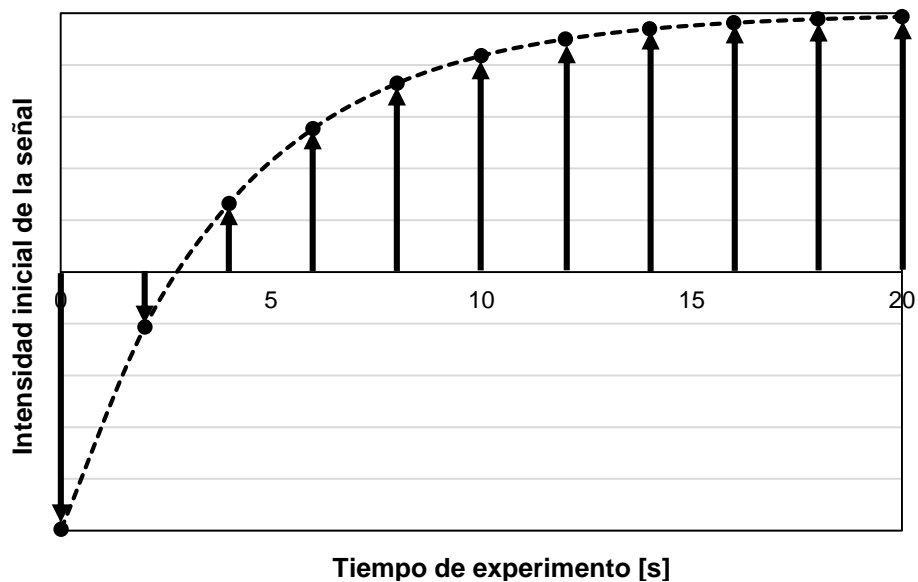


Figura 12. Curva de magnetización por secuencia Inv-Rec.



Esta secuencia, debido al tiempo requerido por punto, toma un mayor tiempo de adquisición de las curvas completas, a medida que se aumenta el número de puntos. Lo cual, empuja en algunos casos a reducir los números de puntos adquiridos, lo que afecta la cantidad de información extraíble. Es por esto que esta técnica y en particular los tiempos de relajación T_1 , son poco empleados para el estudio de rocas.

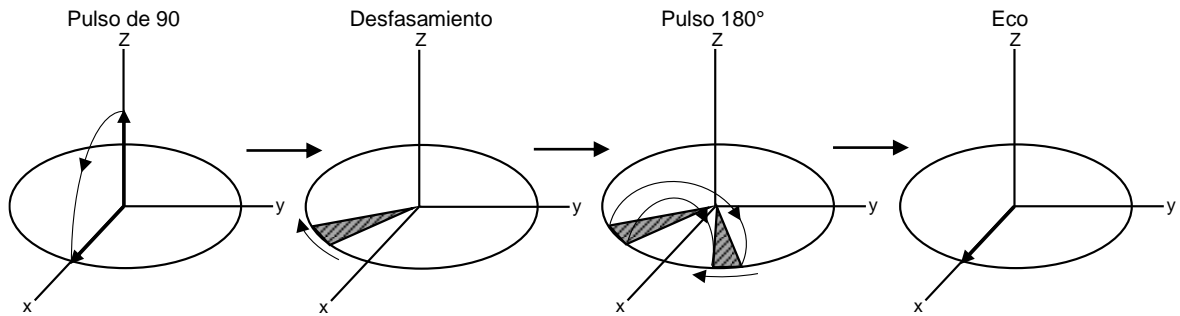
1.1.5.2 Secuencia de pulso CPMG – Medición de tiempo de relajación T_2 ,

Como se observó previamente en los capítulos anteriores, el análisis del tiempo de relajación T_2 en la técnica de RMN ^1H , consiste en la magnetización de los protones de hidrógeno (o solo protones) con un campo magnético H_1 . El direccionamiento de los protones por el campo, genera una magnetización total de los protones en dirección del campo magnético, denominada M . Esta magnetización debido al movimiento de los protones, precesa alrededor del campo magnético H_1 a la frecuencia de Larmor.

La magnetización es orientada del eje z hacia el plano x,y usando un pulso de 90° (Como se observó en la adquisición). Posteriormente, la magnetización regresará (o se relajará) a estado de equilibrio en un movimiento en espiral. Este movimiento induce una corriente de radiofrecuencia observada en la gráfica FID (figura 5), la cual presenta una constante de tiempo de relajación T_2^* que es afectada por el mecanismo de relajación por difusión.

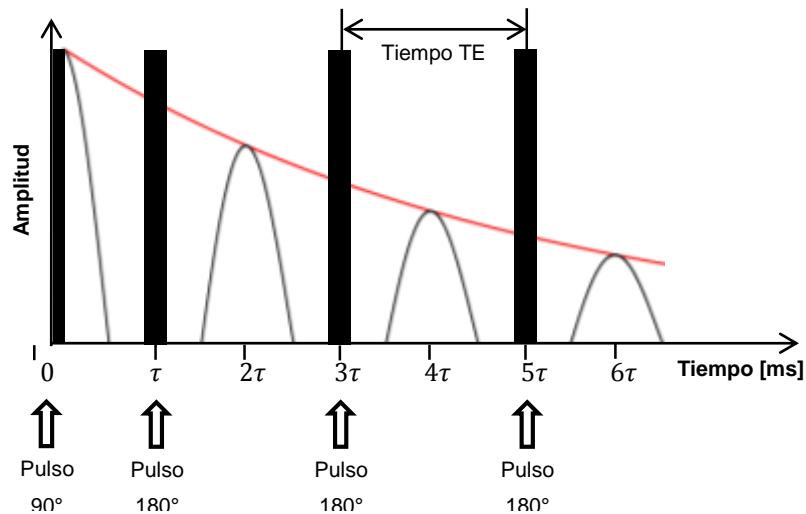
El efecto del mecanismo de relajación por difusión, puede ser disminuido por una secuencia de ecos denominada secuencia CPMG (por sus autores Carr, Purcell, Meiboom y Gill) (44,45), constituida por una serie de pulsaciones periódicas de 180° , posterior al pulso de 90° (empleado para la adquisición, ...sección 1.1.2...). Estos pulsos son implementados para reenfasear los espines, los cuales son desfasados por la acción de los mecanismos relaxométricos, que de forma macromolecular están dominados por la acción de las in-homogeneidades del campo (así como de la difusión).

Figura 13. Eco del espín generado por el pulso de 180°.



El pulso de 180° tiene la función de cambiar la posición de los espines en un ángulo de 180° (a la posición $-\theta$ de la anterior), lo cual genera el re-enfasamiento (figura 13). El proceso de desfasamiento se generará continua y periódicamente, por lo cual se aplica un tren de pulsos de 180° en los tiempos 3τ , 5τ , 7τ , Los ecos – espín, es decir el re-enfase de los grupos de spines son formados a 2τ , 4τ , 6τ , ... (figura 14).

Figura 14. Tren de ecos en la secuencia CPMG.

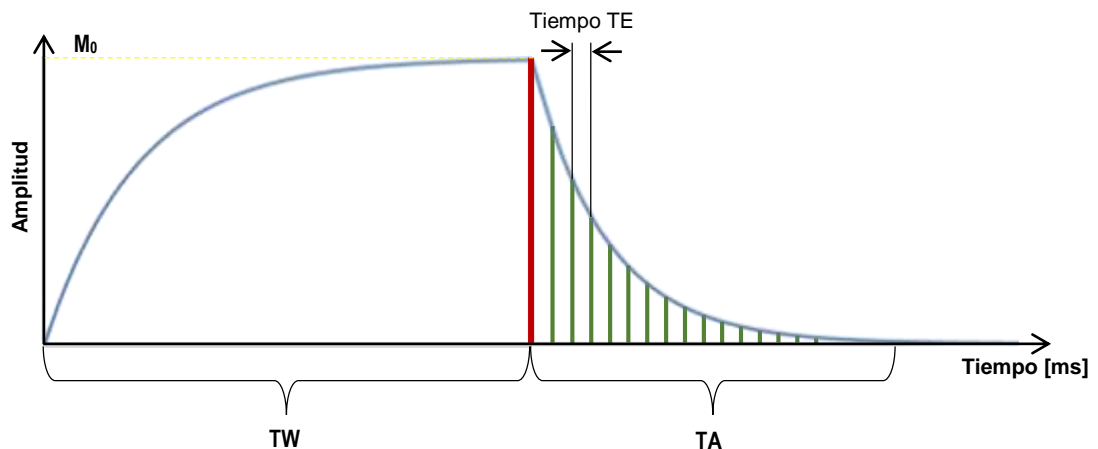


El tiempo que demora los espines en volver a su estado de fase (posterior al pulso 180°) y de nuevo desfasarse es el *tiempo de eco* (TE), es decir el tiempo entre dos pulsaciones de 180° (su valor es 2τ). El tiempo de adquisición (TA) de la secuencia

CPMG, se compone de: i) el tiempo de duración del pulso 90° ; ii) el tiempo de duración del pulso 180° ; iii) el tiempo τ que transcurre entre los pulso de 90° y 180° y iv) el tiempo de los ecos, dado por el *número de ecos* (NE) multiplicado por el TE (2τ).

El análisis completo por medio de la secuencia CPMG se puede observar en la figura 15, la cual consiste en: i) una etapa de polarización (curva de relajación T_1) asociada con la secuencia de CPMG, en donde se toma el tiempo TW y ii) la etapa de adquisición la cual tomará un tiempo TA (descrito en la página anterior). La figura representa una sola corrida del análisis y para una posterior corrida es necesario permitir un tiempo prudente antes de la siguiente polarización, con el fin de permitir la total relajación de los protones.

Figura 15. Corrida de RMN en la secuencia CPMG.



1.1.6 Parámetros de adquisición.

El equipo de RMN-BC empleado para este estudio es el espectrómetro Minispec mq NF 4093, marca Bruker (figura 16), el cual trabaja a un campo magnético de 0.176 T o 7.5 MHz según la frecuencia del ^1H . El equipo opera a una temperatura de 40°C con una desviación de $\pm 0.001^\circ\text{C}$, dentro de la abertura para el

portamuestras que está diseñada para muestras de hasta 5.2 cm de diámetro, donde se introduce el portamuestra de 5.1 cm de diámetro (figura 17). Dentro de la abertura, el análisis se desarrolla en un rango de observación vertical de 5 cm de alto (máximo 6 cm) desde la base, donde reposa el portamuestra (figura 18).

Figura 16. Espectrómetro de RMN-BC Minispec mq NF 4093 de 7.5 MHz.

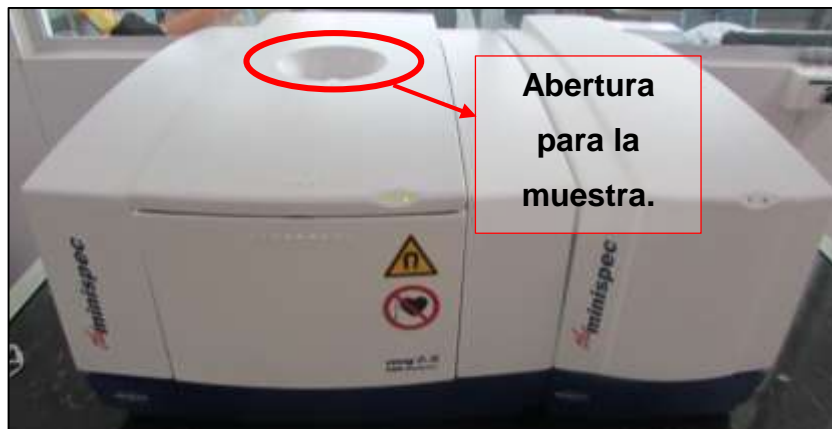
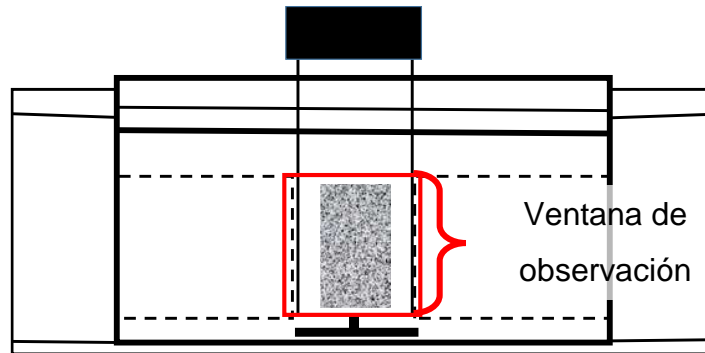


Figura 17. Portamuestra para el análisis de RMN-BC.



Figura 18. Ventana de observación e inserción de la muestra en el equipo.



Los parámetros para la técnica, son los que regulan la forma de la adquisición de los datos, así como la intensidad de la señal y el ruido asociado a ella. Estos parámetros son definidos, en algunos casos, por reglas empíricas y otros por rutinas del software del equipo. Estas, son de gran importancia para los análisis desarrollados en este estudio.

Los parámetros descritos en esta sección serán descritos en detalle, principalmente para la adquisición de la señal de decaimiento adquirida por la secuencia CPMG (descrita en la ...sección 1.1.5.2...), asociada a los tiempos de relajación T_2 . Los análisis desarrollables por medio de los tiempos de relajación T_1 quedan por fuera del alcance de este estudio.

La adquisición de datos por medio de la técnica de RMN, además de los parámetros de secuencia descritos en cada método de adquisición, conlleva cuatro (4) parámetros esenciales que ajustan la calidad de la señal, entre otros. Estos parámetros son:

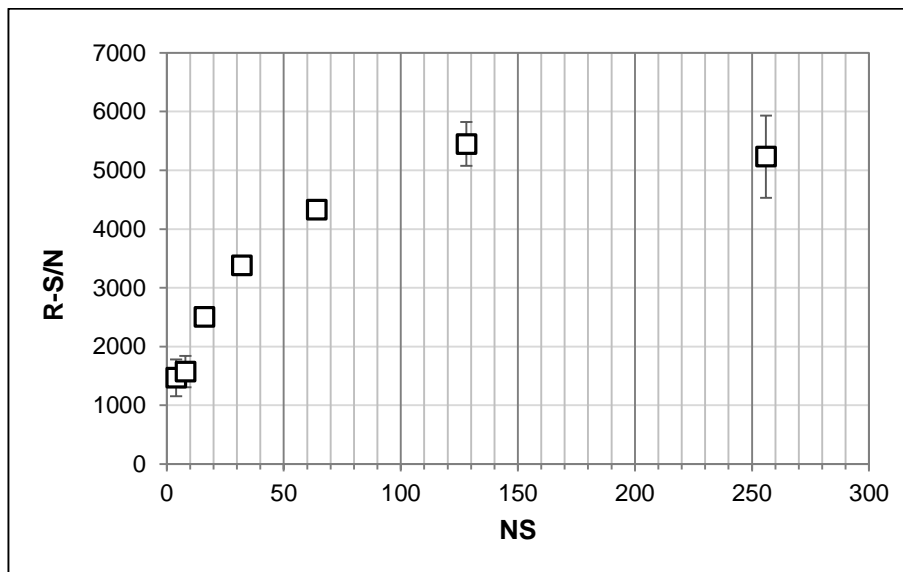
1.1.6.1 Número de Scans (NS),

Define el número de corridas que se realizan para la adquisición de las curvas de datos, es decir el número de veces que se realizará la adquisición de los datos y las

cuales mejoran la relación señal/ruido (R-S/N) de la medición. El sistema, obtendrá los puntos de la señal dicho número de veces, con los cuales evaluará el valor real del punto. Este parámetro puede variar desde 1 hasta el 32000 (definidos para el equipo empleado para este estudio – “Minispec NF4093”).

La adquisición de la señal un número NS mayor, permite disminuir el ruido de la señal y aumentar la relación S/N. Esto se puede observar en análisis previos, realizados sobre una muestra de 30 ml de agua desionizada tipo 1, utilizando la secuencia *One – Pulse* (la cual adquiere una curva de decaimiento como la figura 5). De los datos adquiridos se extrae la R-S/N, de la relación del promedio de la señal de ruido en el segmento de la curva completamente decaída y la señal inicial (figura 19).

Figura 19. Relación señal a ruido para diferentes *números de scans* [Fuente: autor].



En este caso la relación señal a ruido define un estimador de ruido asociado al ruido blanco (definido como térmico (17)), el cual según Chieng-Chun es el ruido que domina en las mediciones realizadas en equipos de RMN-BC. El método aplicado

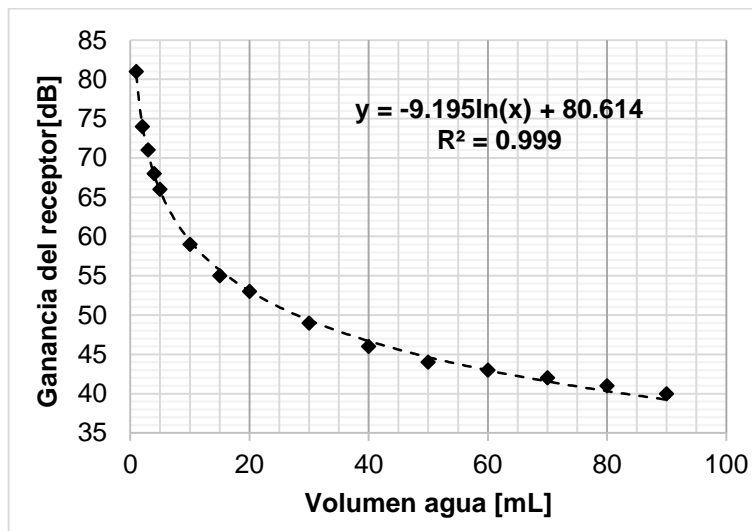
para la estimación de este ruido fue conformado con base en el método implementado por Chieng-Chun (17).

1.1.6.2 Ganancia del receptor,

La ganancia del receptor o referido en el equipo como *Receiver Gain* (RG), es un parámetro que define la amplificación de la señal que recibe el detector, el cual varía desde 40 hasta 119 [dB]. Este se encuentra directamente relacionado a la densidad protónica de la muestra y por ende a su masa. El ajuste se realiza de manera que la intensidad inicial de la curva se encuentre en aproximadamente 80% de la señal y puede ser ajustado manualmente o por medio de una rutina programada en el software del equipo (*tune gain*).

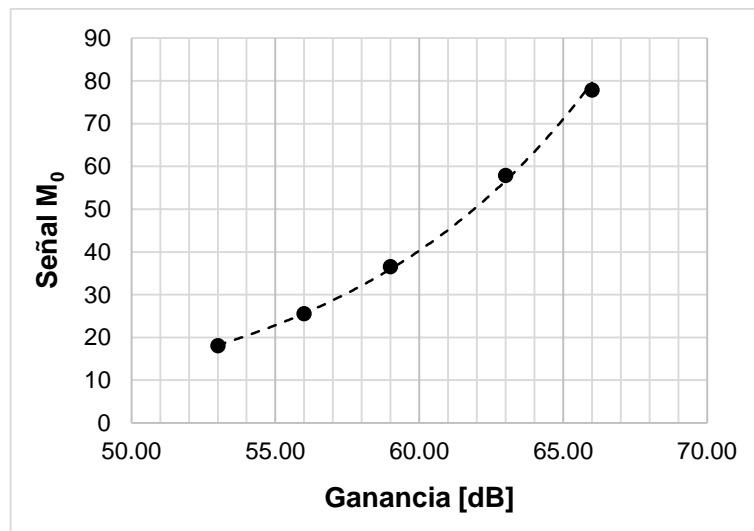
El comportamiento de la ganancia del receptor muestra que su valor puede variar la respuesta del observable de la densidad protónica. Esto se puede observar en la siguiente gráfica (figura 20).

Figura 20. Variación de la ganancia del receptor con el volumen a señal constante [Fuente: el autor].



Esta gráfica muestra como para diferentes volúmenes de muestra, la ganancia del receptor es ajustada para generar una misma señal (se ajusta al 80% de la señal). Por lo cual, el ajuste de la ganancia para análisis cuantitativos de fluido debe ser desarrollado sobre una muestra de referencia. De esta forma, dependiendo de la muestra de referencia empleada para el ajuste de la ganancia del receptor, la señal de la muestra analizada muestra diferentes intensidades de señal, como se muestra en la figura 21.

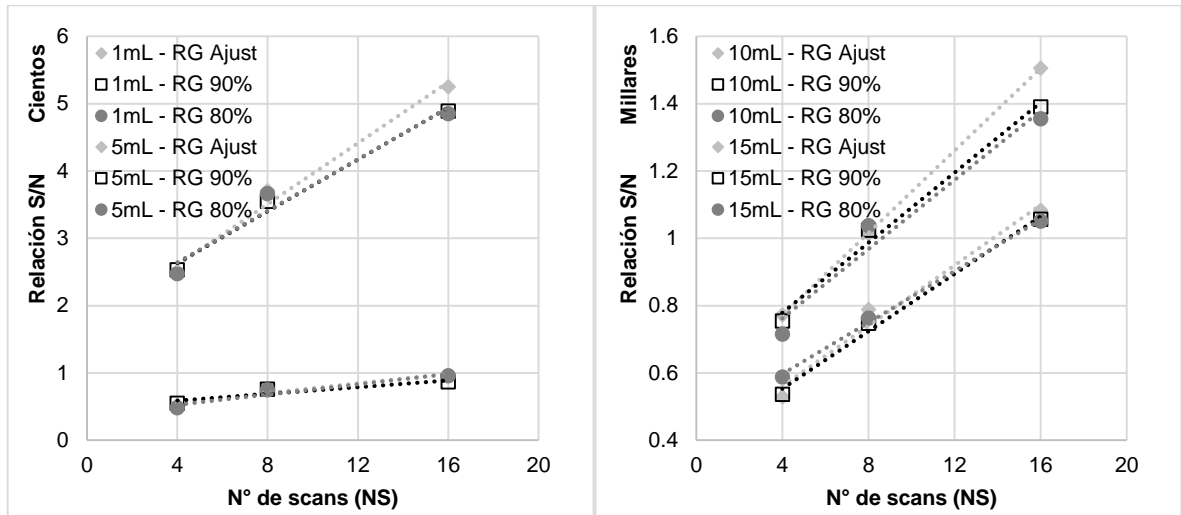
Figura 21. Variación de la señal con la ganancia sobre una muestra de 5 mL
[Fuente: autor].



Asimismo, el análisis de las muestras posterior al ajuste con la referencia, solo puede generar señal dentro del rango detectable, el cual está entre 0 y 100.

Por otro lado, con respecto a la relación S/N, se observa que el cambio de la ganancia para cualquier volumen de muestra, no genera cambio apreciable. Esto puede observarse en la figura 22, donde se adquirieron diferentes valores de la relación S/N (variando los NS), a diferentes valores de ganancia del receptor.

Figura 22. Comportamiento del R-S/N con respecto al NS para 1, 5, 10, 15 mL y 3 valores de RG [Fuente: autor].



1.1.6.3 Tiempo de magnetización,

Como su nombre lo indica (y como se observó en la ...sección 1.1.5.1...), es el tiempo necesario para magnetizar o direccionar los espines nucleares con el campo magnético H_0 . Se puede encontrar en la literatura que este tiempo debe ser ajustado a un valor mayor o igual a 5 veces el tiempo relajación T_1 del fluido (11,55). Por lo tanto, se realizó la adquisición del tiempo de relajación de la salmuera empleada para este estudio.

El valor del tiempo de magnetización se encuentra referido para el equipo, como espera de reciclaje o en inglés *Recycle Delay* (RD). Según la secuencia de pulsos CPMG, el tiempo de magnetización es el tiempo TW y para el caso de la secuencia de pulso InvRec, es el máximo tiempo de magnetización. Los valores que pueden ser asignados para este estudio, según la configuración del equipo, se encuentra entre 0,01 y 42,9 s.

1.1.6.4 *Tiempo de adquisición,*

El tiempo de adquisición es el tiempo en el cual se desarrolla solamente la adquisición, aparte de los tiempos requeridos para la magnetización. Este tiempo se diferencia en magnitud en cada tipo de secuencia de pulso. De manera que para:

- La secuencia *One - Pulse*, es el tiempo de adquisición para los puntos de la curva de decaimiento FID.
- La secuencia CPMG, es el tiempo específico de adquisición para los puntos de la curva de decaimiento asociada a la secuencia. En este caso, debido a que la adquisición por esta secuencia se realiza con pulsos periódicos, el tiempo de adquisición depende de ellos. De manera que el tiempo de adquisición se encuentra referido por la ecuación 12.

$$TA = TE * NE \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde, (como se observó ...en la sección 1.1.5.2...) *TE* es el *tiempo de eco* y *NE* es el *número de ecos*.

1.1.7 **Distribución de tiempos de Relajación.**

Las señales adquiridas para una muestra de roca saturada con un agua, encierra la información de todos los efectos relaxométricos asociados (observados anteriormente). Por lo tanto, para una distribución de poros dada, se obtendrá una señal de decaimiento o de magnetización (según sea la secuencia empleada) que presentará múltiples componentes de relajación, con un componente de peso relacionado a la señal. Con base en lo anterior, las ecuaciones que describen la recuperación y el decaimiento de la señal (respectivamente para T_1 y T_2), se transforman en ecuaciones multi – exponenciales descritas por ecuación 13.

$$S(t) = \sum_{j=1}^N f_{(T_{(1,2),j})} K_{(t,T_{(1,2),j})} + \varepsilon_{ruido} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde $S(t)$ es el valor de la señal (en la curva) a un tiempo t , $f_{(T_{(1,2),j})}$ es el peso o amplitud que está relacionado a la señal de la componente j del tiempo $T_{1,2}$, $K_{(t,T_{(1,2),j})}$ es un término kernel específico para cada proceso de relajación, ε_{ruido} es el término de ruido de la señal, N es el número componentes que explican la señal. El término kernel tendrá una expresión diferente para cada proceso de relajación, como se describen en la ecuación 14 y la sumatoria de los $f_{(T_{(1,2),j})}$ ($\sum f_{(T_{(1,2),j})}$) es igual al valor M_0 de las ecuaciones 7 y 8 (de la ...sección 1.1.3...).

$$K_{(T_1)} = \left(1 - 2e^{(-t/T_1)}\right) ; K_{(T_2)} = e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{Ec. 14})$$

La expresión multi – exponencial, permite explicar los diferentes efectos relaxométricos que se presentan en la muestra, analizando las amplitudes de cada componente de tiempo de relajación. La suma de las f' s dará como resultado la señal inicial. Cada una representa la frecuencia con la que se observa el tiempo de relajación respectivo y específicamente las moléculas que se encuentren en la fase de tiempo de relajación específico.

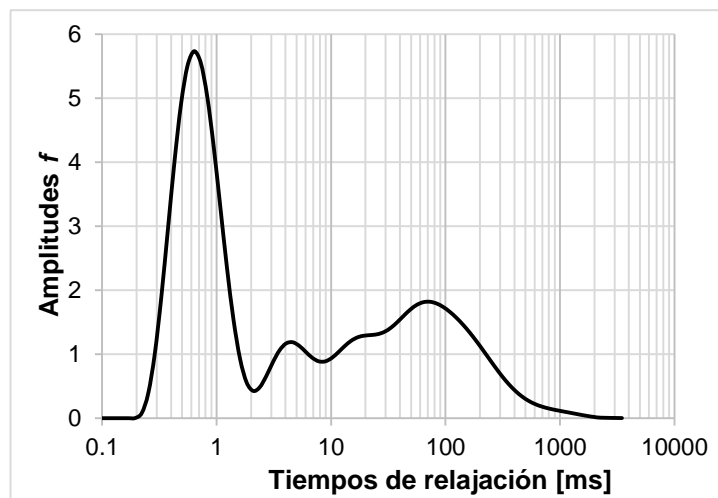
La obtención de las f' s, es el último y el más importante paso en los análisis comúnmente desarrollados sobre las rocas. El método para la determinación de dichas amplitudes se realizar empleando una transformada matemática denominada transformada inversa de Laplace (ILT siglas en inglés). Esta transformada consiste en el proceso de minimización de la función mérito descrita por la ecuación 15.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \left[\frac{S_{(t),i} - \sum_{j=1}^N f(T_{(1,2),j}) K_{(t,T_{(1,2),j})}}{\sigma_i} \right]^2 + \alpha \sum_{j=1}^N f(T_{(1,2),j})^2 \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde σ_i es la desviación estándar del error, α es un parámetro de regularización que se encarga del suavizado de la solución y M es el número de puntos de la curva de datos de la señal. El método de minimización del sistema de ecuaciones no lineal, comúnmente usado es el método de Levenberg – Marquardt. Sin embargo, es posible encontrar diferentes métodos de minimización: como el método de Tikonov o el método de descomposición del valor singular (SVD siglas en inglés) (19,21,23,24,56–58).

El software usado para desarrollar la ILT, es la aplicación Contin_ILT.app programada en el software del equipo, el cual emplea el método de regularización de Tikonov. La determinación del parámetro α de la ecuación 15, viene incorporado en el programa. El resultado de las transformada es una curva multi-modal de los valores f 's versus los $T_{1,2}$'s que varían de forma exponencial, como se observa en la figura 23.

Figura 23. Curva de distribución de tiempos de relajación T_2 para una roca saturada 100% agua [Fuente:autor].



1.2 PROPIEDADES PETROFÍSICAS

1.2.1 Porosidad.

La porosidad describe el espacio en la roca no ocupado por algún mineral o material sólido, lo que permite el almacenamiento de los fluidos. En la mayoría de yacimientos la porosidad se encuentra en un rango de 5 a 20 % y se define por la ecuación 16:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde ϕ es la porosidad, V_p el volumen del espacio vacío y V_t el volumen bruto de la roca, lo cual incluye el volumen de sólidos y el del espacio vacío. El valor de la porosidad, varía entre 0 y 1, la cual varía con respecto al tamaño y empaquetamiento de los granos que la forman.

La porosidad de una roca puede clasificarse de dos formas:

- I. Según la comunicación de los poros.
- II. Según el origen de la porosidad.

La porosidad según la comunicación está relacionada con la formación de la roca, y está clasificada en dos tipos:

- I. Porosidad absoluta. Está definida como la razón entre el espacio poroso total en la roca y el volumen bruto. Está representada por la ecuación 17 y 18:

$$\phi_{abs} = \frac{\text{Volumen total} - \text{Volumen de los granos}}{\text{Volumen total}} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$\phi_{abs} = \frac{V_t - V_g}{V_t} = \frac{V_p}{V_t} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde V_g es el volumen neto ocupado por los solidos y V_p es el volumen del poro.

- II. Porosidad relativa. Se define como el porcentaje del espacio poroso interconectado con respecto al volumen total de la roca. Definido como:

$$\phi_{efec} = \frac{\text{Volumen poroso interconectado}}{\text{Volumen total}} \quad (\text{Ec. 19})$$

La porosidad efectiva representa normalmente un 90 a 95% de la porosidad total (59). Las rocas pueden ser clasificadas según el valor de porosidad que presentan:

Tabla 1. Calidad porosa de la roca (7,59).

Calidad	Porosidad [%]
Muy buena	>20
Buena	15 - 20
Moderada	10 - 15
Pobre	5 - 10
Muy Pobre	<5

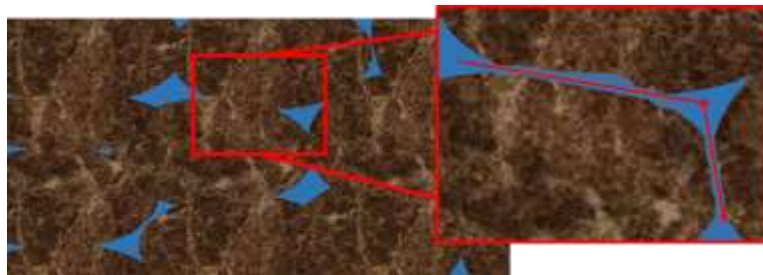
1.2.2 Permeabilidad.

La descripción de los yacimientos por parámetros petrofísicos es uno de los pasos importantes para su evaluación económica y operacional. Esta descripción (por dichos parámetros) define principalmente la capacidad del yacimiento para conducir los fluidos, definiendo las condiciones de inyección y métodos de recobro. Uno de

los parámetros más importantes para definir el desarrollo del campo es la permeabilidad, la cual define la capacidad de flujo en el yacimiento y la fracción recuperable.

La permeabilidad es la capacidad de un medio poroso para dejar pasar los fluidos a través o la capacidad de una roca a conducir fluidos. De cierta forma, el valor de permeabilidad da una estimación de la interconexión de los poros que conlleva al flujo, dependiendo del fluido ya sea crudo o agua (figura 24). La estimación de dicha propiedad, a pesar de estar definida sobre un sistema poroso, no siempre se encuentra definido por el valor de volumen poroso de la roca.

Figura 24. Interconexión de poros en la roca, definición de la permeabilidad.



La permeabilidad está definida por la ecuación de Darcy, la cual generalizada para cualquier tipo de fluido es descrita por la ecuación 20.

$$q = \frac{Q}{A} = -\frac{k \Delta P}{\mu L} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde Q es la velocidad de flujo volumétrico (en cm^3/seg) que atraviesa una muestra cilíndrica de roca, A es el área transversal de la muestra (en cm^2), L es la longitud de la muestra (en cm), ΔP es el gradiente de presión generado por la roca (en atm), μ es la viscosidad del fluido que atraviesa la roca (en cp) y k es la constante

de proporcionalidad que depende de las características de la roca, llamada permeabilidad (en Darcy ó $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2$) (59,60).

La ecuación 20 relaciona la densidad de flujo de una sola fase de fluido con viscosidad conocida, a un gradiente de presión constante. La relación para un solo fluido, determina la constante de velocidad de flujo volumétrico por unidad de área, de un fluido con viscosidad constante que pasa por una roca por unidad tiempo, la cual es definida como permeabilidad absoluta. Esta relación, es adquirida en condiciones experimentales definidas, con las cuales se determina la permeabilidad de una roca sin generar cambios en la roca y garantizando un valor de permeabilidad representativo (para un tipo de roca). Estas condiciones son:

- Formación de la roca homogénea.
- Fluido inerte con la roca.
- 100% de una fase saturante.
- Fluido newtoniano.
- Fluido incompresible.
- Flujo laminar y continuo.
- Temperatura constante.

La permeabilidad da información de la interconexión de los poros por la que fluye una sola fase. Sin embargo, se puede encontrar en diferentes casos una presencia parcial de un tipo de fluido (o diferentes porcentajes sea crudo y agua). Esta saturación del medio poroso determina un comportamiento de flujo de la fase, diferente al obtenido para una permeabilidad absoluta y está definido siempre para el tipo de roca.

Para este caso, la permeabilidad es determinada de igual manera que la permeabilidad absoluta, cambiando el fluido por una mezcla y reportando el valor estimado para la fase. Este valor de permeabilidad estimado, es una permeabilidad

efectiva y siempre es reportada con respecto a la absoluta en forma de una permeabilidad relativa, de la siguiente forma.

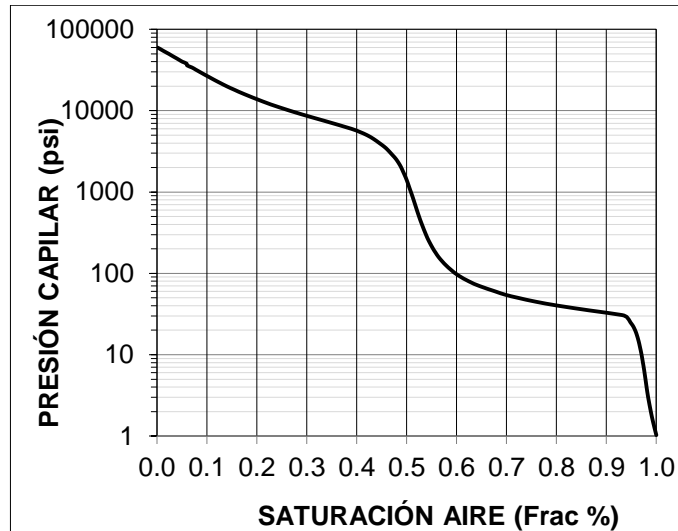
$$k_{rf} = \frac{k_f}{k} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde k_{rf} es la permeabilidad relativa de la fase y k_f es la permeabilidad efectiva de la fase. Para estos casos, es importante señalar que los valores de permeabilidad (en cualquier tipo de proporción de las fases), el valor de las permeabilidades efectivas sumadas (para las fases presentes) darán un valor menor que el valor de la permeabilidad absoluta (59,60).

1.2.3 Distribución de radio de garganta de poro.

Las curvas de distribución de radio garganta de poro (DRGP), son curvas adquiridas a partir de las curva de presión capilar del proceso de inyección de mercurio (fase no mojante, la cual presenta mayor tensión interfacial con la roca), en una roca saturada con aire (fase mojante), con una variación de presión incremental observada en la figura 25.

Figura 25. Curva de presión capilar del sistema aire-mercurio para el proceso de drenaje del aire [Fuente: autor].



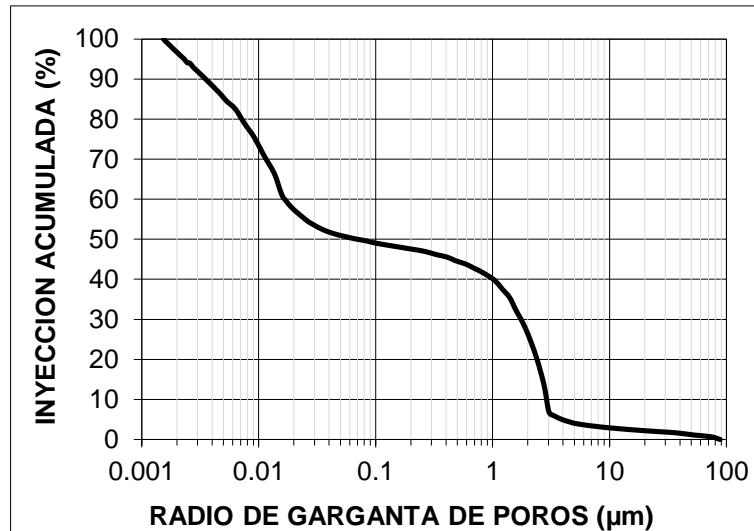
Esta curva muestra el proceso de desalojo de la fase mojannte (comúnmente llamado drenaje), mostrando el porcentaje de espacio poral ocupado a cierta presión ejercida por la fase no mojannte. El proceso comienza desalojando en primer lugar los poros y capilares más grandes, para los cuales es necesario una presión menor y se desarrolla hasta alcanzar los sistemas porales con menor radio, para los cuales es necesario una mayor presión (59). La relación existente entre esta presión y el radio de poro o capilar, depende principalmente de: i) la tensión interfacial de la fase no mojannte y la superficie del poro y ii) el ángulo de contacto de la curvatura del menisco en el sistema de fases mercurio y superficie del poro; como se describe en la ecuación 22.

$$P_c = \frac{2\sigma_{Hg}(\cos\theta)}{r_g} \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde P_c es la presión capilar, σ es la tensión interfacial de la fase no mojannte, θ es el ángulo de contacto en un sistema mercurio – aire y r_g es el radio de la garganta del poro. La curva de la figura 25 del proceso de drenaje, puede ser analizada

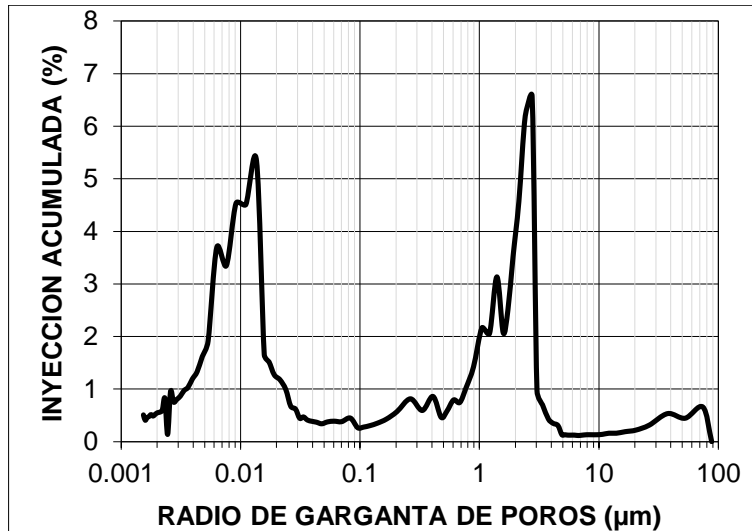
siguiendo la fase no mojante, realizando el cambio de las presiones capilares a los valores de radio (usando $\sigma_{Hg} = 0.440 \text{ N/m}$ y $\theta = 130^\circ$ aproximadamente) (61), empleando la ecuación 22, como se observa en figura 26.

Figura 26. Curva de presión capilar del sistema aire-mercurio para el proceso de drenaje saturando mercurio [Fuente: autor].



Esta curva muestra el mismo proceso de drenaje para la entrada del mercurio en la roca, por lo cual el valor de saturación es un valor acumulado. Por otro lado, la curva puede ser transformada a una curva de distribución, mostrando el porcentaje de mercurio entrante por diferencial de presión. Por lo anterior, es posible obtener un estimado de espacio poroso por radio de garganta de poro, como se observa en la figura 27 (cabe advertir, que la curva de distribución de la figura 27 puede ser presentada en términos de presión capilar).

Figura 27. Curva de distribución de radio de garganta de poro (datos experimentales) [Fuente: autor].



Las curvas de presión capilar como se puede observar, son de gran importancia en el análisis de la estructura y el comportamiento del flujo dentro de la roca; y la adquisición de dichas curvas por el método anterior, conllevan largo tiempo. Un segundo método que permite adquirir dichas curvas, consiste en desarrollar correlaciones empíricas a partir de rocas con características mineralógicas y estructurales similares, con las cuales se realiza la estimación de los valores de saturación en diferentes puntos de la curva P_c . Las primeras aproximaciones, son los modelos desarrollados por Wiland y Pittman, en los cuales se expresa el valor radio de garganta para un rango de valores de saturación definido, como se observa en la ecuación 23.

$$\log(r_i) = A + B \cdot \log(k) + C \cdot \log(\phi) \quad (\text{Ec. 23})$$

Donde r_i es el radio del capilar para i , k es la permeabilidad al aire y ϕ es la porosidad absoluta; i es igual a 35% de saturación de la fase no mojante (referido al Hg) para la correlación de Winland y de 10% hasta 75% en un aumento de 5%

para las correlaciones de Pittman. Las constantes A, B y C son determinadas por ajuste para cierto tipo de roca (55,62–64).

Por otro lado, se pueden observar correlaciones adicionales en las cuales se realiza la predicción de la saturación del agua conata a un valor de P_c dado, como se evidencia en la ecuación 24 (59).

$$S_w = a_1\phi + a_2\phi^2 + a_3\log k + a_4(\log k)^2 + c \quad (\text{Ec. 24})$$

Además, se observan estudios en los que se plantean nuevos sistemas de correlaciones para la predicción de la saturación de Hg a diferentes valores de P_c , en rocas que fueron clasificadas según su Índice de calidad del reservorio (ecuación 25)(RQI siglas en inglés) (65–67). La correlación generalizada planteada se observa en la ecuación 25.

$$RQI = \sqrt{\frac{k}{\phi}} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$\log_{10}(S_{Hg})|_{P_{c_i}} = A \cdot \log_{10}(\phi) + B \cdot \log_{10}(k) + C \quad (\text{Ec. 26})$$

Donde S_{Hg} es la saturación de Hg a un valor de P_c dado, P_{c_i} es la presión capilar i ($i = 1, 2, 3 \dots n$) definida para cada correlación, ϕ es la porosidad absoluta y k la permeabilidad absoluta. Las constantes son ajustadas para set de datos de saturación en un valor de P_c dado.

1.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE PLS

El método de mínimos cuadrado parciales (o PLS siglas en inglés) se encuentra relacionado estructuralmente al método de regresión de componentes principales (PCR, siglas en inglés), en donde los datos reflejados en la matriz \mathbf{X} (de 'm' muestras por 'n' variables, respectivamente) son transformados en un set de variables lineales latentes intermedias (o componentes), con las cuales se realiza la regresión de mínimos cuadrados ordinaria, con la variable dependiente (25–30). Diferente al método PCR que emplea los scores de los componentes, el método de PLS relaciona la variable dependiente con las componentes principales. Por lo tanto, el método combina la máxima varianza de la variable \mathbf{X} , sintetizándola en un número menor de componentes principales y la máxima correlación con la propiedad de interés (69).

En general, el método PLS es descrito como un algoritmo que maximiza la función objetivo dada por la covarianza entre los scores de 'x' y 'y', restringido por la ortogonalidad de dichos scores. Los scores, son la magnitud de la proyección de las variables individuales sobre un plano ortogonal y que resume la varianza de dicha variable (70). Esta es calculada por el producto punto de la variable y los loading's (o componentes del plano) de la componente principal (o plano ortogonal), como se observa a continuación.

$$t_i = \mathbf{X} * p_i \quad (\text{Ec. 27})$$

Los componentes son acuñados en una sola matriz de k x m ('k' componentes y 'm' loadings, respectivamente) y los scores son acuñados en una matriz de m x k ('m' scores y 'k' componentes, respectivamente). Una vez ajustados las matrices de scores y componentes a partir de la matriz de datos, estos pueden ser usados para la estimación de dicha matriz, como se observa a continuación.

$$(\text{Ec. 28})$$

$$X = T * P^T + E_X$$

Donde T es la matriz de scores, P^T es la matriz de componentes transpuesta y E_X es la matriz de residuales de estimación. La estimación, al igual que a la matriz de datos estimadores, puede ser desarrollada para la matriz de datos de la propiedad a estimar. Sin embargo, para este caso el análisis es desarrollado para un vector de datos, como se observa a continuación.

$$y = U * Q^T + E_y \quad (\text{Ec. 29})$$

Donde y es el vector de datos de la propiedad, U es la matriz de scores, Q^T es la matriz de componentes transpuesta y E_y es el vector de residuales. La relación que se genera para el desarrollo del análisis PLS, es una relación lineal entre los scores de cada matriz de datos ' y ' y ' X ', los cuales describen cada matriz por medio de su máxima varianza. En el caso de las propiedades analizadas en esta investigación, la matriz de datos y es un vector de datos que en el análisis de PCA no presenta scores disponibles. La relación se observa en la ecuación 30.

$$y = T * d + h \quad (\text{Ec. 30})$$

Donde d es el vector de parámetros de regresión y h es el vector de residuales. Estos parámetros de regresión, son los empleados para el desarrollo de estimaciones.

Esencialmente, la robustez del modelo generado está relacionado al número de componentes empleados para la estimación, la cual se refleja directamente en el tamaño de la matriz de scores. Uno de los pasos de importancia para la determinación del tamaño la matriz de scores, (como se pudo observar) es la

determinación de componentes principales. En general estos componentes, son definidos por medio del método de validación cruzada, donde se realiza la estimación de las propiedades empleando un número de componentes cada vez mayor y se escoge el número de componentes que genere un error cuadrado medio menor.

2 ANTECEDENTES

La determinación de las propiedades petrofísicas: porosidad, permeabilidad y distribución de poro; se desarrolla comúnmente, analizando las curvas de distribución de tiempos de relajación, las cuales se encuentran relacionadas a los fluidos en la roca (como se observó anteriormente). En los estudios encontrados, el análisis comienza con la determinación de los parámetros de la roca propios de la técnica y que son observables, los cuales están correlacionados a la propiedad en cuestión (7). De antemano, cabe resaltar que la determinación de dichas propiedades, se basa en correlaciones planteadas a partir de parámetros determinados por métodos petrofísicos (principalmente para la estimación de la permeabilidad) (59,60,71).

Porosidad

Para la estimación de la porosidad total, en general, se observan metodologías comunes en las cuales una o múltiples muestras estándar, son empleadas como referencia o para el desarrollo de curvas de calibración con las cuales se realizan la predicción (72–75). Las muestras estándar para el desarrollo de las curvas de calibración, consisten en diferentes volúmenes de soluciones de sales o salmueras, en las que generalmente se emplean sales como: CuSO_4 , KCl , NaCl o MnCl_2 (74) y que a su vez, pueden estar disueltas en agua deuterada ($^2\text{H}_2\text{O}$, en el cual la

frecuencia del hidrógeno no es detectada por el equipo). La referencia y/o las curvas de calibración, son empleadas para relacionar la señal de las muestras de referencia con la señal de la muestra de interés, que pueden ser adquiridas de: i) La intensidad inicial de la curva FID, ii) La señal inicial de la curva de decaimiento adquirida por la secuencia CPMG (76) ó iii) La integral de la curva de distribución de tiempos $T_{1,2}$ (6).

Los resultados observados para estos estudios presentan metodologías capaces de predecir la porosidad en diferentes tipos de rocas, tales como: shales (rocas de alto contenido de arcillas ~60%) en las que se observa bajos valores de porosidad (~1%) y en las cuales se muestra un ajuste de predicción alto. Esto puede observarse en el estudio de Xu *et al.* donde se obtuvo valores de R^2 iguales a 0.94 para las condiciones de adquisición de $WT=9s$ y $TE=0.3ms$ (6). O el estudio de Straley *et al.* donde la estimación de la porosidad para sets de muestras de carbonatos y areniscas, mostraron una pendiente de 0.98 y 0.97 que en comparación con un crossplot (pendiente 1) presenta buena estimación; un intercepto de 0.5% y 1.4% cercano a cero y un raíz cuadrada del error cuadrado medio de 0.8 y 0.8, respectivamente (77).

Permeabilidad

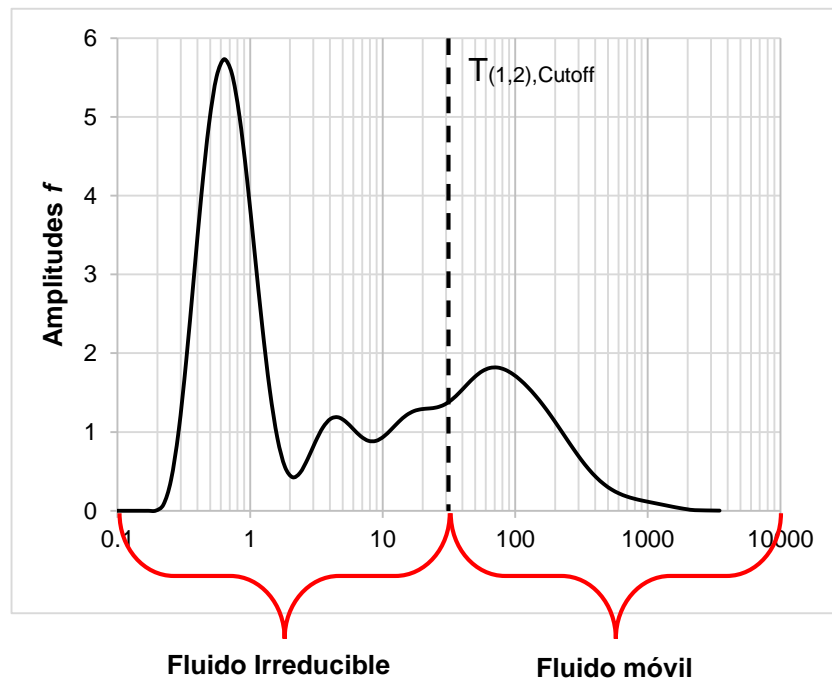
En el caso de la permeabilidad, la mayoría de los estudios se basan en modelos de predicción desarrollados por diferentes autores (en diferentes compañías de investigación), los cuales se basan principalmente en el análisis de la curvas de distribución de tiempos de relajación (17,55,62,63,72,75,78,79). De las cuales se extraen los siguientes parámetros:

- i. Tiempo de relajación logarítmico medio (o en algunos casos denominado medio exponencial), que en principio consiste en el valor promedio de los tiempos de relajación en escala logarítmica. Este parámetro es calculado por la ecuación 31.

$$T_{(1,2),LM} = \exp\left[\frac{\sum_i (f_i \cdot \log(T_{(1,2),i}))}{\sum_i f_i}\right] \quad (\text{Ec. 31})$$

- ii. Los índices de fluido móvil y de fluido irreducible, dado por el porcentaje de señal relacionada al fluido móvil y no móvil de la roca (fluido que por capilaridad no podrá ser desplazado). Los índices son determinados a partir de la integral del segmento de la curva, relacionado a cada tipo de fluido, con respecto a un tiempo de relajación de corte ($T_{(1,2),\text{Cutoff}}$) (figura 28). El índice de fluido móvil (FFI siglas en inglés) y de fluido no móvil (BVI bulk volumen índice), son determinados relacionando las integrales a la integral total de la señal.

Figura 28. Tiempo de relajación de corte y segmentos de fluido móvil e irreducible
[Fuente: autor].



Los primeros modelos propuestos para este enfoque son diseñados a partir del modelo empírico planteado por Carman – Kozeny descrito por la ecuación 32, en el

cual se emplea el tiempo de relajación del fluido modificado por relajación superficial (descrito en la ...sección 1.1.4.2...), para la descripción del término de la geometría del poro. Por lo cual, obtenemos ecuación 33 (80).

$$k = \frac{\phi^3}{\tau(1 - \phi)^2} \left(\frac{S}{V}\right)^{-2} \quad (\text{Ec. 32})$$

$$k = A\phi T_{1,s}^2 \quad (\text{Ec. 33})$$

Donde ϕ es la porosidad absoluta y A es un factor característico de la tortuosidad y de la interfase de la roca, dado por: i) el ancho de la interfase de la roca con el fluido, ii) la tortuosidad de la roca y iii) una velocidad relaxométrica del mecanismo superficial y un tiempo de residencia de los protones en la interfase de la roca.

Posteriormente, modificaciones de los modelos fueron planteados empleando los parámetros descritos anteriormente y sus aplicaciones se observan hasta la fecha. Los modelos observados se encuentran descritos por las ecuaciones 34, 35 y 36.

$$k = C\phi^4 T_{1,LM}^2 \quad (\text{Ec. 34})$$

$$k = C\phi^4 T_{2,LM}^2 \quad (\text{Ec. 35})$$

$$k = \left[\left(\frac{\phi}{C}\right)^2 \left(\frac{FFI}{BVI}\right) \right]^2 \quad (\text{Ec. 36})$$

Donde la constante C esta relacionada a los tipos de roca y su valor está definido en la literatura en el rango de valores entre 0.001 y 0.131 (ya sea igual tipo de mineralogía y similar tipo de estructura porosa), FFI es el índice de fluido libre o

móvil (en inglés free fluid index) y *BVI* es el índice de fluido volumen ligado (inglés Bound volume index). En este último, es posible emplear las curvas de distribución de tiempo de relajación de T_1 y T_2 , para el cálculo de los índices (17). Los resultados de predicción del estudio de Huang Chien-Chun en rocas de areniscas, tuvieron porcentajes de error de 75%, 65%, 25% y 26% en las ecuaciones 4, 5, 6 con las distribuciones T_1 y en la ecuación 6 con las distribuciones T_2 (17), respectivamente. Por otro lado, el estudio de Lala & Sayed mostró que para muestras con permeabilidades >10 mD el modelo Coates con distribución T_2 , presenta un R^2 de 0.49, sin embargo para permeabilidades <10 mD la predicción es dispersa (7).

Distribución de poro

La distribución de radios de garganta poro (o DRGP) es una de las propiedades petrofísica que muestra la calidad de la roca y con la cual se desarrolla la capacidad de flujo en el campo (62,63). Para la predicción de esta propiedad por la técnica de RMN-BC en los estudios encontrados, se lleva a cabo el ajuste de la escala de tiempos de relajación de la curva de distribución, con los valores de presión capilar (62,63,72,73). Este análisis se realiza sobre la suposición de que el tiempo de relajación es gobernado por el mecanismo de relajación superficial (...sección 1.1.4.2...), para lo cual es posible relacionar el tiempo de relajación de la señal a las dimensiones del poro de la siguiente manera.

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} \longrightarrow \frac{1}{T_2} = \rho \frac{\alpha}{r_p} \quad (\text{Ec. 37})$$

Donde α define la geometría del poro sobre los parámetros S y V , el cual puede tomar valores entre 1 y 3 (solo número entero), para las geometrías planas, cilíndricas o esféricas, respectivamente. El tiempo de relajación se relaciona (de la ecuación 37) con la ecuación 22 usando la relación de radios $\left(\frac{r_g}{r_p}\right)$ con el fin de obtener la ecuación 38 (73).

$$\rho_{1,2,efec} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\alpha T_{1,2} P_c} \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde $\rho_{1,2,efec}$ se definió como $\rho \frac{r_g}{r_p}$. De esta ecuación se determina la relación entre las presiones capilares de los radios de garganta con el tiempo de relajación, descrito por la ecuación 39.

$$\frac{1}{P_c} = C * T_{1,2} \quad (\text{Ec. 39})$$

Donde C toma la forma de $\frac{\alpha \rho_{1,2,efec}}{2\sigma \cos \theta}$. De esta forma el parámetro que se buscará para el ajuste de las curvas de distribución, es la constante de proporcionalidad C de la ecuación 35, minimizando la diferencia entre los valores $1/P_{c,i}$ y $T_{2,i}$ (73).

Los estudios muestran que el ajuste de las curvas de distribución $T_{1,2}$ como curvas de distribución de radios, puede realizar una buena estimación que de pasar de ser cualitativa a cuantitativa, presenta falencias. Esto se observa en los estudios desarrollados por Liang Xiao *et al.* (2016), Lai Jin *et al.* (2016), Daigle H. *et al.* (2015), Salazar R. (2004), Rincón M. (2004) y Ávila D. (2002), en donde se concluye que debido a la información (dirigida hacia los poros) que arroja la técnica de RMN-BC (principalmente T_2 para estos estudios), en contraste con la información de interconexión de los poros de las curvas de distribución de radios, no se podrá realizar un ajuste significativo con el cual se describa el set muestras de roca, en su totalidad (55,62,63,65,68,81).

3 METODOLOGÍAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La etapa de adquisición de muestras y análisis, se encuentra dividido en tres fases dado los tipos de análisis desarrollados. En la primera fase, se realizó la definición del set muestras de roca para la investigación y la determinación de los parámetros petrofísicos pertinentes, así como la preparación de las muestras para el análisis en la técnica RMN–BC. En la segunda fase, se adquirieron los datos relaxométricos de las muestras en su estado de saturación de salmuera correspondiente, con la técnica de RMN–BC, usando los parámetros de adquisición establecidos. Por último, en la tercera fase se desarrollaron los análisis estadístico correspondientes a la evaluación de modelos de correlación, así como el análisis correspondiente a la generación del modelo por el método de mínimos cuadrados parciales (PLS siglas en inglés).

3.1 ANÁLISIS PETROFÍSICOS

3.1.1 Adquisición de muestras.

Las muestras seleccionadas para este estudio consistieron en rocas cilíndricas de 4 cm de diámetro y 5 cm de longitud aproximadamente, denominadas plugs. Estas fueron extraídas de la muestra de yacimiento, obtenida en la etapa exploratoria, denominada núcleo (o para facilidad del estudio serán denominadas core); o directamente del afloramiento que presente la litología de interés. En total, se adquirieron 32 muestras de roca con diferentes valores de porosidad y permeabilidad.

Las muestras fueron seleccionadas con el fin de abarcar un amplio rango de porosidad y permeabilidad, con el objetivo de evaluar los modelos reportados en la

bibliografía y determinar su aplicabilidad. Los rangos buscados para la porosidad se encuentran entre 10 % y 30% (rango representativo observado de las rocas, por ejemplo en areniscas) y para la permeabilidad entre 1 mD y 1000 mD (82) (rango representativo observado de las rocas). Del mismo modo, la selección garantiza modelos de predicción que permitan una amplia aplicabilidad y se procuró establecer muestras que presentarán las mismas condiciones hidráulicas y de espacio poroso.

3.1.2 Análisis y tratamientos de muestras de roca.

Las muestras, previo al análisis y estimación de propiedades, fueron sometidas a una limpieza de fluidos, con lo cual se garantizó la efectividad de la técnica. Para la limpieza, se utilizó el método soxhlet empleando como solventes: el metanol y el tolueno (el metanol limpia de sales y el hexano limpia los residuos de aceite) en una proporción de 50 (v/v) a una temperatura de 110,6°C (83). Posteriormente, las muestras se sometieron a secado sobre papel absorbente en una mufla a 80°C durante 12 horas (aproximadamente). Por último, se dejaron reposar en un desecador con silica gel hasta alcanzar temperatura ambiente previo al almacenaje en taras (envase plástico).

Con las muestras limpias, se procede a la estimación de las propiedades petrofísicas de interés en este estudio. La porosidad absoluta y la permeabilidad, fueron determinadas en el equipo porosímetro y permeatro Keyphi (desarrollado por Vinci Technologie) del Laboratorio 108 de Petrofísica, ubicado en el Parque tecnológico de Guatiguará de la UIS.

La saturación de las rocas se realizó siguiendo el método de saturación planteado en la norma API RP 40 (83). El método plantea la saturación bajo una cámara de alto vacío, en la cual son introducidas las muestras limpias y secas, donde posteriormente se permitirá el llenado de los vacíos con salmuera. En el método se

realiza el seguimiento del peso de las muestras previo y posteriormente de la saturación.

También se desarrolló una metodología para este estudio, que consistió en un desecador sellado conectado a una bomba de vacío VARIAN DS (potencia ½ HP) con trampa de humedad, donde las muestras fueron sometidas a un vacío de (aproximadamente) 0.1 Bar, durante 12 horas. Posterior al tiempo de vacío se procedió a verter un volumen de salmuera (desaireada con agitación bajo vacío) suficiente para cubrir la muestras por completo. Se permitió el contacto de las muestras con la salmuera, un tiempo mínimo de 60 minutos manteniendo el vacío y se procedió a almacenar las muestras inmersas en la salmuera, en envases plásticos.

La salmuera empleada para la saturación fue preparada con una concentración de 7.000 ppm de NaCl, obteniendo una densidad de 1.0050 [g/mL]. La concentración de la salmuera se basó en la concentración promedio de sales, observada en los análisis de aguas de formación de diferentes muestras, originarias de la formación o formaciones de las muestras de roca analizadas. Los resultados mencionados, son reportados por los análisis realizados en los laboratorios del ICP.

Posteriormente, las rocas fueron desaturadas a su estado de mínima saturación por medio del desplazamiento con aire a presiones parciales progresivamente mayores, desde 1 hasta 100 psi. A medida aumentó la presión en la muestras, se registró el volumen de salmuera desplazada y la desaturación finalizó en el momento en el que no se registró volumen desplazado (en el momento que se alcanza el estado de saturación irreducible). El montaje usado para este estudio, está dado por la metodología de plato poroso descrito en Ardila & Arena (2010) (84), la cual se modificada para un proceso rápido de desaturación, tomando las presiones de 15, 30, 50 y 100 psi, realizando el aumento de la presión, lentamente.

Después del proceso de desaturación se pesaron las muestras registrando la masa. En cada paso del tratamiento de la roca, se realizaron los análisis respectivos por la técnica de RMN, siguiendo las metodologías descritas en la ...sección 4.2....

3.1.3 Adquisición de las curvas de presión capilar.

La adquisición de las curvas de presión capilar y las distribuciones de volumen de poro y/o radios de garganta de poro, se realizaron siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM D 4404-10 (2014) (85). Esta metodología se aplicó a la roca confinada, en la cual se generó un vacío previo (de al menos 1 mmHg) a la inyección y que se llenó con mercurio a presiones progresivamente mayores dentro del rango de 1,02 a 60,000 psi. El procedimiento de inyección fue desarrollado en el equipo porosímetro de intrusión y extrusión de mercurio AUTOPORE IV 9500, del laboratorio de análisis especiales del Instituto Colombiano del Petróleo.

Las curvas DRGP, generalmente son adquiridas sobre muestras seleccionadas y con las cuales se realiza un sondeo de las características estructurales del yacimiento sobre rangos específicos. A partir de los datos adquiridos se realizan normalizaciones que pueden ser proyectadas al yacimiento como es el caso de la función Leverett o correlaciones empíricas (59). Para este estudio se emplearon modelos empíricos diseñados por medio de la técnica de PLS, con las variables porosidad, permeabilidad y el índice de calidad de reservorio.

3.2 ANÁLISIS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAJO CAMPO

3.2.1 Preparación de la muestra.

Para los análisis desarrollados en el equipo de RMN-BC "minispec NF", se empleó el portamuestra descrito en la ...sección 1.1.6... dentro de la cual se dispusieron las

muestras. El porta – muestra preparado con la muestra, es sellado con las tapas de plástico y es puesta dentro del equipo donde se permite un tiempo de 5 minutos para la estabilización, de la temperatura y del campo al interior tanto de la muestra como del porta-muestra. El proceso de adquisición se describe en las secciones subsecuentes.

3.2.2 Adquisición y tratamiento de datos.

3.2.2.1 Adquisición de curva de decaimiento – secuencia “One – Pulse”,

La adquisición de datos por medio de la secuencia *One – Pulse* comprende una curva de decaimiento FID o curva FID (desde ahora referida a la curva adquirida con la secuencia *One-Pulse*). Su uso en el ámbito de los análisis RMN–BC es la predicción de la porosidad total por medio de las intensidades iniciales de la curva. La adquisición de dicha curva se realiza empleando la aplicación *fid_nf_mq.app* del software *minispec*, el cual consiste en una interfase visual donde se muestra la curva de datos adquirida y los detalles de adquisición empleando la secuencia de pulso *One – Pulse* (un pulso), técnicamente solo un pulso de 90°.

Para cada muestra de roca se realizó la adquisición de los datos de la curva FID en condiciones de referencia, en donde se usaron las condiciones de adquisición ajustadas para una muestra de 20 mL de salmuera descrita en el capítulo 4.1.2. Las condiciones de adquisición de referencia se encuentran listadas en la tabla 2.

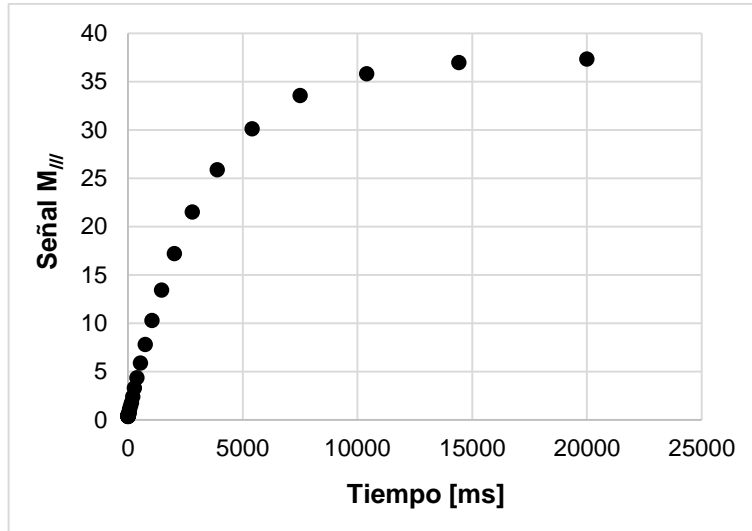
Tabla 2. Parámetros de adquisición de referencia 20 mL – secuencia *One-Pulse*.

Parámetro	Valor	Unidades
<i>N° de Scans (NS)</i>	64	---
<i>R. Delay (RD)</i>	20	s
<i>R. Gain (RG)</i>	53	dB
<i>T. Adq.</i>	5	ms

Las condiciones definidas en la tabla 2 generadas para la referencia, son las mismas condiciones usadas para la adquisición de los datos de las muestras roca. En este caso, se escogió un NS lo suficientemente grande para generar una disminución en el error (como se observó en la ...sección 1.1.6.1...), sin generar un aumento considerable en el tiempo del experimento (considerando el hecho de que el tiempo en el que se desarrolla el experimento, está determinado por el número veces que realiza la adquisición de datos). El RG fue ajustado empleando la rutina del equipo “*tune gain*” y el *T. Adq.* fué ajustado por experiencia con el cual se permitiera un decaimiento completo de la señal para las muestras de roca, en esta secuencia.

En el caso del RD, se realizó la medición del tiempo de relajación T_1 para la salmuera, empleando la secuencia SatRec la cual emplea el mismo principio de la InvRec, con la diferencia que el tiempo inicial comienza desde un tiempo cero mostrando el mismo comportamiento de una curva de magnetización. Las condiciones de adquisición para el tiempo T_1 empleadas consisten en: i) Tiempo inicial de 0.0576 ms, ii) tiempo final de adquisición 20 s y iii) con adquisición de 40 puntos para la curva. La curva obtenida se muestra en la figura 29 para la cual se obtuvo un tiempo de relajación $T_1 = 3262,60$ ms con el ajuste de la ecuación 7 obteniendo un $R^2 = 0.9990$. El resultado obtenido para T_1 permite determinar que el tiempo de magnetización (o el RD) será de un tiempo mínimo de 16.313,0 ms con base en el cual se asignó el RD.

Figura 29. Curva de magnetización – tiempo T_1 de la salmuera [Fuente: autor].



Posterior a la adquisición de las curvas, se realizó un arreglo de datos integrando a un número definido de rangos, reduciendo las curvas a 100 rangos. Esto se aplica con el fin de definir un rango de datos corto, que comprendiera la información de la intensidad de la señal y del tiempo. Debido al indefinido número de datos con los cuales puede contar las curvas FID, la integración se realizó empleando un algoritmo en el que se aplican los métodos de integración numérica: trapecios continuo, Simpson 1/3 continuo y Simpson 3/8 continuo; cada método aplicado en un rango respectivo, donde haya un número de datos correspondiente al método.

3.2.2.2 Adquisición de curva de decaimiento – secuencia “CPMG”,

Los datos adquiridos por medio de la secuencia CPMG o la curva CPMG (desde ahora, refiriendo a la curva adquirida por dicha secuencia) tienen aplicaciones indirectas para el análisis de los tiempos de relajación por medio de las curvas de distribución de tiempos T_2 .

La adquisición de dicha curva para este estudio, se realizó empleando la aplicación `t2_cpmg_table_mq.app` del software `minispec`, la cual consiste en una interfase

visual donde se muestra la curva de datos adquirida, una tabla de resultados y los detalles de adquisición empleando la secuencia de pulso CPMG. Para cada muestra de roca se realizó la adquisición de los datos de la curva en condiciones de: i) referencia, detallado de forma similar que en la ...sección 4.2.2.1... y ii) de máxima señal, la cual se define ajustando las condiciones para cada muestra. Para la adquisición en condiciones de referencia se emplearon los parámetros ajustados de la muestra de salmuera de 20 mL, descritos en la tabla 4.

Tabla 3. Parámetros de adquisición de referencia 20 mL – secuencia CPMG.

Parámetro	Valor	Unidades
<i>N° de Scans (NS)</i>	64	---
<i>R. Delay (RD)</i>	20	s
<i>R. Gain (RG)</i>	52	dB
<i>T. Adq.</i>	700	ms
<i>T. Eco (TE)</i>	0.1152	ms
<i>N. Ecos (NE)</i>	5000	---

Los parámetros NS y RD son ajustados de igual forma como en la sección anterior. La ganancia fue ajustada por medio de la rutina “*tune gain*” generando el valor mostrado, el cual es menor al ajustado para la secuencia *One-Pulse*. Este valor se debe al lapso entre la señal del tiempo cero y el primer punto para la secuencia, que a diferencia de la FID, se requiere de un pulso previo a la primera adquisición; lo cual lleva a una pérdida de intensidad de la señal.

El *T. Adq.* (TA) fué ajustado a un valor con el cual se permitiera un decaimiento completo de la señal para las muestras de roca. El *tiempo de Eco* (NE) se ajustó a su valor mínimo permitido por el equipo, con el cual (como se puede deducir de la ...sección 1.1.4.3...) se reduce el efecto relaxométrico de la difusión. El *N. de ecos* (NE), fue ajustado de manera que se permitiera adquirir datos en el tiempo de adquisición especificado. Las condiciones de adquisición de máxima señal se listan en la tabla 5,

Tabla 4. Parámetros de adquisición en condiciones de máxima señal – secuencia CPMG.

Parámetro	Valor	Unidades
<i>N° de Scans (NS)</i>	64	---
<i>R. Delay (RD)</i>	20	s
<i>R. Gain (RG)</i>	---	dB
<i>T. Adq. (TA)</i>	700	ms
<i>T. Eco (TE)</i>	0.1152	ms
<i>N. Ecos (NE)</i>	5000	---

Los parámetros para este caso son similares a los de referencia, exceptuando el RG, el cual es ajustado a cada muestra. Las curvas obtenidas por esta secuencia para todas las muestras serán integradas de igual forma a 100 rangos de tiempos, empleando el algoritmo mencionado.

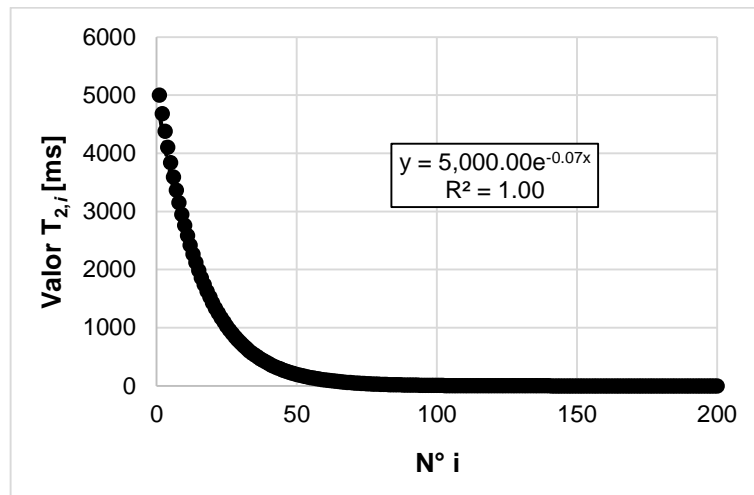
3.2.2.3 Adquisición de curva de distribución T_2 ,

Las curvas de distribución o curvas ILT son adquiridas mediante la transformada matemática ILT de las curvas CPMG (como ya se explicó en la ...sección 1.1.7...). Esta transformada fue desarrollada en la aplicación Contin_ILT.app, programada en el software del equipo. Para la adquisición dichas curvas, se desarrolló la transformada empleando un total de 200 términos exponenciales o bins, con un rango valores $T_{2,i} = [0,01 \text{ ms hasta } 5,000 \text{ ms}]$.

Los valores exponenciales son generados por el equipo de forma exponencial como se observa en la figura 30. Los términos exponenciales (como se explicó en la ...sección 1.1.7...) son el mismo número de puntos de la curva ILT y el mismo número de valores $T_{2,i}$ implementados para la transformada. El límite superior del rango fue definido a partir del valor del tiempo de relajación T_2 ajustado para la curva CPMG dado por $T_2 = 3403.50 \text{ [ms]}$ y el límite inferior se definió a partir del a revisión

bibliográfica, donde muestran que los valores de tiempos T_2 no son menores a un valor aproximado de 0.1 [ms], en cualquier tipo de sistema poral (8,11,15,51,68,79,86,87).

Figura 30. Variación de los valore $T_{2,i}$.



Los datos de las curvas ILT adquiridas con las condiciones de referencia, son integradas de igual manera a 100 rangos de tiempos logarítmicos (en este caso T_2) empleando el algoritmo diseñado. Para el caso de las curvas ILT con máxima intensidad de señal, las curvas fueron normalizadas, expresando los valores f'_s en forma de fracción como la ecuación 40.

$$f_{Norm} = \frac{f_i}{\sum_i^{200} f_i} \quad (\text{Ec. 40})$$

En general todas las curvas presentaron rangos de valor iguales a cero (0), los cuales no son analizados por métodos estadísticos y por tanto son eliminados de la matriz de datos. Posterior a la normalización, se realizó la respectiva integración de la curva a 100 rangos de tiempos de relajación logarítmicos.

3.3 ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES Y ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

3.3.1 Estimación de la porosidad.

3.3.1.1 Método de intensidad inicial M_0 – adquisición “One – Pulse”,

La estimación de la porosidad empleando los datos de la curva FID, se realiza usando las intensidades iniciales de las curvas. Este método, se basa en la condición de que el primer punto de la curva FID adquirida, corresponde a la señal generada por la totalidad de los protones que fueron excitados al plano x,y. Conforme en lo anterior, el primer dato de la curva FID será proporcional a la masa de fluido en la muestra.

Como se observó en la ...sección 3.2.2.1... la adquisición de las curvas para las muestras de roca se realizaron bajo las mismas condiciones de la referencia y con la cual se compararon las señales. Junto con las intensidades iniciales, se deben conocer los volúmenes de las muestras (de roca y de referencia), con el fin de dar una referencia del volumen que produce la señal para un mismo fluido; es decir, que en un fluido a densidad constante, cuanta más señal se tenga más fluido habrá. Por lo tanto, la estimación de la porosidad por este método se realiza empleando la ecuación 41.

$$\phi = \frac{M_{0,B}}{M_{0,ref}/V_{ref}} V_B \quad (\text{Ec. 41})$$

Donde $M_{0,B}$ y V_B es la intensidad inicial y el volumen de la muestra de roca y $M_{0,ref}$ y V_{ref} es la intensidad inicial y el volumen de la muestra referencia.

3.3.1.2 Método de intensidad inicial M_0 – adquisición “CPMG”,

La estimación de la porosidad empleando este método, se desarrolló de igual manera que el descrito para la secuencia *One – Pulse*. Esto se debe a que al igual que la curva FID, la curva CPMG comienza la adquisición empleando como primer pulso la *One – Pulse* (como se puede observar en la descripción de la secuencia, en la ...sección 2.1.5.2...). Por lo cual, los pasos desarrollados para este método serán análogos a los del método anterior.

3.3.1.3 Método de intensidad de señal de la curva de distribución T_2 ,

El método de las curvas ILT, se basa en el uso de las intensidades características ($f_{(T_{(1,2),j})}$) de los tiempos de relajación que componen la curva ILT. Estas intensidades como se observó en la sección 2.1.7, pueden ser sumadas para generar el valor de M_0 , el cual como ya se ha explicado, es proporcional a la masa del fluido en la muestra. Visto desde el enfoque estructural de la roca (gracias a la relación que existe entre esta curva y la distribución de poro), puede decirse que la suma de las $f_{(T_{(1,2),j})}$ me dará la suma de las fracciones de volumen que compone cada todos los tipos de poro.

De esta manera, el método requiere el valor de la suma de los valores $f_{(T_{(1,2),j})}$ de las curvas ILT adquiridas con las condiciones de referencia, las cuáles serán comparadas con la sumatoria de la curva ILT de la referencia. La relación generada con las integrales para las muestras con la referencia, tendrá en cuenta el volumen asociado a cada integral, de igual forma como se describió en las dos secciones previas. La relación para la predicción de la porosidad es similar a la ecuación 41 cambiando $M_{0,i}$ por $\sum_j^{200} f_{(T_{(1,2),j})}$, como se observa en la ecuación 42.

$$\phi = \frac{\frac{\sum_j^{200} f(T_{(1,2),j})_B}{\sum_j^{200} f(T_{(1,2),j})_{ref} / V_{ref}}}{V_B} \quad (\text{Ec. 42})$$

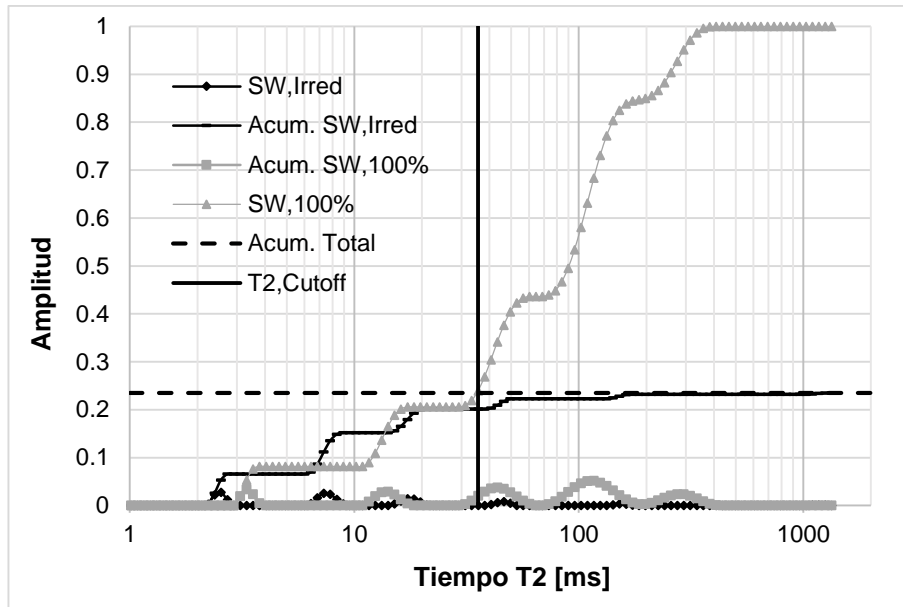
3.3.2 Estimación de la permeabilidad.

3.3.2.1 Modelo de estimación de Coates – Timur,

La estimación de la permeabilidad por medio de este método, se desarrolló siguiendo los lineamientos descritos en la literatura, empleando las curvas de distribución de tiempos de relajación. El análisis comienza con la saturación de las rocas al 100% de salmuera, para las cuales se realizó la adquisición de las curvas CPMG en condiciones de referencia y sus respectivas curvas ILT.

Después del proceso de desaturación, se realiza la adquisición de las curvas CPMG en las condiciones ajustadas a cada roca para máxima señal y sus respectivas curvas ILT. Las curvas ILT de las rocas saturadas al 100% e irreducible, son normalizadas por la ecuación 40 y se transforman a curvas de señal acumuladas desde valores pequeños de tiempo de relajación hasta los valores mayores (como se observa en la figura 31).

Figura 31. Curvas ILT y curvas acumulativas de las ILT.



Las curvas acumuladas permiten determinar el corte en el eje de tiempos de relajación o el $T_{2,CutOff}$ de la curva de distribución, con las cuales es posible realizar la integración de la curva ILT al 100% en las dos secciones. La integración de la curva ILT al 100% por debajo del $T_{2,CutOff}$, determina el parámetro FFI y la integración de la curva ILT al 100% por encima del $T_{2,CutOff}$, determina el parámetro BVI . La permeabilidad se determinó por el modelo de Coates (ecuación 32) empleando el valor de la porosidad determinado por RMN y el valor experimental; y el valor de la constante C es ajustado para un valor mínimo del error cuadrado medio.

3.3.2.2 Modelo de estimación SDR,

La estimación de la permeabilidad por medio del modelo SDR (ecuación 35) se realiza estimando los valores del $T_{2,LM}$ de las curvas ILT adquiridas en la condición de máxima señal. El valor de la porosidad empleado es el valor estimado por la técnica y los valores experimentales. Mientras, los valores de la constante C son ajustados para un valor mínimo del error cuadrado medio.

3.3.3 Estimación de la curva de distribución de radios de garganta de poro.

Método de ajuste de constante de proporcionalidad P_c y T_2 .

Las curvas de distribución de radio de garganta de poro o DRGP, como se mencionó, requieren del ajuste de la constante de proporcionalidad entre los tiempos T_2 y las presiones capilares. Para esto, se realizó el ajuste de las curvas ILT en un número de 11 puntos, igual al observado en las curvas DRGP (teniendo en cuenta que las curvas ILT fueron adquiridas con 200 datos). En primer lugar, la curva ILT fue reducida al rango de tiempos de relajación en donde se encierra únicamente la señal de la curva, es decir, se toma como límite inferior el T_2 mínimo donde se observe la primera señal y el T_2 máximo donde se observe la última.

La reducción genera (aún) un número de datos mayor a los requeridos, por lo cual se desarrolla una interpolación de los valores de señal de la curva ILT ($f's$). Los valores de tiempos T_2 donde se realiza la interpolación, son generados desde el T_2 mínimo hasta el T_2 máximo, generando variaciones de los T_2 en valores de magnitud Δ , iguales a los observados en el rango de presiones capilares empleadas para la generación de la curva DRGP (se debe tener en cuenta que los valores del delta de presión empleado a lo largo de la curva, no son homogéneos). Los delta se definieron por medio de la ecuación 43.

$$\Delta_i = \frac{P_{c,i+1} - P_{c,i}}{P_{c,m\acute{a}x} - P_{c,m\acute{i}n}} \quad (\text{Ec. 43})$$

Donde $P_{c,i+1}$ y $P_{c,i}$ son los valores de presión capilar del punto $i+1$ e i en la curva y $P_{c,m\acute{i}n}$ y $P_{c,m\acute{a}x}$ son los valores de presión capilar inicial y final de la curva de distribución de radios de garganta. Los valores de T_2 generados para la nueva curva, se determinan por medio de la ecuación 44.

(Ec. 44)

$$T_{2,i} = \Delta_i * (T_{2,m\acute{a}x} - T_{2,m\acute{i}n})$$

Los datos fueron interpolados empleando el método de interpolación de polinomios de Lagrange, introduciendo 2 valores de la curva ILT por encima y por debajo del valor del $T_{2,i}$, para definir el polinomio de interpolación.

Por último, se realizó el ajuste de las curvas ILT reducidas (adquiridas en el paso anterior) con las curvas DRGP de cada roca, empleando el estimador estadístico de ajuste R^2 para la búsqueda del valor de C que permitiera el mejor valor. Esto se realizó empleando el método numérico para la búsqueda de raíces “Secante modificado”, en la función descrita por la ecuación 45.

$$F = 1 - R^2_{Ci} \quad (\text{Ec. 45})$$

El R^2_{ci} es el valor de R^2 ajustado, para un Ci en la estimación del logaritmo de $1/p_c$, como se muestra a continuación.

$$\log(T_{2,i} * C_i)$$

Por último, los coeficientes relaxométricos de la roca se determinaron por medio de la ecuación 38, definiendo la tensión superficial del mercurio (σ) como 0.485 [N*m/m²] y el coseno del ángulo de contacto ($\cos\theta$) como 0.6428. El sistema poral definido para este estudio fue cilíndrico, con el cual el parámetro α de la geometría del poro toma el valor de 2. La definición de este valor, se realizó tomando en cuenta el estudio desarrollado por Chen J. (2005) (73).

3.3.4 Modelo de predicción por PLS.

3.3.4.1 Generación de los modelos,

La predicción de las propiedades por medio del análisis estadístico de PLS, se desarrolló en este estudio empleando los tres tipos de matrices de datos cimentados en los métodos de adquisición, descritos anteriormente. Estos tres tipos de datos son: los datos de las curvas FID, los datos de las curvas CPMG y los datos de las curvas ILT. En cada uno de los casos, las matrices de datos generadas por las curvas, fueron relacionadas como variables predictoras y reducidas a las variables latentes para la predicción de la propiedad de interés, por medio del análisis de PLS.

Los datos ingresados para el análisis en cada caso (del método de adquisición), consistieron en matrices de datos de 'n' filas de muestras analizadas y 100 columnas para las variables. Todas las variables fueron centradas a la media de la variable y escaladas a la desviación estándar, generando un set de datos con media cero y varianza 1, por columna. El centrado y la normalización son aplicadas con el objetivo de evitar complicaciones en el análisis, como consecuencia de la presencia de valores pequeños o cercanos a cero. La normalización se realiza por medio de la ecuación 46.

$$x_{ij (Cent - Escal)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (\text{Ec. 46})$$

Donde x_{ij} es el dato de la fila i y columna j, \bar{x}_j es el promedio de la columna j y s_j es la desviación estándar de la columna j. El tratamiento estadístico PLS y la validación cruzada para la definición de número de componentes, fue desarrollado en el software estadístico STATGRAPHICS.

La predicción de la **porosidad** por medio de esta técnica, fue evaluada empleando: i) las curvas FID, ii) las curvas CPMG y iii) las curvas ILT; adquiridas en la condición de adquisición de referencia. Para el análisis estadístico de estas curvas, fue introducida la fila de datos de la muestra de referencia. El análisis fue desarrollado en esta condición de adquisición, debido a la necesidad de relacionar la intensidad de la señal con la cantidad de fluido en la muestra, la cual como se observó, debe desarrollarse empleando una muestra de referencia.

La predicción de la **permeabilidad**, fue evaluada empleando: i) las curvas FID, ii) las curvas CPMG y iii) las curvas ILT; adquiridas en la condición de adquisición de máxima señal. Esto fue desarrollado en esta condición de adquisición, debido a que la necesidad en este análisis se centra en el comportamiento de la señal y no en su relación en la cantidad de fluido de la muestra.

La predicción de las **curvas DRGP**, fue desarrollada empleando: i) las curvas CPMG y ii) las curvas ILT; adquiridas en la condición de de máxima señal. Las curvas fueron reducidas a un número de 11 puntos de señal integrada, empleando el algoritmo descrito en la sección 1.2.2.1. Los rangos designados para la estimación de los 11 puntos de la curva, fueron definidos con un espaciado logarítmico igual, de tal manera que los puntos estuvieran homogéneamente distribuidos en los rangos de tamaños de poro dado por la siguiente tabla.

Tabla 5. Rangos de radios de garganta de poro.

Rangos de Radio	Tipo de Porosidad
0.001 - 0.1 μm	Nano porosidad
0.100 - 0.9 μm	Micro porosidad
0.900 - 2.0 μm	Meso porosidad
2.000 - 10 μm	Macro porosidad
10.00 - 100 μm	Mega porosidad

La estimación desarrollada por este análisis, fue aplicada sobre cada rango de porosidad descrito, de manera que los modelos obtenidos para cada tipo de curva

(CPMG e ILT), se generaron un total de 11 modelos de predicción, por cada tipo de curva adquirida.

3.3.4.2 Evaluación estadística de los modelos,

Los modelos obtenidos fueron evaluados en cuanto a la efectividad del ajuste y su capacidad predictiva, empleando dos enfoques: métodos estadísticos y métodos gráficos.

- I. Método estadístico. En el cual se evaluó:
 - a. El coeficiente de determinación R^2 , el cual muestra que tan exacto fueron los datos predichos con respecto a los experimentales. Este parámetro varía entre cero (0) y uno (1) y se calcula utilizando la ecuación 47.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \bar{\mu})^2} \quad (\text{Ec. 47})$$

Donde $y_{i,exp}$, $y_{i,pred}$ y $\bar{\mu}$ son los valores de la propiedad experimental y predichos, y la media de los datos experimentales, respectivamente.

- b. Evaluación del nivel de significancia de ajuste del modelo <0.05 , La cual realiza la evaluación de la hipótesis nula de que la variación de los valores predichos tienen incidencia en las variables empleadas, de manera que los valores de X tienen variación en el modelo. Para la valoración se emplea la prueba de Fisher de la siguiente manera.

$$F = \frac{SC_{Mod}^2}{SC_{Res}^2} \quad (\text{Ec. 48})$$

Donde SC_{Mod}^2 es la suma cuadrada de la variación del modelo y SC_{Res}^2 es la suma cuadrada de la variación del error de estimación. El término SC_{Res}^2 se describe por el numerador de la ecuación 47 y el término SC_{Mod}^2 está dado por la ecuación 49.

$$SC_{Mod}^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i,pred} - \bar{y})^2 \quad (\text{Ec. 49})$$

La hipótesis nula de que de que todos los valores predichos son iguales al promedio experimental se rechaza para valores de F menores a F_{v_1, v_2} , para los cuales el valor p es menor del 5%. v_1 y v_2 son los valores de grados de libertad para SC_{Mod}^2 y SC_{Res}^2 respectivamente, los cuales están dados por $v_1 = n$ y $v_2 = n - nc - 1$, donde n es el tamaño muestral (o número de muestras) y nc es el número de términos del modelo (en este caso el n° de componentes principales).

- c. Promedio del error porcentual relativo absoluto (PEPRA), el cual mide la desviación relativa de los datos y está definida por la ecuación 50.

$$E_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |E_i| \quad (\text{Ec. 50})$$

Donde E_i es la desviación relativa de un valor estimado de un valor experimental, expresado por:

$$E_i = \left[\frac{y_{i,exp} - y_{i,pred}}{y_{i,exp}} \right] * 100 \quad (\text{Ec. 51})$$

$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n$

- d. Desviación estándar (DE), la cual es una medida de dispersión de los datos y el valor más bajo que muestra un menor grado de dispersión. Esta dispersión se puede calcular por la ecuación 52.

$$DE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{i,exp} - y_{i,pred}}{y_{i,exp}} \right)^2} \quad (\text{Ec. 52})$$

- e. Evaluación predictiva – leave one out (LOO), la cual evalúa la capacidad predictiva del modelo en el valor de la propiedad de cada muestra, que sea dejada por fuera del modelo, realizando el ajuste con las muestras n-1. Este método de valoración, realiza el ajuste del modelo n veces (dejando por fuera una muestra a la vez), de manera que las n predicciones permite estimar un R² de ajuste denominado q². Dicho parámetro estima la calidad del ajuste de las predicciones realizadas.
- II. Método gráfico. En el cual, se efectuarán dos métodos gráficos (error de distribución y crossplot) con el fin de ilustrar la precisión del modelo.
- a. Error de distribución, es un método que muestra la distribución del error relativo alrededor de la línea de error cero para indicar si la correlación tiene una tendencia al error o no.
- b. Crossplot, es una técnica que grafica todos los valores predichos por el modelo plateado contra los valore experimentales. La gráfica resultante aproxima a una línea con pendiente de 45, en la cual se observa la desviación del modelo de los valores verdaderos.

4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS PETROFÍSICOS.

4.1.1 Porosidad y permeabilidad.

Las muestras seleccionadas para este estudio estuvieron divididas en tres tipos según el origen: bereas, sintéticas, afloramiento y yacimiento. Las muestras de berea son rocas sedimentaria tipo arenisca, las cuales son internacionalmente reconocidas por su alta porosidad y permeabilidad, para análisis y pruebas de desplazamiento concernientes al recobro. Las muestras sintéticas, fueron muestras preparadas con una mezcla de arenas de cuarzo, arcilla caolín y una mezcla de resina – endurecedor epóxico, las cuales, según la relación de cada una en la roca, permite definir las características petrofísicas (88); las muestras de afloramiento consistieron en rocas areniscas, extraídas en dos tipos de formación: las marías y mugrosa. Estas muestras fueron adquiridas del depósito de muestras del laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

Las muestras de yacimiento fueron plugs de roca del yacimiento, extraídas del pozo Dina, las cuales fueron extraídas por el Instituto Colombiano del Petroleo – Ecopetrol. A cada grupo de muestras se les desarrollaron los análisis de porosidad y permeabilidad, y solo para las muestras de yacimientos, se les realizó el análisis para la adquisición de las curvas DRGP. Los resultados obtenidos en cada set de muestras pueden ser observados en las siguientes tablas.

Tabla 6. Muestras de berea.

N°	Muestras	Porosidad [%]	Permeabilidad [mD]
1	B23-462	16.510	90.300
2	B23-464	16.680	87.000
3	B23-472	18.260	172.000
4	B-TC-GRM-8	24.750	487.000
5	B-TC-GRM-9	24.500	507.930

Tabla 7. Muestras sintéticas

N°	Muestras	Porosidad [%]	Permeabilidad [mD]
6	DGSA1	16.400	301.980
7	DSGA2	28.900	303.530

Tabla 8. Muestras de afloramiento.

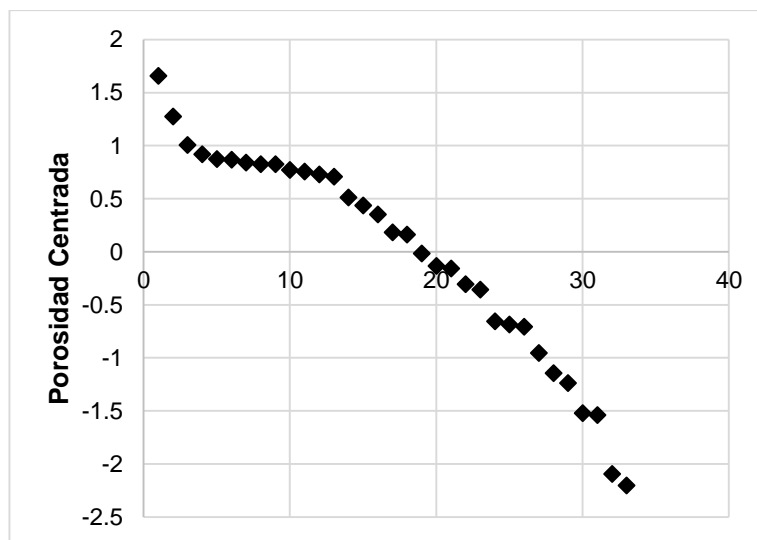
N°	Muestras	Porosidad [%]	Permeabilidad [mD]
8	FM-16	22.850	168.793
9	FM-17	22.440	224.083
10	FM-19	26.870	517.690
11	FM-8	24.000	192.700
12	FM-9	25.460	429.590
14	LM-1-1	9.070	1.330
15	LM-2-2-1	18.530	4.200
16	LM-3-2-2	23.880	223.450
17	LM-4-1-1	24.140	218.900
18	LM-4-2-1	20.057	41.228
19	LM-4-2-10	22.000	665.205
20	LM-4-2-11	25.000	294.400
21	LM-4-2-12	24.500	442.758
22	LM-4-2-7	19.430	40.800
23	LM-4-2-8	24.210	110.690
24	LM-4-2-9	21.000	56.400
25	LM-4-3-1	24.720	130.960
26	LM-4-3-2	24.580	87.950

Tabla 9. Muestras de yacimiento.

N°	Muestras	Porosidad [%]	Permeabilidad [mD]
13	ft3075,25	12.000	118.000
27	M121	12.100	24.000
28	M15	21.100	752.000
29	M170	14.100	9.400
30	M40	19.300	142.000
31	M73	15.100	376.000
32	M92	8.500	3.600
33	M97	13.600	16.000

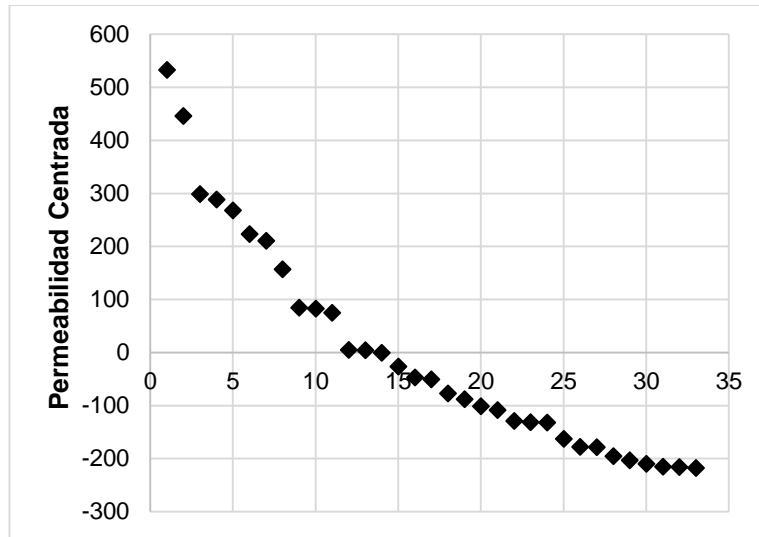
Las muestras seleccionadas tuvieron un rango de porosidad entre 8.5 y 28.9 %, las cuales centradas al promedio (de 20.13%), presentan una dispersión de 5.3%. La dispersión en esta propiedad es relativamente baja, debido a que la mayoría de las muestras se encuentran en el rango de porosidad entre 20 y 25%. Un análisis de la gráfica de porosidad centrado en el promedio (figura 32), muestra que si bien, las muestras presentan porosidades distribuidas a lo largo del rango, se obtuvieron varias muestras alrededor de 25%.

Figura 32. Valores centrados de porosidad.



En cuanto a la permeabilidad, las muestras estuvieron dispersas por un valor de 202.45 mD, alrededor del promedio (de 219.45 mD) en un rango de 1.33 a 752 mD. Las muestras escogidas, presentaron valores de permeabilidad en una distribución aproximadamente homogénea (figura 33).

Figura 33. Valores centrados de permeabilidad.



4.1.2 Saturación y desaturación de las muestras

Obtenidas las muestras de roca limpias y libres de humedad, se realizó la saturación al 100% (es decir el 100% del espacio poroso) con la salmuera obtenida. Los resultados de la saturación se muestran en la columna 2 de la tabla 10, en unidades de masa. Posterior a la saturación, se desarrollaron las mediciones de RMN respectivas.

La desaturación de las muestras se realizó después de la adquisición de las curvas CPMG. Los resultados de la desaturación se muestran en la columna 3 de la tabla 10. De igual forma, las muestras desaturadas son analizadas por la técnica de RMN empleando las condiciones de la medición anterior.

Tabla 10. Masa de roca y de salmuera en los estados de saturación 100% e irreducible.

Muestra	Roca seca [g]	Roca Sat 100% [g]	Roca Sat Irred [g]	Salmuera 100% [g]	Salmuera Irred [g]
B-23-462	148.544	159.999	150.809	11.455	2.265
B-23-464	147.049	158.101	149.496	11.053	2.447
B-23-472	142.824	154.976	144.968	12.152	2.145
FM-8	114.273	123.500	115.541	9.227	1.268
LM 2-2-1	117.537	127.111	120.555	9.574	3.018
LM 3-2-2	93.908	101.085	94.590	7.178	0.683
LM 4-1-1	89.671	96.959	90.629	7.288	0.958
LM 4-2-1	115.479	122.231	115.834	6.753	0.356
LM 4-2-10	99.253	108.135	100.251	8.882	0.998
LM 4-2-11	109.837	119.740	110.805	9.903	0.968
LM 4-2-9	110.170	118.026	111.280	7.856	1.110
LM 4-3-1	101.303	110.574	102.568	9.271	1.265

4.1.3 Curvas de distribución de radios de garganta de poro.

Para el análisis de las curvas DRGP, fue necesario desarrollar modelos de correlación para la determinación de los valores de saturación de mercurio, sobre las muestras analizadas por RMN-BC. Como se mencionó, las correlaciones (o las normalizaciones) deben ser desarrolladas sobre rangos específicos, en los cuales se puedan observar características estructurales similares, que pueden ser representadas por el muestreo realizado. Las muestras empleadas para el desarrollo de los modelos se encuentran tabuladas en la siguiente tabla.

Tabla 11. Muestras analizadas por las curvas DRGP.

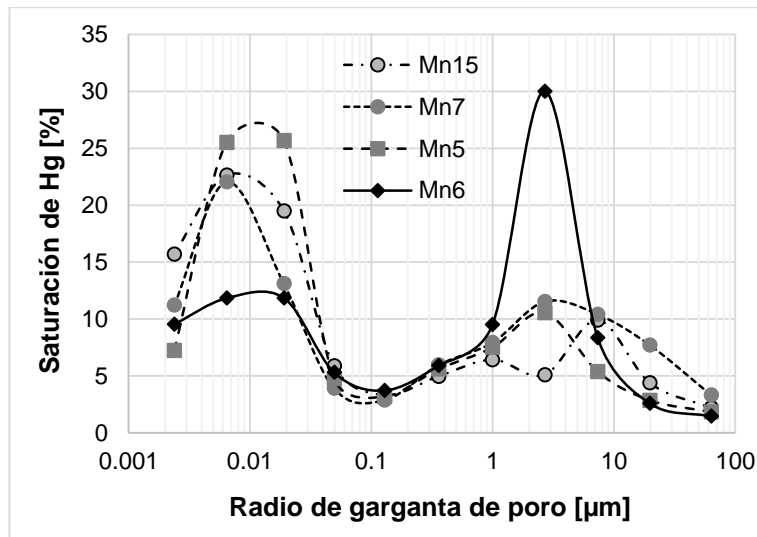
Muestra	Porosidad [%]	Permeabilidad [mD]	RQI
Mn1	9.20	1.30	0.3759
Mn2	9.60	3.40	0.5951
Mn3	12.80	7.90	0.7856
Mn4	15.30	17.00	1.0541
Mn5	12.20	18.00	1.2147

Tabla 11. (Continuación)

Mn6	14.80	25.00	1.2997
Mn7	10.40	21.00	1.4210
Mn8	14.30	32.00	1.4959
Mn9	16.90	52.00	1.7541
Mn10	15.80	74.00	2.1641
Mn11	19.20	130.00	2.6021
Mn12	14.70	100.00	2.6082
Mn13	16.90	268.00	3.9822
Mn14	18.70	313.00	4.0912
Mn15	15.10	376.00	4.9901
Mn16	21.20	626.00	5.4340

Algunos de los resultados de las curvas DRGP adquiridas y reducidas a los 11 datos, para las muestras de la tabla 10 y que representan las características estructurales de la totalidad de las muestras, son presentadas en la figura 34.

Figura 34. Curvas de distribución de radios de garganta de poro ajustada a 11 puntos.



Los resultados de las curvas DRGP de todas las muestras analizadas, pueden observarse en el anexo 1. En general, las rocas analizadas mostraron una distribución de características estructurales en la escala de nano y microporosidad; sin embargo, 3 (tres) de esas rocas presentaron características estructurales en la escala de meso y macro porosidad. En cuanto a los valores de porosidad, el rango analizado (9.20 a 21.20 %), estuvo dentro de los valores observados en el set de muestras de yacimiento analizadas por RMN–BC.

Estas muestras fueron extraídas del mismo rango de profundidades de las muestras descritas en la tabla 9. Además, se puede observar que las muestras se encuentran dentro de un rango de valores de RQI, en el cual se encuentran incluidas las muestras de la tabla 9. Esta observación es de gran importancia ya que permite afirmar que las muestras analizadas por la metodología de inyección de mercurio, pueden usarse para describir las muestras analizadas por la técnica RMN–BC. Por otro lado, se puede observar del estudio desarrollado por Liang Xiao *et al.* (2016), que el análisis de muestras que presentan valores similares del parámetro RQI, dan resultados satisfactorios.

Las muestras de yacimiento analizadas por la técnica RMN–BC, presentaron los valores de RQI mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 12. Valores de RQI para muestras de yacimiento analizadas por RMN–BC.

N°	Muestras	RQI
32	M92	0.651
29	M170	0.816
33	M97	1.085
27	M121	1.408
30	M40	2.712
31	M73	4.990
28	M15	5.970

De forma que se permita una estimación precisa de las curvas DRGP en las muestras analizadas por la técnica RMN-BC, se dividen las muestras en dos rangos dependiendo el valor del RQI: i) las muestras M92, M170, M97 y M121 en el set A con el rango de valores de RQI bajos y ii) las muestras M40, M73 y M15 en el set B con el rango de valores de RQI altos.

Las curvas DRGP adquiridas por la metodología de inyección de mercurio, fueron agrupadas de igual manera, en los rangos: i) A', de las muestras de Mn1 a Mn8 con el rango de valores de RQI de 0.3759 a 1.4959 y ii) B', de las muestras de Mn9 a Mn16 con el rango de valores de RQI de 1.71541 a 5.4340.

Los modelos desarrollados fueron un total de 11, por cada punto de radio de garganta de poro, los cuales estuvieron homogéneamente distribuidos en escala logarítmica. Los resultados de los modelos ajustados son descritos en la figura 35 y 36, respectivamente para los rangos A' y B'.

Figura 35. Coeficiente de correlación R^2 de los modelos sobre cada radio de garganta de poro, del grupo A'.

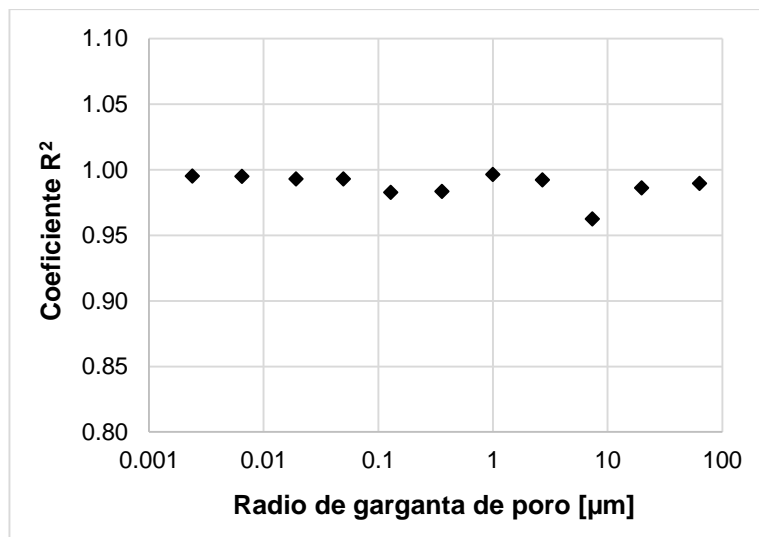
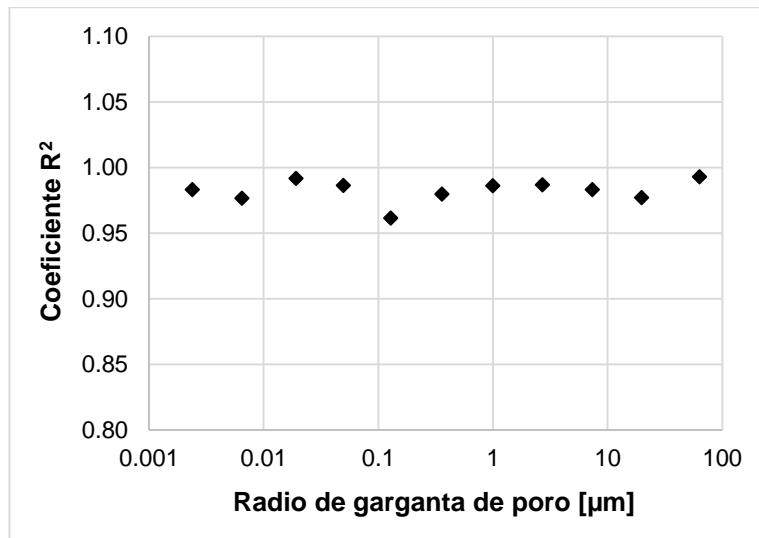


Figura 36. Coeficiente de correlación R² de los modelos sobre cada radio de garganta de poro, del grupo B'.



En las figuras se puede observar un alto ajuste de los modelos, sobre todos los puntos de radios de garganta poro. Por lo tanto, dichos modelos son empleados para la determinación de los valores de saturación en cada punto de radio de garganta, sobre las muestras analizadas por RMN-BC. Las curvas obtenidas para las muestras de yacimiento analizadas por la técnica RMN-BC, pueden ser observadas en las figuras 37 y 38.

Figura 37. Curvas DRGP reducidas determinadas por modelos para muestras de yacimiento, rango A.

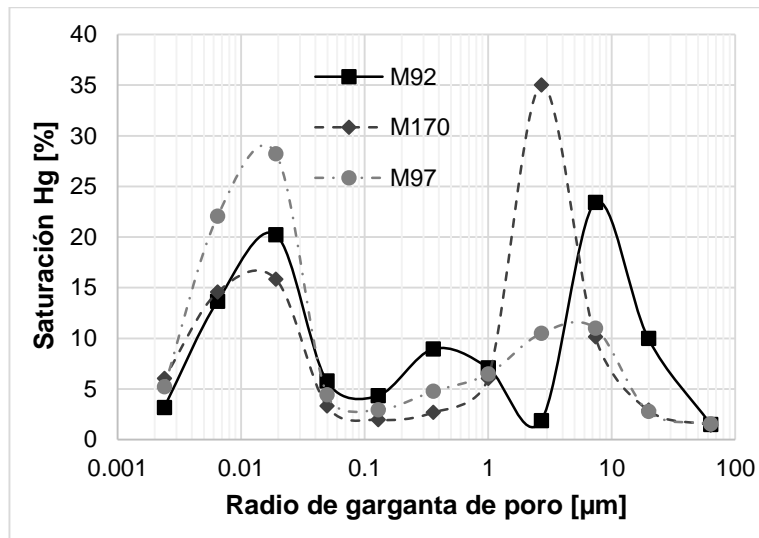
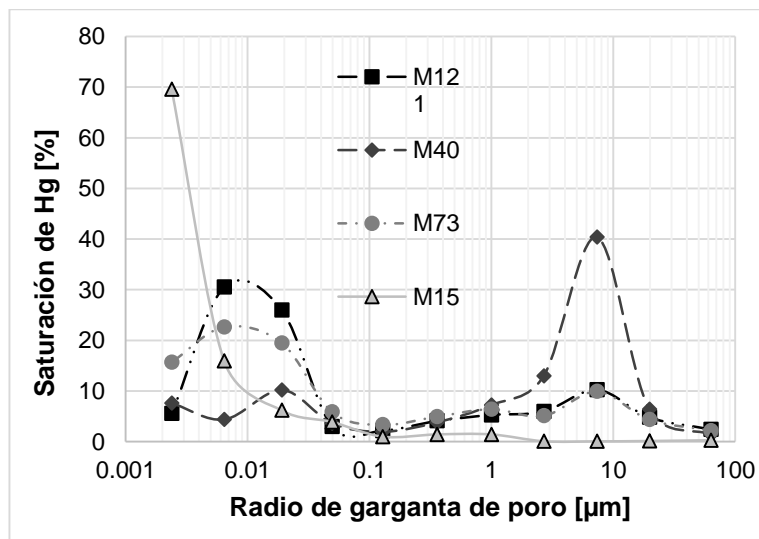


Figura 38. Curvas DRGP reducidas determinadas por modelos para muestras de yacimiento, rango B.



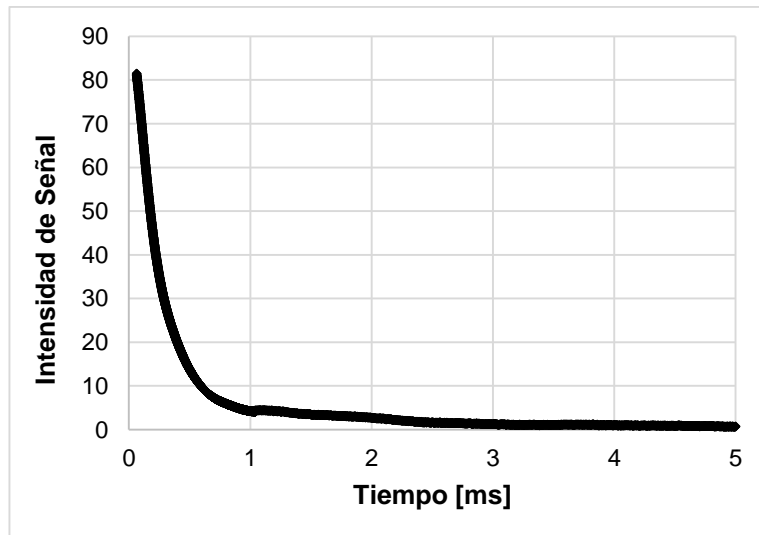
De esta forma, se puede observar que las muestras exhiben un comportamiento de características estructurales, similares a las observadas en las muestras analizadas por el método de inyección de mercurio.

4.2 ANÁLISIS DE RESONANCIA MAGNÉTICA.

4.2.1 Adquisición de las curvas de decaimiento FID.

Como se describió en la sección de metodologías, las curvas fueron obtenidas empleando las condiciones de adquisición de referencia. La adquisición, fue desarrollada sobre todo el set de muestras, exceptuando las muestras de yacimiento. La curva FID para la muestra de referencia se observa en la figura 39.

Figura 39. Curva de decaimiento FID de la referencia.

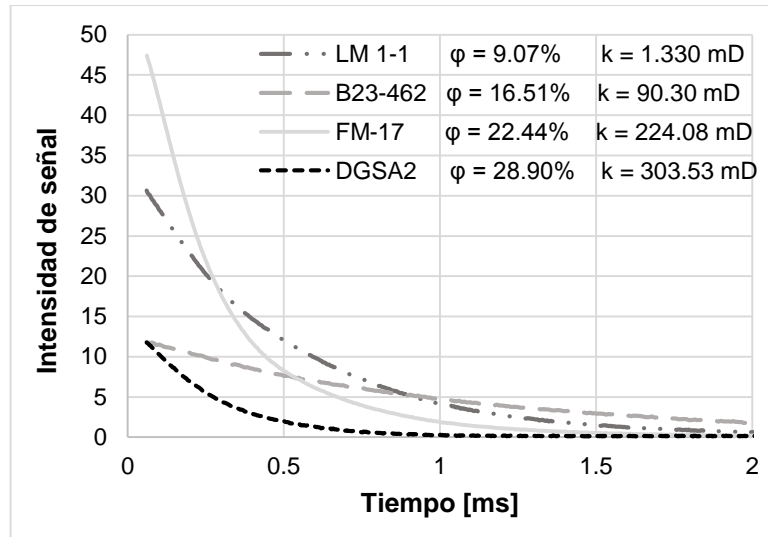


La curva cuenta con un total de 4605 puntos, de los cuales se puede obtener el punto de la intensidad inicial dado por 81.51 para los 20 mL de muestra. Además, se puede observar un tiempo de decaimiento mínimo de 5 ms, como se esperaba para el tiempo de adquisición ajustado.

Las curvas FID para las muestras de roca saturadas al 100%, fueron adquiridas empleando las condiciones de adquisición de la muestra de referencia. Los resultados mostrados en la figura 40, son las curvas FID de 4 (cuatro) muestras del

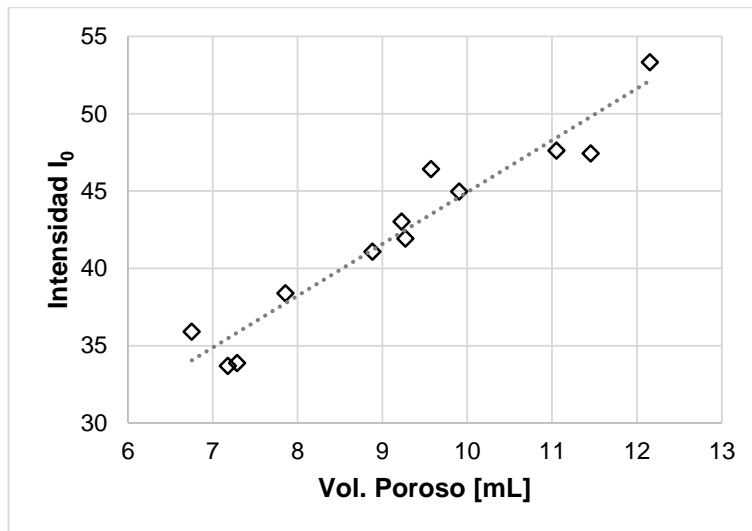
conjunto analizado, en donde se observa como los valores de porosidad cambian los valores de intensidad inicial de la curva. Se debe tener en cuenta que los volúmenes de roca suministrados para el análisis, definen una mayor cantidad de fluido analizado.

Figura 40. Curvas FID para muestras de roca saturadas al 100%.



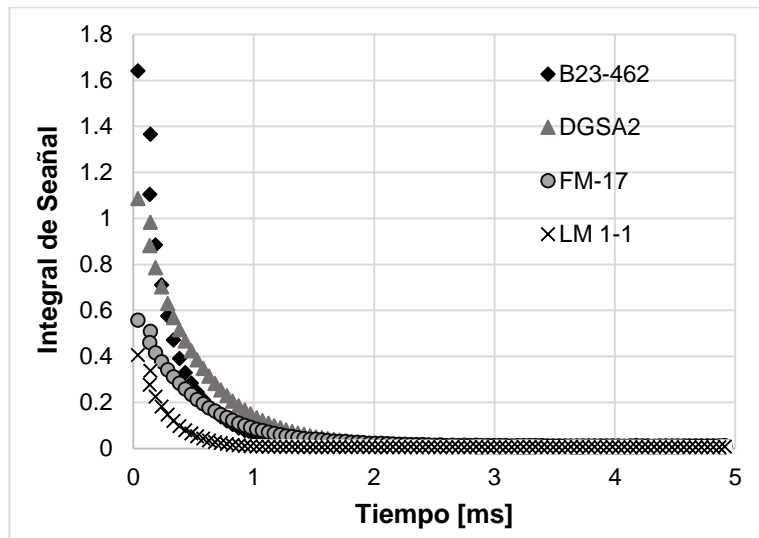
Las intensidades iniciales de cada muestra son extraídas de las curvas, las cuales son proporcionales a la cantidad de fluido saturado o el espacio poroso, como se observa en la figura 41. El análisis de esta proporcionalidad y la capacidad de los valores I_0 para la estimación de la porosidad sobre dichas rocas, se mostrarán en la sección 5.3.1.

Figura 41. Valores de volumen poroso de la roca y la intensidad inicial de la curva FID de la roca.



A partir de las curvas FID se adquirieron las curvas de integración, las cuales sintetizan la información de la densidad protónica en la señal. Las curvas en la figura 42, muestran el resultado de la integración de las curvas FID de las cuatro rocas analizadas en la figura 41. Donde la escala de tiempo son los valores medios del rango de integración.

Figura 42. Curvas de integración de las curvas FID de rocas 100% saturadas de salmuera.



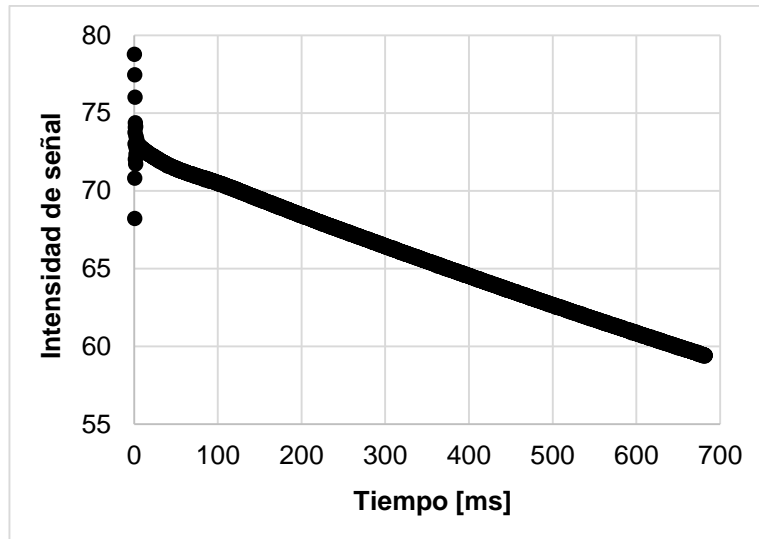
Las curvas FID del conjunto de muestras junto con la tabla de intensidades iniciales y las curvas de integración, pueden observarse en el anexo 2.

4.2.2 Adquisición de las curvas CPMG.

4.2.2.1 Adquisición en condiciones de referencia

Las curvas CPMG fueron adquiridas siguiendo la metodología descrita en la sección 4.2.2.2, empleando las condiciones de referencia. Este proceso comienza con la adquisición de la curva CPMG para la muestra de referencia, la cual se muestra en la figura 43.

Figura 43. Curva CPMG de la muestra de referencia.

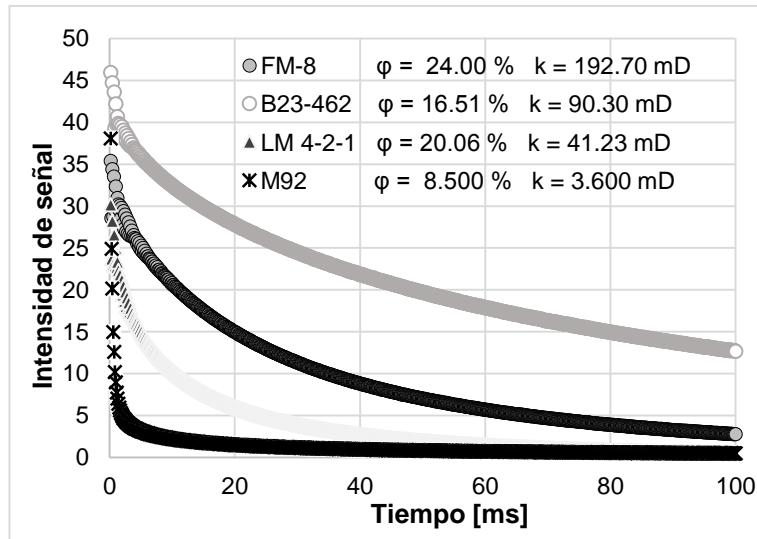


La curva de la referencia cuenta con un total de 5000 puntos, dado por el número de ecos programados para la secuencia, generando un tiempo de adquisición (en conjunto con el tiempo de eco = 0.1152 ms) de aproximadamente 1s y la intensidad inicial de la curva fue de 79.0643. De esta curva se determinó un tiempo de relajación $T_2 = 3402$ ms, de la cual se puede concluir el decaimiento lento sufrido por la curva.

Un detalle importante observado en la curva, es el decaimiento inicial, el cual muestra un comportamiento errático en los primeros 10 ms. Dicho comportamiento está relacionado a las inhomogeneidades del campo y es estabilizado por los ecos subsecuentes. A pesar del comportamiento en los puntos iniciales de la curva, el análisis del valor inicial para la estimación de la porosidad (descrito en la sección 4.3.1.2) no se verá afectado.

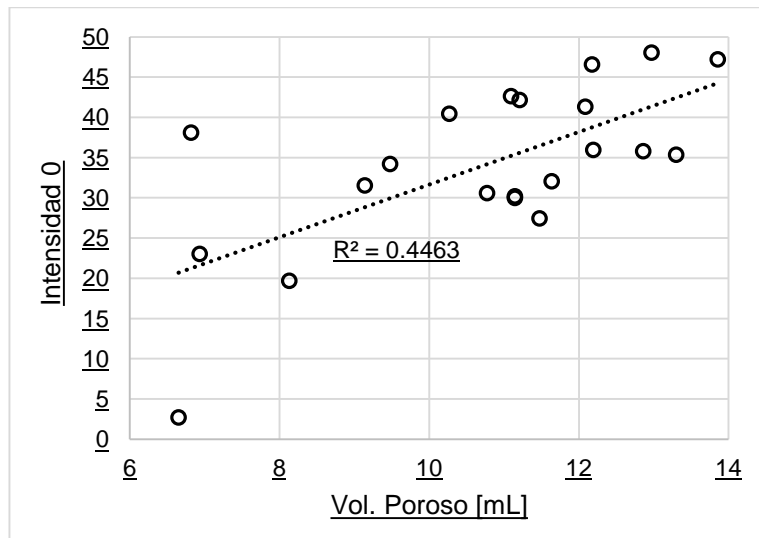
Los resultados obtenidos para 3 (tres) muestras de roca, pueden en la figura 44.

Figura 44. Curvas CPMG de muestras de roca 100% saturadas de salmuera.



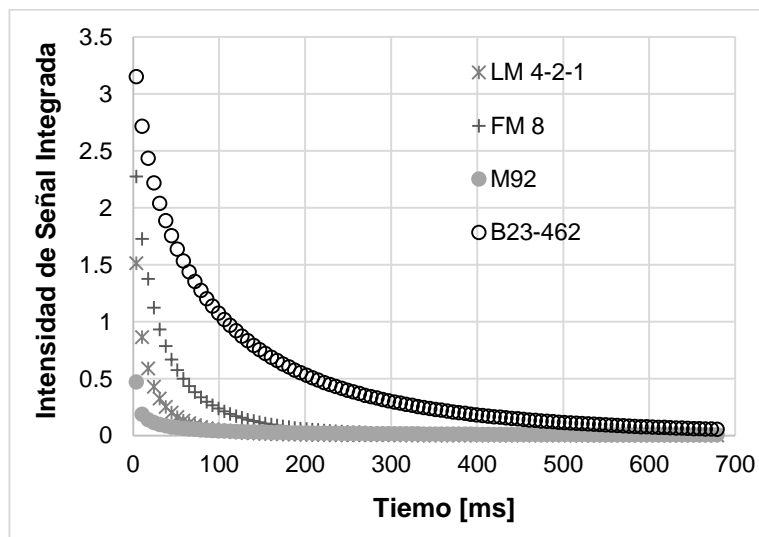
Las curvas adquiridas para las muestras, revelan una tendencia de la señal inicial de la curva con los valores de porosidad (al igual que las intensidades de las curvas FID), como se observa en la figura 45. Por otro lado, el comportamiento del decaimiento de las curvas muestra una leve dependencia en los valores de permeabilidad y el análisis de este comportamiento se realizará con la adquisición de las curvas en las condiciones de máxima señal.

Figura 45. Relación entre los volúmenes porosos de las rocas 100% saturadas y la intensidad inicial de la curva CPMG de la roca.



La integración de las curvas anteriormente adquiridas, obtuvo las curvas mostradas en la figura 46. Las curvas son graficadas usando una escala de tiempo dado por el tiempo medio del rango de integración.

Figura 46. Curvas de integración de rocas 100% saturadas de salmuera.

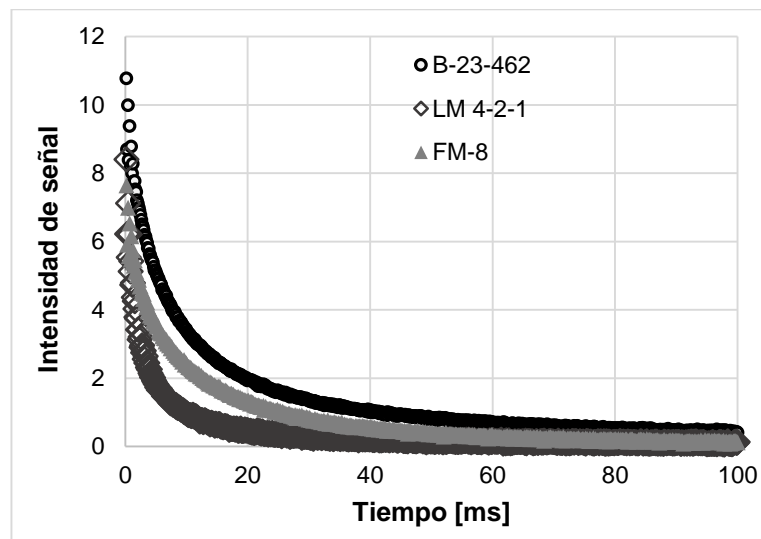


Las curvas CPMG del conjunto de muestras junto con la tabla de intensidades iniciales y las curvas de integración, pueden observarse en el anexo 3 sección 3.1.

4.2.2.2 Adquisición en muestras con saturación irreducible,

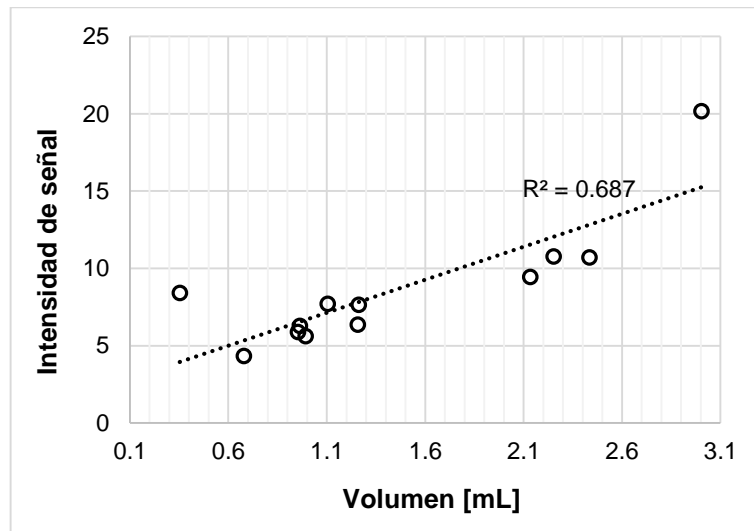
Las muestras desaturadas al estado irreducible por la metodología descrita en la sección 4.1.2, fueron analizadas para la adquisición de las curvas CPMG en las condiciones de referencia. Dichas curvas son comparadas con las curvas CPMG de las muestras 100% saturadas, con el objetivo de implementar el modelo de predicción de permeabilidad de “Coates – Timur”. Los resultados obtenidos son de la forma mostrada en las curvas de la figura 47.

Figura 47. Curvas CPMG de las muestras de roca saturadas en estado irreducible.



Los resultados obtenidos, muestran curvas con intensidades iniciales muy por debajo de las observadas en las curvas de la figura 44, las cuales concuerdan con los resultados de volumen de fluido determinados para las rocas, posterior del proceso de desaturación. En la figura 48 se muestra la gráfica de los valores de intensidad inicial vs los volúmenes de salmuera saturadas en la muestras.

Figura 48. Relación entre los volúmenes porosos de las rocas con saturación irreducible y la Intensidad inicial de señal de la curva CPMG.

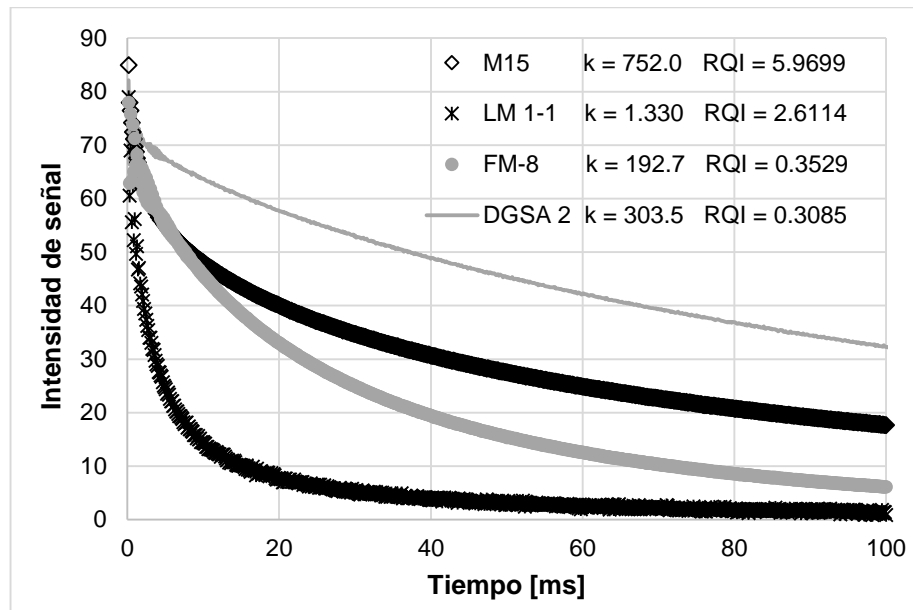


Las curvas CPMG del conjunto de muestras junto con la tabla de intensidades iniciales, pueden observarse en el anexo 3 sección 3.1. Este mismo análisis se verá para las curvas de distribución de la sección 5.3.2.

4.2.2.3 Adquisición en condiciones de máxima señal,

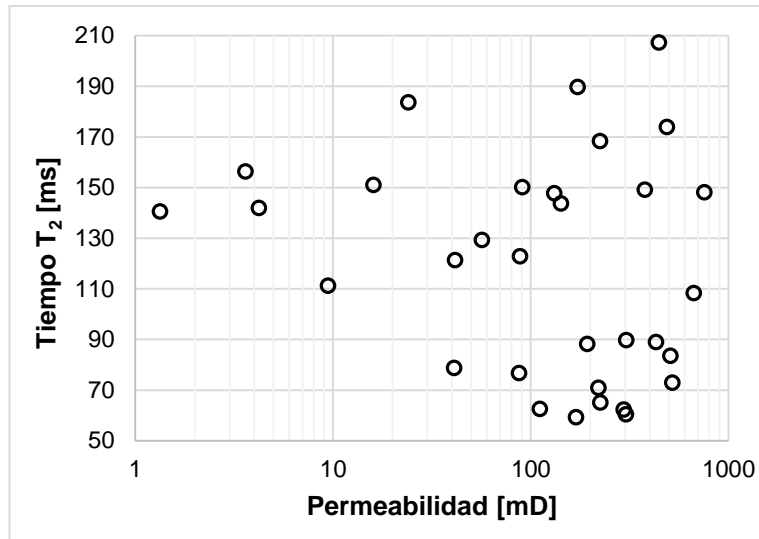
Las curvas CPMG con máxima señal, fueron adquiridas sobre todo el conjunto de las muestras analizadas, siguiendo la metodología descrita en la sección 4.2.2.2. Esta adquisición se realiza solo en las muestras de roca y como se mencionó, requiere del ajuste de la ganancia del receptor sobre cada muestra. Los resultados mostraron un ajuste de la intensidad inicial de la curva sobre un rango de señal de 75 a 85 %, como se muestra en las curvas CPMG de las muestras LM 1-1, M15, DGSA 2 y FM-8 (Figura 49).

Figura 49. Curvas CPMG en condiciones de máxima señal de rocas 100% saturadas de salmuera.



De manera preliminar, se analizó la relación de la permeabilidad con el decaimiento de las curvas CPMG de las rocas, empleando el tiempo de relajación T_2 ajustado en la expresión mono-exponencial de la curva de decaimiento. Esto se puede observar en la figura 50.

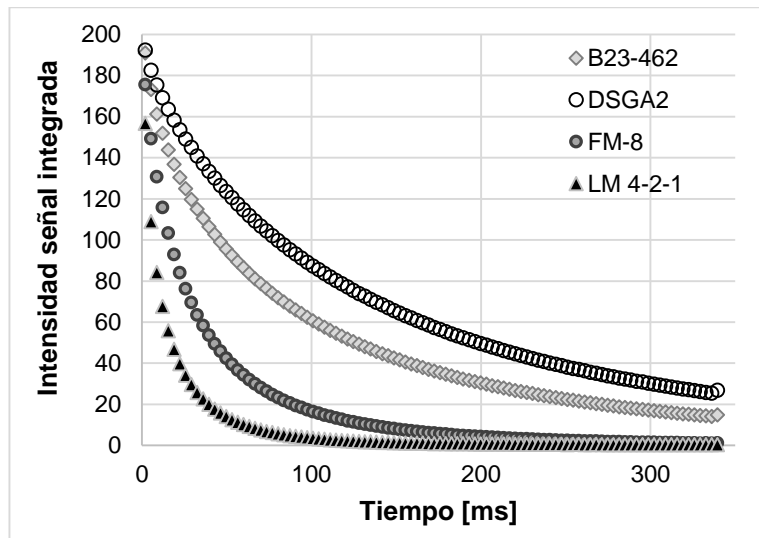
Figura 50. Relación de la permeabilidad y el tiempo T_2 ajustado de la curva.



Como se puede observar, no es posible realizar ningún tipo de ajuste a los puntos de la gráfica, por lo cual se llegó a la conclusión de que no existe relación entre la velocidad de decaimiento y la permeabilidad. Este mismo análisis será desarrollado en la sección 5.2.3, posterior a la adquisición de las curvas ILT.

Por último, se realizó la adquisición de las curvas de integración, para todas las muestras y se obtuvieron curvas de la figura 51. Las curvas CPMG del conjunto de muestras y las respectivas curvas de integración, pueden observarse en el anexo 3 sección 3.2.

Figura 51. Curvas CPMG integradas de muestras de roca 100% saturadas de salmuera.

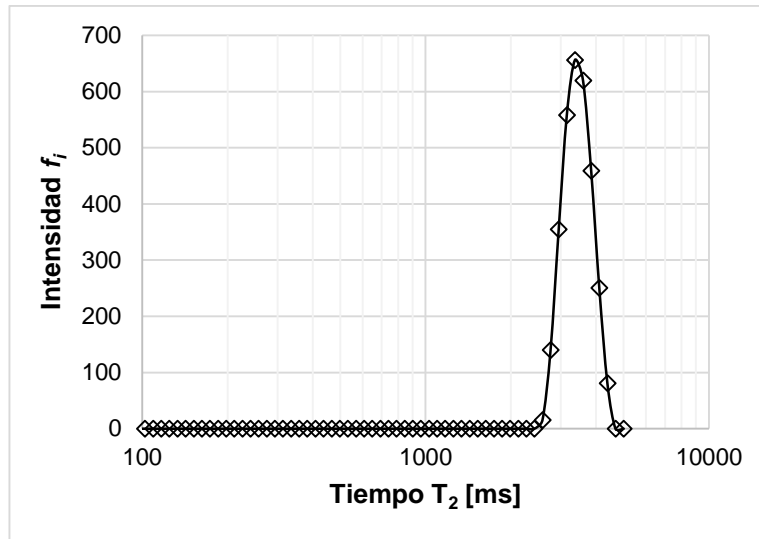


4.2.3 Adquisición de las curvas ILT.

4.2.3.1 Curvas ILT en condiciones de referencia,

Las curvas ILT (como se mencionó), se adquirieron por la transformada matemática ILT empleada en la aplicación Contin_ILT.app, del software del equipo de RMN-BC "Minispec". La transformada fue aplicada a las curvas CPMG obtenidas en las dos condiciones de referencia y de máxima señal. La curva de ILT de la referencia puede observarse en la figura 52.

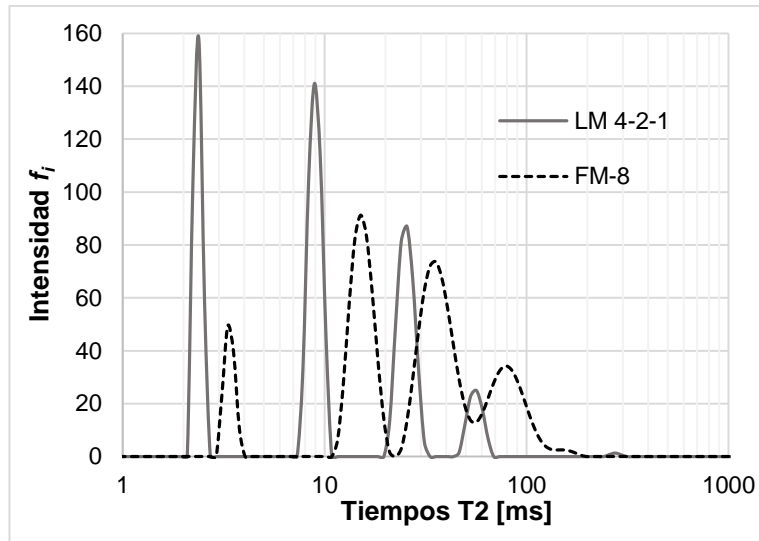
Figura 52. Curva ILT de la muestra de referencia (20 mL).



En esta curva se puede observar una señal unimodal dominante, entre los tiempos T_2 de 2500 y 4400 ms, la cual define la señal del agua de la salmuera. Dicha señal muestra un valor de T_2 medio logarítmico de 3427.90 ms, que concuerda con el valor del T_2 obtenido a partir de la curva CPMG de la figura 43. Además, se cuantificó un valor de M_0 igual a 3135.02 [---], definido por la suma de f_i 's.

Las curvas ILT de las muestras de rocas obtenidas, son de la forma descrita por las curvas en la figura 53.

Figura 53. Curvas ILT en condición de referencia de rocas 100% saturadas.



En las curvas ILT adquiridas para el set de muestras, se observaron curvas multimodales a lo largo de todo el rango de análisis (entre 0.222 y 5000 ms). Los resultados de los M_0 para todas las muestras, junto con los rangos de T_2 de la curva y los tiempos T_2 medio logarítmicos, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 13. M_0 y rangos de la señal de la curva ILT de las roca 100% saturadas.

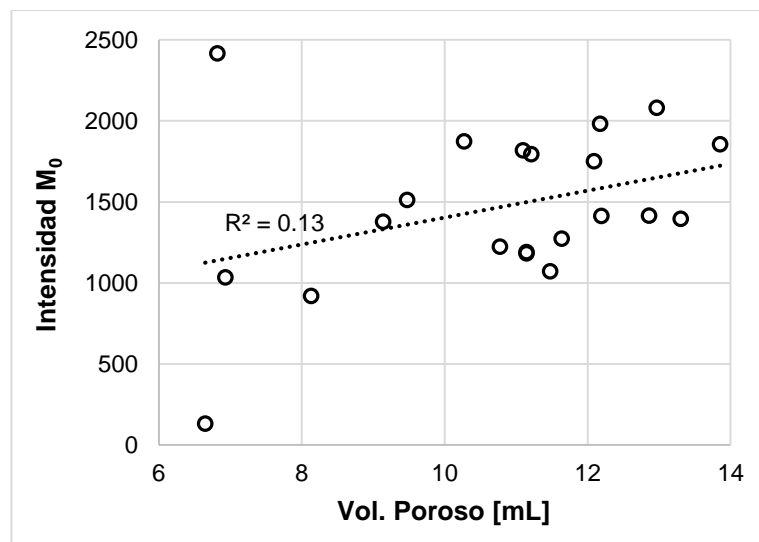
Muestra	$M_0 = \sum f_i$	$T_{2,Máx}$ [ms]	$T_{2,Min}$ [ms]	$T_{2,ML}$ [ms]
B23-462	1818.54	408.06	3.10	60.54
B23-464	1796.11	334.82	3.31	61.08
B23-472	1982.44	738.70	3.31	81.26
FM-8	1395.91	184.96	3.10	25.90
ft3075,25	132.19	1740.85	0.33	9.85
LM 2-2-1	1874.53	5000.00	1.60	2.32
LM 3-2-2	1071.69	567.44	3.78	119.71
LM 4-1-1	1191.50	274.73	3.31	48.68
LM 4-2-1	1183.66	293.45	2.23	9.63
LM 4-2-10	1414.74	408.06	3.54	74.05
LM 4-2-11	1857.35	1027.21	3.31	84.63
LM 4-2-7	1224.10	162.10	2.23	23.65
LM 4-2-9	1274.39	842.84	2.90	21.61
LM 4-3-1	1415.44	274.73	3.54	56.06

Tabla 13. (Continuación)

M121	1035.75	789.05	0.35	6.33
M15	1751.38	357.64	0.64	21.30
M170	1512.14	1629.76	0.56	4.23
M40	2082.44	1027.21	0.78	11.82
M73	919.53	1027.21	0.22	5.11
M92	2417.57	567.44	0.38	0.61
M97	1379.14	408.06	0.49	7.84

Los resultados de las M_0 , son relacionados a los valores de volumen de salmuera saturado en la roca, en la figura 54.

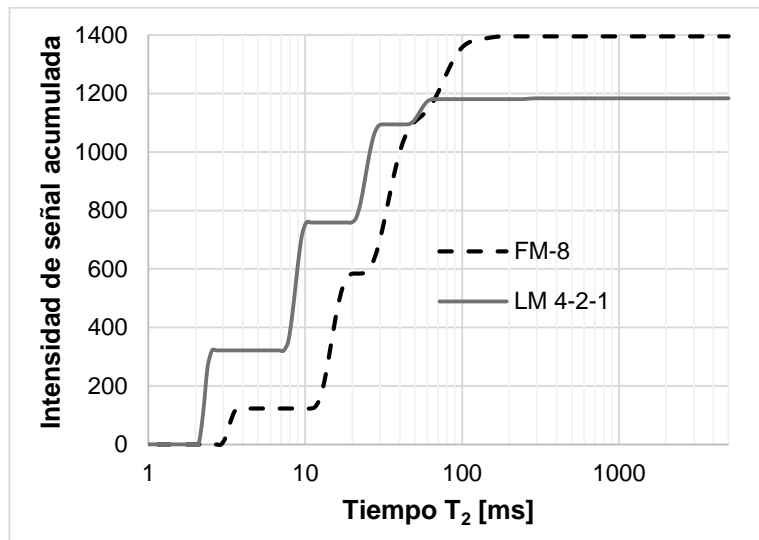
Figura 54. Relación de los M_0 con los volúmenes porosos de las rocas 100% saturadas.



Como se puede observar, se encuentra proporcionalidad entre el área de las curvas ILT y los valores de fluido saturado en la roca. Este análisis continuará en la sección 5.3, evaluando la capacidad para estimar la porosidad. Adicionalmente, se obtuvo las curvas acumuladas de las respectivas curvas ILT, las cuales serán empleadas para la estimación de la permeabilidad por medio del modelo de Coates – Timur (según lo descrito en la metodología de la sección 4.3.2.1).

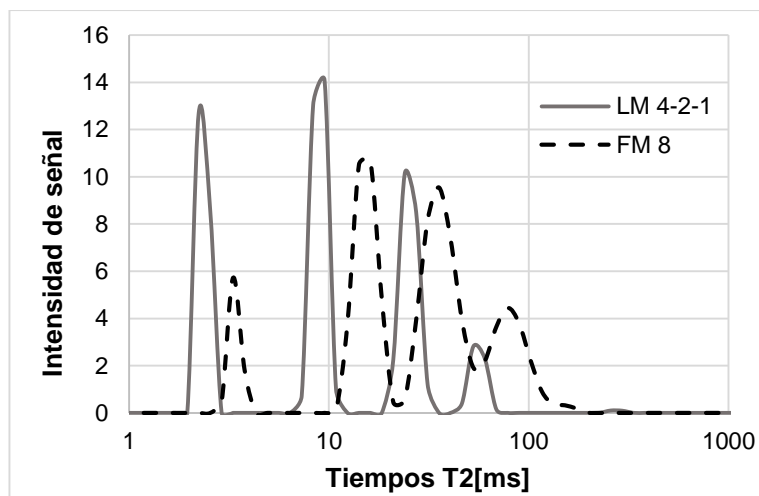
Las curvas acumuladas de las curvas ILT en la figura 53 se muestran a continuación.

Figura 55. Curvas ILT de señal acumulada de rocas 100% saturadas.



Por último, las curvas CPMG de las muestras de roca y la muestra de referencia, fueron integradas para generar las curvas descritas en la figura 56.

Figura 56. Curvas IIT integradas de rocas 100% saturadas.

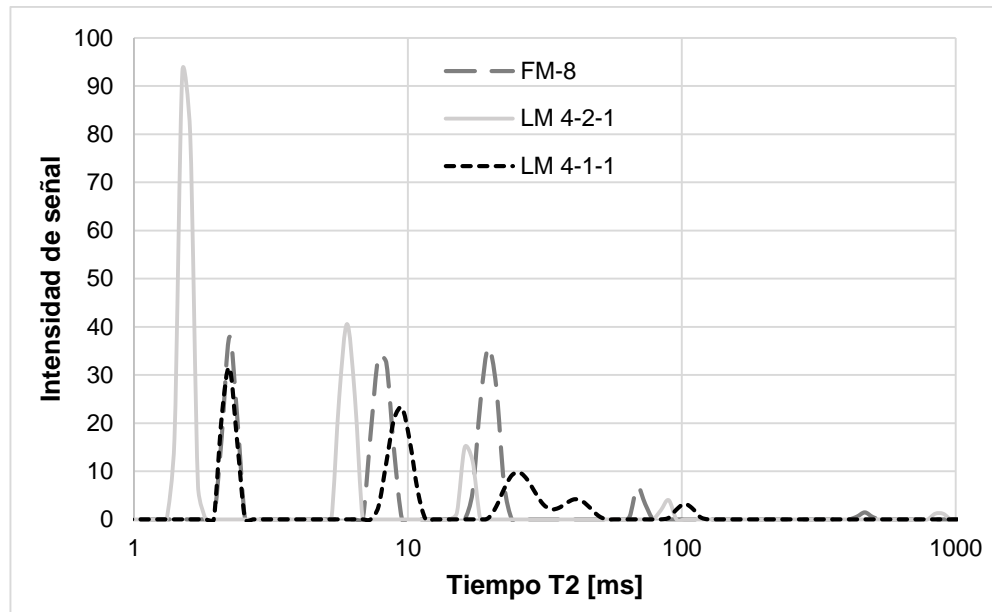


Las curvas ILT del conjunto de muestras, las respectivas curvas acumuladas y las curvas de integración, pueden observarse en el anexo 4 sección 4.1.

4.2.3.2 Curvas ILT en muestras con saturación irreducible,

De las curvas CPMG de las muestras con saturación irreducible, se adquirieron las curvas ILT, las cuales presentaron menor intensidad de las señales y menores rangos de señal, como se observa en las curvas de las muestras LM 4-2-1 y FM-8 (graficadas en estado 100% saturadas en la figura 53), de la figura 57.

Figura 57. Curvas ILT para rocas con saturación irreducible.



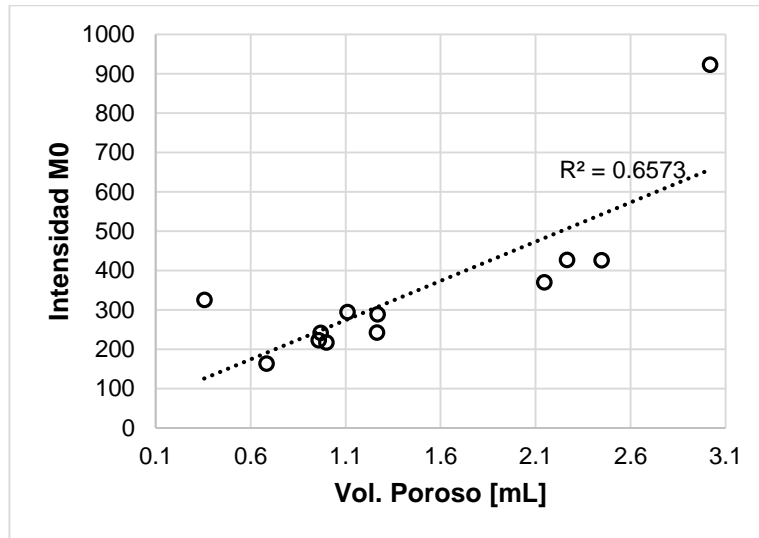
Los resultados de los M_0 para todas las muestras, junto con los rangos de T_2 de la curva y los tiempos T_2 medio logarítmicos, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 14. M_0 y rangos de la señal de la curva ILT de las rocas saturadas al estado irreducible.

Muestra	$M_0 = \sum f_i$	$T_{2,ML}$ [ms]	$T_{2,Min}$ [ms]	$T_{2,Máx}$ [ms]
B23-462	427.13	9.33	2.23	1337.24
B23-464	425.97	8.72	2.09	197.56
B23-472	369.87	9.25	2.54	225.42
FM-8	288.17	8.81	2.09	497.32
LM 2-2-1	922.78	2.75	2.09	5000.00
LM 2-2-1	922.78	2.75	2.09	5000.00
LM 3-2-2	162.90	13.16	1.95	142.08
LM 4-1-1	222.93	9.47	2.09	1740.85
LM 4-1-1	222.93	9.47	2.09	1740.85
LM 4-2-1	324.88	3.14	1.41	900.29
LM 4-2-1	324.88	3.14	1.41	900.29
LM 4-2-10	217.28	12.28	2.54	162.10
LM 4-2-11	241.16	12.25	2.38	133.01
LM 4-2-7	333.65	3.83	1.60	173.15
LM 4-2-9	294.37	6.59	1.95	225.42
LM 4-3-1	242.48	8.31	2.09	357.64

Los resultados de M_0 son graficadas vs los valores de volumen salmuera saturada en la roca, como se muestra en la figura 58.

Figura 58. Relación de los M_0 con los volúmenes porosos de las rocas con saturación irreducible.



En la gráfica se puede observar un comportamiento similar al observado en la figura 48, en las cuales se encuentra una proporcionalidad entre los valores de las intensidades iniciales de las curvas CPMG y los M_0 de la curvas ILT, con los volúmenes de salmuera en la roca. Por otro lado, se observa como el tiempo de relajación $T_{2,ML}$, toma valores por debajo de los $T_{2,ML}$ observados para las curvas ILT de las rocas 100% saturadas de salmuera. El análisis de estas curvas ILT, se realizan con el objetivo de implementar el modelo de Coates – Timur para la predicción de la permeabilidad, analizado más adelante.

Las curvas ILT del conjunto de muestras y las respectivas acumuladas, pueden observarse en el anexo 4 sección 4.1.

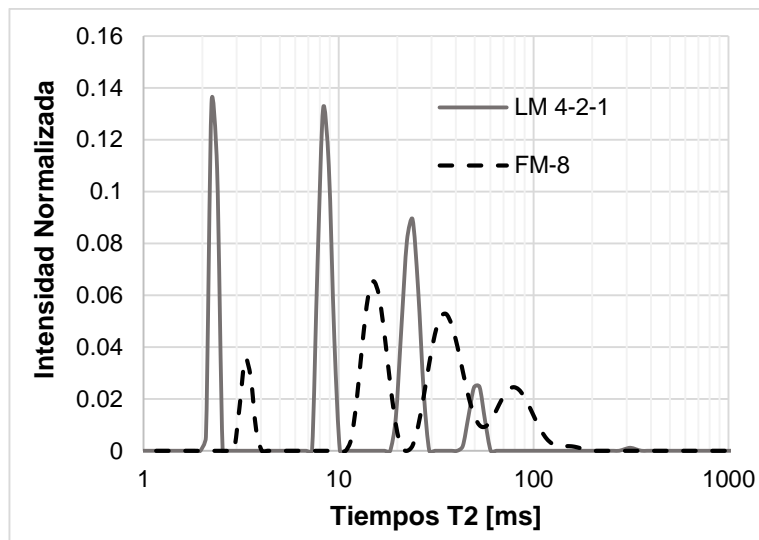
4.2.3.3 Curvas ILT en condiciones de máxima señal,

Estas curvas ILT de máxima señal, se obtuvieron de las curvas CPMG adquiridas en condiciones de máxima señal. Para el análisis de dichas curvas, se realiza la normalización de los valores f_i , gracias a la independencia de la señal en la cantidad

de la muestra analizada, es decir, este análisis se realiza solo sobre el comportamiento de la señal y para la cuantificación de los fluidos. La normalización fue desarrollada empleando la ecuación 40 y las curvas obtenidas mostrarán un valor $M_0 = 1$, en todas las curvas ILT de las muestras.

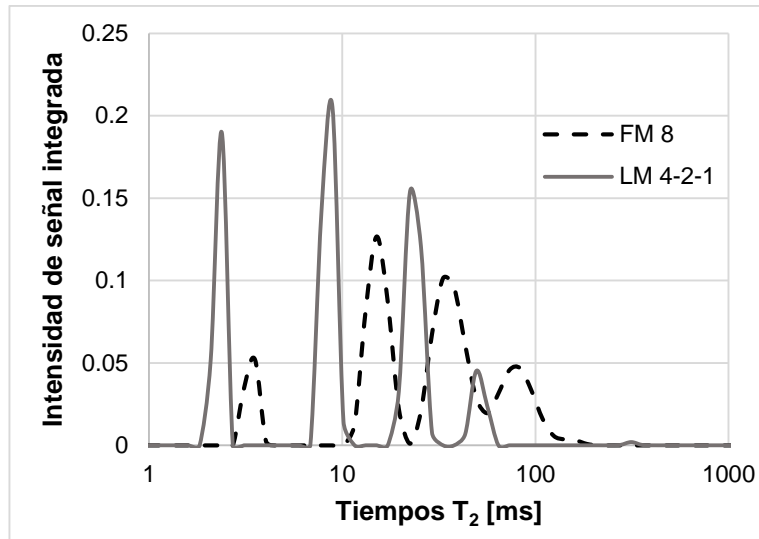
Las curvas obtenidas presentarán la misma forma que las curvas ILT de las muestras analizadas en condiciones de referencia, saturadas al 100%. Ejemplo de las curvas obtenidas, se puede observar en la figura 59.

Figura 59. Curvas ILT normalizadas de muestras 100% saturadas.



Al igual que las curvas ILT en condiciones de referencia, las curvas adquiridas para esta sección son integradas y los resultados para las muestras de la figura 59, se pueden observar en la figura 60.

Figura 60. Curvas ILT normalizadas integradas de rocas saturadas 100%.



Las curvas ILT del conjunto de muestras y las respectivas curvas de integración, pueden observarse en el anexo 4 sección 4.2.

4.3 ESTIMACIÓN DE PETROFACIES CON MODELOS CONVENSIONALES.

4.3.1 Porosidad.

4.3.1.1 Método de intensidad inicial M_0 – adquisición “One – Pulse”,

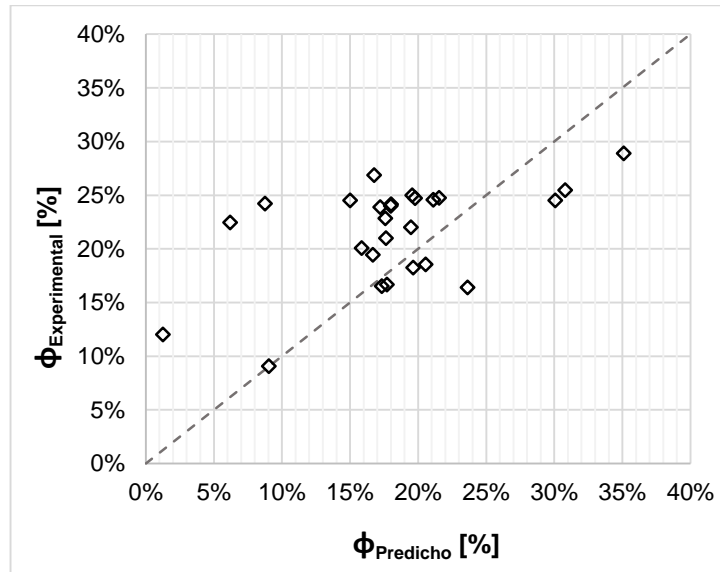
La estimación se desarrolló empleando los datos adquiridos de las rocas, descritos en las curvas FID de la sección 5.2.1, reflejados en la figura 41. Como se observó en dicha figura, existe proporcionalidad entre los valores de intensidad inicial y los valores de volumen de salmuera saturado en la roca, con los cuales es posible realizar la estimación de la porosidad. Con la ecuación 41 se realizó la estimación de la propiedad, teniendo en cuenta que el volumen de referencia empleado es de 20 mL y su intensidad inicial es de 81.51.

Tabla 15. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas FID.

Muestra	$I_{0,Roca}$	Vol_{Roca} [mL]	ϕ_{RMN} [%]
B-23-462	47.4241	67.1827	0.1651
B-23-464	47.6194	66.0356	0.1668
B-23-472	53.3409	66.6641	0.1826
B-TC-GRM-8	75.0461	85.5359	0.2475
B-TC-GRM-9	83.6580	123.1299	0.2450
DGSA1	33.5452	34.8410	0.1640
DGSA2	34.1541	23.8799	0.2890
FM-16	38.7554	54.0500	0.2285
FM-17	13.1135	51.9303	0.2244
FM-19	36.1674	52.9216	0.2687
FM-8	43.0129	58.6915	0.2400
FM-9	71.7223	57.1694	0.2546
ft3075,25	2.8892	57.1694	0.1200
LM 1-1	15.7923	42.9661	0.0907
LM 2-2-1	46.4149	55.4085	0.1853
LM 3-2-2	33.6779	48.0443	0.2388
LM 4-1-1	33.8813	46.1585	0.2414
LM 4-2-1	35.8916	55.5493	0.2006
LM 4-2-10	41.0841	51.7953	0.2200
LM 4-2-11	44.9581	56.4382	0.2500
LM 4-2-12	63.0674	51.4904	0.2450
LM 4-2-7	37.6495	55.4371	0.1943
LM 4-2-8	20.0238	56.1852	0.2421
LM 4-2-9	38.3902	53.4085	0.2100
LM 4-3-1	41.9224	52.0186	0.2472
LM 4-3-2	33.7490	39.2321	0.2458

Los resultados de predicción de la tabla 15 tuvo un ajuste del $R^2 = -1.420$, con una desviación de los datos sobre los valores experimentales del 34.60%. Los resultados de la predicción pueden ser visualizados en la figura 61.

Figura 61. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la porosidad – Método I₀ FID.



En los resultados obtenidos, es clara la relación existente entre la señal inicial de la curva FID y los valores de espacio poroso de las rocas. Sin embargo, la capacidad predictiva del modelo planteado sobre los valores de porosidad, es bajo con una alta dispersión. Por lo tanto, el método de predicción implementado en esta sección para esta propiedad no es confiable.

4.3.1.2 Método de intensidad inicial M_0 – adquisición “CPMG”,

La estimación de la porosidad empleando el método de intensidad inicial de la curva CPMG, se desarrolló empleando los datos adquiridos por la secuencia CPMG, con las condiciones de adquisición de referencia, descritos en la sección 5.2.2.1 y reflejados en la figura 45. Al igual que el método de predicción que emplea las curvas FID, los datos de intensidad observados en la figura 45, muestran proporcionalidad con los valores de volumen de salmuera saturado en la roca. Por lo tanto, se realiza la predicción de la porosidad según la metodología de la sección

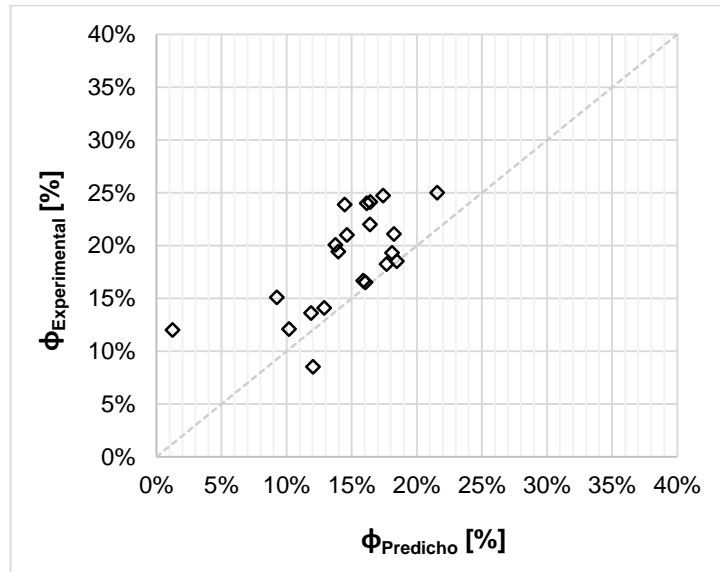
4.3.1.2 empleando la ecuación 41 (teniendo en cuenta que el volumen y la intensidad inicial de la muestra de referencia es de 20 mL y 79.06, respectivamente).

Tabla 16. Resultados de predicción de la porosidad del método de I0 – curvas CPMG.

Muestra	I_{0,Roca}(proy)	Vol_{Roca} [ml]	ϕ_{Efec-RMN}
B-23-462	42.6097	67.1827	0.1604
B-23-464	42.1670	67.1924	0.1587
B-23-472	46.5633	66.6641	0.1767
FM-8	35.3664	55.4085	0.1615
ft3075,25	2.7073	55.4085	0.0124
LM 2-2-1	40.4519	55.4085	0.1847
LM 3-2-2	27.4447	48.0443	0.1445
LM 4-1-1	29.9809	46.1585	0.1643
LM 4-2-1	30.1817	55.5493	0.1374
LM 4-2-10	35.9263	55.4085	0.1640
LM 4-2-11	47.2176	55.4085	0.2156
LM 4-2-7	30.5932	55.4371	0.1396
LM 4-2-9	32.0299	55.4085	0.1462
LM 4-3-1	35.7755	52.0186	0.1740
M92	38.0890	80.1839	0.1202
M97	31.5374	67.1827	0.1187
M170	34.1987	67.1827	0.1288
M121	23.0162	57.2742	0.1017
M15	41.3120	57.2742	0.1825
M40	48.0426	67.1827	0.1809
M73	19.6793	53.8378	0.0925

Los resultados de predicción de la tabla 16 tuvo un ajuste del $R^2 = -0.3083$ con una desviación de los datos sobre los valores experimentales del 31.69 %. Los resultados de la predicción pueden ser visualizados en la figura 62.

Figura 62. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la porosidad – Método I₀ CPMG.



Los resultados de predicción de este método mostraron un mejor ajuste y explicación de los datos, en comparación al método anterior. Sin embargo, como se observa en la figura 62 y el valor estadístico de la desviación, la estimación arroja resultados dispersos. Por lo tanto, el método de predicción implementado en esta sección para esta propiedad, no es confiable.

4.3.1.3 Método de intensidad de señal de la curva de distribución T_2 ,

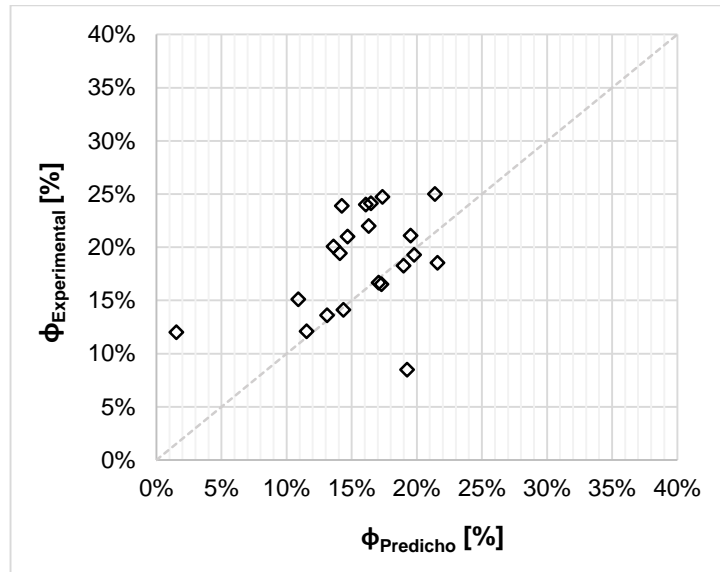
La estimación de la porosidad empleando el método de intensidad de señal de la curva ILT, se desarrolló empleando los valores de intensidad M_0 de las curvas ILT con condiciones de referencia, reflejados en la figura 54 de la sección 5.2.3. Como fue descrito en la metodología de la sección 4.3.1.3, la estimación se realizó empleando la ecuación 42, obteniendo los resultados de la siguiente tabla.

Tabla 17. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas ILT.

Muestra	$I_{0,Roca}$	Vol_{Roca} [ml]	Φ_{RMN} [%]
B23-462	1818.5431	67.1827	0.1727
B23-464	1796.1119	67.1924	0.1705
B23-472	1982.4412	66.6641	0.1897
FM-8	1395.9076	55.4085	0.1607
ft3075,25	132.1940	55.4085	0.0152
LM 2-2-1	1874.5284	55.4085	0.2158
LM 3-2-2	1071.6892	48.0443	0.1423
LM 4-1-1	1191.4999	46.1585	0.1647
LM 4-2-1	1183.6566	55.5493	0.1359
LM 4-2-10	1414.7355	55.4085	0.1629
LM 4-2-11	1857.3456	55.4085	0.2138
LM 4-2-7	1224.1002	55.4371	0.1409
LM 4-2-9	1274.3899	55.4085	0.1467
LM 4-3-1	1415.4419	52.0186	0.1736
M92	2417.5698	80.1839	0.1923
M97	1379.1425	67.1827	0.1310
M170	1512.1434	67.1827	0.1436
M121	1035.7532	57.2742	0.1154
M15	1751.3840	57.2742	0.1951
M40	2082.4401	67.1827	0.1977
M73	919.5349	53.8378	0.1090

Esta predicción tuvo un ajuste del $R^2 = -0.5267$, con una desviación de los datos sobre los valores experimentales del 40.60 %. Los resultados de la predicción pueden ser visualizados en la figura 63.

Figura 63. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la porosidad – Método I0 CPMG.



Para la predicción por medio de este método, se observó una mayor dispersión de los datos con respecto a los experimentales, contrario a la expectativa dada por la bibliografía. Este método de predicción, al igual que los anteriores, da como resultado un valor estimado preliminar que puede ser empleado para un análisis cualitativo. Las estimaciones cuantitativas por medio de este método debido a su inexactitud, no puede ser confiable.

La implementación de los modelos expuestos, mostró la capacidad predictiva de la propiedad sobre diferentes tipos de roca, empleando diferentes modalidades de adquisición de la técnica, con lo cual se buscó un método cuantitativo confiable. Como se observó, estos métodos presentan alta desviación sobre los valores experimentales, lo cual está asociado a la capacidad de la roca para la generación de gradientes de campo, que disminuyen la intensidad de la señal. Por lo tanto, La implementación de dichos métodos sobre diferentes tipos de roca, solo puede ser realizada para análisis preliminares y culitativos.

4.3.2 Permeabilidad.

4.3.2.1 Modelo de estimación de Coates – Timur,

La predicción de la permeabilidad se realizó por medio de las curvas ILT adquiridas en condiciones de máxima señal, de las rocas en los estados de saturación 100% e irreducible. El análisis de dichas curvas para la búsqueda del $T_{2,Cutoff}$, el FFI y el BVI fue desarrollado por medio de la metodología descrita en la sección 4.3.2.1. Los resultados para cada parámetro pueden observarse en la siguiente tabla.

Tabla 18. Resultados de predicción de la porosidad del método de I_0 – curvas ILT.

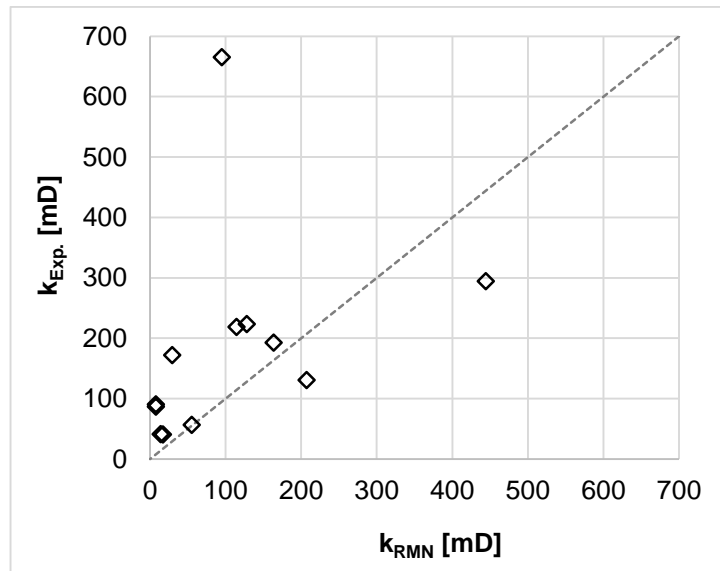
Muestra	$T_{2,Cutoff}$ [ms]	FFI	BVI	ϕ_{Exp} [%]	K_{RMN} [mD]
B-23-462	33.303	94.343	28.649	16.510	7.555
B-23-464	33.303	92.824	28.363	16.680	7.774
B-23-472	31.178	120.924	22.818	18.260	29.277
FM-8	13.230	79.939	11.029	24.000	163.425
LM-3-2-2	52.838	67.652	10.450	23.880	127.784
LM-4-1-1	17.223	66.659	11.119	24.140	114.449
LM-4-2-1	7.308	63.961	21.077	20.057	13.974
LM-4-2-7	13.230	64.399	17.985	19.430	17.135
LM-4-2-9	13.230	72.266	13.129	21.000	55.253
LM-4-2-10	46.310	89.301	13.581	22.000	94.962
LM-4-2-11	20.990	123.588	11.222	25.000	444.273
LM-4-3-1	17.223	82.205	10.690	24.720	207.052

De los datos observados, el valor del tiempo T_2 de corte estuvo dentro de un rango definido por 1.989 y 3.967 ms, los cuales varían de su valor promedio (3.06 ms) en 19.4%. Esto muestra una discrepancia en el valor de corte observado en la bibliografía, donde el $T_{2,cutoff}$ para areniscas es de 33 ms y para carbonatos es de 95 ms. Además, se debe tener en cuenta que dentro del set muestras analizadas, se contó con 3 (tres) muestras de roca areniscas.

La predicción se realizó ajustando “C” (constante de ajuste del modelo) a un valor con el cual se minimiza la error estimativo del modelo. El ajuste obtenido para la constante C fue igual a 0.1807, obteniendo un ajuste del $R^2 = -0.2592$ y una desviación con respecto al valor experimental igual a 66.72 %. Esto muestra que el ajuste de este modelo para la estimación de los valores de permeabilidad, en sets de muestras desconocido, puede ser poco confiable.

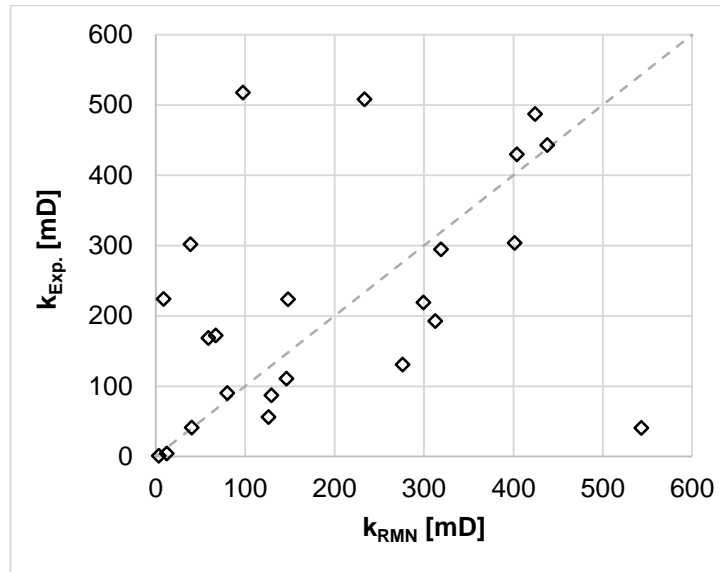
La dispersión de la predicción puede ser visualizada en la figura 64.

Figura 64. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la permeabilidad – Modelo “Coates – Timur”.



Por otro lado, se realizó la estimación de la permeabilidad empleando como $T_{2,cutoff}$ el valor de 33 ms (el valor de 95 ms no fue empleado debido a que el límite superior de los T_2 de las curvas, estuvieron cercano a este valor). Los valores fueron predichos ajustando la constante “C” a 0.2318 obteniendo un ajuste de $R^2 = -1.370$ y una desviación con respecto al valor experimental igual a 94.87%. La predicción se puede observar en el crossplot de la figura 65.

Figura 65. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la permeabilidad – Modelo “Coates – Timur”.



De igual forma, los resultados para esta nueva experimentación, arrojan alta dispersión y bajo ajuste. Por lo tanto, se determina que el modelo no es confiable.

4.3.2.2 Modelo de estimación de SDR,

Para la estimación de la permeabilidad por el modelo SDR, se empleó el $T_{2,ML}$ determinado de las curvas ILT con máxima señal, como se describió en la sección 4.3.2.2. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 19. Resultados de predicción de la permeabilidad del modelo de SDR

Muestra	$T_{2,ML} [ms]$	$\phi_{Exp.} [%]$	$k_{RMN} [mD]$
B23-462	66.4657	0.1651	20.1536
B23-464	67.7271	0.1668	21.8010
B23-472	85.8152	0.1826	50.2689
B-TC-GRM-8	55.5883	0.2475	71.1927
B-TC-GRM-9	25.8779	0.2450	14.8146
DGSA1	132.4152	0.1640	77.8789
DGSA2	118.6142	0.2890	602.6051

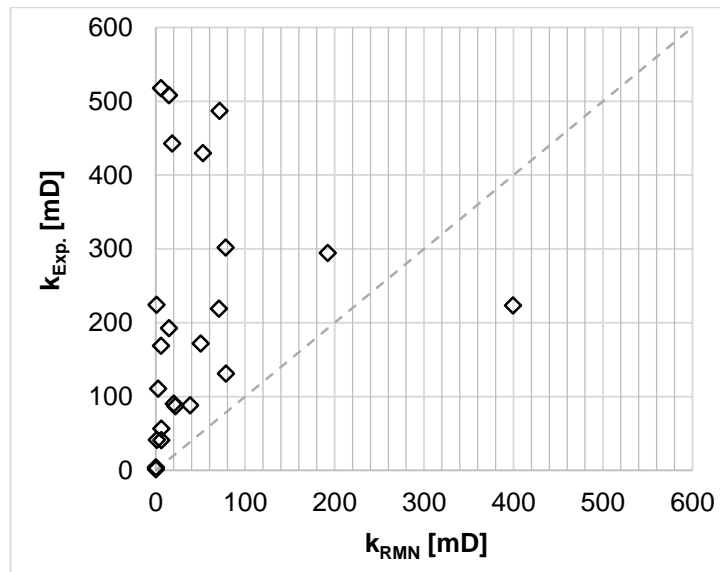
Tabla 19. (Continuación)

FM-16	18.5218	0.2285	5.7422
FM-17	6.6680	0.2244	0.6922
FM-19	13.3779	0.2687	5.7282
FM-8	26.8969	0.2400	14.7373
FM-9	45.2284	0.2546	52.7745
LM 1-1	6.3831	0.0907	0.0169
LM 2-2-1	2.0977	0.1853	0.0319
LM 3-2-2	141.4096	0.2388	399.2670
LM 4-1-1	58.1594	0.2414	70.5272
LM 4-2-1	10.6322	0.2006	1.1233
LM 4-2-10	80.6402	0.2200	93.5323
LM 4-2-11	89.4805	0.2500	192.0372
LM 4-2-12	28.7311	0.2450	18.2616
LM 4-2-7	26.1078	0.1943	5.9649
LM 4-2-8	10.9700	0.2421	2.5384
LM 4-2-9	22.8664	0.2100	6.2437
LM 4-3-1	58.4357	0.2472	78.2922
LM 4-3-2	41.3190	0.2458	38.2644

La predicción se realizó ajustando “C” (constante de ajuste del modelo) a un valor con el cual se minimiza la error estimativo del modelo. El ajuste obtenido para la constante C fue igual a 6.14, obteniendo un ajuste del $R^2 = -1.0720$ y una desviación con respecto al valor experimental igual a 86.85 %. Esto muestra que el ajuste de este modelo para la estimación de los valores de permeabilidad en el set de muestras, no fue representativo.

El ajuste se puede visualizar en la figura 66.

Figura 66. Crossplot de los valores Experimentales vs Predichos de la permeabilidad – Modelo “SDR”.



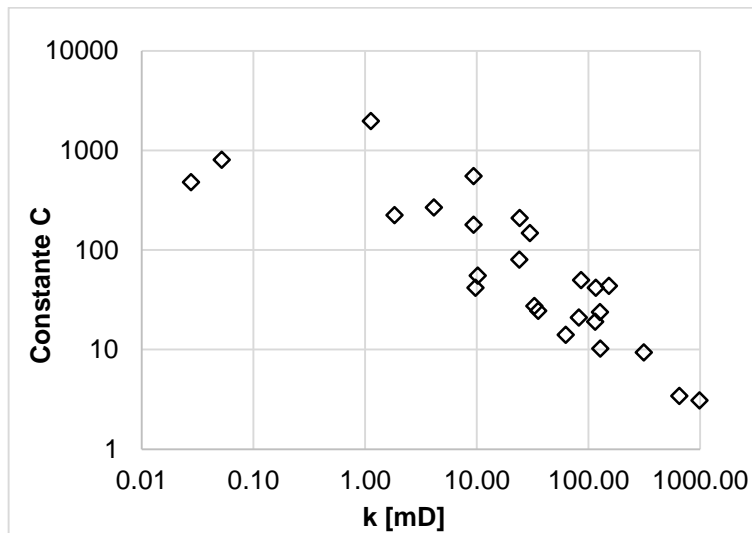
Los resultados de predicción de este método mostraron una alta desviación, generando una subestimación del parámetro. Por lo tanto, el método de predicción implementado en esta sección para esta propiedad no es confiable.

Los resultados analizados para la predicción de la permeabilidad, muestran una baja predicción tanto en el modelo de SDR como en el modelo de Coates – Timur. Una de las razones que influye drásticamente en la estimación de la permeabilidad (según bibliografía (11)), principalmente en el modelo de Coates – Timur, es el rango de presiones usados para la desaturación, ya que en diferentes tipos de roca puede encontrarse diferentes tipos de presión con los cuales puede obtenerse el estado irreducible. Esto conduce a generar valores de saturación irreducible menores (para rocas con presiones bajas) o mayores (para rocas con presiones altas), lo cual genera una mala estimación.

Por otro lado, la constante “C” es un parámetro sobre el cual los modelos poseen alta sensibilidad, generando altas variaciones de permeabilidad con variaciones

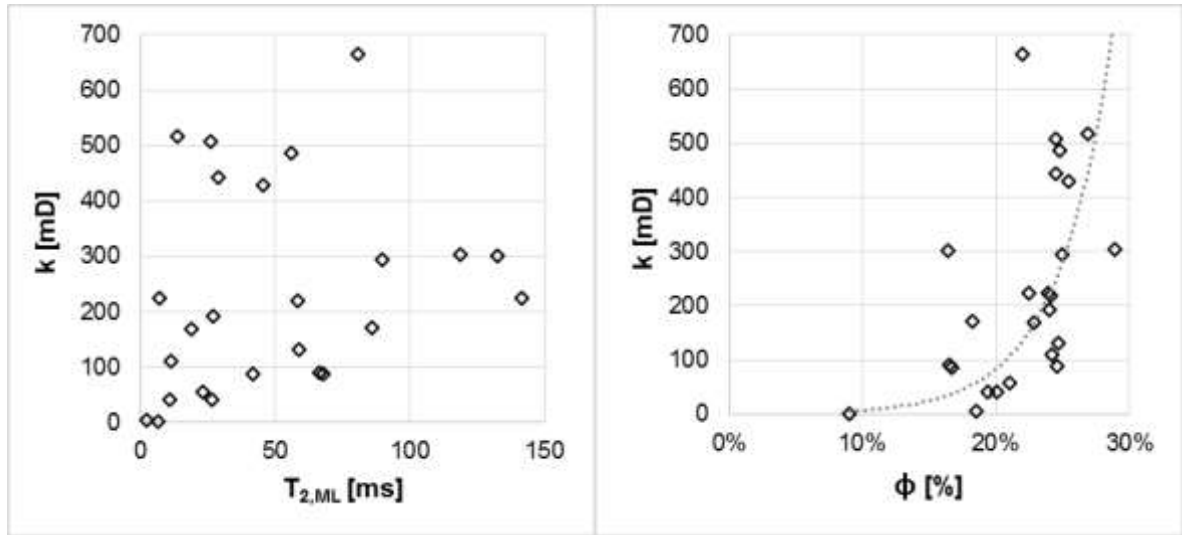
pequeñas de dicha constante, como se puede observar en la figura 67. En la figura se muestran los valores de “C” necesario para la determinación exacta de la permeabilidad experimental.

Figura 67. Valores de la constante C del modelo Coates – Timur.



Para el modelo de SDR, la variación de la constante de proporcionalidad es la principal razón de variación. No obstante, para este set de muestras, la relación planteada entre la permeabilidad y los valores de $T_{2,ML}$ no es consistente, como se muestra en la figura 68.

Figura 68. Relación entre la permeabilidad y los valores de $T_{2,ML}$ y la porosidad.



4.3.3 Distribución de radios de garganta de poro.

Para la estimación de la distribución de radios de garganta de poro, se realizó el ajuste de la constante de proporcionalidad de los tiempos T_2 y los valores de presión capilar, las cuales son estimadores de los radios de garganta. El ajuste de los valores de C se realizó siguiendo la metodología de la sección 4.3.3, con la cual se obtuvo la siguiente tabla de resultados.

Tabla 20. Resultados de ajuste de curvas DRGP e ILT.

Muestra	C - Ajustado [1/Psi*ms]	$\rho_{2,Efect}$ [$\mu\text{m}/\text{ms}$]	R^2
M15	0.000244	0.076220	0.832575
M40	0.000147	0.045773	0.877644
M73	0.000175	0.054593	0.977741
M92	0.000424	0.132214	0.834002
M97	0.000068	0.021168	0.974936
M121	0.000242	0.075346	0.918089
M170	0.000192	0.059963	0.874016

Los resultados obtenidos de la constante de ajuste, son estimadores del efecto relaxométrico de la superficie interna del espacio poral de las rocas, sobre la salmuera, expresada por la constante relaxométrica $\rho_{2,Efect}$. Dichos resultados, mostraron un buen ajuste para la escala de Pc [psi] y de T₂ [ms], obteniendo valores de R² alrededor de 0.9. Las curvas ajustadas pueden observarse en el anexo 1.

El ajuste realizado sobre las presiones capilares y los tiempos T₂, permiten la determinación de la constante relaxométrica, en el supuesto de que los valores de intensidad normalizada (en % de señal) y saturación de mercurio (en % de espacio poroso saturado), muestran el mismo comportamiento. Para estas muestras se realizó la determinación del coeficiente R², sobre los valores de escala 'y' de cada curva para cada muestra, posterior al ajuste. Los resultados obtenidos son mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 21. Resultados de ajuste de las intensidades porcentuales de las curvas DRGP e ILT.

Muestra	R ²
M15	0.0477
M40	-1.5793
M73	0.2150
M92	-10.2714
M97	-0.5991
M121	0.5611
M170	0.1623

Como se puede observar en la tabla 15 (y revisando las curvas ajustadas en el anexo 1), existe relación entre los valores de saturación porcentual de Hg y los valores de intensidad normalizada. Sin embargo, el análisis desarrollado por medio de este método, solo puede ser cualitativo y no cuantitativo. De esta forma, el método empleado para dicha cuantificación no es confiable.

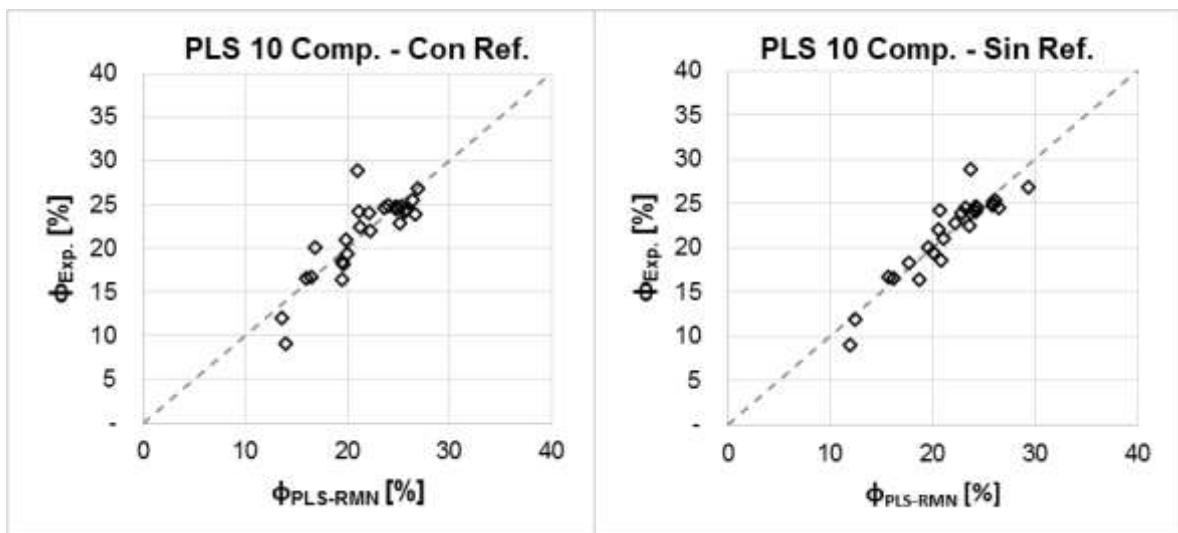
4.4 ESTIMACIÓN DE PETROFACIES CON MODELOS PLS.

4.4.1 Modelo de estimación de la Porosidad.

4.4.1.1 Curvas FID,

Para la estimación de la porosidad se emplearon las curvas de decaimiento FID, adquiridas con las condiciones de referencia, evaluando la presencia del vector de datos de la muestra de referencia, en la matriz. En el análisis PLS, los dos casos: con la presencia de la referencia y sin ella; mostraron una alta significancia (con valores $p = 0.0$ y 0.0001 , respectivamente) para la descripción de la propiedad, usando un total de 10 componentes principales. Además, en el ajuste de la curva sobre los valores de porosidad, se obtuvieron valores de R^2 iguales a 0.9771 y 0.8526 (el ajuste para cada caso, se visualiza en la figura 69), respectivamente.

Figura 69. Crossplot – modelo PLS, 10 componentes, matriz FID con referencia (izq) y sin referencia (der).

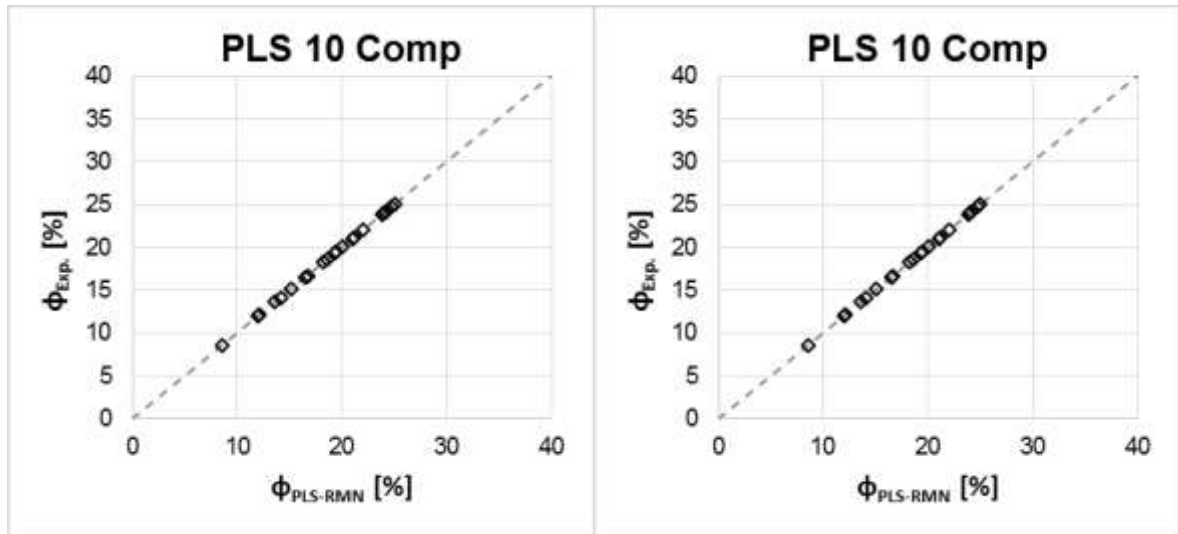


Por otro lado el análisis de validación por el método LOO, concluye que cada uno de los modelos desarrollados con 10 componentes, no poseen capacidad predictiva (Este análisis emplea el RMSE como parámetro determinante). Por el contrario, el ajuste de los modelos a un número de componentes de: 1 para la matriz con la referencia (con un RMSE de 12.812) y 6 para la matriz sin la referencia (con un RMSE de 3.613); obtienen valores de predictibilidad en q^2 iguales a 0.3136 y 0.3641, con valores de R^2 de ajuste de 0.7452 y 0.6762, respectivamente. En estos resultados, tanto en el ajuste de los datos, como el análisis de validación; se obtuvo un valor de R^2 (o q^2 , en el caso de la validación) por encima del observado en los métodos de estimación de la sección 1.3.1.

4.4.1.2 Curvas CPMG,

En el uso de las curvas de decaimiento CPMG adquiridas con las condiciones de referencia, evaluando la presencia del vector de datos de la muestra de referencia en la matriz; se obtuvo una mayor significancia para la descripción de la propiedad, empleando 10 componentes con valores $p = 0.0$ y 0.0 , respectivamente. Estos modelos alcanzaron un mayor ajuste de los datos con valores de R^2 iguales a 0.9991 y 0.9813 (el ajuste para cada caso, se visualiza en la figura 70), respectivamente.

Figura 70. Crossplot – modelo PLS,10 componentes, matriz CPMG con referencia (izq) y sin referencia (der).



Al igual que el análisis desarrollado en el enfoque anterior (sección 1.4.1.1), los modelos con 10 componentes no presentaron alta capacidad predictiva según el análisis LOO y por el contrario los modelos con los mejores RMSE de la predicción, implicaban 1 y 2 componentes para los modelos con el vector de referencia y sin él, respectivamente (RMSE iguales a 4.746 y 4.418, respectivamente). Los resultados del ajuste correspondientes para los dos modelos fueron R^2 iguales a 0.9421 y 0.3941 y los resultados de la validación en cada modelo fueron 0.9269 y 0.0308, respectivamente.

4.4.1.3 Curvas ILT,

Los modelos de estimación generados a partir de las curvas ILT, emplearon las dos modalidades de matrices de datos: con y sin el vector de datos de la muestra de referencia. Los resultados del análisis en este set de datos mostraron valores de ajuste de R^2 mayores a 0.95, a partir de 4 (cuatro) componentes, lo cual puede ser observado en cualquiera de los casos anteriormente analizados. Esto es posible, gracias a la capacidad del método en sintetizar la varianza de cada una de las

columnas de datos, en un número de reducido de componentes con los cuales se realiza la estimación.

Para este enfoque, se realizó el análisis de validación desde 18 componentes, con el objetivo de buscar el modelo que permitiera un valor q^2 alto. El análisis realizado no permite obtener un modelo con un q^2 mayor a 0 (cero), lo cual permite concluir que la estimación por el uso de este set de datos no sería capaz de realizar predicciones confiables.

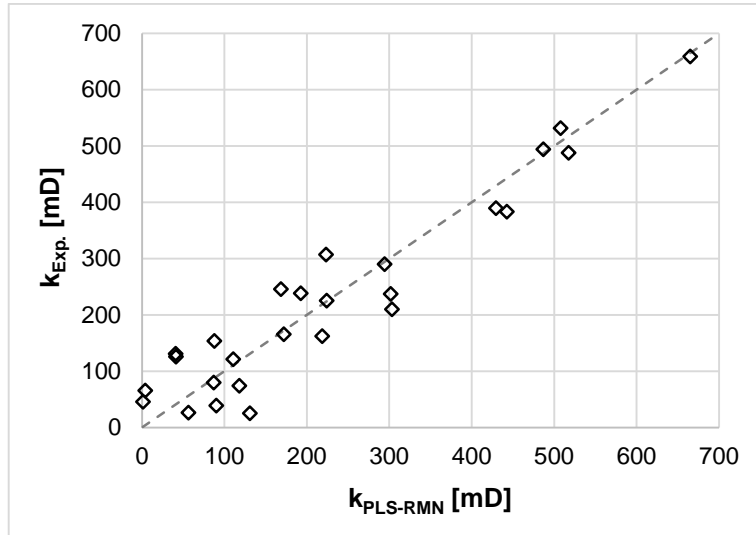
El análisis de los modelos por diferentes enfoques, permite determinar la matriz de datos con el cual es posible realizar la estimación de la porosidad y más allá del ajuste, permite determinar el modelo con cual es posible obtener una alta capacidad predictiva. Para la determinación de la capacidad predictiva de los modelos, se evaluó el q^2 de ajuste, el cual según Tropsha *et. al.* 2003, es representativo sobre valores de 0.5. Para esta propiedad, el modelo con el cual es posible obtener dicha capacidad predictiva, es con el modelo ajustado con el set de datos de las curvas CPMG con los datos de la muestra de referencia.

4.4.2 Modelo de estimación de la Permeabilidad.

4.4.2.1 Curvas FID,

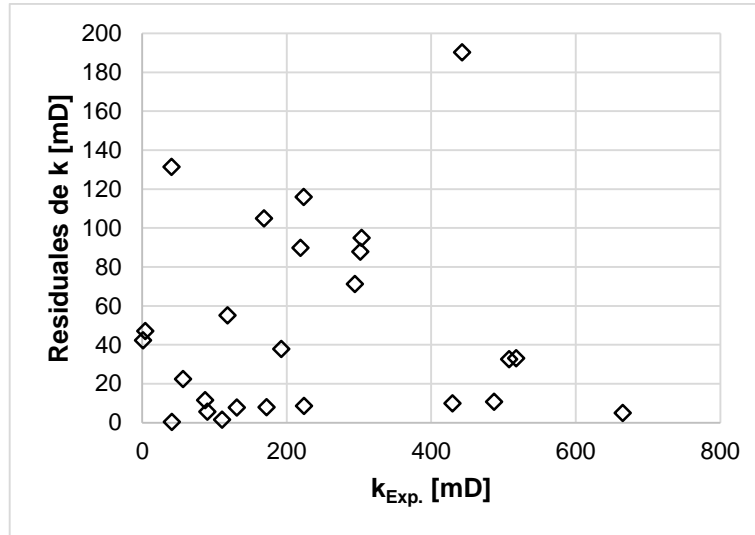
La estimación de la permeabilidad por medio del análisis estadístico PLS, fue desarrollada por medio de los datos de las curvas adquiridas en condiciones de máxima señal. Para el caso de la curvas FID, el ajuste de 10 componentes dio como resultado un valor p igual a 0, con lo cual se puede afirmar que esta propiedad tiene alta variación con respecto a la matriz de datos X . Para este modelo se obtuvo un valor de R^2 igual a 0.9031, como se observa en la figura 71.

Figura 71. Crossplot – modelo PLS con 10 componentes, matriz FID.



El modelo fue evaluado por el método LOO y se encontró que el modelo con el cual es posible establecer una mayor capacidad predictiva con un RMSE igual a 139.02 y un q^2 de 0.3913, es el descrito con 7 componentes. En este caso, el modelo ajustado mostró un R^2 de 0.8385, aun con dispersión de los datos sobre los valores de permeabilidad bajos, como se observa en la figura 72. Sin embargo, a pesar de la dispersión de los datos, el modelo ha mostrado una mayor capacidad de predicción de los valores de permeabilidad, que los modelos observados en la sección 1.3.2

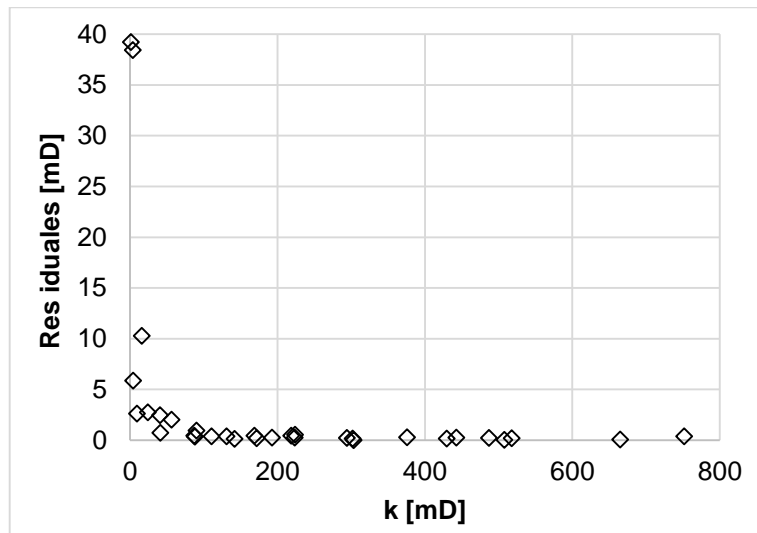
Figura 72. Residuales de k – Modelo PLS de curvas FID.



4.4.2.2 Curvsa CPMG,

La estimación de la permeabilidad empleando las curvas CPMG adquiridas en condiciones de máxima señal, dio como resultado modelos con bajo ajuste y baja predictibilidad. Contrario a lo ocurrido en los modelos para la predicción de la porosidad, el modelo ajustado a 10 componentes presentó un R^2 de ajuste de 0.7987, aun con valor p de significancia de 0.0. Este modelo mostró alta dispersión en la estimación, sobre los valores de permeabilidad bajos (figura 73).

Figura 73. Residuales ajustados de permeabilidad – Modelo PLS de curvas CPMG.



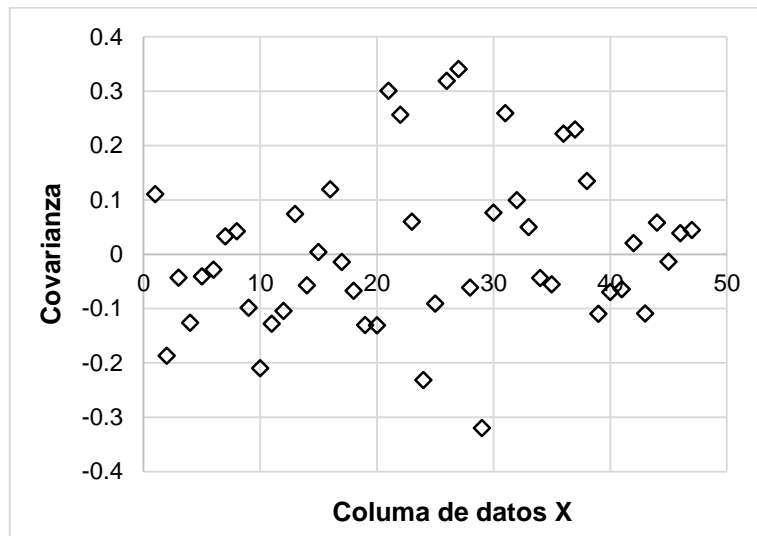
Además, la validación del modelo por el método LOO, dio como resultado un ajuste del q^2 de 0.1351 para un RMSE igual a 187.51. El ajuste del modelo, a pesar de la baja predictibilidad, presenta valores tanto de ajuste como de predicción, por encima de los observados en los modelos descritos en la sección 1.3.2. Sin embargo, en comparación con los resultados del ajuste del modelo y la predicción en la sección anterior (aparte de la valoración del q^2 mencionada en Tropsha *et. al.* 2003), el modelo no muestra una aplicabilidad representativa.

4.4.2.3 Curvas ILT,

En cuanto a la estimación de la permeabilidad empleando las curvas ILT, se obtuvieron modelos con valoraciones de ajuste y de predictibilidad aún menores. Los modelos ajustados para un rango de 20 componentes, mostraron un ajuste representativo con un R^2 mayor o igual a 0.9, a partir de 12 componentes, lo cual en comparación con los modelos anteriores es una desmejora en la descripción de la propiedad empleando los set de datos. Esto puede ser explicado por los valores de covarianza de la matriz con el vector de datos de la propiedad, los cuales no

presentan valores absolutos por encima de 0.5, como se puede observar en la figura 74.

Figura 74. Gráfica de covarianza por columna de datos de X.



La validación del modelo por el método LOO, dio como resultado que en ninguno de los posibles modelos generados (teniendo en cuenta pueden usarse desde 1 hasta 20 en el modelo), fue posible obtener una predictibilidad apreciable. Por lo tanto, se observa que la estimación por medio del set de datos generado por las curvas de ILT, en las condiciones trabajadas en este estudio, no es aplicable.

4.4.3 Modelo de estimación de las curvas DRGP.

Para la estimación de las curvas DPRGP por medio de los datos adquiridos en la técnica de RMN-BC, fue necesario desarrollar un modelo para la estimación de la saturación, sobre cada punto de presión capilar o radio de garganta de poro.

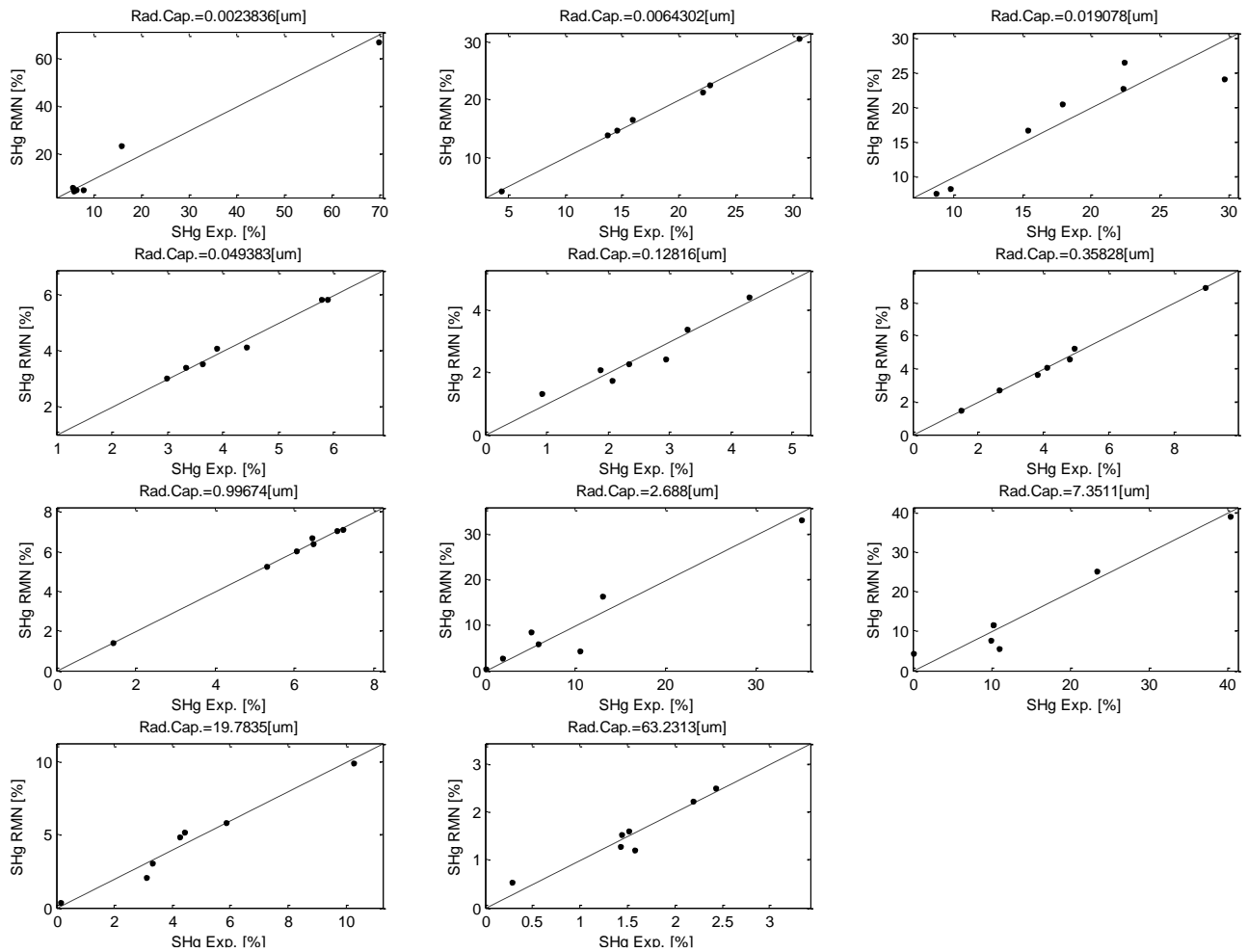
4.4.3.1 Curvsa CPMG,

Los resultados estadísticos para los modelos generados por la señal de decaimiento CPMG, sobre cada punto de radio de garganta, se muestran en la tabla 22 y las gráficas crossplot de dicho ajuste se muestran en la figura 75.

Tabla 22. Resumen de resultados estadísticos del ajuste en cada radio de garganta de poro.

Radio Rc Promedio [μm]	0.0024	0.0064	0.0191	0.0494	0.1282	0.3583	0.9967	2.6880	7.3511	19.7835	63.2313
RMSE [%]	37.82%	11.90%	78.09%	32.77%	63.20%	17.33%	16.97%	68.33%	59.74%	40.47%	72.81%
Valor-P (<5%)	56.07%	5.59%	34.50%	8.89%	27.37%	9.30%	5.93%	79.13%	51.98%	28.14%	32.27%
R² - Ajuste	97.62%	99.76%	89.84%	98.21%	93.34%	99.50%	99.52%	92.22%	94.05%	97.27%	91.16%

Figura 75. Gráficas crossplot de las saturaciones de Hg – Modelos PLS de curvas CPMG para los radios garganta de poro (en μm).



En los resultados del análisis, se muestra que los modelos presentaron un alto ajuste sobre el rango de radios de garganta de poro. Sin embargo, el estimador RMSE normalizado (al promedio de los datos) indica una alta dispersión en la mayoría de los modelos, lo cual puede visualizarse en las gráficas crossplot de la figura 75. El estadístico valor P, a pesar del alto valor de ajuste del R^2 , indicó una baja significancia de los modelos con valores por encima del 5% de probabilidad, lo cual expresa una baja incidencia de la varianza de la matriz de datos, sobre la varianza de los valores de saturación.

En cuanto a la capacidad predictiva de los modelos, el análisis de validación no mostró en general un ajuste del estadístico q^2 por encima de 0 (cero), exceptuando los radios de garganta iguales a 19.78 y 2.69 μm . En estos casos los modelos obtuvieron un valor de q^2 igual a 56.74 y 51.43, con modelos ajustados a 4 y 3 componentes.

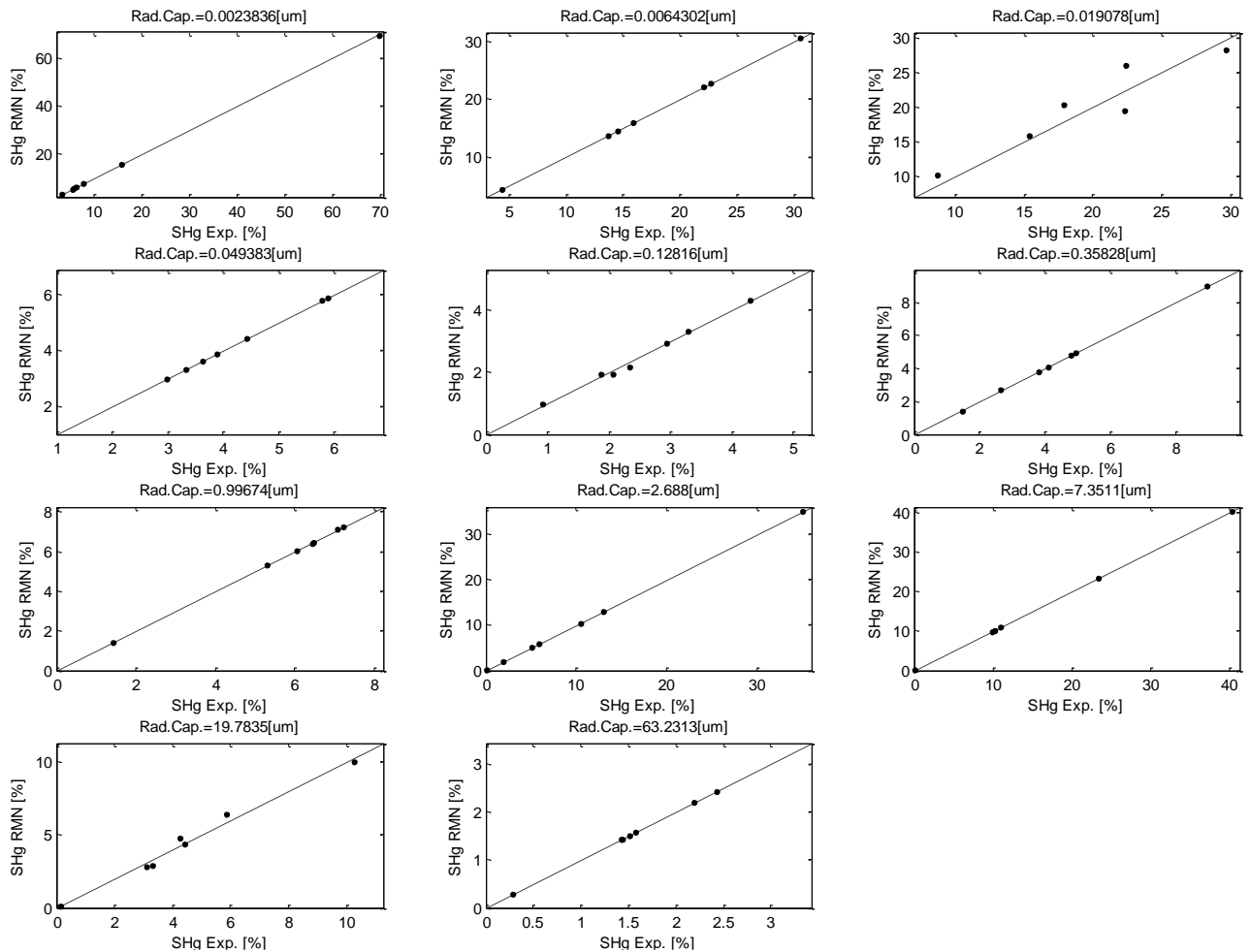
4.4.3.2 Curvas ILT,

La estimación realizada por la matriz de datos de las curvas ILT, muestra un mejor ajuste sobre el rango de radios de garganta de poro analizado. Los resultados de los estadísticos de ajuste se muestran en la tabla 23 y las gráficas crossplot de dicho ajuste se muestran en la figura 76.

Tabla 23. Resumen de resultados estadísticos del ajuste en cada radio de garganta de poro.

Radio Rc Promedio [μm]	0.002	0.006	0.019	0.049	0.1282	0.358	0.997	2.688	7.351	19.784	63.231
RMSE [%]	0.754%	0.051%	36.51%	0.032%	9.080%	0.926%	0.377%	1.356%	0.536%	21.48%	0.392%
Valor - P (<5%)	0.348%	0.075%	0.155%	0.081%	0.106%	0.020%	0.739%	0.801%	0.421%	0.025%	0.605%
R² - Ajuste	100.0%	100.0%	88.6%	100.0%	99.3%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	98.4%	100.0%

Figura 76. Gráficas crossplot de las saturaciones de Hg experimentales y predichas por las curvas ILT de RMN, sobre el rango de radios capilares (en μm).



Los resultados de este análisis mostraron modelos con mejores ajustes, en comparación a los modelos desarrollados para las curvas CPMG. En este caso, los modelos obtuvieron valores de R^2 mayores a 0.98, con valores P por debajo del 1% de probabilidad. Esto permite concluir que la varianza de la matriz X para este set de datos, presenta una alta incidencia sobre la variación de la saturación de la curvas DRGP.

Del análisis de validación, se obtuvieron 4 (cuatro) modelos con un coeficiente q^2 mayor a 0 (cero), como se puede observar en la tabla 24.

Tabla 24. Modelos PLS de curvas ILT con q^2 mayores a cero.

Radio Rc [μm]	19.784	0.358	0.128	0.019
N° Comp.	2	4	3	1
q² - Predicción	17.01%	53.23%	33.86%	34.69%

Los resultados observados muestran que la información de las curvas DRGP, puede ser obtenida principalmente de las curvas de distribución de tiempos T2 y que las curvas de decaimiento obtenidas mediante la secuencia CPMG, no son adecuadas para realizar dicha predicción.

5 CONCLUSIONES

1. Se determinó que los métodos convencionales (Intensidad inicial de las curvas *One – Pulse* y CPMG y M_0 de la curva ILT) para la estimación de la porosidad, son poco confiables, dado los bajos valores de R^2 de predicción obtenidos.
2. Se determinó que los modelos no convencionales diseñados empleando el método PLS, permiten una mayor capacidad predictiva para la porosidad, principalmente en el enfoque CPMG.
3. Se determinó que los modelos convencionales para la estimación de la permeabilidad (Coates – Timur y SDR) empleando las curvas ILT, son poco confiables, dado la alta dispersión observada.
4. Se determinó que los modelos no convencionales diseñados empleando el método PLS, permiten una mayor capacidad estimativa para la permeabilidad, principalmente en el enfoque FID.
5. Se determinó que la estimación de la distribución de porosidad ajustando las curvas ILT, no permiten un análisis cuantitativo.
6. Se determinó que el enfoque ILT en los modelos PLS, genera un ajuste significativo con los valores de saturación sobre cada radio de garganta de poro.

6 RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar una revisión de las condiciones de sellado de la roca previo a los análisis con la técnica RMN-BC, con el fin de evitar introducir componentes paramagnéticos no pertenecientes a la roca, que puedan distorsionar la respuesta.
2. Se recomienda realizar un análisis a fondo en el comportamiento de las señales de decaimiento, con las cuales se observó una mayor capacidad predictiva en la permeabilidad, de manera que se determine un parámetro que clasifique la roca dependiendo de su estructura y aumenta la capacidad de predicción en rocas con baja permeabilidad.
3. Para la cuantificación de las curvas de distribución de radios de garganta, se recomienda realizar el ajuste con un mayor número de rocas, con las cuales se verifique la confiabilidad del ajuste y la capacidad predictiva. Además, se recomienda incluir un análisis selectivo previo al ajuste de los modelos, con el cual se puedan agrupar las muestras dependiendo de sus características estructurales, que permitan una mayor efectividad.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Darling T. Basics. In: Well Logging and Formation Evaluation. Elsevier; 2005. p. 1–27.
2. Antonio J., Díaz E.T.. Identificación de las zonas de reservorio de petróleo en pozos fracturados carbonatados. Rev Cuba Ing. 2014;V(3):13–24.
3. Geney Roncallo G.A.. Aplicaciones de los sistemas de registro LWD en operaciones de perforación de pozos. Universidad Nacional de Colombia; 2000.
4. Hu F., Zhou C., Li C., Xu H., Zhou F., Si Z. Water spectrum method of NMR logging for identifying fluids. Pet Explor Dev. 2016 Apr;43(2):268–76.
5. Li N., Wang K., Zhang G., Wu H., Zhao L., Wu L., et al. Prediction of gas production in carbonates based on CT analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) logging. Pet Explor Dev. 2015 Apr;42(2):167–74.
6. Xu H., Tang D., Zhao J., Li S.. A precise measurement method for shale porosity with low-field nuclear magnetic resonance: A case study of the Carboniferous–Permian strata in the Linxing area, eastern Ordos Basin, China. Fuel. Elsevier Ltd; 2015;143:47–54.
7. Lala A.M.S., El-Sayed N.A.A.. Effect of pore framework and radius of pore throats on permeability estimation. J African Earth Sci. Elsevier Ltd; 2015;110:64–74.
8. Yao Y., Liu D., Che Y., Tang D., Tang S., Huang W.. Petrophysical

characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR).
Fuel. Elsevier Ltd; 2010;89(7):1371–80.

9. Chen J., Bryan J.. In Situ Bitumen Viscosity and Saturation Estimation from Core Log Integration for Canadian Oil Sands. Soc Pet Eng. 2013;(June):1–8.
10. Bachman H.N., Crary S., Heidler R., LaVigne J., Akkurt R.. Porosity Determination From NMR Log Data: The Effects of Acquisition Parameters, Noise, and Inversion. Soc Pet Eng. 2007;110803–MS.
11. Coates G.R., Xiao L., Prammer M.G.. NMR logging: principles and applications. Halliburto. Sigal RF, Bollich SJ, editors. Huston - Texas: Gulf Professional Publishing; 1999. 253 p.
12. LaTorraca G.A., Stonard S.W., Webber P.R., Carlson R.M., Dunn K.J.. Heavy oil viscosity determination using NMR logs. In: paper PPP, SPWLA 40th Annual Logging Symposium,(30 May–3 June, 1999), Oslo, Norway. 1999.
13. Fleury M., Romero-Sarmiento M.. Characterization of shales USING T1-T2 NMR maps. J Pet Sci Eng. Elsevier; 2015;
14. Mitchell J., Staniland J., Chassagne R., Fordham E.J.. Quantitative In Situ Enhanced Oil Recovery Monitoring Using Nuclear Magnetic Resonance. Transp Porous Media. 2012;94(3):683–706.
15. Glorioso J., Aguirre O.. Deriving Capillary Pressure and Water Saturation from NMR Transversal Relaxation Times. SPE Lat Am. 2003;
16. Xinwei X.U., Davis L.A.. The Relation of Pore Size to NMR T2 Diffusional Relaxation in Porous Media. Soc Pet Eng. 1999;

17. Huang C-C. Estimation of rock properties by NMR relaxation method. Rice University; 1997.
18. Kleinberg R.L., Straley C.. Nuclear Magnetic Resonance of Rocks : T1 vs . T2. Soc Pet En. 1993;553–63.
19. Ge X., Chen H., Fan Y., Liu J., Cai J., Liu J.. An improved pulse sequence and inversion algorithm of T2 spectrum. Comput Phys Commun. Elsevier B.V.; 2017;212:82–9.
20. Chen S., Wang H., Zhang X.. Study on Multi-Exponential Inversion Method for NMR Relaxation Signals with Tikhonov Segularization. Engineering. 2013;5(10):32–7.
21. Celik H., Bouhrara M., Reiter D.A., Fishbein K.W., Spencer RG. Stabilization of the inverse Laplace transform of multiexponential decay through introduction of a second dimension. J Magn Reson. Elsevier Inc.; 2013;236:134–9.
22. Berman P., Levi O., Parmet Y., Saunders M., Wiesman Z.. Laplace Inversion of Low-Resolution NMR Relaxometry Data Using Sparse Representation Methods. Harv Bus Rev. 2013;42a(3):72–88.
23. Qingyi W., Quan Y., Yang L., Hui L.. The influences of multi-exponential inversion on relaxation time spectrum of rocks. Inf Technol J. China: Asian Network for Scientific Information; 2013;12(1):234–8.
24. Mitchell J., Chandrasekera T.C., Holland D.J., Gladden L.F., Fordham E.J.. Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis. Phys

Rep. Elsevier B.V.; 2013;526(3):165–225.

25. Brereton R.G., Lloyd G.R.. Partial least squares discriminant analysis: Taking the magic away. *J Chemom.* 2014;28(4):213–25.
26. Worley B., Powers R.. Multivariate Analysis in Metabolomics. *Curr Metabolomics.* 2013;1(1):92–107.
27. Tejeda Rodríguez Y.E., Ones V.G., Sánchez García J.E., Velar R.C.. Utilización combinada de métodos exploratorios y confirmatorios para el análisis de la actividad antibacteriana de la cefalosporina (PARTE II). *Investig Operacional.* 2012;33(2):114–20.
28. De Oliveira Ramos P.F., de Toledo I.B., Mapheu Nogueira C., Novotny E.H., Mello Vieira AJ, De Vasconcellos Azeredo RB. Low field ^1H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. *Chemom Intell Lab Syst.* Elsevier B.V.; 2009;99(2):121–6.
29. Alciaturi C.E., Escobar M.E., De La Cruz C., Rincón C.. Partial Least Squares (PLS) regression and its application to coal analysis. *Rev Técnica la Fac Ing.* 2007;26(4):14.
30. Muhammad A., Azeredo R.B.D.V.. ^1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils - A comparative study. *Fuel.* Elsevier Ltd; 2014;130:126–34.
31. Vogt F.. Nuclear Magnetic Resonance. In: Cazes J, editor. *Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition.* 3ra ed. CRC Press; 2004. p. 295–348.

32. Chen P., Roger Ruan R.. Nuclear Magnetic Resonance Techniques. In: Chinachoti P, Vodovotz Y, editors. Bread Staling. CRC Press 2000; 2000.
33. Byrne L.. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Strategies for Structural Determination. In: Molyneux S, Colegate M, Russell J, editors. Bioactive Natural Products. 2da ed. CRC Press; 2007. p. 77–111.
34. Rossomando P.. NMR. In: Sampietro DA., Catalan CA. N., Vattuone MA., Narwal S. S., editors. Isolation, Identification and Characterization of Allelochemicals/ Natural Products. Science Publishers; 2009. p. 333–74.
35. Murmis G.M.. Bases de la Resonancia Magnética Nuclear y el papel de la transformada de Fourier para su obtención. Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires; 1999. 38 p.
36. Keeler J.. Understanding NMR Spectroscopy. 2da ed. 2010. 526 p.
37. Casanova F., Perlo J., Blümich B, editors. Single-Sided NMR. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011.
38. Lambert J.B., Mazzola E.P.. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Method. Pearson Education; 2004. 341 p.
39. Bakhmutov V.I.. General Principles of Pulsed NMR and NMR Techniques. In: Solid-State NMR in Materials Science. CRC Press; 2011. p. 1–36.
40. Jacobsen N.E.. NMR Spectroscopy Explained. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2007.

41. Gonnella Ni.C.. NMR Theory. LC-NMR: EXPANDING THE LIMITS OF STRUCTURE ELUCIDATION. CRC Press 2013; 1967. p. 35.
42. Claridge T.D.W., editor. Introducing high-resolution NMR. In: High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Elsevier; 1999. p. 13–44.
43. Fisher J.. The Basics. In: Fis, editor. Modern NMR Techniques for Synthetic Chemistry. CRC Press; 2014. p. 1–14.
44. Carr H.Y., Purcell E.M.. Effects of Diffusion on free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. Phys Rev. 1954;94(3).
45. Meiboom S., Gill D.. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. Rev Sci Instrum. 1958 Sep 25;29(8):688 691.
46. Hahn E.L.. Spin Echoes. Phys Rev. 1950;80(4):580–97.
47. Mackenzie K.J.D., Smith M.E.S.. Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. 1er ed. Pergamon, editor. 2002. 748 p.
48. Kimmich R.. NMR - Tomography, Relaxometry , Diffusometry. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1997.
49. Brownstein K.R., Tarr C.E.. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. Phys Rev A. 1979;19(6):2446–53.
50. Keating K., Knight R.. A laboratory study to determine the effect of iron oxides on proton NMR measurements. GEOPHYSICS. 2007 Jan;72(1):E27–32.

51. Dunn K-J., Bergman D.J., Latorraca GA, editors. Chapter 4 Petrophysical NMR measurements. In: Nuclear magnetic resonance petrophysical and logging applications. Elsevier; 2002. p. 71–127.
52. Keating K., Knight R.. A laboratory study of the effect of magnetite on NMR relaxation rates. *J Appl Geophys.* Elsevier B.V.; 2008;66(3–4):188–96.
53. Howard J.J., Kenyon W.E., Straley C.. Proton Magnetic Resonance and Pore Size Variations in Reservoir Sandstones. *SPE Form Eval.* 1993;8(3):194–200.
54. Kowalewski J., Miller L., Maler L.. Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications. In: Moore JH, Spencer ND, editors. Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications. Taylor & Francis; 2006.
55. Salazar Rodríguez J.P.. Aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear y su relación con la calidad de roca de yacimiento en el pozo VLA-1326. Universidad Central; 2004.
56. Ran-hong Xie, Li-zhi X., Jia-jun Liu., Keh-jim D. A Method for Multiple Echo Trains Jointing Inversion of Nmr Relaxation Measurements. 2009;52(6):1342–9.
57. Venkataramanan L., Song Y.Q., Hürlimann M.D.. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions. *IEEE Trans Signal Process.* 2002;50(5):1017–26.
58. Gruber F.K., Venkataramanan L., Habashy T.M., Freed DE. Estimation of petrophysical and fluid properties using integral transforms in nuclear magnetic resonance. *J Magn Reson.* 2013;228:104–15.

59. Paris De Ferrer M.. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Copyright; 2009.
60. Cosentino L.. Integrated Reservoir Studies. París: Editions Technip; 2001.
61. Cimbala J.M., Cengel Y.. Mecánica de Fluidos: Fundamentos y Aplicaciones. McGrawHill. 2001;Primera Ed:10–1.
62. Ávila Suárez D.E.. Determinación de propiedades petrofísicas y magnética nuclear a muestras de núcleo de las formaciones gasíferas san juan y san antonio del campo santa rosa. Universidad Central de Venezuela; 2002.
63. Rincón Santander M.M,. Identificación de petrofacies y fluidos de formación a partir de resonancia magnética en tapones de núcleos de pozos del miembro naricual inferior, campo santa bárbara, norte de monagas. Universidad Central de Venezuela; 2004.
64. Ferrer F., Vielma M., Atlas B., Lezama A.. Permeability Model Calibration and Pore Throat Radius Determination Using Core Analysis and Nuclear Magnetic Resonance Data in Mixed-Lithology Reservoirs , South Western Venezuela. SPE. 2007;SPE 108078:7.
65. Xiao L., Zou C. chun, Mao Z. qiang, Jin Y., Shi Y. jiang, Guo H peng, et al. An empirical approach of evaluating tight sandstone reservoir pore structure in the absence of NMR logs. J Pet Sci Eng. Elsevier; 2016;137:227–39.
66. Xiao L., Zou C., Mao Z., Jin Y., Zhu J.. A new technique for synthetizing capillary pressure (Pc) curves using NMR logs in tight gas sandstone reservoirs. J Pet Sci Eng. Elsevier; 2016;145:493–501.

67. Xiao L., Mao Z., Wang Z., Jin Y., Liu X., Xie B.. Comparison study of models for calculating absolute permeability using nuclear magnetic resonance imaging log technology in tight sandstone gas zones. Conf Exhib. 2009;(January 2009):1–8.
68. Lai J., Wang G., Fan Z., Chen J., Wang S., Zhou Z., et al. Insight into the Pore Structure of Tight Sandstones Using NMR and HPMI Measurements. Energy & Fuels. 2016;30(12):10200–14.
69. Varmuza K, Filzmoser P.. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. CRC Press 2008; 2008. 326 p.
70. Peña D.. Análisis De Datos Multivariantes. 2002.
71. Leverett M.C.. Capillary Behavior in Porous Solids. Trans AIME. 1941;142(1):152–69.
72. Pachón Contreras Z.. Determinación de las Propiedades Petrofísicas de Rocas de Yacimientos Petrolíferos Colombianos por Métodos de Relajación de Resonancia Magnética Nuclear. Universidad Industrial de Santander; 2005.
73. Chen J.. NMR surface relaxation, wettability and OBM drilling fluids. RICE UNIVERSITY; 2005.
74. Rodríguez Parada C.J., Rozo Páez L.Y.. Evaluación de la porosidad en “shales” usando tecnicas de resonancia magnetica nuclear: aplicación al campo floyd (ALABAMA - USA). Universidad Industrial de Santander; 2009.

75. Alzahran M.S.. A high field solid-state nuclear magnetic resonance experimental study for clay and shale swelling. Colorado School of Mines; 2013.
76. Martinez, G. Texas Tech U. Petrophysical Measurements on Shales Using NMR. Am Assoc Pet Geol Bull. 2000;84.
77. Straley C., Roosini D., Vinegar H.J., Tutunjian P., Morriss C.E.. Core analysis by low-field NMR. Log Anal. 1997;38(April):84–94.
78. Navarro J.. Estado del Arte de las Aplicaciones del Perfilaje de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Universidad Industrial de Santander; 2006.
79. Cai Y., Liu D., Pan Z., Yao Y., Li J., Qiu Y.. Petrophysical characterization of Chinese coal cores with heat treatment by nuclear magnetic resonance. Fuel. Elsevier Ltd; 2013;108:292–302.
80. Seevers D.O.. A Nuclear Magnetic Method for Determining the Permeability of Sandstones. SPWLA 7th Annu Logging Symp. 1966;1–14.
81. Daigle H., Johnson A.. Combining Mercury Intrusion and Nuclear Magnetic Resonance Measurements Using Percolation Theory. Transp Porous Media. Springer Netherlands; 2015;111(3):669–79.
82. Ma S., Morrow N.. Relationships Between Porosity and Permeability for Porous Rocks. In: SCA Conference Paper. 1996. p. 1–11.
83. API. Recommended Practices for Core Analysis. API Recomm. Pract. 40. 1998.

84. Ardila Mateus M., Arena Rueda F.. Metodología para el análisis e interpretación de resultados del laboratorio de análisis petrofísicos de la escuela de ingeniería de petróleos. Universidad Industrial de Santander; 2010.
85. ASTM-D4404-84-R98. Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry. In: ASTM International. West Conshohocken; 1998. p. 1–6.
86. Xiao L., Mao Z., Wang Z., Jin Y., Zhuang W.. Application of NMR Logs in Low Permeability Sandstones : A Case Study of Sichuan Basin in China. SPWLA. 2010;51:1–11.
87. Galarza T., Giordano S., Fontanarosa M.. Pore-Scale Characterization and Productivity Analysis by Integration of NMR and Openhole Logs: A Verification Study. Lat Am & . 2007;1–8.
88. Buitrago gonzález H.A., Suárez Suárez R.D.. Análisis experimental del desplazamiento de un crudo Colombiano con una solución polimérica en medios porosos como método de recuperación mejorada. Universidad Industrial de Santander; 2016.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alzahran M.S.. A high field solid-state nuclear magnetic resonance experimental study for clay and shale swelling. Colorado School of Mines; 2013.

Ávila Suárez D.E.. Determinación de propiedades petrofísicas y magnética nuclear a muestras de núcleo de las formaciones gasíferas san juan y san antonio del campo santa rosa. Universidad Central de Venezuela; 2002.

Alciaturi C.E., Escobar M.E., De La Cruz C., Rincón C.. Partial Leas Squares (PLS) regression and its application to coal analysis. Rev Técnica la Fac Ing. 2007;26(4):14.

Antonio J., Díaz E.T.. Identificación de las zonas de reservorio de petróleo en pozos fracturados carbonatados. Rev Cuba Ing. 2014;V(3):13–24.

API. Recommended Practices for Core Analysis. API Recomm. Pract. 40. 1998.

Ardila Mateus M., Arena Rueda F.. Metodología para el análisis e interpretación de resultados del laboratorio de análisis petrofísicos de la escuela de ingeniería de petróleos. Universidad Industrial de Santander; 2010.

ASTM-D4404-84-R98. Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry. In: ASTM International. West Conshohocken; 1998. p. 1–6.

Bachman H.N., Crary S., Heidler R., LaVigne J., Akkurt R.. Porosity Determination From NMR Log Data: The Effects of Acquisition Parameters, Noise, and Inversion. Soc Pet Eng. 2007;110803–MS.

Bakmutov V.I.. General Principles of Pulsed NMR and NMR Techniques. In: Solid-State NMR in Materials Science. CRC Press; 2011. p. 1–36.

Berman P., Levi O., Parmet Y., Saunders M., Wiesman Z.. Laplace Inversion of Low-Resolution NMR Relaxometry Data Using Sparse Representation Methods. *Harv Bus Rev.* 2013;42a(3):72–88.

Brereton R.G., Lloyd G.R.. Partial least squares discriminant analysis: Taking the magic away. *J Chemom.* 2014;28(4):213–25.

Brownstein K.R., Tarr C.E.. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Phys Rev A.* 1979;19(6):2446–53.

Buitrago gonzález H.A., Suárez Suárez R.D.. Análisis experimental del desplazamiento de un crudo Colombiano con una solución polimérica en medios porosos como método de recuperación mejorada. Universidad Industrial de Santander; 2016.

Byrne L.. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Strategies for Structural Determination. In: Molyneux S, Colegate M, Russell J, editors. *Bioactive Natural Products*. 2da ed. CRC Press; 2007. p. 77–111.

Cai Y., Liu D., Pan Z., Yao Y., Li J., Qiu Y.. Petrophysical characterization of Chinese coal cores with heat treatment by nuclear magnetic resonance. *Fuel.* Elsevier Ltd; 2013;108:292–302.

Carr H.Y., Purcell E.M.. Effects of Diffusion on free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys Rev.* 1954;94(3).

Casanova F., Perlo J., Blümich B, editors. Single-Sided NMR. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011.

Celik H., Bouhrara M., Reiter D.A., Fishbein K.W., Spencer RG. Stabilization of the inverse Laplace transform of multiexponential decay through introduction of a second dimension. J Magn Reson. Elsevier Inc.; 2013;236:134–9.

Chen J.. NMR surface relaxation, wettability and OBM drilling fluids. RICE UNIVERSITY; 2005.

Chen J., Bryan J.. In Situ Bitumen Viscosity and Saturation Estimation from Core Log Integration for Canadian Oil Sands. Soc Pet Eng. 2013;(June):1–8.

Chen S., Wang H., Zhang X.. Study on Multi-Exponential Inversion Method for NMR Relaxation Signals with Tikhonov Segularization. Engineering. 2013;5(10):32–7.

Chen P., Roger Ruan R.. Nuclear Magnetic Resonance Techniques. In: Chinachoti P, Vodovotz Y, editors. Bread Staling. CRC Press 2000; 2000.

Cimbala J.M., Cengel Y.. Mecánica de Fluidos: Fundamentos y Aplicaciones. McGrawHill. 2001;Primera Ed:10–1.

Claridge T.D.W., editor. Introducing high-resolution NMR. In: High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Elsevier; 1999. p. 13–44.

Coates G.R., Xiao L., Prammer M.G.. NMR logging: principles and applications. Halliburto. Sigal RF, Bollich SJ, editors. Huston - Texas: Gulf Professional Publishing; 1999. 253 p.

Cosentino L.. Integrated Reservoir Studies. París: Editions Technip; 2001.

Daigle H., Johnson A.. Combining Mercury Intrusion and Nuclear Magnetic Resonance Measurements Using Percolation Theory. *Transp Porous Media*. Springer Netherlands; 2015;111(3):669–79.

Darling T. Basics. In: *Well Logging and Formation Evaluation*. Elsevier; 2005. p. 1–27.

De Oliveira Ramos P.F., de Toledo I.B., Mapheu Nogueira C., Novotny E.H., Mello Vieira AJ, De Vasconcellos Azeredo RB. Low field ¹H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. *Chemom Intell Lab Syst*. Elsevier B.V.; 2009;99(2):121–6.

Dunn K-J., Bergman D.J., Latorraca GA, editors. Chapter 4 Petrophysical NMR measurements. In: *Nuclear magnetic resonance petrophysical and logging applications*. Elsevier; 2002. p. 71–127.

Ferrer F., Vielma M., Atlas B., Lezama A.. Permeability Model Calibration and Pore Throat Radius Determination Using Core Analysis and Nuclear Magnetic Resonance Data in Mixed-Lithology Reservoirs , South Western Venezuela. *SPE*. 2007;SPE 108078:7.

Fisher J.. The Basics. In: *Fis*, editor. *Modern NMR Techniques for Synthetic Chemistry*. CRC Press; 2014. p. 1–14.

Fleury M., Romero-Sarmiento M.. Characterization of shales USING T1-T2 NMR maps. *J Pet Sci Eng*. Elsevier; 2015;

Galarza T., Giordano S., Fontanarosa M.. Pore-Scale Characterization and Productivity Analysis by Integration of NMR and Openhole Logs: A Verification Study. *Lat Am & amp*. 2007;1–8.

Ge X., Chen H., Fan Y., Liu J., Cai J., Liu J.. An improved pulse sequence and inversion algorithm of T2 spectrum. *Comput Phys Commun.* Elsevier B.V.; 2017;212:82–9.

Geney Roncallo G.A.. Aplicaciones de los sistemas de registro LWD en operaciones de perforación de pozos. Universidad Nacional de Colombia; 2000.

Glorioso J., Aguirre O.. Deriving Capillary Pressure and Water Saturation from NMR Transversal Relaxation Times. *SPE Lat Am.* 2003;

Gonnella Ni.C.. NMR Theory. LC-NMR: EXPANDING THE LIMITS OF STRUCTURE ELUCIDATION. CRC Press 2013; 1967. p. 35.

Gruber F.K., Venkataramanan L., Habashy T.M., Freed DE. Estimation of petrophysical and fluid properties using integral transforms in nuclear magnetic resonance. *J Magn Reson.* 2013;228:104–15.

Hahn E.L.. Spin Echoes. *Phys Rev.* 1950;80(4):580–97.

Howard J.J., Kenyon W.E., Straley C.. Proton Magnetic Resonance and Pore Size Variations in Reservoir Sandstones. *SPE Form Eval.* 1993;8(3):194–200.

Hu F., Zhou C., Li C., Xu H., Zhou F., Si Z. Water spectrum method of NMR logging for identifying fluids. *Pet Explor Dev.* 2016 Apr;43(2):268–76.

Huang C-C. Estimation of rock properties by NMR relaxation method. Rice University; 1997.

Jacobsen N.E.. NMR Spectroscopy Explained. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2007.

Keeler J.. Understanding NMR Spectroscopy. 2da ed. 2010. 526 p.

Keating K., Knight R.. A laboratory study of the effect of magnetite on NMR relaxation rates. J Appl Geophys. Elsevier B.V.; 2008; 66(3–4):188–96.

Keating K., Knight R.. A laboratory study to determine the effect of iron oxides on proton NMR measurements. GEOPHYSICS. 2007 Jan; 72(1):E27–32.

Kimmich R.. NMR - Tomography, Relaxometry , Diffusometry. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1997.

Kleinberg R.L., Straley C.. Nuclear Magnetic Resonance of Rocks : T1 vs . T2. Soc Pet En. 1993;553–63.

Kowalewski J., Miller L., Maler L.. Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications. In: Moore JH, Spencer ND, editors. Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications. Taylor & Francis; 2006.

Lai J., Wang G., Fan Z., Chen J., Wang S., Zhou Z., et al. Insight into the Pore Structure of Tight Sandstones Using NMR and HPMI Measurements. Energy & Fuels. 2016;30(12):10200–14.

Lala A.M.S., El-Sayed N.A.A.. Effect of pore framework and radius of pore throats on permeability estimation. J African Earth Sci. Elsevier Ltd; 2015;110:64–74.

Lambert J.B., Mazzola E.P.. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Method. Pearson Education; 2004. 341 p.

LaTorraca G.A., Stonard S.W., Webber P.R., Carlson R.M., Dunn K.J.. Heavy oil viscosity determination using NMR logs. In: paper PPP, SPWLA 40th Annual Logging Symposium,(30 May–3 June, 1999), Oslo, Norway. 1999.

Leverett M.C.. Capillary Behavior in Porous Solids. Trans AIME. 1941;142(1):152–69.

Li N., Wang K., Zhang G., Wu H., Zhao L., Wu L., et al. Prediction of gas production in carbonates based on CT analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) logging. Pet Explor Dev. 2015 Apr;42(2):167–74.

Ma S., Morrow N.. Relationships Between Porosity and Permeability for Porous Rocks. In: SCA Conference Paper. 1996. p. 1–11.

Mackenzie K.J.D., Smith M.E.S.. Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. 1er ed. Pergamon, editor. 2002. 748 p.

Martinez, G. Texas Tech U. Petrophysical Measurements on Shales Using NMR. Am Assoc Pet Geol Bull. 2000;84.

Meiboom S., Gill D.. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. Rev Sci Instrum. 1958 Sep 25;29(8):688 691.

Mitchell J., Chandrasekera T.C., Holland D.J., Gladden L.F., Fordham E.J.. Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis. Phys Rep. Elsevier B.V.; 2013;526(3):165–225.

Mitchell J., Staniland J., Chassagne R., Fordham E.J.. Quantitative In Situ Enhanced Oil Recovery Monitoring Using Nuclear Magnetic Resonance. *Transp Porous Media*. 2012;94(3):683–706.

Muhammad A., Azeredo R.B.D.V.. ¹H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils - A comparative study. *Fuel*. Elsevier Ltd; 2014;130:126–34.

Murmis G.M.. Bases de la Resonancia Magnética Nuclear y el papel de la transformada de Fourier para su obtención. Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires; 1999. 38 p.

Navarro J.. Estado del Arte de las Aplicaciones del Perfilaje de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Universidad Industrial de Santander; 2006.

Pachón Contreras Z.. Determinación de las Propiedades Petrofísicas de Rocas de Yacimientos Petrolíferos Colombianos por Métodos de Relajación de Resonancia Magnética Nuclear. Universidad Industrial de Santander; 2005.

Paris De Ferrer M.. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Copyright; 2009.

Peña D.. Análisis De Datos Multivariantes. 2002.

Qingyi W., Quan Y., Yang L., Hui L.. The influences of multi-exponential inversion on relaxation time spectrum of rocks. *Inf Technol J. China: Asian Network for Scientific Information*; 2013;12(1):234–8.

Ran-hong Xie, Li-zhi X., Jia-jun Liu., Keh-jim D. A Method for Multiple Echo Trains Jointing Inversion of Nmr Relaxation Measurements. 2009;52(6):1342–9.

Rincón Santander M.M.,. Identificación de petrofacies y fluidos de formación a partir de resonancia magnética en tapones de núcleos de pozos del miembro naricual inferior, campo santa bárbara, norte de monagas. Universidad Central de Venezuela; 2004.

Rodríguez Parada C.J., Rozo Páez L.Y.. Evaluación de la porosidad en “shales” usando tecnicas de resonancia magnetica nuclear: aplicación al campo floyd (ALABAMA - USA). Universidad Industrial de Santander; 2009.

Rossomando P.. NMR. In: Sampietro DA., Catalan CA. N., Vattuone MA., Narwal S. S., editors. Isolation, Identification and Characterization of Allelochemicals/ Natural Products. Science Publishers; 2009. p. 333–74.

Salazar Rodríguez J.P.. Aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear y su relación con la calidad de roca de yacimiento en el pozo VLA-1326. Universidad Central; 2004.

Seevers D.O.. A Nuclear Magnetic Method for Determining the Permeability of Sandstones. SPWLA 7th Annu Logging Symp. 1966;1–14.

Straley C., Roosini D., Vinegar H.J., Tutunjian P., Morriss C.E.. Core analysis by low-field NMR. Log Anal. 1997;38(April):84–94.

Tejeda Rodríguez Y.E., Ones V.G., Sánchez García J.E., Velar R.C.. Utilización combinada de métodos exploratorios y confirmatorios para el análisis de la actividad antibacteriana de la cefalosporina (PARTE II). Investig Operacional. 2012;33(2):114–20.

Varmuza K, Filzmoser P.. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. CRC Press 2008; 2008. 326 p.

Venkataramanan L., Song Y.Q., Hürlimann M.D.. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions. IEEE Trans Signal Process. 2002;50(5):1017–26.

Vogt F.. Nuclear Magnetic Resonance. In: Cazes J, editor. Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition. 3ra ed. CRC Press; 2004. p. 295–348.

Worley B., Powers R.. Multivariate Analysis in Metabolomics. Curr Metabolomics. 2013;1(1):92–107.

Xiao L., Mao Z., Wang Z., Jin Y., Liu X., Xie B.. Comparison study of models for calculating absolute permeability using nuclear magnetic resonance imaging log technology in tight sandstone gas zones. Conf Exhib. 2009;(January 2009):1–8.

Xiao L., Mao Z., Wang Z., Jin Y., Zhuang W.. Application of NMR Logs in Low Permeability Sandstones: A Case Study of Sichuan Basin in China. SPWLA. 2010;51:1–11.

Xiao L., Zou C. chun, Mao Z. qiang, Jin Y., Shi Y. jiang, Guo H peng, et al. An empirical approach of evaluating tight sandstone reservoir pore structure in the absence of NMR logs. J Pet Sci Eng. Elsevier; 2016;137:227–39.

Xiao L., Zou C., Mao Z., Jin Y., Zhu J.. A new technique for synthesizing capillary pressure (P_c) curves using NMR logs in tight gas sandstone reservoirs. J Pet Sci Eng. Elsevier; 2016;145:493–501.

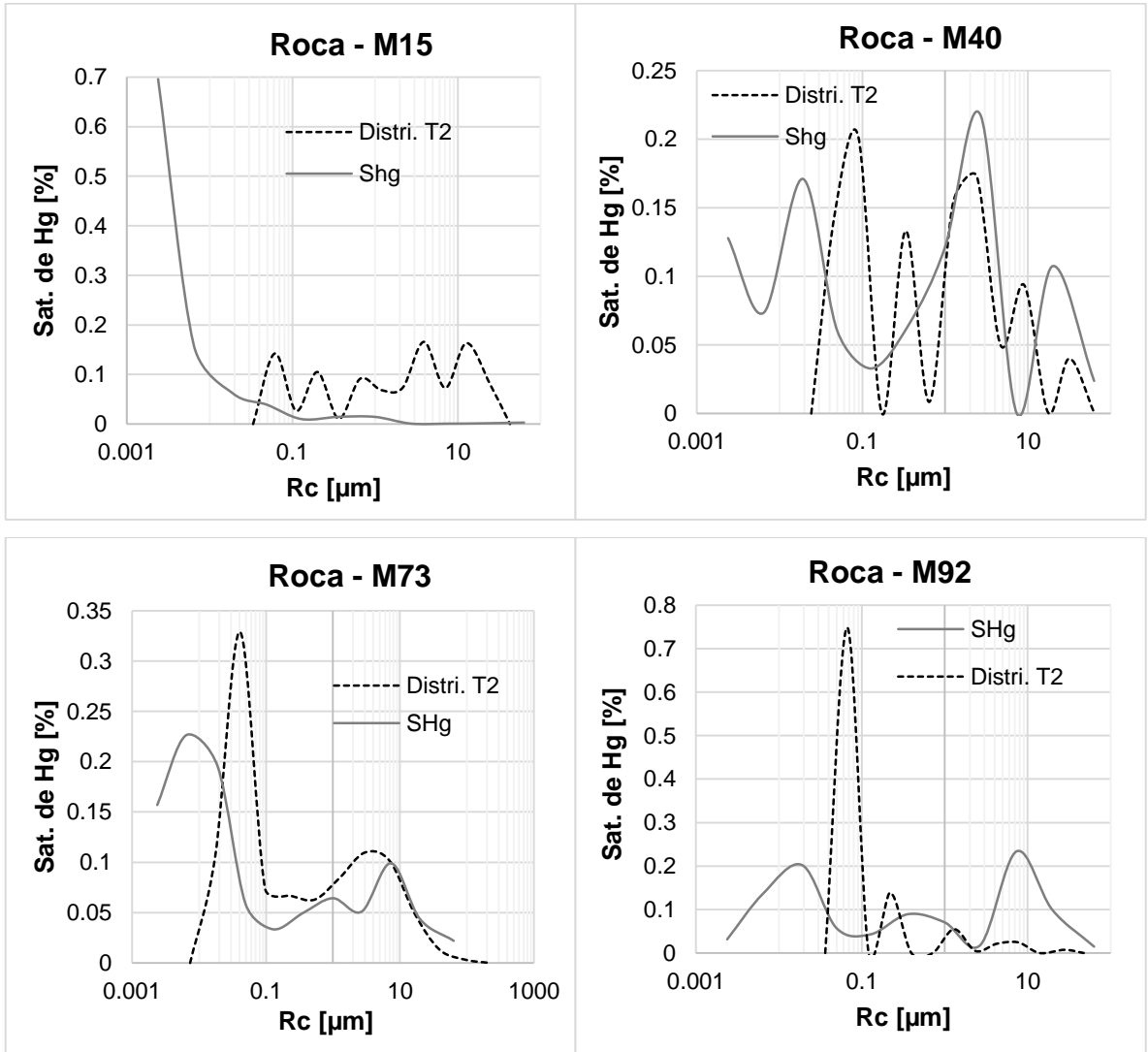
Xinwei X.U., Davis L.A.. The Relation of Pore Size to NMR T2 Diffusional Relaxation in Porous Media. Soc Pet Eng. 1999;

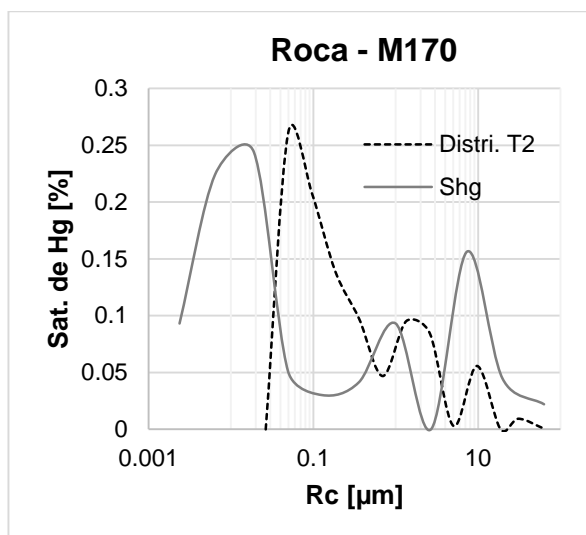
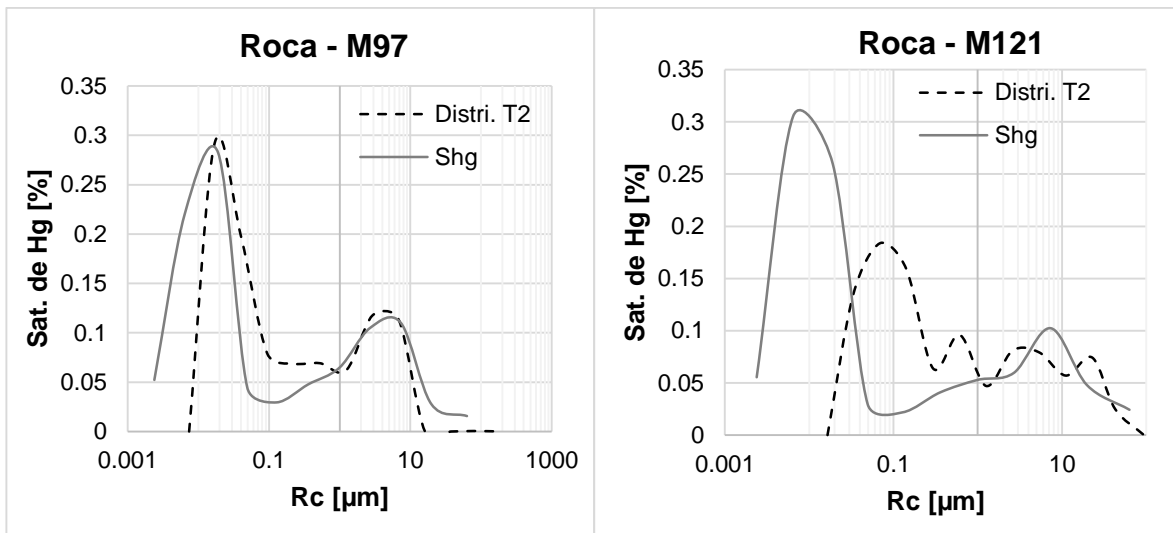
Xu H., Tang D., Zhao J., Li S.. A precise measurement method for shale porosity with low-field nuclear magnetic resonance: A case study of the Carboniferous–Permian strata in the Linxing area, eastern Ordos Basin, China. Fuel. Elsevier Ltd; 2015;143:47–54.

Yao Y., Liu D., Che Y., Tang D., Tang S., Huang W.. Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR). Fuel. Elsevier Ltd; 2010;89(7):1371–80.

ANEXOS

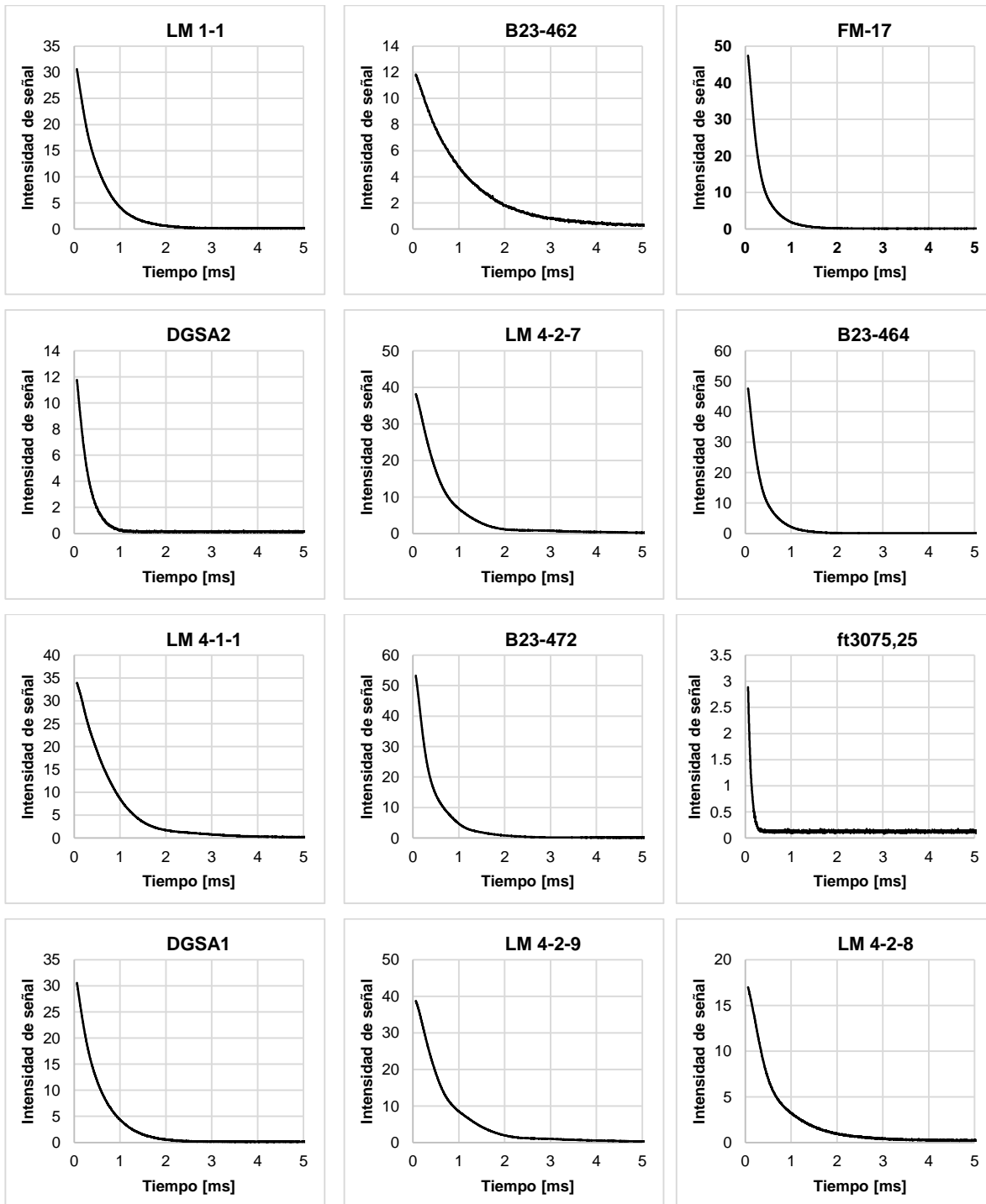
ANEXO A CURVAS DRGP REDUCIDAS A LOS 11 PUNTOS Y CURVAS ILT AJUSTADAS.

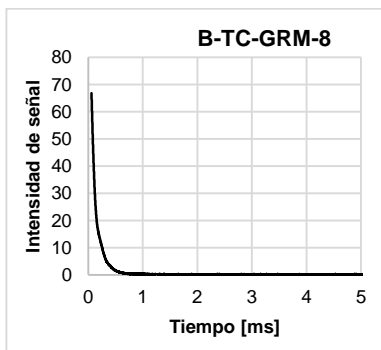
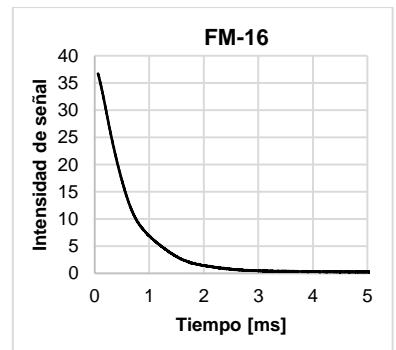
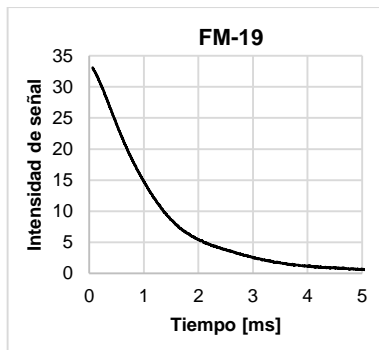
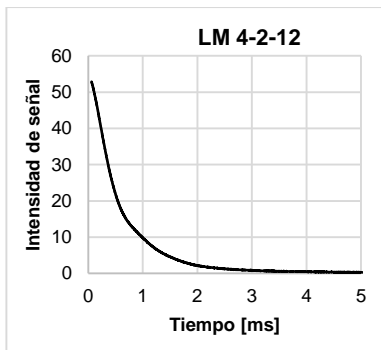
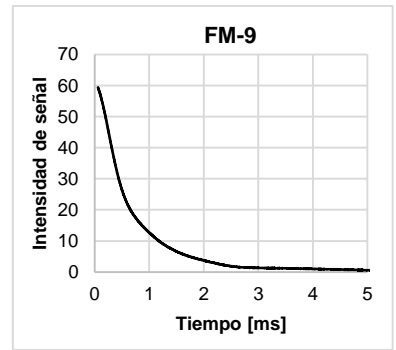
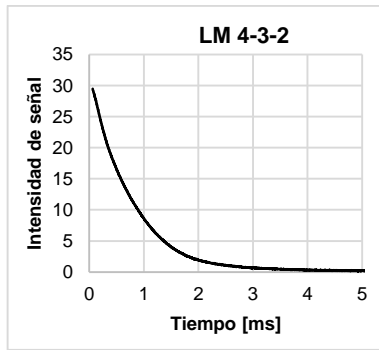
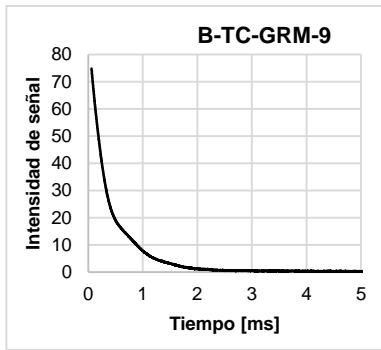




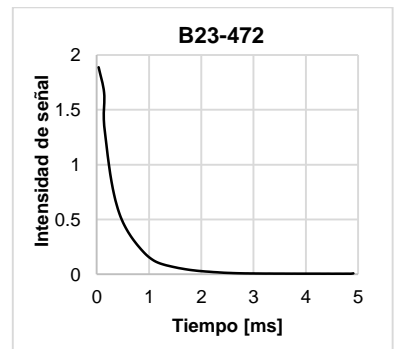
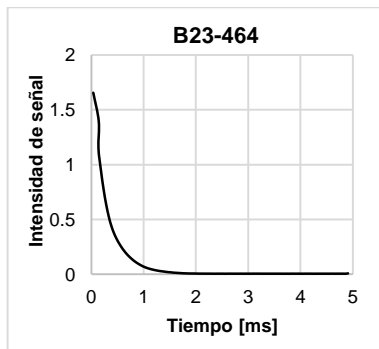
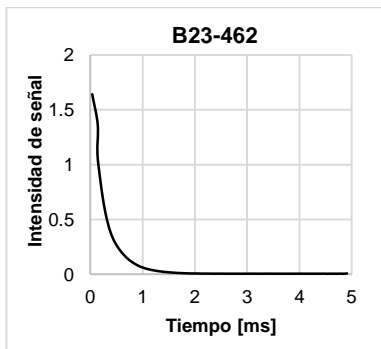
ANEXO B DATOS ADQUIRIDOS DE LAS CURVAS FID.

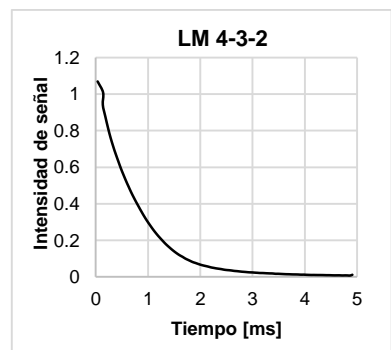
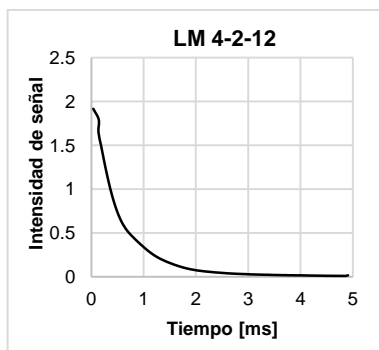
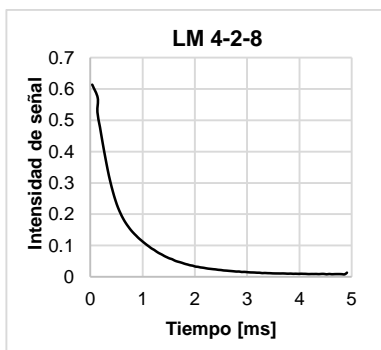
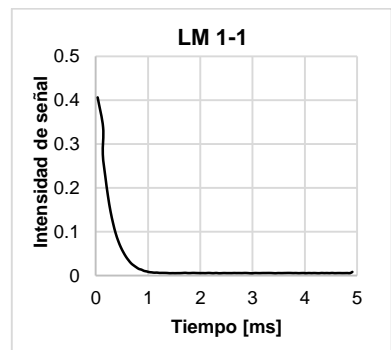
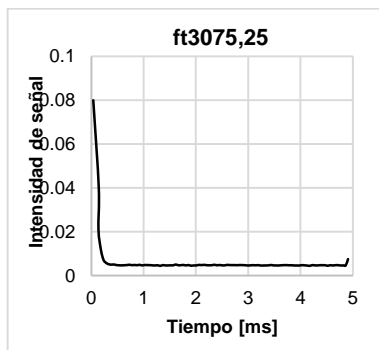
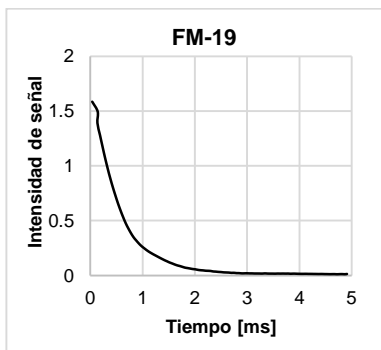
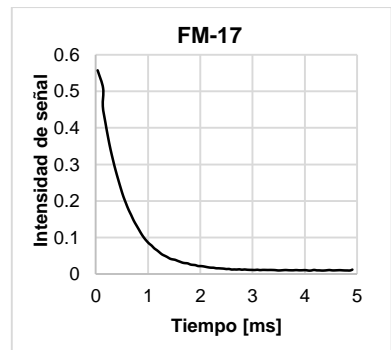
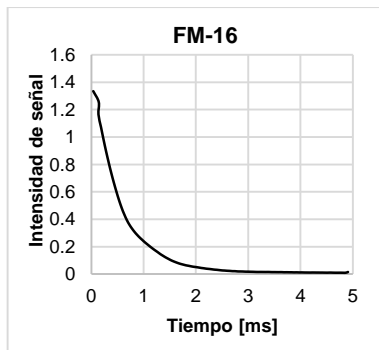
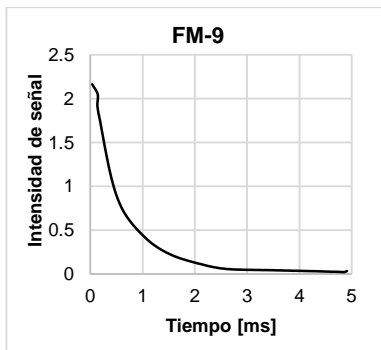
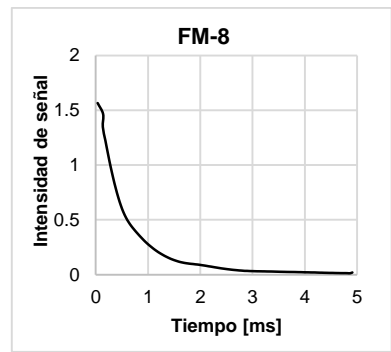
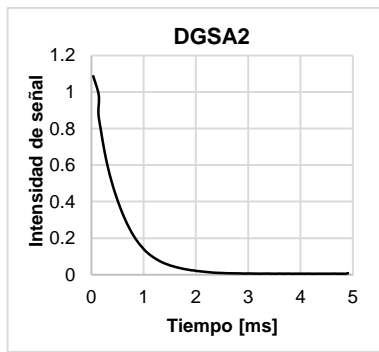
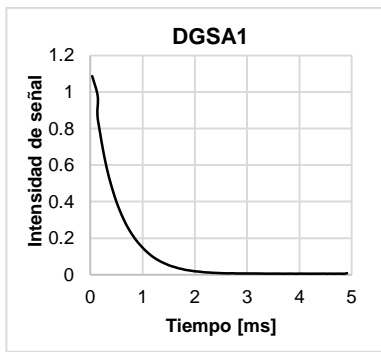
2.1 Curvas FID para el set de muestras

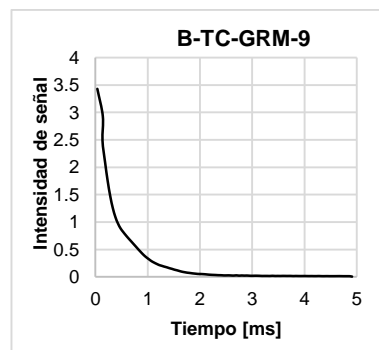
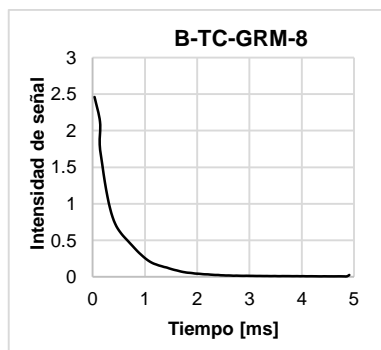
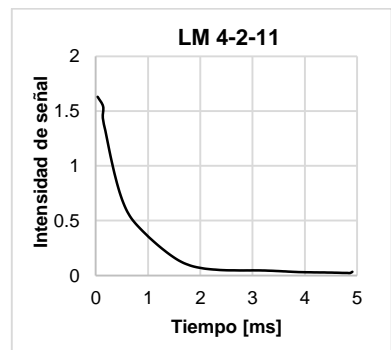
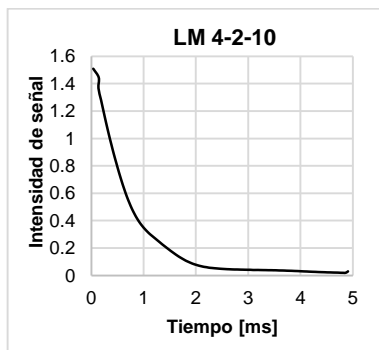
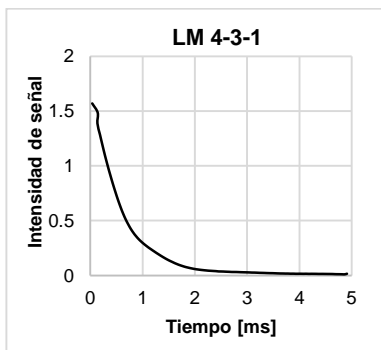
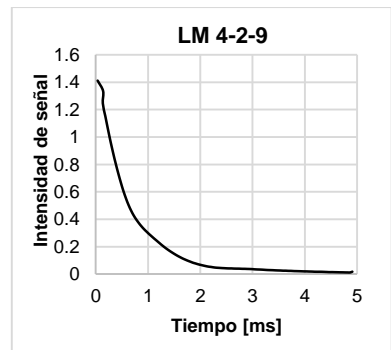
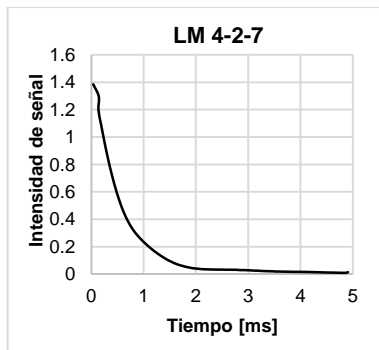
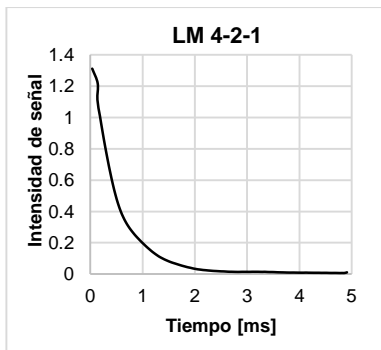
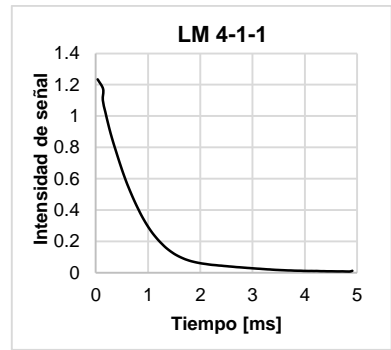
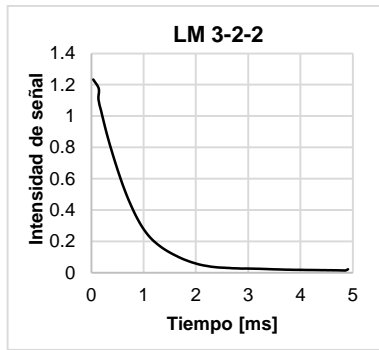
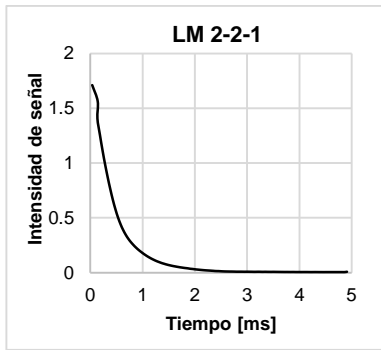




2.2 Curvas de integración del set de muestras







2.3 Datos de intensidad inicial de las curvas FID

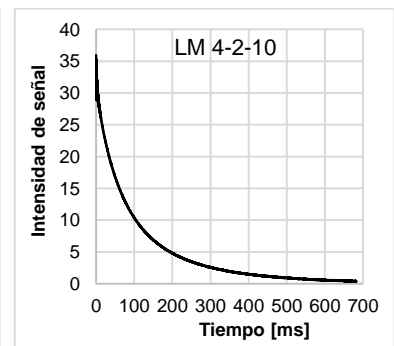
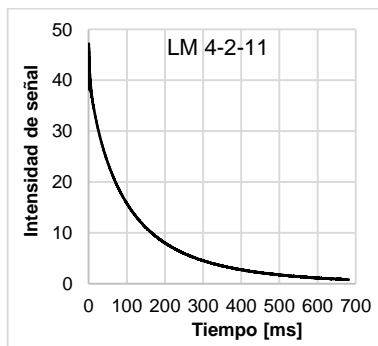
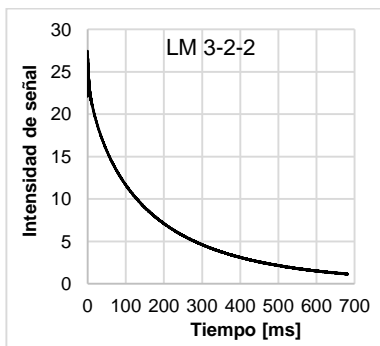
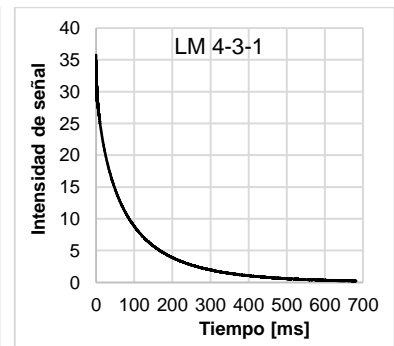
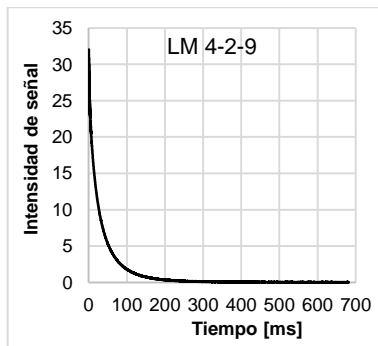
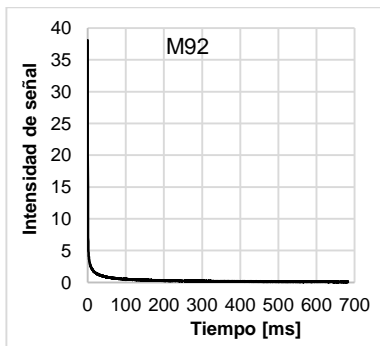
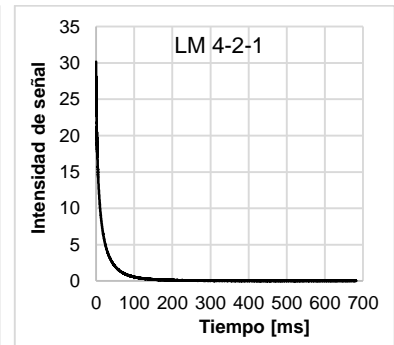
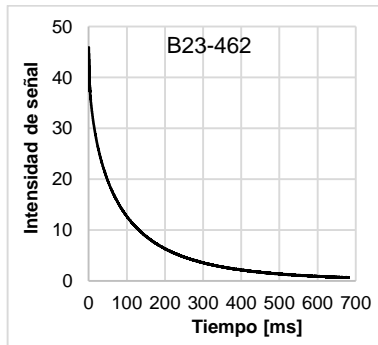
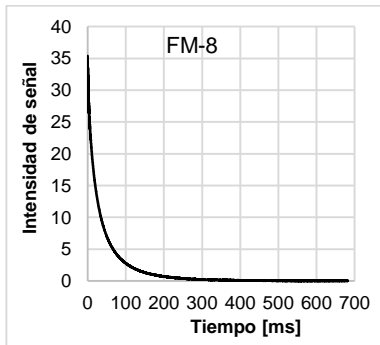
Tabla 25. Intensidades de las curvas FID de rocas 100% saturadas.

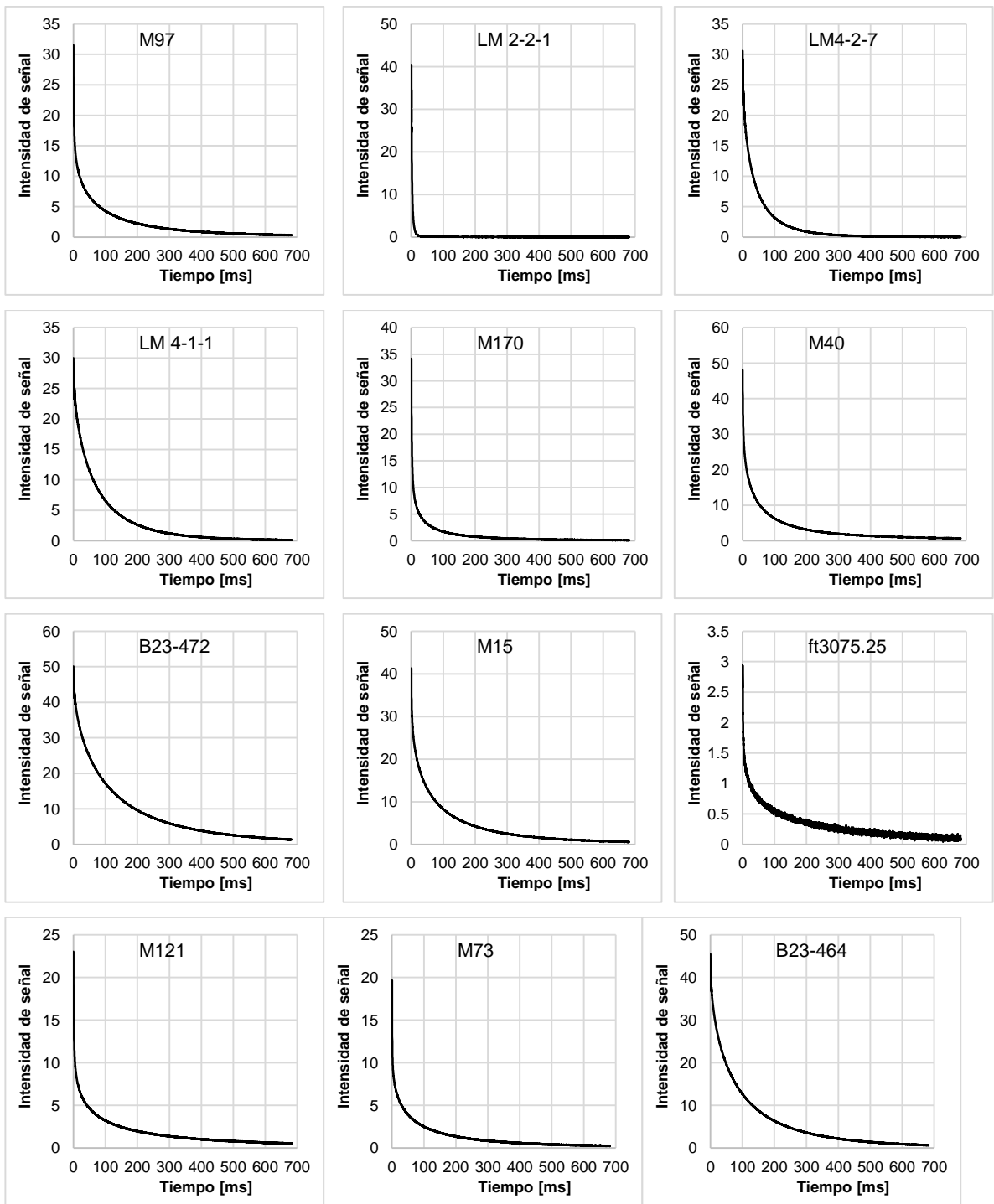
Muestra	$I_{0,Roca}$	Vol. Roca [mL]
B-23-462	47.42	67.1827
B-23-464	47.62	66.0356
B-23-472	53.34	66.6641
B-TC-GRM-8	75.05	85.5359
B-TC-GRM-9	83.66	123.1299
DGSA1	33.55	34.8410
DGSA2	34.15	23.8799
FM-16	38.76	54.0500
FM-17	13.11	51.9303
FM-19	36.17	52.9216
FM-8	43.01	58.6915
FM-9	71.72	57.1694
ft3075,25	2.89	57.1694
LM 1-1	15.79	42.9661
LM 2-2-1	46.41	55.4085
LM 3-2-2	33.68	48.0443
LM 4-1-1	33.88	46.1585
LM 4-2-1	35.89	55.5493
LM 4-2-10	41.08	51.7953
LM 4-2-11	44.96	56.4382
LM 4-2-12	63.07	51.4904
LM 4-2-7	37.65	55.4371
LM 4-2-8	20.02	56.1852
LM 4-2-9	38.39	53.4085
LM 4-3-1	41.92	52.0186
LM 4-3-2	33.75	39.2321

ANEXO C DATOS ADQUIRIDOS DE LAS CURVAS CPMG.

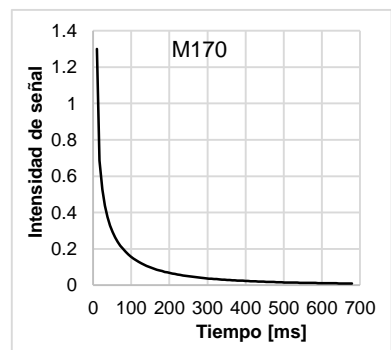
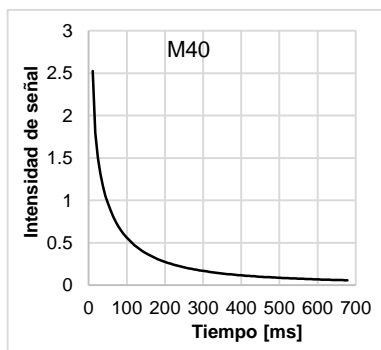
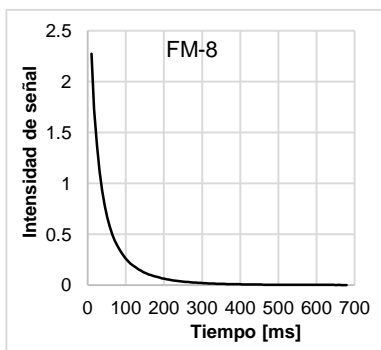
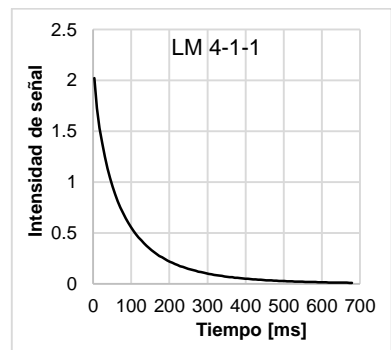
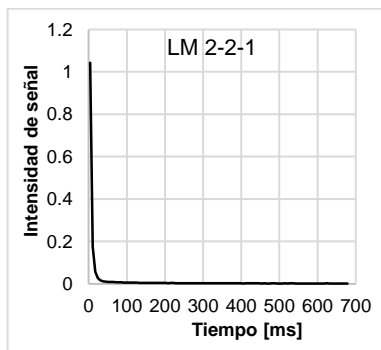
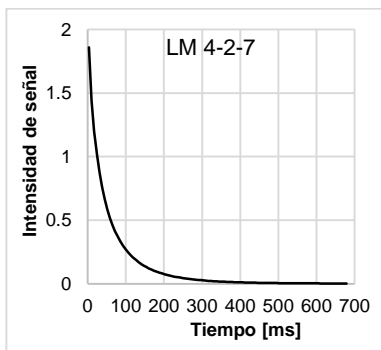
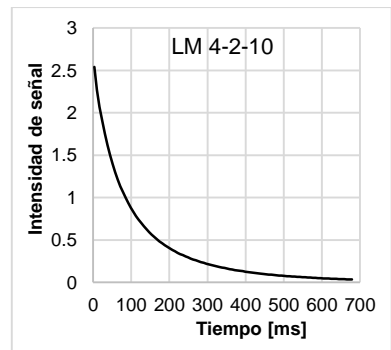
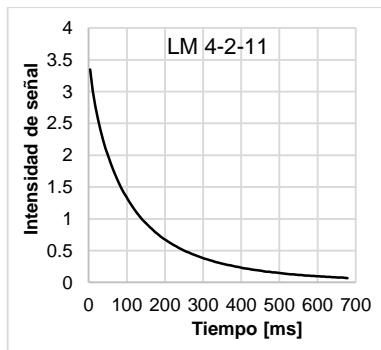
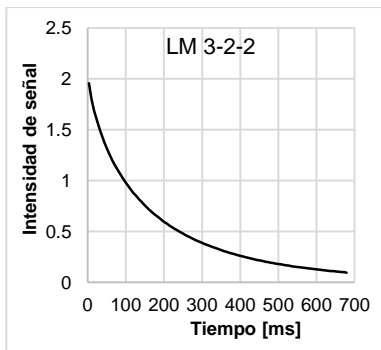
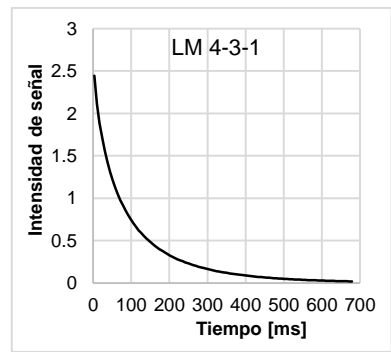
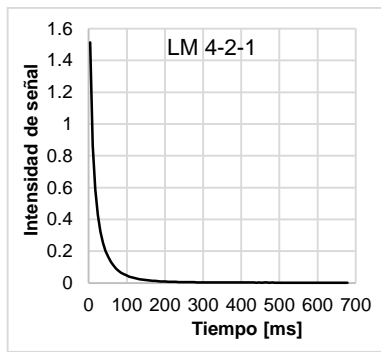
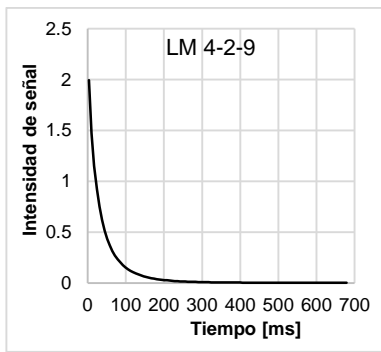
3.1 Condiciones de adquisición de referencia.

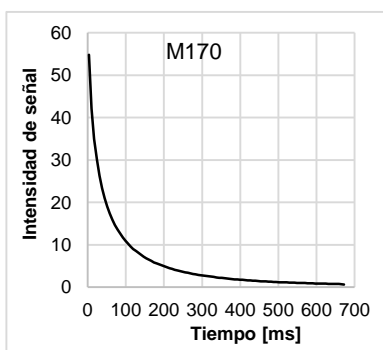
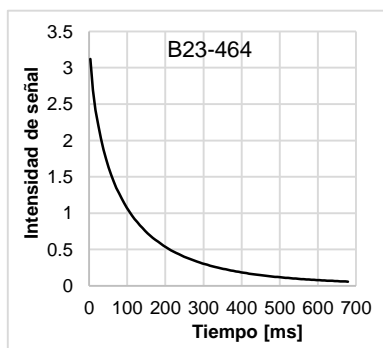
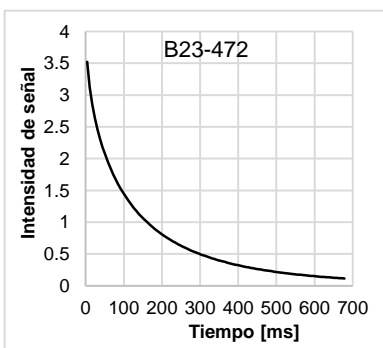
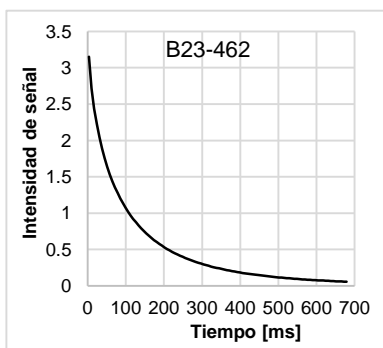
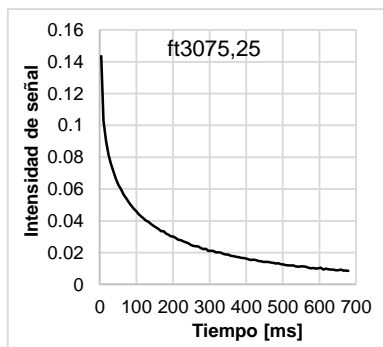
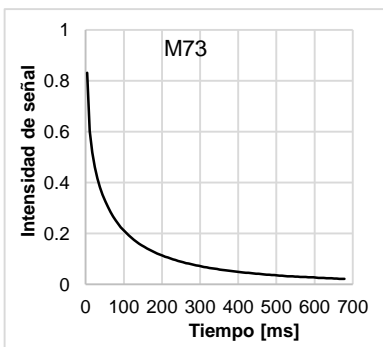
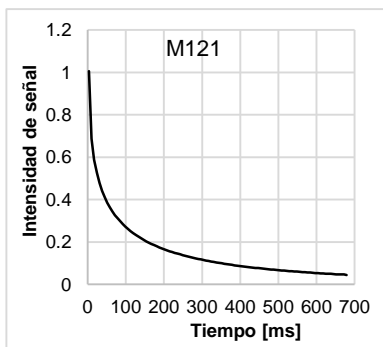
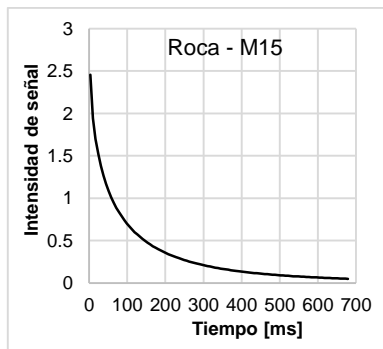
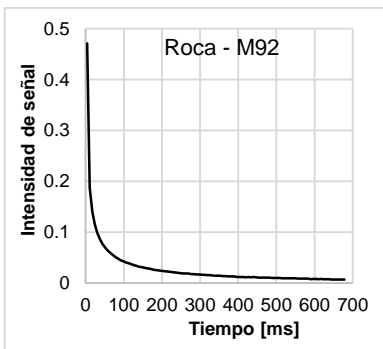
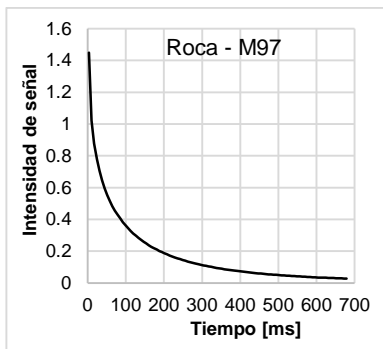
3.1.1 Curvas CPMG de muestras 100% saturadas.





3.1.2 Curvas de integración para muestras 100% saturadas.



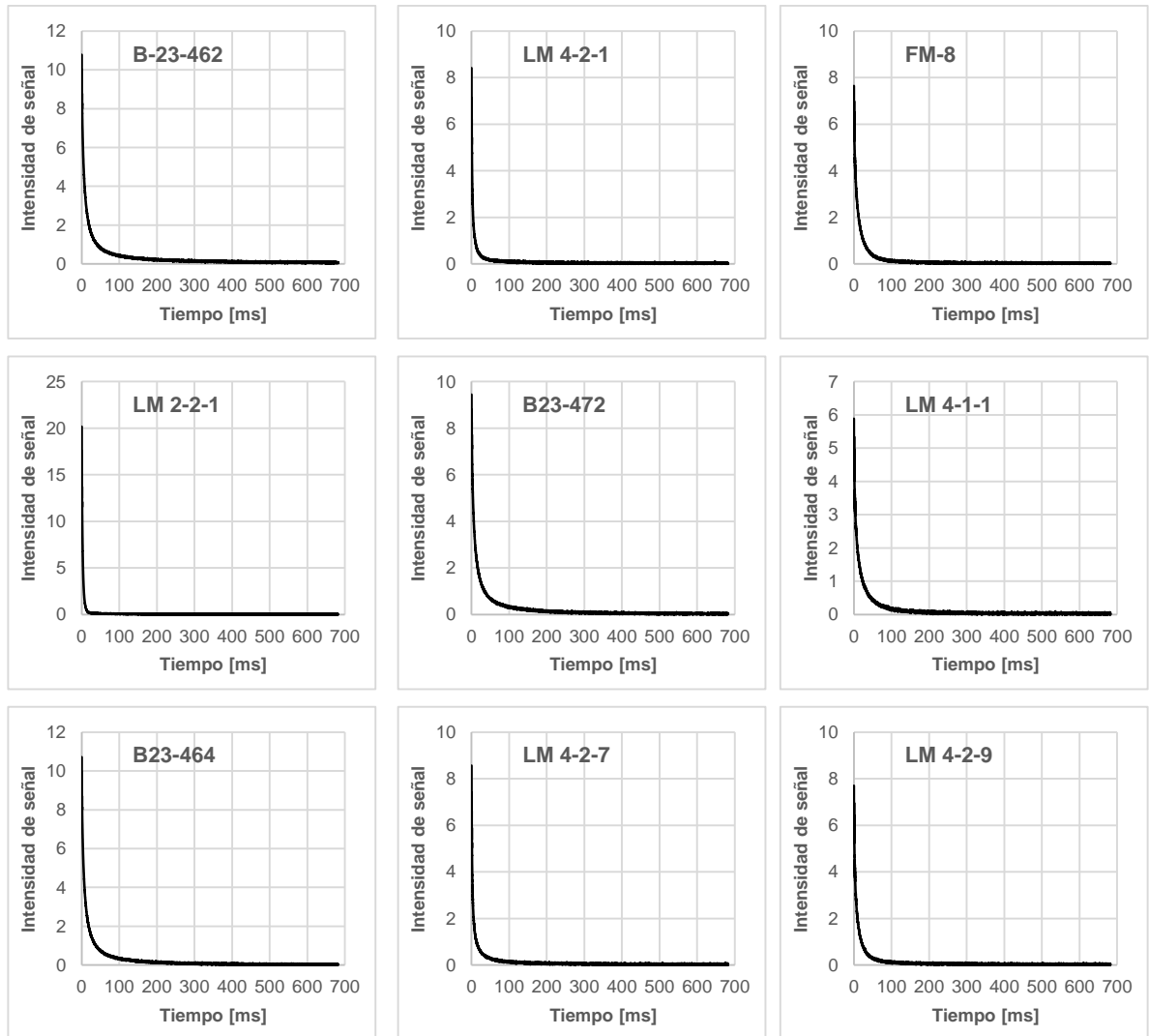


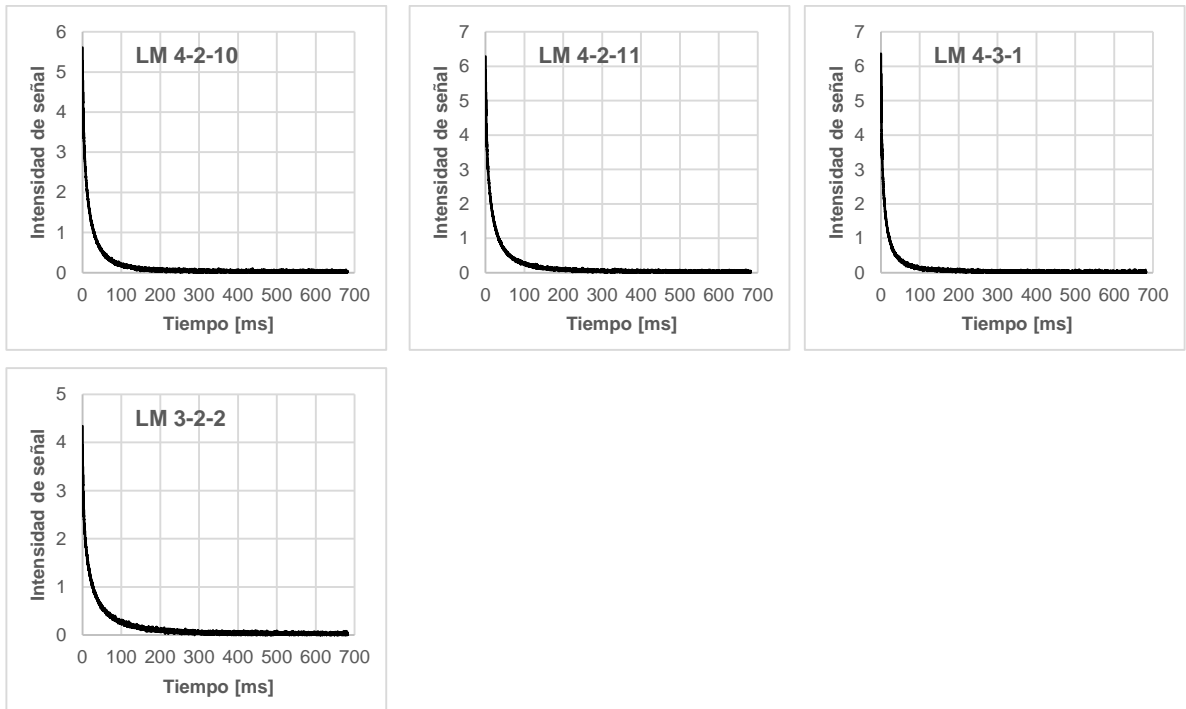
3.1.3 Tabla de intensidades iniciales de rocas 100% saturadas,

Tabla 26. Intensidades iniciales de la curva CPMG para rocas 100% saturadas

Muestra	$I_{0,Roca(proy)}$	Vol. Roca [mL]
B-23-462	42.610	67.183
B-23-464	42.167	67.192
B-23-472	46.563	66.664
FM-8	35.366	55.408
ft3075,25	2.707	55.408
LM 2-2-1	40.452	55.408
LM 3-2-2	27.445	48.044
LM 4-1-1	29.981	46.158
LM 4-2-1	30.182	55.549
LM 4-2-10	35.926	55.408
LM 4-2-11	47.218	55.408
LM 4-2-7	30.593	55.437
LM 4-2-9	32.030	55.408
LM 4-3-1	35.776	52.019
M92	38.089	80.184
M97	31.537	67.183
M170	34.199	67.183
M121	23.016	57.274
M15	41.312	57.274
M40	48.043	67.183
M73	19.679	53.838

3.1.4 Curvas CPMG de muestras saturadas en estado irreducible,





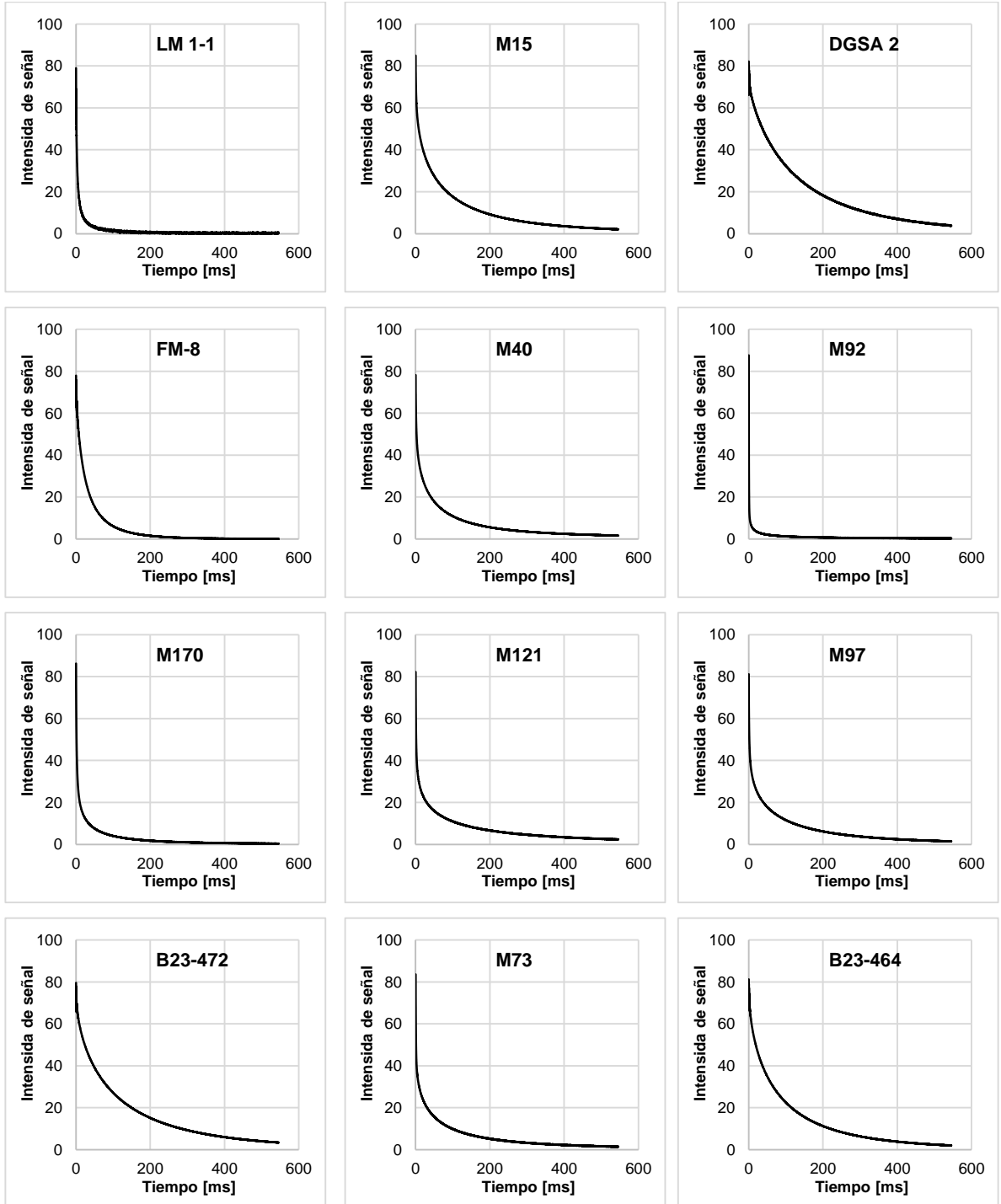
3.1.5 Intensidades iniciales de las muestras saturadas en estado irreducible,

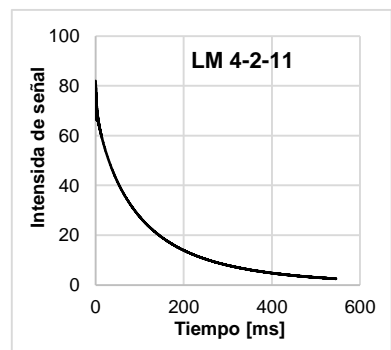
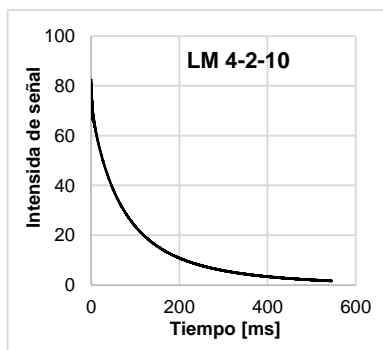
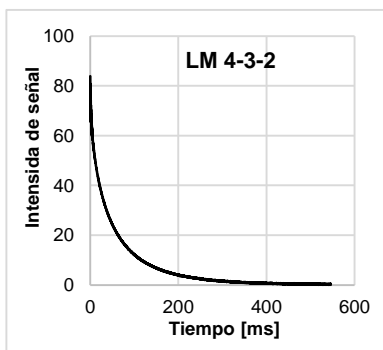
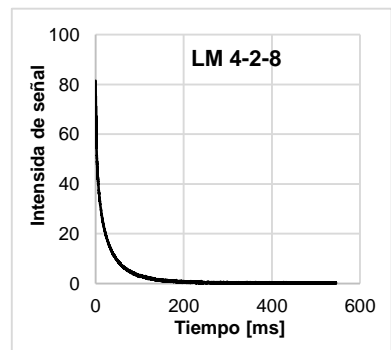
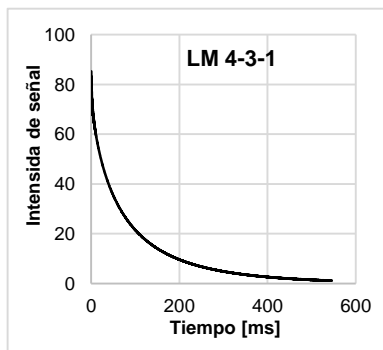
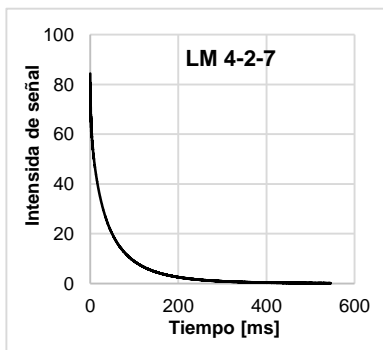
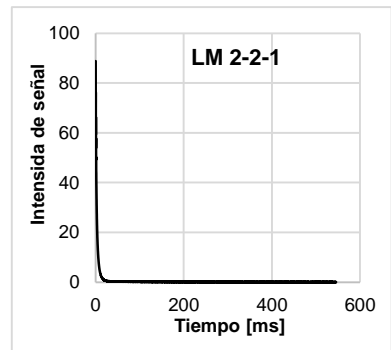
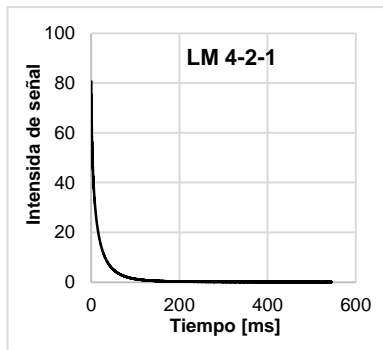
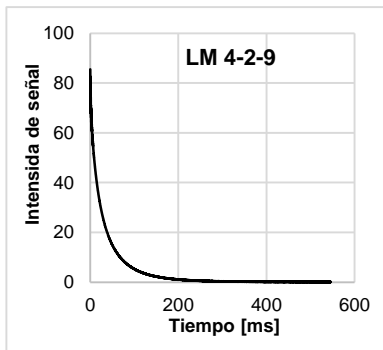
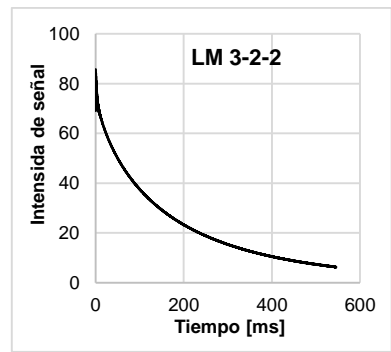
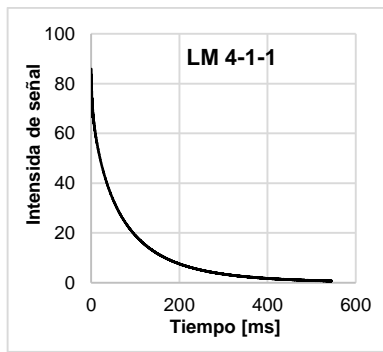
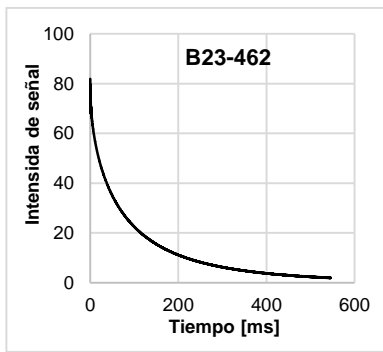
Tabla 27. Intensidades iniciales de la curva CPMG para rocas 100% saturadas.

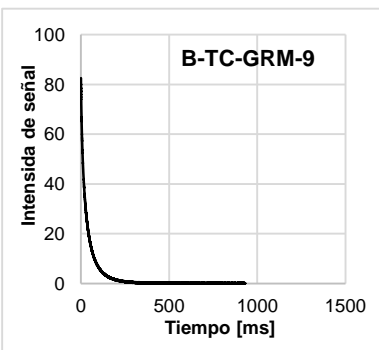
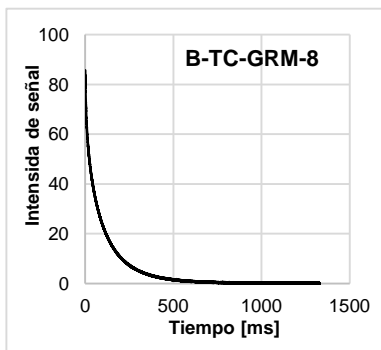
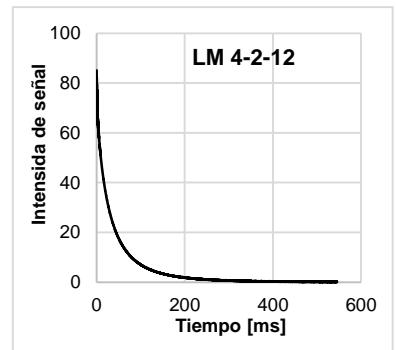
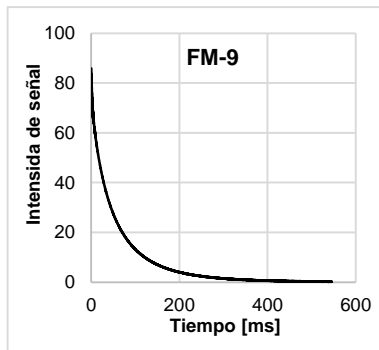
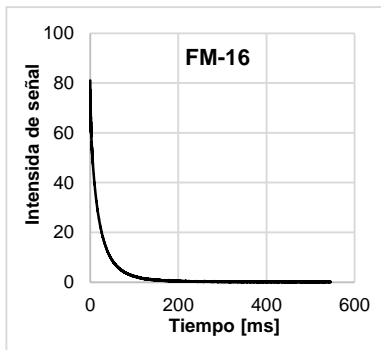
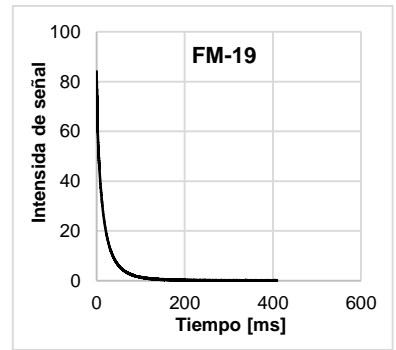
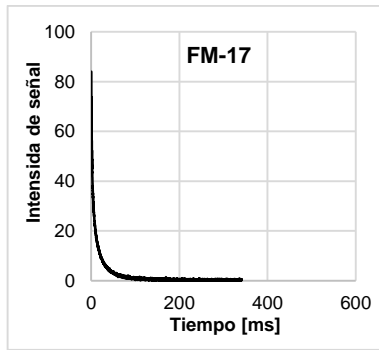
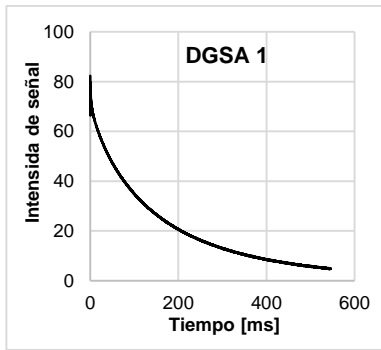
Muestra	$I_{0,Roca}$ Sat-Irred	Vol. Roca [mL]
B23-462	10.776	67.183
B23-464	10.711	67.192
B23-472	9.441	66.664
FM-8	7.642	67.183
LM 2-2-1	20.160	66.664
LM 3-2-2	4.338	67.192
LM 4-1-1	5.884	66.664
LM 4-2-1	8.407	67.183
LM 4-2-10	5.608	67.192
LM 4-2-11	6.283	66.664
LM 4-2-7	8.562	67.183
LM 4-2-9	7.699	67.192
LM 4-3-1	6.364	66.664

3.2 Condiciones de adquisición de máxima señal.

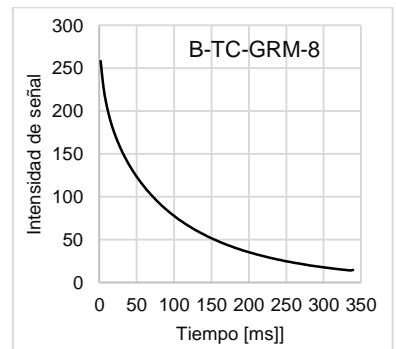
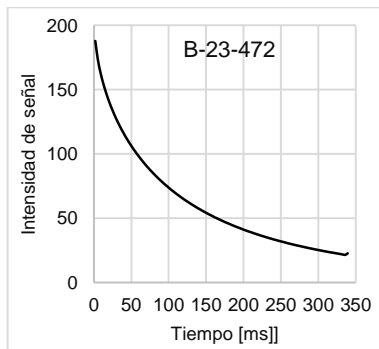
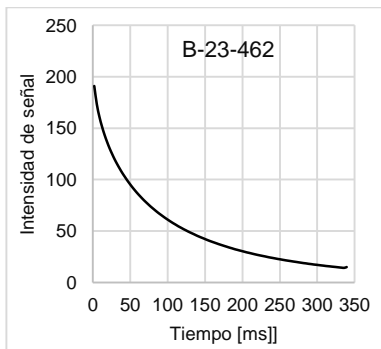
3.2.1 Curvas CPMG de rocas 100% saturadas.

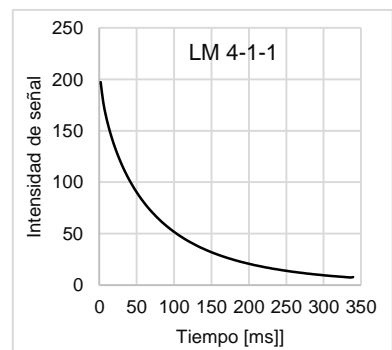
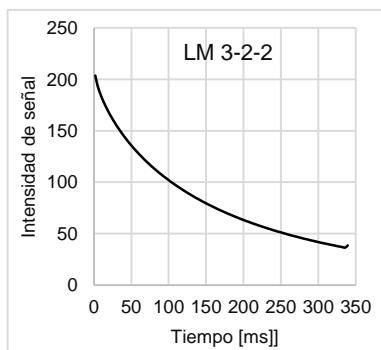
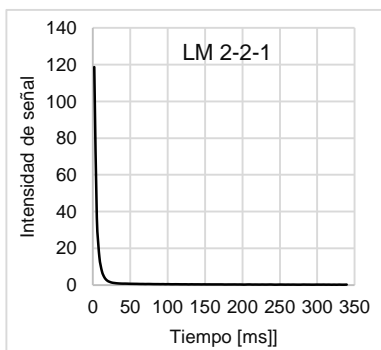
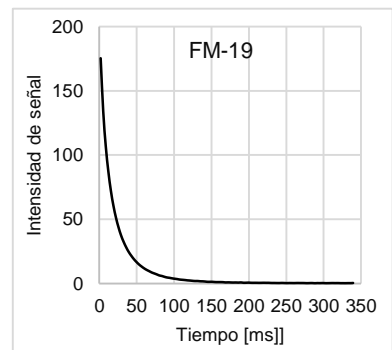
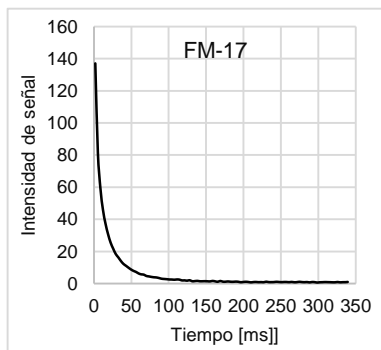
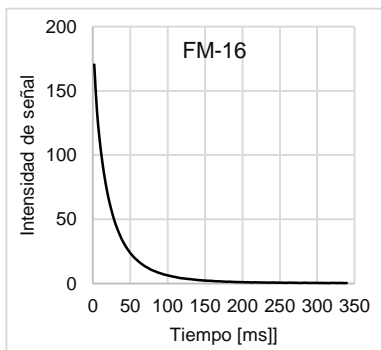
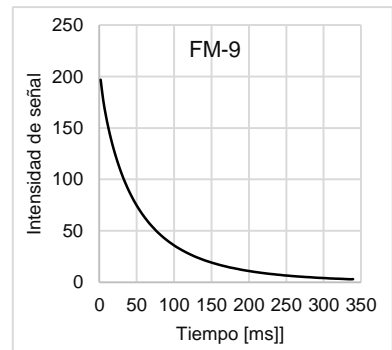
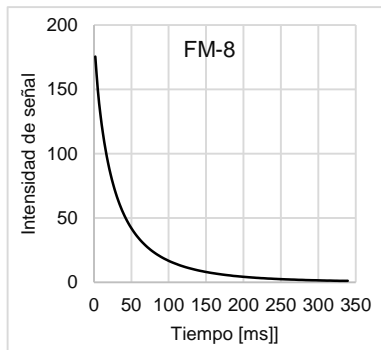
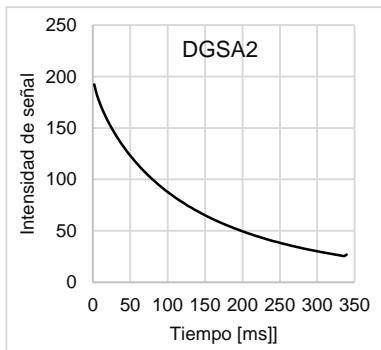
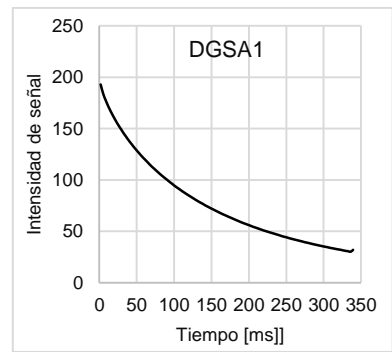
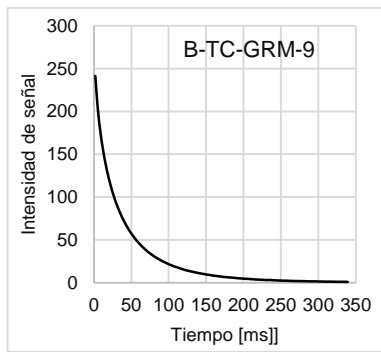
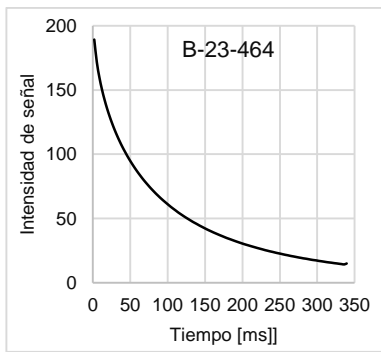


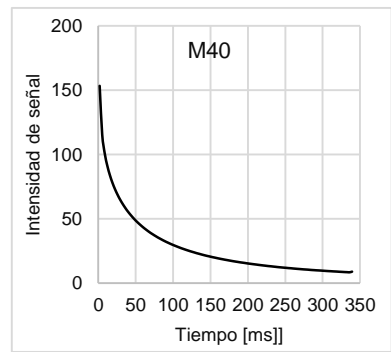
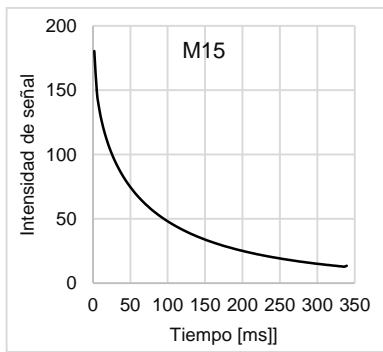
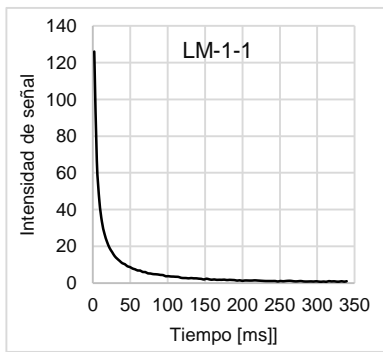
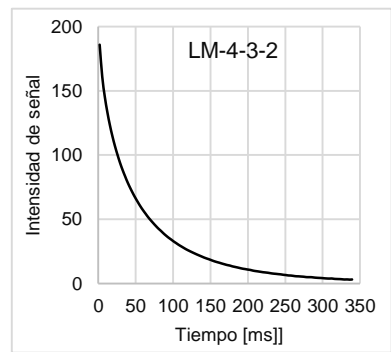
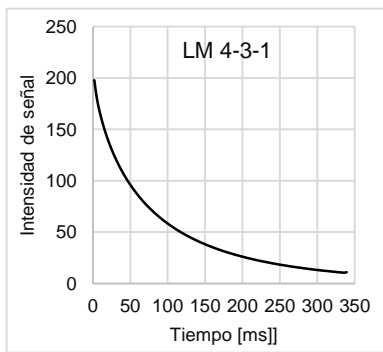
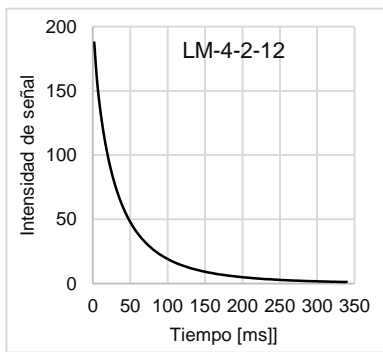
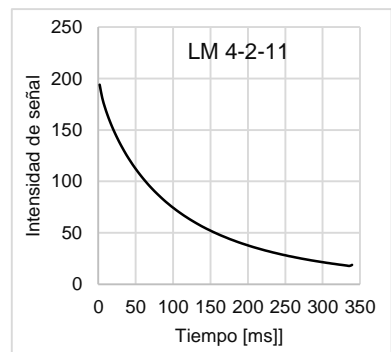
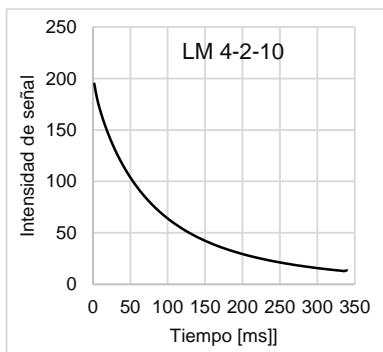
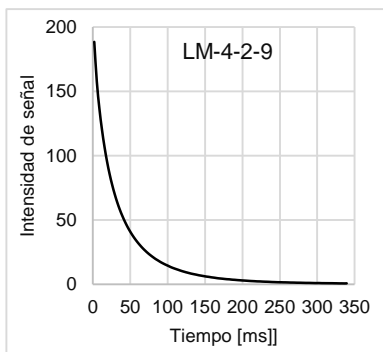
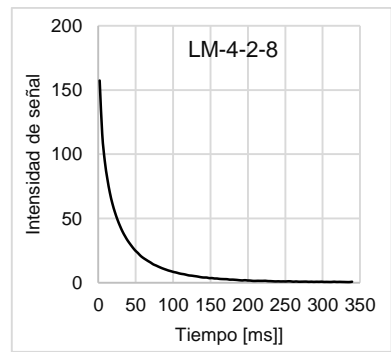
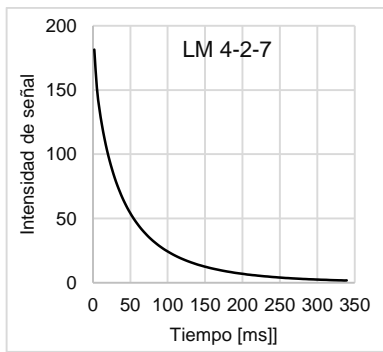
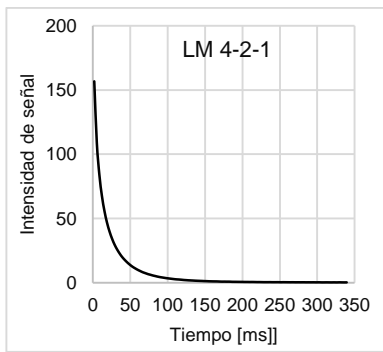


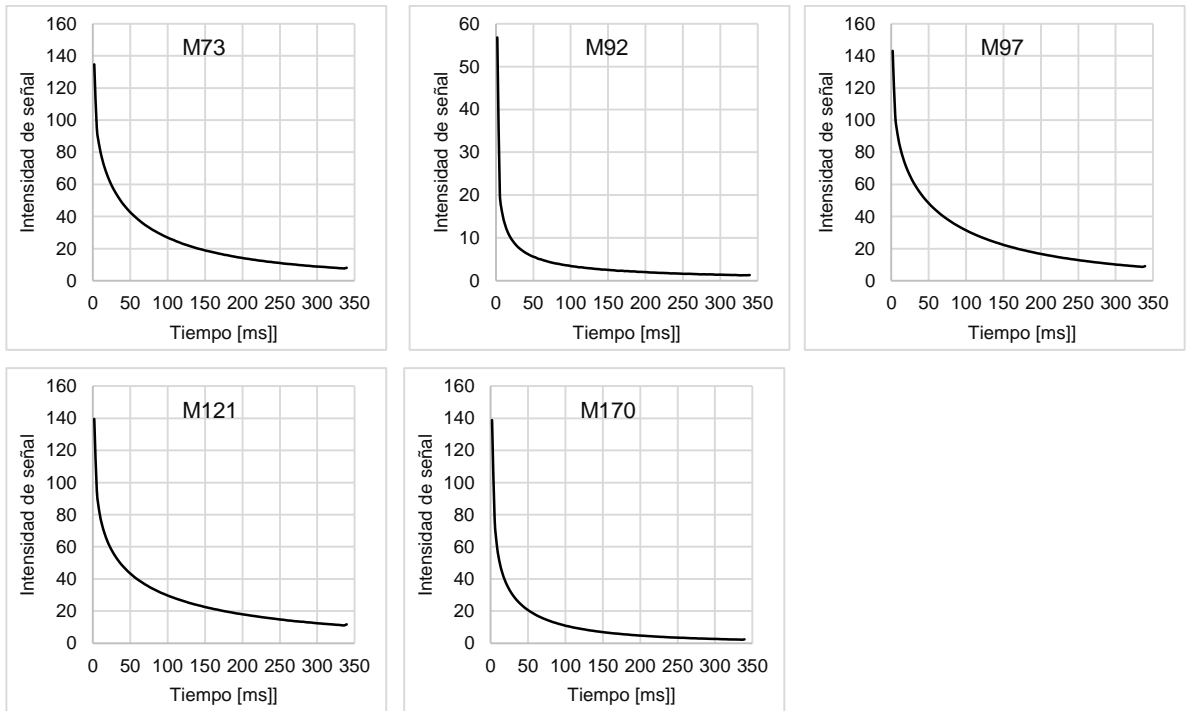


3.2.2 Curvas de integración de rocas 100% saturadas.





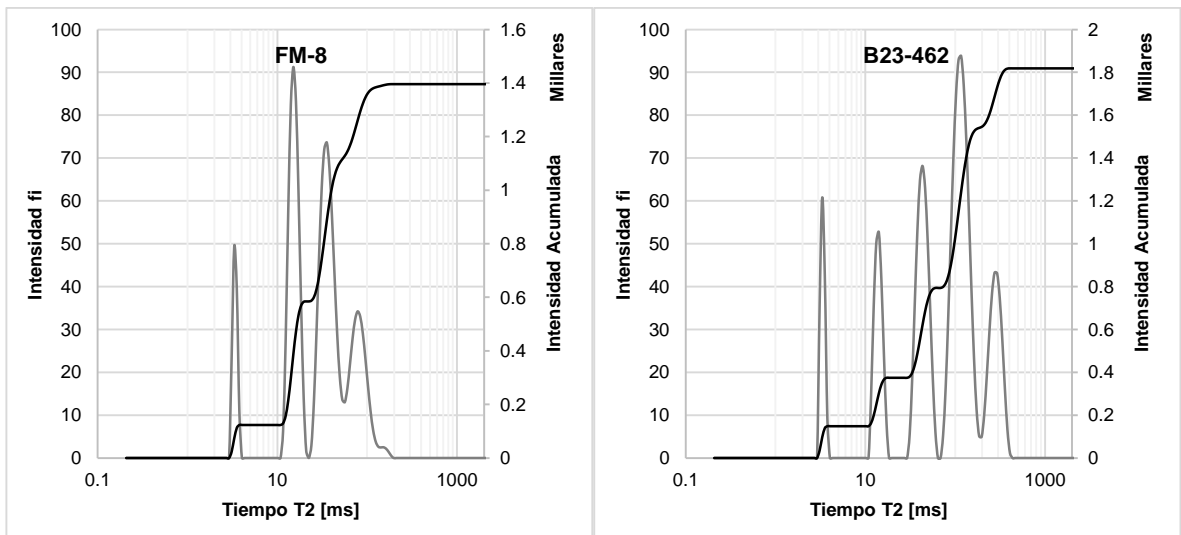


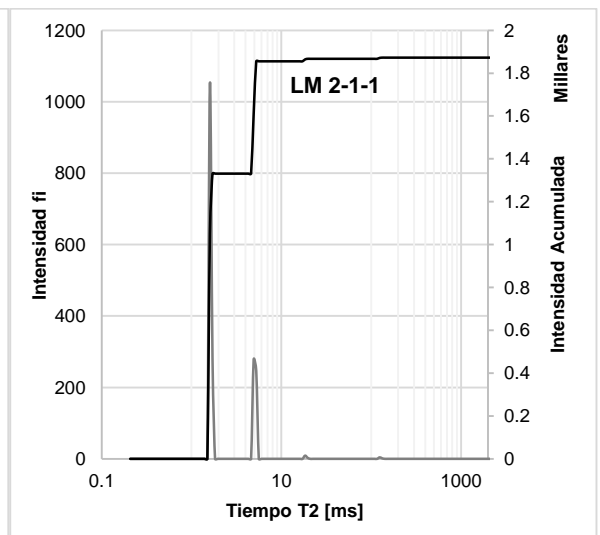
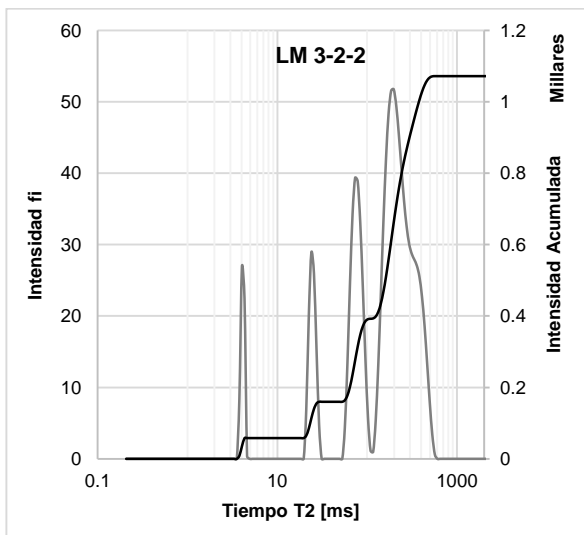
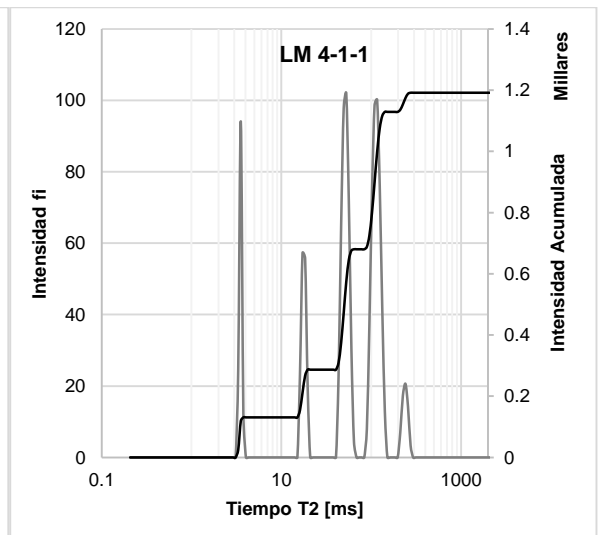
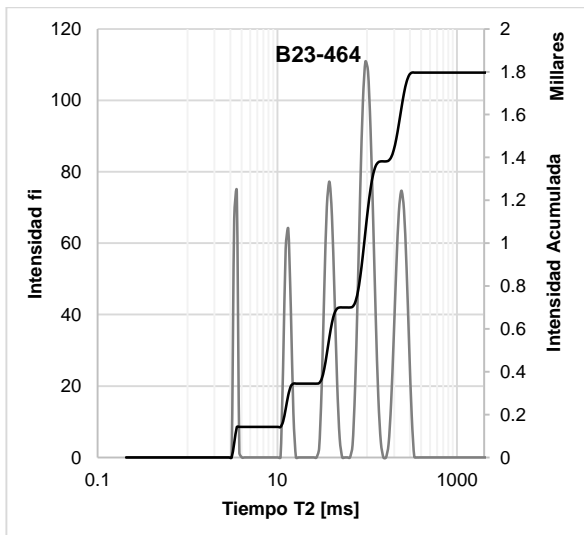
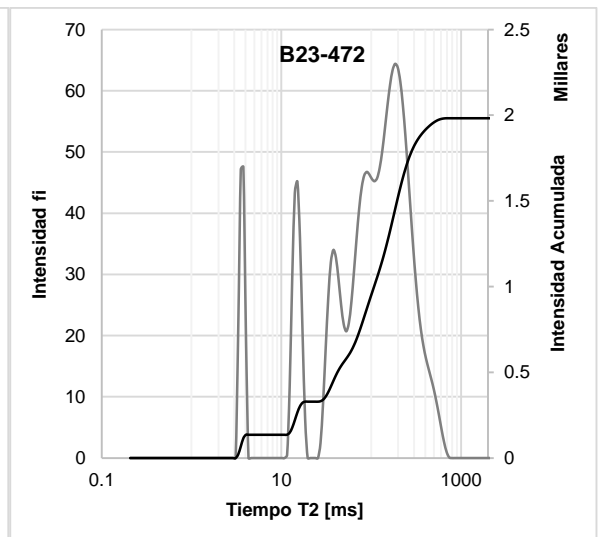
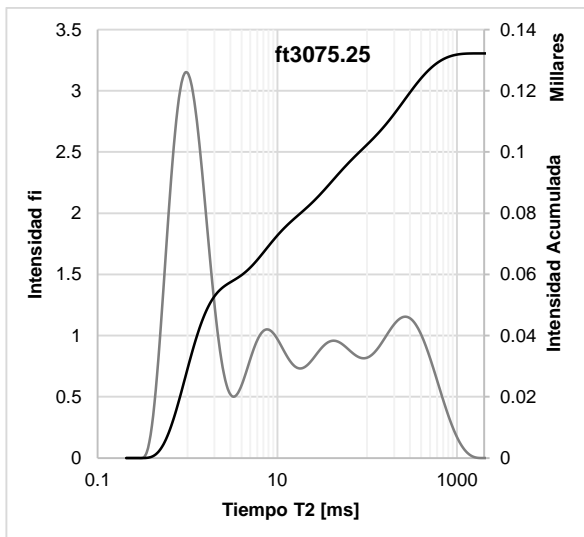


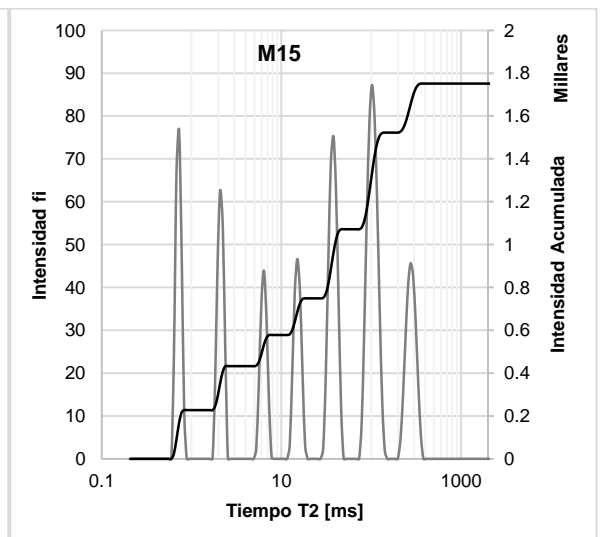
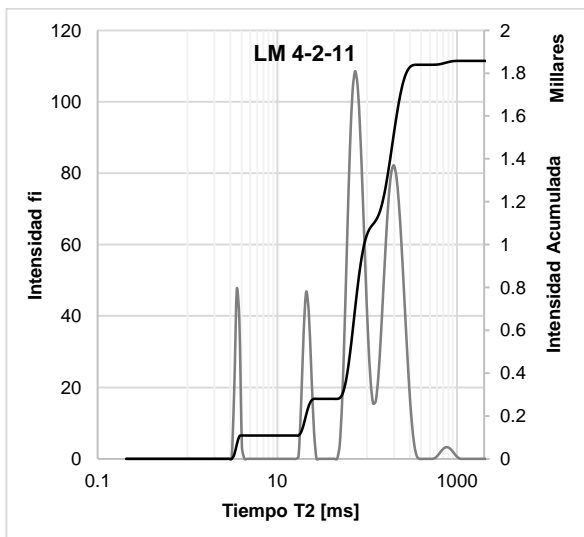
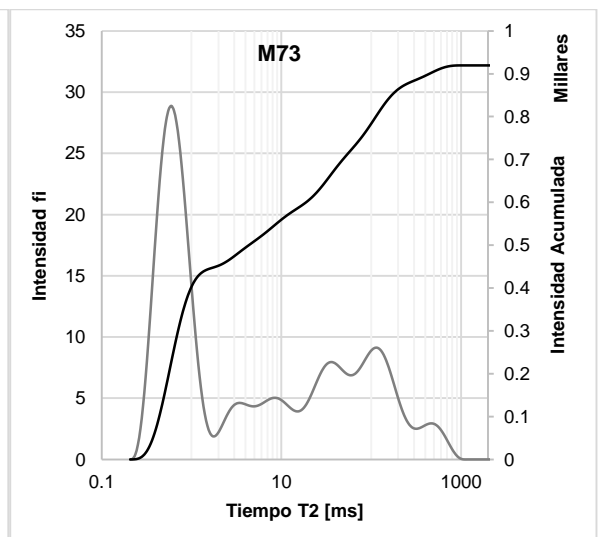
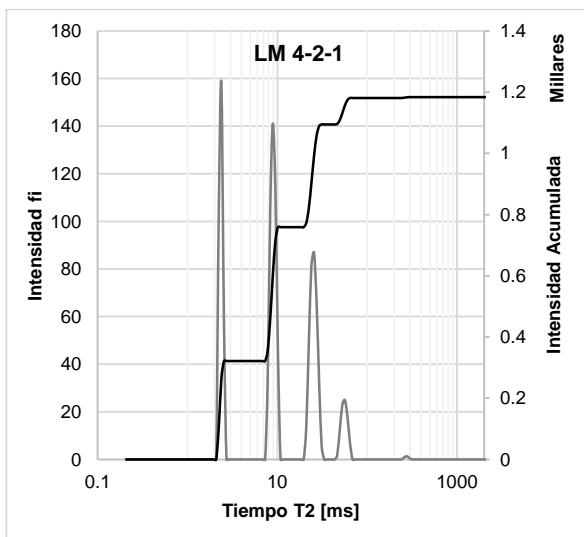
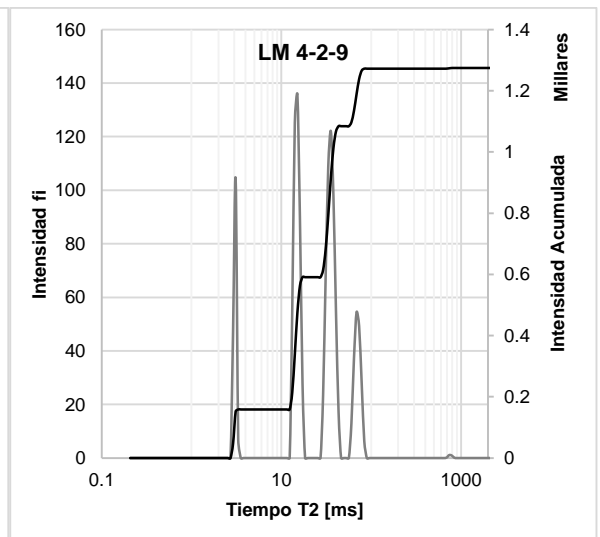
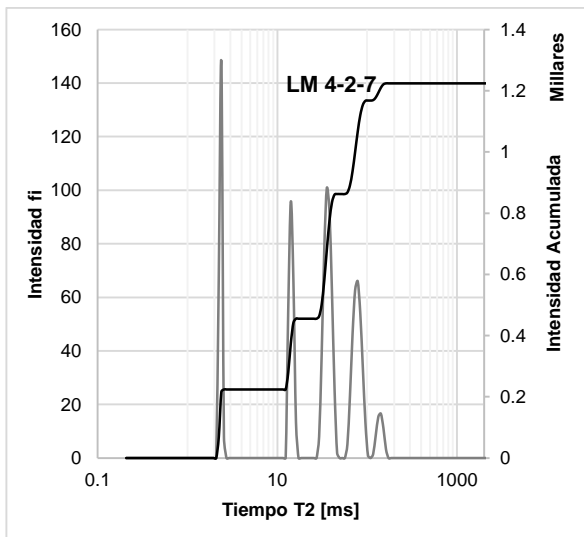
ANEXO D DATOS ADQUIRIDOS DE LAS CURVAS ILT.

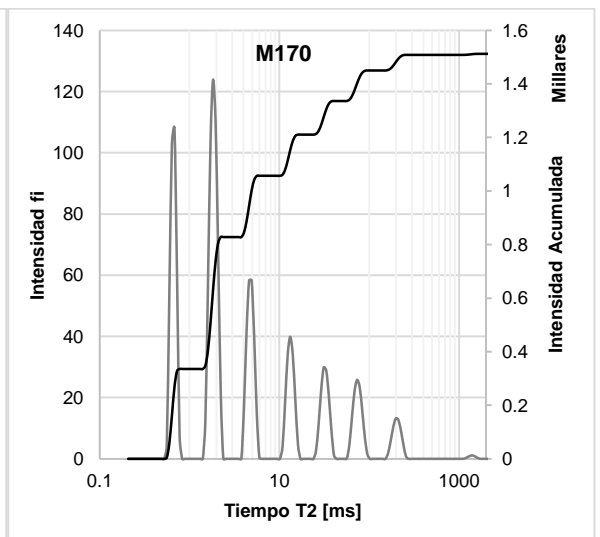
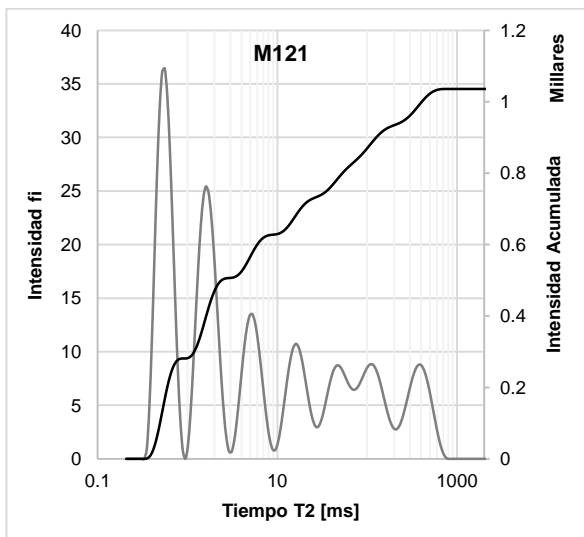
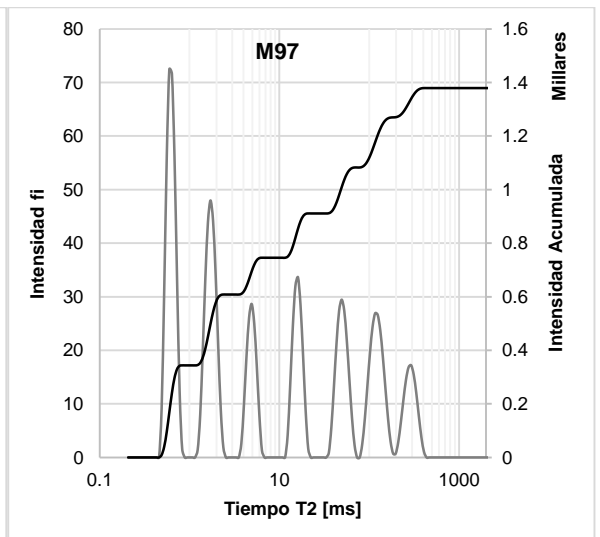
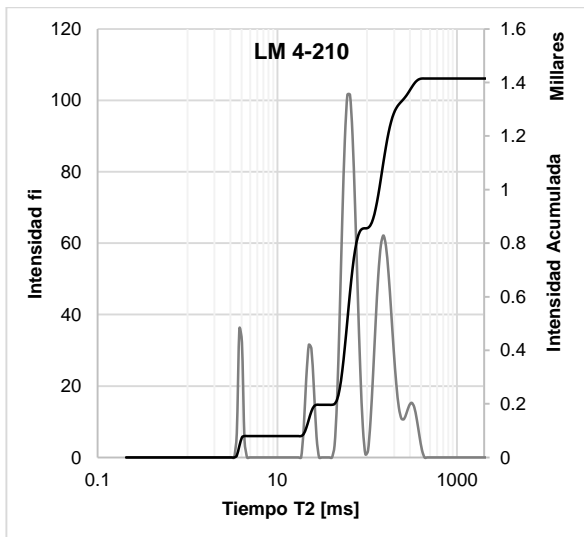
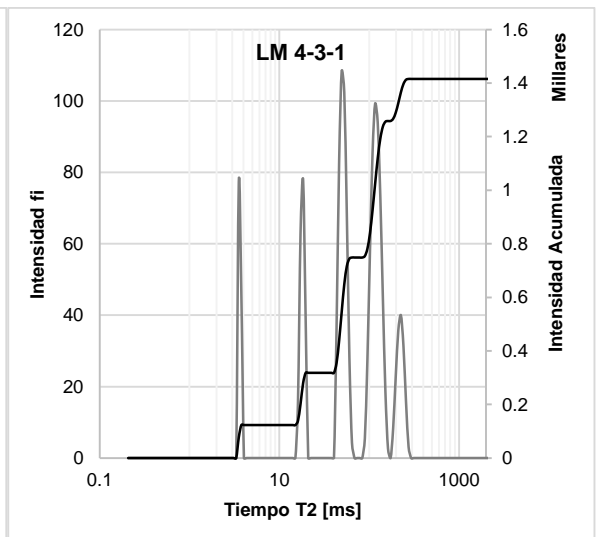
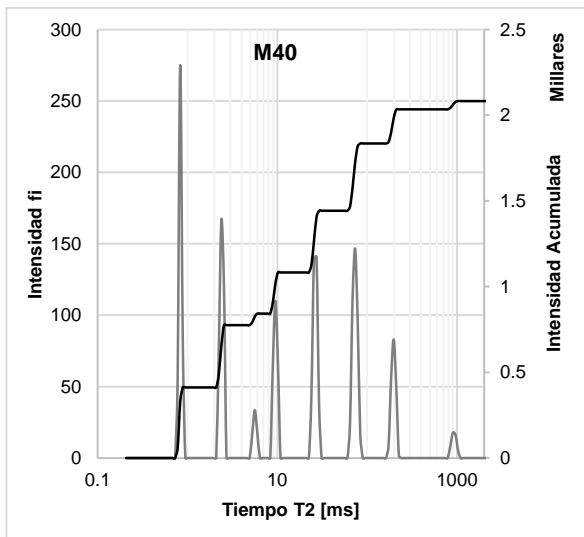
4.1 Condiciones de adquisición de referencia.

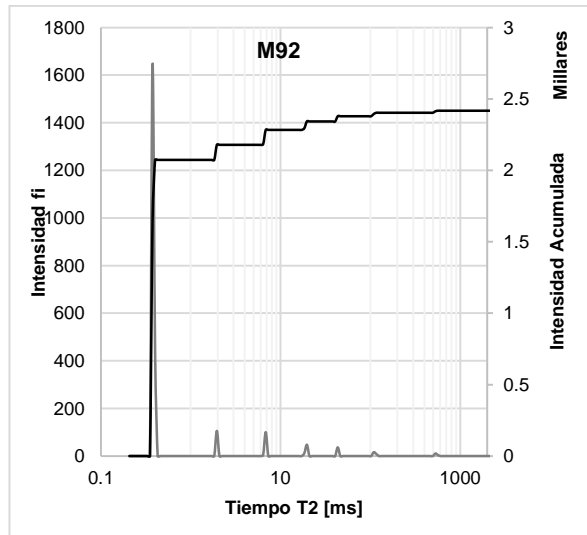
4.1.1 Curvas ILT de muestras 100% saturadas.



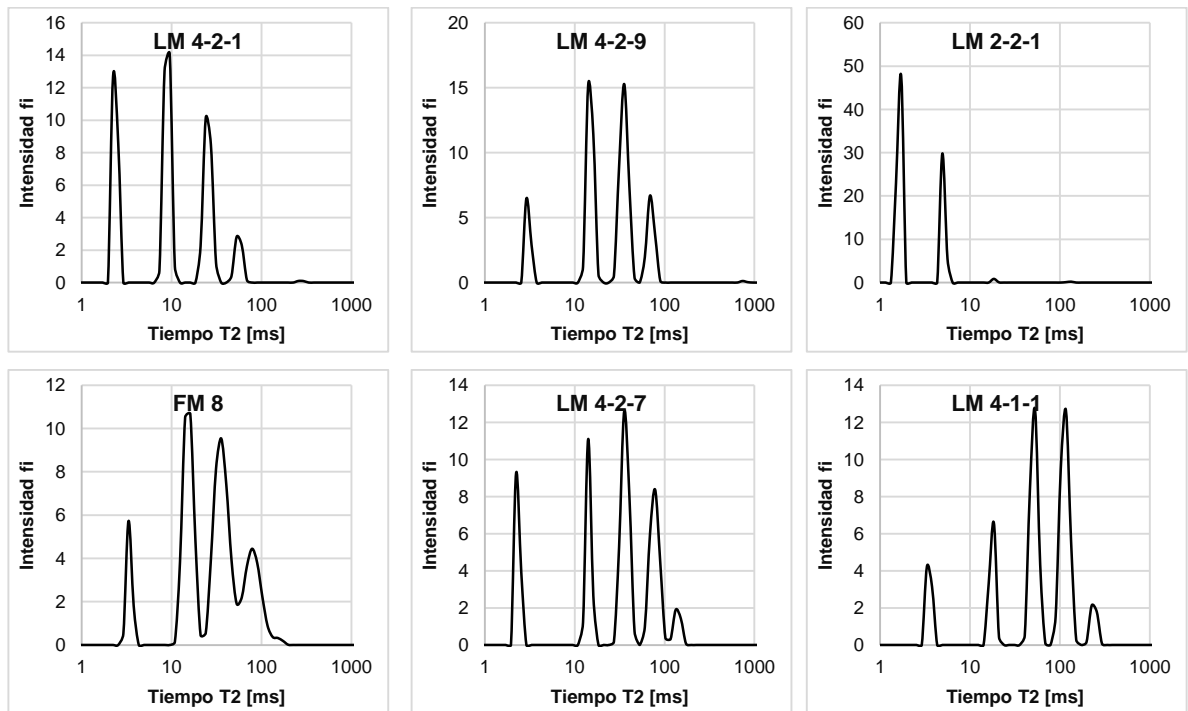


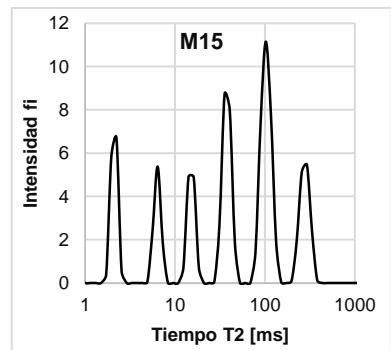
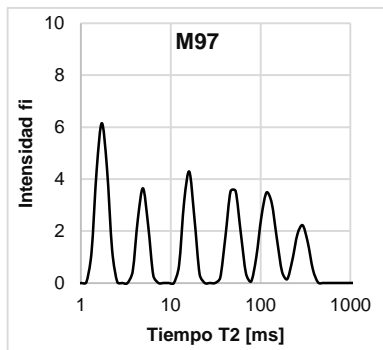
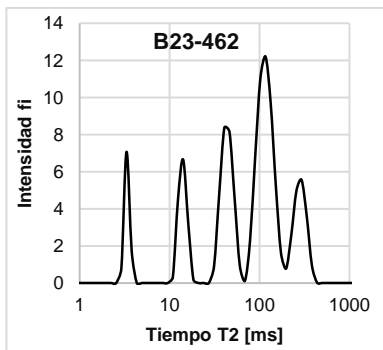
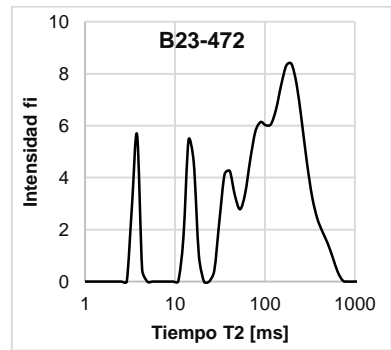
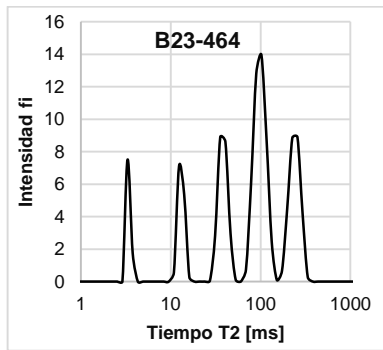
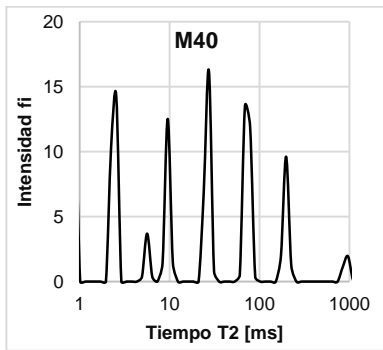
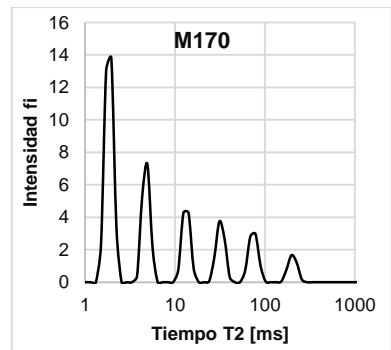
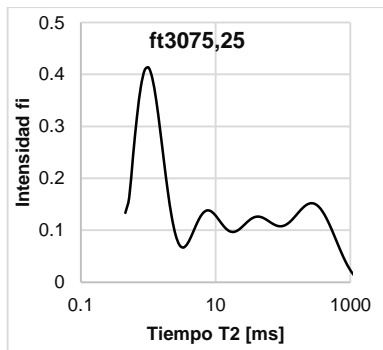
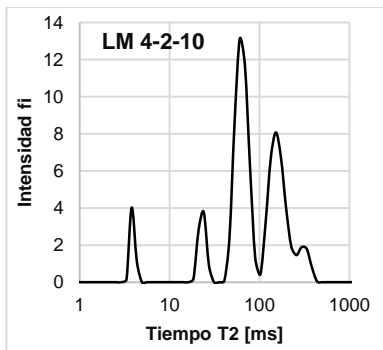
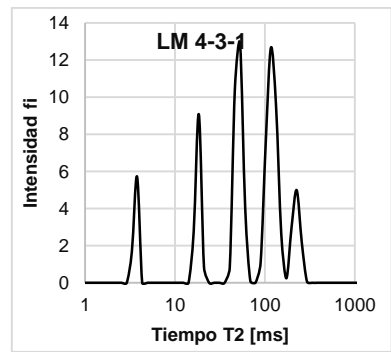
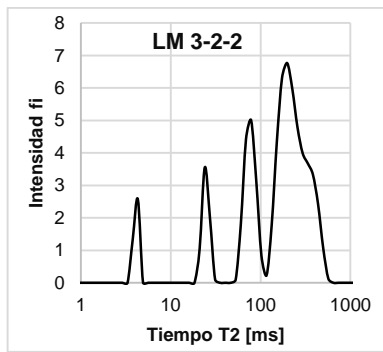
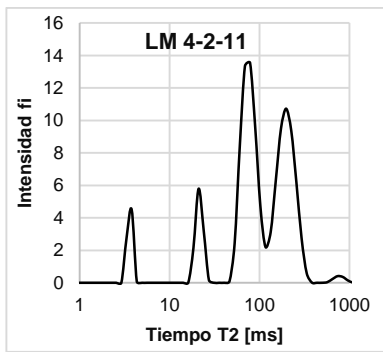


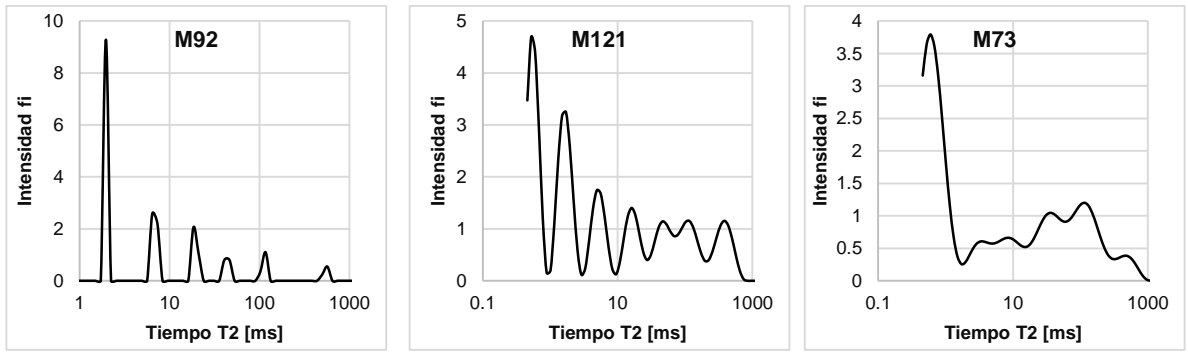




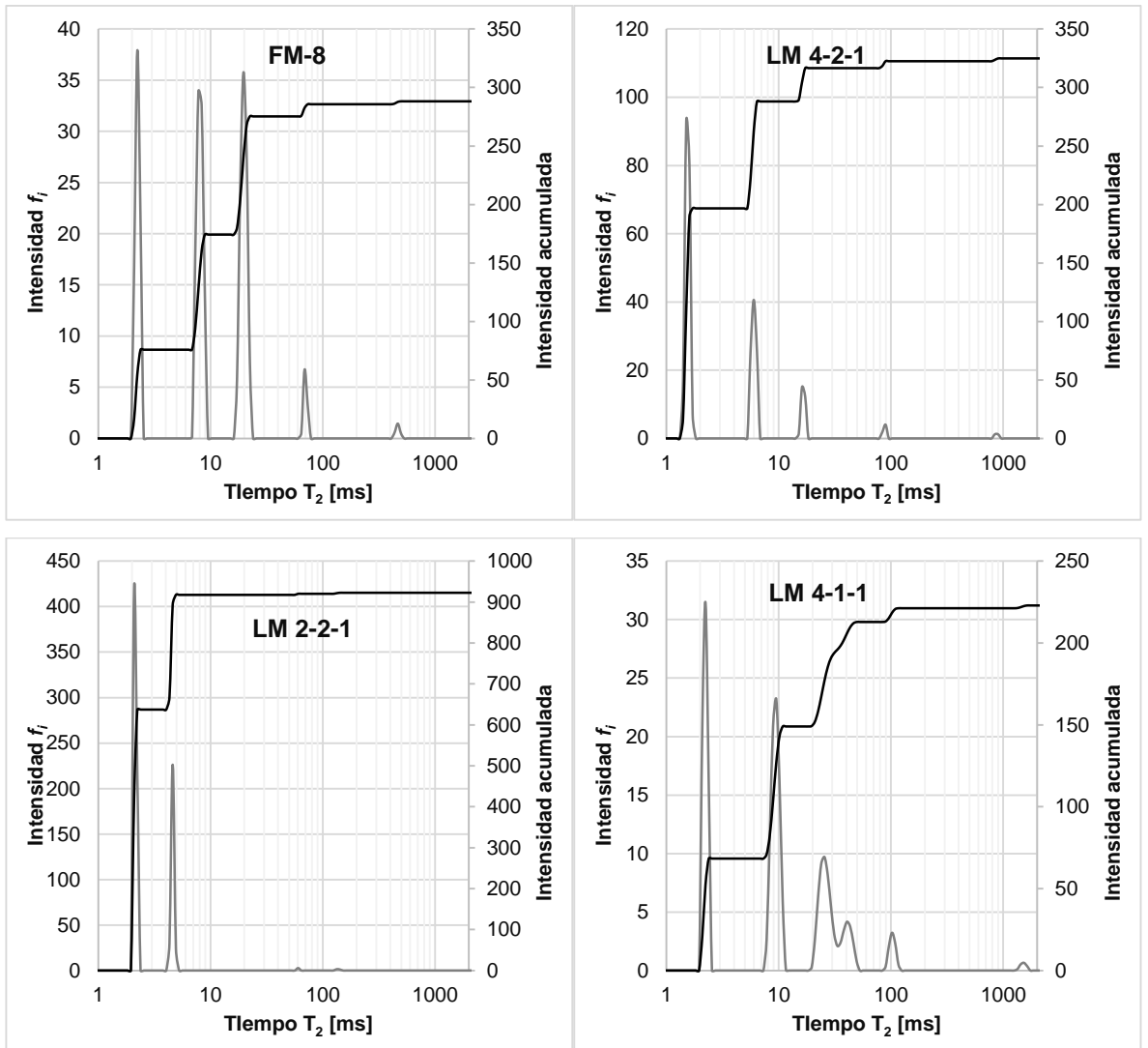
4.1.2 Curvas de integración de ILT para muestras 100% saturadas

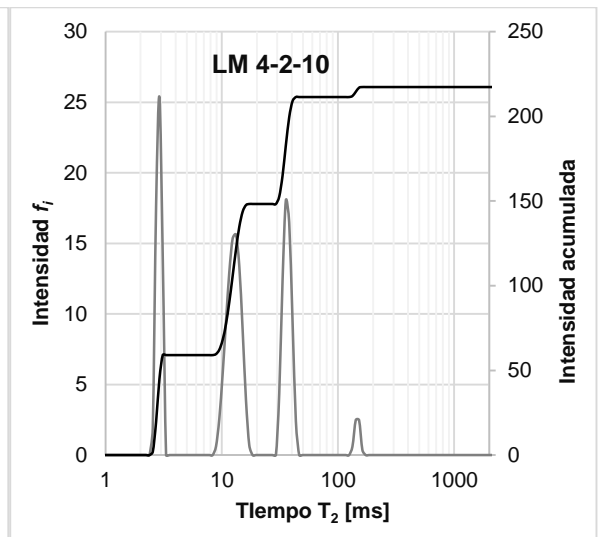
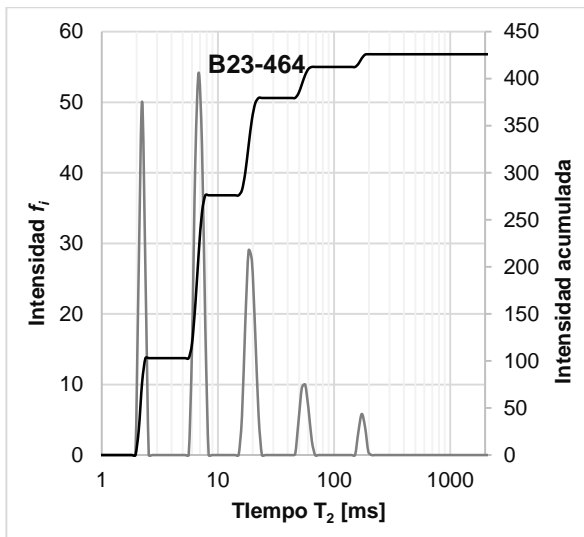
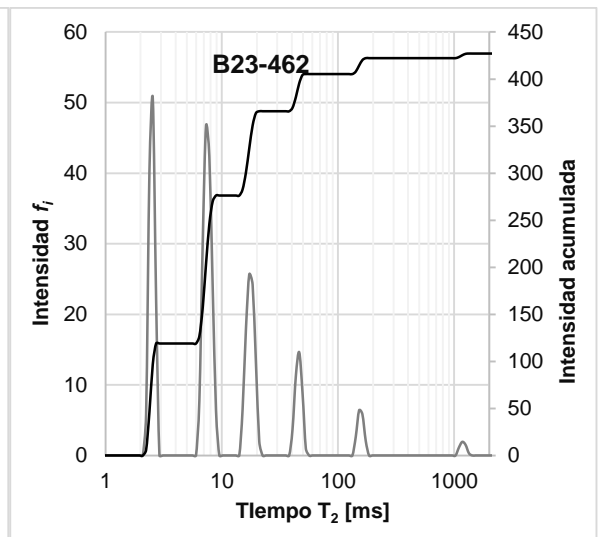
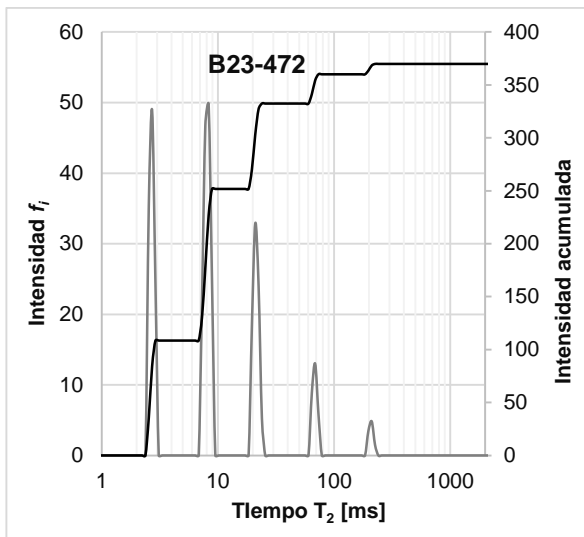


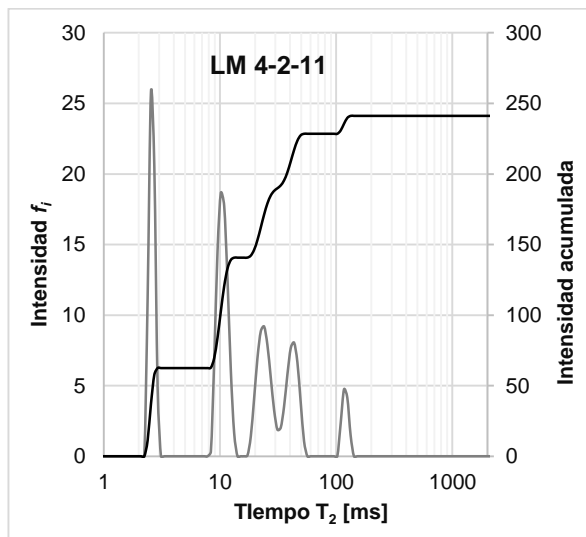
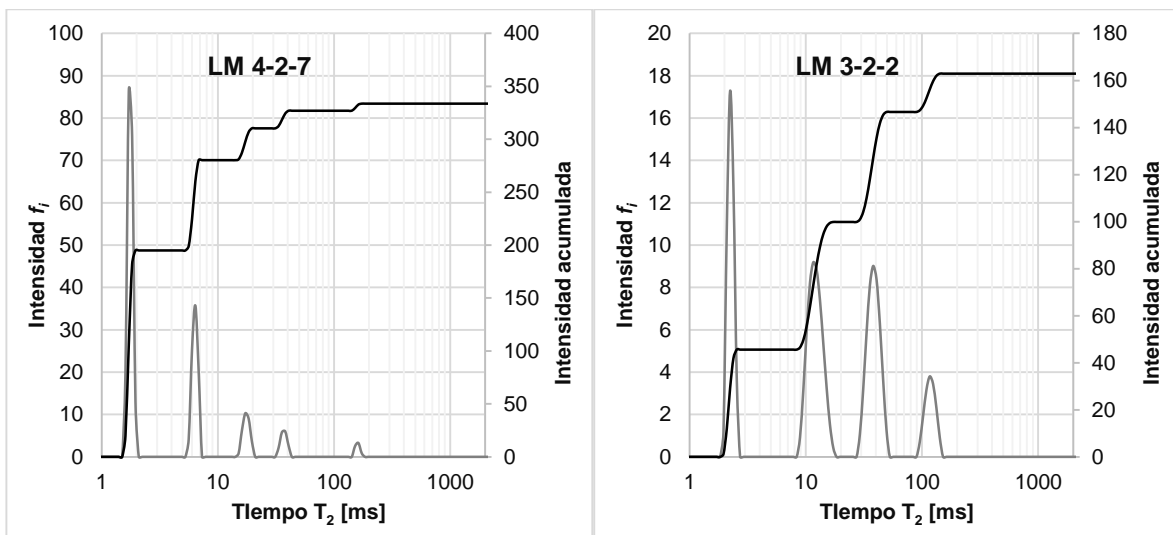
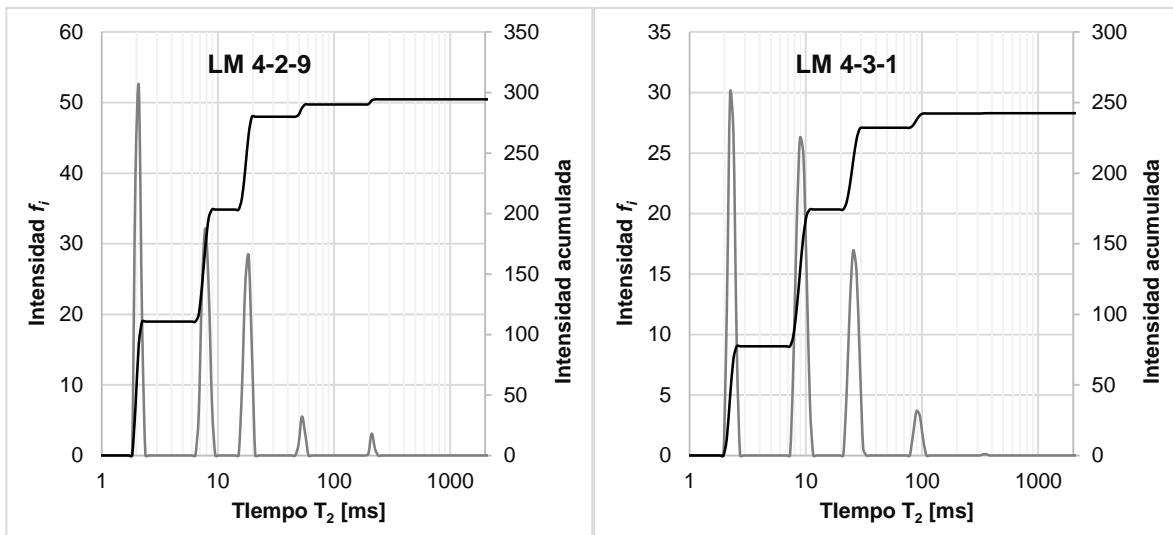




4.1.3 Curvas de ILT y curvas acumuladas de muestras saturadas en estado irreducible.

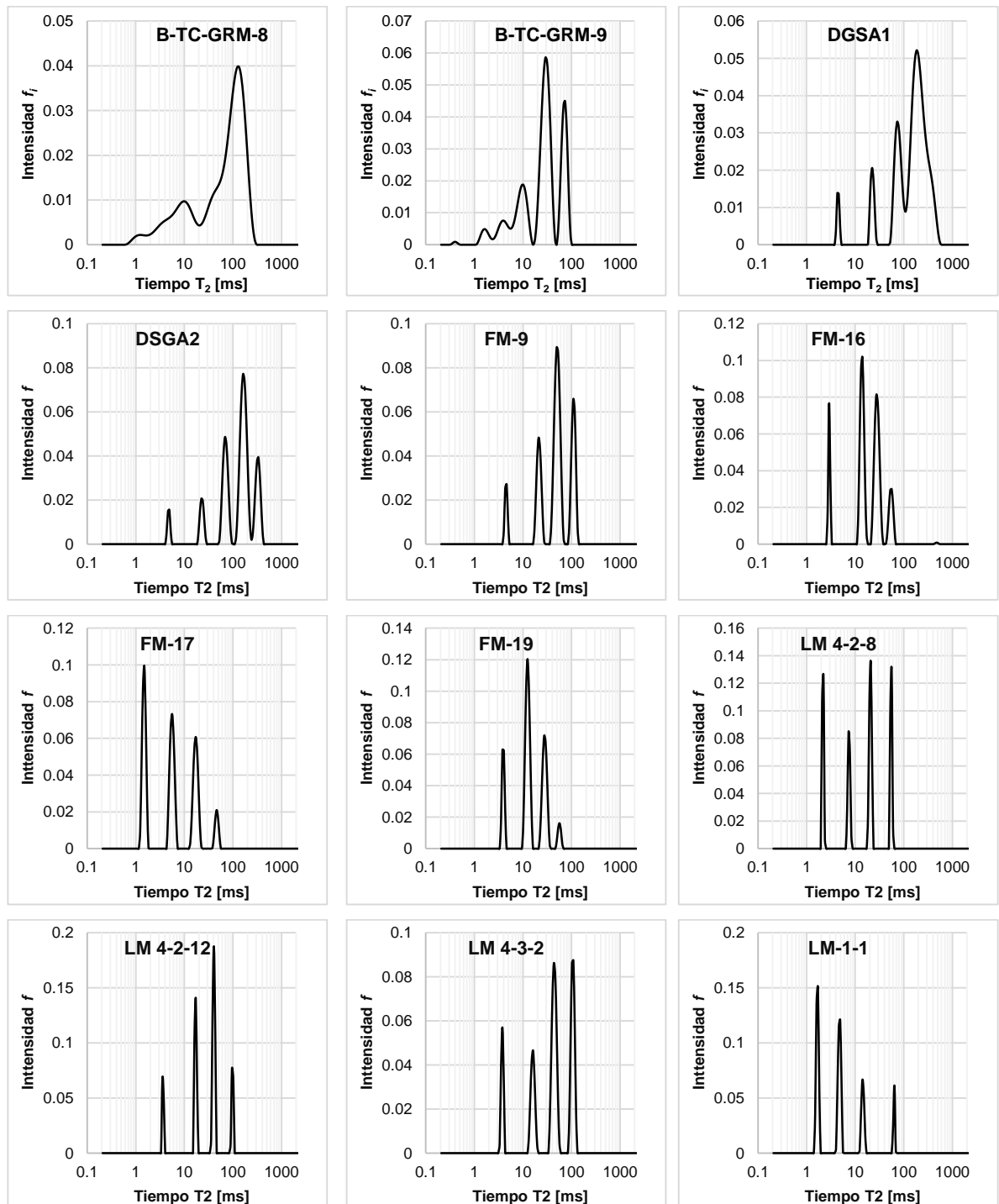


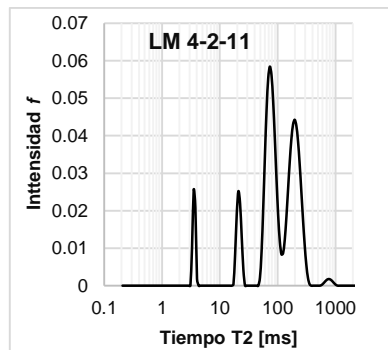
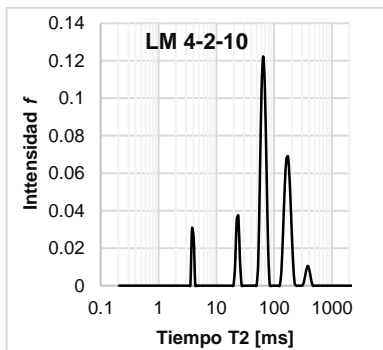
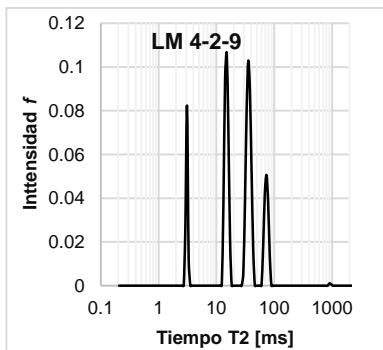
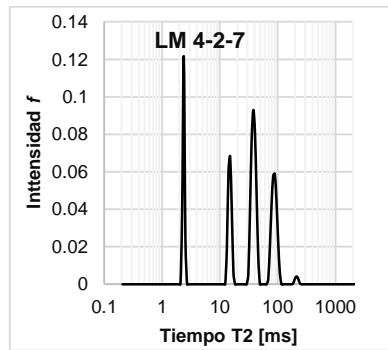
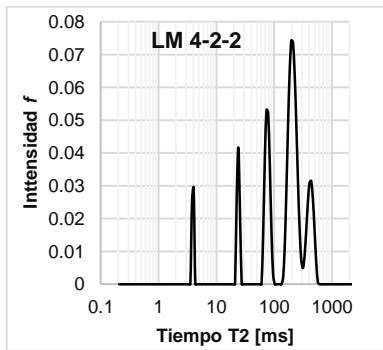
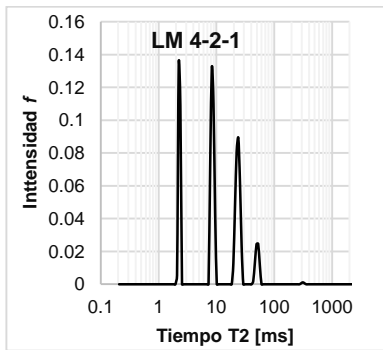
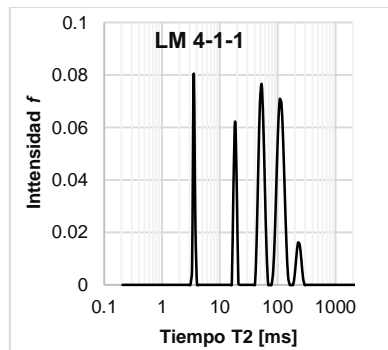
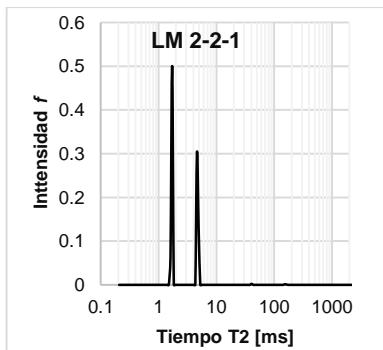
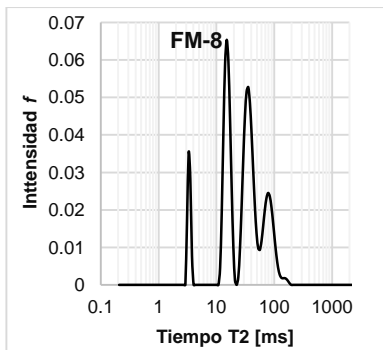
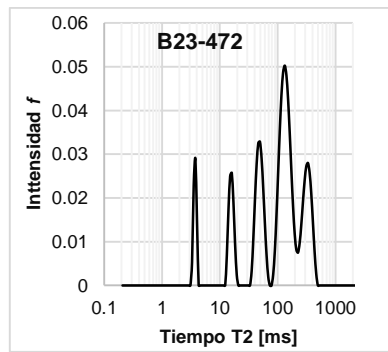
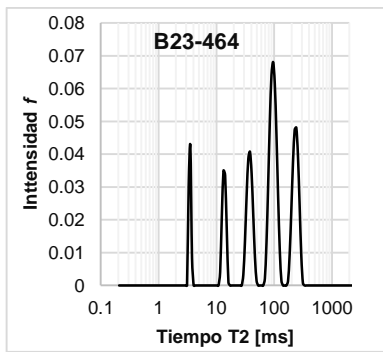
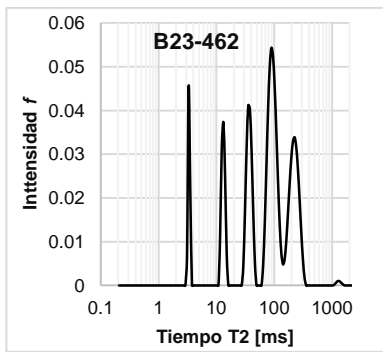


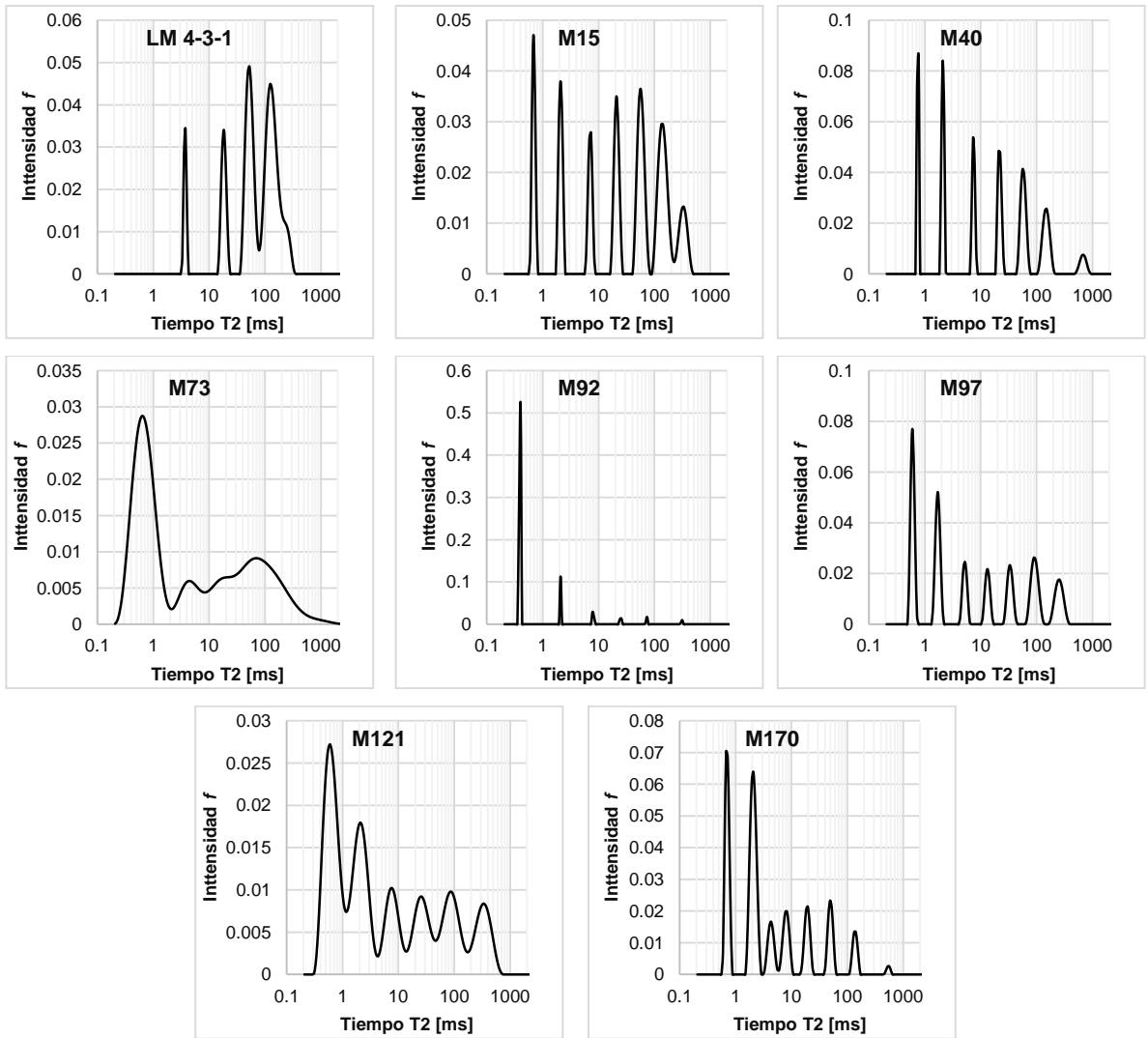


4.2 Condiciones de adquisición de máxima señal.

4.2.1 Curvas ILT de muestras 100% saturadas.







4.2.1 Curvas de integración de ILT de muestras 100% saturadas.



