

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СМАЧИВАЮЩИХ СВОЙСТВ ПОРОД НЕФТЯНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

© 2019 г. А. А. Иванова^{1*}, Н. А. Митюрёв^{3**},
С. Н. Шиловреева², А. Н. Черемисин¹

¹Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, г. Москва, Россия

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Россия

*E-mail: Anastasia.ivanova@skoltech.ru

**E-mail: nmitiurev@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2018 г.

Принята в печать 03.12.2018 г.

В настоящей работе обсуждаются теоретические основы и приведены примеры практической реализации лабораторных методов исследования смачиваемости нетрадиционных пород нефтяных коллекторов. Приводится сравнительный анализ достоинств и недостатков каждого метода. Показано, что, несмотря на достижения последних лет в разработке методов определения смачиваемости пород, все еще существует необходимость в их усовершенствовании. Рассмотрены примеры их возможного улучшения.

Ключевые слова: гидрофобность, гидрофильность, смачиваемость, методы исследования смачиваемости, капиллярные эффекты

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002-333720193135-149>

ВВЕДЕНИЕ

В мире активно разрабатываются альтернативные возобновляемые источники энергии, такие как энергия Солнца или ветра, однако с ростом потребления энергии все равно остается необходимость в использовании нефти и газа. При этом запасы традиционных легкодоступных углеводородов неуклонно уменьшаются, что связывают с тем, что за последние 20 лет добыча традиционной нефти опережает прирост ее запасов [Якуцени, 2009]. Поэтому в мире в последнее время все чаще наблюдается тенденция к освоению нетрадиционных источников нефтегазового сырья, к которым относятся тяжелые нефти и битумы, нефтяные пески, нефтегазонасыщенные низкопроницаемые коллекторы, которые позволяют восполнить сырьевую базу нефти и газа. В отличие от традиционных, их разработка подразумевает применение новых технологий разведки, разработки и транспортировки. Запасы нефти в них сосредоточены в сложных геологических условиях залегания (глубина залегания, скальные породы и т. д.) либо рассеяны в пласте, в связи с этим их

добыча осложняется применением специальных технологий извлечения, адаптированных под конкретное месторождение.

Освоение нетрадиционных ресурсов углеводородов технологически сложный процесс и, как правило, дорогостоящий. Поэтому прежде, чем приступить к широкомасштабной разработке таких месторождений, проводится ряд лабораторных исследований для выбора оптимального, эффективного и оправданного с экономической точки зрения метода добычи углеводородного сырья. К одним из важных лабораторных исследований относится измерение смачивающих свойств пород нетрадиционных месторождений. Объясняется это тем, что от того какими смачивающими характеристиками будет обладать поверхность породы будут зависеть основные показатели разработки месторождения, такие как показатель обводненности, коэффициент нефтедобычи, дебит нефти, а также подбор составов жидкостей для обработки призабойной зоны или для гидроразрыва пласта (ГРП) [Morrow, 1990].

Неправильное определение смачивающих свойств коллекторов или их неучет в программе разработки месторождения может привести, например, к прорыву воды в добывающую скважину, в результате чего дальнейшая добыча нефти будет сопровождаться высокой обводненностью (50–70%) с низким дебитом нефти [Anderson, 1987a].

В настоящее время существует несколько методов определения смачиваемости пород нетрадиционных коллекторов, о сравнении которых и пойдет речь в данном обзоре.

СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОРОДЫ

Смачиваемость – это явление, возникающее на границе раздела фаз, которое характеризует предрасположенность твердого тела во взаимодействии с одним типом жидкости больше, чем с другим. Ранние попытки охарактеризовать явление смачивания принадлежат Т. Юнге. Его идея заключалась в том, чтобы описывать характер смачивания поверхности с помощью, так называемого краевого угла смачивания [Сумм, 1976]. Этот угол (θ) образован касательными к межфазным поверхностям, которые ограничивают каплю жидкости (рис. 1б).

В зависимости от величины контактного угла между жидкостью и твердым телом можно выделить несколько случаев смачивания (рис. 1). Так, например, если капля нефти образует на поверхности каплю с минимальной площадью контакта, то такая поверхность называется гидрофильной, а угол смачивания в этом случае примерно равен нулю (рис. 1а). Наоборот, если капля нефти растекается, то поверхность гидрофобная и угол смачивания будет практически равен 180° (рис. 1в). Если поверхность имеет промежуточную смачиваемость, то форма капли и контактный угол будут определяться балансом сил поверхностного натяжения между граничными фазами (рис. 1б).

В случае, когда поверхность породы не проявляет тенденции к смачиванию только водой или только нефтью (рис. 1б), на границе раздела фаз возникает краевой угол смачивания (θ), который может быть рассчитан из уравнения Юнга [Yuan, 2013]:

$$\gamma_{\text{пн}} = \gamma_{\text{пв}} + \gamma_{\text{нв}} \cdot \cos \theta.$$

Здесь $\gamma_{\text{пн}}$, $\gamma_{\text{нв}}$, $\gamma_{\text{пв}}$ – соответственно поверхностные энергии на границе раздела фаз нефть–поверхность, нефть–вода, поверхность–вода.

Важно отметить, что порода также может обладать смешанной смачиваемостью. Это явление возникает, если поверхность одновременно проявляет разные типы смачивания, например, есть как гидрофобные, так и гидрофильные участки. Смешанный тип смачивания достаточно распространен, так как отдельные минералы, входящие в состав породы коллекторов (кальцит, доломит, кварц и т.д.) до миграции в них нефти имеют гидрофильные свойства.

От того, каков характер смачивания поверхности породы (гидрофильный, гидрофобный или смешанный), будет зависеть движение различных жидкостей внутри порового пространства коллекторов. Это связано с тем, что за счет действия капиллярных сил смачивающая жидкость обладает меньшей свободной поверхностной энергией. А так как более мелкие поры имеют большую, по сравнению с крупными, удельную поверхность, то смачивающая и несмачивающая жидкости перераспределяются в пористых каналах так, чтобы смачивающая занимала мелкие поры, а несмачивающая – большие. Такое распределение дает выигрыш в свободной поверхностной энергии в системе и поэтому наиболее вероятно. На практике это значит, что в гидрофобной породе вода будет двигаться преимущественно по порам большего диаметра. Как не смачивающая жидкость она будет стремиться не контактировать с поверхностью породы. Это приведет к тому, что нефть

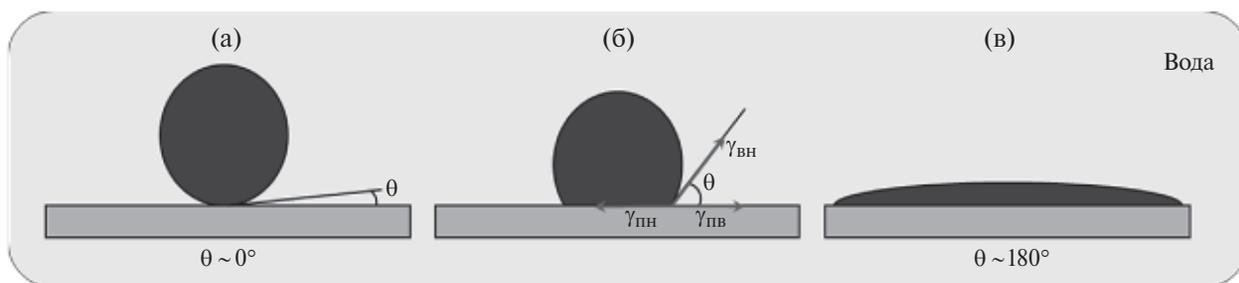


Рис. 1. Краевые углы смачивания поверхности, где $\gamma_{\text{пн}}$, $\gamma_{\text{нв}}$, $\gamma_{\text{пв}}$ – соответственно, поверхностные энергии на границе раздела фаз нефть–поверхность, нефть–вода, поверхность–вода; θ – краевой угол смачивания.

займет меньшие поры, а капиллярное давление будет препятствовать проникновению воды в поры с нефтью [Anderson, 1987 b]. Действительно, лабораторные испытания по закачке воды в нефтенасыщенные образцы породы показали, что наибольший коэффициент вытеснения наблюдался в случае, если порода обладала гидрофильными свойствами [Jadhunandan, 1995].

ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ

Предполагается [Abdallah, 2007], что существует лишь два типа смачиваемости: порода либо смачиваема водой (гидрофильный тип), либо нефтью (гидрофобный тип). Однако на практике такое упрощение не совсем корректно. Так, в однородном пористом материале, насыщенном и нефтью, и водой, вероятнее всего проявление смешанной смачиваемости — случай, когда на одной и той же поверхности одновременно наблюдаются разные типы смачивания. Действительно, большинство пластов до миграции в них нефти, являются гидрофильными. Однако при движении нефти в поровом пространстве за счет процессов физической адсорбции и хемосорбции углеводородов, входящих в состав нефти, возможно образование гидрофобных участков. В порах нефтяных коллекторов находится большое количество разных глинистых включений, таких как монтмориллонит, гидрослюда, различные хлориты (слоистые алюмосиликаты), которые способны образовывать различные химические связи с углеводородами. Поэтому практически любой углеводород, входящий в состав нефти, прореагировав с ними, способен поменять тип смачиваемости на гидрофобный [Михайлов, 2010]. В результате смачиваемость породы может быть изменена компонентами нефти, которые адсорбируются на поверхности коллектора с образованием протяженных гидрофобных участков разной толщины. Действительно, в этой работе было показано на нескольких образцах породы, что чем больше адсорбционно-связанной нефти, тем больше гидрофобных участков на поверхности изучаемого образца.

В работе [Thomas, 1993] была исследована адсорбция нескольких органических соединений, входящих в состав нефти, на поверхность карбонатных пород. В этой работе авторы исследовали адсорбционные свойства, а также влияние на смачиваемость породы широкого спектра растворов жирных кислот (метилуксусной, каприловой, олеиновой и стеариновой кислот), карбоновых кислот (пальмитиновой и бензойной), сульфонов (бензолсульфоновой кислоты и натрия

гексадекансульфоната), аминокислот (аргинина и аспарагиновой кислоты), карбоксилатных полимеров (ксантана и гуминовой кислоты). Как было показано в работе [Иванова, 2013], практически все вышеперечисленные соединения были идентифицированы в нефтях Западной Сибири. Величину адсорбции в работе [Thomas, 1993] измеряли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Метод ТГА основан на детектировании изменения массы образца в процессе его нагрева до высоких температур [Альмяшев, 1999]. Образец в специальных платиновых тиглях помещается на высокоточные весы, которые расположены в электропечи. Контроль температуры осуществляется с помощью термодпары, которая обычно находится под тиглем. В ходе эксперимента температура поднимается постоянно и в зависимости от возможностей прибора может достигать 1500 °С [Уэндландт, 1978]. Масса исследуемого образца при нагреве может как увеличиваться, так и уменьшаться. Например, уменьшение массы происходит при испарении, возгонке, дегидратации, диссоциации или десорбции, а увеличение — при карбонизации или окислении вещества.

Результатом ТГА эксперимента является термогравиметрическая кривая или, другими словами, интегральная кривая, которая показывает зависимость массы образца от температуры. Количественная оценка массы производится за счет измерения расстояния между точками на полученной кривой по оси массы. Однако, если образец испытывает в процессе измерения несколько последовательных стадий преобразования (например, испарение и десорбцию), то разделение этих процессов на экспериментальной кривой ТГА оказывается неточным [Семилетова, 2012]. Поэтому в данных случаях расчет ведется с использованием дифференциальной кривой, которую получают перерасчетом из интегральной.

Авторы работы [Thomas, 1993] использовали данный метод для расчета величины адсорбции разных органических соединений на поверхность образцов. Измерения проводили на порошкообразных образцах кальцита после выдерживания их в растворах адсорбтивов. Суть эксперимента состояла в определении массы вещества, которая терялась при определенной температуре, при этом ошибка измерений массы составляла ± 0.02 мас.%. Вес образца контролировался на протяжении всего процесса нагревания, регистрировалась температура, при которой происходила потеря массы за счет выпаривания органического соединения с поверхности. Используя тот факт, что различные химические соединения имеют различную температуру десорбции (разрыв энергии связи

с поверхностью), можно определить, как вещество связано с поверхностью. Например, авторы, заключили, что потеря массы образцом в низкотемпературном интервале (до 250 °С) свидетельствует о десорбции органического соединения без разрушения каких-либо химических (внутримолекулярных) связей в образце. Это означает, что связь между химическим соединением и поверхностью слабая и вызвана физической адсорбцией. Соответственно, потеря массы в высокотемпературном интервале (выше 250 °С) свидетельствует о наличии более сильных химических взаимодействий между молекулами соединения и поверхностью, чем внутри самой молекулы.

Авторы этой работы пришли к заключению, что среди исследуемых соединений, наибольшее влияние на смачивающие свойства карбонатных пород оказывают жирные и карбоновые кислоты. Авторы связывают это с тем, что карбоксильные группы и длинные цепи жирных кислот способны образовывать плотно упакованные углеводородные слои разной толщины на поверхности карбонатов. В результате, смачиваемость поверхности меняется с изначально гидрофильной на гидрофобную [Hopkins, 2016].

Однако в некоторых случаях изменение смачиваемости породы связывают с распределением пор по размерам в образце. Так, например, в работе [Robin, 1997] авторами были проведены исследования смачиваемости образцов на сканирующем электронном микроскопе с разрешением не хуже 500 мкм. Методика проведения эксперимента позволяла визуально наблюдать капиллярный подъем нефти в порах образцов, что может быть только в случае, если стенки пор являются гидрофобными. При этом авторы установили, что поверхности самих образцов обладают гидрофильными свойствами. Основываясь на полученных данных, авторы сделали вывод о том, что смачиваемость образцов разная из-за микроструктурных особенностей породы — гидрофобные участки приурочены к порам, гидрофильные к поверхности минералов. Для описания смачивающих свойств в таком случае вводится термин — микроструктурная смачиваемость, которая определяет свойства на уровне отдельных пор [Михайлов, 2013].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что причин изменения смачиваемости с изначально гидрофильной на гидрофобную, смешанную или промежуточную в естественных условиях залегания несколько. А именно, влияние оказывают входящие в нефть кислоты и асфальтены, различные глинистые примеси в породе,

способные адсорбировать на себе углеводороды. При этом для разных месторождений причины изменения смачиваемости могут быть разными, так, например, в состав песчаников входит большое количество глинистых материалов, поэтому за счет адсорбции части углеводородов из нефти начнут образовываться гидрофобные участки на поверхности. На поверхности карбонатных пород (кальцита, доломита) образование гидрофобных участков может происходить по-разному. Во-первых, углеводороды из нефти, содержащие карбоксильные группы (—COOH), например, асфальтены или карбоновые кислоты, могут образовать ионную химическую связь с ионами кальция (Ca^+), что приводит к изменению смачивающих свойств поверхности. Во-вторых, карбонаты могут включать в составе алюмосиликаты, которые способны адсорбировать углеводороды из нефти, в результате чего образуются гидрофобные участки разной протяженности и толщины.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ

Существует несколько общепринятых лабораторных методов измерения смачиваемости пород. К ним относятся:

1. Метод Тульбовича [Тульбович, 1979].
2. Пропитка по методу Амотта—Харви [Amott, 1959].
3. Стандартизированный метод, разработанный горным бюро США (USBM) [Donaldson, 1969].
4. Измерение равновесного контактного угла [Dettre, 1964].
5. Измерение гистерезиса на кривых относительной проницаемости [Jones, 1978].
6. Измерения релаксации ядерных магнитных моментов (ЯМР) [Brown, 1956].

Метод Тульбовича

Метод определения смачиваемости по Тульбовичу [Тульбович, 1979] является стандартом измерений в нефтяной отрасли. Данный метод позволяет получить среднюю (интегральную) оценку смачиваемости породы коллекторов.

В естественном состоянии образец ядра насыщен и нефтью, и водой. В связи с тем, что неизвестны количества нефти, воды, а также как они распределены в образце, проведение точных исследований смачиваемости оказывается затруднительным. Поэтому перед проведением экспериментов образец в естественном состоянии

сначала подвергается экстракции с использованием различных органических растворителей, таких как толуол, хлороформ или спирто-бензольная смесь; затем высушивается до постоянного веса. После того, как образец высох, происходит искусственное восстановление его смачивающих свойств с целью воссоздания реальных пластовых условий. Для этого образец поочередно насыщают дистиллированной водой и керосином. При этом, допускается вместо воды и керосина использовать модели пластовой воды (соленой раствор) или нефти. Эксперимент проводится в несколько этапов: вначале экстрагированный образец насыщается дистиллированной водой. Затем насыщенный водой образец помещается в керосин на сутки. Далее образец подвергается центрифугированию в стакане, наполненном керосином, в течение часа. После образец помещают в дистиллированную воду на сутки, и в конце снова центрифугируют, но в стакане с водой. По завершению каждого из этапов производится определение массы образца. Зная массу образца и плотности воды и керосина, можно рассчитать количество керосина, которое было вытеснено дистиллированной водой сначала в процессе противоточной капиллярной пропитки (V_k), а затем в результате пропитки и центрифугирования (V_{k1}):

$$V_k = (m_1 - m_2) / (\rho_B - \rho_K),$$

$$V_{k1} = (m_3 - m_2) / (\rho_B - \rho_K).$$

Здесь: m_1 — масса образца после погружения его в дистиллированную воду на сутки, г; m_2 — масса образца после центрифугирования в стакане с керосином, г; m_3 — масса образца после центрифугирования в стакане с водой, г; ρ_B и ρ_K — плотности воды и керосина, соответственно, г/см³.

Величина смачиваемости (W) в этом случае будет определяться как отношение:

$$W = V_k / V_{k1}.$$

Принято считать, что полученные таким образом безразмерные значения показателя смачиваемости (W) варьируются от 0 до 1. При этом 0 означает, что образец обладает гидрофобными свойствами, 0,4–0,6 — промежуточными, а 1 — гидрофильными.

Одним из существенных недостатков данного метода является то, что технологии восстановления образца до первоначального состояния могут создать сильно отличающуюся от изначальной пластовой смачиваемость [Ледовская, 2012]. Более того, определение смачиваемости породы

данным методом ограничено, так как оговорено [Тульбович, 1979], что образцы с проницаемостью меньше 10 мД непригодны для исследований. Еще одним существенным недостатком метода является тот факт, что он не позволяет определить смешанную смачиваемость (когда образец имеет несколько разных типов смачиваемости), так как оценить площади поверхности, относящиеся к гидрофобным или гидрофильным участкам, не представляется возможным [Рудаковская, 2014].

Метод Амотта–Харви

Следующим общепринятым методом определения смачиваемости является пропитка по методу Амотта–Харви [Amott, 1959]. Данный метод также, как и метод Тульбовича предназначен для определения средней по образцу смачиваемости. Метод Амотта–Харви основан на самопроизвольном впитывании смачивающего поверхность образца флюида (вода или керосин) и вытеснении несмачивающего. При этом для проведения исследований допускается использовать как дистиллированную воду и керосин, так и пластовую воду, и нефть. Принципиальное отличие от метода Тульбовича заключается в том, что данным способом исследуют неэкстрагированные образцы.

Проведение эксперимента методом Амотта–Харви подразумевает несколько этапов. Вначале образец керна с неснижаемой водонасыщенностью помещают в заполненную водой колбу, в которой начинается самопроизвольная пропитка образца в течение некоторого времени, обычно это время порядка 10 суток, но иногда намного больше [Abdallah, 2007]. Вытесненная при этом нефть собирается в верхней части трубки (рис. 2 (слева)). Затем образец устанавливают в центрифугу и пропитывают водой уже под давлением. Делается это для достижения неумещающейся остаточной нефтенасыщенности в образце. Далее образец помещают в колбу с нефтью, после чего центрифугируется в наполненном нефтью стакане под давлением. С помощью этого достигается остаточная водонасыщенность в образце. На каждом из этапов происходит измерение объемов вытесненной воды или нефти. Зная объемы, легко рассчитать показатели водо- и нефтепоглощения. Показатель водопоглощения (I_w):

$$I_w = V_w / V_{wt},$$

здесь: V_w — объем воды, вытесненный нефтью при спонтанной пропитке, мл; V_{wt} — суммарный объем воды, вытесненный при пропитке нефтью и при центрифугировании, мл.

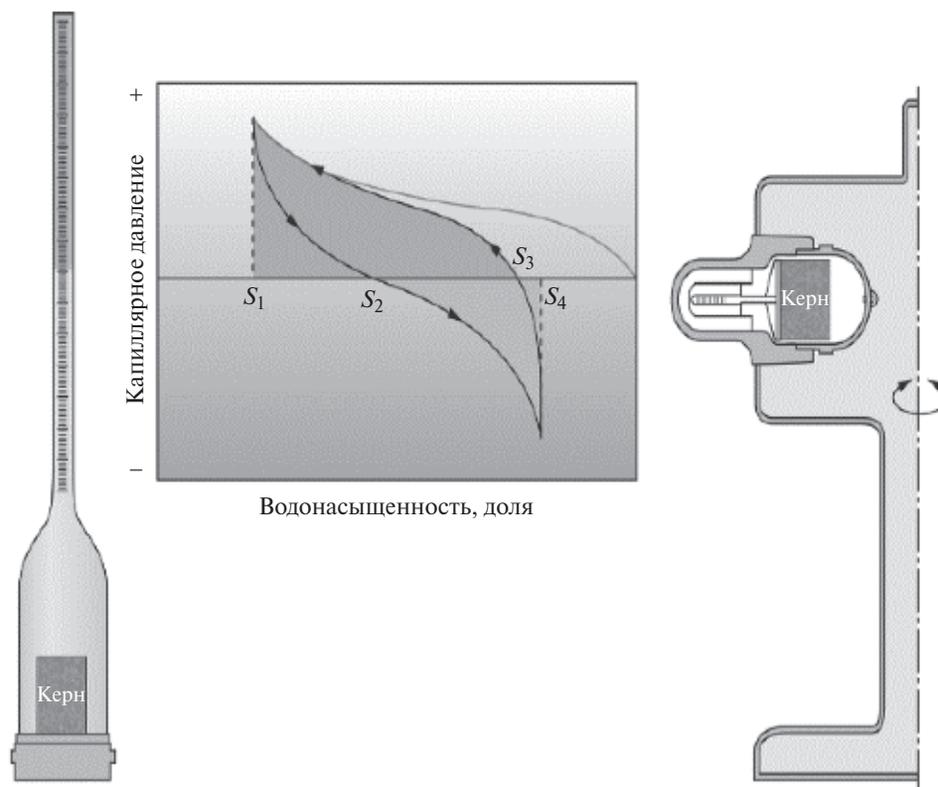


Рис. 2. Измерения смачиваемости керн – метод Амотта–Харви (слева), центрифуга (справа) [Abdallah, 2007].

Показатель нефтепоглощения (I_o):

$$I_o = V_o / V_{ot},$$

здесь: V_o – объем нефти, вытесненной водой при спонтанной пропитке, мл; V_{ot} – суммарный объем нефти, вытесненный при пропитке водой и при центрифугировании, мл.

Величина смачиваемости (J) будет в данном случае определяться как разность безразмерных показателей: $J = I_w - I_o$ (показатель Амотта–Гарвея). Считается [Суес, 1978], если $0.1 < J < 1$, то образец проявляет гидрофильные свойства, если $-0.1 < J < 0.1$, то промежуточные, а если $-1 < J < -0.1$, то гидрофобные.

Однако данный метод имеет ряд недостатков. Наиболее важным является тот факт, что так же, как и метод Тульбовича, метод Амотта–Харви не позволяет определить смешанную смачиваемость, так как рассчитывается средняя по всему образцу смачиваемость. Также в работе [Рудаковская, 2014] было показано, что проведение исследований этим методом образцов низкопроницаемых пород (0.456–15.36 мД) дает неоднозначные результаты при интерпретации данных. Для большинства образцов было подсчитано, что $J = 0.1$, а это значит, что образец

либо обладает гидрофильной, либо промежуточной смачиваемостью.

Стандартизированный метод, разработанный горным бюро США (USBM)

Другой метод измерения средней смачиваемости образца был разработан учеными горного бюро США, в честь чего и получил название United States Bureau of Mines, сокращенно USBM [Donaldson, 1969]. Суть метода заключается в получении с помощью центрифуги кривых капиллярного давления, с помощью которых как было показано в работе [Mogrow, 1970] можно рассчитать работу, необходимую для того, чтобы одна жидкость вытеснила другую. Сравнения значения работ, полученных для вытеснения нефтью и соленым раствором, можно сделать вывод о том, какими смачивающими свойствами обладает поверхность. Действительно, работа, необходимая для того, чтобы смачивающий флюид (вода или нефть) вытеснил несмачивающий, оказывается меньше работы, необходимой для вытеснения смачивающего флюида несмачивающим.

Для проведения исследований используются неэкстрагированные образцы цилиндрической формы, соответствующей размерам держателей

центрифуги (кернадержателям). Методика эксперимента включает в себя следующие этапы. Вначале образец насыщают модельным соленым раствором и центрифугируют в нефти или керосине для достижения неснижаемой водонасыщенности при предельном положительном капиллярном давлении (рис. 3, кривая 1). После чего образец насыщают нефтью и центрифугируют в соленом растворе с увеличением скорости вращения ротора (700–12000 об/мин) до достижения предельного отрицательного капиллярного давления (около –70 psi) (рис. 3, кривая 2). При этом при каждой скорости записывается объем вытесненной нефти. Далее строится график зависимости насыщенности от капиллярного давления вытеснения водой и вычисляется площадь под кривой – A_2 . После чего образец центрифугируют в нефти с увеличением скорости вращения (700–12000 об/мин) до достижения предельного положительного капиллярного давления (около +70 psi) (рис. 3, кривая 3). При каждой скорости вращения записывается объем вытесненной воды. Далее строится кривая капиллярного давления вытеснения нефтью и вычисляется площадь под кривой – A_1 . В результате высчитывается отношение:

$$W = \lg(A_1/A_2),$$

где A_1 и A_2 – площади под кривыми капиллярного давления вытеснения соленого раствора нефтью и нефти соленым раствором соответственно.

Смачиваемость в данном случае оценивается исходя из рассчитанного знака W . Если $W > 0$, то образец обладает гидрофильными свойствами, если $W < 0$, то гидрофобными, а $W = 0$ – промежуточной смачиваемостью. Действительно, для $W > 0$, необходимо, чтобы работа по вытеснению несмачивающим флюидом (нефтью) смачивающего (соленого раствора) была больше, чем работа по вытеснению соленым раствором нефти, а это означает, что поверхность обладает гидрофильными свойствами.

Несмотря на то, что данный метод широко используется в исследовательских лабораториях, у него есть несколько недостатков. Во-первых, с его помощью может быть определена только средняя смачиваемость по образцу, также, как в методах Тульбовича и Амотта–Харви. Во-вторых, в качестве экспериментальных образцов могут быть использованы образцы только цилиндрической формы без сколов.

Метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)

Еще одним лабораторным методом оценки смачивающих свойств является метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), который был использован для определения смачиваемости пород сланцевых месторождений, таких как Игл Форт (Eagle Ford), Барнетт (Barnett), Флойд (Floyd) [Sulucarnain, 2012].

Данный метод основан на детектировании сигнала ЯМР, который является характеристикой релаксационных процессов магнитных моментов ядер, после приложения магнитного поля с заданной частотой. ЯМР-измерения могут проводиться на любом ядре, которое имеет нечетное количество нейтронов и протонов. Так, например, для исследований смачивающих свойств породы, используют ядра водорода (^1H) или углерода (^{13}C). Однако концентрация изотопа ^{13}C в естественных природных условиях достаточно мала из-за чего детектируется слабый сигнал ЯМР, интерпретировать который сложно, поэтому обычно работают с ядрами водорода [Sen, 1990]. Однако, чтобы регистрировать сигнал только нефти, используют «тяжелую воду» D_2O , так как ЯМР не видит сигналов дейтерия. Таким образом, суть метода сводится к регистрации сигнала от нефти и анализу ее спектра распределения времен поверхностной

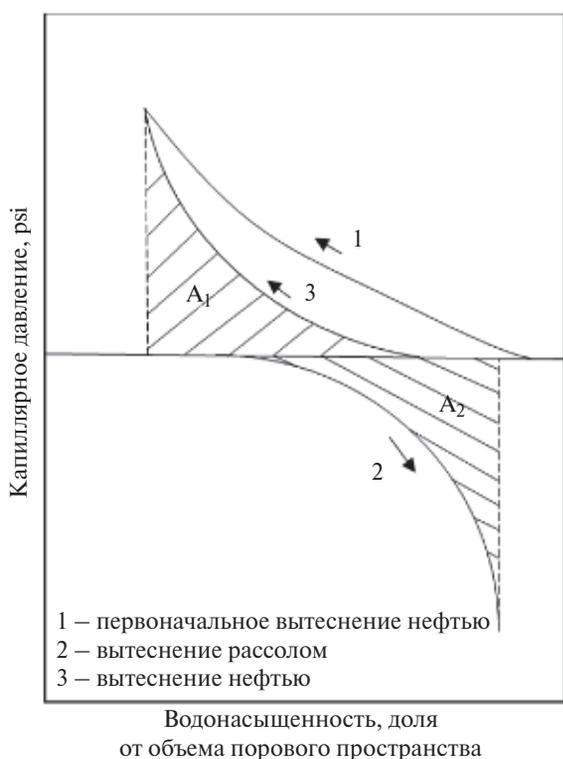


Рис. 3. Схематическое изображение результатов определения смачиваемости образца методом USBM.

релаксации. Причем, поверхностная релаксация происходит только в случае, если жидкость находится в контакте с поверхностью породы. Если порода соприкасается со смачивающим флюидом, то происходит увеличение вклада в общую релаксацию поверхностной составляющей. На практике это приводит к смещению доли спектра смачивающего флюида в область меньших времен релаксации относительно спектра данного флюида в свободном объеме (рис. 4) [Борисенко, 2017].

Обычно ЯМР-эксперимент состоит из нескольких этапов. Вначале снимается кривая поперечной релаксации по методу Карра–Парселла–Мейбум–Гилла, представляющая собой сигнал:

$$A(t) = \sum_i B_i e^{-t/T_{2i}},$$

где: $A(t)$ – сигнал ЯМР релаксации, $B(T_2)$ – распределение времен, t – время, мс, T_2 – время поперечной релаксации, мс [Борисенко, 2017].

Затем происходит обработка и преобразование полученного сигнала в распределение амплитуд сигналов по временам поперечной (T_1) и продольной (T_2) релаксации, то есть к нахождению распределения $B(T_2)$. Для этого необходимо решить интегрально уравнение Фредгольма 1-го рода:

$$\int_{T_{2\min}}^{T_{2\max}} B(T_2) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} dT_2 = A(t).$$

Для решения поставленной задачи применяют метод регуляризации (Тихонова), который используется как раз для решения некорректно поставленных задач.

Для количественной оценки смачиваемости авторы работы [Борисенко, 2017] предлагают рассчитывать отношение:

$$W = \lg \frac{T_{lm}^{oil}}{T_{lm}^{water}},$$

где T_{lm}^{oil} , T_{lm}^{water} – времена спектров керосинонасыщенного и водонасыщенного образца соответственно.

Рассчитываемые значения W варьируются от -1 до $+1$, при этом: если $W < 0$, то образец обладает гидрофобными свойствами, если $W > 0$, то гидрофильными, а $W = 0$, то промежуточными.

Одним из важных преимуществ данного метода является то, что с его помощью можно измерять смачиваемость хрупких образцов, а также использовать для определения геометрии пор. Однако в работе [Prince, 2009] было показано, что с уменьшением размеров пор исследуемого образца породы, понижается точность измерений на ЯМР-релаксметре.

Контактный (краевой) угол

Измерить смачиваемость образцов можно также и методом определения контактного (краевого) угла. Известно, что естественная смачиваемость породы может меняться на любом этапе подъема, транспортировки или хранения образца за счет перепадов температуры или давления [Тульбович, 1975]. Поэтому до начала измерений вначале восстанавливают смачивающие свойства образца, чтобы они стали такими же, как в естественных условиях залегания. Такая процедура называется «состариванием» образцов. Однако стоит иметь в виду, что применение данной технологии не гарантирует абсолютно точного получения изначальных свойств породы и на восстановление смачиваемости могут повлиять небольшие различия в составе соленого раствора или нефти [Abdallah, 2007]. Поверхность породы в реальных условиях

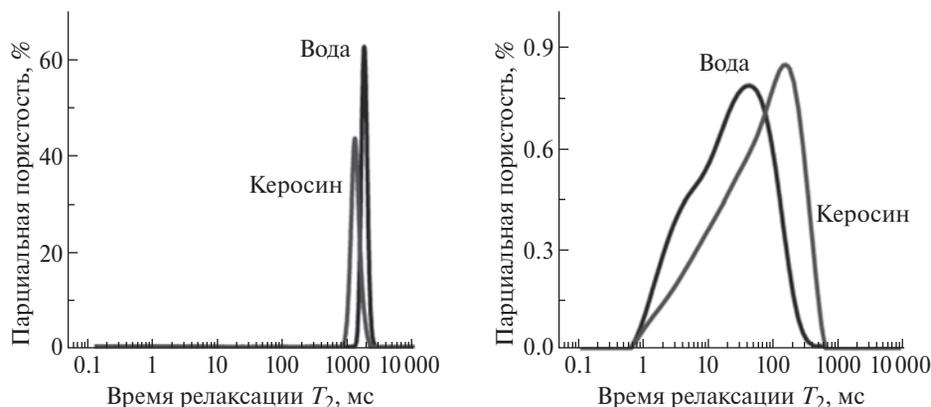


Рис. 4. Спектры времени релаксации воды и керосина и влияние смачиваемости на форму спектров для гидрофильных терригенных пород [Борисенко, 2017].

шероховатая, и образец имеет поры разного размера. Все это оказывает сильное влияние на измерения контактного угла. Действительно, в работе [Wenzel, 1936] было показано, что увеличение шероховатости может привести либо к заполнению флюидом (водой или нефтью) впадин на поверхности (состояние Венцеля), либо, наоборот, только к касанию вершин впадин (состоянии Касси) (рис. 5). В результате реальная площадь контакта с жидкостью увеличивается (состояние Венцеля) или уменьшается (состояние Касси) по сравнению с гладкой поверхностью.

В связи с этим, прежде чем определять угол контакта на реальной поверхности, вначале проводят эксперименты на гладких модельных пластинах с целью получения угла для сравнения. В качестве модельных образцов могут быть использованы чистые кристаллы кальцита или кварца (или образец слюды со сколом). Суть метода заключается в следующем. Вначале, пластинки модельного образца помещаются в стакан с модельным солевым раствором и выдерживаются в нем некоторое время. Затем между двумя пластинами образца помещается капля нефти, для достижения равновесного состояния нефть выдерживается в таком положении некоторое время (рис. 6). После чего, одну пластину начинают двигать параллельно второй, так чтобы капля нефти начала смещаться. В результате нефть займет часть поверхности, смачиваемой водой, образуя при этом угол контакта с нижней пластиной, который называется углом оттекания воды θ_r . Вода при этом перемещается на поверхность, занимаемую нефтью, образуя краевой угол натекания воды θ_a . Эти углы измеряются на линиях контакта нефти с плоскостями (рис. 6). Разность $(\theta_a - \theta_r)$ называется гистерезисом контактного угла.

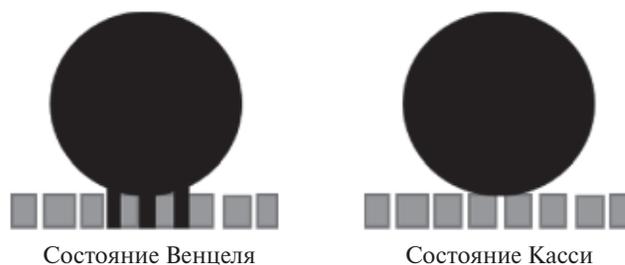


Рис. 5. Влияние шероховатости на краевой угол. Состояние Венцеля (слева), состояние Касси (справа).

Для определения контактного угла смачивания используют различные оптические методы, программное обеспечение которых позволяет вычислить угол контакта флюидов (воды или нефти) с поверхностью. Смачиваемость породы при этом будет оцениваться следующим образом. Если нефть образует с поверхностью угол $\theta < 90^\circ$, то такая поверхность обладает гидрофильными свойствами, если $\theta > 90^\circ$, то гидрофобными.

Одним из значительных недостатков данного метода является то, что он позволяет оценить смачиваемость только одного участка поверхности, не учитывая при этом поровой структуры образца.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ

Вышеперечисленные методы измерения смачиваемости нетрадиционных пород нефтяных коллекторов подбираются исходя из свойств месторождения (трещиноватость, обводненность и т. д.). В таблице представлена информация по методам исследований, которые использовали для анализа кернового материала, взятого с крупнейших месторождений сланцевой нефти

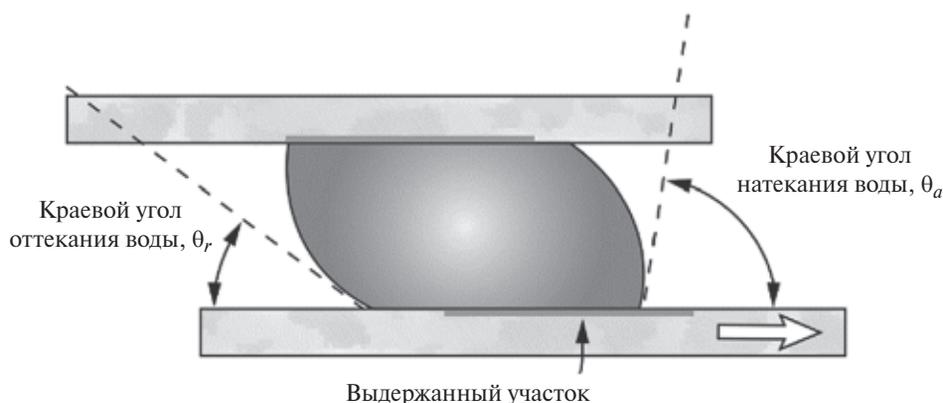


Рис. 6. Краевые углы натекания и оттекания воды [Abdallah, 2007].

США и Канады – Игл Форд, Баккен, Барнетт, Вудфорд и Флорд. Данные месторождения характеризуются низкой проницаемостью (0.001–10 мД) и пористостью (1.5–12%). При этом, свойства сланцевой породы могут сильно отличаться даже на небольшом расстоянии. Поэтому добыча на одном месторождении и даже на соседних скважинах может также различаться. Из-за этого эксплуатация месторождения усложняется. В связи с этим много работ было посвящено изучению таких месторождений, в том числе и смачивающих свойств пород [Odusina, 2011; Wang, 2012; Shuler, 2011; Morsy, 2014; Alvarez, 2016]. Данные о смачиваемости породы позволили правильно выбрать метод разработки этих месторождений.

Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что на практике наиболее часто используется метод измерения смачиваемости, основанный на методике определения контактного угла, а также метод Амотта–Харви.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ МИКРОСКОПИИ

Отметим, что все вышеперечисленные методы являются интегральными и подходят только для случаев определения средней смачиваемости образцов. Для детального исследования причин изменения смачиваемости после миграции нефти в коллектор необходимы более точные методы, которые позволили бы также определять смачиваемость на определенном конкретном участке образца. Получив данные по смачивающим свойствам нескольких участков образца,

можно далее построить модель изменения смачиваемости для всего образца.

Так, например, измерение точечной смачиваемости образца с высоким разрешением можно проводить на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Принцип работы сканирующего микроскопа лежит во взаимодействии анализируемого объекта с направленным на него электронным пучком. Электронный пучок генерируется электронной пушкой (зондом), которая фокусируется электронными линзами. За счет взаимодействия электронов зонда с материалом образца происходит генерация различных типов сигналов, например, вторичных электронов, Оже-электронов, обратно отраженных электронов, рентгеновского излучения, которые позволяют получить информацию о топографии образца и его элементном составе.

В общем случае работу с помощью сканирующего электронного микроскопа можно разделить на две части: работа в режиме высокого вакуума (более 10–5 Па) и работа в режиме низкого вакуума (до 4000 Па). Основное преимущество высокого вакуума – лучшее пространственное разрешение, а низкого вакуума – возможность исследовать образцы в естественном состоянии. Однако, можно совместить преимущества обоих методов за счет использования криогенной микроскопии в условиях высокого вакуума. Замораживая объект, мы сохраняем его структуру (объект «живой») и получаем картину с хорошим пространственным разрешением за счет высокого вакуума. Так, например, в работе [Kowalewski, 2003], с использованием дополнительной ячейки с заморозкой (Cryo-SEM) было визуально получено распределение флюидов

Методы исследования смачивающих свойств нетрадиционных коллекторов

Сланцевые месторождения	Тип смачиваемости	Метод определения	Ссылка
Игл Форд Баккен Барнетт Вудфорд Флорд	Смешанный	Ядерно-магнитный резонанс	[Odusina, 2011]
Верхняя сланцевая часть и средняя песчаная часть формации Баккен	От преимущественно гидрофобного до смешанного	Амотт–Харви	[Wang, 2012]
Средняя песчаная часть формации Баккен	От преимущественно гидрофобного до смешанного	Амотт–Харви	[Shuler, 2011]
Игл Форд	Смешанный тип	Контактный угол	[Morsy, 2014]
Баккен	От преимущественно гидрофобного до смешанного	Контактный угол	[Alvarez, 2016]

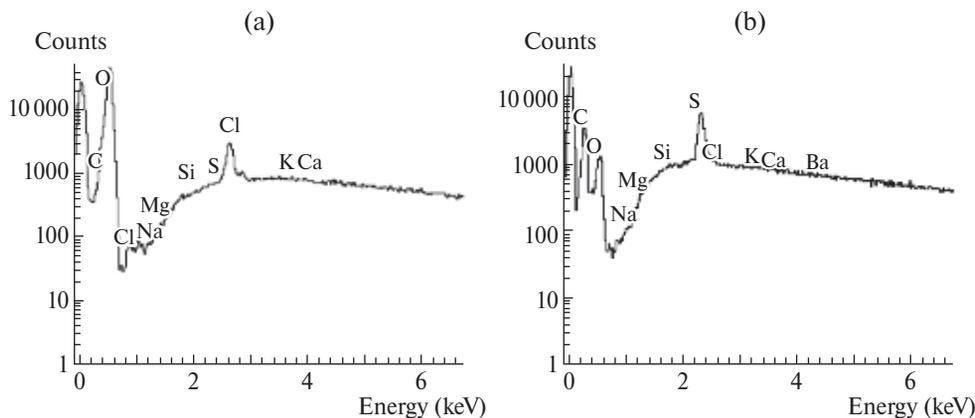


Рис. 7. Спектры водного раствора (а) и нефти (b) [Kowalewski, 2003].

(нефти и воды) в поровом пространстве. При чем ранее было показано, что заморозка образца жидким азотом не оказывает влияния на относительное расположение жидкостей в поровом пространстве [Гоулдстейн, 1984].

Авторами работы [Kowalewski, 2003] была исследована смачиваемость нескольких образцов песчаника (низкопроницаемая порода – 100 мД со средней пористостью – 19.2% и среднепроницаемая порода – 400 мД со средней пористостью – 23.5%) с использованием электронного микроскопа для определения смачиваемости на микроуровне. Используя методику, предложенную в данной статье, можно визуализировать распространение соленого раствора и нефти по поровым каналам.

Данная методика основана на картировании по всем элементам, исключая только водород, с помощью рентгеновского излучения, когда происходит вторичная электронная эмиссия. Распределение может быть получено, если возможно определить и разделить сигналы от каждого флюида. Рентгеноскопический анализ области позволяет получать «карты» распределения, указывающие на распространение определенного флюида по изучаемой области. Примеры спектров приведены на рис. 7.

Так, исходя из того, что состав соленого раствора известен, можно понять, что верхний спектр относится к соленому раствору, содержащему в большом количестве хлор и кислород, а нижний – к нефти, так как в нем читается сильный сигнал углерода и серы. Таким образом, определяются области, смачиваемые тем или иным флюидом. Если скомбинировать «карты», полученные для соленого раствора, нефти и породы, получается финальная

картина, показывающая зерна породы, нефть и раствор.

Возможности криогенной микроскопии позволяют определить краевой угол смачивания, как показано на рис. 8. Это достигается за счет высасывания микрокапель жидкости на поверхность

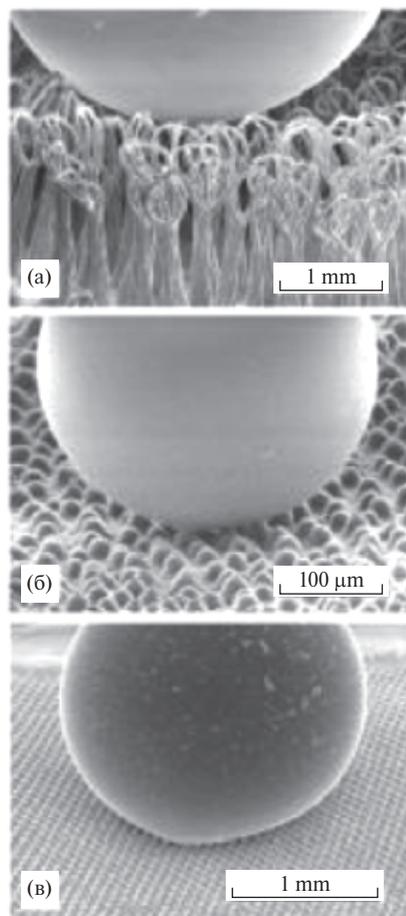


Рис. 8. Сгво-Sem изображения капель на разных гидрофобных поверхностях [Sutanto, 1990].

или на стенки пор [Sutanto, 1990]. Преимущества данного метода заключаются в возможности избирательного высаживания капель в разных местах образца, что позволяет сравнивать значения краевых углов и получать статистическую характеристику смачиваемости образца на микроуровне.

Методика получения изображений достаточно проста. Вначале высаживается капля, например, воды на поверхность образца в интересующем месте, далее образец замораживается жидким азотом, после чего получается изображение с интерфейсом взаимодействия капли

с поверхностью. Таким образом, можно высадить большое количество микрокапель жидкости на разные места поверхности, в результате получить полную картину смачиваемости на микроуровне. Похожая работа была проделана авторами работы [Enskat, 2009]. Однако в данной работе был дополнительно проделан срез ионным (Ga^+) пучком (рис. 9в, 9г), контактный угол рассчитывался, как показано на рис. 10. Дополнительный срез пучком был сделан для того, чтобы получить четкую границу от центра капли до края, иначе мы могли бы наблюдать каплю только сверху или сбоку, так как она имеет сферическую форму (рис. 9а, 9б).

Задачу по определению смачиваемости образца на микроуровне можно решить также с помощью использования ESEM (Environment Scanning Electron Microscopy). В данном случае образец не подвергается заморозке. Образец помещают в микроскоп в режиме низкого вакуума на специальный Пельтье столик (стандартный столик для ESEM-экспериментов, основная суть которого заключается в поддержании точки росы на образце). Создав в микроскопе значение вакуума примерно 200 Па (для чего в камеру микроскопа впрыскивается дистиллированная вода) и подобрав температуру столика, можно влагу из камеры микроскопа сконденсировать на образце. Таким образом, на поверхности начнут формироваться капельки воды, после чего по величине контактного угла и по форме капель можно будет судить о характере смачивания поверхности. Применяя данную методику, можно оценивать большую площадь взаимодействия капель воды с поверхностью [Park, 2015].

Используя различные методы микроскопии, можно исследовать смачивающие свойства поверхности на микроуровне (мкм). Особенно это важно для месторождений, которые обладают смешанной смачиваемостью, причины которой не всегда могут быть установлены точно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье рассмотрены лабораторные методы, с помощью которых определяют смачивающие свойства пород нефтяных коллекторов. Каждый из описанных методов может быть рекомендован для исследования смачиваемости пород нетрадиционных коллекторов. Однако при использовании того или иного метода, необходимо учитывать его недостатки и ограничения. Так, например, методами Тульбовича, USMB и Амотта–Харви невозможно определить смешанную смачиваемость образцов, когда

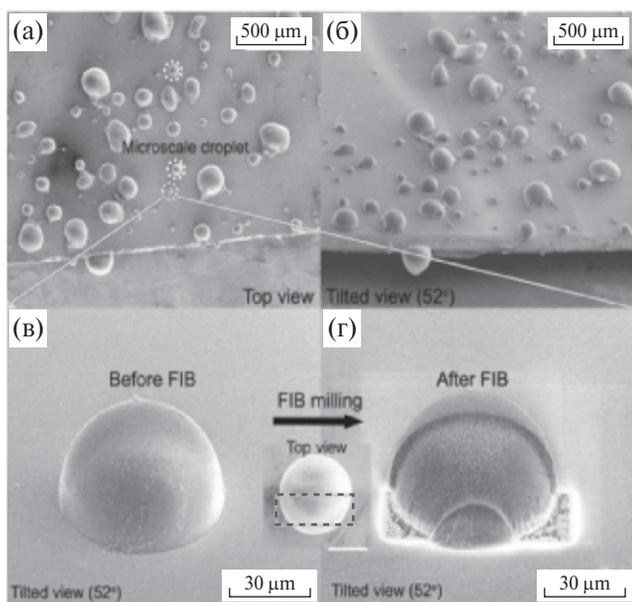


Рис. 9. Изображение капель на поверхности до (а), (в) и после (б), (г) среза ионным пучком [Enskat, 2009].

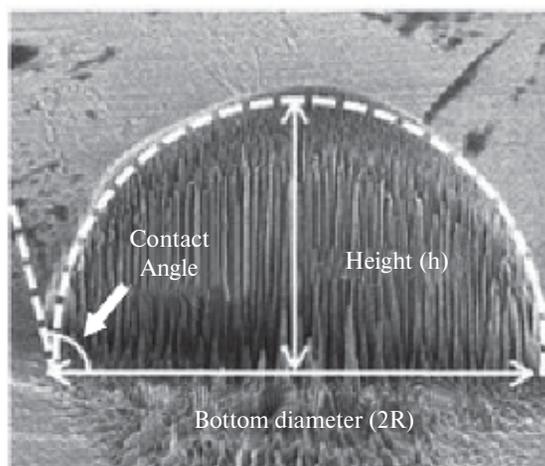


Рис. 10. Изображение капли после среза ионным пучком. Анализ краевого угла смачивания [Enskat, 2009].

поверхности образца проявляют как гидрофильные, так и гидрофобные свойства. Это связано с тем, что с помощью данных методов определяется общая (средняя) смачиваемость по всему образцу, которая рассчитывается исходя из того, каких поверхностей в образце больше – гидрофобных или гидрофильных. Кроме того, измеряемые этими методами образцы должны обладать проницаемостью выше 10 мД.

По сравнению с вышеперечисленными методами, метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) позволяет определить смешанную смачиваемость образцов. Однако необходимо учитывать, что данным методом можно исследовать образцы, пористость которых $>5-10\%$.

Таким образом, выбор метода исследования смачивающих свойств образцов нефтяных пород зависит от их проницаемости и пористости, поэтому рекомендуется определять эти параметры до исследования смачиваемости.

Исследовать смачиваемость пород можно также с помощью измерения краевого угла смачивания. Основным отличием данного метода от остальных является то, что смачиваемость оценивается исходя из расчета контактного угла между поверхностью образца и каплей воды или нефти, а не с помощью значений, получаемых для целого образца. Поэтому преимуществом этого метода является возможность определять смачиваемость разных поверхностей в образце. Анализ литературных данных показал, что этот метод широко используется для определения смачивающих свойств пород нетрадиционных коллекторов (Игл Форд, Баккен), так как является быстрым и недорогостоящим. Однако, используя данный метод, следует учитывать вклад шероховатости исследуемой поверхности, и прежде чем приступать к исследованию реальных пород, необходимо провести тесты на модельных образцах.

Новейшие достижения в области микроскопических методов анализа, такие как сканирующий электронный микроскоп (SEM) с криогенной приставкой (Cryo-SEM) или со столиком Пельтье (ESEM), могут быть также использованы для анализа смачивающих свойств пород. С помощью данных методов стало возможно не только исследовать смачиваемость на макро- и микроуровнях, но и решить вопросы, связанные с причиной изменения смачивающих свойств пород нефтяных коллекторов. Однако на сегодняшний день основным ограничением данных методов является то, что в качестве жидкости используется только дистиллированная

вода. Этот недостаток может быть устранен, если использовать специальную ячейку для микроскопа, позволяющую точно высаживать капли разных жидкостей (нефти или соленого раствора) на изучаемую поверхность породы.

Основываясь на вышесказанном, можно заключить, что из-за сильной разности свойств нефтяных пород коллекторов, выделить один универсальный метод измерения смачиваемости, который подходил бы для любого месторождения, невозможно. Поэтому для получения точных данных о смачивающих свойствах пород лучше применять несколько методов в совокупности – Амотта–Харви, USBM, Тульбович и ЯМР, которые дополняют друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа. Учеб. Пособие СПбГЭТУ (ЛЭТИ). 1999. 40 с.
- Борисенко С.А., Кошкин П.В., Рудаковская С.Ю., Богданович Н.Н. Определение смачиваемости пород баженовской свиты методом ядерной магнитной релаксометрии. Труды конференции Геомодель – 2017. 2017.
- Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, (в 2-х книгах). Пер. с англ. М.: Мир. 1984. 303 с.
- Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Сокова Н.А., Буров Е.А., Примерова О.В. Нефтяные кислоты и их производные. Получение и применение (обзор). Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. № 1. С. 68–80.
- Михайлов Н.Н., Семенова Н.А., Сечина Л.С. Условия формирования микроструктурной смачиваемости и их влияние на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных пластов // Электронный научный журнал «Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика». 2010.
- Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Роль адсорбированных флюидов при оценке эффективности методов повышения нефтеотдачи пластов. Доклады IV Международного научного симпозиума «Теория и практика применения 150 методов увеличения нефтеотдачи пластов». М.: ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт». 2013. № 2. С. 14–17.
- Ледовская Т.И., Мезенцев Д.Н., Тупицин Е.В., Шумская С.К., Шемелинин Ю.А. Восстановление смачиваемости образцов зерна при подготовке к фильтрационным исследованиям // Нефтяное хозяйство. 2012.
- Рудаковская С.Ю. Оценка смачиваемости пород методом ЯМР. Всероссийская научно-практическая конференция «Ядерно-магнитные скважинные и аналитические методы в комплексе ГИС при решении петрофизических, геофизических и геологических задач на нефтегазовых месторождениях» («ядерная геофизика – 2014»). 2014.
- Семилетова Е.С., Зяблов А.Н., Семенов В.Ф., Дьяконова О.В., Соколова С.А. Термогравиметрический анализ

- полимеров с молекулярным отпечатком валина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012.
- Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976.
- Тульбович Б.И. Коллекторские свойства и химия поверхности пород. Пермь: Пермь. 1975. 194 с.
- Тульбович Б.И. Метод определения смачиваемости углеводородсодержащих пород: ОСТ 39-180-85 М.: Недра. 1979. 199 с.
- Уэндландт У. Термические методы анализа. Пер. с англ. / Под редакцией Степанова В.А. и Берштейна В.А. М.: Мир. 1978. 526 с.
- Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А. Нетрадиционные ресурсы углеводородов – резерв для восполнения сырьевой базы нефти и газа России // Нефтегазовая геология, теория и практика. 2009. № 4. С. 1–20.
- Abdallah W., Buckley J.S., Carnegie J., Edwards J., Fordham V.H.E., Graue A., Habashy T., Seleznev N., Signer C., Hussain H., Montaron B., Ziauddin M. Fundamentals of wettability // Oilfield review. 2007. P.44–61.
- Alvarez J.O., Schechter D.S. Altering Wettability in Bakken Shale by Surfactant Additives and Potential of Improving Oil Recovery During Injection of Completion Fluids. SPE Improved Oil Recovery Conference. 2016.
- Amott E. Observations relating to the wettability of porous rock // Petroleum Transactions. 1959. V. 216. P.156–162.
- Anderson W.G. Wettability Literature Survey—Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding // Journal of Petroleum Technology. 1987. P.1605–1622.
- Anderson, W.G. Wettability Literature Survey—Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability // Journal of Petroleum Technology. 1987. P.1453–1468.
- Brown R.J.S., Fatt I. Measurements of Fractional Wettability of Oil Fields' Rocks by the Nuclear Magnetic Relaxation Method. Presented at the Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME. 1956.
- Cuiec L.E. Determination of the Wettability of a Sample of Reservoir Rock. Revue de l'Institut Francais du Petrole (translation no. 81–13920–81). 1978.
- Dettre R.H., Johnson R.E. Contact Angle Measurements on Rough Surfaces // Advances in Chemistry. 1964. V. 43. P. 134–144.
- Donaldson E., Thomas R.D., Lorenz P.B. Wettability determination and its effect on recovery efficiency // SPE Journal. 1969.
- Ensikat H., Schulte A.J., Koch K., Barthlott W. Droplets on Super hydrophobic Surfaces: Visualization of the Contact Area by Cryo-Scanning Electron Microscopy // Langmuir. 2009. P.13077–13083.
- Hopkins P.A., Strand S., Puntervold T., Austad T., Dizaj S.R., Waldeland J.O., Simonsen J.C. The adsorption of polar components onto carbonate surfaces and the effect on wetting // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. V. 147. P. 381–387.
- Jadhunandan P.P., Morrow N.P. Effect of wettability on waterflood recovery for crude oil/brine/rock systems // SPE Reservoir Engineering. 1995. V. 1. P. 40–46.
- Jones S.C., Roszelle W.O. Graphical techniques for determining relative permeability from displacement experiments // Journal of Petroleum Technology. 1978. V. 30.
- Kowalewski E., Boassen T., Torsaeter O. Wettability alterations due to aging in crude oil; wettability and Cryo-ESEM analysis // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2003. P. 377–388.
- Morsy S., Sheng J.J. Imbibition characteristics of the Barnett shale formation. Paper presented at the Society of Petroleum Engineers – SPE USA Unconventional Resources Conference. 2014.
- Morrow N.R. Physics and Thermodynamics of Capillary Action in Porous Media // Industrial and Engineering Chemistry. 1970. V. 62. P. 32–56.
- Morrow N.R. Wettability and Its Effect on Oil Recovery // Journal of Petroleum Technology. 1990. P. 1476–1484.
- Odusina E., Sigal R.F. Laboratory NMR measurements on methane saturated Barnett Shale samples // Petrophysics. 2011.
- Park J., Han H.S., Kim Y.C., Ahn J.P., Ok M.R., Lee K.E., Lee J.W., Cha P.R., Seok H.K., Jeon H. Direct and accurate measurement of size dependent wetting behaviors for sessile water droplets // Nature. 2015.
- Prince C.M. Permeability estimation in tight gas sands and shales using NMR – a new interpretive methodology // The 9th AAPG International Conference and Exhibition. 2009.
- Robin M., Combes R., Degreve F., and Cuiec L. Wettability of porous media from environmental scanning electron microscopy from model to reservoir rocks // SPE journal. 1997. P. 251–256.
- Sen P.N., Straley P., Kenyon W.E., Whittingham M.S. Surface-to-volume ratio, charge density, nuclear-magnetic relaxation, and permeability in clay-bearing sandstones // Geophysics. 1990. V. 55. P. 61–69.
- Sharma M.M., Wunderlich R.W. The alter-action of rock properties due to interactions with drilling fluid components. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1985.
- Shuler P.J., Tang H., Lu Z. Chemical process for improved oil recovery from Bakken Shale. Paper presented at the Canadian Unconventional Resources Conference. 2011.
- Sulucarnain I., Sondergeld C.H., Rai C.S. An NMR study of shale wettability and effective surface relaxivity. Presentation on SPE Canadian Unconventional Resources Conference. 2012.
- Sutanto E., Davis H.T., Scriven L.E. Liquid distribution in porous rock examined by cryo scanning electron microscopy. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1990.
- Thomas M.M., Clouse J.A., Longo L.M. Adsorption of organic compounds on carbonate minerals: 1. Model compounds and their influence on mineral wettability // Chemical Geology. 1993. V. 109 (1–4). P. 201–213.
- Wang D., Butler R., Zhang J., Seright R. Wettability Survey in Bakken Shale With Surfactant-Formulation Imbibition. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2012.
- Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Journal Industrial Engineering Chemistry. 1936. V. 28. P. 988–994.
- Yuan Y., Lee T.R. Contact Angle and Wetting Properties // Surface Science Techniques. 2013. V. 51. P. 3–34.

Experimental Methods for Studying the Wetting Properties of Oil Reservoirs: A Review

A. A. Ivanova^{a,*}, N. A. Mitiurev^b, S. N. Shilobreeva^c, and A. N. Cheremisin^a

^a*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, 121205 Russia*

^b*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

^c*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

**E-mail: Anastasia.ivanova@skoltech.ru*

Received April 6, 2018

The theoretical principles of the laboratory methods for studying the wettability of unconventional oil formation rocks are discussed and examples of their practical implementation are presented. The comparative analysis of the advantages and disadvantages of each method is presented. It is shown that despite the recent progress in the development of methods for determining the wettability of rocks, they still need to be improved. Examples of their possible improvements are discussed.

Keywords: hydrophobic behavior, hydrophilic behavior, wettability, methods for studying wettability, capillary effects