

二维核磁共振观测岩石润湿性

孟小海¹, 姜志敏², 史京生², 曲岩涛¹, 王为民^{2*}

(1. 中石化胜利油田分公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015;

2. 北京大学 信息科学技术学院 量子电子学研究所, 北京 100871)

摘 要: 润湿性是反映储层中油水分布状况的一个重要表征参数, 因此研究储层岩石的润湿性对原油开采有着重要的意义. 扩散弛豫二维谱可展示扩散系数与弛豫时间的相关性, 并可以对油水的弛豫时间、扩散系数分别进行研究, 与核磁共振一维弛豫谱相比极大地提高了区分油水的能力. 该文首先通过多组实验验证扩散-弛豫二维谱可以很好地观测到油水共存状态下玻璃珠表面的润湿性, 继而通过对 3 组人造岩心表面润湿性的测量, 获得了人造岩心表面润湿性的信息, 解决了此时单独用一维弛豫谱方法难以区分油水的问题. 利用二维谱观察岩石润湿性的研究对油田提高采收率的研究有较大的参考价值.

关键词: 核磁共振(NMR); 扩散-弛豫二维谱; 润湿性; 扩散系数; 弛豫时间

中图分类号: O482.53 **文献标识码:** A

引言

润湿性是指某种液体在另一种液体存在的情况下, 在固体表面扩展或吸附在固体表面的倾向性. 油润湿即指油很容易吸附在固体表面, 而水润湿即指水很容易吸附在固体表面. 润湿性是物质亲油或亲水性的重要指标, 是油水分布状况的一个重要表征方法. 众所周知, 地层中富含大量的原油资源, 可这些原油资源中除了含有大量可用作能源的油外, 还伴随着水的存在. 而润湿性是决定储层原油采收率的主要因素, 因此研究储层岩石的润湿性对原油开采有着重要的意义.

核磁共振测试技术能够无损地获得孔隙介质内部物性信息, 可通过弛豫时间的测量来分析固体表面润湿性及其变化. Saraf (1977 年)^[1] 曾系统进行了水湿玻璃珠和油湿玻

收稿日期: 2011-06-07; 收修改稿日期: 2011-08-29

基金项目: 中石化股份公司课题资助项目(P10078).

作者简介: 孟小海(1974-), 男, 高级工程师, 硕士, 目前主要从事油气藏渗流机理和微观物理模拟实验研究.

* 通讯联系人: 王为民, 电话: +86-13601086934, E-mail: wmw@263.net.cn.

璃珠堆积物中水的弛豫时间测量；Borgia (1991 年)^[2]利用陶瓷的油水弛豫特征来研究陶瓷的微观结构。Brown and Fatt (1956 年)^[3]用核磁共振方法对碳酸岩的润湿性进行了定性分析，但是不同的研究者在利用核磁共振时间来表征岩石润湿性时，其研究结果却有相当大的出入；Spinler 等人(1997 年)^[4]通过对不同类型人造模型饱和水后进行核磁共振测量，认为核磁共振弛豫时间和亲水表面占样品总面积之比具有线性关系，但这一关系并不严格和明显^[5]，尤其在油水共存的情况下通过弛豫时间判断润湿性处理十分复杂。

本文通过扩散弛豫二维谱，在油水共存的情况下寻找判断润湿性的新方法，解决利用弛豫时间无法判断润湿性的问题。

1 理论分析

岩石中流体的扩散受到周围固体介质的限制，是一种受限扩散，其扩散系数、弛豫时间与岩石孔隙结构和表面性质有很大的关系，研究岩心流体中自旋核磁矩弛豫与扩散机理，可以进一步深入了解低渗透岩石孔隙结构和渗流特征等重要信息。同时，岩心表面润湿性与核磁共振参数的关系是润湿性研究的基础。

1.1 岩心中横向弛豫时间的变化规律

岩心中弛豫时间测量基本的规律是：与孔壁表面接触越紧密，流体的弛豫时间越短^[6]。由于分子无规则热运动引起分子与孔壁的碰撞进而产生表面弛豫作用，孔径中的扩散和弛豫时间有非常紧密地联系。设某流体的固有的横向弛豫时间为 t_{2b} ，扩散系数为 D ，在表面弛豫率为 ρ 的孔径中，某点的核磁矩密度 m 分布满足以下方程：

$$\nabla \cdot (\vec{D} \cdot \nabla m) - \frac{1}{t_{2b}} m = \frac{\partial m}{\partial t} \quad (1)$$

$$(\hat{n} \cdot \vec{D} \cdot \nabla m + \rho m) |_s = 0 \quad (2)$$

(2)式中 s 代表孔径的表面，它是(1)式的边界条件，初始条件是核磁矩密度均匀分布，即各处都相等。

在裂缝中(即一维孔径)边界条件(2)为 2 个相对无限大平行平面，可以求得一系列相互正交的解^[7]：

$$m = e^{-\frac{t}{t_{2b}}} \sum_0^{\infty} A_n m_n e^{-\frac{t}{T_n}} \quad (3)$$

$$m_n = \cos(\xi_n x / a) \quad (4)$$

$$T_n = a^2 / (D \xi_n^2) \quad (5)$$

$$\xi_n \tan \xi_n = \rho a / D \quad (6)$$

其中 n 为解的阶数， a 为裂缝半径即裂缝宽度的 1/2， A_n 为解的相对含量。 ξ_n 要求取非负解。某阶解占信号总量的相对强度由下式给出：

$$I_N = \frac{1}{V} \frac{\int m_n^2 dx}{(\int m_n dx)^2} \quad (7)$$

(7)式中 V 为孔径的体积。解的阶数越高，其相对强度就越低，相对含量就越少。当 $\rho a / D \ll 1$ 时， $\xi_n = n\pi$ ($n > 0$ 时) $\sqrt{\rho a / D}$ ($n = 0$)，这是通常所说的快扩散限制，0 阶解的弛豫时间变化量为：

$$T_0 = a^2 / (D\xi_0^2) = a/\rho = V/(\rho s) \quad (8)$$

这是常用的弛豫时间和表面弛豫率、孔径尺寸的关系, 当 $\rho a/D \ll 1$ 时, 0 阶解在所有解中占的比例 $> 99\%$, 即所谓的快扩散条件. 忽略高阶解可得 $\frac{1}{t_{2a}} = \frac{1}{t_{2b}} + \frac{\rho s}{V}$, t_{2a} 为表观弛豫时间, 在表面弛豫率相同的情况下, 弛豫谱反映孔径分布.

在 $\rho a/D \ll 1$ 的情况下, 1 阶解 $T_1 = a^2 / (D\pi^2)$ 不再受表面弛豫的影响, 可以使核磁孔径的测量不再需要额外的测量结果(如压汞)进行对比, 是 DDIF 谱测量孔径分布的基础^[8].

由上述分析, 满足快扩散条件下的弛豫时间可以作为判断孔径分布的有效参数. 扩散系数大的分子, 其热运动速度快, 与表面作用的几率大, 受表面弛豫的影响也大, 而扩散系数小的分子, 与表面作用的几率小, 受表面弛豫的影响小, 故而在实测中扩散系数较小的油的弛豫时间变化往往小于水的弛豫时间的变化. 弛豫时间是表面润湿性分析的有力工具, 在油水共存时, 与孔壁表面接触越紧密的液体其弛豫时间越短.

1.2 扩散系数的测量及其在岩心分析中的应用

核磁共振所测量的扩散系数都是液体分子的自扩散系数, 是反映流体性质的重要参数之一, 可用于岩心中不互溶流体的区分, 而受限制的扩散则可以反映岩心孔径的尺寸^[9]. 测量扩散系数的基本方法是在自旋回波或受激回波中, 施加 2 段持续时间都是 δ , 间隔 t , 且强度相同作用方向相反的均匀梯度, 所测回波峰值与未加梯度所测回波峰值满足以下关系:

$$\frac{M(k, t)}{M(t)} = e^{-D(t)k^2 t} \quad (9)$$

$$k = \gamma \delta \nabla H \quad (10)$$

∇H 是梯度强度, γ 是拉莫进动旋磁比. $M(k, t)$ 是施加梯度后的回波峰值, $M(t)$ 是未加梯度所测回波峰值. 在均匀液体中 $D(t) \equiv D_0$, 是该液体固有的扩散系数. 在岩心中表观扩散系数 $D(t)$ 随扩散时间 t 的延长而不断变小, 在 $t \rightarrow \infty$ 时, $D_0/D(t)$ 可代表孔径曲折度^[10].

扩散系数除了受几何尺寸的影响, 还应该受表面润湿性的影响, 除了表面弛豫作用的加强外还应该引起扩散系数的变小. 过去的研究中大都采用弛豫时间来表征润湿性, 而表面弛豫率与吸附能力不一定等同, 遇到了大量的不确定因素. 本文将着重研究如何利用扩散弛豫二维谱表征润湿性, 以解决以往用单一的弛豫谱无法解决的问题.

2 利用数值模拟研究扩散弛豫二维谱与润湿性的关系

随机行走法数值模拟在多孔介质中的扩散机理研究方面扮演着重要作用, 对于理想模型该方法取得了与解析解完全相同的结果^[11], 并且该方法的合理性已经得到了严格的验证. 而在随机性很强的沉积岩中, 已经有了一套完整的三维模型建模方法^[12], 该方法在油水驱替、运移和低渗透岩石流体扩散机理研究中得到了很好的应用. 利用三维模型中随机行走法的数值模拟方法, 已成功地预测了含油饱和度和表面润湿性对油水分布及扩散系数测量的影响^[13]. 而利用随机行走法数值模拟信号获得的二维谱则可以清楚地展示含油饱和度和表面润湿性对二维谱的影响, 充分展示二维谱在岩石流体扩散机理

研究中的应用^[14].

随机行走(random walk)法将液体划分为小的分子团, 每个分子团产生的核磁信号等效为一个离散的核磁矩, 每一段时间间隔里每个核磁矩的运动用一个随机位移来代替. 对于无规则热运动, 随机位移满足高斯分布. 结合扩散序列对核磁矩的影响, 通过随机行走法模拟流体扩散引起的核磁共振信号衰减, 而表面弛豫等效为核磁矩与边界碰撞过程中以一定概率湮灭. 该方法很好地模拟和预测通过核磁共振测量可能得到的有关多孔介质润湿性的信息. 数值模拟中采用的多孔介质模型是半径 0.1 mm 的球体按立方体形式堆积而成, 其基本模型如图 1

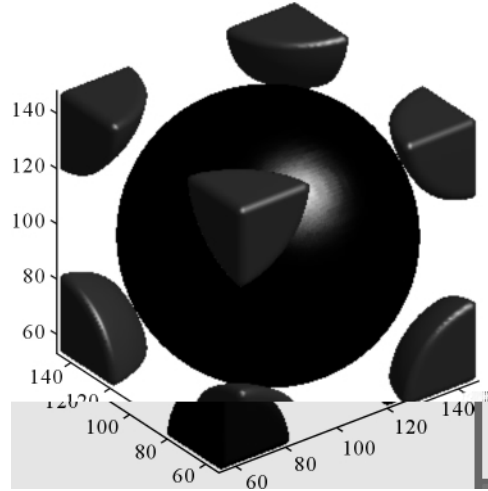


图 1 核磁共振模拟采用多孔介质模型

Fig.1 Simulated porous media model in NMR measurement

所示, 半径为 0.1 mm 的球体按立方体形式堆积而成, 中间的大球代表固体颗粒, 8 个顶点的小球是非润湿相液珠的位置, 其余空间为润湿相液体, 中间大球与立方体轮廓相切, 数值模拟的模型由很多图示的立方体模型堆积起来, 且每个立方体内的分布状况相同.

不同液体间不发生任何表面弛豫, 每种液体所占的空间不随时间改变. 为了保证模拟结果的精度, 取点个数比已有的文献多了很多, 每个基本的立方体里取点达到 47 万. 模拟中所用的扩散时间为 10 ms, 所用的流体性质如表 1.

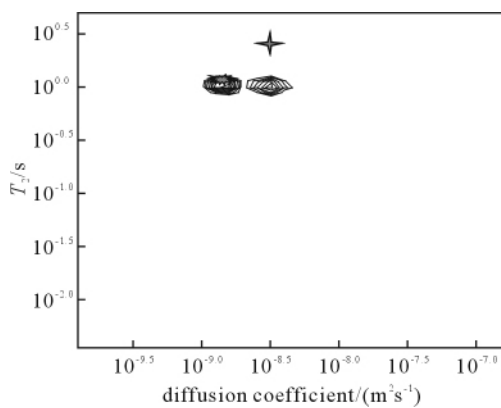


图 2 水完全润湿, 油完全不润湿条件下, 模拟得到的扩散弛豫二维谱

Fig. 2 Simulated two-dimensional spectrum under completely wetting of water and completely non-wetting of oil

表 1 模拟所用流体的性质

Table 1 The nature of the fluid used in simulation

流体	扩散系数/(m ² s ⁻¹)	T ₂ /s
水	2.3×10 ⁻⁹	3
油	1×10 ⁻⁹	1.3

图 2 是水完全润湿, 油完全不润湿条件下, 模拟得到的二维核磁共振谱. 图中灰色圆斑代表纯油在二维谱中的位置, 灰色星形代表纯水在二维谱中的位置. 从图上可以看出油和水在弛豫谱上是重合的, 在扩散谱上还是反映了油和水固有的扩散系数, 而通过二维谱可以看出水峰向弛豫时间减小的方向(下方)移动, 油峰保持不动, 充分体现了

润湿相的表面弛豫作用.

图 3 是油完全润湿, 水完全不润湿条件下, 模拟得到的二维核磁共振谱. 图中灰色圆斑代表纯油在二维谱中的位置, 灰色星形代表纯水在二维谱中的位置. 与前一种情况相比, 油峰向下移动, 水峰恢复到纯水的位置.

延长扩散时间, 还可以观察到由几何尺寸引起的受限制扩散的影响, 表现为出现了一部分扩散系数较小的谱峰, 而弛豫时间不变, 如图 4 所示, 其中灰色星形代表纯水的位置, 而扩散系数较小的峰则由受限制扩散引起. 这种谱峰向扩散系数小的方向扩展的现象除了由较小的几何尺寸产生以外, 还可由表面吸附力产生, 可以预见这时扩散系数较小的谱峰应具有较短的弛豫时间, 这在表面润湿性的观察中起着非常重要的作用.

以上的结果充分验证了以下规律:

- 1) 孔径中与孔壁接触越紧密流体的弛豫时间越短(如图 2、图 3 中润湿相流体弛豫时间变短), 而非润湿相流体弛豫时间不变;
- 2) 扩散系数越大的流体其弛豫时间受表面弛豫影响越明显, 油在润湿状况下弛豫时间变化量(图 3)明显小于水润湿状况下水弛豫时间的变化量(图 2);
- 3) 由于几何尺寸导致的受限制扩散现象在二维谱上表现为谱峰向扩散系数小的方向的扩展.

通过随机行走法的数值模拟结果展示了流体扩散机理研究中的核磁共振理论的作用, 还表明利用核磁共振扩散-弛豫二维谱可以很好的判断岩石的润湿性.

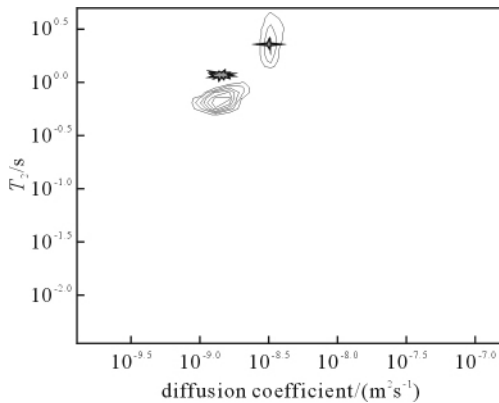


图 3 油完全润湿, 水完全不润湿条件下, 模拟得到的扩散弛豫二维谱

Fig. 3 Simulated two-dimensional spectrum under completely wetting of oil and completely non-wetting of water

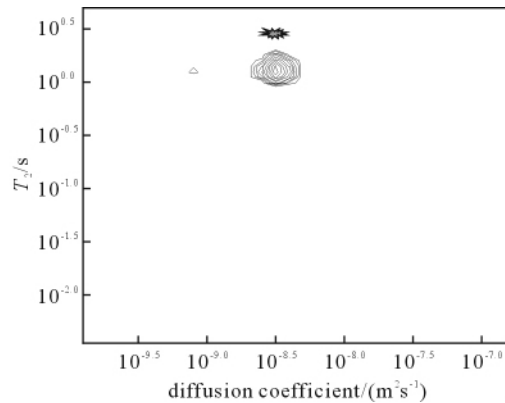


图 4 扩散时间 100 ms 下水的受限制扩散现象在扩散弛豫二维谱中的反映

Fig. 4 Restricted water diffusion with in 100 ms diffusion time reflected in the two-dimensional spectrum

3 不同表面性质的玻璃珠混合物中的润湿性研究

接触角的测量在玻璃仪器中很容易进行, 故采用玻璃珠作为润湿性研究的媒介, 从而研究流体在不同表面性质的玻璃珠混合物中的润湿性. 采用加膜和不加膜两种玻璃珠的混合物中油水二维谱的变化来研究扩散弛豫二维谱在判断油水赋存状态上的作用.

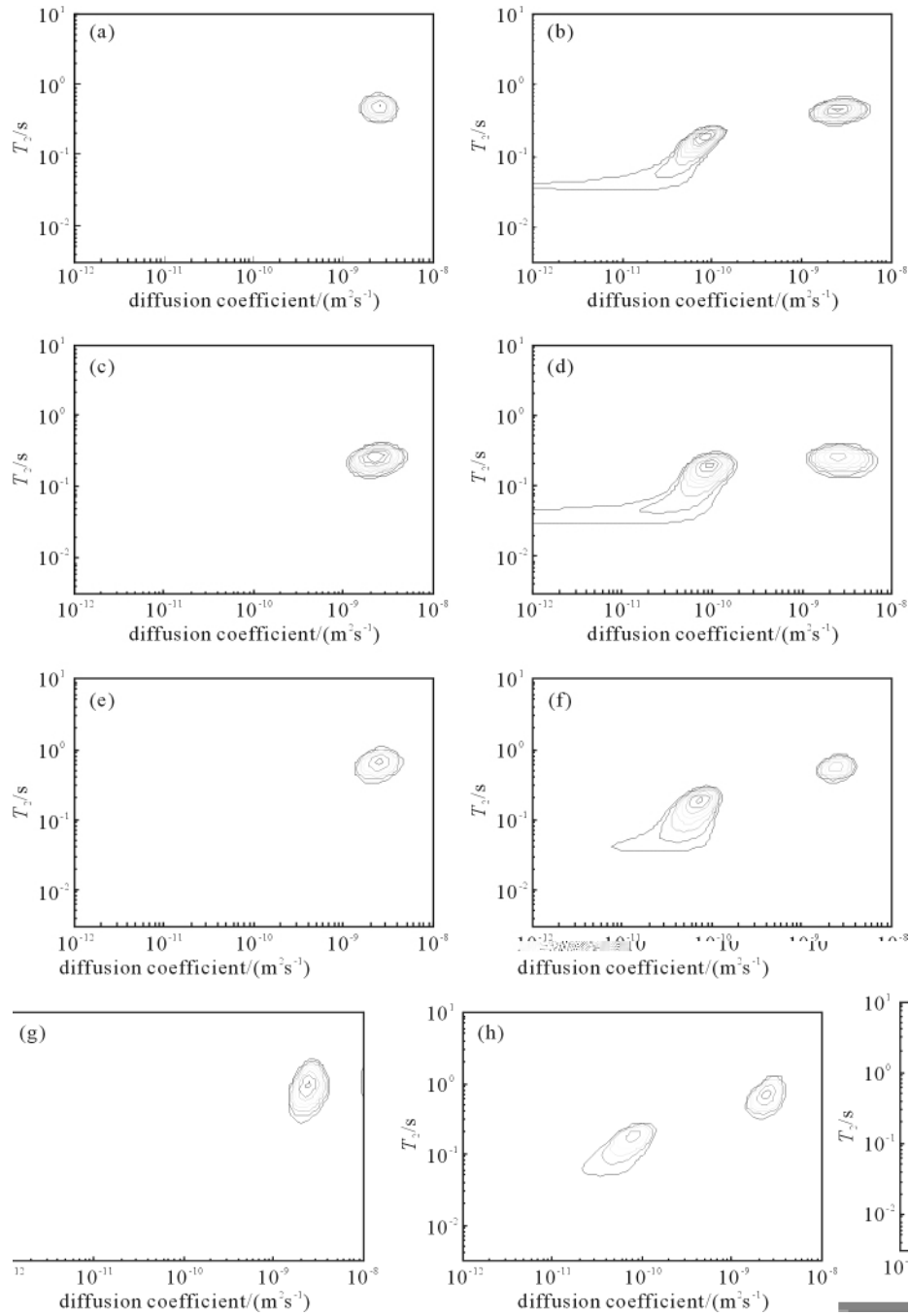


图 5 随亲水珠含量的变化得到的二维谱。(a) 亲油珠中水的二维谱；(b) 亲油珠中油水的二维谱；(c) 20%亲水珠中水的二维谱；(d) 20%亲水珠中油水二维谱；(e) 50%亲水珠中水的二维谱；(f) 50%亲水珠中油水二维谱；(g) 80%亲水珠中水的二维谱；(h) 80%亲水珠中油水二维谱

Fig. 5 Two dimensional spectrum obtained with different content of water drops

亲油玻璃珠处理方法：依次在强酸和强碱中浸泡 12 h，然后清洗、干燥，放入 1% $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 的苯溶液中浸泡 12 h 并干燥，在玻璃珠表面形成一层亲油膜，经过处理后油水接触角可达 $165^\circ\sim 175^\circ$ ，可以认为是强亲油的。亲水玻璃珠的处理方法：在强酸中浸泡后清洗干燥，接触角约为 $40^\circ\sim 50^\circ$ 。所用玻璃珠均为 26 目 ($0.6\text{ mm}\sim 0.8\text{ mm}$)。

若要很好地在一张二维谱图上同时清楚直观地反映白油和水的二维谱细节，要求油的黏度要合适，而且油的含量不能过小，以便于等高线图显示出油的细节。故而本文的测量都采取 80% 的含油饱和度，且采用 15# 白油。所用参数也是统一的，统一选用 $\delta=20\text{ ms}$ ， $\Delta=60\text{ ms}$ ，梯度值在 $2\text{ mT/m}\sim 74\text{ mT/m}$ 之间均匀分布。所测结果如图 5 所示。

通过图 5 几组实验结果的对比可知，随着亲水玻璃珠比例的增加，水和油水共存的二维谱都发生了明显的变化。水峰(扩散系数较大的峰)的弛豫时间随着亲水玻璃珠的含量增加而变长，这是由于未加膜的亲水玻璃珠其表面弛豫率小而造成的。而亲水玻璃珠含量相同的玻璃珠混合物中，水在有油的情况下比只有水的情况弛豫时间短，这是水自动吸附在水润湿区域的结果。故而不同样品中的水弛豫时间的长短除了受润湿性影响，还受油水分布的影响。

水峰的弛豫时间随亲水珠(未加膜)变化规律不稳定。而油峰总体的弛豫时间随亲水珠含量的变化有着明显的规律，如图 6 所示。随着亲水珠含量的增加，油峰总体的弛豫时间逐渐的增大至一个稳定的值，趋近油本身的弛豫时间。说明随着亲水珠含量的增加油逐渐脱离与玻璃珠表面的接触。

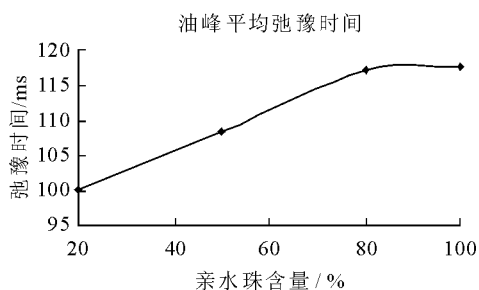


图 6 油峰弛豫时间随亲水珠含量的变化

Fig. 6 Relaxation time of the oil-peak as a function of content of water drops

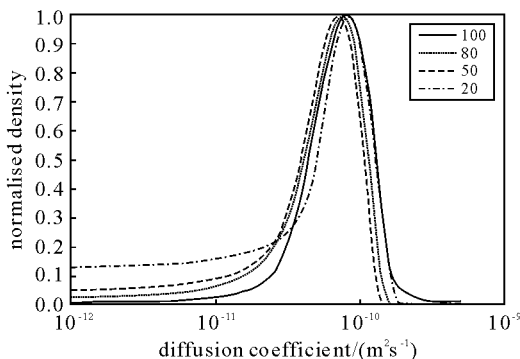


图 7 不同比例的亲水玻璃珠中油的扩散谱

Fig. 7 The oil spread spectrum in different proportion of the hydrophilic glass beads

二维谱上最明显的变化是油峰向左下方的扩展，这种扩展是由于亲油表面对油的强烈吸附导致其扩散系数的减小。在 $\Delta=60\text{ ms}$ 的条件下，15# 白油的平均扩散距离约为 $\sqrt{6Dt}=0.006\text{ mm}$ ，在 $0.6\text{ mm}\sim 0.8\text{ mm}$ 的玻璃珠中几乎不会观察到由于孔径尺寸造成的受限制扩散效应。另一方面油峰中扩散系数小的部分，相应的弛豫时间也短，说明这部分油附着在固体表面上，是润湿性在二维谱上的集中体现。将油的扩散谱从二维谱提取出来，则如图 6 所示。从图中可以看出当扩散系数 $< 3.1 \times 10^{-11}$ 时，在含有亲油玻璃珠的混合物中油的扩散谱明显偏离亲水玻璃珠中油的扩散谱。这种明显的偏离发生在图 7 中虚线所示的位置附近，体现了表面润湿性所导致的扩散受限的效应，可将偏离部分

视为受限制扩散部分. 统计虚线左边的信号量占油水信号总量的比例, 可以得出受限制扩散部分的比例随亲水玻璃珠含量增加而减小的现象, 如图 8 所示.

受限制扩散部分的比例与亲水玻璃珠含量之间的线性关系充分说明这种条件下的受限制扩散现象是由于表面吸附作用造成的, 反映了润湿性. 随着亲水珠含量增加, 受限制扩散部分的比例逐渐减小, 而这部分油的扩散系数却逐渐增大. 在亲水珠接近 100% 时这部分油的扩散系数产生了突变(如图 9 所示), 进一步说明这种扩散受限制现象是由于润湿性造成的.

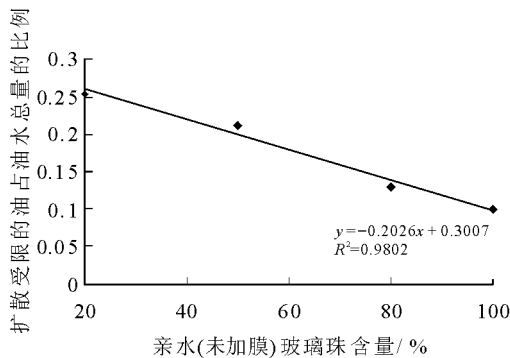


图 8 扩散受限的油所占比例与亲水玻璃珠含量之间的关系

Fig. 8 The relationship between diffusion limited proportion of the oil and the content of the hydrophilic glass beads

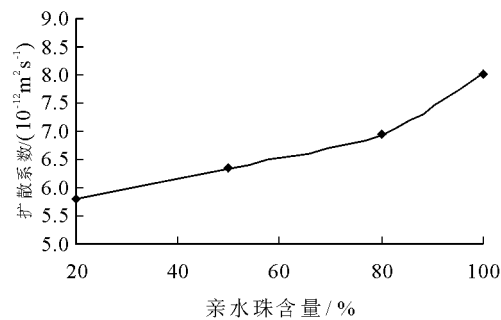


图 9 受限制扩散部分油的扩散系数与亲水珠含量之间的关系

Fig. 9 The relationship between the diffusion coefficient of diffusion limited oil and the content of the hydrophilic glass beads

通过二维谱分别统计虚线左边和整个油峰的信号, 可获得平均弛豫时间、平均扩散系数和扩散系数与弛豫时间比的平均值, 如表 2、表 3 所示.

表 2 展示的是图 7 中虚线左边(油润湿表面区域附近)的统计数据, 其较小的扩散系数说明这部分油的扩散受到了明显的限制, 若这种受限制是由于孔径尺寸引起的, 则在相同的弛豫时间上还应该有一部分谱峰(可以从数值模拟结果中看出来), 但在本实验中扩散受限制部分的弛豫时间短, 扩散系数小, 油总体的弛豫时间不变, 而且受限制扩散部分扩散系数与弛豫时间的比例小于在油总体中的比例, 体现了强烈的表面吸附性, 这是二维谱在判断润湿性上特有的优势.

表 2 扩散受限部分油(图 7 虚线左边)信号的统计数据

Table 2 Data of diffusion limited part of the oil signal (dashed line in Fig. 7 left)

亲水珠含量	平均弛豫时间/ms	平均扩散系数/(10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	Average(DT ⁻²)/(10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹)
0	36.1	6.140 4	1.756 7
0.2	35.2	5.796 1	1.728 3
0.5	35.4	6.347 6	1.858 2
0.8	36.5	6.945 9	1.943 4
1	29.7	8.002 2	2.697 0

表 3 油总体信号的统计数据

Table 3 Data of the overall oil signal

亲水珠含量	平均弛豫时间/ms	平均扩散系数/($10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Average(DT ⁻²)/($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
0	108.5	52.92	4.830 3
0.2	100.3	56.24	5.798 8
0.5	108.5	54.21	5.745 4
0.8	117.1	61.02	5.561 0
1	117.6	75.08	8.917 2

对于扩散系数大的流体(如水),其吸附在固体表面上的分子和未被吸附的分子交换速度很快,在玻璃珠里孔径连通性很好的情况下这 2 种分子在谱峰上看起来明显的区别.

4 人造岩心中的润湿性研究

用航空煤油作为实验中的油,而水为模拟地层水.取 3 块清洁干燥的直径 25 mm 人造岩心(性质均匀,孔隙度均为 7%,外观为白色的圆柱形人造岩心),分别标号 A, B, C,其中 A, B 大小近似相等,2 块体积之和约等于 C 的体积, A, B 分别饱和油、水, C 先饱和油再放入水中渗吸至重量不变的程度,渗吸过程中可以明显地观察到油快速的从岩心表面析出,自吸过程在 10 min 以内非常明显,体现出其较强的亲水性.具体实验数据如表 4.

表 4 人造岩心饱和状态数据

Table 4 Data of artificial core saturation

	干重/g	湿重/g	自吸
A 饱和水	11.80	13.69	
B 饱和油	13.36	15.09	
C 先油后水	22.70	25.66(油)	26.18(油+水)

岩心 A, B 与 C 的二维谱测试结果如图 10 所示,其中 A, B 放在一起测试以显示人造岩心 100% 饱和油和 100% 饱和水的状态,而岩心 C 则通过自吸吸收使岩心达到水润湿状态.

岩心 C 中水(A')的扩散系数由岩心 A 中(A)的 $2.5 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ 减小至 $2.2 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$,而弛豫时间也有向弛豫时间短的方向扩展的趋势,这是自吸吸收使水吸附于水润湿表面的体现.岩心 B 中的航空煤油分为两部分,其主要部分(B)扩散系数大且弛豫时间长,代表了大孔径中的油,而另一部分弛豫时间短且扩散系数小,代表了小孔径中的油.小孔径中的油在自吸吸收后由于界面张力会被水所取代,所以在岩心 C 中没有这一部分.岩心 B 中航空煤油主要部分(B)的弛豫时间为 0.65 s,而在岩心 C 中航空煤油的主要部分(B')的弛豫时间为 1.3 s,与航空煤油固有的弛豫时间相等,可见在岩心 C 中大部分航空煤油不再受表面弛豫的影响,是非润湿相,同时也说明该人造岩心大部分孔径处于水润湿状态.

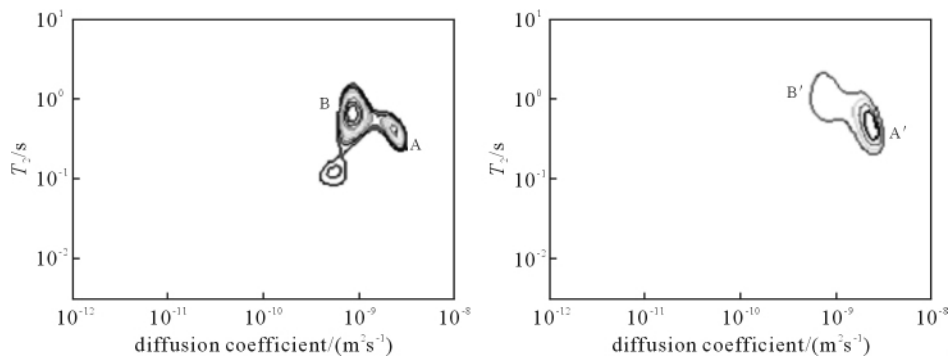


图 10 岩心 A, B(左)与 C(右)的二维谱

Fig. 10 Two-dimensional spectrum of Core A, B (left) and C (right)

5 结论

扩散弛豫二维谱可展示扩散系数与弛豫时间的相关性，并可以对油水的弛豫时间、扩散系数分别进行研究，是润湿性研究中的有力工具。与孔壁表面接触越紧密，流体的弛豫时间越短，可在同一种岩心中判断润湿性的变化；但弛豫时间主要受表面弛豫率的影响，不同岩心中弛豫时间的变化很难体现润湿性，必须结合扩散系数来判断润湿性。由表面吸附产生的受限制扩散作用，在减小扩散系数的同时减短弛豫时间，在二维谱上表现为润湿相谱峰明显的向左下方扩展。通过适当的对比实验和分析，可在二维谱上找到表征岩心的润湿性的参数。扩散受到限制流体的含量与岩石润湿性有很好的线性关系。总之，弛豫时间和扩散系数都是判断润湿性的有力工具，通过合适的对比实验可在扩散弛豫二维谱上找到判断润湿性的明确依据。

参考文献：

- [1] Saraf D N. Determination of wettability of porous materials by the nuclear magnetic resonance technique[J]. Indian J Technol, 1977, 8: 125-130.
- [2] Borgia G C. A proton relaxation study of immiscible liquid arrangement in microporous structures[J]. Magn Resonance Imaging, 1991, 9: 695-702.
- [3] Brown R J, Fatt S. Measurements of fractional wettability of oilfiled rocks by the nuclear magnetic relaxation method[J]. Society of Petroleum Engineers of AIME, 1956, 207: 262-264.
- [4] Graue A, Viksund B G, Baldwin B A, *et al.* Large scale 2D imaging of impacts of wettability on oil recovery in fractured chalk[J]. Society of Petroleum Engineers, 1997, 10: 38896-MS.
- [5] Zhou Bo(周波), Wang Wei-min(王为民), Guo He-kun(郭和坤), *et al.* Measurement on scale of wettability of porous media with NMR methods(孔隙介质润湿性的核磁共振刻度特征的测量)[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences(中国地质大学学报), 2004, 29(4): 495-499.
- [6] Oren P E, Rueslåtten H G, Skjetne T, *et al.* Some advance in NMR characterisation of reservoir sandstones [J]. North Sea Oil and Gas Reservoirs, 1994, III: 307-316.
- [7] Brownstein K R, Tarr C E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells[J]. Phys Rev A, 1979, 19: 2 446-2 453.
- [8] Song Y Q, Seungoh R. Determining multiple length scales in rocks[J]. Nature, 2000, 406: 178-181.
- [9] Mitra P P, Sen P N, Schwartz L M, *et al.* Diffusion propagator as a probe of the structure of porous media[J].

- Phys Rev Lett, 1992, 68: 3 555–3 558.
- [10] Latour L L, Kleinberg R L, Mitra P P, *et al.* Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous media[J]. J Magn Reson Series A, 1995, 112: 83–91.
- [11] Bergman D J, Dunn K J, Schwartz L M. Self-diffusion in a periodic porous medium: A comparison of different approaches. Phys Rev E, 1995, 51: 3 393–3 400.
- [12] Stig Bakke, Pål-Ericøren. 3-D pore-scale modelling of sandstones and flow simulations in the pore networks[J]. SPE J, 1997, 2: 136–149.
- [13] Toumelin E, Torres-Verdin C. Influence of oil saturation and wettability on rock resistivity measurements: a uniform pore-scale approach[C]. SPWLA 46th Annual Logging Symposium, 2005, 6: 26–29.
- [14] Toumelin E, Torres-Verdin C, Sun B, *et al.* Limits of 2D NMR interpretation techniques to quantify pore size, wettability, and fluid type: a numerical sensitivity study[J]. SPE J, 2006, 11: 354–363.
- [15] Gu Zhao-bin(顾兆斌), Liu Wei(刘卫), Sun Dian-qing(孙佃庆), *et al.* Application of 2D NMR techniques in petroleum logging(2D NMR 技术在石油测井中的应用)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 2009, 26(4): 560–568.
- [16] Zhao Jin-sheng(赵金省), Li Tian-tai(李天太), Zhang Ming(张明), *et al.* Foam flooding after polymer flooding: Displacement characteristics studied by NMR spectroscopy(应用核磁共振进行聚驱后泡沫驱油特性研究)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 2010, 27(2): 221–229.

Two-Dimensional NMR Spectroscopy for Observing Rock Wettability

MENG Xiao-hai¹, JIANG Zhi-min², SHI Jing-sheng²,
QU Yan-tao¹, WANG Wei-min^{2*}

(1. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257015, China;

2. Institute of Quantum Electronics, School of Electronic Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Wettability is an important parameter reflecting the water/oil distribution in reservoirs. Studying the surface wettability of the rocks in the reservoir is important for oil recovery. Compared to one-dimensional relaxation spectroscopy, two-dimensional diffusion-relaxation correlation spectroscopy showed greatly improved capability in distinguishing oil and water. In this article, we showed that two-dimensional diffusion-relaxation correlation spectroscopy can be used to measure the surface wettability of glass beads and artificial cores under oil-water coexistence. It was shown that oil/water separation in artificial cores could only be achieved by two-dimensional spectroscopy, but not by traditional 1D NMR relaxation spectroscopy. In conclusion, two-dimensional diffusion-relaxation correlation spectroscopy is an important tool to measure rock surface wettability.

Key words: NMR, two-dimensional spectroscopy, wettability, diffusion coefficient, relaxation time

* Corresponding author: Wang Wei-min, Tel: +86-13601086934, E-mail: wmw@263.net.cn.