

SELECCIÓN DE SISTEMAS SURFACTANTES PARA MEJORAR LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO EN RESERVORIOS TIPO *SHALE OIL*: CASO DE ESTUDIO VACA MUERTA.

Diana Masiero¹, Álvaro Campomenosi¹, Ana Marlats², Ezequiel González Pelegrí¹

1: YPF Tecnología S.A. diana.m.masiero@ypftecnologia.com,
alvaro.campomenosi@ypftecnologia.com, ezequiel.gonzalez.p@ypftecnologia.com

2: YPF S.A. ana.l.marlats@ypf.com

Palabras clave: recuperación mejorada, *shale oil*, surfactantes

ABSTRACT

The objective of this paper is identify and select the most appropriated surfactant systems that favors spontaneous imbibition, changing rock wettability and enhances oil recovery from the shale matrix in unconventional liquid reservoirs (source rock) in Vaca Muerta Formation, East Loma Campana area (black oil window).

Several laboratory tests were performed to understand interaction among completion fluids, formation fluids and the mineralogy of the reservoir with surfactant systems. Rock and porous space were characterized through: XRD (X ray diffraction), microscopic study (optical & scanning electron microscopy), RockEval 6 Pyrolysis, NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 2 MHz, Gas Filled Porosity. Crude oil sample was characterized by: S.A.R.A. Analysis, density, viscosity, TAN (total acid number), WAT (wax appearance temperature), Pour Point and MW (molecular weight). Three kinds of products were tested: 3 nanoemulsions, 1 microemulsion and 2 micelar solutions. Thermal stability at reservoir conditions (100°C, 96.000 ppm TDS), interfacial tension, contact angle, compatibility with other additives and imbibition test at reservoir temperature were carried out to evaluate the performance and selection of the best chemical product.

The product "A" (nanoemulsion) presented the best performance in the stability test at reservoir conditions. This nanoemulsion modified the wettability of reservoir rock and diminished the interfacial tension (oil-water). The imbibition test showed an increment in the oil recovery of twice regarding a common surfactant used in the frac fluid.

For the Field Test in the selected location of Vaca Muerta Play, it is recommended to use the Product "A" in a range of concentration between 1,5-2 gpt in the frac fluids.

INTRODUCCIÓN

Los recursos no convencionales han transformado significativamente el panorama de la industria del petróleo en estos últimos tiempos. Sin embargo, la mayoría de los pozos de los yacimientos no convencionales sufren una drástica declinación en la producción en un corto

período de tiempo. Dicha producción depende de la velocidad de transferencia de los fluidos entre la matriz de baja permeabilidad y la red de fracturas de alta permeabilidad (Al-Hadhrami y Blunt 2000). Diversos factores afectan la velocidad de transferencia de hidrocarburos, entre los cuales se destacan: la mineralogía de la roca reservorio, las complejidades geológicas (fallas, stress), la permeabilidad de la matriz, la estrategia de estimulación (volumen de fluido, tipo y cantidad de agente de sostén) y producción, etc.

Cuando la producción de petróleo cae por debajo de la línea económica, en el reservorio aún queda entre un 90-98 % del petróleo original en sitio (OOIP). Esta situación genera un escenario sumamente propicio para desarrollar e implementar metodologías que revitalicen los *plays* no convencionales que actualmente se encuentran en recuperación primaria. Una alternativa que se ha evaluado recientemente es la refracturación del reservorio a fin de mejorar la producción de petróleo. Sin embargo, este proceso es relativamente caro y solamente puede restaurar la producción, de manera temporal, una o dos veces a lo largo de la vida del pozo (Asala 2016). Con el objetivo de incrementar el factor de recobro de petróleo, diversos investigadores han explorado técnicas de recuperación mejorada de petróleo (EOR, *Enhanced Oil Recovery*) que permitan acelerar el proceso de interacción matriz-fractura y, como consecuencia de ello, mejorar la vida útil económica de tales *plays* (Hatiboglu y Babadagli 2004; Balasubramanian 2018).

Recientemente se ha investigado el uso de surfactantes para mejorar el rendimiento de los tratamientos de fracturación hidráulica. Resultados experimentales pusieron en evidencia que el uso de surfactantes en el fluido de fractura puede inducir la alteración de la mojabilidad de la roca reservorio y, como consecuencia de ello, favorecer los procesos de imbibición espontánea (Alvarez *et al.* 2014).

El proceso de imbibición espontánea está mayormente controlado por las fuerzas capilares. Estas fuerzas capilares se basan en el hecho de que los poros de la roca actúan como verdaderos tubos capilares. En presencia de dos fluidos inmiscibles, se genera una presión capilar la cual impacta en el proceso de imbibición. La presión capilar (P_c) se define como la diferencia entre la presión de un fluido no mojante (P_{nw}) menos la presión del fluido mojante (P_w) y se relaciona con la IFT (σ , *interfacial tension*), el ángulo de contacto (θ) y el radio poral (r) a través de la ecuación de Young-Laplace (Figura 1).

$$P_c = P_{nw} - P_w = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

Figura 1. Ecuación de Young-Laplace.

La mojabilidad definida como la “*tendency of one fluid to spread onto a solid surface in presence of other immiscible fluid*” (Green and Willhite 1998) juega un rol muy importante en procesos de recuperación mejorada, dado que la distribución y flujo de petróleo y agua en el reservorio durante el drenaje están fuertemente influenciados por la misma (Morrow 1990).

En un sistema *water-wet* el valor del ángulo de contacto (θ) es menor a 90° indicando presiones capilares positivas de acuerdo a la Figura 1. En un sistema *oil-wet* el ángulo de contacto (θ) es

mayor a 90° resultando en presiones capilares negativas. Para que una roca absorba o imbiba agua, la presión capilar tiene que ser más alta que cero (Neog and Schechter 2016).

Para lograr la imbibición de agua en la matriz a fin de desplazar los hidrocarburos líquidos desde los poros de la misma, es necesario que la roca sea más *water-wet*, dando una presión capilar mayor que cero. Por lo tanto, la alteración de la mojabilidad cambia los valores de presión capilar de negativo a positivo, favoreciendo la imbibición espontánea y movilizándolo con la ayuda de las fuerzas de gravedad (Alvarez *et al.* 2017).

Alvarez *et al.* (2017) evaluaron la performance de distintas familias de surfactantes y de un nanofluido complejos (CnF) en la alteración de la mojabilidad y recuperación de petróleo en muestras de roca de la Formación Bakken. Los resultados obtenidos, a partir de las medidas de ángulo de contacto, pusieron en evidencia que la alteración de la humectabilidad depende en gran medida de la mineralogía de la roca y de la naturaleza del surfactante utilizado. A su vez, los resultados de imbibición demostraron que los surfactantes tienen mayor capacidad de imbibición que el agua y, por lo tanto, una mayor capacidad de producción de petróleo. Por otro lado, Hashimah Alias *et al.* (2015) sugieren la utilización de nanoemulsiones en procesos de recuperación de petróleo en reservorios tipo shale ya que presentan excelentes propiedades tensoactivas, de alteración de mojabilidad y tamaños nanométricos que permiten penetrar en las gargantas porales de formaciones de baja permeabilidad. En relación a esto, Gupta *et al.* (2016) define a las nanoemulsiones como emulsiones, cinéticamente estables, con tamaño de gota del orden de 100 nm.

En el caso de los reservorios tipo *shale oil*, atendiendo a la particularidad de la roca shale (especialmente la Formación Vaca Muerta) cuya mojabilidad es mixta y en algunos casos preferencial al petróleo, uno de los métodos propuestos es inyectar algún sistema surfactante que reduzca la tensión interfacial (petróleo-agua) y modifique la preferencia de la roca a ser mojada por petróleo convirtiéndola en un sistema más *water wet*. Esto ayudaría al proceso de imbibición que se produce en la matriz a través de la reducción de las presiones capilares (Tuero *et al.* 2017).

OBJETIVOS Y ALCANCE

El objetivo del presente trabajo consiste en identificar y seleccionar el mejor sistema surfactante para realizar un proceso de recuperación mejorada en un *play* de la Formación Vaca Muerta.

La zona de estudio seleccionada tanto para la captura de información de subsuelo como *Play* objetivo para ejecutar un piloto, fue el bloque Loma Campana. El mismo, se localiza en el centro de la Cuenca Neuquina, en la región morfoestructural conocida como Engolfamiento Neuquino (Figura 2.a), al norte del área de reserva histórica de Loma La Lata-Sierra Barrosa (Figura 2.b) (Licitra *et al.* 2015).

El trabajo se enfocó en el área este del bloque, el cual se ubica dentro de la ventana de fluido *black oil*, explotada casi en su totalidad por pozos horizontales con objetivo primario dentro de un nivel productivo de la Formación Vaca Muerta (Figura 3).

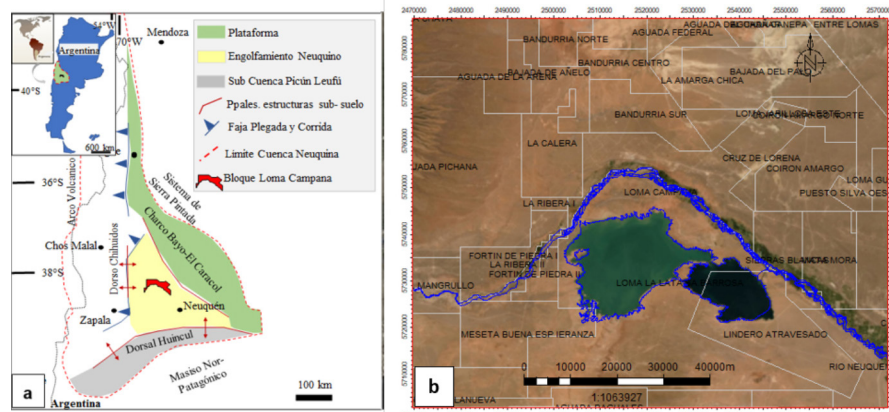


Figura 2. a) Loma Campana dentro del marco morfoestructural de la Cuenca. b) Mapa de ubicación

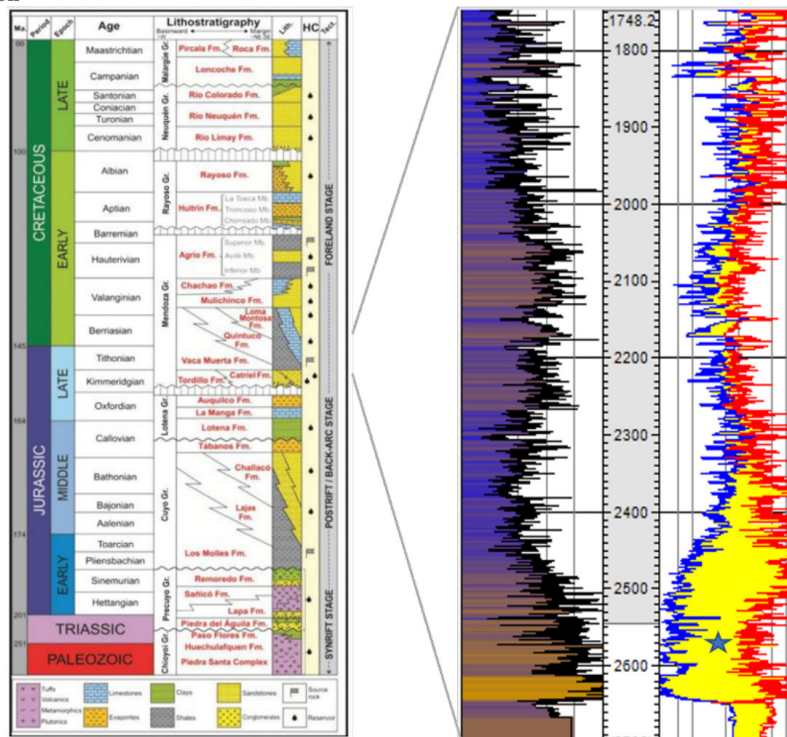


Figura 3. Columna estratigráfica de la Cuenca Neuquina (tomado de Guerri *et al.* 2011) con el detalle del perfil tipo (GR y DTcomp) de la Fm Vaca Muerta en Loma Campana. La estrella marca la ubicación del nivel productivo.

Un pozo vertical de delineación con material de pozo disponible (testigo corona) en el intervalo del nivel estratigráfico mencionado, fue considerado tanto para ensayos sobre roca, como también para la selección de pozos horizontales en producción en sus inmediaciones, con el fin de tomar muestras de fluidos en superficie y caracterizarlas. Para ello fueron revisadas las navegaciones de dichos pozos, integridad, y posición según trend de facies para asegurar la máxima representatividad del carácter productivo de este *target* y tener en alto grado de consideración las propiedades estáticas medidas en la roca. Fueron tomadas finalmente muestras de petróleo, de 7 pozos ubicado en un radio de 1000 m del pozo vertical de referencia, con tiempo de producción mayor a 2 años.

Dado que el Piloto estaba previsto realizarlo en pozos nuevos, la selección de la zona respondió a diferentes parámetros:

- Mayor cantidad de pozos en producción para poder hacer una mejor comparación con el Pozo del Piloto.
- La corona elegida para hacer los estudios corresponde a un pozo muy próximo al Piloto (menos de 1000 metros).
- Las muestras de petróleo obtenidas corresponden a pozos que producen de dicho *target*, muy cercanos a la Locación seleccionada (1 a 6 km aproximadamente).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 4 se muestra el flujo de trabajo experimental desarrollado en el laboratorio. En primera instancia se realizó el muestreo y caracterización de la roca reservorio y de los fluidos (pe-

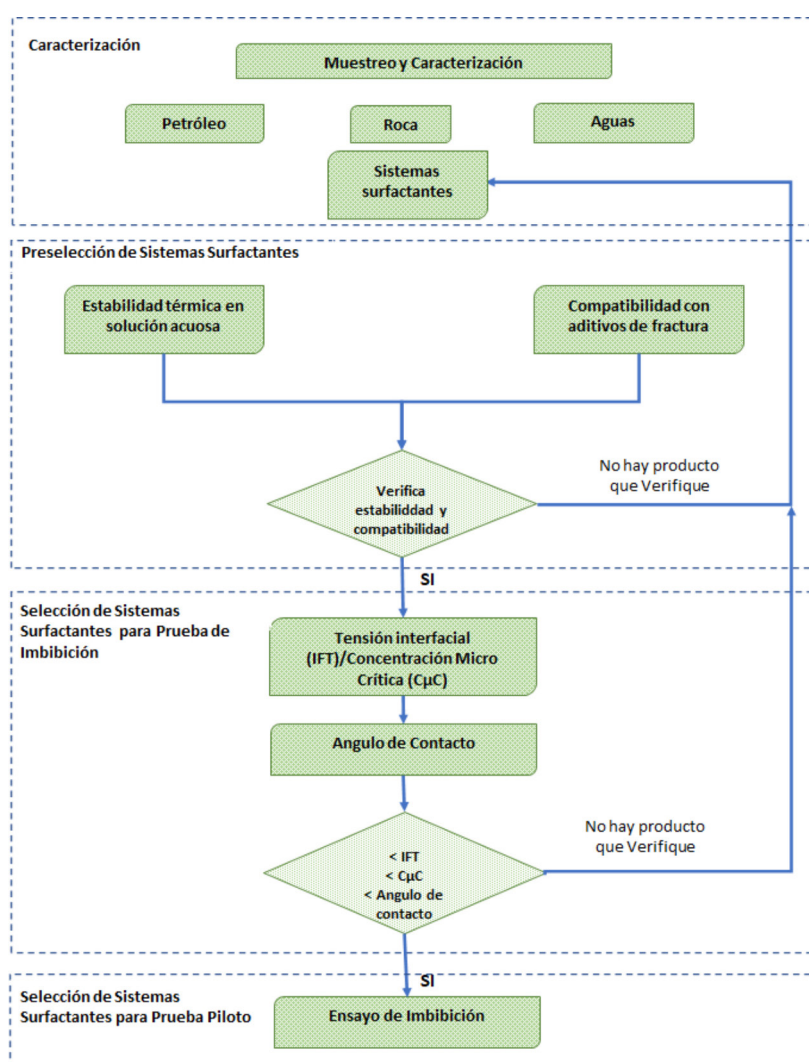


Figura 4. Metodología desarrollada para selección de sistema surfactante.

tróleo, agua de fractura, agua de *Flow back*). Posteriormente se realizó la caracterización de diversos sistemas surfactantes (surfactantes propiamente dichos, microemulsiones y nanoemulsiones) obtenidos de diversas compañías químicas. En última instancia se llevó a cabo la evaluación y selección del sistema surfactante con mayor potencialidad de ser aplicado en una prueba piloto EOR.

Caracterización de la Roca reservorio

La caracterización de la roca reservorio se realizó sobre plugs verticales extraídos del centro de la corona. Sobre los mismos se realizaron los siguientes estudios: petrográficos mediante microscopía óptica, MEB (Microscopio electrónico de barrido), mineralógicos (DRX-Difracción de Rayos X en roca total y fracción arcilla), petrofísicos (porosidad total = GFP-*Gas Filled Porosity* + RMN-Resonancia Magnética Nuclear), geoquímicos (COT-carbono orgánico total, IH-Índice de Hidrógeno, entre otros).

Estudio petrográfico

Los cortes petrográficos fueron descriptos con un microscopio óptico y clasificados siguiendo los criterios adoptados por el *software* Petroledge® de Endeep®[®], consistiendo en la evaluación de parámetros texturales y composicionales.

Las muestras fueron clasificadas texturalmente siguiendo lo propuesto por Folk *et al.* (1970), Figura 5, y utilizando la escala de tamaño de grano de Udden-Wentworth (Udden, 1914; Wentworth, 1922).

Adicionalmente, se utilizaron términos modificadores en base a la abundancia relativa de distintos componentes u otras características texturales (Ej: fangolita peloidal-limosa).

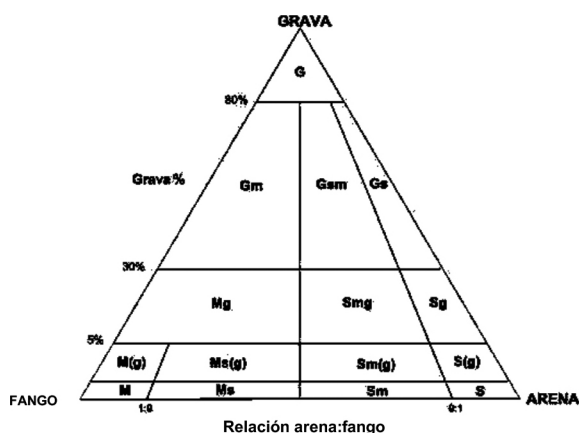


Figura 5. Clasificación textural de Folk *et al.* (1970).

Estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico con fuente de emisión de campo, Scios 2 de Thermo Fischer, que tiene acoplado un espectrómetro para análisis por EDS (*Energy dispersive spectroscopy*). La preparación de la muestra se realizó por desbaste mecánico y una etapa final de pulido iónico realizado con un equipo PECS II de Gatan, obteniendo así imágenes de alta resolución con diferentes magnificaciones para evaluar el sistema poral. Los tamaños y texturas porales fueron clasificados siguiendo la clasificación modificada de Loucks *et al.* (2012) Figura 6.

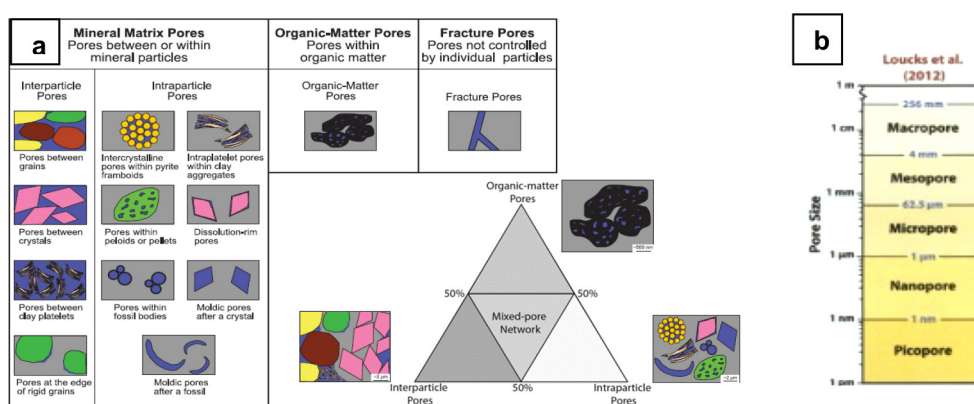


Figura 6. a) y b) Clasificación de Loucks *et al.* (2012) para texturas y tamaños porales.

Estudio mineralógico

Difracción de Rayos X: roca total y fracción arcillas

Las muestras fueron acondicionadas mediante lavado a reflujo con Soxhlet, utilizando como solvente una mezcla de diclorometano:metanol 9:1. El procedimiento se realizó hasta no observar coloración de solvente.

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker D8 Advance. El barrido se hizo a 40kV y 40mA entre 5 y 70°2 θ con un paso de 0,02°2 θ y un tiempo de 0,5seg/paso. La identificación de las fases cristalinas se realizó con el programa X'Pert HighScore y la base de datos PDF-4+ de la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

La cuantificación de las fases (Ej: cuarzo, calcita, feldespato) se llevó a cabo utilizando el programa TOPAS de refinamiento estructural, aplicando el método de Rietveld (Rietveld, 1969).

Roca total

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X por el procedimiento de polvos. Estos polvos se obtuvieron mediante molienda húmeda con etanol en un molino de bolas

de mesada marca Restch MM400. La cantidad de muestra utilizada para la determinación de roca total fue de aproximadamente 1,5 g.

Fracción menor a 2 μm - Arcillas

Las muestras fueron disgregadas y tratadas con solución buffer de acetato de sodio y agua oxigenada para eliminar carbonatos y materia orgánica, respectivamente (Moore y Reynolds, 1997). Luego se pusieron en contacto con una solución de cloruro de calcio para intercambiar los cationes presentes en las arcillas por iones Ca^{+2} . Finalmente, para separar la fracción menor a 2 μm , se dispersó en agua con ayuda del agregado de un surfactante y sonicación y, por último, se separó por centrifugación.

La solución obtenida se volcó sobre vidrio portaobjeto y se dejó secar a temperatura ambiente para la obtención del agregado orientado secado al aire. La misma muestra fue sometida a una atmósfera de etilenglicol a 55°C para obtener el agregado orientado glicolado.

Estudio Petrofísico

La porosidad total fue determinada en las muestras “*as received*” empleando la metodología Y-TEC. La misma consiste en determinar el *volumen bulk* por picnometría con mercurio, luego el volumen de grano “*as received*” con un Porosímetro de Helio (Vinci Technologies) para cálculo del *Gas Filled Porosity* (GFP) y el resto de los fluidos usando la técnica de RMN con el equipo de Oxford Geospec 2.53 de baja frecuencia (2MHz).

Estudio Geoquímico

Los datos geoquímicos (COT, IH, T_{max} , etc.) se obtuvieron por pirólisis en el Equipo RockEval 6 (Vinci Technologies).

Caracterización de petróleo

Se seleccionaron muestras de petróleo libres de productos químicos (inhibidores de parafina y/o asfaltenos, inhibidores de corrosión, etc.) a fin de tener muestras representativas del fluido del pozo. Previo a la caracterización, las muestras se acondicionaron separando el agua libre y en emulsión presentes en ellas. Una vez acondicionadas, todas las muestras se mezclaron en una única muestra “genérica” la cual se denominó “*Mix Oil*”. A esta muestra de petróleo genérica se le realizó la caracterización de densidad, viscosidad, TAN (*Total Acid Number*), WAT (*Wax Appearance Temperature*), Pour Point, análisis SARA y peso molecular medio.

Caracterización y selección de productos químicos

Se evaluaron 6 productos químicos de tipo surfactantes con propiedades acordes a las condiciones fisicoquímicas del reservorio (temperatura y salinidad) y a la mineralogía de la roca reservorio. En la Figura 7 se detallan los productos utilizados.

Producto	Tipo	Gravedad Específica	pH
A	nano emulsión	0,924-0,984	s/d
B	nano emulsión	s/d	s/d
C	solución micelar	0,96 ± 0,02	s/d
D	micro emulsión	0,96	6,5-7,5
E	nano emulsión	1 ± 0,05	5-8
F	solución micelar	1,05	3-6

s/d: sin datos

Figura 7. Productos químicos analizados.

Evaluación de estabilidad térmica

Este ensayo se realizó con el propósito de evaluar la estabilidad de los surfactantes a condiciones de temperatura y salinidad de reservorio. Para cada uno de los surfactantes se prepararon soluciones acuosas, a 2 gpt (*gallons per thousands*) de concentración, utilizando aguas sintéticas de similar composición al agua de *Flow Back* y al agua de fractura (Figura 8). Las soluciones se envejecieron en estufa durante treinta días a temperatura de reservorio (100 °C). Durante el proceso de evaluación, se observó el aspecto de las soluciones poniendo énfasis en la homogeneidad, turbidez, separación de fases, presencia de precipitado, etc.

Iones	Concentración	Agua Flow Back	Agua Fractura
Na ⁺	[ppm]	20.063	92
Ca ²⁺	[ppm]	12.027	29
Mg ²⁺	[ppm]	2.180	8
Cl ⁻	[ppm]	57.999	110
HCO ₃ ⁻	[ppm]	550	81
SO ₄ ⁼	[ppm]	379	86
TDS	[ppm]	93.198	406

TDS: *total dissolved solids*

Figura 8. Composición iónica de aguas: Flow Back y Fractura.

Compatibilidad con aditivos de fractura

Con el objetivo de evaluar la compatibilidad entre el surfactante y los aditivos típicos presentes en el fluido de fractura, se realizaron ensayos de estabilidad térmica de soluciones acuosas de

surfactantes (2 gpt de concentración) en presencia de distintas concentraciones de biocida, reductor de fricción y ruptor de PHPA (*partially hydrolazed polyacrylamide*). En la Figura 9 se muestra la composición de cada una de las muestras evaluadas (distintas etapas de la fractura).

Muestra	Composición de fluido de fractura			
	Surfactante [gpt]	Reductor de fricción [gpt]	Biocida [gpt]	Ruptor PHPA [gpt]
1	2	1	0,25	0,5
2	2	2,5	0,25	1,25
3	2	4	0,25	2

Figura 9. Composición del fluido de fractura.

La evaluación de compatibilidad se realizó durante dos semanas a 100°C. Durante todo este periodo de tiempo, se realizaron inspecciones visuales con el fin de observar la calidad de las muestras (homogeneidad, turbidez, separación de fases, presencia de precipitados, etc.). A su vez, previo y post ensayo, se realizaron medidas de tensión superficial, a temperatura ambiente, de todas las muestras. Como criterio de compatibilidad se estableció que la tensión superficial de las soluciones acuosas (2 gpt de surfactante + aditivos), posterior al ensayo, no debían tener una desviación de más del 10% respecto de su valor de referencia (tensión superficial de solución acuosa de surfactante en ausencia de aditivos) y, además, que no presentasen precipitados a temperatura de reservorio.

Evaluación de tensión interfacial (IFT) y ángulo de contacto

Las evaluaciones de tensión interfacial y ángulo de contacto se realizaron solamente con aquellos surfactantes que pasaron las pruebas de estabilidad térmica y compatibilidad con los aditivos de fractura.

Las medidas de tensión interfacial se llevaron a cabo utilizando tensiómetros ópticos de gota colgante “*Pendant Drop*” (*One attension* modelo Theta) y de gota giratorio “*Spinning Drop*” (Kruss modelo SITE 100) a fin de asegurarse de que los valores obtenidos, para los distintos surfactantes, estén dentro del rango de fiabilidad del equipo. Para cada uno de los surfactantes se prepararon soluciones acuosas, en un rango de concentración de 0,02% - 0,2%, utilizando agua símil de fractura sin aditivos. Todas las medias de tensión interfacial petróleo/surfactante se realizaron a 30 °C. Como referencia se tomó el valor de tensión interfacial del sistema agua de fractura sin aditivo/petróleo, siendo de 25 mN/m a 30 °C.

Las evaluaciones de ángulo de contacto se realizaron con el propósito de evaluar el efecto de mojabilidad de los surfactantes sobre la roca reservorio. Para tal fin, se implementó la metodología de “gota colocada” haciendo uso de un tensiómetro óptico One Attension modelo Theta. Las

medidas consistieron en depositar una gota, de un determinado volumen, sobre la superficie de un chip de roca reservorio. El ángulo de contacto es el ángulo formado entre el sólido y la tangente a la superficie de la gota. Dicho ángulo es determinado por el software del equipo a partir del análisis del perfil de la gota. Previo a realizar las medidas, las muestras de roca a ensayar (*chips*) se dejaron inmersas en crudo durante 30 días. Se realizaron medidas de ángulo de contacto, a temperatura de 25 °C, para los sistemas agua de fractura sin aditivo/roca, petróleo/roca y surfactante/roca.

Selección de Producto para Prueba Piloto

Las pruebas de imbibición, a temperatura de reservorio, se realizaron con aquellos surfactantes que presentaron la mejor performance en las pruebas de caracterización. Respecto al medio poroso, se utilizaron 3 grupos de roca (conformados por 2 *plugs* c/u y trozos de roca) seleccionados acorde a las características geoquímicas (COT).

En primera instancia, las muestras de roca fueron saturadas con el petróleo “*Mix Oil*” previamente acondicionado, mediante vacío y posterior aplicación de presión (1000/2000 psi). La saturación se corroboró por gravimetría y en el caso de los *plugs* se verificó por técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN 2MHz). Las rocas saturadas se colocaron en la celda de imbibición de acuerdo con el esquema presentado en la Figura 10.

Posteriormente, el sistema surfactante se inyectó en la celda a una presión que evite la evaporación de los fluidos y se calentó hasta alcanzar la temperatura de reservorio, 100°C. Los ensayos de imbibición duraron entre 12 y 20 días, tomando muestras a distintos intervalos de tiempo.

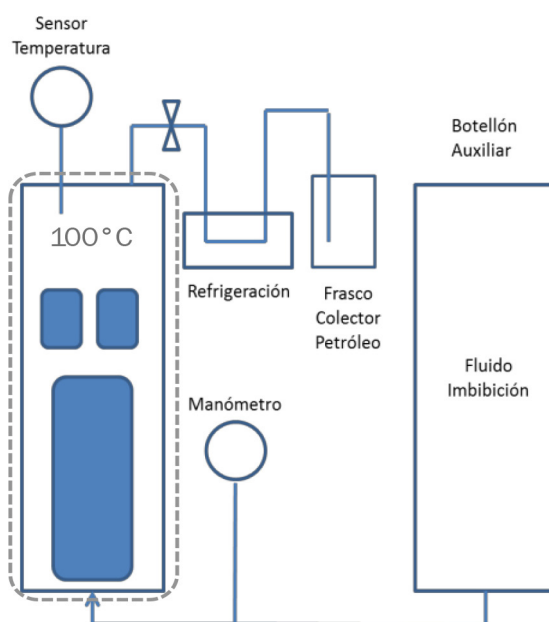


Figura 10. Esquema Sistema de Imbibición a Temperatura de Reservorio.

RESULTADOS

Caracterización de la roca

Estudio Petrográfico

Las muestras estudiadas corresponden a litologías de granulometría fina (Figura 11): fangolitas peloidales-limosas (muestras 6-15-11 y 6-4-3), fangolita peloidal algo limosa (muestra 6-14-10), fangolita calcárea-peloidal algo limosa (muestra 6-17-22), fangolita peloidal-bioclástica (muestra 6-12-9), fangolita bioclástica (muestra 6-11-8), fangolita peloidal (muestra 6-7-5) y fangolita intraclástica limosa (muestra 6-1-1).

Presentan entre 61 a 83% de fracción pelítica y entre 17 a 39% de fracción arena.

La textura general es matriz a grano sostén, la esfericidad de los clastos es baja y el empaquetamiento apretado por dominio de contactos cóncavo-convexos.

Poseen tenue a buen desarrollo de microlaminación por orientación de partículas no esqueletales carbonáticas (pellets/peloides calcimicríticos) y no carbonáticas (peloides/intraclastos limo-arcillosos) y bioclastos. Estas rocas pueden presentar heterogeneidades como ser niveles intraclásticos de hasta 0,70 mm de espesor y sectores con mayor grado de recrystalización a microcristales de calcita (sectores más calcáreos).

Muestra	Litología	Tamaño grano #1	Moda (mm)	Tamaño grano #2	Moda (mm)	Tamaño grano #3	Moda (mm)	Tamaño grano #4	Moda (mm)
6-17-22	Fangolita calcárea-peloidal algo limosa	Arena muy fina	0,10	Arena media	0,30	Limo	0,02		
6-15-11	Fangolita peloidal-limosa	Arena media	0,28	Arena muy fina	0,11	Arena media	0,40	Limo	0,05
6-14-10	Fangolita peloidal algo limosa	Arena media	0,31	Arena muy fina	0,10	Arena media	0,39	Limo	0,04
6-12-9	Fangolita peloidal-bioclástica	Arena media	0,32	Arena muy fina	0,11	Arena media	0,42	Limo	0,04
6-11-8	Fangolita bioclástica	Arena muy fina	0,10	Limo	0,02				
6-7-5	Fangolita peloidal	Arena media	0,30	Arena muy fina	0,10	Arena media	0,40	Limo	0,04
6-4-3	Fangolita peloidal-limosa	Arena media	0,30	Arena fina	0,18	Limo	0,05	Limo	0,03
6-1-1	Fangolita intraclástica limosa	Arena media	0,30	Arena fina	0,16	Arena muy fina	0,10	Limo	0,03

Figura 11. Distribución modal de tamaños de grano por muestra.

Las fangolitas presentan entre el 2 y el 17% (promedio 10%) de material terrígeno integrado principalmente por clastos de feldespato (mayormente plagioclasa), en menor proporción por cuarzo y muy subordinadamente por minerales accesorios (Ej. muscovita).

Las partículas intracuencales no esqueléticas están conformadas por peloides calcimicríticos y micrítico-arcillosos (<1 a 26%, promedio 8%), peloides arcillosos y arcilloso-micríticos (2 a 28%; promedio 12%) y en menor medida por intraclastos limo-arcillosos (0 a 13%; promedio 6%). Por otro lado, las partículas intracuencales esqueléticas están integradas en primer lugar por radiolarios (2 a 19%; promedio 9%) y detrito bioclástico (2 a 8%; promedio 4%); y muy subordinadamente por microcrinoideos, bivalvos, calciesferas y foraminíferos. Como accesorios, se reconocen granos de fosfato (promedio <1%) asociados a restos de vertebrados y materia orgánica amorfa en forma de lentes (promedio 3%) con pirita diseminada.

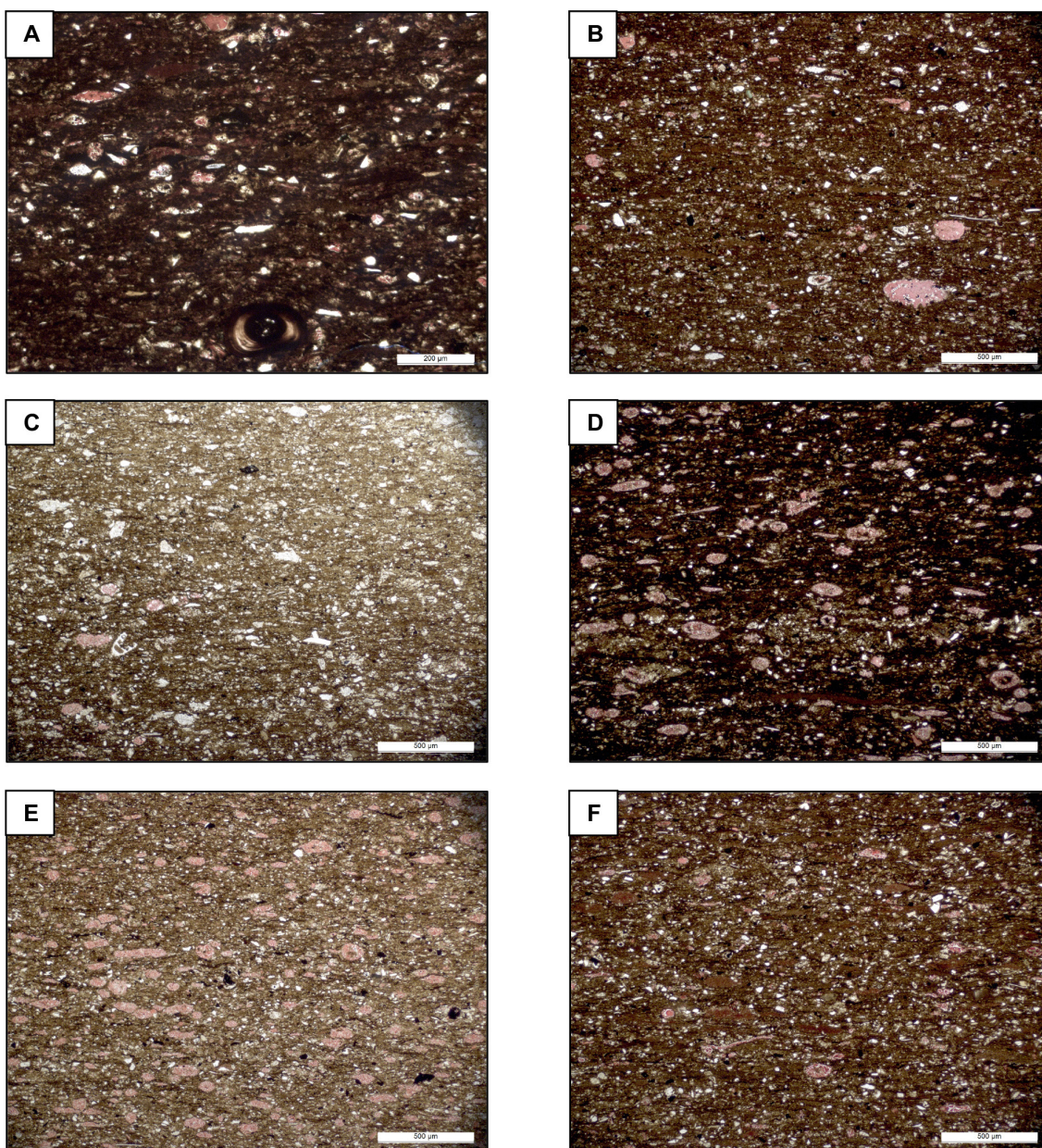


Figura 12. A: muestra 6-17-22 - Fangolita calcárea-peloidal algo limosa. B: muestra 6-15-11 - Fangolita peloidal-limosa. C: muestra 6-14-10 - Fangolita peloidal algo limosa. D: muestra 6-12-9 - Fangolita peloidal-bioclástica. E: muestra 6-11-8 - Fangolita bioclástica. F: muestra 6-7-5 - Fangolita peloidal.

Se evidencia neomorfismo a partir de la recristalización de partículas esqueléticas (ej. bivalvos y foraminíferos) y no esqueléticas (peloides e intraclastos) y el relleno de intersticios con micrita a esparita. La compactación y el neomorfismo afecta peloides e intraclastos y da lugar a una pseudomatriz carbonática (Flügel, 2004; Kietzmann, 2011 y Catalano *et al.*, 2018). En el caso de estudio se diferenció una pseudomatriz arcillosa en la que las partículas no esqueléticas tienen alto grado de compactación y leve grado de neomorfismo.

La porosidad petrográfica no pudo estimarse debido a la granulometría fina de las litologías y resolución del microscopio óptico. Por esta razón se utilizó la porosidad medida mediante la combinación de dos técnicas petrofísicas: Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y *Gas Filled Porosity* (GFP). La porosidad varía de buena (muestras 6-1-1, 6-4-3, 6-14-10 y 6-7-5) a moderada (muestras 6-12-9, 6-11-8, 6-15-11 y 6-17-22).

Los tamaños porales, determinados mediante microscopía electrónica de barrido, corresponden a dominantes nanoporos y muy escasos microporos.

En cuanto a las texturas porales, se reconocieron predominantes poros intraorgánicos asociada a materia orgánica amorfa. En menor proporción, se observaron texturas interparticulares, intercristalinas relacionadas a pirita framboidal y arcillas y escasas intraparticulares.

Muestra	Roca Total								
	Cuarzo	Feldespatos		Carbonatos		Pirita	Fluorapatita	Esfalerita	Filosilicatos
		Plagioclasas	Potásicos	Calcita	Dolomita				
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
6-17-22	23	17	3	43		2			12
6-15-11	19	16	6	31		2			26
6-14-10	32	25	4	19		2			18
6-12-9	32	17	5	20		2			24
6-11-8	27	22	5	18		3			25
6-10-7	17	6	2	68	1	Tr			6
6-8-6	25	14	4	16	21	1			19
6-7-5	34	15	5	18		2	1		25
6-6-4	21	3	1	71	Tr	Tr		Tr	4
6-4-3	31	21	6	13		3	1		25
6-1-1	33	22	5	18		2			20

Tr: trazas

A

Muestra	Fracción Arcilla <2um		
	Interestratificado illita/esmectita	Illita/Mica	Clorita
	[wt%]	[wt%]	[wt%]
6-17-22	17	70	13
6-15-11	17	64	19
6-8-6	15	57	28
6-7-5	19	71	10
6-6-4	37	63	
6-1-1	14	60	26

El % de illita en el interestratificado es del 80% en todas las muestras.

B

Figura 13. Resultados del análisis mineralógico por A) DRX Roca Total y B) DRX Fracción Arcillas.

Estudio Mineralógico

En la Figura 13 se visualizan los resultados porcentuales para cada especie mineralógica obtenidos a partir del estudio de difracción de rayos X (Roca Total y Fracción Arcilla).

Se recalcularon al 100% los porcentajes de minerales de arcillas, cuarzo+feldespatos y calcita+dolomita obtenidos a partir del estudio de DRX (roca total) para obtener la clasificación composicional de las muestras según el diagrama ternario de Gamero-Díaz *et al.* (2012) Figura 14. Seis de las muestras (6-14-10, 6-12-9, 6-11-8, 6-7-5, 6-4-3 y 6-1-1) se localizan en el campo de las fangolitas silíceas mixtas (*mixed siliceous mudstones*), las muestras 6-10-7 y 6-6-4 se corresponden con el campo de las fangolitas carbonáticas ricas en sílice (*silica-rich carbonate mudstones*), las muestras 6-17-22 y 6-8-6 se localizan en el campo de las fangolitas silíceas carbonáticas (*carbonate/siliceous mudstones*) y la muestra 6-15-11 se corresponde con el campo de las fangolitas mixtas (*mixed mudstones*).

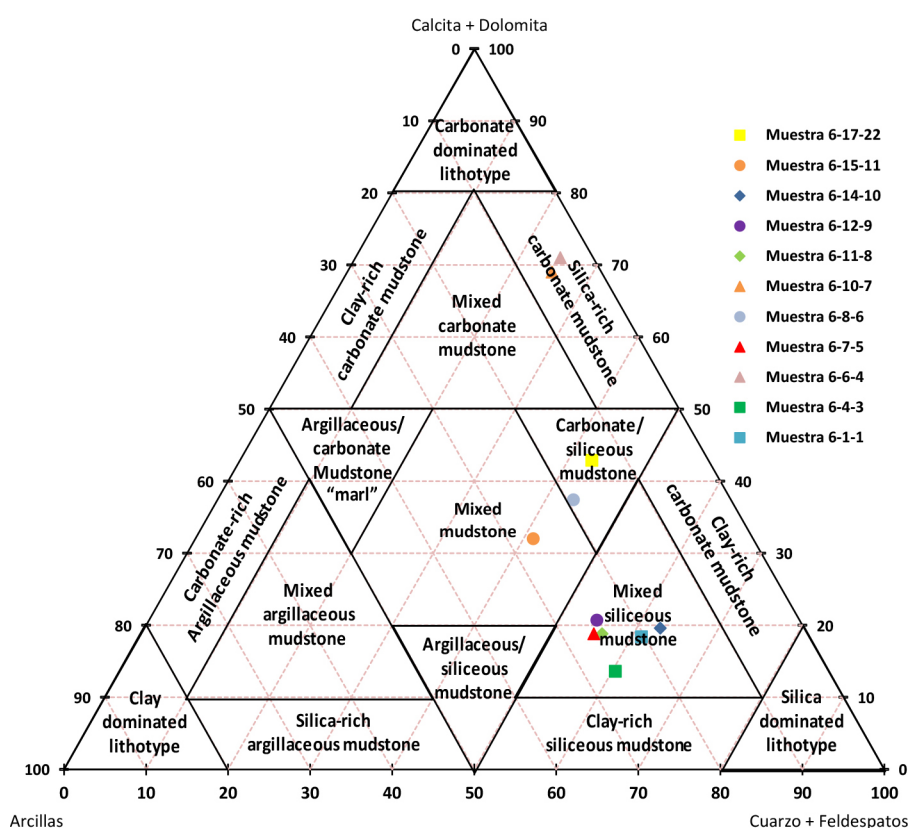


Figura 14. Diagrama ternario composicional obtenido a partir de DRX (Gamero-Díaz *et al.* 2012).

Estudio Petrofísico

Los resultados presentados en la Figura 15 arrojan valores de porosidad total acordes a lo esperado para el *target* seleccionado de Vaca Muerta, ventana *black oil*.

Muestra	Volumen <i>Bulk</i> [ml]	Densidad de grano "ar" [g/cc]	GFP "ar" [pu]	phi RMN "ar" [pu]	Porosidad Total GFP + RMN [pu]
6-17-22	7,55	2,49	2,66	5,90	8,56
6-15-11	6,96	2,47	3,38	6,30	9,68
6-14-10	8,44	2,45	4,15	7,40	11,55
6-12-9	10,41	2,46	3,24	6,40	9,64
6-11-8	20,05	2,48	1,87	7,20	9,07
6-10-7	16,92	2,58	1,03	4,00	5,03
6-8-6	12,71	2,58	1,41	5,50	6,91
6-7-5	11,26	2,48	3,25	6,80	10,05
6-6-4	14,10	2,61	2,57	3,20	5,77
6-4-3	16,19	2,40	6,36	7,90	14,26
6-1-1	15,96	2,46	4,22	7,80	12,02

ar: *as received* pu: *porosity unit*

Figura 15. Datos petrofísicos de las muestras analizadas.

Estudio Geoquímico

En la Figura 16 se presentan los resultados de pirólisis del RockEval 6. Los valores de T_{max} e IH indican que las muestras se encuentran en ventana de oil temprano (Brisson *et al.* 2020)

Muestra	COT [wt%]	S1 [mg/g]	S2 [mg/g]	S3 [mg/g]	T _{max} [°C]	IH [mg HC/g COT]
6-17-22	4,84	7,73	12,24	0,28	449	253
6-15-11	4,85	7,62	13,11	0,35	453	270
6-14-10	4,94	7,7	13,34	0,28	451	270
6-12-9	5,1	9,02	13,15	0,30	450	258
6-11-8	5,64	8,28	14,36	0,22	451	255
6-10-7	1,48	3,6	4,12	0,14	450	278
6-8-6	2,76	4,5	7,32	0,23	453	265
6-7-5	5,81	9,53	14,63	0,23	451	252
6-6-4	1,69	3,75	4,4	0,11	450	260
6-4-3	8,08	11,72	19,79	0,21	451	245
6-1-1	4,34	7,89	11,01	0,15	452	254

Figura 16. Datos geoquímicos de las muestras analizadas.

Caracterización del Petróleo

En la Figura 17 se presentan los resultados de la caracterización del petróleo o *Mix Oil*.

Densidad @ 20 °C	[g/cc]	0,817		
Viscosidad @ 20 °C	[cp]	5,44		
°API		41,1		
Peso Molecular		201		
TAN	[mg KOH/g]	0,02		
WAT	[°C]	20,4		
Pour Point	[°C]	-15		

Saturados	[%]	59,9
Aromáticos	[%]	28,3
Resinas	[%]	11,2
Asfaltenos	[%]	0,6

Figura 17. Principales propiedades del Mix Oil.

Caracterización y selección de sistemas surfactantes

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos del ensayo de estabilidad térmica. Se puede observar que el producto D no es estable a la condición de temperatura del reservorio (100 °C) independientemente de la salinidad del medio. Respecto a los productos B y F, se puede deducir que la estabilidad está influenciada por la salinidad del medio ya que, a temperatura de reservorio, en un agua de baja salinidad (agua de fractura) son estables mientras que en el agua salada (*flow back*) no lo son. A partir de estos resultados se descartó al producto D para las siguientes evaluaciones.

Producto	Agua Fractura		Agua Flow Back	
	0 días	30 días	0 días	30 días
A	✓	✓	✓	✓
B	✓	✓	✓	✗
C	✓	✓	✓	✓
D	✗	✗	✗	✗
E	✓	✓	✓	✓
F	✓	✓	✓	✗

✓: estable ✗: inestable

Figura 18. Resultados de Estabilidad Térmica a temperatura de reservorio (100°C).

En la Figura 19 se presentan los resultados de compatibilidad de los 3 sistemas surfactantes seleccionados para el test de Imbibición con los distintos aditivos que componen el fluido de fractura en cada etapa de la misma. Estos productos pasaron el test de compatibilidad exitosamente a partir del criterio adoptado (variación no mayor a $\pm 10\%$ tensión superficial).

Producto	Agua Fractura		Agua Flow Back	
	0 días	30 días	0 días	30 días
A	✓	✓	✓	✓
B	✓	✓	✓	✗
C	✓	✓	✓	✓
D	✗	✗	✗	✗
E	✓	✓	✓	✓
F	✓	✓	✓	✗

✓: estable ✗: inestable

Figura 19. Resultados del estudio de compatibilidad de los sistemas surfactantes con aditivos de fractura.

En la Figura 20 se reportan los valores a 30°C, de concentración micro crítica y tensión interfacial del sistema surfactante/petróleo a dicha concentración. Dichos valores de concentración se tomaron como el valor “óptimo” de dosificación.

Producto	Concentración micro Crítica (C _{μC})	Tensión Interfacial (IFT)
	[gpt]	[mN/m]@ C _{μC}
A	1,5	2
B	1,5	10
C	2	8
E	1	1
F	0,2	0,13

IFT ref. petróleo-agua fractura a 30°C: 25 mN/m
gpt: *gallons per thousands*

Figura 20. Tabla indicando la C_{μC} e IFT obtenidas de cada producto.

En la Figura 21 se muestra el ángulo de contacto agua/roca/aire y petróleo/roca/aire para cada una de las muestras de roca reservorio utilizadas. Si bien los valores absolutos del ángulo de contacto no representan el valor verdadero del reservorio, dado que se midieron en condiciones fluido-roca-aire a temperatura ambiente y presión atmosférica, los resultados nos permiten inferir mojabilidad preferencial a algún fluido así como también evaluar los cambios que se producen al emplear un surfactante.

En este proyecto se observó que todas las muestras de roca del nivel estudiado son preferencialmente mojables al petróleo, es decir que presentan un carácter oleo humectable.

Muestra de roca	Angulo de Contacto		Mineralogía de la roca [wt%]				Geoquímica	
	Petróleo	Agua	Filosilicatos	Cuarzo	Feldespatos	Carbonatos	COT [wt%]	IH [mg HC/g COT]
6-8-6	17°	59°	19	25	18	37	2,8%	265
6-11-8	20°	70°	25	27	27	18	5,6%	255
6-15-11	13°	72°	26	19	22	31	4,9%	270
6-17-22	14°	67°	12	23	20	43	4,8%	253

Figura 21. Resultado de medición ángulos de contacto sobre distintas rocas del mismo nivel estudiado.

Las evaluaciones de mojabilidad de los sistemas surfactante/roca se realizaron a una concentración fija de surfactante de 1,5 gpt y sobre la muestra de roca 6-17-22 (ver Figura 22)

Producto	Angulo de Contacto 1,5 gpt, aire, 25°C
A	19°
B	34°
C	38°
E	16°
F	27°

Figura 22. Resultados Angulo de Contacto de los distintos productos, muestra 6-17-22.

En la Figura 23 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la caracterización de los surfactantes. A partir de la integración de estos, se seleccionaron los surfactantes A, C y E para realizar las pruebas de imbibición. Particularmente, el producto C se seleccionó debido a que es un tipo de surfactante que habitualmente se utiliza en las operaciones de fractura en reservorios no convencionales (Alvarez *et al* 2017).

A partir de los 3 productos seleccionados (A, C y E) se realizaron evaluaciones de mojabilidad

Producto	Estabilidad Térmica @ 2 gpt, 100°C, Agua Fractura		C _μ C [gpt]	IFT Petróleo/Producto @ C _μ C, 30°C [mN/m]	Angulo de Contacto 1,5 gpt, aire, 25°C	Imbibición Agua Fractura + producto 1,5 gpt @ 100°C
	0 días	30 días				
A	✓	✓	1,5	2,85	19°	SI
B	✓	✓	1,5	10	34°	NO
C	✓	✓	2	7,1	38°	SI
D	✗	✗	-	-	-	NO
E	✓	✓	1,5	1	16°	SI
F	✓	✓	0,2	0,13	27°	NO

Figura 23. Tabla resumen de resultados de los productos químicos evaluados.

sobre las muestras de roca tipo (ver Figura 19). Los resultados de medición de ángulo de contacto se presentan en la Figura 24.

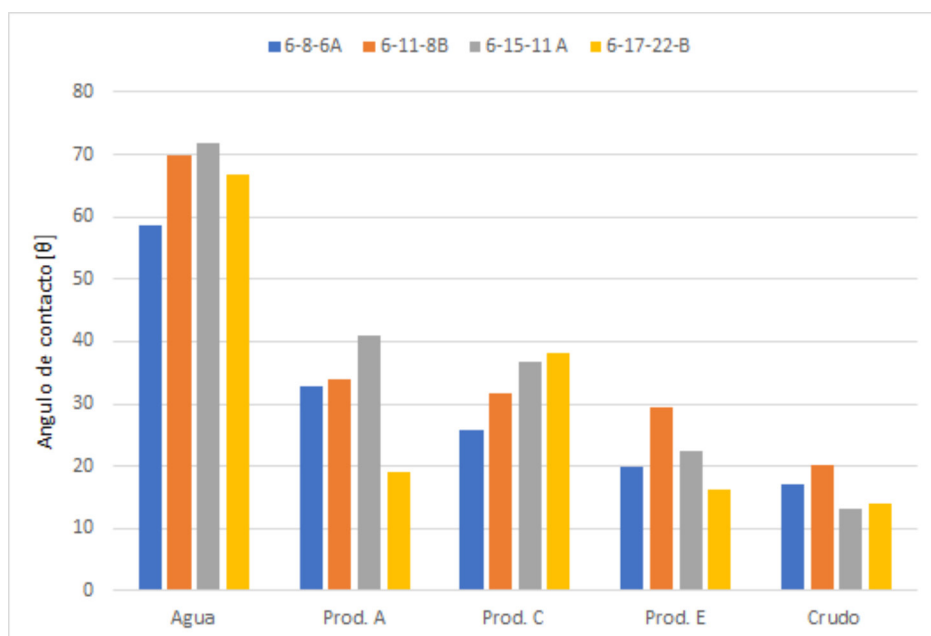


Figura 24. Valores de ángulo de contacto para cada sistema surfactante, agua y petróleo.

Ensayo de Imbibición

En la Figura 25 se detallan los 3 grupos de roca (A1, A2 y B) que se utilizaron para los ensayos de imbibición. Estos grupos estaban conformados por plugs y trozos de corona del mismo nivel. La selección de muestras, para cada grupo, se realizó considerando el valor de COT promedio del nivel estudiado (5 wt%), indistintamente de su composición litológica, dado que todas las muestras presentaron mojabilidad preferencial al petróleo (oil-wet),

Muestras de roca	Mineralogía [wt%]				Geoquímica	
	Filosilicatos	Cuarzo	Feldespatos	Carbonatos	COT [wt%]	IH [mg HC/g COT]
Grupo A1						
6-17-22	12	23	20	43	4,8	253
6-15-11	26	19	22	31	4,9	270
Grupo A2						
6-11-8	25	27	27	18	5,6	255
6-12-9	24	32	22	20	5,1	258
Grupo B						
6-1-1	20	33	27	18	4,3	254
6-7-5	25	34	20	18	5,8	252

Figura 25. Características mineralógicas y geoquímicas de los plugs que integraron cada grupo de roca utilizados para ensayo de imbibición.

En la Figura 26 se presentan las características gravimétricas, geométricas y volumen de petróleo saturado para cada grupo de muestras de roca seleccionadas.

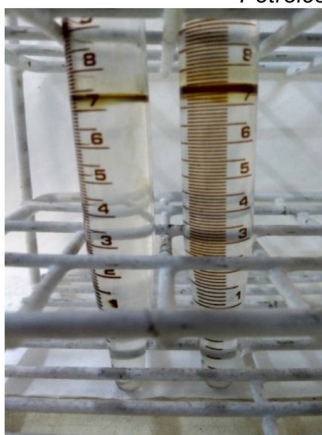
	Grupo A1	Grupo A2	Grupo B
Peso Inicial [g]	442,4	476,2	551,1
Volumen petróleo saturado [cc]	4,61	8,24	7,03
Volumen <i>bulk</i> o aparente [cc]	184,13	200,12	233,77
Superficie Total [cm ²]	289,19	681,25	528,77
Superficie Específica [1/cm]	1,6	3,4	2,3

Figura 26. Características de los grupos de roca utilizados en ensayo de imbibición.

En la Figura 27 se presentan los resultados de los ensayos de Imbibición.

Imbibición 1	Imbibición 2	Imbibición 3
Grupo A1	Grupo A2	Grupo B
Producto E	Producto A	Producto C
Np acum.	Np acum.	Np acum.
[cc]	[cc]	[cc]
0,3	2,1	0,5

Petróleo producido (Np) de los ensayos de Imbibición a 100 °C



Petróleo producido Grupo A1



Petróleo producido Grupo A2



Petróleo producido Grupo B

Figura 27. Resultados de las 3 pruebas de imbibición @ 100°C.

En la Figura 28 se muestran los resultados crudos de la recuperación de petróleo (Np lab) considerando el petróleo original in situ (POIS) al petróleo que ingresó en las muestras por saturación con vacío y presión.

Considerando que los grupos de roca empleados en la prueba de imbibición presentaban diferentes superficies específicas, las recuperaciones de petróleo se normalizaron aplicando dos métodos:

- Método 1: Np/Se: producción de petróleo sobre superficie específica de cada grupo de rocas analizado.
- Método 2: Np*: producción de petróleo tomando como referencia la superficie específica del grupo de rocas (Grupo B) que se utilizó el Surfactante C (utilizado actualmente en la fractura).

Analizando los resultados normalizados de producción de petróleo (Método 1) el producto A produce un 140% más, mientras que el producto E sólo un 30% más, respecto a la producción obtenida con el producto C (actualmente en uso).

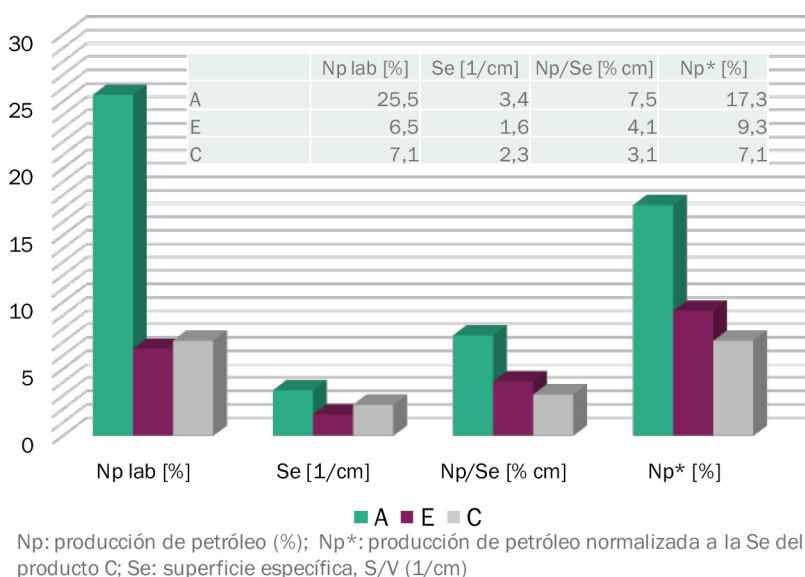


Figura 28. Resultados “crudos” y “normalizados” de los ensayos de imbibición.

DISCUSION DE RESULTADOS

- La caracterización petrográfica reveló que todas las muestras estudiadas, pertenecientes al *target* seleccionado de la Fm. Vaca Muerta, corresponden a litologías de granulometría fina: fangolitas peloidales-limosas, fangolita peloidal algo limosa, fangolita calcárea-peloidal algo limosa, fangolita peloidal-bioclástica, fangolita bioclástica, fangolita peloidal y fangolita intraclástica limosa.
- Los parámetros petrofísicos determinados permitieron demostrar el alto potencial de la roca reservorio en este nivel y ubicación geográfica del *Play*. Los valores COT para las fangolitas promedian el 5,1 wt% de con un máximo de 8 wt%, mientras que las porosidades comprenden un rango de 8,5 – 12 pu.
- El amplio espectro composicional mineralógico de los plugs analizados, evidencia el carácter heterogéneo de las rocas que componen este *target*. Queda representada de esta

manera, la variabilidad de propiedades estáticas en las muestras sometidas a ensayos de imbibición, confiriéndole a los mismos un alto grado de representatividad del nivel.

- El producto químico “A” se comportó de manera robusta a las condiciones de temperatura (100°C) y salinidad (TDS 96.000 ppm) del reservorio. A su vez se pudo evidenciar su potencialidad en cuanto a la alteración de humectabilidad, disminución de tensión interfacial petróleo-agua e incremento en el factor de recuperación durante el ensayo de imbibición a temperatura de reservorio.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El desarrollo de una metodología de evaluación robusta y la integración de los resultados obtenidos a partir de ésta, permitieron identificar el producto con performance óptima para un proceso de mejora de recuperación de petróleo en el nivel seleccionado del Play Vaca Muerta.
- Para la Locación seleccionada se recomienda utilizar el producto “A” a una concentración de 2 gpt para asegurar al menos una concentración mínima de 1,5 gpt en el reservorio.
- Una vez iniciado el Piloto, es deseable recolectar muestras de fluidos de flow back mensualmente durante los primeros 6 meses de producción, con el objeto de evaluar concentraciones óptimas a utilizar en otras operaciones de fractura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a Juan Carlos Amoroso, María Isabel Hernández e Isabel Vega por sus sugerencias y aportes técnicos al trabajo realizado.

Agradecemos a todo el personal de Y-TEC, tecnólogos y analistas de laboratorio que fueron parte del proyecto y trabajaron arduamente para llevar a cabo en tiempo y forma todos los estudios: Mariano Cipollone, Bernarda Epele, Darío Robledo, Mariano Marzaroli, Gastón Otegui, Karina Irvicelli, Inés Loyza, María Alejandra Floridia, Alberto Caneiro, Ignacio Jausoro, Federico Medina, Ricardo Ponti, Silvia Pugnaire, Betina Rodríguez y Juan Manuel Acosta.

Agradecemos a Diego Palmerio por su apoyo durante todo el desarrollo del proyecto.

También nuestro agradecimiento a Martín Sánchez y Juan Pablo Alvarez por apoyar e incentivar la divulgación y publicación de trabajos técnicos.

Agradecemos además al equipo de Desarrollo Operativo de Loma Campana y Mónica Boiles por sus gestiones con la toma y envío de muestras de fluidos de producción. A Sergio Cuervo, Martín Foster, Luciano Monti y Matías Acosta por sus revisiones y sugerencias en la redacción del trabajo.

Por último, agradecemos a INLAB SA por haber brindado sus servicios de acondicionamiento

y parte de la caracterización del petróleo, así como también en los ensayos de imbibición a temperatura de reservorio.

REFERENCIAS CITADAS

- Al-Hadhrami, H. S., & Blunt, M. J., 2000. Thermally induced wettability alteration to improve oil recovery in fractured reservoirs. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-59289-MS. <https://doi.org/10.2118/59289-MS>.
- Alvarez, J. O., Neog, A., Jais, A., & Schechter, D. S., 2014. Impact of Surfactants for Wettability Alteration in Stimulation Fluids and the Potential for Surfactant EOR in Unconventional Liquid Reservoirs. SPE Unconventional Resources Conference. Society of Petroleum Engineers. The Woodlands, Texas, USA. SPE-169001-MS <https://doi.org/10.2118/169001-MS>.
- Alvarez, J. O., Schechter, D. S., & Saputra, I. R., 2017. Potential of Improving Oil Recovery with Surfactant Additives to Completion Fluids for the Bakken. Energy & Fuels, 5982-5994. [dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00573](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00573)
- Alvarez, J. O., & Schechter, D. S., 2017. Wettability alteration and spontaneous imbibition in unconventional liquid reservoirs by surfactant additives. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 20(01), 107-117. SPE 177057 MS
- Asala, H., Ahmadi, M. & Dahi Taleghani, A., 2016. Why Re-Fracturing Works na Under What Conditions. SPE 181 516
- Balasubramanian, S., Chen, P., Bose, S., Alzahabi, A., & Thakur, G. C., 2018. Recent Advances in Enhanced Oil Recovery Technologies for Unconventional Oil Reservoirs. Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA. OTC-28973-MS. <https://doi.org/10.4043/28973-MS>.
- Brisson, I., Fasola, F. & Villar, H., 2020. Integrated geology of unconventional: The case of the Vaca Muerta play, Argentina, AAPG Memoir 121, 297-328
- Catalano, J.P., Scasso, R.A., Kietzmann, D.A., Follmi, K., Spangenberg, J. & Capelli, I.A., 2018. Carbonate Sedimentology and Diagenesis of the Vaca Muerta Formation at Puerta Curaco, Neuquen Basin, Argentina. X Congreso de Exploración y Desarrollo, Mendoza, Argentina.
- Flügel, E., 2004, "Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application", Springer, 921 p.
- Folk, R.L., Andrews, P.B. y Lewis, D.W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. New Zeland Journal of Geology and Geophysics 13: 937-968.
- Gamero-Díaz, H. Camron, M. & Richard L., 2012. sCore: A Classification Scheme for Organic Mudstones Based on Bulk Mineralogy. Search and Discovery Article #40951.
- Green, H. & Willhite, P., 1998. Enhanced Oil Recovery. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, Original edition
- Gupta, A., Eral, H. B., Hatton, T. A., & Doyle, P. S., 2016. Nanoemulsions: formation, properties and applications. Soft matter, 2826-2841.
- Hashimah Alias, N., Aimi Ghazali, N., Amran Tengku Mohd, T., Adieb Idris, S., Yahya, E., & Mohd Yusof, N., 2015. Nanoemulsion Applications in Enhanced Oil Recovery and Wellbore Cleaning: An Overview. Applied Mechanics and Materials, 1161-

- 1168.
- Hatiboglu, C. U., & Babadagli, T., 2004. Experimental analysis of primary and secondary oil recovery from matrix by counter-current diffusion and spontaneous imbibition. SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas. SPE-90312-MS <https://doi.org/10.2118/90312-MS>.
- Kietzmann, D.A., 2011. Análisis sedimentológico y cicloestratigráfico de una sucesión orbitalmente controlada (Formación Vaca Muerta), en el límite Jurásico-Cretácico de la Cuenca Neuquina surmendocina, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 582 p
- Licitra, D., Lovrinovich, E., Vittore, F., Quiroga, J., Oviedo, P., Montoya, V., Shannon, C., Monti, L., 2015. Sweet Spots in Vaca Muerta: Integration of Subsurface and Production Data in Loma Campana Shale Development, Argentina. SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, July 20–22, 2015. URTEC-2153944-MS. <https://doi.org/10.15530/URTEC-2015-2153944>
- Loucks, R.G., Reed, R.M., Ruppel, S.C., Hammes, U., 2012. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores. AAPG Bull. 96, 1071–1098.
- Moore D. y Reynolds R. Jr., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clays Minerals. Oxford New York. Oxford University Press.
- Morrow, N., 1990. Wettability and Its Effect on Oil Recovery. Journal of Petroleum Technology 42 (12): 1476-1484. DOI: 10.2118/21621-pa
- Neog, A. & Schechter, D., 2016. Investigation of Surfactant Induced Wettability Alteration in Wolfcamp Shale for Hydraulic Fracturing and EOR Applications. SPE Improve Oil Recovery Conference, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-179600-MS
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr. 2:65–71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Tuero, F. Crotti M. & Labayén I., 2017. Water Imbibition: EOR Proposal for *Shale oil* Scenarios. SPE Latin American and Caribbean Conference, Buenos Aires, Argentina. SPE-185560-MS <https://doi.org/10.2118/185560-MS>.
- Udden, J.A., 1914. Mechanical composition of clastic sediments: Geological Society of America, Bulletin, v. 25, p. 655–744.
- Wentworth, C.K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments.

