

北海白垩油藏的表面特性和自动吸水作用

B. A. Baldwin

Phillips Petroleum Co.

成芸心 译

唐养吾 校

摘 要

去掉少量紧附在表面上的那些边界物质,就能够显著地影响油藏表面的自动吸水性。不论是水湿和油湿的白垩岩心,在其表面都覆盖着一层多分子物质。分析从这些油藏表面清除下来的物质,可提供一些关于油藏表面和运动流体之间的相互作用的启示。

前 言

半个多世纪来,研究可动流体和静止的油藏表面之间的相互作用,曾经引起一些不同的解释。一些较早的作者认为,油藏表面是无机岩石,它完全为束缚水所润湿,从来没有与气相或油相接触^[1,2]。另一些作者推测,在一些油藏中存在着油湿的表面,并且在实验室内,向清洁的砂子中加入一些油或其他化学剂,就可形成油湿的表面^[3,4,5]。最近的研究表明,取自产油油藏的一些岩心主要是油湿的,或者至少是不完全水湿的^[6,7,8,9,10,11]。这些发现确证了 Nutting^[12,13]早先在几个含油砂岩和灰岩上,发现有不易溶解的黑色碳氢化合物覆盖物的根据。同时也确证了 Rudakov 关于高浓缩的有机物,不是从石油运移过程中的沉淀物中所萃取出来的结论。后面这两个作者所得到的结果强有力地说明,无机的基质被有机物所覆盖的情况,至少对他们所研究的油藏是如此。几个研究者曾试图去分析从油藏表面所清除下来的物质^[14,15]。

有些作者^[17,18]曾提出,即使不是全部,至少也是大部分油藏的润湿性是由油相的组分决定的,然而另一些作者^[19-21]认为,在测定润湿性中,表面性质也具有同等重要的地位。流体一表面相互作用的大小,如同润湿性一样,影响着油的运移和最终产量。例如,发现相对渗透率是随表面润湿性而变化的^[22,23]。油的相对渗透率是随油与静止表面的相互作用力和油润湿性的增加而降低。

油藏工程师们一般都假定,水湿岩心有一个清洁的无机表面,而油湿岩心是被原油的一些组分所覆盖。然而,必须强调一点,这只是没有被事实所证实的一种假设。由于经济和工艺技术的原因,了解与运动流体相接触的静止油藏表面的化学性质是很重要的。在裂缝性白垩油藏注水时,这时的采油机理是靠自发吸水排油,这是特别正确的。假如有关油藏表面的主要函数群是已知的,那么人们就能预测吸水排油的近似数量。在有利的情况下,这些知识除了用于预测注水动态以外,还有助于人们去设计一种能驱替出最大油量的驱动流体。

试 验

油藏表面特性分析, 首先是分析表面(热重分析, X—射线光电光谱以及氦离子侵蚀法), 然后, 用顺序萃取法除去表面上的物质并将其浓缩后, 再进行分析(元素分析, 红外线, 荧光和重量法)。

顺序萃取法概括地指示于图 1。原始油中的有机组分被假定为在地质年代中达到静态吸附平衡。选用合适的溶剂, 首先将大多数附着弱的物质清除掉, 而没有影响那些结合更强的边界层组分。被萃取的物质按照他们与表面相互作用的强度进行分馏。附着弱的物质与生产出来的原油相似, 然而那些结合最强的边界层物质, 在正常的生产条件下, 是采不出来的。结合最强的物质形成了油藏的静止表面。

岩心的顺序萃取, 通常是在脂肪抽提器中进行的, 大约采用 50 克的岩心物质和 200 毫升的溶剂。每种溶剂都要循环到一直没有颜色的痕迹, 另外再萃取 24 小时进行观察。萃取要持续 3—4 周, 是在氦气覆盖下进行的, 以降低反应的机会。萃取物在大气温度的下, 靠真空蒸发作用从溶剂中分离出来。

溶剂是正一庚烷, 甲苯和四氢呋喃。选择这些溶剂是为了增加溶剂强度, 同时具有相对低的沸点。所有被萃取物可溶于任何溶剂中, 很快就可从岩心上溶解掉。为了消除溶剂, 特别是极性最小的溶剂可能引起一少部分油的沉淀, 这样做是必要的。

尽可能保持最初的岩心表面, 使选择性吸附在新暴露的基质表面上的物质达到最少。在制备样品中, 我们只暴露出 $\leq 1\%$ 的新鲜表面。这点与其他人的做法有所不同, 他们⁽⁴⁾是将岩石压碎到颗粒 < 0.15 毫米而产生新的表面, 并从原始岩石形成一种色层分离物。

热重分析是使用 DuPont 990 型热分析装置和 951 型热重分析器来完成的。分析的样品放在微量天平盘上加热, 加热的方法或者采取恒速升温加热, 或者在单一种温度下加热。重量变化由电子天平系统自动测定。基线是纯方解石的单晶。

X—射线光电光谱分析是使用 PHI 548 型光谱仪进行的。可以对表面膜提供定性的和半定量的分析。这项技术包括用 X—射线窄波段照射表面, 然后测定所发射的光电子能量。根据单个元素的光电子特殊能量, 有可能定性地分析表面元素。如果选择出合适的元素强度比, 就有可能获得半定量的分析。表面膜的厚度和组成随深度变化而变化, 有关这方面的进一步信息, 可以在光电光谱分析中间用高能量氦离子撞击表面而得到。这个方法是机械地除去表面元素并暴露出底层的特征。

油藏岩心材料是从北海白垩油藏标准取心中得到的。

Danian 露头白垩样品是通过 Magnus Simonsen 地质实验室从 APCF 采石场, Aalborg jutland 采集到的。岩心材料在化学上相当纯, 而石化作用差, 含少量薄粘土层及硅化层。从采石场得到的白垩层一般渗透率为 7—10 毫达西, 孔隙度为 38—45%。

结 果 和 讨 论

吸 入 性 改 变

溶剂萃取对水的吸入作用是有影响的, 因此促进了对油藏表面膜性质及组成的测定。表

1中所归纳的结果表明,萃取能够显著地改变一些岩心的吸入性,同时对其他方面也有少量的影响。1号井中的A层以及2号井中的A层和B层的样品亲油性较强,这些样品对吸入性改变的反应,均较1号井中的B层和C层以及2号井中的C层更为显著。这说明样品不仅有控制吸入性的膜,用强有机溶剂能够清除这些膜,而且还说明这些膜在已知井的不同地层之间会产生不同的表面性质。因此,吸入能力是运动流体和油藏表面这些膜的组成之间相互作用的结果。这些膜对不同润湿性是很敏感的。

表 1 北海白垩层的吸水性与萃取的函数关系

井 号	地 层	孔 隙 度 (%)	270°F时的吸水性(%PV)			
			二甲苯酚一 甲 醇 萃 取	第一次四氢 呋喃一甲醇 萃 取	第二次四氢 呋喃一甲醇 萃 取	第三次四氢 呋喃一甲醇 萃 取
1号	A	40.9±1.4	19.2±0.9	29.3±2.2	36.4±2.0	40.6
	B	38.7±0.6	64.0±0.7	64.0±1.3		
	C	34.8±0.1	63.1±2.4	64.5±1.1		
2号	A	27.7±0.5	10.7±1.5	16.1±0.4		
	B	36.8±0.9	15.4±2.5	22.1±2.9	26.8±3.8	
	C	19.7±1.0	39.6±2.9	37.5±4.0		

1号井的特性

用顺序萃取法作了评价的第一口白垩层井是1号井,该井在A,B,C每个层的不同深度取了样。表2列出了从每个层位,用每一种溶剂所除去的物质含量。大多数物质是用庚烷清洗的,占90%;其余是用甲苯和四氢呋喃清洗的,其中各占一半,这都是由直觉估计到的。因为弱溶剂能从孔隙中除去大部分没有强烈与表面相互作用的油,而极性强的溶剂则除去了那些与表面已经形成较强结合的分子。应该预计到,强吸附物质的厚度仅仅是一些单层,这是因为相互作用力的迅速减小与距离有关。用萃取除去的有机物数量比油田作业中的产量要大得多,其原因是我们使用了一种易混合的溶剂进行彻底的萃取。旁侧绕流,断开及孔隙死端等因素的影响,是油田水驱和气驱中降低产量的重要机理,然而在顺序萃取时,这些影响都是很微小的。

表 2 北海白垩层1号井岩心中萃取物的数量(以克表示)及其占除去物总量的百分比

溶 剂	地 层		
	A	B	C
庚 烷	5.16(93%)	4.14(93%)	3.87(85%)
甲 苯	0.14(2.5%)	0.17(4%)	0.37(8%)
四 氢 呋 喃	0.27(5%)	0.15(3%)	0.31(7%)
最终岩心重量(克)	62.7	93.3	67.3

根据所除去的物质体积,个别样品的表面积,同时假定这些物质在整个孔壁上的分布是

均匀的，可估计出油藏表面上的有机膜厚度。表3给出了1号井三个层位所计算的有机膜厚度。这些膜的厚度比分子尺寸大些，为0.3纳米，说明是多分子层。每一次萃取的体积都换算到油藏工程单位，并写在表3的括号中。为了比较，还对一个油田两个油层储量进行了估算。被萃取物质，大致与油藏原始含油有关。

表3 根据萃取物量计算表面层的厚度及油体积

溶 剂	地 层		
	A	B	C
庚 烷	46纳米 (1370桶/英亩-英尺)	25纳米 (750桶/英亩-英尺)	32纳米 (1000桶/英亩-英尺)
甲 苯	1.2纳米 (36桶/英亩-英尺)	1.0纳米 (29桶/英亩-英尺)	3.0纳米 (95桶/英亩-英尺)
四 氢 呋 喃	2.4纳米 (72桶/英亩-英尺)	0.9纳米 (28桶/英亩-英尺)	2.5纳米 (79桶/英亩-英尺)
估计的油储量	1450桶/英亩-英尺)	— — —	1250桶/英亩-英尺

萃取物的元素分析归纳在表4中。除碳和氢以外，其他所有元素一般是随着溶剂极性的增加而增加。这可能是因为杂原子，O,N和S通常是与极性更强的组分结合在一起的原故。还不能确切地知道金属元素，钙和硅是怎样混合到萃取物中的。它们可能是非常小的没分开的粒子，或者是有机酸的金属盐以及混合物。后者是由X—射线光电光谱分析出来的。镍和钒都是石油前期有机化合物的原始成分。碳/氢比和碳/氧比说明，在萃取物中有典型化合物存在。1号井三个层位和三种溶剂的这两个比值都是已知的。庚烷的C/H值与纯烃的值是相吻合的，为6.0。这说明在烃的馏分中几乎没有取代物，很高的C/O值证明了这点。比值为150相当于每200个碳原子有一个氧原子。所有三个层的庚烷萃取物中的C/H比和C/O比之间可能没有明显的差别。这个结论与类似于这三个层的油的分析报告是相符合的^[25]。甲苯萃取物中C/H比值较高，说明存在着环状结构的化合物，饱和烃和芳香烃，或者是它们的取代物。所有分子结构的改变都降低了分子中氢的数量。较低的C/O值说明氧化增加，因此极性也增加。根据元素比所预测的极性与这些样品所观察到的最初吸入性是一致的（表1），也就是说，薄膜组分中的极性越高，则吸入性就越大。1号井C层极性较强的溶剂萃取物中的C/O比说明，每3.6个碳原子比一个氧原子，该比值说明，氧化程度非常高的物质具有几个氧，每个分子包括若干官能团，由这些分子组成的薄膜可以产生水湿的表面。

图2,3和图4分别为用庚烷、甲苯和四氢呋喃三种溶剂萃取物的红外光谱图。从三个地层中所得到的庚烷分馏物是非常相似的。红外光谱说明，饱和的石蜡烃和环烷烃具有少量的氧化作用。这些现象都是与元素分析一致的。除了在1700厘米⁻¹处有附加氧化以外，它们与生产出的原油是很相似的。附加的氧化可以解释为庚烷的溶解能力比原油要稍微好一些，或者是由于岩心在保存期间发生氧化的结果。甲苯萃取物与庚烷萃取物相比，在3000厘米⁻¹和1400厘米⁻¹波段处，甲苯萃取物有更弱的碳—氢键（C—H），并且对应于C—H键有较高的氧化作用。这些与元素分析是一致的，同时说明随着溶剂极性的增加，C—H键减少，取代物增多。四氢呋喃萃取物表明，非常强的氧化键与C—H键相对应，并且在720厘米⁻¹处实际上没有亚

表 4 萃取物和岩石的元素分析

地 层	元 素	萃 取 物			岩 石
		庚 烷	甲 苯	四氢呋喃	
A	C(%)	85.9	77.5	73.4	11.0
	H(%)	13.0	8.1	7.1	0.08
	O(%)	0.64	6.6	9.4	
	S(%)	0.19	0.93	0.65	0.03
	N(%)	0.22	0.83	1.1	0.01
	Si(ppm)	66	>9,800	4,400	127,000
	Ca(ppm)	74	4,650	3,590	508,000
	Ni(ppm)	<2	35	80	ND
	V(ppm)	0.3	13	15	8
	C/H	6.6	9.6	10.4	
	C/O	134	11.7	7.8	
B	C(%)	85.4	65.3	74.4	11.9
	H(%)	13.5	5.9	7.8	0.07
	O(%)	0.31	9.9	9.7	
	S(%)	0.18	0.65	0.71	0.02
	N(%)	0.29	0.94	0.93	ND
	Si(ppm)	11	400	500	16,200
	Ca(ppm)	9	11,500	12,300	540,000
	Ni(ppm)	<2	<45	110	ND
	V(ppm)	0.6	9	19	<3
	C/H	6.3	11.0	9.6	
	C/O	275	6.6	7.7	
C	C(%)	85.7	48.5	55.1	11.8
	H(%)	12.9	4.9	5.7	0.08
	O(%)	0.57	17.1	20.6	
	S(%)	0.32	0.28	0.37	ND
	N(%)	0.18	0.33	0.66	0.01
	Si(ppm)	120	3,100	1,240	24,400
	Ca(ppm)	595	49	16,430	539,000
	Ni(ppm)	5	46	110	ND
	V(ppm)	1.1	11	15	5
	C/H	6.6	9.8	9.6	
	C/O	150	2.8	2.7	

甲基键。这些亚甲基官能团 $(-\text{CH}_2-)_n, n > 4$, 表现出一般的烷烃和长链烷基同时取代, 大多数情况下没有出现较强的附着物。地层中环状化合物以及氧化作用的增加是与高的取代相符合的。

1号井A和B层中三种溶剂萃取物的荧光光谱, 分别表示在图5a和5b中。一般的趋势是随着溶剂极性的增加, 荧光光谱向波长大的方向位移。波长的这种改变说明, 更牢固地附着

在油藏表面上的物质中含有芳香族馏分，这种馏分具有更大或更强的结合力。出现宽波段并且没有特殊的峰值说明，发生很大变化的是结构上稍微有些差异的化合物，而不是少数特殊化合物。地层A的光谱图中，在600纳米附近的小拐折说明存在着一个大的结合体系。这些可能是高分子量的芳香烃，因为荧光光谱主要是由芳香结构而产生的。从地层A和B的岩心中所萃取的物质之间没有任何大的差别，证明这两个地层都是单一的生油源^[25]。荧光光谱向波长大的方向位移，同时随着溶剂强度增加而波强下降，这些都是与氧化作用增加，尤其是形成羰基官能团相一致的^[26,27]。

几种表面膜还可利用带或不带氩离子侵蚀的X—射线光电光谱来检验。氩离子侵蚀法确定出的表面膜元素组成，是进入样品深度的函数。图6表示1号井中地层A和B的两个样品。最显著地变化是碳氢化合物，HC很快下降，而钙，则随喷涂时间（深度）的变化而增加。这些变化说明含烃的薄膜是可以从表面上清除掉的，使岩石基质下层的钙更多地暴露出来。氟同时上升的原因还不知道，但也可能是在侵蚀过程中的试验产物。氟浓度不能用暴露出的盐结晶加以解释，因为钠的浓度是很低的，而且也没有改变。氧和碳酸盐几乎不随深度或样品而变化。这都说明这些元素不是表面膜的重要部分。然而，表面上的硅浓度在两个层位间是非常不同的。看来硅值与岩石基质中的硅浓度有关，也可能象分散的细粒无机硅而混合于膜中，或者是由于油中的酸或氧化化合物与岩石基质之间相互作用而形成有机盐^[28,29]。表5中光电光谱的结合能量表明，在硅含量较高，而且硅酸盐占主要地位的样品中，可能存在两种形式的硅。这些结合能量说明，在这些样品表面上，石英含量极少。虽然光电光谱已经指出碳氢化合物膜的存在，但表面上的碳氢化合物浓度和吸入性之间是无关的，这一点说明对吸入性起重要作用的不是物质的数量，而是物质的成分。

表 5 三块岩心样品的X—射线光电光谱结合能及所代表的化合物

	Ca	Si	C ₁	C ₂	O
地层A	347.2	102.9	289.6	284.5	531.6
地层B	347.2	102.0	289.6	284.6	531.4
地层A	347.2	102.3	289.6	284.2	531.4
(萃取后)					
CaCO ₃	347.2				531.3
CaO	346.7				
NaHCO ₃			292.2		
Na ₂ CO ₃			289.6		
(CH ₃) ₂				285.0	
Mn(C ₅ H ₇) ₂				284.8	
SiO ₂		103.9			533.3
Si(元素)		98.9~99.5			
硅 酸 盐		103.0			
PhSiOH		101.4			
Et ₂ SiCl ₂		102.2			
聚甲基丙烯酸甲酯					532.8
WO ₃					530.7

热重分析提供了一种测定样品上易挥发组分和活性组分含量的方法,这种方法是在恒速加热过程中对样品称重。图7表示了三块北海白垩样品实际重量的损失(毫克),并且与碳酸钙,方解石单晶进行比较。所有的曲线都进行标准化,在大气温度下的初始重量大致相同。低于650℃时,方解石重量明显地增加,这是由于随着温度的增加,空气浮力下降的原故。高于650℃时,方解石重量很快下降,这是由于分解成CaO和CO₂,而后者挥发了。白垩样品和方解石之间重量图形的差别,可能是由于样品上有机物的原故。地层A的白垩样品损失的物质最多,重量下降得最大。地层C的白垩样品也有类似的损失。这种相似性表明,决定吸入性质的不是膜的厚度,因为如表1所表示的那样,地层A和C的吸入性是非常不同的。用四氢呋喃进一步萃取,清除样品的有机物后,在加热时所损失的物质质量显著下降。这就证明了关于低于650℃时大多数的损失量是有机物的设想。加热时所损失的物质质量,能够根据给定的样品和纯方解石的基线之间的差异来确定。损失量以原始样品百分比表示,可以与典型的用甲苯或四氢呋喃萃取时所收集的量进行比较。

Danian白垩露头

顺序萃取法甚至可从Danian白垩露头样品中除掉大量从未与油接触过的物质。表6给出了萃取物的数量和估计的膜厚度。没有用庚烷进行萃取,因为这些样品未与大量的油接触过,然而,使用了甲醇除去可溶性盐类。萃取物的红外光谱表示在图8中。红外光谱,特别是四氢呋喃萃取物的红外光谱都与用虚线表示的藻阮酸相似。据分析,藻阮酸是包在褐色海藻外面的聚多糖的一种主要成份。构成几个分子层厚度的有机膜存在,表明在白垩地层中几乎不存在那种干净的岩石表面,即使有的话,也是很少的。地层首先与水相接触的观点不适用于那些碳酸盐地层,因为颗石藻(Coccolith)早就被有机膜将它们自己包裹住了。如果没有这些有机膜保护碳酸盐补偿深度以下的无机物免于溶解,那么颗石藻将不可能从海面落到海底而保存下来^[30,32]。根据扫描电子显微镜分析白垩层的出现,说明有少量的溶解作用和再沉淀作用,沉积以后,使无机和有机相互相隔离^[34]。没有足够量的物质获得元素分析。用较强溶剂得到的很少量的萃取物,表明油藏中的表面膜可能是一种有机的颗石藻覆盖物和圈闭油中各种组分的一种结合体。

表6 Danian白垩露头萃取物数量及膜厚

	甲 醇 萃 取	甲 苯 萃 取	四氢呋喃萃取	岩心中的残余物重量(克)
重量(克)	0.07	0.08	0.15	102.6
膜 厚	(0.4纳米)	(0.4纳米)	(0.8纳米)	

模 型

根据这些结果能够假设一个白垩油藏表面的模型。按顺序萃取,光电光谱和热重分析都说明北海油藏的白垩以及白垩露头都存在有机膜。吸入试验也说明这些膜的存在对生产动态是有影响的。萃取物的红外及元素分析表明,不同地层间和以不同强度附着于油层表面上的膜有着显著的差别。图9所表示的模型与所观测的这些现象是一致的。这张图代表了一个典型的孔

隙和喉道的一部分。孔道的大部分都充满了油,只要这些油不是处于孔隙死端或处于被旁侧绕流所封闭的地带,这些油都可以采出来。极性较强的组分使表面膜选择性地附着在表面上。最牢固地附着物可能是包裹在颗石藻外面的有机残余物或从生油岩运移来的高氧化物。与运动流体(油和水)相接触的这些膜的组分将会影响相对渗透率,特别是在孔隙的喉道处,运动流体受到的阻碍最大。

结 论

从本文可得出以下结论:

1. 在北海油藏白垩层和Danian 露头白垩层的表面上,都有牢固附着的有机覆盖物。在正常生产条件下,这些物质是采不出来的。
2. 几个层位之间的这些覆盖物的组分以及附着于表面上的强度是有差别的。
3. 最牢固地附着物的氧化程度与水的吸入性有关,氧化程度较高,吸入性越好。吸入性质说明有些覆盖物是亲水的。
4. 露头白垩的覆盖层类似于藻阮酸,覆盖在藻类外面的有机组分,至少可认为是在地质年代中保存下来的有机覆盖物的残余物。
5. 分析油藏覆盖物可提供出关于油藏性质的附加信息,并可作为油藏特征分析的有用工具。

参 考 文 献

- 1) A.D. Garrison, "Selective Wetting of Reservoir Rock and Its Relation to Oil Production", Drilling and Production Practices, Am. Pet. Inst., New York, p. 138-146 (1935).
- 2) R.J. Schilthuis, "Connate Water in Oil and Gas Sands", Am. Inst. Mining Met. Engrs., Petroleum Div. Trans. Vol 127, 199 (1938).
- 3) K.H. Anderson, Discussion of paper by F.C. Benner, W.W. Riches and F.E. Bartell, "Nature and Importance of Surface Forces in Production of Petroleum", Drilling and Production Practices, Am. Pet. Inst., New York, p. 447 (1938).
- 4) F.C. Benner, C.G. Dodd and F.E. Bartell, "Evaluation of Effective Displacement Pressure for Petroleum Oil-Water Silica Systems", Drilling and Production Practices, Am. Pet. Inst., New York, p. 169 (1942).
- 5) D.L. Katz, "Secondary Recovery for Oklahoma City Wilcox Sand", Am. Inst. Mining Met. Engrs., Petroleum Div. Trans. Vol 146, 28 (1942).
- 6) H.J. Welge, "Displacement of Oil from Porous Media by Water or Gas", Am. Inst. Mining Met. Engrs., Petroleum Div. Trans., Vol 179, 133 (1949).
- 7) C.D. Stahl and R.F. Nielson, "Residual Water and Oil by Capillary Pressure Techniques" Producers Monthly, Vol 14, 19 (Jan. 1958).
- 8) R.L. Slobod and H.A. Blum, "Method for Determining Wettability of Reservoir Rocks", Am. Inst. Mining Met. Engrs., Petroleum Div. Trans. Vol 195, 1 (1952).
- 9) G.V. Chilingar and T.F. Yen, "Some Notes on Wettability and Relative Permeabilities of Carbonate Reservoir Rocks, II", Energy Sources, Vol 7, 67 (1983).
- 10) L. Cuic (IFP) "Rock/Crude Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand Their Interrelation" SPE No. 13211 (1983).
- 11) W.G. Anderson, "Wettability Literature Survey - Part I: Rock-Oil-Brine Interactions, and the Effects of Core Handling on Wettability" (1984).
- 12) P.G. Nutting, "Geochemical Relations between Petroleum, Silica and Water" Economic Geology, Vol. 21, 234 (1926).
- 13) P.G. Nutting, "Some Physical and Chemical Properties of Reservoir Rocks Bearing on the Accumulation and Discharge of Oil", in "Problems of Petroleum Geology", Am. Assoc. Petroleum Geol., p. 825 (1934).
- 14) G.V. Rudakov, "Nature of Prophyryns in Volga-Ural Petroleum", Izvestiya vysshikh uchebnykh zavendenii. Geologiya:razvedka, Vol. 2, 88 (1970).
- 15) S.A. Baldwin and P.R. Gray, "Fluid-Surface Interactions in Oil Reservoirs", Soc. Petrol. Engr. Paper 4925 (1973).
- 16) H.Y. Jennings, "Surface Properties of Natural and Synthetic Porous Media," Producers Monthly, Vol. 21, 20 (March 1957).
- 17) R.T. Johansen and H.N. Dunning, "Relative Wetting Tendencies of Crude Oils by Capillarmetric Methods", U.S. Bureau of Mines R.I. 5752, p. 1-11 (1961).
- 18) O.R. Wagner and R.O. Leach, "Improving Oil Displacement Efficiency by Wettability Adjustment", Trans. AIME, Vol. 216, 65 (1959).
- 19) A.W. Walker, "The Effect of Surface Active Materials in Petroleum Reservoirs on Wettability of the Reservoir Rock", API Grant-in Aid, Final Report (API Ma-454-56, June 11, 1956).
- 20) E.C. Donaldson, "The Effect of the Surface Wetting Properties of Crude Oils on Production", Oklahoma 17th ACS Tetrasectional Meeting, March 13, 1971.
- 21) H.Y. Jennings, "Waterflood Behavior of High Viscosity Crudes in Preserved Soft and Unconsolidated Cores", J. Pet. Tech. Vol. 18, 116 (1966).
- 22) W.W. Owens and D.L. Archer, "The Effect of Rock Wettability on Oil-Water Relative Permeability Relationships", J. Pet. Tech. Vol. 23, 873 (1971).
- 23) R. Ehrlich, "The Effect of Temperature on Water-Oil Imbibition Relative Permeability", SPE 3214, presented at SPE 45th Annual Fall Meeting, Houston, Oct. 4-7, 1970.
- 24) V. Th. Cerchez, F. Valisescu and I. Ardeau, "Successive Extraction of Soluble Organic Substances Disseminated in Rocks", Chim Anal. 51, 219 (1969).
- 25) E. Van den Bark and O.D. Thomas, "Ekofisk: First of the Giant Oil Fields of Western Europe", in Giant Oil and Gas Fields of the Decade 1968-1978, M.T. Halbouty (ed.), AAPG, 1980.
- 26) G.G. Guilbault, "Fluorescence: Theory, Instrumentation and Practice" (Marcel Dekker, Inc., New York, 1967) pp 67-72.
- 27) R.S. Becker, "Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence" (Wiley Interscience, New York, 1969) pp 148-167.

- 28) R.C. Surdam, S.W. Boese and L.J. Crosssey, "The Chemistry of Secondary Porosity" in Clastic Diagenesis (AAPG, Tulsa, Okla., 1984) pp. 127-149.
- 29) K.M. Jeong and T.P. Kobylinski, "Organic-Mineral Matter Interactions in Green River Oil Shale," ASC Symposium Series 230, pp. 493-512 (1983).
- 30) H.C. Bold and M.J. Wayne, "Introduction to the Algae-Structure and Reproduction" (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1978).
- 31) M. Hamano and S. Honjo, "Qualitative Analysis of the Organic Matter Preserved in Oligocene Coccoliths" J. Geol. Soc. Japan, 75, 607 (1969).
- 32) H. Blatt, G. Middleton and R. Murray, "Origin of Sedimentary Rocks" (Prentice-Hall, Englewood, NJ, 1980).
- 33) R.A. Schatzinger, "Chalk Pore Systems: Qualitative Evaluation and Quantitative Aspects of Pore Geometry at Ekofisk", Final Report of Project II, Part I of the North Sea Chalk Research Agreement.
- 34) D.W. Waples, "Physical-Chemical Models for Oil Generation" Colorado School of Mines Quarterly, 78 (4) 15 (Oct. 1983).

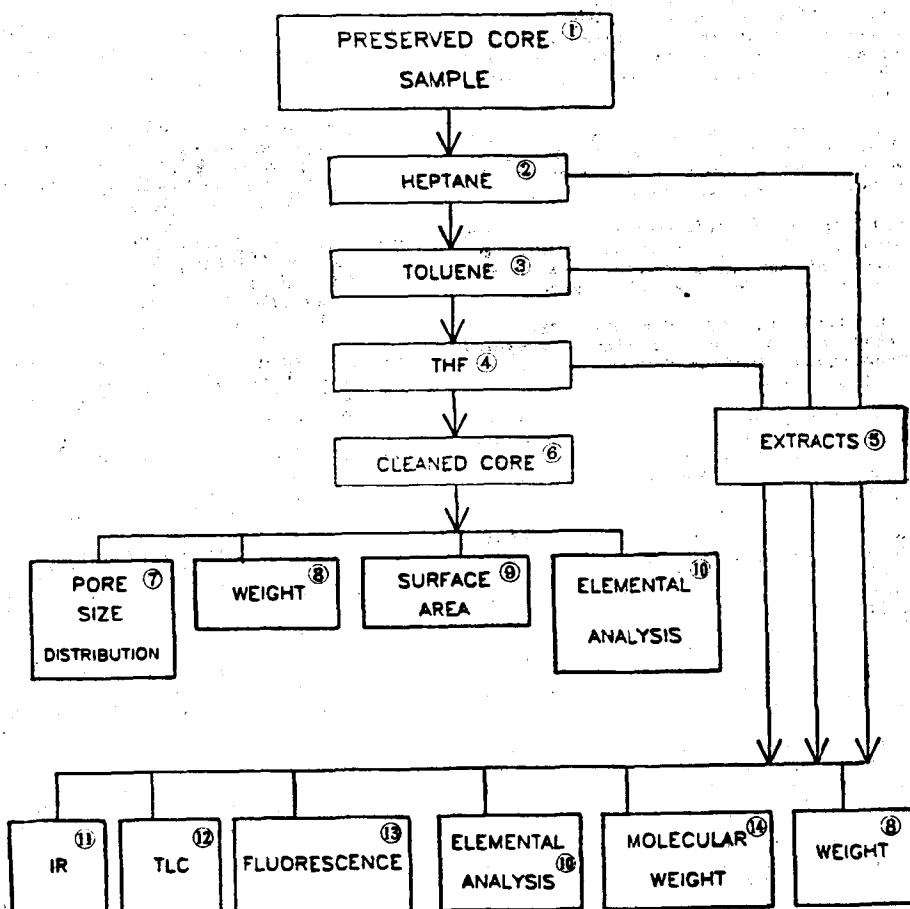


图 1 顺序萃取过程

①油藏岩心样品；②庚烷；③甲苯；④四氢呋喃；⑤萃取；⑥干净岩心；⑦孔隙大小分布；⑧重量；⑨表面积；⑩元素分析；⑪红外光谱；⑫薄层色谱；⑬荧光光谱；⑭分子量

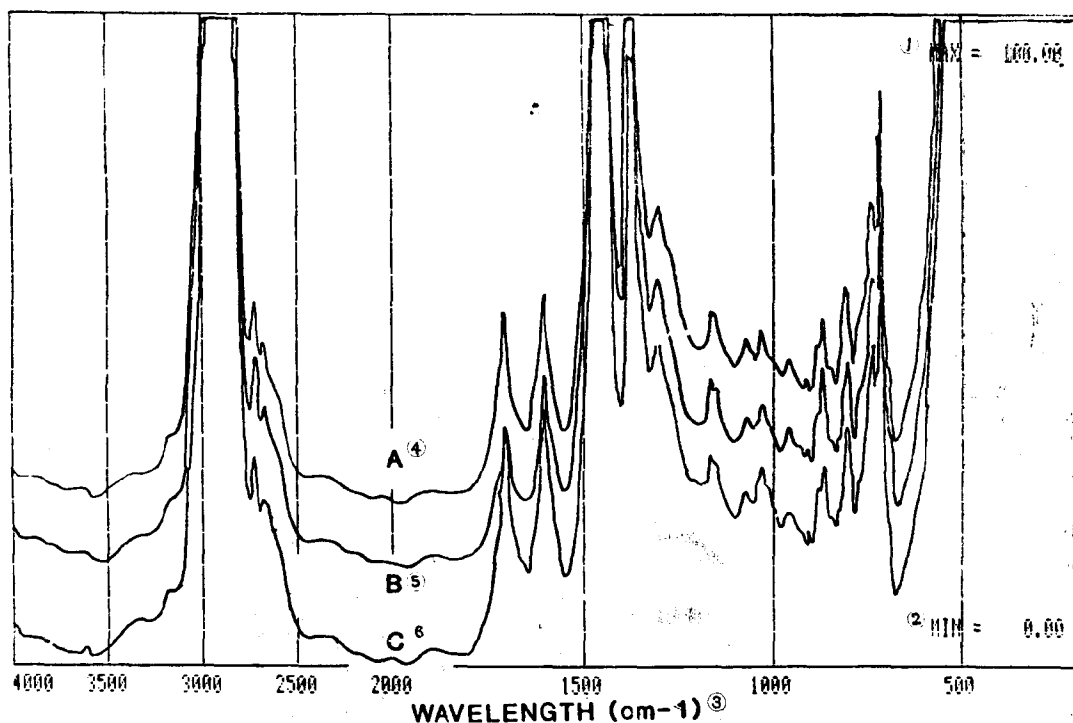


图 2 北海白垩1号井庚烷萃取物的红外光谱图

①最大; ②最小; ③波长, 厘米⁻¹; ④、⑤、⑥分别表示不同地层

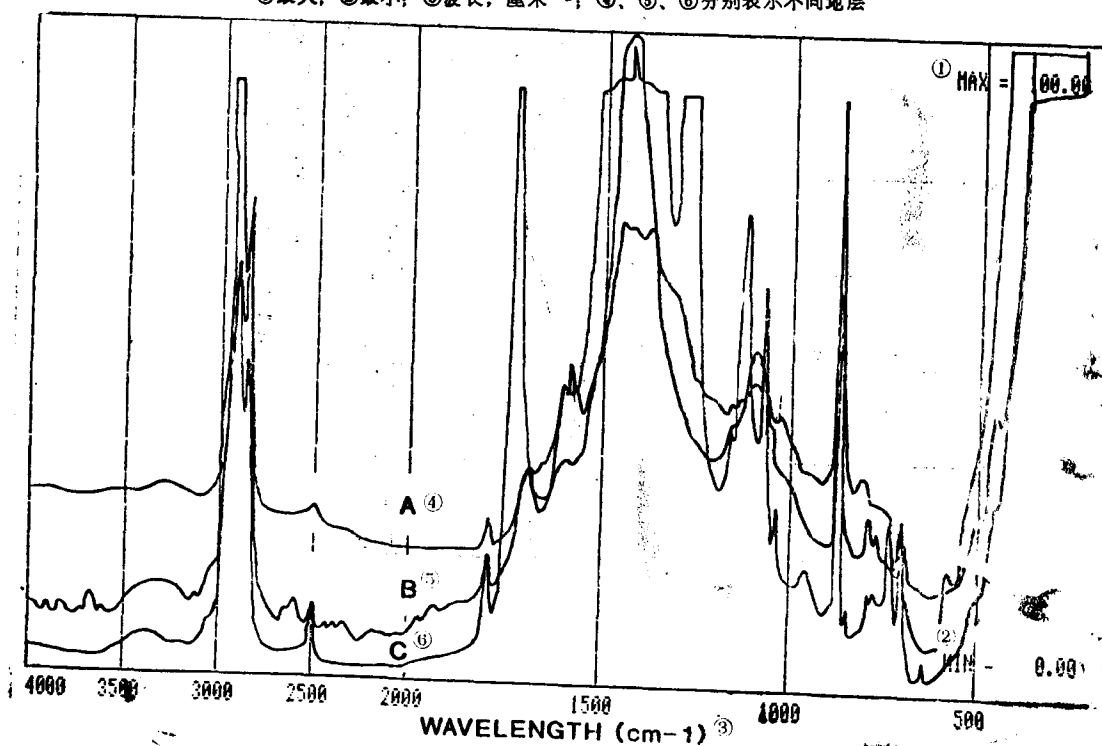


图 3 北海白垩1号井甲苯萃取物的红外光谱图

①最大; ②最小; ③波长, 厘米⁻¹; ④、⑤、⑥分别表示不同地层

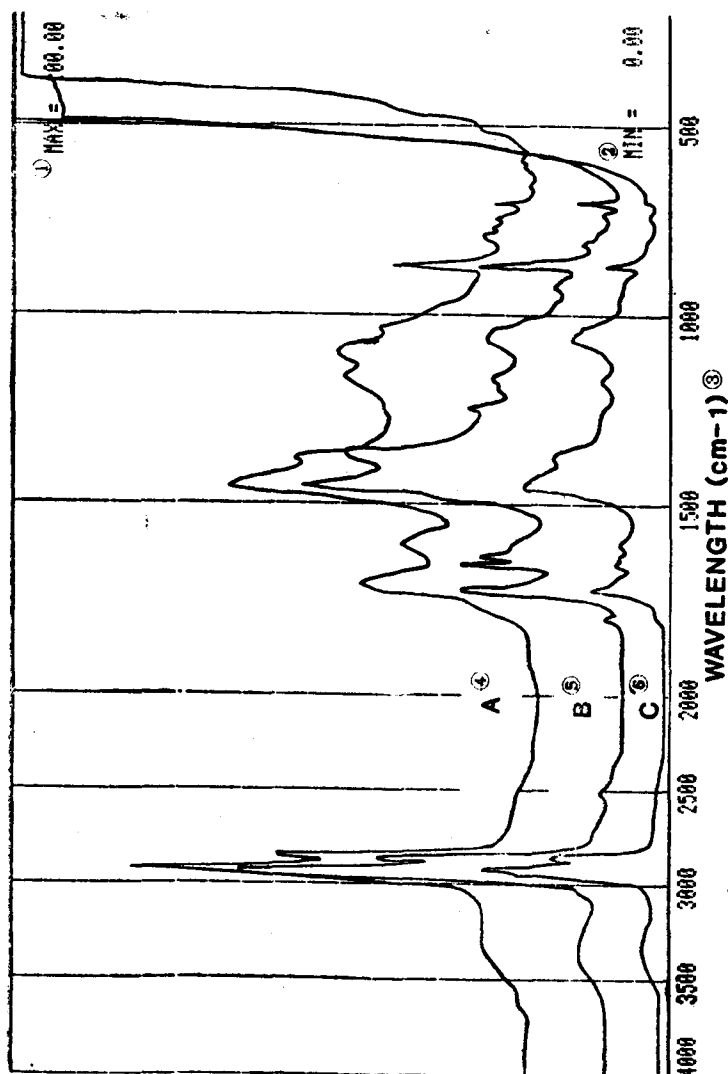


图 4 北海白垩1号井四氫呋喃萃取物的红外光谱图

①最大, ②最小, ③波长, 厘米⁻¹, ④、⑤、⑥分别表示不同地层

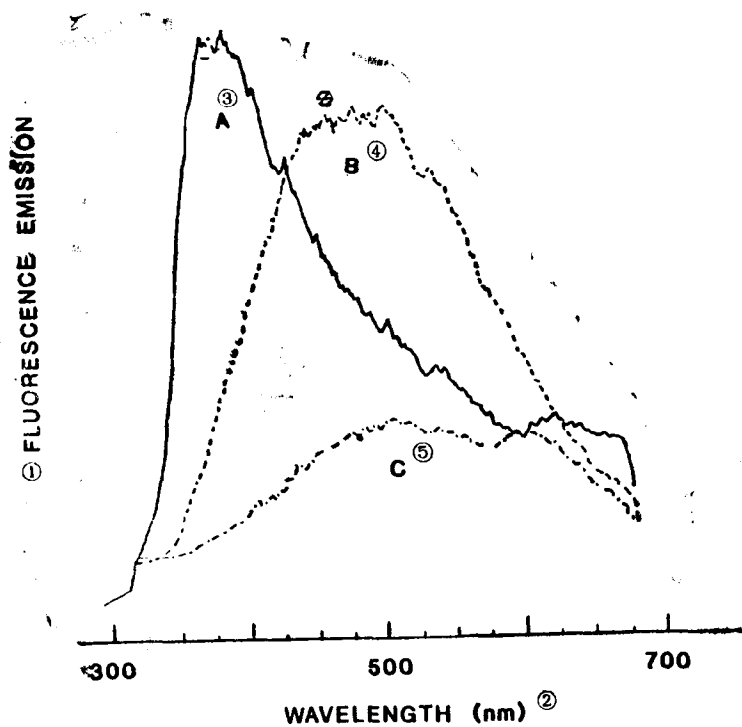


图 5(a) 北海白垩三个萃取物的荧光光谱(1号井, 地层A)

① 荧光发射; ② 波长, 纳米; ③ 庚烷; ④ 甲苯; ⑤ 四氢呋喃

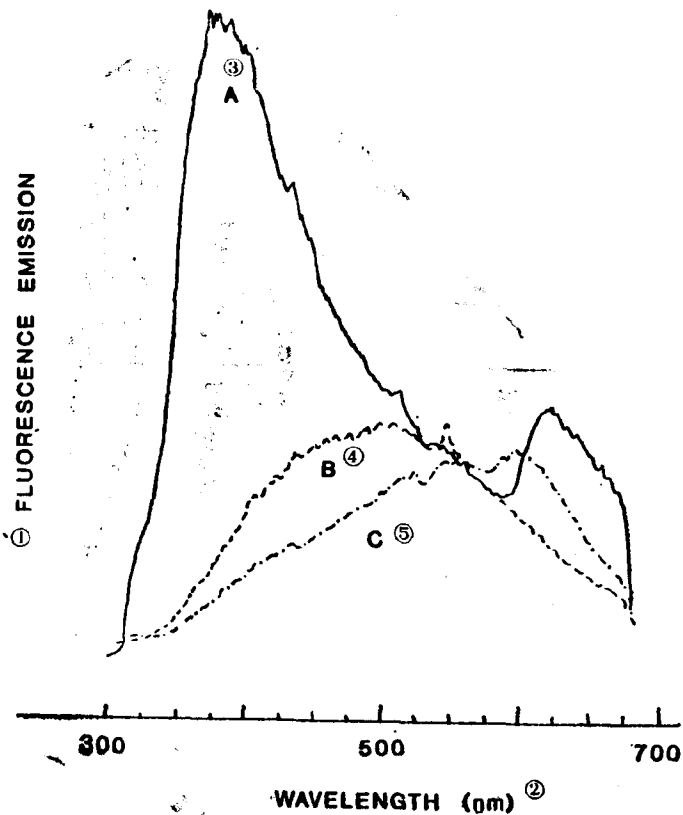


图 5(b) 北海白垩三个萃取物的
荧光光谱(1号井, 地层A)

① 荧光发射; ② 波长, 纳米; ③ 庚烷;
④ 甲苯; ⑤ 四氢呋喃

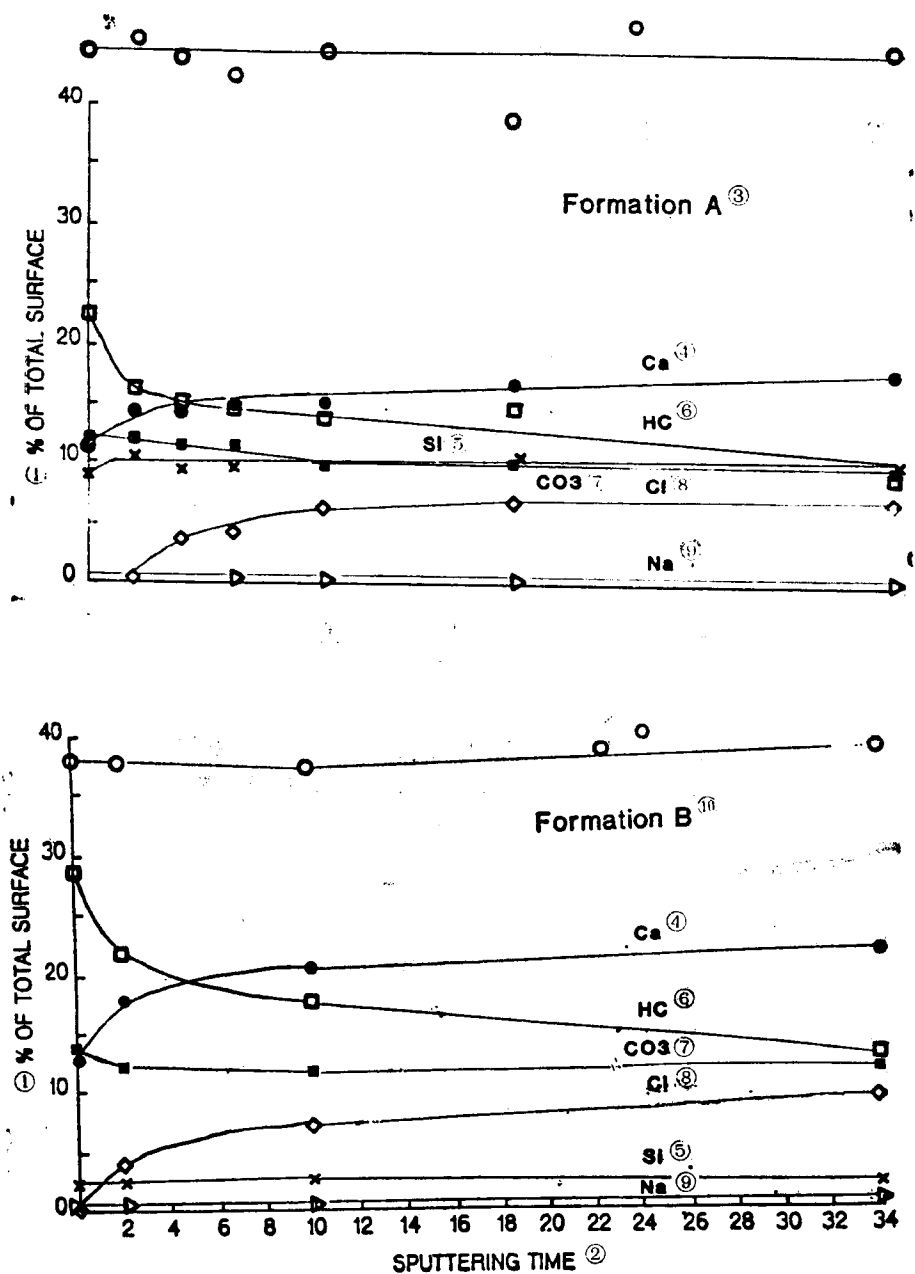


图 6 元素浓度是进入两块白垩样品深度的函数

①总表面的%, ②喷射时间, ③地层A, ④钙, ⑤硅, ⑥氢碳, ⑦碳酸根, ⑧氯, ⑨钠, ⑩地层B

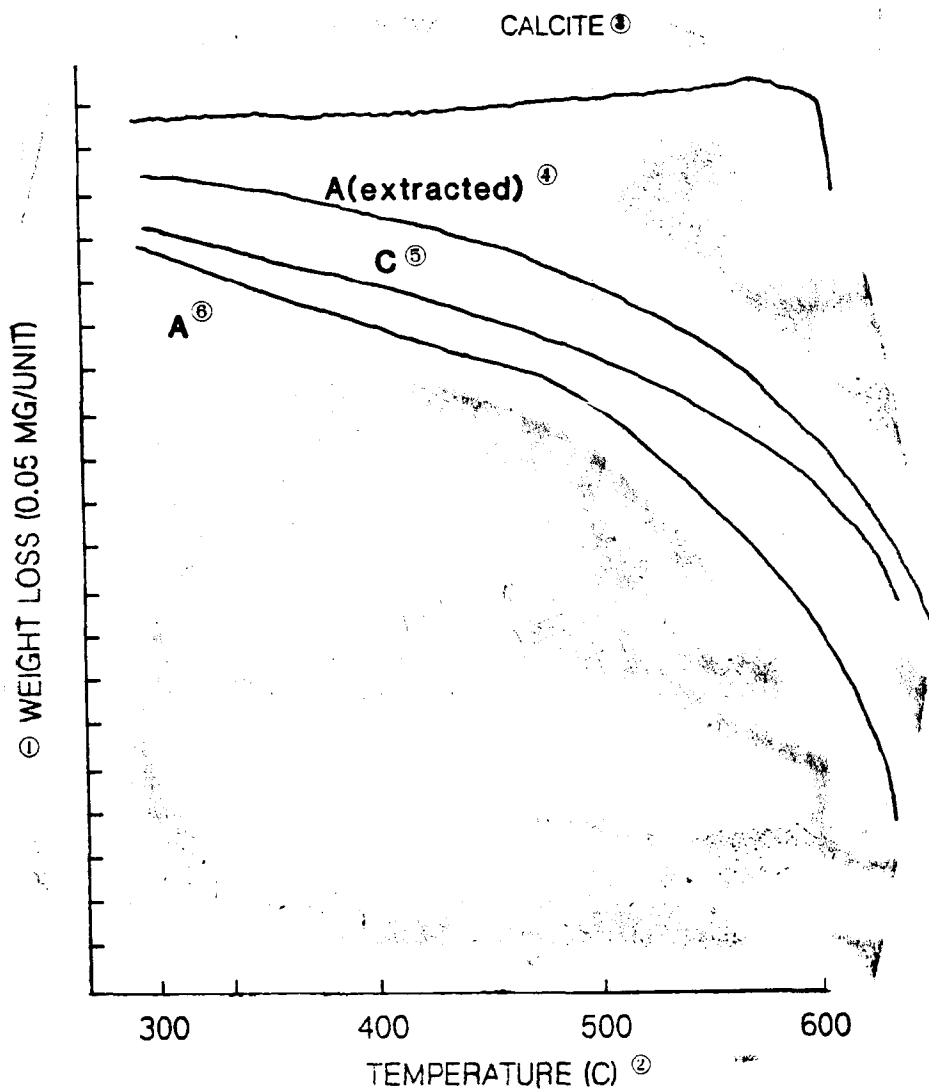


图 7 方解石和北海白垩1号井A, A(萃取后)和C层的热重分析
 ①损失重量, 0.05毫克/单位; ②温度, °C; ③方解石; ④A层(萃取后); ⑤C层; ⑥A层

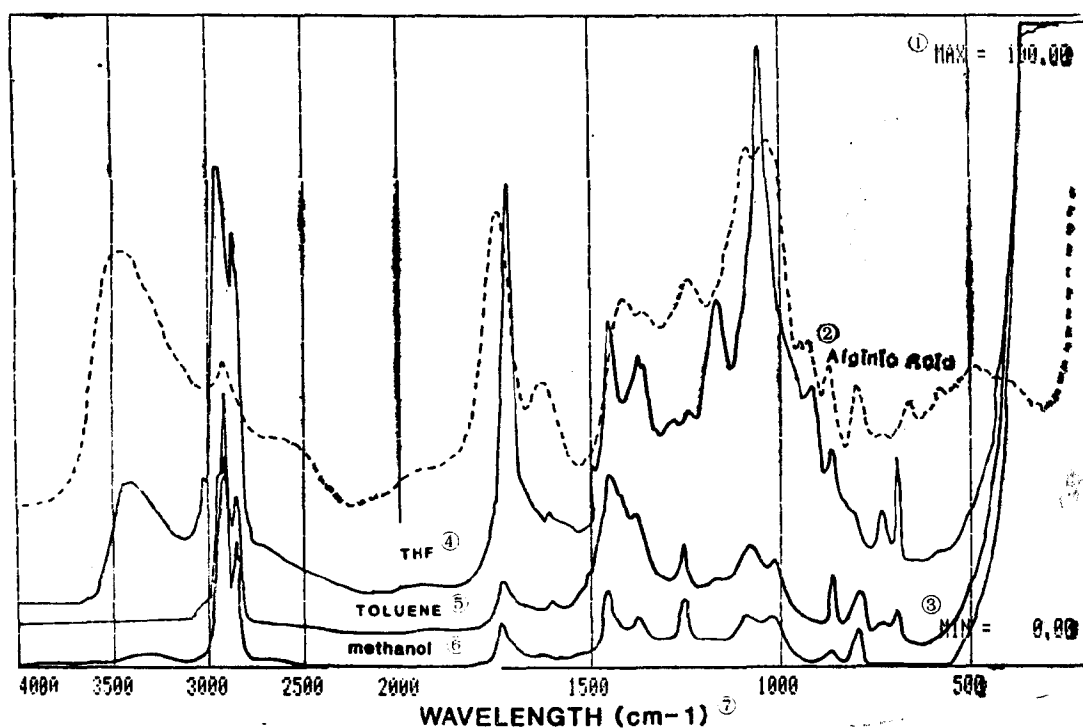


图 8 Danian露头萃取物的红外光谱

①最大；②藻阮酸；③最小；④四氢呋喃；⑤甲苯；⑥甲醇；⑦波长，厘米⁻¹

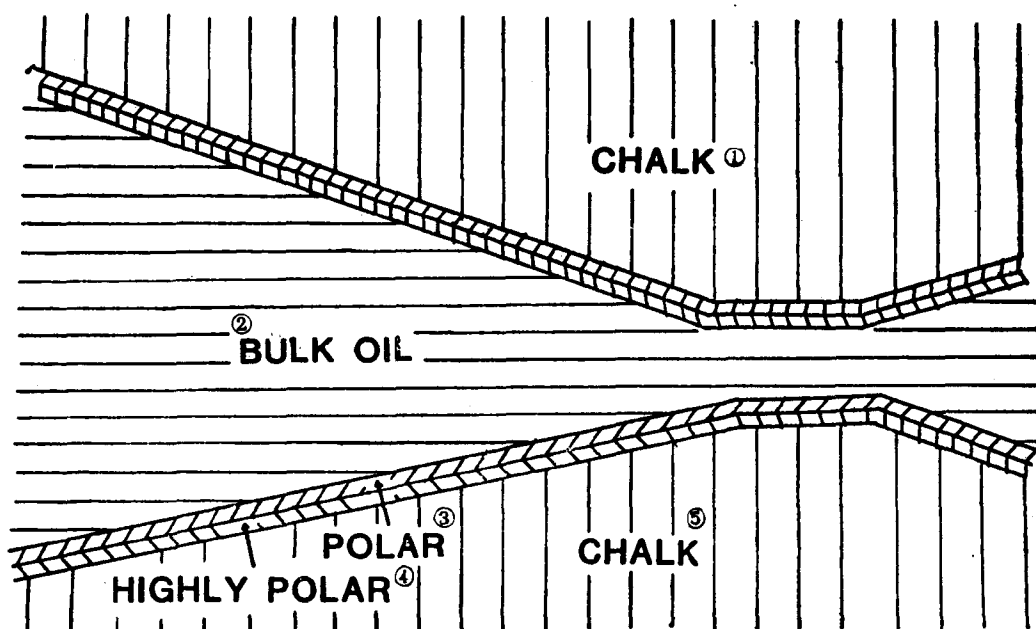


图 9 白垩油藏孔隙及其假设的表面微观模型

①白垩；②原油；③极性物；④高级极性物；⑤白垩