

## 水驱原油组分蚀变的地球化学响应及控制因素

常象春<sup>1,2</sup>, 孙婷婷<sup>1</sup>, 王悦<sup>1</sup>, 王涛<sup>3</sup>, 崔晶<sup>3</sup>

(1. 山东科技大学 地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋矿产资源评价与探测技术国家功能实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国石化胜利油田分公司鲁明公司, 山东 东营 257001)

**摘要:** 注水开发是常用的提高采收率技术, 水驱油过程中注入水、原油、储层矿物的长期接触, 以及油-水-岩相互作用引起的原油组分蚀变, 成为油藏地球化学研究的热点。结合实验室物理模拟和实例监测研究, 总结了水驱原油物性、族组成、饱和烃生物标志物、芳烃生物标志物、全油和馏分碳同位素的变化特征。从注水开发过程中水洗作用、生物降解作用、地质色层作用、储层特征差异及润湿性变化等控制因素的角度, 评述了各自对原油组分的影响机制和蚀变趋势。考虑到水驱过程中蚀变因素与原油流动间的复杂联系, 提出要充分发挥全二维气相色谱-飞行时间质谱精细表征原油组分, 核磁共振技术测定原位储层润湿性, 物理模拟实验与生产动态监测科学结合确定蚀变综合效应, 重点解决浅层油藏中生物降解与水洗作用的叠加效应、水驱油过程中储层润湿性反转节点、水驱油的微观过程和原油组分的动态变化等关键问题。

**关键词:** 油藏地球化学; 水驱油; 水洗作用; 生物降解作用; 储层润湿性; 色层效应; 组分蚀变; 控制因素  
**中图分类号:** P618.13; TE122.1 **文献标志码:** A

## Geochemical Alteration of Waterflooded Oils and the Controlling Factors

CHANG Xiang-chun<sup>1,2</sup>, SUN Ting-ting<sup>1</sup>, WANG Yue<sup>1</sup>, WANG Tao<sup>3</sup>, CUI Jing<sup>3</sup>

(1. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China; 2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, Shandong, China; 3. Luming Branch, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257001, Shandong, China)

**Abstract:** Waterflooding is one of the most commonly used methods for enhancing oil recovery. Due to the long-term contact of injected water, crude oil and reservoir rock during the water flooding oil process, the interaction of oil-water-rock may cause oil compositional modification, which becomes the research focus of reservoir geochemistry. Combined with the results of the laboratory modeling and case study, the dynamic variation of oil property, bulk composition, saturate biomarkers, aromatic biomarkers, carbon isotopes of whole oil and oil fractions were summarized. The affecting mechanism and altering yields of water washing, biodegradation, geo-chromatography, different reservoir characteristics and wettability on the oil compositions during the process of water flooding were comprehensively reviewed. Allowing for the complex relation between those controlling factors and the waterflooded oil flow, three critical issues, such as distinguishing the superimposed effects of biodegradation and water washing in shallow waterflooded oil reservoir, defining the key points for the inversion of reservoir rock wettability,

收稿日期: 2017-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772120); 山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ201311); 青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山科技创新计划项目(2016ASKJ13)

作者简介: 常象春(1974-), 男, 陕西绥德人, 山东科技大学教授, 博士研究生导师, 工学博士, E-mail: xcchang@sudst.edu.cn。

depicting the microscopic process of water flooding and changing regularity of oil composition were proposed to be preferentially resolved, coupled with three techniques including the characterization of oil composition by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometer, the quantitation of the in-situ reservoir wettability by nuclear magnetic resonance, the evaluation of the altering effect by the association of physical simulation experiment and dynamic production surveillance.

**Key words:** reservoir geochemistry; waterflooded oil; water washing; biodegradation; reservoir wettability; geo-chromatography; compositional alteration; controlling factor

## 0 引言

原油化学组成及各种分子参数在油源对比、油气运移和充注方向确定、混源油的识别与贡献率定量、成熟度评价、源岩有机质沉积环境分析、次生蚀变评价、生物降解程度分级、油藏连通性评价等方面起到了极为重要的作用。作为新生学科方向的油藏地球化学更是围绕原油化学组成,结合地质和油藏资料,来探究油藏中流体和矿物的相互作用、油藏流体的非均质性分布规律及其形成机理,重建石油的运移方向和油藏充注途径,确定充注点和潜在烃源灶方位,预测“卫星”油气藏<sup>[1-4]</sup>。事实上,原油化学组成的差异除受控于烃源岩有机相和成熟度外,运聚成藏过程和成藏后经历的次生作用(如生物降解、水洗作用、重力分异、脱沥青、相控分馏、硫酸盐热化学还原反应、热成熟作用等)也会导致原油成分发生较大变化<sup>[5-10]</sup>。

实验分析过程中,有时由于缺少初始原油样品,会用储集岩中的抽提物来代替<sup>[11]</sup>,但是油藏中油气组成普遍存在的不均一性<sup>[1-4]</sup>使得某一块油砂样品的抽提物与相对应井段的原油组成、分子地球化学特征可能会有差异,甚至差异较大。开发过程中虽然可以随时获取原油样品,但油藏一旦开始开发,其内在的平衡体系就会受到干扰,体系内物理、化学条件发生改变亦会使原油组成发生改变。注水开发作为常用的提高原油产量和采收率的工艺,是一个在水动力驱使下的原油流动过程<sup>[12]</sup>。对注水开发来说,注入水、地层流体、储层矿物的长期接触会引起地层内流体性质发生变化<sup>[13]</sup>,原油中某些组分变化会导致其平衡体系的破坏,从而产生原油组分的动态非均质性。水驱油过程中,原油受到的次生蚀变和影响因素、原油组分发生的动态变化特征和规律、蚀变机制与原油流动运移效应间的联系及地球化学参数的有效性等不仅是对油藏地球化学基础理论的补充和深化,也能对原油烃类组成及黏度预测<sup>[14]</sup>、

开发方案调整等实际应用提供重要依据。本文基于国内外文献调研和科研工作,归纳总结了水驱原油动态变化特征,讨论了水洗作用、生物降解作用、地质色层作用、储层特征差异及润湿性变化等对原油组分的影响机制,提出了水驱过程中蚀变因素与原油流动间的复杂联系研究中的关键科学问题,以及依托相关技术进一步解决问题的思路。

## 1 水驱原油化学组成的蚀变特征

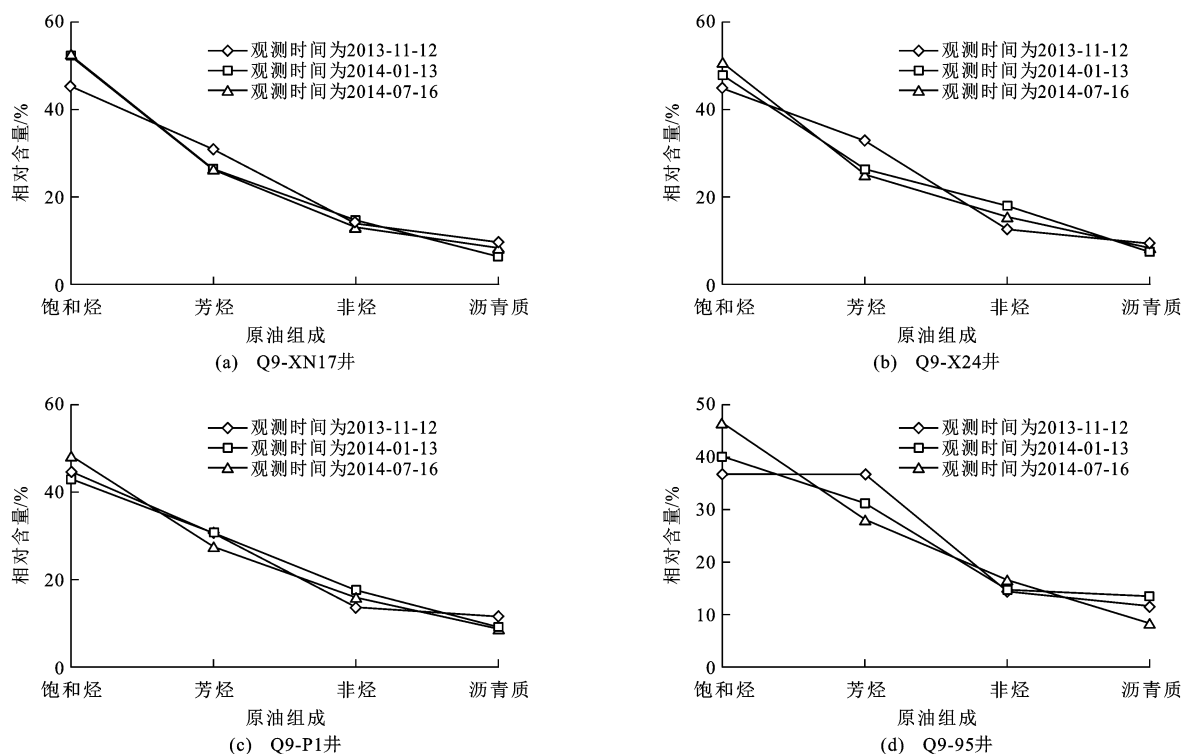
### 1.1 原油物性

水驱油首先驱出的是密度较低、黏度较小的原油组分<sup>[15]</sup>,这主要是因为水驱过程中的水洗作用通过水溶解并带走原油中低相对分子质量、高溶解度的化合物<sup>[16-17]</sup>,造成原油中易溶于水的溶剂(常温下的液态烃)大量丧失,从而使溶质部分(蜡质组分、稠环芳烃、胶质等)相对富集<sup>[18]</sup>。水驱油物理模拟实验及实践研究均表明,随着采出程度的增加,在油藏温度变化、轻质组分优先采出等影响下<sup>[19]</sup>,采出原油的密度、黏度、含蜡量、含硫量、凝固点逐渐增大<sup>[6,16,20-25]</sup>。当油井见水后,原油中的溶解气也会部分转溶于水,从而使得原油的饱和压力和气油比降低<sup>[19,26]</sup>,造成胶质、沥青质、蜡等重质组分析出,表现为原油凝固点明显下降,原油密度和黏度增加<sup>[27]</sup>。

### 1.2 原油族组成

水驱过程中,轻质组分的优先采出会引起原油平均分子量增大,饱和烃相对含量增加,芳烃相对含量减少,非烃、沥青质相对含量增加(图1),饱和烃/芳烃值升高,总烃/(非烃+沥青质)值降低。上述规律从室内模拟实验和生产实例中都得到证实<sup>[6,15,24,28-29]</sup>,而且随着原油采出程度的升高,低碳数烃类相对含量降低,含油饱和度降低<sup>[30]</sup>,油层中高碳数、多环芳烃相对含量增加,导致后期开采出来的原油饱和烃/芳烃值低于前期开采的原油<sup>[31]</sup>。

塔里木盆地5~10年间生产井样品对比发现,后期油样包含了更多的芳烃馏分和更少的胶质和沥



图件引自文献[29]

图1 原油族组成随注水开发动态变化

Fig. 1 Correlations of Bulk Chemical Compositions for the Waterflooded Oils Sampled in Different Time

青质,饱和烃/芳烃值下降,这是因为开发过程中非极性饱和烃相对容易通过孔隙流动采出,而芳烃因弱极性和电子共价键的特征容易被吸附<sup>[31]</sup>。

### 1.3 饱和烃化合物

#### 1.3.1 正构烷烃和支链烷烃

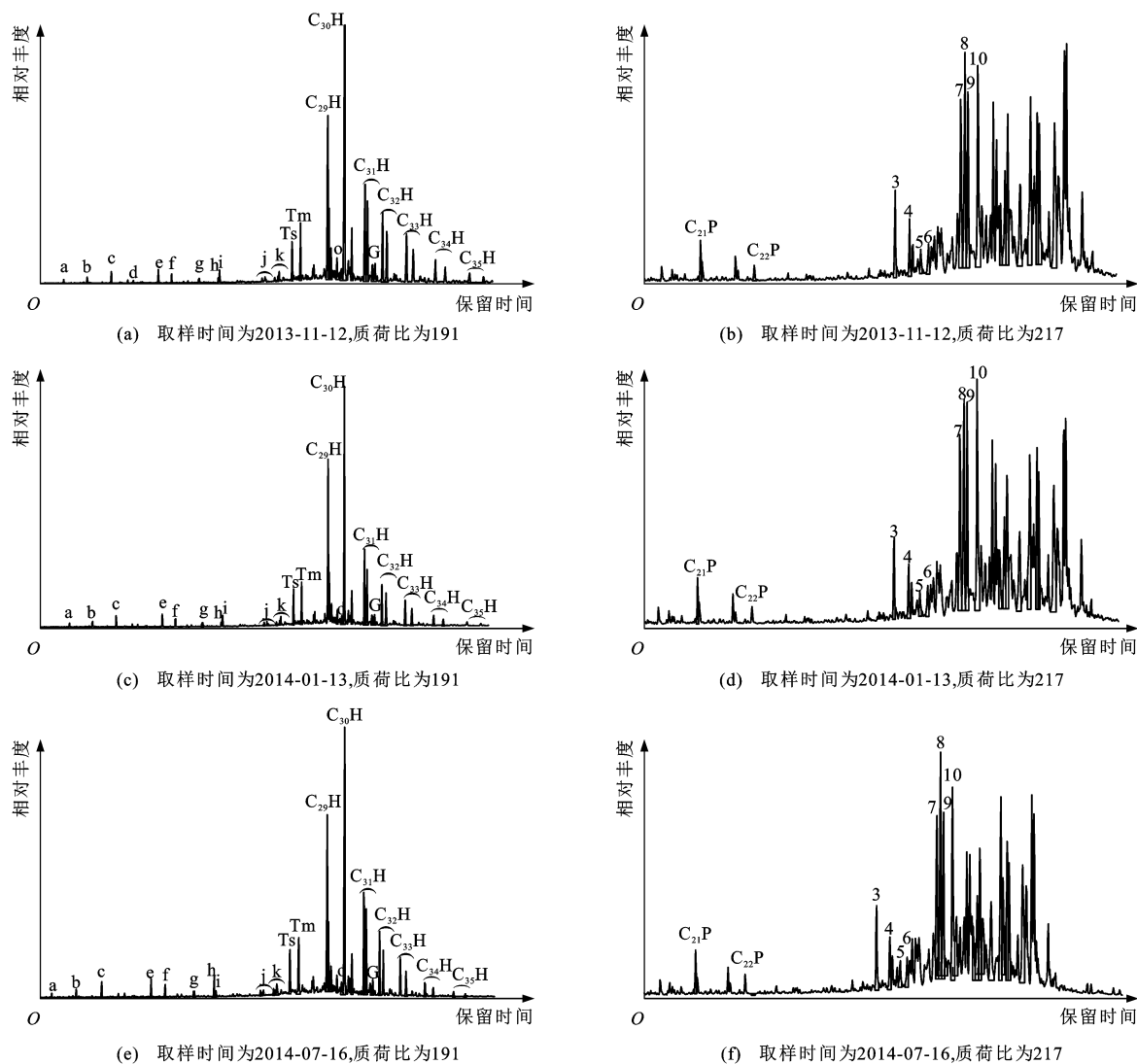
随着注水开发的推进,由于水洗作用的影响,原油中正庚烷含量变低,甲基环己烷和二甲基环戊烷含量变高<sup>[18]</sup>。原油碳数范围变窄,主峰碳数逐渐后移,轻质原油/重质原油值呈现降低趋势<sup>[20]</sup>;饱和烃中,低分子量正构烷烃含量逐渐减少, $\sum nC_{21}^-/\sum nC_{22}^+$ 值和  $Pr/Ph$  值变小<sup>[21,24,29,31]</sup>,  $Pr/nC_{17}$  值与  $Ph/nC_{18}$  值增加<sup>[6,24]</sup>。

De Hemptinne 等根据模拟实验认为,水驱油过程中正己烷/苯、正己烷/环己烷、正庚烷/甲基环己烷值基本保持不变<sup>[32]</sup>。同样,长岩芯水驱油物理模拟实验也表明,轻烃组分随含水率的上升,不是按沸点,也不是按其在水中的溶解度差异而变化。 $C_6$ 轻烃同系物随含水率的增加而减少的速率从大到小分别为  $2MC_5$ 、 $3MC_5$ 、 $nC_6$ 、 $C_7$ 轻烃同系物随含水率的增加而减少的速率从大到小分别为  $2MC_6$ 、 $2,3-DMC_5$ 、 $3MC_6$ 、 $cis1,3-DMCyC_5$ 、 $trans1,3-DMCyC_5$ 、 $nC_7$ 、 $MCyC_6$ <sup>[15]</sup>。某些在空间上呈圆柱形,具有规则支链的分子比相近碳数的直链分子

更容易被驱出,随着采出程度的增加, $Pr/nC_{17}$ 值与  $Ph/nC_{18}$ 值呈降低的趋势<sup>[20]</sup>。曲9油藏的动态监测也发现,不同水驱井采出原油中的  $Pr/nC_{17}$ 值与  $Ph/nC_{18}$ 值呈现先升高后降低或者先降低后升高的变化特点<sup>[29]</sup>。宫秀梅等通过油气充注实验发现,原油在含水储层中运移的结果是饱和烃相对含量增加,非烃+沥青质相对含量降低, $Pr/nC_{17}$ 值和  $Ph/nC_{18}$ 值降低<sup>[33]</sup>,并认为这是地质色层作用导致的化合物分馏所致<sup>[34]</sup>。

#### 1.3.2 萜烷系列化合物

实验模拟表明,水驱过程对二萜烷有较小的影响, $C_{24}/C_{25}$ 三环萜烷值、 $C_{26}/C_{28}$ 三环萜烷值和  $C_{24}$ 四环萜烷/ $C_{26}$ 三环萜烷值基本没有变化,但水洗作用对原油中二环倍半萜烷影响较大, $C_{15}8\beta(H)$ 补身烷/ $C_{16}8\beta(H)$ 升补身烷值轻微增大, $C_{15}$ 重排补身烷/ $C_{15}8\beta(H)$ 补身烷值有较大增加<sup>[6]</sup>,藿烷成熟度参数( $C_{30}H/(H+M)$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 、 $C_{32}22S/(22S+22R)$ 值)没有变化<sup>[6,35]</sup>。除  $17\alpha(H)$ -降藿烷相对含量增加,  $18\alpha(H)$ -三降藿烷相对含量降低以外,其他三环萜烷、五环萜烷和甾烷化合物基本保持不变<sup>[36]</sup>,这也与曲9油藏动态监测结果基本一致(图2)。随着水驱开发推进,奥利烷/ $C_{30}$ 藿烷、伽马蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷、 $C_{22}/C_{21}$ 三环萜烷、 $C_{24}/$



a~h 分别对应  $C_{19} \sim C_{26}$  TTs; i 为  $C_{24}$  TeT +  $C_{26}$  TT(2S); j, k 分别为  $C_{28}$  TTs,  $C_{29}$  TTs; o 为 O1; 3 为  $13\beta$ ,  $17\alpha$ -重排胆甾烷 20S; 4 为  $13\beta$ ,  $17\alpha$ -重排胆甾烷 20R; 5 为  $13\alpha$ ,  $17\beta$ -重排胆甾烷 20S; 6 为  $13\alpha$ ,  $17\beta$ -重排胆甾烷 20R; 7 为  $5\alpha$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ -胆甾烷 20S; 8 为  $5\alpha$ ,  $14\beta$ ,  $17\beta$ -胆甾烷 20R; 9 为  $5\alpha$ ,  $14\beta$ ,  $17\beta$ -胆甾烷 20S; 10 为  $5\alpha$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ -胆甾烷 20R; 图件引自文献[35]; 样品取自 Q9-X24 井

图2 注水开发过程中原油萜烷与甾烷系列动态变化对比

Fig. 2 Dynamic Correlations of Terpanes and Steranes for Waterflooded Oil

$C_{23}$  三环萜烷、 $C_{30}^*/C_{29}$  Ts、 $C_{29}/C_{30}$  藿烷值稳定不变, 同时三环萜烷/ $17\alpha$ -藿烷值呈增高趋势,  $C_{31}R/C_{30}H$  值略呈降低趋势。

塔中 10 井油层和水层对比研究发现, 储层原油中倍半萜化合物甚至可被水洗作用消耗殆尽, 三环萜烷和五环三萜烷含量降低, 特别是 Ts 和  $C_{29}$  降藿烷含量明显降低, 伽马蜡烷相对含量增加<sup>[37]</sup>。南堡凹陷柳北沙三<sup>3</sup> 油藏研究表明, 即使在中短期的水驱开发过程中, 原油中三环萜烷/(三环萜烷 +  $C_{30}$  藿烷) 值仍显著变化, 可用于评价原油水平推进方向<sup>[38]</sup>。水驱模拟实验研究发现, 甾烷和萜烷生物标志物在水洗过程中均未见到损失<sup>[39]</sup>, 这一点也得到了大庆油田注水开发近 20 年前后原油对比结果<sup>[17]</sup>

的证实。Kuo 经过水驱实验也认为水洗作用对二萜类、三萜类系列影响不大<sup>[6]</sup>。

### 1.3.3 甾烷系列化合物

水驱油实验表明水洗作用对甾烷有着微弱的影响,  $C_{27}$  重排甾烷指数,  $C_{27}\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$  和  $C_{29}\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$  值、 $C_{29}5\alpha(20S)/5\alpha(20R)$  和  $C_{29}14\beta$  值、 $17\beta(20R)/5\alpha(20R)$  值、 $C_{27}\beta:C_{28}\beta:C_{29}\beta$  值、 $C_{30}$  重排甾烷指数基本不变。水驱油具有略高的藿烷/甾烷值和  $C_{30}4$ -甲基甾烷指数。上述参数表明  $C_{27}$  甾烷较  $C_{30}$  藿烷、 $C_{30}$  甲基甾烷因较低的分子量而略具移除优势<sup>[6]</sup>。曲 9 油藏生产动态监测发现水驱开发对甾烷影响较小(图 2), 随着水驱推进, 不同时期采出原油中  $C_{28}/C_{29}$  规则甾烷值保持稳定不变, 但



$C_{27}$ -重排/ $C_{27}$ -规则甾烷值与规则甾烷/ $17\alpha$ -藿烷值略具升高趋势<sup>[35]</sup>。塔中10井实例研究发现,水驱原油中孕甾烷、升孕甾烷和重排甾烷相对于规则甾烷含量降低<sup>[37]</sup>。

## 1.4 芳烃化合物

### 1.4.1 单环芳烃化合物

实验数据表明,对于相同碳数的烃类来说,芳烃要比正构烷烃大约高出200倍的水溶解度<sup>[40]</sup>。水洗作用会部分或全部移除苯和甲苯,多数情况下可看作是发生水洗作用很好的指标<sup>[41]</sup>。

### 1.4.2 稠环芳烃化合物

当汽油馏分范围或轻质端元组分全部缺失的情况下,相对于菲而言,高分子量组分损失的情况也是很好的水洗作用指标<sup>[36]</sup>。实例监测表明,水驱油中烷基菲(P、MP、 $C_2P$ 、 $C_3P$ )含量及相关参数(MPI、 $PP_1$ 值)基本保持不变<sup>[42]</sup>,3个或以上甲基取代的萘系列参数(TBR、TeBR、TNR、 $TDE_1$ 、 $TDE_2$ 和 $TDE_3$ 值)在水驱过程中稳定不变,而甲基、乙基、二甲基取代的萘系列参数(MNR、ENR、DBR和DNR值)呈无序变化<sup>[42]</sup>。但水驱油实验发现MPI值明显偏高,P/MP值降低<sup>[6,43]</sup>。

### 1.4.3 多环芳烃系列化合物

实验研究表明,在水洗过程中低碳数的芳烃以很高的速度损失<sup>[36,39,41,44]</sup>,二环和三环芳烃含量下降(图3),四环及以上多环芳烃尤其是苯并萤葱和苯并芘化合物相对含量显著增加<sup>[37,42]</sup>。

### 1.4.4 杂环类多环芳香烃

水洗作用对多环芳烃化合物有着显著影响,特别是二苯并噻吩系列化合物和苯并萘噻吩化合物含量会因此而降低。含硫芳烃特别是二苯并噻吩在芳烃损失后选择性损失<sup>[36-37]</sup>,甚至在水洗作用中可被完全消耗<sup>[39]</sup>。二苯并噻吩/甲基二苯并噻吩值明显变化,三芳甾成熟度参数略微增大<sup>[6]</sup>;苈、苯并[a]苈、苯并[a]芘以及苯并[e]芘在芳烃中的相对含量增大;二甲基联苯、1,3-二甲基菲、3-甲基菲及菲的相对含量减小<sup>[17]</sup>。南堡凹陷柳北沙3<sup>3</sup>油藏在高含水期开发过程中,较短时期内4-/1-MDBT值在不同井之间及同一口井不同时期的变化都比较明显<sup>[38]</sup>。

## 1.5 稳定碳同位素组成

实验室物理模拟表明,原油经过水洗作用后,饱和和馏分碳同位素组成略变负,芳烃馏分碳同位素组成基本保持不变,非烃馏分碳同位素组成显著变负,全油碳同位素组成偏小0.3‰~0.4‰<sup>[6,34]</sup>。这一点与曲9油藏动态监测结果基本相似(图4)。

## 2 水驱过程中原油组分蚀变的控制因素

### 2.1 水洗作用

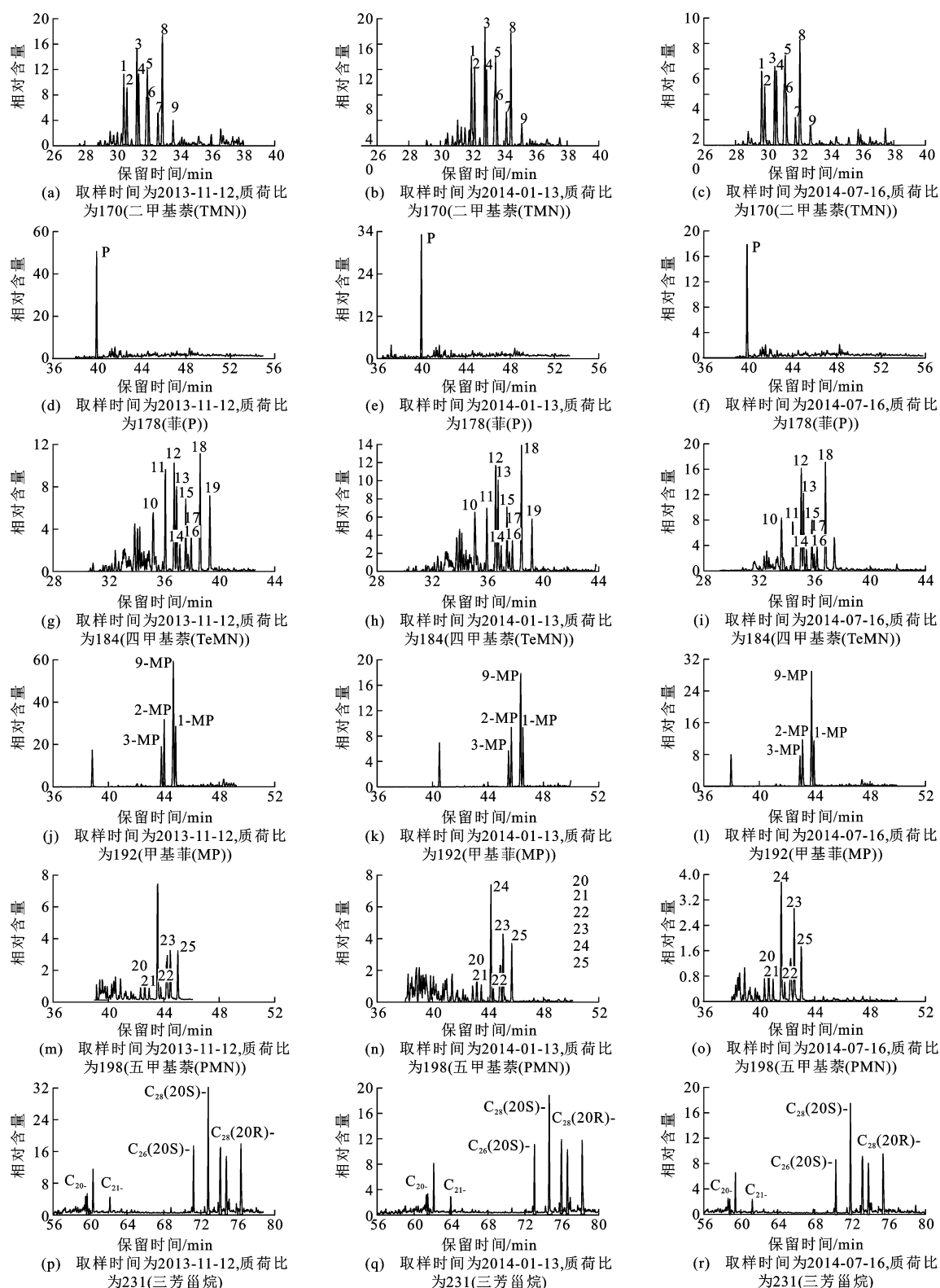
目前公开发表的文献对水驱油过程中的蚀变作用研究,无论是实例监测还是实验室物理模拟,主要是围绕水洗作用来展开的。水洗作用指的是油藏中原油与地层水或注入水体长期接触,地层水以及水中含有的游离氧会分别对石油中的烃类成分发生溶解与氧化等物理、化学作用,引起原油成分变化。化合物在水里的溶解性大小除了水溶解度外,还可以用疏水参数作为评价指标(表1),反映亲脂性的大小;疏水参数越大,化合物越不易溶于水<sup>[45]</sup>。

水洗作用会消除石油中的易溶组分,化合物的水溶性越高,在原油中的消减就越多<sup>[46]</sup>。轻质烃相对易溶于水,而重质烃与沥青质易吸附在岩石表面而不易溶于水中,特别是原油中 $nC_{10}^{+}$ 组成在水中有明显的难溶性<sup>[47]</sup>。对于相同温度、相同矿化度条件和相同碳数的族组成来说,芳烃的溶解度最大,其次是正构烷烃,最不易溶解的是环烷烃。但正构烷烃与环烷烃的溶解规律在多组分化合物中与在单组分化合物中的测定结果是相反的<sup>[5,39]</sup>,这表明了该过程存在混合溶剂或共溶效应。因此,随着注水开发,饱和烃的低分子量正构烷烃逐渐减少,高分子量化合物相应增加<sup>[20-21,24]</sup>。在低碳数烃类中,苯、甲苯、乙苯等因高出碳数相近的正构烷烃几个数量级水溶解度,而优先被带走<sup>[39-40,48-50]</sup>。温度为25℃时,芳香烃在水中的溶解度从大到小依次为苯、甲苯、二甲基苯、三甲基苯、萘、甲基萘、二甲基萘、菲(图5)<sup>[51]</sup>。

### 2.2 生物降解作用

#### 2.2.1 生物降解程度评价标尺

生物降解作用指的是由微生物新陈代谢作用导致石油物理性质、烃类化学组成与原油质量的显著变化<sup>[44,52]</sup>。生物降解作用发生的基本条件是:①必须有足够的机会接近原油以及有机养分,还必须要有水存在;②储层中必须有足够的孔隙度和渗透率允许养分扩散和细菌运动;③储层温度必须在细菌维持生命的范围之内,理想温度小于80℃;④必须存在能够降解烃类的细菌;⑤地层水的矿化度通常低于 $150 \times 10^{-3}$ ;⑥储层中不能含有 $H_2S$ ,以维持喜氧细菌的活性,或 $H_2S$ 含量低于5%,维持厌氧硫酸盐还原菌的活性<sup>[52]</sup>。虽然深层油藏地温过高不具备生物降解条件,但中浅层油藏却能提供适合细菌生存的环境。史长林等发现向地层注入水后,油藏内源微生物群落多样性会相对升高,油藏内源、外源细



1 为 1,3,7-TMN; 2 为 1,3,6-TMN; 3 为 1,4,6-TMN+1,3,5-TMN; 4 为 2,3,6-TMN; 5 为 1,2,7-TMN+1,6,7-TMN; 6 为 1,2,6-TMN; 7 为 1,2,4-TMN; 8 为 1,2,5-TMN; 9 为 1,4,5-TMN; 10 为 1,3,5,7-TeMN; 11 为 1,3,6,7-TeMN; 12 为 1,4,6,7-TeMN+1,2,4,6-TeMN+1,2,4,7-TeMN; 13 为 1,2,5,7-TeMN+1,3,6,8-TeMN; 14 为 2,3,6,7-TeMN; 15 为 1,2,6,7-TeMN; 16 为 1,2,3,7-TeMN; 17 为 1,2,3,6-TeMN; 18 为 1,2,5,6-TeMN+1,2,3,5-TeMN; 19 为 DBT; 20 为 1,2,4,6,7-PMN; 21 为 1,2,3,5,7-PMN; 22 为 1,2,3,6,7-PMN; 23 为 1,2,3,5,6-PMN; 24 为 4-MDBT; 25 为 1-MDBT; 图件引自文献[35]; 样品取自 Q9-X24 井

图 3 注水开发过程中原油芳烃化合物动态变化对比

Fig. 3 Dynamic Correlations of Aromatic Fractions for Waterflooded Oil

表 1 芳烃化合物的疏水参数

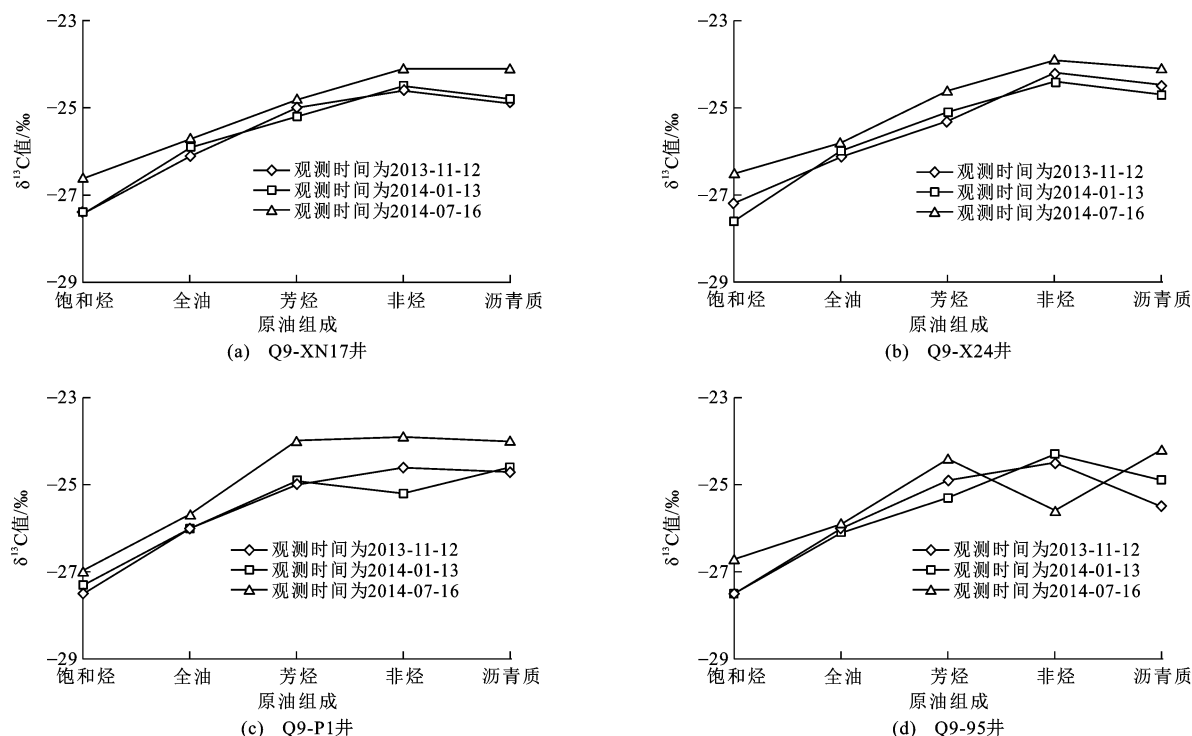
Tab. 1 Hydrophobic Parameters for Aromatic Hydrocarbons

化合物名称	疏水参数	化合物名称	疏水参数	化合物名称	疏水参数
萘	3.361	3-乙基菲	5.598	3-甲基芴	4.850
2-甲基萘	3.950	2-乙基菲	5.598	2-甲基芴	4.874
1-甲基萘	3.904	9-乙基菲	5.598	1-甲基芴	4.781
2-己基萘	4.413	1-乙基菲	5.598	4-甲基芴	4.874
1-己基萘	4.413	3,6-二甲基菲	5.631	2-乙基芴	5.383
2,7-二甲基萘	4.447	2,6-二甲基菲	5.631	1,8-二甲基芴	5.239
1,7-二甲基萘	4.390	2,7-二甲基菲	5.631	2,4-二甲基芴	5.433
2,3-二甲基萘	4.362	3,5-二甲基菲	5.631	二苯并噻吩	4.491
1,5-二甲基萘	4.296	2,10-二甲基菲	5.574	4-甲基二苯并噻吩	5.034
1,2-二甲基萘	4.362	1,3-二甲基菲	5.639	3-甲基二苯并噻吩	5.034
1,3,7-三甲基萘	4.940	3,10-二甲基菲	5.631	2-甲基二苯并噻吩	5.034
1,4,6-三甲基萘	4.781	1,6-二甲基菲	5.631	1-甲基二苯并噻吩	5.034
1,3,5-三甲基萘	4.789	2,9-二甲基菲	5.631	4-己基二苯并噻吩	5.543
2,3,6-三甲基萘	4.905	2,5-二甲基菲	5.631	4,6-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,2,7-三甲基萘	4.848	1,7-二甲基菲	5.631	2,4-二甲基二苯并噻吩	5.585
1,6,7-三甲基萘	4.848	2,3-二甲基菲	5.546	2,6-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,2,6-三甲基萘	4.905	3-乙基菲	5.598	3,6-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,2,4-三甲基萘	4.762	4,10-二甲基菲	5.480	2,8-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,2,5-三甲基萘	4.754	1,9-二甲基菲	5.574	3,7-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,4,5-三甲基萘	4.832	1,8-二甲基菲	5.631	2,7-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,4,6,7-四甲基萘	5.182	1,2-二甲基菲	5.546	1,4-二甲基二苯并噻吩	5.426
1,3,5,7-四甲基萘	5.283	1,3,6-三甲基菲	6.182	1,6-二甲基二苯并噻吩	5.577
1,2,6,7-四甲基萘	5.306	1,3,10-三甲基菲	6.326	1,3-二甲基二苯并噻吩	5.585
1,25,6-四甲基萘	5.212	2,6,10-三甲基菲	6.117	1,7-二甲基二苯并噻吩	5.577
2,3,6,7-四甲基萘	5.363	1,3,7-三甲基菲	6.182	2,3-二甲基二苯并噻吩	5.492
1,4,5,6-四甲基萘	5.212	2,7,9-三甲基菲	6.117	1,9-二甲基二苯并噻吩	5.426
1,2,4,6,7-五甲基萘	5.649	2,6,9-三甲基菲	6.174	1,2-二甲基二苯并噻吩	5.492
菲	4.545	1,3,9-三甲基菲	6.125	苯并呋喃	4.277
蒽	4.545	2,3,6-三甲基菲	6.089	4-甲基苯并呋喃	4.820
3-甲基菲	5.110	1,6,9-三甲基菲	6.117	2-甲基苯并呋喃	4.820
2-甲基菲	5.110	2,3,10-三甲基菲	6.032	3-甲基苯并呋喃	4.820
9-甲基菲	5.110	1,2,6-三甲基菲	6.089	1-甲基苯并呋喃	4.820
1-甲基菲	5.110	1,2,8-三甲基菲	6.089		

注:数值引自文献[45]。

菌会在水淹区与烃类发生生物化学反应<sup>[19,26]</sup>,原油分子组成上也表现出明显的生物降解效应<sup>[35]</sup>,可能会导致生物降解作用与水洗作用伴随发生。原油生物降解典型特征为:①相对极性化合物来说,饱和烃与芳烃的含量减少;②提高原油黏度;③提高原油酸度;④提高含硫量及特定金属含量(如 V、Ni)。因此,生物降解的残余油会富集 NSO 化合物、硫和金属<sup>[3,52]</sup>。

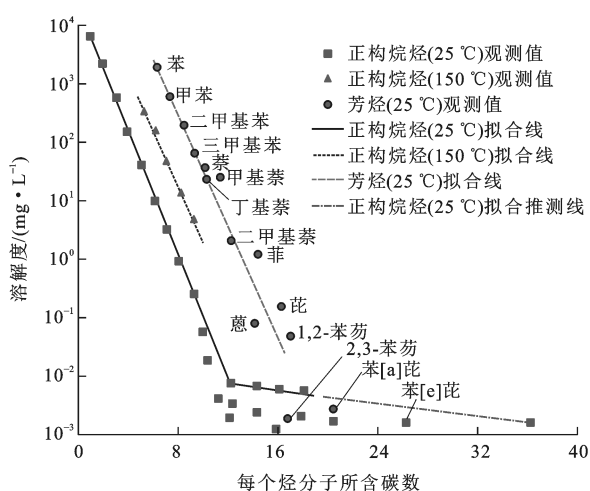
Peters 等基于化合物类型对微生物侵蚀的抵抗能力,建立了评价生物降解级别的 10 级分类(PM1~PM10)<sup>[53]</sup>,并被广泛成功应用。该分类标准主要依据的是饱和烃馏分中的化合物(如正构烷烃、无环类异戊二稀烃、萘烷和甾烷)以及芳香甾烷(图 6)。Wenger 等基于某类重要化合物的出现或缺失、或某类化合物的内在蚀变程度,提出了另一个评价方



图件引自文献[29]

图 4 注水开发过程中原油及馏分碳同位素动态变化

Fig. 4 Isotope Type Curves for the Waterflooded Oils Sampled and Their Fraction in Different Time



图件引自文献[51]

图 5 正构烷烃与芳烃在水中的溶解度

Fig. 5 Solubility in Water of *n*-alkanes and Aromatic Hydrocarbons

案(图 7),详细列出了化合物及其类型和碳数范围<sup>[7]</sup>。Larter 等根据现有评价标准的局限,基于 8 种烷基芳烃和烷基噻吩化合物,提出了更为适用的 Manco 标准来定量评价生物降解程度<sup>[54]</sup>。

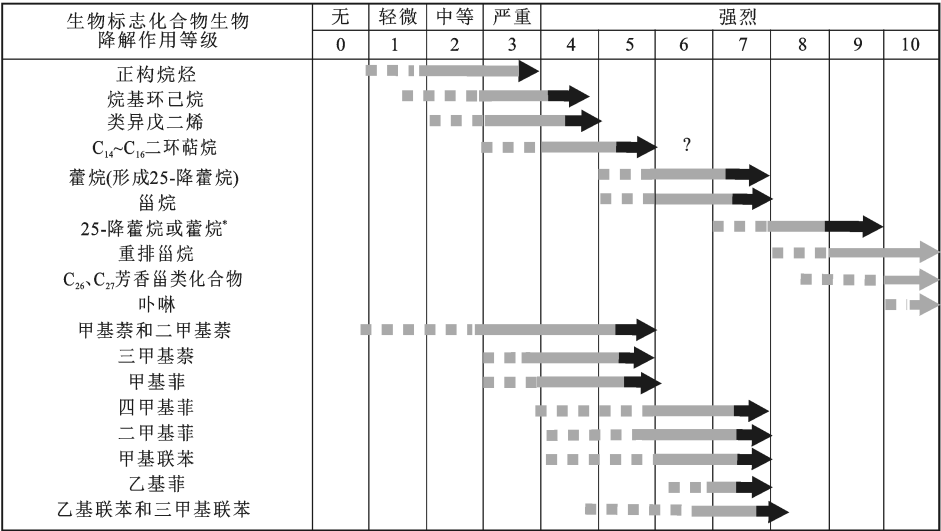
生物降解是一个准阶梯式的过程,饱和烃与芳烃生物标志物只有在正构烷烃、大部分简单支链烷烃和一些烷基苯被消耗后,才会发生生物降解<sup>[55]</sup>。

生物标志物也会依据不同的优先次序被消耗掉(表 2),油藏中原油生物降解总体趋势以易感性降低为序,依次为  $C_8 \sim C_{15}$  正构烷烃、 $C_8 \sim C_{15}$  异构烷烃、 $C_{15} \sim C_{35}$  正构和异构烷烃、类异戊二稀烃、单环芳烃、单环烷烃、低分子量多环芳烃( $C_{10} \sim C_{14}$  二、三环)、烷基环烷烃、甾烷、 $C_{30} \sim C_{35}$  藿烷、 $C_{27} \sim C_{29}$  藿烷、三芳甾烷、单芳甾烷、 $C_{21}$  甾烷、 $C_{22}$  甾烷、三环萜烷<sup>[7,53,56]</sup>。其中, $C_{30} \sim C_{35}$  藿烷和  $C_{27} \sim C_{29}$  藿烷易感性相当, $C_{21}$  甾烷、 $C_{22}$  甾烷和三环萜烷易感性相当。

### 2.2.2 正构烷烃和支链烷烃生物降解特征及机理

对于轻质原油来说,化合物的降解去除似乎是以低分子量的正构烷烃开始,依次是较高分子量的正构烷烃、支链烷烃(无环类异戊二稀)、环烷烃<sup>[57]</sup>。甲基基团通常会抑制生物降解,但单个甲基基团对微生物引起的消除很少或没有抵御能力<sup>[44]</sup>。含多甲基基团的无环类异戊二稀烷烃比洗脱时间相近的正构烷烃具有更强的抗生物降解能力,使生物降解原油中  $Pr/nC_{17}$ 、 $Ph/nC_{18}$  值变高<sup>[52]</sup>。具有较多烷基取代基的异构烷烃、烷基环己烷、烷基环戊烷和烷基苯生物降解易感性较低。烷基化的位置对于生物降解具有很强的控制作用,邻近甲基基团会降低生物降解易感性,末端甲基基团要比中间-链异构体更易受细菌攻击。 $C_3$  碳链比  $C_2$  碳链更易被利用<sup>[41]</sup>。

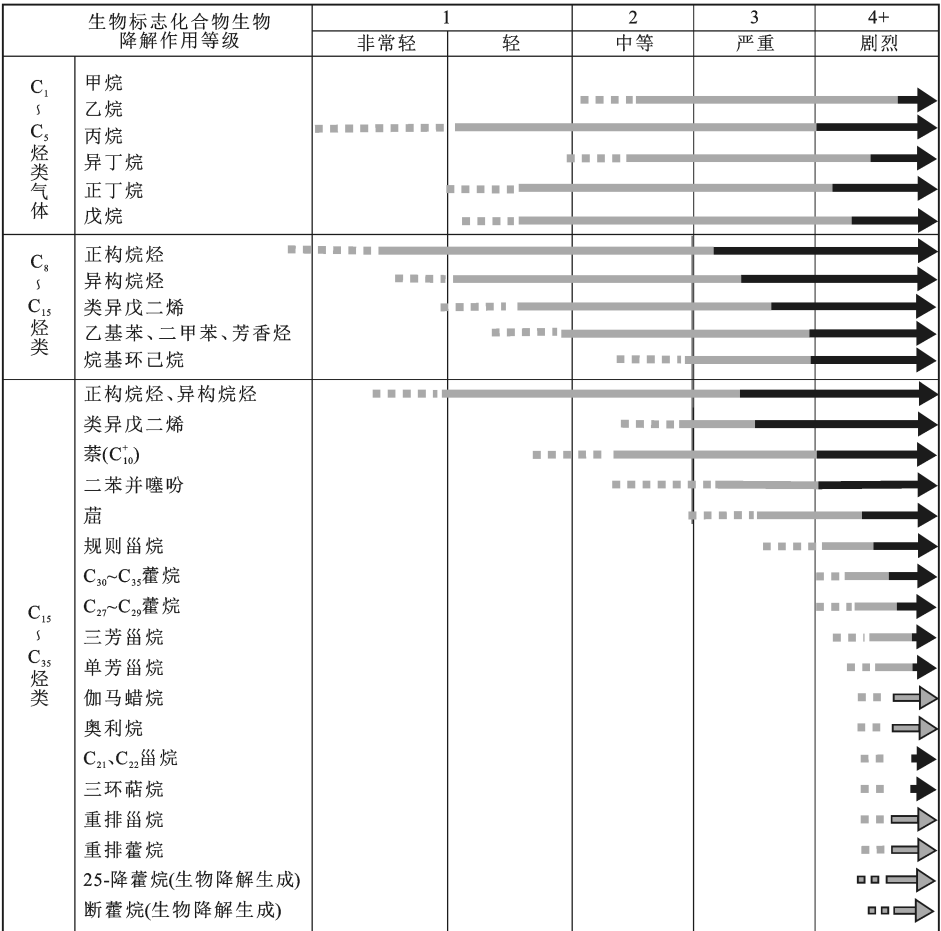




1~10 为生物降解作用不同等级<sup>[7]</sup>;箭头指示化合物类型首次遭受侵蚀(虚线)、实质性的消耗(灰色实线)以及完全消除(黑色)的地方;  
\* 表示没有形成 25-降藿烷的降解藿烷;图件引自文献[53]

图 6 基于化合物类型抗微生物侵蚀能力的原油生物降解程度划分

Fig. 6 Biodegradation Scale of Crude Oil Based on Differing Resistance of Compound Class to Microbial Attack



1~4+ 为生物降解作用不同等级<sup>[7]</sup>;箭头指示化合物类型首次遭受侵蚀(虚线)、实质性的消耗(灰色实线)以及完全消除(黑色)的地方;  
图件引自文献[7]

图 7 特定分子基团随生物降解程度增加而消除的一般顺序

Fig. 7 Generalized Sequence of the Removal of Selected Molecular Groups at Increasing Levels of Biodegradation

表 2 化合物组分中观测到的选择性生物降解特征

Tab. 2 Summary of Selective Biodegradation Observed Within Compound Class

敏感程度	类型	生物降解的易感性
最敏感	正构烷烃	易感性从大到小依次为 C <sub>3</sub> 和 C <sub>8</sub> ~C <sub>12</sub> 、C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> 和 C <sub>12</sub> ~C <sub>15</sub> 、C <sub>6</sub> <sup>-</sup> 和 C <sub>15</sub> <sup>+</sup>
生物降解 易感性的 一般次序	支链烷烃	易感性从大到小依次为单甲基、多甲基、多支链烷烃
	无环类异戊间二烯化合物	易感性从大到小依次为较低分子量(如 C <sub>10</sub> )、较高分子量(如 C <sub>20</sub> )；无环类异戊二烯化合物在多环生物标志化合物发生显著蚀变前降解
	烷基苯和多环芳烃	易感性从大到小依次为一环、二环、三环、四环，此外甲基和二甲基比三甲基或长链烷基类型大
	烷基联苯和烷基联苯-甲烷	易感性从大到小依次为 C-4 位上的烷基取代、C-2 或 C-3 位上的烷基取代
	藿烷(存在 25-降藿烷)	当存在 25-降藿烷时，22R 升藿烷微生物侵蚀降解比 22S 升藿烷大，且微生物侵蚀降解偏向于从大到小依次为 C <sub>27</sub> ~C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ -藿烷、C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ -藿烷、C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ -藿烷、C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ -藿烷 <sup>[53]</sup> ；但在 C <sub>27</sub> ~C <sub>32</sub> 中，较高分子量同系物的降解要快于较低分子量同系物的降解 <sup>[58]</sup>
	甾烷(存在 25-降藿烷)	易感性从大到小依次为 C <sub>27</sub> 、C <sub>28</sub> 、C <sub>29</sub> 、C <sub>30</sub> ，且 $\alpha\alpha\alpha$ 20R 和 $\alpha\beta\beta$ 20R 易感性比 $\alpha\alpha\alpha$ 20S 和 $\alpha\beta\beta$ 20S 大
	甾烷(缺失 25-降藿烷)	易感性从大到小依次为 $\alpha\alpha\alpha$ 20R (C <sub>27</sub> ~C <sub>29</sub> )、 $\alpha\alpha\alpha$ 20S (C <sub>27</sub> )、 $\alpha\alpha\alpha$ 20S (C <sub>28</sub> )、 $\alpha\alpha\alpha$ 20S (C <sub>29</sub> )、 $\alpha\beta\beta$ (20S+20R) (C <sub>27</sub> ~C <sub>29</sub> )
	藿烷(缺失 25-降藿烷)	当 25-降藿烷后缺失时，微生物侵蚀偏向于从大到小依次为 C <sub>35</sub> 、C <sub>34</sub> 、C <sub>33</sub> 、C <sub>32</sub> 、C <sub>31</sub> 、C <sub>30</sub> 、C <sub>29</sub> 、C <sub>27</sub> ，且 22R 比 22S 大
	重排甾烷	易感性从大到小依次为 C <sub>27</sub> 、C <sub>28</sub> 、C <sub>29</sub>
	非藿类三萜烷	伽马蜡烷和奥利烷比藿烷更抗生物降解
	芳香甾类化合物	C <sub>20</sub> 、C <sub>21</sub> 三芳甾烷类(水洗?)易感性比 C <sub>27</sub> ~C <sub>29</sub> 20R 单芳甾烷类大，C <sub>26</sub> ~C <sub>28</sub> 20R 三芳甾烷类易感性比 C <sub>20</sub> 、C <sub>22</sub> 单芳甾烷类大
最不敏感	卟啉	没有证据表明卟啉会发生明显的生物降解 <sup>[59]</sup>

注：表格引自文献[52]。

2.2.3 萜烷和甾烷化合物生物降解特征及机理

C<sub>14</sub>~C<sub>16</sub> 二环萜烷对生物降解的易感性不及类异戊二烯，但会在甾烷和藿烷发生生物降解前就完全消失<sup>[60]</sup>。在没有发生甾烷和藿烷被生物降解的原油中，与 8 $\beta$ (H)-补身烷相比，8 $\beta$ (H)-升补身烷具有选择性的消除<sup>[61]</sup>。C<sub>19</sub>~C<sub>45</sub> 三环萜烷具有高度抗生物降解的能力，甚至在藿烷消除之后仍能幸存。非藿烷类三萜烷中伽马蜡烷、重排藿烷、乌散烷、羽扇烷、奥利烷要比藿烷更抗生物降解<sup>[51]</sup>。在大部分含有 17 $\alpha$ (H)-藿烷和 25-降藿烷的生物降解原油中，明显不存在单体升藿烷因碳数不同而发生的优先生物降解<sup>[62]</sup>。但有些原油中，单体藿烷似乎遭受了选择性生物降解，如马达加斯加沥青质中 C<sub>31</sub> 和 C<sub>32</sub> 升藿烷对生物降解的易感性要高于 C<sub>30</sub> 藿烷<sup>[58]</sup>。C<sub>28</sub>~C<sub>30</sub> 17 $\alpha$ (H)-藿烷一般具有与 C<sub>31</sub>~C<sub>35</sub> 长链藿烷相同的生物降解模式和大致相等的降解速度<sup>[52]</sup>。

甾烷对生物降解的易感性通常随每个同分异构体构型中碳数的增加而降低，C<sub>27</sub>、C<sub>28</sub>、C<sub>29</sub> 甾烷的选择性降解可发生在地下原油中<sup>[58]</sup>。重排甾烷抗生物降解的能力特别强，在重排甾烷蚀变前，C<sub>27</sub>~C<sub>29</sub> 甾烷往往已被完全破坏<sup>[44,55]</sup>。孕甾烷和升孕甾烷

抗生物降解能力与重排甾烷不相上下<sup>[52]</sup>。原油中甾烷与藿烷的生物降解相对程度取决于生物降解类型、环境条件及微生物种群<sup>[58]</sup>，在有 25-降藿烷生成时，细菌先于甾烷侵蚀 17 $\alpha$ (H)-藿烷<sup>[52,63]</sup>。

2.2.4 芳烃化合物生物降解特征及机理

微生物对芳烃的降解是通过对其芳环碳和烷基碳的氧化作用来进行的<sup>[64]</sup>。一般而言，生物降解的易感性随着芳环数量的增加和芳香基团上的烷基取代基的增加而降低<sup>[41,65]</sup>，对于结构异构体的选择性生物降解来说， $\beta$ -甲基取代要比  $\alpha$ -甲基取代氧化得更快<sup>[66]</sup>。烷基苯是率先被移除的<sup>[41,67]</sup>。对于烷基萘和烷基菲来说，热动力学越稳定的异构体越易被降解<sup>[65,68]</sup>。对于烷基联苯来说，在 C-4 烷基化的空间屏蔽异构体要比其余异构体更易感<sup>[69]</sup>。Volkman 等提出芳烃生物降解的优先次序为苯、甲苯、萘、菲、多环芳烃，同时在每类化合物中的生物降解趋势优先次序为 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>i</sub> (*i* 是烷基取代基中碳数)<sup>[65]</sup>。

芳香甾烷抵抗生物降解的能力非常强，只有在极端情况下才会被降解。单芳甾烷要比三芳甾烷更抗生物降解<sup>[70]</sup>，生物降解的结果是单芳甾烷和三芳甾烷中 20R 异构体的优先移除，和 C<sub>26</sub> TAS 更高同

系物更易被生物降解<sup>[71]</sup>。含硫芳烃族化合物与相应环数的多环芳烃相比具有更强的或对等的抗生物降解能力<sup>[52]</sup>。

### 2.2.5 全油及馏分稳定碳同位素生物降解特征及机理

有的学者认为由于<sup>12</sup>C的优先移除,生物降解会在残留烃类中富集<sup>13</sup>C,而且不同分子量的烃类生物降解速率不同,随着分子量的增加,<sup>13</sup>C的富集增强<sup>[41,72]</sup>。如Vieth等研究发现,生物降解原油中C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub>正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高了3‰~7‰,支链烷烃和苯中则略微增加1‰~3‰,而环己烷、甲基环己烷和甲苯中则基本没有变化(变化低于1‰)<sup>[72]</sup>。

也有学者认为,生物降解会富集氢同位素或根本没有明显的同位素分馏<sup>[52,73-74]</sup>。Marco等认为,阿尔伯达盆地全油平均碳同位素组成介于较窄的范围(-31.8‰~-30.1‰),没有明显证据表明 $\delta^{13}\text{C}$ 值随区域生物降解趋势有变化,即使是跨度在PM3级到PM10+级范围的原油也没太大变化<sup>[74]</sup>。其细微的变化可能反映的是其他过程,如样品间的成熟度差异。

### 2.3 流体-岩石相互作用(地质色层作用)

注水开发作为提高原油产量和采收率的常用工艺,是一个在水动力驱使下的原油流动过程,类似成藏过程中的油气运移。石油组分在运移过程中会与矿物之间发生选择性吸附,从而使某一种化合物和其他化合物以不同速度通过岩石中矿物基质,会产生柱色层一样的分馏效应。不同分子量、极性以及立体化学空间结构的化合物在运移时遭受吸附和解析作用,具有各自不同的表现<sup>[75]</sup>。某些强极性的组分由于岩石对其吸附力很强,可能永远滞留于运移途中。较为复杂的立体化学空间结构或者呈现暴露型化学结构的化合物在运移时不易通过,不同空间构型的含氮化合物色层分馏效应最为明显<sup>[76]</sup>。北海盆地和东设得兰(East Shetland)盆地砂岩中残留油具有3个特征:①运移过程中原油沥青质含量降低,残留油饱和烃含量减少;②残留油中缺乏C<sub>15</sub>,相对富集姥鲛烷和植烷,随运移距离的增大,Pr/*n*C<sub>17</sub>值和Ph/*n*C<sub>18</sub>值降低;③甾烷(20R) $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha$ 值随运移距离的增大而增大<sup>[77]</sup>。

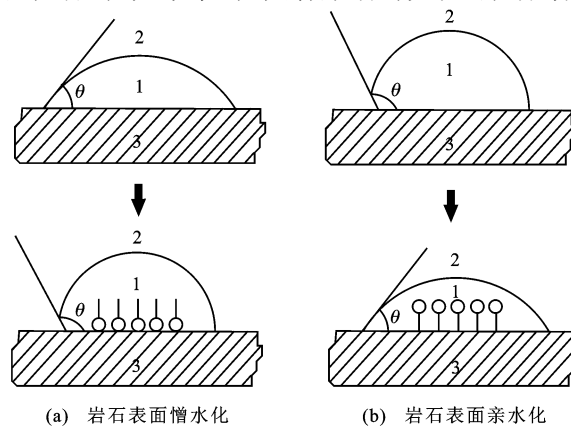
高碳数多环芳烃由于弱极性和P键结构,导致吸附性能增加,后期开采出来的原油饱和烃/芳烃值低于前期开采的原油<sup>[28]</sup>。Pr与*n*C<sub>17</sub>、Ph与*n*C<sub>18</sub>结构中相差2个-CH<sub>2</sub>,且*n*C<sub>17</sub>、*n*C<sub>18</sub>是直链的,Pr、Ph带有规则的侧链;为使原子之间的相互排斥力最小,

这4个侧链空间指向使彼此之间相距最远,从而使Pr、Ph形似圆柱体,其分子横截面比*n*C<sub>17</sub>、*n*C<sub>18</sub>要大,在驱替过程中只能通过较大孔隙排出,不易通过小孔隙,Pr和Ph比*n*C<sub>17</sub>和*n*C<sub>18</sub>更易被驱出<sup>[20]</sup>。

储层的矿物组成和原油性质控制也影响着地质色层效应,在泥质含量较高的岩层(如泥质粉砂岩)中极性化合物相对富集。4种不同原油和7种不同矿物的模拟实验表明:不同矿物表面对原油的滞留能力从大到小依次为绿泥石、方解石、白云石、蒙脱石、高岭石、石英,或绿泥石、蒙脱石、方解石、白云石、高岭石、石英;在无沥青质存在的情况下,饱和烃、芳烃与重组分之间在矿物表面上的吸附作用没有明显的选择性;在有沥青质存在的情况下,沥青质的吸附性最大,重组分的吸附能力主要取决于沥青质的含量<sup>[78]</sup>。

### 2.4 储层特征差异及润湿性变化

原油/岩石/盐水体系润湿性受到岩石的矿物组成、油藏流体组成、原油中极性物质和矿物表面粗糙度等因素影响<sup>[79]</sup>,而水驱油效果在很大程度上与水对地层岩石的润湿性有关<sup>[80-81]</sup>。油藏流体是多种成分组成的混合物,既有极性物质,也有非极性物质<sup>[82]</sup>。原油极性组分与储层矿物间化学键力的形成使得二者之间存在选择性吸附,直接导致了原油中的极性组分(如胶质,沥青质,含有氮、硫、氧的化合物,金属络合卟啉等极性有机物)在岩石矿物表面被富集,各种非极性的轻质烃类则相对被稀释。而非烃化合物、沥青质组分的吸附作用可以改变油藏储层的润湿性(图8)<sup>[83]</sup>。油层形成以前,地层中岩石的润湿性是亲水的,随着原油的充注,原油-岩石



1 为极性分子中的极性基团;2 为极性分子;3 为岩石; $\theta$  为润湿角;

图件引自文献[80]

图8 极性组分改变储层岩矿物润湿性

Fig. 8 Schematic Diagrams of Wettability Modification by Polar Compounds

作用会使得原始的水湿性变为偏油湿性<sup>[83]</sup>。实践证明,长时间的水驱开发特别是当油层水淹后,岩石润湿性会由原始的偏亲油非均质润湿性变为偏亲水非均质润湿性,而且随着油层含水饱和度的增大,岩石亲水程度明显增强,进而影响油水渗流特征和原油组分分异<sup>[13,84-89]</sup>。

### 3 有待解决的关键问题及相关技术发展

#### 3.1 有待解决的关键问题

##### 3.1.1 浅层油藏中生物降解与水洗作用的叠加效应

在油气成藏过程中及成藏后调整改造中,油藏内生物降解通常与水洗过程紧密相关,而且表现出许多难以区分的结果。对于水驱开发来说,深层油藏中微生物生存条件受到限制,生物降解作用不易发生,水驱效应更近似于水洗作用;但对于浅层油藏(地温低于80℃)来说,注水开发不仅会使油藏中形成温度梯度,进而提高内源微生物的多样性,还会因注入水中少量的微生物,营养物质甚至溶解氧等外来因素的长年积累对油藏中原始的内源微生物群落及代谢方式和速度产生影响,甚至形成新的内源微生物群落结构<sup>[90]</sup>,导致生物降解作用与水洗作用共存,甚至对组分的影响要远大于水洗作用。当然,虽然生物降解作用在实验室模拟这样较小时间尺度上都可以检测到,但与油藏中自然发生的生物降解作用相比,水驱油监测的时间尺度仍差距甚远,由此发生的生物降解作用可能会在性质、条件及结果上存在一些差异。

不同油田不同时期注入水水质较复杂,有清水也有污水。当注入水主要是污水时,会含有许多杂质<sup>[23]</sup>,在长期注水过程中注入水携带的氧气、微量金属元素和各种细菌进入地层,水淹区原油烃类会发生氧化和生物化学反应,使原油大分子含氧官能团变为非烃,细菌引起生物降解作用,使非烃含量增加<sup>[15,26]</sup>。如港西开发区、羊三木油田、官104断块注入的污水中含有还原菌( $2\ 850\sim 6\ 014$ 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ )、腐生菌( $14\ 864\sim 30\ 428$ 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ )、铁细菌( $237\sim 1\ 671$ 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ ),溶解氧含量(质量分数,下同)为 $(1\sim 8)\times 10^{-6}$ ,采出水中溶解氧含量为 $(0\sim 2)\times 10^{-6}$ <sup>[19]</sup>。也有注水开发早期以注清水为主,但水未经脱氧,注入水所携带的溶解氧或者游离氧也会使原油遭受一定程度的氧化;后期采取污水回注方式,含氧量比较低,氧化作用对原油性质的影响不大<sup>[86]</sup>。因此,单以水洗作用为出发点的实验室物理模拟、实例对比研究都不能充分揭示注水开发过程

中原油组分的蚀变机理,更不能解释不同实例下差异显著甚至与水洗效应相反的原由组分蚀变特征。

虽然油藏中水洗作用与生物降解作用通常伴随发生,有时清晰分辨原油的这两种蚀变作用产生的叠加效应较为困难,特别是当二者的作用结果对于某类化合物产生相同趋向效应时。但当某一地质境况下,水当然也有一些地球化学变化趋向是不同的甚至是相反的(表3),如族组成、含硫量、甲基菲指数、碳同位素组成、 $\text{C}_{15}$ 重排补身烷/ $\text{C}_{15}$ 补身烷值等参数亦可将其区分开来<sup>[7]</sup>。

##### 3.1.2 水驱油过程中储层润湿性反转节点

岩石润湿性的变化是由流体在多孔介质流动过程中油、水和岩石物理化学性质的变化所决定的。注水开发过程中,注入流体不断冲刷岩石孔隙表面,不仅改变原油黏度,还会改变岩石表面的物理和化学性质,引起岩石润湿性变化,而润湿性变化会导致采出原油组分发生分异。油层岩石润湿性直接影响着油水渗流特征,其主要受控于矿物组成、油藏流体组成、原油中极性物质和矿物表面的粗糙度等。在油田注水开发过程中,开发早期低分子易溶烃类通过溶解于水而优先采出,导致原油重质组分残留较多,油藏岩石亲油性增强。由于分子运动,岩石表面脱附的油分子逐渐被水带走,使脱附和吸附平衡遭到破坏。随着注入水的不断冲刷,平衡不断向脱附方向进行,于是孔隙介质的亲油表面越来越少,亲水表面相对增加。随着水淹程度的增加,岩石表面的润湿性逐渐由偏亲油性向强亲水性转化<sup>[85]</sup>,导致驱替出的原油组分再次发生分异。因此,明确注水开发过程中储层润湿性的变化节点对了解采出原油组分变化至关重要。

##### 3.1.3 水驱油的微观过程和原油组分的动态变化

原油从生成、排替、运移、聚集到成藏后的次生蚀变等环节都有可能造成其组成的非均质性,但对某一较小范围内同源同储、成藏期相同的油藏来说,一旦开始注水开发,由此产生新的原油动态非均质性变化,这应该主要是水驱开发过程中的油-水-岩相互作用引起的。目前,对于水驱油过程中原油组成变化的研究主要集中于原油物性(密度、黏度、凝固点等)、原油族组成、 $\text{C}_{15}$ 低分子量正构烷烃类和环烷烃类的变化,而对饱和烃与芳烃分子层级、原油馏分与单体烃稳定碳同位素等方面的深层次研究涉及较少,且以宏观特征为主,因此,需强化微观研究。

注水开发过程中,一方面由于油层、岩石与原油之间的相互作用,极性强的化合物容易被岩石颗粒



表 3 原油次生蚀变作用效应的地球化学响应

Tab. 3 Summary of the Effects of Petroleum Alteration Processes on Oil Geochemistry

类别	水洗作用	生物降解作用	脱沥青作用	热成熟作用
API 度	降低	降低	降低	升高
金属含量	降低	升高	升高	降低
含硫量	降低	升高	升高	降低
$nC_6 \sim nC_{15}$ 含量	降低	降低	降低	降低
气油比	降低	降低	降低	降低
$C_{15}$ 组分	芳烃降低	饱和烃降低	沥青质增加	沥青质和 NOS 化合物降低
$nC_{31}/nC_{19}$ 、 $Pr/nC_{17}$ 和 $Ph/nC_{18}$ 值	升高	升高	不变	降低
碳同位素组成	NOS 馏分变轻	饱和烃馏分变重, 沥青质馏分变轻	芳烃馏分变轻	沥青质馏分变重
$C_{16}/C_{15}$ 补身烷值	升高	升高	不变	升高
重排/ $8(H)C_{15}$ 补身烷值	升高	降低	不变	升高
萘烷	二萘烷相对于三萘烷降低	二萘烷相对于三萘烷升高	不变	二萘烷相对于三萘烷升高
甾烷	$C_{27}$ 甾烷相对于 $C_{30}$ 藿烷和 4-甲基甾烷降低	降低	不变	不变
三芳甾烷	$C_{20}$ 和 $C_{21}$ 三芳甾烷相对于 $C_{27}$ 和 $C_{28}$ 三芳甾烷升高	$C_{20}$ 和 $C_{21}$ 三芳甾烷相对于 $C_{27}$ 和 $C_{28}$ 三芳甾烷升高	不变	$C_{20}$ 和 $C_{21}$ 三芳甾烷在 $C_{27}$ 和 $C_{28}$ 三芳甾烷损失时升高
甲基菲指数 (MPI)	升高	降低	降低	升高
DBT/MDBT 值	降低	降低	升高	升高
P/MP 值	降低	降低	升高	降低

注:表格引自文献[6]。

吸附,会导致地质色层效应,长期的注水还会导致储层润湿性转变,进一步使原油的组成发生变化;另一方面,在长时间的注水开发中,油层水、注入水对原油的驱动过程也会选择性地溶解原油的易溶解成分,对原油产生水洗作用。此外,对中浅层油藏而言,注入水中所含的微生物还会对烃类化合物产生生物降解改造。这几种可能机理的结果理论上甚至会使原油组分呈现相反的变化趋势,故而需要清晰认识各种蚀变作用分别在什么条件下、什么开发阶段中占据优势,以及其综合作用效果等微观机理,方能预测其动态变化规律,解决异常的变化特征。

3.2 相关技术发展

3.2.1 全二维气相色谱-飞行时间质谱精细表征原油组分

21 世纪,国际上发展起来的全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)分析技术能最大限度地实现对复杂有机化合物的分析和表征。与传统的一维色谱相比,其分辨率提高 10 倍以上,灵敏度提高 5 倍以上,能够对石油中可气化组分分析,获取海量数据和大量信息,并展示出石油组成的三维立体图像。该技术不仅减少了传统方法在前处理环

节中组分的损失,提高了数据的重复性和可靠性,而且实现了不同结构和官能团分子标志物的关联使用,可以获取更为丰富和完整的地质-地球化学信息<sup>[91-92]</sup>,为精细表征原油组成变化提供了重要的技术支撑。

3.2.2 核磁共振技术测定原位储层润湿性

储层润湿性测定对水驱过程中油水运移的微观机理起着重要作用,确定储层润湿性的方法通常有接触角法和润湿指数法。前者通过测定光滑固体表面液体润湿角的大小来判断润湿性<sup>[93]</sup>,由于润湿滞后和表面粗糙的影响,通常难以测出确切的接触角值<sup>[94]</sup>。后者则包括自吸法(Amott 法)、离心机法(USBM 法)<sup>[95]</sup>和 Amott-USBM 法<sup>[96]</sup>,是结合多相流体渗流理论在岩芯尺度上进行储层岩石润湿性评价,通过分别测定自发(强制)吸水量和自发(强制)吸油量确定相应的润湿性指数。该方法因具有较好的重现性和对比性而广为应用,但在低渗透或特低渗透岩芯中,驱替难以达到平衡,这些多属于经验方法,理论上难以发展<sup>[94]</sup>。石京平等根据原油、地层水和成岩矿物的物性参数、矿物表面曲率以及毛管压力,用 DLVO 理论和推广的 Young-Laplace 公式

计算岩石表面水膜的分离压力,表征岩石表面水膜的稳定性,以此判定储层的润湿性,取得良好效果<sup>[94]</sup>。在前人研究基础上,Looyestijn 等先后给出了使用核磁共振技术与核磁测井资料相结合评价油气储层原位润湿性的方法<sup>[97-98]</sup>,与常规方法相比,该技术既提供了对润湿性的定量评价,又具有较高的精确性<sup>[99]</sup>。

### 3.2.3 物理模拟实验与生产动态监测科学结合

水驱油物理模拟实验是研究注水开发过程中储层性质、原油组分发生变化的重要补充手段。设计一套逼近油层真实地质条件(如储层长岩芯、现场注入水驱替真实采出原油、实测地层温度等),并充分考虑储层岩石结构、矿物成分、储层润湿性转变节点、微生物作用等因素的水驱油物理模拟实验,可以获取水驱油机理的微观分子层级信息,有助于深化认识水驱油过程中的蚀变作用。

同时,选择某一物性较好、处于稳定注水开发阶段的中浅层砂岩油藏,避免致密储层、注水压力、水质变化等可能干扰因素,优选处于注水开发早期、中期、晚期的不同井组,以注水开发前原油化学组成为基准,开展动态监测和物理模拟研究。从分子地球化学层次对比剖析原油组分变化特征,可以建立生物降解作用、水洗作用、储层润湿性转变、地质色层作用等因素的不同时段优势性影响,提出水驱油动态非均质性的微观成因机理并预测变化趋势,有效解决上述油藏地球化学理论与应用中的科学问题。

## 4 结 语

(1)注水开发过程中,水驱原油在物性、族组成、饱和烃生物标志化合物、芳烃生物标志化合物、全油及馏分碳同位素组成等方面表现出显著的蚀变特征,充分展现了水洗作用、生物降解作用、地质色层作用、储层特征差异及润湿性变化等控制因素的作用效应。

(2)水驱过程中,水洗作用通过溶解度差异优先携带易溶组分,生物降解作用通过化合物抵抗微生物侵蚀能力按序受到消耗,地质色层作用通过选择性吸附造成组分分馏,储集岩润湿性差异影响油水渗流和原油组分分异。理论解释、实验模拟及实例监测研究对比揭示出各种蚀变因素与原油流动间存在复杂联系,动态叠加效应使得原油组分分异复杂化。

(3)提出围绕浅层油藏中生物降解与水洗作用的叠加效应、水驱油过程中储层润湿性反转节点、水

驱油的微观过程和原油组分的动态变化等关键问题,借助于全二维气相色谱-飞行时间质谱精细表征原油组分,核磁共振技术测定原位储层润湿性,物理模拟实验与生产动态监测科学结合确定蚀变综合效应等先进方法技术,来解决水驱油过程中原油组分的动态变化特征、变化规律、蚀变机制与原油流动运移效应间的联系。

### 参考文献:

### References:

- [1] LARTER S R, APLIN A C. Reservoir Geochemistry: Methods, Applications and Opportunities[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1995, 86: 5-32.
- [2] 王铁冠, 张枝焕. 油藏地球化学的理论与实践[J]. 科学通报, 1997, 42(19): 2017-2025.  
WANG Tie-guan, ZHANG Zhi-huan. Theory and Practice of Reservoir Geochemistry[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(19): 2017-2025.
- [3] CHANG X C, LI Z X. Geochemical Surveillance of the Linnan Oil Field with Oil Fingerprinting[J]. Energy Exploration and Exploitation, 2010, 28(4): 279-293.
- [4] PETERS K E, FOWLER M G. Applications of Petroleum Geochemistry to Exploration and Reservoir Management[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(1): 5-36.
- [5] LAFARGUE E, BARKER C. Effect of Water Washing on Crude Oil Compositions[J]. AAPG Bulletin, 1988, 72(3): 263-276.
- [6] KUO L C. An Experimental Study of Crude Oil Alteration in Reservoir Rocks by Water Washing[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(5): 465-479.
- [7] WENGER L M, DAVIS C L, ISAKSEN G H. Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact on Oil Quality[J]. SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 2002, 5(5): 375-383.
- [8] 张枝焕, 刘洪军, 李 伟, 等. 准噶尔盆地车排子地区稠油成因及成藏过程[J]. 地球科学与环境学报, 2014, 36(2): 18-32.  
ZHANG Zhi-huan, LIU Hong-jun, LI Wei, et al. Origin and Accumulation Process of Heavy Oil in Chepaizi Area of Junggar Basin[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2014, 36(2): 18-32.
- [9] ABBASSI S, PRIMIO R D, HORSFIELD B, et al. On the Filling and Leakage of Petroleum from Traps in the Laminaria High Region of the Northern Bonaparte Basin, Australia[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 59: 91-113.

- [10] ZHANG S C, SU J, HUANG H P, et al. Genetic Origin of Sour Gas Condensates in the Paleozoic Dolomite Reservoirs of the Tazhong Uplift, Tarim Basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 68: 107-119.
- [11] BAYLIS S A. Geochemical Comparison of Core Extracts and Oil Samples in Reservoir [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(1/2/3): 463-484.
- [12] MUNZ I A, JOHANSEN H, HUSEBY O, et al. Water Flooding of the Oseberg Ost Oil Field, Norwegian North Sea: Application of Formation Water Chemistry and Isotopic Composition for Production Monitoring [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2010, 27(4): 838-852.
- [13] 林承焰, 王文广, 董春梅, 等. 流体-岩石相互作用定量模拟技术新进展[J]. *地球科学与环境学报*, 2017, 39(4): 491-515.
- LIN Cheng-yan, WANG Wen-guang, DONG Chun-mei, et al. New Progress in the Quantitative Simulation Technology of Fluid-rock Interaction [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2017, 39(4): 491-515.
- [14] 张居和, 冯子辉, 方伟, 等. 松辽盆地北部原油烃类组成特征及黏度预测[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(6): 1324-1339.
- ZHANG Ju-he, FENG Zi-hui, FANG Wei, et al. Crude-oil Hydrocarbon Composition Characteristics and Oil Viscosity Prediction in the Northern Songliao Basin [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(6): 1324-1339.
- [15] 李玉桓, 曹革新, 杨济学. 水驱油物模试验及原油在水驱过程中组分变化的分析研究[J]. *录井工程*, 2000, 11(3): 42-49.
- LI Yu-huan, CAO Ge-xin, YANG Ji-xue. Water-drive Oil Physical Model Test and the Analysis Research on the Component Changing of Oil During Water-drive [J]. *Mud Logging Engineering*, 2000, 11(3): 42-49.
- [16] BAILEY N J L, KROUSE H R, EVANS C R, et al. Alteration of Crude Oil by Waters and Bacteria: Evidence from Geochemical and Isotope Studies [J]. *AAPG Bulletin*, 1973, 57(7): 1276-1290.
- [17] 郭建军, 陈践发, 李粉丽, 等. 注水开发过程中原油的水洗作用初探[J]. *地球化学*, 2007, 36(2): 215-221.
- GUO Jian-jun, CHEN Jian-fa, LI Fen-li, et al. Influence of Water Washing on Crude Oil During the Water Flooding [J]. *Geochimica*, 2007, 36(2): 215-221.
- [18] 徐志明, 王廷栋, 姜平, 等. 原油水洗作用与高凝固点原油的成因探讨[J]. *地球化学*, 2000, 29(6): 556-561.
- XU Zhi-ming, WANG Ting-dong, JIANG Ping, et al. Probe on the Water Washing with Genesis of High Solidifying Point Crude Oil [J]. *Geochimica*, 2000, 29(6): 556-561.
- [19] 史长林, 纪友亮, 李清山, 等. 注水开发对原油性质的影响规律研究[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2010, 32(3): 112-116.
- SHI Chang-lin, JI You-liang, LI Qing-shan, et al. Research on the Influence of Water Flooding Development on Crude Oil Properties [J]. *Journal of Southwest Petroleum University: Science and Technology Edition*, 2010, 32(3): 112-116.
- [20] 刘晓艳, 李宜强, 冯子辉, 等. 不同采出程度下石油组分变化特征[J]. *沉积学报*, 2000, 18(2): 324-326.
- LIU Xiao-yan, LI Yi-qiang, FENG Zi-hui, et al. The Change of Crude Oil Components Under Different Production Degrees [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(2): 324-326.
- [21] 陈祖林, 朱扬明, 陈奇. 油层不同开采时期原油组分变化特征[J]. *沉积学报*, 2002, 20(1): 169-173.
- CHEN Zu-lin, ZHU Yang-ming, CHEN Qi. The Change of Crude Oil Components in Different Production Stages [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 169-173.
- [22] NAPITUPULU H, ELLIS L, MITTERER R M. Post-generative Alteration Effects on Petroleum in the On-shore Northwest Java Basin, Indonesia [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(4): 295-315.
- [23] 郭莉, 王延斌, 刘伟新, 等. 大港油田注水开发过程中油藏参数变化规律分析[J]. *石油实验地质*, 2006, 28(1): 85-90.
- GUO Li, WANG Yan-bin, LIU Wei-xin, et al. Variation Law of Reservoir Parameters During Waterflooding in Dagang Oil Field [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2006, 28(1): 85-90.
- [24] 常象春, 王明镇, 郭海花, 等. 注水开发过程中原油组成的动态变化特征[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(3): 373-379.
- CHANG Xiang-chun, WANG Ming-zhen, GUO Hai-hua, et al. Dynamic Variations of Oil Compositions During the Course of Waterflood Development [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2009, 38(3): 373-379.
- [25] PERSON M, BUTLER D, GABLE C W, et al. Hydrodynamic Stagnation Zones: A New Play Concept for the Llanos Basin, Colombia [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(1): 23-41.

- [26] 贺风云,于天忠,张继芬,等.水驱对储层和地层原油性质的影响[J].大庆石油学院学报,2002,26(2):21-23.  
HE Feng-yun, YU Tian-zhong, ZHANG Ji-fen, et al. Effect of Water Drive on Crude Properties in Reservoirs and Formations[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2002, 26(2): 21-23.
- [27] 李亮,胡建国,阎纪辉.超前注水是低渗透油田开发的重要途径:以长庆油田三叠系延长组油藏为例[J].新疆石油地质,2001,22(3):232-234.  
LI Liang, HU Jian-guo, YAN Ji-hui. Advance Water Injection: An Important Approach for Development of Low Permeability Pools[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2001, 22(3): 232-234.
- [28] BUCKLEY J S, LIU Y, MONSTERLEET S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils[J]. SPE Journal, 1998, 3(1): 54-61.
- [29] CHANG X C, WANG G L, GUO H H, et al. A Case Study of Crude Oil Alternation in a Clastic Reservoir by Waterflooding[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 146: 380-391.
- [30] 朱焱,侯连华,李士奎,等.利用地球化学资料评价水淹层方法研究:以大庆杏南油田为例[J].地球化学,2007,36(5):507-515.  
ZHU Yan, HOU Lian-hua, LI Shi-kui, et al. Evaluation Method for Waterflooded Zone with Geochemical Data: A Case Study from Xingnan Oilfield, Daqing, China[J]. Geochimica, 2007, 36(5): 507-515.
- [31] ZHU Y M, WENG H X, CHEN Z L, et al. Compositional Modification of Crude Oil During Oil Recovery[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 38(1/2): 1-11.
- [32] DE HEMPTINNE J C, PEUMER Y R, RUFFIER-MERAY V, et al. Compositional Changes Resulting from the Water-washing of a Petroleum Fluid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, 29(1): 39-51.
- [33] 宫秀梅,曾溅辉,金之钧.渤南洼陷深层(沙三/沙四段)原油-水-岩石相互作用模拟实验研究[J].沉积学报,2005,23(3):420-428.  
GONG Xiu-mei, ZENG Jian-hui, JIN Zhi-jun. Experimental Simulation on Oil-water-rock Interaction in the Deep Bonan Sub-sag[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(3): 420-428.
- [34] MILES J A. Secondary Migration Routes in the Brent Sandstones of the Viking Graben and East Shetland Basin: Evidence from Oil Residues and Subsurface Pressure Data[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74 (11): 1718-1735.
- [35] 常象春,赵万春,徐佑德,等.注水开发过程中原油的生物降解与水洗作用[J].石油与天然气地质,2017,38(3):617-625.  
CHANG Xiang-chun, ZHAO Wan-chun, XU You-de, et al. Biodegradation and Water Washing Effects on Oil During Water Flooding[J]. Oil and Gas Geology, 2017, 38(3): 617-625.
- [36] PALMER S E. Effect of Water Washing on  $C_{15+}$  Hydrocarbon Fraction of Crude Oils from Northwest Palawan, Philippines[J]. AAPG Bulletin, 1984, 68(2): 137-149.
- [37] ZHANG M, ZHANG J. Effect of Water Washing on Hydrocarbon Compositions of Petroleum Sandstone Reservoir Rocks in Tarim Basin, NW China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2000, 19(2): 167-174.
- [38] 徐耀辉,王铁冠,陈能学,等.二苯并噻吩参数与油藏动态监测、剩余油分布预测:以南堡凹陷柳北沙三<sup>3</sup>油藏为例[J].中国科学:地球科学,2013,43(7):1141-1148.  
XU Yao-hui, WANG Tie-guan, CHEN Neng-xue, et al. DBT Parameters and Dynamic Monitoring During Reservoir Development, and Distribution Region Prediction of Remaining Oil: A Case Study on the Sha-3<sup>3</sup> Oil Reservoir in the Liubei Region, Nanpu Sag[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 43(7): 1141-1148.
- [39] LAFARGUE E, THIEZ P L. Effect of Waterwashing on Light Ends Compositional Heterogeneity[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(12): 1141-1150.
- [40] MCAULIFFE C D. Solubility in Water of  $C_1$ - $C_9$  Hydrocarbons[J]. Nature, 1963, 200: 1092-1093.
- [41] GEORGE S C, BOREHAM C J, MINIFIE S A, et al. The Effect of Minor to Moderate Biodegradation on  $C_5$  to  $C_9$  Hydrocarbons in Crude Oils[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1293-1317.
- [42] CHANG X C, LI Y, XU Y D, et al. The Effect of Waterflooding on the Occurrence of Alkyl Naphthalenes and Phenanthrenes in Crude Oil[J]. Petroleum Science and Technology, 2016, 34(16): 1503-1511.
- [43] THOMPSON K F M. Contrasting Characteristics Attributed to Migration Observed in Petroleum Reservoirs in Clastic and Carbonate Sequences in the Gulf of Mexico Region[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1991, 59: 191-205.
- [44] CONNAN J. Biodegradation of Crude Oils in Reservoirs[J]. Advances in Petroleum Geochemistry, 1984, 1: 299-335.



- [45] 中国科学院上海有机化学研究所. 化学专业数据库[DB/OL]. (2011-02-16)[2017-06-07]. <http://chemdb.sgsc.cn/scdb/default.asp>.  
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Database of Professional Chemistry[DB/OL]. (2011-02-16)[2017-06-07]. <http://chemdb.sgsc.cn/scdb/default.asp>.
- [46] MCAULIFFE C D. Solubility in Water of Normal C<sub>9</sub> and C<sub>10</sub>, Alkane Hydrocarbons[J]. *Science*, 1969, 163:478-479.
- [47] PRICE L C. Aqueous Solubility of Crude Oil to 400 °C and 2 000 Bars Pressure in the Presence of Gas[J]. *Journal of Petroleum Geology*, 1981, 4(2):195-223.
- [48] BUCKLEY J S, LIU Y, XIE X. Asphaltenes and Crude Oil Wetting: The Effect of Oil Composition[J]. *SPE Journal*, 1997, 2(2):107-119.
- [49] EGANHOUSE R P, CALDER J A. The Solubility of Medium Molecular Weight Aromatic Hydrocarbons and the Effects of Hydrocarbon Co-solutes and Salinity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(5):555-561.
- [50] SCHWARTZ F P, WASIK S P. Fluorescence Measurements of Benzene, Naphthalene, Anthracene, Pyrene, Fluoranthene, and Benzo[e]Pyrene in Water[J]. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(3):524-528.
- [51] MCAULIFFE C D. Oil and Gas Migration: Chemical and Physical Constraints[J]. *AAPG Bulletin*, 1979, 63(5):761-781.
- [52] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The Biomarker Guide: Volume 2[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [53] PETERS K E, MOLDOWAN J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments[M]. New York: Prentice Hall, 1993.
- [54] LARTER S, HUANG H P, ADAMS J, et al. A Practical Biodegradation Scale for Use in Reservoir Geochemical Studies of Biodegraded Oils[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 45:66-76.
- [55] SEIFERT W K, MOLDOWAN J M, DEMAISON G J. Source Correlation of Biodegraded Oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6:633-643.
- [56] VOLKMAN J K, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. Demethylated Hopanes in Crude Oils and Their Applications in Petroleum Geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(4):785-794.
- [57] KOOPMANS M P, LARTER S R, ZHANG C M, et al. Biodegradation and Mixing of Crude Oils in Eocene Es<sub>3</sub> Reservoirs of the Liaohe Basin, Northeastern China[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(10):1833-1843.
- [58] RULLKOTTER J, WENDISCH D. Microbial Alteration of 17 $\alpha$ (H)-hopane in Madagascar Asphalts: Removal of C-10 Methyl Group and Ring Opening[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(9):1545-1553.
- [59] SUNDARARAMAN P, HWANG R J. Effect of Biodegradation on Vanadylporphyrin Distribution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(10):2283-2290.
- [60] ALEXANDER R, KAGI R I, WOODHOUSE G W, et al. The Geochemistry of Some Biodegraded Australian Oils[J]. *The APPEA Journal*, 1983, 23(1):53-63.
- [61] WILLIAMS J A, BJOROY M, DOLCATER D L, et al. Biodegradation in South Texas Eocene Oils: Effects on Aromatics and Biomarkers[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/2/3):451-461.
- [62] CHOSSON P, CONNAN J, DESSERT D, et al. In Vitro Biodegradation of Steranes and Terpanes: A Clue to Understanding Geological Situations[C]// ALBRECHT P, MOLDOWAN J M M, PHILIP R P. Biological Markers in Sediments and Petroleum. New York: Prentice Hall, 1992:320-349.
- [63] BROOKS P W, FOWLER M G, MACQUEEN R W. Biological Marker and Conventional Organic Geochemistry of Oil Sands/Heavy Oils, Western Canada Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(6):519-538.
- [64] SABATE J, GRIFOLL M, VINAS M, et al. Isolation and Characterization of a 2-methylphenanthrene Utilizing Bacterium: Identification of Ring Cleavage Metabolites[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1999, 52(5):704-712.
- [65] VOLKMAN J K, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons in Crude Oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6:619-632.
- [66] LOPEZ L. Study of the Biodegradation Levels of Oils from the Orinoco Oil Belt (Junin Area) Using Different Biodegradation Scales[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 66:60-69.
- [67] HUANG H P, BOWLER B F J, OLDENBURG T B P, et al. The Effect of Biodegradation on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Reservoired Oils from the Liaohe Basin, NE China[J]. *Organic Geochemistry* 2004, 35(11/12):1619-1634.

- [68] FISHER S J, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. Aromatic Hydrocarbons as Indicator of Biodegradation in North Western Australian Reservoirs[C]//PURCELL P G, PURCELL R R. The Sedimentary Basins of Western Australia 2, Perth: PESA, 1998: 185-194.
- [69] TROLIO R, GRICE K, FISHER S J, et al. Alkylbiphenyls and Alkyldiphenylmethanes as Indicators of Petroleum Biodegradation[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(10): 1241-1253.
- [70] LIN L H, MICHAEL G E, KOVACHEV G, et al. Biodegradation of Tar-sand Bitumens from the Ardmore and Anadarko Basins, Carter County, Oklahoma[J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(5): 511-523.
- [71] WARDROPER A M K, HOFFMANN C F, MAXWELL J R, et al. Crude Oil Biodegradation Under Simulated and Natural Conditions: II. Aromatic Steroid Hydrocarbons[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 605-617.
- [72] VIETH A, WILKES H. Deciphering Biodegradation Effects on Light Hydrocarbons in Crude Oils Using Their Stable Carbon Isotopic Composition: A Case Study from the Gullfaks Oil Field, Offshore Norway[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(3): 651-665.
- [73] SUN Y G, CHEN Z Y, XU S P, et al. Stable Carbon and Hydrogen Isotopic Fractionation of Individual *n*-alkanes Accompanying Biodegradation: Evidence from a Group of Progressively Biodegraded Oils[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(2): 225-238.
- [74] MARCANO N, LARTER S, MAYER B. The Impact of Severe Biodegradation on the Molecular and Stable (C,H,N,S) Isotopic Compositions of Oils in the Alberta Basin, Canada[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 59: 114-132.
- [75] 刘宝和. 中国石油勘探开发百科全书: 勘探卷[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008.  
LIU Bao-he. Encyclopedia of China Petroleum Exploration and Development: Exploration Volume [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.
- [76] BROTHER L, ENGEL M H, KROOSS B M. The Effects of Fluid Flow Through Porous Media on the Distribution of Organic Compounds in a Synthetic Crude Oil[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(1): 11-24.
- [77] MILES J A. Secondary Migration Routes in the Brent Sandstones of the Viking Graben and East Shetland Basin: Evidence from Oil Residues and Subsurface Pressure Data[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(11): 1718-1735.
- [78] TRABELSI K. Study of Rock-fluid Interactions[C]//DOLIGEZ B. Migration of Hydrocarbon in Sedimentary Basins. Paris: Editions Tecnip, 1987: 313-318.
- [79] 姚同玉, 李继山. 润湿性反转与润湿性反转剂[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2007, 22(4): 69-71.  
YAO Tong-yu, LI Ji-shan. Wettability Alteration and Wettability Alteration Agents[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition*, 2007, 22(4): 69-71.
- [80] 任晓娟, 刘 宁, 曲志浩, 等. 改变低渗透砂岩亲水性油气层润湿性对其相渗透率的影响[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(3): 123-124, 134.  
REN Xiao-juan, LIU Ning, QU Zhi-hao, et al. Effect of Wettability Alteration on the Relative Permeability of Low-permeability Water-wet Oil and Gas Reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(3): 123-124, 134.
- [81] JADHUNANDAN P P, MORROW N R. Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude Oil/Brine/Rock Systems[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1995, 10(1): 40-46.
- [82] AMROUN H, TIAB D. Alteration of Reservoir Wettability Due to Asphaltene Deposition in Rhourd-Nouss Sud Est Field, Algeria[R]. Richardson: SPE, 2001.
- [83] 王月蕾, 陈红汉, 刘建章. 储集岩对原油组分选择性吸附宏—微观地质效应概述[J]. 特种油气藏, 2010, 17(5): 13-18.  
WANG Yue-lei, CHEN Hong-han, LIU Jian-zhang. General Study on Macro-microscopic Geologic Effects of Preferential Adsorption Between Reservoir Rock Mineral and Polar Compounds in Crude Oil[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2010, 17(5): 13-18.
- [84] 李 红, 王培荣, 邓胜华, 等. 非烃化合物引起的润湿性的变化[J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(5): 69-71, 75.  
LI Hong, WANG Pei-rong, DENG Sheng-hua, et al. Effects of Non-hydrocarbon Compounds on Reservoir Wettability[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2000, 27(5): 69-71, 75.
- [85] 朱丽红, 杜庆龙, 李忠江, 等. 高含水期储集层物性和润湿性变化规律研究[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(增): 82-84.  
ZHU Li-hong, DU Qing-long, LI Zhong-jiang, et al. Variation of Physical Characteristics and Wettability of the Reservoir in High Water-cut Stage[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(S): 82-84.
- [86] STRAND S, PUNTERVOLD T, AUSTAD T. Water Based EOR from Clastic Oil Reservoirs by Wettability

- Alteration: A Review of Chemical Aspects[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 1079-1091.
- [87] 马贵阳,杜明俊,李 丹. 岩石部分润湿对水驱油藏微观相态分布的影响[J]. *大庆石油学院学报*, 2011, 35(2): 46-50.
- MA Gui-yang, DU Ming-jun, LI Dan. Partial Wet of Rock Impacts on the Distribution of Water Drive Reservoir Microscopic Phase[J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 2011, 35(2): 46-50.
- [88] 杜庆龙. 长期注水开发砂岩油田储层渗透率变化规律及微观机理[J]. *石油学报*, 2016, 37(9): 1159-1164.
- DU Qing-long. Variation Law and Microscopic Mechanism of Permeability in Sandstone Reservoir During Long-term Water Flooding Development[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(9): 1159-1164.
- [89] Al-SHALABI E W, SEPEHRNOORI K. A Comprehensive Review of Low Salinity/Engineered Water Injections and Their Applications in Sandstone and Carbonate Rocks[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 139: 137-161.
- [90] 宋智勇,郝 滨,赵凤敏,等. 胜利油田水驱油藏内源微生物群落结构及分布规律[J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2013, 28(4): 44-50.
- SONG Zhi-yong, HAO Bin, ZHAO Feng-min, et al. Community Structure and Distribution of Endogenous Microorganism in Water Flooding Reservoir in Shengli Oilfield[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition*, 2013, 28(4): 44-50.
- [91] AVILA B M F, AGUIAR A, GOMES A O, et al. Characterization of Extra Heavy Gas Oil Biomarkers Using Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 863-866.
- [92] TRAN T C, LOGAN G A, GROSJEAN E, et al. Use of Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography/Time-of-flight Mass Spectrometry for the Characterization of Biodegradation and Unresolved Complex Mixtures in Petroleum[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(22): 6468-6484.
- [93] TREIBER L E, OWENS W W. A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil Producing Reservoirs[J]. *SPE Journal*, 1972, 12(6): 531-540.
- [94] 石京平,赵国忠,杨清彦,等. 根据水膜稳定性研究储层润湿性[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(3): 311-314, 320.
- SHI Jing-ping, ZHAO Guo-zhong, YANG Qing-yan, et al. Study of Reservoir Wettability Through Water Film Stability[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2008, 30(3): 311-314, 320.
- [95] SY/T 5153—2007, 油藏岩石润湿性测定[S].
- SY/T 5153—2007, Measurement of Reservoir Rock Wettability[S].
- [96] SHARMA M M, WUNDERLICH R W. The Alteration of Rock Properties Due to Interactions with Drilling-fluid Components[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1987, 1(2): 127-143.
- [97] LOOYESTIJN W J. Wettability Index Determination from NMR Logs[J]. *Petrophysics*, 2008, 49(2): 130-145.
- [98] Al-MAHROOQI S H, GRATTONI C A, MUGGERIDGE A H, et al. Pore-scale Modelling of NMR Relaxation for the Characterization of Wettability[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 52(1/2/3/4): 172-186.
- [99] 孙军昌,杨正明,刘学伟,等. 核磁共振技术在油气储层润湿性评价中的应用综述[J]. *科技导报*, 2012, 30(27): 65-71.
- SUN Jun-chang, YANG Zheng-ming, LIU Xue-wei, et al. Reservoir Wettability Evaluation Using Nuclear Magnetic Resonance Technology[J]. *Science and Technology Review*, 2012, 30(27): 65-71.