

# 蒙脱石中性化改性实验研究

苏日娜<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>1</sup>, 刘泽容<sup>2</sup>, 王长秋<sup>1</sup>

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 石油大学, 山东 东营 257062)

**摘要:** 使用表面活性剂 HDTMAB 对含有蒙脱石等粘土矿物的膨润土进行不同程度的有机改性, 并利用自由膨胀率的实验方法定量描述改性膨润土在水以及甲苯介质中的膨胀规律。对实验结果进行数学分析后发现, 随着改性剂用量的加大, 改性膨润土在水介质中的自由膨胀率明显降低, 而在甲苯介质中的自由膨胀率显著上升, 当改性剂用量约为 15% 时, 改性膨润土在水以及甲苯介质中都没有发生剧烈膨胀。依照上述膨润土的改性方法, 对胜利油田提供的岩心样品进行了有机改性, 并得到了相同的规律。由此得出, 严格控制改性剂用量可以实现蒙脱石的中性化改性。利用这一规律, 将适量的改性剂注入地下, 既能够缓解油气田储层中蒙脱石的水敏膨胀危害, 又不会造成过量的油脂分子吸附于矿物表面。

**关键词:** 蒙脱石; 膨胀; 亲水性; 亲油性; 中性改性

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0505-06

## An experimental study of neutral modification of montmorillonite

SU Ri-na<sup>1</sup>, LU An-huai<sup>1</sup>, LIU Ze-rong<sup>2</sup> and WANG Chang-qi<sup>1</sup>

(1. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China; 2. China University of Petroleum, Dongying 257062, China)

**Abstract:** Using HTDMAB with different dosages as the surfactant, the authors modified montmorillonites and then described their free swelling properties in water and toluene on the basis of free swelling ratio experiments. A careful analysis led to the discovery that the free swelling ratio of the modified montmorillonite tends to decrease in water but increase in toluene, and that when the dosage of surfactant is around 15%, the swelling ratio of modified clay is rather low no matter whether it is in water or in toluene. This means that only when the dosage of the surfactant is strictly controlled can the modified montmorillonite without water and oil affinity be prepared. This conclusion is also applicable to the reservoir core rocks, and hence the damages caused by the clay minerals swelling in the water and the superfluous oil molecules adsorbed on the surface of the minerals can be prevented beforehand.

**Key words:** montmorillonite; swelling; hydrophilicity; lipophilicity; neutral modification

蒙脱石是含油盆地中普遍存在的粘土矿物之一。由于蒙脱石结构单元层间存在过剩的负电荷, 往往通过静电作用吸附  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等交换性阳离子。这些阳离子遇水后发生剧烈的水合作用, 可吸附大量的水分子, 导致晶胞沿  $c$  轴膨胀 (Weaver and Charlers, 1989; 任磊夫, 1992; 孙维林等, 1992)。蒙脱石的这种遇水膨胀性在矿物学领域被称为“亲水性” (王行信等, 1992; 汪平全等, 2002; Alain, 2005)。在石油开采领域又被称为“水敏性” (王富华等, 2001)。随着注水采油技术的

推广, 大量的外来水被引入地层, 蒙脱石等粘土矿物的水敏性严重破坏了储层的原有结构以及井壁的稳定性的稳定性, 造成了储层出砂以及套管损坏等问题 (Baptist and White, 1957; Monaghan and Salarbiel, 1959; Civan and Engler, 1987; 崔迎春等, 2000; 蔡进功等, 2001)。

为了解决这一问题, 国外学者及工程人员从上世纪 70 年代就开始采用化学表面活性剂稳定地层中的粘土矿物, 研发出多种粘土改性剂并投入现场应用。从最早使用的  $\text{K}^+$  和

$\text{NH}_4^+$  等无机阳离子盐,到今天有机阳离子聚合物的应用,国内外油田开发的粘土矿物改性剂可达上百种(Howard,1995;宁廷伟,1999)。

当前,有关蒙脱石矿物改性剂的开发重点都集中在阳离子聚合物能否持久有效地被吸附于矿物表面,并中和表面电荷,消除电斥力,使矿物晶层处于压缩状态,降低其亲水性等方面(肖稳发,2001;拉卡托什,2004;陈大钧,2005),但忽视了大量有机阳离子聚合物注入地层以后所引起的副作用。往往在有效降低蒙脱石亲水性的同时,蒙脱石的亲油性又显著提高,于是在加入大量粘土防膨剂的油层中有大量的有机质被束缚在蒙脱石表面,直接影响油田采收率(Seung and Won,2005)。

本文针对油田开发生产中存在的这一实际问题,在前人研究工作基础上,利用季胺盐聚合物 HDTMAB 作为蒙脱石改性剂,探讨如何有效控制蒙脱石的亲水性,同时又能使改性后的蒙脱石不表现出强烈的亲油性,真正起到既不亲水又不亲油的“中性化”改性目的,这一问题的解决对油层保护与采油率提高有着重要的环境与经济意义。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原理

HDTMAB 作为一种季胺盐聚合物,一方面其阳离子极性端占据的空间远大于水分子,可以深入到扩散双电层内部,直接与粘土矿物晶体表面上水合负电层产生静电吸附,在粘土颗粒表面形成吸附膜;另一方面,HDTMAB 的尾部为非极性烃类,根据相似相容原理,具有很强的憎水性,在改性剂膜被吸附的部位,基本不能吸附水分子,尤其是该季胺盐型阳离子表面活性剂不受 pH 值影响,在酸性、碱性介质中均可使用。所以,HDTMAB 可以在物理化学条件复杂的地层,通过阻止水分子与粘土颗粒的接触而抑制粘土膨胀(潘竟军等,2000;董军等,2005;周建工等,2006)。

### 1.2 实验材料与仪器

实验所用的十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)、蒸馏水、甲苯、四氯化碳均为分析纯,膨润土为辽宁建平低品位天然膨润土,室温干燥后备用;岩心样品取自胜利油田古近系及新近系地层,研磨粉碎至 120 目,室温干燥后备用。

主要仪器有上海益恒 DHG-9053A 型电热鼓风干燥箱,HJ-6 多头磁力搅拌机,日本 HITACHI 公司 HIMAC-CR-22G 高速离心机,玛瑙研钵,10 mL(0.2 mL)平底试管,分析天平。

X 射线衍射分析在北京大学微构分析实验室中日本理学(Rigaku-RA)高功率旋转(12 kW)上进行,以  $\text{CuK}\alpha$  辐射分析,扫描范围  $2.6^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ,电压 40 kV,电流 100 mA,常温下扫描。

### 1.3 实验过程

实验过程为:①称取同等质量的待改性膨润土样品,然后按照 0%、5%、10%、15%、20% 和 25% 的改性剂用量,依次称取相应质量的改性剂,其中改性剂用量 = 改性剂质量/待改性

样品中蒙脱石质量  $\times 100\%$ ;②分别将 0%、5%、10%、15%、20% 和 25% 用量的改性剂与同等质量的膨润土混合,置于 100 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,并置于 HJ-6 多头磁力搅拌机(300 r/min)24 h,确保改性剂与蒙脱石充分反应;③利用高速离心机将锥形瓶中的反应产物沉降,离心时间 30 min,转子转速 9 000 r/s;④倒掉离心管上清液,将沉降后固体物质置于鼓风干燥箱内在  $50^\circ\text{C}$  下烘干 24 h;⑤取出烘干后样品,经玛瑙研钵研磨至 120 目以下。

经过以上步骤,制备出含有不同用量改性剂的有机膨润土。这些有机膨润土由于其矿物层间改性剂分布状态不同,导致其在后面进行的改性效果评价实验中具有不同的亲水、亲油行为。

### 1.4 膨胀率测定

膨胀率的测定方法很多,但目前在油田领域惯用的方法是利用膨胀仪测定岩心样品的水敏指数,通过对比改性前后的水敏指数(陈丽华等,1994;宋向程,1996;孙焕泉等,2000)变化,验证水敏抑制实验是否成功。但是,水敏指数包含了水体盐度、岩石结构构造、负载压力等各种因素影响,并不是描述矿物膨胀行为的直接参数。因此,本文利用自由膨胀率(Prakash and Sridharan,2004;余颂等,2006)作为改性效果的评价指标。

具体实验步骤为:①依次称取经不同改性剂用量改性后的膨润土 1.0 g 两份,准备在水中自由膨胀率实验,而后再依次称取同样的改性后样品 1.0 g 两份,准备在甲苯中进行自由膨胀率实验;②将称取出的 1.0 g 改性膨润土分别置入平底试管(10 mL,0.2 mL)内,加入 9 mL 的蒸馏水,而后将另外 1 份 1.0 g 改性膨润土置于同样规格试管内,加入 9 mL 的  $\text{CCl}_4$ ;③将另一组样品置入同等规格试管,分别加入 9 mL 的甲苯和 9 mL  $\text{CCl}_4$ ;④观察两组改性后样品在试管内固液界面变化及固体膨润土在蒸馏水以及甲苯介质中随时间膨胀的变化趋势,其中固体与液体之间会形成一个较明显的分界面,并且这个分界面会随时间延长逐渐下降,96 h 后该界面保持不变,即达到膨胀终点;⑤将膨胀终点时的固液界面高度记为  $V_1$ ,同时在  $\text{CCl}_4$  中的界面高度记为  $V_0$ ,利用自由膨胀率公式  $K = 100\% \times (V_1 - V_0)/V_0$ ,可得出经不同改性剂用量改性后的膨润土分别在水以及甲苯介质中的自由膨胀率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性膨润土在水和甲苯介质中的膨胀作用

根据上述有机化改性实验方法,将不同用量的改性剂 HDTMAB 加入膨润土中,分别测定改性后的膨润土在水介质和甲苯介质中的自由膨胀率。结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着改性剂用量加大,改性后膨润土在水介质中的自由膨胀率逐渐降低,当改性剂用量大于 25% 时,膨润土在水中几乎不再膨胀。而随着改性剂用量的增加,改性后膨润土在甲苯介质中的自由膨胀率却逐渐升高,当改

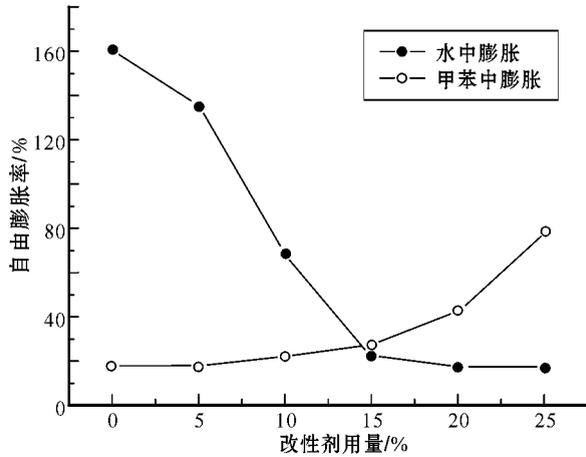


图1 改性膨润土在不同介质中的膨胀规律

Fig. 1 Swelling law of modified bentonites in different media

性剂用量达到 25% 时, 改性后膨润土在甲苯中膨胀率已经达到 70%, 而且膨胀趋势仍在迅速上升。另外有大量实验证实, 经有机化改性的膨润土对其他有机化合物具有强烈的吸附作用, 如苯酚、沥青以及煤油等。

造成这种现象的原因, 主要是不同用量的改性剂进入蒙脱土层间后的排列方式以及替代原有层间阳离子的比例有很大差异。蒙脱石的亲水膨胀性主要由层间  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子数量控制, 而其亲油膨胀性则由改性剂的亲油基团决定。如果加大改性剂用量, 必然导致蒙脱石原有层间阳离子的数量下降, 矿物亲水性也就相应下降, 改性剂亲水基团占据了原来  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  离子的位置, 同时亲油基团吸附有机分子进入矿物层间, 所以矿物的亲油性就相应上升。

油田注水开发时, 水在流动过程中冲洗油层, 原油中的部分可溶组分将被地下水带走, 而很多不溶组分和大分子芳香烃类物质残留于地层中, 于是矿物颗粒周围变成一个油水混合的复杂环境。为了防止蒙脱石矿物发生水敏膨胀, 将大量的表面活性剂随水注入地层中, 必然导致这些残留在地层中的有机分子更加牢固的吸附于蒙脱土层间, 影响原油采收率, 这也是石油生产中的一大障碍。

## 2.2 改性膨润土在油水混合介质中的膨胀作用

由于在常规实验室条件下很难配置难溶有机物 (如甲苯) 的水溶液, 所以就不能直接观察到改性膨润土在油水环境中的膨胀规律。因此, 本文将改性膨润土在水以及甲苯两种介质中自由膨胀率直接加合, 得出改性膨润土的总体膨胀率。尽管这一膨胀率数据并非实验直接获得, 但却能表现出油水混合介质中改性膨润土一方面吸附水分子引起的膨胀, 另一方面吸附甲苯分子引起的膨胀。

将这一总体膨胀率数据模仿图 1 做同样的数学处理, 得出图 2。图 2 可以模拟改性膨润土在油水混合介质中的亲水亲油规律。根据图 2 所示, 在两种膨胀机制共同作用下, 改性后膨润土总体自由膨胀率在经历了显著降低之后又缓慢上

升。当改性剂用量小于 5% 时, 改性膨润土的总体膨胀主要取决于水分子吸附; 当改性剂用量大于 20% 时, 改性膨润土的总体膨胀则主要取决于有机分子吸附; 而在改性剂用量在 5%~20% 的范围内, 膨润土在油水混合介质中的膨胀率一方面是由层间阳离子吸附水分子引起的, 另一方面是由改性剂亲油基团吸附油分子引起的。当改性剂用量大约为 15% 时, 膨润土总体自由膨胀率处于最小值, 即图 2 中折线的最低点, 在该点改性膨润土的亲水膨胀和亲油膨胀之和仅为 11.84%。

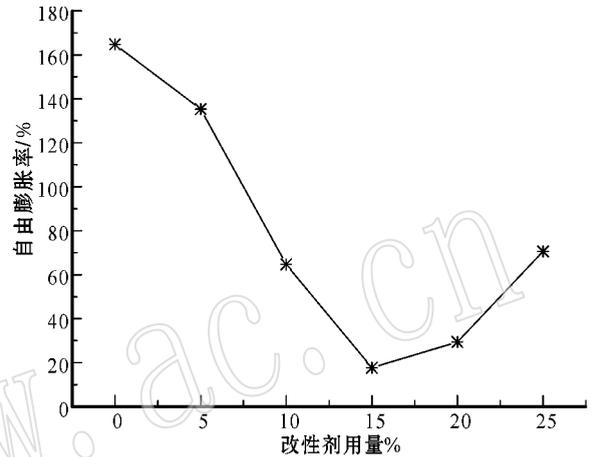


图2 改性膨润土在混合介质中的膨胀规律

Fig. 2 Swelling law of modified bentonites in mixed medium

由此可见, 经表面活性剂的改性作用, 原本膨润土层间阳离子的亲水膨胀性逐渐被改性剂中亲油基团的亲油膨胀性替代。而且这种替代发生的并不迅速, 在两种膨胀作用并存的范围内存在一个最佳改性点, 能够使改性膨润土在油水混合介质中的总体膨胀率最低, 该点就是本文特别强调的蒙脱石“中性化”改性点。当改性剂用量未达该点时, 改性蒙脱石的自由膨胀率主要取决于吸水膨胀; 当改性剂用量超过该点时, 自由膨胀率主要取决于吸油膨胀, 而在该点附近, 改性后蒙脱石的自由膨胀率最低。由于蒙脱石的膨胀率可以直接反映出蒙脱石对水分子以及有机分子的亲合性, 所以上述的中性化改性规律也可以理解为, 当 HDTMAB 改性剂用量小于 15% 时, 改性后蒙脱石主要表现亲水性; 当改性剂用量大于 15% 时, 改性后蒙脱石主要表现亲油性; 而当用量约为 15% 时, 改性后的蒙脱石亲水性和亲油性都能得到有效控制, 实现蒙脱石的“中性化”改性。

## 2.3 油田岩心样品有机化改性

由上述讨论可以发现, 改性剂用量是影响改性膨润土“亲水”与“亲油”性质的关键因素, 只要使用适当的改性剂用量, 就可以实现对蒙脱石的“中性化”改性。这一结论可以直接应用于石油生产领域, 解决目前油田开采中由于过量改性剂注入储层而导致油分子吸附在矿物表面影响采收率的生产问题。

因此, 本文在利用 XRD 方法分析计算出胜利油田岩心样

品(S1~S6)中矿物相对含量(表1)的基础上,依据膨润土“中性化”改性实验方法,对储层样品进行有机化改性,测定改性后样品的自由膨胀率。针对实验数据,进行相应软件处理并做图(图3),以此反映出储层中实际粘土矿物在单一介质以及油水混合介质中的自由膨胀规律,检验“中性化”改性的可行性。

图3中S1~S5这5个样品的实验结果都显示出清晰的V字型图样,表现了与膨润土改性实验同样的自由膨胀规律。当改性剂用量处于15%左右时,改性后的岩心样品在油水混合介质中的自由膨胀率处于最小值。也就是说在这一改性剂用量点,原本亲水的岩心被改造为既不亲水又不亲油的中性岩心。但是改性后S6样品在油水混合介质中并没有出现上述的“中性化”改性点。相反,当改性剂用量为5%~10%时,

S6样品在甲苯中的自由膨胀率呈阶梯状上升,而直到改性剂用量大于10%之后,S6在水中的自由膨胀率才缓慢下降。因

表1 岩心样品中矿物相对含量  $w_B/\%$

样品序号	粘土矿物			粘土矿物含量	非粘土矿物总量
	蒙脱石	伊利石	高岭石		
S1	48.3	—	12.3	60.6	39.5
S2	26.6	5.9	14.4	46.9	53.1
S3	22.4	13.3	4.0	39.7	61.6
S4	15.5	15.7	10.2	41.3	67.2
S5	14.0	1.7	9.2	24.9	75.1
S6	6.3	13.9	5.7	25.9	74.1

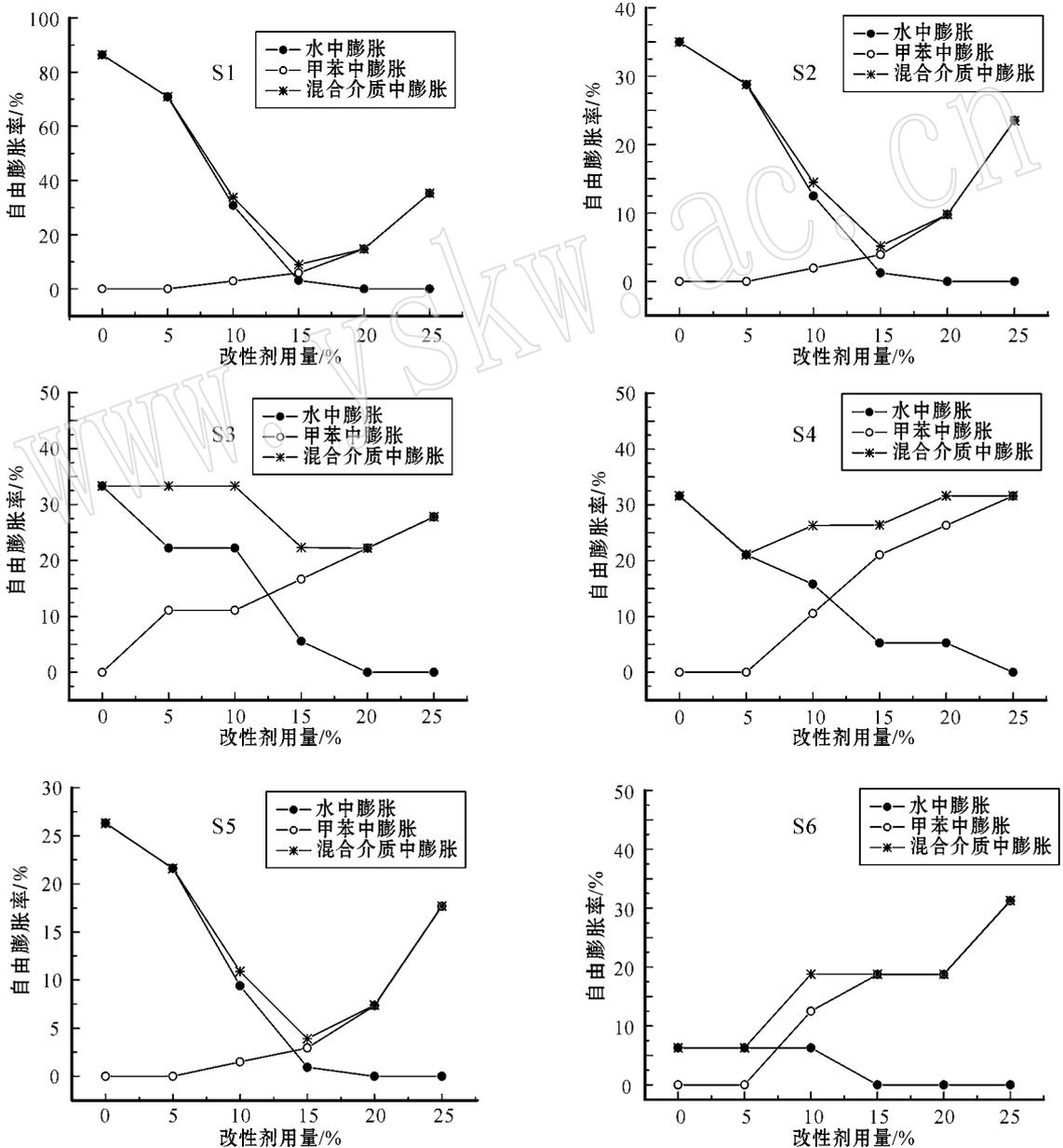


图3 改性后岩心样品在水和甲苯中的膨胀规律

Fig. 3 Swelling law of modified core rocks in water and toluene

此,在油水混合的介质中,改性后 S6 岩心的总体膨胀率在改性剂用量大于 5% 后,就开始有上升趋势,当改性剂用量大于 20% 时,几乎呈直线上升,图像不显现“V”字型,也不存在膨胀率最小值——“中性化”改性点。

造成这种现象的原因主要是因为 S6 中蒙脱石含量过低(表 1)投入的改性剂有相当一部分损耗于其他粘土矿物上。这些层状硅酸盐矿物也会受到改性剂的影响表现出亲有机质行为,所以 S6 岩心样品整体也就表现出吸水膨胀与亲油膨胀并存的局面。另外,由于 S6 中蒙脱石含量过低,在改性之前的吸水膨胀率就相当低,即使改性剂进入蒙脱石层间成功改性,降低了岩石吸水膨胀率,这样微小的变动也很难从宏观实验中观测到。

### 3 结论

(1) HDTMAB 作为蒙脱石有机改性剂,不但可以用于置备有机蒙脱石,而且能够用作油田的粘土矿物防膨剂,有效控制储层中蒙脱石等粘土矿物的遇水膨胀性,并且基本不受酸碱影响。

(2) 改性剂用量是控制改性膨润土亲水、亲油性行为的关键因素。随着改性剂用量的不断增加,改性膨润土的亲水性逐渐降低,亲油性逐渐增加。改性剂(HDTMAB)用量约为 15% 时为蒙脱石的“中性化”改性点,在该点附近,改性膨润土既不表现强烈的亲水性,也不表现很强的亲油性。

(3) 膨润土的“中性化”改性结果可以直接应用于储层中蒙脱石含量较高的岩心样品。尤其是在水敏性较强的储层中,依据“中性化”改性结果对地层中的蒙脱石进行改性,既能有效控制蒙脱石的遇水膨胀作用,又能防止过多的油分子吸附于矿物表面,从而保证油田的原油采收率。

### References

Alain M. 2005. Clay[M]. New York: Springer, 192~193.  
 Baptist O C and White E J. 1957. Clay content and capillary behavior of Wyoming reservoir sand[J]. Petroleum Transactions AIME., 210.  
 Cai Jingong, Zhang Shoupeng, Xie Zhonghuai, et al. 2001. Sandstone diagenesis and formation damage prevention in Shengli oilfield[J]. Journal of the University of Petroleum, China( Science Edition ), 25(4): 13~20(in Chinese with English abstract).  
 Chen Dajun. 2005. Applied Chemistry in Oilfield[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 21~22(in Chinese).  
 Chen Lihua and Jiang Zaixing. 1994. Experimental and Testing Techniques on Reservoir[M]. Shandong: China University of Petroleum Press, 200~225(in Chinese).  
 Civan F and Engler T. 1987. Effect of clay swelling and fines migration on formation permeability[J]. SPE., 16 235.  
 Cui Yingchun and Zhang Yan. 2000. A summarization of progress in experiment and study of reservoir damage caused by drilling[J]. Natural

Gas in Dusty, 20(2): 61~65 (in Chinese with English abstract).  
 Dong Jun, Zhao Yongsheng and Jiang Huizhong. 2005. Study on modified clay-liner performance and analysis of its influencing factors[J]. Environmental Engineering, 23(1): 87~90(in Chinese with English abstract).  
 Howard S. 1995. Formate brines for drilling and completion: state of the art[J]. SPE., (30): 498.  
 Lakatos(Translated by Li Bin). 2004. Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 145~147(in Chinese).  
 Monaghan P H and Salarbiel R A. 1959. Laboratory studies of formation damage in sands containing clays[J]. Petroleum Transactions AIME., 216.  
 Ning Tingwei. 1999. Developments and uses of clay stabilizers in Shengli oilfield[J]. Oilfield Chemistry, 16(1): 77~80 (in Chinese with English abstract).  
 Pan Jingjun and Yan Haike. 2000. Studies on adsorption of hexadecyltrimethylammonium bromide on Na- and Al-montmorillonite [J]. Oilfield Chemistry, 17(3): 204~207 (in Chinese with English abstract).  
 Prakash K and Sridharan A. 2004. Free swell ratio and clay mineralogy of fine-grained soils[J]. Geotechnical Testing Journal, 27(2): 220~225.  
 Ren Leifu. 1992. Clay Minerals and Clay Stone[M]. Beijing: Geological Publishing House, 82~83 (in Chinese).  
 Seung Y L and Won J C. 2005. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants[J]. Applied Clay Science, 30: 174~180.  
 She Song, Chen Shanxiong, Xu Xichang, et al. 2006. Testing study on relative free swelling ratio for expansive soil[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 25(supp. 1): 3 330~3 335(in Chinese with English abstract).  
 Song Xiangcheng. 1996. Exploration Standard of Oil and Gas Field[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 113~236(in Chinese).  
 Sun Huanquan, Qu Yantao, Fang Huichun, et al. 2000. Formation sensitivity characteristics study of sandstone reservoirs in Shengli oilfield[J]. Petroleum Exploration and Development, 27(5): 72~75 (in Chinese with English abstract).  
 Sun Weilin, Wang Tiejun and Liu Qingwang. 1992. Physical and Chemical Characteristics of Clay[M]. Beijing: Geological Publishing House, 108~109(in Chinese).  
 Wang Fuhua, Qiu Zhengsong, Feng Jinghai, et al. 2001. Laboratory evaluation on a new method for protecting unconsolidated sandstone reservoir[J]. Petroleum Exploration and Development, 28(6): 89~91(in Chinese with English Abstract).  
 Wang Pingquan and Xiong Hanqiao. 2002. Study on the Hydration of Clay and the Quantitative Analysis of the Water Content on the Surface of Clay[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 28~38(in Chinese).  
 Wang Xingxin and Zhou Shuxin. 1992. Clay Minerals in Sandstone Reservoirs and Oil Layer Protection[M]. Beijing: Geological Pub-

lishing House, 123~127 (in Chinese).

Weaver and Charlers E. 1989. Clays, Muds and Shales [ M ]. New York : Elsevier, 50~52.

Xiao Wenfa. 2001. Surfactants Chemistry : Application on the Exploration of Oil and Gas Field [ M ]. Wuhan : China University of Geosciences Press, 167~172 (in Chinese).

Zhou Jiangong, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2006. Study on the preparation of low cost organo-clay from low-level Ca-bentonite [ J ]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 42(4):457~461 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

蔡进功, 张守鹏, 谢忠怀, 等. 2001. 胜利油区砂岩成岩作用及油层保护措施研究 [ J ]. 石油大学学报(自然科学版), 25(4):13~20.

陈大钧. 2005. 油气田应用化学 [ M ]. 北京 : 石油工业出版社, 21~22.

陈丽华, 姜在兴. 1994. 储层实验测试技术 [ M ]. 山东 : 石油大学出版社, 220~225.

崔迎春, 张 琰. 2000. 钻井导致储层损害试验研究进展综述 [ J ]. 天然气工业, 20(2):61~65.

董 军, 赵勇胜, 蒋惠忠. 2005. 改性粘土防渗层性能研究及影响因素分析 [ J ]. 环境工程, 23(1):87~90.

拉卡托什编(李 斌, 等译). 2004. 三次采油新进展——采矿和油田

化学新进展之二 [ M ]. 北京 : 石油工业出版社, 145~147.

宁廷伟. 1999. 胜利油田开发和应用的粘土稳定剂 [ J ]. 油田化学, 16(1):77~80.

潘竟军, 阎海科. 2000. 十六烷基三甲基溴化铵在纳、铝蒙脱土吸附研究 [ J ]. 油田化学, 17(3):204~207.

任磊夫. 1992. 粘土矿物与粘土岩 [ M ]. 北京 : 地质出版社, 82~83.

余 颂, 陈善雄, 许锡昌, 等. 2006. 膨润土的自由膨胀比试验研究 [ J ]. 岩石力学与工程学报, 25(supp.1):3330~3335.

宋向程. 1996. 油气田开发标准(合订本 II) [ M ]. 北京 : 石油工业出版社, 113~236.

孙焕泉, 曲岩涛, 房会春, 等. 2000. 胜利油区砂岩储集层敏感性特征研究 [ J ]. 石油勘探与开发, 27(5):72~75.

孙维林, 王铁军, 刘庆旺. 1992. 粘土理化性能 [ M ]. 北京 : 地质出版社, 108~109.

王富华, 邱正松, 冯京海, 等. 2001. 疏松砂岩油藏油层保护评价新方法研究 [ J ]. 石油勘探开发, 28(6):89~91.

王平全, 熊汉桥. 2002. 粘土表面结合水定量分析及水合机制研究 [ M ]. 北京 : 石油工业出版社, 28~38.

王行信, 周书欣. 1992. 砂岩储层粘土矿物与油层保护 [ M ]. 北京 : 地质出版社, 123~127.

肖稳发. 2001. 表面活性剂化学 : 油气田开发中的应用 [ M ]. 武汉 : 中国地质大学出版社, 167~172.

周建工, 鲁安怀, 王长秋. 2006. 利用低品位天然钙基膨润土制备低成本有机粘土实验研究 [ J ]. 北京大学学报(自然科学版), 42(4):457~461.