

文章编号:1672-9854(2008)-02-0057-05

TSR产物对碳酸盐岩储层是否具有改良作用

——实验地质学的依据

张建勇^{1,2}, 刘文汇^{1,3}, 范明⁴, 蒋小琼⁴, 马凤良⁵, 卿颖⁶

(1 中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源中心; 2 中国科学院研究生院; 3 中国石化石油勘探开发研究院)

(4 中国石化无锡石油地质研究所; 5 中国石油勘探开发研究院西北分院; 6 冀东油田勘探开发研究院)



张建勇

摘要 采用SYS-1型碳酸盐岩溶蚀速率测定仪,选取四川东北地区5种碳酸盐岩样进行溶蚀实验,研究了三种主要TSR流体产物对碳酸盐岩的改造作用。 H_2S 的溶蚀能力相对较强,在120℃温度下对微晶灰岩的溶蚀率可达17.09%; CO_2 的溶蚀能力次之;水的溶蚀作用可以忽略不计。 H_2S 和 CO_2 这两种酸性溶液的溶蚀能力从常温到200℃呈较强—强—弱的变化趋势,其中 CO_2 的最大溶蚀率所处温度范围为60~90℃, H_2S 的最大溶蚀率所处温度范围为60~150℃。TSR产物中的酸性气体可以对储层进行改造,但不一定能够改良储层,而TSR过程中石膏向方解石的转变可以使储层孔隙度增加,从而改良储层物性。

关键词 碳酸盐岩储层; 硫酸盐热还原作用; 碳酸盐热还原产物; 硫化氢; 二氧化碳; 溶蚀能力; 储层改造

中图分类号 TE125.3 **文献标识码** A

张建勇 1978年生,2002年本科毕业于中国石油大学(华东),现为中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源中心博士研究生,主要从事油气地质及油气地球化学研究。通讯地址:214151 江苏省无锡市惠钱路210号 中国石化无锡石油地质研究所; 电话: (0510)83207316

世界上高含硫天然气藏(硫化氢体积百分比大于5%)均与硫酸盐的分布有一定的对应关系,因此硫酸盐还原生成硫化氢成为人们关注的焦点。该还原反应主要有两种机理,即硫酸盐生物还原作用(BSR)和硫酸盐热还原作用(TSR)。由于硫化氢(H_2S)是一种毒性气体,硫酸盐还原菌在高含硫化氢的环境中不能大量存活,因此BSR过程产生的 H_2S 含量一般不会超过5%,这么一个过程对储层的改造作用是很微弱的。而TSR过程产生的 H_2S 含量可以远远大于5%。例如在我国川东北地区 H_2S 含量可以达到10%以上,在冀中坳陷赵兰庄地区含量甚至达到了92%;在美国南德克萨斯盆地更是达到了98%。尽管对TSR机理已深入研究了二十多年^[1],但仍处于摸索之中。目前已经形成的一个共识是,该反应在溶液中进行,消耗烃类和石膏,产生水、

二氧化碳、硫化氢以及碳酸钙^[2-5],这些产物必然改变储层及储层内的流体性质。在以往的研究中人们往往将注意力集中在TSR反应机理的研究上,关于TSR过程及其产物对储层的改造作用虽然也有过分析,但往往只是推测或者定性的讨论^[6-7]。本文在前人认识的基础之上,结合实际地质资料,辅以必要的模拟实验,力图通过实验手段搞清TSR三种主要流体产物对储层的改良作用的相对大小,以便为高含硫天然气的储层研究提供一定的依据。

1 实验仪器

本次实验采用无锡石油地质研究所自主设计的SYS-1型碳酸盐岩溶蚀速率测定仪(图1)。该测定仪含恒压恒流泵、高压釜、加热炉、样品室、流速控制阀门等主要部分,釜体采用具有较强抗腐蚀能

收稿日期:2007-12-14

本文为“第十一届全国有机地球化学学术会议”(2007.10.20—28)分会宣讲论文

力的材料。在高压釜内设计六个样品室,可以同时进行六个样品的测定,各样品室出口端连接出液管,每个出液管上设置一个微调阀门用以控制出口流量。高压釜外采用管式炉加热,恒温温度可达200℃。六个样品室通过管线并联后与釜外恒压恒流泵相连,保证各个样品室内压力和温度相同。每个样品室顶部还有带小孔的盖子,它们既能让高压流体进入样品室,同时又可以减缓样品室内溶液中离子与外部流体发生交换。

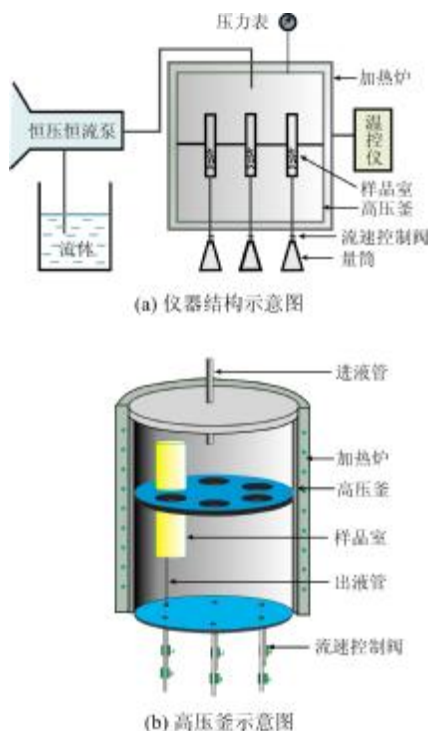


图1 SYS-1型碳酸盐岩溶蚀速率测定仪示意图

本次实验所用样品选取了川东北地区5种碳酸盐岩,即鲕粒白云岩、鲕粒灰岩、微晶白云岩、微晶灰岩、微晶白云质灰岩。将样品均粉碎至粒径2.8~4.0mm,由于样品的粒径范围很小,分样过程中造成的样品粒度差异也就很小,每份样品的外表面积差异也很小,因此实验中因粒度差异而引起的误差较小。为了确定不同粒径以及流体流速对溶蚀作用的影响,做了同一岩样下的平行试验。

笔者将川东北地区DK-47(渡口剖面)灰岩样品分成6份,其中一份样品的粒径相对较小,范围为0.9~4.0mm,装入6号样品室,其余5份样品的粒径相对较大,范围均为2.8~4.0mm。实验采用动态

压力平衡法,即让CO₂重量百分比为0.5%的海水不断流过岩样,并保持釜内压力不变。实验中随机选取装入粒径较大的样品的5号样品室,将其出口阀门关闭,其余5个出口以2mL/min的流速流出2000ml的流体。这样,实验中的1~4号为平行样品,5号、6号样品与其他四份样品是不平行的。其中5号样品用于测试流速对溶蚀率的影响,6号样品用于测试粒径对溶蚀率的影响。平行试验结果(表1)显示,对相同岩性的样品,流体流速和样品粒度对溶蚀率均具有决定性的意义。实验结果显示,1~4号平行样品之间的溶蚀百分率只相差0.4%左右,这表明高压釜内流体的各种条件比较均一,符合对比分析的要求。

表1 SYS-1型碳酸盐岩溶蚀速率测定仪精确性平行试验

样品室编号	原样重(g)	溶蚀后重(g)	溶蚀率(%)
1	10.000	9.611	3.89
2	10.000	9.614	3.86
3	10.000	9.599	4.01
4	10.000	9.573	4.27
5(关闭)	10.000	9.992	0.008
6(小粒度)	10.000	9.401	5.99

2 TSR不同流体产物对碳酸盐岩的改造能力

为了对比TSR不同产物对不同类型碳酸盐岩的改造能力,选用川东北的鲕粒白云岩、鲕粒灰岩、微晶白云岩、微晶灰岩、微晶白云质灰岩5种岩石进行实验。岩性均在显微镜下进行了定名,实验选用的岩石颗粒都由同一大块岩石经过粉碎后得到,可以认为相同岩性的样品物理化学性质完全相同。经过实验验证在流体压力介于10~30MPa之间时,压力对溶蚀速率并没有太大的影响,因此笔者对相同的流体采用不变的高压条件,均为30MPa。

TSR流体产物可以分为酸性流体(H₂S、CO₂)和非酸性流体(水),酸性流体可以与碳酸盐岩发生化学反应,推测其溶蚀率较高,而非酸性流体(水)主要是溶解碳酸盐岩,推测其溶蚀率较低,因此分两部分来讨论溶蚀率的问题。

2.1 酸性流体的溶蚀能力

TSR产物中的酸性流体包括H₂S与CO₂水溶液。

为了确定H₂S水溶液对不同碳酸盐岩在不同的温度条件下的溶蚀作用,利用纯硫化氢气体配制了重量百分比为1%的硫化氢海水(海水取自青岛海域)溶液,分25℃、60℃、90℃、120℃、150℃及200℃共6个温度点进行溶蚀试验,压力均为30 MPa,每个出口流出的流体总量为1000 ml。实验结果见表2和图2。

表 2 TSR 产物中酸性流体在不同温度点对各种碳酸盐岩的溶蚀率(%)

溶液类型	实验温度(℃)	鲕粒白云岩	鲕粒灰岩	微晶白云岩	微晶灰岩	微晶白云质灰岩
H ₂ S	25	1.20	11.99	4.60	11.25	9.90
	60	7.87	16.74	10.98	16.90	15.83
	90	10.55	16.18	11.58	15.97	16.26
	120	10.65	16.12	12.60	17.09	16.65
	150	9.87	15.51	12.64	16.40	16.04
	200	7.60	12.37	7.96	12.37	7.53
CO ₂	25	5.09	13.04	6.84	13.20	12.53
	60	5.42	15.78	8.91	16.25	14.58
	90	5.35	15.52	9.52	15.89	14.42
	120	4.98	12.52	7.75	12.44	10.85
	150	2.92	8.45	4.96	8.25	7.42
	200	0.43	2.55	1.26	2.40	0.68

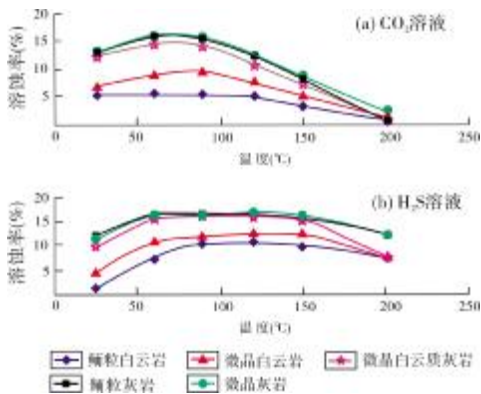


图 2 TSR 流体对不同类型碳酸盐岩的溶蚀率

为了与H₂S水溶液对储层的溶蚀能力进行比对,考虑到TSR产物中的CO₂含量一般远低于H₂S含量,配制了重量百分比为0.5%的CO₂海水溶液,对相同的样品进行了相同对应温度点的溶蚀率试验。考虑到CO₂溶液对碳酸盐岩改造能力相对较小,为了减小实验误差,所设计的每个出口流量为2 000 ml。实验结果见表2和图2。

表2中数据显示,随着温度的增加,两种溶液的溶蚀率均呈先增加后降低的趋势,但H₂S溶液的溶蚀率能力高于CO₂溶液的溶蚀能力。

2.2 非酸性流体的溶蚀能力

淡水也是TSR产物之一,考虑到水体变淡也会增加碳酸盐岩的溶解,选择60℃、90℃和150℃三个温度点进行了去离子水(淡水)的溶蚀速率实验,每个出口流量设计为1 000 ml。结果发现淡水的溶蚀率很小(表3)。所以又作了两个温度点60℃、90℃的海水溶蚀率(表3),每个出口流量为1 000 ml。

表3 数据表明,非酸性流体溶蚀率很低,与酸性流体相比几乎可以忽略不计。海水实验中更是出现了溶蚀率为负值的情况。

3 结果分析

3.1 不同温度对溶蚀能力的影响

从表2、图2可以看出,无论是H₂S溶液还是CO₂溶液,在温度低于200℃时,白云岩难溶而石灰岩易溶,过渡岩类介于二者之间,随着温度接近200℃,酸性溶液对不同类型碳酸盐岩的溶蚀率降低并且趋于相同。而在实际储层中我们往往看到白云岩比石灰岩孔隙度更好,因为对孔隙度起决定作用的是白云石化等作用,而不是TSR产物的改造作用,TSR

表 3 TSR 产物中非酸性流体在不同温度点对各种碳酸盐岩的溶蚀能力

溶液类型	实验温度(℃)	鲕粒白云岩		鲕粒灰岩		微晶白云岩		微晶灰岩		微晶白云质灰岩	
		溶蚀后重量(g)	溶蚀率(%)	溶蚀后重量(g)	溶蚀率(%)	溶蚀后重量(g)	溶蚀率(%)	溶蚀后重量(g)	溶蚀率(%)	溶蚀后重量(g)	溶蚀率(%)
去离子水	60	9.975	0.25	9.979	0.21	9.985	0.15	9.966	0.34	9.989	0.11
	90	9.995	0.05	—	—	9.986	0.14	9.992	0.08	9.978	0.22
	150	9.98	0.2	9.971	0.29	9.941	0.59	9.967	0.33	9.953	0.47
海水	60	10.028	-0.28	10.025	-0.25	10.039	-0.39	10.026	-0.26	10.023	-0.23
	90	10.019	-0.19	10.005	-0.05	10.022	-0.22	10.008	-0.08	10.005	-0.05

注:每份样品溶蚀前的干样重量均为10g。

产物对改造只起到一定作用,这与前人的认识^[6-7]有不同之处。酸性流体对不同碳酸盐岩的选择性溶蚀使灰质含量高的岩石溶蚀较多,因而使孔隙度相对较低的石灰岩可以增加较多的孔隙,从而降低储层的非均质性。

H₂S 溶液和 CO₂ 溶液对各种岩石的溶蚀率从常温到 200℃呈较强—强—弱的变化趋势(图2)。其中 CO₂ 对岩石的最大溶蚀率所处温度点介于 60~90℃之间,而 H₂S 溶液对岩石的最大溶蚀率所处温度介于 60~150℃之间。一般认为温度高于 120℃或者 140℃是 TSR 开始反应生成 H₂S 的温度点^[8-12], 150℃高于 TSR 生成 H₂S 的起始温度,因此如果硫化氢对储层具有改良作用,那么 150℃左右是它发挥作用的温度段。而实际地层中 H₂S 含量最大的储层所处的地温一般都高于 150℃,这种较高的地温不利于 H₂S 溶液对储层岩石的溶蚀。

3.2 不同类型溶液的溶蚀能力

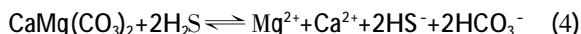
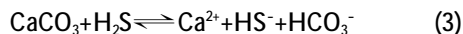
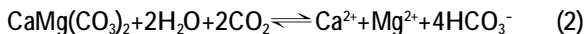
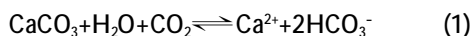
从表2、图2可知,H₂S 对碳酸盐岩的溶蚀能力要高于 CO₂,并且发生 TSR 的天然气的 CO₂ 的含量远低于 H₂S 含量,因此,如果说 TSR 产物对储层物性有一定的改良作用,那么起决定作用的也就是 H₂S。

至于有人说 TSR 的产物之一淡水也对储层物性改良有积极的作用^[7],从表3的数据来看,它所起的作用相对于 H₂S,甚至相对于 CO₂ 来说都是可以忽略不计的。

从纯海水的溶蚀来看,岩石不但不被溶蚀,其重量反而增加了(表3中的负值),说明有一部分离子被吸附到了样品表面或者微裂隙中。这就是说如果没有酸性流体,储层碳酸盐岩就很难被溶蚀和搬运,这样孔隙就很难连通。虽然 TSR 产物对储层的物性不能起到决定性的改良作用,但这个过程产生的酸性流体还是对储层的改造具有一定的积极意义。

3.3 TSR 对储层的改造机理

可以认为 TSR 的产物 H₂S 和 CO₂ 溶蚀碳酸盐岩储层具有如下的化学方程式:

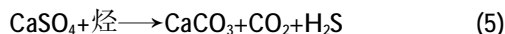


当体系溶入 CO₂ 或者 H₂S 之后,化学反应向右进行,碳酸盐岩被溶解,溶解的物质随着离子扩散、地下流体热对流或者在压力作用下的流体迁移等而发生迁移。在迁移过程中,CO₂ 或者 H₂S 的浓度逐渐降低,低于一定的浓度后化学反应则向左进行,被溶解的碳酸盐岩重新结晶。因此,在这个过程中储层的总体孔隙不会增加,只会使一部分孔隙扩大而连通,扩大连通的孔隙存储更多的气体,从而进一步扩大,而使另一部分孔隙越来越小,直到被堵死。由此看来,TSR 产物中的酸性气体可以对储层进行改造,但不一定是改良。

表1表明,如果流体不流动,就几乎不溶蚀,因此地层酸性流体的流速也是储层改造的主要因素。虽然地层流体在天然气运聚过程中流动较慢,但是在天然气开发过程中流动较快且不均匀,而酸性流体溶蚀碳酸盐岩是无机反应,反应速率较快,这也是导致碳酸盐岩储层非均质性的重要因素。

表1还表明,样品颗粒越小溶蚀率越大,小颗粒样品与大颗粒样品的区别在于前者具有更大的总表面积与酸性流体接触。在碳酸盐岩地层中孔隙越大,与酸性流体接触的面积越大,因此孔隙越大越容易被溶蚀,这样也增加了储层非均质性。

TSR 产物不一定能改良储层,但是 TSR 过程对储层的改良作用则是毋庸置疑的。石膏的密度为 2.9~3.1g/cm³,1mol 石膏的体积为 43.9~46.9cm³;而方解石的密度为 2.69~2.72g/cm³,1mol 方解石的体积为 36.8~37.2cm³。由 TSR 反应方程式



可知 1mol 硬石膏反应后生成 1mol 方解石,结果是储层岩石固体的孔隙空间大约增大了 7~10cm³,因此 TSR 过程中硬石膏晶粒或结核遭受蚀变后,会形成许多膏模孔。另外,TSR 促使大分子烃类向小分子烃类转化,造成局部高压,在流体压力作用下部分连通性不太好的储层空间可以被打通,也可以改善储层的渗透性以及有效孔隙度。

4 结 论

(1) TSR 产物中的 H₂S 和 CO₂ 对储层的改造能力随着温度的变化而呈较强—强—弱的变化趋势。CO₂ 的最强溶蚀温度为 60~90℃,硫化氢为 60~150℃。

(2) H_2S 对储层有较强的改造作用, CO_2 其次, 水的作用可以忽略不计。

(3) TSR 产物中酸性流体的溶蚀能力, 对白云岩较低, 对灰岩相对较强, 对过渡岩类介于二者之间。地层流体的流速对溶蚀能力有重要影响。

(4) TSR 产物中的酸性流体可以对储层进行改造, 但不一定能产生改良作用。

(5) TSR 过程中石膏向方解石的转变可以使储层孔隙度增加, 从而能改良储层物性。

参考文献

- [1] Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs[J]. *Nature*, 1988, 333(2): 415-419.
- [2] Machel H G. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction[J]. *Geology*, 1987, 15: 936-940.
- [3] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate reservoirs[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3925-3931.
- [4] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights[J]. *Sedimentary Geol.* 2001, 140: 143-175.
- [5] Martin M C, David A C M, Simon H B. Thermochemical sulphate reduction (TSR): Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 393-404.
- [6] 朱光有, 张水昌, 马永生. TSR(H_2S)对石油天然气工业的积极研究—— H_2S 的形成过程促进储层次生孔隙的发育 [J]. *地质前缘*, 2006, 13(3): 141-149.
- [7] 杜春国, 郝芳, 邹华耀. 热化学硫酸盐还原作用对碳酸盐岩气藏的化学改造——以川东北地区长兴组—飞仙关组气藏为例[J]. *地质学报*, 2007, 81(1): 119-126.
- [8] Worden R H, Smalley P C. H_2S -producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *Chemical Geology*, 1996, 133: 157-171.
- [9] Worden R H, Smalley P C. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C[J]. *AAPG Bull*, 1995, 79(6): 854-863.
- [10] Machal H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C: Discussion[J]. *AAPG Bull*, 1998, 82: 1870-1873.
- [11] Worden R H, Smalley P C. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(5): 1210-1221.
- [12] Li J, Xie Z Y, Dai J X. Geochemistry and origin of sour gas accumulations in the northeastern Sichuan Basin, SW China [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 1703-1716.

编辑: 吴厚松

Whether TSR Products Can Meliorate Reservoir Property of Carbonate Rock or Not: An Evidence from Experimental Geology

Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Fan Ming, Jiang Xiaoqiong, Ma Fengliang, Qing Ying

Abstract: Thermochemical sulfate reduction (TSR) is believed to be the main generation mechanism of high-concentrate hydrogen sulfide in gas reservoirs. During the process of TSR, hydrogen sulfide, carbon dioxide and fresh water are the main kinds of products which might meliorate reservoir property of carbonate rock. Five types of carbonate rock samples from northeastern Sichuan are chosen to determine the alteration of TSR products to carbonate rock with SYS-1 Dissolution Velocity Measurer of Carbonate Rock. Through a series of simulation experiments, the alteration capability of the same kind of liquid on different types of carbonate rocks at different temperature and the alteration capability of the three different kinds of liquid on different types of carbonate rocks are compared. The dissolution ratio of H_2S can be up to 17.09% to micrite at a temperature of 120°C, which shows that H_2S has a higher solubility than CO_2 and fresh water has a low one to be ignored. The solubility of acidic H_2S and CO_2 solution to carbonate rocks shows a high-higher-low trend with increasing from the room temperature to 200°C. The solubility of CO_2 is maximum at the temperature range of 60~90°C and that of H_2S at the range of 60~150°C. It is concluded that the TSR-generating acidic gas can play an active role in alteration of reservoir rock but it cannot always meliorate reservoir property. The TSR process that leads to alteration of gypsum into calcite can increase porosity of reservoirs, which means melioration of reservoir property.

Key words: Carbonate reservoir; Thermochemical sulfate reduction; Hydrogen sulfide; Carbon dioxide; Dissolubility; Reservoir alteration

Zhang Jianyong: male, Doctor degree in progress at Graduate Institute, CAS, Beijing. Add: Lanzhou Oil-Gas Resource Center, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou, 730000 China