

文章编号:1672-9854(2010)-03-0070-04

塔中地区碳酸盐岩高含量二氧化碳的产生及研究意义

张宝收, 顾乔元, 张海祖, 赵青, 尹峰林

(中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院)



张宝收

摘要 塔中碳酸盐岩天然气样品中 CO_2 含量及其碳同位素值的分析表明, CO_2 既有有机成因也有无机成因, 而烃气则全为有机成因。样品对比表明, 塔中碳酸盐岩天然气中的 CO_2 含量一般在 5% 以下, 而高含量的 CO_2 则是酸化压裂时由人工注入的强酸与碳酸盐岩地层反应产生的。酸化压裂产生的 CO_2 含量与注入地层的酸量正相关, 与求产时间负相关; 据此建立了最高 CO_2 含量—酸量—时间相关关系图版。酸化压裂可使气样中的 CO_2 含量增加, 但对 N_2 和 H_2S 的含量没什么影响。增高的 CO_2 会使和 CO_2 含量有关的参数受到影响, 但不会影响和 CO_2 含量无关的研究参数。对天然气分析数据的使用提出了相关建议。

关键词 塔中地区; 碳酸盐岩; 天然气; 二氧化碳成因; 碳同位素; 酸化压裂

中图分类号: TE125.4 **文献标识码**: A

张宝收 1976 年生, 工程师。2003 年毕业于石油大学(北京)资源与信息学院, 获硕士学位。主要从事石油地质和油气地化研究工作。通讯地址: 841000 新疆库尔勒市 123 号信箱实验中心; 电话: (0996)2176664

1 概况

塔里木盆地塔中地区下古生界碳酸盐岩的油气勘探自上世纪 90 年代起, 经历了十余年的艰难曲折过程, 2003 年发现了奥陶系碳酸盐岩大型坡折带, 实现了礁滩体勘探的重大突破^[1-2]。2006 年又在下奥陶统风化壳获得重大突破^[3]。然而, 无论是上奥陶统礁滩体, 还是下奥陶统岩溶风化壳, 油气水分布和成藏特征都十分复杂^[2-3]。在研究塔中碳酸盐岩天然气时, 发现很多天然气样品中 CO_2 含量很高, 最高者可达 67%(图 1)。近年来, 在中国东部发现了很多无机成因的 CO_2 气藏^[4-9], 塔中碳酸盐岩高含量的 CO_2 是否为无机成因? 塔中是否存在无机成因气藏? 存在的话, 其分布如何? 对此, 笔者对塔中碳酸盐岩高含量的 CO_2 进行了研究。

2 高含量 CO_2 的产生

一般来说, 油气层进入采油阶段后, 油气产量及

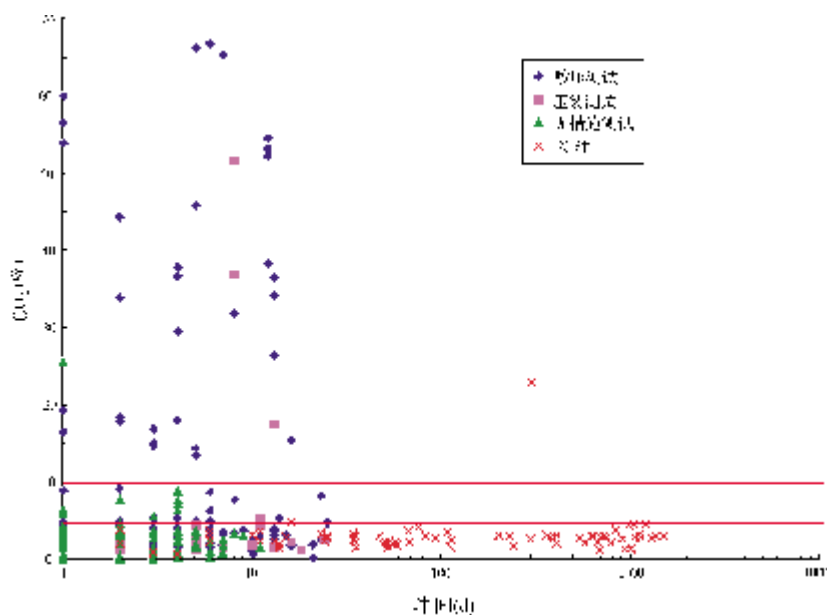
油气性质已趋于稳定, 较之钻探测试阶段的样品更能代表地层流体的真实情况。通过塔中碳酸盐岩天然气无措施测试样品、酸化压裂测试样品、(加砂)压裂测试样品及采油阶段样品中的 CO_2 含量的对比, 发现采油阶段样品的 CO_2 含量基本小于 5%; 无措施测试样品的 CO_2 含量基本小于 10%, 绝大部分也小于 5%; (加砂)压裂测试样品的 CO_2 含量绝大部分也小于 5%; 而 CO_2 含量大于 5% 的样品几乎全为酸化压裂测试样品(图 1)。(加砂)压裂测试样品中有 3 个样品 CO_2 含量异常高, 大于 15%。这 3 个样品虽不是酸化压裂测试样品, 但在测试本层前, 在本井其它层段进行过酸化压裂测试, 很可能也是受到了酸化压裂测试的影响。因而可以确定, 高含量的 CO_2 ($>5\%$) 为酸化压裂作业产生的无机 CO_2 , 而非地层天然气中的真实含量。 CO_2 含量大于 5% 的样品明显受到了人工酸化压裂措施的影响, 样品数据的真实性应受到质疑。

戴金星等根据气藏中 CO_2 的含量将二氧化碳

收稿日期: 2009-12-21

本文为“第十二届全国有机地球化学学术会议”分会演讲报告, 获大会“中青年优秀论文奖”

本文受国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号: 2006CB202307)资助

图1 不同样品 CO₂ 含量与时间相关图

气藏分为四类,并认为气藏中 CO₂ 含量在 60% 以上的,CO₂ 均为无机成因,CO₂ 含量在 15%~60% 的也以无机成因为主^[4]。由此也可判断,那些 CO₂ 含量高的应主要为无机成因。

在戴金星根据国内外众多研究实例提出的有机和无机 CO₂ 判识图版上^[5],有些样品落在有机成因区,有些样品落在无机成因区,还有些样品落在有机无机成因共存区(图 2),表明塔中碳酸盐岩天然气样品中确实存在无机成因 CO₂。而与这些无机成因 CO₂ 共存的烃气,与落在有机成因区样品中的烃气一样,其碳同位素值都具有 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 的特征(图 3),表明这些烃气均为有机成因。因此,塔中碳酸盐岩天然气样品中,只有无机成因的 CO₂,而没有无机成因的烃气。

无机成因的 CO₂ 大致可分为两种类型:幔源—岩浆成因和碳酸盐岩化学成因^[4,6,10]。幔源—岩浆成因气,其 R/Ra 值大于 1。而塔中碳酸盐岩天然气样品,无论是 CO₂ 含量低的还是 CO₂ 含量高的样品(明显含有大量无机成因的 CO₂),其 R/Ra 值均小于 1(表 1),因此可排除幔源—岩浆成因的可能性。

碳酸盐岩的化学成因可分为三种:高温分解或变质作用成因、低温水解或地下水中酸类溶解成因、高温下与硅酸盐作用成因。实验室内得出的碳酸盐岩分解温度为 710~940 ℃,有水参与时可使温度降低,但也要达到近 200 ℃;300~320 ℃时,碳酸钙与硅

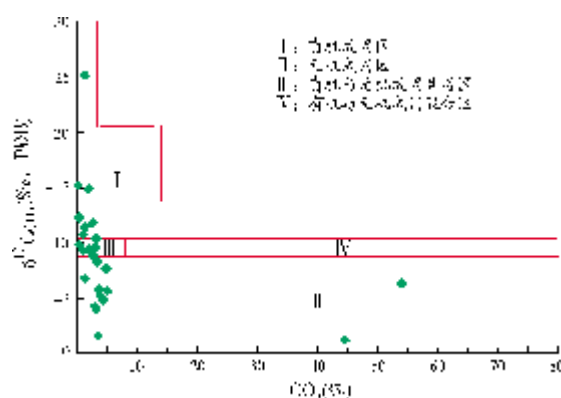
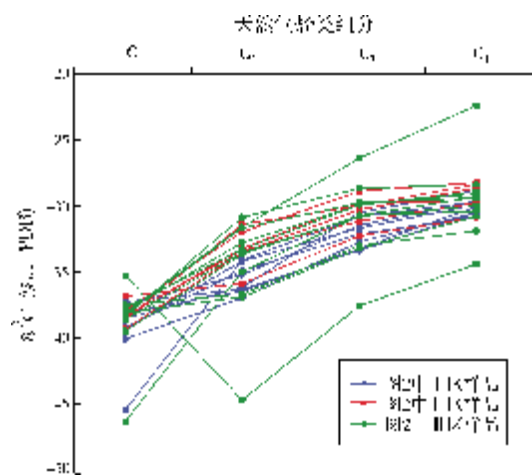
图2 CO₂ 成因鉴别图(据文献[5],有修改)

图3 天然气中烃气碳同位素分布图

表1 不同CO₂含量天然气样品地化参数表

井号	地 层		井 深 (m)	CO ₂ 含量 (%)	$R=^3\text{He}/^4\text{He}$ ($\times 10^{-8}$)	R/R_a	$\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰)
塔中 822	良里塔格组	三段(O ₃ I ³)	5784~5790	51.60	7.79 ± 0.35	0.06	-42.7
塔中 54		二段(O ₃ I ²)	5832~5858	25.43	9.38 ± 0.33	0.07	-41.3
塔中 824			5613~5654	2.10	6.83 ± 0.28	0.05	-40.2

注: R 和 R_a 是氦同位素的测定指标, R 和 R_a 分别表示天然气样品和大气中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值。

酸盐反应形成绿帘石和二氧化碳^[4,6]。目前,塔中碳酸盐岩油气藏的地层温度还达不到这样的高温,无机CO₂为高温分解或与硅酸盐反应成因的可能性不大。碳酸盐岩低温水解及被地层水中酸类溶解产生的CO₂,一般形成速率低,产气强度小,在天然气中所占比例较低^[4,6],不可能形成高达百分之几十的含量。

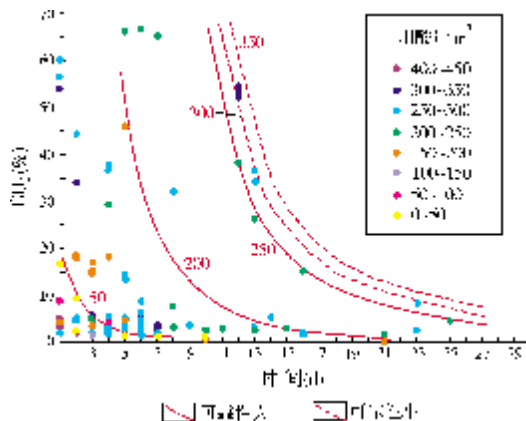
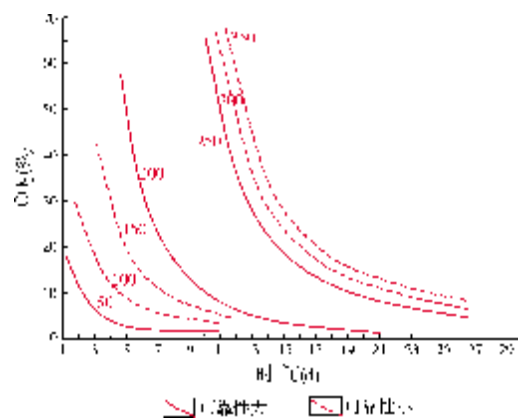
由此看来,前人总结的无机CO₂形成类型均不能解释塔中碳酸盐岩天然气样品中高含量CO₂的成因。

由前面分析得知,塔中碳酸盐岩天然气样品中高含量CO₂的形成属于碳酸盐岩化学成因中的一种新类型——人工酸化压裂作业的酸类溶解成因。碳酸盐岩被地层水中酸类溶解产生的CO₂,一般形成速率低,产气强度小,是因为地层水中的酸类一般含量少、浓度低。但人工酸化压裂作业时注入的强酸,酸的浓度高,数量大,可在短时间内与碳酸盐岩地层快速反应生成大量CO₂,从而在此期间采集的天然气样品,CO₂含量会很高。这就是塔中碳酸盐岩酸化压裂测试样品中CO₂含量很高的原因。

3 高CO₂含量的控制因素

由图4可见,酸化压裂产生的CO₂含量与注入地层的酸量和采样时间有关。酸化压裂产生的最高CO₂含量,随注入地层酸量的增加而增大,两者呈正相关关系。当酸量一定时,最高CO₂含量随着时间的推移而降低,两者呈负相关关系。据此,建立了酸化压裂产生的最高CO₂含量—酸量—时间相关关系图版(图5)。在此图版上,酸量等值线即为在此酸量下气样中最高CO₂含量随时间的变化曲线。实线由较多数据点回归得出,可靠性较大;虚线由较少数据点回归得出或由两条等值线插值得出,可靠性较小,应随实际数据的增多逐步修正。

由此图版,知道了这三个参数中的两个便可求得第三个,据此可解决油气田现场遇到的相关问题。如塔中某井,在奥陶系酸化压裂后求产,折合日产气(13~20)×10⁴m³,但几个小时后,放喷口火焰突然熄灭,之后进行了10次试点火均不着。明明有大量的

图4 CO₂含量—酸量—时间相关图图5 最大CO₂含量—酸量—时间相关图版

气,为何点不着? 酸化压裂时注入地层酸量为275 m³,由“最大CO₂含量—酸量—时间相关图版”(图5)可知,在此酸量下,在最开始的几天内,人工注入的酸液与碳酸盐岩地层反应产生的CO₂可达到很高的浓度;之后CO₂含量逐渐下降,大概到第15天才能达到下降的“拐点”,此时CO₂含量在25%左右;而要等到酸化压裂产生的CO₂含量彻底消除干净则需要二十几天或近一个月的时间。正是因为求产初期CO₂含量很高,且在极限情况下此含量可维持十来天的时间,故该井在求产初期虽然天然气含量很高,但“点火不着”也就很好理解了。

具体的 CO_2 含量,除与酸量和采样时间有关外,还与测试层段的产能有关。测试层段产能好,酸化压裂后油气很快大量涌出,则 CO_2 含量会很快降低,就不会达到图版(图 5)上同样酸量和时间条件下的最高 CO_2 含量变化线。这就是有很多数据点落在最高 CO_2 含量等值线下方(图 4)的原因。

4 高含量 CO_2 的影响

通过碳酸盐岩天然气无措施测试样品、酸化压裂测试样品、(加砂)压裂测试样品及采油阶段样品中 CO_2 含量的对比,发现酸化压裂虽然可使 CO_2 含量大幅增加,但对 N_2 、 H_2S 等气体的含量没什么影响。一些和 CO_2 含量无关的研究参数不受影响,如干燥系数等;而和 CO_2 含量有关的参数则会受到影响,如甲烷的绝对含量(浓度)、 N_2 的绝对含量等。另外,高含量的 CO_2 可使地层水中的碳酸氢根离子增加。

5 结论及建议

通过对塔中碳酸盐岩天然气样品中 CO_2 的含量及其碳同位素值的分析,可确定 CO_2 既有有机成因也有无机成因,而烃气则全为有机成因。对比不同样品可知,塔中碳酸盐岩天然气中 CO_2 含量一般在 5% 以下,高含量的 CO_2 由酸化压裂产生。前人总结的无机 CO_2 生成的原因均不能解释塔中碳酸盐岩高含量的 CO_2 ,因此,本文提出了无机 CO_2 生成的一种新类型——人工酸化压裂作业酸类溶解碳酸盐岩化学成因。

酸化压裂产生的 CO_2 含量与注入地层的酸量和采样时间有关,与前者正相关,与后者负相关。此外,酸化压裂产生的 CO_2 含量还与测试层段的产能有关。

酸化压裂可使气样中的 CO_2 含量增大,但对 N_2 、 H_2S 本身没什么影响。增高的 CO_2 会使和 CO_2 含量有关的参数受到影响,但不会影响和 CO_2 含量无关的研究参数。

基于以上分析,对塔中碳酸盐岩天然气样品的使用提出以下建议:

(1)尽量不用明显受到了人工酸化压裂作业影响的气样分析数据;

(2)若想使用明显受到了人工酸化压裂作业影响的数据,可只使用其不受影响的研究参数;

(3)若想使用明显受到了人工酸化压裂作业影响的数据和参数,应修正后使用。

参考文献

- [1] 邬光辉,李启明,张宝收,等.塔中 I 号断裂坡折带构造特征及勘探领域[J].石油学报,2005,26(1):27-30.
- [2] 周新源,王招明,杨海军,等.塔中奥陶系大型凝析气田的勘探和发现[J].海相油气地质,2006,11(1):45-51.
- [3] 苗继军,贾承造,邹才能,等.塔中地区下奥陶统岩溶风化壳储层特征与勘探领域[J].天然气地球科学,2007,18(4):497-500.
- [4] 戴金星,戴春森,宋岩,等.中国东部无机成因的二氧化碳气藏及其特征[J].中国海上油气(地质),1994,8(4):215-222.
- [5] 戴金星.天然气地质和地球化学论文集:卷二[C].北京:石油工业出版社,2000.
- [6] 戴春森,宋岩,杨池银.黄骅坳陷天然气中多成因二氧化碳的判识及其混合模型[J].石油勘探与开发,1994,21(4):23-29.
- [7] 戴春森,戴金星,杨池银,等.黄骅坳陷港西断裂带无机成因 CO_2 气的构造地球化学特征[J].科学通报,1994,39(7):639-643.
- [8] 朱岳年.二氧化碳地质研究的意义及全球高含二氧化碳天然气的分布特点[J].地球科学进展,1997,12(1):26-31.
- [9] 柳忠泉,逢建东,徐佑德.梁村潜山带二氧化碳气成因及成藏机理[J].成都理工大学学报,2003,30(5):518-522.
- [10] 刘雨芬,范上炯.二氧化碳气藏成藏条件及储量计算方法[J].中国海上油气(地质),1996,10(1):55-63.

编辑:赵国宪

Genesis and Study Significance of High CO_2 Content in Carbonate Rocks in Tazhong Area, Tarim Basin

Zhang Baoshou, Gu Qiaoyuan, Zhang Haizu, Zhao Qing, Yin Fenglin

Abstract: The CO_2 content and carbon isotopic values are analyzed for natural gas samples from carbonate rocks in Tazhong area. It is indicated that the CO_2 gas in some gas samples is organic in origin and the one in other gas samples is inorganic but the hydrocarbon gas is all organic in origin. By comparing with four types of gas samples, it is improved that the CO_2 content of natural gas from Tazhong carbonate rocks is generally less than 5% while the CO_2 whose content is high is generated by acid fracturing. The CO_2 content in the gas samples generated by acid fracturing has a positive correlation to the acid amount and keeps a negative correlation to the production time. According to the analysis data, a correlation chart of maximum CO_2 content-acid amount-production time is established. Acid fracturing may bring in increasing the CO_2 content in the gas samples but less affects on the N_2 and H_2S content. The increasing CO_2 can affect the parameters related with CO_2 content but cannot affect those parameters which have no relation to CO_2 content. Some suggestions how to use the analysis data of gas samples are finally put forward.

Key words: Tazhong area; Carbonate rock; Natural gas; Genesis of carbon dioxide; Carbon isotope; Acid fracturing

Zhang Baoshou: male. Master, Geologist. Add: Institute of Exploration and Development, PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla, Xinjiang, 841000 China