

硫酸盐热化学还原作用对原油裂解成气和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制*

张水昌 朱光有 何坤

ZHANG ShuiChang, ZHU GuangYou and HE Kun

中国石油勘探开发研究院 北京 100083

Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

2010-04-28 收稿, 2010-10-20 改回.

Zhang SC, Zhu GY and He K. 2011. The effects of thermochemical sulfate reduction on occurrence of oil-cracking gas and reformation of deep carbonate reservoir and the interaction mechanisms. *Acta Petrologica Sinica*, 27(3):809–826

Abstract Thermochemical sulfate reduction (TSR), which is a complex organic-inorganic interaction in reservoirs, can not only generate H₂S-bearing gas but also reform reservoirs by its sour gas products. This paper firstly studied the influence of TSR on the occurrence of oil-cracking gas by gold-tube pyrolysis. It was revealed that the redox reaction can evidently decrease the thermal stability of oil and accelerate the generation of natural gas with H₂S and high dryness. It was confirmed that contact ion pairs (CIP) should be the most feasible oxidant in initiation reaction of TSR collectively by in situ Raman technology and pyrolysis experiments. The potential factors, which can dominate TSR reaction, were thoroughly discussed. It was found that the salts type and concentration in addition to oil compositions, labile organosulfur compounds (LSC) content should be the critical factors for occurrence of TSR. On the other hand, TSR was demonstrated to play an important role in the reformation of carbonate reservoirs on the basis of detailed geological observations. The corrosion mechanism by sour fluid was also revealed with the assistance of corrosion model experiments. Moreover, there was a secondary porosity zone formed by TSR in deep carbonate reservoirs. It is suggested that, the redox reaction involving hydrocarbons and sulfate and the reformation of reservoir should be two closely related and dependent processes induced by whole TSR.

Key words TSR; Reaction mechanism; Contact ion pairs; Carbonate reservoir corrosion; Organic-inorganic interactions; Sichuan Basin

摘要 硫酸盐热化学还原作用(Thermochemical sulfate reduction, TSR)是发生在油气藏中复杂的有机-无机相互作用,它不仅会引起含H₂S天然气的富集,其产生的酸性气体对碳酸盐岩储层还具有明显的溶蚀改造作用。本文基于黄金管热模拟实验,研究了TSR反应对原油裂解气的生成的影响,发现这种氧化还原反应的存在能明显降低原油的稳定性,促进具高干燥系数的含H₂S天然气的生成。结合原位激光拉曼实验结果,证实了实际油藏中启动TSR反应的最可行的氧化剂应该是硫酸盐接触离子对(CIP)。全面探讨了影响TSR反应的地质和地球化学因素,提出除了初始原油的组分特征、不稳定含硫化物(LSC)的含量外,地层水的含盐类型及盐度同样是控制TSR反应的关键因素。同时,基于大量地质分析,发现TSR对碳酸盐岩储层具有明显的溶蚀改造作用。结合溶蚀模拟实验,提出了酸性流体对碳酸盐储层溶蚀改造的机制,且深层碳酸盐岩层存在一个由TSR作用形成的次生孔隙发育带。研究认为,烃类与硫酸盐矿物的氧化还原反应与其产物对碳酸盐岩储层的改造是TSR作用的两个不可分割的部分,它们相互依存和制约。

关键词 TSR;反应机制;接触离子对;碳酸盐岩储层溶蚀;有机-无机相互作用;四川盆地

中图法分类号 P59

* 本文受国家自然科学基金项目(40773032)和中石油股份公司科技开发项目(2008A-0607)联合资助。

第一作者简介:张水昌,男,1961年生,博士,教授级高级工程师,主要从事油气地质与地球化学研究工作,E-mail: sczhang@petrochina.com.cn

1 引言

圈闭中烃类流体的组成在地史中的变化会对其商业价值及生产开发条件产生很大的影响。在区域大背景下对相关机理的认识以及对油气性质的预测是制定油气勘探决策的重要前提,这对深部勘探而言显得尤为重要。近年来,越来越多的地球化学家开始认识到,地下深部的介质环境在油气生成及次生变化过程中扮演着极其重要的角色。尤其是一些无机介质如水、矿物等,会以反应物或催化剂的形式参与与油气生成和改造的整个过程中。其中,硫酸盐热化学还原作用(TSR)就是一种发生在碳酸盐岩油气藏中常见的且十分重要的有机-无机相互作用,这种硫酸盐与烃类的氧化还原反应往往是导致酸性天然气聚集的最主要的原因。

自从 Orr(1974)在对美国 Big Horn 盆地古生代原油的一些地球化学参数分析的基础上,首次提出油藏中很可能发生了硫酸盐与原油氧化还原反应后,许多地球化学家和勘探家就开始密切关注这种导致酸性气体聚集的复杂的有机-无机相互作用。他们不仅基于大量的地质观察,对 TSR 作用的岩石学特征及其产生天然气的组分及同位素特征进行了详细的描述(Orr, 1977; 戴金星, 1985; 戴金星等, 2004; Machel, 1986, 1987, 1989, 2001; Krouse *et al.*, 1988; Worden *et al.*, 1995, 1996, 1998, 2000; Anderson and Garven, 1987; Sassen, 1988; Heydari and Moore, 1989; Claypool and Mancini, 1989; Rooney, 1996; Riciputi *et al.*, 1996; Heydari, 1997; Manzano *et al.*, 1997; Rickard and Luther, 1997; Bildstein and Worden, 2001; Cai *et al.*, 2003, 2004; Desrocher *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005, 2007, 2008; Zhu *et al.*, 2005c, 2010a, b; 张水昌等, 2006; 朱光有等, 2005a, b, 2006a),还试图通过热模拟实验揭示 TSR 的反应机理、控制因素、启动温度等,以达到识别甚至是预测实际地质条件下 TSR 的目的(Toland, 1960; Cross *et al.*, 2004; Tang *et al.*, 2005; Ellis *et al.*, 2006, 2007; Zhang TW *et al.*, 2007, 2008; Amrani *et al.*, 2008; Zhang SC *et al.*, 2008)。这些研究成果在很大程度上增进了我们对油气藏中这种次生改造作用的认识。

但是,由于地下是一个庞大的复杂的有机-无机相互作用体,很多因素会影响到流体的组成,对 TSR 的认识主要基于对自然的观察,它所涉及的反应式尚未完全建立,所有的实验室模拟结果还不能达到完全有效预测的目的。不同研究者对 TSR 机理的认识仍存在很大的分歧和争议,如油藏中 TSR 的启动机制问题,地下 TSR 作用的门限温度问题,甲烷是反应物还是产物的问题,TSR 对围岩的改造问题等等(Toland, 1960; Worden *et al.*, 1995, 2000; Machel, 2001; Cross *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005, 2008; 岳长涛等, 2003; 丁康乐等, 2005; 蔡春芳和李洪涛, 2005; 朱光有等, 2006b, 2007a; Zhu *et al.*, 2007b, 2009),这些问题的存在,很大程度

上阻碍了实际勘探中对 TSR 的预测以及对天然气储量的评估。要解决这些争议,有必要深入认识 TSR 的反应机制及其影响因素。

随着油气勘探的深入,越来越多有趣的现象被发现,如经历 TSR 作用的碳酸盐岩储层中普遍存在层内溶蚀;并非所有经历 TSR 作用的天然气中都高含 H₂S 或 CO₂ 等(Zhang *et al.*, 2005; Machel, 1987, 2001; Ma *et al.*, 2007a; 朱光有等, 2006b; 黄思静等, 2006, 2007, 2009)。这些现象表明,碳酸盐岩储层中的 TSR 作用绝非是单纯的烃类与硫酸盐的化学反应过程,很可能还伴随有碳酸盐储层与 TSR 反应产物间的有机-无机相互作用。实际上,TSR 反应的弱酸性产物(CO₂ 和 H₂S)溶解于油藏水中,会改变水体成分并引起水体酸化,从而引起储层的次生改造(Seewald, 2003)。而储层的原位改造作用势必引起储层内地层水水质(如溶解离子含量、类型以及 pH 值)和体系内 H₂S 浓度的变化,反过来又影响甚至控制 TSR 反应的进行。TSR 反应的程度及储层改造的结果都将在很大程度上决定天然气的最终储量和组分及同位素特征。因此,要全面认识 TSR 作用,有必要把 TSR 化学反应过程和其产物对储层的改造过程作为一个有机统一的整体来考虑。要了解两种有机-无机过程的关系,就要首先清楚地了解它们的作用机制及其控制因素。

基于上述分析,本文首先结合黄金管热模拟实验及前人的研究,对 TSR 对原油裂解成气的影响、TSR 的反应机理和影响因素进行了深入的研究;然后以四川盆地为例,对 TSR 作用地区的储层溶蚀改造现象进行了详细的分析和讨论;结合溶蚀模拟实验的结果,探讨了 TSR 作用产物对碳酸盐岩储层溶蚀改造的机制,并对 TSR 作用对川东北地区储层的改造程度及其深部储层进行了预测。本文的目的是将 TSR 作用的两种有机-无机过程(即氧化还原反应和对储层的化学溶蚀作用)联系起来进行讨论,进而为全面认识油气藏中 TSR 作用以及深层碳酸盐岩天然气勘探提供理论依据。

2 TSR 对原油裂解成气的影响、反应机制及控制因素

2.1 TSR 对原油稳定性及裂解气的影响

众所周知,单纯的原油裂解以自由基反应机制为主(Kissin, 1987)。TSR 反应过程尽管伴随着原油的裂解过程,但烃类与硫酸盐间的氧化还原反应的存在,势必会改变原油的热稳定性,并导致天然气的产量和组分特征不同于传统的原油裂解气。为了研究 TSR 作用对原油稳定性、生成天然气的特征的影响,本文结合热模拟实验结果和实际 TSR 油藏中天然气的特征对其进行了探讨。图 1(a), (b)分别给出了 *n*-C₁₆ 和一种低含硫的原油(塔里木盆地 LN58 井)在不同条件下的黄金管热模拟实验的结果。H₂S 的检测结果表明, MgSO₄ 和 CaSO₄ 体系中发生了 TSR 反应,而无水、加水以及 Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 体系均为非 TSR 体系。

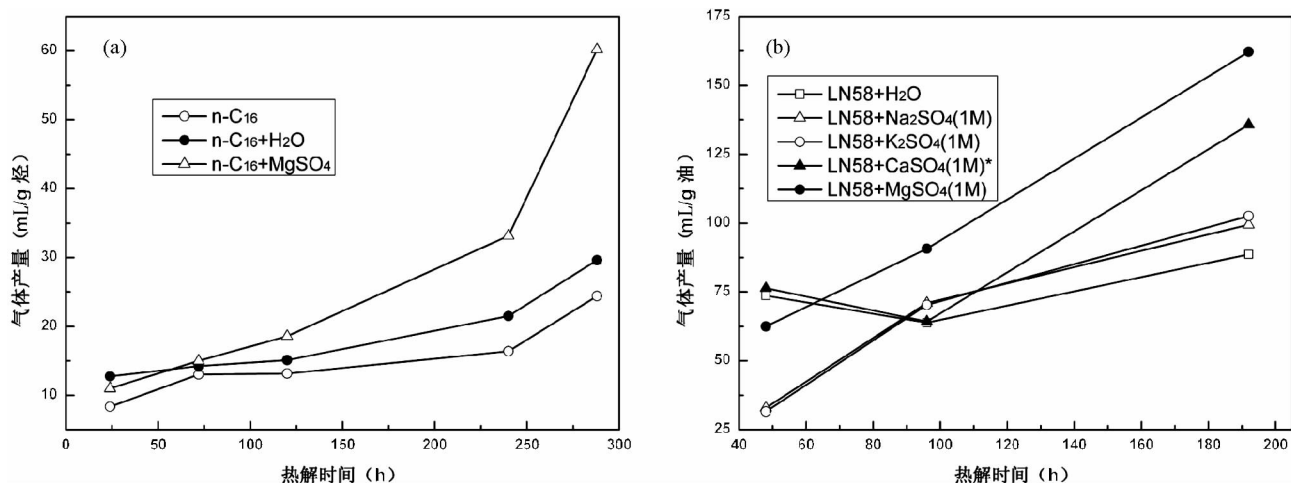


图1 $n\text{-C}_{16}$ (a) 与 LN58 原油 (b) 在不同恒温反应体系中气体产量随热解时间的变化

反应温度为 360°C , (a)、(b) 体系压力分别为 24.1 MPa 和 50 MPa; 反应体系中 $n\text{-C}_{16}$ 、LN58 原油、 H_2O 和硫酸盐溶液 (1M) 的量分别为 30mg、30mg、100 μL 和 100 μL ; * 硫酸钙体系为 0.1 mmol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100 \mu\text{L H}_2\text{O}$

Fig. 1 The dependence of gas yields from TSR involving $n\text{-C}_{16}$ (a) and LN58 oil (b) with MgSO_4 on reaction time

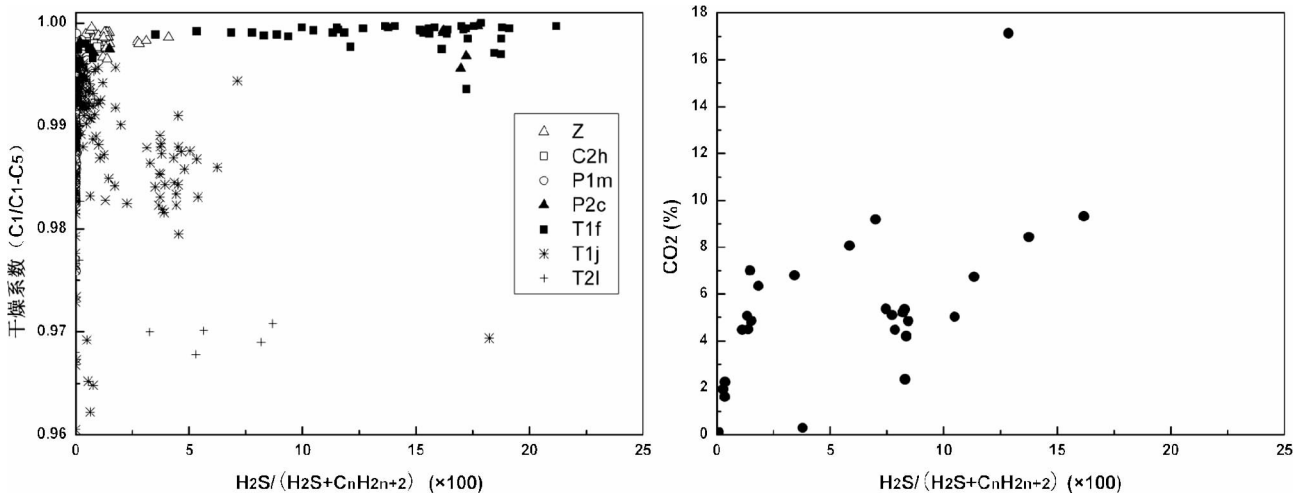


图2 四川盆地海相地层天然气的组分特征

(a)-干燥系数与 $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{S} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2})$ 的关系 (b)- CO_2 与 $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{S} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2})$ 的关系

Fig. 2 Composition characteristics of natural gas in marine formations in Sichuan Basin

从图1中可以发现 TSR 体系中的气体产量明显要高于非 TSR 体系, 这表明 TSR 作用的存在加速了烃类或原油的裂解生气过程, 降低了原油的稳定性。比如, 当热解时间为 288h 时, $n\text{-C}_{16}$ 发生 TSR 反应得到气体的总产量为 $60.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 烃, 而相应的加水热解体系的气体总产量仅为 $29.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 烃, 前者为后者的 2 倍多。实际上, 基于地质统计计算得到 TSR 的总反应活化能为 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远低于单纯的 C-C 键断裂 ($\sim 251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和原油裂解 ($\sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 所需要的能量 (Cross *et al.*, 2004; Voge and Good, 1949)。因此, TSR 作用会强烈促进原油的热解生气, 使得天然气产量提高 2 倍多。

气体组分的分析结果及之前的实验研究表明, TSR 作用会引起烃类稳定碳同位素的富集、 CO_2 含量以及烃类气体干燥系数的增加 (Zhang SC *et al.*, 2008)。图2给出了四川盆地海相地层 427 个天然气样品的组分特征。观察发现, 许多 H_2S 含量较低的天然气也有具有较高的干燥系数, 反映出成熟度对烃类气体组分的影响。但是对于 TSR 作用较为强烈的地层来说, 其天然气的干燥系数普遍很高 (大部分在 0.98 ~ 1.0 之间), 这与模拟实验的结果相一致, 证实了 TSR 作用的存在能明显提高原油裂解气中甲烷的含量。同时发现, CO_2 含量与 TSR 作用的程度也呈现正相关, 这一点通过 TSR 的反应过程能得到很好的解释 (Orr, 1977)。 CO_2 含量的部

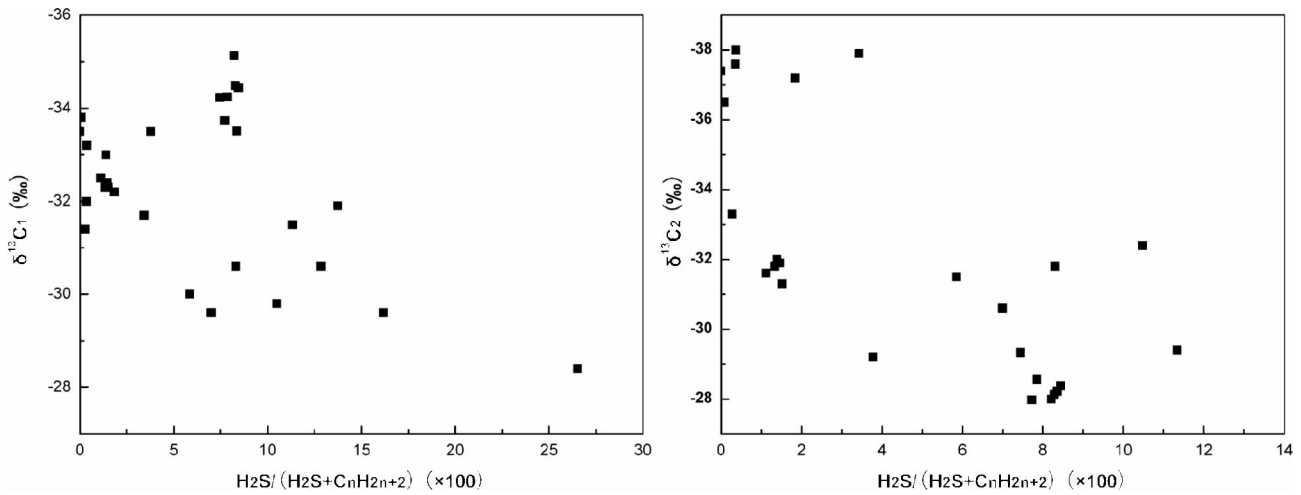


图3 四川盆地海相地层天然气稳定碳同位素的分布特征

(a) $\delta^{13}C_1$ 与 $H_2S/(H_2S + C_nH_{2n+2})$ 的关系; (b) $\delta^{13}C_2$ 与 $H_2S/(H_2S + C_nH_{2n+2})$ 的关系

Fig. 3 Distribution of stable carbon isotope of natural gas in marine formations in Sichuan Basin

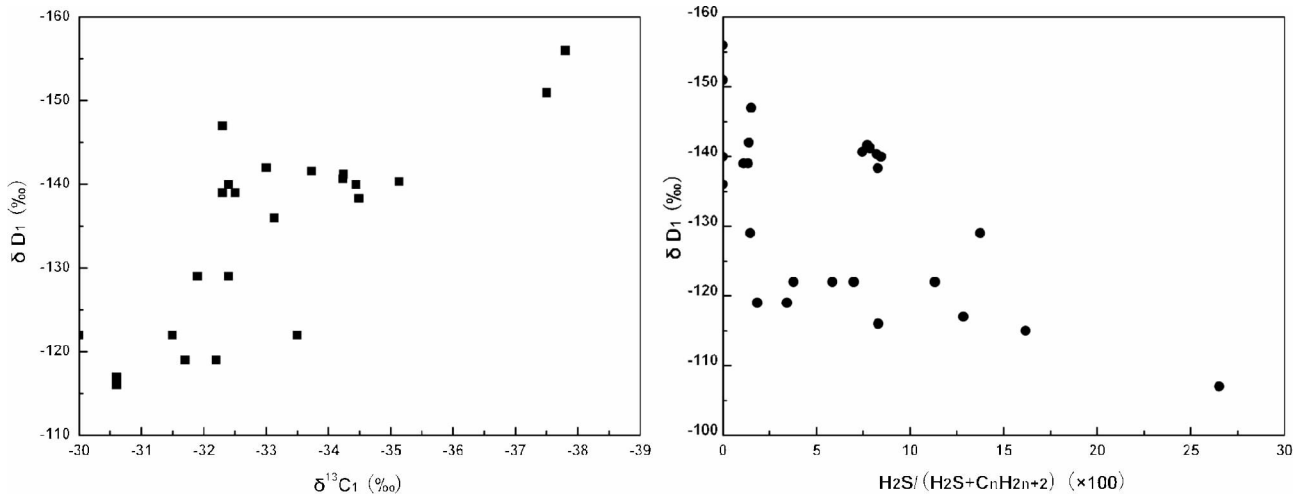


图4 四川盆地海相地层天然气氢同位素的分布特征

(a) δD_1 与 $\delta^{13}C_1$ 的关系; (b) δD_1 与 $H_2S/(H_2S + C_nH_{2n+2})$ 的关系

Fig. 4 Distribution of hydrogen isotope of natural gas in marine formations in Sichuan Basin

分异常很可能归结于 TSR 反应产物与储层间发生的有机-无机作用,比如溶蚀改造、方解石沉淀胶结等。

TSR 除对天然气组分有明显的影响外,对天然气的甲烷和乙烷碳同位素组成也有显著的影响。图 3 给出了四川盆地海相地层天然气的稳定碳同位素的分布特征,可以发现, $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 与 $H_2S/(H_2S + C_nH_{2n+2})$ 之间有近似的正相关关系,即随着 $H_2S/(H_2S + C_nH_{2n+2})$ 增加,甲烷和乙烷碳同位素逐渐变重。同样,甲烷的 δD 与 TSR 反应的程度以及甲烷的 $\delta^{13}C$ 也呈现明显的正相关(图 4)。要合理解释 TSR 作用对裂解气组分及同位素的影响,就有必要深入了解 TSR 作用的反应机制及其对原油裂解的作用机制。

2.2 TSR 反应机制

Tang 和他的课题组对 TSR 的反应机理做了大量的研究工作(Tang *et al.*, 2005; Ellis *et al.*, 2006, 2007; Zhang *et al.*, 2007, 2008; Amrani *et al.*, 2008),提出 TSR 反应可以分为两个主要阶段,即启动阶段(也称为引发阶段)和 H_2S 自催化阶段。启动阶段是硫酸盐直接氧化烃类的过程,由于往往需要克服较高的能垒,因此被认为是 TSR 作用的决速反应。他们基于密度函数理论的计算,得出 HSO_4^- 和硫酸盐接触离子对(Contact Ion Pairs, CIP)相对于游离的 SO_4^{2-} 更容易启动 TSR 反应,并暗示 CIP 或 HSO_4^- 可能是启动反应中实际

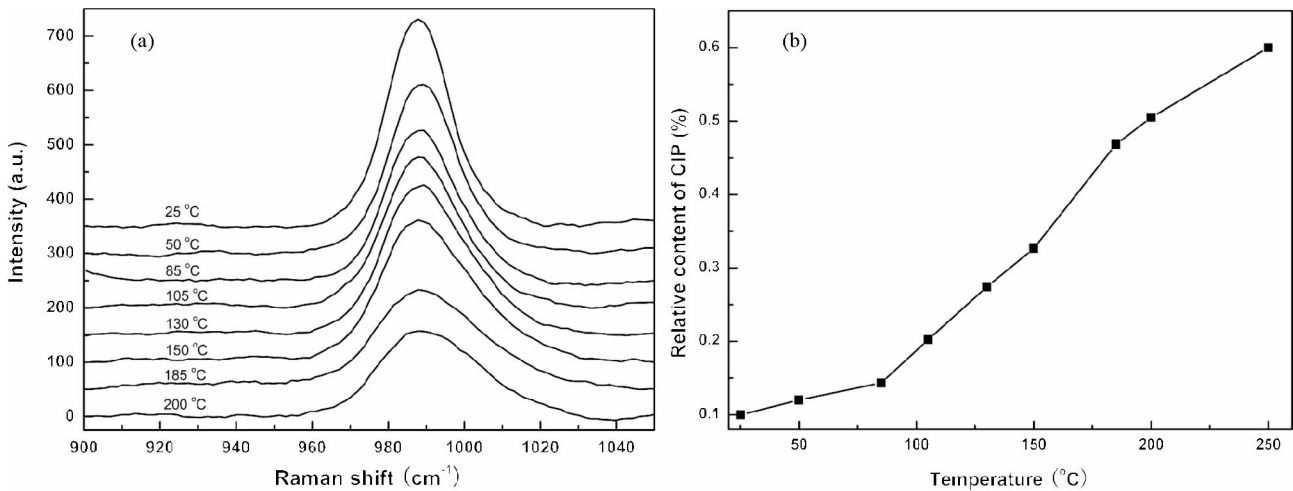


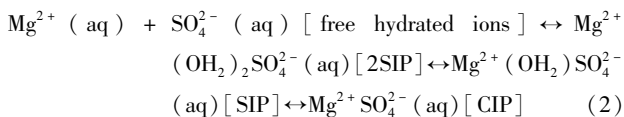
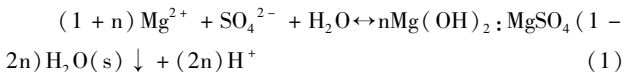
图5 2.0M的MgSO₄溶液的ν₁-SO₄²⁻拉曼光谱(980cm⁻¹附近)(a)和CIP相对含量(b)随温度的变化

溶液的拉曼光谱是通过原位激光拉曼技术检测,样品封装在石英管中,对石英管的加热是在冷热台上进行;ν₁-SO₄²⁻在980cm⁻¹处的拉曼峰可分解为980cm⁻¹的游离SO₄²⁻和993cm⁻¹处的CIP结构,其中峰的分解选用PeakFit v4.12峰解析软件,并基于Gaussian-Lorentzian area model和quadratic baseline对峰进行分解.CIP的相对含量的计算公式为:[CIP]/C_T = I₉₉₃ / (I₉₈₀ + I₉₉₃), C_T表示SO₄²⁻,SIP,2SIP和CIP的总量(Rudolph *et al.*, 2003)

Fig.5 The dependence of Raman spectrum in the ν₁-SO₄²⁻ region (a) and CIP content (b) on temperature for 2.0M MgSO₄

可行的氧化剂(Ma *et al.*, 2008a)。然而目前却没有任何实验室的工作,将溶液中硫酸盐的结构变化同TSR作用联系起来,从而确定油藏中TSR引发反应的启动机制。

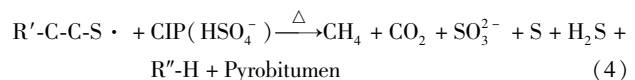
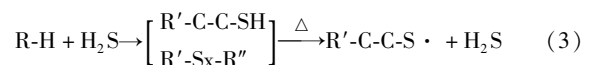
基于此,本研究将黄金管模拟实验同原位激光拉曼技术结合起来,对TSR启动反应过程中的直接氧化剂进行探讨,以得出TSR决速反应的启动机制。我们之前的研究表明,在Na₂SO₄和K₂SO₄与烃类或原油的热解体系中,没有可检测的H₂S生成(Zhang SC *et al.*, 2008),这表明游离的SO₄²⁻似乎难以直接氧化烃类。对于硫酸根离子来说,其电荷中心位于质点中心,为十分稳定的对称正四面体结构,S-O键很难发生断裂。实际上,除了游离的SO₄²⁻结构外,硫酸盐在溶液中还可能多种其它结构,比如HSO₄⁻水合离子对(SIP)以及接触离子对(CIP)。相对于游离的SO₄²⁻结构来说,HSO₄⁻以及CIP结构与烃类发生氧化还原反应的活化能更低(Ma *et al.*, 2008a)。有研究证实,温度的增加不仅会引发硫酸镁在水溶液中的双水解反应(如式1,Leusbrock *et al.*, 2010),同时会改变其结构转化的平衡(如式2,Eigen and Tamm, 1962; Atkinson and Petrucci, 1966),前者会在水溶液中生成HSO₄⁻,后者会引起体系中硫酸盐各种结构相对含量的变化。



尽管在温度相对较高(>350°C)的实验条件下,双水解会导致体系的pH值降低(~4.0)(Leusbrock *et al.*, 2010),

从而使得体系中的HSO₄⁻含量增加,并可能直接氧化烃类或原油。但考虑到实际地层水中的pH值范围(>5.0)(Collins, 1975),因此实际的油藏水中HSO₄⁻含量可能并不足够高。我们的研究也证实,弱酸性环境(pH=7.0~3.0)并不足以引发Na₂SO₄与烃类的TSR反应。实际上,Na₂SO₄和K₂SO₄这两种硫酸盐在溶液中往往难以形成CIP结构(Buchner *et al.*, 1999; Matsumoto *et al.*, 2009),这也是这两种体系中烃类或原油的TSR反应无法启动的关键原因。为了证实CIP存在于MgSO₄体系中,本研究通过原位激光拉曼技术对不同温度条件下MgSO₄溶液中SO₄²⁻的特征峰进行了检测,并计算得到了相应的CIP相对含量(图5)。结果表明,硫酸镁溶液中的CIP含量随温度的升高而增加,在实际发生TSR的油藏温度条件下(80~200°C),地层水中的CIP含量在高温条件下可达60%,因此我们认为实际油藏中TSR引发反应的最可行和最重要的氧化剂应该是硫酸盐的接触离子对结构(CIP),而非游离的SO₄²⁻或者含量不足的HSO₄⁻。

当启动反应产生了足够量H₂S时,整个TSR反应体系就会进入H₂S自催化阶段,此时,烃类会与H₂S反应生成不稳定含S化合物(Zhang TW, *et al.*, 2008),后者会进一步裂解生成含硫自由基,进而更容易被CIP或由于水体酸化产生的HSO₄⁻氧化或者引发原油裂解的自由基反应,反应过程如式(3)和(4)所示:



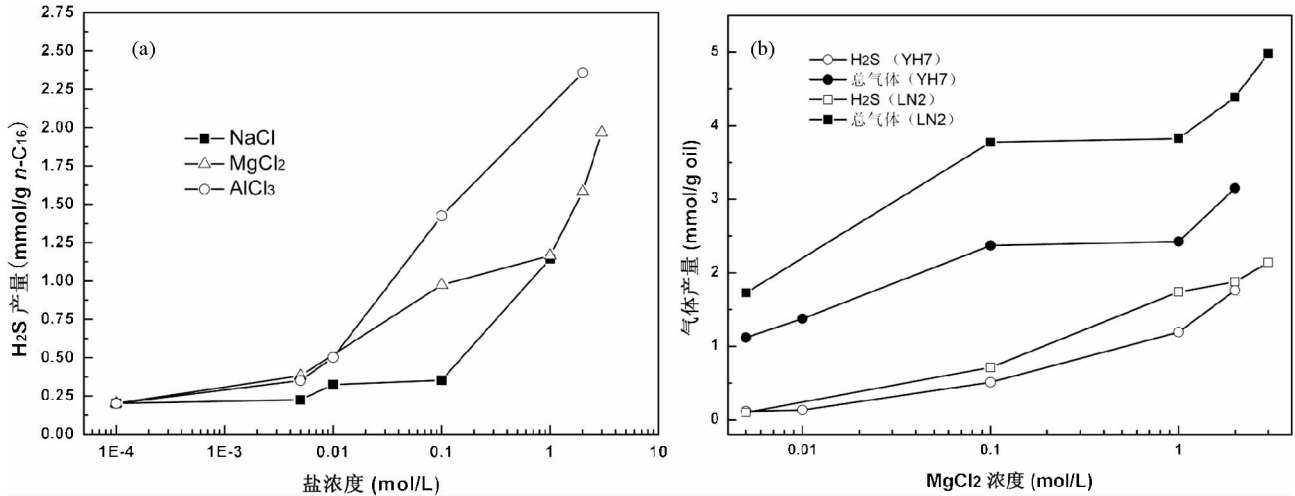


图6 盐类型及盐浓度对 $n\text{-C}_{16}$ 与 MgSO_4 发生 TSR 反应的影响 (a) 和加入 MgCl_2 盐浓度对两种原油 (YH7 和 LN2) 与硫酸镁发生 TSR 反应的影响 (b)

$n\text{-C}_{16}$ 、原油和双组分溶液 (盐 + 硫酸镁) 的加入量分别为 30mg, 30mg 和 100 μL ; YH7 和 LN2 原油中 LSC 的含量分别为 0 和 1.68mg/(g 油); (a)、(b) 的反应条件分别为 360 $^{\circ}\text{C}$ 恒温加热 240h 和 300h

Fig. 6 The effects of salts type and concentration on TSR involving $n\text{-C}_{16}$ and MgSO_4 (a) and the effect of MgCl_2 concentration on TSR involving YH7 and LN2 oils (b)

由于与自由基官能团相邻的 β 键能通常最低, 由式 (3) 形成的含硫化合物在被硫酸盐氧化或发生热裂解过程中将优先在 β 键位置发生断裂从而生成 CH_4 或 CO_2 (式 2); 同时, 由于 CH_4 相对重烃类具有更高的热稳定性及更低的反应活性, 在 TSR 反应或热演化过程中更容易保存下来。这两种原因共同作用最终会导致 TSR 作用产生的天然气往往具有较高的干燥系数。实际上, TSR 作用形成的含硫化合物或含硫自由基往往是有机质热演化过程中的活性组分 (Lewan, 1998), 可以引发烃类或原油的裂解反应, 也就是说, TSR 反应的另一个效应会加速原油或烃类的裂解反应的进行。同时, 从 TSR 的反应机理可以看出, 甲烷不仅产生于原油的裂解过程, 同时也是重烃与硫酸盐氧化还原反应的产物, 而 C_2+ 主要来源于原油的裂解过程。氧化还原反应不同于单纯的烃类裂解反应, 前者对 C-C 键位置的选择多取决于活性官能团的位置, 而后者通常优先发生在 $^{12}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}$ 和 $^{12}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ 键所在的位置, 因此裂解反应同位素分馏效应更为显著。这也很可能是导致甲烷碳同位素变重略快于 C_2+ 的原因。尽管 TSR 反应过程中, 似乎没有无机氢的参与, 但整个 TSR 反应是在地层水环境中进行, 而水被认为会参与到有机反应过程中并为烃类的生成提供氢 (Lewan, 1997)。同时, 作为 TSR 反应自催化阶段重要的氧化剂, HSO_4^- 也有可能为甲烷的生成提供氢, 前者的氢不仅能由早期生成的 H_2S 的溶解反应提供, 还很可能来源于储层改造过程中水-岩反应。这两种可能都能导致 CH_4 的 δD 随 TSR 反应程度出现变重的趋势。

2.3 TSR 的影响因素

目前的研究表明, 影响或控制 TSR 反应启动温度的因素

主要包括: 原油的组分特征、原油中不稳定含硫化合物 (Labile organosulfur compounds, LSC) 的含量、硫酸盐类型等 (Zhang *et al.*, 2006, 2007; 朱光有等, 2007a; Amrani *et al.*, 2008)。

其中, 原油中 LSC 含量一直被认为是控制 TSR 反应的重要因素, 少量的 LSC 将明显加速 TSR 反应的进行。而作为 TSR 反应介质的地层水的性质却很少被关注, 实际上, 溶液中的含盐类型及盐度同样是决定 TSR 反应启动难易的关键因素。本文选用了不同初始 LSC 含量的两种原油分别在不同类型的溶解盐及不同浓度的盐 (MgCl_2) 存在条件下进行了 TSR 对比实验 (图 6)。图 6a 结果表明, 体系中的 TSR 反应速率明显随着溶液盐度的增加而加快, 其中 3 种氯化盐的催化效果存在关系: $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 。而 NaCl 的催化效果在高盐度条件下表现得尤为明显。虽然同样盐浓度条件下, LSC 含量高的 LN2 原油更容易发生 TSR 反应, 但对于低 LSC 含量的 YH7 原油来说, 当溶液中含有较高的盐浓度时, 其与硫酸镁发生 TSR 反应的程度同样能超过 LN2 原油 (图 6b)。也就是说, 相对于 LSC 对 TSR 的影响, 溶液的盐度能起到同等的效果, 尤其是对那些初始 LSC 含量低的原油的 TSR 启动来说, 地层水的盐度就显得更为重要。地层水中溶解盐的这种催化作用可以作为我们合理解释赵兰庄含 H_2S 天然气低温 TSR 成因 (75 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$) 的另一个可行的依据 (Zhang *et al.*, 2005; Zhang TW, *et al.*, 2008)。因此, 影响 TSR 作用启动温度的因素除了原油的组分特征、LSC 含量和硫酸盐类型之外, 地层水中的含盐类型及盐度同样应该极其重要的一个要素, 高盐度的油藏水环境更有利于原油或烃类 TSR 反应的发生, 且盐度对 TSR 启动温度的影响甚至等效于原油初始 LSC

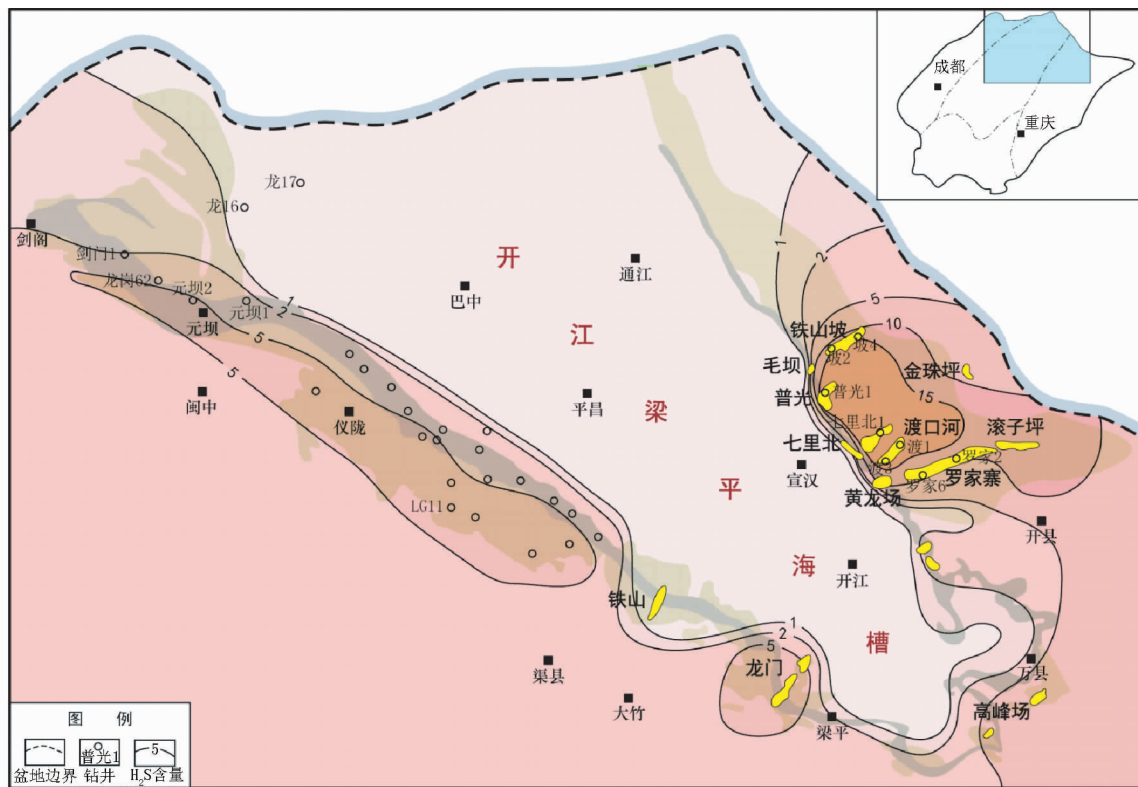


图7 川东北飞仙关组天然气中硫化氢含量等值线图(%)

Fig.7 Isoline map of H_2S content in natural gas in Northeast Sichuan

的含量。

通常情况下,由于硫酸镁溶液中的 Mg^{2+} 被 6 个水分子所包围,游离的 SO_4^{2-} 往往难以刺穿阳离子周围的水分子保护层,与 Mg^{2+} 直接键合形成接触离子对(CIP)(Zhang and Chan, 2000)。然而当温度升高或溶液中离子强度(或盐度)增加时,将会引起水分子极性减弱,使得阴阳离子的直接键合变得相对容易,最终引起溶液中 CIP 含量的增加,并加速 TSR 反应的启动。

3 TSR 对碳酸盐岩储层的改造作用及机制

由 TSR 的反应过程及机制可以知道,TSR 反应的产物溶解于水能引起水体酸化,而酸性流体的形成势必会对碳酸盐岩储层的孔隙度及渗透率等存在一定的改造作用,TSR 作用天然气组分中部分样品出现的 CO_2 含量异常的现象似乎也暗示了这种流体与储层间的有机-无机作用的存在。

四川盆地是中国含硫化氢天然气分布最广泛的盆地,以碳酸盐岩沉积为主的中三叠统以下储集层系普遍含有数量不等的硫化氢。近年来在川东北开江-梁平海槽东侧地区发现的下三叠统飞仙关组罗家寨、渡口河、铁山坡、普光、毛坝、七里北等高含硫化氢气藏群(图7),储量规模较大,其中普光气田是中国目前储量规模最大、丰度最高、优质储层最发

育的海相大气田(马永生,2007;Ma *et al.*, 2008b)。天然气中硫化氢含量大部分在 10% 以上,平均含量 12.83%。这里我们以川东北储层为典型实例,对 TSR 对储层的改造作用及机制进行讨论。

3.1 碳酸盐岩储层的溶蚀特征

川东北地区下三叠统飞仙关组气藏储层具有高孔、高渗特征,孔隙度主要分布在 8%~20%,渗透率主要分布在 $1 \times 10^{-3} \mu m^2 \sim 1000 \times 10^{-3} \mu m^2$,且两者间具有较好的相关性。这些高含硫化氢储层以白云岩为主,其中 80% 为次生溶蚀孔隙(图8),溶蚀孔洞大多顺层分布,孔径较大,连通性好(图9)。

众所周知,飞仙关组储层广泛发育 TSR 作用,其产生的 H_2S 和 CO_2 溶解地层水中会形成酸性流体,后者对碳酸盐岩很可能存在一定的溶蚀改造能力。同时,在该储层的上部是厚层的具致密性和塑性的膏盐盖层,使得 TSR 过程产生酸性流体只能在储层内由高势能区向低势能区转移,即地下酸性流体局限在储层内部进行物质交换,这很可能是造成次生溶蚀孔洞呈层状发育的原因。

3.2 TSR 过程中有机-无机相互作用的岩石学记录

为了证实川东北 TSR 作用与其储层中普遍发育的层内

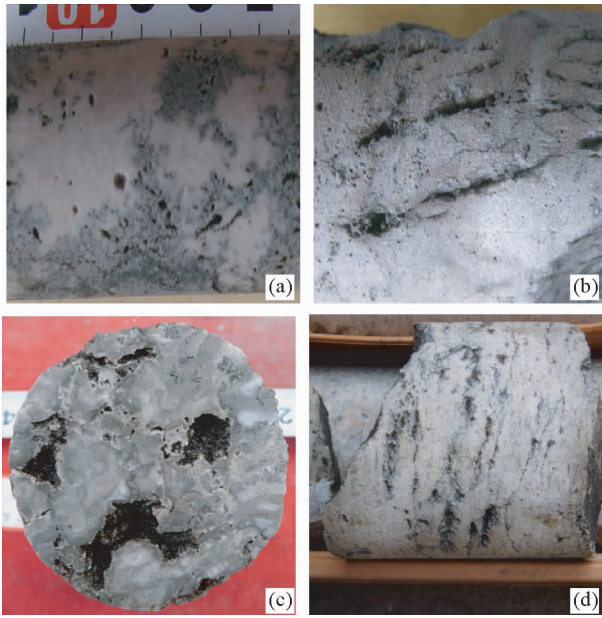


图8 川东北飞仙关组-长兴组储层岩心照片

(a)-元坝102井,样品深度:6773.17m,长兴组,溶孔细晶白云岩;(b)-LG2井,样品深度:6128.28~6129.13m,长兴组,中-细晶白云岩,构造缝、构造溶扩缝;(c)-LG11井,样品深度:6065.75~6065.9m,长兴组,礁灰岩;(d)-普光2井,样品深度:5188m,飞仙关组,溶蚀孔洞成层状分布

Fig. 8 Photographs of reservoir cores from Feixianguan and Changxin formations in Northeast Sichuan

溶蚀现象的相关性,本文对该地区储层进行了详细的岩石学分析,发现了一些 TSR 作用过程的岩石学证据。

3.2.1 硫磺的广泛存在

硫磺的富集是记录 TSR 作用的最直观和最有力的岩石学证据之一。图10为川东北飞仙关组部分井段的岩心照片,可以明显见到大量的硫磺晶体,呈大晶斑状或霜雾状分布在石膏晶体之上,其间还常见到次生方解石晶体。大量硫磺的存在,以及硫化氢与石膏和次生方解石的伴生关系,表明这些部位遭受过 TSR 的蚀变。

在扫描电镜下,自然硫薄膜分布在方解石晶体表面上,有的自然硫呈蜂窝状,并可在白云石晶面见到大量富含硫的有机质球体,能谱定量分析表明,硫含量最高可达100%,部分与有机质混染(图11)。在显微镜下,可以看到柱状石膏晶体存在大片的溶蚀孔洞、石膏周围出现方解石交代,以及非生物构型的黄铁矿晶体(朱光有等,2006b)。其中黄铁矿晶体多分布在石膏和次生方解石的交接处,这表明 TSR 反应与膏盐的溶蚀以及方解石和黄铁矿的沉淀过程很可能同时进行。实际上,TSR 作用会引起溶液中 SO_4^{2-} 消耗,进而促进石膏的不断溶解并在膏盐中形成孔隙(如式5和6, Azimi *et al.*, 2007, 2010),同时 TSR 反应会引起硫的原位富集,而气体产物(CO_2 和 H_2S)则会在含高 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度的岩石-水界面附近发生沉淀反应,形成黄铁矿和方解石。

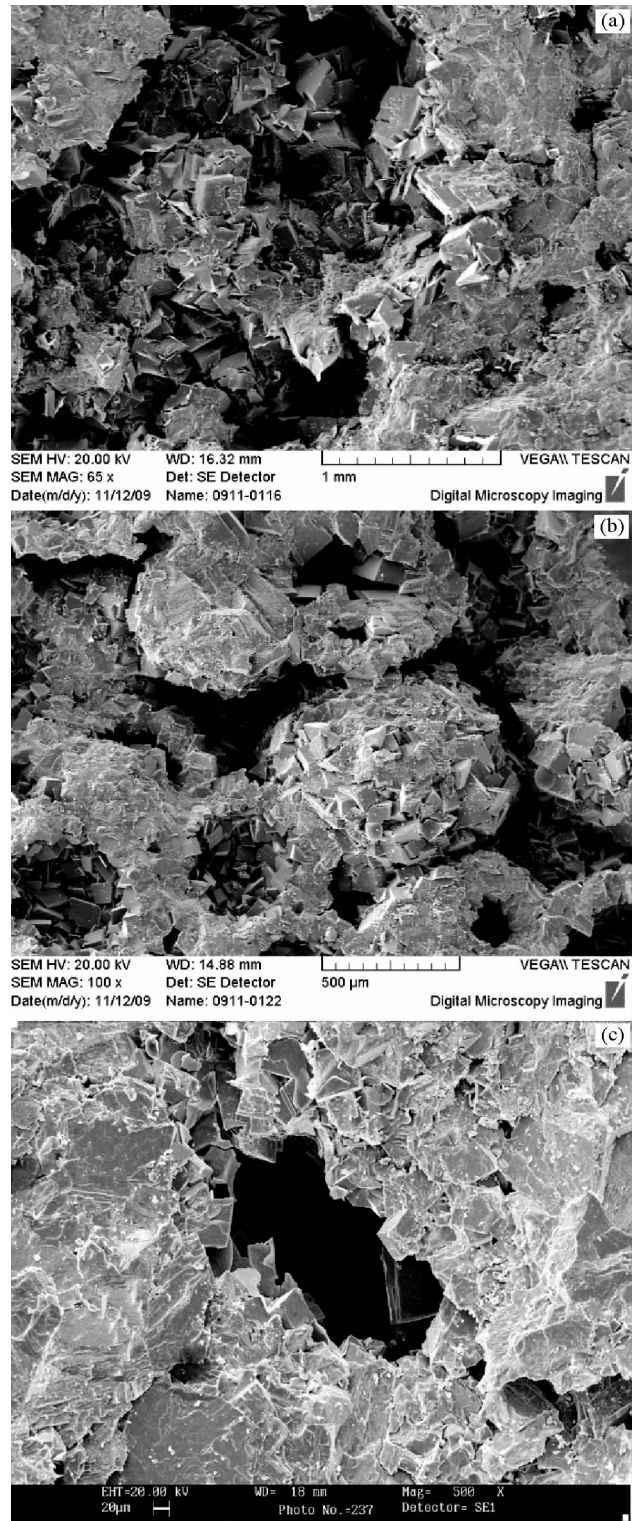


图9 川东北飞仙关组鲕滩白云岩储层在扫描电镜下的微观孔隙特征

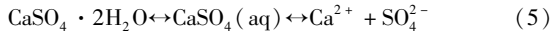
(a)-普光2井,样品深度:4939.7m,样品疏松,粒间孔隙孔径200~400 μm ,孔隙连通较好;(b)-普光2井,样品深度:4980.4m,全貌,样品疏松,粒间孔隙孔径200~400 μm ,连通较好;(c)-罗家2井,样品深度:3227.31m,白云石晶间溶孔与孔内白云石晶粒,粒间孔隙孔径250 μm

Fig. 9 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of pores in dolomite from Feixianguan and Changxin formations in Northeast Sichuan



图 10 川东北飞仙关组储层岩心中的斑块状硫磺

Fig. 10 Porphyritic sulfur in core from Feixianguan and Changxin formations in Northeast Sichuan



$$C_{\text{total}} = C[\text{CaSO}_4(\text{aq})] + C_{\text{free}}[\text{Ca}^{2+}] = C[\text{CaSO}_4(\text{aq})] + C_{\text{free}}[\text{SO}_4^{2-}] = 0.015 \text{ mol/L} \quad (6)$$

3.2.2 高反射率沥青的存在

川东北碳酸盐岩孔隙中广泛存在高反射率的储层沥青 ($R_o = 3.5\% \sim 6.0\%$, 胡安平, 2010) (图 12、图 13), 也证实该地区遭受过 TSR 蚀变。储层沥青与储层孔隙共生 (图 14) 关系, 表明优质的储层孔隙是 TSR 次生改造的结果。如图 14 所示, 储层沥青多分布在孔隙的中央, 并呈现出不规则状。沥青外围孔隙的存在, 反映了沥青形成后继续发生过溶蚀作用。根据面孔率统计, 后期次生孔隙的体积可以占到 25% ~ 30% 以上。

3.2.3 稳定碳同位素的交换

储层中碳酸盐稳定碳同位素组成很好地反映了由 TSR 作用引起的储层改造过程。图 15 给出了川东北飞仙关组碳酸盐岩代表样品的碳、氧同位素分布特征。根据碳同位素的分布, 可将其分为 4 类 (朱光有等, 2005a)。第 I 种类型碳同位素较重, 分布在 0.9‰ ~ 3.7‰ 之间, 平均在 2.0‰, 该类样品均为地层碳酸盐。第 IV 种类型的碳同位素显著偏负, 最低到 -18.2‰, 平均在 -14.5‰, 这类样品为后期沉淀形成的方解石, 主要呈大块状或晶簇状分布在膏盐层中间。这样轻的碳同位素值显然不是碳酸盐岩地层原生的结果, 而是由于这类方解石的碳主要来源于烃类氧化生成的 CO_2 , 溶于水后形成碳酸盐岩沉淀, 其碳为有机碳源, 导致其稳定碳同位素值最低。换句话说, 有机碳在 TSR 作用过程中转移到碳酸盐岩中去。碳同位素相对较轻的第 III 种类型方解石, 多呈颗粒状晶体, 分布在膏质云岩或灰岩中, 碳同位素平均在 -5.1‰, 其碳很可能是有机来源为主导的混合来源。而同位素仅轻于地层碳酸盐的第 II 种类型的方解石, 大多分布在溶洞或裂缝内, 该类方解石的碳主要来源于早期碳酸盐围岩溶蚀生成的 CO_2 , 可能少部分受到有机来源 CO_2 的影响。方解石不同的碳同位素特征证实了储层中存在有机-无机碳同位素的交换过程。

3.3 酸性流体对碳酸盐岩储层的溶蚀机制

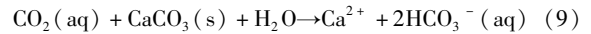
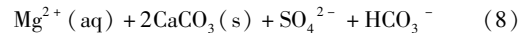
为了进一步证实酸性流体对碳酸盐储层溶蚀作用的可能性以及探讨这种溶蚀作用的机制, 本研究制备了四种不同

组分的酸性流体分别对不同的碳酸盐岩样品进行溶蚀模拟实验, 实验条件及详细的分析结果如表 1 所示。

结果表明, 不同温度和溶蚀液对碳酸盐岩储层都具有明显的溶蚀改造作用。从表 2 可以清晰看出, 无论岩石原始物性如何, 经过 100d 的溶蚀过程, 孔渗性都有明显的提高。原始物性较差者, 溶蚀后物性提高尤其显著。显然, 酸性流体对储层渗透性能的改善作用十分显著。

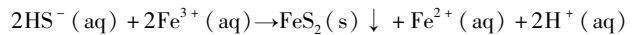
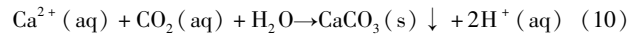
表 2 的结果表明, TSR 产生的酸性流体对碳酸盐储层的溶蚀效果明显受到流体性质和温度的控制。温度越高, 孔渗性增加越大, 净增长率越高; 在硫化氢与二氧化碳共存情况下, 溶蚀作用最为强烈, 这一特点与飞仙关组气田比较相似, 储层埋深大, 温度高, 且气藏中硫化氢和二氧化碳含量均较高, 因此溶蚀作用也较为强烈。

酸性流体溶蚀碳酸盐储层的过程主要是通过式 (7~9) 反应来实现 (式 8 据 Machel, 2001), 整个作用过程发生在溶液相中:



如果 TSR 反应不断生成 H_2S , 地层水的 pH 值就会持续降低, 围岩中的白云石就会不断溶蚀, 从而形成更多的孔隙。因此, 碳酸盐储层的最终储集空间与 TSR 作用的程度密切相关。Machel (2001) 提出, 如果反应式 (8) 中的 $\text{CaSO}_4 : \text{CaCO}_3 : \text{H}_2\text{S} = 1 : 1 : 1$, 并且反应过程中没有硫化物产生, 那么酸溶蚀作用就会产生一定的孔隙。每摩尔的 CaSO_4 转变成相应的 CaCO_3 和 H_2S , 则整个岩石要损失大约 10 cm^3 的体积, 这个过程中可以获得 22% 的孔隙。

实际上, 储层中同时还发生着一系列沉淀反应 (如式 10 和式 11)。流体的性质 (组分特征) 及岩性决定了两种反应哪种为主导, 也决定了储层的溶蚀程度。



储层的溶蚀作用势必导致地层水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量以及盐度的增加, 而从 2.2 及 2.3 中的讨论可以知道, 高的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量以及体系的高盐度都将有利于地层水中 CIP 含量的增加, 从而促进 TSR 反应。另一方, 溶蚀及沉淀作用会引起体系内 H^+ 以及 H_2S 含量的降低, 从而降低体系内 HSO_4^- 的含量, 并抑制自催化反应的进行, 最终会减缓 TSR 反应的发生。而实际上, 当沉淀作用足够强烈时, 膏盐周围将被方解石所覆盖, 储层内的 TSR 反应将明显受到抑制。因此 TSR 反应与其引起的储层改造过程是相互制约又密不可分的两个过程。

3.4 TSR 作用对储层溶蚀改造效果及深部储层预测

从高含硫化氢气藏与不含硫化氢气藏的对比可以发现,

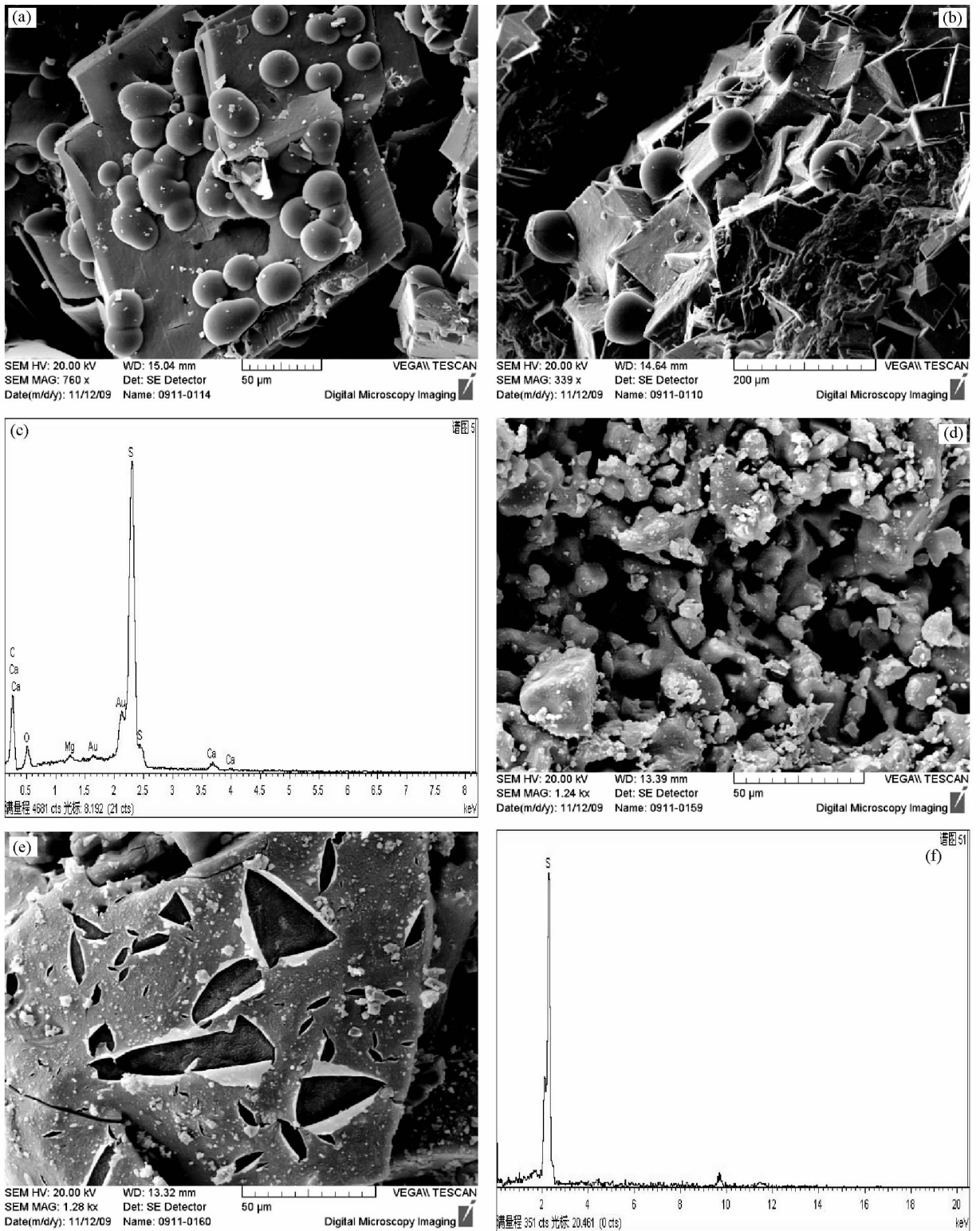


图 11 川东北飞仙关组储层硫磺在扫描电镜下的特征及能谱图

(a)、(b)-普光 2 井, 样品深度: 4537.0m, 白云石晶面有机质球体富含硫; (c)-普光 2 井, 样品深度: 4537.0m, 成分含量: 碳 64%、硫 21%、氧 13%; (d)-朱家 1 井, 样品深度: 5578.7m, 自然硫呈蜂窝状; (e)-朱家 1 井, 样品深度: 5578.7m, 白云石晶面有机质球体富含硫; (f)-朱家 1 井, 样品深度: 5578.7m, 硫含量 100%

Fig. 11 Features of sulfur in reservoir of Feixianguan Formation in Northeast Sichuan

表1 溶蚀前后岩石孔隙度和渗透率分析数据

Table 1 The porosity and permeability of reservoir rocks before and after corrosion

| 序号 | 井号 | 深度/m 或块次 | 岩性 | 孔隙度 (%) | | 渗透率 ($\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$) | | 组次 |
|----|-----|----------|---------|---------|------|--|-------|--|
| | | | | 溶蚀前 | 溶蚀后 | 溶蚀前 | 溶蚀后 | |
| 1 | 普光2 | 4929.7 | 鲕粒孔隙型储层 | 3.7 | 5.1 | 0.038 | 0.456 | 第一组: 50℃, H ₂ S 饱和溶蚀液 |
| 2 | 普光2 | 4869.39 | 鲕粒孔隙型储层 | 3.9 | 4.8 | 0.121 | 0.502 | |
| 3 | 普光2 | 5091.9 | 鲕粒孔隙型储层 | 7.4 | 9.4 | 0.142 | 0.554 | |
| 4 | 普光2 | 5192 | 鲕粒孔隙型储层 | 9.9 | 11.4 | 28.4 | 31.7 | |
| 5 | 普光2 | 4537 | 鲕粒孔隙型储层 | 11.0 | 13.1 | 1.59 | 2.33 | |
| 6 | 普光2 | 4939.7 | 鲕粒孔隙型储层 | 11.4 | 13.6 | 15.5 | 2120 | |
| 7 | 罗家2 | 3256.74 | 鲕粒孔隙型储层 | 12.7 | 14.0 | 158 | 164 | |
| 8 | 罗家2 | 3304 | 致密灰岩 | 0.9 | 2.1 | 0.062 | 0.746 | 第二组: 70℃, H ₂ S 饱和溶蚀液 |
| 9 | 五科1 | 19~655 | 石膏 | 3.0 | 8.1 | — | — | |
| 10 | 罗家1 | 3465.32 | 膏岩 | 4.7 | 4.8 | 0.104 | 0.378 | |
| 11 | 坡1 | 3461.5 | 溶洞型白云岩 | 1.4 | 2.2 | 0.044 | 0.659 | |
| 12 | 罗家1 | 3517.27 | 致密灰岩 | 1.9 | 2.4 | 0.057 | 0.535 | |
| 13 | 普光2 | 4537 | 鲕粒孔隙型储层 | 13.6 | 13.6 | 0.824 | 1.08 | |
| 14 | 罗家2 | 3263.85 | 鲕粒孔隙型储层 | 11.3 | 11.3 | 15.6 | 16.9 | |
| 15 | 罗家6 | 3969 | 鲕粒孔隙型灰岩 | 2.2 | 3.0 | 0.051 | 0.884 | |
| 16 | 普光2 | 4872.89 | 鲕粒孔隙型储层 | 6.5 | 7.0 | — | — | |
| 17 | 普光2 | 5021.76 | 鲕粒孔隙型储层 | 9.6 | 9.8 | 0.830 | 1.21 | |
| 18 | 普光2 | 5100 | 鲕粒孔隙型储层 | 11.8 | 12.3 | — | — | |
| 19 | 坡1 | 3461.5 | 溶洞型白云岩 | 2.4 | 4.0 | 0.041 | 0.689 | |
| 20 | 朱家1 | 5578.7 | 裂缝型白云岩 | 4.9 | 6.5 | 0.076 | 0.895 | |
| 21 | 罗家2 | 3285.53 | 致密灰岩 | 2.1 | 3.2 | 0.044 | 0.589 | |
| 22 | 罗家1 | 3465.32 | 膏岩 | 3.7 | 4.7 | 0.065 | 0.578 | |
| 23 | 罗家1 | 3490.71 | 鲕粒孔隙型灰岩 | 1.5 | 3.1 | 0.043 | 0.921 | |
| 24 | 罗家6 | 3939 | 鲕粒孔隙型灰岩 | 1.4 | 2.9 | 0.043 | 0.788 | |
| 25 | 普光2 | 5122.7 | 鲕粒孔隙型储层 | 9.8 | 10.6 | 0.343 | 0.772 | |
| 26 | 普光2 | 5091.9 | 鲕粒孔隙型储层 | 6.4 | 7.2 | 3.95 | 22.7 | |
| 27 | 罗家2 | 3263.85 | 鲕粒孔隙型储层 | 12.1 | 12.5 | 18.5 | 20.5 | |
| 28 | 普光2 | 5192 | 鲕粒孔隙型储层 | 10.9 | 11.9 | 19.6 | 23.8 | |
| 29 | 普光2 | 4980.4 | 鲕粒孔隙型储层 | 13.9 | 15.7 | 75.5 | 79.7 | |
| 30 | 罗家2 | 3304 | 致密灰岩 | 1.2 | 2.4 | 0.028 | 0.207 | 第三组: 90℃, H ₂ S 饱和溶蚀液 |
| 31 | 罗家2 | 3285.53 | 致密灰岩 | 2.4 | 3.0 | 0.058 | 0.413 | |
| 32 | 紫2 | 3350.48 | 石膏 | 2.1 | 6.6 | 0.142 | 5.60 | |
| 33 | 五科1 | 19-655 | 石膏 | 2.6 | 5.9 | 0.070 | 1.67 | |
| 34 | 罗家6 | 3939 | 鲕粒孔隙型灰岩 | 1.5 | 2.2 | 0.045 | 0.226 | |
| 35 | 普光2 | 4929.7 | 鲕粒孔隙型储层 | 5.3 | 6.0 | — | — | |
| 36 | 毛坝3 | 4369 | 鲕粒孔隙型储层 | 6.1 | 6.7 | 0.066 | 0.226 | |
| 37 | 普光2 | 5100 | 鲕粒孔隙型储层 | 9.5 | 9.6 | — | — | |
| 38 | 普光2 | 4939.7 | 鲕粒孔隙型储层 | 10.0 | 11.8 | 11.1 | 19.5 | |
| 39 | 罗家2 | 3256.74 | 鲕粒孔隙型储层 | 12.5 | 13.2 | 223 | 227 | |

表2 溶蚀前后岩石孔隙度和渗透率增大变化情况

Table 2 Increased amounts of porosity and permeability by corrosion

| 组次(温度、酸性流体) | 溶蚀后物性参数增大值 | | | | | | | |
|--|------------|------|------|-------|---------|------|------|---------|
| | 孔隙度(%) | | | | 渗透率(md) | | | |
| | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 增大率* | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 增大率* |
| 第一组: 50℃, H ₂ S | 2.10 | 0.90 | 1.63 | 21.67 | 6.00 | 0.38 | 1.87 | 257.68 |
| 第二组: 70℃, H ₂ S | 5.10 | 0.20 | 0.88 | 39.94 | 1.30 | 0.27 | 0.60 | 665.19 |
| 第三组: 90℃, H ₂ S | 1.80 | 0.40 | 1.20 | 39.88 | 18.75 | 0.51 | 3.07 | 827.09 |
| 第四组: 90℃, H ₂ S、CO ₂ | 4.50 | 0.10 | 1.42 | 56.06 | 8.40 | 0.16 | 2.54 | 1012.86 |

注: * 增大率 = (各样品溶蚀后的孔渗数据/各样品溶蚀前的孔渗数据 - 1) × 100%

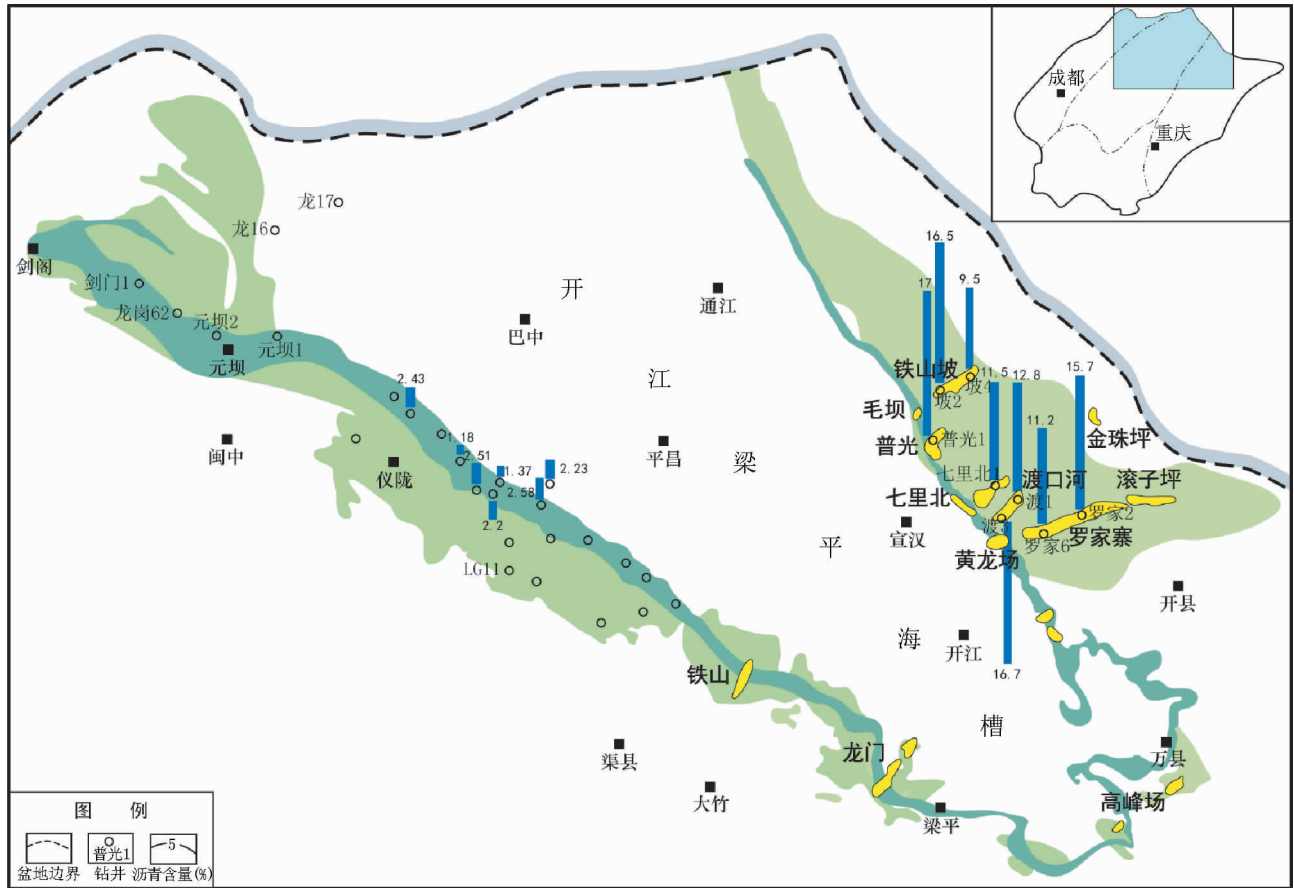


图12 川东北飞仙关组气田群各井储层沥青含量(%)分布图

Fig. 12 Content (%) distribution of pyrobitumens in gas reservoirs of Feixianguan Formation in Northeast Sichuan

相同沉积成岩条件下的储层,不含硫化氢的储层明显没有含硫化氢储层的储集性能好,而且硫化氢含量越高,其次生溶蚀孔隙也越发育。川东北高含硫化氢区块普遍对应了优质储层,而不含硫化氢区块的储层性质明显偏差,几乎不发育优质储层,储层的孔隙度一般小于5%,有效储层厚度也明显偏小(朱光有等,2005b, 2006b)。特别是在深部,高含硫化氢区块储层性质更好,说明高温有利于硫化氢对储层的溶蚀。川东北飞仙关组储层次生孔隙的发育特征及其与硫化

氢分布的关系,也说明了硫化氢对碳酸盐岩深部优质储层的形成具有重要的改造作用。

统计与对比可以清晰看出,TSR对储层孔隙的增大有重要贡献。四川盆地高含硫化氢气藏的储层孔隙度一般都要比不含硫化氢气藏的储层孔隙度高3%~10%以上。而这些储层往往次生孔隙是主要的储集空间,一般占到80%以上。从全国3个最重要的海相盆地碳酸盐岩储层物性的对比来看,四川盆地储层基质孔渗性最好(图16),这些高孔渗储层

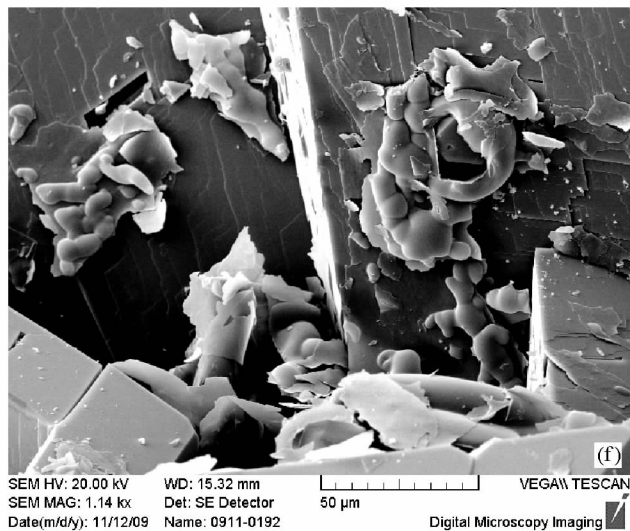
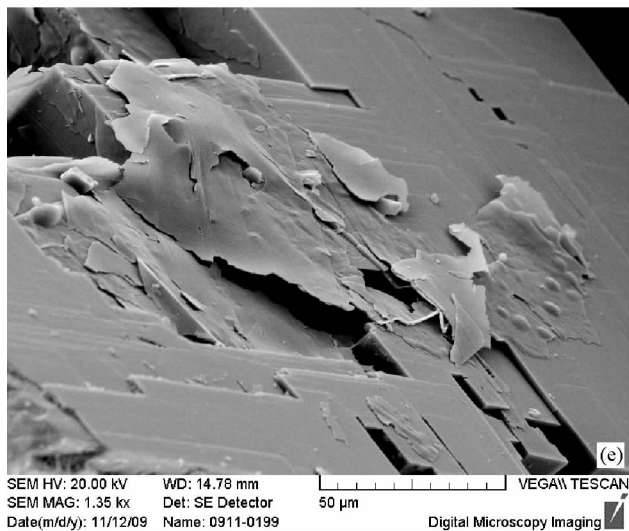
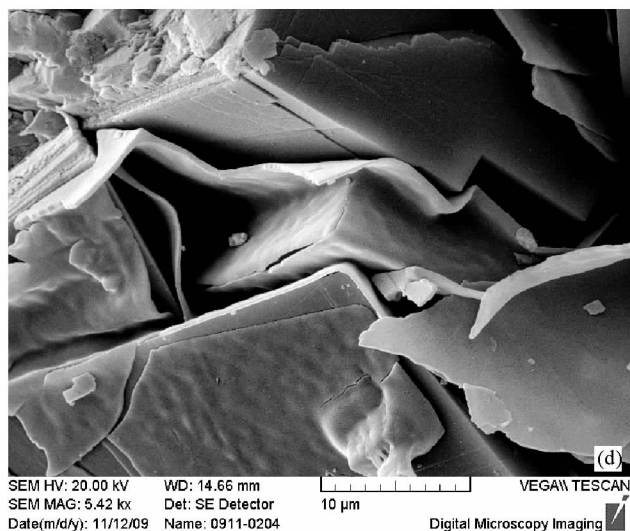
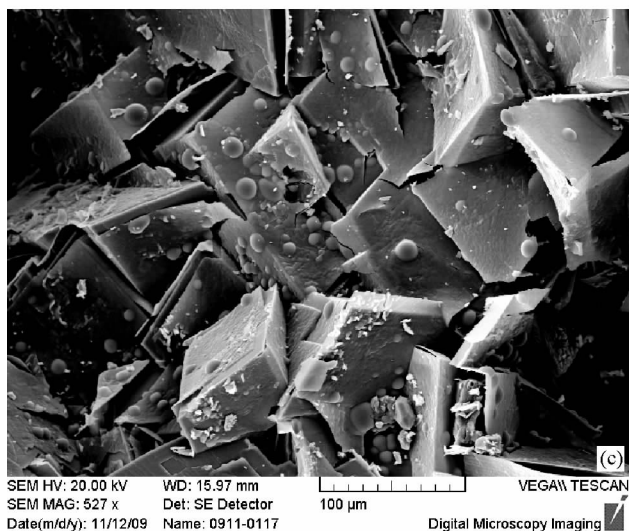
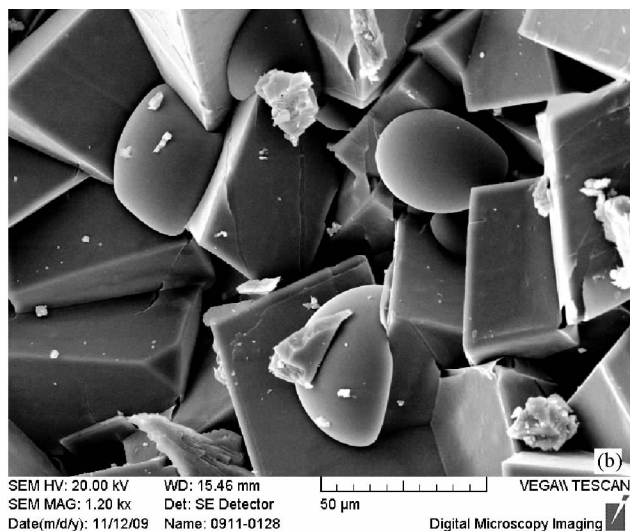
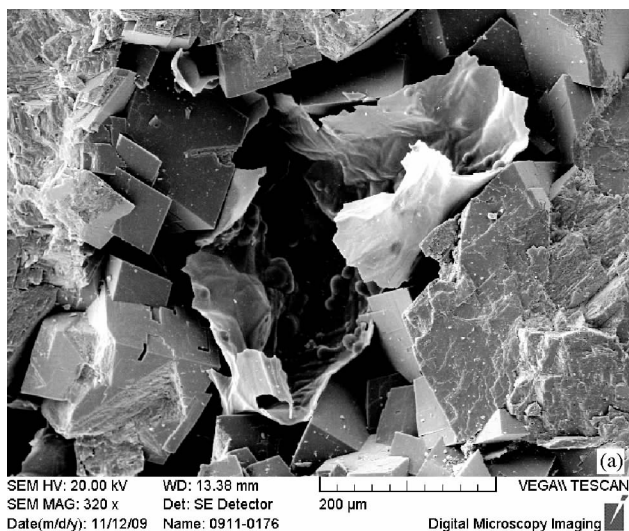


图 13 川东北飞仙关组储层有机质在扫描电镜下的特征

(a)-罗家 2 井, 样品深度: 3256. 7m, 白云石晶间片状有机质; (b)-普光 2 井, 样品深度: 4980. 4m, 白云石晶面被有机质膜全包覆、晶间球状有机质; (c)-普光 2 井, 样品深度: 4939. 7m, 溶孔中白云石晶体表面有机质膜与有机质球体; (d)-LG001-1-11 井, 样品深度: 6010. 53m, 白云石晶间、晶面片状有机质包覆; (e)-LG82-5 井, 样品深度: 4231. 83m, 白云石晶面片状有机质; (f)-LG82-7 井, 样品深度: 4220. 75m 白云石晶面片状、粒状有机质

Fig. 13 Features of pyrobitumens from Feixianguan Formation reservoirs in Northeast Sichuan

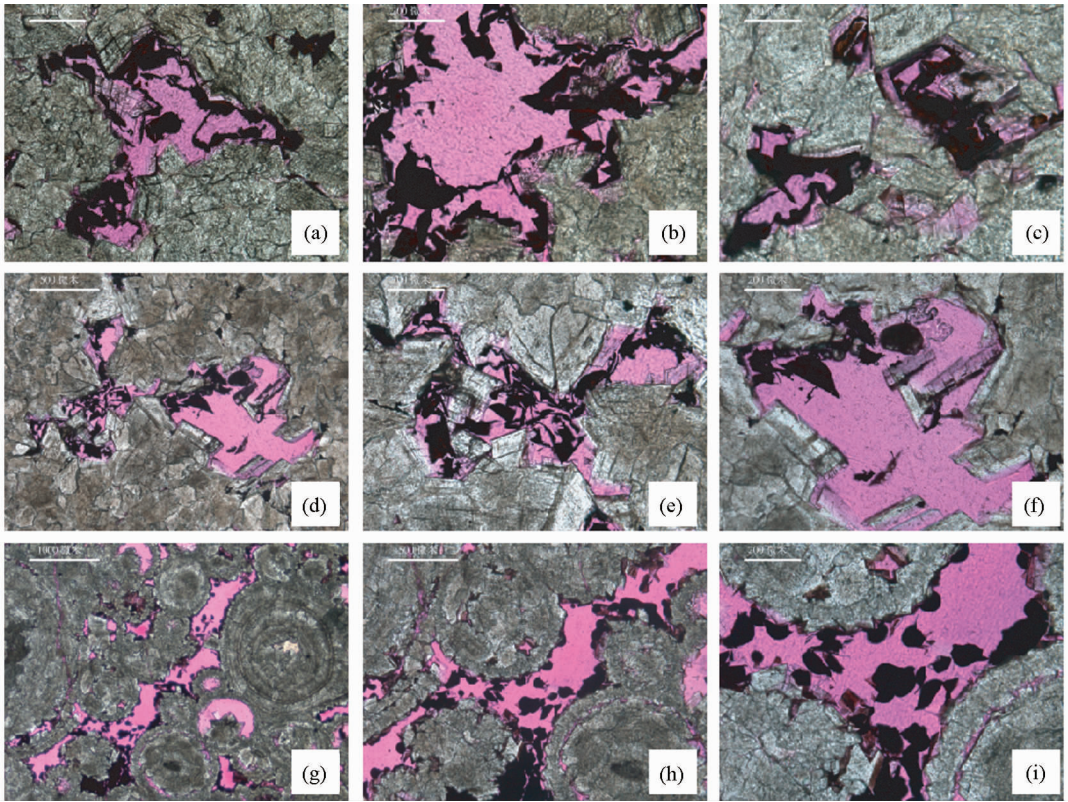


图 14 川东北飞仙关组储层孔隙与沥青的分布关系

(a)-(c)-罗家 2-1-1 ~8, 样品深度:3263.85m. 残余鲕粒白云岩, 粒间溶孔发育, 孔壁普遍具沥青膜. 个别粒间孔隙充填方解石(含沥青包裹体). 晶膜孔、白云石晶体被部分溶蚀、及孤岛状沥青的存在反映了沥青形成后发生过溶蚀作用. 铸体(粉红色)单偏光;(d)-(f)-毛坝 1-1 ~3, 样品深度:4369m. 细-中晶白云岩, 含残余棘屑等生屑. 白云石或方解石溶蚀后留下的沥青膜. 铸体(粉红色)单偏光;(g)-(i)-普光 2-2-1 ~5, 样品深度:4980.4m. 鲕粒白云岩, 白云石交代鲕粒(同心层保存完好). 粒间溶孔内孤立状沥青说明沥青形成后发生了溶蚀作用. 铸体(粉红色)单偏光

Fig. 14 Distribution relation between reservoir pores and bitumens in Feixianguan Formation

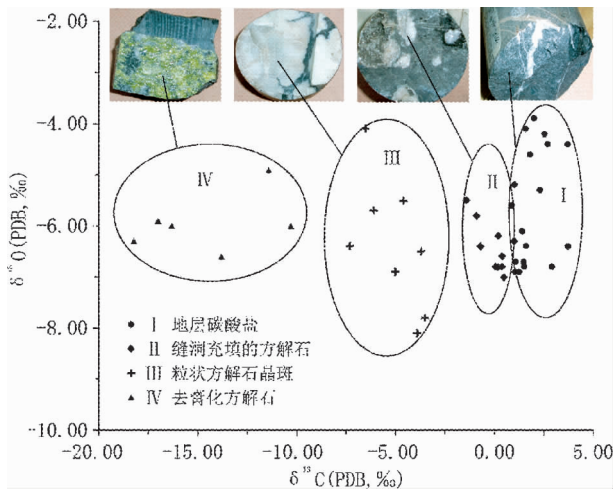


图 15 川东北飞仙关组不同位置碳酸盐岩的碳、氧同位素分布特征(据朱光有等,2005a)

Fig. 15 Carbon and oxygen isotope characteristics of carbonate in different place in Feixianguan Formation(after Zhu *et al.*, 2005a)

主要是川东北高含硫化氢气藏的储层物性参数。因此, TSR 对次生孔隙的贡献占有重要分量。从模拟实验的结果来看, 100d 的短暂模拟过程, 就可使储层物性提高 10% ~ 20% 以上, 如果加上时间补偿效应, 碳酸盐岩物性的提高会更加明显。从高含硫化氢与不含硫化氢的储层对比来看, 储层物性因 TSR 作用可增大 30% 左右。由此推测, 在发生 TSR 强烈的深部碳酸盐储层中很可能存在一个次生孔隙的发育带。大量原油裂解气的生成加上次生孔隙的发育, 会为海相碳酸盐岩区深部天然气的富集提供独特的条件。

4 结论

热模拟实验的结果, 证实 TSR 反应能明显降低原油的稳定性, 促进原油裂解气的生成, 相对于单独的原油裂解, TSR 反应得到的天然气产量可以提高 2 倍之多。同时 TSR 反应不仅导致天然气中 H₂S 的生成, 还会引起烃类气体干燥系数的增加和稳定碳同位素的富集; 原位激光拉曼技术与热模拟

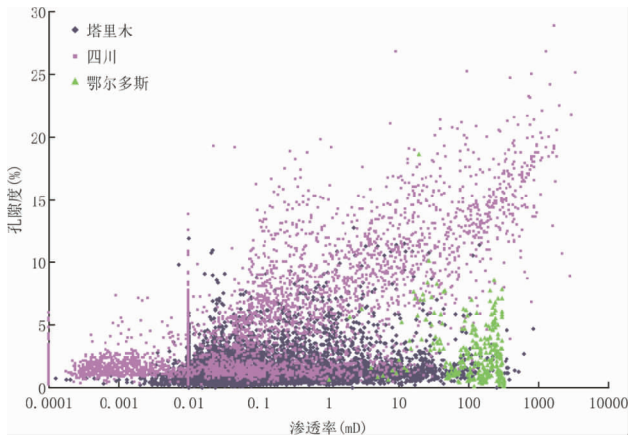


图 16 中国三大海相盆地碳酸盐岩储层基质孔隙度与渗透率关系图

Fig. 16 The correlation between porosity and permeability of carbonate reservoir in three main marine basins of China

实验结果,揭示了实际油藏中启动 TSR 反应最直接和最可行的氧化剂应该是硫酸盐接触离子对(CIP),而非游离的 SO_4^{2-} 或者初始含量并不高的 HSO_4^- ,一旦 H_2S 大量生成,TSR 反

应便进入自催化阶段,此时 HSO_4^- 很可能发挥了更重要的作用;不同条件的对比实验表明,高盐度的地层水有利于 TSR 反应的发生,很可能会降低 TSR 反应所需要的温度界限,且溶解盐对 TSR 反应的促进效果能等效于原油的初始 LSC 含量。

地质观察的证据和溶蚀模拟实验的结果表明,TSR 作用产生的 H_2S 和 CO_2 溶解于地层水形成的酸性流体与碳酸盐岩储层间的有机-无机相互作用是导致储层溶蚀的主因。储层中的 TSR 反应及其引起的储层溶蚀作用是发生在油气藏中的一个相互关联的过程(图 17)。储层溶蚀的程度取决于 TSR 反应的强度,氧化还原反应的不断发生,将引起地层水中酸度和 CO_2 含量的增加, SO_4^{2-} 浓度的降低,进而驱动碳酸盐岩和膏盐的溶蚀作用持续进行;而储层溶蚀将维持地层水中 SO_4^{2-} 浓度并引起盐度的增加,进而促进 TSR 反应的进行,但同时溶蚀作用及其伴生的沉淀作用将引起的体系 H^+ 浓度及 H_2S 浓度的降低,进而对 TSR 反应起到一定的抑制作用。TSR 反应与其产生的储层改造过程相互影响、相互制约,它们的共同作用将决定最终储集天然气的量及其性质和同位素组成。

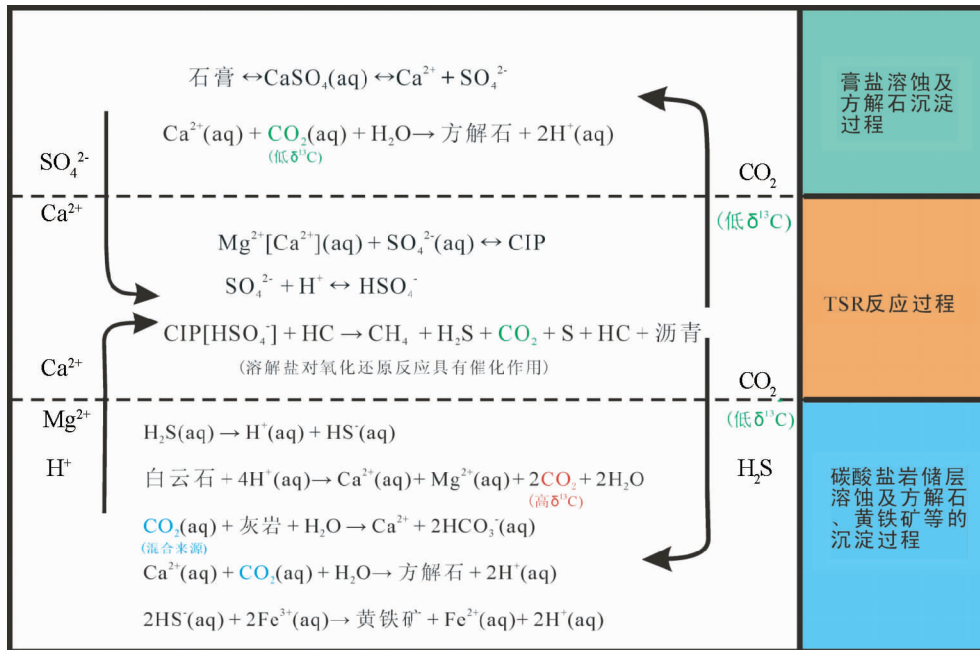


图 17 TSR 反应及其对储层的改造过程与关系模式图

Fig. 17 The relation schema between the redox reaction and the reservoir reformation induced by TSR

References

Amrani A, Zhang TW, Ma QS, Ellis GS and Tang YC. 2008. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2960 – 2972
 Anderson GM and Garven G. 1987. Sulfate-sulfide-carbonate associations

in Mississippi valley-type lead-zinc deposits. *Economic Geology*, 82 (2): 482 – 488
 Atkinson G and Petrucci S. 1966. Ion association of magnesium sulfate in water at 25°C. *Journal of Physical Chemistry*, 70: 3122 – 3128
 Azimi G, Papangelakis VG and Dutrizac JE. 2007. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. *Fluid Phase Equilibrium*, 260(2): 300 – 315
 Azimi G and Papangelakis VG. 2010. Thermodynamic modeling and

- experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibrium*, 290(1–2): 88–94
- Bildstein RH and Worden EB. 2001. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction. *Chemical Geology*, 176:173–189
- Buchner R, Capewell SG, Hefter G and May PM. 1999. Ion-pair and solvent relaxation processes in aqueous Na_2SO_4 solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 103(7): 1185–1192
- Cai CF, Worden RH, Bottrell SH, Wang LS and Yang CC. 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan basin, China. *Chemical Geology*, 202: 39–57
- Cai CF, Xie ZY and Worden RH. 2004. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H_2S concentrations. *Organic Geochemistry*, 21: 1265–1279
- Cai CF and Li HT. 2005. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: A review. *Advances in Earth Science*, 20(10): 1100–1105 (in Chinese with English abstract)
- Claypool GE and Mancini EA. 1989. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. *AAPG Bulletin*, 73: 904–924
- Collins AG. 1975. *Geochemistry of Oilfield Waters*. Amsterdam: Elsevier
- Cross MM, Manning DAC, Bottrell SH and Worden RH. 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 35: 393–404
- Dai JX. 1985. Distribution, classification and origin of natural gas with H_2S in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 3(4): 109–120 (in Chinese with English abstract)
- Dai JX, Hu JY, Jia CZ, Fang YS, Sun ZD, Wei LH, Yuan JP and Yang W. 2004. Suggestions for scientifically and safely exploration and developing high H_2S gas fields. *Petroleum Exploration and Development*, 31(2): 1–4 (in Chinese with English abstract)
- Desrocher S, Hutcheon I, Kirste D and Henderson CM. 2004. Constraints on the generation of H_2S and CO_2 in the subsurface Triassic, Alberta Basin, Canada. *Chemical Geology*, 204: 237–254
- Ding KL, Li SY, Yue CT and Zhong NN. 2005. Review of thermochemical sulfate reduction. *Journal of the University of Petroleum, China*, 29(1): 150–155 (in Chinese with English abstract)
- Eigen M and Tamm K. 1962. Sound absorption in electrolytes as a consequence of chemical relaxation. I. Relaxation theory of stepwise dissociation. *Z. Elektrochem.*, 66: 107–121
- Ellis GS, Zhang T, Ma Q and Tang Y. 2006. Empirical and theoretical evidence for the role of MgSO_4 contact ion-pairs in thermochemical sulfate reduction. *Eos Trans. AGU*, 87(52), Fall Meet. Suppl., abstr. V11C-0596
- Ellis GS, Zhang T, Ma Q and Tang Y. 2007. Kinetics and mechanism of hydrocarbon oxidation by thermochemical sulfate reduction. 23rd IMOG meeting, Torquay, United Kingdom, Org. Geochem
- Heydari E and Moore CH. 1989. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin. *Geology*, 12: 1080–1084
- Heydari E. 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H_2S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *AAPG Bulletin*, 81: 26–45
- Hu AP, Li MW, Yang C, Ma YS and Guo TL. 2010. Characteristics of reservoir bitumen in Puguang and Maoba gas fields with high H_2S content in north-eastern Sichuan Basin. *Acta Petrologica Sinica*, 31(2): 231–236 (in Chinese with English abstract)
- Huang SJ, Qing HR, Pei CR *et al.* 2006. Strontium concentration, isotope composition and dolomitization fluids, in the Feixianguan Formation of Triassic, eastern Sichuan of China. *Acta Petrologica Sinica*, 22(8): 2123–2132 (in Chinese with English abstract)
- Huang SJ, Qing HR, Hu ZW *et al.* 2007. Closed-system dolomitization and the significance for petroleum and economic geology: An example from Feixianguan carbonates, Triassic NE Sichuan basin of China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2955–2962 (in Chinese with English abstract)
- Huang SJ, Tong HP, Liu LH *et al.* 2009. Petrography, geochemistry and dolomitization mechanism of dolomite in Triassic, NE Sichuan, China. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2363–2372 (in Chinese with English abstract)
- Kissin YV. 1987. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of nalkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2445–2457
- Krouse HR, Viau CA, Eliuk LS, Ueda A and Halas S. 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333: 415–419
- Leusbrock I, Metz S, Rexwinkel G and Versteeg GF. 2008. Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluid*, 47(2): 117–127
- Lewan MD. 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature*, 391(8): 164–166
- Lewan MD. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3691–3723.
- Ma QS, Ellis GS, Amrani A, Zhang TW and Tang YC. 2008a. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4565–4576
- Ma YS. 2007. Generation mechanism of Puguang gas field in Sichuan basin. *Acta Petrologica Sinica*, 28(2): 9–14 (in Chinese with English abstract)
- Ma YS, Guo TL, Zhu GY *et al.* 2007. Simulated experiment evidences of the corrosion and reform actions of H_2S to carbonate reservoirs: An example of Feixianguan Formation, East Sichuan. *Chinese Science Bulletin*, 52(Suppl. 1): 178–192
- Ma YS, Zhang SC, Guo TL, Zhu GY *et al.* 2008b. Petroleum geology of the Puguang sour gas field in the Sichuan Basin, SW China. *Marine and Petroleum Geology*, 25(4–5): 357–370
- Machel HG. 1986. Early lithification, dolomitization, and anhydritization of Upper Devonian Nisku buildups, subsurface of Alberta, Canada. In: Schroeder JH and Purser BH (eds.). *Reef Diagenesis*. Berlin: Springer, 336–356
- Machel HG. 1987. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction. *Geology*, 15: 936–940
- Machel HG. 1989. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. *Carbonates Evaporites*, 4: 137–151
- Machel HG. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140: 143–175
- Manzano BK, Fowler MG and Machel HG. 1997. The influence of thermochemical sulfate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau River area, Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*, 27: 507–521
- Matsumoto Y, Harada H, Yui K, Uchida H, Itatani K and Koda S. 2009. Raman spectroscopic study of aqueous alkali sulfate solutions at high temperature and pressure to yield precipitation. *Journal of Supercritical Fluid*, 49: 303–309
- Orr WL. 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur

- during petroleum maturation-Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils. AAPG Bulletin, 50: 2295 – 2318
- Orr WL. 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In: Campos R and Goni J (eds.). Advances in Organic Geochemistry. Madrid: Enadimsa, 571 – 597
- Riciputi LR, Cole DR and Machel HG. 1996. Sulfide formation in reservoir carbonates of the Devonian Nisku Formation, Alberta, Canada. Geochimica Cosmochimica Acta, 60:325 – 336
- Rickard D and Luther GW. 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (1): 135 – 147
- Rooney MA. 1996. Carbon isotopic evidence for the accelerated destruction of light hydrocarbons by thermochemical sulfate reduction. 1996 NSERC Thermochemical Sulphate Reduction (TSR) and Bacterial Sulphate Reduction (BSR) workshop, 25 April, University of Calgary, Abstract
- Rudolph WW, Imer G and Hefter GT. 2003. Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO₄ (aq). Physical Chemistry Chemical Physics, 5: 5253 – 5261
- Sassen R. 1988. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation and sulfate reduction in the deep Smackover Formation. Organic Geochemistry, 12:351 – 361
- Seewald JS. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. Nature, 426: 327 – 333
- Tang YC, Ellis GS, Zhang TW and Jin YB. 2005. Effect of aqueous chemistry on the thermal stability of hydrocarbons in petroleum reservoirs. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: A559
- Toland WG. 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulphate. Journal of American Chemical Society, 82: 1911 – 1916
- Voge HH and Good GM. 1949. Thermal cracking of higher paraffins. Journal of the American Chemical Society, 69: 593 – 597
- Worden RH, Smalley PC and Oxtoby NH. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. AAPG Bulletin, 79 (6): 854 – 863
- Worden RH, Smalley PC and Oxtoby NH. 1996. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate reservoirs. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60: 3925 – 3931
- Worden RH, Smalley PC and Oxtoby NH. 1998. Gas souring by thermochemical sulphate reduction at 140°C: Reply. AAPG Bulletin, 82: 1874 – 1875
- Worden RH, Smalley PC and Cross MM. 2000. The influences of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulphate reduction: Khu. Formation, Abu Dhabi. Journal of Sedimentary Research, 70: 1210 – 1221
- Yue CT, Li SY, Ding KL and Zhong NN. 2003. Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction of methane with solid calcium sulfate. Geochimica, 32 (6): 601 – 605 (in Chinese with English abstract)
- Zhang SC, Zhu GY, Liang YB, Dai JX, Liang HB and Li MW. 2005. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay basin. Organic Geochemistry, 36: 1717 – 1730
- Zhang SC, Zhu GY and Liang YB. 2006. Probe into formation mechanism of H₂S and high-quality reservoirs of Puguang Large Gas Field in Sichuan Basin: The new cognition after reading Professor Ma's Paper "Discovery of the Large-scale Gas Field in the Sichuan Basin and its enlightenment for hydrocarbon prospecting". Geological Review, 52 (2): 230 – 235 (in Chinese with English abstract)
- Zhang SC, Zhu GY, Chen JP and Liang YB. 2007. Discussion on gas sources of the Feixianguan Formation H₂S-rich giant gas fields in the northeastern Sichuan Basin. Chinese Science Bulletin, 52 (Suppl.): 113 – 124
- Zhang SC, Shuai YH and Zhu GY. 2008. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: Evidence from simulation experiments. Science in China (Series D), 51 (3): 451 – 455
- Zhang TW, Ellis GS, Wang KS, Walters CC, Kelemen SR, Gillaizeau B and Tang YC. 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. Organic Geochemistry, 38: 897 – 910
- Zhang TW, Amrani A, Ellis GS, Ma QS and Tang YC. 2008. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72: 3518 – 3530
- Zhang YH and Chan CK. 2000. Study of contact ion pairs of supersaturated magnesium sulfate solutions using Raman scattering of levitated single droplets. Journal of Physical Chemistry A, 104: 9191 – 9196
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB, Dai JX and Li J. 2005a. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan basin, southwestern China. Science in China (Series D), 48 (11): 1960 – 1971
- Zhu GY, Zhang SC and Liang YB. 2005b. Relationship between paleoenvironment and the distribution of H₂S in Feixianguan Formation, NE Sichuan Province. Petroleum Exploration and Development, 32 (4): 65 – 69 (in Chinese with English abstract)
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB and Li J. 2005c. Discussion on origins of the High-H₂S-bearing natural gas in China. Acta Geologica Sinica, 79 (5): 697 – 708
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB, Ma YS, Dai JX and Zhou GY. 2006b. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoirs by TSR: An important type of deep-buried high-quality carbonate reservoirs in Sichuan basin. Acta Petrologica Sinica, 22 (8): 2182 – 2194 (in Chinese with English abstract)
- Zhu GY, Zhang SC and Liang YB. 2007a. The controlling factors and distribution prediction of H₂S formation in marine carbonate gas reservoir, China. Chinese Science Bulletin, 52 (Suppl.): 150 – 163
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB *et al.* 2007b. Formation mechanism and controlling factors of natural gas reservoir of Jialingjiang Formation in eastern Sichuan basin. Acta Geologica Sinica, 81 (5): 805 – 816
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB and Li QR. 2007c. The causes of H₂S and its evidence in the Weiyuan gas field of Sichuan basin. Chinese Science Bulletin, 52 (10): 1394 – 1404
- Zhu GY, Zhang SC and Liang YB. 2009. The origin and distribution of hydrogen sulfide in the petroliferous basins, China. Acta Geologica Sinica, 83 (6): 1188 – 1201
- Zhu GY, Zhang SC, Huang HP, Liu QC, Yang ZY, Zhang JY, Wu T and Huang Y. 2010a. Induced H₂S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin. Journal of Petroleum Science and Engineering, 71 (1): 30 – 36
- Zhu GY, Zhang SC, Liu QC *et al.* 2010b. Distribution and treatment of harmful gas from heavy oil production in the Liaohe Oilfield, Northeast China. Petroleum Science, 7 (3): 422 – 427

附中文参考文献

- 蔡春芳,李洪涛. 2005. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述. 地球科学进展, 20 (10): 1100 – 1105
- 戴金星. 1985. 中国含硫化氢的天然气的分布特征、分类及其成因探讨. 沉积学报, 3 (4): 109 – 120
- 戴金星, 胡建义, 贾承造, 方义生, 孙志道, 魏伶华, 袁进平, 杨威. 2004. 科学安全勘探开发硫化氢天然气田的建议. 石油勘探与开发, 31 (2): 1 – 4
- 丁康乐, 李术元, 岳长涛, 钟宇宁. 2005. 硫酸盐热化学还原反应的研究

- 究进展. 石油大学学报, 29(1): 150 - 155
- 胡安平, Li MW, 杨春, 戴金星, 马永生, 郭彤楼. 2010. 川东北高含硫化氢气藏中储层沥青的特征. 石油学报, 31(2): 231 - 236
- 黄思静, 卿海若, 裴昌蓉等. 2006. 川东三叠系飞仙关组白云岩铍含量、铍同位素组成与白云石化流体. 岩石学报, 22(8): 2123 - 2132
- 黄思静, 卿海若, 胡作维等. 2007. 封闭系统中的白云石化作用及其石油地质学和矿床学意义——以四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐岩为例. 岩石学报, 23(11): 2955 - 2962
- 黄思静, 佟宏鹏, 刘丽红等. 2009. 川东北飞仙关组白云岩的主要类型、地球化学特征和白云化机制. 岩石学报, 25(10): 2363 - 2372
- 马永生. 2007. 四川盆地普光超大型气田的形成机制. 石油学报, 28(2): 9 - 14
- 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 钟宁宁. 2003. 甲烷和固态硫酸钙的热化学还原反应模拟实验初步研究. 地球化学, 32(6): 601 - 605
- 张水昌, 朱光有, 梁英波. 2006. 四川盆地普光大型气田 H_2S 及优质储层形成机理探讨——读马永生教授的“四川盆地普光大型气田的发现与勘探启示”有感. 地质评论, 52(2): 230 - 235
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 戴金星, 李剑. 2005a. 川东北地区飞仙关组高含 H_2S 天然气 TSR 成因的同位素证据. 中国科学(D辑), 35(11): 1037 - 1046
- 朱光有, 张水昌, 梁英波. 2005b. 川东北飞仙关组 H_2S 的分布与古环境的关系. 石油勘探与开发, 32(4): 65 - 69
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 李其荣. 2006a. 四川盆地威远气田硫化氢的成因及其证据. 科学通报, 51(23): 2780 - 2788
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 马永生, 戴金星, 周国源. 2006b. TSR 对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造作用——四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式. 岩石学报, 22(8): 2182 - 2194
- 朱光有, 张水昌, 梁英波. 2007a. 中国海相碳酸盐岩气藏硫化氢形成的控制因素和分布预测. 科学通报, 52(增刊): 115 - 125