碳酸盐岩储层原油裂解过程中的 钙、硫分子地球化学研究

一一同步辐射 XANES 技术的应用

罗厚勇^{1,2)},刘文汇²⁾,腾格尔²⁾,王万春³⁾,梁明亮³⁾,苏龙³⁾,韩元红²⁾,曹涛涛^{1,2)},赵恒³⁾ 1)南京大学地球科学与工程学院,南京,210046;

2) 中石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所,江苏无锡,214151;

3) 中国科学院油气资源研究重点实验室,兰州,730000

内容提要:为了研究碳酸盐岩储层原油裂解过程中硫、钙元素赋存状态的变化,采集塔河油田 TK772 井奥陶 系鹰山组产层的原油,通过半开放实验体系"地层孔隙热压生排烃模拟仪"开展仿真地层条件的成气模拟实验,利 用同步辐射 X 射线吸收近边结物(XANES)技术对固体产物中的硫、钙元素的化学赋存状态进行精确检测。结果 表明,原油直接裂解(原油+灰岩实验(系列1))固体产物中含硫化合物以噻吩类和硫酸钙为主,是原油裂解过程中 部分噻吩类物质被氧化的结果;含钙化合物以碳酸钙为主。有溶解硫酸盐存在的原油裂解(原油+灰岩+硫酸镁 实验(系列2))固体产物中含硫化合物以硫酸钙为主,噻吩类为辅,可能是溶解硫酸盐(硫酸镁)的加入、硫酸盐热化 学还原反应(TSR)和溶蚀-沉淀作用共同作用的结果。系列2中伴随着温压的升高,H₂S的生成和硫酸钙相对百分 含量增加,指示原油裂解过程中发生了硫酸盐热化学还原反应(TSR);硫酸钙的生成和富集表明,TSR 过程产生的 酸性流体可以对碳酸盐岩储层产生明显的溶蚀作用,同时可能会生成次生膏盐。

关键词:X射线吸收近边结物(XANES);硫酸盐热化学还原反应;原油裂解;有机-无机相互作用;碳酸盐岩储层

海相碳酸盐岩层系中普遍存在可溶有机质,当它 的有机质含量较高且热演化到一定程度时就会裂解 成气,对天然气气藏的形成有重要贡献,同时,在海相 碳酸盐岩层系中普遍富含膏盐岩,可以为 H₂S 的形 成提供丰富的硫源和催化条件(Bildstein et al., 2001; Cai Chunfang et al., 2004; Zhang Shuichang et al., 2006;Liu Wenhui et al., 2015),可溶有机质和富膏流 体相遇时会发生硫酸盐热化学还原反应 (Thermochemical Sulfate Reduction, TSR),该过程形 成大量的 H₂S 和 CO₂,会对天然气气藏中烃类气体 的形成和保存产生负面影响,但伴生的酸性气体溶于 水后形成的酸性流体对碳酸盐岩储层物性的改良有 积极作用(Zhu Guangyou et al., 2006; Ma Yongsheng et al., 2007; Fan Ming et al., 2009; Zhang Shuichang et al.,2011)。硫酸盐热化学还原反应是一种海相碳酸 盐岩层系中普遍存在的"有机-无机-流体"相互作用 的地质-地球化学过程(Worden et al., 1995; Machel et al., 1998; Cai Chunfang et al., 2003; Li Houmin et al., 2012),碳酸盐岩储层中的高浓度 H₂S 主要由 TSR 形成(Zhu Guangyou et al., 2005; Li Kaikai et al.,2008; Liu Wenhui et al.,2010)。针对 TSR 的反 应机理、动力学特征、起始温度、生成物的地球化学特 征及实验地球化学等,国内外学者已开展了大量深入 的研究,取得了丰富的研究成果,很好地指导了高含 H₂S 天然气的勘探和开发(Dai Jinxing et al., 1985; Wang Yigang et al., 2002; Pan Changchun et al., 2006; Liu Wenhui et al., 2010; Zhang Shuichang et al., 2011; Zhang Jianyong et al., 2012; Ding Kangle et al., 2013; He Kun et al., 2013; Liu Wenhui et al., 2015)。但是,已有 TSR 热模拟实验研究重点关注其 反应条件、反应物(含硫化合物和有机质类型)以及生 成物(H₂S、CO₂和烃类气体)的数量和碳硫同位素特

收稿日期:2015-12-08;改回日期:2016-02-22;责任编辑:周健。

注:本文为国家"973"计划项目(编号 2012CB214801)和国家自然科学青年基金(编号 41503033)联合资助成果。

作者简介:罗厚勇,男,1985年生。在站博士后,主要从事油气地质、地球化学研究。Email: luohouyong8@163.com。通讯作者:刘文汇, 男,1957年生。中国石油化工集团公司高级专家、教授、博士生导师,主要从事油气地质、地球化学研究。通讯地址:214151,江苏省无锡 市北塘区惠钱路 210号。Email: whliu.syky@sinopec.com。

征,而对 TSR 过程中反应物和生成物相互转化的过程和机理主要依据化学原理和经验公式来推测。地质条件下参与 TSR 的反应物非常复杂,含硫、含钙化合物种类很多,TSR 过程中硫、钙元素的转化过程和机理仍缺乏直接证据。

为了示踪原油在不同条件下裂解过程中硫、钙元 素赋存状态的变化,采集塔里木盆地塔河油田七区 TK772 井奥陶系鹰山组产层的原油,利用半开放实验 体系"地层孔隙热压生排烃模拟仪"(Zheng Lunju et al.,2009; Xue Lianhua et al.,2015) 开展仿真地层条 件的生排烃模拟实验,相比封闭实验体系和开放实验 体系,该装置的优点在于能够实现生烃母质在半开放 高温高压条件下生排烃,实验过程中考虑了影响生排 经过程的静岩压力、流体压力、生烃空间、升温压速率 和流体性质等多种因素。对模拟实验形成的固体产 物,我们尝试利用同步辐射 XANES 分析技术(X-ray absorption near edge structure,X射线吸收近边结构) 精确检测了其中的硫、钙元素的化学赋存状态,从分 子地球化学的角度对碳酸盐岩储层中原油在不同裂 解条件下硫、钙元素赋存状态变化、有机(主要指原油 裂解过程中伴生的酸性流体)—无机(主要指碳酸盐 岩矿物)相互作用(溶蚀和沉淀)提供直观证据。

1 样品与实验方法

1.1 样品信息

原油样品采自塔河油田七区 TK772 井奧陶系 鹰山组(O₁₋₂y)产层,产层深度 5557.5~5591.5 m。 原油族组分含量为:饱和烃 25.28%,芳烃 28.66%, 非烃 12.23%,沥青质 17.26%;含硫 2.46%。原油 及其组分碳同位素组成为:原油-32.8%,饱和烃-32.8%,芳香烃-32.6%,非烃-32.4%(表 1)。塔 河油田原油主要产自灰岩储层,储层中普遍存在油 田水,为了与地质条件下原油裂解时的储层条件相 吻合,在样品室中加入塔里木盆地奥陶系灰岩颗粒 (20~40 目)和去离子水模拟储层介质。

1.2 原油裂解模拟实验方法

模拟实验采用半开放实验体系"地层孔隙热压 生排烃模拟仪",开展仿真地层条件下的原油裂解和 TSR模拟实验,实验以"原油+灰岩+去离子水" (系列1)代表海相碳酸盐岩储层中原油的直接裂 解,以"原油+灰岩+硫酸镁+去离子水"(系列2) 代表有溶解硫酸盐条件下原油的裂解2个系列进 行,模拟碳酸盐岩层系中不同埋深和不同物质组合 条件下原油裂解过程中"有机—无机"相互作用及其 导致的硫、钙元素的赋存状态变化。

表 1 原油基本地化参数

Table 1 Geochemical parameters of crude oil

井号	密度(二)	地氏在仏	沥青质	饱和烃	芳香烃	非烃
	休度(m)	地顶车代	(%)	(%)	(%)	(%)
	5557.5~5591.5	$O_{1-2} y$	17.26	25.28	28.66	12.23
TK772			δ^{13}	$C_{PDB}(\%)$)	
	含硫量(%)	原油	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
	2.46	-32.8	-32.8	-32.6	-32.4	-33.1

实验前将灰岩粉碎至 20~40 目烘干待用,样品 装入高压釜样品室前,先称量滤片、灰岩、原油及硫 酸镁的重量,各实验点分别加入灰岩 18 g 左右,系 列1加入原油 2 g 左右,不加入硫酸镁;系列 2 加入 原油 2 g 左右,加入硫酸镁 6 g 左右,沥青和硫酸镁 的重量比约为1:3(表 2);各物质加入高压釜样品 室的顺序是滤片→灰岩→原油→硫酸镁(系列1不 加入)→灰岩→滤片,模拟原油在碳酸盐岩储层孔隙 中的生排烃。装样密封后充入 2~4 MPa 的氮气以 排除样品室内的空气,放出氮气,并用真空泵抽真 空,再充氮气,反复 3 次,最后抽真空;施加 20 MPa 的静岩压力,并用高压泵打入 80 MPa 的去离子水 试漏,打开计算机信息采集系统,监测流体压力的变 化情况,待确认反应装置不漏后准备开始实验。

表 2 样品编号与反应物质量

Table 2 Sample number and reactant mass

实验	样品	温度	4 滤片	灰岩	原油	硫酸镁	反应米刑
系列	编号	(°C)	(g)	(g)	(g)	(g)	反应关望
	T375	375	31.969	17.608	2.013	0	
	T400	400	73.923	18.477	2.285	0	
系列 1	T450	450	31.303	18.303	2.388	0	裂解
	T500	500	74.133	18.663	2.221	0	
	T525	525	31.964	18.154	1.958	0	
	TS375	375	32.091	18.575	1.967	4.505	
系列 2	TS400	400	31.809	18.535	2.264	4.524	石山 佑辺
	TS450	450	31.948	18.259	1.839	6.48	衣肝
	TS500	500	31.973	18.471	2.077	7.532	$\pm 15K$
	TS525	525	32.002	18.057	2.125	7.058	

模拟实验设定 375℃、400℃、450℃、500℃、 525℃ 5 个温度点,静岩压力设定为 69 MPa、92 MPa、138 MPa、161 MPa、184 MPa,流体压力设为 24~96 MPa之间。流体压力在数值上介于静水压 力与静岩压力之间,经验值为静水压力的 1~1.4 倍 (本次实验取流体压力为静水压力的 1.0~1.2 倍), 因此流体压力存在最大值与最小值,当流体压力高 于埋深处静水压力的 1.2 倍时,通过流体排烃阀门 自动释放流体压力,将产物排出反应装置进入产物 收集系统;反之,流体压力低于埋深处静水压力时, 则通过流体补充阀门用高压泵注入去离子水以增加 流体压力至静水压力值,从而保证了模拟实验始终 在设定的埋深和温压条件下进行并自动完成生排 烃,接近地质条件下有机质生、排烃的开放体系("边 生边排")(表 3)。

	表 3	由生排烃模拟实验参数表
--	-----	-------------

Table 3 Parameter list of crude oil generation and expulsion simulation

守险区列	反应物	升温速率	样且偏早	反应时间	温度	静岩压力	流体	流体压力范围(MPa)	
<u>天孤</u> 示列	及应初	(°C/h)	竹中田湖 与	(h)	(°C)	(MPa)	基准值	min	max
系列 1	原油	前 3h 升温至 350℃.	T375	24	375	69	30	24	36
		[恒] 10min 接着 3h	T400	24	400	92	40	32	48
		E 描 10mm, 按有 3n 升温至目标温度,然 后恒温至 24h	T450	24	450	138	60	48	72
			T500	24	500	161	70	56	84
			T525	24	525	184	80	64	96
原油 系列2 + 硫酸银		前3h升温至350℃, 恒温10min,接着3h 升温至目标温度,然	TS375	24	375	69	30	24	36
	原油 +		TS400	24	400	92	40	32	48
			TS450	24	450	138	60	48	72
	硫酸镁		TS500	24	500	161	70	56	84
		后恒温全 24h	TS525	24	525	184	80	64	96

由于原油在 375℃前裂解成气量甚微,实验开 始后前3h迅速从室温升至 375℃,恒温 10 分钟,接 着3h升温至目标温度点,恒温 24 h 后实验结束 (表3)。实验结束后迅速收集气体产物、液体产物 和固体产物并做相关地球化学指标分析,但本文主 要对反应后的固体产物(残留物)进行分析,其他指 标作为辅助手段。

1.3 同步辐射 XANES 实验方法

同步辐射 XANES 分析技术的主要特点是其高 能量下的高分辨率、高灵敏度以及对目标元素的高度 选择性等。原子吸收 X 射线导致原子中的电子发生 跃迁,一般表现为主峰的位置随氧化态的增加向高能 方向位移。这个现象可以借助分子轨道理论来解释, 根据跃迁规则,将主峰的来源归结干硫的 1s→3p 的 跃迁。金属的氧化态越高,与配位体的化学成键就越 强,也就是说金属和配位轨道之间的重叠也就越大。 那么,金属和配位体之间形成的成键分子轨道就越稳 定;这样就导致金属 s 电子到 p 反键态的跃迁就需要 更高的能量,对应于主峰位置向高能方向移动。硫、 钙的 XANES 分析只选择对样品中硫、钙元素的化学 赋存状态进行精确检测,结合相同检测条件下测试标 准样品所得的谱图,根据元素的不同化合物在 XANES 检测下出现的"白线峰"能量偏移和近边结构 特征的不同来识别硫、钙元素在模拟实验固体产物中 的主要化学赋存状态(Wijaya et al., 2012)。

对固体产物的同步辐射硫、钙元素 XANES 分 析在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射 4B7A 实验站进行。仪器参数为:光子通量为 2.5 GeV,兼用光光束线能量流为 280~480 mA,探头为 双晶硅,样品粉末涂抹于样品架上的双面特制碳胶 带上,样品架与光束线呈 45°角。通光实验前先后 用机械泵和分子泵将样品分析腔体抽真空至 10⁻⁴ 级,然后进行样品中硫、钙元素的 XANES 分析,X 射线分析能量范围分别为 2.450~2.520 KeV 和 4.02~4.16 KeV,分析采用全电子场额法 TEY (Total Electron Yield)模式。

1.4 标准样品 XANES 谱图

我们根据标准值将单质硫的吸收峰能量范围修 正为 2472 eV,并将单质硫"白线峰"能量值设为原 点,其他所有样品谱图参照该点进行对比(Wijaya et al.,2012)。图 1a 为不同含硫标准化合物的 XANES 谱图,主要为海相碳酸盐岩含油层系中常 见的含硫化合物,包括硫醇、硫醚和噻吩等还原态的 含硫化合物,以及硫酸盐类化合物。作为模拟实验 背景,我们对参与实验的灰岩样品也进行了硫的 XANES 测试,结果显示样品中所含硫低于仪器检 出限(10⁻⁹),表明灰岩中的含硫化合物对实验结果 的影响可以忽略不计。

我们根据标准值将碳酸钙的 K 边吸收峰能量 范围修正为 4.038 KeV,其他所有样品谱图参照该 点进行对比(Wijaya et al.,2012)。图 1b 为不同的 钙标准化合物的 XANES 谱图,主要为碳酸盐岩含 油层系中常见的含钙化合物,包括碳酸钙、硫酸钙和 氧化钙等化合物。作为实验背景,我们对参与实验



图 1 标准化合物 XANES 谱图

Fig. 1 XANES spectra of standard containing sulfur compounds and calcium compounds

(a)—含硫标准化合物 XANES 谱图;(b)—含钙标准化合物 XANES 谱图

(a)-XANES spectra of standard containing sulfur compounds; (b)-XANES spectra of standard containing calcium compounds

的灰岩介质样品也进行了钙的 XANES 测试,结果 显示其含钙化合物以碳酸钙为主,灰岩中的其他微 量含钙物质对实验结果的影响可以忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 实验产物地球化学特征

由于模拟实验采用的仪器"地层孔隙热压生排 烃模拟仪"属于半开放实验体系,当模拟实验过程中 样品室内的压力大于设定的流体压力时,将会自动 排烃,排出水的同时也会排出气态产物和未反应完 全的原油,使气态产物产率低于封闭体系模拟实验。 实验结束后,系统收集气体产物、排出水和固体产物 (残留物),然后对排出水(液态产物中分离出来的 水)的 pH 和 Ca²⁺浓度进行分析;对气体产物进行 定量分析,通过计算得出气体产物产率、气态烃产率 和非烃气体产率,但由于本实验对气体产物的收集 采用的是排水集气法,实验过程中形成的硫化氢绝 大多数已经溶于水中,本文不针对 H₂S 产率作相关 分析,但前人的模拟实验已经证明原油和硫酸镁可 以在 360℃以上发生 TSR 反应(Chen Tengshui et al.,2009),实验结束时打开集气装置也能闻到浓烈 的硫化氢气味也能证明 TSR 的发生。对固体产物 进行抽提得出残留油产率,抽提之前挑出1g固体产 物供同步辐射 XANES 分析所用。

从表4可以看出,在375℃时,系列1和系列2 的排出水pH值接近,这是由于两个系列反应程度 相当,气体产物产率较低就是明显的证据;而在 400℃和450℃时,系列1pH值明显低于系列2,这 可能是系列2发生了更强的"有机一无机一流体"相 互作用,气体产率较高,非烃气体产率高是充分的证 据;在500℃和525℃时,系列2pH值、Ca²⁺浓度、 气体产物产率、非烃气体产率都明显高于系列1,但 气态烃产率明显低于系列1,表明系列2过程中发 生了剧烈的TSR反应,生成较多的非烃气体的同时 消耗了大量气态烃,固体产物变重表明该过程有新 物质生成并保留下来。系列1在375℃和400℃时 残留油产率较高,说明原油裂解程度较低,450℃以 上残留油产率很低,说明原油裂解程度较高,系列2

2.2 固体产物含硫化合物赋存状态变化

将未经任何化学处理的模拟实验固体产物样品 粉碎至 200 目以上,进行同步辐射 XANES 测试。 参照标准样品取值范围进行归一化处理(Weng et al.,2005),得到模拟实验固体产物中含硫化合物的 XANES 谱图(图 3),经过归一化处理的谱图主要用 来定性表征固体产物中的含硫化合物类型。

	表 4	模拟实验排出水及气体产率特征
Table 4	Chara	acteristics of simulation drain water and gas

分析项目	温度(℃)	排出水 pH	排出水 Ca ²⁺ (×10 ⁻⁶)	反应物重量变化 (反应后一反应前)	气体产物产率 (mg/g)	气态烃产率 (mg/g)	非烃气体产率 (mg/g)	残留油产率 (mg/g)
去离子水	25	7.0	2	(g)	0.0	0.0	0.0	0.0
系列1	375	8.2	19	-1.79	123.20	15.43	107.79	78.33
	400	7.2	14	-2.61	262.58	16.12	242.21	27.48
	450	7.7	7	-1.83	323.28	123.82	199.52	0.38
	500	8.0	8	-2.01	370.55	217.25	153.30	0.10
	525	8.9	12	-1.67	407.56	229.17	178.42	0.14
	375	8.3	18	-1.19	145.91	2.69	143.16	51.24
系列 2	400	8.2	12	-0.83	271.64	7.68	257.32	0.61
	450	8.5	25	-0.58	371.40	84.90	286.50	0.37
	500	8.6	28	+0.58	434.28	146.91	287.40	0.47
	525	9.0	19	+1.16	440.00	237.07	202.97	0.36





Fig. 2 XANES spectra of sulfur-containing compound in solid product

(a) 一系列1: 原油+灰岩+去离子水; (b) 一系列2: 原油+硫酸镁+灰岩+去离子水

(a)-Series 1: crude oil + limestone + deionized water; (b)-series 2: crude oil + magnesium sulfate + limestone + deionized water

从固体产物 XANES 谱图可以看出,两个系列 模拟实验的固体产物中含硫化合物较原油都有明显 变化。原始样品(原油和灰岩混合物粉末)中含硫化 合物主要是噻吩类;未加硫酸镁而直接进行原油与 灰岩混合模拟实验(系列1)固体产物中的含硫化合 物以噻吩类和硫酸钙为主,表明在原油裂解过程中 部分噻吩类含硫化合物被氧化,并且硫酸钙的相对 含量随模拟实验温压的增大有增大趋势(图 2a);而 添加硫酸镁的模拟实验(系列 2)固体产物中噻吩类 含硫化合物相对含量急剧降低,一方面由于噻吩类 化合物在原油裂解的过程中被氧化,另一方面是由 于硫酸镁的加入产生了大量的硫酸根,导致噻吩类 化合物的相对含量降低(图 2b)。除此之外,两个系 列模拟实验固体产物中含量最高的还原态硫(图 2a)和氧化态硫(图 2b)的变化都不明显,但是对照 标准样品中硫酸镁和硫酸钙谱图(图 1(a))及系列 1 模拟实验固体产物谱图可以发现,以硫酸钙主峰"后 肩部凸起"(能量 13)为特征,系列 1 中噻吩类化合 物模拟实验过程中部分转化为硫酸钙(图 2a),表明 原油裂解过程中伴生的酸性流体对碳酸盐岩矿物具 有明显的溶蚀作用,表 4 系列 1 中排出水的 Ca²⁺浓 度明显高于去离子水,一部分 Ca²⁺溶于水中被自动 排出,另一部分与硫酸根结合成硫酸钙;系列2中由 于硫酸镁的加入,在实验过程中有 H₂S 和硫酸钙生 成,表明在原油裂解和 TSR 过程中既有还原态的含 硫化合物(噻吩类)被氧化,也有氧化态的含硫化合 物被还原,表4系列2中排出水的 Ca^{2+} 浓度明显高 于去离子水,且系列2Ca²⁺浓度大于系列1,表明系 列2中伴生的酸性流体对碳酸盐岩矿物的溶蚀作用 强于系列1,是由于 TSR 过程中生成了大量的 H₂S 和 CO₂ 所致。溶蚀出来的 Ca²⁺ 一部分溶于水中被 自动排出,另一部分与硫酸根结合成硫酸钙。已有 研究普遍认为高含硫储层中的膏盐为原生沉积(Xu Lei et al., 2008; Li Ling et al., 2012), 本次研究发 现硫酸钙生成和富集现象,说明原油裂解和 TSR 过 程中发生了明显的"有机一无机"相互作用,对碳酸 盐岩储层有一定的改造作用,H2S和酸性流体对碳 酸盐岩矿物溶蚀的同时也会有次生膏盐生成,高含 硫储层中的膏盐既是 TSR 的反应物,也可能是原油 裂解的副产物。

为了深入研究模拟实验过程中含硫化合物相对 含量的变化趋势和机理,需要对模拟实验固体产物 中含硫化合物的组成演化进行定量研究。利用 WINXAS2.1 软件、线性拟合法 LCF(least combination fitting)对样品所含不同含硫化合物的 相对丰度进行计算,结果见表 5。

		•	•					
		硫元素赋存	硫元素赋存状态(%)					
样品	温度(℃)	Reduced S(还原态硫)	Oxidized S(氧化态硫)					
		噻吩类	硫酸钙					
	375	80.29	19.71					
系列 1	400	75.47	24.53					
	450	49.37	50.63					
	500	50.55	49.45					
	525	68.75	31.25					
	375	14.99	85.01					
系列 2	400	2.38	97.62					
	450	11.99	88.01					
	500	8.10	91.90					
	525	5.31	94.69					

表 5 固体产物中不同含硫化合物相对百分含量拟合结果 Table 4 Fitting results of relative percentage of different sulfur compounds in solid product

根据表 5 数据绘制模拟实验固体产物中不同含 硫化合物相对百分含量拟合结果图(图 3),显示两 个系列模拟实验固体产物中含硫化合物演化具有显 著差异,系列1(原油裂解)固体产物含硫化合物主 要以噻吩类化合物和硫酸钙为主;系列2(裂解+



图 3 固体产物中不同含硫化合物相对百分含量 Fig. 3 The relative percentage of different sulfur-containing compound in solid product

TSR)固体产物含硫化合物主要以硫酸钙为主,这种 特征可能是由于加入大量硫酸镁的结果。同时,图 3还显示两个系列有一个共同特征,随着模拟实验 温压的升高,硫酸盐类的相对百分含量均有不同程 度的增加,其中系列1从20%增加到50%左右,系 列2从85%增加到95%左右,表3中烃类气体和非 烃气体产率随温压的增大逐渐增大,说明原油裂解 和 TSR 程度越高,"有机一无机"相互作用越强烈, 生成的硫酸盐类含量越多。值得重点关注的是,系 列1硫酸盐类化合物相对含量较低,均小于50%, 但增加幅度大,可能主要来自于原油中还原态含硫 化合物的氧化;而系列2中硫酸盐类化合物相对含 量均大于80%,但增加幅度小,可能是因为加入大 量硫酸盐后,总含硫量增加,硫酸盐类化合物相对含 量的基数较高,使得还原态含硫化合物的氧化产物 增加程度不明显,除此之外,加入硫酸盐的模拟实验 过程中发生了硫酸盐热化学还原反应(TSR),部分 硫酸盐类化合物被还原,生成 H₂S 气体排出,导致 总的硫酸盐类化合物相对含量增加不明显。

2.3 固体产物含钙化合物赋存状态变化

将未经任何化学处理的模拟实验固体产物烘干 并粉碎至 200 目以上,进行同步辐射 XANES 测试, 参照标准样品取值范围进行归一化处理(Weng et al.,2005),得到模拟实验固体产物中含钙化合物的 XANES 谱图(图 4),经过归一化处理的的谱图主要 用来定性表征固体产物中的含钙化合物的类型。

从同步辐射 XANES 谱图可以看出,两个系列 的模拟实验固体产物中含钙化合物都是以碳酸钙为 主。与原始样品相比,未加硫酸盐而直接进行原油





(a)-Series 1: crude oil + limestone + deionized water; (b)-series 2: crude oil + magnesium sulfate + limestone + deionized water

与灰岩混合热模拟实验(系列1)的固体产物中含钙 化合物主要是碳酸钙,而添加硫酸镁的模拟实验(系 列2)固体产物中除碳酸钙外,还含有部分硫酸钙。 对照标准样品(图1(b))中碳酸钙和硫酸钙谱图及 系列2模拟实验固体产物谱图可以发现,系列2中 加入的硫酸镁在模拟实验过程中部分转化为硫酸钙 (图4b),表明原油 TSR 过程中伴随的酸性流体对 灰岩中碳酸盐矿物具有明显的溶蚀作用,溶蚀出来 的 Ca²⁺与硫酸根结合成硫酸钙。

为了深入研究模拟实验过程中含钙化合物相对 含量的变化趋势和"有机-无机"相互作用机理,需要 对模拟实验过程中含钙化合物的组成演化进行定量 研究。利用 WINXAS2.1 软件、线性拟合法 LCF 对 样品所含不同含钙化合物相对丰度进行计算,结果 见表 6。

根据表 6 数据绘制模拟实验固体产物中不同含 钙化合物拟合结果图(图 5),显示两个系列具有明显 的差异,系列 1 与原始灰岩样品类似,含钙化合物主 要以碳酸钙为主,在 525℃时含有少量的硫酸钙,是原 油中的有机硫被氧化和灰岩被酸性流体溶蚀共同作 用的结果,而在 375~500℃,计算结果显示不含硫酸 钙,这与表 5 的计算结果显示含有一定数量的硫酸钙 不一致,可能是因为在含钙化合物中,硫酸钙的含量 很少,软件模拟计算的结果显示不出来。而系列 2 (TSR)固体产物主要以碳酸钙为主,但生成的硫酸钙 较多,这种特征可能是由于大量无机硫酸盐的加入的 结果。同时,系列2还有一个显著特征,就是随温度 的升高固体残留物中的硫酸钙含量逐渐增大,这与含 硫化合物 XANES 的分析结果一致。

		Calc	ium co	ompou	nd in s	olid 1	orodu	ct	
	Tab	le 6	The r	elative	perce	ntage	of di	ffere	nt
表	6	固体	产物中	中不同	含钙化	合物	相对	白分	含量

民	祖座(の)	钙元素赋存状态(%)				
件前	温度(し)	碳酸钙	硫酸钙			
原始样晶(灰岩)	100	0				
原始样品(原油)	0	0				
	375	100	0			
	400	100	0			
系列1	450	100	0			
	500	100	0			
	525	96.54	3.46			
	375	98.21	1.79			
	400	97.49	2.51			
系列 2	450	96.92	3.08			
	500	92.21	7.79			
	525	96.61	3.39			

3 结论

基于分子地球化学层面,利用同步辐射 XANES测试手段对原油不同条件下生排烃模拟实 验中硫、钙元素的化学赋存状态变化有良好的检出 效果,有效地揭示了碳酸盐岩储层原油裂解过程中 的"有机—无机"相互作用过程。原油裂解模拟实验 (系列1)过程中主要发生了还原态含硫化物的氧化





反应,没有 H₂S 气体生成,表明含硫有机质裂解生成 H₂S 的反应需要更苛刻的条件。加入硫酸镁的 原油裂解模拟实验(系列 2)过程中,H₂S 的生成和 硫酸钙相对百分含量的增加,表明实验过程中既发 生了还原态硫化物的氧化反应,也发生了氧化态的 硫酸盐的还原反应,即 TSR 反应。硫酸钙矿物的生 成和富集显示 TSR 过程伴生的 H₂S 和酸性流体可 以对碳酸盐岩储层产生明显的溶蚀作用,是酸性流 体对碳酸盐岩溶蚀的直接证据,加入硫酸镁的实验 排出水的 Ca²⁺浓度更高、pH 值更高,说明 TSR 过 程中发生了更为剧烈的"有机一无机"相互作用。

致谢:在北京同步辐射国家实验室 4B7A 实验 站进行样品测试过程中,得到实验站赵屹东副教授、 郑雷副教授的悉心指导和帮助,在此表示衷心感谢。

References

- Bildstein O, Worden R H, Brosse, E. 2001. Assessment of anhydrite dissolution as the rate limiting step during thermochemical sulfate reduction. Chemical Geology, 176:173~ 189.
- Cai Chunfang, Worden R H, Bottrell S H, Wang Lansheng, Yang Chanchun. 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 Chunfang, Xie Zengye, Worden R H, Hu Guoyi, Wang Lansheng, He Hong. 2004. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan basin, China: towards prediction of Fatal H₂S concentrations. Marine and Petroleum Geology, 21: 1265 ~1279.
- Chen Tengshui, He Qin, Lu Hong, Peng Pingan, Liu Jinzhong. 2009. Thermal simulation experiments of saturated

hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfur: Implications on origin of H_2 S. Scienes in China (Ser D-Earth Sci), 39(12):1701 \sim 1708 (in Chinese).

- Dai Jinxing. 1985. Distribution, classification and orgin of natural gas with hydrogen sulphide in China. Acta Sedimentologica Sinica, 3(4):109~119 (in Chinese with English abstract).
- Ding Kangle, Luo Yue, Shan Jingfu, Guan Jiafu, Wang Shasha. 2013. Study of CaSO₄-C-H₂O system: simulation experiment thermodynamic assessment. Acta Geologica Sinica, 87(3):424 ~432 (in Chinese with English abstract).
- Fan Ming, Hu Kai, Jiang Xiao Qiong, Liu Xinwei, Chen Jianyong, Chen Hongyu. 2009. Effect of acid fluid carbonate reservoir reconstruction. Geochimica, 38(1): 20 ~ 26 (in Chinese with English abstract).
- He Kun, Zhang Shuichang, Mi Jingkui, Mao Rong, Shuai Yanhua, Bi Lina. 2013. Effects of thermochemical reduction initiated by different sulfates on the generation of oil cracking gas. Acta Petrolei Sinica, 34(4): 720 ~ 726 (in Chinese with English abstract).
- Li Kaikai, Cai Chunfang, Cai Liulu, Zhang Chunming. 2008. Hydrothermal fluid activity and thermochemical sulfate reduction in the Upper Ordovician, Tazhong area. Oil & Gas Geology, 29 (2): 217~222 (in Chinese with English abstract).
- Li Ling, Tan Xiucheng, Zou Chun, Ding Xiong, Yang Guang, Ying Danlin. 2012. Origin of saline-deposit and Migration Evolution of gypsum-salt basin and its tectonic signification of Leikoupo formation, Middle Triassic, Sichuan Basin. Acta Geologica Sinica, 86(2):316~324 (in Chinese with English abstract).
- Li Houmin, Zhang Changqing. 2012. The Genetic relationship between the H₂S-bearing gas in Sichuan Basin and lead-zinccopper deposits around the Basin. Geological Review, 58(3):495 ~510 (in Chinese with English abstract).
- Liu Wenhui, Tengger, Gao Bo, Zhang Zhongning, Zhang Jianyong, Zhang Dianwei, Fan Ming, Fu Xiaodong, Zheng Lunju, Liu Quanyou. 2010. H₂ S formation and enrichment mechanism in medium to large scale natural gas fields (reservoirs) in Sichuan Basin. Petroleum Exploration and Development, 37(5): 513 ~ 522 (in Chinese with English abstract).
- Liu Wenhui, Tengger, Gao Bo, Zhang Zhongning, Zhang Jianyong, Zhang Dianwei. 2015. Formation and Distribution of Natural Gas with Sulfur Content: A Case Study of Sichuan Basin. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract).
- Ma Yong Sheng, Guo Tonglong, Zhu Guangyong, Cai Yunyu, Xie Zengye. 2007. Simulation of the effect of hydrogen sulfide on the dissolution of carbonate reservoirs: a case study of the eastern Sichuan Province. Chinese Science Bulletin, 52 (Z1): 136~141 (in Chinese with English abstract).
- Machel H G. 1998. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C: discussion. AAPG Bulletin, 82:1870~1873.
- Pan Changchun, Yu Linping, Liu Jinzhong, Fu Jiamo. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. Earth and Planetary

Science Letters, 246:70~89.

- Wang Yigang, Dou Lirong, Wen Yingchu, Zhang Jing, Liu Huayi. 2002. Origin of H₂ S in Triassic Feixianguan Formation gas pools, Northeastern Sichuan Basin, China. Geochimica, 31(6): 517~524 (in Chinese with English abstract).
- Weng T C, Waldo G S, Penner-Hahn J E. 2005. A method for normalization of X-ray absorption spectra. Journal of Synchrotron Radiation, 12 (4): 506 ~ 510 (in Chinese with English abstract).
- Wijaya N, Zhang L. 2012. Generation of ultra-clean fuel from Victorian brown coal Synchrotron XANES study on the evolution of sulphur in Victorian brown coal upon hydrothermal upgrading treatment and thermal pyrolysis. Fuel, 99: 217 ~225.
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. 1995. Gas Souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. AAPG Bulletin, 79: 854~863.
- Xu Lei, Cao Yingchang, Wang Yanzhong, Huang Long. 2008. Genetic model of salt-gypsum rock of Paleogene in Dongying depression and its relationship with hydrocarbon reservoir. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science),32(3):30~35 (in Chinese with English abstract).
- Xue Lianhua, Yang Wei, Zhong Jiaai, Xu Yong, Chen Guojun. 2015. Porous evolution of the organic—rich shale from simulated experiment with geological constrains, samples from Yanchang Formation in Ordos Basin. Acta Geologica Sinica, 89(5):970~ 978 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tenger, Wang Xiaofang, Pan Liyin, L Yuzhen, Fu Xiaodong, Zhang Jingyi, Qing Ying, Liu Jinzhong. 2012. Influences of TSR on gaseous hydrocarbon components and carbon isotopes: revelations from hightemperature and high-pressure simulation experiments. Petroleum Geology and Experiment, 34(1):66~71 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, He Kun. 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 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shuichang, Zhu Guangyou. 2006. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan Basin. Acta Petrolei Sinica, 27(5): 1~8 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, Li Guangyou, Li Zhiming. 2009. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion. Petroleum Geology and Experiment, 31(3):296~302 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Dai Jinxing, Li Jian. 2005. Isotopic evidence for the formation of TSR in the high-and H₂ S-bearing natural gas in the northeastern Sichuan Basin. Scienes in China (Ser D-Earth Sci), 35(11):1037~1046

(in Chinese).

Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Ma Yongsheng, Liang Yingbo, Guo Tonglou, Zhou Guoyuan. 2006. Effectiveness of thermochemical sulfate reduction on oil and gas industry-a H_2 S formation accelerating development of the secondary bores in reservoirs. Earth Science Frontiers, 13(3):141~149 (in Chinese with English abstract).

参考文献

- 陈腾水,何琴,卢鸿,彭平安,刘金忠. 2009. 饱和烃与硫酸钙和元 素硫的热模拟实验对比研究:H₂S成因探讨. 中国科学:地球科 学,39(12):1701~1708.
- 戴金星. 1985. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探 讨. 沉积学报, 3(4):109~119.
- 丁康乐,罗跃,单敬福,关富佳,王莎莎. 2013. CaSO₄-C-H₂O体系研究:模拟实验与热力学探讨. 地质学报,87(3):424~432.
- 范明,胡凯,蒋小琼,刘伟新,张建勇,陈红宇. 2009. 酸性流体对 碳酸盐岩储层的改造作用. 地球化学,38(1):20~26.
- 何坤,张水昌,米敬奎,毛榕,帅燕华,毕丽娜. 2013. 不同硫酸盐 引发的热化学还原作用对原油裂解气生成的影响.石油学报, 34(4):720~726.
- 李厚民,张长青.2012.四川盆地富硫天然气与盆地周缘铅锌铜矿 的成因联系.地质论评,58(3):495~510.
- 李开开,蔡春芳,蔡镠璐,张春明.2008. 塔中地区上奥陶统热液流体与热化学硫酸盐还原作用.石油与天然气地质,29(2):217~222.
- 李凌,谭秀成,邹春,丁熊,杨光,应丹琳. 2012. 四川盆地雷口坡 组膏盐岩成因及膏盐盆迁移演化与构造意义. 地质学报,86 (2):316~324.
- 刘文汇,腾格尔,高波,张中宁,张建勇,张殿伟,范明,付小东, 郑伦举,刘全有.2010.四川盆地大中型天然气田(藏)中 H₂S 形成及富集机制.石油勘探与开发,37(5):513~522.
- 刘文汇,腾格尔,高波,张中宁,张建勇,张殿伟,等. 2015. 含硫 天然气的形成与分布——以四川盆地为例.北京:科学出版社.
- 马永生, 郭彤楼, 朱光有, 蔡勋育, 谢增业. 2007. 硫化氢对碳酸盐 储层溶蚀改造作用的模拟实验证据——以川东飞仙关组为例. 科学通报, 52(Z1): 136~141.
- 王一刚,窦立荣,文应初,张静,刘划一.2002.四川盆地东北部三 叠系飞仙关组高含硫气藏成因研究.地球化学,31(6):517 ~524.
- 徐磊,操应长,王艳忠,黄龙.2008.东营凹陷古近系膏盐岩成因模 式及其与油气藏的关系.中国石油大学学报:自然科学版,32 (3):30~35.
- 雪莲花,杨巍,仲佳爱,徐勇,陈国俊. 2015. 富有机质页岩生烃阶段 孔隙演化-来自鄂尔多斯延长组地质条件约束下的热模拟实 验证据. 地质学报,89(5):970~978.
- 张建勇,刘文汇,腾格尔,王小芳,潘立银,吕玉珍,付小东,张敬 艺,卿颖,刘金钟. 2012. TSR 对气态烃组分及碳同位素组成 的影响——高温高压模拟实验的证据.石油实验地质,34(1): 66~71.
- 张水昌,朱光有,何坤.2011. 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. 岩石学报,27

(3):809~826.

张水昌,朱光有. 2006. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探 潜力. 石油学报, 27(5): 1~8.

郑伦举,秦建中,何生,李广友,李志明. 2009. 地层孔隙热压生排 烃模拟实验初步研究. 石油实验地质,31(3):296~302.

朱光有,张水昌,梁英波,戴金星,李剑. 2005. 川东北地区飞仙关

组高含 H₂S 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,马永生,梁英波,郭彤楼,周国源. 2006. TSR (H₂S)对石油天然气工业的积极性研究——H₂S的形成过程促 进储层次生孔隙的发育.地学前缘,13(3):141~149.

Molecular Geochemistry Study of Calcium and Sulfur in the Process of Crude Oil Cracking in Carbonatic Rock Reservoirs: Application of Synchrotron Radiation XANES Technology

LUO Houyong^{1,2)}, LIU Wenhui²⁾, Tenger²⁾, WANG Wanchun³⁾, LIANG Mingliang³⁾,

SU Long³⁾, HAN Yuanhong²⁾, CAO Taotao^{1,2)}, ZHAO Heng³⁾

1) School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093;

2) Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu, 214126;

3) Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000

Abstract

In order to understand the variety of sulfur and calcium elements during oil cracking in carbonate reservoirs, Ordovician Yingshan Formation oil collected from well TK772 in the Tahe Oilfield was used to simulate gas generating experiment under the simulation stratum condition through semi-open test system "formation porosity thermocompression simulation experiment instrument". Chemical occurrence mode of sulfur and calcium elements in solid products were precisely tested using synchrotron radiation technology X-ray absorption. The results show that sulfur compounds in solid products of crude oil pyrolysis (crude oil + limestone (Series 1)) are thiophene and calcium sulfate, which should be the product of the partial oxidization of thiophene substance during crude oil pyrolysis, with calcium-bearing compound dominated by calcium carbonate. Sulfur-containing compound, which forms during pyrolysis process of dissolved sulfate-bearing crude oil (crude oil + limestone + magnesium sulfate (series 2)), consists dominantly of calcium sulfate, with minor thiophenes, and may be result of the dissolved sulfate (magnesium sulphate) addition, TSR, and dissolution-precipitation. With increasing of temperature and pressure in series 2, H₂S generation and relative percentage of calcium sulfate increase, indicating the occurrence of thermochemical sulfate reduction (TSR) in crude oil cracking process. Formation and enrichment of calcium sulphate also shows that acidic fluid generated during TSR produces not only significant dissolution of carbonate reservoirs but secondary gypsum.

Key words: XANES; TSR; oil cracking; organic-inorganic interactions; carbonate reservoir