

文章编号: 0253-9985(2009)05-0657-05

油藏流体动态色谱指纹监测技术与应用

金晓辉¹, 刚文哲², 林壬子², 朱丹²

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石油大学, 北京 100049)

摘要: 油藏流体动态色谱指纹监测技术的基本依据在于同油层中的原油具有相似色谱指纹、不同油层的原油色谱指纹的差异性以及指纹化合物的可配比性。其分析结果是油田调整挖潜, 制定提高采收率措施的重要依据。应用建立的色谱指纹动态监测的数学模型, 对东部某油田 X37-0 开发井区, NmIII⁷ 和 NgII³ 混采的西 37-1 井和西 38-1 井计算出 NgII³ 层的贡献分别为 88.98% 和 86.09%, NmIII⁷ 层的贡献率分别为 11.02% 和 13.91%。并在相同实验条件下按 NmIII⁷:NgII³ 为 85:15 的比例配比成混合样品“配 16”, 提取与实测样品相同的配对指纹参数进行相关分析与检验, 佐证了模拟计算结果的正确性。

关键词: 色谱指纹; 动态监测; 油藏流体; 油藏地球化学

中图分类号: TE121.1 文献标识码: A

Dynamic monitoring of chromatographic fingerprint of reservoir fluids and its application

Jin Xiaohui¹, Gang Wenzhe², Lin Renzi², Zhu Dan²

(1. SINOPEC Exploration & Production Research Institute, Beijing 100083, China;

2. China University of Petroleum, Beijing 100049, China)

Abstract: The theoretical bases for dynamic monitoring of chromatographic fingerprint of reservoir fluids include: 1) crude samples from the same oil layer have similar chromatographic fingerprints; 2) crude samples from different oil layers have different chromatographic fingerprints; 3) fingerprint compounds can be partitioned. The results of above-mentioned dynamic monitoring are key basis for adjustment of development plan and selection of EOR measures. A mathematical model for dynamic monitoring of chromatographic fingerprint was set up and applied to the X37-0 well-block in an eastern oil field. The following calculation results are obtained: Pay zone NgII³ contributes 88.98% and 86.09% to the total production of well X37-1 and well X38-1 (both are in commingled production of NmIII⁷ and NgII³) respectively while NmIII⁷ contributes 11.02% and 13.91% respectively. Under the same experimental conditions, a "Mix 16" sample is prepared with samples from NmIII⁷ and NgII³ according to a proportion of 85:15. Fingerprint parameters from Mix 16 the same as those from the measured samples, are recorded, analyzed and tested. It is proved that the model calculations are correct.

Key words: fingerprint chromatography; dynamic monitoring; reservoir fluid; reservoir geochemistry

油藏流体动态色谱指纹监测技术是利用原油全烃色谱分离技术^[1], 系统进行原油饱和烃气相色谱分析, 从特定的色谱图上固定选择一批相关烃类(一般为原油全烃馏份中的支链烷烃、环烷烃和部分芳香烃), 并以各单体指纹峰的峰高比和

绝对浓度两种形式表征色谱峰参数^[2~6]。通过化学模拟配比和数学统计分析确定特征色谱指纹, 再利用数学模型, 计算不同单层的产液贡献, 它可以在不关井、不下测试仪器的条件下, 实现油藏流体动态的实时监测^[7~9]。

收稿日期: 2009-07-10

第一作者简介: 金晓辉(1964—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 油气地质。

基金项目: 中国石油天然气集团公司基础研究项目(990203204202)。

1 原油的色谱指纹与变化规律

由于油藏中不同油层的原油色谱指纹化合物的组成与含量有不同,因此,原油色谱曲线的峰高和峰面积各不相同,这些不同峰高和峰面组成的曲线,形象的称为“色谱指纹”,不同的指纹代表了不同峰高的化合物组成和含量。单层原油的非均质性及指纹化合物的含量不同,其色谱指纹的曲线形态不同。油气运移进入圈闭成藏后,油-水-岩的相互作用对色谱指纹的差异有重要影响,尤其是原油中的芳烃类极性化合物更易与周围岩石反应,引起各单层原油指纹变化,同时生物降解作用及水洗作用等也可使原油的指纹发生变化。在采油过程中,由于井底的压力和温度影响,不同单层的原油和地层水及注入水发生混合作用,在井口获得的混合原油的色谱指纹也可能有变化。然而,对同一流动单元,在相似的开采条件下,这些变化是同步的、相对稳定的。因此,可以利用原油色谱指纹的定量变化,进行油藏动态管理。

2 色谱指纹油藏动态监测的基本原理

2.1 同一流动单元同层色谱指纹的相似性

单层原油的色谱指纹主要由烃类中的挥发部

分组成,其中的 NSO 化合物和沥青质等非挥发性组分对气相色谱指纹的贡献很小。油藏中的烃类流体在“色谱指纹上所显示的相似性的差异性主要与原油烃类组成的变化有关,而与原油的全烃组成无关^[10-11]”同时,在井筒的地下温、压条件下,原油的粘度低,所以其中的饱和烃、芳烃最易流动,也是原油中最混合的部分。此外,在同一流动单元的同单层中,储层连通条件较好,流体容易混合,色谱指纹相同。反之,如果不同单层原油色谱指纹相似,表明油藏连通性流体具有良好的疏导性。

2.2 同一流动单元不同单层色谱指纹的差异性

在不同的单层中,色谱指纹的差异就表示了原油组成的变化,构成各单层原油的特征指纹。England^[12-14]等通过对全球众多油田观察发现,当避开油-水和油-气过渡带,在某个连续的储层中,原油烃类组成是一样的,而在相互独立的储层中,原油组成总是存在着可测量到的差异。当然,这种差异是非常微小的,尽管如此,利用气相色谱高灵敏的检测器和良好的分离效果逐一检测出其单个组分含量。图 1 是东部某油田同一开发单元内不同井不同单层原油样品的色谱图,由于大多数峰代表的都是几个组分的混合物,所定性给出每个色谱峰的名称十分困难。因此,从分析开始,就

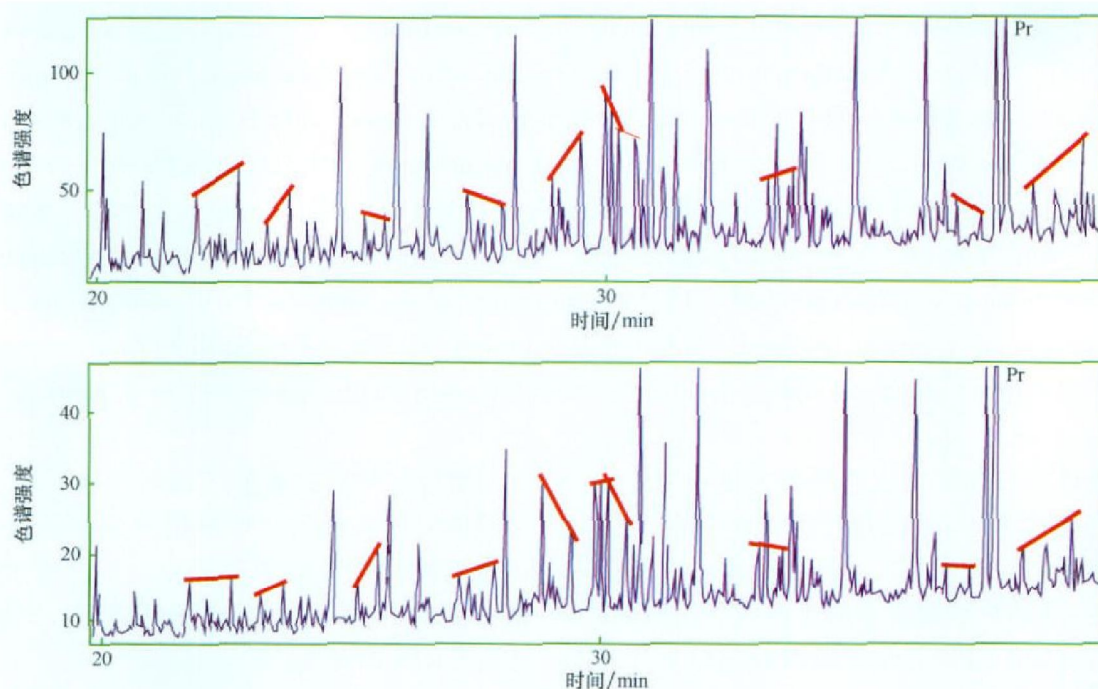


图 1 不同单层色谱指纹的差异性

Fig 1 Differences in chromatographic fingerprint of samples from various oil layers

给每个锋标上的数码,图中连接相邻配对化合物锋高的斜线代表了原油的色谱指纹变化。标定出这些配对的色谱指纹参数是开展有藏动态监测的基础。同一油藏开发单元的色谱指纹具有较大差异,因此,色谱指纹的差异性变化对油田的勘探策略和开发生产方案的制定可以提供重要的信息^[15 16]。

在原油全烃色谱指纹中,饱和烃组分控制着原油的色谱指纹,这是许多湖相原油的特征。同一单层烃类各族组成与全油指纹气相色谱图相比,饱和烃指纹占主导地位,沥青质和 NSO 组分只出现少量的几个色谱峰。正构石蜡烷烃、芳烃馏分也会产生色谱峰,但这些组分的色谱特征相对较小,使得它们对单层原油特征指纹的贡献较少。但对我国具有降解原油面貌的全油色谱指纹来说,芳烃的色谱指纹同样能和饱和烃一样占有主导地位。

2.3 色谱指纹的可配比性

应用原油色谱指纹定量监测油藏流体动态和产能贡献的关键是同一化合物在单层原油样品中的含量与该化合物在混合原油样品中的含量为正

比例关系,即某一化合物在某一单层中的含量越高,其与其它单层原油混合,形成均匀混合的原油时,在混合原油样品中它的贡献量就越大,这种特性称为原油中化合物的可配比性,它是利用原油色谱特征指纹定量进行油藏流体动态监测的技术关键。在实验室可以通过模拟混采井生产过程研究原油的可配比性及色谱指纹化合物的性质和变化规律,寻找某一油藏区域内的原油样品中,那些可用于油藏单层产能定量研究可配比性的指纹化合物,为建立正确的化学模型和数学模型提供依据。

实验时,选取了同一开发单元,单层开采的不单层的两口井的原油样品配制成不同比例的混合样品,并对两个单层样品和不同比例的混合样品,在相同的色谱实验条件下,对不同比例的原油样进行全油色谱分析,获得到全烃原油色谱图及全烃色谱原始数据(表 1)。根据配比实验的 3 个样品的化合物的可配比性定量统计,同一化合物实验时的实际值,即理论值与根据可配比性计算的计算值的相对误差最大为 6.6%,其远小于色谱仪器的分析误差精度 10%。

表 1 原油色谱指纹参数可配比性分析实验结果
Table 1 Results of partitioning experiment on chromatographic fingerprint of crude oil

峰号	配 1			配 2			配 3		
	计算值	理论值	相对误差, %	计算值	理论值	相对误差, %	计算值	理论值	相对误差, %
47	376.496	399.811	-3.0	326.357	349.613	-3.4	324.367	331.243	-1.0
59	184.243	210.174	-6.6	167.159	187.080	-5.6	170.720	178.628	-2.3
64	560.739	600.314	-3.4	421.877	455.802	-3.9	401.191	402.941	-0.2
65	136.180	144.600	-3.0	111.439	122.444	-4.7	110.968	114.338	-1.5
66	176.232	190.918	-4.0	175.119	199.187	-6.4	196.328	202.203	-1.5
81	152.201	163.015	-3.4	143.279	159.726	-5.4	153.648	158.518	-1.6
84	280.370	311.859	-5.3	238.798	256.701	-3.6	230.471	236.522	-1.3
85	168.222	183.832	-4.4	159.199	167.811	-2.6	162.184	161.946	0.1
89	120.158	113.502	2.8	111.439	113.982	-1.1	119.504	114.154	2.3
91	785.035	835.013	-3.1	628.835	634.630	-0.5	559.107	561.332	-0.2
93	184.243	194.881	-2.8	183.078	190.180	-1.9	179.256	188.454	-2.5
96	384.507	424.592	-5.0	322.377	348.691	-3.9	273.151	320.923	-8.0
97	296.391	311.249	-2.4	334.317	337.214	-0.4	349.975	346.697	0.5
100	336.444	358.457	-3.2	323.173	316.981	1.0	307.295	301.802	0.9

3 色谱指纹油藏动态监测的数学模型

在油田实际开发生产过程中,为了优化生产节约成本,油井在开发时大多是几个油层同时射开、混层开采。设混采井有 1, 2, 3, ..., n 个单层, 混采井井口的原油相当于从不同的单层中抽取不同比例的原油组成均匀混合的新原油 h 。

由于原油具有非均质性,因此,在单层原油中总能检测到一组色谱化合物 A, B, C, ..., N。这些化合物的绝对含量可以用 a_{ij} (称为特征色谱指纹参数,体现各单层油样差异性)来表示,且 $a_{ij} \neq a_{i+1,j}$ ($i=1, 2, 3, \dots, n, j=1, 2, 3, \dots, m$), 其中 m 为混采井的单层数, n 为色谱指纹化合物个数。设混合原油中色谱化合物 A, B, C, ..., N 的含量为 $b_1, b_2, b_3, \dots, b_n$ 。即,混合原油某一化合物的含量 b_i 取决于混采的各个单层原油中相应化合物的贡献率 x_j , 其贡献率不同的色谱流出的指纹图谱形状不同。同时,参数 b_i 取决于参数 a_{ij} :

$$b_i = f(a_{ij})$$

$$(i=1, 2, 3, \dots, n, j=1, 2, 3, \dots, m) \quad (1)$$

即,井口混采油样 h 中不同化合物的 A, B, C, ..., N 的含量取决各单层原油样品中相应化合物的贡献量。那么,对每一个化合物的绝对含量 a_{ij} 有

$$b_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j + \epsilon_i \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (2)$$

参数 i 代表第 i 个特征色谱指纹参数,用化合物的绝对含量表示(一般用浓度表示); ϵ_i 代表混合原油样品中第 i 特征色谱指纹参数绝对含量的统计误差; a_{ij} 为第 j 单层的第 i 个特征色谱指纹参数,且 a_{ij} 是非奇异系数矩阵; x_j 为混合原油样品中第 j 单层的含量贡献率(%)。因此,方程(1)可写成矩阵形式,

$$Ax = b \quad (3)$$

即矩阵 $A=[a_{ij}]_{n \times m}$ 阶矩阵,矩阵 $b=[b_i]$ 是一个 n 阶列阵。因此,可以用矩阵方程(3)表示的油藏混层开采流体动态监测和单层产能分配计算的数学模型(图 2)。

在实际应用时,先根据单层和混采油层原油的全烃色谱分析,分别建立单层和混采原油中 A, B, C, ..., N 特征色谱指纹参数数据库矩阵 A 和混合油样指纹参数数据阵 b 。

	单层 1	单层 2	单层 3	...	单层 m		混合油 h			
化合物 A	a_{11}	a_{12}	a_{13}	...	a_{1m}	$\times$	x_1	$=$	b_1	
化合物 B	a_{21}	a_{22}	a_{23}	...	a_{2m}		x_2		b_2	
化合物 C	a_{31}	a_{32}	a_{33}	...	a_{3m}		x_3		b_3	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$	
化合物 N	a_{n1}	a_{n2}	a_{n3}	...	a_{nm}		x_m		b_n	
	单层原油色谱指纹参数						拟系数			混合原油色谱指纹参数

图 2 油藏单层产能分配计算数学模型

Fig. 2 Mathematical model for partitioning of production from different oil layers

选取参数时,(1)式成立,通常是选取的原油的特征色谱指纹参数的个数大于混采单层的个数,即 $n > m$, 所以

$$\text{rank} A \neq \text{rank} [A \ b] \quad (4)$$

矩阵方程(2)式是一个矛盾方程,其法方程组为:

$$A^T A x = A^T b \quad (5)$$

如果 $\text{rank} A = m$ ($m \leq n$), 则方程式(1)的唯一最小二乘解为:

$$\eta = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (6)$$

η 即为各混采的单层原油的贡献率的列矩阵。

4 应用实例

根据东部某油田五区二断块现有开采井的生产现状和该区单层采井的分布情况,选择该区以东的西 37-1, 西 37-0 和西 38-2 及西 38-1 井为监测实验井(图 3)。静态和动态资料表明该断块主力油层的 $NmIII^7$ 和 $NgII^3$ 油层分布稳定,连通性较好。因此,可以应用西 37-0 井的 $NmIII^7$ 和西 38-2 井的 $NgII^3$ 的单层作为特征标准层,对 $NmIII^7$ 和 $NgII^3$ 两层混采井西 37-1 和西 38-1 进行动态监测。

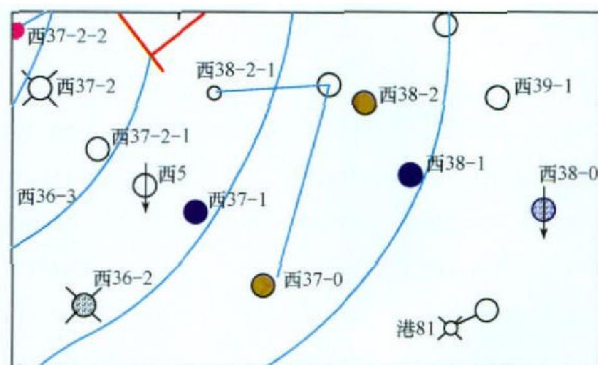


图 3 监测井位分布示意图

Fig. 3 Location map of monitoring wells

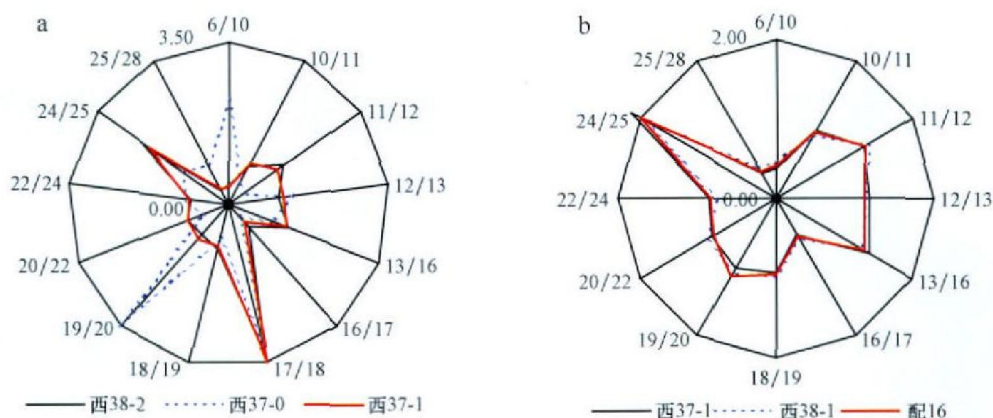


图 4 西 37—1 和西 38—1 井色谱指纹相关分析 (图中数据为色谱峰比值)

Fig 4 Correlation of chromatographic fingerprints from well Xi37-1 and well Xi38-1 (6/10 is the peak chromatographic ratio)

4.1 单层产能贡献计算

指纹相关定性分析表明 (图 4a), 西 37—1 井和西 38—1 (NgII^3 和 NmIII^7 两层混采) 的色谱指纹特征都与西 38—2 井 (单一产层 NgII^3) 极为相似, 定性的说明 37—1 井的主要产油层是 NgII^3 。

根据配比实验模拟数据选择特定参数色谱指纹参数, 应用基于 QR 的数学模型进行数学模拟, 西 37—1 井和西 38—1 井中 NgII^3 层的贡献分别为 88.98% 和 86.09%, NmIII^7 层的贡献率分别为 11.02% 和 13.91%。为了检验这一结果的正确性, 在实验室应用西 37—0 井的 NmIII^7 层和西 38—2 井的 NgII^3 层的油样, 按 $\text{NmIII}^7 : \text{NgII}^3$ 为 85 : 15 的比例配成混合样品“配 16”, 并在相同实验条件下“配 16”样品进行色谱分析, 提取与实测试样品相同的配对指纹参数进行相关分析检验 (图 4b), 可以看到“配 16”样品与西 37—1 井和西 38—1 井的混采样品色谱指纹特征相似, 说明了模拟计算结果的正确性。

4.2 色谱指纹动态监测结果与生产动态数据的对比分析

混采 37—1 井初期为 $\text{NmIII}^{5,7,9}$ 和 NgII^3 五层合采, 实测产液剖面表明 NmIII^3 为主要产油层, 相对贡献率为 38.18%, NmIII^7 为次要产油层, 相对贡献率为 25.45%, NgIII^3 的贡献最低, 相对贡献率为 14.55%。由于产液量大幅度下降, 含水 94%, 泵检后, 首先封堵了 NmIII 各单层时, NgII^3 单层的平均日产油 1.73 t; 生产 1 个月后, 封堵了 NgII^3 单层, 又生产 NmIII 层的各单层, 连续 3 个

月的平均日产油分别为 1.20 t, 说明 NmIII 层平均日产油量远比 NgII^3 单层的平均日产油量小, 证明 NgII^3 单层是西 37—1 井的主要产油层。因此, 再次泵检后打开 NgII^3 单层, 封堵了 NmIII 各单层, 平均日产油 3 个月内有 1.28 t 上升到 3.03 t, 此后产量有下降趋势, 对比混采西 38—1 井的生产动态也有相似的变化特征。色谱指纹相关分析的油样采样品正是采集于这一时间段内, 即生产动态指示的单层实际贡献率于色谱指纹监测结果是一致的, 因此, 提出了封堵 NmIII^7 单层的建议。

5 结论

应用原油的色谱指纹化合物参数, 仅通过生产井的井口取样和实验室仪器分析就可以进行油田开发产能动态监测的模拟计算, 完成产油剖面的测试, 分析混采井的单层产能, 研究剩余油分布。该技术在不影响油井的正常生产条件下, 不下测试工具, 就可以对二层或多层混采油井进行多井实时监测, 费用低, 操作方便实用。油藏流体动态色谱指纹监测技术应用的前提是获取混采油井的单层样品, 建立标准的色谱指纹, 在新开发区可以较容易的获取单层样品, 在老的生产开发区可以通过岩心或井壁取心的抽提物建立单层标准的色谱指纹, 对油藏烃类的成烃贡献, 同时, 它还将对天然气开采井动态监测提供新的思路和技术, 该方法具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 顾蕙祥, 阎宝石. 气相色谱实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990

子效应、盐效应和无机离子对成矿金属元素的络合作用, 因此对不同矿物组分存在溶解差异。实验体系的石英颗粒溶液中, SiO_2 含量随 NaCl 浓度的增加而明显降低; 而长石颗粒溶液中, 各成矿元素的含量变化较复杂。对不同电荷数的金属离子, 溶出的程度有较大差异, 并随 NaCl 浓度的增加表现出不同的变化趋势。

2) 实验观察到, 高浓度 NaCl 溶液中, 不利于骨架结构的硅氧四面体和铝氧四面体的溶蚀; 由于同离子效应, 会降低长石首先溶出碱金属的速度; 但盐效应以及无机阴离子 Cl^- 的络合作用, 对高价金属离子的溶解有促进作用。

参 考 文 献

- 1 Surdam R C, Crossey L J, Svenhagen E, et al Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis [J]. AAPG Bulletin 1989 73 (1): 1—23
- 2 Hajash A, Mahoney A L, Elias B P. Role of carboxylic acids in the dissolution of silicate sands: an experimental study at 100°C , 345 bars [J]. Geol Soc Am Abstr 1989 21: A29
- 3 陈传平, 固旭, 周苏闽, 等. 不同有机酸对矿物溶解的动力学实验研究 [J]. 地质学报, 2008 82 (7): 1 007 ~ 1 012
- 4 曾溅辉, 吴琼, 杨海军, 等. 塔里木盆地塔中地区地层水化学特

征及其石油地质意义 [J]. 石油与天然气地质, 2008 29 (2): 223 ~ 229

- 5 陈传平, 梅博文, 马亨, 等. 水溶液中硅质絮状沉淀物的实验研究 [J]. 石油与天然气地质, 1994 15 (4): 316 ~ 321
- 6 向廷生, 蔡春芳, 付华娥. 不同温度、羧酸溶液中长石溶解模拟实验 [J]. 沉积学报, 2004 22 (4): 597 ~ 601
- 7 陈传平, 梅博文, 毛治超. 二元羧酸对硅酸盐矿物溶解的实验初步研究 [J]. 矿物岩石, 1993 3 (1): 103 ~ 107
- 8 李鹏春, 刘春晓, 张渊, 等. 塔中奥陶系地层水化学特征及其成因与演化 [J]. 石油与天然气地质, 2007 28 (6): 803 ~ 808
- 9 李学礼. 水文地球化学 [M]. 北京: 原子能出版社, 1982. 22 ~ 23, 173 ~ 174
- 10 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 不同温度条件下乙酸对长石溶蚀过程的试验研究 [J]. 沉积学报, 1995 13 (1): 7 ~ 17
- 11 柯林斯 A G (美). 油田水地球化学 [M]. 林文庄, 王秉忱, 译. 北京: 石油工业出版社, 1984. 38 ~ 42
- 12 陈静生. 环境地球化学 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990. 53 ~ 54
- 13 黄可龙. 无机化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 138 ~ 140
- 14 张祥麟. 络合物化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 178 ~ 179
- 15 Kharaka Y K, Law L M, Carothers W W, et al Role of organic species dissolved in formation waters from sedimentary basins in mineral diagenesis [A]. In: Roles of organic matter in sediment diagenesis [C]. BEPM Special Publication 1986 38: 111 ~ 122

(编辑 李 军)

(上接第 661 页)

- 2 Larter S R, Aplin A C. Reservoir geochemistry: a link between reservoir geology and engineering [J]. SPE Reservoir Engineering 1997 2 (7): 1 079—1 153
- 3 Larter S R, Aplin A C, Corbett P, et al Reservoir geochemistry: a link between reservoir geology and engineering [J]. Society of Petroleum Engineering 1994: 28849
- 4 金晓辉. 油田开发动态色谱指纹监测理论模型及应用 [D]. 成都理工大学, 2000
- 5 Kaufman R L, Ahmed A S, Moldowan J M. A new technique for the analysis of commingled oils and its application to production allocation calculations [R]. Proceedings of the Sixteenth Annual Convention of Indonesian Petroleum Association, Indonesian Petroleum Association 1987. 247—268
- 6 林壬子. 油气勘探与油藏地球化学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1998
- 7 Larter S R, Aplin A C. Reservoir geochemistry: methods, application and opportunities [J]. The Geochemistry of Reservoir 1995 86: 5—32
- 8 Larter S R. Reservoir geochemistry as reservoir appraisal and management tool: an evaluation [J]. AAPG Bulletin 1995 79: 1 228
- 9 金晓辉, 朱丹, 林壬子. 油田开发动态色谱指纹监测技术的数

学模拟研究 [J]. 石油勘探与开发, 2001, 28 (4): 48 ~ 54

- 10 Hwang R J, Ahmed A S, Moldowan J M. Oil composition variation and reservoir continuity Unity field Sudan [J]. Organic Geochemistry 1994 21: 171—188
- 11 Hwang R J, Baskin D K. Reservoir connectivity and oil homogeneity in a large scale reservoir [J]. Middle East Petroleum Geoscience 1994 94 (2): 529—541
- 12 England W A, Mackenzie A S, Mann D M, et al The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface [J]. Geology Society 1987 144: 327—347
- 13 England W A. The organic geochemistry of petroleum reservoirs [J]. Org Geochem 1990 16 (1—3): 41—425
- 14 England W A, Mann A L. Migration from source to source to trap and filling and mixing [J]. AAPG Bulletin 1990 28 (2): 1 002—1 092
- 15 丘比特 J M, 英格兰 W A. 油藏地球化学 [M]. 王铁冠, 张枝焕, 译. 北京: 石油工业出版社, 1997
- 16 王培荣. 生物标志物质量色谱图 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1993

(编辑 董 立)