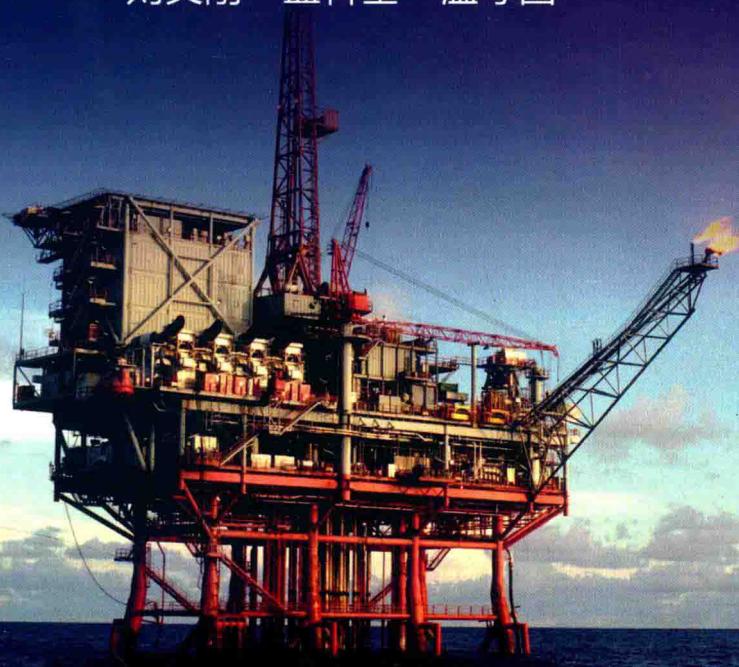


海上油田微量物质 示踪剂技术

HAISHANG YOUTIAN WEILIAO WUZHI
SHIZONGJI JISHU

黄 波 易 飞 陈维余 编著
刘义刚 孟科全 温守国



石油工业出版社

海上油田微量物质示踪剂技术

黄 波 易 飞 陈维余 编著
刘义刚 孟科全 温守国

石油工业出版社

内 容 提 要

本书详细介绍了微量物质示踪剂的制备原理及方法、性能特点及评价方法、ICP-MS 检测技术、现场应用工艺以及监测结果解释技术，并列举了在不同油藏环境的矿场应用实例。

本书适合井间示踪监测技术人员、油藏动态分析人员以及大专院校相关专业师生参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

海上油田微量物质示踪剂技术/黄波等编著.

北京：石油工业出版社，2016.1

ISBN 978-7-5183-1089-0

I. 海…

II. 黄…

III. 海上油气田-油气开采-示踪剂

IV. TE53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 006265 号

出版发行：石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址：www.petropub.com

编辑部：(010) 64523537

图书营销中心：(010) 64523633

经 销：全国新华书店

印 刷：北京中石油彩色印刷有限责任公司

2016 年 1 月第 1 版 2016 年 1 月第 1 次印刷

787×960 毫米 开本：1/16 印张：6.5

字数：106 千字

定价：28.00 元

(如发现印装质量问题，我社图书营销中心负责调换)

版权所有，翻印必究

前　　言

示踪剂技术是将示踪剂从注水井注入、从生产井采出，根据注入和采出信息来确定油藏参数的一项技术。由于海上油田的平台空间有限，井型多为大斜度井，开发多以丛式井、大段合采，这些条件制约了电位测井、井间地震测井等井间测试手段的应用，示踪剂技术由于施工工艺简单、无需动用管柱、占用平台空间小等特点，已成为海上油田井间测试的主要手段。

微量物质示踪剂技术是一种新型示踪剂监测技术。微量物质示踪剂产品具有化学性质稳定、检测精度高、用量少、溶解速度快、无污染、无放射性、可选择种类多等优点。通过大量研究及应用，开发了示踪剂配套解释技术，并编制了区块示踪剂解释软件。目前，形成了从前期的药剂研发、室内实验研究、现场工艺设计、后期结果解释的一体化微量物质示踪剂技术，该技术已在海上油田成功应用数十井次，为油田开发中方案的调整、措施制定提供了重要的依据。

本书从示踪剂流动规律、示踪剂产品、工艺研究、监测结果解释、现场应用等方面介绍了海上油田微量物质示踪剂技术，主要内容为：（1）结合示踪剂运移规律，对不同油藏条件、不同生产阶段下的示踪剂产出曲线的特点进行了全面的分析；（2）介绍了微量物质示踪剂的制备原理及制备技术；（3）利用 ESI-MS 与 ICP-MS 方法，建立了适合海上油田产出水微量物质示踪剂检测方法，解决了油田产出水基质复杂矿化度高检测干扰问题；（4）通过大量的室内实验，介绍了微量物质示踪剂在溶解性、稳定性、吸附性等方面的特点；（5）针对微量物质示踪剂特点，给出了微量物质示踪剂的用量设计、注入工艺以及样品采集贮存方法等；（6）全面分析了示踪剂半解析解释方法，并描述了区块示踪剂解释软件的功能；（7）详细介绍了近些年来微量物质示踪剂技术现场应用案例等。

在本书编写过程中，中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司马认

琦、于忠涛、刘全刚提供了大量技术指导，中海石油（中国）有限公司天津分公司的山金城、张岭、高建崇、刘常清提供了大量的渤海油田资料和现场应用指导，中国石油大学（北京）刘同敬、中国海洋大学江涛提供了大量理论指导，在此表示衷心感谢。

中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司的王跃宽、联翩、石晓博、高云峰、黄成、刘学峰，中海石油（中国）有限公司天津分公司的孟祥海、王天慧、郑举参与本书的编写、绘图等工作，刘敏、杨万有、王秀平参与了全书统稿工作，在本书的编写和出版过程中，得到了中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司、中海石油（中国）有限公司天津分公司等单位的大力支持，在此表示感谢。

由于本书涉及内容较多，加之编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，敬请专家和读者批评指正。

作者

2015年12月

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 国内外示踪剂的发展与现状	(1)
一、示踪剂药剂的发展	(2)
二、解释技术的发展	(4)
第二节 示踪剂技术的应用与展望	(5)
一、示踪剂技术的应用	(5)
二、未来的发展趋势	(6)
第二章 示踪剂流动规律及产出曲线	(7)
第一节 示踪剂流动规律	(7)
一、对流作用	(7)
二、水动力弥散作用	(7)
三、吸附作用	(11)
第二节 示踪剂产出曲线	(11)
一、A型曲线	(13)
二、B型曲线	(13)
三、C型曲线	(14)
四、D型曲线	(15)
五、E型曲线	(15)
第三章 微量物质示踪剂制备与检测技术	(17)
第一节 微量物质示踪剂的制备技术	(17)
一、制备原理	(17)
二、螯合剂的选择研究	(17)
三、速溶剂型的研究	(19)

四、典型微量物质示踪剂制备工艺	(20)
五、结构鉴定	(22)
第二节 微量物质示踪剂 ICP-MS 检测技术	(24)
一、检测影响因素	(24)
二、检测方法	(27)
三、方法检出限的测试	(36)
四、精密度及准确度研究	(36)
第四章 微量物质示踪剂性能研究	(38)
一、溶解性	(39)
二、配伍性	(39)
三、热稳定性	(40)
四、相互干扰程度	(41)
五、静态吸附性	(42)
六、动态吸附性	(47)
第五章 示踪监测方案设计	(52)
第一节 示踪剂的选择	(52)
第二节 用量设计	(53)
一、最低检测浓度	(54)
二、保障系数	(54)
三、井距	(54)
四、砂体厚度确定	(54)
五、孔隙度	(54)
六、目前含水饱和度	(55)
第三节 注入工艺	(55)
一、注入工艺	(55)
二、注入时间	(55)
三、溶液配制	(56)
四、注入速度和注入压力	(56)
五、注入操作要求	(56)

六、注入施工报告	(57)
七、质量控制	(57)
第六章 示踪剂解释技术	(58)
第一节 示踪剂定性解释方法	(58)
一、示踪剂产出曲线绘制	(58)
二、连通情况判断	(59)
三、注入水突进方向分析	(60)
四、回采率计算	(61)
第二节 示踪剂解析方法	(61)
一、理论基础	(62)
二、软件解释	(64)
第三节 示踪剂半解析解释方法	(68)
一、示踪剂三维流线模拟方法的数学模型	(69)
二、三维流线模拟方法数学模型的求解过程	(72)
三、三维流线示踪剂解释软件流程	(75)
第七章 矿场应用	(80)
第一节 NB35-2 油田 A26 井组示踪剂应用	(80)
一、NB35-2 油田概况	(80)
二、井组监测概况	(81)
三、各受益井监测结果	(82)
四、监测结果分析	(82)
第二节 QHD32-6 油田 B14 井组示踪剂应用	(86)
一、QHD32-6 油田概况	(86)
二、井组监测概况	(86)
三、各受益井监测结果	(88)
四、监测结果分析	(89)
参考文献	(96)

第一章 概 述

油田应用井间示踪技术已有近百年的历史，随着三次采油技术发展，该技术得到迅速发展和广泛应用。由于它能够准确提供注入流体流动方向和流动特性，进而判别井间油层非均质特性，成为公认的重要油藏工程手段，较传统静态地质研究更有实际指导意义。

根据油田科研与生产需要，选定易识别（监测）的示踪剂加入需示踪物质或流体中，通过监测示踪剂性质与浓度的变化来研究所示踪物质或流体存在、运动状态和变化规律，解决油田勘探开发科研生产中一些技术问题称为油田示踪技术。油田示踪技术在油田中应用范围很广，主要包括测井示踪技术、井间示踪技术两大类。井间示踪技术是向注入井中注入能够与已注入的流体相溶或已溶解了示踪剂的携带流体段塞，跟踪已注入的流体，然后再用同样的流体驱替这个示踪剂段塞，从而标记已注入流体的运动轨迹。该技术通过在生产井上检测示踪剂的开采动态特征，研究油层特性和开采动态。它是一种直接测定油层特性的方法，生产井检测到的示踪剂浓度突破曲线，反馈了相关油层特性及开采现状的信息，这样就可以通过观察示踪剂在采油井中的开采动态（示踪剂的浓度与累计产水量的关系曲线），如示踪剂在生产井的突破时间、峰值的大小及个数、相应注入流体的总量、采出的示踪剂数量等参数，进一步研究和认识注入流体的波及状况及其运动规律和油藏的非均质特性。在综合研究基础上，制定可行的提高油田最终采收率调整措施。

第一节 国内外示踪剂的发展与现状

为了获取更为详尽的开采资料，人们对示踪剂的使用，也提出了严格的要求。Greenkorn 等人就指出，由于示踪剂的吸附—脱附作用，将导致示踪剂

滞后于注入的流体，而不是同注入流体一起运动，如果再考虑到扩散和弥散作用的影响，将导致示踪剂前缘散布得更远。为此，他提出了选择示踪剂的标准，并进行了大量的室内实验研究。

我国是在 20 世纪 80 年代以后，伴随着三次采油技术在油田中的应用和油田调整挖潜的需要，并间示踪技术才得到了广泛的应用发展，并获得了良好的效果。该技术在指导油田开发实践、认识油藏的非均质特征和三次采油提高采收率机理，以及提高原油产量等诸多方面发挥了作用，其经济效益是明显的。1986 年，我国在胜利油田，为配合区块整体堵水开始了示踪剂测试实验，在实验中测定了水淹层的厚度和渗透率以确定油藏非均质性，还确定了大孔道的直径，以此确定堵剂的大小和用量。

本书从示踪剂药剂的发展及解释方法的发展两个方面来具体描述示踪技术的发展历程。

一、示踪剂药剂的发展

示踪剂药剂的发展始于 20 世纪 50 年代，伴随示踪物质和解释分析方法的发展完善，先后历经化学示踪剂、放射性同位素示踪剂、非放射性同位素示踪剂、微量物质示踪剂四代发展。

(一) 化学示踪剂

化学示踪剂又称为第一代示踪剂，属于 20 世纪 50 年代技术，该类示踪剂主要为：

(1) 易溶的无机盐类。如 SCN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 等，主要用作水溶性示踪剂，该类示踪剂在地层表面吸附少，消耗量小，由分光光度计、色谱仪等检测。

(2) 荧光染料。如胭脂红、茜素红等阴离子型染料，用作水示踪剂。但其在地层中吸附量大，易受干扰，超过 5d 失效，由分光光度计、色谱等检测。

(3) 卤代烃和相对低相对分子质量的醇。卤代烃如一氟三氯甲烷、三氯乙烯、二溴丙烷、六氟苯等，可用作油溶性示踪剂及气体示踪剂。其虽然在地层中吸附量少，但对原油后期加工有影响，由气相色谱检测法分析（最低

检出限 mg/L 级); 低分子醇类如甲醇、乙醇、正丁醇等, 多用作水示踪剂和油水分配型示踪剂。但该类示踪剂生物稳定性差, 投放和取样时都需同时加入无机盐, 由气相色谱检测法分析。

几年来, 随着聚合物驱、弱凝胶驱应用范围的扩大, 地层水质发生变化, 给化学示踪剂的检测和结果分析带来了不少的困难, 甚至部分示踪剂检测不到, 达不到预期的效果。

(二) 放射性同位素示踪剂

放射性同位素示踪剂又称为第二代示踪剂, 属于 20 世纪 70 年代技术, 放射性同位素示踪剂主要是含氚化合物, 如氚水 ($^3\text{H}_2\text{O}$)、氚化氢 (^3HH)、氚化庚烷 ($^3\text{HC}_7\text{H}_{15}$) 等, 可用作水溶性示踪剂、油溶性示踪剂、气体示踪剂或油水分配示踪剂。这类以氚及氚化物为代表的放射性同位素示踪剂具有用量少、检测方便且检测分辨率较高 (最低检出限 $\mu\text{g}/\text{L}$ 级) 等优点。另外具有伽马辐射的放射性同位素示踪剂可以在生产井或观察井中实现分层测试, 利用伽马测井仪, 可以实现不取样检测。1990 年, 孤东采油厂与胜利测井技术开发公司达成合作, 进行了放射性同位素井间自动监测方法的研究。

但由于该示踪剂具有放射性, 对人员、环境安全不利, 所以其投加和检测需要专门的人员和部门, 符合国家有关放射性药剂管理要求, 因此需要联合专业部门来完成有关的测试环节, 这就使放射性同位素示踪剂的应用受到限制。

(三) 非放射性同位素示踪剂

非放射性同位素示踪剂又称为第三代示踪剂、稳定同位素示踪剂, 属于 20 世纪 80 年代技术, 它是把一定化学形态的物质标记上非放射性同位素作为示踪剂, 往注入井中投放, 从采出井中采出, 再经过一定处理后送入原子反应堆照射, 变成放射性核素来进行测量, 这样做既利用了放射性探测灵敏度高的优点, 在现场又不出现任何放射性物质。这种分析测定方法称为“中子活化分析”。这种示踪剂及分析方法目前只有几个同位素所拥有, 最低检出限 $\mu\text{g}/\text{L}$ 级。

非放射性同位素示踪剂由于具有放射性同位素示踪剂的优点, 同时克服了放射性同位素示踪剂在投加、取样、管理等方面的缺点, 因此, 应用前景

被看好，但测试时需要原子反应堆激活，在缺少专业部门参与的情况下难以完成检测，且费用昂贵，限制了该技术的现场应用。

(四) 微量物质示踪剂

微量物质示踪剂又称为第四代示踪剂（或叫作特殊化学示踪剂），为 20 世纪 90 年代提出的一类新型示踪剂。利用在地层及其所含流体中没有或者含量极微的微量物质作为示踪剂，主要为稀土金属离子。该示踪剂检测技术先进，使用 Mark-26-two 或 HR-ICP-MS 等先进仪器检测，检测最低检出限可以达到 10^{-15} $\mu\text{g/L}$ 的级别。

二、解释技术的发展

国外对示踪剂解释技术的研究应用始于 20 世纪 50 年代，最早用于地下水的研究，且其解释也只是定性的。1965 年，D. E. Baldwin 试图定量研究示踪剂在五点井网中的流动动态，他给出了用解析法预测示踪剂产出曲线的方法，但计算工作量很大。同年，Brigham 发表了五点井网中示踪剂产出曲线的文章，为示踪剂的产出曲线分析打下了理论基础。1979 年，L. Yuen 和 Brigham 在此基础之上，提出了定量解释五点井网示踪剂产出动态，确定油层的分层特性方法，但该方法使用起来相当繁琐、费时。Abbaszadeh-Dehgani. M 和 BrighamW. E. 于 1982—1983 年提出了流度比为 1 的条件下，根据井间示踪剂流动状况，确定油藏非均质性的分析程序，该程序改进了 L. Yuen 和 Brigham 的求解方法，加入了优化程序，通过内部迭代直接求解出油层的分层孔隙度和厚度的乘积，各动用层段所占总地层系数的比例，并计算出累计产水量和示踪剂浓度的关系。1984 年，Abbaszadeh-Dehgani. M 和 BrighamW. E. 成功地运用解析方法分析了井间示踪剂的流动动态，且编制了计算机程序，其模型被称为 Abbaszadeh-Brigham 流管模型（简称 A-B 模型）。至此，示踪剂解释技术才真正地由定性转为定量，为示踪剂的应用开辟了道路。1991 年，S. R. Allison 等人应用得克萨斯大学开发的综合三维化学驱组分模拟软件，成功地模拟了多井、多种示踪剂方案。1992 年，S. G. Ghoir 和 J. P. Heiler 提出了地质统计法，该方法利用井间示踪剂资料解释储层非均质性，主要是基于示踪剂浓度在纵向产出剖面上的差异，在井下不同深度取样进行分析，通过实

验和理论模型计算不同深度的储层参数场分布。同年，AkhilDatta Gupta 等人提出了“样板曲线”研究油藏非均质性方法；MajiSaad 等人于 1996 年提出了应用井间示踪测试开采资料，优序排列地质统计模型方法。1998 年，刘同敬、姜汉桥等人在吸收前人研究成果的基础上，提出了完善的半解析方法体系。1999 年 K. Garder 等人在“油藏中使用多种示踪剂测试的益处”的研究报告中指出，示踪剂同油层岩石和流体间的物理化学作用将导致示踪剂运动的滞后，进而影响井间示踪的最终解释结果。2000 年以后，刘同敬在示踪剂测试试验及解释过程中，提出了综合解释技术的原理和方法，并开始应用。

第二节 示踪剂技术的应用与展望

一、示踪剂技术的应用

示踪剂技术不仅可定性地判断地层中高渗透条带、大孔道、天然裂缝、人工裂缝、气窜通道、汽窜通道、封闭断层、封闭隔层等的存在与否，而且可定量地求出高渗条带、大孔道、天然裂缝、人工裂缝、气窜通道、汽窜通道的有关地层参数，如高渗层厚度、渗透率、平均含油饱和度（辅助）、裂缝渗透率、裂缝宽度、气窜参数等，并且可以进一步求出孔道半径，为后续的开发提供指导和依据，比如，可以为调剖堵水中堵剂类型的选择及堵剂用量的确定提供可靠的依据；另一方面，随着三次采油方式的逐步开展，示踪剂技术作为三次采油技术的评价方法也逐渐在各大油田得到了推广应用。

就目前情况来讲，中国大部分油田处于中高含水开采期，探明新区块数量减少，老油田挖潜任务紧迫；措施挖潜以及三次采油的前提是弄清地下地层参数分布情况，确定储层动用状况及动用程度。鉴于目前油藏研究方法与手段的情况，示踪剂测试与解释是一种确定油藏参数分布的一种较新而且有效的方法，现场可操作性强，并且在以前的开发过程中，大部分油田都已经进行过有关的测试和研究，取得了一定的应用效果，累计成功测试井次达到上千井次，并且在全国乃至全世界范围内有加速发展的趋势。

二、未来的发展趋势

示踪剂技术经过半个多世纪的发展，已逐渐向药剂多样化、施工简单化、检测准确、环境友好等方向发展，其解释技术也由传统的解析法向半解析法迈进。

微量物质示踪剂技术是 20 世纪末兴起的一项新型示踪剂技术，相比于传统的示踪剂技术，微量物质示踪剂具有优点如下：

(1) 无放射性、无污染、低吸附、化学和生物性质稳定高的微量示踪物质，无高温转化，使用温度范围可达 $-100\sim1500^{\circ}\text{C}$ ，其优良的示踪能力使该技术不受油藏埋深、流体性质、油藏性质等限制。

(2) 分析精度高。一般化学分析只能达到 $10^{-6}\mu\text{g/L}$ ，而微量物质分析可达 $10^{-9}\mu\text{g/L}$ 甚至 $10^{-15}\mu\text{g/L}$ ，可获得前三代示踪剂捕捉不到的信息，并大幅降低示踪剂用量。

(3) 由于加入的微量物质示踪剂与被跟踪物质形态同步，并直接跟踪物质运行状况，因此分层加入不同示踪流体可以综合解决油水井的连通情况，确定油层平面和纵向上的非均质性，结合其他手段确定压力场的分布、动态流线分布、剩余油饱和度及分布等。

(4) 能较好地跟踪多相地下流体的运动状况，既可用于常规水驱，也可用于聚合物驱、气驱、蒸汽吞吐开采以及非混相驱的生产动态监测。

由于微量物质示踪剂具有上述优点，目前该项技术已成为井间示踪剂技术的发展方向。

第二章 示踪剂流动规律及产出曲线

为了对示踪剂产出曲线进行定量分析，必须对示踪剂在油藏多孔介质中的流动机理有全面认识。

第一节 示踪剂流动规律

示踪剂在多孔介质中的运动主要有三种：对流、水动力弥散、滞留。前两种是示踪剂的流动，后一种是示踪剂的相对运动。只有当吸附总量大于脱附总量时才能形成滞留。由于吸附和脱附的复杂性，只考虑示踪剂能发生因吸附而形成的滞留。

一、对流作用

对流是受达西定律控制的流体移动，是由速度引起的质量传递，这种流动是由加在系统内的势梯度产生的。在油藏中，势差是由两种因素建立的，一种因素是流动流体间的密度差，另一种因素是地层中所钻的生产井和注水井引起的。对流主要取决于井的排列方式和生产条件，例如井的流量。在这个过程中，所有影响速度的参数（如界面张力、相对渗透率、黏度、重力、压力梯度等）均起作用。

二、水动力弥散作用

示踪剂的水动力弥散包括两部分，即机械弥散和分子扩散。

机械弥散产生的主要原因是示踪剂质点在孔道中的运动，在迂曲的孔道中，流体质点的运动速度和方向在任意位置都有变化，从而占据越来越大的空间，就会导致机械弥散。机械弥散既可以在紊流中获得，也可以从层流中

获得。

分子扩散产生的原因是两种流体之间的组分浓度梯度，示踪剂溶液的分子在自身分子热运动的作用下，从高浓度区域扩散到低浓度区域，最终，整个体系趋近于一种平衡状态。这种分子扩散现象在整个体系并无流动的情况下也能明显地观察到。分子扩散与流动速度是无关的。

从微观的层面看，机械弥散产生的原因在于示踪剂流过单一孔道并再次聚合的过程中出现的速度变化。在二维流动体系中，这种特性是由垂直于流动方向上出现的机械弥散和在流动方向上的机械弥散的混合。在水动力学弥散的作用下，示踪剂分子逐步分散开来，最终超出对流作用应占有的区域，产生一部分混合流动区域。流动体系的几何形状和多孔介质的迂曲程度最终决定水动力学弥散的程度。弥散可以分为横向弥散和纵向弥散。横向弥散发生在垂直于流体流动的方向上，而纵向弥散则发生在流体流动的方向上。横向弥散和纵向弥散的示意图如图 2-1 和图 2-2 所示。

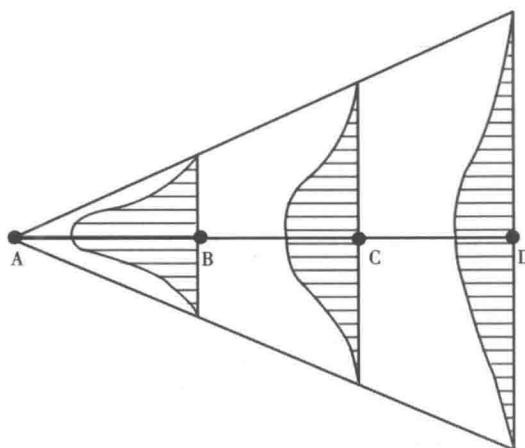


图 2-1 横向弥散示意图

国内外研究表明，在低速情况下，水动力学弥散作用受分子扩散的控制，而在高速情况下主要受机械弥散的控制。垂直于流动方向上的混合系数相对于在流动方向上的混合系数要小得多。因此在大多数情况下，分子的扩散和垂直于流动方向上的混合作用可以忽略不计的。

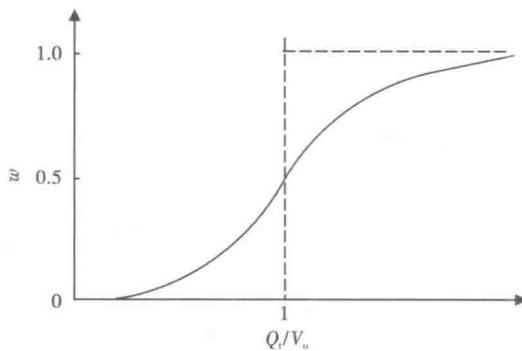


图 2-2 纵向弥散示意图

w —标准浓度，即为产出端浓度与注入浓度之比； Q/V_0 —注入无量纲孔隙体积，即注入量与孔隙体积之比

扩散系数的数学表达式是由两部分组成的，在通常的文献中，扩散系数表达式写为：

$$D = \frac{D_o}{F\phi} + \alpha\mu^{1.2} \quad (2-1)$$

式中 D —示踪剂综合扩散系数， m^2/s ；

D_o —分子扩散系数， m^2/s ；

F —地层中岩石电阻率， $\Omega \cdot \text{m}$ ；

ϕ —孔隙度；

α —多孔介质的弥散系数， m^2/s ；

μ —孔隙中流体的流速， m/s 。

$\frac{D_o}{F\phi}$ 表征分子运动产生的扩散，示踪剂物质在驱替相和被驱替相两相间，在分子运动的作用下，最终两相的扩散物质的浓度到达平衡； $\alpha\mu^{1.2}$ 表征对流扩散效应，储层中的对流扩散效应产生的原因是由于流体质点本身在微细孔道中速度的不均匀性，而且流体质点的不均匀性会随着储层的平均渗流速度增长而增大。

由于在实际工艺中，直接计算示踪剂综合扩散系数难度较大。现常见的