

引用格式:游利军,周洋,康毅力,等.氧化性入井液对富有机质页岩渗透率的影响[J].油气藏评价与开发,2020,10(1):56-63.

YOU L J, ZHOU Y, KANG Y L, et al. Effect of oxidizing working fluid on permeability of organic-rich shale[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(1): 56-63.

DOI:10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2020.01.009

氧化性入井液对富有机质页岩渗透率的影响

游利军,周洋,康毅力,豆联栋,程秋洋

(西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,四川成都610500)

摘要:富有机质页岩沉积于缺氧的还原环境,富含黄铁矿、绿泥石和有机质等还原性组分。油气储层开发过程中有大量氧化性入井液进入储层,与储层岩石流体不配伍,打破页岩储层与油气水等地层流体的物理和化学平衡状态。选取四川盆地川东南彭水地区志留系龙马溪组富有机质页岩开展氧化性流体与富有机质页岩作用实验,分析氧化性入井液对页岩储层渗透率的影响。研究表明,富有机质页岩接触氧化性流体后,渗透率会随着流体氧化还原电位(Eh)的变化而改变,即氧敏性;流体氧化还原电位小于450 mV时,产生 Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 、菱铁矿($FeCO_3$)、二水硫酸钙($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、 $MgSO_4$ 和 $BaSO_4$ 等化学沉淀固相微粒和页岩岩屑固相微粒,导致页岩渗透率降低。调控入井流体 Eh 来抑制氧敏损害,发挥氧化致裂增渗作用,是处于还原环境下油气藏储层保护完井液的发展方向。

关键词:页岩;氧敏性;储层损害;还原性矿物;微粒运移;氧化还原电位

中图分类号:TE37

文献标识码:A

Effect of oxidizing working fluid on permeability of organic-rich shale

YOU Lijun, ZHOU Yang, KANG Yili, DOU Liandong, CHENG Qiuyang

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China)

Abstract: Organic-rich shale deposits in the anoxic reductive environment, and is rich in pyrite, chlorite, organic matter and other reductive components. In the process of oil and gas development, a large amount of oxidizing working fluids enter the reservoir, which is incompatible with rock and fluids in reservoir, thus breaking the physical and chemical equilibrium between shale reservoir and formation fluids such as oil, gas and water. The organic-rich shale of Silurian Longmaxi Formation in Pengshui area of southeast Sichuan Basin was selected to conduct the experiment on the interaction between oxidizing fluid and organic-rich shale, so that to analyze the effect of oxidizing working fluid on shale reservoir permeability. The results show that the after the contact of organic shale and oxidizing working fluid, the permeability will change with the fluid oxidation-reduction potential (Eh), which is called oxygen sensitivity. When the fluid oxidation-reduction potential is less than 450 mV, the generated chemical precipitation solid particles and solid particles of shale debris, such as Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, siderite ($FeCO_3$), calcium sulphate dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), $MgSO_4$ and $BaSO_4$, lead to the reduction of shale permeability. Regulating Eh of working fluid, inhibiting oxygen sensitivity damage, and playing the role of oxidation and permeability enhancement are the development direction of completion fluid of oil and gas reservoirs under reductive environment.

Key words: shale, oxygen sensitivity, formation damage, reductive minerals, particle migration, oxidation-reduction potential

收稿日期:2019-07-09。

第一作者简介:游利军(1976—),男,教授,博导,主要从事储层保护、非常规油气、岩石物理教学和科研工作。通讯地址:四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学,邮政编码:610500。E-mail:youlj0379@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目“富有机质页岩氧化致裂增加气体传输机理研究”(51674209);非常规油气层保护四川省青年科技创新研究团队项目“水力压裂页岩气井热解除损害及强化产能研究”(2016TD0016);“十三五”国家科技重大专项“彭水地区常压页岩开发技术与政策研究”(2016ZX05061003)。

在油气储层开发过程中,氧化性入井液进入储层的现象非常普遍。钻开液中溶解有大量的溶解氧,脱氧后的油基钻开液中的溶解氧的体积百分含量超过5.0%,溶解氧不仅会腐蚀管柱,而且会随钻开液漏失或滤失进入储层^[1]。据美国环保署统计,单口页岩气井水力压裂作业耗水量达7 600~19 000 m³^[2],而压裂液混砂过程无法避免氧气混入,且压裂液的返排率低^[3],溶解氧随大量滞留压裂液进入页岩储层^[4]。此外,油田注水也会导致水体中溶解氧持续进入储层,虽然油田注水溶解氧的控制指标为不超过0.50 mg/L,且油田注水量大,溶解氧的注入量不容小觑^[5],而页岩储层压裂过程中压裂液用量大,溶解氧含量约9 mg/L,远超过油田注水控制标准。同时,为了提高压裂液返排率,常用过硫酸铵等氧化剂作为压裂液破胶剂^[6]。

氧化液的氧化性和氧化性物质的浓度大于液体中的溶解氧,能更快地氧化富有机质页岩中的还原性矿物。H₂O₂、KMnO₄等氧化剂能有效氧化油页岩,但有机质的官能团被氧化顺序与氧化剂的类型有关,如H₂O₂优先氧化芳族结构,KMnO₄优先氧化脂肪族结构^[7]。近几年,国内的氧化液作用对富有机质页岩影响的研究发展迅速。2017年CHEN^[8]等提出了富有机质页岩氧化致裂理论,通过氧化黄铁矿、绿泥石和有机质等还原性矿物形成的溶蚀孔,增加页岩对液体的自吸速率和自吸量^[9],降低Zeta电位,诱发富有机质页岩形成微裂缝,增强页岩气传质能力以提高页岩气采收率,并论证了其地质可行性和工程可行性^[10-11]。

低浓度氧化液,例如含溶解氧的入井液,对富有机质页岩储层渗透率的影响尚不明确。氧化性液体能氧化溶蚀富有机质页岩中的黄铁矿、绿泥石和有机质等还原性物质,并产生H⁺进一步溶蚀碳酸盐矿物,使得矿物发生选择性溶蚀而形成溶蚀孔缝,并产生Fe₂O₃、Fe(OH)₃、菱铁矿(FeCO₃)、二水硫酸钙(CaSO₄·2H₂O)、MgSO₄和BaSO₄等化学沉淀固相微粒和页岩屑固相微粒,对页岩储层具有潜在的堵塞作用。为此,选取四川盆地川东南彭水地区志留系龙马溪组富有机质页岩,通过开展溶解氧及氧化液与富有机质页岩作用实验,明确氧化性入井液对页岩储层渗透率的影响,分析其作用机理,为入井液优选提供指导。

1 实验样品与方法

四川盆地川东南彭水地区志留系龙马溪组富有机质页岩矿物组成分析结果表明,该区块方解石平均含量为3.55%,白云石平均含量为2.53%,黄铁矿平均含量为2.36%,不含菱铁矿和硫酸钙。黏土矿物主要为伊利石、伊/蒙间层矿物和绿泥石^[12]。有机质含量介于2.06%~5.68%,有机质类型以I型为主,少量III型,有机质成熟度为2.24%~2.79%^[13]。

本实验选取川东南龙马溪组页岩柱塞样品,进行人工造缝,清除其表面微粒,测量裂缝岩样基础参数(表1、表2)。

实验流体包括蒸馏水、模拟地层水(含溶解氧)、氧化性模拟地层水(采用氧化剂调节模拟地层水的Eh分别为350 mV、400 mV、450 mV、500 mV、550 mV)、不同浓度氧化液。在此引入氧化还原电位(Eh),其反映了一个体系的综合氧化还原能力。当Eh>0,表示体系具有一定的氧化性,且氧化性与Eh正相关;当溶液呈一定的还原性时,Eh表现为负值^[14]。根据将沉积环境中沉积物的Eh值划分了沉积环境的氧化还原性(表3)。

表1 川东龙马溪组页岩矿物含量

Table 1 Shale mineral content of Longmaxi formation in east Sichuan

矿物名称	平均含量/%	矿物名称	平均含量/%
石英	47.7	方解石	3.4
黏土总量	32.5	白云石	3.1
斜长石	7.4	黄铁矿	3.7
钾长石	2.2		

表2 川东龙马溪组页岩裂缝岩样基础参数

Table 2 Basic parameters of shale fracture rock samples in Longmaxi formation

编号	长度/ mm	直径/ mm	气测渗透率/ 10 ⁻³ μm ²	液测渗透率/ 10 ⁻³ μm ²
LMX-1	48.10	25.10	110.01	5.77
LMX-2	38.44	24.72	3.24	0.51

表3 沉积物氧化还原性划分标准^[15]

Table 3 Classification criteria for oxidation-reduction quality of sediments

氧化还原电位/mV	氧化还原性
-200 ~ 0	还原性
1 ~ 200	弱还原性
201 ~ 400	弱氧化性
401 ~ 650	氧化性
>650	强氧化性

富有机质页岩中含多种敏感性矿物,与外来流体接触容易发生速敏、水敏、盐敏等敏感性损害^[16]。开展氧化性流体评价实验时,要避免速敏、水敏、盐敏等敏感性损害干扰实验评价的结果。所以在模拟地层水驱替阶段,流压控制在0.25~0.3 MPa,流压梯度小于0.1 MPa/cm,均低于典型龙马溪组页岩的临界流压梯度0.15 MPa/cm^[17]。本实验采用模拟地层水驱替岩样直至渗透率稳定,为后续实验排除水敏和盐敏等敏感因素的干扰后,保证实验结果的可靠性。

具体实验方案如下:

- 1) 配制上述流体,现配现用;
- 2) 将岩样抽真空,饱和 $Eh=350$ mV 的模拟地层水;
- 3) 连接好设备,将 $Eh=350$ mV 的模拟地层水装入高压中间容器;
- 4) 将饱和 $Eh=350$ mV 的模拟地层水岩心装入岩心夹持器,缓慢将围压调至3 MPa;
- 5) 将驱替泵压力调至临界压力梯度的0.8倍左右,打开阀门,让实验流体流过岩心,裂缝岩样驱替50~100倍孔隙体积的模拟地层水;
- 6) 按规定时间间隔测定入口端压力、流量,待流动状态趋于稳定后,记录检测数据,并计算对应的渗透率;
- 7) 根据实验流体的设计(给 Eh 赋值为350 mV, 400 mV, 450 mV, 500 mV, 550 mV),重复步骤2~6进行操作。

实验装置包括抗氧化敏感性实验驱替装置、Thermo A221 氧化还原电位仪、哈希 2100Q 浊度仪。据行业标准《储层敏感性流动实验评价方法》^[18],本实验开展的条件为3 MPa 围压、0.25 MPa 驱替压和25 °C 室温。现暂未在2 500 m 井深(60 °C, 20 MPa)^[19] 温压条件下开展实验,该温压条件下氧敏损害作用

与机理待进一步研究。

2 实验结果

LMX-1 岩样在约3 d 的模拟地层水驱替阶段(图1),渗透率由初始 $5.596 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,降至 $0.038 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;在采用 $Eh=350$ mV 和 450 mV 的氧化性模拟地层水驱替岩样后,岩样渗透率有轻微降低,在采用 $Eh=450$ mV 氧化性模拟地层水驱替岩样后,渗透率大幅降低,相对于 $Eh=300$ mV 氧化性模拟地层水时的渗透率降幅为66.7%,在 $Eh=500$ mV 氧化性模拟地层水驱替后,渗透率有小幅回升。

LMX-2 岩样在约6.5 d 的模拟地层水驱替阶段(图2),渗透率由初始 $0.426 9 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,降至 $0.039 5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;在采用 $Eh=350$ mV 的氧化性模拟地层水驱替后,渗透率有轻微降低,在采用 $Eh=450$ mV 氧化性模拟地层水后,渗透率明显升高,相对于含溶解氧模拟地层水驱替后的渗透率增幅为32.5%,在 $Eh=500$ mV 氧化性模拟地层水驱替后,渗透率大幅降低,相对于 $Eh=300$ mV 时,渗透率降幅为51.6%。

3 分析与讨论

3.1 氧敏损害

从模拟地层水及氧化性模拟地层水驱替实验结果可知,氧化性模拟地层水对富有机质页岩存在损害与增渗的损益双重效应。LMX-1 岩样在用 $Eh=450$ mV 的模拟地层水驱替后,氧敏渗透率变化率为66.7%,发生氧敏损害的临界 Eh 为400 mV; LMX-2 岩样在用 $Eh=500$ mV 的模拟地层水驱替后,氧敏渗透率变化率为51.6%,发生氧敏损害的临界 Eh 为450 mV。因此,发生氧敏损害的临界 Eh 为450 mV,

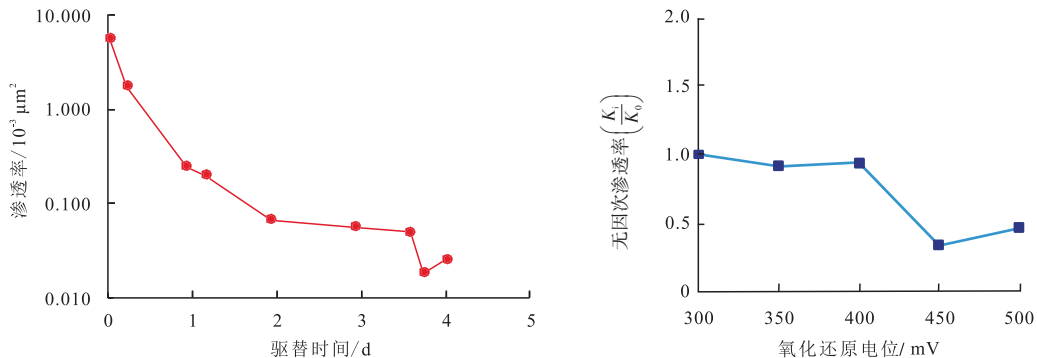


图1 岩样LMX-1渗透率、无因次渗透率测试结果

Fig. 1 Test results of permeability and dimensionless permeability of rock sample LMX-1

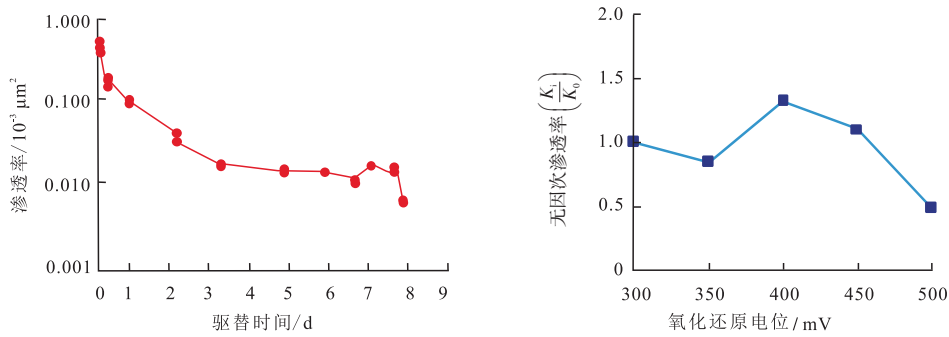


图2 岩样LMX-2渗透率、无因次渗透率测试结果

Fig. 2 Test results of permeability and dimensionless permeability of rock sample LMX-2

氧化增渗的临界 Eh 将在后文进一步研究。

采用扫描电镜分析氧化液浸泡的 LMX-10 页岩样品(图 3a),以及过硫酸铵氧化液浸泡后的 LMX-11 页岩样品(图 3b),以观察页岩的微观形貌,并采用能谱分析测试新生矿物的元素含量及组成。扫描电镜结果显示,页岩氧化形成化学沉淀固相微粒和岩屑固相脱落微粒。双氧水浸泡的页岩样品形成了溶蚀孔和微裂缝,并产生了大量的形状各异、分布杂乱的固相微粒,这些固相微粒以页岩岩屑微粒为主,脱落后相互堆积(图 3a);而过硫酸铵浸泡的页岩样品除了产生了大量的岩屑微粒之外,结晶形成了大量的具有特定形状、或规则形状的化学沉淀固相微粒(图 3b)。

富有机质页岩浸泡过硫酸铵氧化液后有柱状晶体形成,晶体长轴长度约 $2 \sim 80 \mu\text{m}$,多发育多尺寸的晶体聚集,单个柱状晶体较少(图 4a),X 射线能谱分析结果显示,晶体中 O、Ca、S 元素含量最高,从原子个数比来看, Ca/O 为 0.20、0.18, Ca/S 皆为 1.20,主要来自生成物二水硫酸钙^[20]。富有机质页岩浸泡过硫酸铵氧化液后还有花簇状晶体产生,晶体直径为 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$,X 射线能谱分析结果显示(图 4b),Fe、O、Si 元素含量最高, Fe/O 为 0.27, Fe/Si 为 1.15,主要来自铁的络合物。

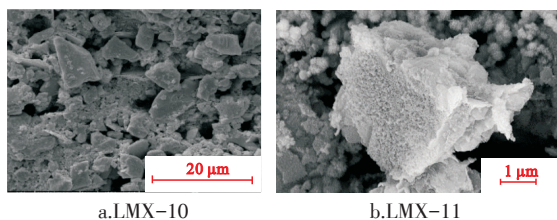


图3 富有机质页岩与氧化液作用后扫描电镜图像
Fig. 3 SEM image of organic-rich shale after interaction with oxidizing fluid

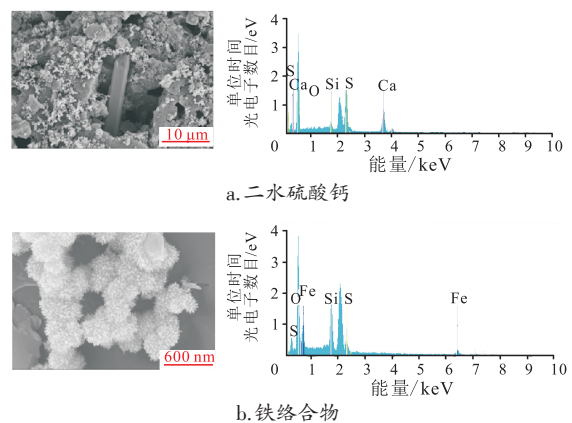


图4 页岩岩样 LMX-11 氧化形成沉淀微观形貌和能谱分析

Fig. 4 Morphology and energy spectrum analysis of oxidation precipitation of rock sample LMX-11

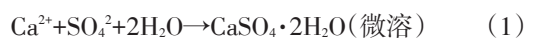
通过富有机质页岩与氧化性液体浸泡的实验现象分析,以及富有机质页岩氧化前后的扫描电镜观察分析,可发现富有机质页岩与氧化性液体作用后,新产生的固相微粒主要来源于页岩岩屑固相脱落和化学沉淀结晶作用。

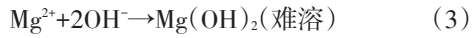
3.1.1 化学反应沉淀

页岩中还原组分发生氧化反应,并诱发碳酸盐矿物发生酸化反应,使得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 等金属阳离子和 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子浓度增加,造成矿物结晶或生成沉淀。

1) 钙镁结晶

通过扫描电镜发现,矿物结晶主要是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 结合, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水硫酸钙) 和硫酸镁盐结晶。





2) 含铁沉淀

页岩扫描电镜下很难辨别含铁化学沉淀。但是,通过实验室氧化液浸泡富有机质页岩实验,能观测到部分页岩被氧化产生含铁沉淀(图5)。

含铁沉淀的产生,是由于黄铁矿被氧化产生的 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的稳定受溶液的酸度和 Fe^{3+} 浓度而定,在 $\text{pH} > 3.5$, Fe^{3+} 极易发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 极易褐铁矿化,发生分解反应生成 Fe_2O_3 。

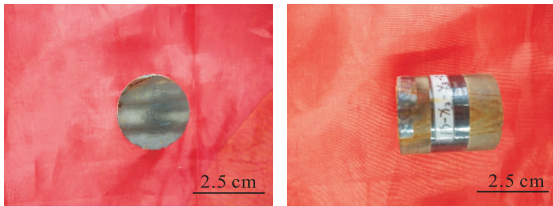
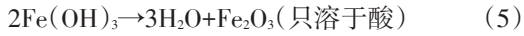
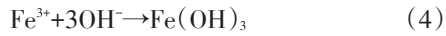


图5 氧化液浸泡页岩样品产生含铁沉淀

Fig. 5 Oxidizing solution immerses shale sample produce iron-bearing precipitation

3.1.2 页岩岩屑脱落

将页岩粉末分别浸泡在蒸馏水、10%双氧水、10%过硫酸铵中10 d,对比实验样品中静置取液和摇匀取液的外观,均取上层液体(图6)。静置后取液时,蒸馏水浸泡液和双氧水浸泡液呈无色透明,过硫酸铵浸泡液呈透明偏黄;在摇匀取液时,发现蒸馏水浸泡液外观与静置取液时差别不大,有极少量岩屑

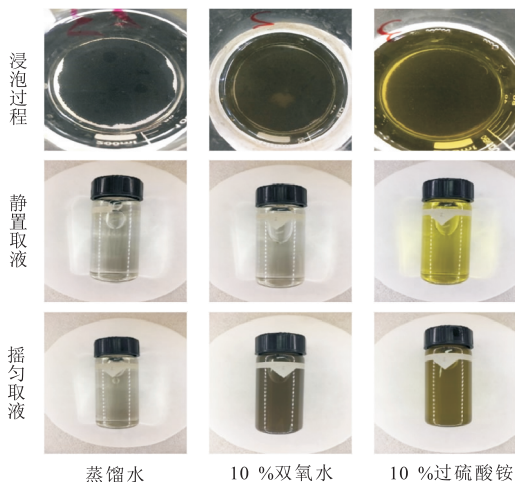


图6 页岩粉体样品浸泡后取液观测对比

Fig. 6 Observation and comparison of shale powder after immersing

固相微粒,但双氧水浸泡液、过硫酸铵浸泡液明显变黑,浸泡液中混有更多的页岩岩屑固相微粒。由此说明,氧化液浸泡富有机质页岩能产生页岩岩屑固相微粒,且页岩岩屑固相微粒肉眼可见。

在页岩浸泡过程中,隔时采用哈希2100Q浊度测试仪(浊度测试范围0~2100 NTU)测量浸泡溶液的浊度(图7)。2种氧化液浸泡富有机质页岩的浊度明显高于蒸馏水溶液的浊度,证明氧化液浸泡时页岩会产生固相微粒。氧化性液体使页岩形成的页岩岩屑固相微粒,源于氧化液对页岩表面的剥蚀作用,以及氧化致裂页岩形成裂缝时裂缝周围的固相微粒失稳脱落。

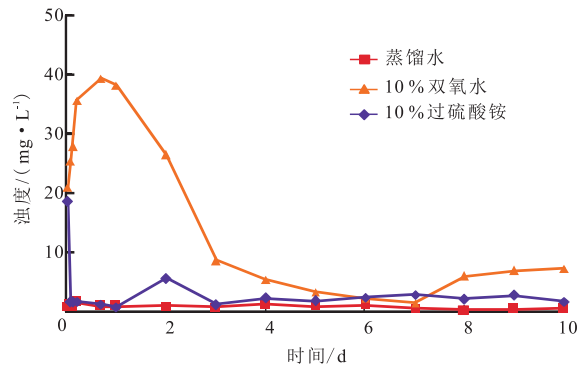


图7 蒸馏水和氧化液浸泡富有机质页岩粉体样品过程中溶液浊度变化

Fig. 7 Changes of solution turbidity during immersion of organic shale powder samples in distilled water and oxidation solution

3.2 氧化致裂增渗

为探究高 Eh 值流体与富有机质页岩的相互作用,开展了过硫酸铵溶液浸泡富有机质页岩柱塞样品的实验。配制质量浓度为10%、8%、6%、4%、2%、0.5%的过硫酸铵溶液,分别按照岩样质量:氧化液体积=1 g:2 mL的比例加入氧化液,开展浸泡实验,岩样分别编号为LMX-3~LMX-8,并设置LMX-9蒸馏水对照样品,实验结果见图8。

从过硫酸铵溶液浸泡实验结果发现:①岩样放入含0.5%过硫酸铵浸泡12 d无宏观裂缝形成,且岩样表面有白色结晶盐析出并附着在其表面。若有裂缝的富有机质页岩与0.5%过硫酸铵接触,产生的结晶沉淀极可能堵塞裂缝,造成渗透率降低;②过硫酸铵浓度 $> 2\%$ 时,能使富有机质页岩产生宏观裂缝,氧化液浓度越大,岩样形成裂缝的密度和宽度越大;③浸泡岩样0~12 d,随浸泡时间增加,裂缝更加发育。

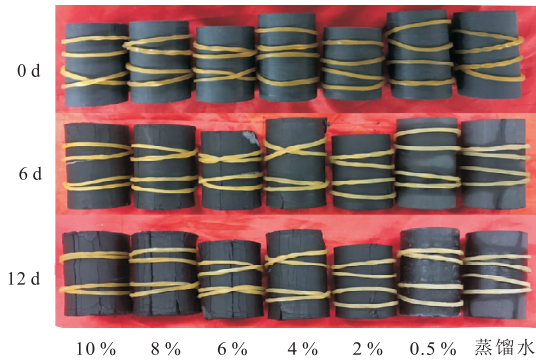


图8 蒸馏水和过硫酸铵溶液浸泡页岩
(从左至右依次编号为:LMX-3 ~ LMX-9)

Fig. 8 Shale soak with distilled water and ammonium persulfate solution
(from left to right: LMX-3 ~ LMX-9)

含0.5%过硫酸铵的浸泡液无法让富有机质页岩产生宏观裂缝,却产生的白色结晶沉淀损害其渗透率。说明含低浓度氧化性物质的入井液易造成富有机质页岩储层氧敏损害。但过硫酸铵浓度>2%浸泡液时能使富有机质页岩形成宏观裂缝,且不会产生白色附着沉淀,可以有效提高富有机质页岩的渗透率。探索适宜的氧化液浓度用于页岩氧化改造,不但能避免低浓度氧化性液体对页岩渗透率的损害,还能使页岩形成宏观裂缝,提高页岩渗透率。

当 $Eh \geq 550$ mV时,由于岩样变形等问题,浸泡样无法直接测出渗透率。为明确高 Eh (>550 mV)过硫酸铵溶液对页岩渗透率的影响,在3 MPa围压条件下,使用过硫酸铵溶液驱替富有机质页岩裂缝岩样LMX-10,测量不同浓度过硫酸铵溶液的 Eh 值(表4)。由于在高浓度溶液中岩样变形明显,因此,选用低浓度(<1%)过硫酸铵调节模拟地层水 Eh ,研究 $Eh=300 \sim 800$ mV时页岩渗透率的响应,每组 Eh 值溶液均驱替至渗透率不再波动,再换下一组 Eh 值溶液驱替,定时记录岩样渗透率并计算渗透率损害率(图9)。

表4 不同浓度过硫酸铵溶液的 Eh 值

Table 4 Eh values of ammonium persulfate solutions with different concentrations

过硫酸铵浓度/%	氧化还原电位/mV
0	425
0.05	473
0.10	605
0.50	766
1.00	851
5.00	934
10.00	987

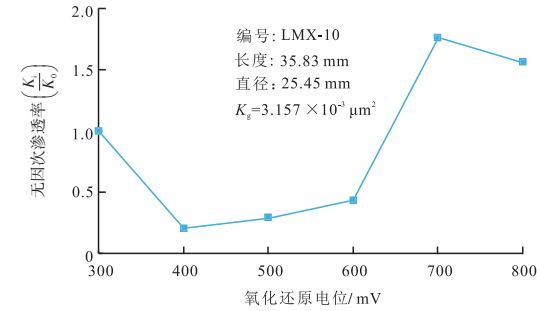
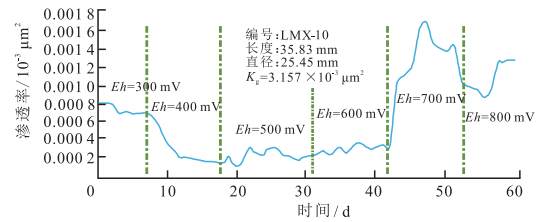


图9 岩样LMX-10渗透率、无因次渗透率测试结果
Fig. 9 Test results of permeability and dimensionless permeability of rock sample LMX-10

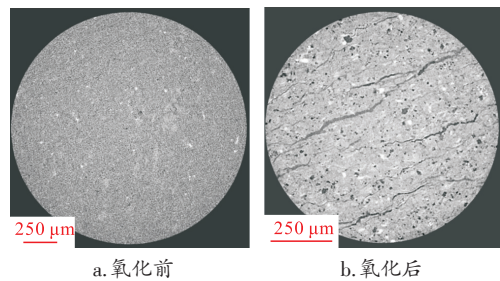


图10 氧化前后页岩微米尺度孔隙micro-CT扫描图像
(比例尺250 μm,分辨率1.86 μm/pixel)

Fig. 10 Micro-Ct scanning images of shale micro-scale pores and cracks before and after oxidation
(measuring scale: 250 μm; resolution: 1.86 μm/pixel)

在 $Eh=300 \sim 600$ mV阶段,页岩渗透率变化趋势与图1、图2基本一致,最大渗透率损害率达70.28%;在 $Eh=700$ mV阶段,页岩渗透率从 $0.44 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 上升至 $1.76 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,增渗效果明显,说明氧化增渗的临界 Eh 为700 mV。页岩渗透率在此阶段经历了先急剧增加、后缓慢减少的过程。分析认为,在40 d处,较高浓度氧化液溶蚀部分固相微粒,增大了渗流通道,同时促使页岩氧化产生裂缝并持续扩展,驱替结束后页岩出现明显破裂,形成多条毫米级宏观裂缝,并在micro-CT图像中可观察到有广泛分布的溶蚀孔以及微米尺度裂缝(图10)。但根据图4所示,氧化会形成二水硫酸钙,硬度较弱,会弱化力学性质,增强应力敏感性,从而导致页岩渗透率缓慢减小。在 $Eh=800$ mV阶段,更多的氧化剂开始与页岩发生氧化反应,促使页岩渗透率从减小又转变为缓

慢增加,最终趋于稳定。

低浓度氧化液产生化学沉淀固相微粒和页岩岩屑固相微粒,却无法产生宏观裂缝,发生固相堵塞损害。虽然,高浓度氧化液同样会产生化学沉淀固相微粒和页岩岩屑固相微粒,但更主要的作用是形成溶蚀孔和裂缝,增加页岩裂缝密度和孔隙度,提高页岩渗流能力和传质效率,有助于提高页岩气产能,总体效果表现为氧化致裂增渗。

综上所述,针对氧化性对页岩渗透率具有氧敏损害、氧化致裂增渗的损益双重效应,应调控入井流体 E_h ,抑制氧敏损害,发挥氧化致裂增渗作用,是还原环境下有效保护储层完井液的发展方向^[21]。

4 结论

1) 富有机质页岩接触氧化性流体后,对页岩渗透率具有潜在的损益双重效应。渗透率会随着流体氧化还原电位(E_h)的变化而改变,即氧敏性^[22],发生氧敏损害的临界 E_h 为 450 mV,氧化增渗的临界 E_h 为 700 mV。

2) 流体氧化还原电位小于 450 mV 时,产生 Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 、菱铁矿($FeCO_3$)、二水硫酸钙($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)和 $MgSO_4$ 等化学沉淀固相微粒和页岩岩屑固相微粒,导致页岩裂缝渗透率降低。

3) 浓度适宜的氧化液能使富有机质页岩产生毫米级宏观裂缝和微米级裂缝,有效提高富有机质页岩的渗透率。

4) 为预防和弱化入井液对储层的氧敏损害,可进行除氧处理,避免富有机质页岩氧敏损害。优选适宜氧化液类型与浓度,使富有机质页岩储层氧化致裂增渗,发挥富有机质页岩氧敏性的益处。

参考文献

- [1] 郭亮,李养池,张新发,等.新型钻井液用除氧剂的研制与评价[J].广州化工,2014,42(5):76-78.
GUO L, LI Y C, ZHANG X F, et al. New drilling fluid with the development and evaluation of oxygen scavenger[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(5): 76-78.
- [2] RAHM D. Regulating hydraulic fracturing in shale gas plays: The case of Texas[J]. Energy Policy, 2011, 39(5): 2974-2981.
- [3] 康毅力,张晓怡,游利军,等.页岩气藏自然返排缓解水相圈闭损害实验研究[J].天然气地球科学,2017,28(6):819-827.
KANG Y L, ZHANG X Y, YOU L J, et al. The experimental research on spontaneous flowback relieving aqueous phase trapping damage in shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(6): 819-827.
- [4] 唐代绪,赵金海,王华,等.美国 Barnett 页岩气开发中应用的钻井工程技术分析与启示[J].中外能源,2011,16(4):47-52.
TANG D X, ZHAO J H, WANG H, et al. Technology analysis and enlightenment of drilling engineering applied in the development of Barnett Shale Gas in America[J]. Sino-Global Energy, 2011, 16(4): 47-52.
- [5] 解立春,赵金玲.安塞油田采出水腐蚀性及其缓蚀处理[J].油田化学,2008,25(3):227-231.
XIE L C, ZHAO J L. The corrosivity and corrosion inhibiting treatments of produced waters for reservoir flooding in Ansai Oil Field[J]. Oilfield Chemistry, 2008, 25(3): 227-231.
- [6] 涂弈州,李慧强,操卫平,等.页岩气压裂返排液破胶剂筛选[J].油气田环境保护,2017,27(2):27-30.
TU Y Z, LI H Q, CAO W P, et al. Screening of gel breaking agent for hydraulic fracturing flowback fluid treatment[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Field, 2017, 27(2): 27-30.
- [7] 陆绍信,王廷芬.不同氧化剂对黄县油页岩氧化的影响[J].华东石油学院学报(自然科学版),1987,11(1):78-85.
LU S X, WANG T F. Effect of different oxidants on the oxidation of Huangxian oil shale[J]. Journal of East China Petroleum Institute, 1987, 11(1): 78-85.
- [8] CHEN Q, KANG Y L, YOU L J, et al. Change in composition and pore structure of Longmaxi black shale during oxidative dissolution[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 172: 95-111.
- [9] YOU L J, CHENG Q Y, KANG Y L, et al. Imbibition of oxidative fluid into organic-rich shale: Implication for oxidizing stimulation[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10457-10468.
- [10] 游利军,康毅力,陈强,等.氧化爆裂提高页岩气采收率的前景[J].天然气工业,2017,37(5):53-61.
YOU L J, KANG Y L, CHEN Q, et al. Prospect of shale gas recovery enhancement by oxidation-induced rock burst[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(5): 53-61.
- [11] 游利军,杨鹏飞,崔佳,等.页岩气层氧化改造的可行性[J].油气地质与采收率,2017,24(6):79-85.
YOU L J, YANG P F, CUI J, et al. Feasibility of oxidative stimulation in organic matter-rich shale gas reservoir[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(6): 79-85.
- [12] 张汉荣,王强,倪楷,等.川东南五峰-龙马溪组页岩储层六性特征及主控因素分析[J].石油实验地质,2016,38(3):320-325.
ZHANG H R, WANG Q, NI K, et al. Six characteristics and main controlling factors of shale reservoirs in the Wufeng-Longmaxi formations, southeastern Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(3): 320-325.
- [13] 刘玉霞,王亮,程秀梅,等.高成熟度页岩有机孔隙结构与压力系数关系初探——以川东南志留统龙马溪组为例[J].油气藏评价与开发,2017,7(4):77-82.
LIU Y X, WANG L, CHENG X M, et al. Research on relationship between organic pore structure and pressure coefficients in shale with high maturity: A case from Longmaxi formation, southeastern Sichuan[J]. Reservoir evaluation and development, 2017, 7(4): 77-82.
- [14] 温丹妮.氧化还原电位的研究进展及相关应用[J].轻工科技,2017,33(7):101-103.
WEN D N. Research progress of REDOX potential and related applications[J]. Light industry science and technology, 2017, 33

- (7): 101-103.
- [15] 宋金明,李延,朱仲斌. *Eh* 和海洋沉积物氧化还原环境的关系[J]. 海洋通报, 1990, 9(4): 33-39.
SONG J M, LI Y, ZHU Z B. Relationship between *Eh* Value and redox environment in marine sediments[J]. Marine Science Bulletin, 1990, 9(4): 33-39.
- [16] 游利军,谢本彬,杨建,等. 页岩气井压裂返排液对储层裂缝的损害机理[J]. 天然气工业, 2018, 38(12): 61-69.
YOU L J, XIE B B, YANG J, et al. Mechanism of fracture damage induced by fracturing fluid flowback in shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(12): 61-69.
- [17] 关小旭. 川东龙马溪组页岩储层损害机理与控制方法研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
GUAN X X. Study of the mechanism and control methods of formation damage for Longmaxi shale formation in eastern Sichuan[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
- [18] 国家能源局. 储层敏感性流动实验评价方法: SY/T 5358—2010[S]. 北京: 石油工业出版社, 2010.
National Energy Administration. Experimental evaluation method of reservoir sensitivity: SY/T 5358—2010[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2010.
- [19] 余川,周洵,方光建,等. 地层温压条件下页岩吸附性能变化特征——以渝东北地区龙马溪组为例[J]. 岩性油气藏, 2018, 30(6): 10-17.
YU C, ZHOU X, FANG G J, et al. Adsorptivity of shale under the formation temperature and pressure: a case of Longmaxi Formation in northeastern Chongqing[J]. Lithologic Reservoirs, 2018, 30(6): 10-17.
- [20] CHEN Q, YOU L J, KANG Y L, et al. Gypsum-Crystallization-induced fracturing during shale-fluid reactions and application for shale stimulation[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10367-10381.
- [21] 蒋裕强,付永红,谢军,等. 海相页岩气储层评价发展趋势与综合评价体系[J]. 天然气工业, 2019, 39(10): 1-9.
JIANG Y Q, FU Y H, XIE J, et al. Development trend of marine shale gas reservoir evaluation and a suitable comprehensive evaluation system[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(10): 1-9.
- [22] 游利军,康毅力,陈强,等. 油气层氧敏性——概念、机理与意义[C]. 中国油气资源勘探开发工程技术论坛, 北京, 2018.
YOU L J, KANG Y L, CHEN Q, et al. Oil and gas reservoir oxidation sensitivity: Concept, mechanism and significance[C]. China Oil and Gas Resources Exploration and Development Engineering Technology Forum, Beijing, 2018.
- (编辑 余聪)

(上接第36页)

- LI Z W, LIN B Q, HAO Z Y, et al. Fractal characteristics of porosity for porous media in coal mass[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2013, 30(3): 437-442.
- [18] 付常青,朱炎铭,陈尚斌. 成岩作用对滇东地区筇竹寺组页岩孔隙特征的控制机制[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S2): 439-448.
FU C Q, ZHU Y M, CHEN S B. Diagenesis controlling mechanism of pore characteristics in the Qiongzhusi Formation Shale, East Yunnan[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2): 439-448.
- [19] 蒋廷学,卞晓冰,王海涛,等. 深层页岩气水平井体积压裂技术[J]. 天然气工业, 2017, 37(1): 90-96.
JIANG T X, BIAN X B, WANG H T, et al. Volume fracturing of deep shale gas horizontal wells[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(1): 90-96.
- [20] 卢双舫,李俊乾,张鹏飞,等. 页岩油储集层微观孔喉分类与分级评价[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3): 436-444.
LU S F, LI J Q, ZHANG P F, et al. Classification of microscopic pore-throats and the grading evaluation on shale oil reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 436-444.
- [21] HOUBEN M E, DESBOIS G, URAI J L, et al. A comparative study of representative 2D microstructures in shaly and sandy facies of Opalinus Clay (Mont Terri, Switzerland) inferred from BIB-SEM and MIP methods[J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 49: 143-161.
- [22] 衡帅,杨春和,郭印同,等. 层理对页岩水力裂缝扩展的影响研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(2): 228-237.
HENG S, YANG C H, GUO Y T, et al. Influence of bedding planes on hydraulic fracture propagation in shale formations[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(2): 228-237.
- [23] 黄振凯,陈建平,薛海涛,等. 松辽盆地白垩系青山口组泥页岩孔隙结构特征[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 58-65.
HUANG Z K, CHEN J P, XUE H T, et al. Microstructural characteristics of the Cretaceous Qingshankou Formation shale, Songliao Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 58-65.
- [24] 王运海. 四川盆地平桥地区五峰—龙马溪组页岩微观孔隙特征研究[J]. 石油实验地质, 2018, 40(3): 337-344.
WANG Y H. Micro-pore characteristics of shale from Wufeng-Longmaxi formations in Pingqiao area, Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(3): 337-344.
- [25] 何陈诚,何生,郭旭升,等. 焦石坝区块五峰组与龙马溪组一段页岩有机孔隙结构差异性[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(3): 472-484.
HE C C, HE S, GUO X S, et al. Structural differences in organic pores between shales of the Wufeng Formation and of the Longmaxi Formation's first Member, Jiaoshiha Block, Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(3): 472-484.
- [26] 高全芳. 武隆向斜五峰组—龙马溪组优质页岩特征及水平井靶窗优选[J]. 非常规油气, 2019, 30(3): 99-105.
GAO Q F. The High-quality shale characteristics of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Wulong Syncline and the Best Target of horizontal well[J]. Unconventional Oil & Gas, 2019, 30(3): 99-105.
- (编辑 余聪)