

CO₂ 复合驱油分子动力学模拟及微观机理研究

蒋永平

(中国石化 华东油气分公司 泰州采油厂,江苏 泰州 225300)

摘要:为了探索较大幅度提高高含水期复杂断块油田剩余油采收率,提出了 CO₂ 复合驱方式进行剩余油开采对策并在矿场先导试验并组取得了显著的增油降水效果,但对 CO₂ 复合驱油体系微观增油机理的相关研究较少,亟需开展这方面的基础研究。基于 CT 扫描结果,结合油藏开发实际,明确了滴状和膜状剩余油为难以动用的 2 种剩余油类型;构建了溶解油滴模型和剥离油膜模型,利用分子动力学方法进行模拟。溶解油滴模拟结果表明,CO₂ 扩散至油滴中,增加其体积,然后油滴分子逐渐溶解在驱油体系中;剥离油膜分子动力学模拟结果表明,CO₂ 在油相中先形成扩散通道,随后 CO₂ 优先通过扩散通道至岩石表面,CO₂ 在表面上形成氢键而产生吸附。

关键词:溶解油滴;剥离油膜;分子动力学模拟;CO₂ 复合驱;剩余油开发

中图分类号:TE357.45

文献标识码:A

Molecular dynamics simulation and microscopic mechanism of CO₂ composite flooding

JIANG Yongping

(Taizhou Oil Production Plant, East China Branch of SINOPEC, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: A CO₂ composite flooding method was proposed for remaining oil exploitation and achieved significant effects in pilot well tests in order to improve residual oil recovery efficiency in complex fault block oilfields during high water cut period. There are few related studies on the microscopic mechanism of CO₂ composite flooding, and the basic research in this field is urgently demanded. Based on the CT scanning results, combined with the actual development of reservoir, it was clear that the drop-like and film-like residual oil are two types of remaining oil that were difficult to recover. A dissolved oil droplet model and a stripped oil film model were constructed and simulated using a molecular dynamics method. The simulation results of the dissolved oil droplet method showed that CO₂ first diffused into oil droplets and increased their volume, and then the oil droplet molecules gradually dissolved into the oil displacement system. The molecular dynamics simulation results of the stripped oil film showed that CO₂ first formed diffusion channels in the oil phase, and then preferentially passed through the diffusion channels to the rock surface. CO₂ formed hydrogen bonds on the surface and generated adsorption.

Key words: dissolved oil droplet; detached oil film; molecular dynamics simulation; CO₂ composite flooding; remaining oil recovery

1 CO₂ 复合驱油研究现状

苏北盆地洲城油田垛一段油藏含油面积小、储层分散、储量丰度低,目前处于注水开发的中后期,长期注水开发导致地下油水关系复杂,剩/残余油类型多样。由于毛管力效应及储层孔隙结构影响,孔隙内残余油呈现油膜、闭锁或孤滴状赋存。针对苏北盆地复杂断块地质特征及开采状况,开展了 CO₂—表面活性剂复合驱矿场先导试验,并取得了增油降水开发效果。揭示油藏条件下 CO₂ 复合体

系与原油相互作用机制,明确复合体系协同增效机理成为特高含水期油田 CO₂ 复合驱提高采收率方法亟需突破的关键科学问题。受超临界相态实验及微观检测手段的制约,难以实现高温高压条件下对 CO₂ 复合体系与原油作用物理化学过程直接观测。近年来随着计算机硬件和软件的发展,分子模拟在二氧化碳、甲烷、氮气等气体性质的超临界状态的模拟取得了重要应用。从分子尺度对 CO₂ 与原油体系相互作用机制和规律进行了讨论,对于深入揭示相间传质机理提供了有力工具。

收稿日期:2018-10-24;修订日期:2019-02-25。

作者简介:蒋永平(1979—),男,硕士,高级工程师,从事油田开发研究和油田生产管理。E-mail:jiangyp.hdsj@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技开发部项目“洲城中高渗高含水油藏 CO₂ 复合驱油技术研究”(P17056-6)资助。

RUDYK 等^[1]进行了超临界 CO₂从油砂中萃取原油的实验,并且实验过程中在超临界 CO₂中加入了纯水、盐水、乙醇和异丙醇分别进行萃取实验。实验结果表明,加入水、醇类等共溶剂后,提高了原油采收率和原油品质。LIU 等^[2]运用分子动力学模拟的方法,对超临界 CO₂对水油界面的影响作了模拟研究,结果发现,CO₂会在水油界面上积累和分布,降低水油界面张力。AMIR 等^[3]在支持向量回归和无量纲组的基础上,建立了一个关于表面活性剂水溶液和 CO₂交替注入的高效预测模型,这个模型的参数优化是在实验结果的基础上进行的,具有一定的精准度,计算速度也较高。孙艳阁^[4]采用实验与分子模拟方法相结合的手段,对多元表面活性剂在界面上(包括气液界面、油水界面及固液界面)的性能及机制进行了探究。徐军等^[5]运用分子动力学模拟,研究了 DBS 这种新型表面活性剂与烷基磺酸盐混合溶液体系中的胶束结构。梁向东等^[6]运用分子动力学模拟方法,对 LS-45 表面活性剂与 CO₂在水溶液中形成微乳液的过程进行了模拟,得出了三元体系的计算轨迹。

国外对 CO₂复合驱体系的研究大多是在宏观尺度上进行的,而国内对于 CO₂和表面活性剂的研究有在微观分子尺度上进行的,但是只研究了 CO₂加表面活性剂体系,并未对原油存在的情况下进行分子动力学研究。因此亟需开展 CO₂复合驱油体系的界面行为和微观增油机理的基础研究工作。

2 高含水期油田残余油微观形态及分子动力学模拟方法

2.1 高含水期油田残余油微观形态

结合矿场典型井组砂体结构解剖、注水方式及注入倍数等地质开发参数,搭建了岩心在线驱替实时 CT 扫描系统。实验系统使用 MicroXCT-400 型 X 射线 CT 显微成像仪;采用高分辨率显微镜检测器,像素为 2 048×2 048,分辨率为 2.01 μm。通过温度传感器和压力表的定量调整,可以模拟高温高压的形成条件。采用精度为 0.002 mL 的毛细管计量装置,测量出口处产生的油和水,此计量仅用来验证后续图像提取计算得到的饱和度。选取苏北盆地洲城油田的 4 块天然岩心进行实验,岩心分选相对均匀,均为中高孔渗碎屑砂岩天然岩心。使用标准柱样岩心(直径 2.5 cm)在实验室中测量孔隙度和渗透率;在室温和压力下通过自发吸入来测量润湿性。在实验之前,将该岩心抽真空并用盐水(质量分数为 10%的 NaI)饱和,加压至 20 MPa 达

到 7 d。其中,(1)实验用油:白油与煤油按一定比例配制成黏度为 6 mPa·s 的模拟油;(2)实验用水:模拟地层水,为了后期区分油和水,需加入质量分数为 12%的 NaI 溶解;(3)实验设备:ISCO 100D Hastalloy 型恒压恒速泵和微观驱替装置,精度 0.01 mL/min。

对获取的 CT 扫描图像处理,提取中间矩形部分作为研究区域。首先对图像进行去噪、平滑处理,处理后的图像灰度分布更加均匀,利于油水相的区分;然后分割图像,获得各个截面的油水分布信息,并且进一步可视化岩心中的油水三维分布。对处理后的三维图像进行分割提取,可以得到岩石、油、水分离的三维数据体。残余油分为网络状、多孔状、孤岛状和油膜状 4 类。网络状的残余油分布于多个孔隙中,体积较大,结构极为复杂,多见于未水洗岩层中;多孔状的残余油贯穿几个孔隙和喉道;孤立状的残余油分布于单个孔隙中,形状比较规则;油膜状为残余油呈油膜状附着于岩石表面(图 1)。

2.2 分子动力学模拟方法

按照时间和空间尺度划分,计算机模拟可以分为宏观尺度模拟、介观尺度模拟、统计力学层次模拟和量子力学层次模拟。统计力学层次模拟主要包括分子动力学模拟、蒙特卡洛模拟及分子力学模拟。分子动力学模拟是基于经典力学的理论,在分子层面上解决问题的非量子力学方法。计算过程主要依赖原子核的位置或平均配置,建立所需力场函数来描述分子结构与能量,计算精度较量子方法更为粗糙,就可行性而言应优先选择,是目前较为广泛的计算方法^[7-8]。

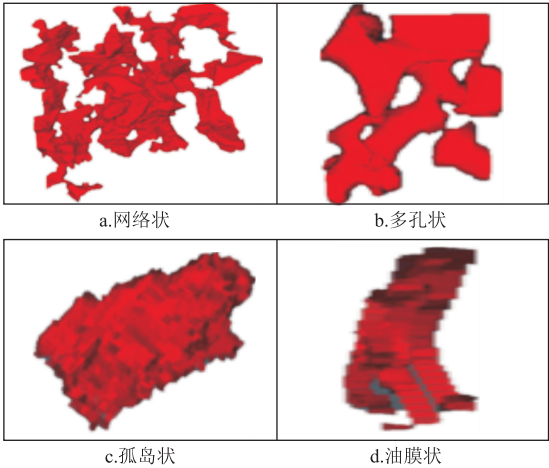


图 1 高含水期孔隙内残余油微观形态类型
Fig.1 Micromorphological types of residual oil in pores during high water cut stage

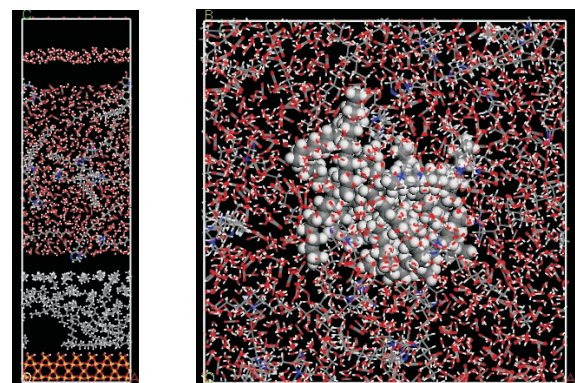
3 CO₂复合驱体系分子模型构建

CO₂复合驱对象主要针对常规水驱难以有效动用的孤滴状和油膜状2类残余油。据研究区原油组分分析结果,本文采用正十二烷(C₁₂H₂₆)和二氧化硅分别模拟原油和岩石。

孤滴状残余油分子构型建模方法:(1)利用 α -石英的表面构建厚度为7 Å的石英表面模拟岩石表面,并添加氢原子对其进行羟基化处理;(2)将28个正十二烷分子放置于二氧化硅表面,并对其进行1 ns的分子动力学模拟,使充分烷烃分子吸附在二氧化硅表面来获得油膜结构来模拟膜状残余油;(3)建立了CO₂复合驱油体系,体系中含有500个H₂O分子,150个CO₂分子,10个IAS表面活性剂^[9-12],将该复合体系放置于已吸附的油膜上;(4)建立了一个高密度的水层固定在CO₂复合体系上方,来防止CO₂复合体系的逃逸,同时,在上端建立一个9 Å的真空层,来消除纵方向上的边界周期性影响,得到最终的初始构型(图2a)。

油膜状残余油分子构型建模方法:构建尺寸为61.52 Å×61.52 Å×61.52 Å的CO₂盒子,密度为0.784 g/cm³;使用正十二烷构建半径为20 Å的烷烃油滴,并取代盒子中心球型区域内的CO₂分子,从而完成油膜状残余油初始构型建模。(图2b)。

本次研究分子动力学模拟采用Materials Studio软件包中的Focite及Amorphous Cell模块实现^[13]。分子内及分子间的相互作用参数的分配采用COMPASS力场,系综采用正则系综(NVT),温度设为303.15 K,控温方式选择Andersen恒温器,使用Atom Based求和方法计算范氏作用,截断半径选择11.0 Å;使用Ewald求和方法计算库伦相互作用。体系的速度由麦克斯韦—玻尔兹曼分布初



a.孤滴状残余油分子构型

b.油膜吸附壁面分子构型

图2 CO₂复合体系分子动力学模拟初始构型

Fig.2 Initial configuration of molecular dynamics simulation of CO₂ composite flooding system

始分配,并由Velocity Verlet算法控制。然后对模型进行4.0 ns的分子动力学模拟,模拟步长为1 fs,每4 000步保存一次体系轨迹用于记录体系演化信息。

4 结果与讨论

在室内实验、理论分析及矿场试验基础上,结合上述CO₂复合驱油体系地层内与原油作用过程分子动力学模拟认识,明确了高含水期油田CO₂复合驱油微观作用过程及增油机理。

4.1 CO₂复合驱体系溶解油滴分子动力学模拟

图3是CO₂复合驱体系溶解油滴过程构型截图,由图3可以看出,0 ps时,烷烃分子呈油滴状聚在一起,随着模拟时间的进行,正十二烷逐渐溶解于CO₂复合体系中;1 000 ps时,正十二烷在复合体系中的分散程度较高,说明复合体系对烷烃分子有较好的溶解能力。

图4为烷烃分子在不同模拟时间段于X、Y、Z方向上的浓度分布曲线。0 ps时,正十二烷油滴在X、Y、Z方向上均在17.5~32.5 Å处聚集;随着模拟时间的进行,烷烃分子逐渐溶解于复合体系中,其浓度分布曲线逐渐趋于均匀;800 ps时,烷烃分子浓度分布曲线已经在X方向上趋于均匀;1 000 ps时,在X、Y 2个方向趋于均匀,但是仍是在盒子中心浓度较高,在Z方向上浓度波动最大。

根据研究结果总结溶解油滴机理如下:(1)CO₂扩散至油滴中,增加油滴体积,降低原油黏度,油滴体积在增大的过程中,烷烃分子的纠缠度降低,烷烃分子逐渐伸展开来,更容易溶解于驱油体系中。(2)CO₂及烷烃均为非极性物质,伦敦色散作用对CO₂与烷烃间的相互溶解具有重要的意

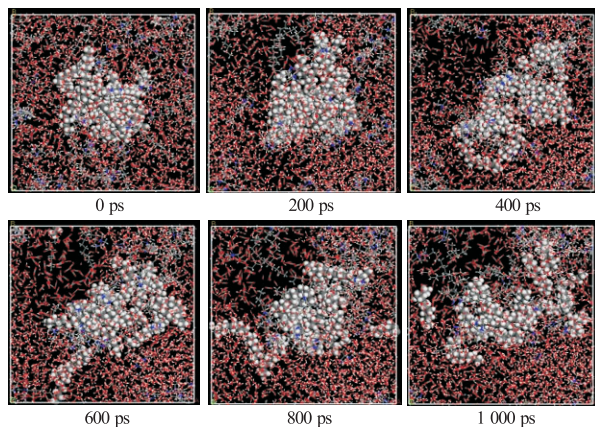


图3 CO₂复合驱体系溶解油滴动态演化过程模拟

Fig.3 Simulation of dynamic evolution process of dissolved oil droplets in CO₂ composite flooding system

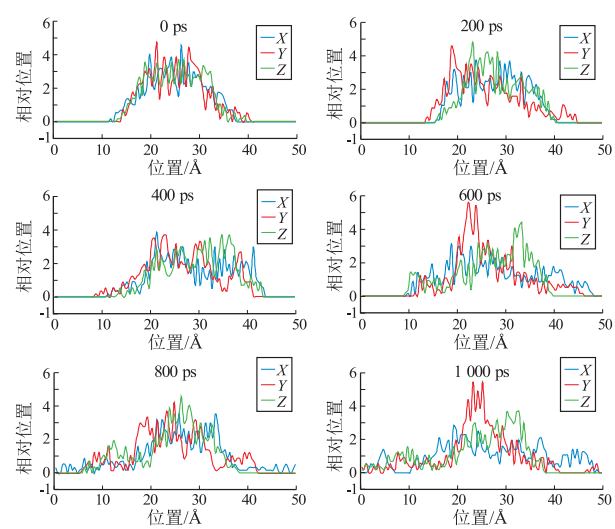


图 4 烷烃分子相对浓度分布曲线

Fig.4 Relative concentration of alkane molecules

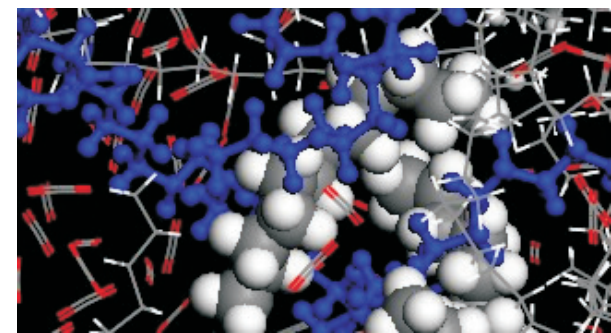


图 5 烷烃分子与表面活性剂相互缠绕

Fig.5 Atomization of alkane molecules and surfactants

义,也使烷烃分子和 CO₂ 间可以互溶,有利于溶解烷烃分子。(3)油滴溶解于 CO₂ 复合驱体系之后,其中的 IAS 表面活性剂疏水基将会与烷烃分子相互缠绕,亲水基在水相中,同时 CO₂ 也会出现在油水界面,降低油水界面张力,便于驱替原油(图 5)。

4.2 CO₂ 复合驱体系剥离油膜分子动力学模拟

图 6 是正十二烷(原油)从二氧化硅(岩石)表面剥离过程的构型截图,可以发现在 CO₂ 复合驱体

系的协助下,二氧化硅从亲油表面转变为亲二氧化碳碳表面,并且 CO₂ 复合体系中 CO₂ 进入了油相,将附着在颗粒壁面及角隅处的油膜状残余油剥离下来,水相和油相之间存在一个明显的水油界面。同时,CO₂ 复合体系中的 IAS 表面活性剂只有一个 IAS 出现在水油界面上,亲水基吸附在水相中,疏水基吸附在油相中,其余 IAS 表面活性剂并没有出现在水油界面上,而是逐渐向水相中间靠拢,并形成了胶束,亲水基向外在水相中,亲油基朝内包裹着 CO₂ 并彼此交缠。

图 7 是 CO₂ 剥离油膜过程的相对浓度曲线,从图中可以看出 CO₂ 浓度分布是和油膜剥离过程一一对应的。0.1 ns 时,CO₂ 复合驱体系中的 CO₂ 逐渐从水相中向水油界面集聚,此时 CO₂ 浓度在 40 Å 处出现峰值,并达到最大;0.5 ns 时水油界面上的 CO₂ 已向油相中进行扩散,在 25 Å 处出现峰值,增加油相体积;1 ns 时 CO₂ 扩散至油膜深处,在浓度曲线中可以看出,CO₂ 在油相中开始分布均匀,有形成 CO₂ 扩散通道的趋势;2 ns 时 CO₂ 扩散通道已经形成,CO₂ 开始出现在二氧化硅表面,在 10 Å 处出现峰值;3 ns 时形成了多个 CO₂ 扩散通道,10 Å 处峰值更高,更多的 CO₂ 吸附在二氧化硅表面;4 ns 时,CO₂ 均匀吸附在二氧化硅表面,并已经将二氧化硅从亲油表面转变为亲 CO₂ 表面,油膜已经 CO₂ 被剥离下来,并且在 10 Å(二氧化硅表面)与 40 Å(油水界面)之间 CO₂ 均匀分布,溶解在油相之中。

根据模拟结果总结 CO₂ 剥离机理如下:

(1)复合驱体系内 CO₂ 扩散阶段。在 CO₂ 和原油开始接触时,CO₂ 逐渐向油相中扩散并挤压油相体积形成 CO₂ 扩散通道。后续的 CO₂ 分子优先进入 CO₂ 扩散通道,使油相中不断富集 CO₂,导致油相体积增加。该过程从开始时刻一直持续到 CO₂ 将正十二烷分子完全溶解。扩散速度较快的 CO₂

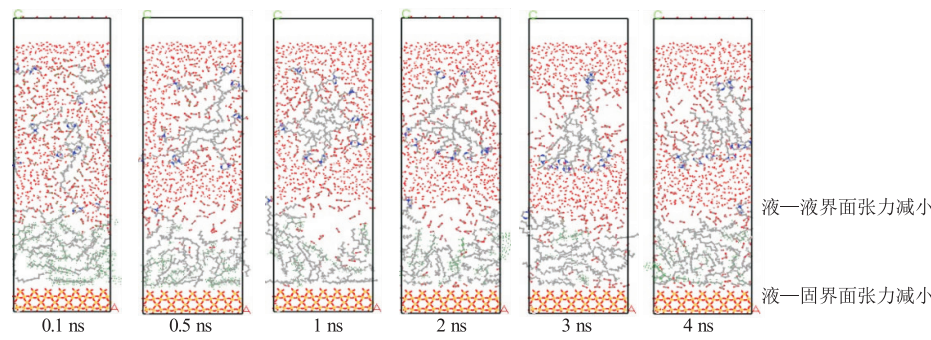


图 6 CO₂ 复合驱体系剥离油膜动态演化过程模拟

Fig.6 Simulation of dynamic evolution process of stripped oil film in CO₂ composite flooding system

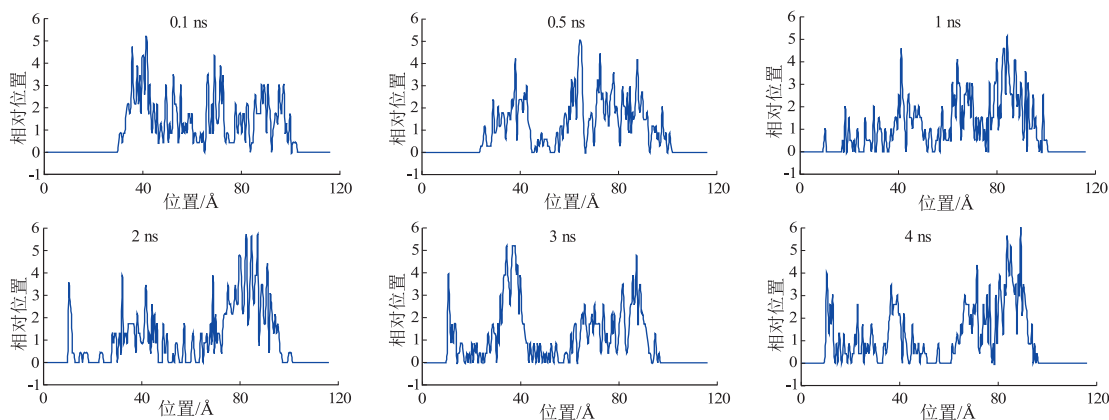


图 7 CO_2 剥离油膜过程的相对浓度分布曲线

Fig.7 Relative concentration of CO_2 when stripping oil film

分子会进入二氧化硅表面作用范围,并在其表面的作用下产生吸附,使 CO_2 的扩散过程加快。

(2)复合驱体系内 CO_2 吸附阶段。当 CO_2 扩散到二氧化硅表面时,二氧化硅表面的羟基在形成氢键的过程中将 CO_2 分子吸附在二氧化硅表面,可以看到 CO_2 置换二氧化硅表面吸附的烷烃分子(图 8)。这一阶段 CO_2 由于能够与二氧化硅表面的羟基形成氢键,随着 CO_2 不断通过扩散通道至二氧化硅表面,则形成的氢键数目不断增加, CO_2 不断吸附在二氧化硅表面,并将二氧化硅表面吸附的烷烃分子置换下来。

(3)原油剥离溶解阶段。在该阶段中, CO_2 通过形成氢键不断吸附在二氧化硅表面,在其表面富集达到一定程度时,使烷烃油膜逐渐被剥离下来。从烷烃分子质心高度随时间变化曲线(图 9)可以看出,烷烃分子逐渐向远离二氧化硅表面的位置扩散并溶解于复合体系中。

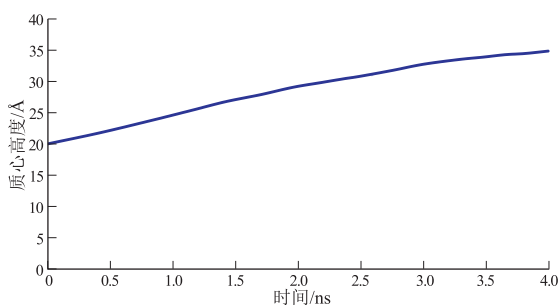


图 9 烷烃分子质心高度随时间变化曲线

Fig.9 Curve of centroid height of alkane molecules with time

和 CO_2 集聚,降低界面张力。

(2)剥离油膜模型中, CO_2 分子在油相中逐渐形成扩散通道,接着 CO_2 率先通过扩散通道到达二氧化硅表面。 CO_2 在二氧化硅表面由于形成氢键而产生吸附,在其吸附量达到一定程度时,将会剥离油膜,并逐步溶解。

参考文献:

- [1] RUDYK S, SPIROV P, AL-HAJRI R, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of oil sand enhanced by water and alcohols as co-solvents[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2017, 17: 90–98.
- [2] LIU Bing, SHI Junqin, WANG Muhan, et al. Reduction in interfacial tension of water–oil interface by supercritical CO_2 in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 111: 171–178.
- [3] HELALEH A H, ALIZADEH M. Performance prediction model of miscible surfactant- CO_2 displacement in porous media using support vector machine regression with parameters selected by ant colony optimization[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 30: 388–404.
- [4] 孙艳阁. 表面活性剂多元复配低张力泡沫驱油体系的分子设计及应用性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
SUN Yange. Molecular design and performance study of foam flooding systems with ultralow interfacial tension formed from multiple surfactant mixtures [D]. Jinan: Shandong University,

5 结论

(1)溶解油滴的模型中, CO_2 分子扩散至油滴中,增加油滴体积;并且 CO_2 分子与油滴分子均为非极性分子,伦敦色散作用有利于它们之间的互溶;溶解的烷烃分子与水界面之间会有表面活性剂

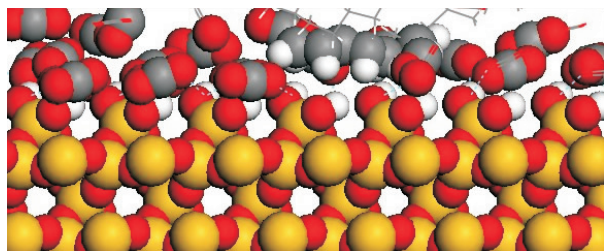


图 8 CO_2 在二氧化硅表面吸附构型截图

Fig.8 CO_2 adsorption configuration on silica surface

2016.

[5] 徐军.3-(N,N-二甲基十二烷基胺)-2-羟基-丙基磺酸溶液性质、模拟及应用研究[D].济南:山东大学,2007.

XU Jun.Investigation into properties and behaviors of 3-(n,n-dimethyldodecylammonio)-2-hydroxypropopanesulfonate[D].Jinan;Shandong University,2007.

[6] 梁向东,银建中.实验与 MD 模拟探究基于 LS-45 的超临界 CO₂微乳液结构[J].应用科技,2017,44(4):70-74.

LIANG Xiangdong,YIN Jianzhong.Study on micro-structure of scCO₂ microemulsion with LS-45 by experiment and molecular dynamics simulation method[J].Applied Science and Technology,2017,44(4):70-74.

[7] 乔贵民.表面活性剂改变亲油岩石润湿性的分子模拟研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2012.

QIAO Guimin.Molecular simulation of wettability alteration of oil-wet rock using surfactants[D].Qingdao:China University of Petroleum (East China),2012.

[8] 牟雷.纳米尺度下液体的流动机理研究进展[J].断块油气田,2017,24(5):666-669.

MU Lei.Advances in nanoscale liquid flow mechanisms[J].Fault-block Oil & Gas Field,2017,24(5):666-669.

[9] 蒲万芬,季晓靖,金发扬,等.表面活性剂与油相动态界面张力影响因素研究[J].化学研究与应用,2015,27(11):1655-1659.

PU Wanfen,JI Xiaojing,JIN Fayang,et al.Study on dynamic interfacial tension of surfactants with oil phase[J].Chemical Research and Application,2015,27(11):1655-1659.

[10] 郭宇.耐温抗盐型复合表面活性剂驱油体系的合成及应用[J].断块油气田,2018,25(2):258-261.

GUO Yu.Synthesis and application of oil displacement system of temperature-resistant and salt-resistant high-efficiency composite surfactant[J].Fault-block Oil & Gas Field,2018,25(2):258-261.

[11] 吴伟.特高温中低渗透油藏乳液表面活性剂驱提高采收率技术[J].油气地质与采收率,2018,25(2):72-76,82.

WU Wei.Enhanced oil recovery technology of emulsion-surfactant flooding for extra-high temperature and mid-low permeability reservoirs[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2018,25(2):72-76,82.

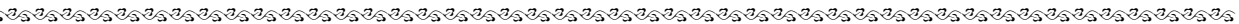
[12] 倪军,王成俊,高怡文.特低渗油藏表面活性剂驱潜力评价新模型[J].特种油气藏,2018,25(1):68-72.

NI Jun,WANG Chengjun,GAO Yiwen.A new evaluation model for the surfactant flooding potential in ultra-low permeability reservoir[J].Special Oil and Gas Reservoirs,2018,25(1):68-72.

[13] 王磊.超临界二氧化碳剥蚀原油机理的分子模拟研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2014.

WANG Lei.Molecular simulation of oil detachment and erosion mechanism by supercritical carbon dioxide[D].Qingdao:China University of Petroleum (East China),2014.

(编辑 徐文明)



(上接第 273 页)

[16] 程显彪,刘春天.四氢噻吩水热裂解反应化学平衡分析[J].石油天然气学报,2005,27(5):715-717.

CHENG Xianbiao,LIU Chuntian.Chemical equilibrium analysis of hydropyrolysis of tetrahydrothiophene[J].Journal of Oil and Gas Technology,2005,27(5):715-717.

[17] 朱光有,张水昌,梁英波.川东北飞仙关组 H₂S 的分布与古环境的关系[J].石油勘探与开发,2005,32(4):65-69.

ZHU Guangyou,ZHANG Shuichang,LIANG Yingbo.Relationship between palaeoenvironment and the distribution of H₂S in Feixianguan Formation, NE Sichuan Province[J].Petroleum Exploration and Development,2005,32(4):65-69.

[18] 王磊,韩润生,张艳,等.云南会泽铅锌矿田硫同位素研究[J].矿物岩石地球化学通报,2016,35(6):1248-1256.

WANG Lei,HAN Runsheng,ZHANG Yan,et al.Sulfur isotopic geochemistry of the Huize Pb-Zn Ore Field in Yunnan Province[J].Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2016,35(6):1248-1256.

[19] 熊连桥,于福生,姚根顺,等.砂砾岩储层中黄铁矿的油气地质意义:以准噶尔盆地车 60 井区齐古组为例[J].岩性油气藏,2017,29(4):73-80.

XIONG Lianqiao,YU Fusheng,YAO Genshun,et al.Petroleum geological significance of pyrite in glutenite reservoirs;a case of Qigu Formation in Che 60 well field,Junggar Basin[J].Lithologic Reservoirs,2017,29(4):73-80.

[20] 罗厚勇,刘文汇,王万春,等.四川盆地彭水地区五峰组黑色页岩中硫酸盐热化学还原反应矿物学研究[J].矿物岩石地球化学通报,2015,34(2):330-333.

LUO Houyong,LIU Wenhui,WANG Wanchun,et al.Discovery of the mineralogical evidence of the thermochemical sulfate reduction in black shale[J].Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2015,34(2):330-333.

[21] 施永辉,朱岳年.天然气中 H₂S 的分布预测[J].天然气地球科学,1994,5(1):39-42.

SHI Yonghui,ZHU Yuenian.Prediction of hydrogen sulphide distribution in natural gases[J].Natural Gas Geoscience,1994,5(1):39-42.

[22] 刘文汇,腾格爾,张中宁,等.四川盆地高硫天然气成藏机理的同位素研究[J].中国科学:地球科学,2017,47(2):166-178.

LIU Wenhui,TENGER,ZHANG Zhongning,et al.An isotope study of the accumulation mechanisms of high-sulfur gas from the Sichuan Basin,southwestern China[J].Science China Earth Sciences,2016,59(11):2142-2154.

[23] 宋多培.注蒸汽热采硫化氢生成规律研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2015.

SONG Duopei.Hydrogen sulphide formation rule of steam injection thermal recovery[D].Qingdao:China University of Petroleum (East China),2015.

(编辑 黄娟)