

塔里木盆地有机酸来源、分布 及对成岩作用的影响^①

蔡春芳 梅博文 马 亭 赵红静 方孝林

(江汉石油学院,湖北荆沙 434102)

提 要 塔里木盆地寒武—第三系储层油田水实测表明:有机酸浓度高值分布于 4 300 m 以下及不整合面附近;来源于干酪根热成熟作用、原油微生物降解和热化学硫酸盐还原作用等;有机酸浓度多占总碱度 30%~70%,可达 92%,对油田水的 pH 值影响甚大。油田水中 Al 浓度在含油层中可高达 3.1~5.4 mg/L, Al 可能以有机络合物形式存在。用国际上常用的水—岩反应地化软件 SOLMINEQ. 88,对石炭、三叠和侏罗系主要造岩矿物溶解—沉淀进行模拟,结果表明,斜长石在储层温度 81°C~138°C 范围内均可发生溶解作用;低于 132°C 时,高岭石处于超饱和状态,可沉淀;在有机酸参与下,斜长石溶解是该区次生孔隙的主要成因。这与岩观察吻合。

关键词 有机酸 来源与分布 SOLMINEQ. 88 模拟 次生孔隙

分类号 P 578.98

第一作者简介 蔡春芳 男 29岁 讲师 硕士 储层地质与地球化学

1 前 言

近二十年来研究表明:油田水可含高达 10 000 mg/L 有机酸阴离子,有机酸通过络合金属离子、降低 pH 值,来促使矿物溶解;研究其成因与分布可很好地预测成岩作用与孔隙演化^[1],因而成为沉积盆地流体—岩石相互作用—重要研究内容^[2]。另一方面,水—岩反应地球化学模拟发展迅猛,影响甚大的包括 EQ3/6 SOLMINEQ. 88 SUPCRT92 NETPATH PHREEQE 等软件。这些地化模型中采用了大量的热力学数据,并利用了质量传递原理而设计的。其中,尤以 SOLMINEQ. 88 特别适合于含高矿化度储层水—岩反应研究。国内目前主要集中于有机酸成因及其对矿物稳定性影响的模拟实验研究。“八·五”期间,我们从塔里木盆地实测的 185 个油田水有机酸资料出发,首次系统地研究和探讨其来源、分布及对成岩作用的影响;旨在于为有利的次生孔隙带分布预测提供依据。

文中样品分布在轮南、塔中、东河塘和英买力四个地区;除泥盆及二叠系以外的所有层系,但以三叠—侏罗系、石炭系为主。样品分布的地层深度和区域

广度都是空前的。

2 有机酸来源

2.1 干酪根热成熟作用

一般认为干酪根热成熟作用是有机酸主要成因。有机酸产率取决于干酪根类型、有机质丰度和成熟度。腐殖型、腐泥腐殖型干酪根 O/C 元素比值高,是生成有机酸的良好母质;而腐泥型干酪根 O/C 元素比值低,有机酸产率低些。塔里木盆地中生界为陆相沉积,干酪根类型为腐殖型或以腐殖型为主, O/C 元素比主要分布范围为 0.08~0.2,多富含氧元素。第三系、白垩系泥岩、粉砂质泥岩多为棕红色、棕褐色、灰绿色,有机质丰度低,如牙哈 2 井 4 966 m 吉迪克组暗色泥岩有机碳仅为 0.02%,侏罗系暗色泥岩有机碳含量为 0.02%~10.48%,以草湖凹陷最高,为 1.09%~10.48%,平均 5.14%。轮南地区次之。三叠系暗色泥岩有机碳 0.21%~6.58%,一般 1%~2%,以哈拉哈塘、草湖凹陷丰度最高,而轮南低隆起各井有机碳含量也较高,介于 0.4%~4.9%。满加尔坳陷 MX1 井三叠系有机碳含量为 0.22%~0.85%,库车坳陷三叠、侏罗系暗色泥岩、碳质泥岩

① 国家“八·五”科技攻关研究成果(课题名称:塔里木盆地油田水化学性质与储层性质,编号 85-101)之一。

煤有机碳丰度 0.41%~73.5%,平均为 4%~5%,是塔北储层有机酸不可忽视的源岩。有机酸产生的地温范围跨度大,但当地温低于 80°C时,微生物非常活跃,生成的有机酸很快被细菌消耗,仅很少部分进入储集岩中。所以,一般将地温 80°C或镜质体反射率 R_o 值 0.5%~0.6%定为有机酸生成,并能保存在储层中的最低值。轮南—英买力三叠系古地温多为 100°C~128°C, R_o 主要丰度范围为 0.7%~0.8%;哈拉哈塘和草湖凹陷三叠系 R_o 也集中于 0.5%~0.8%;库车坳陷三叠—侏罗系 R_o 为 0.61%~0.73%;轮南—英买力侏罗系 R_o 为 0.57%;都已超过了最低值。

综合各因素,可将产酸潜力评价如下:库车坳陷三叠和侏罗系、哈拉哈塘、草湖凹陷及轮南低隆起三叠系、侏罗系、满加尔凹陷石炭、三叠系均具有较高产酸潜能。塔北上古生界为海相沉积,有机质类型偏差,产酸潜能也差些。

2.2 烃类微生物降解作用

烃类微生物降解作用可产生有机酸,其相关过程包括淡水注入、烃类喜氧生物降解及后期其代谢产物被厌氧硫酸盐还原等作用^[3]。总反应式为:

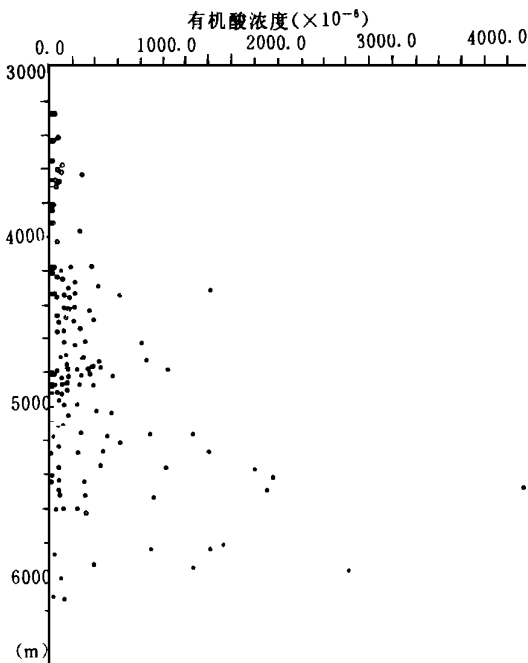
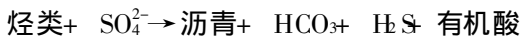


图 1 塔里木盆地有机酸浓度随埋深变化

Fig. 1 Variation of concentrations of organic acid anions vs. depth

这是导致东河塘地区、轮南—吉拉克地区石炭系及 J/G C/O C/S不整合面附近高有机酸浓度的主要原因。

2.3 烃类热化学硫酸盐还原作用 (TSR)

近年来,TSR作用受到广泛重视^[4],其主要识别标志为高的储层温度 (>100°C^[5]、100°C~140°C^[6])和富集硫化物;还可含有沥青和有机酸等。其反应式类似于 BSR作用^[3],反应发生的最低温度一般认为要高些,但争议很大。塔中—一井在 5956.04~6125.4 m井段寒武系储层温度已达 135°C,但油田水中有机酸仍高达 $1.217.3 \times 10^{-6}$ 。13个岩样样品还原硫为 0.11%~2.56%,而奥陶系仅 0.08%。LN13井奥陶系 5981.59~6160.00 m井段储层温度 139°C,有机酸浓度 $2.571.44 \times 10^{-6}$ 。塔中 12井 4374.5 m以下志留系—奥陶系储层温度 115°C~125°C;其中 4374.5~4391.5 m井段返出黑水中溶解的 H_2S 浓度高达 600×10^{-6} ,4410~4415 m井段温热水田目前仍具有浓烈的 H_2S 气味,奥陶系 4696~4718 m井段油田水中 H_2S 浓度也达 780×10^{-6} 远高于 Alberta 盆地泥盆系 BSR成因的 H_2S 浓度 ($136\sim 415 \times 10^{-6}$)^[7]。该井 4392.08~4412.60 m井段油砂经热解分析, S_o 为 0.01~0.15 mg/g,平均为 0.09 mg/g,含一定量的气态烃, S_4 值较高,达 11.79 mg/g。在 4374.5~4391.5 m井段测试时返出的原油比重高达 0.99,粘度极高,常温下几乎不流动。沥青砂岩抽提物经色谱分析,其色谱图基底之下未可识别化合物 (UCM) 含量很高,“鼓包”明显。上述现象归因于 TSR作用的产物^①。TSR作用是深埋、高温储层含有高有机酸浓度的主要原因。

3 有机酸分布及与次生孔隙的关系

3.1 有机酸分布

3.1.1 高峰值分布于 4300 m以下

从有机酸浓度随埋深变化图 (图 1) 可以看到:在埋深 4300 m以下有机酸浓度可高于 800×10^{-6} 。其中,轮南三叠—侏罗系高值带埋深 4300~4800 m,地温 106°C~118°C;东河塘埋深 5400~5900 m,地温 130°C~135°C。层系上,第三系和白垩系储层有机酸浓度较低,最高值仅 188×10^{-6} 。从侏罗系始,有机酸总浓度高值超过 1200×10^{-6} (表

① 蔡春芳,沥青砂岩成因浅析,塔指勘探开发研究中心科研动态,1995,16期。

1).

表 1 塔里木盆地各层系油田水有机酸最高浓度

Table 1 Distribution of the highest concentrations of OAA in different systems

地层	分析数目	最高浓度 ($\times 10^{-6}$)
R	4	118
K	13	188
J	19	4 094
T	53	1 391
C	33	1 900
S	2	1 754
O	19	2 571
€	2	1 217

3. 1. 2 在角度不整合面附近有机酸总浓度较高

从所测的 10 个不整合面上下 50 m 储层油田水样品上看, 6 个样有机酸总浓度高于 800×10^{-6} 。而实测 185 个有机酸样品中仅 12 个高于 800×10^{-6} 。如 DH3 井 J/C 不整合面附近有机酸浓度高达 $1 941.35 \times 10^{-6}$, LN50 LN57 井 C/O C/S 不整合面上也分别高达 $1 852.92 \times 10^{-6}$ 和 $1 753.74 \times 10^{-6}$, 可见不整合面附近是 BSR 作用产生有机酸的良好场所。

3. 2 有机酸与次生孔隙

3. 2. 1 有机酸与碱度

盆地内油田水呈弱酸性, 地面实测油田水的 pH 值为 6.0~6.5, 少数低到 5.0 左右。但是, 由于油田水到达地面后, 其中所溶解的 CO_2 和 H_2S 已大多从溶液中逸出, 因而地面测定的 pH 值与地下相差较大, 可达 2.5 个单位^[8]。所以, pH 值一般用碱度重新换算。但就碱度而言, 仅考虑无机组分也是错误的。114 个油田水样中有机酸以占总碱度 ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HS}^- + \text{OAA}$) 的 30%~70% 为主, 24 个 (21.1%) 油田水有机酸占总碱度 70% 以上 (图 2), 最高达 92%。

3. 2. 2 有机酸络合作用

Al 和 Si 是铝硅酸盐矿物的主要造岩元素。所测定的 100 个油田水中, Al 浓度以 1~3 mg/L 为主。LN13 井奥陶系 5 981.59~6 160 m 井段 Al 浓度高达 5.35 mg/L, 与浓度高达 $2 571.44 \times 10^{-6}$ 的有机酸相共存。TZ2 井 4 093~4 181 m 及 YM2 井

5 940~5 953 m 含油水层中 Al 分别为 5.40 mg/L 和 4.43 mg/L, 与 San Joaquin 盆地第三系极高的 Al 浓度 ($2\sim 6 \text{ mg/L}$)^[9] 可对比。与 Al 浓度变化相似, 产自于油层和含油水层中的油田水 SiO_2 浓度普遍较高, 以 13~65 mg/L 为主, 非含油油田水中 SiO_2 浓度多低于 13 mg/L。同时, SiO_2 浓度还与孔渗有关。在高孔渗的高产油层中, 其底水 SiO_2 含量高; 如 LN3 井三叠系 III 油组油田水 SiO_2 为 26.9 mg/L。而较低孔渗的低产油气层中, 其油田水中 SiO_2 含量较低; 该井侏罗系储层同田水 SiO_2 只有 3.6~6.0 mg/L。较高浓度的铝分布于含油层中, 应部分以稳定的有机络合物存在^[9,10], 表明石油侵位后烃类发生蚀变, 导致有机酸的生成, 从而促使铝硅酸盐如斜长石的溶蚀, 改善储层物性^[11]。而硅浓度在含油层、水层中的差异, 其原因有待于进一步研究。

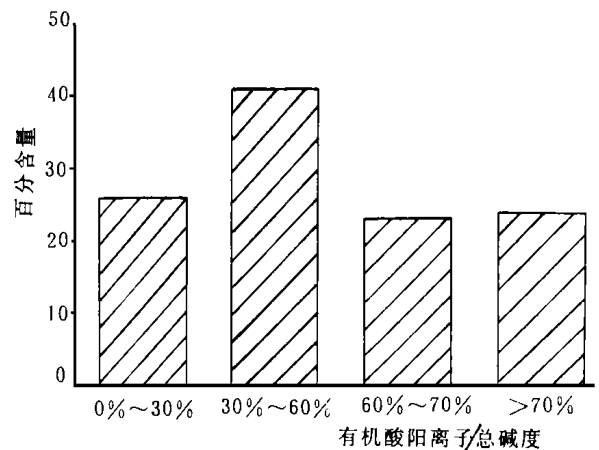


图 2 塔里木盆地油田水有机酸对碱度贡献比例直方图

Fig. 2 Histogram showing the contribution of organic acid anions to total alkalinity

3. 2. 3 有机酸与次生孔隙的关系

由上文可知, 盆地内有机酸对总碱度贡献大, 可较大程度地降低 pH 值; 并可络合 Al 和 Si, 从而提高了矿物的溶解度, 产生次生孔隙。表现为: 高有机酸浓度平面分布与好储层物性相对应。如轮南低隆三叠系 T_{11} 油组高有机酸家度分布于轮南油田 LN3~LN31 带、吉拉克油田 LN58 LN53 附近和 LN10 附近, 正好也是高孔高渗储层分布区。其中, LN58 井 T_{11} 油组有机酸总浓度都高于 $1 300 \times 10^{-6}$, 孔隙度以 17%~25% 为主, 渗透率为 $300\sim 1 000 \times 10^{-34} \text{ m}^2$ 。东河塘地区东河 11 井 5 845~5 870 m 井段“东河砂岩”油田水总有机酸浓度高达

1.37×10^{-6} , 其上伏层孔隙度 12%~17%, 渗透率为 $10 \sim 237 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 物性较好。DH1、DH11 及 DH4 等井“东河砂岩”上部约 50~120 m 含油层或油层物性较好, 孔隙度多为 13%~18%, 渗透率多为 $20 \sim 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 而下部水层中物性差些, 孔隙度多为 10%~14%, 渗透率 $5 \sim 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。这与 Cole Levee 北部储层相似^[11]。

4 用 SOLMINEQ. 88 软件模拟矿物溶解—沉淀反应

SOLMINEQ. 88 地球化学模型^[12]是从热力学上, 通过计算各矿物实际状态与平衡态的吉布斯自由能差来确定矿物所处的状态。如果 AP (活度积) $> K_t$ (平衡常数), 则表明水溶液中该矿物在该温度和压力下处于过饱和或具有沉淀趋势; 如果 $AP < K_t$, 则处于欠饱和或可能会发生溶解作用。

利用轮南地区三叠-侏罗系、东河塘及塔中石炭系等 43 个油田水配套分析及地层测试资料进行模拟, 结果 (图 3) 表明, 石英多接近于平衡状态, $81^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 可发生次生加大, 高于 110°C 可溶解, 斜长石在 $81^\circ\text{C} \sim 138^\circ\text{C}$ 、高岭石在 $81^\circ\text{C} \sim 132^\circ\text{C}$ 范围内均分别处于欠饱和、可溶和超饱和、可沉淀状态; 高于 132°C 高岭石则不稳定; 钾长石在 $81^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 内稳定, 但在 $105^\circ\text{C} \sim 131^\circ\text{C}$ 温阶内稳定性因地而异; 其中 LN3 井侏罗系、三叠系及 DH2 井侏罗-石炭系不整合面附近及石炭系附近钾长石多处于不稳定状态, 可发生溶解作用, 伊利石在 $81^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 内超饱和, 高 110°C 时, 其溶解-沉淀趋势因地而异。可见, 在有机酸参与下, 斜长石较钾长石易溶, 斜长石溶解、高岭石沉淀是该区主要的成岩作用, 次生孔隙主要是由斜长石溶解形成的。而碳酸盐矿物方解石、白云石因易与地层水达成平衡, 往往作为模拟控制性矿物, 其溶解-沉淀趋势不在模拟研究之列。铝硅酸盐矿物的成岩变化岩矿观察简介如下:

塔北三叠-侏罗系^[13, 14]、塔中石炭系^[15]、东河塘石炭系等砂岩成岩作用已有较深入的研究^{①②}。这些成果表明, 在薄片及扫描电镜下, 斜长石溶解现象最常见, 可沿解理缝、裂纹溶解 (图版 1, 2), 而形成粒内溶孔、残余斑块或铸模孔, 而微斜长石及其溶蚀结构少见。自生高岭石多呈书页状、蠕虫状集合体 (图版 3), 含量以 3%~5% 为主, 可高达 12%, 长石溶解往往与自生高岭石和次生加大石英形成相伴。自生石英包裹体测温显示, 其形成于 $86^\circ\text{C} \sim$

118°C ^[13], 因而这组成岩现象被认为形成于 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ^[13]、 $85^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ ^[14] 左右。而石英的溶蚀作用

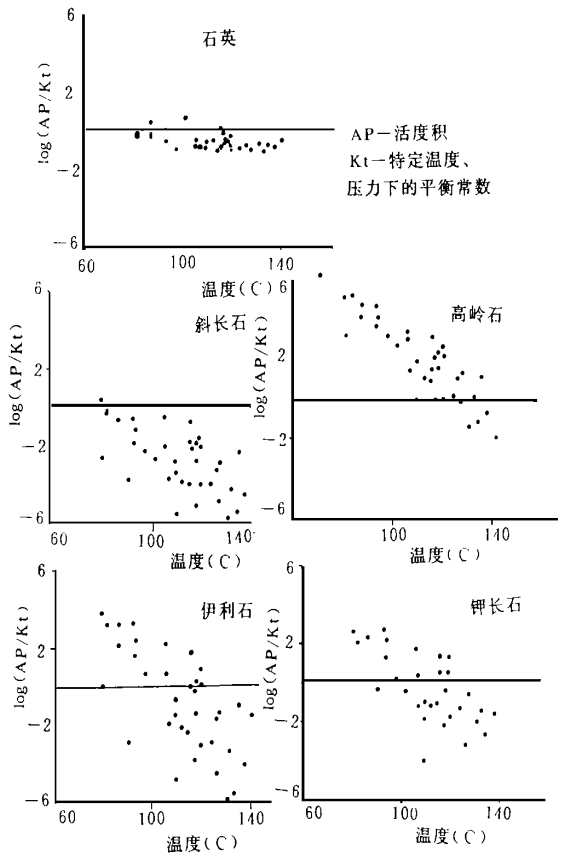


图 3 矿物稳定性随地温变化

Fig. 3 Variations of mineral stability vs. reservoir temperature

发生较晚, 可见加大边呈凹凸不齐^[15]或明显的溶解现象 (图版 4)。成岩早期伊利石多以薄膜形式存在, 晚期形成的伊利石呈丝状充填 (图版 5), 但未见交代高岭石现象。对比成岩观察与模拟结果, 可见发生溶解或沉淀的主要矿物及温度区间是基本吻合的, 这包括斜长石和微斜长石溶解、高岭石和石英沉淀、伊利石形成以及斜长石溶解较微斜长石等。而模拟中所显示伊利石、高岭石在较高的地温下可溶, 并未被岩矿观察所证实。可能原因是, 地球化学模拟是从热力学上模拟反应发生的趋势, 而未考虑动力学 (即反应速率); 因而, 在窄的地温范围 (即所经历地质时

① 应风祥, 郭宏莉等, 1994, 塔里木盆地不同成岩环境碎屑岩成岩作用序列与孔隙演化 (85-101) 成果报告。

② 朱国华等, 1994, 塔里木盆地碎屑岩成岩作用与深埋优质储层成因 (85-101) 成果报告。

间较短)内,模拟显示的溶解—沉淀趋势在地质历史上不一定已发生了,或者,其作用较微弱,不易观察,而存在差异

据此,可认为利的次生孔隙分布: a. 与富含有机质的陆相泥岩毗邻。由于有机酸亲水性极强,一旦进入饱和水的储层中便溶于水^[15],有机酸富集于毗邻的储层。可以预测,库车坳陷、轮南低隆、哈拉哈塘凹陷和草湖凹陷三叠系、侏罗系储集砂岩相对富含有机酸,具有一定程度的溶蚀规模,但次生孔隙发育程度还取决于溶解后产生的离子能否迁移出去; b. 不整合面或断裂带附近,且曾是油气运移的通道,如轮南及东河塘 J/C及 C/O等

致谢 中国地质科学院水文地质所姚足金研究员对本专题的研究提供了宝贵的意见,塔里木石油勘探开发研究院、北测试公司提供了大量基础资料,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Crossey L J, Surdam R C and Lahann R. Application of organic/inorganic diagenesis to porosity prediction, In Grautier D L. ed. Roles of Organic Matter in Sedimentary Diagenesis, SEPM Special Publications, 1986, 38 147~ 155.
- [2] 蔡春芳. 沉积盆地流体—岩石相互作用研究的现状. 地球科学进展, 1996, 11(6): 575~ 579.
- [3] 蔡春芳,梅博文,马亭等. 塔里木盆地不整合面附近成岩改造体系烃—水—岩相互作用. 科学通报, 1995, 40(24): 2253~ 2256.
- [4] Worden R H, Smalley P C and Oxtoby N H. Gas Solubility by Thermochemical Sulfate Reduction at 140°C. AAPG, 1995, 79 (6): 856~ 863.
- [5] Machel H C. 硫酸盐—烃类成岩氧化还原反应的若干问题. 见梅博文主译. 储层地球化学. 西安: 西北大学出版社, 1991, 178~ 195.
- [6] Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gasses in deep carbonate reservoirs. Nature, 1988, 333 415~ 419.
- [7] Connolly C A, Walter L M, Baadsgaard H et al. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, Western Canada Sedimentary Basin. Applied Geochemistry, 1990, 5 375~ 395.
- [8] Willey L M, Kharaka Y K, Presser T S et al. Short chain aliphatic acid anions in oil field waters and their contribution to the measured alkalinity. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 39 1707~ 1711.
- [9] Fisher J B and Boles J R. Water—rock interaction in Tertiary sandstones, San Joaquin basin, California, U S A: Diagenetic controls on water composition. Chemical Geology, 1990, 32 83~ 101.
- [10] Bjørlykke K, Aagaard P, Egeberg P K et al. Geochemical constraints from formation water analysis from the North Sea and the Gulf Coast Basins on Quartz, feldspar and illite precipitation in reservoir rocks. In Cubitt J M and England W A eds. The Geochemistry of Reservoirs, Geological Society Special Publication 1995, 86 33~ 50.
- [11] Boles J R. Plagioclase dissolution related to oil related to oil residence time, North Coles Levee field, California. AAPG Bull, 1991, 75(3): 544.
- [12] Kharaka Y K, Gunter W D, Aaggarwal P K et al. SOLM INEQ. 88 A computer program for geochemical modeling of water—rock interactions. USGS Water Resources Invest. Report 88- 4227, Menlo Park, CA, 1988, 1~ 120.
- [13] 朱国华,王少依,姚根顺等. 塔北轮南构造带三叠、侏罗系储层孔隙类型和深埋优质储层的成因. 见: 裘亦楠等主编《中国油气储层研究论文集》(续一). 北京: 石油工业出版社, 1993, 240~ 261.
- [14] 蔡春芳,梅博文,马亭等. 塔北侏罗—三叠系成岩反应. 石油天然气地质, 1995, 15(3): 259~ 264.
- [15] 翟永红,刘生国,郭建华等. 塔中石炭系碎屑岩成岩作用与孔隙演化. 石油与天然气地质, 1995, 16(3): 252~ 258.
- [16] Barth T and Bjørlykke U K. Organic acids from source rock maturation: generation potentials transport mechanisms and relevance for mineral diagenesis. Applied Geochemistry, 1993, 8 325~ 337.

The Source, Distribution of Organic Acids in Oilfield Waters and Their Effects on Mineral Diagenesis in Tarim Basin

Cai Chunfang Mei Bowen Ma Ting Zhao Hongjing and Fang Xiaolin

(Jiangnan Petroleum Institute, Jingsha 434102)

Abstract

The source, distribution and effects of organic acid anions (OAA) in sedimentary basins were not systematically studied and were poorly understood in China. The paper presented 185 OAA data and 100 samples of dissolved Al, Si, Ba and other 12 elements in oilfield waters from Cambrian to Tertiary reservoirs of the Tarim basin. The above data showed that OAA of high concentration ($> 800 \times 10^{-6}$) occurred in reservoirs deep than 4 300 m and nearby unconformities. OAA are thought to be sourced from thermal maturation of kerogen biodegradation and thermochemical sulfate reduction of crude oils, which is supported by high reservoir temperature (115°C to 139°C), abundance of dissolved H_2S in oilfield waters (600×10^{-6} to 780×10^{-6}), and occurrence of tas mats. OAA may contribute 30% ~ 70%, up to 92% of total alkalinity; thus it controls pH values of oilfield waters. The concentration of dissolved aluminum ranges up from 3.1 mg/L to 5.4 mg/L in oil-bearing reservoirs, and it indicates the existence of organic-complexing agents.

Selected mineral equilibrium calculation from Carboniferous, Triassic and Jurassic reservoirs was carried out by computer code SOLMINEQ. 88 for geochemical modeling of water-rock interaction, and showed that oligoclase is unsaturated and can be dissolved at 81°C to 138°C while kaolinite is over-saturated and tends to precipitate at the temperature lower than 132°C ; quartz is near equilibrium; K-feldspar is stable between 81°C to 105°C . From the above, it can be concluded that oligoclase dissolution and kaolinite precipitation are the main diagenesis, and control secondary porosity. And it is consistent with the petrographic observation.

Key Words organic acid source and distribution modeling by SOLMINEQ. 88 secondary porosity

- 1 长石沿解理缝溶解,形成粒内溶孔,铸体(单).东河 1井,石炭系东河砂岩段,5 767. 5 m.比例尺长 0. 33 mm.
- 2 长石洞解理缝溶解,SEM.哈 1井,志留系,6 090 m.
- 3 书页状高岭石,晶形完好,SEM.哈 1井,志留系,6 0909 m.
- 4 石英Ⅲ级加大边被溶蚀,SEM.东河 2井,石炭系东河砂岩段,5 447. 2 m.
- 5 粒间丝状伊利石,SEM.东河 2井,石炭系东河砂岩段,5 447. 2 m.