

文章编号: 0253-9985(2002)01-0026-04

鄂尔多斯盆地中部奥陶系地层水 有机组分特征*

李贤庆¹, 侯读杰², 胡国艺³, 柳常青¹, 李 剑⁴

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 江汉石油学院
分析测试研究中心, 湖北荆州 434102; 3. 石油勘探开发科学研究院廊坊分院,
河北廊坊 065007; 4. 中国科学院长沙大地构造研究所, 湖南长沙 410000)

摘要: 毛细管等速电泳法分析结果表明: 鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系地层水中有机酸总量分布范围为 9.17~94.49 mg/L (主要在 20~50 mg/L 之间), 明显高于石炭-二叠系地层水中有机酸总量, 但两者都具有乙酸>甲酸>丙酸>丁酸的组成特征; 烷基酚总含量为 0.57~4.73 mg/L, 平均 1.77 mg/L, 其中 1.0 mg/L 以下的占 47.06%, 1.0~3.0 mg/L 的占 35.29%, >3.0 mg/L 的占 17.65%。平面上, 中部气田马家沟组地层水中有机酸和苯酚含量分布均呈现非均质性, 分别出现若干个高值区(45 mg/L 和 >2.0 mg/L), 这些高值区与中部气田天然气藏分布富集区基合吻合。

关键词: 地层水; 有机酸; 烷基酚; 奥陶系; 天然气藏; 鄂尔多斯盆地

第一作者简介: 李贤庆, 男, 34 岁, 副教授(博士后), 流体地球化学、有机岩石学

中图分类号: P592

文献标识码: A

地层水(即油、气田水)的化学成分与油气藏的形成密切相关^[1]。20 世纪 70 年代以来, 国内外学者多偏重于研究地层水的自身特征^[1~6], 而对其中有机组分与油气藏的关系研究较少。笔者应用毛细管电泳分析法, 对鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系进行了尝试性的探索。

1 研究方法

研究样品采自鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系马家沟组, 地层水样埋深范围为 2 990~3 720 m。用毛细管等速电泳法^[7]测定地层水中有机酸浓度。采用在真空的毛细管内进行恒流电泳的分析方法, 地层水样经水相蒸发预处理, 除去大量无机盐类后, 即可直接进样进行分析。使用仪器为美国惠普公司生产的 HP30CE 高效毛细管电泳仪, 85 cm × 75 μm I.D. 熔融石英毛细管(有效长度 80 cm)及二极阵列检测器。有机酸测定采用的电解质溶液为邻苯二甲酸氢钾-十六烷基三甲基溴化胺, pH 值为 6, 检测波长 210 nm, 压力进样 5 000 Pa, 1 s; 以标

准共注法定性, 标准曲线法定量。水样经 0.45 μm 滤膜过滤, 直接进样, 或当无机峰过高, 影响分离时, 水样过磷酸三丁酯柱, 以氢氧化钠溶液洗脱, 但过柱后甲酸部分损失。

烷基酚含量分析使用仪器同有机酸测定, 采用以 47.5 mmol/L 硼酸盐, 70 mmol/L 十三烷基硫酸钠为缓冲溶液, 恒流 100 μA, 管柱温度 20℃, 检测波长 200 nm, 参比波长 350 nm, 压力进样, 以标准共注法定性, 标准曲线法定量。样品预处理同有机酸测定。

2 结果

2.1 有机酸

2.1.1 组成

鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系地层水中定量测定出 C₁~C₅ 低分子量有机酸。测定结果表明, 古生界地层水中含有甲酸、乙酸、丙酸和丁酸, 未检测出苯甲酸、乳酸、二元羧酸。一元羧酸总体上以乙酸为主, 乙酸多占总有机酸含量的 40%~90%, 含有少量甲酸, 少数样品还含有一定量的丙酸和丁酸, 与石炭-二叠系地层水中有机酸分布型式相似, 具有乙酸>甲酸>丙酸>丁酸的特征(表 1), 这种分布与国内外报道的绝大多数含油气盆地的有机酸

* 国家“九五”重点科技攻关项目(99-110-01-03-02)和湖北省自然科学基金项目的部分成果

收稿日期: 2001-06-03

分布型式^[3,5,6,8~11]基本一致。但是, 鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系与石炭-二叠系地层水中有机酸含量有较大差异: 奥陶系马家沟组地层水中有机酸总量变化大, 低者仅 9.17 mg/L, 高者达 94.49 mg/L, 以 20~ 50 mg/L 为主; 石炭-二叠系地层水中有机酸总量较低, 为 0.12~ 41.96 mg/L, 一般小于 10 mg/L。就有机酸相对组成而论, 奥陶系地层水中甲酸(平均占总酸的 4.7%) 低于石炭-二叠系地层水中甲酸(平均占总酸的 18.5%), 奥陶系地层水中乙酸、丙酸和丁酸相对含量要高于石炭-二叠系地层水中的含量。

表 1 鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系与石炭-二叠系地层水中的有机酸含量

Table 1 Organic acid contents of formation waters in Permian-Carboniferous and ordovician from gasfields of Central Ordos Basin						
层位	样品数 /个	甲酸 /mg. L ⁻¹	乙酸 /mg. L ⁻¹	丙酸 /mg. L ⁻¹	丁酸 /mg. L ⁻¹	总酸 /mg. L ⁻¹
C-P	6	<u>0.12~ 6.89</u> 2.47	<u>n.d. ~ 37.23</u> 11.01	<u>n.d. ~ 1.27</u> 0.21	<u>n.d. ~ 0.53</u> 0.09	<u>0.12~ 41.96</u> 13.32
O _{1m}	21	<u>n.d. ~ 3.24</u> 1.53	<u>6.92~ 51.66</u> 25.36	<u>n.d. ~ 43.59</u> 4.49	<u>n.d. ~ 11.19</u> 1.01	<u>9.17~ 94.49</u> 32.39

注: n. d. —— 低于检测限; 数据格式为 $\frac{\text{最小值} \sim \text{最大值}}{\text{平均值}}$ 。

鄂尔多斯盆地中部气田地层水中总有机酸含量与埋深有一定的关系, 在埋深 3 000~ 3 560 m 时, 有机酸总量随埋深增加而增加, 3 560 m 以后, 随埋深增加而降低^{*}。这种规律性变化与国内外其他含油气盆地有机酸总含量与埋深的关系^[3,5,6,8,10]是一致的。

2.1.2 分布

鄂尔多斯盆地中部气田马家沟组地层水中有机酸组成呈非均质性。总体上, 以靖边为中心的中区(陕 5-陕 6-陕 33-林 5 井区)的有机酸总含量明显高于北区(陕 184-陕 81-陕 88 井区), 前者一般大于 40 mg/L, 后者基本上小于 30 mg/L, 南区(陕 58 井以南井区)有机酸总含量有“东高西低”的变化趋势(图 1)。总有机酸高值(> 45 mg/L)分布区主要落在中部大气田的中心(靖边一带)。

2.2 烷基酚

2.2.1 组成

鄂尔多斯盆地中部气田马家沟组地层水样中

* 侯读杰, 李贤庆, 柳常青, 等. 地层流体化学成分与天然气藏的关系研究. 2000

* * 梅博文, 张俊, 张敏, 等. 塔里木盆地油藏流体地球化学技术与勘探应用. 1998

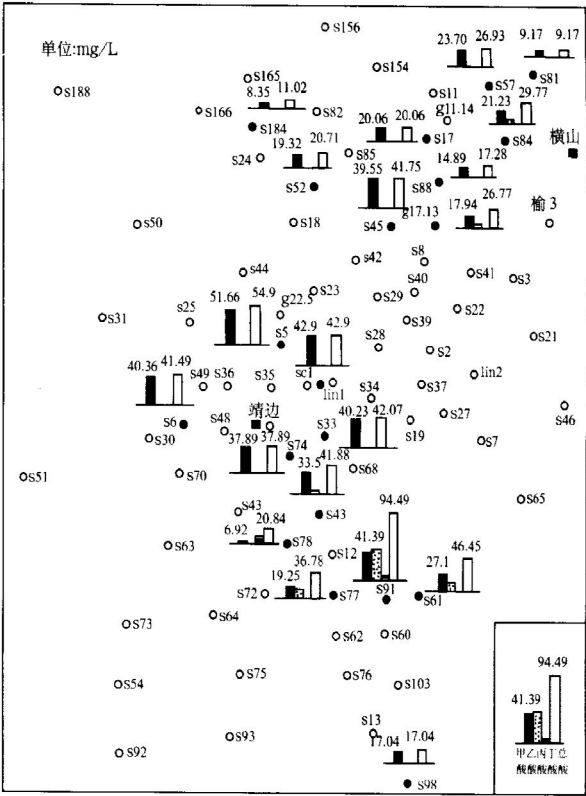


图 1 鄂尔多斯盆地中部气田马家沟组地层水中有机酸组成平面分布图

Fig.1 Distribution showing organic acid compositions of Majiagou Formation water from gasfields of Central Ordos Basin

检测出苯酚、一甲基酚和二甲基酚等酚类化合物, 其中一甲基酚常见有邻、间、对 3 个异构体, 未检测出 C₃ 以上的烷基酚。在所测定的地层水样中, 苯酚浓度占绝对优势, 一般占烷基酚总浓度的 90% 以上, 这与塔里木盆地大多数古生界海相地层水相似(苯酚浓度超过烷基酚总浓度的 80%)^{**}, 而与国外报道的北海油田侏罗系砂岩地层水中苯酚占总酚的 50% 有较大差异。鄂尔多斯盆地中部气田马家沟组地层水样中, 苯酚含量为 0.57~ 4.73 mg/L, 平均 1.77 mg/L, 其中苯酚含量在 1.0 mg/L 以下的占 47.06%, 1.0~ 3.0 mg/L 的占 35.29%, > 3.0 mg/L 的占 17.65%。这种浓度值与我国其他含油气盆地一样, 处于相同的数量级范围^[3,5,6], 也与北海油田大多数地层水中酚浓度处于一个数量级上, 且均未发现有酚浓度值超过 10 mg/L 的样品。

总体来说, 中部气田苯酚含量 < 1.0 mg/L 的地层水中, 一甲基酚浓度低, 邻、间、对 3 个异构体分布不全, 较难区分; 苯酚含量 > 2.0 mg/L 的地层水中, 尽管一甲基酚浓度也低, 但一甲基酚的邻、间、对 3 个异构体分布较齐全(如陕 78、陕 58、陕 74、陕 33 井等), 区分明显, 它们的峰面积呈现邻-

一甲基酚< 间-一甲基酚< 对-一甲基酚的变化趋势,这可能与它们在油气相/水相中的分配系数不同有关。

2.2.2 分布

中部气田马家沟组地层水中苯酚含量分布不均匀,出现两个高值区(> 2.0 mg/L),即陕33-陕74-陕78-陕91井、陕57井区,而且中区苯酚含量高于北区(图2)。这种分布与该区天然气藏分布不无关系,含伴生烃的中高产气井往往含有较高的苯酚含量。

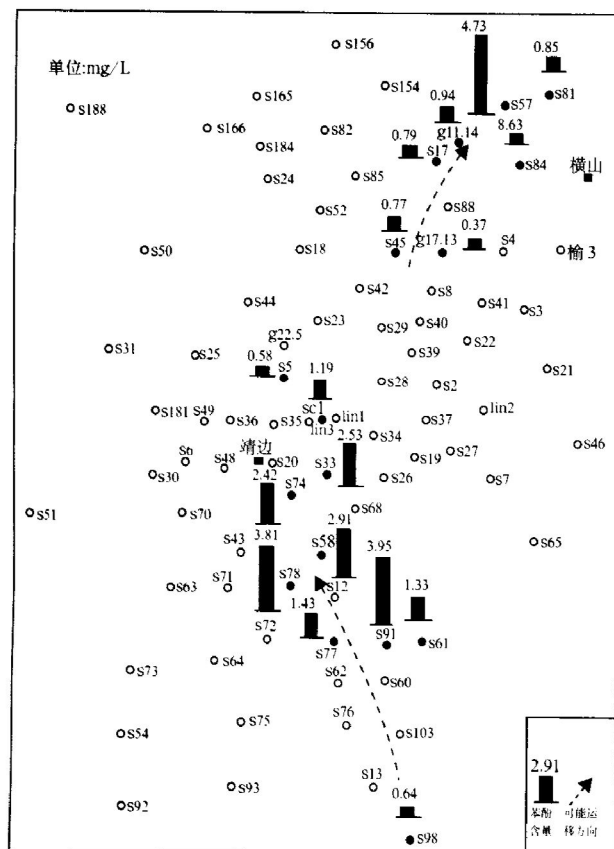


图2 中部气田马家沟组地层水中苯酚含量平面分布

Fig.2 Planar distribution of phenol contents in Majiagou Formation water in gasfields of Central Ordos Basin

3 讨论

(1) 有机酸与天然气藏的关系

前苏联科学家在研究地层水时发现,位于产油区的地层水,其有机酸的含量常常高于非产油区。Carothers 和 Kharaka^[12]认为,短链有机酸的热脱羧作用与天然气的形成和运移有着必然的联系,油田水中如此高浓度的短链有机酸应该可以作为油气勘探的参考性指标,但是,由于短链有机酸的浓度可能受到多方面的影响,如热脱羧作用、氧化作用、微生物

降解作用等^[1,6,8,10],因而地层水中有机酸须与其他指标结合起来才能判识油气是否存在。

在高温条件下,短链有机酸极易发生脱羧反应,如 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4 \uparrow$,人们猜测这也许是天然气产生和运移的重要机理。Carothers 和 Kharaka^[12]还发现,地层水中有机酸浓度(乙酸 93%,丙酸 5%,丁酸 1%)与天然气中各成分的含量(CH_4 90%, C_2H_6 5%, C_3H_8 2%)具有良好的相关性,这种关系绝不会是一种巧合。他们计算显示,地层水中有机酸脱羧的产气量相当大,与油气田天然气的产量大致相等。地层水中的 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也表明,在 CO_2 和 CH_4 之间达到了质量平衡,这一结论同样证实这一观点。

鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系马家沟组地层水普遍含有 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 短链有机酸,> 40 mg/L 的高值区分别是陕6-陕5-陕参1井区和陕61-陕91-陕58-陕33井区。勘探实践已证实,这两个高值区基本上是中部气田主体带上天然气藏比较富集的地带^[13,14]。

(2) 烷基酚与天然气藏的关系

烷基酚是烃类中较普遍的单环芳烃化合物,由于其具有弱极性,因而溶于水。一般认为,烷基酚在水中溶解度随温度的升高而增大。在烃类与地层水长期作用的过程中,高温度的油田水中溶解了较高含量的烷基酚。由于烷基酚具有高迁移性,并具有很高的热力稳定性,同时成因上与油气有很密切的联系,所以常被作为寻找油气藏的重要水文地质化指标^[1,3,5,6],其含量变化与分布特征可以指示油气藏的存在,随着接近油气藏,其含量有规律地增大,含油气区的地层水中烷基酚含量要比非含油气区高数倍。

鄂尔多斯盆地中部气田马家沟组地层水中总酚含量较高(平均 1.77 mg/L),预示中部为天然气运移的主要指向区;中南区的天然气主要向中部运移;北区天然气的主要运移指向为 NE 向。无独有偶,苯及甲苯相对含量变化也有类似特征*。这一认识与本区奥陶系顶古风化壳气藏的天然气运聚研究^[14,15]和勘探实践成果^[13]基本吻合。可见,中部气田苯酚含量高值区,可能是天然气运聚的重要指向区,是寻找天然气藏的有利地区。

* 侯读杰,李贤庆,柳常青,等.地层流体化学成分与天然气成藏的关系研究.2000

参 考 文 献

- 柯林斯 A G. 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
- 地质矿产部水文地质工程地质研究所, 石油工业部华北石油勘探开发研究院. 油田古水文地质与水文地球化学——以冀中坳陷为例[M]. 北京: 科学出版社, 1987
- 高锡兴. 中国含油气盆地油田水[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994
- 林九皓, 文志刚. 潜江凹陷油田水有机组分的地球化学特征[J]. 石油实验地质, 1988, 10(3): 277~ 283
- 黄福堂, 张维芹, 张国林, 等. 松辽盆地北部地层水中“指纹标志”化合物的分布特征及其与油气关系的研究[J]. 地球化学, 1993, 22(2): 136~ 145
- 蔡春芳, 梅博文, 马亨, 等. 塔里木盆地流体-岩石相互作用研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996
- 柳常青, 马亨, 梅博文, 等. 油田水短链有机酸毛细管等速电泳法研究[J]. 分析化学, 1993, 21(3): 290~ 293
- Kharaka Y K, Law L M, Carothers W W, et al. Role of organic species dissolved in formation water from sedimentary basins in mineral diagenesis[A]. In: Gautier D L(eds). Role of organic matter in sediment diagenesis[C]. Soc Econ Paleontol Mineral Spec Publ, 1986, 38: 111~ 122
- Barth T. Quantitative determination of volatile carboxylic acids in formation waters by isotachopheresis[J]. Anal Chem, 1987, 59: 2 232~ 2 237
- Barth T, Borgund A E, Riis M. Organic acids in reservoir waters —relationship with inorganic ion composition: amount, composition and role in migration of oil[J]. Organic Geochemistry, 1989, 13: 461~ 465
- Surdam R C, Crossey L J, Hagan E S, et al. Organic-inorganic interaction and sandstone diagenesis[J]. AAPG Bull, 1989, 73(1) 1~ 23
- Carothers W W, Kharaka Y K. Aliphatic acid anions in oilfield waters —Implications for origin of natural gas[J]. AAPG Bull, 1978, 62(3): 2 441~ 2 453
- 杨俊杰, 裴锡古. 中国天然气地质学(卷四: 鄂尔多斯盆地)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996
- 戴金星, 王庭斌, 宋岩, 等. 中国大中型天然气田形成条件与分布规律[M]. 北京: 地质出版社, 1997
- 陈安定. 陕甘宁盆地中部气田奥陶系天然气的成因及运移[J]. 石油学报, 1994, 15(2): 1~ 10

CHARACTERISTICS OF ORGANIC COMPOSITIONS IN FORMATION WATERS FROM CENTRAL ORDOS BASIN

Li Xianqing¹ Hou Dujie² Hu Guoyi³ Liu Changqing¹ Li Jian⁴

(1. The state's Lab. of Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou; 2. Jiangnan Petroleum Institute, Jiangzhou, Hubei; 3. Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Langfang; Hebei; 4. Changsha Institute of Geotectonics, Chinese Academy of Sciences, Changsha, Hunan)

Abstract: Isotachopheresis result indicates that the total organic acids concentration of Ordovician formation waters range from 9.17mg/l to 94.49mg/l and are obviously higher than those of Permian-Carboniferous formation waters. But both of them have the same composition characteristics of acetic acid > formic acid > propanoic acid > butanoic acid. The total alkyl phenol contents of Ordovician formation water range from 0.57mg/l to 4.73mg/l, and the average concentration is 1.77mg/l. Among the samples of phenol detection, 47.06% samples are less than 1.0mg/l, and 35.29% samples are 1.0~ 3.0mg/l, and only 17.65% samples are more than 3.0mg/l. The concentration distribution of organic acids and phenols in the Majiagou formation waters occurs obvious heterogeneity. There are several higher organic acids and phenols concentration areas in the central part of Ordos Basin. High organic acid and phenol concentration areas of formation water (organic acids > 45mg/l and phenols > 2.0mg/l) are consistent with natural gas reservoir enrichment areas in the central part of Ordos Basin.

Key Words: Formation waters; organic acid; alkyl phenols; Ordovician; gas reservoir; ordos Basin;