

国家自然科学基金资助项目成果

# 任丘油田水文地球化学演化与 水—岩作用研究

冯启言 韩宝平 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining & Technology Press

# 任丘油田水文地球化学演化 与水—岩作用研究

冯启言 韩宝平 著

[国家自然科学基金资助项目成果]  
(A类 D0213 49672159)

任丘油田  
水文地球化  
学演化与水—  
岩作用研究

中国矿业大学出版社  
·徐州·

## 内 容 提 要

任丘油田是我国第一个大型的碳酸盐岩油藏,20多年的注水开发大大改变了油田的温度场、水动力场和水化学场并产生了复杂的水—岩作用。本书在国内外相关研究的基础上,运用油田地质学、水文地球化学、渗流力学等理论,以及成分与包裹体测试、扫描电镜观察、实验模拟(高压釜)和数值模拟等手段,研究了任丘油田开发过程中的水化学演化特征,探讨了注清水、注污水、酸化等不同条件下的水—岩作用机理,并对油田结垢的物质组成、微观结构和形成机理进行了模拟。

上述成果不仅丰富了碳酸盐岩水—岩作用理论,同时对任丘油田调整注水井位置、提高注水效率、预防结垢等亦具有指导意义。本书可供油田地质、水文地球化学等专业的研究生、科研人员及现场技术人员学习参考。

责任编辑 宋党育  
责任校对 崔永春

## 图书在版编目(CIP)数据

任丘油田水文地球化学演化与水—岩作用研究/冯启言,韩宝平著.—徐州:中国矿业大学出版社,2001.7  
ISBN 7-81070-402-8

I. 任… II. ①冯… ②韩… III. 油田—水文地质—研究—河北省 IV. P618.130.625.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 034121 号

中国矿业大学出版社出版发行  
(江苏徐州 邮政编码 221008)

徐州新华印刷厂印刷 新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 7 字数 167 千字  
2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷  
印数 1~1000 册 定价 26.60 元

## 序

水—岩作用是自然界最普遍的地球化学过程,因此也是地球科学领域研究的热点之一,自1974年以来召开的多次国际水—岩作用学术会议,促进了该领域的发展,同时也取得了许多重要成果,但是对油田注水开发条件下的水—岩作用,由于其复杂性而研究得甚少。本书作者以我国第一个大型碳酸盐岩油藏——任丘油田为例,运用油田地质学、水文地球化学、渗流力学等理论,以及成分与包裹体测试、扫描电镜观察、实验模拟(高压釜)和数值模拟(PHREEQM)等手段,综合研究了任丘油田开发过程中注清水、注污水、酸化等不同条件下的水—岩作用的过程和机理,取得了许多创新性成果,主要体现在以下几个方面:

(1)注清水阶段,油田水水质以淡化稀释为主,水—岩作用则以溶蚀为主,在强渗透带上更加明显;注污水阶段,油田水矿化度及 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 回升,同时,因注入的污水中含有大量溶解氧和细菌,从而导致储层内黄铁矿被氧化和孔隙中针状石膏晶体的再次沉淀。

(2)在水—岩作用过程中,同时伴随着微量元素的交换。在强渗透段储层中Sr、Ba等微量元素含量偏低,而在相应时段的油田水中微量元素含量高,结垢中Sr、Ba等微量元素含量则相当岩石和油田水中含量的数百倍,说明结垢亦是微量元素发生强烈浓缩富集的过程。

(3)注水开发过程中的水—岩作用非常复杂,其主要影响因素包括 $\text{CO}_2$ 分压、有机酸浓度、注入水水质、油藏温度及各种采油措施等。作者采用GD—05型高压釜模拟在 $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{CO}_2}=2\text{ MPa}$ 条件下,注清水、注污水和注酸性水的水—岩作用过程。实验结果表明:在注清水阶段表现为油田水水质淡化和岩石的溶蚀,在 $\text{CO}_2$ 分压为2 MPa、温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时,灰岩溶蚀速度远高于白云岩。污水在常温常压下几乎不具侵蚀性,但与油田水混合后随着 $\text{CO}_2$ 分压的增加其侵蚀能力明显增强。上述成果与利用PHREEQM对注水后的水—岩作用进行模拟研究的结果是一致的。

(4)沉淀与结垢是水—岩作用的重要方面,也是油田水质控制中遇到的最严重的问题之一。作者重点探讨了任54井、任436井电泵结垢,并利用扫描电镜首次拍摄到了气泡在结垢过程中的逸出现象。从结垢的物质组成、包裹体温度测试资料和化学平衡计算可以看出,结垢物质组成反映油田水的性质; $\text{CO}_2$ 分压、温度是结垢的主要影响因素。对于方解石、文石而言, $\text{CO}_2$ 分压降低、温度升高会形成结垢,因此 $\text{CO}_2$ 逸出点(如采油井)、温度升高点(如电泵)是其结垢的

主要场所；而对于石英、重晶石而言， $\text{CO}_2$ 分压的影响却远比温度的影响要小，温度降低则会形成结垢，因此，注水井附近是石英垢、重晶石垢的主要形成场所。这些成果对于油田采取针对性的防垢措施具有重要意义。

总之，该书作者在深入分析任丘油田开发 20 余年 100 余口井监测资料的基础上，通过野外调查、室内测试、超微观测、物理和数值模拟等综合研究方法，运用严密的逻辑推理取得了可喜的研究成果。该书资料翔实，图版精美，说理透彻，文笔流畅，结论可信，是该领域一部重要的科研著作。它不仅丰富了水文地球化学理论，促进了该学科发展，而且对任丘油田调整注水井位置、提高注水效率、预防结垢、提高油气产量等，均具有重大的指导意义。特推荐该书出版，以促进深井注水条件下水—岩作用的研究，为我国在该领域尽快达到世界先进水平而做出应有的贡献。

王桂梁 教授  
2001 年 6 月

## 前　　言

在全世界的碳酸盐岩地层中,储集了石油储量的48%、天然气的28%。尤其是世界上大型的油气田,其碳酸盐岩储集层的油气储量约占61%,中东、北美和俄罗斯的许多大油田都以碳酸盐岩为储集层。在北美,白云岩储集层中的油气储量占全部碳酸盐岩中油气可采储量的80%(库兹列夫,1991)。在我国,海相碳酸盐岩自元古代以来广泛发育,并已在元古代蓟县系到中生代侏罗系碳酸盐岩中发现了许多油气藏。任丘油田即是第一个大型的碳酸盐岩油藏。该油田于1975年7月被发现,1976年正式生产,单井日产最高达5435 t(任9井),投产速度快,初始产量高,经济效益好,实现了当年收回成本,开创了我国碳酸盐岩古潜山油藏开发的新阶段。至1999年6月,油田总井数达242口。为补充开发能量,自1976年12月10日在任13井首先开始注水,随后其他16口井也相继注水,至1994年初停注(1999年4月又开始污水回注)。在注水的早期,注水水源多取自埋深约800~1000 m的第三纪明化镇组砂岩中的低矿化水。1987年油田大规模见水后,则利用油水分离后的污水进行回注,累计注入清水 $7.68 \times 10^7 \text{ m}^3$ ,污水 $1.05 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。因此,任丘油田水化学演化和水—岩作用可分为自然历史阶段和注水开发阶段,注水开发阶段又可分为注清水阶段和注污水阶段。显然,不同的阶段其水—岩作用条件和水—岩作用机理是不同的。过去,对自然历史演化阶段水—岩作用及水文地球化学演化特征已有了较深入研究,而在油田开发阶段的水文地球化学演化和水—岩作用研究则是一个薄弱环节。本书着重研究注水开发条件下的水文地球化学演化和水—岩作用机理。

之所以选择这样一个课题,不仅在于它的理论意义,其成果还可为任丘油田提高采收率提供理论依据。这是因为,目前对任丘油田而言,提高水驱油效率和最终采收率是刻不容缓的任务。而从双重介质油层的特点和水驱油机理来看,提高油田的最终采收率主要取决于两个方面:① 提高裂缝波及系数,如加密网井、降低采油速度、调整注水井位置和注水量等;② 提高岩块的自吸驱油采收率,如注CO<sub>2</sub>、周期性采油、堵大裂缝、改造岩块(酸化、压裂、爆炸、生物技术)等,其中酸化、压裂技术在该油田已经采用。而上述措施均与水—岩作用密切相关。事实上,鉴于油气勘探开发的重要性,近些年来国内外都十分关注碳酸盐岩储集层特征及水—岩作用的研究。石油地质工作者从油藏地球化学角度进行了一系列研究,水文地质和地球化学工作者对水—岩作用特点也进行了许多探讨,取得了一些重要成果。但是,国内外的许多研究主要是从成岩过程中孔隙演化及其对储渗性能的影响方面进行的,而对于石油进入储集层后的水—岩作用特征却很少涉及,尤其是对于我国“新生古储型”古潜山碳酸盐岩中水—岩作用特征的研究就更为薄弱,而且在石油开发过程中由于大规模地注水、酸化、化学试剂堵水以及微生物采油技术的运用等,也必然会改变碳酸盐岩储层内的水—岩作用特征。

基于上述思想,1997年,韩宝平教授、冯启言副教授申请了题为“油田热水喀斯特实验模拟研究”的国家自然科学基金项目。该项目以任丘油田为工作区,系统研究碳酸盐岩储集层内的水—岩作用特征及其储渗性能的演化,以期为该类油气藏的勘探开发工作提供一些理论依据。该项目主要内容包括:①任丘油田碳酸盐岩物质组成与微观结构研究;②油田水条件下的溶蚀实验;③有机酸条件下的溶蚀实验;④开发条件下的水—岩作用机理;⑤任丘油田水文地球化学演化;⑥任丘油田碳酸盐岩储渗性能的演化。本书著作即是上述研究成果的一部分,由冯启言、韩宝平共同完成。其中,第一、五、六章由冯启言执笔,第二、三、四章由韩宝平执笔,第七、八两章由两人共同完成。

本项研究工作得到了王桂梁教授、刘焕杰教授的指导,在此表示衷心感谢!课题组成员裴宗平讲师、于礼山硕士和肖昕工程师在现场资料收集、采样与实验工作中给予了帮助;在数值模拟过程中何康林博士给予了协助;在现场工作时,华北石油管理局罗承建处长、袁建国厂长、于俊吉总工、毛琼工程师均给予了很多帮助,提供了大量资料;地科院矿床研究所的罗续荣工程师帮助分析了油田水同位素样品;国家地震局地质研究所的陈淑海工程师帮助测试了岩石化学成分;中科院地质所的张汝藩高工帮助拍摄了扫描电镜照片;中国矿业大学测试中心的张井和唐家祥工程师进行了岩心压汞测试,在此一并致谢。本项研究得到了国家自然科学基金委的资助(项目号:A类 D0213 49672159),在此特致谢意。

作 者  
2001 年 5 月

## STUDY OF HYDROGEOCHEMICAL EVOLUTION AND WATER - ROCK INTERACTION IN RENQIU OILFIELD

### ( Abstract )

Renqiu Oilfield is located southern part of Jizhong Depression and its block hill consist of Proterozoic – Paleozoic carbonate rock and lie buried under the Cenozoic plain at a depth of 3000m, which has been developed for 23 years. Temperature of oil reservoir is about 90 ~ 120°C. Original TDS(Total Dissolved Solid) was up to 3000 ~ 5000mg/L. Oilfield water has a high content of  $\text{Cl}^-$  and lower content of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , which determined the quality of oilfield water. From 1976 to 1994 about  $7.68 \times 10^7 \text{ m}^3$  fresh water and  $1.05 \times 10^8 \text{ m}^3$  deoiled sewage water were injected into the oil pool, which lead to a great change of hydrochemical field. So processes of water – rock interaction under water flood recovery can be divided into two stages: stage of fresh water injection and stage of deoiled water injection. In the past more researches on water – rock interaction under natural conditions were made. In this book water – rock interaction under water flooding was studied by using experimental and numeral simulations.

Renqiu Oilfield has been developed with water – injection since 1976, before 1987 mainly injected fresh water with TDS less than 1000 mg/L, which lead to desalination of oilfield water and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  decreased greatly . After 1987 TDS,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  increased gradually because deoiled water was injected into the reservoir .

In first stage dilution of injection water caused further corrosion of dolomite ,ankerite , barite, and precipitation of quartz, ankerite in stagnant area of oil pool. In second stage pyrite crystal was corroded by sewage which contained dissolved oxygen and sulphate reducing bacteria, in turn,  $\text{SO}_4^{2-}$  content in oilfield water increased obviously,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  combined to form needle gypsum in reservoir pore. Evidences of dissolution and precipitation of minerals such as dolomite ,ankerite , barite , quartz ,pyrite , gypsum were shown in photomicrographes . Exchange actions of trace elements between rock and oilfield water also occurred during water flooding . In intensive zone of water – rock interaction reservoir dolomite has a lower content of trace elements such as Sr,Ba, and so on, but oilfield water at the same depth has a higher content of that. Test date of scaling demonstrated that trace elements (Sr,Ba) were much higher than that in oilfield water and rock because of inspissation reaction.

Experimental and numeral simulations were very helpful to understand the mechanisms of water – rock interaction. Simulation conditions of closed system were  $T = 90^\circ\text{C}$  ,  $P_{\text{CO}_2} = 2\text{ MPa}$ . Fresh water injected into oil pool increased its corrosion ability greatly with increasing of  $P_{\text{CO}_2}$  and temperature. When ratio of fresh water to mixed water up to 70% the mixed water reaches the strongest

corrosion ability . Organic acid, organic CO<sub>2</sub>, can strengthen dissolution to carbonate rock.

Scaling in Renqiu oilfield is popular and a great influence on development and loss of economy has been caused . Well No. 54 and 436 are the most serious. Based on composition analysis, X – rays, SEM, inclusion and geochemical simulation, authors study microstructures, chemistry and origin of scaling deposits outside and inside the Pump. The result of chemical composition analysis has shown that scale is mainly composed of CaO, MgO , and SiO<sub>2</sub> , which is determined by composition of oilfield water. Scale has concentrated highly trace elements such as Ba, Sr, and Zn from oilfield water. Those contents in scale are higher several hundreds times than that in rock and oilfield water, which indicates that scaling process is a concentrating process of trace element.

X – ray diffraction spectrum reveals that distance of crystallographic plane of main diffracting peak is 3.011 , it is between calcite(3.03 ~ 3.04) and dolomite(2.98) and indicates that scaling process is a fast forming process. According to a lot of photomicrographs of scale in oil well No.436 , scale has a fluffy and fast stacking texture , and there are many bubble pits in crystal surface and helical and circular trace of gas bleeding, it tell us that there is a process from a plastic state to solidification state when it recorded the gas bleeding process.

A chemical model —PHREEQM program for a carbonate groundwater system was used to address the changes during the pumping procedures. Scaling in Renqiu Oilfield is mainly determined by CO<sub>2</sub> partial pressure ( P<sub>CO<sub>2</sub></sub> ) and temperature. In Renqiu Oilfield the composition of CO<sub>2</sub> is 20% to 28% of gas in reservoir, the P<sub>CO<sub>2</sub></sub> is about 2 to 3 MPa. But in production well the P<sub>CO<sub>2</sub></sub> decrease quickly. So SI of CaCO<sub>3</sub> increased and scale occurred as follows:



The increasing of temperature can lead to scale also. The simulation results with PHREEQM are expressed as Table 1 ,and Table 2.

**Table 1 Logarithmic value of SI(logSI) of different mineral under different partial pressure of CO<sub>2</sub>**

P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /MPa	0.005	0.0075	0.015	0.025	0.05	0.075	0.1	1	2
Calcite	1.2539	1.1293	1.0328	0.6989	0.413	0.2454	0.1246	-0.8637	-1.162
Aragonite	1.1577	1.0331	0.9367	0.6027	0.3169	0.1495	0.0284	-0.9579	-1.2581
Dolomite	1.9716	1.7116	1.5123	0.8311	0.254	-0.0827	-0.3258	-2.3249	-2.9016
Quartz	-0.3042	-0.298	-0.2945	-0.2878	-0.2852	-0.2843	-0.2838	-0.2814	-0.2809
Celestite	0.2294	0.0872	-0.0196	-0.375	-0.6695	-0.8398	-0.9624	-1.9549	-2.2535
Barite	-0.0348	-0.0407	-0.0441	-0.0512	-0.0541	-0.055	-0.0555	-0.0575	-0.0583

Simulation results indicate that SI of calcite ( CaCO<sub>3</sub> ), aragonite ( CaCO<sub>3</sub> ), dolomite ( CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> ), and celestite ( SrSO<sub>4</sub> ) is affected by. When P<sub>CO<sub>2</sub></sub> less than 0.1 MPa CaCO<sub>3</sub> scale occurred, when P<sub>CO<sub>2</sub></sub> less than 0.075 MPa CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> scale occurred, and when P<sub>CO<sub>2</sub></sub> less than 0.015 MPa SrSO<sub>4</sub> scale occurred. SI of quartz and barite is not affected by P<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

**Table 2 Logarithmic value of SI(logSI) of different mineral under different temperature**

Temperature/°C	30	60	90	110	130	140	150	155
Calcite	-2.0903	-1.5191	-0.9446	-0.5645	-0.1831	0.0032	0.1844	0.2834
Aragonite	-2.2305	-1.6403	-1.0499	-0.6606	-0.271	-0.0808	0.104	0.2048
Dolomite	-4.3258	-3.0753	-2.1583	-1.7062	-1.3679	-1.2431	-1.1478	-1.0891
Quartz	0.6211	0.2312	-0.0938	-0.2828	-0.452	-0.5308	-0.603	-0.6132
Celesite	-2.7664	-2.3235	-1.8966	-1.6552	-1.4532	-1.3618	-1.2912	-1.244
Barite	0.6146	0.2499	0.0378	-0.057	-0.1306	-0.1674	-0.1978	-0.2139

During working time temperature around elect - submerged pump can increase because of friction which also affect SI of minerals. SI of quartz and barite decrease when temperature increase and SI of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) , aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) , dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) , and celicite ( $\text{SrSO}_4$ ) increase.

Nearby the water injection well scaling of quartz occurred usually with decreasing of temperature. Nearby the developing oil well scaling such as calcite , celesite and barite , occurred seriously with decreasing of  $P_{\text{CO}_2}$  greatly and increasing of temperature. Testing data of inclusion demonstrate that scaling occurred in temperature  $102 \sim 120^\circ\text{C}$  , which agree with the result of numeral modeling with PHREEQM. The results above can be used in location selection of injection well, prediction of scaling and quality control of injected water.

# 目 录

序 .....	王桂华
前 言 .....	1
<b>第一章 研究基础 .....</b>	<b>1</b>
第一节 国内外研究现状 .....	1
一、油田水文地球化学研究进展 .....	1
二、水—岩作用研究现状 .....	2
第二节 研究思路 .....	3
第三节 研究内容与工作量 .....	4
一、含水(油)介质研究 .....	4
二、任丘油田注水条件下水化学特征及其演化 .....	4
三、注水条件下水—岩作用机理研究 .....	5
四、酸化条件下水—岩作用实验模拟研究 .....	5
五、注水条件下水—岩作用的数值模拟研究 .....	5
六、水—岩作用应用研究 .....	5
<b>第二章 任丘雾迷山组油藏地质背景 .....</b>	<b>6</b>
第一节 任丘油田构造发展史与油藏的形成 .....	6
第二节 任丘油田雾迷山组含水(油)介质特征 .....	10
一、岩性组合 .....	10
二、雾迷山组岩石的化学成分特征 .....	10
三、含水(油)介质的孔隙结构 .....	10
第三节 岩溶发育特征 .....	14
第四节 小 结 .....	16
<b>第三章 油藏开发过程中的油水运移特征 .....</b>	<b>17</b>
第一节 油藏开发过程 .....	17
第二节 注水情况 .....	19
第三节 开发过程中的油水运移规律 .....	22
<b>第四章 任丘油田开发条件下水化学演化规律 .....</b>	<b>28</b>
第一节 古潜山油田水的形成 .....	28

第二节 开发前任丘油田雾迷山组水文地球化学背景	30
一、任丘油田水化学一般特征	30
二、油田水同位素特征	30
第三节 注水开发过程中水化学演化	32
一、注清水阶段水化学演化	32
二、注污水阶段水化学演化	37
第四节 注水对油田水同位素的影响	39
第五节 小结	41
第五章 注水条件下水—岩作用的实验模拟研究	42
第一节 开发条件下碳酸盐岩储集层中水—岩作用影响因素分析	42
一、有机酸的影响	42
二、CO <sub>2</sub> 的影响	42
三、温度的影响	44
四、增产措施的影响	46
第二节 注水条件下水—岩作用的模拟实验方法与设计	47
一、仪器	47
二、岩样与水样	48
三、实验条件	48
第三节 注清水、注污水条件下水—岩作用的实验模拟	49
第四节 注酸性水条件下水—岩作用的实验模拟	51
一、模拟试验条件	52
二、不同岩性相同 pH 值的酸化结果与分析	52
三、相同岩性不同 pH 值酸化结果与分析	52
第五节 有机酸条件下的实验模拟	54
一、蒸馏水 + 乙酸 + CO <sub>2</sub> 系列	55
二、油田岩心 + 油田水样 + 乙酸 + CO <sub>2</sub> 系列	55
第六节 小结	57
第六章 任丘油田注水条件下水—岩作用的数值模拟	58
第一节 PHREEQM 简介	58
第二节 任丘油田注清水、注污水条件下水—岩作用的数值模拟	59
第三节 注酸性水条件下水—岩作用的数值模拟	63
第四节 水—岩作用过程中的微量元素及其演化	65
一、雾迷山组白云岩中的微量元素	65
二、油田水中的微量元素	67
三、油田结垢中的微量元素	68
第五节 小结	69

<b>第七章 任丘油田雾迷山组注水开发过程中油田水结垢机理</b>	71
第一节 油田水结垢简介	71
第二节 电潜泵结垢机理	71
一、结垢情况	71
二、结垢的成分分析	72
三、436井结垢的微观特征	73
四、结垢机理研究	74
第三节 注水引起的地层结垢	81
第四节 小结	82
<b>第八章 结论</b>	83
<b>参考文献</b>	86
<b>图版说明和图版</b>	90

# 第一章 研究基础

## 第一节 国内外研究现状

本书的研究内容主要涉及油田水文地球化学理论和水—岩作用理论。在过去的 20 多年里,众多学者从不同角度进行了大量而系统的研究并取得了一些重要成果,同时也有许多问题仍未解决。

### 一、油田水文地球化学研究进展

油藏地球化学(Reservoir Geochemistry)是 80 年代中后期在国际上新兴的一门石油地球化学分支学科,是地质学与石油工程等之间的边缘交叉学科(王铁冠,1997)。它的主要研究内容有油藏地球化学描述、油藏内流体充注与混合作用、油藏内非烃和高分子量化合物地球化学、储层流体与岩石相互作用等。与本项研究密切相关的为储层流体与岩石的相互作用,这方面国外的研究以 Surdam 为代表,他研究了干酪根和酚类对砂岩孔隙度的影响以及砂岩孔隙度的预测问题,并提供了油田水中有机酸阴离子浓度的一些实测数据(Surdam, 1989)。Jensenis(1990)等研究了卤水运移过程中,烃—水之间的相互作用。梅博文等人(1992)翻译出版的《储层地球化学》一书,收录了国外重要论文 18 篇,基本上反映了国外 80 年代油藏地球化学研究的现状。90 年代以来,国内油藏地球化学研究进展很快。马立祥、万静萍(1992)研究了聚烃期储集空间特征,陈传平等(1995)研究了储层中有机酸的成因。蔡春芳、梅博文等(1995)对烃—水—岩相互作用方面进行了探讨,朱抱荃等(1996)研究了有机酸对砂岩储层次孔隙的影响。在实验方面,韩宝平利用高压釜,采用任丘油田水样与岩心相互作用的方式,模拟了封闭条件下油田中水—岩作用特征(韩宝平,1988、1991、1993)。杨俊杰、张文正等人(1995)用乙酸对白云岩进行了溶蚀实验,结果表明白云岩溶蚀速度最大的温压区是 75 ℃,20 MPa ~ 100 ℃,25 MPa。水—岩作用的另一重要方面是沉淀与结垢,前苏联学者对结垢机理有较深入的研究,Ondo ,Todd 等人提出了结垢预测方法;在国内,巨全义(1987)进行了油田水中硫酸钡结垢的研究,王立(1994)、朱义吾(1995)、王香增(1999)在不同油田进行了地层结垢、井筒结垢方面的研究,取得了一些进展。纵观国内外研究的现状可以看出:在对油田储集层中水—岩作用的研究中,以砂岩储集层为主,较少涉及碳酸盐岩储集层,白云岩储集层更少。过去石油地质工作者总认为,碳酸盐岩储集空间主要是由古岩溶形成的,而忽略了油气储层形成后的水—岩作用研究,而注水条件下的水—岩作用及水文地球演化更少有人研究。在对任丘油田的研究中,华北石油勘探开发研究院做了大量工作,并出版了多本专著(余家仁,1993;柏松章,1996、1997;赵树栋,1997),从生产的角度总结了任丘油田的开发过程;《油田古水文地质与水文地球化学》探讨了冀中拗陷的水文地球化学演化过程,但对油田后期、尤其是注水开发后的水—岩作用过程、水化学场演化及其对储集空间的影响基本上没有涉及。

## 二、水—岩作用研究现状

从地表到地幔流体无处不在,无时不在,因此,水—岩作用是自然界最普遍的地球化学过程。这方面的研究涉及到岩石学、矿物学、材料科学、海洋地质、工程地质、环境保护及自然灾害防治、核废料处理等众多领域,在国际上一直处于地学的前缘;在国内一直是国家自然科学基金重点资助领域。自 1974 年“第一届国际水—岩作用学术讨论会”召开以来,本方向的研究获得了飞速发展,目前已召开了八届国际学术讨论会。综观国内外资料,这方面的研究主要集中在两个方向:水—岩作用的实验模拟研究和水—岩作用的计算机模拟研究。

水—岩反应实验研究在 70 年代以后发展较快,尤其在玄武岩—海水相互作用方面取得了一系列成果,如 Dickson 和 Bischoff 等(1975)用 Dickson 热液设备,在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $500 \times 10^5\text{ Pa}$  条件下,进行了玄武岩—海水反应实验; Hajash(1980)用 Tuttle 冷封口式高温高压设备,在  $200\text{~}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $(500\text{~}800) \times 10^5\text{ Pa}$  条件下,研究了玄武岩—海水反应; Mottle 和 Holland 等,在  $200\text{~}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $(500\text{~}1000) \times 10^5\text{ Pa}$  条件下,进行了不同结晶程度的玄武岩与海水和 Na—K—Ca—Cl 溶液的反应实验; Sayfried 和 Bischoff(1979)在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ MPa}$  和  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500 \times 10^5\text{ Pa}$  条件下,研究了天然玄武岩玻璃和辉绿岩与海水的反应; Crovisier 等(1983)利用 X 射线光电子能谱、透射电子显微镜等先进的固体表面分析技术,研究了  $3\text{~}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  时海水与玄武岩玻璃相互作用的蚀变相。国内曾贻善等(1984)在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500 \times 10^5\text{ Pa}$ 、水/岩为 10 的条件下,用 Diskson 和 Tuttl 水热设备研究了玄武岩玻璃与水和钠碳酸盐溶液相互作用下次生矿物的形成和反应溶液的变化。上述实验都是在封闭体系和静态条件下完成的。80 年代初,开始出现开放体系、流动条件下的水—岩反应实验,如 Dibble 和 Potter(1982)曾在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $200 \times 10^5\text{ Pa}$ ,流速为  $0.1$  和  $100\text{ mL/d}$  的条件下,研究了  $2\%$  NaCl 溶液与流纹岩玻璃的反应,流动反应持续了 10 天,发现玻璃的溶解速率随流速的增加而增高,且流速有利于平衡矿物组合的形成。Pohl 和 Liou(1983)曾在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250 \times 10^5\text{ Pa}$ 、流速为  $2.5\text{ mL/s}$  条件下,进行了玄武岩玻璃与海水的流动反应实验,反应持续了  $30\text{ d}$ ,证实了通过控制流速可增加反应速率,乃至能在低温水溶液—岩石体中达到稳定的矿物平衡。

除玄武岩外,国内外学者对碳酸盐矿物也进行了较深入研究,尤其方解石和白云石,获得了很多热力学数据。在 80 年代早期,大多数碳酸盐矿物溶解实验是在温度小于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  分压在  $0\text{~}1\text{ atm}$  的条件下进行的(Busenberg, 1982; Morse, 1983, 1974, 1979, 1980; Plummer, 1974, 1976, 1978, 1979, 1982; Sjoberg, 1976, 1983, 1984, 1985),他们用旋转盘法、静态 pH 法和自由飘移法对方解石、白云石在温度小于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} < 1\text{ atm}$  的电解质溶液中离解过程进行了大量研究。其中尤以 Plummer 的工作最为突出,他建立的离解动力学方程,考虑了  $\text{CO}_2$  分压、温度和 pH 值等因素。张荣华(1984)在美国普林斯顿大学进行了  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ atm}$  条件下连续流动电解质溶液中的方解石反应的实验研究(杨荣兴, 1995), 1992 年出版了《矿物在热液内化学动力学和物质迁移》,在方解石、萤石和长石水—岩作用方面取得了较高水平的成果。近几年来,水—岩反应实验的研究迅猛发展,发表和出版了大量的论文和专著:1986 年,美国化学协会出版了《矿物表面的地球化学》;1990 年,美国地球化学协会出版了论文专集《流体—矿物反应》;同年,美国矿物学协会出版了专集《矿物—水界面地球化学》;1992 年,美国出版了《水—岩反应 WRI - 7》论文集,其第一部分是矿物流体界面地球化学。上述研究成果证实:自然界面在化学上的定向性和不均匀性、矿物表面和整体之间在化学上和物理上的差异性。Whitet 和 Peterson 指出矿物表面的溶解速度是水溶液接触部

位的矿物表面积的函数(Rustad, 1994), 并非所有矿物总表面积都参与表面反应控制的溶解过程。在矿物表面存在着一些活化场, 在那里最先发生溶解作用和形成刻蚀坑。所以, 有效表面积是矿物总表面积的一部分, 通常为 50% ~ 90% (Made, 1993)。

随着水—岩作用实验模拟研究进展, 积累了大量的水化学分析数据和热力学数据, 从而促进了计算机数值模拟研究。从研究方法来说, 计算机模拟可分为“正演模拟”和“反演模拟”两大类。正演地球化学模型主要包括离子—缔合模型和特殊反应模型(Pitzer 模型)。自从 Helgeson 及其合作者(1968, 1969, 1970)最初介绍 PATHI 以来已经出现了一系列正演模拟程序。EQ3/6 程序系列(Wolery, 1979, 1983, 1986, 1990)和 PHREEQM 是正演地球化学模拟程序中较先进的, 可模拟封闭或开放体系矿物、岩石—水之间的物质交换过程。目前国际上通用的正演模拟程序还有 WATEQ 系列、REDEQL-MINEQL 系列、SOLVEQ 系列、CHILLER 系列、SUPCRT92 等离子—缔合模型模拟程序, 其中 CHILLER 程序(Mark, 1984, 1988, 1989)具有计算沸腾、冷却、围岩蚀变、地下水与热水混合以及蒸发等功能, 适合于模拟热水矿床成因, 还可以解决气—固—水系统中与平衡或部分平衡态有关的大部分问题。陈宗宇运用 CHILLER 软件模拟分析了天津塘沽低温(35 ~ 95 ℃)热储回灌过程中的水—岩作用; 毕二平应用 SOLVEQ 和 CHILLER 程序模拟了冰岛 Langaland95 ℃热田回灌中的地球化学作用。

反演模拟最常见的有 BALANCE 和 NETPATH 等计算机软件包, 且多适用于稳态区域含水层(水—岩反应系统), 尤其是与同位素数据结合, 可以很好地再现水—岩反应的历史。王焰新、马腾等人(1997)利用 Plummer 博士提供的 NETPATH 2.0 模拟软件分析了柳林地表水渗漏影响岩溶水系统的地球化学作用。

国外虽然开展了大量数值模拟工作, 但化学平衡模型总是存在着一些局限性, 往往受动力学、热力学数据库的不完整等因素的限制(Nordstrom, 1979), 因此, 计算机模拟技术还需进一步完善。国内学者更多地利用上述模拟软件, 结合不同的水化学场、水动力场进行水—岩作用模拟研究, 如曹玉清、胡宽容等人运用化学热力学、化学动力学理论, 研究喀斯特地下水系统中水—岩作用特征, 建立了一些地区的地质—水文地质—水文地球化学的综合概化模型。华仁民、沈照理、石平方等人曾对水—岩相互作用研究情况进行过综述(石平方, 1986; 华仁民, 1994; 沈照理, 1994), 指出了计算机模拟研究中的问题, 对促进国内本方向的研究具有重要的意义。

从上述研究可以看出, 过去的实验模拟, 主要采用标准矿物与人工配置的电解质进行反应, 探讨不同条件下的反应机理, 与实际的水—岩作用有较大的差异, 而本次研究则采用油田含水介质与油田注入水在油藏条件下进行模拟, 其结论更反映实际情况。

## 第二节 研究思路

任丘油田经过 20 多年的开发, 目前已进入后期挖潜阶段。注水开发使其水化学场、水动力场发生了复杂的变化。在水—岩作用中储层的物质组成与结构是水—岩作用的基础, 而水化学场的变化既是水—岩作用的条件又是水—岩作用的结果, 因此, 本书首先研究雾迷山组物质组成、孔隙结构及开发前的水化学背景; 然后, 根据 20 多年的含水率及水质监测资料, 研究注水开发过程中油水运移规律及水化学场的时空演化特征; 最后, 运用高压釜模拟

了油田注水条件下的水—岩作用过程,运用 PHREEQM 程序进行水—岩作用的数值模拟,以揭示注水(注清水、注污水、注酸性水)条件下的水—岩作用机理;在上述工作基础上,重点探讨结垢(沉淀)机理及其对储层、井筒、电泵的影响,为油田的后期开发提供理论依据。整体思路如图 1-1。

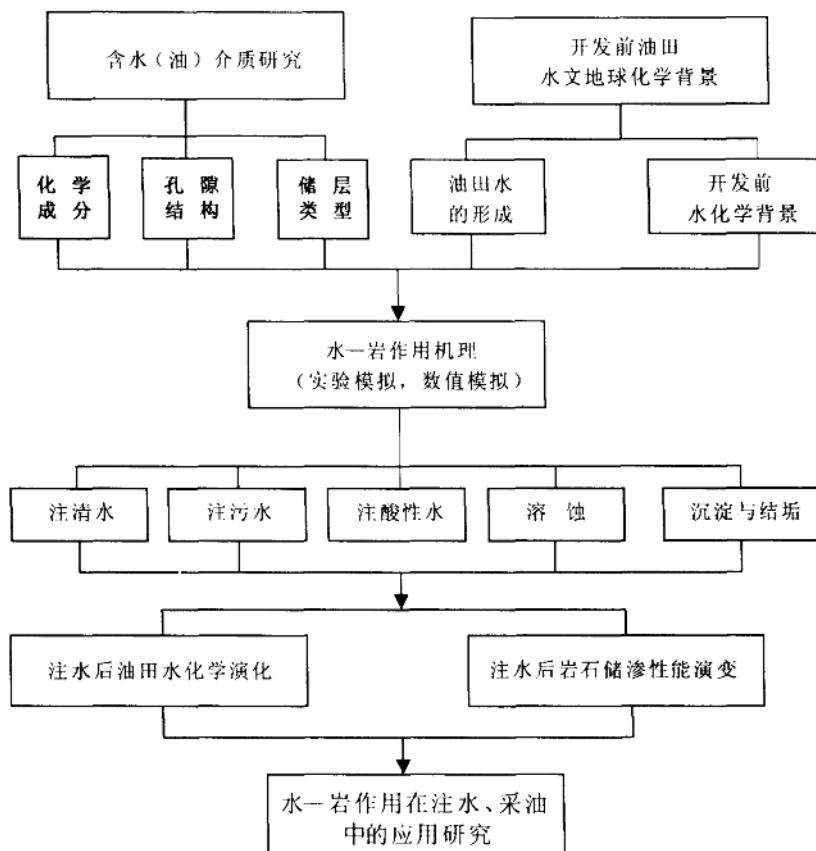


图 1-1 研究思路框图

### 第三节 研究内容与工作量

#### 一、含水(油)介质研究

水—岩作用涉及水和岩石两种相态的物质,因此本书首先对雾迷山组碳酸盐岩的物质组成、孔隙结构特征进行了研究;强岩溶带或强渗透带是水—岩作用活跃的场所,根据钻探过程中的放空、漏失资料、注水淡化方向及含水率演变资料进行岩溶发育程度分区,为深入研究水—岩作用机理奠定基础。

#### 二、任丘油田注水条件下水化学特征及其演化

根据 100 余口井 20 余年的监测资料,研究了不同开发阶段水质演化特征,重点对注水开发后储层中的水—岩作用导致的水化学演变机理进行了研究。