



李贤庆 侯读杰 等著

鄂尔多斯盆地中部气田

地层流体特征与天然气成藏

地质出版社

鄂尔多斯盆地中部气田 地层流体特征与天然气成藏

李贤庆 侯读杰 胡国艺 李 剑 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书介绍了地层流体特征与天然气成藏的研究概况,阐述了鄂尔多斯盆地地质背景及古生界烃源岩地球化学特征,系统论述了鄂尔多斯盆地中部气田地层流体(包括地层水、水溶烃和天然气)的地球化学特征,深入探讨了地层流体化学成分与天然气成藏的关系,剖析了奥陶系风化壳气藏的气源及水溶烃的成因,总结了奥陶系风化壳气藏天然气的运移特征、成藏条件与成藏模式,为研究区的天然气评价与勘探提供新的信息和依据,并将对地层流体地球化学的发展与应用起到积极的推进作用,因而具有较高的学术价值。

本书可供从事石油天然气地质、地球化学及油气勘探开发工作的地质人员、科研人员及生产人员使用,也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

鄂尔多斯盆地中部气田地层流体特征与天然气成藏/

李贤庆,侯读杰等著. —北京:地质出版社,2005.9

ISBN 7-116-04447-7

I. 鄂... II. ①李...②侯... III. ①鄂尔多斯盆地:含油气盆地—气田—地层—流体—特征②鄂尔多斯盆地:含油气盆地—天然气—气田—矿床成因论
IV. P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 103773 号

ORDOS PENDI ZHONGBU QITIAN DICENG LIUTI

TEZHENG YU TIANRANQI CHENGCAO

责任编辑:祁向雷

责任校对:王素荣

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

电 话:(010) 82324508(邮购部);(010) 82324577(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京长宁印刷厂

开 本:787mm×1092mm¹/₁₆

印 张:9.25

字 数:200 千字

印 数:1—700 册

版 次:2005 年 9 月北京第一版·第一次印刷

定 价:25.00 元

ISBN 7-116-04447-7/P·2579

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社出版处负责调换)

前 言

地层流体特征与天然气成藏研究是国际地球化学界十分活跃和广为关注的研究领域。近半个多世纪以来,国内外学者在地层流体(石油、天然气、地层水等)地球化学领域内开展了大量卓有成效的研究工作,取得了令人瞩目的研究成果,并已在石油天然气评价与勘探中发挥了重要作用。

《鄂尔多斯盆地中部气田地层流体特征与天然气成藏》一书,把地层水、水溶烃(溶解烃和水溶气)与天然气作为地层流体的统一整体,并结合烃源岩的研究,运用了石油天然气地质学、有机地球化学、水文地球化学、同位素地球化学、有机岩石学等多学科的先进分析测试技术,系统论述了鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系地层流体的特征与成因,深入探讨了地层流体水化学组成与天然气成藏的关系,分析了奥陶系顶古风化壳气藏天然气的运移特征、成藏条件和成藏模式,在以下几方面取得了重要进展:

(1) 揭示了鄂尔多斯盆地中部气田地层流体水化学的组成特征及分布规律。奥陶系地层水以偏酸性为主,具有总矿化度高、 Cl^- 和 Ca^{2+} 占优势、有机酸含量高的特征,明显不同于石炭—二叠系煤系地层水,反映出奥陶系地层水处于阻滞—停滞的水文地质状态,有利于天然气的聚集与保存。

(2) 提出了天然气藏分布区的地层流体水化学的综合判识指标。地层流体水化学组成与天然气成藏关系密切,地层水总矿化度高值区($>150\text{ g/L}$)、 CaCl_2 型水分布区、 $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^-$ 低值区(≤ 0.3)、 $r\text{Cl}^- / r\text{Mg}^{2+}$ 高值区(>15)、 $r\text{Mg}^{2+} / r\text{Ca}^{2+}$ 低值区(≤ 0.2)、有机酸含量高值区($>40\text{ mg/L}$)和酚含量高值区($>2.0\text{ mg/L}$)均出现在天然气藏的富集区。

(3) 地层流体水溶烃研究为鄂尔多斯盆地中部气田天然气的成因研究提供了新的证据。奥陶系溶解烃成熟度高,富含菌藻类低等生源的生物标志化合物。这些溶解烃主要来自下古生界海相碳酸盐岩,并局部有上古生界煤系源岩的混合贡献。奥陶系水溶气显示出高成熟—过成熟干气特征。水溶气化学组成与分布特征揭示了中部气田的东部水溶气具有上古生界煤成气和下古生界油型气的混合贡献,西部水溶气主要来自下古生界油型气的贡献。

(4) 提出了鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系风化壳天然气在不同区块具有不同气源的新认识。在系统调研和充分对比奥陶系与石炭—二叠系产层天然气地球化学特征的基础上,采用多参数指标气源综合对比方法,指出中部气田东部的天然气主要为煤成气,中部气田北部、西部及南部的天然气主要为油型气。

(5) 总结了鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系风化壳天然气的运移特征、成藏条件和成藏模式。中部气田奥陶系风化壳天然气既有奥陶系来源天然气的侧向运移,又有上覆石炭—二叠系来源天然气向下穿层运移的特点。充足的气源、良好的区域性封盖层、古岩溶的形成与存在是中部气田奥陶系风化壳天然气储集的有力条件。中部气田天然气成藏期次至少有两期,主成藏期在晚三叠世末和早白垩世末。奥陶系风化壳的天然气成藏存在上古生界天然气穿层运移至奥陶系顶风化壳聚集和下古生界自生自储型两种成藏模式。

本书共分六章,其中前言由李贤庆执笔,第一章由李贤庆、侯读杰执笔,第二章由李贤庆、侯读杰、胡国艺、李剑执笔,第三章由李贤庆、侯读杰执笔,第四章由李贤庆、侯读杰执笔,第五章由李贤庆、李剑、胡国艺、侯读杰执笔,第六章由李贤庆、胡国艺、李剑、侯读杰执笔。全书由李贤庆、侯读杰定稿完成。长江大学(原江汉石油学院)熊波、柳常青、唐友军、刘学彦、甘长风,中国地质大学(北京)伍大茂教授,中国石油勘探开发研究院廊坊分院谢增业博士参加了一些前期研究工作。

本书研究工作是在国家“九五”重点科技攻关项目“中国大中型天然气田勘探开发研究”下属两个二级专题“地层流体化学成分与天然气成藏的关系研究”(编号:99-110-01-03-02)和“大中型气田典型气藏气气源综合对比”(编号:99-110-01-03-04),以及湖北省自然科学基金(批准号:98J114)和长江大学(原江汉石油学院)科研发展基金项目的联合资助下完成的。

中国地质大学(北京)张爱云教授在学术上给予了精心指导。中国石油大学(北京)王铁冠教授、钟宁宁教授,中国石油勘探开发研究院张大江教授、宋岩教授,长江大学(原江汉石油学院)王培荣教授等曾审阅过本书内容,并提出了许多宝贵意见。

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傅家谟院士、肖贤明研究员、彭平安研究员、刘德汉研究员、耿安松研究员、盛国英研究员、宋之光研究员、卢鸿副研究员,长江大学(原江汉石油学院)梅博文教授、包建平教授、张敏教授、黄光辉副教授、文志刚博士、马安来博士,中国地质大学(北京)李思田教授、翁成敏教授、黄海平教授、黄文辉教授,中国石油大学(北京)林壬子教授、王飞宇教授、陈践发教授,中国石油勘探开发研究院戴金星院士、黄第藩教授、梁狄刚教授、程克明教授、张水昌教授、赵孟军博士、秦胜飞博士、夏新宇博士,大庆石油学院卢双舫教授,中国石化勘探开发研究院刘文汇研究员、陈纯芳博士,中国矿业大学(徐州)秦勇教授,中联煤层气责任有限公司霍永忠博士,安徽理工大学赵师庆教授、唐修义教授、赵志根博士、许光泉博士,长江大学地球化学系(原江汉石油学院分析测试研究中心)、中国地质大学(北京)能源地质系、中国科学院广州地球化学研究所、中国矿业大学(北京)资源与地球科学系及煤炭资源教育部重点实验室的许多老师给予了指教和帮助。

在野外调查、资料收集和样品采集期间,得到了长庆油田分公司张文正教授、李剑峰高级工程师、郭建民工程师,长庆油田分公司采气厂刘占良所长等的大力支持和帮助。样品实验分析得到了长江大学(原江汉石油学院)朱翠山、徐中一,中国石油勘探开发研究院廊坊分院罗霞、李志生,中国地质大学(武汉)胡超涌,中国科学院生态环境研究中心王芹等的大力协助。

借本书出版之际,笔者在此向他(她)们表示衷心的感谢!向所有曾给予笔者关心、支持、指导和帮助的各位领导、老师、同事、同学、朋友及家人,致以真挚的谢意!

通过鄂尔多斯盆地中部气田地层流体特征与天然气成藏的研究,反映了我们所取得的一点成果和认识,以期为广大同行在相关领域的研究中提供参考和借鉴。由于作者学术水平有限,书中谬误和不足之处在所难免,恳请各位专家和广大读者给予批评指正,共同推动地层流体地球化学研究与应用的不断深入和完善。

作者

2004年10月25日

目 录

前 言

第一章 地层流体特征与天然气成藏研究概况	(1)
第一节 地层流体特征研究	(1)
一、地层水研究	(1)
二、水溶烃研究	(4)
三、水溶性有机质研究	(5)
第二节 天然气成藏研究	(7)
第三节 地层流体特征与天然气成藏的关系研究	(9)
第二章 地质背景及烃源岩地球化学特征	(11)
第一节 鄂尔多斯盆地基本地质特征	(11)
一、区域构造格局	(11)
二、区域地层概述	(12)
三、地质发展简史	(14)
第二节 中部气田地质概况	(16)
一、地质简况	(16)
二、气田和气层的基本特征	(16)
第三节 烃源岩有机质丰度及热演化程度	(18)
一、有机质丰度	(18)
二、有机质热演化程度	(22)
第四节 烃源岩有机质类型	(25)
一、上古生界烃源岩有机质类型	(25)
二、下古生界烃源岩有机质类型	(27)
第三章 地层流体水化学组成特征及其与天然气藏的关系	(32)
第一节 地层水物理性质与总矿化度	(32)
一、地层水物理性质	(32)
二、地层水总矿化度	(33)
第二节 地层水无机组分及同位素组成	(37)

一、无机离子组成	(37)
二、元素组成	(40)
三、氢氧同位素组成	(43)
第三节 地层水中有机组分组成	(44)
一、有机酸组成与分布	(44)
二、烷基酚组成与分布	(48)
第四节 地层流体水化学组成与天然气藏的关系	(51)
一、地层水总矿化度与天然气藏的关系	(52)
二、地层水水型与天然气藏的关系	(53)
三、地层水化学特性参数与天然气藏的关系	(54)
四、有机酸分布与天然气藏的关系	(55)
五、烷基酚分布与天然气藏的关系	(58)
六、天然气藏分布区的水化学判识指标探讨	(58)
第四章 地层流体水溶烃的地球化学特征	(60)
第一节 溶解烃的族组成与色谱特征	(60)
一、溶解烃的族组成	(60)
二、溶解烃的色谱特征	(61)
第二节 溶解烃的生物标志物组成与分布	(63)
一、链烷烃系列生物标志物组成	(63)
二、环状烃生物标志物组成与分布	(66)
三、溶解烃的芳烃组成	(70)
第三节 溶解烃的成熟度与成因探讨	(74)
一、溶解烃的成熟度分析	(74)
二、溶解烃的成因探讨	(75)
第四节 水溶气的化学组成与分布	(77)
第五节 水溶气的类型与成因浅析	(81)
一、水溶气的主要特性参数变化	(81)
二、水溶气的成因浅析	(83)
第五章 天然气地球化学特征及气源研究	(86)
第一节 天然气化学组成特征	(86)
一、天然气中烃类组分的组成	(86)
二、天然气中非烃组分的组成	(89)
三、天然气的轻烃组成特征	(89)
四、天然气的生物标志物组成	(93)

第二节 天然气同位素组成特征	(93)
一、天然气组分碳、氢同位素组成	(93)
二、稀有气体同位素组成特征	(101)
第三节 奥陶系风化壳气藏的气源研究	(103)
一、气源对比存在问题及研究思路	(103)
二、奥陶系风化壳产层天然气的来源分析	(105)
第六章 奥陶系风化壳天然气成藏分析	(117)
第一节 奥陶系风化壳天然气运移特征	(117)
一、以靖边为中心的中部是天然气运移的最有利指向区	(117)
二、奥陶系天然气具有侧向运移特征	(118)
三、石炭—二叠系天然气向下穿层运移特征	(118)
第二节 奥陶系风化壳天然气成藏条件	(119)
一、古生界两套烃源岩生成的气源充足	(119)
二、奥陶系风化壳气藏具备良好的区域性封盖条件	(121)
三、古岩溶作用及沉积相带形成了有利的储集层	(121)
四、适宜的圈闭为天然气聚集准备了有利的场所	(122)
五、气藏的分布受石炭系源岩—奥陶系风化壳储层配置关系的影响	(122)
第三节 奥陶系风化壳天然气成藏模式	(125)
一、烃源岩生气中心及生气高峰期	(125)
二、天然气成藏期次	(127)
三、天然气成藏过程	(130)
四、天然气成藏模式	(131)
主要参考文献	(133)

第一章 地层流体特征与 天然气成藏研究概况

地层流体是指地层中的石油、天然气、地下水，以及它们的混合物如溶解无机、有机组分和天然气的油气田水。一个油田（或油藏）由油、气、水三相流体组成；一个气田（或气藏）由气、水二相流体组成。地层水（油气田水）与石油、天然气共存于同一地层流体系统中，是烃类运移和聚集的动力和载体。从有机物的堆积到油气的生成、运移和聚集成油气藏，乃至油气藏的破坏，均与地层水（油气田水）有关。但是，人们往往把石油、天然气、地层水三者割裂开来，油气地球化学研究过程中常常忽视地层水及水溶烃方面的研究，并且对地层流体的分布和化学成分与天然气成藏的关系研究有待加强。

目前，地层流体分布和化学成分与天然气成藏关系文献报道较少，研究程度较低。但地层流体特征与天然气成藏研究，是一项重要的研究内容理应受到人们的重视，因为：①地层水无机化学组成与围岩、温度和压力条件、构造条件等密切相关，从而与天然气的成藏有密切的联系。②天然气运移过程常常经过地层水，并作为载体运移，势必造成天然气中有机及无机组分溶解于水，在地层水中留下特征指纹。③水中的有机酸等有机组分本身可以作为天然气的母源，经降解形成天然气藏。④在特殊的温压条件，地层水还可以溶解天然气从而形成水溶气藏，也可以形成气水合物。⑤水在地壳中广泛存在，从有机质的沉积到油气的生成、运移及聚集成藏以及破坏，均与地下水有关。地下水参与了地质过程中烃类物理化学反应的全过程，二者具有密切的联系。

从地质和地球化学角度来看，地层水（油气田水）、水溶烃、水溶性有机质与天然气应作为地层流体的一个统一整体，需要运用多学科交叉、多角度协作进行综合研究，剖析地层中各种流体特征及其相互关系，研究地层流体特征与天然气成藏的关系，为大中型气田天然气藏的气源对比与成藏研究提供新的信息和依据。因此，开展该项研究工作，不仅在天然气的评价与勘探中具有重要的理论和实践意义，而且对地层流体地球化学研究及其应用的不断深入将会起到推进作用。

第一节 地层流体特征研究

一、地层水研究

几十年来，国内外学者对地层水（油气田水）进行了多方面研究，但对其概念有不同的认识（Collins, 1975；汪蕴濮，1984；高锡兴，1994），目前逐步趋向一致。油气田水系指在储集层中与油气伴生的地下水，是烃类运移、聚集、形成油气藏的动力和载体。地下水和油气之间存在着经常性的物质成分的交换，因此，地层水化学成分中必然反映出油气藏与原油、天然气的某些特征，因而研究地层水（油气田水）性质及其地球化学拓征，对于区分油气田水和非油气田水、分析油气运移聚集和油气藏的形成、含油气远景评价、

作出勘探开发的决策,都具有重要意义。此外,由于油气田水本身就是可能的工业矿水,且油气田水中往往含有各种不同的化学成分(如盐分、微量元素和各种离子等),经浓缩提纯可作工业用途,会产生显著的经济效益和社会效益。因而,从资源的开发和综合利用而言,研究油气田水也应得到重视。

1. 地层水的化学成分及其分类研究

由于石油和天然气成分参与了地下水化学的形成,使得地层水(油气田水)化学成分更加复杂。归纳起来,主要由以下4部分组成:

(1) 盐类离子成分:含量高的常见离子有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。一般情况下,地层水中 SO_4^{2-} 含量不高。在高矿化度油田水中, Na^+ + K^+ 和 Cl^- 含量高;在低矿化度淡水—微咸水中, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量相对较高。

(2) 有机质成分:包括苯、酚及其同系物、铵、环烷酸、脂肪酸、氮化合物、水溶性有机质等,往往是找油气的重要地化标志。

(3) 气体成分:溶解于油田水中 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2S 、He 及烃类气体(包括 CH_4 与重烃气体)等。高浓度的油田水中,一般含有较多的水溶性气体成分。

(4) 微量元素:包括 Br、I、B、 NH_3 、Li、Rb、Cs、Sr、Ni、V、Mn、Cu、Co、Cr、Zn、Mo 等。油田水往往比一般地下水富集微量元素。高浓度的油田水中,微量元素往往较高。

由于油气田水化学成分的复杂性,不少学者对油气田水中化学成分特征、水文地球化学标志、水化学场等方面内容进行了广泛的探讨(Collins, 1975; 刘济民, 1982; 刘崇禧, 1982, 1983, 1988; 杨忠辉等, 1982; 张金来, 1979, 1983; 汪蕴濮, 1984; 地矿部水文地质工程地质研究所等, 1987; 刘方槐等, 1991; 高锡兴, 1994; 黄福堂等, 1988, 1993, 1998, 1999; 蔡春芳等, 1996, 1997; 李贤庆等, 2001, 2002)。基于不同角度,对油气田水化学成分分类的研究尚未取得统一认识。多数研究人员仍按苏林分类方案划分,先划出 NaHCO_3 型、 Na_2SO_4 型、 MgCl_2 型和 CaCl_2 型四大水型,然后再按主要阴、阳离子浓度作进一步细分。

我国一些学者提出了许多有益的针对我国陆相油田水的分类方案,如根据常见离子相互关系进行的分类(汪义先, 1983)、依据油田水中直接存在的有机组分进行分类^①、用概率统计等数学方法进行分类(张金来, 1983)。刘崇禧(1982)采用“三级”分类法划分油田水,即根据水中主要化合物与矿化度,阴、阳离子与矿化度的相关程度,以及水中标型组分,将我国陆相油田水化学成分分为三类:①淡化类: $\text{Cl}(\text{HCO}_3) - \text{Na}$ 型[包括 $\text{HCO}_3(\text{Cl}) - \text{Na}$ 型与 $\text{HCO}_3 - \text{Na}$ 型];②咸化类: $\text{Cl} - \text{Na}$ 型[包括 $\text{Cl} - \text{Na}(\text{Ca})$ 型];③盐化类: $\text{Cl}(\text{SO}_4) - \text{Na}$ 型。高锡兴(1994)采用“多元逐步判别分析”法对我国油田水水型进行分类,取得良好的效果,可以说是对苏林分类的补充和修正。张雪建^②成功地利用神经网络技术进行油田水分类,它为解决油田水 $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$ 系数介于 0.87~1.10 之间的水型分类问题提供了新的思路。

2. 地层水的成因与演化

① 汪蕴濮, 试论解决油田水化学成分分类的途径和方法, 中国油田水地球化学学术讨论会交流论文, 1981。

② 张雪健, 利用神经网络技术进行油田水分类研究, 大港油田地质研究院科研成果报告, 1997。

早在 1965 年以前, 基于水化学成分, 多数海相沉积环境中的地层水被认为是沉积时圈闭的海水。然而, 氢、氧同位素引入之后, 认为地层水主要与淡水注入、排替原生水有关 (Kharaka 等, 1986)。随后, 将水化学和同位素资料相结合综合研究, 提出了海水蒸发浓缩后与淡水混合成因 (Knauth 等, 1986; Kharaka 等, 1986; Connolly 等, 1990)、完全暴露的蒸发海水成因 (Knauth 等, 1986) 等观点, 并识别出成岩改造同生水 (Fisher 等, 1990; Land 等, 1992; Land, 1995)。

80 年代中期以来, 地层水薄膜渗滤作用成因理论受到广泛的质疑 (Knauth 等, 1986; Hanor, 1994)。目前, 主要通过对比海水的蒸发曲线来研究油田水的演化。一般认为, 地层水中的 Br 是稳定的元素, 因而可用地层水中 Cl、Ca、Mg、Sr、CF ($CF = Ca + Mg + Sr - SO_4^{2-} - HCO_3^-$) 含量与 Br 含量的相关关系, 来反映这些元素相对蒸发趋势 (富集或贫乏)。

油田水中氢、氧、碳同位素 (δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{13}C$) 也被广泛用于地层水的成因研究。随着水—岩反应的增强, $\delta^{18}O$ 增大; 成岩改造水 δD 为 $-35\text{‰} \sim -17\text{‰}$ 、 $\delta^{18}O$ 为 $+0.2\text{‰} \sim +4.7\text{‰}$ (Fisher 等, 1990)。其中有一类油田水 δD 值很低, 而 $\delta^{18}O$ 值为正值, 氢、氧同位素值不是同步演化的, 被认为是淡水混合后, 油田水与含氧类矿物发生较强同位素交换平衡的结果 (Kharaka 等, 1986)。也有人提出, 烃与水可直接发生氢同位素交换, 使水具有很轻的氢同位素组成 (Fisher 等, 1990)。沉积封存水在埋藏过程中蒸发作用对氢、氧同位素演化的影响也不能忽视, 在相对潮湿气候和干旱气候下 δD 、 $\delta^{18}O$ 具有不同的演化趋势 (Knauth 等, 1986)。

3. 有机酸成因与分布

有机酸成因研究一直是沉积学界、地球化学界较为关注的课题之一。通过热模拟实验, 有机酸被认为来自干酪根热成熟作用, 但是对其生成时间认识不一。Surdam 等 (1989) 认为生成于原油进入储集岩之前的干酪根未成熟—低成熟阶段; Barth 等 (1988, 1993) 则认为可持续到烃类生成的终点。也有研究认为, 原油热变作用 (烃类热化学硫酸盐还原作用) 也是其来源之一 (Kharaka 等, 1993), 但是由于原油中氧元素远低于其母质, 所以只有外来氧的介入, 才能产生较多的有机酸。在特定的条件下, 微生物 (蔡春芳等, 1997) 和矿物氧化剂 (Surdam 等, 1989) 能使烃类氧化, 是有机酸不可忽视的成因。

有机酸分布的地温范围也存在争议, 如美国加利福尼亚盆地储层地温 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 的油田水中仍实测出含量高达约 $1500 \sim 5000 \text{ mg/L}$ 的有机酸, 墨西哥湾新生界 (Land 等, 1992)、塔里木盆地 (蔡春芳等, 1997) 在温度高达 $135 \sim 140^\circ\text{C}$ 的储层中仍具有高有机酸含量。Helgeson 等 (1993) 认为, 在地温高于 125°C 的储层中, 含高有机酸含量的水样相对较少的现象可能与相对高温下细菌活动性降低有关; 而生产油井井底温度多低于 125°C , 因而并不一定是有机酸热不稳定造成的。高温下乙酸根在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 甚至 200°C 以上可能仍然存在。可见, 有机酸高温裂解机理并不很清楚。

油田水中有机酸分布被划分为三个温度带: 低于 80°C 、 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 200°C 以上 (Kharaka 等, 1986)。1 带地温低于 80°C , 有机酸含量较低, 多低于 100 mg/L , 归因于细菌的消耗和源岩中低的有机酸生成速率。3 带地温在 200°C 以上, 未能检测出有机酸。而 2 带 (地温 $80 \sim 120^\circ\text{C}$) 中有机酸含量最高, 但随地温增大而降低, 被归因于羧酸脱羧成甲烷和二氧化碳, 反应式是: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (Kharaka 等, 1986)。Crossey

(1986) 认为羧酸的稳定性序列为：乙酸 $\geq$ 丙酸 $>$ 丁酸 $>$ 丙二酸，这序列解释了油田水多以乙酸为主（可占总酸的 80% 以上）的现象。然而，Shock (1988) 则认为 80℃ 以上有机酸的分布并非由脱羧作用所控制，而是涉及到 O_2 和 CO_2 的亚稳定的氧化—还原反应： $2C_2H_5COOH + O_2 = 3CH_3COOH$ 。

在国内，已在松辽盆地、大港油田、塔里木盆地等油田水中分析了有机酸含量。松辽盆地北部有机酸高值带分布于埋深 1100~1800 m 地带，但在 2200~3200 m 埋深范围，仍存在高含量的有机酸，可高达 2100 mg/L（黄福堂等，1993，1999）。大港油田北大港地区油田水有机酸含量也较高，为 44~4093 mg/L，埋深 1800~4000 m（高锡兴，1994）。塔里木盆地油田水有机酸含量变化大，为 2.45~4094 mg/L，以 200~1000 mg/L 为主，较高有机酸含量分布在埋深 4000 m 以下或地温高于 90℃ 的储层中；且发现高的有机酸（含量 $>$ 800 mg/L）大多分布在角度不整合面附近（蔡春芳等，1995，1997）。

此外，利用实验分析测试技术和计算机模拟技术等，已在油田水地球化学实验性模拟研究、水-岩相互作用研究与地球化学数值模拟等方面取得了明显进展（蔡春芳等，1997；文冬光等，1998）。

二、水溶烃研究

地层水中存在不同的化学成分。笔者把所有经过过滤肉眼不能辨认而溶解在水中的液态烃类和气态烃类组分，统称为水溶烃，包括溶解烃和水溶气。溶解烃的研究工作开展不多，见有零星报道（侯读杰等，2001；李贤庆等，2002）。这里仅对水溶气的研究作一概述。

1. 水溶气的地球化学特征

水溶气在自然界分布极为广泛，只要沉积盆地中有过产气过程，同时有地层水存在，即可形成水溶气。溶解在油气田水中的烃类气体，主要是甲烷，但也含有一定数量的重烃，部分氮、氢、氦、二氧化碳及硫化氢等。刘崇禧（1988）指出，我国鄂尔多斯、江汉、苏北及华北等含油气盆地的油田水中，重烃含量高，重烃系数一般都超过 0.2，最高可达 0.45。

据伊利琴科（1984）的研究，俄罗斯高加索地区不同性质的烃类矿藏，水溶气中重烃的含量是不同的。气藏分布区水溶气中，乙烷含量小于 1%，没有丙烷和丁烷；凝析气藏分布区，乙烷 $>$ 1%，丙烷 $<$ 1%，丁烷 $<$ 0.35%；油田水中，乙烷 $>$ 3%，丙烷 $>$ 1%，丁烷也大于 1%。上述水溶气在化学组成方面的差别，与油藏、凝析气藏和气藏的气体组成及烃类在地层水中的溶解度有关。

刘崇禧等（1983）研究了我国潜江凹陷和松辽盆地油田水中水溶气的某些变化规律后认为：①潜江凹陷垂直地层剖面上，油田水中溶解烃类气体的含量，在主要生油层段（潜二段、潜三段）处最高，尤其是重烃含量急剧增加，说明是有机质演变的产物；②松辽盆地主要层系从嫩江组到泉头组，即随油层时代变老，水中甲烷含量增加，其平均值为萨尔图油层 30.86%，葡萄花油层 38.1%，扶余油层 70.07%。这种情况可能是受有机质演化程度的影响。

CH_4/N_2 和烃类气体/ N_2 可作为预测含油气性的指标。据辛格尔（1966）提供的资料，在伏尔加河下游地区，油藏的烃类气体/ N_2 $<$ 14，气藏则大于 14；而罗曼纽克（1971）则认为前喀尔巴阡拗陷地区产油气层地下水中烃类气体/ N_2 达 4~50，而“空”构造地下水

中该比值经常小于 4。烃类和氮气的含量分布也是变化的,通常越接近油气层,油层水中烃类气体的含量增加,氮气减少。

天然气在水中的溶解度取决于温度、压力及水的性质和天然气的成分。郝石生等(1993)进行了室内实验研究,较系统地探讨了地层压力、温度、矿化度、水型和天然气组分与天然气在水中溶解度的关系。

2. 水溶气藏的分布

根据世界上目前发现的水溶气藏分析,其主要特点如下。

水溶气藏广泛分布于中、新生代海相和陆相沉积盆地中,而多数则分布于古近系、新近系和第四系海相及海陆过渡相地层中。如俄罗斯克里木半岛的古近系、新近系、白垩系和侏罗系海相地层,美国墨西哥湾沿岸古近系、新近系、第四系海相地层,匈牙利多瑙河平原始新统和三叠系的海相裂隙性灰岩。

从其分布的大地构造单元看,多出现在年青的快速沉积的活动性的大陆边缘沉积盆地或稳定陆台中的拗陷盆地。前者如日本、美国、菲律宾的水溶气田,后者如俄罗斯、匈牙利的水溶气田。水溶气田的储集层岩性以细碎屑岩为主,多储存于上下由压实泥岩封闭的孔隙性较高的细砂岩层中。许多水溶气藏的分布与高压或异常高压带有密切关系,从高压带往往能得到高产水流和水溶气。

水溶气藏的圈闭条件和气源条件是多种多样的,可以是背斜、单斜、向斜、断块等,可以是自生自储、新生古储、古生新储。气源多是有机成因的,包括生物气、伴生气和裂解气。日本的低压水溶气多产自古近系、新近系和第四系,成分以甲烷为主,几乎不含乙烷以上重烃。尼泊尔的水溶气也以甲烷为主,但含有 CO_2 和 N_2 。俄罗斯克里木半岛异常高压带的水溶气组分具有随深度增加甲烷含量相对减少,乙烷以上重烃含量增加的分布规律。

俄罗斯 A.C. 帕仕金科等研究了油气藏附近地下水中所含气体量的分布规律后,提出了含油气盆地中水溶气的分布模式,即气体晕圈原理。他们认为:在近烃源的水中气体饱和度先是增加,而后随距离变远而减小,而且甲烷带离烃源较近, N_2 、 CO_2 带离烃源较远。

三、水溶性有机质研究

油气是有机物质在水介质条件下生成的,再加上油气田水与油气藏长期接触,必然会在水中残留下某些物质。因此,在一定条件下,我们可以认为水中的有机质是含油气性的直接标志。水中的有机质含量甚微,一般每升只有几毫克,对测量和研究的效果有一定影响。目前普遍采用的方法是用不同的有机溶剂和吸附剂进行萃取,然后再进行分析。

1. 环烷酸

环烷酸包括一系列成分及物理-化学性质差别很大的化合物,其中一些是比较容易在水中溶解的,另一些在水中几乎不溶。环烷酸的酸度指数多介于 250~330 之间,含有 10~15 个碳原子,化学通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ 。

环烷酸与油气有着密切的关系,是烃类组分氧化的产物,很多研究人员把它作为含油气性的直接标志。但水中环烷酸的富集受很多因素的影响,如烃类的化学组成、水的化学成分以及水同油气藏接近的程度等。

环烷酸在成分不同的烃类中含量有很大差别,含环烷族多的烃类,将使与之接触的水

中聚集较多的环烷酸；含量少甚至不含该组分的烃类，在很多情况下，水中完全找不到环烷酸。另外还必须注意，有些环烷酸在水中几乎不溶。因此，环烷酸在烃类中含量很高，而在水中并非能够经常见到其显著聚集。同时，水的化学成分对环烷酸在水中的含量也有很大影响，其含量决定于水的总碱度和矿化度。环烷酸的含量随总碱度的增加和矿化度的减小而增多。

2. 酚

地下水中普遍含酚，但含量变化很大。我国陆相油气田水中酚含量为每升几毫克到零点几毫克。陕甘宁地区中生界油田水中酚的含量变化在 0.15~0.82 mg/L 之间（表 1-1）。

表 1-1 陕甘宁地区中生界油田水中的酚、苯含量

地区	井号	层位	矿化度/(g/L)	水型	酚/(mg/L)	苯/(mg/L)
马岭	252	延 4 + 5	14.37	NaHCO ₃	0.71	0.16
	中 12	延 4 + 5, 延 6	16.23	Na ₂ SO ₄	0.15	0.36
吴旗	吴 8	延 10	18.91	NaHCO ₃	0.82	0.26
	剖 2	延 9, 延 10	25.8	Na ₂ SO ₄	0.34	0.24
华池	37-9	延 10	24.29	NaHCO ₃	0.22	0.10

(据刘孝汉, 1981)

冀中拗陷地层水中酚含量明显受埋深影响。埋深 0~1500 m 时，酚含量一般在 0.02×10^{-6} 以下；埋深大于 1500 m，则从 0.02×10^{-6} 升到 0.40×10^{-6} 。这种情况可能是受温度的影响。温度升高可以加大酚的溶解度，冀中拗陷 3000 m 深处，温度一般可达 120℃，促进了酚的溶解。

3. 苯和甲苯

不同性质烃类聚集的地层水中苯的含量不同。伊利琴科（1984）根据分析了约 100 个油藏及凝析气藏的资料来看，石油和凝析油中苯和甲苯的含量是明显不同的。大部分凝析油中苯的含量常超过 1%，甚至达到 30%，而石油中苯的含量通常小于 1%。甲苯在石油中的含量常低于 1%，虽然有时也可达到 5%。甲苯在凝析油中的含量大于 1%，经常变化在 5%~36% 之间。由于凝析油中苯和甲苯含量较高，故凝析气田水中苯和甲苯含量均高于油田水。

气藏水中苯的含量同气藏气中 C₅ 以上的含量有关。谢列市里亚科夫（1975）指出，地层水中苯的含量与气藏气中含有 C₅ 以上的高分子烃有着直接关系。例如，俄罗斯普罗梅斯洛夫地区的巴柔阶地层水中溶解的重烃（C₅ 以上）达 0.18%，水中苯含量为 0.04 mg/L；在同一地区，阿尔必阶地层水中溶解气内无 C₅ 以上重烃存在，则水中不含苯。

Collins（1975）指出，油气聚集是油气田水中苯和甲苯的主要来源。所以很多人认为油气田水中的苯被认为是含有油、气的重要的和直接的指标。根据黄福堂（1993）对松辽盆地的研究，产油层和非产油层的苯系物界限非常明显（表 1-2）。表中的数据表明，在接近含油气区，地层水苯系物含量比较高，甲苯/苯的值多数大于 0.5，含油中心部位甲苯/苯的值一般在 1.0~5.30 之间，与原油中的甲苯/苯值相似。

4. 脂肪酸

地层水中的脂肪酸主要是 C₄ 以下的低级脂肪酸，C₄ 以上的脂肪酸在水中的溶解度随

碳原子数的增加而下降。根据松辽盆地地层水中的脂肪酸含量统计表明，地层水中的脂肪酸含量大多数在 10~1800 mg/L 之间变化，最高含量达 2060 mg/L。据黄福堂（1993）对松辽盆地北部地层水中脂肪酸含量分布的研究，脂肪酸在与油气藏接触的地层水中含量高，在油气藏边界以外较远的井地层水中的含量低。脂肪酸含量在松辽盆地北部地层水中多大于10 mg/L,在油气水接触带地层水中则为 20~75 mg/L。

表 1-2 松辽盆地北部地层水苯系物分析数据

构造	层位	甲苯/ 10^{-6}		苯/ 10^{-6}		甲苯/苯
		范围	平均值	范围	平均值	
三肇凹陷	P	0.047		0.052		0.90
	F	0.017~0.74	0.064	0.032~0.763	0.121	0.53
	Y	0.007~0.119	0.054	0.014~0.337	0.101	0.54
	FY	0.012~0.582	0.113	0.014~0.272	0.129	0.87
	D	0.028		0.018		1.56
	J	0.021		0.019		1.11
朝阳沟阶地	Y	0.028~0.078	0.09	0.006~0.260	0.073	1.06
滨县王府凹陷	F	0.030~0.092	0.051	0.018~1.076	0.240	0.21
	Y	0.027~0.087	0.056	0.041~0.093	0.058	0.97
	FY	0.007~0.007	0.007	0.007~0.180	0.013	0.54
绥化凹陷	S	0.022~0.076	0.049	0.062~0.942	0.502	0.098
	Y	0.197		0.933		0.21
	F	0.049~0.108	0.079	0.072~0.104	0.088	0.89
	G	0.012~0.116	0.064	0.028~0.081	0.055	1.17
齐家古龙凹陷	G	0.085	0.085	0.073		1.02
绥棱背斜	G	0.033	0.033	0.115		0.29
龙虎泡阶地	S	0.249	0.249	0.047		5.30

（据黄福堂等，1993）

第二节 天然气成藏研究

天然气作为一种清洁优质能源和重要的化工原料，在 21 世纪能源结构中将占据重要的地位，被认为是世界能源发展最有前景的领域。在我国，加强天然气的勘探、开发和利用，对缓解我国原油需求过快增长给国家能源安全造成的巨大压力与有效改善我们赖以生存的环境、实现国民经济可持续发展有着重要意义。近二三十年来，全球范围内天然气的勘探与开发工作发展迅速，探明了一大批大中型气田（藏）。我国也非常重视天然气工业的发展，经过国家“六五”至“九五”的天然气科技攻关，我国天然气地学研究成果丰硕，天然气勘探开发成效显著，形成了探明储量快速增长、天然气年产量不断增加、发现大中型气田数量增多的大好局面。

天然气成藏研究，贯穿了天然气从生成、运移到聚集的整个过程，跨越漫长的历史年代，经历多期地质历史时期，研究难度大。因此，它是天然气地质学需要解决的重要基础

问题之一，也是需要多学科协同攻关解决科技难题。尽管国家“七五”、“八五”以及“九五”天然气重点科技攻关项目对其研究和应用有重要的进展，但随着我国天然气勘探进程的加快和勘探难度的加大，有关天然气成藏的研究显得越来越重要，亟待深入研究。

以天然气成因理论为主导的天然气地球化学已成为独立的学科分支，其研究主要表现在天然气同位素地球化学、天然气成因机理、天然气成因类型判识和气源对比等方面（戴金星等，1986，1989，1992；傅家谟等，1990；徐永昌等，1994）。天然气同位素地球化学中以天然气各组分（甲烷、 C_2-C_5 烃类、轻烃、二氧化碳）的碳同位素组成和稀有气体（主要是氦、氩）同位素比值研究进展最快，氢同位素组成进展次之。天然气成因理论的研究，从一元成气论（油型气理论）发展成为二元或多元（油型气和煤型气、无机和有机成气理论）。徐永昌等（1994）从成油与成气的地质地球化学特征对比入手，提出天然气成因的新模式——“多源复合、主源定型、多阶连续、主阶定名”。已形成了比较系统的中国天然气地质学基本理论（戴金星等，1992；徐永昌等，1994；冯福闯等，1995；王涛，1997），并在煤成气、生物—热催化过渡带气、非烃气、无机成因气及稀有气体地球化学等方面取得较大进展（徐永昌等，1994，1998；戴金星等，1995；刘文汇等，1998）。

天然气成因类型判识和气源综合对比是天然气成藏研究中基础内容，从天然气组分特征、同位素组成特点、伴生轻质（凝析）油特点、含油性多个方面，提出了天然气成因类型判识和气源综合对比指标（戴金星等，1989，1992；徐永昌等，1994；沈平等，1991；黄藉中，1991；张文正等，1997）。依据天然气化学组成、碳同位素组成及其与气体湿度之间关系来判识不同成因或不同成熟度天然气的混源问题也有进展（Jenden 等，1993；Prinzhofer 等，1995；Laughrey 等，1998；陈安定等，1994，2000；夏新宇，2000；李贤庆等，2003）。蒋助生等（1999）建立了利用色谱/质谱（生物标志物）和单体烃同位素等分析，直接进行烃源岩和油气源对比的方法。

天然气运移和聚集是天然气成藏研究的核心内容，但该研究相对较为薄弱，也备受人们的关注，傅家谟等（1992）的《天然气运移、储集及封盖条件》、张义纲（1991）的《天然气的生成聚集与保存》、李明诚（1994）的《石油与天然气运移》、郝石生等（1994，1995）的《天然气运聚动平衡及其应用》和《天然气藏的形成和保存》、田世澄等（2000）的《论成藏动力学系统》、李剑等（2001）的《中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究》、宋岩等（2002）的《天然气运聚动力学与气藏形成》等专著的出版，对天然气成藏研究推进了一大步。另外，近年来还加强了大中型气田天然气藏的形成条件、分布规律、主控因素和成藏模式方面的研究，也取得了可喜的进展（戴金星等，1997，2000，2003；徐永昌等，2000；宋岩等，2000；赵孟军等，2002）。

近 10 年来，天然气生成动力学、同位素分馏动力学和镜质体反射率（ R_o ）动力学的发展为天然气成藏定量研究提供了新的基础和手段，量化描绘天然气的形成、运移和聚集历史，已成为天然气地质理论发展和资源精确评价的重要内容（Tang 等，2000；Cramer 等，2001；赵文智等，2004）。生烃动力学就是根据化学反应动力学原理，采用实验室中快速升温的热模拟方法，再现烃源岩在不同地质条件下生成烃类的过程。碳同位素动力学研究就是在生烃动力学研究的基础上模拟天然气形成过程中碳同位素的分馏规律。生烃动力学及碳同位素动力学方法将天然气生成、运移和聚集与盆地理藏史、受热史有效结合起来，用来研究天然气生成与运聚成藏过程，目前已取得了一些重要成果（Tang 等，

2000; Cramer 等, 1998, 2001; Lorant 等, 1998; 刘金钟等, 1998; 卢双舫, 1996; 李贤庆等, 2003, 2004; 帅燕华等, 2003), 为天然气成藏定量研究奠定了良好的基础。

第三节 地层流体特征与天然气成藏的关系研究

地层流体的特征(如化学成分)与油气藏的形成密切相关(黄福堂等, 1993, 1999; 李贤庆等, 2001, 2002; Li 等, 2003)。以脂肪酸为例, 在 NaHCO_3 型水中主要形成脂肪酸钠盐, 并有利于高碳脂肪酸的富集、溶解, 在 Na_2SO_4 型水中, 水的交替作用比较强烈, 脂肪酸等有机质易被微生物分解, 而在 MgCl_2 和 CaCl_2 型水中, 脂肪酸多与硫酸盐和碳酸钙(镁)盐结合而转入固相, 在高温和高压条件下, 脂肪酸在 β 碳原子位裂开形成比脂肪酸少 2 个碳原子的正烷烃。林九皓等(1988)对潜江凹陷油田水中有机组分研究认为, 脂肪酸分布特征与原油成熟度及物源有关。

刘崇禧(1984, 1988)曾研究过油田水中化学成分组合特征、可溶气态烃组成及其与油气藏的关系, 指出油田水是天然水系中捕获烃类气体的最佳“选手”, 油田水中可溶气态烃在时空分布上的规律是决定于水的成因类型和油气藏的存在。沉积成因水发育的地段, 有利于可溶气态烃的富集。

黄福堂等(1996)通过对松辽盆地某井油气储层的研究, 发现该井位于登娄库组地层的构造高点, 储层的温度和压力正常, 地下水为 CaCl_2 型水; 而周围的水都为 NaHCO_3 型, 指出水型是确定深层油气保存的一个重要因素。

黄福堂等(1993, 1999)论述了松辽盆地不同地区地层水中脂肪酸、酚、苯和甲苯等含量的变化与分布特征, 研究了地层水中“指纹标志”化合物的含量与油气的关系, 提出了盆地北部产油层和非产油层水中脂肪酸、酚、苯和甲苯等化合物含量的界限值(表 1-3)。松辽盆地地层水中“指纹标志”化合物分布特征, 为追踪油气藏和寻找有利生油带提供了依据。

表 1-3 松辽盆地北部地层水中“指纹标志”化合物含量分布

组分	产油层	非产油层
脂肪酸	75~1500 mg/L	<75 mg/L
酚	>0.5 mg/L	<0.25 mg/L
苯	0.1~0.924 mg/L	0.007~0.10 mg/L
甲苯	0.04~0.582 mg/L	0.007~0.04 mg/L
甲苯/苯	0.5~1.56	<0.5
芳烃值数	>1.0	<0.4

(据黄福堂等, 1999)

李伟等(1994)对吐鲁番坳陷油田水地球化学特征分析认为, 纯水层的地层水具有水溶气、苯、甲苯及酚含量低的特征; 水溶烃气藏油田水总有机质含量低, 烯烃及低碳脂肪酸含量高, 紫外吸收光谱的吸光度值小, 在 265 nm 波长光源激发下, 荧光光谱于 325 nm 处有峰值; 有工业油流地层的油田水中, 总有机质含量大于 100×10^{-6} , 在 265 nm 波长的光源激发下, 荧光光谱于 365 nm 处的峰值大于 200%。并讨论了五类不同保存条件下