

塔里木盆地 流体-岩石相互作用研究

蔡春芳 梅博文 马 亭 著
陈传平 李 伟 柳常青

地质出版社

石油天然气总公司中青年创新基金
国家自然科学基金 联合资助出版

塔里木盆地流体-岩石 相互作用研究

蔡春芳 梅博文 马 亭 著
陈传平 李 伟 柳常青

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书从塔里木盆地油田水化学性质及其演化与成因,有机酸来源及其分布与运移规律,储层沥青的识别与成因,矿物溶解-沉淀的实验模拟,水-岩相互作用的数值模拟等方面详尽阐述了塔里木盆地流体与岩石的相互作用过程与机理,并建立了相关模式。此外,还介绍了有机酸分析新技术。

本书可供地球化学、沉积学、石油地质学专业的教学、科研及生产人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

塔里木盆地流体-岩石相互作用研究/蔡春芳等著.-北

京:地质出版社,1997.11

ISBN 7-116-02444-1

I. 塔... II. 蔡... III. 流体-岩石-相互作用-塔里木盆地 IV. P594

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 19294 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:江晓庆 钟正钢

责任校对:梁毅 王军

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:10.25 字数:237000

1997 年 11 月北京第一版·1997 年 11 月北京第一次印刷

印数:1—500 册 定价:22.00 元

ISBN 7-116-02444-1

P·1820

前 言

沉积盆地流体-岩石相互作用已是地球化学界、沉积学界活跃的研究课题之一。其主要研究意义在于以下几点。一是可阐明次生孔隙成因机理,为预测有利的次生孔隙带提供依据。自70年代中期在砂岩中识别出次生孔隙以来,地表淡水淋滤、深埋条件下二氧化碳成因、有机酸成因等成因理论相继被提出。二是可指示流体的演化、运聚方向,追溯可能的水-岩反应。三是可指示油气藏的次生蚀变作用。四是可为提高原油采收率提供依据。因而沉积盆地流体-岩石相互作用成为许多大型国际会议的重要议题。石油天然气总公司前副总经理李天相等领导及专家对此非常重视。于“七五”末期,就专设项目“塔里木盆地砂岩孔隙演化的地球化学研究”,并资助出版了《储层地球化学译文集》。“八五”期间沉积盆地流体-岩石相互作用又成为国家重点科技攻关项目和石油天然气总公司储层重点攻关项目,并成为“九五”国家重点科技攻关项目96-111-01-02-07的一部分和总公司中青年创新基金资助的对象。本书正是在这些项目支持下完成的。相关的前期研究成果包括:“七五”“塔里木盆地砂岩孔隙演化的地球化学研究”报告(1991),由梅博文(主笔)、马亭、陈传平、柳常青等完成,并由柳常青、马亭、梅博文在国内首次建立起了有机酸等速电泳分析法;“八五”国家重点科技攻关项目阶段报告“水-岩相互作用与储层性质预测”(1992),由梅博文(主笔)等完成;阶段报告“塔里木盆地油田水化学性质与储层性质”(1993),由梅博文(主笔)、蔡春芳、马亭、陈传平等完成;及成果报告“塔里木盆地油田水化学性质与储层性质”(1994),由梅博文、蔡春芳(主笔)、马亭、陈传平等完成;石油天然气总公司“八五”储层项目阶段成果“砂岩次生孔隙成因机制研究”(1993),由梅博文、蔡春芳(主笔)、陈传平、马亭等完成;最终报告“次生孔隙成因机制研究”(1994),梅博文、蔡春芳(主笔)、齐敬文、陈传平、马亭等完成。此后,蔡春芳独自开始了长达两年半的撰书历程。可以说,本书是在梅博文首先引入储层地球化学后,并在他的组织下,集体辛勤劳动的果实;是国内外迄今为止第一部系统阐述沉积盆地流体-岩石相互作用的专著。

全书分十一章。第一章绪论,阐明了沉积盆地流体-岩石相互作用的研究内容、方法和意义,分析了研究的现状,简述了分析测试项目、仪器及误差范围。第二章基本地质概况,简介了塔里木盆地的构造和沉积发育史、水文地质旋回、温度压力场特点,确定了流体-岩石相互作用的初始条件和强度。在此基础上,扼要地指出了生、储、盖层的分布和油气成藏旋回特点,此乃整项研究的目所在。第三、四、五章基于大量的油田水常量元素、微量元素、氢氧同位素、苯系物、酚及有机酸分析测试数据,对比了国内外沉积盆地地层水、标准海水化学特征,探讨了油田水三维荧光、苯系物及酚分布与油气运聚的关系;着重研究了埋藏成岩过程中水化学演化及其成因,分析了影响氢、氧同位素关系的因素,探讨了盆地内同位素分布的成因意义。第五章汇总了国内外1995年以前油田水有机酸分析测试数据,阐述了在其分布和稳定性研究方面的不同学术观点,并以盆地内实测数据为依据,研究了油田水有机酸的分布、来源、运移及其与次生孔隙的关系。第六章在碎屑岩成岩作用研究的基础上,划分了三类

成岩改造体系,分析了各自的流体-岩石相互作用及其对储层物性的影响,并对塔北隆起储层物性进行了预测。第七章具体地研究了塔中地区寒武系—奥陶系、石炭系的水-岩反应,并从水化学、同位素组成的非均质性、流体势变化方面探讨了流体的运聚。第八章解剖了烃-水-岩作用产物——储层沥青,分析了它的岩石学、有机地球化学特征,阐述了不同成因储层沥青的特征,着重区分了微生物和热化学硫酸盐还原所产生的沥青,并初步探讨了盆地内储层沥青的成因。第九章述评了在沉积盆地温度、压力下,矿物溶解-沉淀的实验模拟成果,开展了有机酸、二氧化碳对矿物溶解作用的模拟研究。第十章在综述水-岩地球化学模型及其应用研究现状的基础上,应用 SOLMINEQ. 88 软件,更新其数据库,模拟计算了油田水元素存在的形式和矿物溶解-沉淀趋势。第十一章详细介绍了等速电泳法、毛细管气相色谱法、高效毛细管电泳法三种不同的有机酸分析测试方法。英文摘要则以论文的形式,详实地介绍了盆地内流体-岩石相互作用研究的主要成果。

各章节编写分工如下:前言梅博文、蔡春芳;第一章第一、二节蔡春芳,第三节蔡春芳、柳常青、梅博文;第二章蔡春芳、李伟、梅博文;第三章第一、二节蔡春芳、梅博文,第三节马亭、李伟、柳常青;第四章第一、二、三节蔡春芳,第四节蔡春芳、梅博文、马亭;第五章第一节蔡春芳,第二节蔡春芳、马亭、梅博文、柳常青,第三、四节蔡春芳,第五节蔡春芳、梅博文;第六章第一、二节蔡春芳,第三节梅博文、蔡春芳;第七章第一节李伟,第二节蔡春芳,第三节梅博文、蔡春芳;第八章蔡春芳;第九章第一节蔡春芳,第二节陈传平、梅博文;第十章第一节蔡春芳,第二、三节蔡春芳、马亭、梅博文;第十一章第一节柳常青、马亭、梅博文,第二节马亭、柳常青,第三节柳常青、马亭;详细英文摘要蔡春芳、梅博文。

全书由蔡春芳、梅博文统稿、定稿。此外,参加前期编写的还有赵红静、邱利瑞、杨贤州等学生。

编写过程中,参考了“八五”国家重点科技攻关项目“塔里木盆地岩相古地理与沉积发展史研究”(顾家裕等,1995)和“塔里木盆地储层与盖层研究”(陈永武等,1995)成果报告(内部)。地质矿产部宜昌地质矿产研究所同位素研究室韩友科研究员给予了指点和帮助,并负责测试了油田水氢、氧同位素,塔里木石油勘探研究中心各科室、江汉石油学院塔里木地球化学分析站、原石油天然气总公司开发处华北测试公司等单位及有关人员提供了大量的基础资料。在此向有关单位和个人表示衷心的感谢。

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
第一节 沉积盆地流体-岩石相互作用研究意义	(1)
第二节 沉积盆地流体-岩石相互作用研究内容及现状	(2)
第三节 沉积盆地流体-岩石相互作用研究方法和手段	(5)
第二章 基本地质概况	(8)
第一节 沉积构造史.....	(8)
第二节 水文地质旋回	(10)
第三节 古地温场、古压力场特点.....	(11)
第四节 烃源岩、储集岩及盖层分布特征.....	(13)
第三章 油田水基本化学性质	(15)
第一节 总矿化度	(15)
第二节 无机组分基本特征	(17)
第三节 有机组分分布	(19)
第四章 油田水的成因和化学演化	(26)
第一节 油田水化学组分特点	(26)
第二节 油田水的成因与水化学	(31)
第三节 影响 δD 、 $\delta^{18}O$ 分布的因素	(35)
第四节 油田水氢、氧同位素组成及其成因意义.....	(39)
第五章 油田水有机酸来源、分布及运移	(44)
第一节 有机酸分布	(44)
第二节 有机酸来源	(51)
第三节 有机酸运移	(55)
第四节 有机酸与次生孔隙的关系	(57)
第六章 流体-岩石相互作用的模式及应用	(61)
第一节 碎屑岩成岩作用简介	(61)
第二节 成岩改造体系划分及其特点	(63)
第三节 塔北隆起储层性质预测	(72)
第七章 塔中古生界中流体的非均质性、运聚与演化	(78)
第一节 水文地质旋回	(79)
第二节 水-岩相互作用	(79)
第三节 储层流体的非均质性与运移	(82)
第八章 储层沥青特征与成因	(88)
第一节 储层沥青的分布特征	(88)

第二节	储层沥青的成因类型及其识别	(90)
第三节	塔北、塔中储层沥青成因探讨	(98)
第九章	矿物溶解-沉淀的实验模拟	(101)
第一节	研究现状	(101)
第二节	有机酸、二氧化碳对矿物溶解作用模拟	(104)
第十章	水-岩相互作用地球化学模拟	(110)
第一节	地球化学模拟研究的现状	(110)
第二节	SOLMINEQ. 88 软件设计原理	(112)
第三节	油田水元素存在形式与矿物溶解-沉淀趋势模拟	(114)
第十一章	油田水有机酸分析方法研究	(119)
第一节	油田水中短链有机酸的等速电泳法研究	(119)
第二节	毛细管气相色谱法测定油田水中短链有机酸	(129)
第三节	油田水中有有机酸的高效毛细管区带电泳分离	(130)
参考文献	(134)
详细英文摘要	(141)

Contents

Perface

Chapter 1 Introduction	(1)
Section 1 Fluid-rock interaction in sedimentary basin and its study significances	(1)
Section 2 Study contents and advancement on fluid-rock interaction	(2)
Section 3 Study methods	(5)
Chapter 2 Basic geological setting	(8)
Section 1 Sedimentary and tectonic history	(8)
Section 2 Hydrogeological cycles	(10)
Section 3 Characteristics of paleo-temperature and paleo-pressure fields	(11)
Section 4 Distribution of source, reservoir and seal rocks	(13)
Chapter 3 Basic chemical properties of oilfield waters	(15)
Section 1 Total dissolved solids	(15)
Section 2 Basic characteristics of inorganic composition	(17)
Section 3 Distribution of organic composition	(19)
Chapter 4 Origin and evolution of oilfield waters	(26)
Section 1 Chemical composition	(26)
Section 2 Identification of oilfield water origin by water chemistry	(31)
Section 3 Factors controlling $\delta D, \delta^{18}O$ distribution	(35)
Section 4 Distribution of $\delta D, \delta^{18}O$ and its implication for origin of oilfield waters	(39)
Chapter 5 Source, distribution and migration of organic acids and anions of oilfield waters	(44)
Section 1 Distribution of organic acids	(44)
Section 2 Source of organic acids	(51)
Section 3 Migration of organic acids	(55)
Section 4 Relationship between organic acid and secondary pore	(57)
Chapter 6 Models for fluid-rock interaction and their applications	(61)
Section 1 Introduction to sandstone diagenesis	(61)
Section 2 Classification and characteristics of diagenetic systems	(63)
Section 3 Approach to reservoir physical property prediction in North Tarim ...	(72)
Chapter 7 Fluid migration and evolution in Central Tarim: Constraints from its heterogeneity	(78)
Section 1 Classification of hydrogeological cycles	(79)

Section 2	Water-rock interaction	(79)
Section 3	Fluid migration implied from its heterogeneity	(82)
Chapter 8	Characteristics and origin of reservoir bitumen	(88)
Section 1	Distribution and characteristics of reservoir bitumen	(88)
Section 2	Classification and identification of reservoir bitumen	(90)
Section 3	Approach to the origin of reservoir bitumen in North Tarim and Central Tarim	(98)
Chapter 9	Experimental simulation of mineral dissolution-precipitation	(101)
Section 1	A review	(101)
Section 2	Simulation of mineral dissolution in the presence of organic acids or carbon dioxide	(104)
Chapter 10	Geochemical modelling of water-rock interaction	(110)
Section 1	Study advancement	(110)
Section 2	Principles for designing software SOLMINEQ. 88	(112)
Section 3	Modelling of mineral dissolution-precipitation trend and elemental existing forms	(114)
Chapter 11	Study on measuring methods for short-chain organic acids in oilfield water	(119)
Section 1	Analysis of short-chain organic acids in oilfield water by isotachopheresis	(119)
Section 2	Capillary gas chromatographic analysis of short-chain organic acids in oilfield water	(129)
Section 3	Detection of organic acids in oilfield water by high performance capillary zone electrophoresis	(130)
References		(134)
English abstract in detail		(141)

第一章 绪 论

第一节 沉积盆地流体-岩石相互作用研究意义

沉积盆地流体-岩石相互作用的研究内容包括石油、天然气、地层水、岩石、微生物间发生的化学、生物化学反应,以及这些反应对储层物性、原油性质、矿物润湿性变化等的影响,研究成果可为预测有利孔隙带分布和提高原油采收率提供依据。上述反应以水-岩反应最为普遍。

自然界中水-岩相互作用包括几种物理、化学过程:①矿物溶解、沉淀;②离子交换、吸附/解析;③流体混合;④压力下降或沸腾引起的气体分离;⑤有机质-无机质相互作用(Kharaka 等,1988)。

沉积盆地水-岩相互作用是从化学机理上探讨矿物溶解、沉淀作用。这些成岩作用包括碎屑矿物、自生矿物的溶解及自生矿物的沉淀、交代、重结晶。所以,可以认为水-矿物的相互作用是指在地下相对高温、高压条件下,孔隙水的化学组分与储层矿物间的一种化学平衡作用。其中,对孔隙体积改变较大的作用,被认为是沉积有机质热成熟作用产生的二氧化碳(Schmidt 等,1979)和有机酸(Surdam 等,1984)等成岩溶剂参与的化学反应。有机酸和二氧化碳的分布与次生孔隙发育紧密相关,由此建立的成岩反应途径已用于预测砂岩成岩作用和有利孔隙度带的分布(Surdam 等,1989)。

水-岩相互作用发生在水介质中,因而可以从地层水化学特征重塑矿物的溶解-沉淀和离子交换和吸附过程。但是,地层水的成因是复杂的。目前的孔隙水化学特征既可能是在埋藏过程中,由矿物溶解-沉淀、粘土矿物表面离子交换作用和吸附作用引起的原始沉积水的变化,也可以是地表水、地下水混合的结果。流体混合往往是流体沿盆地边缘向盆地内或向隆起上部或外部运动,也可是淡水沿断裂带下渗引起的淋滤作用。流体混合导致水-矿物平衡破坏,又进一步促进了水-岩石相互作用。

水-岩相互作用是近 20 年来国际上非常活跃的研究领域。国际专题讨论会已先后召开了 8 次,尤其以 1992 年在美国黄石公园召开的第 7 届会议影响最大,涉及地热系统、环境污染、核废料处理等诸多领域的水-岩反应。此外,许多大型的国际会议也将水-岩相互作用列为重要的议题。1992 年在日本东京召开的第 29 届和 1996 年在中国北京召开的第 30 届国际地质大会都将流体-岩石相互作用作为一专题进行讨论。其中第 30 届国际地质大会上所提交的有关“流体-岩石相互作用和机理”的论文摘要达 55 篇、开放体系中矿物溶解和化学动力学 15 篇。此外,仅在 1990 年,美国地球化学联合会组织召开了“地表规模的流体搬运:量级与机遇”,英国皇家地质学会组织了“俯冲带流体的行为和影响”两次大型的学术会议。1993 年又在英国格拉斯哥召开了地质流体的专门会议,并出版了《沉积盆地地质流体:成因、运移和演化》一书。书中集中收集了大陆边缘和大陆内部大规模的流体流动、变形与流体

流动的关系、流体流动与储层演化的关系、流体化学、金属-有机质相互作用、流体演化以及烃类和金属的运移和沉淀、流体演化的示踪剂等内容。由此可以窥见流体-岩石相互作用受重视的程度。

迄今为止,在世界上许多大型盆地都开展了这项研究,如北海油田大陆架、加拿大西部阿尔伯塔盆地、美国加州 San Joaquin 盆地、伊利诺斯盆地、东俄亥俄盆地、墨西哥湾盆地、得克萨斯盆地西南部海湾沿岸(Gulf Coast)等。国内徐学纯(1995)最近也提出,流体地质学(以流体-岩石相互作用为重要研究内容)可作为一门独立的学科存在。可见,国内外学者都已注意到了这一研究领域在地球科学中的重要地位。

第二节 沉积盆地流体-岩石相互作用研究内容及现状

人们对流体的重视应追溯到 1978 年,前地科联主席 Fyfe 出版了《地壳中的流体》一书和在油田水中检测出高达 5000×10^{-6} (质量分数)的有机酸(Carother 和 Kharaka, 1978)。Fyfe 在书中从板块构造运动的角度讨论了流体的地质作用,将流体的地质作用与地壳运动联系起来。而高含量有机酸的发现为 1984 年以后有机质-无机质的相互作用研究的高潮奠定了基础。

沉积盆地流体-岩石相互作用主要研究内容和现状可总结如下。

一、水-岩相互作用

沉积盆地中水-岩反应主要集中于以下两方面的研究(蔡春芳, 1996)。

1. 有机酸来源、分布及其对矿物稳定性的影响

自从在油田水中检测出高浓度的有机酸以来,有机酸地球化学一直令沉积学界、地球化学界关注。这主要是由于其可促使矿物溶解,产生次生孔隙。通过热解模拟实验,有机酸被认为来自干酪根热成熟作用,但是对生成时间看法不一。Surdam 等(1984)认为生成于原油进入储集岩之前的干酪根未成熟—低熟阶段,Barth 等(1984)则认为可持续到烃类生成的终点。最近的研究发现,原油热变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, 1996)和矿物氧化剂(Surdam 等, 1993; Machel 等, 1995)能使烃类氧化,是有机酸不可忽视的成因。

在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 储层温度范围内油田水可含高达 $10\,000 \times 10^{-6}$ (质量分数,下同)的一元羧酸和 $2\,500 \times 10^{-6}$ 的二元羧酸阴离子。重新评估测试结果后,认为二元羧酸可能低于 500mg/L (Giordano 等, 1994)。另外,有机酸分布的地温范围也存在争议,如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 $1\,500 \times 10^{-6} \sim 5\,000 \times 10^{-6}$ 的有机酸,墨西哥湾新生界(Land 等, 1992)、塔里木盆地(蔡春芳等, 1995a)在温度高达 $135 \sim 140^\circ\text{C}$ 的储层中仍具有高有机酸浓度。Helgeson 等(1993)认为,在地温高于 125°C 的储层中,含高有机酸浓度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。

有机酸对矿物稳定性的影响是通过提供 H^+ 、配合金属元素,从而提高矿物的溶解度而实现的。实测数据表明,有机酸阴离子可贡献高达 91% 的总碱度(Willey 等, 1975),有机酸

因而控制了地层水的碱度。有机酸还能够配合 Ca、Mg、Al 等元素,已得到模拟实验(Giordano 等,1995)的普遍证实。硅的配位化合物也已声称被观察到(Bennett 等,1987),但未曾得到模拟实验的证实(Fein,1994)。San Joaquin 盆地 Al 的质量浓度高达 2~6mg/L,Al 被认为是以有机配位化合物形式存在的(Fisher 和 Boles,1990)。但是,金属元素的有机配合作用可能被夸大了(Giordano 等,1994)。金属配位化合物稳定常数的实验测定,是 90 年代初以来活跃的研究课题。

2. 地层水成因与演化

尽管地层水的成因可能不同,可为沉积水的蒸发残余、与地表水或其它地层水混合的产物,但在埋藏过程中都不同程度地受水-岩相互作用的改造。考虑到沉积岩中重矿物和长石类矿物与地层水的相互作用,几乎所有元素和同位素组成都受水-岩反应的控制(Land 等,1992),所以可据地层水化学特征来重塑可能的地球化学过程。

目前,地层水成因与演化主要是通过对比海水的蒸发曲线来研究的。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 含量的相对关系,来反映这些元素相对蒸发趋势(富集或贫乏),结合岩石学资料,推测可能的水-岩反应。而不相容元素 Li、B 的浓度变化被用来表征铝硅酸盐矿物的溶解程度。

油田水中氢、氧、锶、碳同位素(δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 、 $\delta^{13}C$)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_{SMOW} 为 $-35\% \sim -17\%$ 、 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $+0.2\% \sim +4.7\%$ (Fisher 和 Boles,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,1973)。最近有人提出,烃与水间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 和 Boles,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 和 Beeunas,1986)。

通过对比显生宙以来海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 分布特征, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 可用于推断水的来源。放射性 ^{87}Sr 含量高被认为来自碎屑粘土(尤其是伊利石)和钾长石的溶解作用,文石的方解石化对 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值影响较小;而来自火山沉积物的火山灰和斜长石则引起 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的降低。 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 与 $1/Sr$ 的关系还可用于判别是否发生淡水混合作用(Faure,1986)。

油田水中 HCO_3^- 的 $\delta^{13}C$ 值可用于碳的有机或无机来源的判别。墨西哥湾新生界油田水的 $\delta^{13}C$ 平均值接近 -5% (PDB),是来自干酪根的 CO_2 ($\delta^{13}C_{PDB}$ 为 -18%)溶解碳酸盐颗粒($\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $+2\%$)的产物。

二、烃类与岩石间的氧化还原反应

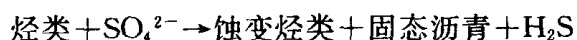
1. 烃类与褐铁矿等矿物氧化剂间的氧化还原反应

烃类侵位到含矿物氧化剂(如褐铁矿)的储层中,可导致烃类发生氧化作用,褐铁矿被还原而使红色砂岩漂白,并可产生有机酸,使碳酸盐胶结物发生溶解,产生次生孔隙(Surdam 等,1993)。褐铁矿含量高的红色砂岩物性差,而白色还原带中砂岩物性好且多孔。

2. 烃类氧化-硫酸盐还原作用

烃类氧化-硫酸盐还原作用包括热化学硫酸盐还原作用(TSR)、微生物硫酸盐还原作用(BSR)。TSR 作用包括甲烷气、原油、早期形成沥青的硫酸盐还原作用。甲烷气的 TSR 作用,

生成二氧化碳和硫化氢气体;而原油和沥青的 TSR 作用还可导致沥青的形成:



微生物硫酸盐还原菌(SRB)一般被认为只能消耗喜氧细菌降解烃类的代谢产物有机酸(蔡春芳等,1995b;Machel等,1995)等。近年来,人们发现SRB可直接消耗甲烷和C₁₂以上的烃类(Kirkland等,1995),其最终产物与TSR作用一致。两者都可使得地层中富含硫化氢气体,产生元素硫、黄铁矿及闪锌矿等硫化物。

BSR与TSR作用的区分,目前主要依据地温、H₂S含量、硫同位素及所处的成岩体系。一般认为,硫酸盐还原菌(SRB)多生存于0~80℃温度区,而TSR作用发生于100~140℃及以上;前者生成的H₂S气体质量分数低于5%,而后者高于10%;后者生成的硫化氢和固态硫化物的硫同位素接近于硫酸盐矿物的硫同位素,前者低于此值;TSR作用多发生在连续埋藏的成岩体系,而BSR多发生于不整合面附近及浅层。其中,BSR作用的温度范围存在较大的争议。已有大量的资料表明SRB可生存在92℃以上的环境中;H₂S气体的含量受Fe、Pb、Zn等金属元素分布的影响较大,因而也不是可靠的标志。由上可见,区分BSR和TSR作用必须综合研究,并以产物的硫同位素分布特征为主要依据,并参考成岩体系特点。

三、流体-岩石相互作用的地球化学模拟

自从30多年前开始地化模拟以来,地球化学模拟软件发展迅猛,影响甚大的包括EQ3/6、SOLMINEQ.88、SUPCRT92、NETPATH、PHREEQE等。这些软件是建立在与地质环境无关的化学和热力学原理基础上,研究不同温压条件下系统中矿物、气体、有机质和水溶液间可能发生的化学反应。模拟方法包括正向模拟和逆向模拟。前者是用假定的地球化学反应来预测水和岩石的组分;后者则从观测到的流体化学、同位素组成,确定质量转移过程。地化模拟软件设计的核心是热力学数据库的建立。SOLMINEQ.88(Kharaka等,1988)含有有机水溶组分80种、无机水溶组分260种、矿物220种、温度0~350℃、压力1×10⁵~1000×10⁵Pa。如果缺乏平衡常数实验测定值,则采用相似坡度法,即对于一个特定的化学反应,与温度相关的稳定常数变化趋势与地球化学上可类比的反应一致(Kettler等,1995);另一外延法是利用矿物的焓、焓、焓焓被认为是预测反应平衡常数可行的方法。显然,通过外延,可较大程度地弥补实验测定值的不足。目前,常用SOLMINEQ.88软件来模拟沉积盆地中的水-岩反应。

四、流体-岩石相互作用对矿物润湿性的影响

储层岩石的润湿性控制了体系的位置、流体分布及流动性质,影响地层毛细管压力、相对渗透率及残余油饱和度,因而决定了储层原油采收率。注水采油时,水湿系统的原油采收率比油湿系统高。由于原油采收率的提高意味着巨大的经济效益,因而成为世界上各大公司竞相开展的研究课题,目前主要通过模拟实验法进行研究。研究表明,影响储层润湿性的因素包括:原油中分离出的表面活性物质、矿物(尤其是粘土矿物)表面吸附原油重质组分——沥青质和树脂组分的量及氮、氧、硫极性化合物的吸附量。岩石吸附极性组分含量低,则水湿性强;相反,则油湿性强。控制树脂和沥青质在矿物表面上吸附的关键因素包括:①矿物表面上水膜的存在及其厚度和稳定性;②矿物基质的化学性质与结构;③原油中沥青质和树脂的含量;④原油中沥青质和树脂以胶束聚集体的形式存在;⑤原油中的烃类馏分稳定胶束聚集或使之溶解成为真溶液的能力(林壬子等,1995)。这些认识对改善储层性质是极有益的。

第三节 沉积盆地流体-岩石相互作用研究方法和手段

在盆地沉积物埋藏后所经历的成岩过程中,会发生复杂的微生物、有机质、水、岩之间的相互作用过程。若烃类发生侵位,还涉及烃类参与的反应。传统上往往将它们单独地分别研究。流体-岩石相互作用研究力图将烃源岩、储集岩矿物和孔隙流体(油、气、水)及其中的微生物作为一个完整的地球化学系统来研究其相互作用,这就要求进行沉积学、水文地质学、同位素地球化学、微生物学等多学科交叉研究,将地质观察、实验模拟、计算机模拟结合在一起,解决一些单一学科的问题。下面介绍实验地球化学测试、实验室模拟、热力学理论计算等方面的研究方法。计算机软件模拟将专门分章讨论。

一、实验地球化学测试

沉积盆地流体-岩石相互作用研究需要对储层中油、气、水、岩进行全面的分析。所分析的项目及数量取决于研究的内容和目标,不能一概而论。

1. 分析测试内容

岩石分析 岩石的矿物成分、化学组成和储层物性;碳酸盐胶结物的碳、氧、锶同位素组成;硫酸盐和硫化物的产状、矿物习性、硫同位素组成;粘土矿物的 X 射线衍射分析和氧同位素分析。

流体包裹体分析 流体包裹体包括液相和气相包裹体,液相又包括水相和烃类。均一化温度是各类流体包裹体常分析的内容,用以确定胶结物形成时期、油气注入时间。对于水相包裹体,需测定 Na、K、Ca、Cl 组成及盐度,用激光拉曼光谱测定溶解的 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 气体质量分数, H_2S 硫同位素和 CO_2 的碳同位素。对烃类包裹体则可进行全烃色谱分析,以确定是否发生蚀变。

油田水分析 用毛细管等速电泳或高效液相色谱(HPLC)分析有机酸中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸等的浓度及总量。利用等离子发射光谱(ICP)分析微量元素 K、Sr、Mn、Al、Fe、Zn、B、Li、Cs、Cd 等。用钼-硅法分析其中二氧化硅的含量。用质谱仪分析碳、氢、氧、硫、锶、硼的同位素组成。

烃类分析 分析稠油或沥青的物性和族组成、气相色谱特征、生物标志物和硫同位素,并与正常原油对比,以研究其成因机制。分析伴生气的气体组分和碳、硫同位素。

2. 分析测试技术

国内众多的实验室已建立起了成熟的方法,来分析上述岩石学、流体包裹体及烃类分析的项目。唯粘土矿物(高岭石、蒙脱石和伊利石)的氧同位素分析国内尚未开展,但国外已有报道。油田水有机组分、微量元素及同位素分析,尚未为人熟知,有必要简要介绍。

1) 有机酸分析技术

(1) 等速电泳法(ITP) 该法采用在中空的毛细管内进行恒流电泳的独特的分离分析方法。油水样经水相蒸发预处理,除去大量无机盐类后,即可直接进样进行有机酸分离。所用仪器为瑞典 LKB-2127 等速电泳仪及岛津 IP-2A 型等速电泳仪,检测器为电导检测器、紫外检测器及电位梯度检测器,配以 $200\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 聚四氟乙烯毛细管(LKB-2127)及 $50\text{cm} \times 1\text{mm}$ 、 $100\text{cm} \times 0.5\text{mm}$ 两级聚四氟乙烯毛细管(IP-2A)。采用电解质溶液及尾随电解质溶液分别为组氨酸盐+组氨酸溶液及 2-N 吗啉代乙磺酸溶液,或为 $\text{HCl} + \beta$ -丙氨酸溶液及正

己酸溶液。水相蒸发处理过程为:取水样低温蒸发,调至酸性,然后以丙酮洗涤过滤,再调节至碱性,浓缩定容。方法的回收率及相对标准偏差分别为 96%~105%和 2.4%~7.6%。

(2)区带电泳法(CZE) 由于油田水中 Cl^- 干扰测定结果,等速电泳法需对样品进行水相蒸发预处理,采用区带电泳法则避免了上述预处理。所用仪器为惠普 HP^{3P}CE 高效毛细管电泳仪,毛细管为 50cm×50 μm 内径熔融石英毛细管(有效长度 48.5cm),检测器为二极管阵列检测器。电解质体系为:①邻苯二甲酸氢钾+十六烷基三甲基溴化铵,pH=6.0;②3,5-二硝基苯甲酸+十六烷基三甲基溴化铵+5%甲醇,pH=9.0。检测波长为 254nm 及 210nm,间接检测,压力样进,油田水样过滤后,即可直接进样进行有机酸分离。方法的相对标准偏差为 1.1%~3.5%。

(3)毛细管气相色谱法(GC) 利用 AT1000 大口径极性毛细管柱,对油田水中 C_2 — C_5 一元羧酸进行分离分析。对油田水以水相蒸发除去大量无机盐类后,经浓缩再直接进样,无需酸化和萃取。方法回收率和相对标准偏差分别为 79.6%~100%及 1.9%~6.4%。

2)同步辐射 X 射线荧光分析

利用北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射装置,在专用模式下进行工作。实验测试时,样品受同步辐射 X 射线激发,发生电离,被电离的原子产生次级特征 X 射线。每种元素有其固有的特征 X 射线能量及相应的特征波长,用 Si(Li)探测器测定这些特征 X 射线的能量可判断元素的类别;根据测得的待测元素的特征 X 射线荧光计数与相同实验条件下标样所测的该元素的计数比较,可得出元素的含量。

由于同步辐射具有高亮度、高准直、线偏振及宽频可调等优异特性,因而用于样品的微量元素分析时灵敏度高,对制样要求简单,可在保持样品原始状态下进行测定,并能在相同的实验条件下同时测定一个油田水样品中的 20 多种微量元素,检测下限可达 10^{-6} 量级。

3) δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的测定

δD 的测试采用的是高纯锌(Zn)还原法,即将 2 μL 水样在 390 $^{\circ}\text{C}$ 下经过锌还原出氢气,然后用 MAT251 质谱仪测定氢气的 D/H 值。 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量采用 CO_2 - H_2O 平衡法,即将一定量的 CO_2 高纯钢瓶二氧化碳与 2mL 水样平衡,用 MAT251 型质谱仪测定平衡后 CO_2 的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果均以 SMOW(标准平均大洋水)为标准给出,其标准偏差分别为 1‰~2‰和 0.20‰~0.30‰。

$\delta^{34}\text{S}$ 硫化物硫同位素分析方法是,将硫化物与一定比例 CuO 混合,在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空燃烧制备纯的 SO_2 气体。硫酸盐、自然硫或岩石中微量硫,均采用埃斯卡试剂处理,转化为氧同位素基本纯的硫酸钡。制样时,称取一定量的 BaSO_4 、 V_2O_5 、 SiO_2 (比例为 1:3.5:3.5),混合均匀后放入瓷瓶内,并在其上覆盖一层铜丝,在 980 $^{\circ}\text{C}$ 的真空热解下,制备纯的 SO_2 气,然后用 MAT251 型质谱计测定 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 值。 $\delta^{34}\text{S}$ 值以 CDT(为迪亚布洛峡谷陨石中的陨硫铁)标准给出。其标准偏差为 $\pm 0.10\%$ ~ 0.30% 。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测定方法是,取一定量地层水,用超纯 HCl 酸化,经过标准离子交换技术分离后,在 MTA261 型多接收器质谱仪上进行测定。溶解碳酸盐全岩、胶结物是用超纯的 HCl,溶解页岩采用超纯 HF 和 HClO_4 试剂。分析精度 0.00003~0.00007。其中,地层水样来自中途测试或完井测试。但是,这类样品不可能有足够的采样覆盖面,尤其在井内更是如此。最有效的弥补方法是使用岩心样品,这就涉及岩心的保护及其水的离心分离。在应用了低浸染取心技术(即最大限度地减少泥浆对水的污染)以后,这种方法非常实用。还有一种是 RSA

法,即残余盐分析法。在实验室中用超纯水浸滤未经保护的常规岩心,以溶解孔隙中的盐。这种盐是岩心在储藏期间从蒸发的地层水中沉淀出来的。由于不可能浸滤出100%的盐类物质,所以浸滤出的盐不保留原始地层水总体化学性质。但是通过对RSA法的有效性严格检验后,发现锶同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值却不受影响。在取样过程中必须避免在岩心边缘、裂隙面和含有高渗透性岩石的部位取样,筛去具有污染特征的数据(取决于渗透性与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 之间的关系),还要沿一些岩样的半径方向测定RSA法的数据特征,以此来校验岩心中央未被污染水的稳定比值。与多种钻井泥浆渗透液相比,地层水中的高Sr含量意味着水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比对污染作用相对地不太敏感。比较而言,地层水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.705~0.730,砂岩中矿物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化范围更大:斜长石或碳酸盐小于0.710,钾长石大于0.730,而云母大于0.800。可见,用RSA法可以将油田水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值十分精确地测定出来(Smalley, 1987)。

二、实验室模拟

模拟实验是在实验室中通过控制实验条件来模拟自然条件下流体-岩石相互作用的过程。模拟实验包括动力学和热力学两种模拟方法。中国地质科学院张荣华研究员一直在模拟研究开放体系中方解石、萤石等矿物-水的反应动力学。而沉积盆地水-岩反应更常发生在半封闭-半开放体系中。模拟的内容包括:有机酸、 CO_2 的生成;有机组分(原油、有机酸等)参与的水-岩相互作用;金属有机配位化合物稳定性的实验测量等。常用的模拟实验方法是流动或动态实验装置(Barth等,1988;杨俊杰等,1995)。该方法是将反应溶液从一端注入,并在控制的温度、流速下与反应容器中涂有环氧树脂的岩心发生作用。反应溶液可以是各种合成地层水,可含有机酸或原油。在不同的持续时间里从另一端收集反应后的溶液,观测水化学的变化。另一方法采用间歇反应器(静态装置),反应容器可用不锈钢、钛制成。采集并分析经不同时间反应后的溶液,对比实验前后岩石的显微特征、物性或原油性质的变化,以达到模拟研究流体-岩石相互作用的目的。

三、热力学理论计算

热力学理论计算方法是运用热力学定律,对地球化学反应和过程进行理论计算来推断和解释各种地球化学现象(梅廉夫等,1994),可为实验结果的延拓、解释和检验提供理论依据。倪师军等(1993)根据流体包裹体温度、压力、成分及 E_h -pH值,计算了成岩流体与矿物相互作用的趋势。而自由能更广泛应用于化学反应趋势的预测上。McBride(1987)、罗明高(1995)以反应的自由能模拟计算了成岩作用的序列;Meshri(1990)对比研究了碳酸和有机酸的热力学反应能力,计算了碳酸盐矿物方解石和铝硅酸盐矿物长石的溶解趋势和向粘土矿物转化趋势。Giles(1990)利用质量传递方程研究了矿物溶解-沉淀、离子迁移能力对次生孔隙和总孔隙度变化的影响。可见,热力学理论计算已用于地质现象的解释和预测上,是计算机软件模拟的基础。但相对而言,考虑的因素较为单一。

第二章 基本地质概况

由于沉积盆地流体-岩石相互作用是在特定的温度场、压力场、化学场下发生的,所以,必须研究温压场和化学场变化的控制因素。构造演化、沉降埋藏史控制了温度和压力场变化,从而控制了水-岩反应强度。研究沉积环境可以确定沉积水性质和沉积物组成特征,从而提供地层水化学演化的初始条件;沉积环境辅以有机地球化学的研究还可确定有机质类型及其分布,为研究储层中有机化学溶剂来源、有机物-无机物相互作用提供了基础。研究构造演化和水文地质旋回,可以为探讨流体的混合、对流及流动的通道和时期提供依据。

第一节 沉积构造史

塔里木盆地是塔里木板块的核心稳定部分,是在太古宇、元古宇基底上,由古生界克拉通地台沉积和中新生界前陆盆地沉积两大构造层叠合而成。现今的塔里木盆地是晚二叠世开始形成的、以周边山系为边界的中新生代盆地。其边界超壳断裂控制了盆地的构造演化。前震旦纪末的塔里木运动结束了塔里木盆地基底的拼合过程,形成统一的、陆壳基底的古塔里木板块。古克拉通又经历了震旦~奥陶纪克拉通边缘拗拉槽、志留~石炭纪克拉通内拗陷、二叠纪克拉通内裂谷盆地、三叠纪前陆盆地、侏罗~老第三纪陆内拗陷以及新第三纪及第四纪复合前陆盆地等六阶段构造演化。根据构造演化特征,可划分出塔北隆起、塔中隆起、塔南隆起及库车拗陷、北部拗陷、西南拗陷、东南拗陷等三隆四拗7个一级构造单元和22个二级单元(图2-1)。塔北隆起包括轮台凸起、库尔勒鼻隆、草湖凹陷、轮南低凸、哈拉哈塘凹陷、南喀-英买力低凸起。塔中隆起可细分为塔中低凸起、塔东低凸起、巴楚凸起。

塔里木盆地构造运动频繁,所发现的地层不整合界线达18个,其中区域上大地层不整合接触界线(图2-2)尤为重要。塔里木运动造成震旦系与前震旦系的不整合接触。志留系与奥陶系及下伏地层的不整合,造成塔中中央断垒带东部及塔北隆起等地缺失中上奥陶统,代表奥陶纪末的加里东晚期运动。泥盆纪末的早期海西运动造成石炭系与泥盆系及下伏地层的不整合。塔北隆起,仅在哈拉哈塘凹陷发育泥盆系—志留系,其它地区缺失。这期构造运动对流体运聚具有较大的影响。晚期海西运动使得三叠系—上二叠统与下伏地层不整合接触。侏罗系与三叠系及下伏地层的不整合是三叠纪末印支运动的结果。印支运动使塔北隆起的轮台凸起、库尔勒鼻隆、哈拉哈塘凹陷西北部东河塘地区、南喀-英买力低凸起三叠系剥失殆尽。牙哈地区侏罗系与寒武—奥陶系直接接触,孔雀河斜坡(库南1井)侏罗系与下伏下三叠统不整合接触。但在草湖凹陷(如草2井)、轮南低凸(轮南3井)、哈拉哈塘凹陷(如哈1井)均为假整合与整合接触。白垩纪末的晚期燕山运动引起第三系与白垩系及下伏地层的不整合。

寒武—奥陶纪时,塔里木盆地主要为台地、斜坡、广海陆棚及半深海相碳酸盐岩沉积,在满加尔拗陷沉积一套浊积岩相深灰色泥岩,盆地西部为滨海相灰岩及钙质泥岩。晚奥陶世末