

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

水化学中的 r_{Cl}/r_{SO_4} 比值在石油 普查勘探中的应用

張 金 來

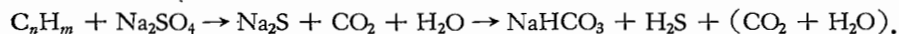
一、理 論 依 据

油田水与一般水有迥然不同的特征:

1. 矿化度极高, 可达 200 克/升或更高;
2. 为 $NaHCO_3$ 盐水或 $CaCl_2$ 盐水, 氯化物含量很高, 尤其是 $NaCl$ 的含量可达 47.5% 以上;
3. 微含或完全不含硫酸盐, 因此 r_{Cl}/r_{SO_4} 比值很大或无限大;
4. 含有环烷酸(H.K)、酚(C_6H_5OH)、碘(I)、溴(Br)、硼(B)、氨(NH_4)、鋇(Ba)、锶(Sr)、镭(Ra)等微量元素和组分, Cl/Br 比值很低;
5. 含某些溶解气体: H_2S 、 CO_2 、 CH_4 及重烃类等, 氮/氩比值较高, 不含自由氧。

普查石油的水化学指标很多。 r_{Cl}/r_{SO_4} 比值是其中一个比较可靠的指标。

油藏中普遍存在硫酸盐还原细菌(图 1)。硫酸盐还原细菌在油藏的乏氧条件下, 可以将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S , 而将石油氧化成 H_2O 和 CO_2 ^[1]:



这是油田水中 SO_4^{2-} 含量甚微乃至完全消失的主要原因。

在储油的地质环境中, 水文地质封闭条件良好, 地下水的运动十分迟缓或者近于停滞, 水循环十分困难, 交替作用也很微弱, 由于 Cl^- 的溶解度很大, 因而导致油田水的 Cl^- 含量很高, 最高可达 180 克/升。

在研究区内, Cl^- 离子含量随着接近含油边界而有规律地增加。

因此, 在石油普查勘探中应用 r_{Cl}/r_{SO_4} 比值, 实际上是对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的联合使用。

r_{Cl}/r_{SO_4} 比值之所以能在水化学异常中有明显的显示, 是由于受油田水影响的潜水或地表水内的 Cl^- 增高和 SO_4^{2-} 减少所致。

假设油田水只以扩散的形式影响潜水或地表水, Cl^- 增高的原因有:

1. Cl^- 离子易于挥发, 扩散系数最大^[4]。计算表明, 当浓度相同时, Cl^- 的扩散速度比气态碳氢化合物还大。
2. Cl^- 在油田水中含量很高, 而潜水或地表水中的含量却很低, 两者存在着很大的浓度差(即浓度梯度), 根据盐分扩散定律^[1], Cl^- 的扩散与浓度梯度成正比, 因此, Cl^- 易于向地表转移。
3. Cl^- 在水中的含量大小, 一般不受氧化-还原作用的影响, 由地下向地表运移过程中含量比较稳定。

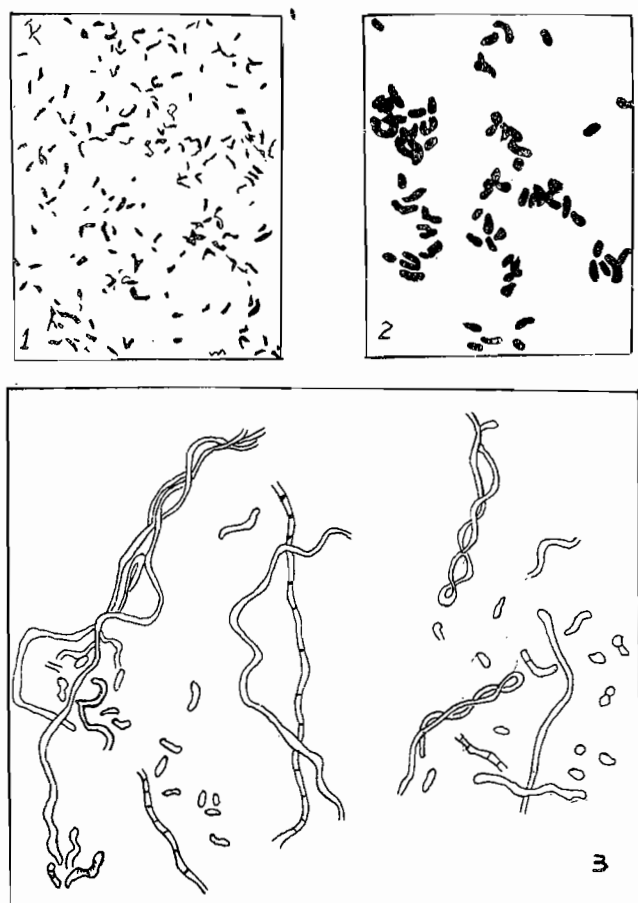


图 1 油田水中的硫酸盐还原细菌

1—*Vibrio desulfuricans* ($\times 800$); 2—*Vibrio rubenschiikii* ($\times 1200$);
3—*Vibrio desulfuricans* var. *granularis* 波状菌和杆状菌 ($\times 2000$)。

地下盐分向地表运移主要是沿裂隙或断裂,即渗滤运移,这样,其影响就更大。

潜水或地表水异常中 SO_4^{2-} 减少的原因主要是受脱硫作用的影响。与油有关的脱硫作用是这样产生的:油藏中的物质(碳氢化合物)沿断裂或裂隙向地表运移,当它通过潜水层时,便发生生物化学的脱硫作用: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ 。结果 SO_4^{2-} 被还原,从而消失或减少。参加反应的脱硫细菌是随油藏物质一同由油藏内运移上来的。

二、 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值在水化学普查石油中的应用

在水化学普查石油中, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值被广泛地用来发现水化学异常。根据我们初步研究,该比值在所有水化学异常中均有明显的显示,并且有时还伴有 H_2S (图 2)。

实践证明, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值可以反映以下问题:

1. 反映油藏(图 3)。
2. 反映断层(图 4)。

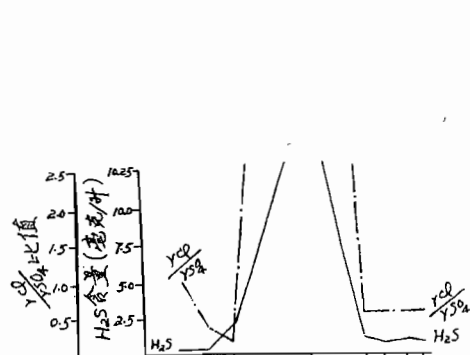


图2 某水化学异常中的 rCl/rSO_4 与 H_2S 曲线图

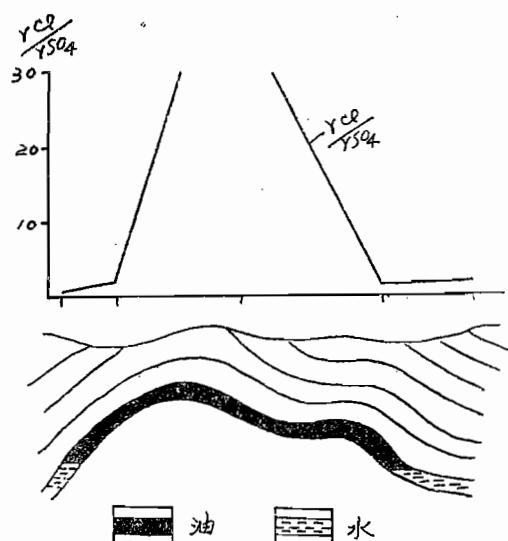


图3 某油藏上的 rCl/rSO_4 曲线图

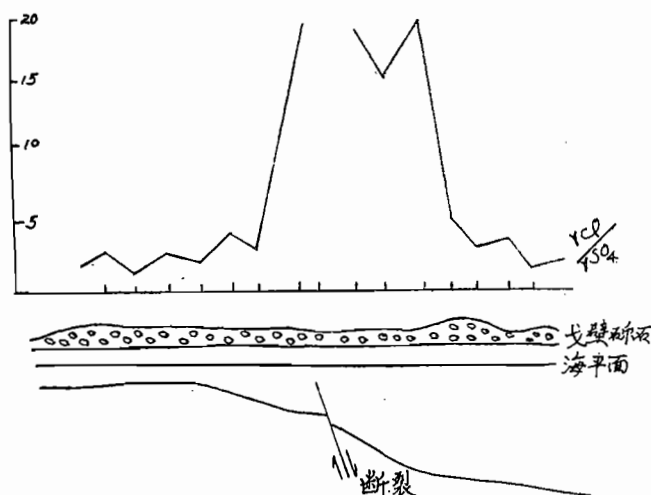


图4 反映断裂的 rCl/rSO_4 比值曲线

3. 反映隐伏构造。

气候、地形和岩性,是影响 rCl/rSO_4 背景值和异常值的主要因素;其中气候因素起决定性作用。

研究区属半干旱气候, rCl/rSO_4 比值的一般背景值小于1—2,异常值大于2。由于研究区的面积广大,随气候、地形和岩性等条件的差异,各地区的异常值大不相同(表1)。

表1 研究区 rCl/rSO_4 异常值表

气候地形条件	岩性条件	地质条件	rCl/rSO_4
沙漠草原区	不含石膏	潜伏构造上	4.5
	不含石膏	潜伏构造上	10
	不含石膏	潜伏构造上	10
黄土高原切割剧烈地形区	不含石膏	已知油藏上	500
	含石膏	背斜上	1.4
黄土高原中等地形	含石膏	潜伏构造上	2.0

所以不同气候带, rCl/rSO_4 比值背景值和异常值有很大差别;而同一气候带的潜水

由于受地形的影响,其背景值和异常值亦各有所异。

关于这方面的资料, B. A. 柯夫达和 П. C. 斯拉文作过统计^[3]。

根据我们的研究,在水化学普查石油中应用 rCl/rSO_4 比值有两个优点:

第一,它能部分地消除气候、地形等因素的影响。前已述及,气候、地形等因素对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的含量有很大影响,如果单纯地应用 SO_4^{2-} 或 Cl^- ,有时不易发现异常,而应用 rCl/rSO_4 比值,由于与油有关的水 SO_4^{2-} 和 Cl^- 含量是趋向于两极值,即使 SO_4^{2-} 和 Cl^- 有微弱的变化,也能够比较清楚地反映出来。

第二, rCl/rSO_4 与 $(rCl - rNa)/rMg$ 比值同时应用,有助于从假异常中判别出与油有关的真异常。在真异常中往往这两个比值吻合(图5)。而在假异常中虽然也有异常的其他特征显示,但这两个比值往往不相吻合。因为假异常多半是由于地表浓缩的盐渍化所致,在盐渍化中往往聚集比较高的硫酸盐。

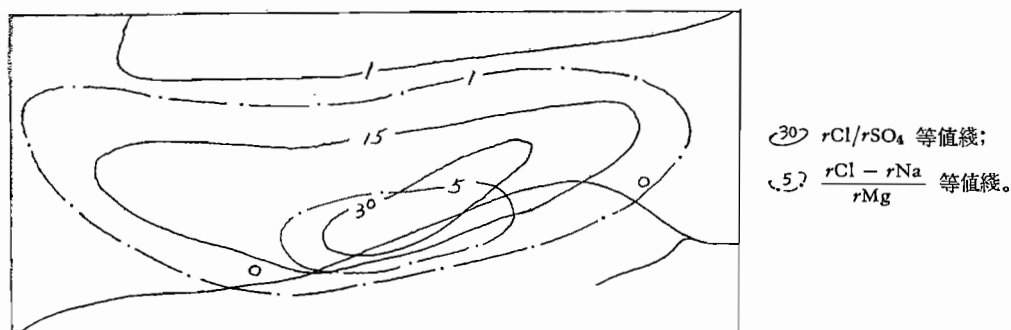


图5 某区水化学异常中 rCl/rSO_4 与 $(rCl - rNa)/rMg$ 关系图

虽然如此,但必须考虑影响 SO_4^{2-} 的因素是很多的,除气候、地形条件外,岩性成分起着决定性作用。在岩层中富含石膏的地区,岩层受到溶滤后,便有大量的硫酸盐进入水中,对 rCl/rSO_4 比值的背景值和异常值有很大影响(表2)。

表2 rCl/rSO_4 背景值和异常值表

岩性成分	rCl/rSO_4	
	背景值	异常值
含石膏地区	<0.2	>1
不含石膏地区	1—2	>2

必须注意到这种情况:在沼泽和各种蓄水池的底部,有与大气隔绝的软泥层,如果这种软泥层的有机质发生无氧分解,便产生与油无关的脱硫作用,也会引起水中 SO_4^{2-} 含量大大减少,甚至完全消失。在低洼的草原区可以见到这种现象。

人类活动和其他因素的影响,地表水被污染,也可以引起 Cl^- 含量的增高,显然这与油没有联系。

因此,在应用 rCl/rSO_4 比值时,必须全面考虑影响 SO_4^{2-} 和 Cl^- 含量变化的因素,否则,将导致不正确的结果。

经验表明, rCl/rSO_4 比值最高点往往与构造高点相吻合,如果不吻合,应研究其偏移的原因。这些原因可能是:1)地下水露头不佳,取样点分布不均匀;2)含油构造被断裂所破坏。

总之,在整个石油普查中,不能仅仅依靠 rCl/rSO_4 这一个指标,应该与其他指标结

合,尤其是应与矿化度、 $(r\text{Cl} - r\text{Na})/r\text{Mg}$ 比值等结合,才能取得良好的效果,因为与石油无关而影响 SO_4^{2-} 含量变化的因素比较多,有时也很难查明这些因素,如不借助其他指标加以鉴别,往往会得出错误的结论。

三、 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值在水化学勘探石油中的应用

在研究范围的几个含油区,曾以预测含油边界为目的对 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值进行了研究,发现 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值随着接近含油边界而有规律地增高(表 3)。

表 3 研究区 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 随接近含油边界变化表

地区	地 层	$r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 的 变 化			控 制 条 件				
		含 油 区	油水过渡区	非含油区	岩性成分	水文地质垂直带	水文地质水平分带	温 度	pH
东南部	J	15—100	2—15	<2	不含石膏	水交替阻滞带	排 洩 区	<70℃	>5
西部	T	50—1,000	30—50	15—30	微含石膏	水交替停滞带	承压区(近补给区)	<70℃	>5
东部	T	>300	16—300	<20	不含石膏	水交替停滞带	承压区(近排泄区)	<70℃	>5

从表 3 可以看出,虽然变化的范围值各地不一,但总的变化趋势是一致的。只不过由于各地地质条件有差异,引起了范围值的不同。

上述事实表明,应用 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值可以大致预测含油边界。如果能通过对钻孔对地下含水层和含油层的 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值进行研究,找出适于该区的变化规律,对进一步勘探预测含油边界有很大帮助。

对勘探中试油所获得的 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 资料研究表明,研究区的西部油层的 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值均大于 100,而东部油层的 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值却大于 300。因此,这两个数值便成为这两个地区以后试油时判断油层的指标之一。

表 3 和上述数值范围是综合考虑以下条件而确定的。这些条件分别控制着 SO_4^{2-} 和 Cl^- 含量变化。

控制 SO_4^{2-} 变化的条件的有:

1. 岩层物质成分。研究区侏罗纪和三迭纪岩层一般不含或微含石膏,是 SO_4^{2-} 含油低的主要原因。

2. 水文地质垂直分带。研究区有一个油藏埋藏深度仅 42—180 米,含油区 SO_4^{2-} 含量为 0.5—2%;油水过渡区为 2—14%;非含油区 > 14%。由于油层埋藏浅,虽然岩层中不含硫酸盐类,但水的性质却接近地表水的特征,证明与地表水有自由交替作用。古勃金和林特罗曾有过统计,凡油层遭到破坏时(即产生自由水交替), SO_4 含量不低于 0.4%。可见,自由水交替带 SO_4^{2-} 含量较高。

研究区侏罗纪岩层属水交替阻滞带, SO_4^{2-} 含量比自由交替带显著减少;而至水交替停滞带的三迭纪岩层, SO_4^{2-} 的含量更低(表 4)。

3. 是否有妨碍脱硫作用的因素存在。一般认为,妨碍脱硫作用进行的因素是温度和 pH 值。当温度大于 70℃或 pH < 5,均具有杀菌的作用,生物化学的脱硫作用

表 4 不同水文地质带中 SO_4^{2-} 含量表

水文地质垂直分带	地 层	$\text{SO}_4^{2-}(\%)$	
		含 油 区	非含油区
水交替阻滞带	J	0.5—2	>14
水交替停滞带	T	0—0.7	3—5

便不能进行。研究区无论是侏罗纪还是三迭纪岩层,温度均低于 70°C , 水的 pH 值大于 5, 说明 SO_4^{2-} 含量比较低的原因主要是脱硫作用引起的。因此, 有的地方 SO_4^{2-} 含量为零。

在上述各条件的影响下, 研究区的 SO_4^{2-} 含量随接近含油边界而有规律地减少, 参考国外资料, 也有这种变化规律(表 5)。

表 5 SO_4^{2-} 含量随接近含油边界而变化表

地 区	含油边界位置	地 层	$\text{SO}_4^{2-}(\%)$		
			含 油 区	油水过渡区	非含油区
中 国 某 地		J—T	0.6—2	4—15	>15
		T	0.5—2	2—14	>14
		T	0—0.7	0.3—3	3—5
苏 联 费 尔 干		E	0.53	1.03	31.0

研究区油层内的 Cl^- 含量有以下变化规律:

1. 补给区较排泄区 Cl^- 含量低。可见, 地下水流程愈长, Cl^- 含量愈高。

2. 埋藏愈深, 水交替作用愈弱, Cl^- 含量愈高。

3. 岩层渗透性愈差, Cl^- 含量越高。

按着上述规律, Cl^- 含量随着接近含油边界而增高的变化如表 6 所示。

表 6 Cl^- 含量随接近含油边界而变化表

地 区	含油边界位置	$\text{Cl}^-(\%)$		
		含 油 区	油水过渡区	非含油区
中 国 某 地	西部	40—48	33—46	<33
	东部	49—49.8	48	<47—48
苏 联 费 尔 干		49.5	47	4.1

综合上述得知, 影响 SO_4^{2-} 和 Cl^- 变化的因素结合起来决定着 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值的应用条件。

所以, 在不同的地区应用 $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值时, 必须综合地考虑这些条件, 根据这

些条件, 确定出适于研究区的范围值。

四、结 束 语

在水化学普查勘探石油中, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值是一个比较可靠的指标, 我们对它总的认识是:

1. 从理论上讲, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值与石油有一定的关系; 实践证明, 这种关系是确切的。

2. 在水化学普查石油中, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值在所有水化学异常中都有显示, 它不仅反映断裂, 还可以反映隐伏构造。

3. 在水化学勘探石油中, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ 比值可以用来大致预测含油边界, 并且在试油中还可以作为判断油层的主要指标之一。

但在应用时, 必须全面考虑影响 SO_4^{2-} 和 Cl^- 变化的各种因素。

主 要 参 考 文 献

- [1] 卡尔采夫 A. A. 1960 油、气田地球化学普查勘探法。石油工业出版社。
- [2] 米特加尔茨 B. B. 1963 根据费尔干的研究资料论地下水化学成分石油普查意义。石油普查水文地质问题。中国工业出版社。
- [3] 柯夫达 B. A.、斯拉文 П. C. 1956 地下含油的土壤地球化学指标。地质出版社。
- [4] 索柯洛夫 B. A. 1959 油气运移。科学出版社。