

松辽盆地北部不同类型干酪根氧化产物中 有机酸成分分析及对储层结构影响研究

黄福堂 邹信芳 姜洪启 张作祥 王建贵

(大庆石油管理局勘探开发研究院,黑龙江大庆 163712)

本文通过大量的室内试验,建立了干酪根氧化试验和氧化产物中有机酸的分析方法。并首次对松辽盆地北部三肇地区不同类型干酪根进行研究,通过对 3 口井 54 块岩心不同浓度有机酸浸泡液中各种离子进行检测,同时对岩石物性、孔隙结构变化特征分析与研究发现,①不同类型干酪根氧化产率具有明显的不同;②有机酸的存在对储层次生孔隙发育起着重要的作用。这些实验研究对次生孔隙成因研究有初步的认识,为今后寻找次生孔隙发育地区提供了重要的科学依据。

关键词 干酪根氧化 有机酸转化率 分析方法 溶蚀实验 孔隙特征 岩石物性
第一作者简介 黄福堂 男 46 岁 高级工程师 石油地质

近年来关于有机酸的成因和有机酸对储层结构影响研究已引起国内外有关研究工作者的高度重视和注意。在有机质演变过程中,生油母质干酪根在复杂的地层条件下,以氧化、热解等方式生成大量的有机酸。有机酸对岩石物性的影响评价在国内已开展了许多研究工作。据文献报道,有机酸具有溶解和络合两种作用,在岩石被溶解形成次生孔隙过程中有机酸起着重要的作用。

本文首次采用室内试验的方法研究了松辽盆地储层次生孔隙成因与有机酸之间关系。在研究过程中,建立干酪根氧化流程及氧化产物有机酸分析方法。该分析方法采用直接进样,可依次分离出甲酸、乙酸、丙酸及草酸等 4 种有机酸,经两年来对油田水分析使用,该方法具有分析速度快、精度高、重现性好的特点。同时,对 3 口井 54 块岩心在不同深度有机酸进行浸泡试验发现,有机酸对砂岩中长石颗粒具有明显的溶蚀作用,试验表明有机酸溶蚀作用是砂岩次生孔隙形成的重要原因。因此,开展干酪根氧化及氧化产物有机酸对储层结构影响研究,对于次生孔隙成因的认识和寻找次生孔隙发育储油地层有着十分重要的意义。

1 干酪根氧化产物中有机酸分析方法与试验

1.1 测试方法原理

将 100 μ L 试样用进样器注入离子色谱仪进样阀中,样品在高压泵压入的 5mmol/L 氢氧化钠和 0.1mmol/L 苯甲酸钠淋洗液的带动下,经恒温后进入防护柱(除去大微粒和具有强粘附性的化学物质,以防止污染分离柱),样品通过防护柱后继续在流动的淋洗液的带动下,进入阴离子交换柱,由于样品中各种阴离子在交换柱固定相和淋洗液之间分配系数不同,各种阴离子在经阴离子交换柱后流出的时间也不同,从而使样品中阴离子分离开。当被分离的各种阴离子经电导检测器时,检测到电导率的变化,经记录仪记录下各种组份变化,

并以色谱峰的形式记录下来,然后通过量峰即可计算出各种有机酸的含量。

1.2 仪器结构

离子色谱仪型号为 266-059,该仪器主要有 5 个系统组成。

(1)Wescan 352 型自动取样系统包括:专用的 ViC-20 微机盘,CRT9" 显示器,电驱动六通阀和有 114 个样品容量的托架。

(2)HPLC 单柱泵系统包括:单柱泵和流量控制电路。

(3)柱分离和 ICM 电导检测系统包括:进样阀、防护柱、分离柱(型号 269-029)、ICM 电导检测器及信号调节器、显示器等。

(4)Wescan 273 型柱后反应检测器包括:光度计控制单元、光度计池、混合装置和试剂泵等。

(5)数据记录系统:记录仪型号 BD40。

1.3 分析步骤(见图 1)

(1)启动离子色谱仪主机,仪器稳定后打开记录仪电源,调节纸速为 5mm/min,调节量程为 10mV 或 20mV 位置。

(2)转动进样阀手柄到 LOAD 位置,稳定至少 2min。

(3)用带有 22 号标准针头的注射器取约 1mL 水样(样品中应不带有气泡)。

(4)注射器针头插入进样阀,直至针头稳定的插入阀的底部,缓慢将 1mL 样品推入进样阀中。

(5)不提注射器,迅速把进样阀手柄转到 INJECT 位置,这样流动的淋洗液将回路中 100 μ L 样品带进色谱柱进行分离,在检测器上检测。

(6)记录仪把样品在电导检测器上检测到的电信号,以色谱峰的形式记录下来。

1.4 方法条件试验

(1)精密度及准确度试验 配制乙酸与丙酸浓度分别为 60mg/L 的标准样 100mL,然后在离子色谱仪上进行平行测定,测定结果见表 1。

根据表 1 中所列出的数据及标准偏差计算公式:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i - M)^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中: S 为标准偏差; M_i 为测定值; M 为测定值的平均值; n 为测定次数。

将所测定数据代入公式(1):

$$S_{\text{乙酸}} = \pm 0.585 \quad S_{\text{丙酸}} = \pm 0.407$$

相对偏差分别为:乙酸 0.98%,丙酸 0.68%。

通过试验,该仪器的精度达 99.02% 以上,达到有机酸测定的精度要求。

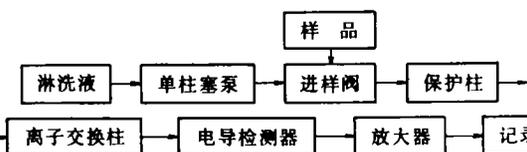


图 1 Wescan 离子色谱仪工作流程图

表1 同一标准平行测定结果对比表

序号	乙酸测定值 (mg/L)	乙酸平均值 (mg/L)	乙酸 绝对误差	丙酸测定值 (mg/L)	丙酸平均值 (mg/L)	丙酸 绝对误差
1	60.74	60.0	+0.74	60.56	60.00	+0.56
2	60.17	60.0	+0.17	59.66	60.0	-0.34
3	60.74	60.0	+0.74	59.66	60.0	-0.34
4	59.94	60.0	-0.06	59.66	60.0	-0.34
5	59.04	60.0	-0.96	59.66	60.0	-0.34
6	59.60	60.0	-0.40	60.56	60.0	+0.56
7	60.17	60.0	+0.17	59.66	60.0	-0.34
8	59.60	60.0	-0.40	60.56	60.0	+0.56

根据表1所列数据,该方法最大相对误差分别为:

$$D_{\text{乙酸max}} = \frac{0.96}{60} \times 100\% = 1.6\% \quad D_{\text{丙酸max}} = \frac{0.56}{60} \times 100\% = 0.93\%$$

(2)回收率试验 作者分别选择了4口井油田水样,稀释后准确加入乙酸钠和丙酸钠标准样,(见表2)。

表2 回收率试验数据表

乙 酸						
样品编号	原样测定值 (mg/L)	NaAc 加入量 (g)	理论增加值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收量 (mg/L)	回收率(%)
306	12.5	0.0028	41.2	53.5	41.0	99.5
307	10.5	0.0037	51.5	62.5	52.0	101.0
309	23.0	0.0044	64.7	87.5	64.5	99.7
311	8.8	0.0046	67.7	73.5	64.7	95.6
丙 酸						
样品编号	原样浓度 (mg/L)	加入 C ₃ H ₅ COONa 量 (g)	理论增加值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收量 (mg/L)	回收率(%)
306	6.0	0.0025	38.0	43.2	37.2	98.7
307	0.0	0.0022	34.4	32.0	32.0	93.0
309	0.0	0.0025	38.0	35.0	35.0	92.1
311	0.0	0.0042	63.9	59.5	59.5	93.1

从表2中的数据对比结果看,4个样品分别加入不同量的丙酸钠和乙酸钠,乙酸钠的回收率在95.6%~101.0%之间,说明了油田水中其它阴离子对乙酸的测定结果干扰较小,因

此回收率较高。而丙酸钠回收率在 92.1%~98.7% 之间，回收率偏低。

从以上两个方法试验结果来看，该方法准确度高、精密度高、回收率较好，是分析油田水中有机酸的理想方法。

2 干酪根氧化方法选择与试验

2.1 干酪根氧化试验方法的选择

干酪根氧化产物中，各种离子干扰对分析结果的影响与氧化剂选择有着密切的关系。为了选择和确定最佳的氧化剂，作者采用多步多级氧化法(图 2)，对肇深 5 井干酪根试样分别采用高锰酸钾和双氧水两种氧化剂进行氧化试验。氧化产物稀释后利用离子色谱进行分析，其分析谱图见图 3。

从图 3 中可以看出，选择双氧水做氧化剂氧化生成的各种离子对有机酸的分析结果干扰较小，甲酸、乙酸、丙酸的分离较好。而选用高锰酸钾做氧化剂，由于溶液中 MnO_4^- 、 MnO_3^- 等阳离子的干扰，使各种有机酸在离子色谱仪中不能有效分开。从图 3 中也可以看出，双氧水做为氧化剂比高锰酸钾做氧化剂生成有机酸含量高。

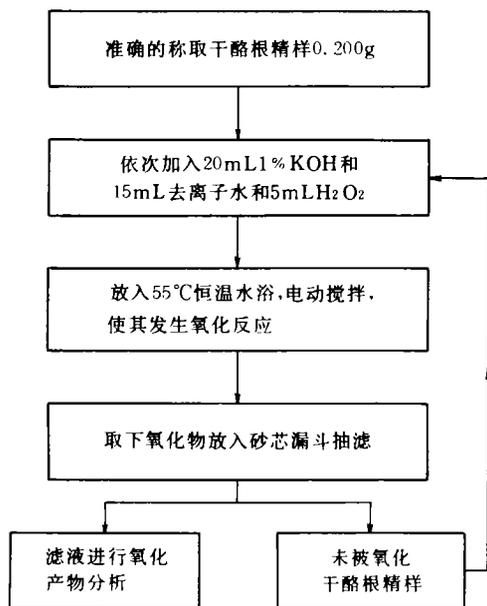


图 2 干酪根氧化试验流程图

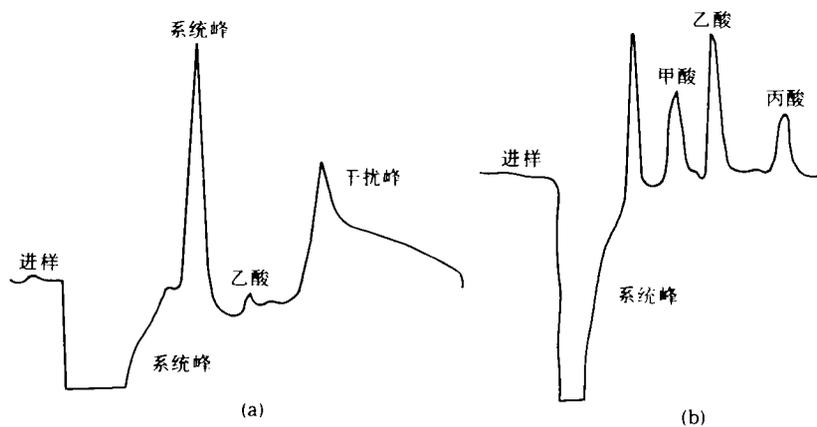


图 3 不同氧化剂氧化产物中有机酸分析谱图

(a) $KMnO_4$ 氧化剂; (b) H_2O_2 氧化剂

2.2 氧化时间对有机酸转化率影响

(1) 干酪根样品选取 为了有针对性地研究不同类型干酪根氧化生成有机酸的产率，作

者选取肇深5井、宋5井、东6井和东7井等4口井3种类型的干酪根样品。

肇深5井白垩系的登娄库组(4359.0~4365.0m)岩性为灰黑、绿灰紫褐色泥岩夹灰白、棕色砂岩,暗色泥岩主要集中在登二段。有机碳平均为0.71%,氯仿沥青A平均0.023%,总烃含量平均为0.016%。白垩系的登娄库组 R^o 为1.34%~2.2%。由此可见白垩系的登娄库组具有一定的生气能为,生油母质为腐殖型(Ⅲ型干酪根)。

宋5井干酪根样为Ⅰ型干酪根,井深1696.6m。东6井和东7井干酪根样为Ⅰ型干酪根,井深分别为752.0m和752.6m。

(2)试验步骤 准确称取0.100g肇深5井和宋5井干酪根样,分别放入两支100mL比色管中,再分别加入30mL1%KOH、10mL去离子水和20mL双氧水,然后在55℃恒温水浴中使其氧化,每隔一天取样过滤,并用离子色谱仪检测氧化产物中有机酸含量。

(3)试验结果 从不同氧化时间与有机酸产率的对比结果中可以看出,肇深5井的干酪根氧化,3~4天内有机酸产率比较高;而宋5井干酪根氧化产物中有机酸含量随氧化时间增加而增加(见图4、图5),从不同的氧化时间与有机酸产率对比结果看,两种类型干酪根的氧化产物中都有大量地乙酸生成,乙酸含量在300mg/L以上,而甲酸和草酸产率较低,一般不超过100mg/L。

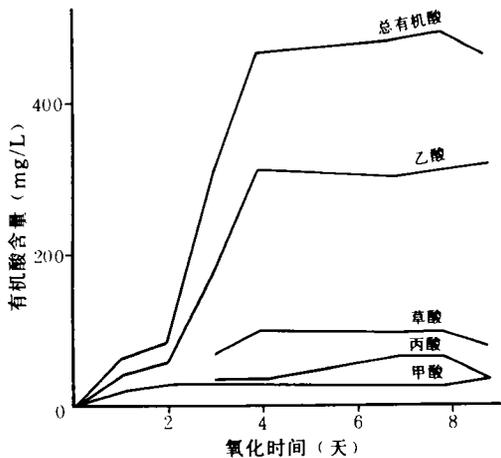


图4 肇深5井干酪根不同氧化时间与有机酸产率关系图

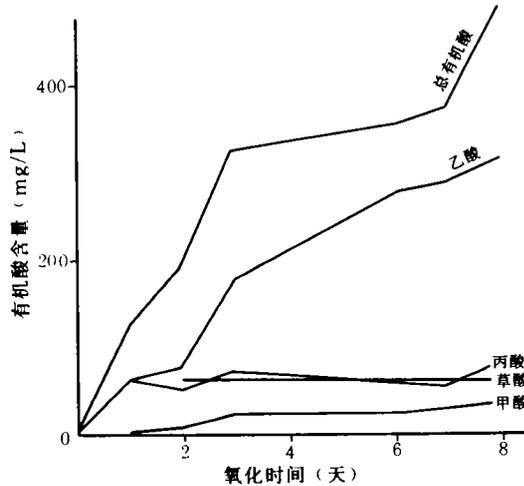


图5 宋5井干酪根不同氧化时间与有机酸产率关系图

2.3 不同类型干酪根氧化后有机酸的产率

(1)试验步骤 准确地称取干酪根样品各0.200g于100mL的比色管中(肇深5井、宋5井、东6井和东7井),然后加入1%的KOH30mL,去离子水20mL和双氧水10mL,置于55℃恒温水浴锅中恒温氧化,待氧化完全后取下放在砂芯漏斗中进行抽滤,滤液稀释后在离子色谱仪上进行分析,滤后残渣再加上上述氧化剂继续氧化,直至测定氧化产物中无有机酸生成为止。

(2)试验结果 从不同类型干酪根氧化产物中有机酸的产率看(表3、表4、表5),东6井和东7井Ⅰ型干酪根平均氧化产率为9.13%;宋5井为Ⅲ型干酪根,其氧化产率为

13.49%; 肇 5 井为 III 型干酪根, 氧化产率为 29.5%。4 口井干酪根氧化试验对比结果表明, 干酪根成熟度越高氧化生成有机酸的产率越高, 反之越低。

表 3 I 型干酪根氧化生成有机酸产率试验表

井号	次 序	乙 酸 (mg)	丙 酸 (mg)	草 酸 (mg)	合 计 (mg)
东 6 井	1	1.15	1.19	0.91	3.25
	2	0.69	0.95	0.50	2.14
	3	1.42	0.78	0.50	2.70
	4	1.84	1.70	0.20	3.74
	5	1.26	0.54	0.10	1.90
	6	1.84	0.60	0	2.44
	7	0.92	0.54	0	1.46
	8	0.75	0.42	0	1.17
	9	0.28	0.30	0	0.58
	10	0	0.30	0	0.30
合 计		10.15	7.32	2.21	19.68
东 7 井	1	0.90	2.68	2.02	5.60
	2	0.23	0.83	0.21	1.27
	3	1.33	0.72	0.21	2.26
	4	0.57	0.50	0.10	1.21
	5	1.10	0.60	0.10	1.80
	6	0.74	0.48	0	1.22
	7	1.26	0.30	0	1.56
	8	0.76	0.42	0	1.18
	9	0.74	0	0	0.70
	10	0	0	0	0
合 计		7.63	6.53	2.64	16.84

表 4 I 型 II 型干酪根氧化生成有机酸产率试验表

井号	次 序	甲 酸 (mg)	乙 酸 (mg)	丙 酸 (mg)	合 计 (mg)
宋 5 井 (I 型)	1	3.0	4.2	1.5	8.7
	2	2.4	4.0	1.5	7.9
	3	0.00	3.4	0.8	4.2
	4	0.0	3.7	0.4	4.1
	5	0.0	2.88	1.50	3.38
	6	0.0	1.20	0.40	1.60
	7	0.0	0.10	0.00	0.10
	合 计		5.4	15.48	6.10
肇 深 5 井 (II 型)	1	8.4	2.4	3.6	14.4
	2	6.6	1.5	6.0	14.1
	3	6.0	1.5	0.0	7.5
	4	5.6	1.0	0.0	6.6
	5	6.0	0.10	0.0	7.0
	6	4.3	0.8	1.50	6.64
	7	1.8	0.4	0.0	2.20
	8	0.6	0.00	0.0	0.60
合 计		39.30	8.6	11.10	59.0

表 5 不同类型干酪根氧化生成有机酸

产率(mg/g)数据表

酸 种 类	I 型	II 型	III 型
甲 酸	0	27.0	0
乙 酸	50.75	77.4	196.5
丙 酸	36.6	30.5	43.0
草 酸	11.05	0	55.5
总有机酸	98.4	134.9	295.0
总转化率(%)	9.84	13.49	29.5

3 有机酸对储层结构的影响试验

为了研究探讨不同浓度有机酸对储层结构的影响,作者选择了次生孔隙发育比较好的宋站和朝长地区宋 3 井和长 501 井及次生孔隙发育不好的宋芳屯地区的芳 361 井的 3 口井共计 54 块岩心样品,并将每一块大样品分成 3~8 块小圆柱状样品,然后根据松辽盆

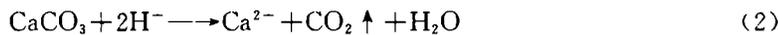
地地层水中有机酸分布特点(乙酸 90%以上,丙酸 5%~10%,草酸 1%左右)配制成 8 种不同浓度的乙酸溶液,分别对岩心样品进行浸泡试验,然后定期检测浸泡液中可溶性的二氧化硅和钙离子的浓度,测定浸泡前后岩心的孔隙度和渗透率,以及通过岩心压汞试验和铸体薄片镜下观察浸酸前后岩心中矿物的溶蚀程度,来研究其孔隙结构变化特征。

3.1 不同浓度的乙酸对岩心可溶性矿物溶解实验

大量的研究表明,有机酸对长石矿物有明显的溶解作用(长石溶解伴随高岭石生成)。其化学反应方程式为:



其对碳酸盐也有一定溶解作用,其化学反应方程式为:



通过对有机酸岩心浸泡实验结果研究发现,不同浓度的有机酸对砂岩中长石有明显的溶蚀作用,通过对浸泡液中可溶性二氧化硅及钙离子检测发现,宋 3 井和长 501 井岩心浸泡液中可溶性二氧化硅和钙离子浓度随有机酸浓度的增加而增加现象明显;芳 361 井岩心浸泡液中可溶性二氧化硅及钙离子随有机酸浓度增加趋势不明显(表 6、表 7)。

表 6 不同浓度有机酸浸泡液中 Ca²⁺ 浓度测定结果对比表

井 号	浸泡液中乙酸浓度(mg/L)	50	100	150	200	300	500	1000	1500
宋 3 井	浸泡液中 Ca ²⁺ 浓度(mg/L)	6.81	14.43	18.44	16.43	36.87	139.48	171.54	/
长 501 井	浸泡液中 Ca ²⁺ 浓度(mg/L)	/	11.22	/	20.84	47.29	83.77	233.27	316.23
芳 361 井	浸泡液中 Ca ²⁺ 浓度(mg/L)	/	6.01	/	9.22	8.02	7.21	10.02	46.09

表 7 不同浓度有机酸浸泡液中性二氧化硅测定结果对比表

井 号	浸泡液中乙酸浓度(mg/L)	50	100	150	200	300	500	1000	1500
宋 3 井	可溶性 SiO ₂ 浓度(mg/L)	8.55	10.23	9.62	14.96	17.71	23.82	37.56	/
长 501 井	可溶性 SiO ₂ 浓度(mg/L)	/	9.06	/	11.37	17.19	23.30	40.58	75.62
芳 361 井	可溶性 SiO ₂ 浓度(mg/L)	/	12.04	/	7.76	6.91	6.05	6.65	10.82

从表 6 中可以看出,宋 3 井和长 501 井 Ca²⁺ 浓度随乙酸浓度增加而增加,而芳 361 井受其影响较小。说明了宋 3 井和长 501 井次生孔隙发育较好,比次生孔隙发育不好的芳 361 井

岩心浸泡液中 Ca^{2-} 溶解程度大。

从二氧化硅和乙酸浓度关系(表7)中也可以看出,可溶性二氧化硅随有机酸浓度变化特征与 Ca^{2-} 浓度随有机酸变化特征相似。也说明了次生孔隙好的岩心样品矿溶现象明显,差的则不明显。

3.2 岩心浸泡有机酸前后物性变化特征

岩心的孔隙度、渗透率等物性参数反映了岩心的孔隙结构。而次生孔隙是影响孔隙结构变化的重要原因。次生孔隙发育能使岩心的孔隙度、渗透率增大。为了研究有机酸对储层物性影响程度,作者选择了3口井20块岩心样品进行了不同浓度的有机酸浸泡试验,从中研究有机酸对岩石孔隙影响。

(1)岩心浸泡前后孔隙度变化特征:3口井岩心经有机酸溶液浸泡前后孔隙度测定结果见表8、表9。

表8 宋3井岩心浸泡前后孔隙度测定结果表

编号	1	2	3	4-0	4	4-1	4-2	5	6	6-1	7
浸泡前孔隙度(%)	29.0	29.0	28.1	28.1				28.1	11.8		12.1
浸泡液浓度(mg/L)	50	100	200	100	500	200	300	1000	200	500	300
浸泡后孔隙度(%)	29.8	30.3	32.3	29.2	29.6	30.6	30.4	30.5	13.9	22.5	15.5
变化值(%)	0.8	1.3	4.2	1.1	1.5	2.5	2.3	2.4	2.1	10.7	3.4

表9 岩心浸泡前后孔隙度测定结果对比表

井号	长501					芳361				
	样品编号	1-1	1-2	1-4	1-5	1-6	2-3	2-4	2-5	2-6
浸泡液浓度(mg/L)		100	200	500	1000	1500	300	500	1000	1500
浸泡前孔隙度(%)		24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	15.7	15.7	15.7	15.7
浸泡后孔隙度(%)		24.1	24.3	24.3	25.5	25.7	15.2	15.8	15.7	16.5
变化值(%)		-0.2	0	0	+1.2	+1.4	-0.5	+0.1	0	+0.8

从表8、表9中可以发现,共20块岩心中,孔隙度增大的15块,占总数的75%;孔隙度不变(指在测定允许误差范围之内)的有4块,占总数的20%;孔隙度变小的有1块,占总数的5%。

从单井同一块岩心孔隙度测定数据对比看,宋3井浸泡后岩心孔隙度比浸泡前孔隙度平均增加2.57%,最大增加值为10.7%。长501井在低浓度有机酸溶液中孔隙度降低,高浓度中则增加,而芳361井孔隙度变化不明显。

(2)岩心浸泡前后岩心渗透率变化特征:3口井岩心在有机酸溶液中浸泡前后岩心的渗透率测定结果见表10、表11。

表 10 宋 3 井岩心浸泡前后渗透率测定结果表

样品编号	1	2	4-0	4	5	6	6-1	3
浸泡液浓度(mg/L)	50	100	100	500	100	200	500	300
浸泡前渗透率($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	101	526	348	348	564	22.2	22.2	25.6
浸泡后渗透率($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	185	727	367	540	882	25.7	26.7	24.7
变化值($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	84	201	19	192	318	3.5	4.5	-0.9

表 11 岩心浸泡前后渗透率测定结果对比表

井号	长 501			芳 361			
	1-1	1-5	1-6	2-3	2-4	2-5	2-6
样品编号	1-1	1-5	1-6	2-3	2-4	2-5	2-6
浸泡液浓度(mg/L)	100	1000	1500	300	500	1000	1500
浸泡前渗透率($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	83.8	83.8	83.8	0.62	0.62	0.62	0.62
浸泡后渗透率($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	110	134	111	0.58	0.64	0.58	0.56
变化值 ($\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$)	26.2	50.2	27.2	-0.04	0.02	-0.04	-0.06

从表 10、11 渗透率测定结果可以看出,15 块岩心样品中浸泡后渗透率增大的有 11 块,占总数的 73.3%,渗透率下降的有 4 块,占总数的 26.67%。

从单井同一块岩心样品浸泡前后渗透率测定结果来看,宋 3 井 8 块样品中有 7 块渗透率明显增加,只有一块降低,平均增大为 $102.64 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$;长 501 井 3 块样品渗透率平均增大 $34.3 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$;芳 361 井渗透率无明显变化。

3.3 岩心浸泡有机酸溶液前后孔隙结构变化特征

为了进一步研究有机酸对砂岩矿物的溶蚀程度,分别对浸泡不同浓度有机酸溶液的岩心进行胶铸体,然后在偏光显微镜下观察与对比。

对比的原则是:要求在同一块样品,同等的铸体条件,砂岩结构、碎屑成份、胶结物种类、含量基本相同情况下进行砂岩浸泡前后对比鉴定。

通过对岩心铸体薄片在显微镜下进行观察,27 块样品中,除 7 块未浸泡样品外,其余 20 块按溶蚀程度及变化特征可分为 3 类。

第一类砂岩孔隙有明显增大。20 块样品中有 5 块,其特征是:①岩心中砂岩组份与浸泡前相比被溶蚀的数量明显增多,即长石颗粒部分被溶蚀掉而使孔隙增大。②粒间孔喉配合数增多,溶蚀扩大孔隙变大,连通性变好。③粒间孔隙大小有明显变化,见有整个颗粒基本上全部被溶蚀而形成大孔隙。

第二类砂岩孔隙有增大现象但不明显。20 块样品中有 9 块,其特征是:长石颗粒被溶蚀的数量,粒间扩大孔及孔喉配合数都略有增多,但不明显。

第三类砂岩孔隙在镜下分辨不出变化特征,20 块样品中有 6 块,其特征是:无论从长石颗粒被溶蚀的数量,粒间扩大孔隙的溶蚀扩大还是从孔喉配合数等方面,与浸泡前样品相对比,均分辨不出其变化特征。

3.4 岩心浸酸后压汞对比实验

把同一块样品分取 2 小块,在不同浓度有机酸溶液中浸泡 8 个月后,分别进行压汞实验,试验结果见表 12、图 6、图 7。

表 12 不同浓度有机酸浸泡后岩心压汞试验数据表

编 号	浸泡液 有机酸浓度 (mg/L)	孔隙半径			孔隙分布		渗透率分布	
		最大 (μm)	平均 (μm)	中值 (μm)	峰位 (μm)	峰值 (%)	峰位 (μm)	峰值 (%)
4-1	200	17.5	7.02	1.96	6.3	17.90	10	56.72
4-2	300	17.5	7.76	2.90	10	20.78	10	67.26

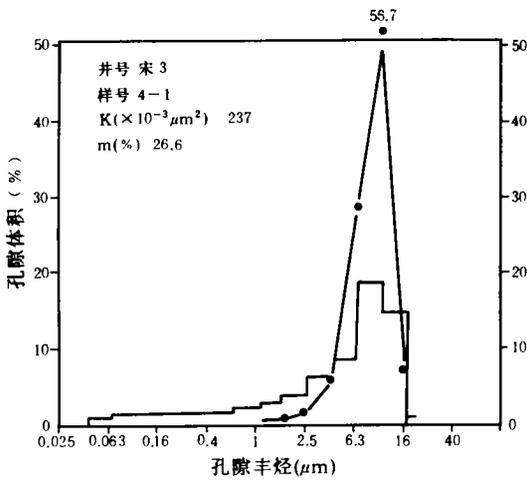


图 6 孔隙分布曲线

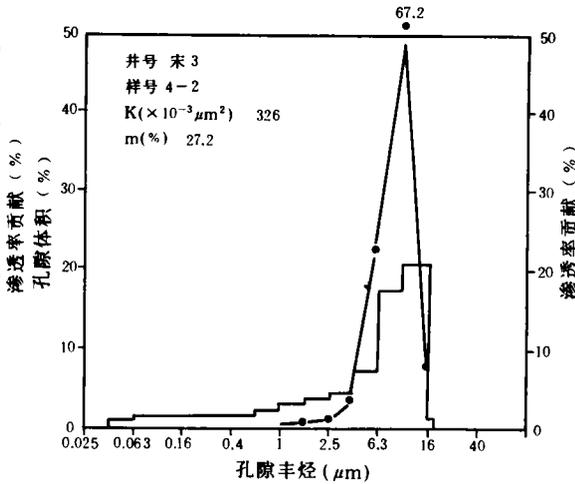


图 7 孔隙分布曲线

从压汞实验结果看,不同浓度有机酸溶液中浸泡试验结果也不同,4-2 号比 4-1 号样孔隙半径平均增大 $0.74\mu\text{m}$,峰值由 17.90% 增大到 20.78% ,渗透率贡献值也由 56.72% 增大到 67.26% ,同时从图 6、图 7 对比中发现,溶蚀作用主要表现在孔隙半径 $10\sim 16\mu\text{m}$ 大的孔隙中,说明了有机酸能够扩大岩石孔隙,使岩石大孔隙有明显增大。

4 结论

(1)松辽盆地北部三肇地区不同类型干酪根氧化实验结果表明,不同类型的干酪根氧化生成有机酸转化率具有明显差异,其中 I 型为 9.13% , II 型为 13.49% , III 型为 29.5% 。同时也发现干酪根氧化产物中生成量最高的是乙酸。

(2)该法通过使用 269-029 型阴离子色谱柱,以苯甲酸钠和氢氧化钠做为淋洗液用于分析油田水中的有机酸,能够消去油田水中各种阴离子的干扰,使有机酸阴离子得到较好的分离。

(3)分析油田水中的有机酸所采用的方法通过准确度、精密度和回收率试验表明,乙酸

最大相对误差为 1.6%，丙酸的最大相对误差为 0.96%，乙酸回收率在 95.6%~101.0% 之间，丙酸回收率在 92.1%~98.7% 之间。

(4) 对岩心浸泡液中可溶性 SiO_2 及 Ca^{2+} 浓度分析结果表明，宋 3 井和长 501 井岩心浸泡液中 Ca^{2+} 和 SiO_2 浓度随有机酸浓度增加而增加，说明了有机酸具有较强的溶蚀作用。

(5) 对浸泡前后岩心的物性实验结果看，宋 3 井和长 501 井岩心的孔隙度、渗透率浸泡前后有明显的变化，而芳 361 井变化较小。其原因是芳 361 井，岩样次生孔隙发育不好，岩性致密（渗透率为 $0.62 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ），使浸泡液中有机酸浸入较困难，发生溶蚀反应机会减小，溶蚀效果较差。

(6) 通过对松辽盆地北部三肇地区扶扬油层 27 块砂岩浸泡前后进行铸体鉴定对比。其结果为：2/3 样品孔隙有不同程度溶蚀变化特征，1/3 未见其孔隙增大的变化。虽然如此，也可以充分说明有机酸对该地区以及同类型的砂岩均有较好溶蚀作用，特别是砂岩中长石颗粒被溶蚀是一个较突出的实例。浸泡后压汞试验也表明，溶蚀反应主要作用在孔隙半径较大的大孔隙中。

(收稿日期：1994 年 4 月 12 日)

ANALYSIS ON ORGANIC ACID COMPOSITION IN THE OXIDIZED PRODUCTS OF DIFFERENT TYPED KEROGENS IN THE NORTH SONGLIAO BASIN AND STUDY OF ITS EFFECTS ON RESERVOIR STRUCTURE

Huang Futang Zou Xinfang Jiang Hongqi Zhang Zuoxiang Wang Jianguai

*(Research Institute of Petroleum Exploration and
Development, Daqing Bureau of Petroleum Administration)*

Abstract

The analytical method of organic acids in the oxidation tests and oxidized products of kerogens is set up on the basis of a large number of indoor conditional tests. And for the first time, different typed kerogens from the Sanzhao area of the North Songliao Basin are studied using this method. By means of detecting on various ions in different concentration of the organic acid-soaked solution of fifty-four cores from three wells and analysing and studing meanwhile on the physical properties of rocks and the changing characteristics of pore structure, it is found that 1) different typed kerogens have clearly different oxidation yields, and 2) the existence of organic acids plays an important role in the developing of the secondary pore space of reservoirs. These experimental studies give us a preliminary understanding of the genesis of secondary pore space and provide an important scientific basis for searching the developing areas of secondary pore space in future.