

四川气田水微量元素的分布规律 及其工业价值

胡 允 栋*

(全国储委油气专委会办公室)

摘 要 四川气田各矿区地层水中均不同程度含有微量元素溴(Br)、碘(I)、硼(B),其中 Br 最为普遍,其分布与地层水矿化度关系密切,且大多具有工业利用价值;I 含量次之,工业性分布以川中为主,川东、川西北次之;B 含量较低,工业性分布较为局限,仅平落坝和磨溪分别有超过和接近工业单矿下限标准的 B。作为伴生矿开采,综合利用 Br、I、B 及 NaCl、Mg 和混合盐类,可大大降低其工业下限含量标准,这也是四川气田开采后期走出经济效益困境的有效途径。

主题词 四川气田 气田水 地层水 微量元素 溴 碘 硼 综合利用

四川盆地气田水中的微量元素和稀有元素多达十几种,如威远气田的地层水除常见的溴(Br)、碘(I)、硼(B)外,还有锂(Li)、铯(Cs)、铷(Rb)、锶(Sr)、锰(Mn)、铅(Pb)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)等,甚至还有放射性元素铀(U)和镭(Ra)。但作为气田开采的副产品,具备工业价值并可投入工业化生产的微量元素只有 Br、I、B 三种。然而,受其分布的局限性和气井水产量的限产要求不同,作为伴生矿开采所拥有的储量价值是有差异的。若再考虑到微量元素的工业提取工艺及相应配套技术的应用,其工业可利用性有待进一步评估。本文仅对气田地层水中的 Br、I、B 含量的初步统计结果进行分析,并对其工业性提取的可能性作一评述。

统计资料的代表性

四川盆地气田地层水的分析资料十分丰富,仅 1980~1990 年就有水分析资料 5500 多个,1980 年以前的约有 1 万余个。这些水分析资料中,做过微量元素分析的约有五分之一。由于各气田地层水的元素含量具有相对稳定性,因此,选择 1965~1980 年的水分析资料为主,补充部分 1980~1990 年的有代表性的资料及个别气田 1990 年以后的资料进行统计分析,基本能反映地层水元素含量的变化规律。这些资料取自 67 个气田或构造,水样所代表的层位除寒武系外,下至震旦系,上至侏罗系自流井群。统计表明,水型以 CaCl_2 型为主,个别为 MgCl_2 、 NaHCO_3 、

Na_2SO_4 型;矿化度从 11.49 g/L(川东双龙)至 368.59 g/L(川西北平落坝),相应的氯根(Cl^-)含量从 5.29 g/L 至 210.0 g/L。微量元素 Br 从 62 mg/L 至 2 640 mg/L, I 从 0 至 77 mg/L, B 从 0 至 5 154 mg/L。

Br、I、B 的地球化学特征及其 在四川盆地的分布规律

1. 溴(Br)

Br 是一种挥发性液体,与碱金属、碱土金属形成的化合物能溶于水中,还能以配位体的形式与金属形成稳定的络合物,故在自然界有较强的迁移能力。

Br 在自然水体中的含量以内陆盐湖水为最高($n \times 10^4 \sim n \times 10^5$ ppm),其次就是油气田水($n \times 10^2$ ppm),但储藏量主要分布在海水中(含 Br 60 ppm 左右)。因此,海水是目前工业上生产 Br 的主要工业来源之一。不过,所利用的只是死海中的水^[1]。

地下地层水中,往往在氯化物型和碳酸钠型水中有一定量 Br 的富集。且水的变质作用越强,矿化度越高,Br 的含量也越高。Br 在四川盆地的气田水中是分布最为普遍的微量元素,几乎所有做过微量元素分析的水样中都有 Br 的含量。

据四川盆地 67 个气田或构造的 240 个水样统计,Br 与矿化度的关系甚为密切,相关系数达 0.969,其关系式为(见图 1)。

* 胡允栋,高级工程师,1963 年生;1982 年毕业于江汉石油学院测绘专业;一直从事石油天然气储量参数测井解释与评价及全国油气储量管理工作,并担任储量评审员多年。地址:(100083)北京学院路 20 号 910 信箱。电话:(010)2097426。

$y=8.135x_1-138.7$ (1)

式中： y 为 Br 的含量，mg/L；

x_1 为地层水矿化度，g/L。

相应地，Br 与氯根含量的关系也相当好，相关系数 0.968，关系式为

$y=13.267x_2-123.1$ (2)

式中： x_2 为氯根含量，g/L。

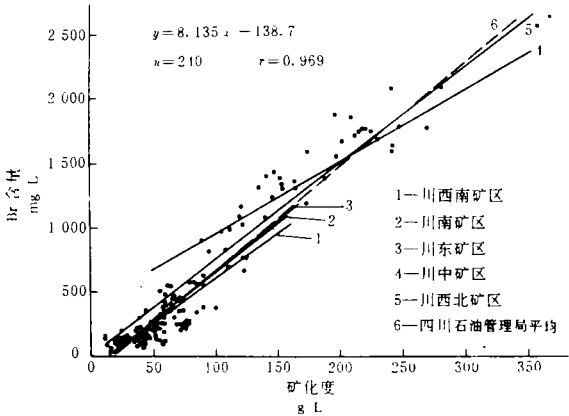


图 1 四川各矿区气田水中 Br 含量与矿化度关系图
Fig. 1. Relation between Br content and salinity in gas-field water in various mining districts of Sichuan.

按地层水 Br 含量的工业下限标准 20~200 mg/L 来衡量，四川盆地地层水总矿化度达到 20 g/L 的气田或构造，其地层水中的 Br 都具有工业价值。

式(1)、(2)是四川盆地气田地层水 Br 含量的变化规律。然而，单一气田或构造的地层水中的 Br 却不一定遵循这一规律，如威远震旦系地层水 85 个水分析资料，其矿化度与 Br 含量的相关系数仅 0.497，基本没有相关性。威远震旦系气藏的边底水相对于四川盆地诸气田的地层水而言，水体规模大，气井产量高，具典型意义。按常理，其水中所含微量元素的变化不应“超脱于”盆地的一般规律。换句话说，如果像威远这样的大水中 Br 与矿化度没有相关性，那么四川其它任一气田的地层水可能也很难建立起 Br 与矿化度的关系了。实质上，这正说明了 Br 在同一气田或构造的地层水中的稳定性。单一水体内部元素的变化规律和盆地内不同水体间的元素的变化规律是定义域范围不同的两个概念，两者相异并非偶然，如同一个依山而上的阶梯，每一级本身是水平的，整体趋势却是在一定范围内的按某一坡度向上的斜梯。同样，局部范围也有与整体相似的性质(见表 1、图 1)。

单一水体内的微量元素自有其变化规律可循。威远气田地层水的 Br、Cl/Br 单项统计(图 2)表明，

表 1 四川各矿区地层水中 Br 含量与矿化度关系统计
Table 1. Statistics of Br Content vs salinity in formation water in various mining districts of Sichuan

矿 区	样本数	Br 含量(y)—矿化度(x)	相关系数	备 注
川 东	21	$y=7.77x-103.0$	0.886	单位： y -mg/L x -g/L 不包括威远
川 南	142	$y=7.72x-125.6$	0.899	
川西南	25	$y=6.90x-85.8$	0.930	
川西北	10	$y=7.49x+11.3$	0.972	
川 中	32	$y=5.63x+397.1$	0.886	

Cl/Br 值比 Br 含量更具稳定性。Cl/Br 的均值 180.7，均方差 10.97，而 Br 的含量均值 252.2，均方差 18.30。尤其值得注意的是，Br 含量与 Cl/Br 有较好的相关性，相关系数 0.819(图 3)，关系式为(该式仅适用于威远气田地层水)：

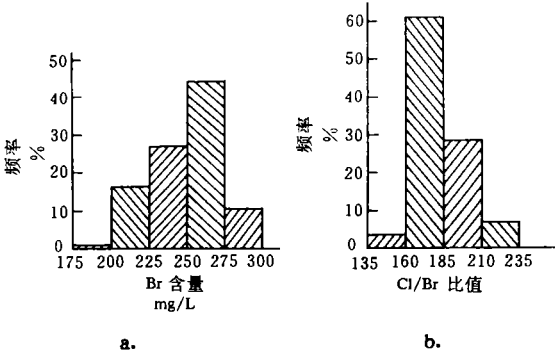


图 2
a. 威远气田水 Br 含量频率分布图；
b. 威远气田水 Cl/Br 频率分布图
Fig. 2.

$y=-1.366x_3+499.1$ (3)

式中： y 为 Br 的含量，mg/L；

x 为 Cl/Br 值。

2. 碘(I)

I 是一种带有金属光泽的灰黑色至紫黑色的结晶物质，其沸点低，易于由固体状态直接变为蒸气(紫色)。I 在自然界的迁移能力较强，它的分子是非极性分子，在水中溶解度极低。影响 I 在自然界迁移的许多地质因素中，吸附作用是很重要的。

I 和 Br 一样，一般不形成单矿物堆积，只以分散状态为主。具工业“关注性”的存在形式主要有：①被吸附状态，广泛存在于海相、湖相淤泥及地下沉积岩等介质中；②以碘化物、碘酸盐及碘的有机化合物等形式存在于海水、海藻、沥青及淤泥等介质中。

油气田地层水中碘的存在实质上是上述两种形式的综合。岩石与地下水中之所以能富集碘，主要是

因为沉积物中有机质和矿物质点对碘的吸附。富含有机质的细粒土在还原的沉积环境下有利于碘的富

集。而长期的高温高压作用下岩石的深变质作用,有助于更多的碘从沉积物转移到地层水中。当含水层在整个发育期间水动力学上处于被隔绝的状态时,也有利于碘的富集^[2]。一般重碳酸盐含量偏高的地层水中碘的含量也高。油气田水中碘的含量也较高,但变化较大。

四川气田地层水中 I 的含量各矿区有较大差异(见图 4)。若以工业标准 20 mg/L 的下限来衡量,川中 I 含量为高,占川中统计水样的 91.2%,其余依次为川东(50.0%)、川西北(45.4%)、川南(18.3%)、川西南(2.2%)。四川盆地平均 41.4%。即川中地层水最具碘化工价值,川西南最差,但也有开发价值。

3. 硼(B)

B 在自然界里的丰度不大,存在分散,没有游离态,也不能形成单独矿物,而是与其它元素化合伴生在一起的,例如硼镁矿和硼砂等。

油气田水中, B 以硼酸、无机硼酸盐形态存在。B 和 Br、I 常与石油天然气的伴生水有关。

四川盆地气田地层水中具工业性含量的 B 分布很局限。按工业下限标准 1 000 mg/L,仅川西平落坝

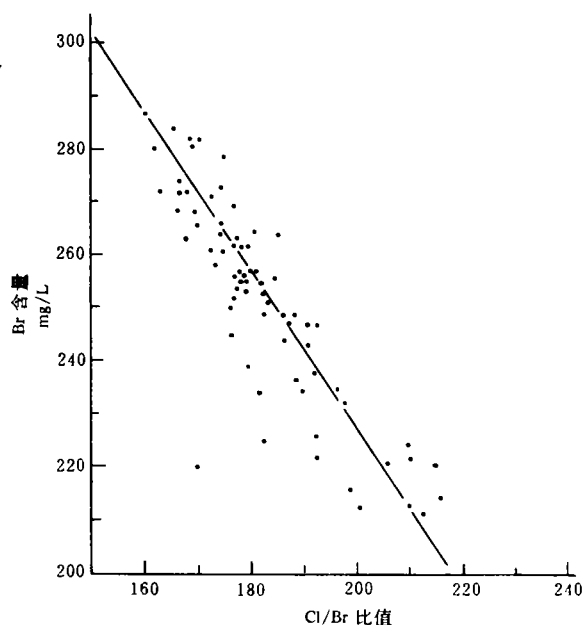


图 3 威远气田水 Cl/Br 与 Br 含量关系图

Fig. 3. Relation between Cl/Br and Br content in gas-field water of weiyuan.

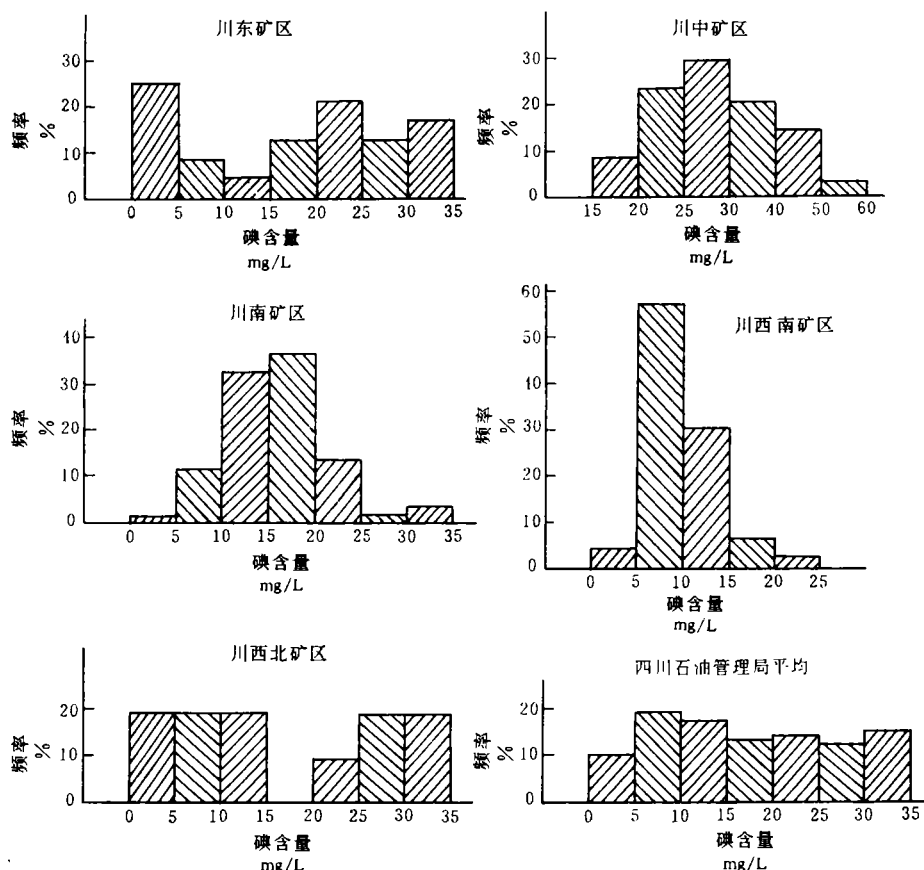


图 4 四川各矿区气田水中 I 含量频率分布图

Fig. 4. Frequency distribution of I content in gas-field water in various mining districts of Sichuan.

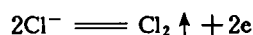
气田雷口坡(T_2l')的超过工业标准的 B (5 154 mg/L),其次是川中磨溪气田(914 mg/L)。

由于油气田产出的水大多作为废水排掉,因此以地层水作为硼化工原料是对地层水的废物利用,无需投入勘探资金,也不需要专门钻井、开采投资,只需在油气井生产过程中的脱水环节,配备回收地层水并加工提取微量元素的装置。因此,其成本远远低于工业单矿的最低要求。若再考虑到 NaCl、Mg 及混合盐类等的综合利用,则 B 含量的工业下限可大大降低。川西南威远气田震旦系水体大,产量高,B 含量也较高(400~500 mg/L),是仅次于平落坝和磨溪的可选硼化工原矿。四川盆地其它气田也值得注意,如川东新市(255 mg/L)、卧龙河(142~329 mg/L)、川西南观音场(233 mg/L)、邓井关(182 mg/L)、界石(230 mg/L)等。川南的 B 含量大都偏低。

工业提取 Br、I、B 的可能性

1. 从地层水中制氯气(Cl_2)作置换剂

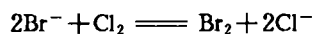
采用隔膜电解法可以从地层水中制备氯气(Cl_2)。本法是以石墨作阳极,铁网作阴极,并由石棉隔膜把阳极区和阴极区分开为其特点。在阳极上可能发生的反应为:



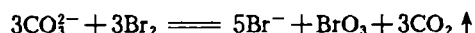
地层水氯根含量越高,这一反应的可能性越大。因此,在阳极上便有氯气产生。

2. 用氯气置换 Br 生产溴化物

在含 Br^- 的高矿化度地层水中,通入氯气可以把 Br 置换出来,即 Cl_2 分子可以夺取 Br^- 离子的电子:

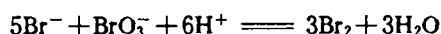


然后用空气吹出,再用碳酸钠水溶液吸收得到溴化钠(NaBr)和溴酸钠($NaBrO_3$)的较浓的溶液,即



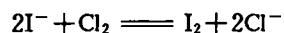
3. 用硫酸作辅助剂生产 Br

用硫酸将溶液酸化,单质 Br 从溶液中析出:

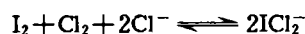
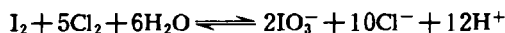


4. 用氯气置换 I_2 直接生产碘

在含 I^- 水中通入 Cl_2 ,可置换出 I_2 :

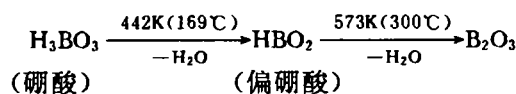


绝大部分碘以固体形式析出,可以过滤分离。此法应避免通入过量氯气,因过量氯气可以进一步将 I_2 氧化:



5. 由硼酸加热灼烧制得三氧化二硼

地层水中的 B 有以硼酸(H_3BO_3)形式存在。硼酸为白色片状晶体,微溶于水,加热灼烧时起下列变化:



高温下脱水得到的 B_2O_3 为玻璃状固体,在低温条件下则得到吸水性很强的白色粉末,可用作干燥剂。

B_2O_3 和 H_3BO_3 的基本结构单元是平面三角形的,所以,硼酸晶体是片状的,有解理性,可作润滑剂。

H_3BO_3 被大量地用于玻璃和搪瓷工业。因为它是弱酸,对人体的受伤组织有和缓的防腐消毒作用,为医药上常用的消毒剂(硼酸软膏或硼酸粉)之一。硼酸也是减少排汗的收敛剂,为痱子粉的成分之一。此外,还用于食物防腐。

参 考 文 献

- 1 刘英俊等编著. 元素地球化学. 北京:科学出版社,1986
- 2 Collins A Gene. Geochemistry of oilfield waters. ELSEVIER Scientific Publishing Company, Amsterdam

(本文收稿 1995—03—12 编辑 陈国华)

本刊 1995 年第 5 期更正

页 码	行 数	误	正
84 页	第 2 行	秦松林	秦岭松

Hu Yun-dong (*Petroleum Department of China National Committee of Mineral Reserves*); **DISTRIBUTIVE TENDENCY AND INDUSTRIAL VALUE OF THE TRACE ELEMENTS IN SICHUAN GASFIELD WATER**, NGI 15(6), 1995: 70~73

ABSTRACT: There are some trace elements of bromine (Br), iodine (I) and boron (B) in Sichuan gasfield water. The bromine, with a distribution closely related to the salinity of the formation waters, is widespread and most of it are valuable for industrial utilization. The iodine takes the second content, with an industrial distribution over the gasfields dominantly in the center of Sichuan, secondly in the east and the northwest. The boron takes a lower content, with a limited industrial distribution, only Pingluoba and Moxi gasfields are respectively above and near the industrial cutoff content. As the development of associated minerals, the comprehensive utilization of bromine, iodine, boron and the mixed salts of NaCl and Mg can reduce the cutoff values of industrial content. It is the effective measure of being extricated from a predicament of economic benefits for the gasfields in the later decline period of production.

SUBJECT HEADINGS: Sichuan gas fields, Water, Formation water, Trace element, Bromine, Iodine, Boron, Comprehensive utilization.

Hu Yundong, senior engineer, graduated in survey and mapping from Jiangnan Petroleum Institute in 1982; He is engaged in log interpretation and evaluation of oil-gas reserve parameters and the management of national oil-gas reserves. Add: (100083) P. O. Box 910, No. 20, Xueyuan Rd., Beijing. Tel: (010) 2097426.

Deng Wei-ming (*The Office of Sichuan Petroleum Administration*); **SPEEDING UP SCIENCE-TECHNOLOGY PROGRESS TO BRING ABOUT AN ADVANCE IN SICHUAN OIL-GAS INDUSTRY**, NGI 15(6), 1995: 74~75

ABSTRACT: Based on studying "The Determination About Strengthening Science-Technology Progress" by the Party Central Committee and the State Council, some primary views are proposed out. In order to develop Sichuan oil-gas industry, the matters such as deepening the reform of science-technology system, changing science-technology achievements into productive forces, enhancing the technique accomplishment of workers and staff members, raising science-technology investment, insisting on combining the technique developed at home with that introduced from overseas must be done.

SUBJECT HEADINGS: Science-technology management, Science-technology system, Technique management, Sichuan oil-gas industry.

Deng Wei-ming, economist, graduated in mechanics from Southwest Petroleum Institute and in economic management from the Party School of Sichuan Province Party Committee; He was engaged in researches on science and management over ten years. Add: (611051) No. 3, Sec. 1, Fuqing Rd., Chengdu, Sichuan. Tel: (028) 3343232.

Liu Bin (*Personnel Affairs Department of Sichuan Petroleum Administration*); **TENTATIVE IDEAS OF FOSTERING THE QUALIFIED PERSONNEL GOING BEYOND THE 21TH CENTRY**, NGI 15(6), 1995: 76~78

ABSTRACT: The cadre ranks, with unreasonable speciality coordination and lower qualified personnel, of Sichuan oil-gas professions are short of successors. It is very nessary renewing concept to foster young catres. Both strict demands and bold employment are needed. Cadre assignment, encouraging mechanism and fostering channel should be well done according to specialities. Resonable mobile of cadres should be improved to make oil-gas professions have successors.

SUBJECT HEADINGS: Petroleum industry, Natural gas industry, Qualified personnel, Enterprise management.

Liu Bin, economist, graduated in petroleum geology from Southwest Petroleum Institute in 1985; He was engaged in geological researches, cadre deployment and young cadre management. Add: (610051) No. 3, Sec. 1, Fuqing Rd., Chengdu, Sichuan. Tel: (028) 3341367.