

文章编号: 0253-2697(2024)11-1638-14 DOI:10.7623/syxb202411006

沁水盆地郑庄区块煤层气井产出水化学成分演变 及其高产响应

王 勃¹ 徐凤银² 金 雪^{3,4} 王立龙⁵ 屈争辉^{3,4} 张文胜⁵
李 志¹ 刘国伟⁵ 张艺腾¹ 史鸣剑¹

(1. 应急管理部信息研究院 北京 100029; 2. 中国石油学会 北京 100724;

3. 中国矿业大学煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室 江苏徐州 221008;

4. 中国矿业大学资源与地球科学学院 江苏徐州 221116; 5. 中国石油华北油田公司山西煤层气勘探开发分公司 山西长治 046000)

摘要:煤层气井产出水的化学成分变化对煤层气高产具有重要的指示作用。以沁水盆地郑庄区块进入稳定排采阶段的煤层气直井产出水为研究对象,长期跟踪采样与测试,开展矿化度和主要离子特征分析,探讨产出水的化学特征及其对煤层气井高产的响应机制,取得了一些对生产实践具有参考价值的认识:①在煤层气井进入稳产阶段后,产出水的矿化度为 2 000~3 000 mg/L,化学类型主要为 Na-HCO₃ 型,反映出具有较好的水文地质封闭环境;②在排采过程中,由于郑庄区块的矿化度中心迁移,引起各采区产出水的矿化度以及 Na⁺ + K⁺ 和 HCO₃⁻ 等主要组成离子含量随排采时间的推进总体呈不同幅度的“W”型,其中,郑 1 采区、郑 3 采区、郑 4 采区和东采区矿化度的波动幅度相比于区块的平均矿化度分别表现出增大、减小、先小后大和先大后小的特征;③随着排采的推进,在相对高产的郑 3 采区和郑 4 采区, Ca²⁺、Cl⁻ 含量分别与气水比呈正、负线性相关关系,且郑 3 采区的变化率明显高于郑 4 采区,而在其他采区,相关性则不明显;④构建了两种煤层气高产的产出水地球化学特征响应模式,即随产气效率增加,煤层中水溶 CO₂ 的增加促进了方解石脉的溶解,致使 Ca²⁺ 富集,而水化的 Cl⁻ 通过煤中的极性含氮官能团与显微组分反应可增加形成有机配合物的机率,致使 Cl⁻ 消耗。

关键词:煤层气井;产出水;化学特征;矿化度;主要离子;Ca²⁺ 富集;Cl⁻ 消耗

中图分类号: TE133

文献标识码: A

Evolution of chemical components in produced water from coalbed methane wells in Zhengzhuang block of Qinshui Basin and its response to high productivity

Wang Bo¹ Xu Fengyin² Jin Xue^{3,4} Wang Lilong⁵ Qu Zhenghui^{3,4} Zhang Wensheng⁵
Li Zhi¹ Liu Guowei⁵ Zhang Yiteng¹ Shi Mingjian¹

(1. Information Research Institute, Ministry of Emergency Management, Beijing 100029, China; 2. Chinese Petroleum Society, Beijing 100724, China; 3. Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation Processes, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221008, China; 4. School of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221116, China; 5. Shanxi CBM Exploration and Development Branch Company, PetroChina Huabei Oilfield Company, Shanxi Changzhi 046000, China)

Abstract: The chemical characteristics of produced water from coalbed methane (CBM) wells are critical indicators of high productivity. This study targets at the produced water from vertical CBM wells in the Zhengzhuang block of Qinshui Basin, which have entered a stable drainage and production phase. Long-term sampling and testing were conducted to analyze the salinity and major ion characteristics of produced water, and then explore chemical features and response mechanisms of produced water to high CBM productivity, thus providing valuable insights for production practices. (1) After entering the stable production stage, the produced water from CBM wells has the salinity ranging between 2 000 mg/L and 3 000 mg/L, and is mainly of Na-HCO₃ type, reflecting a well-sealed hydrogeological environment. (2) During the drainage and production process, the migration of salinity centers in the Zhengzhuang block led to the W-shaped variation in the salinity and the main ionic components, such as Na⁺ + K⁺ and HCO₃⁻, across different production areas. Specifically, the salinity fluctuation amplitude in the Zheng1, Zheng3, Zheng4, and Dong production areas shows the characteristics of increasing, decreasing, becoming smaller and then larger, and larger and then smaller, respectively, as compared with the average salinity of the block. (3) In the relatively high-yield Zheng3 and Zheng4 production areas, the contents of

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 41872179)资助。

第一作者及通信作者:王 勃,男,1979 年 10 月生,2013 年获中国矿业大学博士学位,现为应急管理部信息研究院正高级工程师,主要从事煤层气、致密砂岩气勘探开发及瓦斯防治方面研究工作。Email: wangbo1230038@163.com

Ca²⁺ and Cl⁻ show positive and negative correlations with the gas-water ratio over time, respectively. The change rate in Zheng 3 production area is significantly higher than that in Zheng 4 production area, while other areas show no significant correlation. (4) Two response models of chemical characteristics to high productivity in CBM wells are proposed for the produced water. As gas production efficiency increases, more CO₂ dissolved in water promotes the dissolution of calcite veins, leading to a Ca²⁺ enrichment; hydrated Cl⁻ reacts with maceral components in the coal via polar nitrogenous functional groups, which can increase the likelihood of forming organic complexes, leading to a Cl⁻ consumption.

Key words: coalbed methane wells; produced water; chemical characteristics; salinity; major ions; Ca²⁺ enrichment; Cl⁻ consumption

引用:王勃,徐凤银,金雪,王立龙,屈争辉,张文胜,李志,刘国伟,张艺腾,史鸣剑. 沁水盆地郑庄区块煤层气井产出水化学成分演变及其高产响应[J]. 石油学报, 2024, 45(11): 1638-1651.

Cite: WANG Bo, XU Fengyin, JIN Xue, WANG Lilong, QU Zhenghui, ZHANG Wensheng, LI Zhi, LIU Guowei, ZHANG Yiteng, SHI Mingjian. Evolution of chemical components in produced water from coalbed methane wells in Zhengzhuang block of Qinshui Basin and its response to high productivity[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(11): 1638-1651.

水文地质条件影响着煤层气的保存和富集,贯穿于煤层气生成、运移、富集、产出整个过程^[1-3]。煤层气井的产出水在排采过程中不断与煤层及其围岩发生水-岩作用,其地球化学特征是开展水源判识、有利区优选、产能预测等的重要切入点^[4-6]。前人对油气井产出水的地球化学特征进行了卓有成效的研究,并通过常规离子^[7-10]、微量元素^[11-13]和 H/O 同位素^[14-16]等分析阐述了产出水的成因机理,以及煤层气井产出水化学参数对产能的响应^[12,17]。吴丛丛等^[12]对黔西松河与织金区块进行的单次采样分析指出,煤层气井产出水中的 Li 元素或具有碳酸氢盐亲和性,与煤层气井的日产气量呈正相关;郭晨等^[17]对黔西地区织金区块煤层气排采井再次进行单次采样,并将水样测试数据与产量对比分析,指出由常规离子计算得出的总溶解固体(TDS)含量与产气量具有正相关性,脱硫系数与产

气量具有负相关性。

上述研究成果推动了有关煤层气井产出水地球化学特征与产能响应方面的理论认识,但相关研究多以短期动态分析或者静态分析为主,缺乏长期排采的水化学场动态演化规律及其控产作用研究。为此,笔者长期跟踪沁水盆地郑庄区块进入稳定排采阶段的煤层气直井,定期采集产出水样品并进行测试,分析了下二叠统山西组 3 号煤层产出水化学特征的时空分布及其变化,探讨了产出水的化学组成对高产的响应机制,以期为相似区块煤层气的开发工作提供借鉴。

1 研究区概况

郑庄区块位于沁水盆地斜西南仰起端,寺头断层(F₁)西侧,其地下水动力类型属于扇状缓流型,北面与西面水势较高,东面与南面水势相对较低[图1(a)]。

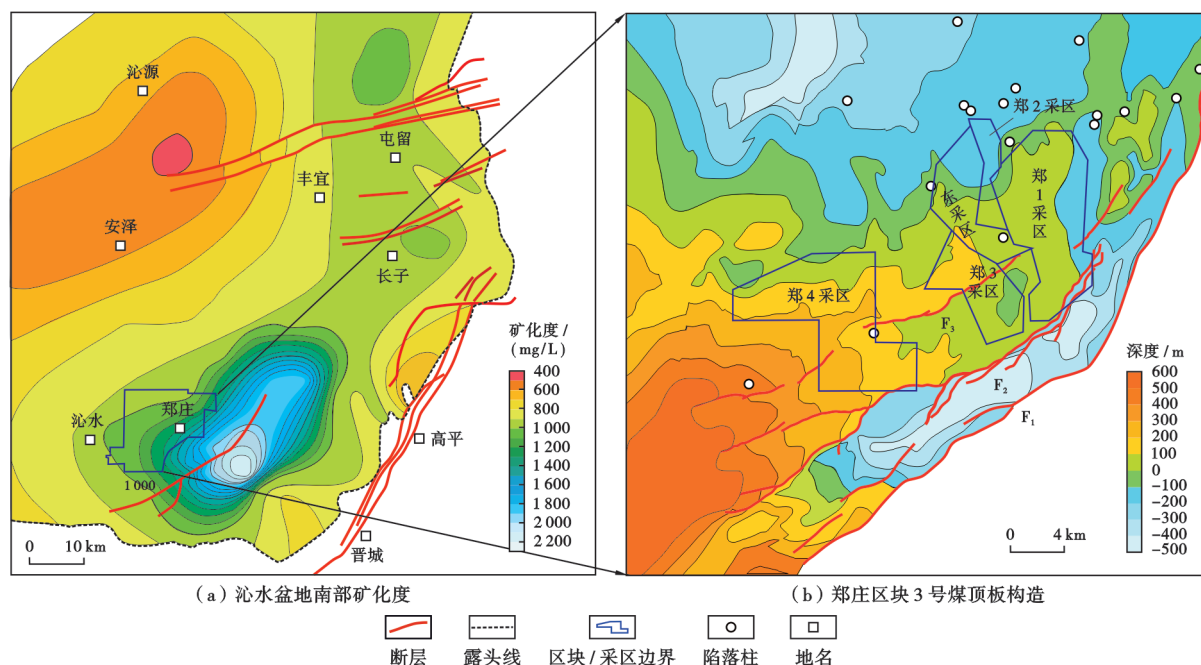


图 1 沁水盆地南部产出水矿化度和郑庄区块山西组 3 号煤层顶板构造(据文献[18-20]修改)

Fig. 1 Salinity of produced water in southern Qinshui Basin and top structure of coal seam No. 3 of Shanxi Formation in Zhengzhuang block

区内水势较低的部位被 F_1 断层阻隔,南面地表出露区接受大气降水的补给[图 1(b)],整体径流被封阻^[18-20]。除封闭性较好的边界断层 F_1 外,研究区内还发育与 F_1 断层平行但封闭性不同的两条断层 F_2 和 F_3 。 F_2 断层在不同位置的封闭性不同,其东北部封闭性较好,西南部位封闭性较差; F_3 断层为开放性断层,断层两盘的水势无明显差异^[20]。

研究区内主煤层之一为下二叠统山西组 3 号煤层。煤层具高煤阶、低孔低渗、次生割理发育等特点,在全区稳定分布,埋深为 400~1200 m,厚度介于 5~8 m;含气量为 1.51~31.44 m³/t、平均为 19.93 m³/t,高含气量区的含气饱和度平均为 82.49%,处于欠饱和状态^[18,21-22]。研究区煤层气地质条件总体较好,但不同采区差异较大,郑 1 采区、东采区、郑 3 采区和郑 4 采区自 NE 至 SW 煤层的埋藏深度由深至浅[图 1(b)],逐

渐远离地下水滞流中心,导致储层压力、渗透性和煤系水分布等出现差异,影响了各采区煤层气井的产气效果。

刘世奇^[23]将沁水盆地南部煤层气直井的产气类型划分为:①平均产气量大于 1000 m³/d 或最高产气量大于 2000 m³/d 者为高产气井;②平均产气量介于 500~1000 m³/d 或最大产气量介于 1000~2000 m³/d 者为中产气井;③平均产气量介于 100~500 m³/d 或最大产气量介于 500~1000 m³/d 者为低产气井。参照这一方案,郑 3 采区与郑 4 采区以分布高、中产气井为主,高产气井的占比最多,且采区的平均产气量达到高产气井标准,可视为高产气采区;郑 1 采区和东采区以分布中、低产气井为主,中产气井的占比最多,采区的平均产气量介于 500~1000 m³/d,可视为中产气采区(表 1)。

表 1 郑庄区块不同采区直井产气及产水情况对比

Table 1 Comparison of gas and water production of vertical wells in different well areas of Zhengzhuang block

采区	埋深/m	煤厚/m	平均含气量/ (m ³ /t)	水力分 区	井数	平均产气量/ (m ³ /d)	平均产水量/ (m ³ /d)	高产气 井数	中产气 井数	低产气 井数
郑 1	750~1000/830	5.1~5.7	22.38	滞流区	106	814.00	1.71	28	43	35
东	700~950/816	5.1~6.3	25.88	滞流区	20	760.21	1.02	3	12	5
郑 3	700~800/730	5.1~5.7	17.66	滞流区	84	1098.63	1.13	38	30	16
郑 4	650~800/715	5.2~6.3	17.00	滞流区	136	1116.79	0.49	58	52	26

注:“/”后为平均值。

对比郑庄区块 4 个采区直井的产水情况,整体表现为随着与滞流中心的距离增大,平均产水量呈递减趋势,由郑 1 采区的 1.71 m³/d 到东采区的 1.02 m³/d 和郑 4 采区的 0.49 m³/d,这与朱庆忠等^[24]分析的关于郑庄区块煤层气井解吸压力变化规律的认识相吻合,即随埋深增加,解吸压力呈增大趋势。距离滞流中心越远,煤层埋深越浅,煤层气的解吸压力越小,故产水量越小。此外,在距离滞流中心较远的郑 3 采区,其直井的产水量略高于距离滞流中心较近的东采区,其原因应与发育于其内部的开放性断层 F_3 有关。在断层构造影响区,煤储层的裂隙渗透性更好,沟通范围更广,故产水量相对增大。

结合不同采区直井的产气和产水情况(图 2)可以看出:随着排采的进行,郑庄区块 4 个采区的单井年平均累计产气量在逐渐上升后趋于平稳;单井的年平均累计产水量均呈下降趋势;4 个采区的气水比(产气量与产水量的比值)整体呈现不断上升的特征。

2 研究方法 with 结果

张松航等^[8]研究表明,排采 400 d 或累积产水量达 1200 m³ 后,煤层的产出水化学成分可反映原始含水层的地球化学特征。笔者对郑庄区块进入稳产阶段的 89 口

典型井进行了跟踪取样,每隔 1 年取 1 次样,共取样 5 次。取样前使用产出水反复冲洗聚乙烯塑料瓶 3~5 次,过程中采用 0.5 L 聚乙烯塑料瓶从煤层气井口直接收集;采样后 48 h 内进行常规离子测定。分析仪器使用 883Basic IC plus 型离子色谱仪、ICS-1100 型离子色谱系统、AT-510 型自动电位滴定仪等,按照标准 DZ/T 0064.49—2021^[25]、DZ/T 0064.51—2021^[26]、GB/T 5750.6—2023^[27] 和 HJ 1147 2020^[28],对产出水样品中的常规离子含量进行测定,部分测试结果见表 2。

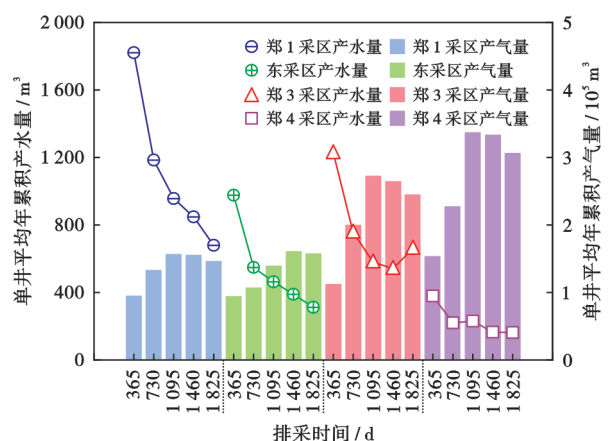


图 2 采区产气、产水情况

Fig. 2 Gas and water productions in the well areas

表 2 郑庄区块典型煤层气井产出水地球化学特征参数

Table 2 Chemical characterization parameters of produced water of typical coalbed methane wells in Zhengzhuang block

采区	井数	排采天数/ d	离子浓度/(mg/L)					矿化度/(mg/L)	
			Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻
郑 1	34	365	417.45~1016.12/ 666.40	1.21~9.71/ 2.67	2.00~12.07/ 4.45	17.68~247.55/ 131.63	4.80~167.94/ 10.56	949.76~2337.41/ 1555.24	1492.55~3620.39/ 2370.97
		1095	595.80~1385.38/ 841.19	0.18~5.66/ 1.74	6.81~26.44/ 10.05	75.01~436.06/ 176.89	1.99~76.58/ 16.04	1017.00~2237.40/ 1544.94	1856.82~3916.61/ 2590.86
		1825	589.02~1300.37/ 733.76	1.09~9.91/ 2.52	3.49~32.36/ 9.45	21.34~860.74/ 140.35	1.37~11.52/ 3.95	813.60~2237.40/ 1501.41	1537.69~3730.13/ 2391.44
			365	636.23~682.39/ 638.92	1.19~3.58/ 2.39	1.19~3.48/ 2.39	88.41~123.78/ 106.09	4.72~9.44/ 5.90	1289.20~1675.15/ 1590.30
东	6	1095	649.20~776.12/ 707.06	1.14~3.06/ 1.89	1.14~3.06/ 1.89	39.57~248.82/ 141.03	3.41~24.57/ 11.87	610.20~1627.20/ 1495.64	1519.02~2640.02/ 2370.00
		1825	473.53~869.22/ 596.42	1.28~5.47/ 2.68	1.28~5.47/ 2.68	16.79~241.94/ 103.32	1.65~151.94/ 42.49	1017.00~1627.20/ 1423.02	1583.54~2756.50/ 2180.00
			365	165.81~771.85/ 587.50	1.19~7.28/ 4.41	1.19~7.28/ 4.41	35.36~1503.01/ 221.00	4.72~19.19/ 7.83	1289.21~1780.81/ 1486.70
郑 3	21	1095	647.69~797.71/ 734.33	1.14~2.97/ 1.63	1.14~2.97/ 1.63	55.80~125.62/ 85.97	7.97~15.31/ 10.47	1322.10~2034.00/ 1484.18	2074.63~2925.90/ 2328.54
		1825	62.40~714.97/ 585.36	1.13~2.87/ 1.85	1.13~2.87/ 1.85	23.36~173.07/ 66.71	1.72~28.67/ 7.95	1322.10~1627.20/ 1457.70	1528.12~2399.52/ 2127.96
			365	433.53~1516.31/ 680.89	2.39~14.33/ 5.81	2.39~14.33/ 5.81	53.05~1626.79/ 286.03	4.72~23.99/ 12.60	687.57~1948.12/ 1351.88
郑 4	28	1095	511.40~1690.04/ 778.17	1.28~6.30/ 2.30	1.28~6.30/ 2.30	46.73~1462.02/ 206.49	0.00~32.80/ 12.95	1017.00~2288.25/ 1494.02	1624.90~4833.89/ 2507.22
		1825	590.46~1012.59/ 760.75	1.43~8.44/ 4.48	1.43~8.44/ 4.48	36.96~566.64/ 207.58	1.65~12.88/ 5.63	1118.70~2237.40/ 1550.93	2037.28~3451.02/ 2500.49
			365	433.53~1516.31/ 680.89	2.39~14.33/ 5.81	2.39~14.33/ 5.81	53.05~1626.79/ 286.03	4.72~23.99/ 12.60	687.57~1948.12/ 1351.88

注：“/”后为平均值。

3 产出水的化学变化特征

3.1 矿化度及其变化特征

煤层气井产出水的矿化度是表征水动力活跃程度的重要指标之一,矿化度越高,反映地下水动力的封闭条件越好,越有利于煤层气的保存。

由图 3 可知,郑庄区块 4 个采区的矿化度均值随排采时间呈“W”型变化,矿化度的分布范围为 2212.32~2406.28 mg/L。郑 1 采区和郑 4 采区矿化度的变化趋势一致,呈“W”型波动,其中,郑 1 采区的矿化度在排采 1095 d 时升至最大值 2590.86 mg/L,而后下降至 2258.70 mg/L;郑 4 采区的矿化度在排采 1825 d 时升至最大值 2545.49 mg/L;郑 3 采区的矿化

度呈“W”型波动递减趋势,在排采 1095 d 时达最大值 2328.54 mg/L;东采区的矿化度呈先大后小的“W”型波动,在排采 1095 d 时达最大值 2370.00 mg/L。郑庄区块 4 个采区的矿化度整体高于 2000.00 mg/L,反映其封闭条件较好。

空间上,产出水的矿化度总体具有“西北高、东南低”的分布特征。排采 365 d 时,在郑 4 采区东北部湾则村附近发育一个高矿化度中心,在郑 4 采区南部(寺头乡西)和郑 1 采区东部(杏林村西)地区分别发育低矿化度中心[图 4(a)]。随着排采的进行,各个矿化度中心发生迁移,并形成新的矿化度中心。

湾则村附近的高矿化度中心在排采 365 d 时位于郑 3 采区与郑 4 采区之间,矿化度最高可达 2800~2850 mg/L[图 4(a)];排采 730d,该矿化度中心向西迁移至郑 4 采区西侧,矿化度有所下降,最高矿化度超过 2500 mg/L[图 4(b)];排采 1095 d,该矿化度中心再次向东迁移至郑 4 采区东部边界,矿化度增加,最高超过 2800 mg/L[图 4(c)];排采 1460 d,该矿化度中心向 NW 迁移至郑 4 采区西北,矿化度下降,最高超过 2400 mg/L[图 4(d)];排采 1825 d,该矿化度中心再次东迁至郑 4 采区北界,矿化度增加,最高超过 2650 mg/L[图 4(e)]。

在郑 4 采区南部寺头乡西侧的低矿化度中心,从排采 365 d 至 1460 d,矿化度中心的位置变化不大,矿化度呈现出先降后增再降的变化规律[图 4(a)—图 4(d)];排采 1825 d,该矿化度中心向北迁移至郑 3 采区与郑 4 采区之间[图 4(e)]。

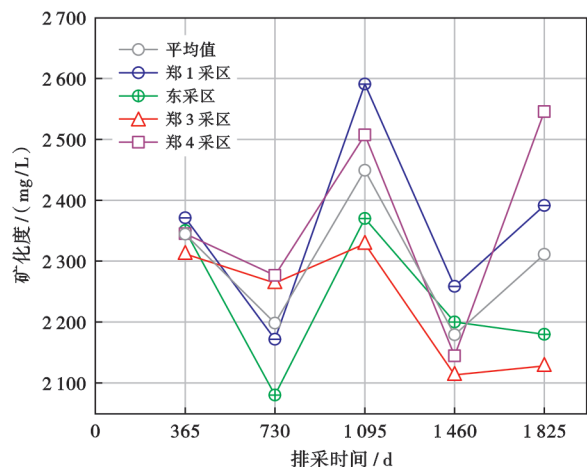


图 3 矿化度的变化趋势

Fig. 3 Trend of Salinity

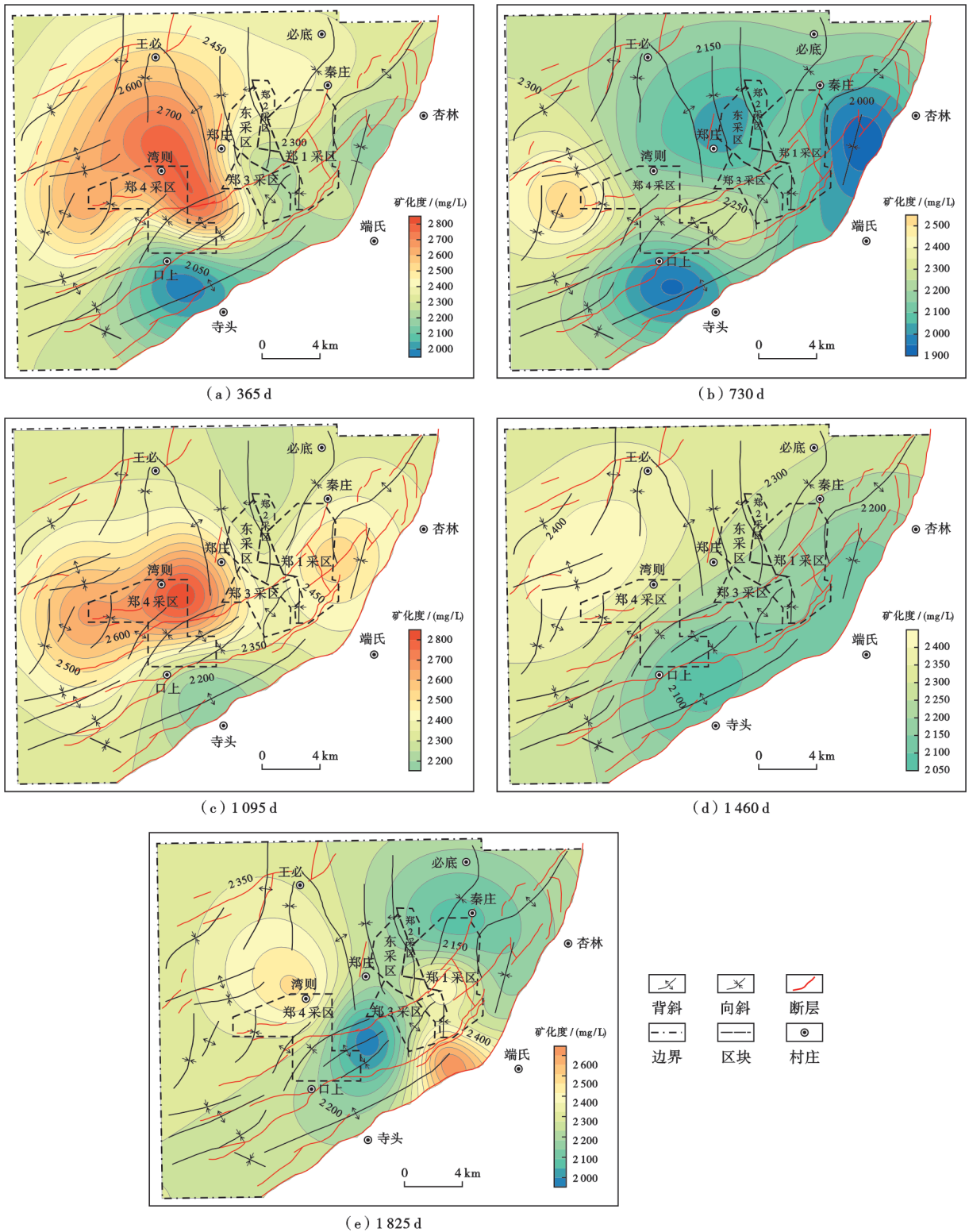


图4 郑庄区块产出水矿化度分布

Fig. 4 Salinity distribution of produced water in Zhengzhuang block

在郑1采区东部杏林村西侧的低矿化度中心,从排采365 d至1460 d,矿化度中心的位置变化不大,矿化度呈现出先降后增再降的变化规律[图4(a)—图4(d)],且在排采1095 d时转换为高矿化度中心[图4(c)],在排采1460 d时再转换为低矿化度中心[图4(d)];排采1825 d,矿化度中心的位置向NW迁移至郑1采区北

界[图4(e)].

随着排采的进行,以上矿化度中心的矿化度值虽有波动,位置亦有迁移,但相对区块的位置总体变动不大,较为稳定。此外,区块内还形成了一些仅在个别年份出现的矿化度中心。例如:排采730 d时的东采区西侧郑庄镇低矿化度中心,以及郑3采区与郑4采区

之间的高矿化度中心[图 4(b)];排采 1095 d 时的东采区北侧必底村西低矿化度中心[图 4(c)],以及排采 365 d 和 1825 d 时的端氏镇西高矿化度中心[图 4(a)、图 4(d)].

3.2 产出水的水型变化特征及其对水文地质封闭性的指示

Piper 三线图是研究地下水化学成分及水型的有效方法^[29-30]。在图 5 中,左右两侧等腰三角形区域分别对应水样阳离子和阴离子的相对含量,菱形区域对应水样的化学性质。对 Piper 三线图的菱形区域(图 5)进行进一步划分:① I 区的水型属于 Mg-HCO₃ 型、Ca-HCO₃ 型,碳酸盐硬度超过 50%,产出水大多为浅层地下水或河水;② II 区的水型属于 Na-HCO₃ 型,产出水为深层地下水;③ III 区的水型属于 Na-Cl 型,产出水为海水、盐水或热水;④ IV 区的水型属于 Ca-Cl 型、Ca-SO₄ 型,产出水为地下水或海水混合水^[29]。

由图 6 可以看出:在菱形区域内,郑庄区块的单个水样集中分布于右下侧,除个别点外无明显偏移,水型解释位于弱酸及碱土区;在左侧阳离子三角形区域,单个水样主要分布在区域右下角,表明在煤层气井进入稳定排采阶段后,产出水中的 Na⁺ 在阳离子中占主导

地位,且随排采的进行,浓度较为稳定;在右侧阴离子三角形区域,单个水样主要分布在区域底部,大部分水样位于左侧,仅个别水样分布在右侧,表明进入稳定排采阶段后,产出水的阴离子中 HCO₃⁻ 占主导地位。

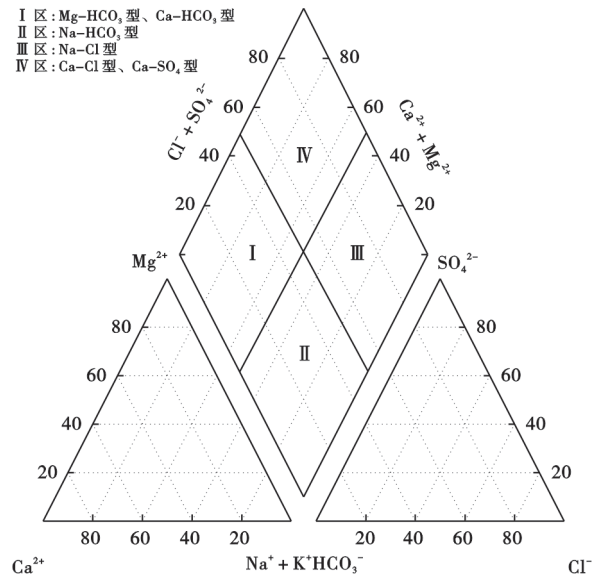


图 5 Piper 三线图

Fig. 5 Piper trilinear chart

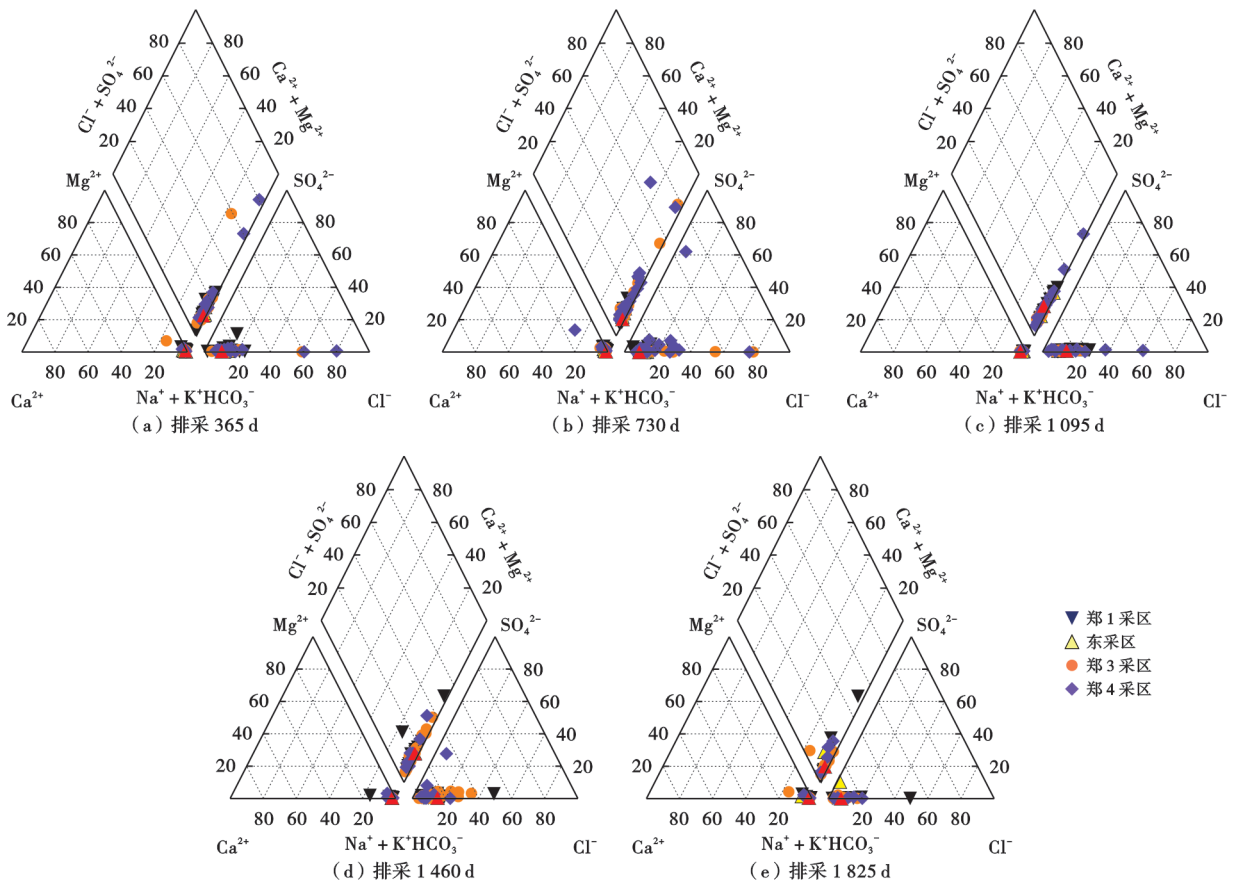


图 6 郑庄区块排采 365 d 至 1825 d 的 Piper 三线图

Fig. 6 Piper trilinear chart of drainage and production from 365 d to 1825 d in Zhengzhuang block

综合来看,郑庄区块的水样主要位于 Piper 三线图的 II 区,产出水的水型属于 Na-HCO₃ 型,少量分布于 III 区,为 Na-Cl 型。这表明大部分产出水来源于深部岩层或煤层水,受地表水、潜水影响较小^[30]。

以苏林分类方法为依据,考虑水的化学成分,结合水的形成环境,将产出水划分为 4 种类型:①当 $(r_{\text{Na}^+} - r_{\text{Cl}^-})/r_{\text{SO}_4^{2-}} < 0.5$ 时,产出水为 Na-SO₄ 水型;②当 $(r_{\text{Na}^+} - r_{\text{Cl}^-})/r_{\text{SO}_4^{2-}} > 0.5$ 时,产出水为 Na-HCO₃ 水型;③当 $(r_{\text{Cl}^-} - r_{\text{Na}^+})/r_{\text{Mg}^{2+}} < 0.5$ 时,产出水为 Mg-Cl 水型;④当 $(r_{\text{Cl}^-} - r_{\text{Na}^+})/r_{\text{Mg}^{2+}} > 0.5$ 时,产出水为 Ca-Cl 水型。

以上每种水型都与一定的环境相联系,Na-SO₄ 水型存在并形成于大陆环境,通常表示水文地质封闭性差;Ca-Cl 水型形成于水文地质封闭性良好的深成环境;Na-HCO₃ 水型存在并形成于大陆环境,处于前两种水型的过渡地带;Mg-Cl 水型存在并形成于海洋环境。对 89 口煤层气采样井的水样分析结果进行计算发现,除个别井外,水型均为 Na-HCO₃ 型。

水化学参数可以反映地层水的迁移、变化及赋存状态。钠氯系数是运用较广的水化学表征参数之一,能反映地层水的变质程度和储层的水文地球化学环境,其值越小,地层水浓缩变质作用越弱,说明封闭性越好。Wang 等^[5]以钠氯系数 ($r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$) 为标准对樊庄区块的水文地质封闭性以及煤层气的富集程度进行了划分:①变质程度较低 ($r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} < 6$) 的 Na-HCO₃ 型地下水带为水文地质封闭性好的煤层气最富集区;②变质程度中等 ($r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$ 为 6~9) 的 Na-HCO₃ 型煤层水带为水文地质封闭性较好的煤层气较富集区;③变质程度较高 ($r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} > 9$) 的 Na-SO₄ 型煤层水带为水文地质封闭性较差的煤层气非富集区。89 口井的钠氯系数计算结果表明:22 口井的产出水矿化度在 1000~2000 mg/L, $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$ 平均大于 9,水型为 Na-HCO₃ 型;63 口井的产出水矿化度在 2000~3000 mg/L, $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$ 平均值分布在 6~9,水型为 Na-

HCO₃ 型;2 口井的产出水矿化度在 3000~4000 mg/L, $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$ 平均小于 6,水型为 Na-HCO₃ 型;2 口井的产出水矿化度在 4000 mg/L 以上, $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$ 平均小于 6,水型为 Na-Cl-HCO₃ 型。

由此,笔者将研究区内煤层气井的产出水划分为 4 种类型:①水文地质封闭性较差,矿化度在 1000~2000 mg/L 的 Na-HCO₃ 型水;②水文地质封闭性较好,矿化度在 2000~3000 mg/L 的 Na-HCO₃ 型水;③水文地质封闭性好,矿化度在 3000~4000 mg/L 的 Na-HCO₃ 型水;④水文地质封闭性好,矿化度大于 4000 mg/L 的 Na-Cl-HCO₃ 型水。

3.3 产出水的主要离子及其变化特征

3.3.1 阳离子变化特征

Na⁺、K⁺ 的来源和性质相近,且 K⁺ 含量远低于 Na⁺,一般情况下将 K⁺ 归类到 Na⁺ 中来表征^[15]。由图 7(a)可知,从排采 365 d 到 1825 d,郑庄区块产出水的 Na⁺ + K⁺ 含量均值随排采时间变化呈“W”型变化趋势,变化范围在 557.62~841.19 mg/L。其中,郑 1 采区、郑 4 采区和东采区具有类似的均值变化规律,且均在排采 1095 d 时达到最大值,而郑 3 采区则呈先升后降的“抛物线”变化趋势。平面上,排采 365 d、1095 d、1825 d 时,郑 1 采区和郑 4 采区产出水的 Na⁺ + K⁺ 含量均值显著高于另外两个采区;排采 730 d,郑 3 采区和郑 4 采区产出水的 Na⁺ + K⁺ 含量均值略高于另外两个采区;排采 1460 d,郑 1 采区和东采区产出水的 Na⁺ + K⁺ 含量均值高于另外两个采区。总体而言,郑 1 采区和郑 4 采区产出水的 Na⁺ + K⁺ 含量均值高于郑 3 采区和东采区。

Ca²⁺、Mg²⁺ 可通过碳酸盐岩、硅酸岩等岩石的溶滤作用产生,通过脱碳酸、阳离子交替吸附等作用减少^[31]。由于方解石在水中的溶解速率远大于白云石,因此水体中的 Ca²⁺ 含量一般高于 Mg²⁺ 含量。由图 7(b)可知,从排采 365 d 至 1825 d,郑庄区块产出水的 Ca²⁺ 含量

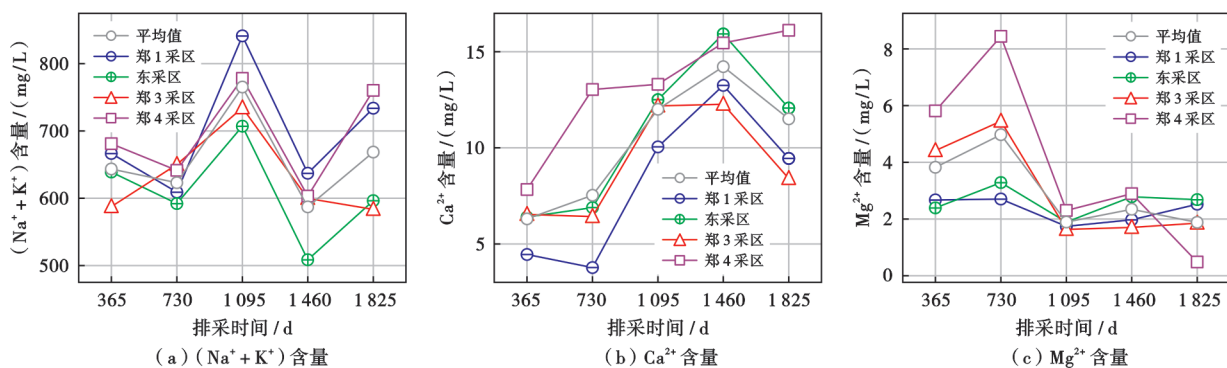


图 7 不同采区产出水阳离子含量随排采时间的变化

Fig. 7 Changes of cation contents in produced water with drainage and production time in different mining areas

均值随排采的进行呈先增后减的变化趋势,变化范围在 6.30~14.23 mg/L。郑 1 采区与郑 3 采区产出水的 Ca^{2+} 含量呈“N”型变化趋势,均在排采 1460 d 时达到最大值;郑 1 采区产出水在排采 1460 d 时升至最大值 13.25 mg/L,而后下降至 9.45 mg/L;郑 3 采区产出水在排采 1460 d 时升至最大值 12.27 mg/L,而后下降至 8.40 mg/L;东采区产出水的 Ca^{2+} 含量呈现先升后降的变化趋势,在排采 1460 d 时升至最大值 15.93 mg/L,而后下降至 12.07 mg/L。以上 3 个采区产出水的 Ca^{2+} 含量在排采前期(365 d 至 730 d)与后期(1460 d 至 1825 d)变化较小,在排采中期(730 d 至 1460 d)增加幅度较大,排采期总体表现为上升的趋势。郑 4 采区产出水的 Ca^{2+} 含量一直呈上升趋势,最大值可达 16.12 mg/L。平面上,从排采 365 d 到 1825 d,郑庄 4 采区产出水的 Ca^{2+} 含量普遍高于其他采区。

从排采 365 d 至 1825 d,郑庄区块产出水的 Mg^{2+} 含量均值呈“M”型变化趋势,变化幅度先大后小,变化范围为 1.88~4.97 mg/L[图 7(c)]。郑 4 采区和东采区产出水的 Mg^{2+} 含量呈不同幅度的“M”型变化,幅

度先大后小,在排采 1095 d 达到最小值。郑 1 采区和郑 3 采区产出水的 Mg^{2+} 含量呈先升后降再升的变化趋势。平面上,郑 4 采区产出水的 Mg^{2+} 含量变化幅度最大,且从排采 1095 d 至 1825 d,产出水的 Mg^{2+} 含量较低且变化幅度不大。

3.3.2 阴离子变化特征

郑庄区块煤层气井产出水的阴离子包括 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。碳酸盐岩发生溶滤、脱硫酸作用等均可产生 HCO_3^- [32]。从排采 365 d 至 1825 d,区内产出水的 HCO_3^- 含量均值变化范围为 1306.85~1555.24 mg/L 且呈“W”型变化,并在 1095 d 时达到 1504.70 mg/L 的峰值[图 8(a)]。东采区产出水的 HCO_3^- 含量呈先降后升再降的变化趋势,其余 3 个采区均呈“W”型变化。平面上,从排采 365 d 至 1825 d,郑庄区块 4 个采区的产出水均具有较高的 HCO_3^- 含量。郑 4 采区在排采 1825 d 时产出水的 HCO_3^- 含量高于另外 3 个采区,东采区在排采 1460 d 时产出水的 HCO_3^- 含量高于另外 3 个采区。总体而言,郑 1 采区产出水的 HCO_3^- 含量高于其他采区。

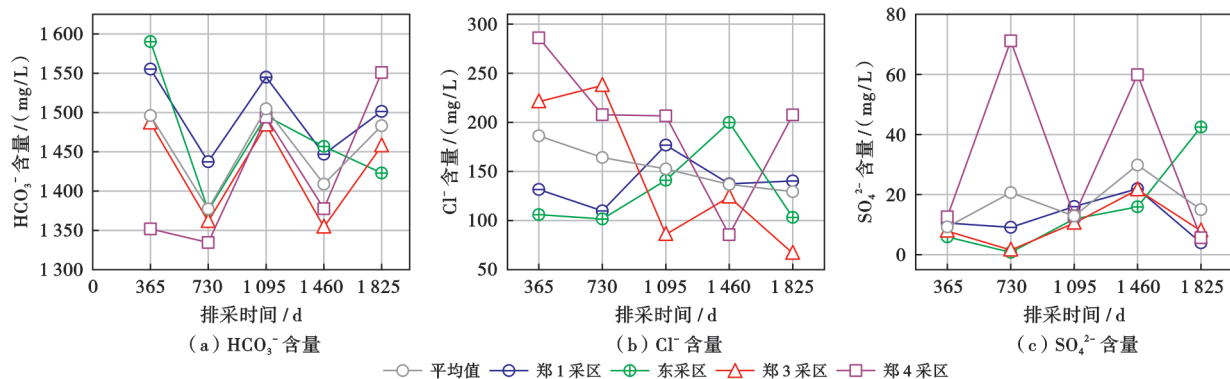


图 8 不同采区产出水阴离子含量随排采时间变化趋势

Fig. 8 Changes of anion contents in produced water with drainage and production time in different well areas

Cl^- 是水中最稳定的离子之一,不会形成难溶的矿物,不被胶体所吸附,也不能被生物积累,短期内较难受水岩反应影响[15]。 Cl^- 可作为煤层水的示踪剂,判断水的补给、径流和滞流情况。从排采 365 d 至 1825 d,郑庄区块产出水的 Cl^- 含量均值变化范围在 66.71~286.03 mg/L,呈单调下降趋势[图 8(b)]。产出水的 Cl^- 含量在郑 1 采区和东采区呈先降后升再降的趋势,在郑 3 采区呈“M”型变化,在郑 4 采区总体呈下降趋势且无较大起伏。总体上,郑庄区块 4 个采区产出水的 Cl^- 含量随排采时间变化呈下降趋势。平面上,郑 3 采区产出水的 Cl^- 含量在排采 1095 d 和 1825 d 时低于其他 3 个采区,且在排采 730 d 后变化幅度不大,平均值最低。

SO_4^{2-} 可通过硫酸盐等矿物的溶滤作用产生,环境还原性越强,越容易发生脱硫酸作用,导致 SO_4^{2-} 减少。

从排采 365 d 至 1825 d,郑庄区块产出水的 SO_4^{2-} 含量均值变化范围在 0.76~71.17 mg/L,呈“M”型趋势,在排采 1460 d 时达到 29.83 mg/L 的峰值[图 8(c)]。产出水的 SO_4^{2-} 含量在郑 1 采区和郑 3 采区呈先降后升再降的趋势,均在排采 1460 d 时达到最大值;在郑 4 采区呈现与全区相似的“M”型变化趋势,变化幅度明显增大;在东采区呈先降后升的趋势,最大值可达 42.49 mg/L。平面上,排采 730 d 和 1460 d 时郑 4 采区产出水的 SO_4^{2-} 含量相较另外 3 个区明显更高,排采 1825 d 时东采区产出水的 SO_4^{2-} 含量相较另外 3 个采区明显更高,排采 365 d 和 1095 d 时 4 个采区之间产出水的 SO_4^{2-} 含量差异不大。

3.4 产出水化学变化的原因分析

随着排采的进行,煤层气井产出水的矿化度、水型和主要离子变化呈现多样性。郑庄区块 4 个采区产出

水的矿化度在 2212.32~2406.28 mg/L 范围内呈“W”型波动,波动幅度为 193.96 mg/L,仅为最高矿化度的 8.06%。结合郑庄区块产出水的水型主要为矿化度在 2000~3000 mg/L 的 Na-HCO₃ 型的判识结果分析表明,研究区的水文地质封闭性较好,煤层气井已进入稳产阶段,产出水矿化度均值的小幅波动应为自然变化,可视作分析各采区差异变化的背景值。

各采区产出水的矿化度整体随排采时间变化呈不同幅度的“W”型。相比整个区块的背景值,产出水的矿化度在郑 1 采区波动幅度大,在郑 3 采区呈波动递减特征,在郑 4 采区波动幅度呈先小后大,在东采区波动幅度呈先大后小。这是由于不同排采制度和排采阶段综合控制的矿化度中心迁移所致。对于郑 1 采区,随排采时间变化,在杏林村西侧低矿化度中心,产出水的矿化度呈先降后升再降的变化,由此奠定了郑 1 采区产出水的矿化度呈“W”型;在排采 365 d 和 1825 d,端氏镇西侧形成高矿化度中心,这使得郑 1 采区产出水的矿化度相较全区增幅变大;在排采 1095 d,杏林村西侧的低矿化度中心转换为高矿化度中心,导致其产出水的矿化度增幅最大。郑 4 采区位于稳定的湾则村高矿化度中心和寺头乡西侧低矿化度中心之间,从排采 365 d 至 1095 d,该采区矿化度中心位置的相对稳定和高低值间的相互转换是造成其产出水矿化度总体波动幅度偏小的原因;在排采 1460 d,由于上述高矿化度中心和低矿化度中心整体向 NW 迁移且产出水的矿化度整体降低,郑 4 采区产出水矿化度的降低幅度增大;在排采 1825 d,受湾则村高矿化度中心东迁和寺头乡西侧低矿化度中心北移影响,郑 4 采区的矿化度增幅变大。在邻近郑 4 采区的郑 3 采区,从排采 365 d 至 1460 d,产出水的矿化度发生与郑 4 采区一致的波动,其原因也与郑 4 采区相同;在排采 1825 d,受寺头乡西侧低矿化度中心北移和端氏镇西侧高矿化度中心形成的共同影响,郑 3 采区产出水的矿化度相较上一年仅有微幅增加,这使得该采区产出水的矿化度随排采过程表现出整体波动降低的特征。东采区在排采 730 d 和 1095 d 时产出水的矿化度相较上一年波动幅度较大,这归因于东采区西侧低矿化度中心的形成(排采 730 d 时位于郑庄镇,最低矿化度达 1950~2000 mg/L)和迁移,以及矿化度降低(排采 1095 d 时位于东采区北侧,最低矿化度达 2250~2300 mg/L);排采 1460 d 和 1825 d 时产出水的矿化度相较上一年的波动变小,这与矿化度中心远离东采区,致使东采区附近无矿化度中心有关。

主要离子随排采时间变化可以分成两类:①作为影响矿化度的主体组分,Na⁺ + K⁺ 和 HCO₃⁻ 随排采的

进行总体呈“W”型变化,与矿化度的变化趋势相一致,反映了矿化度中心变化的影响;②Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 随排采的进行总体呈“N”型、“M”型、波动下降趋势和“抛物线”型等变化,与矿化度的变化趋势不符,但 Ca²⁺、Cl⁻ 和 气水比都具有良好的上升或下降的变化规律。各采区离子含量与气水比之间的相关分析显示,高产采区的 Ca²⁺、Cl⁻ 与气水比具有明显的线性关系。

4 Ca²⁺、Cl⁻变化对高产的响应机制

4.1 采区产气与产水差异的主控因素分析

采区产气与产水特征的差异及其成因是探讨关键离子动态变化对高产响应的基础。郑庄区块 4 个采区的产气量分析(表 1)显示:郑 4 采区相对最为高产,单井的平均产气量为 1116.79 m³/d,高产气井占比为 42.65%;郑 3 采区次之,单井的平均产气量为 1098.63 m³/d,高产气井占比为 45.24%;郑 1 采区和东采区的产气量相对较低,两个采区的平均产气量分别为 814.00 m³/d 和 760.21 m³/d,高产气井占比分别为 26.42% 和 15.00%。4 个采区的产水特征(表 1)显示:郑 1 采区的单井平均产水量最高,为 1.71 m³/d;郑 3 采区和东采区次之,分别为 1.13 m³/d 和 1.02 m³/d;郑 4 采区的单井平均产水量最低,为 0.49 m³/d。

影响煤层气井产水情况及产气效果的因素主要包括以构造条件^[33]、地应力^[34]、煤体结构^[35]等为主的地质条件,以及以井型及井网布置^[36]、钻完井工艺^[37]、储层改造^[38]、排采制度^[39]等为主的工程条件。笔者结合郑庄区块 4 个采区地质、工程条件的差异分析认为,4 个采区在地质条件上的差异,尤其构造条件、煤体结构分布和储层渗透性的差异是导致其产水、产气特征明显不同的主要原因。

研究区 2010 年开始规模建产,一期部署的开发井主要为直井,且主要采用套管完井方式;压裂液均采用活性水压裂液,支撑剂为石英砂,泵注排量介于 8.0~8.5 m³/min;多数井采用了抽油机+有杆泵的排采方式,排采理论经历了由一期“控压排采”到二期“控压控产制度优化”,再到三期“产气量、稳产压力及气量定量控制”的转变^[40-43]。郑庄区块不同采区一期煤层气井的井型及完井方式、压裂改造工艺及排采制度无明显差异,不同采区煤层气井在产气/产水特征上的显著差异应主要归因于其地质条件的差异。

研究区的煤储层虽然整体含气量高,但断裂构造复杂、埋深变化大、渗透率低且非均质性强^[20],这应是郑庄区块不同采区产气整体偏低、产气和产水差异的主要原因。郑 3 采区和郑 4 采区位于郑庄区块西南

部,煤层埋深浅、渗透性较高、煤体结构简单、处于拉张应力区、地应力侧压系数小于 1.0、裂缝延伸方向性较强,压裂时可沟通更多的天然裂隙^[44],加之距离滞流中心较远,故易排水降压而高产。郑 3 采区距离滞流中心较郑 4 采区更近且储层压力大,受断层的影响更大,渗透性更强,故需要更大的排水强度才能达到压降高产的效果。郑 3 采区的气水比为 91.78~487.44,明显低于郑 4 采区的 406.44~2021.97。

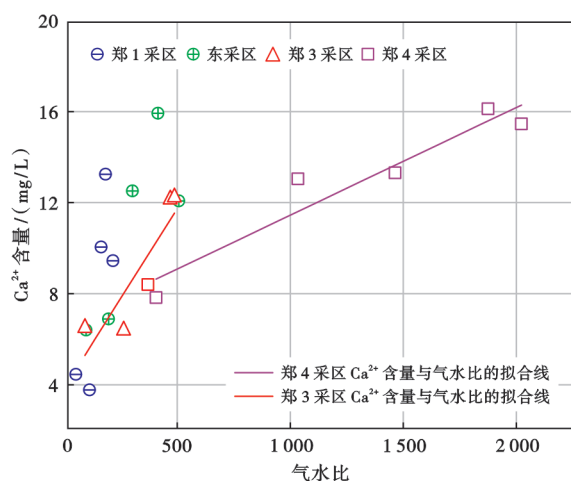
郑 1 采区和东采区位于郑庄区块东北部,处于过渡—挤压应力区,水平主应力差小,压裂裂隙延伸短,不利于与天然裂缝沟通^[44],加之距离滞流中心近,因而也不利于排水降压,产气量仅达中等水平,产水量亦较大。两个采区的气水比均较低,分别为 97.39~

507.35 和 52.26~216.26。对比二者的产水量,郑 1 采区由于距离滞流中心更近,产水量更大。

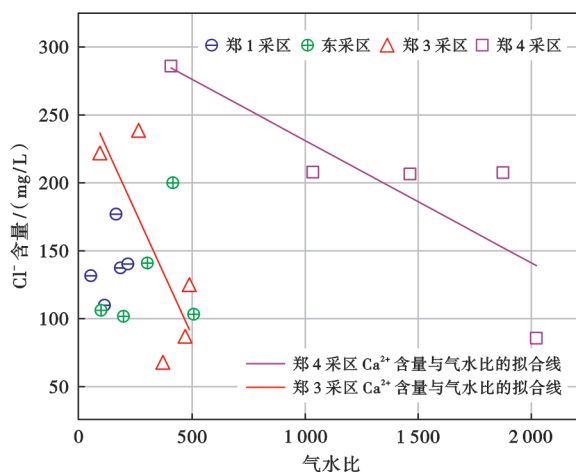
4.2 气水比与关键离子的相关性分析

4.2.1 与 Ca^{2+} 的相关性

在相对高产的郑 3 采区和郑 4 采区,煤层气井的气水比与 Ca^{2+} 含量具有良好的线性正相关关系[图 9(a)]。郑 3 采区 Ca^{2+} 含量与气水比的相关系数为 0.72,随着气水比增加, Ca^{2+} 含量由 6.53 mg/L 增加至 12.27 mg/L;郑 4 采区 Ca^{2+} 含量与气水比的相关系数为 0.88,随着气水比增加, Ca^{2+} 含量由 7.83 mg/L 增加至 16.12 mg/L。在相对中产的东采区和郑 1 采区,气水比的变化范围不大,跨度较窄, Ca^{2+} 含量分别介于 4.45~13.25 mg/L 和 6.40~15.93 mg/L。



(a) Ca^{2+} 变化与气水比关系



(b) Cl^- 变化与气水比关系

图 9 Ca^{2+} 、 Cl^- 变化与气水比关系

Fig. 9 Correlation of Ca^{2+} and Cl^- changes with gas-water ratio

4.2.2 与 Cl^- 的相关性

在相对高产的郑 3 采区和郑 4 采区, Cl^- 含量与气水比呈线性负相关关系[图 9(b)],但相关程度弱于 Ca^{2+} 含量与气水比的相关性。郑 3 采区 Cl^- 含量与气水比的相关系数为 0.45,随着气水比增加, Cl^- 含量由 221.00 mg/L 降至 66.71 mg/L;郑 4 采区 Cl^- 含量与气水比的相关系数为 0.57,随着气水比增加, Cl^- 含量由 286.03 mg/L 降至 85.66 mg/L。在相对中产的东采区与郑 1 采区,气水比变化范围不大, Cl^- 含量分别分布在 109.82~176.89 mg/L 和 101.67~199.99 mg/L。

4.3 产出水中 Ca^{2+} 、 Cl^- 含量对高产的响应机制

在相对高产的郑 3 采区和郑 4 采区,进入稳产期后 Ca^{2+} 、 Cl^- 含量随气水比增加,分别表现出良好的线性正、负相关关系,且郑 3 采区的变化率明显高于郑 4 采区。明确其机制需要阐明 3 个问题,即 Ca^{2+} 来源及富集、 Cl^- 去向及消耗和对高产的响应程度的差异。

4.3.1 Ca^{2+} 来源及富集过程

傅雪海等^[45]指出,在郑庄区块山西组 3 号煤层的邻近层系中,碳酸盐岩层系较不发育,含水层主要为 K_7 砂岩和 K_8 砂岩两个稳定含水层。因此,3 号煤层产出水的来源可排除富 Ca^{2+} 邻近层。刘贝等^[46]研究表明,郑庄区块 3 号煤层的孔隙、裂隙中充填了方解石、黄铁矿、高岭石以及石英等矿物,其中,方解石对煤层的渗透性伤害较大,主要沿着裂隙充填以及呈薄膜状产出。煤层具有捕获吸附气体的能力,依靠分子间的作用力使得气体分子在煤层的孔隙、裂隙表面吸附。

研究区山西组 3 号煤层的煤层气成分主要是 CH_4 、 CO_2 以及 N_2 ,三者占比分别为 93.16%~98.92% (平均 98%)、0.17%~2.72% (平均 0.57%) 以及 0.61%~2.80% (平均 1.42%)^[47]。在煤层气排采过程中,由于储层压力减小,煤层气解吸后会转变为游离态进入产出水中。对于非烃的 CO_2 气体,在相同

温压和水质条件下,其溶解度较 CH_4 大,更易于溶解于水中,加之采样周期长,因而有利于 CO_2 积累,而高产气井则可进一步促进这一过程。溶解的 CO_2 与煤层水中原有的 CO_2 共同作用,导致煤层水的 pH 值降

低,这加速了方解石薄膜溶解,使得更多的 Ca^{2+} 溶入煤层水,形成了高产下随气水比增高的 Ca^{2+} 富集过程[图 10(a)]。该过程可以造成煤层裂隙中充填的方解石溶解,增进煤层的渗透性,进一步提高煤层气的产能。

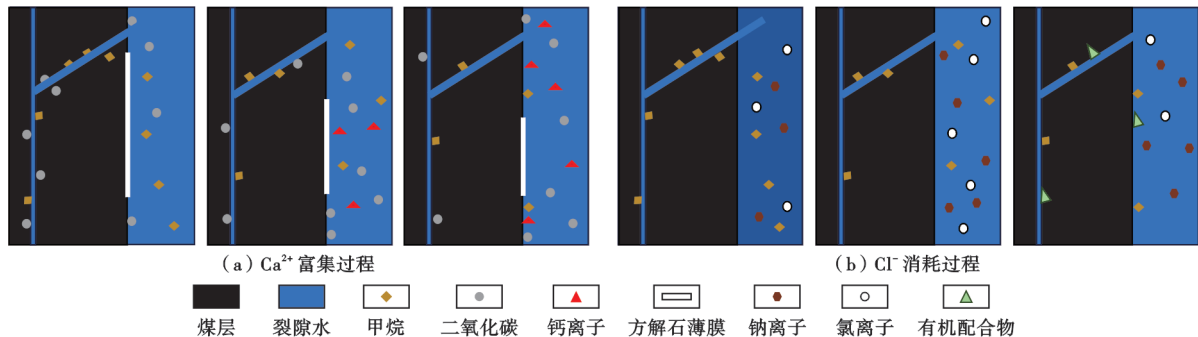


图 10 产出水 Ca^{2+} 富集过程和 Cl^- 消耗过程示意

Fig. 10 Schematic diagram of Ca^{2+} enrichment process and Cl^- consumption process in produced water

4.3.2 Cl^- 去向及消耗机制

在研究区所属的华北地区山西组煤层中,氯的质量分数为 0.014%~0.190%,平均为 0.071%^[48],其中,晋城矿区山西组煤层中氯的质量分数为 0.022%^[49],在中国煤层中属于较高氯煤^[48]。Shao 等^[50]、赵峰华等^[48]等学者指出,煤中的氯既有无机态也有有机态,其中,无机态的氯主要指含氯的盐矿物、煤孔隙水中的氯、离子吸附态的氯以及类质同象,而有机态的氯则是与煤分子结构中的含氮官能团以 HCl 的形式结合。 Cl^- 是水中最稳定的离子之一,不易形成沉淀物质,不易被胶体所吸附,也不易被生物积累,短期内较难受到水岩作用反应影响。但水化的 Cl^- 通过极性含氮官能团可与显微组分相互作用^[51],形成附着在煤层表面的有机配合物大分子,无法被产出水带走[图 10(b)]。

王运泉等^[52]曾针对晋城矿区 3 号煤层、9 号煤层和 15 号煤层开展了微量元素及其赋存状态的系统分析发现,3 个煤层的 Cl^- 含量与其干燥基灰分产率(A_d)的相关性系数分别为 -0.09、-0.65 和 -0.72,即 Cl^- 表现出固定的亲有机性,说明晋城矿区石炭系一二叠系煤层中的 Cl^- 具有有机态和无机态两种赋存状态,并指出煤中 Cl^- 的赋存状态可在有机与无机之间以及不同矿物之间相互转化。笔者认为,研究区 3 号煤层产出水中的 Cl^- 含量随气水比表现出的整体下降趋势,可能与煤层水中部分离子态 Cl^- 转变为有机态而结合到煤大分子结构中有关。即随着气水比的增加,煤层水在煤层中沟通的范围与能力增加,从而增加了煤层水与煤层的接触机率,进而增加了水溶 Cl^- 形成有机配合物大分子的机率,使得产出水中的 Cl^- 含量整体表现出降低的趋势。

4.3.3 Ca^{2+} 和 Cl^- 含量对高产的响应程度的差异

Ca^{2+} 、 Cl^- 含量随气水比的变化率在郑 3 采区和郑 4 采区有显著差异。两个采区的水文地质封闭条件都比较好且均为高产采区,产气量相当,所不同的是,由于距离滞流中心的距离不同,导致产水量悬殊,这应是造成高产下响应程度差异的关键。

排采过程中,产水量的影响表现在流速方面。总体而言,郑 3 采区和郑 4 采区的产水量均不算高,但在产水量相对较高的采区,其煤层水的流速较大,较高的流速可以加快反应前后煤层水的置换,从而提高水-岩反应的机率,促进 Ca^{2+} 富集和 Cl^- 消耗过程的进行,使得 Ca^{2+} 、 Cl^- 含量随气水比增加的变化率在产水量较大的郑 3 采区明显高于产水量较小的郑 4 采区。

综上所述,在煤层气井排采制度无明显差异的前提下,郑 4 采区和郑 3 采区煤层气井产出水的 Ca^{2+} 、 Cl^- 含量与气水比呈线性相关,具有煤储层渗透性较好和距离滞留中心较远等良好的煤层气排采地质条件,故而高产,其中,变化率较低的郑 4 采区相较郑 3 采区距离滞流中心更远,煤层气的排采条件更优越;相比而言,在郑 1 采区和东采区, Ca^{2+} 、 Cl^- 含量与气水比无线性相关关系,煤储层的渗透性较低且靠近滞流中心,煤层气排采的地质条件一般,故而中产。因此, Ca^{2+} 、 Cl^- 含量与气水比所呈现的线性关系的强弱对煤层气井高产具一定程度的指示意义。考虑到相关程度的差异, Ca^{2+} 含量随气水比变化的相关系数较高,其指标作用较强;而 Cl^- 含量随气水比变化的相关系数较低,指标作用相对较弱。

5 结论

(1) 郑庄区块煤层气井进入稳产阶段后的产出水

矿化度年平均值随排采时间呈“W”型变化趋势,矿化度介于 2 212.32~2 406.28 mg/L,化学类型以矿化度 2 000~3 000 mg/L 的 Na-HCO₃ 型为主,反映出较好的水文地质封闭环境。

(2) 随着排采的进行,郑 1 采区、东采区、郑 3 采区和郑 4 采区 4 个采区煤层气井产出水的矿化度以及 Na⁺ + K⁺ 和 HCO₃⁻ 等主要组成离子含量呈不同幅度的“W”型变化,反映了郑庄区块产出水矿化度中心迁移的特征;产出水中 Mg²⁺、SO₄²⁻、Ca²⁺ 和 Cl⁻ 等离子含量呈“N”型、“M”型、波动下降趋势和“抛物线”型等不同矿化度分布的多样化变化,其中, Ca²⁺、Cl⁻ 含量随气水比的变化呈现出显著的变化规律。

(3) 进入稳产后,在相对高产的郑 3 采区和郑 4 采区,煤层气井产出水的 Ca²⁺、Cl⁻ 含量表现出对高产有明显的响应,随着排采的进行, Ca²⁺、Cl⁻ 含量分别与气水比呈现线性正、负相关关系,且郑 3 采区的变化率显著高于郑 4 采区,而在其他采区,相关性不明显。

(4) 基于研究区煤层气井产出水化学特征的动态变化与产水量、产气量的相关性分析,构建出两种产出水化学特征对高产的响应模式:随气水比增加,煤层中水溶 CO₂ 的增加促进了方解石脉的溶解,致使 Ca²⁺ 富集;水化的 Cl⁻ 通过煤中极性含氮官能团与显微组分反应,增加了形成有机配合物的机率,致使 Cl⁻ 消耗。其中,产出水中 Ca²⁺ 的富集与方解石脉的溶解过程等效,指示裂隙的沟通能力提高,有利于产能提升,并与高产形成耦合。

(5) 产出水中 Ca²⁺、Cl⁻ 含量与气水比的相关性对煤层气井高产具有一定程度指示意义,可以用于判识富方解石脉或高氯煤储层煤层气井排采条件的优劣。

符号注释: r_{Na^+} — 水中 Na⁺ 的量浓度, mol/L; r_{Cl^-} — 水中 Cl⁻ 的量浓度, mol/L; $r_{SO_4^{2-}}$ — 水中 SO₄²⁻ 的量浓度, mol/L; $r_{Mg^{2+}}$ — 水中 Mg²⁺ 的量浓度, mol/L。

参 考 文 献

- [1] 傅雪海,秦勇,韦重韬. 煤层气地质学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2007.
FU Xuehai, QIN Yong, WEI Chongtao. Coalbed methane geology [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2007.
- [2] 李勇,曹代勇,魏迎春,等. 准噶尔盆地南缘中低煤阶煤层气富集成藏规律[J]. 石油学报, 2016, 37(12): 1472-1482.
LI Yong, CAO Daiyong, WEI Yingchun, et al. Middle to low rank coalbed methane accumulation and reservoiring in the southern margin of Junggar Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(12): 1472-1482.
- [3] 皇甫玉慧,康永尚,邓泽,等. 低煤阶煤层气成藏模式和勘探方向[J]. 石油学报, 2019, 40(7): 786-797.

- HUANGFU Yuhui, KANG Yongshang, DENG Ze, et al. Low coal rank coalbed methane accumulation model and exploration direction[J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(7): 786-797.
- [4] 杨兆彪,吴丛丛,张争光,等. 煤层气产出水的地球化学意义——以贵州松河区块开发试验井为例[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(4): 830-837.
YANG Zhaobiao, WU Congcong, ZHANG Zhengguang, et al. Geochemical significance of CBM produced water: a case study of developed test wells in Songhe block of Guizhou Province[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(4): 830-837.
- [5] WANG Bo, SUN Fenjin, TANG Dazhen, et al. Hydrological control rule on coalbed methane enrichment and high yield in FZ block of Qinshui Basin[J]. Fuel, 2015, 140: 568-577.
- [6] 郭晨,秦勇,夏玉成,等. 基于氢、氧同位素的煤层气合排井产出水源判识——以黔西地区比德—三塘盆地上二叠统为例[J]. 石油学报, 2017, 38(5): 493-501.
GUO Chen, QIN Yong, XIA Yucheng, et al. Source discrimination of produced water from CBM commingling wells based on the hydrogen and oxygen isotopes: a case study of the Upper Permian, Bide-Santang Basin, western Guizhou area[J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(5): 493-501.
- [7] 吴欣松,唐振兴,张琴,等. 松辽盆地扶新隆起带北部扶杨油层地层水化学特征及其与油气富集关系[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(6): 979-991.
WU Xinsong, TANG Zhenxing, ZHANG Qin, et al. Hydrochemical characteristics of the formation water in Fuyang payzone and the relationship with the oil richness in the northern Fuxin uplift of Songliao Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2022, 33(6): 979-991.
- [8] 张松航,唐书恒,李忠城,等. 煤层气井产出水化学特征及变化规律——以沁水盆地柿庄南区区块为例[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(2): 292-299, 318.
ZHANG Songhang, TANG Shuheng, LI Zhongcheng, et al. The hydrochemical characteristics and ion changes of the coproduced water: taking Shizhuangnan block, south of the Qinshui Basin as an example[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(2): 292-299, 318.
- [9] 翟佳宇,张松航,唐书恒. 云南老厂雨旺区块煤层气井产出水化学特征[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(13): 5245-5254.
ZHAI Jiayu, ZHANG Songhang, TANG Shuheng. Hydrochemical characteristics of coalbed methane well in Yuwang block, Laochang, Yunnan province[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(13): 5245-5254.
- [10] 朱蓉,楼章华,鲁新便,等. 塔河油田缝洞单元地下水化学特征及开发动态[J]. 石油学报, 2008, 29(4): 567-572.
ZHU Rong, LOU Zhanghua, LU Xinbian, et al. Chemical characteristics of underground water and development performance of fracture-cave units in Tahe oilfield [J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(4): 567-572.
- [11] 郭晨,秦勇,韩冬. 黔西比德—三塘盆地煤层气井产出水离子动态及其对产能的指示[J]. 煤炭学报, 2017, 42(3): 680-686.
GUO Chen, QIN Yong, HAN Dong. Ions dynamics of produced water and indication for CBM production from wells in Bide-Santang Basin, western Guizhou. Journal of China Coal Society, 2017, 42(3): 680-686.
- [12] 吴丛丛,杨兆彪,秦勇,等. 贵州松河及织金煤层气产出水的地球化学对比及其地质意义[J]. 煤炭学报, 2018, 43(4): 1058-1064.
WU Congcong, YANG Zhaobiao, QIN Yong, et al. Geochemical comparison and its geological significance of CBM produced wa-

- ter in the Songhe and Zhijin blocks[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(4): 1058-1064.
- [13] 杨兆彪, 吴丛丛, 朱杰平, 等. 中国煤层气井产出水地球化学研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(1): 110-117.
YANG Zhaobiao, WU Congcong, ZHU Jieping, et al. Research progress on produced water geochemical from CBM wells in China[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(1): 110-117.
- [14] 张玉卓, 徐智敏, 张莉, 等. 山东新巨龙煤矿区场地高 TDS 地下水水化学特征及成因机制[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(5): 52-62.
ZHANG Yuzhuo, XU Zhimin, ZHANG Li, et al. Hydrochemical characteristics and genetic mechanism of high TDS groundwater in Xinjulong coal mine[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(5): 52-62.
- [15] 刘贺, 罗勇, 雷坤超, 等. 煤层气井产出水化学特征及水化学场动态演化规律[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(2): 92-99.
LIU He, LUO Yong, LEI Kunchao, et al. Hydrochemical characteristics and dynamic evolution of hydrochemical field for the produced water of CBM wells[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(2): 92-99.
- [16] 刘超, 冯国瑞, 曾凡桂. 沁水盆地南部潘庄区块废弃矿井煤层气地球化学特征及成因[J]. *煤田地质与勘探*, 2019, 47(6): 67-72.
LIU Chao, FENG Guorui, ZENG Fangui. Origin and geochemical characteristics of coalbed methane in abandoned coal mines, Panzhuang block, southern Qinshui Basin[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2019, 47(6): 67-72.
- [17] 郭晨, 李瑞腾, 秦勇, 等. 煤层气井产出水演化路径及产量判别意义——以黔西地区织金区块为例[J]. *石油学报*, 2024, 45(3): 517-530.
GUO Chen, LI Ruiteng, QIN Yong, et al. Evolution path of water produced from coalbed methane wells and its significance in judging productivity: a case study of Zhijin block in western Guizhou Province[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2024, 45(3): 517-530.
- [18] 王红岩, 张建博, 刘洪林, 等. 沁水盆地南部煤层气藏水文地质特征[J]. *煤田地质与勘探*, 2001, 29(5): 33-36.
WANG Hongyan, ZHANG Jianbo, LIU Honglin, et al. Hydrogeologic feature of coalbed methane reservoir in the southern Qinshui Basin[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2001, 29(5): 33-36.
- [19] 王勃, 李谨, 张敏. 煤层气成藏地层水化学特征研究[J]. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 2007, 29(5): 66-68.
WANG Bo, LI Jin, ZHANG Min. Formation water chemical characteristics of coalbed methane (CBM) reservoir formation[J]. *Journal of Oil and Gas Technology (Journal of Jianghan Petroleum Institute)*, 2007, 29(5): 66-68.
- [20] LIU Dameng, YAO Yanbin, WANG Hui. Structural compartmentalization and its relationships with gas accumulation and gas production in the Zhengzhuang field, southern Qinshui Basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2022, 259: 104055.
- [21] 赵贤正, 杨延辉, 孙粉锦, 等. 沁水盆地南部高阶煤层气成藏规律与勘探开发技术[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(2): 303-309.
ZHAO Xianzheng, YANG Yanhui, SUN Fenjin, et al. Enrichment mechanism and exploration and development technologies of high rank coalbed methane in South Qinshui Basin, Shanxi Province[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(2): 303-309.
- [22] 蔡路, 姚艳斌, 张永平, 等. 沁水盆地郑庄区块煤储层水力压裂曲线类型及其地质影响因素[J]. *石油学报*, 2015, 36(S1): 83-90.
CAI Lu, YAO Yanbin, ZHANG Yongping, et al. Hydraulic fracturing curve types of coal reservoirs in Zhengzhuang block, Qinshui Basin and their geological influence factors[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(S1): 83-90.
- [23] 刘世奇. 沁水盆地南部煤层气直井产能的地质与工程协同控制及预测[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
LIU Shiqi. *Geology and engineering cooperative control and prediction for the deliverability of CBM straight wells in southern Qinshui Basin* [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [24] 朱庆忠, 张小东, 杨延辉, 等. 影响沁南—中南煤层气井解吸压力的地质因素及其作用机制[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 42(2): 41-49.
ZHU Qingzhong, ZHANG Xiaodong, YANG Yanhui, et al. Geological factors affecting desorption pressure of CBM wells in the southern and central-southern Qinshui Basin and their influencing mechanism[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2018, 42(2): 41-49.
- [25] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质检验方法 第 49 部分: 碳酸根、重碳酸根和氢氧根离子的测定 滴定法: DZ/T 0064. 49—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. *Methods for analysis of groundwater quality—Part 49: Determination of carbonate, bicarbonate ions, hydroxyl—Titrimetric method: DZ/T 0064. 49-1993* [S]. Beijing: China Standard Press, 2021.
- [26] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质检验方法 第 51 部分: 氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法: DZ/T 0064. 51—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. *Methods for analysis of groundwater quality—Part 51: Determination of chloride, fluoride, bromide, nitrate and sulfate—Ion chromatography : DZ/T 0064. 51-2021* [S]. Beijing: China Standard Press, 2021.
- [27] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第 6 部分: 金属和类金属指标: GB/T 5750. 6—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. *Standard examination methods for drinking water—Part 6: Metal and metalloid indices: GB/T 5750. 6-2023* [S]. Beijing: China Standard Press, 2023.
- [28] 生态环境部. 水质 pH 值的测定 电极法: HJ 1147 2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
National Environmental Protection Agency. *Water quality—Determination of pH—Electrode method: HJ 1147 2020* [S]. Beijing: China Standard Press, 2020.
- [29] 徐占杰, 刘钦甫, 宋璞, 等. 寺家庄井田陷落柱对煤层气井产出水地球化学特征的影响[J]. *煤田地质与勘探*, 2017, 45(2): 50-54.
XU Zhanjie, LIU Qinfu, SONG Pu, et al. Effect of karstic collapse column on hydrogeochemistry of produced water from coalbed methane wells in Sijiazhuang mine field[J]. *Coalfield Geology & Exploration*, 2017, 45(2): 50-54.
- [30] 王硕. 樊庄区块煤层气井产出水地球化学时空演化特征及产能响应[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
WANG Shuo. *Spatiotemporal evolution of the geochemical characteristics and productivity of produced water from coalbed methane wells in Fanzhuang Block* [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [31] 时伟, 唐书恒, 李忠城, 等. 沁水盆地南部山西组煤储层产出的化学特征[J]. *煤炭科学技术*, 2017, 45(3): 154-160.
SHI Wei, TANG Shuheng, LI Zhongcheng, et al. Chemical char-

- acteristics of drainage water from Shanxi Formation coal reservoir of southern Qinshui Basin[J]. *Coal Science and Technology*, 2017, 45(3): 154-160.
- [32] 王勃,姚红星,王红娜,等. 沁水盆地成庄区块煤层气成藏优势及富集高产主控地质因素[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(2): 366-372.
WANG Bo, YAO Hongxing, WANG Hongna, et al. Favorable and major geological controlling factors for coalbed methane accumulation and high production in the Chengzhuang block, Qinshui Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(2): 366-372.
- [33] 孟召平,田永东,李国富. 沁水盆地南部地应力场特征及其研究意义[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(6): 975-981.
MENG Zhaoping, TIAN Yongdong, LI Guofu. Characteristics of in-situ stress field in southern Qinshui Basin and its research significance [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(6): 975-981.
- [34] 陈振宏,王一兵,孙平. 煤粉产出对高煤阶煤层气井产能的影响及其控制[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(2): 229-232.
CHEN Zhenhong, WANG Yibing, SUN Ping. Destructive influences and effectively treatments of coal powder to high rank coalbed methane production[J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(2): 229-232.
- [35] TAO Shu, TANG Dazhen, XU Hao, et al. Factors controlling high-yield coalbed methane vertical wells in the Fanzhuang block, southern Qinshui Basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 134-135: 38-45.
- [36] 倪小明,苏现波,张小东. 煤层气开发地质学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
NI Xiaoming, SU Xianbo, ZHANG Xiaodong. *Coal bed methane development geology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [37] WEN Guojun, LIU Wei, XU Chao, et al. Automated hydraulic correction technology for CBM horizontal wellbore[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 85(2): 191-201.
- [38] 高鑫华,岳晓燕,吴东平,等. 煤层气开采策略若干问题的探讨[J]. *天然气勘探与开发*, 1998, 21(1): 6-12.
GAO Xinhua, YUE Xiaoyan, WU Dongping, et al. Discussion on some issues of coalbed methane extraction strategy[J]. *Natural Gas Exploration and Development*, 1998, 21(1): 6-12.
- [39] 张亚蒲,张冬丽,杨正明,等. 煤层气定向羽状水平井数值模拟技术应用[J]. *天然气工业*, 2006, 26(12): 115-117.
ZHANG Yapu, ZHANG Dongli, YANG Zhengming, et al. The application of pinnate horizontal multilateral well numerical simulation technology[J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(12): 115-117.
- [40] 唐钰童. 沁水盆地郑庄区块煤层气控产模式及高效开发技术[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
TANG Yutong. Study on production control mode and efficient development technology in Zhengzhuang block of Qinshui Basin [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [41] 李文强. 沁水盆地郑庄区块煤层气直井排采制度优化研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
LI Wenqiang. Study on the optimization of CBM vertical well drainage and production system in the Zhengzhuang block, Qinshui Basin [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [42] 冯玉龙. 煤层气低产井成因分析与增产关键技术[D]. 焦作: 河南理工大学, 2021.
FENG Yulong. Analysis on the low-yield genesis of coalbed methane stripper wells and key stimulation technologies [D]. Jiaozuo: Henan University of Technology, 2021.
- [43] 李今超. 沁南郑庄区块煤层气资源量预测及直井产能主控因素研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
LI Jinchao. Study on the prediction of resources and themain control factors of production capacity of vertical CBM wells in Zhengzhuang block in Qinshui Basin [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [44] 朱庆忠,鲁秀芹,杨延辉,等. 郑庄区块高阶煤层气低效产能区耦合盘活技术[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(8): 2547-2555.
ZHU Qingzhong, LU Xiuqin, YANG Yanhui, et al. Coupled activation technology for low-efficiency productivity zones of high-rank coalbed methane in Zhengzhuang block, Shanxi, China [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(8): 2547-2555.
- [45] 傅雪海,秦勇,王文峰,等. 沁水盆地中-南部水文地质控气特征[J]. *中国煤田地质*, 2001, 13(1): 31-34.
FU Xuehai, QIN Yong, WANG Wenfeng, et al. Hydrogeological controlled properties of coal bed gas in central-southern Qinshui Basin [J]. *Coal Geology of China*, 2001, 13(1): 31-34.
- [46] 刘贝,黄文辉,敖卫华,等. 沁水盆地南部煤中矿物赋存特征及其对煤储层物性的影响[J]. *现代地质*, 2014, 28(3): 645-652.
LIU Bei, HUANG Wenhui, AO Weihua, et al. Occurrence characteristics of minerals and their influences on physical properties of coal reservoirs in southern Qinshui Basin [J]. *Geoscience*, 2014, 28(3): 645-652.
- [47] 郝宁. 煤层气开采地下水环境影响评价研究——以沁水盆地郑庄区块 9 亿 m³/a 产能建设项目为例[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
HAO Ning. Study on groundwater environmental impact assessment of CBM mining: take Zhengzhuang block Qinshui Basin 900 Million m³/a production capacity construction project as an example [D]. Taiyuan: University of Technology, 2013.
- [48] 赵峰华,任德胎,张旺. 煤中氯的地球化学特征及逐级化学提取[J]. *中国矿业大学学报*, 1999, 28(1): 61-64.
ZHAO Fenghua, REN Deyi, ZHANG Wang. Geochemical characteristics and step-by-step extraction of chlorine in coal [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 1999, 28(1): 61-64.
- [49] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 1997.
ZHAO Fenghua. Study on the mechanism of distributions and occurrences of hazardous minor and trace elements in coal and leaching experiments of coal combustion residues [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 1997.
- [50] SHAO Dakang, HUTCHINSON E J, CAO Haibin, et al. Behavior of chlorine during coal pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(2): 399-401.
- [51] HUGGINS F E, HUFFMAN G P. Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 32(1/4): 31-53.
- [52] 王运泉,任德胎,王隆国. 煤中微量元素的赋存状态[J]. *煤田地质与勘探*, 1996, 24(2): 9-13.
WANG Yunquan, REN Detai, WANG Longguo. Trace elements in coal [J]. *Coalfield Geology & Exploration*, 1996, 24(2): 9-13.