

地层条件下天然气扩散过程中地球化学 组分变化的模拟实验研究

马立元¹, 张晓宝¹, 李 剑², 严启团², 李秀芬¹, 宋成鹏¹

(1. 中国科学院 兰州地质研究所 气体地球化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国石油 勘探开发研究院 廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

摘要: 采用固体样品, 实验模拟了地层条件下(8 MPa, 70 °C)气藏天然气在扩散过程中的地球化学变化特征。模拟实验结果研究表明: a) 随着天然气扩散作用的进行, 气藏气中甲烷的相对百分含量逐渐减少, 而乙烷和丙烷的相对含量相应地增大; 扩散气与气藏气存在类似的组分变化趋势, 但扩散气中甲烷的相对百分含量高于同一时间气藏气中甲烷的相对百分含量, 而乙烷及丙烷的相对百分含量低于气藏气中乙烷和丙烷的相应值, 这些都是地层层效应的具体体现; b) 同一时间气藏气中正丁烷的相对百分含量高于扩散气中正丁烷的相对百分含量, 而异丁烷的相对百分含量低于扩散气中异丁烷的相应值, 这也是地层层效应的结果; c) $C_1/(C_2 + C_3)$ 和 iC_4/nC_4 可作为天然气运移的地球化学指标; d) 气藏气和扩散气组分百分含量与气体扩散比例之间分别存在对数线性相关关系和二次函数相关关系, 这种函数关系可为应用模拟实验结果计算气藏扩散量, 评价气藏天然气资源前景, 探讨天然气在扩散过程中的组分变化以及预测同源不同层天然气藏资源量提供启示。

关键词: 地层条件; 天然气组分; 扩散; 模拟实验

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

天然气运移是一个普遍存在, 但又十分复杂的地质历史过程。这一过程中产生的地球化学变化, 无论从时间上还是空间上都很难直接观测到。因此, 许多学者试图通过模拟实验重塑天然气运移过程中的地球化学变化^[1~5]。近 10 年来, 国内学者也相继开展了天然气运移的模拟实验研究^[2~5], 但受条件所限, 这些实验所采用的样品一般为已粉碎的岩石颗粒, 天然气运移过程中介质的温度和压力较低, 大多模拟了天然气在地层中运移的地球化学变化, 而对天然气运移的同时气藏中天然气的地球化学特征变化模拟较少。因此, 就模拟条件而言, 相对偏离了天然气运移的实际地质条件。本文应用中国石油勘探开发研究院廊坊分院研制的天然气运聚成藏物理模拟装置, 采用围压 8 MPa, 恒温 70 °C 的固体样品, 模拟了存在 2.4 MPa 压力梯度条件下天然气的扩散过程, 总结了气藏气和扩散气的气体地球化学特征, 验证了某些常用天然气运移指标的可靠性, 建立了本实验条件下天然气组分变化与扩散比

例的数学关系式, 并探讨了应用这些关系式进行气藏天然气远景评价的可行性。

1 样品与实验

1.1 样品

固体样品: 选用采自吐哈盆地三道岭煤矿中侏罗统西山窑组的含碳质泥岩, 其有机碳含量为 5.34%, 干酪根类型为 C 型, 成熟度 $R_o = 0.53\%$, 孔隙度为 14.37%, 渗透率为 $2.8 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 。样品制备成厚度为 1 cm, 横截面直径为 2.5 cm 的岩心柱。

气样: 选用采自华北油田采油四厂天然气井的天然气, 其组分以烷烃类为主, 其中甲烷占 85.2%, 乙烷 10.4%, 丙烷 3.4%, 异丁烷 0.4%, 正丁烷 0.5%, 正戊烷 0.06%, 异戊烷 0.06%。

1.2 实验方法

实验采用由中国石油勘探开发研究院廊坊分院研制的天然气运聚成藏物理模拟装置, 其中岩心夹

收稿日期: 2003- 12- 18; 修订日期: 2004- 06- 01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49972051, 40172053); 国家重点基础研究发展规划项目(2001CB209102); 中国科学院资源环境领域知识创新工程重大(重要方向)项目(KZCX2- 111).

作者简介: 马立元(1972-), 男(汉族), 青海互助人, 博士生, 主要从事天然气地球化学研究.

持器的内部结构如图1所示,将加工好的岩心柱(D)置于岩心夹持器内,用不锈钢柱(C,F)(通气侧的柱体C中间有气孔)和砂岩柱(E)从岩心柱两侧将其挤紧,夹持器内有一紧贴岩心柱的围压密封胶皮筒(H),通过手动泵向其外的腔体(L)注水加压使其紧裹岩心柱,同时也可通过注水控制岩心柱的环压,本实验环压恒定在8 MPa。注水腔体外有一层环腔体包裹的恒温电热毯(iv),与温控仪连通,控制岩心柱的温度,本实验恒温在70℃。

图2是实验流程图。开始时从气源钢瓶向中间容器(内有一可活动活塞,从底部注水可改变中间容器的容积,初始容积定为80 mL)导入天然气,中间容器的气压由气压感应器检测,可随时观测容器内气压的变化。中间容器内导入气体的初始气压为1.0 MPa,然后每隔30 min从气源钢瓶导入气体,使其以小幅度(0.2 MPa/次)增压,直至取样口(B)有气泡逸出。气体逸出后(达到岩样突破压力)不再加压,任其自然扩散。岩样的突破压力为2.4 MPa。扩散出来的气体进入气体流量计测定取样间隔期内的气体扩散量。

取样时,同时从中间容器和扩散过来的取样口各取一样。两处取样的目的是为了研究在天然气的扩散过程中,天然气在气藏(中间容器)内和经运移后(取样口B)的地球化学特征。取样时间间隔为4 h。

当中间容器的气压降至0.48 MPa时,扩散过来的气量微弱。此时不断向中间容器底部注水加压,使气压恒定在0.48 MPa,继续等时间采集样品,直至气体不再扩散(气压低于0.46 MPa后,不再有气泡逸出)。

1.3 色谱分析条件

天然气组分用装配有火焰离子和热导检测器的气相色谱仪测定。色谱柱采用Paropark Q填充柱(长3.1 m,内径3 mm),火焰离子检测器(FID)的工作温度为250℃,色谱柱温从80℃开始,以

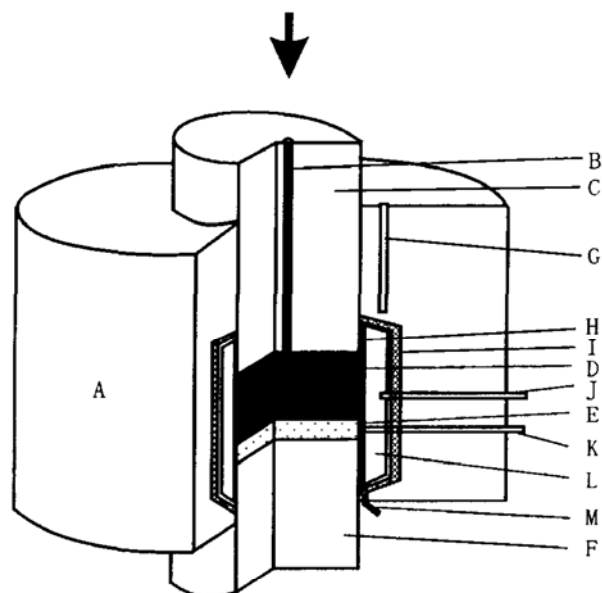


图1 实验装置图

- A. 岩心夹持器外体; B. 通气道; C, F. 不锈钢柱体;
 - D. 岩心柱; E. 砂岩柱; G. 温控仪探头插孔;
 - H. 围压密封胶皮筒; I. 电热毯; J. 注水道;
 - K. 出气道; L. 注水腔体; M. 电热毯电源线
- Fig. 1 Diagram of experiment equipment

20℃/min的速率升温至200℃。载气采用高纯氮,流速为40 mL/min。对于大多数组分,检测限平均为(0.1~10) × 10⁻⁷。主要组分的分析精度在±1%以内。分析数据如实报道,未考虑痕量空气污染,也未进行数据的标准化。

2 结果讨论

2.1 C₁, C₂和 C₃

实验结果见表1和图3。表1是样品组分分析数据,其中A组是从中间容器所取的样品,代表气藏内天然气(以下简称气藏气);B组是扩散过来的样品,代表经过盖层扩散后的天然气(以下简称扩散气)。图3是根据表1作出的组分随时间的变化曲线,其中甲烷(A)、乙烷(A)、丙烷(A)分别是气藏气

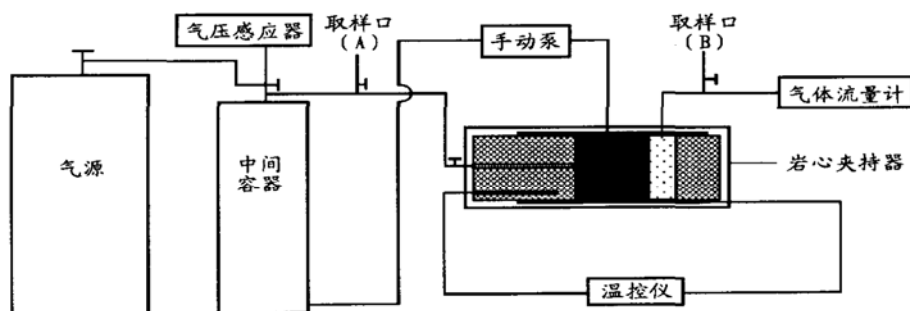


图2 实验流程图

Fig. 2 Flow chart of experiment

表 1 样品组分分析数据表
Table 1 Chemical composition data of samples

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
取样时间/h	2	6	10	14	18	22	26	30	34	38	
累计扩散量/mL	144	400	591	723	829	919	981	1 027	1 063	1 103	
扩散比例/%	7.5	20.83	30.78	37.65	43.17	47.86	51.09	53.48	55.36	57.45	
A 组 样品	C ₁	82.17	77.36	77.22	77.11	79.24	76.46	75.91	75.90	74.65	74.55
	C ₂	13.31	15.65	15.88	16.04	15.16	16.16	16.13	16.26	16.55	16.42
	C ₃	3.72	6.12	6.20	6.27	5.24	6.54	6.89	6.99	7.31	7.21
	iC ₄	0.003 3	0.000 4			0.002 5	0.001 1		0.000 5	0.005 7	
	nC ₄	0.004 7	0.008 2			0.003 9	0.007 2		0.007 9	0.009 2	
	C ₁ /(C ₂ +C ₃)	4.83	3.55	3.50	3.46	3.88	3.37	3.30	3.26	3.13	3.15
	iC ₄ /nC ₄	0.70	0.05			0.64	0.15		0.06	0.62	
B 组 样品	C ₁	80.95	78.95	79.68	77.97	77.51	76.59	76.29	75.74	75.68	75.02
	C ₂	13.52	14.17	13.47	15.22	15.70	15.87	15.73	15.89	15.88	16.18
	C ₃	4.82	5.71	5.76	5.89	6.28	6.43	6.68	6.90	6.94	7.33
	iC ₄		0.005 1			0.004 2	0.004 6	0.005 8	0.007 2		
	nC ₄		0.006 6			0.000 8	0.006 4	0.007 1	0.007 5		
	C ₁ /(C ₂ +C ₃)	4.41	3.97	4.14	3.69	3.53	3.43	3.40	3.32	3.32	3.19
	iC ₄ /nC ₄		0.77			5.05	0.71	0.82	0.96		

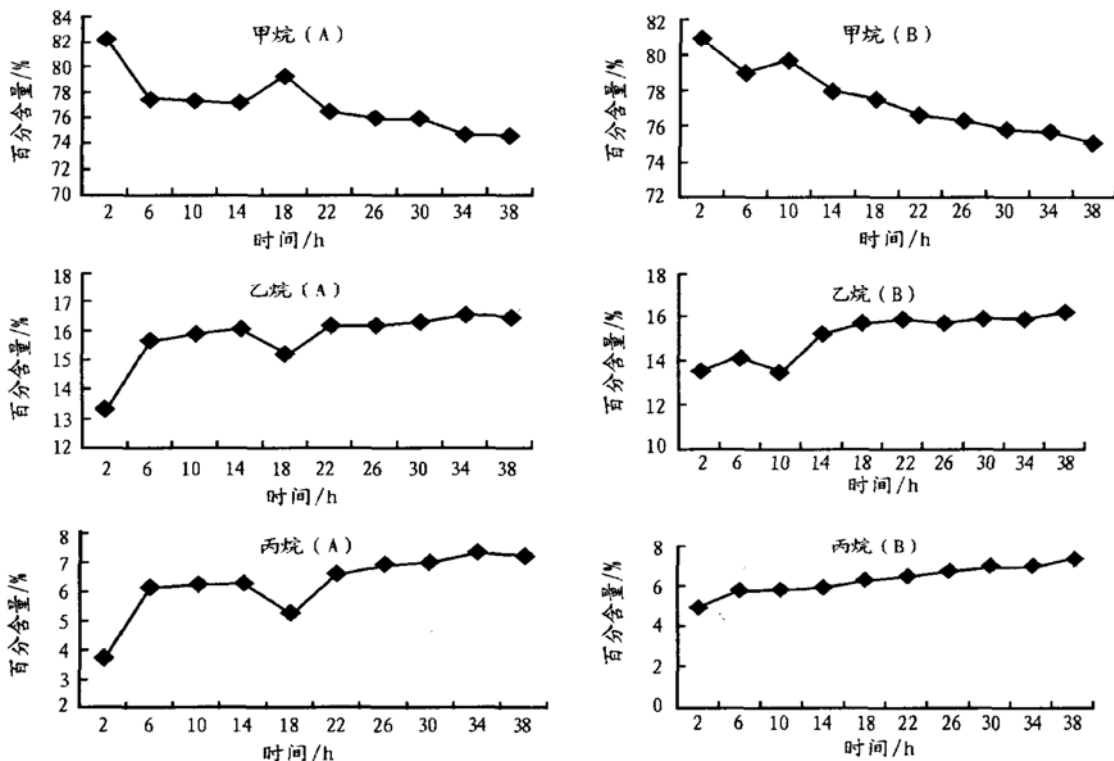


图 3 样品组分与时间关系曲线

Fig. 3 Chemical compositions and time relationship of samples

(A 组) 样品的甲烷、乙烷和丙烷随时间的变化曲线图, 同样, 甲烷(B)、乙烷(B)、丙烷(B) 分别是扩散气 (B 组) 样品的甲烷、乙烷和丙烷随时间的变化曲线图。

由图可以看出: 气藏气(A 组) 中除个别样品(如 5 号) 外, 随着扩散作用的进行, 甲烷相对百分含量(变化范围为 74.55%~82.17%) 在整体上呈减小趋势, 相应地, 乙烷(变化范围为 13.31%~16.55%) 和丙烷此随着扩散作用的进行, 气藏中残留的甲烷相对含

(变化范围为 3.72%~7.31%) 的百分含量逐渐增大。出现这种现象的主要原因是天然气在岩样中扩散的色层效应。由于甲烷比重烃(主要指乙烷和丙烷) 分子量和分子直径小、结构简单、密度低, 溶解系数小, 在岩样中被吸附的能力弱, 因而在天然气运移过程中, 随着运移距离的增大, 甲烷相对重烃优先运移^[3,6-9], 从而出现“甲烷化”, 而重烃则相反。因气样品的小, 这说明 *iC₄* 较 *nC₄* 运移速度快。理论

量逐渐减少,而乙烷和丙烷的相对含量相应增大。

扩散气样品的组分含量变化趋势与气藏气相同,即随着扩散作用的进行,甲烷含量逐渐减少,而乙烷和丙烷的含量逐渐增加,但在同一时间两者的百分含量不同(表1):扩散气样品甲烷的相对百分含量高于同一时间所取的气藏气样品的相应值,而扩散气的乙烷及丙烷的相对百分含量低于同时所取的气藏气的乙烷和丙烷的相对百分含量。这同样是由于岩样的色层效应造成的。气藏气样品为运移残留气,而扩散气样品则已经过了岩样的色层效应,因此,气藏气样品甲烷的相对百分含量低于同时的扩散气的甲烷相应值,而气藏气中的乙烷及丙烷的相对百分含量高于扩散气的乙烷和丙烷的相对百分含量。

前人常用 $C_1/(C_2 + C_3)$ 作为天然气运移指标^[9,10]。从表1中可见,气藏气样品的 $C_1/(C_2 + C_3)$ 较同一时间所取的扩散气样品的相应值小,说明这个比值可作为天然气运移的指标。这与前人从天然气藏盖层剖面和天然气扩散模拟实验得到的结论^[14]相一致。

一般认为,扩散作用主要指存在一定浓度梯度条件下,天然气分子由高浓度区向低浓度区的运移,这种扩散作用往往会导致天然气组分的分馏^[5,12,13]。但本文的实验结果表明存在一定压差条件下的扩散作用同样会引起天然气组分分馏。事实上,自然界中天然气藏都是在承压条件下产生扩散作用的。从这一事实而论,本文的实验条件设置更接近于自然状态。

2.2 iC_4/nC_4

由表1可见,同一时间,气藏气样品的 nC_4 含量较扩散气样品的大,而气藏气样品 iC_4 含量较扩散

上,由于异丁烷分子有效直径、溶解系数较正丁烷小^[8,15],这就决定了天然气运移时异丁烷较正丁烷优先迁移,因此随着运移距离的增大,出现“异丁烷化”的趋势。前人常用 iC_4/nC_4 研究天然气的运移^[9,10]。本文的实验结果也证实, iC_4/nC_4 可被用作天然气运移的地球化学指标。

2.3 组分含量与扩散量的关系

由表1可见,气藏天然气扩散量与气藏气和扩散气样品 C_1, C_2, C_3 以及 $C_1/(C_2 + C_3)$ 之间存在较好的相关关系,即随着气藏天然气累计扩散量的增加,气藏气和扩散气样品 C_1 和 $C_1/(C_2 + C_3)$ 减小,而 C_2, C_3 增大。因此分别用线性、对数、多项式、乘幂和指数等函数类型对本实验条件下天然气扩散过程中的组分变化与扩散比例(每一时间段累计扩散量占总气量的百分比)的关系进行了回归分析。结果发现,气藏气样品组分和扩散比例的关系用对数函数拟合较好, R^2 分布在 0.739 1~ 0.822 6 之间,其中又以 C_2 和扩散比例的关系拟合最好, $R^2 = 0.822 6$; 而扩散气样品和扩散比例之间的关系用二次函数拟合较好, R^2 分布在 0.839 2~ 0.953 7 范围内,其中又以 C_1 和扩散比例的关系拟合最好, $R^2 = 0.953 7$ (图4)。

表2为本实验天然气在扩散过程中的组分变化与扩散比例的关系式,其中 C_1 和 $C_1/(C_2 + C_3)$ 与扩散比例之间为负相关关系,而 C_2 和 C_3 与扩散比例间为正相关关系。这些关系式虽不能直接用于估算任意气藏天然气的扩散比例,但其基本原理给我们提供了估算气藏天然气扩散比例的重要思路。根据气藏的实际地质条件设计与本实验类似的实验装置,对气藏天然气的扩散过程进行模拟,建立并应用气藏气样品组分和扩散比例的关系式。在已知气藏天

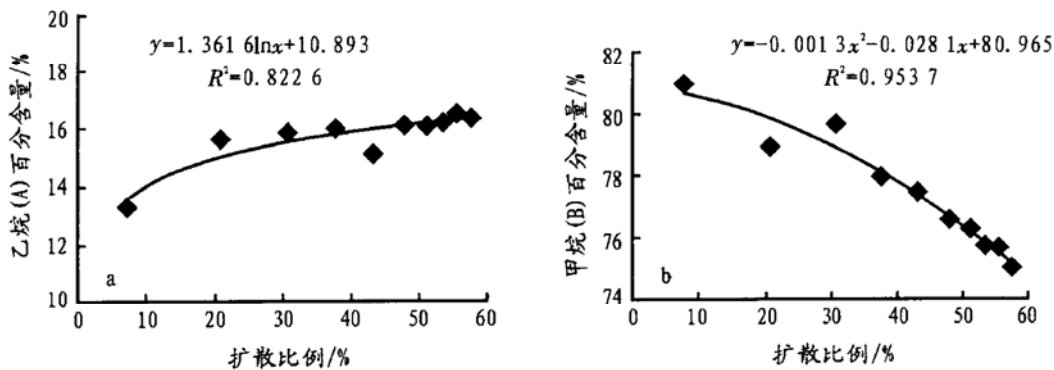


图4 气藏气乙烷百分含量(a)和扩散气甲烷百分含量(b)与气体扩散比例的关系图

Fig. 4 Relationship between the ethane percentage in reservoir gas (a) and methane percentage in diffusive gas (b) and the diffusive gas percentage

表2 天然气在扩散过程中的组分变化与扩散比例关系表

Table 2 Relationship between chemical compositions of samples and diffusive gas percentages

组分	组分变化(y)与扩散比例(x)的关系式	R ²
C ₁	$y = -3.0848 \ln x + 88.075$	0.739 1
C ₂	$y = 1.3616 \ln x + 10.893$	0.822 6
A组	$y = 1.499 \ln x + 0.895 1$	0.764 5
$\frac{C_1}{C_2 + C_3}$	$y = -0.7139 \ln x + 6.092 8$	0.807 6
C ₁	$y = -0.0013x^2 - 0.0281x + 80.965$	0.953 7
C ₂	$y = 0.0005x^2 + 0.0269x + 13.216$	0.839 2
B组	$y = 0.0004x^2 + 0.0183x + 4.819 2$	0.952 2
$\frac{C_1}{C_2 + C_3}$	$y = -0.0001x^2 - 0.0163x + 4.513$	0.936 8

然气原始组分含量(未经扩散的组分含量,可通过气源岩类型、成熟度和模拟实验结果估算)的基础上,如果测得气藏中甲烷相对百分含量,可以反推扩散比例,从而对气藏的储量做出估计,进而为气藏天然气远景评价服务。应用扩散气样品和扩散比例的关系式,则有助于理解气藏天然气扩散比例与盖层中组分变化的关系,也可对同源不同层天然气藏的含气量和组分含量做出预测。

4 结论

采用围压 8 MPa, 恒温 70 °C 的固体样品, 模拟了存在 2.4 MPa 压力梯度条件下天然气扩散过程中气藏气和扩散气的地球化学变化特征, 结果表明:

a) 随着扩散作用的进行, 气藏气甲烷的相对百分含量逐渐减少, 而乙烷和丙烷的相对百分含量相应地增大; 扩散气组分与气藏气组分存在类似的变化趋势, 即甲烷的相对含量逐渐减小, 而乙烷及丙烷的含量相应地增大, 但不同的是扩散气中甲烷的相对百分含量高于同一时间气藏气中甲烷的相对百分含量, 而乙烷及丙烷的相对百分含量低于同一时间气藏气中乙烷和丙烷的相应值, 这些都是地层色层效应的具体体现。

b) 同一时间, 气藏气中正丁烷的相对百分含量大于扩散气中正丁烷的相对百分含量, 而气藏气中异丁烷的相对百分含量低于扩散气中异丁烷的相应值, 这同样是地层色层效应的结果。

c) 本文实验结果进一步证实 $C_1/(C_2 + C_3)$ 和 iC_4/nC_4 可作为天然气运移的地球化学指标。

d) 气藏气和扩散气组分百分含量与气体扩散比例之间分别存在对数线性相关关系和二次函数相关关系, 这种函数关系可为应用模拟实验结果计算气藏扩散量, 评价气藏天然气资源前景, 研究天然气扩散过程中组分变化和预测同源不同层气藏天然气资源量提供有益的启示。

参考文献:

- Schloemer S, Krooss B M. Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks[J]. Marine and Petroleum Geology, 1997, 14 (5): 565~ 587
- Zhang T W, Krooss B M. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(16): 2 723~ 2 742
- 卢家烂. 不同条件下天然气运移影响的模拟实验研究[J]. 石油与天然气地质, 1991, 12(2): 153~ 160
- 李海燕, 付广, 彭仕宓. 天然气扩散系数的实验研究[J]. 石油实验地质, 2001, 23(1): 108~ 112
- 付广, 张云峰. 实测天然气扩散系数在地层条件下的校正[J]. 地球科学进展, 2001, 16(4): 484~ 488
- 宋岩. 影响天然气组分变化的主要因素[J]. 石油勘探与开发, 1991, 18(2): 42~ 49
- Brown A. Geochemical characterization of natural gas: A physical estimation[J]. AAPG Bulletin, 2001, 85(12): 2 111~ 2 113
- 张同伟, 王先彬, 陈践发等. 天然气运移的气体组分的地球化学示踪[J]. 沉积学报, 1999, 17(4): 627~ 632
- 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992. 225~ 284
- 张厚福, 张万选. 石油地质学(第二版)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990. 152~ 167
- Prinzhofer A, Mello M R, Takaki T. Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates[J]. AAPG Bulletin, 2000, 84(8): 1 152~ 1 172
- 付广, 陈章明, 王朋岩. 泥质岩盖层对扩散相天然气的封闭作用及研究方法[J]. 石油实验地质, 1997, 19(2): 183~ 186
- 付广, 付晓飞. 不同压力气藏的天然气扩散特征[J]. 特种油气藏, 1999, 6(1): 1~ 5
- Leythaeuser D, Mackenzie A S, Schaefer R G, et al. A novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale sandstone sequence[J]. AAPG Bulletin, 1984, 68(1): 196~ 229

- 4 高长林, 秦德余, 吉让寿等. 东秦岭俯冲消减古洋壳的地球化学鉴定[J]. 石油实验地质, 1990, 12(2): 135~ 146
- 5 吉让寿, 秦德余, 高长林. 吉东秦岭洋关闭和华北与扬子两地块拼合[J]. 石油实验地质, 1990, 12(4): 353~ 366
- 6 高长林, 吉让寿, 秦德余等. 陕南东秦岭泥盆纪前陆盆地的地球化学鉴定[J]. 石油实验地质, 1991, 13(4): 325~ 339
- 7 高长林, 刘光祥, 张玉箴等. 东秦岭—大巴山逆冲推覆构造与油气远景[J]. 石油实验地质, 25(增刊): 523~ 531
- 8 吉让寿, 高长林, 秦德余. 华北与扬子两板块的拼贴方式与扬子北缘古生代盆地应变特征[J]. 石油实验地质, 2004, 26(2): 143~ 152
- 9 叶军, 王亮国, 岳东明等. 从新场沥青地化特征看川西天然气资源前景[J]. 天然气工业, 1999, 19(3): 18~ 22

GENETIC ANALYSIS OF THE HIGH MATURATED BITUMEN IN SONGPAN-ABA AREA

JIN Ju-chang, QIN Jian-zhong, ZHANG Zhi-rong, FAN Min, ZHANG Qu

(Wuxi Research Institute of Experimental Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: Based on genetic analysis of the Silurian bitumen from Yaogou and Devonian bitumen from Dangduogou in Songpan-Aba area, it was indicated that these bitumen samples were high maturated solid bitumen which sourced from the Silurian or Cambrian mudstones. They were the relict of the old oil pools which were destructed during the Early Hercynian movement. Formation of the bitumen was very complex. It might be the result of co-activity of cooling metamorphism and debitumination. Hydrocarbon could be generated from the bitumen as they were deeply re-buried.

Key words: high maturity; bitumen; genetic analysis; Songpan-Aba area

(continued from page 369)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON VARIATION OF GEOCHEMICAL COMPOSITIONS OF NATURAL GAS DURING DIFFUSION UNDER STRATIGRAPHIC CONDITION

MA Li-yuan¹, ZHANG Xiao-bao¹, LI Jian², YAN Qi-tuan², LI Xiu-fen¹, SONG Cheng-peng¹

(1. State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Langfang, Hebei 065007, China)

Abstract: In order to study the geochemical characteristics of natural gas during diffusion, an experimental simulation under stratigraphic condition (70 °C, 8 MPa) has been performed on a solid sample. During the diffusion of natural gas, the relative percentage of methane in reservoir gas gradually decreases, but the relative percentages of ethane and propane increase correspondingly. The diffusive gas shows the same compositional varying tendency as the reservoir gas, but the relative percentage of methane in diffusive gas is higher than that in reservoir gas at the same time, and the relative percentages of ethane and propane in diffusive gas are lower than those in reservoir gas. These phenomena are all caused by stratigraphic chromatographic effect. The relative percentage of normal butane in reservoir gas is higher than that in diffusive gas at the same time, and the relative percentage of isobutane in reservoir gas is lower than that in diffusive gas. This is also the result of stratigraphic chromatographic effect. The $C_1/(C_2+C_3)$ and iC_4/nC_4 values may be used as the geochemical indexes of natural gas migration. There exist a logarithmic linear correlative relation between the relative percentage of compositions of reservoir gas and the diffusive gas percentage and a quadratic relation between the relative percentage of compositions of diffusive gas and the diffusive gas percentage. These relations may be helpful for calculating the amount of diffusive gas, evaluating the reservoir gas resource prospect, deeply understanding into the variation of compositions of natural gas during diffusion and predicting the total resources of natural gas derived from the same source rock but preserved in reservoirs with different ages.

Key words: stratigraphic condition; natural gas composition; diffusion; simulation