

天然气运移物理模拟实验 及其组分分异与碳同位素分馏特征

史基安¹, 孙秀建^{1,2}, 王金鹏^{1,2}, 王琪¹, 王雷^{1,2}

(1. 中国科学院 兰州地质研究所 气体地球化学重点实验室, 兰州 730000;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 天然气运移物理模拟实验结果表明, 天然气在运移过程中将发生组成的色层效应和分馏现象。天然气中甲烷等轻组分的渗透运移速度较大, 粘土矿物对天然气中重烃组分具有较强的束缚能力, 而且在不同输导层中正构烷烃和异构烷烃的运移速率存在着明显差别。实验结果还表明, 运移可以造成天然气烃类气体碳同位素的分馏, 特别是天然气中甲烷碳同位素对运移条件及过程较为敏感。

关键词: 天然气运移; 物理模拟; 甲烷碳同位素

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

天然气与石油相比其活动性更大, 聚集和散失方式更加复杂^[1]。多年来, 国内外许多学者对天然气运移进行了大量研究。由于人们无法直接观测到地壳中天然气运移的复杂过程, 因此对天然气运移机制和运移过程仍存在许多不同观点和争论。研究天然气运移的难点是运移指标不易确定和影响运移的因素多而复杂。许多学者通过大量研究已探索出一些较好的地球化学指标, 如碳同位素、甲烷碳氢同位素、二氧化碳含量及其碳同位素、 C_6H_6/nC_6 、气体干燥系数(C_1/C_1^+)和 iC_4/nC_4 等^[2]。然而, 由于不同地区地质条件的差异, 其使用效果也不尽相同。天然气运移指标的现今分布, 实际上是在复杂的运移过程中各种因素综合作用的结果。因此深入研究影响天然气运移指标的各种因素和机理至关重要。本项工作主要通过物理模拟实验方法, 研究天然气在不同输导层运移过程中所发生的组分分异与碳同

位素分馏特征, 探讨不同输导层特征(孔渗条件、矿物组成特征等)对天然气运移产生的影响。

1 实验样品

1) 气体样品: 模拟实验气源样品为胜利油田桩 202- 2 井气样, 其成分及同位素组成见表 1。

2) 固体样品: 石英砂为分析纯石英颗粒, 粒度 0.1~ 0.3 mm。粘土矿物为化学纯高岭土。

2 实验方法

模拟实验装置如图 1。用内径 20 mm 的不锈钢管做运移管线, 每根长度 2 m, 7 根管线间安装气嘴(采集气样)和球阀(相互隔离)。钢管内充填 600 g 纯石英砂和 80 mL 浓度为 1% 的盐水。然后将钢管连

表 1 天然气运移模拟试验气体原样组分及同位素组成

Table 1 The composition and carbon isotope composition of the tested gas

气体组分含量, %									同位素, ‰			
CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ H ₈	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	δ ¹³ C ₁	δ ¹³ C ₂	δ ¹³ C ₃	δ ¹³ C ₄
78.33	1.67	10.58	1.99	4.87	0.74	1.25	0.26	0.26	- 41.70	- 29.45	- 28.41	- 26.98

收稿日期: 2004- 06- 05; 修订日期: 2005- 04- 13。

作者简介: 史基安(1958—), 男(汉族), 浙江鄞县人, 研究员, 主要从事储层沉积学及石油天然气地质学研究。

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3- SW- 128), 国家自然科学基金项目(40272065, 40072050)和国家重点基础研究发展规划项目(G1999043310)。

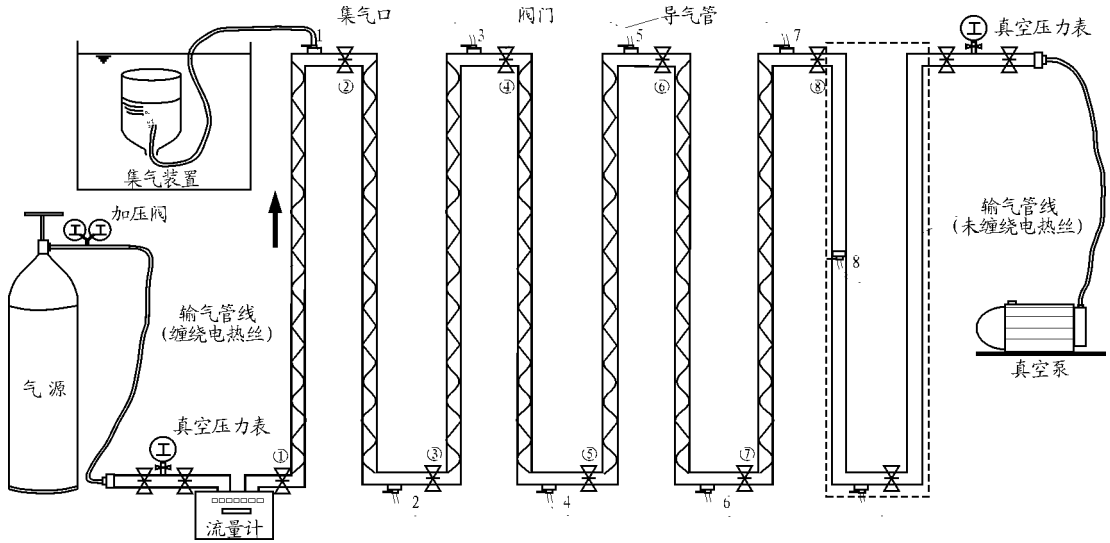


图 1 天然气二次运移物理模拟实验装置示意图

Fig. 1 The sketch map showing the installation of physical simulating experiment of natural gas second migration

接起来,在前部安装压力表、真空表和精密流量计,在后部连接两根收集空气的空钢管、真空表和真空泵,在连接处涂上密封胶,确保系统无泄漏。在有充填物的钢管外部缠绕电热丝,调节钢管温度恒定在 50℃。打开所有球阀,连续抽真空 12 h 以上,待系统两边的真空压力稳定在 -0.06 MPa 时开始进行运移模拟实验。

首先关闭所有连接球阀,打开气源及相连阀门,进气口压力为 0.1 MPa,待流量计充气稳定 3 min 后记录初始流量值。然后打开 1 号阀门,使第一根输气管线充气,3 min 后记录流量值。接着打开 2 号阀门,使第二根输气管线充气。这样每隔 3 min 依次打开 3、4、5、6、7、8 号球阀,使对应的输气管线充气,并记录相应的流量值。最后关闭所有球阀,使每根钢管成为独立的容器,采用排水集气法从 1、2、3、4、5、6、7、8 号气嘴采集气样,所得 8 个气样分别用饱和盐水瓶倒置密封保存。采用 MAT-252 和 MAT-271 同位素质谱仪分别对气样进行甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素及气体组分测定。

将钢管中的充填物分别改为 90% 石英砂加 10% 高岭土(充填量为 640 g)和 95% 石英砂加 5% 高岭土(充填量为 620 g)后,再进行上述模拟试验。实验由中国科学院兰州地质研究所气体地球化学重点实验室完成。

3 实验结果及讨论

3.1 天然气在不同输导层运移过程中烃类组分变化特征

天然气运移模拟实验结果表明,随着运移距离的

增加,天然气烃类组分中甲烷含量不断增加,而重烃气含量迅速减少(表 2)。在纯石英砂输导层中,天然气烃类经过 14 m 的运移后,甲烷含量从 81.42% 增加到 84.34%,增加了 3.6%;丁烷含量从 1.99% 减少到 1.11%,减少了 44.2%。在 95% 石英砂加 5% 高岭土输导层中,天然气烃类气体组分中甲烷含量从 81.42% 增加到 86.00%,增加了 5.6%。丁烷含量从 1.99% 减少到 0.87%,减少了 56.3%。在 90% 石英砂加 10% 高岭土输导层中,天然气烃类气体组分中的甲烷含量从 81.42% 增加到 90.39%,增加了 11.0%;丁烷含量从 1.99% 减少到 0.38%,减少了 80.9%。可见天然气在不同输导层运移过程中均存在甲烷富集和重烃组分减少的趋势,并且在不同输导层中这种变化特征有明显差异。这主要是由于天然气中各种烃类气体组分的物理化学特征存在较大差异,因此在运移过程中必然会发生不同组分的分异。通常分子量小、密度低的气体组分比分子量大的组分运移得快。在烃类气体中甲烷与重烃相比分子小,密度低,不易被吸附,因此天然气经过较长距离运移后,烃类组分中甲烷将逐渐富集,甚至可以从湿气变为干气。

含有一定比例高岭土的输导层与纯石英输导层相比,其孔隙度较低,孔径较小,吸附能力较强。因此,天然气在运移过程中甲烷含量增高与重烃含量减少的变化趋势更加明显。在同一气藏,由于天然气运移而造成组分分异,致使在纵向上天然气甲烷含量自下而上逐渐增高,重烃含量相应减少,这一现象在我国天然气分布区中不乏其例。例如,大庆长垣北部萨尔图和嫩江组浅层天然气,在萨三油层 CH₄

表 2 天然气运移模拟试验气体样品组分分析数据表

Table 2 The composition of the tested gas in simulating experiment of natural gas migration

样品号	运移距离/m	烃类气体组成, %					$\frac{iC_4}{nC_4}$	$\frac{C_2H_6}{C_3H_8}$
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀		
原样	0	81.42	11.00	5.06	0.74	1.25	0.59	2.17
S1-1	2.0	81.96	11.43	5.09	0.55	0.98	0.56	2.25
S1-2	4.0	82.88	11.05	4.89	0.41	0.77	0.53	2.26
S1-3	6.0	82.76	11.11	4.94	0.40	0.79	0.51	2.25
S1-4	8.0	83.08	10.86	4.82	0.40	0.83	0.48	2.25
S1-5	10.0	83.34	10.76	4.60	0.42	0.87	0.49	2.34
S1-6	12.0	83.57	10.87	4.31	0.38	0.85	0.45	2.52
S1-7	14.0	84.34	10.55	4.00	0.29	0.82	0.36	2.64
G1-1	2.0	83.17	10.59	4.59	0.64	1.01	0.63	2.31
G1-2	4.0	84.28	10.57	3.87	0.49	0.79	0.62	2.73
G1-3	6.0	84.45	10.11	4.03	0.53	0.88	0.61	2.51
G1-4	8.0	86.20	9.391	3.39	0.43	0.59	0.74	2.77
G1-5	10.0	86.63	9.695	2.85	0.38	0.45	0.85	3.40
G1-6	12.0	88.96	9.48	0.99	0.34	0.23	1.50	9.58
G1-7	14.0	90.39	8.58	0.65	0.23	0.15	1.53	13.20
G2-1	2.0	82.56	10.98	4.90	0.57	0.98	0.59	2.24
G2-2	4.0	83.13	11.00	4.72	0.43	0.71	0.61	2.33
G2-3	6.0	83.93	10.61	4.36	0.43	0.67	0.64	2.44
G2-4	8.0	83.25	11.14	4.45	0.45	0.71	0.63	2.50
G2-5	10.0	84.14	10.46	4.19	0.43	0.70	0.61	2.50
G2-6	12.0	85.23	10.37	3.50	0.36	0.54	0.67	2.96
G2-7	14.0	86.00	9.88	3.26	0.38	0.49	0.79	3.03

注: S1 表示充填物为纯石英砂; G1 表示充填物为 90% 石英砂加 10% 高岭土; G2 表示充填物为 95% 石英砂加 5% 高岭土。

含量 < 90%, 重烃气含量 > 10%, 向上到嫩三、四段甲烷含量为 93.36%~95.20%, 重烃气含量 < 3%, 这种非常明显的组分变化趋势是天然气在运移过程中组分分异的结果^[3-5]。由此可见, 在同一天然气藏中甲烷含量增多的方向可指示天然气运移的方向。

天然气在不同输导层运移过程中, 异丁烷和正丁烷比值的变化趋势存在着较大差异(图 2)。在纯石英砂中, 随着天然气运移距离的增加, iC_4/nC_4 的值不断减小; 而在石英砂加高岭土的输导层中, 随着天然气运移距离的增加, iC_4/nC_4 的值则不断增大。这是由于纯石英砂输导层的孔径较大, 分子链相对较大的正构烷烃运移速率(扩散速度)较慢, 致使 iC_4/nC_4 的比值不断减小。在石英砂加高岭土输导层中, 由于在石英砂粒孔隙中充填了大量的高岭石, 造成其孔径和孔喉变得非常小。正构烷烃的线性结构使得它易于进入孔道并造成滞留, 异构烷烃由于存在支链使其不易进入孔道, 造成它的运移速率加快, 形成相对富集。因此随着运移距离的增加, iC_4/nC_4 比值不断增大。沈平, 徐永昌等(1991)在对下辽河盆地兴隆台油田伴生气的运移研究中曾发现过类似现象^[6]。兴隆台油田是一个北东走向的断阶式油田, 其深度向着北东方向逐渐变浅, 油气的主运移方向为南西至北东。随着运移距离的增加, 重烃

(C_2^+) 组分减少, 同时 iC_4/nC_4 比值明显增大。

3.2 天然气在不同输导层运移过程中烃类碳同位素变化特征

本项模拟实验的分析结果表明, 在纯石英砂输导层中运移的天然气, 其烃类碳同位素值都略微变轻, 变化幅度很小。甲烷碳同位素($\delta^{13}C_1$)从 -41.70‰变化至 -42.88‰, 降低了 2.8‰; 乙烷碳

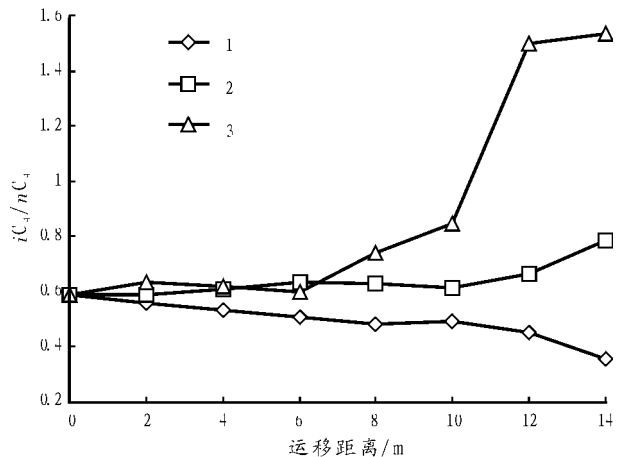


图 2 天然气运移过程中异丁烷/正丁烷比值变化特征

1. 100% 纯石英砂输导层; 2. 95% 石英砂加 5% 高岭土输导层; 3. 90% 石英砂加 10% 高岭土输导层

Fig. 2 The varying features of the iC_4/nC_4 ratio in the process of natural gas migration

表 3 天然气运移模拟试验烃类气体样品碳同位素分析数据表

Table 3 The carbon-isotope composition of the tested gas in simulating experiment of natural gas migration

样品号	运移距离/m	烃类气体 $\delta^{13}C$, %					
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀
原样	0	-41.70	-29.45	-28.41	-26.99	-26.97	-26.98
S1-1	2.0	-41.92	-30.17	-28.83	-25.94	-28.65	-27.68
S1-2	4.0	-42.30	-30.00	-28.83	-26.64	-27.06	-26.91
S1-3	6.0	-42.40	-30.18	-28.57	-29.30	-26.71	-27.58
S1-4	8.0	-42.20	-30.15	-28.37	-27.37	-27.53	-27.48
S1-5	10.0	-42.42	-30.19	-28.39	-27.65	-28.07	-27.93
S1-6	12.0	-42.48	-30.26	-28.49	-26.27	-27.27	-26.96
S1-7	14.0	-42.88	-30.19	-29.18	-27.40	-27.45	-27.44
G1-1	2.0	-43.25	-30.42	-27.98	-28.32	-26.98	-27.50
G1-2	4.0	-44.24	-30.29	-27.96	-28.32	-26.98	-27.49
G1-3	6.0	-44.02	-30.30	-30.10	-31.07	-26.34	-28.11
G1-4	8.0	-43.31	-30.00	-28.54	-31.19	-27.79	29.24
G1-5	10.0	-42.29	-30.68	-28.75	-26.82	-26.17	-26.47
G1-6	12.0	-42.25	-29.80	-28.13	-25.72	-25.41	-25.60
G1-7	14.0	-37.36	-26.55	-24.91	-24.71	-23.65	-24.29
G2-1	2.0	-42.45	-30.28	-28.79	-27.67	-27.24	-27.40
G2-2	4.0	-42.79	-30.47	-29.17	-28.48	-28.25	-28.34
G2-3	6.0	-42.76	-30.76	-28.53	-29.75	-27.63	-28.45
G2-4	8.0	-43.31	-30.51	-28.04	-30.87	-27.52	-28.82
G2-5	10.0	-44.21	-30.23	-28.26	-27.89	-26.49	-27.02
G2-6	12.0	-44.03	-30.04	-28.14	-27.53	-26.36	-26.83
G2-7	14.0	-43.57	-29.67	-27.75	-26.32	-25.72	-25.98

注: S1 表示充填物为纯石英砂; G1 表示充填物为 90% 石英砂加 10% 高岭土; G2 表示充填物为 95% 石英砂加 5% 高岭土。

同位素 ($\delta^{13}C_2$) 从 -29.45‰ 变化至 -30.19‰ 降低了 2.5%; 丙烷和丁烷的变化也类似(表 3)。但在石英砂加高岭土输导层中, 随着运移距离的增大, 甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的变化特征都具有首先变轻, 然后迅速变重的特点。在 95% 石英砂加 5% 高岭土输导层中, 天然气运移至 10 m 时变得最轻, $\delta^{13}C_1$ 从 -41.70‰ 变化至 -44.21‰, 降低了 6.0%; 运移至 14 m 时又升高至 -43.57‰。在 90% 石英砂加 10% 高岭土输导层中这种变化特点更加明显, 天然气运移至 4 m 时就变得最轻, $\delta^{13}C_1$ 从 -41.70‰ 变化至 -44.24‰, 降低了 6.1%; 运移至 10 m 时升高至 -42.29‰, 运移至 14 m 时升高到 -37.36‰(图 3)。本项模拟实验中, 乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素变化特征与甲烷基本相似(图 4, 5), 在含有粘土矿物的输导层中运移的天然气, 随着运移距离的增大, 天然气中乙烷、丙烷和丁烷碳同位素的变化都具有先变轻然后又变重的特点(表 3)。

早在 20 世纪 60 年代, Galimov (1967) 和 May 等(1968) 在研究俄罗斯地台和荷兰 Roliegendes 地区天然气运移时就指出: “运移可引起甲烷碳同位素分馏”^[7]。1977 年 Stahl 等提出甲烷碳同位素在天然气运移中存在着不同的变化趋势^[8]。引起偏负变化的例子是荷兰格罗宁根气田, 该气田运移下方天

然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -29.5‰~ -31.6‰, 运移前方天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -36.6‰, 两者差值为 7.1‰。引起偏正变化的例子是德国西北部, 天然气运移的主方向为自西向东, 运移下方天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -24‰~ -23‰, 运移前方天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -20‰ 左右。张林晔的研究表明, 济阳拗陷天然气明显分成三段: 浅层——埋深小于 1 800 m, 甲烷碳同位素偏重 (-52‰~ -40‰); 中层——埋深 1 800~ 3 800 m,

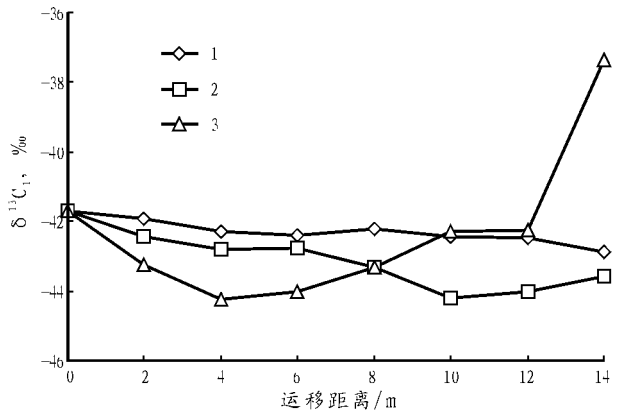


图 3 天然气运移过程中甲烷碳同位素组成变化特征
1. 100% 纯石英砂输导层; 2. 95% 石英砂加 5% 高岭土输导层; 3. 90% 石英砂加 10% 高岭土输导层

Fig. 3 The varying features of carbon isotope composition of methane in the process of natural gas migration

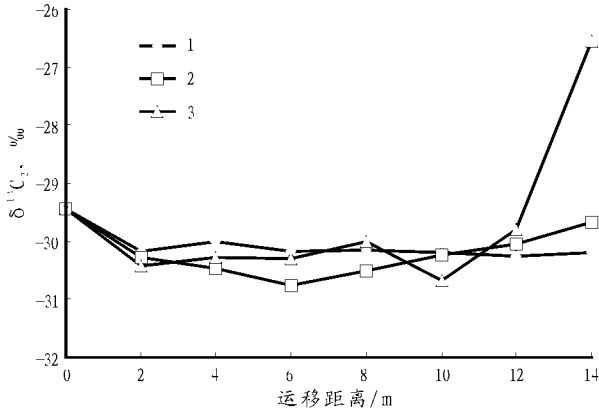


图4 天然气运移过程中乙烷碳同位素组成变化特征
1. 100% 纯石英砂输导层; 2. 95% 石英砂加 5% 高岭土输导层; 3. 90% 石英砂加 10% 高岭土输导层

Fig. 4 The varying features of carbon-isotope composition of ethane in the process of natural gas migration

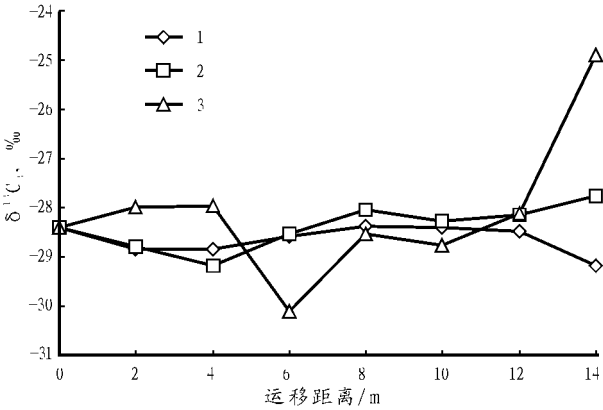


图5 天然气运移过程中丙烷碳同位素组成变化特征
1. 100% 纯石英砂输导层; 2. 95% 石英砂加 5% 高岭土输导层; 3. 90% 石英砂加 10% 高岭土输导层

Fig. 5 The varying features of carbon-isotope composition of propane in the process of natural gas migration

甲烷碳同位素偏轻 (-55‰ ~ -48‰); 深层——埋深 3 800~ 5 200 m, 甲烷碳同位素又偏重 (-47‰ ~ -39.5‰)。对这些资料的解释除热成熟和生物降解原因外, 运移和散失也是不可忽视的因素。

大量的地质实例和实验模拟研究均已证明, 运移可以造成天然气甲烷碳同位素分馏, 而且大多数

学者认为运移可导致天然气甲烷碳同位素变轻。从本项模拟实验结果不难看出, 运移过程中天然气甲烷碳同位素分馏程度取决于输导层的性质。

4 几点认识

1) 天然气运移物理模拟实验结果表明, 天然气在运移过程中将发生成分的色层效应, 其中甲烷等轻组分的渗透运移速度较大, 而粘土矿物对天然气中重烃组分具有较强的束缚能力。随着运移距离的增加, 天然气中甲烷所占的比例逐渐增高, 使天然气逐渐变成干气。同时, 在不同输导层中正构烷烃和异构烷烃的运移速率存在着明显差别。

2) 模拟实验再次证实了天然气运移可以造成烃类同位素的分馏, 尽管对其分馏机制并不十分清楚, 但可以肯定在不同输导层中天然气烃类碳同位素分馏的特征存在显著差异。相对而言, 天然气中的甲烷碳同位素对运移条件及过程较为敏感。因此, 天然气的碳同位素组成特征可以作为研究天然气运移方向的指标。

参考文献:

- 1 张文正. 有机碳同位素的成熟分馏作用及地质意义[J]. 石油实验地质, 1989, 11(2): 177~ 184
- 2 卢家烂, 傅家谟, 张惠之等. 不同条件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
- 3 陈安定, 李剑锋. 天然气运移的地球化学指标研究[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(4): 38~ 65
- 4 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
- 5 戴金星, 夏新宇, 卫延如等. 四川盆地天然气的碳同位素特征[J]. 石油实验地质, 2001, 23(2): 115~ 121
- 6 沈 平, 徐永昌. 气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1991. 166~ 176
- 7 Schoell M. Genetic characterizations of natural gases[J]. AAPG Bull., 1983, 67: 2225~ 2238
- 8 Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration[J]. Chem. Geology, 1977, 20: 121~ 149

PHYSICAL SIMULATING EXPERIMENT OF NATURAL GAS MIGRATION AND ITS CHARACTERISTICS OF COMPOSITION DIFFERENTIATION AND CARBON ISOTOPE FRACTIONATION

Shi Ji'an¹, Sun Xiujian^{1,2}, Wang Jinpeng^{1,2}, Wang Qi¹, Wang Lei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000 China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Comparing with petroleum, natural gas is more active, and its accumulation and dissipation are more complex. In this paper, the characteristics of composition differentiation and carbon isotope fractionation of natural gas in different carrying beds in migration are discussed according to the result of physical simulating experiment, and the influence of different carrying beds characteristics to natural gas is studied. The result of physical simulating experiment shows that chromatographic effect and fractionation of composition will take place when hydrocarbon migrating. The light hydrocarbon composition in natural gas, such as methane, has relatively high permeability and migrating velocity. Clay minerals have more powerful bounding force to heavy hydrocarbon composition than to light composition, and the migration velocities of normal paraffin hydrocarbons and isoalkanes in different carrying beds are obviously different. The experimental result also shows that migration can cause the fractionation of carbon isotope of natural gas, and methane carbon isotope is comparatively sensitive to migration conditions and processes.

Key words: natural gas migration; physical simulation; methane carbon isotope

(continued from page 280)

DISTRIBUTION CHARACTERS AND HYDROCARBON-GENERATING POTENTIAL OF BITUMEN OF SINIAN-LOWER PALEOZOIC IN SICHUAN BASIN

Zhang Lin^{1,2}, Wei Guoqi², Wu Shixiang², Wang Zecheng²,
Xiao Xianming³, Zhang Peijun⁴, Sheng Juehong²

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China;

2. Langfang Branch of Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Langfang, Hebei

065007, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou

510640, China; 4. Department of Development, Branch of Southwest Oil and Gas Field, Chengdu 610051, China)

Abstract: This paper systematically studies the sort, origin, distribution, capability of hydrocarbon generating, and main gas-generating times of the bitumen of Sinian-Lower Paleozoic in Sichuan basin. Based on the whole rock polished surfaces configuration and optical characteristic, the bitumen is sorted five types. It has two origin kinds, one is original in the bed bitumen which mostly distributed in the dark mudstone, fine sandy mudstone, the other is secondary-reservoir bitumen which mostly distributed in the carbonate reservoir rock. Bitumen distributed widely in Dengying formation, its content is higher, from depression (where account for 0.41%) to slope (0.93% ~ 1.13%) and to uplift (2.4% ~ 5.41%), which means higher content in Leshang-Longnusi Paleozoic uplift. The Bitumen has high content in weathering zone and become less far from the zone. The Bitumen of Dengying formation of Sinian forms in middle Jurassic, its the main gas-generating time is early Cretaceous which is later than koregen. The Bitumen has strong capability of hydrocarbon-generating which can accumulate to middle gas field.

Key words: bitumen; hydrocarbon-generating potential; Sinian-Lower Paleozoic; Leshang-Longnusi Paleozoic uplift; Sichuan basin