

天然气运移地质色层效应机理和指标探讨

吴志勇 罗斌杰

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 笔者采集了四川盆地威远和中坝气田沿水平方向剖面分布的气井中天然气、凝析油样品,进行了色谱和色谱-质谱分析表明,大部分组分参数向构造圈闭顶部递增,少数呈现递减趋势。认为这种组分分布是天然气(凝析油)渗流运移过程中地质色层效应的结果。笔者着重从分子极性、分子量和分子直径(体积)的角度探讨了参数递增或递减的机理。经过对化和筛选,认为凝析油 ABI_1 参数和天然气 ΔR_3 参数是较理想的渗流运移专属性指标。

关键词 地质色层效应 渗流运移 极性 运移指标

第一作者简介 吴志勇 男 26岁 硕士 有机地球化学

一、样品和分析

样品采自四川盆地龙门山山前中坝构造上三叠统须家河组二段陆相碎屑含煤储层中的须二气藏以及下伏中三叠统雷口坡组三段海相碳酸盐岩储层中的雷三气藏及川中地台乐山—龙女寺古隆起带上震旦系灯影组灰质白云岩为储层的威远气田。采样井位的分布是由气藏构造边部大致呈直线指向构造顶部。

天然气样品保存在高压小钢瓶内,用岛津 GC-9A 色谱仪分析。中坝气田凝析油样品保存于密封磨口瓶中,经活性铜脱硫,沉淀过滤胶质后,做 GC-MS 分析。这样凝析油强挥发造成的组分损耗被降到最低,总离子流图上最低出峰碳数可达 C_4 。

GC-MS 分析条件:美国 HP₅₉₈₈A 四极矩质谱仪。弹性石英毛细柱为 SE-54, 50m × 0.32mm。气化室温度 300℃。EI 离子源 250℃。电离能 70eV。载气为高纯氮。程序升温 40℃ (5分钟), 40℃-200℃ (3℃/min), 200℃-300℃ (60℃/min)。

二、结果与讨论

(一) 威远和中坝气田天然气(凝析油)的一般特征

气田井位剖面中 13 个天然气样品,其组分参数列于表 1。由表可见,两个气田的中下三叠统和震旦统储层中天然气组分存在着较明显的差异。须二气藏中,天然气 iC_4/nC_4 、 $\sum iC/\sum nC$ 和凝析油 Pr/Ph、补身烷/高补身烷值分别为 1.04—1.11、1.19—1.27 和 2.59—3.51、3.62—3.94,而雷三气藏中,上述参数分别为 0.66—0.72、0.65—0.72 和 1.07—1.33、2.00—2.03,表明两个气藏具母质截然不同的气源层,且基本上没有相互混杂。雷三气藏的 C_1/C_{2+} (干湿系数)及凝析油 MNI (β/α 甲基萘) 值为 2.25—2.49 和 2.36—3.16,而须二气藏为 1.25—1.84 和 1.42—2.09,反映前者演化程度更高。

表1 中坝、威远气田天然气组分参数表

Table 1 Values of compositional parameters for natural gas in Zhongba and Weiyuan Gas Field

层位 井号	参 数		$R_1 = \frac{C_1}{C_2}$	$R_2 = \frac{C_2}{C_3}$	$\Delta R_1 = \frac{ R_1 - R_2 }{R_2}$	$R_3 = \frac{iC_4}{nC_4}$	$R_4 = \frac{iC_4}{C_3}$	$\Delta R_3 = \frac{ R_3 - R_4 }{R_4}$	$\frac{iC_5}{nC_5}$	$\frac{\sum iC}{\sum nC}$	
	$\frac{C_1}{C_{2+}}$	$\frac{C_1}{C_2 + C_3}$				*	*				
须家 河组	52	1.84	2.05	2.89	2.46	0.18	1.14	0.25	3.62	1.54	1.22
	44	1.25	1.53	2.18	2.35	0.07	1.04	0.27	2.82	1.56	1.20
二段 气藏	51	1.29	1.56	2.02	2.41	0.09	1.10	0.26	3.15	1.58	1.19
	9	1.56	1.90	2.66	2.44	0.09	1.11	0.25	3.48	2.00	1.27
雷口 坡组 三段 气藏	24	2.25	3.26	4.71	2.23	1.10	0.66	0.16	3.06	0.88	0.72
	46							0.16			
	18	2.49	3.82	5.57	2.18	1.56	0.72	0.15	3.79	0.78	0.65
威83井(P _{y3})	19.70	19.70	20.44	26.61	0.23						
威远 震旦 系气 藏	51	23.14	23.14	23.37	97.64	0.76					
	108	28.21	28.21	28.43	125.81	0.77					
	103	21.98	21.98	22.14	144.03	0.85					
	23	39.39		39.39							
	2	43.08		43.08							

*: 依据色谱图峰高计算得出的比值

威远气田天然气中, 甲烷为95—98%, 乙烷为2—4%, 丙烷极微, 并含有一定量的氮气和氦气, 是典型的高演化天然气, 气藏圈闭为具统一连通储渗体系的巨型穹窿构造, 顶部受应力作用较强, 裂隙较为发育, 大多数高产井分布在此范围内, 表明这是天然气渗流运移的指向中心。

由上可见, 两个气田三套储层中天然气的来源、演化程度和分布地区是截然不同的, 没有纵向混杂, 这是探讨储层中天然气渗流运移色层效应的前提。

渗流运移又称渗滤, 是所有组分都能连续通过孔隙或裂隙通道流动的一种运移方式。地质色层分异效应能造成渗流运移途径上不同地段中烃组分的差异。由表1可见, 气藏内部烃组分在不同部位上显示出规律性变化。如须二气藏, 从44井, 经51井到9井, C_1/C_{2+} 和 iC_4/nC_4 由1.25和1.04平缓递增至1.55和1.11, iC_4/C_3 则由0.27平缓递减到0.25。

三个气藏有着不同岩性的储层, 不同母质来源和成熟度, 并位于不同构造区域内, 具有一定代表性, 因此, 通过探讨3个气藏中烃组分参数的变化规律, 可以认识渗流运移色层效应特征、机理和发现有效运移指标。

(二) 渗流运移色层效应特征

1. 天然气渗流运移色层效应特征

(1) 威远气田井位剖面中, 从构造两翼到顶部, $\text{CH}_4\%$ 、 C_1/C_2 、 $\text{N}_2\%$ 等参数值呈现增加趋势, 而 CH_4/N_2 值呈现降低趋势 (图 1)。极性较弱、分子量较小的组分向顶部富集。并且, 天然气比重由东翼基井的 0.637 降到顶部 2 井的 0.595。

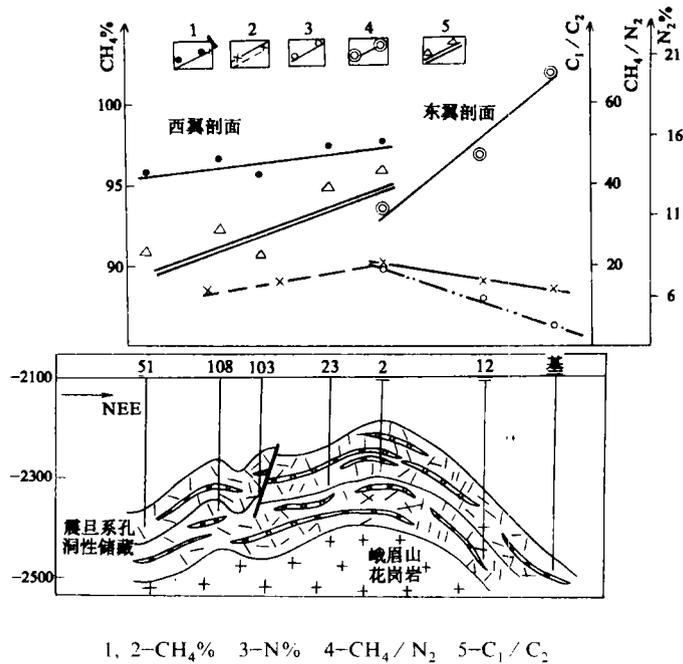


图 1 威远气田井位剖面中天然气成分参数变化趋势图

Fig. 1 Variation pattern of compositional parameters for natural gas along well-locality section in Weiyuan Gas Field

一般说来, 气藏范围内储层中存在着扩散导致的重力分异和地质色层分异记录, 但二者具有不同的特征。由图可见, 东翼剖面中, $\text{CH}_4\%$ 和 $\text{N}_2\%$ 值由构造边部向顶部递增, CH_4/N_2 比值却依次降低。 CH_4 是天然气中最轻的烃组分, 如果仅 CH_4 向构造顶部增加可以理解为重力分异造成的, 那么 N_2 的增加和 CH_4/N_2 值降低的现象是重力分异无法解释的。甲烷分子量为 16, 氮气为 28, 氮气重于甲烷。但 N_2 分子的 180° 对称共价键比 CH_4 分子的正四面体不对称共价键更为均衡, 导致 N_2 极性弱于 CH_4 , 即岩石对 N_2 的吸附力弱于 CH_4 , 因而 N_2 向前迁移的速率快于 CH_4 , CH_4/N_2 值降低, 体现了渗流运移色层效应的作用。

西翼剖面中, 103 井处储层被一小型断层挫断, 天然气组分参数值异常低。其原因是气烃沿断层面通道运移比在储层中沿孔缝体系运移的强度大且速度更快, 组分色层分异作用相对较弱, 致使一些参数在该井出现局部异常低值。但由表 1 可见, 在这个运移方向上, ΔR_1 在 103 井处没有显示出异常低值, 表明其受局部构造干扰小, 可能是一个较好的运移方向指标。

(2) 中坝气田两个气藏的井位剖面中, 由构造边部到顶部, $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 、

iC_4/nC_4 , ΔR_1 , ΔR_3 递增, iC_4/C_3 值呈递减 (图 2), 中坝气田天然气组分的分布特征与威远气田的情况大体到致, 分子量较小、极性较弱的组分向顶部富集, 应是渗流运移层效应的结果, 运移指向构造圈闭顶部。

2.凝析油渗流运移层效应特征

凝析油是中等演化程度天然气伴有的重要组成部分。中坝气田凝析油组分在井位剖面中呈现规律性变化。雷三气藏剖面中, 由构造边部 24 井至顶部 46 井、18 井, 环戊烷/环己烷、环己烷/正庚烷、Pr/Ph、乙基环己烷/(间+对)二甲苯、环己烷 ACI_2 、MNI 均呈现递增趋势, 而烷基苯参数 ABI_1 则表现出递减趋势 (图 3)。由此可见, 凝析油渗流层效应特征与天然气层效应特征有很大相似性: 向运移方向, 结构相同的组分中, 低碳数组分与高碳数组分比值递增; 分子量相近的组分中, 结构较均衡组分与均衡度低组分比值递增。反之则递减。

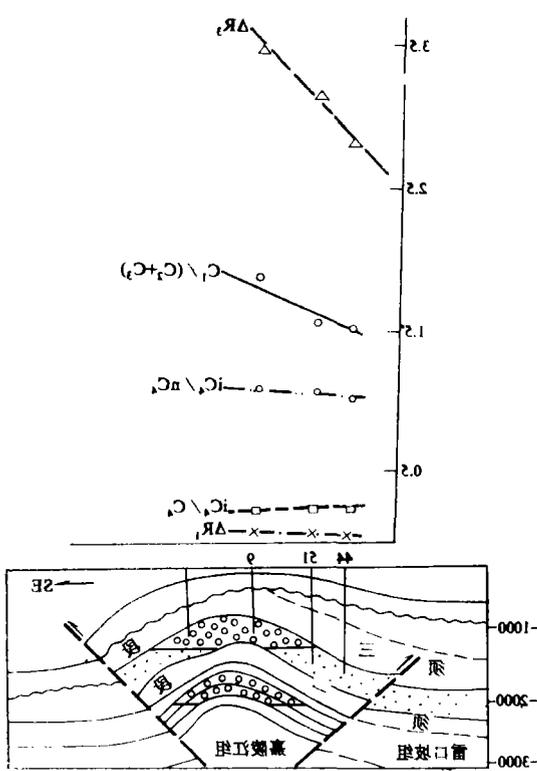
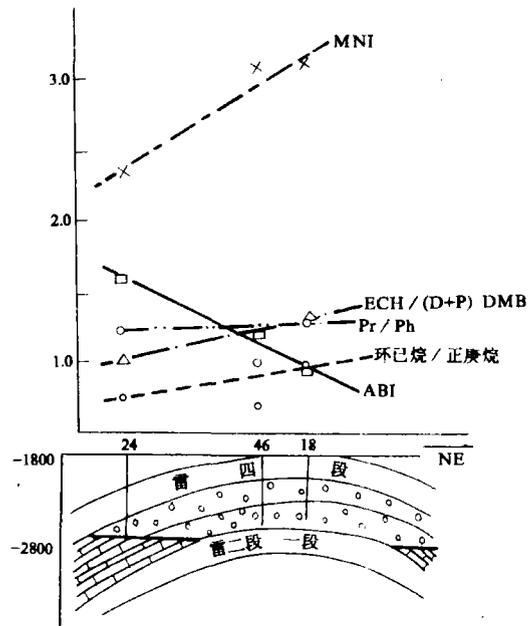


图 2 中坝气田须二气藏剖面中天然气组分参数变化趋势图

Fig. 2 Variation pattern of compositional parameters for natural gas along the section of Xue-2 trap in Zhongba Gas Field



MNI: β/α 甲基萘 ECH/(D+P) DMB: 乙基环己烷/(对+间)二甲苯 ABI_1 : 1-甲基-2-乙基-1,4-二乙基烷基苯

图 3 中坝气田雷三气藏剖面中凝析油组分参数变化趋势图

Fig. 3 Variation pattern of condensate oil composition along the section of Lei-3 trap in Zhangba Gas Field

(三) 烃流体渗流运移层效应的机理讨论

运移层效应受固定相和流动相两种因素制约。威远气田 103 井局部断层导致了组分参

数的异常低值; 须二气藏与威远气藏岩性不同, 但二者组分参数 (C_1/C_{2+} 、 ΔR_1) 变化特征一致, 表明主要是固定相物性而不是岩性对色层效应有影响, 下文重点探讨流动相因素。

前述表明, 各组分的相对运移速率不同。渗流运移是组分能连续通过孔隙或裂隙通道的一种流动, 分子体积显然是影响组分相对迁移速率的一个次要因素。需要进一步探讨的是分子量与分子极性。讨论发现, 分子量的控制作用显得较弱, 主要表现在:

①. 相同分子量组分的迁移速率是不同的。如 iC_4/nC_4 、MNI (β/α -甲基萘等, 都是分子项组分迁移速率快于分母项的, 比值参数向构造顶部递增。

②. 分子量与迁移速率之间无一定规律。一般情况是, 分子量越大, 迁移速率越慢。但也有相反的情况。如威远气田的 CH_4/N_2 , 中坝气田 ABI_1 参数。究其原因, 都是因分母组分极性弱于分子项造成的。

Carlson (1985) 等用蒙脱石充填的不锈钢柱做了甾族化合物运移分馏实验, 并计算了各种甾烷与粘土矿物之间吸附自由能 (AFE) 的差值。结果表明, 结构差异比分子量差别引起的吸附自由能变化要更显著。 14β 、 17β 孕甾烷与 14β 、 17β 胆甾烷结构相同, 分子量相差 6 个次甲基 (CH_2), 即 86 个质量数, 二者 AFE 差值为 0.15; 而三芳孕甾烷与 14β 、 17β 孕甾烷分子量接近, 仅相差 16 个质量数, 但结构差别明显, AFE 差值为 3.02, 远大于分子量差别导致的极性差异。

综上所述, 可以认为, 原油和凝析油运移过程中, 分子结构差异导致的组分极性强弱有别, 是控制渗滤色层效应的主要因素。

在前述威远气田东翼剖面的研究中, 观察到极性是控制天然气渗滤过程中组分相对迁移速率的主要因素。进一步探讨表明, 同等分子量组分中, 分子最大直径较小者, 即比表面积较小者 (如丁烷中的 iC_4), 或结构较均衡者, 矿物表面的色散力相对较弱, 即被吸附力相对较弱, 则表现出弱极性, 故 iC_4/nC_4 比值向运移方向呈现增加趋势。苏联学者曾报道过煤层中 iC_4 迁移系数远大于 nC_4 , 二者分别为 3.9 和 0.10。同类结构组分中, 分子量越大, 分子体积也越大, 受色散力作用所表现出的极性也越强, 迁移速率相对越慢, 运移距离越长, 含量越少, 如 iC_4/C_3 向构造顶部呈递减趋势。

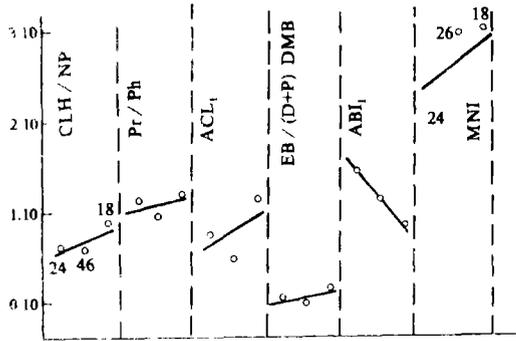
因而笔者认为, 渗流运移过程中组分迁移速率的相对快慢, 主要取决于组分分子极性的差异, 分子极性则依次受控于分子结构、分子直径、分子量等因素。

(四) 天然气运移的地球化学指标

原油运移指标研究开展较早, 已取得显著进展。Tissot (1984)、Leythaeuser (1988)、黄第藩 (1985)、罗斌杰 (1987)、曾宪章 (1987) 等在实例研究基础上, 提出了一些原油运移地球化学指标如 C_{21}^-/C_{22}^+ 、 $C_{31}-\beta\beta/\alpha\beta$ 、藿烷、 \sum 三环/ \sum 五环萜烷、 $C_{29}-\alpha\beta/\alpha\alpha$ 甾烷、镍卟啉 (ppm) 等。相比之下, 天然气运移指标研究需要深化。

凝析油组成主要是 C_{21} 以前的轻组分, 许多原油运移指标已不适用。因此, 笔者对比了几项凝析油参数在钻井剖面中的变化, 发现新烷基苯参数 ABI_1 是最佳的运移指标。如图 4 所示, ① ABI_1 在钻井剖面中向运移方向变化幅度最大, 由构造边部 24 井指向顶部 18 井方向上, ABI_1 值呈最陡的递减。② ABI_1 参数地球化学稳定性较好。46 井凝析油样品在运输中严重挥发, 但 ABI_1 值却没有象 CLH/NP 、 Pr/Ph 和 ACI_1 等参数那样出现低于色层效应趋势的异常值。③ ABI_1 不象 MNI 那样既受热演化制约, 又受运移色层效应影响, 是一项运移专属性指标。其分子项为 1 甲基-2 乙基烷基苯, 分母项为 1, 4-二乙基烷基苯。尽管分母

项比分子项多一个次甲基，但分子项苯环上取代基不对称性显然高于分母项的。由于结构不对称性强的组分与矿物表面的范德华力强，其极性（被吸附性）也强，造成分子项迁移速率慢于分母项，向运移方向 ABI_1 参数呈现稳定地递减。



CLH/NP: 环己烷/正庚烷, ACI_1 : 对二甲基/邻二甲基环己烷, EB/(D+P)DMB: 乙苯/(对+间)二甲苯, MNI: β - α -甲基萘, ABI_1 : 1-甲基-2-甲基-1,4-二乙基萘基基

图4 凝析油运移指标的筛选示意图

Fig. 4 Diagram showing the selection of migrational parameters for condensate oil

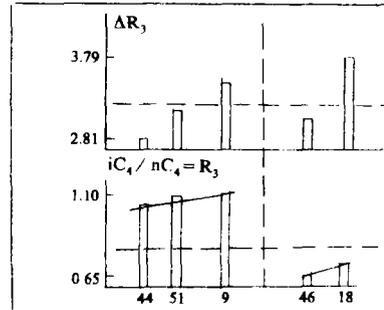


图5 中坝气田井位剖面中 ΔR_3 参数的分布

Fig.5 Distribution pattern of ΔR_3 parameter along the well-locality section in Zhongba gas field

天然气成分参数往往受成熟度、母质类型和运移色层分异几方面因素的影响。由于天然气组分相对很简单，笔者设想通过组合新参数筛选有效天然气运移指标以消除多解性。新组合参数 ΔR_3 在威远气田的应用表明，它是一个良好的运移方向指标。新参数 ΔR_3 ($|iC_4/nC_4 - iC_4/C_3| / (iC_4/C_3)$) 在中坝气田须二气藏剖面中的分布表明，它是反映渗流色层效应最明显的指标。如图2所示，由构造边部指向顶部方向上 ΔR_3 递增幅度最大。构成 ΔR_3 的 $R_3 = iC_4/nC_4$ 和 $R_4 = iC_4/C_3$ 参数一般受母质的影响，但二者按公式组合后， ΔR_3 却不再反映母质类型的差异（图5）。其原因是， R_3 与 R_4 相减后，它们共同反映母质类型差异的部分被抵消，给 $|R_3 - R_4|$ 剩下的是运移色层效应作用记录。如前所述，随运移距离增加， R_3 递增，而 R_4 递减，绝对值 $|R_3 - R_4|$ 也递增。分子项递增与分母项递减的双重叠加，造成 ΔR_3 更大幅度地递增。组成 ΔR_3 的丙烷和丁烷是天然气中的次微量烃类，本身具有灵敏度高的特征。因此， ΔR_3 的结构和组成决定了它是最明显的渗流运移指标。

笔者认为， ΔR_3 和 ABI_1 两项新参数是良好而灵敏的天然气（凝析油）渗流运移专属性指标。

三、结束语

本文探讨了井位剖面中天然气（凝析油）渗流运移色层效应特征、机理及运移指标。然而，开采井位分布限制了本项工作仍只是一维方向性的。今后设想在井位条件较好的情况下，加大采样密度并扩展到二维平面分布，尽量收集刚开采的气（油）井样品；同时，应用多

元统计的手段, 对运移方向、距离、强度及运移指标等进行半定量化和趋势性分析。

本文工作过程中, 胡伯良、申建中、沈平副研究员及孟仟祥、陈宁工程师在野外采样、容器和分析上给予了帮助, 谨致谢意。

收稿日期: 1991年4月8日

参 考 文 献

- (1) 王廷栋等, 1986, 天然气工业, 6卷1期, 15-20页.
- (2) 四川石油管理局地质勘探开发研究院, 1984, 四川盆地碳酸盐岩油气田专辑, 天然气勘探与开发, 4期, 57、91、154页.
- (3) 李明诚, 1987, 石油与天然气运移, 石油工业出版社.
- (4) Leythaeuser D.等, 曾繁善译, 1987, 新疆石油地质, 1期, 35-61页.
- (5) Carlson R. M. K. et al, 1986, Steroid biomarker-clay mineral adsorption free energy: Implication to petroleum migration indices, *Advances in Organic Geochemistry 1985*, V.10, p.163-179, Pergamon Press, U.K.
- (6) Fan Zhao-an, R. P. Philp, 1987, *Organic Geochemistry*, V.11, No.3, p.169-175.

Migrational Geochromatograph of Natural Gas and Discussion on the Mechanism and Indices

Wu Zhiyong Luo Binjie

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

During the process of petroleum migration, it would develop compositional fractionation by mutual effect of stationary-mobile phase, called "Geochromatograph"

In this paper, samples of natural gas and condensate oil have been collected from two typical gas fields in Sichuan Basin—Weiyuan and Zhongba Gas Fields, which are different in age of source beds, reservoir strata, precursor and maturity. Results of GC and GC-MS analysis reveal a regular compositional variation of the hydrocarbons within the well-locality sections, which is different from that caused by either gravitational fractionation or diffusive homogenization, suggesting the geochromatographic effusive. Along the direction from wing to top of anticlinal gas traps, parameters such as $C_1 / (C_2 + C_3)$, iC_4 / nC_4 , $CH_4\%$, N_2 , ΔR_1 and ΔR_3 show increasing trend, while iC_4 / C_3 and CH_4 / N_2 show decreasing tendency; among condensate oil parameters, cyclohexane / normalheptane, ethylcyclohexane / (D+P) dimethylbenzene, Pr / Ph, ACL_1 and ACI_2 increase, while ABI_1 and ABI_2 show decreasing trend.

During the percolative migration process, besides the molecular weight, molecular volume and so on, polarity difference is the dominant factor for controlling the relative migration velocity of different composition. Polarity different derives from both variances of molecular length and molecular structure, but structure factor plays a much more important role than the former.

Among parameters illustrating the geochromatography, ΔR_3 and ABI_1 are the best ones with two remarkable features in common: 1. highest resolution in responding to the fractionation, 2. mono-explanatory for migration. While ABI_1 value has been least influenced by the evaporative depletion of condensate oil samples during the transportation, showing its stable geochemical property.