

东营凹陷盐湖相天然气生成的热模拟试验

王娟¹, 金强¹, 马国政¹, 王力¹, 王秀红²

(1. 中国石油大学 地球资源与信息学院, 山东 东营 257061;

2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田有限公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘要: 东营凹陷民丰地区沙四段是典型的盐湖相沉积, 也是本区重要的烃源灶和天然气产层。为了研究不同盐类物质与烃源岩在高成熟阶段的相互作用, 采用高压釜封闭体系模拟了东营凹陷盐湖相烃源岩的天然气生成过程。结果表明: 碳酸盐、硫酸盐、氯化盐对烃源岩热解生成天然气有强催化作用, 同烃源岩热解相比, 550 °C 时气态烃产率分别增加了 35%、77% 和 46%。在 4 组热模拟气的气态烃组成及热模拟气与民丰地区天然气的轻烃组分比较中发现, 上述蒸发盐类不仅改变了气态烃产物中各单组分化合物的生成路径, 影响了气态烃产物的组成, 而且在盐类物质参与作用下, 烃源岩热解的气态烃组成与民丰地区天然气更接近。

关键词: 盐类物质; 烃源岩; 轻烃组分; 热模拟试验

中图分类号: TE122.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6561(2009)01-0065-05

Thermal Simulation Experiment on the Generation of Saline Lacustrine Natural Gas in Donying Depression

WANG Juan¹, JIN Qiang¹, MA Guo-zheng¹, WANG Li¹, WANG Xiu-hong²

(1. School of Earth Resources and Information, China University of Petroleum, Dongying 257061,

Shandong, China; 2. Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield,

China Petroleum and Chemical Corporation, Dongying 257015, Shandong, China)

Abstract In the Minfeng area of Dongying depression, the natural gas comes from the source rocks of saline lacustrine facies. In order to study the reciprocity of organic matter and evaporates of saline lacustrine in Dongying depression, the paper conducts a series of thermal simulation experiment. It is found that carbonate, sulfate and chlorate can increase the hydrocarbon gas yields. The increase of their hydrocarbon is 35%, 77% and 46% respectively at 550 °C when the three evaporates are mixed with the source rock. By comparison with the composition and parameter of the light hydrocarbon, it is concluded that evaporate could change the way of chemical compound and promote the evolution of organic matter. Furthermore, the composition of gaseous hydrocarbons generated from the source rock with evaporates are more similar to those of natural gases found in the Minfeng area. In view of above, the conclusion of thermal simulation has an important effect on the recognition of the hydrocarbon generation in saline lacustrine and the origin of natural gas in Minfeng area.

Key words: evaporate; source rock; light hydrocarbon; simulation experiment

0 引言

东营凹陷民丰地区沙四段发育了厚度数百米的砂泥岩-膏盐层的盐湖相沉积, 该层系发育的丰深 1 井、丰深 3 井等油气藏是济阳拗陷深层重要的

油气生成和聚集地。前人研究已证实, 这套砂泥岩-膏盐层旋回中的暗色泥岩是东营凹陷北部的重要烃源灶^[1], 已发现的烃源岩埋深为 3 960 ~ 4 750 m, TOC 质量分数为 0.83% ~ 3.06%, 有机质类型以 I 型和 II₁ 型为主, 热演化程度高 (R_o 为 0.90%)

收稿日期: 2008-09-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40572084)

作者简介: 王娟(1980-)女, 重庆人, 工学博士研究生, 从事油气地质及地球化学研究, E-mail: wangjuanb601011@163.com

~1.54%)。其中,盐类物质如碳酸盐矿物呈分散状或纹层状分布,石膏和岩盐呈条带状、纹层状产出在泥页岩中。同时,无色、灰白色岩盐和石膏层中也含有数量不同的有机质。总之,民丰地区 E_{s4} 盐湖相沉积中,盐类物质与暗色泥岩及有机质呈分散状或互层状紧密接触。

前人已经注意到了盐湖相有机质分布和热演化的特殊性,但开展的研究主要集中在未成熟—低成熟油形成、盐湖相源岩和原油生物标志化合物识别等方面^[2-6],高成熟盐湖相天然气生成问题尚未弄清。对盐类物质在烃源岩高成熟阶段天然气生成中的作用等问题的认识直接影响了下一步油气勘探思路。为此,笔者利用高压釜封闭体系模拟东营凹陷盐湖相天然气的生成过程,查明了高成熟阶段盐类物质与烃源岩的相互作用,并通过热模拟气与井下天然气地球化学特征的对比分析,探讨了民丰地区天然气的成因。

1 样品及试验条件

1.1 样品

烃源岩样品来自东营凹陷民丰洼陷临区牛 38 井沙四段 3 314 m 处,成熟度 R_o 约 0.59% 的褐色油页岩中。盐类物质选用了与井下岩心中膏岩、盐岩及白云岩、钙质泥岩化学组成相似的分析纯碳酸盐 ($w(\text{CaCO}_3):w(\text{MgCO}_3)=4:1$)、硫酸盐 ($w(\text{CaSO}_4):w(\text{MgSO}_4)=4:1$)、氯化盐 (NaCl)。为了对比,将烃源岩样品及烃源岩分别与这 3 类蒸发盐以 1:1 比例混合后获得的 4 件样品分别放入 4 个封闭的高压釜加热(各种盐类矿物的组成比例参考井下的岩心矿物统计得出)。

1.2 试验装置及流程

该试验采用封闭体系下高压釜加水热模拟方法,装置包括高温高压热模拟系统和气相色谱系统。其中,高温高压热模拟系统由高压釜、高温加热炉、加压系统、真空系统和气体收集系统组成。温度最高可达 800 °C,压力最大可承受 100 MPa。气体收集采用排饱和食盐水取气法。天然气组分分析采用 Agilent 6890 气相色谱仪,柱系统为 HP-PLOT PONA 柱($\phi 0.53\text{ mm}\times 50\text{ m}$)、PORAPAK Q 柱($\phi 3.175\text{ mm}\times 1.83\text{ m}$)和碳分子筛柱($\phi 3.175\text{ mm}\times 1.525\text{ m}$),色谱仪采用双阀切换系统,用高纯氢气、高纯氮气和压缩空气作载气。升温时初始温度 35 °C,恒温 5 min,再以 10 °C/min 的速

率程序升至 190 °C,恒温 20 min。

试验流程如下:将烃源岩样品粉碎至 80 目(直径约 0.180 mm),进行超声抽提去除可溶有机质后晾干备用。用分析天平称量 4 g 烃源岩及 4 g 碳酸盐 ($w(\text{CaCO}_3):w(\text{MgCO}_3)=4:1$)、4 g 硫酸盐 ($w(\text{CaSO}_4):w(\text{MgSO}_4)=4:1$) 和 4 g 氯化盐 (NaCl)。将烃源岩样品及 3 件烃源岩与上述盐类物质均匀混合后的样品装入 4 个高压釜,再分别加入 1 g 蒸馏水。将密封后的高压釜抽真空后再充入 0.1 MPa 的氮气,快速加热釜(升温速率为 180 °C/h)至 200 °C,再以 20 °C/h 的升温速率进行热模拟试验。模拟温度区间为 450 °C~600 °C (R_o 为 1.20%~2.00%)。第一个温度采集点为 450 °C,之后每升高 50 °C 取一个采集点,到达预设温度后迅速将釜提起,待温度自然冷却至常温后,用排饱和食盐水法定量收集,并立即对收集完的气体进行气相色谱分析(包括烃类和非烃类 CO_2)。对于液态烃产物,利用二氯甲烷溶液多次抽提固体残渣法定量收集。

2 试验结果分析

2.1 盐类物质对烃源岩生油气产率的影响

2.1.1 气态烃产率

与烃源岩热解相比,整个模拟温度为 450 °C~600 °C(对应的 R_o 为 1.20%~2.00%),加入碳酸盐、硫酸盐、氯化盐样品后,气态烃产率均有一定增加(图 1a)。随着温度的增高(450 °C~550 °C),产率增加趋势更明显。当达到 500 °C 时,3 种蒸发盐作用下的气态烃产率同比增长 12%、31% 和 14%。当达到 550 °C 时的气态烃产率分别为 408.7 mL/g TOC、558.0 mL/g TOC、426.5 mL/g TOC,分别增加 35%、77% 和 46%。当温度升至 550 °C 以上时,产率增长趋势开始减缓。从图 1 可看出,当模拟温度为 450 °C~550 °C 时,随着热力作用增强,盐类物质的加入使烃源岩热解的天然生成量急剧增加。550 °C 之后,烃源岩生烃能力开始降低,盐类物质的催化能力也逐渐减弱。在整个热模拟期间,相同温度的硫酸盐催化生气态烃能力最强,碳酸盐和氯化盐次之。

2.1.2 液态烃产率

模拟温度为 450 °C 时,3 种盐类物质的加入均使烃源岩生液态烃产率降低(图 1b)。从 500 °C 开始,加入碳酸盐、硫酸盐、氯化盐样品后,液态烃产

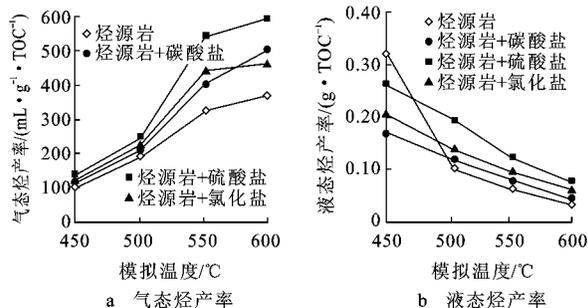


图 1 盐类物质与烃源岩相互作用的气态烃产率和液态烃产率

Fig. 1 Productions of Gaseous Hydrocarbons and Liquid Hydrocarbons from Source Rock Sample Without/ with Different Evaporates in the Thermal Simulations

率略高于纯烃源岩,但增长比率仅 6%~17%,明显低于气态烃,这可能是由于模拟温度对应的成熟度位于生油窗之后,烃源岩的生油能力开始减弱,气态烃生成占主导作用。与气态烃产率相仿,相同温度的硫酸盐作用的液态烃产率略高于碳酸盐和氯化盐样品。

2.2 盐类物质对烃源岩热解生天然气组分的影响

2.2.1 气态烃的生成过程

模拟温度低于 450 °C 时,烃源岩热解主要是干酪根大分子中键能较低的杂原子键断裂的解聚过程,产物以不饱和和液态烃类为主,气态烃仅为少量短链脂肪烃。因而,盐类物质的催化作用不明显,烃气产率仅增长 6%~21%。

模拟温度为 450 °C~550 °C (对应的 R_o 为 1.20%~1.70%) 时,高成熟阶段热力作用下长链分子按照生烃动力学中活化能异构烷烃→环烷烃→芳烃的顺序依次裂解生成和转化^[7]。模拟温度为 450 °C~500 °C 时,相比纯源岩热解,硫酸盐等盐类物质的加入明显加快了短链烷烃、异构烷烃、环烷烃的生成速率,表现出较强的催化作用(图 2)。其中,较易生成的异戊烷在 500 °C 达到峰值后迅速裂解转化,产率急剧降低。同时,长链分子的再断裂和链烷烃的脱氢环化作用使环己烷产率在 550 °C 达到最高值。较高温度条件下,脂环苯的脱落也使芳烃含量明显增加。

550 °C 之后,高成熟阶段晚期的气态烃组成中芳香烃成为优势产物,这是由于高温条件下,芳烃自由能低于环烷烃和正烷烃^[8]。在这一阶段,烃源岩生烃能力开始减弱,热解过程以环烷烃脱甲基向芳构、链烷烃转化以及短链烃的再裂解为

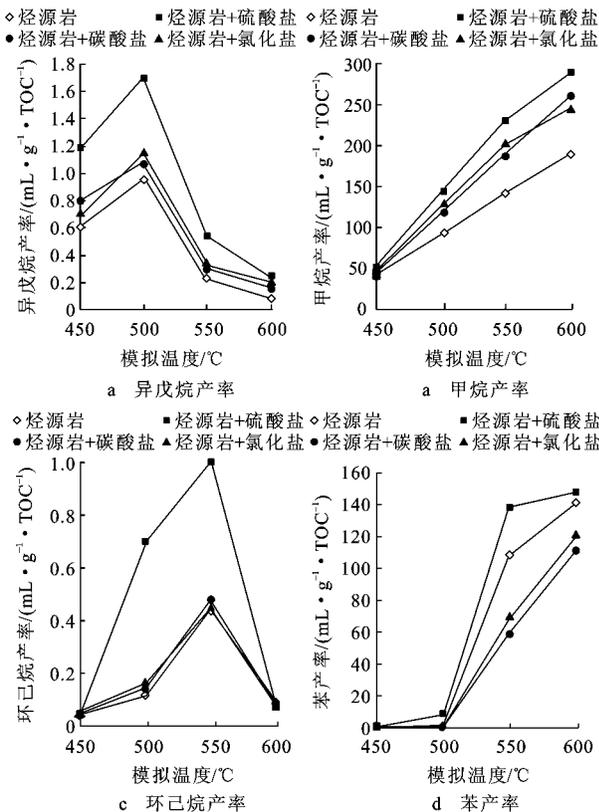


图 2 烃源岩在盐类物质作用下生成的单组分气态烃产率

Fig. 2 Productions of Single Hydrocarbons from Source Rock Sample Without/ with Different Evaporates in the Thermal Simulations

特征,表现为环烷烃的迅速降低和芳烃、小分子气态烃的快速生成。

2.2.2 C₆ 轻烃组成

C₅~C₇ 轻烃组分结构类型多,含有丰富的母质类型和成熟度信息^[9-10]。因此,可利用 C₆ 组成中正烷烃、环烷烃和支链环烷三角图解及轻烃参数,探讨高成熟阶段下盐类物质在烃源岩热解生天然气过程中的作用。

如图 3,当温度为 500 °C 时,烃源岩生气态烃的 C₆ 组分中正己烷、甲基环戊烷、环己烷质量分数较接近。加入 3 种蒸发盐,正构烷烃质量分数明显增加(6%~30%),支链环烷烃降低(10%~15%);当温度为 550 °C 时,烃源岩热解气的正己烷质量分数增加到 55%,甲基环戊烷质量分数为 31%,环己烷约为 14%。与 500 °C 时不同,此时加入盐类物质后 C₆ 轻烃组分呈相反的变化规律,正己烷质量分数下降 7%~15%,甲基环戊烷增加 12%~17%。

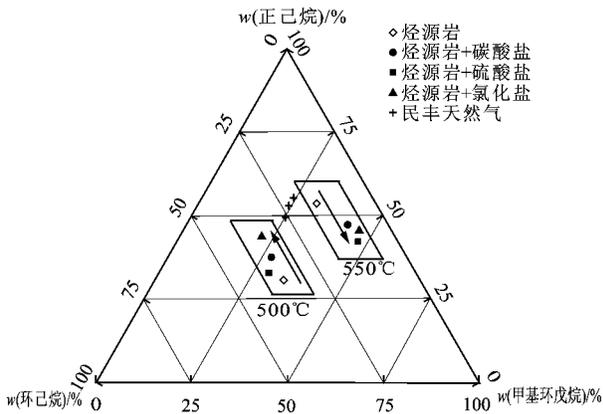


图 3 盐类物质与烃源岩相互作用 C_6 组分

Fig. 3 Triangulated Graph Showing C_6 Components of Gaseous Hydrocarbons from the Source Rock with different Evaporates

为什么在不同模拟温度盐类物质作用下 C_6 轻烃组分变化规律不一致? 这主要是因为, 当模拟温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 烃源岩热解主要以长链分子断裂形成链烷烃和支链环烷烃为主。盐类物质的催化作用主要表现为加速此过程的进行, 使正烷烃含量明显增加, 环烷烃、支链烷烃含量降低, 相应正己烷与甲基环己烷之比大于 1,

而烃源岩比值则小于 1 (图 4)。在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 更高热力作用下, 先期生成的长链分子则发生断裂及链烷烃的脱氢环化反应, 故膏盐的加入使得链烷烃含量迅速降低而环烷烃含量明显增高, 相应的正己烷与甲基环己烷之比小于 1.5。而没有盐类物质的催化作用, 滞后的生烃反应仍处在长链分子断裂生成链烷烃的演化阶段。故 C_6 组成中正烷烃、环烷烃的质量分数与前一个温阶 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) 盐类物质作用下的轻烃组分较一致。

综上所述, 在不同温度点盐类物质作用下, 链烷烃与环烷烃和支链烷烃相反的质量分数变化规律及正己烷与甲基环己烷比值说明: 整个高成熟阶段蒸发盐都影响了气态烃中单组分化合物的生成路径, 表现为加速烃源岩的热演化进程, 利于生烃反应向正方向进行。

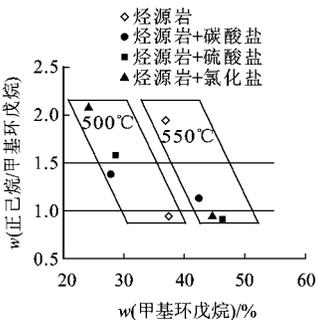


图 4 甲基环戊烷-正己烷/甲基环戊烷

Fig. 4 Diagrams of Methylcyclopentane Hexane/ Methylcyclopentane

2.2.3 轻烃参数

本区烃源岩和天然气的地球化学特征以及丰 8 井的井温资料都表明, 民丰地区天然气是沙四段烃源岩高成熟热解 (R_o 为 $1.10\% \sim 1.60\%$) 的产物^[1]。经固体残渣的镜煤反射率测定, 当模拟温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所对应的成熟度可以代表本区烃源岩的成熟度。

尽管热模拟气受温度、时间、分馏等因素的影响, 并不能代表实际天然气的组成。但在相同成熟度条件下, 其气态烃特征具有一定相似性^[12-14]。为便于研究, 选择了 5 组能反应生烃过程特征的轻烃参数, 对 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热模拟气和民丰地区天然气进行比较分析。

如表 1, 4 组热模拟气的轻烃参数变化有一定规律性。加入 3 种盐类物质后, 环烷指数 I、环烷指数 II 和环己烷/正己烷参数增高, 甲基环戊烷/环戊烷、二甲基环戊烷/环戊烷比值降低。这表明盐类物质可以催化烃源岩热解生气态烃, 使之在相同温度条件下, 大量生成 $C_5 \sim C_7$ 组分中键能较高的环烷烃和链烷烃, 这与图 3 中盐类物质作用下链烷烃、环烷烃含量的变化规律是一致的。与烃源岩热解生气态烃相比, 盐类物质作用下的轻烃参数与民丰地区天然气匹配性更好。这说明在试验条件下, 石膏、岩盐与烃源岩相互作用改变了气态烃的生成过程, 生成的气态烃组成与民丰地区天然气更接近。

表 1 烃源岩与盐类物质相互作用生成的气态烃与民丰天然气的轻烃参数对比

Tab. 1 Correlation of Gaseous Hydrocarbons from Source Rock or Oil Samples Without/ with Different Evaporates and Natural Gases from the Minfeng Area $w_B/\%$

样品	甲基环戊烷/环戊烷	二甲基环戊烷/环戊烷	环己烷/正己烷	环烷指数 I	环烷指数 III
烃源岩	2.08	1.38	0.12	0.25	0.42
烃源岩+碳酸盐	1.16	0.50	0.20	0.28	0.43
烃源岩+硫酸盐	1.62	0.56	0.24	0.30	0.47
烃源岩+氯化盐	1.35	0.55	0.21	0.37	0.54
丰深 1(4 340 m)	1.45	0.48	0.36	0.49	0.62
丰深 1(4 400 m)	1.46	0.55	0.34	0.46	0.59
丰深 3(4 740 m)	1.42	0.67	0.41	0.25	0.57

3 结语

(1) 当模拟温度为 $450\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ (对应的 R_o 为 $1.20\% \sim 2.00\%$) 时, 碳酸盐、硫酸盐和氯化盐的

加入使烃源岩热解气态烃的产率增加,表现出强烈的催化作用。在一定温度范围内(450 °C~550 °C),温度越高,3种盐类物质的催化作用越明显。其中,在550 °C时的硫酸盐作用下气态烃率增加最大(约77%),氯化盐和碳酸盐次之(约46%和35%)。盐类物质的催化作用可以使盐湖相烃源岩在较浅埋藏条件大量热解生天然气。

(2)当模拟温度为500 °C和550 °C时,膏盐作用下链烷烃、环烷烃、支链环烷烃质量分数呈现相反的变化规律,这表明高成熟阶段盐类物质改变了气态烃中单组分化合物的生成路径,加速了有机质的热演化进程。高成熟阶段蒸发盐与烃源岩的相互作用改变了气态烃产物的组成。

(3)与烃源岩直接生成天然气相比,相同试验条件下盐类物质与烃源岩相互作用生成的气态烃与民丰地区天然气更匹配,表明石膏、岩盐等盐类物质参与贡献民丰地区高成熟天然气的生成。

(4)石膏、岩盐等盐类物质使烃源岩热解生成天然气的数量增加,且改变了气态烃产物的组成,加快了有机质的热演化进程。这不仅对认识高成熟盐湖相的天然气生成有重要理论意义,也揭示了在勘探过程中对烃源岩中膏盐相对发育的地区。应结合研究区地质及热演化史,评估蒸发盐对烃源岩高成熟热解生成天然气埋藏深度的影响。

参考文献:

- [1] 朱光有,金强.东营凹陷两套优质烃源岩层地质地球化学特征研究[J].沉积学报,2003,21(3):506-512.
- [2] 妥进才,邵宏舜,黄杏珍.盐湖相生油岩中某些地球化学参数

- 与沉积环境的关系[J].沉积学报,1994,12(3):114-119.
- [3] 彭平安,盛国英,傅家谟,等.盐湖沉积环境未成熟油的成因与碳酸盐沉积阶段沉积的有机质有关[J].科学通报,2000,45(增刊),2689-2694.
- [4] 王东旭,曾澌辉,宫秀梅.膏盐岩层对油气成藏的影响[J].天然气地球科学,2005,16(3):329-333.
- [5] 金强.裂谷盆地生油层中火山岩及其矿物与有机质的相互作用——油气生成的催化和加氢作用研究进展及展望[J].地球科学进展,1998,13(6):542-546.
- [6] 陈中红,吴孔友,赵卫卫.柴达木盆地东部第四系低丰度高效气源岩地球化学特征及成藏机理[J].地球科学与环境学报,2007,29(1):41-46.
- [7] Ungerer P. State of the Art of Research in Kinetic Modelling of Oil Formation and Expulsion[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1/3): 1-25.
- [8] 张林晔,王新洲,唐洪三,等.烃源岩热模拟过程轻烃组分变化特征[J].石油勘探与开发,1996,23(3):24-29.
- [9] 胡惕麟,戈葆雄,张义纲,等.源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用[J].石油实验地质,1990,12(4):375-394.
- [10] Waples D W. The Kinetics of In-reservoir Oil Destruction and Gas Formation; Constraints from Experimental and Empirical Data, and from Thermodynamics[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(6): 553-575.
- [11] 王力.济阳和临清拗陷深层天然气成因类型鉴别与生成模式研究[D].山东东营:中国石油大学,2008.
- [12] 付广,付晓飞,薛永超,等.引起油气藏破坏与再分配的地质因素分析[J].天然气地球科学,2000,11(6):1-6.
- [13] 程付启,金强.成藏后天然气组分与同位素的分馏效应研究[J].天然气地球科学,2005,16(4):522-525.
- [14] 王培荣,徐冠军,肖延荣,等.原油C₅-C₁₃轻馏分族组成的环境指相意义探索[J].自然科学进展,2007,17(6):755-763.