

文章编号: 1001-6112(2006)05-0484-05

物理吸附气的油气指示意义

李广之^{1,2}, 程同锦³, 汤玉平³, 邓天龙²

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 合肥石油化探研究所, 合肥 230022;

2. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059;

3. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 油气藏中的轻烃在与环境进行物质和能量的交换过程中, 各赋存状态轻烃在沉积岩表面分子引力的作用下构成了一个动态的物理化学平衡。根据环境中物理吸附轻烃的含量与组分特征, 可追踪出轻烃供给源(即油气藏), 并可进一步预测与推断出油气藏的性质和特征。物理吸附气技术是让样品在真空状态下比较完全地释放出物理作用吸附的气体, 用气相色谱仪定性和定量分析其中的轻烃组分, 然后根据轻烃的浓度变化来推断油气藏的性质和特征。物理吸附气技术在岩性变化很大的四川盆地新场气田实验剖面上、在地质及地表条件复杂的鄂尔多斯盆地镇原—泾川黄土塬实验区及塔里木盆地柴窝堡戈壁实验区都有很好的油气指示意义, 取得了很好的应用效果且有着广泛的应用前景。

关键词: 物理吸附; 轻烃; 油气; 指示意义

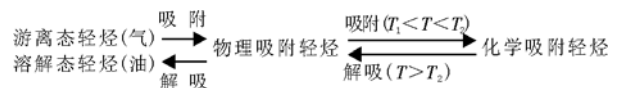
中图分类号: TE132.4

文献标识码: A

1 物理吸附气技术的理论基础

油气藏中的轻烃以 2 种状态进行垂向运移: 一种是溶解态(溶解于水或油中), 另一种是游离态(独立气相形式), 后者是最主要的垂向运移方式^[1~3]。处于固体表面的原子或离子, 由于周围原子或离子对它的作用力不对称, 存在剩余价力场, 从而具有吸附气体或液体的能力^[4,5]。因此, 轻烃在垂向微运移过程中, 必然要被其运移通道表面所吸附。油气藏中轻烃向环境中垂向运移的结果是使环境中的轻烃分布被限制在一特定而又明确的区域空间内, 而轻烃运移通道表面对轻烃的吸附作用又留下了轻烃运移的“印迹”^[1], 导致油气藏上方一定区域空间内的轻烃分布有别于正常地层空间的轻烃分布。此外, 烃类的运移使环境中轻烃的组成和浓度以及剖面地球化学特征发生有规律的变化, 而这些变化的规律性又可以通过研究地层岩石所吸附轻烃的浓度和组分变化特征反映出来。因此, 可以通过这些变化的规律性追踪轻烃在运移过程中所遗留下来的痕迹^[3,6~8], 据此预测和监测地下油气储层, 并可对油气储层的含油气能力、含油气属性及油气成因^[9]作出较为准确的判断。游离态轻烃和溶解态轻烃在自下而上的垂向运移过程中与运移通道表面很容易发生物理吸附作用, 作用过程几乎没有能量的变化^[4]。某层位的物理吸

附轻烃的组成和含量与运移到该层位的游离态轻烃和溶解态轻烃的组成和含量有关, 而这二者又直接来源于油气藏, 其组成和含量上的特征可反映油气藏的性质和特征。因此, 物理吸附轻烃的组成和含量上的特征也可反映油气藏的性质和特征。油气藏中的轻烃在与环境进行物质和能量的交换过程中, 各赋存状态轻烃在沉积岩表面的作用下构成了一个动态的物理化学平衡, 在压力或溶液中轻烃浓度一定的条件下, 该平衡可表示为^[6]:



(T 表示温度, T_1 为化学吸附的临界吸附温度, T_2 为化学吸附的临界解吸温度)。从平衡式可以看出, 根据环境中物理吸附轻烃的含量与组分特征, 可追踪出轻烃的供给源(即油气藏), 并可进一步预测与推断出油气藏的性质和特征。如果提取到对应层位的物理吸附轻烃的组成和含量信息, 就可以在一定程度上了解和认识对应地层及下伏地层的含油气信息, 进而有效地为油气勘探和生产服务。从平衡式还可看出体系压力对左半部分平衡的影响, 即当温度一定时, 随着体系压力减小, 左半部分平衡向解吸方向移动^[1,10], 也就是说, 在真空或负压的状态下, 可以把物理吸附轻烃较充分地解吸出来。

收稿日期: 2006-03-12; 修订日期: 2006-07-29。

作者简介: 李广之(1970—), 男(汉族), 安徽长丰人, 高级工程师, 主要从事油气地球化学基础理论、技术方法应用及实验分析技术等研究工作。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技开发项目(P02091)。

2 物理吸附气的提取与分析技术

2.1 技术思路

把所取土壤或岩屑样品称重(或量体积)后置于特制的样品预处理装置中,加入饱和盐水排走空气,通过外力作用造成内部一定真空度的真空,使样品中的物理吸附轻烃较完全地脱出来,再收集脱出的气体,用气相色谱仪定性和定量分析其中C₁—C₇轻烃组分。该技术所分析的轻烃包含了物理吸附轻烃、少部分孔隙水中水溶轻烃和游离轻烃(大部分游离轻烃在取样及装样过程中逸散了),其主要成分为样品表面所吸附的物理吸附轻烃。

2.2 物理吸附气的定量

在理论上可根据脱气体积准确地定量出单位重量(或单位体积)样品中物理作用吸附轻烃的含量。但从实验结果来看,样品体积与轻烃的含量似乎不相关。在一定范围内与脱气体积也不相关,究其原因应该是样品表面物理吸附的气体中轻烃的含量是一定的,而与样品重量或体积无关,也就是说,样品表面对轻烃并无选择性吸附效应,而是对环境中气体的整体吸附。物理吸附气技术的分析数据单位是 $\mu\text{L}/\text{L}$,意义是每升脱出气体中含有多少微升的某组分轻烃浓度,无需定量为单位重量(或单位体积)样品的物理作用吸附轻烃的含量。如果脱气体积太大,表明脱气系统漏气,有空气进入系统,须重新处理或进行校正。从抑制脱气系统背景干扰角度考虑,应尽量选择较大重量或体积的样品。

2.3 技术特点

2.3.1 含量较高,组分较多

由于该技术采用了内部造真空的方法,避免了空气的影响,且能较完全地把物理吸附轻烃定量提取出来,从而使对应位置单位重量(或单位体积)样品物理吸附轻烃的含量较顶部空间气中的轻烃含量高,所提取的轻烃组分多。表1为鄂尔多斯盆地镇原—泾川黄土塬实验区(面积近150 km²,样本数642个)的轻烃指标特征,物理吸附轻烃含量高于热释烃指标含量近3倍,高于游离烃指标含量近2倍,相对于热释烃及游离烃指标而言表现了较高的丰度值。由于前2指标在部分地区大部分样点其检测值接近仪器的检出下限,因此,物理吸附气指标从丰度和组分特征上保证了化探应用的效果。

2.3.2 避免生物成因气干扰

物理吸附轻烃受到沉积岩或溶液的范德华引力^[4],较游离的轻烃稳定,受外界环境影响相对较小。各赋存状态轻烃在沉积岩表面吸附力的作用

表1 鄂尔多斯盆地镇原—泾川黄土塬实验区轻烃指标特征

指标	极小值	极大值	均值	标偏
热释烃甲烷	0.04	12.94	2.60	1.34
热释烃重烃	0.02	4.50	0.74	0.56
物理吸附气甲烷	2.86	258.85	7.24	12.69
物理吸附气重烃	0.16	5.50	0.84	0.52
游离烃甲烷	1.12	89.09	4.67	5.34
游离烃重烃	0	10.69	0.72	1.16

下构成一个动态的物理化学平衡,物理吸附轻烃达到对应条件下的饱和度时,就不再吸附游离态和溶解态轻烃。由于生物作用成因轻烃生成的时间晚,运移到对应位置也晚,围岩表面优先吸附油气藏来源的轻烃,因而可一定程度避免生物作用成因轻烃的干扰。在塔里木盆地柴窝堡戈壁实验区化探指标中,有些轻烃指标在河边和湖边表现为高值特征(表2),而物理吸附气指标未出现这样的特征。

2.3.3 适用性广

物理吸附气技术是在内部真空状态下充分解吸物理作用吸附的轻烃,而物理作用吸附的轻烃与油气源相关性好,样品稳定性高,受岩性影响很小,不受原生烃及生物成因烃干扰。这些特点决定了物理吸附技术具有广泛的应用效果,在不同地貌特征、不同岩性地区均可应用,且可用于各种类型土壤的地表化探,对海底土样及水样适用,对南方酸性土壤及碳酸岩表层同样适用;当用于井中化探时,可对油气储层的质量作出准确评价;该技术还可用于勘探冻土及海底的天然气水合物。而其他轻烃技术的应有效果都具有一定的局限性。

表2 塔里木盆地柴窝堡戈壁试验区酸解烃指标特征

指标	全区	盐湖区	戈壁区	山前区	丘陵区
酸解烃甲烷	181.52	774.20	94.25	175.06	232.44
酸解烃乙烷	17.89	140.74	7.19	11.48	10.67
酸解烃丙烷	6.99	58.56	2.69	3.83	3.63
酸解烃重烃	29.53	233.19	11.81	18.35	17.19
重烃/甲烷	0.12	0.17	0.13	0.11	0.07

3 油气指示意义

3.1 油和气的特征不同

根据地表样品中物理吸附轻烃的分析数据可以

判断出下伏油气藏的属性。气藏的主要成分为 C₁—C₄ 轻烃,其上方地层中也主要含有 C₁—C₄ 轻烃组分,湿度值 ($W_h = \frac{C_2+C_3+C_4+C_5}{C_1+C_2+C_3+C_4+C_5} \times 100$) 较小;油藏或油气同藏的主要成分为 C₁—C₇ 轻烃组分,其上方地层中也主要含有 C₁—C₄ 轻烃组分,湿度值较大。表 3 为新场气田气藏上方和镇原—泾川黄土塬区油藏上方地表土样的物理吸附轻烃分析数据,从表中数据可以看出,气藏上方地表土样中缺失异戊烷和正戊烷组分, W_h 值较小;油藏上方地表土

样中含有异戊烷和正戊烷组分, W_h 值较大。

3.2 岩性突变区油气指示意义

因物理吸附气技术是在真空状态下脱气,不受岩性吸附力影响。采用物理吸附气技术在四川新场气田上方 B 剖面进行试验,尽管剖面岩性变化较大(图 1),但结果表明,该技术有效地避免了岩性的干扰,具有很好的应用效果。油气指示明显准确,气藏位置在 B5—B11 之间(图 2),而顶空气技术应用效果受到岩性的影响(图 3),酸解烃及热释烃技术应用效果也不好。

表 3 气藏和油藏上方物理吸附轻烃指标特征对比

Table 3 Contrast of the characteristics of physically-absorbed light hydrocarbons over gas field and oil field ($\mu\text{L/L}$)

位置	样号	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷	W _h , %
新场气田	B07	214.20	9.23	5.51	2.69	1.25	0.34	0.28	0	0	8.3
	B08	398.60	29.08	10.91	9.30	2.70	0.91	0.81	0	0	11.9
	B09	96.70	4.92	1.65	1.75	0.66	0.33	0.36	0	0	8.8
	B10	371.30	14.50	2.85	6.01	1.08	1.26	0.76	0	0	6.7
镇原—泾川油藏	12—15	5.97	0.21	0.55	0.05	0.21	0.24	0.03	0.02	0.24	20.6
	12—16	2.98	0.10	0.27	0.05	0.13	0.19	0.02	0.04	0.04	22.0
	12—17	3.94	0.07	0.31	0.07	0.20	0.11	0.06	0.05	0.08	19.4
	12—18	6.48	0.15	0.66	0.12	0.55	0.22	0.05	0.03	0.18	23.2

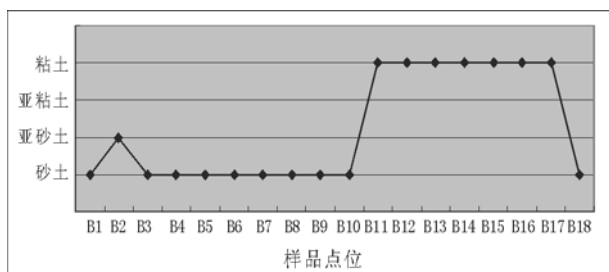


图 1 四川盆地新场气田 B 剖面岩性变化

Fig. 1 The lithology variety of B section in Xinchang gas feild, Sichuan Basin

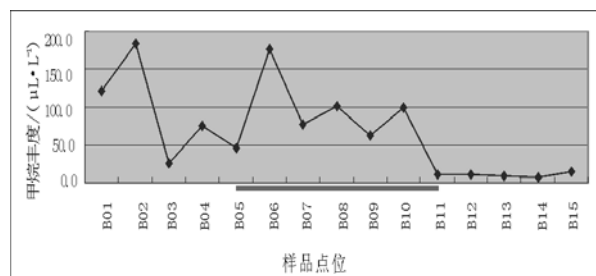


图 3 四川盆地新场气田 B 剖面顶空气甲烷丰度

Fig. 3 Methane concentration of head-space gas in B section in Xinchang gas feild, Sichuan Basin

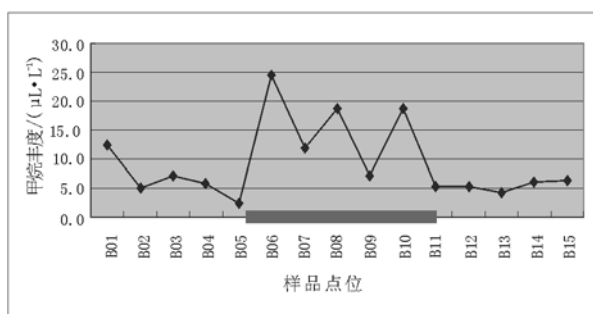


图 2 四川盆地新场气田 B 剖面物理吸附气甲烷丰度

Fig. 2 Methane concentration of physically-absorbed gas in B section in Xinchang gas feild, Sichuan Basin

3.3 黄土塬区油气指示意义

黄土区由于黄土成因特点与本身结构特征,在自然界长期营力作用下,切割严重,地形地貌复杂,塬、梁、峁密布,呈季节性特点的树枝状水系十分发育,酸解烃及热释烃技术应用效果不好。采用物理吸附气技术在黄土塬实验区进行应用研究,取得了很好的应用效果(图 4),6 口油井在环状异常内,空井则在异常外,中下部有一异常集中区域,未经钻探验证。物理态轻烃 C₂⁺ 的地球化学图的高值异常分布还显示了一定的方向性,其高值异常具有北东走向的条带分布特征,这与试验区的砂体等

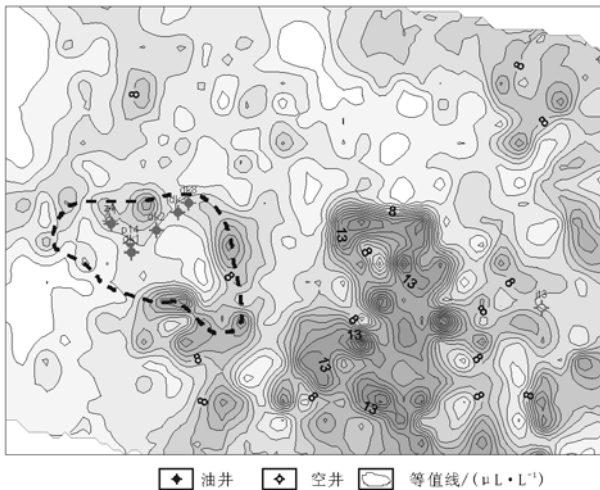


图4 镇原—泾川黄土塬实验区物理吸附轻烃甲烷等值线
Fig. 4 Contour map of physically absorbed methane in Zhenyuan-Jingchuan loessial plateau

厚分布走向一致。

3.4 戈壁区油气指示意义

由于大多数戈壁区广泛分布着较厚的砾石层,近地表沉积物主要是砾石与砂土、粘土的混杂堆积,取样工作受到很大程度的限制,且不易取得岩性一致的样品。其它烃类分析技术易受地貌和岩性影响,应用效果不好。采用物理吸附气技术在戈壁实验区进行应用研究,取得了很好的应用效果(图5)。物理吸附气重烃的主要高值带出现在试验区的东部,与地貌和岩性没有关系;在A井(获工业油气流)区上,出现了一个环状异常,异常呈北西走向,邻近的B井(钻遇低产油层)在异常之外;东北角出现一个面积较小的环状异常,未经勘探验证。同时,物理吸附气丁烷异构比(iC_4/nC_4)

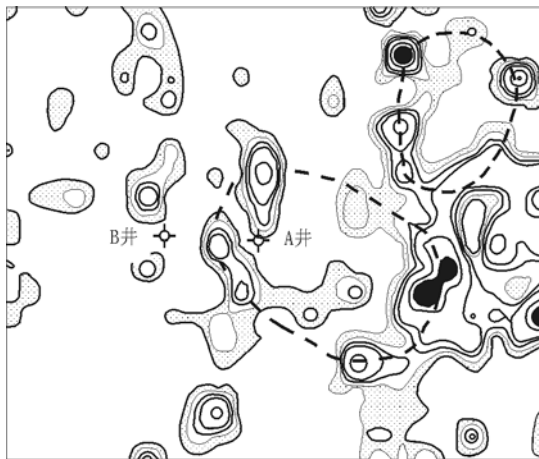


图5 柴窝堡戈壁试验区物理吸附气重烃指标浓度异常
Fig. 5 Concentration anomalies of physically-absorbed heavy hydrocarbon in Chaiwopu gobi area

指标的主要高值带在试验区的中部B井区上方形成了一个顶端块状异常,其范围与其他指标形成的环状异常比较匹配,可能是由于油气藏的存在,异构烷烃不断得到有效补充所形成的,在烃组构上与油气区以外的样品产生了显著的差异。

4 结论

物理吸附气技术在内部真空状态下充分解吸物理作用吸附轻烃,而物理作用吸附轻烃与油气源的相关性好,样品稳定性高,受岩性影响小,不受原生烃及生物成因烃干扰,这些特点决定了物理吸附气技术具有广泛的应用效果。物理吸附气技术在不同地貌和岩性区域都有很好的油气指示意义。

物理吸附气技术的关键在于定量提取与分析地层中的物理吸附轻烃,以此来反映与之相关的下伏地层的含油气信息。在技术的实施过程中,应充分发挥样品预处理技术、测试与分析技术、数据处理技术及解释与评价技术的作用,新技术的应用要结合地层沉积环境和沉积相、构造条件和水动力条件等,以提高新技术的应用效果。为此,还需做以下工作:使定量技术更加准确有效;进一步研究岩性、孔隙度、含水率、采样条件及样品处理条件对物理吸附轻烃含量的影响;整套处理装置自动化;在沙漠区域的应用研究;异常模式确立、异常与油气藏对应关系校正等。

参考文献:

- 1 李广之,陈昕华. 物理吸附轻烃的录井技术及其石油地质意义[J]. 石油勘探与开发,1999,26(4):96~99,102
- 2 汤玉平,刘运黎,赵跃伟等. 四川盆地烃类垂向微运移及其地球化学效应[J]. 石油实验地质,2005,27(5):508~511
- 3 赵克斌,孙长青. 油气化探在天然气勘探中的应用[J]. 石油实验地质,2004,26(6):574~579,584
- 4 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,1991. 934~968
- 5 武汉大学,吉林大学. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1987. 210~220
- 6 李广之. 轻烃地球化学场的形成和特征[J]. 石油与天然气地质,1999,20(1):66~69
- 7 任以发. 微量烃分析在井中化探录井中的应用[J]. 天然气地球科学,2005,16(1):88~92
- 8 李广之,袁子艳,胡斌等. 利用顶空气技术判别凝析气(油)储层[J]. 天然气地球科学,2006,17(3):309~312
- 9 吴向华,程同锦,邓天龙. 油气化探分析检测技术现状及发展趋势[J]. 天然气地球科学,2005,16(1):78~81
- 10 李广之,汪林自. 吸附态轻烃的解吸与分析[J]. 物探与化探,2000,24(1):34~42

THE PETROLEUM GEOLOGICAL SIGNIFICANCE OF PHYSICALLY-ABSORBED GAS

Li Guangzhi^{1,2}, Cheng Tongjin³, Tang Yuping³, Deng Tianlong²

(1. Hefei Institute of Petroleum Geochemical Exploration, SINOPEC, Hefei, Anhui 230022, China;

2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,

Chengdu, Sichuan 610059, China; 3. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology,

SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: In the process of the light hydrocarbons in oil or gas reservoirs exchanging substance and energy with surrounding material, all states of light hydrocarbons form a dynamical equilibrium under the action of the surface of sediment. According to the composition and content of physically-absorbed light hydrocarbons, we can trace the source of light hydrocarbons (i. e. oil or gas reservoirs), and further predict or deduce the properties and characteristics of oil or gas reservoirs. By the technology of physically-absorbed light hydrocarbons, the physically-absorbed gas is completely released from the sample in a vacuum state. The light hydrocarbon compositions are analyzed qualitatively and quantitatively with gas-chromatogram. The properties and characteristics of oil or gas reservoirs are determined according to the variety of light hydrocarbon concentration. The technology of physically-absorbed light hydrocarbons got very good application results in Xinchang gas field in Sichuan Basin, Zhenyuan-Jingchuan loessial plateau in Ordos Basin and Chaiwopu gobi area in Tarim Basin. This technology has a very good prospect in application and popularization.

Key words: physically absorb; light hydrocarbon; oil or gas; petroleum geologic significance

.....

(continued from page 483)

GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC OF CHANGDEDONG CO₂ GAS RESERVOIR IN THE NORTHERN SONGLIAO BASIN

Tan Ying^{1,2}, Liu Deliang², Li Zhensheng²

(1. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018, China; 2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technique of China, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract: Industrial CO₂ gas reservoirs discovered in the northern Songliao Basin locate mostly in the deep strata of the Xujiaweizi Fault Depression. The identification of origin of CO₂ in the reservoirs would be significant to research the model to form deep gas reservoirs. It was suggested that the volcanic rocks in deep strata of this area were calc-alkaline and differential production of mantle-derived magma by petrochemical data of reservoir rocks. In the Changdedong gas reservoir of Xujiaweizi area, the CO₂ contents are 89.73% ~ 90.38% and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ are $-6.61\text{‰} \sim -4.06\text{‰}$, which suggested that CO₂ is inorganic origin; $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios are 3.9×10^{-6} and 4.5×10^{-6} , which is between mantle-derived and crust-derived origin. There is reverse order of carbon isotopic ratio to accompanying methane homologous compounds, which is characteristic of inorganic origin. The CO₂/³He ratio of 1.9×10^9 indicated that CO₂ in this reservoir should be from degassing of upper mantle. The formation of the Changdedong gas reservoir was related to mantle-derived magma, and the CO₂ gas was inorganic and mantle-derived.

Key words: CO₂ gas reservoir; petrochemistry; inorganic; the Songliao Basin