

文章编号: 1001-6112(2011)04-0424-04

# 源岩脱附气和热模拟排出气轻烃对比实验研究

张居和, 霍秋立, 冯子辉

(大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712)

**摘要:** 天然气与源岩对比的依据是源岩脱附气与其生成排出的天然气具有一致性或相似性, 然而, 对于脱离地下原始环境的源岩样品, 采用物理方法脱附的吸附气和化学方法脱附的酸解气, 与源岩排出的天然气不一定具有一致性或相似性。通过源岩脱附气轻烃对比实验认为, 吸附气与酸解气轻烃特征不同, 源岩吸附气应具有源岩生排出的天然气特征; 利用低熟源岩热模拟排出气轻烃, 分别与热模拟后源岩样品的吸附气和酸解气轻烃对比, 源岩热模拟排出气与吸附气轻烃类似、与酸解气轻烃差异较大, 源岩吸附气主要反映源岩排出天然气特征, 气岩对比应采用源岩吸附气轻烃指标。

**关键词:** 源岩; 热模拟实验; 排出气; 吸附气; 酸解气; 轻烃

**中图分类号:** TE135

**文献标识码:** A

## Comparison of light hydrocarbon between de-absorbed gas and discharged gas in thermal simulation of source rock

Zhang Juhe, Huo Qiuli, Feng Zihui

(Exploration and Development Research Institute, Daqing Oil Field  
Branch Company, PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163712, China)

**Abstract:** Correlation between natural gas and source rock can be made since the de-absorbed gas and the discharged gas are similar in certain extent. However, the physically de-absorbed gas or the chemically acid decomposed gas may not correspond with the discharged gas because source rock samples have been taken out of the original environment. Comparative experiments of light hydrocarbon have indicated that, different from the acid decomposed gas, the de-absorbed gas is similar with the discharged gas. As a result, light hydrocarbon parameters of the de-absorbed gas are chosen in gas-rock correlation.

**Key words:** source rock; thermal simulation test; discharged gas; de-absorbed gas; acid decomposed gas; light hydrocarbon

天然气与源岩对比研究的主要地球化学方法有组分碳同位素和轻烃指纹方法<sup>[1-18]</sup>, 依据源岩脱附气与源岩排出的天然气具有一致性或相似性<sup>[4-18]</sup>。目前, 源岩脱附气主要有物理脱附和化学脱附 2 种方法, 化学脱附方法主要有盐酸法和磷酸法<sup>[1-2]</sup>, 化学脱附气均称之为酸解气; 物理脱附方法主要有震荡撞击法(中国发明专利技术)<sup>[3-7]</sup>、搅拌和溶剂粉碎法<sup>[8-11]</sup>等, 物理脱附气均称之为吸附气。气岩对比及天然气来源研究时, 有的采用酸解气指标<sup>[1]</sup>, 有的采用吸附气指标<sup>[4-11]</sup>。然而, 对于脱离地下原始环境的源岩样品, 采用物理方法脱附的吸附气和化学方法脱附的酸解气的特征是否相同或相近? 那种源岩脱附气与源岩生排出天然气轻烃特征相同? 这些问题是气岩对比及天然

气来源研究的基础, 为此, 本文开展了源岩脱附气和热模拟排出气轻烃对比实验研究。

## 1 实验方法

### 1.1 源岩脱附气制备与实验方法

源岩吸附气制备方法(中国发明专利技术)<sup>[3]</sup>: 取源岩样品, 置于撞击式吸附气制备装置中, 密封抽真空后, 通过往复震动撞击粉碎样品, 将源岩中吸附气体释放出来, 采用排水法取出气体。

源岩酸解气制备方法: 取源岩用研钵粉碎, 筛取一定量 0.419 mm 以下粒径样品, 置于平底烧瓶中, 密封抽真空后, 加入盐酸溶液(体积比 1:6), 将源岩中吸附气体释放出来, 采用排水法取出气体。

实验样品与对比方法: 实验样品为芳深 7、宋

收稿日期: 2010-09-09; 修订日期: 2011-06-15。

作者简介: 张居和(1965—), 男, 高级工程师, 从事油气地球化学分析与研究。E-mail: zhangjuhe@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973 计划”(2009CB219308)部分成果。

深3井等10件,分别做吸附气和酸解气制备和轻烃色谱检测,计算烃指纹峰比值,对比研究2种源岩脱附气特征。

### 1.2 源岩热模拟排出气制备与实验方法

热模拟实验样品:杜13井,泥岩,1 514.0~1 521.13 m,  $K_1 sh$ , 镜质体反射率  $R_o = 0.42\%$ , 有机碳含量 1.709%, 热解生油潜量  $S_1 + S_2$  为 3.59 mg/g, 氢指数 205 mg/g, 为低成熟源岩, 有机质类型为Ⅲ型。

热模拟排出气制备与实验方法:高温高压热模拟实验装置,热模拟排出气制备温度分别为 450 °C 和 500 °C, 加水量是源岩样品量的 8%, 制备得到 2 个温度点的热模拟排出气, 分别做源岩热模拟排出气轻烃色谱检测。

源岩热模拟样品的脱附气实验方法:将模拟实验生排烃后的源岩样品,从模拟实验装置中取出,均匀分成 2 份,分别做吸附气和酸解气制备及轻烃色谱检测(方法同 1.1 和 1.3)。

### 1.3 轻烃色谱检测方法

在冷冻条件下(温度  $-75 \sim -70$  °C),将气样注入富集管,使样品中烃类得到富集,再加热解吸,通过六通阀切入气相色谱仪检测。气相色谱检测条件:气相色谱仪及工作站, PONA 弹性石英毛细色谱柱, 氢火焰离子化检测器, 载气为氦气, 燃气为氢气, 助燃气为空气, 柱起始温度 35 °C, 恒温 5 min, 以 2 °C/min 升到 180 °C, 恒温至组分出完。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重复性实验

源岩吸附气与酸解气轻烃重复分析的相对偏差一般不大于 5%, 样品检测重复性好。如汪 903 井 2 695.4 m 源岩吸附气轻烃比值参数重复测定结果(表 1)的最大相对偏差为 4.76%, 最小相对偏差为 1.61%。

### 2.2 源岩脱附气轻烃特征对比与脱附机理探讨

从源岩吸附气与酸解气轻烃分析结果对比(表 2)看,同一样品 2 种脱附方法轻烃比值参数的相对

偏差大于 10% 的占 78%, 大于 5% 的占 92%, 绝大多数轻烃比值参数大于同一样品重复检测相对偏差小于 5% 的分析精度(表 1), 表明源岩吸附气与酸解气轻烃特征不同。

源岩由有机质(干酪根)及吸附烃、粘土矿物、胶结物等组成,其中存在着干酪根网络和孔隙网络;孔隙分为连通和不连通 2 类。源岩有机质及干酪根在沉积过程中生成的烃类通过干酪根网络排出进入孔隙,孔隙中的粘土矿物等通过不同性质的作用力对烃分子吸附,有物理吸附和化学吸附,2 种吸附是同时发生的。物理吸附是表面范德华力作用的吸附,化学吸附是通过化学作用及化学键包括矿物晶格的吸附。源岩中吸附的烃气包括成岩作用早期低成熟等在内的整个地质时期内烃气的总和,从源岩中排出的烃气大多是在成熟阶段生成的烃气<sup>[13]</sup>。对于脱离地下原始环境的源岩样品吸附的烃气,主要分为表面和连通孔隙吸附的烃气、不连通孔隙及矿物晶格中吸附的烃气。酸解气是酸分解源岩中碳酸盐矿物,主要使碳酸盐矿物晶格及不连通孔隙中吸附的烃气释放出来,酸解气应反映源岩不同时期生成烃气的“总和”特征。吸附气是通过机械撞击粉碎源岩,主要脱附的连通孔隙及表面吸附的烃气,吸附气轻烃应主要反映源岩排出气特征。

### 2.3 不同温度点热模拟气轻烃特征

由于热模拟实验温度 400 °C 以上反映源岩处于成熟—高过成熟阶段,源岩生排气量急剧增加<sup>[19-20]</sup>,故模拟温度点选择 450 °C 和 500 °C。采用杜 13 井低熟源岩进行热模拟实验,可以反映松辽盆地深层源岩从低熟到过成熟的排出气过程,同时,源岩热模拟排出大量的模拟气有利于烃类富集及轻烃检测。从杜 13 井低熟源岩热模拟排出气轻烃参数检测结果(图 1)看,450 °C 和 500 °C 温度点热模拟生排出气轻烃指纹参数差异较明显、具有不同的特征,反映了源岩在不同演化阶段生成的天然气轻烃差别明显。

### 2.4 源岩热模拟排出气与热模拟脱附气轻烃特征

从源岩热模拟生排出气与热模拟后的源岩吸

表 1 源岩吸附气轻烃参数重复性测定结果

Table 1 Parameters of light hydrocarbon in absorbed gas of source rock

次数	2# / 3#	4# / 5#	4# / 6#	4# / 7#	5# / 6#	5# / 7#	6# / 7#	6# / 8#	13# / 10#
1	1.81	1.77	1.99	2.33	0.90	1.19	1.44	1.34	9.50
2	1.90	1.89	1.87	2.46	0.99	1.30	1.32	1.23	9.81
相对偏差/%	2.43	3.28	3.11	2.71	4.76	4.42	4.35	4.28	1.61

注:2#. 异戊烷,3#. 正戊烷,4#. 2,2-二甲基丁烷,5#. 环戊烷,6#. 2-甲基戊烷,7#. 3-甲基戊烷,8#. 正己烷,9#. 2,2-二甲基戊烷,10#. 甲基环戊烷,11#. 2,4-二甲基戊烷,13#. 环己烷,14#. 2-甲基己烷,15#. 2,3-二甲基戊烷,17#. 3-甲基己烷,23#. 正庚烷,24#. 甲基环己烷

表2 源岩脱附气轻烃参数测定结果的对比

Table 2 Parameters of light hydrocarbon in de-absorbed gas from source rock

井号	井深/m	方法	2#/3#	4#/5#	4#/6#	4#/7#	5#/6#	5#/7#	6#/7#	6#/8#	13#/10#
汪 903	2 695.4	酸解气	2.21	1.37	0.93	1.43	0.68	1.05	1.54	0.40	5.50
		吸附气	1.90	1.89	1.87	2.46	0.99	1.30	1.32	1.23	9.81
		相对偏差/%	7.54	15.95	33.57	26.48	18.56	10.64	7.69	50.92	28.15
芳深 7	3 477.5	酸解气	1.47	1.27	0.31	0.39	0.25	0.31	1.27	0.18	1.65
		吸附气	1.88	0.61	0.67	1.20	1.09	1.96	1.79	2.60	1.49
		相对偏差/%	12.24	35.11	36.73	50.94	62.69	72.69	16.99	87.05	5.10
宋深 3	3 296.1	酸解气	2.79	0.61	0.28	0.37	0.46	0.61	1.31	0.27	3.54
		吸附气	2.87	0.56	1.05	1.42	1.88	2.55	1.35	1.55	1.73
		相对偏差/%	1.41	4.27	57.89	58.66	60.68	61.39	1.50	70.33	34.35
芳深 701	3 837.6	酸解气	1.96	0.33	0.25	0.46	0.76	1.41	1.85	0.17	1.50
		吸附气	3.55	1.32	1.94	2.49	1.47	1.89	1.28	0.88	2.12
		相对偏差/%	28.86	60.00	77.17	68.81	31.84	14.55	18.21	67.62	17.13
宋深 3	3 711.7	酸解气	0.38	0.20	0.06	0.12	0.32	0.59	1.86	0.15	1.44
		吸附气	1.53	0.36	0.74	1.18	2.07	3.31	1.60	1.04	2.79
		相对偏差/%	60.21	28.57	85.00	81.54	73.22	69.74	7.51	74.79	31.91
升深 6	3 214.1	酸解气	3.47	1.46	1.26	1.79	0.87	1.23	1.42	0.21	4.04
		吸附气	1.35	0.25	0.50	0.86	2.04	3.47	1.70	1.68	2.01
		相对偏差/%	43.98	70.76	43.18	35.09	40.21	47.66	8.97	77.78	33.55
升深 201	3 580.0	酸解气	0.86	2.94	1.99	1.99	0.68	0.68	1.00	0.24	2.58
		吸附气	0.86	2.01	0.88	1.11	0.44	0.55	1.26	0.51	1.65
		相对偏差/%	0.00	18.79	38.68	28.39	21.43	10.57	11.50	36.00	21.99
芳深 1	3 051.0	酸解气	0.52	0.77	0.30	0.42	0.40	0.55	1.38	0.53	1.12
		吸附气	0.39	0.99	0.92	1.52	0.93	1.54	1.65	0.50	1.39
		相对偏差/%	14.29	12.50	50.82	56.70	39.85	47.37	8.91	2.91	10.76
肇深 6	4 114.7	酸解气	0.75	1.49	0.58	0.86	0.36	0.32	2.03	0.12	1.07
		吸附气	0.62	1.22	0.51	0.96	0.42	0.78	1.88	0.54	3.19
		相对偏差/%	9.49	9.96	6.42	5.49	7.69	41.82	3.84	63.64	49.77
四深 1	3 845.0	酸解气	0.49	0.53	0.15	0.22	0.28	0.41	1.48	0.22	1.49
		吸附气	0.55	0.57	0.27	0.21	0.19	0.64	1.66	1.11	2.63
		相对偏差/%	5.77	3.64	28.57	2.33	19.15	21.9	5.73	66.92	27.67

注:表中代号意义同表1。

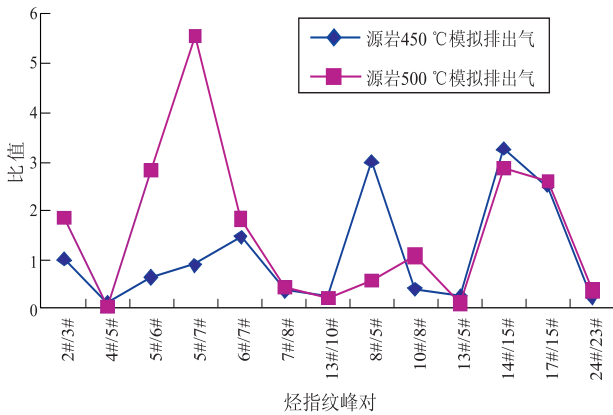


图1 不同温度热模拟排出气轻烃参数比较  
烃指纹峰对代号意义见表1。

Fig. 1 Parameters of light hydrocarbon in discharged gas under different temperatures

看,热模拟源岩排出气与吸附气具有较好的相似性,与酸解气差异大。

### 3 结论

1)采用物理和化学方法脱附的源岩吸附气和酸解气轻烃特征不同;低成熟源岩热模拟生排出气轻烃,与热模拟实验后的源岩吸附气轻烃类似,与其酸解气轻烃差异较大,证实源岩吸附气主要反映源岩排出天然气特征。

2)源岩物理和化学轻烃脱附方法的脱附机理不同,吸附气和酸解气分别脱附了源岩不同部位吸附的烃气。酸解气主要脱附的是不连通孔隙及碳酸盐矿物晶格中吸附的烃气,主要反映不同时期源岩生成吸附烃气的“总和”特征;吸附气主要脱附的是连通孔隙及表面吸附的烃气,主要反映源岩排出天然气特征。气岩对比及天然气定量来源研究,应采用源岩吸附气分析方法及轻烃指标,这对于天然气地球化学及勘探研究有重要意义。

附气、酸解气轻烃色谱图(图2)对比看,热模拟源岩生排出气与吸附气轻烃指纹峰及峰型类似;与酸解气的差异大;从轻烃指纹参数对比图(图3,4)

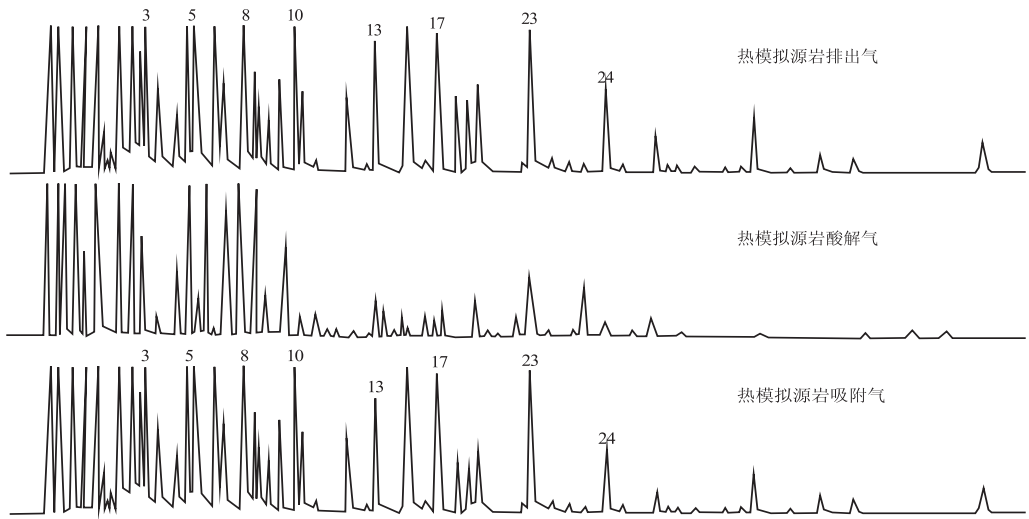


图 2 450 °C 源岩热模拟排出气与脱附气轻烃色谱比较

图中数字代表的化合物见表 1。

Fig. 2 Chromatogram of light hydrocarbon in discharged gas and de-absorbed gas under 450 °C

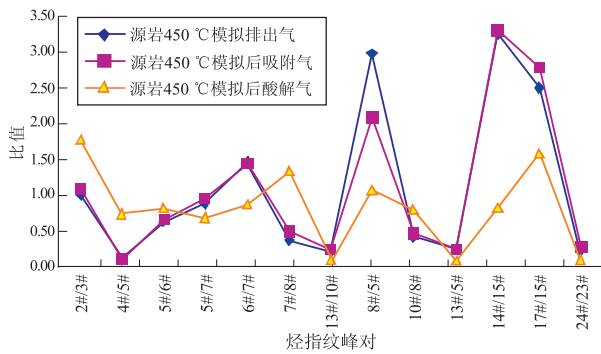


图 3 450 °C 源岩热模拟排出气与脱附气轻烃参数比较

烃指纹峰对中代号的意义见表 1。

Fig. 3 Parameters of light hydrocarbon in discharged gas and de-absorbed gas under 450 °C

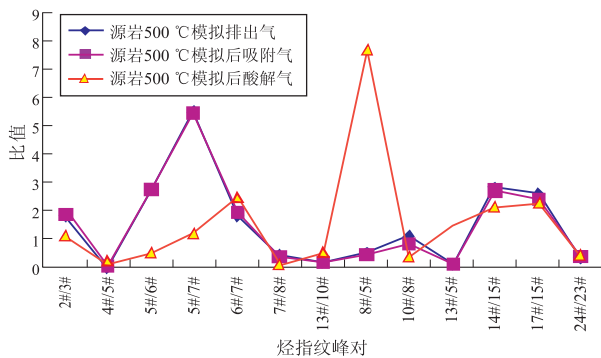


图 4 500 °C 源岩热模拟排出气与脱附气轻烃参数比较

烃指纹峰对中代号的意义见表 1。

Fig. 4 Parameters of light hydrocarbon in discharged gas and de-absorbed gas under 500 °C

大庆石油地质与开发,1993,12(3):22-26.

[2] 蒋启贵,熊良华,唐少凡,等. 酸解烃的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填充毛细柱分离分析技术[J]. 石油与天然气地质,1996,17(2):167-168.

[3] 周玉凯,李景坤,方伟,等. 岩石中吸附气态烃制备方法:中国,03137729.7[P]. 2005-11-02.

[4] 霍秋立. 松辽盆地徐家围子断陷深层天然气来源与成藏研究[D]. 大庆:大庆石油学院,2007.

[5] 张居和,方伟,李景坤,等. 松辽盆地徐家围子断陷深层天然气成因类型及各种成因气贡献[J]. 地质学报,2009,83(4):579-589.

[6] 张居和,李景坤,闫燕. 徐深 1 井深层天然气地球化学特征与各类气源岩的贡献[J]. 石油与天然气地质,2005,26(4):501-504.

[7] 张居和,冯子辉,霍秋立,等. 混源天然气源岩贡献定量测试轻烃指纹技术[J]. 石油学报,2006,27(S1):71-75.

[8] 蒋启贵,张志荣,宋晓莹,等. 轻烃指纹分析及其应用[J]. 地质科技情报,2005,24(1):61-64.

[9] 秦建中,钱志浩,曹寅,等. 油气地球化学新技术新方法[J]. 石油实验地质,2005,27(5):519-528.

[10] 詹智玉. C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> 烃类指纹分析[M]//钱志浩,曹寅,王从风,等. 石油地质实验测试技术新进展. 北京:地质出版社,1994:24-31.

[11] 刘文汇,秦建中,腾格尔,等. 海相层系成烃成藏地球化学技术进展[J]. 石油实验地质,2010,32(6):553-559.

[12] 陈世加,展燕,路俊刚,等. 准噶尔盆地腹部石南 31 井白垩系油气成因与运移方向[J]. 石油实验地质,2010,32(4):382-386.

[13] 张义纲. 天然气的生成聚集和保存[M]. 南京:河海大学出版社,1991:55-65.

[14] 章复康. C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烃碳同位素分析[M]//钱志浩,曹寅,王从风,等. 石油地质实验测试技术新进展. 北京:地质出版社,1994:17-23.

[15] 蔡开平,廖仕孟. 川西地区上三叠统轻烃的生成特征[J]. 石油学报,2002,23(1):35-39.

[16] 唐艳,叶军. 轻烃指纹参数在川西坳陷天然气成藏研究中的应用[J]. 油气地质与采收率,2001,8(6):17-21.

参考文献:

[1] 张居和,付洪. 酸解脱附气在砂岩储层评价中的应用[J].

2009,31(1):101-104.

[33] Tsuzuki N, Takeda N, Suzuki M, et al. The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 30: 227-250.

[34] Darouich T A, Behar F, Largeau C. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil-Experimental study and compositional modeling of molecular classes [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(9): 1130-1154.

[35] Darouich T A, Behar F, Largeau C. Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil: Implications for deep prospects [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(9): 1155-1169.

[36] 尹长河, 王廷栋, 王顺玉, 等. 威远-资阳震旦系干酪根与油裂解气的鉴别 [J]. 沉积学报, 2001, 19(1): 156-160.

[37] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Con-

straints from mineral buffered laboratory experiments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(10): 1641-1664.

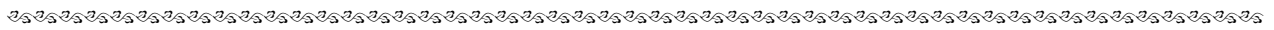
[38] Pan Changchun, Yu Linping, Liu Jinzhong, et al. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 246(1-2): 70-89.

[39] Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermo-genic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 129-232.

[40] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 2673-2687.

[41] Xiao X M, Zeng Q H, Tian H, et al. Origin and accumulation model of the AK1 natural gas pool from the Tarim Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(9): 1285-1298.

(编辑 韩 或)



(上接第 423 页)

致谢: 胜利油田地质科学研究院沈扬高级工程师、庄新明高级工程师提供了区域地质方面的资料, 在此深表感谢。

参考文献:

[1] 管树巍, 李本亮, 侯连华, 等. 准噶尔盆地西北缘下盘掩伏构造油气勘探新领域 [J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(1): 17-22.

[2] 惠荣耀, 张继忠. 准噶尔盆地南缘煤成油的地球化学特征 [J]. 沉积学报, 1990, 8(1): 29-36.

[3] 由伟丰, 孟闲龙. 准噶尔盆地车排子地区排 2 井油源分析 [J]. 中国西部油气地质, 2006, 2(1): 56-59.

[4] 张枝焕, 李伟, 孟闲龙, 等. 准噶尔盆地车排子隆起西南部原油地球化学特征及油源分析 [J]. 现代地质, 2007, 21(1): 133-140.

[5] 阿布力米提, 唐勇, 李臣, 等. 准噶尔盆地南缘前陆盆地白垩系生油的新认识 [J]. 新疆石油地质, 2004, 25(4): 456-460.

[6] 郭春清, 沈忠民, 张林晔, 等. 准噶尔盆地南缘烃源岩生源特征及原油分类 [J]. 成都理工大学学报 (自然科学版), 2005, 32(3): 257-262.

[7] 王居峰, 邓宏文, 蔡希源. 准噶尔盆地中部侏罗系层序地层格架 [J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(1): 23-26.

[8] 尹伟, 郑和荣. 准噶尔盆地中部油气成藏期次及勘探方向 [J]. 石油实验地质, 2009, 31(3): 216-220.

[9] 刘银河. 准噶尔盆地侏罗系沉积构造与油气分布 [J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(5): 12-15.

[10] 王传刚, 王铁冠, 陈建平, 等. 对准噶尔盆地东部彩南油田侏罗系油藏原油族 (组) 群类型的认识 [J]. 石油实验地质, 2003, 25(2): 183-189.

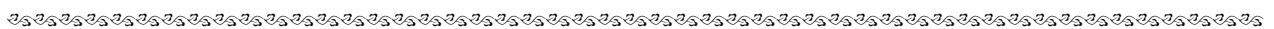
[11] 姜振学, 庞雄奇, 黄志龙. 叠合盆地油气运聚期次研究方法及应用 [J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(4): 22-25.

[12] 李明诚. 对油气运聚研究中一些概念的再思考 [J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(2): 13-16.

[13] 谭明友, 张云银, 宋传春, 等. 准噶尔盆地油气幕式成藏规律探讨 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 28-31.

[14] 李素梅, 刘洛夫, 王铁冠. 生物标志化合物和含氮化合物作为油气运移指标有效性的对比研究 [J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(4): 95-98.

(编辑 徐文明)



(上接第 427 页)

[17] 罗霞, 胡国艺, 张福东, 等. 千米桥奥陶系潜山天然气气源对比 [J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(4): 41-43.

[18] 夏新宇, 赵林, 戴金星, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系风化壳气藏天然气来源及混源计算 [J]. 沉积学报, 1998, 16(3): 75-78.

[19] 耿安松, 熊永强. 应用 GC-IRMS 技术测定气源岩热解产物中轻烃的碳同位素组成 [J]. 科学通报, 2000, 45(S1): 2695-2698.

[20] 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验地球化学研究 [J]. 沉积学报, 1999, 17(S1): 832-835.

(编辑 黄 娟)