

文章编号: 1001- 6112(2007) 02- 0116- 04

吸附烃提取新技术及其在地表油气化探中的应用

程同锦¹, 李广之², 陈银节¹

(1. 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;
2. 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)

摘要: 依据烃类垂向运移理论和物质吸附作用原理, 自行设计开发、研制了一套吸附烃脱气装置, 建立了土壤吸附烃提取新技术和检测方法。脱气装置结构科学, 操作方便, 适用于野外现场处理; 检测方法的各技术要素保证了烃类气体脱附充分, 检测到的烃类组分齐全。研究认为, 当前油气化探中常用的酸解法检测出的烃不能定义为“吸附烃”, 它的基本原理和烃类气体提取过程决定了其获取的不是吸附烃, 因此原生烃的影响往往造成酸解法构成的异常真假难辨, 具有多解性, 影响其应用效果。吸附烃法可以弥补目前常用的一些烃类检测法的不足, 获取油气系统的动态信息, 提高油气地球化学勘探的效果。

关键词: 土壤; 吸附烃; 脱附; 地表油气化探

中图分类号: TE132. 4

文献标识码: A

NEW EXTRACTION TECHNIQUE OF ADSORPTION HYDROCARBON GAS AND ITS ROLE IN SURFACE OIL AND GAS GEOCHEMICAL EXPLORATION

Cheng Tongjin¹, Li Guangzhi², Chen Yinjie¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;
2. Hefei Research Institute of Petroleum Geochemical Exploration, SINOPEC, Hefei, Anhui 230022, China)

Abstract: A degassing apparatus has been developed based on vertical hydrocarbon migration theory and material adsorption principle, thus a new extraction and detection method of adsorption hydrocarbon gas has been established. The apparatus is scientifically structured and easy to operate. It is suitable to be used in *in situ* hydrocarbon analysis in the field. The technical elements of this detection method ensure that the adsorption hydrocarbon gas can be degassed completely, so that the full hydrocarbon components can be detected by means of this method. It is regarded that the hydrocarbon gas extracted by acid extraction method, which is commonly used in the current oil and gas geochemical exploration practices, can not be defined as “adsorption hydrocarbon gas” because of the basic principle and extraction process of this method. Therefore, it is often difficult to distinguish anomalies of reservoir-sourced acid extraction hydrocarbon from those of *in situ* inherent hydrocarbon. The uncertainty of hydrocarbon sources influences the application effect of acid extraction method. The newly developed adsorption method of hydrocarbon, with its ability to acquire the dynamic information of a given oil and gas system, can remedy the insufficiency of the commonly used hydrocarbon detecting method, and improve the effect of oil and gas geochemical exploration.

Key words: soil; adsorption hydrocarbon; degassing; surface geochemical exploration

1 研究现状

烃类是地表地球化学技术探测地下油气藏的

直接指标, 因此, 烃类气体测量法是地表油气化探中应用最广泛且公认是较有效的方法^[1~3], 它构成了地表地球化学勘探的基本方法体系。在数十年

收稿日期: 2006- 12- 06; 修订日期: 2007- 02- 09。

作者简介: 程同锦(1951—), 男(汉族), 江苏连云港人, 教授级高级工程师, 主要从事油气地球化学勘查领域研究工作。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技开发项目(P02091)。

的实践过程中, 随着人们对地下深部油气藏中烃类的微渗透机制和地质地球化学过程认识的不断深化, 特别是现代测试技术的应用, 烃类测量法已经发展成为可以从不同介质中提取检测各种赋存状态烃类、指标丰富、效果明显的实用方法体系。目前我国油气化探中常用的烃类检测法主要有: 酸解烃法、游离烃法、顶空气法、热释烃法、水溶烃法、稠环芳烃测定(荧光法)、芳烃及其衍生物测定(紫外光谱法)等。然而, 发展这类方法面临的最大的难题就是非油气来源或其它成因烃类的干扰。多解性不仅困扰着化探研究人员, 也影响到勘探家对应用油气化探技术方法的信心。本文在研究总结各种烃类检测法的应用条件、干扰因素和前人大量实践成果的基础上, 认为真正意义上的吸附烃法(包括吸附烃脱附和检测技术)可以弥补现有烃类检测法的不足, 提高勘探效果。为此研究建立了一种新的土壤吸附烃提取技术和检测方法。

吸附烃的概念由20世纪60年代引入我国。人们注意到, 固相介质上吸附的烃类气体可强化深部油气信息, 因为在自然条件下, 介质对从油气藏运移上来的烃气有天然累积吸附效应。20世纪60年代中期开始脱气方法试验, 主要用加热法和真空加热法, 在常压下试验了不同温度区间内(如40~300℃, 40~100℃)和一定温度上(90℃)的脱气量和脱附效率^[4]。然而, 由于过程中忽视了样品保真环节, 效果不能如愿, 加之脱附方法不成熟, 特别是脱附出的气体量不足, 难以取得稳定可靠的数据, 以至于一直未能形成生产实践中广泛使用的勘查方法。随着酸解烃方法的引进, 人们通过酸萃取技术, 从样品中可获取足够量的烃类气体, 辅以气相色谱等现代分析手段, 有效地丰富了观测参数和评价指标, 提高了勘查效果。吸附烃的研究就再也没有引起人们的兴趣。一些文献资料和技术论文把酸萃取获取的烃类气体直接称之为“吸附烃”^[5~8]; 将吸附烃定义为土壤颗粒表面吸附和矿物内部吸留的烃类之全部^[1]。笔者在研究了前人大量工作成果的基础上, 特别是认真研究了酸解烃采样→晾样→制样→酸萃取→分析测试→获取数据的全套流程之后, 认为酸解烃法获得的烃类气体不应称之为吸附烃。它是通过减压、加热和化学处理(加酸分解)等手段将赋存于土壤颗粒内部矿物晶格中的烃类分离出来而获取的。这种方法提取的是介质吸收作用的产物, 应定义为“吸收烃”。这一定义有助于当前酸解烃法在应用中遇到的一些问题的解释和技术的改进, 也有助于化探技术方法

的创新。

2 方法的理论基础和基本原理

“吸附”是指物质在两相界面处的浓度与体相浓度发生差异的现象。按界面性质可分为气—固、气—液、液—固和液—液等吸附, 按吸附力的性质又可分为物理吸附与化学吸附两类。物理吸附是以“分子间力”相互吸引的, 一般来说吸附热比较小; 而化学吸附是以类似于“化学键”的力相互吸引的, 一般来说吸附热比较大。

吸附烃法基于烃类运移理论, 以烃类气体的垂向运移为依据。众所周知, 地下深部的油气在聚集、成藏过程中乃至形成油气藏以后, 由于浓度差和压力差的作用, 油气藏中的烃类气体总是以扩散或渗透方式发生运移, 而这种运移的方向主要是垂向的^[1, 9~11]。大量的实际资料表明, 油气藏中的烃类气体, 可以穿过上覆几百米、上千米乃至数千米的盖层运移到达地表, 在巨大的地层柱中, 以游离、被吸附、吸收和溶解状态赋存于各种介质中^[9~14]。游离烃赋存于岩石和土壤的孔隙中, 被吸附的烃类气体附着于岩石和土壤颗粒的表面, 被吸收的烃类则赋存于颗粒内部或矿物晶格中, 溶解烃溶解于地下水中。

本文讨论的是土壤吸附烃。土壤对烃类气体的吸附属气—固相吸附, 这种作用发生在近地表环境中, 因此主要是物理吸附, 深部运移上来的烃类气体是土壤吸附烃之源。烃类气体在土壤物质表面吸附力的作用下, 较大分子量烃优先被吸附, 最后是甲烷。当两相界面处的浓度与体相浓度达到平衡时, 则不再发生吸附作用。该方法的基本原理就是把一定量的土壤样品置于特制的样品瓶中, 加入饱和盐水排走空气, 通过外力作用造成样品瓶内部的真空, 使样品中的吸附烃较完全脱附^[15], 再收集脱出的气体, 用气相色谱仪分析其中烃类气体组分, 一般为C₁—C₅。因此, 研究土壤吸附烃可以探根求源, 发挥其在地表油气化探中的作用。

3 方法的技术要素

针对土壤吸附烃的特性, 在进行了大量条件试验的基础上, 自行设计并研制出一套样品预处理和脱气装置, 建立了一套土壤吸附烃的提取和分析测试技术。这一方法的技术要素主要体现在采样、脱气、气相色谱仪配置几个方面。

3.1 采样

与其他地表化探采样方法一样, 在踏勘和试验

的基础上选择适当的采样深度,采集岩性相近的土壤样品。关键是要有一个容器(样品室)装样品,而这种容器要符合装置的要求,能够在外力作用下造成内部真空,便于采集真空脱附的烃类气体。同时要适应野外工作要求,便于携带,操作简单,容易定量,密封,对样品不产生污染,容器能反复使用。

3.2 脱气

脱气必须在现场进行,当天采集的样品要及时进行处理。试验表明,现场处理和野外一个送样周期(10 d 左右)再处理的结果是甲烷、乙烷损失 95% 以上,丙烷、丁烷也要损失 90% 以上。因此,脱气装置在选材和工艺上都要适用于野外工作条件,体积小,便于拆装,轻便耐用,适宜运输。为了提高现场工作效率,装置还应能够批处理样品。

3.3 气相色谱仪配置

氢火焰离子化检测器(FID);分流/不分流进样系统;色谱工作站;色谱柱(HP—PLOT/A 1203 型 50 m×0.53 mm 毛细柱)。

总之,方法的核心技术是装样品容器(野外称样品瓶,在装置上称样品室)的设计制造,技术的关键点是人为制造真空条件,使土壤颗粒表面吸附的烃类脱附。不需添加任何化学试剂,对环境友好。

4 应用实例

4.1 试验区概况

方法的应用试验区控制面积 150 km²,选择在鄂尔多斯盆地南部的镇原—泾川地区。本区属黄土塬复杂地形区,极限海拔高度为 1 054~ 1 370 m,地形高差变化数米至数百米,大致呈西高东低特征,泾河支流由西向东横贯本区。区内塬、梁、茆、沟纵横交错,勘探难度较大,是具有挑战性的化探新技术实验区。区内已有 5 口钻井见油流或工业油流,集中在工区西部,工区东部有一口钻井为空井,本区勘探目标是岩性油气藏。因此,本区也是化探方法实验的较理想地区。

在 150 km² 的试验区内,以 500 m×500 m 网度布置化探样点 570 个。为了配合新方法的试验,同点还采集了同一深度酸解烃法和热释烃法的土壤样品,另有其他 4 种常规化探方法参加了试验。

4.2 烃类的提取过程

4.2.1 酸解烃法

采集的土壤样品运至实验室后,摊开、晾干,粉碎至过孔径为 0.419 mm 筛。取一定量粒径小于等于 0.419 mm 的试样,在真空和 40 ℃ 条件下,用盐酸分解试样,释放出来的气体经氢氧化钾溶液吸收

除去二氧化碳后,定量注入气相色谱仪,测定烃类气体含量。

4.2.2 热释烃法

采集的土壤样品运至实验室后,摊开、晾干,粉碎至过孔径为 0.176 mm 筛。取一定量粒径小于等于 0.176 mm 的试样,在 100~ 200 ℃ 温度和真空条件下,释放出来的气体经氢氧化钾溶液吸收除去二氧化碳后,定量注入气相色谱仪,测定烃类气体含量^[16]。

4.2.3 吸附烃提取新技术方法

采集的土壤样品,定量(或量体积)直接装入特制的样品瓶中,注入饱和盐水排尽空气,密封。在 24 h 之内,用专门设计的装置,造成样品瓶的真空,在真空状态下脱出样品颗粒表面吸附的气体,直接定量注入气相色谱仪测定烃类气体含量。

4.3 结果的比较

表 1 给出了试验区不同烃类指标统计特征值。酸解烃法检出的组分为 C₁—C₄,热释烃法检出的组分主要为 C₁, C₂,且检测值大多接近于仪器检出下限;吸附烃法则检测出完整的 C₁—C₅ 组分。酸解烃指标服从单一母体的正态分布特征,在高值区基本无异常叠加。吸附烃指标则以一种分布母体占绝对优势,在高值部分有较强的异常叠加。

以甲烷为例,酸解烃浓度在试验区具有南高北低的特征,高值区主要集中于实验区的东部和南部,且高值区具有北西走向的条带状分布特征(图 1),这与试验区水系的分布方向基本一致。区内流向由西向东的河流位置正好显示了酸解烃的高值条带,反映了来自上游物源区土壤所具有的烃类特征,不代表样点位置原生土壤中的烃类信息。同时,酸解烃指标在已知油区没有良好异常显示。指标分布特征受地形地貌影响比较大。

热释烃指标在本区显示了低丰度、低变异的特征。相对高浓度异常在区内分布十分零散,在已知区没有显示(图 2)。

表 1 试验区不同烃类指标统计特征
Table 1 Statistic characteristics of different hydrocarbon indicators in the study area

指标	极小值	极大值	均值	标准偏差
酸解烃甲烷/(μL·kg ⁻¹)	26.14	1 118.21	338.86	123.82
酸解烃重烃/(μL·kg ⁻¹)	0.82	626.62	35.21	39.82
热释烃甲烷/(μL·kg ⁻¹)	0.04	12.94	2.60	1.34
热释烃重烃/(μL·kg ⁻¹)	0.02	4.50	0.74	0.56
吸附烃甲烷/(μL·L ⁻¹)	2.86	258.85	7.24	12.69
吸附烃重烃/(μL·L ⁻¹)	0.16	5.50	0.84	0.52

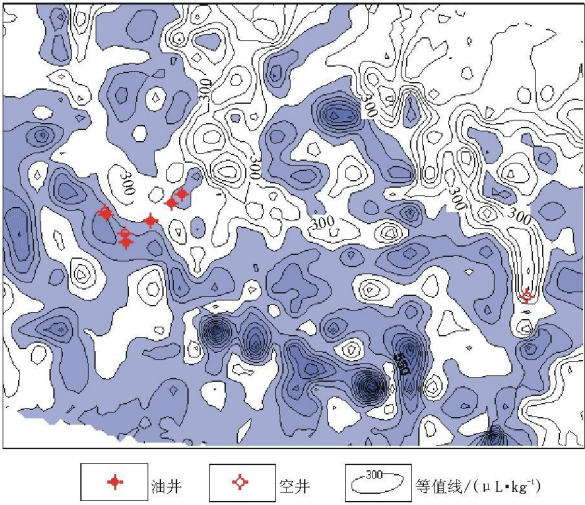


图 1 酸解烃甲烷浓度等值线

Fig. 1 Contour map of methane concentration in the acid-extracted hydrocarbons

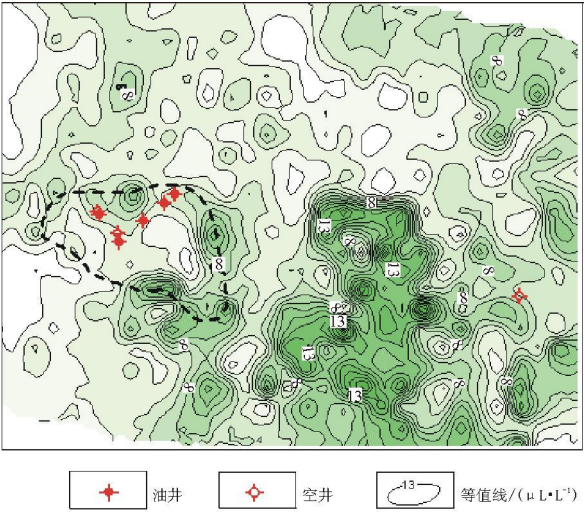


图 3 吸附烃甲烷浓度等值线

Fig. 3 Contour map of methane concentration in the adsorption hydrocarbons

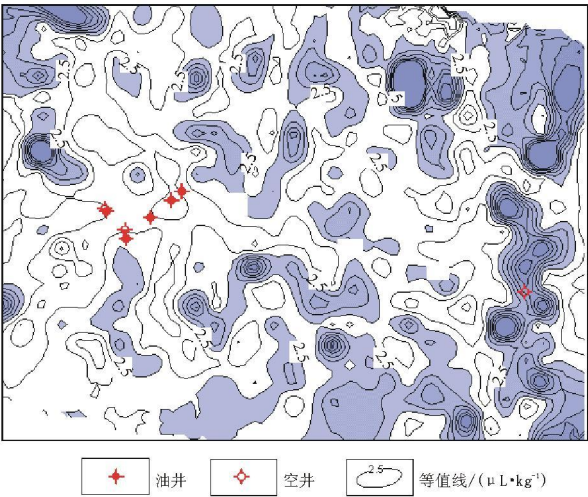


图 2 热释烃甲烷浓度等值线

Fig. 2 Contour map showing methane concentration in the heat-released hydrocarbons

图 3 是吸附烃甲烷浓度等值线图, 指标分布特征不受地形地貌的影响。其高强度异常集中于工区中部, 在已知油井区有良好异常显示。在已知空井和已知油井区之间出现了一个明显的高浓度异常区域, 呈北东走向, 与下伏延长组砂体的展布方向一致, 预测其具有有利的勘探意义, 有待勘探验证。

5 结论

吸附烃提取新技术是基于烃类垂向运移理论和吸附烃概念的一项技术创新, 它采用内部造真空技术使样品中吸附的烃类气体充分解吸, 提取的烃类气体组分齐全, 与其他烃类提取技术相比操作更

简便、经济、快捷, 特别是适用于现场处理, 可以大大缩短地表化探工作周期, 提高勘探效率。

吸附烃不受地形地貌的影响, 也不受原生烃的干扰。新技术提取的烃类气体反映了油气系统的动态信息, 强化了烃类测量法对其信息源的探测, 有助于真假化探异常的判识和化探综合异常的解释, 提高地表油气化探预测油气分布的成功率。

当前地表油气化探中常用的烃类测量法严重受到地表景观条件的制约, 在实践中应首先考虑其方法的基本原理和应用的前提条件。测量结果的多解性、不确定性多是因为对研究区的地表地质条件认识不足, 方法选择不当所致。加强油气化探的应用基础研究是提高地表油气化探技术水平和预测成功率的关键。

致谢: 参加本项目野外和室内试验研究的还有汤玉平、蒋涛、朱怀平、陈浙春、李吉鹏、刘运黎、宁丽荣等, 中国石油化工股份有限公司华北分公司勘探部、研究院在试验区的选择上给予了积极的支持和指导, 一并致以衷心感谢。

参考文献:

1 杨育斌, 张金来, 吴学明等. 油气地球化学勘查[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. 62~ 76
2 夏响华. 油气地表地球化学勘探技术的地位与作用前瞻[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 529~ 533
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

1079~ 1088

7

Yassaghi A, James P R, Flottmann T. Geometric and kinematic evolution of asymmetric ductile shear zones in thrust sheets, southern Adelaide Fold-Thrust Belt, South Australia[J]. Journal of Structural Geology, 2000, 22(7): 889~ 912

8

陈 伟, 卢华复, 施央申等. 平衡剖面计算机模拟及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1993

9

张开均, 施央申, 黄钟瑾等. 逆冲推覆构造最新研究进展评述[J]. 地质与勘探, 1996, 32(2): 23~ 28

10

陶建华, 陈福龙. 福建推覆构造研究[J]. 石油实验地质, 2006, 28(3): 259~ 263

11

朱志澄. 逆冲推覆构造研究进展和今后探索趋向[J]. 地学前缘, 1995, 2(1~ 2): 51~ 58

12

何治亮, 顾 忆, 高山林. 中国西部多旋回演化与油气聚集[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 433~ 438

13

魏国齐, 贾承造. 塔里木盆地逆冲带构造特征与油气[J]. 石油学报, 1998, 19(1): 11~ 19

14

高长林. 东秦岭一大巴山逆冲推覆构造与油气远景[J]. 石油实验地质, 2003, 25(增刊): 523~ 531

15

关玉祥, 杨添水. 福建省推覆构造研究及其意义[J]. 福建地质, 1994, 13(4): 248~ 277

16

毛建仁, 陶奎元, 谢芳贵等. 闽西南地区成岩成矿作用与构造环境[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(3): 329~ 336

17

周珍琦. 闽西南地区推覆构造特征[J]. 石油实验地质, 2006, 28(1): 38~ 41

18

周珍琦. 闽西南二叠系童子岩组沉积特征及构造演化[J]. 石油实验地质, 2005, 27(6): 597~ 600

(上接第 119 页)

4

刘崇禧, 赵克斌. 中国油气化探 40 年[M]. 北京: 地质出版社, 2001. 21~ 24

5

刘崇禧, 赵克斌. 吸附烃找油法的干扰因素及校正方法[J]. 石油勘探与开发, 1992, 19(3): 33~ 40

6

李鹤庆, 王 福. 东明凹陷土壤吸附烃的石油化探效果[J]. 物探与化探, 1991, 15(6): 459~ 464

7

崔秀荣. 我国渤海—东海表层沉积物中吸附烃的特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1983, 3(1): 47~ 54

8

贾国相, 陈远荣, 姚锦琪. 我国特殊景观区油气综合化探技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003. 37~ 41

9

程同锦, 王者顺, 吴学明等. 烃类运移的近地表显示与地球化学勘探[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999. 3~ 86

10

程同锦, 朱怀平, 陈浙春. 孔雀 1 井剖面地球化学特征与烃类的垂向运移[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 148~ 152

11

侯卫国, 苏江玉. 塔北地区油气藏上方烃类垂向微运移的证据和特征[J]. 新疆石油地质, 2001, 22(6): 465~ 468

12

李鹤庆. 油气垂向运移的形迹[J]. 物探与化探, 1994, 18(6): 426~ 430

13

汤玉平, 刘运黎. 烃类垂向微运移的地球化学效应及其机理讨论[J]. 石油实验地质, 2002, 24(5): 431~ 433

14

汤玉平, 刘运黎. 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, 17(5): 508~ 511

15

李广之, 程同锦, 汤玉平. 物理吸附气的油气指示意义[J]. 石油实验地质, 2006, 28(5): 484~ 487

16

冯晓双, 李贵友. 热释烃技术在油气化探中的应用[J]. 石油实验地质, 1999, 21(1): 92~ 94

(上接第 127 页)

9

朱 夏. 试论古全球构造与古生代油气盆地[J]. 石油与天然气地质, 1983, 4(1): 1~ 29

10

许靖华. 碰撞型造山带的薄皮构造模型[J]. 中国科学(B 辑), 1980, (11): 1081~ 1089

11

陈焕镛, 朱 夏. 板块构造与中国油气矿床远景预测[A]. 见: 李春昱, 郭令智, 朱 夏等编. 板块构造基本问题[M]. 北京: 地震出版社, 1986. 427~ 454

12

黄汲清. 中国主要地质构造单元[M]. 北京: 地质出版社, 1945. 36~ 37

13

郭令智. 华南板块构造[M]. 北京: 地质出版社, 2001. 1~ 6

14

许靖华. 是华南造山带而不是华南地台[J]. 中国科学(B 辑), 1987, (10): 1107~ 1115

15

许靖华. 弧后碰撞造山作用及其大地构造相[J]. 南京大学学报, 1994, 6(1): 1~ 12

16

朱 夏. 朱夏论中国油气盆地构造[M]. 北京: 石油工业出版社, 1980. 61~ 70

17

孙 岩, 施泽进, 沈修志. 层滑—倾滑断裂构造与油气地质研究[M]. 南京: 南京大学出版社, 1991

18

丁道桂, 朱 樱, 陈凤良等. 中下扬子区古生代盆地基底拆离改造与油气领域[J]. 石油与天然气地质, 1991, 12(4): 376~ 384

19

丁道桂. 基底拆离与多层次盖层滑脱的盆地改造作用[A]. 见: 孙肇才, 张渝昌编. 中国油气盆地分析: 朱夏学术思想研究论文集[G]. 北京: 石油工业出版社, 1993. 153~ 159

20

刘宝 . 中国南方古陆沉积地壳演化与成矿[M]. 北京: 科学地质出版社, 1993

21

丘元禧, 张渝昌, 马文璞等. 雪峰山的构造性质与演化: 一个陆内造山带的形成与演化模式[M]. 北京: 地质出版社, 1999

22

蒋洪堪, 战双庆, 王洪勋. 四川大足—福建泉州深部地电特征[J]. 地球物理学报, 1992, 35(2): 214~ 222

23

王懋基. 黑水—泉州州地学断面的重磁解释[J]. 地球物理学报, 1994, 37(3): 321~ 329