凝析油气藏顶空气的轻烃组分特征

李广之[1,2]　胡 斌[1,2]　邓天龙[1]
（1.成都理工大学　2.中国石化勘探开发研究院石油化探研究所）

李广之等.凝析油气藏顶空气的轻烃组分特征.天然气工业,2008,28(10):32-35.

摘　要　将顶空气分析技术的原理和特点应用于地球化学录井的理论基础是顶空气轻烃在组成和含量上的特征也可反映油气藏的性质和特征。根据相关理论及具体实验得出:凝析气(油)的顶空气轻烃组分特征为 C_1/nC_4 值很小,而 W_h 值很大[$W_h=100\times(C_2+C_3+C_4+C_5)/(C_1+C_2+C_3+C_4+C_5)$],$B_h$ 值很小[$B_h=(C_1+C_2)/(C_3+C_4+C_5)$],$C_h$ 值较大[$C_h=(C_4+C_5)/C_3$],其直观特征一般是浓度并非按照 $C_1\sim C_7$ 的组分顺序递减,相反,C_1 或 C_2 以后的某些组分的浓度会突然增大。用 2 口井的实例对上述结论加以了验证。

主题词　凝析油气田　顶部　空气　轻烃　成分　特征　地球化学　录井

凝析气(油)是一种特殊的气藏气,是在较高的温度、压力下由液态逆蒸发而形成的。采出后因压力、温度降低逆凝结而形成轻质油[1](轻质油产出后,成分以汽油为主)。其特点是:在地层条件下,天然气与轻质油呈单一的气相相态,并符合反凝析规律。对于凝析气(油)及轻质油层而言,其成熟度较高,其中的烃类分子量都不大,整体挥发性较强,轻烃组分受孔隙表面的吸附作用及受溶剂的吸引力都较小,储层岩屑在上返及采样过程中,轻烃的赋存状态变化较大,轻烃的损失量较大,且各轻烃组分损失量的差别较大。凝析气(油)为非常规油气藏,整体挥发性很强,在钻井过程中,由于岩屑中轻烃挥发散失的速度很快且各组分的挥发散失的速度不同,用一般的轻烃分析技术及荧光分析技术进行地化录井时,对轻质油层、凝析气(油)层等低级识别显示层的解释评价符合率相对较低,容易误以其为水层、油气水同层或残余油层。利用静态顶空分析技术并充分考虑样品在采集及处理过程中各种轻烃组分的变化情况,就可以总结出凝析气(油)的顶空气轻烃组分特征,进而准确判断出凝析气(油)储层的属性。

一、顶空气分析技术

顶空气分析技术,是将样品密封在一个容器中,在一定温度下放置一段时间使气液或气固相达到分配平衡,然后取气相部分进行色谱分析[2]。顶空气分析技术:通过样品基质上方的气体成分来测定这些组分在原样品中的含量,即将所取样品快速装入容器,使样品中的顶空气轻烃在对应的条件下达到吸附和解吸平衡,然后取一定量的容器顶部空间气体,分析其中各种轻烃组分的含量。其基本理论依据是在一定条件下气相和凝聚相(液相或固相)之间存在着分配平衡[2]。分析轻烃的仪器一般都采用气相色谱仪,定性分析一般都采用保留时间定性法,轻烃的定量分析多采用单点外标法[3-6]。

标定公式:$F_i(C_i^0)=\dfrac{\varphi(C_i^0)V(C_i^0)}{100A_i^0(C_i^0)}$;

定量计算公式:$\varphi(C_i)=\dfrac{V(C_i^0)A(C_i)\varphi(C_i^0)}{V_{进}\ A_i^0(C_i^0)}$。

其中,$F_i(C_i^0)$为 C_i^0 组分的校正因子;$\varphi(C_i^0)$为标准气中 C_i^0 组分的体积分数,取值为 1,因子为 10^{-6};$V(C_i^0)$为所进标准气体积,单位为 L;$A_i^0(C_i^0)$为标准气中 C_i^0 组分的标准峰面积,单位为 $\mu V\cdot s$;$\varphi(C_i)$为所进样品中 C_i 轻烃组分的体积分数,取值为 1,因子为 10^{-6};$V_{进}$ 为进样体积;$A(C_i)$为所进样品中 C_i 轻烃组分的峰面积,单位为 $\mu V\cdot s$。

二、理论基础

由于油气藏中的轻烃处于一种物质和能量不平衡的状态,必然要沿着一定的通道进行垂向运移。油气藏中的轻烃无非以两种状态进行垂向运移:一种是溶解态(溶解于水或石油中),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。

作者简介:李广之,1970 年生,高级工程师;现主要从事地质实验分析工作。地址:(230022)安徽省合肥市九华山路 15 号。电话:(0551)4659467。E-mail:lisirgz@sina.com

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个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”。从而造成了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，且在运移的过程中与环境之间的相互作用又导致环境中轻烃的组成和浓度有规律的变化以及剖面地球化学特征有规律的变化，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将其反映出来。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印迹，据此预测和监测地下油气储层，并可对油气藏的性质作出较为准确的判断[2]。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。而提取样品孔隙中物理吸附轻烃及溶解轻烃的有效手段就是采用静态顶空气分析技术。某层位样品中顶空气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，而这两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，顶空气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。由此可见，只要分析对应层位样品的顶空气轻烃的组成和含量，就可以从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[3-5]。

三、凝析气(油)的顶空气轻烃组分特征

1.理论分析

把样品在恒温条件下进行一定时间的机械振荡，使样品中的顶空气轻烃在对应的条件下达到吸附、解吸平衡或溶解、挥发平衡。由克拉伯龙方程可知，在一定体积和温度条件下，某组分所受的压力与其摩尔数成正比：$p_i V = n_i RT$。因顶空气轻烃各组分的分子量、沸点不同，其解吸和挥发的速度以及含量也不同，在达到吸附、解吸或溶解、挥发平衡时，各轻烃组分在容器上部空间中的摩尔数不同，平衡分压也不同。在温度一定的条件下，当整个上部空间气处于平衡状态时，其总压是不变的。根据道尔顿分压定律可知：$P_{总} = p_{空气} + p_{C_1} + p_{C_2} + p_{C_3} + \cdots + p_{C_n}$。即总压等于原空间内空气的分压及各轻烃组分的分压之和。显然，如果某轻烃组分的分压发生变化，其他轻烃的平衡分压也会发生相应的变化[6]。对于气层而言，一般主要含有 $C_1 \sim C_5$ 轻烃组分，C_1/nC_4 值非常高，W_h [$W_h = 100 \times (C_2 + C_3 + C_4 + C_5)/(C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5)$]值很小，$B_h$ [$B_h = (C_1 + C_2)/(C_3 + C_4 + C_5)$]值很大，$C_h$ [$C_h = (C_4 + C_5)/C_3$]值很小。对于重质油及中质油层而言，分子量较大的重烃含量较高，整体挥发性较小，其中的轻烃组分一方面要受到孔隙表面的吸附作用，另一方面又要受到重烃溶剂较大的吸引力作用，储层岩屑在上返及采样过程中，轻烃赋存状况变化不大，轻烃组分损失量不大，且损失量的差别也不太大。分析所得顶空气轻烃 C_1/nC_4 值较大，W_h 值较小，B_h 值很大，C_h 值较大，所测得的轻烃组成基本上能代表储层流体的组成。对于凝析气(油)及轻质油层而言，其成熟度较高，其中的烃类分子量都不大，整体挥发性较强，轻烃组分受孔隙表面的吸附作用及受溶剂的吸引力都较小，储层岩屑在上返及采样过程中，轻烃的赋存状态变化较大，轻烃的损失量较大，且各轻烃组分损失量的差别较大。甲烷和乙烷的分子半径很小，不易被孔隙表面所吸附及烃类溶剂所吸引。一方面自储层向上运移的速度和量较大，另一方面岩屑上返及被采集的过程中的损失量很大，因而所测得的顶空气轻烃值不高，而其他轻烃组分受到的作用力比甲烷、乙烷要小，向上运移的速度和量也较小，钻井及采样过程中损失量较小，因而含量较高，导致了所测的顶空气轻烃 C_1/nC_4 值很小，而 W_h 值很大，B_h 值很小，C_h 值较大(见表 1)。其直观特征一般是浓度并非按 $C_1 \sim C_7$ 的组分顺序递减，相反，C_1 或 C_2 以后的某些组分的浓度会突然增大，后面的某些组分浓度会超过前面的组分浓度。而重质油及中质油层及天然气层样品的顶空气轻烃浓度则严格按 $C_1 \sim C_7$ 的组分顺序

表 1　3 口井不同油气层样品顶空气轻烃特征值(ρ代表密度)

井号	层位(m)	C_1/nC_4	W_h	B_h	C_h	iC_4/nC_4	预测油质	完井测试
S49	4 878～4 885	1.32	79.24	0.51	3.95	0.58	轻质油	$\rho_{油}$=0.815 1 g/cm^3
	4 960～4 964	0.08	97.43	0.06	4.78	0.50	凝析气(油)	$\rho_{油}$=0.780 8 g/cm^3
S37	4 403～4 416	10.84	28.31	4.04	1.78	0.54	中质油	中质油
	4 246～4 255	12.27	40.30	3.03	1.56	0.60	中质油	中质油
BC	1 870～1 875	810.50	5.97	99.45	0.27	0.48	天然气	天然气

递减。表 2 为笔者 1999 年提出的利用顶空气技术判别油气层类型及质量评价规则[4]，表中可采凝析气(油)的 W_h 值很大，B_h 值很小，C_h 值较大。

2.实验证据

笔者做了以下实验：把某井凝析气(油)储层岩屑样品机械振荡 1 h 后，分析顶空气轻烃含量，然后敞开密封容器，用电扇吹容器口 2 min，再把容器密封起来，机械振荡 1 h 后，再分析新的顶空气轻烃含量，所得结果如表 3 所示。由表 3 可见，因甲烷和乙烷的解吸速度很快，换气后再分析时，损失量较大，此时样品中甲烷和乙烷的解吸量变小了，甲烷和乙烷的平衡分压也就变小，但总压基本是不变的，故其他轻烃组分的平衡分压只有增加才能补偿 p_{C_1} 和 p_{C_2} 的减小，这就反映在其他组分轻烃的浓度增加上。当凝析油储层岩屑在上返及采样过程中，甲烷和乙烷损失量较大，进行顶空气轻烃分析时，必然会出现 C_1 或 C_2 以后的组分的浓度会突然增大，C_2 以后的组分的浓度大于 C_2 或 C_1 的特征。

表 2　顶空气技术判别油气层类型及质量评价规则表

油气层类型	W_h	B_h	C_h	C_1/nC_4
非可采干气	<0.5	>100.0	>800.0	
可采天然气	0.5～5.0	$W_h<B_h<100.0$	<0.5	100.0～800.0
可采湿气	5.0～10.0	$W_h>B_h$	<0.5	50.0～100.0
可采重质油、中质油	10.0～60.0	1.0～10.0	1.0～3.0	5.0～50.0
可采轻质油、凝析(气)油	60.0～100.0	0.1～1.5	2.0～6.5	0.1～5.0
残余油层	90.0～100.0	<0.1	<0.1	

表 3　同一样品不同处理方式所分析出的顶空气轻烃浓度表　　μL/L

解吸方式	C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_5	nC_5	$2MC_5$	$3MC_5$	nC_6
机械振荡 1 h	525.0	53.2	20.5	11.8	57.5	50.8	108.0	30.2	19.6	54.8
换气后振荡 1 h	275.0	48.5	82.9	112.0	565.0	548.0	1 151.0	248.0	145.0	442.0

注：表中 $2MC_5$ 表示二甲基戊烷；$3MC_5$ 表示三甲基戊烷。

四、实例证明

1.CX1 井

CX1 井位于东海西湖凹陷春晓构造，1995 年进行首次油气普查钻探，配备了化探现场录井，化探录井发现异常多层，解释油气层 5 层(见图 1)，现场井中化探先于地球物理测井、气测录井、地质录井提交完井试油气层位建议，提供试油气层位5层，储层流体分别解释为气层、凝析气(油)层、油气层和油气水同层多种，测试结果 4 层，合产凝析油 146.9 m^3/d(密度为 0.780 g/cm^3)、天然气 121.8×10^4 m^3/d，为春晓油气田的发现做出了应有的贡献。现场所测的顶空气轻烃 C_1/nC_4 值很小，而 W_h 值很大，B_h 值很小，C_h 值较大。有 4 层储层的顶空气轻烃直观特征是浓度并非按 C_1～C_7 的组分顺序递减，相反，C_1 或 C_2 以后的组分的浓度会突然增大，C_2 以后的组分的浓度远大于 C_2 或 C_1(见图 1)。图 2 为 CX1 井 3 100～3 160 m 的化探录井剖面图[7]，其中 3 113～3 150 m，顶空气轻烃 C_1/nC_4 均值为0.11，而 W_h 均值为 90.35，B_h 均值为 0.09 小，C_h 均值为 3.62。其直观特征一般是浓度并非按 C_1～C_7 的组分顺序递减，相反，C_1 或 C_2 以后的组分的浓度会突然增大，C_2 以后的组分的浓度远大于 C_2 或 C_1，为凝析气凝析气(油)储层的特征，该层经完井测试，产凝析油 57.69 m^3/d、天然气 32.0×10^4 m^3/d。

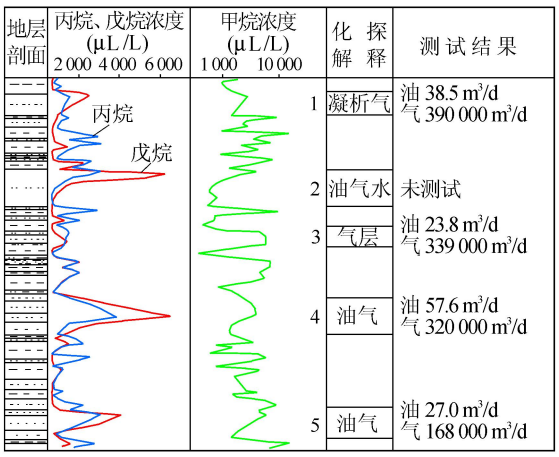

图 1　东海 CX1 井顶空气轻烃浓度剖面图

2.S49 井

S49 井位于新疆塔里木盆地沙雅隆起丘里构造的顶部，井深5 107.84 m。现场所测的顶空气轻烃在

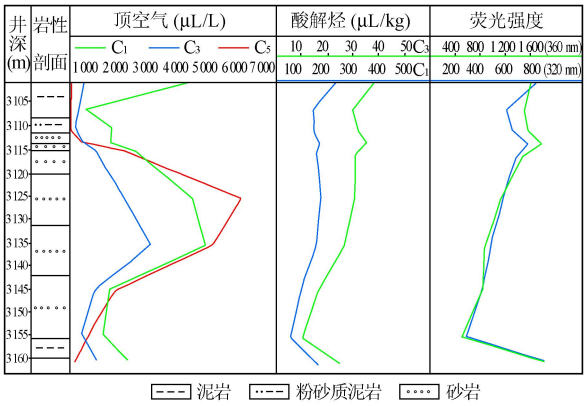

图 2　CX1 井 3 100～3 160 m 井段化探录井剖面图

4 877.5～4 886 m 井段和 4 958～4 965 m 井段出现异常(表 4)。4 877.5～4 886 m 井段 C_1/nC_4 均值为 1.32,而 W_h 均值为 79.24,B_h 均值为 0.51,C_h 均值为 3.95,其直观特征是浓度并非按 C_1～C_7 的组分顺序递减,C_2 以后轻烃组分的浓度大于 C_2 且与 C_1 比较接近,现场解释为轻质油层;4 958～4 965 m 井段 C_1/nC_4 均值为 0.08,而 W_h 均值为 97.43,B_h 均值为 0.06,C_h 均值为 4.78,其直观特征一般是浓度并非按 C_1～C_7 的组分顺序递减,相反,C_1 或 C_2 以后的组分的浓度会突然增大,C_2 以后的组分的浓度远大于 C_2 或 C_1(见表 1、3、4 和图 3),明显为凝析气(油)储层特征,现场解释为凝析气(油)储层。后来,4 877.5～4 886 m 井段试井为高产轻质油储层,4 958～4 965 m 井段试井为高产凝析气(油)储层。

表 4　S49 井两储层样品顶空气轻烃特征　　μL/L

深度(m)	C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_5	nC_5	层位定性
4 878	1 317	720	2 142	2 441	3 827	3 061	2 999	油气层上界
4 885	3 151	1 793	2 307	1 011	2 203	1 202	1 241	油气层下界
4 960	208	170	853	807	1 555	914	1 124	油气层上界
4 964	255	517	2 742	2 229	4 259	2 245	3 072	油气层下界

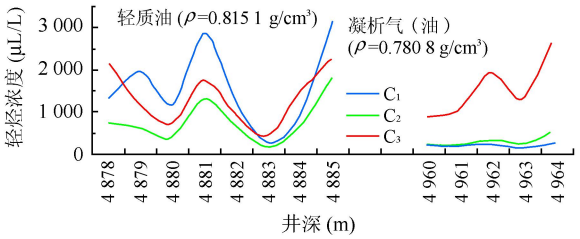

图 3　S49 井两凝析气(油)储层顶空气轻烃浓度对比图

五、结　论

由理论推导、实验结果及 2 口井的实例可以判定,凝析气(油)的顶空气轻烃组分特征为:C_1/nC_4 值很小,而 W_h 值很大,B_h 值很小,C_h 值较大,其直观特征一般是浓度并非按 C_1～C_7 的组分顺序递减;相反,C_1 或 C_2 以后的某些组分的浓度会突然增大,超过前面的组分,且远大于 C_1 和 C_2 组分的浓度。

参　考　文　献

[1] 潘钟祥.石油地质学[M].北京:地质出版社,1986:21-24.
[2] 刘虎威.气相色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000:133-134.
[3] 李广之.轻烃地球化学场的形成与特征[J].石油与天然气地质,1999(1):66-69.
[4] 李广之,陈昕华.物理吸附态轻烃的录井技术及其石油地质意义[J].石油勘探与开发,1999(4):96-99.
[5] 缪九军,李广之.顶空气分析技术在油气化探中的应用[J].物探与化探,2003(4):255-258.
[6] 李广之,汪林自.吸附态轻烃的解吸与分析[J].物探与化探,2000(1):34-42.
[7] 王国建,邓平,陈浙春.应用井中化探技术判别凝析气层模式探讨[J].安徽地质,1999(2):140-144.

(修改回稿日期　2008-09-01　编辑　**居维清**)