



中国地质大学(武汉)实验教学系列教材
中国地质大学(武汉)实验技术基金项目资助

油气地球化学 实验实习指导书

YOUQI DIQIUHUAXUE SHIYAN SHIXI ZHIDAOSHU

李水福 阮小燕
胡守志 张冬梅

◎ 编著



中国地质大学出版社有限责任公司
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE YOUXIAN ZEREN GONGSI

油气地球化学 实验实习指导书

李水福 阮小燕 胡守志 张冬梅 编著

图书在版编目(CIP)数据

油气地球化学实验实习指导书/李水福,阮小燕,胡守志,张冬梅编著. —武汉:中国地质大学出版社有限责任公司,2011.12

ISBN 978-7-5625-2757-2

I. 油…

II. ①李…②阮…③胡…④张…

III. 石油天然气地质-地球化学-高等学校-教学参考资料

IV. P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 244844 号

油气地球化学实验实习指导书

李水福 阮小燕 胡守志 张冬梅 编著

责任编辑:王凤林

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社有限责任公司(武汉市洪山区鲁磨路 388 号) 邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cug.edu.cn>

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:110 千字 印张:4.125

版次:2011 年 12 月第 1 版

印次:2011 年 12 月第 1 次印刷

印刷:武汉珞南印务有限公司

印数:1—2 000 册

ISBN 978-7-5625-2757-2

定价:12.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

编委会名单

主 任：唐辉明

副主任：向 东 杨 伦

编委会成员：(以姓氏笔划排序)

牛瑞卿	王 莉	王广君	王春阳	何明中
吴 立	李鹏飞	杨坤光	杨明星	卓成刚
周顺平	罗新建	饶建华	夏庆霖	梁 志
梁 杏	曾健友	程永进	董元兴	戴光明

选题策划：

梁 志 毕克成 郭金楠 赵颖弘 王凤林

前 言

油气地球化学是利用化学特别是有机化学原理,专门研究油气的生成、运移、聚集与保存及其次生变化的一门科学,它既具有完整的理论体系,也是一门实验性很强的应用学科。学好油气地球化学这门课,不仅需要课堂的理论学习,更需要通过实际操作的实验教学和实习训练。然而,油气地球化学实验需要很多高、精、尖的分析仪器。为了使学生在较短的时间内能较好地掌握有关分析方法和熟悉仪器知识,帮助理解课堂讲授内容,并具有一定实际分析和解决油气地球化学问题的能力,配合教材主要内容,我们油气地球化学教学小组特编写本实验/实习指导书。

本指导书分为两部分,第一部分为油气地球化学分析实验部分,重点介绍油气地球化学中常见测试项目的分析原理、方法及实验过程中的注意事项等,包括岩石有机碳测定、岩石热解生油评价、镜质体反射率测定,岩石可溶有机质分离与纯化、干酪根分离与富集、干酪根显微组分鉴定和有机元素测定,以及饱和烃、芳烃组分的气相色谱分析和气相色谱-质谱分析(包括一维和全二维);第二部分为油气地球化学应用实习部分,主要训练学生运用油气地球化学分析测试资料来解决实际地球化学问题的能力,包括烃源岩评价和油源对比。该部分含有一定的实测数据,要求每位学生都要上机实习,并上网查阅相关资料,最后完成一个综合性大作业。

本指导书分工如下:李水福负责前言、实验一、实验三、实验十一和实习十二的编写,阮小燕负责实验四、实验五、实验九、实验十的编写,胡守志负责实验二、实验八和实习十三的编写,张冬梅负责实验六、实验七的编写,全书由李水福最后统稿。由于时间和水平有限,书中疏漏和错误在所难免,敬请读者批评指正!

编 者

2011 年 10 月 25 日

目 录

第一部分 油气地球化学实验

实验一 岩石有机碳含量测定 (3)

实验二 镜质体反射率测定..... (5)

实验三 岩石热解分析 (7)

实验四 可溶有机质抽提 (10)

实验五 族组分分析..... (14)

实验六 干酪根制备..... (17)

实验七 干酪根元素分析 (19)

实验八 干酪根显微组分鉴定 (21)

实验九 气相色谱分析及其谱图解析 (24)

实验十 气相色谱-质谱分析及其谱图解析..... (31)

实验十一 全二维气相色谱-飞行时间质谱分析及其谱图解析 (42)

第二部分 油气地球化学应用

实习十二 烃源岩评价 (53)

实习十三 油气源对比 (60)

参考文献 (64)

第一部分 油气地球化学实验

实验/实习指导书的第一部分主要介绍油气地球化学分析领域现行分析测试项目的基本原理与分析方法。完整的油气地球化学分析系统包括两大类：一类是对岩石进行简单处理后可以直接测试的项目；另一类是需要对岩石进行一系列前处理才能测试的项目。对岩石直接测试的项目包括岩石总有机碳含量、镜质体反射率、岩石热解生油评价、岩石轻烃（吸附烃）色谱分析和岩石热解烃色谱分析等；对岩石进行前处理包括可溶有机质——沥青的抽提和分离纯化（原油直接分离纯化）、不溶有机质——干酪根的分离与富集。烃源岩（原油）样品油气地球化学系统分析流程详见图 1。

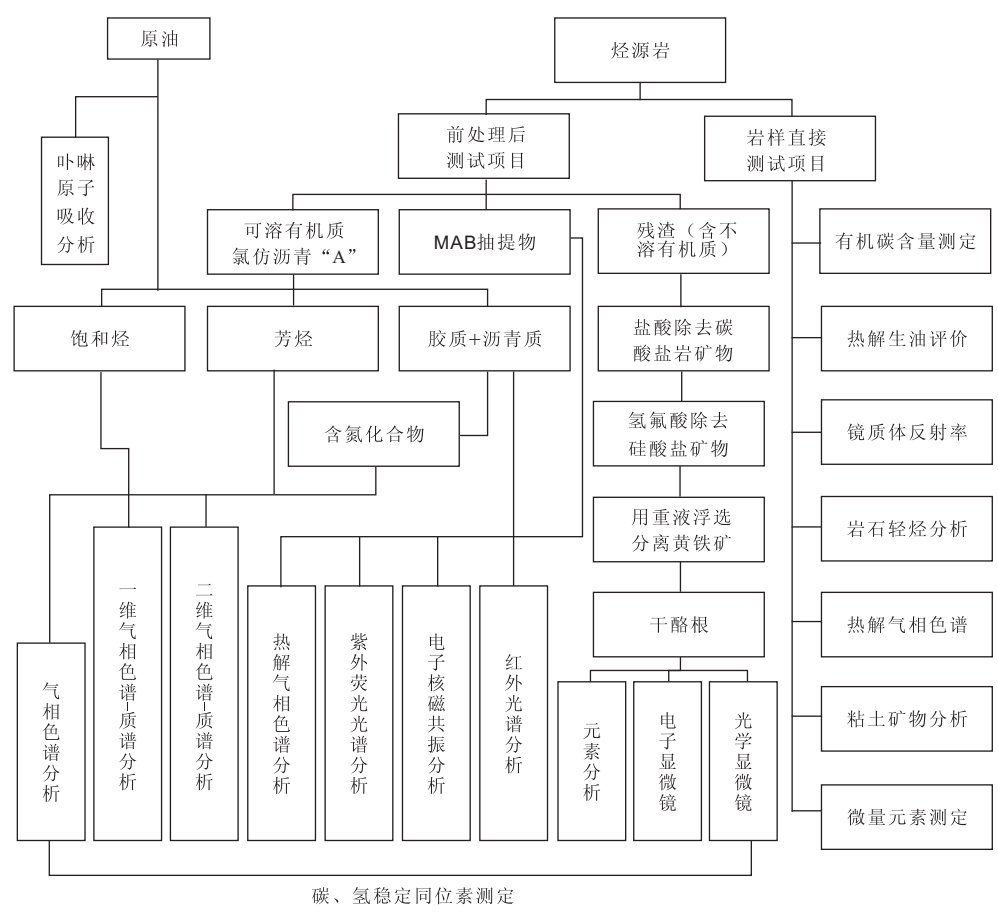


图 1 烃源岩(原油)样品油气地球化学系统分析流程图

可溶有机质根据它们的极性差异,常用柱色谱将其分离成饱和烃、芳烃、胶质和沥青质等组分,然后根据不同需要,对烃类化合物(饱和烃与芳烃)分别进行气相色谱、气相色谱-四极杆质谱或全二维气相色谱-飞行时间质谱等成分分析,解剖它们的化合物组成。从胶质(或叫非烃)组分中进一步分离出含氮化合物作色谱-质谱分析。同时,可以对每个族组分总体稳定碳同位素和饱和烃组分中的正构烷烃单体碳同位素进行测定,为生物标志化合物精细研究和油源地球化学对比服务。

对于酪根分离与富集,主要用于岩石中不溶有机质的显微组分鉴定和有机元素测定,从而确定干酪根的类型,为烃源岩评价服务。同时,根据需要,可以对干酪根(或沥青质)进行红外光谱、核磁共振等分析,以研究干酪根(或沥青质)的组成与结构。

实验一 岩石有机碳含量测定

一、实验目的

- (1) 了解岩石中有机碳含量测定的基本原理和测定方法。
- (2) 了解碳硫分析仪的仪器结构和操作过程。

二、实验原理与仪器结构

1. 测定原理与方法

岩石中有机碳含量是衡量有机质丰度的主要指标之一,也是烃源岩评价的重要参数。它是指现今岩石中除碳酸盐和石墨中的无机碳以外的有机碳的含量。现今所测得的有机碳含量都是岩石经过一系列地质过程后残余下来的有机碳。它与有机质热演化程度有一定关系。

目前使用的方法主要有电导检测法和红外检测法两种。它们的基本原理相似,都要先用稀盐酸将岩石中的无机碳酸盐除去,然后在高温氧气流中燃烧,将有机碳转化为 CO_2 气体,再检测 CO_2 气体浓度,并采用标准样品比对,求得岩石中有机碳的含量。它们的区别在于:电导检测法是将燃烧产生的 CO_2 气体流经过一系列纯化后,用碱液(一般用 KOH)吸收,然后测定碱液吸收 CO_2 气体前后的电导率变化,以确定其含量;而红外检测法是用红外检测器直接测定燃烧产生的 CO_2 气体含量。

2. 仪器(图 1-1)

三、仪器和试剂

1. 仪器和设备

碳硫分析仪、专用瓷坩埚、分析天平(感量 0.1mg)、马弗炉、电热干燥箱、水浴锅、电热板、坩埚架、抽滤器、真空泵。

2. 溶剂

盐酸标准溶液(分析纯 5%)、无水高氯酸镁(分析纯)、碱石棉、玻璃纤维、脱硫棉、铂硅胶、铁屑助熔剂、钨粒助熔剂、各种碳含量的标准钢样、氧气(纯度为



图 1-1 碳氮硫测定仪

99.99%)、压缩空气或氮气(无油、水)。

四、实验步骤

1. 仪器标定

根据样品类型选择高、中、低3种碳含量的标准样品进行测定,以碳含量高的标样确定校正系数。测定3种标样的结果均应达到标准误差要求,否则应调整校正系数重新标定。然后取一经酸处理的空坩埚加入铁屑约1.0g、钨粒约1.0g,测定结果碳含量不大于0.01%。

2. 样品处理

(1)将样品磨碎至粒径小于0.2mm(磨好的样品量一般不少于4g),称取0.01~1.00g试样(称准至0.0001g)。

(2)在盛有样品的容器中缓慢加入过量的盐酸溶液,放在电热板上,控制温度在60~80℃,溶样2h以上,直至反应完全为止。

(3)将溶好的样品转移到置于抽滤器上的坩埚里,用蒸馏水洗净残留的酸液,按顺序放在坩埚架上。

(4)将样品坩埚放入70~80℃的烘箱内,烘干待用。

3. 样品测定

在烘干的样品坩埚中加入铁屑约1.0g、钨粒约1.0g,并放置于碳硫分析仪的感应炉中,然后输入样品质量,按“分析键”进行样品测定,测定结果自动打印。

五、注意事项

(1)在样品处理过程中加酸一定要缓慢,以免酸分解碳酸盐的反应过于激烈,导致样品溅出和烃类的损失。一旦样品溅出,应重做。

(2)经常注意仪器中氧化剂的效用,及时更换,确保样品中的有机质充分氧化,完全转化为CO₂。

(3)每测定20块样品应清刷燃烧管一次,并插入标样检测仪器,如果标样测定结果超出误差范围,应重新标定仪器。

实验二 镜质体反射率测定

一、实验目的

- (1) 了解显微光度计测定镜质体反射率的原理和方法。
- (2) 掌握镜质体反射率的测定流程和数据处理方法。

二、实验原理

镜质体反射率是指有机质中的镜质体(如煤、有机碎屑、干酪根等)对垂直入射于其抛光面上光线的反射能力,即反射光强度占入射光强度的百分比,表示为:

$$R(\text{反射率}) = I_r(\text{反射光强度}) / I_i(\text{入射光强度}) \times 100 \quad (2-1)$$

反射率的测定是利用光电效应原理,通过光电倍增管将反射光强度转变为电流强度,并与相同条件下已知反射率的标样产生的电流强度相比较而得出。

三、仪器和试剂

1. 仪器和设备

双目偏光显微镜(载物台、光源、棱镜和平面镜垂直照明器、物镜、目镜、视域光阑和孔径光阑)、光度计(光电倍增管、单色仪、测量光阑、电子控制系统)和其他辅助设备(电子交流稳压器、压平器、压片机、预磨机、抛光机)。

2. 试剂

固结剂(有机玻璃粉或其他固结材料)、预磨材料(300[#]~900[#]的水砂纸或 M20~M50 的刚玉粉)、抛光液(氧化铝或氧化铬悬浊液)、酒精或异丙醇(分析纯)、橡皮泥、载玻片、浸油、标样。

四、实验步骤

1. 样品制备

(1) 制备光片:用固结剂与样品按一定比例混合固化成型,也可用岩石直接切片;然后依次用水砂纸或刚玉粉进行预磨、用抛光液抛光(对于泥炭、褐煤或其他不能用水剂抛光液抛光的样品用酒精或异丙醇预磨、抛光)。

(2) 检查光片质量:将抛光好的样品置于 10 倍或 20 倍干物镜下进行光片的抛光面检查,是否无污斑、无针状擦痕、无布纹、组分界线清晰、极少划道和麻点,合格后将其放入干燥器内,12h 后方可测定。

2. 测量样品

按操作规程经过检验和校正,仪器处于正常工作状态即可进行测量。在油介质中测镜质

体的最大反射率 $R_{\max}$ 和随机反射率 R_{ran} 的方法如下:放入偏光器将压平的样品滴上汽油,按一定的点距和行距(一般点距为 0.5 ~ 1.0mm,行距为 1.0 ~ 2.0mm)查找欲测的颗粒,定测点后,缓慢转动载物台 360°,出现两次相同的最大值,此即为样品的最大反射率。取下偏光器,使入射光为自然光,不必转动载物台,在任意位置直接读数即得随机反射率。若镜质体颗粒非常细小,不能旋转载物台测定最大反射率值时,可先测定随机反射率值,然后采用换算的方法求取镜质体油浸最大反射率,即当反射率小于 2.5% 时, $R_{\max} = 1.0645 \times R_{\text{ran}}$; 当反射率为 2.5% ~ 6.5% 时, $R_{\max} = 1.2858 \times R_{\text{ran}} - 0.3963$ 。当反射率 $R \leq 0.5\%$ 时,至少测 25 个点; $R > 0.5\%$ 时,至少测 30 个点,如测点数少于 10 个,应注明该数据仅供参考。

3. 数据处理

由计算机根据相关程序操作直接完成,给出 $\bar{R}$ (平均反射率值)、 n (测点数)、 S (标准偏差)和直方图。平均反射率值和标准偏差公式如下:

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n} \quad S = \sqrt{\frac{n \sum R_i^2 - (\sum R_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2-2)$$

式中: R_i ——每个测点的测值, %;

n ——测点数;

$\bar{R}$ ——平均最大或随机反射率百分数, %;

S ——标准偏差。

当 $R \leq 2.5\%$ 时,平均反射率值用 R_{ran} 数据,当 $R > 2.5\%$ 时,用 $R_{\max}$ 数据。反射率测定的结果精度以 100 个测点为准,同一个操作者使用同一台仪器对同一个样品进行测定时,测值分布的标准偏差应低于 0.02%,不同操作者使用不同仪器对同一样品进行测定时应低于 0.03%。

五、注意事项

(1) 所送样品应注明地区、井号、深度、层位以及岩性等资料。

(2) 如果测定的是干酪根样品,则需将岩样中干酪根分离提纯后方能磨制光片。

(3) 测区内应为单一显微组分,无抛光凹陷、无黄铁矿等干扰反射率测定的物质,测定时要认准镜质体颗粒而不是其他有机显微组分或矿物。

(4) 所测点在光片上应尽可能均匀分布。

(5) 每测完一块样品或经过 2h 后,须复测一次标样,如与测定前标样数值相差大于 0.02%,则所测样品须重新测定。

(6) 反射率符号书写规范,由于所测样品均为油浸镜质体反射率,所以常用 R_o 表示, R 为大写斜体, o 为小写下标(有些规范为上标),即 R_o 。

实验三 岩石热解分析

一、实验目的

- (1) 熟悉岩石热解分析(Rock Eval 6)仪器进行岩石热解分析的流程。
- (2) 掌握岩石热解分析仪器测定得出各种参数的含义。

二、仪器原理与结构

用氢火焰离子化检测器检测岩样在热解过程中排出的烃类化合物。热解后的残余碳有机质加热氧化生成的二氧化碳,由热导检测器。有的仪器采用红外检测器检测,或氧化生成的二氧化碳催化加氢生成甲烷后再由氢火焰离子化检测器检测。

三、仪器和试剂

1. 仪器和设备

岩石热解分析仪(图 3-1)、残余碳分析仪(图 1-1)、数据处理系统、天平(感量 0.1mg)。



图 3-1 Rock Eval 6 岩石热解仪

2. 试剂和材料

氮气(纯度 > 99.99%)、氦气(纯度 > 99.99%)、氢气(纯度 > 99.99%)、空气(干燥净化)、无水硫酸钙(化学纯)、二氧化碳吸附剂(化学纯)、二氧化锰(化学纯)、氧化铜(化学纯)、5 Å 分子筛(化学纯, $1\text{Å} = 1 \times 10^{-10}\text{m}$)、镍催化剂(化学纯)、岩石热解标准物质(国标)。

四、实验步骤

1. 开机

打开各种气体阀,启动主机及数据处理系统。待仪器稳定后,进行不少于两次的空白运行。

2. 标样分析

准确称量同一标准物质约 100mg,平行分析不少于两次,其 S_2 、 S_3 、 S_4 及 $T_{\max}$ 值应符合分析精密度要求。

3. 岩样分析

准确称取待测样品约 100mg(对于有机质含量低或者成熟度高的样品可适当增加样量,反之则减少样量)进行分析。

对于烃源岩,主要分析参数为:

- (1) 气态烃量 S_0 : 在 90℃ 下检测的单位质量烃源岩中的烃含量, mg/g。
- (2) 游离烃量 S_1 : 在 300℃ 下检测的单位质量烃源岩中的烃含量, mg/g。
- (3) 热解烃量 S_2 : 在 300 ~ 600℃ 下检测的单位质量烃源岩中的烃含量, mg/g。
- (4) 二氧化碳量 S_3 : 在 300 ~ 390℃ 下检测的单位质量烃源岩中 CO_2 含量, mg/g。
- (5) 残余有机碳量 S_4 : 单位质量烃源岩热解后的残余有机碳含量, %。
- (6) 热解烃峰顶温度 $T_{\max}$: 烃源岩热解烃峰 S_2 的最高点对应的热解温度, ℃。
- (7) 总有机碳量 TOC : 单位质量烃源岩中有机碳含量, %。

对于储集岩,主要分析参数为:

- (1) 含气量 S'_0 : 在 90℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (2) 含轻质油量 S'_{1-1} : 在 300℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (3) 含重质油及胶质和沥青质的热解烃量 S'_2 : 在 300 ~ 600℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (4) 含汽油量 S'_{1-1} : 在 200℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (5) 含煤油和柴油量 S'_{2-1} : 在 200 ~ 350℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (6) 含重油量 S'_{2-2} : 在 350 ~ 450℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (7) 胶质及沥青质热解烃量 S'_{2-3} : 在 450 ~ 600℃ 下检测的单位质量储层岩石中的烃含量, mg/g。
 - (8) 残余有机碳量 S'_4 : 单位质量岩石热解后的残余油的碳占岩石质量的百分数, %。
 - (9) 重质油峰顶温度 $T'_{\max}$: S'_2 峰的最高点相对应的温度, ℃。
- 各参数分析条件见表 3-1。

表 3-1 岩石热解参数分析条件

分析参数	分析温度(℃)		恒温时间 (min)	升温速率 (℃/min)
	起始	终止		
$S'_0、S_0$	90	90	2	—
$S'_1、S_1$	300	300	2~3	—
$S'_2、S_2$	300	600	—	10、25、30、50
S_3	300	390	—	10、25、30、50
$S'_4、S_4$	600	600	7	—
S'_{1-1}	200	200	1	—
S'_{2-1}	200	350	1(350℃)	50
S'_{2-2}	350	450	1(450℃)	50
S'_{2-3}	450	600	1(600℃)	50
$T'_{\max}、T_{\max}$	300	600	—	10、25、30、50

4. 计算参数并分析成果资料

根据评价岩石性质,对测得参数进行相关评价参数计算,其具体评价参数及计算公式详见教材。

五、注意事项

- (1) 仪器先通气后接通电源,严格按照规定操作仪器。
- (2) 每次开机分析 12~24h 后,必须重新测定一块标样。

实验四 可溶有机质抽提

一、实验目的

本实验根据氯仿对岩石中沥青物质的溶解性,用抽提装置对沥青进行萃取,并求出沥青的含量。通过实验,使学生了解岩石中可溶有机质的抽提原理、主要抽提方法,掌握索氏抽提仪抽提的操作流程及可溶有机质的测定方法。

二、实验原理

根据有机质相似相溶的原理,极性分子组成的溶质易溶于极性分子组成的溶剂;非极性分子组成的溶质易溶于非极性分子组成的溶剂。根据研究目标的不同,选择具有不同极性的溶剂,借助一定的抽提装置或仪器,在设定的温度压力条件下对岩石中的有机质组分进行抽提。抽提出的有机物称为可溶有机质。用三氯甲烷即氯仿抽提岩石中的可溶有机质,叫氯仿沥青“A”。

常规的抽提方法有很多,如冷浸法、索氏抽提、超声波抽提。索氏抽提法是应用最为广泛的方法。样品置于索氏抽提器中,溶剂置于下部烧瓶里,加热烧瓶使溶剂汽化进入索氏抽提器,经抽提器上方冷水的冷却,气态溶剂冷凝为液态溶剂,直接滴落在装有样品的索氏抽提器中。当冷凝溶剂的液面不断上升并超过索氏抽提器回流管的高度时,在虹吸现象的作用下,索氏抽提器中的溶液全部流回至下部烧瓶中。如此不断循环,使样品中的可溶有机质充分溶解出来(图4-1)。这种抽提方法抽提比较充分,适用于定量分析。其显著的缺点是抽提时间长,泥岩一般需要抽提72h,碳酸盐岩需要抽提48h,抽出物较长时间处于加热状态,轻组分大多散失。

超声波抽提法是利用超声波产生的强烈振动,使样品中的可溶有机组分快速渗入溶剂。其抽提效率高,1h抽提相当于索氏抽提72h,避免了抽提物受热,但是一般抽出量较索氏抽提法大。

近年来发展起来的快速溶剂(ASE)萃取

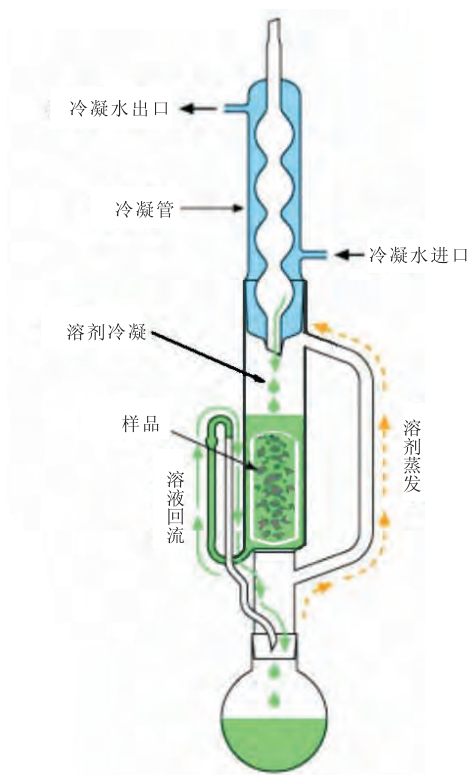


图4-1 索氏抽提器

仪(图4-2),作为一种快速高效的抽提装置,也逐步被引入国内各大实验室。快速溶剂萃取技术是在高温(室温~200℃)、高压(0.1~20MPa)条件下快速提取固体或半固体样品中的有机质的前处理方法,与传统的索氏抽提、超声抽提等方法相比,ASE具有萃取时间短、溶剂用量少、萃取效率高等突出优点。样品抽提仅需12~20min,15ml溶剂就能满足抽提需要,使溶剂的消耗量降低90%以上,不仅减少了抽提成本,而且由于溶剂量减少加快了样品前处理中提纯和浓缩的速度,进一步缩短了分析时间。ASE通过提高温度和增加压力来进行萃取,减少了基质对溶质(被提取物)的影响,增加了溶剂对溶质的溶解能力,使溶质较完全地提取出来,提高了抽提效率和样品的回收率,现已被美国环保局(EPA)作为标准方法用于环境样品中污染物的检测。ASE在烃源岩、现代沉积物和前寒武纪可溶有机质提取上充分显示出其快速、高效的优势。



图4-2 DIONEX 350型ASE萃取仪

三、仪器设备、试剂和材料

主要介绍常规的索氏抽提法所使用的仪器、试剂和材料。

1. 仪器设备

抽提器、电热恒温水(油)浴锅、分析天平(感量0.1mg)、荧光灯、称量瓶、碎样机、分样检验筛、冷却水装置、旋转蒸发仪。

2. 试剂

氯仿(分析纯)、丙酮(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、盐酸(分析纯)。

3. 材料

铜片,铜含量应大于99%,使用前用下列方法之一进行处理:

- 用稀盐酸(体积比1:3)活化处理,并分别用水、乙醇或丙酮、氯仿冲洗干净。
- 用细砂纸磨去表面氧化物,并用氯仿冲洗干净。

4. 样品包装物

滤纸、脱脂棉等,使用前用氯仿抽提至不发荧光。

四、分析步骤

1. 样品准备

按送样单核对样品,样品应没有污染,样品粉碎前应在40~45℃干燥4h以上,干燥后的样品应在不超过50℃下粉碎至粒径0.18mm以下,并保持干燥备用。

2. 包样

依据岩性称取粉碎后的样品适量,装入经抽提的滤纸筒中包好。