

石油地质实验 新技术方法及其应用

张美珍 曹寅 钱志浩 等编著



石油工业出版社

石油地质实验 新技术方法及其应用

张美珍 曹寅 钱志浩 等编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了各种油气地球化学实验新方法，并对其在成烃、成藏、储盖层评价等方面的应用进行了论述。

本书适用于石油地质综合研究和油气实验分析岗位的技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油地质实验新技术方法及其应用 / 张美珍等编著 .

北京: 石油工业出版社, 2007.8

ISBN 978-7-5021-6216-0

I. 油…

II. 张…

III. 油气勘探: 地球化学勘探 - 实验

IV. P618.130.8-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 120103 号

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.cn

发行部: (010) 64210392

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 15.25

字数: 387 千字 印数: 1—1000 册

定价: 52.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所是由中国石化石油勘探开发研究院无锡实验地质研究所（创建于1958年，上海）、荆州新区勘探研究所（始建于1962年，长春）、合肥石油化探研究所（创建于1964年，合肥）根据中国石化上游科技资源整合的总体部署于2005年3月11日组建的。无锡实验地质研究所前身为原地矿部石油地质中心实验室。40多年来，一直致力于油气地质研究、新技术新方法开拓和仪器设备的研制，坚持地质与实验相结合、宏观与微观相结合的发展道路。特别是近几年来，在中国石化科技开发部和中国石化石油勘探开发研究院的直接领导下，充分发挥老专家和中青年科技人员的作用、积极引进、吸收和发展世界最新的实验技术与方法，创建了多项石油地质实验新技术方法，在油气勘探的科学实践中发挥了积极作用。

本书是近五年来，笔者及其研究团队在完成中国石化科技开发部下达的“油藏地球化学新技术方法研究及规范标准制定”和“石油有机地化新技术方法研究与应用”两个科研攻关任务的基础上，对石油地质实验新技术方法研究成果的总结和提炼。张美珍是这两个项目的专题负责人和技术首席，全书由张美珍、曹寅、钱志浩等编著。参加本专集编写和工作的同志分别列在各章内容的介绍中。

本书主要内容包括以下几部分。

第一章“色谱分析系列及其应用”，包括气相色谱、液相色谱、棒色谱和薄层色谱分析等。从原理上讲，开展该类分析技术的仪器主要由两部分组成，一为用于分离的色谱柱；二为用于鉴定各种化合物组分的检测器。现代科学技术已制造出各种性能好、分离效率高的色谱柱，可以将原油及其可溶有机物的成分进行有效分离，然后进行定性或定量测定。实验地质工作者的任务就在于：根据油气地质研究的需要，对原油及其源岩进行专门的前处理，优选合适的色谱柱进行有效分离，而后再进行定性和定量分析。诸如本章的“岩石低沸点轻烃指纹分析方法”中，中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所研制了岩石密封低沸点溶剂轻烃抽提器，有效地从岩石中提取 C_5-C_{10} 轻质烃类。并选择内径较粗、固定相液膜较厚、柱长50m的PONA色谱柱，使得所得到的轻烃馏分在该色谱柱中能与固定相反复接触交换，各单体烃基本上得到完全的分离；所得轻烃馏分通过高效毛细色谱分离分析技术，获得众多的链烷烃、环烷烃和芳香烃化合物，几对难分离化合物之间的分离度远优于国家标准和美国ASTM标准；“高分子量烃气相色谱分析方法”中，分析对象主要是大于 C_{40} 以上的高分子量烃类化合物。其特点是烃类组分沸点高，必须采用耐450℃以上的高温气相色谱仪和耐高温色谱柱，色谱柱宜短不宜长，6m的高温色谱柱可使高分子量烃类迅速全部流经色谱柱，进入鉴定器。色谱柱长了可能使部分高分子量烃残留于所用的色谱柱内，严重干扰以后的分析测试。在“棒薄层火焰离子化检测（TLC/FID）定量分析技术方法”、“轻质原油（含凝析油）族组分分析方法”和“高精度离子色谱油田水分析技术方法”中，同样介绍了各自方法的关注点。本章由张美珍、钱志浩、曹寅、蒋启贵、张彩明、郑伦举和李武等执笔，参加工作的还有王汝祥、张志荣、梁舒、陈伟钧、宁丽荣和胡斌等。

第二章“质谱分析系列及其应用”，主要由色谱 / 质谱分析和稳定同位素质谱分析两部分组成。它们的共同点都是用质谱计作为鉴定器进行分析测试。从仪器分析范畴来看是属于高端分析技术方法。以往在油气地质研究中的技术方法主要是进行饱和烃和芳香烃生物标志物的色谱 / 质谱分析以及稳定碳同位素组成的质谱分析。现今，研究对象不断扩大，除了饱和烃和芳香烃中特殊的生物标志物外，含氮、含氧类的非烃化合物由于较好地应用于油气运移研究也受到特别的关注。要正确地测定它们，首先要进行严格的样品前处理，设计好技术路线和操作规程，做好各种条件的对比试验，充分富集和提纯研究所需要的化合物，在样品制备过程中，保证样品的高回收率是获得可靠数据的前提，一般研究对象的回收率应达到 85% 以上。有关内容在“原油中性含氮化合物分离分析方法”和“原油中含氧化合物分离分析方法”中都有详细的阐述。当然，除了前处理方法的研究之外，还包括色谱分析工作条件以及质谱分析工作条件的选择等方法试验。稳定碳同位素，包括单体烃碳同位素组成分析，经过多年的发展，已经在油气地质研究中得到广泛的应用。而氢同位素分析，尤其是单体烃氢同位素组成分析仍然相对滞后，其原因在于各家实验室工作标准的定值很难得到统一，大多数单位采用锌还原法，定值的缺陷造成各实验室间分析结果 δD 相差 20‰ 左右。本书在“单体烃氢同位素组成分析方法”中采用先进的水平衡 H/D 分析技术，使氢同位素工作标准的标定获得突破性的进展，获得了川东普光、鄂西建南、塔河油田等海相天然气大量的 δD_1 、 δD_2 和 δD_3 分析数据，为这些油气田的地质研究提供了新的基础性资料。高精度 GC/MS/MS 分析仪，是近年来发展的高精尖分析仪器，它具有高灵敏度、高精度的特点，与常规的 GC/MS 相比，GC/MS/MS（包括 MRM/GC/MS）代表一种有效的提纯技术。例如，在 MID 方式中，M/Z 217 常规检测仪提供一种简单的质量色谱图，其中包括所有的甾烷在内，因为受到了不同碳原子数化合物间的干扰，大多数组分以其共流形式出现。然而，GC/MS/MS 则可以把每种不同碳数的甾烷完全分离出来，每一种碳数的甾烷可得到一个质量色谱图。这些谱图为油—油及油—岩对比提供了 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 甾烷的重要信息。本章由张美珍、钱志浩、曹寅、张渠和把立强等执笔，参加工作的还有郑伦举、宋晓莹、李广友、梁舒、陶成、杨华敏和周桂英等。

第三章“模拟实验及有机质多组分分析系列及其应用”，包括热压模拟试验和有机质多组分分析两大系列。(1) 模拟试验系列：模拟实验已广泛应用于油气地质研究中，在前人工作基础上制造了新型热压模拟实验仪器。“热压模拟实验仪器的研制”中介绍了该仪器用于烃源岩一次生烃、二次生烃和沥青砂岩（或原油）的再生烃模拟实验。通过塔里木盆地黑色页岩二次生烃模式可知：在 R_o 值从 1.3% ~ 2.00% 之前，即在成熟晚期至高成熟早期的烃源岩仍然具有一定的二次生排烃能力，特别是具有一定的生成气态烃的能力。“原油生物降解模拟实验方法”采用四川同生生物工程有限责任公司提供的 4 种微生物菌种与正常原油混和在一起，在 30 ~ 35℃ 水浴恒温振荡器中进行模拟实验。每间隔 15 天取样一次，其产物进行饱和烃色谱分析和饱和烃色谱 / 质谱分析。数据表明，规则甾烷先于重排甾烷生物降解，甾烷降解由易到难的顺序为 $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ ；藿烷高碳数同系物可能比低碳数同系物更容易生物降解；低分子的补身烷比高分子的升补身烷优先生物降解。“不同组分烃源岩生烃动力学特征研究”采集了 7 个海相烃源岩，3 个煤样以及 2 个现代生物样（浮游藻和底栖藻）制备成干酪根，通过 ROCK EVAL 6 型热解仪对这些干酪根进行动力学参数测定。研究表明，现代藻类物质活化能主要分布在 53 ~ 62 kcal/mol 之间，表现出早期、多期生烃的特点；富含腐泥组烃源岩生烃活化能主要分布在 61 ~ 66 kcal/mol 之间，生

烃活化能分布较窄；富含镜质组烃源岩生烃潜能差，活化能分布宽。(2) 有机质多组分分析系列：包括显微荧光探针 (FAMM) 分析技术和包裹体组分测定两部分。“烃源岩有机质多组分显微荧光探针 (FAMM) 分析技术方法”是由澳大利亚 Wilkins 博士在 20 世纪 90 年代创立发明的一项用于富氢烃源岩成熟度研究的技术。通过与澳大利亚实验室的合作研究，成功地在国内建立了 FAMM 工作标准曲线。实测东营凹陷 18 口钻井 21 个岩性为泥岩和页岩的样品，其有机质类型主要属 I 型和 II₁ 型，由 FAMM 分析技术测得的等效镜质组反射率值 (E_{qVR_0}) 与全岩实测镜质组油浸反射率值 (MVR_0) 相比较，东营凹陷富氢烃源岩的镜质组反射率值确实受到显著的抑制作用，而且有机质类型越好，其抑制程度越大。“包裹体组分测定方法”是在显微镜下对包裹体中各种不同组分的气化、液化、结晶、熔化及溶解等现象进行观察，然后用冷热台对包裹体进行均一温度和盐度测定。也可采用气相色谱、稳定同位素质谱、等离子发射光谱和激光拉曼光谱等技术方法对包裹体中油、气、水的微量组分进行测定。书中用激光拉曼光谱对新疆塔河油田 S85、S76 井的流体包裹体测定结果表明：①流体包裹体总烃含量（气相 + 水溶相）为 11.2% ~ 66.4%，其中气相占 84%，液相占 16%，反映出流体包裹体中主要以气相状态存在，可能主要是喜马拉雅晚期注入的，这与测温资料是吻合的。②甲烷含量在气相组分中占 5.9% ~ 22.4%，平均 13.7%，在液相（水溶相）中除个别样品外，平均仅占 2.4%，这主要与不同碳数烃类的溶解度有关，甲烷优先脱出，也不能排除晚期捕获的主要是高甲烷含量的天然气。本章由张美珍、钱志浩、张渠、郑伦举、蒋启贵、施伟军和李志明等执笔，参加工作的还有罗月明、蒋宏、张志荣、张彩明、李广友、王强、陈伟钧、刘文斌和王勤等。

第四章“物质特性与孔隙结构分析系列及其应用”，涉及内容很广，但本章主要介绍了我所近年来在这方面的。“伊利石结晶度 (IC) 测定方法”在国内外通常选用在 X 射线衍射图上，用伊利石 10Å (001) 峰的半高宽来表示伊利石结晶度。它是通过小于 2 μm 粘土定向片测定伊利石 10Å 峰的半高宽来确定。因此样品处理、粘土分离以及测试片制备的好坏都直接影响测试结果的质量和计算结果的准确性，标准样品的测定和校正是本方法的另一个关键所在。四川松潘—阿坝地区三叠系样品的伊利石结晶度测定，对进一步划分成岩变质阶段、分析古地温条件和研究地热史等均有所帮助。“扫描电镜 (SEM/EDS) 分析新技术方法”是在以往用 SEM/EDS 观察试样形貌特征和一般定性和定量分析的基础上，又配备了图像分析软件和大容量的计算机，使其能进行储集岩二维与三维的孔隙定量计算。通过重建三维图像的结构模型，编制了三维孔隙结构模型软件程序包。由该软件包可以观察到储集岩样品的孔隙分布、作出分布概率直方图，还可得到形状因子、孔喉数、配位数，最终可定量计算孔隙度数据等。“压汞和比表面联合测定盖层微孔结构技术方法”是为了解决单一的压汞法或气体吸附法都无法完成对盖层岩样微孔结构进行的全分析。采取的研究思路是：(1) 用现代科学技术研制新一代的超高压压汞仪，提高国产压汞仪的工作压力，代替价格昂贵又维修不方便的进口压汞仪；(2) 外购一台以气体吸附法为原理的比表面与孔径测定仪，对其加以改进，使其更适合本方法的需要；(3) 压汞法和比表面法的联合测定，并由新研制的联合计算软件进行多项参数的计算和绘图，最后可得到盖层毛细管压力曲线图，突破压力、突破半径、突破时间、孔隙范围、气柱高度和遮盖系数等重要参数。“新型扩散系数测定仪的研制”在以往工作的基础上，研制了一台新型扩散系数测定仪。新型扩散系数测定仪的实验温度由原来的 150℃ 提高到 180℃；扩散腔气源最高压力从原来的 2MPa 提高到 5MPa；被测岩样的外形尺寸由原来的 $\phi 10\text{mm} \sim \phi 15 \times 3\text{mm} \sim 10\text{mm}$ 放大

到 $\phi 25 \times 10\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ；测量相对误差由原来的 20% 减少到小于 15%。本章由张美珍、曹寅、杨琦、陈伟钧、陈红宇和张义纲等执笔，参加工作的还有朱樱、张玮、范明等。

本书中所提及的两个专题研究项目在研究过程中，得到了中国石化科技开发部领导及有关专家的指导与支持，得到了中国石化石油勘探开发研究院关德范教授、秦建中教授和蔡立国教授的技术指导，得到了中国石化勘探南方分公司、河南油田研究院、胜利油田研究院、中国石化西北油田分公司、中国石化西南油田分公司、中国石化石油勘探开发研究院西部分院等单位在样品采集与技术方面的配合和大力支持，在此一并表示深切感谢！

本书在编写与出版过程中，得到中国石化石油勘探开发研究院副院长、总地质师郑和荣教授、无锡石油地质研究所原所长徐旭辉教授、无锡石油地质研究所所长刘文汇教授、无锡石油地质研究所副所长赵克斌教授、副所长郑冰高级工程师、总地质师顾忆教授等领导、无锡石油地质研究所实验研究中心主任秦建中教授的关心和支持以及实验研究中心全体人员的支持和配合，在此向他们表示深切感谢！

书中不当之处，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 色谱分析系列及其应用	(1)
第一节 岩石低沸点轻烃指纹分析方法.....	(1)
第二节 高分子量烃气相色谱分析方法.....	(23)
第三节 棒薄层火焰离子化检测 (TLC/FID) 定量分析技术方法	(31)
第四节 轻质原油 (含凝析油) 族组分分析方法.....	(38)
第五节 高精度离子色谱油田水分析技术方法.....	(51)
第二章 质谱分析系列及其应用	(61)
第一节 高精度 GC/MS/MS 的特征研究	(61)
第二节 原油中性含氮化合物分离分析方法.....	(68)
第三节 原油中含氧化合物分离分析方法.....	(80)
第四节 轻质油 C ₁ —C ₈ 轻烃单体烃碳同位素分析方法	(96)
第五节 单体烃氢同位素组成分析方法.....	(111)
第三章 模拟实验及有机质多组分分析系列及其应用	(126)
第一节 原油生物降解模拟实验方法.....	(126)
第二节 热压模拟实验仪器的研制.....	(143)
第三节 不同组分烃源岩生烃动力学特征研究.....	(150)
第四节 烃源岩有机质多组分显微荧光探针 (FAMM) 分析技术方法	(156)
第五节 包裹体组分测定方法.....	(174)
第四章 物质特性与孔隙结构分析系列及其应用	(195)
第一节 伊利石结晶度 (IC) 测定方法	(195)
第二节 扫描电镜 (SEM/EDS) 分析新技术方法	(204)
第三节 压汞和比表面联合测定盖层微孔结构技术方法.....	(215)
第四节 新型扩散系数测定仪的研制.....	(228)
参考文献	(233)

第一章 色谱分析系列及其应用

第一节 岩石低沸点轻烃指纹分析方法

随着天然气和轻质油藏的大量发现和加速开发,人们愈来愈重视轻烃的研究。轻烃是指烃源岩或石油与天然气中碳数小于 15 的烃类系列,它们的化学结构理论上可能存在的种类,随碳数的增加而迅速增加。 C_1 、 C_2 、 C_3 只有一种, C_4 有 2 种, C_5 有 4 种, C_6 有 8 种, C_7 有 17 种, C_8 有 45 种, C_9 有 113 种, C_{10} 有 348 种, C_{10} 以上则更多,烃类异构体的种类越多所含的信息也越多,以往因岩石前处理技术没有解决好,人为地丢失了许多轻烃组分,漏掉了很多信息,因此积极开展岩石轻烃测试技术是十分必要的。1991 年 Seifert 在第十五届国际地球化学年会上作大会发言时指出“研究轻烃组分是今后有机地球化学研究的方向之一”。Mango 于 1997 年又发表了研究综述,深入探讨了轻烃的成因。在国内,“六五”、“七五”国家重点科技攻关项目中,张义纲、胡惕麟、钱志浩、陈正辅等就致力于开发油、气、岩中轻烃分析方法,应用于“天然气”、“塔北盆地”和“东海陆架盆地”石油和天然气的评价研究,取得了明显的成效。

测定岩石中 C_{15} 以下轻质烃类化合物,国内外大多采用热蒸发技术。该技术是将已粉碎的岩样放置气相色谱仪的一个特殊附件内,然后加热至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$,使包含在岩样中的轻烃化合物受热而蒸发,蒸发的轻烃组分被色谱柱捕集,然后通过程序升温进行色谱分析,分析鉴定岩样热蒸发出来的 C_{15} 以下众多的轻烃化合物。其优点是操作简便,分析周期短;缺点是该技术方法只能进行岩石轻烃色谱分析,而不能进行轻烃的其他分析项目的分析。

针对现有技术方法的不足,我们采用全密封、低沸点有机溶剂冷抽提技术,进行岩石轻质烃类的抽提。制备得到的轻烃馏分,可进行多种分析项目的分析测试,以供油气地质研究。

一、技术方法研究

1. 方法概要

将经粗碎后的岩样 $40 \sim 50\text{g}$ 置于特制的密封轻烃抽提器中,再注入纯化过的低沸点有机溶剂 $150 \sim 200\text{mL}$,关紧密封抽提器,并安装在岩石低沸点轻烃抽提仪器上,启动该抽提器,使岩样在室温和密封条件下边粉碎边抽提,抽提液在冷冻条件下澄清、过滤与分离,并进一步在低温负压下清除溶剂,浓缩待用。所得轻烃馏分可以进行气相色谱分析,也可以进行色谱—质谱分析和单体烃碳同位素组成分析,分析范围为 C_5-C_{30} 。

2. 仪器设备

气相色谱仪;PONA 毛细柱,内径 0.15mm ,长 50m ;WX-2001 型岩屑密封切削抽提仪;负压浓缩器;低沸点溶剂纯化器。

WX-2001 型岩屑密封切削抽提仪是配合该方法的研究而专门设计的,已获得专利申请号为 02160133.X,其工作示意图见图 1-1。该切削抽提仪电机功率为 400W ,转速高达 $3000 \sim 4000 \text{ 转/min}$,其工作原理是在抽提罐内利用旋转盘的高速旋转,低沸点溶剂介质

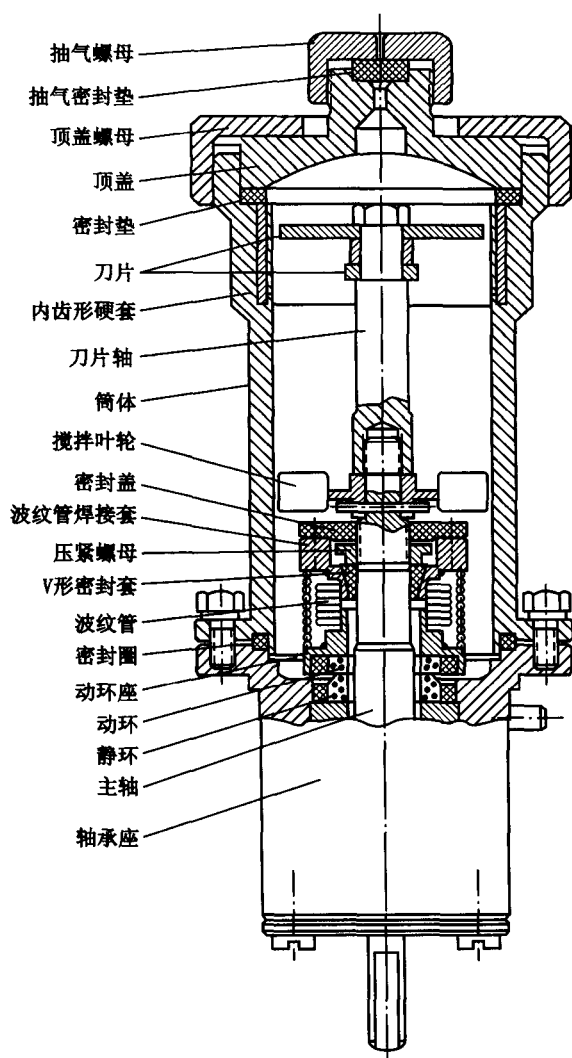


图 1-1 WX-2001 型岩屑密封抽提装置结构图

中的岩屑被抛起作剧烈旋回运动，并与高速旋转的切削刀、罐壁和顶盖作剧烈碰撞，从而使岩屑粉碎。粉碎的岩样在与低沸点溶剂介质的共动中烃类物质被抽提出来。由于低沸点溶剂溶解能力很强，试验表明，它对硅胶、氟胶、丁腈、ECO 以及 Gg-7 等新材料都能溶解，因此抽提罐内密封材料一律采用金属或陶瓷物质。罐盖密封圈是不溶于低沸点溶剂的聚四氟乙烯密封圈，为了便于抽提罐的清洗，切削刀、旋转盘以及转动轴都能简便地从罐内取出，并且把它们安装回罐内也十分容易。

3. 方法实验

1) 密封抽提时间实验

选用不同硬度的泥岩、石灰岩和砂岩，分别粗碎到 4 ~ 5mm 左右，称样 40g 放入抽提罐中，加入已纯化好的低沸点溶剂 150mL，盖紧罐盖进行密封抽提，选择抽提时间 3min、6min、9min，抽提时间到后仪器将自动停止切削。抽提罐置于冰箱中冷却后对罐内溶液进行过滤，滤液用三角烧瓶承接，滤样用少量低沸点溶剂清洗数次，过滤后的岩样待低沸点溶剂挥发完全后

过 80 目筛，将过筛的岩样称重并计算其所占原岩样的百分比 (wt)，结果见表 1-1。

表 1-1 碎样实验数据 (80 目过筛率)

时间 (min)	3	6	9
泥岩 (%)	97.1	97.3	97.45
石灰岩 (%)	85.6	96.8	97.2
砂岩 (%)	85.2	97.1	97.2

从表 1-1 可以看出：一般 4 ~ 5mm 左右的泥岩经过 3min 的旋转切削样品 80 目过筛率达 97% 以上，石灰岩和砂岩由于硬度较大旋转切削时间要适当延长，实验表明延长到 6 ~ 9min 样品 80 目过筛也能达 97% 以上。因此我们认为 WX-2001 型岩屑切削抽提仪碎

样效果完全满足方法要求，碎样时间在 3 ~ 10min 之间，可根据样品硬度适当调整。

2) 色谱分析条件实验

选用东海原油进行色谱条件实验 (图 1-2、表 1-2)，重点关注几个难分离的物质对。

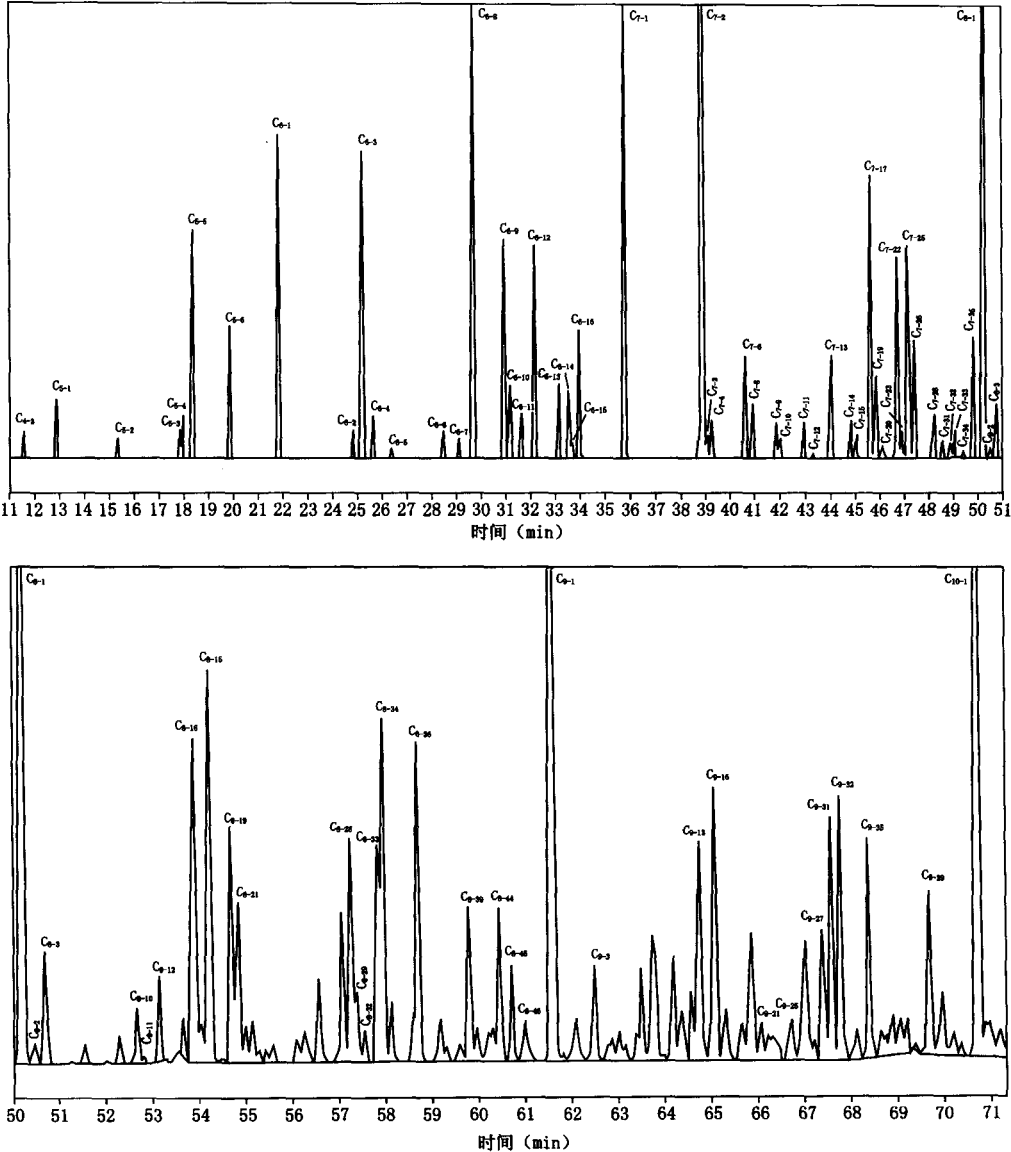


图 1-2 东海原油 C₃ 至 C₁₀ 色谱图

表 1-2 C₁—C₁₀ 轻烃定性表

峰 号	化 合 物	峰 号	化 合 物
C ₁₋₁	甲烷	C ₃₋₂	异丁烷
C ₂₋₁	乙烷	C ₄₋₁	正丁烷
C ₃₋₁	丙烷	C ₄₋₂	2,2-二甲基丙烷

续表

峰 号	化 合 物	峰 号	化 合 物
C ₄₋₃	2- 甲基丁烷	C ₇₋₇	2,5- 二甲基己烷
C ₅₋₁	正戊烷	C ₇₋₈	2,4- 二甲基己烷
C ₅₋₂	2,2- 二甲基丁烷	C ₇₋₉	1, 反 2, 顺 4- 三甲基环戊烷
C ₅₋₃	环戊烷	C ₇₋₁₀	3,3- 二甲基己烷
C ₅₋₄	2,3- 二甲基丁烷	C ₇₋₁₁	1, 反 2, 顺 3- 三甲基环戊烷
C ₅₋₅	2- 甲基戊烷	C ₇₋₁₂	2,3,4- 三甲基戊烷
C ₅₋₆	3- 甲基戊烷	C ₇₋₁₃	甲苯
C ₆₋₁	正己烷	C ₇₋₁₄	2,3- 二甲基己烷
C ₆₋₂	2,2- 二甲基戊烷	C ₇₋₁₅	2- 甲基, 3- 乙基戊烷
C ₆₋₃	甲基环戊烷	C ₇₋₁₆	1,1,2- 三甲基环戊烷
C ₆₋₄	2,4- 二甲基戊烷	C ₇₋₁₇	2- 甲基庚烷
C ₆₋₅	2,2,3- 三甲基丁烷	C ₇₋₁₈	1, 顺 2, 反 4- 三甲基环戊烷
C ₆₋₆	苯	C ₇₋₁₉	4- 甲基庚烷
C ₆₋₇	3,3- 二甲基戊烷	C ₇₋₂₀	3,4- 二甲基己烷
C ₆₋₈	环己烷	C ₇₋₂₁	1, 顺 2, 顺 4- 三甲基环戊烷
C ₆₋₉	2- 甲基己烷	C ₇₋₂₂	3- 甲基庚烷
C ₆₋₁₀	2,3- 二甲基戊烷	C ₇₋₂₃	3- 乙基己烷
C ₆₋₁₁	1,1- 二甲基环戊烷	C ₇₋₂₄	1, 顺 2, 反 3- 三甲基环戊烷
C ₆₋₁₂	3- 甲基己烷	C ₇₋₂₅	1, 顺 3- 二甲基环己烷
C ₆₋₁₃	1, 顺 3- 二甲基环戊烷	C ₇₋₂₆	1, 反 4- 二甲基环己烷
C ₆₋₁₄	1, 反 3- 二甲基环戊烷	C ₇₋₂₇	2,2,4,4- 四甲基戊烷
C ₆₋₁₅	3- 乙基戊烷	C ₇₋₂₈	1,1- 二甲基环己烷
C ₆₋₁₆	1, 反 2- 二甲基环戊烷	C ₇₋₂₉	1- 甲基, 顺 3- 乙基环戊烷
C ₆₋₁₇	2,2,4- 三甲基戊烷	C ₇₋₃₀	2,2,5- 三甲基己烷
C ₇₋₁	正庚烷	C ₇₋₃₁	1- 甲基反 3- 乙基环戊烷
C ₇₋₂	甲基环己烷	C ₇₋₃₂	1- 甲基, 反 2- 乙基环戊烷
C ₇₋₃	1, 顺 2- 二甲基环戊烷	C ₇₋₃₃	1- 甲基, 1- 乙基环戊烷
C ₇₋₄	2,2- 二甲基己烷	C ₇₋₃₄	2,2,4- 三甲基己烷
C ₇₋₅	1,1,3- 三甲基环戊烷	C ₇₋₃₅	1, 反 2- 二甲基环己烷
C ₇₋₆	乙基环戊烷	C ₈₋₁	正辛烷

续表

峰 号	化 合 物	峰 号	化 合 物
C ₈₋₂	1, 反 3- 二甲基环己烷	C ₈₋₃₁	3- 甲基, 4- 乙基己烷
C ₈₋₃	1, 顺 4- 二甲基环己烷	C ₈₋₃₂	3,4- 二甲基庚烷
C ₈₋₄	1, 顺 2, 顺 3- 三甲基环戊烷	C ₈₋₃₃	4- 甲基辛烷
C ₈₋₅	异丙基环戊烷	C ₈₋₃₄	3- 乙基辛烷
C ₈₋₆	2,4,4- 三甲基己烷	C ₈₋₃₅	3- 乙基庚烷
C ₈₋₇	2- 甲基, 4- 乙基己烷	C ₈₋₃₆	3- 甲基辛烷
C ₈₋₈	2,3,5- 三甲基己烷	C ₈₋₃₇	1, 反 2, 顺 4- 三甲基环己烷
C ₈₋₉	1- 甲基, 顺 2- 乙基环戊烷	C ₈₋₃₈	1, 反 2, 顺 3- 三甲基环己烷
C ₈₋₁₀	2,2- 二甲基庚烷	C ₈₋₃₉	邻二甲苯
C ₈₋₁₁	1, 顺 2- 二甲基环己烷	C ₈₋₄₀	1, 顺 2, 反 4- 三甲基己烷
C ₈₋₁₂	2,4- 二甲基庚烷	C ₈₋₄₁	1,1,2- 三甲基己烷
C ₈₋₁₃	2,2,3- 三甲基己烷	C ₈₋₄₂	1, 顺 2, 反 4- 三甲基环己烷
C ₈₋₁₄	正丙基环戊烷	C ₈₋₄₃	1- 甲基, 2- 丙基环戊烷
C ₈₋₁₅	乙基环己烷	C ₈₋₄₄	1- 甲基, 顺 3- 乙基环己烷
C ₈₋₁₆	2,6- 二甲基庚烷	C ₈₋₄₅	1- 甲基, 反 4- 乙基环己烷
C ₈₋₁₇	1,1,3- 三甲基环己烷	C ₈₋₄₆	1, 顺 2, 反 3- 三甲基环己烷
C ₈₋₁₈	1, 顺 3, 顺 5- 三甲基环己烷	C ₉₋₁	正壬烷
C ₈₋₁₉	2,5- 二甲基庚烷	C ₉₋₂	1, 顺 2, 顺 3- 三甲基环己烷
C ₈₋₂₀	3,5- 二甲基庚烷	C ₉₋₃	1- 甲基, 反 2- 乙基环己烷
C ₈₋₂₁	1,1,4- 三甲基环己烷	C ₉₋₄	1- 甲基, 反 3- 乙基环己烷
C ₈₋₂₂	3,3- 二甲基庚烷	C ₉₋₅	异丙苯
C ₈₋₂₃	2,3,3- 三甲基己烷	C ₉₋₆	3,3,5- 三甲基庚烷
C ₈₋₂₄	2- 甲基, 3- 乙基己烷	C ₉₋₇	异丙苯环己烷
C ₈₋₂₅	1, 反 2, 反 4- 三甲基环己烷	C ₉₋₈	十碳链烷
C ₈₋₂₆	2,3,4- 三甲基己烷	C ₉₋₉	九碳环烷
C ₈₋₂₇	1, 顺 3 反 5- 三甲基环己烷	C ₉₋₁₀	十碳链烷
C _{8-27a}	乙苯	C ₉₋₁₁	九碳环烷
C ₈₋₂₈	间二甲苯	C ₉₋₁₂	1- 甲基, 顺 2- 乙基环基烷
C ₈₋₂₉	对二甲苯	C ₉₋₁₃	正丙基环基烷
C ₈₋₃₀	2,3- 二甲基庚烷	C ₉₋₁₄	九碳环烷

续表

峰 号	化 合 物	峰 号	化 合 物
C ₉₋₁₅	九碳环烷	C ₉₋₃₁	4- 甲基壬烷
C ₉₋₁₆	2,6- 二甲基辛烷	C ₉₋₃₂	2- 甲基壬烷
C ₉₋₂₁	正丙苯	C ₉₋₃₃	1- 甲基, 2- 乙基苯
C ₉₋₂₅	1- 甲基, 3- 乙基苯	C ₉₋₃₅	3- 甲基壬烷
C ₉₋₂₆	1- 甲基, 4- 乙基苯	C ₉₋₃₉	1,2,4- 三甲基苯
C ₉₋₂₇	1,3,5- 三甲基苯	C ₉₋₄₂	九碳环烷
C ₉₋₃₀	5- 甲基壬烷	C ₁₀₋₁	正癸烷

如环戊烷与 2,3- 二甲基丁烷；1, 顺 3- 二甲基环戊烷与 1, 反 3- 二甲基环戊烷；1, 反 2- 二甲基环戊烷与 3- 乙基戊烷以及甲基环己烷与 1, 顺 2- 二甲基环戊烷和 2,2- 二甲基己烷等。

实验确定色谱工作条件如下：在 HP5890 色谱仪上利用 50m 的 PONA 毛细柱进行分离，氢火焰离子化检测。柱压 25psi，气化室温度 290℃，FID 温度 290℃，柱箱初始温度 30℃，恒温 15min 后以 1.5℃ /min 上升到 70℃，再以 2.5℃ /min 上升到 130℃，最后以 3.5℃ /min 上升到 290℃，保持该温度直到所有峰都出完为止。所得 C₄₋₃ 至 C₁₀₋₁ 谱图见图 1-2。色谱定性根据保留时间、保留指数、文献和 GC-MS 完成，C₁-C₁₀₋₁ 轻烃定性见表 1-2。

对色谱分析分离质量的评价主要是看几个难分离物质对的分离度，其定义是：相邻两峰保留值之差与峰的基线宽度之和的一半的比值。原油 XX 的 C₅₋₃ 至 C₇₋₂₃ 之间几个难分离物质对的分离度技术统计见表 1-3。

表 1-3 ×× 油色谱分析技术统计表

峰号	化 合 物	保留时间 (min)	半高峰宽	分离度	对称度
C ₅₋₃	环戊烷	17.861	0.063		0.994
C ₅₋₄	2,3- 二甲基丁烷	17.976	0.063	1.083	1.056
C ₆₋₁₃	1, 顺 3- 二甲基环戊烷	33.117	0.081		1.053
C ₆₋₁₄	1, 反 3- 二甲基环戊烷	33.528	0.081	2.992	1.051
C ₆₋₁₅	3- 乙基戊烷	33.654	0.085	0.894	1.407
C ₆₋₁₆	1, 反 2- 二甲基环戊烷	33.932	0.081	1.976	1.097
C ₇₋₂	甲基环己烷	38.907	0.093		0.640
C ₇₋₃	1, 顺 2- 二甲基环戊烷	39.073	0.084	1.097	1.139
C ₇₋₄	2,2- 二甲基己烷	39.266	0.083	1.363	1.006
C ₇₋₉	1, 反 2, 顺 4- 三甲基环戊烷	41.859	0.085		1.002

续表

峰号	化 合 物	保留时间 (min)	半高峰宽	分离度	对称度
C ₇₋₁₀	3,3- 二甲基己烷	42.009	0.086	1.027	1.074
C ₇₋₁₇	2- 甲基庚烷	45.644	0.080		0.879
C ₇₋₁₉	4- 甲基庚烷	45.858	0.077	1.605	0.993
C ₇₋₂₂	3- 甲基庚烷	46.706	0.078		0.892
C ₇₋₂₃	3- 乙基己烷	46.871	0.0789	1.238	1.509

国标 GB/T18430.1-2001 只规定了 1, 反 3- 二甲基环戊烷与 1, 反 2- 二甲基环戊烷峰分离度不小于 0.5, 而我们在 1, 反 3- 二甲基环戊烷与 1, 反 2- 二甲基环戊烷之间成功分离出了 3- 乙基戊烷, 3- 乙基戊烷与 1, 反 2- 二甲基环戊烷完全分离, 分离度达到 1.976, 3- 乙基戊烷与 1, 反 3- 二甲基环戊烷之间的分离度也达到了 0.894, 因此本方法分离效果优于国家标准的规定。美国 ASTM: D5134-98 要求 2- 甲基庚烷与 4- 甲基庚烷的分离度不小于 1.35, 而我们分析的 2- 甲基庚烷与 4- 甲基庚烷的分离度为 1.605, 远好于美国标准的规定。

3) 样品浓度实验

将苏北马三井某泥岩低沸点有机溶剂抽提液在负压浓缩器内低温浓缩依次至 2mL、1mL 和 0.2mL, 各取 4 μ L 进色谱分析, 统计 C₅₋₃ 至 C₇ 之间有关物质的峰高见表 1-4。

表 1-4 马三井某泥岩低沸点溶剂抽提浓缩实验

峰号	化 合 物	电信号 (μ V)		
		2mL	1mL	0.2mL
C ₅₋₃	环戊烷	167	283	289
C ₅₋₄	2,3- 二甲基丁烷		113	130
C ₅₋₅	2- 甲基戊烷	661	920	1062
C ₅₋₆	3- 甲基戊烷	699	978	1145
C ₆	正己烷	1961	2754	3228
C ₆₋₂	2,2- 二甲基戊烷			
C ₆₋₃	甲基环戊烷	2640	3550	4557
C ₆₋₄	2,4- 甲基戊烷			58
C ₆₋₅	2,2,3- 三甲基丁烷	251	328	466
C ₆₋₆	笨	94	126	161
C ₆₋₇	3,3- 二甲基戊烷	174	208	311
C ₆₋₈	环己烷	1056	1411	1882

续表

峰号	化合物	电信号 (μV)		
		2mL	1mL	0.2mL
C ₆₋₉	2-甲基己烷	529	688	976
C ₆₋₁₀	2,3-二甲基戊烷	243	322	457
C ₆₋₁₁	1,1-二甲基环戊烷	141	175	251
C ₆₋₁₂	3-甲基己烷	839	1078	1538
C ₆₋₁₃	1,顺 3-二甲基环戊烷	1356	1768	2057
C ₆₋₁₄	1,反 3-二甲基环戊烷	1211	1640	2240
C ₆₋₁₅	3-乙基戊烷			
C ₆₋₁₆	1,反 2-二甲基环戊烷	2089	3693	5202
C ₇	正庚烷	1960	2675	3734

从表 1-4 可以看出,随着样品的浓缩,各物质的峰高逐渐增加,但并不是与样品体积减少的比例成对应关系,这是因为在样品浓缩过程中,低沸点有机溶剂减少的同时轻烃也在挥发,只不过低沸点有机溶剂减少的速度要比轻烃挥发得快得多,因此样品的浓缩要视情况适可而止,一般在 0.2mL 左右。

4) 岩石样品中轻烃的制备与分析

取南阳安棚 3354.95m 泥岩若干,粗碎至 4 ~ 5mm 左右,称取 40g 放入抽提罐内,加入 150 ~ 200mL 低沸点有机溶剂,盖紧罐盖,旋转切削抽提 3min,冷却后于冰柜中过滤,滤液在低温负压浓缩器内浓缩后待测。打开色谱仪,设置好已确定的色谱条件,待仪器稳定后,开始进样分析,进样量视情况在 2 ~ 6 μL 之间调整,分析结果见图 1-3。

分析结果表明,色谱图上难分离的物质对 C₅₋₃ (环戊烷) 与 C₅₋₄ (2,3-二甲基丁烷) 峰高分离度为 0.613, C₆₋₁₃ (1,顺 3-二甲基环戊烷) 与 C₆₋₁₄ (1,反 3-二甲基环戊烷) 达到完全分离,远高于 GB/T18430.1-2001 要求峰高分离度不小于 0.5 的标准,并且在 C₆₋₁₄ (1,反 3-二甲基环戊烷) 与 C₆₋₁₆ (1,反 2-二甲基环戊烷) 之间分离出了 C₆₋₁₅ (3-乙基戊烷), C₆₋₁₄ 与 C₆₋₁₅ 之间峰高分离度为 2.624,远大于 0.5 的要求。岩石低沸点溶剂抽提方法能够快速抽提南阳安棚 3354.95m 泥岩中的 C₅ 以后的轻质、中质及重质烃类物质,色谱分离效果优于 GB/T18430.1-2001 的标准,资料信息丰富,不仅能提供如苯、甲苯和二甲苯等轻芳香烃信息,而且能提供轻、中、重质烃类物质如 iC₁₃、iC₁₄、C₁₅、C₁₆nor-Pr、Pr、Ph 直到 C₃₃ 甚至 C₃₃ 以上的正构烃类物质信息。

5) 样品平行分析实验

用苏北马三井某泥岩进行样品平行性分析,实验采用两个抽提罐分别加入 40g 的 4 ~ 5mm 泥岩,旋转切削抽提 3min 后过滤浓缩分析,选取 8 个指纹参数计算其相对误差,结果见表 1-5。从表 1-5 可以看出,8 个指纹参数的相对误差都小于 10%,完全符合 GB/T18430.1-2001 的要求,说明本方法稳定可靠。

