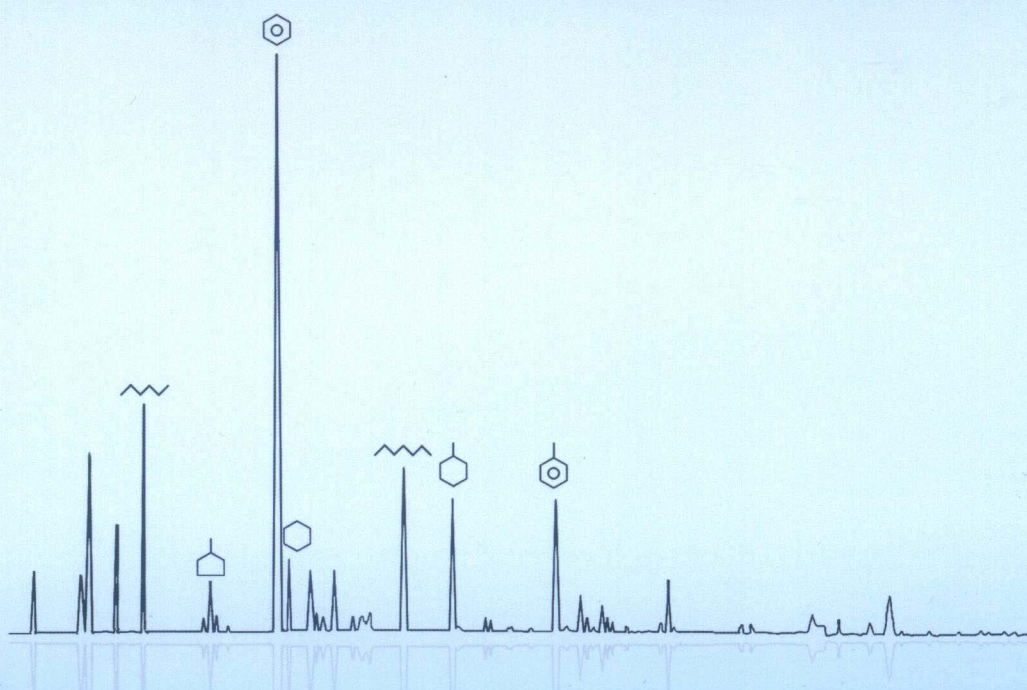


天然气轻烃地球化学

TIANRANQI QINGTING DIQIU HUAXUE

胡国艺 李 剑 谢增业 于 聪 著



石油工业出版社

天然气轻烃地球化学

胡国艺 李 剑 谢增业 于 聪 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书总结了天然气轻烃地球化学分析技术、方法及应用,重点介绍了轻烃生成的催化和裂解作用、不同类型气源岩轻烃生成的地球化学特征、影响轻烃分布的次生地球化学作用、海相天然气形成过程的轻烃识别、生物气轻烃地球化学特征及成因机制、煤成气和油型气轻烃地球化学特征及鉴别和主要含气区天然气轻烃地球化学应用等方面内容。

本书适合从事天然气勘探开发工作的科研人员及高等院校师生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气轻烃地球化学/胡国艺等著. —北京:石油工业出版社,2018. 1

ISBN 978 - 7 - 5183 - 2403 - 3

I. ①天… II. ①胡… III. ①天然气 - 地球化学
IV. ①P618. 130. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 000166 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址:www. petropub. com

编辑部:(010)64523598 图书营销中心:(010)64523633

经 销:全国新华书店

印 刷:北京久佳印刷有限责任公司

2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:18. 75

字数:455 千字

定价:120. 00 元

(如出现印装质量问题,我社图书营销中心负责调换)

版权所有,翻印必究



序

轻烃是石油和天然气的过渡组分,在油气地球化学中占有重要地位。20 世纪 40—50 年代开启了轻烃研究,其发展经历了四个阶段:以热裂解为基础的轻烃成因研究阶段、以过渡金属催化为基础的轻烃成因研究阶段、以热蒸发分馏和生物降解作用等为主的轻烃次生变化研究阶段以及轻烃单体烃碳同位素研究阶段。每个阶段都涌现出了大量高水平研究成果,尤其颇多化学家的加入使其学科交叉性突显。

天然气中轻烃含量很低,分析难度大,但轻烃化合物种类和数量较多,蕴含了丰富的地球化学信息,故是油气地球化学研究不可或缺的目标之一。利用轻烃地球化学指标不仅可以用来确定天然气的成熟度、识别气藏遭受水洗或生物降解作用、示踪天然气来源,还可以划分天然气成因类型。中国学者在轻烃地球化学分析技术、鉴别指标建立及应用研究方面做了卓绝努力,建立并完善了诸多普遍性指标,并将其很好地应用到了各大油气田,解决了实际存在的地质问题。如林壬子教授主编的《轻烃技术在油气勘探中的应用》一书,总结了我国轻烃地球化学早期的研究成果;王培荣教授编著的《烃源岩与原油中轻馏分测定及地球化学应用》一书,总结了烃源岩轻馏分分析方法和应用等开创性研究成果;胡国艺等对我国各大气田天然气轻烃分布特征进行了系统研究,完善了用以鉴别煤成气和油型气轻烃组成的三角图图版,新建了煤成气和油型气成因鉴别的轻烃单体烃碳同位素指标,丰富了轻烃微生物成因理论。

《天然气轻烃地球化学》是一本发展轻烃理论并使之系统性、创新性、应用性升华的专著。该书从轻烃地球化学的发展历程、理论基础、实验手段入手,系统分析了天然气生成、运移到成藏过程中各种影响轻烃分布的因素,对气源岩热解气、生物气、煤成气和油型气轻烃特征做了深入研究,轻烃的新指标体系的建立和新技术的应用在鄂尔多斯盆地、四川盆地和塔里木盆地油气勘探中发挥了重要作用,做到了理论联系实际,深入浅出,内容夯实,该书对推动轻烃地球化学的发展将具有重要的影响作用。

《天然气轻烃地球化学》的作者是以胡国艺为首的年轻人,这标志着年轻一代已成为我国地球化学研究的中坚力量,故其出版是可喜可贺,值得读者阅读,并可受益匪浅的。年轻人只要选准研究目标,在前人科研成果的基础上,学风浩然,潜心钻研,坚持勤奋,创新开拓,科技之花定会鲜艳开放。

中国科学院 院士



前 言

轻烃是天然气的最重要组成之一,含有极其重要和丰富的地球化学信息。轻烃地球化学研究历史悠久,在 20 世纪 40—50 年代,轻烃地球化学的研究工作就已经开始,由于受到当时分析检测手段方法的局限,轻烃化合物的研究基本上局限于其族组成在不同类型原油对比方面。在 20 世纪 70 年代末—90 年代初,以 Thompson 等为代表的轻烃热裂解成因机制理论和以 Mango 为代表的轻烃催化成因机制理论得到了快速发展。21 世纪初,George 等开展了水洗等次生作用对轻烃分布的影响研究。我国的轻烃地球化学应用研究始于 20 世纪 80 年代,特别是近 20 多年来有关这方面研究成果报道很多,如林壬子教授 1992 年首次主编了《轻烃技术在油气勘探中的应用》,王培荣教授 2011 年编著了《烃源岩与原油中轻馏分测定及地球化学作用》,这两本代表性著作作为我国学者从事轻烃地球化学研究提供了重要的指南。

第一作者自 1994 年参加工作以来,一直从事天然气地球化学和地质学的研究。受蒋助生教授等“八五”国家天然气科技攻关在天然气轻烃地球化学方面研究成果的启迪,自“九五”以来在近 20 多年科研工作中,将天然气轻烃地球化学作为研究的一个重点方向,将轻烃分析技术和方法广泛应用到天然气地质研究,系统研究天然气轻烃成因及其分布特征,在大气田天然气成因鉴别及气源对比中发挥了一定的作用。

在恩师戴金星院士的鼓励 and 指导下,笔者将近 20 多年来在天然气轻烃地球化学方面成果系统总结成书。该书涉及的主要内容包括轻烃地球化学研究进展、天然气轻烃分析技术和方法、轻烃生成机理与特征、成气及成藏过程中的轻烃示踪作用,以及轻烃在四川、塔里木和鄂尔多斯等重点盆地中地球化学应用等。

本书的完稿是集体智慧的结晶。各章作者如下:第一章胡国艺、李志生、于聪;第二章李剑、宁占武;第三章胡国艺;第四章胡国艺、谢增业;第五章胡国艺、罗霞;第六章胡国艺、李谨;第七章胡国艺;第八章胡国艺、于聪、刘丹;第九章谢增业、胡国艺;第十章胡国艺、于聪、谢增业、龚德瑜、韩文学、彭威龙。胡国艺、李剑、谢增业、于聪对全文审校,最终由胡国艺统稿并定稿。

本书在出版过程中一直得到戴金星院士的关心,张水昌和魏国齐等教授给予了大量的帮助和支持,中国石油油气地球化学重点实验室黄凌、帅燕华、张文龙、徐宜瑞、翁娜和天然气成藏与开发重点实验室的李志生、罗霞、张英、马成华、孙庆武、李谨、韩中喜等在取样和实验分析等方面给予了无私的帮助,在此对他们表示诚挚的感谢。

此书的出版如能给读者一点启示或帮助是作者们最大欣慰。由于笔者水平有限,书中不当、不妥之处在所难免,敬请读者批评指正和谅解。

目 录

第一章 轻烃概述及地球化学应用	(1)
第一节 轻烃概述及物理性质	(1)
第二节 轻烃分析实验技术	(5)
第三节 轻烃地球化学研究进展	(14)
第四节 轻烃地球化学参数及其应用	(19)
第二章 催化和裂解作用对轻烃生成的影响	(26)
第一节 实验条件及热解产物的定性、定量分析	(26)
第二节 热解产物的组成特征	(32)
第三节 部分轻烃参数的应用	(37)
第四节 蒙脱石催化生成轻烃机理推测	(40)
第三章 烃源岩热解轻烃生成特征	(44)
第一节 烃源岩热解轻烃生成定量方法	(44)
第二节 煤系烃源岩轻烃生成模式及碳同位素组成特征	(45)
第三节 海相烃源岩轻烃生成模式及碳同位素组成	(48)
第四节 热解轻烃参数分析	(51)
第四章 成藏过程对天然气轻烃组成的影响	(55)
第一节 天然气运移过程中轻烃组成的变化	(55)
第二节 天然气轻烃在运移相态判识中的应用	(62)
第三节 天然气聚集模式对轻烃组成的影响	(66)
第五章 天然气形成过程的轻烃判识	(73)
第一节 原油裂解气和干酪根裂解气的识别方法	(73)
第二节 塔里木盆地台盆区两种裂解气轻烃判识	(79)
第三节 分散型原油裂解气和聚集型原油裂解气	(83)
第六章 生物气轻烃地球化学特征及其成因	(87)
第一节 生物气田形成的地质背景	(87)
第二节 生物气组分和同位素地球化学特征	(88)
第三节 生物气轻烃地球化学特征	(91)
第四节 生物气轻烃成因	(94)
第七章 煤成气和油型气地球化学特征及成因鉴别	(100)
第一节 煤成气轻烃地球化学特征	(100)
第二节 油型气轻烃地球化学特征	(112)
第三节 煤成气和油型气成因鉴别	(117)

第八章 鄂尔多斯盆地典型大气田天然气轻烃地球化学特征及应用 (136)

第一节 苏里格气田天然气轻烃地球化学特征及应用 (136)

第二节 榆林气田天然气成因及来源 (146)

第三节 靖边气田天然气轻烃地球化学特征及气源 (156)

第九章 四川盆地天然气轻烃地球化学特征及应用 (185)

第一节 震旦系—寒武系天然气轻烃组成特征及应用 (185)

第二节 石炭系—雷口坡组天然气轻烃组成特征及应用 (204)

第三节 须家河组煤成气轻烃地球化学特征及其影响因素 (213)

第十章 塔里木盆地天然气轻烃地球化学特征及应用 (225)

第一节 台盆区油型气轻烃组成及气源对比 (225)

第二节 库车坳陷天然气轻烃地球化学特征及气源分析 (251)

第三节 塔西南坳陷油气轻烃地球化学特征 (262)

参考文献 (282)

第一章 轻烃概述及地球化学应用

第一节 轻烃概述及物理性质

一、轻烃概念

轻烃术语源于石油化学,一般是指沸点小于 200°C 的烃类化合物,包括正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳香烃, $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 正构烷烃的沸点范围为 $-161.5\sim 195^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 的烃类在常温常压下呈气态,称为气态轻烃。 $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 的烃类在常温常压下呈液态,称为液态轻烃。液态轻烃中最轻的部分是 C_5 。

轻烃是石油和天然气的重要组成部分,在油气地球化学中占有重要地位。国内外学者对轻烃的成因机理和地球化学应用等方面开展了大量的研究,对轻烃概念也有不同的定义。戴金星等(1993)认为轻烃系指沸点在 200°C 以下的汽油烃,即分子碳数为 $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 的烷烃化合物,同时,可以把天然气中伴生的部分凝析油和轻质油理解为轻烃;郭瑞超等(2009)将 $\text{C}_5\text{—C}_7$ 部分化合物划分为轻烃;Mango(1997)认为轻烃主要包括 $\text{C}_1\text{—C}_9$ 部分化合物;沈忠民等(2011)指出轻烃为 $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 部分化合物;Odden 等(1998)将轻烃化合物的碳数范围延伸至 C_{13} ;段毅等(2014)将轻烃化合物的定义为 $\text{C}_1\text{—C}_{13}$ 烃类;王培荣等(2011)将 $\text{C}_1\text{—C}_{13}$ 化合物统称为轻馏分。本书中轻烃的范围包括 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 化合物,以 $\text{C}_6\text{—C}_8$ 化合物为研究重点,少量涉及 $\text{C}_8\text{—C}_{13}$ 部分。

轻烃的来源十分广泛,包括油田、气田、天然气净化厂等生产流程中的伴生气和凝析油。

二、轻烃化合物种类

理论上,轻烃化合物的种数随着碳数的增加而迅速增加。除 C_1 、 C_2 和 C_3 轻烃只有 1 种化合物外, C_4 有 2 种化合物, C_5 有 4 种, C_6 有 8 种, C_7 有 17 种, C_8 有 45 种。

实际上,油气中轻烃化合物的种数低于理论数。采用长 50m、内径 0.25mm 的 OV-1 毛细管柱色谱对天然气轻烃化合物的分析谱图如图 1-1 和表 1-1 所示, $\text{C}_1\text{—C}_8$ 的轻烃化合物共计有 55 种, $\text{C}_1\text{—C}_6$ 轻烃化合物种数与理论数相同, C_7 有 16 种, C_8 有 22 种。

在色谱分析中,同碳数的轻烃化合物出峰顺序为异构烷烃、环烷烃、正构烷烃和芳香烃。

三、轻烃化合物物理性质

轻烃主要化合物的物理参数变化如表 1-2 所示,其主要物理性质如下。

(一)相态

在常温下,甲烷至丁烷是气体,戊烷至癸烷是液体,相对密度变化的规律是随着相对分子质量的增加而逐渐增大,但都小于 1。

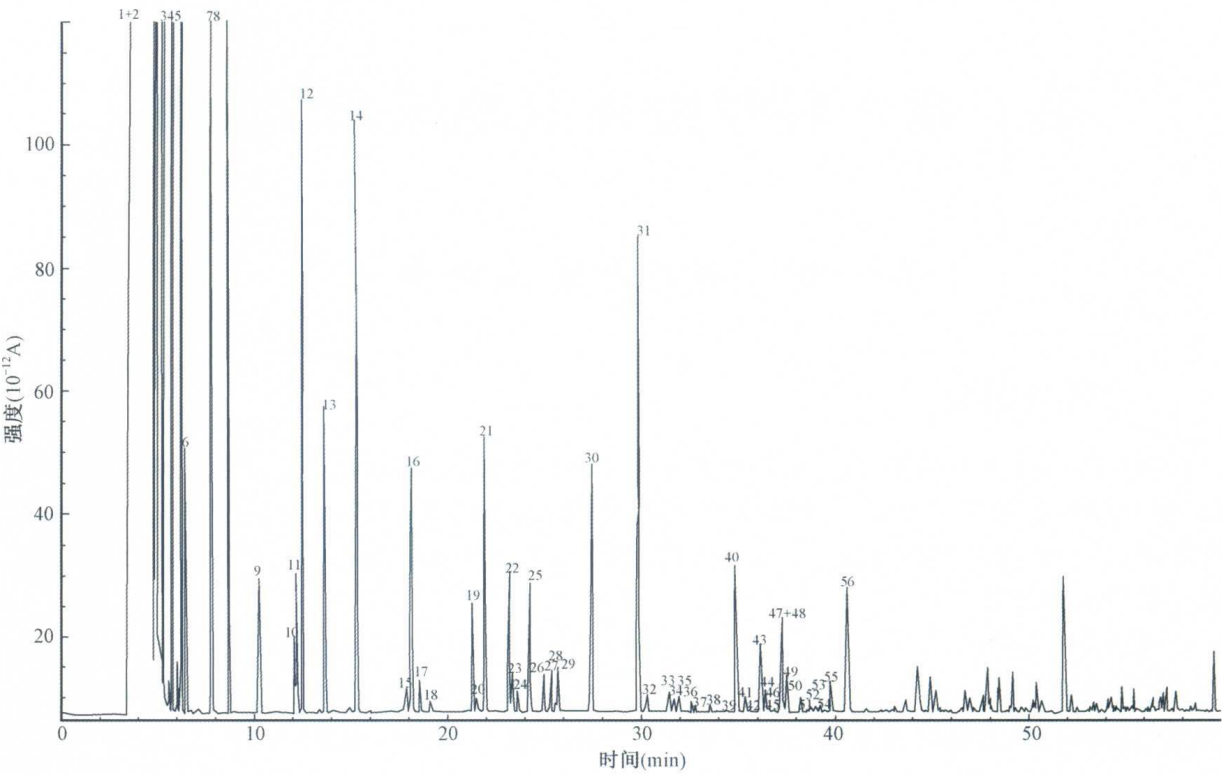


图 1-1 天然气中轻烃色谱图

表 1-1 气相色谱轻烃鉴定结果表

峰号	碳数	组分名称	峰号	碳数	组分名称
1	C ₁	甲烷	19	C ₆	苯
2	C ₂	乙烷	20	C ₇	3,3-二甲基戊烷
3	C ₃	丙烷	21	C ₆	环己烷
4	C ₄	异丁烷	22	C ₇	2-甲基己烷
5	C ₄	正丁烷	23	C ₇	2,3-二甲基戊烷
6	C ₅	2,2-二甲基丙烷	24	C ₇	1,1-二甲基环戊烷
7	C ₅	异戊烷	25	C ₇	3-甲基己烷
8	C ₅	正戊烷	26	C ₇	顺-1,3-二甲基环戊烷
9	C ₆	2,2-二甲基丁烷	27	C ₇	反-1,3-二甲基环戊烷
10	C ₅	环戊烷	28	C ₇	3-乙基戊烷
11	C ₆	2,3-二甲基丁烷	29	C ₇	反-1,2-二甲基环戊烷
12	C ₆	2-甲基戊烷	30	C ₇	正庚烷
13	C ₆	3-甲基戊烷	31	C ₇	甲基环己烷
14	C ₆	正己烷	32	C ₈	2,2-二甲基己烷
15	C ₇	2,2-二甲基戊烷	33	C ₇	乙基环戊烷
16	C ₆	甲基环戊烷	34	C ₈	2,5-二甲基己烷
17	C ₇	2,4-二甲基戊烷	35	C ₈	2,4-二甲基己烷
18	C ₇	2,2,3-三甲基丁烷	36	C ₈	反,顺-1,2,4-三甲基环戊烷

续表

峰号	碳数	组分名称	峰号	碳数	组分名称
37	C ₈	3,3-二甲基环己烷	47	C ₈	3-甲基庚烷
38	C ₈	反,顺-1,2,3-三甲基环戊烷	48	C ₈	顺-1,3-二甲基环己烷
39	C ₈	2,3,4-三甲基戊烷	49	C ₈	反-1,4-二甲基环己烷
40	C ₇	甲苯	50	C ₉	2,2,4,4-四甲基戊烷
41	C ₈	2,3-二甲基己烷	51	C ₈	反-1-甲基,3-乙基环戊烷
42	C ₈	2-甲基,3-乙基戊烷	52	C ₈	顺-1-甲基,3-乙基环戊烷
43	C ₈	2-甲基庚烷	53	C ₈	反-1-甲基,2-乙基环戊烷
44	C ₈	4-甲基庚烷	54	C ₈	1,1-甲基乙基环戊烷
45	C ₈	3,4-二甲基己烷	55	C ₈	反-1,2-二甲基环己烷
46	C ₈	顺,顺-1,2,4-三甲基环戊烷	56	C ₈	正辛烷

表 1-2 部分轻烃化合物的物理参数(汪巩,1985;林壬子,1992)

名称	沸点(℃)	熔点(℃)	相对密度	状态
甲烷	-161.4	-182.5	0.424	气体
乙烷	-88.6	-182.7	0.5462	
丙烷	-42.2	-187.1	0.5824	
正丁烷	-0.5	-138.3	0.5788	
异丁烷	-12	-159	—	
正戊烷	36.1	-129.7	0.6263	液体
异戊烷	28	-160	0.620	
正己烷	68.7	-95.3	0.6594	
2-甲基戊烷	60	-154	—	
3-甲基戊烷	63	-118	—	
2,2-二甲基丁烷	50	-98	—	
2,3-二甲基丁烷	58	-129	0.662	
庚烷	98.4	-90.6	0.6837	
辛烷	125.4	-56.8	0.7028	
环丙烷	-32.9	-127.6	0.720(-79℃时)	
环丁烷	12	-80	0.703(0℃时)	
环戊烷	49.3	-93	0.745	
环己烷	80.8	6.5	0.779	
甲基环己烷	102	—	0.769	
环辛烷	148	11.5	0.836	
苯	80.1	5.49	—	
甲苯	110.625	-94.99	—	

(二) 沸点

沸点一般随着碳链的增长、相对分子质量的增加而增高,甲烷最低,为 -161.4°C ,而且随碳数的增加低碳数烷烃的差值较大,如甲烷与乙烷之间相差 72.8°C ,从戊烷开始,每增加一个碳数,沸点约升高 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。在相同碳数的异构体中,直链烃的沸点较高,支链烃越多,沸点越低。环烷烃的沸点比同碳数的直链烷烃和支链烷烃高,如环己烷比正己烷沸点高 12.1°C ;苯和甲苯沸点均比同碳数的链烷烃高,但与同碳数的环烷烃比较接近。

(三) 熔点

甲烷至丙烷的熔点变化不规则,其他直链烷烃同系物的熔点基本是随着碳数的增大熔点增高,因为分子越大,分子间的表面积就越大,分子间的接触部分就增多,从而分子间的作用力也越强,所以熔点就高。支链烷烃的熔点明显低于同碳数正构烷烃,同碳数的环烷烃熔点一般比链烷烃高,轻芳香烃的熔点变化较大,如甲苯的熔点为 -94.99°C ,明显低于苯的熔点(5.49°C)。

(四) 水中溶解度

常温下轻烃在水中的溶解度一般很低(表1-3),而且不同的组分和不同的碳原子数其溶解度又有很大差别。其中芳香烃的溶解度大于环烷烃,环烷烃的溶解度又大于烷烃,在每一种组分中溶解度又随碳原子数的增加而减少。虽然轻烃在水中的溶解度随温度的升高而增加,但在目前公认的生油温度为 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ 时,轻烃在水中的溶解度不超过 10mg/L 。而且轻烃的水溶解度还随水中盐度的增加而减少,各种成分在 $20\%\text{NaCl}$ 溶液中的溶解度与在蒸馏水中的溶解度之比是:戊烷,15%;苯,20%;甲苯,19%;甲基环戊烷,14%。如果含盐度达到35%,那么烃的可溶性将减少93%~99%。

表 1-3 部分轻烃化合物在水(25°C ,蒸馏水)中的溶解度 (单位:mg/L)

化合物		据 Price(1976)	据 McAuliffe(1966)
正构烷	正戊烷	39.5 ± 0.6	38.5 ± 1.2
	正己烷	9.47 ± 0.20	9.5 ± 1.2
	正庚烷	2.24 ± 0.04	2.93 ± 0.20
	正辛烷	0.431 ± 0.012	0.66 ± 0.06
	正壬烷	0.122 ± 0.007	0.220 ± 0.021
异构烷烃	2,4-二甲基戊烷	4.41 ± 0.05	4.06 ± 0.29
	2,2,4-三甲基戊烷	1.14 ± 0.02	2.2 ± 0.12
	异戊烷	48.0 ± 1.0	47.8 ± 1.6
环烷烃	环戊烷	160.0 ± 2.0	156.0 ± 9.0
	甲基环戊烷	41.8 ± 1.0	42.0 ± 1.6
	环己烷	66.5 ± 0.8	55.0 ± 2.3
	甲基环己烷	16.0 ± 0.2	14.0 ± 1.2

续表

化合物		据 Price(1976)	据 McAuliffe(1966)
芳香烃	苯	1740.0 ± 17.0	1780 ± 45
	甲苯	554.0 ± 15.0	515 ± 17
	1,2,4-三甲基苯	51.9 ± 1.2	57 ± 4
	乙基苯	131.0 ± 1.4	152 ± 8
	异丙基苯	48.3 ± 1.2	50 ± 5

(五)岩石中扩散系数

D. Leythaeuser(1983)对部分轻烃化合物在饱和水的页岩扩散系数的测定结果如表 1-4 所示,随着碳数的增加,轻烃化合物的扩散系数降低,甲烷和乙烷的扩散系数高,扩散系数分布在 10⁻⁶数量级内,丙烷—戊烷次之,扩散系数分布在 10⁻⁷数量级内,而已烷和庚烷的扩散系数最低,分布在 10⁻⁸数量级内。一般情况下,异构烷烃的扩散系数比正构烷烃稍大。

表 1-4 通过饱和水的页岩孔隙的轻烃扩散系数(D) (Leythaeuser,1983)

烷烃	D 值(cm ² /s)	烷烃	D 值(cm ² /s)	烷烃	D 值(cm ² /s)
CH ₄ *	2.12 × 10 ⁻⁶	iC ₄ H ₁₀	3.75 × 10 ⁻⁷	nC ₆ H ₁₄	8.20 × 10 ⁻⁸
C ₂ H ₆ *	1.11 × 10 ⁻⁶	nC ₄ H ₁₀	3.01 × 10 ⁻⁷	nC ₇ H ₁₆	4.31 × 10 ⁻⁸
C ₃ H ₈ *	5.77 × 10 ⁻⁷	nC ₅ H ₁₂	1.57 × 10 ⁻⁷	nC ₁₀ H ₂₂	6.08 × 10 ⁻⁹

* 根据实测数据的趋势线(回归线)外推得出。

第二节 轻烃分析实验技术

一、烃源岩吸附和热解轻烃分析技术

烃源岩吸附轻烃通常采用的传统脱气方法主要为气体抽提法、热蒸发气体析脱法、酸溶解法和顶部空间气体分析法,但这些分析方法只能测定烃源岩中吸附的残余轻烃,由于扩散、吸附等因素的影响,这些残余轻烃难以反映烃源岩在不同热演化阶段生成的天然气性质。随着热模拟技术和同位素分析新技术的发展,国内蒋助生等在“八五”至“九五”期间将热解器与 GC 和 GC-IR-MS 联接,可以快捷、方便地进行各类烃源岩在不同演化阶段轻烃生成的测试分析,从而可以完成天然气与烃源岩之间的直接动态对比,确定气源及其形成演化阶段。

在烃源岩和油气运移路径上的输导层中,都吸附有一定数量的烃类。随着分析水平的不断提高,可以检测到 C₁—C₄₀的吸附烃。在常规有机地球化学研究中,岩石进行氯仿抽提,取抽提物中的烃类进行分析。但由于轻烃沸点低,C₁—C₁₀范围的轻烃在进行抽提定量和抽提物族组分分离时已挥发,难以为科研工作提供有效的分析数据。为弥补这项工作的缺陷,可采用岩石吸附烃和热解烃的轻烃分析技术,应用不同演化阶段生成的热解产物进行气源动态对比,更好地解释地质条件下油气演化规律。

具体分析方法是热模拟装置采用 SGE 热解器,轻烃采用 HP50m PONA 毛细管柱分析得到吸附轻烃色谱图。实验所选样品为颗粒状,保持岩石样品的原始结构,实验结果更接近地质条件下天然气生成过程。

(一)仪器组成

仪器组成主要包括澳大利亚 SGE 公司生产的高温热解器、气相色谱仪或同位素质谱仪及微机数据系统。SGE 热解器(其热解装置可在 900℃ 以下各温度点长时间恒温工作)通过接口与气相色谱仪或同位素质谱仪相连。样品在氦气流中加热到预定温度。烃类组分在氦气吹扫下进入液氮冷阱中,达到预定时间后,热解器温度迅速降至室温。

(二)分析测定步骤

- (1) 烃源岩样品人工粉碎、过筛,取 20 ~ 60 目(0.9 ~ 2.8mm)的颗粒进行分析测定;
- (2) 称取一定量样品装入热解器的不锈钢管容器;
- (3) 采用长 50m,内径 0.25mm 的 OV-1 毛细管柱色谱分析。岩样在氦气流中加热到各

设定温度,按要求恒温加热 30min,岩样中热解烃随氦气进入液氮冷阱收集器,达到预定反应时间后,热解器温度迅速降至室温,撤去冷阱,开始色谱分析。

(三)分析结果

利用上述实验方法,可以测定烃源岩在不同热演化过程中的轻烃组分或单体化合物的组分和碳同位素组成,图 1-2 为鄂尔多斯西缘平凉地区平凉组有机质类型为 I 型的烃源岩在不同模拟温度下热解轻烃色谱图。从图 1-2 中可看出,在 400℃ 时,该烃源岩有机质可能还处于成熟阶段,主要以支链烷烃和环烷烃生成为主,而苯和甲苯含量很低;在 500℃ 时,烃源岩有机质成熟度较高,生成轻烃中苯和甲苯含量逐渐增加;在过成熟阶段(600℃)生成的轻烃中苯含量占绝对优势,甲苯含量非常低。

表 1-5 为藻类体和镜质体单显微组分在不同温度下热解轻烃甲苯碳同位素值的变化,从 400 ~ 650℃,藻类体轻烃产物中甲苯碳同位素值分布在 -27.4‰ ~ -27.1‰,镜质体热解轻烃甲苯碳同位素值分布在 -23.0‰ ~ -21.7‰。

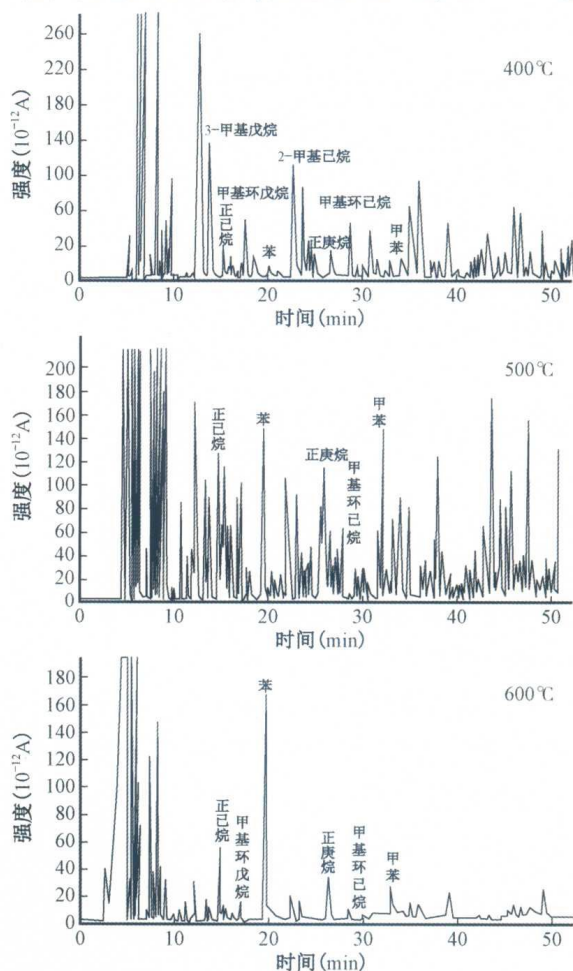


图 1-2 鄂尔多斯西缘平凉组烃源岩不同温度下热解轻烃组成分布(李剑等,2001)

表 1-5 不同模拟温度下两种显微组分生成的甲苯碳同位素值(李剑等,2001)

加热温度(℃)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}(\text{‰})$	
	藻类体	镜质体
400	-27.3	-22.9
500	-27.4	-23.0
600	-27.1	-21.7
650	-27.2	-22.0

二、天然气轻烃分析技术

天然气轻烃组成分析采用色谱仪,色谱柱为 HP-PONA 毛细管柱,50m × 0.2mm × 0.5μm,色谱柱前端约 30cm 插入液氮冷阱。轻烃分析可以采用天然气直接进样方法,进样量一般为 10~15mL,天然气通过氦气载气进入色谱柱,微量轻烃被液氮冷冻 20min 之后,移走冷阱,轻烃在色谱中分离,通过氢火焰检测器检测天然气中轻烃(C₅—C₈)组成。色谱升温程序为初始温度 30℃,恒温 15min,然后分别以 1.5℃/min 程序升温至 70℃、3℃/min 程序升温至 160℃和 5℃/min 程序升温至 280℃,恒温 20min,色谱仪进样口温度为 120℃,FID 检测器温度为 320℃。

轻烃化合物定性采用美国 Agilent 公司生产的 PONA 色谱分析标样,混合标样从异丁烷到正辛烷共计 53 个化合物,化合物定量采用单个化合物的峰面积进行相对定量,在每批样品分析前进行轻烃标样分析,确保样品的分析质量和不同批次样品分析的对比性。

天然气轻烃单体烃碳同位素分析采用气相色谱—同位素质谱仪。色谱分析条件同上述轻烃组成分析方法,轻烃单体烃在燃烧炉(CuO,950℃)中转化为 CO₂和 H₂O,CO₂ 进入同位素质谱仪,分析各组份碳同位素组成,分析精度为 0.2‰左右(蒋助生等,2000),分析谱图如图 1-3 所示。

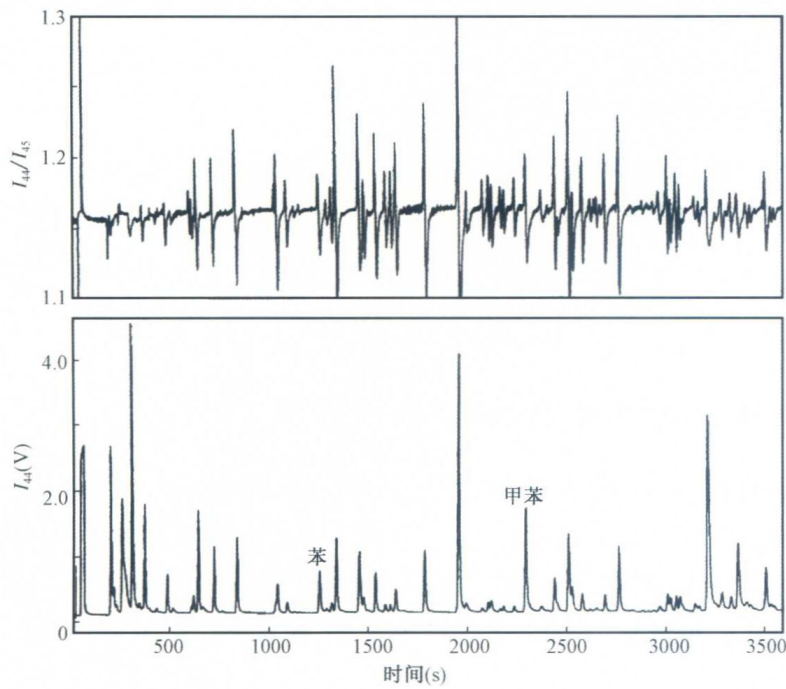


图 1-3 塔参 1 井烃源岩 400℃ 热模拟轻烃碳同位素(GC-C-IR-MS)组成分析图(蒋助生等,2000)

(一) 轻烃检测重复性

天然气中轻烃(C_6-C_7)含量很低,为了确保轻烃检测精度的可靠性,对天然气轻烃分析结果的重复性进行分析,图 1-4 为取自柴达木盆地涩北气田台南 4-11 井生物气在不同时间轻烃组成分析色谱图,尽管生物气中轻烃含量很低,但不同时间测定的轻烃组成非常相似,表明天然气轻烃检测的重复性较好。

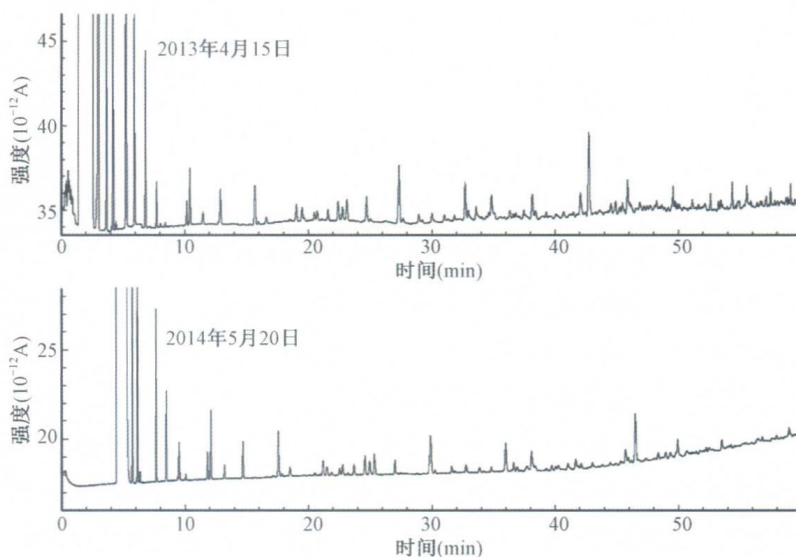


图 1-4 柴达木盆地台南 4-11 井生物气在不同时间测定的轻烃色谱图

对天然气轻烃单体烃碳同位素检测重复性也进行了分析,同一个样品在不同时间对轻烃单体碳同位素测定了 3 次,结果见图 1-5,主要轻烃单体烃碳同位素比值不同时间测定的结果非常接近,最大差值不超过 0.5‰,表明轻烃检测结果的重复性较好,测定精度较高。

(二) 加热温度对轻烃组成的影响

郎东升等(2008)使用 HP-PONA 测试样做加热温度对轻烃参数的影响实验,温度分别设置为 40℃、60℃、80℃ 和 100℃,在以上 4 个温度点对样品分别加热,通过对分析数据的归纳总结,随着加热温度的升高,轻烃比值参数也有一定的变化,苯/环己烷和甲苯/甲基环己烷这两项参数随着温度的升高逐渐增加(图 1-6)。因此,为了保证分析数据的可比性,轻烃分析的加热温度应该统一,实验室采用常温 20℃ 左右。

三、流体包裹体中轻烃分析技术

成岩过程中形成的流体包裹体是古流体“化石”,真实地记录着地质历史中蕴含着关于烃类生成、演化、运移及储存条件的信息。

具体的流体包裹体轻烃分析方法是挑选出的油气包裹体样品碎成一定粒径的颗粒,经抽提后在烘箱中烘干。将制好的样品装入样品管中,在 320℃ 下加热 20min 进行热裂解。产生的烃类组分在氮气的吹扫下进入冷阱,然后撤去冷阱,烃类进入毛细管柱进行轻烃单体烃分析,计算机采集和处理分析数据。

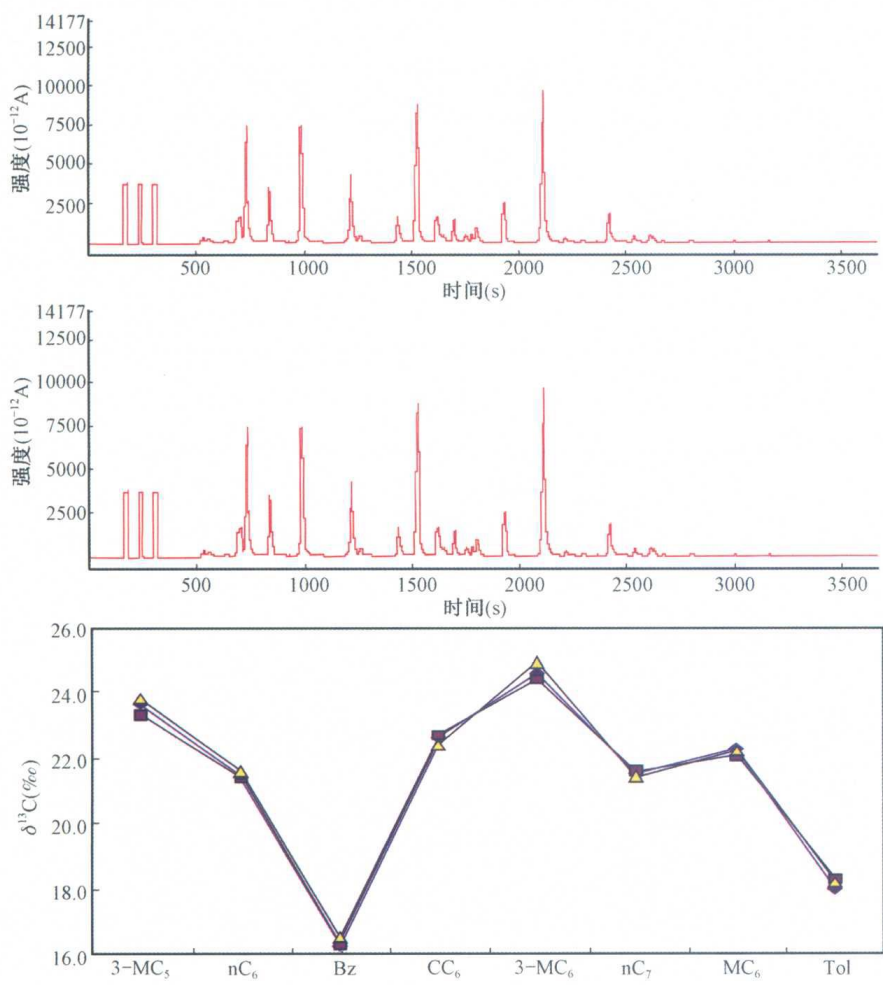


图 1-5 鄂尔多斯盆地陕 118 井天然气在不同时间 3 次测定的单体烃碳同位素组成图
3-MC₅—3-甲基戊烷;nC₆—正己烷;Bz—苯;CC₆—环己烷;
3-MC₆—3-甲基己烷;nC₇—正庚烷;MC₆—甲基环己烷;Tol—甲苯

因包裹体含气量少,剔除岩石吸附气的污染是重要环节之一,为了消除这一因素的影响,主要采取两种措施,首先取 5~10g 样品(40~60 目),进行多次二氯甲烷和甲醇(93:7)混合(DCM:二氧甲烷,MeOH:甲醇)溶剂抽提直至色谱无法检测为止,再用 H₂O₂ 氧化,在 60℃ 烘干。具体步骤如图 1-7 所示。

图 1-8 为典型的油气包裹体的轻烃色谱图。包裹体中烃类保持了地质历史时期的原有面貌,因此,包裹体中烃类检测对于天然气成藏研究具有特别重要的意义。

四、固相微萃取轻烃分析技术

固相微萃取技术(SPME)为一项新的分离技术。它主要适用于水中水溶性有机质的快速分析。该方法的主要优点是:① 简便、快捷,不使用任何溶剂;② 样品量很少;③ 容易与 GC、GC-MS 结合使用,进行直接分析。

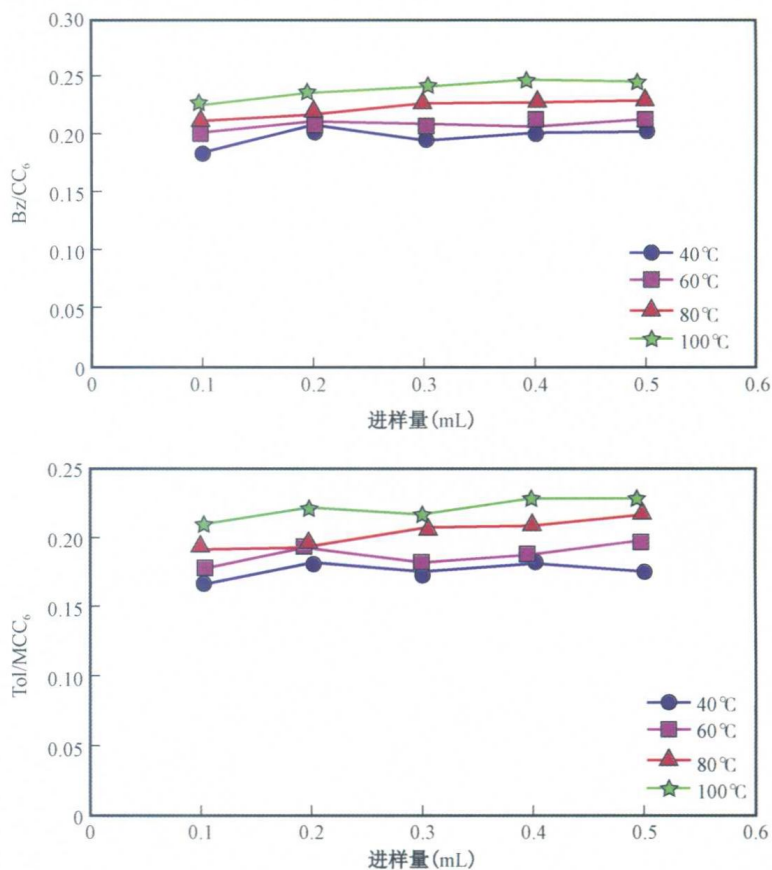


图 1-6 不同加热温度下苯/环己烷和甲苯/甲基环己烷参数的变化(郎东升等,2008)

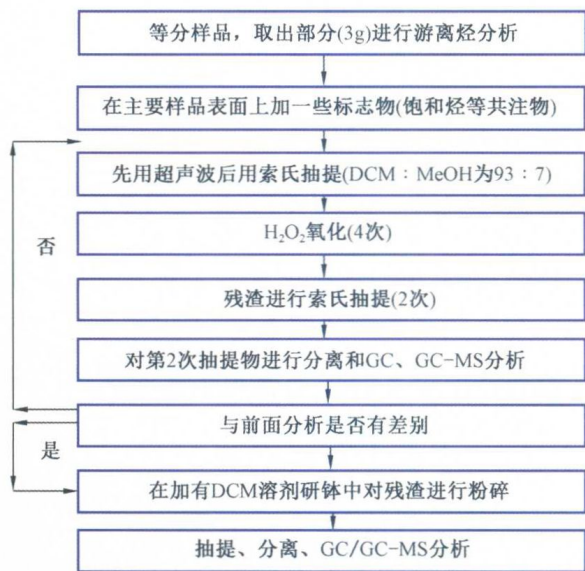


图 1-7 包裹体中轻烃处理分析步骤

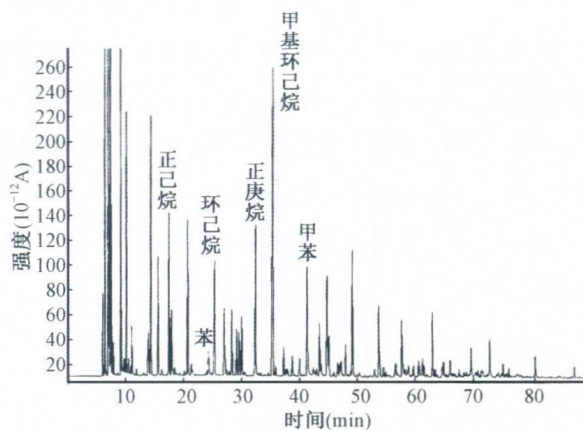


图 1-8 油气包裹体轻烃分析色谱图(李剑等,2001)