

钱志浩 曹 寅 王从凤

宋国俊 陈荣林 等著

石油地质实验

测试技术新进展



地质出版社



• 084712

P615.13-53
012

石油地质实验 测试技术新进展

钱志浩 曹寅 陈荣林 等著
王从凤 宋国俊

5/03/05



200536768

地质出版社

• 北京 •

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

《石油地质实验测试技术新进展》一书,系统汇集了地质矿产部石油地质中心实验室近年来有机地球化学各领域研究中的一些新的实验技术方法。这些成果和方法不仅丰富了石油地质实验测试理论,在石油普查勘探实践中也取得了显著成效,有些已取得良好的经济效益。本书包括有机质分离、气相色谱、色谱-质谱、稳定同位素、红外光谱、原子吸收光谱、元素分析、热模拟实验、有机岩相、矿物包裹体、样品采集和测试质量管理及实验测试应用于石油地质研究和勘查中的一些论文,反映了当前中心实验室测试技术的新理论、新方法,希望对从事石油地质、海洋地质实验测试工作人员有所裨益。

图书在版编目(CIP)数据

石油地质实验测试技术新进展/钱志浩等著. —北京:地质出版社, 1994. 12

ISBN 7-116-01795-X

I. 石… II. 钱… III. ①石油天然气地质-地质勘探-方法-进展②石油天然气地质-实验-测试技术-进展 N. P618. 120. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 15866 号

地质出版社出版发行

(100013 北京和平里七区十楼)

责任编辑: 宋国俊 陈军中

*

香河县胶印厂印刷

新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092 1/16 印张: 12.5

字数: 308000

1994 年 12 月北京第一版·1994 年 12 月北京第一次印刷

印数: 1—1500 册

定价: 12.00 元

ISBN 7-116-01795-X

P · 1428

前 言

本书是石油地质实验测试技术方法专辑,它比较系统和集中反映了地质矿产部石油地质中心实验室近十多年来,特别是“六五”以来,油气实验地质及其方法和技术在油气勘查、评价乃至开发等各个领域中的应用。以我室自“六五”至“八五”期间的近70项不同类型国家攻关课题为例,如果没有这些方法技术的配合,没有大量分析微观数据直接在地球化学、沉积学、地层学、资源评价乃至盆地构造演化上的应用,要想取得今天的进步,取得以“动态平衡”、“脱气成藏”、“有效成藏组合”、“煤生烃”、“多源、多期成烃和早期成油晚期成气”等认识是不可能的。换句话说,在油气勘查和开发日益深入的今天,如果没有学科发展上的优势,没有一定数量在观察和思考基础上的微观和宏观方面的结论,或者说,没有学科发展以及学科发展对现代技术方法进步的依赖和渗透,要想在油气勘查上,在竞争中去取得新的、大的发现几乎是不可能的。缘于这种考虑,我们把近年来的一批方法和成果,经过初步筛选录集在本专辑中,希望在总结已有成绩的基础上,查找不足,通过努力,也就是继续通过石油地质和实验方法技术的结合去取得更新、更大、更多的进步。

石油地质中心实验室学术委员会主任 孙肇才

1994.9

目 录

前言

中心实验室实验技术的发展历程及展望	钱志浩等(1)
油、气、源岩中轻烃分析方法	钱志浩等(5)
C ₁ —C ₅ 烃碳同位素分析	章复康(17)
C ₁ —C ₉ 烃类指纹色谱分析	詹智玉(24)
岩石含气率在气源岩研究和评价中的应用	吴跃兴等(32)
高演化低含量有机质地质样品的地球化学分析技术研究	徐 濂(35)
微量饱和烃、芳烃的质谱族组成分析及地球化学的应用研究	周锦南(42)
沥青质性质的测定及其应用	曹 寅等(49)
地质样品中痕量金属元素的石墨炉原子吸收分析技术	王道垣(64)
石墨炉原子吸收分析在非地质领域中的应用	王道垣(68)
石油地质中的 FT-IR 光谱研究	沈力铎(73)
干酪根制备的若干问题	丁晓晨(77)
干酪根中氧元素测定干扰问题的讨论	沈芸洁(82)
扫描电镜及能谱仪在石油地质中的应用	曹 寅等(85)
综合光学法研究有机显微组分及其在油气评价中的应用	熊玉文等(93)
“荧光显微分析”与“定量有机显微组分分析”的技术研究及其地质应用	偶乐枝(102)
油气生成、演化的热模拟实验	朱美茜等(106)
天然气盖层岩石孔隙结构测定及其地质意义	张文达等(117)
MQ-86 型多功能物性参数测定仪的研制及有关方法研究	林万象等(124)
沉积岩矿物包裹体测试方法及其在石油地质中的应用	陈荣林等(132)
阴极发光显微镜在石油地质中的应用	罗月明(146)
石油、天然气化探样品的采集与保存	章复康(150)
新疆塔北三叠系、石炭系烃源岩的生物标志物组合特征	钱志浩等(154)
轻烃分析方法在煤系地层油气源对比方面的应用	叶 军等(161)
塔里木盆地油气成因类型及烃源岩	陈正辅(169)
不同类型天然气的判别模板及其应用	胡惕麟等(178)
扬子区海相储层沥青成因类型划分及其在油气运移、聚集、保存条件研究上的应用	邱蕴玉等(186)

中心实验室实验技术的发展历程及展望

钱志浩 张义纲 曹寅, 李洪铎 胡民

(地矿部石油地质中心实验室, 无锡 214151)

石油地质中心实验室 1962 年在上海成立。它作为油气普查的一个方面军, 几十年来, 坚持艰苦创业、奋发图强的精神, 经历了初期的进取创新, 中期的十年动乱和内迁调整, 近期的重建振兴、不断发展提高以及通过国家级计量论证的艰巨曲折的过程。一方面积极引进、吸收和发展世界最新的实验技术与方法; 另一方面坚持不懈地倡导走实验与地质相结合的石油实验地质为油气服务的道路。取得了丰硕的成果, 在石油普查勘探中发挥了积极的作用。

1 初期的进取创新

50 年代末至 60 年代初, 国外色谱等先进实验技术已得到很大的发展; 而我国实验技术还比较落后, 除了地层古生物及岩矿鉴定外, 生油方面仅以无机分析为主, 侧重于环境指标的研究。对有机质研究仅限于有机碳、有机氮、发光沥青和简单的组分分析, 与当时科研、生产的发展和需要极不相适应。为了改变这一现状, 中心实验室组织力量, 积极开展了沥青抽提及组分分析的方法试验, 改革发光沥青为氯仿抽提沥青, 并在国内率先实现了先进的柱色层族组分分析方法, 从而取代了苏联的组分分离不清的马尔库松法。这一改革的成功, 为生油岩研究开辟了以有机质为基础的崭新研究道路。对高低铁为主的环境指标——铁还原系数(K 值)的适用性, 开展了广泛地学术讨论, 并由陈丕济、张义纲等根据我国陆相地层的特点, 大胆修正, 提出了新的铁还原系数。此后相继开展了粘土染色、有机差热分析、岩石光谱元素分析以及薄层色谱、油气常规分析等方法试验, 相应建立了一批分析项目, 投入批量生产。与此同时, 我室自行研制并向兄弟单位输送了一系列的仪器, 包括荧光分析仪、差热分析仪、孔隙率仪、渗透率仪、压汞仪和气测井仪等。这些仪器的研制标志着中心实验室走上了自我发展的道路, 也带动了本系统实验技术群众性革新浪潮, 有力地推动了石油地质专题工作的深入发展。

2 中期的内迁调整

70 年代, 随着分析技术的发展, 在国际上有机地球化学得到了长足的进步, 它与地震地质学并列为当时世界石油勘探技术的两个最重大的进展。在国内, 有机地球化学应用日益广泛, 定注探边的概念成为石油勘探的重要指导思想。定注的实质是要首先确定油源区, 把目标放在盆地中心富含有机质的源岩上, 分析其地球化学特性, 即丰度、类型和演化程度; 并认识到研究有机质本身比之研究影响有机质生成的环境更为重要。这时, 有机质分析和有机地球化学开始成为石油勘探中一个必不可少的组成部分。

可是, 那时正值我国十年动乱时期, 中心实验室与长春综合研究大队合并, 从上海内迁至湖北江陵, 降为大队级实验室, 元气大伤, 实验技术基本上停滞不前。

3 近期的重建振兴

1977 年中心实验室于江苏无锡重建,跟随全国政治形势的变化,一个新的阶段开始了。起初几年中,我室处于重建阶段,调集人员,盖房子,引进国外仪器设备,安装调试,几乎都是从头开始。在这一期间,我们一面苦练内功,对有机碳、岩石氯仿抽提分析、沥青族组分分析、气相色谱分析、干酪根分离和镜质组反射率测定等分析项目进行了各种条件试验,并在此基础上将它们原有的操作规程作了大量有科学依据的修改,编写成标准方法,后经专家评审通过,1986 年作为部颁标准方法,正式出版推广。另一方面,发扬以往传统,再次研制了孔隙率仪、渗透率仪,压汞仪和色谱气测井仪,充实武装了自己。

从 1983 年开始,中心实验室进入了开拓阶段,逐步出现了一些自己的特色。与国内外侧重于分析甾烷萜烷等高分子生物标志物的流行趋向有所不同,我们把重点放在样品制备和低分子化合物的技术分析上。这是与认识到石油勘探需要快速、低成本的微量技术,而样品制备是关键的思想分不开的;也与认识到低分子化合物是石油和天然气的主要组成部分,应当抓住这个主要组成部分不放的指导思想分不开的;也与认识到封盖保存条件是油气储集不可缺少的重要条件,而必须开辟盖层测试方法的思想分不开的。

进入 90 年代,我们进一步发扬“三严、三正”的优良作风的传统,设立了测试技术负责人和质量保证人的岗位,坚持密码检查和三级审核制度,坚持仪器设备定期校验制度,充实和提高了测试质量保证体系。与此同时,我们组织力量,化大力气,进行了大量的实验测试项目的科学研究,编写了包括有机地球化学分析、岩心分析、物性测定,无机分析和油、气、水分析在内的 52 种测试标准方法。还编写了近 10 万字的质量管理手册。

1992 年国家技术监督局批准我室计量认证的申请,两年中委派国家评审组专家 3 次到我室进行初查、预审和正审。专家们根据计量认证六个方面五十条要求,对我室进行全面和细致的检查,并现场进行抽查闭卷考试和样品考试。闭卷考试成绩平均 86 分,获得良好。样品考试,抽查 3 个项目,有机碳 9 个样品最终结果计算质量分数为 0.14,成绩优秀;原子吸收分光光度计 6 个样品测铜和镉,最终结果质量分数铜为 0.061、镉为 0.26,成绩优秀;镜质组反射率 5 个样品,最终结果质量分数为 0.49,成绩良好。最后现场样品考核总评为优秀。

1994 年 4 月 9 日国家评审组与江苏省计量部门的专家,一致认为我室申请的 12 类地质样品和 84 个检测项目具备了按国家、行业和部门的有关技术标准、规范和规程进行检测工作的能力和条件,符合计量认证要求,通过计量认证。至此,我室成为我国石油地质系统中第一家通过国家级计量认证的实验室,分析成果报告上可盖上 CMA 印章,这标志着石油地质中心实验室已进入国际实验室的先进行列。

4 现状与展望

目前中心实验室已由建室初期的 80 多人发展到 300 多人的规模,其中具工程师以上职称的技术人员 227 人,占职工总数的 66%。拥有固定资产近 1900 万元,其中仪器设备包括色谱/质谱仪、气体稳定同位素质谱计、扫描电子显微镜、显微光度计、X 衍射仪、油显示分析仪、高效液相色谱仪、气相色谱仪以及多功能物性参数测定仪等 40 多台大、中精密测试仪,共值数千万元。根据学科发展需要,中心实验室下设若干研究室,如盆地研究室、沉积研究室、有机地球化学研究室、资源评价研究室、计算机室、科技信息室、测试室等。

中心实验室承担着“八五”国家科技攻关项目、自然科学基金项目、地质行业基金项目等总计 46 个课题或专题的研究任务,正在为解决我国油气资源后备基地及地质科学领域内具有重要意义的实践和理论问题而努力工作。

我室目前开展着 12 类地质样品、84 个检测项目,简介如下。

从有机碳、生油势、饱和烃和芳香烃的气相色谱分析,到稳定同位素组成测定和色谱/质谱鉴定的可溶有机质系列分析。

从干酪根制备,干酪根、C、H、N、O 元素和红外分析,镜质组反射率测定到有机显微组分鉴定的不溶有机质系列分析;薄片粒度分析,铸体薄片鉴定,荧光薄片鉴定,阴极发光鉴定到 X 衍射分析和扫描电镜鉴定的岩心系列分析。

油、水和岩石中微量金属元素分析。

储集岩物性测定。

微体古生物鉴定。

油、气、水分析等。

除此之外,我们在“六五”和“七五”期间,紧紧围绕国家重点科技攻关项目,采取微观分析和宏观地质相结合,微观分析先行的技术思想,组织力量,进行攻关,开发了一系列富有特色的分析测试技术方法如下。

天然气有机地球化学和封盖条件测定方法。它包括“ C_1-C_5 烃类碳同位素制样装置的研制及相应的分析方法”,“岩屑脱气装置的研制及岩屑气 C_1-C_{10} 烃类指纹色谱分析方法”,“小样品催化热解模拟实验和生气率测定方法”,“盖层岩石微孔隙结构分析”,“盖层岩石高温高压扩散系数测定装置的研制”,“多功能储集性能测试仪器的研制”等。它们改变了我国天然气分析技术单一、信息量小,不能有效地识别各种天然气和正确研究其成因的陈旧格局,可以获得大量的地质信息,正确识别各种成因类型的天然气,而且攻克了迄今为止国内外还没有解决的天然气和气源岩直接对比的技术难关。用我室创立的一套天然气有机地球化学和封盖条件测定方法,可以进行天然气和气源岩的直接对比,也可以判别盖层岩石封盖条件的优劣。

新疆塔里木盆地北部油、气、生油岩测试技术方法。它包括“油、气、源岩中轻烃分析方法”,“原油沥青质高分辨透射电镜鉴定方法”,“沥青质中微量元素的质子 X 荧光测定方法”,“下古生界有机质成熟度划分参数的测定方法”,“微量芳烃族组成的质谱测定方法”,“原油和源岩抽提物中芳甾烷的色质鉴定方法”以及“原油中有机硫同位素组成的测定方法”等 13 个新的测试技术方法。用这些新技术新方法对新疆塔里木盆地北部原油、天然气和岩样进行了大量的测试和研究,获得了内容丰富的实测资料,为正确识别塔北原油和天然气的成因类型,以及正确判断它们主要源于奥陶系源岩作出了重要的贡献。

东海陆架盆地生油、气评价测定方法。它包括“原油和源岩低分子量 C_6-C_{25} 烃类测定方法”,“源岩有机显微组分鉴定方法”,“生油气热模拟实验技术方法”和“原油中 C_6-C_{25} 烃类碳同位素分段测定方法”等。它们对东海原油和源岩抽提物进行了全面系统分析,从中识别和鉴定出 300 多个链烷烃、芳烃化合物和二、三环生物标志物,其中 $C_{10}-C_{20}$ 间 65 个异构烷和烷基环己烷化合物是率先在国内识别和鉴定的,为识别东海原油和源岩提供了丰富的资料和新的论据;并且还采用荧光/反光技术对东海地区 10 多个钻井的源岩有机显微组分作了详细分析、对比和分类,在国内首次将镜质组区分出贫氢镜质体和富氢镜质体两个亚类。富氢镜质体包括荧光镜质体和基质镜质体,它们与类脂体一样,具有良好的生油气能力,这为正确评价东海盆

地油气生成条件开拓了新的途径。

扬子区海相高演化低含量有机质样品的测试方法。该系列测试方法包括：“高演化区天然气中 C_{2+} 烃类分析方法”，“地层水中微量有机质的分离分析方法”，“异烷烃和环烷烃的微量分析方法”，“芳烃薄层色谱/气相色谱分析方法”等。这些技术方法可以将几毫克微量的沥青分离出异烷烃加环烷烃馏分，并将饱和烃、芳烃和异烷烃加环烷烃分别注入气相色谱仪，进行色谱分析，从而取得了大量新的地质信息。另外，通过特殊的技术处理，能够从四川威远那样成熟度极高的干气中分离出超微量的 C_{2+} 烃类气体进行色谱指纹分析，取得了前人无法获得的数据。上述测试方法所取得的新的信息资料，应用于扬子区油气开启与封闭条件研究，气/气、油/油、沥青/沥青和沥青/源岩的研究，以及沥青成因类型划分上，都取得了突破性进展，效果良好。

当前，我室正在抓住机遇、深化改革、加快发展的步伐。展望未来，任重道远。

测试分析以早日建成部级、国家级开放实验室为目标，完善管理制度和配套设施，努力提高测试质量，增强自我生存和自我发展的能力。

通过国家级计量认证，使我室测试分析成果报告更具权威性，为更广泛地开展国内外业务走出坚实的一步。

积极开展新技术、新方法的科学研究是我室的优良传统，它是我室不断发展，增强发展后劲的根本。

今后，除了继续巩固和发展“六五”和“七五”期间建立的具有特色的系列分析测试项目以外，拟根据油气勘探和开发的生产与科研的需要，以及地质市场的变化，积极开展下列分析测试技术的科学研究工作。

构造地球化学的测试分析方法；

油气运移模拟实验技术；

油气运移地球化学测试分析方法；

储层地球化学测试分析方法；

油气层保护试验技术；

油田开发地球化学试验技术；

单井资源评价技术；

地表和井中地球化学油气勘探相结合的测试技术等。

在争取地质系统样品的同时，我室还应加快非石油地质市场开拓，积极开展矿产及其产品类的测试分析，医药地质与环境地质样品类的测试分析等的研究工作。

总之，我们要进一步认清全国改革开放的大好形势，彻底转变观念，奔向社会，迎接新的挑战，使实验技术适应全社会的需要，进一步提高实验技术，为将我室建成国家级开放实验室而努力奋斗。

油、气、源岩中轻烃分析方法

钱志浩 张 渠^①

(地矿部石油地质中心实验室, 无锡 214151)

采用源岩密封低沸点溶剂冷抽提以及高分辨气相色谱和色谱/质谱联用测试技术, 对原油及其源岩抽提物进行了轻烃分析。提出甲基环己烷指标, 甲基萘指标, 甲基环己烷/甲苯, 苯/正己烷, 甲苯/正庚烷和二甲苯/正辛烷等比值, 作为判别原油有机质类型、水洗作用和运移的地球化学参数。在新疆塔里木盆地北部和东海陆架盆地的石油地质研究中应用效果较佳。

关键词 油气及源岩 轻烃分析 地球化学参数

第一作者简介 钱志浩 男 58岁 高级工程师 实验测试

80年代以来, 我国东海陆架盆地及西部塔里木盆地相继发现大量轻质工业原油, 其特征是 C_{15} 以前轻质烃类十分丰富, 一般占全原油总量的 70%~80% 以上, 而 C_{27} 以上烃类十分稀少。这就使以往行之有效的, 以 C_{27} 以上甾萜烷为中心的有机地球化学方法在上述两地区中展开地质研究发生困难。为了改变这一状况, “七五”期间, 我室组织力量, 进行了油、气、岩中轻烃分析方法的攻关, 相继建立了一系列轻烃分析的测试技术方法, 为地质研究提供了大量原油、天然气和岩样中轻烃分析的数据。实践表明, 我室开拓的以低沸点溶剂 F-11 密封冷抽提为基础的系列分析, 特别适用于轻质油或凝析油的正确识别, 以及油、气、岩三位一体的对比研究。

1 分析测试方法

1.1 岩石的轻烃抽提方法

岩石轻烃分析的一个难点是如何将岩石中已生成的轻质烃类尽可能地抽提出来。我们采用密封低沸点溶剂冷抽提技术攻克了这难点。具体步骤如下:

把经粗碎粒径为 6mm 左右的岩样 10~30g, 置于底部为半球形、容量为 250ml 的圆柱形不锈钢密封抽提罐中, 同时放入重 100g 的钢球, 再注入纯化过的氟里昂-11 溶剂 50~100ml, 关紧罐盖罐体, 并将罐体安装在 XQT-1 型轻烃抽提装置上。启动该装置, 使岩样在室温和密封条件下进行捣碎和抽提 2~4h。抽提液在冷冻条件下经澄清、过滤, 与岩样分离, 并进一步在冷冻真空系统中清除溶剂、浓缩等待用。

1.2 源岩和原油的实验分析流程

源岩和原油的实验分析流程按图 1 进行。源岩用 F-11 进行轻烃抽提, 其抽提物和轻质原油一样, 都可以直接注入气相色谱进行全烃色谱分析。其次, 采用薄层色谱法从源岩 F-11 抽提物与轻质油中分离出饱和烃和芳香烃馏分, 然后分别进行气相色谱分析和色-质分析, 以进行对比研究。

1.3 原油和岩石 F-11 抽提物的全烃色谱指纹分析

原油和岩石 F-11 抽提物均为一种十分复杂的烃类混合物, 其碳数分布一般为 C_1 — C_{40} , 有的甚至可延伸至 C_{40} 以上。以往进行原油全烃色谱分析都用较短的填充柱, 柱内所填充的担体

① 参加本工作的还有荣正光、王兴国、沈力铎、章复康等

涂着耐高温的 Dexsil-300 固定液和无机盐等。它们对烃类化合物的分离度差,只能得到原油的碳数分布以及鉴定出其中少数含量较高的类异戊二烯烷烃,如姥鲛烷和植烷等化合物。70 年代,随着毛细色谱技术的发展,进行原油的详细分析有了可能。但由于当时固定液耐高温性的限制,必须先将原油进经过切割,切掉重馏分,再将其轻馏分进行毛细色谱分析。这样虽然能够得到原油中一部分的详细分析,但是不能了解其全貌,更由于增加了切割这一操作步骤,使原油最轻的一部分难免有所损失。为了克服上述两种方法的缺陷,又保留它们的优点,我们选用交联型的甲基硅酮石英毛细柱进行原油和岩石 F-11 抽提物的全烃色谱指纹分析,这样既可得到它们的碳数分布的全貌,又可获得众多的链烷烃、环烷烃和芳香烃化合物的信息。

所用仪器为 HP 5880 A 型气相色谱仪;色谱柱长为 50m、内径为 0.2mm 的交联型甲基硅酮石英毛细柱,柱效 4000 理论板/m;检测器为氢火焰离子化检测器;载气为高纯氮,流速 1ml/min,初始温度 40℃,恒温 15min,程序升温速率为 2℃/min,终温为 320℃,终温后再恒温直至色谱峰出完为止。

以塔北沙 3 井原油为试样,用上述色谱条件可以在 C_2 — C_{29} 范围内分离出 370 个色谱峰(图 2)。采用标准物质内标、色谱-质谱鉴定和保留指纹数与文献资料相比较等方法,从 C_2 — C_{19} 范围内识别和鉴定出 209 个链烷烃、环烷烃和芳烃化合物。

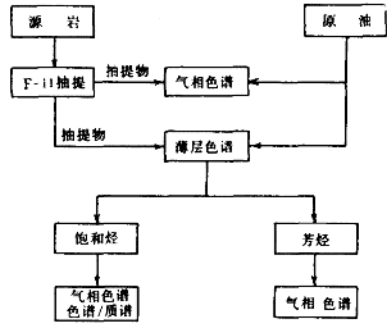


图 1 实验分析流程示意图

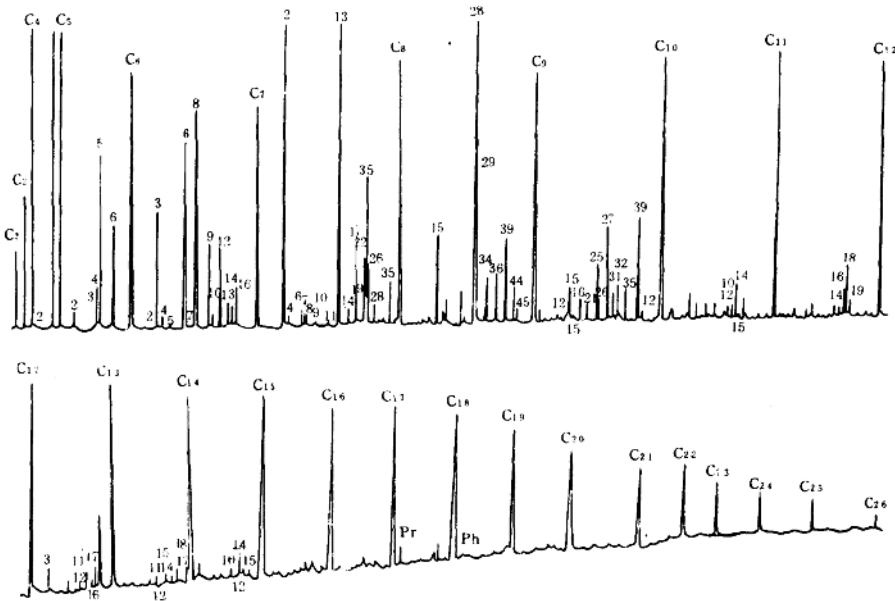


图 2 沙 3 井第三系原油色谱图

1.4 原油和岩石 F-11 抽提物中芳烃色谱分析

为了更有效地进行芳烃色谱分析,采用相对富集的方法,利用硅胶薄板对原油和岩石 F-11 抽提物进行分离分割,分离出饱和烃,切割掉五环以上的重芳烃以及非烃化合物。薄板分离分割条件是在 110℃ 下把薄板活化,然后点样,用正己烷作展开剂将样品缓慢地展开。在紫外灯下确定 1~4 环芳烃的位置,刮下过滤,即可得到待测的芳烃馏分。

气相色谱分析所用仪器为 HP 5880 A 型气相色谱仪,色谱柱长为 50m、内径为 0.2mm 交联型的 5% 苯基甲基硅酮石英毛细柱,柱效 4000 理论板/m;检测器为氢火焰离子化检测器;载气为高纯氮,流速 1ml/min;初始温度 120℃,恒温 2min,升温速率为 2℃/min,终温 320℃,终温后再恒温直至色谱峰出完为止。

以平湖一井原油芳烃为试样,用以上色谱条件在蔡到庙之间可分离出 2~4 环 121 个芳烃单体峰(图 3)。采用芳烃标样内、外标定法,色谱-质谱鉴定和保留指数与文献资料相比较等方法进行芳烃单体峰的定性。

1.5 原油和岩石 F-11 抽提物中二环、三环和四环萜烷的色谱-质谱分析

原油和岩石 F-11 抽提物经薄层色谱分离所得的饱和烃馏分,可注入色谱-质谱联用仪进行 2~4 环萜烷的分析。所用仪器为 MAT-312 色谱-质谱联用仪,色谱柱为交联型的 SE-54 石英毛细柱(30m×0.25mm)。色谱条件为:载气为高纯氮,流速 1ml/min;初始温度 90℃,升温速率 3℃/min,终温 290℃。质谱条件:扫描范围 50~500 原子质量单位,电子能量为 70eV,离子化电流为 0.5mA,离子源温度为 250℃。

以平湖一井原油饱和烃为试验样品,用以上色谱-质谱条件在 $m/Z=123$ 质量色谱图中,可以分离出 22 个低环萜烷类单体峰(图 4)。经鉴定,其中有二环萜烷 11 种、三环的 8 种、四环的 3 种(表 1)。

表 1 平湖一井原油二、三和四环萜烷化合物鉴定表

峰号	分子式	分子量	化 合 物	峰号	分子式	分子量	化 合 物
2	C ₁₃ H ₂₄	180	二环倍半萜烷	21	C ₁₉ H ₃₆	264	二环倍半萜烷
4	C ₁₄ H ₂₆	194	二环倍半萜烷	24	C ₁₉ H ₃₄	262	降海松烷
5	C ₁₄ H ₂₆	194	二环倍半萜烷	26	C ₁₉ H ₃₄	262	降海松烷
3	C ₁₄ H ₂₆	194	二环倍半萜烷	26'	C ₂₀ H ₃₆	276	海松烷
6	C ₁₅ H ₂₈	208	重排萜满烷	29	C ₁₉ H ₃₄	262	降海松烷
7	C ₁₅ H ₂₈	208	重排萜满烷	31	C ₂₀ H ₃₆	276	海松烷
8	C ₁₅ H ₂₈	208	重排萜满烷	31'	C ₂₀ H ₃₆	276	海松烷
10	C ₁₅ H ₂₈	208	8β(H)萜满烷	33	C ₂₀ H ₃₆	276	海松烷
14	C ₁₆ H ₃₀	222	8β(H)-升萜满烷	34	C ₂₀ H ₃₄	274	扁枝烷
16	C ₁₇ H ₃₂	236	二环倍半萜烷	35	C ₂₀ H ₃₄	274	扁枝烷
17	C ₁₈ H ₃₄	250	二环倍半萜烷	36	C ₂₀ H ₃₄	274	扁枝烷(带一双键)

1.6 原油脱附气 C₁—C₅ 碳同位素测定

本方法的原理是用真空加热法从原油中脱附出油溶气,然后用色谱法将所得油溶气分离成 C₁—C₅ 各组分,分别进行同位素制样,并用稳定同位素质谱计进行碳同位素测定。

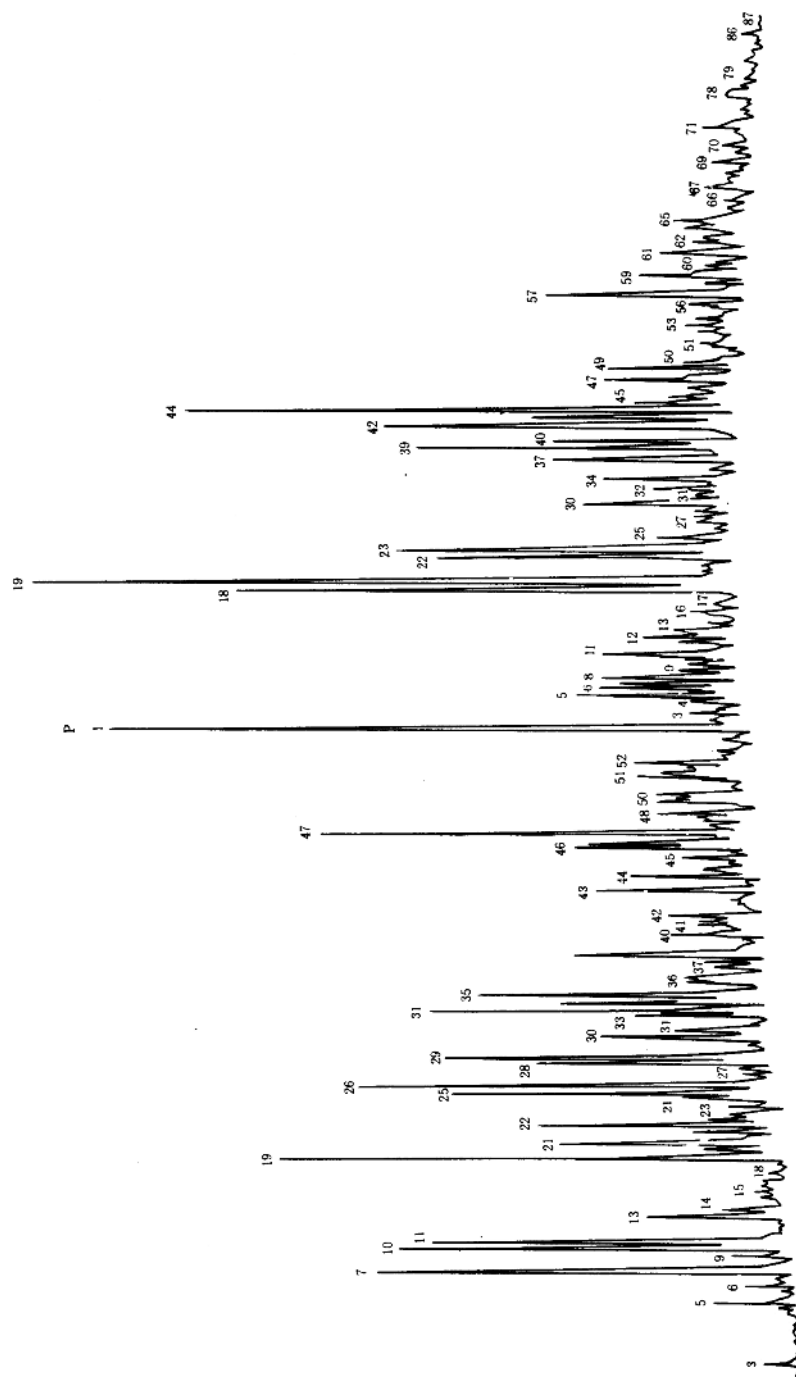


图 3 平湖一井芳烃色谱图

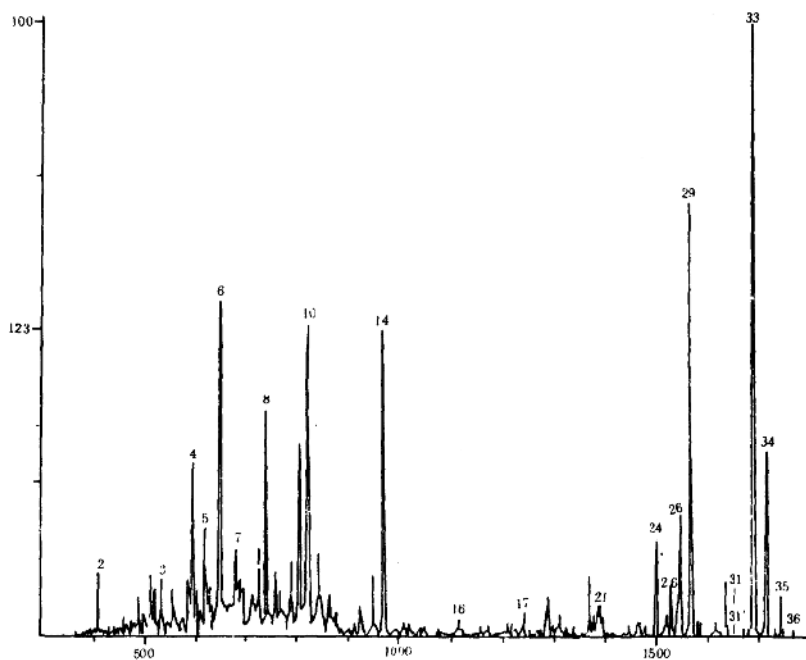


图4 平湖一井原油 $m/Z=123$ 质量图

1.5.1 原油中油溶气的脱附

原油样品经深冷冻抽气处理,然后逐步滴入特制的真空加热脱气装置的容器之中(见图5)。该容器事先加入一定量的 Na_2CO_3 粉末,并抽提成真空。在滴加原油的同时,还加热该容器到 75°C ,并不停地搅拌,使原油中的溶解气很快脱附出来。当原油滴完之前,调整系统,再加入稀磷酸,使后者与 Na_2CO_3 粉末发生酸碱反应,产生出 CO_2 。所产生的 CO_2 将已脱附的油溶气带入洗气瓶,瓶中浓 KOH 溶液将 CO_2 吸收,原油脱附气进入气样收集部分,用玻璃注射针筒抽出,待用。

1.6.2 原油脱附气 C_1-C_5 组分的碳同位素制样及其质谱测定

将获得的原油脱附气注入气相色谱仪,通过 Poropak-Q 填充柱把它分离成 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 C_5H_{12} 各单个烃气。随即将各单个烃气依次导入真空碳同位素制样系统的装置中,该装置中的氧化铜炉(850°C)可将它们氧化为 CO_2 和

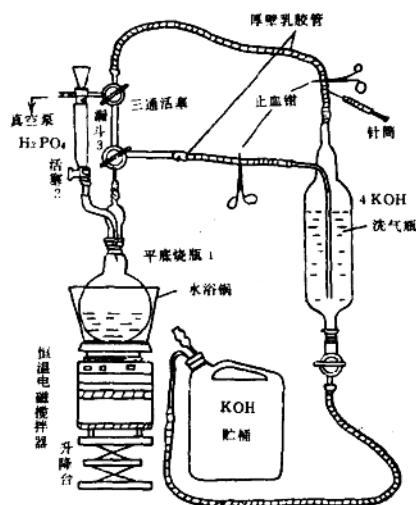


图5 真空加热电磁搅拌脱气装置

H₂O, 用冷冻法除去水和其它杂质气体, 并收集纯 CO₂ 气, 用作碳同位素测定。

碳同位素测定在 MAT-250 同位素质谱计上进行。用已知碳同位素组成(PDB)的高纯 CO₂ 作为质谱测定的工作标准气, 制备好的 CO₂ 气为样品气, 两者进行比较测量, 所得数据即为样品碳同位素组成的 PDB 值。微量 C₁—C₅ 烃气制样后, 要采用小体积冷冻样法, 然后将样品直接导入质谱计离子源进行质谱测定, 以提高同位素测定的检测灵敏度。

2 石油地质应用

2.1 有机质类型判别

经对比和筛选, 下列轻烃参数可有效地判别有机质类型。

2.1.1 甲基环己烷指标 MCH-I

正庚烷主要来自藻类和细菌, 或被细菌改造过植物合成的类脂体。环戊烷类化合物主要来自水生生物的甾族化合物的类脂体。因此, 正庚烷和五元环烷烃都是 I、II 型母质的主要组成物之一; 而且六元环结构的甲基环己烷主要来自高等植物的木质素、纤维素和糖类, 是类型差的有机物组成物之一。据此, 并结合元素分析和碳同位素等资料, 胡惕麟等(1990)提出了甲基环己烷指标 MCH-I, 其定义为:

$$\text{MCH-I} = \frac{(\text{MCH})}{(\text{nC}_7) + (\text{DMCP}) + (\text{MCH})} \times 100\%$$

式中 nC₇ 代表正庚烷含量, (DMCP) 代表二甲基环戊烷和乙基环戊烷含量的总和, MCH 代表甲基环己烷含量。用该指标可以划分有机质类型, 其界为:

MCH-I = 35 ± 2 为 I 型

MCH-I = (35 ± 2) ~ (50 ± 2) 为 II 型

MCH-I = (50 ± 2) ~ (65 ± 2) 为 III 型

MCH-I > 65 ± 2 为 III₂ 型或煤型

新疆塔里木盆地北部沙 14 井奥陶系浅灰色微晶灰岩, 牙尔当奥陶系和寒武系深灰色微晶灰岩经扫描电镜鉴定, 其中有机质均呈各种集合形态的无结构的腐泥物质, 干酪根元素和红外光谱特征也确认了它们为 I 型干酪根, MCH-I 分别为 30.0, 正好落在 I 型母质范围内。而腐殖型的样品, MCH-I 相应地都较高, 如塔北侏罗系 3 个生油岩的 MCH-I 分布在 42.8 ~ 60.9 平均为 50.4, 石炭系 3 个生油岩样的 MCH-I 值分布在 54.0 ~ 62.4, 平均为 59.6 (见表 2)。东海平湖二井 4 个平湖组生油岩样的 MCH-I 值更高, 分布在 61.9 ~ 68.4, 平均为 65.8, 这与该地层煤系较发育有密切关系。

该指标也适用于原油有机质类型的划分, 如塔北雅克拉、阿克库勒和阿克库木地区所产的 14 个海相原油的 MCH-I 值分布在 25.0 ~ 54.7, 平均为 33.1 (表 3), 四川大安寨 8 个湖相原油 MCH-I 值分布在 42.4 ~ 55.5, 平均为 48.7, 塔北库车拗陷依矿侏罗系 2 个油样 MCH-I 的平均值为 58.4, 而东海平湖一井 4 个油样以及四川三叠系须家河组 5 个油样的 MCH-I 的平均值分别为 64.5 和 68.0。

表2 塔北地区生油岩轻烃参数表

地区或井号	深度(m)	层位	岩性	C ₇ 成分(%)			甲基萘指标	甲基环己烷 甲 苯
				正庚烷	二甲基 环戊烷	甲基环 己 烷		
沙参2	5346	J	深灰色泥岩				29.8	0.31
沙4	5348	J	深灰色泥岩	20.9	18.2	60.9	43.8	0.24
依地16-4		J	深灰色泥岩	38.4	18.8	42.8	27.7	1.08
六深1	2326	J	灰黑色泥岩	41.7	10.7	47.6	40.7	0.64
沙参1	4616	T	灰黑色泥岩				45.2	0.36
跃参1	4722	T	黑色泥岩				17.0	0.55
沙9	4712	T	灰黑色碳质泥岩	59.3	17.1	23.6	27.7	0.18
沙14	4415	T	灰黑色碳质泥岩				32.0	0.20
曲1		C	深灰色泥灰岩	21.4	16.2	62.4	35.0	2.08
甫参1	3285	C	深灰色泥岩	25.9	11.6	62.4	20.3	0.82
和深2	2700	C	深灰色泥岩	31.7	14.3	54.0	22.8	1.30
沙14	5392	O ₁	灰 岩	43.4	21.2	35.4	15.1	1.25
沙14	5465	O ₁	浅灰色微晶灰岩	48.7	20.7	30.5	6.1	6.15
沙14	5512	O ₁	灰色微晶灰岩	39.7	22.0	38.3	12.6	1.45
沙9	5197	O	深灰色微晶灰岩	37.9	28.9	33.2	14.7	0.83
大湾沟		O _{2s}	黑色泥岩	46.0	11.4	42.6	0	13.98
大湾沟		O _{2q}	深灰色微晶灰岩	51.7	11.9	36.4	3.7	2.94
牙尔当		O ₁	深灰色微晶灰岩	52.5	16.0	31.5		
沙7	5448	⊖	灰色云质泥岩	54.2	16.0	29.8		
牙尔当		⊖	黑灰色微晶灰岩	54.87	15.2	30.0		

2.1.2 甲基萘指标(MN-I)

分析塔里木、四川和东海地区的源岩及原油时,在正十三烷前总能鉴定出2-甲基萘和2,6,10-三甲基十一烷(图6);而且2-甲基萘的含量与原油及其源岩的母质类型有密切关系,类型好的样品,2-甲基萘的含量低,反之则高。

2-甲基萘主要来源于陆源高等植物,因此选用甲基萘指标可以用来指示原油及其源岩陆源物质输入的程度。甲基萘指标 MN-I 定义为:

$$MN-I = \frac{(2-MN)}{(nC_{13}) + (2,6,10-TMC_{11}) + (2-MN)} \times 100\%$$

塔里木盆地北部地区部分原油和源岩的 MN-I 值列于表2和表3。由表可知,该区下古生界如大湾沟奥陶系泥岩和沙14井奥陶系灰岩均很低,一般小于15,有的甚至为零;而中生界如三叠、侏罗系泥岩的 MN-I 往往比较高,达到20~40以上,这与陆源高等植物输入较多

表 3 塔北地区原油轻烃参数表

地区	井号	产层	异庚烷值	庚烷值 (%)	C ₇ 成分 (%)			甲基萘指标	甲基环己烷 甲 苯
					正庚烷	二甲基 环戊烷	甲基环 己 烷		
雅 克 拉	沙 5	K	4.27	41.9	57.4	12.5	30.1	18.2	0.78
	沙 5	J	7.18	45.7	63.1	9.6	27.3	3.7	6.05
	沙 7	J	4.71	36.2	57.8	11.4	30.8	17.7	0.075
	沙 4	J	4.21	36.3	56.3	12.0	31.7	11.5	1.15
	沙参 2	O	2.97	35.6	54.8	11.4	33.8	7.5	1.22
	沙 7	E	3.50	35.6	56.5	11.6	31.9	7.0	1.11
	沙 4	Z	2.70	42.0	51.8	7.0	40.2	7.5	0.99
轮 台	沙 3	E	1.83	18.5	26.2	14.3	59.5	20.2	1.03
阿 克 库 勒 — 阿 克 库 木	沙 9	T	2.99	41.2	58.9	14.0	27.1	5.6	9.53
	轮南 1	T	4.25	40.5	62.7	12.8	25.0		9.77
	轮南 2	T	3.13	43.0	62.1	9.8	28.1	3.9	11.16
	沙 18	C—P	2.59	38.3	55.2	12.5	32.3	4.2	1.46
	沙 9	O	2.40	21.3	29.8	15.7	54.7	13.8	1.67
	沙 14	O	3.53	33.2	48.4	10.5	41.1	12.2	1.12
	轮南 1	O	2.45	35.5	51.7	19.3	29.0	10.5	1.98
	轮南 8	O						10.2	1.51
沙雅西	英买 1	O						5.8	4.33
库 车	依 122	J	1.72	18.2	26.1	13.7	60.2		
	依 464	J	1.90	21.3	30.3	13.1	56.6	14.9	1.86

密切相关。两类不同源岩在这方面的差异,必然在该区各产层的原油性质中得到反映。塔北雅克拉 3 个下古生界原油的 MN-I 都较低,在 7.0~7.5 之间,这与下古生界的源岩的 MN-I 值可对比。而侏罗系和白垩系产层的原油却增大到 11.6~18.2,表征这些原油中陆源物质输入增加了。不过,这些原油的 MN-I 却远小于三叠系和侏罗系泥岩的 MN-I,这可能是由于下古生界源岩的海相原油运移聚集到中生界地层之后,又有三叠、侏罗系源岩富含 2-甲基萘的原油掺入混合的缘故。东海西湖凹陷原油的 MN-I 平均为 33.1,与其富含 2-MN 的平湖组源岩可类比。

2.2 原油成熟度的划分

1983 年 Thompson 应用异庚烷值和庚烷值两个指标,将原油成熟度划分成 4 个类型:低成熟度原油(包括生物降解的变质油)、正常原油、高成熟原油(包括轻质油)和过成熟原油(包括凝析油)。划分的界限如表 4 所示。它们已为广大地质工作者所接受。但是,需要注意的是,在原油运移过程中,各种烃类由于其极性或因岩石吸附能力的差异而产生分馏现象,即色层效应,环烷烃易于被吸附而相对量减少。因此,运移途径长的原油与运移途径短的原油相比,其异庚烷值,正烷值易于偏高。如表 3 中,雅克拉白垩系和侏罗系产层的原油比下

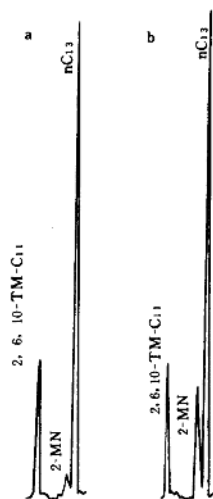


图 6 原油色谱图

a. 沙 18 井 (C—P);

b. 依 464 井 (J)