

第一章 天然气成藏研究实验技术

天然气成藏研究，贯穿了天然气从生成、运移到聚集的整个过程，跨越漫长的历史年代，经历多期地质历史事件，研究难度非常大。由于天然气生成、运移、聚集研究的物理、化学模拟都非常困难，造成大多数成藏研究从地质经验直接上升到理论，缺乏必要的实验基础，也就缺乏了立论的依据。因此，建立一系列适合天然气成藏研究的实验技术，用于天然气生成、运移和聚集机理研究，进行动态的气源对比，追踪天然气运移路径，可为天然气成藏研究打下扎实、可靠的方法基础。

气源岩是天然气成藏的物质基础，也是困扰天然气资源评价、天然气成藏研究的首要问题。在分析了众多的国内外气源岩的评价方法，找准各种方法的优缺点后，依据有效气源岩的概念，建立并完善了一套气源岩定量评价方法，用先进的精密分析仪器进行有效气源岩快速测定和评价的技术，并应用于全国主要盆地的气源岩评价中。同时，将精密分析仪器 ES-EM2020 型环境扫描电镜应用于气源岩的生烃过程研究中，建立了气源岩生排烃动态模拟可视化技术，使气源岩的生排烃过程直观地呈现在人们面前，便于直接观察气源岩的生排烃过程，研究它的机理。

为了解决气—源岩直接对比问题，追踪天然气运移路径，开发出了一套针对天然气成藏研究的系列技术：利用热模拟技术、在线同位素质谱分析技术，开发出岩石热模拟产物中轻烃碳同位素的测定方法，通过大量的实验、机理研究，筛选出苯、甲苯碳同位素作为气—源岩直接对比的指标；逐步建立起成熟的、可操作性强的天然气、岩石吸附烃和热解烃、包裹体轻烃地球化学系列分析技术，使轻烃的分析成为完整的系列，可实现油—气—源岩—流体包裹体中轻烃的直接对比。这些技术的开发与完善，为探索气源岩生、排烃机理，使油—气—源岩实现动态对比提供了方法保证，为油气成藏研究提供了可靠的数据基础。

稀有气体同位素能为天然气不同来源和运移模式提供直接证据。轻—重稀有气体同位素组成的综合研究，可以为气源对比和追索提供非常有用的信息。建立一次进样、分步测量天然气中 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的技术和方法，填补了国内该项技术的空白，缩小了与国外先进水平的差距。

地层水，尤其是地层水中的有机组分，与油气运移以及成藏有着密不可分的关系，却常受忽略。在鄂尔多斯中部气田，应用了固相微萃取（SPME）分离及水溶烃 SPME/GC 分析技术，水溶气轻烃色谱分析，毛细管等速电泳法定量分析地层水中有有机酸、烷基酚含量技术，将新技术、高精密度的仪器研究应用于地层水中有有机组分的研究，为天然气成藏研究提供了有力的技术支持。

地质学家研究天然气在岩石中运聚的各种变化关系，多为数学模拟或采用地质模型。应用长岩心实验装置，专门针对天然气成藏问题进行了实验技术研究，实现了天然气成藏从地质模型至物理模型和数学模型的研究方式。这对于探讨岩石物性对天然气运移和聚集的影响、天然气的运移效率及富集成藏条件等，解释不同类型的运聚成藏模式具有重要的意义。

第一节 有效气源岩定量评价技术

一、实验仪器、条件及方法

应用澳大利亚 SGE 公司生产的高温热解器,美国惠普公司 HP5890A 型气相色谱仪及微机数据系统自行组装一套新型热模拟分析仪。岩石样品人工粉碎,过筛,取 20 目(0.9mm)~60 目(0.28mm)的颗粒,装入 SGE 高温热解器的不锈钢样品管中。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 HP5890A 气相色谱仪相连。样品在氦气流中加热到设定温度。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。撤去冷阱,烃类进入填充柱中进行 $C_1 \sim C_5$ 气态烃组分的定量分析,计算机采集和处理分析数据,这种方法暂称为全岩热模拟定量评价技术。

二、全岩热模拟定量评价技术具有操作简便、快速经济和数据可靠等特点

烃源岩产烃率模拟实验是油气地球化学领域中一个重要研究课题。模拟结果的准确与否直接影响盆地源岩的评价,乃至影响到盆地油、气资源的可信度。目前,国内外一般借用油源岩的评价方法来评价气源岩。

20 世纪 60 年代以来,烃源岩生烃模拟实验基本上都采用高压釜封闭体系热模拟法,因为这种方法能够比较接近地层温度压力而被广泛采用,实验结果也得到大家的认可。但是,通过分析认为,这种方法对研究液态烃的生成可能比较适用,而对研究天然气的生成却存在一定的局限性,主要表现在:该方法只能计量各模拟温度点的累积生气量,不同温度点所收集的气态产物是源岩干酪根初次降解气和液态烃二次裂解气的混合物,且该方法的实验需要样品量多、流程长、费用高,因而限制了该方法的普遍使用。

快速生油岩评价法(Rock-eval 法)由于快速、准确,已经被用作定量评价油源岩的标准方法。但这种方法测定的产物为气-液混合烃,也不完全适用于气源岩的评价。

鉴于此,蒋助生等在“九五”期间研制开发了具有流动气相介质的开放体系全岩热模拟新方法,目前该方法已基本成熟,对评价源岩的生气潜力方面有其优越性:

(1) 这是一种随生随排的热模拟实验,可以清楚地反映出不同热解温度阶段下的瞬时产气量;

(2) 在气态产物中是纯的烃类气体,而没有包括非烃气体,这种模拟实验的结果更符合自然地质条件下的气体组成中非烃含量少的特点;

(3) 气态产物中,一般不含或很少含液态烃裂解形成的气体,反映的主要是源岩干酪根直接裂解成气的潜力,因而使动态地评价源岩的生气潜能变为可能,且更直观、可靠;

(4) 该实验方法经济、快速,可以用于大量常规样品的分析。

全岩热模拟新方法实验结果表明,它与加水温压模拟实验结果具有可比性。表 1-1 列出了鄂尔多斯盆地海相气源岩样品的两种模拟方法结果,可见,温压模拟结果为 $38.53 \sim 271.37 \text{ m}^3/\text{t}$ (有机碳)若换算成 m^3/t (岩石)则其数值为 $0.116 \sim 1.465 \text{ m}^3/\text{t}$ (岩石),与全岩模拟结果在同一数量级,但在绝对数值上,略大于全岩模拟结果,这主要是因为温压模拟结果包含了较多的油的二次裂解气,而后者主要是干酪根的直接降解气。另外,从两种不

同的表达方式还可以看出，不同源岩单位质量岩石的产气率相差不大，而单位有机碳的产气率则有较大差异，这明显是受岩石本身有机碳含量高低的影响。

表 1-1 海相不同类型样品全岩热模拟方法与加水温压模拟实验结果对比

样品号	层位	岩性	有机碳 (%)	Ro (%)	产气率 (m ³ /t (岩石))	产气率 (m ³ /t (有机碳))	模拟方法
L3*	O ₂ m	灰质云岩	0.30	1.61	0.116	38.53	温压模拟
L8*	O ₂ m	灰岩	0.20	1.50	0.343	171.7	温压模拟
L10*	O ₃ p	泥灰岩	0.54	0.83	1.465	271.37	温压模拟
S188	O ₂ m	泥质云岩	0.10	2.43	0.115	115	全岩模拟
S188	O ₂ m	云质泥岩	0.16	2.46	0.105	65	全岩模拟
YU9	O ₂ m	云岩	0.26	1.89	0.146	56	全岩模拟
PL1	O ₃ p	泥岩	0.51	0.68	0.455	89	全岩模拟

注：带*者引自陈义才、李延钧等（1997）。

第二节 气源岩生排气可视化动态模拟技术

在烃源岩生烃模拟研究中，一直是在密闭或开放体系下进行的，只能得到实验的最终结果，而不能观察到烃类生成的动态过程。应用精密分析仪器 ESEM2020 型环境扫描电镜，成功实现烃源岩排烃过程的可视化动态模拟。

一、环境扫描电镜主要功能与优点

ESEM2020 型环境扫描电镜是在 CSEM 基础上发展起来的一项技术。它采用了多级真空系统及气体二次电子探测器等专利技术，使得其功能比 CSEM 功能更强，应用范围更广，体现出了许多优越性。

(1) ESEM 环境试验台：可实现对样品的降温或加温，如使水结冰或溶化，适用于含油、含水样品的观察试验，温控范围：-15~60℃。

(2) ESEM 的高温台：可以在观察样品的过程中实现程序升温或手动升温，温控范围：室温~1000℃。

(3) ESEM 的张力台：可以对样品实现张应力或压应力试验，可以观察样品受力变化的动态过程，张力范围 0~50.4kg。

(4) ESEM 的微注入系统：能将液体注入到正在观察的样品上，观察液体和样品相互作用的动态变化过程。

ESEM 的主要优点有：大大拓宽了常规扫描电镜的应用范围，可以观察含油、含水的固体样品、胶体样品及液体样品；应用 ESEM 观察样品时，样品的微观结构往往处于动态变化过程中，利用仪器的录像功能可记录样品微观结构的动态变化过程；分析简便、快速，试验周期短，对于绝缘样品不需要镀膜，对于含油、含水样品不需要特殊处理，可以直接送入样品室进行 ESEM 观察。

二、实验方法及结果

国外利用环境扫描电镜在油气工业中曾进行了储层基质酸化研究、油气储层中混层粘土

矿物酸敏性的研究以及储层开发中流体与岩石的相互作用等研究工作，而应用该项技术研究烃源岩的生烃过程在国内外尚无可借鉴的经验，因此，选取有机质丰度比较富集的显微组分样品（从塔中 6 井泥灰岩中分离出的藻类体）进行探索性试验。首先以少许样品放入 ESEM 的高温台，在室温条件下观察样品的原始面貌，然后慢慢地升温，当实验温度升高到 700℃ 左右时，发现样品由于受到已生成的烃类气体的影响而发生激烈跳动，随着生成的气体量增加，逐渐地产生气流旋涡（图 1-1），并且可清楚地看到气流由样品排出后逐渐消失的现象。然而，当温度降低时，气流则向相反的方向运动，并且向样品方向逐渐消失。当温度再次升高和降低时，以上现象重复出现。鄂尔多斯盆地陕 144 井奥陶系源岩中分离出的沥青样品，当温度升高到 300 左右时，即见颗粒明显跳动，旋转，至 520℃ 左右时，则产生气流涡流（图 1-2）。句探 1 井太原组镜质体的实验结果与上述显微组分的结果基本一致，只是大量产气时的温度不同而已。

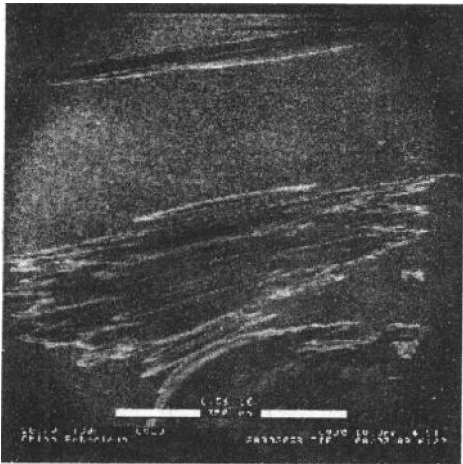


图 1-1 塔中 6 井泥岩中藻类体热模拟产烃现象



图 1-2 陕 144 井奥陶系沥青热模拟产烃现象

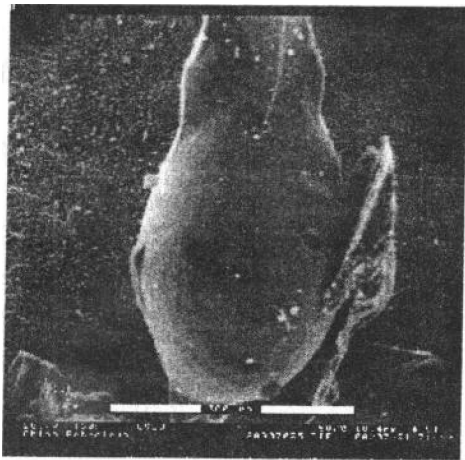


图 1-3 依南 2 井 J₂k 煤热模拟产烃现象

显微组分实验的成功，为实现源岩生气过程的可视化提供了重要的启示。鄂尔多斯盆地榆 9 井 O₁m₅ 全岩样品当温度升高到 300 左右时，发现从源岩中有气泡冒出，持续一会之后便消失。塔里木盆地依南 2 井 J₂k 煤样，当温度升高至 470 左右时，也在颗粒中发现有圆形气泡出现（图 1-3），持续一会之后圆形气泡便消失。上述源岩样品中发现的现象，可能反映了源岩中吸附烃类气体的情况。当温度继续升高，则出现了样品激烈跳动，甚至产生气流旋涡，恒温时，气流一直在产生。

纵观样品实验的全过程，可以清楚地观察到样品的跳动甚至产生气流并不是连续不断地进行，而是阶段性的。这完全符合烃类生成的动力学理

论，因为当具有较低活化能的有机质生成烃类后，必须达到更高的演化阶段后，较高活化能的有机质才能生成烃类。

当然，碳酸盐岩样品加热到一定温度后，其中的碳酸盐矿物要发生分解而产生 CO_2 ，这能否对以上所观察到的现象产生影响？带着这个问题，我们又选择了两个样品，一个是有机质丰度不高的纯灰岩，另一个是榆 9 井经酸处理除去碳酸盐矿物后的残渣。结果发现，尽管纯灰岩样品加热到很高的温度时，肯定存在碳酸盐矿物的分解，但没有产生一点波动的现象；而榆 9 井经酸处理后的样品，没有碳酸盐矿物发生分解产生的 CO_2 气流，但其样品波动及产生的气流异常活跃。

需要特别指出的是，榆 9 井这个样品，经薄片鉴定为粉晶云岩，残余有机碳含量为 0.26%，肉眼观察为黑色，似含沥青。

三、地质意义

并不是所有样品均能在环境扫描电镜实验中观察到样品的跳动及产生气流的现象。大量的实验结果已经证明，实验样品必须达到一定的丰度，才能产生足够量的气流而使颗粒发生跳动，甚至产生气流旋涡。依南 2 井煤的热模拟产气率实验结果和环境扫描电镜实验结果均说明其具有巨大的产气潜力，这说明，虽然库车坳陷的煤层总厚度不大，但单层厚度薄而利于排气和产气潜力大的特点，使煤层成为库车坳陷不容忽视的重要气源岩层。如果说榆 9 井这个样品是由于受到沥青的影响而产生跳动和气流的话，那么，对于处于风化壳以下深度段的源岩样品，其沥青应该源于奥陶系或更古老源岩，这进一步证实了下古生界奥陶系烃源岩曾经有过生烃的过程。

第三节 热模拟在线同位素实验技术

一、热模拟在线同位素实验技术

“九五”期间，为了解决气源对比问题，蒋助生等利用热模拟和在线同位素分析技术，开发出可以测定岩石热模拟产物中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 和轻烃碳同位素的方法，为气—源岩直接对比提供了新方法。研究认为，热成熟度和运移效应对苯、甲苯碳同位素值影响较小，如表 1-2 所示。在 400~600℃ 热模拟实验中，同一类型气源岩热模拟产物中苯、甲苯碳同位素比值除个别点外，之间变化一般小于 1‰，说明它们基本上不受热成熟度的影响，并且甲苯脱吸附实验表明甲苯碳同位素比值在脱吸附过程中基本上不发生变化。但是不同类型的气源岩苯、甲苯碳同位素比值却有明显差别，一般相差 3‰以上，因此苯、甲苯碳同位素比值是进行气源对比非常有效的指标。

随着研究工作的不断深入，发现在有些样品中甲苯碳同位素值也随成熟度发生变化，为查明原因，也为了在轻烃单体碳同位素分析中选择合适的指标并研究指标的影响因素和可靠性，首先对单一显微组分（藻类体和镜质体）进行了不同温度下热模拟产物的轻烃组分在线同位素分析（表 1-3）。通过实验发现：两种显微组分热模拟产物中甲苯碳同位素相差很大（约 4‰），这说明不同有机质来源的甲苯其碳同位素有较大差别；单个显微组分在不同温度范围内，热模拟产物中甲苯碳同位素基本保持不变，即成熟度的变化对甲苯碳同位素的影响很小。

表 1-2 岩石热模拟产物苯、甲苯碳同位素比值数据表

盆地	地区 (井号)	岩性	层位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{苯}}$ (‰)				$\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}$ (‰)			
				400℃	500℃	600℃	700℃	400℃	500℃	600℃	700℃
塔里木盆地	塔参 1	灰岩	Є	-25.3	-25.8	-25.8	-25.9	-24.9	-25.4	-25.9	-25.8
	塔参 1	灰岩	O ₁	-27.2	-27.2	-27.9		-28.9	-27.6	-28.7	
	塔参 1	灰岩	O ₁	-27.2	-26.9			-26.9	-28.4		
	塔参 1	泥灰岩	O ₂₊₃		-29.0	-30.0		-30.6	-30.3	-31.2	
	依南 2	泥岩	J	-24.9	-25.2			-24.5	-25.3		
鄂尔多斯盆地	林 2	灰岩	O _{1m}	-25.8	-26.9	-25.2		-27.9	-26.9	-27.3	
	神 2	泥岩	C _{3t}	-22.9	-22.3			-22.0	-22.4		
莺—琼盆地	琼东南	煤	Ey	-24.8	-26.7	-25.6		-26.7	-26.1	-26.0	
		泥岩	Ey	-26.2	-25.6	-26.0		-25.5	-26.3	-26.2	
	莺歌海	泥岩	N _{1m}	-24.3	-25.4	-22.1		-23.8	-22.0	-21.8	
		泥岩	N _{1m}		-24.9	-24.3		-22.9	-22.8	-22.9	

表 1-3 两种显微组分不同模拟温度下甲苯的碳同位素

温 度 \ 显 微 组 分	藻类体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}$ (‰)	镜质体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}$ (‰)
400℃	-27.3	-22.9
500℃	-27.4	-23.0
600℃	-27.1	-21.7
650℃	-27.2	-22.0

对于气源岩来讲，其模拟产物中甲苯的碳同位素值与源岩中有机质类型有关（表 1-4）。结构单一的烃源岩，如Ⅲ型有机质或Ⅰ型有机质（如表 1-2 所示各盆地各层位岩石以及表 1-4 中依南 2 井源岩），热模拟产物中苯、甲苯碳同位素受成熟度影响不大，而对于Ⅱ型源岩，如板 884 E_{S3} 源岩，热模拟产物中甲苯碳同位素值受成熟度影响较大，变化趋势是随成熟度变化呈台阶式跃变，而在某一成熟度范围内基本保持不变。究其原因，可能与干酪根分子结构有关。对于Ⅱ型有机质，有机质类型较为复杂，既包含有代表Ⅰ型干酪根的藻类体，也包含有Ⅲ型干酪根的镜质体，这些显微组分成烃演化模式不同，生烃活化能也不相同，在一定的能级范围内，主要是某一种显微组分生烃，其生烃产物中甲苯碳同位素值在这一能级范围内保持不变。当一种显微组分生烃高峰期过后，可能进入另一种显微组分的成烃期，生烃活化能从一个能级跃迁到另一能级，相应地，生成产物中甲苯碳同位素值也随之跃变，在另一能级范围内保持不变。而对于干酪根结构较为单一的烃源岩来讲，主要显微组分生烃期的甲苯碳同位素始终占有优势，因此，表现出成熟度变化对甲苯碳同位素值的影响不大。

表 1-4 两种气源岩热模拟产物中甲苯同位素的变化

温 度 \ 源 岩	依南 2 井 $T_3\delta^{13}C_{\text{苯}}$ (‰)	板 884 井 $E_{S_3}\delta^{13}C_{\text{苯}}$ (‰)
400℃	-24.6	-24.6
500℃	-24.8	-24.5
600℃	-24.3	-21.2
650℃		20.5
700℃	-24.2	-18.5

二、干酪根、沥青及原油热裂解组分在线碳同位素检测技术

进行干酪根或沥青热模拟在线同位素质谱分析,测定产物中甲烷碳同位素值(图 1-4),与已知天然气甲烷碳同位素比较,可以为确定天然气是以干酪根为生烃母质还是以沥青或原油为生烃母质提供直接判识的方法。

依据天然气中甲烷碳同位素的差值,曾有学者认为威远地区和资阳地区震四段天然气为干酪根来源和液态烃热裂解来源。对高科 1 井 5006.4m 震四段沥青进行了热解烃组分碳同位素的测定,其中 $\delta^{13}C_1$ 值为 -28.21‰ , $\delta^{13}C_2$ 值为 -22.46‰ , $\delta^{13}C_{CO}$ 值为 -25.57‰ , $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值为 -20.17‰ 。实验表明,在热演化程度很高时,产烃母质产出的甲烷碳同位素值可以重于母质本身。

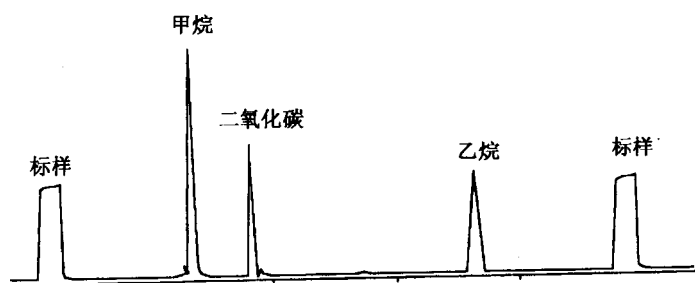


图 1-4 岩石中沥青热裂解组分碳同位素检测技术

在对高科 1 井 5006.4m 震四段沥青进行热模拟产气分析中发现,在 300°C 时吸附烃产量为 89.04l/t , 600°C 热解烃产量为 252l/t ,产气量较高。分析谱图可以发现,无论吸附烃还是热解烃,都是以甲烷占绝对优势,其他烃类含量很少,为干气。推测其在整个地质历史演化过程中,沥青会有较高产量的天然气产出,很可能是该区下古生界良好的天然气源岩。

第四节 稀有气体同位素实验技术

1956 年 Reynolds 发明的静态真空质谱计为稀有气体同位素的准确测量提供了强大的技术支撑,使稀有气体地球化学的研究工作在近 50 年来获得了迅速的发展,获得了行星及地球各圈层中不同源区稀有气体浓度和同位素组成的各具特色的基础性数据(王先彬, 1989),在地球化学研究中,稀有气体扮演着原始示踪剂的角色,能为稳定盆地与扩张盆地中稀有气体的不同来源和运移模式提供直接证明(O'Nions 等, 1988)。轻一重稀有气体同位素组成的综合研究,可以为气源对比和追索提供更有用的信息。

在天然气稀有气体分析技术方面,国际上的许多先进实验室都在质谱计的前级加装用于检测稀有气体组分含量的四极杆质谱计和主要用于 He、Ne 分离的 20K 低温泵,做到了一次

进样、分步测量样品中稀有气体全部组分含量和其同位素组成，一个样品经一次进样分析，可获得 26 个以上的数据，效率很高。

在我国，有关天然气中稀有气体同位素的研究工作起步较晚，在实验技术方面同国外先进水平有差距，其原因是，我们在购进主机后，对其外围配套设备的重要性缺少认识，投入不足，较严重地限制了主机功能的发挥。表现为，进一次样，只能获得几个数据，效率大约仅是国外先进水平的 10%。

本研究中，建立了一次进样、分步测量天然气中 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的技术和方法。应用这种方法，提高了天然气中 Ar 同位素检测的准确度，使其达到了国际先进水平；提供了国内首批检测的天然气中 Kr、Xe 同位素数据；应用 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位素组成结果，探索性地进行了鄂尔多斯盆地天然气中稀有气体同位素组成特征与天然气成因关系的示踪分析。

一次进样、分步测量天然气中稀有气体 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的技术与方法，是通过改进实验方法，增加配套设备，完善实验手段逐步建立的。

一、建成了高真空、低漏率和低空白的天然气进样系统

仪器 VG5400MS 的原进样系统是专门为分析天然气中 He 同位素而建立的，因空气中的 He 浓度仅为 5.24×10^{-6} ，所以原进样系统的低真空完全能满足工作需要。由于空气中的 Ar 浓度为 9.3×10^{-3} ，比 He 浓度高约 4 个量级，也比天然气中 Ar 浓度高 2~4 个量级，且空气 Ar 的同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值又最低（295.5），要同时建立天然气中 Ar、Kr 与 Xe 同位素的分析方法，原进样系统就不能满足准确测量天然气中 Ar 同位素的要求，必须重建新的进样系统。为此重新建成了一套新的天然气进样系统。该系统采用不锈钢管线和连接件，高真空低漏率的开关阀门、减压阀等进口部件组装而成，如图 1-5 中 V1 以下的部分所示。为获得图 1-5 中进样系统的高真空，新加装 V5 阀和一套扩散泵机组。与原进样系统相比，图 1-5 所示系统的漏率降低了四个半量级，真空度提高了 4 个量级，将空气 Ar 对样品（天然气）Ar 的污染由原来的百分之几降低到万分之几，从而大大提高了天然气中 Ar 同位素检测的准确度。

二、天然气净化材料的选择和条件试验

用锆、铝、钛、碳、氧化铜及其混合料，分别进行其对烃类、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO_2 等活性气体吸附性能和效果的试验，经过 30 次试验和反复对比选择，最终确定海绵钛的吸附效果最好。其优点有三：首先是它对天然气中烃类气体、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 等活性气体组分吸附率较高。第二个优点是在吸附温度范围内，其稀有气体的空白值很低，如 ^{40}Ar 的空白信号 $V_{40} < 5\text{mV}$ ，与样品信号 $V_{40} > n \cdot 10^3\text{mV}$ 相比，其贡献仅为千分之几，完全可以忽略不计。第三个优点是该净化剂在吸附活性气体的同时，极少吸附稀有气体组分，因而它不会造成被测稀有气体的同位素分馏效应。用海绵钛作天然气净化剂，能满足天然气中全稀有气体同位素测量的要求，这为 Kr 和 Xe 同位素测量等后续工作奠定了基础。

三、He + Ne、Ar 与 Kr + Xe 的粗分离

在图 1-5 所示的系统中，V11 阀右侧的 F1 和 F2 为分离阱。分离依据的原理如图 1-6 所示。F1 中装有活性炭，在液氮温度下，它吸附 Ar + Kr + Xe，而游离在管道中的 He + Ne

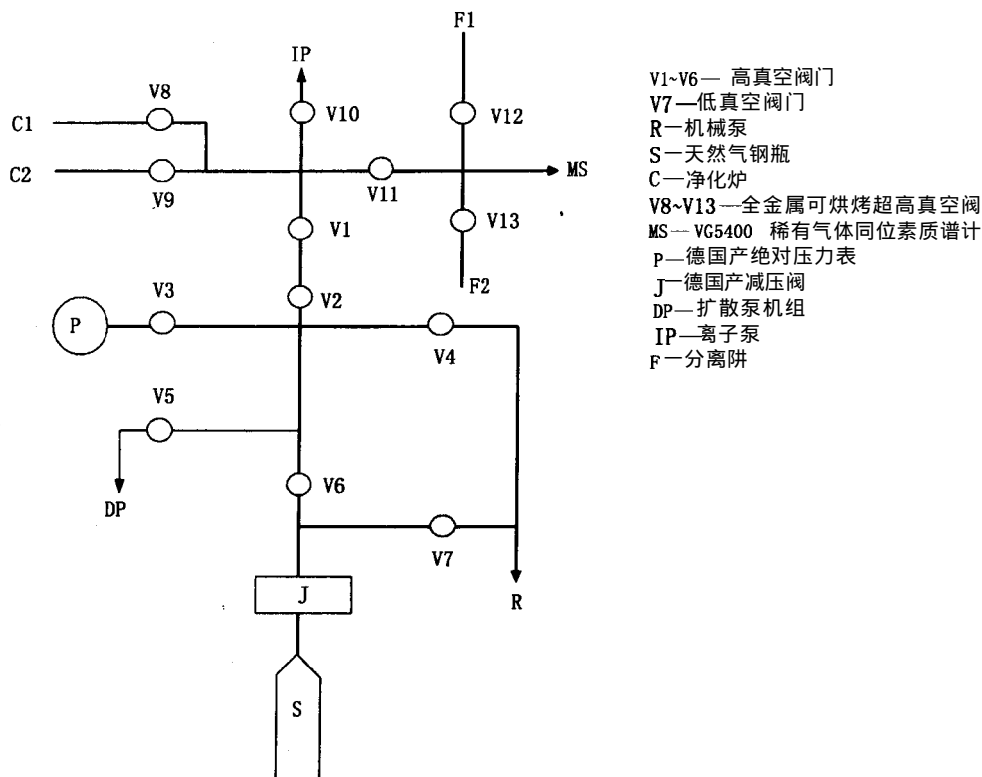


图 1-5 天然气样品的前处理系统示意图

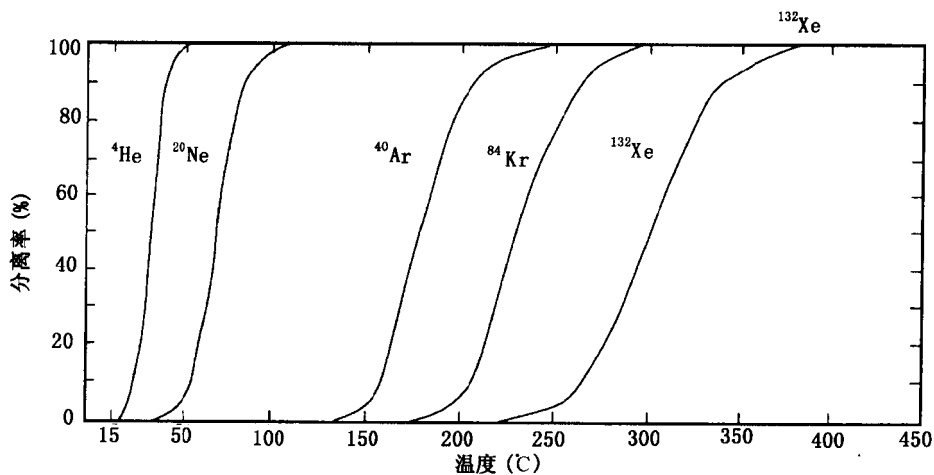


图 1-6 稀有气体各组分的分离率与温度之关系

被导入质谱计中分析³He/⁴He 比值, 随后将 He+Ne 抽掉, 放出 F1 中的 Ar+Kr+Xe, 将空冷阱 F2 调在一个特定低温上, 冷冻 Kr+Xe 而释放 Ar。待 Ar 同位素测量结束并抽掉后, 加热 F2 释放 Kr+Xe 入 MS 待分析。自行设计加工的调温活性炭金属冷阱如图 1-7 所示。

实验中观察到, F1 在吸附 Ar+Kr+Xe 时, 同时有少量 Ne 被吸附在 F1 中, 吸附 Ne

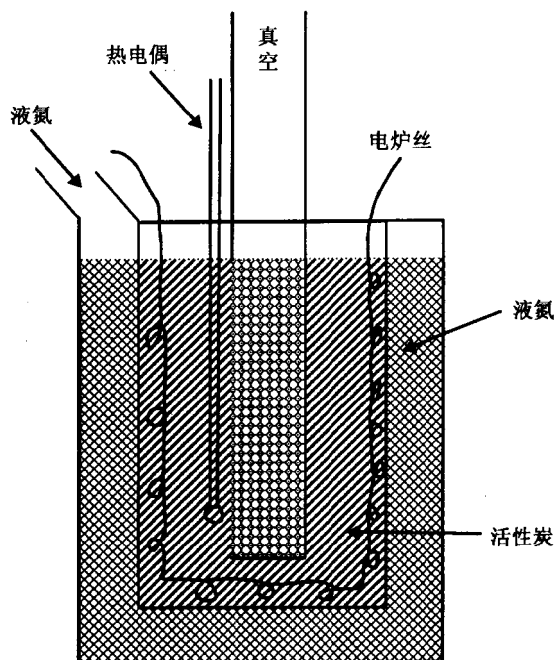


图 1-7 调温活性炭冷阱结构图

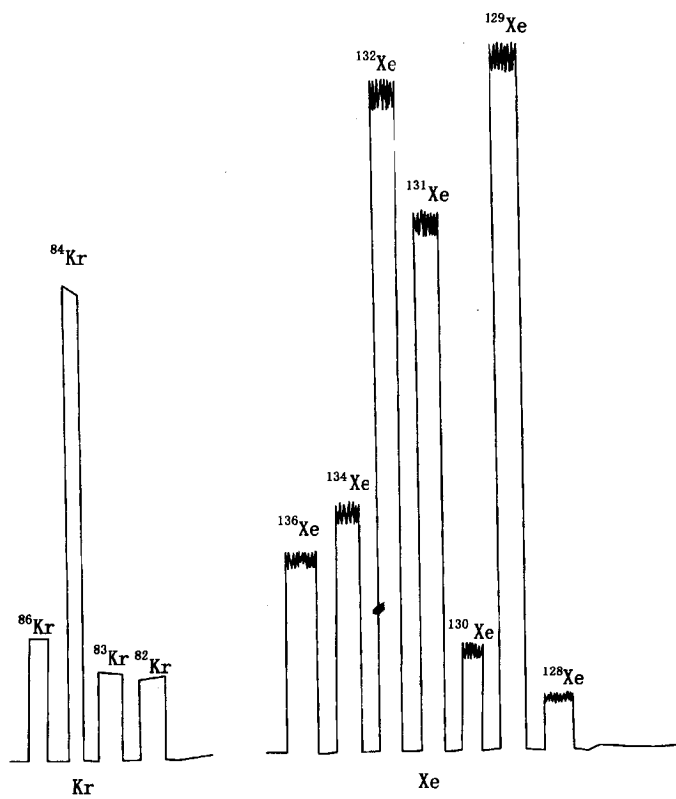


图 1-8 天然气中 Kr、Xe 同位素谱图

量的多少与 Ne 分压大小有关；F2 冷冻 Kr + Xe 的同时，亦有一定量的 Ar 被冷冻在 F2 中，而且 Ar 的量往往比 Kr + Xe 的总量还多，冷冻的 Ar 量主要与 Ar 分压的大小和冷冻的时间长短有关。

实验结果证明，上述粗分离的结果，基本能满足天然气中 He 和 Ar 同位素准确测量的需要；在 Kr、Xe 量相对系统空白值高 1 个量级时， ^{82}Kr 、 ^{83}Kr 、 ^{84}Kr 、 ^{86}Kr 与 ^{129}Xe 、 ^{130}Xe 、 ^{131}Xe 、 ^{132}Xe 、 ^{134}Xe 、 ^{136}Xe 诸同位素丰度能粗略地给出测量结果。图 1-8 是它们的质谱扫描图。

第五节 轻烃及生物标志物分析技术

一、轻烃分析技术

轻烃，一般指烃类中的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 组分。在此碳数范围内，烃类异构体非常丰富，在一定的条件下，可以用气相色谱进行准确的定性定量分析。专家研究发现， $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 组分烃类在有机生物体内不存在，石油天然气中的轻烃几乎全部来自有机质的热降解。不同母源类型、不同热成熟度的有机质，所形成的轻烃具有显著不同的指纹特征。轻烃的分布特征可以表征不同的有机质来源和热演化程度。

在腐泥型烃源岩轻烃组成中，以链烷烃含量占优势，芳烃含量低；煤及腐殖型烃源岩以芳烃含量占优势，链烷烃含量低；偏腐殖型烃源岩具有二元性，原地水生生物提供一定量的链烷烃，外来高等植物输入提供一定量的芳烃，陆源类脂化合物的输入使环烷烃的含量也相对较高。综合上述三种因素，用 $\text{C}_6 \sim \text{C}_7$ 范围的链烷烃（正、异构 C_6 和 C_7 烷烃）、环烷烃（甲基环戊烷、二甲基环戊烷、环己烷和甲基环己烷）和芳烃（苯和甲苯）的相对百分含量，可以判断烃源岩的基本类型。同时，轻烃的 Mango 指数、石蜡指数和庚烷值等也常用来判断凝析油的母源沉积环境、有机质类型和成熟度。

在天然气运移过程中，难以避免地层水的参与。由于不同的轻烃组分在地层水中的溶解度不同（芳烃 > 环烷烃 > 链烷烃），经过不同的运移路径后，天然气中的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 轻烃分布会发生显著变化：水洗过的天然气苯、甲苯等芳烃含量明显偏低；从水中脱附出来的天然气苯、甲苯等芳烃含量明显偏高；先溶解在水中运移，又从水中脱附出来成为游离相，但脱附不够完全的天然气呈现异常高的异构烷烃含量，而正构烷烃和芳烃含量都很低。这些天然气 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 轻烃分布特征，是研究天然气的运移方式和运移路径的数据基础。

凝析油、原油、天然气、岩石吸附烃、岩石热解产物、岩石中流体包裹体中都含有轻烃成分。轻烃的广泛分布和特征性，使它成为油气源对比以及油气成藏研究的重要指标。

地球化学研究中，轻烃分析主要指凝析油的轻烃分析。这主要是由于轻烃是凝析油中的主要成分，含量高，分析起来较为容易。在水平较高的实验室，原油色谱分析也可以获得较好的轻烃分布结果。天然气中的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 烃类含量甚微，分析起来难度很大；岩石吸附烃和热解烃以及流体包裹体中的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 烃类分析更为困难。

自“八五”以来，作者一直致力于轻烃分析研究，“九五”期间逐步建立起成熟的、可操作性强的轻烃地球化学系列分析技术，使轻烃的分析成为完整的系列，可直接实现油—气—流体包裹体—源岩中轻烃的直接对比。对岩石吸附烃和热解烃的成功检测，更可以探索烃源岩生、排烃机理，使油气—源岩实现动态对比，为油气成藏研究提供重要数据参考。

(一) 天然气中 $C_6 \sim C_8$ 烃类

天然气中的烃类组分主要为甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等，它们的组分特征和稳定碳同位素特征已广泛地应用于天然气成藏研究中。由于它们的来源较广，影响因素很复杂，有时难以判断主要成因。天然气中广泛存在的较重烃类（ $C_6 \sim C_8$ 烃类）由于含量很低，用普通的分析方法难以检测出，妨碍了作为有效地球化学参数的应用。随着仪器设备的不断更新以及检测手段的不断进步，地球化学家越来越重视它们的应用。

分析方法：天然气中 $C_6 \sim C_8$ 烃类在 HP5890 II 型气相色谱仪上分析，采用 HP50mPONA 柱，可以将 $C_6 \sim C_8$ 烃类单体分开。分析要求仪器干净，灵敏度高，注意进行各分析步骤的协调。

经过大量的实验和研究工作，建立了较成熟的天然气中较重烃类（ $C_6 \sim C_8$ 烃类）分析方法，并将它应用到了天然气成藏研究中。图 1-9 即为典型的天然气中较重烃类（ $C_6 \sim C_8$ 烃类）气相色谱图。

(二) 岩石吸附烃和热解烃的轻烃分析技术

在烃源岩和油气运移路径上的岩石中，都吸附有一定量的烃类。随着分析技术水平的不断提高，可以检测到 $C_1 \sim C_{40}$ 的吸附烃。

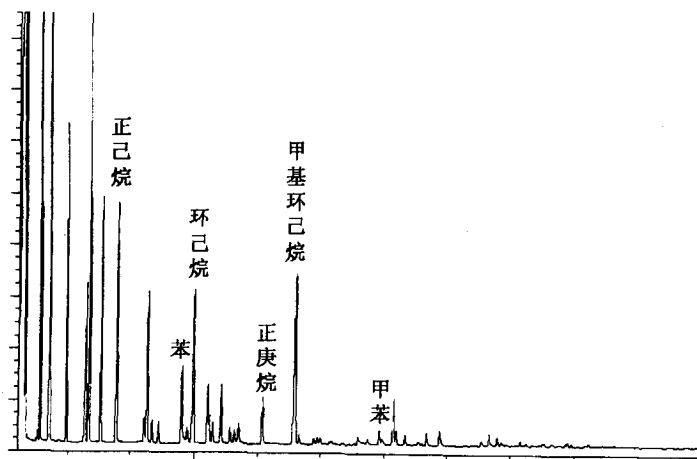


图 1-9 天然气中较重轻类（ $C_6 \sim C_8$ 烃类）色谱图

在常规有机地球化学研究中，人们把岩石进行氯仿抽提，取抽提物中的烃类进行色谱分析。由于沸点低， $C_6 \sim C_8$ 范围的轻烃在进行抽提和抽提物的族组分离时已挥发殆尽，不能为研究工作提供任何数据。为弥补此项工作的不足，为天然气成藏研究提供更多的可靠数据，经过大量的实验和研究工作，建立了岩石吸附烃和热解烃中轻烃（ $C_6 \sim C_8$ 烃类）分析方法，可以进行烃源岩（如泥岩、碳酸盐岩）的吸附烃和热解烃的轻烃分析，也可以进行运移通道上岩石（如砂

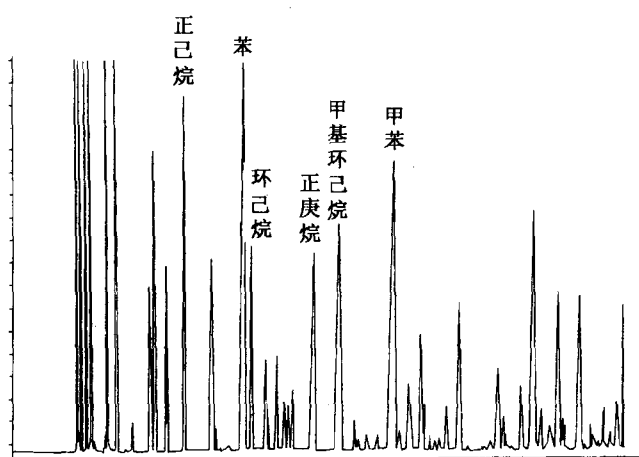
岩）和储层岩石的吸附烃轻烃分析，获得了高质量、再现性好的轻烃色谱图。从根本上解决了目前国内外岩石轻烃分析的难题，并建立了应用不同演化阶段生成的热解产物进行对比的动态方法，使对比更符合地质演化规律。

分析方法：热模拟部分与气源岩产气率评价类似，轻烃采用 HP 50m PONA 毛细柱分析。图 1-10 (a) 为泥岩吸附烃轻烃色谱图，图 1-10 (b) 为泥岩热解烃轻烃色谱图，图 1-10 (c) 为砂岩吸附烃轻烃色谱图。

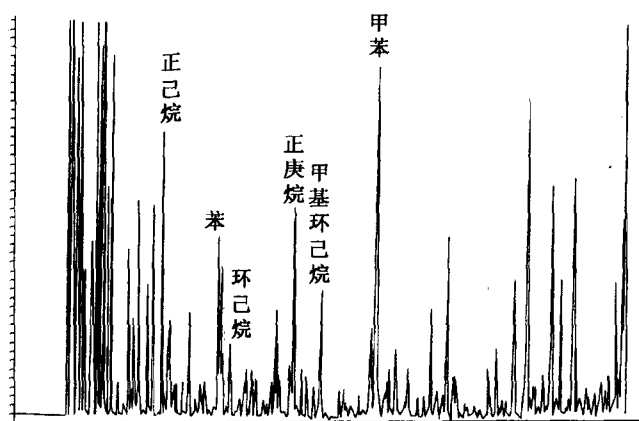
由于实验所选样品为颗粒，保持了较完整的岩石骨架，所以实验结果能较真实地反映地质条件下的天然气生成、运移、聚集过程。

(三) 流体包裹体中烃类的轻烃色谱分析

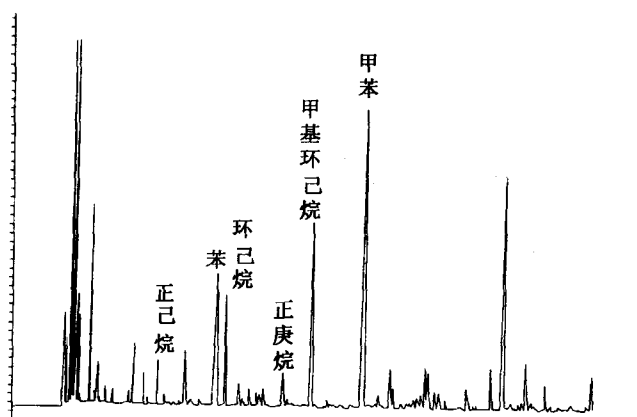
成岩过程中形成的流体包裹体是古流体“化石”，真实地记录着地质历史，蕴含着丰富



(a) 泥岩吸附烃轻烃色谱图



(b) 泥岩热解烃轻烃色谱图



(c) 砂岩吸附烃轻烃色谱图

图 1-10 岩石吸附烃和热解烃轻烃色谱图

的关于烃类生成、演化、运移以及储集条件的信息。因此，对其中的烃类组分进行系统的定性、定量研究，能为油气成藏研究提供原始、可信的资料。

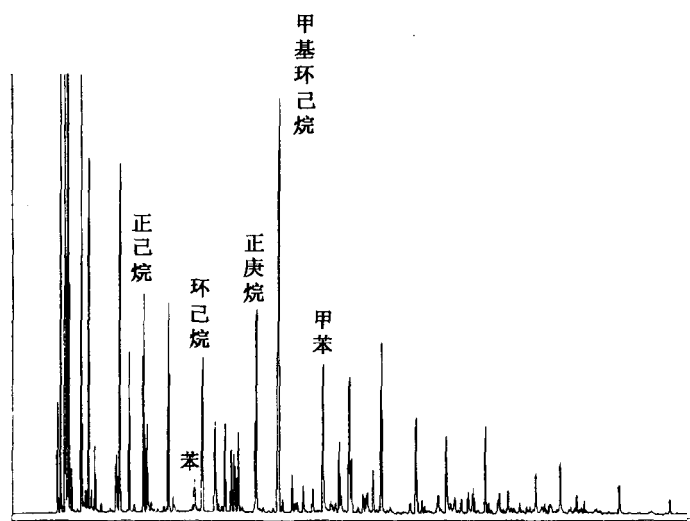


图 1-11 流体包裹体轻烃色谱图

本研究中，对流体包裹体中的轻烃（ $C_6 \sim C_8$ 烃类）进行了分析。

分析方法：挑选出的包裹体样品碎成一定粒径的颗粒，经抽提后，在烘箱中烘干。将制好的样品装入热解器样品管中，在 320℃ 下加热 20 分钟进行热爆裂。产生的烃类经组分在氦气吹扫下进入液氮冷阱中。撤去冷阱，烃类进入 HP 50m PONA 毛细柱中进行轻烃单体烃分析，计算机采集和处理分析数据。图 1-11 为典型的流体包裹体的轻烃色谱图。

由于包裹体中是古地质流体“化石”，其中的烃类保持了地质历史时期的真正面貌，因此，包裹体中烃类的研究对于天然气成藏研究具有特别重要的意义。

二、天然气中生物标志物检测技术

在天然气的地球化学研究中，由于天然气组成主要是 $C_1 \sim C_5$ 低碳数烃类，由有机化合物分子结构提供的信息十分有限，到目前为止，其主要研究方法仍然是基于稳定碳同位素分馏效应的同位素地球化学方法。近年来为了更多地从有机成因方面了解天然气的类型及直接与气源岩进行对比，天然气中微量较高碳数烃类的浓缩及分析技术得到迅速发展。分析测定天然气及气源岩中 $C_1 \sim C_{15}$ 范围烃类组成，应用“轻烃单体烃”地球化学进行天然气分类及气源对比，是目前天然气有机地球化学的重要方法。在此基础上，开展了测定天然气中痕迹量的生物标志化合物的实验研究，并在我国各主要盆地的天然气中都检测出了甾烷、萜烷和 β -胡萝卜素等生物标志化合物，从而将石油地球化学广泛应用的生物标志物地球化学方法也应用到天然气地球化学的研究中，进一步发展了天然气有机地球化学的研究。

在天然气中检测出碳数高达 C_{40} 的生物标志化合物，初看来是难以令人置信的。大部分生物标志化合物在室温下呈液态或固态，在石油中主要分布在 300℃ 以上馏分中，因此从沸点考虑，在天然气中似乎是不可能存在这些高沸点化合物的存在，但是，从分子热运动来考虑，固体分子，特别是以共价键结合的有机化合物分子扩散或溶解到气体中，又是常见的现象，例如某些固态有机化合物的升华现象。在现代分析技术不断进步的情况下也不断深化了过去未认识的许多微观领域的认识。通过天然气的重烃浓缩技术和气相色谱—质谱分析技术的改进，目前已经建立了一项成熟的天然气中生物标志化合物的分析实验技术。

另一个更重要的问题，是天然气中生物标志物能否代表其烃源岩的地球化学特征。因为天然气中可能混有油雾，天然气中的生物标志物是否只能代表这些油的特征？的确，天然气在地层中运移，特别是在产油区，必然要与石油接触，天然气被石油污染似乎是不可避免的。在最初考虑检测天然气中生物标志化合物时，就是基于这种想法，希望从天然气中可能

混有的油中的生物标志化合物来寻找一些来源和运移的线索，但是，当真的从天然气中检测出各类生物标志化合物以后，才发现与预想的不同。由于运移层析效应，估计天然气中生物标志化合物与相应石油相比较，其分子极性较小的地质构型的含量相对高于分子极性较大的生物构型的含量。但结果与此相反，所检测到的所有天然气中的生物标志化合物的分布特征都表明生物构型的含量较高。这种分布特征与相应的凝析油也表现了明显的差别，通常从凝析中检测出的生物标志化合物与其烃源岩相比有较大的地层层析效应，其地质构型含量明显增大，十分有趣的是天然气中的生物标志化合物的分布特征与烃源岩十分相似，几乎看不出排烃和运移所造成的地层层析效应的影响。如何解释这种现象？我们认为应从天然气生成和运移机理的研究中去寻找答案。

众所周知，有机成因的天然气和石油都是沉积物中原始有机质热演化的产物，由烃源岩生成的分散的气态烃和液态烃在初次运移前是同处在一个体系中，各组分是相互溶解的。随着温度和时间的作用，热解产物不断增加，由于气态烃和轻质烃的体积膨胀产生的压力突破了岩石的强度，烃源岩内部产生微裂隙，使分散的烃类连通发生聚集，随着分散烃类产物的不断聚集，岩石微裂隙不断增多和增大，烃类产物最终从烃源岩中排出并进入疏导层，即烃类产物完成了初次运移，并开始二次运移。在二次运移过程中，随着温度和压力的逐渐下降，气态烃逐渐从混合体系中析出。混合体系中的生物标志化合物在气液两相中重新分配，假设这种分配基本上符合分配定律，即某一种生物标志化合物在气态烃和液态烃中的浓度与它在这两种烃类中的溶解度成比例。由气相色谱—质谱分析观察到具有生物构型的生物标志化合物有较长的色谱保留时间，表明其分子极性较大，被色谱柱吸附的能力较强。而具有地质构型的生物标志化合物（即热演化过程中生成的异构体）有较短的色谱保留时间，表明其分子极性较小，被色谱柱吸附的能力较弱。由于天然气的组成绝大部分是甲烷，甲烷在所有烷烃中具有较大的分子极性（甲烷微溶于水），按照“相似互溶”的溶解规律，溶解在天然气中的分子极性较大的生物构型的生物标志化合物的浓度就相对高于分子极性较小的地质构型的生物标志化合物的浓度。这种由溶解规律造成的分馏效应，与烃源岩排烃过程中由吸附规律造成的分馏效应，即由于岩石矿物表面的极性，岩石有选择地吸附分子极性较强的生物构型分子，其结果相似，溶解在天然气中和残留在烃源岩里的生物标志化合物的分布特征都是含有较多的生物构型分子，而地质构型分子较少。根据天然气和石油中生物标志化合物的分布特征的区别及上述解释，有理由相信天然气中生物标志化合物的特征在很大程度上反映了其烃源岩的性质。

第六节 水溶烃分析技术

研究表明，从有机物的堆积到油气的生成、运移、聚集成藏，乃至油气藏的破坏，均与地层水有关。可以说，地层水参与油、气形成的全过程，它的化学成分与石油、天然气之间存在密切的关系。地层水化学组成存在明显的非均质性，不仅表现在无机离子组成上，而且也表现在有机组分上，如有机酸、烷基酚、溶解烃等。因此，建立一套先进、系统的地层水中有有机酸、烷基酚、溶解烃分析方法，是进行天然气成藏研究所需要的一种重要的技术手段。

在本次研究中，针对重点地区鄂尔多斯中部气田，利用固相微萃取（SPME）分离及水溶烃 SPME/GC 分析技术、水溶气轻烃色谱分析、毛细管等速电泳法定量分析地层水中有有机

酸、烷基酚含量技术，为天然气成藏研究提供了有力的技术支持。

一、固相微萃取（SPME）分离及水溶烃 SPME/GC 分析

固相微萃取（Solid Phase Microextraction）分离是一项新的分离技术，在应用于油气地质研究领域方面，国内外鲜有报道。它主要适用于水中水溶性有机质的快速分析。SPME 分离法由加拿大 Waterloo 大学 Pawlisz 于 1990 年首创，1993 年推出商业化的 SPME 装置，此后逐步应用于医学、食品和化工等领域。

本研究中，采用固相微萃取（SPME）/ 色谱（GC）方法，对鄂尔多斯盆地中部气田陕 37 井马家沟组水溶烃样进行分析（图 1-12）。它主要利用毛细管涂渍技术，使用萃取头（Fiber）萃取液体中的微量有机质或经浓缩样品的某些化合物，吸纳于萃取头鞘内，分离提取水溶性有机质。分析进样时，再伸出萃取头，不经任何溶剂洗脱，直接进入色谱仪。该方法的主要优点是：方法简便、快速，不用任何溶剂；样品量很少；容易与 GC、GC/MS 等连接，进行直接分析。

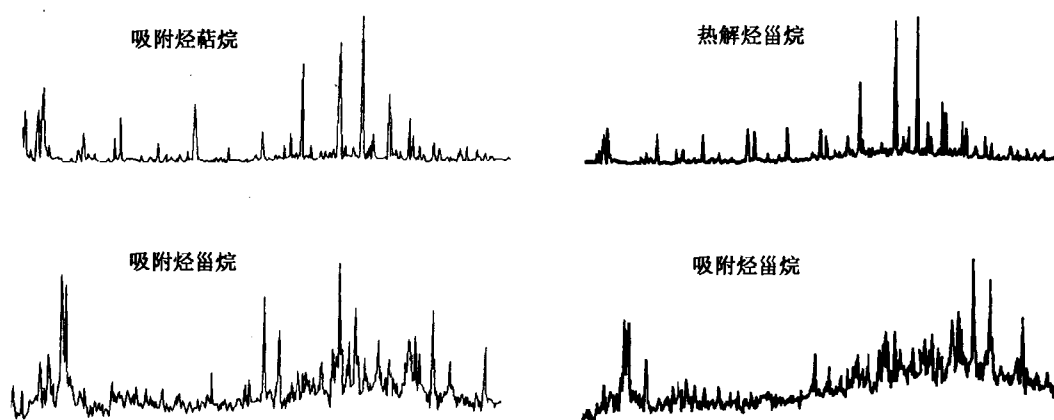


图 1-12 鄂尔多斯盆地中部气田陕 37 井马家沟组水溶烃样 SPME/GC 色谱图

SPME/GC 分析使用美国惠普公司产的 HP6890 色谱仪，SPME 萃取时间 20 分钟，进样时间 4 分钟。色谱条件：采用 HP-5 色谱柱（ $30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ ），进样器温度 280°C ，载气用 N_2 （流速 1.0ml/min ），FID 检测器温度 300°C ；升温程序从 100°C 到 300°C ，升温速率 4°C/min 。

二、水溶气轻烃色谱分析

天然气在其形成、运聚及成藏过程中往往与地层水相互作用并溶解于水，研究水中溶解气的性质，对于了解气田中天然气的分布规律和运移路径及成藏史，具有重要的参考价值。

分析使用美国惠普公司生产的 HP6890 色谱仪，室内温度 26°C ，检测依据 SY5259—91。色谱条件：采用 SGE-60 色谱柱（ $50\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ ），进样器温度 300°C ，进样量 0.4ml ，升温程序从 30 到 260°C ，升温速率 3°C/min ，载气用 N_2 （流速 1ml/min ），FID 检测器温度 300°C ，分流比 50:1。图 1-13 为鄂尔多斯盆地中部气田陕 37 井马家沟组水溶气样的轻烃色谱图。

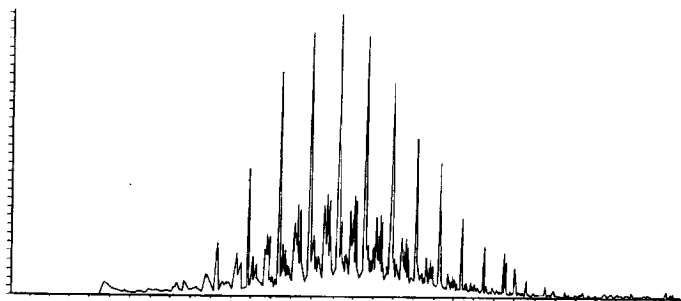


图 1-13 鄂尔多斯盆地中部气田陕 37 井马家沟组水溶气轻烃色谱图

三、地层水中有机酸、烷基酚含量的定量测定

毛细管等速电泳法定量分析地层水中有机酸、烷基酚含量，是近些年改进的方法（柳常青等，1997）。

用毛细管等速电泳法分析地层水中甲酸、乙酸、丙酸等的浓度及有机酸总量，采用真空的毛细管内进行恒流电泳的分析方法，地层水样经水相蒸发预处理，除去大量无机盐类后，即可直接进样进行有机酸分离。使用仪器为美国惠普公司生产的 HP 30CE 高效毛细管电泳仪、85cm×75μm I.D. 熔融石英毛细管（有效长度 80cm）、二极管阵列检测器。采用电解质溶液为邻苯二甲酸氢钾—十六烷基三甲基溴化胺，pH 值为 6，检测波长 210nm，压力进样 5000Pa，进样时间 1s。以标准共注法定性，标准曲线法定量。水样经 0.45μm 滤膜过滤，直接进样，或当无机峰过高影响分离时，水样过磷酸三丁酯柱，以氢氧化钠溶液洗脱，但过柱后甲酸部分损失。

近年来，地层水中酚类化合物的分布开始用作油气运移的示踪剂、油气层相关性的指标、甚至石油生产中动态观察的新工具，逐步引起地球化学家的重视。

用毛细管等速电泳法分析地层水中烷基酚含量，使用仪器为美国惠普公司生产的 HP 30CE 高效毛细管电泳仪、85cm×75μm I.D. 熔融石英毛细管（有效长度 80cm）、二极管阵列检测器。采用以 47.5mmol/L 硼酸盐、70mmol/L 十三烷基硫酸钠为缓冲溶液，恒流 100μA，管柱温度 20℃，检测波长 200nm，参比波长 350nm，压力进样以标准共注法定性，标准曲线法定量。样品预处理同有机酸测定。

应用毛细管电泳仪，对鄂尔多斯盆地中部气田马家沟组地层水样中烷基酚含量进行了测定，定性定量可靠的酚类化合物有苯酚、一甲基酚和二甲基酚，其中一甲基酚常见有邻、间、对三个异构体，未检测出 C₃ 以上的烷基酚（图 1-14）。

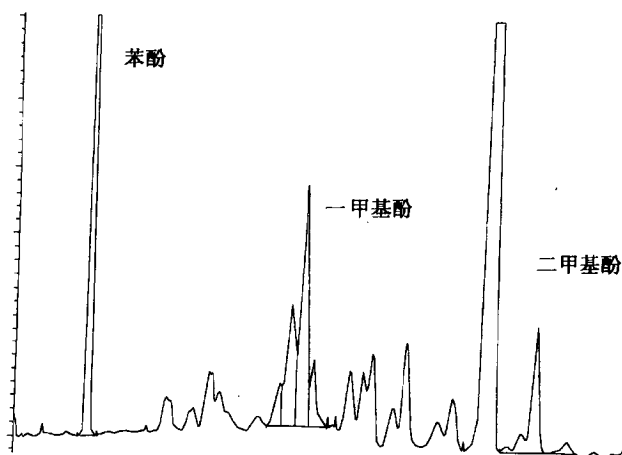


图 1-14 鄂尔多斯盆地中部气田陕 91 井马家沟组地层水样中烷基酚分析谱图