

# 化学分析及其地质应用

## 原油显示的研究方法

法国石油研究所 F. 比埃乃

原油显示中原油性质的对比在地球化学普查勘探方法上具有重要意义。

在这一领域内，现有的分析方法通常限于重质油份（沸点 $>240^{\circ}\text{C}$ 左右）的研究。对地表的原油显示来说，在大多数场合下，研究重质油份就够了。对井下采油来说，可以用通常的蒸馏方法分出其中的轻质油份，这也是容易办到的。

常常出现困难的场合是：在普查勘探中出现油浸建造，其中富含轻质油份，而缺乏合适的实验方法。在这时候重要的是要测定它们的物理性质和化学性质，要求尽可能定量地抽提出其油浸的总数量，而又不改变它的性质。

不能采用流行的溶剂抽提的方法（例如氯仿）来处理油砂，油浸砂岩以及表面有沥青物质渗入的样品。在最后除掉溶剂的时候，相当多的轻质油份损失掉了。

实验证明溶剂蒸发过程中的损耗比之抽提的起始沸点更为重要。

本文介绍的是解决这一特定问题的新方法。这一方法承蒙德国“石油勘察研究所”休兹博士提供了许多宝贵意见。

### 方 法

#### 原理：

小心地蒸馏或蒸发轻质油份：一方面有效地使它冷凝，另一方面使它不致于因为过度的加热而改变其性质（裂解或油胶质变为沥青质）。

随后中质和重质部分用合适的溶剂抽提。样品先迅速地碎至10mm左右，然后经过

三个步骤进行处理：

1) 在真空下蒸发和在液态空气的温度下冷凝轻质油份；

2) 用戊烷提取；

3) 最后用氯仿抽提。

三个部分分别称重。必要时合并在一起。

#### 仪器和操作步骤：

(一) 真空下蒸发：这一步骤进行的好坏对整个抽提物的数量和质量最有影响。样品含水份越少，它越容易正确。

仪器参见图1，它包括：

储放样品的容积为1升的瓶子B。

二个用液态空气的冷阱 $P_1$ 和 $P_2$ ，回收水和轻质油份；冷阱为圆筒状，其下部窄长的部分每1/10立方厘米有一刻度。

一个球状的后备冷阱 $P_3$ 。

一个瓦斯试验管E。

一个真空压力计M。

用旋转泵使整个系统达到真空。

活栓 $R_1$ 和 $R_2$ 是由螺旋夹加橡皮管组成的。

在仪器按装的时候，长度为6cm的橡皮管 $R_1$ 涂上甘油接在B和 $P_1$ 之间。

操作的方法是：

(1) 关住 $R_1$ ，打开 $R_2$ ， $R_3$ ，使E， $P_3$ ， $P_2$ ， $P_1$ 达到真空。

(2) 关住 $R_3$ ， $R_4$ ——让 $P_1$ ， $P_2$ ， $P_3$ 放在液态空气中。

(3) 迅速破碎样品，放入B。把B关住。

(4) 让B浸在液态空气中。冷却半小时左右，轻轻打开 $R_1$ ，连接t和 $P_1$ 让B也达到真

空。关住  $R_4$ 。

(5) 把  $B$  下面的液态空气挪去。让  $B$  的温度回升。

(6) 把  $B$  放在水浴上，将水加热至沸腾。

根据轻质油份蒸发的速度调节加热速度。

挪动  $P_1$  下面的杜瓦瓶，观察  $t$  的末端凝结出来的情况。

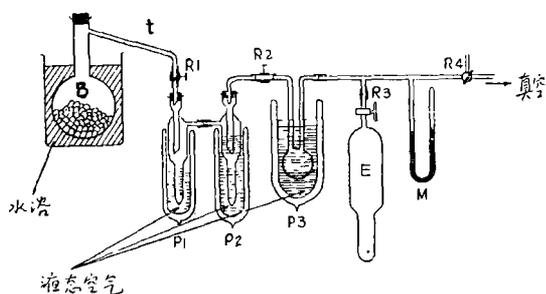


图1 真空蒸发的仪器图

差不多全部的水都凝聚在  $P_1$  中。这一部分水有时候会把  $P_1$  的管子堵塞住，因此在  $P_1$  的杜瓦瓶中液态空气放置的数量要少一些。相反， $P_2$  应当浸可能全部浸在液态空气中。在操作过程中，如果发现液态的凝结影响最终的读数时，可以稍稍让  $P_1$  升温，使其中过剩的部分转移至  $P_2$ 。

水浴的沸腾一直要维持到  $t$  管中可以看到油的凝聚现象为止，沸腾的时间一般是一小时左右。

在操作中，可以根据需要随时打开  $R_4$ ，调节系数的真空状态。

(7) 在  $t$  管中见到凝聚现象后，即停止加热。关住  $R_4$ 。滑动  $R_1$ ，用螺旋卡紧。撤掉  $P_1$ ， $P_2$ ， $P_3$  的液态空气。让这三个冷阱在真空下慢慢升温。

(8) 升温完毕以后，打开  $R_3$ ，将  $E$  慢慢地浸到液态空气中去。从  $P_1$ ， $P_2$ ， $P_3$  中挥发出来的低分子烃 ( $C_2$  到  $C_6$ ， $C_7$ ) 就进入瓦斯试验管  $E$ 。M 所指示的压力重新下降。关住  $R_3$ 。慢慢地打开  $R_4$ ，使空气进入，压力恢复至正常状态。并让  $E$  回升到合适的温度。

(9) 分开  $P_1-P_2-P_3-E$ 。如果操作良好的话， $P_3$  中就不应当有任何凝聚物。在封闭后， $P_1$  和  $P_2$  称重。读出液体的容积。最后从水中把样品转移到一支贮存管。

此外，可以精确地测量出瓦斯试验管  $E$  中的压力，算出其容积，并进行气体分析，例如用质谱仪。

(二) 真空下蒸发的另一些操作方法：

a) 上述整个操作花时三小时左右。预先不用液态空气冷却样品可以缩短时间，而并不降低回收的数量。前述 (1)、(2)、(3) 操作步骤完毕后，打开  $R_1$ 。M 所指示的压力就上升。把  $t-R_1$  连接好。于是慢慢打开  $R_4$ ，整个系统压力慢慢下降，要防止轻质油份过快地进入  $P_1$ ， $P_2$ 。然后进行操作程序 (7)。

b) 液态空气的贮存有时是一个困难的课题。可以用  $-70^\circ\text{C}$  的丙酮-干冰混合物来代替液态空气。对于轻质油份含量不是十分高的样品来说，这种代替是合适的。增加冷阱的数目会增加麻烦。这导致凝聚物的扩散，加大了样品的损耗。如果条件可能，用液态空气还是较好的，效率高。

c) 在样品含有很轻的油份，例如汽油的场合下，我们希望能够提高蒸发的温度。用油浴或盐水浴可以使蒸发的数量增加，这样回收的数量更可靠一些，减少了在下一步溶剂抽提与蒸发时损失的危险。

(三) 用戊烷提取：在回收了轻质油份以后，在  $B$  中用戊烷冷提取。提取四次（约四小时）一般足够了。选择戊烷是因为它的沸点低，除掉溶剂的条件比较好。中质油份常常带有一些胶质。沥青质，大部分的胶质和某些重烃仍留在岩石中。

将几次的戊烷洗提液聚在一起，让其在蒸馏柱中有控制地蒸馏，除掉大部分的溶剂。剩下的溶液让其放在杯子中在合适的温度下慢慢挥发掉。以一定的时间间隔称量杯子的重量。重量与时间的关系曲线 (图 2) 的拐角是相当清楚的，可以明确地定出戊烷蒸发完毕的终点。

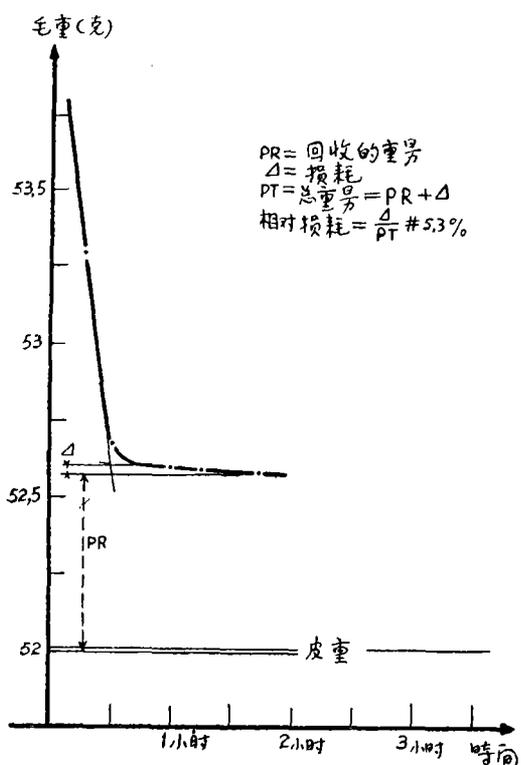


图2 戊烷提取液的蒸发曲线

某些损耗是不可避免的，在理论上它占戊烷提取液的5%左右，在我们的试验中它占总抽出物的0.4%。

(四) 用氯仿抽提：进行这一操作并没有什么困难，它常常花时较长。将样品重新碎至2—3 mm，立即放入脂肪抽提器。抽提完毕后，放在水浴上蒸发掉氯仿。抽提物通常是深色的，粘度较大。

### 效 率

为了检验这一方法的效率，用不同岩石以及不同原油配成人为的样品。所使用的岩石(石灰岩和砂岩)预先用氯仿洗干净，并在烘箱中烘干(110℃)。

在B中直接把岩石和原油混在一起(关注R<sub>1</sub>)。混入的原油数量是通过预先放在B中的带刻度的移液管读出来的。在抽提之前，样品先在B中放置好几个小时。

于是进行第一个操作步骤。每一次操作中

总抽提数量的重现性表现良好。各个操作步骤之间，由于压力温度和接触时间而造成的回收

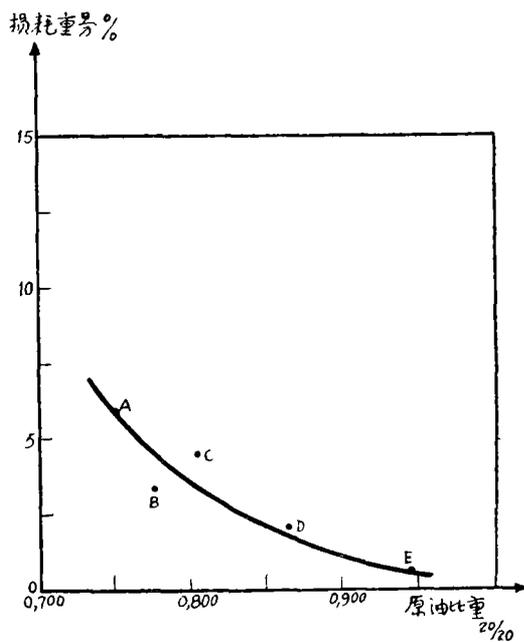


图3 损耗与原油比重之间的关系图

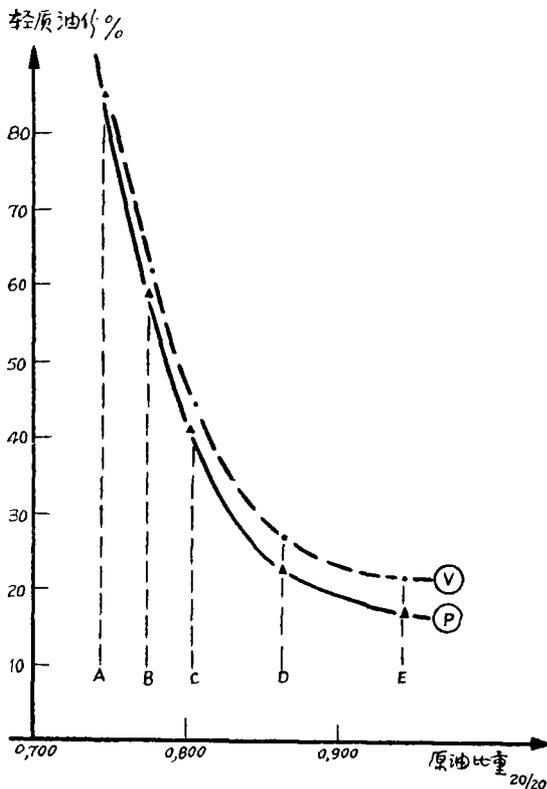


图4 轻质部分的百分含量与原油比重的关系图

的差异一般在总抽提数量中相互补偿掉了。

根据用挥发程度不等的原油(比重为0.700到0.950)人为的油浸样品,做了一系列试验。每一次,盛放样品的B都在水浴上加热至水沸腾。

表1列出了这一试验的平均结果,并且画了图3和图4。

从图3中可看出损耗的百分比与油的比重成反比关系。对于轻原油B来说,损失的重量低于5%,而用例行的氯仿抽提法损耗可以达到20~30%。对于很轻的原油A(比重为0.747),

损耗最多也只是6%。

图4表明轻质部分的回收反比于原油的比重。曲线P是回收的重量百分比,曲线V是回收的容量百分比。回收后併在一起的原油其比重通常稍稍超过原有的原油。

我们也研究了在真空下水浴加热对组份的影响。回收的原油中沥青质的百分含量一般略微超过原来的原油(表1)。它比之原来的含量增加8.5%不到,而与原油的性质没有明显的关系。对于原来不含沥青质的轻原油A和B(比重小于0.800)来说没有任何影响。事实上

表1 根据人为样品进行这一方法试验的结果

试 验		A	B	C	D	E
	比重 20/20	0.747	0.775	0.803	0.863	0.943
原先的原油	起始点	24°	21°	38°	32°	70°
	20%	102°	108°	138°	184°	242°
	50%	150°	172°	226°	324°	344°
	70%	178°	260°	300°		
	沥青质%	0	0	0.40	0.95	10.20
	油 质%	100	94	97.35	91.35	69.80
	胶 质%	痕迹	6	2.25	7.70	20.0
人为油浸	岩石(克)	石灰岩 150	石灰岩 150	石灰岩 200	石灰岩 100	砂岩 200
	原油(cm <sup>3</sup> )	10	10	12	6	10
	水(cm <sup>3</sup> )	5	5	5	5	5
回收的重量 百 分 比	轻质部分	85.1	58.9	41.1	22.95	17.2
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> 提取液	8.6	36.6	47.5	54.15	30.9
	CHCl <sub>3</sub> 抽提液	0.3	1.15	6.9	20.85	51.3
	总数量	94	96.65	95.5	97.95	99.4
	损耗	6	3.35	4.5	2.05	0.6
比 重20/20	回收的原油	0.754	0.780	0.806	0.865	0.945
	轻质油份	0.747	0.738	0.744	0.742	0.745
轻质油份占原油的容量百分比		85.1	61.8	44.4	26.65	21.8
回收后沥青 质的含量	重量百分比	0	0	0.45	1.05	10.6
	考虑损耗后计算出来的 重 量 %	0	0	0.43	1.03	10.53
	相对增加的%	0	0	+7.5	+8.4	+3.1

轻原油常常不含或很少含沥青质，底浴超过100°C，没有什么妨害。

作为实例，表2列出了一块具有明显的轻油气味，油的颜色较浅的油浸细砂岩的分析成果。还可以从这一真实样品回收气体（除掉甲烷不能被凝聚以外）。回收的气体中，C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>的烃类数量不多，但不容忽视。值得指出的是这一样品中气体（不包括甲烷）和原油的容积比例是34:1。

表2 一个天然样品回收的情况

		重量 (g)	占砂岩的 重量 %	占原油的 重量 %
回收情况	水份	1.1	0.163	
	轻质油份	1.05	0.155	19.6
	戊烷提取物	3.865	0.57	72.0
	氯仿抽提物	0.454	0.067	8.4
原油总数量		5.369	0.792	100
回收后 原油的性质	组份	沥青质		0.05
		油质		96.20
		胶质		3.75
	比重	原油		0.840
		轻质油份		0.748

675克油浸砂岩的分析

回收的 气体	容 积	每 100 克砂岩抽出 33.5cm <sup>3</sup> 气体	
		气体的组成 (容积 %)	C <sub>2</sub>
		C <sub>3</sub>	32.22
		C <sub>4</sub>	34.0
		C <sub>5</sub>	9.78
		C <sub>6</sub>	1.72
		C <sub>7</sub>	0.23
		环状C <sub>5</sub>	0.24
	回收的气体中混 入的空气占4%	环状(C <sub>6</sub> +C <sub>7</sub> )	0.62
		CO <sub>2</sub>	1.08

结 论

上述方法在各个具体细节上还可以改善。尤其是仪器部分，可以用不同的研磨方式（例如球磨）来改善它。轻质油份接受器的形状和大小可视需要解决的问题而定。

即便按现有的情况，对原油显示感兴趣的人们在一定的条件下可以利用本法来进行工作，得到的数据是相当完整的，它的成效大大优于例行的单纯用溶剂抽提的方法。

(张义纲译自“有机地球化学进展”一书。)

现代沉积物中的碳氮比\*

市原优子 黑田纪子

一、绪 言

一九六二年，作者们分析了有明海海底冲积层沉积物中的有机物作为有明海综合研究的一个部分，分析结果表明沉积物的有机碳氮之比与沉积物的粘度组成有着明确的关系。为了了解其原因，进行实验，发现了两三种新的情况。虽然未能完全摸清沉积物粒度组成和有机碳氮比的关系，这里报导一下迄今为止所获得的结果。

二、样 品

作为有明海综合开发计划调查的一部分，打了20多个海底钻孔，从其中三个钻孔采集了样品，进行研究。这些钻孔的岩心一部分是洪积层。为了简化对结果的解释，本文仅把其中确属冲积层部分的22个样品作为研究对象。我们是采用桑野幸夫(1963)的目视鉴定和微化石层序法来判断冲积和洪积层的。钻孔柱状图及采样深度如图1和表1所示：

\* 原文名称为有明海海底冲积层中的有机物质。