

实验技术方法

地层水中苯系物的色谱分析方法 及其石油地质意义

蔡映宝

(地质部石油地质综合大队101队)

芳烃在地球化学中属较稳定的化合物。由于石油的形成、运移、聚集与地层水紧密伴存(生),石油中的单环芳烃不同程度的被溶解、扩散或以胶体状态存在于地层水中。因此,开展地层水中苯系物地球化学特征的研究,对于探讨油气的运移、聚集规律和追索油气藏具有重要意义。

对于苯的研究,国内外资料较多。许多研究者把地层水中苯的存在与否作为油田水的标志;同时,还以地层水中苯含量的高低作为油气普查的线索和追索油气藏的远近^{1, 2)}。

根据多年的实践,我们发现单一的研究苯的含量特征,缺陷较多,对某些问题往往难以解释。为此,我们对地层水中整个苯系物的组成特征进行了研究,并根据组成特征的变化规律提出了甲苯/苯比值,较为有效地解释了石油地质和石油化探中的有关问题。本文对苯系物的分析方法、组成特征和地球化学意义进行了探讨。由于水平有限,不妥之处在所难免,

盼批评指正。

一、分析方法

1. 仪器和条件

气相色谱仪(氢火焰离子化检测器)

气谱柱:长2米,内径4毫米的不锈钢管

固定液:3.5%有机皂土,3% Dnp/201红色载体60—80目

柱温80°C,气化温度200°C,检测气温度150°C,载气流速30升/分,进气量为5微升二硫化碳萃取液。

2. 测定步骤

(1) 工作曲线的绘制

按苯、甲苯为100ppm,乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、丙苯为200ppm浓度配制混合基准液。

取基准液0.2、0.4、0.6、0.8、1.0毫升,分别加入已盛有少量二硫化碳的10毫升容量瓶中,用二硫化碳稀释至刻度,摇匀,水封(加入少量蒸馏水)备

1) 四川石油管理局地质勘探开发院,地质实验专辑,1978.

2) E.霍瓦尔德,石油快报,1965.

用。此标准系列溶液浓度, 甲苯、苯为 2, 4, 6, 8, 10ppm, 乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、丙苯为 4, 8, 12, 16, 20ppm。

分别取上述标准系列溶液 2 微升, 按测定步骤测定各苯系物的峰高值, 绘制工作曲线。

(2) 水样处理

取水样 100 毫升置于分液漏斗中, 加入 2—4 克氯化钠、2 毫升二硫化碳, 振摇 3 分钟(边振摇边放气), 静止分层, 弃水相, 将有机相转入磨口具塞的尖底小试管中, 水封备用。

(3) 定性和定量分析

根据各苯系物在有机皂土、邻苯二甲酸二壬酯色谱柱上具有不同的分配系数和

色谱保留时间进行测定(图 1), 进而根据峰形、峰高进行定量计算。

(4) 回收率和重现性试验

为了检验方法的可靠程度, 采用纯度大于 99.5% 的苯、甲苯、乙苯、二甲苯、丙苯等试剂, 配制成已知样品, 进行精度试验。

回收率试验结果表 表 1

测定物质	蒸馏水(毫升)	加入标准(微克)	NaCl(克)	CS ₂ (毫升)	回收率(%)	备注
苯	100	110	2	2	85	
	"	220	"	"	87	
	"	880	"	"	88	
甲苯	"	107.5	"	"	85	
	"	215	"	"	89	
	"	860	"	"	94	
乙基苯	"	110	"	"	85	
	"	220	"	"	90	
	"	880	"	"	87	
间二甲苯	"	105	"	"	98	
	"	210	"	"	110	
	"	850	"	"	110	
对二甲苯	"	107.5	"	"	96	
	"	215	"	"	109	
	"	860	"	"	110	
邻二甲苯	"	220	"	"	96	
	"	440	"	"	109	
	"	880	"	"	110	
丙苯	"	107.5	"	"	104	
	"	215	"	"	97	
	"	860	"	"	110	

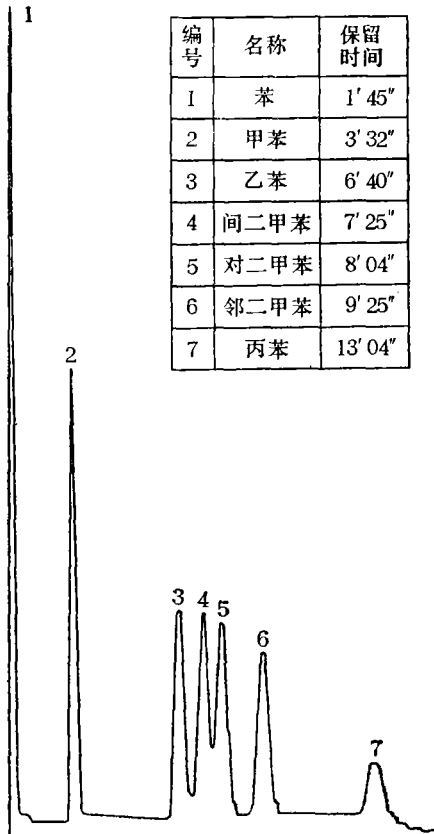


图 1 标准样品色谱图

重现性试验结果表 表2

测定物质	样品号	两次测定值 (ppm)		相对误差 (%)	备 注
苯	津2	5004.5	4752.0	2.5	
	房山东	39.9	42.0	2.7	
	安21	33.6	30.6	4.7	
	平山温泉	1820.1	2020.6	5.1	
	王2	42.0	40.9	1.3	
	1	36.0	40.2	5.5	
	2	82.0	91.6	5.5	
甲 苯	1	38.6	43.4	5.8	
	2	86.9	93.2	3.9	
乙 苯	1	44.3	40.1	5.0	
	2	94.3	105.9	5.8	
间二	1	38.3	38.5	0.2	
甲苯	2	93.5	103.1	4.9	
对二	1	33.6	36.0	3.4	
甲苯	2	93.8	103.2	4.8	
邻二	1	101.5	103.5	1.0	
	甲苯	2	229.4	257.8	5.0
丙 苯	1	31.2	31.2	0.0	
	2	103.3	107.3	1.9	

注：1,2为配制样品

二、组成特征与地球化学意义

以往人们认为凡有苯存在的水即为油田水，把苯的存在作为区别油田水和非油田水的一个直接标志。然而，我们在研究中发现，除油田水含有苯系物外，一些与油气无关的湖水、河水、泉水和深层水等也含有苯系物。表3明显看出，非油田水

中，除个别水样未检出苯系物外，其他大部分水样均含苯系物，而且含量较高。由此，仅凭苯系物的存在与否、含量高低、或某一苯系物的单一指标，区分油田水与非油田水是困难的。

1. 苯系物的组成与甲苯/苯比值

为了探讨地层水中苯系物的地球化学意义，我们应用色谱法分析了松辽、冀中、泌阳等地的油田水和非油田水，结果列于表3。

水样苯系物含量表 表3

地区	井号或取点	层位	苯 (ppm)	甲 苯 (ppm)	甲苯/苯	类型*	
松	大麻苏	湖水	45.6	41.2	0.9	非油田水	
	W ₃	Q	86.0	23.6	0.3	”	
	松花江	河水	783.2	未检出	<1	”	
	月亮泡	湖水	50.8	24.0	0.5	”	
	S-14	Q	53.2	45.2	0.8	”	
	新137	K ₁	28.0	52.8	1.9	油田水	
	新142	K ₁	未检出	32.8	>1	”	
	乾102	K ₁	22.8	225.2	9.9	”	
	东4	K ₁	21.5	33.8	1.6	”	
	任	平山泉	泉水	1928.4	未检出	<1	非油田水
房山泉		泉水	43.2	”	<1	”	
震4		Z	5.7	”	<1	”	
浅牛3		Z ₂ W	1.4	”	<1	”	
小汤山泉		O	2.8	”	<1	”	
文3		E ₆ -C _p	104.0	162.5	1.6	油田水	
坝28			未检出	60.9	>1	”	
泌 阳		王5	核3	22.0	34.0	1.5	”
		王4	核2	14.3	27.0	1.9	”

尽管非油田水中也普遍有苯系物的存在，给区分油田水和非油田水带来困难。但是，表 3 中可以看出这样一个规律：油田水和非油田水其苯系物的组成截然不同。非油田水中，其苯系物组成以苯为主，其次为甲苯或其他苯系物¹⁾；油田水则以甲苯为主，其次为苯或其他苯系物，甚至有些水样未检出苯。显然，这一特征的发现，对苯系物地球化学的研究具有重要意义。

为更好地说明苯系物组成特征的规律和地球化学意义，我们进一步应用了苯系物之间的比值系数（甲苯/苯）。表 3 是三个地区水样的分析资料。虽然，各水样苯系物的组份各不相同，含量高低不一，但可以这样认为，凡甲苯/苯比值大于 1 的水样均为油田水，小于 1 的为非油田水。例如：松花江、平山泉水样，苯系物含量分别为 783.2ppm 和 1928.4ppm，含量虽高，但比值远小于 1，属非油田水；泌阳王 4、王 5 井水样，苯系物含量虽低，其比值均大于 1，应属油田水。诚然，这一比值的应用，对于普查新油田和追索油气藏具实际意义。

2. 原油浸泡水的模拟试验

为了进一步认识油层水与油气的关系以及苯系物的组份特征，我们进行了原油浸泡水的模拟试验。

将原油放入封闭较好的瓶中，加一定量的蒸馏水，将瓶口密封，置 70°C 恒温水浴中持续加热一周，冷却，取其浸泡水，用气相色谱分析苯系物。

表 4 是原油浸泡水的分析资料，与油田水一样，其苯系物组成以甲苯为主，其次为苯及其他苯系物，甲苯/苯比值大于 1。另外，图 3 三种水样苯系物谱图对比，

1) 本文仅应用苯和甲苯的含量数据，其它苯系物含量未列入表中。

原油浸泡水苯系物组份表 表 4

原油样		苯	甲苯	甲苯/苯
地区	井号	(ppm)	(ppm)	
松辽	142	33.0	2000.0	60.6
	大 22	未检出	187.1	>1
任邱	02	7.0	42.0	6.0
	011	116.0	220.0	1.9
邱	04	102.1	129.2	1.3

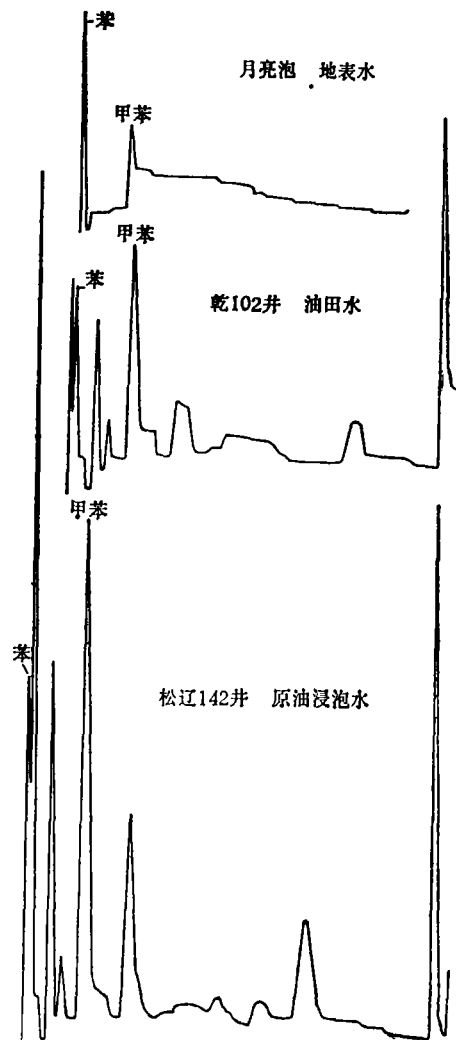


图 2 地表水、油田水、原油浸泡水苯系物色谱图

月亮泡水样为地表水,与油气无关,谱图上反映其组份以苯为主;乾102、142井分别为油田水和原油浸泡水,谱图上反映其组份一致,以甲苯为主。

上述模拟试验,不仅进一步表明油田水和非油田水苯系物组份特征的差异性和规律性,同时,也反映了油层水与油气之间的密切关系。在石油的形成、运移、聚集过程中,油气中的单环芳烃不断向地层水溶解、扩散,并通过地层水扩散、运移、或存于某一含水层中。因此,以甲苯/苯的比值作为油气普查的一项化探指

标,将有实际意义。

三、讨 论

1.应用气相色谱法分析地层水中的苯系物,为苯系物地球化学研究的发展提供了方便,换句话说,从研究单一苯系物的含量特征,进一步发展为研究苯系物组成特征的差异性和规律性,较为有效地解释了石油地质和石油化探中的有关问题;

2.本方法还需进一步改进和完善,为地球化学研究提供更精确的分析数据。

(收稿日期 1981年7月30日)

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF BENZENE HOMOLOG IN FORMATION WATER AND ITS SIGNIFICANCE IN PETROLEUM GEOLOGY

Cai Yingbao

(Comprehensive Brigade of Petroleum Geology, Ministry of Geology)

Abstract

The chromatographic analysis of benzene homolog in formation water is described. The detection limit of this method is 0.01 μ l/l. The recovery is around 90%, and the relative error is less than 6%. The compositional character of the benzene homolog and its geochemical significance have also been studied. According to the regularity of the variations in composition, toluene/benzene is considered to be an effective parameter in petroleum geology and geochemical exploration.