

油气化探中的轻烃指纹法

陈 炜

(地质矿产部石油化探中心, 合肥 230022)

本文主要介绍离子阱检测技术在油气化探中的应用。作者对取样方式、取样深度、吸附平衡时间、居里热解时间、样品的预处理以及实验操作流程等进行了系统的研究。该方法不仅信息量大、重现性好,而且可消除一些工农业污染物和第四纪某些特有化合物的干扰。

关键词 离子阱 轻烃指纹 油气化探

作者简介 陈炜 男 50岁 工程师 分析测试

油气化探直接索源是捕捉下覆油气烃类成分在各种地球化学地球物理因素作用下向地表微渗漏的信息。然而,地表的信息是复杂的。除了与油气有关的成分外,还有生物新陈代谢产物、工农业污染物和第四纪的特有产物。要想在这种复杂、模糊的化学体系中提取微弱的能反映下覆油气藏的信息,必须要有一种既灵敏又能消除干扰的直接油气化探方法。轻烃指纹就是实现这种方法之一。

轻烃指纹法由 SP-3400 气相色谱仪、菲尼根一玛特公司的 ITD810 离子阱质谱检测器和 IBM PC/AT 计算机组成 GC/MS 分析系统。该系统最大特点灵敏度高,信息量大,其灵敏度比一般大型 GC/MS 系统要高 25 倍。为提取地表微弱的化探信息提供了保证。

轻烃指纹就是在大量信息中提取能反映化探区的油气特征的指纹指标或指纹烃类化合物,以达到消除干扰的目的。

1 试验

1.1 仪器工作条件

(1) 色谱工作条件

经多次试验,综合考虑分离效果和分析时间长短等因素,确定 SP-3400 气相色谱仪的工作条件。

色谱柱为弹性石英细柱(BP5)0.22mm×50m;载气为 99.999%的氮气(经净化除去水、氧、烃类等)流速 15cm³/s;进样方式为不分流;初始柱温 50℃保持 1.67min,升温速率 6℃/min,最终柱温 240℃,保持 5min;进样为 280℃。

(2) 质谱工作条件

810LTD 离子阱质谱工作条件必须综合考虑仪器的灵敏度和分辨率由仪器本身自动调控。一般为发射电流 20~30μA、射频电压 1600~1800V、本底质量 42au(设定)、质量范围 40

~300au(设定)、扫描范围 201~2100(设定)、微扫描数 5、检测门限 1、传输线温度 240℃、采集方式 AGC 全扫描。

1.2 吸附丝研制

吸附丝净化和热解析条件

吸附丝一般均吸附有空气中多种组份,必须净化后保存备用。经一次净化后,仅有二氧化碳峰存在,其余都为平滑的基线,净化情况见表 1。

表 1 吸附丝净化情况(358℃)

热解析时间(S)	净化后测定结果(峰面积)		
	第一次净化	第二次净化	第三次净化
5	2041	102	0
7.5	1458	44	0
10	432	14	0
12.5	205	6	0

· 本方法采用 10 秒净化 2 次。测定时取 10 秒热解析一次。

(2) 吸附丝吸附重现性测定

经大量试验,目前的方法制备的吸附丝质地均匀,长度、厚度一致,易净化,吸附灵敏度高,重视性好(表 2),可保存半年以上,空白值所忽略不计。

表 2 正庚烷的吸附重现性

加入 nC ₇ 量(ng)	测定结果(峰面积)							平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5	6	7			
0.02	723	844	642	738	562	763	648	703	93	13.23
0.2	6988	7421	8011	7607	7144	7444	6810	7361	384	5.22
2	74382	72463	76217	73046	77389	75163	79518	75454	2477	3.28
20	693578	673311	711718	646216	736797	706354	639429	686772	35642	5.19

表 2 是在 50 根吸附丝中任取 7 根用隔绝空气埋丝法测定的结果。含量低为 0.02ng 时,信/噪比大于 10,变异系数小。显然,吸附丝的灵敏度较高,重视性好。

由表中数据还可看到线性范围可达 10³。

(3) 水和二氧化碳对吸附能力的影响

从理论上讲对活性碳的吸附能力是有影响的。土样中除水外一般都有游离的二氧化碳存在,含油气地区可能相对偏高,因此水和二氧化碳的影响程度必须考察。

向 9 个抽成真空后用高纯氮气平衡大气压的 50ml 疫苗瓶中各注入 5μl gas-2 号天然气样品。1、2、3 号瓶中什么也不加;4、5、6 号瓶中分别加入 0.2ml、0.4ml、0.6ml 蒸馏水;7、8、9 号瓶中分别加入 5、10、25 ml 经两次脱水的标准纯二氧化碳气体。静态吸附 5 天。测定结果见表 3。

表3 水和二氧化碳对吸附能力的影响

组份名称	分析结果 (ppm)						
	1	2	3	4	7	8	9
二氧化碳	482.668	395.887	490.419	159.507	—	—	—
2-甲基丙烷	0.319	0.297	0.404	未检出	0.356	0.325	0.397
正丁烷	1.277	1.406	1.617	未检出	1.354	1.365	1.422
2-甲基丁烷	5.748	5.531	5.687	未检出	5.883	5.624	5.765
正戊烷	5.021	4.839	6.024	1.384	5.211	5.084	5.888
2,2-甲基戊烷	0.106	0.121	0.081	0.078	0.096	0.685	0.082
2-甲基戊烷	1.569	1.725	1.905	未检出	2.011	1.875	1.743
3-甲基戊烷	0.428	0.373	0.510	未检出	0.405	0.452	0.469
正己烷	12.347	12.076	12.377	0.084	12.663	12.521	12.147
甲基环戊烷	0.341	0.289	0.422	0.018	0.406	0.376	0.320
苯	0.376	0.415	0.415	未检出	0.382	0.443	0.405

加水的4、5、6号瓶检出的组份少得多,而且检出量也低得多。表3中仅列出4号瓶结果。其余6个结果除了7、8、9的二氧化碳超出线范围未定量外,10个组份的结果都比较接近,重视性较好。表明水对吸附影响严重,二氧化碳的影响可忽略不计。

1.3 样品采集

(1) 吸附平衡时间

表4是gas-3号样消除水蒸气影响的吸附平衡试验结果。表中数据表明吸附1天结果普遍低,吸附3天以上则测定结果接近,重视性好,表明吸附3天以上已达到吸附平衡。

表4 吸附平衡时间试验结果

组份名称	分析结果 (ppm)						平均值(ppm)	标准偏差	变异系数(%)
	1天	3天	5天	7天	9天	11天			
2-甲基丙烷	12.206	19.281	19.781	19.884	20.045	19.404	19.679	0.324	1.65
正丁烷	8.142	12.405	12.703	12.686	12.802	13.015	12.722	0.220	1.73
2-甲基戊烷	7.006	11.433	11.661	11.773	11.558	11.833	11.652	0.161	1.38
正己烷	54.130	91.897	92.323	93.401	93.876	92.955	92.890	0.798	0.86
苯	20.831	32.645	32.578	32.338	32.492	33.214	32.653	0.334	1.02
甲基环己烷	8.535	12.704	12.879	12.969	12.903	13.081	12.907	0.138	1.07
甲苯	5.033	7.533	7.625	7.534	7.768	7.468	7.568	0.116	1.53
2,3,5-三甲基己烷	30.112	52.567	52.840	53.175	54.166	53.027	53.155	0.609	1.14
2,2,3,3-四甲基己烷	1.008	1.955	1.921	2.003	2.012	1.965	1.971	0.037	1.88
正十一烷	10.826	19.206	19.084	19.275	19.387	19.196	19.230	0.111	0.58
正十二烷	53.764	87.984	87.874	86.983	88.241	87.622	87.741	0.478	0.54
2,5,6-三甲基癸烷	9.468	15.821	15.840	15.905	15.890	15.734	15.838	0.068	0.43
正十三烷	56.883	95.314	96.255	96.987	96.584	95.808	96.190	0.653	0.68
2,6,10-三甲基十一烷	3.420	5.483	5.411	5.307	5.589	5.298	5.418	0.123	2.27
正十四烷	33.148	56.303	56.911	57.173	57.447	56.747	56.916	0.434	0.76
正十五烷	6.953	10.354	10.244	10.444	10.904	10.625	10.514	0.259	2.46
正十六烷	5.087	8.945	8.785	9.096	8.492	8.632	8.790	0.240	2.73

(2) 取样方式攻采取样深度

在兰考油田、天长油田和辽河油田都进行了地下埋丝和顶空间埋丝对比。地下埋丝由于水的影响,效果不好。顶空间埋丝,除了特别潮湿的样品有影响外,一般影响很小,化探效果较理想。当然最好是去掉水的影响,进行隔绝空气埋丝法,这样做重现性好,化探效果很理想。

实验表明,取样深度以 1.5~2.5m 效果好。0.5m 取样由于工农业污染和地表氧化,测定结果难以提取轻 烃指纹。4m 以下取样由于样品太湿而使结果严重偏低(隔绝空气埋丝不会偏低)。

1.4 方法重视性

表 2 和表 4 可以看出,对于气体样品本方法重视性很好。表 5 是岩屑样 Jing-01 隔绝空气埋丝 5 次平行测定的结果,也显然重现性相当好。

表 5 Jing-01 号岩屑样分析重现性

组份名称	分 析 结 果 (ppb)					平均值(PPb)	标准偏差	变异系数(%)
	1	2	3	4	5			
正丁烷	10.371	9.410	9.592	10.452	10.692	10.635	0.552	5.47
2,2-二甲基丙烷	11.665	11.780	11.807	11.905	11.246	11.681	0.258	2.21
2-甲基丁烷	2.673	2.690	2.798	2.907	2.569	2.727	0.129	4.73
正戊烷	0.364	0.350	0.482	0.426	0.390	0.402	0.053	13.18
2,2-二甲基丁烷	4.452	4.280	4.213	4.469	4.573	4.397	0.147	3.34
2-甲基戊烷	3.391	3.550	3.204	3.482	3.603	3.446	0.157	4.56
正己烷	47.493	47.530	47.793	48.021	47.895	47.746	0.230	0.48
甲基环戊烷	3.049	2.950	3.000	2.822	3.164	2.997	0.126	4.20
苯	20.806	20.930	20.100	20.542	21.083	20.617	0.323	1.57
2-甲基己烷	2.804	2.660	2.631	3.011	2.769	2.775	0.150	5.41
3-甲基己烷	3.710	3.810	3.753	3.522	3.867	3.708	0.138	3.72
1,3-二甲基戊烷	1.722	1.530	1.730	1.496	1.821	1.660	0.140	8.43
正庚烷	12.494	12.330	12.438	12.674	12.518	12.491	0.125	1.00
甲基环己烷	13.444	12.560	12.670	13.133	12.701	12.903	0.373	2.89
甲基苯	20.603	20.310	20.528	20.714	20.537	20.538	0.148	0.72
2-甲基庚烷	12.181	12.390	12.191	12.385	12.442	12.318	0.122	0.99
4-甲基庚烷	9.421	9.230	9.322	9.581	9.607	9.431	0.164	1.74

1.5 定量处理

在相同条件下测定化探区原油、天然气或油气田上方土样。对这种样品采用标准化合物、标准质谱库检索和在本分析系统上自建立的质谱库索联合定性。图 1 是定性实例之一。图中符合度和逆符合度都相当高,定性较准确。取这种样品中的主要成分(一般 51~102 个化合物)建立外标校正文件,用外标校正文件对其余样品进行质谱快速定性。一般含 100 个组份的样品约两分钟完成定性和相对定量。这样做不仅定性快速准确,而且所定出的组份都是与当地油气有关的组份。工农业污染物、第四纪特有化合物由于校正文件中没有不被定

性,因而起到消除干扰的作用。

由于地下埋丝样品量无法确定,顶空间埋丝虽可称样品重量,但样品湿度不一样,野外又不好进行湿度校正,样品量也不能准确确定,故本方法采取统一尺度的相对定量法,定量简单,又可满足油气化探需要。

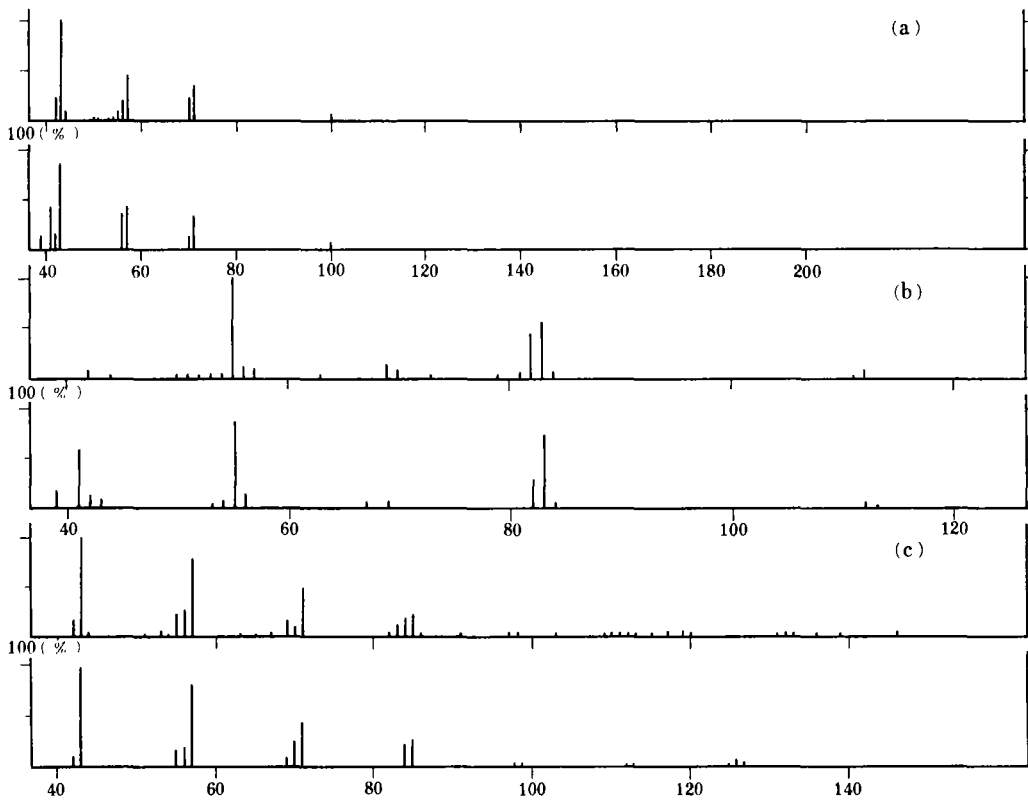


图1 质谱定性图

(a)正庚烷;(b)乙基环己烷;(c)4,5-二甲基十一烷

2 轻烃指纹提取和化探评价方法

和K-V指纹法类似,本方法也可根据总离子流色谱图来判别含油气地段和非含油气地段。图2中(a)是含油气地区上方样品的总离子流色谱图;(b)是典型非含油气地区的样品总离子流色谱图,两都区别显著。本方法之所以用轻烃指纹技术而不用图型识别是试图定性定量相结合反映化探区与油气有关的特征,以便提高方法的可靠性程度。

2.1 轻烃指纹指标提取

在大量的分析数据中,根据当地油气特征先取15~20个指标,这些指标都有一定的地球化学意义。此如,芳烃/总烃、环烷烃/芳烃、甲苯/苯等可反映母质类型;(正己烷+正庚烷)/(异己烷+异庚烷)、正己烷/环己烷、(一+二+三甲基)环己烷/环己烷、(一+二+三甲

基)苯/苯等可反映演化程度;正构烷烃/饱和烃、异构烷烃/饱和烃、环烷烃/饱和烃、茚/萘等可反映运移中的变化; $\Sigma(C_1 \sim C_6)$ /总烃取反映天然气的成因。不过由于测试的样品类型和数量还不足以定量地说明这些地化意义,目前仅以这些指标与当地原油或天然气的相应指标进行对比,用下述公式以数学逼近法求得样品各指标的得分。

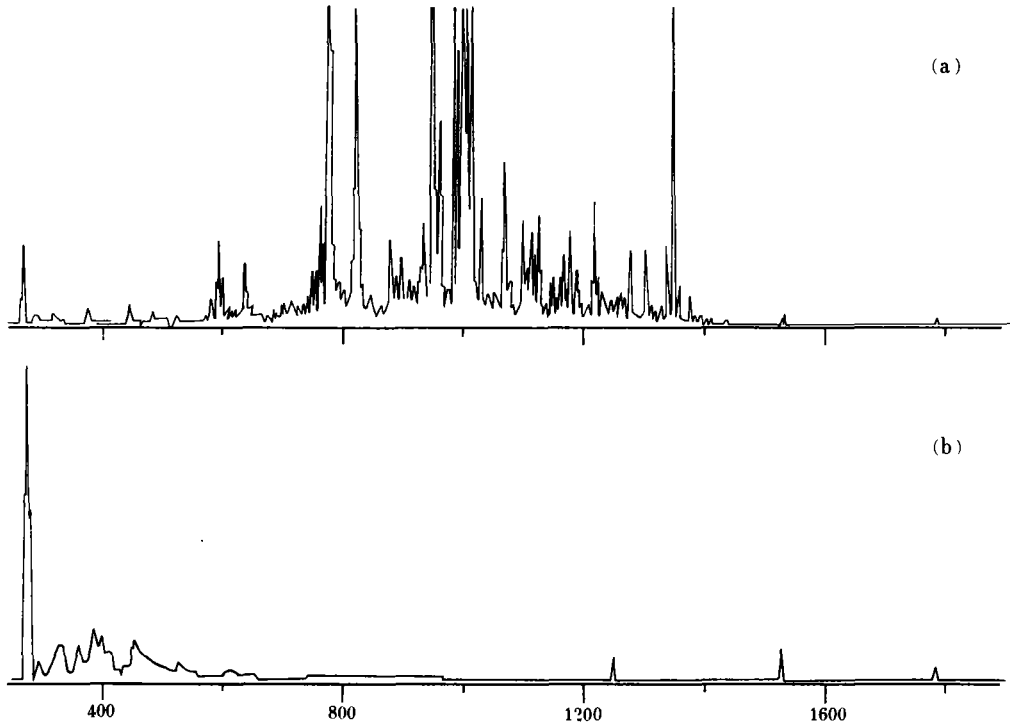


图2 本方法样品的总离子流色谱图

$$\text{样品某指标得分 } F_i = \begin{cases} (1 - \frac{|R_{xi} - R_{si}|}{R_{si}}) \times 100, & (0 \leq R_{xi} \leq 2R_{si}) \\ 0 & (R_{xi} > 2R_{si}) \end{cases} \quad \text{式中 } R_{xi} \text{ 为样品某}$$

指标值, R_{si} 为当地油气相应指标值。

得分越高的指标与当油气特征越接近,作为指纹指标,一般以 15~20 个指标中可提取 3~5 个指纹指标。

图 3 是天长 B 测线三个指纹指标的三元图。油田上方的样品点 2、3 与当地原油点 WANG-4 非常接近,而油田之外的样品点都远离 WANG-4 点,且分散。可见所提取的指纹指标确实反映了当地原油的特征。

2.2 轻烃指纹烃提取

选取的已知油气田上方的样品一般都有烃类指纹,而 70~80% 的未知区样品没有或不全有的那些烃类作指纹烃。这实际上是以已知油气田作为训练样本来考察未知区与知区在烃类组成上的相似性。

2.3 化探评价

目前采用的评价方法有两种。一种是对指纹指标得分加权后,结合其它指标求得每个样品多指标(约20个)的总得分,以各样品总得分的平均值加一倍标准偏差为异常下限来圈定异常。这种评价方法也可用于未知区。这时应先解剖一、两个 $C_8 \sim C_{12}$ 组分较多的样品(根据经验,本方法 $C_8 \sim C_{12}$ 组分较多的样品一般都与油气有关,参看图2a),计算出15~20个指标值。然后反过来找与这些指标最接近的油气样品作参照样来计算各样品指标总得分。

另一种方法是计算各样品轻烃指纹烃的得分。同样以平均值加一倍标准偏差为异常下限来圈定异常。

上述两种评价方法都是多参数(约15~20个)综合评价,而且只有与化探区内油气特征相当接近的样品点才可能是异常点。因此比那些由单指标的含量高低来圈定异常的方法效果显然要好。

总之,轻烃指纹法包括了取样、样品分析、数据处理和结果评价这一化探全过程。

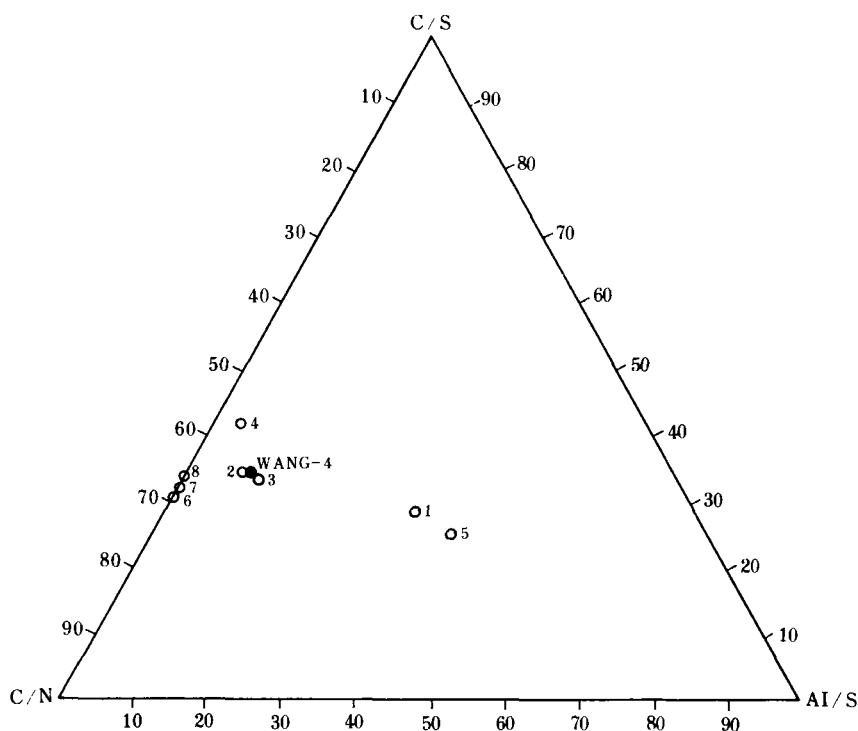


图3 天长B测线指纹指标三元图

3 油气化探中的应用情况

应用轻烃指纹法在兰考、天长、摆宴井、伏龙泉、辽河等地开展了油气化探工作。

兰考油田相隔半年先后进行了两次化探试验。都取得良好效果,第一次的异常点W6被钻探证实有工业油流,现有产油井春24井。第二次化探报告被中原田评为优秀成果。天长

油田进行了三条剖面测量,异常点与已知油田相当吻合。

摆宴地区开展了一块面积化探,因无任何地质资料,作为未知区背靠背评价。四个月之后将异常点标在标有已知含油区的实际布点图上,不仅所圈出的异常与已知油田非常吻合,而且三个异常的形态都与地质情况一致。

伏龙泉一共做四条剖面,200个样点,不仅异常出现的位置和范围与实际地质资料相吻合,而且异常形态还反映了岩性尖灭的地质构造特征。可以说,轻烃指纹法是一个效果良好的有发展前途的油气化探方法。

4 讨 论

(1) 本方法由于样品量不好确定,采用相对定量方法,因此目前只适用于油气化探和其它地化领域。

(2) 活性碳对不同组份吸附能力不同,对 C_5 以前的组份吸附能力较弱,而对芳烃吸附能力很强,因此本方法可能改变了样品中组份之间的原有的相对关系。故本方法目前仅能进行方法本身的对比,与其它方法之间的对比,需要取得大量数据,求得可靠的校正因子之后方可实现。

(3) 水对本方法影响较大,因此地下埋丝仅适合干燥地区;顶空间埋丝只要样品不是稀泥状都可进行,最好用消除水干扰的隔绝空气埋丝法采集样品,此方法可直接用吸附丝吸附油田水中的微量有机组份。

(4) 有关指纹提取方法仅是初步探索,有待在今后工作中进一步丰富和发展。

(收稿日期:1991年11月20日)

参 考 文 献

1. 詹智玉. 岩石与天然气中 $C_1 \sim C_9$ 烃类分析, 石油实验地质 1990, 12(3): 326~332
2. Philp R P, et al. The Ion Trap Detector as an Aid to Analytical Chemists in the Oil Industry, *Organic Geochemistry* 1989; 14(2)
3. Van De Meent, et al. Pyrolysis-high Resolution Gas Chromatography and Pyrolysis Gas Chromatography-mass Spectrometry of Kerogens and Kerogen Precursors, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1980; 42: 999~1013
4. Tigang, et al. A Biological Marker Investigation of Petroleum and Shales From the Shengli Oilfield, the People's Republic of China. *Chemical Geology* 1982; 35: 1~37

A METHOD OF LIGHT HYDROCARBON FINGERPRINT IN PETROLEUM CHEMICAL EXPLORATION

Chen Wei

(Petroleum Chemical Exploration Centre , MGMR)

Abstract

The paper mainly introduces the application of detecting techniques of ion trap to petroleum chemical exploration. The author systematically studied on sampling method and depth, time of absorption equilibrium and Curie pyrolysis, sample preparation and the process of experimental operation. The method is not only characteristic of large quantity of information, good repetitiveness, but also can get rid of some polluted materials from industry and agriculture and the interference from certain specific compounds of the Quaternary.