

文章编号:1001-6112(2003)05-0492-06

# 少量/微量烃类气体的收集、 定量分析及碳同位素分析方法

刘金钟, 向同寿

(中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**在生烃动力学的研究中,需要对热模拟产生的少量或微量的烃类气体进行定性、定量分析及单体烃碳同位素分析。金管中的气体经托普勒泵收集定量后送入气相色谱仪进行成分分析,剩余的气体经收集、转移后进行碳同位素分析。文中介绍了系统的详细结构、工作原理,并讨论了影响分析精度的几个因素。

**关键词:**烃;碳同位素;气相色谱;气体分析

**中图分类号:**TE135

**文献标识码:**A

## 1 研究背景简介

生烃动力学是油气地球化学研究及油气勘探的有效手段之一<sup>[1,2]</sup>。在生烃动力学研究中,需要通过热模拟实验来研究岩石中有机质在高压作用下的受热过程中产生的气体烃类的数量、成分、碳同位素变化与有机质受热时间、受热温度的关系<sup>[3-5]</sup>。模拟实验的过程是:10~50mg 有机质(干酪根)焊封在金管中(金管的内径为 4mm,长 30mm,有效体积为 0.38mL,去除固体样品所占的体积,自由空间约为 0.2mL),金管内充有氩气,含有样品的金管放置在高压釜中,通过高压水泵对金管加压,金管在压力下产生塑性变形,从而对样品施加压力。高压釜放置在程序温度控制的电炉中,按照 2℃/h 及 20℃/h 的升温速率对高压釜加热,从室温升高到所需的温度,并在不同温度从电炉中取出相应的高压釜,从而使不同高压釜中的样品经受不同的受热时间及温度(图 1)。

热解生烃反应结束后,需要对金管中的气体成分进行定性、定量分析及碳同位素分析。对微量气体分析的准确度是决定研究成败的关键。有机质在受热生烃过程中,反应速率符合化学反应动力学规律,生成的烃类的数量与样品重量、反应温度及反应

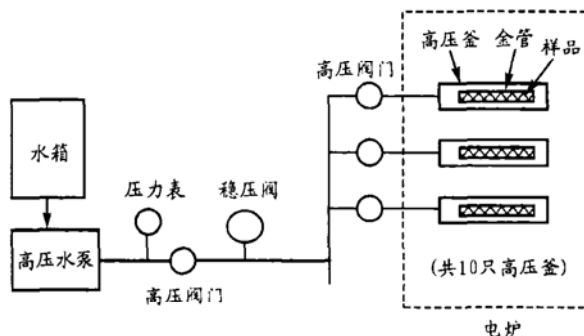


图 1 高温高压热模拟实验系统示意图

Fig. 1 Schematic map showing the system of the thermal simulation experiment under high temperature and high pressure

时间呈正相关。由于金管体积的限制,单一金管中充填的样品重量不超过 50mg,在生烃反应的早期阶段,生成的烃类数量很少。例如,50mg 的样品以 20℃/h 的升温速率从室温升高到 350℃,产生的气体总量(包括金管中原来充入的氩气)不高于 0.6 mL,其中甲烷数量不高于 2μL。这些气体一部分受到样品颗粒表面、空隙及金管壁的吸附作用,在常压下很难从金管中全部释放。而动力学研究要求气体产量分析的绝对误差不高于 2%。上述 0.6mL 的气体,在完成气体定性、定量分析后,还要进行碳同位素分析,如此少量的气体,在放置、转移、分析过程中都可能造成同位素的分馏而使分析数据失真。为

收稿日期:2002-03-13;修订日期:2003-07-16.

基金项目:国家自然科学基金(49972040).

作者简介:刘金钟(1956—),男(汉族),江苏人,研究员,主要从事有机地球化学方面的研究.

此,笔者在参考国外有关设备的基础上,设计制作了气体成分定量分析及气体转移进样装置。

## 2 气体收集、定量及分析系统

### 2.1 气体收集及体积测定

系统由托普勒汞泵、冷阱转移系统、定量进样系统及气相色谱仪组成(图2)。整个系统在取样之前抽至2Pa的真空度。首先,汞液面降到最低点(汞液面A),真空阀C打开,含有气体的金管在真空系统中打开,气体沿管道向托普勒汞泵的上部真空腔内转移,约5s后,气体在真空系统中达到平衡状态,此时气体在真空腔和管道中的分配比例取决于真空腔与管道的体积比,此比值为20:1,因此金管的气体有95%进入到真空腔。然后真空阀C关闭,汞液面向上运动,推动气体通过浮子阀向集气室内转移。液面到达B线后,汞液面开始下降,当液面低于浮子阀时,浮子阀因自重作用将气体通道封闭,此时集气室内的气体将不可能返回真空腔。当汞液面到达A线时,真空阀C打开,管道中的气体进入真空腔,5s后汞液面再次上升,重复上述集气过程。理论上说,汞液面每次运动,可将金管处气体的95%送入集气室,经过汞液面的 $n$ 次升降运动,金管处的剩余气体将力最初压强的 $0.05^n$ 倍。但由于玻璃系统及汞的表面对于气体的吸附粘滞作用,实际上气体转移速率要低于理论值,因而要利用真空度计B来观察气体的转移情况,当B的真空度达到2Pa时,可认为气体已完全转移到集气室内。

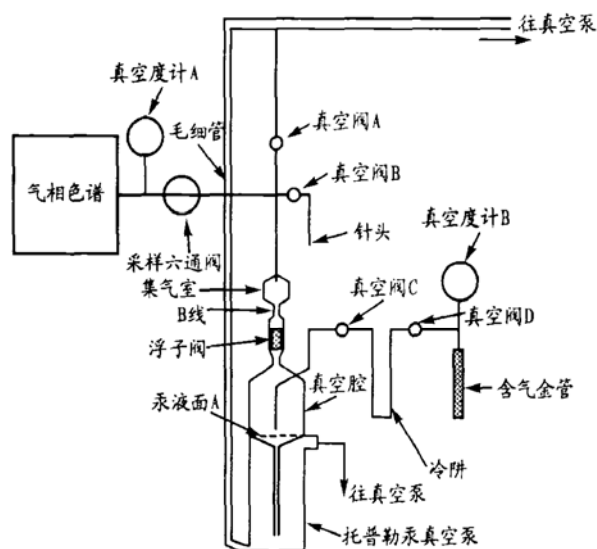


图2 气体收集及体积测量、成分分析系统示意图

Fig. 2 Schematic map showing the system of gas collection, volume measurement and composition analysis

气体中的水分和重烃( $>C_4$ )会吸附在金管内的样品粒间以及真空度计内壁等处,导致气体转移效率下降,使真空度计B的读数难以达到要求。此时要在冷阱处加液氮冷冻,使管道的气体在冷阱处集中,待真空度计达到要求时,关闭阀D,加热冷阱,使气体向真空腔内转移。

气体收集完毕后,将汞液面升至B线处,由于受到集气室内气体压力的作用,使得线B处的汞液面与毛细管内的汞液面有一个压力差,可以根据此高度差来读出集气室内的压强。在室温不变的情况下,集气室的体积为固定值,因而气体总量与毛细管的汞液面高度成正相关。即

$$V = k(H - H_0) \quad (1)$$

式(1)中, $V$ 为气体体积, $H$ 为测量气体时毛细管的汞柱高度, $H_0$ 为气体为0时毛细管的汞柱高度, $k$ 为比例系数。通过收集已知体积的气体,取得已知体积与毛细管汞柱高度的关系,从而取得 $k$ 值。实际上对于一个系统, $k$ 值是唯一的,只是在新建系统时,才需要标定 $k$ 值。

需要说明的是,本系统所有的真空阀门均采用无油真空阀(德国产品),此类阀门不需使用真空油脂,且没有死体积,因而可以满足微量气体收集分析的需要。

### 2.2 气体成分分析

气体的成分用HP5890气相色谱仪来分析。色谱仪型号为HP5890,色谱柱为Plot Park毛细管柱,内径0.53mm,长度50m。采用外标法定量,仪器在一定时间内(如24h)可认为是稳定的,则工作曲线的建立以及分析精度主要取决于进样体积的读数精度。常规的注射器进样法,体积读数误差不能满足要求。本文采用真空度计读数及采样环进样法。首先采样环被抽成真空,然后气体放入采样环,放入采样环的气体压力通过汞液面的升降来调节,通过真空度计A来测量采样环中的气压。因为采样环的体积是固定的,故采样环的气压与进样量成正相关。利用标准气体来建立真空度计A读数与进样体积的关系。真空度计的读数误差为0.3%,可以满足分析要求。图3a显示了用上述方法所做的甲烷分析的标准曲线。与用传统的注射器进样法(图3b)相比,前者的分析精度要高得多。

图4为南海某干酪根样品(每一温度点为一个金管,样品量50mg)热解所产生甲烷的定量分析结果。图4显示,350℃之前,甲烷的产量相当低。表1为另一样品低温生烃阶段的烃类气体分析结果。

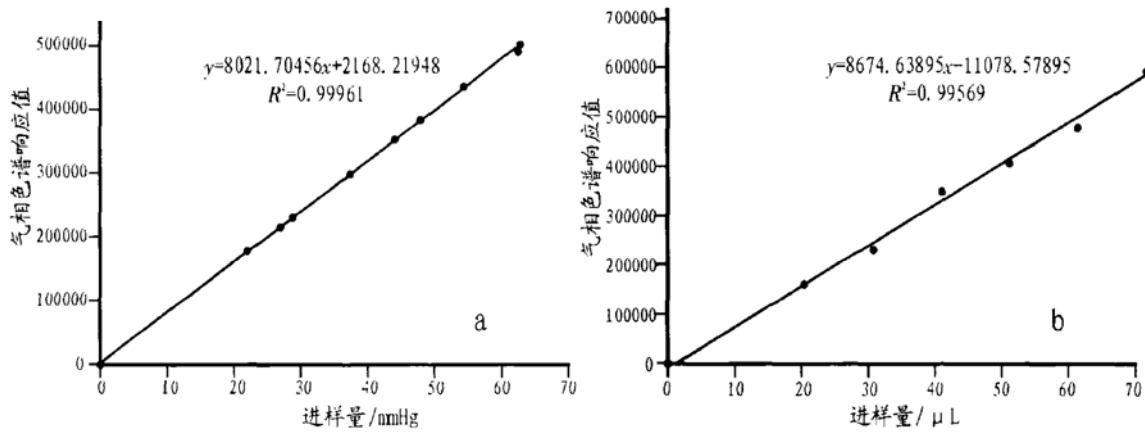


图3 甲烷分析的标准曲线  
a. 进样量以真空度计A的读数表示, b. 用注射器进样  
Fig. 3 Type curves of methane analysis

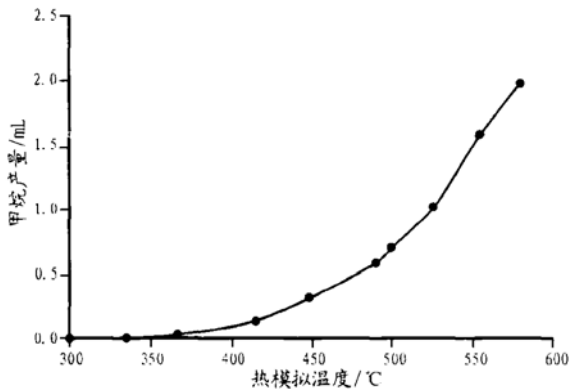


图4 南海某含油气地层热模拟样品  
甲烷生成量与热解温度的关系  
Fig. 4 Relationship between the formed methane amount of  
thermal simulation samples from hydrocarbon reservoirs  
in the Nanhai Sea and thermolysis temperature

果相对误差大部分小于2%,其中甲烷的分析误差最小,显然与甲烷的产量较高以及真空系统对甲烷的吸附作用最小有关。表1的分析精度达到生烃动力学研究的要求。

### 3 气体烃碳同位素分析方法

对于足够量的气体来说,气体烃类碳同位素分析是一个成熟的方法。前人对于常规的气体烃类碳同位素分析有较多的论述<sup>[6-9]</sup>,但有关的研究论文较少涉及到少量气体转移过程中碳同位素的变化。理论上说,只要将图2中的气相色谱仪与同位素质谱仪相联即可进行少量或微量气体的碳同位素分析。但因为气体收集系统中的托普勒汞泵使用了大量的汞(约15kg),为安全起见,气体收集和成分分析系统与同位素质谱放在不同的实验室里;另一方面,为了提高实验效率、节约成本,气体定量分析和同位素分析采用同一个金管,因而必须将定量分析后剩余的气体转移,再进行同位素分析。由此产

金管的样品量为50mg,经热解后,气体总量均小于1mL,其中主要为氮气和二氧化碳。同一个金管,气体经真空系统收集后连续做两次色谱分析,烃类气体的产量见表1。从表中可以看出,两次分析的结

表1 南海油田热模拟样品气体烃分析结果

Table 1 Gas-hydrocarbon analytical results of thermal simulation samples from the Nanhai Sea oilfield

热解 温度/°C	C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>		C <sub>5</sub>	
	产量/µL	相对误差/%	产量/µL	相对误差/%	产量/µL	相对误差/%	产量/µL	相对误差/%	产量/µL	相对误差/%
280	1.522	0.86	0.257	1.72	0.084	1.51	0.141	1.13	0.160	0.34
	1.575		0.240		0.079		0.135		0.162	
312	3.821	0.20	0.293	0.37	0.093	1.69	0.135	2.64	0.068	1.53
	3.790		0.298		0.100		0.150		0.063	
341	17.10	0.70	2.48	0.44	0.89	1.93	0.63	1.35	0.37	1.35
	16.63		2.43		0.96		0.66		0.40	
370	58.53	0.12	18.10	0.87	7.42	0.10	2.52	0.81	1.31	0.94
	58.80		17.48		7.45		2.60		1.26	

生了一个问题,即气体在转移过程中,是否发生了同位素分馏,其分馏程度是否在允许范围内。气体转移过程中成分及同位素的变化来自气体收集系统及气体转移装置对气体的泄露与吸附作用,对于气体量比较大的样品来说,这种吸附和泄露效应可以忽略。因此,本文重点研究样品转移过程对小体积样品的影响。

### 3.1 实验装置

气体转移通过气体转移管(图 5)来完成。其一端为橡胶密封垫,可以使用注射器通过橡胶垫抽取气体;另一端为活塞,通过活塞的移动来控制管内的气压。金管释放的气体在完成气相色谱成分分析后,打开真空阀 B,将与真空阀 B 相连的针尖刺穿气体转移管的橡胶密封垫,使气体注入事先抽成真空的转移管内。在气体收集过程未进行之前,气体转移管的活塞向外抽出,使气体转移管具有最大的体积,以便使集气腔中的气体尽可能多地转移到气体转移管中。然后再通过活塞的移动来压缩气体转移管的内体积,尽量使其接近 1atm。最后利用气密注射器抽取气体转移管中的气体,进行同位素分析。

为研究气体收集、转移过程中碳同位素的变化,首先将标样直接朋注射器进样分析 20 次,取得气体同位素的平均值及分析标准差;然后利用不同体积的采样管从放置金管的位置将标准气体引入气体收集系统(图 2),经收集后,转移至气体转移管。整

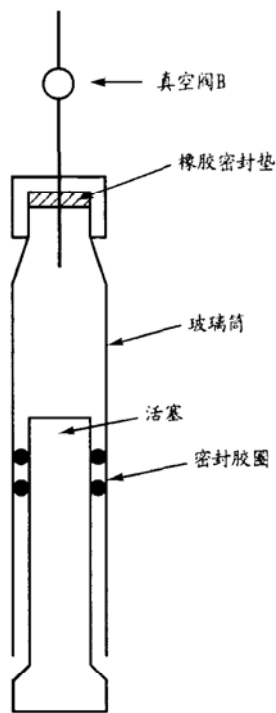


图 5 气体转移装置示意图

Fig. 5 Schematic map of the gas-transference device

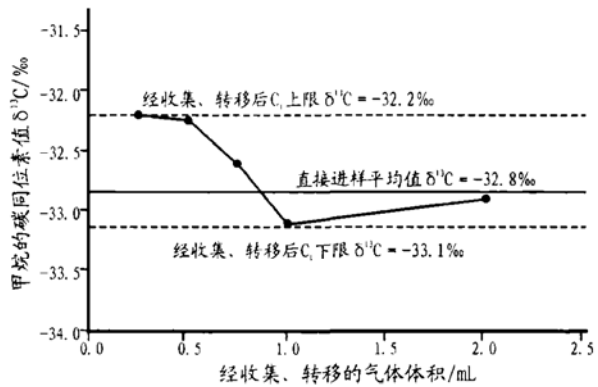


图 6 气体的收集、转移过程对  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响

Fig. 6 Effects of gas collection and transference on  $\delta^{13}\text{C}$  values

个气体收集过程与金管的气体收集过程相同。实验中观察了 0.25、0.50、0.75、1.2mL 气体在气体收集和转移过程中碳同位素的变化;每一次收集的气体,重复分析 3 次。同位素分析所用仪器为 VGISOCHROM II-IRMS 气相色谱-同位素质谱仪;色谱柱为 Paraplot Q 毛细柱,内径 0.32mm,长 25m;分流进样,分流比为 1:15;柱温箱起始温度 50℃,保留 5min,升温速率 25℃/min,最高温度 180℃,恒温 5min。本文主要讨论甲烷的变化规律(图 6)。

### 3.2 分析结果

图 6 中各点为不同体积的气体经转移后甲烷的碳同位素分析平均值(每个点为 3 次气体转移、9 次分析的平均值)。图 6 的分析数据含有分析的随机误差,但总的说来,通过直接进样与气体经收集、转移后再进样的碳同位素数据的比较可知,对于体积较大的气体样品来说,气体收集、转移过程对碳同位素的影响不大。对于气体总体积大于 0.75mL 的样品,碳同位素与直接进样的偏差在  $\pm 0.3\%$  之内,属于分析允许的误差范围内。实际的金管气体量大都高于 1mL,因而气体转移方法对于大部分金管是适用的。

对于体积小于 1mL 的气体样品,气体转移及放置过程中碳同位素的变化较为明显,表现为甲烷的碳同位素变重,且体积越小、放置时间越长,变重的程度越大。平均放置 20min,  $\delta^{13}\text{C}$  值便增加 0.2‰,因而第一次的分析数据最为可靠。在 40min 之内,碳同位素的变化在可以允许的范围内;但对于放置时间超过 1h 的样品,数据已不可靠。据分析,可能是样品转移管的密封橡胶圈以及密封垫等处存在轻微的泄露,而轻同位素的甲烷泄露速率大于重同位素的甲烷,导致气体转移管中剩余甲烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值随

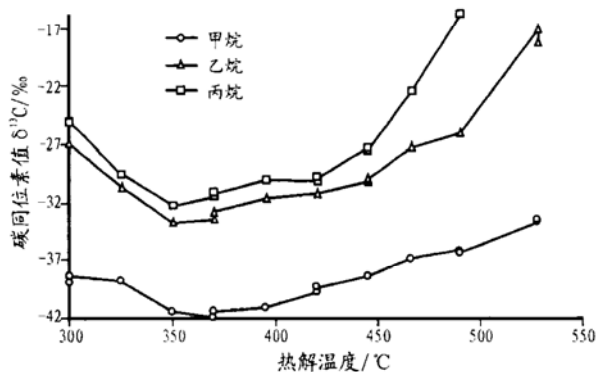


图7 地质样品热解生烃的碳同位素分析值

Fig. 7 Carbon isotopic values of hydrocarbons from the thermolysis of a geologic sample

放置时间的增加而逐步变重。虽然  $\delta^{13}\text{C}$  值随时间的变化有一定的统计规律,但并不适宜用修正系数来改变  $\delta^{13}\text{C}$  的分析值,因为随机分析误差往往大于  $\delta^{13}\text{C}$  值随时间的规律性变化。实际分析中,笔者采用 40min 内的两次分析值作为  $\delta^{13}\text{C}$  的平均值。图7为一个地质样品的同位素分析数据。图中显示,300°C热解温度的样品,因气体量少而碳同位素分析重复性较差(0.91‰)。其他样品的分析精度可满足要求。

#### 4 结论

本文介绍了一种少量/微量气体的收集、成分分析及同位素分析方法。结果说明,文中所介绍的装置及分析流程对气体的体积定量及成分分析可满足动力学研究所需的精度。但在气体收集、转移过程中,气体体积对于甲烷碳同位素的影响不容忽略。体积大于0.75mL的气体,气体收集、转移过程对碳同位素分析精度的影响在允许范围内;对于体积小于0.75mL(或甲烷体积小于0.15mL)的样品,同位

素分析误差大于允许范围,利用目前的气体转移装置尚未有解决的办法,只能用加大热生烃样品重量从而增大生烃量的方法来解决。根本的解决方法是,在采取充分的安全防护措施后,将气体收集定量装置与同位素质谱直接连接,形成在线式(on-line)分析系统,这样可望有效地提高微量气体同位素分析的准确性。

#### 参考文献:

- [1] Ungegere P, Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. *Nature*, 1987, 327, 7: 52-54.
- [2] Tang Y, Zhang E, Hill R, et al. Modeling gas generation from coals and kerogens [J]. *ABS-PAP-ACS*, 1998, 215 (Part 1): 10-15.
- [3] Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constant for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens; influence of kerogen types [J]. *Organic Geochemistry* 1997, 26: 281-287.
- [4] 刘金钟,唐永春.石油中正构烷烃的生成动力学研究[J]. *科学通报*, 1997, 42: 303-305.
- [5] Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Kinetics of early methane generation from Green River Shale [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43: 1908-1912.
- [6] Tang Y, Perry J K, Jeden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [7] 耿安松,熊永强.应用GC-IRMS技术测定气源岩热解产物中轻烃的碳同位素组成[J]. *科学通报*, 2000, 45(增刊): 2695-2698.
- [8] 邵波,文启彬,张同伟. GC/C/MS碳同位素在线分析及济阳凹陷天然气碳同位素研究[J]. *科学通报*, 1996, 41(17): 1597-1600.
- [9] Baylis S A, Hall K, Jumeau E J. The analysis of C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> components of natural gas samples using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6-7): 777-785.

## COLLECTION, QUANTITATIVE ANALYSIS AND CARBON ISOTOPIC ANALYSIS METHODS OF MINOR/TRACE HYDROCARBON GASES

LIU Jin-zhong, XIANG Tong-shou

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**Abstract:** In the study of hydrocarbon-generation dynamics, it is needed to make quantitative analysis,

qualitative analysis and simple-hydrocarbon carbon-isotopic analysis on minor or trace hydrocarbon gases generated from thermal simulation. The gases in gold tubes were collected and quantified by a Toepler mercury pump, and then were sent into a gas chromatograph to make compositional analysis. The residual gases were collected and transferred so as to make carbon isotopic analysis. In this paper, the detailed structure and operating mechanism of the system were introduced, and several factors affecting analysis precision were discussed.

**Key words:** hydrocarbon; carbon isotope; gas chromatography; gas analysis

(上接第 491 页)

- [20] 郝黎明, 邵龙义. 基于层序地层格架的有机相研究进展[J]. 地质科技情报, 2000, 19(4): 60-64.
- [21] 张建国. 应用层序地层学研究生油岩[J]. 世界石油工业, 1997, 4(1): 18-21.
- [22] 鲁洪波, 姜在兴. 高分辨率层序地层学在资源序列评价中的应用[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997, 21(5): 9-12.
- [23] 刘立, 等. 湖相油页岩的沉积环境及其层序地层意义[J]. 石油实验地质, 1996, 18(3): 311-316.

## SEQUENCE STRATIGRAPHIC GEOCHEMISTRY —A NEW PROGRESS OF GEOCHEMISTRY

LI Mei-jun<sup>1</sup>, ZHOU Dong-sheng<sup>2</sup>

(1. School of Earth Resources and Information, Petroleum University, Beijing 102249, China;  
2. Department of Energy, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Sequence stratigraphic geochemistry is a new progress of geochemistry. It mainly studies the occurrence, distribution and geochemical characteristics of source rocks under a sequence stratigraphic framework. The concept of sequence stratigraphic geochemistry was proposed by Peters et al. in 2000, and was effectively used in hydrocarbon exploration practice. Combining geochemistry with sequence stratigraphy, it can be used to study the distribution and geochemical characteristics of source rocks from a sequence standpoint and the changing rules of the geochemical characteristics of source rocks with the sea (lake) level. It can also make the genetic classification of crude oil under a sequence stratigraphic framework on the basis of oil-oil and oil-source correlation, and study the characteristics of hydrocarbon migration and accumulation. It can be eventually used to direct hydrocarbon exploration. During the course of sequence-stratigraphic-geochemical research, the setup of a sequence stratigraphic framework is the base, and the high-resolution analyses of biomarkers are the key. The study of sequence stratigraphic geochemistry is necessary in the exploration of continental fault lake basins in East China, where the exploration is focused on seeking for unconventional hydrocarbon accumulations such as subtle or deep reservoirs.

**Key words:** sequence stratigraphy; geochemistry; chemical-sequence stratigraphy; chemical stratigraphy; sequence stratigraphic geochemistry