

文章编号:1001-6112(2010)01-0067-04

单体烃包裹体成分分析

饶丹, 秦建中, 张志荣, 张渠, 蒋启贵

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要:单体油气包裹体有机成分分析技术是当今世界研究的热点与难题。将显微激光系统与色谱质谱分析系统通过进样、富集系统进行连接, 研发出单体包裹体成分分析仪, 并利用激光剥蚀技术打开单体包裹体, 对有机质先进行富集再开展色谱质谱定性定量分析, 首次实现了地质样品单体包裹体 C_{6+} 有机组分分析, 对不同期次包裹体进行了独立研究, 为海相叠合盆地复杂油气成藏演化历史研究提供了重要手段。

关键词:单体; 油气包裹体; 激光剥蚀; 成分分析; 油气地球化学

中图分类号:P599

文献标识码:A

COMPOSITION ANALYSES OF INDIVIDUAL HYDROCARBON INCLUSION

Rao Dan, Qin Jianzhong, Zhang Zhirong, Zhang Qu, Jiang Qigui

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: Researches of compositions of individual hydrocarbon inclusion have attracted much attention in the world. Connecting laser micropyrolysis system to gas chromatography-mass spectrometry system by means of sample input and enrichment system, analysis instrument for compositions of individual inclusion has been made. Individual inclusion is cracked with laser. Hydrocarbon is concentrated and gas chromatography-mass spectrometry studies are carried out. Analyses of C_{6+} in individual inclusion have come true for the first time. Inclusions of different stages are studied respectively, providing significant ways for studies of petroleum accumulation and evolution history in marine facies superimposed basins.

Key words: individual; hydrocarbon inclusions; laser denudation; composition analysis; petroleum geochemistry

1 油气包裹体分析方法现状

迄今为止, 对油气包裹体成分的研究主要有群体包裹体分析法和单体包裹体分析法。群体包裹体成分分析技术采用破坏性分析方法, 包括压碎法和热爆裂法。通过压碎(热爆裂)装置和色谱质谱的在线连接, 可实现群体包裹体成分分析, 主要缺点是在包裹体样品处理中很难准确获取同期次的研究样品, 使得群体包裹体样品的分析结果代表性差, 地质意义大受影响。为了克服这一不足, 针对单体包裹体的研究方法逐渐受到国内外的重视, 特别是随着微区微量分析技术的发展, 对单体包裹体的成分分析技术有了很快发展。

现有单体油气包裹体成分分析方法存在较大局限性^[1-4]: 傅里叶变换红外分析(FTIR)只能定

性分析含油气包裹体中有机成分的基团; 激光拉曼光谱(LRS)仅能定性一半定量分析低分子量的气相烃类成分, 未能实现 C_{6+} 液态烃的分析; 激光剥蚀电感耦合等离子质谱(La-ICP-MS)只能分析化学物质元素本身。现有技术均无法满足单体油气包裹体烃组分分析的需求, 而该分析是研究复杂油气成藏演化历史的重要手段, 也是世界性研究难题^[5-10], 大力发展该项技术, 有利于海相叠合盆地复杂油气藏油气勘探。

利用激光剥蚀技术打开包裹体后, 对有机质先进行富集再做色谱质谱定性定量分析, 是科学家们正在努力探索的一种新技术方法。澳大利亚西澳大学 Paul Greenwood 教授利用此方法对人工包裹体进行了分析研究, 取得了良好效果, 获得了一些积极认识, 但并未进行地质样品测试。

收稿日期: 2009-09-11; 修订日期: 2009-12-28。

作者简介: 饶丹(1966—), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事油气地质和地球化学研究。E-mail: raodan@mail.wuxisuo.com。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技部项目(06002)。

实现单体油气包裹体烃组分分析的技术难点在于如何控制在打开包裹体过程中不使烃组成发生改变,以及如何对痕量有机组分进行有效富集使其能达到现有分析仪器的检测要求。为了实现包裹体分析技术的突破,中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所对激光剥蚀系统和色谱质谱分析系统进行了选型和改装,研制了样品剥蚀池,并对整个富集系统进行了技术设计,开发了单体油气包裹体烃组分激光剥蚀色谱质谱分析(La—GC—MS)技术,真正实现了不同期次包裹体的独立研究,使其地质应用价值得到了突破性提升。

2 分析仪器基本原理

分析仪器由 3 个系统组成,即激光剥蚀系统、烃组成富集系统和在线色谱质谱分析系统。显微激光剥蚀系统由激光器、显微镜和样品池组成;烃组分富集系统由氦气、加热箱、样品剥蚀池、六通阀、收集冷阱、流量控制阀和抽气泵组成;样品分析系统主要是色谱质谱仪。在显微镜下观察找出置于样品室内的单体包裹体,通过激光剥蚀打开包裹体,使包裹体内有机组分无变化释放,释放的烃组分在样品富集系统内冷冻富集于冷阱管中,选择适宜的色谱质谱分析条件,快速加热冷阱管,载气携带有机质进入色谱柱进行分离,分离的有机物质依次进入检测器进行检测分析。

3 分析方法建立

3.1 原油激光剥蚀分析

在使用激光剥蚀系统进行原油或包裹体样品分析方法研究中,激光的能量是否会使有机质发生裂解而产生烯烃类化合物,是研究者最为关注的问题。

原油激光剥蚀进样方法的基本原理为:将 $0.1 \mu\text{L}$ 原油样品注入样品池内的玻璃片上,将激光器发射的激光直接打在原油上面,使其充分发生作用。然后通过与原油加温进样方法一致的分析条件进行 GC—MS 分析。对得到的质量色谱图进行分析对比,以此考察原油组分能否通过进样系统,并判断是否有烯烃类化合物产生。

原油 3 种不同进样方式分析的总离子色谱图(图 1)显示,原油样品的 GC—MS 分析谱形一致,都呈现出高甲基环己烷、植烷特征,且主峰化合物都为 $n\text{C}_{13}$ 正构烷烃。从各种进样方式的饱和烃、芳烃化合物等的质量色谱图对比可以看出,原油各系列化合物(饱和烃、芳烃、生物标志物等)在 3 种不同进样方式下都未变化,结果具有很好的可比

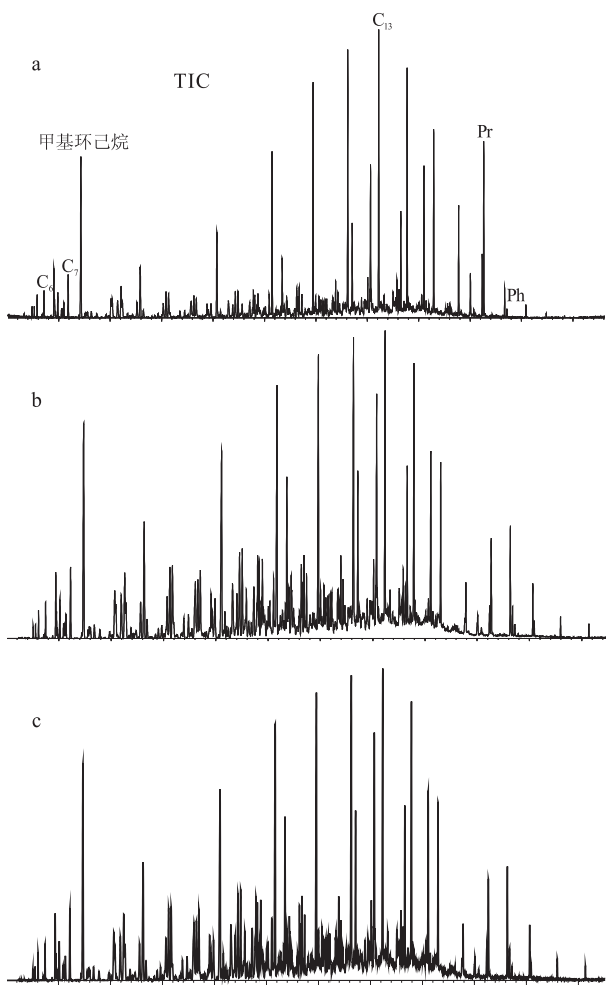


图 1 原油 3 种不同进样方式 TIC 对比
a. 直接进样; b. 加温进样; c. 激光剥蚀进样

Fig. 1 Comparison of TIC of 3 different oil sample input methods

性,且在原油激光剥蚀进样质量色谱图中均未检出烯烃类化合物,谱图分离度完全满足分析要求。

计算得到原油 3 种进样方式分析结果的轻烃 Mango K1 指数分别为 2.30, 2.15 和 2.01, 甲基环己烷指数为 0.662, 0.644 和 0.670。

3.2 人工包裹体样品分析

选择人工合成方解石脉有机包裹体进行分析,研究过程分为 2 步:分别为群体包裹体加热爆裂 GC—MS 分析方法以及单体包裹体激光剥蚀 GC—MS 分析方法。

从图 2 可以看出,加热爆裂法的图谱明显好于单体激光剥蚀法,除了因为加热爆裂法的包裹体数目远远大于激光剥蚀法外,还因为加热爆裂法采用的是 SIM 扫描方式,而激光剥蚀法采用的是 SCAN 扫描方式。而通常进行包裹体成分分析时一般都要采用全扫描(SCAN)方式,才能得到全面的组成信息;如果具有目标化合物,则可采用选择

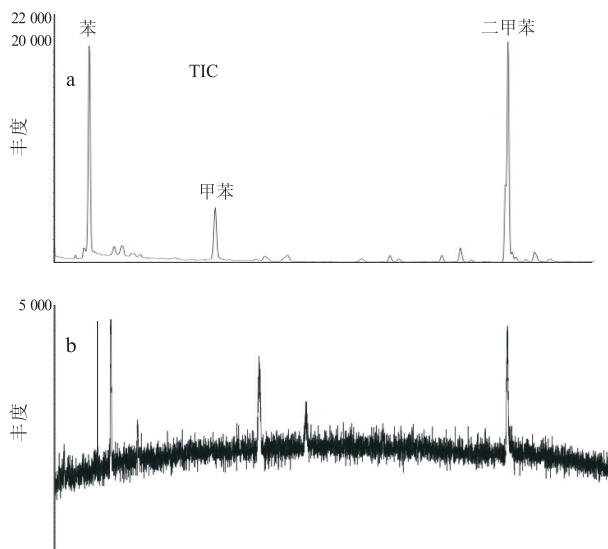


图 2 人工包裹体群体爆裂法与单体激光剥蚀法 TIC 对比
a. 群体爆裂法 SIM; b. 单体激光剥蚀法 SCAN

Fig. 2 Comparison of TIC of synthetic fluid inclusions mass bursting and individual laser denaturation

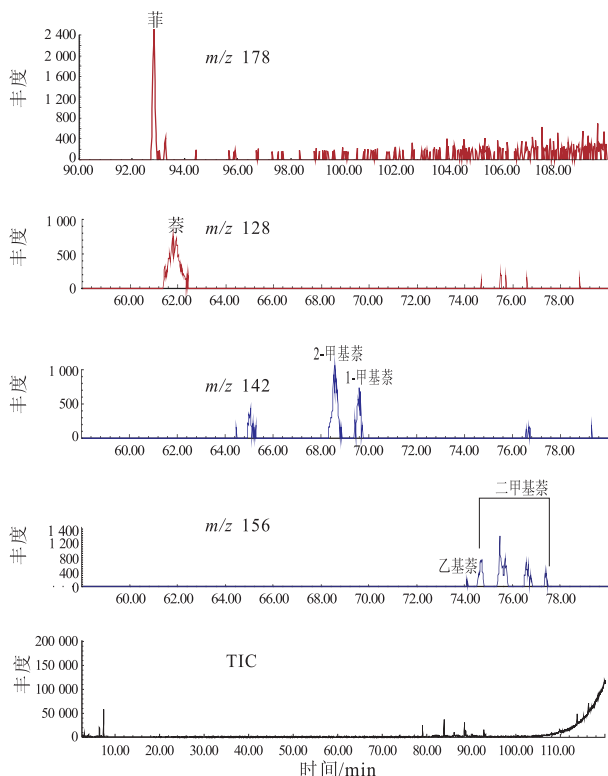


图 3 塔河油田 TP2 井 O₂yj 6 888.8 m 单体包裹体成分分析

Fig. 3 Composition of individual fluid inclusions (O₂yj6 888.8 m) in Well TP2, Tahe Oil Field

离子 (SIM) 扫描方式, 提高样品分析质量, 提高信噪比。

通过对比 SCAN 和 SIM 这 2 种扫描方式的分析结果, 确定该人工合成包裹体的主要成分为苯、

甲苯、二甲苯等单环芳烃, 而未检出正构烷烃等。

通常都需要用全扫描方式进行样品分析, 所以应该以全扫描方式来确定单体包裹体成分分析的最低检出限。通过镜下观察, 该样品进行单体包裹体激光剥蚀分析方法的实验中, 颗粒内含有 25~10 μm 的包裹体数目为 50 个左右, 该样品的全扫描 TIC 图的信噪比为 5 (以苯为例), 如低于该等级的物质的量对于目前的检测器来说就不能满足被检出的要求。

4 地质样品分析及应用前景

选择塔河油田外围托甫台地区 TP2 井主力产层一间房组包裹体样品开展分析, 检出了萘系列、菲系列、正构烷烃系列等化合物 (图 3)。

由于天然包裹体样品量极小, 检测难度极大, 不同于人工包裹体检测, 所以质量色谱图中信噪比很低, 未能检出更多化合物, 相信通过进一步优化分析系统, 能够对包裹体内有机质的组成进行更全面、准确的测定。

通过自主研发的进样系统, 将显微激光系统与 GC-MS 检测器进行连接, 研发出单体包裹体成分分析仪, 首次实现了地质样品单体包裹体 C₆₊ 有机组分分析, 取得了历史性突破, 为海相叠合盆地复杂油气成藏演化历史研究提供了重要手段。

对单体包裹体油气成分进行全分析, 避免了不同期次包裹体成分的相互干扰, 能够提供丰富的有机地球化学信息, 分析结果可用于了解不同期次包裹体烃成分、可进行不同期次油气/源对比, 追溯不同期次油气来源, 动态再现油气充注历史, 更好地为油气地质勘探服务, 应用前景十分广阔。

参考文献:

- [1] 邹育良, 霍秋立, 俞莹, 等. 油气包裹体的显微红外光谱测试技术及应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(1): 105-108.
- [2] 罗彦, 林守麟. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展[J]. 分析化学, 2001, 29(11): 1345-1352.
- [3] 葛文锦, 陈勇, 周瑶琪, 等. 流体包裹体成分测定的低温相变和显微拉曼光谱分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2008, 27(3): 207-210.
- [4] 张美珍, 施伟军, 张志荣. 显微激光拉曼光谱仪的地质应用[J]. 石油实验地质, 2008, 30(3): 307-310.
- [5] GREENWOOD P F, GEORGE S C, HALL K. Applications of laser microprobe pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5/7): 1075-1089.
- [6] GEORGE S C, RUBLE T E, DUTKIEWICZ A, et al. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours[J].

Applied Geochemistry, 2001, 16(4): 451-473.

[7] GEORGE S C, AHMED M, LIU KEYU, et al. The analysis of oil trapped during secondary migration[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11/12): 1489-1511.

[8] GEORGE S C, LISK M, EADINGTON P J. Fluid inclusion evidence for an early, marine-sourced oil charge prior to gas-condensate migration, Bayu-1, Timor Sea, Australia[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(9): 1107-1128.

[9] GEORGE S C, VOLK H, AHMED M. Oil-bearing fluid inclusions; geochemical analysis and geological application[J]. Acta Petrologica Sinica, 2004, 20(6): 1319-1332.

[10] VOLK H, GEORGE S C, MIDDLETON H, et al. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland—evidence for previously unrecognized petroleum source rocks[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(1): 29-51.

(编辑 韩 或)



(上接第 66 页)

[2] MOLDOVAN J M, DAHL J, JACOBSON S R, et al. Chemos-tratigraphic reconstruction of biofacies: Molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors[J]. Geology, 1996, 24: 159-162.

[3] MOLDOVAN J M, TALYZINA N M. Biogeochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the early Cambrian[J]. Science, 1998, 281: 1168-1170.

[4] HOU DUJIE, WANG TIEGUAN. Dinosteranes in terrestrial deposits and crude oils[J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(22): 1903-1906.

[5] MOLDOVAN J M, LEE C Y, WATT D S, et al. Analysis and occurrence of C₂₆ sterane in petroleum and source rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 1065-1081.

[6] HOLBA A G, DZOU L I P, MASTERTON W D, et al. Application of 24-norcholeatane for constraining source age of petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5/7): 1269-1283.

[7] HOLBA A G, TEGELAAR E W, HUIZINGA B J, et al. 24-Norcholestanes as age-sensitive molecular fossils[J]. Geology, 1998, 26(9): 783-786.

[8] NICHOLS P D, PALMISANO A C, RAYNER M S, et al. Occurrence of novel C₃₀ sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom[J]. Organic Geochemistry, 1990, 15(5): 503-508.

[9] SUZUKI N, SAMPEI Y, KOGA O. Norcholestane in Mio-cene Onnagawa siliceous sediments, Japan[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 4539-4545.

[10] MOLDOVAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. AAPG Bulle-

tin, 1985, 69: 1255-1268.

[11] ZHANG SHUICHANG, MOLDOVAN J M, BIAN LIZENG, et al. Biological and molecular geochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the upper Sinian-Cambrian[J]. Acta Geologica Sinica, 2000, 74(4): 740-747.

[12] GOAD L J, WITHERS N. Identification of 27-nor (24R) 24-methylcholesta-5, 22-dien-3β-ol and brassicasterol as the major sterols of the marine dinoflagellate Gymnodinium simplex[J]. Lipids, 1982, 17: 853-858.

[13] 王新洲, 宋一涛, 王学军. 石油成因与排油物理模拟: 方法、机理及应用[M]. 东营: 石油大学出版社, 1996: 14-32.

[14] RAMPEN S W, SCHOUTEN S, PANOTO F E, et al. On the origin of 24-norcholestanes and their use as age-diagnostic biomarkers[J]. Geology, 2007, 35: 419-422.

[15] 王秉海, 钱凯. 胜利油区地质研究与勘探实践[M]. 东营: 石油大学出版社, 1992: 34-48.

[16] 徐金鲤, 潘昭仁, 杨育梅, 等. 山东胜利油区早第三纪沟鞭藻类和疑源类[M]. 东营: 石油大学出版社, 1997: 5-40.

[17] 张林晔, 刘庆, 张春荣. 东营凹陷成烃与成藏关系研究[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 8-34.

[18] 张林晔, 孔祥星, 张春荣, 等. 济阳拗陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义[J]. 地球化学, 2003, 32(1): 35-42.

[19] 王广利, 张林晔, 陈致林, 等. 渤海湾盆地梁家楼地区油气充注的分子示踪[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 169-173.

[20] 邓宏文, 钱凯. 沉积地球化学与环境分析[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993: 18-28.

[21] 王广利, 王铁冠, 陈致林, 等. 济阳拗陷古近纪沟鞭藻分子化石的分布与控制因素[J]. 沉积学报, 2008, 26(1): 100-104.

(编辑 韩 或)