

文章编号:1001-6112(2012)02-0199-03

油气田水中氢氧同位素分析新技术及应用

陶成^{1,2}, 刘文汇^{1,2}, 杨华敏², 把立强²

(1. 中国科学院 兰州油气资源研究中心, 兰州 730000;

2. 中国石油化工集团公司 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:采用元素仪—同位素质谱计联机装置(EA-IRMS)对油气田水中氢氧同位素组成进行在线分析。样品水在高温(1 450 °C)裂解炉内与玻璃碳粒反应生成H₂和CO,经过色谱分离,并被载气带入质谱计。根据二者不同的保留时间,设定磁场转换,依次测定氢氧的同位素组成。该方法一次进样即能完成氢氧同位素的测定,效率高、重复性好。将该方法应用于四川盆地天然气田水样的分析,结果显示三叠系须家河组地层水可能存在古代大气降水和海源沉积水的掺和。

关键词:氢同位素;氧同位素;油田水;四川盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

A new method for analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in oil-and-gas field water and its application

Tao Cheng^{1,2}, Liu Wenhui^{1,2}, Yang Huamin², Ba Liqiang²

(1. Lanzhou Research Center of Petroleum Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China;

2. Sinopec Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: We described a new and simple on-line pyrolysis method for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in oil-and-gas field water by continuous flow EA-IRMS. The sample water was converted into CO and H₂ in glassy carbon tube which was filled with glassy carbon granules at high temperature (1 450 °C). And then, CO and H₂ were separated in GC column prior to transferring into the ion source of the Isotope Ratio MS for sequential determination of hydrogen and oxygen isotopes of the sample by magnet switching. This method performed dual measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and δD from a single sample, and had high efficiency and good productivity. Using this method, we measured some water samples from gas fields in the Sichuan Basin. The results showed that the water of Triassic Xujiahe Formation was the mixture of marine sedimentary and ancient meteoric water.

Key words: hydrogen isotope; oil-and-gas field water; oxygen isotope; Sichuan Basin

传统水中氢氧同位素分析需要分别进行,其中氧同位素通过CO₂与水样在恒温条件下进行同位素交换平衡后,分析CO₂的氧同位素组成^[1];而氢同位素分析则更加繁杂,长期沿用热铀或锌金属定量还原获得的氢气来测定^[2],其所用试剂往往具有放射性或毒性,前处理过程耗时费力、程序复杂,且具有明显记忆效应。为避免传统离线分析和样品前处理的误差,将在线连续流分析技术与水平衡氢氧同位素分析方法相结合,用于测定水中氢氧同位素的组成^[3]。但该方法用于高有机质含量、高矿化度的油气田水样品时存在明显不足,主要由于油气田水样的高矿化度会降低水的饱和蒸汽压,影响氢同位素交换平衡,而样品中溶解的有机挥发组

分对分析结果造成影响。

鉴于上述情况,本文采用高温热裂解技术,通过元素仪与同位素质谱计联机装置(EA-IRMS)建立了油气田水氢氧同位素的分析方法,有效避免了油气田水中杂质成分的干扰,取得了良好的应用效果。

1 实验方法

1.1 方法原理

图1所示EA-IRMS系统由高温裂解炉、分子筛填充色谱柱、ConFlo IV型接口、同位素质谱计组成,其中高温裂解炉内置玻璃碳管,管中填充颗粒状玻璃碳。当样品水进入裂解炉后瞬间汽化,在

收稿日期:2010-04-25;修订日期:2012-02-03。

作者简介:陶成(1978—),男,博士生,工程师,从事同位素分析研究。E-mail:tc60@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(40739902)资助。

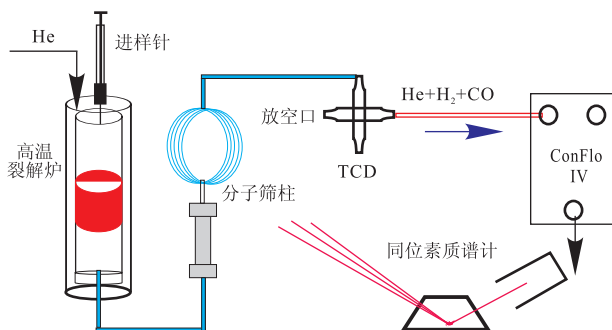


图1 元素仪—气体同位素质谱分析系统

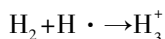
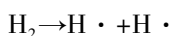
Fig. 1 Analysis system combining Elemental Analyzer (EA) with gas Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)

1 450 °C 高温还原环境下,玻璃碳与 H_2O 迅速反应生成 H_2 和 CO 混合气体,高纯载气 He 将其带入色谱柱分离后,依次进入同位素质谱计离子源,根据二者不同的保留时间,设定磁场转换,分别测定氢氧的同位素组成(以高纯 H_2 、高纯 CO 作为参考标准气)。

1.2 实验条件参数

氢同位素测定影响因素较多,对仪器条件参数必须进行优化选择。其中电子轰击能量是质谱条件的核心,在发射电流 1.5 mA、加速电压 3.2 kV 的条件下,通过条件试验设计最优化选择离子源 (EI) 电子能量 91 eV。避免载气 He 由于高能电子轰击而带电产生 He^{2+} ,对氢同位素分析结果造成影响,同时也保证电子轰击能量要求,具有较高的灵敏度和稳定性。

离子源电子轰击产生了如下的反应:



H_3^+ 与 HD^+ 质荷比相同,且和 H_2 的平方成正比,对分析产生干扰是不可避免的。因此稳定的 H_3^+ 因子是消除进样量差异、保障样品测试重复性的关键。实验发现载气 He 中存在少量的水分,造成分析系统高的 H_2 和 CO 背景值,同时也会引起 H_3^+ 因子的不稳定。为此载气进入系统前增加了液氮除水装置,降低系统背景值,获得稳定 H_3^+ 因子。

EA-IRMS分析系统中,样品的高温裂解以及

反应产物的色谱分离均由元素仪 EA 完成。其工作条件主要包括载气 He 的流速、裂解炉温度以及色谱柱温度。首先实验载气 He 流量与离子流强度的关系,严格控制进样量为 0.3 μL ,载气流量从 80 mL/min 逐步增加至 120 mL/min 时,离子流强度总体呈现依次递减,相反同位素测定结果基本保持稳定,可见其对灵敏度有较大影响,而无需担心流速过高造成热裂解反应不完全。载气 He 流量的增加降低了信号强度,但系统本底空白也有进一步降低,同时在一定程度上能防止空气的渗入,并能提高分析精确度^[4]。由于油田水样品量大,将载气流量设定在 120 mL/min,牺牲部分灵敏度,而获取更好的线性和稳定性。

色谱柱温直接影响 H_2 和 CO 的分离效果与峰型。通过反复试验将色谱柱温设定在 80 °C,此时既能保证 H_2 和 CO 具有完好的峰型,又能确保二者完全分离出峰时间有足够间隔,完成质谱计磁场转换。高温裂解炉温度按照操作手册设定为 1 450 °C^[5]。

2 系统偏差消除、结果重现性

氢氧同位素变化范围较大,而同位素分析测试中一般要求待测样品的同位素比值与工作参考气的同位素比值差距不要太大,如果样品的测试结果远高于或远低于工作参考气的同位素比值,则容易引起测试结果的系统偏差。而实验室内不可能同时具备不同同位素比值的工作标准,况且大量的 H_2 和 CO 钢瓶存放也是一种安全隐患。因此我们将 4 个同位素标准样品 GBW04401-GBW04404 进行分析(表 1),依据分析结果建立实验室校对方程^[6]。

以推荐值为纵坐标、测定值为横坐标得到 4 个点,它们具有很好的相关性(图 2),相关系数为 1。最小二乘法拟合得到氢同位素分析的校对方程: $y = 1.024x + 1.1814$; 氧同位素分析的校对方程为 $y = 1.039x + 1.1931$ 。检测结果通过上述 2 个校对方程进行结果校正,可以有效地避免系统误差,使分析数据直接溯源到国家标准物质,因此具有更好的可比性。

在此基础上,选用国际标准物质 Smow 水进样

表 1 系列标准水氢氧同位素分析

Table 1 hydrogen and oxygen isotope measurement for series standard water

国标水样	推荐值 $\delta D/\text{‰}$	测定均值 $\delta D/\text{‰}$	推荐值 $\delta^{18}O/\text{‰}$	测定均值 $\delta^{18}O/\text{‰}$	分析次数/次
GBW04401	-0.4	-5.0±0.5	0.32	-0.89±0.18	9
GBW04402	-64.8	-67.3±0.7	-8.79	-9.35±0.25	12
GBW04403	-189.1	-189.3±1.0	-24.52	-25.05±0.4	7
GBW04404	-428.3	-422.4±0.1	-55.16	-54.14±0.31	3

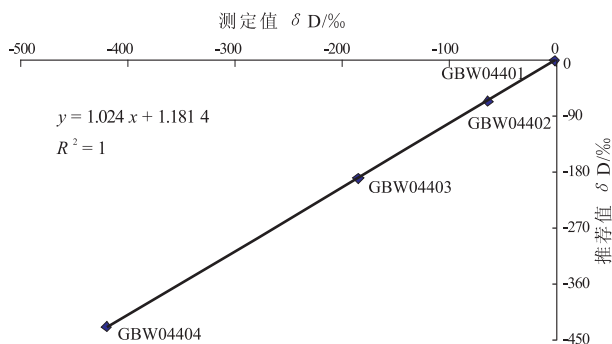


图 2 氢同位素分析校对方程

Fig. 2 Correction equation for hydrogen isotope measurement

多次连续分析,验证方法的准确性和重现性,氢氧同位素的检测结果分别为 $\delta D = -2.1\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$, $\delta^{18}O = -0.1\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ (1σ , $n=6$)。与国际标准物质 Smow 水公认值的误差氢同位素小于 3‰ ,氧同位素小于 0.4‰ 。可见分析结果具有可比性,重现性良好,能够满足地质学研究的需要。

3 油田水氢氧同位素分析与应用

石油天然气的形成大多发生在有水介质存在的环境中,无论是生烃作用,还是成岩作用,其必然对盆地深层流体的水质类型产生影响。从油田水与地表水氢氧同位素组成的对比研究,可以非常容易地识别油田水类型,从而判断油田水的起源、形成机制、沉积环境及地层封闭条件等^[7-8]。但在长期的地质演化过程中,油气田水样含有大量有机物、悬浮颗粒,矿化度高。李贤庆^[9]报道鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系水样中有机酸可达 94.49 mg/L ,无疑油田水其可溶有机质含量更高,它们参与高温裂解反应,干扰分析结果。

同时油田水中矿化程度较高,四川盆地气田卤水分布更为广泛,常与油气共存于同一地质体,矿化度变化范围很大,在 $6 \sim 377\text{ g/L}$ 之间^[10]。它们对高温热裂解反应是否存在干扰不得而知。基于以上原因,我们认为油气田水样需要净化处理才能用于进一步分析。

首先实验考察水净化试剂、盐分对分析结果的影响。取本地饮用水 4 份,其中 3 份分别加入过量食盐、氯仿、活性炭静置过夜后分析其同位素。由表 2 可见分析结果基本一致,可见样品前处理所用净化剂(活性炭、氯仿)不会引起样品水中氢氧同位素的分馏。而水中大量存在的 Na^+ 和 Cl^- 离子也不会对氢氧同位素的分析造成明显干扰,高温裂解法能够有效地避免样品水中高盐度、高矿化度的影响。

表 2 水净化介质对分析结果的影响

Table 2 The effect caused by water treatment materials

同位素	饮用水	饮用水+活性炭	饮用水+氯仿	饮用水+食盐
$\delta D/\text{‰}$	-24.3	-24.0	-25.2	-24.5
$\delta^{18}O/\text{‰}$	-2.65	-2.86	-2.75	-2.53

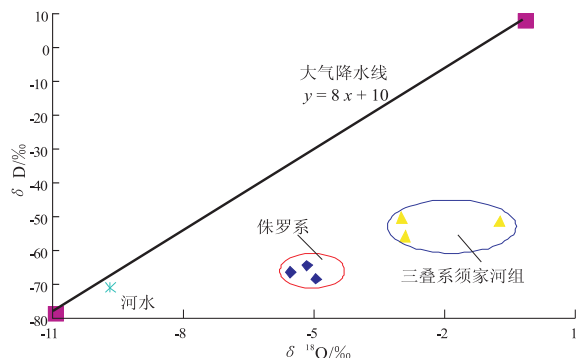


图 3 四川盆地新场气田地层水氢氧同位素特征

Fig. 3 H and O isotope compositions of formation water from Xinchang Gas Field in Sichuan Basin

实验以氯仿、活性炭为净化剂,确定了一套简单实用的水样净化处理程序:1)取样品水 5 mL 放入 12 mL 样品瓶中,并放入 5 mL 氯仿振荡摇匀静置过夜;2)使用 1 mL 注射器(针头与注射器接口处填充活性炭和脱脂棉)缓慢抽取样品瓶上层水样;3)进样针吸取注射器内净化后水样 $0.3\text{ }\mu\text{L}$ 进行分析。

将该方法用于四川盆地新场气田地层水分析,结果见图 3。地表河水的氢氧同位素值落在大气降水线附近,随采样深度的增加,氢氧同位素均有逐渐变重的趋势,但氧元素更易受水岩作用的影响而产生明显的同位素分馏。其中侏罗系地层水氢同位素组成 $\delta D = -66\text{‰}$ 左右,与地表河水相近,而氧同位素出现明显的正偏移。表明该地层水受大气降水的渗入作用不强,但其来源则应是原始大气降水。

三叠系须家河组地层水氢氧同位素比侏罗系更偏正,氧同位素具有较大变化范围,最重 $\delta^{18}O$ 达到 -0.7‰ ,表明该层系具有更好的封闭性,随埋深增加水岩作用更加剧烈,同位素分馏更加显著。同时林耀庭^[10]指出,四川盆地中下三叠统存在典型海源沉积型地层水,其氢氧同位素组成分别为 $\delta D = -21\text{‰}$, $\delta^{18}O = 3.3\text{‰}$ (均值)。三叠系须家河组地层水氢氧同位素特征介于原始大气降水与海源沉积地层水之间,同时鉴于四川盆地受多期构造运动的影响,推测该地层水可能存在原始大气降水和海源沉积水的掺和。

权重,确保由此计算出的大孔道综合指数能充分反映储层大孔道发育情况。以大孔道综合指数为建模参数,采用相控随机建模原理,建立了储层大孔道三维模型,从立体上表征了大孔道分布特征和发育规律,为油田改善开发效果提供了依据。

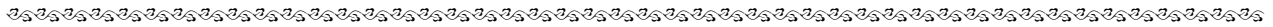
相对于常规的大孔道识别方法,本文根据影响大孔道形成的因素确定大孔道综合指数再到建立大孔道三维模型,为大孔道研究提供了一个新的方向,对中高含水期砂岩油藏大孔道研究具有重要的借鉴意义。

参考文献:

[1] 曾流芳. 疏松砂岩油藏大孔道形成机理及渗流规律研究[M]. 东营:石油大学出版社,2002:19-22.
 [2] 毛振强,谷建伟,董平志. 疏松砂岩油藏大孔道形成机理与预测[J]. 油气地质与采收率,2011,18(1):77-79.
 [3] 吴素英,孙国,程会明,等. 长期水驱砂岩油藏储层参数变化机理研究[J]. 油气地质与采收率,2004,11(2):9-11.
 [4] 张丽勤. 裂缝性灰岩油藏堵水酸化机理[J]. 断块油气田,2011,18(2):264-266.
 [5] 房士然. 夹层对优势通道形成与演化的影响[J]. 油气地质与采收率,2010,17(1):90-92.
 [6] 李广军,赵长权,王瑞庭,等. 明十四块整体调驱工艺技术[J]. 断块油气田,2010,17(4):491-493.

[7] 石明杰,仲继东,刘贺涛. 水驱特征曲线与产量递减曲线在油田开发后期的综合应用[J]. 大庆石油地质与开发,2004,23(4):26-27.
 [8] 周广厚,张玉庄. 广义水驱特征曲线[J]. 大庆石油地质与开发,2000,19(2):21-23.
 [9] 陈晓华. 动态测井资料在大孔道识别上的应用[J]. 重庆科技学院学报,2010,12(2):35-37.
 [10] 冯其红,史树彬,王森,等. 利用动态资料计算大孔道参数的方法[J]. 油气地质与采收率,2011,18(1):74-76.
 [11] 吴诗勇,李自安,姚峰. 储集层大孔道的识别及割调技术研究[J]. 东华理工大学学报,2006,29(3):245-247.
 [12] 刘月田,孙保利,于永生. 大孔道模糊识别与定量计算方法[J]. 石油钻采工艺,2003,25(5):54-59.
 [13] 王都伟,王硕亮,赵传峰,等. 利用模糊 ISODATA 聚类方法确定大孔道级别[J]. 断块油气田,2010,17(3):338-340.
 [14] 李青峰,朱礼祥,王吉飞,等. 利用压力降落资料识别油层大孔道[J]. 油气井测试,2009,18(2):27-29.
 [15] 郑丽辉,邢玉忠,赵秋忙. 相控随机建模在油藏精细描述中的应用研究[J]. 西南石油大学学报,2007,29(6):21-23.
 [16] 景成杰,胡望水,程超,等. 相控建模技术在高台子油藏精细描述中的应用[J]. 石油天然气学报,2009,31(1):39-42.
 [17] 牛世忠,胡望水,熊平,等. 储层非均质性模型在红岗油田高台子中的应用[J]. 石油天然气学报,2009,31(4):31-34.
 [18] 胡望水,熊平,谢悦杰,等. 红岗油田高台子油藏相控随机水淹模型的建立[J]. 石油天然气学报,2008,30(6):15-17

(编辑 徐文明)



(上接第 201 页)

参考文献:

[1] 刘泽银,王志东,何凤茹,等. 质谱分析水中 $\delta^{18}O$ 的 CO_2-H_2O 平衡法[J]. 核农业学报,1987,1(1):43-50.
 [2] 唐富荣,李月芳,文启彬. 氢同位素分析样品制备新方法[J]. 岩矿测试,2001,20(3):179-182.
 [3] 孙青,王晓华,石丽明. GasBench II-IRMS 水平衡氢氧同位素分析方法研究[J]. 岩矿测试,2009,28(1):1-4.
 [4] 王政,刘卫国,文启彬. 土壤样品中氮同位素组成的元素分析仪:同位素质谱分析方法[J]. 质谱学报,2005,26(2):71-76.
 [5] Thermo Electron Corporation. FinniganTM TC/EA Operating Manual[Z]. [S. l.]:Bremen,2004.

[6] Stephen T, Nelson A. Simple practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods [J]. Rapid Commun Mass Spectrom,2000,14:1044-1046.
 [7] 楼章华,金爱民,付孝悦. 海相地层水文地球化学与油气保存条件评价[J]. 浙江大学学报,2006,40(3):501-505.
 [8] 钱一雄,蔡立国,顾忆. 塔里木盆地塔河油区油田水元素组成与形成[J]. 石油实验地质,2003,25(6):751-756.
 [9] 李贤庆,侯读杰,胡国艺. 鄂尔多斯盆地中部奥陶系地层水有机组分特征[J]. 石油与天然气地质,2002,23(1):26-29.
 [10] 林耀庭,熊淑君. 氢氧同位素在四川气田地层水中的分布特征及其成因分类[J]. 海相油气地质,1999,4(4):39-45.

(编辑 徐文明)