

测试技术

热蒸发法测定岩石中的轻烃

钱志浩 曹玉兰 荣正光

(地质矿产部石油地质中心实验室)

目前常用的生油岩氯仿抽提的方法, 由于碎样、长时间加温抽提、驱赶溶剂等操作手续, 碳数低于15的轻质烃类(C_{1-6})几乎损失殆尽。也就是说, 有机溶剂抽提的方法, 仅适应于研究岩石中碳数高于15的重质烃类(C_{15+}), 显然, 这种方法远不能适应于研究工作的需要。

1970年法国石油研究所杜朗和埃斯皮塔利^[1]首先采用氟里昂11($CFCl_3$)方法, 定量的测定了岩石中 C_1-C_{16} 的轻质烃类。该方法测量准确性较高, 能够比较完全地回收岩石中 C_1-C_{16} 的轻质烃类; 然而, 它操作繁琐, 条件要求过高, 且周期较长, 不易为人们所采用。1976年若纳塔等^[2]提出了测定分子范围为 C_6-C_{16} 的热蒸发法, 在一个特殊设计的蒸发炉内, 恒温加热约200毫克的岩样, 用氢气作为脱附气体和载气, 把岩石中的挥发物送到气相色谱仪进行定量分析; 该方法以后又经谢菲尔等¹⁾进一步改进, 更趋完善。虽然, 它的准确性略低于氟里昂法^[3], 但其快速、需样量少等优点, 深受广大石油地质工作者欢迎。

我们根据热蒸发法的原理, 设计、加工、装配了一套岩石中轻烃分析的装置, 并对苏北东台坳陷的一些生油岩样进行了测试和研究。本文着重介绍仪器装置和操作、条件试验情况、以及苏北下第三系一些生油岩轻烃的分布规律和地质意义。

一、仪器装置和操作方法

1. 方法原理

把预先粉碎的岩样在恒温下加热一定时间, 用氮气流把岩样中挥发出来的轻烃驱赶到冷阱中, 然后迅速加热冷阱, 促使冷阱捕集的轻烃在瞬间气化, 全部进入气相色谱仪内进行分析测定。

2. 仪器装置

整个仪器装置如图1所示。1为一支长250毫米、内径10毫米的石英管; 2为伸进石英管内的一根黄铜滑动杆, 用作移动样品舟; 3为样品舟; 4为O型密封圈; 5为闭

1) 地质部石油地质中心实验室, 石油地质与实验, 1981年第3期。

合装置,用以保证滑动杆移动时使整个系统密封,不致漏气,氦气也由该闭合装置的一个支管通入石英管中;6为特制的管式蒸发炉,由温度控制器调节、控制温度;7为无水高氯酸镁,用以水吸收水份,与冷阱相连;8为冷阱,由不锈钢毛细管弯成U形或螺旋形,内填80—100目色谱用的玻璃珠;9为杜瓦瓶,内盛液氮;10为立式管状电炉,专门用来加热冷阱;11为色谱仪(SP—501型气相色谱仪),色谱柱长1米、内径3毫米,固定液为3% Dexsil-300,涂在100—120目的CHROM-W-AW担体上;12为记录仪。

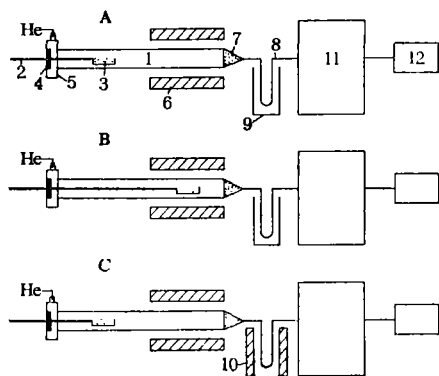


图1 岩石中轻烃分析装置示意图

3. 操作步骤

第一步把已粉碎的200毫克样品放入样品舟内(图1A),在室温下用氦气冲洗两分钟,以清除装接仪器时带入系统中的空气,同时,将冷阱安放在液氮中;第二步用滑动杆把样品舟推到蒸发炉的中心区域(图1B),加热20分钟,促使岩样中的轻烃挥发,随氦气流入冷阱内;第三步将样品退至石英管的冷处(图1C),同时把杜瓦瓶拿走,用预先加热至400°C的立式管状电炉加热冷阱,使阱内冷凝的轻烃在瞬间气化,全部冲入色谱仪的色谱柱中,然

后采用程序升温进行色谱分析(温度30—260°C,升温速率为9°C/分)。另外,整个轻烃分析装置必须始终保持流量为37毫升/分的稳定的氦气流。

4. 标准与定量校正因子

用重量法配制色谱纯的C₈—C₁₀正构烷烃的混合物作为标准。同时,每天吸取定量的标准物进行色谱分析,根据所获得的峰面积计算当天的校正因子。岩样分析时,根据定量校正因子和岩样的色谱峰面积计算岩样轻烃(C₁₋₆)的总量以及它们的碳数分布。

二、条件试验

为选择最佳的分析条件,以保证方法的可靠性。我们进行了岩样粉碎时间、加热温度和加热时间等主要分析条件的试验。试样采用苏北苏105井泥岩和苏南张渚125井灰岩的岩样¹⁾,这些岩样送到实验室后保存于低温冰箱中。

1. 碎样时间

本试验采用GJ-1型密封式化验制样粉碎机,岩样选取岩心的中心部位,一次碎样5克左右。碎样时间取2、5、30、60、120秒(一般岩样粉碎5秒钟其粒度基本达到80目),把各碎样时间粉碎的样品一一进行轻烃分析,结果列于表1。

由表1可看出,碎样时间以5秒钟为宜,轻烃回收率最高。碎样时间愈长,轻烃损失愈多,尤其是碳数较低的C₆—C₈损失更大。另外,碎样2秒的测试结果小于5秒的结果,是由于碎样2秒钟不能把全部岩样粉碎至通过80目,测试时轻烃蒸发不一,造成结果偏低。

(1) 本文所用岩样由江苏省石油勘探指挥部地质大队和本室地化组供给,深为感谢。

碎样时间试验结果表 表1

碎样时间 轻烃份 含量 (mg/g·c)	2秒		5秒		30秒		60秒		120秒	
	C ₆ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₄	C ₆ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₄	C ₆ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₄	C ₆ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₄	C ₆ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₄
	5.76	17.57	5.80	21.06	4.11	18.19	2.31	13.18	1.64	12.41

(试样为灰岩)

2. 加热温度和加热时间

一般说来, 加热温度愈高、时间愈长, 岩样中的轻烃释放就愈完全, 测得的轻烃数据也愈接近于真值。但是, 另一方面又可能造成岩样中的干酪根、胶质、沥青质等因加热过高或时间过长而热解形成烃类, 直接影响轻烃的测定。

每个试样各取两部分的样品。一部分的试样经粉碎后直接进行温度和时间的试验; 另一部分试样粉碎后, 进行氯仿抽提, 至低于荧光三级, 作为空白。然后按温度为170、190、210、230、250、270、290、310°C和加热时间为10、20分钟, 一一进行测试, 试验结果列于表2。表2数据表明, 温度从170°C增加到310°C, 测得

加热温度、时间试验结果表 表2

温度 (°C)	时间 (分)	原样分析结果(mg/g·c)				空白值 mg/g·c	减去空白的 C ₁₅ (mg/g·c)	
		C ₆₋₉	C ₁₀₋₁₄	C ₁₅₋₁₉	C ₁₅			
170	10	0.29	1.67	0.56	1.96	0.04	1.92	
190		0.41	1.70	0.95	2.12	0.10	2.02	
210		0.30	1.98	0.81	2.28	0.13	2.15	
230		0.65	2.25	1.40	2.90	0.18	2.72	
250		0.88	2.56	1.16	3.44	0.26	3.18	
270		1.37	2.88	1.75	4.25	0.29	3.96	
290		1.45	3.40	2.18	4.85	0.56	4.26	
310		1.79	3.46	1.23	5.25	0.93	4.30	
170		20	0.32	1.41	1.00	1.73	0.07	1.66
190			0.49	1.89	1.34	2.38	0.18	2.20
210	0.57		2.06	1.59	2.63	0.23	2.40	
230	0.81		2.27	1.80	3.08	0.26	2.82	
250	1.16		2.61	2.29	3.77	0.38	3.39	
270	1.86		2.79	2.28	4.65	0.57	4.08	
290	2.06		3.26	2.82	5.32	0.74	4.58	
310	2.18		3.71	0.95	5.90	1.68	4.22	

(试样为泥岩)

的轻烃量和空白值都增加,而且加热20分钟的数值相应地都比加热10分钟的高。因此要选择某一加热温度和加热时间,使岩样中轻烃完全释放出而空白值接近零是困难的。为了保持本测定方法快速的特点,并根据表2在290°C处有一极大值,我们认为选择加热温度为290°C,加热时间为20分钟是适宜的。

3. 条件选择

根据上述试验,可选择如下条件:

- (1) 碎样时间为5秒钟;
- (2) 岩样蒸发加热温度为290°C,加热时间为20分钟。

4. 重现性试验

按照上述选择的测试条件,对张144井、苏105井、苏136井的样品进行了重现性试验,结果于表3。

重现性试验结果表 表 3

样 品	C ₁₅ (mg/g·c)			误差 (%)
	C ₆ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₄	总量	
张144井 岩 心	2.95	0	2.95	± 2.8
	2.79	0	2.79	
苏105井 岩 心	1.42	2.59	4.01	± 2.9
	1.37	2.88	4.25	
苏136井 岩 心	6.28	6.70	12.98	± 3.0
	6.28	5.94	12.22	

从试验结果看,本装置测试的重现性基本良好,平均相对误差仅±3.0%左右。从试验结果还可看出,误差主要出现在C₁₀-C₁₄之间的馏份,分析原因,可能

是仪器管道偏长,死体积较大,引起C₁₀-C₁₄馏份冷凝或停滞,造成误差较大。

国外常用氟里昂11法校正热蒸发法的准确性,因时间关系,我们还未进行这项工作。

三、轻烃的分布规律 及地球化学意义

为探讨轻烃的分布规律及其地质意义,我们选取了苏北金湖凹陷、高邮凹陷、溱潼凹陷以及苏南张渚等34块岩心,对轻烃进行分析和研究;同时,对部分样品还进行了有机碳、氯仿沥青、族组份、镜质组反射率以及干酪根组成元素等的分析和测定。

1. 轻烃的分布与生油母质类型、演化程度的关系

从东台拗陷各生油层段轻烃的分布情况可以看出,轻烃的分布、C₁₅⁻/C₁₅⁺比值与各生油层段的母质类型、演化程度¹⁾有着密切关系。一般说来,母质类型较好,轻烃含量较高,C₁₅⁻/C₁₅⁺比值较低;反之,母质类型较差,轻烃含量较低,C₁₅⁻/C₁₅⁺比值较高。另外,同种母质类型,其轻烃含量随演化程度的加深而含量增加。

例如:Ef⁴、Ef²和Ef³、Ef¹等层段。Ef⁴、Ef²两个层段,母质类型较好,同属Ⅱ型干酪根,当深度超过1500米时,R₀值达0.83,进入成熟阶段。深度1500—4000米,轻烃含量普遍较高,自上而下逐步增加;C₁₅⁻/C₁₅⁺比值较小,其值自上而下变

1)江苏省石油地质大队、地质部石油地质中心实验室,苏北高邮凹陷下第三系生油量计算报告,1980,12。

化不大,多数集中在15—22%之间(表4,图2、3)。Ef³、Ef¹两层段,质较差,属Ⅲ型干酪根,深度2200米时R₀值为0.75。2200—4000米,轻烃含量虽比Ef⁴、Ef²低得多,但仍呈自上而下逐步增加的规律;C₁₅⁻/C₁₅⁺比值普遍较高,特别是Ef³深度3682米处,比值高达94.8%(表4,图2、3)。以上两例对比,进一步说明了轻烃的分布规律、C₁₅⁻/C₁₅⁺比值关系与各生油层段的母质类型、演化程度之间的密切关系。诚然,也可这样认为,轻烃的分布规律、C₁₅⁻/C₁₅⁺比值关系对生油岩的母

质类型、演化程度的划分有着重要意义。

另外,从轻烃的碳数分布情况可以看出(表4),以上两种母质类型,其轻烃的碳数分布截然不同。属Ⅲ型干酪根Ef³、Ef¹的生油岩样,不但C₁₅⁻/C₁₅⁺比值较高,而且轻烃的碳数分布以C₆—C₈为主,约占轻烃总量的70—80%。说明此种类型的母岩在成熟阶段可能以生气为主;属Ⅱ型干酪根的Ef⁴、Ef²,C₁₅⁻/C₁₅⁺比值较低,轻烃碳数分布均匀,特别是Ef²的C₇—C₁₄占轻烃总量的90%左右,说明此种生油母质类型在成熟阶段可能以生油为主。

部分样品轻烃分析结果表

表4

编号	井深 (米)	层 段	轻烃碳数分布(%)					C ₁₅ ⁻ 含量	C ₁₅ ⁺ 含量	C ₁₅ ⁻ /C ₁₅ ⁺ (%)	母 质 类 型	R ₀
			C ₆	C ₇₋₈	C ₉₋₁₀	C ₁₁₋₁₂	C ₁₃₋₁₄					
1	1503	Ef ⁴	36.0	24.9	25.4	9.6	0.4	1.97	12.45	15.8	Ⅱ	0.83
2	1784.6	Ef ³	41.7	27.1	31.2	0	0	0.48	4.89	9.8	Ⅲ	0.80
3	1944.3	Ef ²	10.9	17.6	25.0	25.6	20.9	7.90	51.93	15.2		0.95
7	2039.5	Ef ⁴	19.1	17.7	31.6	17.2	14.4	2.09	9.55	21.9	Ⅱ	0.74
8	2280.7	Ef ³	42.6	25.9	31.7	0	0	0.54			Ⅲ	
10	3285	Ef ²	8.8	14.5	31.9	23.3	21.5	3.17	25.76	21.5	Ⅱ	
14	3144.8	Ef ⁴	11.7	18.7	25.7	23.5	20.4	8.09	30.77	26.3	Ⅲ	0.94
16	3531.0	Ef ³	35.0	46.3	15.9	2.8	0	5.74	6.60	87.0	Ⅱ	0.94
18	3744.2	Ef ³	40.2	44.0	15.4	0.4	0	3.91	6.37	61.4	Ⅲ	1.05
19	3874.5	Ef ²	4.1	6.9	17.4	30.0	41.6	21.44	108.06	19.8	Ⅱ	1.14
20	3943.3	Ef ⁴	31.9	39.4	27.1	1.5	0.3	5.90	12.26	72.3	Ⅲ	1.16
24	2717.5	Ef ³	18.1	36.6	33.6	10.8	0.9	4.86	10.42	46.6	Ⅲ	
26	2986.0	Ef ²	3.5	9.7	21.8	33.4	31.6	13.67	89.46	15.3	Ⅲ	
27	3091.4	Ef ⁴	16.3	28.7	25.6	21.1	8.3	7.97	19.26	41.4	Ⅲ	

C₁₅⁻、C₁₅⁺ 单位: mg/g·c

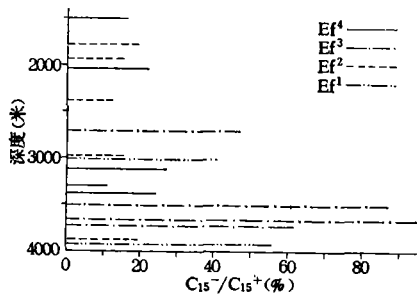


图 2 Ef⁴、Ef³、Ef²、Ef¹段深度与C₁₅⁺/C₁₅⁺值关系图

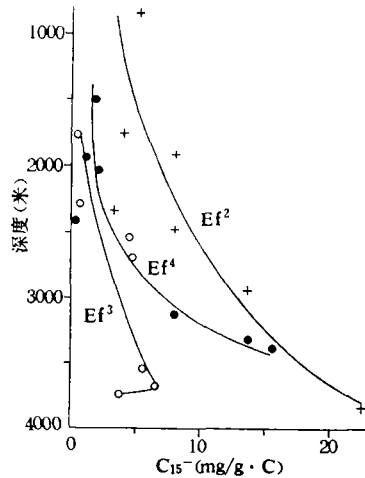


图 3 Ef⁴、Ef³、Ef²段深度与轻烃分布关系图

2. C₁₅⁻/C₁₅⁺比值与生油量计算的校正因子

体积法计算生油量，是以氯仿沥青A乘一个相应的转化系数即可直接求得。其公式如下：

$$Q = K \cdot A \cdot V \cdot D \quad (1)$$

式中：Q为生油量、K为转化系数、A为氯仿沥青A、V为生油岩体积、D为生油岩比重。

其中氯仿沥青A包括总烃和非烃两个部分，而总烃又包括重烃(C₁₅⁺)和轻烃(C₁₅⁻)。一般氯仿抽提法所得到的只是重烃的含量。关于轻烃部分，国外资料一般认为，岩石中的轻质为重烃的30%。根据我们对某些生油岩的实际测定(表4)，这种比值差异较大，有必要进行纠正。

我们根据C₁₅⁻/C₁₅⁺比值和族组份数

据，求得轻烃在氯仿沥青A中所占的比例(F)，代入(1)式得：

$$Q = K \cdot (1 + F) A \cdot V \cdot D \quad (2)$$

利用公式(2)计算东台坳陷生油量所得的数值，与用蒂索模拟法计算的数值十分相近。

四、结束语

1.本装置是根据热蒸发法的原理，自己设计、加工和装配的，根据一段时间生产实践，仪器性能良好，具有操作方便、分析周期短等优点；

2.从东台坳陷各生油层段的轻烃分布规律和C₁₅⁻/C₁₅⁺比值关系来看，开展轻烃的地球化学研究具有实际意义。

(收稿日期 1981年12月30日)

参 考 文 献

- [1] B.Durand, J.Espitalie, Rev. Inst, Franc, du Petrole, Vol. XXV, No.6, P741—751.
- [2] (法)若纳塔等(1975), 热蒸发法分析轻质烃类, 石油地质科技情报, 第1期1976年.
- [3] J.Espitalie, C.Schroeder, 1974, Rapport IFP, No. 22016.