

# 天然气 MID/GC/MS 检测及其应用\*

付 宁

(中国海洋石油总公司海洋石油研究中心 河北,高碑店 074000)

〔摘要〕 建立了天然气重烃富集及 MID/GC/MS 分析方法。从各类天然气中检测出甾萜烷、芳烃和金刚烷等一系列生物标志化合物,并进行了天然气生标的应用研究探索。分析应用结果表明本方法可作为天然气勘探研究的重要手段之一,故有重要的推广应用价值。

关键词:天然气重烃富集 天然气生标 应用 MID/GC/MS

多年来,质谱技术在石油领域常用来分析检测油、岩样品中的生物标志化合物,运用生物标志化合物进行分子有机地球化学研究,并已成为石油地球化学不可缺少的研究分析手段之一。而天然气有机地球化学的分析检测仅限于气相色谱法检测其  $C_1 \sim C_{15}$  轻烃部分,其原因主要是常规方法难以满足微量和超微量的重烃组分的分析。本文采用天然气重烃富集<sup>[1]</sup>及 MID/GC/MS 分析技术,从各类天然气中检测出其重烃组分( $C_{10} \sim C_{40}$ )。并开展了天然气重烃组分的应用和研究,这对建立天然气有机地球化学研究新方法无疑是一个具有重要意义的探索。

## 1 实验方法

### 1.1 天然气样的处理

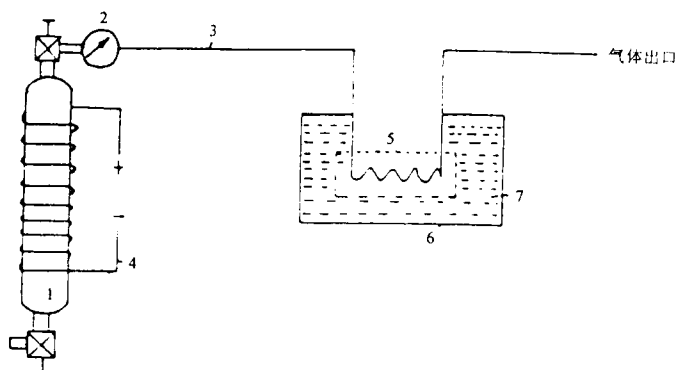


图 1 冷冻富集重烃  
装置图

- 1-取气瓶 2-减压阀
- 3-管线 4-加热器
- 5-收集器 6-容器
- 7-液氮

1997-12-12 收

\* 第九届全国有机质谱学术会议青年论坛二等奖

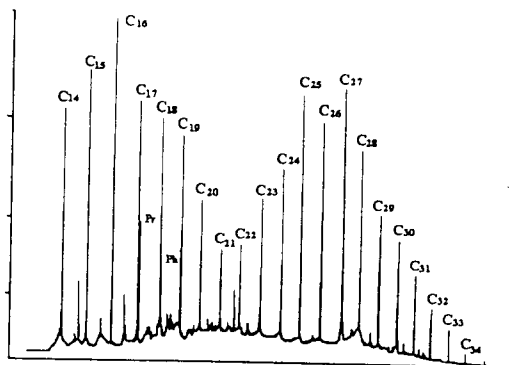


图 2-A RIC 分布图

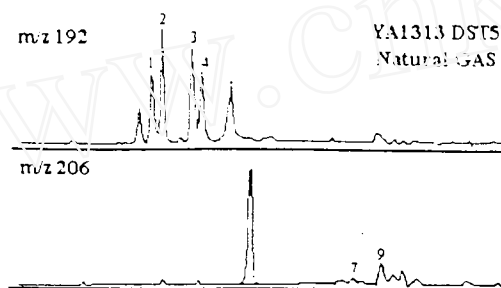


图 2-B 甲基菲、二甲基菲分布图

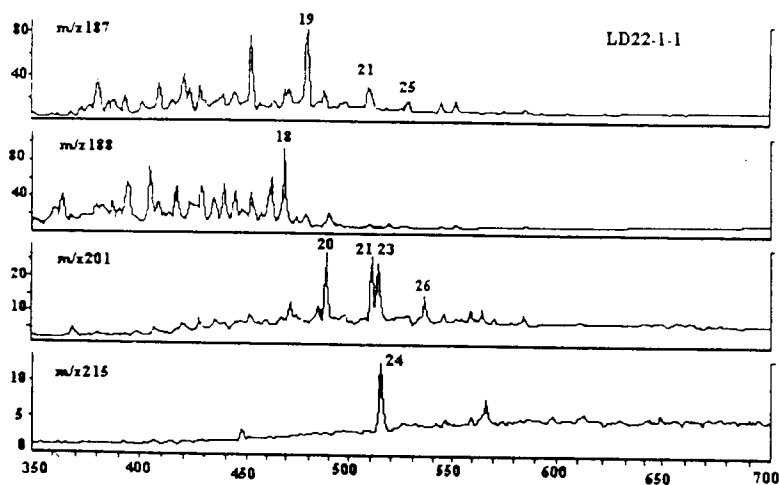


图 2-C 双金刚烷分布图

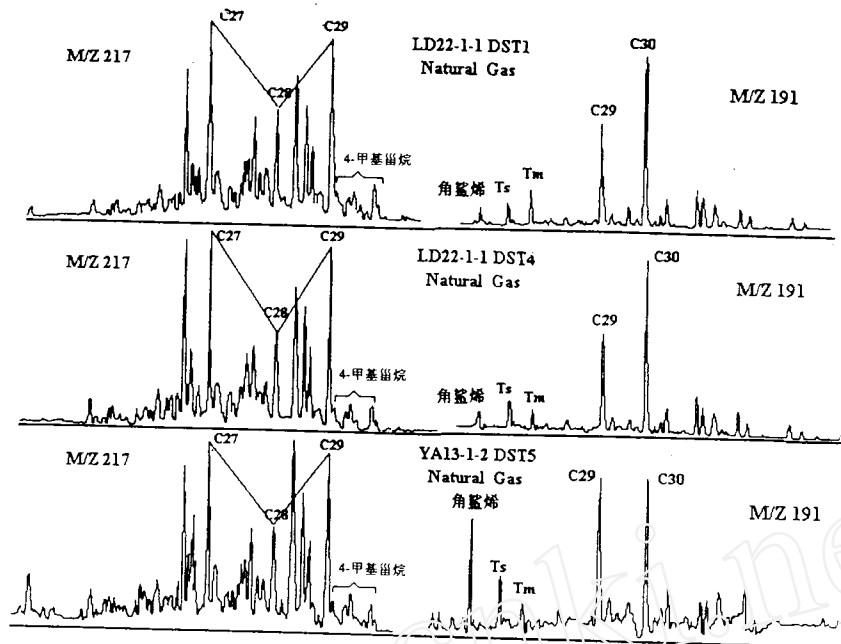


图 2-D 甾、萜烷分布图

图 2 MID/GC/MS 检测天然气中各类生物标志化合物分布图

采用液氮冷冻富集方法收集天然气中的重烃组分:原理:采集到钢瓶中的具 20bar 以上的天然气,在一定压力下流出,经液氮突然冷却,天然气中重烃部分被冷冻富集,适当控制冷却温度,使轻质部分气化( $C_1 \sim C_5$ ),经反复多次富集达到收集重烃的目的,天然气重烃富集装置见图 1 所示。

## 1.2 仪器及分析条件

美国菲尼根公司 TSQ-70GC/MS/MS 仪和 30 米 $\times$ 0.25 毫米内涂 DB-5 石英毛细柱。色谱升温程序:初温 80 $^{\circ}\text{C}$ ,以 3 $^{\circ}/\text{分}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 20 分钟。质谱:EI 电子轰击源;电离电压 70eV;电离电流 200 $\mu\text{A}$ ;MID/GC/MS 质谱扫描方式。

## 2 结果与应用

### 2.1 意义

目前天然气有机地球化学研究方法主要依赖于色谱和同位素二种方法,尽管这二种方法的应用已达到相当高的水平,但仍不能实现气源之间的直接对比。天然气重烃富集及天然气 MID/GC/MS 检测方法的发现不仅使天然气与气源岩的直接对比成为现实,而且使天然气与气源岩的直接对比进入到分子级水平。毫无疑问该方法必将填补质谱技术在天然气应用领域里的一个空白,成为天然气勘探研究重要的手段之一。

### 2.2 检测结果

采用上述方法从不同类型的天然气(湿气、干气)中均检测出重烃化合物(甾烷、萜烷、金刚烷和芳烃等生物标志化合物),其碳数分布范围从  $C_{10} \sim C_{40}$ (图 2)。各类化合物的质

谱鉴定与常见油、岩样品中所检测的生标化合物一致,这里不再作鉴定。

### 2.3 应用

笔者根据检测所获得的南海天然气生标资料结合其它地化资料对长期存在争议的 YA13-1 气田天然气的成因、来源、源岩母质类型及成熟度进行了对比研究<sup>[2,3]</sup> 证明 YA13-1 气田天然气为海相成因气、凝析油为煤成油、天然气成熟度  $R_o > 2.0\%$ 、气源岩为大于 5000 米以下的高成熟海相泥岩,源岩母质输入为菌藻类低等水生生物。受篇幅的限制,本文仅作简要的方法应用介绍。

#### 2.3.1 气-油对比

YA13-1 气田同层气/油对比,生标分布模式完全相反(图 3),表明 YA13-1 天然气与凝析油的源岩母质类型不同,可能来源于不同的烃源岩。YA13-1 天然气母质输入以海相

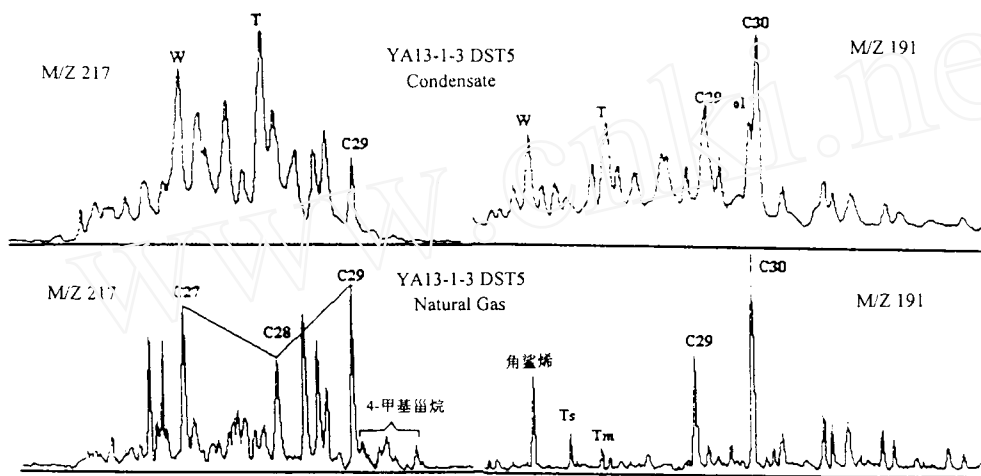


图3 YA13-1 气/油甾萜生标对比图

菌藻类低等水生生物为主( $>90\%$ );YA13-1 凝析油则检测到高丰度的陆源特征标志物奥利烷和 W、T 树脂化合物,明显指示母质主要来源于陆源高等植物( $>80\%$ )。

#### 2.3.2 天然气成熟度

根据陈军红(1994 年)的研究,金刚烷是成熟度指标,指示高成熟油气。笔者根据琼东南盆地生油岩镜煤反射率( $R_o\%$ )和金刚烷指标(Ⅱ)的实测值,结合陈军红研究的塔里木、鄂尔多斯盆地上述实测数据,得到金刚烷指标(Ⅱ)与镜煤反射率( $R_o$ )数值对应分布关系(表 1)。根据上述关系及天然气中金刚烷的实测值(40-50%)不难得出 YA13-1 天然气成熟度  $R_o = 1.53 \sim 1.84\%$ 。属高——过成熟天然气。

#### 2.3.3 气-岩直接对比

研究莺-琼盆地历年分析的生油岩样品甾萜分布规律,在琼东南盆地下第三系及莺歌盆地梅山组泥岩样品中,发现其甾萜分布模式均与天然气甾萜极为相似,表明天然气不仅与高成熟的梅山组海相气源岩相关,且与下第三系高——过成熟气源岩有密切的亲缘关

系。

表1 金刚烷指标(Ⅱ)与镜煤反射率(Ro)的对应关系

| **金刚烷指标Ⅱ(%) | Ro(%)     |
|-------------|-----------|
| 20~30       | 0.91~1.22 |
| 30~40       | 1.22~1.53 |
| 40~50       | 1.53~1.84 |
| 50~60       | 1.84~2.16 |
| 60~70       | 2.16~2.47 |
| 70~80       | 2.47~2.78 |

\*\*指标Ⅱ  $4\text{-MD}/(1\text{-MD}+3\text{-MD}+4\text{-MD})(\%)$

### 3 结论

- 1 采用天然气重烃富集及 MID/GC/MS 分析技术,从天然气中检测出甾、萜烷、金刚烷和芳烃等各类生物标志化合物,证明实验方法获得了成功。
- 2 本方法可适用常规分析,且有简单、灵敏度高、经济实用特点。
- 3 本方法适用于天然气有机地球化学的研究,尤其是寻找气源岩将发挥独特作用。

### 参 考 文 献

- 1 徐灏,邱蕴玉.高演化区天然气中  $C_{4+}$  烃类分析方法和地质应用,石油与天然气地质,1990,1:41-50
- 2 张启明,张泉兴等.莺歌海盆地石油地质论文集,北京:地震出版社,1993
- 3 邓鸣放等.崖13-1气田天然气特征及其源岩研究,中国海上油气(地质),1989,6
- 4 陈军红等.塔里木盆地原油成熟度研究及地球化学意义,中科院广州地球化学研究所研究年报,1995

## Analysis and Application of MID/GC/MS in Natural Gas

Fu Ning

(China Offshore Oil Exploration and Development  
Research Center, Gaobeidian 074000, Hebei)

Received 1997—12—12

### Abstract

The new analysis technology of MID/GC/MS and heavy hydrocarbon cocentration of natural gas were found. The biomarker of steran, terpane, aromatic and adamantane were detected by this method from any kind of natural gas, and the gas-biomarker application was approached. The result of the research shows that it is one of the important research methods for exploration of natural gas. It is worthy of popularization and application.

Key Words: heavy hydrocarbon cocentration of natural gas, gas-biomarker, application  
MID/GC/MS #