

中国大陆科学钻探工程现场实验室采样及样品处理方法探讨

唐力君 李迎春 王 健 张保科 李 松

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 本文主要阐述了中国大陆科学钻探工程现场实验室采样和分析流程。介绍了现场气体分析方法和异常气体采集装置的使用及其对气体分析结果的影响情况, 并比较了气体分析的准确度和精密度。对比了 4 种现场泥浆样品处理方法, 特别是后两种方法, 分别从准确度和精密度、上层清液放置时间和泥浆处理时间等不同因素对泥浆分析结果的影响进行了分析比较。

关键词: 大陆科学钻探; 气体; 泥浆; 采样; 样品处理

中图分类号: P634 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3657-(2006)05-1174-06

中国大陆科学钻探 (CCSD) 是当代地球科学领域内具有划时代意义, 能带动地球科学和相关科学技术发展的科学工程。它是一项集科学与技术于一体的综合性工程, 是多学科、多领域的系统集成^[1]。作为中国大陆科学钻探工程重要组成部分流体地球化学实验室承担着实时地下流体分析的任务, 主要包括实时气体分析和及时的泥浆分析两部分, 并对地下流体的变化进行监测和对地下异常气体的收集, 可获得珍贵的液体和气体样品, 建立流体地球化学垂直剖面, 为进一步多学科研究提供基础^[2-4]。泥浆中 H_2 、He、 CH_4 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、Ar、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、CO 等气体组分和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阴阳离子分别采用气相色谱 GC、质谱 MS 和高效液相色谱 HPLC 等分析仪器进行在线检测和快速分析^[5-7]。本文介绍了 CCSD 工程现场流体地球化学实验室在线气体分析方法, 主要阐述了循环泥浆脱气装置使用的方法, 以及气体流路设计和异常气体采集方法。实验利用现场实验设备条件, 针对泥浆特点, 对现场流体分析的重要组成部分, 即泥浆液体进行了分析探讨, 对比了两种泥浆处理方法的准确度和精密度, 比较了不同因素对泥浆分析准确度的影响。

1 现场采样与分析流程

钻井泥浆经过脱气装置, 可以得到泥浆携带的气体, 该气体通过密闭导管经过脱水后由仪器进行测量。另外, 钻井

泥浆中的液体和携带的固体小颗粒分别进行采样, 然后对样品处理, 可以进行场内外仪器的分析测试 (图 1)。

2 现场气体采样与分析

在线气体分析主要分析钻探过程中循环泥浆携带出的地下气体, 它使用的仪器主要为脱气机 (德国 GFZ 提供), 空气发生器 (中亚公司), 氢气发生器 (中亚公司), 装有色谱柱 (日本岛津公司提供) 及 TCD 检测器和 FID 检测器的 GC_14B 气相色谱仪 (填充柱系统, 日本岛津公司), 配有电荷倍增器和法拉第两种探测器的 OmniStar 型气体质谱仪。使用的标准气体为国家标准气体 (国家标物中心)。在钻井过程中, 泥浆在循环过程中不断和地下气体接触, 地下气体在地下压力作用和自身性质影响下, 可以被循环泥浆携带到地面, 然后再经泥浆脱气装置的作用, 从钻井泥浆中分离出来。泥浆脱气装置实际上就是泥浆中气体在线分析的连续采样器, 其结构设计可以防止分析过程中地面空气的混入, 保证分析的气体是来自地下循环泥浆, 所以, 泥浆脱气装置是保证气体准确分析的前提, 另外分析气体经管路传输到检测设备过程也是准确分析的重要部分。

2.1 泥浆脱气

现场气体在线分析实验室的泥浆脱气系统主要由脱气泵、大气平衡仪和连接管路组成 (图 2)。脱气泵是由电机带动

收稿日期: 2005-09-21; 改回日期: 2005-12-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2003CB716508) 和国家自然科学基金重大项目 (40399144) 资助

作者简介: 唐力君, 男, 1976 年生, 助理研究员, 从事化学分析和样品处理研究; E-mail: tanglijun@sina.com.cn。

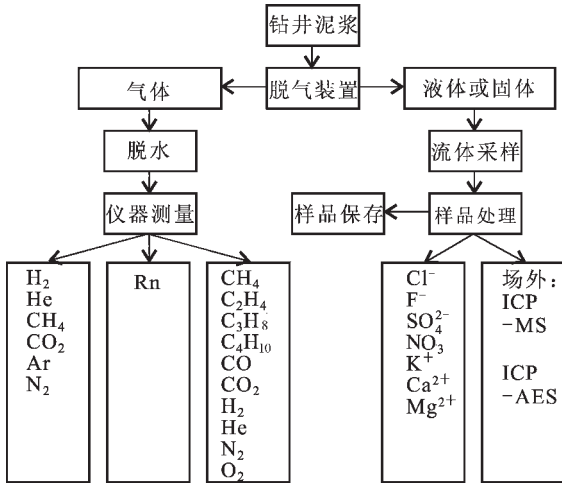


图 1 现场采样和分析流程

Fig.1 Analytic procedure and on-site sampling

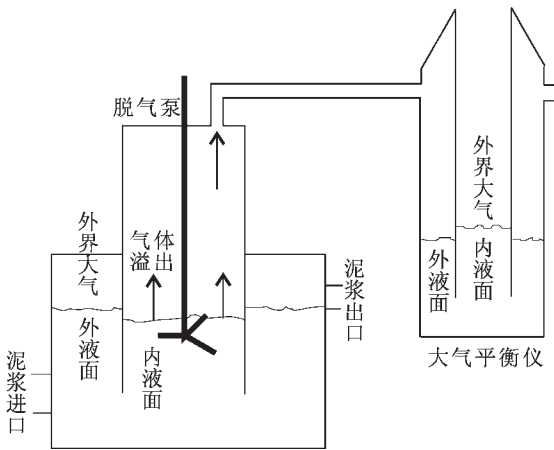


图 2 泥浆脱气装置

Fig.2 Degassing equipment

浆叶搅拌泥浆而使泥浆中携带出的井底气体溢出的装置,它与大气平衡仪连接成一个相通的气体管路系统,以使脱气泵能有效脱出气体,并保持有一定的流量。大气平衡仪是控制流量和脱气泵脱气平衡的关键装置,可以根据大气平衡仪的内外管的液面差和脱气泵内外的泥浆液面高度差来调整流量,以保证脱气泵能有效脱出气体。

在泥浆脱气装置中,泥浆池里的泥浆在脱气泵搅拌器作用和抽气泵的抽取作用下,循环泥浆中的气体溢出,经过管路到达大气平衡仪。在泥浆池液面和气体流量等因素保持一定的情况下,气体从泥浆溢出到大气平衡仪的气体出口的过程是在比较密封环境下进行的。在实际工作中,应尽可能使

得此脱气装置保持此种状态,以免有地面外界空气的进入。

泥浆脱气装置的脱气效率主要取决于脱气泵的搅拌效率,由于搅拌器在泥浆液面下工作,无法直接判断脱气泵搅拌器是否在泥浆中正常搅拌,因此现场工作必须根据与脱气泵连接在一起的大气平衡仪的内外液面来判断脱气泵搅拌器的工作效率。

在实际工作当中,大气平衡仪内外液面差主要出现两种情况,一种是玻璃管内液面高于外液面,另一种是玻璃管内液面低于外液面。当出现前一种情况时,表明在脱气泵里的气体压力大于外界大气压,此时有可能出现脱气泵里的液面过低,而造成搅拌器无法正常在泥浆里搅拌,甚至会出现搅拌器在脱气泵内液面以上,从而无法把泥浆中携带出来的井底气体搅拌出来,可能造成气体遗漏分析的后果,将会丢失宝贵的井底第一手分析数据。为避免此情况的出现,现场应及时测量脱气泵外液面高度、比较大气平衡仪的液面差大小和调节流出气体的流量,保证脱气泵外液面高度减去大气平衡仪的液面差后的高度大于脱气泵搅拌器的高度。第二种情况表明在脱气泵里的气体压力小于外界大气压,此时会出现脱气泵里的泥浆液面过高,可能造成气体管线的堵塞,因此采用减少流量等手段保证脱气泵伸入泥浆液面的深度加上大气平衡仪内外液面差之和小于脱气泵高度。

2.2 气体收集

现场气体分析主要是监测地下流体信息,识别地下流体。异常气体采集由实验室制作的气体收集装置完成,它处于流路中的气体采集部分,主要由三通阀、玻璃气瓶和连接管路组成(图3)。三通阀用于控制气体流路方向,玻璃气瓶用来保存采集气体,连接管路即连接三通阀和玻璃气瓶的耐热、抗压胶管。

检测过程中两个采气瓶并联在气体流路中。通过控制两端的三通阀可以即刻使得其中一个气瓶从流路中独立出来,该气瓶中保留的气体即是实时气体样品,而另外一个气瓶继续承担流路作用。独立出来的气瓶可以从装置中拆下来,记录并保存以备以后深入研究之用,并在气体收集装置上安装新的气瓶,重新组成两采气瓶的并联状态,继续实时监测地下流体。在采集异常气体的时候,这样的气体收集装置可以使得气体流路畅通,而且气体流路不容易受外界影响。

在异常气体采集过程中,正常的气体流路发生了一点变

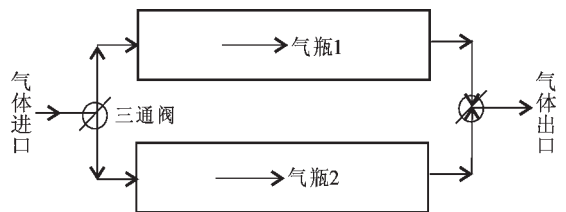


图 3 气体收集装置

Fig.3 Gas-collecting equipment

空气,另外还可能是连接胶管密闭不好。气体浓度曲线平滑性较好(图4—c),这归功于更换气体收集瓶在安装之前抽过空气,且减小了连接胶管中空气的污染,在实时检测中,应争取这种结果。

2.3 方法的精度和准确度

在大陆科学钻探过程中,为了能对异常气体做进一步研究,如 He 同位素分析,在气体传输管路中安装了异常气体收集装置,此装置根据检测仪器实时检测结果而及时采集异常气体^[8-9]。在线分析仪器 GC 的检出限在 10^{-5} ~ 10^{-6} (摩尔分数),RSD(相对标准偏差)小于 12%^[10],在线分析仪器 MS 的分析精度等结果见表 1,GC 和 MS 均可以满足野外分析。

3 现场泥浆采样处理与分析

泥浆分析使用的主要仪器为岛津 Class-*vp* 系列高效液相色谱仪,配备 Shim-pack IC-A3 色谱柱及 Male-nut PEEK 阴离子保护柱,CDD-6A 电导检测器,需要的试剂主要是分析纯的 $KHC_8H_4O_4$ 。

泥浆作为钻井的重要组成部分,在钻井过程中发挥着润滑、降温、保护钻具等钻井工艺的作用,同时也可以携带地下深部流体返回地面,为研究流体组分异常变化提供条件。中国大陆科学钻探是首次在硬岩地层条件下进行的超深钻,因此在钻井过程中使用的泥浆非常复杂,需要根据地层环境的变化而添加各种添加剂、堵漏剂、润滑剂、消泡剂等,因而泥浆基体成分变化比较大^[11-12]。这就需要开展针对现场条件和泥浆特点的野外条件的实验研究。

3.1 处理方法的选择

采集泥浆样品是在钻井过程中,采集循环中的泥浆,然后储存在塑料瓶子里以做进一步分析的泥浆。

第一种方法把采集的泥浆样品分装在离心管里静置,由于泥浆比较粘稠,所以静置 24h 或更长时间都无法得到仪器分析所需要的上层清液,不仅清液量不足,而且清液的浑浊度太高,在离子色谱分析上将大大降低色谱柱的使用寿命。第二种方法是根据德国 KTB 的方法,把泥浆分装在离心管里,采取超声 1h,后以 3 000 R/Min 速度离心 1h,同样也无法得到离子色谱仪所需要的清液。第三种方法是采用冷冻过夜,超声 1h,后以 3 000 R/Min 速度离心 1h。第四种方法是失水器过滤,超声 1h,后以 3 000 R/Min 速度离心 1h。采用后两种方法可以得到仪器分析所需要的上层清液。实验中对这两种方法得到的上层清液分别进行稀释,然后用离子色谱法进行测量,并对测量结果进行比较。

实验中所使用的仪器主要有:泥浆失水量测定仪,ZNS-2 型,青岛胶南分析仪器厂;岛津 HPLC,检测器 CDD-6A,色谱柱 Shim-Pack IC-A3,保护柱 Shim-Pack IC-GA3。测量条件,流动相: $KHC_8H_4O_4$ 3.0 mL,流速:1.0 mL/min,柱温:40℃。

3.2 准确度与精密度

在每次分析的时候,都加入标准溶液进行检测以监测每

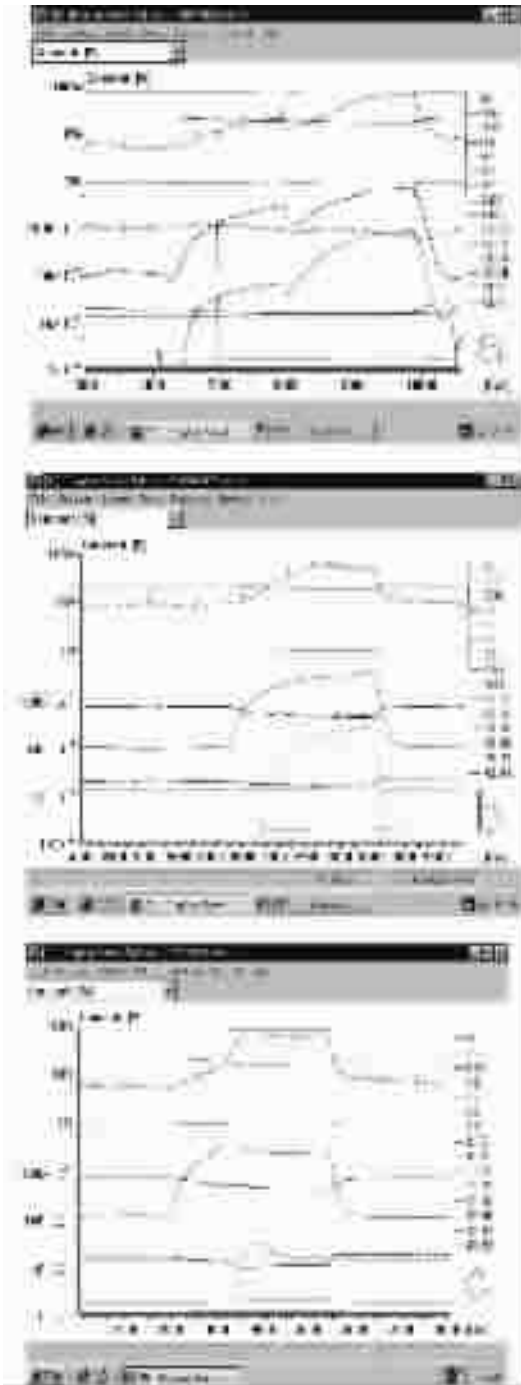


图 4 钻井气体分析结果

Fig.4 Analytic results of gas in the well

化,会出现图 4 中的几种情况,对实时分析结果产生一定的影响。在开始钻井后,检测气体的浓度逐渐升高,气体浓度在增加的过程中,出现了骤减的情况(图 4—a,4—b),这是因为操作气体收集装置的影响,主要是所更换气体收集瓶没有抽

表 1 质谱仪气体分析精度

Table 1 Gas analysis precision of on-line mass spectrometer

组分	标准值/%	平均值/%	标准偏差	相对标准偏差/%	备注
Ar	1.02	1.018	0.0034	0.33	N=30, 标准气体
CH ₄	1.02	0.9724	0.0028	0.29	N=30, 标准气体
CO ₂	1.01	1.039	0.0041	0.39	N=30, 标准气体
H ₂	1.00	1.024	0.019	1.82	N=30, 标准气体
He	1.06	1.052	0.0089	0.84	N=30, 标准气体
N ₂	78.1	78.12	0.032	0.04	N=71, 空气
O ₂	20.9	20.93	0.032	0.15	N=71, 空气

表 2 标准溶液的准确度

Table 2 Accuracy of the standards

离子	1d	5d	10d	70d	STD	Ave.	RSD (%)
Cl ⁻	201548	202633	204614	200272	1838	202266	0.91
SO ₄ ²⁻	135143	137587	135020	132886	1921	135159	1.42

表 3 精密度比较

Table 3 Comparison of the precisions

样品	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	样品	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
A1-01	153332	101838	A1	153332	101838
A1-02	143706	104226	A2	148740	111727
A1-03	154349	105816	A3	147289	105917
A1-04	142903	103827	A4	148327	103045
A1-05	154704	103826	A5	150321	102495
A1-06	151428	103027	A6	141604	107478
A1-07	147981	104714	A7	149083	102097
A1-08	152633	106613	A8	149678	103131
A1-09	148885	106180	A9	148107	100042
RSD	0.029	0.015	RSD	0.021	0.034

次分析的准确度,每次标准溶液的测量峰面积见表 2。Cl⁻和 SO₄²⁻离子的每次测量的峰面积基本保持较高的准确度,相对标准偏差分别为 0.91%和 1.42%。

实验中采用上述第三种泥浆处理方法,对同一个泥浆样品进行处理,共制得 9 个上层清液样品进行测量,对其中一个上层清液样品(A1)进行多次测量(表 3)。从表中看出,在野外现场分析中,9 个上层清液测量的和单个上层清液多次测量的 SO₄²⁻和 Cl⁻的峰面积相对标准偏差结果都比较理想,可以满足野外分析要求。

3.3 上层清液放置时间对测量结果的影响

因为泥浆所含成分的不确定性,可能会对从泥浆中制取的上层清液产生影响,所以对以上两种方法制得的上层清液

表 4 上层清液不同时间的测量结果

Table 4 Results of different days

天数	Freeze		Press	
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
1	149991	104451	149096	107363
5	156051	105879	162532	108327
10	165804	119614	152482	123491

注:Freeze 表示第三种泥浆处理方法;Press 表示第四种泥浆处理方法。

表 5 泥浆处理时间不同的测量结果

Table 5 Results of measurements at different times of mud treatment

天数	Freeze		Press	
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
1	148956	101757	149096	107363
5	153178	100113	142907	105484
10	148856	101694	143957	112785
70	127077	101857	112896	100277

分别在 1 d,5 d,10 d 后测量,以便观察稳定性。HPLC 的测量峰面积见表 4。第三种和第四种方法处理得到的泥浆上层清液在当天测量的 SO₄²⁻和 Cl⁻的峰面积相当,测量结果比较一致;而在 5 d 和 10 d 后测量,两种阴离子都出现峰面积的明显变化。Cl⁻离子的 5 天后和当天仪器测量的峰面积结果相差不多,只是略微增加,这种情况同时出现在两种泥浆处理方法上,但在 10 天后测量,两种不同处理方法的上层清液的 Cl⁻的峰面积都显著增加。而 SO₄²⁻的 3 次测量的峰面积呈现出明显增加的现象。这些现象的出现,笔者认为泥浆中复杂

成分的分解和吸附所造成的,因此应该在上层清液处理出来后,尽快进行 HPLC 测量。

3.4 泥浆放置时间对测量结果的影响

对同一个泥浆样品,分别在采样后 1d,5d,10d,70d 进行泥浆处理,分别采用第三、四两种方法,得到上层清液后,当天就在 HPLC 测量,测量的峰面积(表 5)。可看出,在 70d 后处理的泥浆样品上层清液的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的峰面积大幅度降低,只是在第三种泥浆处理方法中,4 种时间间隔的测量结果保持相对一致。在泥浆放置 1d,5d 和 10d 后用第三种方法处理, SO_4^{2-} 和 Cl^- 的峰面积测量结果变化不大, Cl^- 的测量结果在泥浆放置 70d 后处理还保持一致,说明 Cl^- 离子基本不受泥浆放置时间的影响。而在第四种方法中,泥浆放置 1d,5d,10d 和 70d 后处理, SO_4^{2-} 和 Cl^- 的峰面积测量结果都有较明显变化,这可能受泥浆放置时间的影响比较大。

4 结 论

现场实验分析在中国大陆科学钻探中发挥着重要的作用,所采集的气体和液体分析数据以及一些异常样品可以为更深入的研究提供基础。

由于气体的特殊性,现场分析结果可以及时反映钻井和地下的情况。文中阐述的泥浆脱气装置和异常气体收集装置在钻进过程中正常的运行,提供了实时检测数据,所采集的异常气体已经达到上百个,这些异常气体是不可多得且无法再现的宝贵样品,将为进一步的同位素等分析提供数据来源。

在比较了各种泥浆处理方法后,根据大陆科学钻探所用泥浆的特点,选用冷冻过夜,超声 1h 后,以 3 000 R/Min 速度离心 1h 的泥浆处理方法和失水器过滤,超声 1h 后,以 3 000 R/Min 速度离心 1h 的泥浆处理方法,比较了这两种方法的准确度和精确度;并研究了上层清液放置时间和泥浆放置时间对测量结果的影响,得出高效液相色谱仪测量结果总的随着泥浆处理时间的增加而减小,但冷冻过夜,超声 1h 后,以 3 000 R/Min 速度离心 1h 的泥浆处理方法在明显减小前有一段比较稳定的测量结果时间,即在一定时间段里,精密度比较高,比较适合现场实验分析的要求,因为在打钻过程中有时候泥浆样品会比较多,一时全部处理完比较难,采用此法在这一时间段里处理泥浆就可以满足分析的需要。失水器过滤,超声 1h 后,以 3 000 R/Min 速度离心 1h 的泥浆处理方法对泥浆处理的速度要求就比较高,因为此法的仪器测量结果随时间变化比较明显,在野外现场条件下比较难于实现。

致谢:感谢罗立强研究员、詹秀春研究员和孙青博士在现场工作的支持和对文章的仔细修改。

参考文献(References):

- [1] 许志琴, 杨经绥, 张泽明, 等. 中国大陆科学钻探终孔及研究进展[J]. 中国地质, 2005, 32(2): 177~183.
Xu Zhiqin, Yang Jingsui, Zhang Zeming, et al. Completion and achievement of the Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) project[J]. *Geology in China*, 2005, 32(2): 177~183 (in Chinese with English abstract).
- [2] Luo Liqiang, Zhan Xiuchun, Sun Qing. Fluid geoanalysis in the Chinese Continental Scientific Drilling Project [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(2): 325~331.
- [3] 罗立强, 王健, 李松, 等. 中国大陆科学钻探现场分析与地下流体异常识别[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 81~86.
Luo Liqiang, Wang Jian, Li Song, et al. On-line analysis of gases in Chinese Continental Scientific Drilling Project and identification of fluids from the earth crust [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2004, 23(2): 81~86 (in Chinese with English abstract).
- [4] 罗立强, 孙青, 詹秀春. 中国大陆科学钻探主孔 0~2000 米流体剖面及流体地球化学研究[J]. 岩石学报, 2004, 20(1): 185~191.
Luo Liqiang, Sun Qing, Zhan Xiuchun. 0~2000 m fluid profiles and sources in Chinese Continental Scientific Drilling Project [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(1): 185~191 (in Chinese with English abstract).
- [5] 詹秀春, 罗立强, 李迎春, 等. 关于 CCSD 主孔 4820~4930m 井段气体异常的初步解释[J]. 中国地质, 2005, 32(2): 320~329.
Zhan Xiuchun, Luo Liqiang, Li Yingchun, et al. Gas abnormalities in the 4820~4930 m interval of the CCSD main hole and their preliminary interpretation [J]. *Geology of China*, 2005, 32(2): 320~329 (in Chinese with English abstract).
- [6] 孙青, 李圣强, 罗立强. 中国大陆科学钻探工程主孔地下流体特征及与地震活动的关系初步研究[J]. 地震, 2005, 25(1): 15~21.
Sun Qing, Li Shengqiang, Luo Liqiang. Geochemistry of some fluid composition in the mud of CCSD main well and their relation to seismicity [J]. *Earthquake*, 2005, 25(1): 15~21 (in Chinese with English abstract).
- [7] 李圣强, 孙青, 罗立强. 中国大陆科学钻探主孔流体异常与其附近 2 次 $M_L3.9$ 级地震的关系[J]. 中国地质, 2005, 32(2): 330~335.
Li Shengqiang, Sun Qing, Luo Liqiang, et al. Anomalous fluid compositions in mud of the CCSD main well and their relations to two nearby earthquakes of $M_L 3.9$ [J]. *Geology in China*, 2005, 32(2): 330~335 (in Chinese with English abstract).
- [8] 孙明良. 天然气 Ar 同位素测量的新技术[J]. 石油实验地质, 2001, 23(4): 452~456.
Sun Mingliang. A new technique for measuring argon isotope in natural gas [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2001, 23(4): 452~456 (in Chinese with English abstract).
- [9] 孙明良. 水中氦同位素的质谱分析[J]. 质谱学报, 1995, 16(1): 34~38.
Sun Mingliang. The mass spectrometric measurement of helium isotope in water [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1995, 16(1): 34~38 (in Chinese with English abstract).
- [10] 张月琴, 李松, 王健, 等. 多组分地质气样的气相色谱分析 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(2): 63~66.
Zhang Yueqin, Li Song, Wang Jian, et al. Gas chromatographic analysis of multigases in geology [J]. *Journal of Analytical Science*, 2005, 24(2): 63~66 (in Chinese with English abstract).

[11] 王达. 中国大陆科学钻探工程项目进展综述[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2002, 6: 47~53.

Wang Da. Summary of progress of Chinese Continental Scientific Drilling Project (CCSD) [J]. Exploration Engineering, 2002, 6: 47~53 (in Chinese with English abstract).

[12] 陈小明, 李传武, 孙德宇, 等. “科钻一井”一开泥浆技术[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2001, 6: 63~64.

Chen Xiaoming, Li Chuanwu, Sun Deyu, et al. Mud technique used for the first spud in in CCSD -1 hole [J]. Exploration Engineering, 2001, 6: 63~64 (in Chinese with English abstract).

Sampling and fluid sample treatment in the field lab of the Chinese Continental Scientific Drilling project

TANG Li-jun, LI Ying-chun, WANG Jian, ZHANG Bao-ke, LI Song

(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The paper mainly deals with the sampling methods and gas and mud analytic procedure in the field lab of the Chinese Continental Scientific Drilling project (CCSD). The use of the degassing equipment and anomalous gas collecting equipment and their influence on the results of gas analysis are described, and the accuracy and precision of gas analysis are compared. Four different methods of on-site mud sample treatment, especially the last two methods, are discussed. The influences of different factors, such as the accuracy and precision, duration of placement of clear fluids in the upper layer and duration of mud treatment are compared.

Key words: Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD); gas; mud

About the first author: Tang Lijun, male, born in 1976, assistant researcher, engages in chemical analysis and samples treatment; E-mail: tanglijun@cags.net.cn.