文章编号:1009-9603(2021)06-0087-07

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2021.06.011

利用气相色谱指纹技术判识火驱燃烧状态

——以杜66块为例

闫红星,杨俊印,刘家林,姜文瑞,杨鹏成,孙 倩 (中国石油辽河油田分公司勘探开发研究院,辽宁盘锦124010)

摘要:为认清杜66块火驱开发过程中的地下燃烧状态,建立判识火驱燃烧状态的新方法,优选出3口生产井开展了 长达5a的原油及尾气的跟踪监测,利用原油气相色谱指纹技术与尾气多维气相色谱技术,研究生产现场火驱高温 氧化的原油与尾气指纹特征参数。结果表明:火驱生产现场发生高温氧化后,原油正构烷烃色谱指纹呈现主峰碳 前移、轻重比增加并伴随轻烃、异构烷烃、正构烷烃含量增加的特征;类异戊二烯烃色谱指纹特征表现为Ph/nC₁₇和 Pr/nC₁₈值降低,*i*C₂₁与*n*C₁₉呈近水平或前低后高型分布;尾气中氧气转化率、视氢碳原子比、二氧化碳含量的综合运 用是指示火驱高温氧化的有效参数,并且在尾气多维色谱指纹图中出现了烯烃、氢气等裂解组分。 关键词:火驱;高温氧化;色谱指纹;燃烧状态;杜66块 **中图分类号:TE122.1 文献标识码:A**

Using gas chromatographic fingerprint technique to identify combustion state during fire flooding: A case study of Du66 Block

YAN Hongxing, YANG Junyin, LIU Jialin, JIANG Wenrui, YANG Pengcheng, SUN Qian

(Exploration and Development Research Institute, Liaohe Oilfield Company, PetroChina, Panjin City, Liaoning Province, 124010, China)

Abstract: To understand the underground combustion state during the fire flooding development of Du66 Block, we worked out a new method to identify the combustion state during fire flooding. Three production wells were selected to carry out the follow-up monitoring of crude oil and tail gas for five years. The gas chromatographic fingerprint technique of crude oil and the multi-dimensional gas chromatographic technique of tail gas were used to study the fingerprint characteristics and parameters of crude oil and tail gas of high-temperature oxidation during fire flooding in the production field. The results show that the chromatographic fingerprint of *n*-alkanes of crude oil is featured by forward main peak carbon, higher light-to-heavy ratio, increased content of light hydrocarbons, isoparaffins, and *n*-alkanes after high-temperature oxidation in the fire flooding production site. The chromatographic fingerprint of *n*C₁₉. Oxygen conversion, apparent hydrogen-to-carbon atomic ratio, and carbon-dioxide content in tail gas are effective parameters for the high-temperature oxidation of fire flooding. In addition, cracked components such as olefins and hydrogen appear in the multi-dimensional chromatographic finger-toring at the flooding applie for the high-temperature oxidation of fire flooding print of tail gas.

Key words: fire flooding; high-temperature oxidation; chromatographic fingerprint; combustion state; Du66 Block

目前,稠油油藏的开发方式主要包括蒸汽吞 吐、蒸汽驱、SAGD以及火驱,其中火驱是继蒸汽吞 吐、蒸汽驱、SAGD后一种新的稠油油藏有效开发方 式,该开发方式具有适用范围广、运行成本低、采出 程度高等优点^[1-2]。火驱燃烧状态的准确判识已成 为火驱开发的技术难点,稠油火驱能否实现高温氧 化已成为开发效果评价的重要依据。目前对火驱 燃烧状态的判识方法主要有产量预测、红外照相、

收稿日期:2021-03-10。

作者简介:闫红星(1987—),男,河北沧州人,硕士,从事有机地球化学与油藏地球化学的分析研究工作。E-mail:yanhongxing87@126.com。 基金项目:国家科技重大专项"大型油气田及煤层气开发"子课题"辽河、新疆稠油/超稠油开发技术示范工程"(2016ZX05055)。

测温元件直接测温以及示踪剂等。刘应忠等对高 3-6-18块动态跟踪的基础上,采用数值模拟和数理 统计等方法,对产量、温度、压力以及气体成分等进 行跟踪评价,判断该区块燃烧模式为高温氧化[3-4]; 关文龙等利用一维和三维物理模拟实验装置对火 驱过程中不同区带的宏观热力学特征以及温度场、 饱和度场分布规律进行了研究[5],何继平等提出火 驱产出气的组分含量能直接反映火驱燃烧程度[6], 程宏杰等研究新疆油田火驱试验区,指出气体指标 中氧气利用率保持在93%,视氢碳原子比为1.37,即 可证明油藏实现火驱高温燃烧^[7],杨智等则是通过 研究红浅1井区取心井的族组分、热解以及岩矿转 化特征,认识各区带高温氧化特征[8]。但上述方法 均无法直接反映地下原油经历火驱高温氧化后的 性质变化特征,而且尾气作为火驱高温氧化的直接 产物,目前缺乏对其组分特征更深入的认识。

稠油火驱过程中原油在高温高压作用下伴随 着复杂的传热、传质过程并引起一系列物理与化学 变化^[9-11],为此,对杜66块油藏火驱现场3口井开展 了长达5a的跟踪监测,并对产出的原油与尾气进行 了色谱指纹特征研究,总结高温氧化后原油与尾气 的微观变化特征,达到判识稠油火驱燃烧状态的目 的,该方法简便直观,具有推广价值,并且可以为火 驱开发效果的评价提供直接证据与技术支持。

1 区域地质概况与监测方案

杜66块油藏构造上位于辽河断陷西部凹陷西 斜坡中段,开发层位为新生界古近系沙河街组沙四 段上亚段的段家台油层,油藏埋深为800~1200 m, 纵向上划分为2套层系、4个油层组、30个小层,具 有层数多、单层厚度薄的特点,为典型的薄互层油 藏。该油藏孔隙度为19.3%,平均渗透率为774 mD,温度为50℃时地面脱气原油黏度为325~2846 mPa·s,为普通稠油。杜66块油藏从20世纪80年代 投入开发,先后经历了常规注水开发、蒸汽吞吐开 发方式,为了获得更高的采收率,还采取了蒸汽驱、 热水驱、周期注热水等实验。随着区块产量的下 降,2006年开展火驱先导试验,之后火驱规模逐渐 扩大并成为辽河油田最大的火驱开发基地^[12]。

杜66块油藏采用100 m×141 m的反九点井网, 跟踪监测的井组选择先导试验区的曙1-46-039井 组,该井组位于火驱区块的边部,其西部不存在其 他火驱井组(图1)。为了更好地对比不同开发特征 生产井的流体特征,从该井组中筛选出曙1-46-040 (边井)、曙1-46-40(角井)和曙1-47-041(二线井) 3口井,这3口井距中心注气井距离依次增加,为火 驱单一受效井,干扰因素较少,有利于建立火驱燃 烧状态产出流体色谱指纹特征之间的关系。



Fig.1 Follow-up monitoring well pattern during fire-flooding of Du66 Block

自 2014年初对这 3 口生产井开展产出原油与 尾气的跟踪监测,为避免高温脱水造成轻烃的损 失,采集的原油不采取脱水处理,直接在实验室开 展气相色谱分析,火驱尾气用 0.5 L 锡箔气样袋收 集,在实验室开展多维气相色谱分析。跟踪监测频 率为 3~4 月/次,至 2018年底累积完成了 46 样次原 油和尾气采集工作。

2 样品与实验

常规天然气成分以烃类气体为主,并含有少量 的二氧化碳、硫化氢以及稀有气体^[13],而火驱尾气 为油田开发过程中生成的,结合火驱在有氧条件下 高温高压的开发特点,火驱尾气样品采用美国Agilent公司的7890A多维气相色谱仪进行分析,该设 备配备有2个热导检测器和1个氢离子火焰,搭配5 根填充柱、2根毛细柱和5个切换阀,不同气体组分 依靠切换阀在不同的色谱柱加以分离并测定,最终 实现对火驱尾气中烃类(甲烷、乙烷、丙烷等)、烯烃 类(乙烯、正丁烯、异丁烯等)、氧化物(一氧化碳、二 氧化碳)以及氮气、氢气、氧气的定性与定量分析。

火驱原油的色谱指纹特征采用美国 Agilent 公司的 7890B 气相色谱仪进行分析,色谱柱规格为 60.0 m×250 µm×0.25 µm,升温程序为先 50 ℃下恒温4 min,然后以6℃/min的升温速率升温至 320℃,且保持 30 min,检测器为 FID,载气为氦气,流量为 1.8 mL/min,进样口温度为 330℃,进样量约为 0.1~0.2 µL。

3 实验结果与分析

3.1 正构烷烃色谱指纹特征

一般认为火驱350℃以上为高温氧化阶段,在高温氧化过程中原油与注入的空气发生复杂的物理化学变化,一方面原油在高温作用下会发生裂解反应,特别是原油中的胶质、沥青质含有大量稠环芳烃和其他杂原子化合物,在高温裂解作用下发生侧链烷基断裂或烃类化合物碳链断裂,生成分子量较小的侧链烷基化合物、正构烷烃化合物以及其他轻质烃类组分^[14-16];另一方面原油与氧气反应生成一氧化碳、二氧化碳、水以及其他含硫、含氮的氧化物。此外,由于稠油在有机元素的含量方面相对轻质油具有富碳少氢的特点,因此原油在高温裂解过程中会生成不饱和的烯烃类化合物。

运用气相色谱技术可以对原油色谱指纹特征 开展定性与定量描述,结合火驱高温氧化的原理与 火驱现场多年跟踪监测,总结出杜66块火驱现场原 油发生高温氧化与未发生高温氧化的色谱指纹图 特征。由图2a可以看出, 曙1-46-040井原油发生 高温氧化后出现了一定丰度的正构烷烃,主峰碳较 小 $(nC_{13}$ 或 $nC_{15})$,碳数分布范围广 $(nC_{11}-nC_{28})$,在 nC13-nC19范围内出现大量的带支链的异构烷烃;由 图 2b 可以看出, 曙1-46-40 井原油高温氧化后正构 烷烃整体呈单峰型分布且丰度较高,主峰碳较小 (nC13或nC15),碳数分布范围广(nC11-nC28)。分析 认为,原油在火驱高温作用下发生了化学键的断 裂,在正构烷烃色谱指纹图前部表现为出现大量的 轻烃化合物,包括小分子的正构烷烃、异构烷烃、环 烷烃以及苯系化合物,在正构烷烃色谱指纹图中部 表现为中分子量正构烷烃含量明显增加。曙1-47041 井原油正构烷烃色谱指纹具有典型的未发生高 温氧化的图谱特征(图2c),该类型原油的谱图特征 为主峰碳较大(nC₂₅或nC₂₇),碳数分布范围(nC₁₀ nC₂₈)虽与曙1-46-040、曙1-46-40井原油相近,但 正构烷烃丰度极低,姥鲛烷、植烷明显占优势,高碳 数烷烃(nC₂₂)部分含有异常丰富的甾萜类化合物, 并且该类化合物在气相色谱中难分离,导致基线隆 起严重形成明显的大包络(UCM)^[17]。

原油轻重比($\sum nC_{21}/\sum nC_{22+}$)表示的是低碳数 正构烷烃含量总和与高碳数正构烷烃含量总和的 比值,既可以反映热演化程度的高低,又可以反映 母质来源的差异,一般热演化程度越高、水生生物 来源比例越高,轻重比越高,原油品质也越好^[18]。 发生高温氧化的曙1-46-040和曙1-46-40井原油 轻重比较大,分别为1.64~5.19和1.11~3.17,未发生 高温氧化的曙1-47-041井原油该比值较小,为 0.67~1.44。结合正构烷烃色谱指纹图分析认为,受 火驱高温作用影响,原油中大分子侧链烷基会发生 碳碳键的断裂,生成中分子量与低分子量正构烷 烃,导致轻重比增加。

3.2 类异戊二烯烃色谱指纹特征

由5个碳原子构成的异戊二烯(甲基丁二烯)是 所有非直链生物标志物的基本构成单元,由一系列 异戊二烯亚单元构成的化合物为类异戊二烯烃,姥 鲛烷、植烷是最常见链状类异戊二烯烃。

姥鲛烷与植烷的比值(Pr/Ph)一般用作判别氧 化还原环境和成熟度的差异。经典观点认为,姥鲛 烷形成于氧化作用较强的富氧环境,植烷形成于还 原作用较强的缺氧环境,姥植比小于1,表明沉积环 境缺氧;姥植比大于1,则指示沉积环境富氧。此 外,姥植比也会随热成熟作用的增强而增加。曙1-46-040井姥植比为0.50~0.74,曙1-46-40井姥植比



Fig.2 Chromatographic fingerprints of n-alkanes in fire-flooded crude oil

为0.52~0.69, 曙1-47-041 井姥植比为0.58~0.67, 这 3 口井原油姥植比均小于1, 比值基本保持不变, 这 是因为类异戊二烯烃(Pr和Ph)热稳定性较好, 结合 原油正构烷烃色谱指纹参数中轻重比的变化, 分析 认为在高温氧化过程中姥鲛烷、植烷不会随着温度 变化而发生相对含量的改变, 利用该原理选取Ph/ nC₁₇和Pr/nC₁₈比值作为判断火驱燃烧状态的参数。

火驱高温氧化后原油具有较低的 Ph/nC17和 Pr/ nC₁₈值, 曙1-46-040井的 Ph/nC₁₇和 Pr/nC₁₈值分别为 1.84~11.79和3.07~17.68、曙1-46-40井的Ph/nC17和 Pr/nC18值分别为2.28~7.89和4.04~11.70,未发生高 温氧化的曙1-47-041井原油的Ph/nC17和Pr/nC18值 较高,分别为4.47~10.74和9.47~21.68。分别以Ph/ nC17和 Pr/nC18值(7.0和12.0)为界限形成判识火驱 高温氧化的图版,从图3可以看出,受高温作用正构 烷烃含量增加, 曙1-46-040井、曙1-46-40井原油 发生高温氧化后其Ph/nC17, Pr/nC18 值远远低于未发 生高温氧化的曙1-47-041井。另外,具有类异戊二 烯结构的 iC21 在火驱高温氧化过程中也具有指示作 用。发生高温氧化的曙1-46-040井和曙1-46-40 井原油中iC21与相邻的正构烷烃nC19呈近水平或前 低后高型分布(图4a,图4b),未发生高温氧化的曙 1-47-041 井原油中两者则呈明显的前高后低型分 布(图4c)。这与之前论述的,在火驱高温氧化过程 中类异戊二烯烃热稳定性好以及正构烷烃含量增 加关系密切。



Fig.3 Identification diagram of isoprenoid hydrocarbons after high-temperature oxidation during fire flooding

3.3 尾气多维色谱指纹特征

火驱尾气的组分特征可以有效反映燃烧状态, 结合火驱高温氧化原油的色谱指纹特征,研究典型 的火驱高温氧化产出尾气的多维色谱指纹。结果 (图5)表明,火驱高温氧化的尾气组分较常规天然 气更为复杂,共检测出17种气体组分,大致可以分



Fig.4 Chromatographic fingerprints of isoprenoid hydrocarbons in fire-flooded crude oil

为4类:第1类为氮气,该类气体为火驱过程中注入 空气的主要组分,因性质稳定,不参与化学反应;第 2类为甲烷、乙烷为代表的烷烃类气体共计7种,包 括正构烷烃与异构烷烃,该类气体一方面来源于原 油中溶解气,另一方面则来自原油中侧链烷基的断 裂;第3类为乙烯、丙烯等烯烃类气体(6种)与氢气, 该类气体组分一般在天然气组分中不存在,为原油 在高温作用下裂解的产物;第4类为二氧化碳、一氧 化碳为代表的原油燃烧后的氧化物,该类气体组分 的存在说明原油与氧气发生了氧化还原反应。

由曙1-46-040 井跟踪监测期间的特征气体参数随时间的变化曲线(图 6a)可以看出,该井二氧化碳含量为14.13%~17.83%,视氢碳原子比为0.19~



Fig.5 Multi-dimensional chromatographic fingerprints of tail gas produced after high-temperature oxidation during fire flooding

1.73, 氧气转化率为 69.75%~95.51%, 所有指标均 符合高温氧化的尾气特征,另外气体组分中含有少 量的烯烃与氢气组分,该类气体的存在表明原油经 历了火驱高温氧化的裂解过程。由曙1-46-40井跟 踪监测期间的特征气体参数随时间的变化曲线(图 6b)可以看出,与曙1-46-040井相似,所有指标均符 合高温氧化的特征,二氧化碳含量为12.32%~ 16.84%,视氢碳原子比为0.63~1.74,氧气转化率为 69.60%~86.43%, 烯烃类气体含量为 0.006%~ 0.070%,氢气含量为0.001%~0.238%。由曙1-47-041 井跟踪监测期间的特征气体参数随时间的变化 曲线(图6c)可以看出,气体参数整体波动较大,该 井二氧化碳含量为14.55%~21.19%,视氢碳原子比 为-0.58~1.58,氧气转化率为72%~117%,该井的 尾气特征参数并不完全符合高温氧化特征,甚至出 现视氢碳原子比为负值、氧气转化率超过100%等 特殊情况,分析认为,火驱高温氧化的尾气特征参 数是基于原油发生高温氧化而提出的,如果火驱过 程中原油未发生高温氧化或发生了低温氧化,该类 气体参数并不完全适用。因此,在利用火驱尾气特 征参数判识高温氧化时应注意采取原油与尾气的 多参数综合判断,单一指标符合高温氧化特征并不 能代表发生了高温氧化,要避免利用单一指标判识 而产生对火驱燃烧状态的误判。

结束语 4

火驱生产井产出原油与尾气的色谱指纹特征 是认识和判断火驱生产现场燃烧状态的有效方法, 特别是对生产井长期的跟踪监测可以更好的深化



Fig.6 Change curves of gas parameters with time during fire flooding

火驱机理、认识火驱现场生产动态特征,可以为火 驱现场的动态调控提供技术支持。原油的色谱指 纹技术与火驱尾气的多维色谱指纹技术是研究火 驱产出流体的重要手段,该技术方法可以抓住火驱 高温氧化后原油与尾气的微观变化特征。火驱反 应机理复杂,涉及一系列物理化学变化,为保证色 谱指纹分析技术判识燃烧状态的准确性与可靠性, 在判识过程中应避免采用单一指标而产生对燃烧 状态的误判,应尽可能的利用原油与尾气的多项参 数来综合判识。原油与尾气的色谱指纹判识技术

第28卷 第6期

要注意与现场生产动态的结合,生产现场的大修、 临时停产、维修作业等措施可能会对原油或尾气参 数产生影响。

参考文献

[1] 张方礼.火烧油层技术综述[J].特种油气藏,2011,18(6):1-5,65.

ZHANG Fangli. An overview of in situ combustion technology[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2011, 18(6):1-5,65.

- [2] 关文龙,席长丰,陈亚平,等.稠油油藏注蒸汽开发后期转火驱 技术[J].石油勘探与开发,2011,38(4):452-462.
 GUAN Wenlong, XI Changfeng, CHEN Yaping, et al.Fire-flooding technologies in post-steam-injected heavy oil reservoirs [J].
 Petroleum Exploration and Development,2011,38(4):452-462.
- [3] 刘应忠,胡士清.高3-6-18块火烧油层跟踪效果评价[J].长江 大学学报:自然科学版,2009,6(1):52-56.
 LIU Yingzhong, HU Shiqing.Trace research on situ combustion in Gao3-6-18 block[J].Journal of Yangtze University: Natural Science Editon, 2009,6(1):52-56.
- [4] 金兆勋.高3618块火烧油层试验效果跟踪研究[J].石油地质 与工程,2011,25(5):121-123.
 JIN Zhaoxun.Trace research on Gao3618 in situ combustion test-

ing effect[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2011, 25(5): 121–123.

[5] 关文龙,马德胜,梁金中,等.火驱储层区带特征实验研究[J].
 石油学报,2010,31(1):100-104,109.
 GUAN Wenlong, MA Desheng, LIANG Jinzhong, et al. Experimen-

tal research on thermodynamic characteristics of in-situ combustion zones in heavy oil reservoir [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(1): 100–104, 109.

- [6] 何继平,刘静,牛丽,等.气相色谱法分析火驱产出气[J].石油 与天然气化工,2010,39(4):352-353.
 HE Jiping, LIU Jing, NIU Li, et al. Analysis of the production gas of combustion driving by gas chromatography[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2010, 39(4):352-353.
- [7] 程宏杰,顾鸿君,刁长军,等.注蒸汽开发后期稠油藏火驱高温 燃烧特征[J].成都理工大学学报:自然科学版,2012,39(4): 426-429.

CHENG Hongjie, GU Hongjun, DIAO Changjun, et al. Research on high temperature combustion properties in heavy oil reservoir in the late period of steam injection development [J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 2012, 39(4):426-429.

- [8] 杨智,廖静,高成国,等.红浅1井区直井火驱燃烧区带特征
 [J].大庆石油地质与开发,2019,38(1):89-93.
 YANG Zhi, LIAO Jing, GAO Chengguo, et al. Characteristics of the in-situ-combustion zone for the vertical well in Well Block HQ1[J].Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2019,38(1):89-93.
- [9] 王元基,何江川,廖广志,等.国内火驱技术发展历程与应用前 景[J].石油学报,2012,33(5):909-914.

WANG Yuanji, HE Jiangchuan, LIAO Guangzhi, et al. Overview on the development history of combustion drive and its application prospect in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33 (5) : 909–914.

[10] 杨俊印,闫红星,刘家林,等.杜66块火驱典型产出流体变化特征[J].特种油气藏,2020,27(3):137-141.
 YANG Junyin, YAN Hongxing, LIU Jialin, et al. Typical produc-

tion fluid properties of fire–flooding in Block Du66 [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(3):137–141.

 [11] 葛涛涛,庞占喜,罗成栋,等.海上稠油油藏水平井多元热流体 驱物理模拟实验研究[J].油气地质与采收率,2019,26(4):
 62-69.

GE Taotao, PANG Zhanxi, LUO Chengdong, et al. Experimental study on multi-thermal fluid flooding by using horizontal wells in offshore heavy oil reservoirs[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(4):62–69.

- [12] 马玉龙,牛仲仁.辽河油区勘探与开发[C].北京:石油工业出版社,1997:350-356.
 MA Yulong, NIU Zhongren.Exploration and development in Liaohe petroliferous region [C]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997:350-356.
- [13] 卢双舫,张敏.油气地球化学[M].北京:石油工业出版社, 2008.

LU Shuangfang, ZHANG Min. Oil and gas geochemistry [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.

[14] 杨俊印.火烧油层(干式燃烧)室内实验研究[J].特种油气藏, 2011,18(6):96-99.

YANG Junyin.Lab experimental study on in situ combustion(dry combustion)[J].Special Oil & Gas Reservoirs, 2011, 18(6):96–99.

- [15] 张方礼,赵庆辉,闫红星,等.指纹分析技术在火驱燃烧状态识 别中的应用[J].特种油气藏,2015,22(6):80-84. ZHANG Fangli, ZHAO Qinghui, YAN Hongxing, et al. Application of signature analysis technique in identification of fire flood combustion state[J].Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(6): 80-84.
- [16] 魏超平,李伟忠,吴光焕,等.稠油降黏剂驱提高采收率机理
 [J].油气地质与采收率,2020,27(2):131-136.
 WEI Chaoping,LI Weizhong,WU Guanghuan, et al.EOR mechanism of viscosity reducer flooding in heavy oil reservoirs[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2020,27(2):131-136.
- [17] 彼得斯KE,莫尔多万JM.生物标记化合物指南[M].姜乃煌, 张水昌,林永汉,等,译.北京:石油工业出版社,1995.
 PETERS KE, MOLDOWAN JM. The biomarker guide [M]. JI-ANG Naihuang, ZHANG Shuichang, LIN Yonghan, et al, trans. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995.
- [18] 黄第藩,李晋超.利用气相色谱资料探讨几种成油生源构成
 [J].石油与天然气地质,1982,3(3):251-259.
 HUANG Difan, LI Jinchao. A study on the structures of biogenetic substance in disseminated hydrocarbons by gas chromatograms
 [J].Oil & Gas Geology, 1982,3(3):251-259.

编辑 单体珍