

# 纯沥青质热解法研究辽河西部凹陷西 斜坡重油序列的原油对比

黄永松 傅家谟 盛国英

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

陈义贤 李茂芬

(辽河石油勘探局科学技术研究院)

**摘要** 本文在划分辽河西斜坡重油主要类型的基础上,选择代表性样品,通过分离纯化其沥青质组分和分析纯沥青质热解产物进行原油对比,取得良好结果。数据表明辽河西斜坡重油序列样品为受生物降解程度不同的同源原油,  $S_4$  生油岩可能为油源岩之一。

**关键词** 重油 生物降解 沥青质热解 辽河西部凹陷

**第一作者简介** 黄永松 男 28岁 助理研究员 有机地球化学。

## 前 言

对原油和生油岩中生物标志物的研究曾在油/油、油源对比中发挥了巨大的作用 (Seifert, et al.,1987,1979; Shi Jiyang et al.,1982; Philp,1983)。但由于重油是原油受到微生物降解、水洗和氧化等降解作用的产物,生物标志物的组成和分布都已发生了很大变化,难以直接用于油/油、油/源对比研究。

近年来对石油的高分子量组份——沥青质组分的研究取得了重要进展。采用溶解度差异法和粒度顺序色谱将沥青质分成分子量大小不同的组分,再进行热解气相色谱分析和元素分析,发现各组沥青质具有十分相似的热解气相色谱分布及相似的 H/C 值,表明不同大小的沥青质分子具有统计组成的相似性 (Pelet et al.,1986)。这个结果的重要意义在于,尽管沥青质在随石油运移的过程中可能按分子大小而分异 (即小沥青质分子运移远),但对比不同原油沥青质的统计组成可以进行原油对比。采用沥青质热解进行油/油、油/源对比已有一些成功的例子 (Rubinstein,1979; Cassani,1986; Zvi Sofer,1988; Jones,1988; 朱美茜,1989)。

本文在研究辽河西部凹陷西斜坡重油序列的基础上,选择代表性样品制备纯沥青质,通过纯沥青质热解方法基本解决了用常规方法无法进行的油/油、油/源对比。并采用干酪根热解产物与沥青质热解产物的对比进行了初步的油/源对比工作。根据实验结果探讨了辽河西部凹陷西斜坡重油的成因。

## 一、地质背景和样品概况

辽河西部凹陷为一东断西超,东陡西缓的箕状凹陷,凹陷东翼地层倾角  $60-80^\circ$ ,而

西翼地层倾角仅 10 余度，构成一个平缓的斜坡带。重油集中分布在西部凹陷西斜坡的上倾部位，并素以类型多、储量大著称。

作者选取了 9 个代表性的原油样品，选取时以能代表未降解油、部份降解油、重油、超重油序列为准。样品基基本参数参见表 1。

表 1 样品基本参数表

Table 1 Basic parameters of samples

样品	深度 (m)	层位	采样位置	比重 $d_{20}$ $d_{50}$	粘度 50℃ (厘泊)
杜 57	810-938	S <sub>1</sub> 下	曙光油田	1.0015 0.9859	40929.37
杜 54	883.4-1043.2	S <sub>1</sub> 下	曙光油田	0.9944 0.9785	935.41
锦 451518	1093-1127.4	S <sub>1</sub> 下	欢喜岭油田	0.9621 0.9456	442.4
锦 451920	1066-1107	S <sub>1</sub> 下	欢喜岭油田	同上	同上
齐 40	—	S <sub>3</sub>	欢喜岭油田	—	—
杜 239	—	S <sub>3</sub>	曙光油田	—	—
杜 57	1347-1396	S <sub>4</sub>	曙光油田	0.9288 0.9124	660.46
曙 1-38-34	995.2-1075.8	杜家台油层	曙光油田	0.9143 0.8963	140.8
齐 2-4-011	2066.8-2203	S <sub>4</sub>	欢喜岭油田	—	—

注：由于个别数据不全，表中以“—”表示。

除上述样品外，在热解实验中尚采用了一个干酪根样品（杜 65 S<sub>4</sub>, 1975m），进行初步的油/源对比方法探讨。

## 二、实验方法和条件

### 1. 原油分离分析

原油用石油醚(30—60℃)沉淀出沥青质，可溶部份经硅胶—氧化铝柱层析分离成饱和烃、芳烃和非烃组分。饱和烃组分经 GC 和 GC-MS 分析。

### 2. 沥青质的制备、纯化和热解

将 1—4 克原油中加入相当于其重量 75% 的二氯甲烷，再加入 50ml/g（原油）的正庚

烷进行沉淀, 放置过夜。用布氏漏斗真空抽滤, 并用冷的正庚烷冲洗数次。将滤纸取出折叠, 用石油醚(60—90)索氏抽提 48 小时, 残余物用二氯甲烷索氏抽提溶下、旋干、恒重, 即制得纯沥青质。纯沥青质或干酪根样品在烘箱中 105℃ 烘 5—10 分钟, 迅速转移至烘干的 20ml 玻璃安瓿瓶中烘干, 氮气冲洗数次后抽空, 封口, 在马福炉中 300℃ 热解 72 小时。开封后用二氯甲烷冲洗出全部固体产物, 旋干后按原油分离方法分离成饱和烃、芳烃、非烃和沥青质组分。饱和烃组分经色谱和色谱—质谱分析。

### 3. 实验条件

色谱: HP5880A 气相色谱仪, 25m × 0.32mm 熔融硅弹性石英毛细管柱内涂 OV-1, 程序升温 80—290℃, 4℃ / min, FID 检测器。

色谱—质谱: ① Finigan—MAT 4515 型色谱—质谱分析仪。色谱条件: 30m × 0.25mm 熔融硅弹性石英毛细管柱内涂 DB5, 程序升温 80—290℃, 4℃ / min。质谱条件为电子轰击源, 离子化电流 250μA, 电子能量 70eV。② TSQ—70B 型色谱—双质谱分析仪, 其它条件同 ①。

## 三、结果与讨论

### 1. 重油的降解序列研究

从图 1 可见, 原油族组成呈现出有规律的变化, 总趋势是随着降解程度的增加, 饱和烃、芳烃组分减少而沥青质+非烃含量上升。值得注意的是, 族组成的变化呈现出饱和烃优先于芳烃降解的趋势而不是二者同时降解, 这样就使得图 1 出现一个拐点, 在这个拐点上饱和烃达到最低值而芳烃达到最高值, 经过拐点之后芳烃开始降解而使得饱和烃中难降解组分的相对含量略有上升, 同时沥青质+非烃含量迅速上升。

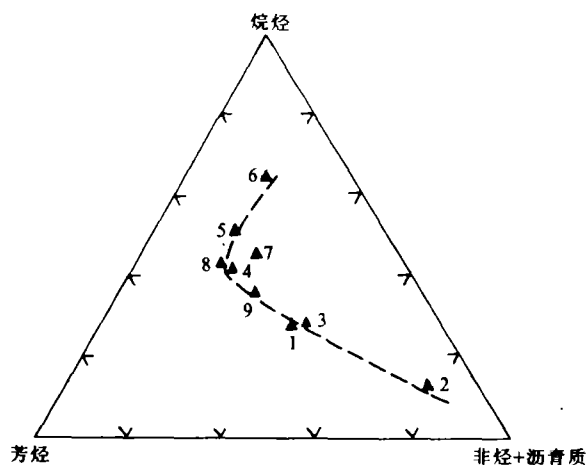


图 1 原油族组成三角图

Fig. 1 The triangle diagram of oil fractions

色谱和色谱-质谱分析进一步表明各样品的组成有很大差异,图2所示为各样品的 RIC 图变化序列。可发现正异构烷烃的优先降解及姥鲛烷和植烷的降解。

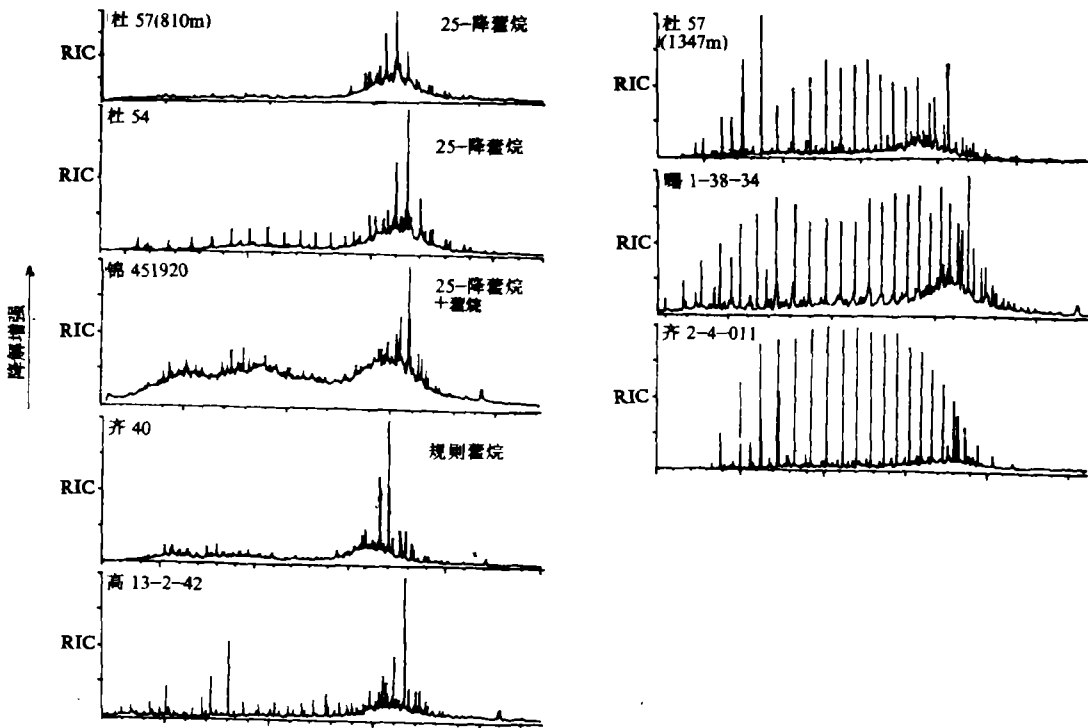


图2 各样品 RIC 变化序列

Fig. 2 The changing (degradation) sequence of RIC of samples

$m/z$  191 质量色谱图进一步揭示了藿烷系列化合物的降解情况。作者曾于 1988 年报道了检出于辽河西部凹陷重油中的全系列 25-降藿烷化合物,这种不含正常藿烷而全为 25-降藿烷的现象在世界上也是罕见的(陈义贤等, 1988),表明极端强烈的生物降解作用。本文图 2 所示的齐 40 和低于其降解程度的原油不含 25-降藿烷,锦 451920 样品中 25-降藿烷和正常藿烷共存。

图 3 所示为甾烷( $m/z$  217)在样品中的降解序列。可以在齐 40 样品中清楚的见到甾烷 20R 构型的优先降解。在杜 54 样品中可见到规则甾烷的降解和重排甾烷的增加,以及低碳数甾烷的增加。锦 451920 中见到重排甾烷的降解及低碳数甾烷的相对富集。在 57(810m)样品中甾烷全面降解。

对其它生物标志化合物的比较表明,重油中倍半萜类从齐 40 样品开始发生降解,首先是低碳数 ( $C_{14}$ ) 倍半萜降低,至杜 57(810m)样品倍半萜类已难以分辨。重排甾烷( $m/z$  259)也表现出明显的降解,在杜 57(810m)样品中基本消失。

根据上述分析结果,可以按降解程度粗略地将样品划分为以下几种类型:①未降解蜡质油,如齐 2-4-011。②正异构烷烃部份降解油如曙 1-38-34,杜 57(1347m)。③正异构烷烃全

面降解, 甾烷 20R 优先降解的重油如齐 40。④出现部份 25-降藿烷、规则甾烷大量降解的重油如锦 451920, 锦 451518。⑤不含正常藿烷, 全部变为 25-降藿烷, 甾烷全面降解, 如杜 57(810m), 杜 54。上述 5 种类型基本上代表了西部凹陷原油从未降解油到剧烈降解油的一个典型序列。

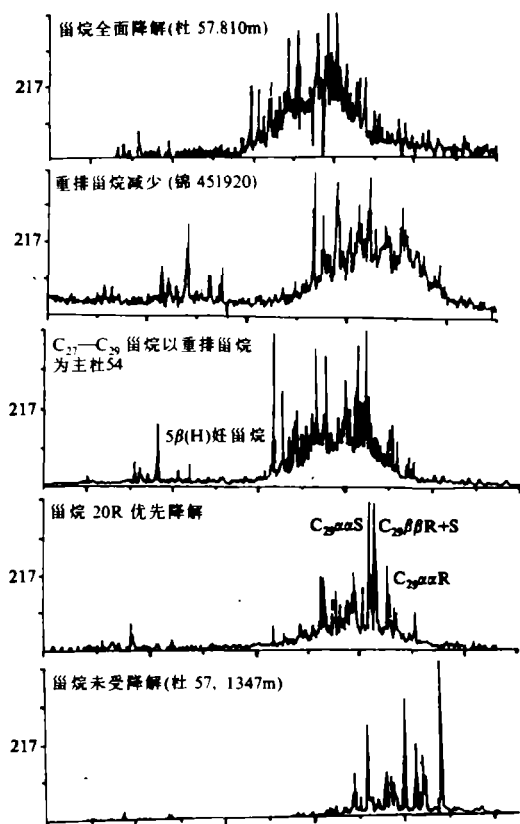


图 3 重油的甾烷降解序列

Fig 3 The degradation sequence of steranes of heavy oil samples

是, 含全系列 25-降藿烷的杜 57(810m)和杜 54 样品的沥青质热解产物中完全不含 25-降藿烷, 这个结果有力地支持了 25-降藿烷不是原生的(来自源岩干酪根裂解)而是后生的(如受生物降解)形成的观点。

此外, 热解产物中的倍半萜( $m/z$  123)和三环萜的比较也表现各样品中的分布十分相似。

综上所述, 5 个沥青质热解产物的生物标志化合物分布有显著的相似性, 表明 5 个不同层位和降解程度的原油可能为同源原油, 原油本身的组成差异是由于在运移途径和不同的圈闭环境遭受到不同程度的生物降解形成的。鉴于杜 65 干酪根热解产物除成熟度较低外, 基本分布与沥青质热解产物相似, 故推测  $S_4$  生油岩为油源岩之一。干酪根热解产物的成熟度

显而易见的是, 从上述几类原油的生物标志化合物无法建立它们之间的相互关系。为此, 作者选择了几个代表几种降解类型的重油样品, 制备其纯沥青质, 用热解产物来进行对比。

## 2. 用纯沥青质热解法进行重油对比

按降解程度和层位所选择的 5 个样品为: 杜 57(810m,  $S_1$ ), 杜 54( $S_4$ ), 曙 1-38-34 (杜家台油层) 和杜 239( $S_3$ )。上述样品按前文所述的方法制得纯沥青质, 其热解产物饱和烃组份经 GC-MS 分析, 对比其生物标志化合物分布进行原油对比。此外, 为了进行油/源对比, 采用了杜 65 干酪根样品(由油田提供, 纯度 91%)进行热解, 与原油沥青质热解产物进行比较。这样做是基于沥青质与干酪根的继承性联系(Pelet et al., 1986)。

图 4 为各样品热解产物饱和烃的甾烷和五环三萜化合物( $m/z$  217)分布的比较, 发现各样品甾烷分布十分相似。杜 65 干酪根热解产物甾烷除成熟度稍低外, 分布也很相似。同样各沥青质热解产物中的五环三萜类也十分相似并均以高含 Tm 和  $\gamma$ -蜡烷为特点。与甾烷的情况相似, 杜 65 干酪根热解产物中莫烷含量较高, 表明了较低的成熟度。值得注意的是

低可能由于其比沥青质具有更大、更紧密的结构，要使其热裂解需要更高的活化能，因此作者建议采用热解法进行油/源对比时采用源岩抽提物中的沥青质而不使用干酪根，一定要用干酪根的话，应采用比原油沥青质更高的热解温度。

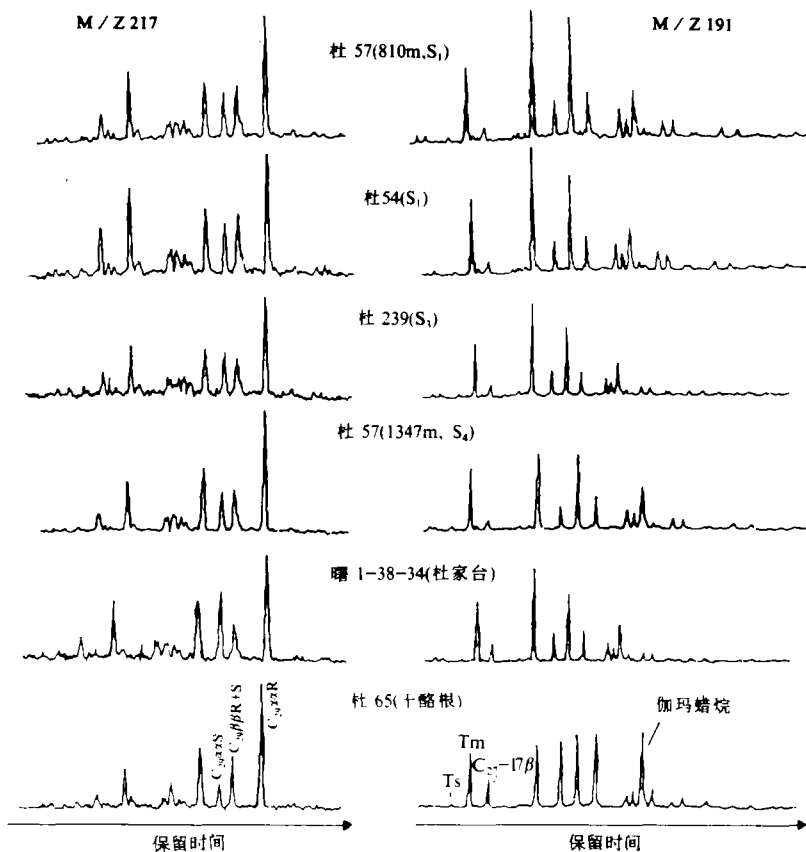


图 4 原油沥青质热解产物甾烷和五环三萜烷分布比较

Fig. 4 The comparison of sterane and penta-cyclic triterpane distribution of asphaltene and kerogen phrolysates

需要指出的是，本文的主要目的之一是建立重油的油/油、油/源对比方法并检验其可靠性，其中沥青质的制备和纯化是关键步骤，因为通常方法获得的沥青质会带有重油中化合物。事实上，笔者采用的纯化方法已为含全系列 25-降藿烷的杜 57(810m)重油的纯沥青质热解产物中完全不含 25-降藿烷所证实。由于样品的限制，笔者对辽河西部凹陷西斜坡重油的油/油，尤其是油/源对比工作还将补充更多的数据，以便更深入的探讨西部凹重油的成因。

### 结 论

建立了一套原油沥青质的纯化方法并由实验证实了辽河西部凹陷西斜坡重油的油/油对

比, 并与干酪根热解产物比较进行了初步油源对比。

通过研究代表性的原油样品, 划分了五种原油类型, 分别论述了各类型原油的主要组成特点。五种主要类型的原油为: ① 未降解蜡质油。② 正异构烷烃部分降解油。③ 正异构烷烃全面降解, 甾烷 20R 优先降解。④ 25-降藿烷与正常藿烷并存。⑤ 藿烷全部转化为 25-降藿烷。

纯沥青质热解法进行原油对比表明辽河西部凹陷西斜坡的 5 个不同层位和组成的原油可能为同源原油, 原油本身组成的不同是由于受到不同程度的降解 (主要是生物降解)。采用干酪根热解进行的初步油 / 源对比表明  $S_4$  生油岩可能为油源岩之一。

在研究原油族组成随降解程度的变化时, 发现存在一“拐点”。在拐点是烷烃组分降解, 拐点是芳烃降解。拐点处由于芳烃含量达最大值, 使沥青质和非烃的溶解度大大提高, 原油粘度下降。因而这种拐点重油可能是很有利的勘探开发目标。

含全系列 25-降藿烷而不含正常藿烷的杜 57(810m)和杜 54 样品的纯沥青质热解产物中完全不含 25-降藿烷, 表明 25-降藿烷不可能是原生的, 而是后生改造 (生物降解?) 形成的。

由于干酪根比沥青质分子更大, 结构更紧密, 可能导致干酪根裂解需要更高的活化能, 使得同样温度热解, 干酪根热解产物的成熟度较低。因而进行油 / 源对比时最好使用源岩中的沥青质或提高干酪根热解的温度。

### 参 考 文 献

- (1) 陈义贤、黄永松, 1988, 检出于重油中的 25-降藿烷系列化合物, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报, 70-76 页。科学出版社
- (2) Cassani F. and Eglinton G., 1986, *Chemical Geology*, V.56, p.167-183.
- (3) Jones D.M., Douglas A.G. and Connan, J., 1988, *Org. Geochem.*, V.13, N4-6, p.981-993.
- (4) Pelet R., Behar F. and Monin J.C., 1986, *Org. Geochem.*, V.10, p.481-498.
- (5) Philp R.P., 1983, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V 47, p.267-277.
- (6) Rubinstein I., Spyckerelle C. and Strausz, o.p., 1979, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.43, p.1-6
- (7) Seifert W.K. and Moldowan J.M., 1978, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.42, p.77-95.
- (8) Proc. 10th World Pet. Congr. 1979. Paper SP8.
- (9) Shi Jiyang, Mackenzie A.S., Alexander R., Eglinton G., Gowar A. P., Wolff G.A. and Maxwell J.R., 1982, *Chem. Geol.*, V.35, p.1-31.
- (10) Zvi sofer, 1988, *Org. Geochem.* V.13, N.4-6, p.939-945.

## **The Correlation of Heavy Oils from Liaohe Oilfield by Means of Purified Asphaltene Pyrolysis**

**Huang Yongsong    Fu Jiamo    Sheng Guoying**

(Guangzhou Branch Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

**Cheng Yixian    Li Maofen**

(Institute of Science and Technology, Bureau of Crude Oil Exploration and Development of Lianhe Oilfield)

### **Abstract**

The western depression of Liaohe Basin is one of the most prolific heavy oil-generating area in China. The analysis has shown that there are many kinds of heavy oils with different composition depending upon the degree of degradation. The present paper distinguishes the main types of heavy oils of the western depression and conducts correlation of different types of heavy oils by pyrolysis of purified asphaltenes. The results show that the heavy oils from the western slope of the western depression of Liaohe Oilfield are generated from the same source but subjected to different degrees of degradation (mainly biodegradation). The pyrolysis of a S4 kerogen has shown the S4 formation may be one of the source rock for these heavy oils.