

低—中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究

陈致林 李素娟 王忠

(胜利石油管理局地质科学研究所, 山东东营 257015)

提 要 采用 GC-MS 配备改性的 BPX5 石英毛细柱分析了临清坳陷东部禹城洼陷禹参 2 井生油岩剖面, 胜利油区不同成熟度的原油和生油岩样品的芳烃组成, 发现芳烃色谱分布特征, 脱羟基维生素 E 的 β/α 异构体比值、北~ 苯并茈萘/苯并(e)芘比值以及 2, 6- 2, 7/1, 5 二甲基萘异构体比值均是沉积物的低—中成熟演化阶段的有效成熟度指标, 脱羟基维生素 E 是低成熟的标志, 新参数 2, 3, 6/2, 3, 6+ 1, 2, 5 三甲基萘比值与 1, 3, 6, 7/1, 3, 6, 7+ 1, 2, 5, 6 四甲基萘比值图, 可以确定低—高熟整个热演化阶段原油和生油岩的成熟度, 并不受运移过程分馏效应的影响, 对成熟度的变化反映灵敏。

关键词 芳香烃 成熟度指标 临清坳陷 禹城洼陷

分类号 P 618. 130. 1

第一作者简介 陈致林 男 44岁 高级工程师 石油地质

1 前 言

芳烃是原油和生油岩中重要的组成部分, 一般占总烃 10% ~ 45%, 由数百种化合物组成, 具有丰富的地球化学信息。近十几年来, 加强了原油和生油岩中芳烃化合物的研究^[1, 2, 3], 但研究深度和广度仍不如饱和烃。对成熟度的研究, 已发现了一些生油窗内 (R_o 为 0.7% ~ 1.3%) 有效的化合物和指标^[4, 5, 6], 然而在生油门限以上或附近, 由于受有机相的影响, 尚未找到合适的芳烃成熟度指标。本文通过对临清坳陷东部莘县凹陷中禹城洼陷的禹参 2 井生油岩样品分析, 探讨了低—中成熟演化阶段某些芳烃化合物作为成熟度指标的可行性。

2 样 品

禹城洼陷位于临清坳陷东部(图 1), 从中生代开始持续下沉, 沉积了巨厚—新生界地层。有利生油层沙河街组三段, (E_{s3}) 最大埋深 3 900 m, 最大厚度 1 100 m, 其中暗色泥岩最大厚度 850 m。据禹参 2 井分析, 有机碳含量 1.5% ~ 2.7%, 总烃 0.15%, 沙三上段干酪根类型主要为 II₁ 型, 也分布有 II₂ III 型, 沙三中、下段主要为 I 型。禹参 2 井生油岩剖面镜煤反射率 R_o 为 0.39% ~ 0.84%, 相应埋深 1 964.5 ~ 4 002.5 m, 属低—中成熟演化阶段。禹城洼陷是本区最有利的生油洼陷。

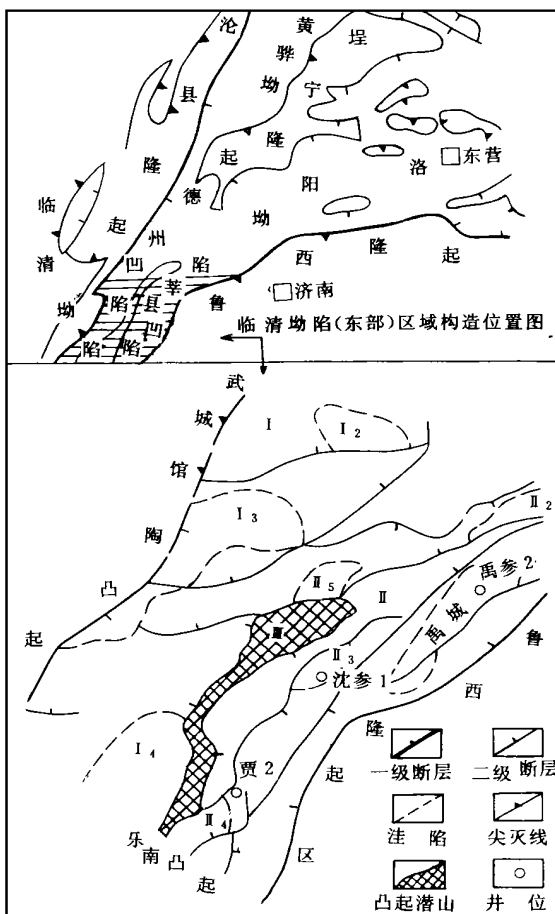


图 1 禹参 2 井生油岩取样位置图
Fig. 1 Location map showing the Yucan 2 well in the Linqing sag

3 实验

样品按常规的氧化铝-硅胶柱层析方法分离出芳烃馏分做 GC-MS 分析。气相色谱-质谱: HP 5890 II /5970 B 型色谱-质谱仪, BPX5 30 m× 0.22 mm 石英毛细柱, 程序升温 100℃~ 330℃, 升温速率 2℃/min, 汽化室温度 320℃, 载气为氦气, 色谱线速 30 cm/S。O 质谱电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 质量

范围 35μ~ 600μ, 扫描速率 0.35 S/次

4 结果与讨论

4.1 芳烃色谱 (TIC) 分布特征

生油岩和原油的芳烃色谱分布主要有 3 种类型: 后峰组型、双峰组型和前峰组型。凝析油又有独特的色谱分布型 (图 2)

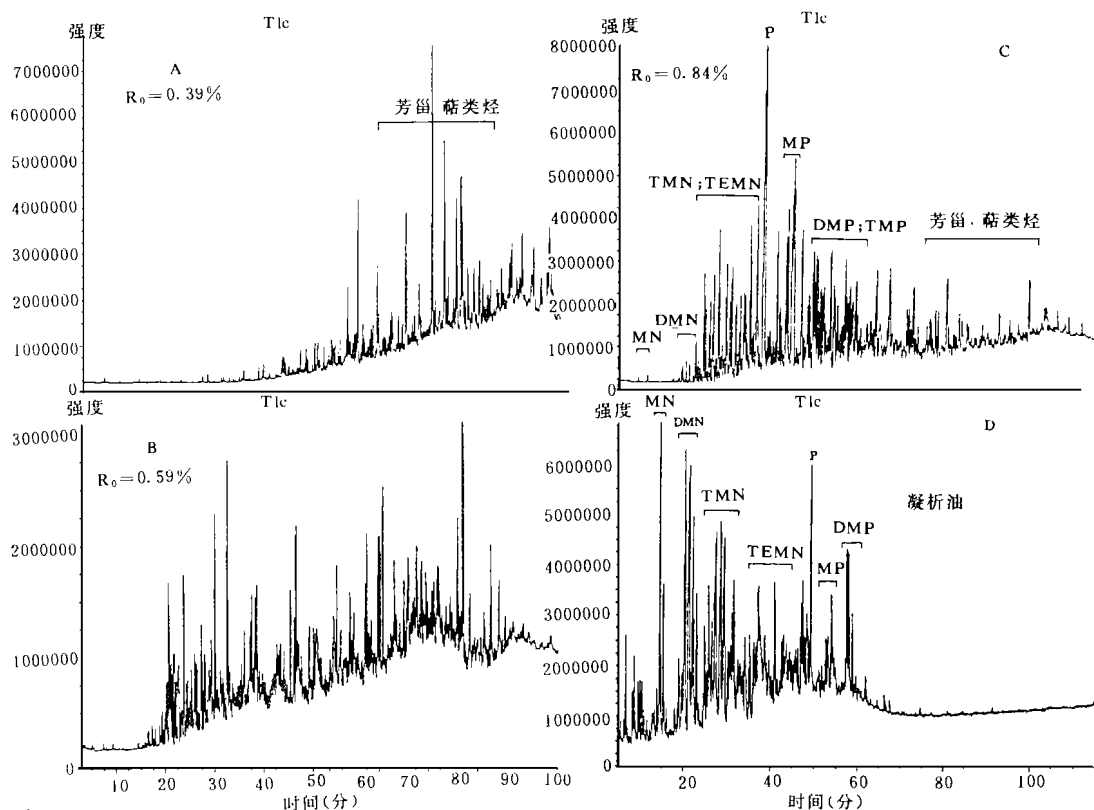


图 2 禹参 2 井生油岩和凝析油的芳烃色谱图

Fig. 2 Chromatograms (TIC) of aromatic fractions of source rocks and condensates from the Yucaan-2 well

芳烃色谱图上一一般有 3 个峰群 (组): 萘和烷基萘峰群 (二环化合物), 菲和烷基菲峰群 (三环化合物), 芳甙、萜类烃和其它多环芳烃峰群 (四、五环化合物)

4.1.1 后峰组型色谱分布

后峰组型出现于成熟度低的样品中, 第三峰群的芳甙、萜类等烃是绝对的优势成分, 第一、第二峰群芳烃化合物含量甚微 (图 2A, $R_0 < 0.45\%$)

4.1.2 双峰组型色谱分布

双峰组型出现于接近中等成熟度的样品中, 第一、第二峰群芳烃化合物含量与第三峰群相当 (图 2B, $R_0 0.45\% \sim 0.70\%$), 并且往往有氢化的部分芳

构化的芳烃出现, 如 C 环单芳甙烯等

4.1.3 前峰组型色谱分布

第一、第二峰群芳烃化合物含量高, 第三峰群的芳甙、萜类烃等含量低, 这种色谱分布一般出现在较高成熟度的样品中 (图 2C, $R_0 > 0.70\%$)

4.1.4 凝析油或过成熟油的色谱分布

芳烃色谱中往往只含有第一、第二峰群芳烃化合物, 而无第三峰群, 即使有含量也甚微。第一峰群的萘系列又远大于第二群的菲系列 (图 2D)。生油岩成熟度不同, 其芳烃色谱分布特征不同, 这反映了多环芳烃环组成的变化。把主要的多环芳烃按环数分布五部分^[7], 然后归一化计算百分含量

禹参 2 井生油岩剖面芳烃环组成的变化结果见表 1 由表可见: 在低熟阶段, 五环化合物含量高, 随成熟度增加迅速下降, 至中熟阶段 ($R_o \approx 0.8\%$) 含量已很低。四环化合物也随成熟度增加而减少, 但降低的幅度低于五环芳烃, 到中熟阶段含量减小了 50%。二、三环化合物含量随成熟度增大而增加, 到中熟阶段大约增加了 80%。三芴系列也呈增加趋势, 但增幅不大

表 1 禹参 2 井生油岩芳烃环组成变化

Table 1 Compositional change of aromatic rings in source rocks from the Yucan -2 well

深度 (m)	R_o (%)	百分数 (%)				
		二环	三环	三芴	四环	五环
1964.5-2704.8	0.39-0.45	14.9	24.7	12.8	14.1	33.5
2704.8-3296.5	0.45-0.65	20.9	34.0	16.1	11.4	17.6
3362.8-4002.5	0.71-0.84	27.7	44.1	17.6	6.8	3.8

所分析的凝析油富含二、三环芳烃化合物, 二环萘系列含量高达 61%, 三环菲系列为 32%, 无四、五环芳烃, 显然二、三环化合物是高温热演化的产物

据上分析, 芳烃的色谱分布可粗略地确定样品的热演化程度。用多环芳烃的组成研究母质性质和沉积环境, 必须考虑成熟度的影响

4.2 脱羟基维生素 E (DHVE) 的演化特征

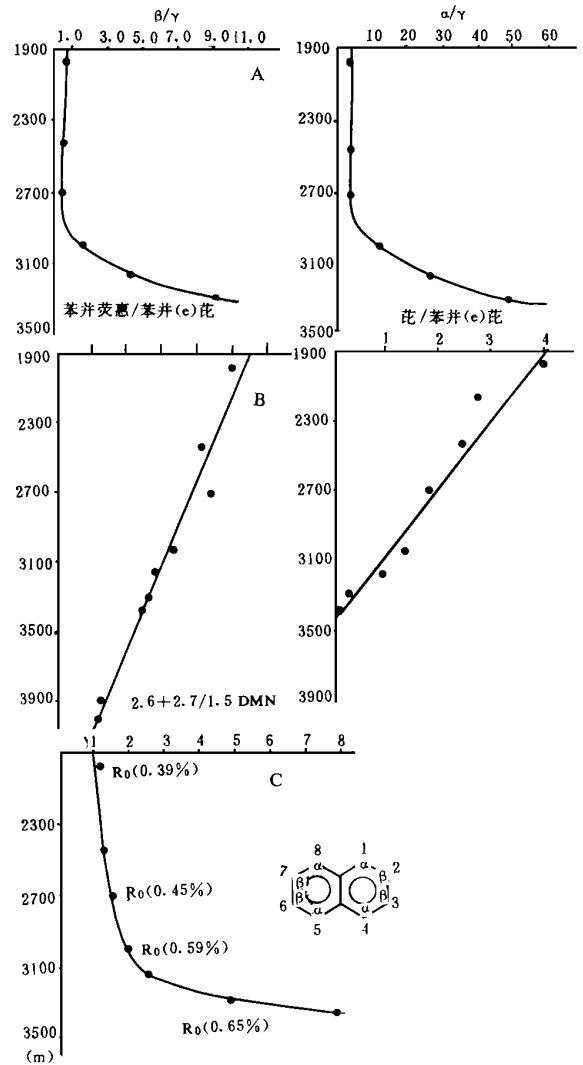
DHVE 是有机质低演化程度的标志, 常发现于低熟原油和生油岩中, 往往在 $R_o < 0.6\%$ 的盐湖相样品中局限分布^[8]。胜利油区非盐湖相的低熟样品中普遍含有该类化合物, 且分布广泛。DHVE 对成熟度变化非常敏感, 热演化规律是随成熟度增加而减小, 达到一定成熟度后完全消失

禹参 2 井从沙一段到沙三段中 ($R_o < 0.6\%$) DHVE 系列完整且含量高, DHVE 菲比值达到 1.8, 到沙三段下 ($R_o \approx 0.7\%$), 4 种构型只剩下 α 和 β 两种, DHVE 菲比值下降为 0.4; 当 $R_o > 0.7\%$ 后, 地层中的 DHVE 完全消失

4 种 DHVE 构型化合物的稳定序列为 $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ β 和 γ 这对同碳数的异构体在热演化过程中有规律性 (图 3A)。在低熟阶段, β/γ 比值小于 1, R_o 约为 0.6% 时, 该比值大于 1, 并随成熟度增加比值迅速增大, 直至 γ 构型率先消失 ($R_o > 0.7\%$)。 α/γ 比值也显示出类似的趋向。

江汉盐湖盆地地下第三系潜江组原油和烃油岩,

随埋深增加 DHVE 的 α 和 γ (包括 β) 构型逐渐而 δ



A. DHVE β/γ 和 α/γ 比值 B. 2,6-二甲基-2,7,1,5-二甲基萘 / 苯并(e)芴比值 C. 2,6-二甲基-2,7,1,5-二甲基萘比值 + +

图 3 芳烃参数随深度变化图

Fig. 3 Variation of some aromatic parameters with depth 构型逐渐增加^[9]。但禹参 2 井的研究结果却显示出 δ 构型随成熟度增加而减小, 消失速度比 α 和 β 构型快。这可能是该井生油岩的淡水—微咸水的弱氧化—弱还原沉积环境与江汉盆地的膏盐强还原环境不同, 导致了 DHVE 的形成、稳定序列和转化关系的差别。总之, 就 $R_o > 0.7\%$ (或 0.6% , 盐湖相) DHVE 完全消失而言, DHVE 在地质体中出现, β/γ 比值随埋深增加而有规律性变化的特征, 说明它们可以做

为沉积有机质低熟演化阶段的良好成熟度参数。

4.3 ~ 苯并荧蒽和苯并(e)芘的演化特征 ++

五环芳烃北主要来源于陆源高等植物,可表征

陆源有机质性质 也是一个成熟度参数,有东营凹陷浅层中丰富,深层中消失^[10]。

表 2 禹参 2 井生油岩剖面芳烃成熟度参数

Table. 2 Aromatic maturity indicators of source rocks from the Yuca-2 well section

井深 (m)	层位	类型	R_o (%)	C_{20} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha S/S^*$ (%)	脱羧基维生素 E		苯并(e)芘	苯并荧蒽 苯并(e)芘	DMN* 2,6+ 2,7 1,5
					β 芘	α 芘			
1964.5	Es1	I	0.39	0.07	0.8	3.6	4.0	1.45	1.1
2443.8	Es2	II ₂	0.46	0.10	0.6	4.1	2.4	1.23	1.3
2704.8	Es2	I	0.45	0.11	0.9	3.9	1.8	0.32	1.5
3020.8	Es3上	I	0.59	0.12	1.7	11.1	1.5	0.99	1.8
3156.6	Es3中	I	0.61	0.10	4.1	25.6	1.0	0.84	2.4
3296.5	Es3中	I	0.65	0.22	9.0	48.0	0.3	0.78	4.8
3362.8	Es3下	I	0.71	0.34	0.0	0.0	0.1	0.74	7.8
4002.5	Es4	I	0.84	0.39	0.0	0.0	0.38		

* DMN: 二甲基萘 ++

禹参 2 井沙一段浅层不成熟的样品中 含量丰富,北 苯并(e)芘的高达 4.0(表 2,图 3B) 随着深度增加该比值迅速下降,至沙三段上部已降到 1.5,到沙三段下 3 362.8 m, $R_o = 0.71\%$ 该比值为 0.1,而后北完全消失了。可见, 作为成熟度参数,其适

用范围是低一中熟阶段。在生油高峰期 ($R_o > 0.8\%$) 或高熟样品中无北,这已由胜利油区高熟原油和生油岩中均无 这一事实所证实

苯并荧蒽与苯并(e)芘比值也随着深度增加而减小(表 2,图 3B), R_o 小于 0.6% 该比值大于 1,到中熟阶段 ($R_o > 0.8\%$) 时,实降到 0.3 左右,以后保持不变,该比值可能预示了一个平衡值。胜利油区成熟原油和生油岩中,该比值都在 0.3 左右。江汉石油学院王培荣等^① 分析柴达木盆地狮 20 井生油岩剖面世显示出类似的数据变化特征。

这两种化合物虽然都是 5 个环的稠合芳烃,但苯并荧蒽有一个环是五元环,显然不如 5 个环都是六元环的苯并(e)芘稳定,随着成熟度增加,苯并荧蒽/苯并(e)芘比值必然减小。因此该比值可作为有机质热演化程度研究的指标

4.4 烷基萘的演化特征

烷基萘是原油和生油岩中最常见的芳烃化合物,一般认为来自萘类,至少部分是由它们热降解生成。国外已成功地利用烷基萘异构体相对的变化获得有关沉积物成熟度的信息,基中 2,6+ 2,6/1,5 二甲基萘比值 (DN R) 的变化就与成熟度有关。

禹参 2 井和 岩埋深浅于 3 020.8 m ($R_o =$

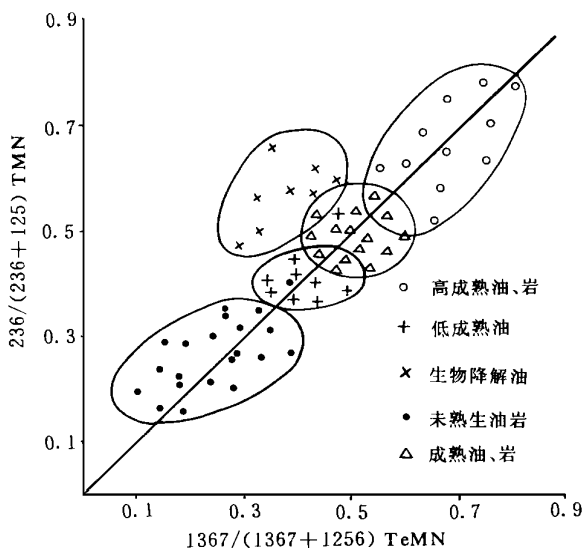


图 4 三甲基萘与四甲基萘成熟度参数图

Fig. 4 Plot of the trimethylnaphthalene and tetramethylnaphthalene maturity parameters

① 王培荣等,有机地球化学测试新方法研究报告,江汉石油学院,1987,内部资料

0.59%), DNR变化不大,从1.1到1.8,超过该深度DNR迅速增大,当 R_o 从0.59%变化到0.71%, DNR从1.8增大到7.8,总体上显示出随埋深增加比值持续增大之热(图3C)。

胜利油区的原油样品中, DNR一般大于4,沙四段深层寒武和奥陶系的一些高熟油的DNR大于7, DNR随成熟度增加而增大的原因是,1,5二甲基萘是 $\alpha\alpha$ 构型,2,6和2,7二甲基萘是 $\beta\beta$ 构型, $\alpha\alpha$ 构型由于空间张力大而使 $\beta\beta$ 构型具有更高的活性,因而稳定性差,随着热效应增加 $\alpha\alpha$ 构型能发生重排生成更稳定的 $\beta\beta$ 构型化合物。据此用三甲基萘(TMN)和四甲基萘(TeMN) $\beta\beta$ 和 $\alpha\alpha$ 构型的比值反映成熟度的变化。

从图4可以看出高熟原油和生油岩(C_{29} 甾烷 $20S/20CS+R$)大于0.45的TMN/TeMN比值均处在大于0.5的区域,成熟原油和生油岩的点子集中于0.4~0.6的区间,低熟原油〔 C_{29} 甾烷 $20S/20(S+R)$ 〕,0.18~0.30集中在小于0.5,大于0.3的区域,未熟生油岩分布在小于0.4的低值区。值得注意的是生物降解原油的分布偏离了分界线,其三甲基萘比值明显大于四甲基萘比值,原因尚待进一步研究。

该图反映成熟度的优点是,样品中三甲基萘和四甲基萘含量较高易于分析,比值采用的异构体极性和沸点相近,消除了运移过程中分馏效应的影响,随成熟度增加比值变化灵敏。如果完成大量的样品分析后,可把该图完善成一图版,非常便于成熟度的研究。

4.5 芳烃成熟度指标应用实例

研究表明,禹参2井沙河街组生油岩具有“二段性”热演化特征,其分线值 R_o 为0.6%,深度约3000 m^①。其依据是表征成熟度的参数,如饱和烃中 C_{29} 甾烷的 $20S/20(S+R)$ 和 C_{31} 升藿烷的 $22S/22(S+R)$,以及孢子体荧光光谱参数 λ_{max} 和Q值的突变值均以此为界。况且不论该界线是开始大量生油的门限还是有机质性质改变的转折点,无疑它是由成熟度参数来确定的,那么芳烃成熟度参数只有与饱和烃以及不可溶有机质的成熟度参数反映的实际结果相吻合,才能确定其应用性。

分析DHVE的 β/γ 比值, \sim 苯并荧蒽/苯并(e)苊比值和DNR在禹参2井生油岩剖面中随深

的变化特征(表2,图3),不难发现突变界线为3020 m,在此深度以上,各项比值变化较小,在此深度以下比值变化幅度很大。这实际标志着有机质在该深度以下的地质条件下,各种烃类均发生了较大的结构变化。芳烃成熟度指标与其他成熟度参数研究结果的一致性,证明了所选择的这些芳烃成熟度指标具有实用价值。

5 结 语

(1)芳烃色谱分布特征与成熟度有关。未—低熟样品的色谱呈后峰组型分布,五环、四环化合物占优势;低—中熟样品的色谱呈双峰组型分布;中—高熟样品的色谱呈前峰组型分布,二环、三环化合物为主。

(2)脱羟基维生素E中的 β/γ 比值,北~苯并荧蒽/苯并(e)苊比值是低—中成熟演化阶段良好的成熟度指标。高含量的脱羟基维生素E是可靠的低成熟标志。

(3)2,6+2,7/1,5二甲基萘比值是低—高成熟演化阶段有效的成熟度参数。可以用三甲基萘与四甲基萘异构体比值图来区分不同成熟度的原油和生油岩。

参 考 文 献

- [1] Radke, M. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbon. In *Advances in Petroleum Geochemistry*. 1987, 2: 141~207.
- [2] Alexander, R, Larcher, A V, Kagi, R I, and Price, P L. An oil-source correlation study using age plant-derived aromatic biomarkers. In *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (J M Moldowan, P Albrecht, and R P Philp, eds.) Prentice Hall, Englewood Cliffs, N J, 1992, 201~202.
- [3] 姜乃煌,黄第藩,宋孚庆,任冬苓.不同沉积环境地层中的芳烃分布特征.石油学报,1994,14(3): 42~50.
- [4] Radke, M, Welte, D Hand Willsch, H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46: 1~10.
- [5] Hughes, W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. (J G Palacas, ed.) A A P G Stud. Geol. 1984, 18: 181~196.
- [6] Alexander, R, Kagi, R I, Rowland, S J, et al. The effects of

① 王铁冠等,1992,临清坳陷东部石油勘探地球化学综合研究,内部资料

thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalens in some Ancient sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49: 385-395.

- [7] 林壬子, 王培荣, 代允健等. 矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义. *有机地球化学论文集*. 北京: 地质出版社, 1987, 129-140.
- [8] 盛国英, 傅家谟, 江继刚等. 原油与生油岩中脱羟基维生素 E

的发现及意义. *中国科学*, 1987, B(4): 423-428.

- [9] 张水昌, 黄汝昌, 于心科. 盐湖盆地沉积有机质中的脱羟基维生素 E. *沉积学报*, 1990, 8(1): 57-63.
- [10] 邓穗明. 沉积岩中多环芳烃化合物的同步荧光光谱分析及应用. *石油地质进展丛书(1)*. 有机地球化学和陆生油. 北京: 石油工业出版社, 139-146.

A Study on Maturity Indicators of Some Aromatics in Low-Midmature Thermal Evolution Zones

Chen Zhilin Li Sujuan and Wang Zhong

(Geological Science Institute, Shengli Petroleum Administration, Shandong Dongying 257015)

Abstract

This paper mainly discussed the effect of some maturity indicators of aromatics prior to and within the oil generation zone. By using GC-MS with a modified fused silica capillary column (BPX5) to analyse the extracts of the Yucan-2 well source rock section from the Linqing sag as well as, some source rock and crude oil samples with different maturity in the Shengli oilfield. In present study, the distribution characteristics of aromatics in chromatograms, the ratio of perylene and benzoflouranthene vs. benzo(e)pyrene, β/γ dehydroxytocopherol ratio, 2, 6+ 2, 7/1, 5 dimethylnaphthalene ratio and dehydroxytocopherol are some reliable markers of low maturity. A combination of maturity indicators from 2, 3, 6/2, 3, 6+ 1, 2, 5 trimethylnaphthalene ratio and 1, 3, 6, 7/1, 3, 6, 7+ 1, 2, 5, 6 tetramethylnaphthalene ratio is useful for the assessment of crude oils and source rocks in the whole thermal evolution zone.

Key Words aromatics maturity indicator Linqing sag Yucheng depression