

文章编号 :1000-0550(2001)01-0145-05

估算天然气成熟度的新指标——金刚烷指标

傅 宁 李友川

(中国海洋石油勘探开发研究中心 河北高碑店 074010)

摘 要 采用天然气重烃富集及 MID/GC/MS 分析技术,从天然气中检测出单、双金刚烷类化合物。根据琼东南盆地生油岩中金刚烷指标(II)与镜煤反射率(R_o)的实测值,结合应用塔里木盆地、鄂尔多斯盆地的上述实测数据点,建立了双金刚烷指标与镜煤反射率(R_o)数值对应关系。根据这种关系成功地确定和研究了莺—琼盆地三个构造天然气的成熟度。研究成果不仅提供了检测天然气中金刚烷类化合物的方法,扩大了金刚烷类化合物的应用范围,而且表明金刚烷类化合物是研究天然气成熟度的一个有效指标。

关键词 天然气 MID/GC/MS 金刚烷 成熟度 莺—琼盆地

第一作者简介 傅宁 男 1961 年出生 工程师 地球化学

中图分类号 TE122.1+13 文献标识码 A

1 引言

天然气的成熟度是判断相关气源岩的重要参数,而天然气甲烷碳同位素比值 $\delta^{13}C_1$ 及各类天然气回归方程^[1~3]是目前估算其成熟度主要依据。由于各含油气盆地的地质条件极其复杂,有机质来源和热演化程度不尽一致,目前还没有一种回归方程可以代表所有含油气盆地的天然气甲烷同位素比值与成熟度的定量关系。因此寻求多指标、多参数的评价方法一直是地球化学家所追求目标。金刚烷类化合物为多环烃类在高温热力作用下聚合反应的产物,其结构类似金刚石结构的一类刚性聚合环状烃类化合物(图 1)。研究表明金刚烷类化合物的形成,一般不受有机质输入、烃源岩沉积环境等因素的影响,且一旦形成,化合物性质非常稳定,不易受热力和生物降解破坏作用的影响^[4]。1-甲基和 2-甲基金刚烷以及 4-甲基和 1-甲基金刚烷,3-甲基金刚烷之间的极性差别不大,因而运移中的地质层作用对它们的分布不会造成影响,故可成为潜在的成熟度指标。

Wingert^[5]首先报导了用 GC/MS 方法检测原油中微量金刚烷类化合物,陈军红^[6]引用上述方法成功地在中国高成熟原油及烃源岩中检出了单、双金刚烷类化合物,并用金刚烷作为成熟度指标研究了中国塔里木盆地、鄂尔多斯盆地原油和凝析油的成熟度。本文报导的是从中国南海莺—琼盆地天然气中检测出单、双金刚烷类化合物,并且根据烃源岩中金刚烷指标与成熟度 R_o 的数值对应关系成功地确定和研究了莺

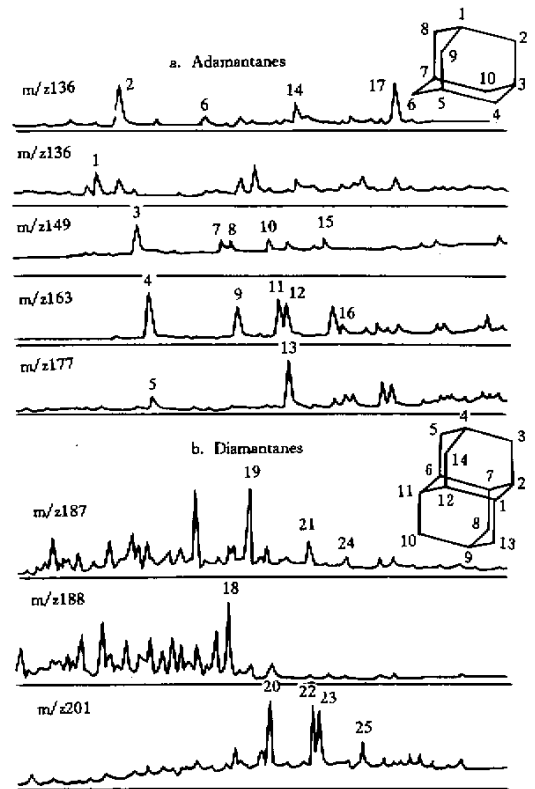


图 1 莺—琼盆地天然气中金刚烷类化合物的分布
a. YA13-1 气田中单金刚烷的分布;
b. LD22-1 气田中双金刚烷的分布

Fig. 1 Distribution of diamondoids in natural gas from Ying-Qiong basin

—琼盆地三个构造天然气的成熟度。研究表明金刚烷类化合物不仅可以指示原油的成熟度,也是评价天然气成熟度新的有效的地球化学指标。

2 样品描述及地质背景

莺歌海和琼东南盆地位于中国南海北部大陆架的东部,由一号断层分成二个盆地,大量的研究表明莺—琼盆地聚集有大量的油气^[7]。本研究样品取自莺—琼盆地 YA13-1、LD22-1 和 DF1-1 三个构造五口井的 6 个天然气样。VA13-1 气田储集层为琼东南盆地第三系陵水组,其气源岩为下第三系陵水组、崖城组煤系泥岩和浅海相泥岩^[8];LD22-1 和 DF1-1 气田天然气储集层为莺歌海盆地上第三系浅层莺黄组,其气源岩为上

第三系梅山组海相泥岩^[7]。天然气干燥系数 $C_1/\Sigma C_{1-5}$ 大部份样品均大于 0.95。大部分天然气中有较高 CO_2 含量,其中 LD22-1-1 井 DST₁ 层以 CO_2 为主。各气样组分及碳同位素数值均列于表 1。

3 实验

3.1 天然气样品的处理

采用液氮冷冻富集重烃方法。采集到钢瓶中的天然气,在一定压力下让气体沿管线流出,流出的气体经液氮冷冻,适当控制流速,让气体不断地流经液氮,富集一定的时间后即可达到收集重烃的目的。富集好的重烃待凉干后加少量正己烷,立即进样进行 MID/GC/MS 分析。

表 1 莺—琼盆地天然气组份及碳同位素数值表

Table 1 The composition and carbon isotope of gases in Ying-Qiong Basin

盆地	井号	层位	$CO_2/\%$	$N_2/\%$	$C_1/\%$	$C_2/\%$	$C_3/\%$	C_4		$C_1/\Sigma C_{1-5}$	$\delta^{13}C/\%$	
								$iC_4/\%$	$nC_4/\%$		C_1	C_2
QDN	VA312	DST5	8		89	2.01	0.55	0.13	0.13	0.96	-36.86	-23.47
	YA1313	DST5	8.54	1.04	83.2	3.94	1.81	0.47	0.46	0.93	-39.36	-26.47
YGH	LD2211	DST1	74.8	10.4	12.5	0.5	0.03			0.96	-26.92	-21.97
	LD2211	DST2	0.31	33.5	63.8	1.14	0.32	0.08	0.08	0.98	-32.93	-21.91
	LD2211	DS4	0.09	22.4	73.3	1.14	0.33	0.08	0.08	0.98	-38.29	-23.08
	DF117	DST3	57	5.2	35.9	1.3	0.1			0.95	-31.8	-23.3
	DF112	DST3	64.7	5.82	27.9	1.03	0.14			0.95	-32.6	-25.7

表 2 天然气中金刚烷类化合物定性表

Table 2 Diamondoids identified in natural gas sample

峰号	化合物名称	简式	分子量	基峰
1	金刚烷	A	136	136
2	1-甲基金刚烷	1-MA	150	135
3	1,3-二甲基金刚烷	1,3-DMA	164	149
4	1,3,5-三甲基金刚烷	1,3,5-TMA	178	163
5	1,3,5,7-四甲基金刚烷	1,3,5,7-TeMA	192	177
6	2-甲基金刚烷	2-MA	150	135
7	1,4-二甲基金刚烷	1,4-DMA	164	149
8	1,4-二甲基金刚烷	1,4-DMA	164	149
9	1,3,6-三甲基金刚烷	1,3,6-TMA	178	163
10	1,2-二甲基金刚烷	1,2-DMA	164	149
11	1,3,4-三甲基金刚烷	1,3,4-TMA	178	163
12	1,3,4-三甲基金刚烷	1,3,4-TMA	178	163
13	1,2,5,7-四甲基金刚烷	1,2,5,7-TeMA	192	177
14	1-乙基金刚烷	1-EtA	164	135
15	3-甲基-1-乙基金刚烷	3-M-1-EtA	178	149
16	3,5-二甲基-1-乙基金刚烷	3,5-DM-1-EtA	192	163
17	2-乙基金刚烷	2-EtA	164	135
18	双金刚烷	DIA	188	188
19	4-甲基双金刚烷	4-MDIA	202	187
20	4,9-甲基双金刚烷	4,9-DMIA	216	201
21	1-甲基双金刚烷	1-MDIA	202	187
22	1,4 和 2,4-二甲基双金刚烷	1,4+2,4-DMIA	216	201
23	4,8-二甲基双金刚烷	4,8-DMDIA	216	201
24	三甲基双金刚烷	TMDIA	230	215
25	3-甲基双金刚烷	3-MDIA	202	187
26	3,4-二甲基双金刚烷	3,4-DMDIA	216	201

3.2 色质分析(GC/MS)

分析仪器为美国菲尼根公司 TSQ-70 GC/MS/MS 质谱仪,所用色谱柱为 30 m×0.25 mm 内涂 DB-5 石英毛细柱(J&W 公司)。色谱升温程序:初温 80℃,以 3%/min 升至 300℃,保持 20 分钟。EI 电子轰击源,电离电流 200 μA;扫描方式: MID/GC/MS 或 GC/MS 全扫描。

4 结果和讨论

4.1 天然气中金刚烷类化合物的检出与定性

在 LD22-1、DF1-1 和 YA13-1 气田天然气样品中均检测出单、双金刚烷系列化合物(图 1),各化合物的定性主要参考^[5,6]发表的色谱保留时间和质谱数据,定性结果列于表 2。检测和定性结果表明,天然气与油、岩样品中均存在金刚烷类化合物。

4.2 检测的可信性

由于天然气在运移过程中很容易被污染,特别是被油污染。因而从天然气中检测到的金刚烷类化合物是否真正反映天然气的成熟度是人们十分关心的问题?实际上我们从天然气中不仅检出金刚烷,而且已成功地检出各类甾、萜生物标志化合物^[8],气油甾萜生物标志化合物对比结果存在着较大的差别。图 2 为 YA13-1 气田同层气油甾萜生物标志化合物对比, YA13-1 气田凝析油中含有 W、T 等树脂化合物,含有较高的奥利烷,具有煤成油的生标分布特征,而天然气的甾萜生物标志化合物分布则展示了海相来源的特点。ααα(20R)甾烷 C₂₇、C₂₈ 和 C₂₉ 分布呈“V”字型,含有 C₃₀-4-甲基甾烷,重排甾烷含量低,含有一定的 γ-蜡烷,没有检出 W、T 等树脂化合物。天然气与凝析油生物标志化合物分布表明,它们来自不同类型的烃源岩,综合的油、气源对比结果支持这种认识^[8]。

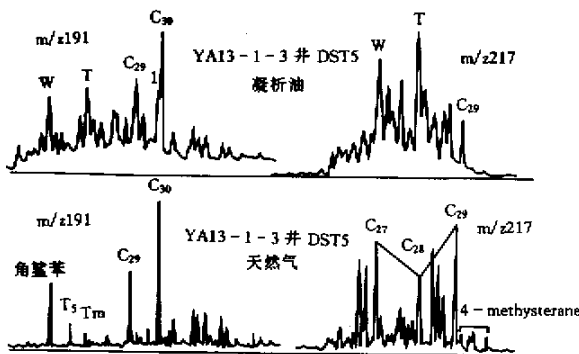


图 2 YA13-1 气田、油甾萜生物标志物对比
Fig.2 Comparison of sterane and terpane between gas and condensate from YA13-1 gasfield

实际检测结果证明,油气中生物标志化合物的特征在很大程度上反映了各自烃源岩的生标特征,因而天然气中金刚烷类化合物的分布则无疑反映的是天然气的成熟度。

4.3 金刚烷指标的选择

陈军红在塔里木盆地原油成熟度研究中提出了二个金刚烷指标,单金刚烷指标 I [(1-MA)/(1-MA + 2-MA)](MAI)和双金刚烷指标 II [(4-MD)/(1-MD + 3-MD + 4-MD)](MDI)。鉴于单金刚烷的沸点较低,它在色谱图上的保留位置在 nC₁₀ ~ nC₁₂ 之间。因此在样品保存、抽提和分离过程中挥发损失影响可能较大,稍有疏忽,就不易重复,故本文将采用双金刚烷指标 II(保留位置在 nC₁₅ ~ nC₁₆ 之间)作成熟度指标。

4.4 讨论

为确定金刚烷指标所表达的有机质的成熟度。必须将金刚烷指标与反映生油岩成熟度的指标如镜质体反射率建立相应关系。因此笔者对琼东南盆地不同成熟阶段源岩的 R_o 为 1.0% ~ 2.5% 金刚烷指标(II)和镜质体反射率(R_o%)进行了实测,实测数据结合陈

表 3 烃源岩金刚烷指标(II)与 R_o 对应数值关系
Table 3 Relationship between diamondoid index(II) and R_o in source rocks

金刚烷指标(II)* / %	R _o / %
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

* 金刚烷指标(II) 4-MD/(1-MD + 3-MD + 4-MD) (%)

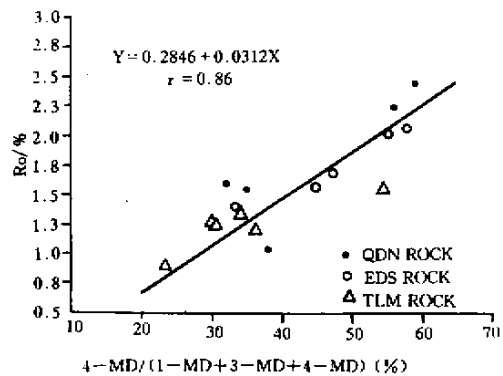


图 3 烃源岩金刚烷指标 II 与 R_o 线性相关图
4-MD/(1-MD + 3-MD + 4-MD) (%)
Fig.3 Relationship of diamondoid index(II) and R_o in source rocks

军红^[6]在塔里木、鄂尔多斯盆地所得的实测数据,作出了本文的反映金刚烷指标(Ⅱ)与镜质体反射率(R_o)的关系图(图 3)和对应数值分布关系(表 3)。图 3 表明,三个盆地生油岩的镜质体反射率($R_o\%$)与金刚烷指标(Ⅱ)均有较好的线性相关关系(相关系数为 0.86)。根据表 3 这种关系及实测油、气、岩中金刚烷(Ⅱ)的含量,可确定和划分原油、天然气和烃源岩的成熟度。表 4 为应用上述方法估算的莺—琼盆地天然气的成熟度($R_o\%$)。可见 VA13-1 天然气成熟度 $R_o \approx 1.53\% \sim 1.84\%$ 范围内,而 LD22-1、DF1-1 天然气成熟度

$R_o \approx 2.16\% \sim 2.47\%$, 高于 YA13-1 气田天然气。此计算结果与前人研究结果及最新建立的该盆地地下第三系气源岩 $R_o-\delta^{13}C_1$ 关系方程^[9]所求得莺—琼盆地天然气成熟度基本一致(表 5)。从而验证了利用金刚烷研究天然气成熟度的可靠性。

烃烃参数、甲基菲指数、甾烷成熟度参数等多种成熟度指标表明,VA13-1 气田凝析油成熟度 $R_o \approx 0.8\% \sim 1.0\%$, 为成油高峰期的产物^[10]。油气生标及成熟度的差别表明,VA13-1 气田油气为不同有机质类型烃源岩在不同成熟阶段所生油气的混合。

表 4 莺—琼盆地天然气金刚烷指标(Ⅱ)与成熟度 R_o 数值关系

Table 4 Relationship between diamondoid index(Ⅱ) and R_o in natural gas of Ying-Qiong Basin

井号	井深/m	测试号	指标 I /%*	II /%**	$R_o/\%$
LD22-1-1	1 486 ~ 1 510	DST1	77	67	2.16 ~ 2.47
LD22-1-1	972 ~ 985	DST4	78	66	2.16 ~ 2.47
DF1-1-7	1 358 ~ 1 386	DST2	88	62	2.16 ~ 2.47
DF1-1-2	1 486	DST3	85	60	2.16
YA13-1-3	3 797 ~ 3 017	DST5	79	50	1.84
YA13-1-2	3 722 ~ 3 712	DST5		44	1.53 ~ 1.84

* 指标 I 1-MA/(1-MA+2-MA)%; ** 指标 II 4-MD/(1-MD+3-MD+4-MD)%

表 5 不同方法估算天然气成熟度的数据表

Table 5 The calculation of maturity of gas with different method

盆地构造	方 法			
	$\delta^{13}C_3-\delta^{13}C_2$ /%	$C_1/\Sigma C_n-\delta^{13}C_1$ /%	$R_o-\delta^{13}C_1$ /%	4-MD/(1-MD+3-MD+4-MD)- R_o /%
QDN YA13-1	1.6 ~ 2.0 R_o	> 1.5 R_o	1.14 ~ 1.77 R_o	1.53 ~ 1.84 R_o
YGH LD22-1	1.7 ~ 2.4 R_o	> 1.7 R_o	1.80 ~ 2.01 R_o	2.0 ~ 2.5 R_o
DF1-1	1.5 ~ 2.2 R_o	> 1.6 R_o	1.41 ~ 1.58 R_o	2.0 ~ 2.5 R_o

5 结论

(1) 用天然气重烃富集技术及 MID/GC/MS 分析技术从莺—琼地的天然气中检测出单、双金刚烷系列化合物。本方法有简单、灵敏度高、经济实用的特点。

(2) 天然气中金刚烷类化合物的检出,为用金刚烷直接研究天然气成熟度奠定了基础,扩大了金刚烷指标的应用范围。

(3) 烃源岩中金刚烷指标(Ⅱ)与镜煤反射率(R_o)分布关系的建立,不仅达到了根据金刚烷指标确定和划分原油、天然气的成熟度。而且对于无法测定镜煤反射率的烃源岩,也可以利用测定金刚烷指标来研究烃源岩的成熟度。尤其对缺乏镜质体的源岩,判别其热演化程度该方法无疑是一种有效手段。

(4) 天然气中金刚烷指示 VA13-1、LD22-1、DF1-1

同属高成熟天然气。YA13-1 气田天然气成熟度 R_o 为 1.53% ~ 1.84%, 而 LD22-1、DF1-1 气田天然气成熟度 R_o 为 2.0% ~ 2.5%。天然气生标及金刚烷成熟度的研究对 YA13-1 气田的油气成藏及长期存在争议的气源研究起到了重要作用。

参 考 文 献

- 1 Stahl W J. Near-Surface evidence of migration of natural gas from deep reservoirs and source rocks[J]. AAPG, 1998, 1: 543 ~ 1 550
- 2 Whitticar M J. Correlation of natural gases with their sources the petroleum system-from source to trap[J]. AAPG, 1994, 60: 261 ~ 281
- 3 戴金星, 王庭斌, 张洪年等. 中国大中型天然气田形成条件与分布规律[M]. 北京: 地质出版社, 1997
- 4 Williams J A, Bojoroy M, Dolcater D L, Winters J C. Biodegradation in South Texas Eocene oil-Effects on aromatics and biomarkers[J]. Org. Geochem. 1986, 10: 451 ~ 462

- 5 Wingert W S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover Petroleum[J]. Fuel, 1992, 71: 37 ~ 43
- 6 Chen J, Fu J, Sheng G, Liu D, Zhang J. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oil[J]. Org Geochem, 1996, 25: 179 ~ 190
- 7 龚再升, 李思田, 谢太俊等. 南海北部大陆边缘盆地分析与油气聚集 [M]. 北京: 科学出版社, 1997
- 8 傅宁. 莺—琼盆地气源研究再认识 [J]. 石油勘探与开发, 1997, 24 (6): 24 ~ 26
- 9 蒋助生, 张英, 李志生等. 莺—琼盆地天然气中烯烃和轻芳烃成因及天然气混源作用研究 [R]. 石油勘探开发科学研究院廊坊分院“九五”国家科技攻关成果报告 (96 - 110 - 07 - 01 - 01).
- 10 傅宁, 于晓果等. 崖 13-1 气田油气混合特征研究 [J]. 石油勘探与开发, 2000, 27 (1): 19 ~ 22

Diamondoid Hydrocarbon Ratios as Indicators of Maturity in Natural Gas

FU Ning

LI You-chuan

(China Offshore Oil Exploration and Development Research Center, Gaobeidian, Hebei 074010)

Abstract

Diamondoid hydrocarbons have been identified in heavy hydrocarbons collected from gas samples in Yinggehai and Qiongdongnan basins by MID/GC/MS method. The empirical relationship between methyl diamantane ratio and the corresponding vitrinite reflectance value has been established based on our data and data after Chen (1996). This empirical relationship has been used to evaluate the maturity of gases from three gasfields in Yinggehai and Qiongdongnan basins. Based on this study, gases from Yinggehai and Qiongdongnan basins are generally believed to be highly mature ($R_o > 1.5\%$), the result is in accordance with other studies. So, methyl diamantane index is an effective parameter to evaluate the maturity of gas. Our work not only provides the method to identify the diamondoids in gas, but also extends the application of diamondoids. The study of biomarkers and maturity of gases have very important rules for explaining some debatable questions such as the formation of gas reservoir and gas source rock in Ya13-1 gasfield.

Key words natural gas MID/GC/MS diamondoids maturity of gas Ying-Qiong basin