

文章编号: 1000-0550 (2005) 02-0361-06

利用芳烃化合物研究东濮凹陷西斜坡地区原油成熟度

李林强 林壬子

(石油大学资源与信息学院 北京 102249)

摘要 采用 GC-MS 分析技术探讨了东濮凹陷西斜坡胡状集—庆祖集油田原油芳烃化合物成熟度参数,包括烷基二苯并噻吩系列、脱羟基维生素 E 和三芳甾烷系列化合物。分析结果表明,芳烃化合物分布特征、脱羟基维生素 E 的 / 异构体比值、4-/1-MDBT、2, 4-/1, 4-DMDBT 比值、 $C_{20} / (C_{20} + C_{26})$ TAS 以及三芳甾烷的相对含量均反映胡状集—庆祖集油田二台阶段构造带内的原油为烃源岩低熟阶段的产物,而来自长垣断层断裂带和长垣断层下降盘的原油属于烃源岩成熟阶段的产物。

关键词 芳烃化合物 成熟度参数 东濮凹陷

第一作者简介 李林强 男 1974 年出生 在读博士研究生 油气地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

芳烃馏分是烃源岩和矿物燃料可溶有机质的重要组成部分,一般占总烃的 10% ~ 45%,包含着丰富的地质—地球化学信息。随着现代分析、检测技术的发展,对芳烃化合物的研究已日益受到人们的重视。近十几年来,虽然加强了原油和生油岩中芳烃化合物的研究,但研究深度和广度仍不如饱和烃^[1]。

目前国内外已有很多学者利用芳烃化合物进行烃源岩或原油成熟度的研究。自 M Radke 等提出利用甲基菲指数 (MPI_1, MPI_2) 研究原油或源岩的成熟度以来, Alexander 和 Carrigues 等相继提出利用多环芳烃作为划分有机质成熟度的指标^[2], Connan, Radke 定义“甲基二苯并噻吩比值”,即 $MDR = [4MDBT] / [1MDBT]$ 作为有效的成熟度参数^[3,4]; Chakhmakchev 还补充定义了两项二甲基二苯并噻吩成熟度参数:即 $[2, 4MDBT] / [1, 4DMDBT]$ 和 $[4, 6MDBT] / [1, 4DMDBT]$ ^[5,6]。研究表明,二苯并噻吩系列化合物随热成熟度增高而变化的规律性很强,并且与镜质体反射率间存在着良好的线性关系^[7]。张水昌等提出脱羟基维生素 E (DHVE) 是有机质低演化程度的标志,常发现于较低成熟度的原油和生油岩中,往往在 $R_o < 0.6\%$ 的有机质中局限分布^[8]。

上述芳烃化合物所具有的这些特征就为解决烃源岩或原油成熟度判别中存在的一些问题提供了一

条新的思路。本文通过对东濮凹陷西斜坡胡状集—庆祖集油田原油样品中的芳烃馏分的剖析,旨在进一步探讨某些芳烃化合物作为成熟度指标的可行性。

2 地质背景

东濮凹陷西斜坡地区总面积约 450 km²,占东濮凹陷总面积的 9%。本文研究的区块被雁行式排列的长垣断层及石家集断层切割成 3 个构造台阶:长垣断层下降盘为一台阶,长垣断层与石家集断层之间为二台阶,石家集断层上升盘为三台阶(如图 1、图 2)。位于一台阶内的海通集洼陷内沉积了巨厚的下第三系地层,生油岩丰富,生油潜力大。二台阶储集层类型多种多样,加上多套深水盐岩沉积作为优质盖层,形成了多种类型的油气圈闭,西斜坡地区的两个主要油田—胡状集油田和庆祖集油田就位于二台阶构造带上。截止 1999 年底,已发现了胡状集、庆祖集和赵庄等油气田,揭示了 E_{s1} 、 E_{s2} 、 E_{s3} 、 E_{s4} 等 7 套含油气层系,而在洼陷中心部位,一直无大的突破,仅有局部出油气井点。

对原油的物性及族组分初步分析结果表明,长垣断层下降盘一台阶及断裂带内分布的原油与二台阶内分布的原油之间存在一定的差异。对原油成熟度的研究,意在找出造成这些差异的原因,对原油类型进行正确划分,掌握不同成熟程度原油的分布规律,从而为西斜坡下一步勘探打下基础。

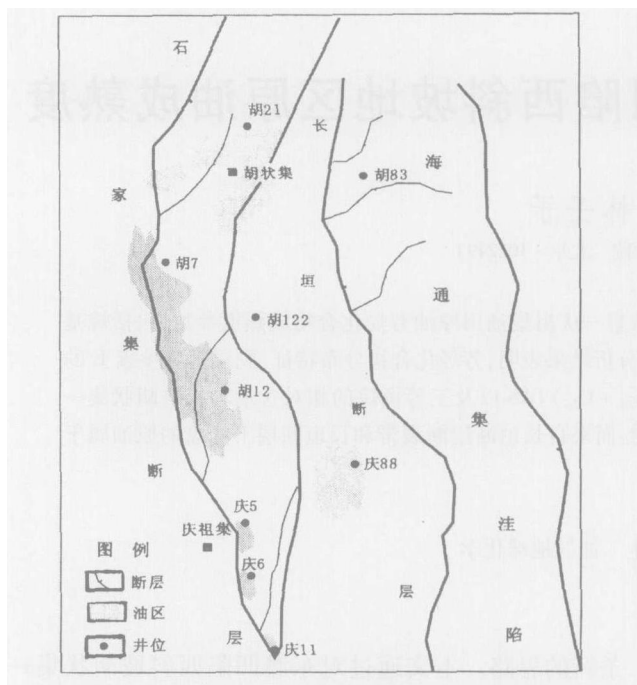


图 1 西斜坡地区原油取样位置图
Fig 1 Location map showing the west slope of Dongpu depression

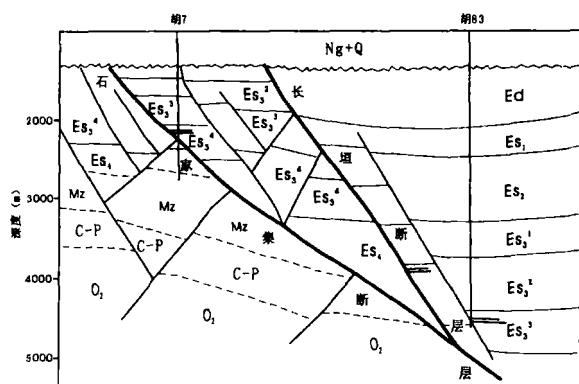


图 2 西斜坡地区剖面图
Fig 2 The profile chart of the west Slope

3 样品与实验分析条件

3.1 样品

西斜坡胡状集—庆祖集油田 9 口井的原油样品, 采集层位为下第三系沙河街组的 $E_{s3}^3 \sim E_{s3}^4$ 段, 采样井平面分布如图 1 所示。由图可见, 采样井大致分布在三个构造带上, 其中二台阶构造带内有 6 个样品、长垣断层断裂带内有 2 个样品, 长垣断层下降盘一台阶洼陷带有 1 个样品。

3.2 实验分析条件

原油先用石油醚沉淀脱沥青质后, 再用氧化铝 / 硅胶柱层析进行族组分分离, 并分别用石油醚、二氯甲烷和三氯甲烷 / 乙醇混合溶剂冲脱饱和烃、芳烃和非烃组分。芳烃 GC/MS 分析使用美国产 Finnigan MATSSQ 710 型 GC-MS 系统。色谱条件: DB5 石英毛细柱 (30 m × 0.32 mm)。温度程序为: 在 100 恒温 1 min; 从 100 升温到 220, 升温速率为 4 / min; 从 220 升温到 300, 升温速率为 2 / min, 恒温 20 min。载气用 He, 气化室温度为 300。质谱条件: 采用 EI(70eV) 电子轰击方式, 发射电流为 300 μA, 信号倍增电压为 1000V, 扫描范围 M/Z 为 50 ~ 600, 扫描时间为 1.8 s。

4 结果与讨论

4.1 芳烃的总体分布特征

原油、生油岩成熟度不同, 其芳烃色谱分布特征也不相同。未熟—低熟样品的色谱呈后峰型或双峰型分布, 四环、五环化合物占优势; 中高熟样品呈前峰型分布, 且以二环、三环化合物为主^[1]。

根据芳烃馏分的 GC-MS 总离子流图, 可以将西斜坡地区原油分为两种类型: 单峰型和双峰型 (图 3)。在芳烃色谱图上一般出现 3 个峰群: 萘和烷基萘峰群 (二环化合物), 菲和烷基菲峰群 (三环化合物), 芳香甾烷和其它多环芳烃峰群 (四、五环化合物)。

双峰型主要出现在二台阶构造带的原油样中, 此类原油第一、第二峰群芳烃化合物含量与第三峰群大致相当, 富含多环芳烃化合物和芳香甾烷系列。单峰型分布在长垣裂带或一台阶的原油样品中, 这类原油第一、第二峰群芳烃化合物含量高, 第三峰群的芳香甾烷类化合物含量低或消失。

芳烃的总离子流图分布特点表明, 来自长垣断裂带或一台阶原油的演化程度要高于二台阶构造带上的原油。

4.2 甲基菲系列化合物

M Radke 等 (1981) 提出利用菲及甲基菲的相对丰度计算成熟度的参数—甲基菲指数 (MPI_1, MPI_2), 得出了由 MPI_1 折算镜质体反射率 R_o 的方法后, 国内外学者对此进行了系列探索和研究, 用以解决实际问题。

西斜坡地区原油甲基菲指数的计算结果见表 1。长垣断裂带和一台阶原油其 MPI_1 和 MPI_2 分别介于 0.351 ~ 0.623 和 0.382 ~ 0.759 之间, 而二台阶原油

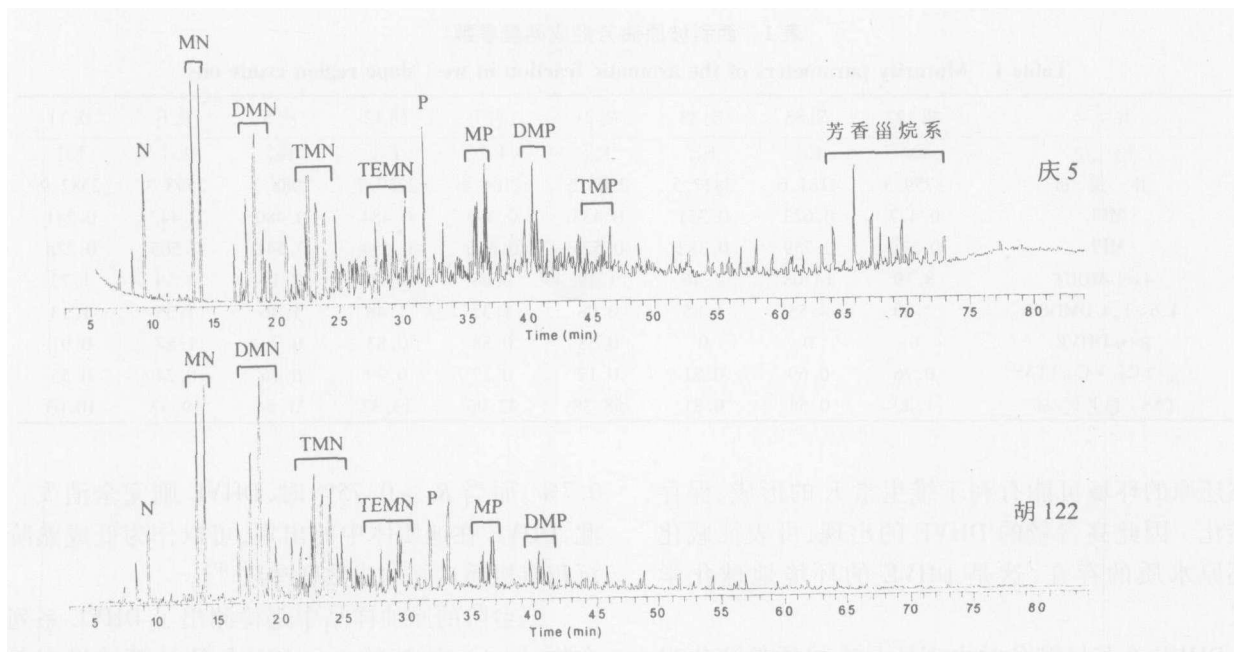


图 3 西斜坡代表性原油芳烃总离子流图

Fig 3 Total ion chromatogram (TIC) of the aromatic fraction in west slope region crude oils

MPI_1 和 MPI_2 分别介于 0.241 ~ 0.593 和 0.278 ~ 0.656 之间,由此可见不同构造带之间原油的甲基菲指数变化规律不十分明显。由表 1 还可看出,除甲基菲指数外,其它参数值在不同构造带的原油之间都显示了一定的变化规律,具有较好的一致性,而甲基菲指数与这些参数之间的一致性则较差。很多学者发现, MPI_1 在使用的过程中,经常随埋深增加无规律性变化,这可能与所研究的有机质性质或干酪根类型的差别有关。R Alexander 曾指出,应用 MPI 必须非常小心,它适用于研究煤岩或 I 、 II 型干酪根样品,不适用于富氢有机质的研究^[10]。

4.3 烷基二苯并噻吩类化合物

早期的分析技术仅能分辨并鉴定甲基二苯并噻吩 (MDBT) 的两个异构体,直至 20 世纪 90 年代, Budzinski 等和 Chakhmakchev 等运用 GC-MS 选择性离子检测技术,进一步确认了二甲基二苯并噻吩 (DMDBT) 的三个异构体^[5,6]。Hughes 对二苯并噻吩系列化合物进行研究,发现随埋深增加,热稳定性较好的 4-甲基二苯并噻吩相对丰度变大,而稳定性较差的 1-甲基二苯并噻吩相对含量变少,从而导致 4-/1-MDBT 比值随埋深增加而增大的变化趋势^[9]。罗健等通过对巴彥浩特盆地石炭系中烷基二苯并噻吩的系统研究发现,烷基二苯并噻吩参数与镜质体反射率之间存在着良好的线性关系,并进一步确定了

R_o 与二甲基二苯并噻吩比值之间的关系式 (R_o (%) = $0.14K + 0.57$, 其中 $K = 4,6-/1,4\text{-DMDBT}$)^[7]。

西斜坡地区的原油中都检测到了完整的甲基二苯并噻吩和二甲基二苯并噻吩系列化合物。根据“甲基二苯并噻吩比值”、“二甲基二苯并噻吩比值”成熟度参数定义,计算了原油的成熟度参数,结果见表 1。

由表 1 可见,二台阶构造带原油 4-/1-MDBT 比值介于 1.19 ~ 3.59 之间,长垣断裂带和一台阶原油该比值为 5.46 ~ 14.08;二台阶构造带内原油 4,6-/1,4-DMDBT 比值介于 0.98 ~ 1.48 之间,而长垣断裂带和一台阶内原油该比值为 1.85 ~ 4.55,二台阶原油二苯并噻吩参数值明显低于长垣断裂带和一台阶内原油。若按罗健等提出的 R_o 与二甲基二苯并噻吩比值之间的关系式来推算,长垣断裂带和一台阶内原油的 R_o 大约介于 0.85% ~ 1.2% 之间,属于成熟原油范畴,而二台阶内原油的最高演化程度相当于 R_o 为 0.75% 左右,应属于低成熟原油。

4.4 多羟基维生素 E (DHVE)

维生素 E 是一类含氧化合物,主要来源于高等植物、藻类和细菌。在成岩作用早期阶段,由于粘土矿物的催化作用脱羟基转化成 DHVE。在原油和生油岩中发现的 DHVE 通常有四个:即 α 、 β 、 γ 和 δ -DHVE。由于维生素 E 稳定性差,极易被氧化,在咸

表 1 西斜坡原油芳烃成熟度参数

Table 1 Maturity parameters of the aromatic fraction in west slope region crude oils

井号	胡 122	胡 83	庆 88	胡 21	胡 7	胡 12	庆 5	庆 6	庆 11
层位	E ₃ ⁴	E ₃ ³	E ₃ ⁴	E ₃ ³	E ₃ ⁴	E ₃ ³	E ₃ ⁴	E ₃ ⁴	E ₃ ⁴
井深 /m	3759.5	4181.6	3817.5	2305.5	2186.4	2257.7	2988.1	2593.3	2382.9
MPI ₁	0.477	0.623	0.351	0.438	0.593	0.484	0.480	0.442	0.241
MPI ₂	0.570	0.759	0.382	0.525	0.656	0.554	0.541	0.505	0.278
4-/1-MDBT	8.19	14.08	5.46	1.19	2.08	2.86	2.19	3.59	1.73
4,6-/1,4-DMDBT	2.00	4.55	1.85	0.98	1.32	1.48	1.46	1.35	1.13
/-DHVE	0	0	0	0.38	0.58	0.83	0.76	1.87	0.91
C ₂₀ /(C ₂₀ +C ₂₆)TAS	0.76	0.69	0.81	0.12	0.17	0.29	0.16	0.24	0.55
TAS/总芳烃/%	1.20	0.54	0.81	58.38	42.06	13.32	21.54	19.32	10.03

化强还原的环境可能有利于维生素 E 的形成、保存和转化。因此高含量的 DHVE 的出现,可表征成化强还原水质的存在,这是 DHVE 的环境地球化学意义。

DHVE 在芳烃馏分的出现还是有机质低演化程度的标志,其热演化规律是,随成熟度增加,DHVE 含量逐渐减少,达到一定成熟程度后完全消失。其中和 -DHVE 对热成熟的变化很敏感,对于成熟度很低的样品,-DHVE 含量小于 -DHVE,当 R_o 约为 0.6% 时,-DHVE 含量大于 -DHVE,并随埋深增加比值迅速增大,直至 构型率先消失,此时 R_o 约为

0.7%。而当 R_o > 0.75% 时,DHVE 则完全消失。因此,DHVE 在地质体中的出现,可以作为低成熟阶段沉积有机质良好的成熟度参数^[10]。

二台阶的原油样品中都检测出了 DHVE 系列化合物(图 4),原油的 /-DHVE 值计算结果列于表 1。由表可见,二台阶原油 /-DHVE 比值介于 0.38 ~ 1.87 之间,其中庆祖集地区 /-DHVE 比值相对较高,而胡状集地区则较低,由南向北呈下降趋势。

多羟基维生素 E 系列化合物的检出进一步证明分布在二台阶构造带内的原油属于烃源岩低成熟阶段演化的产物 (R_o < 0.75%),且由南向北原油成熟

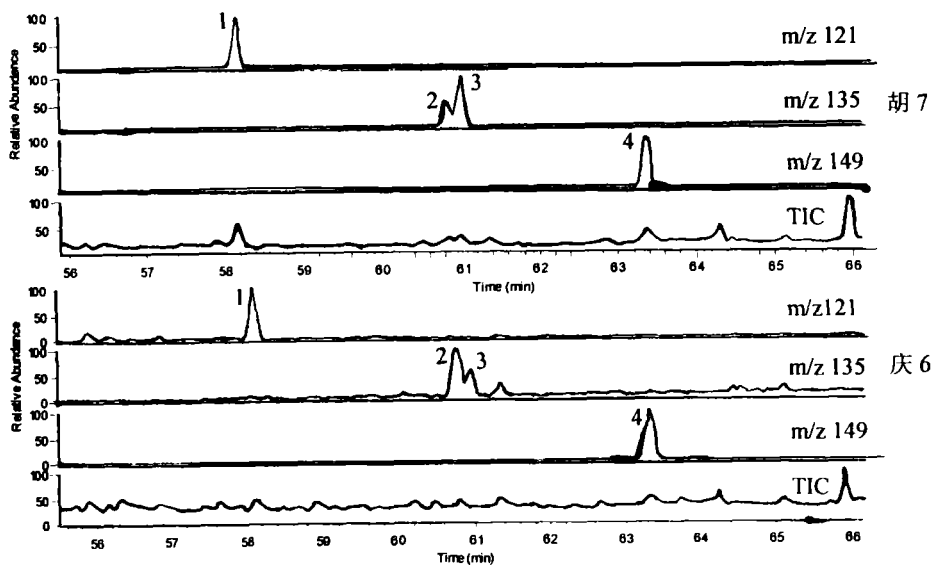


图 4 不同成熟度原油中脱羟基维生素 E 的质量色谱图
(峰 1、2、3 和 4 分别为 -、-、和 -DHVE)

Fig 4 Gas chromatography-mass spectrometry analysis of dehydroxytocopherol in aromatic fractions using m/z121, 135 and 149 in different maturity crude oils (1: -DHVE, 2: -DHVE, 3: -DHVE, 4: -DHVE)

度逐渐降低;位于长垣断裂带及一台阶原油中已检测不到多羟基维生素 E 系列化合物,表明这两个地区的原油演化程度较高 ($R_o > 0.75\%$),是烃源岩成熟阶段的产物。

4.5 三芳甾烷 (TAS)

目前对三芳甾烷系列 (TAS) 的研究较多,可以作为母源输入或成熟度指标^[11]。其中三芳甾烷/(三芳甾烷+单芳甾烷)、低分子量单芳或三芳甾烷/(低分子量单芳或三芳甾烷+规则单芳或三芳甾烷)^[12]、 C_{26} 三芳甾烷 $20S/(20S+20R)$ 等均可被用于成熟度研究。

西斜坡原油中皆检出了 m/z231 和 245 三芳甾烷系列。通过计算发现,不同构造台阶原油三芳甾烷的含量存在明显差异,长垣断裂带及一台阶内样品三芳甾烷含量介于 0.54~1.20 之间,而二台阶原油三芳甾烷含量介于 10.63~58.38 之间,断裂带及一台阶

明显低于二台阶 (表 1)。另外,本文还对三芳甾烷含量与 4-/1-MDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 比值之间的关系进行了研究,如图 5 所示。图中显示随 4-/1-MDBT 或 4,6-/1,4-DMDBT 比值的增加,三芳甾烷的含量逐渐降低,这表明随原油成熟度的增加,原油中三芳甾烷含量逐渐减少。

无论是单芳还是三芳甾烷,低碳数成份均随成熟度增高而富集。芳香甾烷在热成熟演化中,在芳构化的同时又伴随着断侧链的作用,而且主要发生在门限深度以下,并可持续到湿气阶段^[10]。对 $C_{20}/(C_{20}+C_{26})$ 三芳甾烷计算结果表明 (表 1),二台阶地区原油的 $C_{20}/(C_{20}+C_{26})$ 三芳甾烷比值介于 0.11~0.29 之间,而长垣断裂带及一台阶则介于 0.69~0.81 之间。可见,随演化程度的增加,高碳数的三芳甾烷逐渐向低碳数的三芳甾烷转化。

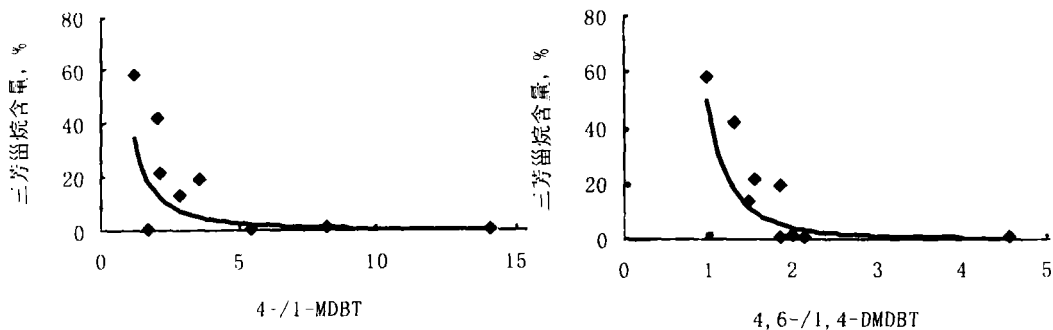


图 5 三芳甾烷含量与 4-/1-MDBT、4,6-/1,4-DMDBT 比值关系图

Fig 5 The correlation of the content of triaromatic steranes and 4-/1-MDBT, 4,6-/1,4-DMDBT in aromatic fractions of crude oil

5 结论

(1) 根据芳烃色谱分布特征可将东濮凹陷西斜坡胡状集—庆祖集油田原油分为两种类型:二台阶构造带内的原油呈双峰型分布,富含五环、四环化合物,演化程度较低;长垣断层断裂带和一台阶内原油呈单峰分布,以二环、三环化合物为主,演化程度较高。

(2) 二台阶内原油具有较低的 4-/1-MDBT 和 2,4-/1,4-DMDBT 比值,检测出了反映低熟标志的化合物—脱羟基维生素 E,具有丰富的三芳甾烷系列化合物和较低的 $C_{20}/(C_{20}+C_{26})$ TAS 比值,这些参数都表明二台阶原油属于低成熟原油;长垣断层断裂带和一台阶内原油 4-/1-MDBT 和 2,4-/1,4-DMDBT 比值相对较高,脱羟基维生素 E 系列化合物消失,三芳甾烷含量低, $C_{20}/(C_{20}+C_{26})$ TAS 比值较高,是烃源岩成

熟阶段的产物。

参考文献 (References)

- 1 陈致林,李素娟,王忠. 低—中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究. 沉积学报, 1997, 15 (2): 192~197 [Chen Zhilin, Li Sujuan, Wang Zhong. A study on maturity indicators of some aromatics in low-maturity thermal evolution zones. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15 (2): 192~197]
- 2 朱扬明. 生油岩五环芳烃的热演化及成熟度参数. 地质地球化学, 1998 (1): 75~80 [Zhu Yangming. Thermal evolution and maturity parameters of pentacyclic aromatic hydrocarbons in source rocks. Geology-Geochemistry, 1998 (1): 75~80]
- 3 Connan J, Bouroulec J, Dessort D, et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of Sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular Approach. In: Leythaeuser D, Rullkötter J, eds. Advances in Organic Geochemistry 1985. Organic Geochemistry, 1986, 10: 29~50

- 4 Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 1988, 5: 224 ~ 236
- 5 Chakhmakchev A, Suzuki M, Takayama K, *et al*. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessment. *Organic Geochemistry*, 1997, 26 (7-8): 483 ~ 490
- 6 Budzinski H, Garrigues P, Connan J, *et al*. Determination of maturity indicators in alkylated aromatic by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). In: Manning DAC ed, *Organic Geochemistry in energy and the Natural Environment*. 15th Meeting of the EAOG, poster abstracts. Manchester: Manchester University Press, 1991. 619 ~ 623
- 7 罗健,程克明,付立新,等. 烷基二苯并噻吩-烃源岩热演化新指标. *石油学报*, 2001, 22 (3): 27 ~ 32 [Luo Jian, Cheng Keming, Fu Lixin, *et al*. Alkylated dibenzothiophene index-A new method to assess the thermal maturity of source rocks. *Acta Petrolei Sinica*, 2001, 22 (3): 27 ~ 32
- 8 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 [Zhang Shuichang, Huang Ruchang, Yu Xinke. Dehydroxyl-vitamin E in sedimentary organic matter in salt lake basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1990, 8 (1): 57 ~ 63
- 9 Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources. In: Palacas J B ed. *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. AAPG, *Studies in Geology* 1984, 18: 181 ~ 196
- 10 王培荣. 生物标志物质量色谱图集. 北京:石油工业出版社, 1993 [Wang Peirong. *GC-MS GIs of Biomarker*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993]
- 11 任拥军,李瑞雪. 西藏措勤盆地地下白垩统海相灰岩的芳烃地球化学特征. *沉积学报*, 2001, 19 (2): 282 ~ 286 [Ren Yongjun, Li Ruixue. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of lower cretaceous limestone in Cuoqin basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19 (2): 282 ~ 286]
- 12 Mackenzie A S, Hoffmann C F, Maxwell J R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - changes in aromatics steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1345 ~ 1355

Study on Maturity of Crude Oil Distributed in West Slope of Dongpu Depression Using Aromatic Compounds

Li Lin-qiang Lin Ren-zi

(University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The characteristic for the thermal evolution of aromatic maturity parameter, such as alkyl dibenzothiophenes, dehydroxytocopherol and triaromatic-sterane series compounds have been discussed on the basis of GC/MS analysis for the crude oil in Huzhuangji-Qingzui oil field in west slope of Dongpu depression. The distribution characteristics of aromatic chromatography, the ratio of / dehydroxytocopherol, 4-/1-MDBT, 2, 4- /1, 4-DMDBT, $C_{20} / (C_{20} + C_{26})$ TAS and the content of triaromatic-sterane series all suggest the crude oil distributed in second step structural derived from low maturity source rocks, whereas the crude oil distributed in Changyuan fault zone and the first step structural derived from maturity source rocks

Key words aromatic compounds, maturity indicator, Dongpu depression