文章编号: 1000-0550(2005) 03-0531-06

油藏储层中不同赋存状态烃类地球 化学特征: 长链烷基苯

-以鄂尔多斯盆地三叠系延长组为例

赵 欣^{1,2,3} 史基安¹ 王金鹏^{1,3} 王 琪^{1,3} 卢龙飞^{1,3} 王 雷^{1,3} 王有孝¹ 1(中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室 兰州 730000) 2(长安大学地球科学与国土资源学院 西安 710054) 3(中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 对鄂尔多斯盆地西峰油田三叠系延长组六个油砂样品中游离烃、封闭烃、束缚烃的饱和烃馏分进行了 GC-MS分析。样品中长链烷基苯在 C₁₆ - C₃₀范围内具有较明显的偶碳优势。研究表明:长链烷基苯的演化受成熟度的影响,表现为随着成熟度的增加,长链正构烷基苯的碳数分布前移,长链烷基苯异构体相对丰度减小;而正构烷基苯相对 丰度有增加的趋势。长链烷基苯主要是细菌、藻类和高等植物类脂化合物中脂肪酸在粘土矿物催化下发生环化脱羧 再芳构化或单环芳烃与脂肪酸烷基化反应形成的产物。已形成的长直链烷基苯通过 β 分裂、单分子均裂形成苯甲 基、烯烃,苯甲基通过氢转移到长链烷基苯的 α 碳上,烯烃再与 α 碳结合形成带支链的烷基苯。长链烷基苯的检出进 一步验证了当时沉积物处于较强还原环境。长链烷基苯在不同赋存状态烃的分布特征,可以应用于油气聚集时间和 成藏差异的研究。

关键词 油藏储集层 不同赋存状态烃 长链烷基苯 延长组 第一作者简介 赵欣 男 1968年出生 在读博士生 储层沉积学、储层地球化学 中图分类号 P593 文献标识码 A

1 引言

长链烷基苯系列化合物在原油、烃源岩和油砂抽 提物饱和烃馏分中丰度较高,是指示烃类热演化程度 和沉积环境的特征生物标志化合物。这类化合物由 [']烷烃取代基(\mathbf{R}', \mathbf{H} 或nCH₃)、苯基(芳核)和一条与 苯基相连的长烷基链(R 可为烷基或类异戊二烯烷 基)三大部分组成。本文讨论的烷基苯是指 R 为长 直链(正构)或含有支链(异构)的长链烷基苯。卢松 年等^[1]、傅家谟等^[2]在陆相原油中检测出了 m /z91 (92)、m/z105(106)为基峰的长链烷基苯系列化合 物,指出其地球化学意义。作为生物标志物,它在地 球化学研究中的重要作用,逐渐被越来越多的研究者 所重视,并应用于指示古地理环境^[3,4]、早期的成油 条件^[5]、煤成油热模拟^[6]、现代海洋沉积物^[7],和沥 青样品^[8]的研究中。采用分步抽提的实验方法^[9]. 在鄂尔多斯盆地三叠系延长组 6个油砂样品分离出 的游离烃、封闭烃和束缚烃的饱和烃馏分中检测出一

系列烷基苯化合物。本文介绍了其分布特征,并探讨 了成因机制及在早期油气成藏的地球化学意义。

2 样品与实验

样品: 六个油砂样品分别采自鄂尔多斯盆地西峰 油田三叠系延长组 6口井的长 7一长 8 段岩心, 岩性 为石英砂岩。

样品的前期处理采取分步抽提的实验方法^[9], 其步骤如下:将油砂表面经清洗后,选取粉碎至 0 5 ~1.5 m颗粒样品,用二氯甲烷+甲醇(体积比 93: 7)溶剂索氏抽提 48小时获得储层开放孔隙系统的烃 类(简称游离烃)。经过上述处理后的岩样,用尽量 温和的手工方式碎至单矿物颗粒(用显微镜观察和 不同目数的筛子过筛),然后用二氯甲烷+甲醇(体 积比 93: 7)溶剂索氏抽提 48小时得到封闭空间烃 组分(简称封闭烃);对处理以后的单矿物颗粒样品 用 6%的盐酸溶液处理,除去单矿物表面的方解石胶 结物后,用蒸馏水冲洗至中性,干燥后用二氯甲烷+

中国科学院知识创新重要方向项目(批准号: KZCX 3-5W-128)、国家自然科学基金(批准号: 40272065)、气体地球化学重点实验室基金(SJF03-02,04)资助。

甲醇 (体积比 93: 7)溶剂索氏抽提 48小时得到单矿 物表面粘附或滞留的烃类 (简称束缚烃)。用经活化 的硅胶 一氧化铝 (质量比 3: 1)色层柱对上述三类烃 进行族组分分离,依次用正己烷、苯、氯仿、甲醇洗提 获得饱和烃馏分、芳烃馏分、氯仿馏分及强极性馏分。 对其饱和烃馏分进行 GC一MS分析。处理样品所用 试剂均重蒸 2次,玻璃仪器均用洗液洗涤。

仪器分析条件: 气相色谱 -质谱联用仪(GC-MS)由美国安捷伦科技公司(Agilent)制造。为 HP6890N型气相色谱与HP5973型(四极矩质谱仪) 质谱联用仪。色谱条件: HP-5弹性石英毛细管柱 (30m×0 25mm×0 25比m),柱箱始温 80℃,恒温 2 min后,以4℃/min程序升温至 290℃,恒温 30min,气 化室温度为 280℃;载气为高纯度的氦气。质谱条 件:离子源为 EI离子源温度 230℃,电离能 70eV。 GC与 MS接口温度为 280℃。

长链烷基苯化合物是依据保留时间、GC-MS仪器系统所带的 N BT02 谱库和文献^{[1][2]}对比确定的。

3 结果和讨论

31 长直链(正构)烷基苯的分布

长链烷基苯的分布在游离烃、封闭烃和束缚烃中 差异明显,为了表征上述三类烃的热演化程度,从它 们芳烃馏分的甲基菲指数换算成镜质体反射率 (R_c), 其平均值从束缚烃、封闭烃到游离烃分别为 0 63 0 74和 0 82 反映成熟度逐渐增加。图 1为样 品 SC5的游离烃、封闭烃和束缚烃长链烷基苯 (m / z92)的质量色谱图。由图可知,长链烷基苯的碳数分 布范围在 C₁₂-C₃₀ 主峰碳数为 C₁₈, 具有低分子量化 合物占优势的特点:同一样品从束缚烃、封闭烃到游 离烃,即随着烃类热演化的增加,烷基苯碳数分布前 移 (图 2), 即高碳数的烷基苯的相对含量趋于降低, 其它 5个样品也具有上述类似的特征。这可能与该 类化合物的前身物不断释放产生的稀释作用有关。 长直链烷基苯在 C₁₆-C₂₀范围内, 其游离烃、封闭烃、 束缚烃的 OEP平均值分别为 0 69,0 58和 0 82 具 有较明显的偶碳数优势 (图 3), 可以看出这三类烃也 略有差异,封闭烃的偶碳优势明显一些,游离烃次之, 束缚烃的相对较弱。

3 2 长支链烷基苯异构体的分布特征

图 4是不同赋存状态烃的长支链烷基苯 (m /z 91)质量色谱图 (部分)。 C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₁₉为正构 (长直链)烷基苯。*i*C₁₇、*i*C₁₈和*i*C₁₉烷基苯异构体的 出峰位置分别在*n*C₁₅、*n*C₁₆和*n*C₁₇正构体之后。*i*C₁₇ (1-4)、*i*C₁₈(5-8)、*i*C₁₉(9-12)分别是碳数17、18 和19的长支链烷基苯化合物(出峰位置和名称见图 4和表1)。三类烃中,异构体的相对丰度差异明显, 其中束缚烃异常丰富,封闭烃次之,而游离烃则相对 较低。图5纵坐标为其它碳数烷基苯及异构体与C₁₈



图 1 西峰油田油砂 (样品 SC5)中不同赋存状态烃 m /z 92 (烷基苯)质量色谱图



reservoir in X ifeng oilfield

reservoir in Xifeng oilfield 1.0 3 封闭烃 0.8 相 对 0,6 丰 度 0.4 0.2 0.0 C23 C25 C27 C29 Cat (19 C15 CUT (21 CB 碳数分布







图 3 西峰油田延长 组油砂抽提物中不同赋存状态烃 的烷基苯的 OEP分布图

Fig 3 The OEP distribution features of bng chain alkylbenzene of oil sand extracts in different state from Y anchang formation sandstone reservoir in X ifeng oilfield



Fig. 4 m/z 91 M ass chromatograms (bng chain a kylbenzene) of saturated hydrocarbon fraction of oil in different state from the sandstone reservoir in X ifeng oilfield



图 5 西峰油田油砂中不同赋存状态烃长链 烷基苯化合物分布图(部分)

Fig. 5 Distribution features of bng chain a kybenzene of oil in different state from the sandstone reservoir in X ifeng oilfield

相对丰度的比值,表示了三类烃中异构烷基苯的丰富 程度。C₁₈和 C₁₉异构烷基苯分别与 C₁₆和 C₁₇正构烷 基苯的比值,在游离烃中,其值不到 0 10,而在封闭 烃中则达 0 50左右;在束缚烃中,则高达 1 1~2 8 对 SC2-4和 SC5-4样品 (束缚烃)加入微量高岭土,置 于充氦气的玻璃安培瓶中,在 285℃分别恒温 70小 时和 90小时后,用氯仿萃取后直接用 GC一MS分析, 结果显示长链异构烷基苯分别与 C₁₆和 C₁₇正构烷基苯 的比值,比原样减少了约 50%;加热 90小时后,异构 烷基苯基本全部消失。这说明异构烷基苯相对丰度 的变化与热演化有关。

3 3 长直链烷基苯的成因探讨 油砂样品中检出异常丰富的长链烷基苯系列化 合物,这与研究区西峰油田在延长期的沉积环境密切 相关。晚三叠世延长期,鄂尔多斯盆地经历了湖泊由 形成、发展到消亡的完整的演化过程,长₁₀一长₈油层 组时,湖盆持续下沉,长₇时水体达到最深,长₆时湖盆 开始收缩,盆地的西南缘原来的水下扇演变成扇三角 洲并向湖心推进^[10]。所采样品就是在上述半深湖一 深湖沉积环境形成的。Pr/C₁₇—Ph/C₁₈的关系图上, 可以看出菌藻类对成烃的贡献^[9]。这是由于在分散有 机质最为富集的深湖相沉积中,陆源有机质所占的比 重较小,有利于腐泥型生油岩的产生^[11]。上述环境及 成烃母质的发育为烷基苯的形成提供了物质条件。

烷基苯先驱物的观点较多。研究区处于水体较 深的湖相淡水环境,蓝绿藻中的类胡萝卜素的生物降 解^[5]和其先驱物为喜盐细菌^[12]的观点,可能不是本 区长链烷基苯的主要成因。天然脂肪的脂肪酸具有 偶数碳原子。藻类中的脂肪酸以 $C_2 - C_3$ 范围内的 偶数碳直链单羧酸为主。高等植物类脂化合物中偶 碳数直链饱和脂肪酸以 $C_8 - C_{26}$ 为主。成岩作用过程 中直链脂肪酸环化脱羧形成烷基环己烷,进而脱氢芳 构化形成烷基苯^[13]。R gby实验证实,生物体中简单 的芳烃化合物在矿物催化作用下与脂肪酸发生反应, 生成烷基苯^[14]。Leroy E llis 等在粘土矿物催化作用 下,实验证实石油中烷基甲苯和烷基二甲苯来源于源 岩中脂肪酸的环化及随后异构化和甲基化作用过 程^[15]。

本研究区长链烷基苯的形成可能是菌藻类和高 等植物类脂化合物中的脂肪酸,在粘土矿物等催化作 用下发生环化脱羧形成烷基环己烷,再脱氢芳构化形 成烷基苯,当然也不排除单环芳烃与脂肪酸烷基化反 应,生成直链烷基苯的可能。研究区束缚烃、封闭烃 中异常丰富的长链烷基苯的异构体,缘于早期形成的 长链烷基苯通过β分裂、单分子均裂形成苯甲基、烯 烃,苯甲基通过氢转移到长链烷基苯的 α碳上,烯烃 再与α碳结合形成带支链的烷基苯的缘故^[16]。上述 长链烷基苯的形成,成烃母质必须处在较强的还原环 境,这与链烷烃的研究结果相一致^[9]。

3 4 长链烷基苯与油气演化、成藏的关系

油气的成藏是从烃源岩不断地进入储层聚集成 藏的过程,赋存于砂岩中不同赋存状态游离烃、封闭 烃和束缚烃,反映了石油不同演化阶段的产物。长链 烷基苯在上述不同赋存状态烃的分布特征表明,其演 化与成熟度有关。图 6.7分别表示了长链烷基苯 C₁₈ 异构体和 C₁₆正构体比值与镜质体反射率(成熟度)

及 C₁₉异构体和 C₁₇正构体比值与镜质体反射率 (成 熟度)的关系,上述8个参数随着成熟度的增加,其比 值均表现出由高变低的趋势。束缚烃主要存在于石 英次生加大边颗粒表面,油气一旦进入砂岩,其中的 沥青质和胶质等大分子被颗粒表面优先吸附,而它也 可以吸附一些弱极性或非极性分子,这些被后期的碳 酸盐胶结物所封闭,保存了早期部分油气,具有较低 的成熟度,保留了相对多的长链烷基苯的异构体。封 闭烃为碎屑颗粒的封闭空间残余油气,成熟度比束缚 烃的高,长链烷基苯的异构体含量相对较少,它也参 与了油气的演化。游离烃为储层连通的开放孔隙空 间的油气、长链烷基苯的异构体含量相对很小、正构 体相对较多,后期成熟的油气不断的进入储层,其反 映了后期油气的特征。这些长链烷基苯系列化合物 在束缚烃、封闭烃、游离烃的分布特征及其成熟度,表 明了油气从烃源岩进入储层成藏的先后差异。



图 6 实验样品 (SC3) 中 C₁₈长链烷基苯异构体 (5 6 7, 8) / C₁₆正构烷基苯的比值与镜质体反射率的关系图

Fig. 6 the relationship between iso- C_{18}/nC_{16} of bng chain









Table 1 The isomers parameters of long-branched chain

alkylbenzene b) y	GC—M	IS a	inalysis
----------------	-----	------	------	----------

峰号	分子式	分子量	化合物名称	结构式
1	C17H28	232	1-戊基-己(6碳)基苯	o~~
2	C ₁₇ H ₂₈	232	1-丁基-庚(7 碳)基苯	of
3	C ₁₇ H ₂₈	232	1-丙基-辛(8 碳)基苯	ot
4	C ₁₇ H ₂₈	232	1-乙基-壬(9碳)基苯	0
5	C ₁₈ H ₃₀	246	1-戊基-庚(7碳)基苯	ot
6	C ₁₈ H ₃₀	246	1-丁基-辛(8碳)基苯	of
7	C ₁₈ H ₃₀	246	1-丙基-壬(9 碳)基苯	o
8	C ₁₈ H ₃₀	246	1-乙基-葵(10碳)基苯	0
9	C ₁₉ H ₃₂	260	1-戊基-辛(8 碳)基苯	0
10	C ₁₉ H ₃₂	260	1-丁基-壬(9 碳)基苯	o~~~
11	C19H32	260	1-丙基-葵(10 碳)基苯	0 ^{-/}
12	C ₁₉ H ₃₂	260	1-乙基-十(碳)基苯	0 ^t

4 结论

(1)长链烷基苯在 C₁₅-C₂₀范围内具有明显的偶碳优势,在游离烃、封闭烃和束缚烃的 OEP 值表明, 其分布和形成受热演化程度的影响。

(2)随着热演化程度的增加,长链正构烷基苯的 碳数分布前移;长链烷基苯异构体的相对丰度减小; 而长链正构烷基苯的相对丰度增加。

(3)研究区丰富的烷基苯化合物,进一步验证了 来自菌藻类和高等植物类脂化合物的脂肪酸,在粘土 矿物等催化作用下,发生环化脱羧形成烷基环己烷, 再脱氢芳构化形成烷基苯,或者单环芳烃与脂肪酸烷 基化反应,生成直链烷基苯。已形成的长链烷基苯通 过β分裂、氢转移,使形成的烯烃再与α碳结合形成 带支链的烷基苯。

(4)长链烷基苯系列化合物在束缚烃、封闭烃、 游离烃的分布特征,表明了油气进入储层成藏的时间 差异。

参考文献 (R eferences)

- 卢松年,等.中国某些稠油中的生物标记化合物.见:中国科学院地 球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1986).贵阳:贵 州人民出版社,1987.21~31[Lu Songnian, et al. Biomark ers in some thick oil from China In Institute of Geochemistry A cademia Sinica Annual Research Reports of Organic Geochemistry Laboratory, 1986 Guiyang Guizhou People's Publishing House, 1987.21~31]
- 2 傅家谟,等. 我国某些煤成油母质的生物标志物组成特征. 见:中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报 (1986).贵阳:贵州人民出版社, 1987 32~49[Fu Jim q. et al. Biemarkers composition of certain Chinese oil-potential coalminerals In Institute of Geochemistry Academia Sinica Annual Research Reports of Organic Geochemistry Laboratory, 1986 Guiyang Guizhou People's Publishing House, 1987 32~49]
- 3 范璞, 孟仟祥, 程学惠, 等. 指示沉积古环境的生物标记化合物. 见: 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放实验室研究 年报(1987). 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1988. 48~78[Fan Pu Meng Qianxiang Cheng Xuehui et al. Bim arkers indicating sedimentary paleoenvironments In Biogeochemistry and Gas Geochemistry Laboratory, Lanzhou Institute of Geology, Chinese A cademy of Sciences Annual Research Report(1987). Lanzhou: Gan su Publishing House of Science and Technology, 1988. 48~78]
- 4 范璞,李景贵.中国陆相原油生物标志化合物的特征.见:中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放实验室研究年报 (1986).兰州:甘肃科学技术出版社,1987.106~120[Fan Pu, Li Jinggui Characteristics of bim arkers in crude oil from continental facies in China In Biogeochen istry and Gas Geochem istry Laboratory Lanzhou Institute of Geology, Chinese A cademy of Sciences Annual research Report(1986). Lanzhour Gan su Publishing House of Science and Technobgy, 1987.106~120]
- 5 李新宇,罗斌杰.原油中芳烃化合物特征.见:中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放实验室研究年报(1988-1989). 北京:科学出版社,1991.105~118[LiXinyu, Luo Bin jie Characteristics of aromatic hydrocarbons in crude oils In Biogeochemistry and Gas Geochemistry Laboratory, Lanzhou Institute of Geology, Chinese A cademy of Sciences Annual Research Report(1988-1989). Beijing Science Press 1991 105~118]
- 6 黄第藩,等.煤成油的形成和成烃机理.北京:石油工业出版社, 1995.165~166[Huang Difan, et al Oil from Coad Formation and Mechanism. Beijing Petroleum Industry Press, 1995.165~166]
- 7 唐运千,卢冰,厉善华.南海沉积物中烷基环己烷、烷基苯、胡萝卜 烷和萜烷等化合物.东海海洋, 1997, 15(3): 37~45[TangYunqian, Lu Bing Li Shanhua A kyl-cyclohexane a ky benzene, carotene, sterane and terpane compounds in core from the south China sea Donghai M arine Science, 1997, 15(3): 37~45]
- 8 林青,林壬子,朱雷.长直链烷基苯的异常分布及其成因探讨.地 质地球化学,2003 31(3):1~5[LinQing LinRenzi ZhuLei Anom abus distribution of long-straight drain akybenzenes and heir ori-

gin. Geology-Geochem istry, 2003, 31(3): 1~5]

- 9 史基安,赵欣,王金鹏,等. 油藏储层中不同赋存状态烃类地球化学 特征: 链烷烃. 沉积学报, 2005 23(1): 162~169 [Shi Ji an, Zhao Xin W ang Jinpeng et al. Geochemical characteristics of oil sand extracts in different state from sandstone reservoir linear hydrocarbon Acta Sed in entobgica Sinica, 2005, 23(1): 162~169]
- 10 宋国初,李克勤.陕甘宁盆地,见:吴崇筠,薛叔浩等编.中国含油 气沉积学.北京:石油工业出版社, 1983. 268~293 [Song Guochų LiKeqin. ShaanxiGan su-Ningxia basin. In Wu Chong jun Xue Shuhaq. et al. eds Petroliferous Basin Sedimentology. Beijing Petroleum Industry Press, 1983. 268~293]
- 11 黄第藩,李晋超主编,中国陆相油气生成.北京:石油工业出版 社,1982 21 [Huang Difan, Li Jin chaq, eds The Generation of Nonmarine Oil and Gas in China Beijing Petroleum Industry Press, 1982 21]
- 12 Connan J et al. Them icrobial input in carbonate anhydrite facies

of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala molecular approach Organic Geochem istry, 1986, 10 $3 \sim 31$

- 13 Ingram L L, E llis J C on parative study of o il shales and shale oils from the M ahogang zone, green river Formation (U. S. A.) and Kerosene creek seam, R undle formation (Australia). Chem ical Geo logy 1983, 38 185~212
- 14 Rigby D, Gilbert T D, Snith JW. The synthesis of alkyl aromatic hydrocarbons and its geochemical in plications Organic Geochemistry 1986, 9(3): 255~264
- 15 Leroy Elliş et al. Geosynthesis of organic compounds . Formation of a kylto luenes and alkykyknes in sediments Geochinica et Cosmochinica A cta, 1995, 59 (24): 5133~5144
- 16 Valerie burk ke-vitzthum, et al kinetic effect of akykarmatics on the them al stability of hydrocarbons under geological conditions Organic Geochemistry 2004, 35: 3~ 31

Geochem ical Characteristics of O il Sand Extracts in D ifferent State from Sandstone Reservoirs long chain alkyl benzenes a case study from Yanchang Formation of Triassic in Ordos basin

ZHAO X $\mathbf{n}^{1,2,3}$ SH I Ji-an¹ WANG J \mathbf{n} -peng^{1,3} WANG Q $\mathbf{i}^{1,3}$ LU Long-fei^{1,3} WANG Le $\mathbf{i}^{1,3}$ WANG Y ou-x \mathbf{iao}^{1}

1 (Key Laboratory of Gas Geochem is try, Institute of Geology and Geophysics, Chinese A cadem y of Sciences, Lanzhou 730000) 2(School of Earth Science and Land Resources, Changán University, Xián 710054) 3(Graduate school of Chinese A cadem y of Sciences, Beijing 100039)

Abstact Saturated hydrocarbon fractions of free oil sealing oil and bound oil which are extracted from six oil sands of Yanchang Formation in X ifeng oilfield of northwestem Ordos Basin. Northwest China have been analyzed by GC / MSD(6890N / 5973N) in order. The long chain alkyl benzenes in six samples show an even carbon number predominance ranging from C_{16} to C_{20} in carbon number. Our study shows that maturity has an effect on the evolution of bing chain alkyl benzenes, that is, with the increase of maturity, the carbon number distribution of a kyl benzenes shifts to the lower homologues isomers, relative abundance of alkyl benzenes isomeride decreases, whereas n-alky benzenes increase. Long chain alkyl benzenes is the product of cyclization-decarboxylation-aromatization of fatty acid, with the help of claym inerals catalytic effect, which comes from bacteria, seased and higher plant lip id or the reaction product of monocylic aromatics and fatty acid alkyl group under the same conditions. The formed long and linear chain alkyl benzene changes into benzene methyl and alkene through β -scission and monomolecular homolysis, and then benzene methyl shifts to the position of α -Caibon in the long chain alkyl benzene hrough H-transfers. The finding of bing chain a kyl benzene proves the relatively strong reducing environments during deposition at that time. The distribution characteristics of long chain a kyl benzene in different state hydrocarbon can be used for petroleum accumulation dating.

Keywords reservoir, long chain a kyl benzenes, hydrocarbon in different state, Y an chang Formation