

文章编号: 1000-0550(2006) 01-0129-06

# 砂岩储层中不同赋存状态油砂抽提物的 地球化学特征: 长链酮 ——以鄂尔多斯盆地三叠系延长组为例

赵欣<sup>1,2,3</sup> 史基安<sup>1</sup> 谢正温<sup>4</sup> 王琪<sup>1</sup> 王有孝<sup>1</sup>

(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 4 长庆石油勘探局 西安 710021)

**摘要** 对采自西峰油田三叠系延长组六个油砂样品中游离烃、束缚烃的饱和烃、芳烃和氯仿馏分进行了系统的分析。在氯仿馏分中检测出一系列异常丰富的正构烷基酮化合物,其碳数分布范围  $C_{13} \sim C_{33}$ , 具有强烈的奇碳优势。研究表明: 正构烷基酮的演化受热演化(成熟度)的影响,在成熟度较低的束缚烃中,主要分布正构烷基-2-酮;而在成熟度较高的游离烃中,主要为正构烷基-3,4,5,6(或更高)-酮异构体。表现为随着成熟度的增加,正构烷基酮的羰基( $:CO$ )由 2 位向更高位迁移的趋势。正构烷基酮的形成是由于菌藻类和高等植物类脂中的脂肪酸,在粘土矿物等催化作用下,经  $\beta$ -氧化后脱羧基而形成。在束缚烃和游离烃中正构烷基酮的分布特征,可用于油气成藏差异的研究。

**关键词** 油藏储集层 不同赋存状态烃 正构烷基酮 延长组

**第一作者简介** 赵欣 男 1968 年出生 博士研究生 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

沉积物中发现的各类来自不同母源的有机化合物,可提供沉积物成岩演化过程的重要信息。原油和烃源岩中的正构烷基酮系列化合物是指示烃类热演化程度和沉积环境的特征性生物标志化合物。同一碳数的正构烷基酮由于所含羰基( $:CO$ )在烃基中位置的不同,可有正构烷基-2,3,4,5,6(或更高)-酮的异构体。在现代湖泊沉积物<sup>[1,2,3]</sup>,土壤、泥炭<sup>[4]</sup>,煤<sup>[5]</sup>,海陆过渡相沉积物<sup>[6,7]</sup>以及海相沉积物<sup>[8]</sup>中,均检测出正构烷基-2-酮。在原油<sup>[9,10]</sup>、固体沥青质<sup>[11]</sup>、烃源岩抽提物<sup>[12]</sup>中,检测出正构烷基-2,3,4,5(或更高)-酮。

鄂尔多斯盆地石油勘探历史悠久,主要层系为三叠系延长组和侏罗系延安组。西峰油田地处鄂尔多斯盆地西南部伊陕斜坡,是近年来发现的一个亿吨级大油田。该区紧临中生界延长组生烃中心,以长 7 段为主的暗色泥岩、碳质泥岩及油页岩发育。泥岩有机碳含量 4%~8%;有机质类型为腐泥型或少量的腐植腐泥型;有机质主要为中等成熟度。储集层主要为

长 8 段的孔隙型碎屑岩。本文报道了鄂尔多斯盆地西峰油田三叠系延长组 6 个油砂样品游离烃和束缚烃中一系列烷基酮化合物的分布特征,探讨了成因机制以及在油气成藏研究中的意义。

## 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 和长 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<sup>[13]</sup>,其步骤如下:将油砂表面经清洗后,选取粉碎至 0.5~1.5 mm 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,单矿物颗粒主要是石英和少量的长石颗粒,并用二氯甲烷+甲醇(体积比 93:7)溶剂索氏抽提 48 小时;对处理后的单矿物颗粒样品用 6% 的盐酸溶液处理,除去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+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-氧化铝(质量比 3:1)色谱柱对上述游离烃和束缚烃进行族组分离,依次用正己烷、苯、氯仿、甲醇洗提获得饱和和馏分、芳烃馏分、氯仿馏分及强极性馏分。对每个样品的各馏分进行 GC-MS 分析。其详细的分析条件见笔者的报道<sup>[13]</sup>。正构烷基酮化合物是依据保留时间、GC-MS 仪器系统所带的 NIST02 谱库和已有文献对比确定的<sup>[10 11]</sup>。

上述实验由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完成。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 正构烷基酮的分布

##### 3.1.1 束缚烃中正构烷基酮的分布特征

在束缚烃中主要检测出正构烷基-2 酮,正构烷基-3,4,5,6 酮的相对丰度很低。图 1 为 SC3-4 样品正构烷基酮 ( $m/z58$ ) 的质量色谱图,化合物的质谱鉴定结果见图 2-a f。

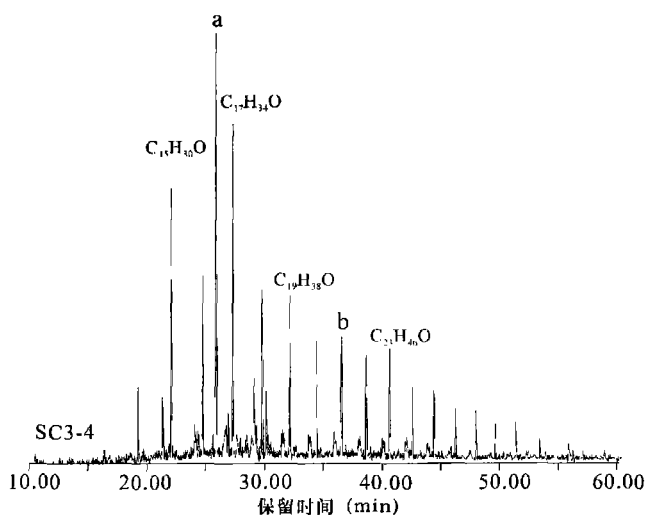


图 1 SC3-4 样品束缚烃正构烷基-2 酮 ( $m/z58$ ) 质量色谱图

Fig 1 Mass chromatograms of alkane-2-ones ( $m/z58$ ) in bounded oil (Sample SC3-4)

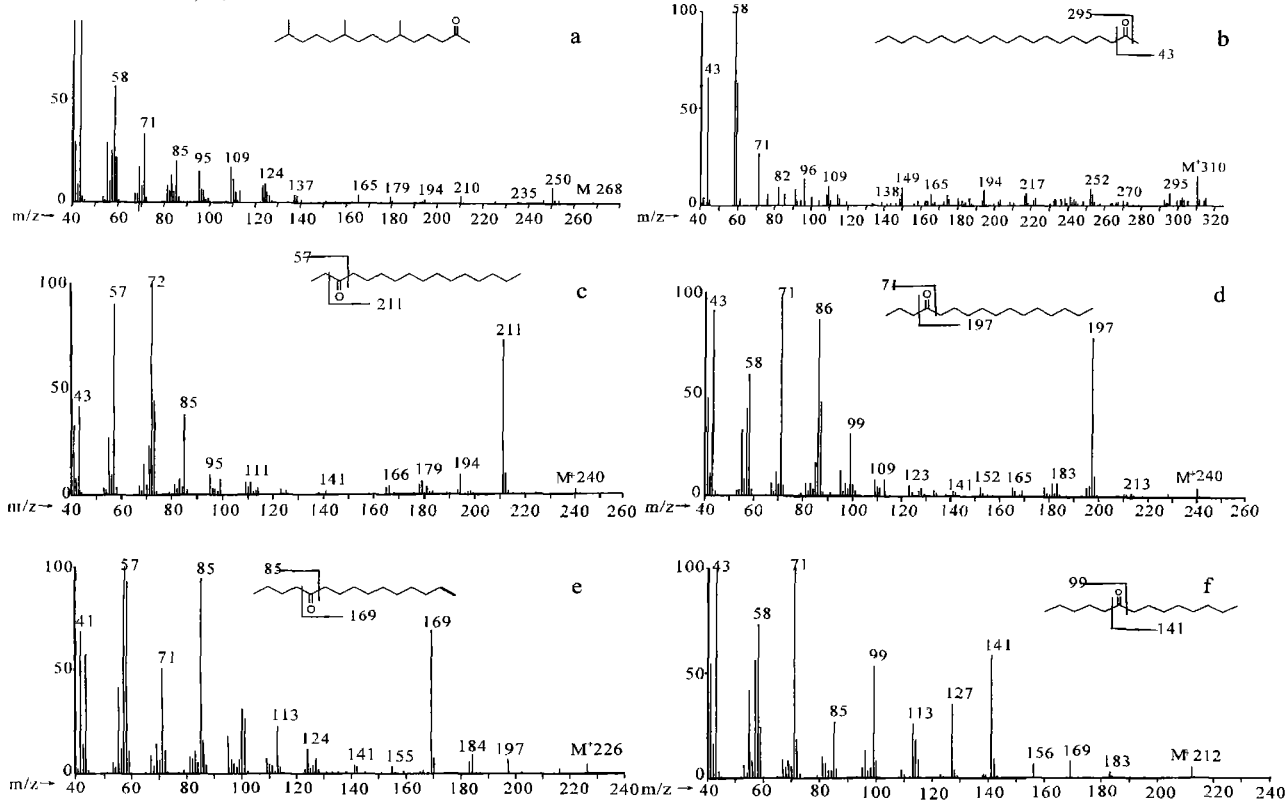


图 2 延长组油砂抽提物氯仿馏分检测出的部分酮类化合物质谱图

(a) 6,10,14-三甲基十五烷-2 酮; (b) 正二十一烷-2 酮; (c) 正十六烷-3 酮; (d) 正十六烷-4 酮; (e) 正十五烷-5 酮; (f) 正十四烷-6 酮。

Fig 2 Mass spectra of a) heneicosan-2-one, b) heneicosan-2-one, c) hexadecan-3-one, d) hexadecan-4-one, e) pentadecan-5-one, f) tetradecan-6-one.

从图可知,正构烷基-2酮的碳数分布范围  $C_{13}$ ~ $C_{31}$ (图 3),主峰碳数为  $C_{17}$ ,低分子量化合物相对丰度较高并具有强烈的奇碳数优势(表 1)。在束缚烃中还检出了异常丰富的 6-10-14-三甲基十五烷-2-酮。

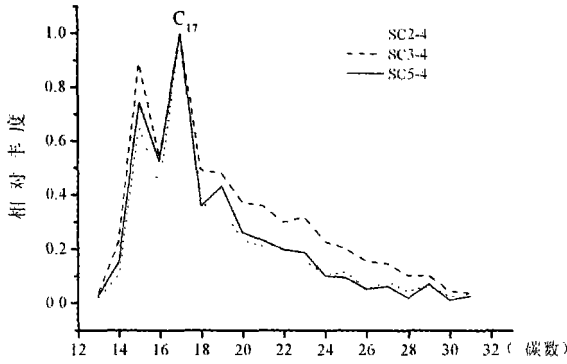


图 3 束缚烃中正构烷基-2酮的分布图

Fig 3 Distribution features of alkan-2-ones in the bounded oil

表 1 束缚烃中正构烷基-2酮的分析资料

Table 1 Analytical data of alkan-2-ones in bounded oil

样品号	碳数范围	主峰碳	$iC_{18}$	$C_{21}H_{42}O^+$	OEP	OEP
			$/nC_{17}H_{34}O$	$/C_{20}H_{40}O^+$	$(C_{15-19})$	$(C_{23-27})$
SC2-4	13~31	$C_{17}$	2.05	4.29	2.21	1.47
SC3-4	13~31	$C_{17}$	1.72	2.79	1.78	1.08
SC5-4	13~31	$C_{17}$	1.87	4.69	2.02	1.30

6-10-14-三甲基十五烷-2-酮。注:样品 SC1-4、SC4-4、SC6-4 的氯仿馏分含量少,未获得检测结果。

### 3.1.2 游离烃中正构烷基酮的分布特征

图 4 是 SC3-1 样品游离烃正构烷基酮 ( $m/z 58+72$ ) 的质量色谱图。图 2 中 c-f 为化合物质谱图。在游离烃中正构烷基酮的碳数分布范围为  $C_{13}$ ~ $C_{33}$ ,主峰碳为  $C_{19}$ ~ $C_{21}$ ,  $C_{21}/C_{22}$  比值为 1.07~2.31, OEP ( $C_{19-23}$ ) 为 0.95~0.97。在游离烃中,主要检测出正构烷基-3、4、5、6-酮,几乎检测不到正构烷基-2-酮(在可检测的范围内),3 位酮丰度较高,5 位、 $\geq 6$  位正构烷基酮位于 4 位酮的前侧。

### 3.2 正构烷基酮异构体分布与热演化(成熟度)的关系

为了探讨正构烷基酮分布特征与成熟度的关系,将游离烃和束缚烃芳烃馏分分析结果计算的甲基菲指数换算成镜质体反射率 ( $R_c$ ) (图 5)。可以看出,同一样品束缚烃的成熟度小于游离烃。图 6 是样品游离烃和束缚烃饱和烃馏分的  $\alpha\alpha C_{29}$  甾烷  $20S/(20S+20R)$  和  $C_{29}$  甾烷  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  比值相关图,亦显

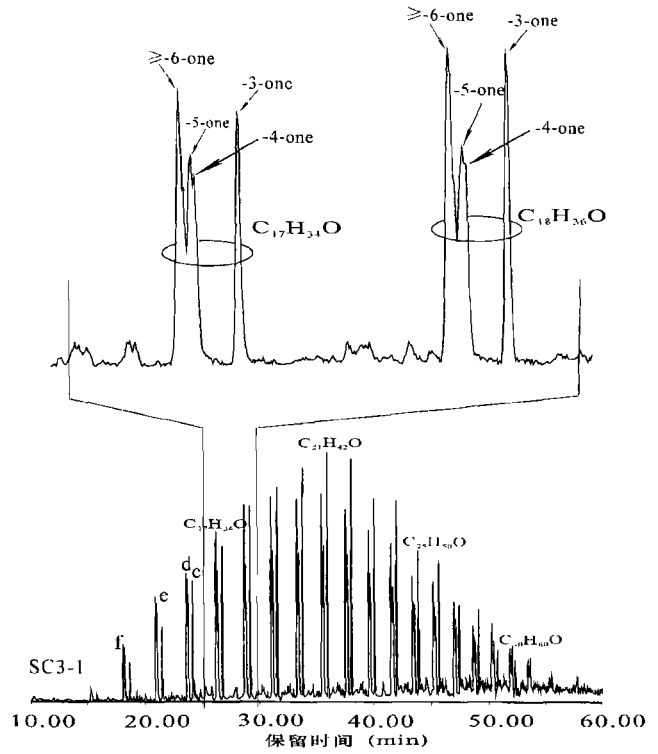


图 4 SC3-1 样品游离烃正构烷基酮 ( $m/z 58+72$ ) 的质量色谱图

Fig 4 Mass chromatograms of alkanones ( $m/z 58+72$ ) in free oil (Sample SC3-1)

示出束缚烃的成熟度小于游离烃。同时,为了便于对比,分析了轮 9 井原油中的烷基酮化合物,其碳数分布范围  $C_{14}$ ~ $C_{27}$ ,主峰碳为  $C_{17}$ ~ $C_{19}$ ,主要为正构烷基-6-酮(或更高)系列化合物。该原油的成熟度大于实验样品游离烃的成熟度。

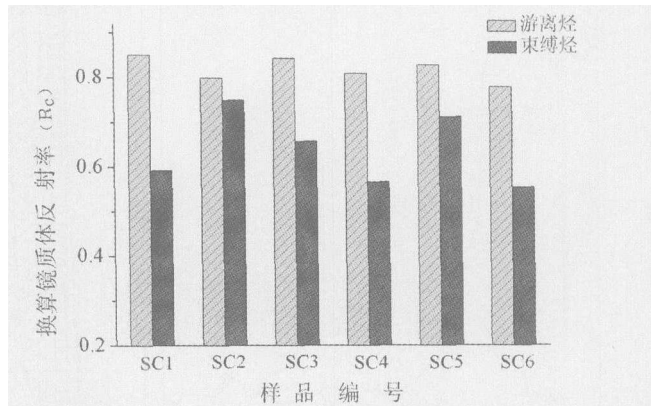


图 5 油砂抽提物中游离烃和束缚烃的换算镜质体反射率 ( $R_c$ ) 分布直方图

Fig 5 Block diagrams of calculated vitrinite reflectance of free oil and bounded oil

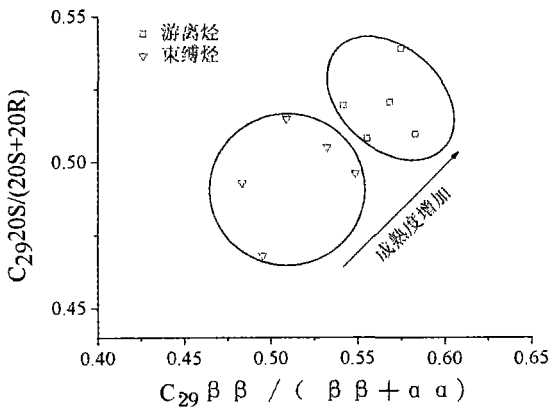


图 6 油砂抽提物中游离烃和束缚烃的 C<sub>29</sub>甾烷 20S/(20S+20R)和 ββ/(ββ+αα)比值相关图

Fig 6 Cross plots of C<sub>29</sub> sterane 20S/(20S+20R) and ββ/(ββ+αα) ratios for the free oil and bounded oil

上述束缚烃 (SC3-4, R<sub>c</sub>% = 0.66)、游离烃 (SC3-1, R<sub>c</sub>% = 0.84)和轮 9 井原油 (R<sub>c</sub>% > 0.9)中, 正构烷基酮异构体的分布特征见图 7, 图中仅取 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O 一段保留时间的质量色谱图。从图可知, 在束缚烃中, 正构烷基-2 酮占绝对优势, 正构烷基-3, 4, 5, 6(或更高)-酮的丰度很低; 在成熟度较高的游离烃中则正好相反, 正构烷基-3, 4, 5, 6(或更高)-酮的丰度很高, 正构烷基-2 酮几乎检测不到(在可检测的范围内); 而成熟度更高的轮 9 井原油样品中, 主要是正构烷基-6(或更高)-酮。其它碳数正构烷基酮的异构

体也具有上述类似的分布特征。这反映出正构烷基酮异构体的分布, 与其所处烃的热演化(即成熟度)有关。这是由于束缚烃和游离烃这些不同成熟度的烃类, 是在一定温度和压力条件下阶段性演化的产物, 羰基在这些正构烷基酮上不同位的分布, 与其对应的烃类当时的温压条件相一致。在研究区油砂样品的束缚烃中均检测到异常高丰度的 6, 10, 14-三甲基十五烷-2 酮, 它是植醇降解作用最可能的初始产物<sup>[14]</sup>, 表明该烃类(原油)为低成熟原油<sup>[9]</sup>。它是通过氧化途径而形成的, 已被提出作为沉积过程中氧化条件的标志。而在成熟度较高的游离烃中未检测到该化合物, 亦印证了游离烃比束缚烃的成熟度更高。

### 3.3 正构烷基酮的成因探讨

在油砂样品中异常丰富的正构烷基酮系列化合物的检出, 与研究区西峰油田在晚三叠世延长期的沉积环境和发育的生物密切相关。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<sub>10</sub>-长<sub>8</sub>油层组时, 湖盆持续下沉, 长<sub>7</sub>时水体达到最深, 沉积了最主要的生油层, 长<sub>6</sub>时湖盆开始收缩, 盆地西南缘原来的水下扇演变成扇三角洲并向湖心推进<sup>[15]</sup>。所采油砂样品就是在上述半深湖-深湖沉积环境下形成的。在 Pr/C<sub>17</sub> ~ Ph/C<sub>18</sub>关系图上, 可以看出烃源岩的母质为 I 型干酪根, 菌藻类对成烃有很大的贡献<sup>[13]</sup>。这是由于在分散有机质最为富集的深湖相沉积物中, 陆源有机质所占的比重

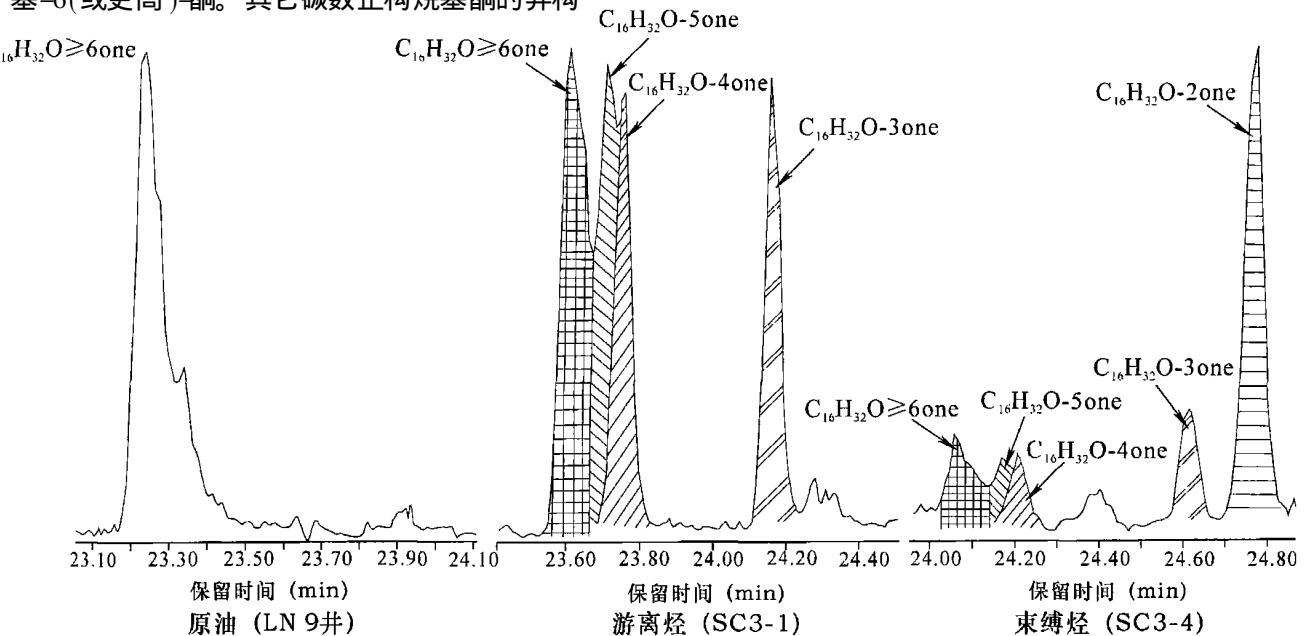


图 7 不同样品中 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O 正构烷基酮异构体 (m/z 58+72+86+100+114+128) 质量色谱图

Fig 7 Expanded scale identifying resolved C<sub>16</sub> ketone isomers (m/z 58+72+86+100+114+128) in samples with different maturity

较小,有利于腐泥型生油岩的形成<sup>[16]</sup>。上述环境及成烃母质的发育为正构烷基酮的形成提供了物质基础。

Brassell等<sup>[8]</sup>和 Volkmann等<sup>[7]</sup>认为,正构烷基-2-酮由正构烷烃经微生物氧化作用或脂肪酸经 $\beta$ -氧化后脱羧而形成。样品 SC3-1、SC3-4 正构烷烃的主峰碳分别为  $n$ -C<sub>18</sub>、 $n$ -C<sub>27</sub>; 样品 SC3-1、SC3-4 正构烷基酮的主峰碳分别为  $n$ -C<sub>17</sub>、 $n$ -C<sub>21</sub>。显然,沉积物中正构烷烃的细菌氧化作用不可能产生上述正构烷基-2-酮分布。

研究区正构烷基酮的形成可能是由于细菌、藻类和高等植物类脂中的脂肪酸,在粘土矿物等催化作用下,经 $\beta$ -氧化后脱羧而形成正构烷基-2-酮。已形成的正构烷基-2-酮,通过加氢作用形成正构烷基-2-醇,再脱氢作用形成 $\beta$ -烯炔,或者 $\alpha$ -烯炔在酸的催化下的异构化作用,形成 $\beta$ -烯炔经水合作用,形成正构烷基-3-醇,发生脱羟基作用形成正构烷基-3-酮。4、5、6等位的酮按照类似的途径形成<sup>[10]</sup>。这一反应途径,较好地解释了成熟度较低的束缚烃中主要是正构烷基-2-酮,而成熟度相对较高的游离烃中主要是-3、4、5、6-酮,成熟度更高的轮 9 井原油,主要是 $\geq 6$ -酮这一分布现象。

### 3.4 正构烷基酮的分布与油气成藏的关系

在油气演化的早期,其成熟度较低,从烃源岩进入经过石英次生加大边作用的砂岩孔隙中,以束缚烃的赋存形式吸附于石英颗粒表面,这种束缚烃主要是正构烷基-2-酮。然后砂岩再经过碳酸盐的胶结作用等一系列的成岩演化过程。游离烃为储层连通的开放孔隙空间的油气,反映了后期进入孔隙中的油气特征,经过了比较高的成熟演化,直链酮在粘土矿物和细菌等作用下发生氧化还原反应,形成 3、4、5 等更高位酮。赋存于砂岩储层中的束缚烃和游离烃,是在成岩演化阶段<sup>[17]</sup>捕获的油气。不同异构体的长链酮化合物在束缚烃和游离烃中的检出,表明砂岩储层中捕获的束缚烃,比游离烃更早的侵位于储层中。

## 4 结论

(1) 在成熟度较低的束缚烃中,正构烷基-2-酮的碳数分布范围为 C<sub>13</sub> ~ C<sub>31</sub>,低碳数部分具有强烈的奇碳优势,6、10、14-三甲基十五烷-2-酮的检出反映其低的成熟度;而在成熟度较高的游离烃中,主要为正构烷基-3、4、5、6(或更高)-酮,表现为随着成熟度的增加,正构烷基酮的羰基(:CO)位数,有向更高位迁移的趋势。

(2) 正构烷基酮的形成是由于菌藻类和高等植物

类脂中的脂肪酸,在粘土矿物等催化作用下,经 $\beta$ -氧化后脱羧基而形成的。

(3) 正构烷基酮在油砂束缚烃和游离烃中的分布差异,反映了油气形成并进入储层以后成熟度演化的总趋势,为研究油气成藏过程提供了科学依据。

致谢 感谢中国科学院地质与地球研究所兰州油气资源中心孟仟祥研究员、房媛工程师在样品 GC-MS 分析中给予的帮助

### 参考文献 (References)

- 1 应光国,范璞. 青海湖沉积物中酮的成因. 中国科学 B 辑, 1992, 5: 514~518 [ Ying Guangguo Fan Pu. Ketone in the sediment of Qinghai Lake. Science in China (Series B) 1992, 5: 514~518 ]
- 2 Cravell P A, Eglinton G, and Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributor to lacustrine sediments. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 513~527
- 3 瞿文川,苏晨伟,张平中. 太湖沉积物中酮的提取、分离及 GC-MS 测定. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(1): 33~36 [ Qu Wenduan Su Chenwei Zhang Pingzhong. The extraction, isolation and determination of ketone in the sediment of Taihu Lake. Analysis and Testing Technology and Instruments, 1999, 5(1): 33~36 ]
- 4 Morrison R I and Birk W. Long-chain methyl ketones in soils. Chem. Ind., 1966, 66: 596~597
- 5 Evans R W, Kushwaha S C, Kates M. The lipids of Halobacterium marismortui, an extremely halophilic bacterium in the Dead Sea. Biochimica Biophysica Acta, 1980, 619: 533~544
- 6 Maria E Hernandez, Ralph Maria, Maria C, Peralba et al. Origin and transport of n-alkane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter. Organic Geochemistry, 2001, 32: 21~32
- 7 Volkmann J K, Gliban F T, and Johns R B. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 1817~1828
- 8 Brassell S C, Comert P A, Eglinton G, et al. The origin and fate of lipids in the Japan trench. In: Douglas A G, and Maxwell J R, eds. Advances in Organic Geochemistry. Oxford: Pergamon Press, 1979: 375~392
- 9 孟仟祥,张松林,崔明中,等. 不同沉积环境湖相低熟原油的芳烃分布特征. 沉积学报, 1999, 17(1): 112~120 [ Meng Qianxiang, Zhang Songlin, Cui Mingzhong, et al. Distribution features of aromatics in lacustrine low mature crude oils from different environments. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 112~120 ]
- 10 Leif R N, Simoneit B R T. Ketones in hydrothermal petroleum and sediment extracts from Guaymas basin, gulf of California. Organic Geochemistry, 1995, 23(10): 889~904
- 11 George S C, Jardine D R. Ketones in a Proterozoic dolerite sill. Organic Geochemistry, 1994, 21(8/9): 829~839
- 12 宋桂侠,惠荣耀,丁安娜,等. 松辽盆地滨北地区生物气源岩中醇、酮含氧化合物的地球化学特征. 天然气地球科学, 2004, 15(4):

- 360~366] Song Guixia, Huirongyao Ding an' na *et al.* Geochemical characteristics of natural bearing-oxygen compounds in source rocks of bigas Binbei area Songliao basin. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15 (4): 360~366]
- 13 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, Wang Jinpeng *et al.* Geochemical characteristics of oil sand extracts in different state from sandstone reservoir linear hydrocarbon. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(1): 162~169]
- 14 王铁冠等译. 沉积记录中的生物标志物. 北京: 科学出版社, 1991. 5 [Translated by Wang Tiegua, *et al.* Biological Markers in The Sedimentary Record. Beijing: Science Press, 1991. 5]
- 15 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 Guochu, Li Keqin. Shaanxi-Gansu-Ningxia basin. In Wu Chongyun, Xue Shuhao *et al.* eds. *Petroliferous Basin Sedimentology*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1983. 268~293]
- 16 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 Jinchao, eds. *The Generation of Nonmarine Oil and Gas in China*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1982. 21]
- 17 史基安, 王金鹏, 毛明陆, 等. 鄂尔多斯盆地西峰油田三叠系延长组长 6-8 段储层砂岩成岩作用研究. *沉积学报*, 2003, 21(3): 373~381 [Shi Ji'an, Wang Jinpeng, Mao Minglu *et al.* Reservoir sandstone diagenesis of member 6 to 8 in Yanchang Formation (Triassic), Xifeng oilfield, Ordos basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(3): 373~381]

## Geochemical Characteristics of Oil Sand Extracts in Different State from Sandstone Reservoirs *n*-alkaneones

—A case study from Yanchang Formation of Triassic in Ordos basin

ZHAO Xin<sup>1,2,3</sup> SHI Ji'an<sup>1</sup> XIE Zhen-wen<sup>4</sup> WANG Qi<sup>1</sup> WANG You-xiao<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

2. School of Earth Science and Land Resources, Chang'an University, Xi'an 710054;

3. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

4. Changqing Bureau of Petroleum Exploration, Xi'an 710021)

**Abstract** Ordos basin is an important Mesozoic-Cenozoic petroliferous basin in West China. Xifeng Oilfield in the southwest of Ordos Basin, was discovered in recent years. The crude oil reserve in this oilfield is about 100 million tons. Chloroform fractions of free oil and bound oil which are extracted from six oil sands of Yanchang Formation in Xifeng oilfield, have been analyzed by GC/MS. The *n*-alkaneones in six samples show an strong odd carbon number predominance, carbon number ranging from C<sub>13</sub> to C<sub>31</sub>. This study shows that thermal evolution (maturity) has an effect on the evolution of *n*-alkaneones. The *n*-alkane-2-ones distribute in bound oil with low maturity, whereas *n*-alkane-3, 4, 5, 6 (or more)-ones distribute in free oil with high maturity. That is, with the increase of maturity, the carbonyl group distribution of *n*-alkaneones shifts to the higher homologous isomers. The origin of these *n*-alkaneones has been attributed to microbial production from *n*-fatty acids from bacteria, seaseed and higher plant lipid by  $\beta$ -oxidation and decarboxylation. The distribution characteristics of *n*-alkaneones in different state hydrocarbon can be used in dating petroleum accumulation.

**Key words** reservoir; *n*-alkaneones; hydrocarbon in different state; Yanchang Formation