

张店地区生物标志化合物分析及应用

任霄宇

中石化河南油田分公司勘探开发研究院 河南 南阳 473132

摘要: 饱和烃生物标志化合物一般具有抗降解能力强, 热稳定性好的特点, 其中蕴含大量油气地球化学信息, 本文通过对南阳凹陷张店地区原油进行色谱、质谱分析, 鉴定出约 100 余种饱和烃系列化合物, 确立出饱和烃生物标志化合物在该地区有效的石油地质应用指标。研究认为张店地区原油饱和烃主要包含正构烷烃、藿烷、萜烷类化合物。藿烷、萜烷系列化合物指标规则甾烷参数、Pr/Ph 比值参数、伽马蜡烷指数均可作为有机质母质来源及热演化特征研究的有用参数。

关键词: 饱和烃 生物标志化合物 张店地区 原油

Analysis and application of biomarkers in Zhangdian area

RENXIAOYU

Research Institute of Exploration and Development, Henan Oilfield Company, SINOPEC, Nanyang, Henan 473132, China

Abstract: Saturated hydrocarbon biomarkers generally have strong anti-degradation ability and good thermal stability, which contains a lot of oil and gas geochemical information. In this paper, more than 100 kinds of saturated hydrocarbon series compounds were identified through chromatography and mass spectrometry analysis of crude oil in Zhangdian area of Nanyang Sag, and the effective petroleum geological application indexes of saturated hydrocarbon biomarkers in this area were established. It is concluded that the saturated hydrocarbon of crude oil in Zhangdian area mainly contains n-alkanes, hopanes and terpenes. The indices of hopanes and terpenes, including sterane parameters, Pr/Ph ratio parameters and gamma-cerane index, can be used as useful parameters to study the source of organic materials and the characteristics of thermal evolution.

Keywords: saturated hydrocarbon, biomarkers, Zhangdian area, oil

引言

原油饱和烃是原油中的重要组成部分, 有上百种之多, 常用于石油地质中的有正构烷烃化合物、甾烷、萜烷类化合物, 其中蕴含大量油气地球化学信息, 在石油地质中应用普遍, 已成为国内外有机地球化学的活跃领域, 在指导油气田勘探开发中得到广泛应用^[1-2]。本次开展张店地区原油饱和烃气相色谱、质谱分析, 获得有机质母质来源、有机质成熟度、有机质沉积古环境等相关指标的可贵信息, 进而指导油气勘探。

1. 实验仪器、实验条件和实验样品

本实验室用于色谱分析的是安捷伦 6890N 气相色谱, 色谱柱分析条件为: DB-5 60m×0.32mm×0.25μm; 载气为氢气; 柱流量 30ml/min; 气化室温度 310°C; 检测器温度 325°C; 起始柱温度 90°C, 5°C/min 升温, 终温 320°C, 恒温 20min。用于质谱分析的岛津 GCMS-QP2020 色谱-质谱联用仪, 色谱柱条件为: SH-Rxi-1MS 60m×0.25mm×0.25μm; 氮气作载气; 柱流量 1ml/min; 气化室温度 310°C, 4°C/min 升温到 220°C, 2°C/min 升温到 310°C, 恒温 25min。质谱实验条件为: EI 电离方式, 能量 70eV, 分辨率大于 500; 离子源温度 240°C, 接口温度 265°C; 全扫描方式, 扫描范围 50-450。

本次实验采集到张店地区南 122-1 井、张店 1 斜井、南 174 井原油样品, 对其进行了色谱和质谱分析, 得到萜烷、甾烷、正构烷烃等上百种化合物的信息, 对以上数据进行综合分析, 探究其所代表的油气地球化学意义及在张店地区原油分析中的应用。

2. 分析结果与讨论

2.1 有机质母质来源

原油组分众多, 饱和烃色谱实验检测到的主要是正构烷烃和异戊间二稀烷烃, 正构烷烃的组成可以反映有机质母质来源。样品中相对含量最大值的正构烷烃碳数称为主峰碳数, 也能够反应原始母质的相关特征^[3]。

从原油饱和烃色谱图分析结果看(见表 1), 张店地区原油主峰碳为 C₂₃, 南 122-1 井主峰碳为 C₂₀, 低等水生生物贡献较大。核三段原油张店 1 斜井和南 174 井主峰碳 C₂₃ 含量稍占优势, 说明高等植物贡献变大。张店地区原油总体碳数分布在 C₁₃ 到 C₃₇ 之间, 以中高碳数正构烷烃为主。轻重比 (C₂₁+C₂₂/C₂₈+C₂₉) 在 0.93-1.21 之间, 同时从核二段到核三段轻重比渐变小, 说明母源高等植物的贡献逐渐变大。

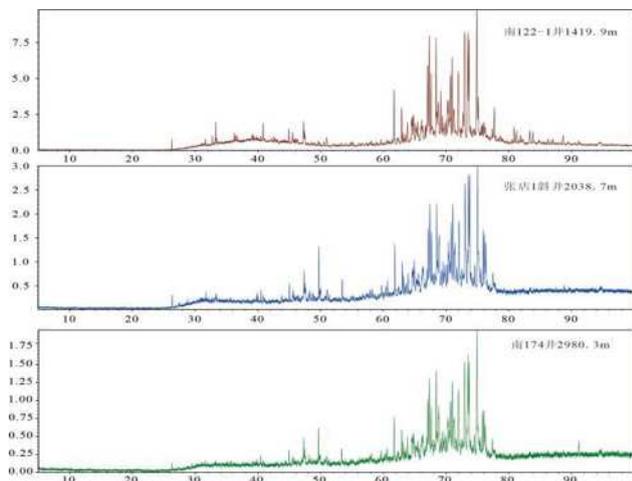


图 1 张店地区原油 m/z217 质量色谱图

甾烷作为常见的一类生物标志化合物,其主要来源为高等植物和藻类。原

油中甾烷主要包括 C₂₇~C₂₉ 规则甾烷、C₂₈~C₃₀ 4-甲基甾烷、重排甾烷。其中 C₂₇~C₂₉ 规则甾烷的相对含量可作为有机质母源分析的重要特征,其中 C₂₇ 甾烷主要来源为藻类有机体, C₂₈ 甾烷与硅藻有关, C₂₉ 甾烷来源为高等植物和藻类^[4]。张店地区原油主要为 C₂₇-C₂₉ 规则甾烷,南 122-1 井的核二段原油呈“V”字型分布,表明母质来源为混源。张店 1 斜井、南 174 井核三段原油呈阶梯状与倒“L”状, C₂₉ 规则甾烷含量逐步提高,表明其母质来源高等植物贡献变大(见图 1)。

原油中的萜烷可以提供许多生油母质的信息,在探究原油生油母质方面具有重要意义。本次研究检测到的主要有长链三环萜烷、长链四环萜烷、五环三萜烷和四萜烷,其中以藿烷类和非藿烷类为主的五环三萜烷含量最多^[5]。

张店地区原油中萜烷的整体特征以五环三萜烷为主,其次是长链三环萜烷。在五环三萜烷中又以藿烷系列占绝大部分,莫烷系列含量较低。非藿烷类化合物

中的 C₃₀ 重排藿烷(羽扇烷)、奥利烷在张店地区明显可见。核三段原油奥利烷指数明显高于核二段原油(见表 2),表现为母源高等植物贡献变大,这与 C₂₇-C₂₉ 甾烷含量变化一致。

井号	井深	层位	主峰碳	轻重比	OEP	CPI	Pr/Ph
南 122-1	1419.9m	H 2 ²	C20	1.21	0.60	1.03	1.04
张店 1 斜	2038.7m	H 3 ¹	C23	1.00	1.03	1.06	0.66
南 174	2980.3m	H 3 ²	C23	0.93	1.03	1.14	0.64

表 1 张店地区原油饱和烃参数

井号	井深	层位	奥利烷指数	伽马蜡烷指数	C ₂₉ 甾烷 20S/(20R+20S)	C ₂₉ 甾烷 ββ/(αα+ββ)
南 122-1	1419.9m	H 2 ²	0.01	0.31	0.34	0.35
张店 1 斜	2038.7m	H 3 ¹	0.12	0.79	0.46	0.44
南 174	2980.3m	H 3 ²	0.22	0.94	0.50	0.56

表 2 张店地区原油藿烷萜烷参数

2.2 有机质热演化特征

饱和烃碳指数(CPI)指在 C₂₄—C₃₄ 范围内,分别取两次奇数碳的含量和偶数碳的含量总和之比值的平均值,奇偶优势(OEP)值需选五个在 CPI 值 11 个组分范围内的组分,得到集中于 C_{i+2}(主峰碳)的移动平均值,反映了随分子量增加,奇偶优势的变化,可用于成熟度判别的指标^[6]。张店地区三口井原油 OEP(奇偶优势),CPI 指数都在 1 附近(见表 1),无明显奇偶优势,属于成熟原油。

规则甾烷中的 5α(H),14α(H),17α(H)C₂₇~C₂₉20R 为生物构型,伴随着热演化作用,生物构型(R 构型)会不断地向地质构型(S 构型)转变。同时,在 R 构型向 S 构型转变的同时, C₁₄ 和 C₁₇ 位上的 α-H 也会向 β-H 转变,形成 αα 型与 ββ 型共存,并最终达到平衡值。因此,常用甾烷的 20S/(20R+20S) 比值和 ββ/(αα+ββ) 比值来反映有机质热演化程度,并且二者有良好的线性关系^[7]。张店地区原油 C₂₉ 甾烷 20S/(20R+20S) 比值从 0.34 到 0.50, C₂₉ 甾烷 ββ/(αα+ββ) 比值从 0.35 到 0.56(见表 2),均属成熟原油。根据二者相关图核三段原油整体成熟度比核二段原油高(见图 3)。

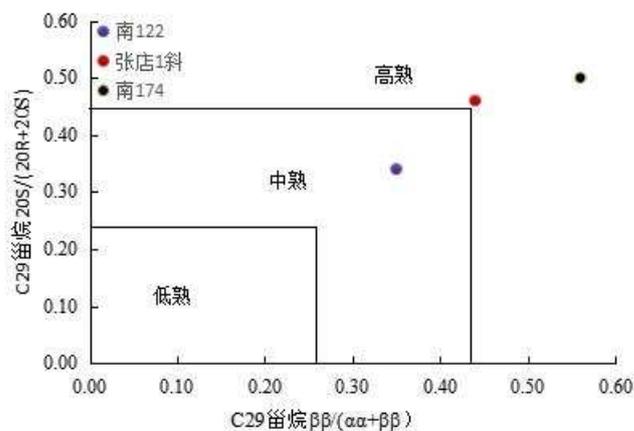


图 3 张店地区原油 C₂₉ αα-甾烷 20S/(20R+20S)与 C₂₉ 甾烷 ββ/(αα+ββ) 相关图

2.3 有机质沉积古环境

正构烷烃中姥鲛烷与植烷是很好反应成因环境的参数,一般认为,在氧化环境中,叶绿素的植醇氧化、脱羧生成姥

烷,造成高姥植比;而在还原环境中,植醇被还原成植烷,产生低姥植比^[8]。张店地区南 122-1 井核二段原油 Pr/Ph 为 1.04,反应还原环境,张店 1 斜井和南 174 井核三段原油,Pr/Ph 值分别为 0.66 和 0.55,更趋近于 0.5,反应强还原环境。伽马蜡烷含量的高低一般与盐湖或咸水湖相强还原环境相关^[9],伽马蜡烷含量高,说明有机质沉积古环境处于强还原环境。张店 1 斜井和南 174 井核三段原油伽马蜡烷指数为 0.79-0.96,反应强还原环境,南 122-1 井核二段原油伽马蜡烷指数为 0.31(见表 2),反应还原环境。

结论

1、通过对研究区原油饱和烃色谱、质谱分析鉴定出约 100 种饱和烃系列化合物。

2、在鉴定出的饱和烃化合物中正构烷烃主峰碳, C₂₇~C₂₉ 规则甾烷系列,藿烷系列化合物可作为有机质母质来源的判别指标。

3、有机质热演化应用特征中,确立了奇偶优势参数、C₂₉ 甾烷比值参数作为有效的应用指标;确立了正构烷烃中 Pr/Ph 参数、藿烷中伽马蜡烷指数的相关特征,可作为有机质沉积古环境特征辨识的有效指标。

参考文献

- [1]李水福,张冬梅,胡守志.石油有机化学基础[M].武汉:中国地质大学出版社,2009:32-45.
- [2]徐忠美.叠合盆地油气藏体系研究方法探讨[J].断块油气田 2011,18(2):154-157.
- [3]程学峰.南阳凹陷核桃园组油气成藏规律研究与勘探潜力分析[D].中国地质大学,2008:40-41.
- [4]柳广弟.石油地质学.石油工业出版社,2009:168-169.
- [5]杨永才.英吉苏凹陷石油地球化学特征及油源对比[J].新疆石油地质,2006,27(4):411-412.
- [6]卢斌,冉启贵,叶信林.库车坳陷迪北地区烃源岩生物标志化合物特征及其意义[J].科学技术与工程,2016,16(13):31.
- [7]李永福,何生,张冬梅.南阳凹陷高蜡原油的地球化学特征[J].新疆石油地质,2006,27(4):415-416.
- [8]董丽红,杜彦军,李军.鄂尔多斯盆地中部延长组烃源岩生物标志化合物特征[J].西安科技大学学报,2018,38(4):607-680.
- [9]杨帆,冯一璟,张琪琛.生物标志化合物在湖泊环境的应用研究[J].长江大学学报,2015,12(28):58-59