

文章编号: 1000-0550(2008)04-0705-04

# 利用双金刚烷指标研究济阳拗陷凝析油的成熟度和类型

陈致林 刘 旋 金洪蕊 王忠 张林晔

(中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司 地质科学研究院 山东东营 257015)

**摘 要** 根据济阳拗陷烃源岩中的双金刚烷指标与镜质组反射率实测值,建立了它们之间的数值对应关系,根据这种关系确定了济阳拗陷凝析油的成熟度,它们均属成熟—高成熟阶段的演化产物, $R_o$ 值在 1.2% 以上。利用二甲基双金刚烷类型判别指标,判别出济阳拗陷凝析油为煤成和湖相混合有机质生成两种类型。

**关键词** 济阳拗陷 金刚烷指标 成熟度 类型

**第一作者简介** 陈致林 男 1953 年出生 高级工程师 有机地球化学 E-mail linzh@slof.com

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 0 引言

生物标志物许多指标可用于研究烃源岩和原油成熟度,但对于中—高成熟度的烃源岩和石油(镜质体反射率  $R_o > 0.9\% \sim 1.0\%$ ),较为有效的生物标志物指标,如  $C_{29}$ 甾烷  $20S/(20S+20R)$ 、萜烷  $Ts/Tm$  等因达到热演化平衡点而失效。因此对于高成熟的烃源岩和石油的成熟度研究,目前的生物标志物有效指标应用受到了一定的限制,可幸的是双金刚烷指标弥补了生物标志物的缺陷,可以研究盆地深部高演化阶段烃源岩和石油的成熟度<sup>[1-3]</sup>。另外金刚烷指标还可以用来研究石油的裂解程度、生物降解程度以及烃源岩的有机质类型<sup>[4-6]</sup>。

金刚烷为具有类似金刚石结构的一类刚性聚合环状化合物,其性质极其稳定,一旦形成,不易受到热降解以及微生物的破坏<sup>[7,5]</sup>。尤其是甲基双金刚烷系列化合物的稳定性与烷基取代的位置有很大关系,4-甲基双金刚烷由于甲基位于“桥碳”,比相应的“季碳”甲基取代化合物较高的热稳定性,故有 4-甲基双金刚烷(4-MD) > 1-甲基双金刚烷(1-MD) > 3-甲基双金刚烷(3-MD)<sup>[8]</sup>。根据上述的热稳定关系,双金刚烷指标(MDI)  $4MD/(4MD+1MD+3MD)$  可作为成熟度指标,即比值越大,成熟度越高。

已有研究证实,不同地区的碳酸盐岩样品, $R_o$ 与 MDI 具有较好的线性关系,原因是碳酸盐岩沉积环境较稳定,岩石矿物成分和母质类型比较单一。而泥岩样品的  $R_o$  与 MDI 的线性关系受地区的影响较大,可能

不同地区烃源岩中的粘土矿物成分差异较大,从而影响了他们之间的线性关系<sup>[9,10]</sup>。因此,若采用 MDI 来研究泥质烃源岩和原油的成熟度时,必须建立研究区的  $R_o$  与 MDI 的对应关系。

济阳拗陷是中国东部中生代陆相断陷盆地,构造活动相对简单。古近系烃源岩的成熟度主要与深度有关,因而是研究 MDI 成熟度参数的有利地区。本文根据烃源岩中金刚烷指标与镜质体反射率( $R_o$ )的实测值,建立了济阳拗陷双金刚烷指标与成熟度( $R_o$ )以及现今埋藏深度的对应关系,并探讨了双金刚烷指标判别石油有机质类型的可行性。应用双金刚烷指标直接研究了济阳拗陷凝析油的成熟度和有机质类型。

## 1 样品与实验

凝析油和烃源岩样品分别采自济阳拗陷的东营凹陷和沾化凹陷。其中烃源岩均来自沙四段中下部,岩性为盐湖相含膏泥岩。为保证分析结果的可靠性,均选择了岩芯样品。岩性的一致,排除了矿物成分的影响。

用常规分析方法分离出饱和烃,自然条件下挥发,样品浓缩至 0.5 ml 进行气相色谱和色谱/质谱分析,利用质量色谱图进行定量计算。

仪器为美国安捷伦公司的 5973M SD 色谱/质谱仪,配备 60 m × 0.25 mm DB-5MS 石英毛细柱。色谱升温程序:初温 80℃,以 3℃/min 升至 300℃,恒温 20 min。质谱:EI 电子轰击源,离子电流 50 μA;扫描方式:MD/GC/MS 或 GC/MS 全扫描。利用  $m/z$  187, 188, 201 等质量色谱图检测双金刚烷,鉴定依据

文献资料发表的质谱和色谱保留指数<sup>[1,11]</sup>。

对于烃源岩样品,同时开展了镜质体反射率测定:用盐酸和氢氟酸酸化方法进行干酪根富集,然后压制成光片,经抛光后在油浸状态下进行反射率的测定,浸油的折射率为1.5180,反射光波长为546 μm。测定过程镜下观察发现,样品中镜质体含量均较为丰富,因而反射率测定结果可靠性可以得到保证。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双金刚烷指标与成熟度( $R_o$ )的关系

表1为东营凹陷烃源岩双金刚烷指标和镜质组反射率。图1示出甲基双金刚烷随深度的变化规律,4-MD丰度随深度增加而增大;1-MD在 $R_o = 0.95\%$ 时还是合峰,而后分离开,相对含量随埋深增加逐渐减小;3-MD丰度则是先增后减。

研究发现,用MDI判识济阳拗陷烃源岩成熟度的有效性适应于 $R_o \geq 0.95\%$ 的样品,小于 $0.95\%$ 的样品虽然也能检测出甲基双金刚烷,但是其化合物的分离度很差,并和可能的异构体混杂在一起,很难准确定量。

图2显示出双金刚烷指标与 $R_o$ 有很好的线性关系,MDI值随热演化程度的增加而增大,其与镜质组反射率呈良好的正相关关系。可用一线性方程进行拟合:

$$R_{oc} = 0.030MDI + 0.0949 \quad R^2 = 0.9913$$

### 2.2 应用双金刚烷指标研究济阳拗陷凝析油的成熟度

根据上述双金刚烷指标与镜质组反射率之间的关系式,确定济阳拗陷凝析油的成熟度范围 $R_{oc}$ 为1.26%~1.48%(表2)。以东营凹陷丰深1井沙四中亚段4343 m储层中的凝析油为例,油源研究认为其属于自生自储类型,来源于民丰洼陷沙四中亚段埋深大于4400m的烃源岩,凝析油的甾、萜烷类生物

标志物消失殆尽,已无法确定其成熟度,应用双金刚烷计算出其成熟度为1.45%( $R_{oc}$ ),与所分析的丰深2井相近埋深的烃源岩实测镜质组反射率基本一致,从而验证了利用金刚烷研究本区凝析油成熟度的可靠性。

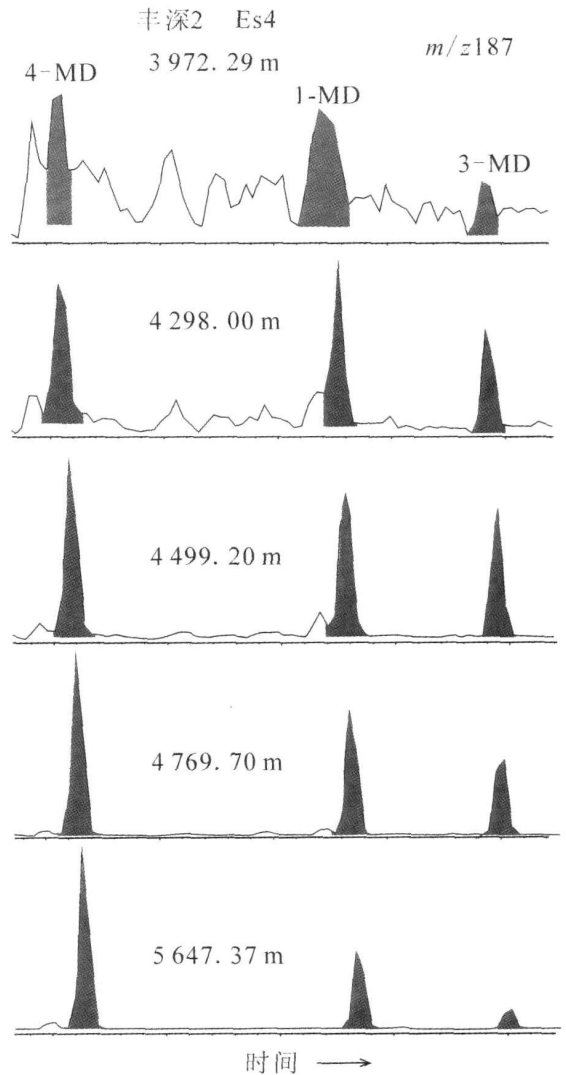


图1 丰深2井烃源岩双金刚烷随深度变化图  
Fig 1 Variation of methyl-dianthine with depth in Fengshen 2 source rock

表1 东营凹陷烃源岩金刚烷指标(MDI)与 $R_o$ 的关系

Table 1 Relationship between methyl-dianthane parameter and the corresponding vitrinite reflectance value of source rocks in Dongying depression

井名	层位	深度 /m	有机碳 /%	氯仿“A” /%	Pr/Ph	现今地温 /°C	MDI /%	4MD/1+3+4MD	$R_o$ /%
丰深1	Es <sub>4</sub>	3819.0	2.31	0.3212	0.84	144	含量低		0.70
丰深2	Es <sub>4</sub>	3972.3	2.39	0.2396	0.47	149	29		0.95
丰深2	Es <sub>4</sub>	4298.0	0.66	0.1891	0.70	160	34		1.17
丰深2	Es <sub>4</sub>	4499.2	0.81	0.0727	0.55	167	38		1.24
丰深2	Es <sub>4</sub>	4769.7	1.05	0.0082	0.64	176	43		1.46
丰深2	Es <sub>4</sub>	5647.4	0.62	0.0092	0.32	206	61		1.95

注:  $R_o$  /% 为岩石实测镜质组反射率

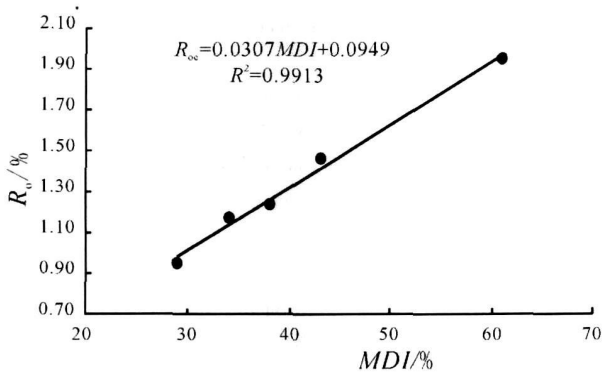


图 2 烃源岩甲基双金刚烷成熟度指标 (MDI) 与  $R_o$  的线性关系

Fig 2 The empirical relationship between methyl-diamantane parameter and the corresponding vitrinite reflectance value in source rocks

表 2 济阳拗陷凝析油的成熟度

Table 2 Maturity of condensates in Jiyang depression

井 名 层 位	MAI		MDI	$R_{oc}$ %
	1-MA/1-MA + 2MA	4MD/1-MD + 3-MD + 4MD		
孤北古 1 P	0.78	0.45	1.48	
央 6 Ek <sub>2</sub>	0.64	0.40	1.32	
永 21 Es <sub>3</sub>	0.47	0.39	1.29	
坨 165 Es <sub>4</sub>	0.69	0.42	1.38	
桩海 15 O	0.60	0.38	1.26	
渤深 6 Q <sub>1</sub>	0.54	0.41	1.35	
渤古 1 O	0.53	0.38	1.26	
丰 8 Es <sub>4</sub>	0.63	0.45	1.48	
丰深 1 Es <sub>4</sub>	0.66	0.44	1.45	

注: MAI 为单金刚烷指标

### 2.3 应用双金刚烷指标研究有机质类型

金刚烷除了可确定高演化阶段样品的成熟度外, 还可以有效地区分有机质类型, 挪威科学家<sup>[6]</sup>首次发现⑦型的海相硅质碎屑岩富含 4,9-二甲基双金刚烷, 碳酸盐岩富含 4,8-二甲基双金刚烷, 而⑧型的炭质泥岩和煤富含 3,4-二甲基双金刚烷, 其相对含量可以区分不同的有机质类型。本文做了用双金刚烷区分有机质类型的有益尝试, 选取了济阳拗陷不同类型的样品, iv ~ ⑦<sub>1</sub> 型样品为深灰色泥岩、黑色灰质泥岩; ⑧型样品为灰绿色泥岩、炭质泥岩和煤; 湖相碳酸盐岩、含膏泥岩样品为 iv 型。成熟度范围  $R_o$  为 0.93% ~ 1.20%。研究发现, 济阳拗陷湖相沉积的 iv ~ ⑦<sub>1</sub> 型泥岩的二甲基双金刚烷分布特征与国外海相硅质⑦型烃源岩非常一致。湖相碳酸盐岩样品与海相碳酸盐岩样品非常接近, 湖相含膏泥岩(义深 6

井)接近碳酸盐岩。煤和炭质泥岩等⑧型样品符合率更高(图 3), 看来这些二甲基双金刚烷指标的确可有效的划分有机质类型。

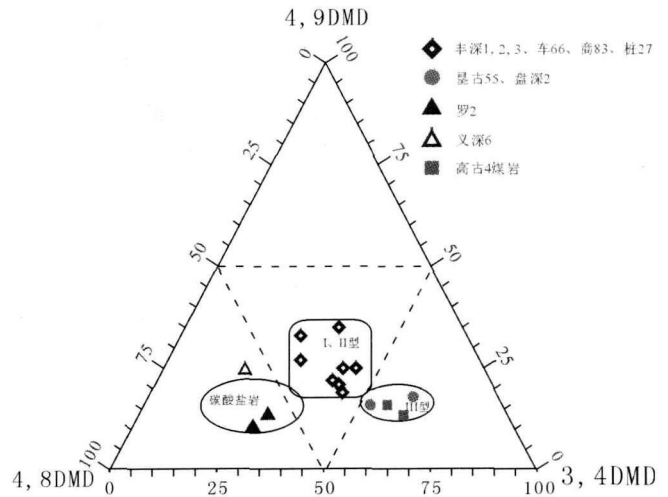


图 3 二甲基双金刚烷判别烃源岩有机质类型图

Fig. 3 Triangular plot of dimethyl-diamantane showing the clear group of different facies of source rock

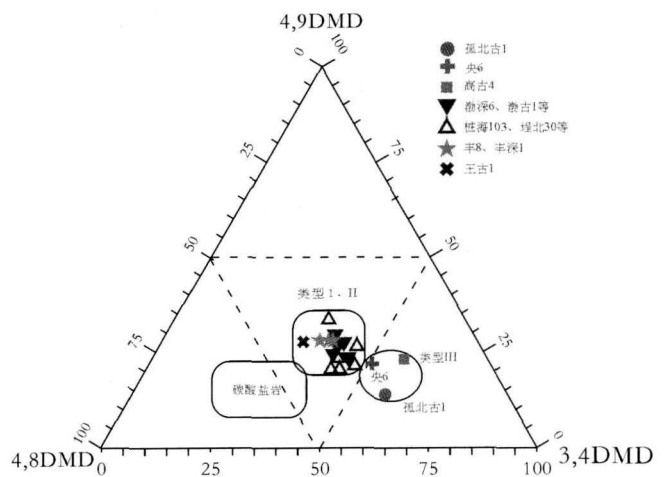


图 4 二甲基双金刚烷判别凝析油有机质类型图

Fig. 4 Triangular plot of dimethyl-diamantane showing the clear groups of different facies of condensates

济阳拗陷凝析油的二甲基双金刚烷分析结果如图 4 所示, 孤北古 1 和高古 4 井为煤成凝析油, 由腐殖型有机母质生成, 央 6 井为偏腐殖母质类型, 它们均落于⑧型干酪根区域; 其它凝析油均为陆相湖盆混合有机质生成, 落于 iv、⑦型区。二甲基双金刚烷对凝析油有机质类型的判识结果与轻烃的类型判别结果完全一致(图 5), 从而也验证了用二甲基双金刚烷研究凝析油有机质类型的可靠性。

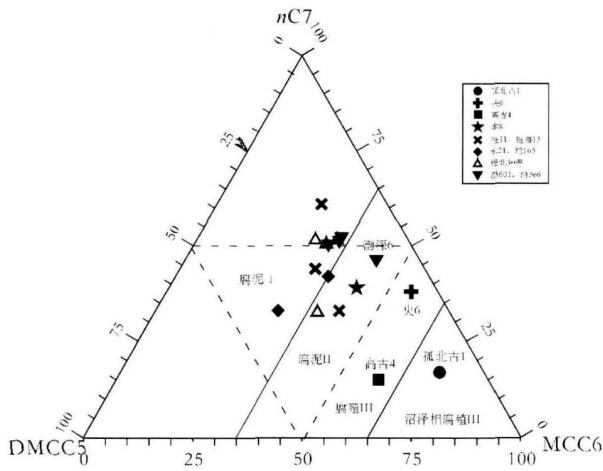


图5 轻烃指标判别凝析油有机质类型图

Fig 5 Triangular plot of  $C_7$  light hydrocarbons showing the clear groups of different facies of condensates

### 3 结论

金刚烷指标不仅可以解决在高演化阶段其它生物标志物指标已达到异构化终点无法判定烃源岩和原油成熟度等难题,而且还可以判别高成熟油气和烃源岩的有机质类型。尤其对缺乏镜质体的  $iv \sim \text{⑦}_1$  型烃源岩,用金刚烷判别其热演化程度和类型无疑是一种有效的手段。

#### 参考文献 (References)

- 1 Chen JH, Fu JM, Sheng G Y, *et al*. Diamantane hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3): 179-190
- 2 曾凡刚,程克明. 利用双金刚烷指标研究下古生界海相碳酸盐岩的热成熟度 [J]. *地质地球化学*, 1998, 26(3): 16-20 [Zeng Fangang, Cheng Keming. Thermal maturity of lower Paleozoic marine car-

- bonate rocks: a double adamantane index study [J]. *Geology Geochemistry*, 1998, 26(3): 16-20
- 3 付宁,于晓果,赵盛蓉. 天然气中金刚烷类化合物的检出及其应用 [J]. *石油实验地质*, 1998, 20(3): 267-271 [Fu Ning, Yu Xiaoguo, Zhao Shengrong. Analysis of diamondoid hydrocarbons in natural gas and its application to Ying-Qing basin [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1998, 20(3): 267-271]
- 4 Dahl J E, Moldovan J M, Peters K, *et al*. Diamondoid hydrocarbons as indicators of oil cracking [J]. *Nature*, 1999, 399: 54-56
- 5 Grice K, Alexander R, Kagi R I. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australia crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(1): 715-725
- 6 Schulz L K, Amd W, Elin R, *et al*. Application of diamondoids to distinguish source rock facies [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(3): 365-375
- 7 Williams J A, Bjoroy M, Dolater D L, *et al*. Biodegradation in South Texas Eocene oil-effects on aromatics and biomarkers [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1-3): 451-462
- 8 陈军红,傅家谟,盛国英,等. 金刚烷化合物的结构特性及其地球化学意义 [J]. *科学通报*, 1996, 41(26): 524-527 [Chen Junhong, Fu Jianq, Sheng Guoying, *et al*. Structural characteristics and geochemical significance of adamantane hydrocarbons [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(26): 524-527]
- 9 郭小文,何生,陈红汉. 甲基双金刚烷成熟度指标讨论与应用 [J]. *地质科技情报*, 2007, 26(1): 71-76 [Guo Xiaowen, He Sheng, Chen Honghan. Discussion and application of the maturity indicators of methyl doubled adamantane hydrocarbons [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2007, 26(1): 71-76]
- 10 Zhibin W, Moldovan M, Paytan A. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(8): 891-911
- 11 Wingert W S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum [J]. *Fuel*, 1992, 71(1): 37-43

## Study on Condensate Maturity and Type Using Methyl Diamantane Parameter

CHEN Zhilin LIU Xuan JIN Hong-ni WANG Zhong ZHANG Lin-ye

(Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield Branch, Sinopec Co. Ltd., Dongying Shandong 257015)

**Abstract** The empirical relationship between methyl-diamantane parameter and the corresponding vitrinite reflectance value has been established based on their experimental data of the source rocks in Jiyang Depression. This empirical relationship has been used to evaluate the maturity of the condensate in Jiyang Depression. The maturity of the condensate in this area is believed to be highly mature ( $R_o > 1.3\%$ ). Meanwhile, by means of the dimethyl-diamantane parameter, the condensate in Jiyang depression can be divided into two types, which were from the humic kerogen in coal deposit and the mixed-type kerogen in lacustrine facies respectively.

**Key words** Jiyang Depression, diamantane parameter, maturity of condensate, type of condensate