

轻烃中 C_6 族组成和芴系化合物 与沉积环境的关系

沈平 陈践发 彭韵硕

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室)

提要 本文对我国 8 个含油气盆地 40 多个凝析油、轻质油样品进行了气相色谱和色谱-质谱分析,研究了不同沉积环境形成的凝析油和轻质油中的 C_6 族组成和芳烃中芴系化合物(即芴、氧芴和硫芴)特征,探讨成气母质和沉积环境,并将其作为判识天然气成因的一种手段。

关键词 轻烃单体 C_6 族组分 芴系化合物 沉积环境

第一作者简介 沈平 女 55 岁 副研究员 地球化学

轻烃这一术语,不同学者有不同理解.本文轻烃主要指与天然气伴生产出的凝析油和轻质油.由于在天然气中不同程度地含有轻烃,它们的形成与演化与天然气息息相关.轻烃的信息量又远远大于气态烃类,这为研究天然气的地球化学特征增加了一个重要的对象.

对轻烃的研究,Thompson (1979, 1983) 曾提出用石蜡指数和庚烷值来研究原油的成熟度;程克明^① (1987) 利用石蜡指数和庚烷值对凝析油的成熟度提出过分类意见;徐永昌等 (1988) 曾应用凝析油的碳同位素组成特征来判识天然气成因类型.“六五”期间一些石油地质工作者应用凝析油中 C_6 族组分鉴别油气来源.潘志清、黄第藩等 (1988) 研究原油和生油岩中的芳烃和硫化芳烃的分布特征讨论成油环境.对凝析油、轻质油中芳烃的芴系化合物和含硫芳烃从未见正式报道.总之对我国不同地区、层位和不同沉积环境形成的凝析油和轻质油的 C_6 族组成和芳烃的芴系化合物的特征进行系统对比研究尚少见.

近年来笔者选取了我国 8 个含油气盆地天然气伴生的凝析油和轻质油(即轻烃),其时代分布从寒武纪到第三纪.根据地质和地球化学资料的分析,这些样品代表着淡水湖相、盐湖相、海相和沼泽相(包括滨海沼泽和陆相沼泽)等.其中与煤型气相关的典型地区有陕甘宁盆地胜利井气田、中原油田文留气田和华北苏桥地区的石炭—二叠系海陆交互相到陆相沼泽背景下形成的煤成气田、南海崖 13-1 新生代煤成气田,辽河三界泡侏罗系和四川中坝上三叠须家河组陆相沼泽环境形成的气田.与油型气有关的有四川中坝上三叠统雷口坡组,苏北黄桥地区的古生界,塔里木盆地沙雅地区下古生界和柯克亚的部分与古生界有关的海相沉积背景下形成的油气田以及辽河盆地地下第三系淡水湖相和中原油田下第三系深水盐湖相沉积形成的油气田.共采集 40 多个凝析油、轻质油样品,进行轻烃组分中 C_6 族组成和芳烃馏分中芴系化合物的测定.

^①程克明 (1987). 凝析油地球化学特征.

一、实验方法

1. 轻烃中的 C_6 族组分测定方法

根据色谱保留时间(武杰等, 1986)与离子阱检测的结合, 准确的定出烃类化合物的位置和相对含量. 用 GC-9A 型气相色谱仪, 色谱柱用 SE-54 胶连石英毛细柱, 柱长 50m, 内径 0.25mm, 氦气作载气, 程序升温 40—300℃, 4℃/min, 分流比 1:50, 用微量进样器取凝析油、轻质油(未经稀释) 0.3—0.5 μ l, 直接进样, 经氢焰检测器测定; 用菲尼根-700 型离子阱型质谱配合检测, 传输线温度 300℃, 灯丝电流 80 μ A, 射频电压 1700V, 扫描数 2 次/秒, 采用 AGC 自动增益软件, 收集样品数据, 并用 IBM 电脑处理, 配合气相色谱检测轻烃单体中 C_6 族组分.

2. 芳烃中芴系化合物的分析方法

色层分离 用正己烷(或正戊烷)将样品中沥青质除去, 然后将过滤液通过氧化铝; 硅胶(1:3)填充柱进行色层分离, 将芳烃馏分在 GC-ITD 联用仪鉴定.

测试条件 用 GC-9A 气相色谱仪与离子阱型质谱计联接组成小型色-质联用仪. 用 30m 弹性石英毛细柱, 内径 0.25mm, 固定液 SE-54, He 气作载气, 进样口温度 300℃, 程序升温 60—300℃, 4℃/分, 分流比 1:50. 离子阱型质谱作检测器, 灯丝电流 50 μ A, 倍增器电压 1400V, 传输线温度 300℃, 离子阱内温度 240℃.

二、结果与讨论

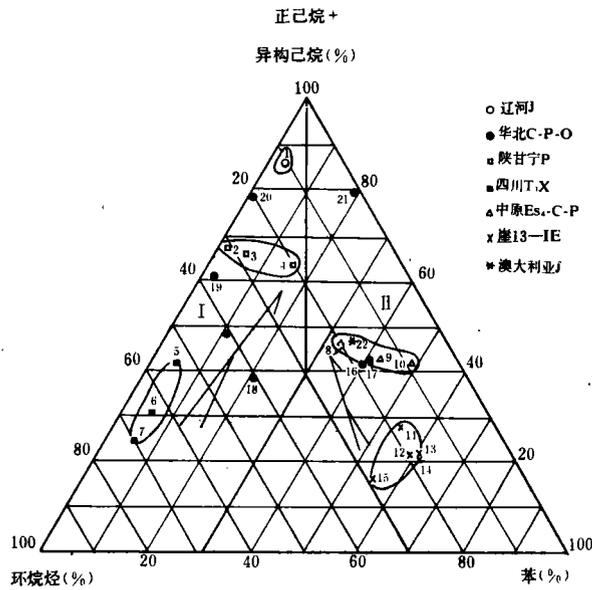
(一) 轻烃中 C_6 族组分特征

轻烃中 C_6 族组分由正己烷、异构己烷、环己烷、甲基环戊烷和苯组成. 这组物质的研究对探讨成烃母质、环境和成熟度有重要意义. 笔者将轻烃中正己烷和异构己烷(总称烷烃)之和, 环己烷和甲基环戊烷(总称环烷烃)之和及苯三者的相对百分含量绘成三角图, 结果不同母质、沉积环境的凝析油其 C_6 族组分之间含量有明显差异.

1. 与生油岩系相关的凝析油 C_6 族组分特征从图 1 所示, 正己烷和异构己烷约占总量的 50% 以上, 由 42—82%, 环烷烃和苯的含量均小于 40%. 但不同沉积环境的凝析油 C_6 族组分也不相同. ①以辽河盆地下第三系湖相生油岩系为代表的轻质油和凝析油, 其点群集中分布在三角图的最上方, 烷烃含量即正己烷和异构己烷最高达 76—82%, 环烷烃和苯含量相对较低分别为 10.7—28.7% 和 2.9—11.5%; ②盐湖相的凝析油, 其点群分布在图右侧, 烷烃和环烷烃含量分别为 52—70% 和 8—17%. 苯含量相对较高为 18—33%; ③与海相有关的凝析油, 一部分以四川中坝气田雷口坡组海相灰岩为代表, 其 C_6 族组分具有较低的烷烃和苯, 其含量分别为 49—57% 和 9—11%, 而环烷烃含量相对较高为 32—42%; 塔里木盆地沙雅、柯克亚和苏北黄桥等地区的油气来源较复杂. 地区地质背景和其它地化指标(如含硫芳烃和碳、氢同位素组成)的研究表明, 这些地区的凝析油主要来自海相源岩, 但也不排斥有其它环境(湖相、沼泽相、海-陆交互相)形成的油气加入.

此外, 在同一地区, 在母质和沉积环境相似条件下, 由于成熟度的不同 C_6 族组分也将呈有规律的变化, 从图 2 可以看出, 辽河盆地的轻质油和凝析油随时代从下第三系 E_{s3} —

Es₄ 到侏罗系, 成熟度逐渐增高, C₆ 族组分中正己烷增大, 异构己烷和环烷烃含量相对减少。



1. 齐 2-20-8 2. 齐 2-21-011 3. 欢 2-25-9 4. 齐 62 5. 兴 213 6. 中 24 7. 中 23 8. 沙参 2 9. 沙参 7
 10. 柯 243 11. 柯 8 12. 柯 701 13. 苏太 174 14. 白 10 15. 文 12 16. 文 82

图 1 与生油岩系相关的凝析油中 C₆ 族组分三角图

Fig. 1 Illustration of series of C₆ compound in condensate related to oil source material

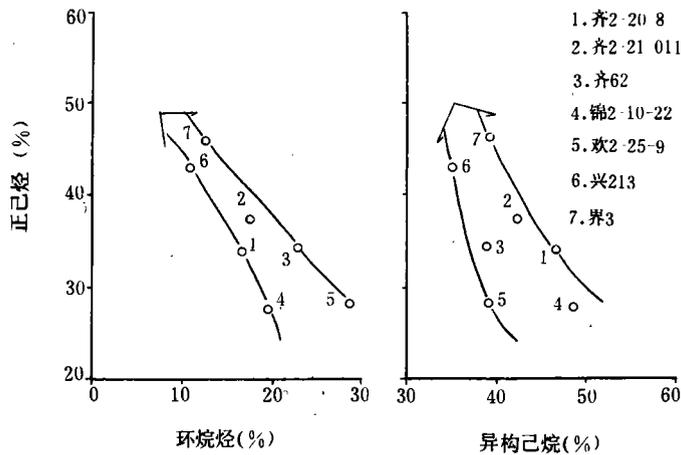


图 2 辽河盆地轻烃 C₆ 族组分中正己烷和异构己烷和环烷烃关系图

Fig. 2 Relationship between n-hexane and cycle alkane, n-hexane and i-hexane in the series of C₆ compound, Liaohe Basin

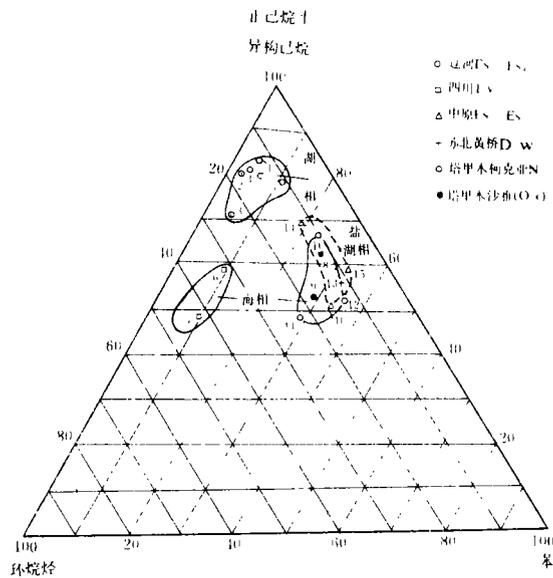
这意味着在热演化过程中 C₆ 族组分由异构和环烷向正构烷烃方向转化。因此, 正烷烃在热

演化过程中的变化最明显. 表 1 可以清晰地看出, 轻烃中 C₆ 族组成与其伴生的气体甲烷碳同位素和各项成熟度指标之间有良好的对应关系.

表 1 辽河盆地轻烃中 C₆ 族组分与成熟度的关系

Table 1 Relationship between maturity and series of C₆ compound in light hydrocarbon, Liaohe Basin

井位	层位	C ₆ 族组成 (%)			石蜡 指数	烷芳 指数	甲基萘 比值	δ ¹³ C ₁ (‰)	R ^m (%)
		正己烷	异构己烷	环烷烃					
锦 2-10-22	Es ₃	27.6	48.5	20			1.39	-39	0.74
双 2-25-9	Es ₃	28.1	39	28.7	1.5				
齐 2-20-8	Es ₃	33.8	46	16.6	1.46	3.8	2.27		0.87
齐 2-21-011	Es ₃	37.2	42.3	17.6	1.11	3.45	3.16	-39.6	0.96
齐 62	Es ₃	34.2	38.8	22.9	1.66-2.28	4.64-4.4	3.33	-38.0	1.07
兴 213	Es ₄	42.9	35.1	10.7	3.36	6.3	3.45	-36.4	> 1.2
界 3 井	J ₂	46	39.1	12.0	3.0			-28.9	> 1.3



- 1.界 3 2.任 4 3.兔 1 4.色 1 5.川 94 6.中 39 7.中 2 8.白 8 9.文 31 10.文 23 11.崖 13-1-1 (T₂)
 12.崖 13-1-1 (T₃) 13.崖 13-1-2 (T₃) 14.崖 13-1-2 (T₅) 15.崖 13-1-4 16.苏 6 17.苏 20 18.安 307
 19.苏 11 20.苏 401 21.泽 708 22.澳大利亚

图 3 与煤系相关的凝析油中 C₆ 族组分三角图

Fig. 3 Illustration of series of C₆ compound in condensate related to coal series strata

2.与煤系地层相关的凝析油 C_6 族组分特征由图 3 可见, 不同地区煤系相关的凝析油 C_6 族组分有明显差异, 大致可分为二组:

I 组 以四川中坝、辽河三界泡和陕甘宁胜利井等气田为代表的凝析油具有苯含量低的特征 (约 2—16%), 它们主要反映与陆相沼泽沉积环境有关, 而陕甘宁胜利井气田为上古生代连续沉积盆地, 稳定地台陆相沼泽和石炭系的海湾—滨湖相所形成的煤成气田具低苯性质。

II 组 以中原油田文留气藏为代表的凝析油, 其 C_6 族组分以苯含量高 (约 38—62%) 为特征。这主要与滨海沼泽相沉积有关。中原油田文留气田在古生代有沉积间断, 成煤期后有抬升, 经二次成气作用的滨海沼泽相所形成的煤成气, 其储层为下第三系沙四段, 上有膏盐层封盖, 为古生新储的气田。南海崖 13-1 新生代煤成气田的凝析油, 其 C_6 族组分中苯含量最高。结合成气环境和成藏地质条件分析, 该气田下第三系为陆相沼泽煤系, 其后沉积海相上第三系。第四纪至今一直处于海水覆盖背景下形成的气田。苯含量高除下第三系凝析油其富苯特征外, 由于苯易溶于水, 随水相运移, 将上第三系海相形成油气中的苯掺入下第三系煤型气田, 导致该气田高苯的特点。

另外, 华北苏桥地区似认为二叠纪和下第三纪的混合气藏, 其 C_6 族组分点群分布广, 其中大部分样品分布在低苯范围, 个别样品落于中原油田文留气田的区间。因此, 主要反映着与二叠系陆相沼泽煤系有关, 但也可能有石炭系滨海沼泽沉积的来源。

上述研究结果表明, 二组之间苯的最低含量小于 2%, 最高含量为 62%, 二者差值达 60% 左右。这种巨大差异主要与不同成煤环境和原始母质 (煤岩组分) 密切相关。因此 C_6 族组分是可以用来判识母质和沉积环境的一项指标。

表 2 与煤系有关的轻烃中 C_6 族组成与成熟度的关系

Table 2 Relationship between maturity and series of C_6 compound in light hydrocarbon related to coal series strata

分组	代表性地区	C_6 族组成 (%)			$\delta^{13}C_1$ (‰)	R° (%)
		正己烷	异构己烷	环烷烃		
I 组 含苯低	四川中坝气田	16.5—29	13—11.5	54—74	-37—35	≈0.8
	陕甘宁胜利井气田	33—39	29—37	20—28	-36—32	0.75—0.9
	辽河三界泡	46	39.1	12.8	-28.9	>1.3
II 组 含苯高	南海崖 13-1	6—9.3	9—18	16.9—29	-37.8—35.1	≈0.85
	中原文留气田	19—23	13—24	9—20	-33.8—26.3	0.9—1.5

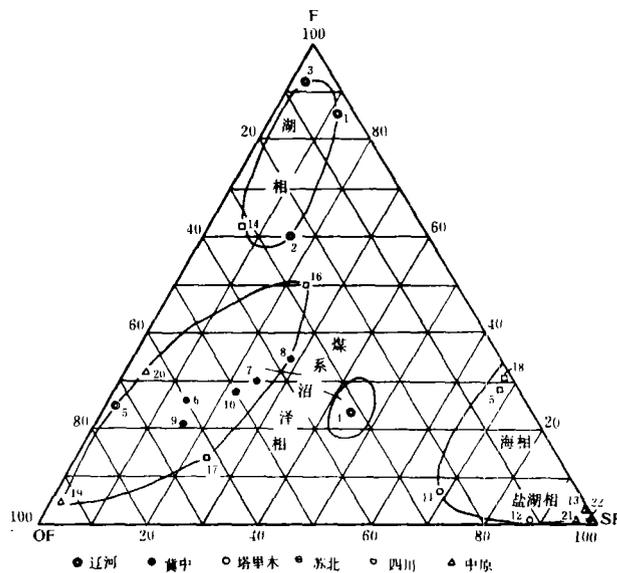
二组凝析油 C₆ 族组分分布特点, 反映着各地凝析油的点群分别随有机质热成熟度增高, 烷烃类增大, 异构和环烷烃相应减低的趋势. 从表 2 可见, 轻烃中 C₆ 族组分与相应甲烷碳同位素及其源岩镜质体反射率之间的正相关关系. 这表明煤系有机质在演化过程中随成熟度增高, 煤型气甲烷碳同位素变重, 其伴生轻烃 C₆ 族组分中正己烷增高, 异构、环烷减低.

总而言之, 轻烃中 C₆ 族组分的变化, 首先受沉积环境的制约, 使之在不同沉积环境的有机质形成的烃类化合物, 包括 C₆ 族组分的相对含量有明显差异. 其次在同一地区或相似的地质背景条件下有机质受热力学作用过程, 随热演化程度的增高, 导致异构支链断裂, 而不断向正烷烃方向转化.

表 3 不同沉积环境中硫芴含量

Table 3 Concentration of sulfur-bearing fluorene in different sedimentary environments

沉积环境	SF (占总芳烃%)
与海相和盐湖相有关	> 10
与煤系有关	1-10
与淡水—微咸水陆相生油岩有关	0-0.8



- 1. 齐 2-20-8 2. 齐 2-21-011 3. 齐 63 4. 界 3 5. 锦 2-10-22 6. 安 307 7. 苏 11 8. 泽 708 9. 苏 402
- 10. 苏 20 11. 沙 参 2 12. 沙 参 7 13. 黄 验 1 14. 川 46 15. 中 23 16. 中 2 17. 中 39 18. 中 24
- 19. 白 8 20. 桥 20 21. 文 12 22. 濮 23

图 4 轻烃中 F、OF、SF 三角图

Fig. 4 Illustration of F、OF、SF in light hydrocarbon

(二) 芳烃中茈系化合物特征

茈系化合物是由茈、氧茈和硫茈三者组成(由 F、OF、SF 来表示)。大部分凝析油中均存在茈系化合物。由于沉积环境和母质来源的不同,三者之间在一定差别,其中硫茈含量变化最为显著。表 3 所示,在硫茈占总芳烃的百分含量中,与海相和盐湖相有关的凝析油中硫茈含量大于 10%;与淡水—微咸水陆相生油岩有关的凝析油硫茈含量最低为 0—0.8%,与含煤岩系有关的凝析油居中为 1—10%。

笔者用三茈系列之间相对百分含量绘成三角图,如图 4 所示,与海相和盐湖相有关的凝析油是以硫茈相对含量高为特征, $SF > 60\%$;与淡水—微咸水陆相生油岩有关的凝析油以茈含量高为特征, $F > 60\%$;而与煤系沼泽相有关的凝析油以氧茈的高含量为特征, $OF > 50\%$ 。上述研究结果可以清楚看出,三茈之间的含量分布范围可把不同母质和沉积环境的凝析油区分开。这与潘志清等(1988)研究盐湖原油和生油岩中芳烃和硫化芳烃的组成特征和分布规律的结果相吻合。

收稿日期:1990年11月24日

参 考 文 献

1. 武杰、张以伽, 1986, 石油实验地质, 第1期, 79—83页。
2. 徐永昌等, 1988, 中国科学, B辑, 第6期, 643—650页。
3. 潘志清、黄第藩、林王子, 1988, 石油与天然气地质, 第4期, 370—378页。
4. Thompson K.F.M., 1979, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V.43, p.657—672
5. Thompson K.F.M., 1983, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V.47, p.303—316.

The Relationship Between Sedimentary Environments and Characteristics of Series of Fluorene and C_6 Compounds in Light Hydrocarbon

Shen Ping Chen Jianfa Peng Yunshuo

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

This paper centers on the study of the characteristics of the series of fluorene and C_6 compound in the condensate and the light oil associated with natural gas, and deals with sedimentary environments and the gas source rocks. After GC and GC-MS methods were applied for analysis of more than 40 samples from basins in China, these significant data suggest as follows: (1) There are obvious differences among the contents of C_6 compounds in the condensate and the light oil derived from the different sedimentary environments. The series of C_6 composition in the light hydrocarbon related to the lacustrine-fluvial facies is characterized by higher contents of n-hexane and i-hexane, related to the saline lake facies by relatively higher of benzene and related to the marine facies by higher contents of cyclohexane and methylocyclopentane.

Moreover, consequent upon the different coal-forming environments, the composition of the condensate which from the coal-bearing series is of some differences. (2) The series of fluorene compound in aromatic hydrocarbon is composed of fluorene, oxygen-bearing fluorene and sulfur-bearing fluorene (F, OF and SF for short). The abundances of these three parts present obvious difference due to derived from various parent materials and sedimentary environments. The condensate from the freshwater lacustrine environment is of higher fluorene content, associated with salt lake and marine presents abundant in sulfur-bearing fluorene and related to the coal-bearing series and swamp sedimentary environment abundant in oxygen-bearing fluorene. Therefore, it is proposed that the series of fluorene compounds and other sulfur-bearing aromatic hydrocarbons could not only be used as one of the main indicators of gas-source matter and sedimentary environment but also used to identify genetic types of natural gases.