

文章编号: 1000-0550(2009)02-0367-05

板桥凹陷原油芳烃组成特征及地球化学意义

张刚庆¹ 李水福^{2,3} 何生^{2,3} 张冬梅^{2,3}

(1 中国地质大学(武汉)研究生院 武汉 430074 2 中国地质大学(武汉)资源学院石油与天然气工程系 武汉 430074
3 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室 武汉 430074)

摘要 板桥凹陷原油以低密度、低粘度、低含硫和高凝固点、高含蜡量为特征的中—高蜡凝析油—轻质油为主。芳烃色谱—质谱分析结果显示,常规多环芳烃含量高达 66.33%~80.81%;其次是三萜系列,在 15%~30%之间;芳香甾烷系列含量仅有 5.53%。常规多环芳烃又以二环的萘系列和三环的菲系列为主。用甲基菲指数(MPI_1)折算的 R_c 反映板桥凹陷原油处于成熟—高成熟阶段,其中,板深 35 原油(E_{s_3} , 4 731 m)折算的 R_c 值达到 1.60%。三芳甾烷含量和低碳数三芳甾烷比值与甲基菲指数(MPI_3)、甲基二苯并噻吩指数(MDR)均有良好的相关性。三萜系列组成特征反映了原油成因环境为偏沼泽相的弱氧化—还原环境。

关键词 芳烃化合物 成熟度 沉积环境 板桥凹陷

第一作者简介 张刚庆 男 1982 年出生 硕士研究生 油气地球化学

通讯作者 李水福 E-mail: lish@cug.edu.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

板桥凹陷位于黄骅拗陷中部,西北以沧东大断裂和沧县隆起相邻,东北为海河断裂,东南是板北—白水头断层与歧口凹陷接壤,西南以斜坡过渡到沈青庄构造带,西北较陡,东南平缓,为一走向北东的凹陷,面积 540 km²。凹陷基底为古生界,其上沉积了新生界地层,厚度达 6 000~7 000 m,其中古近系,由凹陷边缘向中央呈有规律的增厚,是本凹陷的唯一生储油岩层系,油气层埋藏深度 2 200~4 000 m^[1,2]。目前已发现的油气藏,主要分布于沙—中段、沙—下段、沙二段和沙三段等层系。

1 原油基本特征

原油物性数据统计结果表明,板桥凹陷原油以低密度、低粘度、低含硫和高凝固点、高含蜡量,即“三低二高”为特征的中—高蜡凝析油—轻质油为主(沙一段),少数属于正常原油(沙三段)。原油的族组成中,饱和烃占主要成分,一般在 40%~80%,或更高,芳烃、非烃和沥青质三者含量相当,多数在 10%~30%之间变化,个别样品低于 10%。饱芳比多数大于 2.0 凝析油最高达 2.0。

正常原油的正构烷烃序列组成完整,碳数一般在 C_{14} ~ C_{35} ,少数达到 C_{37} (沙三段);峰型多以单一的前峰型为特征,主峰碳数一般在 C_{25} 之前,沙三段的主峰

碳数稍微向后移动。轻质油和凝析油的碳数分布范围较窄,主峰碳数一般为 C_{13} 或 C_{15} 。不具奇偶优势, OEI 在 0.9~1.2 之间, $\sum nC_{21-} / \sum nC_{22+}$ 值多数大于 1.0¹。

原油的姥鲛烷、植烷特征反映了其原始母质形成于淡水湖相—湖沼相的弱还原环境。甾烷以规则甾烷为主(占总甾烷 65%~85%),重排甾烷较多,个别样品高达 30.6%,表明原油成熟度较高,4-甲基甾烷在该区原油中也较普遍地存在。规则甾烷 C_{27} ~ C_{29} 多呈“V”字型分布,反映了母源为低等水生生物和高等植物双重来源特征。萜烷系列中藜烷所占比例较大,大部分样品高于 80%(占总藜烷),而长链三环藜和非藜烷的含量相对较少。长链三环藜在 5.68%~29.41%范围内变化,非藜烷为 1.37%~20.27%,反映细菌来源多于藻类¹。

2 芳烃化合物组成特征

芳烃是原油重要组分,通常占原油的 10%~30%,它的组成和分布特征同样受其原始母质的类型、沉积环境和热演化成熟度等因素影响^[3]。对芳烃开展深入研究,是对饱和烃研究的有益补充。一般把芳烃组成为常规多环芳烃、三萜系列、芳香甾烷系列、芳香萜烷系列以及脱氧维生素 E 系列。后两

¹ 何生,李水福,石万忠,等.板桥凹陷陡坡带地层—岩性圈闭油气成藏条件与勘探潜力研究(内部研究报告).2008,4
收稿日期:2008-04-26 收修改稿日期:2008-07-22

者在多数地区样品中检测到的较少。

板桥凹陷原油芳烃总体分布特征为, 常规多环芳烃占绝大多数, 其含量一般为芳烃总量的 66.33% ~ 80.81%; 其次是三芴系列, 多数样品三芴系列含量在 15% ~ 30% 之间, 个别样品低于 5%; 芳香甾烷系列含量普遍很低, 平均含量为 5.55%, 有的样品甚至没有检测到(表 1)。其中, 常规多环芳烃中又以三环芳烃(主要是菲系列)占绝大多数, 二环芳烃(主要是萘系列)次之, 个别样品高于三环芳烃含量; 少数样品的四环芳烃高达 30% 左右, 这可能由于轻质原油中低碳数组分易于挥发造成。原油芳烃以萘和菲系列化合物为主, 是淡水湖相沉积或陆源湖相沉积特征表现。

3 芳烃化合物成熟度参数

成熟度参数是芳烃化合物研究中最先涉及的内容。自 Radke 等^[4]提出利用甲基菲指数(MPI)研究原油或源岩的成熟度以来, 萘系列参数、菲系列参数、烷基二苯并噻吩系列参数、多环芳烃参数、三芴系列参数、三芳甾烷系列参数等都有相关报道^[5-8]。

菲系列甲基化、甲基重排和脱甲基作用主要受热力学控制。在煤岩由未成熟到成熟演化的过程中, $MPI_1 ((2MP+3M)/(P+1MP+9M))$ 随热演化度的增加而逐渐增大, 当热演化程度达到镜质体反射率 1.5% 左右时, MPI_1 会逐渐降低。生烃高峰之后指数值减小, 可能是由于高演化阶段以去甲基化作用为

主而甲基化作用和甲基重排作用减弱^[9]。根据 R_o 与 MPI_1 关系折算出来的镜质体反射率 R_c 也可以很好的反映原油成熟度。该地区的 MPI_1 在 0.48 ~ 1.58 之间(表 2), 折算的 R_c 在 0.70% ~ 1.60% 范围, 由此可以推断本区原油处于成熟—高成熟阶段。板深 35 井原油 (E_{s3} , 4731 m) R_c 达到 1.60%。

三芳甾烷是单芳甾烷受热后芳构化的产物^[10]。随着成熟增加, 芳香甾烷在芳构化的同时又伴随着侧链断裂作用, 而且主要发生在门限深度以下, 并可以持续到湿气阶段^[11]。因此, 无论是单芳甾烷还是三芳甾烷, 其中低碳数的芳香甾烷含量均随成熟度增高而增加。

在板桥地区部分原油样品检测到了 $m/z231$ 的三芳甾烷和 $m/z245$ 的甲基三芳甾烷。其中, 低碳数三芳甾烷比值和低碳数甲基三芳甾烷比值均随深度增加而增高, 且沙三段高于沙一、沙二段, 表明沙三段原油成熟度比沙一、沙二段原油高。然而, 板深 35 井原油 (E_{s3} , 4731 m) 低碳数甲基三芳甾烷比值小于沙三段其它样品, 而低碳数三芳甾烷比值却比沙三段其它样品高得多, 这可能是由于该原油成熟度过高造成去甲基化作用更加明显的结果。

原油三芳甾烷上述两个比值和 $MDR (4-MDBT/1-MDBT, MDBT—甲基二苯并噻吩)$ 具有良好的相关性, 且随深度的增加而增大(图 1)。同样, 板深 35 井原油 (E_{s3} , 4731 m) 的 MDR 值远大于其他样品, 可以验证该原油的成熟度高于本区的其它样品。

表 1 板桥凹陷原油芳烃组成统计 %

Table 1 The component of aromatic hydrocarbon of crude oils in the Banqiao Depression

样号	井号	类型	层位	深度 /m	常规芳烃	三芴系列	芳香甾烷	二环芳烃	三环芳烃	四环芳烃	五环芳烃
BQ1	板 14-1	原油	E_d	1897.50	79.90	20.10	0.00	0.59	53.11	34.00	12.30
BQ2	板深 78-1	原油	E_d	2209.60	75.68	17.41	6.91	4.28	86.51	7.29	1.92
BQ3	板 14-1	原油	N_g	1805.05	66.33	33.67	0.00	5.01	64.44	27.10	3.46
BQ4	板 19-1	原油	E_{s1}^2	2949.05	78.45	11.24	10.31	82.62	16.67	0.71	0.00
BQ5	板 904-5	原油	E_{s1}^2	2861.50	71.13	12.77	16.10	77.75	21.44	0.78	0.02
BQ6	板深 82-2	原油	E_{s1}^2	2994.02	66.99	29.71	3.30	68.55	28.84	2.50	0.11
BQ7	板 808-1	原油	E_{s1}^3	2833.95	77.29	4.53	18.18	1.99	88.67	8.69	0.65
BQ8	白 21-3	原油	E_{s2}	3189.30	73.55	25.36	1.09	20.41	75.17	4.42	0.00
BQ9	板 65	原油	E_{s3}	3305.00	76.13	20.73	3.15	23.42	72.73	3.19	0.66
BQ10	板深 78-1	原油	E_{s3}	4470.01	80.81	18.19	1.00	2.89	66.73	27.45	2.94
BQ11	板深 35	原油	E_{s3}	4731.00	78.67	20.40	0.93	4.85	84.78	9.63	0.74

注: 常规芳烃——包括二环、三环、四环和五环芳烃; 三芴系列——包括芴系列、硫芴系列和氧芴系列以及部分苯并芴和苯并硫芴系列; 芳香甾烷——包括三芳甾烷和甲基三芳甾烷; 二环芳烃——萘系列和联苯系列; 三环芳烃——菲系列和蒽; 四环芳烃——芘系列、蒽系列、苯并蒽和荧蒽; 五环芳烃——苯并荧蒽、苯并芘和苝;

表 2 板桥凹陷原油芳烃成熟度参数表

Table 2 The maturity of aromatic hydrocarbon of crude oils in the Banqiao Depression

样号	R_c^* %	MPI_1	MPI_3	MDR	低碳数三芳甾烷比值**	低碳数甲基三芳甾烷比值	三芳甾烷含量 %
BQ1	0.80	0.65	0.87	-	-	-	-
BQ2	0.92	0.87	0.79	2.99	0.14	0.25	6.91
BQ3	0.81	0.67	0.52	3.07	-	-	-
BQ4	0.70	0.48	0.61	3.19	0.05	0.10	10.31
BQ5	0.70	0.48	0.51	2.56	0.06	0.13	16.18
BQ6	0.72	0.51	0.54	3.66	0.14	0.24	3.30
BQ7	0.90	0.82	0.66	-	0.10	0.10	18.18
BQ8	0.71	0.49	0.74	4.60	0.17	0.14	1.09
BQ9	0.78	0.61	0.71	-	0.22	0.23	3.15
BQ10	1.48	1.58	1.61	5.09	0.30	0.26	1.00
BQ11	1.60	1.34	1.46	19.34	0.67	0.17	0.93

注: * BQ1~BQ9用 $R_c = 0.55 \times MPI_1 + 0.44$ 计算, BQ10和 BQ11用 $R_c = -0.5 \times MPI_1 + 2.27$ 计算

** 低碳数三芳甾烷比值—— $(C_{20} + C_{21}) / \sum (C_{20} \sim C_{28})$; 低碳数甲基三芳甾烷比值—— $(C_{21} + C_{22}) / \sum (C_{21} \sim C_{29})$; 三芳甾烷含量——三芳甾烷和甲基三芳甾烷占芳烃含量 %

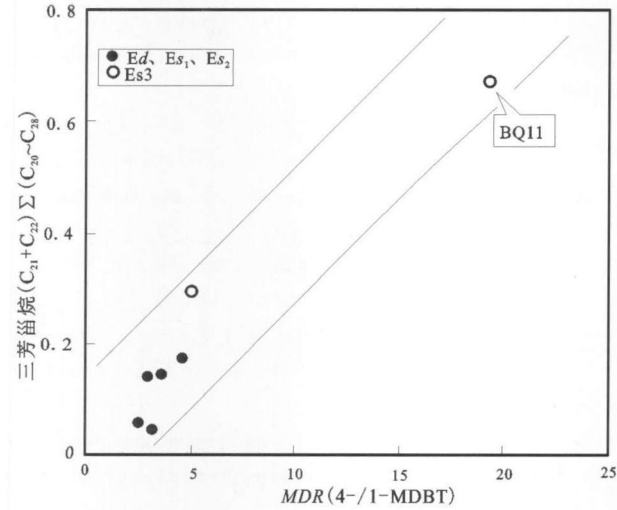


图 1 MDR和三芳甾烷 $(C_{20} + C_{21}) / \sum (C_{20} \sim C_{28})$ 关系图

Fig. 1 The relation of MDR and triaromatic sterane $(C_{20} + C_{21}) / \sum (C_{20} \sim C_{28})$ of crude oils from the Banqiao Depression

对三芳甾烷含量与 $MPI_3 ((2MP + 3MP) / (1MP + 9MP))$ 、MDR 之间的关系进行研究, 沙三段原油三芳甾烷含量在 0.93~3.15 之间, 而沙一、沙二段在 3.3~16.2 之间 (表 2), 且随着 MPI_3 、MDR 的增加, 三芳甾烷的含量逐渐减少 (图 2 图 3), 表明原油成熟度增加, 多环芳烃会逐渐向低环芳烃转化。图中显示, 沙三段原油成熟度高于沙一段和沙二段。

4 三芳系列化合物的环境指示作用

林子等^[12]认为, 三芳系列化合物可能来源于同一母质, 芴中五元环的 C-9 碳原子属于 α 碳原子, 其化学性质活泼, 在还原环境中可能被硫取代成

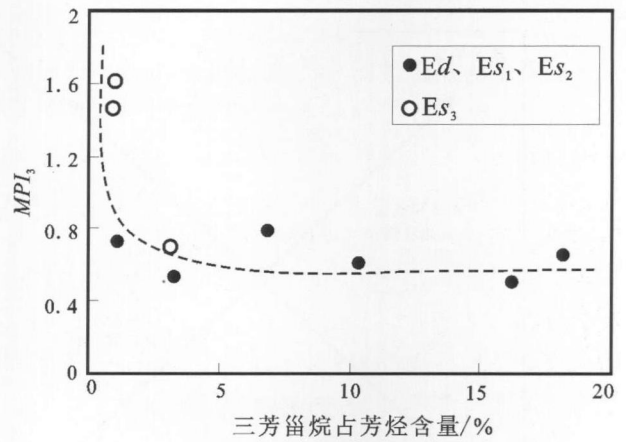


图 2 三芳甾烷含量与 MPI_3 关系图

Fig. 2 The relation of triaromatic sterane and MPI_3 of crude oils from the Banqiao Depression

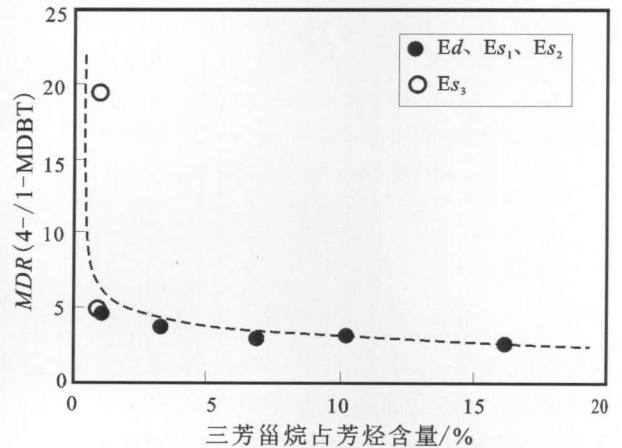


图 3 三芳甾烷含量与 MDR 关系图

Fig. 3 The relation of tri-aromatic sterane and MDR of crude oils from the Banqiao Depression

硫芴, 在弱氧化—氧化环境中被氧化为氧芴。黄光辉研究也认为氧芴和硫芴是与氧化和还原两种截然不同的沉积环境有关^[13]。因此, “三芴”系列的相对含量可以指示当时的沉积环境。然而利用简单的三芴系列内组成分布三角图只能大致地区分出相对较为典型的沉积环境, 而对于一些过渡型的沉积环境不易识别。为此, 李水福等^[14]提出硫芴系列与硫芴系列加芴系列的比值 ($S/(S+C)$ 芴系列) 和氧芴系列与氧芴系列加芴系列的比值 ($O/(O+C)$ 芴系列) 作关系图, 结果表明, 用该图版区分原油原始母质沉积过渡环境效果较好。板桥凹陷原油处于该图版中的沼泽相或煤相的氧化环境和高盐度强还原环境之间, 有机质原始沉积环境为偏沼泽相的淡水弱氧化—弱还原环境。

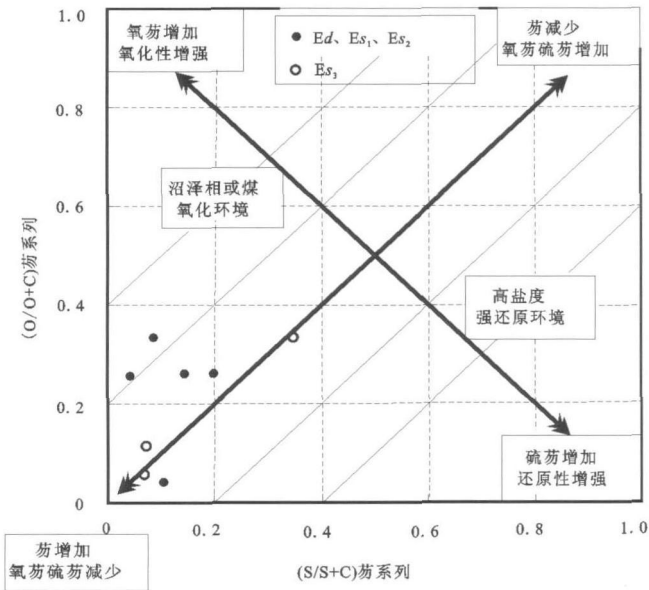


图 4 原油 ($S/S+C$) 芴系列与 ($O/O+C$) 芴系列关系图 (据李水福等^[14], 2008)

Fig 4 The correlation between ($S/S+C$) and ($O/O+C$) of crude oils from the Banqiao Depression

5 结论

(1) 根据色谱—质谱分析结果, 板桥凹陷原油中芳烃组成复杂, 鉴定出的化合物系列多, 可分成常规多环芳烃、三芴系列和芳香甾烷系列 3 大类。其中, 常规多环芳烃占绝大多数, 平均为 75.03%, 三芴系列次之, 占 19.42%, 芳香甾烷仅占 5.55%。在常规多环芳烃中, 又以二环的萘和三环的菲为主, 其含量可占到常规多环芳烃的 20.45% 和 59.67%, 表明为淡水湖相来源或陆源湖相来源。

(2) 经研究表明, 甲基菲指数 (MPI)、甲基二苯并噻吩指数 (MDR)、三芳甾烷含量和低碳数三芳甾烷比值可以反映原油的成熟度。通过对板桥凹陷原油样品的分析, 可以推断出本区原油处于成熟—高熟阶段, 其中, 板深 35 原油 (E_{s3} , 4 731 m) 折算的 R_c 值达到 1.60%。

(3) 三芴系列化合物研究表明, 板桥凹陷有机母质原始环境为偏沼泽相的淡水弱氧化—还原环境。

致谢 感谢中国地质大学 (武汉) 石油工程专业 022032 班李洪涛同学为本文做了部分基础工作。

参考文献 (References)

- 1 大港油田石油地质志编委会编. 中国石油地质志 (卷四—大港油田) [M]. 北京: 石油工业出版社, 1991 [Editorial Committee of "Petroleum Geology of China" in Dagang oil field. Petroleum Geology of China (Vol 4)—Dagang oil field [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991]
- 2 于志海, 杨池银, 廖前进, 等. 黄骅凹陷天然气地质 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1997 [Yu Zhikai, Yang Chiyin, Liao Qianjin et al. Natural Gas Geology in Huanghua Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997]
- 3 卢双舫, 赵锡蝦, 王子文, 等. 煤成烃生成和运移的模拟实验——芳烃产物的特征及意义 [J]. 石油学报, 1996, 17(1): 47-53 [Lu Shuangfang, Zhao Xie, Wang Ziwen et al. The characteristics of aromatic products of hydrocarbon generated from coal [J]. Acta Petroli Sinica, 1996, 17(1): 47-53]
- 4 Radke M. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbon [C] // Brooks J, Welte D, eds. Advances in Petroleum Geochemistry. London, Academic Press, 1987: 141-207
- 5 陈致林, 李素娟, 王忠. 低—中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究 [J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-196 [Chen Zhilin, Li Sujuan, Wang Zhong. A study on maturity indicators of some aromatics in low-mature thermal evolution zones [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 192-196]
- 6 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 [J]. 沉积学报, 1998, 17(1): 121-126 [Meng Qianxiang, Zhang Songlin, Cui Mingzhong et al. Distribution features of aromatics in lacustrine low-mature crude oils from different environments [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 17(1): 121-126]
- 7 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物 [J]. 科学通报, 2005, 50(2): 176-182 [Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun et al. Alkyl-dibenzothiophenes molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(2): 176-182]
- 8 Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources [C] // Palaces J B. Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rock. AAPG, Studies in Geology, 1984, 18: 181-196
- 9 宋长玉, 金洪蕊, 刘璇, 等. 烃源岩中甲基菲的分布及对成熟度参数

- 的影响 [J]. 石油试验地质, 2007, 29(2): 183-187 [Song Changyu Jin Hongni Li Xuan *et al* Distribution of methyl phenanthrene in sediments and its impact on maturity parameters [J]. Petroleum Geology & Experiment 2007, 29(2): 183-187]
- 10 孟仟祥, 吉利明, 李玉兰. 松粉热降解芳烃生物标志物特征及其地球化学意义——残渣抽提物研究 [J]. 沉积学报, 1999, 17(增刊): 825-830 [Meng Qianxiang Ji Liming Li Yulan, *et al* Distribution of aromatic hydrocarbons in remanin extracts from pinus pollen thermal experiment [J]. Acta Sedimentologica Sinica 1999, 17(Suppl): 825-830]
- 11 李林强, 林壬子. 利用芳烃化合物研究东濮凹陷西斜坡地区原油成熟度 [J]. 沉积学报, 2005, 22(2): 361-365 [Li Linqiang Lin Renzi Study on maturity of crude oil distributed in west slope of Dongpu depression using aromatic compounds [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2005, 22(2): 361-365]
- 12 林壬子, 王培荣, 戴允键, 等. 矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义 [C] // 有机地球化学论文集. 北京: 地质出版社, 1987: 120-140 [Lin Renzi Wang Peirong Dai Yunjian *et al*. Petroleum geochemical significance of polycyclic aromatic hydrocarbons in fossil fuels [C] // Collection on Organic Geochemistry. Beijing Geological Press 1987: 129-140]
- 13 黄光辉. 矿物燃料中的芴及其衍生物的有机地球化学意义与成因初探 [C] // 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室年报 (1987). 北京: 科学出版社, 1988: 211-220 [Huang Guanghui The Origin and Geochemical Significance of Fluorene and Its Derivants in Fossil Fuels [C] // Liu Dahan Shi Jiyang Wu Zelin, *et al* Annual Research Reports of the Organic Geochemistry Laboratory, 1987 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Beijing Scientific Press 1987: 211-220]
- 14 李水福, 何生. 原油芳烃中三芴系列化合物的环境指示作用 [J]. 地球化学, 2008, 37(1): 45-50 [Li Shuifu He Sheng Geochemical characteristics of dibenzothiophene dibenzofuran and fluorene and their homologues and their environmental indication [J]. Geochimica 2008, 37(1): 45-50]

Composition Characteristics and Geochemical Significance of Aromatic Hydrocarbons of Crude Oils from the Banqiao Depression

ZHANG Gang-qing¹ LI Shu-fu^{2, 3} HE Sheng^{2, 3} ZHANG Dong-mei^{2, 3}

(1 Graduate School of China University of Geosciences, Wuhan 430074

2 Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074;

3 Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources (China University of Geosciences Wuhan), Ministry of Education, Wuhan 430074

Abstract Most of crude oils from the Banqiao Depression are condensate or light oils with lower density, lower viscosity, lower sulfur content and higher solidifying point as well as higher wax. The result of aromatic hydrocarbon fraction in oils by GC-MS indicate that the content of regular polycyclic aromatic hydrocarbon series vary from 66.33% to 80.81%, the content of dibenzothiophene (SF), dibenzofuran (OF) and fluorene (F) series is 15% to 30%, and the content of fragrant sterane series is merely 5.55%. The naphthalene series and phenanthrene series are main components of regular polycyclic aromatic series. The maturity R_c calculated from methylphenanthrene index (MPI_1) show a that the crude oils from the Banqiao Depression are mature to higher mature, and the R_c of Banshen 35 (E_{s3} , 473lm) reaches highly 1.60%. The correlation between the content of low carbon triaromatic sterane in all triaromatic sterane and MDR shows well and the correlation of fragrant sterane content in aromatic hydrocarbon fraction and methylphenanthrene index (MPI_3) or methyl dibenzothiophene ratio (MDR) are also good. The distributed characteristics of SF, OF, and F series show that the primary depositional environments of the oils are poor-oxidation and deoxidation environments with secondary paludal facies.

Key words aromatic hydrocarbon, maturity, depositional environment, Banqiao Depression