

文章编号:0253-9985(2013)01-0001-10

烃源岩与原油中轻馏分烃的对比

——以胜利油田东营、沾化凹陷为例

王培荣^{1,2}, 徐冠军¹, 张大江¹, 肖廷荣¹, 任冬苓¹

(1. 中国石油 勘探开发研究院 石油地质实验研究中心, 北京 100083 ;

2. 长江大学 地球环境与水资源学院, 湖北 荆州 434023)

摘要:利用自行设计研制的密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集在线分析装置,研究烃源岩中分散有机质的轻馏分烃 C_5-C_{13} 的化学组成。对胜利油田东营、沾化凹陷 10 块古近系沙河街组烃源岩和其抽提物的饱和烃组分,及 15 个该地区的原油样品进行了 C_5-C_{13} 轻馏分色谱分析和饱和烃色-质分析,然后通过岩-油 nC_6-nC_9 轻馏分对比及油-油轻馏分对比和分类,结合岩、油中“较重”的生物标志物参数及其地质背景综合研究,认为:① $Es^{4(上)}$, $Es^{3(下)}$ 和 Es^1 段烃源岩分散有机质中的轻馏分烃各有不同的化学组成特征;② 烃源岩分散有机质 C_5-C_{13} 轻馏分的化学组成与其沉积时水体盐度之间有相关性,这种相关性与我们以前对原油的研究成果一致;③ 15 个原油的油-岩对比说明,有 8 个原油的轻馏分主要源自 $Es^{3(下)}$ 段烃源岩,有 4 个油样的轻馏分主要源自 $Es^{4(上)}$ 段,另外 7 个似应为混源油;④ 自行设计的在线分析装置,可以为研究烃源岩分散有机质中 C_5-C_{13} 轻馏分的特征及其在油气地球化学方面的应用提供一个新的技术手段。

关键词:轻馏分烃;油-源对比;烃源岩;东营凹陷;沾化凹陷;胜利油田

中图分类号:TE132

文献标识码:A

Correlation of light hydrocarbons between source rock and crude oil: an example from Dongying and Zhanhua depressions in Jiyang subbasin, Bohai Bay Basin

Wang Peirong^{1,2}, Xu Guanjuan¹, Zhang Dajiang¹, Xiao Tingrong¹ and Ren Dongling¹

(1. Central Laboratory of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing

100083, China; 2. School of Earth Environment and Water Resources, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China)

Abstract: An in-house designed and manufactured on-line analyzing device consisting of vacuum ball milling, heating releasing, helium purging and liquid nitrogen trapping was used to study the light hydrocarbon fractions ($C_5 - C_{13}$) of scattered organic matter in source rocks. Ten source rock samples and saturated hydrocarbon samples of their extracts as well as 15 oil samples from the Eocene Shahejie Formation in Dongying and Zhanhua depressions of Shengli oilfield were first analyzed by GC and GC-MS. Then oil-source and oil-oil correlation and classification of light hydrocarbon ($nC_6 - nC_9$) were performed. The results in combination with the biomarkers and geological background were finally used to perform comprehensive study, leading to four conclusions. (a) The light hydrocarbons in the scattered organic matter of the source rocks in the upper Es^4 , lower Es^3 and Es^1 are different in chemical compositions. (b) The chemical components of $C_5 - C_{13}$ light hydrocarbons are related to the salinity of water column during deposition, which is consistent with that of the oils. (c) Among the 15 oil samples, 8 samples contain light hydrocarbons mostly originated from the lower Es^3 source rocks, while 4 samples from the upper Es^4 source rocks, the rest are mixed oil. (d) The on-line device provided a new way for study the characteristics of light hydrocarbons ($C_5 - C_{13}$) in the scattered organic matter in source rocks and their application in petroleum geochemistry.

收稿日期:2012-01-05;修订日期:2012-09-20。

第一作者简介:王培荣(1935—),男,教授,有机地球化学。

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2007AA06Z211);国家自然科学基金项目(40573030)。

胜利油区是我国主力产油、气区之一,前人对该地区的油气地质和地球化学已作了大量深入细致的研究工作^[1-7],但涉及油源岩中轻质烃的工作极少或没有。本文在这方面做了一些有益的尝试和探索,首先用自行设计研制的密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集在线分析装置,对东营、沾化凹陷 10 块古近系沙河街组烃源岩分散有机质中的 C_5-C_{13} 轻馏分进行色谱-质谱检测。原油轻馏分 C_5-C_{13} 的化学组成主要受烃源岩沉积水体盐度的控制^[8-10],尽管烃源岩具非均质性,但它沉积时的周围大环境应是相同或相近的,既然原油源于烃源岩,那么上述关于原油的研究成果似应可以直接推演到烃源岩,即烃源岩分散有机质中轻烃的化学组成受沉积水体的盐度控制,只是待用实验数据来验证。从认识论上说,这个认识本应先于对原油的认识,但是受当时分析技术的限制,无法得到稳定的、可重复的烃源岩分散有机质中 C_5-C_{13} 轻馏分烃分析资料以供研究,从这个意义上讲,我们现在成功地研制开发的这套与色谱/质谱相联的烃源岩分散有机质中 C_5-C_{13} 轻馏分在线分析装置和技术,是一项很重要的实用

技术,它为我们更深入更全面地了解认识烃源岩提供了可能的帮助和技术保证,为研究烃源岩中轻馏分的化学组成是否与原油轻馏分一样主要受源岩沉积时水体盐度的控制提供实验手段;同时,我们使用油-岩中轻馏分烃的组成特征尝试开展了这个地区的油源对比研究,再结合岩、油中“较重”的生物标志物参数和地质背景进行综合研究,取得了一些有益的认识和进展,为前人油源对比成果提供了新的佐证和认识方面的补充。

本研究共用烃源岩样 10 个、油样 15 个。其中,东营凹陷烃源岩样 5 个,油样 8 个;沾化凹陷烃源岩样 5 个,油样 7 个(图 1;表 1)。

1) 烃源岩分散有机质中 C_5 — C_{13} 轻馏分析
用装有密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷捕集在线分析装置(专利号:201010180205.4)的

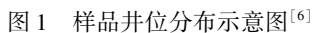


Fig. 1 Location of the sampling wells^[6]

表1 原油和烃源岩样品

Table 1 List of oil and source rock samples

凹陷	样品类型	井号	井深/m	层位
东营凹陷	原油	官 118	2 590.20 ~ 2 592.70	Es ³
	原油	利 90	2 686.00 ~ 2 687.00	Es ³
	原油	坨 732	2 450.00 ~ 2 451.80	Es ³
	原油	王 542	3 147.00 ~ 3 162.20	Es ³
	原油	营 544	3 034.80 ~ 3 048.00	Es ^{3(下)}
	原油	樊 125	3 143.80 ~ 3 152.50	Es ³
	原油	坨 165	3 385.10 ~ 3 397.00	Es ⁴
	原油	梁 218	3 152.60 ~ 3 212.80	Es ⁴
	烃源岩	王 78	3 736.00	Es ^{3(下)}
	烃源岩	王 57	3 408.50	Es ^{3(下)}
	烃源岩	纯 372	2 568.00	Es ^{4(上)}
	烃源岩	利 89	3 436.00	Es ^{4(上)}
沾化凹陷	烃源岩	坨 73	3 400.00	Es ^{4(上)}
	原油	桩 702	3 006.00 ~ 3 020.00	Es ²
	原油	桩 306	2 603.00 ~ 2 613.10	Es ³
	原油	孤北 210	2 838.00 ~ 2 844.50	Es ³
	原油	义 943	3 155.00 ~ 3 163.00	Es ³
	原油	义 170	3 806.10 ~ 3 829.00	Es ⁴
	原油	义 171	3 490.00 ~ 3 539.00	Es ⁴
	原油	渤深 4	3 898.60 ~ 3 924.40	Es ⁴
	烃源岩	孤南 24 - 1	2 048.71 ~ 2 049.71	Es ¹
	烃源岩	义 102	2 862.00	Es ¹
	烃源岩	孤南 29	2 628.71	Es ¹
	烃源岩	桩 30	3 661.37	Es ^{3(下)}
	烃源岩	桩 31	3 429.80	Es ^{3(下)}

Agilent 5975MSD - GC6890N 色谱-质谱仪, 色谱柱是 DB - 160 m × 0.25 mm × 0.25 μm。升温程序: 初始温度 40 °C 恒温 10 min 后, 以 6 °C/min 升至 300 °C, 恒温 10 min。质谱条件: EI, 全扫描方式, m/z 50 ~ 500, 离子源温度 230 °C, 传输线温度 280 °C。

2) 原油中 C₅—C₁₃ 轻馏分色谱分析

用 Agilent 6890 色谱仪, 色谱柱为 HP PONA 柱 50 m × 0.20 mm × 0.5 μm。升温程序: 35 °C 恒温 10 min, 以 0.5 °C/min 速率升至 60 °C, 再以 2.0 °C/min 升至 200 °C, 然后以 4 °C/min 升至 280 °C, 恒温 5 min, 分流比为 100 : 1。

3) 原油中饱和烃色谱-质谱分析

用 HP5973MSD - GC6890 色谱-质谱仪, 色谱柱 DB - 1MS, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm。升温程序: 50 °C 恒温 1 min 后, 以 20 °C/min 升至 100 °C, 再以 4 °C/min 升至 220 °C, 改为 3 °C/min 升至 310 °C, 恒温 23 min。质谱条件同上。

3 烃源岩分散有机质中 C₅—C₁₃ 轻馏分烃的地化特征

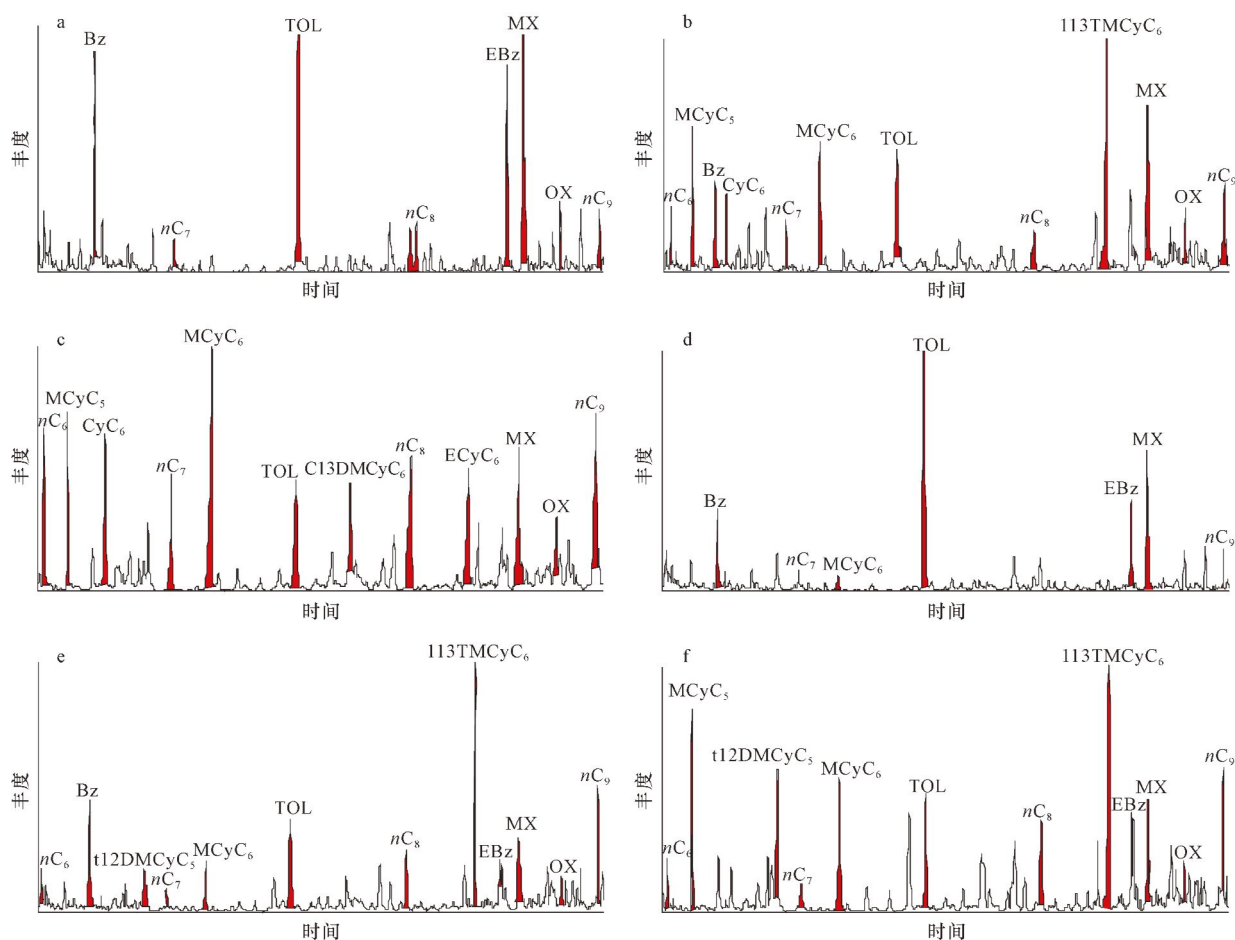
本研究涉及 10 个沙河街组烃源岩样品, 烃源岩轻馏分 nC_6 — nC_9 的总离子流图 (TIC) 见图 2, 其 C₅—C₁₃ 轻馏分和生物标志物的部分地化参数见表 2。

3.1 沙四上亚段 (Es^{4(上)})

前人研究已经证实, 济阳坳陷目前发现的油藏主要与咸-半咸水环境下形成的沙河街组四段上亚段 (沙四上亚段) 有关^[4-5], 本研究沙四上亚段共分析 3 块样品: 坨 73、利 89 和纯 372 井 (表 1)。由于本研究是作 GC - MS 分析, 开灯丝需有一延迟时间, 使低分子量化合物有部分未检测到, 烃源岩 nC_6 — nC_9 的 TIC 见图 2。由图 2、表 2 可见, 3 块样品的轻馏分中均富含芳烃, TOL/ nC_7 最高达 30.17, 平均为 13.32。坨 73 井 (3 400 m) 样品分析谱图 (图 2a) 的基峰即为甲苯 (TOL), 苯 (Bz)、间二甲苯 (MX)、乙基苯 (EBz) 是次一级的 3 个强峰。利 89 井 (3 436 m) 样品与其相似; 纯 372 井 (2 568 m) 的沙四上亚段因沉积时湖水相对较浅, 4 - 甲基甾烷/ C_{29} 规则甾烷值在 3 个岩样中是最高的, 达 0.46, 在烃源岩分散有机质的 C₅—C₁₃ 轻馏分中这个沉积环境特征的反映是含较多的环烷烃。在图 2b 中, 基峰为 1, 1, 3 - 三甲基环己烷 (113TMC, C₆), 甲基环戊烷 (MCyC₅) 和甲基环己烷 (MCyC₆) 均为次一级强峰, 但芳烃含量仍不低, TOL 和 MX 也是次一级强峰, 其 TOL/ nC_7 值相对较低为 4.10, 伽马蜡烷/ C_{31} 藿烷 ($S + R$) 值是 0.93。

3.2 沙三下亚段 (Es^{3(下)})

以往大量研究证实, Es^{3(下)} 沉积期, 湖泊水体变深, 含盐度降低, 发育大型半咸水至微咸水和淡水的深湖相沉积, 当时有渤海藻、副渤海藻等各种藻类季节性勃发^[6]。本研究对沙三下亚段共分析了 4 块样品: 桩 30、桩 31、王 78 和王 57 井 (表 1)。4 块样品都具有 4 - 甲基甾烷十分丰富的特点, 4 - 甲基甾烷/ C_{29} 规则甾烷值高达 0.97 ~ 1.28, 伽马蜡烷/ C_{31} 藿烷 ($S + R$) 值不高为 0.05—0.54 (表 2), 反映在沾化凹陷桩 30 井 (3 661.37 m) 烃源岩分散有机质中 C₅—C₁₃ 轻馏分具环烷烃含量高的特点。在 nC_6 — nC_9 TIC 图 (图 2c) 上, 其基峰为

图2 东营和沾化凹陷烃源岩轻馏分 nC_6 — nC_9 TIC 图Fig. 2 TIC of the light hydrocarbons (nC_6 - nC_9) in the source rock samples of the Dongying and Zhanhua depressions

- a. 东营凹陷, 坨73井, $Es^{4(上)}$; b. 东营凹陷, 纯372井, $Es^{4(上)}$; c. 沾化凹陷, 桩30井, $Es^{3(下)}$;
d. 东营凹陷, 王78井, $Es^{3(下)}$; e. 沾化凹陷, 义102井, Es^1 ; f. 沾化凹陷, 孤南-29井, Es^1

表2 东营和沾化凹陷10个烃源岩中轻馏分和生物标志化合物的部分地化参数

Table 2 Geochemical parameters of the biomarkers and light hydrocarbons in 10 source rock samples from Dongying and Zhanhua depressions

凹陷	井号	井深/m	层位	$nC_7/MCyC_6$	TOL/nC_7	$113TMCyC_6/nC_8$	MX/nC_9	N/I	$Gam/C_{31}H(S+R)$	4-甲基甾/ C_{29} 规则甾
东营 凹陷	王78	3 736.00	$Es^{3(下)}$	1.43	14.81	0.26	5.52	4.32	0.21	0.97
	王57	3 408.50	$Es^{3(下)}$	2.83	9.77	0.19	4.00		0.27	1.27
	纯372	2 568.00	$Es^{4(上)}$	0.31	4.10	5.41	3.18	2.36	0.93	0.46
	利89	3 436.00	$Es^{4(上)}$	0.42	5.69	0.61	1.17		1.02	0.19
	坨73	3 400.00	$Es^{4(上)}$	1.06	30.17	0.33	5.52		1.91	0.07
沾化 凹陷	孤南24-1	2 048.70 ~ 2 049.70	Es^1	0.45	4.54	2.43	3.21	2.57	0.44	0.38
	义102	2 862.00	Es^1	0.29	5.40	3.47	1.57	2.87	1.62	0.40
	孤南29	2 628.71	Es^1	0.20	3.63	3.24	1.34	8.21	3.07	0.11
	桩30	3 661.37	$Es^{3(下)}$	0.37	1.06	0.40	0.95	3.97	0.05	1.22
	桩31	3 429.80	$Es^{3(下)}$	0.19	4.37	2.69	1.11	3.60	0.54	1.28

注: nC_7 为正庚烷; $MCyC_6$ 为甲基环己烷; TOL 为甲苯; $113TMCyC_6$ 为 1,1,3-三甲基环己烷; MX 为间二甲苯; N 为具 7 个碳的环烷烃总和; I 为具 7 个碳的异构链烷烃总和; $Gam/C_{31}H(S+R)$ 为伽马蜡烷/[$22R-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -升藿烷 + $22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -升藿烷]; 4-甲基甾/ C_{29} 规则甾指在 m/z 217 质量色谱图上, 4 个 4-甲基甾与 4 个 C_{29} 规则甾总和的比值。

MCyC₆, MCyC₅、环己烷(CyC₆)、顺-1,3-二甲基环己烷(C13DMCyC₆)和乙基环己烷(ECyC₆)均为次一级强峰,但仍含有丰度较高的芳烃TOL和MX,其TOL/*n*C₇值为1.06,不过它是本研究10块岩样中最低的。桩31井(3 429.8 m)与桩30井样品类似,也具环烷烃丰富的特点。Es^{3(下)}亚段和Es^{4(上)}沉积交替时,Es^{3(下)}沉积期有一短暂的湖水由咸向淡转变的过程^[6]。本研究的王78井(3 736 m)(图2d)和王57井(3 408.5 m)两样品,可能正处于这个时期,当时湖水仍是比较咸的。在*n*C₆—*n*C₉TIC图上,其基峰均为TOL, MX、EBz和Bz均为次一级强峰,显示在烃源岩分散有机质轻馏分中芳烃的含量较高。但与本研究沙四上亚段的3块样品相比,TOL/*n*C₇值稍低,*n*C₇/MCyC₆值则较高,它们分别为1.43和2.83,其平均值比沙四上亚段样品高约3倍。

3.3 沙一段(Es¹)

本研究沙一段共分析3块样品:义102(图2e)、孤南-29(图2f)和孤南24-1井(表1)。在*n*C₆—*n*C₉TIC图上其分布有共同的特征,即其基峰均为113 TMCyC₆, 113 TMCyC₆/*n*C₈值为2.43~3.47;此外,芳烃类丰富,TOL, MX和Bz为次一级强峰,TOL/*n*C₇值为3.63~5.40,*n*C₇/MCyC₆值为0.20~0.45;另一共同特点是反-1,2-二甲基环戊烷(t12DMCyC₅)的丰度高于*n*C₇。沙一段烃源岩中轻馏分的化学组成分布特征,除与其沉积环境水体盐度较高外,可能还与其物源有关。

综合上述讨论,沙四上亚段、沙三下亚段和沙一段烃源岩中轻馏分烃各有不同的化学组成特征,这些特征对应着它们各自不同的沉积水体盐度特征,与我们以往对原油C₅—C₁₃轻馏分烃组成特征与油源沉积水体盐度有关的认识相似或相同^[8],也就是说,这里的实验资料初步证实了我们的推测,即与原油的情况一样,烃源岩分散有机质中轻馏分的化学组成受其沉积时水体盐度控制。

4 烃源岩与原油轻馏分烃的油-岩对比

徐冠军等曾采用液氮冷冻—冲击粉碎—密闭加热脱附—氦气吹扫冷阱捕集—气相色谱在线分

析装置(专利号 ZL200710119460.6)分析了新疆准噶尔地区的烃源岩样品,并对其在油源对比中的应用作了初探^[11]。现在我们使用另一种自行设计研制的源岩样品预处理装置,即密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集色谱-质谱在线分析装置(专利号: ZL201010180205.4),进一步探索烃源岩与原油轻馏分烃类组成特征在油-岩对比研究方面的应用价值。

4.1 原油轻馏分C₅—C₁₃烃的油-油对比和分类

为了用油-岩轻馏分化学组成特征对该地区发现的原油作油源对比,有必要先对本研究的15个原油样品作C₅—C₁₃轻馏分的油-油对比和原油分类。王培荣等认为原油烃类C₇化合物的族组成相对丰度是其源岩不同沉积水体盐度各种区别最明显的表征,并提出“源自盐湖相原油的C₇族组成特征:芳烃百分含量高(平均约30%),甲苯/正庚烷值高(TOL/*n*C₇一般大于0.6),*N*(具七个碳原子的环烷烃总和)/*I*(具七个碳原子的异构链烷烃总和)比值低(≤2);源自淡-微咸环境的原油轻馏分族组成特征:C₇环烷百分含量高(平均约50%),甲基环己烷百分含量高(平均约35%),*N*/*I*高(>2),TOL/*n*C₇低(≤0.6);源自半咸-咸环境和塔里木海相烃源岩原油的轻馏分族组成特征:C₇族组成中C₇链烷烃百分含量高(平均约60%),TOL/*n*C₇(一般<0.6),*N*/*I*比值低(<2)”^[8]等参数指标。这就为我们使用轻烃组成特征对原油进行基于油源沉积水体特点的原油分类和油-油对比提供了方便和得力工具,更为将要进行的油-岩对比打下了良好基础。

表3是本研究的15个原油中轻馏分和生物标志化合物的部分地化参数。图3是这15个原油组分中具7个碳化合物的各族组成的百分含量分布图,此外图中系列1是8个源自江汉盆地潜江组和新沟咀组中心的盐湖相层段原油的平均值,系列2为27个源自塔里木下古生界海相层段原油的平均值,系列3是45个源自松辽盆地白垩系淡-微咸深湖相泥岩原油的平均值^[8]。由图3可见,本研究的15个原油中,有5个东营凹陷原油(官118、利90、坨732、营544和樊125井)和4个沾化凹陷原油样(桩702、桩306、义973和孤北210井)(绿色)的7个碳轻烃族组成分布曲线与

表 3 东营和沾化凹陷 15 个原油轻馏分和生物标志化合物的部分地化参数
Table 3 Geochemical parameters of the biomarkers and light hydrocarbons in the 15 oil samples from Dongying and Zhanhua depressions

凹陷	井号	井深/m	层位	I	H	K_1	$(P_2 + N_2)/\%$	$P_3/\%$	TOL/ nC_7	N/I	Pr/Ph	$C_{29} \text{甾}/20S/(20S + 20R)$	$C_{27} \text{甾}/C_{29} \text{甾}$	Gam/ $C_{31}H(S + R)$	4-甲基甾/ $C_{29} \text{甾}$	$(\Sigma \text{Dia} C_{27} \text{甾}/\text{油})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Tm/Ts
东营凹陷	官 118	2 590.2 ~ 2 592.7	Es ³	0.40	15.82	0.94	20.24	3.69	0.51	4.97	0.58	0.33	1.09	0.31	0.27	0.49	2.58
	利 90	2 686.0 ~ 2 687.0	Es ³	0.61	22.23	1.01	20.47	3.93	0.36	3.74	1.01	0.34	1.08	0.06	0.61	0.26	1.68
	坨 732	2 450.0 ~ 2 451.8	Es ³	0.88	27.46	1.23	19.59	4.99	0.35	2.74	0.57	0.25	0.79	0.30	0.46	0.25	1.61
	王 542	3 147.0 ~ 3 162.2	Es ³	1.14	28.99	1.21	19.18	4.91	0.68	2.20	0.57	0.50	0.82	0.29	0.54	0.18	0.90
	营 544	3 034.8 ~ 3 048.0	Es ^{3(下)}	0.96	23.49	1.13	22.17	4.88	0.33	2.66	1.58	0.43	0.70	0.20	1.06	0.29	0.68
	樊 125	3 143.8 ~ 3 152.5	Es ³	0.54	19.96	1.19	17.67	5.40	0.24	4.15	1.38	0.62	2.59	0.07	1.46	0.41	1.49
	坨 165	3 385.1 ~ 3 397.0	Es ⁴	2.55	25.85	1.36	19.48	4.59	1.95	1.28	0.57	0.48	0.55	0.97	0.11	0.11	0.70
	梁 218	3 152.6 ~ 3 212.8	Es ⁴	1.05	28.94	1.22	14.24	3.92	0.94	3.08	0.49	0.41	0.42	0.49	0.32	0.35	1.21
沾化凹陷	桩 702	3 006.0 ~ 3 020.0	Es ²	0.55	21.54	1.09	14.95	2.84	0.47	5.84	1.39	0.52	1.10	0.30	0.38	0.19	0.99
	桩 306	2 603.0 ~ 2 613.1	Es ³	0.65	26.98	1.07	14.62	2.36	0.51	5.21	1.31	0.43	1.16	0.30	0.39	0.20	0.88
	孤北 210	2 838.0 ~ 2 844.5	Es ³	0.77	25.25	1.12	16.41	3.18	0.38	4.34	1.24	0.50	1.05	0.09	0.20	0.20	0.58
	义 943	3 155.0 ~ 3 163.0	Es ³	0.72	23.85	1.14	16.36	4.33	0.42	4.02	1.37	0.51	1.00	0.09	0.26	0.20	0.68
	义 170	3 806.1 ~ 3 829.0	Es ⁴	2.27	36.00	1.33	14.81	3.66	1.19	1.73	0.87	0.55	1.15	0.54	0.43	0.06	0.38
	义 171	3 490.0 ~ 3 539.0	Es ⁴	1.74	33.09	1.15	16.19	4.94	1.02	1.76	0.63	0.59	1.20	0.12	0.60	0.15	2.32
	渤深 4	3 898.6 ~ 3 924.4	Es ⁴	3.43	40.91	1.31	21.95	6.31	0.64	0.79	0.43	0.49	1.30	6.55	0.25	0.84	1.80

注: I 为异庚烷值; H 为正庚烷值; K_1 为(2-甲基己烷+2,3-二甲基戊烷)/(3-甲基己烷+2,4-二甲基戊烷); P_2 为2-甲基己烷+3-甲基己烷; N_2 为1,1-二甲基环戊烷+1,3-(顺+反)-二甲基环戊烷+1,2-(顺+反)-二甲基环戊烷; P_3 为3-乙基戊烷+3,3-二甲基戊烷+2,2-二甲基戊烷+2,3-二甲基戊烷+2,4-二甲基戊烷+2,2,3-三甲基丁烷^[12];Pr/Ph为姥鲛烷与植烷的比值; $\Sigma \text{Di} a C_{27}$ 甾/油为原油中 C_{27} 重排甾烷含量;Tm为17 α (H)-22,29,30-三降藿烷;Ts为18 α (H)-22,29,30-三降藿烷;其他与表2同。

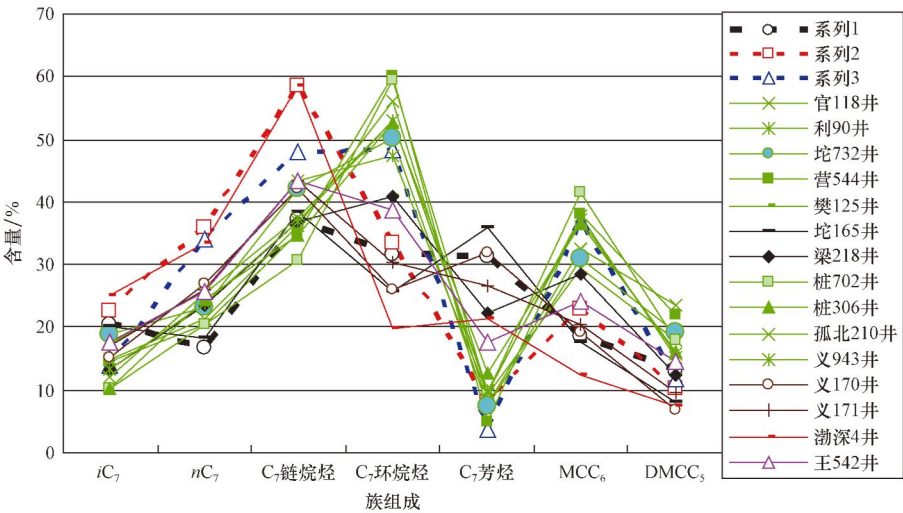


图 3 东营和沾化凹陷 15 个原油组分中具 7 个碳化合物的族组成的百分含量分布

Fig. 3 Percentage contents of the of the C₇ in the 15 oil samples from Dongying and Zhanhua depressions

系列 3(蓝色)吻合较好,可能其烃源岩属淡-微咸的沉积环境,与沙三下亚段沉积水体特征基本一致^[6];东营凹陷坨 165、梁 218 井(黑色)和沾化凹陷义 170、义 171 井原油的分布曲线,则与江汉盆地典型盐湖相原油的分布曲线相吻,可能其烃源

岩属咸-盐湖相的沉积环境。沾化凹陷渤深 4 井原油(红色)的 C₇ 链烷烃相对百分含量是本研究 15 个原油样中最高的,达 58.57%,其七碳轻烃族组成分布曲线与系列 2 源自塔里木下古生界海相层段原油的分布近似,但其 C₇ 芳烃%也较高为

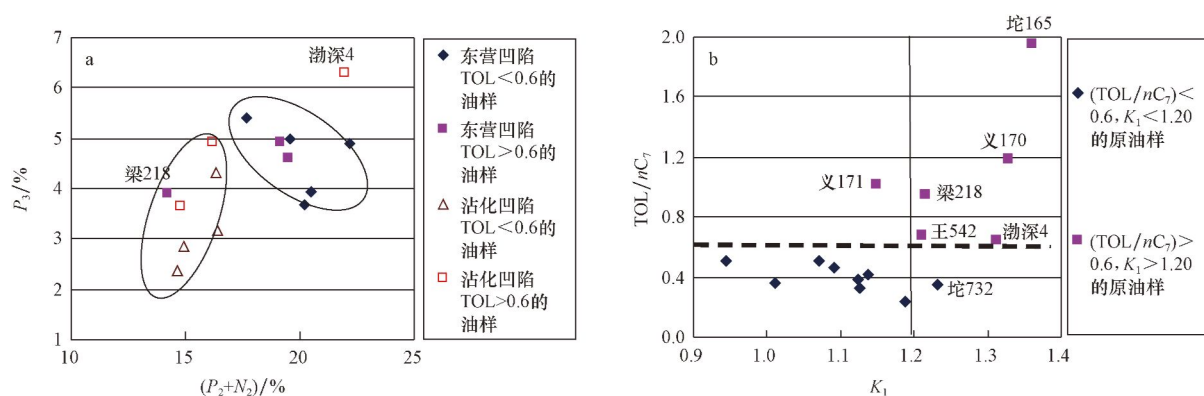


图4 东营和沾化凹陷15个油样的Mango参数油-油对比和分类

Fig. 4 Oil-oil correlation and classification of Mango's parameters of the 15 oil samples from Dongying and Zhanhua depressions

P_2 . 2-甲基己烷+3-甲基己烷; N_2 . 1,1-二甲基环戊烷+1,3-(顺+反)-二甲基环戊烷+1,2-(顺+反)-二甲基环戊烷;

P_3 . 3-乙基戊烷+3,3-二甲基戊烷+2,2-二甲基戊烷+2,3-二甲基戊烷+2,4-二甲基戊烷+2,2,3-三甲基丁烷^[12];

K_1 . (2-甲基己烷+2,3-二甲基戊烷)/(3-甲基己烷+2,4-二甲基戊烷)

21.53%;另一个东营凹陷王542井原油,在其 C_7 族组成分布中链烷烃%最高为43.51%, C_7 环烷%次之为38.82%, C_7 芳烃%也不算太低有17.66%,其分布曲线与3种典型分布曲线均吻合得不很好,有混源之嫌或有其他影响因素。

图4是这15个原油Mango参数的油-油对比和分类图,Mango用 P_3 与 (P_2+N_2) (详见图3注)组分在全油中的重量百分含量的关系图来区分两套不同的油组^[12]。在图4a中东营和沾化凹陷的油样基本上被区分在两个不同的区域内,说明两个区域中的原油应该各有自己的烃源层。

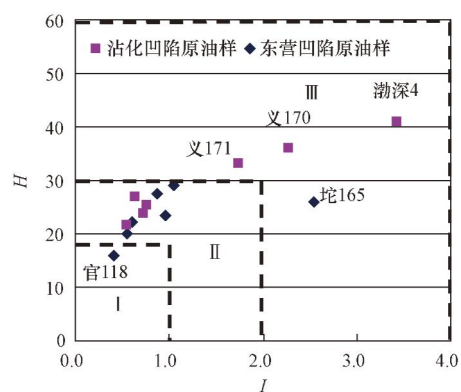
原油轻烃中甲苯含量高和 K_1 (2-甲基己烷+2,3-二甲基戊烷)/(3-甲基己烷+2,4-二甲基戊烷)值偏高的特征有望成为判别原油烃源岩沉积环境的地化指标之一^[9],图4b右上角的原油 $TOL/nC_7 > 0.6$,且 K_1 值 > 1.2 为这些原油可能源自咸水沉积环境提供了佐证。

研究已经证明,原油“较重”和“较轻”组分的成熟度不一致,可以作为判识混源油的另一有效的途径^[14]。图5是这15个原油样的正、异庚烷分布图,这个分布图可以用来判断未遭蚀变和混源油的成熟度^[14]。官118井油样的正、异庚烷值落在I区内,该原油未遭生物降解,它的 C_5-C_{13} 轻馏分部分应属未成熟油;但原油中“较重”的生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 为0.33,属未熟至低熟油范围,同一原油的两种成熟度判识略有区别。渤深4井原油轻馏分

的正、异庚烷值位于高、过成熟的III区内,但其“较重”的生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 为0.49,属成熟油范围,与图4所示一致,再一次显示该油藏有混源的可能性。

4.2 轻馏分烃的油-岩对比

张林晔等整理了东营凹陷157个油样以生物标志化合物为主的地球化学资料,分析了当时已发现34个油田的油源,提出东营凹陷只存在沙四上亚段和沙三段两套有效油源岩^[4]。本文用油-岩轻馏分组特征开展了油源对比研究,为前人油源对比成果提供新的佐证和补充。

图5 东营和沾化凹陷15个原油样的正、异庚烷值分布(修改)^[13]Fig. 5 Heptane and iso-heptane values of the 15 oil samples from Dongying and Zhanhua depressions^[13]

I . 异庚烷值; H . 正庚烷值

东营凹陷坨165井(3 385.1~3 397.0 m)、沾化凹陷义170井(3 806.1~3 829.0 m)、义171井(3 490.0~3 539.0 m)的原油,产层均位于沙四段。它们的“较重”的生物标志物参数(表3)显示,坨165井原油富含伽马蜡烷, $\text{Gam}/\text{C}_{31}\text{H}(\text{S}+\text{R})$ 为0.97,同时姥/植比具有较强的植烷优势, Pr/Ph 为0.57,说明它可能源自 Es^4 上亚段烃源岩,这与张林晔^[4]的报道一致。沾化凹陷的义170、义171井原油伽马蜡烷含量相对较低, $\text{Gam}/\text{C}_{31}\text{H}(\text{S}+\text{R})$ 值分别为0.54和0.12,含较丰富的4-甲基甾烷,4-甲基甾烷/ C_{29} 规则甾值分别达到0.43和0.60, Pr/Ph 值也比坨165井原油高分别为0.87和0.63。这些原油的 $n\text{C}_6$ — $n\text{C}_9$ 色谱图彼此相似,其中坨165井(见图6a)显示这些油样含有十分丰富的芳烃包括:苯(Bz)、甲苯(TOL)、二甲苯类(MX、OX)和乙基苯(EBz),它们的轻馏分 C_6 — C_9 与坨73井 $\text{Es}^{4(\pm)}$ 烃源岩(图6a)中轻馏分 C_6 — C_9 的分布特征十分相似,因此,推测这3个油样的轻馏分主要源自 $\text{Es}^{4(\pm)}$ 。综合“轻”和“较重”馏分的分析成果,推测可能有比例不等的源自 $\text{Es}^{3(\text{F})}$ 与 $\text{Es}^{4(\pm)}$ 的原油相混。

本研究沾化凹陷桩306井(2 603.0~2 613.1 m)(图3b)、桩702井(3 006.0~3 020.0 m)、孤北210

井(2 838.0~2 844.0 m)、义943井(3 155.0~3 163.0 m)和东营凹陷的樊125井(3 143.8~3 152.5 m)、利90井(2 686.0~2 687.0 m)、坨732井(2 450.0~2 451.8 m)和营544井原油(3 034.8~3 048 m)共8个原油的“较重”馏分的生物标志物参数(表3)显示, Pr/Ph 值除东营凹陷坨732井为0.57外,其它7个油样均大于1,分布于1.01~1.58;都含有较丰富的4-甲基甾烷,4-甲基甾烷/ C_{29} 规则甾值分布于0.20~1.46,平均达0.60;伽马蜡烷含量相对较低, $\text{Gam}/\text{C}_{31}\text{H}(\text{S}+\text{R})$ 值分布于0.06~0.30,平均为0.18;甾烷具 $\text{C}_{27}20\text{R}$ 大于 $\text{C}_{29}20\text{R}$ 的优势, $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}20\text{R}$ 甾烷值为0.70~2.59,平均为1.18,这与张林晔^[4]报道的沙三下亚段烃源岩的生标特征相似。

这8个原油的储层层位除桩702井位于沙二段外均是沙三段,其轻烃组成从 $n\text{C}_6$ — $n\text{C}_9$ 色谱图看,彼此相似,轻烃组成特征是环烷烃类丰度高,如: MCyC_5 , CyC_6 , MCyC_6 , $\text{C}_{13}\text{DMCyC}_6$ 和 ECyC_6 均为较强的峰,芳烃含量相对较低,但MX也是强峰之一,它们与沾化凹陷桩30井(3 661.37 m) $\text{Es}^{3(\text{F})}$ 亚段烃源岩轻馏分 $n\text{C}_6$ — $n\text{C}_9$ 的TIC图(图2c)相似,故推测这些原油的 C_5 — C_{13} 轻馏分主要源自沙三下亚段烃源岩。但其中也有差异和问题,东营凹陷坨732井和利90井原油重烃中的生物标志化合物成熟度参数值 C_{29} 甾烷 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 值仅为0.25和0.34,指示它们为未熟—低熟原油,与它们轻馏分的正、异庚烷值相比,成熟度呈“较重”低而“轻”较高之势,故推测有程度不等的源自沙四上亚段成熟低的烃源岩油的混入。综合这8个原油“轻”和“较重”馏分的分析对比成果,我们认为其中有6个原油主要源自沙三下亚段烃源岩,另有2个是源自沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩的混源油。

位于东营凹陷南斜坡的官118井(2 590.2~2 592.7 m)和梁218井(3 152.6~3 212.8 m)原油,“较重”的生物标志物参数显示(表3),官118井和梁218井原油均具有较强的植烷优势, Pr/Ph 值分别为0.58和0.49;伽马蜡烷相对较丰富, $\text{Gam}/\text{C}_{31}\text{H}(\text{S}+\text{R})$ 值分别为0.31和0.49,这与前人的研究成果^[4]一致,即具沙四段型原油的特征。但它们的成熟度有差别, C_{29} 甾烷 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 值分别为0.33和0.41;它们的储集层层位也不同,

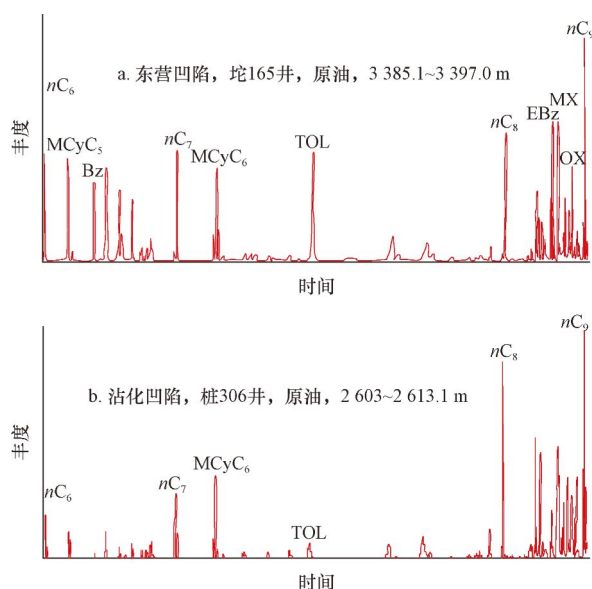


图6 东营和沾化凹陷坨165井和桩306井原油 $n\text{C}_6$ — $n\text{C}_9$ 轻烃色谱

Fig. 6 Chromatograms of the $n\text{C}_6$ — $n\text{C}_9$ of the oil samples from Well Tuo-165 (Dongying depression) and Well Zhuang-306 (Zhanhua depression)

官 118 井位于沙三段,梁 218 井位于沙四段。它们的 nC_6 — nC_9 色谱图(图 7)有一共同的特征峰,即 113 TMCyC₆ 非常丰富,为谱图最强峰。官 118 井原油轻馏分中 t12DMCyC₅ 也很丰富,其强度与正庚烷相近,这个特点与地理位置邻近(图 1)的纯 372 井(2 568 m) Es^{4(上)} 亚段烃源岩分散有机质中轻馏分的 nC_6 — nC_9 TIC 图相似,故推测这两个原油轻馏分有 Es^{4(上)} 亚段烃源岩的贡献。从图 3 展示的轻馏分烃族组成分布可见,官 118 井原油(绿色)轻馏分应主要源自沙三下亚段烃源岩,梁 218 井原油轻馏分应主要源自沙四上亚段烃源岩;结合图 5 对它们进一步考察,则官 118 井原油有混源的可能性;再综合“轻”和“较重”的分析成果,官 118

井应是混源油,梁 218 井原油则源自沙四上亚段烃源岩。

渤深 4 井(3 898.6 ~ 3 924.4 m) 位于渤南洼陷与义 170、义 171 井邻近,储层都是沙四段,原油中“较重”的生物标志物参数(表 3)显示,渤深 4 井原油 Pr/Ph 为 0.43, Gam/C₃₁H(S+R) 值极高,达 6.55,指示它应为沙四上亚段烃源岩的产物,但原油的 C₂₇/C₂₉ 20R 甾烷值为 1.30 与义 170、义 171 井原油相似都大于 1,这又与张林晔^[4] 报道的沙三下亚段烃源岩的生标特征相似。此外,在本研究 15 个原油样中,渤深 4 井原油的重排甾烷含量是最高的,ΣDiaC₂₇ 甾烷含量达 0.83 mg/g 油,Σ 甾烷/藿烷类之比也是最高的,为 6.83,这都反映了其烃源岩在沉积时的环境有特殊性。

渤深 4 井原油与义 170、义 171 井的 nC_6 — nC_9 色谱图相似处是都有较丰富的芳烃类化合物,不同点是渤深 4 井中正庚烷和 2,3-甲基己烷都很丰富,因此,图 3、图 4 都反映渤深 4 井与义 170、义 171 井原油不同,有混源的可能性。张林晔等(2003)报道,东营凹陷只存在沙四上亚段和沙三段两套有效烃源岩^[4],综合“轻”和“较重”的分析成果,推测它主要源自沙四上亚段,但混有沙三段烃源岩的贡献。

原油“较重”的生物标志物参数(表 3)指出,东营凹陷王 542 井(3 147.0 ~ 3 162.2 m)原油具较强的植烷优势,Pr/Ph 为 0.57,伽马蜡烷较丰富,Gam/C₃₁H(S+R) 值为 0.29,显示它应是沙四上亚段烃源岩的贡献;但原油中 4-甲基甾烷也较丰富,4-甲基甾/C₂₉ 规则甾值为 0.54, C₂₇/C₂₉ 20R 甾为 0.82,推测它还应源自沙三下亚段烃源岩石油的混入。从轻馏分烃组成和分布看,它的 nC_6 — nC_9 色谱图具较丰富的环烷烃而与沙三下亚段的烃源岩相似,同时芳烃类化合物甲苯、二甲苯等也相当丰富,图 3 显示它确有混源之嫌。综合原油“轻”和“较重”成分的分析对比成果,认为位于东营凹陷南斜坡沙三段储集层的王 542 井原油 C₅—C₁₃ 轻馏分以沙三下亚段烃源岩的贡献为主,但明显混有源自沙四上亚段的原油。

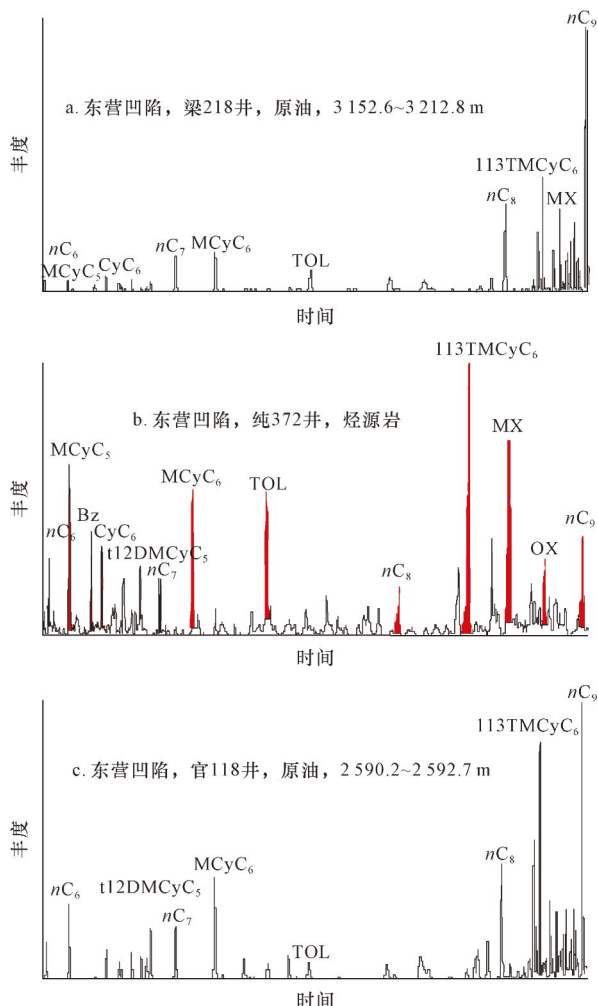


图 7 东营凹陷 Es^{4(上)} 亚段纯 372 井烃源岩与梁 218 井、官 118 井原油 nC_6 — nC_9 轻烃馏分对比

Fig. 7 Light hydrocarbon (nC_6 — nC_9) correlation between the source rock (Es^{4(上)}) samples of Well Chun-372 and oil samples from Well Liang-218 and Guan-118

5 结论

1) 东营和沾化凹陷沙四上亚段、沙三下亚段和沙一段烃源岩分散有机质中 C₅—C₁₃ 轻烃馏分的

组成与分布各有不同的特征,与原油轻烃馏分化学组成主要受源岩沉积水体盐度控制的认识是一致的。

2) 沾化凹陷桩 306 井、桩 702 井、孤北 210 井、义 943 井和东营凹陷的樊 125 井、营 544 井共 6 个原油主要源自沙三下亚段烃源岩;东营凹陷坨 165 井,和梁 218 井原油主要源自 $E_s^{4(上)}$ 亚段;此外,沾化凹陷义 170 井、义 171 井、利 90 井、坨 732 井、官 118 井、渤深 4 井和王 542 井等 7 个原油应为混源油。这个研究提示,东营和沾化凹陷发现的原油有相当部分应是沙三段和沙四段的混源油,不可忽视。

3) 自行设计的密闭球磨粉碎、加热解析、氮气吹扫、冷阱捕集在线分析装置在烃源岩轻馏分的在线分析上发挥了关键作用并初见成效,有望为更多油气区研究烃源岩中 C_5-C_{13} 轻馏分地球化学提供一个新的的重要手段。

致谢:衷心感谢中国石油大学(北京)王广利博士给予了热情的帮助,并进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] 周光甲,阎汉杰,鄢华荣,等.应用多元统计分析方法研究济阳拗陷渐新统有机质[J].石油与天然气地质,1984,5(2):156-167.
Zhou Guangjia, Yan Hanjie, Yan Huarong, et al. Multivariate statistical method applied in studying sedimentary organic matters of Oligocene in Jiyang Depression. [J]. Oil & Gas Geology, 1984, 5(2): 156-167.
- [2] 王秉海,钱凯.胜利油区地质研究与勘探实践[M].东营:石油大学出版社,1992.
Wang Binghai, Qian Kai. The study of geological and exploration in Shengli oil field [M]. Dongying: Petroleum University Press, 1992.
- [3] Zhang L Y, Liu Q, Zhu R F, et al. Source rocks in Mesozoic-Cenozoic continental rift basins, east China: a case from Dongying Depression, Bohai Bay Basin [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(2): 229-242.
- [4] 张林晔,蒋有录,刘华,等.东营凹陷油源特征分析[J].石油勘探与开发,2003,30(3):61-64.
Zhang Linye, Jiang Youlu, Liu Hua, et al. Relationship between source rock and oil accumulation in Dongying Sag [J]. Petroleum Exploration and Development, 2003, 30(3): 61-64.
- [5] 张林晔,宋一涛,王广利,等.济阳拗陷湖相烃源岩有机质化学组成特征及其石油地质意义[J].科学通报,2005,50(21):2392-2402.
Zhang Linye, Song Yitao, Wang Guangli, et al. Organic compositions of lacustrine source rocks in Jiyang super-depression and its implication to petroleum geology. [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 50(21): 2392-2402.
- [6] 王广利.沾化凹陷中分子地层层序研究[D].北京:中国石油大学,2006.
Wang Guangli. Research on molecular stratigraphic sequence of Zhanhua Depression [M]. Beijing: University of Petroleum, 2006.
- [7] 侯读杰,张善文,肖建新,等.陆相断陷湖盆优质烃源岩形成机制与成藏贡献-以济阳拗陷为例[M].北京:地质出版社,2008.
Hou Dujie, Zhang Shanwen, Xiao Jianxin, et al. Terrestrial fault depression high-potential source rocks formation and its contribution to petroleum accumulation; taking Jiyang Depression as an example [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.
- [8] Wang P R, Xu G J, Xiao T R, et al. Application of C_5-C_{13} light hydrocarbons in depositional environment diagnosis [J]. Progress in Natural Science, 2008, 18(9): 1129-1137.
- [9] Wang P R, Zhang D J, Xu G J, et al. Geochemical features of light hydrocarbons of typical salt lake oils sourced from Jianghan Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(11): 1631-1636.
- [10] 王培荣,徐冠军,肖廷荣,等.用 C_7 轻烃参数判识烃源岩沉积环境的探索[J].石油勘探与开发,2007,34(2):156-159.
Wang Peirong, Xu Guanjun, Xiao Tingrong, et al. Application of C_7 light hydrocarbon parameters in identifying source rock depositional environment. [J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(2): 156-159.
- [11] 徐冠军,王培荣,刘建宪,等.烃源岩中分散有机质 C_5-C_{13} 轻馏分分析新方法及其在油源对比中的应用初探[J].石油勘探与开发,2008,35(6):710-714.
Xu Guanjun, Wang Peirong, Liu Jianxian, et al. A new analysis method for C_5-C_{13} fractions of organic matter in source rocks and its primary application to oil-source correlation. [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(6): 710-714.
- [12] Mango F D. The origin of light hydrocarbons in petroleum; ring preference in the closure of carbocyclic rings [J]. Geochimica et Cosmochimica ACTA, 1994, 58: 895-901.
- [13] Thompson K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(2): 303-316.
- [14] 王培荣,徐冠军,张大江,等.常用轻烃参数正、异庚烷值应用中需注意的问题[J].石油勘探与开发,2010,37(1):121-128.
Wang Peirong, Xu Guanjun, Zhang Dajiang, et al. Problems with application of heptane and isoheptane values as light hydrocarbon parameters [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(1): 121-128.

(编辑 张亚雄)