

我国含油气盆地沉积岩及原油中 卟啉的液相色谱特征

杨志琼 李晓辉 章 聆

(石油工业部勘探开发科学研究院)

辽河西斜坡油田生油岩的 DPEP/ETIO 值随井深增大而降低, ETIO 与卟啉总量之比随井深增大而增大。油页岩卟啉以 DPEP 为主, DPEP/ETIO 值不随埋藏深度而变。根据卟啉含量及类型, 可将我国原油分为 4 类。

本次研究选用了我国新疆、大港、辽河、胜利、江汉等含油气地区的原油及辽河西斜坡、大港歧口、江汉王场等地的泥岩及油页岩总共 22 个样品(表 1)。有 3 个样品未检测出卟啉, 其余 19 个样品除进行了常规的卟啉定性定量测定外, 还利用高效液相色谱、质谱等手段较深入地研究了卟啉的地化规律(我国陆相原油的卟啉特征, 有机质成熟度和卟啉类型、含量的关系, 不同深度油页岩中游离卟啉的特征)。本文是较系统地讨论我国含油气盆地卟啉地化特征的一次尝试。

一、实验条件

精确称取一定量的油样过硅胶柱, 其苯馏分在可见吸收分光光度计上定性定量测定金属卟啉。岩样则先用索氏抽提器和 1:9 苯-乙醇混合液抽提至无色, 再将抽提物过硅胶柱。用于脱金属用的卟啉是用二甲基甲酰胺萃取原油样而得。金属卟啉定性、定量及脱金属处理的具体操作方法见文献[3]。

高效液相色谱仪是美国 Varian 5061 型, 分析柱为 Micropac Si-5 (4 mm × 30 cm), 仪器上接日本岛津 SPD-MIX 三维紫外-可见光检测器, 单波长扫描 400 nm, 衰减 0.1, 可见光全波长扫描 400—699 nm, 衰减 0.01—1.99。本仪器为二极管矩阵三维检测器, 在测定单波长谱图或三维立体谱图的同时, 可记录 10 个峰的

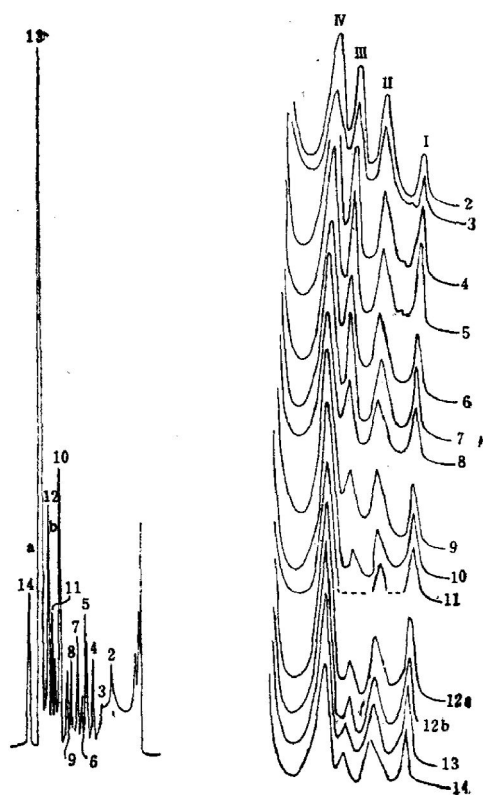


图1 液相色谱各峰的可见光全波长扫描图
(400—699 nm, 大港羊 5-11 井)

表1 样品概况及镍卟啉分析数据表

样品类别	地区	井号	井深(m)	岩性	层位	卟啉					游离卟啉可见光谱类型
						含量(ppm)	DPEP ETIO	ETIO 总馏分	$E_{27}+E_{29}$ $E_{30}+E_{32}$	液相色谱 最强峰	
岩样	辽河	锦2-20-5	860.80	泥岩	Es ₁	2.31	3.84	0.21	0.03	D ₃₂	DPEP
		高3-3-05	1472.0	泥岩	Es ₃	0.27	3.68	0.24		D ₃₂	DPEP
		曙1-32-26	1526.0	泥岩	Es ₃	0.59	1.27	0.44	2.2	D ₃₂	混合型
		高3-4-3	1875.0—1876.0	油页岩	Es ₃	7.56	5.37	0.16		D ₃₂	DPEP
		欢101	2847	泥岩	Es ₃	3.50	0.6	0.62	3.47	E ₂₇	ETIO
	大港	歧634	2115—2118	泥岩	Es ₃	3.53	2.86	0.30		D ₃₂	DPEP
		歧634	2124.75—2126.5	油页岩	Es ₃	1.46	6.57	0.13		D ₃₂	DPEP
		江王4-11-3	1358.0	泥岩	Eq ₃	2.11	0.8	0.53			混合型
		广27	1948.5		Eq ₂	1.94	0.9	0.52			混合型
原油样	新疆	风浅2			J ₃	34.51	3.91	0.2	1.15	D ₃₁	DPEP
		重-1	243.5—254		J ₃	34.15	1.68	0.37	0.88	D ₃₁	DPEP
		9浅1			J ₃	痕迹					
		9浅7	239—227		J ₃	痕迹					
	大港	羊14-14				69.10	2.66	0.27	1.35	D ₃₂	DPEP
		羊5-11	1232.8—1309.0		Nm下	30.06	2.01	0.33	0.52	D ₃₂	DPEP
		枣1219	2065.6—2093.2		Ek ₁	65.22	0.96	0.51	1.17	D ₃₂	混合型
		高31	1836.6—1845.0		Nm	痕迹					
	辽河	高753	1594.0—1642.0		Nm	211.35	4.17	0.19	0.70	D ₃₂	DPEP
		曙光				155.03	1.84	0.35	0.73	D ₃₂	DPEP
	胜利	单2-1				92.92	2.40	0.29	1.35	D ₃₂	DPEP
		江王30	1201.0—1218.8		Eq ₁	141.52	4.65	0.17		D ₃₂ , D ₃₁	DPEP
		汉王7-2	1318.6—1426		Eq ₃	103.50	2.57	0.28	0.70	D ₃₂ , D ₃₁	DPEP

紫外-可见光全波长谱图。本实验对每一个卟啉样品进样两次,得到14个峰的可见光谱图(图1)。液相色谱溶剂输送系统A溶剂为含1%醋酸的己烷,B为二氯甲烷,C为丙酮。A:B:C=98%:1%:1%,20分钟后变为88%:6%:6%,流速为20 ml/min。

质谱仪采用日本JGC-20 KP/JMS-D300/JMA-2000 色谱-质谱-计算机联用仪,直接进样,电离电压70 eV,汽化室温度380℃。

二、分析结果及讨论

用装有紫外-可见光检测器SPD-MIX的高效液相色谱仪,可直接而迅速地识别样品的液相色谱图中的ETIO及DPEP。再结合质谱棒图及参考文献,能定出所分析样品各峰的归属。从图1及表2可以看出,从第2号峰到第8号峰,可见光吸收光谱的强度均为

$IV > III > II > I$, 这是典型的初卟啉吸收峰。其中第3、4、5号峰在II峰与I峰之间出现了一个小峰, 而它的前后初卟啉吸收峰都没有此小峰。初型卟啉吸收峰的 IV/III 值平均为1.44。有趣的是9号峰, 它处在初型卟啉及脱氧叶红初卟啉的交界处, 它的曲线是 $IV > II > III > I$ (IV/III 为2.27), 这是叶型卟啉吸收峰的曲线。是否存在叶型卟啉或初卟啉与脱氧叶红初卟啉的混合物, 有待进一步证实。从10号峰到14号峰, 全是 $IV > I > II > III$, 是典型的脱氧叶红初卟啉吸收峰, IV/III 平均为4.74。从我们的分析结果看, 我国陆相原油及生油岩、油页岩中的卟啉, 其类型和海相沉积岩相似, 都是以脱氧叶红初卟啉及初卟啉为主。我们只在质谱棒图中见到了玫红型 (RHODO) 卟啉及双环脱氧叶红初卟啉 (DI-DPEP); 因含量很低 (图2), 未分离出纯样品。

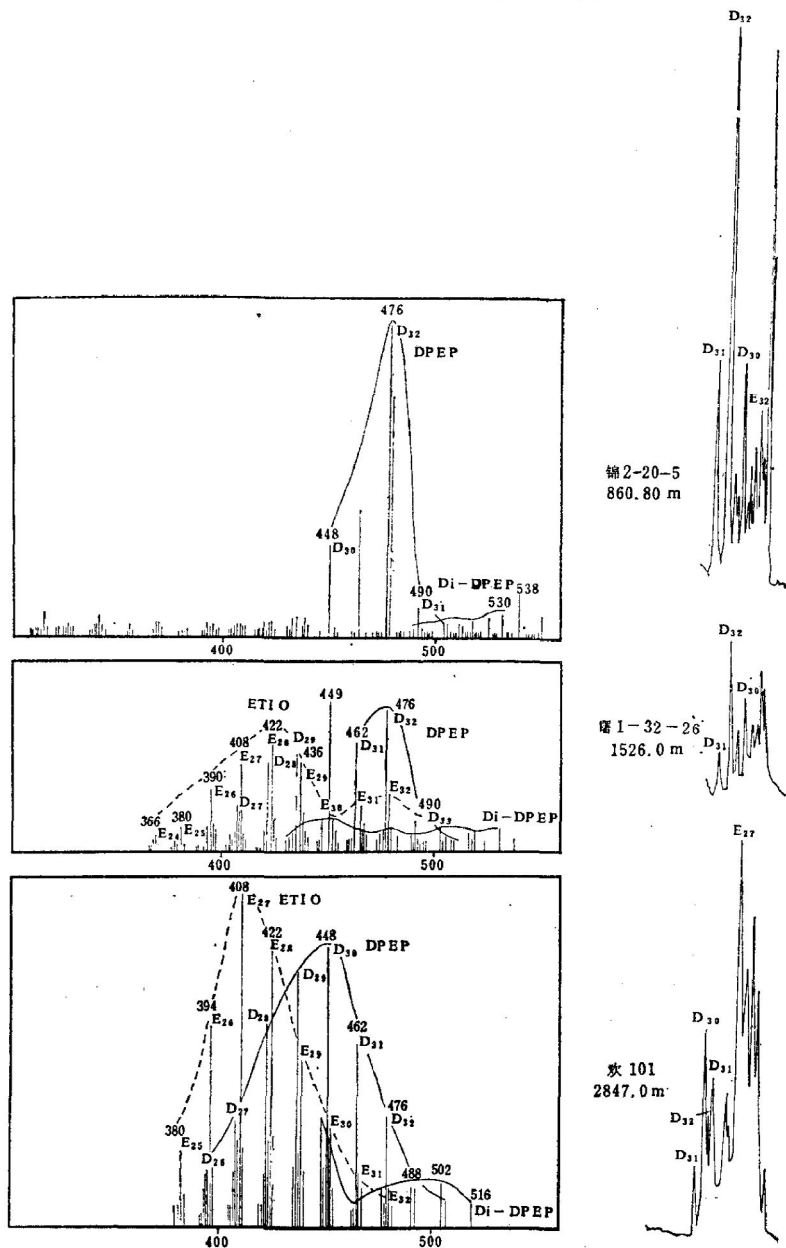


图2 辽河西斜坡生油岩游离卟啉液相色谱图及质谱棒图

表 2 游离卟啉(大港羊 5-11 井)液相色谱各峰的可见光谱图数据

峰 号	最 大 吸 收 波 长(nm)				峰 的 相 对 强 度				N/I
	N	I	I	I	N	I	I	I	
2	498	528	567	625	2.98	2.48	1.96	1	1.20
3	497	528	569	624	2.26	2.06	1.74	1	1.10
4	497	528	570	625	2.36	1.68	1.12	1	1.40
5	497	529	570	626	2.10	1.59	0.93	1	1.32
6	497	527	570	624	2.60	1.46	1.05	1	1.78
7	499	528	571	622	2.37	1.62	0.99	1	1.46
8	499	529	571	624	2.68	1.47	1.19	1	1.82
9	500	531	570	623	2.61	1.15	1.23	1	2.27
10	498	533	571	620	2.57	0.43	0.73	1	5.98
11	500	532	575	623	2.63	0.09	0.52	1	
12a	499	533	574	622	2.38	0.42	0.74	1	5.67
12b	499	533	574	622	2.37	0.71	0.78	1	3.34
13	499	532	568	621	2.15	0.44	0.74	1	4.89
14	501	532	568	621	2.06	0.53	0.77	1	3.89

(一) 生油岩

在同一地区,随着深度增加,生油岩中卟啉的含量及类型都会产生显著变化。从图 2 可以看出,下辽河西斜坡 860.80 m 生油岩的游离卟啉以 DPEP 为主,且 $D_{32} \gg D_{31}$, D_{32} 为最强峰,和下辽河西斜坡原油游离卟啉的液相色谱指纹保持一致。随着深度增加, DPEP 明显向 ETIO 转化。从井深 860.80 m 到 2847 m, DPEP 系列最强峰由 D_{32} 变成了 D_{30} , ETIO 系列最强峰由 E_{32} 变成了 E_{27} ,整个曲线的最强峰则由 D_{32} 变成了 E_{27} , DPEP/ETIO 值由 3.84 经 1.27 变到 0.60, 860.80 m 处游离卟啉的 ETIO 系列以 E_{32} 为主, $(E_{32}+E_{30})/(E_{29}+E_{27})$ 为 2.02 到 3。2847 m 处游离卟啉的最强峰为 E_{27} , 其 $(E_{32}+E_{30})/(E_{29}+E_{27})$ 减小到只有 0.66。显然,随着深度增加,高碳数的 ETIO 向低碳数的 ETIO 转化。这种转化的第一步可能是 DPEP 的五员碳环受热裂解而被打开,形成 ETIO。ETIO 再继续断裂,就转化成了低分子量初型卟啉。

(二) 油页岩

油页岩游离卟啉的特性与生油岩游离卟啉不同。我们曾经测定过抚顺地面露头的油页岩,它的 DPEP/ETIO 值为 4.6^[3]。本次分析的高 3-4-3 井 1875—1876 m 油页岩样,其 DPEP/ETIO 值为 5.37; 大港歧口 634 井 2124.75—2126.5 m 油页岩样,其 DPEP/ETIO 值为 6.57。可见地表的和深度高达 2000 m 以上的油页岩,其游离卟啉中始终以 DPEP 占优势, DPEP/ETIO 值不但不随深度降低,反而有升高的趋势。曙 1-32-26 井 1526 m 的一个泥岩样,其 DPEP/ETIO 之比是 1.27,比上述高 3-4-3 井 1875—1876 m 油页岩样低得多。大港 634 井 2115—2118 m 的一个泥岩样,其 DPEP/ETIO 值仅 2.86,同深

度相近的油页岩相差甚远。从图3可看出,油页岩样品游离卟啉,无论是液相色谱还是质谱都很相似,谱图简单。总之,油页岩游离卟啉受埋深的影响小,即使埋藏深度达2000 m以上,它仍然以早期成岩作用阶段生成的 D_{32} 脱氧叶红初卟啉为主。

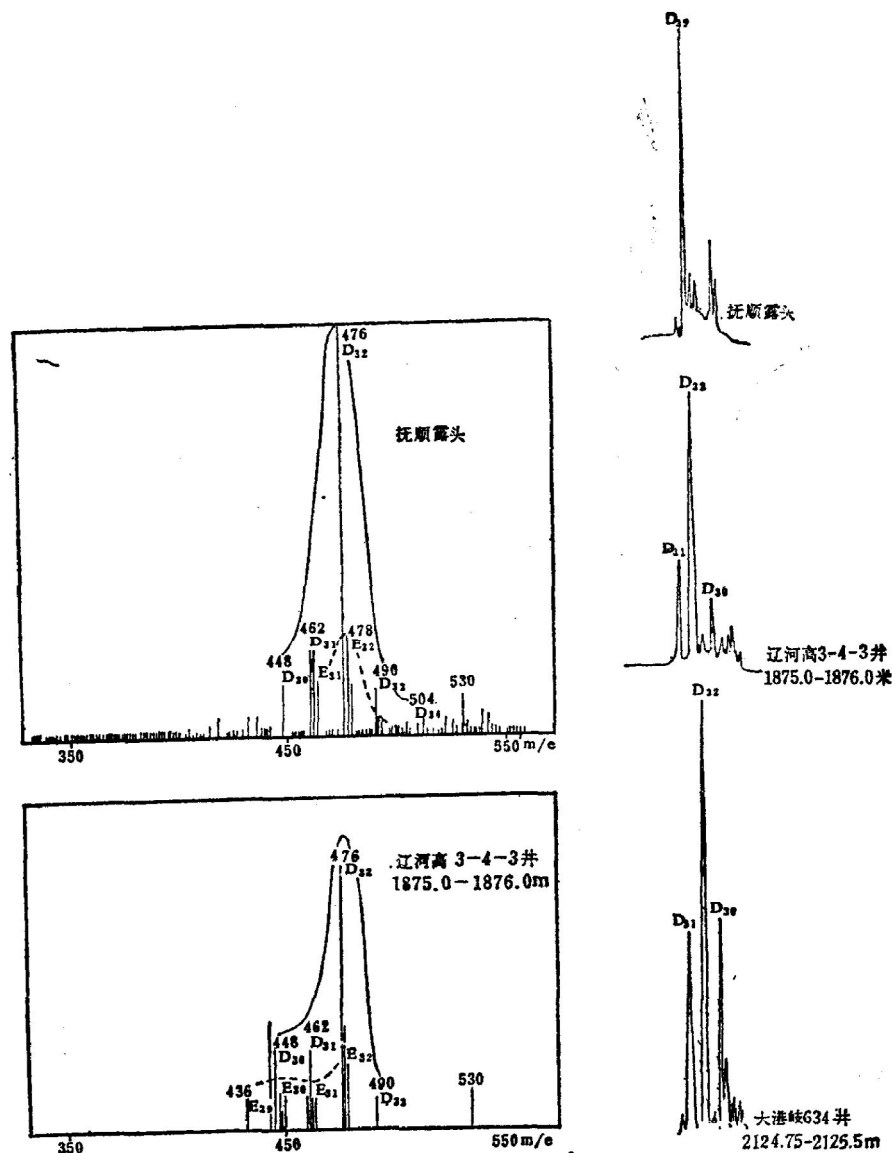


图3 油页岩游离卟啉液相色谱图及质谱棒图

(三) 原油

一般说来,母质类型和成熟度决定原油的基本性质,沉积环境和成油环境对原油性质也有影响。本次分析的原油样品,从总体液相色谱图看,各地区有各地区的特点。渤海湾地区的8个油样分别来自几个不同的油田,其产层主要是下第三系沙河街组。虽然原油性质差异大,但它们的母质来源和生油环境大体相似,因而它们的液相色谱图很相似,都是14峰(D_{31})小于13峰(D_{32}) (图4,5)。但是,与新疆及江汉原油的液相色谱图相比,则大不相同。

新疆地区4个样品中,有两个样品因演化程度较高,未能测出卟啉。其余两个样品

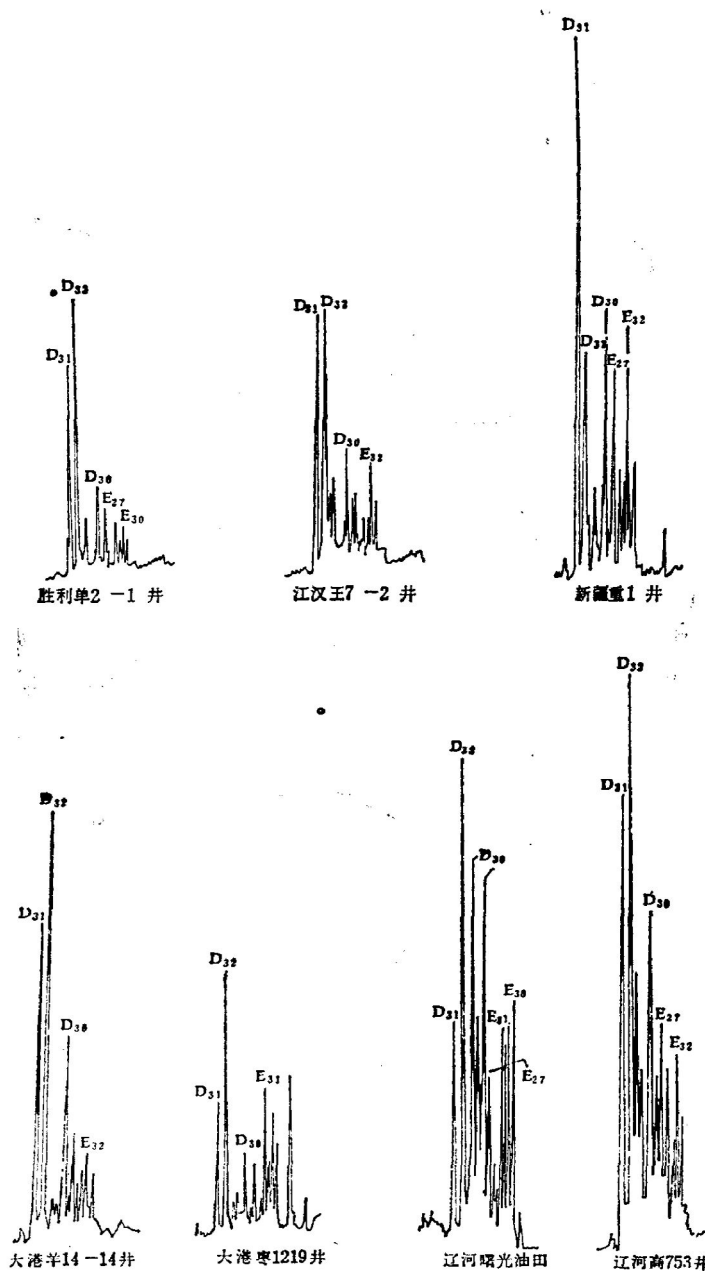


图4 原油游离卟啉液相色谱图

的液相色谱峰是14峰>13号峰, $D_{PEP}/ETIO$ 值分别为 3.91及1.68. 它们的液相色谱最强峰都是 D_{31} , 且 $D_{31} \gg D_{32}$, 与渤海湾地区的液相色谱图不一样 (渤海湾地区的 D_{32}/D_{31} 为 1.38, 而新疆样品的 D_{32}/D_{31} 仅 0.39)。

江汉盆地具有高含盐强还原的地质条件. 它的 D_{32} 几乎与 D_{31} 相等, $D_{32}/D_{31}=1.02$, 与新疆及渤海湾地区都不相同. 渤海湾地区的油是否比江汉地区的油年青, 江汉的油又是否比新疆的油年青, 当待研究。

从卟啉含量及 $D_{PEP}/ETIO$ 值关系图 (图5) 可以看出, 原油可分为4种类型。

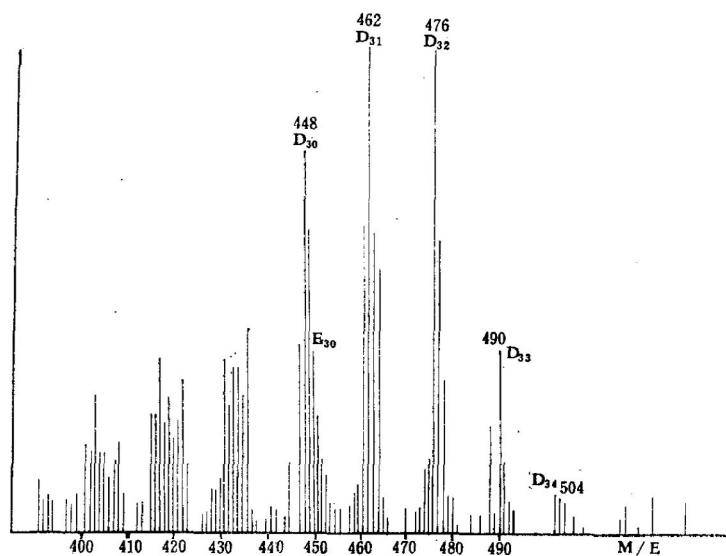


图5 高753井原油游离卟啉质谱棒图

(1) 以新疆风浅2井原油为代表的生物降解原油。它的镍卟啉含量只有 34.51 ppm, 但 DPEP/ETIO 值高达 3.91。(2) 以辽河高753井及江汉王30井原油为代表的典型未成熟原油。其卟啉含量分别高达 211.35 ppm 及 141.52 ppm, DPEP/ETIO 值分别高达 4.17 及 4.65。(3) 以大港羊 14-14 井、羊 5-11 井及枣 1219 井, 曙光油田, 胜利单 2-1 井, 江汉王 7-2 井原油为代表的成熟原油。它们的卟啉含量中等 (平均为 85.9 ppm), DPEP/ETIO 值平均为 2.10。(4) 以新疆 9 浅 1 井及大港高 31 井原油为代表的成熟度较高的原油。原油中饱和烃含量达 50% 以上, 卟啉已遭破坏, 说明其成熟度较高。

(四) 油-岩对比

一般说来, 原油的成熟度与其生油岩有机质的成熟度相当。辽河高 3-3-05 井生油岩,

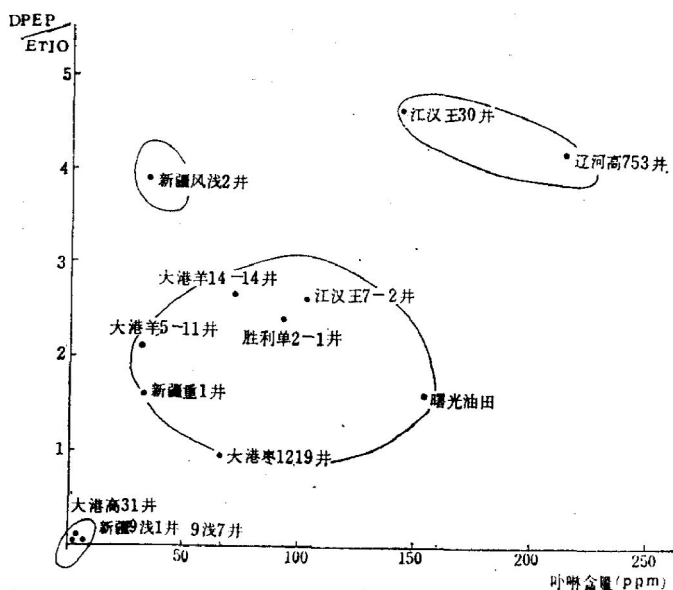


图6 卟啉含量与 DPEP/ETIO 值关系图

其 DPEP/ETIO 值为 3.68, ETIO/总馏分为 0.24。辽河高 753 井原油, DPEP/ETIO 值为 4.17, ETIO/总馏分为 0.19。曙光 1-32-26 井生油岩, 其 DPEP/ETIO 值为 1.27, ETIO/总馏分为 0.44。而曙光油田的原油, DPEP/ETIO 值为 1.84, ETIO/总馏分为 0.35。这两对数值都很相似。大港歧口凹陷生油岩同羊三木背斜的原油亦有相似的 DPEP/ETIO 值, 如歧 634 井 2115—2118m 泥岩的 DPEP/ETIO 值为 2.86, ETIO/总馏分为 0.30, 而羊 14-14 井和羊 5-11 井原油的 DPEP/ETIO 值分别为 2.66 和 2.01, ETIO/总馏分分别为 0.27 和 0.33。但是, 江汉的两块岩样(一个采自潜二段, 一个采自潜三段), 它们的 DPEP/ETIO 值分别为 0.9 和 0.8, ETIO/总馏分为 0.52 和 0.53, 而王 30 井潜一段原油的 DPEP/ETIO 值为 4.65, ETIO/总馏分为 0.17。这说明王 30 井潜一段原油与潜二、潜三段生油岩不相干, 潜一段的不成熟原油不是潜二段和潜三段生油岩生成的, 而是位于生油门限深度以浅的潜一段生油岩生成的不成熟石油。

三、结 论

1. 生油岩游离卟啉随埋深增加而发生变化, DPEP 系列在浅层以 D_{32} 为主, 往下变成以 D_{31} 为主, 再往下变成以 D_{30} 为主。ETIO 系列在浅层也以 E_{32} 为主, 往下变成 E_{28} , 再往下变成 E_{27} 。总体液相色谱图, 浅层最强峰是 D_{32} , 深部(2000 m 以下)是 E_{27} 。

2. 油页岩游离卟啉受埋深影响小, 从地表露头直到 2000 m 以下, 其液相色谱图都以 D_{32} 为主, $DPEP \gg ETIO$ 。

3. 利用游离卟啉的液相色谱总体谱图形状, 可将我国原油液相色谱分为 3 种: (1) 新疆地区原油, $D_{31} > D_{32}$; (2) 渤海湾地区原油, $D_{31} < D_{32}$; (3) 江汉地区原油, $D_{31} \approx D_{32}$ 。按卟啉含量与类型, 又可将所分析的原油分为 4 种类型: (1) 生物降解型, (2) 未成熟型, (3) 成熟型, (4) 较高成熟型。

致谢: 取样工作得到顾信章、王晨旭、江继刚等同志和辽河油田的大力协助, 表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Eglinton, G., 1980, Petroporphyrins structural elucidation and the application of HPLC fingerprinting to geochemical problems. In: Advances in organic geochemistry, Pergamon.
- [2] 史继扬, 1983, 沾化凹陷原油和沉积岩中卟啉。中国科学, 第11期。
- [3] 杨志琼等, 1985, 陆相原油、生油岩、油页岩和煤等卟啉化合物的分离鉴定和对比。石油实验地质, 第3期。
- [4] Yen, T. F., 1978, The nature of vanadium complexes in refining of heavy oil. Energy Sources, V.3, No.3-4, P339-349.

LIQUID CHROMATOGRAPH CHARACTERISTICS OF PORPHYRINS IN SEDIMENTARY ROCKS AND CRUDE OILS OF PETROLIFEROUS BASINS OF CHINA

Yang Zhiqiong Li Xiaohui Zhang Ling

(Scientific Research Institute of Petroleum
Exploration and Development, Beijing)

Abstract

Porphyryns in crude oils, source rocks and oil shales in China are mainly DPEP and ETIO. With the increase of burial depth, the ratio DPEP/ETIO of source rocks decreases gradually and high-carbon-number porphyryns (D_{32} , E_{32}) change into low-carbon-number ones. But the ratio DPEP/ETIO of oil shales does not change with burial depth. According to the contents and types of porphyryns, the chinese crude oils can be divided into 4 kinds: biodegraded oil, immatured oil, matured oil and higher matured oil.

第六期国际定量地层学短训班简介

由地质矿产部石油地质海洋地质局、中国地质科学院、国际地科联定量地层学委员会联合组织的第六期国际定量地层学短训班(The 6th Quantitative Stratigraphy Shortcourse)历时10天,于1986年10月17日在湖北江陵闭幕。我国著名地球物理学家和海洋地质学家、中国科学院学部委员刘光鼎教授,主持了开幕式。

加拿大地质调查所的F.M.Gradstein教授和F.P.Agterberg教授,英国昆士大学的W.S.Schwarzacher教授,荷兰弗里大学的J.E.Van Hinte教授和美国锡拉丘兹大学的J.C.Brower教授,作了学术报告,分别讨论了定量地层学的基本内容和数学方法等问题,并对DEPOR、BURSUB、RASC、CASC这4个计算机程序作了介绍。DEPOR程序用于求得地层深度同孔隙度的关系,而孔隙度可利用Schlumberger提出的公式由声波测井资料求得。采用孔隙度取决于压实程度这一假定,BURSUB程序可用于求得沉积盆地底面沉降幅度同地层厚度、水体深度的关系。RASC程序和CASC程序则用于地层学事件(例如某种化石的出现)的排序(ranking)和标度(scaling),确定地层的年代。这5位外国学者的学术报告,引起了我国同行的兴趣。他们的思路和具体工作方法,对我国同行有参考价值。

在此期间,外国学者和地质矿产部石油地质综合大队的地学家、计算技术专家进行了5次座谈,交流了数学地质学、生物地层学等方面的研究情况。石油地质综合大队队长张绍维高级工程师向外国学者介绍了该大队的历史、现状和发展方向。本刊向外国学者赠送了近期《石油与天然气地质》。外国学者在华期间,还分别访问了中国地质科学院、江汉石油学院等单位。

我国有不少国际知名的数学家、地质学家和古生物学家。但在地层学研究中采用数学方法和计算机技术,起步较晚。国际定量地层学短训班在我国举办,必将推动我国定量地层学的进步。我们应在已有的坚实基础上,进一步丰富地层学的内容,更好地为矿产资源的普查勘探和定量预测服务。在研究工作中要根据实际的地层学问题和实际的基础资料确定合适的地质模型和数学模型,力图提供比传统地层学更准确更细致的结论。

(杨文宽)