

某井生油岩中 $C_1—C_7$ 轻烃组成的地球化学意义

林壬子 黎茂森

(江汉石油学院)

前人对生油岩中轻烃的研究工作表明:甲烷具有多种成因;而 C_2 以上轻烃直接由生物体合成的可能性甚小,它们可能与重烃相似,是在分散沥青和干酪根聚合物形成与演化的过程中通过热降解或热裂解作用产生的。

笔者用气相色谱法研究了取自某盆地一口探井的罐装岩屑样品中的 $C_1—C_7$ 轻烃组成,对轻烃的各项比值在不同埋藏深度的变化趋势进行了初步探讨。研究结果表明:生油岩中 $C_1—C_7$ 轻烃的生成及其分布,可能是研究有机质热演化程度的有效标志。

一、实验

使用一套专用的密封取样装置,从罐装岩屑样品中取出顶部空间气体,采用日本岛津GC-7A型气相色谱仪进行 $C_1—C_7$ 轻烃分析,色谱分析条件:玻璃毛细柱,内径0.35毫米,长97米;固定液,OV-101;载气,He, 80毫升/分;柱前压,2公斤/平方厘米;开炉门达25℃后注入样品,过7分钟关门;启动程序,初始温度设为30℃,恒温2分钟后以2.5℃/分的速率升温至100℃,用三种方法(与已知的轻油样品谱图对比, Kovats保留指数, 标样共注)定性,在 $C_1—C_7$ 范围内检测出29个成分(图1、表1)。定量分析是使用C-EIB积分仪对峰面积积分,将各组分的峰峰面积作归一化计算,以

表1 轻烃色谱分析定性结果*

峰号	化 合 物	峰号	化 合 物	峰号	化 合 物
1	甲烷	11	2-甲基戊烷	21	2-甲基己烷
2	乙烷	12	3-甲基戊烷	22	2, 3-二甲基戊烷
3	丙烷	13	正己烷	23	1, 1-二甲基环戊烷
4	异丁烷	14	2, 2-二甲基戊烷	24	3-甲基己烷
5	正丁烷	15	甲基环戊烷	25	1, 3-二甲基环戊烷
6	异戊烷	16	2, 4-二甲基戊烷	26	1, 3-反二甲基环戊烷
7	正戊烷	17	2, 2, 3-二甲基丁烷	27	1, 2-反二甲基环戊烷
8	2, 2-二甲基丁烷	18	苯	28	正庚烷
9	环戊烷	19	3, 3-二甲基戊烷	29	甲基环己烷
10	2, 3-二甲基丁烷	20	环己烷		

* 峰号对应于图1

相对百分含量表示分析结果。

二、地质—地球化学背景

本文所研究的150个罐装岩屑样品采自南海某盆地Y区A井,该井钻遇新生界约4200米(图2),主要岩性为灰色、深灰色泥岩,但夹多层砂岩、粉砂岩和粉砂质泥岩,2200米以下还夹有数层煤线。下伏地层为浅变质的古生界海相碳酸盐岩。新生界沉积环境可能经历了由陆相向浅海相变迁的过程,以陆源物质为主要沉积来源。

该井钻遇地层的有机碳丰度一般仅0.2—0.6%,向下有增高的趋势。据Rock-Eval热解分析资料,大部分样品的氢指数仅20—100毫克烃/克有机碳, S_2/S_3 小于2.5,这说明有机质明显贫氢。全井44个干酪根样品据光学鉴定结果,均以镜质体占绝对优势,无定形和角质组分含量甚少,属腐殖型。尽管该井在钻杆测试过程中测得的静止温度较高(在4200米深度已超过170℃),然而埋深3900米以下的煤样,其镜质体反射率(R_0)尚不到0.8%,热变指数(TAI)小于2.5,热解峰温(T_{max})

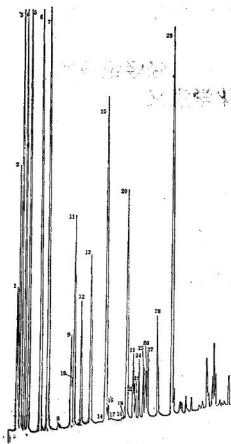


图4 罐装岩屑顶部空间气体轻烃色谱图

也未超过450℃,可见,由于整个剖面经历的有效加热时间极短,有机质具有未熟—低熟特征。将镜质体反射率数据作线性回归计算,发现 $R_0=0.5\%$ 和 0.6% 的相应深度分别为2650米和3300米。3300米正是粘土矿物的蒙脱石消失、伊利石-蒙脱石混合层大量出现的深度(图2)。

该井未发现任何油气显示,表明烃类并没有发生剧烈的再分配。因此,剖面中轻烃组成的变化,可能主要与有机质成熟度有关。

三、 C_1 — C_7 轻烃的分布特征

在所研究的探井剖面中, C_1 — C_7 轻烃的分布具有极为明显的规律性(图3),主要表现在:

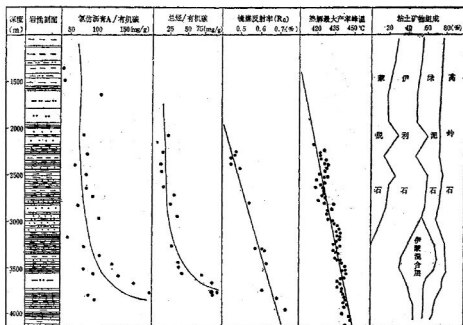


图2 Y区A井的地球化学剖面图

1. 浅层(2650米以上)以甲烷为主, C_2 以上重烃气体甚少;大约从2650米向下,湿气大量生成,气体“湿度”(C_2-C_4/C_1-C_4)由低于30%增长为60%以上;至3650米处, C_3-C_7 烃类成为轻烃的主要成分。

2. 随着埋藏深度的增大, C_4-C_7 轻烃的组成产生了有规律的变化, 异构烷烃含量逐渐减少而正构烷烃和环烷烃含量逐渐增加。

3. 在3700米以下, 出现两处高甲烷含量层段(图3), 这可能是邻近的煤层(或者少量的运移烃类)造成的影响。这一变化仅是局部的, 并不影响轻烃分布的基本格局。

4. 在所检测的罐装样品中, 苯的含量都很低, 明显不同于 D. Leythaeuser 等人采用吹脱法分析腐殖型生油岩屑所得的结果^[4,5]。这也许正是两种分析方法的区别所在。

四、 C_1-C_7 轻烃组成的地化意义

原始有机质向石油演化是一个极其复杂的地质-地化过程。程克明等曾经指出中国东部中、新生代地层中混合型母质存在“差异成熟”现象, 并且认为这是陆源有机质演化的基本特征之一^[1]。

1) 程克明等, 1979, 我国中新生代陆相沉积盆地中有机质的热演化特征。

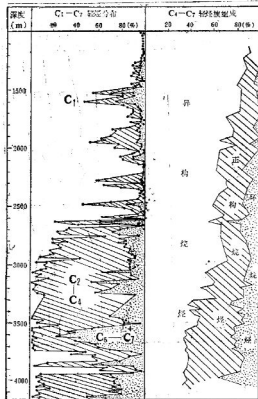


图3 Y区A井C₁—C₇轻烃组成特征图

含量逐渐减少,正构烷烃和环烷烃含量相对增加以至大量生成的演化过程。

由图4可见,3000米以上地层中正构化系数增长缓慢,3000米以下则具有稳定增长的趋势,与 iC_4/nC_4 和 iC_5/nC_5 的变化趋势相协调。这似乎与有机质热演化过程中异构烷烃侧链简单断裂的不可逆过程有关。环烷化系数的变化趋势与前者不尽相同,它在3200米以上地层中增长缓慢,大约在3200—3600米层段明显增长并达到高峰,3600米以下则又明显降低。该曲线的起伏变化表明,环烷化作用同样与异构烷烃的侧链断裂有关,但是这一过程的热力学反应需要更高的热能,故其曲线的突变点比正构化系数曲线深。当岩层埋藏到一定的时间-温度时,环烷烃的芳构化作用加剧,因而导致3700米以下环烷化参数的明显下降。但要指出,剖面上实测值较为离散(图4),说明影响环烷化作用的因素是复杂的。

环烷烃类是轻烃组成中比较稳定的成分,也是当前研究工作中的薄弱环节。我们采用下列新的地球化学参数,着重研究了该剖面上环烷烃组成的变化规律。

1. 非取代的环烷烃

笔者在研究了C₁—C₇轻烃的组成及其分布特征之后觉得,差异演化及差异成熟是原始有机质向石油转化的一种普遍现象,它们与各类母质及各类烃产物的物理化学特征存在着密切的内在联系。因此,不仅生油母质的镜质体反射率可以作为有机质成熟度的可靠指标,而且各个演化阶段的烃产物的组成特征,也必然是成熟度的良好标志。

从前述关于C₁—C₇轻烃分布的基本格局可见,在所研究的剖面中,2650米以上地层生油母质尚未进入成熟阶段,故轻烃组成以甲烷为主,C₂以上重烃气体含量甚少;2650米左右原始有机质进入低成熟阶段,C₃以上烃类稳定增加。

C₄—C₇范围的正构化系数($\Sigma nC_4-iC_7 / \Sigma iC_4-iC_7$)和环烷化系数(ΣC_4-C_7 环烷/ ΣiC_4-iC_7)随埋深的变化(图4)进一步表明,随着温度的增加,轻烃的组成经历了异构烷烃

环戊烷和环己烷是自然界两种比较稳定的环烷烃,也是轻烃的重要成分。由图5明显可见,环己烷/环戊烷值随着埋藏深度增加产生了有规律的变化。浅层比值小于1,大约从3200米开始,该比值急剧增大,在3750米达到高峰(3.05),再深一些又趋于下降。这一变化趋势与Thompson (1979)提出的“石蜡指数1”的变化十分近似^[6]。

大量的统计数据表明,环己烷的每一个亚甲基单元贡献的燃

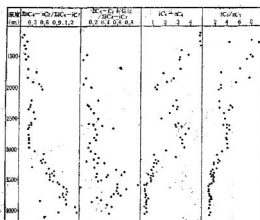
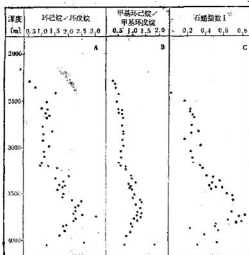


图4 正构化系数、环烷化系数等与深度的关系图



石蜡指数1 = $(C_{27} - 2C_{28} + C_{29}) / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$

图5 单环烷烃指标-深度关系图(1)

灼热约为157.4千卡/摩,与开链烃每一个亚甲基单元的贡献相同,而环戊烷的单位亚甲基燃烧热为158.7千卡/摩。这就意味着环戊烷比环己烷有更高的内能,亦即环己烷更为稳定。由于两者稳定性不同,或者说由于两者形成时所需要的热能不同,它们的生成顺序就必然出现差异。这就是说,3750米以上并限环己烷/环戊烷值随埋深增加而增大的现象,可以用环己烷和环戊烷的相对稳定性来解释。它实质上反映了干酪根和分子量烃类热降解形成环己烷和环戊烷的速率差异逐渐增大。然而,随着干酪根和已形成的轻、重烃热演化程度的加深,环烷烃又不断地发生环的开启或芳

2. 甲基环烷烃

在 C_2-C_7 轻烃中有两个单甲基取代的环烷烃,即甲基环戊烷(图1峰15)和甲基环己烷(图1峰29)。甲基环戊烷/环戊烷、甲基环己烷/环己烷值随深度变化的趋势很相似(图6),在2650米以上井段,随着埋藏深度增加,比值连续增加,而在2650—3200米井段却稳定地下降,3200米以下又略有起伏。两者的最大值皆出现在2650米

处,分别为6.55和13.3,对应的镜质体反射率为0.5%,恰处于湿气开始大量生成的阶段(图2、图3)。这说明甲基环戊烷/环戊烷、甲基环己烷/环己烷值随着热演化程度的加深而变化,并且当湿气开始大量生成时达最大值。

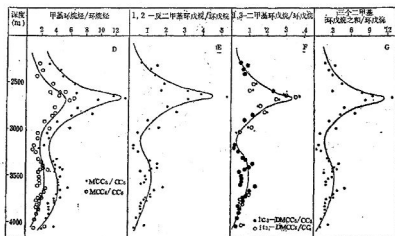


图5 单环烷烃指标-深度关系图(I)

图5表明,甲基环己烷/甲基环戊烷值与环己烷/环戊烷值随深度的变化趋势几乎完全一致。这是因为在一个复杂的多元反应中,两种单体烃的结构越相似,其反应途径相同的几率就越大。这一现象还进一步表明,这些低分子单环烷烃并不是继承下来的生物分子,而是分散沥青或干酪根聚合物通过热降解或热裂解作用产生的。

3. 二甲基环戊烷

二甲基环戊烷有5个可能的异构体(图7),其中1,2-顺二甲基环戊烷曾在原油和岩屑气中检测出来,但在罐装岩屑顶部空间气体样品中没有发现。化合物Ⅱ、Ⅳ及Ⅴ的相对含量与环戊烷的比值显示出一致的随深度变化趋势(图6)。1,3-二甲基环戊

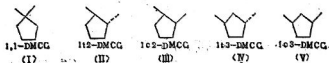


图7 二甲基环戊烷的异构体

烷的顺反异构体(即Ⅳ和Ⅴ)与环戊烷的比值几乎完全吻合,表明两者具有相同的热演化特征。3个二甲基环戊烷(即Ⅱ、Ⅳ及Ⅴ)之和与环戊烷的比值略低于甲基环戊烷/环戊烷值,它们随深度变化的趋势相同,两组数据的相关系数高达0.97,且均在2650米深处达最大值。这种现象支持了前人有关单环烷烃演化序列的推测¹⁾。尽管甲

1) 黄汝昌, 1981, 美国石油成因与有机地球化学研究综述

环戊烷和二甲基环戊烷的形成机制尚不完全清楚, 但二甲基环戊烷/环戊烷值与甲基环戊烷/环戊烷值随深度变化的趋势类似, 表明这些同系物的形成途径甚为接近。

图8比较了分子中含有一个季碳原子的1,1-二甲基环戊烷(I)与分子中含两个叔碳原子的二甲基环戊烷异构体(II、IV和V)的相对分布。由图中可见, I/II、I/IV及I/V比值在浅层均不到0.1, 且变化缓慢, 而在3300米以下急剧增加至0.3和0.4以上。与此相对应, 岩石中重质可抽提物的含量和组成也发生了显著的变化(图2), 3300米氯仿沥青A/有机碳、总烃/有机碳明显增大。这些轻烃、重质有机组分比值出现转折的深度, 镜质体反射率约为0.6%。这也正是蒙脱石消失、伊利石-蒙脱石混合层大量出现的深度(图2)。在此深度, 有机质演化进入成熟阶段。

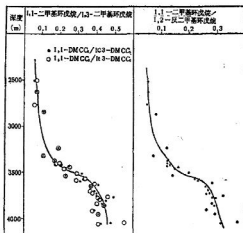


图8 单环烷烃指标-深度关系图(I)

Hunt 等人(1980)认为, 轻烃是干酪根通过正碳离子断裂或自由基断裂形成的^[6]。他们发现, 汽油范围的各个烃类成分在沉积剖面中大量出现的深度是不同的, 具叔碳原子的烃类在时-温相当于10百万年-115℃的深度大量增加, 而具一个季碳原子的烃类在到达时-温相当于13.5百万年-150℃的深度才大量生成。这种分布格局的差异, 主要是由于形成正碳离子比形成自由基所需的温度(能量)低。低温下以正碳离子断裂为主, 高温下以自由基断裂为主。早期形成的仲、季碳正碳离子可以迅速地重排为较稳定的叔碳结构, 而自由基是不重排的。因此, I/II、I/IV、I/V比值随着埋藏深度(温度)增加而增加, 当时-温达到生油门限值时, 比值急剧增大。然而, 在3300米以下井段, 这几个比值虽有明显增加, 但仍然不大, 意味着在季碳自由基形成的同时, 也发生了叔碳自由基断裂或某些正碳离子断裂, 因而仍有较多的叔碳原子烃类生成。这是由整个剖面的有机质成熟度不高所决定的。

综上所述, C_1-C_7 环烷烃的组成随着埋藏深度增大而产生的变化是有规律的。进一步研究其物理化学机制, 对于探讨油气的生成过程, 无疑具有十分重要的意义。

五、结 论

对于主要含有低成熟的陆源有机质的沉积岩系, 生油岩中 C_1-C_7 轻烃的生成和演化具有以下特点:

(1) 从分子组成来看, 轻烃的生成依次经历了甲烷为主、湿气大量生成及汽油烃类占优势三个阶段。

(2) 就 C_4-C_7 烃类而言, 轻烃族组成经历了异构烷烃含量逐渐减少、环烷烃和正构烷烃含量逐渐增加以至大量生成的演化过程。

(3) 环己烷/环戊烷、甲基环己烷/甲基环戊烷值显示出相同的随深度变化趋势, 且与石蜡指数 1 有良好的相关性。

(4) 甲基环己烷/环己烷、甲基环戊烷/环戊烷、二甲基环戊烷/环戊烷的变化趋势相似, 且在湿气开始大量生成的深度达最大值。

(5) 二甲基环戊烷异构体的季/叔比在有机质的生油门限深度出现转折。

总之, 生油岩中有机质的热演化程度控制着轻烃的生成和分布。 C_2-C_7 轻烃分布不仅可以提供诸如“湿度”、 iC_4/nC_4 、 iC_5/nC_5 等反映有机质成熟度的良好指标, 而且还可能通过正构化系数、环构化系数及一系列单环烷烃内组成的变化, 来分析有机质热演化的阶段性及其差异性。因此, 它们都是潜在的、有待进一步加深认识的成熟度参数。

轻烃实验分析是由李可维、朱丹、王培荣、谭仍芬等同志完成的, 工作过程中得到陈克卿、张宏友等同志的协助, 在此一并致谢。

(收稿日期 1984年10月31日)

参 考 文 献

- [1] Tissot, B. P., Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York.
- [2] Hunt, J. M., 1979, Petroleum Geochemistry and Geology, Printed and Binder: The Maple-Vail Book Manufacturing, USA.
- [3] Schaefer, R. G., Leythaeuser, D., 1980, Analysis of trace amounts of hydrocarbon (C_2-C_8) from rock and crude oil samples and its application in petroleum geochemistry, Reprinted from Physics & Chemistry of the Earth, Vol. 12, pp.149-156.
- [4] Schaefer, R. G., Leythaeuser, D. and Weiser, B., 1978, Single-step capillary column gas chromatographic method for extraction and analysis of sub-parts per billion (ppb) amounts of hydrocarbons (C_2-C_8) from rock and crude oil samples and its application in petroleum geochemistry, Jour. Chromatography, Vol. 167, pp.355-363.
- [5] Leythaeuser, D. et al., 1979, Generation and migration of light hydrocarbon (C_2-C_7) in sedimentary basins, Organic Geochemistry, Vol. 1.
- [6] Thompson, K. F. M., 1979, Light hydrocarbons in subsurface sediments, Geochim. et cosmochim. Acta, Vol. 43, pp.857-872.
- [7] Snowdon, L. R., Powell, T. G., 1982, Immature oil and condensate—Modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter, AAPG Bull., Vol. 66, No. 8.
- [8] Hunt, J. M. et al., 1980, Generation of light hydrocarbon in sedimentary rocks, Nature, Vol. 288, pp. 688-690.
- [9] 黄积昉, 1980, 高等有机化学, 人民教育出版社。

GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE OF LIGHT HYDRO-CARBON COMPOSITION IN SOURCE ROCKS OF A TEST WELL

Lin Renzi

Li Maowen

(Jiangnan College of Petroleum)

Abstract

C_1-C_7 light hydrocarbon of 150 canned cutting samples collected from a test well are analysed with capillary GC so as to study the regularity how light hydrocarbon composition varies with buried depth.

Light hydrocarbon is mainly methane when rocks yielding it are buried less than 2,650m; the ratio of $(C_2-C_4)/(C_1-C_4)$ increases rapidly from less than 30% to 60% when buried depth is about 2,650m, but C_4-C_7 turn to be the primary components when buried more than 3,650m.

It is obvious that with the increase of buried depth, the content of N-alkane and cycloalkane increases gradually while the iso-alkane decreases.

Within the depth of 3,750m, cyclohexane/cyclopentane ratio increases with the increase of the depth, suggesting that cyclohexane is more stable than cyclopentane in thermodynamics. But the ratio shows obviously a decrease tendency with the increase of depth, when it is buried bellow 3,750m, this appears to be related to the preferential aromatization of cyclohexane.

In accordance with the mass-producing of wet gas, the methylcyclopentane/cyclopentane and methylcyclohexane/cyclohexane ratios get the maximum values, similar variation is also observed in the dimethylcyclopentane/cyclopentane ratio.

The ratio of 1,1-dimethylcyclopentane to isomers of dimethylcyclopentane is usually less than 0.1 and changes slowly when the buried depth is shallower, but increases rapidly to more than 0.3-0.4 when buried greater than 3,300m.

It is believed that differential evolution and maturation are probably the general characters in the evolution process of organic matter, and various ratio of light hydrocarbons mentioned above may be considered as indices of maturity.