

# 原油及烃源岩成熟度的新指标

## ——甲基双金刚烷指数

郑伦举

(中国新星石油公司勘探研究院, 湖北荆州 434100)

曹建平

(中国新星石油公司实验地质研究院, 江苏无锡 214151)

薛建华

(中国新星石油公司华东石油局地质研究院, 江苏扬州 225002)

别道哲

(湖北省水文队实验室, 荆州 434100)

本文根据双金刚烷的形成机理、各同分异构体之间的热演化关系以及西藏双湖地区 T-J 系烃源岩饱和烃组分中双金刚烷类化合物气相色谱-质谱实际检测结果, 提出了 5 项双金刚烷指数, 通过与  $R^o$  进行相关性分析, 初步确定甲基双金刚烷指数 MD11 可作为一种新的烃源岩成熟度参数应用。根据广西百色褐煤的 ( $R^o = 0.46\%$ ) 热模拟实验, 探讨了 MD11 指数的热演化规律: MD11 指数与  $R^o$  具有良好的正相关性, 相关系数为 0.83, 作为有机质热成熟度指标, 其应用范围在成熟和高成熟阶段。

关键词 甲基双金刚烷指数指标 成熟度 原油 烃源岩

第一作者简介 郑伦举 男 32岁 工程师 应用化学

寻找原油及烃源岩中具有特殊意义的生物标志物用以判别成熟度, 历来是有机地球化学研究中的一个重要组成部分。随着有机地化分析技术的迅速发展, 根据生物标志物比值和分布确定的分子参数在原油及烃源岩成熟度研究中的应用在不断增加, 如  $C_{31}$  或  $C_{32}$  升藿烷  $22S/(22S + 22R)$ ,  $C_{29}$  甾烷  $20S/(20S + 20R)$ ,  $T_s/T_m$ , 重排甾烷/规则甾烷等成熟度参数, 但这些参数在异构化达到平衡后 ( $R^o = 0.8\%$  左右), 其值已处于平衡状态, 不能提供进一步的成熟度信息, 致使利用生物标志物进行高成熟阶段 ( $R^o > 0.9\%$ ) 的原油及生油岩的成熟度研究目前仍有一定难度 (王铁冠等, 1990)。近几年来, 国内外文献中, 已有关于双金刚烷化合物应用于成熟度研究的报导, (该类化合物由于类似金刚石结构而具有较高的热稳定性)<sup>①</sup>。本文应用 GC-MSD 分析技术检测生油岩饱和烃组分中的双金刚烷类化合物, 根据其不同异构体分布特征计算的指数可作用一种新的原油及生油岩成熟度参数进行应用, 其应用范围可扩展

到高成熟阶段, 从而在一定程度上弥补上述参数的不足。

## 1 理论依据

双金刚烷化合物为具有类似金刚石结构的一类刚性聚合双环烃类有机物质, 由于取代基团性质、数量及相对位置的不同, 具有几十种化合物和多种同分异构体。该类化合物是由多环烃类物质 (如藿烷, 甾烷等) 在高温热力作用下经强的 Lewis 酸催化后聚合反应的产物。双金刚烷化合物的形成过程可用图 1 简明表达。

双金刚烷化合物性质极其稳定, 一旦形成, 不易受到热演化以及生物降解的破坏。但是, 由于烷基位置不同, 其基团活性也不同, 同分异构体之间的热演化作用也不同。从图 1 显示的形成机理来看: 4-甲基双金刚烷 (以下简称 4-MD) 和 3-甲基双金刚烷 (3-MD)、1-甲基双金刚烷 (1-MD) 之间存在一定的反应

① 梁狄刚等. 塔里木盆地油气形成的地质地球化学条件. 1995: 64~76

关系,即随着热成熟作用的增强,3-MD和1-MD将向4-MD异构体转化。因此,甲基双金刚烷异构体之间的构型转变能提供有关成熟度变化的信息。同样,4,9-二甲基双金刚烷(以下简称4,9-DMD),4,8-二甲基双金刚烷(4,8-DMD)和3,4-二甲基双金刚烷

(3,4-DMD)从其分子结构来看,其取代基也应具有不同的热稳定性,在特定的形成环境中,不同异构体丰度的比值应该具有一定的热演化规律,因此也可以作为成熟度参数进行研究。

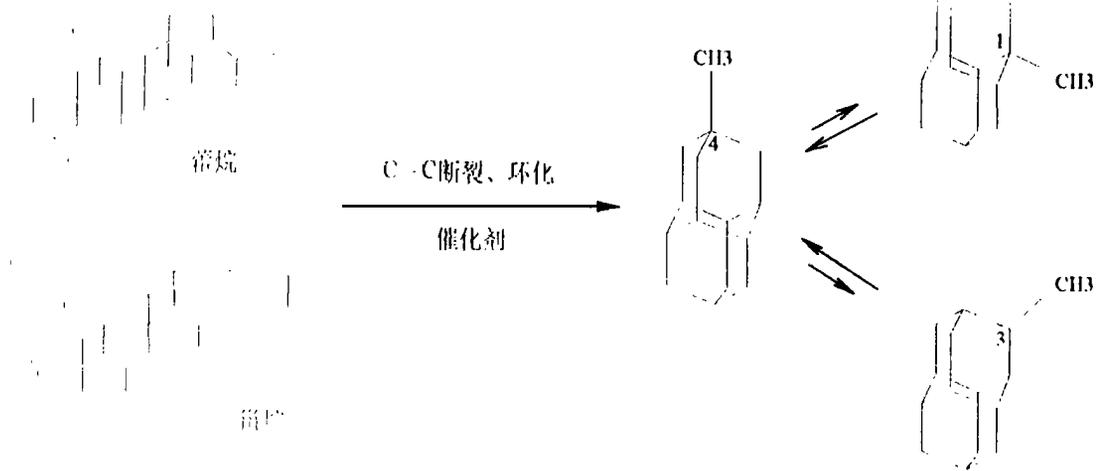


图1 双金刚烷化合物的形成简图

选取西藏双湖地区侏罗系及三叠系成熟度较高的岩样,江汉盆地新生界成熟或未成熟原油及生油岩样品,广西百色盆地坤-5井第三系褐煤作为实验研究对象。样品简况见表1。

## 2 实验

### 2.1 样品

表1 样品简况

序号	采样地区	井号(样号)	井段(m)	层位	岩性	$R^o$ (%)
1	西藏双湖	QP-12	距底 1.0	J <sub>3s</sub>	泥晶灰岩	0.89
2	西藏双湖	QMP-7	距底 1.0	J <sub>3s</sub>	泥晶灰岩	0.90
3	西藏双湖	DYP-1	距底 1.0	J <sub>2b</sub>	泥晶灰岩	0.94
4	西藏双湖	DYP-9	距底 2.0	J <sub>2b</sub>	泥晶灰岩	0.95
5	西藏双湖	DYP-20	距底 2.0	J <sub>2b</sub>	泥晶灰岩	0.96
6	西藏双湖	DYP-28	距底 2.0	J <sub>2b</sub>	泥灰岩	0.97
7	西藏双湖	DYP-31	距底 1.0	J <sub>2b</sub>	泥晶灰岩	0.97
8	西藏双湖	CP-2	距底 2.0	J <sub>3x</sub>	泥岩	1.01
9	西藏双湖	CP-10	距底 1.0	J <sub>3x</sub>	砂质泥岩	1.07
10	江汉马王庙	马36井	1347.3~1442.3	E <sub>s</sub> 下	原油	/
11	江汉浩口	浩14井	2152.5	E <sub>s</sub> <sup>2</sup>	油页岩	0.44
12	江汉王场	王四新斜12井	2164~2193	E <sub>s</sub> <sup>4</sup>	原油	/
13	广西百色	坤-5井	/	第三系	煤	0.46

## 2.2 方法

### 2.2.1 样品处理

样品粉碎后进行索氏抽提。以低沸点的二氯甲烷作溶剂,直至抽提溶液为无色。有机抽提物经正己烷沉淀沥青质后,采用柱层析法进行分离。正己烷,二氯甲烷,乙醇与氯仿作冲洗剂,分别冲洗饱和烃、芳烃和非烃组分。双金刚烷化合物存在于饱和烃组分中。由于含量较低,分子量小且沸点低,采用真空旋转蒸发溶剂浓缩饱和烃组分并低温保存,以减少双金刚烷化合物的损失。

### 2.2.2 色谱质谱分析条件

美国惠普公司产 HP5890 气相色谱仪(GC)、HP5971A 质量检测器(MSD)及 G1034C 化学工作站。GC-MSD 检测系统的工作条件:a.采用 SE-54(30m × 0.2mm × 0.25μm)弹性熔融石英毛细管

柱;色谱升温程序是 80 恒温 1min,以 4 /min 升温到 240 ,再以 2 /min 升温到 300 ,恒温 19min;进样口温度为 300 ;载气为氦气;柱前压为 70kPa;分流比为 20 :1。质谱电离电压为 70eV,选择性离子扫描方式,扫描速率为 0.6scan/s,接口温度为 310 ,质谱温度为 178 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 双金刚烷化合物的色谱质谱定性

根据公开发表的文献(赵红等,1994),以及实际检测各质量色谱峰的相对保留指数,对样品中检测出的双金刚烷化合物进行对比定性。饱和烃组分经 GC-MSD 检测系统分析后,其中所含双金刚烷化合物的质量色谱图对比结果见图 2。

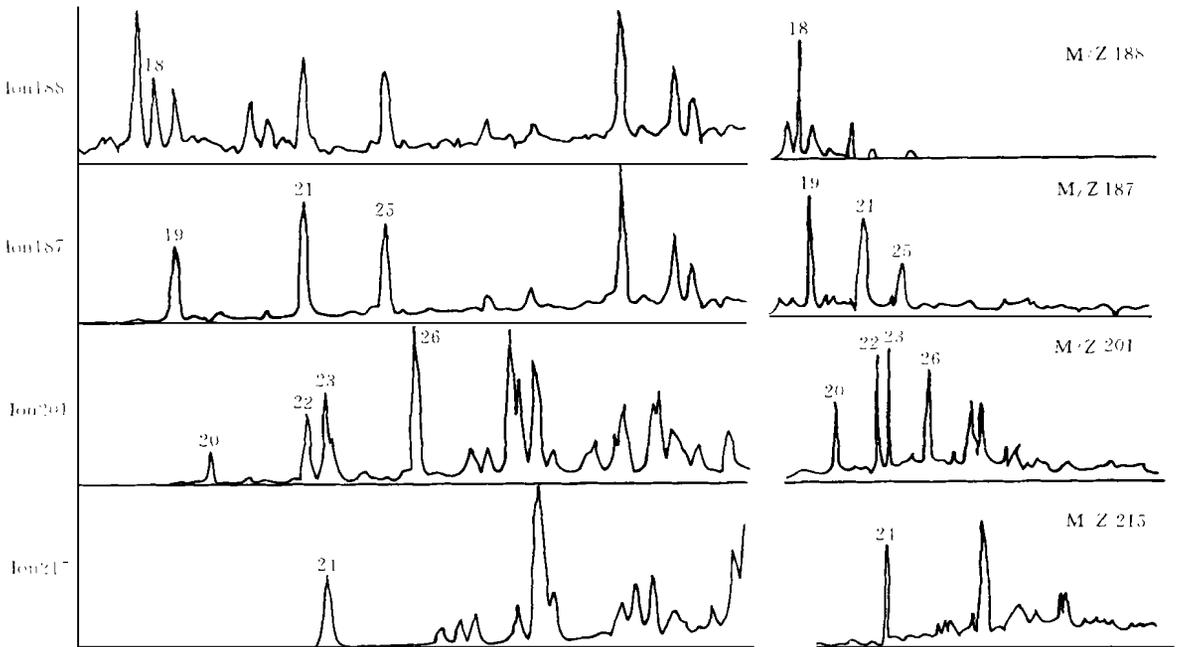


图 2 双金刚烷化合物质量色谱图对比

左图: 本文检测的质量色谱图; 右图: 文献发表的质量色谱图(据赵红等,1994)

由图 2 可见: 本文实际检测的质量色谱图及各峰的色谱保留位置与文献报导的资料对比良好,故虽无标准物质定性,但认为定性结果是可靠的。表 2 列出了本文检出的各化合物名称、分子离子特征碎片及其基峰。

### 3.2 双金刚烷指标的选择

根据双金刚烷化合物的形成机理、各异构体之间的热演化关系以及西藏双湖地区烃源岩中双金刚

表 2 双金刚烷化合物定性表

峰号	化合物名称	M <sup>+</sup> (m/z)	基峰
18	双金刚烷	188	188
19	4-甲基双金刚烷	202	187
20	4,9-二甲基双金刚烷	216	201
21	1-甲基双金刚烷	202	187
22	1,4 和 2,4-二甲基双金刚烷	216	201
23	4,8-二甲基双金刚烷	216	201
24	三甲基双金刚烷	230	215
25	3-甲基双金刚烷	202	187
26	3,4-二甲基双金刚烷	216	201

烷化合物色谱质谱检测结果,在查阅有关文献(赵红等,1995)的基础上,提出5项双金刚烷指数;即  $MD11 = 4-MD/(4-MD+3-MD+1-MD)$ ;  $MD12 = 4-MD/(1-MD+3-MD)$ ;  $MD13 = 4-MD/3-MD$ ;  $DMD11 = 4, 9-DMD/3, 4-DMD$ ;  $DMD12 = 4, 9-DMD/4, 8-DMD$  作为双金刚烷成熟度参数进行选择对比研究。

图3-图7分别是上述5项指数与  $R^o$  的相关关系图。研究结果表明:5项双金刚烷成熟度参数中,MD11, MD12, MD13 甲基双金刚烷指数与  $R^o$  具有较好的正相关性,相关系数分别为 0.75、0.72、0.68(见图3~5),而 DMD11、DMD12 二甲基双金刚烷指数总体上与  $R^o$  呈一定的负相关关系,且离散度较大,相关性较差(见图6,7)。因此,甲基双金刚烷指数 MD11、MD12、MD13 作为成熟度参数可以应用于烃源岩成熟度研究,而二甲基双金刚烷指数尚不宜作为正式成熟度参数应用。

### 3.3 甲基双金刚烷指数的应用范围

广西百色盆地坤-5井那读组褐煤,热演化程度不高,  $R^o$  仅为 0.46%。我们选择了不同温度进行

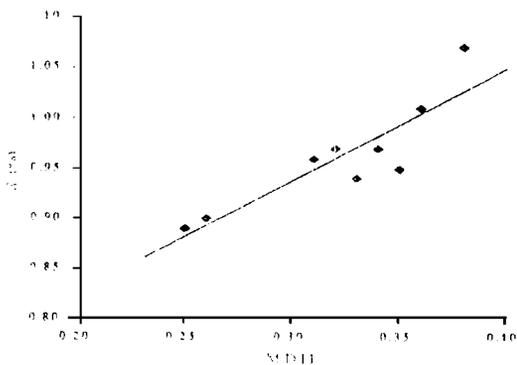


图3 甲基双金刚烷指数(MD11)与镜质体反射率( $R^o$ )关系图  
(西藏双湖地区生油岩)

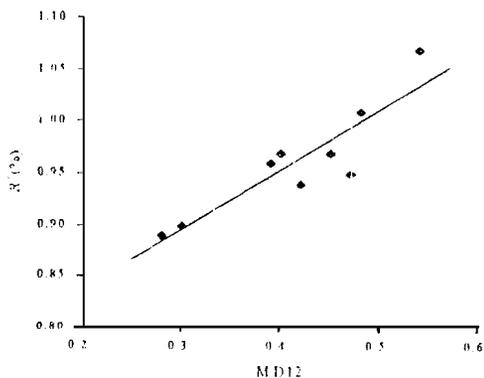


图4 甲基双金刚烷指数(MD12)与镜质体反射率( $R^o$ )关系图  
(西藏双湖地区生油岩)

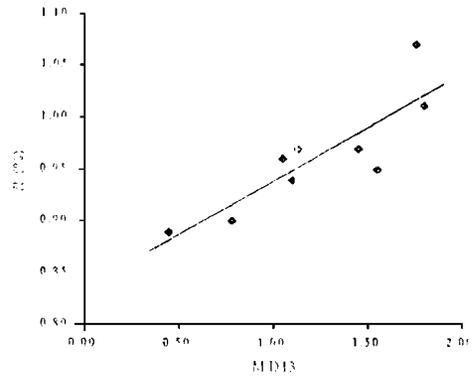


图5 甲基双金刚烷指数(MD13)与镜质体反射率( $R^o$ )关系图  
(西藏双湖地区生油岩)

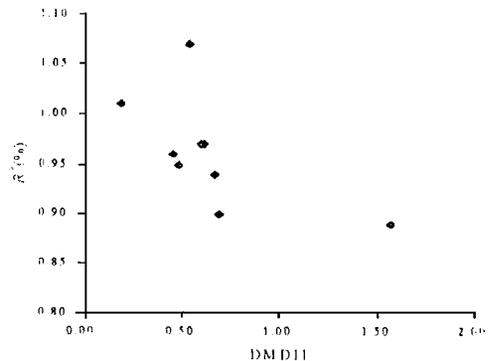


图6 二甲基双金刚烷指数(DMD11)与镜质体反射率( $R^o$ )关系图  
(西藏双湖地区生油岩)

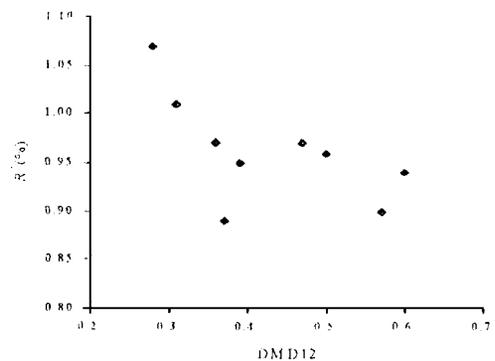


图7 二甲基双金刚烷指数(DMD12)与镜质体反射率( $R^o$ )关系图  
(西藏双湖地区生油岩)

大型人工热模拟实验,并测试了各模拟温度点残渣的镜质体反射率( $R^o$ )和残渣饱和烃组分中的双金刚烷化合物。结果见表3。

由表3,图8可见,甲基双金刚烷指数 MD11 随温度和  $R^o$  增加而升高,且与  $R^o$  显示出良好的正相关性,相关系数为 0.83,这就进一步证实了 MD11 能作为有机质热成熟度指标应用。实验结果还表明:不象甾萜烷标志物所提供的成熟度参数在低成熟阶段就存在异构化平衡,MD11 能指示较广范围的有

机质热成熟度变化, 从而为高热演化的原油及烃源岩成熟度研究提供了一项新的应用指标。但值得重视的是: 在未成熟或低成熟的坤-5 井褐煤, 马 36 井原油, 王四新斜 12 井原油及浩 14 井油页岩中均未检测出任何双金刚烷类化合物; 而在褐煤热模拟实验中, 当褐煤热演化达到成熟阶段后(热模拟温度升至 300 °C,  $R^o = 0.76\%$ ), 色谱质谱分析方法才检

测到双金刚烷化合物, 这一方面说明双金刚烷化合物并非烃源岩中原生的生物标志物, 而是由甾萜类多环烃化合物热演化达到一定程度之后形成的一类次生的特殊生物标志物。另一方面说明, 甲基双金刚烷指数只适用于有机质热演化成度较高的原油及烃源岩成熟度研究, 只能作为甾萜类生物标志物成熟度指标局限性的一种有效补充。

表 3 广西百色坤-5 井褐煤大型人工热模拟实验数据

模拟温度( °C )	未加热	200	300	350	400	450	500
反射率 $R^o$ (%)	0.46	0.57	0.76	1.08	1.37	1.85	2.25
MD11	未检出	未检出	0.27	0.36	0.52	0.78	0.85
热模拟实验条件	升温速率: 126 °C 以前, 32 °C/h; 126 °C 以后, 80 °C/h; 每温度点恒温 4h; 压力: 858kg/cm <sup>2</sup> ; 称样量: 100g						

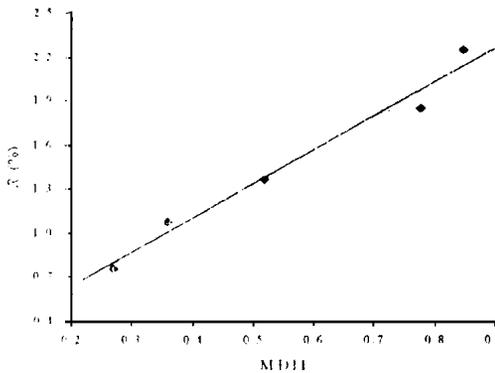


图 8 广西百色盆地褐煤人工热模拟实验残渣中甲基双金刚烷指数(MD11)与  $R^o$  关系图

与  $R^o$  值具有较好的正相关性, 因此, MD11 可作为成熟度参数应用于成熟度研究, 且其应用范围在成熟和高成熟阶段, 从而为较高热演化原油及烃源岩的成熟研究提供了一项新的应用指标。

参 考 文 献

- 1 王铁冠等. 生物标志物地球化学研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990: 79 ~ 111
- 2 赵红等. 用 MLD/GC/MS 检测原油和烃源岩抽提物中金刚烷类化合物及其地质意义探索. 质谱学报, 1994, 15(4): 43 ~ 48
- 3 赵红等. 金刚烷在塔里木原油成熟度研究中的应用. 江汉石油学院院报, 1995, 17(3): 24 ~ 29

4 结 论

应用小型的 GC-MSD 分析技术能够完成原油及烃源岩饱和烃组分中双金刚烷化合物的检测, 根据其检测结果得出的甲基双金刚烷指数 MD11

(收稿日期: 1998 年 6 月 19 日)

# A NEW INDEX FOR THE MATURITY OF CRUDE OIL AND HYDROCARBON SOURCE ROCK—METHYLDIADAMANTANE INDEX

Zheng Lunju

*(Research Institute of Exploration, CNSPC, Jingzhou, Hubei 434100)*

Cao Jianping

*((Research Institute of Experimental Geology, CNSPC, Wuxi, Jiangsu 214151)*

Xue Jianhua

*(Research Institute of Geology, East China Bureau of Petroleum Geology, CNSPC, Yangzhou, Jiangsu 225002)*

Bie Daozhe

*(Laboratory of Hubei Hydrometric Party, Jingzhou, Hubei 434100)*

## Abstract

Based on the forming mechanism of diadamantane, the thermal evolution relation among isomers as well as the actual GC-MS detection results of diadamantane-type compounds in the saturated hydrocarbon components of T-J source rock from the Shuanghu area of Tibet, five diadamantane indexes are put forward. By correlation analysis with  $R^0$ , it is suggested that methyldiadamantane index (MDII) can be applied as a new maturity parameter for source rock. On the basis of thermal modeling experiments with the lignite ( $R^0 = 0.46\%$ ) from Baise, Guangxi, the thermal evolution rules of MDII are discussed. MDII has good positive correlation with  $R^0$ , and their correlation coefficient is 0.83. As the index for the thermal maturity of organic matter, MDII is applied within the limits of mature and high-mature stages.