

文章编号: 1001- 6112(2002) 06- 0537- 04

石油二次运移的分子地球化学特征

邓津辉, 史基安, 王有孝, 王 琪, 郭雪莲

(中国科学院 兰州地质研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 该文采用索氏抽提法获得模拟实验中不同运移距离的油样, 用 GC/MS 对这些油样中的饱和烃、芳烃馏分进行了分析。正构烷烃、烷基菲、烷基硫芴以及烷基芴在石油二次运移初期分馏效应的研究表明: 极性非常小的正构烷烃进入充满水的疏导层后, 受粘土矿物物理吸附的影响较大, 导致 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 的峰值比在一定的运移距离内呈现递减的趋势, 当物理吸附达到平衡后, nC_{18}^- / nC_{19}^+ 峰值比则有明显的递增趋势; 极性较大的芳烃馏分在地质色层效应的影响下, 烷基菲、烷基硫芴、烷基芴表现出明显的高分子滞后的运移分馏效应; 正构烷烃和芳烃馏分在石油二次运移初期首先受到物理吸附的作用, 并且这种作用对正构烷烃在时间、空间上的影响远大于芳烃馏分。这些实验认识为合理有效地评价油气运移过程提供了有力的研究依据。

关键词: 正构烷烃; 芳烃; 物理吸附; 地质色层效应; 石油二次运移模拟

中图分类号: TE122. 1

文献标识码: A

石油二次运移是一个复杂的动态过程。目前, 对此过程的研究方法大致可分为两类: 实际地质样品分析和实验室实验模拟。实际地质样品分析是通过直接采集可能运移通道上的油、水、岩石样品, 利用岩石学、矿物学^[1]、地球化学^[2, 3]、地球物理学^[4]以及在此基础上建立的计算机数值模拟^[5, 6]等方法对这些样品进行分析研究。但由于石油二次运移过程受地层条件、构造运动、古地温演化史、古水动力演化史以及成岩作用等诸多因素影响^[7], 致使运移通道中的油、水、岩石均发生了较大的变化, 直接利用这些资料可能与实际情况有较大差异。石油二次运移的实验模拟研究大多以探讨此过程的物理机制为目的^[8- 10], 而对化学机制研究甚少。

本文采用实验室物理模拟石油二次运移过程的方法, 通过对不同运移距离石油样品的色质分析, 研究了二次运移过程中饱和烃和芳烃的变化特征, 为进一步认识石油二次运移过程提供可靠的实验依据。

1 样品和实验分析

选取经过甲苯和乙醇(其比例为 3: 1)完全脱油脱盐且孔渗性差别较大的岩心, 磨制成为长约 7cm、直径约 2. 5cm 的圆柱, 然后通过一端加压注油的方式向岩心柱中注油, 在石油即将穿透饱和水的岩心

柱时, 停止加压, 并将注入油的岩心柱切割成为 6~7 份长约 1cm 的岩心段^[11]。采用索氏抽提法分别对各岩心段进行抽提和石油组分分离, 使用 HPGC58902- MS5989A 型色质联用仪分别对饱和烃及芳烃馏分进行鉴定。色质联用仪的实验条件为 HP- 5 石英毛细管柱柱长 50m, 内径 0. 25mm, 载气为氦气, 柱箱起始温度 80 °C, 以 4 °C/min 程序升温至 300 °C 恒温, EI 离子源, 离子源温度为 250 °C, 电离能 70eV, 分馏进样速度为 10mL/min, 进样口温度 300 °C, GC- MS 接口温度 300 °C, 倍增器电压 1 970V。

为了能够了解所选取岩心的矿物组成及储集物性对运移过程中石油组分分布特征的影响, 还对这些样品进行了 X 衍射分析以及孔隙度、渗透率的测定, 结果见表 1。

表 1 实验样品矿物组成及孔渗性
Table 1 Mineral composition, porosity and permeability of the experimental samples

岩心号	孔隙度/ %	渗透率/ ($10^{-3} \mu m^2$)	矿物含量/%				
			石英	长石	粘土 矿物	碳酸岩 类矿物	其它
2	10. 244 2	0. 184	56	22	19	< 2	2
3	10. 721 3	0. 755	54	24	18	< 2	3
4	10. 458 6	0. 511	55	23	7	3	9
5	8. 244 9	0. 154	49	18	22	11	—

收稿日期: 2001- 11- 08; 修订日期: 2002- 12- 28.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999043310); 国家自然科学基金项目(40072050).

作者简介: 邓津辉(1976-), 男(汉族), 硕士生, 专业方向储层沉积学及储层地球化学.

表2 岩心2、5中正构烷烃比值表

Table 2 Ratio list of *n*-alkane in the No. 2 and No. 5 core Samples

样品号	岩2-7	岩2-6	岩2-5	岩2-4	岩2-3	岩2-2	岩2-1	岩5-6	岩5-5	岩5-4	岩5-3	岩5-2
nC_{18}^- / nC_{19}^+	3.91	3.49	4.31	3.83	2.79	2.23	1.88	5.39	5.16	2.45	2.05	1.31

2 实验结果及讨论

对不同岩心段抽提油样的饱和烃和芳烃馏分进行 GC/MS 分析, 结果分述如下。

2.1 正构烷烃

为了能够分析轻重正构烷烃在运移过程中的变化特征, 我们计算了 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 比值, 结果见表2。

由表2和图1可见, 在岩心2和岩心5中 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 比值沿着石油在疏导层中的运移方向均呈现出下降的趋势。这充分反映出石油进入疏导层的初期, 较重的正构烷烃比较轻的正构烷烃迁移速度快。由油层物理化学机理可知, 在石油运移的过程中, 粘土矿物和石油之间产生物理吸附作用, 吸附质分子(石油)被吸附到吸附剂表面, 并在其上保持一定时间的力场, 然后解吸^[12]。由于吸附质与吸附剂之间是依靠范德华力结合的, 而这种力较小, 因此粘土矿物较易吸附正构烷烃的轻质部分。在粘土矿物和石油之间的吸附过程中, 吸附速度与解吸速度呈现一种动态的变化。开始时, 吸附速度大大超过解吸速度, 但这个差别随着运移的进行而逐渐减小, 并逐步达到吸附平衡, 因此在此阶段, 轻正构烷烃迁移速度较慢。当达到平衡时, 石油组分之间的变化受地质色层效应的影响^[13]逐渐增大, 即极性较大的分子容易被固定相吸附, 而极性小的则不容易被吸附, 其结果是 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 的比值逐渐增大。由于岩心2的孔渗性较好、粘土含量较低, 因此岩心

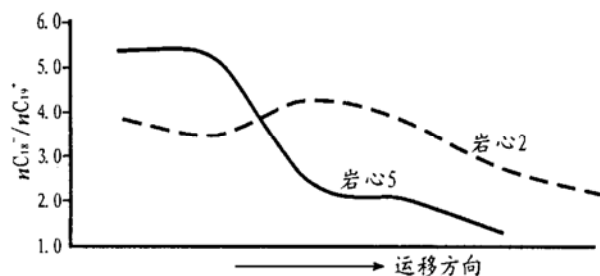


图1 石油二次运移中 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 变化特征曲线
Fig. 1 Characteristic curves of nC_{18}^- / nC_{19}^+ changes during the secondary petroleum migration

2比岩心5较早达到物理吸附平衡, 故图1中岩心2的变化曲线在运移过程中有一段 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 比值增大。

2.2 芳烃

石油样品中含有非常丰富和复杂的芳烃化合物, 共检出芴(F)、硫芴(SF)、菲(P)等系列化合物。下面分别分析这些系列化合物在石油运移过程中的分布特征和演化趋势。

2.2.1 烷基菲

在模拟实验各岩心段的油样中, 检出了菲(P)、一甲基菲(M-P)、二甲基菲(DM-P)和三甲基菲(TM-P)。通过运用 M-P/P、DM-P/P 以及 TM-P/P 的峰值比来研究这些组分在石油运移过程中的分馏效应。由图2可知, M-P/P、DM-P/P、TM-P/P 在岩心4和岩心5中沿运移方向均呈现有规律的减小, 这反映出在运载层的运移过程中重烷基菲较易滞留于运载层之中, 且分子量差异越大, 这种运移分馏效应越强。

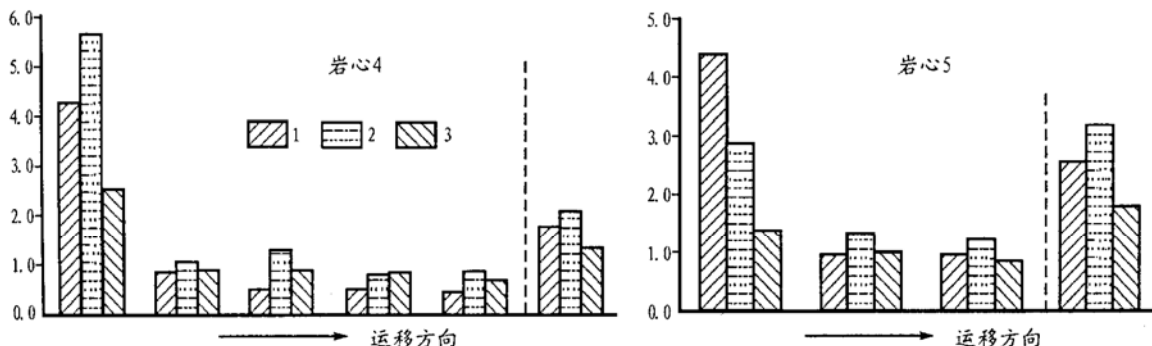


图2 烷基菲的分布趋势图

1. M-P/P; 2. DM-P/P; 3. TM-P/P

Fig. 2 Distribution trend of alkyl phenanthrene

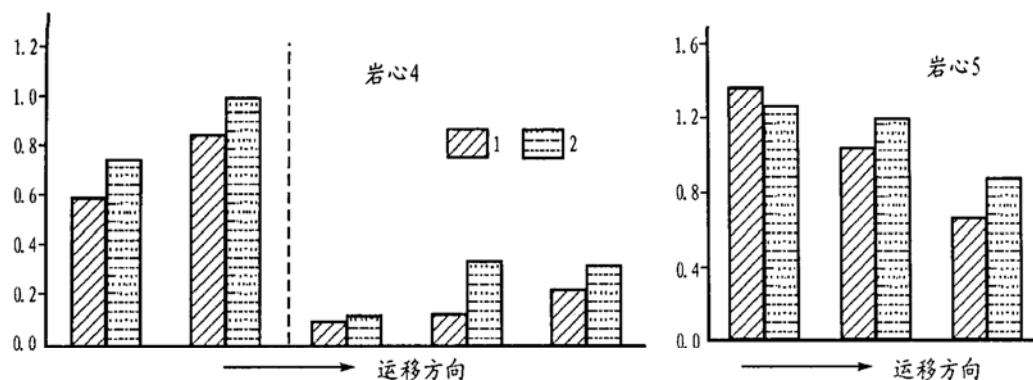


图3 烷基硫芴的分布趋势图

1. DM - SF/SF; 2. TM - SF/SF

Fig. 3 Distribution trend of alkyl sulfur fluorene

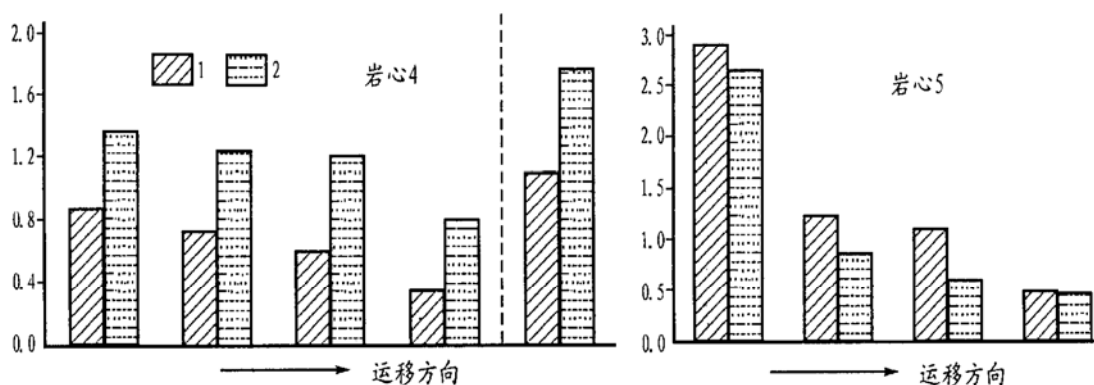


图4 烷基芴的分布趋势图

1. DM - F/F; 2. TM - F/F

Fig. 3 Distribution trend of alkyl fluorene

2.2.2 烷基硫芴

我们通过分析检出的二甲基硫芴(DM - SF)、三甲基硫芴(TM - SF)与硫芴(SF)的峰值比在不同的疏导层中变化趋势有很大差异(见图3),即在岩心5中呈现明显的递减趋势,而在岩心4中这些比值出现较小的波动。这表明烷基硫芴在粘土含量较高的疏导层中具有较好的运移分馏效应,而在粘土含量较低的疏导层中则容易受其中非均质性的影响而产生波动。

2.2.3 烷基芴

由图4可见,烷基芴的峰值比(DM - F/F、TM - F/F)在岩心4和岩心5中均呈现有规律的下降趋势,在岩心5中这种趋势更为显著。由此表明,粘土含量和孔渗性是影响分馏程度的重要因素,即粘土含量越高,孔渗性越差,则分馏效应越明显。

在图2、3、4中(岩心5的末端未检出芴和硫芴),虚线右侧烷基菲、烷基硫芴和烷基芴的轻重分子的比值较虚线左侧有一定程度的增加,反映了在石油进入疏导层初期,芳烃馏分同样受到粘土矿物物理吸附的作用。由于芳烃馏分与正构烷烃之间极性的差异,致使芳烃馏分受物理吸附的作用程度在

时间和空间上都大大小于正构烷烃。

3 结论

a) 正构烷烃在石油进入疏导层初期受粘土矿物的物理吸附作用大于地质色层效应的作用,表现出 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 比值呈递增的趋势;当物理吸附达到平衡时,正构烷烃受地质色层效应的作用增大,表现为 nC_{18}^- / nC_{19}^+ 比值逐渐减小。

b) 正构烷烃和芳烃馏分在进入疏导层初期均受到粘土矿物的物理吸附和地质色层效应的双重作用,但由于两者之间极性的差别,致使正构烷烃受物理吸附的影响大于烷基菲、烷基硫芴和烷基芴。

c) 芳烃馏分在石油运移过程中表现出较好的运移分馏效应,并且分馏程度与粘土矿物的含量和孔渗性密切相关,但总体上烷基芴和烷基菲的分馏效应优于烷基硫芴。

参考文献:

- [1] 王琪,史基安,陈国俊,等.石油侵位对碎屑储集岩成岩序列的影响及其孔隙演化的关系[J].沉积学报,1998,16(3):90-

- 101.
- [2] Williams L B, et al. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(4): 765–779.
- [3] Masanobu Yamamoto. Fraction of azararenes during oil migration [J]. *Org Geochem*, 1992, 19(4–6): 389–402.
- [4] Davis R W. Analysis of hydrodynamic factors in petroleum migration and entrapment [J]. *AAPG Bull*, 1987, 11(6): 643–649.
- [5] Ungerer P. Basin evaluation by integrated 2-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation, and migration. *AAPG Bull*, 1990, 74(3): 309–335.
- [6] 邓林, 王英民, 蒋建平. 油气运移计算机动态模拟方法研究及其应用 [J]. *成都理工学院学报*, 1994, 21(2): 51–57.
- [7] 李明诚. 石油与天然气运移(第二版) [M]. 北京: 石油工业出版社, 1994. 127–164.
- [8] Dembicki Jr H, Anderson M J. Secondary migration oil: experiments supporting efficient movement of separate, buoyant oil phase along limited conduits [J]. *AAPG Bull*, 1989, 73(8): 1018–1021.
- [9] Thomas M M, Clouse J A. Scaled physical model of secondary oil migration [J]. *AAPG Bull*, 1995, 79(1): 19–29.
- [10] Lionel Catalan, Fu Xiaowen, Ioannis Chatzis, et al. An experimental study of secondary oil migration [J]. *AAPG Bull*, 1992, 76(5): 638–650.
- [11] 史基安, 邓津辉, 王琪. 石油二次运移物理模拟和运移特征分析 [J]. *沉积学报*, 2001, (待刊).
- [12] 马尔哈辛 · · · . 油层物理化学机理 [J]. 北京: 石油工业出版社, 1987. 40–42.
- [13] 查明. 断陷盆地油气二次运移与聚集 [M]. 北京: 地质出版社, 1997. 60–63.

MOLECULAR GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SECONDARY PETROLEUM MIGRATION

DENG Jir-hui, SHI Ji-an, WANG You-xiao, WANG Qi, GUO Xue-lian

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: Oil samples of different migration distances were obtained from the extraction of the simulation experiment. The saturated and aromatic hydrocarbon fractions in these oil samples were made GC/MS analysis. The results of the study on the fractionation effects of *n*-alkane, alkyl phenanthrene, alkyl sulfur fluorene and alkyl fluorene in the early stage of the secondary petroleum migration revealed that the *n*-alkane with very little polarity was subjected greater influences from the physical adsorption of clay mineral after entering drainage layers full of water. This resulted in the decreasing trend of nC_{18}^- / nC_{19}^+ peak value ratio within a certain migration distance. When the equilibrium of physical adsorption was reached, the peak value ratio of nC_{18}^- / nC_{19}^+ had an obvious increasing trend. Affected by geologic chromatographic effects, alkyl phenanthrene, alkyl sulfur fluorene and alkyl fluorene in the aromatic fractions with greater polarity presented obvious migration fractionation effects of high-molecular hysteresis. The *n*-alkane and aromatic fractions were subjected physical adsorption at first in the early stage of the secondary petroleum migration, and the action on *n*-alkane was far greater than on aromatic fractions either in time or in space. The knowledge obtained from the experiment provided powerful research basis for the rational and effective evaluation of hydrocarbon migration processes.

Key words: *n*-alkane; aromatic hydrocarbon; physical adsorption; geologic chromatographic effect; the simulation of the secondary petroleum migration