

烃源岩人工模拟过程中苯并藿烷的成熟度指示

宋晓莹^{1,2}, 张彩明^{1,2}, 郑伦举^{1,2}, 张渠^{1,2}, 承秋泉^{1,2}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

2. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214151)

摘要:通过对吉林桦甸盆地新生代古近系油页岩热压模拟实验产物的气相色谱—质谱(GC-MS)分析,发现苯并藿烷类化合物在 340 °C 的模拟产物中已经基本消失,而在此模拟温度之前,苯并藿烷指数(BHI)与实测等效镜质体反射率(R_o)具有良好的相关性。因此在烃源岩成熟之前,苯并藿烷指数可以作为一项较好的成熟度评价指标,同时苯并藿烷也可作为未成熟和低成熟烃源岩的特征标志物。

关键词:苯并藿烷指数;成熟度;古近系;油页岩;热模拟;色谱—质谱

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Benzohopane maturity index in source rock thermal simulation

Song Xiaoying^{1,2}, Zhang Caiming^{1,2}, Zheng Lunju^{1,2}, Zhang Qu^{1,2}, Cheng Qiuquan^{1,2}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of the thermal simulation products of the Eocene oil shales from the Huadian Basin in Jilin province show that a series of benzohopanoids disappeared at a simulation temperature ≥ 340 °C. The benzohopane index (BHI) correlates well to the equivalent vitrinite reflectance, which can be used to judge maturity for low-maturity source rocks, and to distinguish mature and immature source rocks.

Key words: benzohopane index; maturity; Eocene; oil shale; thermal simulation; GC-MS

1 研究现状

Hussler 等^[1]利用 X-衍射晶体学、核磁共振(NMR)等手段确定了苯并藿烷 I 型结构(图 1a),并对不同沉积环境样品中 I 型苯并藿烷系列化合物的分布进行了研究,发现其广泛存在于沉积岩和原油中,只是大多数情况下浓度较低,但是来源于蒸发岩和碳酸盐岩环境的岩石样品浓度却较高。Moldowan 等^[2-4]认为该类化合物来源于细菌,可能是在成岩作用早期通过藿烷长侧链的环化后进而芳构化后形成的,该系列包括 C_{32} - C_{35} 苯并藿烷。Schaeffer 等^[5]从德国 Messel 页岩中分离出了 4'-甲基苯并[16, 17, 21]-22, 29, 30-三降藿烷-16 烯,通过质谱和核磁共振确定了其立体构型,定为 II 型结构(图 1b),并对质谱图进行了解释,确定该系列包括 C_{31} - C_{35} 苯并藿烷,并从分子结构方面分析认为苯并藿烷类化合物具有较高的热敏感性,且 II 型比 I 型的稳定性更差,其主要存在于低成熟的沉积岩中。Bennett 等^[6]鉴定出了 I 型 25-降苯

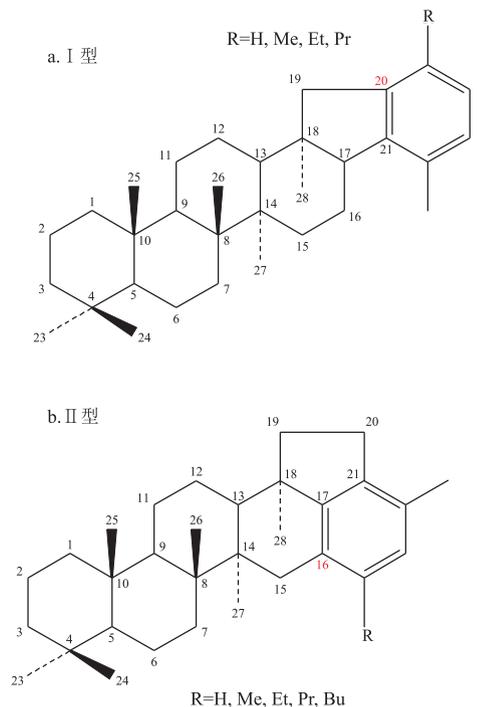


图 1 苯并藿烷分子结构

Fig.1 Molecular structure of benzohopanes

收稿日期: 2015-03-25; 修订日期: 2016-01-06。

作者简介: 宋晓莹(1978—),男,工程师,从事有机地球化学分析和研究。E-mail: songxy.syky@sinopec.com。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB239101)资助。

并藿烷; Tian Hui 等^[7]在侏罗系含沥青砂岩中检出了完整 C₃₁-C₃₄ 25-降苯并藿烷系列。目前鉴定出的苯并藿烷主要有 I 型、II 型和 I 型 25-降苯并藿烷 3 个完整的系列。国内对苯并藿烷的研究相对较少,盛国英等^[8]在火南 1 井侏罗系沉积岩中发现了此类化合物,认为是早期成岩作用的产物。罗斌杰等^[9]在酒西盆地地下白垩统黑色泥岩中检出了 C₃₂、C₃₃、C₃₅ 等苯并藿烷,认为苯并藿烷可指示沉积环境沼泽化及介质条件酸化。张俊达等^[10]在珠江口盆地东部低熟原油和珠海组海相泥岩生油岩中发现了苯并藿烷,并且指出在一定成熟度时,苯并藿烷也可以作为混源油的判识标志。前期研究表明,苯并藿烷系列化合物可能对有机质成熟度具有指示意义,然而缺少直接证据。在中国东北桦甸盆地、前参 1 井和大冷 1 井等古近系样品中均检出较高含量的苯并藿烷类化合物。笔者通过对人工热压模拟产物中苯并藿烷系列化合物特征和相对分布进行研究,来进一步验证其对成熟度的指示意义,以期对地质勘探研究提供参考。

2 样品和实验

封闭体系下岩石的热压模拟实验近些年来广泛应用于石油地质研究,主要用于烃源岩生排烃机理、热演化机理研究和生烃潜力及资源量评价等方面^[11-20]。该实验技术已经非常成熟,是本次研究所必需平台和手段。许多学者对中国东北吉林桦甸的油页岩进行了地质研究,包括油页岩热裂解、干酪根超声抽提物以及有机岩石学等方面^[21-23]。该区油页岩成熟度较低,实测等效镜质体反射率(R_o)为 0.41% ± 0.02%,是较理想的人工模拟研究样品^[21]。

本次研究所用样品采自吉林桦甸地区,为古近系湖相油页岩层中的灰色泥岩互层。测得该样品有机碳含量为 2.29%,氯仿沥青“A”含量为 0.026 5%, T_{max} 为 440 °C,实测等效镜质体反射率(R_o)为 0.42%,表明该烃源岩样品尚未成熟。实验分析其干酪根的 H/C 原子比为 1.16,岩石热解测试的氢指数为 466 mg/g;有机岩石学显示其有机显微组分单一,主要以层状藻类体为主,其次为矿物沥青基质,表明其干酪根为 II 型,具有较强的生油气潜力,是人工热压生烃模拟实验较为理想的样品。

生烃模拟实验所用仪器是中国石化石油地质研究所自行研制的地层孔隙热解生烃模拟实验仪,其主要性能参见文献[11]。

实验在封闭条件下进行,升温速率为 1 °C/min,

表 1 吉林桦甸油页岩分析结果

Table 1 Experimental results of oil shales from the Huadian area, Jilin province

模拟温度/ °C	R_o / %	苯并藿烷指数 (BHI)	甲基菲指数 (MPI)
原样	0.421	0.203 6	0.333 2
250	0.439	0.246 2	0.323 6
270	0.453	0.284 2	0.306 2
290	0.482	0.361 0	0.316 2
300	0.517	0.471 3	0.315 9
310	0.596	0.590 1	0.346 8
320	0.622	0.673 1	0.376 2
330	0.666	0.745 2	0.387 5
340	0.672	-	0.391 3
350	0.695	-	0.416 4
360	0.793	-	0.531 7
370	0.842	-	0.720 9
380	0.932	-	0.749 2

注:表中“-”表示由于计算该地化参数的化合物缺失而无法计算;BHI = C₃₂ 苯并藿烷 I 型/(C₃₁ 苯并藿烷 II 型+C₃₂ 苯并藿烷 I 型),MPI = 1.5×(3-甲基菲+2-甲基菲)/(菲+9-甲基菲+1-甲基菲)。

恒温 48 h,为了避免出现水的超临界状态,热解温度选择在 250~380 °C 之间。采用 60 目粉碎样品再压制成小岩心柱体,加入水使其充满整个圆柱体样品的孔隙空间,孔隙流体压力与烃源岩在一定埋深处的地层压力接近。同时考虑了与地质条件相近的上覆静岩压力对样品进行压实作用,因此热解生烃反应空间与孔隙空间接近。热解生烃模拟实验结束后取出压制的小岩心样品,粉碎至 60 目后进行氯仿沥青“A”抽提,再进行族组分分析,饱和烃、芳烃组分分别进行 GC-MS 分析。抽提之后的岩石残留样品制备干酪根,再测定其镜质体反射率。将原样平行分成 13 份,其中 12 份分别按照表 1 中的模拟温度进行热解生烃模拟实验。

GC-MS 分析采用 Agilent 6890-5975C 气相色谱-质谱仪。毛细管气相色谱柱型号 HP-5MS,长度 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm;进样口温度 300 °C,采用无分流模式,色谱炉温起始温度 60 °C,保持 5 min,以 3 °C/min 升温至 310 °C,终温保持 15 min;质谱采用全扫描方式,扫描范围 50~550 u, EI⁺ 源离子化电压为 70 eV。

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

图 2 为样品饱和烃馏分 GC-MS 分析结果。 m/z 217 质量色谱图中,除了较高含量的未知峰之外,无法鉴定出甾烷类化合物; m/z 191 质量色谱图中,以 $\beta\beta$ 藿烷、 $\beta\alpha$ 莫烷、藿烯系列化合物为主,

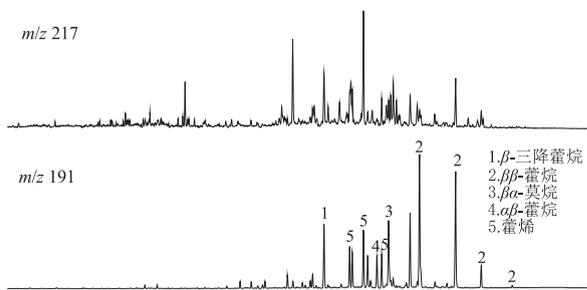


图 2 吉林桦甸油页岩饱和烃组分 GC-MS 分析结果
Fig.2 GC-MS analysis results of saturated components in oil shales from the Huadian area, Jilin province

$\alpha\beta$ 藿烷系列化合物含量很低,而且缺失严重。藿烷系列化合物的分布显示出样品未熟或低熟特征,甾烷以及 $\alpha\beta$ 藿烷系列化合物的缺失,使得饱和烃常规地化参数无法获取,从而无法对该类样品进行有效评价。

图 3 为样品芳烃馏分 GC-MS 分析结果。芳烃化合物除了烷基菲系列以外,还有较高含量的苯并藿烷系列化合物。 C_{31} 苯并藿烷 II 型和 C_{32} 苯并藿烷 I 型的定性,依据藿烷类化合物的基本断裂方式为 C 环开裂,可以确定苯并藿烷的特征离子(图 4,5)。Heidy 等^[24]用氘代标样证实 I 型苯并藿烷

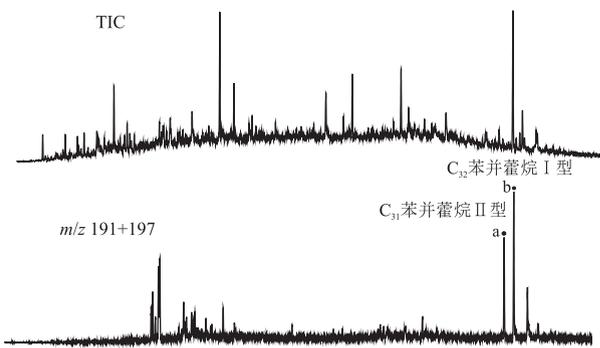


图 3 吉林桦甸油页岩芳烃组分 GC-MS 分析结果
Fig.3 GC-MS analysis results of aromatic components in oil shales from the Huadian area, Jilin province

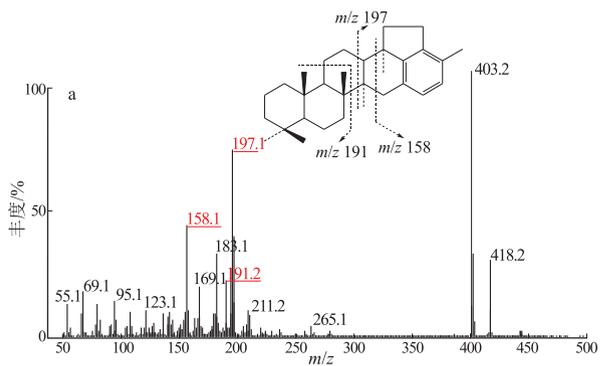


图 4 C_{31} 苯并藿烷质谱图
Fig.4 Spectrum of C_{31} -benzohopanes

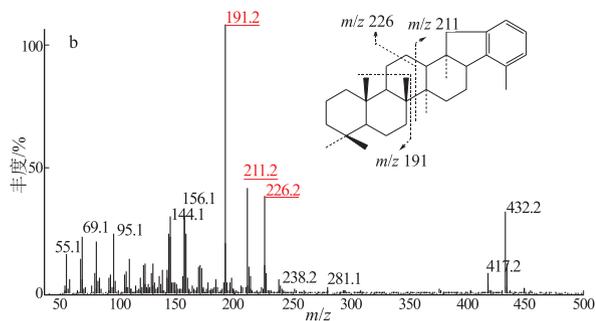


图 5 C_{32} 苯并藿烷质谱图
Fig.5 Spectrum of C_{32} -benzohopanes

M^+ 大于 $(M-15)^+$ 离子峰,而 II 型苯并藿烷 $(M-15)^+$ 大于 M^+ 离子峰;再参考 Schaeffer 等^[5]提供的质谱特征,最终可以确定图 3 中 a 为 C_{31} 苯并藿烷 II 型(分子式 $C_{31}H_{46}$),b 为 C_{32} 苯并藿烷 I 型(分子式 $C_{32}H_{48}$)。

桦甸油页岩的 R_o 以及有机地化分析结果见表 1。随模拟温度增加,苯并藿烷指数(BHI)值也呈增加趋势,但是在 340 °C 时没有检测到苯并藿烷类化合物,所以无法计算苯并藿烷指数,从而也证明苯并藿烷类化合物具有较高的热敏感性。

从图 6 可以看出,苯并藿烷指数与 R_o 具有良好的正相关性。故本次研究提出以苯并藿烷指数作为一项热成熟度评价指标是可行的。

3.2 讨论

饱和烃 GC-MS 分析结果中,由于许多生物标志物缺失,常规生物标志物参数已经无法获取;芳烃组分 GC-MS 分析,得到了甲基菲指数,但是不能很好地反映成熟度变化(图 6)。所有常规有机地化成熟度指标已经不能有效评价人工热压生烃模拟样品的成熟度。

封闭体系下热压生烃模拟实验结果表明,在 340 °C 之前,相当于 R_o 从未熟(0.41%)到成熟(0.67%),随着热成熟度的增加,苯并藿烷指数值

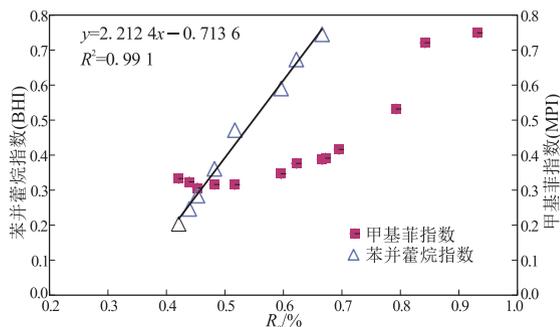


图 6 苯并藿烷指数、甲基菲指数与 R_o 的相关性
Fig.6 Correlation among benzohopane index, methylphenanthrene index and R_o .

增大, BHI 与 R_o 有着良好的正相关性, 所以苯并藿烷指数在热解生烃模拟低温阶段可以很好地指示其成熟度变化。推而广之, 在烃源岩成熟之前成熟度评价方面, 苯并藿烷指数可能是一个比较有效的评价参数, 这一点还需大量样品分析结果来印证。苯并藿烷系列化合物在高于 330 °C ($R_o > 0.67\%$) 时基本消失(相当于成熟—高成熟阶段), 证实此类化合物具有较高的热敏感性, 与 Schaeffer 等^[5] 理论研究结果相一致; 同时说明苯并藿烷类化合物也可作为未成熟和低成熟油源的判识指标。此类化合物消失的原因主要与较高温度下发生化学变化有关, 到底发生什么化学反应需要进一步研究探索。

4 结论

通过对吉林桦甸盆地古近系油页岩热压生烃模拟实验产物的气相色谱—质谱分析, 发现苯并藿烷指数能够很好地评价热解生烃模拟产物未熟—低熟阶段的成熟度。因此, 苯并藿烷指数可以作为一项低成熟样品的成熟度评价指标, 也可作为未成熟和低成熟油源的判识指标, 同时对我国未成熟—低成熟原油的勘探具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Hussler G, Albrecht P, Ourisson G, et al. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum[J]. Tetrahedron Letters, 1984, 25(11): 1179–1182.
- [2] Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993: 363.
- [3] He Wei, Lu Songnian. A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4/6): 1007–1013.
- [4] Hussler G, Connan J, Albrecht P. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 39–49.
- [5] Schaeffer P, Adma P, Trendel J M, et al. A novel series of benzohopanes widespread in sediments[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(1): 87–89.
- [6] Bennett B, Jiang Chunqing, Larter S R. Identification and occurrence of 25-norbenzohopanes in biodegraded bitumen from Palaeozoic carbonates in northern Alberta[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(6): 667–670.
- [7] Tian Hui, Cheng Peng, Zhou Qin, et al. A complete series of C_{31} – C_{34} 25-norbenzohopanes in the Devonian and Jurassic bitumen sands, NW Sichuan Basin[J]. Organic Geochemistry, 2012, 45: 1–6.
- [8] 盛国英, 傅家谟, 周中毅, 等. 检出于侏罗系沉积岩的一类新标志化合物: 苯并藿烷[J]. 地球化学, 1985(1): 75–79. Sheng Guoying, Fu Jiamo, Zhou Zhongyi, et al. Benzohopanes: A novel family of biomarker compounds detected in Jurassic sedimentary rocks[J]. Geochimica, 1985(1): 75–79.
- [9] 罗斌杰, 王广玉, 李新宇, 等. 生物标志物苯并藿烷系列的新发现及其地化意义[J]. 沉积学报, 1986, 4(2): 125–129. Luo Binjie, Wang Guangyu, Li Xinyu, et al. Identification of a novel species of hexacyclic aromatic hopanoids and discussion of their geochemical significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1986, 4(2): 125–129.
- [10] 张俊达, 裴存民. 珠江口盆地东部原油和抽提物中苯并藿烷的检出及其地质意义[J]. 沉积学报, 1991, 9(增刊): 125–130. Zhang Junda, Pei Cunmin. Discovery of benzohopanes and its geological significance from crude oils and extracts of eastern Pearl River Mouth Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1991, 9(S1): 125–130.
- [11] 辛艳朋, 秦建中, 郑伦举, 等. 海相页岩二次生烃潜力热模拟实验研究[J]. 现代地质, 2010, 24(6): 1079–1084. Xin Yanpeng, Qin Jianzhong, Zheng Lunju, et al. Secondary hydrocarbon generation potential of marine shale source rocks in thermal modeling[J]. Geoscience, 2010, 24(6): 1079–1084.
- [12] 杨燕, 雷天柱, 邢蓝田, 等. 不同类型有机黏土中化学结合态有机质生油能力差异性研究[J]. 石油实验地质, 2015, 37(4): 487–493. Yang Yan, Lei Tianzhu, Xing Lantian, et al. Oil generation abilities of chemically bound organic matter in different types of organic clay complexes[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(4): 487–493.
- [13] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. 石油实验地质, 2009, 31(3): 296–302, 306. Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(3): 296–302, 306.
- [14] 肖芝华, 胡国艺, 李志生. 封闭体系下压力变化对烃源岩产气率的影响[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 284–288. Xiao Zhihua, Hu Guoyi, Li Zhisheng. Effect of pressure on hydrocarbon generation of source rock in close system[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 284–288.
- [15] 秦建中, 刘宝泉, 郑伦举, 等. 海相碳酸盐岩烃源岩生排烃能力研究[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(3): 348–355. Qin Jianzhong, Liu Baoquan, Zheng Lunju, et al. Study on capability of hydrocarbon generation and expulsion from marine carbonate source rocks[J]. Oil & Gas Geology, 2006, 27(3): 348–355.
- [16] 秦建中, 申宝剑, 腾格尔, 等. 不同类型优质烃源岩生排油气模式[J]. 石油实验地质, 2013, 35(2): 179–186. Qin Jianzhong, Shen Baojian, Tengge, et al. Hydrocarbon generation and expulsion pattern of different types of excellent source rocks[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(2): 179–186.
- [17] 关德范, 徐旭辉, 李志明, 等. 烃源岩有限空间生排烃基础研究新进展[J]. 石油实验地质, 2011, 33(5): 441–446. Guan Defan, Xu Xuhui, Li Zhiming, et al. New progress in basic studies of hydrocarbon generation and expulsion of source rock in finite space[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(5): 441–446.

Saddle River; Prentice Hall Inc, 1993: 1-137.

[9] 林壬子,张敏.油藏地球化学进展[M].西安:陕西科学技术出版社,1996:110-123.

Lin Renzi, Zhang Min. Advances in reservoir geochemistry [M]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 1996: 110-123.

[10] 郑朝阳,段毅,张学军,等.塔河油田奥陶系原油有机地球化学特征及其油藏成因[J].沉积学报,2011,29(3):605-612.

Zheng Chaoyang, Duan Yi, Zhang Xuejun, et al. Characteristics of molecular geochemistry and genesis of crude oils from Tahe Oilfield of Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2011, 29(3): 605-612.

[11] 张斌,崔洁,顾乔元,等.塔北隆起西部复式油气区原油成因与成藏意义[J].石油学报,2010,31(1):55-60,67.

Zhang Bin, Cui Jie, Gu Qiaoyuan, et al. Oil origin classification in composite hydrocarbon accumulation play in the western Tabei Uplift and its geological significance [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(1): 55-60, 67.

[12] 崔景伟,王铁冠,李美俊,等.塔河油田白垩系原油地化特征与成因类型[J].中国矿业大学学报,2011,40(3):430-437.

Cui Jingwei, Wang Tieguan, Li Meijun, et al. Geochemical characteristics and genetic types of Cretaceous oils, Tahe Oilfield [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(3): 430-437.

[13] 倪春华.25-降萘烷系列化合物及其在油藏地球化学研究中

的应用[J].江苏地质,2008,32(1):50-54.

Ni Chunhua. 25-norhopanoids compounds and application in reservoir geochemistry study [J]. Jiangsu Geology, 2008, 32(1): 50-54.

[14] 马安来,张水昌,张大江,等.生物降解原油地球化学研究新进展[J].地球科学进展,2005,20(4):449-454.

Ma Anlai, Zhang Shuichang, Zhang Dajiang, et al. The advances in the geochemistry of the biodegraded oil [J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(4): 449-454.

[15] Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources [M] // Palacas J B, ed. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks, AAPG studies in geology. Oklahoma: AAPG Press, 1984, 18: 181-196.

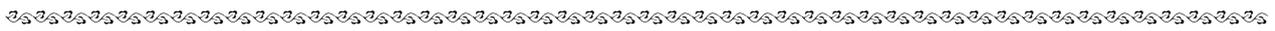
[16] 李洪波,王铁冠,李美俊.塔北隆起雅克拉凝析油气田油气充注途径示踪[J].石油学报,2013,34(2):219-224.

Li Hongbo, Wang Tieguan, Li Meijun. Tracing study on oil-gas filling pathways of Yakela gas condensate field in Tabei Uplift [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(2): 219-224.

[17] 何海泉,康志宏.沙雅—轮台断裂与油气[J].石油实验地质,1992,14(1):40-45.

He Haiquan, Kang Zhihong. The relationship between the Shaya-Luntai Faulting system and oil/gas occurrence [J]. Experimental Petroleum Geology, 1992, 14(1): 40-45.

(编辑 黄娟)



(上接第 243 页)

[18] 李志明,郑伦举,马中良,等.烃源岩有限空间油气生排模拟及其意义[J].石油实验地质,2011,33(5):447-451,459.

Li Zhiming, Zheng Lunju, Ma Zhongliang, et al. Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in finite space and its significance [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(5): 447-451, 459.

[19] 郑伦举,马中良,王强,等.烃源岩有限空间热解生油气潜力定量评价研究[J].石油实验地质,2011,33(5):452-459.

Zheng Lunju, Ma Zhongliang, Wang Qiang, et al. Quantitative evaluation of hydrocarbon yielding potential of source rock: Application of pyrolysis in finite space [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(5): 452-459.

[20] 刘全有,刘文汇,孟仟祥.热模拟实验中煤岩及壳质组饱和烃萘类系列化合物地球化学特征[J].沉积学报,2006,24(6):917-922.

Liu Quanyou, Liu Wenhui, Meng Qianxiang. Organic geochemis-

try of terpanes in saturated hydrocarbons from coal and exinite in pyrolysis under closed system [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(6): 917-922.

[21] Xie Xiaomin, Volkman J K, Qin Jianzhong, et al. Petrology and hydrocarbon potential of microalgal and macroalgal dominated oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 124: 36-47.

[22] Zhao Pinwen, Zhao Yujuan, Zou Changjun, et al. Study on ultrasonic extraction of kerogen from Huadian oil shale by solvents [J]. Oil Shale, 2013, 30(4): 491-500.

[23] Li Qingyou, Han Xiangxin, Liu Qingqing, et al. Thermal decomposition of Huadian oil shale. Part I. Critical organic intermediates [J]. Fuel, 2014, 121: 109-116.

[24] Van Kaam-Peters H M E, köster J, De Leeuw J W et al. Occurrence of two novel benzothiophene hopanoid families in sediments [J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(7): 607-616.

(编辑 韩 彧)