

突泉盆地突参 1 井原油中轻烃和金刚烷地球化学特征及油源启示

孙 鹏¹, 唐友军¹, 李世臻², 公繁浩³

1. 长江大学 地球环境与水资源学院, 湖北 武汉 430100; 2. 中国地质调查局 油气资源调查中心, 北京 100029;
3. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心(沈阳地质矿产研究所), 辽宁 沈阳 110034

摘 要 :采用全烃气相色谱、全油气相色谱-质谱技术,研究了突泉盆地突参 1 井原油的轻烃和金刚烷类化合物特征,剖析其母质类型、沉积环境、成熟度等方面的信息及地质地球化学意义。突参 1 井原油 $Pr/Ph=3.17$,姥鲨烷优势明显,指示为偏氧化的沉积环境;甲基环己烷指数 MCH 为 46%,环己烷指数 CH 为 25%,3,4-DMMD 在二甲基金刚烷类化合物中占据一定的优势,其相对含量为 48%,根据图版所示揭示其母质类型为 α -型;正庚烷指数(IH)为 27.6%,异庚烷指数(II)为 0.33,甲基单金刚烷成熟度指数(IMA)为 0.63,二甲基双金刚烷成熟度指数(IMD)为 0.38,经公式计算 R_o 约为 1.2%,属于成熟-高成熟阶段。结合前人研究资料,认为突参 1 井原油来自于中侏罗统万宝组煤系泥岩。

关键词 :轻烃;金刚烷;地球化学;突参 1 井;突泉盆地

DOI:10.13686/j.cnki.dzyzy.2016.05.009

GEOCHEMISTRY OF LIGHT HYDROCARBONS AND DIAMONDIDS AND SOURCE ANALYSIS OF OIL FROM TC1 WELL IN TUQUAN BASIN

SUN Peng¹, TANG You-jun¹, LI Shi-zhen², GONG Fan-hao³

1. Yangtze University, Wuhan 430100, China; 2. Oil and Gas Resources Survey Center, CGS, Beijing 100029, China;
3. Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang 110034, China

Abstract :The techniques of gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) are adopted to study the characteristics of light hydrocarbon and diamondoids from TC1 well in Tuquan Basin, which can help reveal the parent material type, depositional environment, maturity and other geochemical and geological information of crude oil. The obvious superiority of pristane content to phytane ($Pr/Ph=3.17$) of the oil from TC1 well indicates that the source rock was deposited in a relatively oxidizing environment. The discrimination diagram shows that the parent material belongs to α -type, with methyl cyclohexane (MCH) index of 46%, cyclohexane (CH) index of 25% and predominant 3,4-DMMD relative amount of 48% in 2-methyl adamantane. With the data of heptane (IH) index (27.6%), isoheptane (II) index (33%), IMA (0.63) and IMD (0.38), the R_o value can be calculated to be 1.2%, revealing that the oil is in mature-highly mature stage. Combined with the previous research data, the crude oil from TC1 well is deduced to generate in the mudstone of Middle Jurassic Wanbao Formation.

Key words :light hydrocarbon; diamondoids; geochemistry; TC1 well; Tuquan Basin

0 前言

突泉盆地位于大兴安岭中段东麓,位于大兴安岭

隆起带与松辽沉降带之间,面积约 2160 km²,为典型的陆内裂陷盆地^[1]。由于该地区多被中生代火山岩所覆盖,

收稿日期 2015-06-07,修回日期 2016-07-13。编辑 张哲。

基金项目:中国地质调查局项目“索伦-林西地区油气资源选区调查”(编号 1211302108019-2)。

作者简介:孙鹏(1991—),男,在读硕士研究生,主要从事油气地球化学方面的研究。通信地址:湖北省武汉市蔡甸区大学特 1 号, E-mail//youzi7789@163.com

通信作者:唐友军(1975—),男,博士,副教授,从事油气地球化学科研与教学工作, E-mail//309378729@qq.com

以往对其油气勘探工作并不深入, 突泉盆地在“十二五”期间被圈定为油气工作新区. 近年来, 随着中国地质调查局在该区展开的油气基础地质调查工作, 发现该区发育有早—中侏罗世和晚二叠世2套生烃层系. 研究表明^[2-3], 下侏罗统红旗组暗色泥岩具备良好的生烃物质基础, 中侏罗统万宝组暗色泥岩、泥质粉砂岩也具有一定的生烃潜力, 上二叠统林西组暗色泥页岩是重要的上古生界生烃层系.

中国地质调查局部署在突泉盆地的第一口油气参数井突参1井经试油压裂, 获取原油 0.52 m³. 突参1井轻质原油的获得, 成为突泉盆地重要的油气新发现, 也是松辽外围油气新区、新层系勘探的重大进展. 因此深入剖析突参1井原油的地球化学特征和油气来源显得尤为重要. 突参1井原油为黑绿色轻质高蜡原油, 密度为 0.8148 g/cm³, 含蜡量高达 28.58%. 李世臻^[4]通过饱和烃、芳烃生物标志化合物认为原油生烃母质形成于以陆源高等植物为主的偏氧化型的沉积环境并处于成熟阶段, 并认为原油来自该区侏罗系万宝组煤系泥岩. 但由于轻质油中生物标志化合物浓度低, 并不能很好地诠释原油地球化学特征, 故本文采用全烃气相色谱与全油气相色谱—质谱的方法, 从轻烃与金刚烷类化合物着手, 分析探讨原油母质类型、沉积环境和成熟度等方面的信息, 进而厘定其油气来源, 为研究区下一步的油气勘探部署提供新的依据.

轻烃是原油中重要的组成部分, 在轻质油、凝析油中轻烃化合物的含量会占据主导. 应用于油气勘探研究的主要为 C₁—C₇ 化合物, 由于轻烃化合物的结构各异, 在不同类型的母质中含量不同, 演化过程中热稳定性也具有一定的差异, 因此油气母质来源、成因类型、成熟度、原油蒸发分馏作用等地球化学问题可以用轻烃来表征、判识^[5-10].

金刚烷是具有类似金刚石结构的一类刚性聚合环状烃类化合物, 并被认为是多环烃类在高温热力作用下经强 Lewis 酸催化剂聚和反应的产物. 金刚烷类化合物性质极其稳定, 若形成, 则不易受到降解^[11]. 金刚烷类化合物特殊的化学性质, 使其在表征成熟度等方面具有独特的优势, 越来越受到广泛关注^[12-16].

1 地质背景

突泉盆地构造上位于大兴安岭隆起带与松辽沉降带之间, 呈北东向展布, 是典型的陆内断陷盆地. 盆地

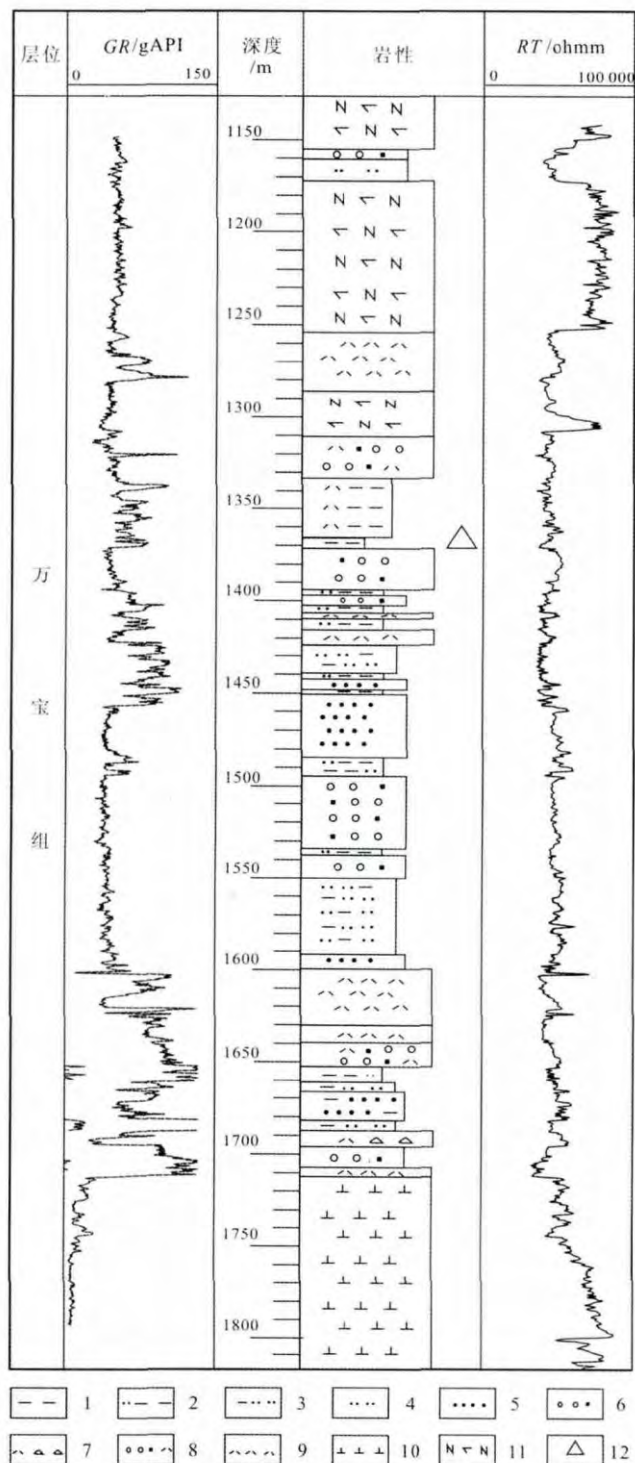


图1 突参1井1150~1800井段柱状图
(据文献[4])

Fig. 1 Stratigraphic column at depths from 1150 to 1800 m of Well TC1

(From Reference [4])

1—泥岩 (mudstone) ; 2—粉砂质泥岩 (silty mudstone) ; 3—泥质粉砂岩 (muddy siltstone) ; 4—粉细砂岩 (fine sandstone) ; 5—中粗砂岩 (medium-coarse sandstone) ; 6—含砾砂岩 (pebbled sandstone) ; 7—凝灰质角砾岩 (tuffaceous breccia) ; 8—凝灰质含砾砂岩 (tuffaceous pebbled sandstone) ; 9—凝灰岩 (tuff) ; 10—闪长岩 (diorite) ; 11—辉长斑岩 (gabbrophyre) ; 12—原油取样点 (oil sampling position)

内东西向构造主要受海西期构造运动所影响,同时伴有各类火山岩的侵入.盆地内中生代发育的地层有侏罗系下统红旗组,中统万宝组,上统满克头鄂博组、玛尼吐组和白垩系下统白音高老组,中生界总体上为一套陆相碎屑沉积岩-火山岩-火山碎屑岩.

突参 1 井位于突泉盆地南部牯牛海拟陷南部断陷,该井在 1684~1704 m 处,在侏罗系万宝组发现油气显示(图 1),原油饱和烃、芳烃生物标志化合物特征见文献[4].

2 实验方法及结果

本次研究样品采自突泉盆地突参 1 井 1684.5~1698.2 m 处,样品的分析测试工作在长江大学油气资源与勘探教育部重点实验室完成.

全烃气相色谱实验测试仪器为 Agilent 6890N GC 型色谱仪,并对原油进行全烃馏分的分析.检测条件:色谱柱为 HP-PONA(50 m×0.25 mm×0.5 μm),氢火焰检测器温度为 280 ℃;升温程序:初温 35 ℃恒温 10min,以 0.5 ℃/min 速率升温至 60 ℃,再以 2.0 ℃/min 升至 200 ℃,然后以升温速率 4 ℃/min 升至 280 ℃,载气为氮气,柱流速为 1.0 mL/min,分流比 100:1.

全油气相色谱-质谱实验测试仪器为 HP-6890 型色谱仪和 MSD-5973 型质谱仪.实验中的色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm.色谱条件:50 ℃恒温 2 min,后以 3 ℃/min 升至 310 ℃,310 ℃恒温 25 min,载气为氦气,流速为 1 mL/min.质谱条件:进样器温度为 300 ℃,电离能量 70 eV,扫描范围 50~550 min,以脉冲不分流方式进样.

依据文献对比^[9,15,17]和保留指数,对研究区原油中的轻烃及金刚烷类化合物定量检测及鉴定(图 2).

3 实验结果及讨论

3.1 原油全烃色谱特征

突参 1 井原油的正构烷烃分布呈现出单峰态的分布(图 3),主峰碳为 C_{16} , $\sum nC_{21}-/\sum nC_{22}+=3.28$;高碳数正构烷烃的奇偶优势已消失,CPI 和 OEP 分别为 1.13 和 1.02,反映出原油具有较高的成熟度.类异戊二烯烃类化合物含量相对较低, Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 分别为 0.32 和 0.10,将其投入 Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 双对数图版中,样品落在腐殖型的区域内.原油的姥鲛烷与植烷的比值(Pr/Ph)为 3.17,显示出较强的姥鲛烷优势,反映其母质来源于偏氧化的沉积环境.

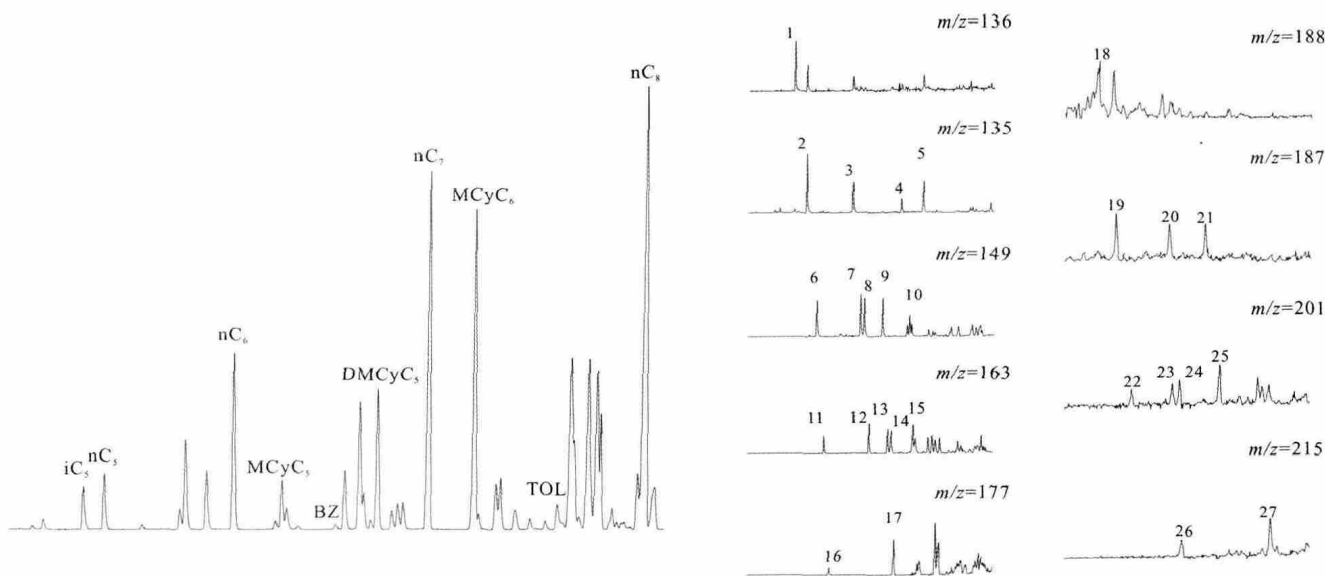


图 2 突参 1 井原油轻烃和金刚烷类化合物分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of light hydrocarbons and diamondoids in the oil from Well TC1

峰 1~17 依次为:单金刚烷、1-甲基、2-甲基、1-乙基、2-乙基、1,3-二甲基、1,4-顺二甲基、1,4-反二甲基、1,2-二甲基、1-甲基-3-乙基、1,3,5-、1,3,6-、1,3,4-顺、1,3,4-反-三甲基、1-乙基-3,5-二甲基、1,3,5,7-四甲基、1,2,5,7-四甲基单金刚烷;峰 18~27 依次为:双金刚烷、4-甲基、1-甲基、3-甲基、4,9-二甲基、1,4+2,4-二甲基、4,8-二甲基、3,4-二甲基、1,4,9-三甲基和 3,4,9-三甲基双金刚烷

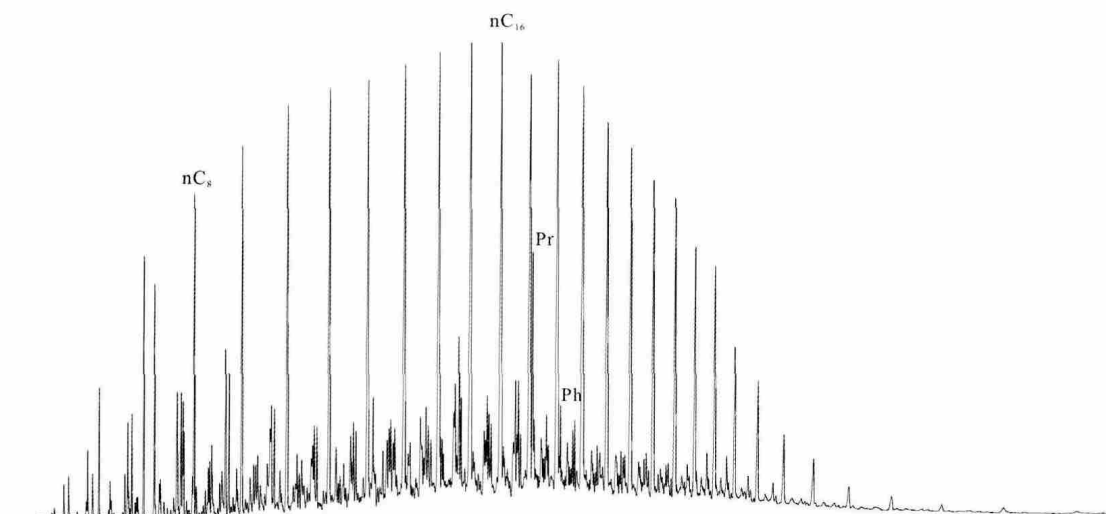


图3 突参1井原油全烃色谱特征

Fig. 3 Distribution characteristics of All gas hydrocarbons GC in the oil from Well TC1

3.2 原油母质类型与沉积环境

Leythzeuser 等^[18]研究认为源于腐泥型母质来源的轻烃馏分中富含正构烷烃, 源于腐殖型母质来源的轻烃馏分则富含异构烷烃和芳烃, Snowdon 认为富含环烷烃则是陆相母质来源的重要特征. 突参1井原油 C_4-C_8 轻烃中以正构烷烃、环烷烃占优势, 异构烷烃相对较少, 几乎不含苯和甲苯. 一般认为^[8-9, 19]甲基环己烷主要来源于高等植物中的木质素、纤维素、糖类等, 正庚烷的富集则主要反映藻类和细菌生油的贡献, 两者的比值可指示有机质的生油特征. 突参1井原油轻烃中正庚烷相对含量 (nC_7) 略高于甲基环己烷

($MCyC_6$), 两者的比值为 1.14, 意味着其源岩中陆源高等植物与水生生物的贡献呈现均势的分布.

根据胡惕麟^[9]提出的甲基环己烷指数 $MCH = MCH \times 100\% / (nC_7 + RCPC_7 + MCH)$ 与环己烷指数 $CH = CH \times 100\% / (nC_6 + CH + MCP)$ 与其指数分布图, 突参1井原油甲基环己烷指数 $MCH = 46\%$, 环己烷指数 $CH = 25\%$, 为腐泥型. 从甲基环己烷指数分布图可以看出, 样品落在较深湖-浅湖相腐泥型与浅湖相腐殖型之间; 从环己烷指数分布图可以看出, 样品落在腐泥型与腐殖型之间 (图4). 根据图版所示反映出突参1井原油具有混合母源的特征.

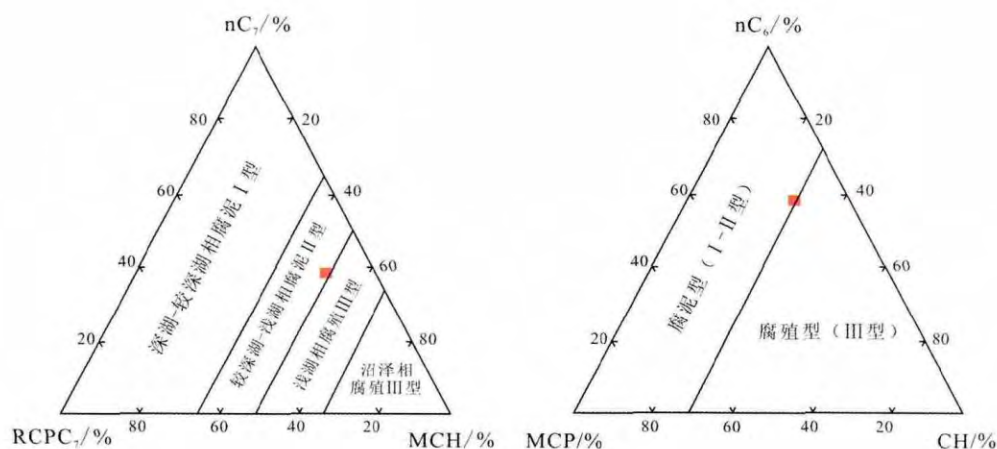


图4 突参1井原油轻烃化合物组成特征

Fig. 4 Distribution characteristics of light hydrocarbons in the oil from Well TC1

金刚烷除了可确定高演化阶段样品的成熟度外,还可以有效地区分有机质类型。Linda 等^[20]认为Ⅱ型的泥岩和煤富含 3,4-二甲基双金刚烷(DMD),而Ⅰ型

的海相硅质碎屑岩富含 4,9-二甲基双金刚烷,碳酸盐岩则富含 4,8-二甲基双金刚烷,且其相对含量可以区分不同的有机质类型。经分析得突参 1 井原油中 3,4-二甲基双金刚烷在三者中占据一定的优势,其相对含量为 48%,根据 Linda 提出的以 3,4-DMD、4,8-DMD、4,9-DMD 为顶点所绘制的三角图(图 5),突参 1 井原油落在Ⅱ型的范围内,主要是陆源的高等植物为主,与煤系烃源岩密切相关。

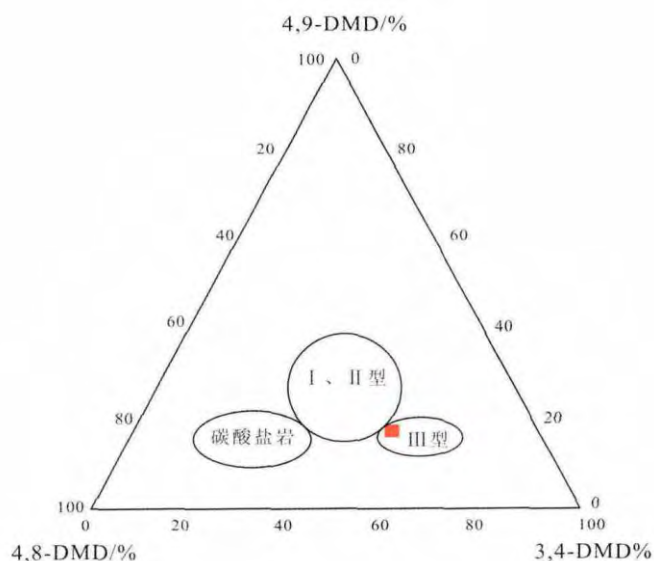


图 5 突参 1 井原油二甲基双金刚烷化合物组成特征

Fig. 5 Distribution characteristics of diamondoids in the oil from Well TC1

综合轻烃和金刚烷类化合物指标认为:突参 1 井原油母质类型为Ⅱ型,沉积环境为较深湖—浅湖相。

3.3 原油成熟度

3.3.1 轻烃类化合物成熟度指标判断原油成熟度

Thompson 提出正庚烷指数 (IH)= $nC_7/\sum (C_7C_6-MC_7C_6)$ 和异庚烷指数(II)=(2-MH+3-MH)/ $\sum DM C_7C_5$ 来判别原油的成熟度。曾凡刚等^[21]在前人研究的基础上将原油成熟度划分为低成熟、成熟、高成熟以及过成熟阶段。突参 1 井原油的 IH 为 0.33、II 为 2.76,属成熟阶段。

原油从烃源岩中排出,运移至储层的埋藏深度称为原油生成深度,其对应的地温称为原油生成温度^[12]。根据 Mango 等人^[22-23]推导的计算公式, $T_{max}(^{\circ}C)=140+$

$15\ln(2.4/2.3-DMP)$,突参 1 井原油样品的最大生成温度为 137 $^{\circ}C$ 。经轻烃温度参数计算而来的原油最大生成温度可以为定量研究原油成熟度提供一定参考^[24]。根据 T_{max} 折算出相应镜质体反射率 (R_{oc}) 公式 $R_{oc}=0.0123T_{max}-0.6764$,经计算突参 1 井原油成熟度为 1.01%,属成熟阶段。

3.3.2 金刚烷类化合物成熟度指标判断原油成熟度

研究表明:不同甲基取代基位置的金刚烷类化合物在热力作用下,取代基从相对不稳定位置向相对稳定位置转移。甲基金刚烷化合物的热稳定性关系为:1-甲基单金刚烷(1-MA)>2-甲基单金刚烷(2-MA)>4-甲基双金刚烷(4-MD)>1-甲基双金刚烷(1-MD)和 3-甲基双金刚烷(3-MD)^[11-12,25]。根据此特征前人提出了一系列金刚烷类化合物成熟度参数,陈军红等^[12]认为以下 2 项金刚烷类化合物的指标可以表征原油和凝析油的热成熟度:

甲基单金刚烷成熟度指数

$$I_{MA}=1-MA/(1-MA+2-MA) \quad (1)$$

甲基双金刚烷成熟度指数

$$I_{MD}=4-MD/(1-MD+3-MD+4-MD) \quad (2)$$

当 I_{MA} 和 I_{MD} 的初始值分别为 0.50 和 0.30 时,相当于镜质体反射率的 0.9%。根据测试结果计算得知突参 1 井原油 $I_{MA}=0.63$ $I_{MD}=0.38$,推测反射率大概在 1.2%左右,处于成熟阶段。

前人对 I_{MD} 和 R_o 的对应关系研究的较为深入,其相关方程也因研究区不同而有所差异。以下为不同研究人员进行研究时得出不同的关系方程。陈致林等^[13]得出的相关方程为 $R_{oc1}=0.0307I_{MD}+0.0949$ $R^2=0.9913$;陈军红等^[12]得出的相关方程为 $R_{oc2}=0.0243I_{MD}+0.4389$, $R^2=0.8039$;傅宁等^[15]得出的相关方程为 $R_{oc3}=0.0312I_{MD}+0.2846$ $R^2=0.86$ 。

依据以上相关方程得出 $R_{oc1}=1.25\%$ $R_{oc2}=1.35\%$ $R_{oc3}=1.46\%$ 。

4 油源启示

综合分析以上各项原油母质类型及沉积环境和成熟度的相关指标可以看出,突参 1 井轻质油姥蛟烷优势明显,其源岩应为氧化的沉积环境之中的煤系烃源岩,有机质类型为Ⅱ型 R_o 约在 1.2%左右,处于成熟—高成熟演化阶段。

根据前人研究资料^[2,26-27],上二叠统林西组烃源岩形成于半咸水、还原—强还原环境,有机质类型为Ⅰ—

$_2$ 型 Ro 在 2.0% 以上, 处于过成熟演化阶段; 下侏罗统红旗组烃源岩形成于弱还原环境, 有机质类型为 $—_1$ Ro 在 1.5% 左右, 处于成熟—高成熟演化阶段; 中侏罗统万宝组烃源岩形成于氧化环境, 有机质类型为 $_2—$ 型 Ro 在 1.0% 左右, 处于成熟演化阶段。

根据原油轻烃和金刚烷类化合物分析得出的结论, 其源岩最为可能来自中侏罗统万宝组的煤系烃源岩。

5 结论

采用全烃气相色谱、全油气相色谱-质谱等测试手段, 通过对突参1井原油的轻烃和金刚烷类化合物特征及所揭示的母质来源、沉积环境、成熟度等方面的地质意义剖析, 得出如下认识。

1) 突参1井轻质油的母质成因应为氧化环境之中的煤系烃源岩, 有机质类型为 $_2—$ 型, 并位于成熟—高成熟阶段。

2) 结合前人研究资料认为: 突参1井轻质油应来源于中侏罗统万宝组的煤系烃源岩。

参考文献:

- [1] 陈树旺, 丁秋红, 郑月娟, 等. 松辽盆地外围新区、新层系——油气基础地质调查进展与认识[J]. 地质通报, 2013, 32(8): 1147–1158.
- [2] 陈树旺, 张健, 公繁浩, 等. 内蒙古突泉盆地侏罗系油气发现及工作展望[J]. 地质与资源, 2015, 24(1): 1–6.
- [3] 方慧, 钟清, 陈树旺. 内蒙古突泉盆地双低阻层的发现及其地质意义[J]. 地质通报, 2013, 32(8): 1253–1259.
- [4] 李世臻, 周新桂, 王丹丹, 等. 内蒙古突泉盆地突参1井原油地球化学特征与油源分析[J]. 地质通报, 2015, 34(10): 1946–1951.
- [5] 蒋启贵, 张志荣, 宋晓莹, 等. 轻烃指纹分析及其应用[J]. 地质科技情报, 2005, 24(1): 61–64.
- [6] 王培荣, 张大江, 肖廷荣, 等. 江汉盆地原油轻烃的地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 2005, 31(3): 45–47.
- [7] 王培荣, 徐冠军, 肖廷荣, 等. 用 C_7 轻烃参数判别烃源岩沉积环境的探索[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(2): 156–159.
- [8] 戴金星. 利用轻烃鉴别煤成气和油型气[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20(5): 26–32.
- [9] 胡惕麟, 戈葆雄, 张义纲, 等. 源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用[J]. 石油实验地质, 1990, 12(4): 375–394.
- [10] 李洪波. 原油轻烃地球化学及其应用意义[J]. 长江大学学报: 自然科学版, 2014, 11(13): 1–6.
- [11] Dahl J E, Moldovan J M, Pefers K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking[J]. Nature, 1999, 6731(399): 54–57.
- [12] 陈军红, 傅家谟, 盛国英, 等. 金刚烷化合物的结构特性及其地球化学意义[J]. 科学通报, 1996, 41(6): 524–527.
- [13] 陈致林, 刘旋, 金洪蕊, 等. 利用双金刚烷指标研究济阳拗陷凝析油的成熟度和类型[J]. 沉积学报, 2008, 26(4): 705–708.
- [14] 房忱琛, 吴伟, 刘丹, 等. 煤系中金刚烷类化合物演化特征及应用[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(1): 110–117.
- [15] 付宁, 李有川. 估算天然气成熟度的新指标——金刚烷指标[J]. 沉积学报, 2001, 19(1): 145–149.
- [16] 郑伦举, 曹建平, 薛建华, 等. 原油及烃源岩成熟度的新指标——甲基双金刚烷指数[J]. 石油实验地质, 1998, 12(4): 103–108.
- [17] 包建平, 梁星宇, 朱翠山, 等. 苏北盆地盐城凹陷朱家墩气藏凝析油中的金刚烷类及其意义[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 505–512.
- [18] Leythaeuser D, Schaefer R G, Cornford C, et al. Generation and migration of light hydrocarbon (C_2 – C_7) in sedimentary basins [J]. Organic Geochemistry, 1979, 1(4): 191–204.
- [19] 唐友军, 张坤, 胡森清, 等. 西湖凹陷平湖斜坡带原油轻烃地球化学特征[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(9): 28–33.
- [20] Schulz L K, Wilhelms A, Rein E, et al. Application of diamondoids to distinguish source rock facies [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(3): 365–375.
- [21] 曾凡刚, 程克明. 利用双金刚烷指标研究下古生界海相碳酸盐岩的热成熟度[J]. 地质地球化学, 1998, 26(3): 16–20.
- [22] Mango F D. The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(5): 23–27.
- [23] Mango F D. An invariance in the isoheptanes of petroleum [J]. Science, 1987, 237(4814): 514–517.
- [24] 唐友军, 文志刚, 窦立荣, 等. 一种估算原油成熟度的新方法[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 160–162.
- [25] 张坤, 唐友军, 胡森清, 等. 平湖斜坡带原油中金刚烷的检出及其地球化学意义[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(10): 30–34.
- [26] 蒋兴超, 陈树旺, 唐友军, 等. 内蒙古突泉盆地 ZK-WJT 钻井下侏罗统红旗组生烃潜力[J]. 地质通报, 2013, 32(8): 1236–1242.
- [27] 邓超伟, 陈树旺, 张健, 等. 内蒙古突泉盆地中—下侏罗统烃源岩生烃潜力分析——以 ZK-WJT 井、ZK-13 井为例[J]. 长江大学学报: 自然科学版, 2015, 36(32): 18–20.