

# 冀中凹陷文安油田双环倍半萜的分布及其意义

徐 真<sup>1,2</sup>, 张春明<sup>1,2</sup>, 刘 强<sup>3</sup>, 李 杰<sup>4</sup>

(1. 长江大学 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 湖北 荆州 434023; 2. 长江大学 地球化学系, 湖北 荆州 434023;

3. 中国石油天然气集团公司新疆油田公司重油开发公司 油田地质研究所, 新疆 克拉玛依 834000;

4. 中国石油天然气集团公司华北油田公司 勘探开发研究院, 河北 任丘 062552)

**摘要:** 基于全油气相色谱/质谱联用定量分析技术, 分析了冀中凹陷文安油田原油中双环倍半萜在空间分布上的非均质性特征及其变化规律, 并讨论了其非均质性特征的地质-地球化学意义。结果表明: 微生物的降解作用对双环倍半萜的影响并不明显, 文安油田原油含有丰富的双环倍半萜; 文安油田原油中双环倍半萜的总体分布特征是  $C_{14}$  倍半萜化合物相对丰度最小,  $C_{15}$  倍半萜化合物相对丰度居中,  $C_{16}$  倍半萜化合物相对丰度最高; 文安油田南区与北区原油存在明显非均质性; 重排补身烷与  $8\beta(H)$ -补身烷、 $C_{30}$  重排藿烷与  $C_{30}$  藿烷、 $C_{27}$  重排甾烷与  $C_{27}$  甾烷的相对丰度比值具有显著相关性, 反映重排补身烷的形成机理与重排甾烷、重排藿烷的形成具有相似性; 原油分子组成上的非均质性预示着文安油田原油可能存在两种不同的成因类型, 文安油田南区 and 北区可能存在着 2 个油气富集体系。

**关键词:** 双环倍半萜; 重排藿烷; 重排甾烷; 非均质性; 成因类型; 冀中凹陷; 文安油田

**中图分类号:** TE122 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2010)04-0368-04

## Distribution of Bicyclic Sesquiterpenes and Its Significance in Wen'an Oilfield, Jizhong Depression

XU Zhen<sup>1,2</sup>, ZHANG Chun-ming<sup>1,2</sup>, LIU Qiang<sup>3</sup>, LI Jie<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration Technology, Yangtze University, Jingzhou 434023,

Hubei, China; 2. Department of Geochemistry, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China; 3. Institute of

Geology Oilfield, Heavy Oil Production Company, Xinjiang Oilfield Company, China National Petroleum

Corporation, Karamay 834000, Xinjiang, China; 4. Exploration and Development Research Institute,

Hubei Oilfield Company, China National Petroleum Corporation, Renqiu 062552, Hebei, China)

**Abstract** Based on all oil gas chromatography/mass spectrometry quantitative analysis, characteristics of heterogeneity of bicyclic sesquiterpenes and its variation rules in spatial distribution were analyzed, geological geochemical significance of the characteristics was discussed. The results showed that microbial degradation had no significant effect on bicyclic sesquiterpenes, which were abundant in crude oil produced from Wen'an Oilfield; the distribution of bicyclic sesquiterpenes was that the relative abundance of  $C_{14}$  sesquiterpenoids was least,  $C_{15}$  sesquiterpenoids was middle, and  $C_{16}$  sesquiterpenoids was most; there was significant heterogeneity between south and north blocks of Wen'an Oilfield; there was a significant correlation among the ratios of relative abundance between rearranged drimane and  $8\beta(H)$ -drimane,  $C_{30}$  rearranged hopane and  $C_{30}$  hopane, and  $C_{27}$  rearranged sterane and  $C_{27}$  sterane; formation mechanism of rearranged drimane was similar with that of rearranged hopane and rearranged sterane; heterogeneity of molecular composition of crude oil indicated that there were two different genetic types and two oil and gas accumulation systems possibly in the south and north blocks of Wen'an Oilfield.

**Key words:** bicyclic sesquiterpenes; rearranged hopane; rearranged sterane; heterogeneity; genetic type; Jizhong Depression; Wen'an Oilfield

收稿日期: 2010-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772091)

作者简介: 徐 真(1984-), 男, 湖北浠水人, 工学硕士, 从事油气地球化学研究。E-mail: xuzhen84124@163.com

# 0 引言

双环倍半萜是原油和烃源岩常见的生物标志化合物, 普遍认为双环倍半萜是在成岩作用初期, 细菌霉烷先质在微生物的作用下, 发生降解、开环断裂, 形成带有官能团、具有双环结构的产物, 在后期的成岩作用过程中, 经脱官能团、重排演化形成多种异构体<sup>[1-3]</sup>。虽然其成因及地球化学尚无定论, 但其分布特征已广泛应用于油气勘探研究<sup>[3-4]</sup>。

文安油田位于霸县注槽东部, 地处北东向展布、东抬西倾的沉积斜坡南部(图 1), 是一个油气资源丰富、由不同层系、不同类型油气藏组成的复合油气聚集区<sup>[5]</sup>。笔者试图揭示文安油田原油中双环倍半萜在空间分布上的非均质性特征变化规律, 并探讨非均质性特征的地质-地球化学意义。

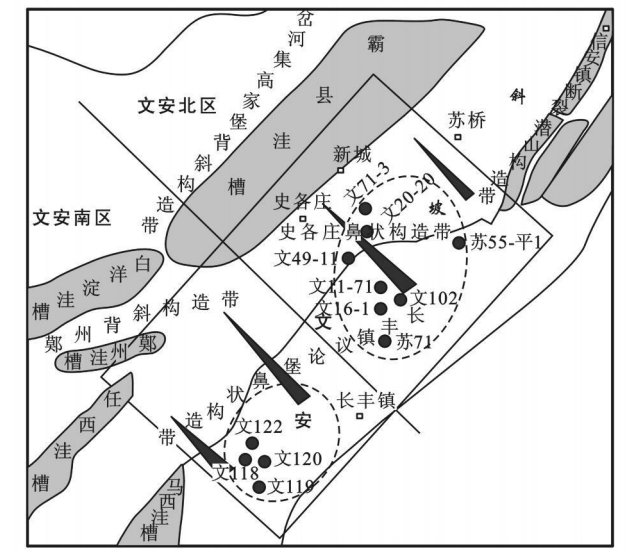


图 1 文安油田构造纲要及采样井位分布  
Fig. 1 Structure Outline of Wen'an Oilfield and Distribution of Sampling Well

# 1 样品与实验

本次实验在文安油田现场采集了 12 口井原油样品, 样品取自下第三系沙河街组(Es)、东营组(Ed)、上第三系馆陶组(Ng)油藏(表 1)。采用原油直接进行色谱质谱分析技术<sup>[6]</sup>, 即取一定量的原油, 用异辛烷溶解, 加入标样, 用超声波使其均匀溶解, 静置 12 h; 取上部清液, 直接进行气相色谱/质谱联用(GC/MS)定量分析。全油 GC/MS 定量分析在 HP6890/5973 MSD 上完成; 色谱柱为 HP-5MS (30 m×0.325 mm×0.325 μm), 载气为氦气; 升温程序: 40℃恒温 2 min, 然后以 4℃/min 程序升温

至 300℃, 再恒温 15 min; 质谱条件: +EI/QIMS, 离子源电离能量 70 eV, 质量扫描范围 50~550 amu, 扫描间隔为 2 s; 定量标样为 D4-C<sub>29</sub>胆甾烷、D8-二苯并噻吩, 采用多离子检测。

# 2 原油中双环倍半萜及其分布

## 2.1 双环倍半萜的检出

通过全油 GC/MS 定量分析, 微生物降解作用对双环倍半萜的影响并不明显, 即双环倍半萜的抗微生物降解能力相对较强。因此, 分析样品中包括微生物降解原油。

本次原油样品中, 均检出了丰富的双环倍半萜类化合物(图 2)。据质谱图的定性<sup>[7-8]</sup>, 峰 A 和峰 B 分别对应 8β(H)-补身烷的重排异构化合物 4, 4, 8, 8, 9-五甲基十氢化萜和 4, 4, 8, 9, 9-五甲基十氢化萜, 峰 C 对应 8β(H)-补身烷, 峰 J、K 分别对应 C<sub>14</sub> 双环倍半萜的两个异构体, 峰 H 对应 C<sub>16</sub>-8β(H)-升补身烷。

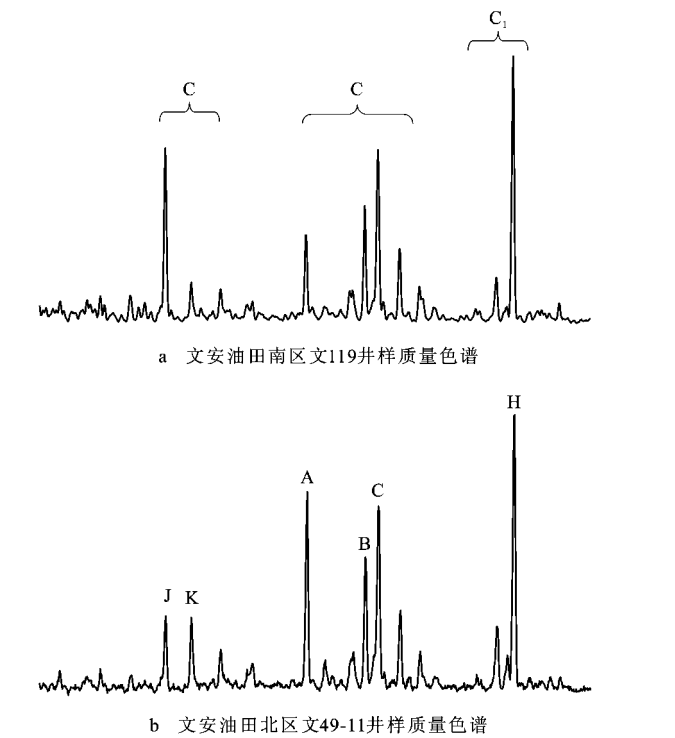


图 2 文安油田南区与北区原油中双环倍半萜类的分布  
Fig. 2 Distribution of Bicyclic Sesquiterpenes of Oil in the South and North Bolcks of Wen'an Oilfield

## 2.2 双环倍半萜的分布

从图 2 各谱峰的相对丰度(γ)可以看出, 文安南区与文安北区原油中 C<sub>14</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>16</sub> 双环倍半萜的总体分布特征是 γ<sub>C<sub>14</sub></sub><γ<sub>C<sub>15</sub></sub><γ<sub>C<sub>16</sub></sub>。双环倍半萜的主要差别是文安南区原油中 C<sub>14</sub> 倍半萜化合物 J 的相对

丰度变化较高, 而文安北区原油中较低。另一明显差别是文安南区原油中  $C_{15}$  重排补身烷化合物 A 的相对丰度( $\gamma_A$ )变化相对最低, 而文安北区原油相对最高。双环倍半萜分布特征对于本次分析的所有样品几乎没有例外。

基于上述具有显著变化特征的双环倍半萜类化合物, 取相应的比值参数来定量描述其变化特征。 $C_{14}$  双环倍半萜的两个异构体 J 与 K 的相对丰度比值( $\gamma_J/\gamma_K$ )参数: 文安油田南区原油高达 3.21 ~

4.94, 而文安北区原油分布为 0.96 ~ 1.45, 北区明显低于南区原油。 $C_{14}$  双环化合物 J 与  $C_{15}$ -8 $\beta$ (H)-补身烷 C 的相对丰度比值( $\gamma_J/\gamma_C$ )参数也表现出规律性的变化: 文安南区原油样品为 0.68 ~ 0.97, 文安北区原油样品为 0.33 ~ 0.50; 文安南区原油比值相对高于北区原油。 $C_{14}$  双环化合物 J 与  $C_{16}$ -8 $\beta$ (H)-补身烷的相对丰度比值( $\gamma_J/\gamma_H$ )参数也具有相似的变化特征(表 1)。这一分布特征初步表明, 文安油田南、北区块原油存在明显的非均质性。

表 1 文安油田原油双环倍半萜分布参数

Tab. 1 Distribution Parameter of Bicyclic Sesquiterpenes of Oil in Wen'an Oilfield												
地区	编号	井号	深度/m	层位	样品	$\gamma_J/\gamma_K$	$\gamma_J/\gamma_C$	$\gamma_J/\gamma_H$	$\gamma_A/\gamma_B$	$(\gamma_A+\gamma_B)/\gamma_C$	$R_L$	$R_M$
文安油田南区	807127	文 119	1 621.4 ~ 1 853.8	Es <sub>2</sub>	原油	4.29	0.83	0.63	0.75	0.95	0.05	0.02
	807128	文 118	1 845.5 ~ 2 017.6	Es <sub>1-2</sub>	原油	3.21	0.71	0.51	0.81	1.02	0.07	0.03
	807129	文 120-7	2 076 ~ 2 101.8	Es <sub>2</sub>	原油	3.42	0.68	0.53	0.79	0.98	0.06	0.02
	807130	文 122	2 113.5 ~ 2 120.5	Es <sub>2</sub>	原油	4.94	0.97	0.73	0.69	0.99	0.03	0.01
文安油田北区	807131	文 71-3	2 963 ~ 2 967	Es <sub>1</sub>	原油	0.96	0.34	0.27	1.43	1.23	0.19	0.58
	807132	文 20-20	2 613.4 ~ 2 789.8	Es <sub>1</sub>	原油	1.61	0.48	0.36	1.29	1.25	0.11	0.17
	807133	文 49-11	2 534 ~ 2 562.2	Es <sub>1</sub>	原油	1.06	0.33	0.27	1.36	1.38	0.12	0.17
	807134	文 11-71	1 759 ~ 1 893	Ed <sub>3</sub>	原油	1.08	0.33	0.27	1.40	1.33	0.12	0.15
	807135	文 102	1 669.5 ~ 1 962	Ed <sub>3</sub>	原油	1.09	0.33	0.27	1.31	1.33	0.14	0.16
	807137	苏 71	1 651.4 ~ 1 659.2	Ed <sub>3</sub>	原油	1.29	0.40	0.33	1.33	1.37	0.14	0.16
	807136	文 46-1	1 518 ~ 1 528	Ng	原油	1.45	0.50	0.36	1.26	1.42	0.11	0.10
	807138	苏 55-平 1	1 563.69 ~ 2 058.68	Ng	原油	1.39	0.44	0.32	1.27	1.29	0.09	0.13

注:  $\gamma_B$  为  $C_{15}$  重排补身烷化合物 B 的相对丰度;  $R_L$  为  $C_{29}$  重排藿烷与  $C_{29}$  藿烷的相对丰度比值, 即  $\gamma(C_{29} \text{ 重排藿烷})/\gamma(C_{29} \text{ 藿烷})$ ;  $R_M$  为  $C_{27}$  重排甾烷与  $C_{27}$  甾烷的相对丰度比值, 即  $\gamma(C_{27} \text{ 重排甾烷})/\gamma(C_{27} \text{ 甾烷})$ ; 长江大学地球化学测试分析研究中心测试

参数  $(\gamma_A + \gamma_B)/\gamma_C$  在文安南区原油中相对较低(0.95 ~ 1.02), 文安北区原油相对较高(1.23 ~ 1.42)。这一变化规律与前述 3 个参数( $\gamma_J/\gamma_K$ 、 $\gamma_J/\gamma_C$ 、 $\gamma_J/\gamma_H$ )的变化颇具一致性, 进一步揭示了文安油田南区和北区原油的非均质性。

3 双环倍半萜分布地质-地球化学意义

前人研究表明<sup>[3-4]</sup>, 双环倍半萜中重排补身烷的形成机理可能与重排甾烷和重排藿烷相似, 主要与源岩中黏土矿物的催化重排有关。因此, 化合物 A、B 分布特征与源岩沉积体系的黏土矿物含量存在明显的相关性, 即与其沉积环境相关。朱扬明等<sup>[3-4]</sup>成功应用重排补身烷的分布特征区分了塔里木盆地海相原油与陆相原油。研究还发现重排补身烷的分布在一定程上可能与热演化程度相关<sup>[9-11]</sup>; 在一定沉积条件下, 热演化程度与重排化合物的丰度成正比<sup>[12-15]</sup>。文安油田原油中双环倍半萜类化合物所表现出来的非均质性, 一方面说明文安油田南、北区原

油存在热演化程度上的差异, 另一方面也可能预示原油在油源上的不同, 拟或两者兼有。

为了深入探讨双环倍半萜分布特征的地质-地球化学意义, 选取原油中相关藿烷、甾烷的变化特征与双环倍半萜进行对比。 $R_L$  在文安油田南区为 0.01 ~ 0.03, 在文安油田北区为 0.10 ~ 0.58;  $R_M$  在文安油田南区为 0.03 ~ 0.07, 在文安油田北区为 0.09 ~ 0.19; 这与  $\gamma_A/\gamma_C$  具有相似的分布特征。上述 3 个比值呈现了极好的相关性, 文安油田北区明显高于南区。

图 3 中, 这 3 个参数分布具有明显的区域性, 说明补身烷重排化合物的形成机理与甾烷和藿烷的重排过程具有相似性, 也说明了文安油田南区和北区原油存在两类不同成因类型, 预示着文安油田至少存在两个油气富集体系。图 3 中存在一个明显的异常点文 71-3 井。由表 1 可知, 文 71-3 井样品深度为本次取样最深点 2 963 ~ 2 967 m, 油藏保存条件较好, 热演化程度高。结合地质背景<sup>[5]</sup>, 本次取样文安

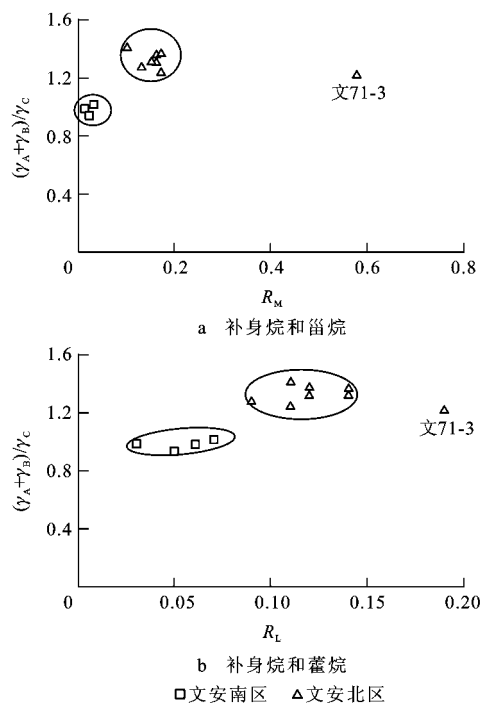


图3 补身烷、甾烷、藿烷相关参数变化

Fig. 3 Change of Related Parameters of Drimane and Sterane

Hopane and Sterane

油田南区主要分布于议论堡构造带,油源主要来自马西洼槽的沙一段地层;文安油田北区主要分布于史各庄构造带,油源主要来自于霸县洼槽沙三段。这一分布特征与原油双环倍半萜分布对原油类型的划分颇为一致。

## 4 结语

采用全油 GC/MS 定量分析减少了由于组分分离作用带来的误差,是有效剖析原油分子组成非均质性的方法。运用该方法对文安油田原油中双环倍半萜的非均质性剖析得出以下认识:

(1)对原油中双环倍半萜各参数分析表明,双环倍半萜分布与原油成因类型有着内在的联系,原油分子组成特征对其原油成因类型划分结果,与双环倍半萜分布特征的指示颇为一致。

(2)通过补身烷、甾烷、藿烷及其重排化合物的对比研究,反映了补身烷重排化合物的形成机理与

甾烷、藿烷重排过程的相似性。

(3)结合该区地质背景,运用补身烷、甾烷、藿烷等地球化学参数综合分析,揭示了文安油田至少存在南、北区两个不同的油气富集体系。

## 参考文献:

- [1] Alexander R, Kagi R I, Noble R, et al. Identification of Some Bicyclic Alkanes in Petroleum [J]. Organic Geochemistry, 1984, 6(1): 63-72.
- [2] 廖健德, 杨斌, 程显胜, 等. 准噶尔盆地东部原油二萜类烷烃的分布特征 [J]. 新疆石油地质, 2004, 25(6): 634-635.
- [3] 朱扬明. 塔里木盆地中生界陆相生油层及原油地球化学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.
- [4] 张敏, 林壬子, 梅博文. 油藏地球化学——塔里木盆地库车含油气系统研究 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.
- [5] 杨伟荣, 钱铮, 张欣, 等. 冀中地区文安斜坡带成藏特征研究 [J]. 岩性油气藏, 2008, 20(3): 49-52.
- [6] 刘春, 戴鸿鸣, 黄东, 等. 气相色谱/质谱联用判识稠油井主产层 [J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2009, 31(2): 77-80.
- [7] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1993.
- [8] Noble R A. A Geochemical Study of Bicyclic Alkanes and Diterpenoid Hydrocarbons in Crude Oils, Sediments and Coals [D]. Grawley: University of Western Australia, 1986.
- [9] 夏燕青, 罗斌杰. 二环倍半萜生成演化的热模拟 [J]. 沉积学报, 1994, 12(3): 106-113.
- [10] Zhang C M, Li S T, Yang J M, et al. Petroleum Migration and Mixing in the Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(2): 215-224.
- [11] Trindade L A F, Brassell S C. Geochemical Assessment of Petroleum Migration Phenomena on a Regional Scale: Case Studies from Brazilian Marginal Basins [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1/3): 13-27.
- [12] 秦黎明, 张枝焕, 杨永才, 等. 准噶尔盆地中部 III 区原油甾烷异常分布特征与成因 [J]. 地球科学与环境学报, 2008, 30(4): 373-379.
- [13] 罗斌杰, 王有孝, 孟仟祥, 等. 原油、煤和沉积物中二环烷烃的地球化学意义 [J]. 中国科学: B 辑, 1990, 20(4): 419-430.
- [14] 胡东风. 百色盆地第三系烃源岩热模拟特征研究 [J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2008, 30(2): 41-44.
- [15] 袁际华, 柳广弟. 苏北盆地泰州组原油有机地球化学特征及成因 [J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2007, 29(6): 34-38.