

序

石油的生成起源、石油的运移轨迹和石油的聚集保存场所始终是历代石油人孜孜不倦、永无止境的探索目标。无论探索的道路怎样艰难坎坷，都挡不住石油人追求科学、尊重客观、逼近真相和振兴中国油气事业的决心。原地矿部无锡实验室成立于1962年（上海），经过多次变更，2000年划归中国石油化工股份有限公司（以下简称中国石化），现更名为中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所实验地质研究中心（以下简称无锡实验室），经过半个多世纪的建设、开拓和创新发展历程。尤其是自2001年以来的十多年中，无锡实验室组建了近60人的研究、研发和技术创新团队，始终奉行以油气地质基础理论和勘探研究为先导，新技术方法研究为手段，新型科学仪器引进和自主研发为依托，油气地质实验和样品分析为服务的四位一体的协调发展理念，现已成为国际一流的油气实验地质创新基地。

近十年来，无锡实验室先后承担了国家项目20项次（包括国际合作、国家973课题、国家重大专项课题专题、国家重大基金、国家自然科学基金、国资委课题等）、中国石化部级项目25项次（科技部和油田部）和局级项目25项次（油田、院及基础前瞻等），油气地质成烃成藏基础理论、实验新技术新方法和仪器研发等创新成果持续涌现：①海相优质烃源岩评价技术在油气资源参数研究方面，在海相碳酸盐层系多元生排烃研究方面，在高演化烃源岩古地温古埋深热演化史恢复技术研究方面，在超显微有机岩石学及分析技术研发等方面取得突破性进展。②油气包裹体分析技术，尤其是油气单体包裹体（激光微区等）成分色谱-质谱分析及古压力古温度定年与成藏过程等方面取得创新成果，处于国际领先地位。③油气地球化学定量分析技术在岩石吸附气定量、酸解气（ $C_1 \sim C_5$ 单体烃）定量、轻烃（ $C_5 \sim C_{14}$ 单体烃）定量、沥青“A”（饱和烃、芳烃、生物标志物、含氮、含氧化合物及高分子蜡等单体烃）色谱-质谱定量等系列分析技术研究方面，在高演化油气源分析技术研究方面与国际接轨。④成烃生物识别技术在底栖藻类、细菌真菌等成烃生物识别技术研发方面，在单体成烃生物热裂解（激光微区等）成分色谱-质谱分析和单体碳同位素分析技术研发方面，在成烃生物环境、有机质类型和油源判识等研究方面取得了显著的成果。⑤油气地质物理模拟实验技术在烃源岩DK地层热压生排烃模拟实验技术、储层溶蚀物理模拟实验技术研发方面，在石油资源、油气热裂解转化等参数及机理研究方面，在碳酸盐溶蚀机理等方面取得重要突破。⑥油气泥岩盖层与保存条件评价技术在盖层岩石韧性分析方法研发方面，在盖层岩石脆延转化分析技术研究方面，在盖层动态评价研究方面走在了国际前列。⑦碳酸盐岩储层评价技术在碳酸盐岩储层形成机理与研究方法方面，在高演化碳酸盐岩储层判别标志和预测等研究方面取得重要进展。

实验新技术方法的研究及应用是支撑油气理论创新的基石，近些年来，无锡实验室围

性的单体化合物可以成为研究油气二次运移示踪的新“成员”，丰富了油气二次运移示踪技术的内涵，有助于油气二次运移示踪体系的建立。

项目负责人为秦建中、张美珍、黎茂稳（加拿大），主要完成人为蒋启贵、张志荣、张渠、腾格尔、饶丹、马媛媛、宋晓莹、付小东、申宝剑、陶国亮、许锦、刘鹏等。

2. 石油有机地球化学新技术方法研究与应用

“石油有机地球化学新技术方法研究与应用”是2004~2006年中国石油化工股份有限公司科技开发部研究项目，合同编号为P04039。该项目2006年12月通过验收，同时参加了中国石化科技开发部组织的鉴定（中石化鉴字[2006]第219号），专家组认为该成果“整体达到国际领先水平”，2007年获得中国石化（部级）技术发明奖三等奖，取得的主要创新成果如下。

（1）研制了MXN-1型轻烃低温密封旋转浓缩仪等4台新型仪器，获得了2项国家发明专利（MXN-1型密封低温旋转浓缩仪，国家发明专利号：200510056779.X；酸解脱气制备仪，国家发明专利号：200610067176.4）和1项国家实用新型专利（顶空气、岩屑气脱气组合装置，国家实用新型专利号：200620012068.2）。

（2）建立了岩石 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃定量分析方法、天然气及其源岩 $C_1 \sim C_5$ 和原油 $C_5 \sim C_8$ 单体烃氢同位素组成分析方法、原油中含氧化合物分离分析方法和烃源岩有机质多组分显微荧光探针（FAMM）分析技术方法等4项有机地球化学新的技术方法。

（3）编写了岩石 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃定量气相色谱分析方法等5项有机地球化学新技术方法的规范标准（按照国家标准GB/T 1.1—2000）。

（4）地质应用取得了好的效果：获得了胜利油田东营凹陷官127井沙4段 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃的绝对含量，它约占原来测得烃总量的10%~20%，填补了以往分析方法得不到这一段轻烃数据的空白，使得资源量预测更接近真实情况。

（5）首次得到的普光气田普光7井 T_{1f}^1 以及庙1井 T_{1j}^2 的天然气甲烷氢同位素组成分别为 $\delta D^1 = -122.59\text{‰}$ 和 $\delta D^1 = -120.85\text{‰}$ 。比塔河油田8个海相天然气的 δD^1 的平均值 -164‰ 要重得多，我们认为这与普光气田的天然气十分干燥（干燥系数 C_1/C_{1-5} 为0.993）、成熟度高（ $R_o \approx 5\%$ ）以及源岩的沉积环境和水介质有关。

（6）首次获得塔里木盆地奥陶系、寒武系烃源岩的酸解气和脱附气的单体烃氢同位素组成。所得 δD^1 值与塔河油田天然气的 δD^1 值有可比性。

（7）选用原油含氧化合物中邻-甲基苯酚/对-甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚/3,4-二甲基苯酚以及苯酚绝对含量（ $\mu\text{g/g}$ ）等3个指标对塔河油田各区块原油的运移路线进行研究，结果表明，塔河古生界原油由南、西向4区、6区方向运移。

（8）对东营凹陷21个烃原岩样品的FAMM分析表明这些烃源岩样品的镜质体反射率值受到了显著的抑制作用，而且是有机质类型越好，其抑制程度越大。

该项目负责人为秦建中、张美珍，主要工作由蒋启贵、张渠、张志荣、把立强、施伟军、曹寅、钱志浩、陈伟钧等完成。

3. 油藏地球化学新技术方法研究及规范标准制定

2001~2004年项目“油藏地球化学新技术方法研究及规范标准制定”（合同编号为P01024）是中国石油化工股份有限公司科技开发部下达的科技攻关基础研究项目。2004

年底一致通过中国石化科技开发部专家组验收,2005年初中国石化科技开发部专家组鉴定该成果整体达到国际先进水平,取得的主要技术创新为:①为提高样品制备的质量和实验仪器的分析能力,成功设计和研制了6台新型仪器和装置。②获得了3项国家发明专利。③建立与改进了14项油藏地球化学新的技术方法,技术方法体现了新颖、先进和具独创性的特点。④建立的油藏地球化学新技术方法所获得的微观信息,在对塔河、松潘和东部老油田进行评价研究中有了一些新的认识,地质应用效果良好。⑤轻烃单体烃碳同位素分析技术的应用。⑥高分子量烃类气相色谱分析技术的应用。

此专题的方法研究带来了新型仪器功能和新方法的开发,为塔河油田、南方碳酸盐岩地区、东部老油区、松潘-阿坝地区等科研项目在研究中获得新的认识和突破提供了有力的方法支持和技术保障。

该项目负责人为张美珍、曹寅、郑冰,主要工作由钱志浩、蒋启贵、施伟军、郑伦举、张渠、陈伟钧、把立强等完成。

4. 油气地球化学定量分析技术

油气地球化学定量分析技术的研发是石油地质研究向更高层次发展的必然需要,它利用各种不断创新的实验分析手段,从众多的定量分析数据中获取和遴选石油地质研究领域所需的各种信息和评价参数,使其以油气微观地质研究的角度逐步逼近勘探实际和理性地指导勘探开发的实践过程。它源于油气勘探开发,进展于油气勘探开发,也一直服务于油气勘探开发。

本书系《油气实验地质新理论新方法丛书》之一,比较系统和集中地反映了笔者及其研发团队近十年来在油气地球化学分析技术的新方法及其地质应用方面的研究成果。重点介绍了从源岩中脱附各种不同赋存状态的气态烃,从源岩中提取 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃,地质样品中生物标志化合物的 GC-MS、GC-MS-MS 定量分析的技术方法,以及生物标志化合物定量指标的解释和应用。同时系统介绍了新发展的全二维气谱-飞行时间质谱分析技术和热解生烃组分动力学分析技术,以及这些新技术在油气地球化学不同研究领域应用探索的实例。最后结合我国油气勘探现实需求和国内外油气地球化学发展趋势,就有机地球化学定量分析前沿技术及发展进行了简要阐述。

本书前言由张美珍、秦建中执笔。第一章由蒋启贵、张渠等执笔,分别介绍顶空气、岩屑气组合采样脱气装置和岩石酸解气脱气制备仪的仪器结构、分析方法,以及含硫天然气中有机硫化物的定量分析技术。第二章由蒋启贵等执笔,阐明了“轻烃”的概念并介绍了岩石、原油和天然气中轻烃的定量分析技术,展示了岩石轻烃定量技术在资源评价、原油形成温度计算、有机质成熟度判别和油源对比等应用方面的重要作用。第三章由张志荣、张渠、张美珍、秦建中等执笔,系统详细地介绍了岩石、原油样品中生物标志化合物、含氮、含氧化合物以及高分子量烃类化合物的 GC-MS 和 GC-MS-MS 定量分析方法,并展示了无锡实验室与加拿大联邦地质调查局卡尔加里分部实验室的定量分析比对结果。此外,根据塔河原油生标定量数据,借助相关商业软件(如 Pirouette 4.0),采用数字模拟(多元数理统计学方法)技术,即生标浓度的变通最小二乘法(ALS-C)计算和综合识别塔河原油的混源比例;本章还介绍了含氮、含氧化合物在原油运移研究方面的应用。第四章由蒋启贵等执笔,介绍了全二维色谱-飞行时间质谱分析仪器的工作原理、参数选择、

第二章 轻烃定量分析技术及其应用

轻烃是指烃源岩或石油天然气中碳数小于 15 的烃类化合物。它们在化学理论上可能存在的种类随碳数的增加而迅速增加。 C_1 、 C_2 、 C_3 各有 1 种， C_4 有 2 种， C_6 有 8 种， C_8 有 45 种， C_9 有 113 种， C_{10} 有 348 种， C_{10} 以上则更多，烃的种类越多，所包含的信息也越多。目前开展的轻烃实验测试包括岩石轻烃、原油轻烃及天然气轻烃等。对于轻烃的定量分析有报道的主要是指正辛烷以前的气液态烃，其中气态轻烃（主要指 $C_1 \sim C_5$ ）定量分析方法报道最多，基本都采用外标法进行定量分析，应用也很广； C_8 以前的液态烃定量分析主要有 IP344《气相色谱法测定稳定原油中的轻质烃》和 SY/T 7504《原油中正辛烷及其以前轻组分分析气相色谱法》，一般采用 2,2-二甲基丁烷做内标进行色谱定量分析；Canipa-Morales 等（2003）采用加入内标（1-hexene）法对原油蒸发烃进行了定量分析。

由于 $C_6 \sim C_{15}$ 液态烃定量分析在石油勘探研究中具有重要意义，一直以来众多学者都在尝试研究各种对 $C_6 \sim C_{15}$ 液态烃的定量分析。在模拟实验中凝析油的定量分析，过去主要采取重量法，因其沸点低容易挥发，溶剂挥发的同时轻组分也在散失，使定量操作很难掌握，不易准确定量。赵政璋等（2000）介绍了利用不同重量的 nC_{16} 色谱标样溶于 CH_2Cl_2 溶剂中进行色谱分析得出 CH_2Cl_2 （面积%）与 nC_{16} （mg/mL）的关系曲线，然后分析样品的 CH_2Cl_2 ，根据 CH_2Cl_2 的面积百分数计算凝析油含量。其实质是以 nC_{16} 做外标。七五期间，无锡石油地质研究所在“东海陆架盆地生油气热模拟实验研究”工作中，对玻管模拟样轻烃进行了定量分析研究。玻管模拟样轻烃经液氮冷冻后开管，用溶剂浸泡抽提，过滤浓缩后采用外标法进行色谱定量分析，外标为含 $C_{10} \sim C_{24}$ 的凝析油。尽管上述方法和重量法相比有了长足的进步，但毕竟未能消除制样过程对烃类物质的影响，具有很大的缺陷。

轻烃的分析之中岩石轻烃分析存在较大技术难度，以往因从岩石中提取轻烃的前处理技术没有过关，在提取轻烃的前处理过程中挥发散失了许多轻烃，丢失了很多有价值的信息。针对岩石中 $C_6 \sim C_{15}$ 液态烃的定量分析，目前国际上鲜有报道。在岩石轻烃分析中，国内外目前大都采用热蒸发法进行 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃色谱分析，其方法概要是把岩样放在特制的样品管中用氢气或氦气洗提，或在气体洗提的同时进行加热，使轻烃从岩样中脱附出来，然后立刻进行色谱分析。这种方法的优点在于需要量少、操作简便、分析快速；缺点是受岩石中黏土矿物的干扰较大，重现性差，通常只进行相对含量的分析。作者从制备岩石轻烃组分的角度出发，通过相关设备研制和技术攻关建立了一种密封、低沸点溶剂冷抽提与气相色谱分析相结合的岩石 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃定量分析方法，在油气源岩对比中得到了很好应用，也为油气资源量估算提供过去所缺少的一部分定量计算参数。

第一节 岩石轻烃 ($C_6 \sim C_{15}$) 定量分析方法

一、基本原理及专用装置

(一) 方法基本原理

利用专利轻烃抽提仪和 F11 溶剂在密封状态下对一定量的岩石样品进行粉碎抽提, 采用多元内标进行定量分析。在样品中放入抽提罐后加入一定量的溶剂, 然后再加入一定量的内标物质。抽提一定时间后对抽提罐进行低温冷却, 在低温下过滤, 滤液在自主研发的轻烃浓缩仪中处理到一定体积后再在气相色谱仪上进行色谱分离分析或低温密封保存待用。分析后求取内标物质的校正因子, 并由此计算出岩石中 $C_6 \sim C_{15}$ 轻烃含量。

(二) 岩石轻烃分析专用装置

作者在调查研究的基础上, 设计研制了一种新型的岩石轻烃抽提装置, 进行岩石轻质烃类化合物的抽提。经过多年生产实践证明其应用效果良好。同时配套研制了低沸点溶剂纯化装置和密封低温旋转浓缩仪, 以保证溶剂的纯度, 防止获取轻烃的逸失。

1. 低沸点溶剂纯化装置

F11 溶剂中含有多种有机杂质, 使用前必须对 F11 溶剂进行纯化, 设计专用的纯化装置很有必要。利用试剂中各组分挥发能力的差异, 通过液相和气相的回流, 使气、液两相逆向多级接触, 在热能驱动和相平衡关系的约束下, 使得易挥发组分(轻组分)不断从液相往气相中转移, 而难挥发组分却由气相向液相中转移, 使混合物得到不断分离。设计适宜的精馏塔长度及塔内填料高度以达到理想的分离踏板数是实现试剂高效纯化的关键。根据溶剂的沸点, 控制好试剂蒸发加热水浴的温度和试剂凝聚冷却循环水温度, 使溶剂在蒸发和冷凝的过程中把杂质去掉, 从而得到满足实验要求的纯化试剂。纯化好的试剂需要进行浓缩后色谱分析检验其纯度情况。图 2.1 是该纯化装置实物照片。图 2.2 为低沸点溶剂



图 2.1 低沸点溶剂纯化装置的实物照片

纯化装置的结构示意图。

该纯化装置主要由温控仪、恒温水浴、溶剂蒸发器、蒸馏器、冷凝分配器、净化收集器、循环水管、制冷装置、电热器等组成。

通过温控仪对恒温水浴加热, 使其水温高于溶剂的沸点温度, 再通过恒温水浴对溶剂室加热, 使溶剂室内的溶剂慢慢蒸发; 蒸馏管采用螺旋式盘管, 在降低高度的同时保证精馏必需的塔板数, 蒸馏管配有进出口, 可抽真空保温或用恒温循环水控制温度(具体视室温而定); 冷凝器配有分液控制器, 可将冷凝液体进行分配, 小部分流入净化液收集器储存, 大部分回流至蒸发器重新蒸馏; 冷凝分配器的温度由制冷装置控制, 通过循环冷却水使其温度低于溶剂的冷凝温度, 使溶剂完全凝聚。

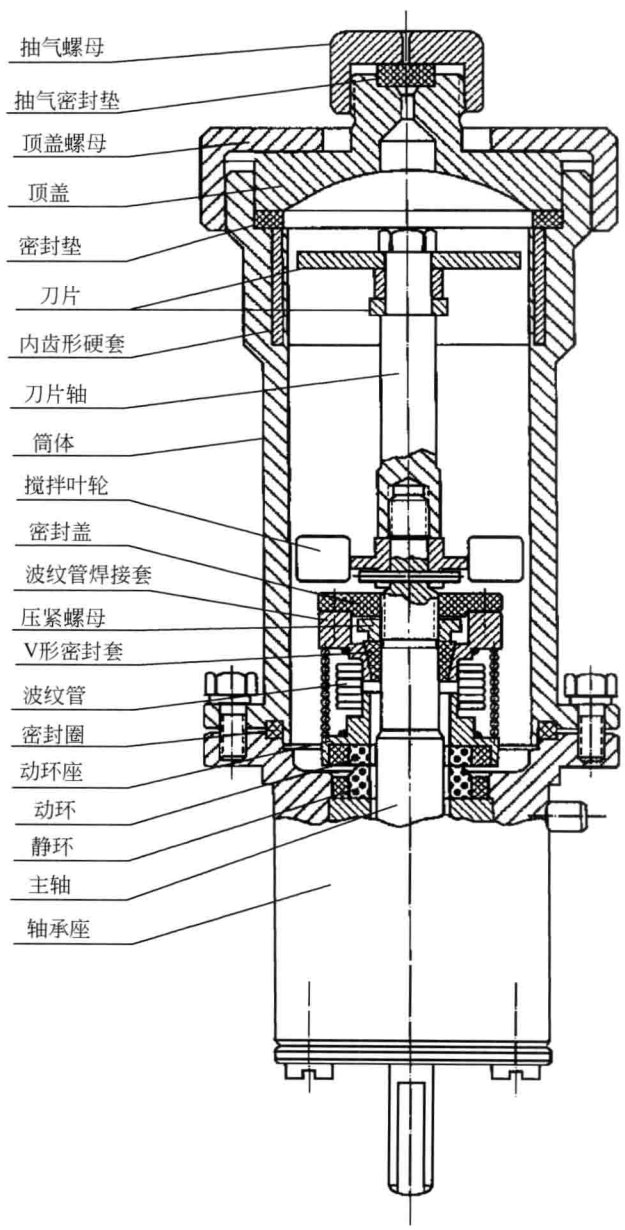


图 2.4 密封抽提装置结构图

二、岩石 C₆ ~ C₁₅ 轻烃定量分析方法

(一) 样品制备方法

样品先粗碎到 4 ~ 5mm 左右，称样 40g 放入抽提罐中，加入已纯化好的 F-11 溶剂

放空口。将气瓶置于 60℃ 的烘箱中，连接好气体净化管，使六通阀处于富集状态，天然气富集流速小于 5 mL/min，-30℃ 下富集 3h 左右，关闭气瓶。转动六通阀使之处于分析状态，快速加热富集管并进行色谱分析。

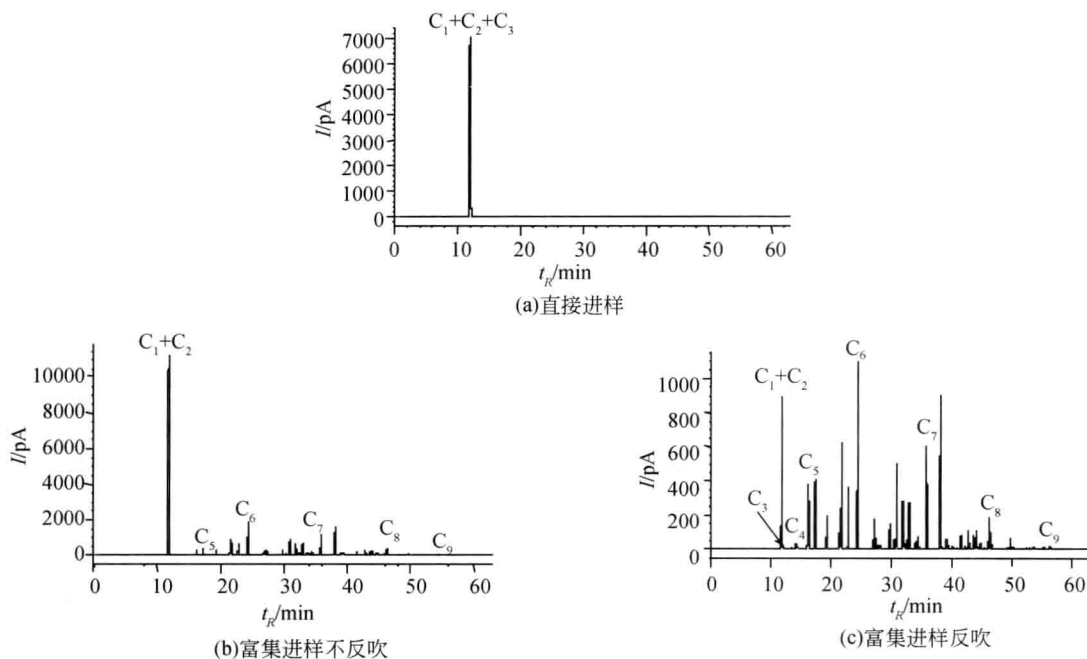


图 2.10 不同进样状态下的 PG7 样品的轻烃指纹色谱图

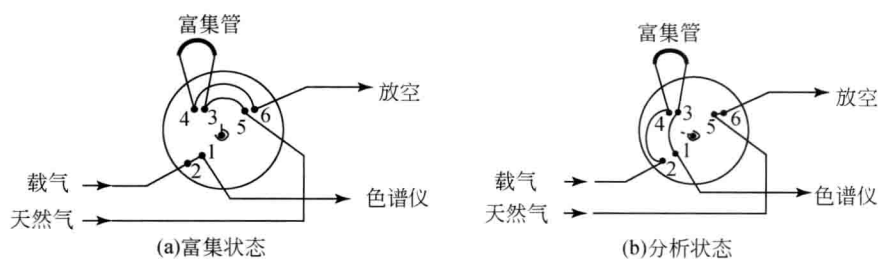


图 2.11 天然气浓缩轻烃富集、分析流程示意图

二、实验分析

对川东北天然气样品进行了轻烃分析，样品采集于专用钢瓶中，为干气，无法直接进样分析，必须要对天然气样品进行富集处理。样品钢瓶气在加热装置内预热后，采用上述富集装置对样品中的轻烃进行富集，在富集状态的最后 5min 利用氮气吹扫未液化的气体（主要是甲烷、乙烷）；然后对富集管加热，温度迅速上升到 200℃，使液化的气体快速汽化，并进入色谱柱进行分离、分析。色谱分析在 HP7890 色谱仪完成。该色谱仪的工作条

续表

样品	有机碳 /%	C ₁ ~ C ₅ /(mg/g)	C ₆ ~ C ₁₅ /(mg/g)	C ₁₅ + (饱和烃 +芳香烃) /(mg/g)	含烃量 /(mg/g)	气态烃 含烃量 /%	轻烃 含烃量 /%	C ₁ ~ C ₁₅ 含烃量 /%	C ₁₅ + 含烃量 /%
G127-15	2.59	0.066	0.46	2.260	2.786	2.37	16.51	18.88	81.12
G127-16	6.32	0.033	0.63	5.328	5.991	0.55	10.52	11.07	88.93
G127-17	2.82	0.048	0.32	0.613	0.981	4.89	32.62	37.51	62.49
平均值	—	—	—	—	—	3.46	21.54	25.00	75.00

注：C₁ ~ C₅为（脱附气+酸解气）气态烃；C₆ ~ C₁₅为轻烃；C₁₅+为重烃（饱和烃+芳香烃）；岩石含烃量为 C₁ ~ C₅气态烃+ C₆ ~ C₁₅轻烃+ C₁₅+重烃（饱和烃+芳香烃）

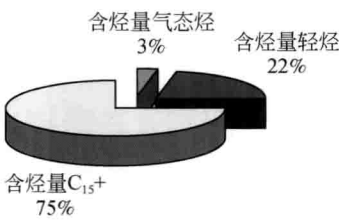


图 2.12 岩石含烃量组成分布图

二、原油成熟度的划分

1983 年 Thompson 应用石蜡指数和庚烷值两个指标，将原油成熟度划分成 4 种类型：低成熟原油（包括生物降解的变质油）、正常原油、高成熟原油（包括轻质油）和过成熟原油（包括凝析油）。划分的界限见表 2.7。

表 2.7 原油成熟度界限

原油类别	原油成熟度界限	
	石蜡指数/%	庚烷值/%
低成熟原油	0 ~ 0.8	0 ~ 18
正常原油	0.8 ~ 1.2	18 ~ 22
高成熟原油	1.2 ~ 2.0	22 ~ 30
过成熟原油	2.0 ~ 4.0	30 ~ 60

虽然它们已被广大地质工作者接受，但是需要注意的是，在原油运移过程中，各种烃类由于其极性或因岩石吸附能力的差异会产生分馏现象，即色层效应，环烷烃容易被吸附而造成在原油中的相对含量减少。因此，运移路径长的原油与运移路径短的原油相比，其庚烷值和石蜡指数易于偏高。如表 2.8 中，雅克拉白垩系和侏罗系产层的原油的石蜡指数和正庚烷值这两个指标比下古生界产层原油都偏高就是一例。

较落实，顶部海拔约为3000m，最低闭合线约为3600m，背斜闭合幅度为600m，闭合面积为24.6km²；在T_E构造图（古近系底）上为一断鼻，上、下构造不吻合。丘云华用常规方法（饱和烃、生物标志化合物等）进行了对比，认为其原油是下白垩统源岩自生的，油源来自下白垩统的暗色湖相泥岩。笔者通过原油与下白垩统源岩轻烃组成的对比，发现下白垩统源岩与周参10井原油不具亲缘关系。由表2.10中nC₆~nC₈轻烃组成及其相应指标可以看出，周参10井原油与下白垩统源岩的各类比值相差较大，甚至相差多个数量级，反映二者间不具成因联系；其异构烷烃单体的碳同位素值也有差异，表现出周参10井原油组分单体的碳同位素值比下白垩统生油岩重，这与丘云华的认识结果相矛盾。经初步分析认为周参10井的原油是由下白垩统暗色泥岩及其下伏煤系地层（3040m以下）中的煤、碳质泥岩和暗色泥岩两套生油层供源，混源的结果造成现今油-源岩对比中的矛盾。经过进一步的油-源岩对比，结合地震、钻井以及录井资料，我们认为这套煤系地层与上覆的白垩系是两套完全不同的地层，它究竟归属于侏罗系还是石炭系—二叠系尚有争议，还有待进一步确认。但可以肯定的是，周参10井的原油确实来源于下白垩统暗色泥岩及其下伏煤系地层。

表 2.11 周口拗陷沈丘凹陷原油下白垩统源岩轻烃组成特征及油-源岩对比

类别	nC ₆ ~ nC ₈ 组成/%			苯/nC ₆	苯/nC ₇	苯/环己烷
	nC ₆	nC ₇	nC ₈			
周参10井原油	19.2	0.007	0.04	0.007	0.04	0.009
沈1井K ₁ 源岩	56.8	1.500	1.60	1.500	1.60	14.000

类别	甲基环戊烷/nC ₆	甲基环己烷/nC ₇	甲基环己烷指数	环己烷指数	异庚烷值	庚烷值/%
周参10井原油	0.27	2.15	52.9	39.3	1.88	30.4
沈1井K ₁ 源岩	0.25	0.41	22.0	8.1	2.85	47.3

轻烃组成结构对比方法，用于含煤地层等轻质油气源对比具有较好的效果。但是，由于轻烃受运移富集作用影响较大，在某些情况下，对轻烃组成的变化究竟是受原始母质影响还是受运移作用影响难以区分，从而会得出模棱两可的结果，遇到这种情况必须运用其他的地球化学对比方法加以区别，才能得到正确的结论。

六、指示原油运移方向

轻烃的C₆~C₈段单体烃化合物在原油运移过程中的分馏机理是，随原油运移距离增加，轻烃组分的异构化、环烷化趋势不断加剧。钱志浩和曹寅（2001）曾采用苯/正己烷（B/nC₆）、甲苯/正庚烷（T/nC₇）等6个轻烃指标作为原油运移参数，其共同特征是将易流动的正烷烃做分母，而将分子有效直径较大的、易被岩石吸附的、与正烷烃相同碳数的环烷烃类或烷基苯类化合物做分子。显而易见，这些运移参数都将随原油运移距离的增加而减小。同时原油轻烃的成熟度参数苯/环己烷和甲苯/甲基环己烷也同样可以作为原油运

总体而言较建南气田的要低，可能是两区天然气成气母质差异的响应。

表 2.12 川东、川东北区天然气浓缩轻烃指纹参数表

井号	产层	庚烷 值 H	异庚烷 值 I	Mango 参数		甲基环己 烷指数	C_7			C_{6+7}		
				K_1	K_2		nC_7	MCC_6	$DMCC_5$	nC	iC	CC
建 31 井	T_{1j}	45.06	2.50	0.73	0.28	21.41	63.66	27.78	8.56	48.36	20.04	31.60
建 61 井	$T_1 f^3$	46.68	2.79	0.93	0.27	21.69	63.13	26.81	7.06	51.26	31.50	17.24
建 16 井	$P_2 ch$	42.03	4.56	0.95	0.54	24.73	62.87	31.61	5.52	50.11	20.75	29.14
建 43 井	$P_2 ch$	43.86	3.77	0.91	0.33	24.07	62.95	30.51	6.54	50.53	20.59	28.89
建 28 井	C	33.70	2.82	1.42	0.45	25.34	53.30	37.23	9.47	33.82	34.26	31.92
川涪 82 井	T_{1j}	41.32	0.85	1.07	0.10	25.42	54.31	29.94	15.75	47.68	15.50	36.82
川涪 190 井	$J_1 z^1$	49.88	4.40	1.32	0.18	18.83	70.53	23.96	5.51	55.51	19.95	24.54
川岳 83 井	$T_1 f$	45.02	2.18	1.13	0.14	26.11	59.78	31.91	8.31	49.43	15.54	35.03
川岳 84 井	P_2	47.80	0.62	0.92	0.17	23.68	60.09	26.89	13.02	49.37	16.56	34.07

胡惕麟等 (1990) 认为腐殖型母质生成的天然气甲基环己烷指数大于 $50\% \pm 2\%$ ，小于该值则为腐泥型母质所生天然气。川东北区、川东区天然气浓缩轻烃甲基环己烷指数均小于 50% (表 2.12)，属腐泥型天然气。由于该参数仅能划分两端元母质类型的天然气，而对混源生源的烃源岩所生天然气以及不同来源的混合气难以进一步划分，其应用有一定的局限性。与此相类似， C_7 异构体化合物间的比值配对也往往用于判别原油、天然气的成因类型，但一般也仅能划分海相、陆相两大成因类型的原油或天然气，对于混合型干酪根生成的天然气和混合气则难以进一步区分，本次研究气样 $MCC_6/nC_7 < 1$ ， $DMCC_5/nC_7 < 0.3$ ，表明天然气均属海相成因类型。

Mango (1990a) 对世界各地油田原油轻烃资料分析发现，2-甲基己烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷四个异庚烷值显示出极具规律的变化趋势，即 $K_1 = (2-MC_6 + 2, 3-DMC_5) / (3-MC_6 + 2, 4-DMC_5) \approx 1$ ，这种规律与生成环境、原油的成熟度和生源类型无关。这一结果与热力学的平衡原理不符，也与地壳内天然产物热裂变的化学来源规律相矛盾，因此，Mango 推断，这些轻烃化合物是稳定状态下催化动力学反应的产物，并设计出催化动力学反应模型，用“母-女”(Parent-Daughter) 关系来形容某些化合物之间的关系，得出 P_2 是 N_2 、 P_3 的函数 [注： $P_2 = 2$ -甲基己烷+3-甲基己烷； $P_3 = 3$ -乙基戊烷+3,3-二甲基戊烷+2,3-二甲戊烷+2,4-二甲基戊烷+2,2-二甲基戊烷； $N_2 = 1,1$ -二甲基环戊烷+1,3-二甲基环戊烷 (顺、反)]，指出 $K_2 = P_3 / (P_2 + N_2)$ 与成熟度无关，只与原油母质类型相关，腐泥型油的 K_2 值较高，腐殖型油的 K_2 较低。

川东建南气田天然气浓缩轻烃的计算表明 (表 2.13、图 2.17)， K_1 值往往出现异常，石炭系产层天然气 K_1 达 1.42 (建 28 井)，长兴、飞三、嘉一产层天然气 K_1 小于 1，最低为 0.73 (建 31 井)；川东北区 K_1 值与鄂西渝东区相似，也往往出现异常，这与 Mango 大量的统计资料不符，究其缘由，其可能是天然气形成后，由于运移距离、方式以及所经历的水洗、生物降解、氧化等地质作用的差异，使轻烃遭受的进一步物理化学作用程度不一所致。

Thompson (1979) 以类似甾烷和三萜烷的较高碳级的多环烃类裂解产生环戊烷为前提, 他认为多环烷烃不如开链烷烃那样稳定, 它在较低温度时就会分解, 所以在较低成熟度时产生高浓度的环戊烷和环己烷。并进一步假设随着温度的增高 C_7 环烷烃会逐渐地经历开链过程 (Thompson, 1983)。但是 Mango (1990a) 对这个解释提出了质疑, 他主张环烷烃比开链烷烃更为稳定, 这和 Thompson 的观点是截然对立的, 他认为环烷烃分解作用是催化性的, 酸性矿物或石油中的过渡金属会促进反应的进行 (Mango, 1996), 环烷烃生成开链烷烃的催化选择性可以解释这一发现的趋势。张敏和林王子 (1994) 从分子结构上也论述了环烷烃比开链烷烃具有更高的热稳定性, 认为异常的链烷烃、环烷烃含量可能反映了各个反应速率常数随地下变量 (温度、压力和干酪根结构) 的变化而发生的正常变化。

虽然存在众多争议, 并且关于轻烃的催化成因越来越受到支持, 但链/环烷烃值与成熟度良好的相关性却是不争的事实, 利用其特性扩展到原油或天然气领域进行成熟度研究仍是一个有效的研究手段。在本地区研究中可认为 C_{10} 前轻烃链烷烃/环烷烃值小于 2 大于 1 时烃源处于低熟阶段, 在 2 和 6 之间时烃源处于成熟阶段。

2. 2,4-二甲基戊烷/2,3-二甲基戊烷

Mango (1997) 报道了 2,4-二甲基戊烷/2,3-二甲基戊烷 (2,4-DMP/2,3-DMP) 值与烃源岩经历的最高温度具有相关性, 而 2-MH/3-MH 值与温度的相关性差, 并从已发表的 2,4-DMP/2,3-DMP 分布 (Mango, 1990b) 和 BeMent 等 (1995) 研究的统计温度 (最高埋藏温度) 分布中得出烃源所经历的最高温度计算公式:

$$\text{温度} (^{\circ}\text{C}) = 140 + 15(\ln[2,4\text{-DMP}/2,3\text{-DMP}]) \quad (2.3)$$

其理论模型是降解反应最初发生在连接于干酪根结构中的直链石蜡烷烃的末端上, 反应过程中的产物即为下一步降解过程的反应物, 烷基环丙基是反应过程中的活性中间体 (图 2.20), 打开环中的 A 键生成 2,3-DMP, 打开 B 键生成 2,4-DMP。其反应常数满足阿伦尼乌斯公式, 因此其产物比值的对数和温度具有线性关系。

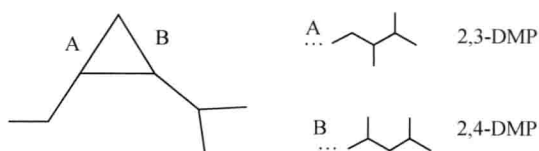


图 2.20 异庚烷稳态动力学机制示意图

东营烃源岩轻烃 2,4-DMP/2,3-DMP 值与源岩等效镜质体反射率表现为曲线关系 [图 2.21 (a)], 其对数值表现为正相关 [图 2.21 (b)]. 充分印证了 Mango 的最高埋藏温度计算公式的科学性。利用式 (2.3) 对东营烃源的最高埋藏温度进行了计算, 计算结果见表 2.16。

研究表明东营凹陷地下 2000m 等深度面上地温变化范围在 72 ~ 106℃; 地下 2500m 等深度面上地温变化范围在 81 ~ 125℃; 地下 3000m 等深度面上地温变化范围在 89 ~ 146℃; 地下 3500m 等深度面上地温变化范围在 96 ~ 155℃; 地下 4000m 等深度面上地温变化范围在 103 ~ 186℃, 各深度地温在平面分布上普遍表现为盆地中央地温较盆地边缘的高, 同时胜利油田

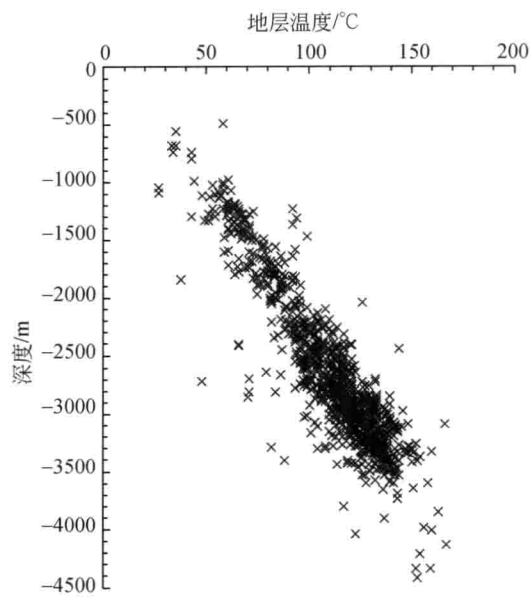


图 2.22 东营凹陷地层测试温度随深度变化图

表 2.17 有机质组分分布特征

样品	C ₁ ~ C ₅ 脱附气 /(mg/g)	C ₁ ~ C ₅ 酸解气 /(mg/g)	C ₆ ~ C ₁₅ 轻烃 /(mg/g)	饱和烃 /(mg/g)	芳烃 /(mg/g)
G127-12	0.025	0.014	0.180	0.325	0.232
G127-13	0.030	0.015	0.160	0.286	0.162
G127-14	0.008	0.009	0.360	0.758	0.508
G127-15	0.044	0.022	0.460	1.465	0.795
G127-16	0.018	0.015	0.630	3.021	2.304
G127-17	0.040	0.007	0.320	0.381	0.232

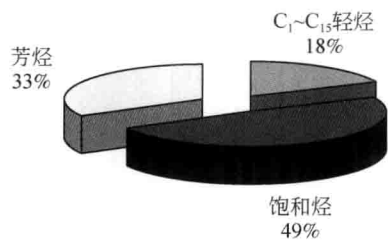


图 2.23 烃源岩中轻烃、沥青“*A*”饱和烃及芳烃量值比例图

4. 轻烃含量的变化特征

影响岩石轻烃 C₆ ~ C₁₅含量的主要因素是样品有机碳含量和样品演化程度，高丰度有

续表

峰号	m/z	化合物名称
3	123	A 重排补身烷
4	123	A 降没药烷
5	123	A 降补身烷
6	123	A 重排补身烷
7	123	C ₁₅ -双环倍半萜烷
8	123	桉叶烷
9	123	C ₁₅ -双环倍半萜烷
10	123	A 重排补身烷
11	123	8 β (H) -补身烷 (锥满烷)
12	123	8 α (H) -补身烷 (锥满烷)
13	123	没药烷
14	123	异升补身烷
15	123	8 β (H) -升补身烷 (升锥满烷)
17	123	C ₁₈ -双环二萜烷
21	123	C ₁₉ -双环二萜烷
24	123	C ₁₉ -三环二萜烷
26	123	C ₁₉ -三环二萜烷
27+28	123	C ₂₀ -劳丹烷+C ₁₉ -三环二萜烷
401	217	C ₂₁ -5 β (H), 14 α (H) 孕甾烷
403	217	C ₂₁ -5 α (H), 14 β (H) 孕甾烷
406	217	C ₂₂ -甾烷
408	217	C ₂₇ -13 β (H), 17 α (H) -20S-重排胆甾烷
409	217	C ₂₇ -13 β (H), 17 α (H) -20R-重排胆甾烷
417	217	C ₂₇ -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) -20S-胆甾烷
419	217	C ₂₇ -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) -20R-胆甾烷
414	217	C ₂₉ -13 β (H), 17 α (H) -20S-24-乙基重排胆甾烷
420	217	C ₂₇ -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) -20S-胆甾烷
422	217	C ₂₇ -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) -20R-胆甾烷
421	217	C ₂₉ -13 β (H), 17 α (H) -20R-24-乙基重排胆甾烷
423	217	C ₂₉ -13 α (H), 17 β (H) -20S-24-乙基重排胆甾烷
427	217	C ₂₈ -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) -20S-24-甲基胆甾烷
429	217	C ₂₈ -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) -20R-24-甲基胆甾烷
430	217	C ₂₈ -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) -20S-24-甲基胆甾烷
432	217	C ₂₈ -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) -20R-24-甲基胆甾烷
434	217	C ₂₉ -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) -20S-24-乙基胆甾烷

续表

峰号	m/z	化合物名称
435	217	C ₂₉ -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) -20R-24-乙基胆甾烷
437	217	C ₂₉ -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) -20S-24-乙基胆甾烷
439	217	C ₂₉ -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) -20R-24-乙基胆甾烷
441	217	C ₃₀ -4-甲基-24-乙基胆甾烷
442	217	C ₃₀ -4-甲基-24-乙基胆甾烷
443	217	C ₃₀ -4-甲基-24-乙基胆甾烷
444	217	C ₃₀ -4-甲基-24-乙基胆甾烷
302	191	C ₁₉ -三环萜烷
307	191	C ₂₀ -三环萜烷
309	191	C ₂₁ -三环萜烷
311	191	C ₂₂ -三环萜烷
314	191	C ₂₃ -三环萜烷
316	191	C ₂₄ -三环萜烷
319	191	C ₂₅ -三环萜烷
322	191	C ₂₄ -四环萜烷
324	191	C ₂₆ -三环萜烷
325	191	C ₂₆ -三环萜烷
326	191	C ₂₅ -四环萜烷
327	191	C ₂₈ -三环萜烷
328	191	C ₂₈ -三环萜烷
329	191	C ₂₉ -三环萜烷
330	191	C ₂₉ -三环萜烷
504	191	C ₂₇ -18 α (H) -藿烷 (Ts)
506	191	C ₂₇ -17 α (H) -藿烷 (Tm)
512	191	C ₂₉ -17 α (H), 21 β (H) -21-乙基藿烷
559	191	C ₂₉ -18 α (H) -30-降新藿烷 (C ₂₉ Ts)
513	191	C ₃₀ -重排藿烷
514	191	C ₂₉ -17 β (H), 21 α (H) -21-乙基莫烷
516	191	C ₃₀ -17 α (H), 21 β (H) -21-异丙基藿烷
517	191	C ₃₀ -五环三萜烷
519	191	C ₂₉ -17 β (H), 21 β (H) -21-乙基藿烷
518	191	C ₃₀ -17 β (H), 21 α (H) -21-异丙基莫烷
521	191	C ₃₁ -17 α (H), 21 β (H) -22S-21-异丁基藿烷
522	191	C ₃₁ -17 α (H), 21 β (H) -22R-21-异丁基藿烷
525	191	γ -蜡烷-C ₃₀

表 3.2 无锡石油地质研究所平行试验 (GY-07-10) 结果表

化合物名称	m/z	化合物含量/($\mu\text{g/g}$ 沥青“A”)				误差 /%
		GY-07- 10-1	GY-07- 10-2	GY-07- 10-3	平均	
C ₂₁ -5 β (H),14 α (H)孕甾烷	217	4.18	5.05	4.62	4.62	6.25
C ₂₁ -5 α (H),14 β (H)孕甾烷	217	13.36	16.45	13.63	14.48	9.07
C ₂₂ -甾烷	217	10.36	13.12	11.36	11.61	8.65
C ₂₇ -13 β (H),17 α (H)-20S-重排胆甾烷	217	6.84	8.30	7.41	7.52	6.95
C ₂₇ -13 β (H),17 α (H)-20R-重排胆甾烷	217	4.94	5.99	5.09	5.34	8.13
C ₂₇ -5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20S-胆甾烷	217	15.45	19.73	17.12	17.43	8.79
C ₂₇ -5 α (H),14 β (H),17 β (H)-20R-胆甾烷	217	20.30	23.30	21.44	21.68	4.97
C ₂₉ -13 β (H),17 α (H)-20S-24-乙基重排胆甾烷	217	4.76	5.19	5.67	5.21	5.93
C ₂₇ -5 α (H),14 β (H),17 β (H)-20S-胆甾烷	217	16.70	19.70	18.37	18.26	5.69
C ₂₇ -5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20R-胆甾烷	217	14.78	17.94	16.58	16.43	6.72
C ₂₉ -13 β (H),17 α (H)-20R-24-乙基重排胆甾烷	217	5.71	6.18	6.04	5.98	2.98
C ₂₉ -13 α (H),17 β (H)-20S-24-乙基重排胆甾烷	217	2.28	2.59	1.97	2.28	9.13
C ₂₈ -5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20S-24-甲基胆甾烷	217	3.48	3.78	3.14	3.47	6.34
C ₂₈ -5 α (H),14 β (H),17 β (H)-20R-24-甲基胆甾烷	217	11.47	14.40	13.05	12.97	7.74
C ₂₈ -5 α (H),14 β (H),17 β (H)-20S-24-甲基胆甾烷	217	6.47	7.80	7.00	7.09	6.67
C ₂₈ -5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20R-24-甲基胆甾烷	217	5.44	6.37	5.48	5.76	7.00
C ₂₉ -5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20S-24-乙基胆甾烷	217	14.55	18.26	15.25	16.02	9.33
C ₂₉ -5 α (H),14 β (H),17 β (H)-20R-24-乙基胆甾烷	217	17.48	20.39	18.04	18.64	6.27
C ₂₉ -5 α (H),14 β (H),17 β (H)-20S-24-乙基胆甾烷	217	13.80	16.89	15.19	15.29	6.96
C ₂₉ -5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20R-24-乙基胆甾烷	217	12.98	16.36	14.63	14.66	7.75

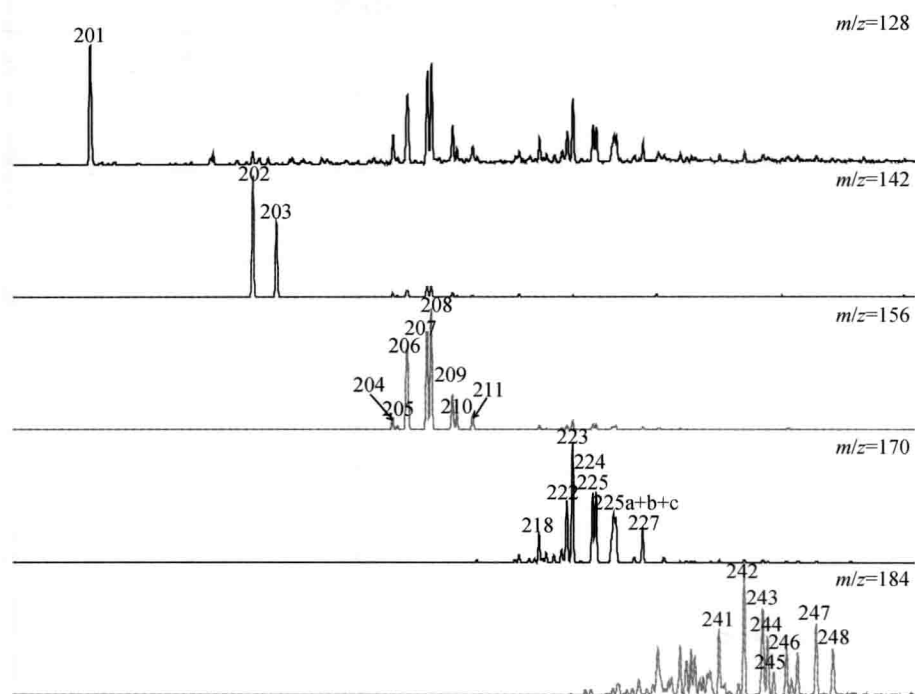


图 3.8 烷基萘系列质量色谱图

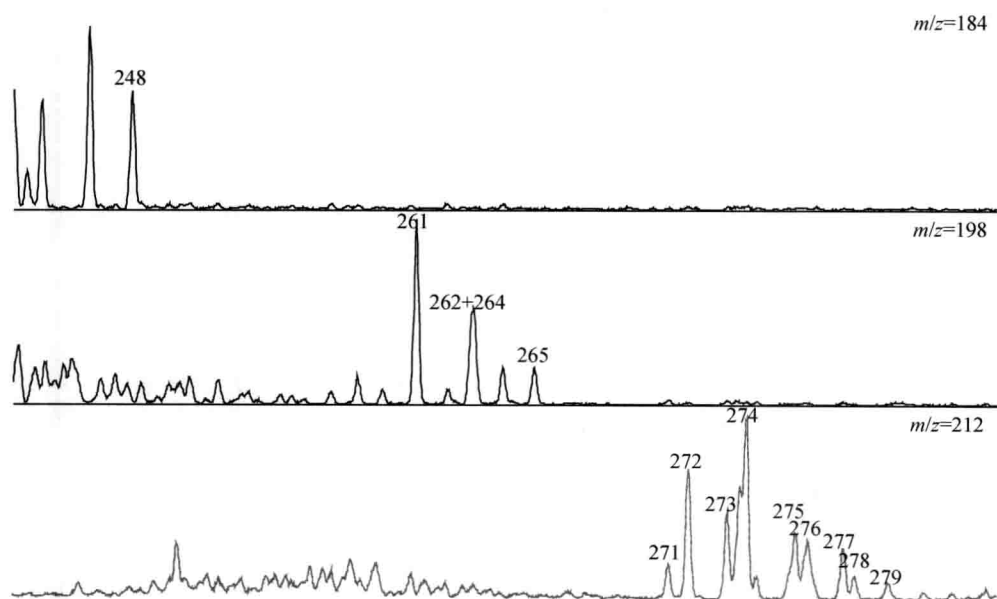


图 3.9 烷基二苯并噻吩系列质量色谱图

表 3.3 常见芳烃化合物定性表

峰号	分子式	分子量	化合物名称
101	$C_{12}H_{10}$	154	1,1'-联苯
103	$C_{13}H_{12}$	168	2-甲基联苯
104	$C_{13}H_{12}$	168	3-甲基联苯
105	$C_{13}H_{12}$	168	4-甲基联苯
106	$C_{12}H_8O$	168	二苯并呋喃
110	$C_{14}H_{14}$	182	3-乙基联苯
111	$C_{14}H_{14}$	182	3,5-二甲基联苯
112	$C_{14}H_{14}$	182	3,3'-二甲基联苯
113	$C_{14}H_{14}$	182	3,4'-二甲基联苯
114	$C_{14}H_{14}$	182	4,4'-二甲基联苯
116	$C_{13}H_{10}O$	182	甲基二苯并呋喃
117	$C_{14}H_{14}$	182	乙基联苯
118	$C_{13}H_{10}O$	182	甲基二苯并呋喃
119	$C_{13}H_{10}O$	182	甲基二苯并呋喃
181	$C_{20}H_{12}$	252	苯并荧蒽
182	$C_{20}H_{12}$	252	苯并[e]芘
183	$C_{20}H_{12}$	252	苯并[a]芘
184	$C_{20}H_{12}$	252	芘
201	$C_{10}H_8$	128	萘
202	$C_{11}H_{10}$	142	2-甲基萘
203	$C_{11}H_{10}$	142	1-甲基萘
204	$C_{12}H_{12}$	156	2-乙基萘
205	$C_{12}H_{12}$	156	1-乙基萘
206	$C_{12}H_{12}$	156	2,6-二甲基萘+2,7-二甲基萘
207	$C_{12}H_{12}$	156	1,7-二甲基萘
208	$C_{12}H_{12}$	156	1,3-二甲基萘+1,6-二甲基萘
209	$C_{12}H_{12}$	156	1,4-二甲基萘+2,3-二甲基萘
210	$C_{12}H_{12}$	156	1,5-二甲基萘
211	$C_{12}H_{12}$	156	1,2-二甲基萘
218	$C_{13}H_{14}$	170	2,2'-甲基乙基萘
221	$C_{13}H_{14}$	170	1,2'-甲基乙基萘
222	$C_{13}H_{14}$	170	1,3,7-三甲基萘
223	$C_{13}H_{14}$	170	1,3,6-三甲基萘
224	$C_{13}H_{14}$	170	1,3,5-三甲基萘+1,4,6-三甲基萘
225	$C_{13}H_{14}$	170	2,3,6-三甲基萘