

海相页岩有机质甲基菲指数与成熟度关系

唐琪^{1,2}, 李美俊^{1,2*}

(1. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 北京 102249)

摘要: 为了探讨海相烃源岩甲基菲指数与镜质组反射率之间的关系, 利用色谱质谱分析技术, 分析了中西非裂谷某盆地上白垩统以Ⅱ型干酪根为主的海相页岩抽提物和相关原油中芳烃馏分的化学组成, 根据菲、甲基菲等多环芳烃的分布特征, 研究了该盆地烃源岩甲基菲指数与镜质组反射率之间的关系, 并对该盆地烃源岩和原油成熟度进行评价。结果表明: 当镜质组反射率为0.50%~0.90%时, 镜质组反射率与甲基菲指数之间呈现很好的线性正相关关系, 相关系数为0.92; 该换算关系式与前人基于煤和Ⅲ型干酪根建立的关系式存在一定差异, 特别是在未成熟—低成熟阶段和生油窗后期的高成熟阶段, 镜质组反射率最大相差约0.2%, 因此对烃源岩有机质热演化及油气资源评价会产生较大影响。根据所建立的关系式对该盆地原油的成熟度进行了评价, 所得结果与地质背景吻合较好。

关键词: 甲基菲指数 镜质组反射率 成熟度 海相页岩 中西非裂谷

中图分类号: TE112.113

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2015)03-0062-05

Relationship between methylphenanthrene index and maturity of organic matter in marine shale

Tang Qi^{1,2}, Li Meijun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing City, 102249, China; 2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing City, 102249, China)

Abstract: In order to investigate the relationship between the methylphenanthrene index (*MPII*) and the vitrinite reflectance (R_o), the extracted chemical composition of marine shale that dominated by type II kerogen and the aromatics fraction in its related crude oil in the Upper Cretaceous of a basin in Western and Central Africa Rift Systems were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology. According to the distribution patterns of phenanthrene and methylphenanthrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons, the relationship between the methylphenanthrene index and the vitrinite reflectance of the source rocks in this area was researched, and the maturity of source rocks and the related oils in this basin were evaluated. It shows that the R_o value has an excellent positive linear correlation with *MPII* ranging from 0.50% to 0.90% with a coefficient of 0.92. This equation is significantly different from that proposed in previous literature based on coal and type III kerogen. The difference of R_o value between the immature to low mature stage and high mature stage after oil window can approximately reach 0.2%. Therefore, it can cause significant effect on thermal maturity of the organic matter in the source rocks and hydrocarbon resources assessment. The oil maturity was evaluated by this equation. The results are in good agreement with the geological background of this basin.

Key words: methylphenanthrene index (*MPII*); vitrinite reflectance; maturity; marine shale; the Western and Central Africa Rift Systems

收稿日期: 2015-03-03。

作者简介: 唐琪(1990—), 女, 山东东营人, 在读硕士研究生, 从事油气地质与地球化学方面的研究。联系电话: 18511912891, E-mail: queena2008@live.com。

*通讯作者: 李美俊(1972—), 男, 重庆人, 教授, 博导。联系电话: (010)89731709, E-mail: meijunli@cup.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目“石油及沉积有机质中复杂含氧多环芳烃地球化学意义”(41272158), 油气资源与探测国家重点实验室项目“中西非裂谷系重点盆地烃源岩实验分析及综合评价”(PRP/indep-2-1302)。

Radke等最早提出利用菲及甲基菲4个异构体的相对丰度构建多环芳烃化合物相关的成熟度参数,即甲基菲指数,并根据实测的镜质组反射率,建立了甲基菲指数与镜质组反射率的换算关系^[1],该方法现已被广泛应用于含油气盆地烃源岩和相关原油的成熟度评价中^[2-14]。其基本原理是:在正常有机质演化阶段,甲基官能团的重排占据主导地位,甲基菲4个异构体相对丰度发生相应变化,表现为热稳定性较差的 α 型1-甲基菲和9-甲基菲异构体经重排变成热稳定较高的 β 型2-甲基菲和3-甲基菲,甲基菲指数增大;而在高演化阶段去甲基作用占优势,因此无取代基菲的含量增加,甲基菲指数降低。当镜质组反射率(R_o)为0.65%~1.35%时,甲基菲指数与镜质组反射率成正相关关系,当镜质组反射率大于1.35%时,甲基菲指数与镜质组反射率成负相关性。

向廷生等在实际应用过程中发现,甲基菲指数经常随埋深增加呈现无规律性变化,可见该指标不仅受有机质成熟度的影响,而且还受沉积环境和有机质类型的影响^[3-5]。Alexander指出,应用甲基菲指数须格外谨慎,它对烃源岩具有很强的选择性,只适用于煤和Ⅲ型干酪根^[15]。包建平等认为菲的相对丰度对甲基菲指数的影响极其明显,特别是在高演化阶段^[8],因此将菲包含在与甲基菲有关的成熟度计算中并不合理。而甲基菲比值(MPR)虽与埋深和镜质组反射率之间的相关性优于甲基菲指数,但其在反映有机质热演化方面更为有效。总之,用同一个甲基菲指数与镜质组反射率换算公式去评价不同类型盆地、不同类型烃源岩有机质的热

成熟度会存在偏差,应该根据实测的镜质组反射率和甲基菲指数,建立研究区烃源岩有机质的甲基菲指数与镜质组反射率关系式,用以评价烃源岩有机质和相关原油的成熟度。为此,笔者以中西非裂谷某盆地上白垩统海相烃源岩有机质为例,探讨以Ⅱ型干酪根为主的海相页岩甲基菲指数与镜质组反射率的关系。

1 地质背景和样品基本地化特征

中西非裂谷某盆地上白垩统海相烃源岩以深灰色厚层泥岩为主,在其顶部发育中一细粒砂岩层,地层厚度为300~1700 m。采集并分析了MG-1和ONS共2口井的13个代表性烃源岩样品,样品的基本特征见表1。MG-1井岩性主要为深灰色泥岩,样品深度为1849~3079 m,总有机碳含量(TOC)高,为0.90%~1.35%,平均达1.07%,属于好烃源岩。最高岩石热解峰温(T_{max})为424~439℃,为低成熟阶段到生油高峰初期。氢指数(HI)为88~292 mg/g,平均为173 mg/g,姥鲛烷/植烷(Pr/Ph)为0.54~0.86。根据H/C和O/C原子比可知,该井上白垩统有机质类型以Ⅱ型干酪根为主。

ONS井岩性主要为深灰色泥岩,样品深度为2112~2700 m,总有机碳含量高,为1.00%~32.37%,平均达9.26%,达到极好烃源岩标准。最高岩石热解峰温为428~439℃,处于低成熟阶段到生油高峰初期。氢指数为115~284 mg/g,平均为189 mg/g,Pr/Ph值为0.51~1.27。根据干酪根元素分析结果,该井上白垩统有机质类型以Ⅱ型干酪根为主。

表1 中西非裂谷某盆地上白垩统海相页岩有机质基本地化特征
Table 1 Basic geochemical characteristics of organic matter in Upper Cretaceous marine shale in a basin of Western and Central Africa Rift Systems

样品编号	深度/ m	岩性	TOC, %	$T_{max}/$ ℃	HI/ ($mg \cdot g^{-1}$)	Pr/Ph	H/C	O/C	饱和烃 含量, %	芳烃含 量, %	非烃+沥青 质含量, %
MG-1-K2-01	1 849	深灰色泥岩	1.11	432	183	0.86	1.15	0.17	23.27	13.87	20.81
MG-1-K2-02	1 942	深灰色泥岩	1.35	432	292	0.77	1.01	0.13	23.48	12.31	24.24
MG-1-K2-03	2 011	深灰色泥岩	1.18	431	273	0.73	1.08	0.13	23.88	16.94	26.33
MG-1-K2-04	2 170	深灰色泥岩	1.01	432	185	0.54	1.00	0.13	34.56	15.25	25.10
MG-1-K2-05	2 341	深灰色泥岩	0.90	431	154	0.85	0.78	0.10	35.02	17.93	21.73
MG-1-K2-06	2 617	深灰色泥岩	0.97	439	180	0.70	0.70	0.10	55.88	13.92	16.46
MG-1-K2-07	2 808	深灰色泥岩	1.22	430	105	0.86	0.71	0.15	45.45	14.70	22.05
MG-1-K2-08	2 937	深灰色泥岩	1.04	431	94	0.75			40.21	14.69	20.28
MG-1-K2-09	3 079	深灰色泥岩	0.84	424	88	0.60	0.89	0.14	18.94	9.25	17.18
ONS-K2-01	2 112	深灰色泥岩	32.37	428	284	0.63	1.09	0.29	22.02	16.51	18.35
ONS-K2-02	2 445	深灰色泥岩	2.32	439	151	1.27	1.13	0.25	17.58	14.56	11.55
ONS-K2-03	2 562	深灰色泥岩	1.36	434	205	0.51	0.98	0.12	21.66	15.29	22.93
ONS-K2-04	2 700	深灰色泥岩	1.00	437	115	0.67	0.95	0.11	32.89	14.47	29.61

2 实验方法

抽提分离 将岩屑和井壁取心样品粉碎至100目,用体积比为97:3的二氯甲烷和甲醇混合液抽提24 h,滤去溶剂后得到抽提物,再用石油醚除去抽提物中的沥青质,最后用硅胶和氧化铝层析柱将脱去沥青质的抽提物分成饱和烃、芳烃和非烃3个馏分。

芳烃色谱质谱分析方法 仪器为美国Agilent公司生产的6890GC/5975iMS台式质谱仪。色谱柱为HP-5ms(60 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序为:初温为80 ℃,保持1 min,以3 ℃/min升至310 ℃,保持25 min;进样口温度为300 ℃,不分流进样;载气为氦气,流速为1 mL/min;数据采集方式为全扫描/多离子。质谱采用EI电离方式,电子能量为70 eV。菲、甲基菲及二甲基菲分别在 m/z 为178,192和206质量色谱图上鉴定,其相对丰度和成熟度参数

由相应峰的峰面积计算。

3 实验结果与分析

由烃源岩样品抽提物芳烃馏分中菲、甲基菲和二甲基菲的分布特征(图1)可以看出,中西非裂谷某盆地海相页岩有机质中普遍检测出一定丰度的菲及甲基、二甲基取代同系物系列。随埋深的增加,3-甲基菲和2-甲基菲的相对含量相对于9-甲基菲和1-甲基菲有所增加,同时菲在菲系列化合物中的相对含量也有增加(图1)。这一现象证实,在有机质热演化阶段,甲基的位置发生了迁移,由热稳定性相对较低的异构体向热稳定更高的异构体转化,导致β型异构体的丰度逐渐增加,α型异构体的丰度逐渐降低。总的来看,上白垩统海相页岩样品的甲基菲指数呈现随埋深的增加而增大的趋势,其变化规律与前人的研究结果^[16]一致。

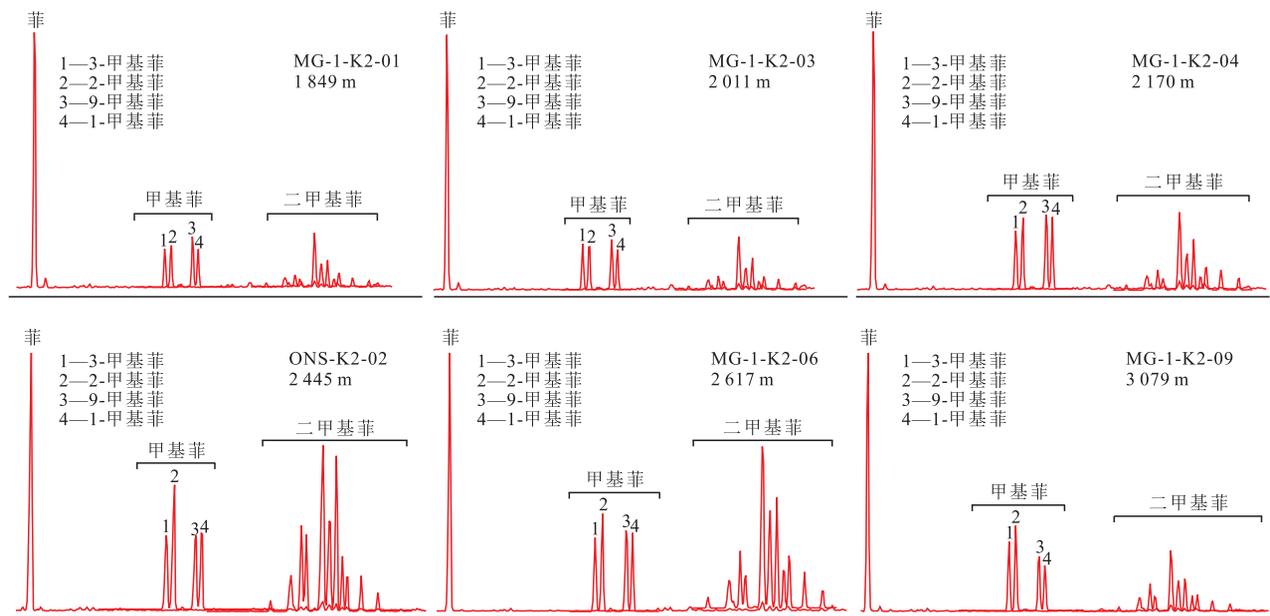


图1 中西非裂谷某盆地上白垩统海相页岩有机质芳烃质量色谱图

Fig.1 Aromatics mass chromatography of the organic matter in Upper Cretaceous marine shale in a basin of Western and Central Africa Rift Systems

利用2口井烃源岩样品的镜质组反射率测定结果,绘制镜质组反射率与甲基菲指数(MPI1)的关系曲线。从图2可见,甲基菲指数与镜质组反射率之间呈现很好的线性正相关关系,当镜质组反射率为0.59%~0.91%时,两者的关系式为

$$R_{cb} = 0.20 + 0.88MPI1 \quad R^2 = 0.92 \quad (1)$$

式中: R_{cb} 为根据本次研究拟合公式计算得到的镜质组反射率,%; $MPI1$ 为甲基菲指数; R^2 为关系系数。

以实测镜质组反射率为基准,Radke等研究认

为,当 $R_o < 1.35\%$ 时,甲基菲指数与镜质组反射率的回归方程^[1]为

$$R_{ca} = 0.4 + 0.6MPI1 \quad (2)$$

式中: R_{ca} 为根据文献[1]计算得到的镜质组反射率,%。

计算结果(图3)表明:利用式(2)折算得到2口井烃源岩样品的镜质组反射率为0.66%~0.95%;当 $R_o < 0.85\%$ 时,即相当于生油窗开始到生油高峰期, R_{ca} 值比实测的 R_o 值偏高。例如当 R_o 值为0.60%时,其 R_{ca} 值约为0.70%,偏高约为0.10%,当成熟度

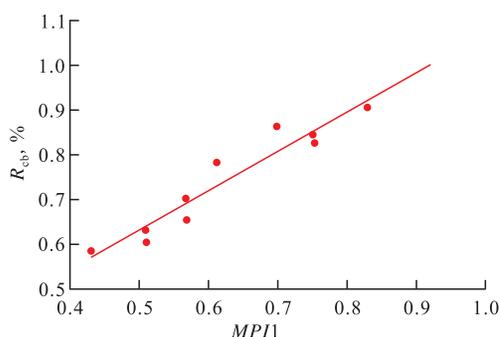


图2 中西非裂谷某盆地上白垩统海相页岩有机质MPI1值与镜质组反射率的关系

Fig.2 Relationship between the methylphenanthrene index and the vitrinite reflectance of organic matter in Upper Cretaceous marine shale in a basin of Western and Central Africa Rift Systems

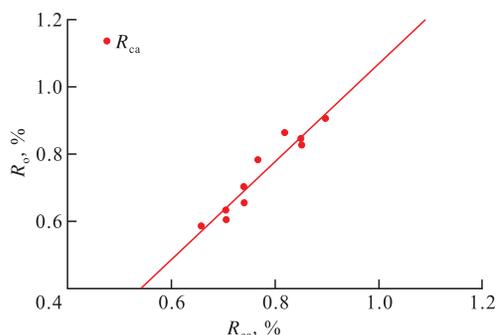


图3 中西非裂谷某盆地上白垩统海相页岩有机质甲基菲指数计算得到的镜质组反射率与实测值

Fig.3 Relationship between the calculated vitrinite reflectance by the methylphenanthrene index and the measured value in Upper Cretaceous marine shale in a basin of Western and Central Africa Rift Systems

更低或者更高的阶段时,这种偏差更大,最大相差约0.2%。因此,利用前人给出的通用的 R_o 值与MPI1值之间的关系式,评价该盆地烃源岩成熟度存在较大偏差。特别是在未成熟—低成熟阶段和生油窗后期的高成熟阶段。这种差异也直接影响了盆地烃源岩生烃门限和生油窗下限的确定,从而影响油气资源评价结果等。

利用新建的镜质组反射率与甲基菲指数关系式,对中西非裂谷某盆地已发现原油的成熟度进行评价。从图4可以看出, R_{ca} 值为0.56%~1.17%, R_{cb} 值为0.44%~1.32%,说明2个关系式得到的成熟度之间存在一定的差异。当MPI1值小于0.80时, R_{ca} 值高于 R_{cb} 值;而在MPI1值大于0.80的较高成熟阶段, R_{ca} 值低于 R_{cb} 值。

从中西非裂谷某盆地上白垩统烃源岩的分布和成熟度来看,烃源岩分布广泛,埋深变化范围大,有机质成熟度范围宽,从生烃凹陷边缘的低成熟到凹陷的高成熟阶段均有分布,原油性质从密度较高的稠油到高成熟度的轻质油均有分布。根据新建

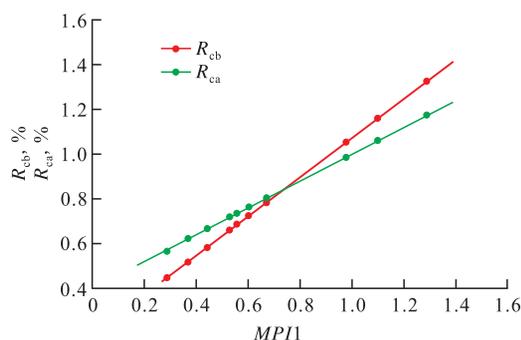


图4 中西非裂谷某盆地根据MPI1值计算得到的原油成熟度

Fig.4 Maturity of crude oil calculated by MPI1 for a basin in Western and Central Africa Rift Systems

的镜质组反射率与甲基菲指数关系式计算得到的 R_{cb} 值比 R_{ca} 值最高高出0.15%(表2),与该盆地上白垩统烃源岩分布和成熟度特征是一致的。

表2 研究区10个典型油样样品的成熟度参数
Table2 Maturity parameters of 10 typical crude oil samples in the research area

井号	层位	MPI1	MPR	$R_{ca},\%$	$R_{cb},\%$
O-1	K ₂	0.98	1.19	0.99	1.05
G-1D	E ₅	1.10	1.17	1.06	1.16
YS-1	K ₂	0.53	0.84	0.72	0.66
YS-1	K ₂	0.67	1.00	0.80	0.78
YW-1	K ₂	0.56	0.87	0.73	0.68
YW-1	K ₂	0.44	0.90	0.67	0.58
YW-1	K ₂	0.60	0.82	0.76	0.72
S-7	E ₂	0.27	0.67	0.56	0.44
B-1	E ₄	1.29	1.26	1.17	1.32
BE-1	E ₂	0.37	0.77	0.62	0.52

4 结论

对中西非裂谷某盆地上白垩统海相页岩有机质的菲和烷基菲分布特征进行了研究,证实甲基菲指数与镜质组反射率具有良好的正相关关系,建立了该盆地上白垩统海相页岩 R_o —MPI1关系式。

与前人基于煤和Ⅲ型干酪根建立的关系式进行对比,发现二者存在一定的差异,特别是在未成熟—低成熟阶段和生油窗后期的高成熟阶段,计算得到的镜质组反射率最大相差约0.2%,因此对烃源岩有机质热演化及油气资源评价均会产生较大影响。

根据建立的 R_o —MPI1关系式对盆地上白垩统海相页岩的原油成熟度进行了评价,笔者基于本次研究拟合的关系式比前人经验公式计算得到的原油成熟度范围更宽,所得的结果与该盆地实际烃源

岩分布和有机质热演化特征吻合较好,证实所建公式在该盆地更为适用、可靠。

参考文献:

- [1] Radke M, Welte D H. The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons [C]// Bjorøy M. Advances in organic geochemistry 1981. Chichester: John Wiley and Sons Incorporation, 1983: 504-512.
- [2] 陈琰, 包建平, 刘昭茜, 等. 甲基菲指数及甲基菲比值与有机质热演化关系——以柴达木盆地北缘地区为例[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(4): 508-512.
Chen Yan, Bao Jianping, Liu Zhaoqian, et al. Relationship between methylphenanthrene index, methylphenanthrene ratio and organic thermal evolution: Take the northern margin of Qaidam Basin as an example[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(4): 508-512.
- [3] 向廷生, 马飞, 潘科. 轻中度生物降解作用对原油中烷基萘和烷基菲的影响[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2012, 27(1): 81-86.
Xiang Tingsheng, Ma Fei, Pan Ke. Effect of mild-to-moderate biodegradation on alkyl naphthalene and alkyl phenanthrene in crude oil[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2012, 27(1): 81-86.
- [4] 宋长玉, 金洪蕊, 刘璇, 等. 烃源岩中甲基菲的分布及对成熟度参数的影响[J]. 石油实验地质, 2007, 29(2): 183-187.
Song Changyu, Jin Hongrui, Liu Xuan, et al. Distribution of methyl phenanthrene in sediments and its impacting on maturity parameters [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2007, 29(2): 183-187.
- [5] 张刚庆, 李水福, 何生, 等. 板桥凹陷原油芳烃组成特征及地球化学意义[J]. 沉积学报, 2009, 27(2): 367-371.
Zhang Gangqing, Li Shuifu, He Sheng, et al. Composition characteristics and geochemical significance of aromatic hydrocarbons of crude oils from the Banqiao Depression[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(2): 367-371.
- [6] 高阳. 东营凹陷北部沙四段下亚段盐湖相烃源岩特征及展布[J]. 油气地质与采收率, 2014, 21(1): 10-15.
Gao Yang. Characteristics and distribution of salt lake source rocks from lower submember of 4th member of Shahejie formation, north Dongying depression [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(1): 10-15.
- [7] 朱战军, 江永健, 程喆. 利用芳烃化合物评价烃源岩成熟度——以松辽盆地东岭区块为例[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(6): 790-796.
Zhu Zhanjun, Jiang Yongjian, Cheng Zhe. Evaluating maturity of source rocks by aromatic compounds: A case from Dongling Block, Songliao Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(6): 790-796.
- [8] 包建平, 王铁冠, 周玉琦, 等. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-13.
Bao Jianping, Wang Tieguan, Zhou Yuqi, et al. The relationship between methyl phenanthrene ratios and the evolution of organic matter [J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1992, 14(4): 8-13.
- [9] 张立平, 黄第藩. 某些海相烃源岩中多环芳烃的组成特征[J]. 石油勘探与开发, 1997, 24(2): 10-14.
Zhang Liping, Huang Difan. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon associations in some marine source rocks [J]. Petroleum Exploration and Development, 1997, 24(2): 10-14.
- [10] 任英姿. 车排子凸起新近系沙湾组原油轻烃地球化学特征及油源分析[J]. 油气地质与采收率, 2014, 21(3): 10-14.
Ren Yingzi. Geochemical characteristic of light hydrocarbon in crude oil, Shawan formation of Chepaizi uplift [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(3): 10-14.
- [11] 莫晓露, 张敏, 孟江辉. 咸水湖相原油芳烃组成特征及地化意义——以柴达木盆地西部南区为例[J]. 石油天然气学报, 2011, 33(2): 39-44.
Mo Xiaoye, Zhang Min, Meng Jianghui. Geochemical characteristics and significance of aromatic hydrocarbons in saline lacustrine crude oils—A case study of southwestern Qaidam Basin [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011, 33(2): 39-44.
- [12] 韩宗元. 鄂尔多斯盆地镇探1井烃源岩有机地球化学特征[J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(5): 10-14.
Han Zongyuan. Organic geochemical characteristics of source rocks in well-Zhentan1, Ordos Basin [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(5): 10-14.
- [13] 陈迎宾, 胡焯, 王彦青. 柴达木盆地德令哈坳陷石炭系烃源岩评价[J]. 特种油气藏, 2014, 21(5): 43-47.
Chen Yingbin, Hu Ye, Wang Yanqing. Evaluation on Carboniferous source rock in Delingha Depression of Qaidam Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(5): 43-47.
- [14] 唐友军, 张凯, 苏飞, 等. 过成熟烃源岩评价指标探讨——以扎鲁特地区鲁D₂井上二叠统林西组烃源岩为例[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(12): 35-40.
Tang Youjun, Zhang Kai, Su Fei, et al. Evaluating index for over-matured source rocks—By taking the source rock in upper Permian Linxi Formation of Well Lu D₂ for example [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(12): 35-40.
- [15] 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.
Wang Peirong. Mass chromatogram atlas of biomarker [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993.
- [16] Wan L, Liu J, Mao F, et al. The petroleum geochemistry of the Termit Basin, Eastern Niger [J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 51(3): 167-183.