

文章编号: 0253-9985(2001) 01-0013-04

塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究*

—— II. 生物标志化合物的组成和演化

段 毅, 周世新

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 甘肃兰州 730000)

摘要: 塔里木盆地群 4 井巴楚组(C_1b)的泥岩和灰岩中, 生物标志化合物可分为两大类: (1) 正构烷烃和类异戊二烯烷烃类; (2) 三环和五环萜类。不同的模拟温度点具有不同的生物标志化合物组合, 与以往的其他模拟实验结果类似。生物标志化合物的不同组合除源于生油岩中生物标志化合物不同外, 还取决于无机元素的催化作用。不同的生油岩中, 生物标志化合物先质存在差异, 并且在不同的热演化阶段, 释放出不同强度的生物标志化合物。因此, 可以根据生物标志化合物的组成特征进行油源对比。塔里木盆地石炭系生油岩生成的原油, 其三环萜烷 C_{21}/C_{23} 比值一般大于 1, 明显区别于寒武-奥陶系生油岩生成的原油($C_{21}/C_{23} < 1$), 由此判断曲 1 井原油可能来自石炭系泥岩生油岩。

关键词: 烃源岩; 热模拟实验; 生物标志化合物; 石炭系; 塔里木盆地

第一作者简介: 段毅, 男, 43 岁, 研究员, 有机地球化学

中图分类号: TE135

文献标识码: A

1 实验

样品取自群 4 井巴楚组(C_1b)泥岩和灰岩, 其干酪根为 II_1 型。有机碳质量分数分别为 0.50% 和 0.65%; R_o 分别为 0.76% 和 0.78%; T_{max} 分别为 435 °C 和 440 °C。

样品粉碎至 120 目, 在索氏抽提器中用氯仿连续抽提 72 h。抽提后的每个岩样分成 4 份(130~140 g), 分别装入热釜中, 在真空中以氮气置换 3 次后, 充入氦气并封口, 尔后将密封的热釜置于马福炉中, 快速升温至设定的模拟温度点, 恒温 72 h。模拟温度选择 300 °C, 350 °C, 400 °C 和 450 °C 4 个温度点。模拟后的固体样品, 用氯仿进行了索氏抽提, 抽提物用柱层分离为饱和烃、芳烃和非烃 3 个组分。饱和烃进行了 GC-MS 分析。GC-MS 分析条件为: MS 为 PH5989A, 离子源温度 250 °C, 电离能量 70 eV; GC 为 PH5890 II, 色谱柱是 SE-4 毛细管柱(30 × 0.25 mm), 载气为 He, 起始温度 80 °C, 以 4 °C/min 升至 300 °C, 然后恒温 30 min。化合物根据色谱保留时间、质谱图解释和标准图谱确定。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃和类异戊二烯烷烃

从低成熟到过成熟的热模拟过程中, 泥岩和灰岩中正构烷烃碳数分布范围分别为 $C_{13} \sim C_{32}$ 和 $C_{13} \sim C_{33}$; 主峰碳数分别为 C_{18} 或 $C_{21} \sim C_{26}$ 和 C_{16} , C_{20} 或 $C_{21} \sim C_{25}$; 轻重比值 $\sum nC_{21} / \sum nC_{21}^+$ 分别为 0.88~1.42 和 1.00~1.57; OEP 值分别为 0.84~1.25 和 0.88~0.99(表 1)。随着模拟温度升高, 后主峰碳数先前移, 到 450 °C 的过成熟阶段又后移, 这种现象已被其他模拟实验研究所证实^[1], 这与以往认为的随热演化程度增高, 主峰碳均前移的现象不相同。轻重比值, 泥岩在 400 °C 以前, 随模拟温度升高而减小, 400 °C 以后, 急剧增加, 其后又减少, 表明高成熟阶段的长链烷烃裂解, 生成了大量短链烷烃, 使轻重比值增加。灰岩轻重比值随模拟温度升高而增加, 反映了泥岩和灰岩中正烷烃在热演化方面存在着一定的差异性。泥岩和灰岩的 OEP 值随模拟温度升高均呈减小趋势, 与以往的认识相同。

在所有热模拟温度点, 泥岩和灰岩的 Pr/Ph 比值均小于 1, 分别为 0.61~0.84 和 0.76~0.97; Pr/ nC_{17} 比值分别为 0.59~0.97 和 0.81~1.32; Ph/ nC_{18} 比值分别为 0.65~1.28 和 0.84~1.06。Pr/ nC_{17} 和 Ph/ nC_{18} 比值, 当模拟温度为 300 °C 时, 泥

* 本论文为国家自然科学基金(40072040)、中国科学院环境领域知识创新工程重要方向(KZCX2-111)和中国科学院知识工程项目联合资助。

收稿日期: 2000-03-27

岩出现最高值; 350℃时灰岩达最高值。这与泥岩和灰岩中液态烃产率高峰值相对应^[2], 表明在生油高峰期, 干酪根降解释放出较多的类异戊二烯烷烃, 使这些比值增加, 此与刘宝泉^[1]模拟研究结果类似。

表1 正构和异构烷烃参数

Table 1 Parameters of *n*-alkanes and *iso*-alkanes

岩性	温度/℃	碳数范围	主峰碳数	$\frac{\sum nC_{21}}{\sum nC_{21}^+}$	OEP	$\frac{Pr}{Ph}$	$\frac{Pr}{nC_{17}}$	$\frac{Ph}{nC_{18}}$
泥岩	300	C ₁₄ ~C ₂₉	C ₁₈ , C ₂₅	0.99	1.25	0.76	0.97	0.96
	350	C ₁₃ ~C ₃₂	C ₁₈ , C ₂₂	0.97	1.17	0.54	0.59	0.65
	400	C ₁₃ ~C ₃₁	C ₁₈ , C ₂₁	1.42	0.98	0.84	0.92	0.86
	450	C ₁₃ ~C ₂₉	C ₁₈ , C ₂₆	0.88	0.84	0.61	0.95	1.28
灰岩	300	C ₁₃ ~C ₂₉	C ₁₆ , C ₂₅	1.00	0.99	0.85	0.92	0.97
	350	C ₁₃ ~C ₂₉	C ₂₀ , C ₂₂	1.05	0.95	0.97	1.32	1.06
	400	C ₁₄ ~C ₃₃	C ₁₆ , C ₂₁	1.14	0.94	0.79	0.86	0.95
	450	C ₁₃ ~C ₃₃	C ₁₆ , C ₂₂	1.57	0.88	0.76	0.81	0.84

2.2 三环和五环萜烷

泥岩和灰岩中三环萜烷碳数, 在所有模拟温度点均分布在 C₁₉~C₂₆ 之间, 主峰碳数为 C₂₁ 或 C₂₃ (图1)。C₂₁/C₂₃ 和 C₂₁/C₂₁⁺ 比值, 泥岩分别为 0.81~1.65 和 0.69~0.88; 灰岩分别为 0.64~1.07 和 0.67~0.76 (表2)。三环萜烷在不同的模拟温度点的变化特征是: 上述两个比值, 在泥岩中 300℃时最低, 350℃和 400℃时增高, 450℃又变低; 在灰岩中 300℃时最高, 350℃和 450℃时略有降低, 450℃时急剧增高。这表明三环萜烷低碳组分的增加, 并不完全是由高碳组

分裂解而形成的。如果是这样, 这两个比值就应该随模拟温度升高而增加。看起来, 三环萜烷的组成与干酪根热演化阶段有关。另外, 泥岩和灰岩中三环萜/五环萜比值, 分别分布在 0.72~1.20 和 0.54~1.01 之间。随着模拟温度升高, 该比值在泥岩中呈减小的趋势, 而在灰岩中表现为增加的趋势。陈建平等^[4]在对松辽盆地和冀中坳陷中未成熟泥岩热模拟研究中, 同样发现了这种变化趋势, 并认为三环萜烷不可能来自五环萜烷的裂解, 而是与有机母质中的原始含量和热稳定性有关。

表2 萜烷和甾烷参数

Table 2 Parameters of terpanes and steranes

岩性	温度/℃	三环萜烷				藿烷/甾					甾烷/甾		
		$\frac{C_{21}}{C_{23}}$	$\frac{C_{23}}{C_{24}}$	$\frac{C_{21}}{C_{21}^+}$	三环萜 五环萜	$\frac{22S}{22S+22R}$	C ₂₇₊	C ₂₉	C ₃₀	> C ₃₀	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
泥岩	300	0.81	3.13	0.69	1.20	0.49	39.2	34.4	26.4	32.0	23.8	44.2	
	350	1.65	0.88	0.88	0.73	/	49.4	27.6	23.0	32.8	28.8	38.4	
	400	1.17	1.77	0.82	0.78	0.54	39.4	34.9	25.7	32.1	29.4	38.5	
	450	0.84	2.30	0.67	0.71	0.52	42.4	31.7	25.9	38.0	22.0	40.0	
灰岩	300	1.07	1.59	0.76	0.67	0.55	35.4	29.5	31.5	42.9	20.7	36.4	
	350	0.94	1.75	0.73	0.54	0.56	41.8	31.2	27.0	32.1	27.0	40.9	
	400	0.64	2.77	0.67	0.76	0.67	38.7	33.4	27.9	44.3	24.3	31.4	
	450	0.96	1.83	0.75	1.01	0.63	39.3	31.9	28.8	38.8	26.2	35.0	

萜烷碳数分布在 C₂₇~C₃₃ 之间, 主峰碳数为 αC₃₀ (图1)。在所有热模拟温度点, 泥岩和灰岩中 C₂₇+C₂₉ 萜烷含量分别为 39.2%~49.4% 和 35.4%~41.8%, C₃₀ 萜烷含量分别为 27.6%~34.9% 和 29.5%~33.4%, >C₃₀ 萜烷含量分别为 23.0%~26.4% 和 27.0%~31.5%, C₃₁ 萜烷

22S/(22S+22R) 比值分别为 0.49~0.5 和 0.55~0.63 (表2)。随着热模拟温度升高, 不同碳数的萜烷组成未呈现规律性变化, 只是在 350℃时, 泥岩和灰岩中 C₂₇+C₂₉ 萜烷分别达到最高值, 此与陈建平等^[4]等研究结果类似。这表明萜烷前身物随着热成熟度增加, 可以生成不同碳数的萜烷化合物, 其组成

明显受热成熟度影响。 C_{31} 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 比值随模拟温度升高呈增加趋势,表明此比值主要受温度控制。 Ts/Tm 比值与模拟温度关系不密切,说明其环上甲基的移位,除了热因素外,还与其他因素有关,这种现象也被前人的研究所发现^[4]。

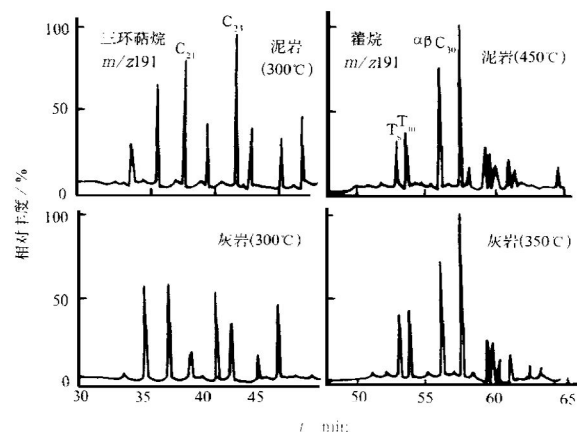


图 1 藓烷 m/z 191 质量色谱图
Fig. 1 Mass chromatograph of terpanes(m/z 191)

在所有热模拟温度点,甾烷组成以规则甾烷为主(图 2)。泥岩和灰岩中, C_{27} 甾烷含量分别为 $32.0\% \sim 38.0\%$ 和 $32.1\% \sim 44.3\%$, C_{28} 甾烷含量分别为 $22.0\% \sim 29.4\%$ 和 $20.7\% \sim 27.0\%$, C_{29} 甾烷含量分别为 $38.4\% \sim 44.2\%$ 和 $31.4\% \sim 40.9\%$ (表 2)。

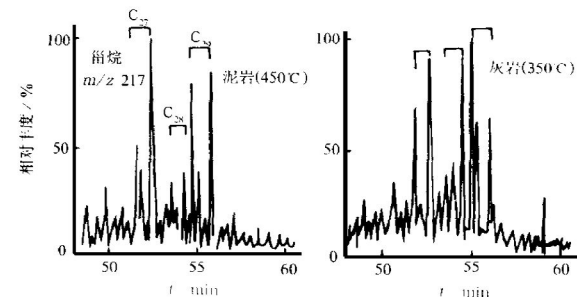


图 2 甾烷 m/z 217 质量色谱图
Fig. 2 The mass chromatograph of steranes(m/z 217)

C_{27} 甾烷含量总体上是灰岩高于泥岩,表明其与原始生源有关。在不同的热模拟温度点,泥岩和灰岩中甾烷组成存在着一定的差异,说明干酪根中的甾醇,在不同热演化阶段,可以生成不同碳数的甾烷,这和上述其它生物标志化合物组成与热成熟度之间的关系相一致。但是,甾烷中 C_{20} 位差向异构体之间的转化,在这次模拟实验中未表现出规律性变化,此与夏燕青^[5]研究结果一致。看起来甾烷差向异构体参数除受成熟度影响外,还受其他因素的影响。

3 石油地球化学意义

此次热模拟实验研究结果表明,生物标志化合物的组成,除了受其母源控制外,还受热成熟度和生油岩岩性的影响。这可能是由于在生油岩中,生物标志化合物先质在不同演化阶段,释放出不同碳数生物标志化合物的强度和无机元素化学催化作用不同所致。因此,在应用生物标志化合物组成解决一些石油地球化学问题时,要考虑成熟度的影响。塔里木石炭系生油岩大都处于低成熟到成熟阶段,泥岩和灰岩在不同生油阶段具有特定的生物标志化合物参数组合(表 3),这为塔里木石炭系石油地球化学研究提供了一定的参考资料。由表可知,除了泥岩中 C_{27} 甾烷含量和灰岩中 $C_{27}+C_{29}$ 藿烷含量,在生油高峰前、后变化不明显外,其它生物标志化合物组成在生油高峰前、后均存在显著的差别。特别是三环藓烷 C_{21}/C_{23} 比值,已经用于石炭系的油源研究。已发现石炭系生油岩及其生成的原油中 C_{21}/C_{23} 比值一般大于 1,与寒武-奥陶系生油岩及其生成的原油中该比值通常小于 1 有区别^[6]。泥岩生油岩在生油高峰期以前是 C_{21}/C_{23} 比值小于 1,生油高峰期以后该比值才大于 1。这就意味着来自塔里木盆地石炭系低成熟泥岩生油岩的原油,其中三环藓烷 C_{21}/C_{23} 应该小于 1。一个明

表 3 不同演化阶段的生物标志化合物组成

Table 3 Composition of biomarkers in different thermal evolution stages		类异戊二烯			三环藓烷		藿烷/ %			甾烷/ %		
岩性	生油阶段	Pr/ Ph	Pr/ nC ₁₇	Ph/ nC ₁₈	C ₂₁ / C ₂₃	C ₂₃ / C ₂₄	C ₂₇ + C ₂₉	C ₃₀	> C ₃₀	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
泥岩	低熟—高熟	0.73	0.73	0.86	1.11	2.23	41.8	32.9	25.4	32.3	26.5	41.4
	生油高峰以前	0.76	0.97	0.96	0.81	3.13	39.2	34.4	26.4	32.0	23.8	44.2
	生油高峰以后	0.69	0.76	0.76	1.41	1.33	44.4	31.3	24.4	32.5	29.1	38.5
灰岩	低熟—高熟	0.85	0.99	0.99	0.83	2.22	38.7	31.9	28.6	40.9	24.1	35.1
	生油高峰以前	0.91	1.12	1.02	1.01	1.67	38.6	30.4	29.3	37.5	23.9	38.7
	生油高峰以后	0.79	0.86	0.95	0.64	2.77	38.7	33.4	27.9	44.3	24.3	31.4

显的例子是塔西南地区石炭系生油岩处于低成熟阶段,其生成的曲 1 井原油中三环萜烷 C_{21}/C_{23} 比值小于 1,从这种意义上讲,曲 1 井原油可能来自石炭系泥岩生油岩。

4 结论

(1) 生物标志化合物的组成特征受热成熟度的影响,起因除常规的高碳数裂解形成低碳数外,主要是因为原始母质在不同热演化阶段,释放出的生物标志化合物的强度不同。

(2) 一些生物标志化合物的组成还受生油岩岩性的影响,例如随热模拟温度升高正构烷烃 $\sum nC_{21}/\sum nC_{23}$ 比值在泥岩中变化不规则,而在灰岩中呈规律增加。

(3) 塔里木石炭系生油岩在不同生油阶段具有

不同的生物标志化合物组合,曲 1 井原油可能来自石炭系泥岩生油岩。

参 考 文 献

- 1 刘宝泉,蔡冰,方杰. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验[J]. 石油实验地质, 1990, 12(2): 147~ 161
- 2 段毅,周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验地球化学研究——I. 气态和液态产物的产率及演化特征[J]. 沉积学报, 1999, 17(增刊): 832~ 835
- 3 陈海树. 沉积岩有机物中姥鲛烷、植烷比值在过成熟阶段的变化特征[A]. 见:中国地质学会石油地质专业委员会. 有机地球化学论文集[C]. 北京:地质出版社, 1986. 101~ 106
- 4 陈建平,程克明,张大江,等. 热模拟实验过程中生物标记物的演化[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20(2): 30~ 36
- 5 夏燕青,罗斌杰. 南宁盆地第三系木质褐煤中甾类化合物热模拟实验研究[J]. 石油实验地质, 1995, 17(3): 301~ 309
- 6 段毅,惠荣耀,丁安娜,等. 塔里木盆地原油的成因研究[J]. 甘肃地质学报, 1997, 6(1): 67~ 73

STUDY ON THERMAL SIMULATION OF CARBONIFEROUS SOURCE ROCKS IN TARIM BASIN:

II COMPOSITION AND EVOLUTION OF BIOMARKERS

Duan Yi Zhou Shixin

(State Key Lab. of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Academy of Science, Lanzhou, Gansu)

Abstract: The biomarker compounds of the Bachu Formation mudstone and limestone collected from Qu-4 Well in Tarim Basin could be divided into two types: 1. n-alkanes and isoprenoid alkanes; 2. tricyclic terpane and pentacyclic terpane. Thermal simulation was made and the results suggest that, different simulation temperatures had different biomarker compound combinations. This was similar to that of the simulation made before. According to the oil-source comparison, the ratio of tricyclic terpane C_{21}/C_{23} in the crude oil generated from Carboniferous source rocks is usually greater than one, this differs distinctly from that in the crude oil generated from Cambrian-Ordovician source rocks ($C_{21}/C_{23} < 1$). It is suggested that the oil drilled in Qu-1 Well may be derived from Carboniferous mudstone.

Key words: hydrocarbon source rock; thermal simulation; biomarker; Carboniferous; Tarim Basin