

湖南石门杨家坪上震旦统陡山沱组 生物标志物组成

戴卿林 林壬子 罗柳忻 文志刚

(江汉石油学院, 湖北江陵 434102)

据灰岩、含碳质灰岩、碳质页岩三个典型样品的分析,中扬子地区杨家坪剖面上震旦统陡山沱组富含生物标志物,反映了藻类和细菌的输入。灰岩和页岩生物标志物分布的差异表明,沉积环境是主要控制因素;灰岩构型异构化作用比页岩慢。

关键词 中扬子地区 上震旦统 陡山沱组 灰岩 页岩 生物标志物

第一作者简介 戴卿林 男 30岁 讲师 有机地球化学

中扬子地区震旦系分布广泛,发育良好。上震旦统主要为温暖气候条件下形成的碳酸盐岩和硅质岩。上震旦统划分为陡山沱组和灯影组。陡山沱组具相当的生烃潜力,而灯影组是油气勘探的目的层^[1]。本文旨在研究湖南石门杨家坪露头剖面上震旦统陡山沱组生物标志物组成与生物来源和沉积环境的关系,并探讨灰岩和页岩中生物标志物分布的差异。作者重点剖析三个样品,其岩性分别是灰岩、含碳质灰岩和碳质页岩。

一、生物标志物组成特征

1. 正构烷烃

三个样品的正烷烃分布特征相似,略呈双主峰,并且高碳数部分出现奇偶优势;主峰碳数偏高,分别为 C_{20} 、 C_{27} 和 C_{29} ;重组分多于轻组分, nC_{21}/nC_{22} 比值均小于1.0; Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 平均值分别为0.89和1.39(表1)。正烷烃上述分布特征乃是中、上元古界有机质进入到过成熟阶段后所表现的一个特点。据模拟实验研究^[1],有机质由高成熟向过成熟阶段演化时,正异构烷烃的热演化与通常所说的演化规律恰好相反。其特征是:主峰碳后移,轻重比值减小,高碳数部分出现奇偶优势。碳数分布图上出现双主峰, Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值增加。

2. 类异戊二烯烷烃

三个样品均富含姥鲛烷和植烷。陡山沱组存在类异戊二烯烷烃,说明10亿年前就存在光合作用,其前生物可能是蓝绿藻^[2]。

收稿日期:1993-02-16 改回日期:1993-06-08

• 江汉平原前白垩系油气勘探综合评价研究联队,江汉盆地西南缘晚震旦世至奥陶纪地层沉积相、含油性研究报告,1992。

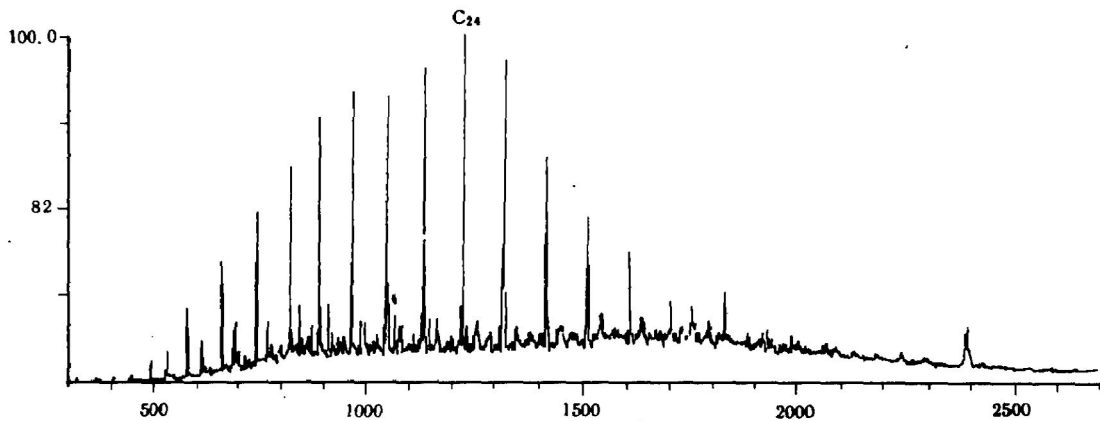
姥鲛烷和植烷的比值 (Pr/Ph) 与沉积环境有关。强还原的沉积环境具有较低的 Pr/Ph 值 (通常小于 1.0)。三个样品 Pr/Ph 值均低于 0.6 (表 1), 呈现出明显的植烷优势, 反映了沉积环境的强还原性。

表 1 陡山沱组正烷烃和类异戊二烯烷烃

样 品	碳数范围	主峰碳	nC_{21}/nC_{22}	Pr/Ph	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}
灰岩	$C_{14}-C_{28}$	C_{26}	0.84	0.35	1.04	1.67
含碳质灰岩	$C_{16}-C_{32}$	C_{27}	0.22	0.27	0.48	1.06
碳质质岩	$C_{14}-C_{28}$	C_{26}	0.75	0.53	1.17	1.46

3. 烷基环己烷和甲基烷基环己烷

三个样品均含有丰富的烷基环己烷和甲基烷基环己烷系列化合物。同一样品的烷基环己烷与正烷烃有大致相同的分布, 碳数范围为 $C_{15}-C_{30}$ (图 1)。甲基烷基环己烷在 m/e 97 质量色谱图上成对出现, 每个碳数具有两个异构体, 碳数范围为 $C_{17}-C_{30}$, 其分布特征也类似于正烷烃。

图 1 m/e 82 烷基环己烷质量色谱图

据研究, 在富含藻类的岩石中这两类化合物含量较高, 可能是藻类脂肪酸或醇通过环化转变而来。某些细菌中含有大量 C_{17} 和 C_{19} ω -环己基直链脂肪酸, 烷基环己烷也可能来自细菌^[9]。由此可见, 陡山沱期藻类和细菌非常发育, 它们是烷基环己烷和甲基烷基环己烷的先质。

4. 甾烷

三个样品的甾烷主要是 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷, C_{21} 、 C_{22} 孕甾烷及高孕甾烷; 重排甾烷丰度小, 未构成优势成分; 缺少 4-甲基甾烷, 也未检出单芳甾烷 (图 2)。

规则甾烷相对组成分析结果, 三个样品均以 C_{29} 甾烷占优势, 其平均相对含量为 48.9%; C_{27} 和 C_{28} 甾烷相对含量较低。 $\alpha\alpha\alpha-C_{27}-20R/\alpha\alpha\alpha-C_{29}-20R$ 和 $\alpha\alpha\alpha-C_{28}-20R/\alpha\alpha\alpha-C_{29}-20R$ 比值小于 1.0 (表 2)。显然, 陡山沱组规则甾烷以 C_{29} 为主的分布特征不能解释为是高等植物输入的结果。实际上, 这种分布特征普遍存在于国内外海相碳酸盐岩地层中。据近年研究, 除高等植物外藻类也是 C_{29} 甾烷的一个重要来源^[4]。因此, 陡山沱组以 C_{29} 甾烷占优势的特征反映藻类是原始母质重要来源之一。

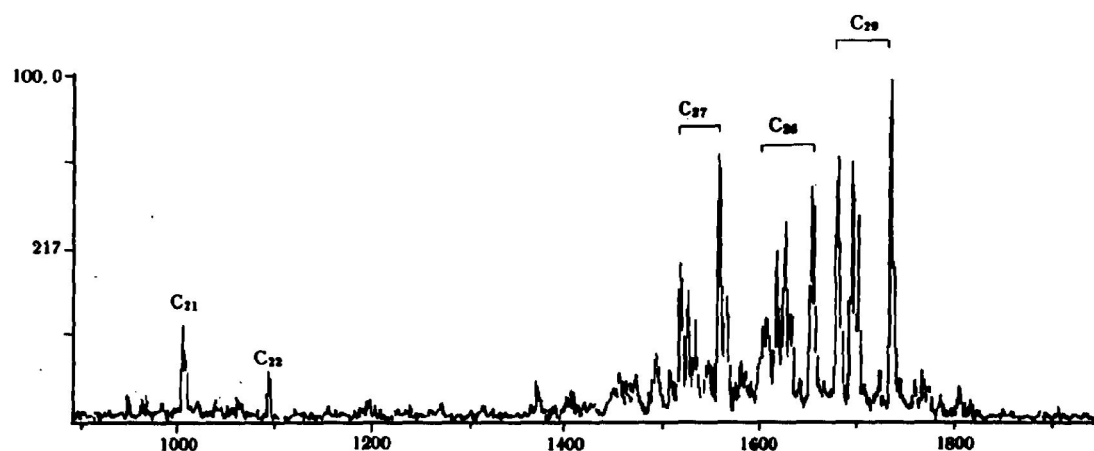


图2 m/e 217 烷烃质量色谱图

表2 陡山沱组烷烃参数

样 品	规则烷烃相对组成 (%)			$\frac{aaa-C_{27}-20R}{aaa-C_{28}-20R}$	$\frac{aaa-C_{28}-20R}{aaa-C_{29}-20R}$
	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉		
灰 岩	25.3	25.3	49.4	0.73	0.65
含碳质灰岩	24.0	29.1	46.9	0.70	0.61
碳质页岩	25.9	23.8	50.3	0.75	0.76

5. 萜烷

三个样品检测到的萜烷主要是以 m/e 191 为基峰的三环萜烷和五环萜烷, 以及伽马蜡烷 (图 3)。

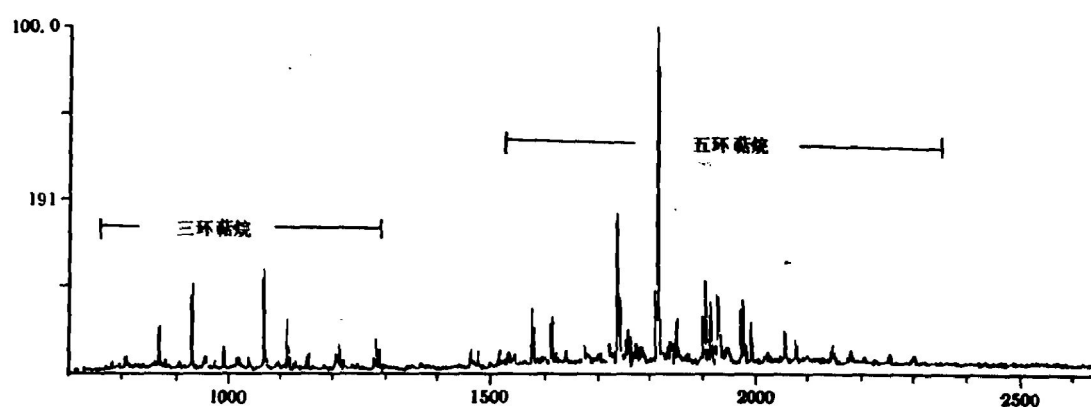


图3 m/e 191 三环—五环萜烷质量色谱图

三环萜烷的碳数范围为 C₁₉—C₂₆, 其中 C₂₀、C₂₁、C₂₃、C₂₄ 化合物占优势, 主峰为 C₂₃ (图 3)。

般认为,在咸水或盐湖环境中形成的沉积物往往具有较高丰度的三环萜烷,但三个样品的三环萜烷丰度并不很高,表明陡山沱组沉积环境水质含盐度正常。

五环三萜烷包括 C_{27} 、 C_{29} — C_{35} 藿烷类,其中以 C_{30} 和 C_{29} 藿烷为主, C_{31} — C_{35} 升藿烷相对丰度较高(图3)。藿烷系列,尤其是 C_{31} 以上升藿烷,主要不是来源于高等植物,而是细菌输入的标志^[5]。 C_{29} 藿烷与 C_{30} 藿烷比值以及藿烷与甾烷的总体分布也反映原始有机质的组成性质。三个样品 C_{31} — C_{35} Hop/ C_{30} Hop 平均为 1.19, C_{29} Hop/ C_{30} Hop 平均为 0.44, Σ 藿烷/ Σ 甾烷平均为 3.39 (表3)。以上特征反映陡山沱组原始母质有着细菌的重要贡献。

表3 陡山沱组藜烷参数

样 品	$\frac{C_{29}\text{Hop}}{C_{30}\text{Hop}}$	$\frac{C_{31}-C_{35}\text{Hop}}{C_{30}\text{Hop}}$	$\frac{\gamma\text{-蜡烷}}{C_{30}\text{Hop}}$	$\frac{\Sigma\text{藿烷}}{\Sigma\text{甾烷}}$
灰 岩	0.43	1.19	0.31	3.2
含炭质灰岩	0.44	1.11	0.34	2.96
炭质页岩	0.44	1.27	0.37	4.02

三个样品普遍存在伽马蜡烷(图3)。伽马蜡烷的含量与水体盐度有关。随着水体盐度增加,伽马蜡烷有增加的趋势,它可作为沉积物盐度的标志。但三个样品的 γ -蜡烷/ C_{30} Hop 平均值为 0.34 (表3),反映陡山沱组沉积时水体盐度正常。

6. 胡萝卜烷

三个样品均含 β -胡萝卜烷和 γ -胡萝卜烷, γ -胡萝卜烷小于 0.5 (图4)。胡萝卜烷来自类胡萝卜素。藻类含有较高含量的类胡萝卜素,还原的沉积环境有利于类胡萝卜素保存和转化。因此,陡山沱组富含胡萝卜烷表明原始有机质来源于藻类,并形成和保存于还原的沉积环境。

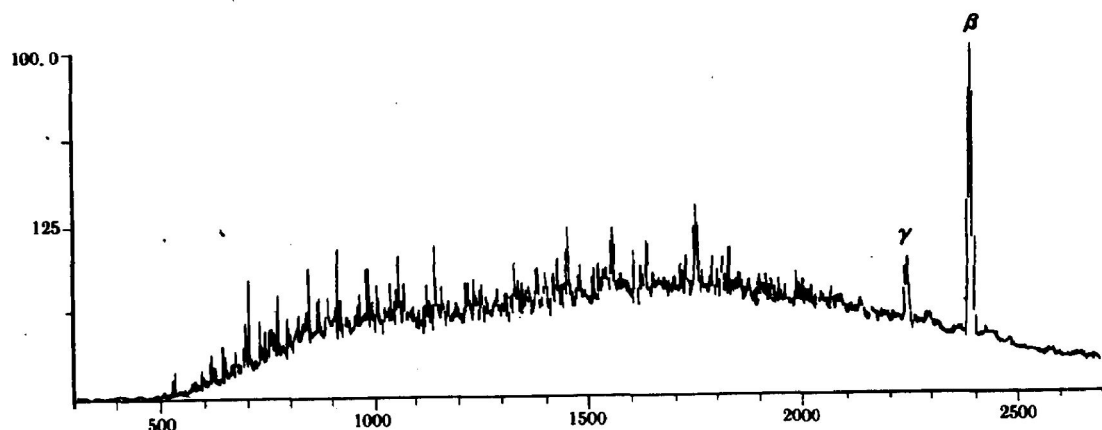


图4 m/e 125 胡萝卜烷质量色谱图

二、生物标志物分布对比

碳酸盐岩由于特殊的沉积环境、成岩作用及有机质赋存形式,因而在有机质成烃模式上

可能与泥页岩有较大的不同。陡山沱组灰岩和页岩在生物标志物的分布上也呈现了某些差异。

1. 分布特征

陡山沱组灰岩样为台地前缘斜坡相沉积, 含碳质灰岩样为盆地边缘相沉积, 碳质页岩样为开阔台地相沉积^[6]。由于它们的沉积环境不同, 生物标志物的分布存在一定的差别。

Pr/Pb 值从碳质页岩、灰岩到含碳质灰岩依次降低 (表 1), 这是由于沉积水体依次加深, 还原程度依次加强的结果。规则甾烷的分布表现出从含碳质灰岩、灰岩到碳质页岩, C_{29} 甾烷含量增加, C_{29} 甾烷优势更加明显的特征 (表 2)。 C_{29} 甾烷来源于藻类, 三个样品 C_{29} 甾烷丰度的差异反映了它们之间藻类发育的不同程度。开阔台地相和台地前缘斜坡相水体较浅, 藻类可能相对发育。 C_{31} — C_{35} 升藿烷的相对丰度、藿烷含量与甾烷含量的相对比例可反映细菌输入量。三个样品的两个数值均有差别, 从含碳质灰岩、灰岩到碳质页岩依次增加 (表 3), 反映由于沉积环境差异所造成细菌输入量的差别, 即沉积水体浅, 细菌相对发育。

2. 构型异构化

碳酸盐岩由于成岩“保存作用”对有机质起着某种保护, 并且缺乏粘土矿物的催化, 从而延缓了有机质的热演化进程^[6]。陡山沱组灰岩和页岩中甾萜化合物的主体化学变化在某种程度上也体现了这种规律。

当有机质进入生油高峰后, C_{29} 甾烷的 $20S/(20S+20R)$ 和 $\beta\beta/(aa+\beta\beta)$ 值应分别大于 0.5 和 0.4^[5]。陡山沱组灰岩和页岩甾烷的这种立体化学变化出现一些差异。碳质页岩 C_{29} 甾烷的异构化作用已接近终点, $20S/(20S+20R)$ 为 0.53, $\beta\beta/(aa+\beta\beta)$ 为 0.41 (表 4)。但两个灰岩样则未能到达终点, $20S/(20S+20R)$ 分别为 0.47 和 0.49, $\beta\beta/(aa+\beta\beta)$ 分别为 0.39 和 0.38 (表 4)。当有机质进入生油高峰后, C_{31} 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 应达到 0.6^[5]。陡山沱组三个样品均接近终点值 (表 4), 没有表现明显的差异。但是, $\alpha\beta$ - C_{30} 藿烷/ $\beta\alpha$ - C_{30} 藿烷却呈现了明

表 4 陡山沱组甾萜异构化参数

样 品	甾 烷		藿 烷	
	$\frac{aaa(20S)-C_{29}}{aaa(20S+20R)-C_{29}}$	$\frac{\beta\beta-C_{29}}{(aa+\beta\beta)-C_{29}}$	$C_{31} \frac{22S}{22S+22R}$	$\frac{\alpha\beta-C_{30}}{\beta\alpha-C_{30}}$
灰 岩	0.47	0.39	0.58	7.05
含碳质灰岩	0.49	0.38	0.55	6.71
碳质页岩	0.53	0.41	0.57	8.07

显的差别。当有机质进入生油高峰后, $\alpha\beta$ - C_{30} / $\beta\alpha$ - C_{30} 常大于 7.0^[5]。由表 4 可知, 碳质页岩该值为 8.07, 已超过终点值, 但灰岩和含碳质灰岩则分别为 7.05 和 6.71, 仅达到或接近终点值。陡山沱组灰岩和页岩上述甾萜异构化的差异反映在相同的地球化学条件下, 页岩的异构化作用比灰岩快, 说明有机质的热演化程度比灰岩高。其原因主要与粘土矿物对有机反应的催化作用和碳酸盐岩存在“保护作用”有关。

• 江汉平原前白垩系油气勘探综合评价研究联队, 江汉盆地西南缘晚震旦世至奥陶纪地层沉积相、含油性研究报告, 1992.

参 考 文 献

- 1 刘宝泉等. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验. 石油实验地质, 1990, 12 (2): 147—161
- 2 范善发等. 塔里木盆地古生界生物标志物分布与沉积环境的关系. 石油与天然气地质, 1991, 12 (2): 169—176
- 3 Fowler M G. *et al.* Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter. *Org. Geochem.*, 1986, 10: 815—823
- 4 吴庆余等. 前寒武纪富藻礁石层中的生物标志化合物. 见: 中国科学院有机地球化学开放研究实验室年报 (1986). 贵阳: 贵州人民出版社, 1987, 111—121
- 5 曾宪章等. 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1989
- 6 傅家谟等. 碳酸盐有机地球化学——在石油、天然气、煤和层控矿产成因及评价中的应用. 北京: 科学出版社, 1989, 32—35

BIOMARKER CONSTITUTION OF UPPER SINIAN DOUSHANTUO FORMATION AT YANGJIAPING, SHIMEN, HUNAN

Dai Qinglin Lin Renzi

Luo Liuxin Wen Zhigang

(Jiangnan Petroleum Institute, Jiangling, Hubei)

Abstract

The distribution characteristics of biomarkers in Upper Sinian Doushantuo Formation at Yangjiaping, Middle Yangzi Region were studied through analysing three typical samples of limestone, carbonaceous limestone and carbonaceous shale. The biomarkers in Doushantuo Formation include n-alkanes, n-alkylcyclohexanes and methyl-n-alkylcyclohexanes. The content of regular sterane with C₂₉ sterane predominance is much higher than that of rearranged sterane. The contents of tricyclic terpane and pentacyclic triterpane are higher. Gammacerane, carotanes, pristane and phytane are widespread. Biomarkers in Upper Sinian Doushantuo Formation suggest that the organic matter comes from algae and bacteria. The differences of biomarker distribution in limestone and shale in Doushantuo Formation indicate that sedimentary environment is the main factor in controlling biomarker distribution, and the stereoisomerization of limestone is slower than that of shale, suggesting a higher thermal evolution degree of shale than that of limestone. Though the formation in the Middle Yangzi Region is rich in fine organic matter, but it is only possible to have gas-source potential due to the overmature of the organic matter.