

成岩作用阶段某些生物标志物的分布特征*

史继扬 汪本祥 张丽治 洪崇青

(中国科学院地球化学研究所)

辛茂安

(中原石油局石油勘探开发研究院)

我国一些第三系盆地已发现了许多低成熟原油。作者研究了东濮凹陷岩心剖面,并对低成熟生油岩进行了热模拟实验,发现生物标志物随埋藏深度增加,按藿烷、 $\beta\beta$ -藿烷、甾萜甾类的次序先后消失后,升藿烷构型变化才开始达到平衡。热模拟实验证实某些生油岩在成岩作用阶段可以生成一些低成熟原油。在此阶段生成的三环藿烷倾向于富集在原油之中,低分子量三环藿烷相对于高分子量三环藿烷的丰度可以用来详细划分成岩作用阶段。

生油岩开始大量生成石油烃类的埋藏深度称为生油门槛深度, Tissot 和 Welte (1984) 认为镜质体反射率 R_o 为 0.5—0.7% 可作为生油门槛的判断。Mackenzie 等 (1980) 研究巴黎盆地侏罗系页岩的生物标志物时, 将 $14 \alpha(H)17 \alpha(H)C_{22}$ 、甾烷 $20S/(20R+20S) = 25\%$ 、 $17\alpha(H)21 \beta(H)C_{21}$ 升藿烷 $22S/(22R+22S) = 50\%$ 作为达到生油门槛的标志。作者 (Shi Jiyang et al., 1982) 在研究胜利油田第三系原油生物标志物时, 发现又-18 原油 C_{22} 甾烷 $20S/20(R+S)$ 、 C_{21} 升藿烷 $22S/22(R+S)$ 和卟啉 DPEP/ETIO 分别为 17%、49% 和 4, 属于低成熟原油, 产于盆地生油门槛以浅^[1]。以后, 傅家谟等 (1985) 和范青发等 (1986) 在苏北盆地和江汉盆地也发现了低成熟原油, 其甾、藿烷指标均低于 Mackenzie (1980) 所指出的成熟生油岩标准。因此作者提出, 埋藏浅于生油门槛的低成熟生油岩可以生成具有工业意义的低成熟原油^[2]。但成熟度过低的生油岩, 显然没有生油价值。因此研究生油岩成熟度低到何种程度才失去生成低成熟原油的能力, 对勘探具有指导意义。本研究试图通过研究生物标志物在成岩作用各个阶段的分布特征和各生物标志物的相对稳定顺序, 找到评价低成熟生油岩生成低成熟原油的客观标准。为此, 作者从两个方面进行了研究。一方面通过系统选择不同埋深的生油岩, 建立一个剖面, 分析其生物标志物分布, 另一方面选择成熟度很低的生油岩进行热成熟作用的模拟实验, 分析不同热力条件下产物中的生物标志物特征。

本文1987年11月10日收到。

* 国家自然科学基金资助项目, 并获有机地球化学开放研究实验室资助。

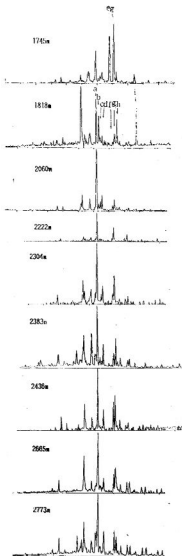


图1 不同埋深岩心的m/z191质量色谱图

一、样品和实验

样品为钻孔岩心，主要采自华北盆地东濮凹陷(东明凹陷)东北部下第三系沙河街组。东濮凹陷是中生代形成的一个断陷，主要受兰聊、黄河、长垣三条断层控制，凹陷内沉积了一套巨厚的以第三系为主的中、新生代陆相砂泥岩地层，第三系最厚达9000 m。此外，还采集了苏北盆地高邮凹陷第三系阜宁组一段和二段两个样品(SB179, 2714 m; SB182, 2549 m)。热模拟实验是用东濮凹陷沙河街组一段卫-1(1745 m)和高邮凹陷SB179、SB182这3个样品进行的。

热成熟模拟实验是用高压釜做的，加热温度分别为100、150、200、250、292、337和387℃，压力靠水蒸气实现。岩样和做过模拟实验的岩样，其可溶有机质用二氯甲烷进行索氏抽提。作模拟实验时岩样逸至水中的有机质亦用二氯甲烷萃取，抽提物和萃取物经柱层析分离为烷烃、芳烃、非烃等组分，用Varian-3700气相色谱仪、Finnigan-MAT 4515色质谱仪分析烷烃组分。色谱柱为25 m × 0.26 mm 熔融硅毛细管，固定相OV-101，化合物根据质谱图特征和气相色谱保留时间确定。

二、结 果

1. 东濮岩心剖面

所建立的东濮剖面包含9个岩心样品，均为灰色泥岩，采自卫城地区的3口井，层位从沙河街组一段至三段，埋深从1745 m到2773 m。气相色谱和色-质谱分析表明，浅于2773 m的岩样，正烷烃具有奇碳优势，大部分样品的甾烷以14 α (H)，17 α (H)20R为主，14 α (H)，17 α (H)20S极少。有趣的是藿烷只存在于1745—2222 m的岩样中(图1)，埋深大于2222 m的岩样不含藿

储。埋深为2383 m的岩样,其 m/z 191质量色谱图中藿烷峰与癸烷峰之间最有化合物峰,但质谱图证明它们不是藿烯而是4-甲基甾烷。17 β (H), 21 β (H)藿烷系列只存在于1745—2304 m(图1)岩样中,但比藿烯存在深度要深,重排甾烷系列存在于1745—2383 m岩样中(图2),又比17 β (H), 21 β (H)藿烷存在的深度深,而 C_{32} 二升藿烷17 α (H), 21 β (H)22R>17 α (H), 21 β (H)22S的情况可以存在于1745—2436 m的岩样中(图1),比17 β (H), 21 β (H)藿烷存在的深度还要深些。各化合物的鉴定名称见表1。

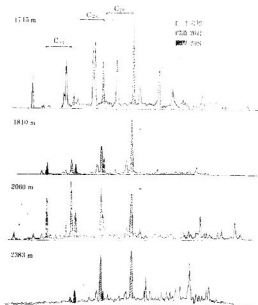


图2 具有重排甾烷岩样的 m/z 247质量色谱图

2. 模拟实验

用作模拟实验的样品卫-1、SB179和SB182, 色质分析证明是成熟度很低的样品。卫-1含有大量蒙脱石, R_0 为0.3%, 有大量藿-12-烯和伽马蜡烷。卫-1模拟实验条件和产出的可溶有机质数量见表2。随热模拟温度增加, 卫-1生成的可溶有机质从2000 ppm增至4502 ppm。其 m/z 191质量色谱图表明, 随热模拟温度增加, 藿-12-烯逐渐减少, 到250℃时, 已全部消失(图3), 模拟实验中岩石有机质逸至水中的部分, 含有较多三环烷, 它们随实验温度增加呈一定规律变化: C_{25} 、 C_{26} 相对于 C_{27} 、 C_{28} 逐渐增加, C_{29} 、 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{34} 各对异构体逐渐达到平衡(图4)。SB182岩样藿烷系列以 C_{27} 降藿烷为主,

表1 图1中各峰所代表的化合物

峰号	化 合 物
a	17 α (H), 21 β (H) 甾烷
b	藿-12(18)-烯
c	17 β (H), 21 β (H)-10-降甾烷
d	17 β (H), 21 α (H) 甾烷
e	藿-12-烯
f	17 α (H), 21 β (H)22S C ₂₇ 升藿烷
g	17 α (H), 21 β (H)22R C ₂₇ 升藿烷
h	17 β (H), 21 β (H) 甾烷
i	17 β (H), 21 β (H) 升藿烷

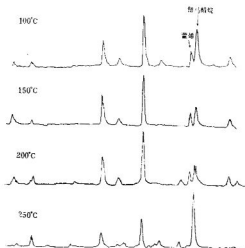


图3 卫-1岩样模拟实验加热后烷烃m/z191质量色谱图

202℃加热后, 仍含有大量C₂₇降藿烷(图5-A), 但加热至257℃后, C₂₇降藿烷相对含量降低, 三环萜烷相对含量增高(图5-B)。SB182岩样在202℃加热后, 岩样与排至水中的有机物相比, 排出的有机物中富集较多的三环萜烷(图5-C)。

三、讨 论

岩心剖面中的样品采集于东濮凹陷东北部第三系沙河街组。本区沙河街组是一套连续沉积, 岩性基本一致, 因此样品中生物标志物分布随埋深增加而产生的差异, 可以看成仅仅是成岩作用逐渐增强所引起的结果。对所有岩样的镜质体反射率进行了测定, 埋

深1745 m岩样的 R_o 为0.3%, 2773 m岩样的 R_o 为0.47%, 说明本研究所用样品都处于成岩作用阶段, 它们的生物标志物分布反映了岩石有机质在低成熟阶段的分布特征。McEvoy 和 Maxwell (1983) 以及 Brassel 和 Eglington (1983) 曾研究过近代沉积物中生物标志物分布特征, 但未明确指出各生物标志物随成岩作用加深而消失的次序。本研究上述结果表明生油岩在低成熟低演化阶段, 生物标志物有一个分布规律——各种生物标志物及其立体化学异构体在生油岩中按其稳定性顺序表现出一个依次保留的顺序。正如图1.2所示, 藿烯可以保留到2222 m的岩样中, $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ 藿烷可以保留到2304 m深的岩样中, 重排藿烯则可以保留到2383 m深的岩样中, 升藿烷 C—22R 和 C—22S 异构体达到平衡时的岩样埋深则要大于2665 m, 这就是说, 生油岩在低成熟阶段, 生物标志物的稳定性是按 藿烯 — $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ 藿烷 — 重排藿烯 逐渐增加, 升藿烷立体异构体相对含量达到平衡后, 甾烷立体构型才达到平衡。藿烯的低热稳定性已由卫-1的模拟实验结果所证实(图3)。

上述生物标志物的变化规律, 可以用来详细划分沉积物早期成岩作用阶段和沉积岩低成熟阶段。也可以利用这些生物标志物在生油岩和原油中存在的种类, 识别低成熟阶段的生油岩和原油。我国已发现了许多低成熟原油, 虽然它们具有很低的甾、藿烷成熟度指标值, 但在这些原油中尚未见到藿烯、 $17\beta(H)$ $21\beta(H)$ 藿烷和重排藿烯。由此可以推测它们的生油岩演化阶段相当于重排藿烯消失与升藿烷 C—22 构型达到平衡之间, 其镜质体反射率 R_o 在0.3%至0.5%之间。

模拟实验的目的是想证明生油岩在低成熟阶段是否能生成足够量的石油烃类。Tannenbaum等(1986)的干酪根裂解实验表明, 干酪根在300℃加热2小时后仍相当于早期成熟阶段。卫-1样品的干酪根属I型, 本研究用它作热成熟模拟实验的最高温度为250℃, 可以认为仍未超过成岩作用阶段。在250℃加热后, 岩石中仍含有蒙脱石, 但产出的可溶沥青达4502ppm, 说明生油岩在成岩作用较早阶段可以生成足够量的低成熟原油。

用卫-1和SB182进行热模拟研究生油岩在成岩作用阶段的生物标志物变化, 结果与自然界观察到的现象相同, 藿烯随加热温度增高而迅速减少(图3)。此外, 三环藿烷也有一定变化规律, 即随着加热温度增高, 低分子量三环藿烷相对于高分子量同系物逐

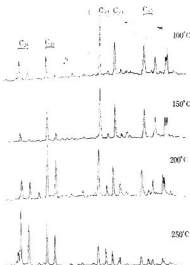


图4 卫-1岩样模拟实验排出有机质的烷烃 m/z 191质量色谱图

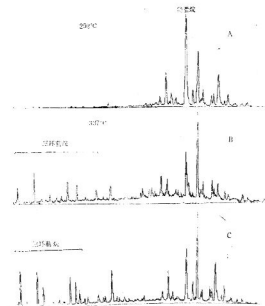


图5 SB1s2模拟实验排加热后岩石和排出有机质的烷烃 m/z 191质量色谱图
A, B—岩样, C—排出有机质

表2 Ⅱ-1热模拟实验条件和产出可溶有机质

温度(℃)	压力(bar)	时间(h)	可溶有机质(ppm)
100	—	100	1950
150	—	100	2102
200	500	100	2854
250	520	100	4502

渐增加。这种生油岩中低分子量三环萜烷随温度增加的情况,与Aquino Neto等(1983)、Ekweozor和Stausz(1983)的报道一致。由此可以认为,三环萜烷($C_{19}+C_{21}$)/($C_{23}+C_{24}$)比值可以作为进一步详细划分成岩作用阶段的指标。此外,本研究发现模拟实验中岩石和排出的有机质含三环萜烷数量不一样,排出有机质中含有较高浓度的三环萜烷(图5-C)。这种情况和作者(史继扬等,1985)发现原油比母岩富集 $C_{20}S$ 和 $C_{22}S$ 异构体的现象相似,是运移与蒸发作用造成的。因此,在应用三环萜烷进行油源对比时,应特别小心。

Aquino Neto等(1983)、Ekweozor和Strausz(1983)曾讨论过生油岩和原油中三环萜烷的成因,认为它是沥青烯、树脂在成岩作用过程中的产物。但本研究中,SB182在337℃新生成的萜烷似乎与SB182在292℃加热后的 C_{22} 降萜烷有关。比较SB182在292℃和337℃加热后的烷烃 m/z 191质量色谱图(图5),发现在337℃加热后的样品中,三环萜烷相对含量增加, C_{22} 降萜烷相对含量减少,这意味着五环萜烷可能是三环萜烷的一种母源。

四、结 论

系统建立一个低成熟成岩阶段的岩心剖面,分析其中生物标志物的分布特征,发现在成岩作用较早阶段,随成岩作用加深有一变化规律。即各种生物标志物随成岩作用程度加深有一稳定顺序:甾烯< $\beta\beta$ -萜烯<重排甾烯;在沉积岩中的重排甾烯消失之后,升萜烯的C-22R和C-22S差向异构体才开始达到平衡。这个变化规律可以用来详细划分和表征成岩作用的各个阶段。至今我国发现的低成熟原油中,尚未发现甾烯、 $\beta\beta$ -萜烯和重排甾烯,可认为其生油岩处于相当于重排甾烯从沉积岩中消失后而升萜烯C-22R、C-22S异构体尚未达到平衡的成岩阶段。用低成熟生油岩所进行的热模拟实验证实低成熟生油岩在较早成岩阶段可生成较大量可溶有机质,成岩作用阶段生油岩生成的三环萜烷低分子量部分对高分子量部分的比值,可用于划分成岩作用阶段的成岩作用强弱。

刘德汉同志测定了岩心样品的镜质体反射率,特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 高普安等, 1982, 地球化学, 第2期。
- [2] 高普安、汪本善、史继扬, 1985, 石油学报, 第2期。
- [3] 傅家谟、涂国英、江德树, 1983, 石油与天然气地质, 第3卷, 第2期。
- [4] 史继扬、A.S. 麦坎任等, 1982, 地球化学, 第1期。
- [5] 史继扬、汪本善等, 1985, 地球化学, 第1期。
- [6] Aquino Neto, F. R. et al., 1983, in *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjorøy, M.), P. 459-467, John Wiley & Sons Limited.
- [7] Brasell, S. C. and Eglington, G., 1983, in *Advances in organic Geochemistry 1981*, P. 684-697.
- [8] Ekweozor, C. M. and Strausz, O. P., 1983, in *advances in Organic Geochemistry 1981*, P. 745-760.
- [9] Mackenzie, A.S., Patience, K. L. and Maxwell, J. K., 1980, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 44, P. 1709-1721.
- [10] McEnvoy, J. and Maxwell, J. R., 1983, in *Advances of Organic Geochemistry 1981*, P. 443-464.
- [11] Shi Jiyang, 1982, *Scientia Sinica (series B)*, Vol. XXVI, No. 8, P. 866-875.
- [12] Shi Jiyang, Mackenzie, A. S. et al., 1982, *Chemical Geology*, Vol. 35, P. 1-21.
- [13] Tannenbaum, E., Ruth, E. and Kaplan, I. R., 1980, in *Annual Research Reports of Organic Geochemistry Laboratory, Institute of Geochemistry, Academia Sinica 1980*, P. 407-421. Guizhou People's Publishing House.
- [14] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1984, *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag.

DISTRIBUTION OF SOME BIOMARKERS IN DIAGENETIC STAGES

Shi Jiyang Wang Benshan
Zhang Lijie Hong Ziqing

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Xin Mao'an

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development,
Zhongyuan Petroleum Administration)

Abstract

Immature oil has been found in a number of Tertiary basins in China. The authors studied the core profiles of the Dongpu Depression in Henan Province and made thermo-degradation experiment on immature source rocks. It is found that after hopenes, $\beta\beta$ -hopanes and rearrangement sterenes disappeared successively with the increase of buried depth, the configuration of homo-hopanes came to reach equilibrium. Thermal simulation experiment has proved that lower matured crude oil might be generated from some kinds of source rocks during diagenetic stage. The tricyclic terpanes generated in this stage had the tendency to concentrate in crude oil. The abundance ratio of lower-molecular-weight tricyclic terpanes to higher ones can be used to subdivide diagenesis.

地矿部石油地质海洋地质局成立化探中心

为加强石油化探工作, 地质矿产部石油地质综合大队101分队(合肥), 最近更名为地矿部石油地质海洋地质局化探中心, 并自七月一日起全面承办对内对外的各项有关业务。

该中心的前身101队, 创建于1964年, 二十多年来, 坚持科研与生产相结合, 大力引进先进技术和方法, 在全国各主要含油气盆地进行了大量工作, 为各地区含油气评价作出了可贵的贡献。现在, 该中心不但掌握了气体分析、沥青分析和水化学分析的一整套传统方法技术, 而且也掌握了 Δ 碳法、碳同位素法和激光光法等多种先进方法技术, 可在各种复杂条件下开展野外作业, 利用综合指标, 迅速准确地圈定化探异常。历年有多项成果获部级和省级优秀科技成果奖, 一大批青年化探工作者正在茁壮成长。

(党仁寿)