

陆相原油和生油岩特征生物标记物

尚 慧 芸

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

由于原始母质中含有陆源高等植物成分,陆相原油和生油岩抽提物所含生物标记物与海相原油、生油岩有所不同。陆相特征生物标记物有高碳数正构烷、某些三环二萜烷、伽马烷、奥利烷、镍卟啉、芘等等。

中国目前所产石油主要产自陆相地层。在中国陆相盆地中发现的许多油气田,其生油岩都是中、新生代湖相沉积岩。我国石油地球化学家对陆相石油生成作用的特点进行了多方面的研究^[1-4]。本文着重讨论陆相原油和生油岩中生物标记物的特点。

一、地质—地化背景

中国中、新生代湖泊多属封闭、孤立的沉积盆地。在这些湖泊中沉积了厚度较大而且富含有机质的沉积物,这是生成陆相石油的物质基础。

陆相石油生成作用的特点是:(1)生油岩主要是湖泊沉积岩,其有机质丰度不低于海相生油岩。(2)与海相生油岩相比,陆相生油岩含有较多的陆源成分。陆相原油含蜡高,含有与高等植物有关的生物标记物。陆相有机质可划分为5种类型^[5]。(3)半深—深湖相带是生油岩最发育的沉积相带,因为这一相带的淡水—半咸水还原环境,有利于有机质富集和保存。

二、生物标记物特点

在海相原油和生油岩中常见的萜烷和甾烷,在陆相原油和生油岩中也都存在。但陆相原油和生油岩还含有一些反映陆源有机质特征的生物标记物。

1. 正构烷

陆相原油的特点之一是含蜡量高。我国原油的含蜡量一般为10—25%,最高达50%,显著高于国外海相原油。这是由于,植物表皮、花粉、孢子等的主要成分蜡和脂肪,可能经历较小的转变即进入石油中(有结构的类脂组含量较高的干酪根样品,其热解产物中正构烷的含量也较高^[6])。

由于含蜡量高,陆相原油和生油岩抽提有机质的正构烷色谱图主峰,一般是C₂₁、C₂₃、C₂₅、C₂₇(图1),碳数较高。

2. 三环二萜烷

石油及生油岩中的三环二萜烷早就引起了地球化学家的注意^[7]。陆相原油及生油岩抽提有机质中, 三环二萜烷相对丰度较高, 呈现完整的三环二萜烷系列(图2)。在柴达木盆地早2井4901—5200 m岩心抽提物中, 见到了从 $C_{16}H_{28}$ (m/e 220) 至 $C_{28}H_{52}$ (m/e 388) 具全氢菲骨架的所有三环萜类^[8], 而 Gallegers (1980) 只报道了 C_{20} — C_{26} 三环萜类¹⁾。三环二萜烷的先驱物可能是天然树脂中具有松香烷、海松烷等类型骨架的二萜烷酸。三环二萜烷在陆相原油和生油岩中较常见 (Philipi 1982年对澳大利亚原油进行研究后也得出过相似的结论¹⁾), 因而被视为陆源特征生物标记物。但除上述生源因素外, 三环二萜烷还可能来自五环三萜烷的热

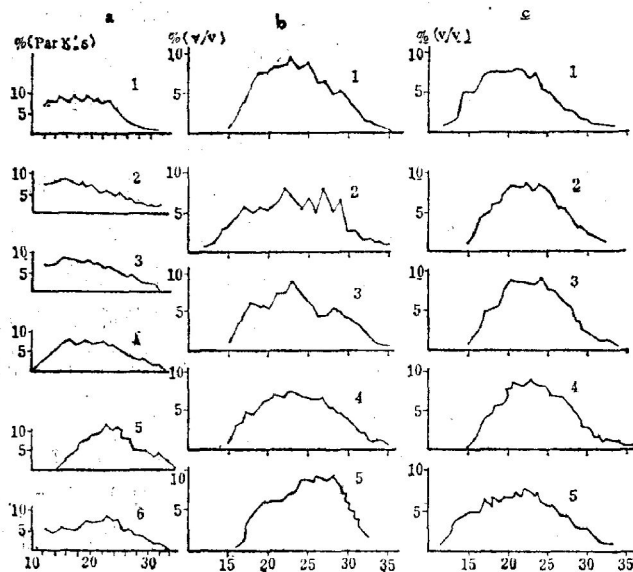


图1 陆相原油和生油岩正构烷的分布

a—松辽盆地原油: 1—新9井(H), 2—古101井(S), 3—古4井(P), 4—大4井(G), 5—杏4井(F), 6—长21井(Y)
b—生油岩抽提物: 1—大庆高1井, 2—胜利高7井, 3—泌阳双4井, 4—任丘马2井, 5—江汉王东16井
c—大港等油田原油: 1—大港港中9—15井, 2—胜利营18井, 3—泌阳下12井, 4—任丘任29井, 5—辽河曙2—9井

降解。

3. 五环三萜烷

陆相原油及生油岩抽提有机质中, 五环三萜烷的碳数范围为 C_{27} — C_{35} 。 C_{30} 藿烷含量高。居第二位的是 C_{29} 降藿烷 (与此相反, 煤系或沼泽相沉积岩所含 C_{29} 降藿烷可能超过 C_{30} 藿烷^[9])。 C_{28} 二降藿烷一般含量极微。 C_{27} 三降藿烷较普遍存在; 常见的3个异构体中, Tm 即 17 α (H) -22, 29, 30 三降藿烷在含腐殖型有机质的生油岩中含量较高 (煤系也是这样)^[10]。 C_{31} — C_{35} 升藿烷普遍存在。除藿烷系列外, 在陆相原油及生油岩中还见到伽马烷和奥利烷, 其他如羽扇烷、

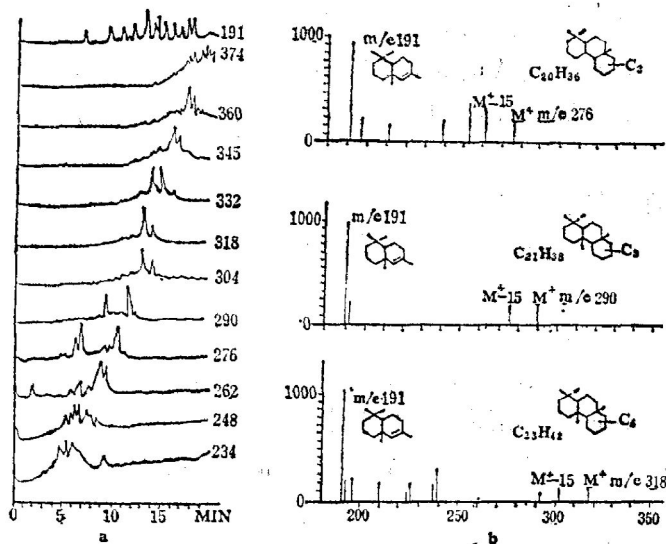


图2 三环二萜烷质量色谱图和质谱图

a—泌阳原油, b—陆相生油岩抽提物

1) 据 Gallegers 等来华讲学资料。

伽马羽扇烷、芒柄花烷等也有发现,但含量一般较低。

奥利烷、伽马烷等被认为可能来自陆生高等植物^[11-15],但也有人认为伽马烷可能来自原生动物的一种组分——四膜虫醇。伽马烷的丰度取决于沉积环境、有机质类型及成熟度等因素。在半深水-深水湖相含腐泥型或腐殖-腐泥型有机质的岩样中,伽马烷较为丰富,尤其是盐湖相沉积,其伽马烷丰度有时超过 C_{30} 藿烷。在浅湖相、沼泽相含腐泥-腐殖型有机质的岩样中,伽马烷含量较低。伽马烷丰度还随着原油、生油岩的埋藏深度增加而降低,即随着有机质成熟度增高而降低。

奥利烷并非在所有陆相原油及生油岩抽提物中都有,多出现在沼泽相、三角洲相、浅湖相沉积岩或煤系中。由于具有5个六员环碳骨架的萜类化合物似乎只在高等植物体中才有,可以认为,奥利烷与腐殖型母质有成因联系^[17]。鄂尔多斯盆地下侏罗统原油富含奥利烷。该盆地下侏罗统为浅湖、沼泽相沉积,含煤层,富植物化石。其干酪根H/C(原子比)低于0.72, O/C(原子比)为0.24—0.27,原油 T_m/T_s 值大于10, ΣC_{29} 甾烷 $> \Sigma C_{27}$ 甾烷。可见有机质属腐殖型。看来,陆源高等植物参加了该盆地下侏罗统的生油过程。

4. 甾烷

在陆相原油及生油岩抽提物中,甾烷分布范围是 C_{27} — C_{29} 。在富含腐殖型有机质的油源岩及所生原油中, C_{29} 甾烷的丰度明显地高于 C_{27} 甾烷,4-甲基甾烷相对丰度也较高。而在富含腐泥型有机质的油源岩及所生原油中,无此明显差异, C_{29} 甾烷相对丰度高于 C_{27} 甾烷,表明来自陆源植物的有机质成分较多。Huang Wenyan 等(1979)的研究结果^[18]也说明,在正常甾烷内部,不同碳数甾烷的相对含量是从原始母质继承下来的。

重排甾烷在许多样品中见到。由于重排甾烷较稳定,它在降解原油中的丰度高于未遭受生物降解的原油。Seifert 等认为重排甾烷是从正常甾烷演变过来的^[19],但柴达木、泌阳等陆相沉积盆地的资料表明,重排甾烷的形成除与正常甾烷的演变有关外,可能还与物源等因素有关。

最后值得提及的是,甾类化合物的分布不仅和生源有关,也与热演化程度有关。在热能的促进下,甾烷不仅可以发生构型转变,而且可以发生降解(例如由胆甾烷变成分子量较小的孕甾烷)。

5. 芳香烃

芳烃与高等植物有成因联系,一般认为陆相沉积的芳烃总含量高于海相沉积。陆相原油中菲的相对含量高于海相原油,萘则低于海相原油。其它芳烃如荧蒽、芘等,相对含量高于海相原油;1-甲基-7-异丙基四氢化菲及1-甲基-7-异丙基菲(蒽烯)等,在海相原油中没有发现过^[20]。详细比较见表1。

蒽烯、菲等是陆相原油及生油岩中常见的生物标记物。蒽烯主要见于褐煤及森林土壤中,这可能是由于它与松香酸有成因联系。松香酸是陆生植物树脂的组分。菲是具有5个苯环的芳烃,一般在沼泽相、滨湖相富含腐殖型有机质的沉积岩中含量较高。从含菲的样品中检测出了丰富的 C_{27} — C_{32} 长链烷烃,进一步表明菲与陆生植物有成因联系。菲易被氧化分解;菲在原油中存在,反映陆源有机质堆积快速,环境为还原环境^[21]。

表1 海相原油与陆相原油芳烃含量比较

样品编号		苏-0-1	苏-0-2	苏-0-3	泌-0-1	泌-0-2	泌-0-3	泌-0-4	酒-0-1	青-0-1	港-0-1
沉积相		海相			陆相						
占总芳烃 百分数(%)	总萘	73.0	75.0	83.0	46.0	56.0	68.0	64.0	57.0	60.0	46.0
	总菲	25.0	23.0	15.0	41.0	36.0	25.0	31.0	24.0	35.0	46.0
	其它芳烃	2.0	2.0	2.0	13.0	8.0	7.0	5.0	19.0	5.0	8.0
总萘/总菲		2.64	3.31	5.81	1.11	1.59	2.77	2.02	2.32	1.74	1.00
占总芳烃百分数(%)	萘	1.0	2.0	3.0	0.5	0.1	3.0	2.0	0.8	1.0	0.1
	C ₁ -萘	9.0	11.0	25.0	1.0	0.5	14.0	8.0	1.0	7.0	3.0
	C ₂ -萘	32.0	34.0	30.0	13.0	22.0	30.0	28.0	18.0	27.0	21.0
	C ₃ -萘	30.0	27.0	26.0	32.0	33.0	20.0	25.0	19.0	25.0	22.0
	菲	3.0	4.0	2.0	3.0	3.0	3.0	6.0	2.0	5.0	7.0
	C ₁ -菲	11.0	9.0	7.0	21.0	20.0	15.0	15.0	18.0	16.0	23.0
	C ₂ -菲	11.0	9.0	4.0	17.0	12.0	7.0	11.0	20.0	13.0	15.0
	蒽	0.0	0.0	0.0	8.0	6.0	5.0	3.0	11.0	2.0	4.0
其它芳烃		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	10.0	3.0	4.0

根据26个芳烃化合物峰面积归一化计算。

6. 卟啉

Treibs(1934)在地质体中发现卟啉,是生物标记物研究的前奏。卟啉与植物叶绿素、细菌色素等有成因联系。我国陆相原油及生油岩抽提有机质中的卟啉以镍卟啉为主,钒卟啉含量甚微,与以钒卟啉为主的海相原油和生油岩有明显的区别。在我国高升油田原油中分离出6种镍卟啉(据汪燮卿等),其中以脱氧植红初卟啉(DPEP C₂₇—C₃₆)和初卟啉(ETIO C₂₇—C₃₇)为主,二环脱氧植红初卟啉(DI-DPEP)、玫红初卟啉(RHODO-ETIO C₂₇—C₃₈)、玫红脱氧植红初卟啉(RHODO-DPEP C₂₉—C₃₆)和玫红二环脱氧植红初卟啉(RHODO-DI-DPEP C₂₈—C₃₆)居次要地位。我国其它盆地也有类似的研究结果^[22]。镍钒比低($V/Ni < 1$)是我国陆相原油的重要特征之一。

三、结 论

1. 陆相生油岩生成于湖泊中,其有机质除来自湖水生物外,也来自陆生高等植物。
2. 陆相原油富含蜡和陆相特征生物标记物,这些特征生物标记物主要与高等植物的树蜡、脂肪、花粉、孢子、树皮等有成因联系。
3. 陆相沉积盆地特征生物标记物的分布与湖泊的沉积相带有关,这是由于有机质类型受沉积相带控制。
4. 海陆相石油生成作用的主要差别之一,是原始有机质来源不同。

参 考 文 献

- [1] 中国石油学会(主编), 1981, 陆相生油论文专集. 石油学报(增刊).
- [2] 中国科学院兰州地质研究所(主编), 1982, 中国陆相油气形成演化和运移. 甘肃人民出版社.
- [3] 中国科学院贵阳地球化学研究所(主编), 1982, 有机地球化学. 科学出版社.
- [4] 石油工业部石油勘探开发研究院地质研究所(主编), 1982, 中国陆相石油生成. 石油工业出版社.
- [5] 尚慧芸、李晋超, 1981, 陆相生油岩有机质的丰度及类型. 石油学报(增刊).
- [6] 李晋超、黄第藩、张大江, 1984, 特高蜡原油及其生油岩中可溶有机质的地球化学特征和成因分析. 石油与天然气地质, 第6卷, 第1期.
- [7] Burlingame, A.L. and Schnoes, H.K., 1969, Mass spectrometry in organic geochemistry. *Organic Geochemistry Methods and Results* (Edited by Englinton and M.T.J. Murphy), Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York.
- [8] 黄第藩等, 1984, 陆相有机质演化和成烃机理. 石油工业出版社.
- [9] 尚慧芸、姜乃煌, 1983, 陆相沉积盆地指相生物标记物及分子参数. 沉积学报, 第1卷, 第1期.
- [10] Shang Huiyun and Jiang Naihuang, 1984, The Implication and Application of Tm/Ts Index. *Geochemistry*, Vol.3, No.4, P.337-383.
- [11] Smith, G.W., Fowl, D.T. and Melsom, B.G., 1970, Crystal structure of 18 α (H) -oleanane. *Nature*, 228, P. 355-358.
- [12] Whitehead, E.V., 1973, Molecular evidence for the biogen-esis of petroleum and natural gas. *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry* (E. Ingerson, ed.), Vol.11, Clark Co., Washington.
- [13] Pym, J. G. and Ray, J. E., 1975, Petroleum triterpane fingerprinting of crude oils. *Analytical chemistry*, Vol.47, No.9, P. 1617-1622.
- [14] Ekweozor, C.M., Okogun, J.I., Ekong, D.E.V. and Maxwell, J.R., 1979, Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). *Chem. Geol.*, 27, P.11-37.
- [15] 史继扬等, 1982, 胜利油田原油和生油岩中的生物标志化合物及其应用. 地球化学, 第1期.
- [16] 尚慧芸、姜乃煌, 1984, 陆相原岩及生油岩中的特征生物标记物——伽马烷. 沉积学报, 第2卷, 第4期.
- [17] 尚慧芸、姜乃煌, 1984, 陆相原油及生油岩中的奥利烷及其地质意义. 石油学报, 第5卷, 第4期.
- [18] Hung Wenyan and Meinschein, W. G., 1979, Sterols as ecological indicators. *GCA*, Vol. 43, P. 739-745.
- [19] Seifert, W. K. and Moldowan, J.M., 1980, The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Advances in organic geochemistry 1979*, peogamon press.
- [20] 尚慧芸、程中第, 1984, 陆相原油芳烃色谱地球化学特征初探. 石油勘探与开发, 第2期.
- [21] Aizenshtat, Z., Baedeker, M. J. and Kaplan, I. R., 1973, Distribution and biogenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and Western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, P.1881-1898.
- [22] 杨志琼等, 1983, 江汉盐湖盆地原油及生油岩中生物标记化合物的特征及其地质意义. 石油与天然气地质, 第4卷, 第3期.

CHARACTERISTIC BIOMARKERS OF TERRESTRIAL OILS AND ITS SOURCE ROCKS

Shang Huiyun

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development,
Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

Since the original organic matters are rich in constituents of terrestrial higher plants, some characteristic biomarkers, such as high-carbon-number n-alkanes, gammacerane, oleanane, Ni-porphyrin and perylene etc., can be found in terrestrial source rocks and terrestrial crude oils.