

生物标记物指标的初步筛选

杨文宽

(地质矿产部石油地质综合大队)

本文用数理统计方法对21项生物标记物指标进行了初步筛选。基础数据主要是我国6个盆地192个生油岩样品的数据。 C_{27} 规则甾烷/ C_{29} 规则甾烷是反映干酪根类型的较好指标。 $\alpha\beta$ 升藿烷系列22S/22R、(降)藿烷/(降)莫烷、 $\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷20S/(20R+20S)是反映生油岩成熟度的较好指标。某些生物标记物指标没有明显的实用价值。

七十年代以来,有机化合物的鉴定、量度技术日益进步,使得人们有可能利用多种生物标记物指标来探讨生油岩的演化程度、生油物质的生物来源以及有机质所处地球化学环境的基本特征等等问题。但是,在已被有机地化学家提出来的数量颇多的生物标记物指标中,究竟哪些指标确有实用价值,是说明什么问题,准确度如何,适用条件如何,人们对这些问题尚未取得一致认识。

生物标记物指标值是随机变量,应该用考察和利用随机变量的工作方法来考察和利用它们。本文以数理统计方法为工具,以准噶尔、苏北、二连、华北等6个盆地192个生油岩样品22项有机地化指标的1300多个数据为主要基础资料,对21项生物标记物指标进行了初步筛选,并探讨了一部分生物标记物指标同镜质体反射率的关系等问题。本文除证实了现有文献的一些论点外,还得出了一些和文献不同的一些结论。基础数据主要引自杨斌^[1]、卢松年^[2]、汪本善^[3]、刘宝泉^[1]、梁狄刚^[2]、蒲大中^[3]、杨志琼^[4]、李晋超^[5]等同志的论文,来源广泛,有助于避免统计分析结论的片面性。

一、统计分析方法

针对“指标筛选”这个特定问题和基础数据不配套这一客观情况,本文采用了如下的统计分析方法。

1. 选用原生镜质体油浸反射率实测值对埋藏深度的回归值 $R_{\text{回归}}$ (下文简作 R_0)作为衡量生油岩成熟度的权威性指标。镜质体反射率实测值是一类随机变量,呈现出一定幅度的波动。每一个实测值如果被孤立起来使用,未必能够准确反映生油岩成熟度;回归值的稳定性和代表性要比实测值强得多。经验表明,对地层缺失不多、构造变动强度不大而且未受或基本上未受岩浆活动影响的地层剖面来说,镜质体反射率实测值同埋藏深

本文1985年8月2日收到。

1) 刘宝泉, 1983, 华北地区碳酸盐岩油源探讨。中国海相碳酸盐岩生油学术讨论会论文集。

2) 梁狄刚等, 1983, 冀中坳陷油气的生成。华北石油勘探开发设计研究院。

3) 蒲大中, 1984, 二连盆地油气资源早期预测。二连盆地石油地质研究成果汇编, 华北石油勘探开发设计研究院。

度值的若干次幂之间的线性相关系数一般可达0.97以上。以准噶尔盆地艾参1井2200—5600 m井段为例,相关系数高达0.996,回归方程如下(深度H以km为单位):

$$R_o(\%) = 0.076 + 0.0636 H^2.$$

2. 以 R_o 为因变量,以生物标记物指标为自变量,分别作散点图。根据散点图,初步判断回归曲线的形态及其适用范围。然后进行回归分析试算,包括进行相关系数的显著性检验(相关系数在0.05水平上不显著者,本文均视为不相关)和回归方程的稳定性检验,以便选定最合适的回归方程形式并建立必要的回归方程。

3. 对所有21项生物标记物指标(或指标的变换形式)进行简单回归分析。

4. 根据相关系数(表2, 3)的正负号,判断各项生物标记物指标的值随生油岩成熟度增高而变化的趋势。指标值随生油岩成熟度增高而上升者,本文称之为“升指标”,下降者则称之为“降指标”。

5. 选择同 R_o 的相关系数比较大的几项指标,进行多元回归分析,进一步探讨生物标记物指标同 R_o 的关系。

6. 从有机地球化学的角度对统计结果进行解释和讨论,并且用那些在建立回归方程时没有用过的实测数据对回归方程进行检验。在讨论过程中,补充必要的数据和其他资料。

表1 参加筛选的有机地化指标

代号	简 写	性质	指 标
x_1	$R_o(\%)$	升	镜质体反射率对埋藏深度的回归值(百分数)
x_2	$C_{31} S/R$	升	17 α 21 β C_{31} 升藿烷22S/22R
x'_2	$C_{31} S/(R+S)$	升	x_2 的变换形式
x_3	$C_{32} S/R$	升	17 α 21 β C_{32} 升藿烷22S/22R
x_4	$C_{33} S/R$	升	17 α 21 β C_{33} 升藿烷22S/22R
x_5	$C_{31-34} S/R$	升	17 α 21 β $C_{31+32+33+34}$ 升藿烷22S/22R
x_6	$\alpha\beta/\beta\alpha$	升	17 α 21 β 藿烷/17 β 21 α 莫烷
x_7	T_s/T_m	升	C_{27} 三降藿烷18 α /17 α
x_8	$C_{29} S/(R+S)$	升	5 α 14 α 17 α C_{29} 甾烷20S/(20R+20S)
x_9	$C_{27} S/(R+S)$	升	5 α 14 α 17 α C_{27} 甾烷20S/(20R+20S)
x_{10}	$\alpha\beta\beta/C_{29}$	升	5 α 14 β 17 β C_{29} 甾烷/全部 C_{29} 规则甾烷
x_{11}	Pr/Ph	升	i- C_{19} 烷/i- C_{20} 烷
x_{12}	$Pr/n-C_{17}$	降	姥鲛烷/正十七烷
x_{13}	$Ph/n-C_{18}$	降	植烷/正十八烷
x_{14}	$5\alpha C_{27}/C_{29}$	降	$\alpha\alpha\alpha C_{27}$ 甾烷/ $\alpha\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷
x_{15}	$5\alpha C_{28}/C_{29}$	降	$\alpha\alpha\alpha C_{28}$ 甾烷/ $\alpha\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷
x_{16}	C_{27}/C_{27+29}	降	$\alpha\alpha\alpha C_{27}$ 甾烷/ $\alpha\alpha\alpha C_{27+28+29}$ 甾烷
x_{17}	$\text{藿}C_{29}/C_{30}$	升	C_{29} 降藿烷/ C_{30} 藿烷
x_{18}	$\text{异}C_{16+18}/C_{19+20}$	升	(i- C_{16} +i- C_{18})/(Pr+Ph)
x_{19}	重排/5 α	升	$C_{27+28+29}$ 重排甾烷/ $C_{27+28+29}$ 规则甾烷
x_{20}	伽马/ C_{31}	降	伽马蜡烷/ C_{31} 升藿烷
x_{21}	C_{27} 甾/ C_{30} 藿	降	C_{27} 甾烷/ C_{30} (藿烷+莫烷)
x_{22}	二萜/三萜	升	带环的二萜烷/五环三萜烷

表2 R₀同生物标记物指标的相关关系

代号	指 标	数据组数	相关系数	统 计 条 件
x_1	C_{31} S/R	55	+0.726	$x_1 < 0.95$
x_2	C_{31} S/(R+S)	32	+0.833	$x_1 < 0.65$
x_3	C_{32} S/R	18	+0.780	$x_1 < 0.95$
x_4	C_{33} S/R	9	+0.863	$x_1 < 0.95$
x_5	C_{31-34} S/R	11	+0.866	$x_1 < 0.95$
x_6	$\alpha\beta/\beta\alpha$	31	+0.791	$x_1 < 0.95$
x_7	T_s/T_m	41	+0.621	$x_1 < 0.85$
x_8	C_{29} S/(R+S)	46	+0.715	$x_1 < 0.95$, x_8 取3次方
x_9	C_{27} S/(R+S)	14	+0.794	$x_1 < 1.00$
x_{10}	$\alpha\beta\beta/C_{29}$	20	不相关	$x_1 < 0.80$, 显著性水平 $\alpha=0.05$
x_{11}	Pr/Ph	42	+0.550	$x_1 < 1.00$, $x_{11} < 1.62$
x_{12}	Pr/n- C_{17}	17	-0.517	$x_1 < 0.90$
x_{13}	Ph/n- C_{18}	17	不相关	$x_1 < 0.90$, $\alpha=0.05$
x_{16}	C_{27}/C_{27-29}	14	不相关	$x_1 < 1.00$, $\alpha=0.05$
x_{18}	异 C_{16+18}/C_{19+20}	17	+0.755	$x_1 < 0.85$
x_{21}	C_{27} 甾/ C_{30} 萜	14	不相关	$x_1 < 1.00$, $\alpha=0.05$
x_{22}	二萜/三萜	20	不相关	$x_1 < 1.86$, $\alpha=0.05$

[illegible]

表3 生物标记物指标的线性相关系数

表列数据均需乘以0.01。基础数据全部是生油岩数据。×表示相关系数在0.05水平上不显著，空白表示缺资料。

二、指标的筛选结果

(一) $\alpha\beta$ 升藿烷C-22构型指标

在本文讨论的21项生物标记物指标中,属于这一类的有4个,即表1所列 x_2 至 x_5 。在 $R_o < 0.95\%$ 的条件下,17 α (H)21 β (H)构型的 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{31-34} 升藿烷的 $22S/22R$ 值同 R_o 的相关系数都是正数且都大于0.72;在 $R_o < 0.65\%$ 的条件下, $\alpha\beta C_{31}$ 藿烷 $22S/(22R+22S)$ 值同 R_o 的相关系数大于0.83(表2)。这表明,在生油岩演化程度不太高(未越过生油高峰)的条件下,抽提物中 $\alpha\beta$ 升藿烷C-22的 S/R 或 $S/(R+S)$ 是有效的成熟度指标,其数值随着 R_o 值增大而增大,即随着成熟度上升而上升。

根据 x_1 和 x_2 的55组数据(x_1 值均小于0.95)得到的回归方程如下:

$$\hat{R}_o(\%) = 0.253 + 0.332 \left(\alpha\beta C_{31} \frac{22S}{22R} \right). \quad (1)$$

相关系数 r 为+0.726, R_o 剩余标准差 s 为0.127, R_o 标准差 s_y 最小值为0.128,当 $x_2 = 1.60$ 时为0.130。根据“误差服从正态分布”这一理论,可知在 $x_1 < 0.95$ 条件下用式(1)估计的 R_o 值,其误差(指 $|\hat{R}_o - R_o|$,下同)小于0.26%的概率约为95%,小于0.13%的概率约为70%。换言之,在根据式(1)估计的大量 R_o 值中,同实际的镜质体反射率回归值之差小于0.26%者约占95%,小于0.13%者约占70%(图1)。因此,若 x_2 大于1.52,则 R_o 几乎必然大于0.50%(逆判断不成立)。

仅取 $x_2 < 0.90$ 的18组数据进行统计,则得到式(2)这个回归方程。相关系数为+0.693, R_o 剩余标准差仅0.071。这意味着,若 x_2 小于0.90,则 R_o 估计值的误差不超过0.14%的概率约为95%,作为成熟度指标的 x_2 具有特别明显的实用价值。

$$\hat{R}_o(\%) = 0.243 + 0.291 \left(\alpha\beta C_{31} \frac{22S}{22R} \right). \quad (2)$$

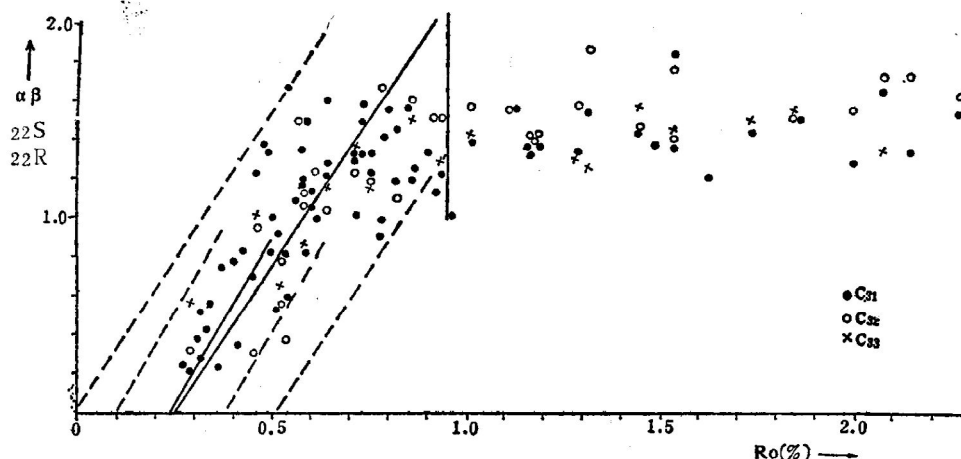
当 $R_o \geq 1.00\%$ 时, x_2 、 x_3 和 x_4 都已大体上稳定下来(同 R_o 不相关),总平均值约为1.49(42个数据, R_o 为1.00—2.26%,见图1)。这意味着升藿烷系列C-22的构型异构化反应是一种可逆反应,当 $S:R=60:40$ 即当 $S/(R+S)=0.60$ 时,反应达到动态平衡。有人把这种异构化反应说成是R构型不可逆地“向S构型转化”,而不承认S构型亦可转化为R构型,是不正确的(如果真是不可逆反应,则 S/R 终点值应为无限大)。

顺便指出,式(1)、(2)以及下文的所有回归方程,都不适用于干酪根的热降解模拟试验。据周光甲等报道¹⁾,当东营凹陷的4个模拟试验岩样在350℃温度下加热124小时以致镜质体反射率实测值达到1.43—1.66%时,干酪根降解产物中的 $\alpha\beta C_{31}$ 藿烷的 $22S/(22R+22S)$ 值仅0.27—0.40,相当 $22S/22R$ 值仅0.37—0.67(远小于上述42个岩样的平均终点值1.49)。究其原因,可能是构型的异构化需要足够的时间;如果受热时间甚短,即使温度较高,构型异构化作用也不能达到动态平衡。

(二) 藿烷系列与莫烷系列之比

藿烷系列与莫烷系列的比值 x_6 (即17 α 21 β /17 β 21 α 值)与 R_o 正相关,而它的倒数

1) 周光甲等,1984,常用的藿烷甾烷类生物标志物指标探讨,胜利油田勘探开发研究报告集,胜利油田地质科学研究院。

图1 $\alpha\beta$ 升藿烷22S/22R同 R_o 的关系

(即 $17\beta 21\alpha/17\alpha 21\beta$ 值)与升藿烷系列的22S/22R值负相关(表2, 3)。由此可见, $\alpha\beta/\beta\alpha$ 是一个升指标。

在 $R_o < 0.95\%$ 的条件下, 根据31组数据(x_6 值主要是 C_{29} 降藿烷与 C_{29} 降莫烷之比), 作者得到如下回归方程:

$$\hat{R}_o(\%) = 0.415 + 0.0429 \left(\frac{\alpha\beta}{\beta\alpha} \right). \quad (3)$$

相关系数为+0.791, R_o 剩余标准差为0.105, 标准差为0.107—0.109。若用式(3)估计 R_o 值, 则95%左右的估计值的误差不超过0.22%。因此, 若 x_6 大于6.9, 则 R_o 几乎必定大于0.50% (逆判断不成立)。

艾参1井 R_o 值为1.30—2.10%的7个样品, $\alpha\beta/\beta\alpha$ 值平均为12.5, $\beta\alpha/\alpha\beta$ 值平均为0.08。据此似乎可以认为, 与 $\beta\beta$ 构型(它在生油岩成熟阶段大体上已经消失)不同, $\beta\alpha$ 构型在高成熟阶段仍不可能全部转化为 $\alpha\beta$ 构型。由于环烷环的构型异构化反应要比侧链复杂得多, x_6 的终点值问题尚待研究。

(三) T_s/T_m

T_s/T_m 指 $18\alpha(H)C_{27}$ 三降藿烷与 $17\alpha(H)C_{27}$ 三降藿烷之比, 是一个升指标, 其倒数 T_m/T_s 则随生油岩成熟度增高而下降(表2, 3)。但根据41组数据(R_o 均小于0.95%)统计, T_s/T_m 与 R_o 的相关系数仅+0.621, 而 R_o 剩余标准差高达0.150。可见如果试图利用 T_s/T_m 单项值来衡量生油岩的成熟度, 并不能得到准确的结果(洪志华等认为, 在生油门限以浅的深度, C_{27} 三降藿烷的另一个比值 $17\beta/T_s$ 是一个优于 T_m/T_s 的成熟度指标)。

准噶尔盆地 R_o 为1.30—2.26%的9个样品, 其 T_m/T_s 值分布于1.0至2.5之间, 变幅不很大。但目前还很难断言 T_m/T_s 是否有确定的终点值。黄第藩、梁狄刚、曾宪章等均认为 T_m/T_s 值不仅随演化程度而变化, 而且与地化环境或生油母质类型有关。

(四) 规则甾烷C-20构型指标

常用的规则甾烷C-20构型指标是 x_8 即 $5\alpha 14\alpha 17\alpha C_{29}$ 谷(豆)甾烷的 $20S/(20R+20S)$, 也有人用过有争议的 x_9 即 $5\alpha 14\alpha 17\alpha C_{27}$ 胆甾烷的 $20S/(20R+20S)$, 这两个指标同 R_o 。

之间,以及同升藿烷系列的22S/22R之间,存在明显的正相关关系(表2,3),因而是升指标。根据泥岩样品46组数据统计,在 R_o 小于0.95%的条件下,下列回归方程成立:

$$\hat{R}_o(\%) = 0.446 + 3.62 \left(\frac{\alpha\alpha\alpha C_{20} \cdot 20S}{20R + 20S} \right)^3. \quad (4)$$

R_o 与 x_8 三次方的相关系数为+0.715, R_o 剩余标准差为0.128, R_o 标准差为0.129—0.137。因此用式(4)估计的 R_o 值中,有95%左右的估计值,其误差不大于0.27%。如果事先不知道 R_o 是否果真小于0.95%,那就只有在 $x_8 < 0.37$ 的条件下,才能用式(4)粗略估计 R_o 值并进一步判断生油岩的成熟度,因为 $x_8 > 0.37$ 时,它所对应的 R_o 值既可以小到0.36%左右,也可以大到2.00%以上,即事实上与 R_o 不相关(图2)。

根据式(4),有95%把握作出的判断是:若 $x_8 < 0.10$,则 R_o 不会大于0.72%;若 $x_8 < 0.30$,则 R_o 不会大于0.81%;若 $x_8 > 0.45$,则 R_o 大于0.50%(图2)。需要特别强调的是,这些判断是在考虑了 R_o 标准差之后作出的,其逆判断均不成立。

规则甾烷C-20构型异构化反应的平衡常数可能与温度等因素有关。准噶尔盆地 R_o 值为1.10—2.26%的18个样品, x_8 值变化于0.38至0.55之间,平均为0.46。梁狄刚、曾宪章等用冀中坳陷和二连盆地成熟度较高的生油岩样品,却测得过大于0.60的 x_8 值。A. S. Mackenzie认为¹⁾甾烷C-20的S/(R+S)起点值为0,终点值为0.5—0.6,与我国实际资料基本相符。

W. K. Seifert认为生油岩岩类可以影响20R构型向20S构型转化的速率,作者所掌握的资料很难支持这一观点。

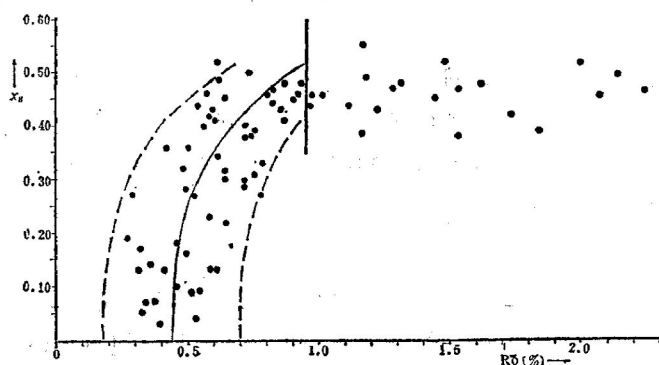


图2 $\alpha\alpha\alpha C_{20} 20S / (20R + 20S)$ (x_8) 同 R_o 的关系

(五) $\alpha\beta\beta$ 甾烷的相对丰度

x_{10} 即 $\alpha\beta\beta C_{20}$ 甾烷/ ΣC_{20} 规则甾烷与 x_2 、 x_3 等正相关,与 T_m/T_s 、 $\beta\alpha/\alpha\beta$ 等负相关(表3),可见抽提物的 x_{10} 值随生油岩演化程度增高而增大。但是 x_{10} 同 R_o 的相关系数在0.05水平上也不显著,而且这一指标可能受到生物降解作用等因素的影响,因此它不能作为生油岩有效的成熟度指标(可能发生的 $\alpha\beta\beta$ 构型与其他构型共逸出现象,也许还影响到 x_{10} 值的准确计算)。

准噶尔盆地 R_o 值为0.80—2.26%的24个岩样,其 x_{10} 值波动于0.40至0.52之间,平均

1) A. S. Mackenzie, 1983, 生物标志物在石油地球化学中的应用, 傅家谟等译, 石油情报编译, 第2期。

为0.44。但 x_{10} 是否存在确定的终点值,尚待研究。需要顺便说明的是,某些原油的 x_{10} 值高于生油岩抽提物(未经运移的可溶有机质)。这可能是由于,原油在运移过程中所遭受的选择性吸附作用(地质色层效应)有利于 $\alpha\beta$ 甾烷的相对富集。至于煤层,梅博文等采集的镜质体反射率仅为0.5—0.6%的暗煤样品也有很大的 x_{10} 值(个别样品大于0.70),他推测 x_{10} 与地化环境有关。

(六) 姥鲛烷与植烷之比

姥植比(x_{11})同 x_1 、 x_2 、 x_8 、 x_9 、 x_{18} 、 x_{19} 的相关系数都是正数,同 Tm/Ts 、 $\beta\alpha/\alpha\beta$ 的相关系数则是负数(表2, 3)。这表明姥植比是一个无可争辩的升指标,其数值随生油岩演化程度增高而增大(作者认为原因可能在于: $i-C_{19}$ 烷分子裂解为 C_{18} 以下异构烷分子的概率稍小于碳链较长的 $i-C_{20}$ 烷分子裂解为 C_{20} 以下异构烷分子的概率;而且植烷的裂解产物中有一部分是姥鲛烷,姥鲛烷在逐渐裂解的同时还得到补充)。

根据我国第三纪沉积岩(包括淡水湖沉积岩和盐湖沉积岩)的42组数据(R_o 值都小于1.00%, x_{11} 值都小于1.62),作者得到如下回归方程:

$$\hat{R}_o(\%) = 0.420 + 0.243 \left(\frac{Pr}{Ph} \right). \quad (5)$$

相关系数仅+0.550,而 R_o 剩余标准差高达0.159。因此,如果仅利用 Pr/Ph 一个指标的值来估计生油岩成熟度,并不能得到准确的结果。但是,根据式(5)仍然有95%的把握作出判断:若 Pr/Ph 值小于0.40,则 R_o 值不会超过0.86%(逆判断不成立)。

虽然在 $R_o < 1.00\%$ 的条件下姥植比随生油岩演化程度增高而增大这一基本趋势无可怀疑,但其起点值大小则受到生油岩沉积时期和成岩阶段早期地球化学环境的影响。梅博文^[9]、卢松年^[2]等都注意到了正构烷具明显偶碳优势的岩样,其姥植比也偏低。原因在于,在强还原环境中,叶绿素的植醇侧链易于加氢、脱水而形成植烷,使得姥植比偏低^[6],而偶碳数脂肪酸(如 C_{18} 硬脂酸、 C_{16} 软脂酸、 C_{18} 油酸)结构也较易于形成偶碳数正构烷,使得OEP值小于1。换言之,是强还原环境既导生了偶碳数异构烷(如植烷)对奇碳数异构烷(如姥鲛烷)的优势,也导生了偶碳数正构烷对奇碳数正构烷的优势。石膏、岩盐沉积环境是强还原环境,因此膏盐沉积盆地岩石抽提物的OEP值和 Pr/Ph 值,通常要低于成熟度相同的淡水沉积岩。但是资料表明:(1)咸水湖不一定处处是、始终是强还原环境。松辽盆地达布苏咸水湖现代沉积物的姥植比平均值为1.17(5个样品),反而高于我国几个淡水湖的现代沉积物(7个样品,平均值为0.92)^[7]。(2)强还原环境不一定是膏盐沉积环境。(3)碳酸盐(特别是海相碳酸盐)沉积环境的氧化还原势,不一定同石膏、岩盐、芒硝等的沉积环境相同。

有人认为根据姥植比能够推断干酪根类型,这一观点未必正确。周光甲等研究过的东营凹陷沙河街组三段的4个未成熟生油岩样品,实测镜质体反射率值相近(分别为0.29、0.35、0.38和0.39%),姥植比值也相近(分别为0.75、0.82、0.69和0.76),但干酪根原子比互不相同(H/C 分别为1.48、1.25、1.15和1.06, O/C 分别为0.11、0.11、0.14和0.27),干酪根类型自然也不同(分别为I、II、III型)。

(七) 姥鲛烷、植烷与正构烷之比

$\text{Pr}/\text{n-C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/\text{n-C}_{18}$ 这两项指标与 Tm/Ts 呈正相关关系,与 x_{18} 等则呈负相关关系(表3)。由此可见,随着生油岩演化程度增高,它们的值呈现出逐渐降低的趋势。由于这两个比值同 R_o 之间并不密切相关(表2),因此它们不能作为有效的成熟度指标。它们同 x_{16} (甾烷 $\text{C}_{27}/\text{C}_{27-29}$)不相关,因此也未必能够反映生油物质类型。有人把这两个比值用于油源追溯,效果同样不很好。但它们也许能说明生物降解作用强弱。

(八) C_{27} 和 C_{28} 规则甾烷的相对丰度

通常用来表示 C_{27} 规则甾烷相对丰度的比值是 x_{14} (即 $5\alpha\text{C}_{27}/5\alpha\text{C}_{29}$)和 x_{16} (即 $5\alpha\text{C}_{27}/5\alpha\text{C}_{27+28+29}$)。这两个指标同所有有效的成熟度指标都不相关(表2, 3),其数值不随生油岩演化程度增高而发生明显变化。

x_{14} 和 x_{16} 却是干酪根类型的较好指标。东台坳陷下第三系^[2],干酪根为Ⅰ型的1个岩样,其 x_{16} 值为0.34;干酪根为Ⅱ型的8个岩样, x_{16} 值平均为0.30;干酪根为Ⅲ型的5个岩样,平均为0.25。柴达木盆地早2井上第三系^[8],干酪根以腐殖型为主, x_{14} 平均值仅0.48(10个样品);而冀中地区下第三系,干酪根以腐泥型和腐泥腐殖混合型为主, x_{14} 平均值高达1.14(36个样品)。抚顺第三系油页岩的 x_{16} 值高达0.37,而我国一般煤层的 x_{16} 值仅0—0.17。

象 x_{14} 、 x_{16} 这样的,与成熟度无关却与生油物质类型密切相关的指标,无疑在追溯油源时也大有用处。

表示 C_{28} 规则甾烷相对丰度的 x_{15} ,也与所有有效的成熟度指标都不相关,因此也不能作为成熟度指标。冀中坳陷主要生油岩系沙河街组32个岩样的 x_{15} 值变化于0.40至1.00之间,平均为0.76。而梅博文等采自华北、准噶尔等地区的13个腐殖煤样, x_{15} 平均值仅0.30,但最大值也达0.79。由此可见, x_{15} 也未必能够作为生油物质类型的可靠指标。甾烷的前身是甾醇等甾类化合物。 C_{28} 麦角甾醇在酵母等真菌体中以及某些藻类植物体中相当丰富, C_{28} 菜油甾醇则存在于高等植物体中^[6]。 C_{28} 甾烷的广泛来源可能是 x_{15} 不能准确说明生油生物门类的根本原因。但 x_{15} 不失为油源追溯的良好指标。

(九) 重排甾烷同规则甾烷之比

一些学者认为重排甾烷是甾醇或甾烯通过碳架重排等作用而生成的(W.K.Seifert, 1980),也有学者认为重排甾烷是规则甾烷分子重排作用的产物^[2]。究竟是哪些因素控制重排作用的强弱,哪些因素进一步影响重排甾烷同规则甾烷的比值,尚无定论。本文统计表明, x_{19} (即重排甾烷/规则甾烷)与 x_8 、 x_{11} 等正相关,与 Tm/Ts 等负相关, x_{19} 值随演化程度增高而增大,生油岩的埋藏温度和埋藏时间对重排作用有明显影响。但是梅博文等采集的镜质体反射率仅0.52—0.60%且富含 $\beta\beta$ 甾烷的暗煤样品,也具有高达0.50—0.76的 x_{19} 值。这个数字高于冀中坳陷和潜江凹陷第三系生油岩27个样品的 x_{19} 平均值(0.28),也高于煤阶相近的亮煤。梅博文认为,比较富氧的和酸性的环境,能够促进甾类化合物分子的重排。W.K.Seifert等还认为,严重的生物降解作用以及生油岩的矿物组成都可以影响重排甾烷同规则甾烷的比值。

由于 x_{19} 可能受多种因素影响,它至少不是很好的成熟度指标。

(十) 其他指标

C_{29} 降藿烷/ C_{30} 藿烷(x_{17})同 x_8 正相关,同 Tm/Ts 等负相关,是一个升指标,但不

是一个好的成熟度指标。 x_{17} 的变化趋势表明，至少一部分 C_{29} 降藿烷是 C_{30} 藿烷在地下热能促进下丢掉一个甲基并接受一个氢原子而形成的。因此， x_{17} 也说明不了生油生物门类。

$i-C_{16+18}/i-C_{19+20}$ (x_{18}) 值随生油岩 R_o 值增大而增大，相关系数达 +0.755。这表明，一部分分子量较低的异构烷，是分子量较高的异构烷裂解而成的。也许可以认为，若 $x_{18} > 0.40$ ，则 $R_o > 0.50\%$ (逆判断不成立)。

伽马蜡烷/ C_{31} 升藿烷 (x_{20}) 同 Tm/Ts 、 $Pr/n-C_{17}$ 、 $Ph/n-C_{18}$ 均呈正相关关系，同 x_8 、 x_{17} 则呈负相关关系，因而是随演化程度增高而降低的。但是 x_{20} 值可能还受到生油物质类型和地化环境的影响。表征伽马蜡烷相对丰度的另一个指标是伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷 (未列入表1)，这一指标的值在潜江凹陷也明显地随着生油岩埋藏深度增大而减小 (1224米左右为1.79，2854米左右降到0.08)^[4]。

C_{27} 甾烷/ C_{30} (藿烷+莫烷) 即 x_{21} 是一个降指标，但它同 R_o 不相关 ($\alpha=0.05$)，同 x_{18} 也不相关，因此它不能准确说明生油岩成熟度，也未必能说明生油物质优劣。

各种碳数的带环的二萜烷同五环三萜烷之比 (x_{22}) 大体上随演化程度增高而增大，因而与 x_8 等正相关。这暗示一部分二萜烷可能是五环三萜烷裂解生成的。但是， x_{22} 同 x_1 、 x_2 、 x_4 、 x_5 的相关关系即使在 0.05 水平上也是不显著的，可见这一比值除了受到生油岩演化程度的影响外，还受到其他因素 (例如生油生物门类) 的影响，不能作为有效的成熟度指标，其实用价值与饱和烃在生油岩氯仿抽提物中所占重量百分数相似。

三、成熟度指标的综合利用

镜质体反射率的测试成本较低。尽管镜质体反射率实测值 (特别是未成熟生油岩的实测值) 有一定误差，其回归值 R_o 仍不失为衡量生油岩成熟度的权威性指标。只有在缺乏 R_o 资料的条件下，利用已测的生物标记物指标值来判断生油岩成熟度才是可取的。

本文讨论的 21 项生物标记物指标都不是用来对“生油门限”和“生油高峰”等下定义的指标，它们的实测值同生油岩成熟度之间并不存在严格的对应关系。仅仅利用某一项生物标记物指标值来判断生油岩成熟度，往往得不到准确的结果。下文提出在缺 R_o 数据条件下综合利用几项生物标记物指标来判断生油岩成熟度的两种方法。

1. 平均值法

先分别利用式 (1) 至式 (5) 得出 R_o 的几个估计值，然后再取这几个估计值的平均值作为 R_o 的最终估计值并以此最终估计值来衡量生油岩的成熟度。

2. 多元回归方程法

先利用已知数据建立 R_o 同几个生物标记物指标的回归方程，然后再根据回归方程估计出新样品的 R_o 值并判断其成熟度。作者选用 x_1 (作为因变量) 和 x_2 、 x_6 、 x_7 、 x_8 (作为自变量) 进行了多元统计分析。仅从排列组合的角度看，它们可以组成 11 个多元回归方程。由于一部分多元回归方程不能成立 (所含某一两个自变量的偏回归平方和在 0.10

水平上也不显著), 实际上只得到下列6个方程:

$$\hat{R}_o(\%) = 0.197 + 0.233 \left(\alpha\beta C_{31} \frac{22S}{22R} \right) + 0.0332 \left(\frac{\alpha\beta}{\beta\alpha} \right); \quad (6)$$

$$\hat{R}_o(\%) = 0.237 + 0.253 \left(\alpha\beta C_{31} \frac{22S}{22R} \right) + 0.196 \left(\frac{T_s}{T_m} \right); \quad (7)$$

$$\hat{R}_o(\%) = 0.305 + 0.215 \left(\alpha\beta C_{31} \frac{22S}{22R} \right) + 1.63 \left(\alpha\alpha\alpha C_{20} \frac{20S}{20R + 20S} \right)^3; \quad (8)$$

$$\hat{R}_o(\%) = 0.426 + 0.0275 \left(\frac{\alpha\beta}{\beta\alpha} \right) + 1.28 \left(\alpha\alpha\alpha C_{20} \frac{20S}{20R + 20S} \right)^3; \quad (9)$$

$$\hat{R}_o(\%) = 0.403 + 0.168 \left(\frac{T_s}{T_m} \right) + 2.33 \left(\alpha\alpha\alpha C_{20} \frac{20S}{20R + 20S} \right)^3; \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \hat{R}_o(\%) = & 0.250 + 0.183 \left(\alpha\beta C_{31} \frac{22S}{22R} \right) + \\ & + 0.0215 \left(\frac{\alpha\beta}{\beta\alpha} \right) + 1.22 \left(\alpha\alpha\alpha C_{20} \frac{20S}{20R + 20S} \right)^3. \end{aligned} \quad (11)$$

式(6)至(11)的基础数据组数、统计条件、复相关系数和剩余标准差列于表4。

表4 回归方程对比

式号	自变量	基础数据组数	(复)相关系数	剩余标准差	统计条件
(1)	x_2	55	0.726	0.127	$R_o < 0.95\%$
(2)	x_2	18	0.683	0.071	$x_1 < 0.90$
(3)	x_6	31	0.791	0.105	$R_o < 0.95\%$ 且 $x_6 < 10$
(4)	x_8	46	0.715	0.128	$R_o < 0.95\%$
(5)	x_{11}	42	0.550	0.159	$R_o < 1.00\%$ 且 $x_{11} < 1.62$
(6)	x_1, x_6	28	0.925	0.070	$R_o < 0.95\%$ 且 $x_6 < 10$
(7)	x_1, x_7	40	0.797	0.113	$R_o < 0.95\%$
(8)	x_1, x_8	53	0.760	0.119	$R_o < 0.95\%$
(9)	x_6, x_8	31	0.801	0.101	$R_o < 0.95\%$
(10)	x_7, x_8	39	0.731	0.125	$R_o < 0.95\%$
(11)	x_1, x_6, x_8	28	0.907	0.075	$R_o < 0.95\%$

四、指标构成方式与实用价值的关系

本文所讨论的21项生物标记物指标就数学性质而言都是比率。按照这些比率的构成方式, 可分为如下4类。

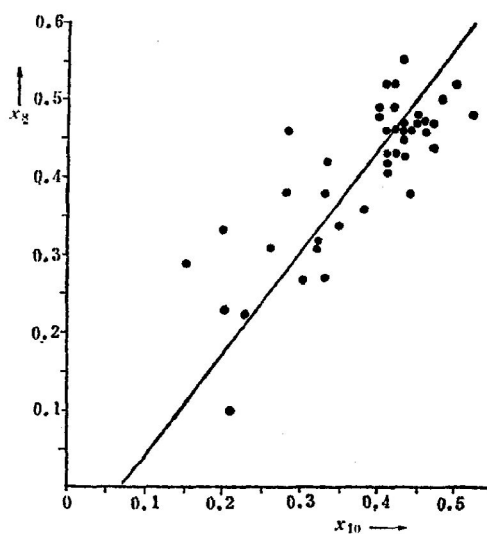
1. 构型指标

指由一种构造异构体的几种构型构成的比值。 $\alpha\beta C_{31}$ 升藿烷 $22S/22R$ 、 $\alpha\beta C_{20}$ 降藿烷/ $\beta\alpha C_{20}$ 降莫烷、 $\alpha\alpha\alpha C_{20}$ 甾烷 $20S/(20R+20S)$ 、 $\alpha\beta\beta C_{20}$ 规则甾烷/全部 C_{20} 规则甾烷等指标属于此类。仅涉及碳链上手性碳原子的构型指标都有比较稳定的终点值, 例如 $\alpha\beta C_{31}$ 升藿烷 $22S/22R$ 的终点值约为1.5。与碳环上手性碳原子相关联的构型指标的终点

值比较复杂,但目前已查明了一些问题,例如已查明藿烷 $\beta\beta/\alpha\beta$ 的终点值为0,等等。本文讨论的构型指标都不能说明生油生物门类,而受温度和埋藏时间的影响相当显著。因此在选择成熟度指标时,应该优先考虑构型指标;而在追溯油源时,应该避免使用构型指标。

顺便指出,构型的转变需要时间。周光甲等注意到,在热解实验中,萘烷的 $\beta\alpha$ 构型迅速从干酪根中释放出来而来不及转化为 $\alpha\beta$ 构型,以致 $\alpha\beta/\beta\alpha$ 值随岩样演化程度增高而降低,与地质条件下这一比值的变化情况相反。

从逻辑上说,基本上不受地质色层效应影响的构型指标(例如 x_8)同能够受地质色层效应影响的构型指标(例如 x_{10})配合使用,还可以推断原油在运移过程中所受地质色层作用的强弱。但是在应用这一方法时还必需考虑到生物标记物指标值本身的随机性以及不同的构型异构化反应的不同步性等等因素。作者用生油岩氯仿抽提物(这就基本上避免了运移作用的干扰) x_8 和 x_{10} 的43组数据作图(图3),发现二者的线性相关关系并不特别明显(相关系数仅0.80),呈现出“经过了运移”的假象。



2. 同系物指标

指由同系的几种化合物构成的指标。生油岩 $\alpha\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷 $20S/(20R+20S)$ (x_8) 同 $\alpha\beta\beta C_{29}$ 甾烷/全部 C_{29} 规则甾烷(x_{10})的关系
 Pr/Ph 、 $i-C_{18+18}/i-C_{19+20}$ 、 C_{28} 降藿烷/ C_{30} 藿烷、 $\alpha\alpha\alpha C_{27}$ 甾烷/ $\alpha\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷等,均属于此类。这类指标不可能有确定的终点值。除 $i-C_{18+18}/i-C_{19+20}$ 外,一般不能用作生油岩成熟度指标。但 $5\alpha C_{27}/C_{29}$ 或 $5\alpha C_{27}/C_{27+28+29}$ 是生油生物门类的较好指标;它们与 $5\alpha C_{28}/C_{29}$ 均可用于油源追溯; Pr/Ph 则有助于地化环境的查明。

3. 重排指标

重排指标由分子式相同但构造不同的几种化合物构成;构成这类指标的构造异构体中的一种,可以通过分子重排作用向另一种构造异构体转化。 Ts/Tm 和重排甾烷/规则甾烷属于此类。重排作用不仅受控于温度与时间,而且往往还受控于地化环境等因素,因此这类指标不是很好的成熟度指标。

4. 特别指标

指由构造不相同、碳数也不相同而且不属于同一系列的几种化合物构成的指标。伽马蜡烷/ C_{31} 升藿烷、 C_{27} 甾烷/ C_{30} 萘烷、二萜/三萜属于这一类, $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 也应归入这一类。这类指标的值一般受多种因素影响,具多解性,且研究欠详,因而实用价值较小。将来也许能找到几个可以较准确说明生油生物门类或地质色层效应强弱的新的特别指标。

五、结 论

1. $17\alpha 21\beta$ 甾烷系列的 $22S/22R$ 或 $22S/(22R+22S)$, (降)甾烷/(降)莫烷, 以及 $5\alpha 14\alpha 17\alpha G_{20}$ 甾烷的 $20S/(20R+20S)$, 是反映生油岩成熟度的较好指标。但在镜质体反射率大于0.65%的情况下, 甾烷 $22S/22R$ 对生油岩成熟度的变化不敏感; 在镜质体反射率大于0.95%的情况下, 本文讨论的21项生物标记物指标都不能定量反映生油岩成熟度。因此在生油岩含有足够丰富的镜质体的条件下, 如果仅仅为了确定生油岩成熟度, 应该优先利用测试成本较低的镜质体反射率。

2. 在缺乏镜质体反射率资料的情况下, 利用生物标记物指标值和回归方程来估计镜质体反射率值, 是可行的。

3. C_{27} 规则甾烷与 C_{29} 规则甾烷之比是反映干酪根类型的较好指标。 C_{27} 、 C_{28} 规则甾烷同 C_{29} 规则甾烷之比可用于油源追溯。姥植比对于判别地化环境的类型有一定实用价值。

4. 生物标记物指标值是随机变量, 应该用考察和利用随机变量的工作方法来考察和利用它们。

致谢: 黄第藩、卢松年、梁狄刚、曾宪章、汪本善、杨斌等同志对本文提了宝贵意见, 杨斌、梅博文、刘宝泉等同志尚未公开发表的论文使作者深受启发, 谨向他们表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 杨 斌等, 1985, 艾参1井有机质热演化特征与生油门限的确定。石油与天然气地质, 第6卷, 第4期。
- [2] 卢松年等, 1985, 东台拗陷下第三系生油岩生物标记化合物及其地质地化意义。石油与天然气地质, 第6卷, 第1期。
- [3] 汪本善等, 1985, 苏北高邮凹陷下第三系生油岩的有机地化特征和生油门限研究。石油与天然气地质, 第6卷, 第1期。
- [4] 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。
- [5] 李晋超等, 1985, 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。
- [6] Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978, Petroleum Formation and Occurrence, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- [7] 丁雅秋, 1985, 关于我国东部某些现代沉积物正构烷特征与物质来源的讨论。石油与天然气地质, 第6卷, 第1期。
- [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] 梅博文等, 1980, 我国原油中异戊间二烯烷烃的分布及其与地质环境的关系。石油与天然气地质, 第1卷, 第1期。

PRELIMINARY SIEVING OF BIOMARKER PARAMETERS

Yang Wenkuan

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Based on the statistical analysis of the geochemical data of more than 192 rock samples collected from 6 basins in China, the author has come to the following conclusions:

1. The parameters $17\alpha 21\beta$ -Hopane-22S/22R, $17\alpha 21\beta$ -Hopane/17 β 21 α -Moretane and $5\alpha 14\alpha 17\alpha C_{29}$ -Sterane-20S/(20R+20S) are available maturity indices of source rocks.

2. The sterane ratio $5\alpha 14\alpha 17\alpha C_{27}/5\alpha 14\alpha 17\alpha C_{29}$ is a better index of kerogen types.

3. Some parameters, as Pristane/n-C₁₇, Phytane/n-C₁₈, are of little practical value.

塔里木盆地阿克苏隆起奥陶系油苗的发现及其意义

1985年9月,我队在新疆阿克苏县奥陶系石灰岩中首次发现裂缝原油、油迹和大量的晶洞沥青。分布在喀拉塔格南坡阿克苏水泥厂矿山石灰厂至农建师石灰厂之间,东西长约3km的地带上。集中于下奥陶统丘里塔格群上亚群(O₁q¹²)浅灰色、灰白色中厚层泥-粉晶灰岩之中。岩层主要发育两组共轭节理,属张扭性裂面,纵横交错形成了连通的裂缝网络。在裂面上常见有大片褐色油迹,某些裂缝中还有棕褐色粘稠原油或浅色轻质原油渗出,使裂缝两壁被原油浸染成宽1—2cm棕褐色条带。另外,在较薄层的灰岩中晶洞十分发育,大小不等,直径以3—5cm者居多,一般为多边形,可能是在微裂缝网络基础上溶蚀发育起来的。晶洞内壁生长方解石晶簇,其未盈部位多充填干涸或半干涸的黑色沥青,少数为褐色油迹或稠油。这些油苗、沥青属次生类型,处于开启型风化淋滤带之中,证明该区在地质历史上曾经发生过油气的生、移、聚、散的过程。

这次发现的油苗、沥青分布于阿克苏隆起南缘、沙井子断裂上盘,与沙参2井的高产油流在构造部位和层位上遥相呼应,相距约300km,预示塔里木地台北缘隆起带的巨大含油气前景。若把发现油苗的奥陶系丘里塔格群晶洞、裂隙灰岩、针孔白云岩作为储集岩层,把志留系泥质岩作为区域性盖层,则奥陶-志留系便构成一个重要的成油组合。这对于塔北台缘隆起带的油气普查勘探将有重要的现实意义。

(地质矿产部石油地质综合大队构造及地质力学研究室)