

膏盐沉积盆地形成的未成熟石油

傅家谟 盛国英

江继纲

(中国科学院地球化学研究所) (江汉石油管理局勘探开发研究院)

未成熟石油的研究具有重要的理论意义与实践意义。现代石油成因理论认为,石油是干酪根在沉积岩成岩作用晚期热降解而生成的^[1,2]。根据这一理论,石油生成有一个门限深度与一个相应的门限温度,只有在门限深度以下的生油岩才具有勘探意义。晚期成油说已为国内外的石油勘探实践证实是正确的,具有普遍的指导意义。但未成熟石油的存在是对干酪根成油理论的一个挑战;而未成熟石油一经证实具有工业价值,又将为石油勘探开拓出新的领域;在生油门限以上深度找油。

T. G. 鲍尔(1980)^[3]曾经提出碳酸盐岩早期生油、早期运移的看法。国内也有人提出过早期成油的看法,如张义纲^[4]、傅家谟等^[6]。T. G. 鲍尔在1981年休斯敦石油讨论会上曾报道,树脂可以在镜煤反射率 R_o 为0.4—0.7%时生成轻质环烷油。抚顺煤田树脂($R_o=0.43\%$)的可溶组分(二氯甲烷抽提物)亦高达24.09%,脂肪烃占抽提物的16%(这些脂肪烃含 nC_{13} — nC_{29} 烷烃与大量二萜稀,其组成已接近原油)。非常有意义的是,近年来在我国东部含油气盆地已应用生物标志物参数证实了一些低成熟的原油^{[6,7,9]1)},这为我国未成熟石油的研究提供了一个良好的基础。

当前首要的问题是确证存在具有工业意义的未成熟石油,而后才是探讨其成因机理与聚集条件,以指导未成熟石油的勘探开发。由于原油在运移途中或在储层中易受到后期污染^{2,3)},以及分子参数的测定技术尚不完善等原因,需要采用地质、地化综合研究,以及多项地化指标综合研究的方法,才能确证工业规模未成熟油的存在。

江汉盆地广33井原油的成熟度较低^[9]。下文将确证该井原油是具有工业价值的未成熟石油,即浅于生油门限深度的原油。

一、原油产出的地质条件

广33井位于江汉盆地一平缓低幅度背斜构造——广华背斜。背斜闭合好,构造完整,无断层切割。原油产于潜江组一段鱼子状泥质灰岩层,上下紧接泥岩层以及膏泥岩、岩盐等隔水性好的地层(图1, 2)。潜二段为膏盐与泥岩之韵律层,厚达350—400

1) 周光甲等, 1984, 常用的萜烷、甾烷类生物标志物指标探讨。

2) J. Rullkötter et al., 1983, Quantitative Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis of Geological Samples.

3) 傅家谟等, 1984, 甾、萜等生物标志化合物定量的初步研究。

米，为区域性隔层。从地质条件分析，下伏潜三段生油岩生成之油气难以纵向运移至潜一段。潜一段原油的地化特征也明显不同于潜三段、潜四段原油^[9]。以往的研究结果表

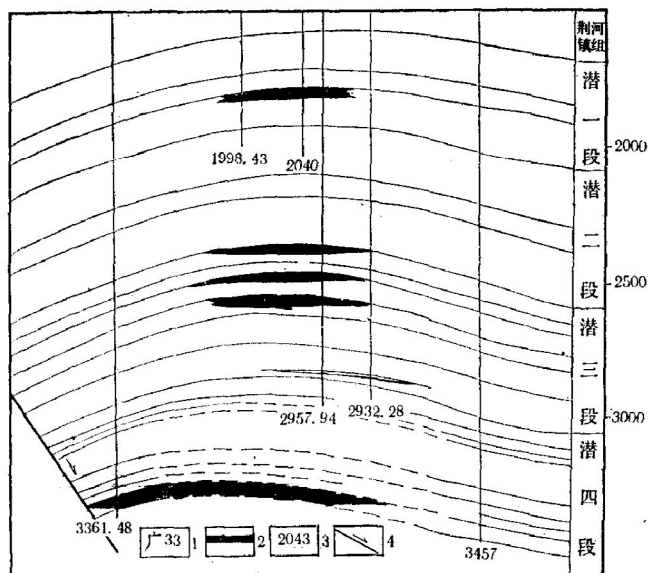


图1 广华地区构造剖面图

1—井号，2—油层，3—井深（米），4—断层

明¹⁾，广33井原油与附近广27井1917米深处生油岩的地化参数具有可对比性，但生油岩的成熟度稍高于原油。

江汉盆地生油门限定为2200米，90°C，镜煤反射率 R_0 为0.55%^[10]。广33井原油产自井深1829.3—1829.6米处。附近广27井1947—1957米深处岩心样测得 R_0 为0.52%，广2井2398米深处岩样之 R_0 为0.58%。

二、原油的生物标志物特征

(一) 实验方法

1. 烷烃与芳烃的分离与定量

称取一定量原油，用硅胶G薄层（薄板厚0.4毫米）分离，展开剂为正己烷。分离时采用正十七烷与非作参考标准，以确定烷烃和芳烃馏分的切割界限。分别刮下烷烃与芳烃馏分，并用二氯甲烷作洗提剂，旋转蒸发除去溶剂，在氮气流下干燥，并称重。

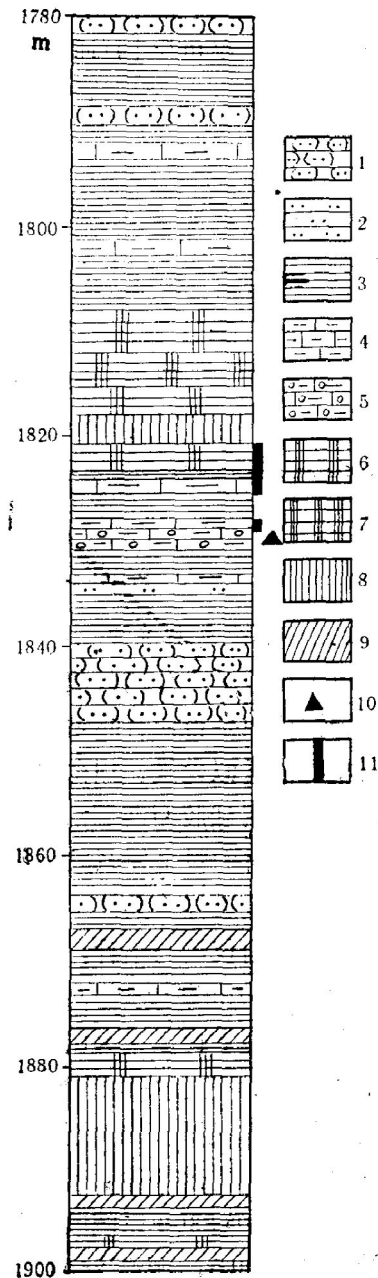


图2 广33井岩性柱状图（1780—1900米井段）

1—砂岩，2—砂质泥岩，3—泥岩，4—泥质灰岩，5—鱼子状泥质灰岩，6—含膏泥岩，7—泥膏岩，8—盐层，9—油页岩，10—产油层位，11—油浸岩层

1) 江继纲，1984，江汉盐湖盆地潜江凹陷潜江组油源的探讨。

生物标志物定量采用了 J. Rullkötter 等 (1983) 的最新方法, 即定量加入9-十二烷基全氢化萘 (PHP) 标样, 用色-质法定量。采用PHP作为标样, 是因为PHP在色-质分析时与五环三萜烷不相干扰, 仅部分地与两个 C_{28} 的三环萜烷的异构体共流出。PHP 具有三个异构体, 在 m/z 191质量色谱图上易于辨认 (图 3)。

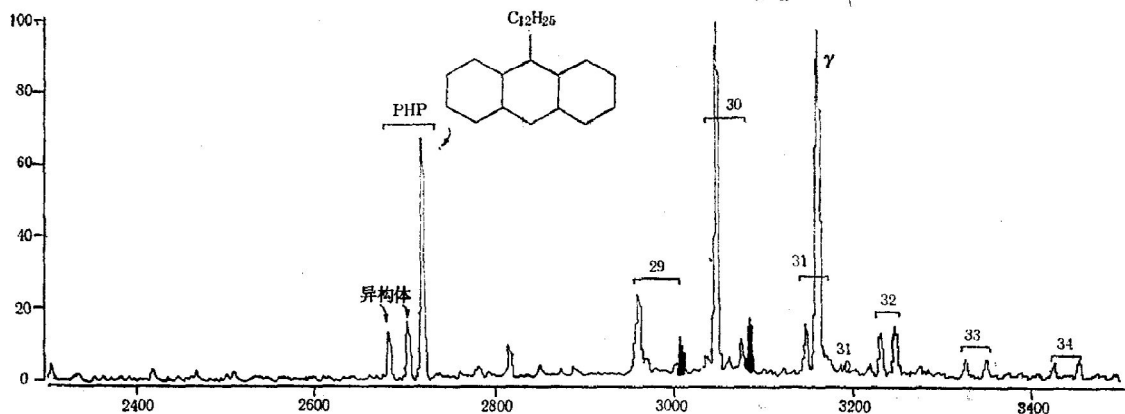


图 3 广33原油 m/z 191质量色谱图

PHP—9-十二烷基全氢化萘标样, 29—藿烷碳数, γ —伽马蜡烷

2. 卟啉分离与鉴定

用上述薄层法分离收集原油的芳烃与带红色的馏分。用分光光度计法确定红色馏分与芳烃馏分中是否含有卟啉化合物, 并根据吸收峰强度采用标准消光系数值求得原油中金属卟啉的近似含量。用薄层层析法分离上述芳烃馏分中之卟啉化合物, 与红色馏分合并。而后再用硅胶 G薄层法纯化 2—3 次。

金属卟啉的脱金属系采用甲烷磺酸法。然后纯化脱金属卟啉, 并进行高效液相色谱分析, 用直接进样 (共注 C_{32} 六元碳环 DPEP 标准化合物) 质谱鉴定之。

鉴定所用仪器与条件: 紫外-可见光分光光度计为 Perkin-Elmer 552 型, 自动扫描范围为 200—700 毫微米。高效液相色谱仪为美国 Spectra-Physics 7000 型。采用 Spheris, 5 微米硅胶柱 (16 厘米 $\times$ 0.5 厘米), 三柱串联。气相色谱仪为意大利 Carlo-Erba FTV2150 型, 用 OV-1 玻璃毛细管柱 (25 米 $\times$ 0.25 毫米), 柱温 50—260 $^{\circ}\text{C}$, 6 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 氮气作载气。色谱-质谱仪为美国 Finnigan GC 9610-Finnigan MS 4000 型联用仪。色谱条件同上。质谱条件: 离化电压 70eV, 发射电流 350 μA , 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 联用 Finnigan Incos 2300 系统收集与处理数据。卟啉直接进样质谱条件为: 离化电压 40eV, 发射电流 360 μA , 源温 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

(二) 研究结果

根据色-质分析结果计算的甾烷、五环三萜烷与芳香甾烷分子参数以及用高效液相色谱分析获得之 DPEP/(DPEP+ETIO) 比值列于表 1。

采用 PHP 标样定量获得了甾烷、4-甲基甾烷、五环三萜烷以及单芳甾烷与三芳甾烷系列各主要化合物的半定量数据, 列于表 2。

表1 不同地区未成熟原油生物标志化合物参数对比

序 号	样 品	烷烃·芳烃 (%)	C ₂₉ 甾烷 20S (%)	C ₂₉ 甾烷 $\beta\beta$ $\alpha\alpha + \beta\beta$	C ₃₂ 甾烷 22S $22S + 22R$	芳香甾烷 三芳 三芳+单芳	单芳甾烷 C ₂₁ C ₂₁ +C ₂₈	三芳甾烷 C ₂₀ C ₂₀ +C ₂₇	镍卟啉 DPEP DPEP+ETIO	4-甲基甾烷		
										C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
1	广33井原油 (江汉油田)	28.13 17.39	0.24	0.20	0.44	0.44	0.10	0.20	0.83	0.89	0.92	0.89
2	义18井原油等 ^[7,11] (胜利油田)		0.17	0.10	0.47				0.71			
3	原油 ^[20] (苏北油田)		0.32	0.42	0.77							
4	临深2井原油 ³⁾ (长庆油田)	56.32 23.48	0.12									
5	巴黎盆地 生油门限深度 ⁴⁾		0.25	0.24	0.49	0.58		0.10	0.74			
6	北海油田成熟度 最低的原油 ⁵⁾		0.49	0.62		0.41						

* 占岩石抽提物或原油的百分数。

1) 周光甲等, 1984, 常用的甾烷甾烷类生物标志物指标探讨。

2) 史继扬等, 1984, 苏北盆地生油岩中甾、萜的地化特征和我国东部低成熟生油岩和原油。

3) 陈安定, 1982, 临深2井等原油成熟度研究。

4) 据 A.S.Makenzie et al., 1981 [13, 15] 资料计算获得。

5) A.S.Makenzie and J.R.Maxwell et al., 1983, Biological marker and isotope studies of North Sea crude oils and sediments.

三、讨 论

广华背斜原油属典型自生自储原油。就产出井深与相邻井段镜煤反射率资料推断, 该原油来源于生油门限深度 ($R_0=0.55\%$) 以上生油岩。按相邻岩层资料推测, 其 R_0 约

表2 广33井原油中生物标志物含量

化合物名称	含量 (ppm)	化合物名称	含量 (ppm)
藿烷		单芳甾烷	
C ₂₉ αβ	3.40×10 ²	C ₂₁ 5β	3.59×10
C ₂₉ βα	1.25×10 ²	C ₂₂ 5β	7.23×10
C ₃₀ αβ	1.15×10 ³	C ₂₇	9.28×10
C ₃₀ βα	1.57×10 ²	C ₂₇ 5β, 20R	8.42×10
C ₃₁ αβ, 22S	1.66×10 ²	C ₂₈ 5β, 20S	3.50×10 ²
C ₃₁ αβ, 22R	1.39×10 ³	C ₂₈ 5β, 20R+C ₂₉ 5β	1.63×10 ²
γ-蜡烷		C ₂₈ 5α, 20R+C ₂₉ 5β	2.09×10 ²
C ₃₁ αβ, 22S	1.65×10 ²	C ₂₉ 5α, 20R	1.27×10 ²
C ₃₁ αβ, 22R	2.09×10 ²		
C ₃₃ αβ, 22R	8.78	三芳甾烷	
甾烷		C ₂₀	2.61×10
C ₂₇ ααα, 20S	2.43×10	C ₂₁	1.06×10
C ₂₇ ααα, 20R	5.18×10	C ₂₆ , 20S	1.58×10 ²
C ₂₈ ααα, 20S	1.89×10 ²	C ₂₆ , 20R+C ₂₇ , 20S	2.71×10 ²
C ₂₈ ααα, 20R	7.46×10 ²	C ₂₈ , 20S	1.49×10 ²
C ₂₉ ααα, 20S	3.05×10 ²	C ₂₇ , 20R	1.07×10 ²
C ₂₉ ααα, 20R	9.90×10 ²	C ₂₈ , 20R	9.48×10
4-甲基甾烷			
C ₂₈ 4α	2.91×10 ²		
C ₂₈ 4β	3.68×10		
C ₂₉ 4α	9.48×10 ²		
C ₂₉ 4β	8.79×10		
C ₃₀ 4α	1.02×10 ³		
C ₃₀ 4β	1.30×10 ²		

为0.5%。

由表1和图4可见,广33井原油的C₃₂-17α(H) 21β(H) 22S藿烷/C₃₂-17α(H) 21β(H) (22S+22R)藿烷、C₂₉-5α(H) 14α(H) 17α(H) 20S甾烷/C₂₉-5α(H) 14α(H)

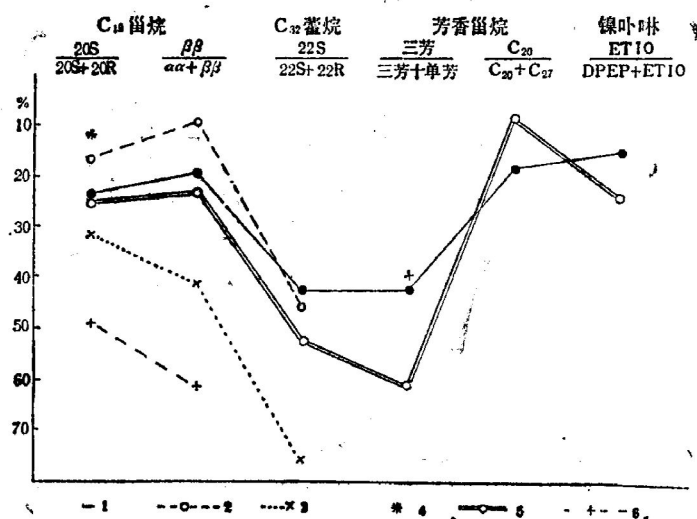
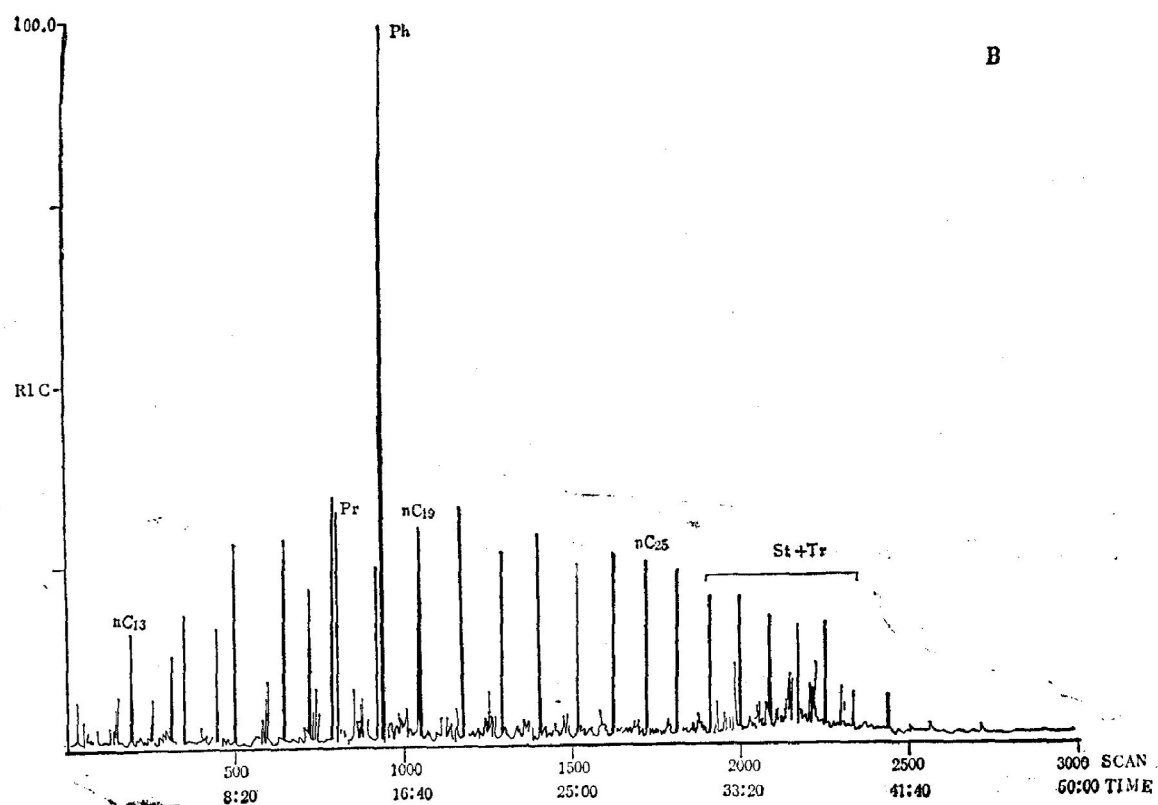
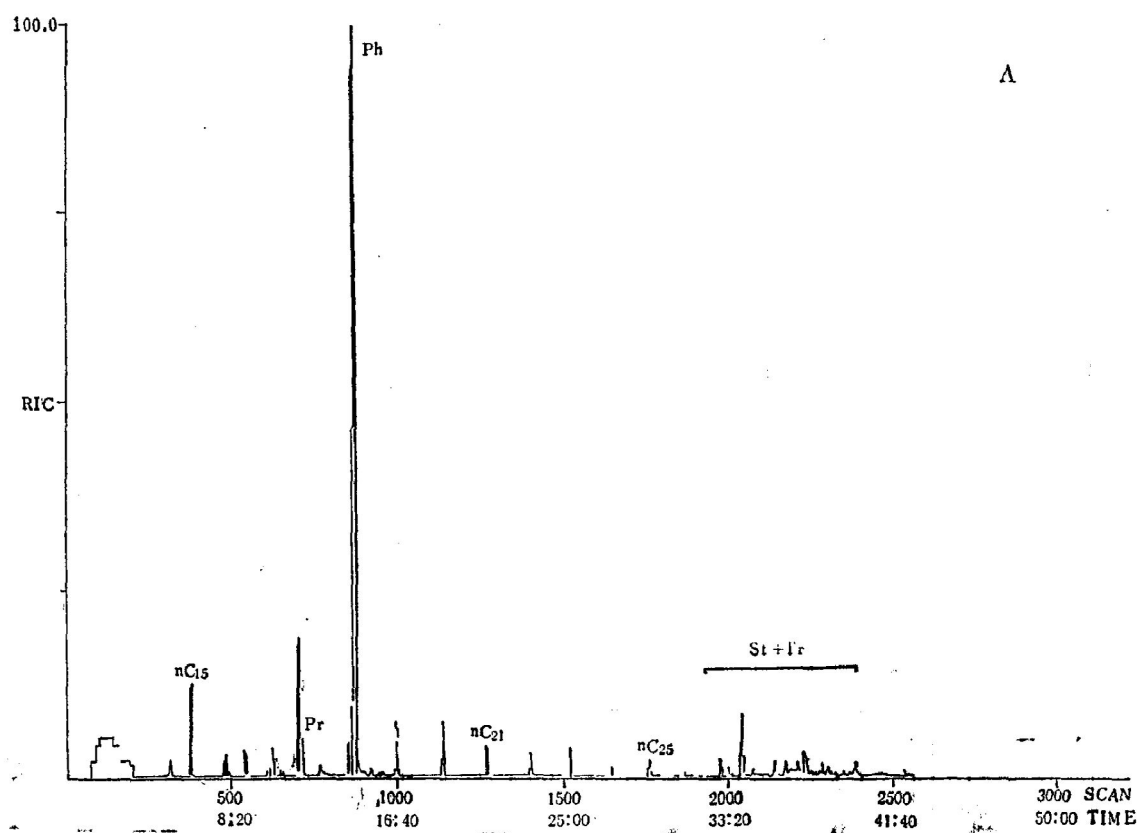


图4 原油成熟度参数图

1—广33井原油, 2—义18井原油,
3—苏北原油20, 4—临深2井原油,
5—巴黎盆地门限值, 6—北海原油



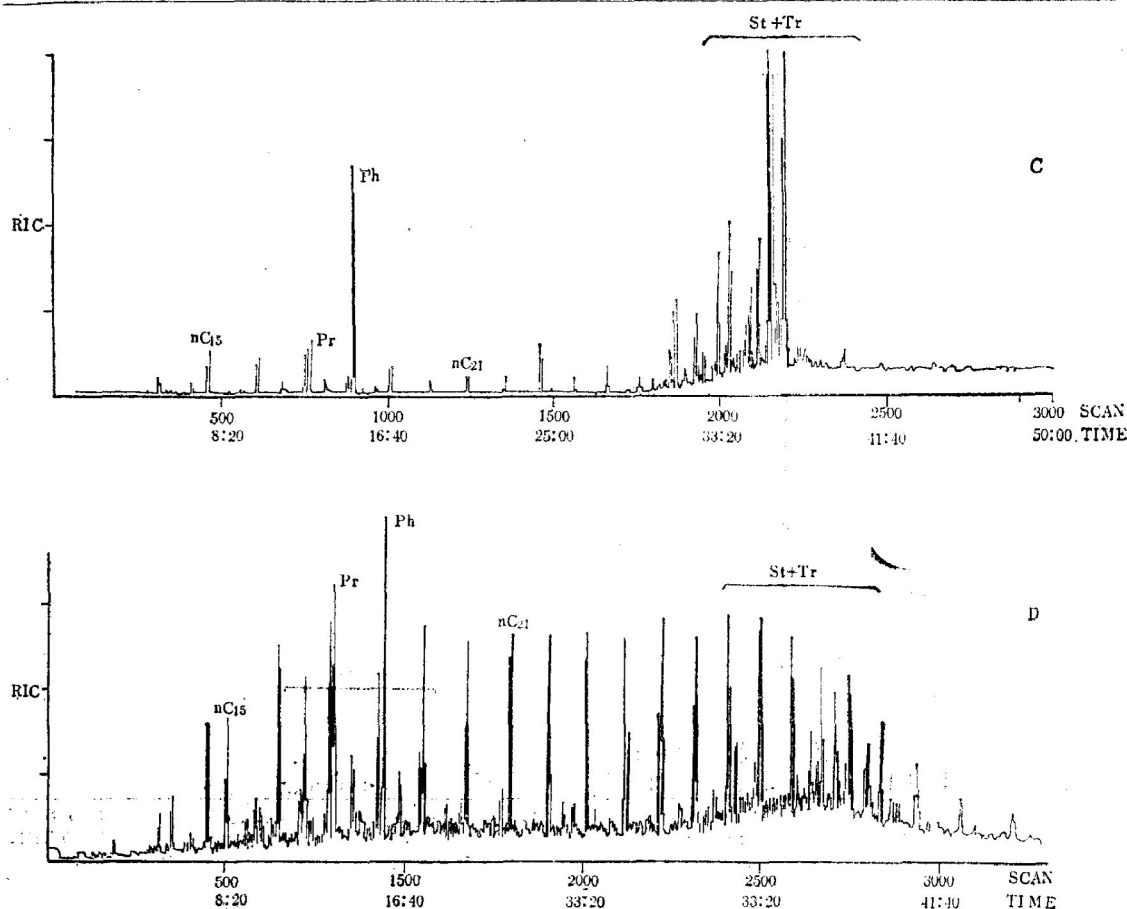


图5 原油与生油岩 R1C 图

A—E16灰色泥岩, B—广33原油, C—安3暗色泥岩, D—京16原油, Ph—植烷, Pr—姥鲛烷, St+Tr—甾烷+萜烷, nC₁₅—正十九烷

17 α (H) (20S+20R) 甾烷、C₂₇ 三芳甾烷 / (C₂₈ 单芳甾烷 + C₂₇ 三芳甾烷) 与镍卟啉的 DPEP / (DPEP + ETIO) 比值等均在门限以内。但 C₂₉-5 α (H) 14 β (H) 17 β (H) 甾烷 / C₂₉ [5 α (H) 14 α (H) 17 α (H) + 5 α (H) 14 β (H) 17 β (H)] 甾烷与 C₂₀ 三芳甾烷 / C₂₇ 三芳甾烷比值偏高。广33井原油富含4-甲基甾烷, 这与原油 C₂₉- $\alpha\beta\beta$ 甾烷 / C₂₉-($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$) 甾烷比值偏高可能有一定关系。此外, 在 C₂₉-5 α 20S 甾烷峰位可能有一种未知结构的甾烷共逸出, 因而 C₂₉-5 α 20S 甾烷 / C₂₉-5 α (20S+20R) 甾烷比值较实际情况偏高 (与S. C. 布雷塞尔讨论, 1983)。

广33井原油含 C₃₀ $\alpha\beta$ 藿烷、C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 甾烷与 C₂₈-5 β 20S 单芳甾烷分别为 1150、1295 与 350 ppm, 高于国外正常原油¹⁾, 但低于廊固凹陷京16原油。京16原油的成熟度亦是十分低的²⁾。广33井原油与京11、京16原油代表两类不同的含油盆地沉积岩类型。一类为膏盐相沉积, 另一类基本上为淡水湖相沉积, 两类沉积岩的生物标志物组成具有各自特征。例如前者极富含植烷, Ph / (nC₁₂—nC₃₅) 达 0.23%, 烷烃中植烷含量约为 13%; 而后者富含萜烷, 如安29井安-3岩样烷烃中 C₃₀ $\alpha\beta$ 藿烷即达 8.04%。由图5可见, 京

1) 见 P.150 脚注 2)

2) 见 P.150 脚注 3)

16原油类似未成熟之安-3生油岩,但甾萜含量已明显下降;而广33井原油类似未成熟之E16生油岩(井深仅1592米),植烷高而甾萜低。由此判断广33原油含甾萜达数百至上千ppm,含量可算较高者,类似未成熟生油岩,因此,其甾烷、萜烷分子参数值应是可信的。

据杨志琼等人^[14]研究,江汉地区原油富含卟啉,其含量随深度增加而减少,井深小于2000米时普遍含卟啉,一般大于50ppm,而深度大于2500米时常检测不到卟啉。广33井原油含镍卟啉化合物达77ppm(杨志琼等曾测得164.8ppm),因此受外来污染影响的可能性不会太大。我们用类似A.J.G. Barwise等^[6]报道的分析方法,获得了广33井原油卟啉较佳的HPLC图谱,进而统计获得较可靠的DPEP/(DPEP+ETIO)比值为0.83^[8]。按A.J.G. Barwise等^[6]提出之图解推断,广33井原油的成熟度相当于镜煤反射率 R_o 为0.43%(图6)。

四、结 论

江汉盆地广华构造具有一定规模的产油能力。根据地质构造与岩性组合条件判断,产层深度仅1829.3—1829.6米的广33井原油属就地生成。据附近泥质岩层镜煤反射率数据推测,其 R_o 约为0.45—0.5%。

原油生物标志物定量结果表明,按未成熟生油岩标准衡量,其植烷、甾烷与萜烷的含量,尤其是镍卟啉的含量十分高,说明原油的成熟度甚低,同时说明分子参数受后期污染影响较低,可信度高。根据生物标志物参数,主要是DPEP/(DPEP+ETIO)比值判断,原油成熟度大致相当于 $R_o=0.43\%$ 左右。江汉盆地生油岩母质主要为混合型,生油门限为2200米,相当于 $R_o=0.55\%$ 。因此按产层邻近生油岩反射率值与原油分子参数判断,可以初步认为,江汉油田广华构造的潜一段原油为未成熟油。

广33井未成熟原油的成因至今了解甚少,但值得提出的是可能与膏盐沉积环境有关。膏盐沉积环境为强还原环境,有利于有机质的早期保存和早期转化,导致高植烷、高伽马蜡烷、正烷烃偶奇优势与高沥青转化率^[6]。长庆油田临深2井未成熟油的情况亦属于此。据最新报道,美国西部中新世硅藻岩层为重要的自生自储产油层,原油可能为未成熟油,其成因与硅藻岩早期良好的保存转化条件有关¹⁾。

本项工作得到江汉油田研究院的大力支持与帮助。生物标志物定量工作是在英国布里斯托大学完成的,工作中得到徐芬芳、J.R.马克斯威尔与A.高娃的帮助,谨此致谢。

(收稿日期 1984年12月12日)

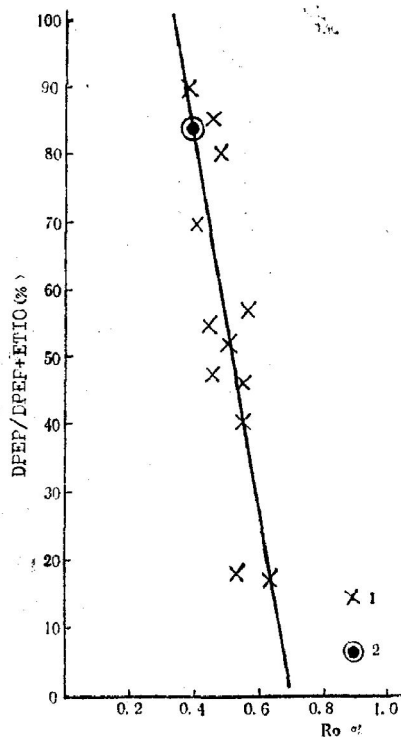


图6 DPEP与 R_o 关系图

1—Barwise原图数据^[8], 2—广33井原油

1) C.M. Isaacs, 1984, Marine Petroleum Source and Reservoir Rocks of the Miocene Monterey Formations, California, U.S.A.,

参 考 文 献

- [1] Tissot, B.P. and welte, D.H., 1978, Petroleum formation and occurrence, springer-Verlag, Berlin.
- [2] 傅家谟, 1981, 关于当前石油有机地球化学研究的几个问题. 石油学报, 第2卷, 第1期.
- [3] Powell, T.G., 1980, Geochemical characteristics of oil and source rocks in Carbonate regimes of N. Alberta/N.W.T and southern Ontario, Canada, (Abstract). In Abstracts of the 1980 Annual Meetings of the Geological Society of America, PP 502.
- [4] 张义纲、陈焕疆, 1983, 论生物气的生成和聚集. 石油与天然气地质, 第4卷, 第2期.
- [5] Barwise, A.J.G. and Park, P.T.D., 1983, Petroporphyrin fingerprinting as a geochemical marker. Advances in Organic Geochemistry 1981, p. 668—674.
- [6] 傅家谟等, 1983, 有机质演化与沉积矿床成因(1)——油气成因与评价. 沉积学报, 第1期.
- [7] 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.
- [8] 徐芬芳等, 1985, 高盐环境原油中一种新的脱氧叶红初卟啉 ($C_{32}D-6$ DPEP). 地球化学, 第3期, 待刊.
- [9] 江继纲、张谦, 1982, 江汉盆地潜江期盐湖沉积石油的形成与演化. 石油与天然气地质, 第3卷, 第1期.
- [10] 石油部勘探开发科学研究院地质研究所, 1982, 中国陆相油气生成. 石油工业出版社, 355页.
- [11] 史继扬, 1982, 沾化凹陷原油的沉积岩中的卟啉. 中国科学, B辑, 第11期, P.1019—1026.
- [12] Mackenzie, A.S. et al., 1981, Molecular changes and the maturation of sedimentary organic matter. In, The origin and chemistry of petroleum. Pergamon Press, Oxford.
- [13] Mackenzie, A.S. et al., 1981, Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France—II, Changes in Aromatic, steroid hydrocarbons. Geochem. Cosmochim. Acta, V.45, No.8.
- [14] 杨志琼、童育英、樊北安, 1983, 江汉盐湖盆地原油及生油岩中生物标志化合物特征及其地质意义. 石油与天然气地质, 第4卷, 第3期.

IMMATURE OIL ORIGINATED FROM A SALINE DEPOSIT-BEARING BASIN

Fu Jiamo Sheng Guoying

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang)

Jiang Jigang

(Scientific Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Jiangnan Oilfield)

Abstract

Immature oils, especially immature commercial oils, are of key importance both in theory and practice.

Guanghua anticline of Jiangnan salt-lake basin of Paleogene is one of the oil-bearing structures which have certain amount of petroleum. According to data of structural feature and lithological complex, Guang-33 oil produced at the depth of 1829.3-1929.6m of the anticline is thought to be indigenous, of which the vitrinite reflectivity is 0.45-0.5%.

Quantitative study of biomarkers shows that the oil has a high content of phytane, steranes and triterpanes as well as nickel porphyrin which are of special significance. Compared this very high content of biomarkers with that of immature salt-lake source rocks, it can be seen clearly that the maturity of the oil is quite low indeed, and the molecular variations have not yet been polluted too much. Thus an inference can be drawn from molecular variations, especially from DPEP/(DPEP+ETIO) ratio, that the maturity of the oil is estimated to be equal to R^o 0.43%.

Based on the data of structural feature, maturity of reservoir rocks and biomarker quantitative and qualitative study, it can be concluded that the Guang-33 oil is a typical immature commercial oil formed in salt-lake environment.