

冀中坳陷原油和生油岩中的甾烷和萜烷*

张振才 王忠然 陈献忠 曾宪章

(石油工业部华北石油勘探开发设计研究院)

近十几年来,随着色谱-质谱-计算机联用技术的发展,各种生物标记物的研究成果,在石油勘探中得到越来越广泛的应用。其中,甾烷和三萜烷的研究,特别引人注目。

早在五十年代末, W.G.Meinschein 等人就曾报道过在现代沉积物和原油中发现了甾烷和萜烷。1965年, A.L.Burlingame 等人首先从美国西部始新统格林河页岩中,分离和鉴定出 C_{27} — C_{29} 甾烷和 C_{30} 五环三萜烷。七十年代中期,甾烷和萜烷在生油研究中的应用,有了很大发展。1975年,西德D.H.Welte等人利用甾烷和萜烷的平均分子离子强度分布,对比了世界各地不同层位的14组原油和生油岩,成功率达到64%。1977年以来, W.K.Seifert和J.M.Moldowan等人利用甾烷、萜烷及其立体异构物,先后提出了18项油源对比、成熟度和油气运移指标,其中有14项属于分子水平指标。1979年, J.R.Maxwell等系统研究了巴黎盆地侏罗系生油岩中甾烷和萜烷的热演化,发现随着热成熟作用加深,甾烷的 α 型立体异构物向 β 型转化;甾烷和萜烷的R型旋光异构物向S型转化,并且随着成熟度不断增高,各个异构体比值按照一定的先后顺序,分别趋于稳定。所有这些成果,都把石油成因的研究,提高到一个分子水平的新高度。

在我国,姜善春等首次在沙河街组油页岩中鉴定出8种甾烷和霍烷^[1]。汪燮卿等利用甾烷和萜烷的相对分布,对比了大庆和长庆油田的原油和母岩,并且利用萜烷的 T_m/T_s 和 $C_{27}+C_{28}/C_{29}-C_{30}$ 两个比值,研究了原油的成熟度^[2]。1979年以来,我们先后研究了冀中坳陷饶阳和京津两个凹陷的原油和生油岩,鉴定出22种甾烷和16种萜烷,在冀中坳陷南部宁晋凸起东坡沙四段生油岩中,还鉴定出芒柄花根烷和奥利烷。我们利用这些结果,进行了油源对比,研究了生油岩的成熟度和母质类型。本文就是以上研究成果的综合。

一、分析方法和结果

1. 样品来源

9个原油样品分别取自饶阳和京津凹陷。其中,一个长城系高于庄组原油样取自饶阳凹陷河间潜山油藏;一个蓟县系雾迷山组原油样取自任丘油田;两个奥陶系原油样分别取自任丘古潜山北坡和京津凹陷南坡;其余五个都是下第三系原油。

10个生油岩样品,分别取自邻近油藏的凹槽之中,除一个样品(泉282井沙三段中

* 本文曾于1981年在中国石油学会第二次年会上宣读

部)外,都已成熟。

此外,为了研究甾烷和萜烷随成熟度的变化,我们还在饶阳凹陷系统采集了从沙一段到沙四段-孔店组不同埋深的11个生油岩样,组成一个下第三系热演化剖面。

2. 样品预处理

生油岩先用索氏抽提,取氯仿沥青的饱和烃馏分;当甾烷、萜烷含量较低时(京津凹陷),则用尿素络合去掉正构烷烃,收集异构烷加环烷馏分分析。

原油样品脱水后经柱层分离,取饱和烃馏分。当甾烷、萜烷含量较低时(京津凹陷),油样先经减压蒸馏,收集400—520°C(常压)馏分,再用柱层分离,取其异构烷加环烷馏分供分析用。

3. 仪器及实验条件

分析仪器: JGC-20KP-JMS-D300-JMA-2000色谱-质谱-计算机联用分析仪。

操作条件: 色谱使用OV-101玻璃毛细管柱, He作载气, 柱前压力为0.8kg/cm², 补充压力为0.4kg/cm², 分流比为100:1。程序升温120—280°C, 6°C/分钟, 浓缩器

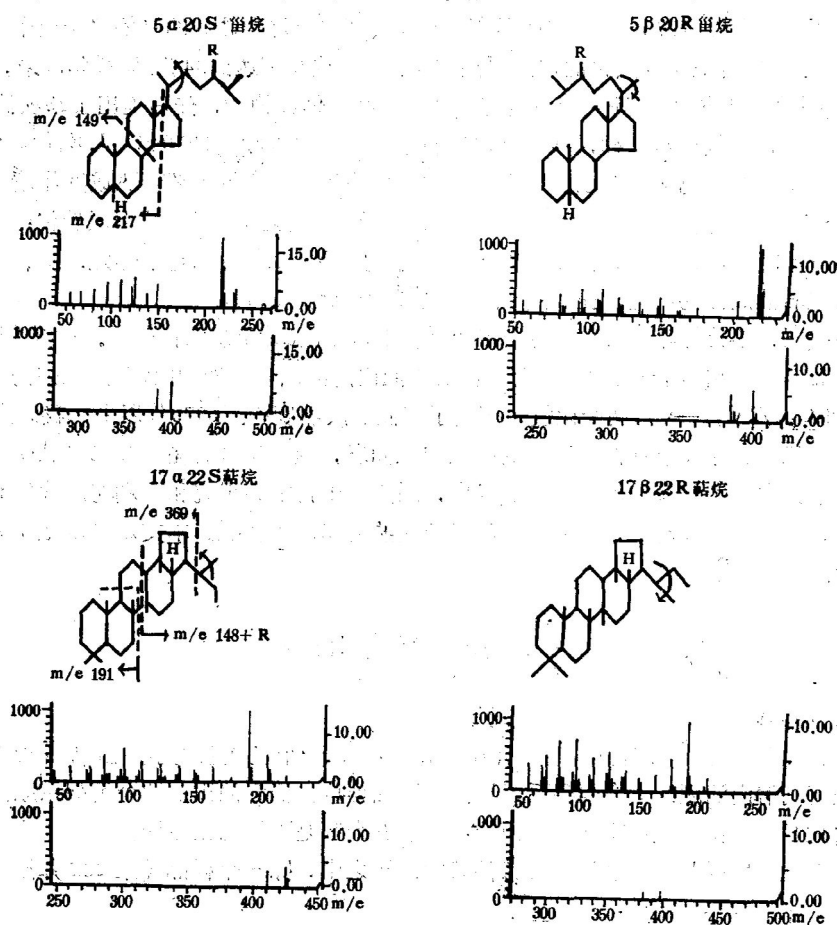


图1 甾烷、萜烷立体异构物分子结构及质谱棒图

温度为250°C。质谱分辨率为500,离化电压70eV,离化电流300μA,离化室温度为250°C,扫描速度为5秒/0—800,扫描范围 m/e 40—500。

4. 定性方法和结果

采用质量色谱与质谱棒图相结合的方法定性,用特征碎片 m/e 217和 m/e 191的质量色谱图分别表示甾烷、萜烷及其立体异构物的相对分布,根据其它特征碎片的相对强度,区分分子构型。各种参数值是用相对分布图的峰高计算的。

几种甾烷、萜烷的分子结构、断裂方式及质谱棒图见图1和图2。

冀中坳陷下第三系生油岩和原油中甾烷、萜烷的分布举例于图3,它们的质量色谱图见图4。22种甾烷和16种萜烷的鉴定结果列于表1及表2。

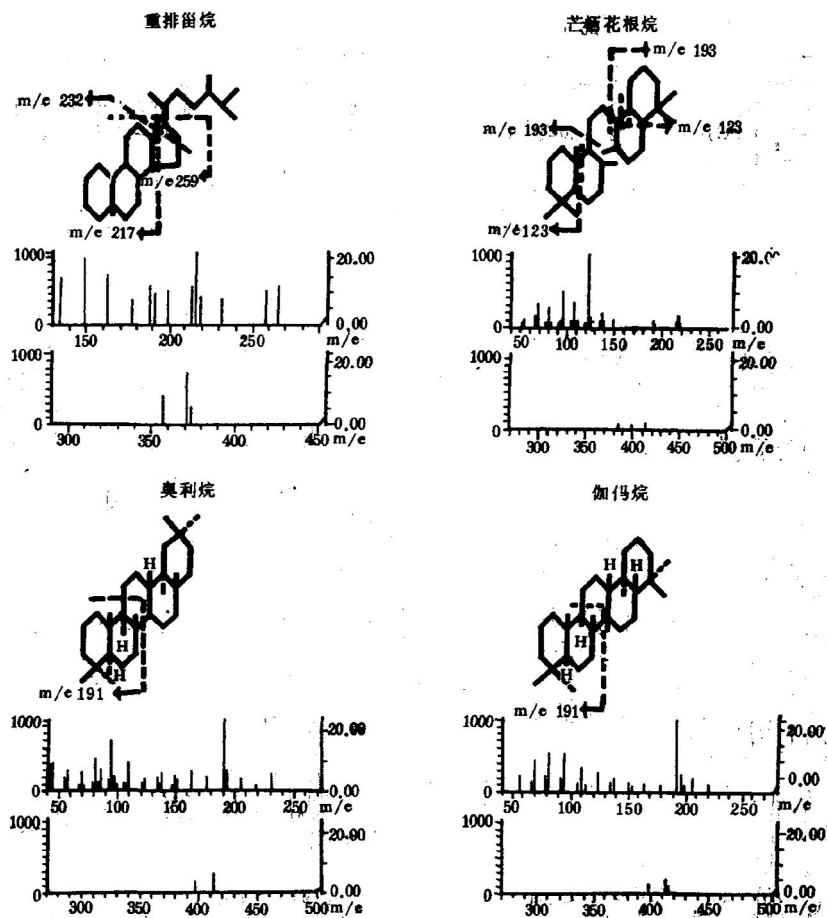


图2 冀中原油和生油岩的几种特殊甾烷、萜烷的分子结构及质谱棒图

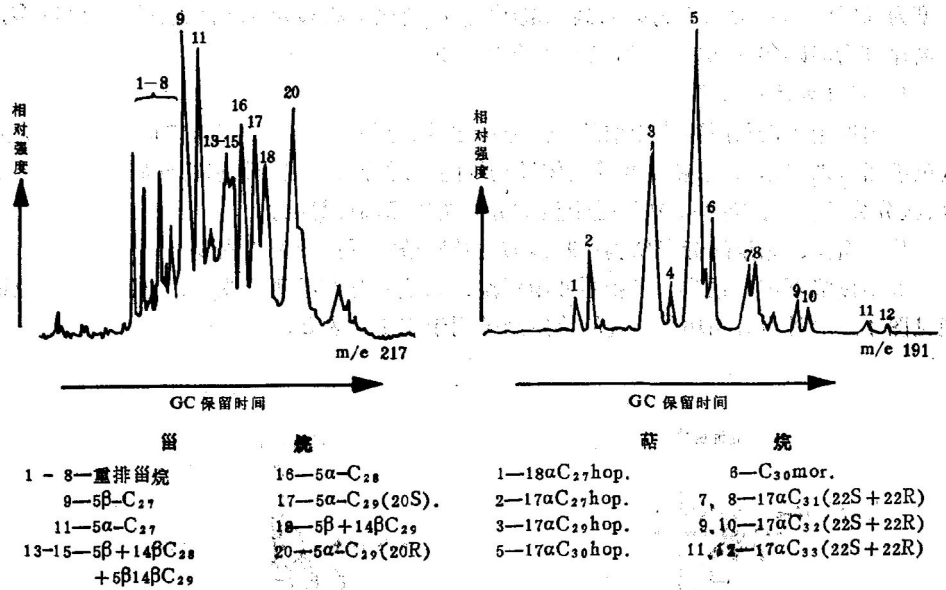


图3 冀中坳陷生油岩中的甾烷、萜烷分布图

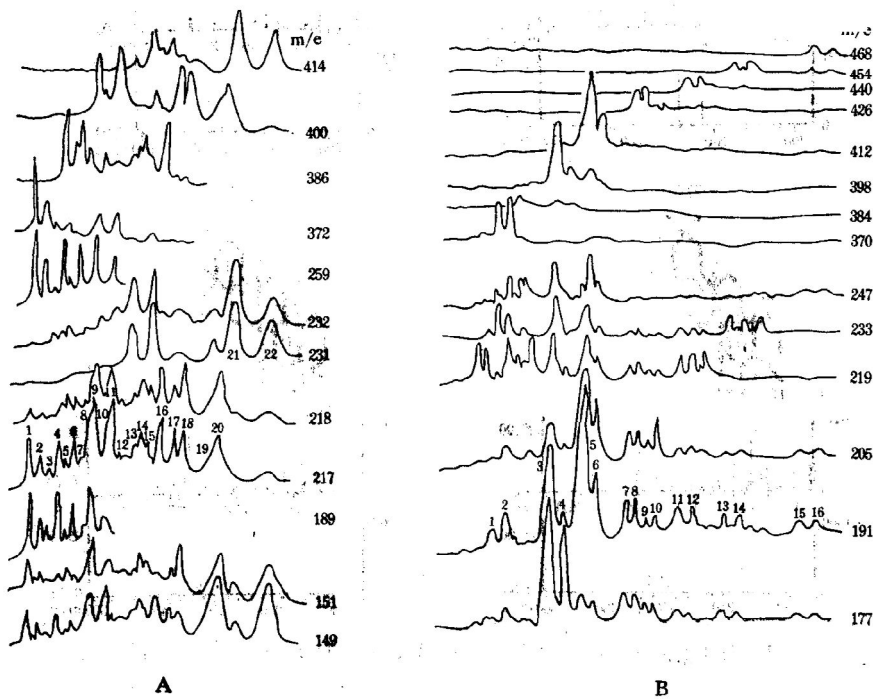


图4 冀中原油和生油岩中的甾烷(A)和萜烷(B)质量色谱图

表1 冀中坳陷原油和生油岩中甾烷定性结果

峰号	分子式	分子量	化 学 名 称
1	C ₂₇ H ₄₈	372	20S-13β (H), 17α (H)-胆甾烷(重排甾烷)
2	C ₂₇ H ₄₈	372	20R-13β (H), 17α (H)-胆甾烷(重排甾烷)
3	C ₂₇ H ₄₈	372	20S-13α (H), 17β (H)-胆甾烷(重排甾烷)
4	C ₂₈ H ₅₀	386	20S-13β (H), 17α (H)-24-甲基胆甾烷(重排甾烷)
5	C ₂₇ H ₄₈	372	20R-13α (H), 17β (H)-胆甾烷(重排甾烷)
6	C ₂₈ H ₅₀	386	20R-13β (H), 17α (H)-24-甲基胆甾烷(重排甾烷)
7	C ₂₈ H ₅₀	386	20S-13α (H), 17β (H)-24-甲基胆甾烷(重排甾烷)
8	C ₂₉ H ₅₂	400	20S-13β (H), 17α (H)-24-乙基胆甾烷(重排甾烷)
9	C ₂₇ H ₄₈	372	5β(H), 14α (H), 17α (H)-20R-胆甾烷
10	C ₂₉ H ₅₂	400	20R-13β (H), 17α (H)-24-乙基胆甾烷(重排甾烷)
11	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H), 14α (H), 17α (H)-20R-胆甾烷
12	C ₂₈ H ₅₀	386	4-甲基-5β (H)-胆甾烷
13	C ₂₈ H ₅₀	386	5α (H), 14α (H), 17α (H)-20S-24-甲基胆甾烷(麦角甾烷)
14	C ₂₈ H ₅₀	386	5β (H), 14α (H), 17α (H)-20R-24-甲基胆甾烷(麦角甾烷)
15	C ₂₈ H ₅₀	386	4-甲基-5α (H)-胆甾烷
16	C ₂₈ H ₅₀	386	5α (H), 14α (H), 17α (H)-20R-24-甲基胆甾烷(麦角甾烷)
17	C ₂₉ H ₅₂	400	5α (H), 14α (H), 17α (H)-20S-24-乙基胆甾烷(豆甾烷)
18	C ₂₉ H ₅₂	400	5β (H), 14α (H), 17α (H)-20R-24-乙基胆甾烷(豆甾烷)
19	C ₂₉ H ₅₂	400	4, 24-二甲基-5α (H)-胆甾烷
20	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H), 14α (H), 17α (H)-20R-24-乙基胆甾烷(豆甾烷)
21	C ₃₀ H ₅₄	414	4-甲基, 24-乙基-5β (H)-胆甾烷
22	C ₃₀ H ₅₄	414	4-甲基, 24-乙基-5α (H)-胆甾烷

表2 冀中坳陷原油和生油岩中萜烷定性结果

峰号	分子式	分子量	化 学 名 称
1	C ₂₇ H ₄₆	370	18α (H)-霍烷 (Hopane)
2	C ₂₇ H ₄₆	370	17α (H)-霍烷
3	C ₂₉ H ₅₀	398	17α (H), 21β (H)-21-乙基霍烷
4	C ₂₉ H ₅₀	398	17β (H), 21α (H)-21-乙基莫烷 (Moretane)
5	C ₃₀ H ₅₂	412	17α (H), 21β (H)-21-异丙基霍烷
6	C ₃₀ H ₅₂	412	17β (H), 21α (H)-21-异丙基莫烷
7	C ₃₁ H ₅₄	426	17α (H), 21β (H)-22S-21-异丁基霍烷
8	C ₃₁ H ₅₄	426	17α (H), 21β (H)-22R-21-异丁基霍烷
9	C ₃₀ H ₅₂	412	伽马烷 (Gammacerane)
10	C ₃₁ H ₅₄	426	甲基霍烷
11	C ₃₂ H ₅₆	440	17α (H), 21β (H)-22S-21-异戊基霍烷
12	C ₃₂ H ₅₆	440	17α (H), 21β (H)-22R-21-异戊基霍烷
13	C ₃₃ H ₅₈	454	17α (H), 21β (H)-22S-21-异己基霍烷
14	C ₃₃ H ₅₈	454	17α (H), 21β (H)-22R-21-异己基霍烷
15	C ₃₄ H ₆₀	468	17α (H), 21β (H)-22S-21-异庚基霍烷
16	C ₃₄ H ₆₀	468	17α (H), 21β (H)-22R-21-异庚基霍烷

二、油源对比

1. 参数选择

在油源对比中,我们选择了以下几个甾烷立体异构物参数(主要是参数1和参数4),作为对比指标^[3]:

$$\text{参数1: } \frac{5\alpha-C_{27}}{5\alpha-C_{29}}$$

$$\text{参数2: } \frac{5\beta-C_{27}}{5\alpha-C_{27}}$$

$$\text{参数3: } \frac{5\alpha-20S-C_{29}}{5\alpha-(20S+20R)C_{29}} \times 100\%$$

$$\text{参数4: } \frac{\text{重排甾烷}}{5\alpha-(C_{27}+C_{28}+C_{29})}$$

2. 京津地区油源对比

京津地区五对原油和生油岩的对比结果,我们已经作了报道^[8]。沙三段的三对原油和生油岩,甾烷的含量和种类都比较丰富;两对沙四段—奥陶系原油和沙四段生油岩,则萜烷种类少,含量甚微。可见,京津地区有两个油源:沙三段原油来自沙三段生油岩,多属自生自储式透镜状小油藏或出油点;沙四段及古潜山原油来自沙四段—孔店组母岩,它是京津地区的主要油源。

3. 饶阳凹陷油源对比

任丘古潜山原油(任11井,图5)的甾烷参数1和参数4,介于东(马47井)、北(任84井)、西(任96井)三个方向的沙三段母岩和南面深凹槽的沙一段母岩(宁3井)之间(见表3);它的成熟度(参数3)高于邻近沙三段母岩,而低于深凹槽中的沙一段;它的γ烷含量则相反,低于邻近沙三段,而高于深凹槽中的沙一段。所有这些都说明:任丘油田蓟县系古潜山原油的油源是一个混合油源,原油来自四面八方,沙一、沙三段都可供油。这正是任丘油田油源充足、含油丰富的重要原因。

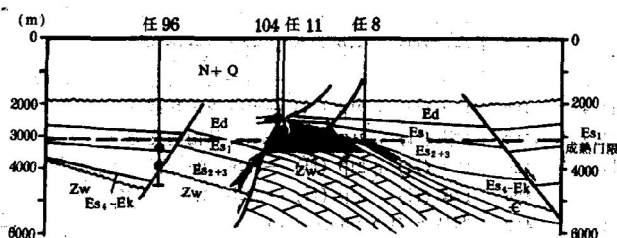


图5 任丘古潜山油源剖面图

从表3还可看出:任丘北坡奥陶系油藏中的原油(任84井),甾烷的分布只能与北面的孔店组(郑2井)母岩相比。原油来自霸县凹陷,河间潜山高于庄组的原油(马38井),只能与邻近凹槽中的沙一段母岩相比。油源在西面凹槽,沿断面向潜山供油,是个单一油源(图6)。

4. 宁晋凸起东坡的油源分析

北京石油化工研究院在宁晋凸起东坡晋7井沙四段原油中,鉴定出分子量从356至454的七对“降解”五环三萜烷;我们则在相距1.5公里的晋4井沙四段含膏泥岩中,鉴

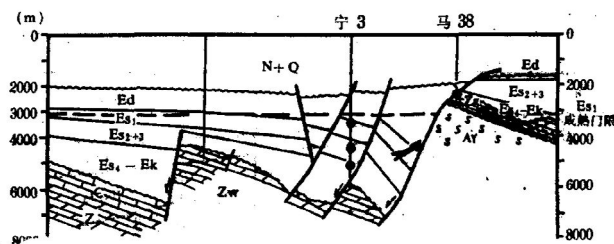


图6 河间潜山油源剖面图

表3 饶阳凹陷原油和生油岩甾烷萜烷参数及对比结果

井号	样 品	层 位	井 深 (米)	Pr Ph	甾 烷 参 数				甾 烷	对比结果
					1	2	3	4	5	
					$\frac{5\alpha-C_{27}}{5\alpha-C_{29}}$	$\frac{5\beta-C_{27}}{5\alpha-C_{27}}$	$\frac{5\alpha-20S-C_{29}}{5\alpha(20S+20R)C_{29}}(\%)$	$\frac{\text{重排甾烷}}{5\alpha(C_{27}+C_{28}+C_{29})}$	$\frac{T_m}{T_s}$	
任104	原 油	Ed ₂	2404—2426.4	0.31	1.38	0.52	33.6	0.19	1.8	参数极相近， 有亲缘关系
任98	生油岩	Es ₃	3908—3926	0.39	1.34	0.47	31.1	0.20	1.7	
马38	原 油	Zg*	2306.4—2316	0.70	1.05	0.88	43.2	0.32	1.4	参数相似，有 亲缘关系
宁3	生油岩	Es ₁	3239—3270	0.87	1.10	0.76	41.0	0.41	1.5	
任98	生油岩	Es ₃	3908—3926	0.39	1.34	0.47	31.1	0.20	1.7	原油参数介于 四个生油岩之 间，来自混合 油源
任84	"	"	3400—3438	0.59	1.29	0.50	26.1	0.10	2.0	
任11	原 油	Zw*	2726—2795	0.48	1.20	0.64	38.6	0.30	1.5	
马47	生油岩	Es ₃	3130—3145	0.68	1.11	0.35	18.2	0.10	2.0	
宁3	"	Es ₁	3239—3270	0.87	1.10	0.76	41.0	0.41	1.5	
任84	原 油	O	3836—3969	0.76	1.15	0.87	44.8	0.30	1.4	甾烷参数相 似，有亲缘 关系
冀2	生油岩	Ek	4380—4388	0.82	1.30	0.55	43.0	0.27	/	

* 长城系高于庄组和蔚县系雾迷山组的代号暂用Zg和Zw表示。

定出分子量从370至468的七对普通五环三萜烷。它们的相对分布基本一致，相关曲线十分接近（图7），两者之间只是在第4位碳原子上差了一个甲基。另外，原油和生油岩中都鉴定出奥利烷（Oleanane）。可见，晋7井原油中的五环三萜烷尽管经受过微生物“降解”，结构发生改变，但相对含量没有多大变化，仍然保留着它的前身——晋4井沙四段母岩中萜烷的鲜明标记，从而表明它们之间有明显的亲缘关系。

三、新的成熟度指标

饶阳凹陷11个不同层位、不同埋深生油岩的甾烷、萜烷立体异构物参数，列于表4。

我们选择以下三个参数作为成熟度指标：

$\frac{5\alpha-20S-C_{29}}{5\alpha(20S+20R)C_{29}}$ ——在生物体和现代沉积物中，生物酶只能制造出5 α 、14 α 、17 α -20R这一种构型的甾烷。从有机结构理论的空间效应来看，这种构型能量高、不稳

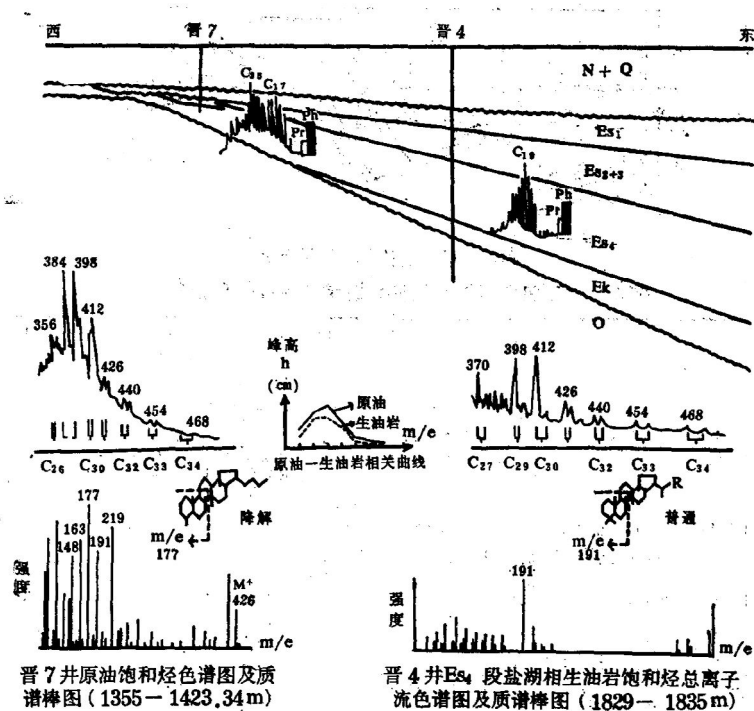


图7 冀中南部宁晋凸起东坡原油和生油岩的五环三萜烷分布对比图

表4 甾烷、萜烷构型随埋藏深度的变化

样号	井号	井深(米)	层位	OEP	$\frac{5\alpha-20S-C_{29}}{5\alpha(20S+20R)C_{29}}(\%)$	$\frac{(5\beta+14\beta)C_{29}}{\text{总}C_{29}}(\%)$	$\frac{T_m}{T_s}$
1	任3	2859—2866	Es1	0.78	22.3	23.5	2.0
2	任84	2831—2841	Es1	—	22.8	24.2	4.5
3	留73	3100—3116	Es1	1.14	23.3	26.0	1.9
4	任96	3330—3360	Es1	1.02	24.0	27.5	1.7
5	宁3	3239—3270	Es1	0.98	41.0	34.8	1.5
6	宁3	3743—3770	Es1	1.06	46.2	37.5	1.5
7	宁3	4100—4150	Es2	1.07	44.9	47.0	1.4
8	宁3	4323—4348	Es3	1.05	49.0	54.4	1.2
9	宁3	4565—4595	Es3	1.08	48.6	55.1	1.0
10	宁3	5024—5045	Es4	1.05	48.7	53.0	1.0
11	宁3	5420—5412	Es4+Ek	1.09	50.0	*	1.0

*由于干扰信号,无法计算

定;在热力作用下,必然要向能量较低的5 α -20S型转化。随成熟度增高,这一比值增大。所以我们选择它作为第一个成熟度指标。

(5 β +14 β)C₂₉/总C₂₉——随着温度和埋深增大,甾烷的14 α H、17 α H要转变为14 β H、17 β H,这种变化比上面所说的R型转向S型需要更高的能量,所以,我们选择它作

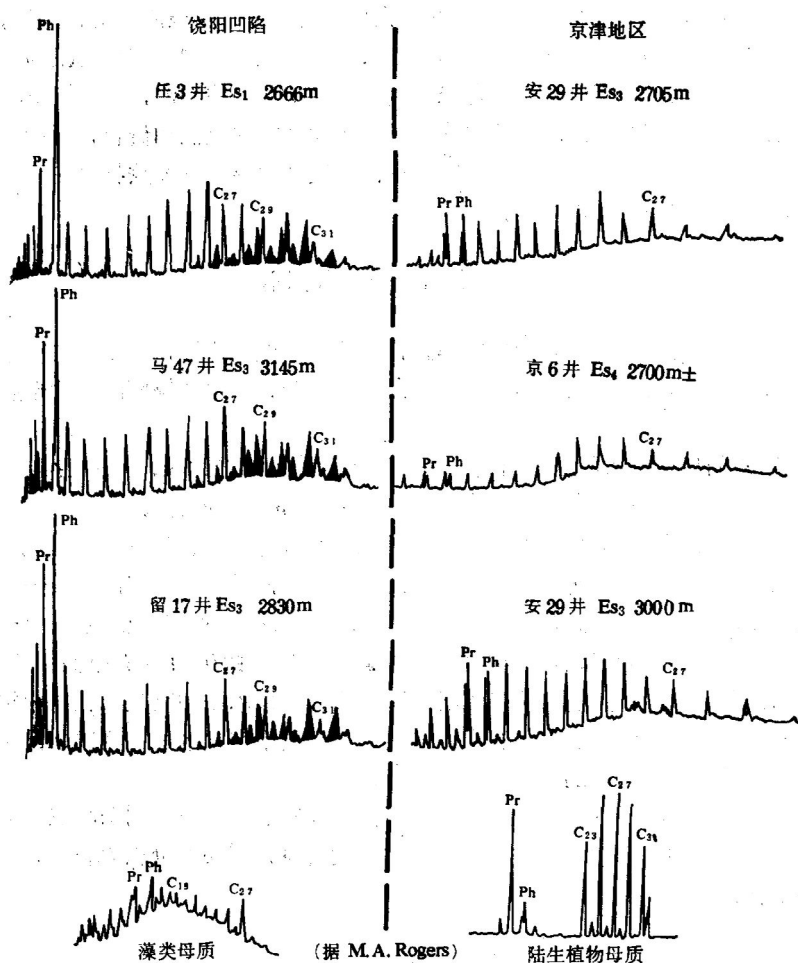


图8 饶阳、京津凹陷埋深(成熟度)相近的生油岩饱和烃色谱图的比较

为第二个成熟度指标¹⁾。随成熟度增高,这一比值增大。

T_m/T_s —— T_m ($17\alpha C_{27}$ hopane) 是较易成熟的化合物,而 T_s ($18\alpha C_{27}$ hopane) 则相对稳定。随成熟度增高,这一比值减小。这是我们选择的第三个成熟度指标。

从表4可以看出,在埋深超过3100米(沙一段)以下,两个甾烷参数都明显增大,曲线出现第一个转折。与此同时,萜烷的 T_m/T_s 比值则减小到2.0以下。此时沙一段干酪根的镜质体反射率 $R_o > 0.5\%$, 正烷烃的奇偶优势逐渐趋于消失,标志着已经进入成熟阶段。到3800米左右, $5\alpha-20S-C_{29}/5\alpha(20S+20R)C_{29}$ 首先趋于稳定。稳定时, $20S$ 和 $20R$ C_{29} 甾烷构成一对等量的异构体,比值为50%。到4300米的生油高峰,第二个比值 $(5\beta+14\beta)C_{29}/总C_{29}$ 也趋于稳定。到了4600米左右, T_m/T_s 比值最后趋于稳定,比

1) 因为在OV-101柱上, $14\beta C_{29}$ 与 $5\beta C_{29}$ 分不开,我们只能用 $(5\beta+14\beta)C_{29}/总C_{29}$,而不能单用 $14\beta C_{29}/总C_{29}$ 作指标。

值为1.0。也就是说,在不同深度上,三条曲线先后出现第二个明显的转折。这样,就可以利用这些参数,准确划分出生油门限、生油高峰,区分开处于不同热演化阶段的生油岩。

众所周知,正烷烃OEP值只能确定未成熟与成熟生油岩的界限,而不能用来区分成熟生油岩热演化程度的高低。对于那些经过微生物降解的原油和母岩,因为正烷烃很少,OEP值更是无法应用。看来深入研究甾烷、萜烷立体异构物参数将会在分子水平上给我们提供更加有效的成熟度指标。

四、母质类型的讨论

应用生物标记物区别生油岩的母质类型,尽管工作做得不够,但是很有前途。我们比较了饶阳和京津两个凹陷生油岩中甾烷、萜烷的分布,发现饶阳凹陷的母质类型更好。根据是:

1. 饶阳凹陷与京津凹陷埋深相近、成熟度相当的生油岩比较,饱和烃 C_{27} 以上,环烷烃(甾烷、萜烷)的相对含量更高,母质中水生生物的成分更多。

2. 单就藿烷(Hopane)系列而言,饶阳凹陷从沙一段到孔店组生油岩,藿烷含量都很丰富,并且不因埋深加大而明显减少。京津凹陷则不同,主要生油层沙四段-孔店组,不论埋藏深浅,藿烷含量都甚微。过去,人们一方面认为藿烷来自陆生植物,另一方面,又不能想象蕨类植物能为沉积物提供那么多藿烷。在发现微生物含有原油中存在的甾烷、藿烷和三萜烷以后,人们的认识逐渐趋于一致。看来水生生物是沉积物中藿烷的来源。饶阳凹陷生油岩中藿烷的大量存在,表明它的母质中富含水生生物残体。两个凹陷生油岩干酪根元素组成的差别也证实了这一点。

3. 饶阳凹陷生油岩中富含来源于原生动物的伽马烷;京津凹陷则伽马烷十分罕见。

利用甾烷、萜烷区分生油母质类型还处在探索阶段,需要大量积累资料,寻找出更加可靠的指标。

五、结 语

1. 本文利用四个甾烷立体异构物参数和萜烷丰度,对比了冀中坳陷饶阳和京津凹陷的原油和母岩,初步确定:任丘油田前寒武系古潜山油藏是来自多方向、多层位的混合油源;油田北坡的奥陶系油藏,原油来自北面的霸县凹陷。京津地区的主要油源是下第三系沙四段-孔店组,还有一个沙三段自生自储式的次要油源。宁晋凸起东坡的沙四段油藏,虽经微生物“降解”,仍然保留着母岩的鲜明标记,来自本层盐湖相生油岩。

2. 利用三个甾烷、萜烷立体异构物参数,讨论了冀中生油岩的热演化,发现它们可以准确地反映成油门限深度,并且分别在生油高峰上下先后趋于稳定。这样,利用不同的参数,就可区分开处于不同热演化阶段的生油岩。

3. 根据饱和烃中甾烷、萜烷的相对丰度,藿烷系列和伽马烷的含量,初步探索了区分生油母质类型的标志,所得结果与干酪根的资料基本相合。

(收稿日期 1981年11月16日)

参 考 文 献

- [1] 姜善春等, 1979, 华北油田油页岩中甾烷萜烷的毛细管色谱-质谱计鉴定。地球化学, 第2期。
[2] 汪燮卿等, 1980, 中国某些盆地的生油岩和原油中的生物标记化合物。石油学报, 第1卷, 第1期。
[3] 张振才等, 1981, 京津地区原油、生油岩中的甾烷和萜烷。石油学报, 第2卷, 第4期。

GONANES AND TERPANES FROM CRUDE OIL AND SOURCE ROCKS IN JIZHONG DEPRESSION

Zhang Zhencai Wang Zhongtan

Chen XianZhong Zeng Xianzhang

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

Abstract

Crude oils and source rocks in Raoyang and Beijing-Tianjin sags as well as in the east slope of Ningjin uplift of Jizhong (central Hebei) depression are compared by the parameters of gonane and terpane stereoisomers. It is shown in a preliminary way that oils in Sinian buried hills of Renqiu Oilfield might come from different sources around, i.e. from the 1st and 3rd members of Shahejie Formation (E_{1s}); oils in Ordovician in the north slope of this field from Kongdian Formation (E_{2k}) of Baxian sag; oils in Beijing-Tianjin region primarily from the 4th member of Shahejie Formation and Kongdian Formation, whereas oils in the 3rd member of Shahejie Formation might come from insitu. Oils in the 4th member of Shahejie Formation in the east slope of Ningjin uplift still preserved clear marks of terpanes, though they were subjected to biological degradation, this implies that these oil might come from the saline 4th member of Shahejie Formation.

Thermal evolution of source rocks in Jizhong depression is discussed with three gonane and terpane parameters, which can accurately reflect the threshold depth and the peak of oil generation. According to the abundance of gonanes and terpanes, as well as the amount of gammacerane in saturated hydrocarbons, the authors suggest that the organic matters in Raoyang sag is better than that in Beijing-Tianjin sag.