

临邑盆地甯烷和藁烷的地质应用

洪志华 李辉祥

(胜利油田地质科学研究院)

一、地质概述及样品分布

临邑盆地是华北地区典型的中新生代断陷盆地之一,位于济阳坳陷西部,面积4000平方公里。盆地受北东东向基底断裂控制,经历了早期断陷、中期断拗、晚期整体拗陷三个发育阶段,并伴随有频繁的火成岩活动,尤以盆地的东南部较集中。渐新世晚期,由于盆地中央一组北东东至近东西向断裂活动影响,盆地被分割为两个凹陷,并逐渐发展成为南凹北抬、南深北浅的构造格局,从而导致南北的沉积作用、地层厚度以及生油条件等产生明显差异。盆地中以第三系为主的沉积岩,总厚度约10000米。渐新世沙河街时早期,湖盆水域扩大,水体加深,沉积了一套深湖相的暗色泥岩和油页岩,最大厚度达1060米,为本区的主要生油层系。快速的沉积速度(平均每百万年沉积179.6米)为有机质的保存和转化创造了有利条件,形成了丰富的油气资源。目前在盆地中央断裂带已发现两个油田(临盘油田和商河油田),此外在南斜坡和西部周边也钻遇工业油流和零星的油气显示。

样品分布见图1。由于受钻井深度的限制,取样最大厚度仅为3500米。样品采自

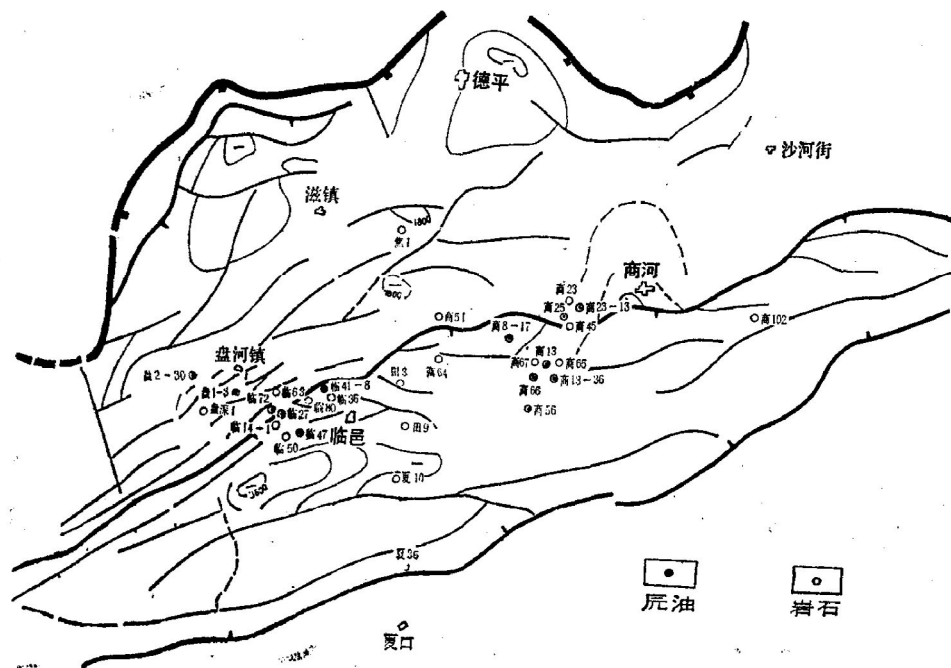


图1 原油及岩石样品分布图

沙河街组、东营组、馆陶组各层位，其中岩样 53 个，油样 17 个。

二、实验方法

1. 样品分析流程

岩样粉碎后，以二氯甲烷作溶剂，采用快速抽提法（每次 2 分钟）获取可溶抽提物。然后以正己烷沉淀沥青质，经中压液相色谱分离得饱和烃和芳烃馏分，供色谱-质谱分析之用。原油样品用减压蒸馏（70℃，1 托）拔去轻组分后，直接由中压液相色谱分离得饱和烃和芳香烃馏分。

色-质分析采用 MPM 多离子检测法，藿烷、甾烷和芳烃甾烷所收集的特征碎片离子列于表 1。

表 1 特征碎片离子

化 合 物	藿 烷	甾 烷	芳香甾烷
特征碎片离子	177, 1643	217, 1956	231, 1174
质荷比 (m/e)	191, 1800	218, 2034	253, 1956
		231, 3113	
		259, 2426	

2. 仪器分析条件

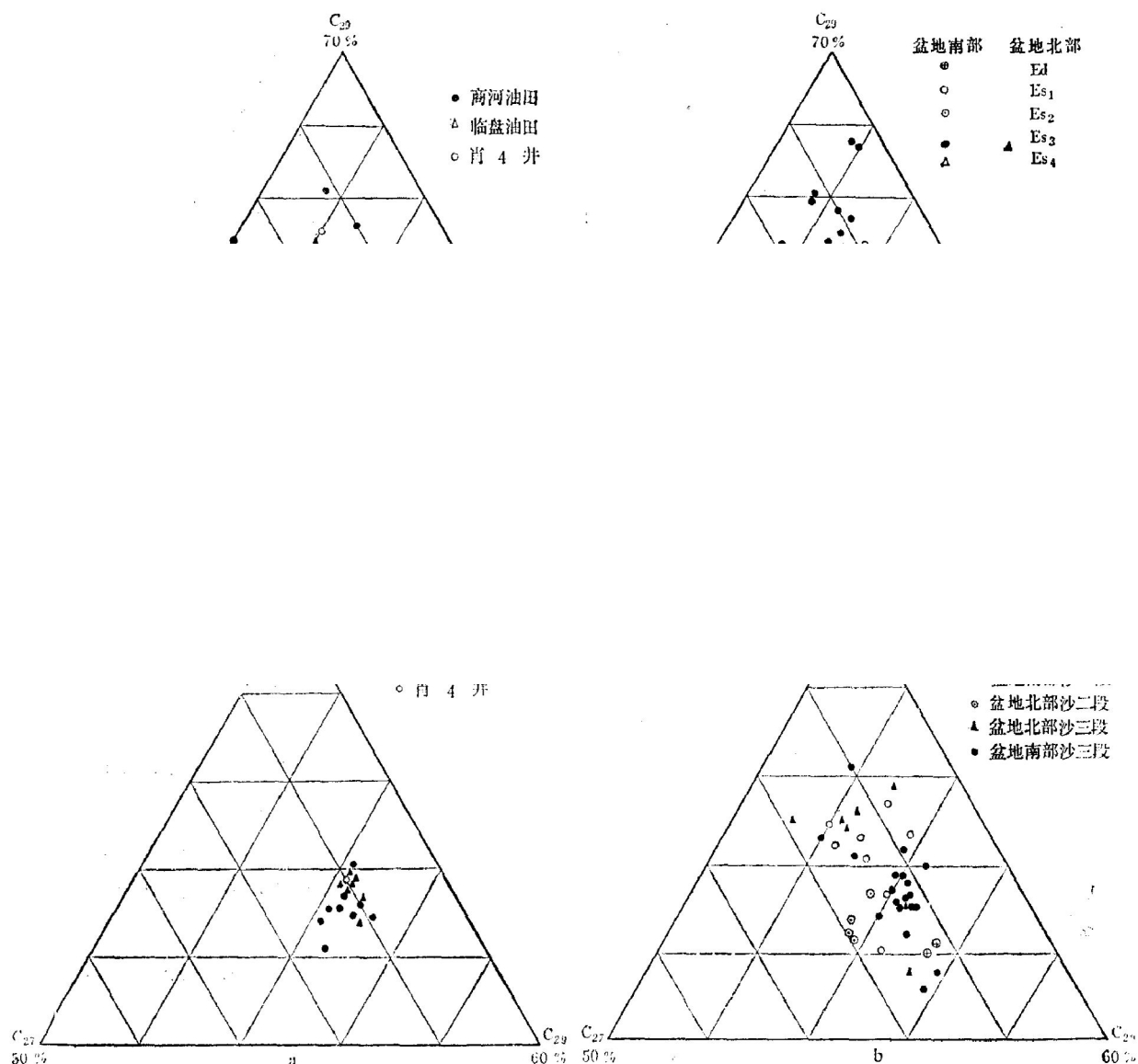
采用 Carlo Erba 4160 色谱与 MS-3074 质谱联机，色谱毛细管柱长 23 米，内径 0.35 毫米，涂 SE54 固定液。进样温度 250℃，色谱炉起始温度 130℃，恒温 1 分钟，以每分钟 4℃ 的速率升温至 290℃ 再恒温 20 分钟。进样量 0.2—0.3 微升，分流比 1:4—1:5，载气为氦气，流速为每分钟 3 毫升。质谱轰击电压 70eV，电流 300 mA，电压 4 kV，电子倍增管电压 3.8—4.2 kV，仪器分辨率为 1000。

芳烃馏分的分析条件除轰击电压降为 20eV 外，其余与饱和烃样品分析条件相同。

三、结果讨论

1. 临邑盆地油源认识

原油饱和烃色谱分析结果表明，所分析的 17 个油样大部分遭受了不同程度的生物降解，失去了原有的面貌，以致难以确定其油源。然而生物标志化合物却以其特殊的骨架结构而具有良好的地球化学稳定性（相对于正构烷烃和侧链异构烷烃，它有较强的抗生物降解能力），能为本区油源对比提供可靠的信息。从 $C_{27}14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ 、 $C_{28}14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ 和 $C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ 甾烷相对丰度的三角图（图 2-a）分析，全部油样都密集于同一区域，说明商河油田和临盘油田各层的原油都来自同一物源，相当于陆源和低等水生生物混合组成的有机质类型。如果将本区全部岩样的资料作相应的甾烷三角图（图 2-b），并且与前者重叠投影，则可清楚地看到全部油样点子都被临邑盆地南部凹陷沙三段岩样所包罗，直观地显示了两者的亲缘关系。同样的结论也可以从藿烷 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{30} 三角图中得到印证（图 3）。另外通过综合对比盆地南、北凹陷的主

图3 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{30} 藿烷三角图

a—原油, b—生油岩

要生油层(沙三段)的各项地化指标(表2),也可明显地看到:南部凹陷由于长期继承性下沉,生油层上覆的地层厚度大,有利于有机质转化,而北部凹陷后期抬起,上覆地层较薄,不利于有机质转化,因此所有的生油指标都展示了前者显著优于后者。这就再一次为确定临邑盆地的油源提供了证据。

2. 生油标志化合物演化特征及生油门限的确定

以深度分别对 $C_{32}17\alpha(H)$ $21\beta(H)$ $\frac{22S}{22S+22R}$ 藿烷, $C_{29}14\alpha(H)$ $17\alpha(H)$

$\frac{20S}{20S+20R}$ 甾烷及 $\frac{tri}{tri+mono}$ 芳烃甾烷等生物标志化合物成熟度参数作图(图4),

各项指标随深度显示增加趋势。在分析样品深度范围内(1450米—3500米), $C_{32}17\alpha$

表 2 临邑盆地南、北凹陷生油条件对比表

凹 陷		南 部 凹 陷	北 部 凹 陷
最大生油岩厚度 (米)		1060	710
上覆沉积岩厚度 (米)		3470	1890
有机质丰度	有机碳 (%)	0.6—2.8	0.8—4.7
	氢指数	115—589	220—403
干酪根类型		I 和 I—II	I—II 型占优势, 少量 I 型
沉积环境指标 (Pri/Phy)		0.9—6.4	0.6—0.9
成熟转化条件	CPI	1.08—1.4	1.7—3.5
	$C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H) \frac{20S}{20S+20R}$ 甯烷	15—41%	5—15%
	$C_{32}17\alpha(H)21\alpha(H) \frac{22S}{22S+22R}$ 藿烷	41—60%	22—45%
	$C_{27}17\beta(H)/C_{27}18\alpha(H)$ 三降藿烷	0.1—0.7	1.1—8.7
	tri/(mono+tri) 芳烃甯烷	43—84%	5—21%
	镜煤反射率 Rm (%)	0.38—0.65	0.30—0.49
总烃/岩石 (ppm)		104—1191	85—249
评价		有利生油	不利生油

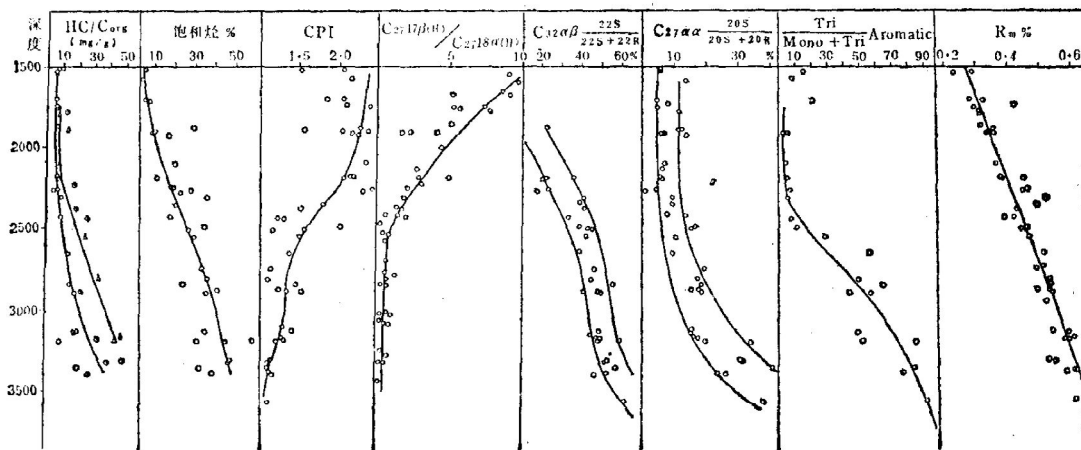


图 4 临邑盆地第三系生油岩有机质演化特征图

(H) $21\beta(H) \frac{22S}{22S+22R}$ 藿烷差向异构化值由 20% 增至 60%, $C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)$

$\frac{20S}{20S+20R}$ 甯烷异构化值由 8% 增至 40%, $\frac{tri}{tri+mono}$ Arom 芳构化值由 7% 增

至 92%, 然而各指标明显增加的起始深度不一, 藿烷异构化和甯烷芳构化反应的起始深度较浅, 相当于 2500 米深度 (演化曲线呈现明显拐点), 而甯烷异构化反应的起始温度较深 (约在 2800 米左右), 表明有机质演化过程中甯烷的异构化反应要迟于藿烷异构

化反应。至于甾烷的芳构化反应早于甾烷的异构化反应,似乎不符合一般现象,因为按化学动力学的观点,芳构化反应伴随有链的断裂和脱氢过程,需要较高的能量和温度,而差向异构体的变化主要取决于时间,温度并不是重要因素。临邑盆地出现上述现象,我们认为与沉积快速这一特点有关。A. S. Mackenzie曾应用 $C_{29}14\alpha(H)$

$17\alpha(H) - \frac{20S}{20S+20R}$ 甾烷异构化参数对 $tri/(mono+tri)$ 甾烷芳构化参数关系图

(图5)研究了不同沉积速率盆地的分布特征^[2]。由图可见,以快速沉积为特点的匈

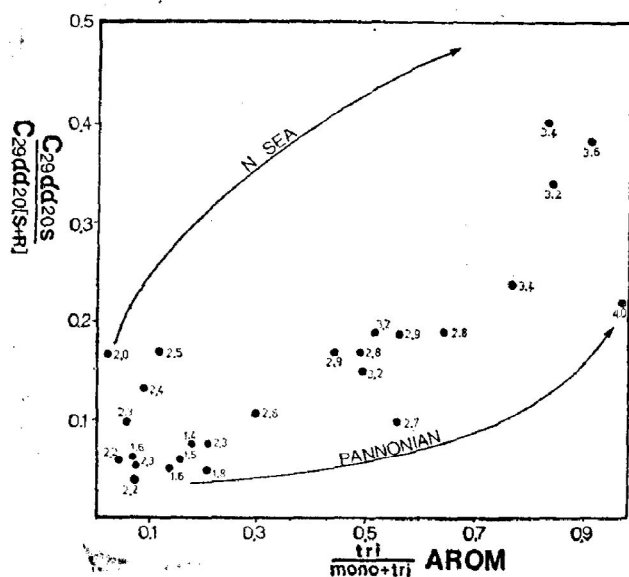


图5 甾烷异构化与甾烷芳构化关系图

牙利东南部的 Pannonian 盆地(平均每百万年沉积 360—420 米),曲线分布靠近甾烷芳构化轴,而沉积速度较低(平均每百万年沉积 5—15 米)的北海和巴黎盆地,其曲线分布靠近甾烷异构化轴,形成了鲜明的分区性。前者由于快速沉积使地层温度急剧增加,有利于加速芳构化反应,后者的情况正相反,初期异构化反应占了主导地位。临邑盆地的所有点子都落在靠近 Pannonian 盆地曲线一侧,恰恰反映了它的快速沉积作用的特征。

W. K. Seifert 曾提出用 Tm/Ts 作成熟度参数^[3],可是在临邑盆地,

该指标却尚无规律可寻,然而我们通过作 C_{27} 三降藿烷的三个立体异构体即 $17\beta(H)$ 、 $17\alpha(H)$ (Tm)、 $18\alpha(H)$ (Ts) 的三角图(图6),却得到了新的启示,发现成熟度(R_o)增加,三者相对量总的变化趋势是 $C_{27}17\beta(H) \rightarrow C_{27}17\alpha(H) \rightarrow C_{27}18\alpha(H)$ 。这种变化规律从有机化学立体结构的热稳定性来看是可信的^[4]。三降藿烷 $C_{27}17\beta(H)$ 的不稳定因素主要是由 D/E 环反式耦合产生的键角张力所引起。通常一个五元环可以经过一种顺式或反式与一个椅式的六元环耦合,但必须使六元环发生扭变,以致连接五元环的键靠得近些。 $C_{27}17\alpha(H)$ 构型 D/E 环为顺式耦合,这时六元环的扭变是将椅式变形趋向船式,这种变化不会对化合物的内在能量有多大影响,而 $C_{27}17\beta(H)$ 构型 D/E 环是反式耦合,六元环的椅式扭变是使其趋于更为苛刻而紧凑的构象,这样就导致两个环之间的碳键角发生变化,使分子处于相对较高的位能,其稳定性较 $C_{27}17\alpha(H)$ 构型的要低。另外从纽曼投影式分析^[5](图7), $C_{27}17\beta(H)$ 、 $C_{27}17\alpha(H)$ 和 $C_{27}18\alpha(H)$ 三者的非键合原子或原子团的空间效应是不同的。 $C_{27}17\beta(H)$ 有 4 个邻位交叉式, $C_{27}17\alpha(H)$ 为 3 个邻位交叉式,而 $C_{27}18\alpha(H)$ 只有 1 个邻位交叉式。实验已证明:每多出一个邻位交叉式较对位交叉式要提高分子位能约 0.8 千卡/克分子。这样,经计算可知 $C_{27}17\beta(H)$ 的分子位能比 $C_{27}17\alpha(H)$ 要高 0.8 千卡/克分子,而 $C_{27}17\alpha(H)$ 又比 $C_{27}18\alpha(H)$ 高 2.4 千卡/克分子。相应地三者的热稳定性就依次增加。然而这种非键合原子或原子

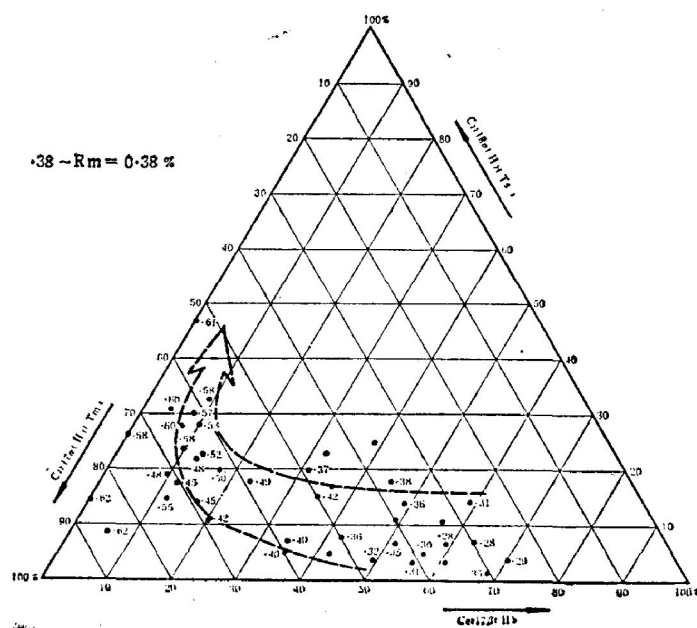


图6 三降藿烷立体异构体演化图

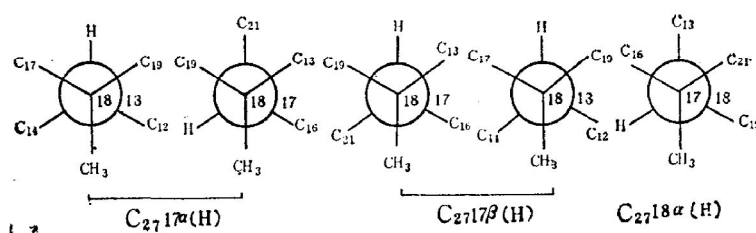


图7 纽曼投影图

团的空间效应所引起的内能变化比起碳原子键角张力改变所引起的内能变化要微弱，从实际所做的三角图中也得到明显的反映。在低成熟阶段 ($Ro < 0.45\%$)，主要以 $C_{27}17\beta$ (H) 的减少和 T_m 的增加为特征，当 $Ro > 0.45\%$ ， $C_{27}17\beta$ (H) 仅占三者总量的 10% 左右，主要显示出 T_m 减少而 T_s 增加的变化特征。所以 W. K. Seifert 提出的 T_m/T_s 成熟度参数不能表征低成熟阶段有机质演化的特征。我们选用 $C_{27}17\beta$ (H) / T_s 比值作为成熟度指标，显示了较高的敏感性，随埋深增加比值急剧减少。临邑盆地埋深在 2500 米上下 $C_{27}17\beta$ (H) / T_s 比值有显著变化，其上由 18 递减至 1，而 2500 米以下数值均小于 1。

综合上述各种生物标志化合物成熟度参数的演化规律，结合 CPI 值、 Ro 值和烃产率曲线的变化特征 (图 4)，我们认为临邑盆地在 2500 米深度，有机质发生较大的结构变化，并伴随脱烷基侧链反应，可形成石油烃类化合物，因此该深度可视为临邑盆地的生油门槛。若以地温梯度 $3.3^\circ\text{C}/100$ 米、地表年平均温度 14°C 计，则相应的生油门槛温度为 96.5°C ，与临近的东营凹陷生油门槛温度 93°C 相接近^[6]。

3. 应用“MDRH”图版判断排烃期的尝试

众所周知，原油是有机质成熟演化过程中一定历史阶段的产物。按干酪根热降解成

油理论, 从成岩作用初期或中期, 即从有机质进入生油门槛到油峰, 以至高成熟的凝析油阶段, 均有石油的生成。在这漫长的过程中, 原油本身也不断地演化, 因而不同生油阶段所生成和排出的原油, 势必表现出不同的成熟特性。另一方面, 对于不同的沉积盆地来说, 由于构造地质背景的差异, 生油母质的不同, 以及生储配置、孔隙通道等运移条件的差别, 其排烃的时间、浓度、方式也必然各具特色, 不可能完全一致。所以, 以往简单地根据构造运动和生油层发育情况来确定排烃期显然是十分粗略的。为了正确地确定排烃期, 为研究油气运移和聚集提供有意义资料, 笔者运用生物标志化合物成熟度参数, 并综合考虑它与深度、镜煤反射率及烃产率曲线的关系, 利用盆地样品分析所获得的大量数据, 编制了“MDRH (成熟度、深度、反射率、烃产率) 图版”, 使上述各参数形成有机的联系。

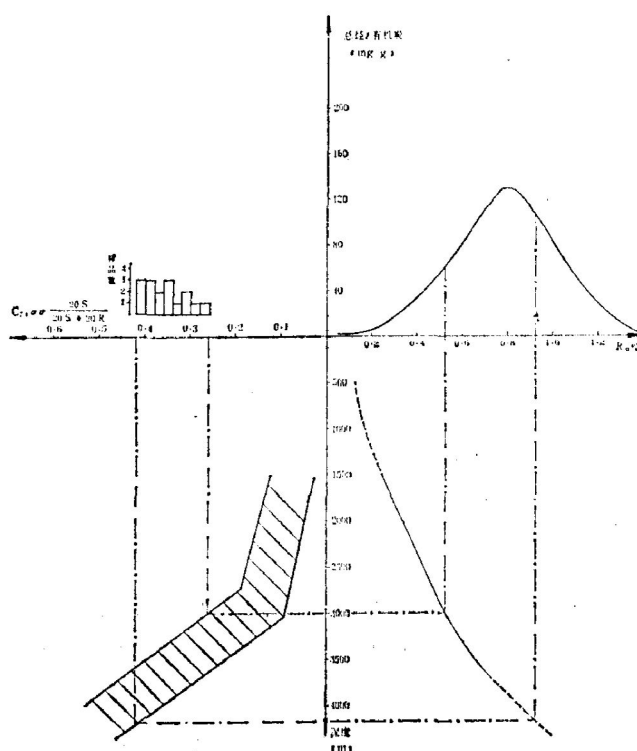


图8 临邑盆地MDRH图版

排烃时期。当原油的频率分布图出现双峰时就可推测盆地存在两期排烃的可能性, 此外, 从图版还可确定单个油样的成熟度和相应的排烃时期及大致的深度。根据临邑盆地实测结果来看, 大量排烃深度为2900米—4200米范围, 其相应的 R_o 值为0.5—0.9%, 即在烃产率曲线的油峰段上下。

四、结 论

1. 生物标志化合物参数及其他各项地化指标一致地证明, 临邑盆地目前已发现的原油均来自南部凹陷沙三段生油岩。

2. 多项成熟度参数表明, 临邑盆地2500米深度上下, 有机质结构发生较大变化,

图版的制作方法如图8所示。首先绘制直角坐标, 在各轴方向分别标上烃产率(总烃/有机碳)、镜煤反射率($R_m\%$)、深度和生物标志化合物成熟度参数的格值, 然后根据研究区所分析的岩样数据, 在各象限绘制相应的曲线, 如第一象限为烃产率曲线, 第四象限是镜煤反射率随深度变化曲线, 第三象限是生物标志化合物成熟度参数随深度变化曲线, 一般情况下因点子分散常呈带状展布。这样通过作图使上述各项独立的参数得到了相关地联系。第二象限的频率分布图是利用同一地区所测定的全部油样的生物标志化合物成熟度参数的数据统计而获得的, 它借助于岩石中对应的生物标志化合物参数的关系, 通过图版就能从烃产率曲线上查得相应的

并伴随有脱氢、脱烷基侧链反应。此深度可视为该盆地的生油门槛，地温为 98.5°C ，与东营凹陷的生油门槛温度相接近。

3. C_{27} 三降甾烷立体异构体的比值 $17\beta(\text{H})/\text{Ts}$ 是一个较灵敏的成熟度参数，尤其对低成熟阶段至生油门槛范围更有意义。

4. 应用“MDRH 图版”判断原油排烃时期是一次尝试，已在临邑盆地见到一定效果，但还需在今后的实践中检验、充实和完善。

致谢：本文全部样品由西德尤利希 KFA 石油有机地球化学研究所进行分析，D. H. Welte 教授为我们提供了优越的实验条件，F. J. Keller 先生协助分析了全部色-质样品，工作期间得到了 J. RullKötter 博士和 A. S. Mackenzie 博士的热情帮助，在此一并致以诚挚的感谢。

(收稿日期 1984年7月26日)

参 考 文 献

- [1] Huang Wenyan and Meinschein, W. G., 1979, Sterols as ecological indicators, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 43, No.5, pp.739—745.
- [2] Mackenzie A. S. et al., 1982, Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments, *Nature*, Vol. 295, No.5846, pp.223—226.
- [3] Seifert, W. K. et al., 1978, Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 42, P.47—95.
- [4] M. S. 纽曼主编, 有机化学中的空间效应. 黄耀曾等译, 1984, 科学出版社.
- [5] 洪志华, 1983, 济阳凹陷下第三系生油岩地球化学特征, 地球化学, 第1期.

GEOLOGICAL SIGNIFICANCE OF STERANE AND TERPANE OF LINYI BASIN

Hong Zhihua Li Huixiang

(Geological Research Institute, Shengli Oilfield)

Abstract

Saturated fractions from 17 oil samples and saturated and aromatic fractions of extracts from 53 samples have been analyzed using GC-MS techniques. It is concluded that,

1. Crude oil recently found in Linyi Basin, Shandong Province, are derived from source rocks of the 3rd member of the Shahejie Formation in the southern depression;
2. The configuration of organic matters were changed greatly within a depth of 2,500m, accompanied by dehydrogenation and dealkyl side chain reactions.

The depth can be considered as the threshold of oil generation within this basin, where the geotherm is approximately of 96.5°C ;

3. The ratio ($17\beta(\text{H})/\text{Ts}$) of the stereoisomer of C_{27} -trinorhopane is a quite sensitive parameter for the determination of the degree of maturity.

The author has worked out a "MDRH" diagram, and some geological parameters such as vitrinite reflectance and total hydrocarbon/organic carbon etc. are plotted on this diagram by coordinate system. With this diagram, the phase of hydrocarbon expulsion and appropriate depth of oil generation can be identified on the basis of maturity parameters.

著名石油地球化学家陈丕济逝世

著名石油地球化学家、中国石油学会生油及有机地球化学专业委员会委员、地质矿产部石油地质中心实验室学术委员会副主任、高级工程师陈丕济同志，因患食道癌医治无效，于1985年1月15日在无锡逝世，终年六十二岁。

陈丕济同志1945年毕业于上海圣约翰大学化学系，长期从事水化学分析与研究工作。1958年调地质部上海石油普查大队，开展石油地质实验工作，1962年参与组建地质部石油地质中心实验室，历任主任工程师、副总工程师。1983年被选为无锡市人大代表，1984年被评为地矿部劳动模范。

二十多年来，为使实验工作适应石油普查工作的需要，她呕心沥血、不为名利，致力于石油地质实验室的建设，致力于石油地球化学研究工作，亲自参与并指导了许多方法试验和专题研究工作，多年来，先后撰写和翻译了著作及论文数十篇，是我国石油实验地质学科的带头人之一。

陈丕济同志热爱党、热爱社会主义，秉性刚直，廉洁奉公，道德高尚，为人师表，深得石油地质系统同志们的爱戴与敬重。

(未名)