

东台坳陷下第三系生油岩生物标记 化合物及其地质地化意义*

卢松年 李伟民 顾惠民 高品文

(武汉地质学院北京研究生部)

东台坳陷是苏北-南黄海盆地的次一级构造单元。下第三系阜宁组二段和四段被认为是主要生油岩,阜宁组三段、戴南组和三垛组是主要储油层。本文根据色谱-质谱等资料,讨论了指示沉积环境、有机物类型和生油门限的生物标记化合物参数,为进一步评价生油岩的生油潜力提供了依据。

一、生物标记化合物的鉴定

采自东台坳陷下第三系 1687.60—3873.51 米深度的 17 个泥岩岩心样品(戴一段 2 个,阜三段 4 个,阜四段 3 个,阜二段 8 个),其甾烷、萜烷的鉴定结果及依据如下。

1. 甾烷(表1)

从 m/e 217 质量色谱图上共鉴定出规则甾烷 13 种、重排甾烷 14 种、4-甲基甾烷 3 种。峰 11、12、14、17、25、27、28、31、32、33、34、35、37 等 C_{27} — C_{29} 规则甾烷,根据碎片离子 m/e 149、151、217、218,分子离子 (M^+) m/e 372、386、400,基峰 m/e 217 或 m/e 218,从质量色谱图和质谱图上鉴定。峰 22、29、36 等 C_{28} 4-甲基胆甾烷和 C_{29} 4-甲基麦角甾烷,根据碎片离子 m/e 149、151、231、232,分子离子 m/e 386、400,基峰 m/e 231,从质量色谱图和质谱图上鉴定。

另外,从 m/e 191 质量色谱图结合质谱图,鉴定出 C_{30} 4-甲基甾烷 3 种。

2. 萜烷(表2)

C_{27} — C_{29} 和 C_{31} — C_{34} 藿烷系列,根据特征碎片离子 m/e 149、177、191、205、219、233、247、369,分子离子 m/e 370、398、412、426、440、454、468,从质量色谱图和质谱图上鉴定;不同碳数的两种构型,据 m/e 191 与 m/e 149、177、205、219、233、247 的相对丰度鉴定。对 C_{30} 之两种构型,则根据保留时间鉴定。伽玛蜡烷从质谱图上鉴定,其特征碎片离子与藿烷比较,只相差一个 m/e 369。另外,根据质谱图还鉴定出了六环烷烃。由于没有给出质谱图,对三环二萜烷未予详细鉴定。

*中国科学院科学基金资助的课题

表1 东台坳陷下第三系 m/e 217 质量色谱图鉴定表

峰号	分子量	分子式	定名与立体化学结构	依据
1	372	C ₂₇ H ₄₈	13β(H), 17α(H)-重排胆甾烷 20S	质谱图
2	372	C ₂₇ H ₄₈	13β(H), 17α(H)-重排胆甾烷 20R	质谱图
3	372	C ₂₇ H ₄₈	13α(H), 17β(H)-重排胆甾烷	质谱图
4	372	C ₂₇ H ₄₈	13α(H), 17β(H)-重排胆甾烷	质谱图
5	386	C ₂₈ H ₅₀	13β(H), 17α(H)-重排麦角甾烷 20S(?)	质谱图
6	386	C ₂₈ H ₅₀	13β(H), 17α(H)-重排麦角甾烷 20R	
7	386	C ₂₈ H ₅₀	13α(H), 17β(H)-重排麦角甾烷	质谱图
8	386	C ₂₈ H ₅₀		
9	400	C ₂₉ H ₅₂	13β(H), 17α(H)-重排谷甾烷 20S(?)	质谱图
10	386	C ₂₈ H ₅₀	13α(H), 17β(H)-重排麦角甾烷(?)	保留时间
11	372	C ₂₇ H ₄₈	5α(H), 14α(H), 17α(H)-胆甾烷 20S	质谱图
12	372	C ₂₇ H ₄₈	5α(H), 14β(H), 17β(H)-异胆甾烷 20R	质谱图
13	400	C ₂₉ H ₅₂	13β(H), 17α(H)-重排谷甾烷 20R	质谱图
14	372	C ₂₇ H ₄₈	5α(H), 14β(H), 17β(H)-异胆甾烷 20S	质谱图
15	386	C ₂₈ H ₅₀	13α(H), 17β(H)-重排麦角甾烷(?)	质谱图
16			未知	
17	372	C ₂₇ H ₄₈	5α(H), 14α(H), 17α(H)-胆甾烷 20R	质谱图
18	386	C ₂₈ H ₅₀	13α(H), 17β(H)-重排谷甾烷	质谱图
19	400	C ₂₉ H ₅₂		
20	370	C ₂₇ H ₄₆	17α(H)-22, 29, 30-三降甾烷(T _m)	质谱图
21	400	C ₂₉ H ₅₂	13α(H), 17β(H)-重排谷甾烷	质谱图
22	386	C ₂₈ H ₅₀	4-甲基胆甾烷(?)	保留时间
23	400	C ₂₉ H ₅₂	重排谷甾烷(?)	保留时间
24	386	C ₂₈ H ₅₀	5α(H), 14α(H), 17α(H)-麦角甾烷 20S	质谱图
25	386	C ₂₈ H ₅₀		
26	400	C ₂₉ H ₅₂	重排谷甾烷(?)	质谱图
27	386	C ₂₈ H ₅₀	5α(H), 14β(H), 17β(H)-麦角甾烷 20R	质谱图
28	386	C ₂₈ H ₅₀	5α(H), 14β(H), 17β(H)-麦角甾烷 20S	质谱图
29	386	C ₂₈ H ₅₀	4-甲基胆甾烷	质谱图
30	400	C ₂₉ H ₅₂	5α(H), 14α(H), 17α(H)-麦角甾烷 20R	质谱图
31	386	C ₂₈ H ₅₀		
32	400	C ₂₉ H ₅₂	5α(H), 14α(H), 17α(H)-谷甾烷 20S	质谱图
33	400	C ₂₉ H ₅₂	5α(H), 14β(H), 17β(H)-谷甾烷 20R	质谱图
34	400	C ₂₉ H ₅₂	5β(H), 14α(H), 17α(H)-谷甾烷	质谱图
35	400	C ₂₉ H ₅₂	5α(H), 14β(H), 17β(H)-谷甾烷 20S	质谱图
36	400	C ₂₉ H ₅₂	4-甲基麦角甾烷	质谱图
37	400	C ₂₉ H ₅₂	5α(H), 14α(H), 17α(H)-谷甾烷 20R	质谱图

二、研究结果及讨论

1. 姥植比(Pr/Ph)与 OEP 值

正构烷烃偶碳优势出现在强还原环境或有蒸发岩、碳酸盐岩产出的环境。因为在强还原环境中,植醇或正脂肪酸、醇所发生的还原作用,超过它们的脱羧基作用,从而可能形成偶碳优势;在以蒙脱石、伊利石做催化剂时,正脂肪酸脱羧基只失掉一个碳原子,形成奇碳优势正烷烃,而在以方解石做催化剂时,则使正脂肪酸的β键破裂,失去两个

表2 东台坳陷下第三系 m/e 191 质量色谱图鉴定表

峰 号	分子量	分子式	定 名 与 立 体 化 学 结 构	依 据
1	370	C ₂₇ H ₄₆	18 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷 (Ts)	质谱图
2	414	C ₃₀ H ₅₄	未知	保留时间
3	370	C ₂₇ H ₄₆	17 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷 (Tm)	质谱图
4	370	C ₂₇ H ₄₆	17 β (H)-22, 29, 30-三降藿烷	质谱图
5	400	C ₂₉ H ₅₂	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-谷甾烷	质谱图
6	414	C ₃₀ H ₅₄	未知	质谱图
7	414	C ₃₀ H ₅₄	未知	质谱图
8	398	C ₂₉ H ₅₀	17 α (H), 21 β (H)-30-降藿烷	质谱图
9	400	C ₂₉ H ₅₂	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-谷甾烷 20R	质谱图
10	410	C ₃₀ H ₅₀	六环烷烃	质谱图
11	398	C ₂₉ H ₅₀	17 β (H), 21 α (H)-30-降莫烷	质谱图
12			未知	
13	414	C ₃₀ H ₅₄	4-甲基谷甾烷	质谱图
14	412	C ₃₀ H ₅₂	17 α (H), 21 β (H)-藿烷	质谱图
15	410	C ₃₀ H ₅₀	六环烷烃	质谱图
16	414	C ₃₀ H ₅₄	4-甲基谷甾烷	质谱图
17	412	C ₃₀ H ₅₂	17 β (H), 21 α (H)-莫烷	质谱图
18	398	C ₂₉ H ₅₀	17 β (H), 21 β (H)-30-降藿烷 (?)	质谱图
19	412	C ₃₀ H ₅₂	五环三萜烷	质谱图
20	414	C ₃₀ H ₅₄	4-甲基谷甾烷	质谱图
21			未知	
22			未知	
23	426	C ₃₁ H ₅₄		
24	426	C ₃₁ H ₅₄	17 α (H), 21 β (H)-30-升藿烷 22S	质谱图
25	426	C ₃₁ H ₅₄	17 α (H), 21 β (H)-30-升藿烷 22R	质谱图
26	412	C ₃₀ H ₅₂	伽玛蜡烷	质谱图
27	426	C ₃₁ H ₅₄	17 β (H), 21 α (H)-30-升莫烷	质谱图
28	412	C ₃₀ H ₅₂	17 β (H), 21 β (H)-藿烷	质谱图
29	426	C ₃₁ H ₅₄	17 β (H), 21 α (H)-30-升莫烷	质谱图
30	426	C ₃₁ H ₅₄		
31	440	C ₃₂ H ₅₆	17 α (H), 21 β (H)-30, 31-二升藿烷 22S	质谱图
32	440	C ₃₂ H ₅₆	17 α (H), 21 β (H)-30, 31-二升藿烷 22R	质谱图
33	440	C ₃₂ H ₅₆	五环三萜烷	
34	440	C ₃₂ H ₅₆	17 β (H), 21 α (H)-30, 31-二升莫烷 (?)	保留时间
35	440	C ₃₂ H ₅₆	17 β (H), 21 α (H)-30, 31-二升莫烷	质谱图
36	454	C ₃₃ H ₅₈		
37	426	C ₃₁ H ₅₄	17 β (H), 21 β (H)-30-升藿烷	质谱图
38	454	C ₃₃ H ₅₈	17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-三升藿烷 22S	质谱图
39	454	C ₃₃ H ₅₈	17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-三升藿烷 22R	质谱图
40	454	C ₃₃ H ₅₈	17 β (H), 21 α (H)-30, 31, 32-三升莫烷 (?)	保留时间
41	454	C ₃₃ H ₅₈	17 β (H), 21 α (H)-30, 31, 32-三升藿烷 (?)	保留时间
42	440	C ₃₃ H ₅₆	17 β (H), 21 β (H)-30, 31-二升藿烷	质谱图
43	468	C ₃₄ H ₆₀	17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-四升藿烷 22S	质谱图
44	468	C ₃₄ H ₆₀	17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-四升藿烷 22R	质谱图

碳原子，形成偶碳优势正烷烃。偶碳优势与低的姥植比相伴出现，东台拗陷的样品就出现了类似的情况。从表3可以看出，Pr/Ph值的大小并不随深度或者层位而呈现出规律性的变化，但对埋藏较浅的未成熟或低成熟的一部分样品而言，Pr/Ph的低值与正烷烃气相色谱的偶碳主峰和偶碳优势，密不可分。

表3 东台拗陷下第三系生油岩地化数据

样品号	井号	深度 (米)	层位	岩性	饱和烃 (%)	OEP	主峰碳	Pr/Ph	氯仿抽 提物 (ppm)
15	苏139	1187.60	Ef ₄	黑色泥岩	21.7	1.39	C ₂₇	0.07	332
16	东69	1265.06	Ef ₂	深灰色泥岩	22.2	3.42	C ₂₇	0.11	967
17	苏116	1327.49	Ef ₂	灰黑色泥岩	16.9	1.26	C _{22,29}	0.05	1749
18	苏77	1458.00	Ef ₂	灰黑色泥岩	35.8	1.10	C ₂₅	0.63	495
19	苏74	1532.36	Ef ₂	黑色泥岩	18.9	0.95	C _{22,28}	0.03	1997
20	苏122	2085.20	Ed ₁	灰黑色泥岩	46.5	1.01	C ₂₇	0.16	228
9	苏70	2158.00	Ef ₂	灰黑色泥岩	—	1.03, 0.80	C _{19,26}	0.40	68
21	苏70	2209.00	Ef ₂	灰黑色泥岩	27.1	1.04, 1.35	C _{21,27}	0.38	532
10	东67	2298.07	Ef ₃	黑色泥岩	—	1.20, 1.47	C _{19,27}	0.52	—
22	东70	2605.05	Ef ₃	黑色泥岩	44.3	—	—	0.11	400
11	苏136	2674.36	Ed ₁	深黑色泥岩	—	1.04, 1.07	C _{17,27}	0.38	52
23	东70	2710.50	Ef ₂	黑色灰岩	17.7	1.13, 1.35	C _{25,27}	0.29	294
24	苏136	3143.69	Ef ₄	灰黑色泥岩	61.7	1.02	C ₂₃	0.19	750
25	苏136	3374.75	Ef ₄	灰黑色泥岩	59.0	1.00	C ₂₃	0.47	278
12	苏136	3529.98	Ef ₃	灰黑色泥岩	—	1.03	C ₁₉	0.41	—
13	苏136	3744.75	Ef ₃	灰黑色泥岩	—	1.10	C _{22,27}	0.38	215
14	苏136	3873.51	Ef ₂	黑色泥岩	64.5	1.01	C ₂₃	1.47	2093

2. 伽玛蜡烷

值得注意的是，东台拗陷下第三系样品，有的出现了丰度很高的伽玛蜡烷。伽玛蜡烷含量最高的样品（No. 17, 19, 20）都具有极低的Pr/Ph值，正构烷也呈现偶碳优势。

Seifert认为，伽玛蜡烷是陆相标志；存在着较多伽玛蜡烷时，表明有植物参与。有人则认为，原生动物的一种组分——四膜虫醇（tetrahymanol）可能是伽玛蜡烷的先体。在东台拗陷样品中没有检出值得注意的、肯定与高等植物有成因联系的奥利烷，却在不少样品中检出含量极丰的伽玛蜡烷，这证明它们的先体更可能是浮游生物中的原生动物，而且是生活在强还原环境或者说蒸发岩发育的盐湖环境中的原生动物。

根据上述，东台拗陷下第三系生油岩样品Pr/Ph的低值，正烷烃的偶碳主峰和偶碳优势，以及与它们相伴出现的伽玛蜡烷，无疑是指示沉积环境的参数。最低的Pr/Ph值，最丰富的伽玛蜡烷，以及明显的偶碳主峰和偶碳优势，出现于阜二、四段，这说明阜二、四段是水体盐度很高的还原环境下的产物。这一推论，与根据岩矿、古生物以及其它地质地化资料所得出的结论几乎完全相符。阜二、四段的岩性是泥岩夹泥灰岩、鲕粒灰岩、生物灰岩、油页岩和灰质白云岩，见有海绿石和出现于盐湖的方沸石，见有表明沉积水体盐度较高的腹足类老里海螺，表明曾与正常海连通的鱼化石，表明沉积水体盐度较高的介形虫种属。据此，李道琪等人认为苏北—南黄海盆地的泰州组和阜宁组的沉积大相是

表4 东台坳陷下第三系生物标记物参数

样 号	甾				萜				烷		干酪根类型
	$\frac{5\alpha 14\beta 17\beta}{\Sigma C_{29}}$	$\frac{C_{27}}{20S+20R}$ (5 α 14 α 17 α)	$\frac{C_{29}}{20S+20R}$ (5 α 14 α 17 α)	$\frac{C_{27}}{C_{27}+C_{28}+C_{29}}$ (%)	重排甾烷	T_m/T_s	$\frac{17\beta 21\alpha}{17\alpha 21\beta}$ (C ₂₉)	$\frac{22S}{22S+22R}$ (C ₃₁ 17 α 21 β)	伽玛蜡烷	二萜烷	$\frac{C_{27}\text{甾烷}}{C_{30}\text{藿烷}+\text{莫烷}}$
15	—	0.22	0.05	21.99	微量	5.80	0.89	0.34	丰富	中等	0.71
16	—	0.22	0.05	25.75	微量	6.58	0.90	0.30	微量	微量	0.49
17	—	0.22	0.07	24.45	中等	10.33	0.94	0.36	丰富	中等	2.61
18	0.22	0.49	0.26	30.73	丰富	3.46	0.46	0.57	微量	微量	0.06
19	—	0.16	0.07	30.92	微量	2.19	0.65	0.43	丰富	微量	1.38
20	0.49	0.39	0.49	20.77	中等	1.77	0.13	0.54	中等	丰富	0.18
9	0.32	0.39	0.32	36.98	中等	11.22	0.47	0.58	微量	中等	0.22
21	—	0.45	0.28	33.37	丰富	3.13	0.36	0.57	微量	微量	0.06
10	0.38	0.38	0.36	26.83	中等	7.39	0.65	0.50	微量	丰富	0.11
22	0.20	0.27	0.23	31.02	微量	3.65	0.15	0.54	丰富	中等	0.60
11	0.41	0.44	0.43	25.18	中等	3.31	0.37	0.60	中等	丰富	0.20
23	0.41	0.40	0.41	25.84	中等	3.28	0.38	0.53	中等	丰富	0.15
24	0.33	0.44	0.38	34.71	丰富	1.83	0.18	0.67	中等	微量	0.14
25	0.42	0.36	0.46	26.63	丰富	1.13	0.15	0.61	中等	丰富	0.09
12	0.42	0.48	0.43	24.22	中等	2.92	0.11	0.61	中等	丰富	0.16
13	0.38	0.40	0.39	28.43	中等	1.96	0.15	0.54	中等	丰富	0.38
14	0.41	0.53	0.46	28.56	丰富	0.93	0	—	—	中等	0.51

泻湖相,这一泻湖以狭窄水道与正常海时隔时通。湖水盐度以阜二、四段沉积时最高。在空间上,东台坳陷金湖凹陷的阜二段夹泥灰岩、生物灰岩、油页岩最多,而正是这些部位,反映强还原环境的几个生物标记物参数也最为突出。

3. 重排甾烷

由于现代生物体中未发现具有重排骨架的甾烷,故有人认为油、岩中的重排甾烷来自生物体中的甾醇。研究区阜二、四、三段的干酪根,按原子比 H/C 和 O/C ,基本上分别相当于 I、II、III 型。它们的 C_{27} 甾烷相对含量也有明显区别,然而与重排甾烷的丰度无关。这证明先体类型确实对重排甾烷的丰度无直接影响。

另外有人认为,生物降解会使重排甾烷相对富集,因为它们对生物降解的稳定性,依次大于规则甾烷、异戊间二烯类烷烃和正构烷烃,经历严重降解时,也能与二萜烷并存。但是,研究区重排甾烷相对丰度较高的样品中,最易降解的正构烷烃依然大量存在,说明这些样品并没有经历明显的生物降解作用。

还有人认为重排甾烷来自规则甾烷,发生在成岩作用早期,有可能反映早期成岩阶段的 pH 值。研究区重排甾烷相对丰度较高的样品 (No. 18, 21), 其 Pr/Ph 值也比较高 (分别为 0.63 和 0.38), 重排甾烷相对丰度较低的样品 (No. 15, 16, 19, 22), 其相应的 Pr/Ph 值也比较低 (0.07, 0.11, 0.03, 0.11)。但是,由于也有不少例外,所以,重排甾烷的相对丰度是否与沉积环境有直接的依赖关系,尚难定论。

我们使用 $C_{27} \frac{20S}{20S+20R} 5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ 和 $\frac{17\beta, 21\alpha}{17\alpha, 21\beta} C_{27}$ 与重排甾烷的相对丰度作图,

发现它们之间的关系更为密切。重排甾烷相对丰度较高的样品,绝大多数与甾烷 S 构型的高值和萜烷 β, α 构型的低值同时出现,仅 No. 22 样品例外。这说明从规则甾烷向重排甾烷的转变,与它们的热力学稳定性有关。因为重排甾烷较之规则甾烷更为稳定,所以在成熟度较高的样品中,理应出现相对丰度较高的重排甾烷。

总之,研究区样品中的重排甾烷,指示的不是有机物类型,不是生物降解,而可能是成熟程度。至于与环境的关系,尚待研究。

4. C_{27} 甾烷

多数人认为,甾烷来自其先体甾醇。动物、浮游生物所含之甾醇以 C_{27} 甾醇为主,多数藻类所含甾醇也以 C_{27} 和 C_{28} 甾醇为主,而陆地高等植物,则以含有 C_{29} 甾醇为特征。据此,利用母岩中不同碳数甾烷的分布,可以推断其先体类型。 $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha,$

$\frac{C_{27}}{C_{27}+C_{28}+C_{29}}$ (%) 这一参数,符合这一要求。

另外,通常认为萜类化合物一般来自高等植物的脂肪。使用 C_{27} 甾烷与 C_{30} 藿烷、莫烷之比,也会在一定程度上反映先体类型。

以 C_{27} 甾烷 / ($C_{27}+C_{28}+C_{29}$) 甾烷 (%) 和 C_{27} 甾烷 / (C_{30} 藿烷 + 莫烷) 为纵、横坐标,含 III 型干酪根 (文中 I、II、III 型都是根据原子比 H/C 和 O/C 确定的) 样品,均分布于接近原点的低值带 (纵坐标 $< 30\%$, 横坐标 < 0.5)。而含有 I、II 型干酪根的样品,则分布于上述范围以外。可见,利用 C_{27} 甾烷的相对丰度,至少可以区分东台坳陷下第三系生油岩的有机物类型。

国内外都有人利用不同碳数甾烷的分布来研究油、岩成熟度。但是将研究区 C_{27} 甾烷的相对含量对埋藏深度作图, 无规律可寻。这从反面证实了 C_{27} 甾烷与先体类型有着直接的生源关系。

5. 三环二萜烷

高等植物富含天然树脂, 而天然树脂富含三环二萜类化合物。所以一般认为, 母岩中的三环二萜烷是陆源有机质的标志, 它们形成的干酪根属于Ⅲ型。

但是, 也有人认为三环二萜烷是五环三萜烷的裂解产物, 随着埋藏深度变化, 两者相互消长。因此, 二萜烷的相对丰度指示母岩有机物的成熟程度。

另外, 还有人认为, 在严重生物降解的原油中, 二萜烷与重排甾烷同时存在, 说明二萜烷的含量之所以较高, 是由于生物降解。

东台坳陷下第三系生油岩中的三环二萜烷, 明显地指示母岩中的有机物类型。从表4可以看出, 二萜烷的相对丰度与沉积环境、埋藏深度无关, 而与反映生物先体类型的 C_{27} 甾烷, 以及干酪根类型, 有一定的关系。

低含量的二萜烷 (No. 18, 19, 24) 都见于 C_{27} 甾烷 $>30\%$ 的样品。根据原子比 H/C 和 O/C , 这些样品的干酪根均属Ⅰ、Ⅱ型 (腐泥型)。相反, 高含量的二萜烷 (No. 20, 11, 23, 12) 都与 C_{27} 甾烷的低值、 C_{27} 甾烷 / ($C_{27} + C_{28} + C_{29}$) 甾烷的低值、 C_{27} 甾烷 / (C_{30} 藿烷 + 莫烷) 的低值相符合, 这些样品几乎全是Ⅲ型干酪根。

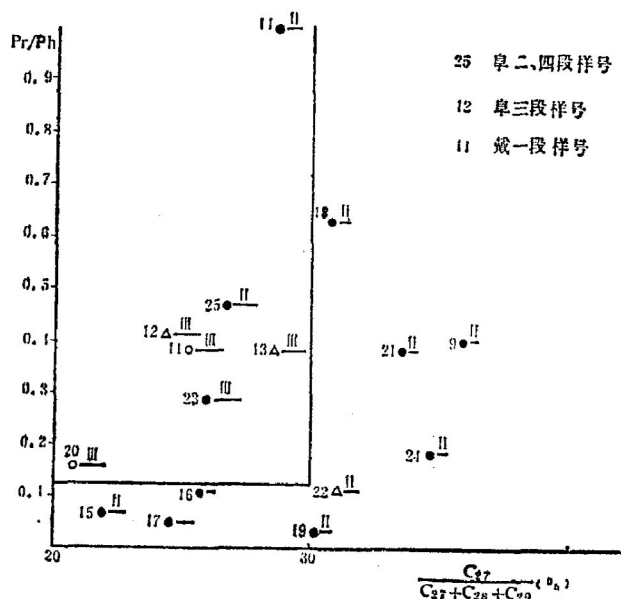


图1 姥植比、 C_{27} 甾烷含量与二萜烷含量关系图

横划的长短表示二萜烷的丰度

出两者也有一定的关系。这可能说明, 有利于富集产生伽玛蜡烷的原生动物的还原环境, 也有利于产生动物型甾烷的浮游生物的富集。在图1上, Pr/Ph 的低值区和 C_{27} 甾烷 / (C_{30} 藿烷 + 莫烷) 的高值区, 是腐泥型有机物出现的区域。这意味着, 东台坳陷有利于成油的有机物是沉积于还原环境下的低等浮游生物。

6. 指示成熟度的甾、萜烷参数

可见, 二萜烷的相对丰度可以较准确地指示母岩有机物类型。它的出现, 直接与生物先体类型有关, 而不是由于五环三萜烷的裂解, 因而不反映母质的成熟度。

但要指出, 有两个样品的二萜烷的相对含量虽然是最底的, 但 C_{27} 甾烷丰度却不是最高的, 而且与强还原环境似乎并无直接联系。故可推测这类Ⅰ型干酪根的形成, 不完全与原始有机物类型有关。

如前所述, 伽玛蜡烷的丰度首先取决于沉积环境, 可视为指示环境的一个参数, C_{27} 甾烷 / (C_{30} 藿烷 + 莫烷) 则反映有机物类型。如果将这两个参数联系起来, 则可看

阐明甾、萜烷的各种立体异构体之间的相对稳定性, 是利用生物标记化合物参数研究油、岩成熟度的基础。借助于构象分析理论, 从简单烃类可近似也估算甾、萜烷立体异构体的相对热焓值 (即将内能差视为热焓值), 从而定量地比较其相对稳定性。例如, 规则和重排甾烷各有 16 个非对映立体异构体, 若以最稳定的 10α , 13β , 17α 重排甾烷为基准, 则计算出来的各异构体的相对热焓差如表 5 所示。藿烷列于表 6。这种计算也表明了 17β , 21β 向 17β , 21α 和 17α , 21β 的转变, 以及 T_m 向 T_s 的转变。

表 5 甾烷立体异构体的相对标准热焓差*

异 构 体 (20R 或 20S)	甲	乙 ^[8]
	ΔH^0 (千卡/摩)	ΔH^0 (千卡/摩)
5α , 14β , 17β	0.8	0
5α , 14β , 17α	1.6(0.8+0.8)	0.8
5α , 14α , 17β	1.9(0.8+1.1)	1.2
5α , 14α , 17α	1.9(0.8+1.1)	1.2
5β , 14β , 17β	1.6(0.8+0.8)	0.9
5β , 14β , 17α	2.4(0.8+1.6)	1.7(0.9+0.8)
5β , 14α , 17β	2.7(0.8+1.9)	2.1(0.9+1.2)
5β , 14α , 17α	2.7(0.8+1.9)	2.1(0.9+1.2)
10α , 13β , 17α	0	0
10α , 13α , 17β	1.1	1.2
10α , 13β , 17β	3.6	3.6
10α , 13α , 17α	4.3(1.1+3.2)	4.4
10β , 13β , 17α	0.8	0.9
10β , 13α , 17β	1.9(0.8+1.1)	2.1(0.9+1.2)
10β , 13β , 17β	4.4(0.8+3.6)	4.5(0.9+3.6)
10β , 13α , 17α	5.1(0.8+4.3)	5.3(0.9+4.4)

* 近似地将内能差视为热焓差

表 6 藿烷立体异构体的相对标准热焓差

异构体 $>C_{29}$	ΔH^0 (千卡/摩)	异构体 C_{27}	ΔH^0 (千卡/摩)
17α , 21β	0	18α (T_s)	0
17β , 21α	1.1	17α (T_m)	0.4
17α , $21\alpha^*$	3.6	17β	1.5
17β , 21β	4.3		

* 自然界无 17α , 21α

可见, 甾、萜烷各种立体异构体的热力学稳定性具有地质温度计的作用, 人们可以选择不受沉积环境、成岩作用和有机物类型干扰的参数, 指示油、岩的成熟度。表 3 和图 2 使用了 6 个甾、萜烷异构化参数, 除 T_m/T_s 外, 其它几个参数能够反映出东台坳陷下第三系生油岩的成熟程度。

例如 $22S/(22S+22R)$, 埋深 2000 米以浅, 该值 $<40\%$; 2000 米以深则 $>50\%$, 而且直到 3873 米, 变化不大。故认为样品 No. 20 (2085 米) 或 No. 9 (2158 米) 的 $22S/(22S+22R)$ 值, 已经是 S、R 构型反应的终点值。参考傅家谟等人所译的 A. S. Mackenzie 提供的数据, 似乎可将相当于这一反应终点的深度, 定为东台坳陷下第

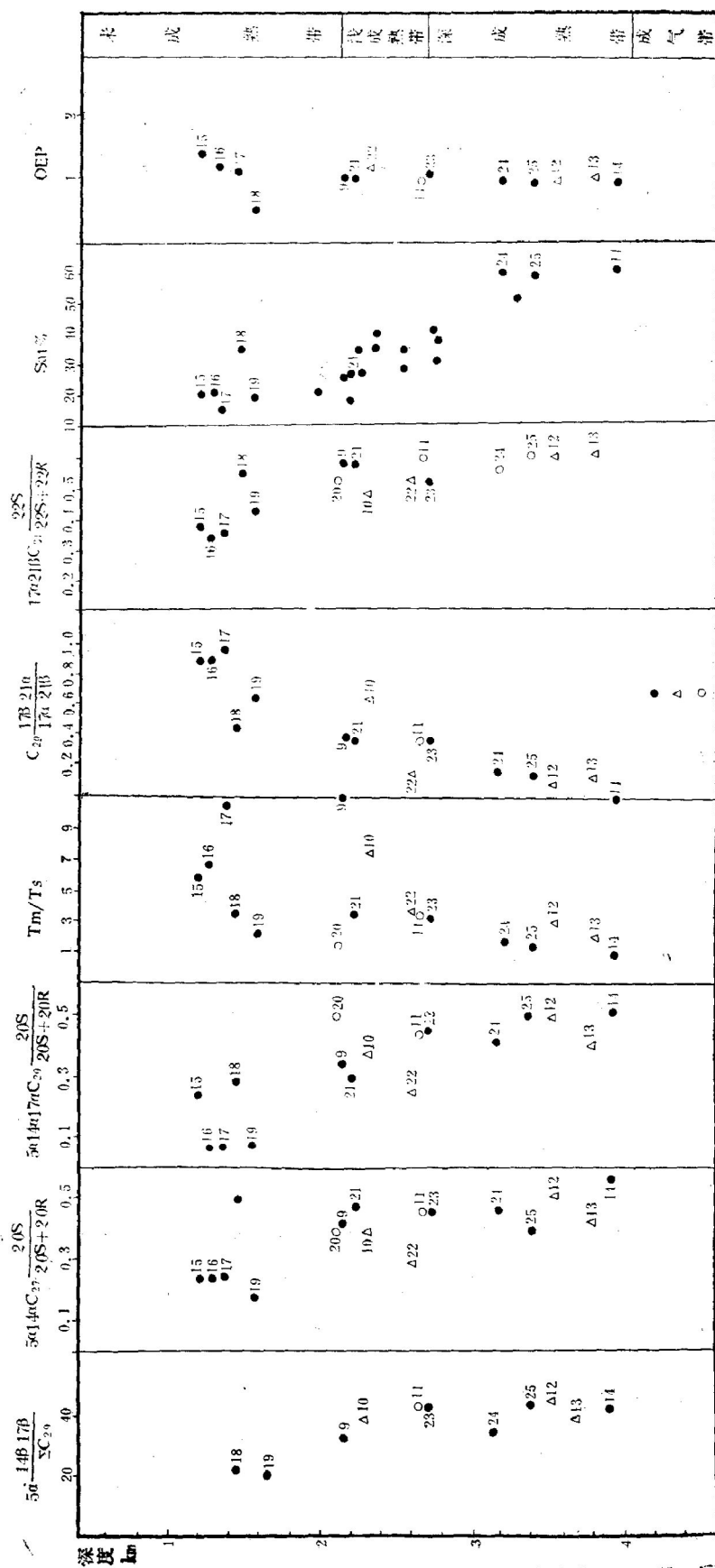


图2 东台坳陷下第三系生油岩中甾、萜烷构型变化
表示生油门限深度为2000—2200米

三系生油岩的生油门限深度。小于此深度为生油岩的未成熟带，大于此深度为生油主带。

又如 $20S/(20S+20R)$ ，埋深小于2000米，该值 $<30\%$ ；2000—2600米， $<40\%$ ；大于2600米， $>40\%$ ，直到3873米，仍较稳定。所以，可将 $20S/(20S+20R) < 30\%$ 定为东台坳陷下第三系生油岩未成熟带的标志， $30-40\%$ 为浅成熟带的标志， $>40\%$ 为深成熟带的标志。与50%左右的深度3873米，已接近东台坳陷下第三系生油岩的成气带。

从图3可知， $20S/(20S+20R)$ 等参数对东台坳陷下第三系生油岩的成熟程度反映敏感。根据 Mackenzie 所提出的图示，生油门限值大致相当 $22S/(22S+22R) = 60\%$ 左右。在东台坳陷，该值分别为59%和58%的样品 No. 20 和 No. 9，其埋深为2000—2200米，故可将此深度定为生油门限深度。将这一深度的 $22S/(22S+22R)$ 值投到 $20S/(20S+20R)$ 曲线上，大致相当40%左右。故我们提出， $22S/(22S+22R)$ 的55%和 $20S/(20S+20R)$ 的40%是东台坳陷下第三系在构型转变上的生油门限值，它们所相当的生油门限深度是2000—2200米。 $20S/(20S+20R) = 60\%$ 意味着已接近油窗下限，相应深度在3873米附近。

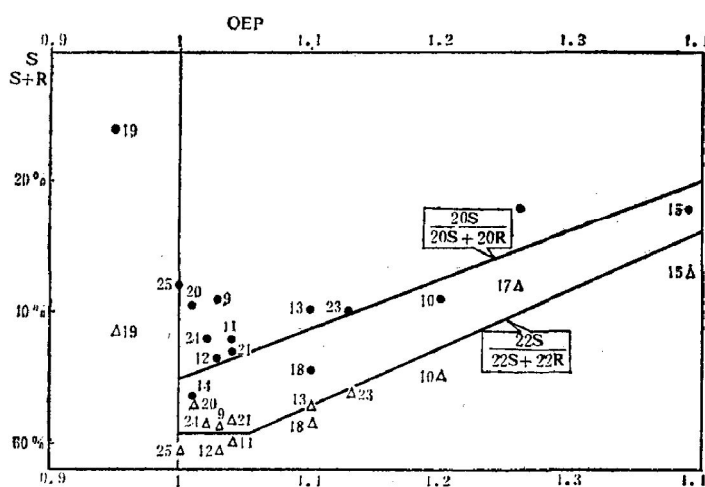


图3 东台坳陷下第三系 $20S/(20S+20R)$ 、 $22S/(22S+22R)$ 与 OEP 关系图

三、结 论

从生物标记化合物所提出的部分参数，适用于研究东台坳陷下第三系生油岩的沉积环境、母质类型和成熟程度。

阜二、四段是强还原环境下的产物，其生物先体类型以浮游生物为主。阜三段和戴一段则以高等植物为主，但是也有强还原环境浮游生物出现的部位。 $Pr/Ph < 0.15$ ， C_{27} 甾烷/ $(C_{30}$ 藿烷+莫烷) > 0.5 ，是研究区强还原环境出现的界限，伴有高丰度的、来自原生动物的伽玛蜡烷。 C_{27} 甾烷/ $(C_{27}+C_{28}+C_{29})$ 甾烷 $> 30\%$ ， C_{27} 甾烷/ $(C_{30}$ 藿烷+莫烷) > 0.5 ，是东台坳陷腐泥型生油岩（Ⅰ、Ⅱ型干酪根）出现的区域。此界限以下是腐殖型生油岩（Ⅲ型干酪根）出现的区域。前者二萜烷微量到中等，后者极丰。 $22S/(22S+22R) = 55\%$ ， $20S/(20S+20R) = 40\%$ ，是研究区下第三系生油岩的生油门限值。 $20S/(20S+20R) = 60\%$ ，已接近生油主带（油窗）的终点。

这些结论，与古生物、链烷烃资料以及干酪根研究成果，基本相符。

致谢：本文所用样品均系岩心，由原江苏石油地质大队提供，一部分鉴定工作由该

队以及北京石油勘探开发科学研究院、华北油田、胜利油田协助完成，深表感谢。

(收稿日期 1984年6月25日)

参 考 文 献

- [1] 费富安、刘培华, 1981, 苏北东台坳陷地温与油气的关系。石油与天然气地质, 第2卷, 第1期。
- [2] Kimble, P. J. et al., 1974, Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry. Chem. Geol., Vol. 14, P.173—198.
- [3] Seifert, W. K. et al., 1978, Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 42, No. 1, P. 77—95.
- [4] 王忠然等, 1983, 甾烷、萜烷等生物标志物的GC/MS鉴定。石油实验地质, 第5卷, 第3期。
- [5] Seifert, W. K. et al., 1979, The effect of biogradation on steranes and terpanes in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 43, No. 1, P.111—126.
- [6] 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。
- [7] Seifert, W. K. et al., 1979, The effect of stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. Advance in Organic Geochemistry.
- [8] Пустильникова, С. Д. и др., 1980, Равновесный состав и свойства эпимерный холестеранов. Нефтехимия, Том. XX, No. 1.

BIOMARKERS OF TERTIARY SOURCE ROCKS IN DONGTAI DEPRESSION AND THEIR GEOLOGICAL - GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

Lu Songnian Li Weimin Gu Huimin Gao Pinwen
(Beijing Postgraduate School, Wuhan College of Geology)

Abstract

GCMS are used to analyse saturated hydrocarbon fractions of 17 argillite rock extracts of Dongtai depression so as to study the sedimentary environment, the type of organic matters and the maturity of early Tertiary source rocks with the aid of biomarkers such as sterane and terpane. Both OEP and isoprenoid distribution have proved that Ef^2 and Ef^4 are deposits under strong reducing environment in which gamma ceranes have emerged. Based on the ratio of sterane of different carbon number and that between sterane and terpane, sapropelic organic matter (type I and II of kerogen) is found to distribute in regions where C_{27} sterane exceeds 30% and where the ratio between C_{27} sterane and C_{30} hopane plus mortane exceeds 0.5. On the basis of the epimerization of sterane and terpane, it can be deduced that the depth of the threshold of oil generation is about 2,100m.