

四川盆地晚三叠世煤系地层 生物标志化合物的分布特征

陶庆才

(地质矿产部西南石油地质局)

作者对四川盆地上三叠统($T_3x^5-T_3m$)煤系样品的生物标志化合物进行了系统分析,并根据这些化合物的组成和分布特征,对该煤系的沉积环境、母质类型、成熟度等进行了研究。

地层中的生物标记化合物,即使经历漫长的地史热力作用和运移改造,其物理化学性质比较稳定,虽然整个系列总体的含量可以发生某种改变,但单个分子的比率则很少或几乎无损失。

我们选择了川西北的中12井、川西的川95井和川96井的暗色泥质岩样10个,系统进行了色质分析。这些样品从 $T_3x^5-T_3m$,其中川西北、川西的马鞍塘组(T_3m)为浅海陆棚,局限海湾相;小塘子组(T_3t)为海湾三角洲沿岸沉积;须家河组(T_3x)为内陆河湖、湖沼相含煤砂泥岩互层。

一、生物标记化合物的分布

1. 萜烷系列化合物

从 $m/e191.2$ 和 $m/e123.1$ 质量色谱图检出的萜烷系列化合物中,五环三萜烷类多达17种,还有三、四环、双环萜烷以及双环倍半萜化合物多种。五环三萜烷的碳数范围为 $C_{27}-C_{34}$,主体构型主要有有 $\beta\alpha$ 型莫烷和 $\alpha\beta$ 型藿烷,没有检出 $\beta\beta$ 型的原生藿烷;三环二萜烷的碳数分布为 $C_{20}-C_{24}$,双环萜烷的碳数范围为 $C_{15}-C_{16}$ 。图1为川65井 T_3x^4 2993—2994m的暗色泥岩的萜烷系列化合物的典型质量色谱图。萜烷峰的鉴定确认见表1。

2. 甾烷系列化合物

检出甾烷化合物,共有十多种,碳数范围为 $C_{27}-C_{30}$ 。规则甾烷中,5、14、17碳位上构型有S和R型,重排甾烷普遍出现。川95井、中12井甾烷的 $m/e217$ 质量色谱图(图1)显示了甾烷系列化合物的组成和分布的特征,甾烷系列确认的鉴定命名如表2。

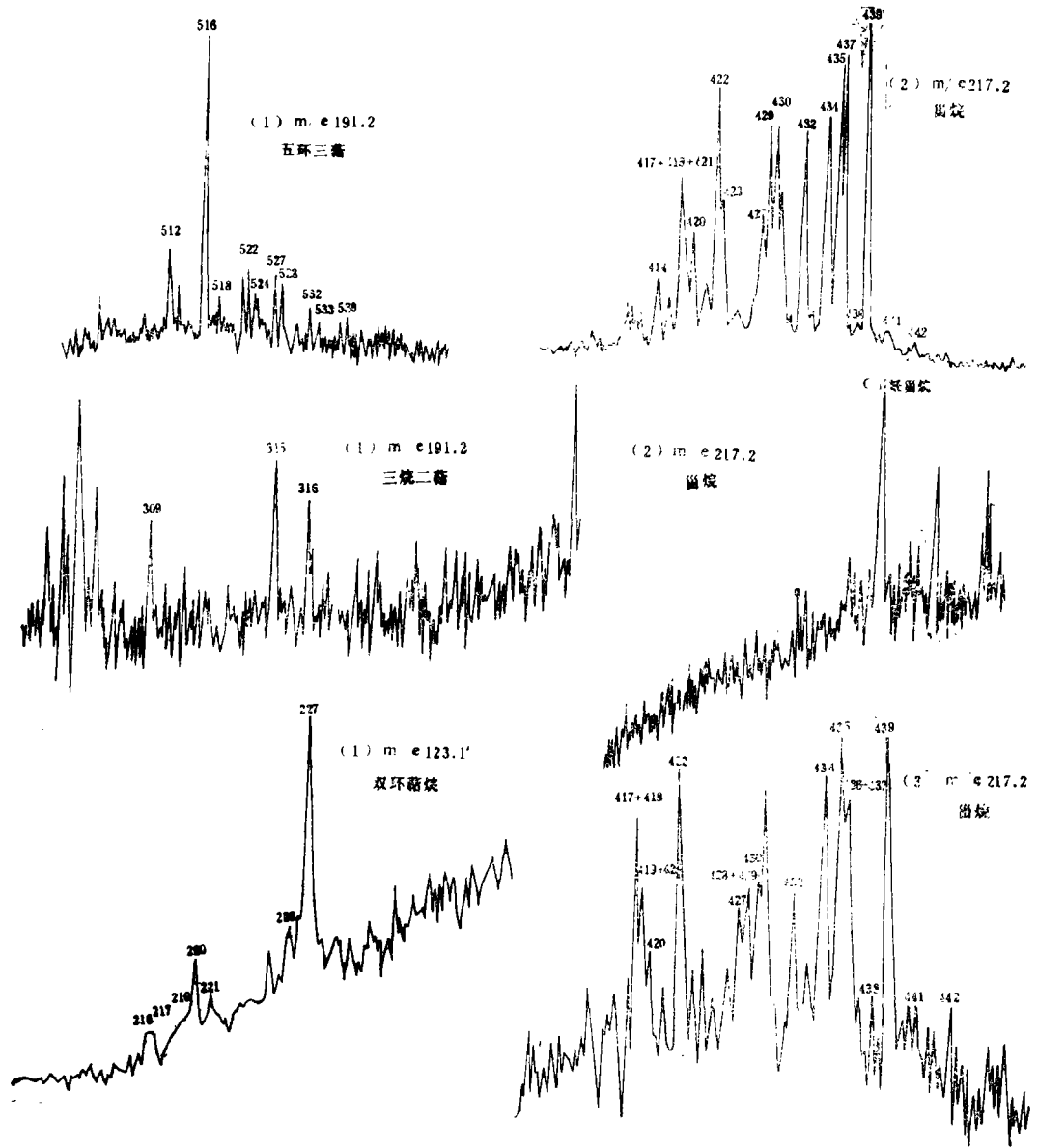


图 1 萜、倍萜质量色谱图

(1) 川95井2993—2994m (2) 中12井3671—3672m (3) 川90井2993—2994m

表1 萜烷(m/e191)质量色谱峰定性表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	略号
504	C ₂₇ H ₄₆	370	18 α (H)—三新降萜烷	T _S
506	C ₂₇ H ₄₆	370	17 α (H)—三降萜烷	T _m
512	C ₂₉ H ₅₀	398	17 α (H), 21 β (H)—21-乙基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₂₉
513	C ₃₀ H ₅₂	412	γ -羽扇烷	
514	C ₂₉ H ₅₀	398	17 β (H), 21 α (H)—21-乙基萜烷	$\beta\alpha$ -C ₂₉
516	C ₃₀ H ₅₂	412	17 α (H), 21 β (H)—21-异丙基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₀
518	C ₃₀ H ₅₂	412	17 β (H), 21 α (H)—21-异丙基萜烷	$\beta\alpha$ -C ₃₀
521	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α (H), 21 β (H)—22S—21-异丁基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₁ (S)
522	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α (H), 21 β (H)—22R—21-异丁基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₁ (R)
524	C ₃₁ H ₅₄	426	17 β (H), 21 α (H)—22S—21-异丁基萜烷	$\beta\alpha$ -C ₃₁ (S)
526	C ₃₁ H ₅₄	426	17 β (H), 21 α (H)—22R—21-异丁基萜烷	$\beta\alpha$ -C ₃₁ (R)
527	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α (H), 21 β (H)—22S—21-异戊基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₂ (S)
528	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α (H), 21 β (H)—22R—21-异戊基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₂ (R)
532	C ₃₃ H ₅₈	454	17 α (H), 21 β (H)—22S—21-异己基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₃ (S)
533	C ₃₃ H ₅₈	454	17 α (H), 21 β (H)—22R—21-异己基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₃ (R)
537	C ₃₄ H ₆₀	468	17 α (H), 21 β (H)—22S—21-异庚基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₄ (S)
538	C ₃₄ H ₆₀	468	17 α (H), 21 β (H)—22R—21-异庚基萜烷	$\alpha\beta$ -C ₃₄ (R)
307	C ₂₀ H ₃₆	276	三环二萜烷	
309	C ₂₁ H ₃₈	290	三环二萜烷	
315	C ₃₃ H ₄₂	318	三环二萜烷	
316	C ₂₄ H ₄₄	332	三环二萜烷	
226	C ₁₆ H ₃₀	222	双环萜烷	
227	C ₁₆ H ₃₀	222	双环萜烷	

表 2 甾烷鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	缩写
417	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S-胆甾烷	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₇ (20S)
418	C ₂₇ H ₄₈	372	5R(H), 14 α (H), 17 α (H)-20R-胆甾烷	$\beta\alpha\alpha$ -C ₂₇ (20R)
419	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 β (H), 17R(H)-20R-胆甾烷	$\alpha\beta\beta$ -C ₂₇ (20R)
420	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20S-胆甾烷	$\alpha\beta\beta$ -C ₂₇ (20S)
421	C ₂₉ H ₅₂	400	13 β (H), 17 α (H)-20R-24-乙基重排甾烷	
422	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R-胆甾烷	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₇ (20R)
423	C ₂₉ H ₅₂	400	13 α (H), 17 β (H), -20S-24-乙基重排甾烷	
427	C ₂₈ H ₅₀	386	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S-24-甲基重排甾烷	
428	C ₂₈ H ₅₀	386	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R-24-甲基胆甾烷	$\beta\alpha\alpha$ -C ₂₈ (20R)
429	C ₂₈ H ₅₀	386	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20R-24-甲基胆甾烷	$\alpha\beta\beta$ -C ₂₈ (20R)
430	C ₂₈ H ₅₀	386	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20S-24-甲基胆甾烷	$\alpha\beta\beta$ -C ₂₈ (20S)
432	C ₂₈ H ₅₀	386	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R-24-甲基胆甾烷	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₈ (20R)
434	C ₂₉ H ₅₂	400	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S-24-乙基胆甾烷	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₉ (20S)
435	C ₂₉ H ₅₂	400	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20R-24-乙基胆甾烷	$\alpha\beta\beta$ -C ₂₉ (20R)
436	C ₂₉ H ₅₂	400	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R-24-乙基胆甾烷	$\beta\alpha\alpha$ -C ₂₉ (20R)
437	C ₂₉ H ₅₂	400	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20S-24-乙基胆甾烷	$\beta\alpha\alpha$ -C ₂₉ (20S)
438	C ₂₉ H ₅₂	400	4, 24-二甲基胆甾烷	
439	C ₂₉ H ₅₂	400	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R-24-乙基胆甾烷	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₉ (20R)
441	C ₃₀ H ₅₄	414	4-甲基-24-乙基胆甾烷	
442	C ₃₀ H ₅₄	414	4-甲基-24-乙基胆甾烷	

二、沉积环境及母质类型分析

1. 川95、川96、中12井全部样品中，五环三萜烷类化合物比较丰富，其组成和分布特征反映了原始母质的来源和类型。

(1) 在五环三萜烷系列中，C₃₀萜烷占明显优势，相对含量在多数样品中占40%以上。图2为五环三萜烷系列中 $\alpha\beta$ 型萜烷系列的分布曲线，显示了C₃₀萜烷在含量上占优势的特征。有人根据湖相水生物的生源沉积物中，C₃₀萜烷占绝对优势的事实，而认为C₃₀萜烷主要来源于水生生物。

(2) C₂₉萜烷占相当的比例，相对含量一般>20%，仅次于C₃₀萜烷。据C₂₉萜烷的碳骨架存在于蕨类植物之中，因此C₂₉萜烷含量较高，显示了这些样品的有机质具有陆源成分。在许多含煤地层的沼泽相沉积中，C₂₉萜烷往往超过C₃₀萜烷含量。

(3) 普遍存在 γ -羽扇烷， γ -羽扇烷/ ΣC_{30} 烷比值多在0.08以上(表3)。有关研究指出， γ -羽扇烷在陆相地层中，普遍分布，而在许多海相地层中，却常常缺乏或微含，因而可认为它的前躯物应是陆生植物。

(4) 三环二萜类化合物普遍存在，二环萜烷/五环萜烷比值，多为0.6以上。据研究，三环二萜类化合物的特征骨架，在天然树脂中广泛存在，如松香酸、海松酸和弥罗松酸等。它们是在成岩和演化过程中，经脱氧、加氢作用转变为相应的三环二萜类化合物。

(5) $17\alpha(H)-22, 29, 30$ 三降萜烷(mT)，在陆源沉积物中含量较高，与陆生植物有关。 T_m/T_s 值增大，亦表示这些样品陆源植物成份含量增加。

(6) 甾烷系列化合物，以 C_{27} 甾烷的相对含量最高，全部样品都在50%以上，最高达67.29%， C_{30} 甾烷相对含量最小

(表4)。在不规则甾烷内部，不同碳数甾烷的相对含量，是从原始母质中继承下来的，在一定程度上，也反映着原始母质中，陆生和水生植物以及动物有机质的输入情况。通常认为， C_{27} 甾烷可反映有机母质的植物来源，而 C_{27} 甾烷反映动物或水生生物来源的

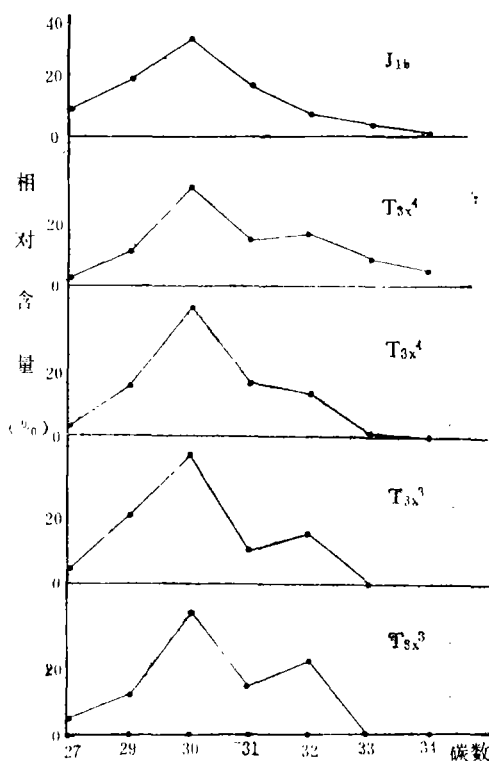


图2 α 型甾烷系列分布曲线

表3 上三叠统气源岩萜烷主要参数

取地 样点	层位	井深 (m)	C _{27, 29, 30} 萜烷%			各碳数 α 型甾烷相对含量%				三环 二萜 五环 萜烷	萜 烷	ΣC_{30}	C ₂₉ 萜烷	C ₃₁ 萜烷	T _m
			C ₂₇	C ₂₉	C ₃₀	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₂						
川95井	T _{3x4}	2993.5	16.22	17.84	65.94	3.77	10.94	33.74	17.74	0.58	8.56	3.70	7.50	3.82	2.50
		3070.55	14.15	22.64	63.68	4.08	17.55	46.53	15.51	0.60	9.31	2.81	8.60	4.55	2.0
	T _{3x3}	3175.55	9.40	28.21	62.38	4.05	17.85	46.20	14.19	0.84	10.59	2.38	7.20	2.0	0.92
(泥岩)	T _{3x3}	3468.17	11.16	27.23	61.60	5.47	22.27	43.36	18.35	0.79	7.39	2.26	14.0	1.35	0.79
		3568.72	10.84	25.0	64.15	4.75	17.92	41.18	14.99	0.79	8.56	2.57	12.25	1.60	0.78
川96井 (泥岩)	T _{3x5}	2550.10	20.00	18.92	61.62	5.37	12.39	39.67	25.62		11.54	3.26	6.10	2.56	1.45
中12井	T _{3x3}	2591.50	10.09	33.27	56.64	5.64	17.31	24.03	13.81		7.33	5.60		5.95	
(泥岩)	T _{3m}	3671.5		29.21	70.79	5.06	19.89	37.77	11.80	1.51	2.84	2.42			1.67
大邑	T _{3x3}	矿井煤岩	22.25	32.92	44.83	13.63	20.04	24.79	13.02		9.68	1.36	12.25	13.5	
威远	T _{3x3}	矿井煤岩	24.04	32.93	43.03	13.45	18.58	21.24	14.34		13.45	1.31	15.50	23.17	

特征。在全部样品中，C₂₉甾烷的高含量，说明原始母质中有陆生植物成份，且占相当的比重，与萜烷系列化合物所反映的特征基本一致。

表 4 上三叠统气源岩甾烷主要参数

	层位	井深 (米)	占甾烷总量%			甾烷的碳数分布 %				Σ重 排甾 烷	重 排甾 烷 C ₂₉	Σ(C ₂₈ +C ₂₉)	ααC ₂₈	ΣC ₂₉	甾烷 萜烷
			重 排 甾 烷	规 则 甾 烷	妊 甾 烷	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀						
川95井 (泥岩)	T ₃ x ⁴	2993.5	10.4	89.96		23.09	13.05	58.13	5.92	0.11	0.05	5.45	0.57	5.84	1.68
		3070.55	14.42	85.58		20.87	23.9	47.45	7.59	0.17	0.15	3.43	0.87	2.52	2.02
	T ₃ x ³	3175.55	19.0	80.99		25.34	12.67	55.65	6.34	0.23	0.14	2.69	0.56	2.27	1.06
		3468.17	16.79	83.2		14.5	22.9	54.74	7.85	0.20	0.22	3.35	0.90	2.20	1.56
		3568.72	10.23	89.77		18.05	15.35	62.14	4.46	0.15	0.15	3.04	0.52	2.25	1.73
川96井 (泥岩)	T ₃ x ⁵	2550.10	17.94	82.06		19.9	28.7	51.35		0.22	0.25	4.29	0.52	3.77	1.53
中12井 (泥岩)	T ₃ x ³	2591.50	5.68	94.3		9.66	25.97	64.4		0.06	0.04	9.36	0.91	3.44	0.80
		T ₃ m	3671.50	7.30	82.0	10.5	13.69	28.6	57.89		0.09	0.05	6.36	0.52	4.23
大邑	T ₃ x ³	矿井煤岩	21.32	78.67		15.2	28.47	26.25		0.24	0.36	5.55	0.63	3.69	0.83
威远	T ₃ x ³	矿井煤岩	18.54	81.45		16.48	33.84	49.17		0.23	0.44	5.07	0.56	3.01	0.76

(7) 甾烷系列中，Σ[C₂₈+C₂₉]/ΣC₂₇，ΣC₂₉/C₂₇两项参数，反映了原始母质的性质。这些样品一般Σ[C₂₈+C₂₉]/ΣC₂₇为3.0—5.0，ΣC₂₉/ΣC₂₇为3.0—4.0，最高分别为9.36和5.84。从川95、中12、川96井的甾烷组成三角图(图3)，亦反映了母质的差异，大部属于陆源腐殖型。

(8) 在甾烷系列中，只有中12井T₃m样品检测出妊甾烷，而且含量很高，占甾烷总量的10.6%。对妊甾烷的研究目前资料较少，但它的出现和含量较高，可能与T₃m为海相沉积有关，属混合型母质。

上述表明川95、川96井的T₃x⁵—T₃x₃以内陆湖沼相沉积为主，原始母质应以陆生植物为主要组成腐殖型母质；而中12井为海相陆过渡相环境为主，原始母质以水生生物占优势的混合型母质；T₃x³的二个煤样，其甾、萜烷系列化合物的组成和含量，具有与湖沼相样品相应的特征。这就充分反映了生物标记化合物与沉积环境、母质类型的关系。

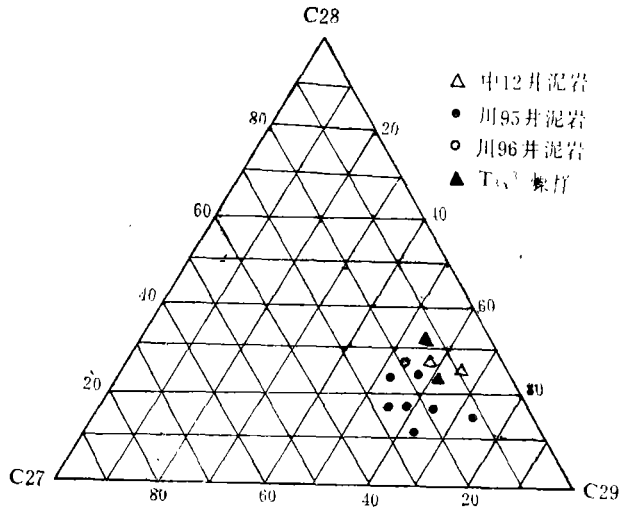


图3 甾烷相对组成三角图

三、有机质成熟度的探讨

地质体中环状萜类化合物的组成、结构, 随着埋深而产生有规律的演变, 各项分子参数反映出这种演化。

1. 萜烷组成、构型及有关参数表明, 有机质已进入成熟阶段, 主要表现在不大稳定的 $\beta\beta$ 型“生物萜烷”的消失。上述样品中的萜烷基本以稳定的 $\alpha\beta$ 型萜烷化合物为主, 各碳数的 $\alpha\beta$ 型萜烷的 $S/R + S$ 值均在0.5以上, 接近于热动力学平衡终点。值得指出, 其中川95井样品所代表的井段, 有机质已经成熟, 并正进入高成熟阶段, 萜烷的一些分子参数, 随着埋深的增加, 而呈现有一定规律的变化。

(1) 三环萜烷/五环萜烷比值, 由上到下有增加趋势。例如川95井由2993m至3530m, 三环萜烷/五环萜烷比值由0.58增加到0.79, 表明五环三萜烷可能裂解而向三环萜烷转化(图4)。

(2) T_m/T_s 随埋深增加而逐渐减小, 表明热稳定性稍差的 T_m , 随有机质成熟度增高, 向稳定的 T_s 转化(图5)。

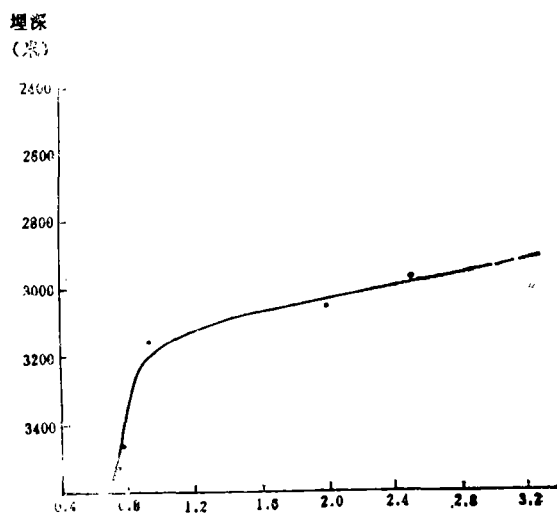


图4 川95井三环萜烷/五环萜烷比值与埋深关系图

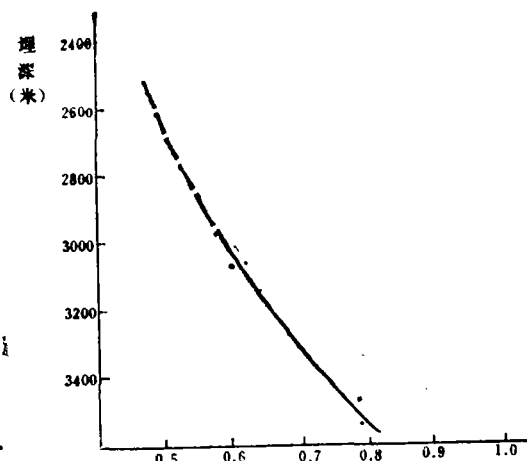


图5 川95井 T_m/T_s 比值与埋深关系图

2. 甾烷系列化合物的组成、构型和分布, 显示了有机质的热演化特征。

(1) 所有样品均存在一个完整的 C_{27} — C_{29} 的重排甾烷系列, 占甾烷总量的10%以上(表4)。众所公认, 在未成熟的生油岩中, 重排甾烷缺失或微含; 成熟的源岩中, 普遍存在重排甾烷, 它是由规则甾烷, 随成熟度增加在成岩作用过程中转化而来的。

(2) $\alpha\alpha\alpha-C_{28}(20S/20R)$ 、 $\alpha\alpha\alpha-C_{29}(20S/20R)$ 比值, 均在0.5以上, 反映了这些样品的有机质进入了成熟阶段。据实测 R^o , 川95井2993—3530m, $R^o = 1.40\%$; 川96井2550m, $R^o = 0.67\%$; 中12井2591—3671m, $R^o = 1.0$ — 1.2% , 证明这些有机质均

处于成熟阶段,川95井3400m以深,进入了高成熟阶段,与生物标记化合物的特征所反映的成熟度基本一致。

在本文编写过程中,得到成都地质学院宋振亚老师的大力帮助,在此表示感谢。

(收稿日期:1987年9月20日)

参 考 文 献

- 〔1〕姜乃煌等,1984,γ-羽扇烷及其地球化学意义,石油勘探与开发,第4期。
- 〔2〕尚慧芸等,1984,陆相盆地中新生代原油和生油岩中的藜烷和甾烷,石油与天然气地质,第3卷第1期。
- 〔3〕黄第藩等,1984,陆相有机质演化和成烃机理,石油工业出版社。

DISTRIBUTIVE CHARACTERS OF BIOMARKERS OF TRIASSIC COALY SEQUENCES IN THE SICHUAN BASIN

Tao Qingcai

(Southwest China Bureau of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

The author systematically analysed the biomarkers of Upper Triassic coal measures. Based on the composition and the distributive characters of the biomarkers, the depositional environment, the type of source material and the maturity of these coal measures are studied.

(上接第396页)

语,具备专业知识和丰富的实践经验,知识渊博和正确的学术观点;同时还必须具有自我牺牲精神和为本职工作的热情,努力开拓情报工作新领域,为找油找矿服务,为地方经济发展服务。

会议还听取了“情报专利应用”的报告,与会代表了解了专利的基本概念、专利文献的特点、专利情报的实用性及其法律状态。通过实际例子分析,更加深了认识,必须充分综合分析利用专利情报的概念,掌握专利文献寓技术、法律和经济三者为一体的特点,必将使我们今后的工作取得事半功倍的效益。

这次会议开得热烈紧凑,达到了预期的目的。

(吴尊白供稿)