

文章编号: 1001-6112(2000)04-0341-05

南祁连盆地石炭系可能 烃源岩的甾萜烷地球化学特征及意义

任拥军, 纪友亮, 李瑞雪

(石油大学 资源系, 山东 东营 257061)

摘要: 作者应用生物标记物分析技术, 结合其它地球化学资料, 对南祁连石炭系碳酸盐岩和泥岩进行了有机质生源构成、沉积环境、成熟度和生油潜力等方面的初步研究。研究结果表明, 该烃源岩发育的沉积环境为海相还原环境, 有机母质主要为低等水生生物兼有高等植物的混入, 有机质类型为腐殖-腐泥型和腐泥型, 有机质丰度高, 成熟度较高, 具有形成油气的有利条件。

关键词: 地球化学; 甾萜烷; 石炭系; 南祁连盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

近年来, 随着油气勘探领域的不断扩展, 我国对青藏高原的石油地质研究逐步展开, 并取得了初步成果。笔者曾参加了南祁连地区的野外及室内石油地质研究的部分工作。本文将主要依据该研究工作中所获得的有机地化分析资料, 对南祁连海相石炭系地层的有机质性质、成熟度及生油潜力进行初步探讨, 为该区更深入的石油地质研究和油气勘探提供一点信息。

1 概况

南祁连盆地地处祁连山系南部, 北侧与广泛发育前寒武系的中祁连相连, 南部以宗务隆山与柴达木盆地相邻。该区石炭系为以加里东褶皱构造带为基底的稳定陆表海沉积。此次研究样品采自青海省祁连县默勒地区。该区石炭系地层不整合于前泥盆系之上, 主要发育下统前黑山组、臭牛沟组和上统太原组(图1、图2)。其中臭牛沟组为台地相的碳酸盐岩和泥岩沉积, 是本文讨论的主要对象。岩性主要为灰黑色的沥青灰岩、生物灰岩与泥岩互层, 总厚度为181m。分析表明, 有机碳含量灰岩为0.32%~1.82%, 泥岩为0.98%~5.76%。按通常的有机质丰度指标, 它们均已达到好烃源岩标准。

2 甾、萜烷的组成特征

2.1 样品分析

所有样品粉碎至80目, 用氯仿进行48h索氏抽提, 抽提过程中加入适当的铜片以除去抽提物中的硫元素。将抽提物溶于过量的石油醚中, 静置24h后过滤, 不溶部分为沥青质, 可溶部分用硅胶-氧化铝柱色层分离方法分别用石油醚、二氯甲烷和氯仿/

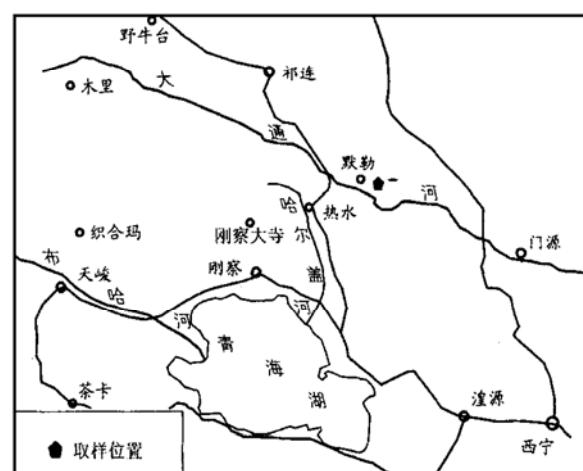


图1 研究区地理位置图

Fig. 1 Geographical location
map of the study area

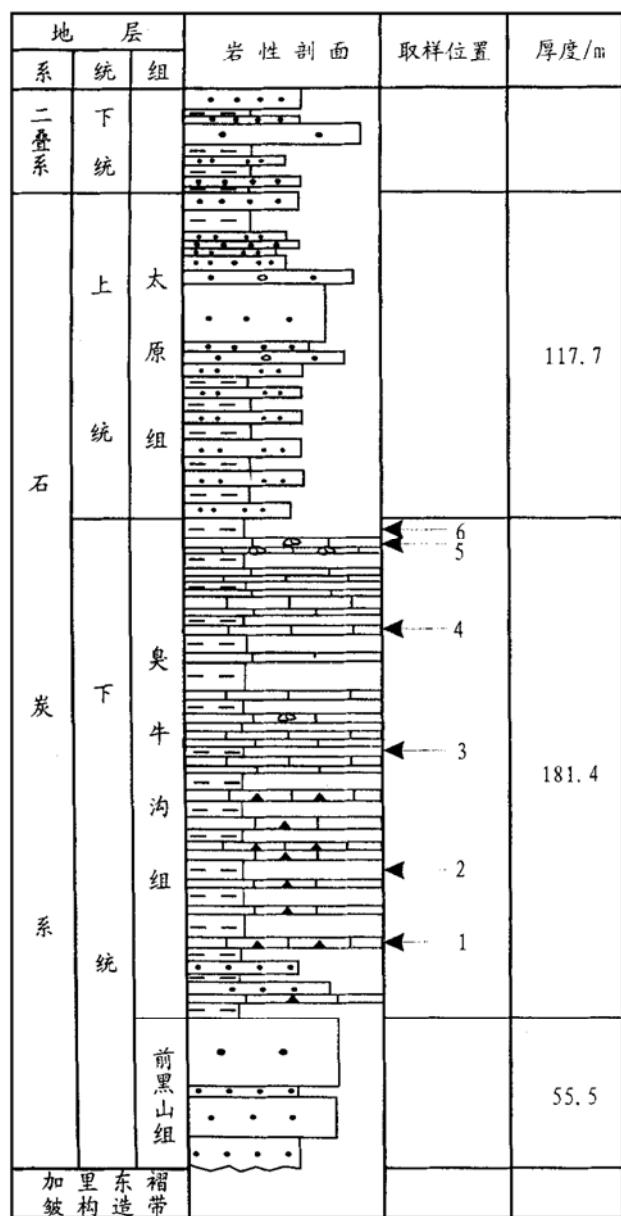


图 2 研究区石炭系地层剖面及采样位置

Fig. 2 The Carboniferous strata profile
and sampling places of the study area

乙醇混合溶剂冲脱饱和烃、芳烃和非烃。饱和烃组分的 GC-MS 分析条件为: HP 5890 ②GC/5970 MSD; 柱型 DB5-MS 60m × 0.25mm × 0.25μm; 气化室温度 320 °C; 程序升温初温 110 °C, 恒温 5min, 110 ~ 320 °C 升温速率 4 °C/min; 离子源温度 250 °C; 电子能量 70eV; 载气氦气, 线速 25cm/s; 采集方式全扫描(SCAN)/多离子检测(SIN)。

该剖面臭牛沟组可能烃源岩的甾、萜烷生物标记化合物的色-质联用分析结果见图 3。

2.2 露烷类组成特征

样品中检测到了 C₂₁~C₂₂ 孕甾烷系列、C₂₇~C₂₉ 规则甾烷系列、重排甾烷系列和 4-甲基甾烷系

列。规则甾烷含量最高, 占甾烷总量的 79%~86%; 其中 C₂₇ 和 C₂₉ 露烷含量相近, C₂₈ 露烷含量相对较低, C₂₇、C₂₈ 和 C₂₉ 20R 三峰构成“V”字型。4-甲基甾烷含量较高, 占甾烷总量的 7%~13%。重排甾烷和孕甾烷含量较低, 一般小于 5% (表 1)。此外, 样品中也检测出了少量的乙基甾烷和三甲基甾烷。

2.3 萜烷类组成特征

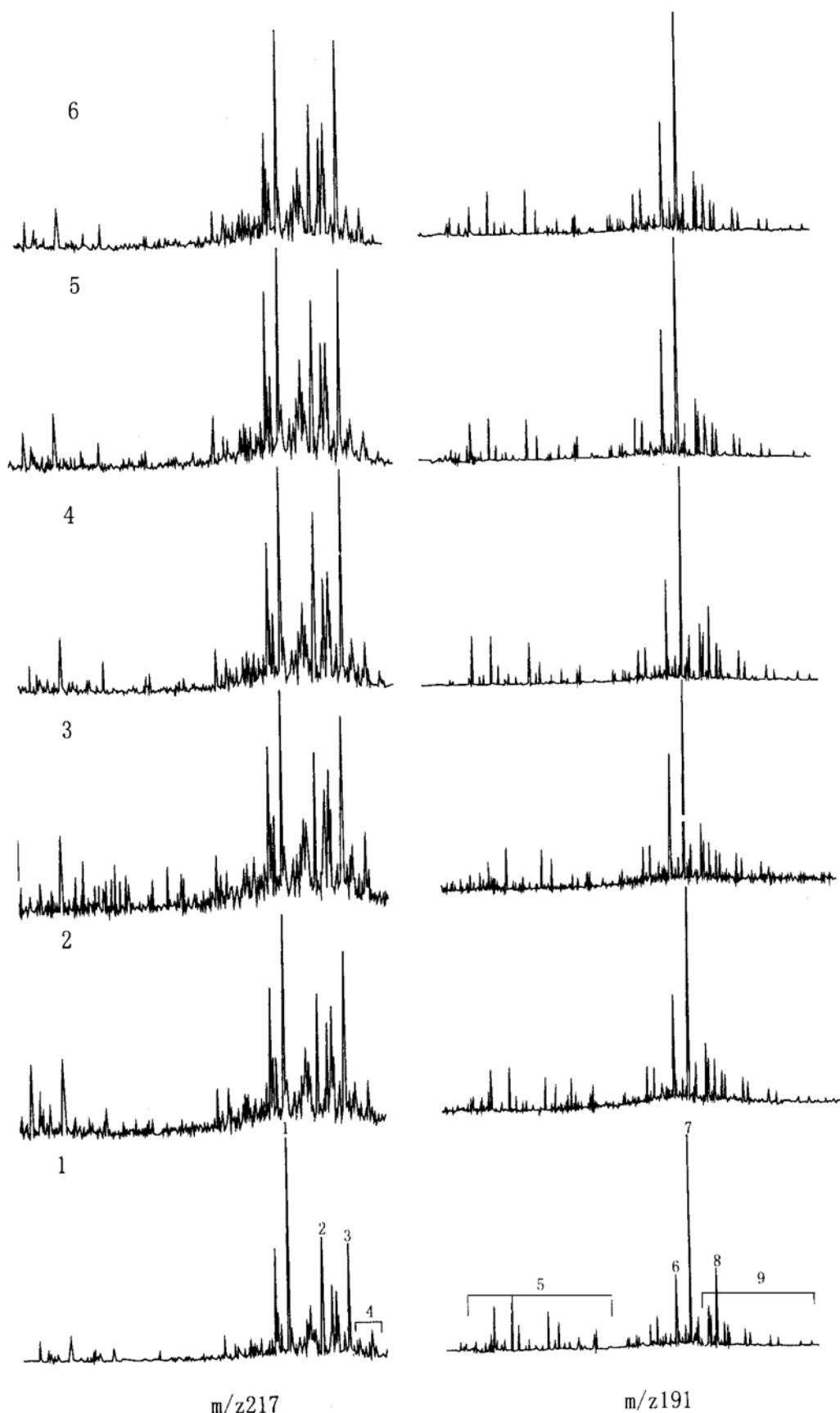
此次研究主要鉴定了以 m/z 191 为基峰的三环萜烷和五环三萜烷系列。样品中检测到了丰富的五环三萜烷系列, 主要包括 C₂₇~C₃₅ 的霍烷系列和伽马蜡烷。霍烷系列中 C₃₀ 霍烷含量最高, 其次是 C₂₉ 霍烷, C₃₁~C₃₅ 霍烷丰度较高并呈依次下降的趋势。伽马蜡烷的含量较高, 质量色谱图上有明显的峰出现。三环萜烷的丰度较霍烷低, 其碳数分布在 C₁₉~C₂₇, 并以 C₂₁ 或 C₂₃ 为主峰。萜烷类的相对组成参数见表 1。

3 讨论

3.1 有机母质与沉积环境

由于甾、萜烷类生物标记分子在经历漫长的地史演化后, 仍能保存其基本骨架, 因而其结构组成和某些特征分子能提供有机质生源构成、成熟度及古沉积环境等方面的信息。现代生物化学的研究成果表明, 露醇是甾烷的前生物。在动物和低等水生生物如藻类中, C₂₇ 露醇占优势; 而陆生高等植物类脂中, 主要是 C₂₉ 露醇。因而常用 C₂₇ 和 C₂₉ 原生甾烷的相对丰度来反映有机母质的生源构成。尽管国内外许多研究者发现 C₂₉ 露烷的生源构成极其复杂, 不仅可源于高等植物, 也可源于低等浮游生物(如蓝绿藻)^[1], 但是 C₂₇ 和 C₂₉ 原生甾烷的相对丰度仍不失为一项反映有机母质生源构成的良好参数。5a-C₂₇20R/5a-C₂₉20R 参数计算结果(表 1)表明, 所有样品都是以 C₂₇ 露烷占优势, 但优势不明显。这反映有机母质中既有丰富的水生生物, 又有一定比例的陆生高等植物输入。4-甲基甾烷主要的来源是甲藻和细菌^[2,3]。前已述及, 本区样品中均检测出了丰度相对较高的 4-甲基甾烷, 反映了藻类和细菌对有机质有明显贡献。

本区样品中三环萜烷/五环三萜烷值在 0.21~0.30 之间, (C₃₁~C₃₅) 升霍烷/C₃₀ 霍烷值在 0.72~1.20 之间, 大多数大于 1, 表明三环萜烷和 C₃₁~C₃₅

图3 南祁连石炭系臭牛沟组甾烷($m/z 217$)、萜烷($m/z 191$)质量色谱图1. $\alpha\alpha\alpha C_{27}20R$; 2. $\alpha\alpha\alpha C_{28}20R$; 3. $\alpha\alpha\alpha C_{29}20R$; 4. 4-甲基甾烷;

5. 三环萜烷;

6. $\alpha\beta-C_{30}$ 降霍烷; 7. $\alpha\beta$ 霍烷; 8. γ -蜡烷; 9. 升霍烷

Fig. 3 Mass chromatograms of steranes and terpanes in the Carboniferous

Chouniugou Formation of the South Qilian Basin

升霍烷丰度较高,反映海相还原环境和低等生物对有机质的明显贡献^[4]。伽马蜡烷/C₃₀霍烷值在0.20~0.44之间,比我国华北下古生界烃源岩中的值略大。伽马蜡烷是高盐度和强还原环境的特征生物标记物。在江汉盆地第三系原油中,伽马蜡烷/C₃₀霍烷值可高达1.26^[5]。从伽马蜡烷/C₃₀霍烷值来看,当时的海水盐度中等。总之,该区石炭系臭牛沟组可能烃源岩是一套在还原条件下沉积的以低等水生生物为主兼有高等植物输入的有利于成油的偏腐泥混合型源岩。有块样品(6号)的镜下鉴定结果中干酪根腐泥组含量高达97.7%,也说明这一点。

3.2 有机质的成熟度

在成岩作用和有机质成熟过程中,甾萜烷分子会发生“异构化反应”,如甾烷的 $\alpha\alpha\alpha$ 型向 $\alpha\beta\beta$ 型、霍烷的 $\beta\beta$ 型向 $\alpha\beta$ 和 $\beta\alpha$ 型的转换及侧链上R型向R+型的转化等。 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$ 和 $C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$ 是常用的甾烷成熟度参数。一般认为,生油门限(R_s 约为0.6%)两参数值约为0.25,到生油高峰(R_s 约为0.8%)达到平衡,前一比值达到0.52~0.55,后一比值达到0.7左右^[6]。但在碳酸盐岩等缺乏粘土矿物的岩石中,成熟度参数值一般偏低^[7]。由此看来,本区可能烃源岩已达到生油门限以上。升霍烷 $C_{32}22S/(22S + 22R)$ 值一般在进入成油门限时达到其平衡值,即0.6左右^[6]。本区样品的该参数也表明源岩已进入生油门限。 $T_m[C_{27}17\alpha(H)-三降霍烷]$ 的热稳定性比 $T_s[C_{27}18\alpha(H)-三降霍烷]$ 的要差,因而随成熟度的增加 $T_s/(T_m + T_s)$ 值

S型的差向异构化等。因此,这些不同化合物的相对组成成为衡量有机质成熟度的指标。样品的甾萜烷成熟度指标见表2。

$C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$ 和 $C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$ 是常用的甾烷成熟度参数。一般认为,生油门限(R_s 约为0.6%)两参数值约为0.25,到生油高峰(R_s 约为0.8%)达到平衡,前一比值达到0.52~0.55,后一比值达到0.7左右^[6]。但在碳酸盐岩等缺乏粘土矿物的岩石中,成熟度参数值一般偏低^[7]。由此看来,本区可能烃源岩已达到生油门限以上。升霍烷 $C_{32}22S/(22S + 22R)$ 值一般在进入成油门限时达到其平衡值,即0.6左右^[6]。本区样品的该参数也表明源岩已进入生油门限。 $T_m[C_{27}17\alpha(H)-三降霍烷]$ 的热稳定性比 $T_s[C_{27}18\alpha(H)-三降霍烷]$ 的要差,因而随成熟度的增加 $T_s/(T_m + T_s)$ 值

表1 南祁连石炭系甾萜烷生物标记物组成特征

Table 1 Compositional characteristics of the Carboniferous sterane and terpane biomarkers in the South Qilian Basin

样 品 号	层 位	岩 性	甾烷类化合物组成特征/%				原生甾烷相对组成/%			规则甾烷相对组成/%			萜烷类化合物组成特征/%			
			规 则 甾 烷	4-甲基 甾 烷	孕甾烷	重排 甾 烷	$5\alpha-C_{27}20R$	$5\alpha-C_{28}20R$	$5\alpha-C_{29}20R$	C_{27}	C_{28}	C_{29}	C_{29} 霍 烷 C_{30} 霍 烷	C_{31} 升 霍 烷 C_{30} 霍 烷	Σ 三环 萜 烷 C_{30} 霍 烷	Σ 五环 三萜 烷 C_{30} 霍 烷
1	C _{1c}	灰岩	79	9	6	6	1.08	0.79		34.6	29.5	35.9	0.66	1.08	0.22	0.22
2	C _{1c}	泥岩	92	9	6	3	1.08	0.87		35.1	29.6	35.0	0.67	1.15	0.21	0.23
3	C _{1c}	泥岩	83	9	5	3	1.06	0.79		33.4	29.9	36.7	0.55	1.08	0.36	0.21
4	C _{1c}	灰岩	80	13	4	4	1.10	0.81		33.8	30.2	36.0	0.65	1.20	0.20	0.21
5	C _{1c}	灰岩	79	7	9	5	1.32	1.11		36.6	28.0	35.4	0.64	1.17	0.20	0.24
6	C _{1c}	泥岩	86	7	4	3	1.22	0.76		35.9	30.0	34.1	0.48	0.72	0.44	0.30

表2 南祁连石炭系甾萜烷生物标记物成熟度参数

Table 2 Maturity parameters of the Carboniferous sterane and terpane biomarkers in the South Qilian Basin

样品号	层位	岩性	$C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$	$C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$	$C_{32}22S/(22S + 22R)$	$T_s/T_m + T_s$
1	C _{1s}	灰岩	0.36	0.39	0.57	0.42
2	C _{1s}	泥岩	0.34	0.42	0.58	0.42
3	C _{1s}	泥岩	0.32	0.39	0.63	0.42
4	C _{1s}	灰岩	0.38	0.42	0.59	0.39
5	C _{1s}	灰岩	0.36	0.40	0.61	0.44
6	C _{1s}	泥岩	0.33	0.38	0.65	0.39

逐渐升高,且这种变化可以一直持续到较高成熟阶段,约在生油阶段晚期(R_o 约为1.4%)该值达到0.5。同样, $T_s/(T_m + T_s)$ 对粘土催化剂反应也很敏感,在碳酸盐岩地层中具有较低的值^[6]。分析结果表明,本区样品中的该参数值在0.39~0.44间变化,尽管可能受岩性的影响而偏低,但无论如何也没有达到很高的演化阶段。经各种参数综合分析后认为,该组可能烃源岩有机质处于主要生油阶段。

3.3 烃源岩的成烃潜力

由以上的分析可以看出,南祁连盆地石炭系臭牛沟组可能烃源岩形成于海相还原环境,有机质丰度高,低等水生生物是其主要母质,有机质类型好,成熟度适中,处于主要生油阶段,因而具有良好的生油潜力。总之,南祁连地区海相石炭系地层是该区一套潜在的烃源岩层,在对该区进一步的油气勘探中应加以重视。

参考文献:

- [1] Brassell S C, et al. Palaeoenvironmental assessment for marine organic-rich sediments using molecular organic geochemistry [A]. Brooks J, Fleet A J. Marine petroleum source rocks[M]. Blackwell Scientific Publication, 1987.
- [2] Summons R E, et al. Dimosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 3075~3082.
- [3] 黄第藩,张大江,李晋超.论4-甲基甾烷和孕甾烷的成因[J].石油勘探与开发,1989,(3):8~15.
- [4] 张水昌.南方海相地层中生物标志化合物——细菌和藻类生物的贡献[M].北京:石油工业出版社,1993.155~174.
- [5] 曾凡刚,程克明.华北地区下古生界海相烃源岩饱和烃生物标志物地球化学特征[J].地质地球化学,1998,(3):25~32.
- [6] Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. Englewood Cliffs(New Jersey): Prentice Hall, 1993.
- [7] 陈建平,黄第藩.酒东盆地油气生成和运移[M].北京:石油工业出版社,1995.100~106.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND SIGNIFICANCE OF STERANES AND TERPANES IN THE CARBONIFEROUS POTENTIAL SOURCE ROCKS OF THE SOUTH QILIAN BASIN

REN Yong-jun, JI You-liang, LI Ruixue

(Department of Resources, University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China)

Abstract: The biological source constitution, sedimentary environment, maturity and oil-generating potential of organic matter in the Carboniferous carbonate rocks and mudstones of the South Qilian Basin is studied preliminarily by means of biomarker analysis technology combined with other geochemical data. The result reveals that the hydrocarbon source rocks were developed in marine reducing sedimentary environment, their organic mother material is mainly low-grade hydrobionts mixed with high-grade plants, and the organic material includes humic-sapropel and sapropel two types. The source rocks have high enrichment of organic matter and higher maturity, and possess favorable conditions to form gas and oil.

Key words: geochemistry; steranes and terpanes; the Carboniferous; the South Qilian Basin