文章编号:1001-6112(2007)02-0188-04

鸡西盆地下白垩统煤系 烃源岩生物标志物地球化学特征

高福红,高红梅,樊 馥 (吉林大学地球科学学院,长春 130061)

摘要: 应用气相色谱和色谱一质谱等分析方法,对鸡西盆地下白垩统煤系烃源岩的泥岩和煤岩生物标志物进行研究。结果表明,泥 岩正构烷烃为前高单峰型, 主峰碳为 C_{16} 或 C_{18} , Pr/Ph 分布于 1. 16~ 2. 90, Pr/nC_{17} 大于 1; 煤岩正构烷烃为后高单峰型, 主峰碳为 C_{23} 或 C_{22} , Pr/Ph 分布于 2. 86~ 11. 22, Pr/nC_{17} 为 2. 1~ 3. 33; 泥岩和煤岩 *OEP* 和 *CPI* 值集中在 1.0 附近, 已进入成熟阶段。生标中 泥岩三、四环萜烷/ C_{30} 藿烷比值为 2. 37~ 3. *Q*, C_{31} 22*S*/22(*S* + *R*) 值为 0. 57~ 0. 61, Ts/Tm 为 0. 47~ 0. 81, Y- 蜡烷/ C_{30} 藿烷为 0. 11~ 0. 34 之间, 规则甾烷内 $\alpha\alpha 20R$ 构型呈"V"型分布, 母质来源以水生生物为主, 形成于还原环境, 沉积介质咸化程度高, 有利于 有机质的保存和转化; 煤岩三、四环萜烷/ C_{30} 藿烷比值低于泥岩, C_{31} 22*S*/22(*S* + *R*) 值在 0.6 附近, Ts/Tm 和 Y- 蜡烷/ C_{30} 藿烷值极 低, 规则甾烷 $\alpha\alpha 20R$ 构型分布呈反"L"型, 母质来源以高等植物为主, 形成于氧化环境, 经历了较强的降解作用。 关键词: 泥岩; 煤岩; 生物标志化合物; 下白垩统; 鸡西盆地

中图分类号: T E122.1 文献标识码: A

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BIOMARKERS EXTRACTED FROM THE LOWER CRETACEOUS COAL MEASURES ROCKS IN JIXI BASIN

Gao Fuhong, Gao Hongmei, Fan Fu

(College of Earth Science, Jilin University, Changchun, Jilin 130061, China)

Abstract: By the Gas chromatography and the Gas chromatography-mass spectrogram analysis, the biomarkers in the Lower Cretaceous mud rocks and coals of coal measures from Jixi Basin were studied. The results indicate that *n*-alkanes in mud rocks show front single peak type, with the main peak carbons to be C₁₆ or C₁₈. The ratio of Pr/Ph is 2.86~ 11.22, Pr/n C₁₇ is larger than 1. The n-alkanes in coals show rear single-peak type, with the main peak carbons to be C22 or C23. The ratios of Pr/Ph and Pr/ n C17 are 2.86~11.22 and 2.1~3.33 respectively. The values of the OEP and CPI in both mud rocks and coals concentrale on 1. 0. The thermal evolution has reached maturation stage. The biomarkers in mud rocks show that the ratio of tricycle terpane plus tetracyclic terpane to C₃₀H is 2. 37~ 3. 62. The C³¹ 22S/22(S+R), Ts/Tm and G/C³⁰H are 0.57~0.61, 0.47~0.81 and 0.11~0.34 respectively. The aaa 20R homosteranes in mud rocks appears to be in asymmetrical "V" distribution. The analytic result of the biomarkers show the mud rocks coming mainly from aquatic organisms and depositing in reducing environment with more saline water, which is better for preservation and transformation of organics. The biomarkers in coals show that the ratio of tricycle terpane plus tetracyclic terpane to C30 H is lower than that in mud rocks. The ratio of $C_{31} 22S/22(S+R)$ is about 0.6, the Ts/Tm and G/C₃₀ H are very low. The aaa20R homosteranes of coals appear to be in inverted "L" distribution. The coals are mainly from higher plants, and deposit in oxidizing environment.

Key words: mud rock; coal; biomarkers; the Lower Cretaceous; Jixi Basin

收稿日期: 2006-05-25;修订日期: 2007-01-31。

作者简介: 高福红(1963-), 女(满族), 辽宁朝阳人, 副教授, 博士, 从事岩石学和油气地球化学研究。

基金项目: 国家油气资源战略选区专项(XQ-2004-07)。

鸡西盆地是我国东北地区具有油气显示的盆 地之一,煤田钻井过程中曾发生天然气井喷^[1,2]。 下白垩统为该区主要的烃源岩层系,属滨浅湖一沼 泽相沉积,烃源岩主要是煤系泥岩和煤岩,累计厚 度最大达 480 m,占地层总厚度的 40% 以上^[1,3]。 盆地勘探有效面积较小,主要集中在盆地南部平阳 镇凹陷和梨树镇凹陷区,已有研究证明下白垩统泥 岩和煤岩均为气源岩^[3,4]。大庆油田研究院曾对 鸡 D2、鸡参 1 和鸡 3 井部分油砂、泥岩和煤岩样做 过 GC/MS 分析,并进行了初步油源对比,结果显 示煤和泥岩均为油砂油源。盆地边缘及中部隆起 区(剥蚀比较严重)勘探程度相对较低,但下白垩统 含煤地层出露良好^[1]。本文对研究程度较低地区 的野外露头及部分井下样品进行对比研究,为下一 步油气勘探钻井提供依据。

1 样品采集及分析条件

野外露头样品采自鸡西盆地鸡东坳陷北部和 南部边缘以及梨树镇坳陷西部边缘的下白垩统剖 面(图1),相关分析在中国石油天然气股份有限公 司勘探开发研究院实验中心进行。井下样品的井 位分布于梨树镇坳陷中部,分析数据由大庆石油研 究院提供。

气相色谱分析在美国 HP- 5890GC 分析仪上 进行,色谱柱为弹性石英毛细柱 OV- 1(30m× 0.22 mm);检测器为氢火焰离子化监测器, 330℃;气化室为恒温 310℃;柱温为 100~ 310℃;速率为8℃/min;氢气为 30 mL/min;空气 为300 mL/min;分流为30mL/min。色谱一质谱



图 1 鸡西盆地下白垩统煤系烃源岩
 采样点及井下样品井位分布
 1. 盆地边界; 2. 构造分区线; 3. 井位及井号;
 4. 地名: 5. 泥岩采样点; 6. 煤采样点



分析在英国 FISONS MD800 上进行, 色谱柱为 HP- 5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程 序为饱和烃以 4 ℃/min 升温速率从 50 ℃升温到 220 ℃, 再以 2 ℃/min 从 220℃升温到 320 ℃。

2 族组分

泥岩饱和烃平均含量为 17.42%, 芳烃平均含 量为 42.21%, 饱/ 芳比范围比较大(0.09~4.72), 35.3% 的样品显示饱和烃馏分占优势的特征。煤 岩饱和烃平均含量为 14.14%, 芳烃平均含量 51.05%, 饱/ 芳比均小于 1, 芳烃馏分占优势; 非烃 和沥青质含量较低。井下样品的芳烃含量相对较 低, 沥青质含量较高。族组分分析结果反映了煤系 烃源岩的特点, 有机质演化程度达到成熟^[5.6]。

3 饱和烃气相色谱特征

3.1 泥岩饱和烃气相色谱特征

3.1.1 正构烷烃

泥岩正构烷烃的谱峰特征主要呈单峰型(图 2)。主峰碳为C₁₆, C₁₈或 C₂₇, 碳数分布范围为 C₁₂~ C₃₃, 轻重比 C₂₁⁻ / C₂₂⁺ 主要分布在 0. 89~ 3. 57, 以低 碳数同系物占优势, 反映烃源岩以水生低等生物输 入为主, 同时也有陆源高等植物的输入^[7]。(C₂₁ + C₂₂)/(C₂₈ + C₂₉)比值分布在 1. 3~ 4. 56之间, 表明其 高碳数同系物主要集中在 C₂₁ - C₂₇。表征有机质成 熟度的正构烷烃 *OEP* 值多集中于0. 92~ 1. 08 之间, 碳优势指数 *CPI* 值分布于 1. 05~ 1. 19 之间, 奇偶优 势不明显, 显示成熟有机质特征^[7]。井下样品和露



图 2 鸡西盆地下白垩统烃源岩中正构烷烃分布

Fig. 2 Distribution of *n*-pentane in the source rocks of the Lower Cretaceous in Jixi Basin

头样品值没有差别, 具有很大可比性。 3.1.2 类异戊间二烯烷烃

井下和露头泥岩姥植比(Pr/Ph)均分布于 1.16~2.9区间,显示姥鲛烷优势,表明这些样品 中有机质形成于较还原环境^[7,8]。Pr/n Cu7和Ph/ n Cu8能较好地反映有机质的降解程度,一般降解较 严重的样品其姥鲛烷和植烷的相对丰度会大于其相 邻的正构烷烃^[5]。本文中井下和露头样品 Pr/n Cu7 和 Pr/n Cu8分别分布于 0.54~1.67和 0.09~0.83。 3.2 煤岩饱和烃气相色谱特征

3.2.1 正构烷烃

煤岩正构烷烃的峰型主要为单峰型(图 2),露 头样品主峰碳为 C₂₃ 或 C₂₂, 井下样品为 C₁₆ 或 C₁₁, 碳数分布范围相似,为 C₉ — C₃₅。轻重比 C₂₁-/ C₂₂+为0.69~2.1,反映煤岩有机质的母质来源以 陆源高等植物输入为主,也有大量低等水生生物的 输入^[6,7]。(C₂₁+C₂₂)/(C₂₈+C₂₉)值分布在1.83~ 2.75 之间,高碳数同系物主要分布在 C₂₁ = C₂₇之 间。煤岩气相色谱分析所显示的大量低碳数同系 物的存在,可能是在母质沉积时有低等生物的输 入,也可能与煤对重烃类较强的吸附有关^[9]。成熟 度参数 *CPI*为1.27~1.30,*OEP*多分布于 1.07~ 1.16 之间,奇偶优势不明显,烃源岩已达成熟阶 段^[7]。与井下样品相比,露头样品除了主峰碳更偏 向于后峰型外,其它参数基本相似。

3.2.2 类异戊间二烯烷烃

井下和露头煤岩的 Pr/ Ph 均为 3.06~11.93,

呈明显的姥鲛烷优势,表明煤岩中有机质形成于氧 化条件(水体较浅)下,且为陆源植物的输入^[8,10]。 准噶尔盆地侏罗系以陆源植物为主要母质输入类 型的烃源岩、煤岩及原油物质的 Pr/Ph 值分布在 2.86~11.22 之间^[5],与本次研究样品相似。 Pr/n Ctr均分布在 2.1~3.33,反映了该煤岩样曾 经遭受过强烈的降解过程,使正构烷烃的相对丰度 显著降低^[5]。

4 生物标志化合物特征

4.1 泥岩的生物标志化合物特征

4.1.1 萜烷

在m/z191 质量色谱图(图 3a)中, 三环萜烷和 霍烷系列化合物的相对丰度大小和分布特征受沉积 环境和母质类型控制^[6],(三环+四环萜烷)/C³⁰ 藿 烷比值分布在2.37~3.62之间,这种分布特征与我 国较咸化古环境的地质样品相似。反映有机质成熟 度参数的C³¹22S/22(S+R)值分布区间为0.57~ 0.61,Ts/Tm为0.47~0.81,均显示成熟有机质特 征;Y- 蜡烷主要反映沉积水介质条件,特别是盐 度^[11],高Y- 蜡烷常能指示有机质沉积时的强还原 超盐度环境^[6,7,12],泥岩Y- 蜡烷/C³⁰ 藿烷分布在 0.11~0.34之间,井下略高于露头。

4.1.2 甾烷

根据泥岩饱和烃 m/z217 质量色谱图(图 3b), 泥岩甾烷系列化合物以规则甾烷为主,含有一定量 的重排甾烷,规则甾烷内aaa 20R构型的C27, C28 和



图 3 鸡西盆地下白垩统烃源岩甾、萜烷质量色谱

Fig. 3 Triterpane (m/z 191) and Sterane (m/z 217) chromatograms in the source rocks of the Low er Cretaceous in Jixi Basin

Table1	The analytical data of biomarker in the source marks of the Lower Cretaceous in Iivi Basin
Table	The analytical data of biolikitke in the source focks of the Lower Cretacous in Jixi Dash

样品编号	岩性	(三环+ 四环 萜烷)/C ₃₀ H	Ts/Tm	G/C ₃₀ H	$C_{31} 22S/22(S+R)$	(孕+升孕甾 烷)/C27甾烷	C ₂₇ 重排/ C ₂₇ 甾烷	C ₂₉ aaS / (S+ R)	$\begin{array}{c} C_{29}\beta\beta /\\ (\beta\beta + \ \alpha\alpha) \end{array}$	αα <i>R</i> C ₂₇ / C ₂₉	αα <i>R</i> C ₂₈ / C ₂₉
JP- R- 08	泥岩	2.38	0.79	0.15	0.58	0.48	0.32	0.42	0.37	0.76	0.42
JP- R- 12	泥岩	2.37	0.81	0.13	0.57	0.48	0.34	0.43	0.38	0.78	0.42
JP- R- 24	泥岩	3.62	0.47	0.11	0.61	0.88	0.34	0.43	0.38	0.86	0.36
鸡 D2	泥岩		0.75	0.45				0.31	0.31	0.98	0.70
JP- R- 18	煤	0.53	极低	极低	0.60	0.14	0.14	0.57	0.31	0.06	0.09
JP- R- 30	煤	0.15	0.07	极低	0.61	0.07	0.04	0.53	0.39	0.05	0.17
鸡参1	煤		0.06	0.09				0.42	0.32	0.41	0.21

C₂₉的组成分布均为"V"分布(C₂₇> C₂₈< C₂₉),具 有明显的C₂₇优势, ααα20RC₂₇/C₂₉为0.76~0.98, αααRC₂₈/C₂₉为0.36~0.70, 井下略高于露头,指 示水生低等浮游生物和藻类有机质的输入^[13,14]。

表 1 中 C₂₉ ααα 20S/20(S+ R) 值和 C₂₉ α^{ββ/}(αα + $\beta\beta$) 值是较理想的有机质演化程度参数^[15],其比 值分别在 0. 31~ 0. 43 和 0. 31~ 0. 38 之间,井下样 品略低于露头,反映成熟有机质的特征,样品经历 过较强异构化过程^[5]。样品中检测出了较高孕甾 烷和升孕甾烷(图 3b),孕甾烷系列的高低代表着 沉积 水体 的咸 化程度 及生物降解作用的强 度^[6,16],主要归属藻类生源^[7],其与 C₂₇ 甾烷的比值 分布于 0. 48~ 0. 88(表 1),说明样品与某些菌藻类 低等生源输入有关,沉积时水体咸化程度较高,并 经历了较强的生物降解作用。C₂₇ 重排甾烷/C₂₇ 甾 烷为 0. 32~ 0. 34,反映样品沉积时陆源粘土矿物 和陆源有机质的淡水输入不充分^[6]。

4.2 煤岩生物标志化合物特征

4.2.1 萜烷

根据煤岩饱和烃 m/z191 质量色谱(图 3c), C3122S/22 (S+ R)值均在 0.6 附近,反映煤岩已达 成熟。Ts/Tm 既受成熟度的影响,又受环境的影 响^[6,7],井下和露头样品Ts/Tm 和 Y- 蜡烷/C30 藿烷 比值极低,(三+ 四环萜烷)/C30 藿烷也明显低于泥 岩,反映煤岩陆源沼泽相的特征^[6],来源于水体比较 开阔(盐度相对较低)、较动荡的淡水环境^[6,7]。 4.2.2 甾烷

在煤岩饱和烃 m/z 217 质量色谱(图 3d) 中, 甾 烷系 列化合物以规则甾烷为主, 规则甾烷内 aaa 20R构型的 C27, C28 和 C29 的组成分布呈反"L" 型(C27 < C28 < C29), 具有明显的 C29 优势, aaa 20RC27 / C29和 aaa 20R C28 / C29 井下样品略高于 露头, 比值较低, 指示煤岩母质具有丰富的陆生高 等植物来源。但也有专家认为, C29 甾烷来源于藻 类低等水生生物, 不一定代表高等植物的输 $\lambda^{[3, 17, 18]}$.

露头和井下样品的 C₂₉ ααα 20*S*/20(*S* + *R*) 和 C₂₉αββ/(α₄+ ββ)值基本无差别(表 1),同泥岩一 样,有机质已进入成熟阶段,且样品也经历了较强 的异构化过程^[5]。(孕甾烷+升孕甾烷)/C₂₇ 甾烷 的含量既可以指示沉积水体的咸化程度,也可以反 映成熟度^[6]。本文中泥岩和煤岩的成熟度基本一 致,但是煤岩孕甾烷系列含量明显低于泥岩(图 3, 表 1),反映煤岩沉积环境的盐度低于泥岩。煤岩 中 C₂₇重排甾烷/C₂₇ 甾烷比值极低,表征陆源粘土 及淡水的输入更少,湖盆是处于一种外来的淡水注 入更加贫乏的水体环境^[6]。这可能与早白垩世海 侵事件的海水输入有关。

5 结论

1) 所研究的泥岩和煤岩样品均经历了较高的 热演化, 已进入了大量生烃的成熟阶段。

2) 泥岩成烃母质主要来源于低等水生生物,同时也有陆生高等植物的输入;煤岩有机质主要为陆生高等植物来源,同时又有大量低等水生生物的输入,有机母质类型较好。

3)煤岩的沉积环境属于较氧化环境,样品曾经 遭受过较强烈的降解作用,淡水输入比较贫乏,这 可能与早白垩世海侵事件的海水输入有关;泥岩为 还原环境,水体咸化程度要比煤岩高,更有利于有 机质的保存和转化;相对来说煤岩和泥岩呈互层 状,反映古环境水体处于氧化一还原交替、过渡 状态。

4) 通过对下白垩统烃源岩可溶有机质中饱和 烃及生物标志化合物的初步讨论比较, 井下和露头 样品反映信息情况基本一致, 具有很好的可比性。 因此, 对油气勘探钻井薄弱地区进行露头研究具有 很大意义。从有机质生源构成、沉积环境和成熟度 考虑, 鸡西盆地都具有较好的油气勘探潜力。

(下转第198页)

约, 产生了分类聚集作用。因此, 本区油气勘探中 应加强和深化沉积微相的研究。

参考文献:

- 1 贾承造,魏国齐,姚慧君等.塔里木盆地构造演化与区域构造 地质[M].北京:石油工业出版社,1995.1~174
- 2 秦建中.青藏高原羌塘盆地油源及运移过程[J].石油实验地 质,2006,28(5):450~457
- 3 王玉华,侯启军.柴达木盆地北缘地区中新生代地层油气生成 与资源评价[M].北京:科技出版社,2004.361~378
- Dzou L I, Hughes W B. Geochemistry of oils and condensates,
 K. Field, offshore Taiwan: a case study in migration fractionation.
 [J]. Org Geochem, 1993, 20(4): 437~462
- 5 赵孟军,张水昌. 塔里木盆地天然气成因类型及成藏条件[J]. 中国石油勘探,2001,6(2):27~31
- 6 赵孟军,黄第藩.初论原油单体烃同位素分布特征与生油环境 之间的关系[J].地球化学,1995.42(3):255~260
- 7 戴金星. 从碳、氢同位素组成特征剖析柯克亚油气田的油气成

因[J]. 石油勘探与开发, 1989, 16(6): 18~23

- 8 唐友军,侯读杰,肖中尧.柯克亚油田原油地球化学特征和油源 研究[J].矿物岩石地球化学通报,2006,25(2):160~164
- 9 黎茂稳.油气二次运移研究的基本思路和几个应用实例[J]. 石油勘探与开发,2000,27(4):11~19
- 李贤庆,侯读杰.应用含氮化合物探讨油气运移和注入方向[J].石油实验地质,2004,26(2):200~205
- 11 彼德斯 K E,莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南[M].姜乃 煌译.北京:石油工业出版社,1995.1~236
- 12 Mango F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum: a kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 1315~ 1323
- 13 Larter S R, Mills N. Phase-controlled molecular fractionations in migrating petroleum charges[A]. In: England W A, Fleet A J, eds. Petroleum Migration[M]. London: The Geological Society, 1991. 137~ 148
- 14 Curiale J A, Bromley B W. Migration induced compositional changes in oils and condensates of a single field[J]. Org Geochem, 1996, 24(12): 1097~ 1114

(上接第 191 页)

参考文献:

- 王建国, 王林凤. 鸡西含煤沉积盆地早期油气勘探[J]. 中国海 上油气, 1999, 15(2): 120~126
- 2 张 健,王彦霞.鸡西煤田煤层气开发可行性分析[J].煤炭技 术,2004,23(3):104~106
- 3 刘桂荣,胡善亭.鸡西煤田沉积体系与煤成气的分布[J].黑龙 江矿业学院学报,1994,4(2):12~17
- 4 胡善亭,王英哲,刘桂荣等. 鸡西煤田煤成气赋存规律[J]. 东 北煤炭技术,1994,(2):45~48
- 5 孟仟祥,房 嬛,徐永昌等. 柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 729~736
- 6 王玉华,侯启军,孙德君等.柴达木盆地北缘地区中新生代地层 油气生成与资源评价[M].北京:科学出版社,2004.257~267
- 7 Pters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice H all, 1993. 120~ 159
- 8 苗建宇,周立发,邓 昆等.新疆北部中二叠统烃源岩有机质与 沉积环境的关系[J].地球化学,2004,33(6):551~660
- 9 赵长毅,程克明.煤成油排驱主要制约因素[J].科学通报, 1997,42(16):1755~1758
- 10 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥等. 塔里木盆地侏罗系煤岩热模拟生

物标志化合物特征研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 724~728

- 王传刚, 王铁冠, 陈建平等. 对准噶尔盆地东部彩南油田侏罗 系油藏原油族(组) 群类型的认识[J]. 石油实验地质, 2003, 25 (2):183~189
- 12 Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, et al. Peculiatities of salt lake sediments as potential source rocks in China[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 119~ 126
- Ahmed M, Smith J W, George S C. Effects of biodegradation on Australian Permian coals[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 1311~1322
- 14 袁彩萍, 徐思煌, 贾霍甫等. 渤海湾盆地东营凹陷孔店组烃源
 岩特征研究 JJ. 石油实验地质, 2006, 28(2): 177~181
- 15 马安来,张水昌,张大江等.东营凹陷草桥油田生物降解原油 沥青质钌离子催化氧化研究:生标分布及地质意义[J].石油 实验地质,2005,27(3):288~292
- 16 谢邦华, 王兰生, 张 鉴等. 龙门山北段烃源岩纵向分布及地 化特征[J]. 天然气工业, 2003, 23(5): 21~24
- 17 Sari A, Bahtiyar I. Geochemical evaluation of the Besikli oil field Kahta Adiyama Turkey [J]. Marine and Petroleum Geology. 1999, 16: 151~ 161
- 18 Grantham P J. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil [J]. Organic geochemistry, 1986, 9: 1~ 10