

文章编号: 1009-3850(2010)04-0104-05

黔北地区下志留统龙马溪组烃源岩生物标志物

林家善¹, 谢 渊¹, 刘建清¹, 赵 瞻¹, 景小燕²

(1. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081; 2. 中国石化 西南油气分公司勘探开发研究院, 四川 成都 610081)

摘要:应用气相色谱和色谱-质谱分析技术,对黔北地区下志留统龙马溪组烃源岩的甾烷和萜烷进行测试分析。结果表明,正构烷烃为后单峰型,主峰碳为 $C_{22} \sim C_{30}$, Pr/Ph 值为 $0.48 \sim 0.64$, Pr/nC_{17} 为 $1.35 \sim 4.22$, Ph/nC_{18} 为 $0.92 \sim 0.97$ 。甾烷中,具孕烷系列的异常高值, C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 呈规则甾烷“V”字型分布($C_{27} > C_{28} < C_{29}$),具明显的 C_{27} 优势,甾烷/藿烷比值为 $0.57 \sim 0.71$ 。萜烷类中具三环萜烷高值,低升藿烷,高伽马蜡烷指数特征。成熟度方面, $OPE < 1$, $Ts/(Ts + Tm)$ 分布在 $0.42 \sim 0.48$ 之间, $C_{31}22S/(S + R)$ 值为 $0.6 \sim 0.66$, $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 在 $0.56 \sim 0.58$ 之间,反映出龙马溪期明显的水体分层和高还原环境。有机质主要来源于浮游水生生物和藻类,并经历了一定的生物降解过程。烃源岩的热演化已进入高成熟-过成熟阶段。

关键词: 黔北地区; 龙马溪组; 烃源岩; 生物标志物

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

自上世纪 80 年代初发现著名的“麻江古油藏”以来,黔中及周缘地区一直是我国油气地质油气勘探重点地区之一。然而多年的油气勘探工作并未取得实质性的进展,对许多与油气相关的重大地质问题争议较大^[1]。加强该地区的烃源岩研究工作十分迫切。

下志留统龙马溪组泥页岩在扬子地区普遍发育,其有机碳含量高,是南方海相碳酸盐岩地区的重要烃源岩。本文从可溶有机质角度探讨了其沉积环境、生源构成和热演化程度,为在该地区进一步开展油气勘探工作提供地球化学依据。

1 烃源岩基本地球化学特征

1.1 有机质丰度

龙马溪组烃源岩的有机碳含量,为 $0.61\% \sim 3.28\%$,平均可达 1.96% ,其中 $2/3$ 的样品有机碳含量大于 1% (表 1)。然而如此高的有机碳含量其

氯仿沥青“A”和总烃含量却很低。氯仿沥青“A”为 $6 \sim 1332 \times 10^{-6}$,平均仅为 274.22×10^{-6} ,绝大多数样品的氯仿沥青“A”含量低于 500×10^{-6} ,且其值变化大、分布极不均匀。总烃含量亦是如此。

有机碳评价标准往往与氯仿沥青“A”和总烃含量难以相符,马力等(2005)的研究也表明了这一点^[1]。一方面,地表样品长期遭受风化淋滤导致烃类的大量流失;另一方面,研究区的烃源岩成熟度高($VRo > 1.5$,表 1),在地质演化过程中烃类大部分已排出。

1.2 有机质类型

从干酪根煤石学鉴定成果来看,龙马溪烃源岩主要由无定形腐泥体组成,含量在 $60\% \sim 84\%$ 之间,平均为 66.67% ;次为沥青体。这些组分主要来自低等水生生物;另有含量约 10% 的海相镜质体及惰质组。有机质类型为 I - II1 型,反映出原始生烃母质为以藻类和浮游水生生物为主的海相有机质

收稿日期: 2010-06-17

作者简介: 林家善(1982-),男,助理工程师,主要从事石油地质研究工作

资助项目: 中国地质调查局《雪峰山西侧地区海相油气地质调查》项目(资[2007]035-05)

表 1 黔北地区下志留统龙马溪组基础有机地球化学数据

Table 1 Organic geochemical data for the Lower Silurian Longmaxi Formation in northern Guizhou

样品编号	岩性	有机碳含量/%	氯仿沥青“A”/ $\times 10^{-6}$	总烃含量/ $\times 10^{-6}$	干酪根类型	等效镜质体
XJP45SY1	灰黑色页岩	0.65	52	19.16	I	1.51
XHP2SY1	碳质页岩	3.21	41	22.55	II 1	1.81
DBP28SY1	黑色页岩	2.12	357	261.79	II 1	2.58
DBP28SY2	黑色页岩	3.19	1332	741.66	II 1	1.62
DBP28SY3	黑色页岩	3.28	244	156.28	II 1	2.02
DBP29SY1	黑灰色页岩	2.51	6	2.44	II 1	2.06
DBP29SY2	黑灰色页岩	1.32	420	105.00	II 1	1.82
DBP30SY1	深灰色页岩	0.72	6	2.25	II 1	2.15
DBP30SY2	深灰色页岩	0.61	10	6.41	II 1	2.07

注: VRo 等效镜质体反射率,换算关系: $VRo = 0.668 \times Rb + 0.346$ (据刘德汉,1994)

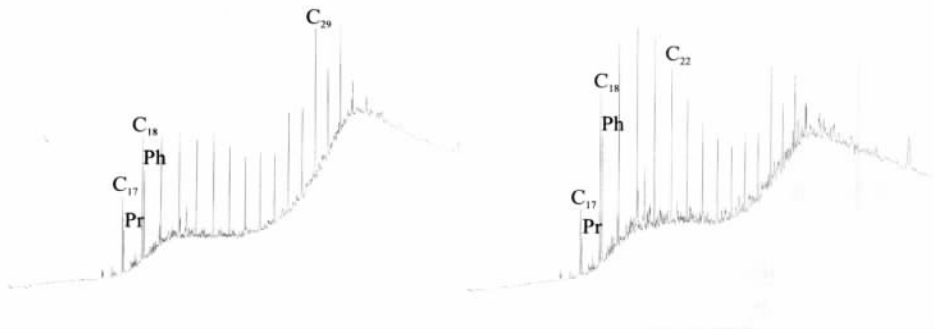


图 1 龙马溪组烃源岩饱和烃气相色谱

Fig. 1 Gas chromatograms of the saturated hydrocarbons in the source rocks from the Longmaxi Formation

特征,同时也有少量的叶线体植物的输入。

2 生物标志化合物特征及讨论

2.1 饱和烃色谱特征

1. 正构烷烃特征

龙马溪组烃源岩抽提物饱和烃色谱以单峰型为主(图 1), 主峰碳范围跨度大为 $C_{22} \sim C_{30}$, 显示后峰型特征, 可能是生物降解及高的热演化所致。($nC_{21} + nC_{22} / (nC_{28} + nC_{29})$ 分布在 0.81 ~ 1.47 之间, 表明母质输入以菌藻类等低等水生生物为主。

2. 无环类异戊间二烯烃

Tissot 等(1979) 建立了姥鲛烷和植烷的生成模式: 姥鲛烷(Pr) 和植烷(Ph) 同源於植醇, 在含氧条件植醇形成姥鲛烷, 在缺氧条件下植醇被还原成植烷。样品的 Pr/Ph 值在 0.48 ~ 0.64 之间, 呈明显的植烷优势, 表明有机质形成于还原环境。Pr/ nC_{17} 、Ph/ nC_{18} 能够较好地反映有机质的降解作用, 一般受降解作用影响的样品其姥鲛烷和植烷的相对丰度会大于与其相邻的正构烷烃。该地区 Pr/ nC_{17} 的分布区间为 1.35 ~ 4.22, Ph/ nC_{18} 为 0.92 ~ 0.97, 反映出

样品曾经受过一定程度的生物降解过程。

2.2 甾烷类化合物

根据饱和烃 m/z 217 质量色谱(图 2a), 甾烷类化合物以 $C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾烷为主, $C_{21} \sim C_{22}$ (升) 孕甾烷含量丰富, 并检测出了一定量的重排甾烷。 $\alpha\alpha\alpha 20 R$ 构型的 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 呈“V”字型分布($C_{27} > C_{28} < C_{29}$), 具明显的 C_{27} 优势, $\alpha\alpha\alpha 20 RC_{27} / C_{29}$ 为 1.08 ~ 1.41(表 2)。一般认为 C_{27} 、 C_{28} 规则甾烷主要来源于低等水生藻类, 而 C_{29} 甾烷既可来源于藻类也可来源于高等植物^[2], 然而在早古生代陆生围管植物尚未出现^[3]。张水昌等(2001) 在塔里木盆地震旦系、寒武系烃源岩抽提物中发现了含量的 C_{28} 甾烷, 占 $C_{27} \sim C_{29}$ 的 20% ~ 26%, 并指出 C_{28} 规则甾烷主要来源于硅藻^[4], 研究区 C_{28} 在规则甾烷中的含量在 26% 以上。可见研究区下志留统龙马溪组烃源岩的规则甾烷主要来源于低等水生浮游生物和藻类。

样品中均检测出了较高的孕甾烷和升孕甾烷。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^[5], 主要归属于藻类生源^[6], 其与 C_{27} 规则甾烷的比值异常高, 分布在 0.9 ~ 7.13 之

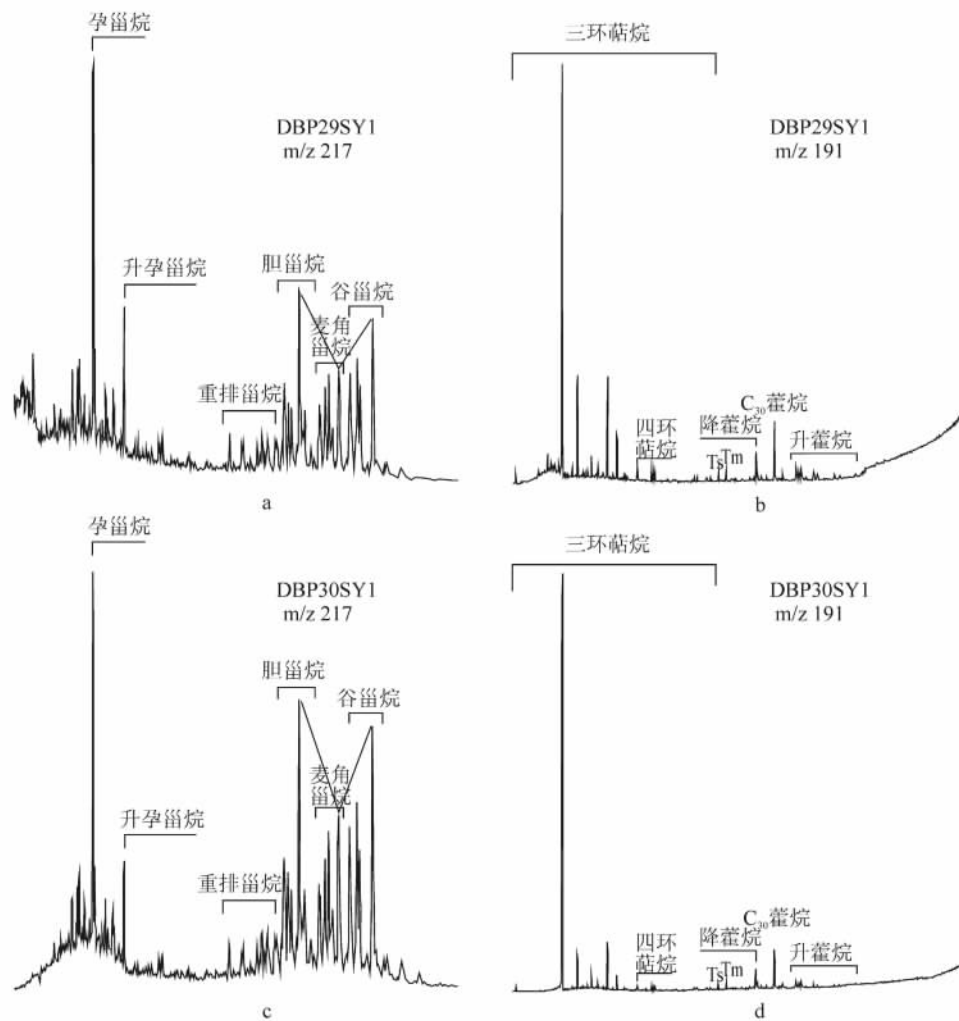


图2 黔北地区下志留统龙马溪组烃源岩甾烷、萜烷质量色谱

Fig.2 Mass chromatograms of the steranes and terpanes in the source rocks from the Lower Silurian Longmaxi Formation

表2 志留系龙马溪组烃源岩甾烷、萜烷生物标志物参数

Table 2 Biomarkers data for the steranes and terpanes in the source rocks from the Lower Silurian Longmaxi Formation

样品编号	规则甾烷/%			$C_{27}/\alpha\alpha\alpha$ $20 R C_{29}$	(孕+生孕) $/C_{27}$ 甾烷	规则甾烷 /藿烷	三环萜烷 /藿烷	Σ 升藿烷 $/C_{30}$ 藿烷	$G/G_{30}H$
	C_{27}	C_{28}	C_{29}						
DBP28SY1	37.7	27.9	34.5	1.41	7.13	0.64	26.78	0.31	0.97
DBP29SY1	33	27.7	39.3	1.15	1.46	0.57	5.23	0.58	1.35
DBP30SY1	32.7	26.7	40.6	1.08	0.90	0.71	3.24	0.41	1.10

间(图2a、图2c,表2),这一方面可能是沉积水体咸化程度高,另一方面可能是样品经历了较强生物降解作用,导致重排甾烷及规则甾烷含量下降,从而表现出孕甾烷系列的异常高。

规则甾烷/藿烷能较好的反映真核生物(主要藻类和高等植物)与原核生物(细菌)对源岩的贡献^[6~8]。研究区样品的规则甾烷/藿烷比值较高,介于0.57~0.71之间,反映原核生物贡献更大,而藻类也占较大的生源比例。

2.3 萜烷类化合物

1. 三环萜烷

烃源岩抽提物中普遍含异常高的三环萜烷,三环萜烷/ C_{30} 藿烷值为3.24~26.78(表2)。通常认为三环萜烷来源于藻类和细菌,而且热稳定性好于五环萜烷。研究区的热成熟度较高,这就造成了三环萜烷含量异常高值。三环萜烷的碳数分布范围为 $C_{21} \sim C_{29}$,缺失 C_{27} ,以 C_{21} 或 C_{23} 为主峰。研究表明 $C_{19} \sim C_{45}$ 三环萜烷具强抗生物降解能力,甚至当藿烷受到破坏时也能存在^[6],这就合理地解释了研究区出现三环萜烷异常高值的现象。

表3 志留系龙马溪组烃源岩生物标志物成熟度参数

Table 3 Maturity data for the biomarkers in the source rocks from the Lower Silurian Longmaxi Formation

样品编号	饱和和炔色谱		Ts/(Tm + Ts)	C ₃₁ 22S/(S + R)	C ₂₉ 20S/(S + R)	C ₂₉ ββ/(ββ + αα)
	OEP	CPI				
DBP28SY1	1. 85	1. 42	0. 48	0. 66	0. 38	0. 58
DBP29SY1	0. 86	1. 05	0. 42	0. 60	0. 40	0. 56
DBP30SY1	0. 85	0. 96	0. 45	0. 61	0. 38	0. 58

2. 藿烷系列

绝大多数学者认为藿烷系列化合物主要来源于原核生物。尤其是升藿烷(C₃₁ ~ C₃₅) 被认为是来自细菌藿烷四醇和一般存在于原核生物中的其它多功能团 C₃₅藿烷类化合物,高含量的 C₃₅升藿烷可能与沉积环境中强烈的细菌活动有关^[6]。

本区藿烷类化合物的分布均以 C₃₀藿烷含量最高,升藿烷分布在 C₃₁ ~ C₃₃之间,均未检测出 C₃₄、C₃₅升藿烷,Σ升藿烷/C₃₀藿烷比值小,介于 0. 31 ~0. 58 之间。在海相石油中低含量的升藿烷分布,指示沉积期的氧化环境^[6,9]。这显然与龙马溪组沉积时的地质背景不相符。Peters 和 Moldowan(1991) 认为升藿烷指数是随成熟度增加而减小^[6],这种解释更加符合研究区的实际情况。

3. 伽马蜡烷指数

伽马蜡烷是一种 C₃₀的三萜烷,由四膜虫醇还原而成。伽马蜡烷在多数原油及氯仿抽提物中至少以痕量存在,但是大量的伽马蜡烷指示有机质沉积时的强还原超盐度环境(Moldowan 等,1985; 傅家谟等,1986) 。目前伽马蜡烷指数的应用多限于对古环境盐度的研究,而对于指示氧化-还原应用的研究鲜有报道。黔北地区龙马溪组的伽马蜡烷指数为 0. 97 ~1. 35,该较高值可以与塔里木盆地的寒武系烃源岩(伽马蜡烷指数 >0. 8) ^[4] 类比,反映龙马溪期的沉积水体分层和高还原环境,这种环境十分有利于生物的保存。

2.4 指示成熟作用

由于早古生代及更老的地层中无镜质组组份,因此合理的选取生物标志物参数来指示烃源岩的成熟作用就显得十分的必要。

多数样品的 OPE < 1, CPI 值分布在 1 左右,奇碳优势趋于消失,略显偶碳优势,表明烃源岩的成熟度较高(表 3) 。藿烷类成熟参数变化不大, Ts/(Ts + Tm) 分布在 0. 42 ~0. 48 之间, C₃₁22S/(S + R) 值为 0. 6 ~0. 66; 甾烷类参数也较为稳定, C₂₉20S/(S + R) 在 0. 38 ~0. 40 之间, C₂₉ββ/(ββ + αα) 在 0. 56 ~0. 58 之间。以上参数指示该区烃源岩演化已进

入高成熟-过成熟阶段,与等效镜质体(表 1) 的判定结果一致。可见烃源岩的演化已经进入裂解气(干气) 阶段,故该地区的油气勘探应以找气为主。

3 结 论

综上所述,黔北地区志留系龙马溪组沉积时期,具明显的水体分层,为高还原环境,有利于有机质的保存。有机质生物标志物生源参数指示有机质主要来源于浮游水生生物和藻类,以原核生物(菌类) 的贡献最大,藻类生源中可能含有大量的硅藻。源岩经历了一定的生物降解过程。烃源岩的成熟度已进入高成熟-过成熟阶段。说明在经历多次的深埋藏作用后,烃源岩的演化已经进入裂解气(干气) 阶段,因此对本区的油气勘探工作应以找气为重点。

参考文献:

[1] 马力,陈焕疆,甘克文,等. 中国南方大地构造和海相油气地质[M]. 北京: 地质出版社,2004.

[2] R E SUMMONS et al. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1987, 51: 3075 – 3082.

[3] 程克明,王兆云,钟宁宁,等. 碳酸盐岩油气生成理论与实践[M]. 北京: 石油工业出版社,1996. 21 – 215.

[4] 张水昌, Moldowan J M, Maowen Li, 等. 分子化石在寒武—前寒武纪地层中的异常分布及其生物学意义[J]. 中国科学(D 辑) ,2001, 31(4) : 299 – 304.

[5] 王玉华,侯启军,孙德君,等. 柴达木盆地北缘地区中生代地层油气生成与资源评价[M]. 北京: 科学出版社,2004. 257 – 267.

[6] Peters K E, Moldowan J M 著,姜乃煌等译. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油分子化石的解释[M]. 北京: 石油工业出版社,2006.

[7] 郭小文,何生. 珠江口盆地番禺低隆起—白云凹陷恩平组烃源岩特征[J]. 油气地质与采收率,2006,13(1) : 31 – 33.

[8] 邓荣敬,徐备,杨桦,等. 黄骅坳陷北塘凹陷古近系烃源岩特征与演化[J]. 油气地质与采收率,2005,12(4) : 35 – 38.

[9] 翟慎德,任拥军,查明,等. 胶莱盆地白垩系烃源岩生物标志物[J]. 新疆石油地质,2003,24(5) : 392 – 395.

The biomarkers in the source rocks from the Lower Silurian Longmaxi Formation in northern Guizhou

LIN Jia-shan¹, XIE Yuan¹, LIU Jian-qing¹, ZHAO Zhan¹, JING Xiao-yan²

(1. *Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China*; 2. *Southwest Oil & Gas Field Company, PetroChina, Chengdu 610081, Sichuan, China*)

Abstract: The steranes and terpanes in the source rocks from the Lower Silurian Longmaxi Formation in northern Guizhou are determined with the aid of gas chromatography and chromatography-mass spectrographic analysis. The analytical results suggest that the n-alkanes in the source rocks display a back single-peak pattern, with the main peak carbon values ranging from C_{22} to C_{30} . The Pr/Ph ratios vary from 0.48 to 0.64; Pr/ nC_{17} ratios vary from 1.35 to 4.22, and Ph/ nC_{18} ratios vary from 0.92 to 0.97. The pregnane and homopregnane are very rich in steranes. C_{27} , C_{28} and C_{29} display a regular V-type distribution pattern ($C_{27} > C_{28} > C_{29}$), with a C_{27} dominance. The sterane/aromadendrane ratios range between 0.57 and 0.71. The terpanes are characterized by high tricycloterpene values, low aromadendrane values and high gammacerane indexes. All the values for the maturity such as $OPE < 1$, $Ts/(Ts + Tm)$ ratios ranging between 0.42 and 0.48, $C_{31}22S/(S + R)$ ratios ranging between 0.6 and 0.66, and $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ratios ranging between 0.56 and 0.58 indicate the stratified water bodies and highly reduced conditions during the Longmaxian. The organic matter dominantly came from planktons and algae, and has been subjected to a certain degree of biodegradation. The thermal evolution of the source rocks has reached up to the stages of high maturation and overmaturation.

Key words: northern Guizhou; Longmaxi Formation; source rock; biomarker