

金湖凹陷阜宁组低熟烃源岩 饱和烃组成及其生源探讨^①

胡国艺¹ 冉启贵¹ 王铁冠² 钟宁宁²

1(石油勘探开发研究院廊坊分院,廊坊 065007) 2(石油大学,北京 100001)

提要 本文应用气相色谱(GC)、色谱—质谱(GC-MS)和线性同位素质谱(GC-C-MS)分析技术对苏北盆地金湖凹陷下第三系阜二段低熟烃源岩饱和烃组分及单体烃稳定碳同位素组成进行了深入地研究,发现甾烷类(特别是 $\alpha\alpha\alpha(20R)-C_{29}$ 甾烷)在饱和烃中含量很高,正构烷烃呈三峰型分布,以 nC_{22} 或 nC_{20} 为主峰。最后根据烃源岩有机组分和单体烃碳同位素组成特征认为正构烷烃中低碳数($< nC_{19}$)和中等碳数($nC_{19}-nC_{23}$)正构烷烃可能主要来源于菌藻类,高碳数($> nC_{23}$)正构烷烃主要来源于高等植物的蜡质;甾烷类(包括高丰度 C_{29} 甾烷)大部分可能主要由藻类贡献。

关键词 正构烷烃 甾烷类 单体烃碳同位素 藻类生源

第一作者简介 胡国艺 男 29岁 工程师 硕士 有机地球化学

1 前 言

Martin (1963)、Tissot (1984) 和 Spyckerelle (1973) 对呈双峰型分布的正构烷烃进行了探讨并认为以 nC_{15} 或 nC_{17} 为主峰的正构烷烃($< nC_{21}$)主要来源于菌藻类,以 nC_{27} 或 nC_{29} 为主峰的正构烷烃($> nC_{21}$)主要来源于高等植物。笔者在对苏北盆地阜宁组阜二段低熟烃源岩的有机地球化学研究中发现正构烷烃呈三峰型分布并认为中等碳数部分($nC_{19}-nC_{23}$)主要来源于菌藻类。关于 C_{29} 甾烷来源 W.G. Meinschein 和曾宪章^[1,4]认为由豆甾醇和谷甾醇形成的 C_{29} 甾烷主要来源于陆生高等植物,在陆相沉积体系中,一般认为在 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 甾烷分布中如以 C_{29} 甾烷含量占优势,则代表有机质以高等植物输入为主,但笔者在对金湖凹陷阜二段陆相沉积体系中烃源岩甾烷研究结果后发现,甾烷含量异常高,并以 C_{29} 甾烷占优势,作者认为这些甾烷主要来源于藻类,在陆相沉积体系中,高丰度 C_{29} 甾烷并非完全代表有机质以陆源高等植物来源为主。

2 样品来源与实验条件

(1) 样品来源:金湖凹陷位于苏北盆地东台坳陷的最西部,是第三纪沉积断陷凹陷,常规地球化学研

究结果认为金湖凹陷下第三系阜二段(Ef_2)生油潜力最大,油气主要来源于该套烃源岩,供本次研究的样品共 12 个,分布于西斜坡带和卞场构造带阜二段地层中(图 1),这些样品的实测镜质体反射率(%)大多数值分布在 0.53~0.65% 之间,整体处于低成熟阶段。

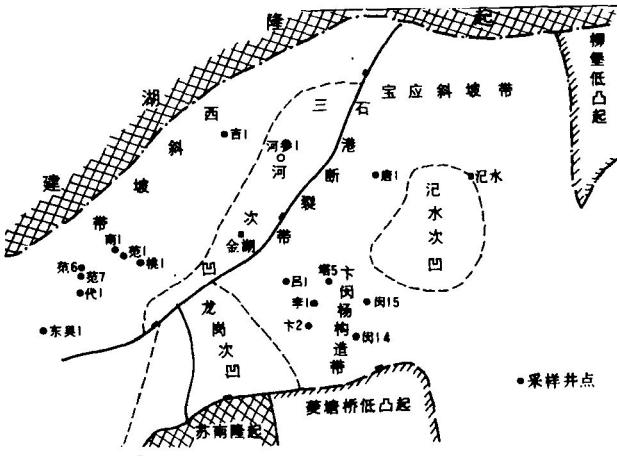


图 1 样品分布位置图

Fig. 1 Distribution location map of the samples

(2) 实验条件:烃源岩岩样粉碎至 80~100 目,在索氏抽提器上用氯仿抽提。抽提物用正己烷脱沥青

① 生物气体同位素国家重点开放实验室基金课题资助

收稿日期:1996-09-06

青质后,用柱色谱法分离出饱和烃(正己烷作冲洗剂)、芳烃(二氯甲烷作冲洗剂)和非烃(1:1 氯仿和乙醇混合冲洗剂)。

饱和烃色谱:在岛津 GC-9A 气相色谱仪上,配置 SE-54 弹性熔硅毛细柱($28m \times 0.25mm$ 内径),程序升温从 100°C 至 300°C ,升温速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

饱和烃色谱—质谱:饱和烃的 GC-MS 分析是在菲尼根 TSQ-45 型 GC/MS/MS/DS 系统上进行的,采用 DB-5 毛细色谱柱($30m \times 0.25mm$ 内径),升温程序从 80°C 至 180°C ,升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$,质谱电离能量 70ev 。

饱和烃单体烃碳同位素分析:该项分析是在 Finnigan GC-C-MS(MAT252)型气相色谱/同位素质谱仪上进行的。色质条件:气化室温度 250°C ,载气为高纯氮,采用 SE-54 型毛细柱($15m \times 0.25mm$ 内径),三阶程序升温: 26°C 至 175°C ,升温速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 175°C 至 185°C ,升温速率 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 185°C 至 300°C ,升温速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氧化炉温度为 800°C 。质谱绝对灵敏度 $1/600$,精度 0.3‰ ,经工作标准 CO_2 气体(99.99%)校正,采用 PDB 值。

3 结果与讨论

3.1 正构烷烃组成特征

3.1.1 正构烷烃组份组成

金湖凹陷阜二段烃源岩正构烷烃分布如图 2 所示,从图中可以看出,正构烷烃是金湖凹陷烃源岩饱和烃中主要组成部分。通过在 RIC 总离子流图上定量统计分析结果表明,饱和烃中正构烷烃占 $53.0\text{~}73.3\text{ \%}$,正构烷烃碳数一般分布范围 $\text{C}_{12}\text{--C}_{36}$,并呈三峰型分布,一般均以中峰 $n\text{C}_{22}$ (或 $n\text{C}_{20}$)为主峰,OEP 值在 $0.43\text{~}0.49$ 之间,具明显的偶奇优势,前峰 $n\text{C}_{17}$ (或 $n\text{C}_{15}$)为次主峰,后峰以 $n\text{C}_{27}$ (或 $n\text{C}_{28}$)为次主峰, $n\text{C}_{19}\text{--nC}_{23}$ 这部分正构烷烃含量很高,并具明显的偶奇优势,可能与某些生物来源有关。

3.1.2 正构烷烃单体碳同位素组成

烃源岩的正构烷烃碳同位素比值与碳数的分布关系如图 3 所示,正构烷烃碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般分布在 $-26.00\text{~}-34.0\text{‰}$ 之间,且随着碳数的增高有减小的趋势,最大差值可达 8‰ ,另外,从图中还可以看出在 C_{23} 之前的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较大,且具有奇碳数正构烷烃高于偶碳数正构烷烃特征,这

种分布情况可能与 $n\text{C}_{23}$ 之前的正构烷烃双重生源有很大的关系,而 C_{23} 以后的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化相对比较稳定。

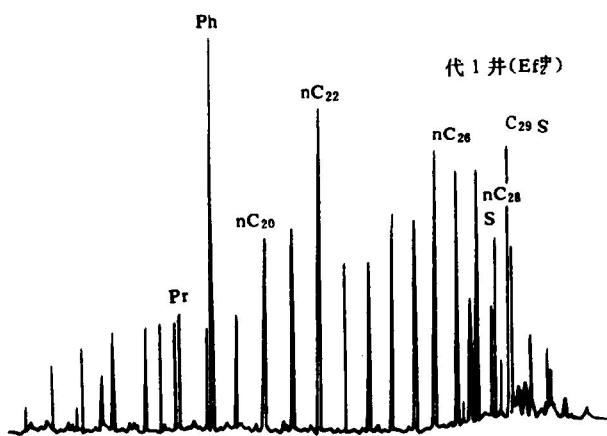


图 2 烃源岩饱和烃气相色谱图(S- $\alpha\alpha\alpha$ 露烷(20S))
Fig. 2 Gas chromatograph of saturate in source rock

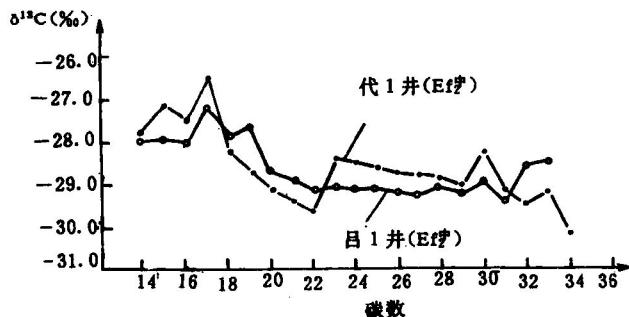


图 3 烃源岩正构烷烃单体烃碳同位素分布
Fig. 3 The distribution of individual normal alkane carbon isotopes in source rocks

3.2 露烷类组成特征

3.2.1 露烷类分布

金湖凹陷阜二段烃源岩露烷类分布主要有两种特征:一是露烷含量异常高,在饱和烃中仅次于正构烷烃,一般含量分布在 $6.2\text{~}19.7\text{ \%}$ 范围内,均值 16.6 \% ,在饱和烃色谱图中可以清楚地分辨出 $\alpha\alpha\alpha$ -(20R)- C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 露烷(后经质谱鉴定证实),这种异常高含量的露烷分布很少见到公开报导,另外在 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 三种露烷分布中以 C_{29} 露烷含量占优势,呈不对称的“V”字型分布(图 4);二是发现了很少见到公开报导的 $\text{C}_{28}\text{--C}_{31}\text{--4-甲基露烷}$ (特别是 $\text{C}_{31}\text{--4-甲基露烷}$),并且热稳定的 $4\alpha\text{-甲基露烷}$ 和热稳定性差的 $4\beta\text{-甲基露烷}$ 成对出现(图 4),其含量也较高,有些样品在饱和烃中可达 5 \% 。

0%，这种甾烷的出现标志着烃源岩有机质来源可能与某种特定的水生生物有关。

3.2.2 甾烷的单体碳同位素组成

至目前为止，作者还未见到公开发表过有关甾烷单个化合物的碳同位素分析资料，由于金湖凹陷阜二段烃源岩中甾烷含量异常高，而且在进行单体烃碳同位素分析时在甾烷即将出现时有意识地降低升温速率，以便甾烷分离效果变好。因此测得的 $\alpha\alpha\alpha(20R)-C_{27}, C_{28}$ 和 C_{29} 甾烷的碳同位素比较可靠，分别为 -28.95‰ 、 -28.8‰ 和 -27.91‰ ，最大差值仅为 1.0‰ ，比值非常接近

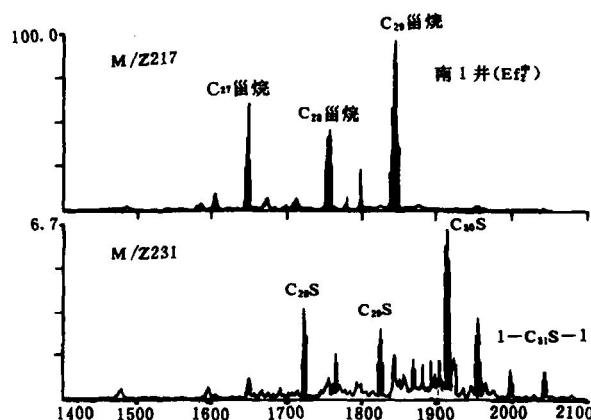


图4 烃源岩甾烷质量色谱图(S-4-甲基甾烷)
Fig. 4 Mass chromatograph of steranes in source rocks

3.3 中等碳数正构烷烃($nC_{19}-nC_{23}$)来源于菌藻类

低分子量的正构烷烃(主要是以 nC_{15} 或 nC_{17} 为主峰)一般情况下来源于菌藻类类脂中的脂肪酸(Tissot, 1977; Spyckerelle, 1973)，这些酸大多数为 $nC_{12}-nC_{20}$ 范围内的偶碳数直链的饱和不饱和的一元酸，在菌藻类类脂中象软脂酸(C_{16})和硬脂酸(C_{18})连同与它们相对应的同碳数的不饱和酸都是相当丰富，这些酸在低成熟阶段即可直接转化为正构烷烃，金湖凹陷阜二段烃源岩中低碳数部分($<nC_{19}$)可能主要与菌藻类双重生源有关。

正构烷烃中高碳数部分($>nC_{23}$)主要来源于高等植物上表皮蜡质，化学成分上蜡质为一种高级脂肪酸和一种高级脂肪醇所形成的酸类，此外还包含 $C_{21}-C_{27}$ 奇碳数正构烷烃、长链单酮、 β -羟酮、 β -二酮，偶数和奇数碳(从 C_{22} 到 C_{32})的伯醇和伯酮与长链的 $C_{24}-C_{34}$ 游离脂肪酸，这些蜡质化合物在低温阶段通过脱官能团、加氢或歧化反应就可以形成高碳数的正构烷烃，烃源岩中以 C_{27} 为次主峰的高

碳数部分可能主要与这种成因有关。

金湖凹陷烃源岩中大多数样品呈以 nC_{22} (或 nC_{20})为主峰的三峰型分布，并且在中等碳数部分($nC_{19}-nC_{23}$)具有强烈的偶碳数优势，关于这种特定分布型式中的中等碳数正构烷烃的生源很少见有专门报导，通过本文作者的研究认为金湖凹陷烃源岩 $nC_{19}-nC_{22}$ 正构烷烃主要与菌藻类生源有关，其证据如下：

1. 碳同位素比值虽然受有机质生源、沉积环境和成熟度等多种因素制约，但在同一样品中造成正构烷烃各单体化合物碳同位素组成的差异可能主要反映了生源的变化，因为沉积环境和成熟度作用对各单体碳同位素起着共同的影响，因此，根据正构烷烃各单体化合物碳同位素组成差异可以判断其生源，在金湖凹陷低碳数($< nC_{19}$)和中等碳数($nC_{19}-nC_{23}$)正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化均较大，与高等植物生源的高碳数正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布完全不同，这些表明小于 nC_{23} 的正构烷烃可能具有相似的来源，即同源于菌藻类，因为细菌和藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值组成明显存在差异致使小于 nC_{23} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化幅度较大。

2. 根据烃源岩有机显微组分统计，在藻类相对含量高(50~80%)的西斜坡带中等碳数正构烷烃含量(40~50%)较藻类含量低(20~40%)的下凹构造带高(20~30%)，即藻类含量与中等碳数正构烷烃含量存在种正相关关系，根据以上两点可以认为中等碳数正构烷烃可能主要来源于菌藻类。

3.4 甾烷类(包括高丰度 C_{29} 甾烷)主要来源于藻类

甾烷主要生物前身物为甾醇，这些甾醇广泛存在于植物和浮游生物细胞壁中，对真核生物细胞壁起加固作用，但在不同生物体中，其分布形式截然不同，一般情况下，浮游生物以 C_{27} 和 C_{28} 甾醇占优势，在高等植物中则以 C_{29} 甾醇为主，但也有例外情况，象褐藻等一些藻类则以 C_{29} 甾烷占优势。在陆相沉积体系中丰度较高的 C_{29} 甾烷常被认为是由高等植物来源的，但是通过对金湖凹陷阜二段烃源岩中丰富的 C_{29} 甾烷分析认为其可能主要来源于藻类，其证据如下：

(1) 以高等植物为主的烃源岩中(特别是煤系地层中)甾烷含量特别低，而以藻类为主的烃源岩中甾烷含量一般较高(王铁冠、钟宁宁等, 1995)，金湖凹陷饱和烃中甾烷含量高达19.7%。显微组分统计结果也表明，烃源岩中藻类含量较高，占形态显微

组分的 19.4~81.5%，均值为 45.8%。

(2) 藻类通常能生物合成相当复杂的甾醇化合物^[5]。Datterson(1977)曾报导在一些藻类(例如褐藻)中以 C₂₉ 甾醇为主, Palacast 等(1984)、Welters(1985)和 Granthan(1987)报导过以海洋物源占优势以及前寒武系起源的原油和烃源岩均见到以 C₂₉ 占优势的甾烷分布, 从而表明以 C₂₉ 为优势的甾烷其来源并非总是来源于陆源高等植物。

(3) $\alpha\alpha\alpha(20R)-C_{27}$ 、 C_{28} 和 C_{29} 甾烷的单体烃碳同位素值分别为 -28.95‰、-28.80‰ 和 -27.91‰, 最大差值仅为 1.0‰, 比值相当接近。

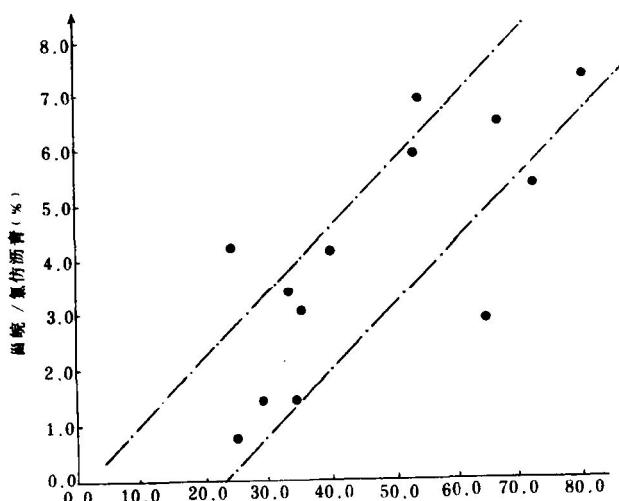


图 5 烃源岩中甾烷含量与藻类相对含量之间的关系

Fig. 5 Relationship between the relative content of steranes and algae in source rock

(4) 氯仿沥青中甾烷百分含量与藻类相对百分含量之间具有良好的正相关性, 在显微组分藻类含量相对高的样品中, 甾烷含量也高(图 5), 说明甾烷生源可能与藻类有着联系。

Preliminary Study on Saturate Components Characteristics and Its' Origin of Fuling Formation Immature Source Rock in Jinghu Sag

Hu Guoyi¹ Ran Qigui¹ Wang Tieguan² and Zhong Ningning²

1 (Langfang Branch—RIPED, CNPC, Langfang 065007) 2 (Petroleum University, Beijing 100001)

Abstract

The Saturate components characteristics and its' stable carbon isotope composition of individual n-alkanes of Fuling Formation immature source rock from Jinghu sag in SuBei Basin have been studied in detail by means of GC, GC-MS and GC-C-MS. As a result, the content of steranes (especially $\alpha\alpha\alpha(20R)-C_{29}$ sterane) of saturate is very abundant. There are three major peaks in the distribution of normal alkanes. The highest peak is C_{22} or C_{20} normal alkane. According to the study of the maceral composition and the variation in stable carbon isotope of individual hydrocarbons, it is proposed that middle molecular weight (nC_{19} — nC_{23}) normal alkanes are derived from bacteria and algae and steranes (including abundant C_{29} sterane) mainly come from algae.

Key Words normal alkanes steroids individual normal hydrocarbon isotopes algae source

(5) 金湖凹陷阜二段烃源岩中含有丰富的 4-甲基甾烷, 这些甾烷可能是甲藻类内丰富的 4-甲基甾醇在演化早期阶段通过脱羟基重排形成 4 α -甲基和 4 β -甲基甾烷(Wither, 1983), 主要来源于甲藻类, 这进一步说明藻类生物对有机质贡献很大。

以上五点从不同方面证明了金湖凹陷阜二段烃源岩中丰富的甾烷(包括 C₂₉ 甾烷)主要是由藻类贡献的。

4 结 论

金湖凹陷下第三系阜宁组阜二段烃源岩饱和烃中中等碳数正构烷烃(nC_{19} — nC_{23})主要来源于菌藻类, 在饱和烃中异常高含量的甾烷(包括 C₂₉ 甾烷)可能主要由藻类生物贡献, 并且在陆相沉积体系有机质生源研究中, 以 C₂₉ 占优势的甾烷分布型式并非完全代表有机质来源于高等植物。

参 考 文 献

- [1] 曾宪章, 梁第刚等编著. 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物. 兰州: 甘肃科学出版社, 1989.
- [2] 程克明, 王铁冠等. 烃源岩地球化学. 科学出版社, 1995.
- [3] Martin R. L. et al., Distributions of n-Paraffins in Crude Oils and Their Implications to Origin of Petroleum. Nature, 1963, 199: 1190~1193.
- [4] Meinschein W. G. and Hung W. Y., Sterols, Stanols, Steranes and the Origin of Natural Gas and Petroleum, Ed. Atkinson G. and Zu ckerman J. L., Pergamon Press, 1981, 33~35.
- [5] Johns R. B., Biological Markers in the Sedimentary Record. Methods in Geochemistry and Geophysics 24, Elsevier, New York, 1986, 364.
- [6] Roger et al., Dinosterane and other Hydrocarbons of Dinoflagellate Origin in Sediments and Petroleum. Geochimica Acta, 1987, 51: 3075~3082.