

文章编号: 1000-0550(2011)01-0173-11

东营凹陷古近系升藿烷生物标志物参数 分布及演变规律^①

陈中红 查明 金强 任拥军

(中国石油大学(华东)地球资源与信息学院 山东青岛 266555)

摘要 为研究实际地质体或地质剖面中的 C_{31} 到 $C_{35}17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 升藿烷生物标志物构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 及升藿烷指数 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 等的分布、演化特征,对东营凹陷主要烃源岩层系古近系沙河街组三段(淡水—微咸水层系)和沙河街组四段(咸水层系)的系列样品进行了研究,分析样品来源于 1 300~4 000 的暗色泥岩,其中 2 800~4 000 m 的样品对应于东营凹陷古近系烃源岩的生油初期到生油晚期。研究表明, C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 升藿烷($17\alpha(H)$, $21\beta(H)$) 构型转化参数的分布除与异构体之间的手性碳立体构型转化作用有关外,不同异构体之间降解或裂解速率和新生成速率的差异也是其主要控制因素,沉积环境(如高盐环境)也在一定程度上影响了其分布;从未熟—低熟状态到成熟状态,相关升藿烷构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 总体均表现出随埋藏深度增大而加大的特点,并从离散状态聚集到热演化的平衡状态附近;在到达成熟状态后,相关升藿烷的构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 从缓慢增大过渡到一个持续的热演化平衡状态,并且该构型转化参数的热演化平衡状态对应于生油门限附近;在高盐环境中除 C_{33} 升藿烷保持不变的热演化平衡状态外,其它升藿烷均呈现不同幅度的逆转特征,表明高含量的盐类矿物对升藿烷成熟度参数亦具有抑制作用或迟缓效应; C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 $C_{35}17\alpha$ 升藿烷之间的 $22S/(22S+22R)$ 分布型式复杂多变,其中对于成熟源岩样品, C_{35} 升藿烷 $22S/(22S+22R)$ 值变化强烈,表现出“翘尾”状的上升型特征和“坠尾”状的下降型特征,而对于低熟—未熟样品, C_{32} 升藿烷的 $22S/(22S+22R)$ 显示相对高值,并且多数样品显示为 $C_{31} < C_{32} > C_{33} < C_{34} > C_{35}$ 的偶数碳优势的特征;研究显示 C_{31} 到 C_{33} 升藿烷的构型转化参数 $S/(S+R)$ 热演化平衡值均为 0.6,而 $C_{34}S/(S+R)$ 及 $C_{35}S/(S+R)$ 热演化平衡值相对较高,沙三段、沙四段的 $C_{34}S/(S+R)$ 及沙四段的 $C_{35}S/(S+R)$ 分别达到 0.63、0.62、0.65;升藿烷指数 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 受热演化影响也比较明显,在生油期间随着埋藏深度增加而减小,在高盐环境中表现出相对高值,研究表明该指数的变化与其 $22R$ 异构体演化有关,并且参数 $C_{31}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{32}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{33}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{34}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 演化特征截然不同。

关键词 升藿烷 构型转化参数 生物标志物 湖相源岩 东营凹陷

第一作者简介 陈中红 男 1976 年出生 博士 副教授 油气地质 E-mail: hongczh@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

C_{31} 到 C_{35} 升藿烷的分子生物标志物分布随着埋藏深度的加深而发生系统的变化,这种变化将导致某些生物标志物含量及其立体异构体之间的相关比值随热演化增强而发生有规律地改变,因而可以被视作生物标志物成熟度参数,用来测定或判断烃源岩的热演化程度,其表现形式为 $22S/(22S+22R)$ ^[1-4],其分布主要受立体异构体之间的异构化作用能量等多种因素影响^[5-9]。 C_{31} 到 C_{35} 升藿烷另一常用的参数形式为 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (C_{35} 在 C_{31} 到 C_{35} 所有升藿烷中的相对丰度),被称为升藿烷指数,常用来反映沉积环境,高的升藿烷指数 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 被认为是海相沉积环境和内陆咸化湖相沉积环境的标志^[10]。

目前对生物标志物演化的相关研究多采用含水及封闭条件下的高温热解系统实验模拟完成,而这种实验室人工加热过程及加热速率的实验条件,无法真实模拟自然地质条件下的烃类或生物标志物分子异构体的形成过程^[11]。为研究实际地质体或地质剖面中的 C_{31} 到 C_{35} 升藿烷相关分子参数的分布、演化和主要控制因素,我们对一套连续分布于东营凹陷古近系烃源岩地质剖面的系列样品进行了研究,该研究可反映典型湖相沉积体中升藿烷生物标志物及相关参数分布规律; $22S/(22S+22R)$ 在地质剖面中的分布特征及热演化过程中的演变规律、 $22S/(22S+22R)$ 的热演化平衡值、升藿烷指数如 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 随热

演化的分布特征。

1 地质背景和实验方法

1.1 地质背景

东营凹陷属于渤海湾中、新生代裂谷盆地的三级负向构造单元,位于济阳拗陷南部,具有北断南超的开堑型箕状凹陷特征。该凹陷是在古生界基岩古地形背景下经构造运动发育起来的断陷—拗陷湖盆,面积 5 700 km²。凹陷内断层十分发育。重要的正向二级构造带主要有陡坡断裂构造带,缓坡断裂构造带,陡坡、缓坡超覆带,断裂背斜构造带,断裂鼻状构造带和潜山披覆构造带。重要的负向二级构造带有利津洼陷、牛庄洼陷、博兴洼陷、民丰洼陷,负向洼陷之间被正向构造带断裂所切割。

东营凹陷古近系是中国东部典型的陆相断陷湖盆,也是国内目前发现的典型富油凹陷之一,该凹陷源岩地质特征为进行实际地质剖面中升藿烷分子参数的分布及演化创造了良好条件。该凹陷古近系沉积了一套以泥质为主夹砂岩、碳酸盐岩的碎屑物质。在构造运动的控制下,该段沉积物经历了盐湖相、深湖相及河流—三角洲相旋回式沉积过程,其中孔店组、沙四段为蒸发环境下的盐湖沉积,沙三段主要发育大套暗色泥岩夹油页岩、薄层砂岩的半深湖、深湖、浅湖相沉积,沙二段为砂泥岩互层的河流—三角洲相沉积,沙一段到东营组为下一旋回的湖相沉积,发育灰色、灰褐色泥岩。在该凹陷传统上被认为是主力烃源岩的古近系沙河街组四段(后文简称为沙四段)、沙河街组三段(后文简称为沙三段)中,连续沉积了可达上千米的暗色泥岩和蒸发岩^[12-16],为该项研究提供了优质的烃源岩地质剖面。相关研究及勘探实践表明,沙三段烃源岩沉积于水体较深的深湖—半深湖环境,而沙四段烃源岩沉积于水体较浅、蒸发性相对较强的浅湖—半深湖环境中^[12,13]。我们已对该凹陷烃源岩体系进行了一系列研究^[14-21],并在近几年深层勘探的基础上,对目前关注的深层烃源岩(丰 8、丰深 1、史 121、史 126 井)进行了多块样品的取芯、测试,这些测试数据(加上部分中浅层样品的测试数据)分布于沙三段、沙四段主要烃源岩层系,深度上横跨 1 300~4 000 m,其中大部分相关测试数据集中分布于 2 800~4 000 m,对应于该套烃源岩从生油开始(2 800 m 左右)到生油晚期(4 000 m 左右)^[16],可以良好地判断和说明升藿烷相关分子生物标志物参数在该实测地质剖面尤其在生油期间的演化及分布规律。

1.2 实验方法

实验流程如下:①以氯仿为溶剂,70℃恒温下在索氏抽提器中连续抽提 72 h。②取抽提物 10~15 mg,加入石油醚溶解,反复冲洗后移至烧瓶中,静置 24 h(烧瓶中有石油醚 100 mL 左右),过滤。不溶部分即为沥青质,可溶部分为饱和烃、芳香烃和非烃的混合物。准备硅胶—氧化铝充填柱,氧化铝在 450℃恒温下连续活化 5 h,硅胶在 150℃恒温下连续活化 8 h。硅胶和氧化铝以 3:1 的比例填入色层柱中(硅胶在上,氧化铝在下)。用石油醚润湿柱子后,倒入样品滤液,加石油醚冲洗得到饱和烃,二氯甲烷冲洗得到芳烃,乙醚冲洗得到非烃。

GC—MS 分析仪器为美国 HP 公司的 HP—Chemstation—色质连用仪。型号:色谱为 HP—5890 II 型,质谱为 HP—5890A 型,色谱柱为 DB5—MS,柱长 60 m,内径 0.25 mm。起始温度 100℃,升温速率 4.0℃/min,温度终点 320℃,保持该终点温度 20.00 min,气化室及传输管线温度 310℃,离子源温度 250℃,柱前压为 170 kPa,分流比为 20:1,载气为氦气,电子能量 70 eV,扫描速率为 0.46 can/s,离子化方式为电子轰击。

2 结果与讨论

2.1 升藿烷构型转化参数 22S/(22S+22R) 的剖面分布

分别对沙三段和沙四段升藿烷 C₃₁、C₃₂、C₃₃、C₃₄、C₃₅ 的构型转化参数 22S/(22S+22R) 进行了分析(图 1)(图 1 中相关参数简称为 C₃₁S/(S+R) 等),结果表明:

- 1) 沙三段未熟—低熟样品除 C₃₂、C₃₅ 在 2.0 km 左右表现异常外,其他样品总体表现出随埋藏深度增大而加大的特点;沙四段未熟—低熟样品演化趋势表现为明显,相关构型转化参数总体均随埋藏深度增大而加大,并从离散状态聚集到热演化的平衡状态附近;
- 2) 对于进入生油门限后的沙三段成熟样品, C₃₁、C₃₂、C₃₃、C₃₄、C₃₅ 升藿烷(17α) 的构型转化参数 22S/(22S+22R) 的总体演化趋势相同,均表现为先缓慢增大,后到达一个热演化平衡状态,再在 3.6~4.0 km 高盐环境中呈减小的逆转趋势;
- 3) 沙四段 C₃₁、C₃₂、C₃₃、C₃₄、C₃₅ 17α(H), 21β(H) 升藿烷的构型转化参数 22S/(22S+22R) 在进入生油门限后的总体演化趋势与沙三段大体相似,也是表现为先有一个缓慢增大的趋势,然后进入热演化平

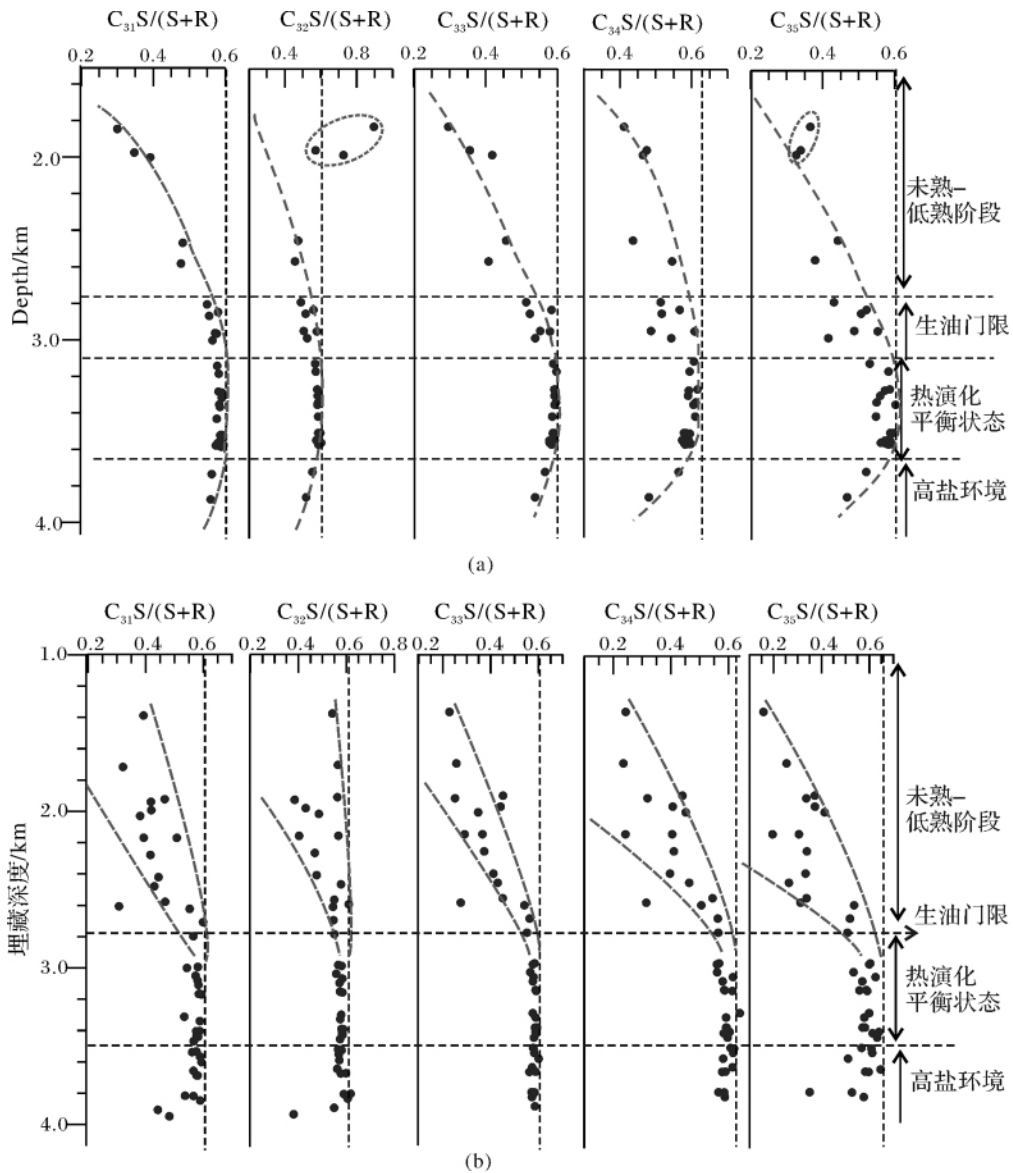


图 1 东营凹陷古近系沙河街组三段 (a) 和沙河街组四段 (b) 源岩样品升藿烷 $22S/(22S + 22R)$ 的剖面分布
 Fig. 1 The distribution of homohopanes parameters $22S/(22S + 22R)$ in the Member 3 (a) and Member 4 (b) profiles of the Paleogene system in the Dongying sag

衡状态 在高盐环境中除 C_{33} 升藿烷保持不变的热演化平衡状态外 其它升藿烷均呈现不同幅度的减小趋势;

4) 在 3.6 ~ 4.0 km, 沙三段和沙四段样品升藿烷构型转化参数均表现出了逆转特征: 在该深度范围沙三段虽只有 2 个样品, 但表现出 C_{34} 、 C_{35} 升藿烷的构型转化参数逆转趋势相对强, 而 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 升藿烷的构型转化参数逆转趋势相对弱的特点; 沙四段该区间高盐环境中众多样品表现出 C_{31} 、 C_{35} 升藿烷构型转化参数逆转趋势相对强, C_{32} 、 C_{34} 次之, 而 C_{33} 几乎不变的特点。

上述特征表明, 无论是深水环境沉积下的沙三段

烃源岩还是相对较强的蒸发环境沉积下的沙四段烃源岩, 其总体演化趋势具有相似特征, 表明该构型转化参数主要受热作用影响。但也可以看出, 在源岩的未熟—低熟状态和高盐环境中, 构型转化参数 $22S/(22S + 22R)$ 表现相对复杂。有研究认为, 这主要在于在低熟到未熟阶段, $22S/(22S + 22R)$ 的增长很大程度上是因为干酪根中一些与硫结合的藿烷类释放出来的原因, 而构型转化作用相对较小^[22]。Ten Haven 等^[23]和 Moldovan 等^[24]曾指出低熟—未熟碳酸盐岩中升藿烷构型转化参数会表现出分布的复杂性, Peters 等^[25]也认为岩性等因素会影响 17α -升藿烷的

构型转化过程,但受样品所限,他们认为该构型转化参数在早期生油阶段进入热演化平衡状态后将保持不变。然而本次研究显示, C_{31} 、 C_{32} 、 C_{34} 、 C_{35} 升藿烷构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 在经历一个持续热演化平衡后遇到高盐环境中会发生逆转,而并非保持恒定。因此该参数在应用于评价低熟源岩及有机硫富集的碳酸盐岩、泥灰岩中生成的原油或抽提物应特别谨慎^[25]。另外,我们研究也发现,相对 C_{29} 甾烷成熟度参数 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, $C_{29}20S/(20S+20R)$ 和 C_{27} 三降藿烷成熟度参数 $Ts/(Ts+Tm)$ 而言, C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 17α 升藿烷构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 较早进入热演化平衡状态,并且对应于生油门限或生油早期阶段,因此该参数可以用来作为判断源岩是否成熟或油气是否开始生成的一个参考标志;同一样品中 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 、 $C_{32}22S/(22S+22R)$ 值明显大于相对应的 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 值,并且 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值也明显大于对应的 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 值,显示微生物发育的有利成烃环境,在这种环境中, $C_{31}\sim C_{35}$ 升藿烷 $22R$ 异构体易于向 $22S$ 异构体转化, C_{29} 甾烷中 $\alpha\alpha\alpha$ 异构体向 $\alpha\beta\beta$ 异构体转化速率要显著高于 $20R$ 异构体向 $20S$ 转化速率。

2.2 升藿烷不同异构体相对丰度的分布

为进一步考查生油过程中不同异构体对构型转化参数分布的影响,对生油窗内相关升藿烷异构体的分布进行了研究(图2)。结果表明, $C_{31}\sim C_{35}$ 升藿烷 (17α) $22S$ 与 $22R$ 异构体相对丰度(相对 m/z 191 质谱图中总离子流的百分含量)在 2.8~3.6 km 总体上均有一个弱的增大趋势,到 3.6 km 以后,均呈现一个相对明显的减小趋势。因此可以看出,1) 在构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 保持热演化平衡状态过程中,其相关异构体随热演化增强而发生变化,由于 $22S$ 异构体相对丰度比对应的 $22R$ 异构体相对丰度高,从而 $22S$ 异构体变化幅度比对应的 $22R$ 异构体变化幅度明显,但 $22S$ 异构体与对应的 $22R$ 异构体的相对丰度增长速率是近乎相同的,以致在该区间构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 保持不变;2) 在 3.6~4.0 km,除沙四段 $C_{33}17\alpha$ 升藿烷构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 近乎保持不变外(图1b),其他构型转化参数与对应的 $22S$ 、 $22R$ 异构体均呈现不同幅度的减小趋势,表明在该区间 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{34} 、 C_{35} 17α 升藿烷 $22S$ 异构体减小速率要不同程度地大于对应的 $22R$ 异构体减小速率。上述参数变化特征表明, C_{31} 、 C_{32} 、

C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 升藿烷 (17α) 的构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 分布的主要控制因素不仅在于异构体之间的构型转化作用,不同异构体减少速率(相对丰度减小速率,可能与藿烷去甲基效应有关)和新生成速率(相对丰度增加速率)的差异也明显影响了其分布。

2.3 相关异构体及构型转化参数值在剖面“反转”的控制因素

升藿烷异构体及构型转化相关参数在 3.6 km 开始发生的负向“反转”,与该井段蒸发盐含量的陡然增高有着良好的一致性。在该凹陷剖面上,无论沙四段还是沙三段,3 500 m 以下呈现一种高盐环境,这是由于沙四段在该深度区间沉积了一套膏岩、岩盐等蒸发岩,而沙三段自上而下碳酸盐含量也是逐渐增加的,大致在 3 400 m 以后碳酸盐含量超过 40%^[26],达到最大,并且沙四段水体分层及层理发育明显,烃类流体横向运移显著^[27]。沙四段高盐地层水在横向运移过程中,使与之接触的沙三段地层水盐度明显增高。以郝科 1 井为例,在郝科 1 井 3.5 km 左右向下发育膏岩、岩盐,在该蒸发岩与泥岩共生体系中,元素钙、钠等含量较上部层段明显增加,元素特征比值 Sr/Ba 、 Sr/Ca 等出现显著的高值响应,显示了典型的高盐环境^[21-28]。这种高盐环境与上述参数的“反转”之间存在着良好的藕合关系,表明研究剖面中相关升藿烷热演化参数的这种“反转”特征与高盐环境中的盐类矿物的抑制作用或迟缓效应相关,如碳酸盐矿物富集的源岩中有机质热演化的这种迟缓效应目前在我国已有一些报道^[26-29-32]。

2.4 升藿烷之间构型转化参数值分布规律及其相关热演化平衡值

Zumberge^[33] 研究认为不同的升藿烷之间 $22S/(22S+22R)$ 值一般差异较小,但也会出现变化较大的情况,他对 27 个重油样品进行分析后发现, C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 升藿烷 (17α) 的构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 平均值分别为 0.55、0.58、0.60、0.62、0.59,因此他认为从 C_{31} 到 C_{34} 的 $22S/(22S+22R)$ 热演化平衡值是递增的。然而, Pan 等^[34] 对柴达木盆地西部地区渐新统的盐湖相 6 块岩样进行了研究,结果显示,在生油窗附近的 2 831~3 054 m,随着埋藏深度增加,不同样品 C_{31} 到 C_{35} 的 $22S/(22S+22R)$ 值变化明显且非常不规则,并且对于同一样品的不同升藿烷 $22S/(22S+22R)$ 值变化也很明显,其中有一个样品显示出从 C_{31} 到 C_{35} 随碳原子增加 $22S/(22S+22R)$ 值递减的特征,他们的研究结果显示存在 $C_{31} <$

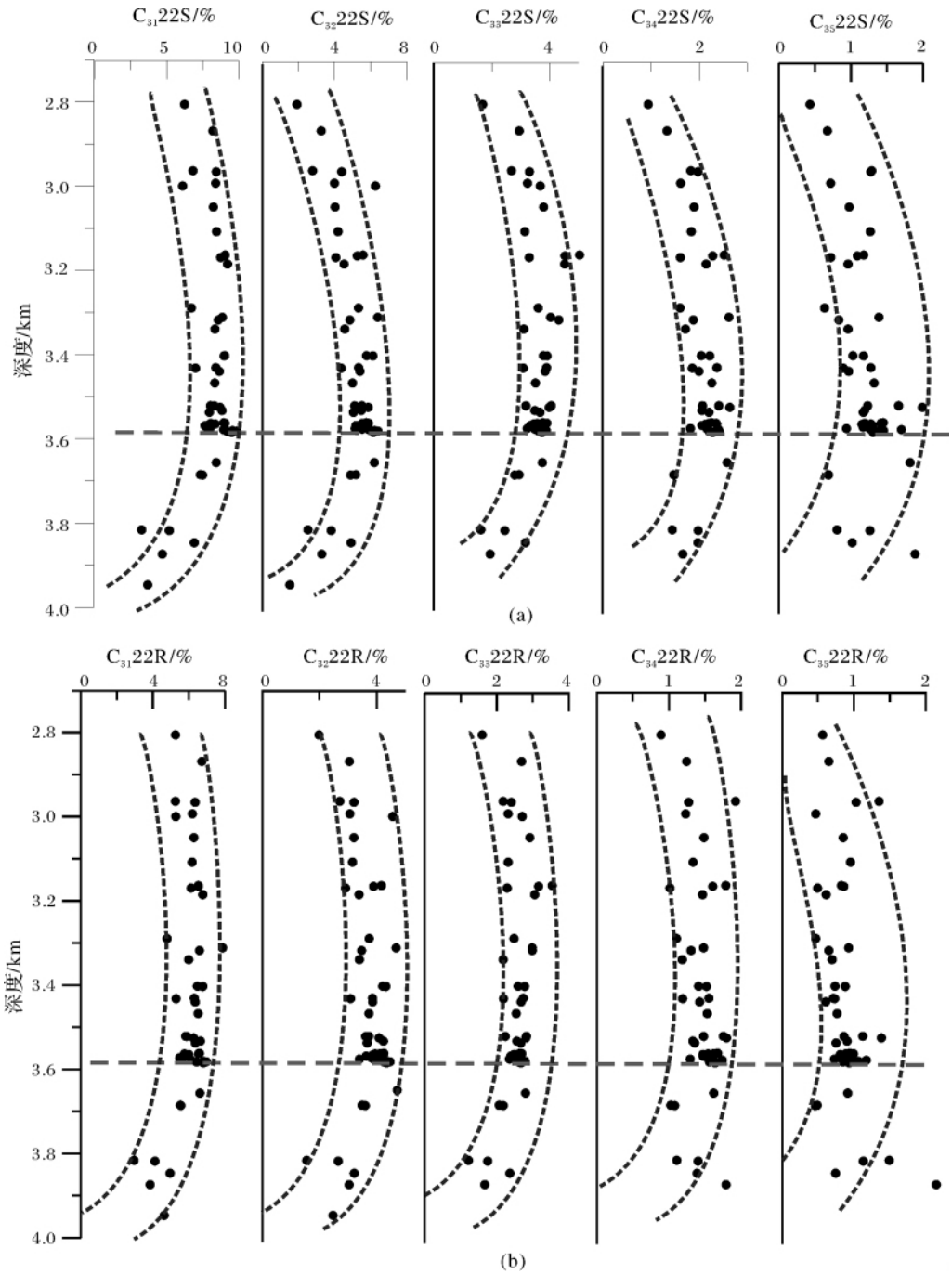


图 2 东营凹陷古近系沙河街组三段和沙河街组四段源岩样品升藿烷异构体 22S (a) ,22R (b) 相对丰度(相对 m/z 191 质谱图中总离子流的百分含量) 的剖面分布

Fig. 2 The distribution of the relative abundance of homopane isomers 22S (a) and 22R (b) (compared to the total ion concentrations of m/z 191) in Paleogene System of the Dongying sag

$C_{32} > C_{33} > C_{34} < C_{35}$ 、 $C_{31} > C_{32} > C_{33} < C_{34} < C_{35}$ 、 $C_{31} < C_{32} > C_{33} < C_{34} < C_{35}$ 几种分布型式。Köster 等^[22] 研究表明,对于一些来源于碳酸盐岩或泥灰岩的高硫含量的不成熟样品而言, C_{31} 到 C_{35} 的 22S/(22S + 22R) 值变化较为明显,同一样品 22S/(22S + 22R) 值可以从

C_{31} 的 0.18 变化到 C_{35} 的 0.54。

研究表明, C_{31} 到 C_{35} 系列升藿烷的 22S/(22S + 22R) 值分布规律比较复杂(图 3),该复杂性可以归结为: 1) 沙四段和沙三段系列升藿烷的 22S/(22S + 22R) 值分布范围有所不同,在沙四段生油窗

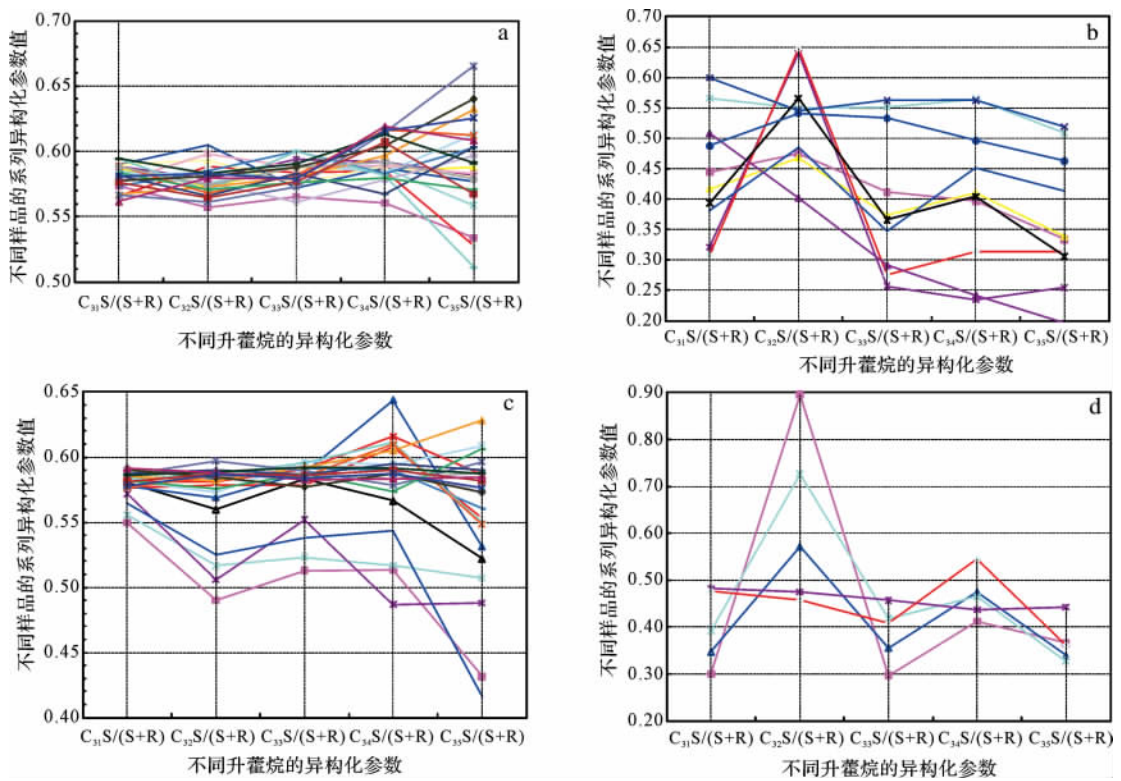


图3 东营凹陷古近系沙河街组三段和沙河街组四段源岩样品 C_{31} ~ C_{35} 升藿烷构型转化参数分布型式

- a. 沙四段成熟源岩样品 ($> 2\ 800\ \text{m}$); b. 沙四段成熟-低熟源岩样品 ($> 2\ 800\ \text{m}$);
c. 沙三段成熟源岩样品 ($> 2\ 800\ \text{m}$); d. 沙三段成熟-低熟源岩样品 ($> 2\ 800\ \text{m}$);

Fig. 3 The patterns of homohopane isomerization parameters in Paleogene System of the Dongying sag
(a. matured source rock samples of Member 4; b. immature and low-mature source rock samples of Member 4;
c. matured source rock samples of Member 3; d. immature and low-mature source rock samples of Member 3)

C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 值分布于 $0.55 \sim 0.60$, 而沙三段生油窗 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 值分布范围相对较宽, 分布于 $0.50 \sim 0.60$; 2) 沙三段未进入生油窗范围内的 C_{31} 到 C_{35} 系列升藿烷的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 值变化相对沙四段未进入生油窗范围内的对应参数值的变化更为强烈; 3) C_{31} 到 C_{35} 的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 热演化平衡值变化非常复杂, 存在多种不同的 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 分布型式。这种多样化的分布特征也显示出一些规律性: 1) 对于成熟样品, 无论沙三段还是沙四段 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 变化相对较小, C_{34} 的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 变化明显增强, 而到 C_{35} 其 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 值变化尤为强烈, 既表现出“翘尾”状的上升型特征, 也表现出“坠尾”状的下降型特征。因此总体看, 从 C_{31} 升藿烷到 C_{35} 升藿烷 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 分布愈来愈分散; 2) 对于低熟-未熟样品, 无论沙三段和沙四段 C_{31} 升藿烷的 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 显示相对高值(如

W33 井 $1\ 846.2\ \text{m}$ 和 W35 井 $2\ 001.5\ \text{m}$ 的样品 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 值分别达到 0.8957 和 0.7264 的异常高值) 并且随碳原子增加, 不同升藿烷之间 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 值显示波动状态, 多数样品显示出 $C_{31} < C_{32} > C_{33} < C_{34} > C_{35}$ 的偶数碳优势的特征, 该特征可以作为判别源岩样品是否成熟的一个参考依据。

关于升藿烷构型转化参数热演化平衡值, Seifert 和 Moldowan^[2] 曾提出 C_{31} — C_{35} (17α) 升藿烷 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 比值在成熟过程中从 0 上升至 0.6 , 其平衡值在 $0.57 \sim 0.62$, 并且认为当该比值处于 $0.50 \sim 0.54$ 时, 很少有油气生成, 然而当达到 $0.57 \sim 0.62$ 时, 则表明已进入或超过油气生成高峰期。本次研究结果显示, 沙三段、沙四段的 $C_{34} 22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 及沙四段的 $C_{35} 22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 热演化平衡值相对较高, 分别为 0.63 、 0.62 、 0.65 , 其他 C_{31} 到 C_{35} 升藿烷的构型转化参数 $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$ 热演化平衡值均为 0.6 (表 1)。

表 1 东营凹陷沙三段、沙四段源岩样品中相关升藿烷构型转化参数热演化平衡值及反转特征
 Table 1 The distribution and equilibriums of the investigated homohopane isomerization parameters in the Member 3 and Member 4 of Paleogene system in the Dongying Sag

相关升藿烷构型转化参数	沙三段样品			沙四段样品		
	分布范围	平衡值	反转趋势	分布范围	平衡值	反转趋势
$C_{31}22S/(22S+22R)$	0.3~0.6	0.6	中等	0.3~0.6	0.6	较强烈
$C_{32}22S/(22S+22R)$	0.4~0.6*	0.6	中等	0.35~0.6	0.6	中等
$C_{33}22S/(22S+22R)$	0.25~0.6	0.6	中等	0.2~0.6	0.6	未见
$C_{34}22S/(22S+22R)$	0.4~0.63	0.63	较强烈	0.2~0.62	0.62	中等
$C_{35}22S/(22S+22R)$	0.3~0.6	0.6	较强烈	0.15~0.65	0.65	较强烈

注: * 出现异常 $C_{32}22S/(22S+22R)$ 高值, 如 W33 井 1 846.2 m 和 W35 井 2 001.5 m 的样品 $22S/(22S+22R)$ 值分别达到 0.895 7 和 0.726 4。

研究表明 22R 与 22S 立体异构体之间的构型转化是一个可逆的化学平衡过程, 在低演化有机质中 22R 的相对浓度大于 22S 的相对浓度, 在热作用下主要显示 22S/(22S+22R) 逐渐增高趋势, 对于 C_{31} 到 C_{33} 升藿烷而言, 当 22S:22R=6:4 时, 即达到平衡状态或热演化终点值 0.6, 因此该值对于成熟—过熟有机质的演化程度研究意义不大, 但构型转化参数 22S/(22S+22R) 在高成熟成化环境中发生逆转现象, 可为成化环境中高一过成熟有机质提供判识演化程度的有意义的参数。

2.5 升藿烷指数分布

由于上述 C_{35} 升藿烷的相对显著变化特征, C_{35} 升藿烷的相对丰度通常被用来作为升藿烷指数。 C_{35} 升藿烷指数指的是 $C_{35}/\sum(C_{31}-C_{35})$ ($C_{31}-C_{35}$ 为 C_{31} 到 C_{35} 总的相对丰度)。高的 C_{35} 升藿烷指数被认为是典型的海相和低 Eh 沉积环境的特征^[10]。东营凹陷沙

三段和沙四段的成熟源岩样品 C_{35} 升藿烷指数表现出两头高, 中间小的特征, 即进入生油窗后, 随着埋藏深度增加, $C_{35}/\sum(C_{31}-C_{35})$ 值减小; 到达 3.6 km 以后, 进入高盐环境, $C_{35}/\sum(C_{31}-C_{35})$ 值趋势发生反转, 即随着埋藏深度增加而增大, 并且表现出相对高值特征(图 4)。为进一步考查不同异构体对该指数的影响, 分别计算两参数 $C_{35}S/\sum(C_{31}S-C_{35}S)$ 和 $C_{35}R/\sum(C_{31}R-C_{35}R)$ [$\sum(C_{31}S-C_{35}S)$ 为 $C_{31}S+C_{32}S+C_{33}S+C_{34}S+C_{35}S$, $\sum(C_{31}R-C_{35}R)$ 同理], 从 C_{35} 升藿烷指数与该两参数的演化特征可以看出, C_{35} 升藿烷指数的变化与 $C_{35}R/\sum(C_{31}R-C_{35}R)$ 有关, 即 22R 异构体是决定升藿烷指数变化的关键因素。按照 C_{35} 升藿烷指数的计算原理, 分别计算得到参数 $C_{31}/\sum(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{32}/\sum(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{33}/\sum(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{34}/\sum(C_{31}-C_{35})$ (图 5)。比较可以看出, 这些指数在生油窗内剖面上的分布规律表现出明显的差异: C_{31}/\sum

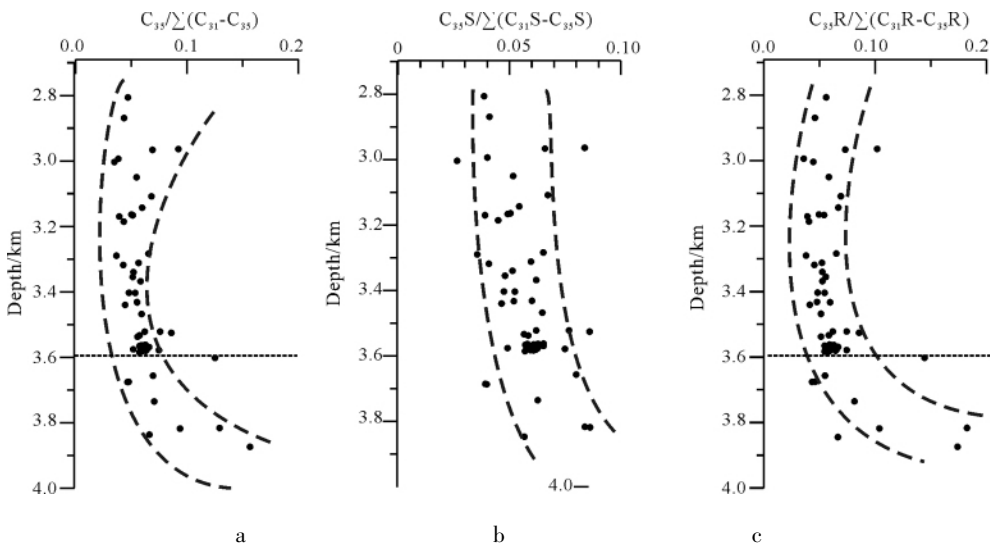


图 4 东营凹陷古近系沙河街组三段和沙河街组四段源岩样品 C_{35} 升藿烷指数 $C_{35}/\sum(C_{31}-C_{35})$ (a) 及参数 $C_{35}S/\sum(C_{31}S-C_{35}S)$ (b) 和 $C_{35}R/\sum(C_{31}R-C_{35}R)$ (c) 剖面分布

($C_{31}-C_{35}$) 总体随埋藏深度增加而增大, 其中在 3.3 ~ 3.6 km 增加趋势有所减缓; $C_{32}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 从 2.8 ~ 3.7 km 总体随埋藏深度增加而增加, 3.7 ~ 4.0 km 演化趋势发生负向反转; $C_{33}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 在 2.8 ~ 3.2 km 总体随埋藏深度增加而增大, 3.2 km 以后演化趋势发生反转; $C_{34}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 在整个研

究区间随埋藏深度增加而总体增大; $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 随埋藏深度增加先减小后增大。该差异表明, C_{31} 到 C_{35} ($17\alpha(H)$, $21\beta(H)$) 升藿烷相对丰度在热演化过程中变化明显不同, 体现出不同升藿烷具有不同的演变规律和机制。

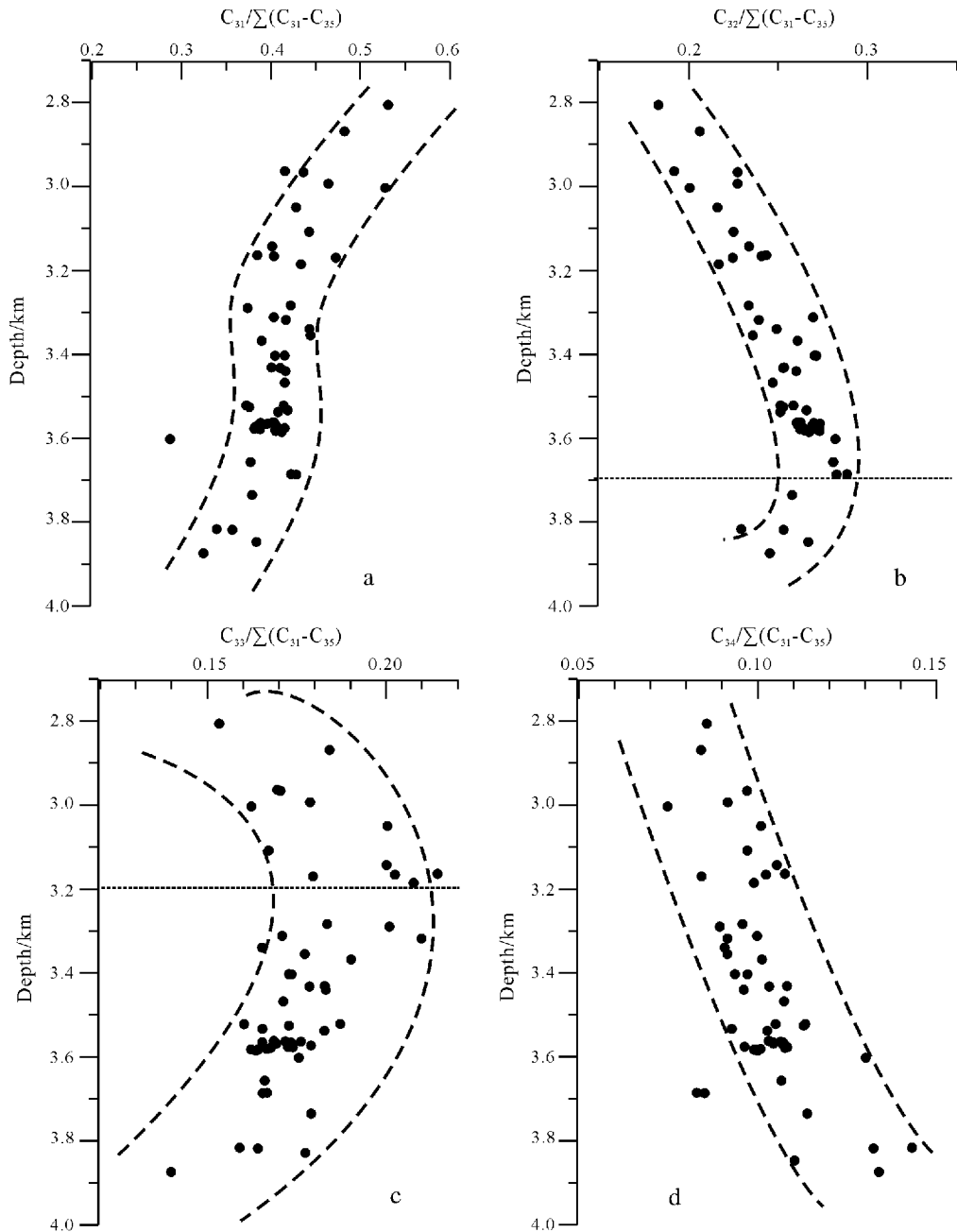


图 5 东营凹陷古近系沙河街组三段和沙河街组四段源岩样品参数 $C_{31}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (a)、 $C_{32}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (b)、 $C_{33}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (c)、 $C_{34}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (d) 剖面分布

Fig. 5 The distribution of homohopane isomer parameters $C_{31}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (a), $C_{32}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (b), $C_{33}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (c) and $C_{34}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ (d) in Paleogene System of the Dongying sag

3 结论

C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 升藿烷(17 α) 构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 的分布与热作用程度密切相关,除异构体之间的构型转化作用外,不同异构体降解(或裂解)速率和新生成速率的差异是其主要控制因素,沉积环境(如高盐环境)在一定程度上也影响了其分布;

受热演化因素控制,在进入生油门限前,相关升藿烷的构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 总体上均表现出随埋藏深度增大而加大的特点,并从离散状态聚集到热演化的平衡状态附近;在进入生油门限后,相关升藿烷的构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 从缓慢增大过渡到一个持续的热演化平衡状态;

相对 C_{29} 甾烷成熟度参数 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 和 C_{27} 三降藿烷成熟度参数 $T_s/(T_s+T_m)$ 而言, C_{31} 到 C_{35} 17 α 升藿烷构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 较早进入热演化平衡状态,并对应于生油门限或生油早期阶段,可以视为一良好的生油门限参数; $22S/(22S+22R)$ 在高成熟咸化环境中发生逆转现象,可为咸化环境中高一过成熟有机质提供判识演化程度的有意义的参数。

在 3.6~4.0 km 高盐环境中除 C_{33} 升藿烷保持不变的热演化平衡状态外,相关升藿烷(17 α) 构型转化参数 $22S/(22S+22R)$ 表现出不同程度的逆转,显示出高含量的盐类矿物对升藿烷成熟度参数亦具有抑制作用或迟缓效应;

存在复杂多变的 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 17 α 升藿烷的 $22S/(22S+22R)$ 分布型式,其中对于成熟源岩样品, C_{35} 升藿烷其 $22S/(22S+22R)$ 值变化尤为强烈,表现出“翘尾”状的上升型特征和“坠尾”状的下降型特征,而对于低熟—未熟样品, C_{32} 升藿烷的 $22S/(22S+22R)$ 显示相对高值,并且多数样品显示为 $C_{31} < C_{32} > C_{33} < C_{34} > C_{35}$ 的偶数碳优势的特征;

相关升藿烷构型转化参数热演化平衡值分布于 0.6~0.65,其中 C_{31} 到 C_{33} 升藿烷的构型转化参数 $S/(S+R)$ 热演化平衡值均为 0.6,而 $C_{34}S/(S+R)$ 及 $C_{35}S/(S+R)$ 热演化平衡值相对较高,沙三段、沙四段的 $C_{34}S/(S+R)$ 及沙四段的 $C_{35}S/(S+R)$ 分别达到 0.63、0.62、0.65;

升藿烷指数 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 受热演化影响也比较明显,在生油窗内先随着埋藏深度增加而减小,而在 3.6km 以后的高盐环境中表现为随着埋藏深度

增加而增大的相反趋势,并且表现出相对高值特征。该指数的变化与其 22R 异构体演化有关,并且参数 $C_{31}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{32}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{33}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{34}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 、 $C_{35}/\Sigma(C_{31}-C_{35})$ 演化特征截然不同。

致谢 审稿专家在百忙中对本文进行了认真细致的修改,并提出了宝贵的意见,在此表示衷心感谢!同时感谢编辑部的编辑和校对工作。

参考文献(References)

- Seifert W K, Moldowan J M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 77-95
- Seifert W K, Moldowan J M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry [C] // Douglas A G, Maxwell J R, eds. *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, 1980: 229-237
- Mackenzie A S, Patience R L, Maxwell J R, et al. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France, I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1709-1721
- Seifert W K, Moldowan J M. Use of biological markers in petroleum exploration [J]. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1986, 24: 261-290
- Lu S T, Ruth E, Kaplan I R. Pyrolysis of kerogens in the absence and presence of montmorillonite, I. The generation, degradation and isomerization of steranes and triterpanes at 200 and 300°C [J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14: 491-499
- Peters K E, Moldowan J M, Sundararaman P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 249-265
- Farrimond P J, Bevan C, Bishop A N. Hopanoid hydrocarbon maturation by an igneous intrusion [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25: 149-164
- Farrimond P, Teln S N. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy) [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25: 165-177
- Farrimond P, Taylor A, Teln s N. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1181-1197
- Peters K E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum [J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17: 47-61
- Lewis C A. The kinetics of biomarker reactions: implications for the assessment of the thermal maturity of organic matter in sedimentary basins. *Organic Geochemistry* [C] // Engel M H, Macko S A, eds. *Principles and Application*. New York: Plenum Press, 1993: 491-510
- 朱光有, 金强, 周建林, 等. 渤海湾盆地东营断陷湖盆充填模式研

- 究[J]. 石油实验地质, 2003, 25(2): 143-148 [Zhu Guangyou, Jin Qiang, Zhou Jianlin, *et al.* Study on the infilling patterns of lacustrine basins in the Dongying depression [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2003, 25(2): 143-148]
- 13 朱光有, 金强, 戴金星, 等. 东营凹陷沙四段中部盐湖相烃源岩研究[J]. 高校地质学报, 2004, 10(2): 257-266 [Zhu Guangyou, Jin Qiang, Dai Jinxing, *et al.* Investigation on the salt lake source rocks for middle Shasi Column of Dongying depression [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2004, 10(2): 257-266]
- 14 陈中红, 查明, 金强. 东营凹陷牛38井沙河街组烃源岩生排烃评价[J]. 地质科学, 2004, 39(3): 356-366 [Chen Zhonghong, Zha Ming, Jin Qiang. An investigation on generation and expulsion of hydrocarbon from source rocks of the Shahejie Formation in the Well Niu-38, Dongying depression [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2004, 39(3): 356-366]
- 15 陈中红, 查明. 东营凹陷烃源岩排烃的地球化学特征[J]. 地球化学, 2005, 34(1): 79-87 [Chen Zhonghong, Zha Ming. Geological and geochemical characteristics of hydrocarbon-expulsion from source rocks in Dongying Depression [J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 34(1): 79-87]
- 16 陈中红, 查明, 金强. 牛38井烃源岩排烃门限的确定[J]. 天然气工业, 2005, 25(11): 6-10 [Chen Zhonghong, Zha Ming, Jin Qiang. Determining the expelling hydrocarbon threshold of source rock of Well Niu 38 [J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 25(11): 6-10]
- 17 陈中红, 查明. 东营凹陷波动古湖相烃源岩沉积特征[J]. 湖泊科学, 2006, 18(1): 29-35 [Chen Zhonghong, Zha Ming. Sedimentary characteristics of the source rocks in fluctuation from lacustrine facies: an example from the Well Niu-38 in the Dongying Depression, China [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2006, 18(1): 29-35]
- 18 陈中红, 查明. 烃源岩地质色层效应的模拟实验[J]. 地球化学, 2006, 35(2): 157-166 [Chen Zhonghong, Zha Ming. Simulation experiment of geochromatographic effect during hydrocarbon expulsion [J]. *Geochimica*, 2006, 35(2): 157-166]
- 19 陈中红, 查明. 湖相烃源岩 R_o 异常与无机元素相关性初探[J]. 地球化学, 2007, 36(3): 275-278 [Chen Zhonghong, Zha Ming. Correlation between inorganic elements and abnormal vitrinite reflectance in lacustrine source rocks [J]. *Geochimica*, 2007, 36(3): 275-278]
- 20 陈中红, 查明. 断陷湖盆超压封存箱形成机理与油气成藏机制[J]. 地质科学, 2008, 43(1): 50-64 [Chen Zhonghong, Zha Ming. Mechanism of overpressured fluid compartment and its controlling on hydrocarbon migration and accumulation in faulted lacustrine basin: A case study from the Dongying Sag, Bohaiwan Basin [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2008, 43(1): 50-64]
- 21 陈中红, 查明, 金强. 典型蒸发岩与泥岩共生沉积体系中元素及烃类物质响应[J]. 地质学报, 2009, 83(3): 435-444 [Chen Zhonghong, Zha Ming, Jin Qiang. Response of mineral elements, carbon isotope and hydrocarbon in typical sedimentary system of evaporate and mudstone: a case study of the Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83(3): 435-444]
- 22 Küster J, Yan Kaam-Peters H M F, Koopmans M P, *et al.* Sulphurisation of homohopanooids: effects on carbon number distribution, speciation, and 22S/22R epimer ratios [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2431-2452
- 23 ten Haven H L, de Leeuw J W, Peakman T M, *et al.* Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 853-855
- 24 Moldowan J M, Sundararaman P, Salvatori T, *et al.* Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia) [C] // Moldowan J M, Albrecht P, Philp R P, eds. *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N J, 1992: 370-401
- 25 Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history [M] // *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, 2007, : 608-637
- 26 王广利, 王铁冠, 张林晔, 等. 济阳拗陷古近系烃源岩分子成熟度参数的异常分布[J]. 地球化学, 2006, 35(5): 560-566 [Wang Guangli, Wang Tieguan, Zhang Linye, *et al.* Anomalies of molecular indicators in Jiyang Eogene source rocks [J]. *Geochimica*, 2006, 35(5): 560-566]
- 27 朱光有, 金强, 戴金星, 等. 复合生烃系统——陆相断陷盆地烃源岩评价和油气预测的重要概念[J]. 地质科学, 2005, 40(1): 133-144 [Zhu Guangyou, Jin Qiang, Dai Jinxing, *et al.* Composite hydrocarbon-generation system: An important concept for source rock evaluation and hydrocarbon prediction in rift lacustrine basin [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2005, 40(1): 133-144]
- 28 陈中红, 查明, 金强. 东营凹陷古近系中深层湖盆演化中无机元素响应[J]. 沉积学报, 2008, 26(6): 36-43 [Chen Zhonghong, Zha Ming, Jin Qiang. Mineral elemental response to the evolution of terrestrial faulted-lake basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(6): 36-43]
- 29 卞良樵, 童箴言. 碳酸盐岩与泥(页)岩有机质演化的差异及成因探讨[J]. 石油勘探与开发, 1989, 16(2): 7-15 [Bian Lianqiao, Tong Zhenyan. Difference in the evolution of organic matters between carbonates and mudstone and its origin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1989, 16(2): 7-15]
- 30 妥进才, 黄杏珍, 马万怡. 碳酸盐岩中石油形成的滞后现象[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(6): 1-5 [Tuo Jincai, Huang Xinzhen, Ma Wanyi. The lagging phenomenon of the petroleum generation in carbonate rocks [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21(6): 1-5]
- 31 解启来, 周中毅, 陆明勇. 碳酸盐矿物结合有机质——一种重要的成烃物质[J]. 矿物学报, 2000, 20(1): 59-62 [Xie Qilai, Zhou Zhongyi, Lu Mingyong. Organic matter enclosed in carbonate minerals: A kind of important hydrocarbon producing matter [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2000, 20(1): 59-62]
- 32 赵桂瑜, 李术元, 刘洛夫. 碳酸盐岩干酪根催化降解生烃过程及动力学研究[J]. 地质科学, 2005, 40(1): 47-54 [Zhao Guiyu, Li Shuyuan, Liu Luofu. A study on characteristics and kinetics of catalytic degradation from kerogen in carbonate rocks [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2005, 40(1): 47-54]
- 33 Zumberge J E. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 479-496]

34 Pan C C , Dehua Peng D H , Zhang M , *et al.* Distribution and isomerization of C_{31} C_{35} homohopanes and C_{29} steranes in Oligocene saline

lacustrine sediments from Qaidam Basin , Northwest China [J]. *Organic Geochemistry* , 2008 , 39: 646-657]

Distribution and Characteristics of the Homohopane Molecular Parameters in Paleogene System of the Dongying Sag

CHEN Zhong-hong ZHA Ming JIN Qiang REN Yong-jun
(China University of Petroleum , Qingdao , Shandong 257061)

Abstract The Paleogene system in the Dongying sag is a representative lacustrine basin in the eastern China. To investigate the distribution and characteristics of the homohopane maturation parameters , the main source rocks from Member 3 (deposited in fresh and brackish water) and Member 4 (deposited in salty water) in Shahejie Formation (burial depth from 1 300 m to 4 000 m) were investigated. The range 2 800 ~ 4 200 m coincides with the " oil window " from the early of oil generation to the late of oil generation , which can well represent the evolution of homohopane maturation parameters during the process of oil generation.

The results demonstrate that the main controlling factors for the distribution of C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} , C_{35} (17α) homohopane parameters are the isomerization and different decomposition rates as well as generation rates between different isomers. Depositional environment (such as high-salt environment) also impacts their distribution to some extent. For immature and low-mature samples , the related parameters $22S / (22S + 22R)$ increase with burial depth from a disperse state to a equilibrium state , while for the matured samples the parameters increase slowly and then transit to a continuous thermal equilibrium state. In high-salt environment most homohopanes show reversal in different degree except C_{33} homohopane which remains unchanged in an equilibrium state , indicating that high content of saline minerals also has inhibited or retarded the homohopane maturity parameters. The thermal equilibrium of the parameters coincides with the threshold of oil generation and can be seen as a good indicator for oil generation. The distribution patterns of C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} , C_{35} (17α) $22S / (22S + 22R)$ are complex and diversified. For the matured source rock samples , the C_{35} homohopane $22S / (22S + 22R)$ shows a strong change and is characterized by obvious " rise and " fall " . While for the immature samples , $C_{32}22S / (22S + 22R)$ displays some remarkable high value , and most immature samples demonstrate characteristics of $C_{31} < C_{32} > C_{33} < C_{34} > C_{35}$ and exhibits an advantage of even-number carbon. The study shows that the thermal equilibrium values for C_{31} , C_{32} , C_{33} isomerization parameters are 0.6 consistently , while the equilibrium values for C_{34} and C_{35} homohopanes are comparatively high (the equilibrium of $C_{34}22S / (22S + 22R)$ for Member 3 and Member 4 are 0.63 , 0.62 respectively , and the equilibrium of $C_{35}22S / (22S + 22R)$ for Member 4 reaches 0.65) . The homohopane index $C_{35} / \Sigma (C_{31} - C_{35})$ is also impacted by thermal evolution. In the oil window the index firstly decreases as the burial depth increases , and in the 3.6km high-salt environment , the index shows opposite trend and relatively high values. The study indicates that its change is dominated by 22R isomers. The parameters $C_{31} / \Sigma (C_{31} - C_{35})$, $C_{32} / \Sigma (C_{31} - C_{35})$, $C_{33} / \Sigma (C_{31} - C_{35})$, $C_{34} / \Sigma (C_{31} - C_{35})$, $C_{35} / \Sigma (C_{31} - C_{35})$ show different characteristics in their distribution and evolution in the profile.

Key words homohopane; isomerization; biomarkers; lacustrine source rocks; Dongying sag