

未成熟生油岩中的“地质型”甾烷

曾宪章 刘淑珍 马顺平

(华北石油勘探开发研究院)

提要 作者根据几年来所取得的资料,对 $R_o < 0.5\%$ 的未成熟生油岩中出现的相对高丰度的“地质型”甾烷,提出了新见解。这种现象似乎是一种客观规律,并且可能是以游离状态分解于地质体中的甾类分子化石异构化作用的结果。这一发现,揭示了干酪根在通常所说的“成熟门槛”以上就已开始降解,释放烃类,从而为“未成熟原油”的存在提供了依据。

主题词 未成熟生油岩 “地质型”甾烷 “生物型”甾烷 游离甾烷 结合甾烷 未成熟原油
第一作者简介 曾宪章 男 47岁 工程师 有机地球化学

前 言

众所周知,地质体中的生物标志物甾烷,有各种各样的立体异构体。其中, 5α (H)、 14α (H)、 17α (H) —20R 型是从 成的甾醇等前身物那里继承来的; 17α (H) —20S, 5α (H)、 14β (H)、 5α (H)、 14α (H)、 17β (H) —20R 和 20S 则是地质加热过程中异构化作用的产物。因此,前者通常被称作“生物型”甾烷,而后者则被称为“地质型”甾烷。

一般认为,在未成熟阶段生油岩中,甾烷通常以“生物型”占绝对优势,只进入“成熟门槛”以后,“地质型”甾烷的相对丰度才明显增加,并且随着成熟度不断提高,其异构化速率也相应增加,直到“地质型”和“生物型”达到动态平衡为止,据此,国内外有机地球化学工作者多采用“生物型”和“地质型”甾烷的相对丰度组成各种分子参数,如

$$C_{29} \frac{\alpha\alpha\alpha - 20S}{\alpha\alpha\alpha - (20S + 20R)} \text{ 和 } \frac{\alpha\beta\beta - (20R + 20S) - C_{29}}{\Sigma C_{29}} \text{ 等, 来判断生油层“成熟门槛”,}$$

乃至划分沉积有机质的热演化阶段。这类有机分子成熟度指标的有效性,已被许多研究所证明。

然而,值得注意的是,在应用甾烷等有机分子成熟度指标时,经常遇到例外的情况,即在相距成熟门槛很远的未成熟生油岩 ($R_o < 0.5\%$) 中出现大量“地质型”成分。如,成熟门槛为 1500m 的法国巴黎盆地侏罗系下托尔页岩,在埋深只有 500m 左右的样品中,甾烷

$$C_{29} \frac{\alpha\alpha\alpha - 20S}{\alpha\alpha\alpha - (20S + 20R)} \text{ 和 } \frac{\alpha\beta\beta - (20R + 20S) - C_{29}}{\Sigma C_{29}} \text{ 竟分别高达 20\% 和 30\% 以上}$$

(A.S.Mackenzie *et al.*, 1980)。美国怀俄明州白垩系沉积地层六个页岩样品的分析结果,也有类似情况发现^①。

①李任伟, 1981, 几类类脂化合物的立体化学变化及其在石油地球化学中的意义。

上述情况的出现，被国外一些有机地球化学家视为“异常”现象，并归因于混入了“再造”有机质，即再沉积的结果，或是遭受了来自深部原油的浸染 (A.S.Mackenzie *et al.*, 1980, 1984; J.D.King *et al.*, 1983)。国内也曾有人认为系母质类型不同带来的影响。而作者根据几年来所取得的大量资料，则提出了下列不同见解。

一 客观规律的反映

在埋深小于成熟门槛的未成熟阶段生油岩中出现大量“地质型”甾烷，并非偶见于个别样品，而是很普遍的现象。图 1 给出的是内蒙古二连盆地高力罕凹陷下白垩系巴上组 (k_1b_3) 沉积剖面甾烷立体化学组成随埋深变化的典型例证。

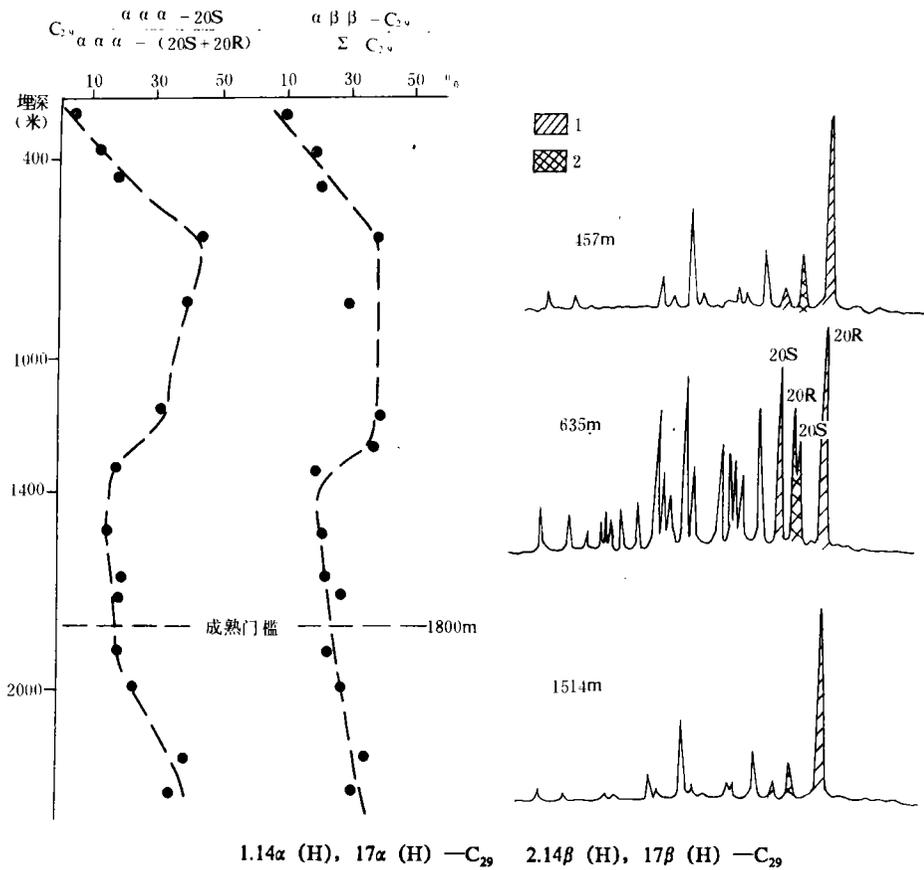


图 1 高力罕凹陷下白垩系巴上组 (K_1b_3) 生油岩中甾烷随埋深的变化
右为 m/z217 质量碎片图

Fig.1 Steranes vs. buried depth, Bashang group (k_1b_3) source rocks of
Lower Cretaceous in the Gaolihan depression

可以明显看出，在有机质尚未成熟阶段，“地质型”甾烷的相对丰度，呈现出由低到高，而后又变低的分布特征。埋深 242m 的浅层样品中，甾烷的立体化学组成以“生物型”占绝对

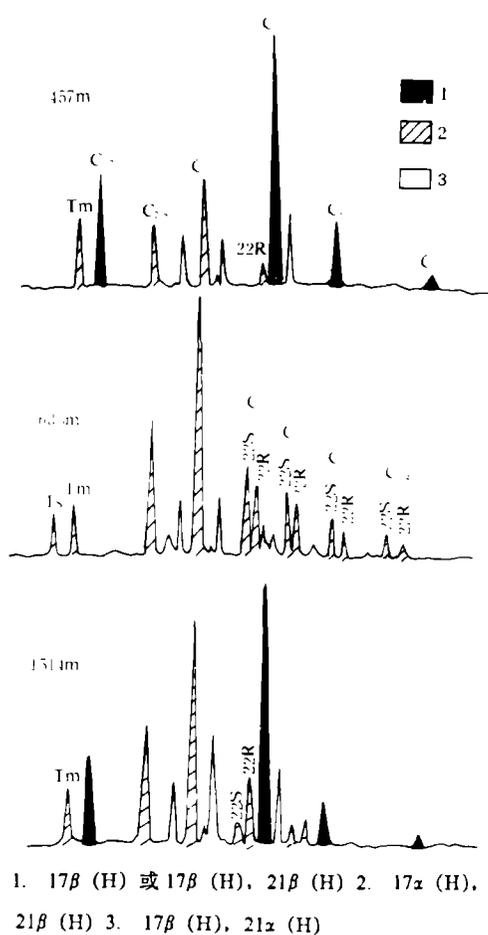


图2 高力罕凹陷 k_1b_3 部分未成熟生油岩 $m/z191$ 质量碎片图

Fig.2 $m/z191$ mass fragment diagram partially immature source rocks in the Gaolihan depression k_1b_3

—1500m 之间的三个巴中组 (k_1b_2) 和 1800m 进入成熟门槛的巴上组 (k_1b_3) 沉积剖面, 其高值区分别出现在 285—530m 和 635—1260m 之间; 而渤海湾盆地新生界下第三系沙河街组三段 (E_3) 及南襄盆地新生界下第三系核桃园组二段 (E_{h2} , 相当于 Es_{2-3} 段) 几个剖面, 其成熟门槛比下白垩系深, 介于 2500—3100m 之间, “地质型”甾烷高值区相应也较晚, 出现于 1215—2265m 之间; 至于成熟门槛深达 3300m 的青海柴达木盆地上第三系 (N_2) 沉积序列, 则高值区出现更晚, 大约在 2600m 左右。这一变化规律, 是无法用再沉积解释的。

2. 可以排除“地质型”甾烷高值区段未成熟生油岩 遭受原油浸染的可能性。

研究表明, 当沉积岩遭受原油或下伏成熟生油岩排出的成熟烃类浸染时, 其有机碳, 尤其是可溶有机质中总烃含量, 将会异常高。然而, 笔者所研究的这些剖面, “地质型”甾烷高

优势, 而“地质型”相对丰度很低,

$$C_{29} \frac{\alpha\alpha\alpha - 20S}{\alpha\alpha\alpha - (20S + 20R)} \quad \text{和} \quad \frac{\alpha\beta\beta - (20R + 20S) - C_{29}}{\Sigma C_{29}}$$

和 9.9%; 随着埋深增加, “地质型”甾烷相对丰度逐渐增高, 当埋深 > 635m 时, 相应两个比值分别增加到 30.8—44.9% 和 28.0—40.9%; 但在埋深超过 1317m 以后, “地质型”甾烷相对丰度又明显减小, 相应两个比值分别下降到 13.0—15.6% 和 19.1—20.5%。

与此相应, 甾烷中 $>C_{31}$ 一对差向立体异构体, 也由 $22S < 22R$ 变成 $22S > 22R$, 而后又复为 $22S < 22R$, 呈现出由未成熟 → 成熟 → 未成熟的分布特征 (图 2)。这就是说, 在未成熟阶段生油岩中, 甾烷、萜烷类生物标志物, 并不总是以“生物型”占绝对优势, 而是存在一个“地质型”高值区。

具有上述相似分布特征的沉积剖面, 几年来笔者先后发现了十几个。表 1 概括了其中地化分析资料较齐全的九个。

从表 1 可以看出:

1. 大量“地质型”甾烷出现的深度与地质年代密切相关。

时代越老, 高值区出现越早 (即埋深越浅), 而时代越新, 则高值区相应也出现得越晚 (即埋藏越深)。例如, 内蒙古二连盆地中生界下白垩系成熟门槛深度介于 1250

值区段的未成熟生油岩, 有机碳含量多数 $<1.0\%$, 有的不到 0.5% , 属非生油岩, 最高的河北凹陷也不过 $1.27\sim 1.70\%$; 而总烃含量则更低, 多数 $<150\text{ppm}$, 这一生油岩下限值, 最高不过 255ppm . 显然可以排除这些样品遭受来自深部原油浸染的可能性。

3. “地质型”甾烷高值区的出现, 与母质类型无关。

黄绍甫 (1983)^①在研究陕甘宁盆地侏罗系生油岩中生物标志物热演化时, 曾经提出, 未成熟到低成熟生油岩段出现 $\alpha\alpha\alpha-20\text{S}$ 型甾烷很高的现象, 可能与母质类型有关。但从表1中所得到的资料表明, 不论其母质类型是II、III型相间, 还是单一II型或III型的未成熟生油岩段, 无一例外均存在“地质型”高值区。可见, 这一现象的出现, 与母质好坏或是否相同无关。

据此, 笔者认为, 在未成熟阶段生油岩中出现大量“地质型”甾烷, 可能是一种客观规律的反映。

表1 未成熟生油岩段发现大量“地质型”甾烷的剖面及其有关地化参数

Table 1 Section of immaturated source rocks where a great amount of “geological configuration” steranes are found and related geochemical information

盆地	凹陷	层位	成熟门檻 (m)	高值深度 ^a (m)	$C_{\text{有机}}\%$ ^b	CH^c (ppm)	$C_{29}\alpha\alpha\alpha-20\text{S}$ $\alpha\alpha\alpha-(20\text{S}+20\text{R})\%$	$\alpha\beta-C_{29}$ $\Sigma C_{29}\%$	母质类型 ^d
二连	阿北 寒汉塔拉 额仁淖尔 高力罕	k_1b_2	1250	341~470	1.27~1.70	64~120	17.7~28.5	19.2~24.0	II—III
		k_1b_2	1500	285~520	1.12~1.55	87~161	27.0~30.0	23.0~25.0	II ₂
		k_1b_2	1450	510~530	0.66~0.81	123~255	31.3~38.0	34.1~39.0	II
		k_1b_2	1800	635~1260	0.62~1.57	94~249	30.8~44.9	30.5~40.9	II—III
		k_1b_3							
渤海湾	廊固 北塘 东濮	ES_3	2800	1215	0.71	119	42.1	30.9	II
		ES_3	3100	1894~1908	0.12	46	38.5	28.0	III
		ES_3	2500	1615~1622	0.21	54	24.6	25.4	II
南襄		Eh_2	3100	2065~2265	0.82~0.89	/	35.3~47.7	41.6~42.9	II ₁
柴达木		N_2	3300	2575	0.19	69	36.4	51.5	III

a.指“地质型”甾烷高值出现的埋藏深度 b.系“地质型”甾烷高值区段生油岩中有机碳%含量

c.系“地质型”甾烷高值区段生油岩总烃含量 d.系未成熟生油岩段的母质类型

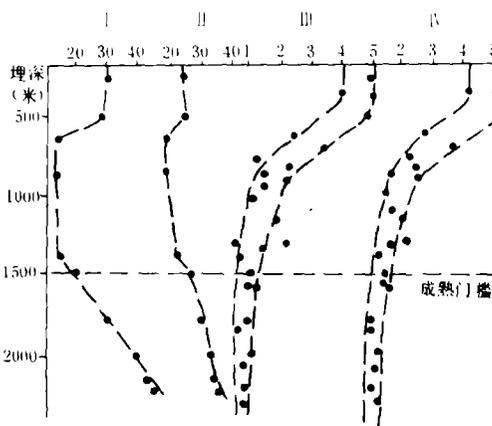
二 游离甾烷异构化的结果

一些沉积剖面生油岩红外吸收光谱特征的研究结果表明, 未成熟生油岩段“地质型”甾烷的高值区, 总是出现在干酪根尚未大量脱氧之前, 一旦干酪根开始进入大量脱氧阶段, 则“地质型”甾烷的相对丰度便明显下降, 形成高值区过后的低值带与酪根大量脱氧相对应的格局。

图3是内蒙古二连盆地赛汉塔拉凹陷下白垩系巴中组(k_1b_2)沉积剖面甾烷立体化学组成和红外光谱特征随埋深变化相关图。可以明显看出, 在埋深 $<520\text{m}$ 的生油岩中, 反映脱除复杂酯类羰基($\text{C}=\text{O}$)上氧的 $1740(\text{cm}^{-1})$ 和脱除醛、酸、芳香酯类羰基($\text{C}=\text{O}$)上氧的 $1715(\text{cm}^{-1})$ 两个吸收强度与 $1600(\text{cm}^{-1})$ 的比值, 变化很小, 表明干酪根尚未大量脱

①黄绍甫, 1983, 陕甘宁盆地中生界原油和生油岩中甾、藿烷的地化特征及其应用, 硕士论文。

氧；而相应可溶有机质中的甾烷，“地质型”成分相对丰度很高，其 $C_{29} \frac{\alpha\alpha\alpha - 20S}{\alpha\alpha\alpha - (20S + 20R)}$ 和 $\frac{\alpha\beta\beta - C_{29}}{\Sigma C_{29}}$ 两个比值分别高达 27.0—30.0% 和 20.0—25.0%，形成“地质型”高值区。但埋深 > 520m 以后，1740/1600 和 1715/1600 (cm^{-1}) 吸收强度比值明显下降，标志着干酪根开始大量脱氧；与此同时，甾烷的立体化学组成也发生了变化，变成以“生物型”占绝对优势，以致出现 $C_{29} \frac{\alpha\alpha\alpha - 20S}{\alpha\alpha\alpha - (20S + 20R)}$ 和 $\frac{\alpha\beta\beta - C_{29}}{\Sigma C_{29}}$ 低比值带。直至进入成熟门槛、干酪根脱氧速度变慢以后，两个比值才又明显增加。



$$I = C_{29} \frac{\alpha\alpha\alpha - 20S}{\alpha\alpha\alpha - (20S + 20R)} \% \quad II = \frac{\alpha\beta\beta - C_{29}}{\Sigma C_{29}} \%$$

$$III = 1740 / 1600 (\text{cm}^{-1}) \quad IV = 1715 / 1600 (\text{cm}^{-1})$$

图3 二连盆地赛汉塔拉凹陷下白垩系巴中组 (k_1b_2) 生油岩甾烷立体化学组成和红外光谱特征随埋深变化相关图

Fig. 3 Sterane stereochemical composition and infrared spectrum signature vs. buried depth Bazhong group (k_1b_2) source rocks of Lower Cretaceous in the Saihantala depression

据此，作者推断：

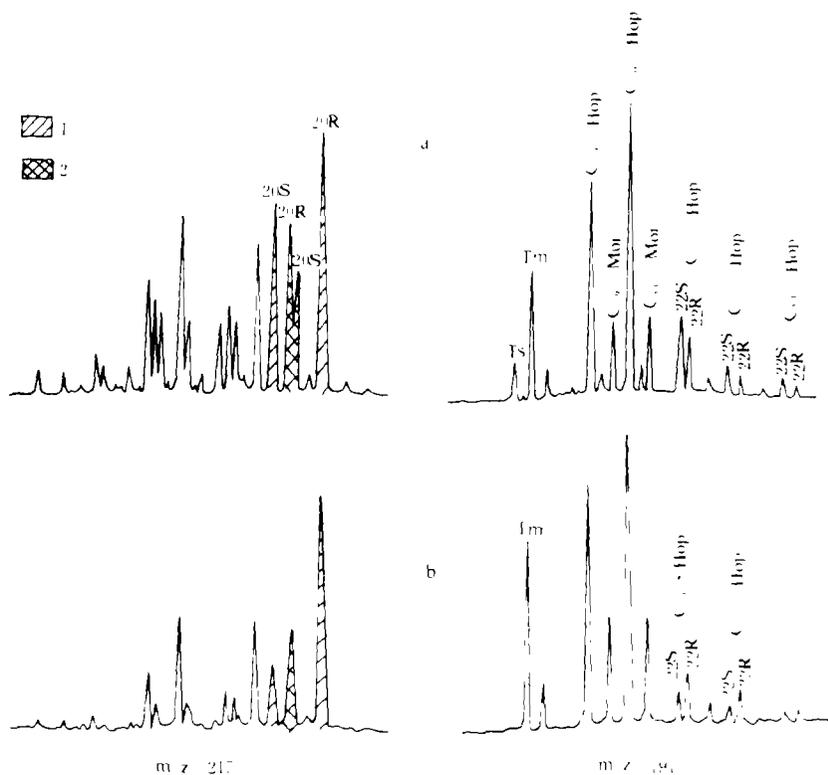
(1) 在未成熟阶段生油岩中出现“地质型”甾烷高值区，很可能是以游离分子状态分散于地质体中的甾类分子化石（即所谓“生物残留烃”）异构化作用的结果。

众所周知，生物标志物在地质体中以两种不同形式存在：一种是直接或通过早期的成岩作用，从生物有机体中继承来的生物标志物，即所谓“地球化学化石”或“生物残留烃”，以游离分子状态分散于地质体中；另一种则是在早期成岩作用中，带有官能团的生物标志物，通过化学键（例如酯键等）结合到干酪根中，而后随着干酪根的退化降解，再被释放出来 (B.P.Tissot *et al.*, 1978)。

不难想象，当通过化学键结合到干酪根中的甾类生物标志物未被释放出来之前，游离分子状态存在，并且最初完全是 $\alpha\alpha\alpha-20R$ “生物型”的甾烷，在其埋藏到一定深度、经受一定热力作用后，便会发生异构化作用——据 T.M.Peakman 等人 (1986) 报道，甾类化合物 C-20 位上的异构化作用，在 30—40°C 地温范围内即可进行。何况，决定异构化速率的因素，除温度外还有催化条件。研究表明，在同一温度下，有无蒙脱石催化剂存在，甾烷异构化速率可相差 100 倍 (E.Tannenbaum *et al.*, 1986)。而下白垩系生油岩埋深 < 1200m、下第三系生油岩埋深 < 2100m 时，其粘土矿物尚未伊利石化，主要成份仍是蒙脱石 (何炳俊, 1979)。无疑，这对甾烷异构化作用的进行是有利的——使 $\alpha\alpha\alpha-20S$ 、 $\alpha\beta\beta-20R$ 和 $20S$ 构型成分相对丰度增高，形成“地质型”高值区。

(2) 伴随着干酪根大量脱氧，可能释放出了结合态甾类烃，以致于高值区过后，又出现“地质型”低值带。

研究表明,在早期成岩作用阶段,通过酯键等化学键结合到干酪根中的甾类化合物,保持了生物合成构型(即 $\alpha\alpha\alpha-20R$ 型),而且由于受到干酪根网络的束缚,其异构化作用同游离分子相比较难进行。因此,伴随着干酪根氧官能团的脱除而释放出来的甾类烃以“生物型”为主。这已为干酪根热解产物中甾烷的GC-MS分析(W.K.Seifert, 1978)和实验室热模拟实验(张振才等, 1986)^①所证实(见图4)。从而导致高值区壶后又出现一个低值带,使“地质型”甾烷在生油岩未成熟阶段,呈现出低变高而后又变低的分布特征。



1. $14\alpha(H), 17\alpha(H)-C_{29}$ 2. $14\beta(H), 17\beta(H)-C_{29}$ a. $R_0 = 0.57\%$ 成熟生油岩原样可抽提有机质中甾烷、萜烷的立体化学组成 b.同一样品经 300°C 热模拟(2小时)后,可抽提有机质中甾烷、萜烷的立体化学组成。可以看出,加 300°C 后,甾烷、萜烷中“地质型”成分相对丰度明显下降,从而证实了干酪根降解释放出的生物标志物以“生物型”为主。

图4 苏13井生油岩热模拟前后,甾、萜烷组成的变化

Fig.4 Variation of steranes and terpanes composition before and after thermal simulation the source rocks from Well Shu 13

结 语

上述分布规律的发现,其地球化学意义在于:

1.它告诫人们应用甾烷等生物标志物研究有机质热演化时,要慎重,勿把此“高值区”认作大量成油的门槛,甚至生油高峰,否则将贻误对含油气盆地的全面评价,

^①张振才等, 1986, 煤成油气的热模拟实验。

2.更重要的是,它揭示了干酪根在通常所说的“成熟门槛”以上,就已开始降解、释放烃类,从而为“未成熟原油”的存在,提供了依据。

承蒙王忠然提供北塘凹陷有关地球化学资料,在此表示感谢。

收稿日期 1987年4月2日

参 考 文 献

- (1) 何炳俊, 1979, 石油勘探与开发, 5期, 9—19页。
- (2) Kaplan, I.R. *et al.*, 1986, 张惠之译, 1986, 矿物对干酪根热解产物甾烷和三萜烷的影响, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究室研究年报, 贵州人民出版社, 407~421页。
- (3) Tissot, B.P. and Welte, D.H. 著 1978, 郝石生等译, 1982, 《石油形成与分布》, 石油工业出版社
- (4) King, J.D. *et al.*, 1983, Petroleum generation and occurrence in the Miocene Monterey Formation, California In: 《Petroleum generation and occurrence in the Miocene Monterey Formation, California》, Pacific Section Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Los Angeles, California U.S.A., p.191-200.
- (5) Mackenzie, A.S. *et al.*, 1980, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.44, p.1709-1721.
- (6) Mackenzie, A.S. *et al.*, 1984, Advances in Petroleum Geochemistry, Vol. 1, p.115-215, Academic Press, London.
- (7) Seifert, W.K., 1987, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 42, p.473-484.

“GEOLOGICAL CONFIGURATION” STERANES IN IMMATURED SOURCE ROCKS

Zeng Xianzhang Liu Shuzhen Ma Shunping

(Institute of Petroleum Exploration and Development, North China, Renqiu, Hebei)

Abstract

Based on a vast amount of data obtained in recent years, the writers put forward a couple of new views which differ from the predecessors for the relative high richness “geological configuration” steranes (namely $\alpha\alpha\alpha-20S$, $\alpha\beta\beta-20R$ and $\alpha\beta\beta-20S$) appeared in immatured source rocks with low maturity.

It was once a common view on steranes in immatured source rocks that the “biological configuration” steranes normally occupy the absolute majority while the appearance of a great amount of “geological configuration” steranes is viewed as an abnormal phenomenon and thought that is result of mixing with “networked” organic matters, or disseminated by deeper crude oil (A.S.Mackenzie *et al.*, 1980; A.S.Mackenzie, 1984; J.D.King *et al.*, 1983).

However, with study on nine crude oil-undisseminated sedimentary sections proved by geochemical analysis such as organic carbon, total hydrocarbon in soluble organic matters from Lower Cretaceous of Eran Basin Inner-Mongolia Palaeogene of Bohai Bay Basin and Negene of Qaidam Basin Qinghai, it is concluded that a high “geological configuration” Sterane value commonly appears in the immatured source rock section. That is, in the source rock of immatured period above the maturity threshold, it is not always the case that “biological configuration” steranes occupy the absolute majority. Exactly, it is main-

ly occupied by "biological configuration" steranes first, then down to a certain depth, the relative richness of "geological configuration" increases obviously, its $C_{29}\alpha\alpha\alpha-20S / \alpha\alpha\alpha- (20S+20R)$ and $\alpha\beta\beta- (20R+20S) -C_{29} / \sum C_{29}$ will be as high as 24.6–47.7% and 23.0–51.1%, respectively. But beyond a certain depth, again the "biological configuration" steranes occupy the absolute majority. It causes the "geological configuration" steranes showing the distribution feature of "from low to high to low" in whole immatured source rocks.

It is more interesting that above mentioned distribution feature has an obvious change law in various sections which could not be explained by "reworking":

(1) The depth where high "geological configuration" steranes appeared is closely related with the geological age. The older the age is, the shallower the maturity threshold is and the later the high value appears (namely, much shallower buried depth); in the other hand, the younger the age is, the deeper the maturity threshold is and the later the high value appears correspondingly (namely, much deeper buried depth). For instance, in Erlian Basin, the maturity threshold of the Bazhong group (K_1b_2) and the Bashang group K_1b_3 in Mesozoic is 1500m and 1800m, respectively, their high value appears in 285–530m and 635–1260m, respectively; while the maturity threshold is in the range of 2500–3100m for several sedimentary sections in the Palaeogene Shahejie group 3 Formation (E_3) of the Bohai Bay Basin the high value appears laterly in 1215–1908m. as for Neogene (N_2) of Qinghai Qaidam Basin with maturity threshold of 3300m, the high value appears much laterly about 2600m.

(2) The low value after the high value of "geological configuration" steranes always corresponds to significant deoxidation of kerogen. That is, the high value always appears before significant deoxidation of kerogen. Once kerogen enters the significant deoxidation period, the relative richness of "geological configuration" sterane is obviously decreased correspondingly, then causing another low ratio region appears between $C_{29}\alpha\alpha\alpha-20S / \alpha\alpha\alpha- (20S+20R)$ and $\alpha\beta\beta- (20S+20R) -C_{29} / \sum C_{29}$.

Therefore, the writers think:

1. It seems to be an objective law of appearance of high value of "geological configuration" sterane, and possibly it is the result of isomerization of sterane molecular fossil distributed in geological body as free molecules.

2. The low value appears after high value of "geological configuration" steranes is probably released by "biological configuration" steranes which are linked into kerogen network with chemical bond (i.e. ester bond) during early lithogenesis associated with significant deoxidation of kerogen, leading distribution feature of "from low to high to low" of "geological configuration" steranes in immatured source rocks.

The geochemical significance of this distribution feature is as follows:

First, it exhorts people to take much care when they study thermal evolution of organic matters with biomarkers such as steranes, not misunderstanding such "high value" as the threshold of oil genesis in a great amount or as the peak of oil genesis, otherwise, it will make some trouble for the comprehensive evaluation of oil and gas-bearing basin.

Second, it indicates that kerogen initiates degradation, released hydrocarbon above so called "maturity threshold" providing the basis for existence of "immatured crude oil".