

塔里木盆地古生界油苗的生物标志 化合物特征

王有孝 孟仟祥 范璞 王春江 李玉兰

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 本文研究了我国塔里木盆地上石炭统海相碳酸盐地层中的晶洞油苗和下奥陶统灰岩裂隙中沥青脉的生物标志化合物特征。上石炭统生物灰岩晶洞中的液体油苗成熟度较高,具低姥植比,正构烷烃偶数碳优势,高碳数藿烷丰度较高, $\alpha\beta$ -C₃₅藿烷略大于 $\alpha\beta$ -C₃₄藿烷等特征。这可与围岩的生物标志化合物相类比。下奥陶统灰岩裂隙中的沥青脉,其生物标志化合物主要由25-降藿烷、8,14-断藿烷以及D环芳构化8,14-断藿烷等系列化合物组成。沥青脉芳烃的去甲基化作用也异常强烈。非系列化合物中,菲含量为72.5%。资料表明,沥青脉可能来源于盆地深部储集层中的原油,曾经历过较高的地热作用,运移至浅层后又遭受到微生物降解和氧化等作用而形成。这为评价盆地深部的含油气性提供了重要信息。

主题词 塔里木盆地 油苗 沥青脉 热力作用 微生物降解

第一作者简介 王有孝 男 53岁 副研究员 有机地球化学

塔里木盆地西北缘广泛分布有古生界海相地层。自1984年SC-2井喷出高产油气流之后,古生界地层生油潜力的研究引起广大石油地质工作者的极大关注。因此,研究发源于古生界地层中油苗和沥青脉的地球化学特征,对于认识该盆地古生界的油源问题以及评价古生界地层的生油潜力,可提供非常有意义的信息。

一、实验方法

样品采用有机地球化学常规方法进行分离和鉴定。气相色谱分析是在岛津GC-RIA色谱仪上进行的。玻璃毛细柱长32m内径0.26mm固定液SE-54。载气:氦气。柱箱起始温度80℃,以6℃/min程序升温至300℃恒温。

色谱-质谱仪,是由美国HP-5988四级矩质谱配置5890A气相色谱仪所组成的GC-MS系统。采用弹性石英毛细柱(长50m,内径0.32mm)固定液为SE-54。载气:氦气。柱进口压力1.5kg/cm²。柱箱起始温度80℃,以6℃/min程序升温至200℃,再以3℃/min程序升温至300℃恒温。EI离子源,离子源电离能70eV。

二、结果讨论

(一) 上石炭统晶洞油苗

塔里木盆地西北缘晚石炭世海相地层厚200余米。它与泥盆系成假整合或不整合接触,缺失下、中石炭统。从上石炭统上部采集的灰黑色生物灰岩晶洞中,充填有褐色原油。将晶

洞油苗用苯: 甲醇 (9:1) 混合溶剂溶解, 浓缩后直接进行全烃色谱分析。然后, 将浓缩样品用柱层分离, 饱和烃馏分进行色-质谱分析。

图 1-I 为油苗全烃色谱图。由图可见, 其正构烷烃碳数分布范围为 nC_{11} — nC_{38} , 主峰碳数为 C_{28} , 姥值比 0.77, CPI 值 0.96, OEP 值 0.92, 反映了偶数碳略占优势的特征。这与我国半咸水-咸水湖相环境下形成的原油有类同之处 (王有孝, 1983)。

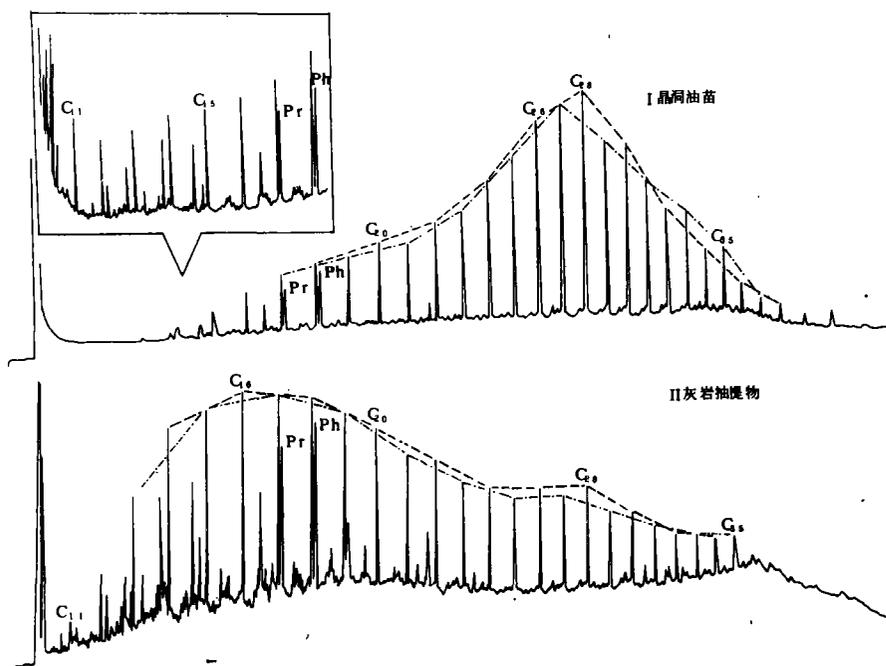


图 1 晶洞油苗及围岩抽提物全烃色谱图

Fig.1 Total hydrocarbon chromatograph of the seepage in vug and the surrounding rock extracts

表 1 上石炭统灰岩饱和烃色谱资料

Table 1 GC parameters of saturated hydrocarbons in limestone in Upper Carboniferous

剖面	样品类型	碳数分布	主峰碳	CPI'	OEP	Pr / Ph	Pr / nC ₇	Ph / n-c ₁₈	$\frac{\sum C_{22} \text{前}}{\sum C_{23} \text{后}}$	
I	上部	灰黑色灰岩	C ₁₃ -C ₃₆	C ₁₉ , C ₂₈	0.99	0.98	0.75	0.71	0.98	1.80
	下部	灰色灰岩	C ₁₃ -C ₃₆	C ₁₉ , C ₂₇	1.09	1.04	0.84	0.55	0.76	0.67
		灰色灰岩	C ₁₆ -C ₃₁	C ₁₇ , C ₂₇	1.16	1.12	0.45	0.76	1.68	0.93
		灰色灰岩	C ₁₅ -C ₃₆	C ₁₇ , C ₂₇	1.08	1.02	0.78	0.61	0.90	0.91
II	上部	灰黑色灰岩	C ₁₄ -C ₃₅	C ₁₆ -C ₂₀	0.93	0.94	0.50	0.55	1.13	1.24
	灰黑色灰岩	C ₁₄ -C ₃₂	C ₁₆ -C ₂₀	0.91	0.91	0.92	0.93	0.99	1.71	
	下部	灰色灰岩	C ₁₅ -C ₃₂	C ₁₇ , C ₂₇	1.15	1.11	0.70	0.52	0.46	0.95
		灰色灰岩	C ₁₅ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₂₇	1.26	1.24	0.65	0.71	1.12	0.87

$$\cdot \text{CPI} = \frac{2 \times (C_{25} + C_{27} + C_{29})}{C_{24} + 2 \times (C_{26} + C_{28})C_{30}}$$

表2 晶洞油苗及其围岩样品烷烃参数

Table 2 GC/MS parameters of saturated hydrocarbons in vug seepage and Surrounding rock

参数		晶洞油苗	生物灰岩
正构烷烃	碳数分布	C ₁₁ -C ₃₈	C ₁₂ -C ₃₅
	主峰碳	C ₂₈	C ₁₅ -C ₁₈
	OEP/CPI	0.92/0.96	0.91/0.89
类异戊二烯烷烃	Pr/Ph	0.77	0.85
	Pr/n-C ₁₇	0.75	0.75
	Ph/n-C ₁₈	0.73	0.88
甾烷	$\alpha\alpha\alpha-C_{29} \frac{20S}{20(S+R)}$	0.50	0.50
	$5\alpha-C_{29} \frac{\beta\beta}{\beta\beta+\alpha\alpha}$	0.58	0.57
	$\alpha\alpha\alpha(20R) \frac{C_{28}+C_{29}}{C_{27}}$	1.60	1.70
	$\alpha\alpha\alpha(20S)$ 甾烷组成分布(%)	C ₂₇ C ₂₈ C ₂₉	38.5 17.5 44.1
藿烷	Ts/Tm	0.39	0.42
	$\alpha\beta-C_{31} \frac{22S}{22(S+R)}$	0.58	0.63
	$\alpha\beta-C_{32} \frac{22S}{22(S+R)}$	0.58	0.63
	$\alpha\beta-C_{29}/\alpha\beta-C_{30}$	0.47	0.61

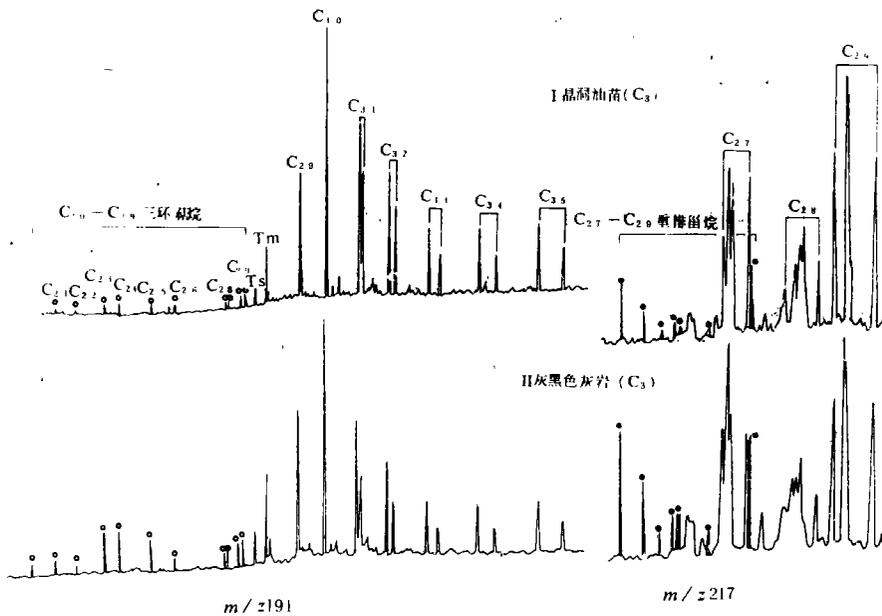


图2 晶洞油苗及其围岩抽提物饱和烃色谱图

Fig.2 GCof saturated hydrocarbon of the seepage in vug and the surrounding rock extracts

含晶洞油苗的灰黑色生物灰岩, 在紫外灯下可见生物化石外缘均有较强的萤光显示。将该岩样粉碎后, 用氯仿浸饱 48 小时, 所得抽提物再进行全烃色谱分析。其正构烷烃分布范围为 nC_{12} — nC_{35} , 主峰碳前移为 nC_{15} — nC_{18} , CPI 值 0.89。灰岩抽提物中轻烃组分的显著增加, 可能与其生物灰岩内部封闭晶洞和裂隙含油有关, 它可保存较多的低碳数烃类 (图 1-Ⅱ)。

从该区两个上石炭统剖面灰岩饱和烃色谱资料来看, 下部灰岩一般有前后两组峰群, 奇数碳略占优势, CPI 值为 1.09—1.26。上部灰黑色灰岩饱和烃色谱图上, 其正构烷烃碳数分布范围 nC_{14} — nC_{35} , 主峰碳数有向前移的趋势, CPI 值 0.91—0.88, 为偶数碳优势。这与油苗的分析资料相类同 (表 1)。

晶洞油苗和围岩饱和烃的色谱-质谱分析资料表明: 各种生物标志化合物的参数值非常一致。从生物标志化合物的成熟度参数: $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 甾烷 20S / 20 (S+R), 5α - C_{29} 甾烷 $\beta\beta / \beta\beta + \alpha\alpha$ 和 $\alpha\beta$ - C_{31} 藿烷 22S / 22 (S+R) 等值来看, 有机质成熟度较高。更具特征的是 $\alpha\beta$ - C_{35} 藿烷丰度略大于 $\alpha\beta$ - C_{24} 藿烷 (表 2, 图 2)。

上述资料说明, 上石炭统上部海相碳酸盐地层中的油苗具有自生自储的特征。

(二) 下奥陶统沥青脉

该区下奥陶统为一套海相碳酸盐沉积, 在一采石厂附近, 厚度约 540m, 其下与寒武系整合接触, 其上被第四系沉积物覆盖。在该采石场, 下奥陶统为厚层灰白色灰岩, 裂隙发育并被沥青充填。新鲜裂隙面上的沥青尚具粘性。沥青用氯仿溶解后, 再进行柱层分离和色谱-质谱鉴定。

在沥青脉包和烃的 GC / MS 分析总离子流图上所显示的谱峰, 主要由 25-降藿烷、8, 14-断藿烷以及 D 环芳构化 8, 14-断藿烷等系列化合物组成。其中, 25-降藿烷系列化合物占总离子流归一化丰度的 48.1%, 8, 14-断藿烷系列化合物占 31.1%。正构烷烃和类异戊二烯烷烃已全部降解。总体反映了沥青脉是原油经历了强烈降解作用的产物 (图 3)。

(1) 甾烷 在 m/z 191 质量色谱图上, 三环甾烷已无显示, $C_{24}H_{42}$ -17, 21-断藿烷显示了较高的丰度, 其分子离子峰 $M^+ = 330$, 基峰 $m/z = 191$ (图 4)。它在总离子流图上也有明显反映 (图 3)。沥青脉中 $C_{24}H_{42}$ -17, 21-断藿烷显示了较高的丰度, 说明其结构的相对稳定性。它可能是高碳数藿烷在较强烈热作用过程中开环并进一步断侧链的结果。

藿烷系列化合物检出了四个 $C_{27}H_{26}$ 三降藿烷和 C_{30} — C_{32} 藿烷。但丰度相对较低, 在总离子流图归一化丰度中仅占 8.3%。在藿烷系列化合物中, C_{27} 三降藿烷中的二个谱峰丰度最高。这表明藿烷母体上多甲基取代基的相对不稳定性, 在强烈降解作用下, 可发生断侧链而形成低碳数的藿烷。

(2) 25-降藿烷 在 m/z 177 质量色谱图上, 共检出 12 个 25-降藿烷系列化合物, 碳数分布为 C_{26} 和 C_{28} — C_{32} 。其中一对 $C_{28}H_{48}$ 的 25-降藿烷同分异构体丰度最高。从 C_{30} 开始, 因第 22 位碳为手性碳, 其立体异构体出现 S 和 R 两种构型, 因而出现双峰 (图 6)。25-降藿烷的去甲基作用发生在分子空间位阻最大的 10 位碳上。其前身物应是 C_{27} 和 C_{29} — C_{33} 正常藿烷系列化合物。在我国严重生物降解的重质原油中均发现有去甲基藿烷系列化合物的分布 (史继杨等, 1982)。

(3) 8, 14-断藿烷 在 m/z 123 质量色谱图上, 共检出 C_{27} 和 C_{29} — C_{33} 共 19 个 8, 14-断藿烷系列化合物。这类化合物是除 25-降藿烷化合物外, 在该样品中检出的另一类主

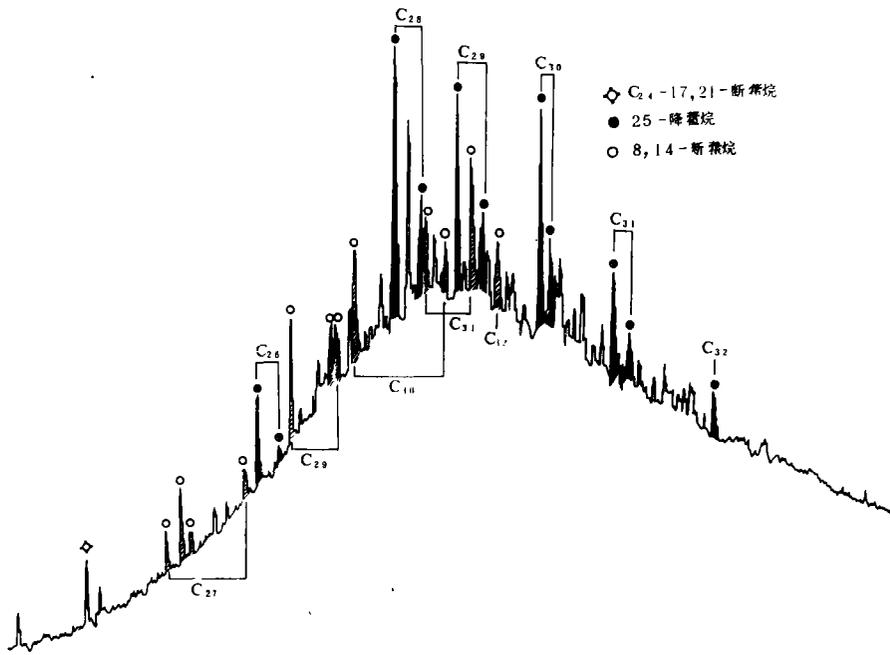


图3 沥青脉饱和烃总离子流图

Fig.3 Saturated hydrocarbon TIC trace of the asphalt veins

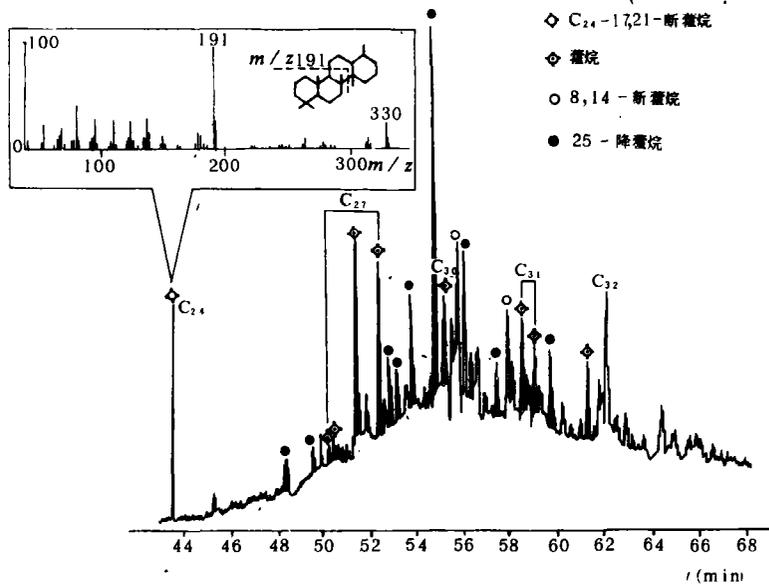


图4 m/z 191 质量色谱图

Fig.4 m/z 191 mass chromatograph

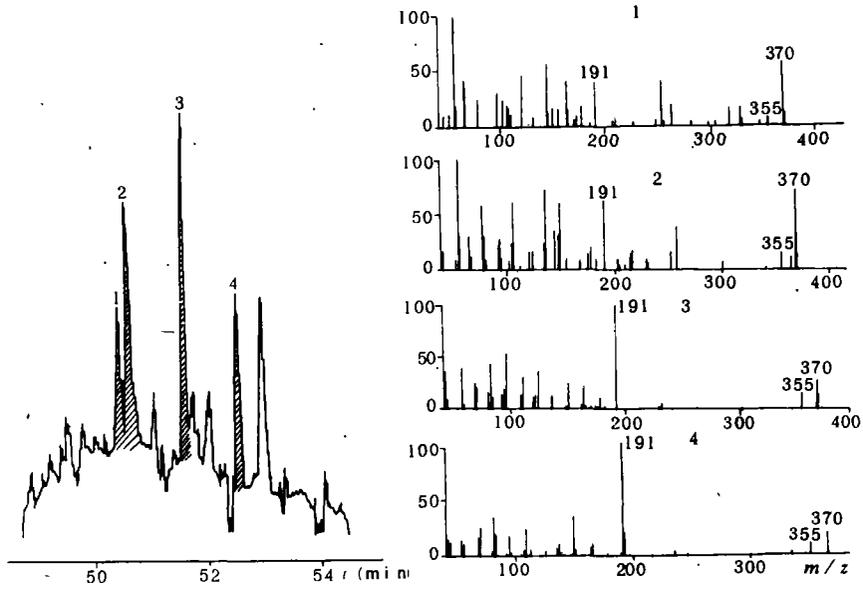


图 5 C_{27} 三降藿烷 ($m/z370$) 质量色谱和质谱图

Fig.5 $m/z370$ mass chromatograph and mass spectrum of C_{27} -trisnorhopane

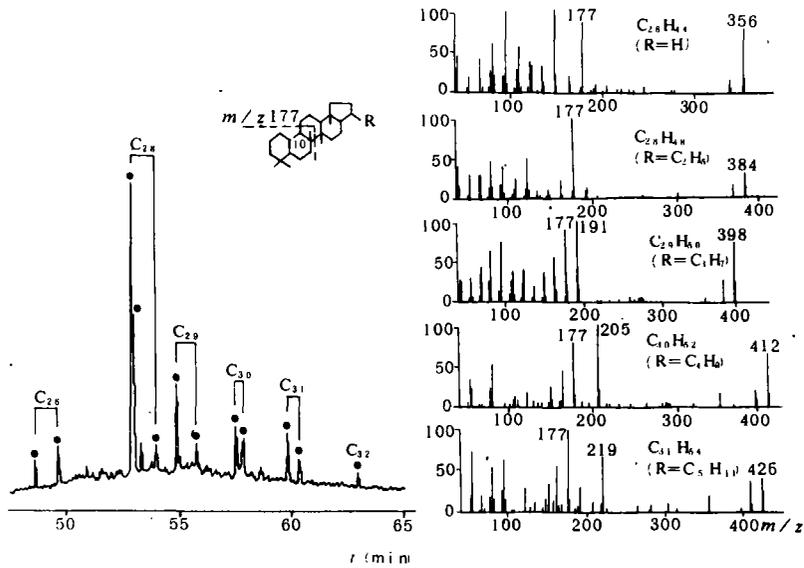


图 6 25-降藿烷 ($m/z177$) 质量色谱图与质谱图

Fig.6 $m/z177$ mass chromatograph and mass spectrum of 25-norhopane

要降解产物。这一系列化合物中，缺失 C₂₈-8, 14-断藿烷，其余碳数的 8,14-断藿烷均有两种以上的同分异构体存在 (图 7)。

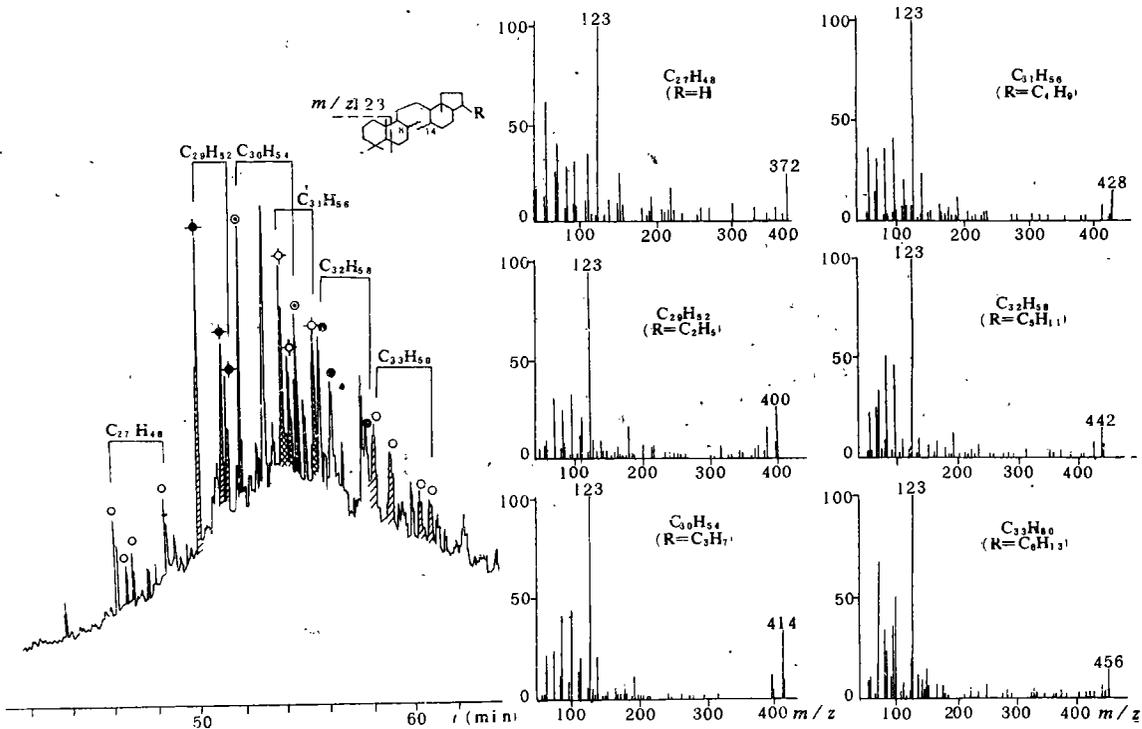


图 7 8,14 断藿烷 (m/z 123) 质量色谱图和质谱图

Fig.7 m/z 123 mass chromatogram and mass spectrum of 8, 14-seconopane

(4) **D 环芳构化 8, 14-断藿烷** 在 m/z 365 质量色谱图上，经与资料对比 (Hussler 等, 1984) 和质谱图鉴定，确认为 C₂₉—C₃₁D 环芳构化 8, 14-断藿烷系列化合物，其基峰为 m/z 365，特征离子碎片为 m/z 159 和 m/z 187+n.14 (图 8)。在我国原油和煤中均检出该系列化合物 (卢松年等, 1986; 傅家谟等, 1986)。它在接近生油门限时才开始出现，达到高值较晚，减少速度缓慢，是在热应力增大的条件下，由藿烷类母质经芳构化和开环而形成 (卢松年等, 1988)。

(5) **C₃₀ 未知结构化合物** 在 m/z 412 质量色谱图中，检出了分子量为 412，基峰为 m/z 123 的三个未知结构化合物 (图 9)。其质谱图的特征是，有较强的分子离子峰 M⁺412 和 m/z 397、369 碎片离子峰。同时， m/z 191、109、137、149、231 和 259 等碎片离子峰也较强。这说明该类化合物有类似于藿烷类化合物的侧链和五环碳骨架结构。据报道，在降解严重的沥青中也曾检出二个相类似的该类化合物，其质谱图见图 9a、b、(Fowler 等, 1988)。因此，这类化合物可能是原油在经历较强烈降解作用过程中，藿烷类化合物降解并发生甲基重排的产物。

(6) **甾烷** 在 m/z 217 质量色谱图上可见，甾烷系列化合物在强烈的降解作用过程

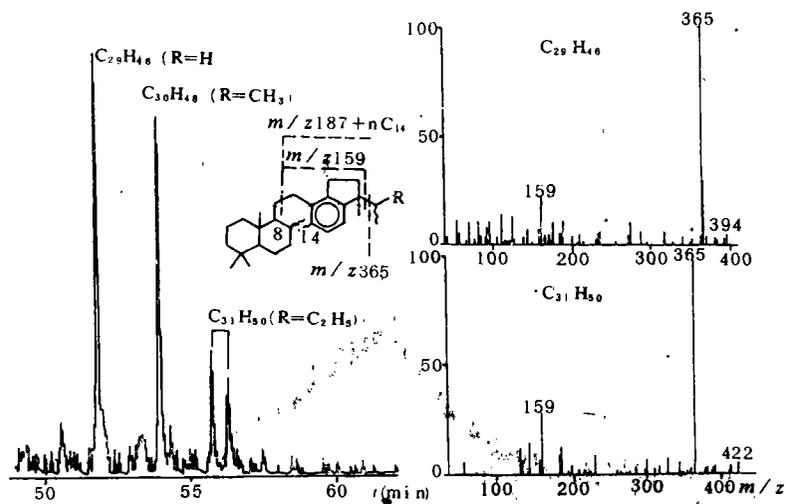


图 8 D 环芳构化 8, 14-断藿烷 (m/z 365) 质量色谱图和质谱图

Fig.8 m/z 365 mass chromatograph and mass spectrum of D-ring aromatic 8, 14-secohopane

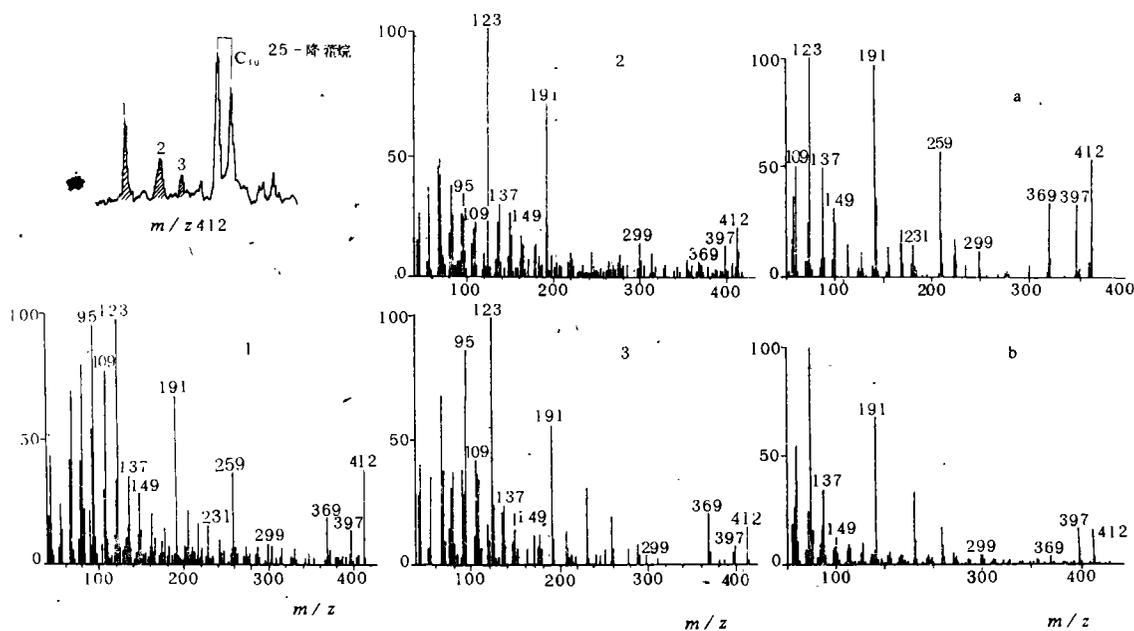


图 9 m/z 412 质量色谱图和质谱图 (a、b 据 M.G.Fowler 等资料, 1988)

Fig.9 m/z 412 mass chromatograph and mass spectrum

中已全部解体 (图 10)。这表明甾烷构型的化合物稳定性相对较差。图中的一个最强峰, 经质谱图鉴定, 初步确定为 C_{22} 断甾烷。

图 11 总结了沥青脉中检出的主要藿烷化合物系列及其可能演化途径。

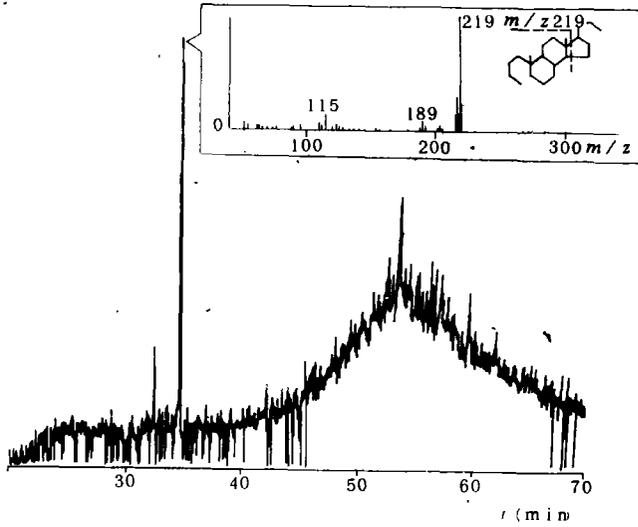
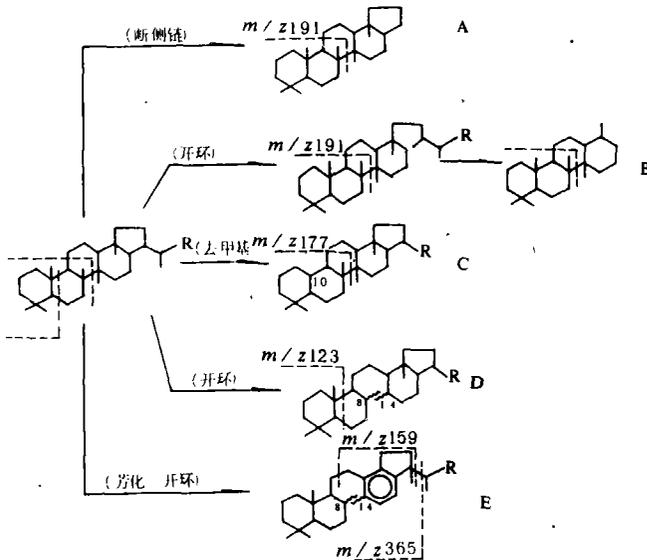


图 10. 甾烷 (m/z 217) 质量色谱图

Fig.10 m/z 217 mass chromatograph of steranes



a. $C_{27}H_{46}$ -22, 29, 30-三降藿烷 $C_{27}H_{46}$ -22, 29, 30-Trisnorhopane

b. $C_{24}H_{42}$ -17, 21-断藿烷 $C_{24}H_{42}$ -17, 21-Secohopane c. C_{26} , C_{28} - C_{32} 5-降藿烷 C_{26} , C_{28} - C_{32} 5-Norhoane R = H, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} d. C_{27} , C_{29} - C_{33} 8, 14-断藿烷 C_{27} , C_{29} - C_{33} 8, 14-Secohopane R = H, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} e. C_{29} - C_{31} D 环芳构化 8, 14-断藿烷 C_{29} - C_{31} Ring D aromatic 8, 14-Secohopane

图 11 沥青脉中藿烷化合物及演化示意图

Fig.11 Hopanoid in the asphalt veins and their generation pathway from C_{30} hopane

综上所述,原油中异常丰富的正构烷烃、类异戊二烯烷烃等化合物,在沥青脉中已完全消失,而生物标志化合物的降解产物却非常富集,特别是降解的藿烷系列化合物更为特征。另外,从沥青脉芳烃馏分色谱-质谱分析资料来看,去甲基化作用异常强烈。在非系列化合物中,菲含量可达 72.5%。甲基菲指数 (MPI_1) 为 0.23,接近无烟煤 ($R^0 = 2.99\%$) 的甲基菲指数 (MPI_1) 0.31 (王有孝等, 1987)。这说明,沥青脉可能源于盆地深部储集层中的原油,曾经历过较高的热力作用,运移至浅层后又受到微生物降解和氧化等作用而形成。

参加该项研究实验工作的还有程学惠、李良、张谦、吴贻华、吕德萱等同志。

收稿日期 1990 年 5 月 11 日

参 考 文 献

- (1) 史继杨等, 1983, 地球化学, 1期, 4-19页。
- (2) 卢松年等, 1988, 沉积学报, 6卷, 3期, 41-49页。
- (3) 傅家谟等, 1986, 中国科学院地球化学所有机地球化学开放研究实验室研究所报, 贵州人民出版社, 32-49页。
- (4) 卢松年, 史继杨等, 1986, 同上, 21-31页。
- (5) 王有孝等, 1983, 石油与天然气地质, 4卷, 1期, 121-127页。
- (6) 王有孝等, 1987, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报, 甘肃科学技术出版社, 79-89页。
- (7) Hussler G. et al., 1984, Organic Geochemistry, Vol.6, p.39-50.
- (8) Fowler M.G. et al., 1988, Organic Geochemistry, Vol.13, Nos 4-6, p.715-725.

CHARACTERISTICS OF BIOMARKERS IN PALEOZOIC OIL SEEPAGE FROM TARIM BASIN

Wang Youxiao Meng Qianxiang Fan Pu Wang Chunjiang Li Yulan

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science)

Abstract

This paper centers on the study of the marker characteristics of vug seepages which are from marine carbonate of the upper Carboniferous in Tarim Basin. The results show that the liquid seepage, collected from biogenic limestone, has a higher thermal maturity, a lower pristane-to- (Pr/Ph) ratio, a slight even to odd dominance in the n-alkanes, a high content of higher molecular weight hopanes, and a slightly higher abundance of 17α (H) 21β (H) - C_{35} hopane relative to 17α (H) 21β (H) - C_{34} hopane. All of those have a good correlation with extract of the surrounding rocks, which indicates that the vugs seepage was autochthonous.

The paper has also studied on the geochemical characteristics of the asphalt veins in the limestone fissures of the lower Ordovician in the basin. It is proved that the biomarkers of as-

phalt veins are mainly composed of 25-nor hopanes, 8, 14-secohopanes and ring-D-aromatic 8, 14-secohopanes; and the aromatics of asphalt veins have a intensive demethylized career: Phenanthren in it takes a percentage of 72.5 in phenanthrenoids. Obviously by analysing the geologic information, the asphalt was formed by the material originated from the crud oil of the deep part in the basin, underwent a higher geothermal alteration and the microbial-biodegradation and oxidation.

It is obvious that the result mentioned above may provided important information for the assessment of petroleum prospect in the deep part of the basin.