

文章编号: 1000-0550(2008) 02-0330-10

# 塔里木盆地深层碳酸盐岩中不同赋存形式芳烃化合物组成<sup>①</sup>

周世新<sup>1</sup> 贾星亮<sup>1,2</sup> 宋振响<sup>1,2</sup> 王保忠<sup>1,2</sup> 邹红亮<sup>1,2</sup> 史基安<sup>1</sup>

(1 中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室 兰州 730000 2 中国科学院研究生院 北京 1000049)

**摘要** 通过对塔参 1 井深层 (> 5 700 m)碳酸盐岩游离有机质(氯仿沥青“ A”)和包裹有机质(氯仿沥青“ C”)中芳烃化合物组成和成熟度参数对比研究发现,芳烃化合物组成中菲和二苯并噻吩系列化合物较为丰富,菲和 等系列化合物丰度随埋深增加而增大,而二苯并噻吩、苯并萘并噻吩和芴等系列化合物丰度表现出相反的规律,这反映出不同芳烃系列化合物在高过成熟阶段热稳定性的差异。同一样品两种赋存形式芳烃化合物组成和成熟度参数明显不同,芳烃化合物成熟度参数和烷基化程度都反映出包裹有机质成熟度低于游离有机质,说明包裹有机质的热演化作用受到了抑制。在高过成熟阶段仍有部分芳烃参数仍可以用来表征深层有机质热演化程度,这些参数包括:菲系列烷基化指标( $C_{1-P}/C_{4-R}$ ,  $C_{1-P}/C_{3-R}$ ,  $C_{2-P}/C_{4-P}$ ,  $C_{2-P}/C_{3-P}$ )、以及二苯并噻吩系列化合物中 MDR、 $C_1/C_3$ -DBT、2/4/1, 4-DMDBT 和 4,6/1, 4-DMDBT 参数;虽然 DBT/P 比值被认为指示沉积环境的有效参数,但塔参 1 井深层样品研究表明,该参数与热演化程度关系密切,为高过成熟度阶段较好的成熟度参数。

**关键词** 塔里木盆地 塔参 1 井 深层碳酸盐岩 芳烃化合物 赋存状态

**第一作者简介** 周世新 男 1966 年出生 博士 研究员 石油地质和有机地球化学 E-mail: sxzhou@lh.ac.cn

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

芳烃化合物是原油和烃源岩抽提物中的重要组成部分,其组成和分布特征的差异,可以反映有机质成熟度、母质来源、沉积环境和油气运移方向等信息<sup>[1-4]</sup>。在热力作用下,不同热力学稳定性的烷基芳烃化合物异构体之间相互转化,以及烷基化程度的改变,都可以用来表征有机质成熟度不同。一般认为芳烃化合物成熟度指标使用范围相对较宽,且在较高成熟度阶段仍可使用。但常用的甲基菲指数(MPI-1)在  $R_o$  大于 1.33% 开始发生反转,造成甲基菲参数的多解性;萘系列化合物分子量较低易挥发,高成熟烃源岩中该系列的化合物丰度较低或难于检出,因此萘系列化合物成熟度参数在高过成熟度阶段也难于发挥作用;不少研究者认为二苯并噻吩系列化合物是高过成熟阶段理想的参数<sup>[5]</sup>,但在这方面研究涉及自然演化样品的成熟度范围多在分布 1.33% 以下<sup>[6,7]</sup>,或者是根据模拟实验得出的结论<sup>[8,9]</sup>,而对于实际高过成熟烃源岩的研究则相对较少,尤其对于相对单一有机相的地质剖面样品。

碳酸盐岩有机质存在不同的赋存形式,即游离有

机质(氯仿沥青“ A”)、包裹有机质(氯仿沥青“ C”)组分为稀盐酸去除碳酸盐岩后的抽提产物,也有研究者将此称矿物结合有机质)和干酪根三种形式。碳酸盐岩中游离有机质和包裹有机质的宏观族组成和饱和烃中生物标志化合物组成有明显差别<sup>[10-14]</sup>,但目前对于碳酸盐岩中不同赋存形式芳烃化合物组成及成熟度参数特征缺乏相应的研究。本次研究选择了塔参 1 井深层碳酸盐岩样品,其深度为 5 714 ~ 7 124 m,等效镜质体成熟度分布范围为 1.21% ~ 2.23%<sup>[15]</sup>。对比研究了这些样品不同赋存形式有机质中芳烃化合物组成和成熟度参数特征,并探讨了高过成熟阶段常用芳烃成熟度参数适用性。该研究对于了解深层有机质芳烃组成的演化特征,遴选深层有机质成熟度有效判识指标,开展深层油气源对比等研究工作,都具有十分重要的意义。

## 1 地质背景及样品

塔参 1 井是塔中地区非常重要的一口深探井,井深为 7200m,钻遇了第四系、第三系、白垩系、三叠

①国家重点基础研究发展规划项目(编号:2006CB202305);中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号:KZCX3-SW-147);中国科学院院长基金联合资助。

收稿日期:2007-05-25 收修修改稿日期:2007-07-04

表 1 塔参 1 井样品基本地球化学特征

Table 1 Basic geochemical characteristic of samples from Well Tacaan 1

样号	深度 /m	岩性	TOC /%	$T_{max}$ / $^{\circ}$ C	$R_o^E$ /%	$S_1$ / (m g/g)	$S_2$ / (m g/g)	$HII$ / (m g/g)	$\delta^{13}C_{org}$ /‰
9906	5713.7	深灰色云岩	0.11	493	1.21	0.04	0.19	173	-29.5
9908	5776.9	深灰色云岩	0.21	498	1.29	0.08	0.30	143	-28.8
9907	6417.8	灰黑色灰岩	0.08	501	2.10	0.02	0.10	125	-29.2
9901	7117.7	深灰色云质灰岩	0.18	449	2.25	0.05	0.16	89	-29.0
9902	7124.5	深灰色云质灰岩	0.20	505	2.23	0.05	0.18	90	-28.8

注:  $R_o^E$  /%, 数据引自文献<sup>[15]</sup>, 其余数据皆为本次研究分析获得。

系、二叠系、石炭系、泥盆系、志留系、奥陶系、寒武系地层, 其底部为前寒武纪岩浆岩(花岗闪长岩和闪长岩)。关于塔参 1 井详细的岩性及分层特征, 周新源等<sup>[16]</sup>进行了详细的研究。塔参 1 井深层样品中稀有气体和包裹体气体组成研究表明, 寒武系碳酸盐岩中没有深部流体活动的特征<sup>[17, 18]</sup>。本次研究选用的寒武系岩芯样品基础地球化学特征见表 1, 样品的有机质丰度较低, 有机碳分布范围为 0.08% ~ 0.20%。 $T_{max}$  值都基本上大于 470 $^{\circ}$ C, 多在 500 $^{\circ}$ C 左右, 有机质演化已进入了高过成熟阶段。样品的有机碳同位素为 -29‰ 左右, 结合岩性特征的一致性, 可以认为这些样品的有机相基本一致。因此该井深层芳烃系列化合物组成特征的差异, 主要取决于自然演化过程中热成熟作用及深层的压力作用。

## 2 实验方法

将岩芯样品去掉表层污染后粉碎至 100 目以下, 在 70 $^{\circ}$ C 温度下, 用精制的氯仿抽提 72 h, 抽提液用正己烷沉淀沥青质后, 在  $SD_2-A_{10}O_3$  柱上分离。分别用石油醚和二氯甲烷冲洗, 获得饱和烃和芳烃馏分, 最后用甲醇冲洗获得非烃组分。对浓缩后的芳烃组分进行色谱-质谱全扫描分析。质谱仪型号为 HP5973, 色谱仪型号为 HP6890 毛细管柱为 SE-54 (长为 30 m, 内径为 0.125 mm); 程序升温为: 60 $^{\circ}$ C (恒温 10 min)  $\rightarrow$  160 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C / min)  $\rightarrow$  270 $^{\circ}$ C (2 $^{\circ}$ C / min), 恒温 20 min; He 气为载气, He 气流速为 0.12 mL / min; 注射器温度为 250 $^{\circ}$ C, 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C, 电子碰撞电流为 3416  $\mu$ A, 电能 70 eV。芳烃化合物分析鉴定选用的特征离子详见 Fan 等文献<sup>[21]</sup>。芳烃化合物定量工作根据特征离子的峰面积计算获得。烷基同系物丰度用  $C_x$  表示, 其中  $x$  为烷基化程度, 范围值为 1~4, 1 为甲基, 2 为二甲基或乙基, 其

余依次类推。不同烷基化程度丰度为同一烷基化程度所有异构体峰面积之和。

## 3 结果与讨论

### 3.1 芳烃化合物分布特征

塔参 1 井深层样品中鉴定出芳烃化合物有萘(N)、菲(P)、二苯并噻吩(DBT)、联苯(BP)、氧芴(DBF)、芴(F)、荧蒹(FLU)、芘(PY)、 $\text{CH}$ 、苯并荧蒹(BF)、苯并芘(BPY)和苯并萘并噻吩(BNT)等一系列化合物, 根据这些芳烃化合物在质量色谱图中的峰面积, 归一化并确定了它们的相对组成, 其中菲( $C_1-C_4$ )、二苯并噻吩( $C_1-C_3$ )、芴( $C_1-C_4$ )、 $\text{CH}$  ( $C_1-C_3$ )和苯并萘并噻吩( $C_1-C_3$ )的不同烷基化合物也参加了归一化计算。

从图 1(a)中芳烃化合物的相对组成看, 在氯仿沥青“A”中, 菲和二苯并噻吩在所有样品中含量最为丰富, 并且这两类芳烃化合物都以二甲基化合物丰度最高。这两类芳烃化合物随深度变化表现出明显不同的规律性。菲及其烷基系列化合物  $C_1 \sim C_4$ -P 都表现出随着深度的增加而丰度增大。表 2 中当深度从 5713~7124 m 时, 菲系列化合物总组成由 14.1% 增加到 60.4%, 这表明菲系列化合物在深层仍有较大的稳定性, 能保存到很高的热演化阶段。芘、荧蒹、芘和苯并芘系列化合物也表现出类似的规律性。而二苯并噻吩系列化合物表现出与菲、芘等系列化合物相反的变化趋势, 随着埋深度增加而相对组成明显减小。表 2 中二苯并噻吩系列化合物总组成由上部样品的 43.0% 到深层减小到 6.6%。另一类含硫芳烃化合物苯并萘并噻吩也表现出与二苯并噻吩系列化合物类似的规律性, 其组成从 24.8% 减小到 1.9%。此外, 芴系列化合物相对组成也随深度增加而减小。

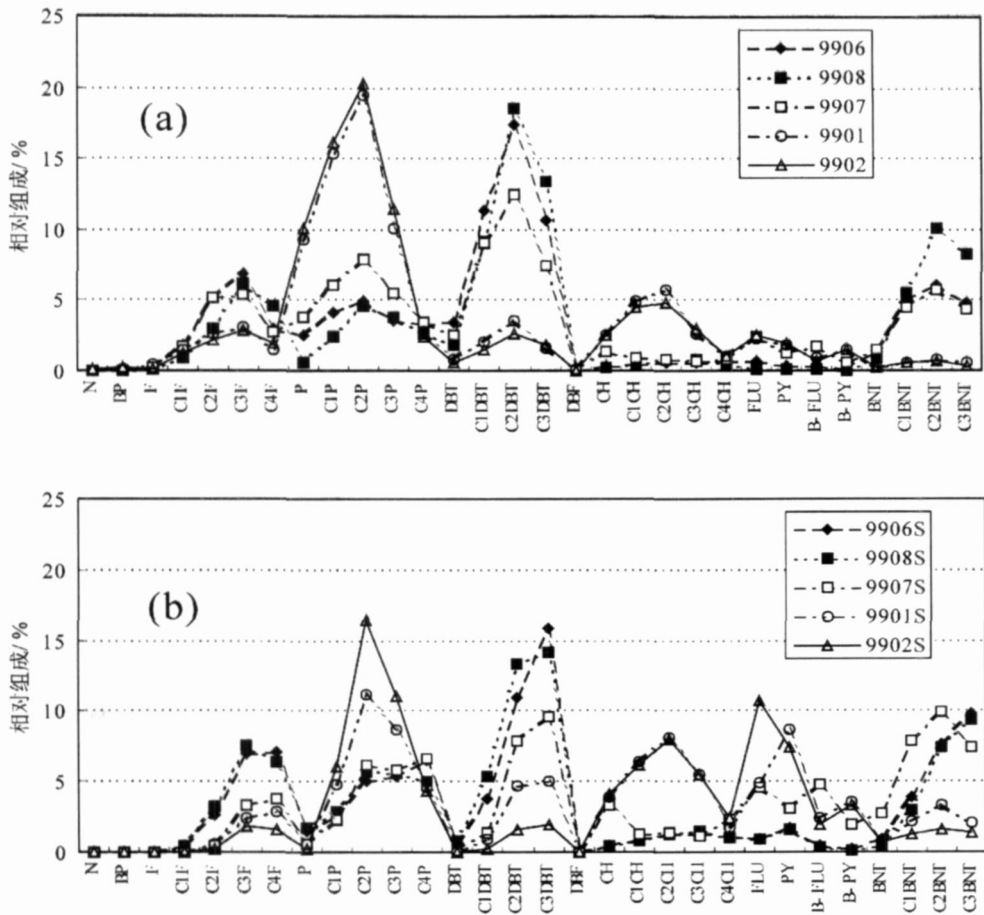


图 1 深层样品中氯仿沥青“ A ” ( a)和沥青“ C ” ( b)中芳烃化合物相对组成

Fig 1 Relative compositions of aromatic hydrocarbons between chloroform bitumen A and chloroform bitumen C in deep carbonate rocks

注：“ S ”表示酸解后的样品

表 2 塔参 1 井芳烃化合物相对组成 ( % )

Table 2 Relative compositions of aromatic hydrocarbons of deep carbonate rocks in Well Tacan 1

样号	DBT	P	BNT	F	CH	FLU	PY	B-FLU	B-PY	N	BP	DBF
9906	43.02	18.44	17.28	17.05	2.64	0.66	0.40	0.32	0.10	0.012	0.070	0.022
9908	43.00	14.14	24.80	14.83	2.74	0.14	0.15	0.15	0.04	0.002	0.003	0.005
9907	31.48	26.75	16.02	15.15	4.58	2.37	1.22	1.77	0.57	0.040	0.026	0.024
9901	8.01	56.85	2.22	9.11	16.87	2.33	1.83	0.86	1.54	0.053	0.166	0.168
9902	6.57	60.41	1.91	8.43	15.74	2.54	1.90	0.65	1.44	0.075	0.281	0.046
9906S	31.24	20.98	22.33	17.18	4.95	0.92	1.72	0.47	0.21	0.008	0.0005	0.002
9908S	33.51	20.75	20.20	17.62	5.01	0.86	1.56	0.29	0.16	0.033	0.0006	0.003
9907S	18.86	21.42	28.06	7.75	9.42	4.59	3.13	4.81	1.96	0.008	0.0005	0.005
9901S	10.69	29.86	8.35	5.91	25.66	4.88	8.63	2.45	3.59	0.015	0.0003	0.004
9902S	3.83	38.14	4.82	3.65	26.19	10.75	7.38	1.89	3.32	0.018	0.0006	0.005

注：菲 P (C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>)、二苯并噻吩 DBT (C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub>)、芴 F (C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>)、CH (C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub>)和苯并萘并噻吩 BNT (C<sub>0</sub>-C<sub>5</sub>)、萘 (N)、联苯 (BP)、氧芴 (DBF)、芴 (F)、荧蒹 (FLU)、芘 (PY)、(CH)、苯并荧蒹 (BF)、苯并芘 (BPY)

塔参 1 井深层样品芳烃馏分中萘、联苯和氧芴的相对组成都较低。由于碳酸盐岩形成的沉积环境不

利于氧芴的形成，这可能造成了这些样品氧芴丰度较低；而萘、联苯分子量较低、易挥发，在高温演化阶段

或前处理过程中大量挥发丢失有关。一些国外深井岩芯和模拟实验的研究看, 萘和联苯系列化合物丰度在深层仍然十分丰富<sup>[8]</sup>。但也有研究发现萘和联苯系列化合物丰度在高演化的烃源岩中相对较低, 而在凝析油和轻质油中这两类化合物相对组成丰富<sup>[19]</sup>。本次研究中我们同时分析了塔中隆起带上 TZ45 井凝析油样品 (6 020~ 6 150 m), 采用了相同的分析程序, 发现其芳烃组成中萘和联苯化合物都非常丰富, 因此样品前处理过程中挥发丢失, 可能不是造成这些源岩中该化合物丰度较低的主要原因, 看来这两类化合物在塔参 1 井深层烃源岩分布本身并不丰富。

图 1(b)中氯仿沥青“C”与沥青“A”中的芳烃化合物相对组成明显不同, 虽然仍以菲和二苯并噻吩为主要的芳烃化合物, 但两者总的相对组成都有所下降, 表 2 沥青“C”中菲的总组成从上部 20.7% 到深层增加到 38.1%, 而二苯并噻吩从上部 33.5% 到深层变为 3.8%。沥青“C”中菲、二苯并噻吩、和芴系列化合物相对组成随着深度变化规律与沥青“A”中相同的, 但各芳烃相对组成的差距有所减小, 较高分子量的荧蒽、芘、苯并荧蒽和苯并芘都比沥青“A”中增高。不同赋存形式中芳烃组成的变化, 反映了不同化合物之间热稳定性的不同, 菲和屈等系列化合物有较高的热稳定性, 在此热演化阶段其丰度呈增加趋势, 而二苯并噻吩、苯并萘并噻吩和芴系列化合物的热稳定性较差, 表现为热裂解减少的趋势。

### 3.2 不同赋存形式菲系列化合物组成

菲系列化合物是芳烃化合物中应用最为广泛一类化合物, 从图 2 中菲系列化合物的分布看, 无论是在氯仿沥青“A”中还是沥青“C”中,  $\alpha$  甲基取代的 1-MP 和 9-MP 丰度随着深度增加而变大。这两个甲基异构体热力学不稳定性, 在较高的热力学作用下本应向稳定构型  $\beta$  甲基取代的 3-MP 和 2-MP 转化。但对于塔参 1 井深层样品, 可能有两种因素造成  $\alpha$  甲基取代甲基菲的异常分布, 一是高过成熟阶段直接发生了甲基菲去甲基作用, 而异构体之间的转化不明显; 另一方面也可能是由于深部高压抑制了甲基菲异构体之间的相互转化。已有研究建立了不同演化阶段  $R_o$  与 MP+1 换算关系式<sup>[20]</sup>。表 3 中深度由 5 713.7 m 增加到 7 124.5 m, 氯仿沥青“A”中甲基菲指数 (MP+1) 随着深度的增大而减小, 若按照  $R_o > 1.33\%$  的甲基菲指数计算镜质体反射率 ( $R_{cl} = [-0.6(MP+1) + 2.3]$ ), 则游离有机质的  $R_o$  分布范围 0.8% ~ 1.78%, 并且随着深度增加  $R_o$  增大。沥青

“C”的  $R_o$  值的分布范围为 1.29% ~ 1.77%, 表现出随着深度增加而反射率减小的趋势。从这些甲基菲的计算公式获得的镜质体反射率明显低于表 1 中等效沥青反射率值, 因此用甲基菲参数估算原油的成熟度应参考这一因素。同一样品中氯仿沥青“A”的  $R_{cl}$  值小于沥青“C”的该值, 说明包裹有机质赋存在较小的封闭体系中, 物理化学微环境不同于游离有机质, 其有机质演化程度受到了明显的抑制。

在菲系列化合物的成熟度参数中, MPR-1 (2-MP/1-MP) 被认为在成熟度范围 0.4% ~ 1.8% 有效, 并且较少受到烷基化和去烷基化作用影响, 但该参数在两种赋存形式都表现出随着深度增加而变小, 类似还有  $F_1$  参数 (表 3)。从热力学稳定性角度看, 这些参数应随着埋深增加而变大, 但由于塔参 1 井中热力学不稳定的异构体在深层存在较高的丰度, 造成这些成熟度参数的异常表现, 由此看来这些参数在高过成熟阶段并非有效的成熟度判识指标。其它参数 MPR-2、DMP 随深度变化的规律性也并不明显。PMP 也被认为是一个成熟度指标, 是根据热演化作用中烷基化芳烃发生去甲基作用形成芳烃母体而构建的参数。塔参 1 井深层碳酸盐岩中两种赋存形式的有机质该参数随深度变化的规律不明显, 但表 2 中同一样品中游离有机质该值高于包裹有机质, 说明游离有机质中去甲基作用强于包裹有机质。

不同芳烃系列化合物的烷基化程度, 既与有机质的母质来源有关, 同时也与有机质热演化程度有关<sup>[7]</sup>。由于塔参 1 井深层源岩的岩性和有机质类型较为一致, 因此其烷基化程度差异主要应由成熟度不同造成。图 2 中沥青“A”和沥青“C”的菲系列烷基化合物丰度都具有  $C_2-P > C_1-P > C_3-P > C_4-P$  的特点, 但沥青“C”中  $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  菲系列的烷基异构体相对丰度都有所增高。虽然目前对于烷基化芳烃化合物的成因并不十分清楚, 但有研究表明不同甲基程度的芳烃系列化合物形成于低演化阶段, 由不带甲基的芳烃母体发生烷基化反应形成<sup>[1]</sup>。Requej<sup>[3]</sup> 探讨了多环芳烃烷基化程度和温度的关系, 发现高温将降低多环芳烃的烷基化程度, 而低温将有利于高烷基化的多环芳烃的形成。图 2 中塔参 1 井高烷基程度菲系列更多的保存在包裹有机质中, 在两种赋存形式芳烃组分中, 反映烷基化程度的参数  $C_1-P/C_4-P$ 、 $C_1-P/C_3-P$ 、 $C_2-P/C_4-P$ 、 $C_2-P/C_3-P$  都随埋深增加而增大, 说明在高过成熟阶段菲系列化合物去烷基作用十分明显, 随着深度增加烷基化程度而逐渐变小。对比游

表 3 塔参 1 井深层源岩芳烃中菲系列化合物成熟度参数表

Table 3 Maturity parameters based on phenanthrene series of deep source rocks in Well Tacan 1

样号	MPR-1	MPR-2	MPF-1	$F_1$	DMP	$R_{c1}$	P/MP	$C_{1-P}/C_{4-P}$	$C_{1-P}/C_{3-P}$	$C_{2-P}/C_{4-P}$	$C_{2-P}/C_{3-P}$
9906	3.02	1.07	1.04	0.72	0.92	1.68	0.63	1.22	1.17	1.45	1.39
9908	4.43	1.18	2.51	0.80	0.96	0.80	0.25	0.90	0.65	1.72	1.23
9907	3.33	1.05	1.20	0.75	0.87	1.58	0.62	1.74	1.09	2.29	1.44
9901	1.39	1.33	0.88	0.60	0.49	1.77	0.60	5.94	1.52	7.56	1.94
9902	1.82	1.02	0.87	0.62	0.54	1.78	0.62	6.70	1.41	8.38	1.77
9906S	1.86	0.92	0.88	0.61	0.51	1.77	0.61	0.38	0.46	0.77	0.93
9908S	2.41	0.85	1.07	0.67	0.60	1.66	0.58	0.57	0.51	1.13	1.02
9907S	2.14	1.03	1.59	0.64	0.81	1.35	0.23	0.34	0.39	0.93	1.06
9901S	1.40	1.12	1.47	0.55	0.49	1.42	0.11	1.06	0.56	2.46	1.29
9902S	1.48	1.10	1.68	0.55	0.53	1.29	0.05	1.39	0.54	3.82	1.49

MPR-1 = 2MP/1MP; MPR-2 = 1MP/9MP; MPI =  $\{1.5 \times ([2MP] + [3MP]) / (P + [1MP] + [9MP])\}$ ;  $R_c = -0.5MPI + 2.3F_1 = (2MP + 3MP) / (2MP + 3MP + 1MP + 9MP)$ ; DMP =  $(3.5 + 2.6 + 2.7DMP) / (1.3 + 3.9 + 2.10 + 3.10 + 1.6 + 2.9 + 2.5DMP)$ ;  $R_{c1} = [-0.6(MPF-1) + 2.3] (1.35 - 2.0R_o)$ , 当  $R_o$  为 1.35% ~ 2.0% 时,  $R_{c1} = -0.6(MPF-1) + 2.3$

离有机质和包裹有机质的烷基化参数, 同一样品中游离有机质的烷基化参数高于包裹有机质, 说明包裹有机质的热演化程度受到了明显的抑制作用, 这与 P/MP 反映的情况非常一致。因此深层样品中菲系列化合物烷基化程度参数, 可以用来判识高过成熟源岩有机质的热演化程度。

### 3.3 不同赋存形式二苯并噻吩类化合物组成

通常含硫有机化合物在碳酸盐岩中的相对丰度较高, 但可能是由于成熟度较高的原因, 塔参 1 井深层样品中芳烃化合物中未能检出苯并噻吩类化合物, 但二苯并噻吩系列则相对较为丰富。在沥青“ A ”和沥青“ C ”中甲基二苯并噻吩明显具有 4-MDBT > (2+3)-MDBT > 1-MDBT 的分布特点。从热力学稳定性看, 甲基二苯并噻吩中 4-MDBT 稳定性最大, 1-MDBT 稳定性相对较弱, 而 2-M 和 3-MDBT 介于两者之间, 随着热演化程度增加, 稳定性差的烷基化合物将向稳定性更高的化合物转化, 因此 4-MDBT/1-MDBT (MDR 指标) 被认为是有机质成熟度判识的有效指标<sup>[21]</sup>, 并且这一指标在高过成熟阶段仍然有效<sup>[9]</sup>。图 3 中两种赋存形式芳烃化合物中 1-MDBT 都随深度逐渐变小, 这符合传统热力学规律的认识, 与  $\alpha$  取代的甲基菲反转特征不同, 看来压力抑制异构体转化作用可能在深层并不明显。MDR 与镜质体反射率也存在一定的对应关系式 ( $R_o = 0.2663 \times \ln(MDR) + 0.9034$ )<sup>[9]</sup>。表 4 中沥青“ A ”中由 MDR 计算获得的镜质体反射率变化范围为 1.4% ~ 1.66%, 随着深度增加反射率计算值有增加的趋势。沥青“ C ”中该值分布为 1.16% ~ 1.51%, 但在沥青“ C ”中的 MDR 指

数随深度变化的规律不明显, 显然  $R_{c2}$  计算值同表 1 中沥青反射率的值有较大的出入, 这也应该在芳烃参数成熟度计算中给予重视。

根据热力学稳定性的差异, 一般认为成熟度指标 MDR-2, 3 和 MDR-4 随成熟度的增加而增大, 而 MDR-1 指标随着成熟度的增加而减小<sup>[11]</sup>, 但表 4 中沥青“ A ”的 MDR-2, 3 MDR-4 MDR-1 都随深度增加而变小, 而沥青“ C ”中这三项参数呈相反的变化趋势, 并且沥青“ C ”中的这三项比值小于沥青“ A ”。从这些参数的变化趋势看, MDR-2, 3 MDR-4 不能用作高过成熟阶段的成熟度参数, 而 MDR-1 仍有一定的指示效果。

近年来在二甲基二苯并噻吩鉴定方面已有了进展, 发现了一些新的可以反映成熟度变化的参数, 如 2,4/1,4-DMDBT 和 4,6/1,4-DMDBT 随成熟度增加而明显变大<sup>[7,22]</sup>。表 4 中塔参 1 井沥青“ A ”中这两项参数随着成熟度增加都有变大的趋势, 因此这两项成熟度参数在高过成熟阶段仍可以使用。然而, 在沥青“ C ”中这两个参数有不同的表现特征, 4,6/1,4-DMDBT 随深度增加而比值增大, 而 2,4/1,4-DMDBT 比值变化的规律不明显。

图 3 中二苯并噻吩化合物在沥青“ A ”和沥青“ C ”的分布明显不同, 同一样品沥青“ A ”中不带甲基的二苯并噻吩化合物的相对丰度较高, 而在沥青“ C ”中甲基和不带甲基的二苯并噻吩化合物在总组成中明显丰度较低, 并且这两类化合物的相对组成随着深度增加而明显变小。沥青“ A ”中烷基化合物丰度较高的主要为  $C_{2-DBT}$ , 多数样品表现出  $C_{2-DBT} > C_{1-DBT}$

DBT > C<sub>3</sub>-DBT > DBT 的特点, 而沥青“C”中甲基化丰度较高的为 C<sub>3</sub>-DBT, 在所有的样品中表现出 C<sub>3</sub>-DBT > C<sub>2</sub>-DBT > C<sub>1</sub>-DBT > DBT。表 3 中烷基化参数 C<sub>1</sub> / C<sub>3</sub>-DBT 和 C<sub>1</sub> / C<sub>2</sub>-DBT 呈现不同的变化趋势, 在沥青“A”中随着埋深增加, C<sub>1</sub> / C<sub>3</sub>-DBT 和 DBT / C<sub>1</sub>-DBT 都有变大的趋势, 而 C<sub>1</sub> / C<sub>2</sub>-DBT 变化的规律不明显; 而在沥青“C”中两个烷基化参数都随埋深增大而变小。

二苯并噻吩系列的烷基化参数中 C<sub>1</sub> / C<sub>3</sub>-DBT 仍可用于高过成熟阶段成熟度判识, 这与菲系列烷基化参数表现出的规律较一致。对比表 3 中同一样品中沥青“A”和沥青“C”中的二苯并噻吩烷基化参数值, 也发现前者大于后者, 这与菲系列化合物表现出的特征非常一致, 也同样反映出包裹有机质的热演化程度低于游离有机质。

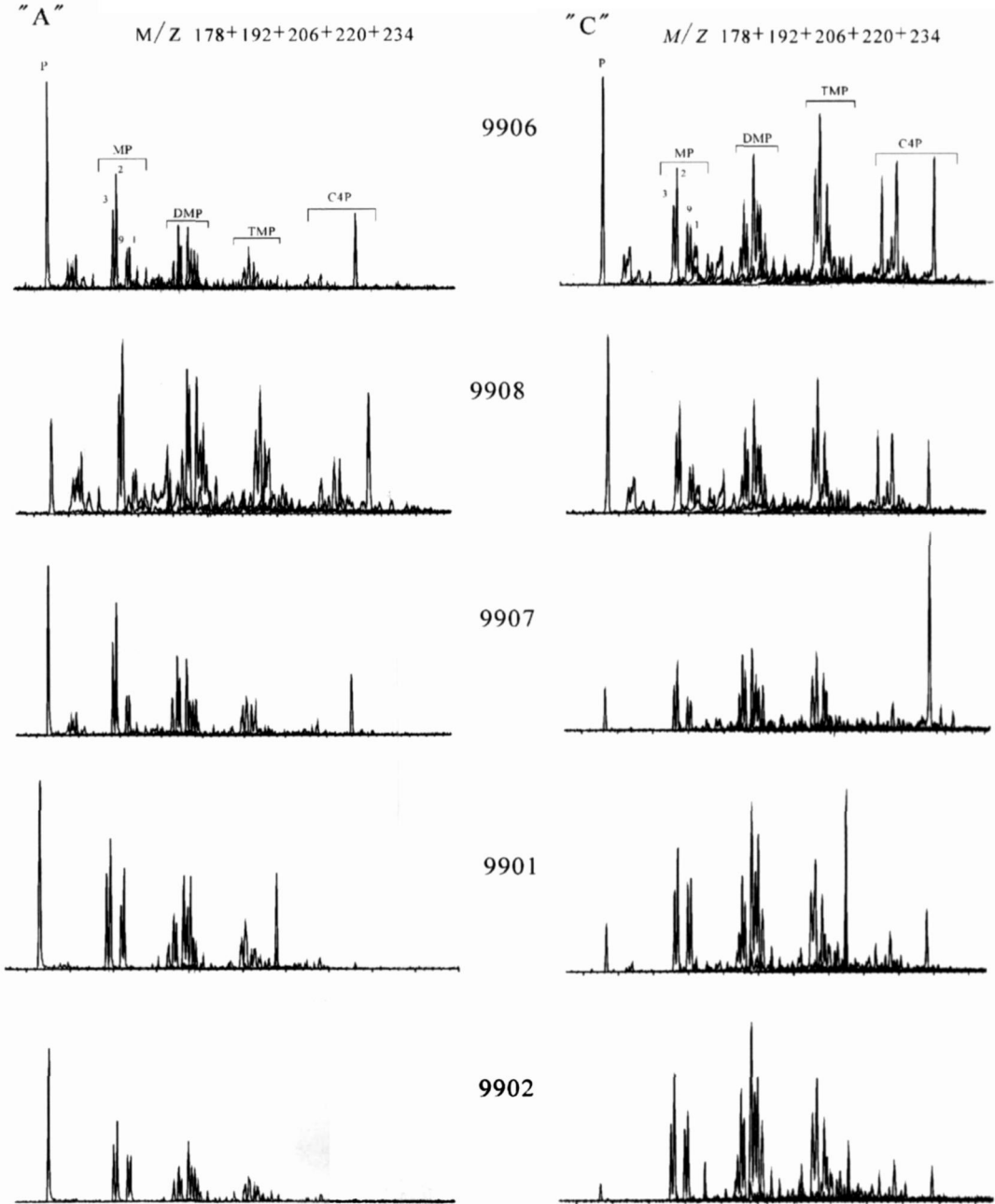


图 2 塔参 1 井深层不同赋存形式芳烃化合物中菲系列化合物组成对比图

Fig 2 Comparison of phenanthrene series compounds between different occurrence states of deep source rocks in the Well Tacan 1

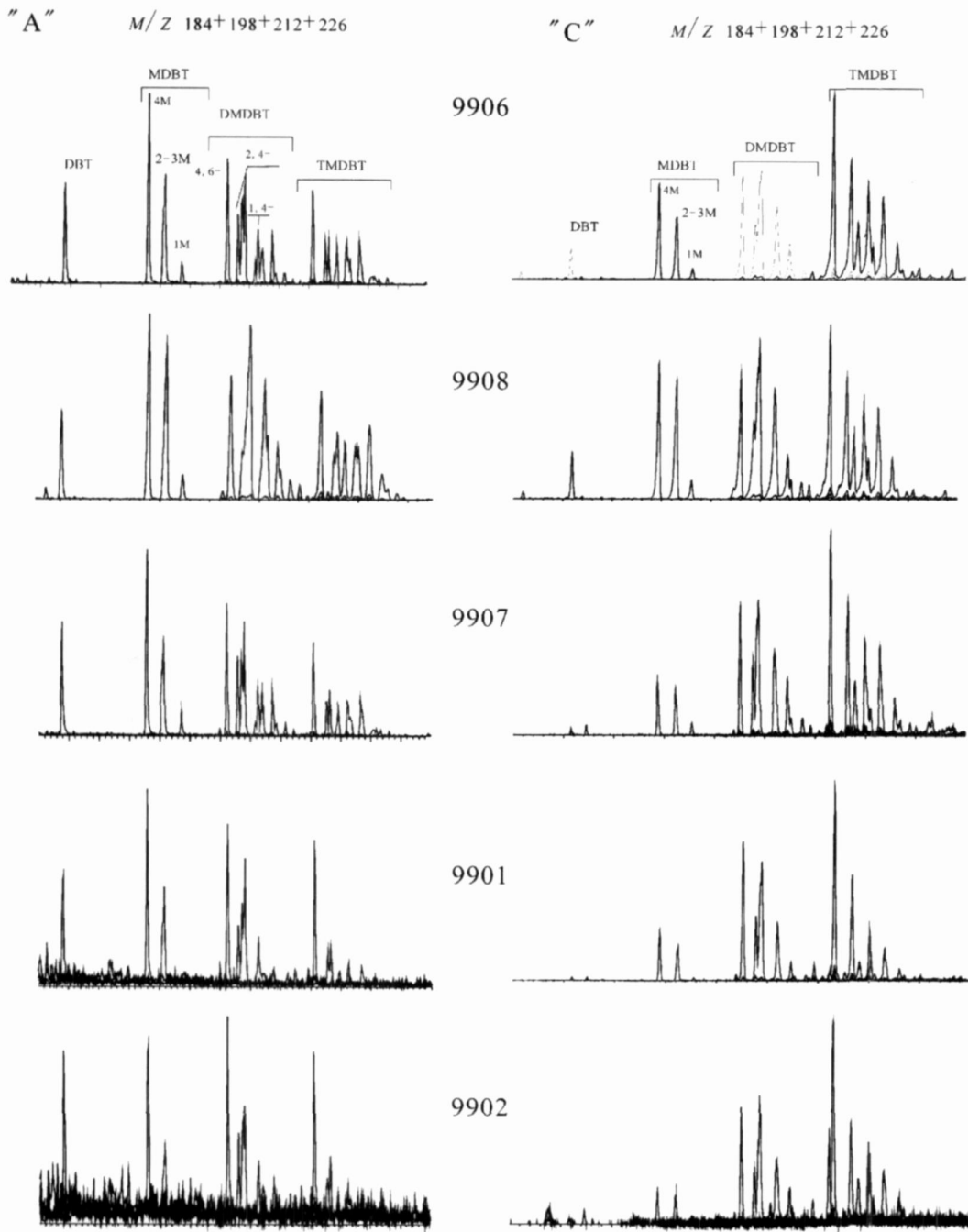


图 3 塔参 1 井深度不同赋存形式芳烃中二苯并噻吩系列化合物组成对比图

Fig. 3 Comparison of dibenthophene series compounds between different occurrence states of deep source rocks in the Well Tacan 1

菲和二苯并噻吩系列化合物的总组成比值常用来表征沉积环境的差异。高 DBT/P 比值对应着含硫化物相对较为丰富碳酸盐岩, 原油中 DBT/P 比值大于 1 为碳酸盐岩来源的油气, 而小于 1 为页岩来源的油气<sup>[3, 23]</sup>。但从表 4 塔参 1 井不同赋存形式该比值变化情况看, DBT/P 明显随着深度增加而比值减

小, 从前面有关芳烃化合物组成的演变特征看, 该比值变化的根本原因是埋深增加菲系列化合物丰度增加而二苯并噻吩系列减小, 由此看来仅根据该比值大于或小于一定的数值, 判断油源的形成环境应存在较大的局限性, 而在有机相相对一致条件下, 该比值应是高过成熟阶段一个理想的成熟度参数。

表 4 塔参 1 井深层源岩芳烃二苯并噻吩系列化合物参数表

Table 4 Maturity parameters based on dibenzothiophenes series in deep source rocks of the Well Tacan 1

样号	MDR	MDR-1	MDR-2, 3	MDR-4	24/14 DM	46/14 DM	DBT/C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> /C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>	DBT/P	R <sub>c2</sub>
9906	7.9	0.21	1.29	1.63	1.47	2.80	0.30	1.07	0.65	2.33	1.45
9908	7.1	0.33	2.46	2.32	0.61	0.97	0.19	0.69	0.50	3.04	1.42
9907	7.0	0.26	1.23	1.79	0.81	1.21	0.27	1.21	0.72	1.18	1.41
9901	17.7	0.08	0.96	1.41	1.49	3.42	0.40	1.29	0.58	0.14	1.66
9902	14.3	0.09	0.84	1.23	1.66	3.47	0.35	0.84	0.57	0.11	1.60
9906S	9.3	0.37	2.62	3.40	0.72	1.08	0.15	0.24	0.34	1.49	1.49
9908S	6.9	0.47	3.38	3.30	0.56	0.73	0.14	0.38	0.40	1.62	1.41
9907S	4.2	2.30	9.32	9.66	0.54	0.91	0.05	0.14	0.17	0.88	1.28
9901S	10.6	1.78	16.72	19.0	0.90	1.89	0.02	0.18	0.19	0.36	1.52
9902S	2.7	2.68	7.57	7.18	0.58	1.23	0.05	0.12	0.15	0.10	1.16

MDR = 4-MDBT/1-MDBT; MDR-1 = 1-MDBT/DBT; MDR-2, 3 = 2, 3-MDBT/DBT; MDR-4 = 4-MDBT/DBT; 24/14-DM = 2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT; 46/14-DM = 4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT; C<sub>1</sub>/C<sub>3</sub> 为单甲基与三甲基二苯并噻吩化合物同系物峰面积比值; DBT/P 为所有二苯并噻吩化合物 (C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub>) 与所有菲系列化合物 (C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>) 的峰面积比值。R<sub>c2</sub> = 0.2663 × Ln(MDR) + 0.9034<sup>[9]</sup>。

从塔参 1 井深层样品中芳烃化合物的分布看, 高过成熟阶段不同赋存形式的芳烃化合物随热演化程度改变, 发生着烷基化作用、异构化作用和脱烷基化作用和热裂解破坏作用, 这些复杂的作用过程交织在一起。包裹有机质并非一旦形成就完全不变, 其组成分布特征也随热演化而发生着变化, 同一样品中芳烃异构化参数和烷基化分布特征反映出包裹有机质的成熟度低于游离有机质, 这与两者所处微封闭体系的物理化学条件差异有关。随着埋深的增加, 不同赋存形式的芳烃化合物表现不同, 在沥青“ A ”中菲和二苯并噻吩系列脱烷基作用明显, 这些化合物的烷基化参数是表征高过成熟度的有效参数, 各别二苯并噻吩系列异构化参数可以用来表征有机质的热演化; 而在沥青“ C ”中, 菲系列烷基化参数随成熟度改变呈规律性变化, 但异构化参数的变化规律不明显。DBT/P 为不同系列化合物稳定性差异体现, 能用作指示不同赋存形式的有机质演化程度的参数, 是一个高过成熟阶段有效的成熟度参数。

## 4 结论

通过对塔参 1 井深层碳酸盐岩样品中不同赋存形式芳烃化合物的研究, 可以得出以下几点认识:

(1) 在较高的成熟度演化阶段, R<sub>c</sub> 在 1.21% ~ 2.23% 时, 芳烃化合物组成随成熟度的增加发生规律性的变化, 菲和 等芳烃系列化合物组成增大, 而二苯并噻吩、苯并萘并噻吩和芴等系列化合物表现出相反的规律, 这反映了不同芳烃系列化合物热稳定性的不同。

(2) 同一样品中不同赋存形式芳烃组成和成熟度参数明显不同, 芳烃化合物成熟度参数烷基化程度对比发现, 包裹有机质的成熟度比游离有机质低, 这表明矿物对于包裹有机质热演化有明显的抑制作用。

(3) 高过成熟样品中仍有部分芳烃化合物参数可以使用来表征成熟度变化, 这些芳烃参数包括: 菲系列烷基化指标 (C<sub>1</sub>-P/C<sub>4</sub>-P, C<sub>1</sub>-P/C<sub>3</sub>-P, C<sub>2</sub>-P/C<sub>4</sub>-P, C<sub>2</sub>-P/C<sub>3</sub>-P); 二苯并噻吩系列中 MDR、C<sub>1</sub>/C<sub>3</sub>-DBT、2, 4/1, 4-DMDBT 和 4, 6/1, 4-DMDBT 参数。

(4) 先前的研究认为 DBT/P 是一个划分有机相有用指标, 但从塔参 1 井深层样品研究看, 该指标同时受成熟度的影响, 随着埋深增加该比值明显减小, 并且在不同赋存形式芳烃化合物中表现出非常一致规律性。因此, 在有机质类型相对一致时, 该比值是高过成熟阶段的一个比较理想的成熟度参数。

## 参考文献 (References)

- Radke M, Welte D H, Wilkch H. Geochemical study on a well in the western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1-10
- Fan P, Philip R P, Li Z, *et al*. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments [ J ]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 427-435
- Requejo A G, Sassen R, McDonald T, *et al*. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils [ J ]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24: 1017-1033
- 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物 [ J ]. *科学通报*, 2005, 50(2): 176-182 [ Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun, *et al*. Alkyl dibenzothiophenes molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs [ J ]. *Chinese Science*



- Bulletin, 2004, 49 (22): 2399-2404]
- 5 李景贵. 海相碳酸盐岩二苯并噻吩类化合物成熟度参数研究进展与展望 [J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 480-483 [Li Jinggui. Research development and prospect of maturity parameters of methylated dibenzothiophenes in marine carbonate rocks [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 480-483]
  - 6 Santanarria-Orozco D, Horsfield B, diPrinio R, et al. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico [J]. Organic Geochemistry, 1998, 28: 423-439
  - 7 罗健, 程克明, 付立新, 等. 烷基二苯并噻吩——烃源岩热演化新指标 [J]. 石油学报, 2001, 22(3): 27-31 [Luo Jian, Chen Keming, Fu Lixin, et al. Alkylated dibenzothiophene index: a new method to assess thermal maturity of source rocks [J]. Acta Petrolei Sinica, 2001, 22(3): 27-31]
  - 8 Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: limits, evidence, characteristics and possible controls [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 3261-3280
  - 9 Dzu L I P, Noble R A, Senftle J T. Maturation effects on absolute bitumen concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrations [J]. Organic Geochemistry, 1995, 23: 681-697
  - 10 张水昌, 童箴言. 海相碳酸盐岩中矿物结合有机质的组成和成烃演化 [J]. 沉积学报, 1992, 10(1): 76-82 [Zhang Shuichang, Tong Zhengyan. The composition and hydrocarbon-generation evolution of organic matter associated with carbonate minerals [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1992, 10(1): 76-82]
  - 11 王兆云, 程克明. 碳酸盐岩中不同赋存状态有机质地球化学特征对比及对成烃的贡献 [J]. 沉积学报, 2000, 18(4): 600-605 [Wang Zhaoyun, Cheng Keming. The organic geochemical characteristics comparison and contributions of different existing state organic matter in carbonate rocks [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(4): 600-605]
  - 12 王兆云, 程克明. 碳酸盐岩生烃机制及“三段式”成烃模式研究 [J]. 中国科学 (D 辑), 1997, 27(3): 250-254 [Wang Zhaoyun, Cheng Keming. The hydrocarbon generation mechanism and the three stage type model of hydrocarbon generation for carbonate source rocks [J]. Science in China (Series D), 1997, 40(3): 232-238]
  - 13 范善发, 周中毅, 解启来, 等. 塔里木盆地晶包有机质的地球化学性质及其应用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(2): 88-90 [Fan Shanfa, Zhou Zhongyi, Xie Qilai, et al. Geochemical characteristics and application of crystal-enclosed organic matters in the Tarim Basin [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1996, 15(2): 88-90]
  - 14 熊永强, 耿新华, 赵青芳, 等. 济阳坳陷下古生界碳酸盐岩的分子有机地球化学特征 [J]. 地质论评, 2006, 52(1): 132-136 [Xiong Yongqiang, Geng Xinhua, Zhao Qingfang, et al. Molecular organic geochemistry of the lower palaeozoic carbonate rocks in the Jiyang depression [J]. Geological Review, 2006, 52(1): 132-136]
  - 15 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的生成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 161-201 [Zhang Shuichang, Liang Digan, Zhang Baomin, et al. Marine Petroleum Generation in the Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 161-201]
  - 16 周新源, 李日俊, 郭宏, 等. 中国陆上最深钻井-塔参 1 井的地层剖面及讨论 [J]. 地质科学, 2002, 37(增刊): 14-21 [Zhou Xinyuan, Li Yujun, Guo Hong, et al. Stratigraphic section and some discussion of drilling well Tacan-1: the deepest well on-land in China [J]. Chinese Journal of Geology, 2002, 37(suppl): 14-21]
  - 17 周世新, 叶先仁. 塔里木盆地深层碳酸盐岩中稀有气体同位素组成 [J]. 科学通报, 2002, 47(4): 313-317 [Zhou Shixin, Ye Xianren. Noble gas isotopic compositions of deep carbonate rocks from the Tarim Basin [J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(9): 774-778]
  - 18 周世新, 王先彬, 孟自芳, 等. 塔里木盆地深层碳酸盐岩中气体包裹体组成及其碳同位素特征 [J]. 中国科学, 2003, 33(7): 665-672 [Zhou Shixin, Wang Xianbin, Meng Zifang, et al. Molecular and carbon isotopic compositions of gas inclusions of deep carbonate rocks in Tarim Basin [J]. Science in China (D), 2004, 47(5): 445-452]
  - 19 Li J, Philip P, Meng Z, et al. Aromatic compounds in crude oils and source rocks and their application to oil-source rock correlations in the Tarim Basin, NW China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2005, 25: 251-268
  - 20 Radke M, Welte D H. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons [C] // Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley, Chichester, 1983: 504-512
  - 21 Radke M, Welte D H, Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 51-63
  - 22 Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26: 483-489
  - 23 Hughes W B, Hobba A G, Dzu L I. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrenes and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 3581-3598

## Aromatic Compositions of Different Occurrence States in Deep Carbonate Rocks from Tarim Basin

ZHOU Shi-xin<sup>1</sup> JIA Xing-liang<sup>1,2</sup> SONG Zheng-xiang<sup>1,2</sup>

WANG Bao-zhong<sup>1,2</sup> ZOU Hong-liang<sup>1,2</sup> SHI Ji-an<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Gas Geochemistry, Geology and Geophysics Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** Aromatic compositions and thermal maturity parameters of free organic matter (chloroform bitumen A) and inclusion organic matter (chloroform bitumen C) in deep carbonate rocks (> 5 700 m) from Well Tacan 1 were studied. The relative distributions of phenanthrenes and dibenzophenes are richer in the aromatic hydrocarbons of deep carbonate rocks; in the meantime, the abundance of phenanthrenes and chrysenes abundance increase with buried depth, but the dibenzophenes, naphthobenzophenes and fluorenes abundance in aromatic hydrocarbons showed reverse trends; this probably reflect the different thermal stability of various aromatic hydrocarbons at high and over-mature stages. There are obvious differences in aromatic compositions and maturity parameters between two occurrence states of deep carbonate rocks; comparing with free organic matter, the maturity of the inclusion organic matter are lower and retarded in the same source rock. There are some aromatic maturity parameters can still be used to assess maturity during over-mature stages, including alkylation ratios of phenanthrenes ( $C_{1-P}/C_{4-P}$ ,  $C_{1-P}/C_{3-P}$ ,  $C_{2-P}/C_{4-P}$ ,  $C_{2-P}/C_{3-P}$ ), and maturity parameters for dibenzophene (MDR,  $C_1/C_3$ -DBT, 2,4/1,4-DMDBT and 4,6/1,4-DMDBT). Although DBT/P are thought to an indicator for organic facies, it is shown from this study that this parameter is related to maturation level, which is a good maturity parameter at the same organic facies in high and over-maturity stage.

**Key words** Tarim Basin, Well Tacan 1, deep carbonate rocks, aromatic hydrocarbon, occurrence states