

# 辽河盆地石油卟啉的地球化学特征<sup>①</sup>

徐丽娜

(江汉石油学院 湖北)

**提要** 对辽河盆地西部拗陷 19 个原油和生油岩样品中的卟啉进行了系统的调查。发现辽西剖面岩卟啉的含量随埋藏深度变化的宏观特征与总烃随深度的变化趋势一致，证实了卟啉类化合物是石油低成熟阶段的有效地球化学指标。油/油和油/岩对比表明，高升 1-6-14 井原油和高升 3-7-9 井原油可能来自不同的油源区，并揭示高升 3-7-9 井原油具有国内罕见的以玫红型卟啉为主的特征，以及杜家台油田和高升油田烃源岩沉积环境的差异。

**关键词** 石油卟啉 地球化学 辽河盆地。

**作者简介** 徐丽娜 女 52 岁 副教授 有机地球化学 有机化学 有机化工。

## 引言

石油卟啉的研究有助于推断卟啉的地质演化历程，可作为石油勘探中预测生油潜力、探讨油/油和油/岩关系的地球化学参数。一定碳数卟啉同分异构体的组成还可用作判别沉积环境和石油成熟度的指标。

以往对石油卟啉的研究，大多局限于若干联系不大的样品，很少进行采自同一储层不同埋深或同一盆地内不同层位原油样品的系统研究 (Corwin, 1960)。然而，只有系统地研究才有可能揭示这类生物标志物的热成熟过程。为探讨辽河盆地石油卟啉的地球化学特征，笔者对该盆西部拗陷不同深度的 19 个原油和生油岩样品进行了研究。

## 结果与讨论

### 1. 岩卟啉的四个演化阶段

本文涉及的 19 个样品 (岩样 11 个，原油 8 个) 的地质层位从沙一段至沙四段，埋藏深度 1050m—3601m，构成了一个比较系统的演化剖面。图 1 可见，岩卟啉埋深的变化呈现较为明显的规律性，按其曲线特征大致可将卟啉演化划分为四个阶段。

**第一阶段** 浅于 1800m，卟啉含量均低于 1ppm，表明色素尚未演化为烷基化金属卟啉络合物。其他地球化学资料表明，该层段饱和烃以 C<sub>22</sub> 以上的高碳数为主，奇偶优势非常明显，族组分中饱和烃含量甚低。

<sup>①</sup>国家自然科学基金资助项目

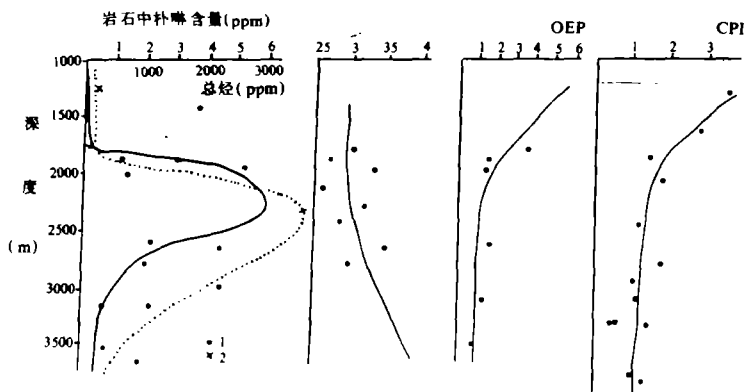


图 1 辽河盆地西部拗陷岩卟啉及总烃埋深变化图

Fig. 1 Porphyrins and total hydrocarbons yield with buried depth for the source rock from western Liaohé Basin.

**第二阶段 1800—2350m**, 镍卟啉含量骤然增加, 说明埋深大于 1800m 以后, 地温可能达到了色素向卟啉类化合物转化所需要的最低温度, 因此有大量卟啉类化合物生成。它在一定程度上标志着有机质开始向石油烃类演化。此时, 氯仿沥青 A 组分中非烃含量高, 饱和烃含量低, 正烷烃具奇偶优势,  $Ph/nC_{18} > 1$ , 为低成熟阶段的地球化学特征。

**第三阶段 2350—2800m**, 随埋深与地温的增大, 卟啉的含量迅速减少,  $\alpha/\beta$  值有增大的趋势。卟啉化合物经受由 DPEP 向 ETIO 转化以至逐渐遭受破坏的历程。该层段饱和烃含量增多, CPI 值与 OEP 值趋近于 1, 低碳数烷烃增加, 表明有机质向烃类演化已经进入主要时期, 属于石油生成的成熟阶段。

**第四阶段 2800m 以下**, 卟啉含量甚少, 由于热力催化作用, 大部份卟啉已产生结构变化, 卟啉核遭破坏。这一阶段饱和烃含量很高, 正构烷烃碳数分布曲线非常平滑, 奇偶优势消失, 低碳数的烷烃富集, 有机质演化进入高成熟阶段。

图 1 还反映了岩卟啉含量随埋深变化的宏观特征与总烃随埋深的变化趋势相似。埋深约 1800—2800m 为岩卟啉生成的高峰期, 它相当于石油烃类生成的低成熟—成熟阶段。当石油烃类进入高成熟阶段 (2800—3300m) 岩卟啉由于热分解而含量骤减。可见, 卟啉类化合物的生成高峰期可作为石油低成熟—成熟阶段的有效地球化学标志。

## 2. 卟啉类型对比

高升油田采集了三个样品, 高 1-6-14 井沙四段油藏与高 3-7-9 井沙三段油藏分别处于高升油田的两个不同的断层遮挡油藏<sup>①</sup>高 1-6-14 油藏埋深较浅 (1328m), 勘探过程中曾有人认为它可能与高 3-7-9 油藏同源, 来自凹陷深处的沙三段生油层<sup>②</sup>。实验结果 (图 2、3) 表明, 高 1-6-14 井沙四段原油的游离卟啉以 DPEP (M-1) 系列占优势 (72.4%), 次

<sup>①</sup> 郑长明: “辽河裂谷型盆地油气富集的地质特征”, 辽河石油勘探局科学技术研究院, 1981。

<sup>②</sup> “辽河断陷下第三系生油层评价”, 全国油气资源评价研究成果, 1984。

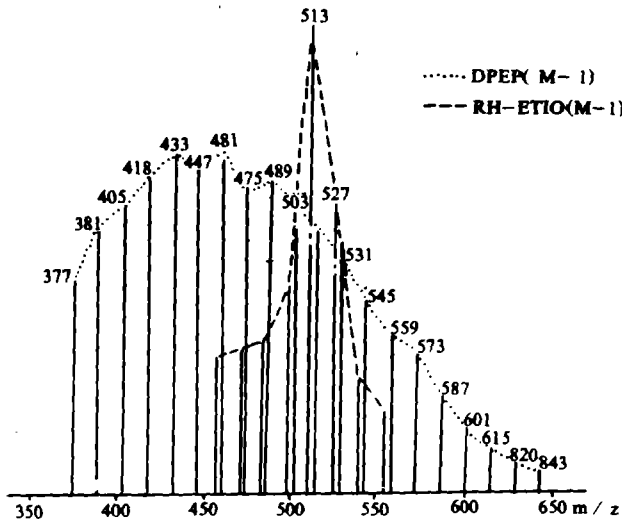


图 2 高 1-6-14 井原油总游离卟啉的 EIMS 谱图

Fig. 2 EIMS of total demetallized porphyrins of Gao 1-6-14 oil.

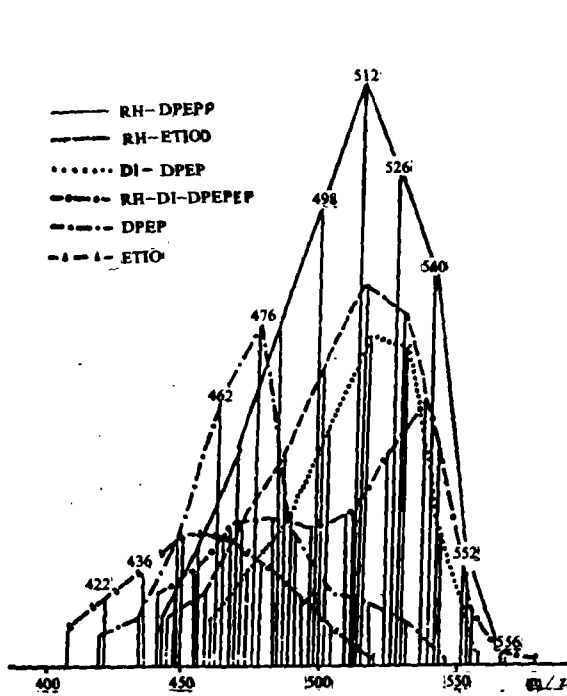


图 3 高 3-7-9 井原油总游离卟啉的 EIMS 谱图

Fig. 3 EIMS of total demetallized porphyrins of Gao 3-7-9 Oil.

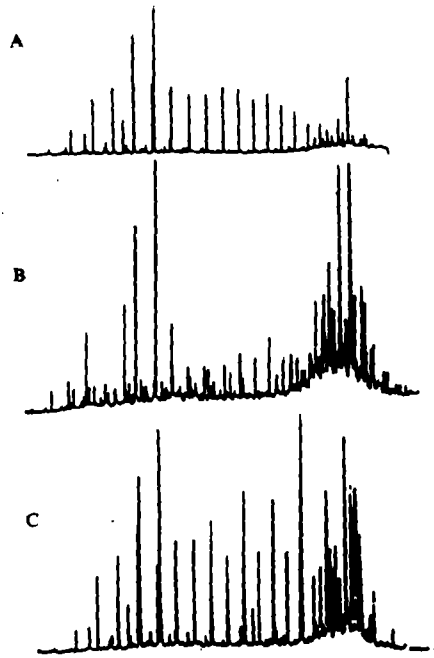


图 4 高升油田三个样品的饱和烃气相色谱图: (a) 高 1-6-14 井原油; (b) 高 3-7-9 井原油; (c) 高 3-4-3 井生油岩

Fig. 4 GC of saturated hydrocarbons of three samples from Gaosheng Oil field.

要成份为 Rhodo-ETIO (M-1) 系列 (27.6%)。高 3-7-9 井沙三段原油具有明显不同的谱图特征, 它含有六种类型的卟啉系列, 且以玫红型卟啉为主 (63.9%), 其中 Rhodo-DPEP (30.8%) 为第一优势系列, Rhodo-ETIO (20%) 为第二优势系列。此外, 各系列的碳数分布范围也有明显的差异。油/油对比结果表明: 高 1-6-14 井和高 3-7-9 井的原油可能来自不同的油源区, 而且前者的成熟度可能比后者高。由辽河油田地热资料获知, 在 1000—2000m 深度, 基岩埋深对地温起主要控制作用<sup>①</sup>。在基岩隆起区, 地温梯度值明显高于深凹陷区; 在温差最大的 1000—1500m 深度区间, 温差值常在 15℃ 以上。所以, 高 1-6-14 井 S<sub>4</sub> 层位 (1328m) 的地温可能高于 3-7-9 井 S<sub>3</sub> 段 (1763m) 的地温。该区三个样品的饱和烃气相色谱所表现的正构烷烃碳数分布 (图 4) 也有力地证实了: 高 3 断块 S<sub>3</sub> 段的原油与生油岩的成熟度明显低于高 1 断块 S<sub>4</sub> 段原油, 为上述结论提供了重要的旁证。

### 3.对玫红型卟啉优势的解釋

值得指出的是高 3-7-9 井原油的卟啉以玫红型为主的特征是国内外罕见的。这种特征出现在淡水湖盆沉积的低成熟度稠油之中并非偶然。它的形成机理可以借助 A.J.Barwise 和 I.Roberts (1984) 提出的假定模式进行解释。Barwise 和 Roberts 在分析约旦 Eilajjum 页岩卟啉时, 发现了 C<sub>33</sub>—四氢化苯并 DPEP 的钕络合物。他们认为四氢化苯并 DPEP 是 Rhodo-DPEP 的中间产物, 从而提出了玫红型卟啉形成的假定模式 (图 5): 叶绿素成岩衍

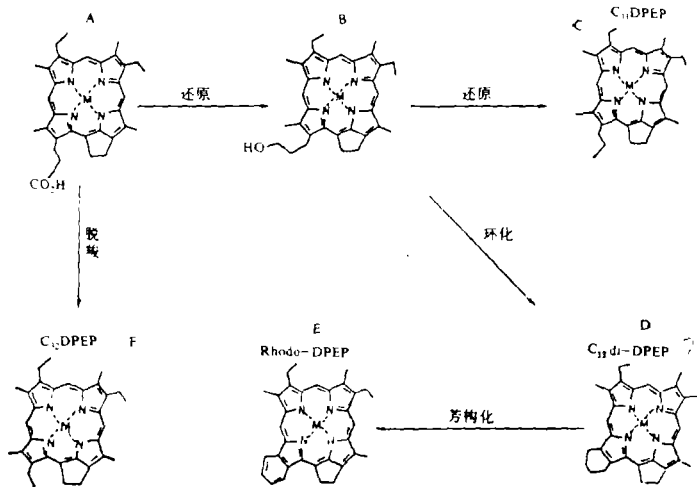


图 5 玫红型卟啉形成的假定模式

Fig. 5 A hypothetical diagenetic scheme of Rhodo-porphyrins in sediments.

生物中的丙酸 (A) 还原可得到醇 (B), 醇 (B) 进一步还原为 C<sub>33</sub>—DPEP (C) 或缩合成 C<sub>33</sub>—四氢化苯并 DPEP (D, 不同于双环 DPEP)。这一系列反应与 (A) 脱羧生成 C<sub>32</sub>—

<sup>①</sup>“辽河断陷地热基本特征与油气资源”, 辽河石油勘探局科学技术研究院和中国科学院地质研究所, 1984。

DPEP (F) 的反应相互竞争。与单芳甾烷热转化生成三芳甾烷相似, 四氢化苯并 DPEP 芳构化将形成苯并 DPEP (E, 即玫红型卟啉)。这一模式可以解释为什么玫红型卟啉存在于后生变化过程而不存在于成岩过程之中 (Baker 和 Louda, 1983)。笔者认为高 3-7-9 井原油玫红型卟啉的形成和富集可能与该模式有关。然而, 辽河盆地玫红型卟啉形成的地质地球化学因素相当复杂, 进一步探讨其间的内在联系将具有重要的地质意义。

#### 4. 金属卟啉对比

图 6 是杜家台油田 65 井生油岩总游离卟啉质谱图。EIMS 揭示, 杜 65 井生油岩的卟啉以非玫红型系列占绝对优势, 其中, DPEP 占 58.8%, 为第一优势系列, ETIO 41.2% 为第二优势系列。此外, 尚出现两个丰度较低的氧钒卟啉系列 (用▲标出)。左边  $m/z$  值较低的是氧钒初型卟啉 (VO-ETIO) 系列, 右边  $m/z$  值较高的是氧钒玫红脱氧叶红初卟啉 (VO-Rhodo-DPEP) 系列。综合紫外光谱和质谱分析可见, 杜 65 井生油岩的金属卟啉除了镍卟啉之外, 尚含有少量的氧钒卟啉, 它反映了杜家台油田和高升油田烃源岩沉积环境的差异。

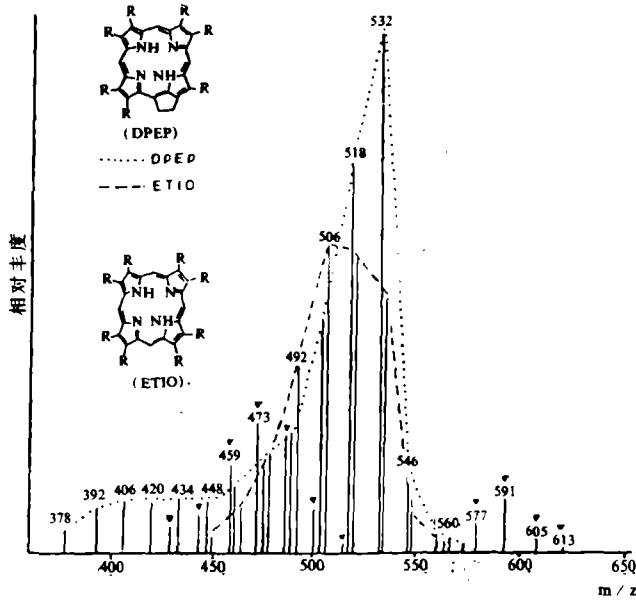


图 6 杜 65 井生油岩总游离卟啉的 EIMS 谱图

Fig. 6 EIMS of total demethylated porphyrins of Du 65 source rock.

## 结 论

1. 辽河盆地西部拗陷下第三系岩卟啉的形成大体经历四个阶段。埋深约 1800—2800m 为岩卟啉生成的高峰期, 它相当于石油烃类生成的低熟—成熟阶段。当石油烃类进入高成熟阶段, 岩卟啉含量因热分解而骤然减少。可见, 卟啉类化合物生成的高峰期可作为石油低成熟—成熟阶段的有效地球化学标志。

2. 油 / 油和油 / 岩对比表明, 高 1-6-14 井和高 3-7-9 井原油可能来自不同的油源区。

3.高 3-7-9 井原油卟啉以玫红型为主的特征属国内外罕见, 该特征与淡水湖盆沉积的低成熟度稠油关系密切。进一步探讨两者之间的内在联系将具有重要的地质意义。

4.金属卟啉类型及含量的对比, 反映了杜家台和高升油田烃源岩沉积环境的差异。

辽河油田研究院许杏娟、李茂芬提供样品, 本院地质系 86 届毕业生陈桂华、吴章武参加部分实验工作, 顺此鸣谢。

收稿日期: 1989 年 3 月 6 日

### 参 考 文 献

- (1) 徐丽娜, 1986, 江汉石油学院学报, 1期(总10期), 117—126页。
- (2) 徐丽娜、王培荣, 1989, 科学通报, 3期, 189—192页。
- (3) Corwin A.H., 1960, 5th World Pet. Congr., New York, N.Y., Pap.V.10, p.119—129.
- (4) Baker E.W. and Louda J.W., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981 (eds: Bjory M. et al.) p.401—421, John Wiley, Chichester.
- (5) Barwise A.J.G. and Roberts I., 1984, Org.Geochem., V.6, p.167—176.

## Geochemical Characteristics for Petroporphyrins from Liaohe Basin

Xu Lina

(Jiangnan Petroleum Institute, Hubei, China)

### Abstract

In the past the studies on the "petroporphyrins" usually deal with single samples or several non-related single samples, few attention had been paid to suites of samples from the same reservoir-system or co-generic oils from the same basin, but only systematic study can reveal the true maturational progress of these biomarkers.

In order to study geochemical characteristics of petroporphyrins, 19 samples of crude oils and source rocks from western Liaohe Basin have been systematically investigated (See Table).

1. Formation of rock-porphyrins in the Paleogene from western Liaohe Basin had undergone four stages. Contents of porphyrins are less than 1ppm in the first stage (less than 1800m) and increased rapidly during stage two (1800—2350m), decreased quickly in the third stage (2350—2800m), and little in stage four (more than 2800m) (See Fig.2).

Changes of rock-porphyrins contents with burial depth coincident with the changes of total hydrocarbons contents in profile. The best porphyrins-generating zone occurs in 1800—2800m and as the same with of total hydrocarbons generation (See Fig. 1). It provided that porphyrin is an effective geochemical index during low maturity of petroleum.

2. Demetallized porphyrins in the crude oil of S<sub>4</sub> section from Gaosheng 1-6-14 well include DPEP (M-1) series (72.4%) and Rhodo-ETIO (M-1) series (27.6%) (See Fig.4). In the crude oil of

$S_3$  section from Gaosheng 3-7-9 well, demetallized porphyrins are Rhodo-DPEP (30.8%), Rhodo-ETIO (20%), Rhodo-Di-DPEP (13.1%), Di-DPEP (16.3%), DPEP (12.6%) and ETIO (7.2%) (See fig.5). Correlation of oil and oil indicated that the cruied oils from Gaosheng 1-6-14 and 3-7-9 wells probably come from different oil-source area, and the maturity of the former maybe higher than the latter. GC of saturated hydrocarbons of three samples in the area confirmed that the maturity of crude oil and source rock from  $S_3$  section of Gao-3 fault block was obviously lower than the crude oil from  $S_4$  section of Gao-1 fault block. (See Fig.3 and 6).

3. The case is rare at home and abroad that porphyrins are dominated by Rhodo-prphyrins as occurred in crude oil of Gaosheng 3-7-9 well. This feature is similar to that of low-maturity consistent oil formd in fresh water deposit.

4. By the comparisons of metalloporphyrins in the source rock from Dujiatai oil field with the crude oils from Gaosheng oil field, it is suggested that the source rock of Du-65 well contains a little VO-ETIO series and VO-rhodo-DPEP series (See Fig. 8) besides Ni-porphyrins. It indicated the difference of hydrocarbons source rocks between Dujiatai and Gaosheng oil field.

沉积学报 9 卷 1 期堪误表

页	行	正	误
1	倒 3	几万年	九万年
1	倒 10	枉谈	汪谈
1	倒 13	冒然	貿然
111	正 6	$^{210}\text{Pb}$	$^{137210}\text{Pb}$
112	正 3	$^{137}\text{Cs}$	$^{210}\text{Pb}$
112	图 2 横座标: $^{137}\text{CsBq} \cdot \text{kg}^{-1}$		