

泌阳盆地生物标志物的分布及应用研究

陈军红 盛国英 傅家谟

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

R.P.Philp

(美国俄克拉荷马大学, OK73019)

马万怡

(河南油田石油勘探开发研究院)

提要 本文利用生物标志物的分布进行泌阳盆地中原油/原油、原油/生油岩的对比研究;研究了北部斜坡重油(油砂)的形成原因;认为4—甲基甾烷/甾烷、甾烷/藿烷和伽马蜡烷指数是可行的原油对比指标。消除生物降解影响后的伽马蜡烷指数可以进行降解原油和正常原油以及生油岩的对比。作者还建议应重视动物型有机质输入对生油的贡献。

关键词 生物标志 原油对比 生物降解作用 伽马蜡烷指标 动物输入

第一作者简介 陈军红 男 28岁 博士 有机地球化学

泌阳盆地是南襄盆地中次一级的沉积盆地。位于我国河南省南部,是在秦岭褶皱带上发展起来的第三纪断陷盆地。面积为1000km²,最大基底深度8000m。其中有丰富的油气资源,是我国目前一个典型的“小而肥”的含油气盆地。

本文利用生物标志化合物的分布,讨论与本地区油气勘探有关的,以往的研究未涉及或涉及不深的地球化学问题。

一、样品与实验

四个油样取自下二门油田;两个重油砂分别取自北部斜坡东部的泌浅2井(重—1)和西部的泌浅14井(重—2)。生油岩样品分别取自泌118井(泥岩)和云2井(泥质白云岩)的钻井岩心。取样井位见图1。

岩石样品粉碎后,用二氯甲烷索氏抽提。抽提物和原油样品经氧化铝/硅胶柱色谱分离仪器分析:饱和烃组成经色谱(GC)和色谱/质谱(GC/MS)分析。

色谱分析用HP5890色谱仪,BD-5色谱柱长30m,进样器温度300℃,起始温度40℃,5分钟以后以10℃/min升温至140℃,然后以3℃/min升至300℃,恒温20分钟。

色谱/质谱分析用TSQ-70GC/MS/MS仪,离子源温度200℃,电子能量及电流强

度为 70eV 和 200uA。配备 Varian3340GC, 进样器温度 300℃, 起始温度 40℃, 恒温 5 分钟后以 10℃ / min 速度升至 140℃, 然后以 3℃ / min 升至 300℃, 恒温 20 分钟。

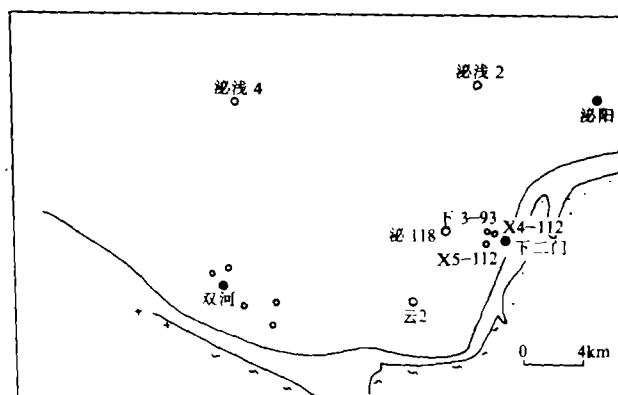


图 1 取样井位图

Fig. 1 Sampling location in Biyang Basin.

二、结果与讨论

1. 油—油对比

4 个原油样取自下二门地区 1143.9m—2668.3m 深度的油层。依埋藏深度的增加, 正构烷烃的奇偶优势 (OEP) 减小, 甾烷热成熟度指标 $\beta\beta/\alpha\alpha$, S/R) 增加 (表 1)。它们具有不同的成熟度。伽马蜡烷广泛出现于咸水沉积盆地中, 是咸水沉积环境的生物标志物。泌阳盆地中广泛存在高含量的伽马蜡烷 (马万怡, 1989, 许家友等, 1990)。1—3 号原油虽然在成熟度指标, 如甾烷 ($\beta\beta/\alpha\alpha$, 20S/R) 变化变大, 而伽马蜡烷指数变化不大, 4-甲基甾烷 / 甾烷值较相似。4-甲基甾烷 / 甾烷比值可以作为油源和沉积环境指标 (Shi Ji-yang et al, 1982)。故可作为进行原油对比指标。伽马蜡烷指数曾用来区分不同原油 (Seifert, et al, 1984), 这些对比指标变化不大, 说明尽管 1—3 号原油具有不同的成熟度, 它们可能有同一种生油岩并不意味着一定有同一生油岩)。4 号原油具有较高的成熟度, 同时, 其它指标与 1—3 号原油差别更大 (表 1)。

表 1 原油和生油岩地质地球化学数据

Table 1 Geological and geochemical data of crude oils and source rocks.

| 样品 | 深度(m) | 层位 | 井号 | 正烷烃 | 规则甾烷 | 藿烷 22S/R | | | | Ts/Tm | Gamm.I. |
|-----|---------|-----|--------|-----|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------------------|
| | | | | | | C ₃₁ | C ₃₂ | C ₃₃ | C ₃₄ | | |
| 重-1 | 195.8 | 核三段 | 泌浅-2 | 少量 | 部分消失 | 1.33 | 1.05 | 1.25 | 1.80 | 0.72 | 23.1 ^① |
| 重-2 | 502.0 | | 泌浅-14 | 微量 | 全部消失 | 3.17 | 2.50 | 2.30 | 1.50 | 0.17 | 30.0 ^① |
| 油-3 | 2358.60 | | 下 3-93 | 大量 | 正常 | 1.18 | 1.46 | 1.20 | 1.00 | 0.65 | 29.7 |

① 重油砂的 Gamm.I. = γ -蜡烷 / (C₃₀-藿烷 + C₂₉₋₂₅-降藿烷) × 100.

表 1 也列出了四个生油岩样品, 均取自泌 118 井的核三段地层。核三段生油岩被认为是盆地主要生油层 (朱水安等, 1981)。取自核三段的 HB51, HB53 生油岩样具有与 1—3 号原油相近的指标分布。如相近的 4-甲基甾烷 / 甾烷、甾烷 / 藿烷、姥鲛烷 / 植烷 (Pr / Ph) 伽马蜡烷指数, 以及高的 β -胡萝卜烷含量, 显示了它们可能的存在的亲缘关系。

同层段的 HB48、HB49 号生油岩具有较高的 4-甲基甾烷含量和高的 Pr / Ph 以及低的伽马蜡烷比, 说明它们形成于水体较淡、氧化的沉积环境中。4 号原油的上述指标均介入上述两种生油岩之间, 可能说明它在来源上的多重性,

2. 生物降解与北部斜坡重油的成因

重油资湖全国石油资源的 20%, 对其成因的研究有重要意义。泌阳北部斜坡地区有大量重油产出, 但对它们的成因研究还没有正式报道。本文就此问题作一探讨。

重—1 和重—2 重油砂样分别取自泌浅 2 井和泌浅 14 井的核三段砂岩层, 深度分别为 195.8m 和 502.0m。两样品除深度不同外, 它们的井位分别处于多断裂构造的斜坡西部 (泌浅-14 井) 和少断裂构造的东部 (泌浅-2 井)。

表 2 重油砂和正常原油指标对比

Table 2 Parameter comparisons of tar sand bitumen and normal oils

| 样品 | 深度(m) | 层位 | 井号 | C _{org} (%) | OEP | C ₂₉ 甾烷 | | Pr / Ph | 4-Me / St | St / Hop | Gamm.I. | β -Caro. Content. |
|------|---------|-----|---------|----------------------|------|--------------------|------------------------|---------|-----------|----------|---------|-------------------------|
| | | | | | | $\beta\beta$ | $\alpha\alpha$ 20S · R | | | | | |
| 原油 | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 11143.9 | 核三段 | 下 4-112 | - | 1.08 | 0.26 | 0.47 | 0.53 | 0.39 | 0.15 | 23.44 | +++ |
| 2 | 1631.9 | 核三段 | 下 5-112 | - | 1.08 | 0.45 | 0.61 | 0.63 | 0.33 | 0.16 | 23.4 | +++ |
| 3 | 2358.6 | 核三段 | 下 3-93 | - | 1.01 | 0.74 | 0.93 | 0.73 | 0.37 | 0.13 | 29.7 | +++ |
| 4 | 2668.3 | 核三段 | 泌 118 | - | 1.01 | 0.56 | 1.06 | 0.91 | 0.68 | 0.08 | 9.0 | +++ |
| 生油岩 | | | | | | | | | | | | |
| HB48 | 2723.7 | 核三段 | 泌 118 | 2.72 | 0.90 | 0.68 | 0.65 | 1.38 | 0.95 | 0.05 | 5.4 | + |
| HB49 | 2723.8 | 核三段 | 泌 118 | 3.05 | 1.03 | 0.91 | 0.922 | 1.49 | 0.93 | 0.04 | 2.7 | + |
| HB51 | 2726.4 | 核三段 | 泌 118 | 0.67 | 1.08 | 0.60 | 0.73 | 0.56 | 0.20 | 0.28 | 35.2 | +++ |
| HB53 | 27728.4 | 核三段 | 泌 118 | 1.22 | 1.08 | 0.78 | 0.66 | 0.78 | 0.31 | 0.19 | 17.1 | +++ |

Pr = 姥鲛烷; Ph = 植烷;

4-Me = 4-甲基甾烷; St = 甾烷; Hop = 藿烷;

Gamm.I. = 伽马蜡烷指数 (Gammacerane Index = Gammacerane / C₃₀Hopane × 100; Seifert et al., 1984);

β -Caro. Cont = β -胡萝卜烷含量。

生物标志物广泛应用于原油对比。但是微生物降解作用对许多生物标志物都进行了破坏。从图 2—4 可以看到两个重油砂具有严重生物降解的特征: ① 正构烷烃消失, 异构和环烷烃含量增加; ② 规则甾烷部分消失 (重-1) 或几乎全部消失 (重-2), 而重排甾烷大大增加; ③ 25-降藿烷的存在。表 2 对比了降解原油和正常原油的部分地球化学指标。

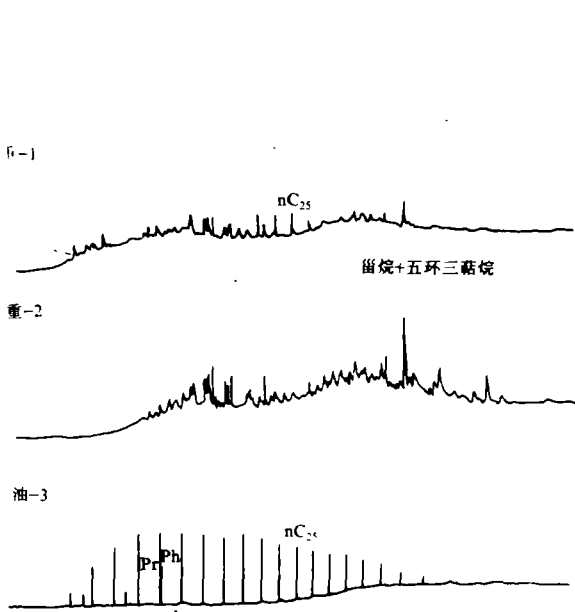


图 2 重-1、重-2 油砂抽提物与原油-3 饱和和炔色谱图
 Fig. 2 GC traces of saturate fractions of tar sand bitumen H-1, H-2 and oil Crude-3.

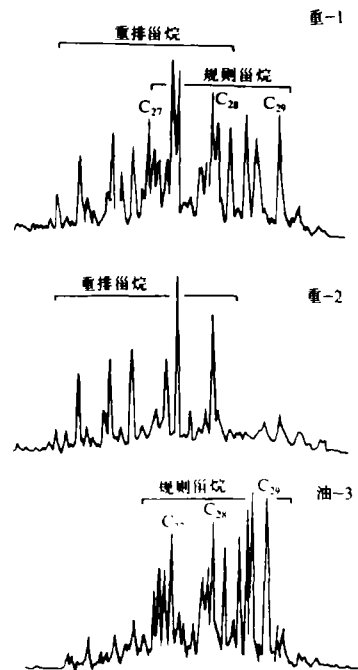


图 3 重-1、重-2 和原油-3 的 m/z 质量色谱图
 Fig. 3 m/z 217 mass chromatograms of H-1, H-2, and Crude-3.

这些重油不具备原地浅层生成的可能性。地质卟啉是一类重要的生物标志物，对成熟度非常灵敏，但对生物降解具有很强的抵抗能力 (Palmer, 1983; Barwise and Park, 1983; Lin et al, 1989)。如果这些重油是原地生成的，它们应具有低成熟原油的一些特征，比如，高卟啉含量以及高的脱氧叶红初卟啉 (DPEP%)。实际上，仅在重-2 中检测到了含量不高的卟啉。而在重-1 中没有检测到。同时，具有较低成熟度的 1、2 号原油的 DPEP% 均大于 20% (分别为 22.29% 和 23.17%)，而重-2 仅为 8% (陈军红, 1991)。低卟啉含量及低 DPEP% 值排除了重油浅层原地生成的可能性。它们很可能与正常原油有共同的来源，即来自盆地中部的生油岩。运移可以造成卟啉含量及其相对组成上的变化，由于卟吩核的存在，卟啉化合物比石油中主要组成——碳氢化合物具有较强的极性并在运移中具有较弱的活动性，故运移可造成卟啉化合物含量在原油中降低。同时，DPEP 型卟啉的极性大于初卟啉 ETIO (Quirke, 1987; Filky and Van Berkel, 1987)，所以卟啉含量由于运移降低的同时，DPEP% 也降低了。

从图 2-4 可知重-1、重-2 的降解程度不同，重-2 的降解程度较大，其正构烷烃，规则甾烷几乎全部消失；具有较高的 25-降藿烷和伽马蜡烷等。表 2 中展示了一些生物标志物指标的分布。重-2 的 C₃₁C₃₄ 藿烷 22S/R 大于重-1。Goodwin et al (1983) 和 Lin 等

(1989) 的研究表明藿烷 22R 构型优先受到降解。这也显示了重-2 的降解程度大于重-1。前人的研究表明 18 α H-三降藿烷 (TS)、17 α H-三降藿烷 (TM) 在生物降解中相对稳定 (Seifert et al. 1984), Lin et al (1989) 的研究表明相对于不受降解影响的三环藿烷, Ts、Tm 含量有程度不大的降低。降解较重的重-2 的极低的 Ts/Tm 值, 说明 Ts 的降解程度大于 Tm。

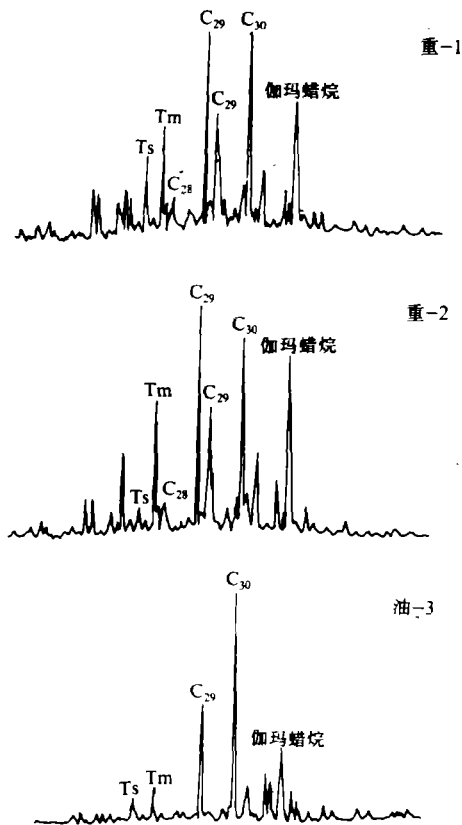


图-4 重-1、重-2 和原油-3 的 m/z 191 质量色谱图。加黑峰为 25-降藿烷

Fig. 4 m/z 191 mass chromatograms of H-1, H-2, and Crude-3. Dark peaks are 25-norhopanes.

生物降解对不同的生物标志物进行了不同程度的破坏, 因此不能直接用正常原油的一些指标来进行降解原油的对比。但如果能够通过校正消除降解造成的影响, 一些重要的对比指标仍是可用的。伽马蜡烷抗生物降解的能力很力很强 (Seifert et al. 1984), 而 C_{30} 藿烷 ($\alpha\beta$) 则被强烈降解, 形成了 25- C_{29} 降藿烷。重-1 和重-2 的校正后的伽马蜡烷指数值为 23.1—30.0 (表 2), 与 1—3 号正常原油接近 (23.4—29.7), 而与 4 号原油的 9.0 相差较大, 说明它们与 1—3 号原油可能有更近的亲缘关系。

一般来说, 随着深度的增加, 微生物活动降低。但为何埋藏深度较深的重-2 比浅层的重-1 受到的降解更为严重呢? 一种最直接的原因是由于重-2 所处的北部斜坡西部地区断裂构造比东部多, 这些断裂作为地下水通道, 带入了大量细菌活动必需的养料并促进了细菌的活动, 从而使原油降解程度增强。

3、羊毛甾烷与生油母质

Chen et al (1989) 在取自泌阳盆地中部云 2 井的泥质白云岩生油岩和溶孔沥青中检测到了羊毛甾烷 (C_{30})、24-甲基-羊毛甾烷 (C_{31}) 和 24-乙基羊毛甾烷 (C_{32})。其中羊毛甾烷用标样确定为 8 β (H), 9 α (H)-羊毛甾烷。这是首次从地质体中检测到这类四环三萜烷生物标志物 (Chen et al, 1989; Murae et al, 1990)。张丽洁等 (1990) 从泌阳盆地

西北地区的未成熟泥质岩中也检测到了这些化合物, 并用热模拟实验证实这些化合物具有低的热稳定性。羊毛甾烷很可能是羊毛甾醇的成岩产物 (Chen et al, 1989; 陈军红等, 1990)。羊毛甾醇是动物型组织成分。它们在生油岩中的产出指示了动物型生物对岩石中有机质的贡献。尽管这种动物型贡献的程度尚不明确, 但重视研究这种输入是有意义的, 因为动物不仅仅能够提供羊毛甾醇, 还有其它有机组织成分。而在成熟生油岩和正常原油中未检测到这类化合物, 可能是它们热稳定性差而裂解。

陈军红等 (1990) 在进一步的工作中利用 GC/MS/MS 技术的母离子扫描, 检测到了另三种 C₃₀、C₃₁、C₃₂ 四环烷烃。

最近, Murae 等 (1990) 在一植物化石 (*Lauraceae family*) 中检测到了二个 19, 28-二降羊毛甾烷微生物降解衍生物: 24-甲基-19, 28-二降-5 α -羊毛-3-酮和 24-甲基-19, 28-二降-5 α -羊毛-7-烯-3-酮。

随着研究的深入, 对于四环三萜的认识会象对甾类、藿烷化合物那样得到进一步的加深。

结 论

1、核三段存在两种生油岩。大部分原油来自具较咸水环境的生油岩。另外的原油则是混合性原油。4-甲基甾烷/甾烷、伽马蜡烷指数等指标可作为较好的类型指标。

2、盆地北部斜坡中的重油是来自盆地中成熟生油岩的降解原油。断裂构造可作为地下水通道, 提供微生物活动的养料, 并促进了微生物对石油的降解。

3、羊毛甾烷在生油岩中的出现显示了动物型有机质的输入, 这对成油研究有重要意义。

参 考 文 献

- (1) 马万怡, 1989, 南襄盆地南阳及泌阳凹陷油气生成与运移, 中国含油气盆地烃源岩评价, 石油工业出版社。
- (2) 朱水安等, 1981, 石油学报, 2卷, 2期, 21—28页。
- (3) 许家友等, 1990, 泌阳凹陷较深湖相泥质白云岩中的生物标志物组成特征, 有机地球化学开放实验室年报 (1988), 84—91页。
- (4) 张丽洁等, 1990, 中国科学 (B) 1期, 69—76页。
- (5) 陈军红等, 1990, 中国科学 (B), 6期, 632—638页。
- (6) 姜乃煌等, 1986, 石油勘探与开发, 2期, 19—24页。
- (7) 姜乃煌和贾凤英, 1986, 石油与天然气地质, 7卷, 2期, 51—58页。
- (8) Chen J.H., Philp R.P., Fu J.M. and Sheng F.Y., 1989, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, V.53, p.2775—2779.
- (9) Filby R.H. and van Berkeler G.J., 1987, *Metal Complexes in Fossil Fuels* (eds. Filby R.H. and Branthaver J.F.), American Chemical Society, Washinton, DC.
- (10) Goodwin N.S., Park P.J.D. and Rawlinson A.P., 1983, *Advances in Organic Geochemistry 1981* (eds. Bhoroy M. et al.), p.650—658. Wiley—Heydon, Chichester.
- (11) Lin L.H., Michael G.E., Kovachev G., Zhr H., Philp R.P. and Lewis C.A., 1989, *Org. Geochem.* Vol. 14, No.5, p.511—523.
- (12) Palmer S.E., 1983, *Porphyry distributions in degraded oils from Colombia*. American Chemical Society National Meeting, Washington, DC, August 28—September 2, Division of Geochemistry, Abstr. No.23.
- (13) Quirke J.M.E., 1987, *Metal Complexes in Fossil Fuels* (eds. Filby R.H. and Branthaver J.F.), American Chemical Society, Washinton, DC.
- (14) Seifert W.K., Moldowan J.M. and Demaison G.J., 1984, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V.45 p.783—794
- (15) Shi JiYang, Mackenzie A.S., Alexander S., Eglinton G., Gowar A.P., Wolff G.A. and Maxwell J.R., 1982, *Abiological*

maker investigation of petroleum and shale from the Shengli oilfield, the People's Republic of China. *Chemical Geology*. 35.1—31.

The Distribution and Application of Biomarkers in Biyang Basin

Chen Junhong Fu Jiamo Sheng Guoying

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

R.P.Philp

(School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma, OK73019, USA)

Ma Wanyi

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Henan Oilfield, Henan)

Abstract

In this paper, the distribution of biomarkers in crude oils, tar sand bitumen and source rocks were studied and applied for oil / oil, oil / source correlation and biodegradation in Biyang Basin, China.

Four oil samples (oil 1-4) collected from Biyang Basin were divided into two types: Type I (oil 1-3) and Type II (oil 4). Type I oil has lower values for ratios of Pr / Ph and 4-methylsterane / sterane, and higher values for ratio of sterane / hopane and gammacerane index than type II oil. By oil / source correlation, it was believed that the source rocks with lower Pr / Ph ratio and higher gammacerane index from E_{h3} formation had more contribution to the oil accumulation in Biyang Basin than other source rocks.

Tar sand bitumen collected from northern slope were biodegraded. Corrected Gammacerane Index, i. e. $\text{gammacerane} / (\text{C}_{29}\text{-norhopane} + \text{C}_{30}\text{-hopane}) \times 100$, of tar Sand bitumen were compared with that of regular crude oils. The quite close values indicate that tar sand bitumen have same source as type I oils.