

# 辽河盆地过渡带有机地球化学(Ⅱ)

## ——甾萜烷及芳烃系列化合物成熟度 参数在过渡带内的系统变化特征

张柏生<sup>1</sup> 刘文汇<sup>1</sup> 徐永昌<sup>1</sup> 沈平<sup>1</sup> 吴铁生<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

<sup>2</sup> (辽河油田勘探开发研究院 124010)

**提 要** 所研究的辽河盆地东部凹陷沙一、沙二段烃源岩主要处于未成熟演化阶段, 其可溶有机质中甾萜烷立体化学参数显示出“地质型”异构体的“异常”富集。各参数在普遍高于各自门限值的背景上, 大致以 2200—2300 m、2500 m、2700 m 和 2770 m 为界线, 呈现出系统的变化规律。同时发现萘、菲、氧芴和硫芴等系列化合物的成熟度参数与甾萜烷的成熟度参数的变化规律十分相似。本文对比进行了深入研究, 结合原始可溶有机质红外特征吸收参数的变化特征, 指出过渡带内甾萜烷及芳烃成熟度参数的变化规律受控于原始可溶有机质的演化特征, 定性地提出了辽河盆地东部凹陷过渡带的地球化学判识标志, 并认为本研究结果同样有助于不同地区过渡带气或未成熟油、低成熟油的判识。

**关键词** 过渡带 甾萜烷 芳烃系列化合物 分子参数

**第一作者简介** 张柏生 男 37 岁 副研究员 有机地球化学

### 引 言

许多研究表明, 应用生物标记化合物可以准确地划分出生油岩中有机质的演化阶段。例如, 当有机质处于成熟门限时,  $C_{29}$  甾萜烷的  $20S/(20R+20S)$ 、 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  及藿烷  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$  等立体化学参数分别为 20%、25% 和 75%; 进入生油高峰时, 以上各参数分别为 50%、40% 和 90% 左右。通常, 在甾萜烷手征中心的立体异构化作用达到演化终点前, 其立体化学参数随有机质成熟度的加深而增大。然而有关未成熟 ( $R^o < 0.5\%$ ) 生油岩中出现大量“地质型”甾萜烷的报道已屡见不鲜<sup>[1,2,3,7]</sup>。近来, 我们对辽河盆地东部凹陷下第三系沙一、沙二段烃源岩中可溶有机质做了甾萜烷等生物标记化合物分析, 发现在埋深为 1850—3060 m 的范围内, 尤其是在门限深度 (2700 m 左右) 以上的层段, 原始可溶有机质中“地质型”甾萜烷“异常”富集, 致使各分子参数在普遍高于各自门限值的背景上, 呈现出独特而系统的变化规律。不仅如此, 有关芳烃成熟度参数的变化与之十分匹配。进一步证实了未成熟烃源岩中大量“地质型”甾萜烷的存在是一客观地质规律。

对于上述现象, 曾有学者将其归因于“再造”有机质的混入或深部较成熟原油的浸染<sup>[1,4]</sup>。而国内一些学者用游离分子异构化的机理对该现象给予了合理的解释<sup>[2]</sup>, 同时认为, 未成熟生油岩中, 紧随“地质型”高值带后又出现的低值带系干酪根脱氧而释放出大量

“生物型”甾类烃所致。在探讨辽河盆地东部凹陷沙一、沙二段过渡带气与不同赋存状态有机质的关系时,我们发现其过渡带气的形成与Ⅱ<sub>b</sub>-Ⅲ型可溶有机质(尤其是沥青质和非烃)具有更为直接的成因联系,而干酪根在过渡带内只是通过形成解聚沥青对过渡带气产生间接的影响<sup>[5]</sup>。本文进一步研究还发现,可溶有机质甾萜烷和芳烃成熟度参数在过渡带内的变化特征与表征可溶有机质基团变化的红外特征吸收及其参数的变化特征极为相似。因此认为,未成熟阶段,原始可溶有机质中甾萜烷和芳烃成熟度参数的变化直接受控于可溶有机质的演化,而与干酪根的关系不大。但进入成熟门限以后,可溶有机质甾萜烷分子参数的变化将受干酪根降解的影响。因此,利用这些参数的变化规律不仅有助于判识过渡带气形成的上、下限深度,同样也可用来判识未成熟、低成熟油的形成。

## 1 样品与实验

关于样品的采集及前处理另文已有详述<sup>[5]</sup>,需特别指出的是,所研究的烃源岩样品中的可溶有机质不受“再造”有机质和深部较成熟原油浸染的干扰。另外,它们主要处于未成熟至低成熟演化阶段。因此,为我们深入研究辽河盆地东部凹陷烃源岩有机质的演化规律,探讨用以划分过渡带气形成阶段的地球化学标志提供了有利的条件。

甾萜烷及芳烃的分析在四级杆 HP5890AGC—HP5988 MS 联用仪上完成。采用无分流进样、MID 方式进行检测。色谱柱为 SE—54 石英毛细管柱(50 m × 0.32 mm);载气为高纯氮;程序升温由 80℃  $\frac{6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  200℃  $\frac{8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  300℃;质谱离子源 200℃,电离电压 70eV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烃源岩的演化阶段

据已有的研究结果,东部凹陷烃源岩随埋藏深度, $R^o$  值逐渐增大,如深度为 1310 m 时, $R^o = 0.35\%$ ; 2300 m 时, $R^o = 0.35\%$ ; 2657 m 时, $R^o = 0.52\%$ ; 2896 m 时, $R^o = 0.65\%$ <sup>①</sup>。其烃源岩成熟门限( $R^o = 0.50\%$ )深度大致为 2700 m<sup>[6]</sup>。本研究样品埋藏深度为 1850—3060 m,有机质主要处于未成熟至低成熟演化阶段。

### 2.2 可溶有机质中甾萜烷立体异构化参数的变化特征

由表 1 和图 1 可以看出, $C_{29}$ 甾萜烷  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ 、 $20S/(20S + 20R)$ ,藿烷  $\alpha\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha)$  及升藿烷  $22S/22R$  等参数在 1850—3060 m 的范围的内出现了异常的、却是有序和系统的变化。

#### 2.2.1 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ 和 $\alpha\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha)$

分别为  $C_{29}$ 甾萜烷和藿烷环系手征中心立体异构化参数,在剖面中的变化规律极为一致(图 1)。未成熟阶段(埋深  $\leq 2700$  m)内,两参数在普遍高于各自门限值(25%, 75%)的背景上,总体呈现出由低到高,然后又变低的变化特征。以 2200 m 左右为界,当埋深小于 2200 m 时,随深度增加,两比值急剧增大,至 2200 m 达到未成熟阶段内的最高值,分别为 46%

① 沈平等,1991,生物—热催化过渡带天然气成因、分布规律和资源前景(“7·5”重中之重成果报告)。

和 45%。以后随埋深增加,两比值又逐渐减小。进入成熟阶段(>2700 m)以后,最初(2700—2770 m)两比值急剧减小,然后随演化程度的加深,于 2770 m 以后才呈增大的趋势。

表 1 烃源岩甾萜烷分子参数

Table 1 Molecular parameters of steranes and terpanes in source rocks

样号	时代	深度 (m)	$\frac{\alpha\beta\beta}{\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha} C_{29}$	$\frac{20S}{20S+20R} \alpha\alpha\alpha C_{29}$	$\frac{\alpha\beta}{\alpha\beta+\beta\alpha} C_{30}$	$\frac{20S}{22R} C_{31}$
LD-3	Es <sub>1</sub>	1850	0.23	0.05	0.86	0.82
LD-5	Es <sub>1</sub>	2160	0.46	0.45	0.87	1.40
LD-6	Es <sub>1</sub>	2260	—	—	—	—
LD-7	Es <sub>1</sub>	2300	—	0.20	0.89	1.50
LD-8	Es <sub>1</sub>	2459	—	0.22	0.87	0.93
LD-9	Es <sub>1</sub>	2635	0.40	0.32	0.86	1.63
LD-13	Es <sub>1</sub>	2770	0.31	0.36	0.67	1.52
LD-11	Es <sub>2</sub>	3060	0.34	0.39	0.71	1.56

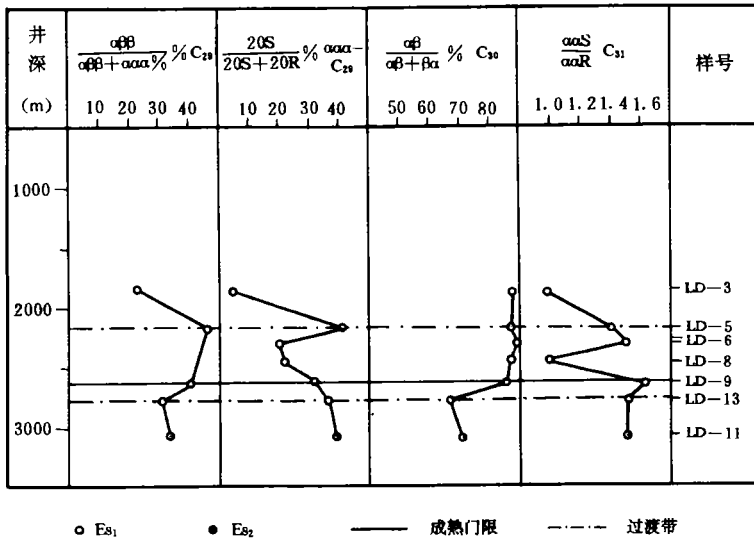


图 1 甾萜烷成熟度参数在剖面上的变化

Fig. 1 Variation of maturity parameters of steranes and terpanes with depth

2.2.2 20S/(20S+20R)和 22S/22R

为 C<sub>29</sub>甾烷和升藿烷非环系手征中心立体异构化参数,两者在剖面上的变化规律非常相似,但又与环系手征中心立体异构化参数的变化特征有所差异。两比值除在 1850 m 时小于各自的门限值(20%, 1.0)而外,其余各点的比值均大于门限值(参见表 1 和图 1)。约 2200—2300 m 时,两参数与环系立体化学参数一样,都达到了未成熟阶段内的最高值。至

此以后,随演化程度增大,两比值急剧减小,于2500 m左右降至最低值。之后,随埋藏加深比值又呈增大趋势,表现出与环系手征中心不完全相同的异构化特征。

由此可见,在未成熟至低成熟演化阶段,甾萜烷立体异构化参数并非呈逐渐增大的单一变化趋势,而是在普遍高于各自门限值的背景上,既存在随深度增加而增大,又有随深度增加而减小的变化特征,主要取决于该阶段内原始可溶有机质的演化。据此,我们认为:

(1)埋深小于2700 m的未成熟阶段,为原始可溶有机质形成和演化最为活跃的阶段。甾萜烷立体化学参数之所以普遍高于各自的门限值,很可能是以游离分子状态存在的、即所谓“生物残留烃”异构化的结果<sup>[2]</sup>。这种“残留烃”在原始可溶有机质中占有一定的比例,甾萜烷由“生物型”向“地质型”的异构化作用在该阶段内始终占主导地位,即使原始可溶有机质发生了脱氧、脱脂基的降解作用,也未能改变甾萜烷立体化学参数高于门限值的背景,而只是在这一背景上呈现出相对增大或减小的特征。干酪根在该阶段内主要表现为大量成烃之前首先形成解聚沥青的演化特征,故难以对甾萜烷的异构化比值产生明显影响。

据T. M. Peakman等的研究,甾烷C—20位上的异构化作用在30—40℃地温范围内即可进行。若以地温梯度3.3℃/百米推算,辽河盆地东部凹陷1850—2700 m的地温约为61—89℃。另外,蒙脱石的催化效应可使甾烷异构化速率提高100倍<sup>[7]</sup>。据研究,东部凹陷在该阶段的粘土矿物主要为蒙脱石及蒙/伊混层矿物<sup>①</sup>。由此可见,东部凹陷足够高的地温、粘土矿物明显的催化作用及长达200多万年的演化及累积效应,使原始可溶有机质中游离甾萜烷发生立体异构化反应并使“地质型”达到“异常”富集的条件是充分的。

(2)约2200—2300 m时,甾萜烷异构化参数达到最高值,与其原始可溶有机质及非烃、沥青质红外特征吸收参数的峰值完全对应<sup>[5]</sup>,表明游离甾萜烷的异构化累积效应达到高峰,尚未受到非烃和沥青质降解作用的影响。东部凹陷在该深度范围内,蒙脱石的含量较高,约10%—61%,其催化效应对异构化反应无疑是重要的。

(3)2200—2300 m至2700 m的范围内,各立体异构化参数在2500 m以前明显减小,尤其是非环系手征中心的异构化参数在2500 m左右跌至最低值,标志着原始可溶有机质中非烃和沥青质于2200—2300 m时开始大量降解,重新释放出来的“生物型”甾萜烷大大降低了“地质型”甾萜烷的相对浓度,相应则有一个“地质型”低值区的出现。另外,可溶有机质中含氧基团的游离甾萜类通过脱氧基、加氢还原形成的具“生物型”的甾萜烷将使这一特征得到强化。原始可溶有机质在2500 m以前强烈脱氧、脱脂基团作用已从我们有关研究中得以证明<sup>[5]</sup>。约2500 m到2700 m,环系与非环系手征中心的异构化作用表现出不同的特征,前者随深度增加,相应分子参数继续减小,而后者却相反。对该现象可能的解释为:环系与非环系手征碳原子的异构化速度不同,并且与非烃和沥青质在此深度范围内的“降解供给”之间存在着动态不平衡关系,即2500 m以后,非烃和沥青质的降解已明显减弱<sup>[5]</sup>。因此,具有较高异构化速率的非环系手征碳原子(C—22, C—20)的异构化作用相对占优势,故表现出随深度增加其分子参数增大的趋势,而环系手征碳原子(C—17, C—21; C—14, C—17)的异构化速率较低,在“降解供给”与异构化之间处次要位置,故随埋深增加其分子参数继续降低。

(4)进入成熟门限(2700 m)以后,除20S/(20S+20R)比值而外,其余各比值在

① 沈平等,1991,生物—热催化过渡带天然气成因、分布规律和资源前景(“7·5”重中之重成果报告)。

2700—2770 m 之间均又急剧减小。显然,干酪根一旦进入成熟演化阶段便开始大量降解生烃,重新释放出来的“生物型”甾萜烷大大降低了原始可溶有机质中“地质型”甾萜烷的相对浓度,并以次生沥青中“生物型”甾萜烷占优势,从而导致上述变化。2770 m 以后,原始可溶有机质的成烃潜力基本耗尽,其中游离甾萜烷的异构化反应也可能趋于完成,此时,以上各立体异构化参数将反映次生沥青甾萜烷的异构化特征,从而表现出随成熟度的加深,甾萜烷立体化学参数增大的趋势。

综合以上分析和讨论,我们初步提出辽河盆地东部凹陷过渡带气形成的上、下限深度及成气主带的地球化学判识标志。

1) 2200—2300 m 时,不仅原始可溶有机质及其非烃和沥青质含氧基、脂基的红外吸收相对最强,同时,“残留烃”中“地质型”甾萜烷的累积也达到最大值,表征未成熟阶段内原始可溶有机质的形成与富集过程趋于完成。此后,红外吸收强度的急剧减弱及甾萜烷立体化学参数的陡然降低,标志着原始可溶有机质及其非烃和沥青质开始降解。故可将该深度作为过渡带气形成的上限。此时, $R^v=0.30\%—0.35\%$ ,地温约 73—76℃。

2) 2500 m 左右,可溶有机质、非烃及沥青质含氧基、脂基红外吸收强度相对最弱,游离甾萜烷的立体化学参数亦降至最小值,标志着“降解”达到高峰,故认为该深度时过带气的形成达到了高峰。此时, $R^v=0.40\%$ ,地温约 83℃。

3) 2770 m 时,可溶有机质、非烃、沥青质的红外特征吸收参数及甾萜烷立体化学参数均以该深度为突变点,上、下发生了截然不同的变化,标志原始可溶有机质的演化已完全被干酪根的降解所取代。因此,可将其深度作为过渡带气形成的下限。此时, $R^v=0.60\%$ ,地温约 91℃。

需进一步指出的是,不同盆地,甚至在同一盆地不同构造单元内,受大地构造背景、沉积条件及古地温场等因素的影响,过渡带气形成的上、下限深度及成气主带位置的分布可能不尽一致,但基本的判识因素,如  $R^v$  值、甾萜烷立体化学参数的变化规律估计不会有大的差别。另外,我们认为过渡带气与未成熟、低成熟油既属同一演化阶段的产物,又都源于可溶有机质<sup>[9]</sup>。那么,以上提出的地球化学标志可能同样适用于未成熟、低成熟油形成的上、下限的判识,值得进一步探讨。

### 2.3 可溶有机质中芳烃分子参数的变化特征

这里我们着重对萘、菲、氧芴和硫芴及其甲基衍生物的分子参数进行了分析,发现与甾萜烷立体异构化参数具有极相似的变化规律。

#### 2.3.1 萘、菲系列化合物

如表 2 和图 2 所示,2200 m 左右,除 1—MP/P 外,菲系列化合物其余各项成熟度指标均出现第一个高峰。显然,可溶有机质中游离菲首先甲基化并发生了由热力学不稳定的  $\alpha$  位甲基向较稳定的  $\beta$  位甲基的重排。1—甲基菲(1—MP)由于热力学性质最不稳定,重排作用使其最容易转化。因此,对应其它甲基菲指标,1—MP/P 出现了第一个低峰值。这些都与沥青 A、非烃、沥青质红外特征吸收参数及其甾萜烷立体异构化参数在该深度时的特征完全一致。

随埋藏深度增加, $\beta$ —甲基菲的相对浓度及其有关各参数均迅速减小,至 2300 m 时衰减到最低值。与此相反的是  $\alpha$ —甲基菲的相对浓度及其甲基菲比值(1—MP/P 和 9—MP/P)急剧增高。非烃和沥青质在该深度范围内降解最为剧烈,其降解产物中大量菲及其初级甲

基化产物 9—MP 及 1—MP 的加入导致上述现象的产生。

表 2 萘、菲系列化合物分子参数一览表

Table 2 Molecular parameters of naphthalene and phenanthrene series

样号	MNR	MPI <sub>1</sub>	MPI <sub>2</sub>	MPR	$\frac{3-MP}{P}$	$\frac{2-MP}{P}$	$\frac{9-MP}{P}$	$\frac{1-MP}{P}$
LD-3	0.88	0.84	0.92	0.91	0.75	0.91	0.98	0.98
LD-5	0.61	1.01	0.94	1.30	0.95	0.83	1.00	0.60
LD-6	0.50	0.64	0.76	0.67	0.44	0.67	0.62	1.00
LD-7	0.76	0.54	0.59	0.58	0.49	0.58	0.95	1.00
LD-8	0.26	0.73	0.75	0.89	0.64	0.69	0.98	0.78
LD-9	0.60	1.21	1.45	1.80	0.67	1.00	0.51	0.56
LD-13	0.74	0.70	0.77	0.73	0.59	0.73	0.84	1.00
LD-11	0.70	0.85	0.98	0.89	0.67	0.89	0.73	1.00

$MNR = \beta-MN/\alpha-MN$ ,  $MPI_1 = 1.5(3-MP + 2-MP)/(P + 9-MP + 1-MP)$ ,  $MPI_2 = 3(2-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)$ ,  $MPR = 2-MP/1-MP$

MN(甲基萘) P(菲) MP(甲基菲)

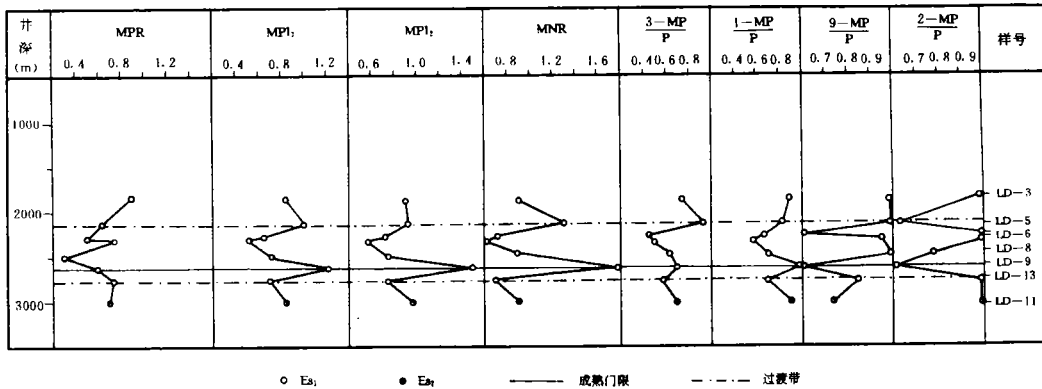


图 2 萘、菲系列化合物各参数在剖面上的变化

Fig. 2 Variation of molecular parameters of naphthalene and phenanthrene series with depth

从 2300 m 至 2700 m 左右, MPI<sub>1</sub>、MPI<sub>2</sub>、MPR、3—MP/P 和 2—MP/P 值均随埋深增加而递增, 至成熟门限(2700 m)附近达到最大值。与此相反的是, 9—MP/P 和 1—MP/P 比值降至最低值。为什么在非烃和沥青质继续降解的过程中, 上述参数呈现出与其在 2200—2300 m 范围内完全相反的变化趋势? 可能与甲基菲的“降解供给”和“重排转化”之间的动态不平衡有关, 即 2300 m 以后, 由降解产物来源的菲及初级甲基化产物的绝对浓度远小于 2200—2300 m 时的浓度。另外, 随深度增加, 重排作用加剧, 使得“降解供给”与“重

排转化”之间后一作用占主导地位,从而导致以上变化趋势。

从 2700 m 至 2770 m,  $MPI_1$ 、 $MPI_2$ 、MPR、3—MP/P 和 2—MP/P 等参数急剧降低,而 9—MP/PT 1—MP/P 比值则急剧增大。一般认为,在  $R^0=0.5\%—1.35\%$  的范围内,菲主要发生甲基化及甲基重排反应, $MPI_1$ 、 $MPI_2$  在此范围内线性增大;当  $R^0>1.35\%$  时,甲基菲又发生了脱甲基反应, $MPI_1$ 、 $MPI_2$  又开始线性降低。东部凹陷在 2700—2770 m 的范围内是有机质低成熟阶段。显然,菲系化合物参数的降低与脱甲基作用无关。因此认为,进入成熟门限(2700 m)以后,由于干酪根开始降解,释放出来的菲及初级甲基化产物使可溶有机质中菲、1—甲基菲和 9—甲基菲的相对浓度增大,从而引起各参数的上述变化。实际上,甾萜烷热力学参数在 2700—2770 m 之间也发生了类似的变化。

2770 m 以后,与甾萜烷立体异构化参数的变化特征相类似,由于热成熟作用的加深,甲基菲重排作用强烈,使  $MPI_1$ 、 $MPI_2$ 、MPR、3—MP/P、2—MP/P 等参数值迅速增大,9—MP/P 比值降低。

甲基萘比值(MNR)随深度的变化规律与非系列化合物的比值稍有不同,但总的趋势基本上是一致的。

### 2.3.2 氧芴和硫芴系列化合物

氧芴(OF)和硫芴(DBT)的分子结构相同、化学性质相近,因此,其甲基化产物的形成机制及随着埋深的变化规律也非常相似。由表 3 和图 3 可以看出,表征氧芴和硫芴甲基化产物的各分子参数在约 2200 m 的深度范围内均有一个高值峰出现;2200—2300 m 时,各参数通常呈急剧降低特征,与萘和菲的有关分子参数的变化极为相似。并且受相同演化机理的控制。

表 3 氧芴和硫芴系列化合物分子参数一览表

Table 3 Molecular parameters of dibenzofuran and dibenzothiophene series

样号	MOFR—4,1	$\frac{(2+3)-MOR}{1-MOF}$	$\frac{\Sigma MOF}{OF}$	MDR—4,1	$\frac{(2+3)-MDBT}{1-MDBT}$	$\frac{\Sigma MDBT}{DBT}$
LD—3	2.53	1.06	7.09	1.41	0.67	4.88
LD—5	2.80	2.80	2.54	2.17	2.17	5.64
LD—6	2.81	1.00	1.71	1.47	1.26	5.46
LD—7	1.85	2.00	2.43	2.55	3.91	1.91
LD—8	3.75	1.42	8.22	2.00	3.00	0.60
LD—9	2.73	1.82	2.90	4.00	1.64	18.25
LD—13	1.96	0.96	2.00	2.53	0.88	3.57
LD—11	0.60	2.25	1.71	1.00	6.43	1.31

$$MOFR-4,1=4-MOF/1-MOF \quad MDR-4,1=4-MDBT/1-MDBT$$

OF(氧芴) DBT(硫芴) M(甲基)

2200 m 以下,随埋深的增加,甲基氧芴(MOF)和甲基硫芴(MDBT)分子参数与甲基菲和甲基萘分子参数之间,虽然总的变化趋势相似,并受相同因素的控制,但两者之间仍存在一定差异。首先 MOFR—4,1 和  $\Sigma MOF/OF$  的第二个峰值出现在 2500 m 左右的深度,一是表明氧芴的甲基化作用及由不稳定的 1—MOF 向稳定的 4—MOF 的重排作用在 2500 m

左右达到高峰；二可能说明氧芴的甲基化作用以及重排反应相对原始可溶有机质中非烃和沥青质的“降解供给”占明显的优势。其峰值的出现比甲基菲和甲基硫芴有关参数的第二个峰值(出现在 2700 m 附近)都要提前些。关于后两者于 2700—2770 m 范围内的急剧降低,我们可根据干酪根降解的原理作出合理解释(如前文述及)。然而,东部凹陷烃源岩在 2500 m 左右尚处于未成熟阶段,干酪根对原始可溶有机质中游离烃类的贡献显然是微不足道的。因此,MOFT—4,1 和  $\Sigma$ MOF/OF 在埋深大于 2500 m 时的急剧减小很可能与其脱甲基作用有关。

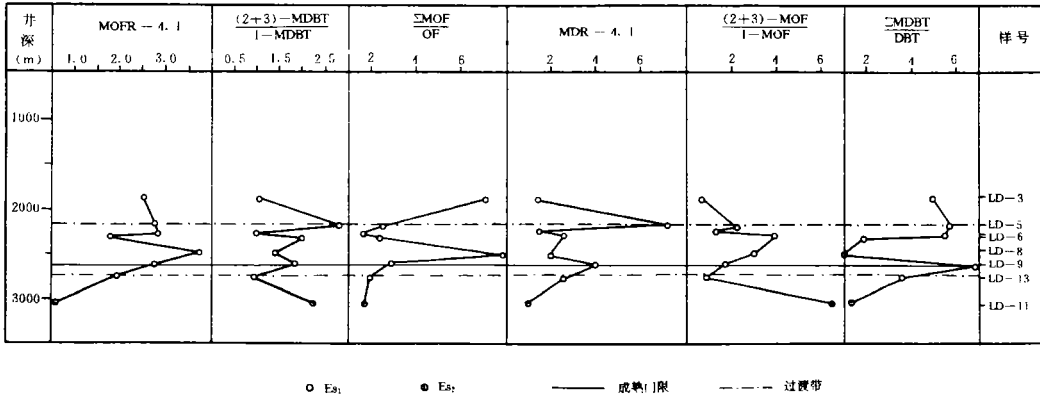


图 3 氧芴和硫芴系列化合物各参数在剖面上的变化

Fig. 3 Variation of molecular parameters of dibenzofuran and dibenzothiophene series with depth

根据氧芴的化学结构可知,氧原子的存在使得原本化学结构对称的芴的电负中心发生了偏移,与氧原子相邻的苯环上的 $\alpha$ 位碳原子产生瞬时偶极矩,因而极易受到带正电荷的甲基的进攻,使 $\alpha$ 位上的氢原子首先被取代。又由于 $\alpha$ 位甲基与相邻的氧原子之间存在较大的空间位阻, $\alpha$ -MOF的热力学性质很不稳定, $\alpha$ 位甲基进而向 $\beta$ 位重排,形成较稳定的 $\beta$ -MOF。菲具有极为对称的化学结构和电负中心,远比氧芴的化学性质稳定;硫由于其原子半径较大,电负性弱于氧原子,其甲基取代物的化学性质也比甲基氧芴稳定些。因而氧芴无论是甲基化还是去甲基化都比菲和硫芴的容易,在地质剖面上这两种作用的发生也必定早些。

## 结 论

综合以上论述,我们可以看出,辽河盆地东部凹陷沙一段、沙二段烃源岩可溶有机质中甾萜烷及芳烃有关成熟度参数,在埋深 1850—3060 m 的范围内总体的变化趋势是极为相似或是对应匹配的。2200—2300 m、2500 m 左右、2700 m 和 2770 m 通常为成熟度参数急剧变化的峰值区,分别代表过渡带气(或未成熟、低成熟油)形成的上限、主带、干酪根成熟门限及过渡带气(或未成熟、低成熟油)形成的下限。而且各成熟度分子参数的总体变化特征



与可溶有机质及其非烃和沥青质红外特征吸收参数的变化特征非常吻合, 证明在成岩演化阶段, 甾萜烷立体异构化及芳烃的甲基化和甲基重排作用直接受控于原始可溶有机质的演化特征。由此我们认为可溶有机质中生物标记化合物及芳烃系列化合物分子参数的系统变化特征, 是可以作为过渡带气或未成熟-低成熟油形成的判识依据的。

收稿日期: 1995-1-2

### 参 考 文 献

- [1] Mackenzie, A. S. et al., Molecular parameters of maturation in the Toarcian shale, Paris Basin, France, 1. Changes in the configuration of a cyclic isoprenoid alkanes, sterane and triterpane. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 1709—1721.
- [2] 曾宪章等, 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物, 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1989。
- [3] 王子文, 方祖康, 卢双舫, 我国某些低阶煤的生物标志物组成特征, 第四届全国有机地球化学会议论文集, 武汉: 中国地质大学出版社, 1990。
- [4] Mackenzie, A. S., Application of biological markers in petroleum geochemistry, In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, Ed. Brook, J. and Welte, D. H., Academic Press, 1984, 1: 115—215.
- [5] 张柏生等, 辽河盆地过渡带有机地球化学(Ⅰ)—不同赋存状态的有机质与过度带气的形成, *沉积学报*, 1994, 12(4): 58—66。
- [6] 徐永昌等, 辽河盆地天然气的形成与演化, 北京: 科学出版社 1993, 。
- [7] Tannenbaum, E. and Aizenshtat, Z., Formation of immature asphalt from organic rich carbonate rocks — I. *Geochemical correlation. Org. Geochem.*, 1985, 8: 181—192.

## Organic Geochemistry of Bio—Thermocatalytic Transition Zone in the Liaohe Basin (Ⅱ)——

### Systematic Variation of Maturity Parameters of Steranes, Terpanes and Aromatics within Bio—Thermocatalytic Transition Zone

*Zhang Baisheng<sup>1</sup> Liu Wenhui<sup>1</sup> Xu Yongchang<sup>1</sup>*

*Shen Ping<sup>1</sup> and Wu Tiesheng<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

<sup>2</sup> (Institute of Science and Technology of Liaohe Petroleum Exploration Bureau 124010)

### Abstract

Hydrocarbon source rocks in Section Sha—1 and Sha—2 of the eastern depression in Liaohe Basin, dealt with in the present paper, are mainly in an immature stage and of which stereochemical parameters of steranes and terpanes in the soluble organic matter show an abnormal abundance of “geopolymer” isomers. Each parameter is generally over its corresponding

threshold value and shows a systematical variation with depth roughly bounded by 2200m to 2300 m, 2500 m, 2700 m and 2770 m, respectively. Meanwhile, maturity parameters of phenanthrene, naphthalene, dibenzofuran and dibenzothiophene series are found to be similar in variation to those of steranes and terpanes. On the basis of the contrast study in detail and the integration of variations of infrared absorption parameters in the original soluble organic matter, the paper points out that variations of maturity parameters of steranes, terpanes and aromatics within the bio—thermocatalytic transition zone are dependent on the evolutionary features of the original soluble organic matter. The paper also qualitatively raises some geochemical identification markers for the bio—thermocatalytic transition zone of the eastern depression in Liaohe Basin. The present results can be applied to the identification of bio—thermocatalytic transition zone gases or immature and low—mature oils in other different areas.

**Key words:** Liaohe Basin bio—thermocatalytic transition zone maturity parameter sterane terpane aromatics soluble organic matter