

塔里木盆地满加尔油气系统 下古生界油源油中蜡质烃来源的成因分析

黄第藩 赵孟军 张水昌

(中国石油天然气总公司石油勘探开发研究院,北京 100083)

提 要 部分从满加尔拗陷生成的油具有中—高蜡含量。据油的蜡含量的分布、细菌和藻类中生物标志物的分析以及模拟实验的结果,认为来自满加尔拗陷南北隆起带上下古生代的油中的高蜡含量主要和该下古生代中的藻类、蓝绿藻和细菌有关。丰富的来自蓝绿藻和细菌的长链类异戊二烯烷烃($iC_{21} \sim iC_{45}$)和藿烷类在油和抽提物中也被发现了。在近代浮游生物蓝绿藻的热解产物中也存在高碳数的正构烷烃。丰富的蜡质烃也可能是由于运移过程地质层效应引起的。

关键词 塔里木盆地 下古生界 蜡质烃 成因分析

分类号 P 618.13

第一作者简介 黄第藩 男 63岁 教授 有机地球化学

满加尔油气系统包括满加尔拗陷及其南北两侧的塔中和塔北隆起,满加尔拗陷是油源区,而油气田都分布在其南北两侧的隆起带上。油源对比证明,油气主要来自由碳酸盐岩和页岩组成的寒武—奥陶系海相烃源层系,而石炭系海陆交互相烃源层发育不佳,贡献甚少。众所周知,海相原油以低蜡(含蜡量小于5%)为特征,但本区有相当一部分海相原油的蜡含量偏高,高者可达12%左右。这种状况在海相原油中十分罕见,因而也引起了广泛的争论。在这篇文章中,我们从藻类、细菌的烃类构成及其模拟实验以及运移过程中的地质层效应和气侵作用等方面,系统论述了海相中高蜡油的地球化学成因。

1 塔里木盆地原油蜡含量分布

黄第藩等(1992)根据我国陆相原油的高蜡特征(含蜡量一般在15%~25%),结合塔里木盆地的具体情况,把原油的含蜡量分为低蜡(<5%),中蜡(5%~10%),高蜡(10%~25%)和特高蜡(25%~40%)四级。塔里木盆地113个油样的统计结果表明,含蜡量低于5%的原油占55%,含蜡量为5%~10%的占35%,而含蜡量为10%~15%的占10%,可见,塔里木盆地以低蜡油为主,中蜡油次之,低蜡油和中蜡油占塔里木盆地原油的90%。图1是塔里木盆地原油蜡含量频率分布柱状图。从各个储层

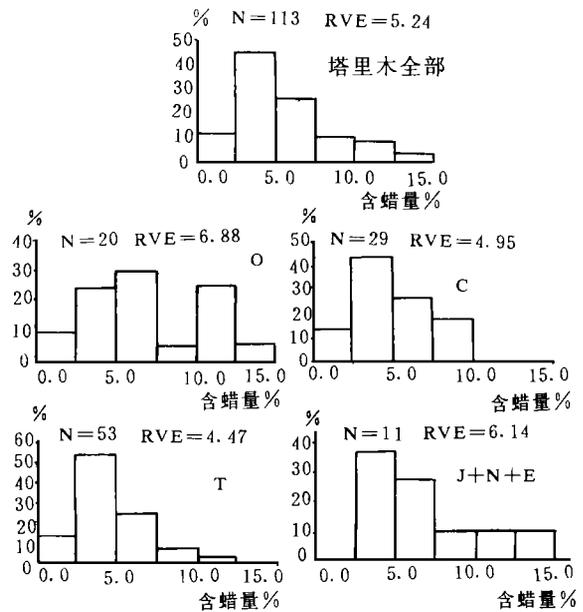


图 1 原油含蜡量频率分布图

Fig. 1 Frequency distribution of wax contents in oils

时代的含蜡量可以看出,石炭系、三叠系和中新生界各时代都以低蜡峰为主,而奥陶系有双峰现象,即在含蜡量为2.5%~7.5%和10%~12.5%的值域各有一峰。前者占样品数的50%左右,后者为25%。如

2 下古生界油源油含蜡的地球化学成因分析

如前所述,塔里木盆地原油以低、中蜡原油为主。而下古生界的海相油源油,也具有以低、中蜡原油为主的特征,其中低蜡原油占 58%,中蜡原油占 39%。即便是把试油时测定的原油含蜡量偏高以及明显因运移地质层效应和生物降解引起的含蜡量偏低这三个因素考虑在内,也不难确定塔里木盆地“原生”海相石油是以低中蜡为特色的,其含蜡量一般小于 10%。这种比典型海相原油含蜡量偏高的现象,在世界其它古生界生成的原油中也有发现 (Rullkotter, 1986)^[10]。由美国 Michigan 盆地奥陶系原油的气相色谱图和塔里木盆地原油正构烷烃碳数分布的资料可见,其两者都有一个相同的特征,即 nC_{20} 部分虽然含量较低,但仍有一定含量,甚至正构烷烃的碳数可达 nC_{36} 或更高 (图 3 和 4)。这种奥陶系原油正构烷烃的分布特征在地球上普遍分布,且具有该层系原油的典型特征 (Rullkotter, 1986)^[10]。由此看来,下古生界原油含蜡是普遍的,只是在塔里木盆地海相原油中已达中含蜡的水平。

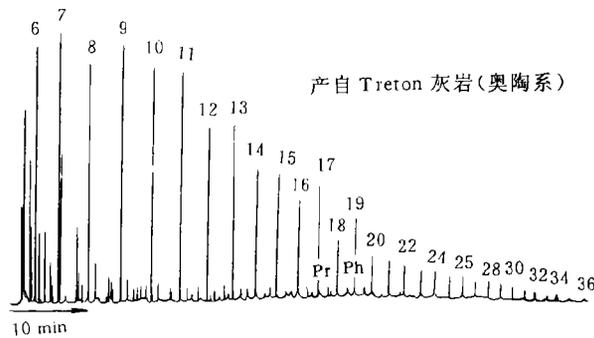


图 3 美国 Michigan 盆地奥陶系原油正构烷烃碳数分布

Fig. 3 Carbon number distribution of n-alkanes of the Ordovician oils in the Michigan basin in U. S. A.

人们通常所谓陆相油和海相油,是一种基于沉积大相的原油分类概念,而不是从地球化学相出发的。所谓海相原油低蜡,指的是典型海相和深海页岩相烃源油。而实际上自古生代以来,海相碎屑岩相(包括三角洲相)烃源油,由于陆源有机质参与了成油作用,通常是高蜡的。甚至从地球化学相的角度也可以把它们叫做“陆相油”(Tissot 等, 1984)。那么,

为什么塔里木盆地的海相原油具有含蜡量中等的特点呢? 可能有以下三个方面的原因

2.1 细菌成油母质参与了生油过程

从 80 年代以来,随着原油中细菌生标的检出,对细菌类脂参与石油生成日益重视,尤其是在高等植物出现以前的下古生界油源岩。作为细菌生标的化合物主要为长链类异戊间二烯烃 (Moldowan and Seifert, 1979^[6]; Chappe, 1980, 1982^[4,5]; Albaiges, 1980; 华阿新和黄第藩, 1989; Petrov 等, 1990; 张水昌等, 1990^[3]) 和三环萜烷 (Ourisson, 1982^[8])、藿烷 (Ourisson 等, 1979, 1984^[7]; Rohmer, 1987^[9])。这

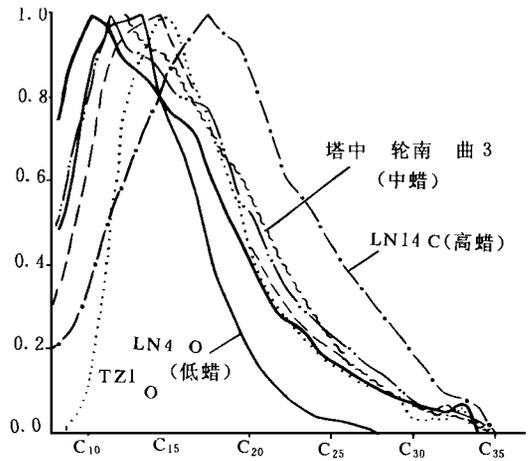


图 4 塔里木盆地原油正构烷烃碳数分布
Fig. 4 Carbon number distribution of n-alkanes in the Tarim oils

些化合物在塔里木下古生界的油和岩石中都比较丰富。众所周知,石蜡是 C_{21} 以上的正构烷烃,源于生物蜡(高级一元醇和一元酸结合而成的酯类)(黄第藩, 1984)。生物蜡衍生的蜡质烃是高等植物陆源的特征之一(图 5); 而藻类除非其生态环境恶化一般是不产生生物蜡的; 但细菌具有某种过渡性质它们能产生一定数量的生物蜡。某些真菌的类脂含量一般为 6% ~ 20%, 它们的孢子中含有比较丰富的高碳数的石蜡烃(图 6)。下面是我们在下古生界油和岩中检测到的细菌作为油源母质的证据。

在塔里木盆地寒武—奥陶系烃源岩中已经发现富含粘球形藻 (Gloeocapsa) 等蓝藻和细菌化石, 它们常常形成叠层石藻碳酸盐岩和灰泥丘 (Mud mound)

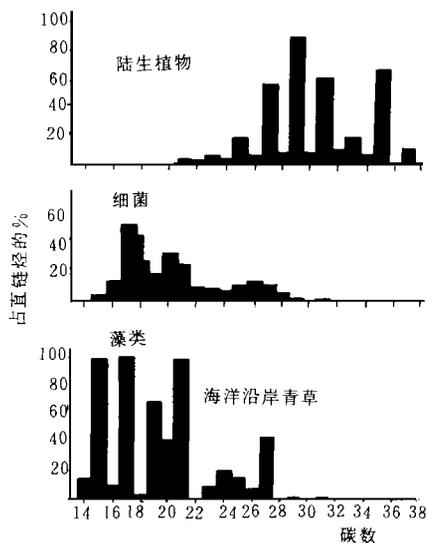


图 5 陆生植物、细菌、海生藻类的直链烷烃碳数分布^[2](据梁狄刚、王会祥, 1991)

Fig. 5 Carbon number distribution of n-alkanes of Terrestrial plants, bacteria and marine algae

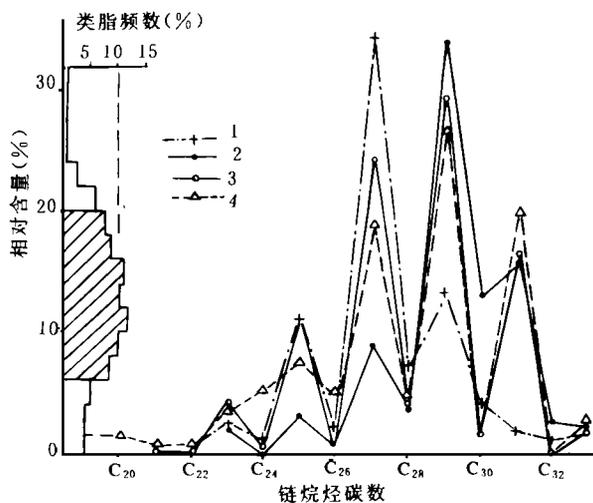


图 6 真菌中类脂含量的频率分布及某些真菌孢子中石蜡烃的碳数分布(据黄第藩等, 1984^[4])

Fig. 6 Frequency distribution of lipids in fungi and the carbon number distribution of wax n-alkanes in spores of some fungi. (After Huang Difan, 1984)

凝块 从这些岩石抽提物和原油中发现含有丰富的源于藻菌和细菌的长链类异戊间二烯烷烃 ($iC_{21} \sim iC_{45}$) (图 7)。从图中可以看出长链类异戊间二烯烷烃的分布特征,即在 iC_{20} 前较高,而在 iC_{20} 后的规则和 不规则类戊间二烯烷烃的含量降低,其碳数范围包括规则的 ($iC_{21} \sim iC_{45}$),不规则的 ($iC_{32} \sim iC_{40}$)。我们还注意到,与长链类异戊间二烯烷烃相对应,样品中所含长链石蜡烃 ($iC_{21} \sim iC_{28}$)也较为丰富,从而构成了中蜡油的物质基础。在所检测的样品中,也含有丰富的藿烷类,原油的藿 甾比一般为 0.7~ 2.5 这也可作为藻菌参与生油的一个重要证据

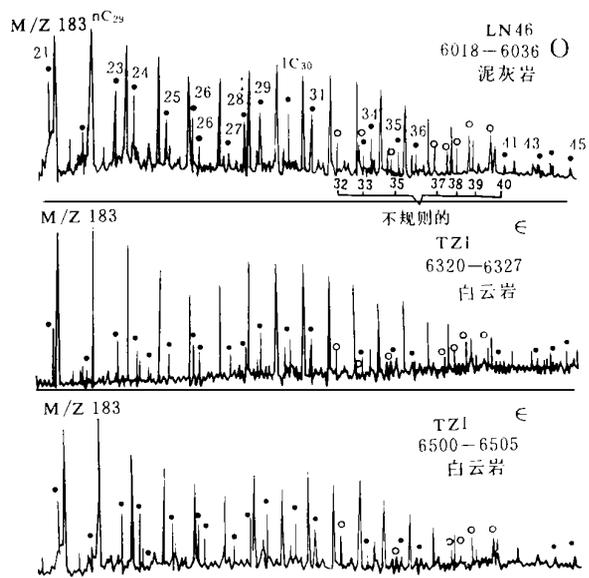


图 7 塔里木盆地古生界岩石中的长链类异戊间二烯烷烃 ($> C_{20}$)

Fig. 7 Extended isoprenoids in the Lower Paleozoic rocks in the Tarim basin

国内、外都曾有过报导,在古生界特别是下古生界油岩中发现有比较丰富的源于细菌的长链类异戊间二烯烷烃类存在。1986年, K. M. 麦柯迪等报导过澳大利亚奥菲瑟盆地东部寒武系石油中源于蓝细菌和古细菌(嗜盐菌和产甲烷菌)的长链类异戊间二烯烷烃类(图 8)。华阿新等(1989)发现了在蓟县震旦系岩石抽提物中源于古细菌的长链类异戊间二烯烷烃的丰度与石蜡烃的丰度成正比(图 9)。在图 10中,还汇编有藻类、细菌和陆生植物

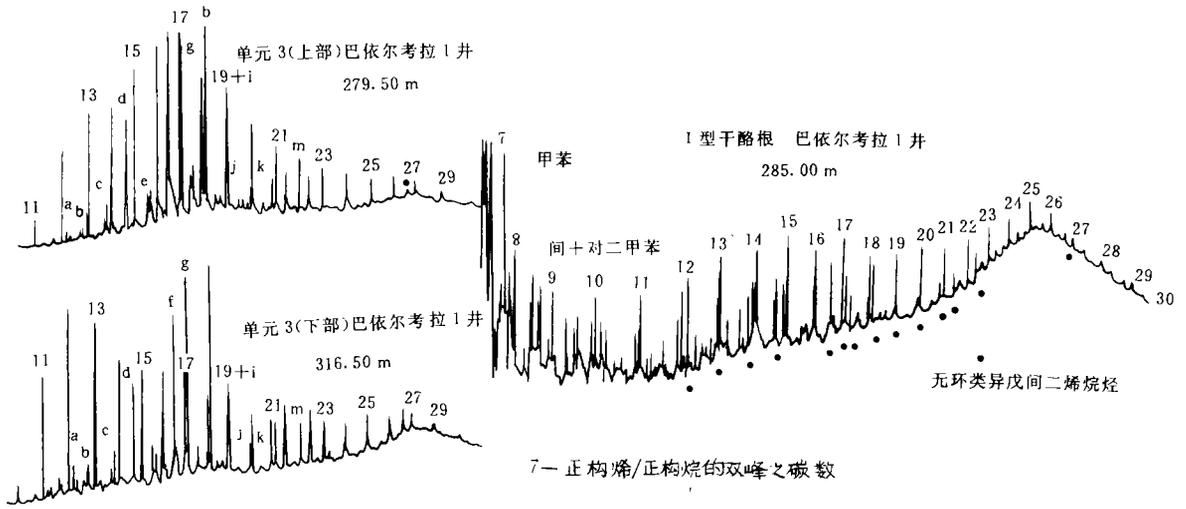


图 8 澳大利亚奥菲瑟盆地寒武系天文台山组岩石抽提物及干酪根热解产物的饱和烃气相色谱 (据麦柯迪等, 1986)
 Fig. 8 Gas chromatogram of kerogen pyrolytic products and extracts of the Cambrian Observatory Hill rocks in the Officer basin, Australia. (After McKirdy et al., 1986)

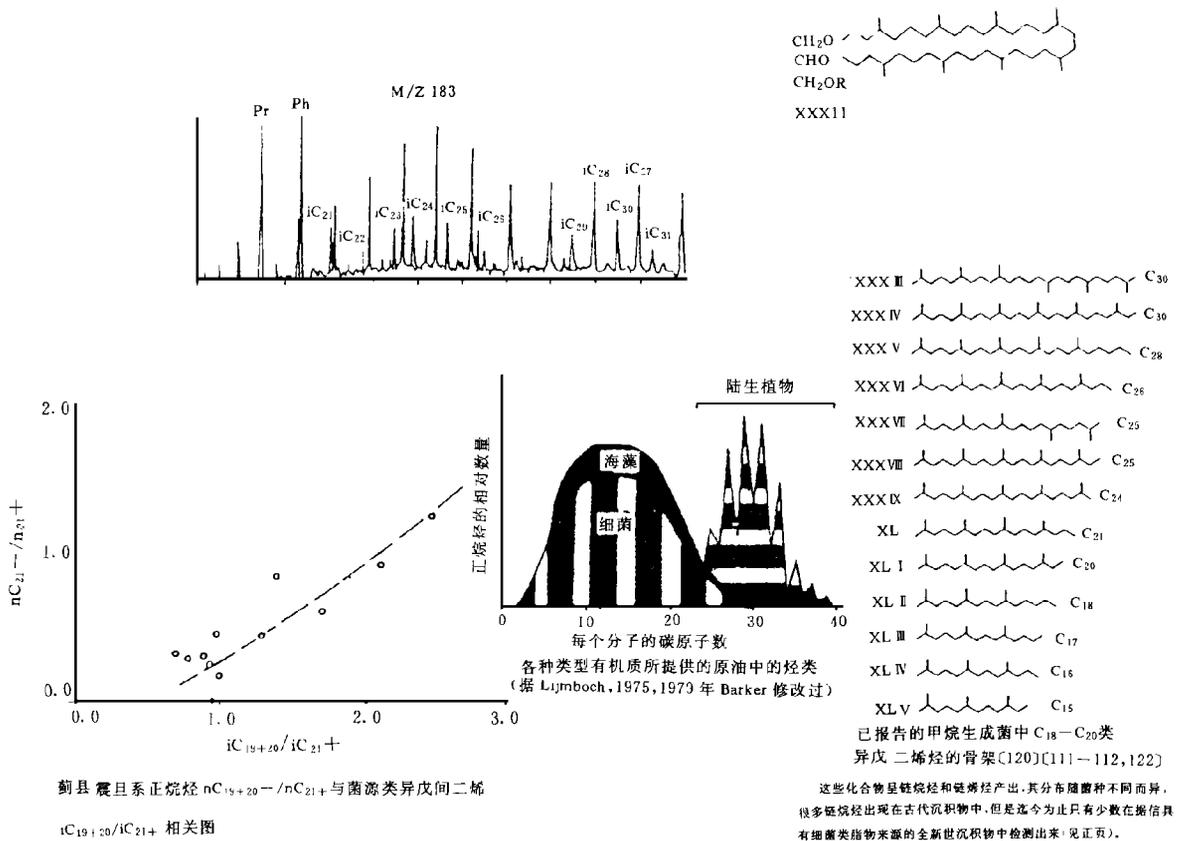


图 9 河北蓟县震旦系岩石抽提物及甲烷生成菌中的类异戊间二烯烷烃 (据华阿新, 1989, 硕士论文)
 Fig. 9 Isoprenoids in methane-bacteria and extracts of the Sinion rocks in Jixian County, Hebei Province. (After Hua A-xing, 1990)

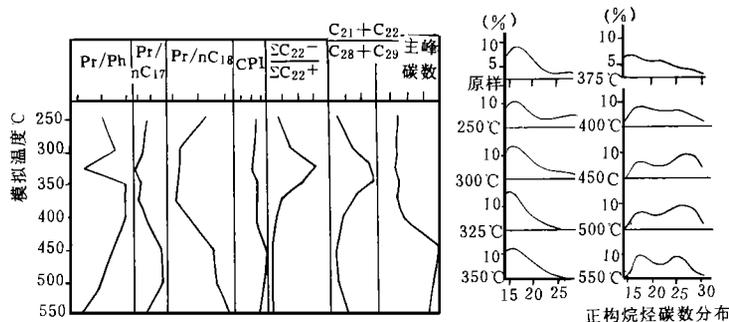


图 10 河北蓟县下马岭组页岩热模拟实验产物中正、异构烷烃演化图 (据刘宝泉等, 1990, 内部资料)

Fig. 10 Evolution of n-, iso-alkanes in pyrolytic products in the Xiamaling Shale in Jixian County, Hebei Province.

可提供的烃类的碳数分布范围,以及甲烷生成菌中已知的类异戊间二烯烷烃类的结构 ($iC_{20} \sim iC_{30}$)。

因此,可以说,塔里木盆地中高蜡原油的形成与成烃母质为藻类(以绿藻为主)藻菌类 [(Cyanophytes) 又称为蓝细菌 (Cyanobacteria), 属蓝藻门 (Cyanophyta)] 和细菌有直接关系。蓝藻是一类原核生物,实为光合细菌,它们与细菌一样,都富含生物蜡,即高级脂肪酸酯,是下古生界原油中蜡质烃的主要来源

2.2 模拟实验证据

由菌藻类形成的I型干酪根,在成熟度较高阶段所生成的烃类富含高碳数的正构烷烃,即富含石蜡。这可从具有较高成熟度的C-O系干酪根热解产物的正构烷烃中具有较高含量的 C_{21} 部分得到证明,下古生界干酪根热解产物的 nC_{21} 占正构烷烃的平均值为 23.15%,而正构烷烃平均占热解产物的 67%,所以热解产物中的蜡含量 (nC_{21} 部分) 为 15.5%。如果将干酪根的热解产物和岩石中的沥青“A”等同起来,那么它经过初次运移和不同距离的二次运移从而形成中等含蜡量的原油是可以理解的。

刘宝泉 (1990) 利用蓟县震旦系下马岭页岩干酪根,作了一个令人感到意外而颇有意义的热降解成烃的模拟实验。如图 10 所示,这种只可能由菌藻类形成的干酪根,在温度或成熟度较低时所产生的烃类反而轻,并组成一个低碳数的单峰群;而当温度 $> 375^{\circ}C$ 或成熟度较高时所产生的烃类反而较重,组成双峰,出现了一个由蜡质烃组成的后峰群,从而导致烷烃的轻重比 (C_{20}/C_{21}) 下降。这似乎令人难以理解。但对干酪根结构作过深入研究并提出过一些结

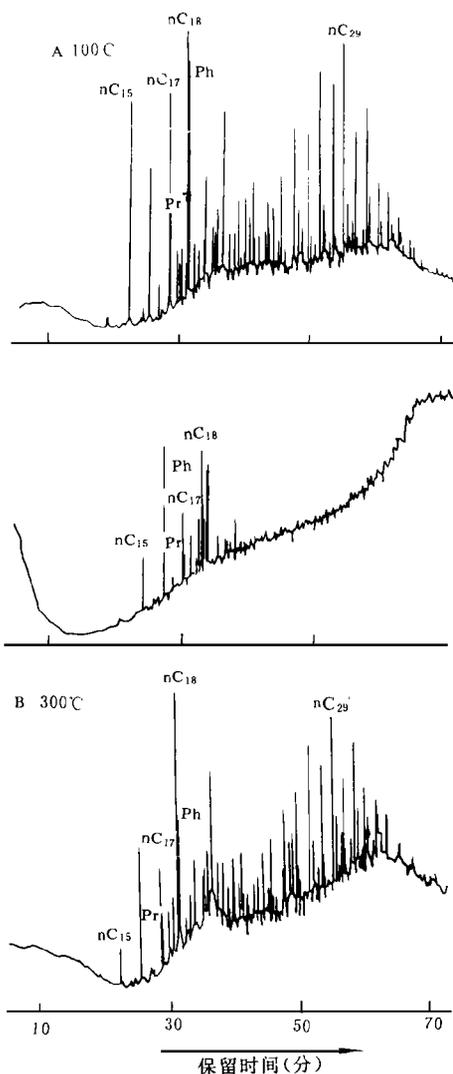


图 11 净藻实验系列 TIC 质量色谱图

Fig. 11 TIC of GC-MS of simulation experiment products of pure algae

构模式的曼德福曾经指出,与由缩合芳核组成的III型干酪根不同,由藻类类脂形成的I型干酪根具有直链的和支链的脂族结构及主要是脂族环的环状碳骨架结构,并且后者由亚甲基桥连接着。这种结构基本上是由链烷烃缩合而成,就像是一些缠得比较乱的“线团”,因此,当温度较低时那些缩合程度较低,活化能较低,链长较短的基团,首先被降解释放出来,构成低碳数的烷烃峰群;而当温度较高时,那些缩合程度和活化能较高的长链基团才能被降解释放,并构成又一蜡质烃的峰群。

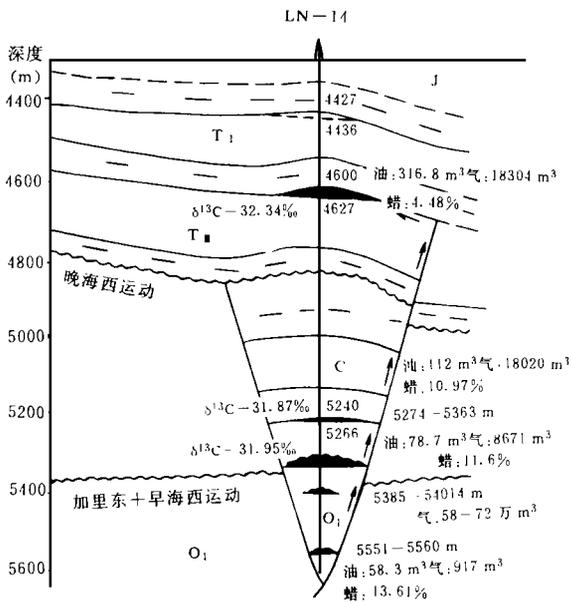


图 12 轮南 14 井南北向油藏剖面, 示油气运移过程中的地质色层效应

Fig. 12 North-south profile of the oil-reservoir of the Lunnan-14 well, showing the geochromatographic effects during migration

王先锋等 (1994) 利用从前寒武纪一直繁衍到今的浮游蓝藻螺旋藻 (*Spirulina Subsala*) 进行成烃热模拟实验, 当温度升至 100°C 时, 就已有相当数量的源于类脂的高碳数正构烷烃产出, 此时的正构烷烃呈双峰分布, 前峰的主峰碳为 C_{18} , 后峰为 C_{29} (图 11); 温度升到 150°C 时, 高碳数正构烷烃骤减, 正构烷烃呈单峰分布, 在 200°C 时基本上不出现高碳数正构烷烃 (图 11); 在 250°C 时高碳数正构烷烃复又产生, 并在 300°C 时相对含量明显增多, 此时, $nC_{21} /$

$nC_{22} = 0.44 \sim 0.86$, 藿 甾 比 约 为 2。高碳数部分正构烷烃在“高温”再次出现的现象为塔里木盆地地下古生界海相原油较高含蜡量的解释提供了重要的实验证据, 并且应为干酪根热降的产物。

结合塔里木盆地的实际地质情况来看, 下古生界烃源岩的成熟度较高, 成烃演化阶段早期形成的石油大多已经散失了, 而目前所找到的石油应该是成烃演化阶段晚期或液态窗后期 ($R_o = 1.0\% \sim 1.5\%$) 的产物, 故含蜡量偏高。

2.3 运移过程的地质色层效应

油气在运移过程中的地质色层效应也会导致原油中蜡质烃的相对富集。塔里木盆地原油中含蜡量的垂向分布表明, 奥陶系储层中的原油含蜡量平均为 6.9% , 高于石炭系和三叠系储层中的原油 ($4.8\% \sim 5.0\%$)。并且, 低蜡油所占的比例也是下低上高, 奥陶系、石炭系和三叠系分别为 35% 、 58% 和 67% , 说明油气自下而上运移过程中高碳数的正构烷烃更多的保留在下部层位中, 蜡质烃相对富集 (图 12)。同时, 塔里木盆地有不少气侵凝析油气藏, 看来蜡质烃的富集还与气侵蒸发作用有关。

3 结 论

综上所述, 对满加尔凹陷南、北隆起带上下古生界油源油含蜡量偏高的现象, 究其原因主要是: (1) 与下古生界主要成烃母质为藻类 (以绿藻为主)、藻菌类 (Cyanophytes) [又称为蓝细菌 (Cyanobacteria), 属蓝藻门 (Cyanophyta)] 和细菌有关。从岩石抽提物和原油中亦发现含有丰富的源于藻菌和细菌的长链类异戊间二烯烷烃 ($iC_{21} \sim iC_{45}$) 和藿烷类, 原油的藿 甾 比一般为 $0.7 \sim 2.5$ 。同时王先锋等利用现代浮游蓝藻 *Spirulina Subsala* (螺旋藻) 所进行的热模拟实验, 在 100°C 和 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的热解产物中, 均发现富含高碳数的正构烷烃峰群, nC_{21} / nC_{22} 减小, 藿 甾 比约为 2, 为下古生界原油蜡质烃的细菌成因提供了重要证据。(2) 油气运移过程中的地质色层效应也使得原油中蜡质烃的相对富集。同时, 塔里木盆地有不少气侵凝析油气藏的存在, 气侵蒸发作用可能也是蜡质烃富集的重要原因。

参 考 文 献

- [1] 黄第藩等. 陆相有机质演化和成烃机理. 北京: 石油工业出版社. 1984.

- [2] 梁狄刚等. 塔里木盆地油源研究. 塔里木盆地油气勘探论文集. 童晓光, 梁狄刚主编. 1991, 321~ 330.
- [3] 张水昌等. 海洋古细菌化石. 地球科学, 1993, 18(4): 381~ 392.
- [4] Chappé, B. et al., 1980, Molecular fossils of archaeobacteria as selective degradation products of kerogen. Advances in Organic Geochemistry. Pergamon Press, Oxford, 1979, 265~ 274.
- [5] Chappé, B. et al., Polar lipids of archaeobacteria in sediments and Petroleum. Science, 1982, 217: 65~ 66.
- [6] Moldowan, J. M. et al., Head-to-head linked isoprenoid hydrocarbons in Petroleum. Science, 1979, 204: 169~ 171.
- [7] Ourisson, G. et al., The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural Products. Pure and Applied Chemistry, 1979, 51: 709~ 729.
- [8] Ourisson, G. et al., The microbial origin of fossil fuels. Scientific American, 1982, 251: 44~ 51.
- [9] Rohmer, M., The hopanoids, Prokaryotic, triterpenoids and sterol surrogates. Surface structures of Microorganisms and Their Interactions with the Mammalian Host, 1987, 227~ 242.
- [10] Rullkötter, J. et al., Oil generation in the Michigan Basin: A biological marker carbon and isotope approach. Org. Geochem., 1986, 10: 1357~ 1470.

Genetic Analysis of the Origin of the Lower Paleozoic Waxy Hydrocarbon from the Manjiaer Oil-Gas System, Tarim Basin

Huang Difan Zhao Mengjun and Zhang Shuichang

(Research Institute of Petroleum Exploration & Development, CNPC, Beijing 100083)

Abstract

Part of oils generated from the Manjiaer depression has medium to high wax content. Based on the distribution of the wax content of oils, analysis of biomarkers in bacteria and algae and the results of simulation experiments, it was considered that the high wax content in the oils from the Lower Paleozoic of the both south and north uplifts in the Manjiaer depression is chiefly related to algae, blue-green algae and bacteria which are the main organic origin in the Lower Paleozoic. Abundant extended isoprenoids (iC_{21} ~ iC_{45}) and hopanoids originated from blue-green algae and bacteria were found in extracts and oils. Extended n -alkanes also existed in the pyrolytic products of recent plankton blue-green algae. Abundance of waxy n -alkanes could also be caused by the geochromatographic effects during migration.

Key Words Tarim Basin Lower Paleozoic waxy n -alkane genetic analysis