

中国低熟油的几种成因机制

王铁冠¹ 钟宁宁¹ 候读杰¹ 包建平² 黄光辉² 李贤庆²

¹(石油大学,北京 102200)

²(江汉石油学院,湖北江陵 434102)

提要 在对国内外文献详尽检索研究基础上,根据对国内 9 个二级沉积凹陷和 5 个中、小型盆地的有机地球化学、有机岩石学 and 同位素地球化学的系统研究,作者建立了木栓质体、树脂体、细菌改造的陆源有机质、藻类与高等植物生物类脂物以及富硫大分子(非烃、沥青质和干酪根)等五种早期生烃形成低熟油的成因机制。

关键词 低熟油 生源构成 生烃模式

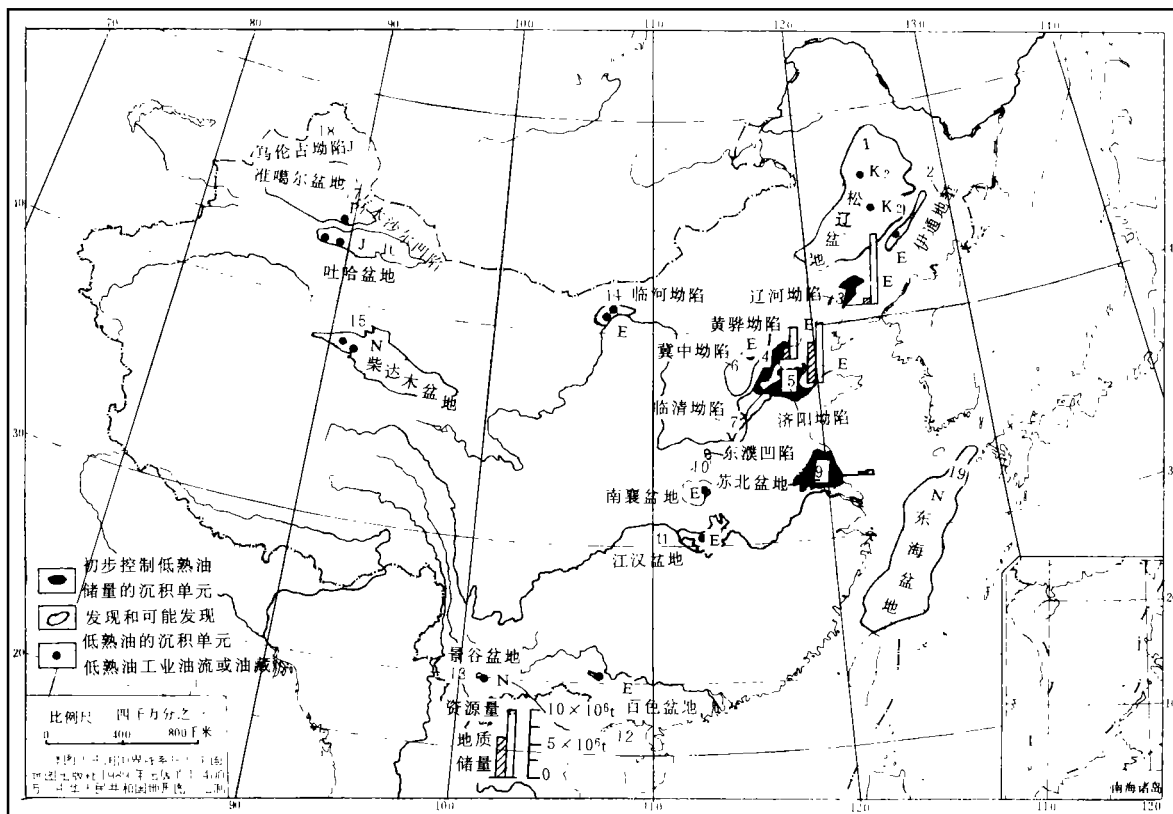
分类号 P 618.130.1

第一作者简介 王铁冠 男 59岁 教授 博士生导师 有机地球化学

1 引言

低熟油(immature oil,亦译为未熟油)系指所有非干酪根晚期热降解成因的各类低温早熟的非常规石油,即源岩中某些有机质在埋藏升温达到干酪根生烃高峰阶段以前(相应的镜质组反射率 R_o 值大体

上在 0.3%~0.7% 范围内),经由不同生烃机制的生物化学反应或低温化学反应,生成并释放的液态烃类,包括重油、原油、轻质油和凝析油,有时还伴有低熟天然气、低熟气的形成与低熟油有关;低熟凝析油的形成还与油、气相对数量以及地层温度、压力环境条件相关



产层层位:P.二叠系 J.侏罗系 K₂.上白垩统 E.下第三系 N.上第三系 已知全国资源量 n·10 亿吨级 已探明地质储量达 n 亿吨级

图 1 中国已知低熟油资源分布

Fig. 1 Distribution of known immature oil resources in China

实际上与常规的成熟油气一样,低熟油的形成也经历过有机质脱氧官能团与加氢的主要生烃反应历程,其脂碳链大都是氢饱和的,一般不含烯烃。因此,从饱和烃类的组成意义上讲,低熟油的本质与成熟油无根本性区别,二者均以正烷烃为主要的烃类成分;只是因为其特定有机母质的生烃活化能低,可以低温早熟生成油气,其生烃高峰出现于干酪根的未成熟—低成熟阶段,才习惯上归诸于“低熟油”的范畴。

据不完全统计,中国共有 19个沉积单元(盆地拗陷或凹陷、地堑)不同程度地产出或发现低熟油(图 1),其产层从上二叠统至上第三系大都有分布(缺三叠系),但是近 80% 的含低熟油沉积单元属第三系范畴,烃类产状以原油和重油为主,已知资源量达 10亿吨级,探明地质储量已达亿吨级水平^[1]。

2 低熟油及其源岩的基本特征

(1) 原油与烃源岩抽提物族组成多以饱和烃

(含量约占 30%~70%)和非烃(1%~5%)为主,芳烃(6%~20%)和沥青质(2%~25%)含量则相对较低。低熟油的生烃母质大都与高等植物与(或)微生物的生物类脂物有关,这些生物类脂物多为具有链状或环状脂碳结构的非烃成分,芳构化程度与聚合程度均不高,其早期生烃产物具有高饱芳比(达 2~10)和高非沥比(1~17)的特点。++

(2) 饱和烃馏分以正烃为主(含量占 60%~80%),含有单甲基支链烷烃、类异戊二烯烷烃、萜烷类(倍半萜类、三萜类和脱 A-三萜以及 8,14-断三萜类、烷基环己烷与烷基苯类,三环萜烷与四环萜烷系列)及甾烷类等,做为生物标志物,大都具有明确的生源意义。由于成熟度低,有机质成熟演化作用对于烃类组成分布的影响较小,根据其生物标志物组合可更有效地判断饱和烃馏分的生源构成(表 1)。

(3) 芳烃馏分包含常规多环芳烃(PAHs)、芳香甾烷类和各种含硫化物等成分。其中 PAHs 主要为萘、菲、屈和“三芴”系列,常以三环的菲系列为主,

表 1 我国低熟原油和源岩中检出的各种生源类型生物标志物

Table 1 Various biomarkers detected from immature oils and source rocks in China

生源类型		饱和烃馏分	芳烃馏分
高等植物生源	未经改造	1. nC ₂₅ 正烷烃系列 2. C ₂₅ 甾烷、甾烯(?) 3. 奥利烷 4. 双杜松烷	1. 卡达烯 2. 葱烯、海松烯等芳构化二萜类 3. 奥利烷—乌散烷—羽扇烷骨架的芳构化三萜类 4. 长侧链正烷基噻吩系列(?)
	微生物改造	5. 脱 A-三萜烷 6. 8, 14-断三萜烷	5. 芳构化脱 A-三萜烷 6. 芳构化 8, 14-断三萜类
微生物生源	藻类	1. C ₂₇ ~C ₂₈ 甾烷, C ₂₅ 甾烷(?) 2. C ₂₇ ~C ₂₈ 甾烷, C ₂₅ 甾烯(?) 3. 4-甲基甾烷 4. 甲藻甾烷	1. 单芳—三芳甾烷 2. 脱 A-单芳甾烷 3. 长侧链正烷基四氢噻吩系列 4. 长侧链正烷基萘系列(?)
	菌藻类	1. 三环萜烷系列 2. nC ₂₅ 正烷烃系列	1. 芳构化三环萜烷系列 2. 长侧链烷基萘系列(?)
	细菌类 (含古细菌类)	1. 异构烷烃系列(无奇碳优势) 2. 反异构烷烃系列(无奇碳优势) 3. 单甲基中间支链烷烃, “X”化合物 4. nC ₂₅ 类异戊二烯烷烃系列 5. C ₁₄ ~C ₁₆ 补身烷系列(含异构体) 6. 四环萜烷系列 7. 藿烷、莫烷、新藿烷、重排藿烷等系列与藿烯	1. 芳构化藿烷类 2. 苯并藿烷系列 3. D-环芳构化 8, 14-断藿烷 4. 2-甲基-5-类异戊二烯基噻吩类
	原生动植物	1. 伽马蜡烷	
光合作用生物 色素生源	1. C ₁₅ ~C ₂₃ 植烷系列 2. 胡萝卜烷及其降解系列	1. 卟啉类	
多重生源 与未知生源	1. 烷基环己烷类 2. 烷基苯类 3. 羊毛甾烷	1. 烷基苯类 2. 脱羟基维生素 E 类 3. 常规多环芳烃(萘、菲、“三芴”等系列)	

表 2 低熟油的各种沉积—成岩环境分布

Table 2 Distribution of immature oils in various sedimentary and diagenetic environments

地区	层位	原油		干酪根		淡水沼泽—湖沼相	淡水湖相	半咸水湖相	咸水湖碳酸盐相	盐湖	
		Pr/Ph	伽马蜡烷 C ₃₀ αβ 藿烷	S _{有机} %	S:C 原子比					硫酸盐相	氯化盐相
西湖凹陷	E _{3h}	5.4~7.7	微	—	—	■					
沾化凹陷垦东	E _{5₁}	3.6	微	—	—	■					
百色盆地	E _{3b}	2.6—2.8	微	—	—	■					
景谷盆地	N _{1S₃}	1.9	微	—	—	■					
黄骅板桥凹陷	E _{5₁中}	1.6~2.2	0.25~0.29	—	—	■					
坳陷北塘凹陷	E _{5₂}	0.51~0.94	0.45~0.68	—	—	■					
苏北盆地	金湖凹陷	E _{1f₂}	0.51~0.54	0.3~0.6	1.3	0.009					
	海安凹陷	E _{1f₂}	0.26	0.5~1.0	—	—					
	洪泽凹陷管镇次凹	E _{1f₁}	0.44	0.54	2.6	0.022					
	洪泽凹陷顺河次凹	E _{1f₄}	0.25	0.43	2.3	0.044					
济阳坳陷	孤南	E _{5₁}	0.47~0.98	—	—	—					
八面河	E _{5₃₊₄}	0.22~0.52	—	—	—						
临清坳陷	德南洼陷	E _{5₄}	0.92	0.41	2.1	0.017					

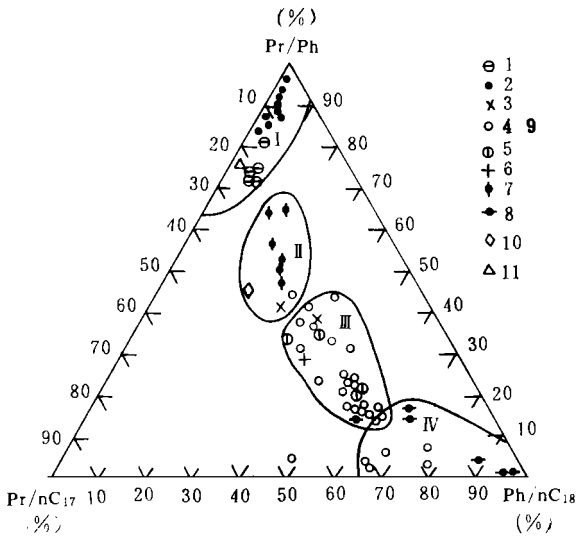
一般不具明确的生源意义;芳香甾萜类(如各种芳构甾烷和三萜烷等)则是甾萜类生物标志物早期芳构化产物,生源意义明确(表 1),在成熟原油与源岩中含量甚微,但在低熟油、岩中尤为发育;含硫化合物常见有各种长侧链烷基化的噻吩类、四氢噻吩类和噻烷类,唯在硫酸盐相盐湖成因的低熟油、岩芳烃中可占绝对优势,属有机分子与无机硫早期成岩阶段加成反应的产物,只要辨认出有机分子前身物即可判断其生源意义(表 1)

(4) 低熟原油与源岩常含有相当数量热稳定性低的生物标志物,例如, β (H) 粪甾烷、 1β (H)、 2β (H) 藿烷、 13α (H)、 14α (H) 三环萜烷、脱羟基维生素 E 卞啉以及长侧链噻吩类,甚至还可能发现相当数量的甾烯、螺甾烯、藿烯和新藿烯等不饱和烃类,标志这些油和岩的低成熟性。同时这些源岩的镜质组反射率 R_o 值普遍低于 0.6%~0.65%,最低值仅为 0.21%;源岩和原油的常规成熟度参数 C_{29} 甾烷 $\frac{20S}{20S+20R}$ 值一般 < 0.36%,最低值仅 0.09

3 形成低熟油的沉积—成岩环境条件

迄今已知的低熟油大都与陆相盆地沉积或海相陆源沉积有机质有关。与典型海相盆地沉积比较,陆相湖盆范围小,邻近物源区,有机母质近距离搬运,盆地水体能量弱,水柱高度短,沉积—埋藏速度高,利于各种沉积有机质的保存。因此陆相(或陆源)沉积有机质比海相沉积具更显著的非均质性,往往含有更多的化学活性大而不稳定的富氢有机质,构成早期生烃的有机母质。所以,低熟油气资源常见于陆相湖盆沉积,早期生烃与分期生烃成为陆相地层生油的一个特色。但是,并非每个沉积盆地都含有低熟油气资源,只有具备特定母质和适宜沉积—成岩环境的沉积盆地,才能找到低熟油。

从总体上看,我国第三系为主的低熟油及其源岩广泛分布于各种不同的陆相沉积环境中。根据反映沉积环境和油源对比的地球化学指标,结合源岩沉积特征,可确认我国已知低熟油及其源岩,从淡水沼泽—湖沼相煤系沉积环境、淡水—半咸水湖相泥岩沉积环境、咸水湖碳酸盐相泥岩—泥灰岩沉积环



I 淡水沼泽—湖沼相 II 淡水湖相 III 半咸水—咸水湖相
IV 盐湖相 1 2和 11为百色、吐哈、东海盆地 7和 10
为松辽和景谷盆地 3~ 6为板桥凹陷、苏北盆地、北塘凹
陷和临清拗陷(东部) 8和 9为泌阳、东濮凹陷

图 2 根据 Pr/Ph, Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈值
相对组成区分低熟油的沉积环境类型

Fig. 2 Sedimentary environment distinction
of immature oils based on the relative proportions
of Pr/Ph, Pr/nC₁₇ and Ph/nC₁₈

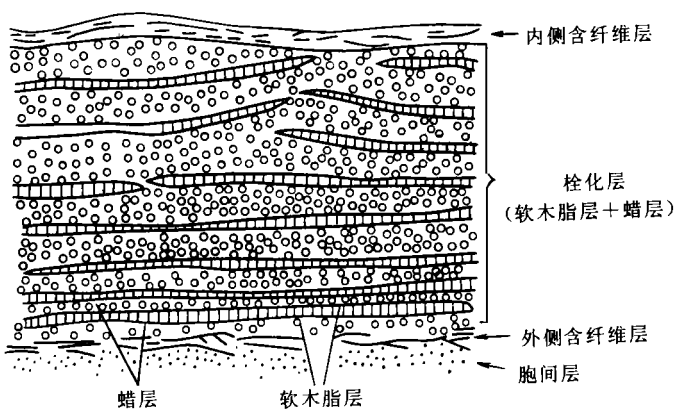
境,直至盐湖硫酸盐相泥岩—芒膏岩沉积环境和盐湖氯化盐相泥岩—岩盐沉积环境均有分布(图 2 表 2)。正是由于低温早熟生烃源岩沉积—成岩环境的广泛性,才使低熟油在陆相盆地中可能成为较普遍的现象。但是,各种不同沉积—成岩环境提供生烃母质与生烃条件的差异性,势必造成其生烃机理的差别。

4 低熟油的五种生烃机理

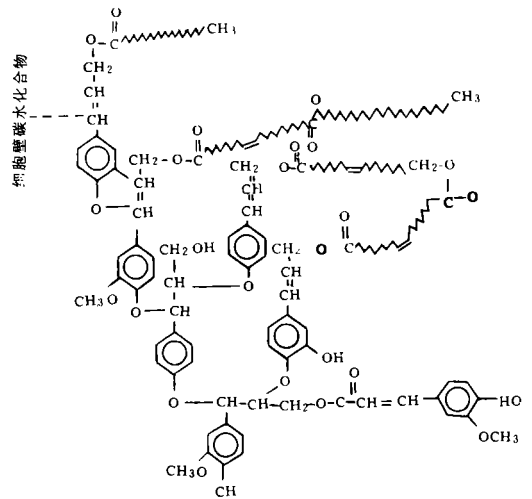
4.1 木栓质体早期生烃机理

木栓质体来源于树皮木栓组织中的软木脂层(图 3a),主要由多羟基一元和二元长链脂肪酸类与酚类的酯、醚键形式联接共聚物(图 3b)。由于聚合程度低,酚类的脂族侧链β键分解能仅 260 kJ/mol,低于脂链上正常碳键分解能约 100 kJ/mol以上^[2]。因此,木栓质体极易在低温热力学条件下,因β位断裂而释放出脂链,早期生烃(图 3b)。

以吐鲁番—哈密盆地为例,下侏罗统八道湾组煤以相对富含木栓质体为特征,平均含量为 4%,最高达 13.9%,成为主要富氢组分之一。木栓质体等富氢组分含量与源岩总烃含量及烃转化率呈明显的正相关关系(图 4a, b),并且在R₀值为 0.45%至 0.7%



a, (据郑志芳, 1988)



b, (据 Kolattukudy, 1980)

图 3 木栓细胞壁结构(a^[3])与木栓质化学结构(b^[4])

Fig. 3 Cell wall structures of suber(a^[3]) and Chemical structures of suberin(b^[4])

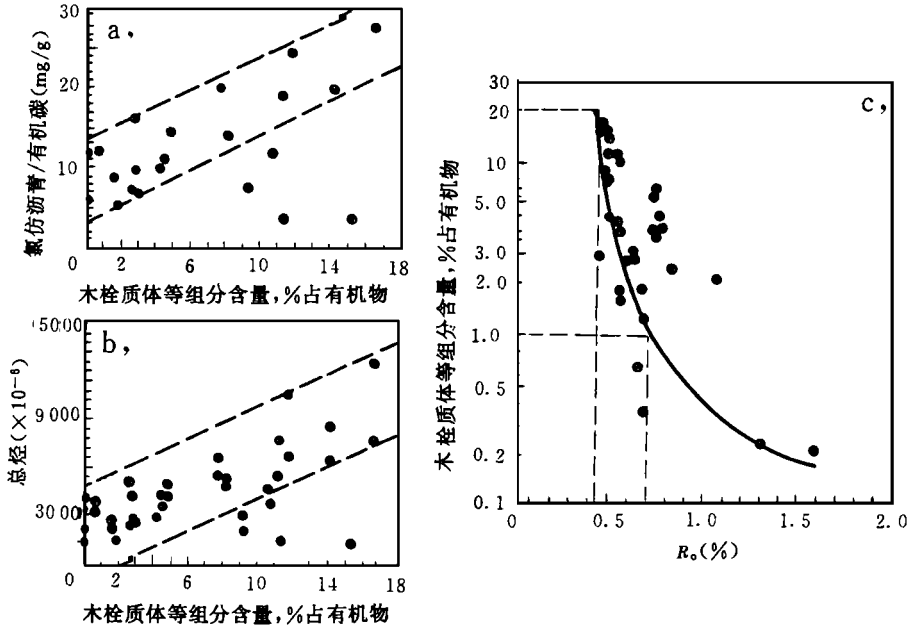


图 4 八道湾组木栓质体等组分含量与
氯仿沥青 有机碳 (a)、总烃 (b) 和 R_o 值 (c) 相关性

Fig. 4 Correlation between the suberinite content and bitumen/TOC(a) as well as the total hydrocarbon content(b) and R_o value in the Badaowan Formation

阶段,木栓质体相对含量由近 20% 迅速减少至 1% 以下(图 4c),无疑表明煤系源岩早期演化阶段中,木栓质体的生烃贡献。因此,根据源岩生烃转化率(剥仿沥青 有机碳)数据随镜质组反射率 R_o 值增加而引起的变化,建立吐—哈盆地生烃模式(图 5a)大致在 R_o 值 0.3%~0.6% 区间出现木栓质体早期生油高峰; R_o 值进一步提高,则又进入干酪根晚期热降解生油高峰。

4.2 树脂体早期生烃机理

树脂体以高等植物树脂和蜡质为主要生源物质。裸子植物树脂以各种二萜酸类为主。这类树脂酸分子量较小,碳数不超过 C_{20} ,结构简单,在低温化学反应条件下,脱羧加氢还原成环烷烃。我国东部陆上和沿海海域中,第三系煤系源岩的树脂体含量与总烃含量呈密切的正相关性(图 6a);陆上(如山东沾化凹陷垦东)和海上(东海西湖凹陷)的沥青与原油中,均检测也相当数量的二萜烷树脂生源烃类标志物(图 6b),可作为树脂体生烃匠证。根据西湖凹陷第三系煤和泥岩中氯仿沥青含量随埋藏深度变化建立的早期生烃模式表明,在 R_o 值约为 0.25%~0.55% (相应的埋深为 1 100~2 400 m) 时出现树

脂体早期生油高峰(图 5b)

4.3 陆源有机质细菌改造早期生烃机理

在适宜的沉积—成岩环境中,大量陆源沉积有机质的存在,为细菌系衍提供充足的碳源和能源,细菌活动又改造陆源有机质,使源岩“腐泥化”,利于早期生烃。例如黄骅凹陷板桥凹陷第三系泥岩显微组分镜鉴为典型的 II 型陆源有机质;但是,源岩和原油均富含细菌生源标志物,总烃馏分中“微生物生源总量/高等植物生源总量”值达到 0.7~1.6(图 7)标志细菌对陆源有机质的作用及其生烃贡献^[5]。据烃转化率与埋藏深度建立的生烃模式中,细菌改造的高等植物生源低熟油生油高峰 R_o 范围为 < 0.45~0.60% (图 5c)。

4.4 生物类脂物早期生烃机理

陆相湖盆常见藻类与高等植物混源有机质生源构成的沉积物某些藻类(如丛粒藻、盘星藻、颗石藻和螺旋藻等)富含以脂肪酸、醇和烃类型式存在的储备类脂物^[6],而高等植物中则富含蜡质。这些生物类脂物均属分子结构简单的具有含氧官能团的非烃化合物以及部分烃类。只要具备还原性的沉积—成岩作用条件,在低温化学反应阶段即可早期生烃。苏北

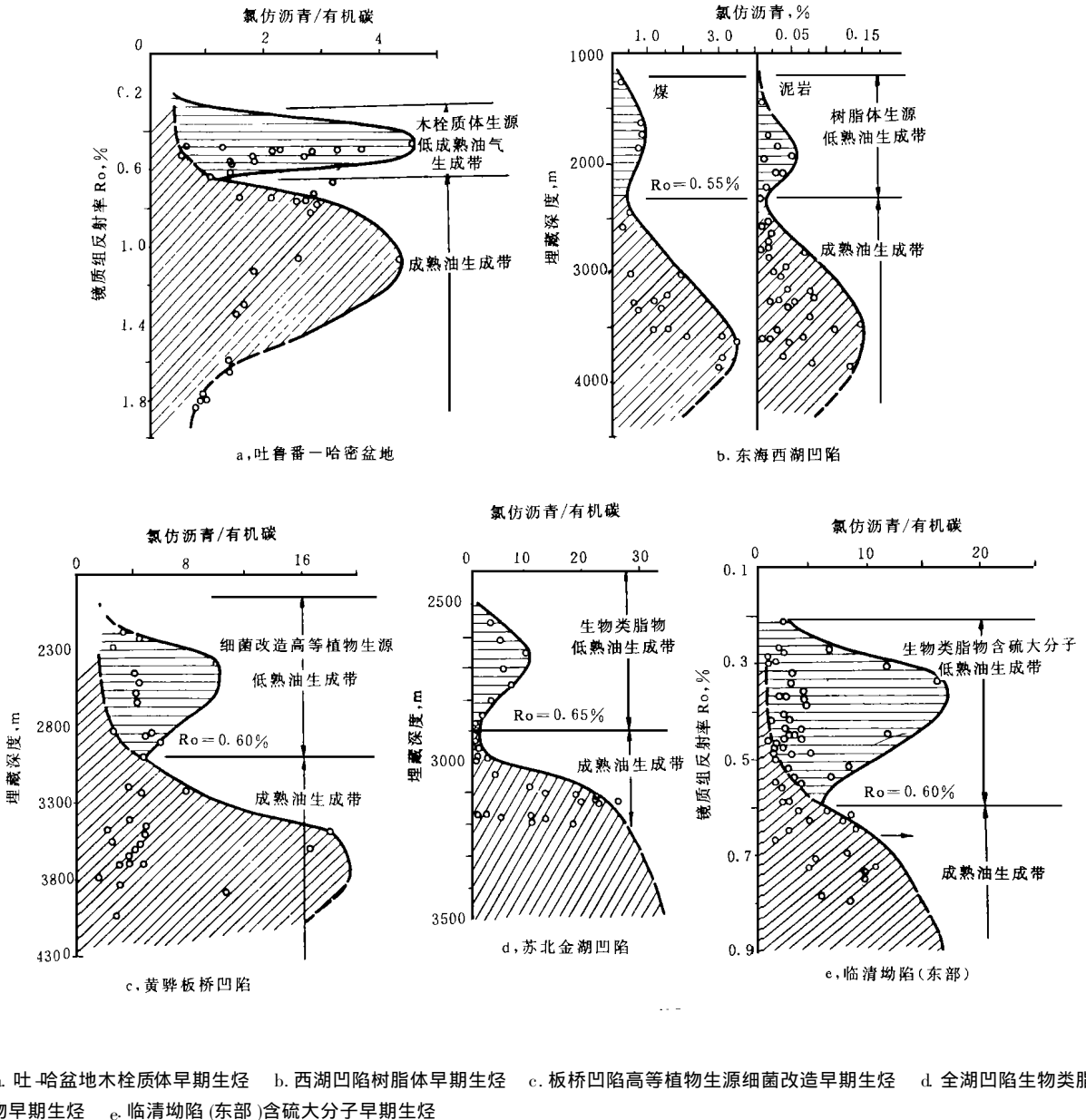


图 5 低熟油的生烃模式

Fig. 5 Hydrocarbon generation models of immature oils

金湖、洪泽凹陷第三系源岩中,藻类体含量与氯仿沥青、总烃含量呈正相关性(图 8),源岩与原油总烃馏分的微生物生源输入以藻类占优势,“微生物生源总量/高等植物生源总量”值达 0.8~2.1,标志藻类生物类脂物与高等植物蜡的相对生烃贡献。金湖凹陷生烃模式表明,生物类脂物生源的低熟油生油高峰下限 R_o 值为 0.63% (图 5d)

4.5 富硫大分子早期降解生烃机理

内陆盐湖硫酸盐相和海洋蒸发岩相沉积物富含硫酸盐,并且在还原条件下,利于在沉积—成岩阶段

形成有机富硫有机大分子(非烃、沥青质和干酪根)。由于不同原子的键能有明显差异,即 C—C 键平均键能 350 kJ/mol, C—S 键约 275 kJ/mol, S—S 键 250 kJ/mol,含硫分子易于在较低的热力学条件下发生 C—S, S—S 键断裂^[7],从而利于使富硫大分子中的脂类基因早期降解生油。临清拗陷往南洼陷和江汉盆地为这种生烃机理的典型实例,其源岩与原油烃馏分中,含硫芳烃占绝对优势(图 9),生烃模式中有明显的富硫大分子早期降解生油高峰(图 5e)

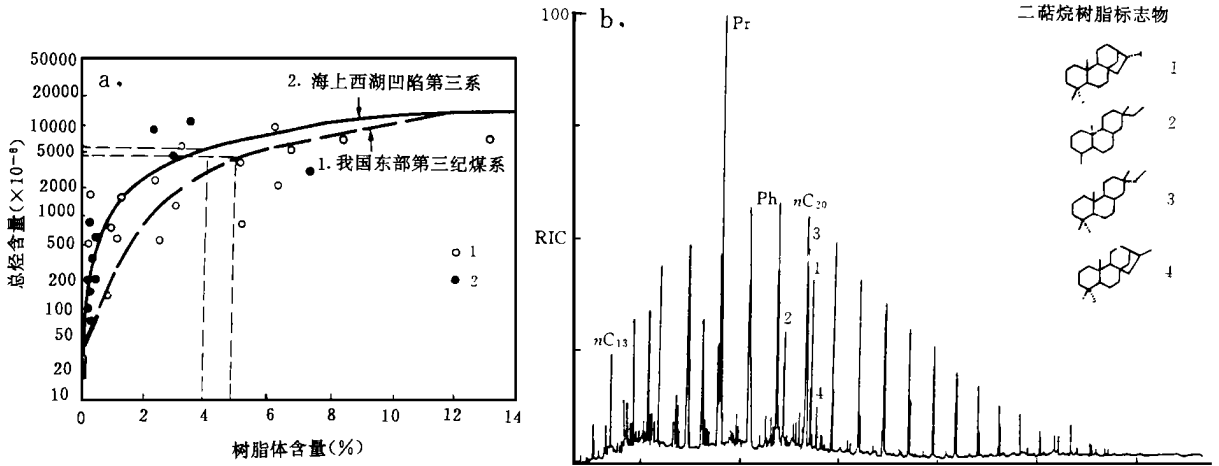


图 6 煤系源岩中树脂体含量与总烃含量的相关性 (a)及西湖凹陷原油饱和和烃总离子流图 (b)
 Fig. 6 Correlation between the resinite content and the total hydrocarbon(a) and the TIC diagram of a saturated hydrocarbon from the Xihu seg(b)

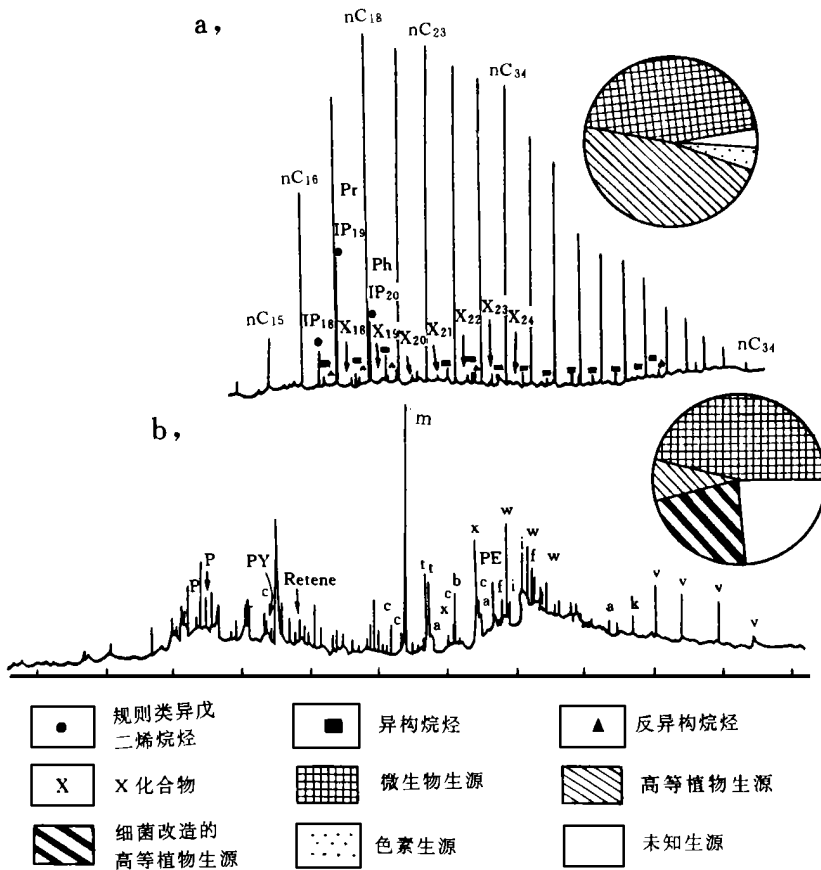


图 7 板 22 井 Es_1 中泥岩饱和烃 (a)和芳烃 (b)馏分气相色谱与生源构成^[5]
 Fig. 7 Gas chromatograms with source input percentage of saturated(a) and aromafoc(b) fractions from Es_1^{middle} mudstones in the Ban-22 well

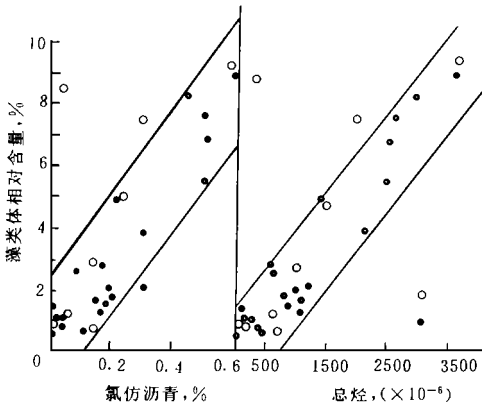


图 8 苏北盆地低熟源岩中藻类体含量与氯仿沥青、总烃含量的相关性

Fig. 8 Correlation between alginite and bitumen, total hydrocarbon contents in immature source rocks of the Subei basin

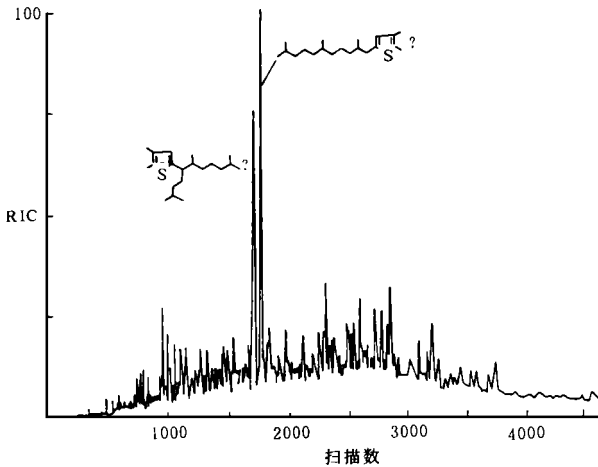


图 9 江汉盆地板 1 井 E_{g3} 高高原油芳烃馏分总离子流图^[8]

Fig. 9 RIC trace of aromatic Fractions from the E_{g3} highly sulfur-containing crude oil in the Ban-1 well of the Jianghan Basin^[8]

5 结论

迄今无论在国内还是国外,低熟油的存在已是屡见不鲜的客观事实^[1],也是一种不容国人忽视的石油资源,并且业已探明相当规模的地质储量。

从成因机制上看,低熟油的生油母质并非单一的特有机质,而是各种化学结构较为简单,聚合程度不高,化学键能或生烃活化能较低的原始有机质的总合。不同组成的原始有机质早期生烃机理与生烃模式均有所差异,本文的目的即在于为在不同地区预测、勘探和评价低熟油提供一种参比依据。这些低熟油的生烃母质,在源岩中主要存在于有机可溶组分中,但是也绝不能排除在某些条件下干酪根早期降解产物对形成低熟油的贡献。在低熟油成烃机理的研究与成烃潜力的评价中,有机地球化学与有机岩石学研究方法的相结合是至关重要的。

本文讨论的五种低熟油早期生成机理中,木栓质体和树脂体生烃机理和模式,主要对成熟度较低的煤系地层具有实际意义,在源岩中木栓质体和树脂体欠丰富的情况下,只可能对油气生成具有部分的贡献;而且在研究木栓质体和树脂体时,切不可将树皮体和被子植物树脂体与之混为一谈。其余三种早期生烃机理和模式,分别适用于淡水、咸水和盐湖相湖盆沉积环境,尤其是咸水沉积环境生物类脂物生烃机理所生成的低熟油,在我国东部第三系湖相沉积中较为多见。富硫大分子(非烃、沥青质和干酪根)早期生烃机理可能不限于陆相盐湖沉积,在海相泻湖条件下也可适用;但是,无论盐湖还是泻湖环境,具备还原上的硫酸盐沉积,才能适于大分子的形成和存在,纯氯化盐相盐湖和泻湖则另当别论。

参 考 文 献

- [1] 王铁冠,钟宁宁,候读杰等. 低熟油形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社, 1995.
- [2] 秦匡宗. 干酪根演化的化学机理. 干酪根地球化学(傅家谟 秦匡宗主编), 广州: 广东科技出版社, 1995, 251- 295.
- [3] 郑志芳. 树皮化学与利用. 北京: 中国林业出版社.
- [4] Kolattukudy P E. Biopolyester membranes of plants' cutin and suberin. *Science*, 1980, (208): 990- 1000.
- [5] 王铁冠,钟宁宁,候读杰等. 细菌在板桥凹陷生烃机制中的作用. *中国科学(B辑)* 1995, 25(8): 882- 889.
- [6] 周光甲,陈致林,李经荣等. 成油藻对油气生成的贡献. 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, 25- 37.
- [7] Sinninghe Damste J S, Eglinton T I, de Leeuw J W et al. Organic sulphur in macromolecular matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 837- 889.
- [8] 盛国英,傅家谟,Brassell S C等. 青盐盆地高硫原油芳烃馏分中特征性标志化合物的检出. 生物标志物和干酪根, 贵州人民出版社, 1987, 50- 64.

Several Genetic Mechanisms of Immature Crude Oils in China

Wang Tieguan Zhong Ningning Huo Duuia

(University of Petroleum, China Beijing 102200)

Bao Jianping Huang Guanghui and Li Xianging

(Jianghan Petroleum, Institute, Hubei Jingzhou 434102)

Abstract

Based on a detailed literature investigation into the generation and occurrence of Chinese and international immature crude oils, the authors selected 9 Tertiary sedimentary sags as typical cases for systematic analysis and study in combination with the comparative study of typical crude oils and source rocks from 5 Mesozoic medium to small size sedimentary basins in China, totally 102 wells and related surface or coal mine sections were involved and 33 oil and 563 rock samples were collected for organic geochemical, organic petrological and isotopic geochemical analyses, altogether 24 different analytical techniques were used and plentiful experimental data were obtained, in the basis of which, 5 genetic mechanisms of early generation for immature crude oils, i. e. , hydrocarbons derived from subninite, resinite, bacteria-reworked terrestrial organic matter, algal and higher plant biolipids as well as sulfur-rich macromolecules (such as non-hydrocarbons, asphaltenes and Type II kerogen), were proposed.

Key Words immature oil genetic constitution model of hydrocarbon generation