

沉积环境的氧化还原性对重排甾烷形成的作用

朱扬明¹ 张春明¹ 张敏¹ 梅博文¹ 金迪威¹ 肖乾华²

1 (江汉石油学院,湖北荆州 434102)

2 (辽河石油管理局,辽宁盘锦 124010)

提 要 陆东凹陷上侏罗统生油岩样品饱和烃色质分析表明,重排甾烷随井深出现含量下降的逆转现象,表明热演化不完全是这类化合物形成的主要控制因素。重排甾烷的分布与岩石中的粘土矿物组成关系也不密切,意味着各种粘土矿物的酸性催化作用无明显差别。经研究发现,重排甾烷的形成与沉积环境的氧化还原性有关。在 Pr/Ph 小于 0.5 的缺氧强还原地层中由于甾烯碳骨架的酸性重排作用受到抑制,因而所形成的重排甾烷很少;随 Pr/Ph 增加,沉积环境变为弱氧化—氧化时,重排甾烷含量显著增高,表明在成岩作用过程中沉积物中的含氧性是这类化合物形成的主要因素。

关键词 重排甾烷 沉积环境 氧化还原 成熟度 粘土矿物

分类号 P 594

第一作者简介 朱扬明 男 41岁 副教授 有机地球化学

重排甾烷是广泛应用于有机地化研究中的一类生物标志物。它是由甾醇在成岩作用早期阶段形成的甾烯在粘土矿物酸性催化作用下发生碳骨架重排转变而来^[1],因而在泥质岩及泥灰岩中含量较高而灰岩中很少,由此可根据原油中重排甾烷的含量来确定源岩类型。重排甾烷一般随成熟度增高而变多,因而重排甾烷/规则甾烷常可作为成熟度参数。在另一方面,人们常可注意到,高盐环境的生油岩和原油中重排甾烷往往很少而煤系地层样品中却异常丰富。这表明这类化合物的形成可能与沉积环境性质有关。在研究辽河油田陆家堡东部凹陷上侏罗统生油岩时我们发现,尽管都是泥质岩但它们所含的重排甾烷含量悬殊,而且随深度出现含量上的逆转现象。本文从成熟度、粘土矿物组成和沉积环境的氧化还原性等几个方面探讨这类化合物的成因。

级构造单元上的断裂背斜、断鼻等局部构造是油气聚集的圈闭。

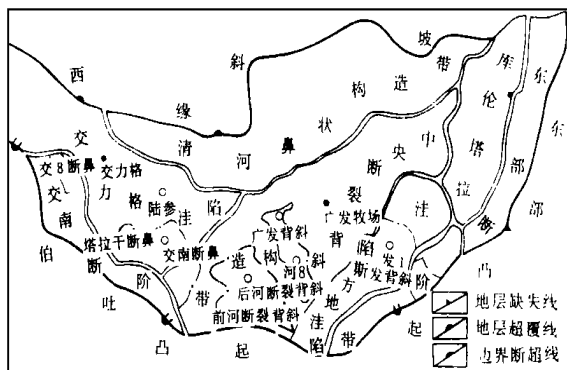


图 1 陆东凹陷区域地质图

Fig. 1 Regional geology map of the Liudong depression. 重磁勘探及周边地质勘查证实,陆东凹陷基底为石炭—二叠系。由于受毗邻不同性质的大地构造单元控制,凹陷内南、北两区基底性质相差很大。西北部中酸性火山岩和上古生界碳酸盐岩类出露广泛;南部发育有变质岩类。凹陷内从下到上沉积有上侏罗统义县组、九佛堂组、沙海组、阜新组和白垩系及第四系,均为湖相砂泥岩沉积。在上侏罗纪,从九佛堂组、沙海组到阜新组湖水从微咸变到淡水。

1 地质背景

陆东凹陷位于开鲁盆地的次级负向构造单元—陆家堡拗陷的东部,为一单断型箕状凹陷,总体构造格局呈南断北超的特点。凹陷内断裂活动较强,主要断层将凹陷分为交力格洼陷、库伦塔拉—三十方地洼陷、清河鼻状构造带、交南断阶带、东部断阶带和中央断裂构造带六个二级构造单元(图 1)。这些二

陆参 2 交 2 交 3 等井样品中重排甾烷较少,而凹陷东部的陆参 1 广 1 和发 1 等井样品中较丰富,呈一种区域性的变化趋势。这些都预示着这类化合物有较为复杂的成因机制。

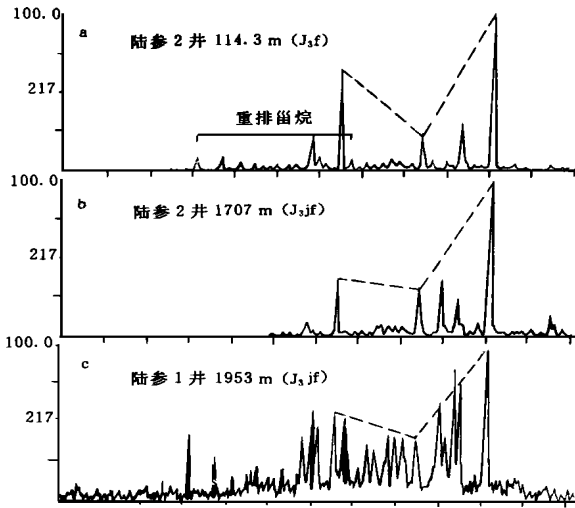


图 2 不同沉积环境样品的 m/z 217 质量色谱图

Fig. 2 m/z 217 Mass fragmentograms of samples from different depositional environments

样品中重排甾烷的含量与重排二环倍半萜烷含量之间有较明显的相关关系。 D_s/N_s 低的样品中重排补身烷也少,反之也是如此(见表 1),表明这两类化合物的重排机制相似^[2]。另外,还可以注意到,重排甾烷含量与二环倍半萜烷中 C_{15} 和 C_{16} 化合物的相对含量有关。 D_s/N_s 低于 0.10 的样品中 C_{15}/C_{16} 比值一般高于 1.0,而 D_s/N_s 高于 0.10 样品中 C_{15}/C_{16} 则小于 1.0。 C_{15} 补身烷和 C_{16} 补身烷均来自藿烷先质物的 C 环断裂,形成哪一个化合物取决于环中哪一个键断裂和以什么样的断裂方式,而这些与沉积环境有关。由此可推测重排甾烷的含量表征某种沉积环境意义。

经地化参数对比可发现,重排甾烷与伽玛蜡烷和胡萝卜烷在含量上有一定联系。表 1 中数据表明,含重排甾烷高的样品中伽玛蜡烷较少。 D_s/N_s 在 0.20 以上的样品 $\gamma/C_{30}H$ 均在 0.25 以下;而 D_s/N_s 低于 0.10 的样品中 $\gamma/C_{30}H$ 都大于 0.40。重排甾烷和伽玛蜡烷在生源和成因上并无直接的关系。伽玛蜡烷含量主要反映沉积水体的咸度^[3],但在一定程度上指示沉积环境的氧化还原性。因而这两类化合物相对含量的变化可说明沉积环境性质对重排甾烷

的形成有一定的制约作用。所分析的样品中胡萝卜烷与重排甾烷相对含量上的变化关系与伽玛蜡烷相似,即重排甾烷丰富的地层中胡萝卜烷少,而贫重排甾烷的样品中胡萝卜烷丰富。这两者关系所反映的地化意义类同于伽玛蜡烷。

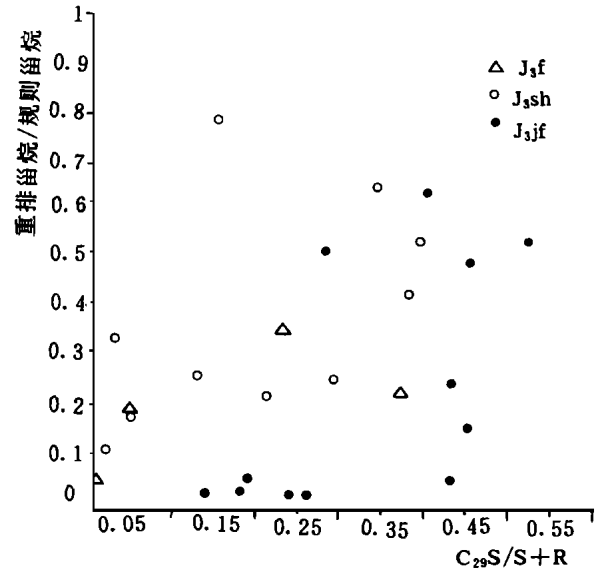


图 3 生油岩样品中重排甾烷/规则甾烷与 $C_{29}S/S+R$ 相关图

Fig. 3 Correlation plot of diasteranes/steranes vs $C_{29}S/S+R$ of source rock samples

4 影响重排甾烷形成的因素分析

4.1 热演化程度

前面已指出,重排甾烷含量随井深出现复杂的变化关系,不象一般所认为的那样,随成熟度增加重排甾烷会不断增多,在本研究地区出现随深度减少的逆转现象,可见重排甾烷的形成不完全由热演化所控制。为了进一步说明这个问题,将所有分析样品的重排甾烷/规则甾烷与对应的 C_{29} 甾烷 $S/S+R$ 值绘成相关图(图 3)。这些样品的成熟度有较大的变化范围, $C_{29}S/S+R$ 低的近于零,高的达 0.5,已近异构化平衡值。在这个参数的变化范围内,重排甾烷/规则甾烷数据点很分散,没有随 $C_{29}S/S+R$ 增高而变大的趋势,在 $C_{29}S/S+R$ 的整个变化区间内均出现低值和高值,可见这类化合物的形成不完全取决于热演化程度。但在图中也可注意到,在 $C_{29}S/S+R$ 大于 0.25 时,这个比值出现较多的高值,说明(在相同的沉积环境中)成熟度对重排甾烷的形成起

2 样品与实验

样品取自凹陷各井九佛堂组 (J₃if)、沙海组 (J₃sh)和阜新组 (J₃f)生油层。这些样品岩性为深灰黑灰色泥岩,有机质丰度较高,有机碳含量在 1.56%~6.94%之间。各组生油层有机质类型有所变化,阜新组主要为III型,沙海组总体上为II型,九佛堂组为I~II型。这些样品深度在 469~2184 m之间, R_o 值位于 0.46%~0.86%范围,有机质大都在未熟到低熟阶段,部分已近生油高峰期。

所分析的样品均为岩芯样,经清洗风干后粉碎至 100目,用氯仿进行索氏抽提 72 h,抽提物用旋转蒸发器去掉溶剂后用石油醚沉淀掉沥青质,可溶物用硅胶-氧化铝柱层析进行族组分分析,饱和烃组分进行了色谱和色质分析。色谱仪为岛津公司生产的 GC-9A,所用色谱柱为 0.25 mm×25 m的 OV101 石英弹性毛细管柱。色质分析在 Finnigan-Mat TSQ-45型色质仪上进行,所用色谱柱同色谱仪,载气为氦气,电子轰击源。

3 重排甾烷的分布及与其它生标的组合关系

表 1为部分样品的生物标志物参数,从表中可以看出,重排甾烷的含量在这些生油岩样品中变化很大。它与规则甾烷的比值 (D_s/N_s)小的只有 0.03,在 m/z217质量色谱图上(图 2, b)几乎看不到重排甾烷的峰;而在含量高的样品中此值达 0.96,与规则甾烷相当,在质量色谱图上其峰群显著(图 2, c)。在深度剖面上不同井的样品变化不一致。如在陆参 1井中随井深增加,重排甾烷的相对含量变高, D_s/N_s从 1266 m的 0.35逐渐变高到 2108.6 m的 0.96。而在陆参 2井中其含量的变化出现逆转的异常现象(图 2, a, b)。阜新组的 1114.3 m和沙海组的 1656.5 m样品中有较多的重排甾烷, D_s/N_s分别为 0.19和 0.22;但在其下伏的九佛堂组 1707 m样品中此值变小,只有 0.03,所含的重排甾烷极少。这种情况也见于同层段地层中。如表 1所列,交 2和交 3井的九佛堂组样品中 D_s/N_s均只有 0.06,而邻近的交 13井相近深度的九佛堂组生油岩样品中该比值达 0.52,相差近 10倍。总体来说,凹陷西部的

表 1 陆东凹陷上侏罗统部分生油岩样品的生标参数

Table 1 Biomarker parameters of some samples of Late Jurassic source rocks in the Liudong depression

井号	井段 (m)	层位	岩性	Pr/Ph	C ₁₅ /C ₁₆	重排补身烷	γ C ₃₀ H	H/S	D _s /N _s	C ₂₉ ^S / _{R+S}	C ₂₇ /C ₂₉	胡萝卜烷
陆参 1	1266	J ₃ f	深灰色泥岩	1.08	0.34	0.59	0.13	1.92	0.35	0.23	0.61	-
陆参 1	1814	J ₃ sh	深灰色泥岩	1.16	0.60	0.82	0.05	3.65	0.53	0.39	0.53	-
陆参 1	1953	J ₃ if	黑灰色泥岩	1.06	0.73	2.13	2.16	5.45	0.64	0.40	0.37	-
陆参 1	2108.6	J ₃ if	黑灰色泥岩	1.07	0.71	2.34	0.23	5.84	0.96	0.52	0.27	+
陆参 2	1114.3	J ₃ f	黑灰色泥岩	0.91	0.84	1.17	0.04	0.67	0.19	0.05	0.52	-
陆参 2	1656.5	J ₃ sh	黑灰色泥岩	0.78	0.90	0.83	0.09	1.59	0.22	0.21	0.57	+
陆参 2	1707	J ₃ if	黑灰色泥岩	0.37	1.27	0.53	0.43	3.49	0.03	0.24	0.28	+++
交 2	1526.5	J ₃ if	黑灰色泥岩	0.28	2.22	0.48	0.56	0.68	0.06	0.19	0.31	+++
交 3	1845	J ₃ if	黑灰色泥岩	0.50	1.22	0.22	0.56	3.76	0.06	0.43	0.18	+
交 13	1774	J ₃ if	黑灰色泥岩	0.84	1.27	0.59	0.16	0.92	0.52	0.28	0.18	++
广 1	1525.4	J ₃ sh	黑灰色泥岩	1.32	0.81	0.89	0.08	11.63	0.43	0.38	0.40	-
建 1	1031	J ₃ sh	深灰色泥岩	1.34	0.53	1.01	0.03	5.42	0.64	0.34	0.57	-
发 1	1609	J ₃ sh	深灰色泥岩	1.81	0.32	1.00	0.02	2.63	0.79	0.15	0.44	-

注: C₁₅/C₁₆- C₁₅补身烷, C₁₆补身烷; 重排补身烷-重排补身烷/补身烷; γ C₃₀H- 伽玛蜡烷 /C₃₀藿烷; H/S- 藿烷/甾烷;

C₂₇/C₂₉- C₂₇甾烷 /C₂₉甾烷; D_s/N_s- 重排甾烷/规则甾烷; +++- 含量较高; ++- 含量中等; +- 含有; -- 不含

了一定的作用。由于存在上述情况,在使用重排甾烷含量作为成熟度指标时要慎重

相差悬殊 为了探讨这个问题,我们用 X衍射分析了不同地层的 10个代表性样品,试图从粘土矿物的

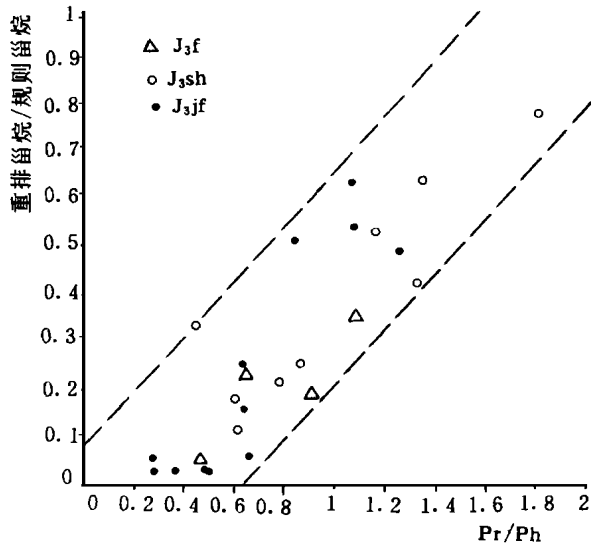


图 4 生油岩样品中重排甾烷/规则甾烷与 Pr/Ph 的相关图

Fig. 4 Correlation plot of diasteranes/steranes vs. Pr/Ph of source rock samples

4.2 粘土矿物组成

一般认为在成岩作用过程中沉积物中的甾烯在酸性条件下会发生碳骨架重排而形成重排甾烯,随后还原为相应的甾烷。岩石中的粘土矿物具有这种酸性催化作用性质。本文所研究的样品均为泥质岩都不乏粘土矿物,然而它们所含的重排甾烷含量却

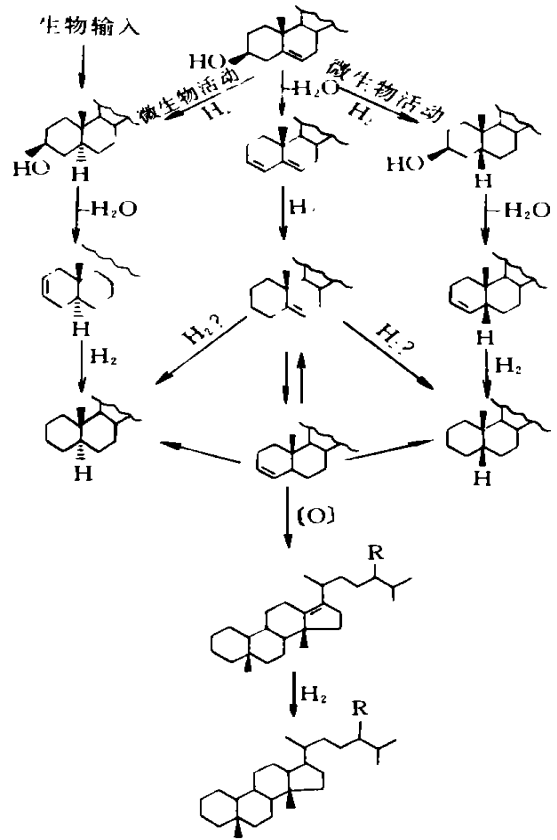


图 5 重排甾烷的成岩演化途径

Fig. 5 Diagenetic pathway of diasteranes

表 2 生油岩样品中的粘土矿物组成

Table 2 Clay mineral composition of source rock samples

井号	井段 (m)	层位	岩性	粘土矿物相对含量 (%)						重排甾烷/规则甾烷
				蒙掩石	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石	绿蒙混层	
陆参 1	1266	J ₃ f	深灰色泥岩	85		2	5	8		0.354
陆参 1	1814	J ₃ sh	深灰色泥岩		53	32	7	8		0.531
陆参 1	1953	J ₃ jf	黑灰色泥岩		70	17		13		0.637
陆参 1	2108.6	J ₃ jf	黑灰色泥岩		58	22	6	14		0.540
陆参 2	1114.3	J ₃ f	黑灰色泥岩		82	7	5	6		0.194
陆参 2	1656.5	J ₃ sh	黑灰色泥岩		72	24	4			0.219
陆参 2	1707	J ₃ jf	黑灰色泥岩		75	24	1			0.030
交 2	1526.5	J ₃ jf	黑灰色泥岩		55	45				0.059
交 3	1845	J ₃ jf	黑灰色泥岩		36	27	13	15	9	0.061
交 13	1774	J ₃ jf	黑灰色泥岩		37	55			8	0.515

组成差异加以解释,但从表 2所列数据看,重排甾烷的含量与粘土矿物的组成之间的关系不很明显。除个别样品外,它们的粘土矿物均以伊蒙混层和伊利石为主。在含有较多重排甾烷的样品中高岭石和绿泥石相对高一些。虽说高岭石容易在酸性条件下形成,但其相对含量受成岩作用程度的影响,而且在重排甾烷含量很低的交 3 井样品中的 ($D_s/N_s = 0.061$)也有较多的高岭石。由此可见,岩石中的粘土矿物酸性催化作用性质相差不大,它们组成上的差异不是造成重排甾烷含量不同的主要原因。

4.3 沉积环境的氧化还原性

在前面讨论重排甾烷含量与其它生物标志物组成关系时已提及,这类化合物的含量可能与沉积环境的氧化还原性有关。为了证实这种观点,我们将样品的重排甾烷/规则甾烷和 Pr/Ph 绘成相关图(图 4),结果两者相关性很好。在 Pr/Ph 小于 0.5 的样品中重排甾烷极少,其 D_s/N_s 均在 0.10 以下;当样品的 Pr/Ph 大于 0.6 时,重排甾烷随 Pr/Ph 的增高而显著增加;在 Pr/Ph 大于 1.0 时, D_s/N_s 达 0.50 以上。这说明重排甾烷的形成主要取决于沉积环境的氧化还原性。在强还原环境中不利于它们的形成;相反,当沉积环境变为弱氧化—氧化时这些化合物容易形成。

Moldowan 等^[4]在研究不同沉积环境样品的重排单芳甾烷分布时也发现这种规律。他们提出在沉积及成岩作用早期阶段沉积物中有自由氧的存在能加速甾烯的酸性催化重排过程,而在缺氧的情况下能抑制这种重排作用。这种成因机制能合理地解释上述不同沉积环境泥岩样品中重排甾烷含量的变化。沉积物中含有氧可能是地质体中重排化合物形成的一个普遍有利因素。如重排藿烷就是由其先质物在弱氧化或氧化的环境中受粘土矿物酸性催化转变而来的^[5]。在另一方面,成岩作用早期阶段的氧化过程也可能控制重排甾烷和规则甾烷先质物的相对含量。在有氧存在的条件下,规则甾烯中的双键将发生氧化而遭破坏使规则甾烯含量下降;而重排甾烯中的 $\Delta^{13(17)}$ 双键是四取代的,抗氧化性强稳定性高而得以保存。这样,重排甾烯的含量相对较高。结果,在氧化的环境中形成的重排甾烷就要丰富一些。

5 重排甾烷的形成机理探讨

沉积有机质中的甾类化合物成岩演化途径如图 5 所示。首先有机质中的 Δ^5 甾醇通过微生物还原形

成 5α (H) 和 3β (H) 甾烷醇,它们分别脱水转变成 Δ^2 和 Δ^3 甾烯,在成岩作用过程中分别被还原为甾烷。同时 Δ^5 甾醇脱水能转变成甾二烯。由于其中的 Δ^3 双键易被选择性还原而转变为 Δ^5 甾烯。 Δ^5 甾烯在弱酸性条件下可异构化为 Δ^4 和 Δ^5 甾烯的混合物,两者之比为 61:39,这种异构化作用是通过 C_{-5} 上的三碳阳离子而发生的^[1]。在成岩过程中 Δ^4 和 Δ^5 甾烯除了可还原为甾烷外,在粘土矿物酸性催化下可发生碳骨架重排,形成 $\Delta^{13(17)} 10\alpha$ (H) 重排甾烯。这个过程在有氧参与的情况下变得剧烈,反之在厌氧的情况下受到抑制。所形成的甾烯最初在 C_{-20} 上为 20R 构型,后来经过异构化作用形成 20S 构型,直至两种构型之比达 1:1。 $\Delta^{13(17)} 10\alpha$ (H) 甾烯在进一步的成岩过程中被还原为 10α (H), 1β (H), 17α (H) 和 10α (H), 13α (H), 17β (H) 重排甾烷。

6 结 语

陆东凹陷上侏罗统生油岩中重排甾烷相对含量随深度出现逆转现象,表明这类化合物的形成不完全由热演化控制,因而本区重排甾烷/规则甾烷不宜作成熟度指标。这些泥岩中重排甾烷分布与粘土矿物组成关系不密切。这类化合物主要受沉积环境的氧化还原性所控制。在 Pr/Ph 小于 0.5 的厌氧强还原地层中,由于粘土的酸性催化作用受到抑制,因而重排甾烷较少;相反,在弱氧化—氧化环境中有利于这些化合物的形成,这一方面是由于有氧的存在能加剧甾烯的酸性催化重排作用,另一方面是重排甾烯的抗氧化性比规则甾烯强。

参 考 文 献

- [1] De leeuw J M, Cox H C, Yan Grass G et al. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of steranes during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 903-909.
- [2] Alexander R, Kagi R I, Noble R and Volkman J K. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Advances in Organic Geochemistry*, 1985, 63-72.
- [3] 付家谟,盛国英. 中国陆相原油的成因和生物标志物组成特征. *沉积学报*, 1991, 9(增刊): 1-7.
- [4] Moldowan J M and Fago F J. Structure and Significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 50: 343-351.
- [5] Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 3333-3353.

The Effect of Oxidation-Reduction Nature of Depositional Environments on the Formation of Diasteranes

*Zhu Yangming*¹ *Zhang Chunming*¹ *Zhang Ming*¹
*Mei Bowen*¹ *Jin Diwei*¹ and *Xao Qinhua*²

(Jianghan Petroleum Institute, Jingsha, Hubei 434102)

(Liaohé Petroleum Bureau, Panjin, Liaoning 124010)

Abstract

The GC/MS analyses for alkanes from Late Jurassic source rocks of the Liudong depression, Kailu Basin, northeastern China showed that the concentration of diasteranes in some samples decreases anomalously with depth, suggesting that in this case the formation of these compounds may be not depended on maturity. On the other hand, there is not an obvious relationship between the content of diasteranes and the composition of clay minerals in rocks, indicating that the acid catalytic nature of different clay minerals is similar. It is found that the formation of diasterane is related to the oxidation-reduction nature of depositional environment. The anoxic and high reducing deposits ($Pr/Ph < 0.5$) may lead to suppress the acid catalyzed rearrangement process of sterene formed early during diagenesis. So, these sediments contain a low content of diasteranes. Conversely, when the depositional condition becomes less anoxic and oxic, with an increase in Pr/Ph , the concentration of diasteranens increases significantly. It seems that the oxicity of sediments during diagenesis may be responsible for the formation of diasteranes.

Key Words diasteranes depositional environment oxidation-reduction nature maturity clay minerals