

百色盆地低熟油的地球化学特征及成因机制^①

曾凡刚¹ 妥进才² 李原³ 张敬华¹ 李振西²

1(北京大学地质系 北京 100871) 2(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

3(中国科学院地质研究所 北京 100029)

提 要 对百色盆地几个典型低熟油进行了常规的有机地球化学分析,并重点以百-5井低熟油为对象,详细总结了饱和烃,芳烃生物标志物地球化学特征及其组合,结果表明陆生高等植物和微生物大量繁衍及其对高等植物的改造的贡献可能是形成百色盆地第三系低熟油的主要原因。

关键词 百色盆地 低熟油 生物标志物 成因机制

第一作者简介 曾凡刚 男 31岁 北京大学博士后 石油地球化学

低成熟油是近年来日积月累的大量油气勘探实践中提出的一类非常规油气资源,在我国各大油区共19个沉积单元(盆地,拗陷或凹陷)广为分布。然而各个油区低熟油的地球化学特征和成因机制互有差异。对于南方中小盆地的百色盆地其低熟油广为分布,这种低熟油的地球化学特征有其自身特点,研究其成因机制,对扩大该区油气勘探领域具有重要意义。

1 样品与实验

实验油样取自百色盆地具有典型意义的百-5,百-16,百-30,百56-1和一个地面裂缝油,对其进行原油物性、族组成和常规有机地球化学分析,并对百-5井低熟油重点剖析,对饱和烃及芳烃进行GC-MS分析。

饱和烃,芳烃GC分析采用惠普LEVEL FOUR5880A型高分辨气相色谱仪,配置SE-54弹性熔硅毛细管柱(φ 0.25 mm×30 m);升温程序:70~300℃,速率4℃/min,最后恒温20 min,GC-MS分析采用菲尼根4515型色质联用仪,电离电压70 eV,升温程序70~290℃,速率4℃/min。

2 原油物性特征,族组成及常规地球化学分析

2.1 原油物性特征

百色盆地低成熟原油以“高密度,高含蜡”为其主要特征。原油密度0.86~0.90 g/ml,含蜡量在

25%以上^{〔1〕}。造成此低熟油密度偏高的直接原因是这类原油相对富含重杂原子(O,S,N)大分子——非烃和沥青质,且同富含长链脂肪族化合物有关,高含蜡特点在生源上多来源于高等植物及与类脂有关的母源。

2.2 原油族组成特征

对百色盆地5个油样进行了族组成分析(表1),它们的族组成特点如下:

(1)饱和烃含量低,总烃含量低,沥青质含量低,而非烃含量却比成熟原油高得多。因为成熟度低,有机质还未大规模地降解产烃,相对饱和烃含量就低,极性馏分(非烃)所占的比例就大。

(2)芳烃组分含量与成熟原油相比无明显特征,这样饱/芳比值普遍较低。

2.3 饱和烃,芳烃气相色谱特征

表1总结了百色盆地5个低成熟原油饱和烃气相色谱特征,图1为百-5井饱和烃馏分的气相色谱图,我们发现其主峰碳为nC₂₁或nC₂₃,具有明显的奇偶优势,OEP值最高者达1.31,表明其不成熟性,而且Pr/Ph值高达2.61,表明其成油环境的偏氧化性。

图4为百-5井芳烃馏分气相色谱图。我们发现其轻芳烃,常规萘、菲、芴系列化合物含量都较低,而重芳烃含量很高,反映了在较低成熟度下,高环数的多环芳烃还未大规模分解成低环数的常规多环芳烃。

① 中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室资助课题

收稿日期:1997-02-24 收修改稿日期:1997-07-07

表 1 百色低成熟原油族组成特征及色谱特征

Table 1 Family composition and chromatography characteristics of the Baise immature oil

井号	层位	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	非烃+沥青质	总烃	饱/芳	主峰	C ₂₁ /C ₂₂	Pr/Ph	OEP
百-5	E _{3b}	52.80	16.67	29.54	2.08	31.62	69.47	3.17	C ₂₃	0.83	2.61	1.16
百-16	E _{3b}	57.84	17.30	23.45	1.41	24.86	75.14	3.34	C ₂₃	0.76	2.83	1.31
百-30	E _{3b}	49.87	14.25	35.36	0.52	35.88	64.12	3.50	C ₂₁	0.79	2.82	1.18
百 56-1	E _{3b}	43.50	16.00	34.00	6.50	40.50	59.50	2.72	C ₂₁	0.78	2.74	1.29
裂缝油	E _{3b}	58.93	15.93	23.69	1.45	25.14	74.86	3.70	C ₂₁	0.81	2.84	1.18

※E_{3b} 指百岗组煤系地层.

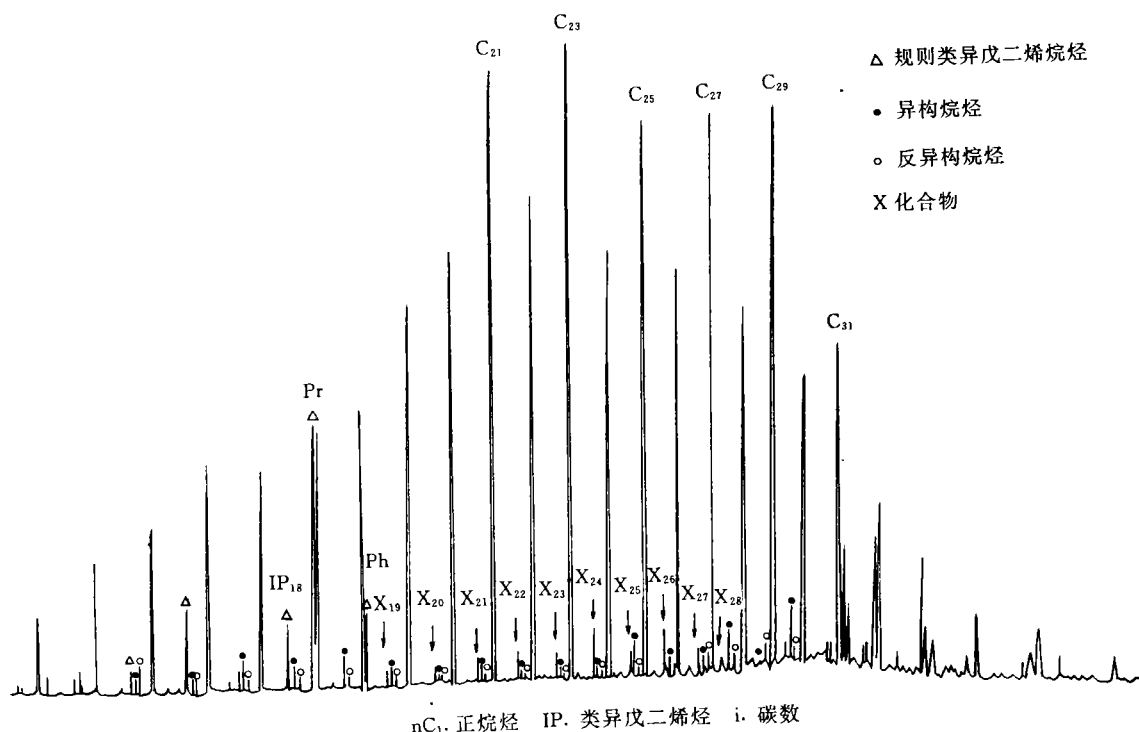


图 1 百-5 井低熟油饱和烃色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of saturated hydrocarbons of the Bai-5 well immature oil

3 饱和烃生物标志物及其组合

3.1 无环链烷烃

正烷烃是百-5 井低熟油饱和烃馏分中的主要成分,以 nC₂₃ 为主峰,且 nC₂₁~nC₃₁ 具明显的奇偶优势,显示低演化程度和高等植物蜡质输入的特征。

无环类异戊二烯包含 iC₁₅ 至 iC₂₀ 类异戊二烯系列,特别是 iC₁₆, 降 Pr, Pr 丰度较高。但是,该低熟油不含 C₂₀ 长链类异戊二烯烷烃。

在该低熟油中检测到 C₁₅~C₂₂ 中间取代的异构(2-甲基),反异构(3-甲基)和中间取代的支链烷烃。同一碳数的异构与反异构烷烃成对出现,异构烷烃在前,反异构烷烃在后,且都在相同碳数正烷烃之前

馏出。饱和烃馏分中还检测到高含量的单甲基中间支链烷烃(气相色谱分析中其同分异构体的共逸出混合物被称为 X 化合物,见图 1)。在 SE-54 毛细管柱(本实验使用色谱柱)色谱图上,这些支链烷烃峰均在同碳数的正烷烃之前馏出,出峰顺序依次为 X 化合物→异构烷烃(●)→反异构烷烃(○,见图 1)。异构烷烃含量明显高于反异构烷烃含量,且 X 化合物含量又高于异构烷烃含量。即使在低熟油中,异构和反异构烷烃一般不具奇偶优势,这种分布特征指示了细菌蜡质的生源输入^[13]。

3.2 环状萜类

3.2.1 倍半萜类

图 2 显示了百-5 井低熟油中的 C₁₄~C₁₆ 补身烷

系列,该类化合物含量相对较高,表明了细菌输入的贡献。此外,还检测到微量的 α -雪松烯, α -雪松烯是典型的高等植物裸子植物门的特征成分,表明了高等植物对该低熟油形成的贡献。

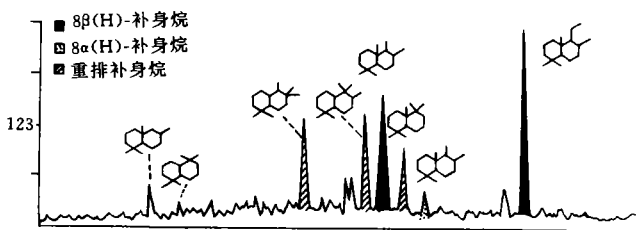


图2 m/z123 质量色谱图

Fig. 2 m/z123 mass fragmentograms

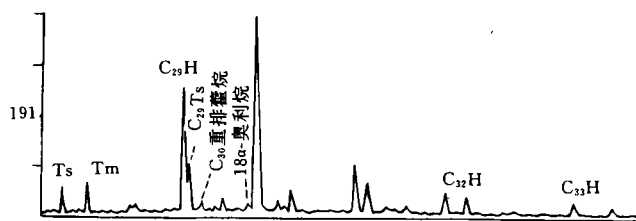


图3 m/z191 质量色谱图

Fig. 3 m/z191 mass fragmentogram

3.2.2 二萜类

饱和烃馏分中未检测到二萜类化合物,仅在后述的芳烃馏分中检测到微量的陆源二萜类化合物,这与该盆地百岗组煤系地层中检测结果是一致的^[15]。

3.2.3 三萜烷类

所检测的三萜类除一个 $18\alpha(H)$ -奥利烷外,几乎全部由藿烷系列组成(图3),且异常丰富,其含量

约占饱和烃馏分的8.0%。与其相伴随的其他一些代表细菌生源的标志物如补身烷系列也相当丰富,表明细菌微生物生源产物对该原油的形成作出了重要贡献。 18α -奥利烷的出现表明了高等植物对该低熟油形成的贡献。

3.2.4 甾类

该低熟油饱和烃中甾类含量甚微,甾/藿比值(0.03)极低,几乎未检测到孕甾烷和重排甾烷系列。

4 芳烃生物标志物及其组合

图4为百-5井低熟油芳烃馏分色谱图与生源构成,我们发现其轻芳烃、常规的萘、菲等系列化合物含量较低,而重芳烃含量较高,这符合一般低熟油芳烃馏分的基本面貌。表2列出了芳烃馏分中检测的典型生物标志物,主要由下列化合物组成。

4.1 芳构化萘蒾类

4.1.1 芳香倍半萘类

检测到紫罗烯及其异构体,较高含量的卡达烯,不明生源意义的四甲基萘满和 C_5 -茈满。紫罗烯和卡达烯具典型高等植物生源。

4.1.2 芳香二萘类

检测到二降西蒙内莉烯,降西蒙内莉烯,降惹烯,惹烯等典型针叶植物输入的化合物,因为在饱和烃中未检测到二萘类,看来二萘类已全部芳构化进入芳烃馏分中了。

4.1.3 芳香二倍半萘类

仅检测到3,3,7-三甲基-1,2,3,4-四氢屈(三芳脱A-奥利烷),但该化合物含量比较高。它是早期成岩作用期间C-3位含氧基团的五环三萜类(如 α -或 β -香树素)经细菌光-生物化合作用,A环脱落而形成的^[7],因此应属于高等植物生源母质经细菌改造的产物。

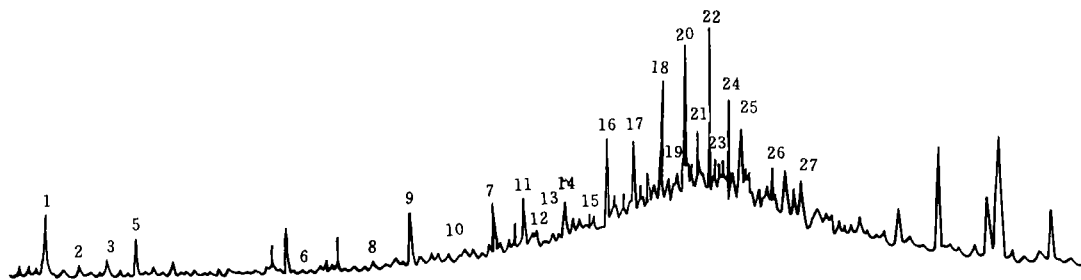


图4 百-5井低熟油芳烃色谱图(化合物编号同表2,常规多环芳烃未标注出峰位置)

Fig. 4 GC chromatogram of the immature oil from Bai-5 well

表 2 百-5 井低熟油芳烃组分中检测出的典型生物标志物(不包括常规多环芳烃和芳香甾类)
Table 2 Typical biomarkers detected in the aromatic hydrocarbon fraction of the Bai-5 well immature oil

峰号	化合物	分子式	分子量	质谱基峰	鉴定依据
1	紫罗烯	C ₁₃ H ₁₈	174	159	文献[3]
2	倍半萜类	C ₁₄ H ₂₀	188	159	质谱解释
3	C ₄ -蒽满	C ₁₄ H ₂₀	188	132	文献[4]
4	C ₅ -蒽满	C ₁₄ H ₂₀	188	173	质谱解释
5	卡达烯	C ₁₅ H ₁₈	198	183	文献[5]
6	二降西蒙内莉烯	C ₁₇ H ₂₀	224	209	文献[6]
※	降西蒙内莉烯	C ₁₈ H ₂₂	238	223	文献[6]
※	降萜烯	C ₁₇ H ₁₆	220	205	文献[6]
※	萜烯	C ₁₈ H ₁₈	234	219	文献[6]
7	3,3,7-三甲基-1,2,3,4-四氢蒎(三芳脱 A-奥利烷)	C ₂₁ H ₂₂	274	218	文献[7]
8	C ₂₃ , 双芳-8,14-断-四环萜烷	C ₂₃ H ₃₀	306	187	质谱解释
9	C ₂₃ , 单芳-脱 A-五环三萜烷	C ₂₃ H ₃₄	310	145	质谱解释
10	C ₂₃ , 单芳-脱 A-奥利烷	C ₂₄ H ₃₄	310	157	文献[8]
11	C ₂₂ , 双芳-脱 A-四环萜烷	C ₂₂ H ₂₈	292	292	质谱解释
12	C ₂₇ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₇ H ₃₀	360	195	文献[5]
13	C ₂₈ , A, B 环-双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₈	374	187	文献[11]
14	C ₂₇ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₇ H ₃₀	360	209	文献[5]
15	C ₂₇ , A, B, D 环-三芳-8,14-断-奥利烷	C ₂₇ H ₃₂	356	169	文献[11]
16	C ₂₇ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₇ H ₃₀	360	209	文献[5]
17	C ₂₈ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₂	374	195	文献[5]
18	C ₂₉ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₂	374	195	文献[5]
19	C ₂₇ , A, B 环-双芳-奥利烷	C ₂₇ H ₃₆	360	195	文献[11]
20	C ₂₇ , B, D 环-双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₇ H ₃₈	362	187	文献[11]
21	C ₂₈ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₂	374	209	文献[8]
22	C ₂₈ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₂	374	209	文献[8]
23	C ₂₉ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₉ H ₃₄	388	195	文献[5]
24	C ₂₉ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₉ H ₃₄	388	195	文献[5]
25	C ₂₄ , A, B, C, D 环-四芳萜烷	C ₂₄ H ₂₂	310	281	文献[12]
26	C ₂₉ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₉ H ₃₄	388	209	文献[5]
27	C ₂₉ , A, B 环-双芳-五环三萜烷	C ₂₉ H ₃₄	388	195	文献[5]
	脱羟基维生素 E 类				
※	β-脱羟基维生素 E	C ₂₈ H ₄₈	400	135	文献[9]
※	α-脱羟基维生素 E	C ₂₉ H ₅₀	414	149	文献[9]

※指微量化合物。

4.1.4 芳香三萜类

从图 4 芳烃气相色谱图和表 2 可见,芳香三萜类(即重芳烃部分)是芳烃馏分中最重要的类别,共鉴定出 17 个单体化合物,占总芳烃馏分的 82.6%。包括芳构化脱 A-三萜类,芳构化 8,14-断三萜类和大量的具基峰 m/z195 或 m/z209 的 A, B 环-双芳-

五环三萜烷,前二类化合物是典型的高等植物及细菌改造的产物^[10]。后二类化合物(A, B 环-双芳-三萜类)虽然目前还不能准确命名和定出具体结构,但一些学者已基本确定为具奥利烷或羽扇烷等基本骨架^[5],因为只有这些分子芳构化时是从 A 环开始的^[7],而藿烷系列则是从 D 环开始的。因此其生源具有陆源意义。

4.1.5 芳香甾类

检测一系列基峰为 m/z231 或 m/z245 的三芳甾类,其含量约占 8.4%,而几乎未检测到单芳甾,这一点也充分说明了烃类的芳构化程度很高。

4.2 常规多环芳烃

百-5 井低熟油中检测到萘、菲、蒽、芘等系列化合物,但其含量并不高,萘、菲系列的含量低可能是由于原油成熟度低,高碳数环状芳烃还未大规模裂解为低环数的萘、菲等系列化合物。

4.3 三芳系列

三芳系列的含量很低,但氧芳系列的含量明显高于硫芳系列,这点可说明百-5 井低熟油形成于偏氧化环境。

4.4 脱羟基维生素 E 类

检测到丰度较高的 α-脱羟基维生素 E 和微量的 β-脱羟基维生素 E,并未检测到 γ-和 δ-脱羟基维生素 E,脱羟基维生素 E 是一类可靠的低成熟标志物,但其相对含量明显受成油环境的影响。在偏氧化环境中 α-脱羟基维生素 E 占绝对优势,而盐度较高的还原环境中以 γ-和 δ-脱羟基维生素 E 占优势^[10]。

5 百色低熟油成因机制探讨

从前面所分析的百色低熟油的族组成特征就可反映出其低熟油生烃母质大都与高等植物和微生物的生物类脂物有关,这些高等植物的显微组分具有较低活化能。生物类脂物一般均属于非烃范畴,如树脂酸、脂肪酸、蜡质、木栓质等含有杂原子基团的直链和环状脂碳结构,聚合程度并不高,造成早期生烃产物就具有高饱/芳和高非/沥比值的特点。

从百色低熟油含有大量的 C₂₂正烷烃可看出,高等植物的蜡质大量参与了百色低熟油的形成。蜡质在化学组成上主要是一元长链脂肪酸和一元长链脂肪醇所形成的酯类,此外,还包含有长链游离正烷烃、脂肪酸、长链脂肪酮等。与各种显微组分相比较,蜡质的富氢程度最高,H/C 原子比达到 2。蜡酯类易于水解形成长链脂肪酸和长链脂肪醇,所有含羧、

羟基和羰基官能团的长链化合物,经脱官能团形成原油中C₂₂正烷烃,这类化学反应过程无需高活化能,在未成熟阶段就有利于生烃。

从芳烃馏分中有一定量的陆源芳香倍半萜、二萜类以及大量与奥利烷或羽扇烷结构有关的A,B环-双芳-五环三萜烷来看,陆源有机质大量参与了百色低熟油的形成。

从百色盆地低熟油的饱和烃和芳烃馏分中发现形形色色的细菌生源标志物,就可完全证实细菌及细菌活动对烃类生成的贡献。这类生物标志物有:①大量的藿烷类化合物和芳烃中较高含量的四芳藿烷;②丰富的补身烷系列;③C₂₅长链类异戊二烯烷烃及其降解产物则为古细菌或细菌标志物;④不具奇碳数优势而又完整分布的异构和反异构烷烃系列均属细菌蜡的成分;⑤单甲基中间支链烷烃及其同分异构体复合物(即X化合物)系蓝细菌等微生物的生源产物;⑥芳构化脱A-三萜类,芳构化8,14-断一三萜类与A,B环-双芳-五环三萜烷的大量出现,均与奥利烷或羽扇烷受细菌改造作用有关^[10]。

上述细菌生源标志物在百色低熟油中异常地富集,表明其与细菌活动具有密切的相关性。百色盆地第三系百岗组在沉积—成岩作用阶段,在适宜的介质环境条件下,大量陆源有机质的存在,可以为细菌繁衍提供充足的碳源和能源,细菌活动势必导致沉积有机显微组分的降解,加速其原始细胞结构与形态的破坏,即细菌作用结果对陆源有机质进行降解改造,细菌类脂物成分代谢产物的加入可反过来改变陆源有机质的结构,从而引起烃类生源构成的变异。从某种意义上讲,它将会“改良”生烃母质的类型,提高源岩的“腐泥化”程度和生烃潜力,并使有机质热降解或热解聚,脱官能团与加氢生烃反应所需的活动能降低,使之早期生烃,形成低熟油气。这就是百色盆地陆源母质占优势,处于低熟阶段的百岗组烃源岩可以早期生烃,形成的原油自成一种成因类型,不同于下伏富含藻类的那读组原油的内在原因。因此笔者初步认为该低熟油主要形成于偏氧化

环境且富含高等植物的百岗组煤系地层,丰富的高等植物富氢组分和强烈的细菌繁衍与改造促成了百色低熟油的形成。

参 考 文 献

- Huang Difan, et al. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. In: Durand B, Behar F, eds. *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon, Oxford, 1989. 521~529
- Chaffee A L. *Biological Biomarkers in the Sedimentary Record*. Elsevier, 1986. 311~345
- Achari R G, et al. Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis or sporopollenins derived from some pollen exines. *Chem. Geol.*, 1973, 12: 229~234
- Hszai L, et al. Study of aromatic biomarkers in brown coal extract. *Fuel*, 1989, 68: 49~54
- 王培荣, 张泽波, 赵红等. 生物标志物质量色谱图集. 北京: 石油工业出版社, 1993. 57~98
- Simoneit B R T. *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, 1988. 43~99
- Spyckerelle C, et al. Hydrobures aromatiques derive de triterpenec, dans un Schiste bitumineusc. *J. Chem. Res.*, 1977, 3: 801~3 809
- Li, M—W. The Characteristic of coal in Jining. *Org. Geochem.*, 1990, 15: 109~121
- Sinninghe J S. The occurrence and identification of series of organic compounds in oils and sediment extract. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 1: 2 369~2 391
- 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰等. 低熟油气形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社, 1995. 133~194
- Chaffee A L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australia. *Org Geochem* 1988, 12(3): 261~271
- Chaffee A L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australia coals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, 47: 2 141~2 155
- Connan J. The microbial input in carbonate—anhydrite facies of a Sabkha Palaeoenvironment from Guamala; A molecular approach. In: Leythaeuser D, Rullketter J, eds. *Advances in Org Geochemistry*, 1985, Pergamon, Oxford, 1986, 10: 25~50
- Li M—W. The study of polycyclic aromatic in coals, Ph. D. Thesis, University of Melbourne. 1991. 109~123
- 曾凡刚, 王铁冠, 盛国英等. 广西三种褐煤的生物标志物组合特征. *石油与天然气地质*, 1994, 15(2): 141~150

Geochemical Characteristics and Genetic Mechanism of Immature Oils from Baise Basin

Zeng Fangang¹ Tuo Jincai² Li Yuan³ Zhou Shixin² Li Zhenxi²

¹(Geology Department of Beijing University, Beijing 100871)

²(Lanzhou Institute of Geology, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

³(Institute of Geology, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract

The general organic geochemical analyses on several typical immature oils from Baise basin were carried especially on the Bai-5 well immature oil. Their biomarker geochemical characteristics and distribution were been studied in detail, which indicated that higher plant and microbial propagation and bacterial remaking on higher plants are probably main factors that caused the formation of the Tertiary immature oil in Baise Basin.

Key Words Baise basin immature oil biomarker formation mechanism