

文章编号: 1000-0550(2000)03-0480-04

海相碳酸盐岩二苯并噻吩类 化合物成熟度参数研究进展与展望

李景贵

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘要 热成熟度是评价各地质时期沉积盆地烃源岩和油气演化的必要参数。近二十余年国内外研究结果表明,二苯并噻吩系列化合物成熟度参数有望成为高一过成熟阶段海相碳酸盐岩及其油气有效分子成熟度指标。建立高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩二苯并噻吩系列化合物成熟度参数与岩石 R_o (通过沥青反射率或海相镜质体反射率换算) 之间的关系式是目前国内外石油地球化学界尚未解决的问题。该关系式的建立对我国下古生界和中上元古界碳酸盐岩来源之油、气成熟度 R_o 值的确定及油、气/源岩对比研究将提供比较可靠的新方法。对指导我国海相地层油气勘探具有广阔的应用前景。

关键词 碳酸盐岩 高一过成熟阶段 热成熟度参数 二苯并噻吩系列化合物 油、气/源岩对比

第一作者简介 李景贵 男 1942年出生 研究员 油、气有机地球化学

中图分类号 P593.2 **文献标识码** A

1 前言

热成熟度是评价各地质时期沉积盆地烃源岩和油气演化的必要参数。国外富含油气海相碳酸盐岩地层发育时代以中、新生代为主。我国海相碳酸盐岩地层则以古生界特别是以下古生界和中上元古界为主。由于我国古老的海相地层经受了长期且复杂的热力作用,致使我国下古生界和中上元古界碳酸盐岩有机质大都进入高一过成熟阶段。由于这些古老的碳酸盐岩地层缺乏陆源镜质体,加之油、岩中大多数饱和烃和芳烃分子成熟度参数适用范围的局限性,造成我国高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩,特别是高一过成熟阶段碳酸盐岩来源之油气成熟度判识以及油、气/源岩对比的极大困难。结果,在很大程度上影响了碳酸盐岩地层油气勘探决策和部署。因此,对高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩及其油气有效分子成熟度指标急待深入研究。

我国下古生界和中上元古界高一过成熟阶段碳酸盐岩地层虽不含镜质体,但研究表明岩石中固体沥青反射率和镜质体反射率有较好的相关关系。研究也表明海相岩石中普遍存在海相镜质体,并且,在烃源岩成熟度判识中,海相镜质体反射率优于沥青反射率。因此,目前可根据岩石中的沥青反射率(R_b)或海相镜质体反射率(R_o^M)换算成镜质体反射率等方法^[1]来确定

高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩成熟度 R_o 值。

众所周知,生标分子成熟度参数可用于研究烃源岩,特别是油气的成熟度。因此,可以通过选择适宜的分子成熟度指标研究高一过成熟阶段碳酸盐岩及其油气的成熟度。但如上所述,大多数生标分子成熟度参数已不适合于高一过成熟阶段。国内外二十余年研究结果表明,并不是所有的分子成熟度指标都毫无例外地不适合高一过成熟阶段,仍有个别的分子成熟度指标有可能适用于高一过成熟阶段碳酸盐岩及其油气成熟度研究。如芳烃馏分噻吩有机硫化物中的二苯并噻吩系列化合物成熟度参数:甲基二苯并噻吩比值(4-MDBT/1-MDBT)、二甲基二苯并噻吩比值(2,4-DMDBT/1,4-DMDBT; 4,6-DMDBT/1,4-DMDBT)和三甲基二苯并噻吩比值等。

2 常用海相碳酸盐岩分子成熟度参数的局限性

已往研究表明多数饱和烃和芳烃馏分常用分子成熟度参数不适合高一过成熟阶段碳酸盐岩及油气成熟度研究。

2.1 甾萜异构化比值

C_{31} 甾烷和 C_{29} 甾烷的甾萜异构化比值在生油主峰前($R_o < 1.0\%$)已达平衡值,不适合高一过成熟阶段碳酸盐岩及油气成熟度研究^[2]。

2.2 双金刚烷指标

“八五”期间看好的双金刚烷指标经“九五”攻关研究发现,当岩石 $R_o > 2.0\%$ 时,双金刚烷指标和埋深及 R_o 值均不具线性变化关系(如陕甘宁盆地中部气田下奥陶统马五段)^[3,4],并在更高演化阶段双金刚烷类化合物消失(如威远气田震旦系灯影组)^①。可见,双金刚烷指标至少不能用于过成熟阶段($R_o > 2.0\%$)碳酸盐岩成熟度研究。

2.3 萘系列化合物参数

在芳烃馏分中,萘系列化合物分子量低,易运移,也易于造成样品制备过程中的蒸发损失。因此,该系列化合物在成熟度高的地层中并不是都普遍存在的。据王有孝等研究^[5]在 $R_o > 2.0\%$ 的煤样中不存在萘系列化合物。在我们研究过的华北北部太行山区河北曲阳和华北南部淮北、淮南地区震旦系、寒武系和奥陶系共 13 个碳酸盐岩岩石样品中均未检出该系列化合物。因此,萘系列化合物成熟度参数(如 MNR、DNR 和 TNR)不适宜高一过成熟阶段碳酸盐岩成熟度研究。

2.4 联苯系列化合物参数

据王有孝^[5]等研究在煤样中当 $R_o = 0.8\%$ 时就已达平衡值。或由于联苯两环之间 C—C 键断裂,或由于转变成其它多环芳烃化合物,联苯系列化合物在成熟度高的地层中也并不是都普遍存在的。在 $R_o > 2.0\%$ 的煤样中也不存在联苯系列化合物^[5]。我们研究过的华北北部和南部地区震旦系、寒武系和奥陶系 13 个碳酸盐岩样品中也均未发现该系列化合物^②。因此,联苯系列化合物成熟度参数(β -MBi/ α -MBi)也不能用于高一过成熟阶段碳酸盐岩成熟度研究。

2.5 甲基菲指数

在高一过成熟阶段的碳酸盐岩和原油中均能检出丰富而完整的菲系列化合物。但用做成熟度参数的甲基菲指数(MPI₁)当 $R_o > 1.35\%$ 时,比值发生逆转^[6]。在我们研究过的华北地区震旦系、寒武系和奥陶系碳酸盐岩烃源岩中也发现这种逆转现象。如在河北曲阳地区随岩石时代变老, MPI₁ 变化顺序为 0.78→0.69→0.68。在淮北、淮南地区随地层时代变老 MPI₁ 变化顺序为 0.98→0.70→0.67^②。因此, MPI₁ 也不能用于高一过成熟阶段碳酸盐岩特别是原油的成熟度研究。

3 高一过成熟阶段碳酸盐岩及油气成熟度指标研究

据国内外二十余年的研究发现二苯并噻吩系列化合物成熟度参数有望成为高一过成熟阶段碳酸盐

岩及其油气有效分子成熟度指标。

3.1 二苯并噻吩系列化合物成熟度参数随埋深增高而增大

1984 年, Hughes^[7] 研究发现美国 Alabama 州 Smackover 储层上侏罗统碳酸盐岩来源的油随埋深的增加,热动力学不稳定的苯并噻吩消失了;随埋深的增加,甲基二苯并噻吩热动力学最稳定的 β -取代异构体—4-甲基二苯并噻吩相对丰度变大,而不稳定的 α -取代异构体—1-甲基二苯并噻吩相对丰度变小。致使甲基二苯并噻吩比值(4-MDBT/1-MDBT)变大;同时随埋深的增加,二甲基二苯并噻吩中热力学稳定的 4,6-二甲基二苯并噻吩异构体相对丰度增高,而不稳定的 1,4-二甲基二苯并噻吩相对丰度变小。致使二甲基二苯并噻吩比值(4,6-DMDBT/1,4-DMDBT)变大。Ho 等^[8]研究不同成熟度原油硫化物分布时也发现了与此相同的规律。

3.2 热演化程度对二苯并噻吩系列化合物成熟度参数的影响

Chakhmakhchev 等^[9]研究了前苏联(包括现俄罗斯和哈萨克斯坦)8 个沉积盆地从下古生界志留系至新生界第三系每个地质时代并包括了不同源岩类型和各种有机相(碳酸盐岩台地、海洋、沿岸海洋、三角洲和陆相)从低熟到高熟的 64 个油样(其中 18 个为凝析油和轻质油)中噻吩硫化物的分布。结果发现甲基二苯并噻吩比值(4-MDBT/1-MDBT)、二甲基二苯并噻吩比值(4,6-DMDBT/1,4-DMDBT、2,4-DMDBT/1,4-DMDBT)和三甲基二苯并噻吩比值(Peak³/Peak⁵)均随原油成熟度增高而变大,并且这四个参数之间相关性很好。尽管 64 个油样源岩类型和有机相差别很大,但这些样品二苯并噻吩系列化合物成熟度参数随原油成熟度的增加却都表现出类似的行为。

墨西哥湾 Surestes 盆地的 Sanda de Campeche 近海区的上侏罗统提通阶(Tithonian)海相油源岩由不同的岩相组成(页岩、灰岩、泥灰岩)。但二苯并噻吩系列化合物各成熟度参数(MDR¹、MDR²、3、MDR⁴、MDR、MDR' 和 EDR')都随岩石 R_o 值(0.35%~1.29% R_o)的变化而变化^[10]。

在我们对塔里木三种不同沉积环境来源原油的研究中也发现热演化程度是二苯并噻吩类化合物成熟度参数变化的主要控制因素。如在 T—J(Y_m⁹)(陆相)、

① 李景贵,张谦,崔明中等.高、过成熟阶段碳酸盐岩有机质赋存形式及成烃机理,“九五”国家天然气攻关成果报告,中科院兰州地质研究所,1998.1~52。

② 范璞,李景贵,张柏生等.华北地区太行山、太康南两剖面中上元古界—下古生界烃源岩研究,中科院兰州地质研究所,1995.1~46。

C(Q1)(海陆交互相)和 $\in -O_1(Y_m^2)$ (海相)三种不同沉积环境来源的原油中,随时代变老,成熟度增高,表示甲基重排程度的甲基二苯并噻吩比值(4-MDBT/1-MDBT)变大(2.40→3.65→4.00);随时代变老,成熟度增高,表示甲基化程度的参数(Σ MDBT/DBT)值也变大(1.33→1.64→3.13)^①

以上国内外研究结果表明,影响油和源岩中噻吩有机硫化物组成和相对分布的主要因素不是沉积环境,而是热演化程度。Hughes(1984)^[7]提出的典型碳酸盐岩来源油有机硫化物的区别特征只是代表低成熟阶段碳酸盐岩及其原油噻吩有机硫化物的一种分布形式。随成熟度的增高,碳酸盐岩原油及其源岩噻吩有机硫化物的分布面貌将会发生系统的变化。

3.3 下古生界和中上元古界碳酸盐岩及原油中普遍含有二苯并噻吩系列化合物

由于对称的分子结构,二苯并噻吩类化合物具有高度的热稳定性和抗微生物降解性^[11]。所以,如前所述该系列化合物在新生界第三系至下古生界(寒武系)各时代地层及原油中均有分布^[7~10]^②。并且在下古生界高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩及原油中含量仍相当丰富,如塔里木盆地寒武—奥陶系。我们在华北北部和南部下古生界寒武—奥陶系甚至中上元古界震旦系(淮南煤矿白鹤山震旦系九里桥组)碳酸盐岩地层中也检测出了丰富的二苯并噻吩系列化合物^②。并且发现在这些地层中随时代变老,二苯并噻吩各甲基取代系列丰度依次增强(TMDBTs > DMBTs > MDBTs),说明热应力引起的二苯并噻吩甲基化作用在最古老的震旦系碳酸盐岩沉积地层中仍在进行。

二苯并噻吩系列化合物在下古生界和中上元古界海相碳酸盐岩地层及原油中的广泛分布及其随地质时代变老,成熟度增高,甲基重排和甲基化作用的持续进行,为该化合物成熟度参数有望成为高、过成熟阶段碳酸盐岩及其油气有效分子成熟度指标,奠定基础。

4 二苯并噻吩类化合物成熟度参数研究展望及意义

二苯并噻吩系列化合物具有高度的抗热力和生物破坏的能力,在新老各时代原油(含凝析油和轻质油)和地层(第三系→震旦系)中均有广泛分布,并且对热应力表现出高度的、持续的灵敏性。所以二苯并噻吩系列化合物成熟度参数可弥补其它饱和烃和芳烃馏分中常用的成熟度参数不适合高一过成熟阶段的局限性,二苯并噻吩系列化合物成熟度参数可以提供极宽范围的成熟度信息。这正是该类化合物成熟度参数有望作为我国下古生界和中上元古界高一过成熟阶段碳

酸盐岩及其油气热演化程度衡量标尺的依据。

建立高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩二苯并噻吩系列化合物成熟度参数(4-MDBT/1-MDBT; 2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT; 4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT等)与 R_o 之间的关系式是目前国内外石油地球化学界尚未解决的问题。该关系式的建立对我国下古生界和中上元古界碳酸盐岩地层的油/油、油/源岩对比研究,毫无疑问具有重要意义。推断在天然气的重烃组分中也可能存在二苯并噻吩系列化合物。该关系式的建立对我国下古生界和中上元古界碳酸盐岩成因天然气的气/气、气/源岩对比研究也具有重要意义。

5 结语

综上所述,高一过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩二苯并噻吩系列化合物成熟度参数与岩石 R_o 之间关系式的建立,对我国下古生界和中上元古界碳酸盐岩成因的石油和天然气的成熟度 R_o 值的确定及油、气/源岩对比研究将提供比较可靠的新方法。因此,该关系式的建立对指导我国海相油气勘探具有广阔和光明的应用前景。

参 考 文 献

- 1 刘德汉,史继扬,郑旭明. 高演化碳酸盐岩的地球化学特征及非常规评价方法的探讨[J]. 天然气工业, 1994, 14: 62~66
- 2 Peters K, Woldowan J. The biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993
- 3 李景贵,崔明中,张谦等. 双金刚烷指标作为下古生界高一过成熟阶段碳酸盐岩成熟度衡量标尺的讨论[J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(2): 83~85
- 4 Li Jinggui, Paul Philp, Cui Mingzhong. Methyl diamantane index (MDI) as a maturity parameter for Lower Palaeozoic carbonate rocks at high maturity and over maturity[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(4): 267~272
- 5 王有孝,沈平,程学惠等. 煤成烃演化特征——烷烃和芳烃. 中科院兰州地质所生物、气体开放室研究年报[C]. 兰州:甘肃科技出版社, 1987. 79~89
- 6 Radke M, Welte D H. The methyl phenanthrene Index (MPI): a maturity parameters based on aromatic hydrocarbons. In: (Bjoroy M ed. et al.). Advances in Organic Geochemistry[J]. 1981 1983. 504~512
- 7 Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In

① 范璞,李景贵,张柏生等. 塔里木盆地与唐山地区早古生代碳酸盐岩烃类生成与演化对比研究(85-101-01-04). 中科院兰州地质研究所, 1994. 1~80.

② 李景贵,张谦,崔明中等. 高、过成熟阶段碳酸盐岩有机质赋存形式及成烃机理. "九五"国家天然气攻关成果报告, 中科院兰州地质研究所, 1998. 1~52.

- Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks [C]. AAPG Stud. Geol., 1984, 18, 181~196
- 8 Ho T Y, Rogers M P, Durshel H V. Evolution of sulfur compounds in crude oils[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58, 2: 338~2 348
- 9 Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7): 483~490
- 10 Santamaria O D, Horsfield B, Di Primio R, et al. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Santa de Campeche, Mexico[J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(7-8): 423~439
- 11 Milner C W D, Rogers M A, Evans C R, et al. Petroleum transformation in reservoirs[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7: 101~153

Research Development and Prospect of Maturity Parameters of Methylated Dibenzothiophenes in Marine Carbonate Rocks

LI Jing-gui

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

Abstract

Thermal maturity is a necessary parameter in assessing source rocks and evolution of oils and gases in sedimentary basins. It is shown from the investigations of over the past twenty years that the maturity parameters of methylated dibenzothiophenes are expected to be the efficient molecular maturity indices of marine carbonate source rocks and their oils or gases at high and overmature stages. It has been an unsolved problem up to now to create relationship between methylated dibenzothiophene maturity parameters and R_o values of carbonate source rocks (converted from solid bitumen reflectance $-R_b$, or marine vitrinite reflectance $-R_o^M$) at high and overmature stages. The creation of the above relationship will provide a more reliable new method for calculation of oils and gases R_o values, as well as for oil-source or gas-source correlation of Lower Palaeozoic and Middle-Upper Proterozoic carbonate source rocks. Therefore, it has broader and brighter application prospects in guiding future oils and gases exploration of marine strata in china.

Key words carbonate source rocks high and overmature stages thermal maturity parameter dibenzothiophenes oil-source or gas-source correlation