

文章编号 :1000-0550(2001)02-0287-06

藏北高原双湖地区中侏罗统海相油页岩生物标志化合物分布特征及其意义^①

林金辉¹ 伊海生² 李 勇² 王成善² 彭平安³

(成都理工学院测试中心 成都 610059) (成都理工学院沉积所 成都 610059)

(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘 要 重点报道了藏北双湖地区中侏罗统海相油页岩的生物标志化合物特征,首次在该层位油页岩中检出丰富的正烷烃、类异戊二烯烷烃、萜类化合物及甾类化合物。正烷烃图谱呈单峰形, nC_{15} 、 nC_{16} 或 nC_{17} 为主峰碳,轻烃组份占有绝对优势, OEP 值 0.93 ~ 1.01, 无明显的奇偶碳数优势分布, P_1/Ph 值为 0.77 ~ 1.59, 在剖面序列中呈波动分布, 显示弱植烷优势或姥鲛烷优势, 藿烷以 C_{30} 占优势, 萜烷相对丰度五环三萜烷 > 三环萜烷 > 四环萜烷, 规则甾烷 $\Sigma(C_{27} + C_{28}) > \Sigma C_{29}$, $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$ 值为 0.79 ~ 1.20, 在剖面序列中下部 C_{27} 甾烷略占优势, 上部 C_{29} 甾烷略占优势, 重排甾烷 $C_{27}/$ 规则甾烷 C_{27} 值为 0.51 ~ 3.63, 在剖面序列中具有显著的波动性, 同时检出了少量孕甾烷和 4-甲基甾烷。有机质母质构成中, 既有丰富的藻类等低等水生生物, 可能还有一定比例陆生高等植物输入混合的特点。油页岩处于成熟阶段, 整个油页岩剖面序列具有一致的热演化程度。剖面中部油页岩具有极高的原始生产力, 氧化—还原条件也是控制油页岩 TOC 和沥青“ A ”含量在剖面垂向变化的重要因素。

关键词 生物标志化合物 有机质成熟度 沉积环境 海相油页岩 中侏罗统 藏北双湖

第一作者简介 林金辉 男 1966 年出生 副教授 地球化学

中图分类号 TE122.1+13 P593 **文献标识码** A

青藏高原是地球上最独特的地理单元, 具有我国已知最完整的古生界和中新生界海相沉积地层, 有许多潜在的油气勘探层位。近年来, 随着区域地质调查和科学考察的深入, 相继报导了一系列油页岩和油苗点的发现, 成为盆地含油气评价的重要线索。初步统计已发现的油页岩点 11 个, 分布范围大致为北纬 30° ~ 36° 之间。海相层仅见羌塘双湖地区, 其余皆为陆相沉积。迄今为止对这些油页岩仅有野外的产状描述和初步测试, 尚未进行系统的研究。本文拟以藏北双湖地区中侏罗统海相油页岩剖面为研究材料, 是基于其富含极高的有机碳和可溶烃类组分, 且在我国海相油页岩也十分罕见。作者重点对采自剖面序列中 8 个油页岩样进行可溶有机质抽提, 并对其饱和烃馏分进行了色—质联用(GC—MS)分析, 首次在该层位中检出丰富的生物标志化合物, 并探讨了生物标志化合物的来源及其地质意义。

1 样品及实验方法

藏北双湖地区油页岩剖面序列中, 岩性可明显分为三套: 下部为石膏层, 中部为油页岩与灰岩、泥岩不

等厚互层, 上部为泥灰岩与泥岩不等厚互层。据野外观察, 油页岩呈棕黑色, 以极薄的叶片状产出, 显示平坦而连续的水平纹层, 单层厚度 0.2 ~ 2.0 m, 累计厚度达 47.38 m。剖面示意图、样品位置及基础地球化学数据见表 1。

样品有机质抽提按常规有机地球化学方法进行。80 目岩样进行索氏抽提 78 小时, 用石油醚沉淀沥青质, 族组分分离用硅胶、氧化铝色层柱, 正己烷、苯、无水乙醇作冲洗剂, 得饱和烃、芳烃和非烃。用 GC—MS 对饱和烃作测试分析。实验条件: Platform II 色谱—质谱仪, 离子源温度 180 °C, 电子能量 70eV, HP—5 石英弹性毛细管色谱柱(50m × 0.32mm × 0.17mm), 分别以 8 °C/min 和 3 °C/min 速度, 从 60 °C 程序升温至 100 °C 和从 120 °C 程序升温至 300 °C。

2 生物标志化合物分布特征及来源

GC—MS 分析结果表明, 8 个油页岩中均检出了丰富的正烷烃, 类异戊二烯烷烃、萜类化合物和甾类化合物(图 1、2 表 2)。

2.1 正烷烃

① 国家重点基础研究发展计划项目“青藏高原形成演化及其环境、资源效应”(编号:G1998040801-5)和有机地球化学国家重点实验室项目(编号: OGL-9703)联合资助

收稿日期: 2000-05-09

剖面序列中不同油页岩样品均检出具有相似分布特征的正烷烃系列,在GC谱图上呈典型的单峰型分布,具有低碳数优势,主峰碳数为 nC_{15} 、 nC_{16} 或 nC_{17} 。 nC_{17}/nC_{31} 、 $\sum C_{21}^-/\sum C_{22}^+$ 分别为5.51~33.0和1.63~8.80,显示轻烃组分占有绝对优势,代表丰富的藻类输入。OEP值0.93~1.01,接近于平衡值1.0,无明显的奇偶碳数优势分布。

2.2 类异戊二烯烷烃

所有样品均检出丰富的类异戊二烯烷烃,其中最丰富且最重要的是姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)。Pr/Ph比值为0.77~1.59,在剖面序列中呈波动分布,剖面中部(S_{11} 、 S_{13} 、 S_{19})具有弱的植烷优势,而剖面下部(S_4 、 S_8)和上部(S_{23} 、 S_{26} 、 S_{28})具有姥鲛烷优势。Pr/ nC_{17} 、Ph/ nC_{18} 分别为0.24~0.83和0.28~0.65,均小于1.0,在剖面序列中无明显变化规律,但总体上自剖面下部至上部有渐增的趋势。

2.3 萜类化合物

油页岩中检出明显的藿烷系列(五环三萜类化合物)、三环萜烷和少量四环萜烷,其相对丰度五环三萜烷>三环萜烷>四环萜烷。五环三萜烷碳数分布范围

$C_{27} \sim C_{35}$ 均以 C_{30} 藿烷成分占优势;三环萜烷碳数分布较宽,为 $C_{19} \sim C_{30}$,以 C_{21} 为主峰碳。未检出代表典型陆源输入的奥利烷和羽扇烷,在m/z213图谱上也未检出具海松烷和松香烷骨架结构的代表陆源高等植物输入的三环二萜烷,反映了低等水生生物输入的特点。

2.4 甾类化合物

油页岩中检出的甾类化合物主要成分为规则甾烷($C_{27} \sim C_{29}$)及重排甾烷($C_{27} \sim C_{29}$),其次为孕甾烷(C_{21} 、 C_{22})和少量4-甲基甾烷。规则甾烷 $C_{27} \sim C_{28} \sim C_{29}$ 呈“V”字型分布, $\sum(C_{27} + C_{28}) > \sum C_{29}$, $\sum C_{27}/\sum C_{29}$ 为0.79~1.20,在剖面序列中下部(S_4 、 S_8 、 S_{11} 、 S_{19}) C_{27} 甾烷略占优势,而上部(S_{23} 、 S_{26} 、 S_{28}) C_{29} 甾烷略占优势。国内外的大量研究业已证明,对于中新世沉积地层, C_{27} 和 C_{29} 原生甾烷的相对丰度仍是一项反映有机质生源构成的良好参数,可见双湖海相油页岩的有机母质构成中,既有丰富的低等水生生物,可能还有一定比例陆生高等植物输入混合的特点。重排甾烷 C_{27} 规则甾烷 C_{27} 比值为0.51~3.63,在剖面序列中具有显著的波动性,中部(S_{11} 、 S_{13} 、 S_{19})小于1.0,下部 S_4 、

表1 双湖地区海相油页岩基础地球化学数据

Table 1 Geochemical data of the oil shales of marine origin from the Shuanghu area

剖面示意图	样品号	TOC/%	沥青“A” / $\times 10^{-6}$	总烃 / $\times 10^{-6}$	沥青“A”族组成/%				总烃/TOC /%	饱和烃/芳烃
					饱和烃	芳烃	非烃	沥青质		
	S_{28}	2.79	2 832	1 496	33.46	19.38	38.36	8.57	5.36	1.73
	S_{26}	6.26	4 716	2 431	28.34	23.21	43.49	5.13	3.88	1.22
	S_{23}	9.61	7 550	3 921	23.65	28.28	33.89	14.14	4.08	0.84
	S_{19}	26.12	18 707	2 198	3.21	8.54	18.06	48.23	0.84	0.38
	S_{13}	13.74	12 878	5 272	9.52	31.42	34.99	23.80	3.84	0.31
	S_{11}	5.63	3 056	1 142	8.67	28.69	40.49	21.80	2.03	0.30
	S_8	3.47	2563	1 468	39.80	17.47	37.62	4.85	4.23	2.28
	S_4	1.87	608	312	34.72	16.59	43.27	4.92	1.67	2.09

表2 双湖地区油页岩生物标志化合物参数

Table 2 Geochemical parameters of biomarkers of oil shales from the Shuanghu area

样品号	正烷烃				类异戊二烯烷烃			甾烷	
	主峰碳数	OEP	nC_{17}/nC_{31}	$\frac{\sum C_{21}^-}{\sum C_{22}^+}$	$\frac{Pr}{Ph}$	$\frac{Pr}{nC_{17}}$	$\frac{Ph}{nC_{18}}$	$\frac{\sum C_{27}}{\sum C_{29}}$	重排/规则 $\frac{\sum C_{27}}{\sum C_{27}}$
S_{28}	nC_{15}	0.99	6.34	2.14	1.52	0.83	0.65	0.79	1.35
S_{26}	nC_{17}	1.01	12.85	2.57	1.54	0.57	0.45	0.90	1.37
S_{23}	nC_{15}	0.98	21.6	4.71	1.59	0.62	0.51	0.95	1.34
S_{19}	nC_{16}	0.95	20.3	5.59	0.90	0.31	0.43	1.20	0.51
S_{13}	nC_{15}	1.00	33.0	8.80	0.86	0.24	0.40	0.91	0.58
S_{11}	nC_{16}	0.96	16.48	4.74	0.77	0.34	0.60	1.11	0.93
S_8	nC_{16}	0.93	12.0	3.04	1.53	0.35	0.28	1.18	3.65
S_4	nC_{17}	0.90	5.51	1.63	1.22	0.42	0.35	1.04	2.96

$C_{29} \alpha\alpha\alpha / (20S + 20R)$ 、 $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ 分别为 0.58 ~ 0.60、0.35 ~ 0.43 和 0.43 ~ 0.54 (表 3) 均显示了油页岩已达到成熟阶段, 这与它们的 T_{max} (435 ~ 459 °C) 和 R_o (0.88% ~ 1.26%) 等参数显示结果是一致的。表 3 和图 2 同时显示, 上述有机质成熟度参数在油页岩剖面序列中均无明显的变化, 说明整个油页岩剖面具有一致的热演化程度。

4 生物标志化合物的地质意义

4.1 指示沉积环境的意义

地层中的姥鲛烷及植烷的前身是植醇, 植醇通过氧化形成姥鲛烷, 通过还原形成植烷, Pr/Ph 可很好地

反映成岩环境的氧化还原条件。双湖油页岩剖面序列中部 (S_{11} 、 S_{13} 、 S_{19}) Pr/Ph 为 0.77 ~ 0.90, 反映了弱还原沉积环境; 下部 (S_4 、 S_8) 和上部 (S_{23} 、 S_{26} 、 S_{28}) Pr/Ph 为 1.22 ~ 1.59, 显示了弱氧化的沉积环境。剖面序列中 Pr/Ph 的这种波动特征, 显示了油页岩沉积环境的差异, 而并非由埋藏深度和热演化程度引起的, 因为整个油页岩剖面具有一致的热演化程度。

重排甾烷 ΣC_{27} / 规则甾烷 ΣC_{27} 也是指示沉积环境的一个重要参数, 一般认为, 随有机质成熟度的增加, 重排甾烷会不断增多。如前所述, 双湖油页岩剖面序列中重排甾烷 ΣC_{27} / 规则甾烷 ΣC_{27} 呈波动现象, 出现随埋深减少的逆转现象, 可见重排甾烷的形成并非完

表 3 双湖油页岩有机质成熟度参数表

Table 3 Parameters of organic matter maturity of oil shales from the Shuanghu area

样品号	$C_{31} \alpha\beta / (22S + 22R)$	$C_{29} \alpha\alpha\alpha / (20R + 20S)$	$C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$	$T_{max}/^{\circ}C$	$R_o/\%$
S_{28}	0.59	0.42	0.43	436	1.06
S_{26}	0.59	0.43	0.45	439	0.99
S_{23}	0.58	0.43	0.49	435	0.88
S_{19}	0.59	0.35	0.49	439	1.26
S_{13}	0.58	0.43	0.54	440	1.06
S_{11}	0.58	0.43	0.54	440	0.93
S_8	0.59	0.41	0.50	436	1.00
S_4	0.60	0.41	0.52	437	0.98

全由热演化所控制, 通过重排甾烷 ΣC_{27} / 规则甾烷 ΣC_{27} 与 Pr/Ph 的相关分析 (图 3), 两者具有极好的相关性。说明氧化—还原环境是决定重排甾烷形成的一个重要因素。在还原环境中不利于它的形成, 而在氧化环境中易于该类化合物的形成, 即成岩作用早期阶段的氧化还原环境可能控制重排甾烷和规则甾烷先质物的相对含量。

γ -蜡烷的相对含量能指示水体盐度, 随着水体盐度增加, γ -蜡烷有增加的趋势。双湖油页岩中 γ -蜡烷普遍存在, 但相对含量较低, γ -蜡烷 / $\alpha\beta C_{30} hop$ 均小于 0.2, 反映了油页岩沉积时水体盐度正常。

4.2 指示有机质保存潜力的意义

在剖面序列中, 油页岩的 TOC 和沥青“ A ”含量具有明显的垂向波动现象, 剖面中部油页岩具有极高的 TOC 和沥青“ A ”含量, 如 S_{19} 油页岩 TOC 达 26.12%, 沥青“ A ”含量达 18.707×10^{-6} , $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 -24.3% ; 而剖面下部和上部油页岩的 TOC 和沥青“ A ”含量明显下降, 如剖面下部 S_4 油页岩和上部 S_{28} 油页岩的 TOC 分别为 1.87% 和 2.79%, 沥青“ A ”分别为 608×10^{-6} 和 2.832×10^{-6} , $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 -26.1% 。较中部油页岩

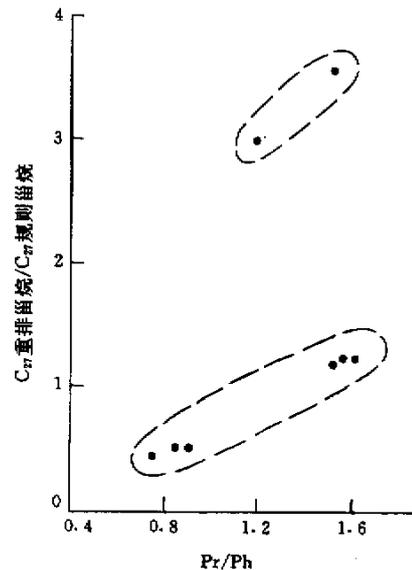


图 3 双湖油页岩中重排甾烷/规则甾烷与 Pr/Ph 相关图

Fig. 3 Correlation plot of diasteranes / sterane vs. Pr/Ph of oil shales from the Shuanghu area

岩的轻, 显示剖面中部油页岩具有极高的原始生产力, 同时也说明了剖面序列中氧化—还原条件也是控制油

页岩 TOC 和沥青“ A ”含量在垂向上变化波动的重要因素。

5 结 论

(1) 藏北双湖地区海相油页岩富含正烷烃、类异戊二烯烷烃、萜类化合物和甾类化合物。正烷烃具有低碳数优势,轻烃组分占有绝对优势, OEP 值接近于 1.0, Pr/Ph 值为 0.77 ~ 1.59, 显示弱植烷优势或姥鲛烷优势,在剖面序列中呈波动分布,萜烷丰度顺序为五环三萜烷 > 三环萜烷 > 四环萜烷;甾烷主要为规则甾烷和重排甾烷,其次为孕甾烷和少量 4-甲基甾烷。规则甾烷 $(\Sigma C_{27} + C_{28}) > \Sigma C_{29}$, $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$ 为 0.79 ~ 1.20, 显示弱的 C_{27} 甾烷优势或弱 C_{29} 甾烷优势;重排甾烷 C_{27} /规则甾烷 C_{27} 值为 0.51 ~ 3.63, 在剖面序列中具有显著的波动性。

(2) 生物标志化合物参数显示,双湖海相油页岩的有机母质构成中,既有丰富的藻类等低等水生生物,可能还有一定比例陆生高等植物输入混合的特点。

(3) 有机质成熟度参数显示,双湖海相油页岩处于成熟阶段,且整个油页岩剖面序列具有一致的热演化程度。

(4) 生物标志化合物参数 Pr/Ph 和重排甾烷 C_{27} /规则甾烷 C_{29} 显示了剖面序列中部油页岩为弱还原沉积环境,下部和上部油页岩为弱氧化沉积环境。

(5) 剖面中部油页岩具有极高的原始生产力,氧化—还原条件也是控制油页岩 TOC 和沥青“ A ”含量在剖面垂向变化的重要因素。

参 考 文 献

1 傅家谟,盛国英等.应用生物标志化合物参数判识古沉积环境[J].地球化学,1991,1:1~12
2 范善发,周中毅等.百色盆地中三叠统生油评价和油源对比[J].石

油与天然气地质,1991,3:251~259

- 3 潘长春,杨坚强.准噶尔盆地砂岩储集岩生物标志化合物特征及其意义[J].地球化学,1997,5:82~90
4 朱扬明,张春明等.沉积环境的氧化还原性对重排甾烷形成的作用[J].沉积学报,1997,4:103~108
5 刘洛夫,王春江等.大港油田奥陶系碳酸盐岩生物标志化合物地球化学特征[J].沉积学报,1997,3:78~83
6 许环宏,张忠英等.贵州三都早奥陶世同高组下燕高页岩段的生物标志化合物[J].沉积学报,1997,3:72~77
7 李任伟,李哲等.分子化学指标在中国东部盆地古环境分析中的应用[J].沉积学报,1988,4:108~118
8 黄第藩,张大江等.论 4-甲基甾烷和孕甾烷的成因[J].石油勘探与开发,1989,3:8~15
9 Farrimond P, Eglinton G, Brassell S C. The Cenomanian/Turonian anoxic event in Europe: an organic geochemical study[J]. Marine and Petroleum Geology, 1990, 7: 75 ~ 87
10 Farrimond P, Stoddart D P, Jenkyns H C. An organic geochemical profile of the Toarcian anoxic event in northern Italy[J]. Chemical Geology, 1994, 111: 17 ~ 23
11 Mello M R, Koutsoukos E A M, et al. Late Cretaceous anoxic events in the Brazilian continental margin[J]. Org. Geochem., 1989, 14: 529 ~ 542
12 Brassell S C, Eglinton G, Howell V J. Palaeoenvironmental assessment of organic of marine organic-rich sediments using molecular organic geochemistry[A]. In: Brooks J, Fleet A J, eds. Marine petroleum source rocks [C]. Geological Society Special Publications, 1987, 26: 79 ~ 98
13 Brassell S C, Eglinton G, Maxwell J R, Philp R P. Natural background of alkanes in the aquatic environment[A]. In: Hutzinger O, et al, eds. Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects[C]. Oxford: Pergamon Press, 1978. 69 ~ 86
14 Grantham P J. The occurrence of unusual C_{27} and C_{29} sterane predominances in two types of Om crude oil[J]. Organic Geochemistry, 1986, 9: 1 ~ 10
15 Grantham P J, Posthumal J, DeGroot K. Variation and significance of the C_{27} and C_{28} triterpane content of a North Sea core and various North Sea crude oils[A]. In: Douglas A G, Maxwell J R, eds. Advances in Organic Geochemistry 1979[C]. New York: Pergamon Press, 1980. 29 ~ 38
16 Petes K. E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17: 47 ~ 61

Characteristics of Biomarker Compounds and Its Implication of Middle Jurassic Oil Shale Sequence in Shuanghu Area , Northern Tibet Plateau

LIN Jin-hui¹ YI Hai-sheng² LI Yong² WANG Cheng-shan² PENG Ping-an³

¹(Testing and Analyzing Centre , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059)

² Institute of Sedimentology , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059)

³ Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640)

Abstract

Abundant biomarkers , including n-alkanes , isoprenoid , steranes and terpanes , have been detected by GC—MS from the middle Jurassic oil shales in the Shuanghu area , northern Tibet plateau. N-alkanes contain carbon number nC_{12} - nC_{35} with a relatively wide range nC_{15} , nC_{16} or nC_{17} as the highest peak. Examination of the relative abundance show a dominance of low carbon molecular components in the n-alkane. Pr/Ph ratio in oil shales range from 0.77 to 1.59 , and it fluctuates in the vertical section. The upper and lower part of the oil shales have slight predominance of pristane , whereas phytane dominates in the middle part of the oil shale sequence. C_{30} -hopane is the most abundant in the hopane series. According to the relatively abundance , pentacyclic triterpane > tricyclic terpane > quartcyclic terpane. Sterane $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$ ratio ranges from 0.79 to 1.20 , and $\Sigma (C_{27} + C_{28}) > \Sigma C_{29}$. The carbon number distribution of the steranes show a slight predominance of C_{27} components over C_{29} in the lower part of the oil shales and a slight dominance of C_{29} component over C_{27} in the upper part of the oil shales sequence. C_{27} -diasterane/ C_{27} -sterane ratio range from 0.51 to 3.63 , which also fluctuate in the vertical section. It indicates organic matter of algal origin , with proper ratio contribution from terrestrial sources. The organic matter in the oil shales is mature. Different Pr/Ph and C_{27} -diasteranes/ C_{27} -steranes proved especially useful in assessing variation in depositional environment and recognizing preservation potential of the organic matter.

Key words biomarkers organic matter maturity depositional environment oil shales of marine origin middle Jurassic Shuanghu area northern Tibet Plateau