

文章编号: 1000-0550(2007)05-0800-08

盐湖相低演化烃源岩的生烃机理及生物标志物演化特征 ——沥青“*A*”热模拟

孟仟祥 孙敏卓 房 嫒 王作栋 王国仓 徐 茵

(中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

摘 要 柴达木盆地盐湖相低演化烃源岩沥青“*A*”的热模拟研究表明:在热作用下其排烃高峰在热模拟温度较低区间 220~270°C,且以非烃和沥青质相对丰度最高为特征。沥青“*A*”在由未熟—低熟—成熟的演化过程中,各系列生物标志物的成熟速率不同,表现为正构烷烃>藿烷>甾烷。非烃和沥青质中含杂原子的极性化合物在热模拟温度 300°C 后开始大量发生脱羟基、脱羧基、脱羰基及链断裂反应。沉积有机质在低演化阶段甾烷 $C_{29}-\beta\beta$ ($\beta\beta+\alpha\alpha$) 值异常高表明该地区细菌微生物发育。柴达木盆地低演化烃源岩在较低温度区间大量排烃,是细菌微生物对沉积有机质改造后其活化能大大降低所致。

关键词 化烃源岩 热模拟 生烃机理 生物标志物

第一作者简介 孟仟祥 男 1947 年出生 研究员 有机地球化学 E-mail: mengqx@lzh.ac.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

许多学者对柴达木盆地盐湖相烃源岩热模拟的生烃、排烃机理、生烃量均做过较详细的研究,认为柴达木盆地第三系源岩以有机质丰度低、烃转换率较高,而柴西油气勘探证实存在未熟、低熟和成熟原油,其中以低熟油为主的特征^[1~3]。研究者主要认为可能是生烃母质及咸水湖相环境使这类低演化烃源岩可以早期排烃。本文以柴西七个泉油田,七 26 井(E_3^2)低演化烃源岩的索式抽提沥青“*A*”为生、排烃模拟对象做了较详细的研究,认为该区成烃古环境细菌微生物发育,并对烃源岩有机质进行了较强的改造,致使其有机质的活化能大大降低,促使这类源岩在低演化阶段大量排烃,生成低熟油气。

1 样品及实验

为了研究咸化湖相低演化烃源岩的生烃排烃机理及排出烃的生物标志化合物分布特征,选择柴达木盆地西部七个泉油田,七 26 井第三系(E_3^2), R_o 为 0.32% 的钙质泥岩为研究对象。样品经表层清理后,粉碎至 100 目以上,经氯仿:甲醇 丙酮 = 70:15:15 三元抽提得沥青“*A*”和岩渣。

将沥青“*A*”在高压釜中以 150~450°C (每 50°C 一个温度点),每个温度点 72 小时进行模拟实验。沥青“*A*”在各热模拟点分别收集气态烃和氯仿抽提烃,并经柱层析分离(硅胶 氧化铝 = 4:1)为

饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。其中饱和烃和芳烃直接做 GC-MSD 分析,非烃和沥青质抽提出其中脂肪酸后经甲酯化做 GC-MSD 分析(本文仅对饱和烃进行论述,其它食留分另文)。

2 仪器条件

气相色谱—质谱联用仪(GC-MSD):美国安捷伦科技公司生产。气相色谱:5890N,气化室温度:260°C;载气:高纯氮;载气流量:1.2 mL/min;载气线速度:40 cm/sec;弹性石英毛细管柱:美国 J&W, HP-5 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;程序升温:80°C 起始以每分钟 4°C 升至 290°C,恒温 30 分钟。质谱:5973N 四极矩质谱仪;离子源:EI 源;离子源温度:230°C;离子源电离能:70 eV;四极杆温度:150°C;接口温度:280°C;谱库: NIST02L。

3 结果及讨论

3.1 沥青“*A*”热模拟过程产气态烃与液态烃

表 1 给出沥青“*A*”在不同温度点热模拟结果的产气率与液态烃产率相关数据。图 1 给出沥青“*A*”热模拟产气和液态烃与温度关系图。

从表 1 和图 1 看出,沥青“*A*”在热模拟过程中,随温度的逐渐升高,产气率在 350°C 以前呈缓慢上升趋势,350°C 以后,由于去甲基效应和碳碳键断裂效应

表 1 沥青“**A**”热模拟数据

Table 1 The thermal simulation data of asphalt "A"

温度 / $^{\circ}\text{C}$	样品量 g kg	时间 / h	产气量 ml	产气率 l (ml/kg)	液态烃 $\text{g}_1 \text{ (g)}$	残渣烃 $\text{g}_2 \text{ (g)}$	产烃率 $(\text{g}_1 + \text{g}_2) \text{ g (mg/kg)}$
150	0.1580	72	45.1	285.4	0.0106	0.0742	536.6
200	0.1272	72	71.1	639.3	0.0201	0.0459	518.9
250	0.1108	72	165.1	1490.1	0.0530	0.0356	799.6
300	0.1166	72	222.4	1907.5	0.0138	0.0044	156.1
350	0.1147	72	439.2	3830.1	0.0043	0.0049	80.2
400	0.1226	72	997.2	8136.4	0.0015	0.0013	22.8
450	0.1319	72	2278.2	17277.4	0.0013	0.0012	18.9

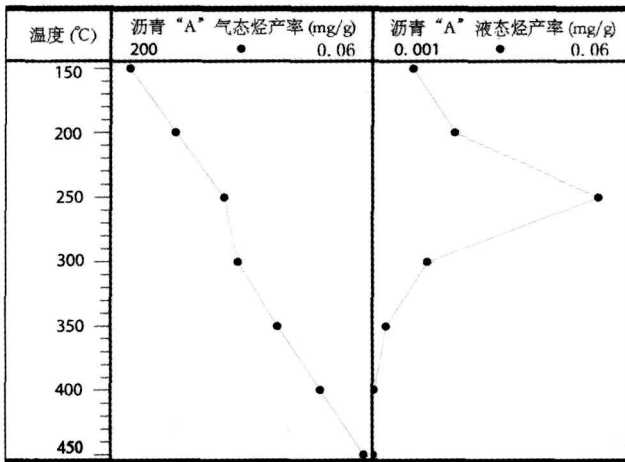


图 1 沥青“**A**”热模拟产气及液态烃与温度关系图
Fig 1 Relationship between gas (liquid) hydrocarbon and temperature

持在 500 mg kg 左右, 250°C 发生突变达到产烃最高峰 (799.6 mg kg), 显然沥青质的降解为此做出了贡献。 300°C 以后由于去甲基效应和链断裂效应加剧, 产气率剧增, 所以产烃率突然降低为 156.1 mg/g 之后随温度的继续升高, 其产烃率呈逐渐降低趋势。

3.2 沥青“**A**”热模拟液态抽提烃族组成特征

沥青“**A**”各热模拟点液态抽提烃经柱色层分离为四个馏分: 饱和烃、芳烃、非烃和沥青质, 前三个馏分主要由游离烃组成, 是源岩排烃的主要组分, 沥青质由较大分子有机物构成, 是源岩干酪根转化为游离烃的中间产物, 也是沥青“**A**”在热模拟过程发生脱羧基、脱羟基、脱胺基、去甲基及至 C—C 键断裂等复杂变化所研究的主要前身物。表 2 给出样品沥青“**A**”热模拟各温度点液态抽提烃族组成数据。

表 2 沥青“**A**”热模拟族组成数据表

Table 2 The data of the group composition of asphalt "A"

温度 / $^{\circ}\text{C}$	饱和烃 % (N)	芳烃 % (A)	非烃 % (F)	沥青质 % (L)	N/A	$(F+L)/(N+A)$
150	6.18	5.95	37.72	50.15	1.04	7.47
200	16.68	10.24	41.04	32.05	1.56	2.72
250	20.16	9.48	39.42	30.94	2.13	2.37
300	33.39	8.61	34.06	23.94	3.88	1.38
350	28.27	5.67	22.09	43.37	4.99	1.93
400	8.86	5.23	38.18	47.73	1.69	6.10
450	47.07	11.46	25.37	14.88	4.11	0.69

剧增, 产气率急剧升高, 到 450°C 时产气率达到 17277.4 ml kg 高峰。

沥青“**A**”热模拟过程产气分两大组分, 其一是非烃气体, 包括: H_2 、 Ar 、 O_2 、 N_2 、 CO 和 CO_2 气; 其二是有机气态烃, 包括 C_1 、 C_2 、 C_2^- 、 C_3 、 $i\text{C}_4$ 、 $n\text{C}_4$ 、 $i\text{C}_5$ 、 $n\text{C}_5$ 、 C_6 和 C_7 。非烃气体占总气体的 $94.60\% \sim 99.47\%$, 热模拟温度 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 区间, 非烃气体占总产量的 99% 以上, 之后随温度的升高, 非烃气体相对含量递减至 94.60% 。非烃气体以 N_2 相对丰度最高 ($65.7\% \sim 91.84\%$), H_2 次之 ($0.62\% \sim 88.34\%$), 其余非烃气体含量均很低为特征。

有机气态烃占总气体的 $0.53\% \sim 5.40\%$, 随热模拟温度上升, 有机气态烃相对丰度在 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 较低区间, 分布在 $0.53 \sim 0.99\%$ 。 300°C 以后相对丰度上升速率较快。有机气态烃中以 C_1 和 C_2 相对丰度最高为特征。

沥青“**A**”热模拟液态抽提烃的产率随温度的升高发生规律性的变化; 150°C 和 200°C 液态烃产率保

从表 2 看出, 含杂原子的化合物非烃及较大分子量化合物沥青质组分在 400°C 以前为沥青“**A**”族组成的主要组分。随热模拟温度由低温到高温非烃和沥青质在逐渐减少, 而饱和烃馏分在逐渐增大。芳烃组分在整个热模拟过程中呈缓慢降低趋势, 由于其结构上大 π 键的共轭效应使该组分的热稳定性较好, 因而随温度升高其相对百分含量变化不大。饱和芳 (N/A) 比随温度升高由 1.04 至 4.99 呈明显增高趋势, 400°C 时 N/A 值的突然降低可能与饱和烃的去甲

基化和链断裂加强,同时大分子沥青质又未发生大量断裂有关。450℃以后,沥青质和非烃组分在热作用下发生较严重的断裂生成大量饱和烃使 N/A 值又突然增高。 $(F+L)/(N+A)$ 值反映了沥青“ A ”在热模拟过程,脱羧基、脱羰基、脱胺基及去甲基和链断裂效应的强弱。从表 2 中明显看出,随热模拟温度不断升高,该比值呈较迅速的降低趋势,到 450℃该比值已由 150℃时 7.47 降低为 0.69 表明非烃和沥青质的热稳定性不高,在较高温度下会迅速降解。

3.3 沥青“ A ”饱和烃生物标志化合物分布特征

3.3.1 正构烷烃与类异戊二烯烷烃

沥青“ A ”热模拟各温度点正构烷烃碳数分布相似为 $C_{14} \sim C_{34}$ (C_{35})。以双峰型出现,前峰群主峰碳为 $C_{17} \sim C_{22}$,后峰群主峰碳在 150℃时靠后为 C_{29} ,200℃以后主峰碳前移为 C_{25} (400℃时为 C_{27}) (图 2)。前峰群的 $OEP1$ 值,在全部热模拟过程中几乎没大的变化约等于 1.00 表明其正构烷烃经历过降解过程。后峰群的 $OEP2$ 值在 150℃~300℃区间,随着模拟温度的升高,从 1.89 (未熟有机质),逐渐降低为 1.17 (较成熟有机质)。350℃以后 $OEP2$ 值由于沥青质降解产生新的正构烷烃,使该值保持在 1.17~1.21 之间的相对稳定范围,显示出较成熟有机质特征。同一母质,不同热模拟温度的正构烷烃 $\Sigma C_{21-} / \Sigma C_{22+}$ 值,主要反映正构烷烃在去甲基和链断裂效应不断增强的条件下,其降解的程度。沥青“ A ”的该值随着模拟温度的由低升高,呈逐渐上升趋势,表明热作用的不断增强,逐渐加剧了链烷烃的去甲基和链断裂效应,使高碳数正构烷烃逐渐降解为低碳数正构烷烃。400℃时 $\Sigma C_{21-} / \Sigma C_{22+}$ 的低值,反映了沥青“ A ”中大分子有机物—沥青质在此温度大量断裂,生成较大量、较高碳数正构烷烃的结果 (表 3)。

类异戊二烯烷烃:沥青“ A ”热模拟各温度点的饱和烃馏分中检测出丰富的类异戊二烯烷烃系列化合

物;植烷 (Ph),姥鲛烷 (Pr)和降老姥烷 (nor Pr),部分样品中可检测出相对丰度较低的 iC_{16} 类异戊二烯烷烃。该系列以植烷相对丰度异常高为特征。

姥植比 (Pr/Ph) 分布在 0.14~0.47 植烷的相对丰度是姥鲛烷的 2~7 倍,这是典型的咸化、较深水体、较强还原环境的 Pr/Ph 特征 (图 2 表 3)^[4]。热模拟温度 300℃以前的 Pr/Ph 值,随温度的逐渐升高,呈较迅速的递增趋势,表明游离烃中植烷随热作用的加剧有较明显的降解趋势^[5]。350℃以后 Pr/Ph 值的较大幅度下降,是沥青质中植烷排出使饱和烃中植烷相对浓度增加所致。Ph C_{18} 和 Pr C_{17} 值随模拟温度升高呈较明显的下降趋势,表明随着热作用的逐渐加强,由非烃脱极性集团和由沥青质裂解而转化为正构烷烃的速率,大于正构烷烃受热降解及沥青质中植烷和姥鲛烷排出的速率。

3.3.2 三环二萜烷与藿烷系列

三环二萜烷是沉积有机质及原油中常见的一个系列生物标志化合物,它与藿烷系列相对丰度的关系及三环二萜烷系列分布特征可以较好地反映古环境母质类型的差异,从而为研究古环境特征、母质类型追溯,进行油源对比及油气运移研究等提供有意义的信息^[6]。

研究样品沥青“ A ”中检测出较丰富的三环二萜烷系列化合物;表 4 给出了沥青“ A ”热模拟不同温度饱和烃的该系列化合物相关数据。不同模拟温度其碳数分布相同均为 $C_{19} \sim C_{29}$ 。主峰碳在 250℃以前为 C_{21} ,400℃以后发生后移为 C_{23} ,主峰碳的这种变化,说明 400℃以后三环二萜烷中输入了 C_{23} 三环二萜烷相对富集的新的三环二萜烷系列化合物,这种现象从三环藿烷比值在 350℃以后突然增高也可得到证实,这些新增三环二萜烷主要来自沥青质组份在 350℃以上温度较迅速地裂解的降解产物。三环二萜

表 3 沥青“ A ”热模拟正构烷烃与类异戊二烯烷烃系列数据一览表

Table 3 The data of saturated hydrocarbon and isoprenoid hydrocarbon

温度 $t/^\circ\text{C}$	碳数分布	主峰	$\frac{\Sigma C_{21-}}{\Sigma C_{22+}}$	OEP1	OEP2	nor Pr %	Pr %	Ph %	Pr C_{17}	Ph C_{18}	Pr/Ph
150	$C_{14} \sim C_{35}$	C_{22}, C_{29}	0.57	0.96	1.89	7.04	15.60	77.40	0.57	3.16	0.20
200	$C_{14} \sim C_{35}$	C_{20}, C_{25}	1.14	0.95	1.51	6.07	12.60	81.30	0.48	2.96	0.15
250	$C_{14} \sim C_{35}$	C_{17}, C_{25}	1.32	0.95	1.38	11.30	20.30	68.40	0.51	2.38	0.30
300	$C_{14} \sim C_{34}$	C_{19}, C_{25}	1.12	1.03	1.17	11.90	28.40	59.70	0.74	1.5	0.47
350	$C_{14} \sim C_{34}$	C_{20}, C_{25}	1.36	1.00	1.21	6.50	17.30	76.30	0.39	1.31	0.23
400	$C_{14} \sim C_{34}$	C_{18}, C_{27}	0.78	1.06	1.21	5.20	16.00	78.80	0.24	0.99	0.20
450	$C_{14} \sim C_{34}$	C_{20}, C_{25}	2.16	0.84	1.17	3.40	11.90	84.80	0.30	1.4	0.14

注: $OEP1 = C_{17} + 6C_{19} + C_{21} / A(C_{18} + C_{20})$; $OEP2 = C_{25} + 6C_{27} + C_{29} / A(C_{26} + C_{28})$

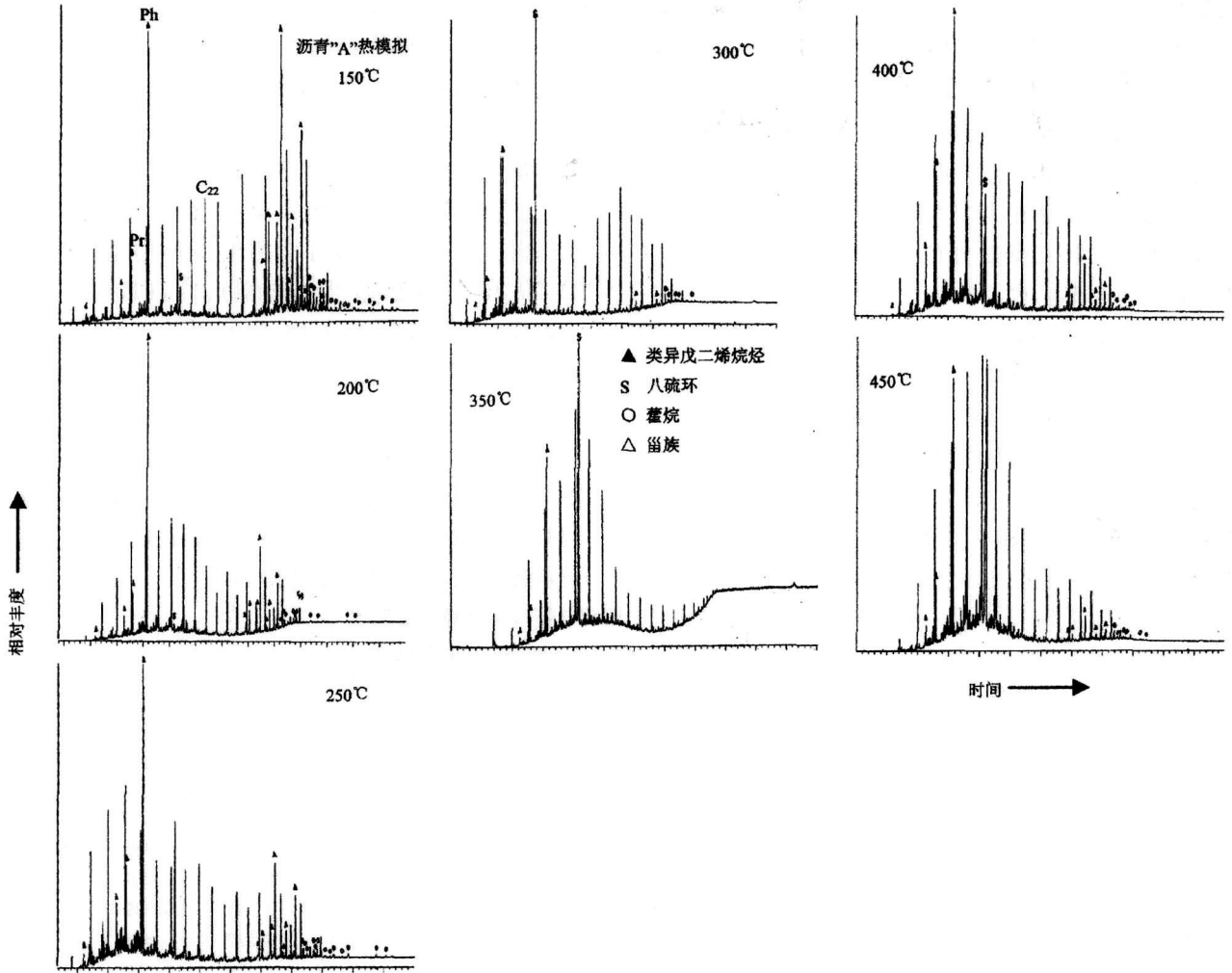


图 2-1 沥青“ A ”饱和烃 GC-MSD 总离子流图

Fig 2-1 The GC-MSD TIC of saturated hydrocarbon of asphalt “A”

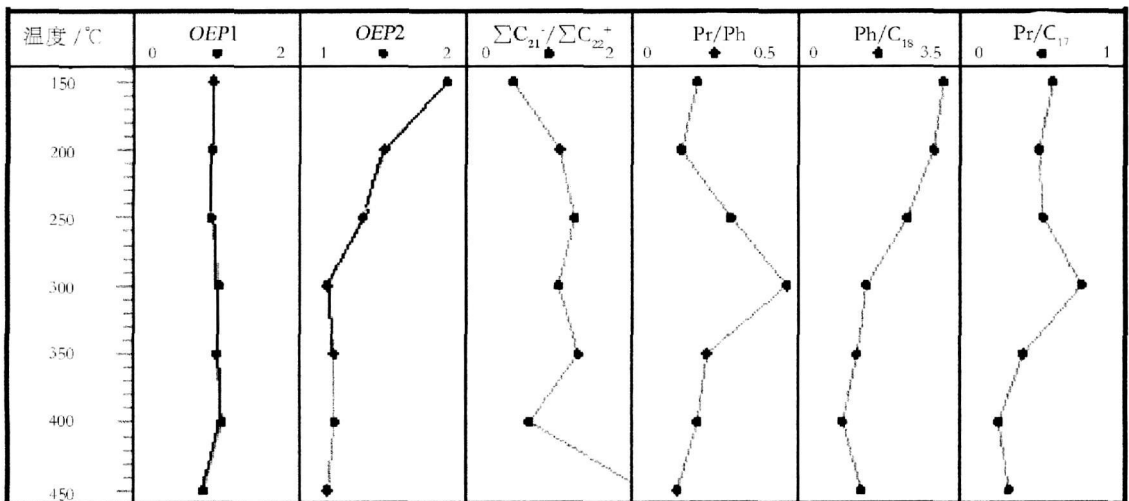


图 2-2 沥青“ A ”热模拟温度与正构烷烃及类异戊二烯烷烃参数关系图

Fig 2-2 Relationship between n-alkane (isoprenoid) parameter and temperature

烷在 C_{25} 以后因 22 位碳成为手性碳, 以对映异构体成对出现 (22S+22R), 只是相对丰度均小。在 C_{26} 三环二萜烷的前边均检测出明显的 C_{24} 四环二萜烷峰, 是高等植物来源的特征生物标志物^[7]。该峰的普遍检测出, 表明柴达木盆地西部七个泉油田 E_3^2 烃源岩有机质中有高等植物的母质输入。与我国其他油田烃源岩及原油三环二萜烷分布不同的是, 在研究样品三环二萜烷 C_{20} 、 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{24} 之后检测出了与前边三环二萜烷同碳数的同分异构体, 这种异构体在立体构型上可能是由于 13 位和 14 位氢分别处在 $\beta\alpha$ 位和 $\beta\beta$ 位形成的 (黄第藩等, 1987 内部资料)。

沥青“ A ” 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 的低温热模拟阶段, 三环 / 藿烷值并不高, 为 0.130 ~ 0.361, 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后该值发生突变, 上升为 0.684 ~ 1.266 (400 $^{\circ}\text{C}$ 出现异常为 0.337), 这些高丰度的三环二萜烷, 可能主要来自富含

表 4 沥青“ A ”热模拟三环萜与藿烷系列数据一览表

Table 4 The data of tricyclic terpane and hopane

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	三环萜烷系列				藿烷系列						
	碳数分布	主峰	三环藿烷	碳数分布	主峰	$\frac{T_m}{17\beta(H)}$	$\frac{T_s}{T_m}$	C_{30} $\frac{\alpha\beta}{\beta\alpha}$	$C_{31}\alpha\beta$ 22s 22(S+R)	$C_{32}\alpha\beta$ 22s 22(S+R)	$\frac{\gamma\text{蜡烷}}{1/2C_{31}\alpha\beta}$
150	$C_{19}-C_{29}$	C_{21}	0.130	$C_{27}-C_{35}$	γ 蜡烷	1.000	0.067	5.800	0.276	0.250	5.970
200	$C_{19}-C_{29}$	C_{21}	0.361	$C_{27}-C_{35}$	γ 蜡烷	1.300	0.154	3.824	0.323	0.333	5.455
250	$C_{19}-C_{29}$	C_{21}	0.175	$C_{27}-C_{35}$	γ 蜡烷	1.588	0.111	3.526	0.282	0.267	4.850
300	$C_{19}-C_{29}$	C_{21}	0.684	$C_{27}-C_{35}$	$C_{30}\alpha\beta$	2.316	0.080	2.130	0.341	0.389	1.556
350	$C_{19}-C_{29}$	C_{21}	1.266	$C_{27}-C_{35}$	$C_{30}\alpha\beta$	2.544	0.357	4.158	0.537	0.588	1.758
400	$C_{19}-C_{29}$	C_{23}	0.337	$C_{27}-C_{35}$	$C_{30}\alpha\beta$	4.500	0.500	5.111	0.556	0.579	1.222
450	$C_{19}-C_{29}$	C_{23}	1.188	$C_{27}-C_{35}$	$C_{30}\alpha\beta$	/	0.611	4.444	0.611	0.571	1.059

C_{31} 和 $C_{32}-\alpha\beta$ 22S / 22(S+R) 与模拟温度呈良好的正相关性, 但明显看出藿烷 22R 向 22S 构型的转换速率从 350 $^{\circ}\text{C}$ 以后突然变慢, 并开始显示成熟有机质特征。

$C_{30}\alpha\beta$ $\beta\alpha$ 值在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以前与模拟温度呈负相关, 当模拟温度大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后, $C_{30}\alpha\beta$ $\beta\alpha$ 与温度呈较好的正相关性, 显然只有当烃源岩进入低熟—成熟阶段之后, $C_{30}\alpha\beta$ $\beta\alpha$ 值才可以作为判识有机质演化程度的参数。

烃源岩沥青“ A ”热模拟系列藿烷主峰随温度的升高发生明显的变化, 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, γ 蜡烷异常高, 是藿烷系列的主峰。 γ 蜡烷 / $C_{31}\alpha\beta$ 值高达 4.85 ~ 5.97。300 $^{\circ}\text{C}$ 以后 γ 蜡烷在藿烷中的相对丰度突然降低为 1.76 ~ 1.06, $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷变为主峰, 表明烃源岩沥青“ A ”中的 γ 蜡烷主要赋存在游离态的饱和烃中, 热模拟 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后由于沥青质中结合态藿烷的排出

三环二萜烷骨架的大分子前身物沥青质的断裂。

研究样品沥青“ A ”中, 藿烷系列碳数分布为 C_{27} ~ C_{35} (C_{28} 缺失), 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 以前可检测出相对丰度较高的 C_{29} ~ C_{35} $\beta\beta$ 构型的生物藿烷, 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后样品中未检测出, 表明生物构型 $\beta\beta$ 藿烷在低演化样品中出现, 它在热模拟 300 $^{\circ}\text{C}$ 温度以后已全部向 $\beta\alpha$ 和 $\alpha\beta$ 构型转化。三降藿烷可检测出三种构型: 17 β (H)-22, 29, 30 三降藿烷 (生物构型), 17 α (H)-22, 29, 30 三降藿烷 (Tm 过渡地质构型) 和 18 α (H)-22, 29, 30 三降藿烷 (Ts 稳定地质构型)。从表 4 看出, Tm / 17 β (H) 与模拟温度呈正相关性, 但 Ts / Tm 值在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以前与模拟温度呈负相关, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后才随模拟温度的上升呈良好的快速增长趋势。因而 Tm / 17 β (H) 值有良好的成熟度参数, Ts / Tm 值只有在有机质进入成熟阶段后可作为热成熟度指标。

使 γ 蜡烷相对丰度降低, 因而成熟—过成熟样品的 γ 蜡烷 / $C_{31}\alpha\beta$ 值不如低演化样品中该值更能反映古环境的咸淡程度。研究样的 $C_{35}\alpha\beta$ / $C_{34}\alpha\beta$, 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 以前样品中大于 1.556, 350 $^{\circ}\text{C}$ 以后因热降解因素较迅速地降至 1.059, 但其仍是判识古环境水体咸化的良好指标。

3.3.3 甾烷系列

甾族系列是地球化学研究中又一系列十分重要的生物标志化合物, 它的许多参数是良好的演化程度参数, C_{27} 、 C_{28} 和 $C_{29}-\alpha\alpha\alpha-20R$ 的相对丰度差异常用来做母质类型判识的标准^[17]。研究样品沥青“ A ”饱和烃中检测出相对丰度很高的甾族化合物。烃源岩原始样饱和烃 GC-MS 的 TIC, 及热模拟沥青“ A ” 300 $^{\circ}\text{C}$ 以前各温度点饱和烃 GC-MS TIC 中, 甾烷峰的相对丰度均高于相邻正构烷烃峰。

在 m/z 217 甾族系列质量色谱图中 (图 3), 各模

拟温度样品中均检测出 C₂₁ ~ C₂₃ 孕甾烷化合物, 以 C₂₁ 孕甾烷相对丰度大于 C₂₂ 孕甾烷和 C₂₃ 孕甾烷为特征。孕甾烷相对丰度 (表 5) 随热模拟温度的由低升高逐渐增大。孕甾烷 甾烷值在 250℃ 以前, 仅维持在 0.01 ~ 0.03 很低的值范围, 300℃ 以后, 该

比值突然快速增大, 至 450℃ 该值已达到 0.820 即孕甾烷的相对丰度已接近甾烷。这些高丰度的孕甾烷可能主要来自沥青质中具孕甾烷骨架前身物的断裂降解产物。

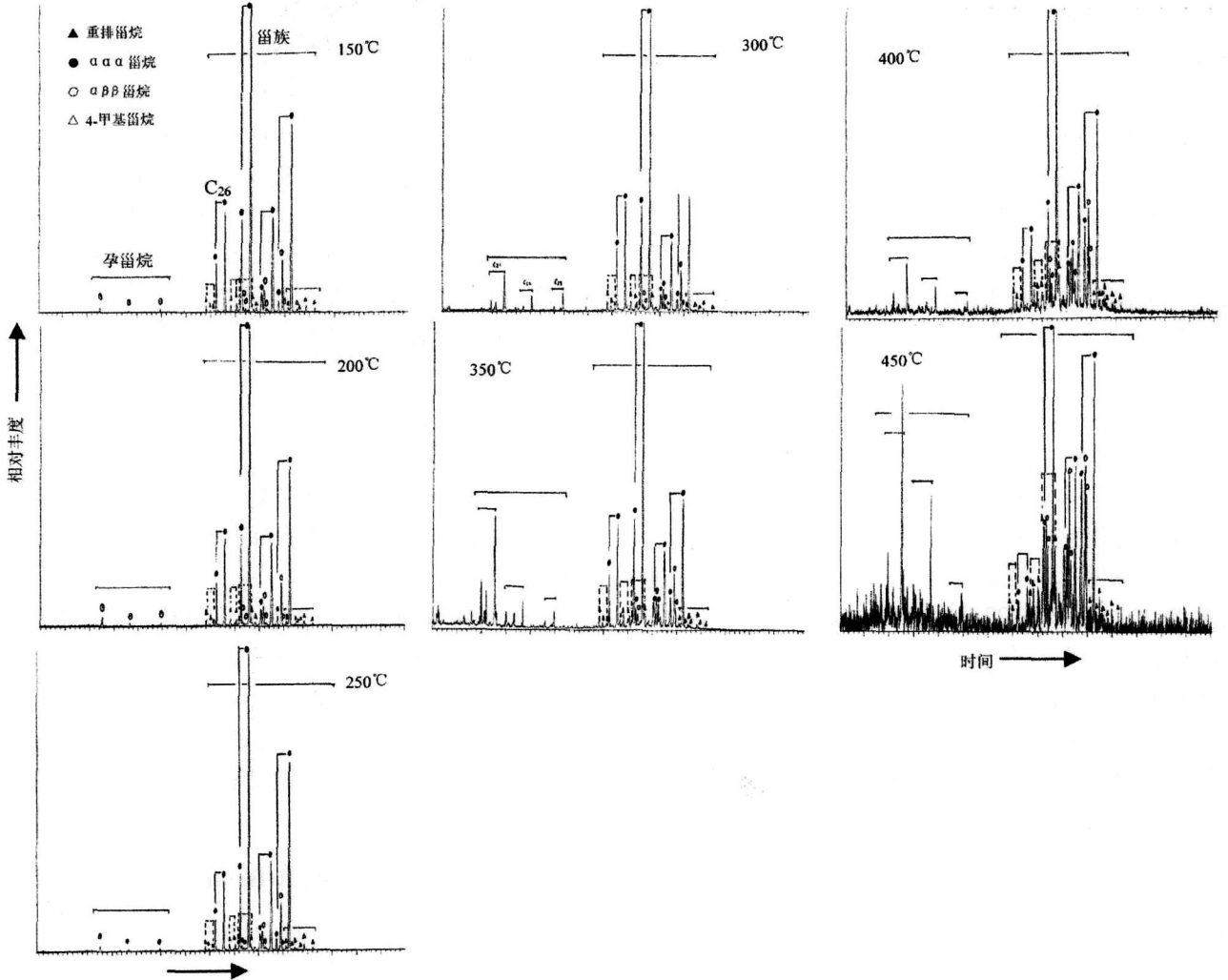


图 3 沥青“ A ”热模拟 m/z 217 质量色谱图

Fig 3 Mass chromatograph of m/z 217 from asphalt “ A ” thermal simulation

表 5 沥青“ A ”热模拟甾烷系列数据一览表

Table 5 The data of sterane from asphalt “ A ” thermal simulation

温度 / °C	孕甾烷系列				甾烷系列							
	碳数分布	主峰	孕甾烷 / 甾烷	碳数分布	主峰	C ₂₉ αα	C ₂₉	Σ C ₂₆ / Σ C ₂₉	C ₂₇	C ₂₇ αα	C ₂₈ αα	C ₂₉ αα
						20S / 20(S+R)	ββ / ββ+αα		diast / st	20R / %	20R / %	20R / %
150	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.010	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.045	0.214	0.588	0.022	52.00	15.80	32.20
200	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.034	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.045	0.219	0.616	0.022	55.40	15.20	29.40
250	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.020	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.059	0.221	0.407	0.023	51.80	15.70	32.50
300	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.118	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.093	0.269	1.381	0.050	51.80	14.50	23.70
350	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.363	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.189	0.303	0.711	0.051	59.60	15.20	25.20
400	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.172	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.308	0.355	0.286	0.087	49.30	19.40	31.30
450	C ₂₁ - C ₂₃	C ₂₁	0.820	C ₂₆ - C ₃₀	C ₂₇	0.357	0.414	0.100	0.120	41.00	22.10	36.90

甾烷系列化合物中,检测出相对丰度很高的 C_{26} 一对甾烷,它们的质谱图仍以 m/z 217 为基峰,分子离子峰 $M^+ = 358$ 和 $M - 15$ 峰 m/z 343 十分明显,其余碎片峰与胆甾烷碎片完全相同,因而它们是一对 20(S+R)对映异构体^[8]。高丰度 C_{26} -20(S+R)的检出和我国其他含油气盆地烃源岩中甾烷系列化合物分布有别。我国江汉盆地烃源岩的古环境水质也很咸化,但未检测出 C_{26} -20(S+R)化合物。这可能与柴达木盆地西部第三系沉积岩中高含硫有关。硫是吸电子性极强的电负性元素,它的存在将会进攻甾烷的 R 侧链,并激活侧链顶端的甲基取代基上的碳原子,从而较低的活化能发生去甲基作用,使胆甾烷失去一个碳转化为 C_{26} -20(S+R)甾烷。在沥青“A”饱和烃 GC-MS 各温度点总离子流 nC_{20} 之后均检测出相对丰度较高的八硫环单质硫 ($M = 256$),其相对丰度随温度的升高明显增高,在 400°C 以后样品中该峰 (S) 成为总离子流中主峰 (图 2-1)。

研究样品的甾族系列碳数分布为 $C_{26} \sim C_{30}$, 在全部热模拟过程中均表现出 C_{27} 胆甾烷相对丰度 $>>$ 其余碳数甾烷相对丰度的特征。判识有机质演化程度的参数 $C_{29} \alpha\alpha\alpha/20S/20(S+R)$ 、 $C_{29} 5\alpha-\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 和 $\sum \text{diast}/\sum \text{st}$ 值,随着热模拟温度由低到高均呈现良好的正相关性。 C_{27} 胆甾烷在甾烷系列中的相对丰度占绝对优势,反映了该烃源岩的母质以水生生物为主要输入类型,相对较高的 C_{29} 甾烷也表明有一定陆源母质输入^[4,9]。甾烷的成熟度参数和藿烷成熟度参数比较,藿烷系列在热模拟温度 350°C , 样品有机质便显示成熟有机质特征 (表 4), 但甾烷系列在 450°C 时仍显示较低成熟度有机质特征,这种现象表明,甾族系列立体构型中 $\alpha\alpha\alpha$ -20R 向 20S 转化和 $\alpha\alpha\alpha$ 向 $\alpha\beta\beta$ 构型转化,所需要的能量大于藿烷系列中生物构型向地质构型转化所需的能量,因此甾烷系列显示成熟特征比藿烷系列显示成熟特征有迟滞现象。

在低温热模拟阶段, $C_{29} 5\alpha-\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 值是 $C_{29} \alpha\alpha\alpha/20S/20(S+R)$ 值的 5 倍以上,表明在沉积物成岩作用早期阶段,甾烷中 $\alpha\alpha\alpha$ 向 $\alpha\beta\beta$ 构型的转化已在进行,主要受细菌微生物作用的影响^[4],表明该地区成烃古环境中细菌微生物发育,并对低演化烃源岩有机质进行较强烈的改造,致使这类有机质的活化能大大降低,因而在较的温度区间发生大量排烃。 $C_{29} 5\alpha-\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 值在低演化沉积有机质中是反映细菌微生物是否发育的敏感参数。

4 结论

(1) 在热作用下,沥青“A”产气率与温度成良好的正相关,但产液态烃在 $220 \sim 270^\circ\text{C}$ 为排烃高峰区间,其余温度点液态烃产率很低。

(2) 正构烷烃 OEP2 显示在 250°C 以前呈未成熟样特征, 300°C 以后呈成熟样特征;藿烷成熟度参数显示, 350°C 以后样品呈成熟样特征;甾烷成熟度参数显示, 450°C 以后才呈成熟样特征;因此不同系列生标在热作用下由未熟—低熟—成熟转化的速率为正构烷烃 $>$ 藿烷 $>$ 甾烷。所以正构烷烃 OEP2 藿烷 $C_{31}(C_{32})-\alpha\beta-22S/22(S+R)$ 和甾烷 $C_{29} \alpha\alpha-20S/20(S+R)$ 值,是研究沉积有机质及原油在热作用下由未熟到成熟的演化机理的良好参数。

(3) 热模拟沥青“A”族组成显示,模拟温度与饱/芳比 (N/A) 成正相关,与非+沥/饱+芳 (F+L/N+A) 成负相关,均在 300°C 开始发生突变,表明热模拟 300°C 以后,沥青“A”的脱羟基、脱羧基、脱羰基、去甲基及链断裂突然加剧,沥青质转化为液态烃大量开始。

(4) 甾烷系列中较高丰度 C_{26} -20(S+R) 检出是柴达木盆地第三系含硫环境成烃的特征生物标志物。

(5) 沉积有机质在低演化阶段的 $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 值异常高,反映了古环境细菌微生物发育,并对源岩有机质产生较强烈的改造,致使这类烃源岩在较低演化阶段大量生烃。

参考文献 (References)

- 周凤英,彭德华,边立增,等.柴达木盆地未熟—低熟石油的生烃母质研究新进展.地质学报,2002,76(1):107-113 [Zhou Fengying, Peng Dehua, Bian Lizeng, et al. Progress in the organic matter study of immature oils in the Qaidam Basin. Acta Geologica Sinica, 2002, 76(1): 107-113]
- 彭德华,苏爱国,朱扬明,等.柴达木盆地西部第三系盐湖相烃源岩特征与成烃演化.石油学报,2005,26(增刊):92-96 [Peng Dehua, Su Aiguo, Zhu Yangming, et al. Evolutionary process of hydrocarbon generation and characteristics of source rocks of the Tertiary salt lacustrine facies in the west of Qaidam Basin. Acta Petrologica Sinica (Suppl.), 2005, 26: 92-96]
- 左胜杰,庞雄奇,周瑞年,等.柴达木盆地烃源岩生排烃特征模拟研究.石油大学学报,2002,26(5):23-27 [Zuo Shengjie, Pang Xiongqi, Zhou Ruinian, et al. Simulation of hydrocarbon generation and expulsion characteristics of source rocks in Qaidam basin. Journal of the University of Petroleum, 2002, 26(5): 23-27]
- 孟祥祥,房嫒,徐永昌,等.柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义.沉积学报,2004,22(4):729-736

- [Meng Qianxiang Fang Xuan Xu Yongchang *et al* Biomarkers and geochemical significance of Carboniferous source rocks and coals from Qaidam Basin. *Acta Sedimentologica Sinica* 2004 22(4): 729-736]
- 5 王有孝, 范璞, 程学惠, 等. 异常地热对沉积有机质生烃过程的影响. *石油与天然气地质*, 1990 11(1): 73-77 [Wang Youxiao Fan Pu Cheng Xuehui *et al* Influence of diabase intrusion on hydrocarbon generation of depositional organic matter. *Oil and Gas Geology* 1990 11(1): 73-77]
- 6 Fan Pu Philip R P, Meng Qianxiang *et al* The M azhuang gas reservoir in the Junggar Basin (II). *Science in China (Series B)* 1989 32 (2): 242-256
- 7 罗斌杰, 孟仟祥, 杨醒华, 等. 南沙群岛及其邻近海区综合调查研究报告 (第二十章). 北京: 科学出版社, 1994 [Luo Binjie Meng Qianxiang Yang Xinghua *et al* Investigation Research of Nansha Isle and Near Sea Area. Beijing: Science Press, 1994]
- 8 Philip R P. *Fossil Fuel Biomarkers*. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1985. 229-251
- 9 Luo Binjie Wang Youxiao Meng Qianxiang *et al* Geochemistry of biocyclic alkane in sediments, coal and crude oil. *Science in China (B)*, 1991, 34(3): 363-376

Hydrocarbon Generation Mechanism and Evolution Characteristics of Biomarkers on Low-Evolutionary Source Rocks of the Salt Lacustrine Facies

MENG Qianxiang SUN Minzhuo FANG Xuan

WANG Zuodong WANG Guocang XU Yin

(Key Laboratory of Gas Geochemistry Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000)

Abstract Investigation of the thermal simulation of low-evolutionary source rocks bitumen "A" of the salt lacustrine facies in Qaidam Basin indicated that the range of temperature on the hydrocarbon generating fastigium in the thermal function are 200~270°C, and the source rocks are characterized by high relative abundance of the nonhydrocarbon and asphaltene. The mature velocity of the biomarkers are different from the immature to low-mature to high-mature oil and its sequence is alkane > hopane > sterane. The polar compound in the nonhydrocarbon and asphaltene, which have some atom other than carbon, have some reactions after 300°C in thermal simulation, for instance, dehydroxylation, decarboxylation, decarbonyl and the chain cleavage. The ratio of sterane $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ is very high in low-evolutionary stage, indicating that there are some bacterium-gems in this area. In low temperature range of low-evolutionary source rocks in Qaidam Basin have generated a significant volume of hydrocarbon, consequently the activation energy of source rocks would become down because the depositional organic matter have been rebuilt by the bacterium-gems.

Key words low-evolutionary source rocks thermal simulation biomarkers hydrocarbon generating mechanism