

文章编号: 1000-0550(2008) 02-0340-09

川东北飞仙关组储层固体沥青地球化学特征及其气源指示意义^①

王铜山^{1,2} 耿安松¹ 孙永革¹ 熊永强¹ 刘德汉¹ 李霞²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640 2. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

摘要 运用有机岩石学、有机地球化学、催化加氢热解、GC-IRMS 等方法和技术, 深入研究了川东北飞仙关组储层固体沥青及可能烃源岩的地球化学特征。研究认为, 飞仙关组储层固体沥青反射率高, 双反射明显, 为非均质结构储层焦沥青; 在碳酸盐岩储层的各种孔隙中, 呈脉状、球粒状、角片状或块状等他形充填, 具有中间相结构和镶嵌状结构特征, 反映其高温热变质成因; 元素组成有 S/C 高、H/C 低的特点, 其固体碳同位素组成与长兴组烃源岩干酪根相似。储层固体沥青的可能烃源岩发育于还原-弱氧化咸水沉积环境, 有机质来源于水生藻类; 氯仿沥青“ A ”饱和烃甾萜类生物标志物对比表明, 上二叠长兴组烃源岩是主要来源, 飞仙关组、下志留统烃源岩亦有贡献; 催化加氢产物饱和烃及其正构烷烃单体碳同位素组成显示, 坡 2 井飞仙关组储层固体沥青与罐 5 井飞仙关组烃源岩具有明显的亲缘关系, 这也可作为飞仙关组海槽相烃源岩对飞仙关组气藏有贡献的佐证。

关键词 储层固体沥青 生物标志物 催化加氢 单体碳同位素 川东北

第一作者简介 王铜山 男 1976 年出生 博士后 石油和天然气地质 E-mail wts2007@petrochina.com.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

四川盆地东北部飞仙关组鲕滩气藏的发现是我国天然气勘探的重大突破, 迄今已发现了渡口河、铁山坡、罗家寨、普光等多个大中型气田或含气构造^[1], 作为该区石炭系的接替层位, 愈来愈显示出良好的勘探前景。大量研究和钻探录井资料显示, 该区飞仙关组鲕滩储层中不同程度的含有固体沥青^[2-3]。以往研究表明^[1-7], 川东北飞仙关组鲕滩气藏的形成经历了古油藏阶段, 现今气藏中的天然气主要来自古油藏原油裂解, 这些储层固体沥青即是原油裂解生气的残余物。因此, 储层固体沥青在赋存状态、结构组成、有机组分的地球化学特征等方面记录了油气生成后所经历的各种地质与地球化学作用, 可以提供有关油气来源及成藏的证据或有用信息。

本文针对采集到的储层固体沥青和可能烃源岩样品, 运用有机岩石学、有机地球化学、催化加氢热解 (catalytic hydrolysis 缩写为 HYPY)、GC-IRMS 等方法和技术, 研究了飞仙关组储层固体沥青的赋存状态和成因类型, 并从元素组成、固体碳同位素、可溶有机质饱和烃、不溶有机质催化加氢产物及其单体碳同位素等方面, 探讨了储层固体沥青和可能烃源岩的有机地球化学特征及其气源指示意义, 以期对飞仙关

组鲕滩天然气的气源、成因及成藏等研究提供更多的地球化学指标和依据。

1 储层固体沥青的赋存状态及成因类型

表 1 川东北飞仙关组储层固体沥青反射率

Table 1 Reflectance of the reservoir solid bitumen of Feixianguan Formation in NE Sichuan Basin

样号	井号	井深 /m	层位	沥青反射率 R_b , %
Po1	坡 1	3953. 6	$T_1\beta^{-1}$	2. 40(2. 4~ 3. 10)
Po2-1	坡 2	4059. 4	$T_1\beta^{-1}$	2. 984(2. 068~ 4. 035)
Po2-2	坡 2	4058. 5	$T_1\beta^{-1}$	2. 7(2. 122~ 3. 049)
Po3	坡 3	3617. 5	$T_1\beta^{-1}$	4. 15(5. 87~ 4. 26)
Du3-1	渡 3	4300. 9	$T_1\beta^{-1}$	2. 898(2. 688~ 3. 248)
QLB1-1	七里北 1	4048. 5	$T_1\beta^{-1}$	2. 292(1. 865~ 2. 729)
HX2-1	黄西 2	3977. 6	$T_1\beta^{-1}$	2. 733(2. 726~ 2. 740)
LJ1-1	罗家 1	3486. 5	$T_1\beta^{-1}$	3. 135(2. 922~ 3. 507)
LJ1-4	罗家 1	3494	$T_1\beta^{-1}$	3. 55(2. 95~ 4. 5)
LJ9	罗家 9	3155	$T_1\beta^{-1}$	2. 49(1. 889~ 3. 021)
TSh5-1	铁山 5	2874	$T_1\beta^{-1}$	2. 50(2. 33~ 2. 76)
TSh5-2	铁山 5	2876	$T_1\beta^{-1}$	2. 45(2. 19~ 2. 88)
ZGS	周公山	露头	$T_1\beta^{-1}$	2. 113(1. 972~ 2. 215)
PLD	盘龙洞	露头	$T_1\beta^{-1}$	2. 086(1. 985~ 2. 378)

固体沥青样品主要采自铁山坡、渡口河、罗家寨

①国家自然科学基金(批准号 40372070)和国家重点基础研究发展规划(编号: 2007CB209500)项目资助。

收稿日期: 2007-04-02 收修修改稿日期: 2007-07-04

及七里北等鲃滩气藏储层,部分来自野外露头。经显微镜荧光系统检测,固体沥青有机组分无荧光,为非均质结构储层焦沥青,具有热变成因。测得的固体沥青反射率($R_b\%$)值高达 2.0%~4.5%(表 1),双反射明显,热演化程度高,显示鲃滩储层在地质历史中曾经受了高温热演化作用。

岩心观察发现,固体沥青主要赋存在碳酸盐岩晶

间孔、粒间孔以及岩石的溶蚀孔洞内,呈黑色固态物质产出(图 1a)。野外露头采集固体沥青呈块状富集(图 1b),似为质地较软的炭质沥青,有污手性。镜下观察可见,在碳酸盐岩储层的各种孔隙中,固体沥青呈他形充填构造,往往沿孔隙壁呈脉状(图 1c、d)、球粒状(图 1c)、角片状(图 1e、f)或块状充填(图 1g),

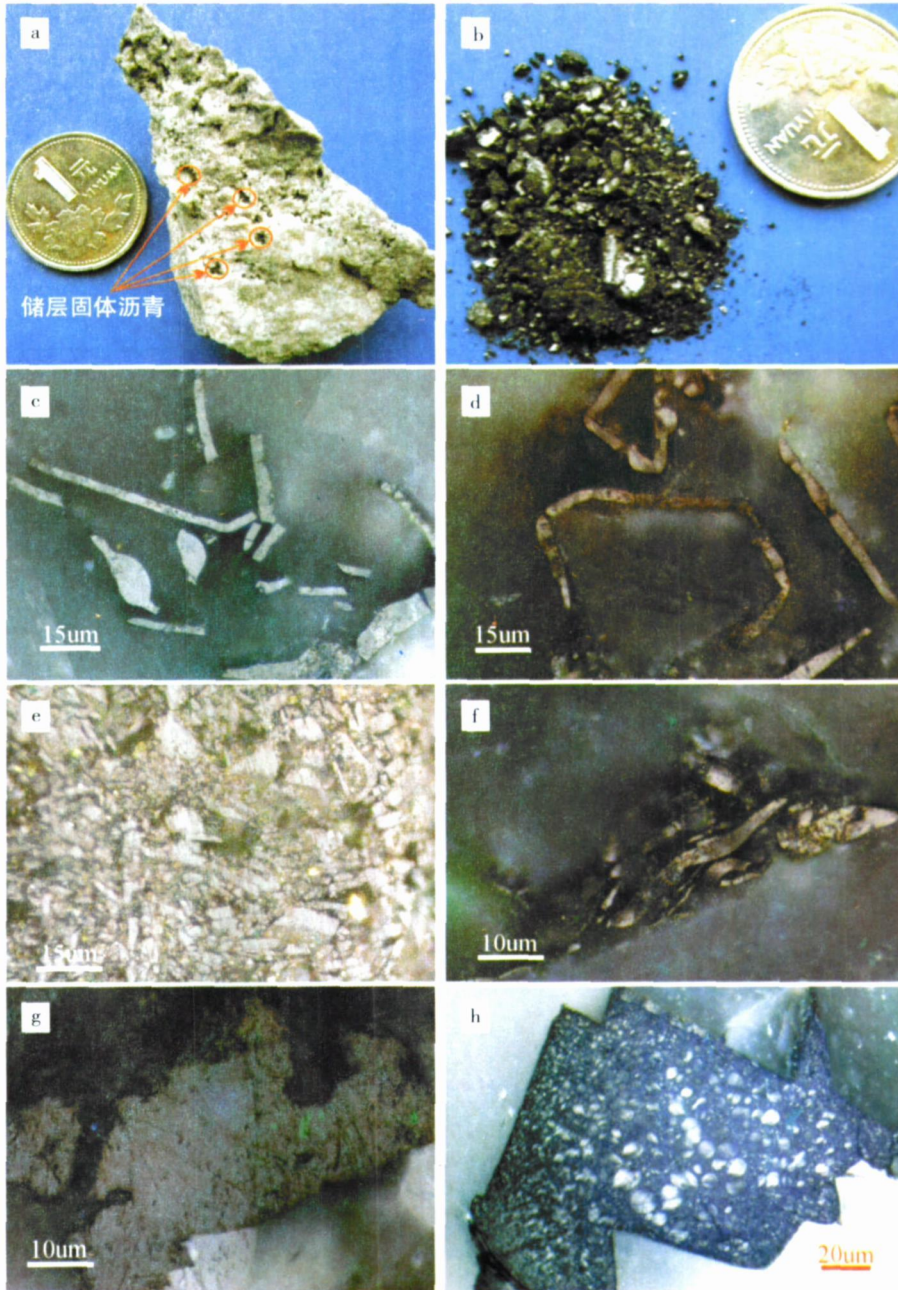


图 1 川东北飞仙关组储层固体沥青赋存状及光性特征照片

a 七里北 1 井, T_1f^{3-1} , 4 048.5 m; b 盘龙洞, T_1f^{3-1} , 露头; c 罗家 1 井, T_1f^{3-1} , 3 486.5 m; d 坡 2 井, T_1f^{3-1} , 4 058.5 m; e 坡 2 井, T_1f^{3-1} , 4 050.2 m; f 七里北 1 井, T_1f^{3-1} , 4 050.2 m; g 周公山, T_1f^{3-1} , 露头; h 铁山 5 井, T_1f^{3-1} , 2 874 m (图片 h 引自刘德汉等^[7], 2006);

Fig 1 Occurrence and photomicrograph for the reservoir solid bitumen of Feixianguan Formation in NE Sichuan Basin

具有明显的镶嵌状结构 (图 1d), 以及焦沥青—碳沥青中出现的非均质中间相结构^[8,9] (图 1h)。其中的中间相结构和镶嵌状结构特征, 充分反映了原油裂解气阶段的高温热变质成因特征。

此外, 与其他成因的沥青相比, 热蚀变成因的焦沥青常呈边缘较清晰的多角状^[10,11], 本文的镜下观察发现, 有些固体沥青具有比较清楚、平直的边界 (图 1d, h), 进一步说明川东北飞仙关组储层固体沥青具有热裂解成因。

2 元素组成及碳同位素特征

分析样品主要包括飞仙关组储层固体沥青 (富

集后)和川东北地区发育的三套可能烃源岩^[12] (上二叠统长兴组海相碳酸盐岩、下三叠统飞仙关组海槽相的暗色泥晶灰岩及暗色泥岩、下志留统盆地相黑色页岩和深灰色泥岩)的干酪根, 见表 2。

从元素分析结果看出, 位于开江—梁平海槽东侧的气藏储层固体沥青硫含量普遍高, 多在 10% 以上, 个别构造高达至 25% (黄龙西)。储层固体沥青中硫含量的高低, 与储层中石膏的含量、天然气 H₂S 含量呈正相关, 而且是曾经发生 TSR 反应的证据之一^[2,13]。而几乎所有样品的 H/C 比低, 在于 0.03~0.1 之间, 可见固体沥青的炭化程度已经很高。

储层固体沥青 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致在相同的变化区间

表 2 川东北飞仙关组储层固体沥青及可能烃源岩干酪根的元素及碳同位素特征

Table 2 Element and carbon isotopic compositions of the reservoir solid bitumen of Feixianguan Formation in NE Sichuan Basin and its potential source rock kerogen

样号	井号	层位	深度 /m	C %	S %	H %	S/C	H/C	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
Po2-1	坡 2	T ₁ ^{f3-1}	4 059.4	51.1	10.9	2.04	0.213	0.040	-29.414
Po2-2	坡 2	T ₁ ^{f3-1}	4 058.5	60.8	17.1	2.32	0.281	0.038	-29.373
Po2-3	坡 2	T ₁ ^{f3-1}	4 034.9	65.48	17.6	2.33	0.269	0.036	-29.04
Po2-4	坡 2	T ₁ ^{f3-1}	4 050.2	55.7	16.8	2.24	0.302	0.040	-29.298
Du1-1	渡 1	T ₁ ^{f3-1}	4 313	51	26.4	2.85	0.518	0.056	-28.844
Du3-1	渡 3	T ₁ ^{f3-1}	4 300.9	48.3	12.45	2.09	0.258	0.043	-27.036
Du3-2	渡 3	T ₁ ^{f3-1}	4 310	57.6	13.2	2.21	0.229	0.038	-28.686
Du3-3	渡 3	T ₁ ^{f3-1}	4 280	65.6	13.4	3.69	0.204	0.056	-27.456
QLB1-1	七里北 1	T ₁ ^{f3-1}	4 048.5	68.9	15.1	2.26	0.219	0.033	-29.221
QLB1-2	七里北 1	T ₁ ^{f3-1}	4 050.2	52.5	10.5	3.57	0.200	0.068	-29.278
HX2-1	黄西 2	T ₁ ^{f3-1}	3 977.6	75.9	14.5	2.5	0.191	0.033	-29.258
HX2-2	黄西 2	T ₁ ^{f3-1}	3 938.9	65	24.9	5.03	0.383	0.077	-28.937
HX2-3	黄西 2	T ₁ ^{f3-1}	3 775.2	55	26.3	3.17	0.478	0.058	-28.52
LJ1-1	罗家 1	T ₁ ^{f3-1}	3 486.5	73.9	14.9	2.6	0.202	0.035	-29.032
LJ1-2	罗家 1	T ₁ ^{f3-1}	3 484.1	75.9	15.1	2.35	0.199	0.031	-29.272
LJ1-3	罗家 1	T ₁ ^{f3-1}	3 477.7	76.41	14.5	3.73	0.190	0.049	-28.405
LJ1-4	罗家 1	T ₁ ^{f3-1}	3 494	76.53	15.3	5.07	0.200	0.066	-28.72
LJ1-5	罗家 1	T ₁ ^{f3-1}	3 525	73.32	13.7	2.5	0.187	0.034	-28.655
LJ1-6	罗家 1	T ₁ ^{f3-1}	3 473.3	45.1	22.05	2.57	0.489	0.057	-28.427
LJ2-1	罗家 2	T ₁ ^{f3-1}	3 297.2	33.1	24.45	1.17	0.739	0.035	-28.301
LJ9	罗家 9	T ₁ ^{f3-1}	3 155	66.1	22.3	2.73	0.337	0.041	-28.933
TSh5-1	铁山 5	T ₁ ^{f3-1}	2 874	74.82	-	4.57	-	0.061	-28.62
TSh5-2	铁山 5	T ₁ ^{f3-1}	2 876	74.34	-	5.91	-	0.079	-28.64
* Guan15	罐 15	P ₂ ch	3 693~3 701	51.66	20.5	2.25	0.397	0.044	-28.58
* Guan5-1	罐 5	P ₂ ch	4 650~4 658	51.98	19.7	2.8	0.379	0.054	-27.74
* HL4-1	黄龙 4	P ₂ ch	3 620	76.217	12.7	3.375	0.167	0.044	-28.37
* HL4-2	黄龙 4	P ₂ ch	3 633	75.3	13.6	3.15	0.181	0.042	-28.79
* Guan31	罐 31	S	5 306.35	18.6	25.5	1.68	1.371	0.090	-25.315
* Du4	渡 4	S	5 228	11.84	48.7	1.09	4.113	0.092	-26.183
* Guan5-2	罐 5	T ₁ ^f	4 532.82	9.559	46.3	1.21	4.844	0.127	-27.505
* Po2-5	坡 2	T ₁ ^f	4 089	6.34	-	0.93	-	0.147	-26.83

标注* 为可能烃源岩干酪根, 其余为富集后的储层固体沥青。

(-29.28‰ ~ -27.04‰), 大多为 -28‰, 明显比龙潭组海陆交互相酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值轻 (-23.98‰ ~ -23.49‰)^[12]; 三套烃源岩干酪根的碳同位素组成略有不同: 长兴组干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -28.79‰ ~ -27.74‰, 飞仙关组干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -27.51‰ ~ -26.28‰, 志留系干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -26.18‰ ~ -25.32‰, 因此, 仅以固体碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征, 难将飞仙关组储层固体沥青分类, 但可大致看出, 长兴组烃源岩是其主要来源。

3 氯仿沥青“ A ”饱和烃生物标志物特征

储层固体沥青及可能烃源岩样品经粉碎后用氯仿抽提 (72 h), 得到的可溶有机质用柱层析法分离各组分, 并对饱和烃进行了 GC-MS 分析。

3.1 氯仿沥青“ A ”饱和烃分布特征

储层固体沥青氯仿沥青“ A ”饱和烃分布有 2 种: (1) 单峰型, 主峰碳为 C_{19} (图 2a) 或 C_{23} (图 2b); (2) 双峰型, 前峰以 C_{18} 或 C_{19} 为主峰碳, 后峰以 C_{29} 为主峰碳 (图 2c)。烃源岩氯仿沥青“ A ”饱和烃分布则有 3 种: (1) 单峰前峰型, 以 C_{18} 为主峰碳 (图 2d); (2) 单峰后峰型, C_{27} 或 C_{29} 为主峰碳 (图 2e); (3) 双峰型, 前

峰以 C_{18} 或 C_{20} 为主峰, 后峰以 C_{25} 或 C_{29} 为主峰 (图 2f)。饱和烃分布特征在一定程度上能够反映有机质母源类型, 但由于后期遭受了强烈的热降解作用, 其气源指示作用受到限制。

3.2 饱和烃生物标志物特征

如图 3 所示, 储层固体沥青和 3 套烃源岩的饱和烃生物标志物特征大致相似: $m/z 191$ 质量色谱图检测出的萜类化合物中普遍含有三环萜烷 (但其含量在不同的样品中差别较大), 其碳数分布范围为 C_{19} ~ C_{26} , 其中 C_{20} 、 C_{21} 、 C_{23} 、 C_{24} 峰值较高, 五环三萜类碳数分布为 C_{28} ~ C_{32} , 其中 C_{29} 、 C_{30} 藿烷含量最高, 伽玛蜡烷含量丰富。 $m/z 217$ 质量色谱图检测出的甾类化合物中孕甾烷、升孕甾烷含量丰富, C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 甾烷呈不对称的“V”字型分布 (图 4), 其中 C_{29} 甾烷相对含量较高, C_{27} 甾烷略高于 C_{28} 甾烷 ($\text{C}_{29} > \text{C}_{27} > \text{C}_{28}$)。以往的研究认为 C_{29} 甾烷优势是高等植物贡献大的证据, 但由于这种分布型式也常在前寒武、奥陶纪原油中检测出^[14], 故 C_{29} 甾烷也被认为来源于水生藻类^[15, 16]。

各种生物标志物参数显示 (表 3), Pr/Ph 、 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 值大多小于 1, 总体反映了一个还原—弱氧化的沉积环境; 伽马蜡烷 / C_{30} 藿烷值大部分

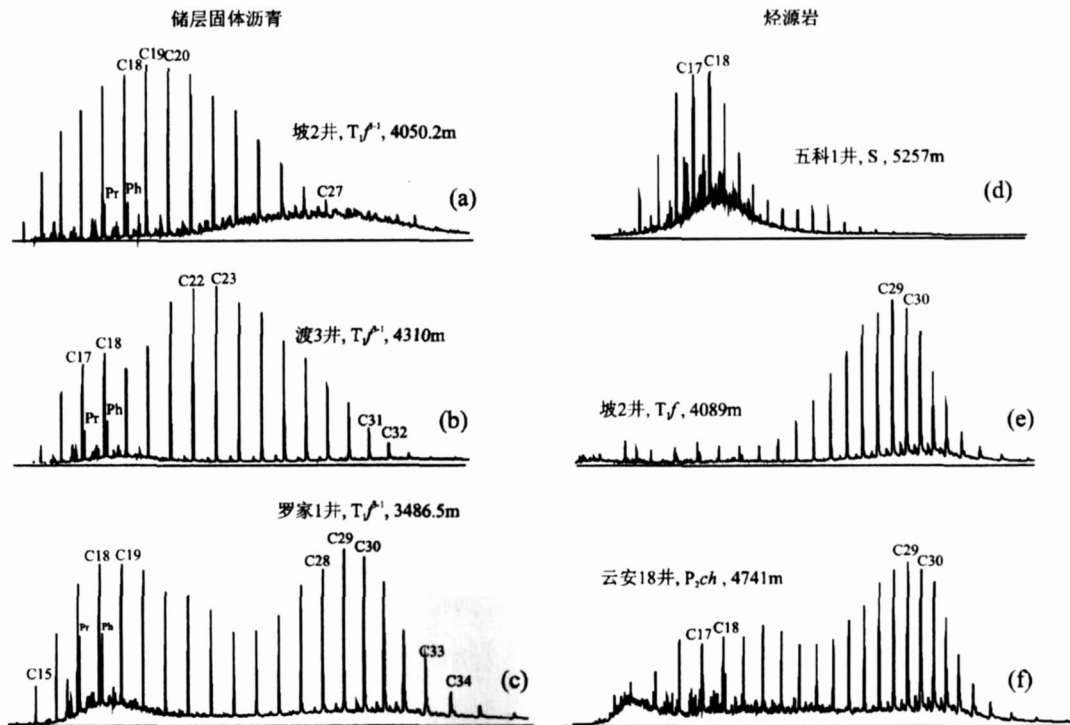


图 2 储层固体沥青及可能烃源岩氯仿沥青“ A ”饱和烃分布特征

Fig 2 Distributions of the saturated hydrocarbons in solvent extracts of solid bitumen and its potential source rock

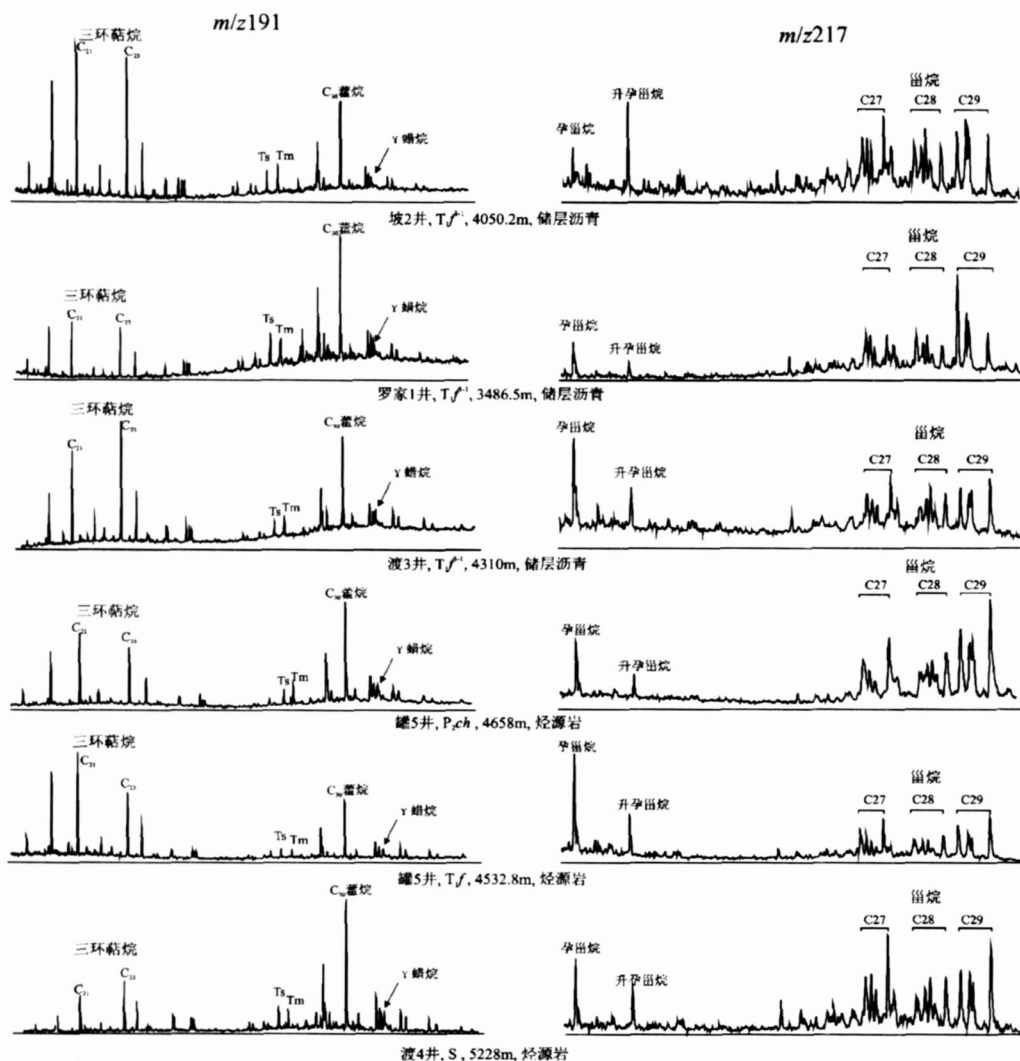


图 3 储层固体沥青及可能烃源岩氯仿沥青“ A ”饱和烃质量色谱图

Fig 3 m/z 191 and m/z 217 mass chromatogram of the saturated hydrocarbons in solvent extracts of the solid bitumen and its potential source rock

在 0.2 左右, 揭示出烃源岩的咸水沉积环境; C_{23} 三环萜烷 / C_{30} 藿烷、三环萜烷 / 五环三萜的值差别较大, 反映了有机质从源岩到储层或在储层内的运移^[16, 17] 以及后期遭受热降解作用的程度^[17]; 反映成熟度的生物标志物参数如 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 C_{31} 升藿烷 / $(22S+22R)$ 、 C_{29} 甾烷 / $(20S+20R)$ 、 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值均已达或已接近平衡值, 表明烃源岩和储层固体沥青演化程度已经很高。

从饱和烃生物标志物对比来看, 储层固体沥青与三套烃源岩都有一定的相似性, 每套源岩都有供气的可能, 相对而言, 上二叠长兴组烃源岩是主要来源, 飞仙关组、下志留统烃源岩亦有贡献, 只是在不同的含气构造, 它们的贡献比例不同。

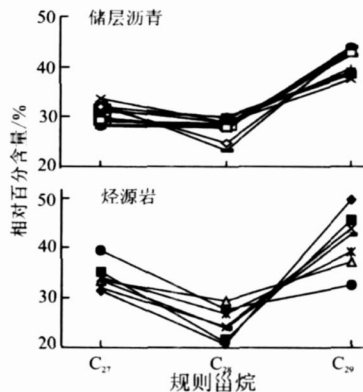


图 4 储层固体沥青及可能烃源岩氯仿沥青“ A ”饱和烃规则甾烷相对百分含量

Fig 4 Relative percentage of C_{27} , C_{28} and C_{29} $\alpha\alpha$ sterane in solvent extracts of the solid bitumen and its potential source rock

表 3 川东北飞仙关组储层固体沥青及可能烃源岩饱和烃生物标志物参数

Table 3 Biomarker parameters in the solvent extracts of the solid bitumen and its potential source rock

样号	井号	层位	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Po2-1	坡 2	T ₁ f ³⁻¹	0.91	0.40	0.54	1.05	1.15	0.42	0.21	0.62	0.42	0.45
Po2-4	坡 2	T ₁ f ³⁻¹	1.06	0.29	0.18	0.43	0.33	0.42	0.19	0.62	0.49	0.47
Du1-1	渡 1	T ₁ f ³⁻¹	0.91	0.37	0.41	0.23	0.27	0.38	0.21	0.62	0.41	0.40
Du3-2	渡 3	T ₁ f ³⁻¹	0.36	0.28	0.18	1.2	1.17	0.37	0.28	0.65	0.47	0.43
Du3-3	渡 3	T ₁ f ³⁻¹	0.78	0.38	0.38	0.55	0.61	0.37	0.23	0.63	0.42	0.44
QLB1-1	七里北 1	T ₁ f ³⁻¹	0.70	0.45	0.56	0.14	0.15	0.45	0.11	0.59	0.46	0.46
HX2-1	黄西 2	T ₁ f ³⁻¹	0.87	0.54	0.79	0.58	0.51	0.35	0.14	0.65	0.45	0.48
LJ1-2	罗家 1	T ₁ f ³⁻¹	1.03	0.58	0.34	0.36	0.44	0.47	0.22	0.57	0.47	0.44
LJ1-3	罗家 1	T ₁ f ³⁻¹	0.73	0.34	0.61	0.33	0.37	0.46	0.29	0.55	0.39	0.47
LJ2-2	罗家 2	T ₁ f ³⁻¹	0.86	0.37	0.41	0.34	0.38	0.56	0.25	0.56	0.42	0.41
LJ9	罗家 9	T ₁ f ³⁻¹	1.12	0.49	0.61	0.24	0.46	0.45	0.12	0.61	0.44	0.44
* Guan15	罐 15	P ₂ ch	0.78	0.61	0.73	0.26	0.29	0.58	0.22	0.62	0.42	0.32
* Guan5-1	罐 5井	P ₂ ch	0.47	0.62	1.12	0.45	0.58	0.49	0.33	0.55	0.36	0.33
* YA18	云安 18	P ₂ ch	1.12	0.46	0.39	0.40	0.43	0.5	0.3	0.57	0.41	0.43
* Po1	坡 1井	P ₂ ch	0.86	0.33	1.04	0.19	0.21	0.54	0.32	0.54	0.39	0.38
* Du4	渡 4井	S	0.98	0.88	0.73	0.26	0.29	0.55	0.19	0.59	0.48	0.37
* Guan31	罐 31	S	0.98	0.44	0.6	0.27	0.30	0.55	0.17	0.65	0.44	0.35
* Guan5-2	罐 5	T ₁ f	0.69	0.58	0.74	0.56	0.61	0.55	0.26	0.6	0.48	0.34
* Po2-5	坡 2	T ₁ f	0.74	0.69	0.69	0.21	0.25	0.41	0.21	0.6	0.4	0.48

注:标*为可能烃源岩,其余为储层固体沥青;①Pr/Plr;②Pr/nC₁₇;③Ph/nC₁₈;④C₂₃三环萜烷/C₃₀藿烷;⑤三环萜烷/五环三萜;⑥Ts/(Ts+Tm);⑦伽马蜡烷/C₃₀藿烷;⑧C₃₁藿烷 22S/(22S+22R);⑨C₂₉甾烷 20S/(20S+20R);⑩C₂₉甾烷 ββ/αα+ββ)

4 不溶有机质的催化加氢产物及其单体碳同位素特征

有机质在热演化过程中会遭受破坏而丢失其生源信息,但部分烃类分子会以共价键形式键合在干酪根、焦沥青等化合物骨架网络中,并且受到一定程度的屏蔽和保护,降低或避免后期热演化过程的影响,从而能够保留一些原生信息^[18-20]。利用催化加氢热解技术(HYPY)^[21]则可以将这些被键合的烃类分子释放出来,用以研究油气来源、古沉积环境等^[21-24]。本文选取 4 个样品(1 个储层固体沥青和 3 个可能烃源岩干酪根),经有机溶剂抽提、纯化之后,进行催化加氢热解实验,对产物中饱和烃进行 GC-MS 分析,并利用 GC-IRMS 技术测试产物中正构烷烃的单体碳同位素。

如图 5a 所示,加氢产物饱和烃呈单峰型分布,主峰碳为 C₁₈,其正构烷烃碳数分布在 C₁₅~C₂₆之间,具有较明显的偶碳优势。众所周知,正构烷烃的奇碳或偶碳优势在低成熟的各类生油岩和原油中普遍存在,但随着热演化程度的增加,偶碳和奇碳优势都将逐渐消失。由此推断,偶碳优势的产生与特殊的沉积环境有关,而且说明其碳数分布未遭受后期各种地质作用的破坏,可能保留了早期演化阶段的有机质特征^[25]。

可以作为油气源对比的依据。总体来看,wt_{s-1}与 wt_{s-4}非常相似,与 wt_{s-2}比较接近,与 wt_{s-3}则差异较大。

通常,具有亲缘关系的正构烷烃应该具有相同或相似的单体碳同位素组成。从加氢产物的正构烷烃单体碳同位素 δ¹³C 值的分布来看,它们具有一定的共性,即随着碳数的增高总体上呈变轻的趋势(图 5b)。其中,wt_{s-1}与 wt_{s-4}的¹³C 值变化型式基本相同,具有比较明显的亲缘关系。只是 wt_{s-1}的 δ¹³C 值变化范围(-28‰~-32‰)略宽于 wt_{s-4}(-28‰~-30‰),说明键合在储层固体沥青中的化合物的母质比源岩干酪根中键合的化合物的母质的成熟度略高。特别的,wt_{s-2}呈明显的锯齿状分布,偶碳数正烷烃相对富集¹³C,偶、奇碳数正烷烃 δ¹³C 值各自随碳数增高而递减,这与 Kennicutt II 等^[26]对新西兰近海沉积物的研究结果近似,可以认为,该样品的奇、偶碳数正构烷烃可能来自不同的母源或具有不同的形成过程。

综合考虑加氢产物中饱和烃分布及其正构烷烃单体碳同位素特征,可以确定坡 2 井飞仙关组储层固体沥青(wt_{s-1})与罐 5 井飞仙关组烃源岩(wt_{s-4})具有明显的亲缘关系,这也可作为飞仙关组海槽相烃源岩对飞仙关组气藏有贡献的佐证。

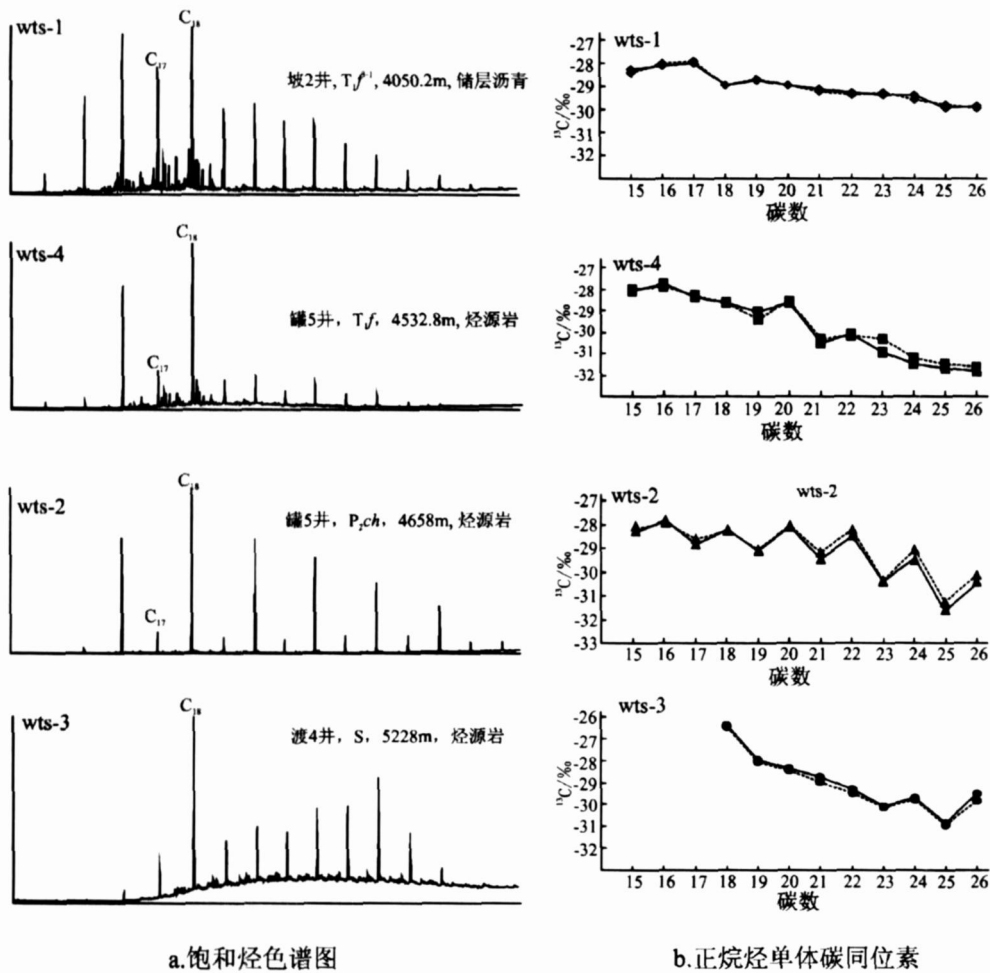


图 5 催化加氢产物饱和烃色谱图及正烷烃单体碳同位素组成

Fig 5 TIC mass chromatogram of saturated hydrocarbons and molecular carbon isotopic compositions of n-alkanes (generated from HYPY)

需要说明的是, 本文首次利用催化加氢热解技术 (HYPY) 探讨川东北飞仙关组储层固体沥青与飞仙关组自身烃源岩的亲缘关系, 所得的认识对该地区今后的气源探讨、资源评价等研究将有所助益。然而, 飞仙关组烃源岩对飞仙关组气藏究竟有多大贡献, 在不同气藏构造贡献的差异等问题, 还有待于今后更为系统、全面的研究。

5 结论和认识

(1) 飞仙关组储层固体沥青反射率高, 双反射明显, 为非均质结构储层焦沥青; 在碳酸盐岩储层的各种孔隙中, 呈脉状、球粒状、角片状或块状等他形充填, 具有中间相结构和镶嵌状结构特征, 反映其高温热变质成因特征; 元素组成有 S/C 高、H/C 低的特点, 其固体碳同位素组成与长兴组烃源岩干酪根相

似。

(2) 储层固体沥青的可能烃源岩发育于还原—弱氧化咸水沉积环境, 有机质来源于水生藻类; 氯仿沥青“ A ”饱和烃甾萜类生物标志物对比表明, 上二叠长兴组烃源岩是主要来源, 飞仙关组、下志留统烃源岩亦有贡献; 催化加氢产物饱和烃及其正构烷烃单体碳同位素组成显示, 坡 2 井飞仙关组储层固体沥青与罐 5 井飞仙关组烃源岩具有明显的亲缘关系, 这也可作为飞仙关组海槽相烃源岩对飞仙关组气藏有贡献的佐证。

致谢 中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院王一刚教授给予了宝贵的指导, 在此深表谢意! 同时感谢在样品分析过程中, 中国科学院广州地球化学研究所向同寿高级工程师、申家贵高级工程师、贾望鲁博士提供的支持与帮助!

参考文献 (References)

- 赵文智,汪泽成,王一刚,等. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理 [J]. 地质论评, 2006, 52(5): 708-717 [Zhao Wenzhi Wang Zecheng Wang Yigang *et al* Formation mechanism of highly effective gas pools in the Feixianguan Formation in the NE Sichuan Basin [J]. Geological Review, 2006, 52(5): 708-717]
- 王一刚, 龚立荣, 文应初, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏 H₂S 成因研究 [J]. 地球化学, 2002, 31(6): 1-7 [Wang Yigang Dou Liang Wen Yingchu, *et al* Origin of H₂S in Triassic Feixianguan gas pools, Northeastern Sichuan Basin, China [J]. Geochemica 2002, 31(6): 1-7]
- 谢增业, 田世澄, 魏国齐, 等. 川东飞仙关组储层沥青与古油藏研究 [J]. 天然气地球科学, 2005, 16(3): 283-288 [Xie Zengye Tian Shiheng Wei Guoqi *et al* The study on bitumen and foregone pool of Feixianguan oolitic in Northeast Sichuan Basin [J]. Natural Gas Geoscience 2005, 16(3): 283-288]
- 谢增业, 田世澄, 李剑, 等. 川东北飞仙关组鲕滩天然气地球化学特征与成因 [J]. 地球化学, 2004, 33(6): 567-573 [Xie Zengye Tian Shiheng Li Jian, *et al* Geochemical characteristic and origin of Feixianguan oolitic shoal natural gases in Northeast Sichuan Basin [J]. Geochemica 2004, 33(6): 567-573]
- 谢增业, 田世澄, 单秀琴, 等. 川东北飞仙关组鲕滩天然气富集成藏特征及勘探前景 [J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 31-34 [Xie Zengye Tian Shiheng Shan Xiuqin *et al* Features of gas accumulation and exploration foreground in oolitic reservoir of Feixianguan Formation in Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development 2005, 32(2): 31-34]
- Jian Li, Zengye Xie, Jinxing Dai *et al* Geochemistry and origin of sour gas accumulations in the northeastern Sichuan Basin, SW China [J]. Organic Geochemistry 2005, 36: 1703-1716
- 刘德汉, 肖贤明, 熊永强, 等. 四川东部飞仙关组鲕滩气藏储层含自然硫不混溶包裹体及硫化氢成因研究 [J]. 中国科学 (D 辑), 2006, 36(6): 520-532 [Liu Dehan Xiao Xianming Xiong Yongqiang *et al* Study on the origin of native sulphur immiscible inclusion and H₂S in Feixianguan oolitic gas pool in NE Sichuan Basin [J]. Science in China (Series D), 2006, 49(3): 242-257]
- Emst A, Burke J. Baman Microspectrometry of Fluid Inclusion [J]. Lithos 2001, 55: 139-158
- 刘德汉. 碳酸岩中沥青在研究油气生成演化和金属矿床成因中的应用 [C]// 有机地球化学论文集. 北京: 科学出版社, 1986: 133-138 [Liu Dehan. Application of Bitumen in Carbonate Reservoir to the Study on the Formation and Evolution of Petroleum and the Origin of Metal Deposit [C]// Organic Geochemical Symposium. Beijing: Science Press, 1986: 133-138]
- Hwang R S, Teeman S, Carlson R. Geochemical comparison of reservoir solid bitumens with diverse origins [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29: 505-518
- Huc A Y, Nederbf P, Debarre R *et al* Pyrobitumen occurrences and formation in a Cambro-Ordovician sandstone reservoir, Fahud Salt Basin, North Oman [J]. Chemical Geology, 2000, 168: 99-112
- 杨家静, 王一刚, 王兰生, 等. 四川盆地东部长兴组—飞仙关组气藏地球化学特征及气源探讨 [J]. 沉积学报, 2002, 20(2): 349-352 [Yang Jiajing Wang Yigang Wang Lansheng *et al* The origin of natural gases and geochemistry characters of Changxing reef and Feixianguan oolitic beach gas reservoirs in Eastern Sichuan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2002, 20(2): 349-352]
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北飞仙关组高含 H₂S 气藏特征与 TSR 对烃类的消耗作用 [J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 301-308 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang Liang Yingbo *et al* Characteristics of gas reservoir with high content of H₂S in the NE Sichuan Basin and the consumption of hydrocarbons due to TSR [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2006, 24(2): 301-308]
- Grantham P J. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominance in two types of Oman crude oil [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 1-10
- 卢鸿, 孙永革, 彭平安. 单甲基支链烷烃的单体碳同位素研究 [J]. 沉积学报, 2002, 21(2): 360-365 [Lu Hong Sun Yongge Peng Pingan. Molecular stable carbon isotopic compositions of mono-methyl branched alkanes [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21(2): 360-365]
- 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的形成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 205, 387 [Zhang Shuichang Liang Di gang, Zhang Baomin, *et al* Formation of the Marine Oil and Gas in Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 205, 387]
- 王招明, 肖中尧. 塔里木盆地海相原油的油源问题的综合评述 [J]. 科学通报, 2004, 49(SI): 1-7 [Wang Zhaoming Xiao Zhongyao. A comprehensive review concerning the problem of marine crude oil source in Tarim Basin [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(SI): 1-9]
- Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984
- 傅家谟, 秦匡宗, 主编. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 373-436 [Fu Jiamu, Qin Kuangzong. Geochemistry of Kerogen [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995: 373-436]
- 周建伟, 李术元, 岳长涛, 等. HYPY/SE 提取固体有机质中生物标志化合物的研究 [J]. 化学通报, 2006, 5: 337-341 [Zhou Jianwei Li Shuyuan Yue Changtao *et al* Study on releasing of biomarkers from the solid sedimentary organic matter [J]. Chemistry, 2006, 5: 337-341]
- Love G D, Snape C E, Carr A D *et al* Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydrolysis [J]. Organic Geochemistry, 1995, 23: 981-986
- Bishop A N, Love G D, Mcaulay D. Release of kerogen-bound hopanoids by hydrolysis [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29: 989-1001
- Meredith W, Love G D, Snape C E, *et al* Potential of bound biomarkers released via hydrolysis for the characterization of pyrobitumens and tar mats [M]. AAPG-Abstract, 2004: 211
- 周建伟, 李术元, 钟宁宁. 利用催化加氢热解技术提取沉积有机

- 质中生物标志化合物 [J]. 石油学报, 2006, 27(1): 58-63 [Zhou Jianwei, Li Shuyuan, Zhong Ningning *et al*. Release of biomarkers from sedimentary organic matter with catalytic hydrolysis technology [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27(1): 58-63]
- 25 熊永强, 耿新华, 赵青芳, 等. 济阳拗陷下古生界碳酸盐岩的分子有机地球化学特征 [J]. 地质论评, 2006, 52(1): 132-136 [Xiong Yongqiang, Geng Xinhua, Zhao Qingfang *et al*. Molecular organic geochemistry of the Lower Paleozoic carbonate rocks in the Jiyang Depression [J]. *Geologica Review*, 2006, 52(1): 132-136]
- 26 Kennicut H M C, Brooks J M. Unusual normal alkane distributions in offshore New Zealand sediment [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 193-197

Geochemical Characteristics of Solid Bitumen in Reservoir and Their Implication for the Origin of Natural Gas of Feixianguan Formation in Northeastern Sichuan Basin

WANG Tong-shan^{1,2} GENG An-song¹ SUN Yong-ge¹
XIONG Yong-qiang¹ LIU De-han¹ LIXia²

(1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

2 Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina Beijing 100083)

Abstract Systemic geochemical analyses such as organic petrology, geochemistry, catalytic hydrolysis and GC-RMS show that the solid bitumen in reservoir of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan basin are residuals (pyrobitumen) generated from oil cracking, they have double reflection, high reflection ratio, high S/C and low H/C. Changxing Formation is the primary hydrocarbon source rock for the solid bitumen, while Feixianguan and lower Silurian are the subordination, according to the carbon isotopic compositions of the insoluble constituent and the biomarkers such as sterane and terpane in saturated hydrocarbons of the solvent extracts. There is an obviously genetic relationship between the solid bitumen in Well Po2 of Feixianguan Formation and the kerogen (derived from the hydrocarbon source rock) in Well Guan5 of Feixianguan Formation according to distribution and molecular carbon isotopic compositions of the saturated hydrocarbon of catalytic hydrolysis products. Conclusion that the source rock in Feixianguan Formation has contributions to the gas pools of Feixianguan Formation can be acquired.

Key words solid bitumen in reservoir, biomarkers, catalytic hydrolysis, molecular carbon isotope, northeastern Sichuan