

文章编号: 1000-0550(2009) 06-1199-09

西藏措勤盆地色林错凹陷郎山组分子地球化学特征¹

王立成^{1,2} 王成善^{1,2} 李亚林^{1,2} 魏玉帅^{2,3} 朱利东⁴ 曹珂^{1,2}

(1. 中国地质大学地球科学与资源学院 北京 100083 2. 中国地质大学青藏高原地质研究中心 北京 100083
3. 西藏自治区拉萨地调院 拉萨 850000 4. 成都理工大学沉积地质研究院 成都 610059)

摘要 措勤盆地是青藏高原内第二大海相含油气盆地,郎山组碳酸盐岩是盆地内重要的烃源岩。盆地东部的色林错凹陷保存条件好,前人还很少在该区开展石油地质研究。应用 GC 和 GC-MS 技术,对该凹陷内雄梅地区郎山组烃源岩抽提物进行了生物标志物的研究。研究表明,该区郎山组有机质母质主要为海相藻类,也有少量高等植物的混入;主要形成于缺氧,盐度较高的咸水环境,有机质成熟度较高,经历了 1~2 级的生物降解作用。因此,结合其它有机地球化学参数、沉积和构造条件,考虑到风化作用因素,郎山组烃源岩应具有较好的生油潜力,这对该区油气勘探具有重要意义。

关键词 生物标志物 母质来源 成熟度 郎山组 措勤盆地

第一作者简介 王立成 男 1983 年出生 在读博士生 矿产普查与勘探 E-mail waynewlc3@126.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

措勤盆地是青藏高原内面积仅次于羌塘盆地的第二大海相含油气盆地^[1,2]。1995 年青藏项目经理部开始对措勤盆地开展油气调查工作,对盆地的油气地质情况有了初步的认识。前人研究成果表明,盆地内下白垩统郎山组碳酸盐岩沉积厚度大、分布广泛、生油条件较好,是盆地内最有利的烃源岩,具有良好的油气勘探前景^[3,4]。但以往的石油地质研究多集中在盆地中北部的它日错凹陷^[5~15],而对于盆地东部色林错凹陷研究较少,仅有一条石油地质路线穿过该区。已进行的石油地质和地球物理工作表明,色林错凹陷保存条件很好,可能是措勤盆地内有利勘探区之一^④。所以,笔者对措勤盆地东部色林错凹陷郎山组进行了实测和系统的采样分析工作,对该组的碳酸盐岩进行有机地球化学研究,分析了其生物标志物的特征,并探讨了其生源和油气意义。

1 地质背景

西藏措勤盆地位于青藏高原腹地,面积约 $14 \times 10^4 \text{ km}^2$,夹持于班公湖—怒江缝合带与冈底斯岩弧之间(图 1),为一东西向长条带状盆地。中生代的措勤盆地为弧后前陆盆地^[16]。近几年的基础地质和地球物理工作认为,措勤盆地的基底为念青唐古拉山群,基底构造可分为北部拗陷,北部隆起,中部拗陷和

南部隆起。而北部拗陷又分为三个次一级构造单元,即色林错凹陷,它日错凹陷和戈芒错凸起^④。

色林错凹陷出露的主要为中新世地层,其中以下白垩统郎山组($K_1 l$)和多尼组分布较广,第四系冲积地层也广泛分布,仅有部分古生代地层出露(图 1)。郎山组出露厚度 800 m 左右,平行不整合于多尼组之上,岩性以灰—深灰色中厚层状圆笠虫泥晶灰岩、生物碎屑泥晶灰岩、砂屑灰岩为主,局部夹钙质细、粉砂岩,并含丰富的圆笠虫、双壳、腕足等化石。

2 样品与实验

样品采自措勤盆地色林错凹陷雄梅乡西南约 10 km 处(图 1),为了避免风化作用的影响,尽量采集新鲜的岩石样品。表 1 列出了样品的基本指标数据。所有灰岩样品的 TOC 含量都很低,最低 0.05%,最高也只有 0.1%,按照评价标准^[3],这些样品都是差烃源岩。按照赵政璋^[3]的方法,经过风化校正后 TOC 含量仍然很低。Hanson 等在研究柴达木盆地渐新世湖相露头烃源岩样品时认为,风化作用对地表露头样品有机质丰度到底有多大的影响,迄今未知^[17],所以这些样品可能有较高的 TOC 含量。从镜质体反射率(R_o)和岩石热解峰温(T_{max})来看,几乎所有的露头样品都达到了高成熟,尽管露头样品的成熟度可能

¹ 财政部国家油气专项“青藏高原油气资源战略选区调查与评价”项目(编号: XQ2004-06)资助

^④ 王成善,李亚林,魏玉帅,等. 青藏高原羌塘外围海相盆地综合调查报告. 2008

收稿日期: 2008-10-20 收修修改稿日期: 2009-01-03

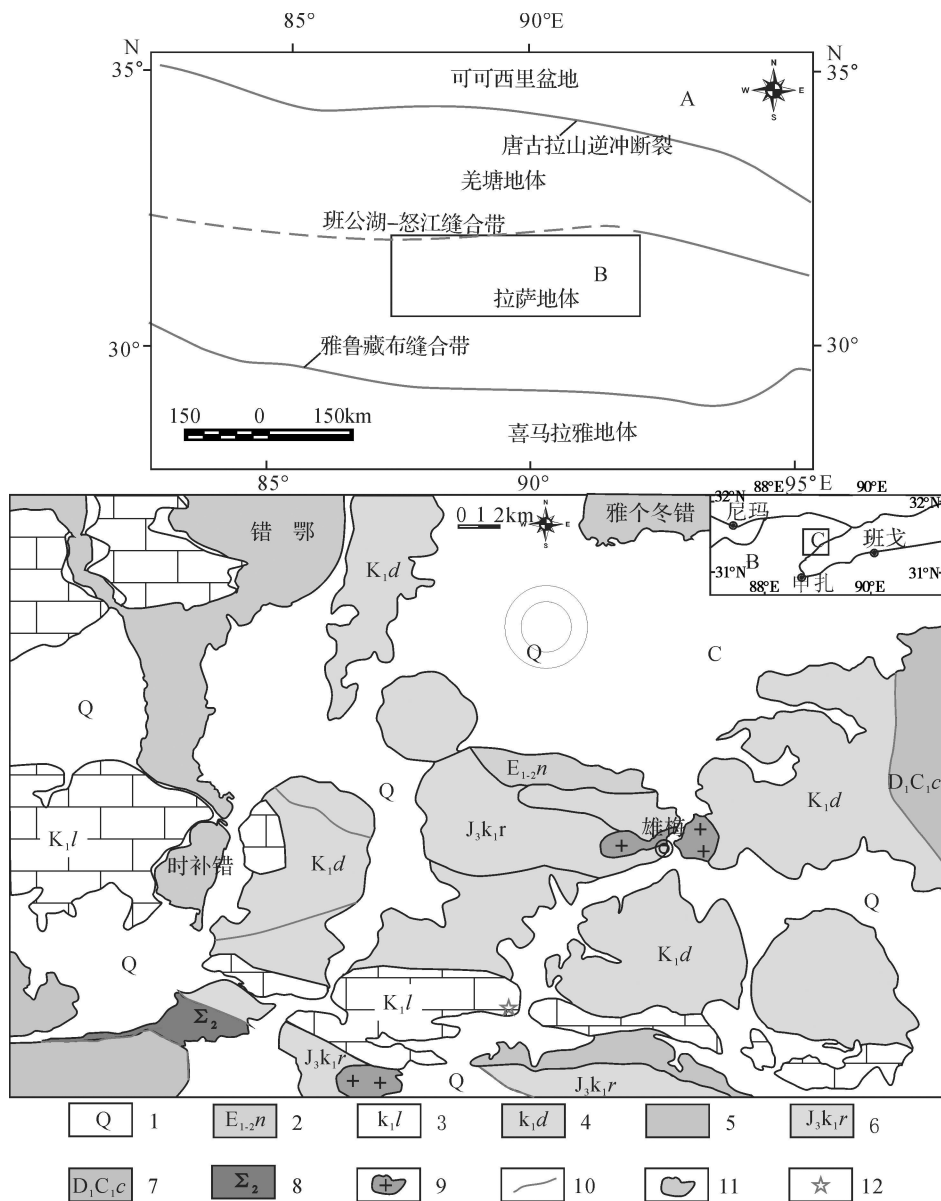


图 1 研究区位置及地质简图(据吉林地调院^①修改)

数字 1~12 分别代表: 1 第四系; 2 古—始新统牛堡组; 3 下白垩统郎山组; 4 下白垩统多尼组; 5. 下白垩统则弄群、穷余组地层; 6 上侏罗统日拉组; 7 查果罗玛组; 8 晚白垩世超镁铁岩; 9. 晚白垩世侵入岩; 10 断裂; 11. 湖泊; 12 采样点

Fig 1 Location map of Xiongnei in the east of the Coqen Basin showing its geology and position in the middle of the Tibetan Plateau
1. Quaternary 2 Niubao Formation; 3. Lower Cretaceous Langshan Formation; 4 Lower Cretaceous Duoni Formation;
5 Lower Cretaceous Zenong Group and Qiongyu Formation 6 Upper Jurassic Rilala Formation 7. Chaguoluoma Formation;
8 Late Cretaceous ultramafites 9 Late Cretaceous intrusive rocks 10. fault 11 lakes 12 location of samples

要高于井下未风化样品^[17]。

所有样品的测试都是在中国石油华北油田分公司勘探开发研究院生油实验室完成。岩样进行索氏抽提 78 h, 用石油醚沉淀沥青质, 族组分离用硅胶、氧化铝色层柱, 正己烷、苯、无水乙醇作冲洗剂, 得到饱和烃、芳烃和非烃。GC 分析采用美国 HP-6890 气相色谱仪, 进样温度 290 ℃, 检测器温度 300 ℃,

HP-5 型石英弹性毛细管柱 (25 m × 0.32 mm × 0.17 μm), 氮气为载气。初温 60℃ 恒温 5 min, 升温速率为 4℃/min, 终温 290℃ 恒温 40 min。GC-MS 分析采用 MA 95S 色谱-质谱连用仪, 离子源温度 180℃, 电子能量 70 eV。HP-5 型石英弹性毛细管柱 (50 m × 0.32 mm × 0.17 μm), 80℃ 恒温 5 min, 升温速率为 8℃/min 升温至 120℃, 2℃/min 升温 300℃, 恒温 21 min。

①吉林省地质调查院. 1:25万地质调查报告多区幅. 2002

表 1 措勤盆地色林错凹陷雄梅郎山组烃源岩基础地球化学数据

Table 1 Geochemical data of source rocks from Langshan Formation at Xiongn ei area in Selincuo Sag Coqen Basin, central Tibet

岩性	层位	TOC %	腐泥组 %	镜质组 %	腐殖组 %	R _o %	T _{max} /°C
灰岩	K ₁ l	0.05	/	/	/	1.97	500
灰岩	K ₁ l	0.05	88	2	10	1.94	508
灰岩	K ₁ l	0.1	85	3	12	1.78	514
灰岩	K ₁ l	0.06	86	2	12	1.74	509
灰岩	K ₁ l	0.05	88	1	11	1.06	511
灰岩	K ₁ l	0.06	81	8	11	/	500

3 结果与讨论

3.1 生物降解程度

生物降解作用对石油的质量有着重要的影响, 因此有关生物降解作用是否发生或者降解程度的准确

判断对勘探风险评价而言, 意义重大^[18]。由于露头样品长期暴露地表, 易受雨水冲刷等风化作用, 因此样品中的烃类极易受到微生物降解, 从而使得相关化合物结构发生改变。所以对于青藏高原长期暴露的露头样品, 在进行有关分子化合物的研究时, 对生物降解程度的研究是基础。不同的生物标志物其易受生物降解作用的程度各异。Peters等^[18]研究认为, 生物降解程度通常为: 正构烷烃 > 支链烷烃 > 无环异戊二烯烃 > 藿烷 (有 25-降藿烷) > 甾烷 (有 25-降藿烷) > 甾烷 (无 25-降藿烷) > 藿烷 (无 25-降藿烷) > 重排甾烷 > 芳香甾烷 > 卟啉; 并且分为 10 个等级。比照 Peters等^[18]的生物降解程度分级表, 研究区样品色谱图大都呈典型的单峰分布, 碳数分布在 nC₁₅~nC₃₂, 缺失低碳数轻烃, 色谱图上正构烷烃呈明显的

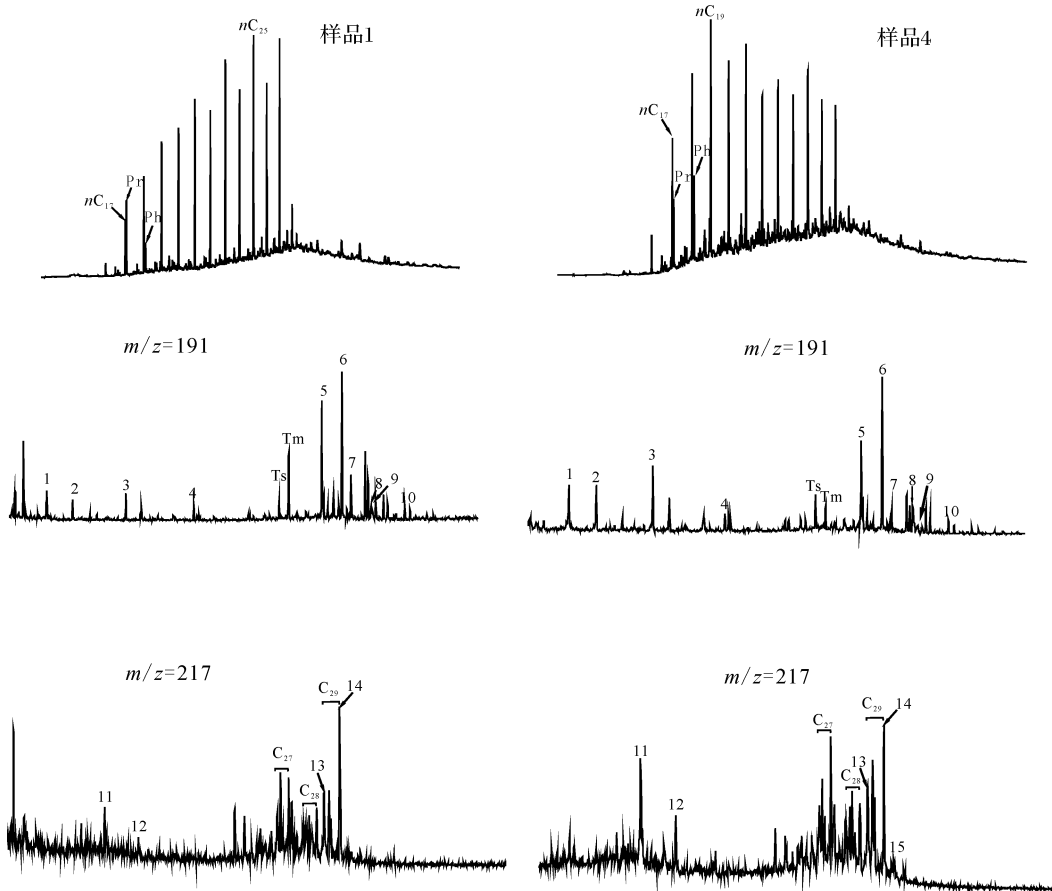


图 2 雄梅地区部分样品饱和烃色谱以及甾、萜烷质谱图

图中数字 1~15 分别表示: 1 13 β , 14 α -C₂₀三环萜烷; 2 13 β , 14 α -C₂₁三环萜烷; 3 13 β , 14 α -C₂₃三环萜烷; 4 C₂₅四环萜烷; 5 17 α , 21 β -降藿烷; 6 17 α , 21 β -藿烷; 7 17 β , 21 α -藿烷; 8 γ -蜡烷; 9 17 β , 21 α -升藿烷; 10 17 α , 21 β -30, 31, 32 三升藿烷;

11 5 α -孕甾烷; 12 5 α -升孕甾烷; 13 5 α , 14 α , 17 α -甾烷 (20R); 14 5 α , 14 α , 17 α -甾烷 (20S); 15 4-甲基甾烷

Fig 2 Saturated hydrocarbon chromatogram and mass chromatogram of sterane together

with hopane at Xiongn ei in Selincuo depression, eastern Coqen Basin

1. 13 β , 14 α -C₂₀ Tricyclic Terpane
2. 13 β , 14 α -C₂₁ Tricyclic Terpane
3. 13 β , 14 α -C₂₃ Tricyclic Terpane
4. C₂₅ Tetracyclic Terpane
5. 17 α , 21 β -Norhopane
6. 17 α , 21 β -Hopane
7. 17 β , 21 α -Hopane
8. Gammacerane
9. 17 β , 21 α -Homohopane
10. 17 α , 21 β -30, 31, 32 Trishomohopane
11. 5 α -Pregnane
12. 5 α -Homopregnane
13. 5 α , 14 α , 17 α -Sterane (20R);
14. 5 α , 14 α , 17 α -Sterane (20S);
15. 4-Methylsterane

“驼峰”分布(图 2), 显然样品普遍经历了生物降解物降解作用; 而 $nC_{15} \sim nC_{33}$ 峰的完整以及无环类异戊二烯烃 Pr 和 Ph 的结构无明显变化都表明, 生物降解程度较低, 可能只有 1~2 级^[18]。

3.2 有机质来源及沉积环境特征

3.2.1 正构烷烃

正构烷烃的碳数分布形式不仅能反映有机质输入的来源, 而且还能体现沉积环境的特征。来源于高等植物角质层蜡的正烷烃为 $nC_{25} \sim nC_{33}$, 主峰为 nC_{27} 、 nC_{29} 或 nC_{31} ; 而以 nC_{15} 或 nC_{17} 为主峰的正构烷烃则来源于藻类等水生浮游生物^[19]。因此, 烷烃色谱图的前峰所表示的低碳数群, 主要为低等水生生物化学作用的产物, 而后峰高碳数群主要为水生和陆生植物生化作用的产物^[20]。

研究区郎山组抽提物饱和烃分布有两种模式(图 2), 而大多数样品都表现出奇碳 $nC_{15} \sim nC_{19}$ 烷烃的优势, 表明其主要为海相藻类来源^[18]。只有样品 1 则表现出奇碳数 $nC_{21} \sim nC_{27}$ 烷烃的优势, 主峰碳为 nC_{25} ($nC_{21} + nC_{22}$) / ($nC_{28} + nC_{29}$) 值在 1.02 ~ 19.77 之间, 都大于 1, 这常反映出水生生物为主的生源特征; $\sum nC_{21-} / \sum nC_{22+}$ 值在 0.43 ~ 1.48 之间, 只有两个样品大于 1(表 2)。一般来说, 随着演化程度的增高, 高碳数烷烃因支链裂开向低碳数烃的转化程度也增高, 因而对高演化程度的样品该值都大于 1。由于轻烃易受微生物降解影响, 因而可能使得本区部分样品的比值较小, 这和羌塘盆地布曲组烃源岩相似^[21]。

3.2.2 类异戊二烯烃

规则类异戊二烯化合物在自然界具有广泛分布, 姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 都属于其中之一。姥鲛烷是由来源于叶绿素侧链的植醇经过氧化和脱羧反应形成, 而植烷是由植醇经过还原反应而形成^[18]。由于姥鲛烷和植烷易于用气相色谱测定, 尽管植醇的分解反应及其复杂, 但姥鲛烷和植烷比值 (Pr/Ph) 也是常用的判断沉积物古环境的标志之一。最初 Dilyk 等认为, Pr/Ph < 1 的样品形成于较为还原的环境, 而 Pr/Ph > 1 则表明形成于氧化环境^[22]。而 Peters 等认为, 对生油窗内的岩石和原油样品而言, Pr/Ph 值与沉积环境的氧化还原反应条件对应关系较弱, 高 Pr/Ph 值 (> 3.0) 表明了在有氧条件下陆源有机物质的输入, 而低值 (< 0.8) 则代表缺氧, 且通常是超盐或碳酸盐沉积环境^[18]。研究区郎山组样品(样品 1 除外)的 Pr/Ph 比值为 0.48 ~ 0.70(表 2), 均小于 0.8 反映了缺氧和/或超盐环境。根据由 Lijnbach(1975) 提出的 Pr/ nC_{17} 与 Ph/ nC_{18} 关系图(图 3), 可以看到, 样品 1 (Pr/Ph 值为 2.44) 沉积在高度还原的条件下; 大多数样品的有机质为混合来源。β-胡萝卜素是干旱湖相环境的标志^[17, 24], 本次未在样品中检测出 β-胡萝卜素。

3.2.3 甾萜类化合物

一般认为, C_{27} 甾醇主要来源于浮游动物, C_{28} 甾醇来源于浮游植物, C_{29} 甾醇则在陆源植物中富集^[25], C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 甾烷的相对含量常用来判断有机质的主要来源。尽管最近大量的研究表明 C_{29} 甾醇也

表 2 色林错凹陷郎山组烃源岩有机地化参数

Table 2 Organic geochemical parameters and selected biomarker ratios for the samples from Selincuo Sag

样号	主峰碳	OEP	CPI	1	2	Pr/Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}	C_{27} 甾烷	C_{28} 甾烷
1	n_{25}	1.38	1.6	0.44	6.01	2.44	1.63	0.37	0.29	0.17
2	n_{19}	1.01	1	1.03	11.64	0.55	0.6	0.72	0.37	0.21
3	n_{18}	0.99	1.38	1.48	19.67	0.67	0.42	0.52	0.34	0.24
4	n_{19}	1.15	1.36	0.94	9.22	0.7	0.57	0.56	0.38	0.19
5	n_{20}	1.02	1.25	0.87	11.99	0.48	0.32	0.38	0.37	0.19
6	n_{25}	1.02	0.92	0.43	1.02	0.68	0.37	0.38	0.4	0.15
样号	C_{29} 甾烷	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	0.54	0.53	0.29	0.33	0.24	0.21	0.8	0.26	0.63	
2	0.42	0.88	0.29	0.33	0.78	0.55	0.44	0.12	0.55	
3	0.41	0.83	0.43	0.43	0.63	0.61	0.54	0.12	0.59	
4	0.43	0.87	0.36	0.44	0.82	0.58	0.58	0.13	0.58	
5	0.44	0.84	0.38	0.46	0.27	0.61	0.7	0.09	0.61	
6	0.44	0.91	0.44	0.42	0.25	0.78	0.85	0.1	0.61	

1 $\sum nC_{21-} / \sum nC_{22+}$; 2 $(nC_{21} + nC_{22}) / (nC_{28} + nC_{29})$; 3 C_{27} / C_{29} ; 4 $20S / (20S + 20R) - C_{29}\alpha\alpha\alpha$; 5 $C_{29}\beta\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$; 6 γ -蜡烷 / ($C_{31} (22S + 22R) / 2$); 7 $T_s / (T_s + T_m)$; 8 C_{29} / C_{30} (藿烷); 9 $(C_{30} + C_{29})$ 莫烷 / ($C_{30} + C_{29}$)藿烷; 10 $22S / (22S + 22R)$ (C_{31} 藿烷)

可能存在于如硅藻等微藻类中,但是甾烷的三角图解对反映沉积物和石油中的有机质来源仍旧有用^[23]。从研究区郎山组样品有机质的规则甾烷相对组成三角图(图 4)中,可以看到样品 1 有较高的 C_{29} 含量,且其 CPI 值也最高,表明主要来源于淡水藻类^[23]。而大部分样品则表明郎山组沉积物中可溶有机质是混合来源,但只有少量陆源物质的贡献。另外,全部样品都投在了海湾的区域(图 4),可能表明了当时为浅水的海湾沉积。

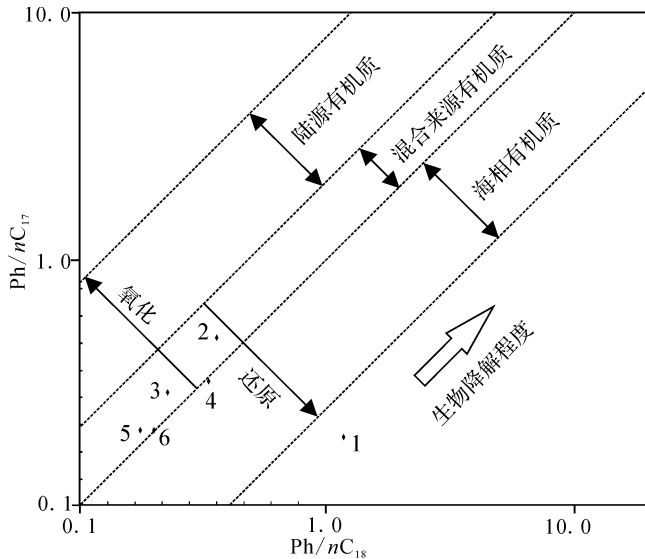


图 3 郎山组样品抽提物 Pr/nC_{17} 与 Ph/nC_{18} 关系图
(据文献 [23])

Fig 3 Plot of Pr/nC_{17} vs. Ph/nC_{18} for extracts of sediments from the Langshan Formation (modified from Robbleau *et al.*, 2007)

一般地,对许多缺氧条件的碳酸盐岩或泥灰岩烃源岩, $C_{29}17\alpha$ -降藿烷 / $C_{30}17\alpha$ -藿烷比值要大于 1.0 而其相关的油则小于 1.0^[18]。研究区样品该比值为 0.44~0.85(表 2),显然这也表明了其沉积时期的缺氧条件。

γ -蜡烷表明了海相和非海相烃源岩沉积环境中分层水体的存在^[26],而高盐度也能导致较高的 γ -蜡烷。因此, γ -蜡烷的大量产出已成为膏盐环境的特征标志^[27,28]。研究区样品 γ -蜡烷 / ($C_{31}(22S+22R)/2$) 值在 0.24~0.82 不等,表明了沉积水体具有较高的盐度。

因此,上述和母质来源相关的分子参数特征表明,研究区郎山组灰岩有机质为混合来源,且以海相藻类为主,高等植物的输入较少;其沉积时水体为盐度较高的缺氧环境。研究区样品干酪根以无定形体

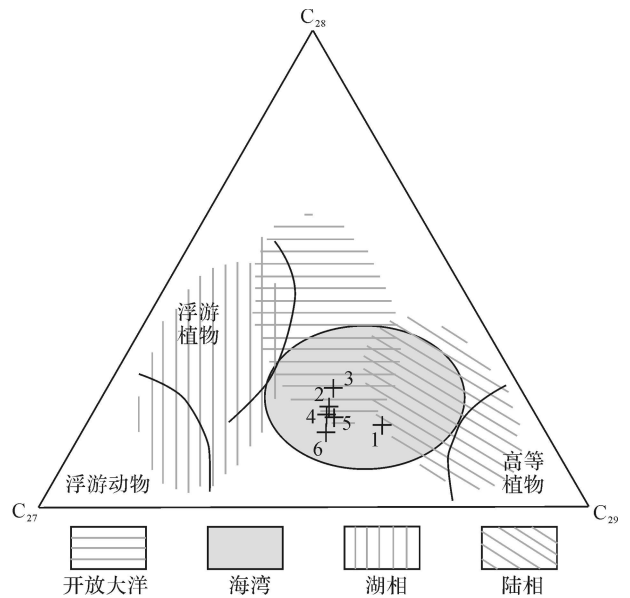


图 4 甾烷的三角投点图,显示了样品有机质的来源及沉积环境信息(底图据文献 [23])

Fig 4 Ternary plot showing contribution of C_{27} , C_{28} and C_{29} steranes indicating source and paleoenvironmental information of organic matter (modified from Robbleau *et al.*, 2007)

为主的腐泥组在 81%~88% 之间,镜质组 1%~8%,惰质组 10%~12%(表 1),表明干酪根主要为腐泥腐殖型(\oplus 型),显示了混合有机质来源的特点。郎山组是在海侵不断扩大背景下的碳酸盐沉积^[11],具有开阔台地和局限台地的沉积特征^[3],因此其浅海相有机质聚集具有混合来源的特点,并以海相来源为主。

3.3 有机质的成熟度特征

通过 Rock-Eval 得到的样品 T_{max} 值平均为 505°C,镜质体反射率 (R_o) 大多数样品都 > 1.7%,表明样品大都处于高成熟阶段。样品的 OEP 值多为 1 左右(样品 3 除外),可能代表了较高的成熟度,虽然有机质输入也对其有影响^[18]。

3.3.1 甾类化合物

$C_{29}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha(H)$ 甾烷在 C-20 原子的异构化作用使得 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S / (20S + 20R)$ 值随着热成熟度的增加而从 0 到 0.5 变化,在 0.52~0.55 时达到平衡值^[24]。研究区样品该比值为 0.29~0.44 要低于达到成熟阶段时的平衡值。 $C_{29}20S$ 和 $20R$ 规则甾烷在 C-14 和 C-17 原子的异构化作用使得 $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ 值随着热成熟度的增加而从 0 到 0.7 变化,在

0.67~0.71 时达到平衡值^[18]。本区样品该比值在 0.33~0.46 之间(表 2), 同样也低于达到热成熟时的平衡值。这些参数表明, 样品的热成熟度较低, 这与从 R_o 和 T_{max} 值得到的认识不符。

Peters^[18] 等研究表明, $\alpha\alpha\alpha$ 20R 甾烷的生物降解敏感度远大于其它构型甾烷。若甾烷发生生物降解, 最先就是 $\alpha\alpha\alpha$ 20R 构型甾烷的变化, 其成熟度参数 $20S/(20S+20R)$ 值必然要增大。但是甾烷要发生变化, 生物降解作用至少要在 5 级左右^[18]。刘全有等^[29] 在研究塔里木盆地煤岩生物降解作用时认为, 煤岩在 R_o 为 0.4% 时, 其甾烷 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值就达到平衡状态, 主要是由于细菌等微生物改造能够使得饱和烃中生物构型的 20R 甾烷得到释放, 从而增大了该比值。房嬛等^[30] 对吐哈盆地中下侏罗统源岩生物标志物的研究也认为, 甾烷 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 由于遭受比较强烈的微生物作用而显示高比值。前人研究也证实, 在未熟和低熟原油中由于强的生物降解作用使得甾烷 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 大于 0.5 并达到平衡值(0.67~0.71)^[31]。

研究区低的生物降解程度还不足以导致甾烷构型发生变化, 因此就研究区样品而言, 成熟度参数 $20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 比值不会受到生物降解作用的影响, 即便发生强烈生物降解, 该比值会更大, 达到平衡值。

Inan 等认为甾烷的异构化作用反映的成熟度要比实际低, 可能是由于源岩的快速埋藏所致, 埋藏速率高达 2500 m/Myr^[32]。措勤盆地郎山组的厚度最厚达 3300 m, 其时代从晚巴雷姆期到早赛诺曼期^[33], 时限 30 Ma 左右, 因此郎山组的快速埋藏并不是未完全的甾烷异构化作用的原因。Peters 等认为, 甾烷的这种比值在高成熟度时将减小^[34]。陈文彬等认为羌塘盆地甾烷异构化参数比值较小的原因是高成熟条件下的构型变化^[21]。本文也认为高成熟度或许是研究区郎山组甾烷的异构化参数值变小的原因。

3.3.2 萜类化合物

$22S/(22S+22R)$ (C_{31} 藿烷) 值在生油窗内从 0~0.6 之间变化, 当在 0.57~0.62 范围(平衡值)内, 表明已经达到或超过油气生成的主要阶段, 而在早期生油阶段的平衡值之后, 此值即保持不变^[18], 这个比值因此被用来作为成熟度的参数。研究区郎山组样品 $22S/(22S+22R)$ (C_{31} 藿烷) 值为 0.55~0.63(表 2), 反映了样品具有较高的成熟度。

$17\beta, 21\alpha$ (H)-莫烷的热稳定性要弱于 $17\alpha, 21\beta$

(H)-藿烷, 随着热成熟度的增加, 这种 C_{29} 和 C_{30} 莫烷的丰度相对藿烷要减小^[18]。Mackenzie 等^[35] 通过对法国巴黎盆地不同深度样品 C_{29} 和 C_{30} 莫烷与藿烷之间的比值, 表明随着埋藏深度的增加, 该值也随之减小, 在成熟阶段 < 0.15。雄梅地区郎山组样品该值为 0.09~0.26(表 2), 只有样品 1 为 0.26 表明了该区样品具有较高的成熟度。

17α -三降藿烷 (T_m) 的热稳定性要低于 18α -三降藿烷 (T_s)。 T_s/T_m+T_s 取决于来源和成熟度两方面^[36], 但是沉积环境对此比值的影响仍旧不清楚, 所以可作为一个成熟度的指标^[18]。本区样品的 T_s/T_m+T_s 比值为 0.21~0.78(表 2), 除样品 1 为 0.21 外, 其它样品该比值均大于 0.5 这也说明该区郎山组处于较高的成熟阶段。

通过以上对甾、萜烷生物标志物特征的分析, 表明研究区样品普遍具有较高的热成熟度。这也和 R_o 及 T_{max} 所反映的成熟度特征一致。前人认为, 有机质热成熟度受到最高古地温、断层或褶皱带的不均衡压力变形和岩浆活动或深成地下流体等的影响^[3]。从研究区来看, 郎山组沉积后, 发生了两次大规模的区域构造运动, 即燕山运动和喜山运动。燕山期构造使得白垩纪地层普遍发生褶皱和断裂等构造变形, 并伴随有大规模岩浆侵入^[4], 燕山期的岩浆运动使得靠近盆地边缘和盆地西部局部地区的 R_o 值偏高^[37]; 而喜山期随着青藏高原的强烈隆升, 郎山组广泛出露地表。另外, 郎山组最大古埋深可达近 6000 m^[4], 同时古地温梯度为 2.5°C/100m^[3], 因此其经历的最大古地温要超过生油窗顶界温度。这些因素都使得郎山组有机质热演化达到高成熟。

4 结论与意义

(1) 研究区样品普遍经历了生物降解作用, 碳数分布在 $nC_{15} \sim nC_{32}$, 缺失低碳数轻烃; 但生物降解程度较低, 可能只有 1~2 级。

(2) 有机质表现出奇碳 $nC_{15} \sim nC_{19}$ 烷烃的优势, Pr/nC_{17} 与 Ph/nC_{18} 关系以及 C_{27} , C_{28} 和 C_{29} 甾烷三角关系图表明, 有机质母质为混合来源, 但主要以海相藻类生源为主, 只有少量高等植物的贡献; Pr/Ph 比值为 0.48~0.70, $C_{29}17\alpha$ -降藿烷/ $C_{30}17\alpha$ -藿烷比值为 0.44~0.85, γ -蜡烷/ $(C_{31}(22S+22R)/2)$ 值为 0.24~0.82 表明了沉积时水体的缺氧, 盐度较高的特点。

不同类型的有机质具有不同的生烃潜力, 因此, 丰富的有机质能否生成油气主要取决于有机质的类

型。前人通过干酪根镜检和干酪根碳同位素组成等手段, 对它日错凹陷郎山组研究认为, 有机质类型主要为 iv 型和 \oplus 型^[5, 11, 12], 表明具有较好的生油潜力。这与研究区通过分子地球化学特征和干酪根显微组分鉴定所得到的结论一致。

(3) 该地区郎山组样品的 OEP 值多为 1 左右, 有机质 $2S/(2S+2R)$ (C_{31} 藿烷) 比值达到平衡值, T_s/T_m+T_s 和 $(C_{30}+C_{29})$ 莫烷 / $(C_{30}+C_{29})$ 藿烷比值表明了有机质成熟度较高, 达到了高成熟度, 是由于最高古地温、后期构造挤压变形和岩浆活动共同作用的结果。而甾烷异构化参数 $C_{29}\alpha\alpha/20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 由于高成熟度发生构型改变, 使得其比值偏小, 而生物降解作用对其无影响。

(4) 该地区郎山组为浅海相开阔台地和局限台地沉积, 有机质多来源于海相藻类, 并有少量陆源有机质的贡献, 且沉积水体为缺氧的较高咸水环境, 表明具有很好的油气生成条件; 尽管其有机质成熟度达到高成熟, 但考虑风化作用对成熟度的影响, 本区郎山组烃源岩仍具有生成油气的潜力。

致谢 参加野外工作的还有赵培松、杨勇军、罗红民和徐瑞等同志, 另外马顺平、王吉茂等同志完成了样品测试工作, 审稿专家对初稿提出了很好的修改意见, 在此一并致谢。

参考文献 (References)

- 1 李亚林, 黄永建, 王成善, 等. 西藏措勤盆地白垩系白云岩地球化学特征及其成因分析 [J]. 岩石学报, 2008, 24(3): 609-615 [Li Yalin, Huang Yongjian, Wang Chengshan, et al. Geochemical characteristics and genetic analysis of the Cretaceous dolomite in the Cuoqin Basin, Qinghai-Tibet Plateau [J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(3): 609-615]
- 2 李亚林, 王成善, 朱利东, 等. 西藏措勤盆地白垩系郎山组白云岩储层的发现及其油气地质意义 [J]. 地质通报, 2008, 27(3): 426-428 [Li Yalin, Wang Chengshan, Zhu Licheng, et al. Discovery of the dolomite reservoir in the Lower Cretaceous Langshan Formation, Cuoqin basin, Tibet, China [J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(3): 426-428]
- 3 赵政璋, 李永铁, 叶和飞, 等. 青藏高原海相烃源层的油气生成 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1-634 [Zhao Zhengzhang, Li Yongtie, Ye Hefei, et al. The Petroleum Occurrence of Marine Source Rocks in Qinghai-Tibet Plateau [M]. Beijing: Science Press, 2000: 1-634]
- 4 王剑, 谭富文, 李亚林, 等. 青藏高原重点沉积盆地油气资源潜力 [M]. 北京: 地质出版社, 2005: 1-300 [Wang Jian, Tan Fuwen, Li Yalin, et al. The Potential of the Oil and Gas Resources in Major Sedimentary Basins on the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 1-300]
- 5 吴孔友, 陈清华, 洪梅. 青藏地区措勤盆地日错深凹陷主含油气系统 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1999, 23(4): 13-15 [Wu Kongyou, Chen Qinghua, Hong Mei. Main petroleum system of Taricuo Sag in Coqin Basin, Qinghai-Tibet Plateau [J]. Journal of the University of Petroleum, 1999, 23(4): 13-15]
- 6 宋全友, 任拥军. 青藏措勤盆地早白垩世多巴组烃源岩评价 [J]. 西北地质科学, 1999, 20(1): 27-33 [Song Quanyou, Ren Yongjun. The evaluation of lower Cretaceous Duoba Formation source rocks in Cuoqin Basin, Qingzang Plateau [J]. Northwest Geoscience, 1999, 20(1): 27-33]
- 7 程顶胜, 李永铁, 刚文哲, 等. 藏北措勤盆地油气生成特征 [J]. 新疆石油地质, 2000, 21(3): 180-183 [Cheng Dingsheng, Li Yongtie, Gang Wenzhe. Features of hydrocarbon sources of Cuoqin Basin in Northern Tibet [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2000, 21(3): 180-183]
- 8 任拥军, 宋全友. 青藏措勤盆地白垩统烃源岩中可溶有机质的地球化学特征 [J]. 地质与勘探, 2000, 36(4): 64-68 [Ren Yongjun, Song Quanyou. Geochemical characteristics of the soluble organic matter in the lower Cretaceous potential source rocks in Cuoqin Basin, Qingzang Plateau [J]. Geology and Prospecting, 2000, 36(4): 64-68]
- 9 王冠民. 西藏措勤盆地白垩统多巴组沉积环境分析 [J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 349-354 [Wang Guamin. Sedimentary environment of the Lower Cretaceous Duoba Formation of the Cuoqin Foreland Basin in Tibet [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 349-354]
- 10 任拥军, 李瑞雪. 西藏措勤盆地白垩统海相灰岩的芳烃地球化学特征 [J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 282-286 [Ren Yongjun, Li Ruixue. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of lower Cretaceous limestone in Cuoqin Basin [J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 282-286]
- 11 王冠民. 西藏措勤盆地郎山组沉积特征及其石油地质条件 [J]. 地球学报, 2001a, 22(1): 39-42 [Wang Guamin. Depositional features and petroleum geological conditions of Langshan Formation in Coqin Basin, Tibet [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2001, 22(1): 39-42]
- 12 王冠民. 西藏措勤盆地构造沉积演化及含油气远景 [J]. 石油学报, 2001b, 22(1): 31-35 [Wang Guamin. Tectonic-sedimentary evolution of the Cuoqin Basin and its hydrocarbon potential [J]. Acta Petrolei Sinica, 2001, 22(1): 31-35]
- 13 吴孔友, 洪梅. 青藏地区措勤盆地日错深凹陷子含油气系统 [J]. 新疆石油地质, 2001, 22(2): 119-121 [Wu Kongyou, Hong Mei. The petroleum subsystem in Taricuo deep depression of Cuoqin Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2001, 22(2): 119-121]
- 14 汪恩华, 柳广弟, 梁尚勇, 等. 措勤盆地油气系统研究 [J]. 西安石油学院学报: 自然科学版, 2002, 17(4): 5-9 [Wang Enhua, Liu Guangdi, Liang Shangyong, et al. Petroleum systems in Cuoqin Basin [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute, Natural Science Edition, 2002, 17(4): 5-9]

- 15 王纪祥, 陈清华, 任拥军. 西藏措勤盆地油气成藏条件分析 [J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 312-316 [Wang Jixiang, Chen Qinghua, Ren Yongjun. Conditions for the formation of oil and gas pool in Cuoqin Basin [J]. *Advance in Earth Sciences* 2003, 18(2): 312-316]
- 16 Decelles P G, Kapp P, Ding L, *et al*. Late Cretaceous to middle Tertiary basin evolution in the central Tibetan Plateau: Changing environments in response to tectonic partitioning, aridification, and regional elevation gain [J]. *GSA Bulletin* 2007, 119(3-4): 654-680
- 17 Hanson A D, Ritts B D, Zimicker D, *et al*. Upper Oligocene lacustrine source rocks and petroleum systems of the northern Qaidam Basin, northwest China [J]. *AAPG Bulletin*, 2001, 85(4): 601-619
- 18 Peters K E, Walters C C, Moldovan J M. The biomarker guide (second edition): ⑤. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History [M]. Cambridge University Press, 2005, 1-708
- 19 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer-Verlag, 1984: 1-538
- 20 李守军. 正烷烃、姥鲛烷与植烷对沉积环境的指示意义——以山东济阳坳陷下第三系为例 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1999, 23(5): 14-23 [Li Shoujun. Sedimentary environmental significance of normal alkane and the ratio of pristane to phytane [J]. *Journal of the University of Petroleum*, 1999, 23(5): 14-23]
- 21 陈文彬, 廖忠礼, 付修根, 等. 北羌塘盆地布曲组烃源岩生物标志物特征及意义 [J]. 沉积学报, 2007, 25(5): 808-814 [Chen Wenbin, Liao Zhongli, Fu Xiugen, *et al*. Biomarker characteristics and significance of hydrocarbon source rocks in Buqu Formation of the north Qiangtang Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2007, 25(5): 808-814]
- 22 Dilyk B M, Simonet B R T, Brassell S C, *et al*. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation [J]. *Nature*, 1978, 272: 216-222
- 23 Riboulleau A, Schnyder J, Riquier L, *et al*. Environmental change during the early Cretaceous in the Purbeck-type Durlston Bay section (Dorset, Southern England): A biomarker approach [J]. *Organic Geochemistry* 2007, 38: 1804-1823
- 24 Peters K E, Moldovan J M. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1993: 1-500
- 25 Huang W Y, Meinschein W G. Sterols as ecological indicators [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43: 739-745
- 26 Sinnighe Damste J S, Koenig F, Koopmans M P, *et al*. Evidence for gamma cerane as an indicator of water-column stratification [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995, 59: 1895-1900
- 27 Moldovan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. *AAPG Bulletin* 1985, 69: 1255-1268
- 28 傅家谟, 盛国英, 许家有, 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 [Fu Jianmo, Sheng Guoying, Xu Jiayou, *et al*. Application of biomarker compounds in assessment of paleoenvironments of Chinese terrestrial sediments [J]. *Geochimica* 1991, 1: 1-12]
- 29 刘全有, 刘文汇. 塔里木盆地煤岩生物降解的生物标志化合物证据 [J]. 石油学报, 2007, 28(1): 50-53 [Liu Quanyou, Liu Wenhui. Biomarker evidences of biodegradation for Jurassic coal in Tarim Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica* 2007, 28(1): 50-53]
- 30 房嫒, 孟仟祥, 孙敏卓, 等. 吐哈盆地中下侏罗统源岩和油的生物标志物分布特征——饱和烃馏分 [J]. 沉积学报, 2008, 26(5): 891-895 [Fang Aiyun, Meng Qianxiang, Sun Minzhuo, *et al*. Characteristics of biomarkers in saturated hydrocarbon in coal of carbonaceous mudstone and oils from the Lower Jurassic coalmeasures in the Turpan Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2008, 26(5): 891-895]
- 31 Seifert W K, Moldovan J M. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration [C]// Johns R B. Methods in Geochemistry and Geophysics. New York: Elsevier, 1986: 261-290
- 32 Inan S, Yalcin M N, Guliev I S, *et al*. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: An organic geochemical and basin modeling study [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1997, 7/8: 731-762
- 33 Zhang Kaijun, Xia Bangdong, Wang Guannin, *et al*. Early Cretaceous stratigraphy, depositional environments, sandstone provenance and tectonic setting of central Tibet, western China [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2004, 116(9-10): 1202-1222
- 34 Peters K E, Moldovan J M, and Sundaraman P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 249-265
- 35 Mackenzie A S, Patience R L, Maxwell J R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-iv. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1980, 44(11), 1709-1721
- 36 Moldovan J M, Sundaraman P, and Schoell M. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10, 915-926
- 37 刘家铎, 周文, 李勇, 等. 青藏地区油气资源潜力分析与评价 [M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1-299 [Liu Jiaduo, Zhou Wen, Li Yong, *et al*. Analysis and Evaluation of Oil and Gas Resource Potential in Qingzang Area [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1-299]

Molecular Organic Geochemistry of Langshan Formation in Selincuo Sag Coqen Basin, Central Tibet, China

WANG Li-cheng^{1,2} WANG Cheng-shan^{1,2} LI Ya-lin^{1,2}

WEI Yu-shuai^{2,3} ZHU Li-dong⁴ CAO Ke^{1,2}

(1 China University of Geosciences, School of Earth Sciences and Resources, Beijing 100083;

2 Research Center for Tibetan Plateau Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083;

3 Tibet Institute of Geological Survey, Lhasa 850000

4 Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract Coqen Basin is the second largest marine basin in Tibet Plateau. Carbonate rocks of the Lower Cretaceous Langshan Formation is one of the most important hydrocarbon source rocks. Although having good conditions for petroleum preservation, Selincuo Sag has been got little petroleum study so far. A comprehensive study on biomarker of the extracts of sediments from the Langshan Formation at Xiongmei area by GC and GC-MS indicated that marine algae was main contribution to formation of its organic matters together with a few higher plants input. The organic matters were formed under anoxic environment having a little high salinity and experienced high maturing and biodegradation ranked 1-2. Therefore, according to other organic geochemistry data, sedimentary and structural condition, carbonate rocks of the Langshan Formation have good source rocks potential considering weathering and should be of great importance to petroleum exploration.

Key words biomarker, source, thermal maturity, Langshan Formation, Coqen Basin