

文章编号: 1000-0550(2010) 03-0626-09

羌塘盆地胜利河油页岩有机地球化学特征及意义¹

何江林^{1,2} 王 剑² 付修根² 孙 涛³ 申家年⁴

(1. 中国地质科学院研究院 北京 100037; 2. 中国地质调查局成都地质矿产研究所 成都 610084;
3. 中国科学院 油气资源研究重点实验室 兰州 730000; 4. 大庆石油学院 地球科学学院 黑龙江大庆 163318)

摘 要 通过对藏北羌塘盆地胜利河地区 2008 年新发现的油页岩剖面进行系统采样和 GC-MS 分析, 结果显示该地区油页岩具有较高 $C_{29}\alpha\alpha\alpha/20S/\alpha\alpha(20S+20R)$ ($0.38\sim 0.44$)、 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ ($0.37\sim 0.47$) 和 $C_{31}22S/(22S+22R)$ ($0.52\sim 0.59$) 比值, 表明其有机质已进入生油阶段。分析的油页岩样品具有较高的 C_{27} 甾烷含量 ($32.82\%\sim 43.6\%$) 和较高 4-甲基甾烷/规则甾烷 ($0.04\sim 0.22$)、甾/藿 ($0.80\sim 1.04$) 比值, 显示浮游植物为主的生物母源对油页岩的贡献。此外, 油页岩具有较高的 γ -蜡烷指数 ($0.34\sim 0.50$)、 C_{35} 升藿烷指数 ($0.076\sim 0.102$) 和较低的 Pr/Ph 比值 ($0.32\sim 0.49$), 表明胜利河地区油页岩沉积期水体处于相对闭塞还原和盐度较高的沉积环境。

关键词 羌塘盆地 生物标志化合物 泻湖 油页岩

第一作者简介 何江林 男 1984 年出生 硕士研究生 油气勘探与沉积学 E-mail: 5hj998@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

我国油页岩资源较丰富(探明资源量 315×10^8 t, 预测资源量 4520×10^8 t), 其中所含页岩油资源量 476×10^8 t), 开发利用初具规模^[1], 在新能源开发利用中颇具潜力。同时油页岩也可与许多大型含油气盆地伴生, 如济阳拗陷中的深湖相油页岩^[2]、松辽盆地中的深湖相油页岩^[3]、鄂尔多斯盆地中的半深湖相油页岩^[4] 等。因此, 油页岩不仅可以作为一种重要的能源矿产, 而且油页岩研究对于盆地油气资源潜力评价具有十分重要的意义。

羌塘盆地位于青藏高原中北部, 被认为是青藏地区油气资源最有希望取得勘探突破的首选盆地^[5]。截止目前为止, 已在青藏地区发现油页岩多处, 其中大部分为陆相, 海相油页岩仅见于双湖南部的比洛错油页岩^[6] 和胜利河西岸的胜利河油页岩及长蛇山油页岩^[7-9], 此外, 在托纳木河上游也报道有零星露头出露^[10]。初步的研究表明, 北羌塘盆地油页岩有望成为目前国内发现的规模最大的海相油页岩^[7-9, 11-14]。通过对 2008 年胜利河地区新发现的油页岩剖面进行系统采样和 GC-MS 分析, 研究油页岩的有机质来源、沉积环境性质、有机质成熟度等特征, 该研究将有助于北羌塘拗陷内其它地区油页岩的勘探, 同时, 对羌塘盆地油气资源前景的分析和我国海相油页岩的研究也具有重要的意义。

1 基础地质背景及油页岩特征

羌塘盆地位于青藏高原中北部, 东经 $85^\circ\sim 95^\circ$, 北纬 $32^\circ\sim 35^\circ$, 南北宽 300 km, 东西长 640 km, 面积 18×10^4 km²^[5], 是发育在前泥盆纪结晶基底之上以中生界海相沉积为主体的一个残留盆地^[15]。盆地北界为可可西里——金沙江断裂构造带, 南界为班公湖——怒江断裂构造带。盆地内总体上具有两拗一隆的构造格局, 即北羌塘拗陷、南羌塘拗陷和中央隆起带(图 1A), 主要为晚三叠世和侏罗纪地层所充填^[16]。侏罗纪末至早白垩世期间羌塘海相盆地逐步萎缩, 向陆相盆地或剥蚀区转变^[17]。截止目前发现的胜利河油页岩主要出露于北羌塘拗陷的长梁山(东长梁和西长梁)、胜利河至长蛇山一带(图 1B)。油页岩露头总体呈东西向展布(图 1B), 西侧油页岩 5~7 层, 单层厚度 0.59~0.93 m; 中部油页岩 3~5 层, 单层厚度 0.40~0.90 m; 东侧油页岩 3 层, 单层厚度 0.60~1.20 m, 最大单层厚度达 5.24 m, 累计最大厚度大于 10.47 m, 最底部一层油页岩稳定, 其上部油页岩单层厚度横向变化较大。油页岩底板均为泥晶灰岩或生屑泥晶灰岩, 顶板主要为膏盐层和膏灰岩层, 部分地区为泥灰岩、生屑灰岩。油页岩新鲜面为深灰、灰黑色, 风化后略显灰色, 油页岩呈薄的页片状或薄片状, 用小刀能剥离出毫米级页片, 易破碎, 破

¹ 国家自然科学基金(批准号: 40972807, 40702020); 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(XQ2004-06)资助。

收稿日期: 2009-04-18 收修改稿日期: 2009-06-26

碎后断口呈贝壳状。油页岩及其剖面中生屑灰岩具有明显的汽油味,将油页岩放入水中,水面上漂浮一层油花。油页岩中产腕足类、腹足类化石,化石个体在 0.2~0.5 cm 之间。已有的有机地球化学分析表明,胜利河油页岩有机质含量较高,介于 9.87%~12.73% 之间,平均 11.39%^[12];干酪根含量为 15.79%~20.37%,平均为 18.23%。油页岩干酪根的显微组分以腐泥质为主,可达 70%;干酪根类型为 E_1 或 E_2 型^[8]。生烃潜力 $S_1 + S_2 / (S_1 + S_2)$ 为 0.09

含油率大于 1%^[12]。

2 样品采集与分析方法

本次样品采自 2008 年在北羌塘盆地胜利河西岸新发现的油页岩剖面 (N: 33°47', E: 87°26', H: 5215 m), 详细的采样位置见图 1C。剖面未见底,岩性主要有泥灰岩、油页岩及泥晶灰岩。为了尽量避免地表现现代有机物质的污染和降低生物降解、空气氧化等对样品的影响,本次样品均采自距表面 25~35 cm 深

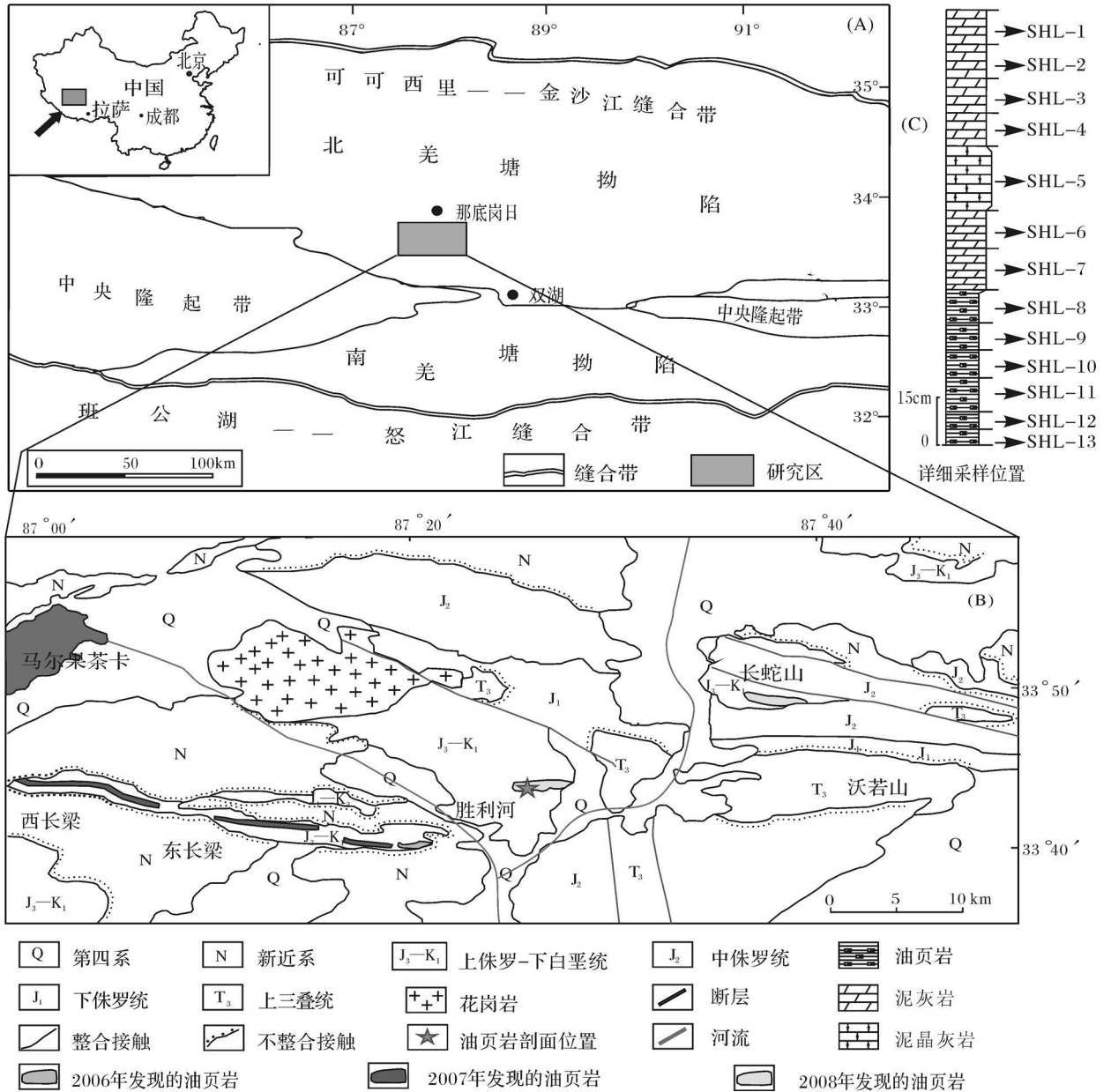


图 1 羌塘盆地构造单元划分^[13] (A)、胜利河油页岩分布概况、剖面位置 (B) 及详细采样位置 (C)

Fig 1 The structure units of the Qiangtang Basin (A), the distribution of the Shengli River oil shale (B) showing section location, and the profile showing sample location (C)

度处岩石;采用沿露头自下而上逐层剥离的采集方法,避免了上覆坠落岩屑对下伏样品的污染,样品采出后用双层塑料袋密封保存。样品的抽提及饱和烃的测定均在中国科学院地质与地球物理所气体地球化学重点实验室完成。样品用精制氯仿清洗样品,风干后粉碎至 100 目以下,然后用氯仿索氏抽提 72 h,自然风干得抽提物;抽提物用硅胶:氧化铝 = 3:2 进行柱层分离,用精制正己烷洗脱弱极性馏分(饱和烃),用二氯甲烷洗脱芳烃馏分(大部分为芳烃),用甲醇洗脱极性馏分(主要是含 O、S、N 等含杂原子化合物);对饱和烃馏分进行气相色谱和色谱联用仪分析,实验仪器为美国安捷伦科技有限公司生产的 6890N-GC/5973N-MSD 型气相色谱-质谱联用仪;色谱进样口温度为 260℃;以高纯氦做载气;载气流速为 1.2 mL/min;色谱柱为美国 J&W HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)弹性石英毛细管柱;程序升温为 80℃起始以 4℃/min 升至 280℃,恒温 40 min;质谱离子源采用 EI 源;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;离子源电离能:70 eV;质谱与色谱接口温度:280℃;实验谱图根据美国 NIST02L 谱库解释。

3 实验结果与分析

3.1 油页岩有机质的生物降解程度和有机质成熟度

尽管生物标志化合物以其较强的化学稳定性在地质演化过程中残留下来,能有效的记录原始有机质的物质来源、沉积环境等信息,但强烈的生物降解作用常会破坏一些生物标志化合物的结构;生物标志化合物先质在不同热演化阶段释放出的生物标志化合物也有所不同^[18]。因此,本文在运用生物标志化合物指标进行分析前对样品的有机质生物降解和热演

化程度进行了分析。

有机化合物的官能团不同,抗生物降解作用的能力也不同。已有研究表明,生物降解难易顺序为:正烷烃 > 无环异戊二烯烷烃 > 藿烷(有 25-降藿烷) > 甾烷 > 藿烷(无 25-降藿烷) > 重排甾烷 > 芳香甾烷 > 卟啉^[19]。从总离子流图色谱(图 2)可以看油页岩氯仿抽提物中正构烷烃已明显受到生物降解,但姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)及其他类异戊二烯烷烃尚在^[19]。表明样品受到中等生物降解,生物降解等级为 3~4 级,样品中的甾类和萜类化合物能有效的反映油页岩的原始沉积环境等地质信息^[19]。

在成岩作用和有机质成熟过程中,甾萜烷分子会发生“异构化反应”,其异构化程度常作为有机质成熟度判断指标,如: $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$ 和 $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 就是有机质未成熟到成熟范围内常用的有机质成熟度指标。一般认为,生油门限 (R_o 约为 0.6%) 两参数值约为 0.25 到生油高峰 (R_o 约为 0.8%) 达到平衡, $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$ 比值达到 0.52~0.55, $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 比值达到 0.7 左右^[20], 胜利河油页岩 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$ 值为 0.38~0.44 之间, $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 值为 0.37~0.47 之间,在 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/\alpha\alpha\alpha (20S + 20R)$ 和 $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 关系图解^[21] 中,样品大多落在成熟区范围内,表明胜利河油页岩已达到成熟阶段(图 3)。 $C_{31} 17\alpha(H)$ -升藿烷的 $22S/(22S + 22R)$ 比值常作为有机质未成熟到成熟阶段的标志,其值在 0.5~0.54 范围内表明进入生油阶段,当比值为 0.57~0.62 则表明已达到或超过主要的生油阶段^[19]。胜利河油页岩的 $C_{31} 22S/(22S + 22R)$ 值介于 0.52~0.59 之间,绝大多数落在 0.56~0.57 范围内(表 2),表明油页岩已进入生油阶段。甾醇在成岩作

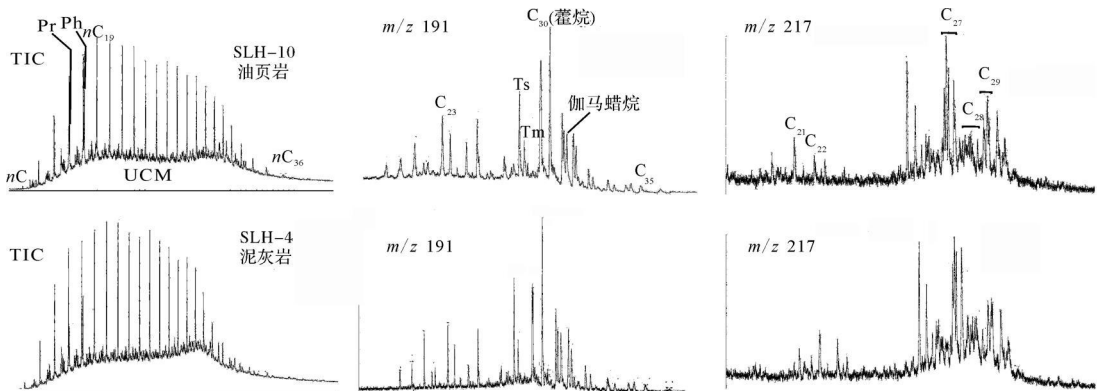


图 2 胜利河油页岩剖面总离子流色谱和甾、萜烷质量色谱图

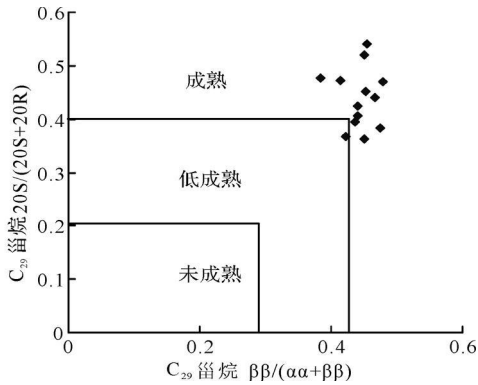


图 3 油页岩中 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 相关图

Fig 3 Crossplots of C_{29} sterane $20S/(20S+20R)$ vs $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ ratios of the oil shale samples

用期间向重排甾烷转化被认为是粘土酸性催化作用的结果^[19], C_{29} 重排甾烷/规则甾烷比值常随有机质成熟度的增大而增大, 胜利河油页岩与泥灰岩、生物碎屑等碳酸盐岩互层, 其 C_{29} 重排甾烷/规则甾烷比值为 0.13~0.44 之间(表 1), 也表明胜利油页岩可能已进入生油阶段。尽管岩石热解分析中 T_{max} 的测试结果常受有机质类型、实验样品粒度大小、升温速率、水分含量、模拟系统压力的大小等因素影响^[22], 但大量的分析测试能减小因实验条件的差异而产生的误差, T_{max} 值被广泛用作判断烃源岩成熟度指标。胜利河油页岩的 T_{max} 值介于 432~460°C 之间, 绝大多数落于 436~445°C 之间, 也表明油页岩已进入生油阶段, 这一结果与生物标志化合物判断一致。

3.2 油页岩形成环境

通常水生浮游植物(主要是藻类)以富含 C_{27} 胆甾烷为特征, 而陆生高等植物中甾烷主要为 C_{29} 谷甾烷为主, 其次为 C_{28} 麦角甾烷^[22], 与 C_{27} 胆甾烷和 C_{28} 麦角甾烷比较, 高含量的 C_{29} 谷甾烷可能指示高等植物生源^[23]。同时, Volkman 研究发现远海沉积物中 C_{29} 谷甾烷大于陆相^[24]; 在没有或很少有高等植物输入的泥盆纪以前岩石和原油中也曾发现有丰富的 C_{29} 谷甾烷^[25]。尽管如此, 有机质中 C_{27} 甾烷、 C_{28} 甾烷、 C_{29} 甾烷的相对含量常可判断有机质的生物来源, C_{27} - C_{28} - C_{29} 甾烷的相对组成关系被广泛用来划分有机质的母质类型^[26]。胜利河油页岩 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 甾烷的相对含量分别为 32.82%~43.6%、10.44%~16.33%和 42.02%~50.92% (表 1), 其在 C_{27} - C_{28} - C_{29} 甾烷相对组成关系图中(图 4), 大多落在以

浮游植物为主的生物母源范围内, 表明胜利河油页岩的有机质来源可能以浮游植物为主。4-甲基甾烷一般来自甲藻类^[27], 也存在细菌之中^[28], 但一般认为甲基甾烷来源于甲藻甾醇甲藻甾烷醇, 甲基甾烷是唯一由沟鞭藻提供的^[19], 胜利河油页岩中存在 4-甲基甾烷, 且 4-甲基甾烷与规则甾烷比值分布在 0.04~0.22 之间(表 1), 表明甲藻类生物对油页岩的形成做出了贡献^[29]。有机质中三环萜烷和四环萜烷的含量与母源性质密切相关, 并且三环萜烷的 C_{25}/C_{26} 、 $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ 、 C_{24} 四环萜烷/(C_{24} 四环萜烷+ C_{26} 三环萜烷)和 C_{23} 三环萜烷/(C_{23} 三环萜烷+ C_{30} 藿烷)比

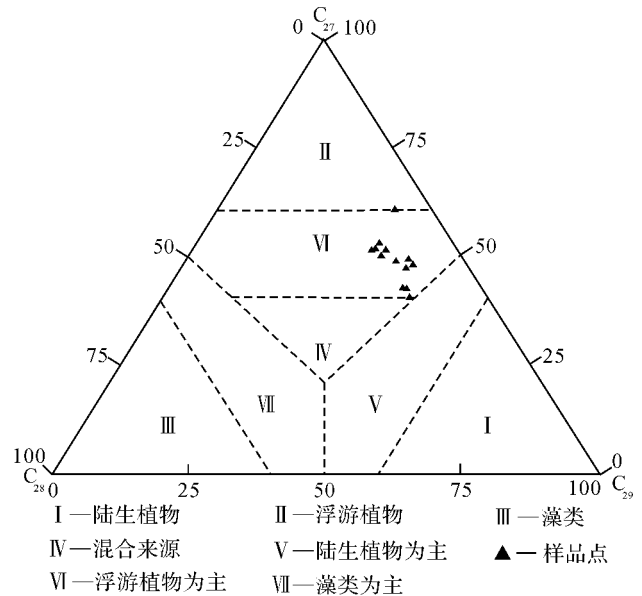


图 4 油页岩不同碳数规则甾烷分布图

Fig 4 Ternary diagram of C_{27} , C_{28} , C_{29} sterane compositions of the oil shale samples

值可用来判别形成油页岩的母质^[30]。已有的研究表明, 三环萜烷 C_{25}/C_{26} 比值在海相有机质中 > 1 , 在陆相有机质中 < 1 ^[31], 胜利河油页岩的 C_{25}/C_{26} 比值、 $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ 比值、 C_{24} 四环萜烷/(C_{24} 四环萜烷+ C_{26} 三环萜烷)比值、 C_{23} 三环萜烷/(C_{23} 三环萜烷+ C_{30} 藿烷)比值分别为 1.05~2.78、0.53~0.77、0.57~0.80 和 0.21~0.33(表 2), 表明油页岩中有机质主要来源于海相沉积环境。甾烷主要来自真核生物, 而藿烷是由细菌细胞壁中前驱物生成, 表征原核生物(主要指细菌和古菌)的输入^[32], 高的甾/藿比(> 1)与水生藻类有关, 为绝大部分海相和蒸发岩盐环境的特征, 低的甾/藿比指示陆生或经细菌改造的有机质^[33], 该比值在胜利河油页岩中介于 0.80~1.04 大

多在 1 左右 (表 2), 表明油页岩的有机质主要来源于藻类, 有一定的细菌等生物供给。胜利河油页岩的显微组分鉴定表明, 其干酪根类型主要为 \oplus_1 、 \oplus_2 型^[8], 也表明油页岩的有机质主要来源于浮游植物、浮游动物和细菌等混合有机质。综上所述, 胜利河油页岩有机质来源以浮游植物为主, 细菌等真核和原核生物也有一定贡献, 有机质主要呈现出海相有机质特征。

γ -蜡烷广泛分布于海相蒸发岩以及与蒸发岩伴生的碳酸盐岩环境^[19], 大量的 γ -蜡烷常指示有机质沉积时的强还原超盐条件, 但很多学者发现并不是所有高盐度环境中都含有丰富的 γ -蜡烷^[34]。已有研究

表明, 生活于化跃面及其底部厌氧环境中的纤毛虫是 γ -蜡烷的重要来源^[34]。纤毛虫生活于分层的水体中, γ -蜡烷是水体分层的标志, 同时在高盐环境中水体常常是密度分层的, 因此, γ -蜡烷也常与高盐环境伴生^[34], 通常咸水与淡水以 γ -蜡烷指数 (γ -蜡烷 / C_{30} 藿烷) 以 0.2 作为分界线^[26], 胜利河油页岩的 γ -蜡烷指数 (γ -蜡烷 / C_{30} 藿烷) 介于 0.34 ~ 0.50 之间, 表明油页岩形成时期沉积水体盐度较高。姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 是植醇在分别在氧化和还原条件下形成的, 其比值 (Pr/Ph) 常用于表示有机质母源沉积的氧化还原电位等^[19]。对进入成熟阶段的有机质, 高

表 1 胜利河油页岩剖面甾类和类异戊二烯烷烃分析资料

Table 1 Analytical data of steranes and isoprenoids of samples from the Shenglihe oil shale section

岩性	样号	规则甾烷相对含量 /%			A	B	C	D	E	Pr/Ph	Pr/ C_{17}	Ph/ C_{18}
		C_{27}	C_{28}	C_{29}								
泥灰岩	SHL-1	32.39	7.42	60.19	0.42	0.5	0.04	0.46	0.54	0.53	0.45	0.69
泥灰岩	SHL-2	45.12	14.80	40.08	0.78	0.29	0.2	0.47	0.44	0.48	0.38	0.79
泥灰岩	SHL-3	33.34	15.44	51.22	0.67	0.34	0.09	0.45	0.52	0.44	0.25	0.82
泥灰岩	SHL-4	40.57	10.62	48.8	0.73	0.28	0.08	0.45	0.36	0.55	0.3	0.5
泥晶灰岩	SHL-5	33.42	14.09	52.48	0.97	0.17	0.13	0.44	0.42	0.38	0.32	0.78
泥灰岩	SHL-6	42.82	14.97	42.21	0.69	0.23	0.22	0.48	0.47	0.32	0.40	1.03
泥灰岩	SHL-7	41.14	12.11	46.75	0.77	0.26	0.2	0.47	0.38	0.51	0.55	0.98
油页岩	SHL-8	35.38	13.68	50.94	1.04	0.13	0.12	0.44	0.41	0.32	0.97	3.03
油页岩	SHL-9	38.52	13.15	48.33	1.01	0.19	0.13	0.42	0.37	0.47	0.39	0.65
油页岩	SHL-10	42.02	10.44	47.53	0.89	0.26	0.17	0.45	0.45	0.38	0.33	0.77
油页岩	SHL-11	43.6	14.37	42.02	0.8	0.44	0.2	0.44	0.39	0.38	0.27	0.57
油页岩	SHL-12	32.82	16.33	50.84	1.03	0.27	0.15	0.38	0.48	0.49	0.33	0.59
油页岩	SHL-13	35.2	15.2	49.6	0.97	0.24	0.16	0.41	0.47	0.48	0.31	0.64

注: A: 规则甾烷 / 藿烷; B: C_{29} 重排甾烷 / 规则甾烷; C: 4-甲基甾烷 / 规则甾烷; D: $\alpha\alpha C_{29} 20S/20S+20R$; E: $C_{29} \beta\beta / \alpha\alpha + \beta\beta$

表 2 胜利河油页岩剖面萜类和 TOC 分析资料

Table 2 Analytical data of terpanes and TOC of samples from the Shenglihe oil shale section

样号	三环萜烷		G	H	I	J	三环萜烷 藿烷	C_{30} 莫烷 C_{30} 藿烷	$C_{31} 22S$ 22S+22R	C_{35} ($C_{31} - C_{35}$)	TOC /%
	F	C_{25} / C_{26}									
SHL-1	0.70	1.32	0.20	0.63	0.05	0.48	1.28	0.03	0.58	0.111	4.13
SHL-2	0.81	1.76	0.17	0.64	0.05	0.42	1.22	0.07	0.58	0.130	3.46
SHL-3	0.47	1.68	0.18	0.67	0.04	0.40	1.07	0.07	0.58	0.109	3.61
SHL-4	0.59	1.60	0.21	0.68	0.04	0.48	1.28	0.05	0.56	0.091	4.68
SHL-5	0.87	1.94	0.23	0.73	0.05	0.41	1.52	0.10	0.57	0.098	3.28
SHL-6	0.45	1.07	0.15	0.57	0.03	0.47	0.85	0.07	0.55	0.110	1.44
SHL-7	0.67	1.61	0.19	0.67	0.04	0.43	1.16	0.07	0.58	0.100	3.4
SHL-8	0.74	1.51	0.23	0.68	0.04	0.43	1.54	0.10	0.57	0.084	4.64
SHL-9	0.59	1.41	0.26	0.65	0.07	0.34	1.74	0.08	0.59	0.088	5.44
SHL-10	0.77	1.07	0.33	0.60	0.06	0.50	2.34	0.05	0.52	0.076	5.36
SHL-11	0.53	1.05	0.21	0.57	0.05	0.40	1.27	0.08	0.56	0.097	5.65
SHL-12	0.68	2.78	0.22	0.78	0.04	0.45	1.36	0.10	0.57	0.102	7.11
SHL-13	0.68	1.60	0.22	0.80	0.05	0.45	1.30	0.10	0.56	0.097	6.74

注: F: ($C_{19} + C_{20}$) / C_{23} ; G: C_{23} 三环萜烷 / (C_{23} 三环萜烷 + C_{30} 藿烷); H: C_{24} 四环萜烷 / (C_{24} 四环萜烷 + C_{26} 三环萜烷); I: C_{29} 三环萜烷 / (C_{29} 三环萜烷 + C_{30} 藿烷); J: γ -蜡烷 / C_{30} 藿烷

Pr/Ph (> 3.0) 指示氧化条件下陆源有机质输入, 低比值 (< 0.6) 代表缺氧的通常超盐度环境^[19], 胜利河油页岩的 Pr/Ph 值为 0.32~0.49 之间 (表 1), 表明胜利河油页岩形成于高盐度强还原水体; 同时, 在 Pr/Ph—Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈ 相对关系图解^[35] 中 (图 5), 油页岩大部分落在盐湖成因有机质的范围内, 也表明油页岩形成于盐度较高的环境。藿烷是成岩作用最早期由细菌改造藿四醇在形成低碳数本族化合物过程中的产物, 常见于富硫化物的缺氧沉积, 高丰度的 C₃₅ 升藿烷一般与海相的碳酸盐岩或蒸发岩有关, 常用 C₃₅ 升藿烷指数 (C₃₅ / (C₃₁ - C₃₅) 比值) 作为衡量标志, 升藿烷指数小于 0.06 代表底水或沉积物指示氧化环境, 大于 0.1 指示缺氧环境^[36], 胜利河油页岩的 C₃₅ 升藿烷指数介于 0.076~0.102 之间, 大多在 0.1 左右, 表明油页岩形成于高盐度强还原水体。综上所述, 胜利河油页岩形成于较高盐度和较强还原环境。

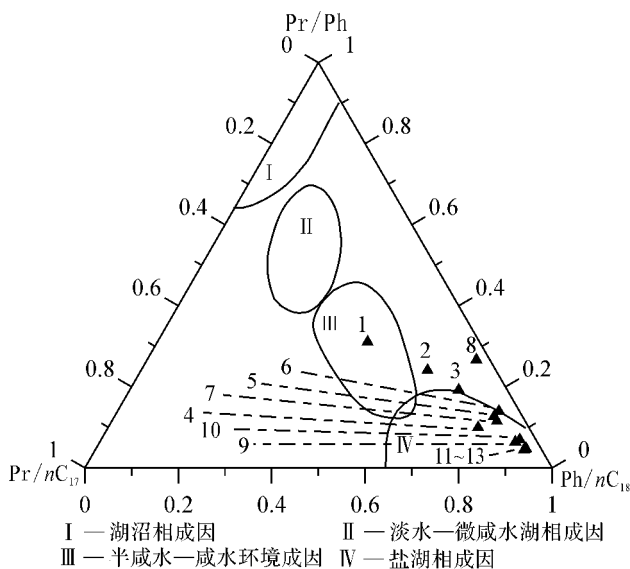


图 5 油页岩 Pr/Ph—Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈ 分布图

Fig 5 Ternary diagram of Pr/Ph, Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈ sterane compositions of the oil + shale samples

油页岩作为一种高灰分的固体可燃有机矿产, 含油率一般在 3.5% 以上, 其有机质大部分来源于藻类, 少部分来自陆生植物^[37]。因此, 油页岩的形成既需要较好的有机质类型、较高有机质含量的沉积物, 又需要一个适宜有机质大量保存的水体。正如上文所述, 胜利河油页岩形成时期浮游植物 (特别是藻类)、真核和原核生物等为油页岩提供了良好的有机质类型和丰富的有机质来源; 较高盐度强还原水体为

油页岩提供了良好的有机质保存条件。这样较高的生产力和强的还原水体的形成可能与晚侏罗世至早白垩世北羌塘盆地海水向西退出过程中局部封闭、半封闭环境的形成和温暖潮湿的气候等^[12] 区域背景密切相关。

4 讨论

我国已发现的油页岩大多以陆相沉积为主, 海相油页岩的研究少见报道。截止目前在藏北羌塘盆地胜利河地区已发现横向延伸大于 50 km, 最大单层厚度大于 5.24 m, 累计厚度大于 10.47 m 的海相油页岩露头, 其有望成为目前国内发现的最大规模的海相油页岩。有机地球化学及沉积学研究表明, 油页岩沉积期, 北羌塘拗陷整体为一个向西北开口的巨大海湾, 较高盐度和相当封闭的较强还原水体环境为有机质的保存提供了有利的条件, 浮游植物与细菌等微生物为其提供了良好的有机质来源。随着海水向西北退出, 在北羌塘拗陷内其它地区也很可能因局部隆起的障壁作用而发育类似胜利河地区的封闭、半封闭环境。因此, 胜利河油页岩的研究不仅为羌塘拗陷内其它地区的油页岩的勘探和羌塘盆地油气资源远景的分析提供了重要依据, 而且大大地丰富了我国油页岩类型。

值得注意的是, 在胜利河油页岩剖面中, 油页岩之下的灰岩中见有丰富的腕足、双壳类化石, 这些化石大多个体较小, 保存较为完整。同时, 在油页岩层中也采集到一定含量的双壳及腕足类化石, 但这些化石保存相对较差。这些化石的发现表明海生底栖生物对油页岩形成似乎具有较大的贡献。但是, 油页岩中腕足类、腹足类化石个体较小 (在 0.2~0.5 cm 之间), 生物标识化合物指标显示油页岩沉积水体底部缺氧、盐度较高, 当时水体并不适宜底栖生物的大量繁殖和发育, 由此可见海生底栖生物对油页岩的贡献极其有限。

研究表明, 本次采样剖面中胜利河油页岩与上覆泥灰岩具有相似的有机质来源和有机质保存条件, 北羌塘拗陷内与油页岩同期形成的烃源岩可能具有可观的规模。同时, 胜利河油页岩有机质热演化程度已进入生油窗范围, 与其同期形成的烃源岩可能为羌塘盆地提供丰富的油气来源。另外, 油页岩顶部与石膏岩、膏灰岩等整合接触, 从探槽剖面所发现的膏盐层来看, 膏盐层单层最大厚度达 188.38 m。巨厚的膏盐层产生的物性封闭与其下伏油页岩、泥灰岩等形成

的烃浓度封闭结合能有效的阻滞下伏油气向上扩散运移。因此,胜利河油页岩及其上下岩层对羌塘盆地的含油气性具有重要的意义。需要指出的是,目前油页岩、膏盐层和泥灰岩层等在区域上的空间展布情况、含油气系统时空配置关系尚不十分清楚,其还需进一步深入的调查和研究。

5 结论

(1) 藏北胜利河地区 2008年新发现的海相油页岩,具有较高的 $C_{29}\alpha\alpha\alpha/20S/\alpha\alpha\alpha(20S+20R)$ ($0.37\sim 0.44$)、 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ ($0.37\sim 0.47$)和 $C_{31}22S/(22S+22R)$ ($0.52\sim 0.59$)比值,表明其有机质已进入生油阶段。油页岩氯仿抽提物中饱和烃总离子流色谱中,正构烷烃受生物降解明显,但姥鲛烷和植烷尚在,表明油页岩中有机质受到中等强度的生物降解。

(2) C_{27} 甾烷、 C_{28} 甾烷和 C_{29} 甾烷相对组成关系和较高的 4-甲基甾烷/规则甾烷比值 ($0.04\sim 0.22$)、甾/藿比值 ($0.80\sim 1.04$)显示了以游植物为主,其次为细菌等原核或真核微生物源对油页岩中有机质的贡献。

(3) 油页岩中较高的 γ -蜡烷指数 ($0.34\sim 0.50$)和 C_{35} 升藿烷指数 ($0.076\sim 0.102$),较低的 Pr/Ph 比值 ($0.32\sim 0.49$),且在 Pr/Ph—Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈相对关系图解中,油页岩大部分落在盐湖成因有机质的范围内,显示了油页岩沉积水体具有较强的还原性和较高的盐度。

致谢 本文的 GC—MS 实验和生物标志化合物的图谱鉴定工作均由中国科学院兰州地质所孟仟祥研究员和王作栋博士等人完成,特此表示感谢。

参考文献 (References)

- 1 李景明,王红岩,赵群. 中国新能源资源潜力及前景展望 [J]. 天然气工业, 2008, 28(1): 149-153 [Li Jing-ming, Wang Hong-yan, Zhao Qun, et al. Potential and prospects on new energy sources in China [J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(1): 149-153]
- 2 刘传联,舒小辛,刘志伟. 济阳拗陷下第三系湖相生油岩的微观特征 [J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 293-298 [Liu Chuan-lian, Shu Xiaoxin, Liu Zhwei. Micro-characteristics of Paleogene lacustrine petroleum source rocks in Jiyang depression [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(2): 293-298]
- 3 王璞,王东坡,常平,等. 油页岩中生物及有机质与金属元素富集的关系及机理探讨 [J]. 长春地质学院学报, 1996, 26(1): 47-53 [Wang Pu, Wang Dongpo, Chang Ping, et al. Metallic biomineralization of continental black shales [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 1996, 26(1): 47-53]
- 4 刘立,王东坡. 湖相油页岩的沉积环境及其层序地层学意义 [J]. 石油实验地质, 1996, 18(3): 311-316 [Liu Li, Wang Dongpo. Depositional environments of lacustrine oil shales and its sequence stratigraphy significance [J]. Petroleum Geology & Experiment, 1996, 18(3): 311-316]
- 5 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分析 [M]. 北京:地质出版社, 2004: 1-317 [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, 2004: 1-317]
- 6 林金辉,伊海生,邹艳荣. 藏北高原海陆相油页岩生物标识化合物对比研究 [J]. 地球化学, 2004, 33(1): 57-63 [Lin Jinhui, Yi Haisheng, Zou Yanrong. Biomarkers of marine and continental oil shales, the Zangbei Plateau [J]. Geochimica, 2004, 33(1): 57-63]
- 7 汪正江,王剑,陈文西,等. 北羌塘盆地胜利河上侏罗统海相油页岩的发现 [J]. 地质通报, 2007, 26(6): 764-768 [Wang Zhengjiang, Wang Jian, Chen Wenxi, et al. Discovery of the late Jurassic Shenglihe marine oil shale in the northern Qiangtang Basin, Qinghai-Tibet Plateau [J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(6): 764-768]
- 8 王剑,付修根,杜安道,等. 羌塘盆地胜利河海相油页岩地球化学特征及 Re-Os 定年 [J]. 海相油气地质, 2007, 12(3): 21-26 [Wang Jian, Fu Xiegen, Du Andao, et al. Organic geochemistry and Re-Os dating of marine oil shale in Shenglihe Area, Northern Tibet, China [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2007, 12(3): 21-26]
- 9 王剑,付修根,李忠雄,等. 羌塘盆地胜利河油页岩带的发现及其意义 [J]. 地质通报, 2010, 待刊 [Wang Jian, Fu Xiegen, Li Zhongxing, et al. Discovery of the Shengli River oil shale belt in the Qiangtang basin, northern Tibet, China and its significance [J]. Geological Bulletin of China, 2010, in press]
- 10 李亚林,王成善,伍新和,等. 藏北托纳木地区发现上侏罗统海相油页岩 [J]. 地质通报, 2006, 24(8): 783-784 [Li Yalin, Wang Chengshan, Wu Xinhe, et al. Discovery of Upper Jurassic marine oil shale in the Tuonamu area, northern Tibet, China [J]. Geological Bulletin of China, 2006, 24(8): 783-784]
- 11 付修根,王剑,汪正江,等. 藏北羌塘盆地海相油页岩沉积环境 [J]. 新疆石油地质, 2007, 28(5): 529-533 [Fu Xiegen, Wang Jian, Wang Zhengjiang, et al. Marine oil shale depositional environment of Qiangtang Basin in Northern Tibet [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2007, 28(5): 529-533]
- 12 付修根,王剑,汪正江,等. 藏北羌塘盆地晚侏罗世海相油页岩生物标志物特征、沉积环境分析及意义 [J]. 地球化学, 2007, 36(5): 486-496 [Fu Xiegen, Wang Jian, Wang Zhengjiang, et al. Biomarkers and sedimentary environment of Late Jurassic marine oil shale in Qiangtang Basin, northern Xizang and its geological significance [J]. Geochimica, 2007, 36(5): 486-496]
- 13 Fu Xiegen, Wang Jian, Qu Wenjun, et al. Re-Os (CP-MS) Dating of marine oil shale in the Qiangtang Basin, Northern Tibet, China [J]. Oil Shale, 2008, 25(1): 47-55
- 14 付修根,王剑,汪正江,等. 藏北羌塘盆地胜利河油页岩干酪根

- 特征及碳同位素指示意义 [J]. 地球学报, 2010 待刊 [Fu Xu+ugen, Wang Jian, Wang Zhengjiang et al. Characteristics of Kerogens and Their Carbon Isotope Implications for the Shengli River Oil Shale in the Qiangtang Basin, Northern Tibet, China [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2010, in press]
- 15 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 101-319 [Zhao Zhengzhang, Li Yongtie, Ye Hefei et al. The Oil and Gas Characters of Qiangtang Basin in Qinghai-Tibet Plateau [M]. Beijing Science Press, 2000 101-319]
 - 16 苑守成, 于国明, 田黔宁. 青藏高原羌塘盆地重磁剖面异常与基底构造特征 [J]. 地质通报, 2007, 26(6): 703-709 [Yuan Shoucheng, Yu Guoming, Tian Qianing. Gravity and magnetic anomaly profiles and characteristics of basement structure in the Qiangtang Basin, Qinghai-Tibet Plateau [J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(6): 703-709]
 - 17 谭富文, 王剑, 李永铁, 等. 羌塘盆地侏罗纪末—早白垩世沉积特征与地层问题 [J]. 中国地质, 2004, 31(4): 400-405 [Tan Fuwen, Wang Jian, Li Yongtie et al. Late Jurassic-Early Cretaceous strata and their sedimentary characteristics in the Qiangtang basin, northern Tibet [J]. Geology in China, 2004, 31(4): 400-405]
 - 18 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究——生物标志化合物的组成和演化 [J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1): 13-16 [Duan Yi, Zhou Shixin. Study on thermal simulation of Carboniferous source rocks in Tarim basin: composition and evolution of biomarkers [J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(1): 13-16]
 - 19 Peters K E, Mowlowan J M. 生物标记化合物指南 [M]. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 等. 译. 北京: 石油工业出版社, 1995: 100-190 [Peters K E, Mowlowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. Englewood Cliffs (New Jersey): Prentice Hall, 1993: 100-190]
 - 20 任拥军, 纪友亮, 李瑞雪. 南祁连盆地石炭系可能烃源岩的甾萜烷地球化学特征及意义 [J]. 石油实验地质, 2000, 22(4): 341-345 [Ren Yongjun, Ji Youliang, Li Ruixue. Geochemical characteristics and significance of steranes and terpanes in the Carboniferous potential source rocks of the south Qilian Basin [J]. Experimental Petroleum Geology, 2000, 22(4): 341-345]
 - 21 李友川, 黄正吉. 渤海海域低成熟油的地球化学特征 [J]. 中国海上油气: 地质, 2002, 16(5): 322-327 [Li Youchuan, Huang Zhengji. Geochemistry of immature oil in Bohai sea area [J]. China Offshore Oil and Gas Geology, 2002, 16(5): 322-327]
 - 22 曹寅, 钱志浩, 秦建中, 等. 石油地质样品分析测试技术及应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2006 105-106 [Cao Yin, Qian Zhihao, Qin Jianzhong et al. The Application and Analysis-testing Technology to Samples of Petroleum Geology [M]. Beijing Petroleum Industry Press, 2006 105-106]
 - 23 Czochanska Z, Gilbert T D, Philip R P, et al. Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from Taranaki Basin in New Zealand [J]. Organic Geochemistry, 1988 (12): 123-135
 - 24 Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter [J]. Organic Geochemistry, 1986 (9): 83-99
 - 25 Budhardt B, Christiansen F G, Nohr-Hansen H. Composition of organic matter in source rocks [J]. Petroleum Geology of North Greenland & nlands Geologiske Undersøgelser Bulletin, 1989, (158): 32-39
 - 26 胡春余, 史文东, 田世澄, 等. 青南洼陷烃源岩地球化学特征及资源潜力 [J]. 油气地质与采收率, 2007, 14(1): 40-43 [Hu Chunyu, Shi Wendong, Tian Shicheng et al. Geochemical characteristics and source potential of the source rocks in Qingnan Subsalt [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2007, 14(1): 40-43]
 - 27 Robinson N, Eglinton G, Brassell S C, et al. Dinoflagellate origin for sedimentary 4-methylsteroids and 5 α (H)stanols [J]. Nature, 1984, 308: 439-441
 - 28 Philip R P, Fan P, Lewis C A, et al. Geochemical characteristics of oils from Qaidam, Shangannig and Jiangnan Basins, China [J]. Journal of Southeast Asian Earthscience, 1991, 5: 351-358
 - 29 段毅, 吴保祥, 张辉. 鄂尔多斯盆地西峰油田原油地球化学特征及其成因 [J]. 地质学报, 2006, 80(2): 301-310 [Duan Yi, Wu Baoxiang, Zhang Hui. Geochemistry and genesis of crude oils of the Xifeng oil field in the Ordos Basin [J]. Geology Science, 2006, 80(2): 301-310]
 - 30 Hanson A D, Zhang S C, Mowlowan J M, et al. Molecular organic geochemistry of the Tarim basin, Northwest China [J]. AAPG Bulletin, 2000 (84): 1109-1128
 - 31 Burwood R, Lepoint P, Mycke B, et al. Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a west African Lower Cretaceous "lacustrine" section [J]. Organic Geochemistry, 1992 (19): 41-52
 - 32 Mycke B, Narjes F, Michaelis W. Bacterioid hopanetetrol from chemical degradation of an oil shale kerogen [J]. Nature, 1987, 326: 179-181
 - 33 Aleksandra S'ajnović, Ksenija Stojanović, Braninir Jovančićević, et al. Biomarker distributions as indicators for the depositional environment of lacustrine sediments in the Valjevo-Mionica basin (Serbia) [J]. Chemie der Erde, 2008, (68): 395-411
 - 34 张立平, 黄第藩, 廖志勤. 伽马蜡烷——水体分层的地球化学标志 [J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 136-140 [Zhang Liping, Huang Difan, Liao Zhiquan. Gamma cerane—geochemical indicator of water column stratification [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 136-140]
 - 35 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 中国低熟油的几种成因机制 [J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 75-83 [Wang Tieguan, Zhong Ningning, Hou Dujie et al. Several genetic mechanisms of immature crude oils in China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 75-83]
 - 36 Peters K E, Mowlowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum [J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(1): 47-61
 - 37 Hutton A C, Cook A C. Influence of a lignite on the reflectance of vitrinite Joadja, NSW, and some other coals and oil shales containing alginite [J]. Fuel, 1980, 59(10): 711-714

Geochemical Characteristics and Geological Significance of Shengli River Oil Shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China

HE Jiang-lin^{1,2} WANG Jian² FU Xi-gen² SUN Tao³ SHEN Jian-ian⁴

(1. Graduate Department, Chinese Academy of Geological Sciences (CAGS), Beijing 100037;

2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082;

3. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

4. Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318)

Abstract Marine oil shale from the Shengli River oil shale section discovered in 2008 in the Qiangtang basin, northern Tibet, China, was collected systematically and analyzed by means of GC-MS. The results indicate that the oil shales from Shengli River area exhibit relatively high values of C₃₁-steranes 22S/(22S+22R) [0.38~0.44], C₂₉-steranes $\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ [0.37~0.47] and C₃₁-steranes 22S/(22S+22R) [0.52~0.59] ratios. These results indicate that the thermal evolutionary phase of organic matter in oil shale has reached oil-generating window. The relatively high concentrations of C₂₇-steranes [32.82%~43.6%] and relatively high values of 4-methyl sterane to regular sterane ratios [0.04~0.22], sterane to hopane ratios [0.80~1.04] unanimously indicate that the biological sources of organic matter in oil shale are phytoplankton and bacteria, especially with an important contribution of phytoplankton. The relatively high values of gammacerane index [0.34~0.50], homohopane index [0.076~0.102] and low pristane to phytane ratios [0.32~0.49] indicate the occlusive water environments are anoxic and relatively hypersaline in the Shengli River area during oil shale deposition.

Key words Qiangtang Basin; biomarker; Lagoon; oil shale