

文章编号: 1000-0550(2010)04-0815-06

# 松辽盆地北部晚白垩系青一段源岩中芳基类 异戊二烯烃的检出及意义<sup>①</sup>

霍秋立 李振广 曾花森 付 丽

(大庆油田有限责任公司勘探开发研究院 黑龙江大庆 163712)

**摘 要** 在松辽盆地晚白垩系青一段优质源岩中检测出了芳基类异戊二烯烃化合物,该类化合物以低碳数为主,主要分布在  $C_{13}$  ~  $C_{23}$  之间,最高含量可占芳烃馏份的 30% 以上。该类化合物的检出以及根据饱和烃生物标志化合物特征分析,认为青一段源岩沉积时期水体具有盐度分层,湖底为微咸一半咸化、强还原的、富硫的环境,有机质除了以藻类贡献为主外,还有绿硫菌的贡献。芳基异戊二烯烃化合物检出和分布反映了古松辽湖在青一段沉积时期可能存在海侵,海侵方向从盆地东南向西北。

**关键词** 松辽盆地北部 晚白垩系 青一段源岩 芳基类异戊二烯烃

**第一作者简介** 霍秋立 男 1966 年出生 博士 油气地球化学 E-mail: huoql@petrochina.com.cn

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

松辽盆地是世界上非海相沉积的大型湖盆,在晚白垩纪湖盆发生过两次大的海侵事件,第一次在青一段沉积时期(相当于 Ceomanian 早期),湖泊最大面积达 87 000 km<sup>2</sup>;第二次在嫩江组一、二段沉积时期(相当于 Campanian 时期),湖泊面积超过 200 000 km<sup>2</sup>,受海侵影响,盆地内沉积了青山口组和嫩江组一、二段两套主力源岩层,源岩分布面积大,厚度大,在盆地内连续分布,为大油田的形成奠定了物质保障<sup>[1]</sup>。前人已对松辽盆地两套主力源岩开展过饱和烃分子地球化学研究,根据源岩中存在甲藻甾烷推断源岩沉积时期遭受过海侵<sup>[2]</sup>、利用发现的  $C_{31}$  甾烷研究源岩的母质来源和沉积环境<sup>[3]</sup>。除了饱和烃化合物外,芳烃化合物也为研究源岩形成时母质输入、沉积水体环境等提供大量信息,尤其是一些特殊化合物的检出,对源岩形成环境研究更具有重要意义。

源岩或沉积物中芳基类异戊二烯烃被普遍认为是烃源岩和原油芳烃馏分中指示烃类热演化程度和沉积相的特征性生物标志化合物<sup>[4]</sup>。该类化合物仅在世界几个盆地中有发现,如加拿大的西加大盆地、威林斯顿盆地<sup>[5]</sup>和密西根盆地<sup>[6]</sup>,美国的南佛罗里达盆地<sup>[7]</sup>,中国的鄂尔多斯盆地<sup>[4]</sup>及塔里木盆地<sup>[8]</sup>。Summons 等研究认为芳基类异戊二烯烃主要来源于光合作用绿硫细菌<sup>[9]</sup>,且通常分布于强还原、中盐到高盐的富硫水体环境中<sup>[6]</sup>。因此该化合物的出现反映了特定的沉积环境意义。本文报道了在松辽盆地

青山口组源岩中检出该系列化合物及其在大型湖相优质源岩形成研究中的意义。

## 1 样品及实验

### 1.1 样品

本次研究(共 25 块)样品选取了松辽盆地青一段泥岩样品,分布在朝长阶地(11 块)、王府凹陷(1 块)、三肇凹陷(6 块)、齐家北(4 块)及滨北(3 块)地区。样品均为暗色泥岩,有机碳含量变化在 0.95% ~ 10.17% 之间,一般多大于 2.00%,平均 3.75%;源岩的生油潜量在 2.99 ~ 52.83 mg/g,平均为 25.58 mg/g,有机质显微组分组成上,均以藻类为主,代表了松辽盆地青一段优质烃源岩的情况,样品的基本地球化学特征见表 1。

### 1.2 实验条件

样品制备首先采用快速抽提方法,该方法是在索式抽提基础上发展的一种高效率抽提方法,利用 YS 全自动抽提仪,取 100 g 左右样品,粉碎到粒径在 0.18 mm 以下,放入抽提仪中,用氯仿抽提 8 h,获得氯仿抽提物,对获得氯仿抽提物用石油醚脱沥青质后经柱色谱分离得到饱和烃,芳烃和非烃,对芳烃组分进行了色谱—质谱分析。色谱—质谱分析在 TSQ7000 上完成,色谱分析条件为: HP—5ms 石英毛细柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序为: 50 °C 恒温 1 min; 从 50 °C 升温到 100 °C,升温速率为

<sup>①</sup>国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号: 2006CB701404)资助。  
收稿日期: 2009-07-06; 收修改稿日期: 2009-10-26

表1 样品分布地区及一般地球化学特征

Table 1 Distribution and geochemical characteristics of samples

分布地区	井号	井深 /m	层位	TOC	$S_1$	$S_2$	$S_1 + S_2$	$T_{max}$	$HI$
				/%	/(mg/g)	/(mg/g)	/(mg/g)	/°C	/(mg/gTOC)
朝长阶地	长18	842.62	$K_2qn^1$	5.76	1.12	38.12	39.24	443	662
	朝55	931.58	$K_2qn^1$	0.94	0.11	2.88	2.99	439	306
	朝82	1018	$K_2qn^1$	3.45	0.92	22.2	23.12	440	643
	川11	1334.44	$K_2qn^1$	6.76	3.75	41.86	45.61	448	620
	五214	1085.35	$K_2qn^1$	3.21	1.04	20.79	21.83	439	648
	四5	1154	$K_2qn^1$	4.29	1.55	33.41	34.96	446	779
	源4	1014	$K_2qn^1$	2.38	0.68	22.74	23.42	444	956
	双23	768.7	$K_2qn^1$	5.61	2.03	33.91	35.94	438	604
	扶205	216.47	$K_2qn^1$	2.38	0.22	13.45	13.67	433	564
	扶Y1	244.74	$K_2qn^1$	10.17	0.5	52.33	52.83	446	515
民8	360.71	$K_2qn^1$	4.12	1.24	27.57	28.81	440	669	
王府凹陷	双53	1511.69	$K_2qn^1$	5.88	6.8	37.17	43.97	448	632
三肇凹陷	州42	2006.79	$K_2qn^1$	4.31	2.19	22.6	24.79	450	524
	州603	1716.67	$K_2qn^1$	1.71	0.99	6.27	7.26	440	368
	徐11	1971.57	$K_2qn^1$	3.20	1.47	17.34	18.81	446	542
	尚14	1369.84	$K_2qn^1$	2.14	0.33	7.85	8.18	439	366
	宋14	1283.84	$K_2qn^1$	2.82	0.58	21.65	22.23	438	769
	达23	1916	$K_2qn^1$	4.17	2.36	28.51	30.87	448	683
齐家北	金81	2040.2	$K_2qn^1$	2.99	1.79	15.79	17.58	446	528
	金82	1942.49	$K_2qn^1$	2.67	0.8	15.16	15.96	444	567
	金86	1971.39	$K_2qn^1$	3.30	1.53	35.78	37.31	451	1084
	金87	1930.52	$K_2qn^1$	2.56	0.01	31.27	31.28	449	1222
滨北	双油1	1317.15	$K_2qn^1$	2.11	0.211	12.853	13.064	438	610
	鱼21	1926.25	$K_2qn^1$	2.53	0.49	16.44	16.93	448	649
	鱼6	1998.21	$K_2qn^1$	4.22	0.11	28.68	28.79	447	680

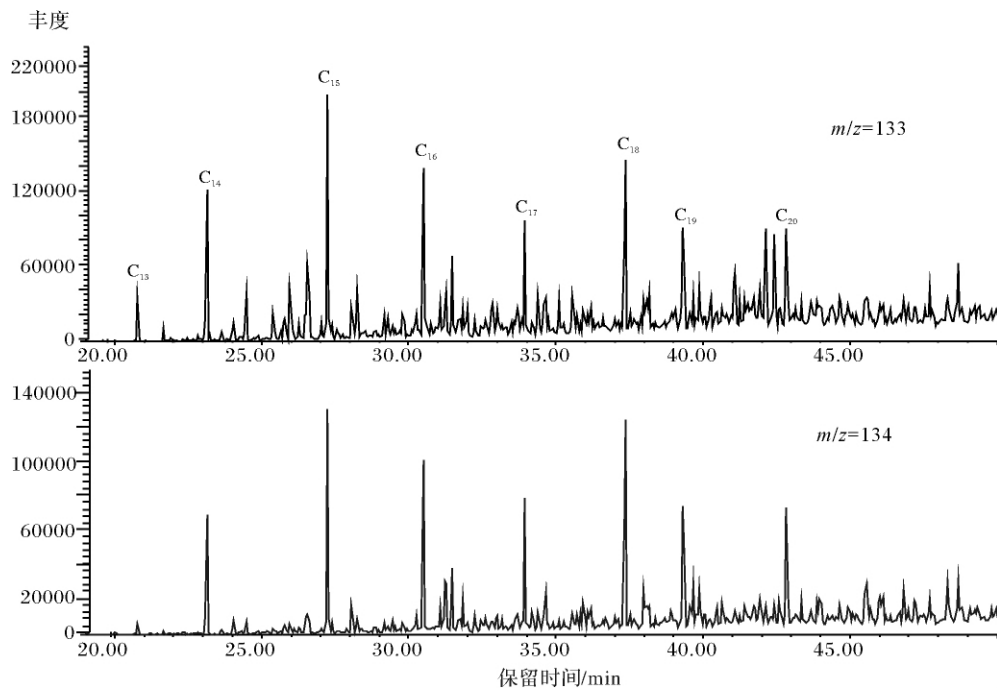


图1 松辽盆地青一段源岩中2-烷基-1,3,4-三甲基苯分布图

Fig. 1 Distribution of 2-alkyl-1,3,4-trimethylbenzenes in  $K_2qn^1$  source rock, Songliao Basin

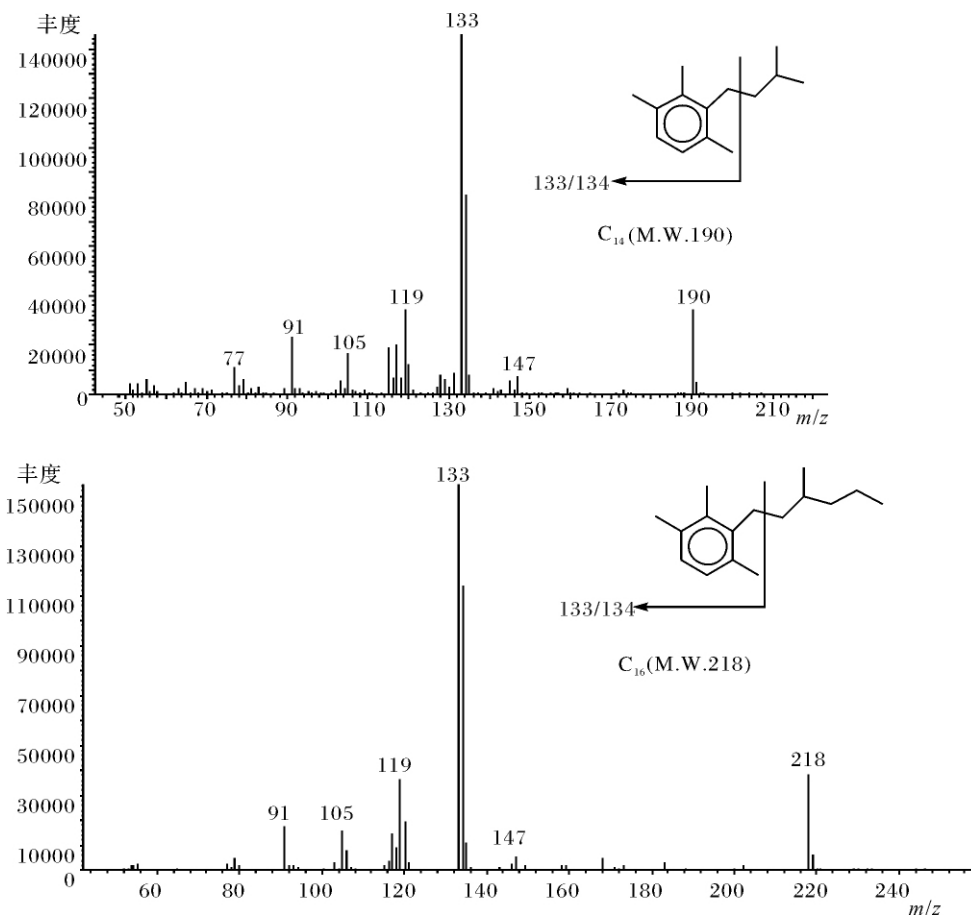


图2 芳基类异戊二烯化合物部分质谱图

Fig. 2 Part of mass spectra of isomeric aryl isoprenoids

20°C/min; 从 100°C 升温到 320°C 升温速率为 3°C/min; 在 320°C 恒温 30 min。载气用 He, 气化室温度为 300°C。质谱条件: EI 源(70 eV), 采用选择离子和全扫描两种方式。全扫描质量范围: 50 ~ 500  $\mu$ , 扫描时间 112 s。芳基类异戊二烯烃的鉴定, 主要根据质谱特征、保留时间并与参考文献 [4 ~ 8] 进行对比。

## 2 结果与讨论

在松辽盆地青一段源岩芳烃馏分中检出了丰度较高的芳基类异戊二烯化合物(图 1), 该类化合物质谱鉴定的特征离子为  $m/z = 133$  随着碳数的增加  $m/z = 134$  的强度会增加。从  $C_{14}$  和  $C_{16}$  芳基异戊二烯化合物的质谱图上(图 2) 可以看出, 该类化合物特征碎片离子峰有  $m/z 91$ 、 $m/z 105$ 、 $m/z 119$ 、 $m/z 133$  和  $m/z 147$ ,  $C_{14}$  化合物的分子量为 190,  $C_{16}$  化合物分子量为 218, 其它化合物均可依此类推。此外, 为了了解芳基异戊二烯化合物在样品分离中是否进入到饱和烃馏分中, 对饱和烃进行了质谱  $m/z = 133$  和  $m/z = 134$  检

测, 结果显示在饱和烃馏分中没有检出该类化合物峰, 反应该类化合物主要出现在芳烃馏分中。

Summons 和 Powell 认为该类化合物应命名为 1-烷基-2,3,6-三甲基苯, 而 Requejo 和 Allant 等则认为按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC) 的命名方法, 这类化合物应命名为 2-烷基-1,3,4-三甲基苯, 因此文献中该系列化合物可能出现了两种不同的名称。在密西根盆地的 Ram 原油中检出的该类化合物碳数分布在  $C_{10} \sim C_{31}$  之间, 在上志留系碳酸盐岩中分布在  $C_{13} \sim C_{26}$  之间, 在塔里木盆地轮南原油中分布在  $C_{10} \sim C_{23}$  之间, 在松辽盆地晚白垩系青一段源岩中主要分布在  $C_{13} \sim C_{23}$  之间, 以低碳数为主。从各地各类样品中检测到的该类化合物的分布情况可以看出, 通常情况下  $C_{12} \sim C_{17} \sim C_{23}$  的丰度相对较低, 反映了烷基侧链具有类异戊二烯烃的结构特征。松辽盆地北部的朝长地区青一段源岩中芳基异戊二烯烃含量普遍较高, 一般高于或接近于菲系列化合物的含量(图 3), 最高可占芳烃的 30% 以上, 而其它地区芳基异戊

二烯烃含量较低或没检测出。

从高含芳基异戊二烯烃的样品的饱和烃生物标志化合物特征分析看(图4),萘烷中以 $\alpha\beta C_{30}$ 萘烷为主峰,三环萘烷含量非常低,升藿烷系列化合物含量较低, $C_{31} \sim C_{34}$ 升藿烷/ $\alpha\beta C_{30}$ 萘烷为0.48,伽马蜡烷含量较高,伽马蜡烷/ $\alpha\beta C_{30}$ 萘烷为0.52。 $m/z$ 217甾烷分布上以 $\alpha\alpha\alpha C_{27}20R$ 甾烷占优势, $C_{28}$ 和 $C_{29}$ 甾烷含量较低,样品中还检测出丰富的甲藻甾烷和 $C_{31}$ 甾烷,基峰为 $m/z = 231$ 。高含量的伽马蜡烷是沉积水体高盐度,或具有盐跃层的分层水体环境标志<sup>[10,11]</sup>,通常淡水环境形成的源岩和油中伽马蜡烷含量相对较低,伽马蜡烷/ $\alpha\beta C_{30}$ 萘烷多小于0.3,而半咸水到咸水环境则该比值大于0.57<sup>[12,13]</sup>。由此判断,松辽盆地青一段源岩形成于微咸水—半咸水的沉积水体环境。

丰富的甲藻甾烷和 $C_{31}$ 甾烷及 $C_{27}20R$ 甾烷优势,反映出藻类,特别是沟鞭藻对源岩有机质具有重要贡献。根据前人研究高含量的甲藻甾烷和 $C_{31}$ 甾烷的出现,可以作为海相沉积环境或湖相有海侵的标志<sup>[14-18]</sup>,因此推断松辽盆地存在海侵<sup>[6,7]</sup>。

Summons等根据对芳基异戊二稀烃结构及同位素组成分析,认为该类化合物主要来源于硫细菌类的绿硫菌,形成环境为中盐到高盐的富硫水体环境。目前芳基异戊二稀烃主要出现在海相强还原及湖相微咸水—咸水富硫的强还原环境中。松辽盆地朝长地区青一段源岩中检出高丰度的芳基异戊二稀烃,结合饱和烃生物标志化合物特征,反映出青一段沉积时期,湖底水体为富硫的强还原环境,水体具有盐度分层,有机质以藻类贡献为主,并有绿硫细菌的贡献。

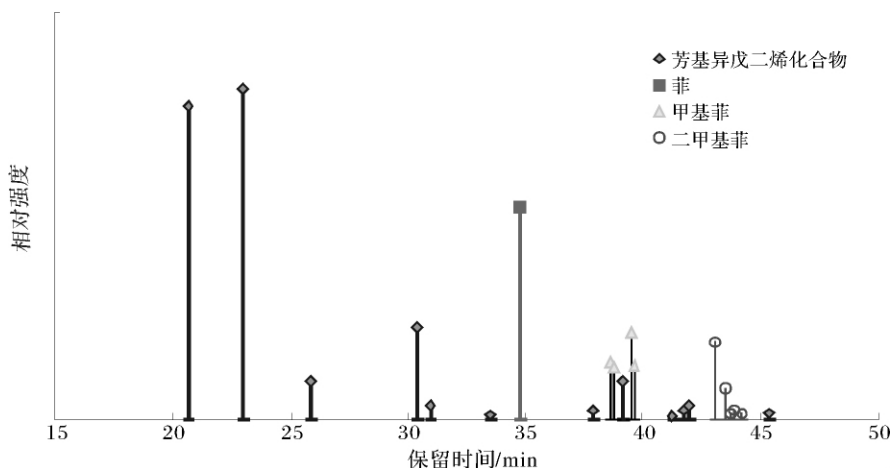


图3 扶Y1井青一段源岩芳基异戊二烯化合物与菲系列化合物对比图

Fig. 3 Comparison of aryl isoprenoids with phenanthrenes in  $K_2qn^1$  source rock in FuY1 well

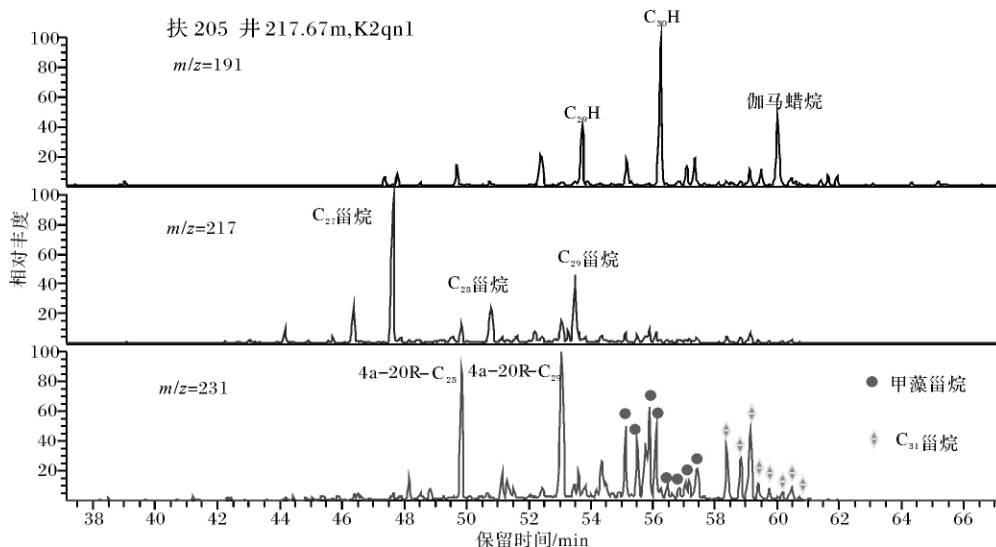


图4 扶205井青一段源岩饱和烃气相色谱—质谱图

Fig. 4 Gas chromatography/mass spectrometry of the saturate fraction in  $K_2qn^1$  source rock in Fu205 Well

根据前人研究, 松辽盆地青山口组沉积时期, 气候温暖潮湿, 以持续沉降为主, 湖盆水域迅速扩大, 水体加深, 水生生物出现繁盛时期<sup>[9]</sup>。因此, 在这种气候和环境条件下, 出现水体盐度分层及富硫的水体环境, 可能是与海侵有关, 湖海沟通时富盐和硫的海水进入到湖盆中, 水体的分异作用, 使得湖底形成了盐度高、富硫的强还原环境, 有利于绿硫菌的生长发育, 湖水中藻类等生物得到有效的保存, 从而形成了优质的烃源岩。在松辽盆地青一段底部发现了分布相对较稳定的油页岩层, 也反映出当时气候条件有利藻类繁殖和勃发及湖底较强的厌氧水体环境。

从芳基异戊二稀烃在盆地中的分布情况看(图5), 在盆地的东南部芳基异戊二稀烃的含量较高, 而向西北部含量变低, 由此, 推断海湖沟通的位置可能是在盆地的东南部的朝长地区。东南部受海水进入影响大, 而向西北影响逐渐变小, 从青一段油页岩在东南发育厚, 向西北减薄特征上, 也反映这一特点。

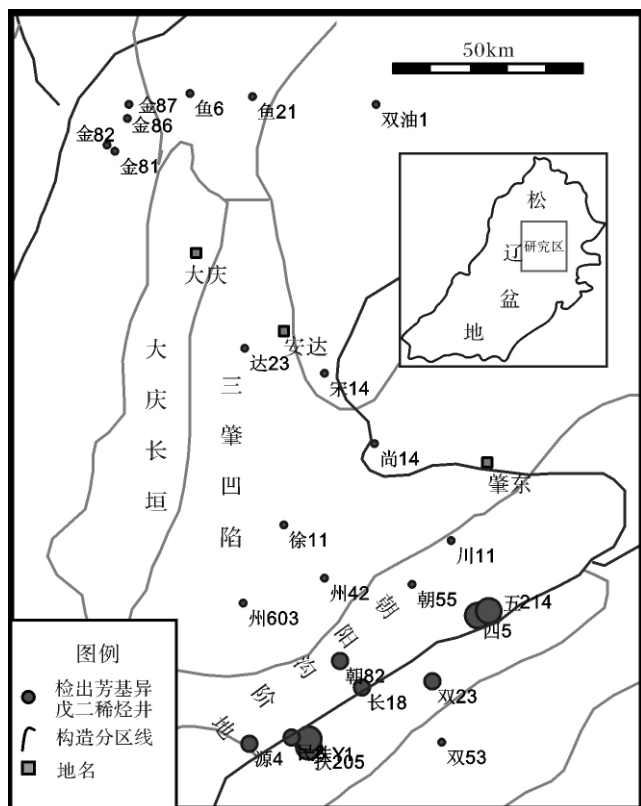


图5 松辽盆地北部青一段源岩中芳基异戊二稀烃分布 (井点大小代表含量高)

Fig.5 Distribution of aryl isoprenoids in  $k_2qn^1$  source rock in North of Songliao basin (the size of well circle represent the content of aryl isoprenoids)

### 3 结论

(1) 在松辽盆地青一段烃源岩中检测出了丰度较高的芳基异戊二稀化合物, 其分布主要在  $C_{13} \sim C_{23}$ , 最高含量可占芳烃馏份的 30% 以上。

(2) 青一段源岩沉积时期水体具有盐度分层, 湖底为微咸一半咸化、强还原的、富硫的环境, 有机质除了以藻类贡献为主外, 还有绿硫菌的贡献。

(3) 芳基异戊二稀化合物检出和分布反映了松辽湖青一段沉积时期可能存在海侵, 海侵方向从盆地东南向西北。

### 参考文献 (References)

- 1 高瑞祺, 蔡希源. 松辽盆地油气田形成条件与分布规律 [M]. 石油工业出版社, 1997: 104-107 [Gao Ruiqi, Cai Xiyuan. Oil and Gas Fields Formation and Distribution in Songliao Basin [M]. Petroleum Industry Press, 1997: 104-107]
- 2 Dujie Hou MaoWen Li, Qinghua Huang. Marine transgression events in the gigantic freshwater lake Songliao: paleontological and geochemical evidence [J]. Organic Geochemistry 2000, 31: 763-768
- 3 侯读杰, 王铁冠, 孔庆云, 等. 松辽盆地原油和积物中  $C_{31}$  甾烷的发现与意义 [J]. 科学通报, 1998, 43(23): 2550-2553 [Hou Duo-jie, Wang Tieguan, Kong Qingyun, et al. Geochemical significance of the occurrence of  $C_{31}$  steranes in oils and sediments in Songliao basin [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(23): 2550-2553]
- 4 李振西, 范璞, 李景贵. 芳基类异戊二稀生标在指相上的应用. 沉积学报 [J]. 1998, 16(2): 9-13 [Li Zhenxi, Fan Pu, Li Jingui. An application of aryl isoprenoids in indicating sedimentary environments [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(2): 9-13]
- 5 Requejo A G, Allan J, Creaney S, et al. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19: 245-264
- 6 Summons R E, Powell T G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 557-566
- 7 Xinke Y, Pu F, Philp R P. Novel biomarkers found in south Florida basin [J]. Organic Geochemistry, 1990, 15: 433-438
- 8 孙永革, 肖中尧, 徐世平, 等. 塔里木盆地原油中芳基类异戊二稀烃的检出及其地质意义 [J]. 新疆石油地质, 2004, 25(2): 215-218 [Sun Yongge, Xiao Zhongyao, Xu Shiping, et al. Aryl-isoprenoids in crude oil and its implication in geological exploration [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2004, 25(2): 215-218]
- 9 Summons R E, Powell T G. Chlorobiaceae in Palaeozoic sea revealed by biological markers, isotopes and geology [J]. Nature, 1986, 319: 763-765
- 10 Hill I R, Whithead E V. An optically active triterpane, gammacerane in Green River, Colorado, oil shale bitumen [J]. Chemical Communications, 1966, 20: 752-754

- 11 Peters K E , Moldowan J M. The Biomarker Guide—interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. New Jersey: Prentice Hall , 1993
- 12 侯读杰,王铁冠. 陆相油气地球化学研究 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995: 25-31 [Hou Dujie, Wang Tieguan. Approach to Terrestrial Petroleum Geochemistry [M]. Wuhan: Chinese University of Geology Press, 1995: 25-31]
- 13 沈忠民,周光甲,洪志华. 低成熟石油生成环境的生物标志化合物特征 [J]. 成都理工学院学报, 1999, 26(4): 376-401 [Shen Zhongmin, Zhou Guangjia, Hong Zhihua. Biomarker characteristics of indication environments of low-mature oil generation [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 1999, 26(4): 376-401]
- 14 Summons R E, Volkman J K, Boreham C J. Dinosterane and other steroidal hydrocarbon of dinoflagellate origin in sediments and petroleum [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 3075-3082
- 15 Goodwin N S, Mann A L, Patience R L. Structure and significance of C<sub>30</sub> 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12: 495-506
- 16 袁文芳,曾昌民,陈世悦. 济阳拗陷古近纪咸化层段甲藻甾烷和 C<sub>31</sub>甾烷特征 [J]. 沉积学报, 2008, 26(4): 683-687 [Yuan Wenfang, Zeng Changmin, Chen Shiyue. Characteristic of dinosterane and C<sub>31</sub> sterane in Paleocene saline formation of Jiyang depression [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(4): 683-687]
- 17 侯读杰,王铁冠. 陆相沉积物和原油中的甲藻甾烷 [J]. 科学通报, 1995, 40(4): 333-335 [Hou Dujie, Wang Tieguan. Dinosterane in terrestrial oil and sediments [J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(4): 333-335]
- 18 侯读杰,王铁冠,张一伟. 中国东部第三系陆相沉积中的甲藻甾烷: 海侵指相的标志物 [J]. 地质论评, 1997, 43(2): 524-528 [Hou Dujie, Wang Tieguan, Zhang Yiwei. Dinosteranes in the Tertiary terrestrial deposits, Eastern China: The marker of marine transgression facies [J]. Geological Review, 1997, 43(2): 524-528]
- 19 侯读杰,冯子辉,黄清华. 松辽盆地白垩纪缺氧地质事件的地质地球化学特征 [J]. 现代地质, 2003, 17(3): 311-317 [Hou Dujie, Feng Zihui, Huang Qinghua. Geological and geochemical evidences of anoxic event in the Songliao Basin, China [J]. Geoscience, 2003, 17(3): 311-317]

## Aryl Isoprenoids Found in Late Cretaceous Qn1 Source Rocks in Songliao Basin and Its Significance

HUO Qiu-li LI Zhen-guang ZENG Hua-sen FU Li

(Exploration and Development Research Institute, PetroChina Daqing Oilfield Company, Ltd., Daqing Heilongjiang 163712)

**Abstract** Aryl isoprenoids have been detected in late Cretaceous shale in Qn1, Songliao basin. It range from C<sub>13</sub> to C<sub>23</sub> and these compounds have a high concentration in some samples, the highest concentration can be above 30% of aromatic hydrocarbons. These samples are distributed in Chaochang area in southeast Songliao Basin. Aryl isoprenoids and some saturated hydrocarbon biomarkers suggested that the source rocks were deposited under a brackish and reducing and sulphate or sulphid rich water. The algae and Chlorobiaceae are the main source of organic matter in source rocks. The distribution of Aryl isoprenoids indicated that there was a marine transgressional event in Songliao Lake during the late Cretaceous and its direction may be from the southeast to northwest.

**Key words** North Songliao basin; late Cretaceous; Qn1 shale; aryl isoprenoid