

黔北坳陷过成熟烃源岩和固体沥青中正构烷烃系列的双峰态分布

包建平¹ 斯春松² 蒋兴超¹ 张润和² 朱翠山¹ 黄 羚² 马立桥² 王鹏万²

(1. 长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室 湖北荆州 434023; 2. 中石油杭州地质研究院 杭州 310023)

摘要 对黔北坳陷几个露头 and 钻井地质剖面上前寒武系一下古生界烃源岩和金沙岩孔古油藏储层沥青地球化学特征的分析结果表明这些已处于高、过成熟阶段的地质样品中正构烷烃系列普遍存在双峰态分布现象,且构成每个峰群中的正构烷烃均无碳数优势,这一现象在其他地区的相应层位地质样品和热模拟实验产物中均得到了印证,并提出了利用 FCP_R 和 LCP_R 两个参数来表征前、后两峰群的相互关系。当两个参数均大于 1.0 时,指示正构烷烃系列具双峰态分布。鉴于研究区烃源岩的时代古老,当时沉积有机质的来源为富氢的菌藻类,富含长链脂族结构则是这些有机质形成高碳数正构烷烃的重要原因。此外,所研究地质样品中有机质附存形式的多样性和复杂性可使它们发生差异成熟作用,结果可能导致不同分布特征的正构烷烃发生叠置而出现双峰态分布现象。因此,这些古老地质样品中正构烷烃系列的双峰态分布可能是指示来源低等生物如藻类的有机质经历强烈热演化作用的潜在标志。

关键词 过成熟海相烃源岩 固体沥青 正构烷烃系列 双峰态分布 黔北坳陷

第一作者简介 包建平 男 1962 年出生 教授 油气地球化学 E-mail:bjp405@163.com

中图分类号 P618.13 **文献标识码** A

在正常情况下(如未遭受生物降解作用的改造),正构烷烃系列是烃源岩沥青 A 和原油烃类组成中的优势组分,而且其分布与组成特征能为研究生烃母质^[1-5]、有机质成熟度^[6-8]和沉积环境的氧化还原性与古盐度^[9-14]提供有用信息。因此,它也是最早引起地球化学工作者关注、且研究最为深入的一类生物标志物。一般而言, nC_{14-17} 中、低分子量正构烷烃源于微藻类^[2-4],而 nC_{25-35} 奇碳数正构烷烃则指示高等植物蜡的贡献^[1,5-6,14],故正构烷烃系列的碳数分布特点可以作为判断晚古生代及以后形成的烃源岩中原始生烃母质特征的重要依据。如在湖相烃源岩中其正构烷烃系列常呈现前、后两个峰群的双峰态分布,它们分别代表低等生物菌藻类和陆源有机质的贡献,这与湖相环境中沉积有机质来源的多样性和复杂性是分不开的。而构成后峰群的 nC_{23-35} 正构烷烃大多存在明显的奇碳优势,这与高等植物来源有机质的贡献密不可分。但值得注意的是烃源岩中正构烷烃系列的双峰态分布或奇偶优势现象会随着热演化程度的升高而逐渐减弱直至消失。因此,依据现有的认识,正构烷烃系列的双峰态分布应该只出现在热演化

程度偏低的烃源岩或原油中,在成熟烃源岩或原油中这一特征不明显或已经消失,更不可能或不应该出现在高、过成熟的烃源岩或沥青中。这是因为高、过成熟阶段,碳—碳键的断裂占据主导地位,此时高分子量正构烷烃会转变成低分子量化合物,结果导致低分子量成员占优势的单峰态分布^[15]。

但笔者在分析研究黔北坳陷几个露头剖面 and 井下前寒武系一下古生界高、过成熟海相烃源岩及古油藏储层沥青的地球化学特征时,发现其正构烷烃系列普遍呈现前、后两个峰群的双峰态分布现象。尽管这一现象在已往文献所列谱图中也可以观察到^[16-23],但都没有引起人们的关注和重视,因而到目前为止还没有研究者对此现象进行探讨。鉴于研究区主力烃源岩层和储层固体沥青样品都经历了强烈热演化作用的改造,目前已处于高、过成熟阶段,在这样的地质背景下出现如此特殊的地球化学现象显得有些不同寻常,也与现有的认识相悖,本文将对此现象进行剖析研究。

1 地质背景

黔北坳陷涵盖了滇西、川东和黔北的部分地区,

区内发育有震旦系陡山沱组、下寒武统牛蹄塘组或筇竹寺组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组多套优质泥页岩。它们具有厚度大、分布广,残余有机碳含量高的特点^[24-26],可以预料它们在地质历史时期生烃量十分巨大,而区内已发现的翁安和金沙岩孔古油藏就是这些烃源岩在地质历史时期发生大规模油气聚集的最好例证^[24]。由于这些古老的烃源岩在地质历史时期都经历了强烈热演化作用的改造,相应的类镜质体反射率都大于2.5%,显示高、过成熟特征,因而它们也是现阶段页岩气勘探的关注重点^[25]。

2 样品与实验分析

本文样品取自黔北坳陷的两口探井和七个露头剖面(图1),层位包括震旦系陡山沱组(Z_2ds)、下寒武统筇竹寺组(ϵ_1q)或牛蹄塘组(ϵ_1n)、上奥陶统五峰组(O_3w)和下志留统龙马溪组(S_1l)。为了便于对比分析,在研究过程中同时采集了金沙岩孔古油藏中固体沥青和凯里残余油藏虎47井原油样品,并对它们进行了系统的地球化学分析。

烃源岩和固体沥青样品清洗风干后碎至100目,然后以三氯甲烷作溶剂采用索氏抽提法提取这些样品中的沥青A和可溶有机质。后用正己烷脱去沥青A和可溶有机质中的沥青质,再采用硅胶/氧化铝柱色层法把脱沥青质的沥青分离成饱和烃,芳香烃和非

烃。然后对饱和和馏分进行色谱质谱分析。

饱和烃色谱质谱分析条件:仪器为惠普公司5890台式质谱仪,色谱柱为HP-5ms石英弹性毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序:50℃恒温2分钟,从50℃至100℃的升温速率为20℃/分钟,100℃至310℃的升温速率为3℃/分钟,310℃恒温15.5分钟。进样器温度300℃,载气为氦气,流速为1.04毫升/分钟,扫描范围为50~550 amu。检测方式为全扫描和多离子双检测系统:电离能量为70 eV,离子源温度230℃。

3 结果与讨论

3.1 烃源岩地球化学特征

3.1.1 基础地球化学特征

热解分析结果表明不同地质剖面上的烃源岩中残余有机碳含量总体偏高,但差异较大。如六井村剖面上震旦系陡山沱组(TOC值介于1.70%~4.2%)、岩孔和羊跳寨剖面上下寒武统牛蹄塘组(TOC值介于3.7%~9.32%)、宝1井下志留统龙马溪组下部和上奥陶统五峰组烃源岩(TOC>2.0%)中残余有机碳明显偏高,而半边渡剖面上下志留统龙马溪组烃源岩中残余有机碳含量中等(TOC值大多小于1.0%),羊场剖面上下寒武统牛蹄塘组烃源岩中残余有机碳含量则明显偏低(TOC值大多小于0.5%),这一特征与

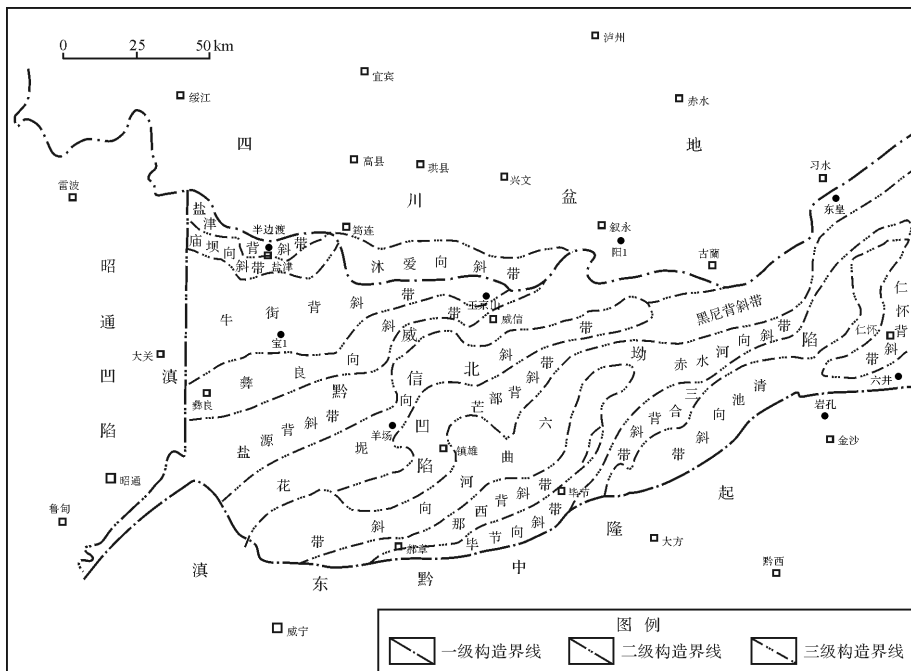


图1 本文研究烃源岩样品的采样位置(•)及平面分布示意图

Fig.1 The distribution and positions of source rock samples in the study area

以往的分析结果具有较好的可比性^[24-25]。显然,依据烃源岩中有机质丰度的评价标准,它们均可归入烃源岩的范畴,只是级别不同而异(表1)。而且如果不考虑高演化引起的生排烃作用对这些烃源岩中原始有机质丰度影响的情况下,仅依据其残余有机碳含量来判断它们大多也达到了优质或好烃源岩的标准,表明研究区前寒武系—下古生界烃源岩中生烃的物质基础雄厚,而古油藏分布的普遍性就是这些烃源岩

在地质历史时期大量生成油气的最好证据。

但是,与丰富的残余有机碳含量形成鲜明对照的是这些烃源岩中残余有机质的热解烃量(S_2)、生烃潜量(PG)和氢指数(HI)及沥青A含量都异常偏低,这一现象与这些烃源岩所经历的高热演化程度是分不开的,表明其中的残余有机质已经达到了热演化的终点,现在它们几乎没有再生烃的能力。从氢指数HI与有机质类型间关系的角度来判断,目前这些古

表1 研究区烃源岩基础地球化学数据

Table 1 The basic geochemical data of source rocks in the study area

样品编号	层位	岩性	TOC/%	$S_1/(mg/g)$	$S_2/(mg/g)$	PG/(mg/g)	HI/(mg/g)	沥青A/%
BBD-S1	S_1^l	黑灰色泥岩	0.88	0.01	0.05	0.06	6	0.003
BBD-S7	S_1^l	灰黑色泥岩	0.55	0.01	0.05	0.06	9	0.002
BBD-S9	S_1^l	灰黑色泥岩	0.52	0.01	0.02	0.03	4	0.003
BBD-S17	S_1^l	灰黑色泥岩	0.62	0.01	0.02	0.03	3	0.004
BBD-S31	S_1^l	灰褐色泥岩	0.65	0.01	0.04	0.05	6	0.002
BBD-S33	S_1^l	灰褐色泥岩	0.61	0.02	0.03	0.05	5	0.001
B1-S4	\in_1^q	灰黑色含灰质泥岩	1.05	0.01	0.02	0.03	2	0.004
B1-S7	\in_1^q	灰黑色含灰质泥岩	0.53	0.01	0.01	0.02	2	0.007
B1-S14	\in_1^q	灰黑色泥岩	3.32	0.01	0.02	0.03	1	0.002
B1-S15	O_3^w	灰黑色泥岩	2.30	0.01	0.02	0.03	1	0.003
B1-S18	O_3^w	灰黑色泥岩	3.20	0.01	0.02	0.03	1	0.002
B1-S24	S_1^l	灰黑色泥岩	0.46	0.01	0.02	0.03	4	0.006
B1-S33	S_1^l	灰黑色泥岩	0.53	0.01	0.02	0.03	4	0.003
B1-S37	S_1^l	灰黑色泥岩	0.56	0.01	0.02	0.03	4	0.003
B1-S52	S_1^l	灰黑色泥岩	2.71	0.01	0.02	0.03	1	0.004
DH-S1	S_1^l	灰黑色泥岩	4.10	0.02	0.03	0.05	1	0.009
DH-S2	S_1^l	灰黑色泥岩	0.50	0.01	0.02	0.03	4	0.003
DH-S3	S_1^l	灰黑色泥岩	0.44	0.01	0.02	0.03	5	0.003
LJ-S1	Z_2^{ds}	灰黑色粉砂质泥岩	1.70	0.01	0.01	0.02	1	0.003
LJ-S2	Z_2^{ds}	灰黑色泥岩	2.11	0.01	0.02	0.03	1	0.005
LJ-S3	Z_2^{ds}	灰黑色泥岩	4.20	0.01	0.01	0.02	1	0.003
LJ-S4	Z_2^{ds}	灰黑色泥岩	3.08	0.01	0.02	0.03	1	0.002
Y1-S3	\in_1^q	黑色泥岩	0.48	0.01	0.02	0.03	4	0.003
YC-S0-1	\in_1^n	黑色泥岩	0.51	0.01	0.02	0.03	4	0.004
YC-S1	\in_1^n	黑色泥岩	0.20	0.01	0.01	0.02	5	0.004
YC-S3	\in_1^n	黑色泥岩	0.33	0.01	0.01	0.02	3	0.007
YC-S8	\in_1^n	灰色粉砂质泥岩	0.53	0.01	0.01	0.02	2	0.023
YJS-S1	S_1^l	灰黑色泥岩	4.15	0.01	0.12	0.13	3	0.003
YJS-S2	S_1^l	灰黑色泥岩	2.18	0.01	0.03	0.04	1	0.003
YJS-S3	S_1^l	灰黑色泥岩	1.01	0.01	0.03	0.04	3	0.004
YK-S1	\in_1^n	黑色泥岩	6.83	0.01	0.02	0.03	1	0.002
YK-S2	\in_1^n	黑色泥岩	5.93	0.01	0.08	0.09	1	0.003
YK-S3	\in_1^n	黑色泥岩	6.72	0.01	0.04	0.05	1	0.002
YTZ-S1	\in_1^n	黑色泥岩	3.70	0.01	0.05	0.06	1	0.002
YTZ-S2	\in_1^n	黑色泥岩	9.32	0.02	0.11	0.13	1	0.004
YTZ-S3	\in_1^n	黑色泥岩	8.84	0.01	0.15	0.16	2	0.003

备注: BBD. 半边渡剖面; B1. 宝1井; DH. 东皇村剖面; LJ. 六井村剖面; 羊场剖面; YJS. 玉京山剖面; YK. 岩孔剖面; YTZ. 羊跳寨剖面。

老烃源岩中有机质的类型无疑均属腐殖型。但如果结合地质历史时期生物演化的阶段和这些烃源岩所属的地质时代,那么可以判断其原始有机质应该主要来源于低等生物菌藻类,它们的原始生物化学组成显然是富氢的,因而所研究烃源岩的原始有机质类型应以偏腐泥型为主。由此可见,研究区这些古老烃源岩目前所展现出的基础地球化学特征与其原始面貌已存在本质区别,有机质生烃潜力的枯竭及其类型的腐殖化现象只是一种表现形式,都是其遭受强烈热演化作用改造后的必然结果。

3.1.2 烃源岩中正构烷烃系列分布与组成特征

饱和烃馏分色谱质谱分析结果表明,所研究烃源岩中正构烷烃系列完整,其碳数分布介于 $nC_{11} \sim nC_{37}$ 之间,没有出现奇碳或偶碳优势现象,显示成熟烃源岩的特征(图2)。但值得注意的是除了宝1井上奥陶统五峰组个别烃源岩中正构烷烃系列没有出现双峰态分布外,其他绝大多数烃源岩中正构烷烃系列均呈现明显的双峰态分布。其前峰群的主峰碳数为 nC_{16-18} ,而后峰群的主峰碳数主要为 nC_{24} 或 nC_{25} ,前、后两个峰群之间的波谷所对应的碳数为 nC_{21} 或 nC_{22} ,且不同样品中前、后两个峰群的相对丰度存在一定差异。

为了表征不同层位烃源岩中正构烷烃系列双峰态分布的特点,这里以两个峰群间的波谷所对应的碳数为界,分别用前峰群中的主峰碳和后峰群中的主峰碳与波谷所对应化合物峰面积的比值(FCPR 和 LCPR)来表征正构烷烃系列中前、后两个峰群的优势

特征。当 FCPR 大于 3.0,而 LCPR 小于 1.0 时,此时正构烷烃系列呈现前主峰的单峰型;当 $FCPR > LCPR$,且 LCPR 大于 1.0 时,正构烷烃系列呈现双峰态分布。它又可细分为前峰型,即前峰群的丰度大于后峰群的丰度($FCPR > LCPR$);均势型,即前峰群与后峰群的丰度相当($FCPR \geq LCPR$);后峰型,即后峰群的丰度明显大于前峰群,此时 $FCPR < 3.0$, $LCPR > 5.0$ 。图3为所研究烃源岩中 FCPR 与 LCPR 两比值间的关系,该图清楚地表明大多数高、过成熟烃源岩样品中正构烷烃系列的分布属于均势型和前峰型。

尽管所研究烃源岩不但层位不同,而且有机质丰度也存在明显差异,但其正构烷烃系列的分布特征与层位和有机质丰度之间并不存在相关性(图4)。换言之,研究区这些处于高、过成熟阶段的烃源岩其正构烷烃系列的双峰态分布是个不受层位和有机质丰度影响的地球化学现象。

实际上,高、过成熟烃源岩中正构烷烃系列的双峰态分布这一现象并不罕见,它们在相关涉及下扬子地区^[16]、塔里木盆地^[17]、四川盆地^[18]及滇黔桂其他地区相应层位的类似烃源岩^[19-22]的文献所列谱图中均可观察到,只是它们大多没有引起足够的关注。

George^[27]在研究岩墙带来的异常高温对油页岩(I型有机质)和粉砂岩(III型有机质)中可溶有机质地球化学特征的影响时发现,这一异常高温可使地质样品中的有机质发生强烈热演化,使镜质体反射率 R_o 值大于 5.0%,但有机质类型不同的两类地质样品

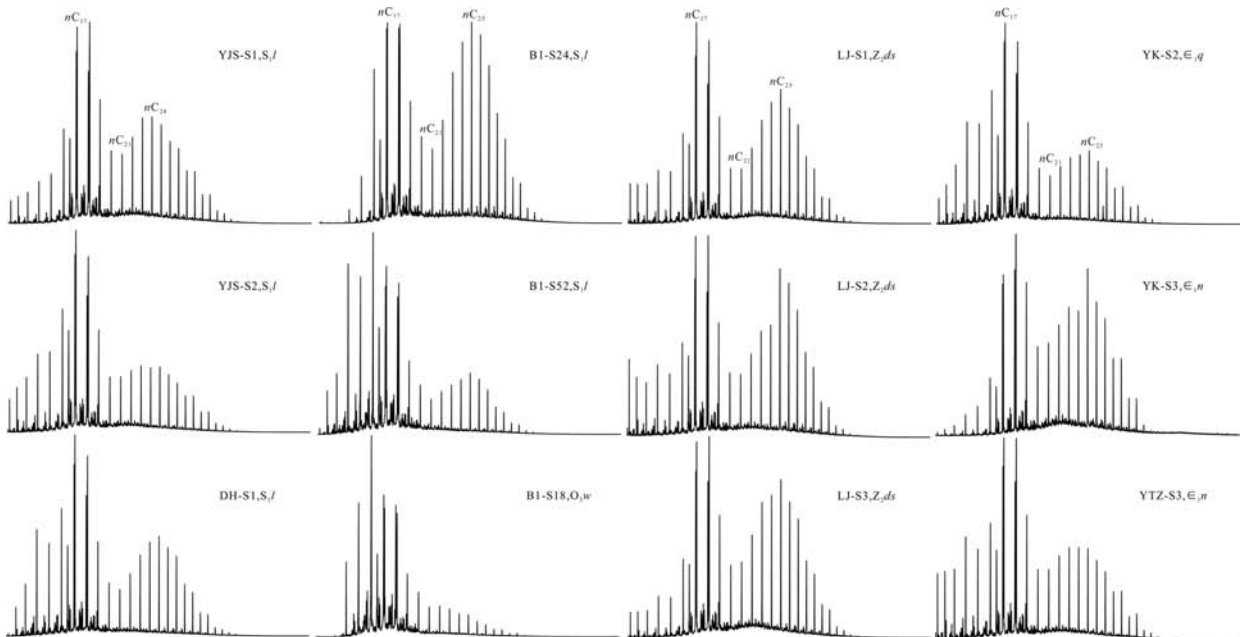


图2 部分剖面 and 井下不同层位烃源岩中链烷烃系列分布 (m/z 57)

Fig.2 The distributions of chain alkanes in the source rocks from the outcrops and well in the study area (m/z 57)

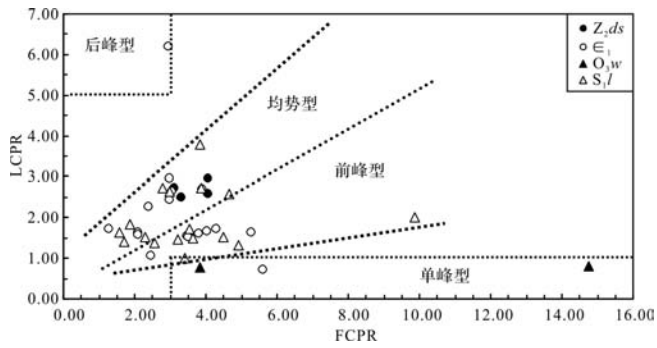


图 3 所研究烃源岩正构烷烃系列中 FCPR 与 LCPR 两比值间的关系

Fig.3 The plot of FCPR and LCPR for normal alkanes in the source rocks from different formation in the study area

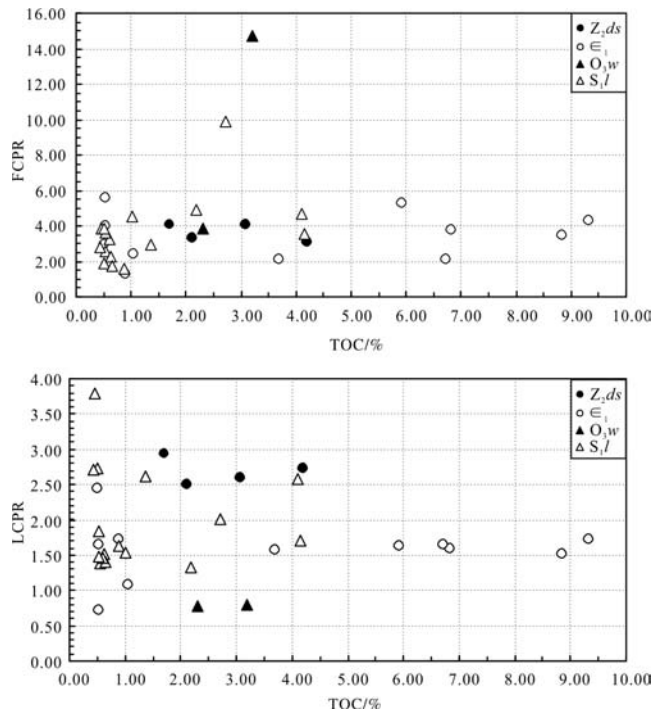


图 4 研究区不同层位烃源岩中 TOC 与 FCPR 和 LCPR 间的关系

Fig.4 The plots between TOC vs. FCPR and TOC vs. LCPR for normal alkanes in the source rocks form different formation in the study area

中其正构烷烃系列呈现完全不同的分布面貌。如在有机质类型为腐泥型的油页岩中,当 R_o 值达到 1.92% 和 5.31% 时其正构烷烃系列出现了强烈的双峰态分布现象,前、后两个峰群的主峰碳分别为 nC_{13} 和 nC_{25} ,两个峰群之间的波谷所对应碳数为 nC_{21} 或 nC_{22} ,按照峰高计算其 FCPR 和 LCPR 分别为 5.0 和大于 2.5,这一特征与本文所研究高、过成熟烃源岩中正构烷烃系列的分布面貌十分吻合;而在有机质类型

为腐殖型的粉砂岩中,在 R_o 值达到 2.56% 和 4.93% 时其正构烷烃系列均呈现前主峰 (nC_{12} 或 nC_{13}) 的单峰态分布,而没有出现双峰态分布现象。这一结果似乎暗示着烃源岩中有机质的原始化学组成特征可能是制约处于高、过成熟阶段的烃源岩中其正构烷烃系列是否出现双峰态分布的控制因素。联系到本文所研究烃源岩在层位上属于前寒武系一下古生界,依据生物演化的阶段推测当时的沉积有机质应该主要来源于低等生物菌藻类。显然,其有机质的原始化学组成与油页岩中的有机质是可比的,具有富氢的特征,有机质类型应以偏腐泥型为主,而这类有机质明显富含长链脂族结构单元,这是物质基础;而腐殖型有机质具有贫氢富氧的特点,它们富含芳香结构、贫长链脂族结构单元^[15]。这似乎可以解释为什么这些古老的高、过成熟海相烃源岩中正构烷烃系列普遍出现了双峰态分布现象,因为它们具有相似的原始生烃母质。

3.2 古油藏储层沥青中正构烷烃系列分布与组成特征

无独有偶,笔者在研究黔北地区金沙岩孔古油藏震旦系灯影组白云岩储层固体沥青的烃类组成时也发现了类似现象。如图 5 所示,这些储层沥青中正构烷烃系列的分布面貌与前文分析烃源岩中的十分相似,其正构烷烃系列也呈现出明显的双峰态分布,且峰型特征及前、后两个峰群的主峰碳和两个峰群之间波谷所对应的碳数都与前述烃源岩具有很好的可比性。计算结果表明这些储层沥青中正构烷烃系列的 FCPR 和 LCPR 值分别介于 2.0~5.0 和 1.5~4.0,基本都呈现前峰型和均势型的双峰态分布。由于这些固体沥青的实测反射率 R_b 值约为 5.8% 左右,表明它们是原油经历强烈热裂解作用改造后的产物,属于典型的焦沥青,无疑已处于过成熟阶段。典型焦沥青中正构烷烃系列也出现类似的双峰型分布从另一侧面表明高、过成熟烃源岩中正构烷烃系列的双峰态分布不是一个偶然现象。显然,这些焦沥青的前身—原油较相应层位的烃源岩更加富氢,长链脂族结构单元更加丰富,这可能是其正构烷烃系列都出现双峰态分布的内在控制因素。

凯里残余油藏虎 47 井下奥陶统大湾组储层有少量轻质原油产出,油源对比结果表明该原油来源于下寒武统牛蹄塘组烃源岩^[28]。就其链烷烃系列的分布特征而言,其正构烷烃系列分布完整,基线平直,呈现以轻组分占绝对优势的单峰态分布,碳数分布范围

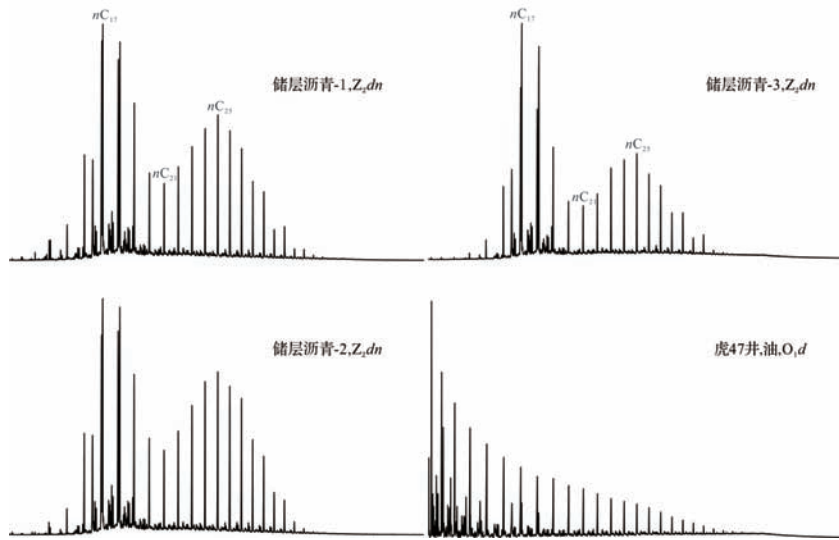


图5 金沙岩孔古油藏储层固体沥青与凯里虎47井原油中链烷烃系列分布特征(m/z 57)

Fig.5 The distributions of chain alkanes in solid bitumen from Yankong paleo-reservoir in Jinsha crude oil from the Well Hu 47 in Kaili, Guizhou

窄,高碳数成员丰度低,没有碳数优势现象,轻重比高达5.04(图5),这一分布特征符合海相成熟原油中正构烷烃系列的分布特征,且没有遭受生物降解作用的改造。该原油生物标志物的分析结果表明其 T_s/T_m 比值为2.92, C_{29} 甾烷 $20S/20S+20R$ 值为0.50,甲基菲指数 MPI_1 为0.50,显示为成熟原油,与上述正构烷烃系列的分布面貌一致。由此可见,成熟的海相原油与热裂解成因的固体沥青在正构烷烃系列分布上存在本质差异,这一差异造成的原因显然不是它们的成因,而与它们所经历的热演化作用存在差异有关,强烈的热裂解作用可能是导致焦沥青中正构烷烃系列出现双峰态分布的重要原因。

3.3 烃源岩和固体沥青中正构烷烃分布特征与反射率间的关系

尽管前寒武系一下古生界沉积地层和古油藏储层中缺乏真正意义上的镜质体可供反射率的测定,但这些沉积地层中丰富的有机质在热演化过程中可以形成所谓的类镜质体或沥青,而古油藏的储层中也不乏固体沥青,它们的反射率也可在一定程度上反映有机质的热演化程度。

尽管取自不同剖面烃源岩中类镜质体和古油藏储层中固体沥青实测反射率值大致可分成高、低两组,其中一组反射率值介于2.5%~3.5%,另一组反射率值介于5.0%~6.0%,均表明这些样品中的有机质都已处于高、过成熟阶段。如果把表征所研究样品中正构烷烃系列双峰态分布特征的FCPR和LCPR与

反射率间的关系进行分析则可发现(图6),无论其反射率值是属于低值组还是高值组,这些处于高、过成熟阶段的烃源岩和古油藏固体沥青中正构烷烃系列的双峰态分布特征都是相似的,绝大多数样品的FCPR值介于1.0~5.0,而LCPR值介于1.0~4.0,而且FCPR和LCPR与反射率值之间不存在相关性,这一现象暗示着有机质类型偏腐泥型的高、过成熟样品中正构烷烃系列的双峰态分布现象与其热演化程度的相对高低没有关系。换言之,只要样品的热演化作用达到一定程度(高、过成熟阶段),其正构烷烃系列就可能会出现双峰态分布现象,此时这些已处于高、过成熟阶段的地质样品成熟度的相对大小则不再影响这一分布特征。

3.4 讨论

正构烷烃系列是烃源岩沥青A和原油中最丰富,同时也是一类研究最为深入的生物标志物,其分布与组成特征在研究有机质来源和热演化程度及沉积环境的性质等方面具有较高的实用价值。按照干酪根热降解生油理论及相关认识,正构烷烃系列的碳数优势或双峰态分布现象一般只出现在低成熟的烃源岩或原油中,且随着成熟度的升高而逐渐降低直至消失,这已得到钻井地质剖面上烃源岩及其热模拟实验结果的证实^[15,29]。如图7所示,柴达木盆地北缘LK1井埋深较浅的下侏罗统烃源岩中($R_o < 0.65\%$)其正构烷烃系列呈现明显的双峰态分布,前主峰为 nC_{14} ,而后主峰为 nC_{23} ,且具有明显的奇碳优势,这一

双峰态分布特征意味着这些烃源岩中的有机质存在低等生物菌藻类(nC_{20} -前峰群)和陆源有机质(奇碳优势的后峰群)的双重贡献,同时表明它们处于低演化阶段;但在埋深较大、成熟度较高的相应层位烃源岩($R_o > 0.75\%$ 左右)中,正构烷烃系列的双峰态分布特征消失,呈现出典型的单峰态分布现象,可见在成熟烃源岩中正构烷烃系列已不再出现双峰态分布。那么如何解释在前寒武系一下古生界高、过成熟海相烃源岩和及由相应成因原油经热裂解形成的固体沥青中,正构烷烃系列呈现双峰态分布这一“特殊”的地球化学现象?

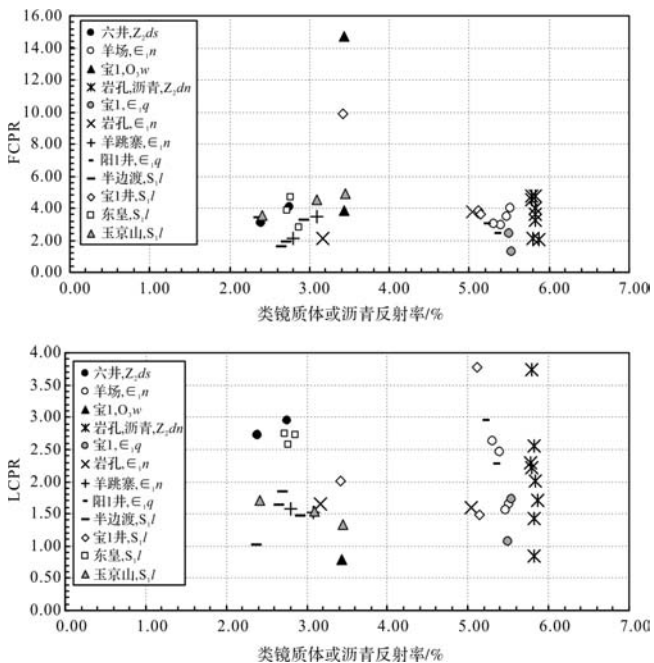


图 6 所研究样品中 FCRP 和 LCPR 与类镜质体或固体沥青反射率间的关系

Fig.6 The plot between FCRP, LCPR and reflectance values of vitrinite-like or solid bitumen in the studied samples

表面上看,高、过成熟海相烃源岩和固体沥青中正构烷烃系列的双峰态分布现象似乎与有关地质样品中正构烷烃系列的热演化规律是相悖的,因为理论上讲正构烷烃系列的双峰态分布不应该出现在如此高成熟的地质样品中。但实际地质样品的分析结果和烃源岩热模拟实验的产物中均发现了类似现象,如刘宝泉等利用华北地区中、上元古界烃源岩进行热模拟成烃实验的结果发现在模拟温度大于 450°C 的过成熟阶段,所生烃中的正构烷烃系列开始出现前、后两个主峰的双峰态分布现象,其主峰碳数与自然演化剖面上高、过成熟烃源岩中出现的情况十分相似^[30-31],这从实验室热模拟的角度印证了有机质类型偏腐泥型的烃源岩在高演化阶段,其正构烷烃系列呈现双峰态分布的客观性。梁狄刚等在研究我国南方四套区域性高、过成熟海相烃源岩的地球化学特征时也观察到了这一现象,并认为代表了两种生源输入^[22]。此外,在下扬子地区^[16]和塔里木盆地^[17]相应层位的烃源岩中也观察到了类似现象。如果剔除这些地区间的差异,它们的共同特征是所研究烃源岩样品在层位上均属前寒武系一下古生界,那么从生物演化的角度判断这些古老沉积地层中的有机质应该都来源于明显富氢的海相低等生物菌藻类,因为当时地球上还没有出现典型的陆生植物,因而其原始有机质类型应属富氢的腐泥型。这与 George 研究岩墙带来的异常高温导致腐泥型的油页岩中正构烷烃系列出现了强烈的双峰态分布(实测镜质体反射率介于 $1.92\% \sim 5.31\%$),而腐殖型的粉砂岩(实测镜质体反射率介于 $2.56\% \sim 4.93\%$)中的正构烷烃系列则是典型的单峰态分布是吻合的^[28]。由此揭示出富含长链脂族结构的腐泥型有机质可能是导致这类高、过成熟海相烃源岩和固体沥青中正构烷烃系列出现双峰态

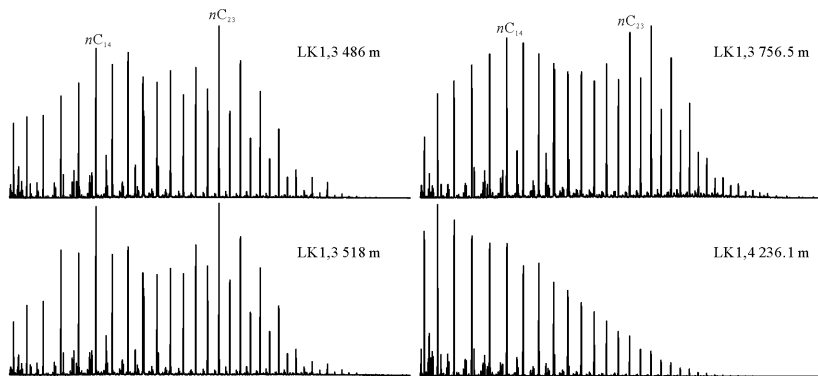


图 7 柴达木盆地 LK1 井下侏罗统不同埋深烃源岩中链烷烃系列的分布特征(m/z 57)

Fig.7 The distributions of chain alkanes in the Lower Jurassic source rocks from the Well LK 1 in the northern Qaidam Basin

分布的物质基础。

梁狄刚等^[22]认为我国南方四套高、过成熟海相烃源岩中正构烷烃系列的双峰态分布现象与成熟度无关,而是代表了两种生源输入,两个峰群分别代表两类具有高、低不同碳数脂肪链结构的藻类输入。众所周知,烃源岩沥青 A 中正构烷烃系列通常被认为来源于生物体中的直链脂族含氧化合物(包括酸、醇、酯和酮等),它们在成岩—后生作用阶段通过脱氧基团而转变成相应的正构烷烃^[7]。直链脂族含氧化合物的化学特性决定了这一过程在有矿物(尤其是黏土矿物)存在的情况下,在中、低演化阶段即可进行,低成熟烃源岩中正构烷烃系列普遍存在的奇碳或偶碳优势及我国东部断陷湖盆中丰富的低熟油气资源就是由这一脱官能团过程形成的,这已得到低温低压条件下模拟实验结果的证实^[29]。既然同样是源于藻类中的直链脂族含氧结构单元,那么无论其碳数的高低,它们的分子结构和化学性质应该是相近的,因此很难想象不同碳数的直链脂族含氧结构单元会在差异如此悬殊的热演化阶段才转变成相应的烃类化合物,而利用浮游藻和宏观藻的热模拟实验结果已经表明它们的生烃行为和过程是相似的,只是生烃量上存在较大差异^[32]。

此外,烃源岩中有机质的附存形式复杂多变,而且不同附存形式的有机质存在明显的差异性。如在烃源岩中,有机质可以被黏土矿物吸附在其表面,也可与黏土矿物形成有机—黏土复合体,此时有机质可以进入黏土矿物的结构中。就其附存形式而言,前者处于相对开放的体系中,而后者则处于较为封闭的体系中,在相同的地质条件下,其热演化进程可能存在差异。值得注意的是在有机质热演化的过程中,那些附存形式不同的有机质其热演化行为和产物特征是在存在差异的。一般而言,处于开放体系中的有机质对热演化作用的响应明显快于处于封闭体系中的有机质,其结果可能导致同一样品中处于开放体系中的有机质其热演化程度较处于封闭体系中的有机质的热演化程度偏高,这在同一烃源岩中游离沥青、结合沥青和包体沥青^[16]和同一储层样品中游离原油与烃类包裹体在烃类组成及成熟度上均存在差异^[33]得到佐证。因为在过成熟阶段那些处于封闭体系中的有机质也可能参与了热演化成烃作用并得到释放,如黏土矿物结构中包裹的有机质参与热演化生烃并释放或者烃类包裹体因温度过高导致的体积增大而发生爆裂并释放出烃类,这部分有机质热演化进程明显滞后

于开放体系中的有机质,因而具有成熟阶段的烃类分布与组成特征。此时,如果两个演化阶段的产物发生叠加,就可能会导致正构烷烃系列的双峰态现象。实际上,金沙岩孔古油藏储层流体包裹体的分析结果与成藏期次的研究表明气体包裹体占有明显优势,原有的液态烃类包裹体都变成了没有荧光的固体沥青^[34],由此表明强烈的热演化作用不但会使储层中的原油发生热裂解变成焦沥青,同时也会使处于封闭体系中的烃类包裹体发生热蚀变而遭到破坏,可见高热演化作用对地质样品中不同形式有机质的影响不可低估。为此,我们认为有机质类型偏腐泥型的高、过成熟烃源岩和焦沥青中正构烷烃系列的双峰态分布是一个与高演化作用相伴随的客观地球化学现象,可能是一个判断这类地质样品遭受高、过成熟作用的潜在标志。

4 结论

黔北坳陷前寒武系—下古生界高、过成熟海相烃源岩与相关古油藏储层沥青中正构烷烃系列普遍存在前、后两个峰群的双峰态分布现象,且每个峰群中的正构烷烃均没有出现碳数优势,这一特征应该与强烈的热演化作用密切相关,这得到了实际地质剖面上烃源岩及其热模拟实验产物的证实。根据不同样品中正构烷烃系列的分布特点,提出了 FCPR 和 LCPR 两个参数来衡量相关地质样品中正构烷烃系列前、后两个峰群相互关系。当它们均大于 1.0 时,即可表征正构烷烃系列出现了双峰态分布。值得注意的是这些古老的地质样品中,沉积有机质均来源于低等生物菌藻类,这类偏腐泥型有机质中丰富的长链脂族结构可能是这些高碳数正构烷烃的主要来源。此外,烃源岩和储层中有机质的附存形式复杂多变,而不同附存形式有机质的差异成熟作用形成的具有不同分布特征的正构烷烃系列发生相互重叠可能是导致双峰态分布的重要原因。这一特殊地球化学现象可能是指示腐泥型有机质的地质样品经历了高、过成熟作用改造的一个潜在标志。

参考文献 (References)

- 1 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322-1335.
- 2 Han J, Calvin M. Occurrence of C₂₂-C₂₅ isoprenoids in Bell Creek crude oil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(6): 733-742.
- 3 Jacobson S R, Hatch J R, Teerman S C, et al. Middle Ordovician or-

- ganic matter assemblages and their effect on Ordovician-derived oils [J]. AAPG Bulletin, 1988, 72(9): 1090-1100.
- 4 Gelpi E, Schneider H, Mann J, et al. Hydrocarbon of geochemical significance in microscopic algae[J]. Phytochemistry, 1970, 9(3): 603-612.
 - 5 Zygadle J A, Pignata M L, Gonzalez C M, et al. Alkanes in lichens [J]. Phytochemistry, 1993, 32(6): 1453-1456.
 - 6 Bray E E, Evans E D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 22(1): 2-15.
 - 7 Cooper J E, Bray E E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963, 27(11): 1113-1127.
 - 8 Henderson W, Elinton G, Simmonds P, et al. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum[J]. Nature, 1968, 219(5158): 1012-1016.
 - 9 ten Haven H L, de Leeuw J W, Sinninghe Damste J S. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments [M]//Kelts K, Fleet A, Talbot M. Lacustrine Petroleum Source Rocks. Oxford: Blackwell Press, 1988: 123-130.
 - 10 Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou, et al. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4/5/6): 769-779.
 - 11 Palacas J G. Carbonate rocks as sources of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil-source correlations [C]// Proceeding of the 11th World Petroleum Congress 1983. London: WPC, 1983, 2: 31-43.
 - 12 Moldowan J M, Seifort W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(8): 1255-1268.
 - 13 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 等. 柴达木盆地咸湖相生油岩正构烷烃分布特征及其成因[J]. 地球化学, 2003, 32(2): 117-123. [Zhu Yangming, Su Aiguo, Liang Digang, et al. Distribution characterization and origin of *n*-alkanes in saline lacustrine of source rocks of Qaidam Basin[J]. Geochimica, 2003, 32(2): 117-123.]
 - 14 宋宁, 王铁冠, 李美俊. 江苏太湖凹陷古近系奇碳优势和偶碳优势共存的正构烷烃[J]. 沉积学报, 2007, 25(2): 307-313. [Song Ning, Wang Tieguan, Li Meijun. An *n*-alkane coexisting even and odd carbon number predominance of Paleogene in Jinhu sag[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(2): 307-313.]
 - 15 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
 - 16 包建平, 王铁冠, 王金渝, 等. 下扬子地区海相中、古生界有机地球化学研究 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996: 20-46. [Bao Jianping, Wang Tieguan, Wang Jinyu, et al. Organic Geochemistry of Paleozoic and Mesozoic Marine Source Rocks in the Lower Yangtze Area [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1996: 20-46.]
 - 17 孙敏卓, 龙国徽, 孟任祥, 等. 塔里木盆地海相碳酸盐岩沥青“A”的地球化学特征 [J]. 岩矿测试, 2010, 30(5): 623-630. [Sun Minzhuo, Long Guohui, Meng Qianxiang, et al. Geochemical characteristics of bitumen “A” in marine carbonate rocks from the Tarim Basin [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 30(5): 623-630.]
 - 18 吴陈君, 张明峰, 刘艳, 等. 四川盆地古生界泥页岩的地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 794-799. [Wu Chenjun, Zhang Mingfeng, Liu Yan, et al. Geochemical characteristics of Paleozoic shale in Sichuan Basin and their gas content features [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 794-799.]
 - 19 杨平, 汪正江, 谢渊, 等. 黔北下寒武统牛蹄塘组烃源岩的生物标志物特征和沉积环境[J]. 地质通报, 2012, 31(11): 1910-1921. [Yang Ping, Wang Zhengjiang, Xie Yuan, et al. The biomarker characteristics and sedimentary environment of Lower Cambrian Niutitang Formation source rock in northern Guizhou [J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31(11): 1910-1921.]
 - 20 林丽, 周玉华, 付修根, 等. 贵州瓮安地区早寒武世含磷岩系有机地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2010, 30(1): 93-98. [Lin Li, Zhou Yuhua, Fu Xiugen, et al. Organic geochemistry of rock series bearing phosphor in Early Cambrian in Weng'an, Guizhou province [J]. Journal of Mineral Petrology, 2010, 30(1): 93-98.]
 - 21 王琛, 林丽, 李德亮, 等. 黔西纳雍地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系生物标志物的特征[J]. 地质通报, 2011, 30(1): 106-111. [Wang Chen, Lin Li, Li Deliang, et al. Characteristics of biomarkers of the black rock series of Lower Cambrian Niutitang Formation in the Nayong area, western Guizhou, China [J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(1): 106-111.]
 - 22 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展 (二) 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征 [J]. 海相油气地质, 2009, 14(1): 1-15. [Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (Part 2): Geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14(1): 1-15.]
 - 23 杨平, 谢渊, 汪正江, 等. 金沙岩孔灯影组古油藏沥青有机地球化学特征及油源分析 [J]. 地球化学, 2012, 41(5): 452-465. [Yang Ping, Xie Yuan, Wang Zhengjiang, et al. Geochemical characteristics and oil source correlation of Dengying Formation paleo-reservoir in Jinsha [J]. Geochimica, 2012, 41(5): 452-465.]
 - 24 王津义, 涂伟, 曾华盛, 等. 黔西北地区天然气成藏地质特征 [J]. 石油实验地质, 2008, 30(5): 445-455. [Wang Jinyi, Tu Wei, Zeng Huasheng, et al. Geologic characteristics of natural gas accumulations in the northwest of Guizhou [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2008, 30(5): 445-455.]
 - 25 梁兴, 叶熙, 张介辉, 等. 滇黔北下古生界海相页岩气藏赋存条件评价 [J]. 海相油气地质, 2011, 16(4): 11-21. [Liang Xing, Ye Xi, Zhang Jiehui, et al. Evaluation of preservation conditions of Lower Paleozoic marine shale gas reservoirs in the northern part of Dianqianbei depression [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2011, 16(4): 11-21.]
 - 26 贺训云, 姚根顺, 蔡春芳, 等. 黔南坳陷下寒武统烃源岩地球化学特征及成因 [J]. 沉积学报, 2012, 30(4): 761-769. [He Xunyun, Yao Genshun, Cai Chunfang, et al. Geochemical characteristics and origins of the Lower Cambrian source rocks from the southern Guizhou

- depression, SW China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(4): 761-769.]
- 27 George S C. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland [J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(5): 705-723.
- 28 张渠, 腾格尔, 张志荣, 等. 凯里—麻江地区油苗与固体沥青的油源分析[J]. 地质学报, 2007, 18(8): 1118-1124. [Zhang Qu, Tenger, Zhang Zhirong, et al. Oil source of oil seepage and solid bitumen in the Kaili-Majiang area[J]. Acta Geologica Sinica, 2007, 18(8): 1118-1124.]
- 29 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003. [Huang Difan, Zhang Dajiang, Wang Peirong, et al. Genetic Mechanism and Accumulation Condition of Immature oil in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003.]
- 30 刘宝泉, 贾蓉芬. 中上元古界生油岩中正、异构烷烃热演化的特征及热模拟实验[J]. 地球化学, 1990(3): 242-248. [Liu Baoquan, Jia Rongfen. Thermal evolution features of nor-and iso- alkanes in the Middle-Upper Proterozoic source rocks—A thermal simulating experiment[J]. Geochimica, 1990(3): 242-248.]
- 31 刘宝泉, 蔡冰, 方杰. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验[J]. 石油实验地质, 1990, 12(2): 147-161. [Liu Baoquan, Cai Bing, Fang Jie. A simulation experiment of petroleum origin on kerogen from shales in the Lower Xiamalin Formation in the Upper Proterozoic[J]. Experimental Petroleum Geology, 1990, 12(2): 147-161.]
- 32 蒋启贵, 王延斌, 秦建中, 等. 现代生物物质生烃机制动力学研究[J]. 沉积学报, 2009, 27(3): 546-550. [Jiang Qigui, Wang Yanbin, Qin Jianzhong, et al. Kinetic study on hydrocarbon generation mechanism of modern organism[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(3): 546-550.]
- 33 Pan Changchun, Yang Jianqiang, Fu Jiamo, et al. Molecular correlation of free oil and inclusion oil of reservoir rocks in the Junggar Basin, China[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(3): 357-374.
- 34 陶树, 汤达祯, 李凤, 等. 黔中隆起北缘金沙岩孔古油藏特征及成藏期次厘定[J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(4): 576-581. [Tao Shu, Tang Dazhen, Li Feng, et al. Paleo-oil reservoir characteristics and hydrocarbon accumulation period redefinition of Jinsha Yankong in north margin of the central Guizhou Uplift[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2009, 38(4): 576-581.]

The Bimodal Distributions of *n*-alkanes in the Post-mature Marine Source Rocks and Solid Bitumen from the Northern Guizhou Depression

BAO JianPing¹ SI ChunSong² JIANG XingChao¹ ZHANG RunHe²
ZHU CuiShan¹ HUANG Ling² MA LiQiao² WANG PengWan²

(1. Key Lab. of Oil & Gas Resource and Exploration Technology; Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China;

2. Hangzhou Geology Institute, CNPC, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The distributions and compositions of normal alkanes were analyzed in the Precambrian- Lower Paleozoic post-mature marine source rocks from seven outcrop sections and two drilling sections and solid bitumen from Yankong paleo-reservoir in the northern Guizhou depression. It was found that the bimodal distributions of normal alkanes are very common, and nC_{17} and nC_{25} is main peak for the former and later peak groups, respectively. However, no odd or even carbon predominance can be observed in every peak group. This phenomenon occurs also in the similar post-mature geological samples from other areas and the products of thermal simulation from the Proterozoic source rocks. Therefore, the bimodal distributions of *n*-alkanes should be an objective geochemical phenomenon in the related post-mature source rocks. Two parameters such as FCPR and LCPR can be used to describe the distributions of normal alkanes in these source rocks and solid bitumen. When they are more than 1.0, normal alkanes have a bimodal distribution. Considering that these geological samples are very old, in which sedimentary organic matter should be mainly derived from various algae and bacteria rich in hydrogen and long chain aliphatic structures, they are an important sources of long chain alkanes in these related source rocks. In addition, Organic matter in a geological sample exists in very complicate and diverse forms such as free and bound, differential maturation for these different organic matter will occur. At this time, the mixture of normal alkanes derived from different organic matter may happen and result in the bimodal distribution of normal alkanes. Therefore, it may be used as a potential indicator to indicate strongly thermal maturation for organic matter from lower organisms such as algae.

Key words: post-mature source rocks; solid bitumen; normal alkanes; bimodal distribution; northern Guizhou depression