

文章编号: 1000-0550(2016)01-0191-09

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2016.01.018

利用芳烃参数研究煤系烃源岩中重排藿烷成因

李红磊^{1,2} 张敏^{1,2} 姜连^{1,2} 程熊^{1,2}

(1.长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室 武汉 430100;2.长江大学地球环境与水资源学院 武汉 430100)

摘要 研究发现鄂尔多斯盆地部分地区上古生界煤系烃源岩存在较高丰度的 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷,在对重排藿烷分布、组成特征及生标组成特征研究的基础上,应用芳烃参数对高丰度重排藿烷的成因进行了探讨。饱和烃生物标志物组成特征显示,高重排藿烷与陆源高等植物生源关系密切,主要在弱氧化沉积环境下演化形成。具有高—异常高丰度 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷($C_{30}^*/C_{30}\text{H}>0.2$ 、 $C_{30}\text{E}/C_{30}\text{H}>0.1$)的烃源岩二环+三环芳烃相对含量一般大于50%,四环、五环芳烃含量相对较低,普遍低于35%,未见芳香甾萜类,研究认为其生源主要为陆生高等植物;甲基菲指数 MPI_1 、 MPI_2 和甲基菲比值 F1 研究结果显示, $\text{Pr}/\text{Ph}>1$ 的弱氧化环境烃源岩 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷在进入成熟阶段后开始大量形成,并随成熟度升高而增大; $\text{Pr}/\text{Ph}<1$ 还原环境下的烃源岩重排藿烷丰度相对较低,但在进入成熟阶段后仍有随成熟度升高而增大的趋势;三芴系列化合物参数表明,沉积环境的弱氧化性质对 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷的形成有较大的影响,沼泽相沉积环境最有利于重排藿烷的形成。

关键词 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷 芳烃 煤系烃源岩 鄂尔多斯盆地 早洗脱重排藿烷

第一作者简介 李红磊 男 1982年出生 博士研究生 石油地质、油气地球化学 E-mail: lishirenlei@163.com

通讯作者 张敏 男 教授 E-mail: zmjpu@163.com

中图分类号 P618.13 **文献标识码** A

0 引言

重排藿烷类化合物在国内外已有不少报道,目前已知的重排藿烷类化合物包括以下四个系列: $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷、 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷、早洗脱重排藿烷和21-甲基-28-降藿烷。 $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷中的 T_8 和 C_{29}T_8 是发现最早的两个重排藿烷化合物,众多学者研究认为它们的形成主要受成熟度的控制,同时还受到沉积—有机相的影响^[1-2]。 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷是继 T_8 和 C_{29}T_8 之后在地质体中发现的又一种重排藿烷,目前被众多学者关注最多的是 C_{29} 重排藿烷(C_{29}^*)和 C_{30} 重排藿烷(C_{30}^*),对它们的成因不同学者持有不同的观点;Peters和Moldowan认为重排藿烷可能与细菌藿类先质有关,一般在弱氧化环境里由黏土矿物的催化作用下形成^[1];Philp和Gilbert^[3]认为 C_{30}^* 与陆源高等植物的输入有关,可能是陆源生物标志物;张水昌^[4]提出红藻可能是重排藿烷的一种母质来源;肖中尧等认为适度碱性条件下的黏土矿物有助于 C_{30}^* 的形成^[5];还有一些学者指出,较高的成熟度

条件有利于 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的富集^[6-8];赵孟军^[9]经研究得出煤系泥岩沉积环境最易于形成 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷这一结论,并认为该化合物含量高一般反映滨浅湖—沼泽相沉积环境;程熊等^[10]研究认为,异常高丰度的 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷与高等植物生源有关,发育于亚氧化—氧化的扇缘泥炭沼泽相的烃源岩易于形成高丰度的 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷。

关于 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的确切成因目前仍存在争议,需要进行更深入的研究。笔者在研究中发现,目前对 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的研究主要集中在其与饱和烃生物标志化合物、有机岩石学参数之间的关系上,而芳烃与重排藿烷之间关系的应用很少有系统研究;李美俊等^[11]应用芳烃成熟度参数研究过成熟度与重排藿烷之间的成因关系;程熊^[10]曾应用三芴系列对重排藿烷形成环境有过探讨。有鉴于此,本文系统剖析了鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩芳烃参数与重排藿烷之间的关系,试图应用芳烃化合物对高丰度 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷的分布规律与形成机理进行初探。

收稿日期: 2015-02-05; 收修改稿日期: 2015-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272170); 国家科技重大专项(2011ZX05007-001) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41272170; National Science and Technology Major Project, No.2011ZX05007-001]

1 样品与实验

文中选取了鄂尔多斯盆地 10 个井下岩芯样品和 21 个野外露头样品,野外剖面分布在平凉、乌达、保德、柳林、韩城和澄城等六个地区;井下样品分别为苏 27 井、双 1 井和榆 20 井(图 1)。涉及到上古生界的石盒子组、山西组、太原组、羊虎沟组(东部为本溪组)和靖远组五个地质时期的煤岩、炭质泥岩和泥岩样品,这些样品主要处在鄂尔多斯盆地海相和陆相的过渡时期。在晚石炭世,区内海水时侵时退,形成了上石炭统海陆交互相沉积。早二叠世,鄂尔多斯陆块为近海平原的沉积环境,发育有平原上的河流、湖泊和沼泽相的含煤沉积。上石炭统底部,东部本溪组是一套广泛分布的、以陆相为主的海陆交替含煤地层,西部羊虎沟组则是一套以海相为主的海陆交互相沉积^[12]。

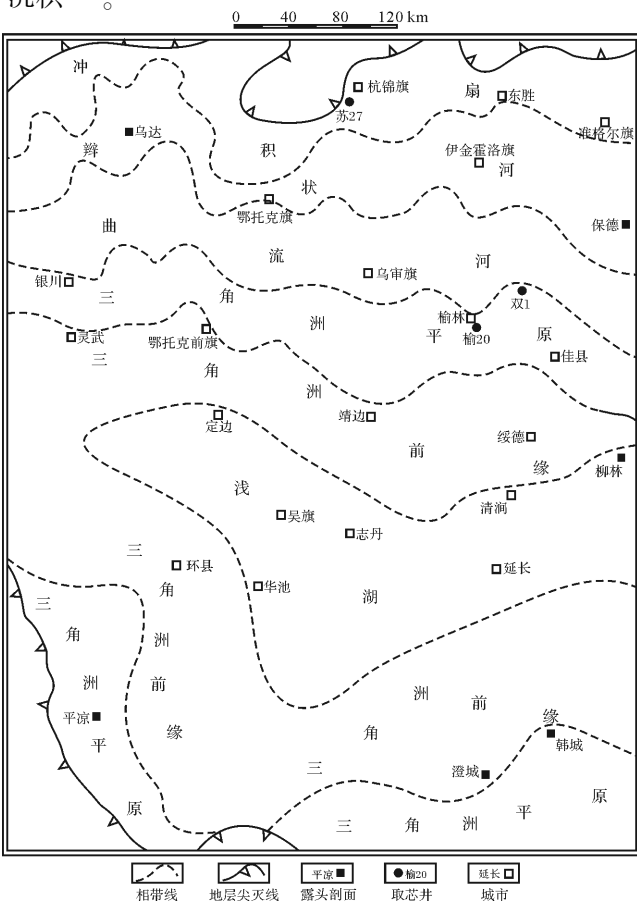


图 1 鄂尔多斯盆地山西组沉积相及样品点分布图

(据陈全红,2007,修改)

Fig.1 The distribution of sedimentary facies in Shanxi Group and sampling points in Ordos Basin

(modified from Chen, 2007)

烃源岩采用索氏抽提的方法,在 70℃ 水浴锅内用三氯甲烷连续抽提 72 小时,经旋转蒸发得到氯仿沥青“A”,经石油醚溶解后,采用氧化铝柱层析分离,分别得到饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。

饱和烃 GC-MS 分析采用 HP6890N/HP5973MSD 分析仪,色谱柱为 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱,以氦气作为载气;升温程序:50℃ 恒温 1 分钟,之后以 20℃/min 升至 100℃,再以 3℃/min 升至 315℃,扫描范围为 50~500 amu。

芳烃 GC-MS 分析在 6890N/5973 色谱质谱仪上进行,色谱柱采用 HP-5MS 石英毛细管柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)。升温程序:50℃ 恒温 1 分钟,然后以 8℃/min 升至 150℃,再以 4℃/min 的升温速率升至 310℃,扫描范围为 50~500 amu。

2 重排藿烷组成与分布特征

在鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩中检出 17α(H)-重排藿烷、18α(H)-新藿烷和早洗脱重排藿烷等三种类型重排藿烷。如图 2 所示,18α(H)-新藿烷检出有 Ts 和 C₂₉Ts,17α(H)-重排藿烷则以 C₂₉-重排藿烷(C₂₉^{*})和 C₃₀-重排藿烷(C₃₀^{*})为主,早洗脱重排藿烷主要发现了 C₃₀-早洗脱重排藿烷(C₃₀E),三个系列的重排藿烷在高丰度重排藿烷烃源岩中表现出以 C₃₀^{*}为主峰的分布特征,Ts、C₂₉Ts、C₂₉^{*}、C₃₀^{*}在 31 个样品中均有检出,而 C₃₀E 仅在部分样品中有较高的含量。

张文正^[13]在研究鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩 17α(H)-重排藿烷分布特征及其地质意义时,以 C₃₀重排藿烷/C₃₀藿烷(C₃₀^{*}/C₃₀H)比值为标准将重排藿烷的丰度划分为三个等级:C₃₀^{*}/C₃₀H>1 时为异常高丰度重排藿烷,0.2<C₃₀^{*}/C₃₀H<1.0 时为高丰度重排藿烷,C₃₀^{*}/C₃₀H<0.2 时为低丰度重排藿烷。根据饱和烃 GC-MS 分析结果,鄂尔多斯盆地上古生界的 31 个煤系烃源岩样品中有 3 个样品存在异常高丰度重排藿烷,5 个高丰度重排藿烷样品,其余样品重排藿烷丰度相对较低(表 1)。8 个高—异常高丰度重排藿烷烃源岩样品分别位于乌达剖面太原组中部、苏 27 井山西组和本溪组、柳林地区山西组 and 榆 20 井山西组地层,主要受冲积扇、河控三角洲、滨浅湖等陆相沉积环境控制,成熟度指标镜质体反射率(R_o)介于 0.82%~1.13%,有机质丰度指标 TOC 介于 0.75%~63.14%,绝大部分大于 2.0%。

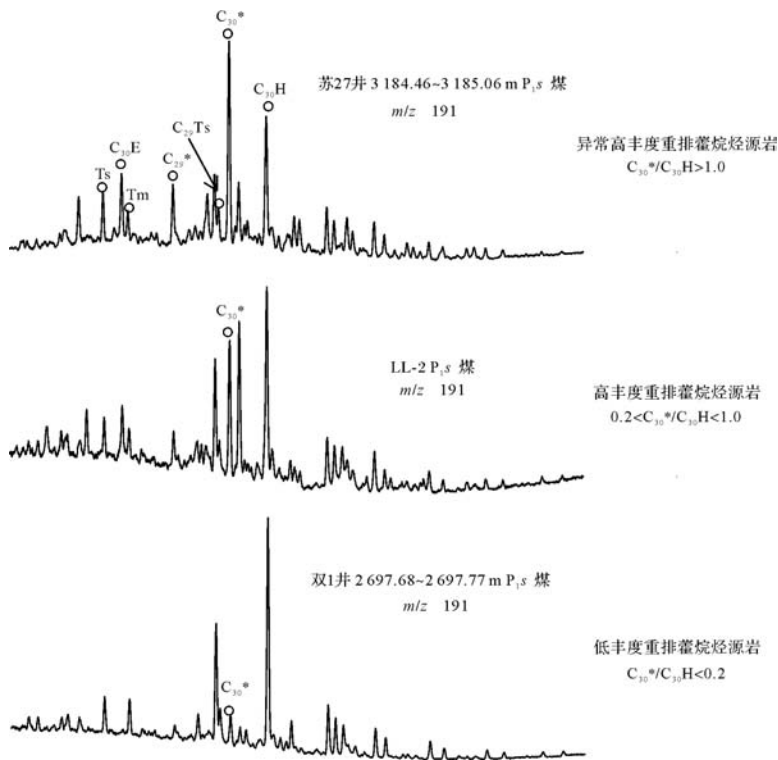


图2 鄂尔多斯盆地典型烃源岩样品 m/z 191 质量色谱图

Fig.2 The m/z 191 mass chromatograms of the typical source rocks in Ordos Basin

表1显示, $C_{30}^*/C_{30}H$ 与 $C_{30}E/C_{30}H$ 在鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩中从 0.05~1.66, 0.01~0.56 均有分布, 且呈现出很好的正相关性(图3), 揭示了 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷应当形成于相似的沉积环境和成熟度条件下, 具有相近的母源关系。

鄂尔多斯盆地上古生界高重排藿烷煤系烃源岩饱和烃生物标志物显示: C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷呈反“L”型或不对称“V”字型分布, C_{19} 三环萜烷和 C_{24} 四环萜烷含量高, $C_{24}Te/C_{26}TT$ 分布在 0.49~7.07, $C_{19}TT/C_{23}TT$ 为 0.14~5.56; Pr/Ph 介于 0.39~3.35, 并与 $C_{30}^*/C_{30}H$ 呈正相关性; 此外, 高重排藿烷烃源岩的伽马蜡烷含量较低, $G/C_{30}H$ 比值在 0.06~0.23 之间, 并与 $C_{30}^*/C_{30}H$ 呈负相关的特征。这些特征显示, 鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩高丰度重排藿烷与陆生高等植物生源密切相关, 主要在弱氧化的沉积环境下演化形成, 这与程熊等^[10]的研究结果相同。下文就鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩芳烃地球化学特征与高丰度重排藿烷之间的关系进行了初步探讨, 以期能够为高丰度重排藿烷的成因找到更多的证据。

3 芳烃地球化学特征

芳烃是烃源岩抽提物和原油中重要的组成部分, 尤其是在煤系烃源岩和煤成油中的相对含量较高。芳烃化合物中很多具有代表性的参数可以用来指示烃源岩和原油形成时的热演化程度、母质来源和沉积环境, 并且可以用来进行油源对比、示踪油气的运移方向, 是对饱和烃参数的重要佐证和辅助。

3.1 芳烃的宏观组成

鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩中检出蔡、卡达烯、联苯等二环芳烃, 菲、葱、葱烯、三芴系列等三环芳烃, 屈、苾、苯并[a]葱、荧葱、苯并芴等四环芳烃和芘、苯并芘、苯并荧葱等五环芳烃, 还有部分样品检出芳香甾萜类化合物。

表2显示, 二环芳烃和三环芳烃(低环芳烃)在低丰度重排藿烷烃源岩中相对含量较低, 平均值分别为 5.4% 和 38.0%, 在高丰度和异常高丰度重排藿烷烃源岩中含量相对较高, 平均达到了 9.1%~12.0%、47.5%~47.6%。四环和五环芳烃(多环芳烃)则在高一异常高丰度重排藿烷烃源岩中含量相对较低, 在低丰度重排藿烷烃源岩中含量相对较高。芳香甾萜类在高一异常高丰度重排藿烷烃源岩中未检出, 而在

表1 烃源岩地球化学参数表

Table 1 Geochemical parameters in source rocks

井号(剖面)	深度/m	层位	岩性	1	2	3	4	5	6	7	8	备注
WD-9	地表露头	P _{1t}	煤	1.03	1.18	0.62	38.13	30.98	30.90	1.66	0.56	异常高
苏27	3 184.46~3 185.06	P _{1s}	煤	0.81	0.94	0.56	33.78	51.08	15.14	1.56	0.53	丰度重
苏27	3 185.06~3 185.38	P _{1s}	泥岩	0.82	0.92	0.58	37.83	40.13	22.05	1.10	0.27	排藿烷
苏27	3 223.19~3 223.45	C _{2b}	煤	0.77	0.89	0.57	36.08	55.26	8.66	0.97	0.27	
苏27	3 157.37~3 158.08	P _{1s}	炭质泥岩	0.86	0.91	0.54	41.04	45.07	13.89	0.82	0.29	高丰度
苏27	3 155.03~3 155.97	P _{1s}	泥岩	0.94	0.96	0.57	49.14	32.80	18.06	0.72	0.18	重排藿烷
LL-2	地表露头	P _{1s}	煤	1.42	1.64	0.66	33.90	17.06	49.04	0.66	0.18	
榆20	2 733.6~2 734.84	P _{1s}	煤	1.58	1.81	0.80	54.67	11.67	33.67	0.26	0.04	
榆20	2 744.4~2 749.41	P _{1s}	炭质泥岩	1.49	1.71	0.79	50.45	9.62	39.93	0.19	0.06	低丰度
双1	2 619.35~2 619.47	P _{1s}	泥岩	1.63	1.80	0.74	74.86	5.03	20.11	0.18	0.06	重排藿烷
WD-11	地表露头	P _{1t}	黑色泥岩	0.03	0.04	0.56	62.30	14.74	22.97	0.16	0.03	
双1	2 697.68~2 697.77	P _{1s}	煤	1.62	1.85	0.82	57.55	8.25	34.20	0.14	0.02	
WD-1	地表露头	P _{1s}	泥岩	0.03	0.04	0.51	21.46	75.31	3.22	0.14	0.01	
WD-3	地表露头	P _{1s}	煤线	0.31	0.43	0.52	23.44	75.67	0.89	0.13	0.01	
LL-7	地表露头	P _{1t}	灰岩	0.61	0.72	0.53	7.44	8.55	84.01	0.10	0.01	
PL-2	地表露头	P _{1s}	灰色泥岩	0.58	0.64	0.44	21.31	59.19	19.50	0.10	0.01	
榆20	2 696.11~2 701.95	P _{2sh}	泥岩	1.34	1.51	0.77	71.71	5.31	22.98	0.09	0.01	
WD-40	地表露头	C _{2j}	煤	0.12	0.18	0.69	36.66	6.10	57.23	0.08	0.01	
WD-23	地表露头	C _{2j}	泥岩	0.52	0.64	0.78	26.53	1.51	71.96	0.08	0.01	
WD-17	地表露头	C _{2y}	煤	0.20	0.29	0.80	50.69	21.05	28.26	0.08	0.01	
HC-1	地表露头	P _{1t}	炭质泥岩	0.36	0.48	0.74	16.06	36.97	46.98	0.08	0.01	
CC-10	地表露头	C _{2b}	煤	0.50	0.60	0.64	31.19	19.21	49.60	0.08	0.01	
CC-9	地表露头	C _{2b}	黑色页岩	0.11	0.16	0.79	24.78	10.97	64.26	0.08	0.01	
LL-9	地表露头	P _{1t}	炭质泥岩	0.91	1.21	0.60	8.77	1.14	90.09	0.08	0.01	
CC-2	地表露头	P _{1s}	炭质泥岩	1.19	1.41	0.84	18.27	3.75	77.97	0.07	0.01	
WD-14	地表露头	C _{2y}	黑色泥岩	0.19	0.26	0.60	71.39	11.32	17.29	0.07	0.01	
BD-16	地表露头	P _{1t}	炭质泥岩	0.55	0.61	0.47	28.35	58.51	13.14	0.06	0.01	
BD-3	地表露头	P _{1s}	泥岩	0.42	0.49	0.47	30.42	64.70	4.88	0.06	0.01	
CC-6	地表露头	P _{1t}	煤	1.21	1.41	0.84	23.21	7.02	69.77	0.06	0.01	
BD-13	地表露头	P _{1t}	煤	0.48	0.65	0.55	31.26	59.15	9.59	0.06	0.01	
BD-2	地表露头	P _{1s}	煤	0.48	0.55	0.46	21.27	72.93	5.79	0.05	0.01	

注: 1: MPI₁; 2: MPI₂; 3: F₁; 4: $\sum F / \sum (F+OF+SF)$, %; 5: $\sum OF / \sum (F+OF+SF)$, %; 6: $\sum SF / \sum (F+OF+SF)$, %; 7: $C_{30}^* / C_{30}H$; 8: $C_{30}E / C_{30}H$ 。

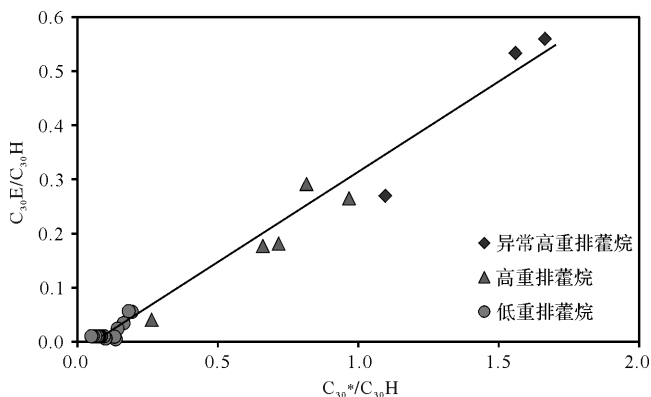
图3 烃源岩中 $C_{30}^* / C_{30}H$ 与 $C_{30}E / C_{30}H$ 相关图Fig.3 The cross-plots of $C_{30}^* / C_{30}H$ vs. $C_{30}E / C_{30}H$ in source rocks

图4揭示了不同丰度重排藿烷的烃源岩样品的二环+三环芳烃与四环及四环以上芳烃之间的关系。从图中可以看到,在二环+三环芳烃相对含量低于50%、四环及四环以上芳烃相对含量高于35%的烃源岩中只存在低丰度重排藿烷, $C_{30}^* / C_{30}H < 0.2$ 、 $C_{30}E / C_{30}H < 0.1$; 高一异常高丰度重排藿烷仅出现在二环+三环芳烃相对含量大于50%、四环及四环以上芳烃相对含量小于35%的烃源岩中, $C_{30}^* / C_{30}H$ 一般大于0.2, $C_{30}E / C_{30}H$ 普遍大于0.1, 并且有着随低环芳烃相对含量增大而增高、随多环芳烃相对含量降低而增高的趋势。由此可见, 17 α (H)-重排藿烷和早洗脱重排藿烷与二环芳烃和三环芳烃有相似的形成条件和母质来源。

妥进才^[14]认为二环芳烃的萘系列和联苯系列化合物来源于陆生高等植物, 四环芳烃的屈系列来源于

低丰度重排藿烷烃源岩中有一定量的芳香甾萜类。

表2 烃源岩中不同环数芳烃相对百分含量表

Table 2 Percentage composition of different ring aromatic hydrocarbon in source rocks

重排藿烷丰度	二环芳烃/%	三环芳烃/%	四环芳烃/%	五环芳烃/%	芳香甾萜类/%
异常高丰度重排藿烷	8.4~16.3	45.2~50.1	13.5~20.2	3.0~7.7	0
	12.0(3)	47.5(3)	16.8(3)	5.1(3)	
高丰度重排藿烷	3.4~15.8	40.5~55.7	16.0~23.9	1.3~8.7	0
	9.1(5)	47.6(5)	19.3(5)	5.2(5)	
低丰度重排藿烷	0.06~20.7	18.4~52.4	16.9~72.2	3.3~36.7	0~3.2
	5.4(23)	38.0(23)	29.6(23)	13.8(23)	0.4(23)

注: 最小值~最大值
平均值(样品个数)。

低等水生生物,五环芳烃的苯并茈与低等水生生物有关。目前关于三环芳烃中菲的来源有两种观点,一种认为与低等水生生物有关^[14],但也有研究表明陆相原油中菲的含量较高^[15-16]。研究发现,二环芳烃的相对含量与高一异常高丰度重排藿烷的相关性更加明显,随着二环芳烃平均含量从9.1%增大到12.0%, $C_{30}^*/C_{30}H$ 和 $C_{30}E/C_{30}H$ 平均值分别从0.69和0.19增大到1.44和0.45,初步判断鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩高一异常高丰度 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷与陆生高等植物生源关系更为密切。

此外,图4显示,部分煤系烃源岩样品的二环+三环芳烃含量大于50%,四环及四环以上芳烃含量低于35%,但其重排藿烷的含量却同样很低,这表明生源构成并非高丰度重排藿烷形成的唯一条件,还有其他因素也在影响重排藿烷的形成。

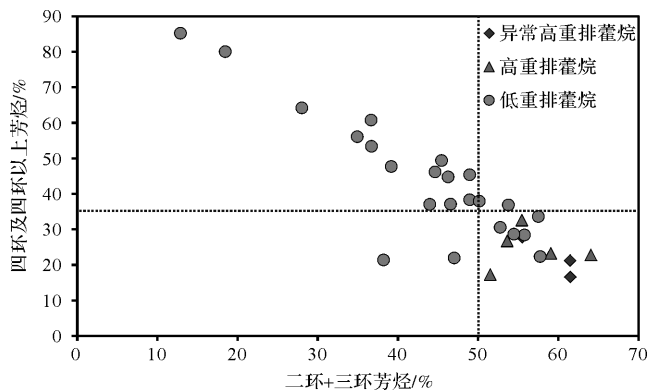


图4 烃源岩中二环+三环芳烃与四环及四环以上芳烃关系图
Fig.4 The cross-plots of bicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbon vs. tetracyclic and pentacyclic aromatic hydrocarbons

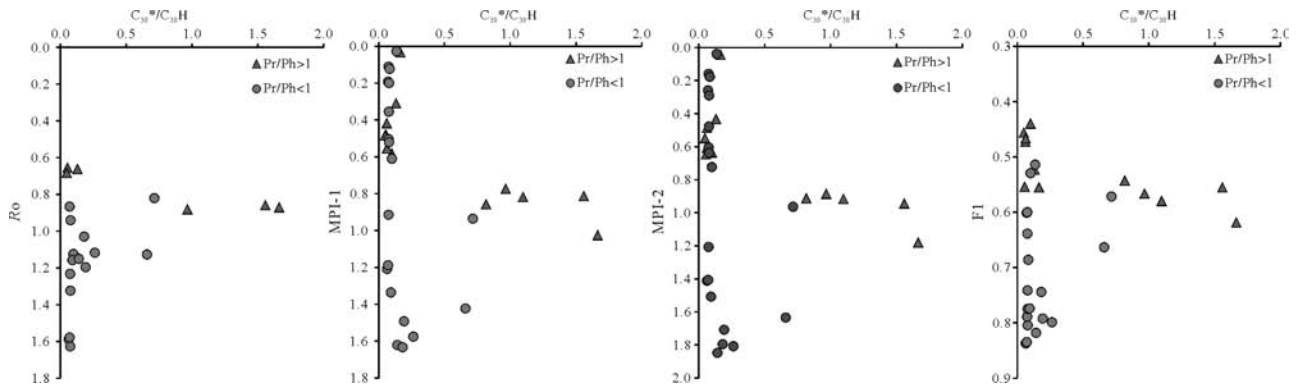
3.2 高重排藿烷烃源岩甲基菲参数

成熟度作为影响烃源岩有机质演化的重要因素之一,对重排藿烷的形成有着举足轻重的作用。Kołaczowska等^[17]曾应用分子热力学方法计算了藿烷的理论生成热,使得新藿烷及重排藿烷相对丰度的成

熟度意义得到了理论支持,之后 Obermajer^[6]在计算了藿烷类化合物的生成热后,发现重排藿烷的生成热要比正常藿烷少得多,具有较高的热稳定性,因而在较高成熟度的原油中,重排藿烷相对较为富集。

关于芳烃成熟度指标,国内外的学者进行了大量的研究,目前研究最为成熟、应用最广泛的主要是甲基菲指数和甲基菲比值。甲基菲指数(MPI_1 、 MPI_2)最早是由 Radke等^[18-19]提出用来计算成熟度的芳烃参数,并得到了广泛的应用。在此后的研究中,Kvalheim等^[20]又提出了另外两个甲基菲参数F1、F2,作为对甲基菲指数的补充,进一步完善了芳烃中甲基菲参数在成熟度研究中的应用。这些芳烃参数与成熟度指标 R_o 有很好的相关性,随着成熟度的升高而增大。本文应用甲基菲指数 MPI_1 、 MPI_2 和甲基菲比值F1等芳烃成熟度参数对鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩中高丰度重排藿烷与成熟度之间的关系进行了研究。

表1显示,鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩甲基菲指数 MPI_1 在0.03~1.63之间, MPI_2 为0.04~1.85,F1在0.44~0.84之间,揭示了研究区烃源岩成熟度分布较广,从低熟到高熟均有出现。为了更好的研究成熟度对重排藿烷形成的影响,笔者将研究区烃源岩样品以Pr/Ph比值为参数,将烃源岩沉积环境划分为两种类型,一类为Pr/Ph>1的弱氧化环境,另一类为Pr/Ph<1的还原环境。由图5可知,Pr/Ph>1弱氧化环境形成的烃源岩在未熟—低熟阶段 $C_{30}^*/C_{30}H<0.2$,重排藿烷丰度较低,进入成熟阶段后才开始大量形成重排藿烷类化合物, $C_{30}^*/C_{30}H$ 比值急剧增大,并伴随着成熟度的升高而增大;Pr/Ph<1还原环境中的烃源岩 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷丰度相对较低, $C_{30}^*/C_{30}H$ 普遍小于0.2,但在进入成熟阶段后仍存在着随成熟度升高而增大的现象。然而,在还原环境条件下形成的烃源岩也有例外情

图5 烃源岩成熟度参数与 $C_{30}^*/C_{30}H$ 关系图Fig.5 The cross-plots of maturity parameters vs. $C_{30}^*/C_{30}H$ in source rocks

况,如 LL-2 和苏 27(3 155.03~3 155.97 m)两个样品在 Pr/Ph 分别为 0.97 和 0.83 的情况下, $C_{30}^*/C_{30}H$ 分别达到了 0.66 和 0.72,存在着较高丰度的重排藿烷,研究发现,这两个样品二环和三环芳烃相对含量大于 50%,饱和烃中的 $C_{24}Te/C_{26}TT$ 为 0.77, $C_{19}TT/C_{23}TT$ 为 0.34 和 0.98,指示了陆生高等植物生源的贡献。这种情况是否表明,在还原环境下陆生高等植物来源的有机质在较高的成熟度条件下同样能够大量形成重排藿烷呢,这为下一步的研究提供了一个新的思路,需要更多的样品和实验数据来佐证。

3.3 高重排藿烷烃源岩三芴系列组成特征

鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩形成于海陆过渡时期的沉积环境,烃源岩沉积成岩过程中水体的氧化还原性质复杂多变,从而影响到有机质的保存及烃源岩最终的生烃产物,因而它可能是影响烃源岩中 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷富集的一个重要因素。一些学者在对重排藿烷研究过程中发现, $17\alpha(H)$ -重排藿烷是 D 环上带有官能团的藿烷经重排作用形成的, D 环只有在经历了氧化作用并处于酸性介质环境和黏土矿物催化作用下,才易于发生重排而形成重排藿烷,可以说氧化性质的强弱对重排藿烷的丰度有着极为重要的影响^[1,3,21]。

芳烃化合物中三芴系列是研究烃源岩沉积环境的重要参数,林子等^[22]认为,三芴系列化合物可能来自相同的先质,受沉积环境的氧化还原性质影响,在强还原环境中形成硫芴,在正常还原环境中形成芴,在弱氧化或弱还原环境中形成氧芴。如表 1 所示,研究区高丰度 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷烃源岩样品 $\Sigma OF/\Sigma(F+OF+SF)$ 比值为 17.06%~55.26%, $\Sigma F/\Sigma(F+OF+SF)$ 比值为 33.78%~

49.14%,沉积环境显示出弱氧化性。据此推测,沉积环境的弱氧化性质有利于 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷的形成。图 6 显示 $C_{30}^*/C_{30}H$ 、 $C_{30}E/C_{30}H$ 随着氧芴和芴的含量增高到一定的程度而急剧增大,一般在氧芴含量达到 30%~50%、芴含量达到 35%~45%左右时 C_{30}^* 和 $C_{30}E$ 达到最高,反映 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷的形成受到一定范围的沉积氧化性质影响。

鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩芳烃三芴系列组成三角图(图 7)显示,高一异常高重排藿烷烃源岩大部分形成于弱氧化性质的沼泽相沉积环境中,少量在海陆过渡相的沉积环境中形成,海相和淡水湖相烃源岩在本地区未见高丰度重排藿烷的形成,这些特征表明,弱氧化性质的沼泽相沉积环境是高丰度 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷形成的有利因素。此外,三角图中也有部分沼泽相沉积环境的烃源岩不具备高丰度的重排藿烷,这一现象揭示了高丰度重排藿烷的形成不仅仅是沉积环境这一因素的作用。

综上,沉积环境的弱氧化性质是 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷富集的一个重要条件,沼泽相沉积环境最有利于重排藿烷的形成。

4 结论

(1) 芳烃参数作为饱和烃生标的有益补充,在研究重排藿烷成因时具有极为重要的作用,为重排藿烷成因研究提供了更多有效证据。

(2) 鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩芳烃的宏观组成显示,高一异常高丰度 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿烷烃源岩的二环和三环芳烃相对含量较高,一般大于 50%;四环和五环芳烃的含量相对

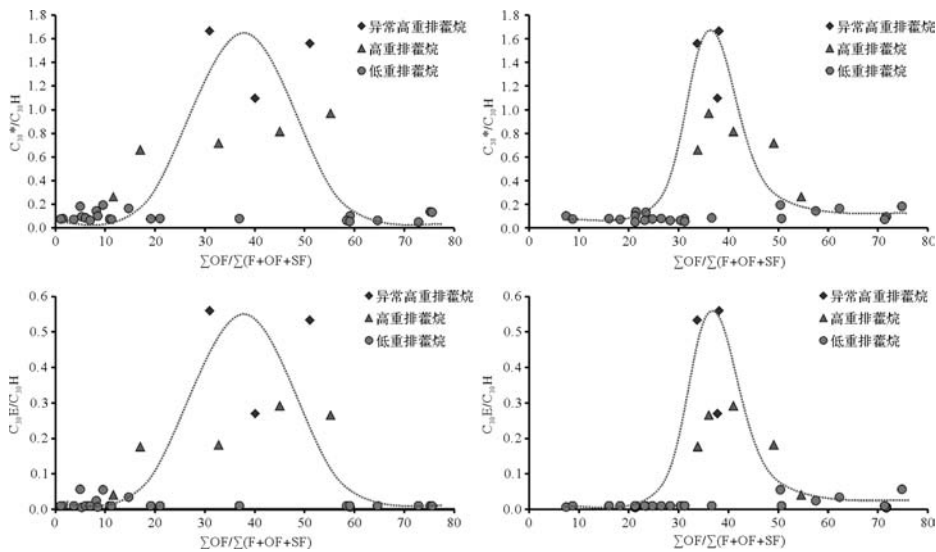


图6 烃源岩 $\Sigma OF / \Sigma (F+OF+SF)$ 、 $\Sigma F / \Sigma (F+OF+SF)$ 与 $C_{30}^* / C_{30}H$ 、 $C_{30}E / C_{30}H$ 关系图

Fig.6 The cross-plots of $C_{30}^* / C_{30}H$ and $C_{30}E / C_{30}H$ vs. $\Sigma OF / \Sigma (F+OF+SF)$, $C_{30}^* / C_{30}H$ and $C_{30}E / C_{30}H$ vs. $\Sigma F / \Sigma (F+OF+SF)$ in source rocks

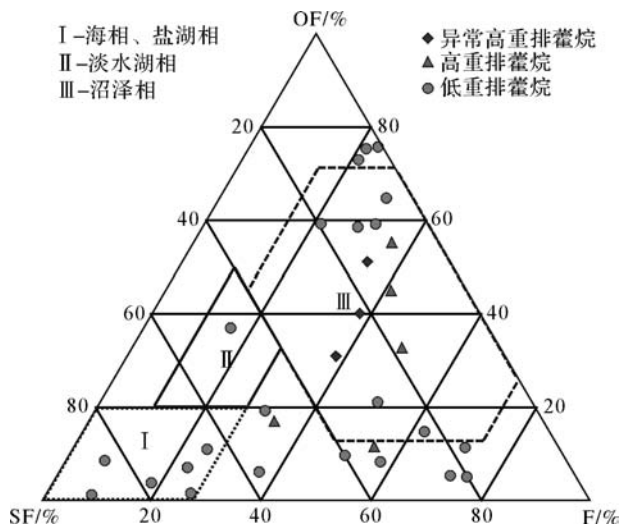


图7 鄂尔多斯盆地煤系烃源岩三芴系列组成三角图 (据程克明^[23], 1995, 修改)

Fig.7 The triangular diagram of dibenzothiophene, dibenzofuran and fluorine in coal-bearing source rocks in Ordos Basin(modified after Cheng, 1995)

较低,普遍低于 35%;未见芳香甾萜类化合物。研究表明 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿的形成与高等植物母源关系更为密切。

(3) 由三芴系列化合物研究结果可知,沉积环境的弱氧化性是 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿形成的有利条件,具有弱氧化性质的沼泽相沉积环境最有利于重排藿烷的形成。

(4) 甲基菲指数 MPI_1 、 MPI_2 和甲基菲比值 $F1$ 等芳烃成熟度参数显示, $Pr/Ph > 1$ 弱氧化环境的烃源岩进入成熟阶段后能够大量形成 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿,其相对含量随着成熟度的升高而增大; $Pr/Ph < 1$ 还原环境中的烃源岩 $17\alpha(H)$ -重排藿烷和早洗脱重排藿相对含量总体较低,但在进入成熟阶段后随成熟度升高仍有所增大。

参考文献 (References)

- 1 Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.
- 2 王春江,傅家谟,盛国英,等. $18\alpha(H)$ -新藿烷及 $17\alpha(H)$ -重排藿烷类化合物的地球化学属性与应用[J]. 科学通报, 2000, 45(13): 1366-1372. [Wang Chunjiang, Fu Jiamo, Sheng Guoying, et al. Geochemical characteristics and applications of $18\alpha(H)$ -neohopanes and $17\alpha(H)$ -diahopanes [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(13): 1366-1372.]
- 3 Philp R P, Gilbert T D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1/2/3): 73-84.
- 4 张水昌,张宝民,边立曾,等. 8 亿多年前由红藻堆积而成的下马岭组油页岩[J]. 中国科学(D 辑): 地球科学, 2007, 37(5): 636-643. [Zhang Shuichang, Zhang Baomin, Bian Lizeng, et al. The oil shale formed by the accumulation of the red algae more than 800 million years ago in Xiamaling Formation [J]. Science China (Series D): Earth Sciences, 2007, 37(5): 636-643.]
- 5 肖中尧,黄光辉,卢玉红,等. 库车坳陷却勒 1 井原油的重排藿烷系

- 列及其油源对比[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 35-37. [Xiao Zhongyao, Huang Guanghui, Lu Yuhong, et al. Rearranged hopanes in oils from the Quele 1 Well, Tarim Basin, and the significance for oil correlation[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 35-37.]
- 6 Obermajer M, Osadetz K G, Fowler M G, et al. Delineating compositional variabilities among crude oils from Central Montana, USA, using light hydrocarbon and biomarker characteristics[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1343-1359.
- 7 Smith M, Bend S. Geochemical analysis and familial association of Red River and Winnipeg reservoir oils of the Williston Basin, Canada[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 443-452.
- 8 朱扬明, 钟荣春, 蔡勋育, 等. 川中侏罗系原油重排藿烷类化合物的组成及成因探讨[J]. 地球化学, 2007, 36(3): 253-260. [Zhu Yangming, Zhong Rongchun, Cai Xunyu, et al. Composition and origin approach of rearranged hopanes in Jurassic oils of central Sichuan Basin[J]. Geochimica, 2007, 36(3): 253-260.]
- 9 吕延防, 张发强, 吴春霞, 等. 17 α (H)-重排藿烷在塔里木盆地中的指相意义[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(1): 36-38. [Lü Yanfang, Zhang Faqiang, Wu Chunxia, et al. The special sedimentary facies indicated by 17 α (H)-diahopane in Tarim Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(1): 36-38.]
- 10 程熊, 陈小慧, 张敏. 鄂尔多斯盆地东北部上古生界煤系烃源岩 17 α (H)-重排藿烷类的分布及成因探讨[J]. 沉积学报, 2014, 32(4): 790-796. [Cheng Xiong, Chen Xiaohui, Zhang Min. Origin of 17 α (H)-rearranged hopanes in Upper Palaeozoic coal-bearing source rocks in northeast Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2014, 32(4): 790-796.]
- 11 Li Meijun, Wang Tieguan, Liu Ju, et al. Biomarker 17 α (H)-diahopane: A geochemical tool to study the petroleum system of a Tertiary lacustrine basin, Northern South China Sea[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(1): 172-183.
- 12 符俊辉, 于芬玲. 贺兰山北段呼鲁斯太石炭纪羊虎沟组的牙形刺[J]. 古生物学报, 1998, 37(4): 489-495. [Fu Junhui, Yu Fenling. Late Carboniferous conodonts from the Yanghugou Formation in Helan-shan district, North China[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 1998, 37(4): 489-495.]
- 13 张文正, 杨华, 侯林慧, 等. 鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩 17 α (H)-重排藿烷的分布及其地质意义[J]. 中国科学(D辑): 地球科学, 2009, 39(10): 1438-1445. [Zhang Wenzheng, Yang Hua, Hou Linhui, et al. Distribution and geological significance of 17 α (H)-diahopanes from different hydrocarbon source rocks of Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. Science China(Seri. D): Earth Sciences, 2009, 39(10): 1438-1445.]
- 14 妥进才. 柴达木盆地第三系芳烃的地球化学——二环芳烃与多环芳烃的关系[J]. 石油实验地质, 1996, 18(4): 406-412. [Tuo Jincan. Geochemistry of the tertiary aromatic hydrocarbons in the Qaidam Basin - Relationship between dicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Experimental Petroleum Geology, 1996, 18(4): 406-412.]
- 15 朱扬明. 塔里木原油芳烃的地球化学特征[J]. 地球化学, 1996, 25(1): 10-18. [Zhu Yangming. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbon from oil in Tarim Basin[J]. Geochimica, 1996, 25(1): 10-18.]
- 16 朱扬明, 张洪波, 傅家谟, 等. 塔里木不同成因原油芳烃组成和分布特征[J]. 石油学报, 1998, 19(3): 33-37. [Zhu Yangming, Zhang Hongbo, Fu Jiamo, et al. Distribution and composition of aromatic hydrocarbon in various oils from Tarim Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 1998, 19(3): 33-37.]
- 17 Kolaczowska E, Slougui N E, Watt D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4/5/6): 1033-1038.
- 18 Radke M, Welte D H, Wilisch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin; relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(1): 1-10.
- 19 Radke M, Wilisch H, Leythaeuser D, et al. Aromatic components of coal; relation of distribution pattern to rank[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(10): 1831-1848.
- 20 Kvalhem O M, Christy A A, Telnaes N, et al. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(7): 1883-1888.
- 21 Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K, et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(11): 3333-3353.
- 22 林壬子, 王培荣, 戴允键, 等. 矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义[C]//有机地球化学论文集. 北京: 地质出版社, 1987: 129-140. [Lin Renzi, Wang Peirong, Dai Yunjian, et al. Petroleum geochemical significance of PAH in fossil fuel[C]//Proceedings of Organic Geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 129-140.]
- 23 程克明, 王铁冠, 钟宁宁, 等. 烃源岩地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 50-58. [Cheng Keming, Wang Tieguan, Zhong Ningning, et al. Hydrocarbon Source Rock Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1995: 50-58.]

Application of Aromatics on Genesis of Rearranged Hopanes in Coal-bearing Source Rocks

LI HongLei^{1,2} ZHANG Min^{1,2} JIANG Lian^{1,2} CHENG Xiong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Exploration Technology for Oil and Gas Research (Yangtze University), Ministry of Education, Wuhan 430100, China;

2. School of Earth Environment and Water Resources, Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: Relatively high abundances of the $17\alpha(\text{H})$ -diahopanes and early-eluting rearranged hopanes were found in coal-bearing source rocks from upper palaeozoic sediments in northeast Ordos Basin. On the basis of the characteristics of rearranged hopanes and their distributions, combined with the compounds of the other biomarkers, aromatic hydrocarbons were applied to discuss the origin of rearranged hopanes. The distribution patterns of saturated hydrocarbons show that rearranged hopanes are related to terrigenous higher plants, and a weak oxidizing environment contributes to their formation. Source rocks, which contain high-abnormal high abundances of $17\alpha(\text{H})$ -diahopanes and early-eluting rearranged hopanes ($C_{30}^*/C_{30}\text{H} > 0.2$, $C_{30}\text{E}/C_{30}\text{H} > 0.1$), are characterized by relatively high concentrations of bicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons ($> 50\%$) and relatively low concentrations of tetracyclic and pentacyclic aromatic hydrocarbons ($< 35\%$). In addition, aromatic terpenoids and steroids are absent which shows a origin of terrigenous higher plants in source rocks. The characteristics of methylphenanthrenes (MPI_1 , MPI_2 and F1) illustrate that rearranged hopanes in source rocks deposited in a weak oxidizing condition ($\text{Pr}/\text{Ph} > 1$) mainly form in a mature stage, and their contents increase with the thermal maturity. However, source rocks deposited in a reductive environment ($\text{Pr}/\text{Ph} < 1$) contain relatively low contents of rearranged hopanes and also increase with the thermal maturity. The parameters of dibenzothiophene, dibenzofuran and fluorine indicate that a weak oxidizing sedimentary environment is important to the formation of $17\alpha(\text{H})$ -diahopanes and early-eluting rearranged hopanes. A swamp environment is the most helpful to their formation.

Key words: $17\alpha(\text{H})$ -diahopane; aromatics hydrocarbon; coal-bearing source rocks; Ordos Basin; early-eluting rearranged hopane