

未熟油的早期生成及其条件

О. К. Баженова (俄罗斯)

摘 要 通过研究指示石油成熟度的两种生物标记物——甾烷和萜烷,揭示了未熟油的早期生成及其条件。早期演化阶段可以生成未熟油,这种生油过程发生在有机质本身富含类脂沥青的那些地层。在新生代硅质层,这种类脂沥青是一种含沥青质的细菌—植物成因有机质,而沥青质是由浮游植物的类脂质和细菌脂质形成的,后两者中则含有大量的杂元素(硫和氧)。树脂—沥青质可溶络合物是液态烃的主要生源。

关键词 未熟油 深成作用早期 生物标记物 甾烷 萜烷 油窗 类脂沥青

由许多研究者根据不同地质年龄和不同相地层所确认的世界许多含油气盆地实例表明,由有机质生成的大部分石油处在剖面深成作用中期阶段的上部,即所谓的主要成油带或“油窗”部位。这一观点已不容置疑地写进入了石油地质理论和应用于实践。但要在“油窗”之上找油,就不能以油与围岩有机质的对比关系为基础,也不把“油窗”之上的油作为一种运移来的油看待,而完全是以油对(在演化程度上属)未成熟岩的赋存结果为依据。尽管不应当怀疑早期深成作用带油运移的可能性,但应当允许在该作用带内存在有纯粹的同生油藏,还有混合油藏(运移来的油和自生油的混合)。

早期生成的油已被许多研究者认可,问题在于这种油在油藏中所占的份额,和由其形成自生油藏的可能性。根据约翰·汉特的意见,在世界烃的储量中,9%的液态烃、7%的气态烃、40%的沥青形成于成岩作用(早期深成作用)期。在不同类型盆地都发现了这种油藏,其同生性既被石油和有机质的地球化学指标所证实,又被客观的地质环境所证实。这种油藏是由早期生成的液态烃即所谓的未熟油组成的,而未熟油是由“油窗”之上的未熟源岩生成的。

未熟油或叫早期深成作用油早已为人所知。这种油通常很重、多环、富含芳香族化合物和高分子杂原子化合物。Г. А. 鲍特涅娃用加入复杂挥发性羟基的方法分离出了未熟油的基团,并认为前高加索地区第三系的轻质油就属于此种。前高加索地区这种油的特点是:缺乏低分子烷烃;富含长链烷烃;芳香化程度低。未熟油的价值也得到确认。第一,未熟油在空间和成因上与未熟岩($R_o=0.3\% \sim 0.6\%$)有关,当然,未熟油就处在“油窗”之上,其埋深一般不超过2.5~3 km。第二,利用有机质低的演化程度可以追踪原始大分子化学变化的连续系列,并最有根据地确定石油化合物各种基团的成因前身。

两种生物标记物——甾烷和萜烷给出了有关石油成熟度的最可信的信息。据此,A·马更些、B·泽福埃尔特和 A. A. 彼得洛夫等人建议以具有生物化合物立体化学的同分异构体与新生成的同分异构体之间的比值为基础来使用不同的系数,即:①生物甾烷 $aaaR$ 与地

甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ S 和 $\alpha\alpha\alpha$ (S+R) 之比值;②对萜烷来说,可用具有 17 β 21 β 构形的生物结构之比值;③带有 17 β 21 α 构形的海烷(?)与立体化学改造后的萜烷(17 α 21 β 油萜烷,其具有最稳定的立体化学)之间的比值亦可看成是一种系数。

在自然界,未成熟凝析油气的分布相当广泛。未熟凝析油气突出的特性是其与未熟源岩($R_o=0.3\%\sim0.6\%$)在空间和成因上的联系。在未熟源岩中,2-甲基己烷的饱和度很高。

R·斯诺伊登和 T·帕埃尔描述了加拿大边缘盆地——波弗特盆地、马更些盆地和新科梯亚大陆架的未熟凝析油气和未熟油。在该三盆地,未熟凝析油气和未熟油由第三系有机质生成。这种有机质富含壳质组分和树脂组分(占 40%~65%),且演化程度不高($R_o=0.4\%\sim0.6\%$)。

前不久,在中国东部新生代盆地(江汉和百色盆地)发现了未熟油,其油藏位于构造高部位并与岩性圈闭有关。未熟油的成熟度表现在大量的生物标记指示物中和很低的成熟度分子参数。从成因上讲,该未熟油与含 I 型干酪根(其镜质组占 0.45%~0.55%)盐湖的蒸发盐—碎屑有关。

A. A. 彼得洛夫仔细研究了普里皮亚特盆地盐层之间(发门那阶扎顿斯克—埃列苏克层,位于早期深成作用 3 级区段, $R_o=0.43\%$)的油,并依据生物标记物的分布特点,将这里的油列入未熟油范畴。

笔者曾研究了东萨哈林和堪察加的石油和油源岩沥青。奥克鲁日油田的油包括其成因均与中新统皮林戈组粘土质—硅质沉积岩(位于深成作用早期 3 级到深成作用中期 1 级界面上)有关。而西堪察加提吉利斯地区罗索什构造的油在成因和空间上与下第三系科瓦钦群的粘土质—硅质岩有关。

奥克鲁日油田的油为轻质油,含硫少,轻质分馏物含量高(分馏至 200℃时,轻质物占 46%),沥青—树脂成分较多(占 8.6%~24%)。故总的来看,这种油还谈不上本质意义的轻油。该油是一种甲烷—环烷烃,高含正构烷烃($K_i=\frac{P_2+P_1}{HC_{17}+HC_{18}}\rightarrow 2$),并含有较高的姥鲛烷和植烷。通过生物标记物中正构和异构戊二烯的对比完成了油和沥青的地球化学对比。从氯苯中分离出了烃,并分别在开启和密闭条件下做了研究。除可溶有机质和油中正构烷烃在分布特性上相似和某些系数值接近外,在油的对比分析中出现了有趣的情况。这就是发现了丰度很大的 T 状异戊二烯类烷烃 C_{25} ——2,6,10,14—四甲基、7(3—甲基戊基)十五烷。

表 1 石油和岩石有机质组成中的生物标物对比

	K_i		$K_{\text{奇数}}$	甾烷/萜烷	$K_{\text{成熟度}}$	Γ_{30}/M_{30}
石油	2.4	1.8	0.87	2.5	0.3	6.8
氯苯(A)	22	1.9	0.85	2.7	0.2	3.6

不论是石油,还是可溶有机质都含有大量的生物标记物——萜烷和甾烷,其中二降萜烷很少。生物标记物的定量和定性分布状况相同。根据乙基胆烷距临界值较远的甾烷成熟度指标判断,不论是油还是沥青都是很不成熟的。

未熟油广泛分布于加利福尼亚新生代盆地,包括圣胡安盆地、文图拉盆地、圣巴巴拉盆地等。在这些盆地中,未熟油赋存在蒙特雷粘土质—硅质建造之中。这种油很重,富含杂元

素和硫,其姥/植比值小于1,植烷与 nC_{18} 之比值大于1,正构烷烃多于异构烷烃。在这种未熟油中,生物标记物很多。未成熟指标 $K_{\text{成熟度}}$ 和 Γ_{30}/M_{30} 也指示其未成熟。

一些研究者认为,未熟油的形成从根本上讲与特殊的含盐沉积环境有关,甚至与盆地的超含盐度也有关(超含盐度能促进有机质快速埋藏和演化)。超含盐度环境下的有机质通常富含硫。看来,硫起着特殊的作用。烃的早期生成与硫有关。在圣玛丽亚盆地,未熟油含有大量的硫,未熟油在成因上与富含硫(8%~14%)的干酪根(Ⅱ-S型干酪根)有关。

萨哈林、堪察加和加利福尼亚的硅质和硅质—粘土质层所含的有机质中存在有细菌—植物成分,这种成分又富含沥青组分,而沥青组分又高含杂元素,首先是氧。通过研究萨哈林、堪察加和楚克奇的剖面,作者发现,硅质和硅质—粘土质层的有机质中含有细菌—生物成因成分,含沥青组分的重新形成作用比陆源和粘土质中的同类组分开始得早,含沥青组分的位移和排驱甚至出现在深成作用早期。

在加利福尼亚盆地的硅质沉积中也观察到了同类现象。其强烈的沥青化在进入“油窗”之前已有所表现,这一点已被高温分解资料所证实,也特别清楚地反映在含有藻类—细菌干酪根的岩层“层席”上。

烃类的早期生成不仅与硅质岩有关,而且在其它各种成分和成因的岩石中也有发现。在尼日利亚三角洲的第三系发现了上、下两条运移带。笔者认为,上带(与深成作用早期2级到深成作用早期3级这一演化阶段相对应)的烃是由橡胶树脂和孢粉体即由高等植物树脂形成的。

加拿大边缘盆地(波费特盆地、马更些盆地)的未熟油和凝析油气的原始有机质就富含这类成分,而蒸发岩的干酪根则富含硫,中国一些盆地的未熟油与蒸发岩有关。

显然,酸性沥青组分,包括树脂和沥青质(早期演化阶段的主要产物)是早期的主要生烃源。由于沉积盆地在深度很大和水柱氧化作用所致,生物成因硅岩的原始有机质主要富含氧。由于既经受水中氧的特殊作用,又遭受生物降解作用,首先被氧化的是类脂质,因为在贝壳部分溶解、细胞死亡之后脂质从硅质骨架中分离出来。类脂质连同细菌脂质一起形成可溶性含沥青络合物,该络合物富含树脂—沥青质组分。

树脂—沥青质络合物富含杂元素。在成岩作用中,因结构、分子量、包裹方式的不同,部分杂原子进入了可溶有机质(沥青类)和/或部分地参加干酪根的形成。这样,在一定程度上就使干酪根结构变得松散。在萨哈林和堪察加,不论是干酪根,还是硅质层的沥青质均富含氧。在岩石形成过程中,早在深成作用早期,沥青质就丢失了大部分氧原子。依据演化程度,含氧量从22%降到了10%~11%。而且,在深成作用早期3级末阶段,含氧量则急剧下降。到深成作用中期初阶段,含氧量的下降变得平稳。显然,在早期深成作用3级阶段,由于类脂键的断裂,羰基与羧基断开的缘故,沥青质出现第一次生烃高峰,结果,在早期3级阶段末,氧的份额下降至8%~12%,由此引起了 CH_2 和 CH_3 基团的脱出。沥青质生烃还可用氢在这两个基团中的变化特点来证实。在深成作用早期3级到中期1级阶段,氢含量很稳定并甚至有所增多。此情况与氢从贫氧富碳的固态不溶沥青质系的脱出有关。轻烃的生成促进了这种脱出的进行,也就是说,发生了初步的早期深成作用沥青质的化学分异作用。进入不溶组分范围的沥青质(干酪根)提高了自身的“煤化作用等级”。

伊西瓦塔利及其同事通过实验显示了生烃过程中有机质不同组分的相对作用,其实验以南加利福尼亚滨海及海洋部分的捷涅尔盆地粘土质—硅藻泥为对象,研究了沉积有机质

H₂O 和 75% 的不溶残余物。依据自然样品不溶有机质中氢的变化(从 7.9%~7.5% 到 5%) 可以说明, 依靠不溶有机质, 烃的重新生成进行得相当强烈。实验表明, 这时, 氢的大部分消耗在水的形成上, 而烃已经成为液态含沥青产物的衍生物, 其最大份额在早期演化带要占 7% 里的 70%, 也就是说, 总共有 5% 的干酪根的原始重量消耗在生烃上。

至于类脂质的组成成份, 根据对捷涅尔盆地原始脂质固态分馏物组分的实验, 其接近于鄂霍茨克海硅藻泥沉积物的树脂—沥青质络合物。由于原子比值的变化特点相同, 故可以对实验过程中(表 2 右栏)液态产物的产出动力学与早期深成作用带硅质—粘土质岩层有机质生成液态物的作用过程进行对比。

表 2 捷涅尔盆地硅藻泥萨哈林粘土质硅质沉积岩

T(°C)	H/C	O/C	H/C	O/C	演化等级 R ₀ (%)
20	1.44	0.314	1.45	0.29	成岩作用
150	1.17	0.238	1.21	0.23	0.29(早期 1 级)
200	1.15	0.158	1.05	0.17	0.38(早期 2 级)
260	1.07	0.151	1.01	0.16	0.46(早期 3 级)

在 R·伊西瓦塔利的实验中, 由类脂质产出液态物最多时的温度是 200°C, 此时, 液态物占 70%。在 260°C 时, 产量仍比较大, 占总类脂质的 64%。根据 H/C 和 O/C 值, 实验值与深成作用早期 2 级到早期 3 级这一演化阶段的温度相当, 也就是说, 在这一演化等级脂质生成了 70% 的液态物, 其中大部分为烃, 生成的挥发份——CO₂ 和水占脂质的 15%。R·伊西瓦塔利的实验查明, 正烷烃的形成始于 H/C 值等于 1.1 时。对于脂质分馏来说, 这一原子比值出现在深成作用在早期 3 级开始时刻。烃的初始分馏主要表现为环烷烃、异构烷烃(其真正的前身是浮游植物的不饱和脂肪酸)的出现。

从以上所述可以看出, 树脂—沥青质(脂质)络合物是早期深成作用的主要流体源, 用于生物挥发份的这种络合物损失了 15%, 消耗在生成液态烃(主要是烃类络合物)的这种络合物占 70%。而对于干酪根来说, 消耗在生烃上的份额为 5%~6%, 用于生成挥发份的份额占 20%。可以看出, 早期演化阶段的生烃数量主要取决于原始有机质中类脂质的份额。

如此看来, 早期演化阶段烃的生成或者未熟油的生成是发生在含有机质层, 这种地层一开始就富含类脂质沥青组分。在类脂质沥青组分中, 杂原子丰度很高。在新生代硅质层, 这种脂质沥青是一种份额很大的含沥青质的细菌—植物成因有机质。沥青质是由浮游植物的类脂质和细菌类脂质形成的。在这两类脂质中, 均有大量的杂元素——硫和氧。树脂—沥青质可溶(脂质)络合物是液态烃的主要生源, 而且, 只有这种类型的有机质在早期演化阶段才能生成液态烃。这种络合物的 70% 到 90% 变成了早期油。干酪根(或沥青质)的生烃按液态杂原子烃产物的形成分阶段进行, 在形成未熟沥青藏时, 这种产物同时生成液态烃和/或在早期演化阶段保持不变。

史斗. 译自《Геол. и геохимия горюч. ископаемых》一书(莫斯科大学地质系, М: 1991, 48~56), 原文由俄罗斯科学院西伯利亚分院图书馆提供。