

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.04.011

川中地区大安寨段分子标志物异常组合及其地球化学意义

杨孝勇^{1,2}, 唐友军^{1,2*}, 洪海涛³, 王小娟³, 吴长江³, 张吉振^{1,2}, 黄亚浩^{1,2}, 李美俊⁴, 卢晓林⁴, 裴冰冰^{1,2}

YANG Xiaoyong^{1,2}, TANG Youjun^{1,2*}, HONG Haitao³, WANG Xiaojuan³, WU Changjiang³, ZHANG Jizhen^{1,2}, HUANG Yahao^{1,2}, LI Meijun⁴, LU Xiaolin⁴, PEI Bingbing^{1,2}

1. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室(长江大学资源与环境学院), 湖北 武汉 430100;

2. 油气资源与勘探技术教育部重点实验室(长江大学), 湖北 武汉 430100;

3. 中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院, 四川 成都 610041;

4. 油气资源与探测国家重点实验室, 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment(College of Resources and Environment, Yangtze University), Wuhan 430100, Hubei, China;

2. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources(Yangtze University), Ministry of Education, Wuhan 430100, Hubei, China;

3. Exploration and Development Research Institute, Petro China Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu 610041, Sichuan, China;

4. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

摘要:在川中地区大安寨段烃源岩抽提物中检测出丰富的重排藿烷系列、重排补身烷系列、重排甾烷系列及 C_{26+} 长链三环萜烷系列的分子标志物组合。结合烃源岩的有机质来源、沉积环境、热演化程度特征, 探讨上述甾烷、萜烷分布特征指示的地质地球化学意义。结果表明: 重排类化合物与 C_{26+} 长链三环萜烷系列存在着某些相同的富集途径, 重排藿烷系列富集途径多于重排补身烷系列、重排甾烷系列及 C_{26+} 长链三环萜烷系列; 特殊的甾烷、萜烷分布特征指示, 烃源岩中有机质以湖泊内源(藻类和细菌等)为主, 形成于范围局限的弱还原环境, 高丰度的重排化合物指示, 有机质热演化处于成熟阶段。此外, 特殊的甾烷、萜烷分布特征还可能指示了特定的酸性粘土矿物、钙质沉积催化和形成环境中发育的特殊生物族群。综上, 研究结果对分子标志物异常组合的地球化学应用具有重要的示范意义。

关键词: 分子标志物异常组合; 大安寨段; 有机质来源; 沉积环境; 热演化程度; 四川盆地

中图分类号: P618.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2022)04-0669-13

Yang X Y, Tang Y J, Hong H T, Wang X J, Wu C J, Zhang J Z, Huang Y H, Li M J, Lu X L, Pei B B. An abnormal assemblage of molecular markers and its geochemical significance in the Da'anzhai Member of the central Sichuan Basin. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(4): 669-681

Abstract: An abnormal assemblage of molecular markers was found in the source rock extracts from the Da'anzhai Member in the central Sichuan Basin, including extremely rich in rearranged hopanes, rearranged drimanes, rearranged steranes and C_{26+} long-chain tricyclic terpanes. Integrated with the organic matter source, depositional environment and source rock maturity, the significance of the

收稿日期: 2021-04-24; 修订日期: 2021-09-27

资助项目: 国家自然科学基金项目《苯基多环芳烃检测及其石油地球化学意义》(批准号: 41972148)

作者简介: 杨孝勇(1997-), 男, 在读硕士生, 油气地球化学专业。E-mail: 1163416391@qq.com

* 通信作者: 唐友军(1975-), 男, 教授, 从事油气地球化学与成藏研究。E-mail: tyj@yangtzeu.edu.cn

above-mentioned special steranes and terpenes assemblages is discussed. The results show that rearranged compounds and C_{26+} long-chain tricyclic terpanes have the similar enrichment pathways, among which the enrichment pathway of rearranged hopanes is more than that of rearranged drimanes, rearranged steranes and C_{26+} long-chain tricyclic terpanes. The special assemblages of steranes and terpenes may indicate that the organic matter is mainly contributed by lagoonal autochthonous sources (algae and bacteria, etc.) and formed in a restricted weakly reduction environment. The high abundance of rearranged compounds indicate that the organic matter has been thermally mature. In addition, it may indicate specific acidic clay minerals and calcareous sediments catalysis and special biotic community in the depositional environment. In summary, this study has an important demonstration significance for the geochemical application of abnormal assemblages of molecular markers.

Key words: abnormal assemblage of molecular markers; Da'anzhai member; organic matter source; depositional environment; thermal evolution; Sichuan Basin

下侏罗统自流井组大安寨段是四川盆地中部地区(以下简称“川中地区”)致密油与页岩油的主要产出层段^[1-3],目前大安寨段已累计产出原油超 400×10^4 t,占侏罗系累计产油量的 82.3%^[4-6]。由于致密油“近源充注”的特点,大安寨段泥页岩也是一套富含有机质的优质烃源岩,在川中地区广泛发育。前人对大安寨段烃源岩的研究主要集中于有机质丰度、类型-成熟度等基础地球化学评价,以及有机质聚集影响因素等方面^[5-8],而对其分子地球化学特征的研究却鲜有报道,仅黄思钦等^[9]研究过下侏罗统自流井组的地球化学特征,杨若飞等^[10]通过分子地球化学研究,探讨了大安寨段烃源岩的沉积环境,但未对分子标志化合物特征进行精细对比和成因研究。重排化合物主要包括重排补身烷系列、重排藿烷系列及重排甾烷系列,丰富的重排化合物往往指示烃源岩形成于弱还原的沉积环境中,因为在有氧的情况下其前身物的重排作用会更剧烈^[11-12],而较强的还原与咸水环境有利于 C_{26+} 三环萜烷的保存^[13-14]。川中地区大安寨段烃源岩样品呈现出相对高含量的重排化合物与 C_{26+} 长链三环萜烷并存的异常现象,且重排藿烷含量异常丰富,这与上述甾烷、萜烷分布特征揭示的地球化学意义矛盾,可能表征了某些特殊的地球化学现象。

综上,特殊的甾烷、萜烷分布特征在前人的文献中鲜有报道,本文在阐明这些异常分子标志物分布与组成特征的基础上,结合研究区具体的地质、地球化学资料,探讨其成因及其地球化学意义,深化这些化合物在地质研究中的应用。本次研究对于分子标志物异常组合的地球化学应用具有重要的示范意义。

1 地质与地球化学背景

四川盆地是以大型刚性花岗岩为基底的大型

复合盆地,晚印支运动后,四川盆地由三叠纪前陆盆地向陆内拗陷盆地转换^[15-16],盆地进入侏罗纪“红色盆地”演化阶段,此时川中地区为低缓斜坡带^[17]。在此古构造背景下,川中地区大安寨段主要发育内陆湖相沉积,岩性为介壳灰岩与黑色泥页岩不等厚互层沉积(图 1)。湖盆沉降中心分布于平昌—仪陇—达县一带,沉积厚度为 30~65 m。根据大安寨段的岩性、电性特征,可进一步将大安寨段分为 3 个亚相,自下而上分别为大三亚段(Da_3)、大一三亚段(Da_1^3)和大一亚段(Da_1),构成一个完整的水进—水退的沉积旋回,其中大一三亚段为最大湖泛期,黑色泥页岩较其余两亚段发育^[18-19](图 2)。基于这种沉积背景,该段烃源岩中含有大量的瓣鳃、腹足、介形虫等湖生生物,有机质十分丰富;川中地区实测的 376 件样品,TOC 平均值达 1.06%,与前人分析测试的结果相差甚微,属于较高有机质丰度烃源岩; $HI-T_{max}$ 图版显示,大安寨段烃源岩有机质类型以 II 型为主,与前人用干酪根元素和显微组分镜检结果一致^[5-6, 8, 10];其 Ro 值为 0.7%~1.12%,处于成油高峰期^[20]。

2 样品与实验

本次共采集大安寨段烃源岩样品 22 件,岩性为泥岩和泥页岩,样品分布见图 1,涉及公山庙地区公 1 井、龙岗 002-H2 井,八角场地区西 28 井、蓬莱 10 井、蓬莱 103 井,西充地区西 28 井和金华地区金 3 井。其中,大三亚段为三亚段中厚度最小的亚段(平均厚度为 15 m),岩性主要为石灰岩夹薄层灰色泥岩,前人对此段的研究较少,且本次有机质含量低,因此,本次研究的样品集中于大一三亚段与大一亚段。

岩心样品用蒸馏水反复冲洗干净后晾干,然后磨去每个岩心样品表面至少 0.3~0.5 cm。磨好的

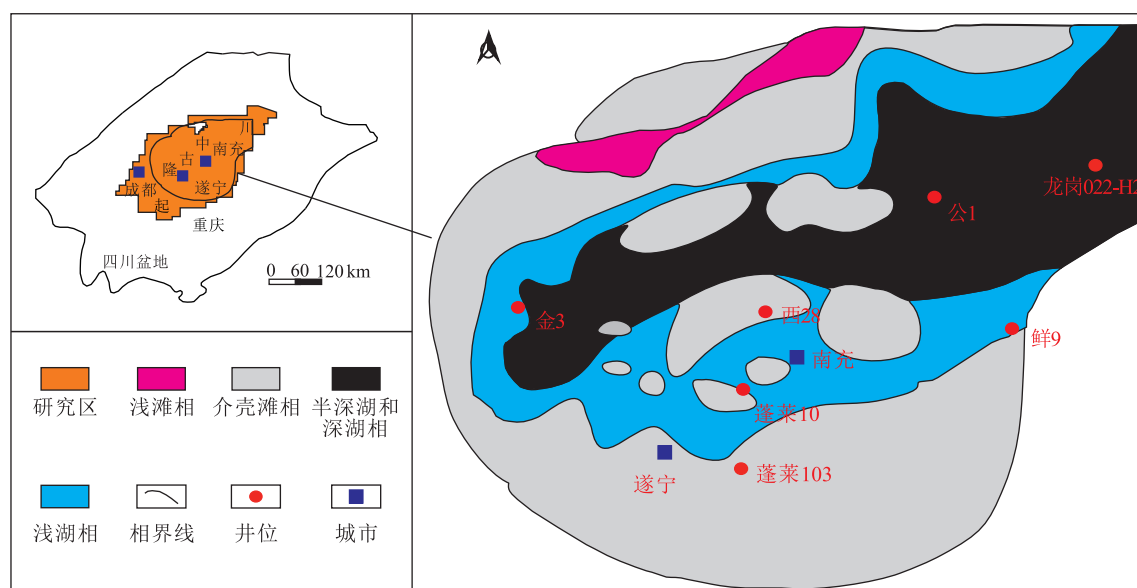


图 1 川中地区地理位置、沉积相及井位分布图(据参考文献[7]修改)

Fig. 1 Study location, deposition facies and the locations of sampling wells in the central Sichuan Basin

岩心样品用蒸馏水洗净晾干,再将晾干后的岩心样品粉碎至小于 100 目(保证粉碎完后的样品质量大于 250 g)。粉碎好的岩心样品用二氯甲烷+甲醇(体积比=9:1)在恒温(温度为 55℃)水浴锅中进行索氏抽提 72 h,获得氯仿沥青“A”。用过量的正己烷沉淀沥青“A”中的沥青质,脱沥青质后的总烃(Matene)用硅胶:氧化铝=1:1的层析柱进行族组分离,分别用正己烷、正己烷+二氯甲烷(体积比7:3)混合溶剂、二氯甲烷+甲醇(体积比为98:2)混合溶剂淋洗填充柱,依次得到饱和烃、芳香烃和非烃组分,并对饱和烃馏分进行色谱质谱分析。

饱和烃色谱质谱分析条件:分析仪器为 Agilent 6890/5975 台式质谱仪,色谱柱为 HP-5ms 石英弹性毛细柱(30 m × 0.25 mm × 25 μm);升温程序:50℃恒温 1 min,从 50~100℃的升温速率为 20℃/min,100~315℃的升温速率为 3℃/min,315℃恒温 16 min;进样器温度为 300℃,载气类型为氦气,流速为 1.00 mL/min,扫描范围为 50~550 amu;电离能量为 70 eV,离子源温度为 230℃,检测方式为全扫描+多离子检测(MID)。

3 结果与讨论

3.1 化合物的检出与分布

3.1.1 重排补身烷

大安寨段烃源岩中均有含量较高的 C_{14} ~ C_{16} 倍

半萜烷系列(图 3-a),每个碳数都有较多的异构体,本次研究参照朱扬明等^[21]对塔里木陆相原油的鉴定结果,对川中地区侏罗系大安寨段中重排补身烷进行鉴定,在 m/z 123 质量色谱中, C_{15} 倍半萜烷化合物有 6 个异构体,其中包括 2 个重排补身烷(4,4,8,8,9-和 4,4,8,9,9-五甲基全氢化萜烷)(黑色部分)和 $C_{15}8\beta-(H)$ 补身烷(阴影部分), C_{16} 有 3 个异构体,其中之一是 C_{16} 升补身烷(阴影部分), C_{14} ~ C_{16} 补身烷系列呈现重排补身烷占优势的特征,重排补身烷/补身烷($C_{15}RD_r/C_{15}Dr$)的值为 0.99~3.93。

3.1.2 C_{26+} 长链三环萜烷

在饱和烃 m/z 191 的质量色谱图上检测出长链三环萜烷(图 3-b),大安寨段烃源岩的长链三环萜烷系列碳数为 19~29,大部分样品有高丰度的 C_{26+} 的长链三环萜烷。其中, C_{28+29} 三环萜烷的相对丰度出现异常高值,故可借用 C_{28+29} 长链三环萜烷的相对丰度大小表征 C_{26+} 长链三环萜烷的相对丰度, C_{28+29} 三环萜烷/ $C_{21} \sim 29$ 三环萜烷($C_{28+29}TT/C_{21} \sim 29TT$)的值介于 0.00~0.73 之间。

3.1.3 重排藿烷

通过 GC-MS 分析发现,大部分大安寨段烃源岩中五环三萜烷的分布与组成异常,重排藿烷的相对含量远高于 C_{30} 藿烷。Zhu 等^[22]在川中石龙场地区原油中检测到丰富的重排藿烷系列,并通过 GC-

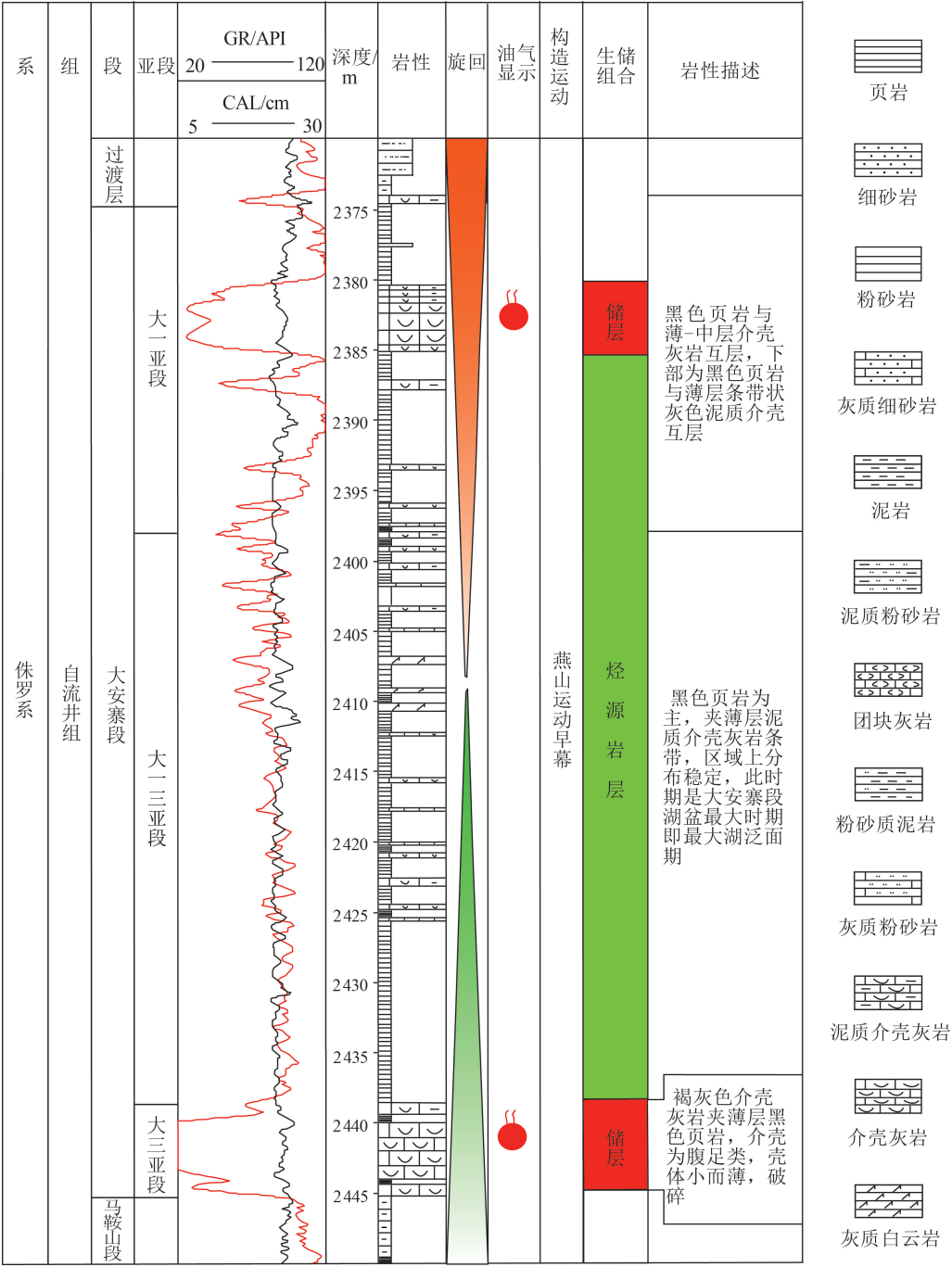


图 2 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段地层柱状图^[8]

Fig. 2 Stratigraphic columns of the Da'an'ai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

MS 和 GC-MS-MS 方法对重排藿烷系列进行了鉴定。本次研究参照其鉴定结果对川中地区大安寨段烃源岩样品中的重排藿烷系列进行鉴定。结果表明,可确定的重排藿烷系列有 3 个:17(α)-重排藿烷(D 系列)、18(α)-新藿烷(Ts 及 C₂₉Ts)及早

洗脱重排藿烷(E 系列,未知结构)系列。对于 17(α)-重排藿烷系列,学者们普遍认为其化合物可能的碳数范围是 C₂₇~C₃₅,其中 C₂₇化合物含量通常很低,C₂₈化合物很少见^[23-24]。C₃₀以上的化合物具有与正常藿烷类似的 S 和 R 构型,在质量色谱图上呈

现双峰态分布^[23-24]。在川中地区大安寨段烃源岩中,17(α)-重排藿烷系列含量丰富,碳数分布范围为 $C_{28} \sim C_{34}$,以 C_{30} -重排藿烷为主峰,分布特征与正常藿烷类似, $C_{31 \sim 34}$ -重排藿烷每个碳数有 22S 和 22R 两种异构体(图 3-c)。

新藿烷系列包括 18(α)-22,29,30-三降藿烷(T_s)与其非对应异构体 17(α)-22,29,30-三降藿烷(T_m)及 $C_{29}T_s$ 。其中, T_s 与 T_m 均属于 C_{27} 化合物的成员, $C_{29}T_s$ 的出峰时间靠近 C_{29} 规则藿烷。相对于 T_m , T_s 在这些烃源岩中的含量较高,其中 5 个样品的 T_s/T_m 值大于 10。

E 系列的具体结构未知,由于其在色谱图中出峰时间比正常藿烷早约 2 个碳数的特征而得名^[22]。在川中地区大安寨段烃源岩中,E 系列分布模式与 D 系列类似,其相对含量低于 D 系列。E 系列在中国西部的陆相沉积中较常见,如鄂尔多斯盆地的延长组湖相泥岩^[25]。在 m/z 191 质量色谱图中,这个化合物出现于 T_s 与 T_m 两峰之间。

3.1.4 重排甾烷

大安寨段烃源岩中同时存在着较丰富的重排甾烷,包括 C_{27} 重排甾烷系列和 C_{29} 重排甾烷系列(图 3-d)。在 m/z 217 质量色谱图上, C_{27} 重排甾

表 1 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段烃源岩样品中分子标志物参数

Table 1 Molecular markers parameters of the source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

序号	井号	深度/m	层位	岩性	$C_{15}RD_r/C_{15}Dr$	$C_{28+29}/C_{21 \sim 29}TT$	$C_{30}D/C_{30}H$	Ds/Ns	C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta)$	Pr/Ph
1	公 1	2339.4	大安寨段	泥岩	2.65	0.31	11.91	0.52	0.45	1.43
2	公 1	2339.4	大安寨段	泥岩	2.36	0.00	10.61	0.49	0.56	1.44
3	公 1	2340.7	大安寨段	泥岩	1.92	0.14	0.46	0.13	0.34	1.48
4	公 1	2381.1	大安寨段	泥岩	2.54	0.29	3.44	0.50	0.50	1.47
5	金 3	2234.3	大安寨段	泥岩	1.04	0.04	0.97	0.15	0.30	0.82
6	金 3	2469.3	大安寨段	泥岩	1.16	0.09	0.00	0.24	0.41	0.48
7	龙岗 022-H2	2520.0	大安寨段	泥岩	0.99	0.20	27.12	0.52	0.58	1.60
8	龙岗 022-H2	2536.8	大安寨段	泥岩	2.81	0.35	21.27	0.58	0.57	1.50
9	龙岗 022-H2	2545.2	大安寨段	泥岩	/	0.06	0.46	0.34	0.42	0.69
10	蓬莱 103 井	1653.8	大安寨段	泥岩	2.43	0.45	11.34	0.62	0.38	1.62
11	蓬莱 103 井	1660.5	大安寨段	泥页岩	2.26	0.73	0.29	0.55	0.29	1.43
12	蓬莱 103 井	1672.5	大安寨段	泥页岩	/	0.18	0.07	0.22	0.40	0.54
13	蓬莱 103 井	1696.6	大安寨段	泥页岩	2.64	0.15	0.75	0.44	0.61	1.44
14	蓬莱 10 井	1998.0	大安寨段	泥页岩	1.89	0.32	5.46	0.50	0.66	1.23
15	蓬莱 10 井	2007.5	大安寨段	泥页岩	2.17	0.28	5.54	0.56	0.56	1.75
16	蓬莱 10 井	2020.2	大安寨段	泥页岩	1.32	0.13	0.52	0.22	0.68	1.18
17	蓬莱 10 井	2026.3	大安寨段	泥页岩	2.94	0.34	4.21	0.66	0.66	1.66
18	西 28	1977.1	大安寨段	泥岩	2.66	0.15	0.78	0.24	0.50	2.00
19	西 28	1980.5	大安寨段	泥岩	3.93	0.24	0.85	0.41	0.47	1.20
20	西 28	2015.5	大安寨段	泥岩	3.52	0.30	2.56	0.34	0.39	1.02
21	鲜 9	1989.5	大安寨段	泥岩	/	0.10		0.37	0.40	0.97
22	鲜 9	1997.1	大安寨段	泥岩	1.02	0.04	0.36	/	/	0.88

注: Ds/Ns =重排甾烷/规则甾烷; $C_{30}D/C_{30}H=17-(\alpha)-C_{30}$ 重排藿烷/ C_{30} 正常藿烷; $C_{15}RD_r/C_{15}Dr=C_{15}$ 重排补身烷/ C_{15} 补身烷; $C_{28+29}/(C_{21 \sim 29})TT=C_{28+29}$ 三环萜烷/ $(C_{21 \sim 29})$ 三环萜烷)

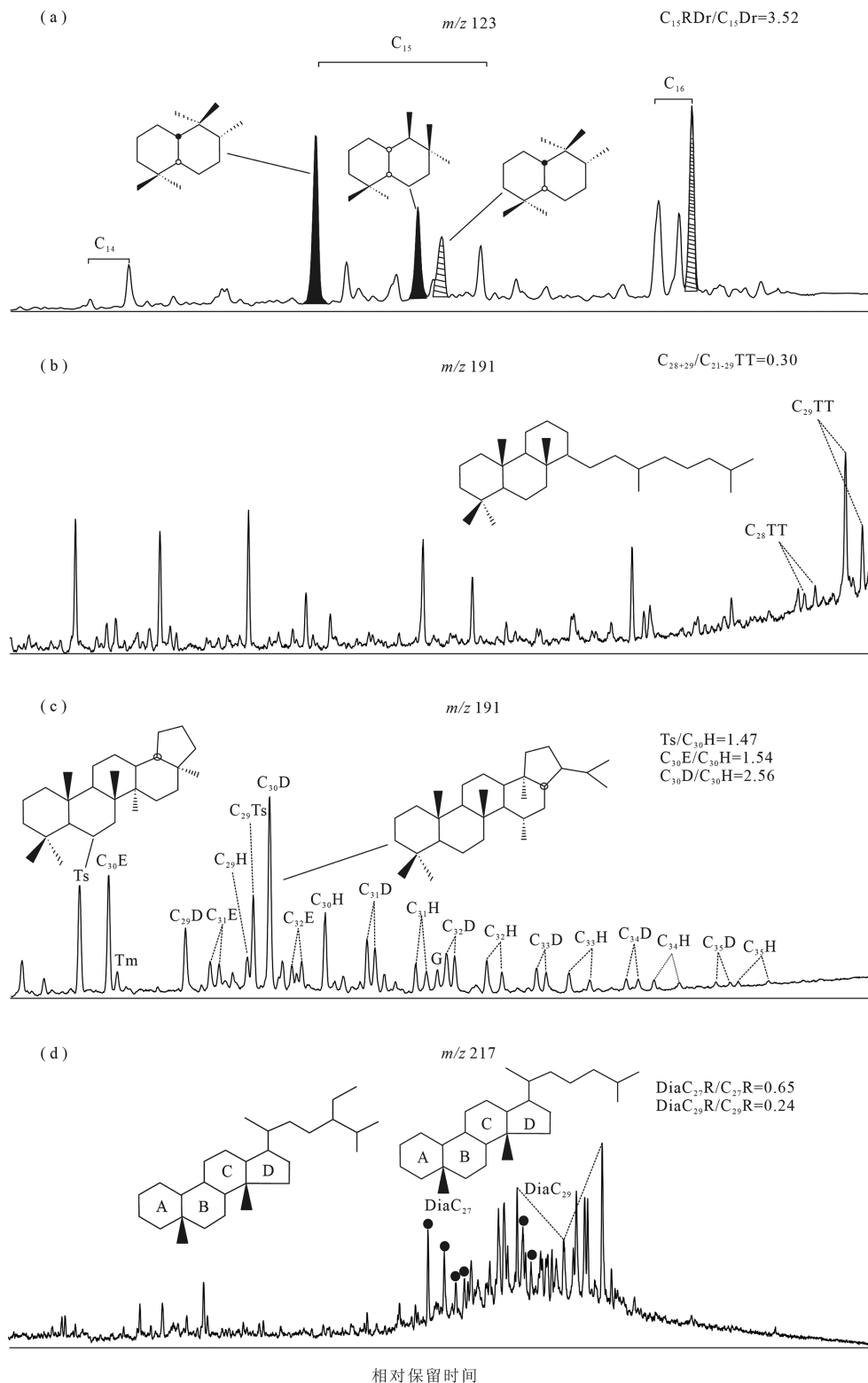


图 3 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段典型烃源岩中分子标志物异常组合检出图

Fig. 3 Detection of abnormal biomarker assemblages of the typical source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

- a—重排补身烷系列, $C_{15}RDr = C_{15}$ 重排补身烷, $C_{15}Dr = /C_{15}-8(\beta)$ -补身烷; b— C_{26+} 长链三环萜烷, $C_{19 \sim 29}TT = C_{19 \sim 29}$ 三环萜烷系列;
c—重排藿烷系列, $Ts = C_{27}18\alpha(H)$ -新藿烷, $C_{30}H = C_{30}17\alpha(H)$ -藿烷, $C_{30}D = C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷, $C_{30}E = C_{30}$ 早洗脱重排藿烷;
d—重排甾烷系列, $diaC_{27, 29}R = C_{27, 29}$ 重排甾烷, $C_{27, 29}R = C_{27, 29}$ 规则甾烷

烷的出峰时间整体上早于 C_{27} 规则甾烷, 存在 4 种异构体, 在质量色谱图上的出峰顺序依次为 13β (H), 17α (H)-重排胆甾烷 (20S)、 13β (H), 17α (H)-重排胆甾烷 (20R)、 13α (H), 17β (H)-重排胆甾烷 (20S)、 13α (H), 17β (H)-重排胆甾烷 (20R); C_{29} 重排甾烷的出峰时间在 C_{27} 规则甾烷与 C_{28} 规则甾烷之间, 出峰顺序为 24-乙基- 13β (H), 17α (H)-重排胆甾烷 (20R), 24-乙基- 13β (H) 和 17α (H)-重排胆甾烷 (20S) [26-28], 重排甾烷/规则甾烷的值为 0.13~0.66, 平均值为 0.43。

3.2 分子标志物异常组合的关系

3.2.1 重排藿烷内部组合关系

不同的重排藿烷化合物的相对丰度之间存在很好的线性关系 (图 4), 其中, $Ts/C_{30}H$ 、 $C_{30}E/C_{30}H$ 和 $C_{30}D/C_{30}H$ 的相关系数超过 0.9, 表明 Ts 、 $C_{30}D$

和 $C_{30}E$ 可能具有相同的生源及形成过程, 与前人研究相符 [24]。 Ts/Tm 、 $C_{29}D/C_{30}H$ 、 $C_{29}Ts/C_{30}H$ 与 $C_{30}D/C_{30}H$ 的相关性程度相对于前者较弱, 可能是热演化效应对上述化合物的影响程度造成的, 且 Ts/Tm 是一个较敏感的成熟度参数。总的来说, 该地区重排类藿烷系列化合物可能具有相同的形成途径, 故用 $17(\alpha)$ -重排藿烷系列中 $C_{30}17(\alpha)$ -重排藿烷系列的相对丰度 ($C_{30}D/C_{30}H$) 变化来代表整个重排藿烷系列的相对丰度变化。

3.2.2 分子标志物组合关系

C_{26+} 长链三环萜烷和重排甾烷的相对丰度与重排藿烷的关系十分相似 (图 5-a, b): 随着 $C_{30}D/C_{30}H$ 值的增加, C_{26+} 长链三环萜烷与重排甾烷的相对丰度先增加后趋于平稳; 而 C_{26+} 长链三环萜烷的相对丰度与重排甾烷的相对丰度呈现较好的正相关性

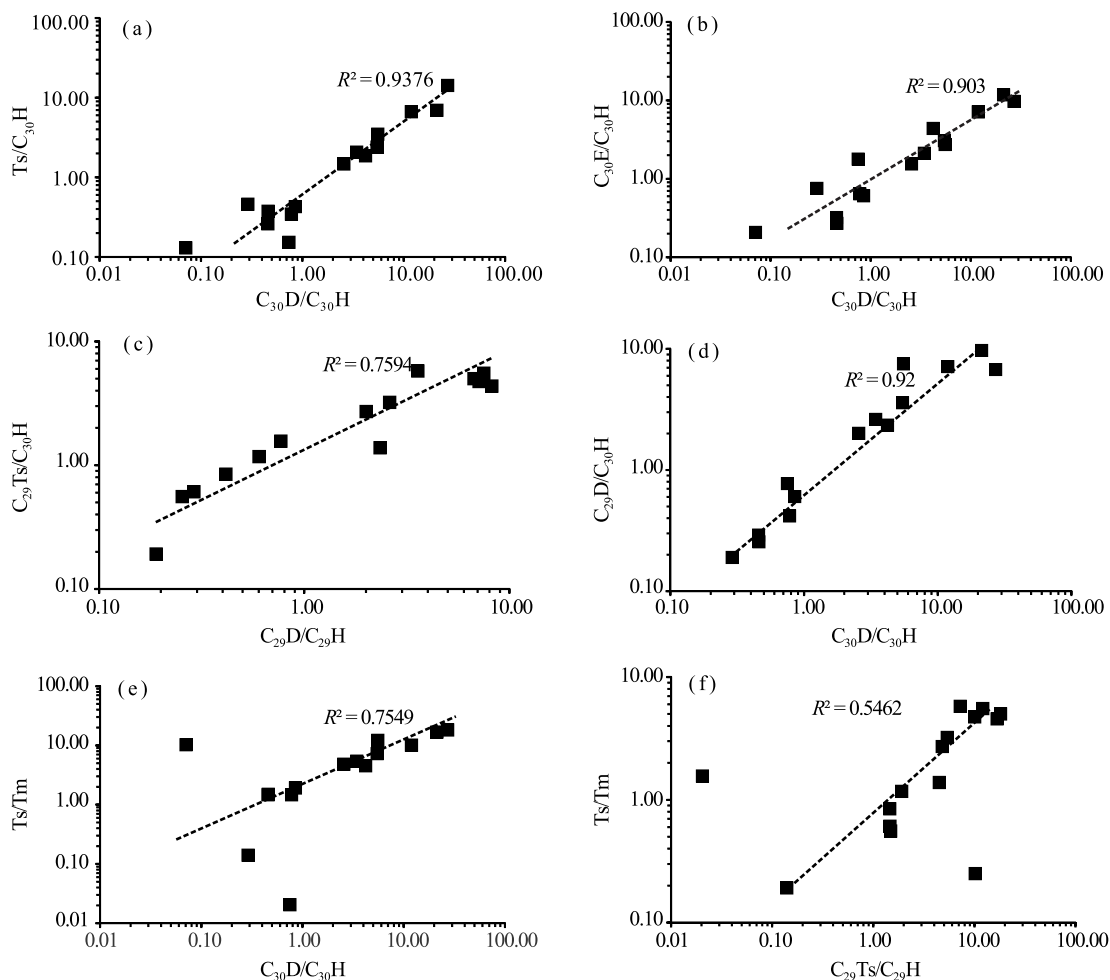


图 4 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段烃源岩中重排类藿烷化合物系列参数相关图

Fig. 4 The plots of relationship between different parameters of rearranged hopanes series of source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

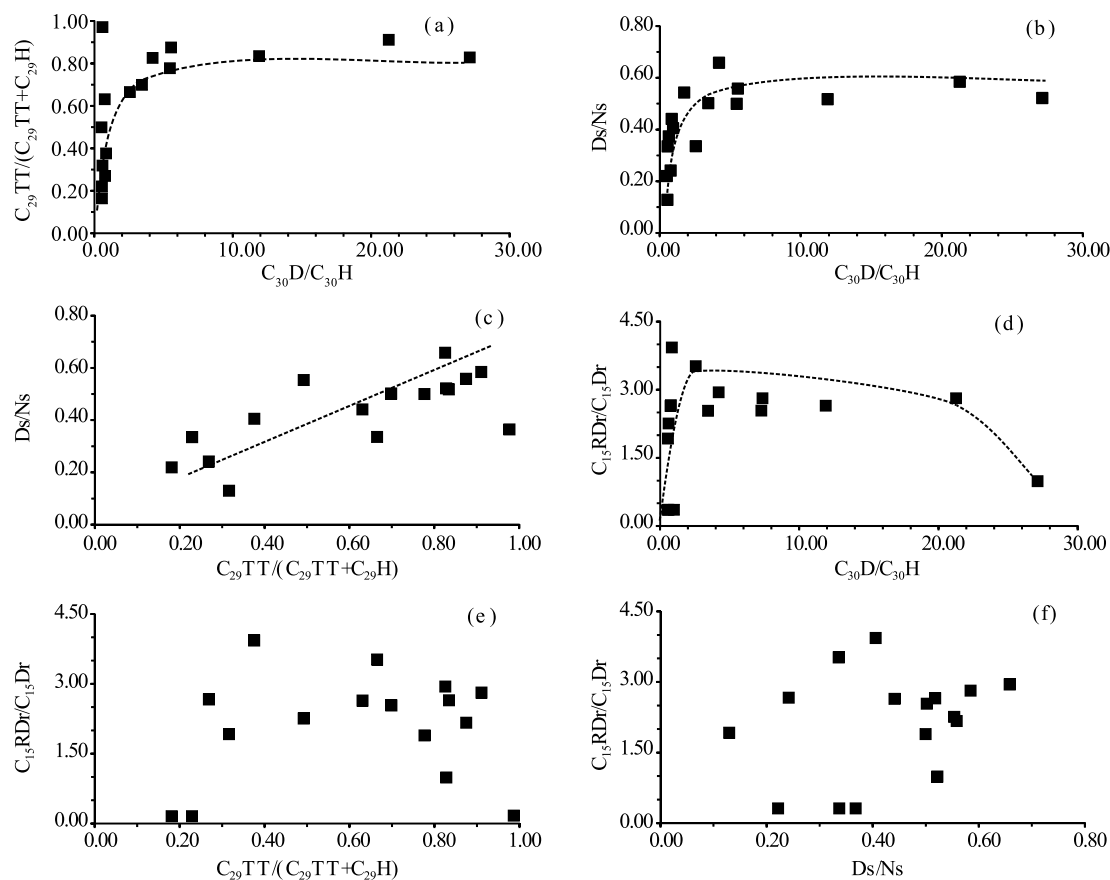


图5 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段烃源岩中各分子标志化合物参数相关图

(Ds/Ns=重排甾烷/规则甾烷; $C_{30}D/C_{30}H=17-(\alpha)-C_{30}$ 重排藿烷/ C_{30} 正常藿烷; $C_{15}RDr/C_{15}Dr=C_{15}$ 重排补身烷/ C_{15} 补身烷;

$C_{29}TT/(C_{29}TT+C_{29}H)=C_{29}$ 三环萜烷/ C_{29} 三环萜烷+ C_{29} 藿烷)

Fig. 5 The plots of relationship between different parameters of molecular markers of source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

(图5-c)。上述特征表明,大安寨段 C_{26+} 长链三环萜烷与重排甾烷可能具有相似的富集途径,且都可能与低等水生藻类有关^[26-28]。重排藿烷的富集可能除与有机质来源于低等水生生物有关外,还可能存在其他的形成途径^[23]。重排补身烷相对含量随 $C_{30}D$ 含量的上升出现先升高后下降的趋势(图5-d),这种“逆转”现象可能与重排补身烷热稳定性低、高成熟度下更易发生裂解有关^[29],而其相对含量与 C_{26+} 长链三环萜烷的相对含量相关性较差(图5-e),可能是因为重排补身烷主要形成于弱还原环境^[30],而还原性较强的沉积介质有利于 C_{26+} 长链三环萜烷的保存。重排甾烷相对含量与重排补身烷相对含量相关性较差(图5-f),可能是因为两者的母质来源存在较大的差异。综上,重排藿烷系

列的富集途径可能多于重排补身烷系列、重排甾烷系列及 C_{26+} 长链三环萜烷系列。

3.3 分子标志物异常组合的地球化学意义

3.3.1 生源特征

重排甾烷与相同碳数的规则甾烷的生源可能一致,因为在成岩过程中, Δ^4 和 Δ^5 甾烯除可还原为甾烷外,在酸性粘土矿物催化下可发生碳骨架重排,形成 $\Delta^{13}(17)10\alpha(H)$ 重排甾烯, $\Delta^{13}(17)10\alpha(H)$ 重排甾烯进一步还原形成重排甾烷^[26]。因此, C_{27} 重排甾烷主要源自水生藻类,而 C_{29} 重排甾烷指示了陆源高等植物对成岩有机质的贡献^[13]。前人研究指出,含有补身烷骨架二环烷烃化合物的来源十分广泛,细菌及藻类可能是其重要生源^[30]。关于重排藿烷类化合物的生源存在较大的争议,部分学

者提出,重排的藿烷与沉积有机质中陆生高等植物输入关系密切。因为它们广泛存在于煤炭和沼泽环境中^[24],然而,由于重排藿烷类化合物在地质体中广泛存在,因此, Mlodowan 等^[23]提出细菌先质可能是重排藿烷类物的重要来源, Killops 等^[31]也提出,重排藿烷类化合物可能源自细菌对陆源有机质改造而形成的降解产物。一般而言, C_{26+} 长链三环藿烷指示了低等生物藻类的贡献^[13-14]。

沉积环境决定了烃源岩中有机质的来源特征。川中地区大安寨段湖相沉积表征有机质来源具有双重性,分子有机地球化学信息更精细地刻画了这一特征。正构烷烃的组成和碳数分布具有多种成因和来源^[32]。正构烷烃碳数分布范围较窄,一般介于 $C_{11} \sim C_{35}$ 之间,峰型呈现单峰态前锋型分布型式, $C_{(21+22)}/C_{(28+29)}$ 值为 1.04~4.73, 绝大部分值大于 1, 平均值为 2.39, 表明低碳数的正构烷烃含量较丰富, 表征低等水生藻类与细菌贡献较大(图 6)。此外,大安寨段烃源岩中 C_{27} 规则甾烷系列的丰度整体上较 C_{29} 规则甾烷系列的丰度高, 表明川中地区大安寨段烃源中的有机质主要来源于湖泊内源(藻类、细菌等)。

姥鲛烷与 nC_{17} 比值、植烷与 nC_{18} 比值(Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18})构成的交汇图可以指示烃源岩的有机

质类型、沉积环境及成熟度^[33]。 $Ph/nC_{18}-Pr/nC_{17}$ 相关图解(图 7)表明,大安寨段烃源岩有机质为混源有机质,与干酪根显微组分结果吻合,但与其下伏的须家河组烃源岩的母质来源存在显著差异:须家河组沉积时期存在过海侵^[34], 烃源岩母质类型呈现海相有机质的特征(图 7)。综上,大安寨段烃源岩中高丰度重排化合物及 C_{26+} 长链三环藿烷的存在,指示烃源岩有机质以水生低等藻类和细菌贡献为主,进一步证实重排藿烷类化合物可能与水生低等藻类和细菌存在密切的联系。

3.3.2 沉积环境特征

在早侏罗世晚期大安寨段沉积期,研究区为浅湖-半深湖环境,发育暗色泥岩(厚度 40~70 m)^[18], 因此,大安寨段沉积时期的沉积环境为弱还原环境。常规地球化学分子特征也证实了上述观点:植烷系列化合物中的姥植比值(Pr/Ph)是确定烃源岩沉积环境氧化还原性的地球化学指标^[35]。大安寨段烃源岩中均检测出了丰富的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph),其中, Pr/Ph 值平均为 1.27, 且绝大部分大于 1, 整体上呈现出微弱的姥鲛烷优势。(孕甾烷+升孕甾烷)/规则甾烷的值介于 0.07~0.30 之间,平均值为 0.17, 表明孕甾烷+升孕甾烷的相对含量较低。研究表明,孕甾烷+升孕甾烷的相对丰度与沉积环

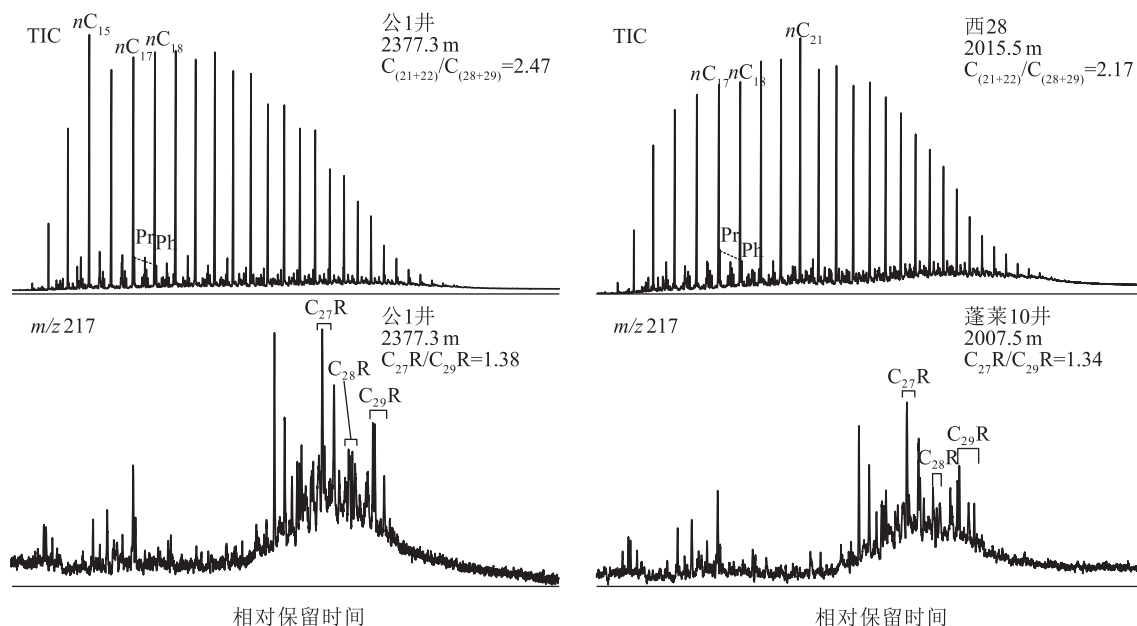


图 6 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段典型烃源岩中链烷烃系列(TIC 图)与甾烷系列(m/z 217 质量色谱图)分布特征

Fig. 6 Distribution characteristics of chain alkanes and sterane series of typical source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin (TIC diagram and m/z 217 mass chromatogram)

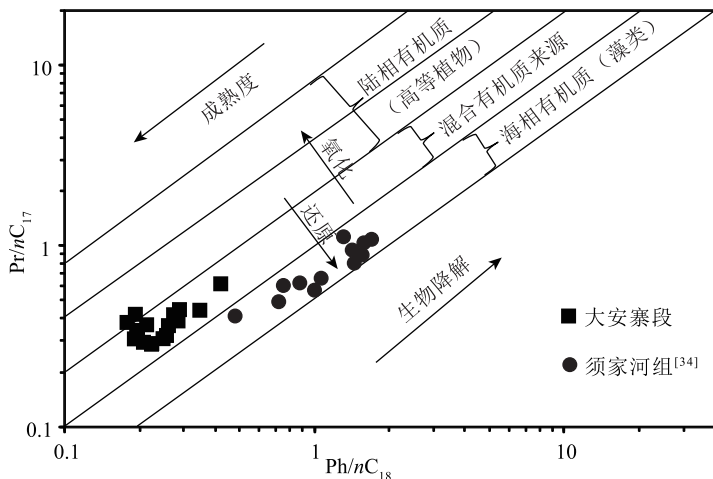


图7 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段烃源岩中 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 分布特征(底图据参考文献[33], 须家河组数据据参考文献[34])

Fig. 7 Distribution of $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ and $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ ratios of source rocks from the Da'an寨 member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

境的缺氧程度相关^[36]。微弱的姥鲛烷优势和相对丰度较低(孕甾烷及升孕甾烷)表征大安寨段沉积时期川中地区处于弱还原的沉积环境^[36-37]。

需要关注的是,高丰度的重排类化合物和 C_{26+} 三环萜烷的存在所需的氧化还原条件较苛刻;姥植比值介于 1.2~1.7 之间,为弱还原的沉积环境(图 8)。上述现象可能与重排化合物和 C_{26+} 三环萜烷的形成机理有关。一方面是由于有氧的存在能够加剧甾烯的酸性催化重排作用,另一方面是重排甾烯的抗氧化性强于规则甾烯^[11]。Alexander 等^[30] 研究发现,决定沉积类固醇的重排程度因素也影响补身烷前体的重排,表明重排补身烷的形成机理与重排甾烷相似,重排补身烷相对丰度的变化与沉积时沉积水体的氧化还原性密切相关^[30]。 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷系列可能是由其细菌先质物在成岩期间通过 $\text{C}-16$ 上烯丙基的氧化、 $\Delta 15,16$ 双键的形成、 $\text{C}-14$ 上甲基的重排等过程而形成的藿- $17\alpha(\text{H})$ -烯中间体,然后转变成成为重排藿烷,这些过程需要酸性粘土矿物的催化;新藿烷很可能也来自于成岩作用过程中细菌藿烷的重排作用。从缺少 C_{29} 以上高碳数化合物的情况看,这个系列的先质物可能是 C_{29} 藿烷类,或 C_{30} 的双蝶醇或相应的烯,但一定不可能是 C_{35} 细菌藿醇^[38]。它们的形成可能涉及阳碳离

子机制,在此过程中也需要酸性粘土矿物的催化;早洗脱重排藿烷系列的结构与形成机理目前尚不清楚,但是很多研究发现,其与 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷存在很好的正相关关系^[22-24],推测可能存在上述类似的形成机制。此外,相对还原的条件,有利于 C_{26+} 长链三环萜烷的保存。综上,相对高丰度的重排化合物及 C_{26+} 长链三环萜烷指示了一种范围较窄的弱还原环境。

3.3.3 烃源岩成熟度

川中地区大安寨段烃源岩的热演化基本处于生油窗阶段, R_o 值为 0.7%~1.12%^[20]。基于这一地质背景,本文采用适用于成熟-高成熟的分子标志物参数 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ ^[39] 探究分子标志物异常组合的成熟度意义。如图 9 所示,高丰度的重排类化合物和 C_{26+} 三环萜烷分布的成熟度范围较局限, C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ 的值介于 0.39~0.58 之间,处于成熟阶段。

一般而言,热演化过程中由于较高的热效应使常规甾烷逐渐发生甲基重排而转化为重排甾烷^[26]。张敏等^[29] 研究指出,随烃源岩热演化程度的增加,重排藿烷相对丰度均表现出先增大后减小的趋势,当 R_o 值为 0.8%~0.9% (生油窗) 时达峰值。重排补身烷亦是补身烷在热演化过程中发生甲基重排的异构体,在一定的沉积环境下,有机质的成熟度与重排补身烷的丰度成正比^[30]。大安寨段烃源岩中重排化合物的相对丰度随着成熟度的变化印证了上述观点。前人关于有机质热演化对三环萜烷的影响鲜有研究,陈哲龙等^[40] 仅研究了热演化对 $\text{C}_{20\sim 24}$ 三环萜烷系列分布的影响,没有涉及更高碳数的 C_{26+} 三环萜烷。综上,高丰度的重排类化合物可能是一个定性评价烃源岩成熟度的有效分子标志物组合。

3.3.4 其他潜在指示意义

值得注意的是,在许多沉积环境、有机质类型和成熟度相似的烃源岩及其原油中,并没有像所研究的烃源岩那样存在上述异常的分子标志物组合。如董妍君等^[25] 在研究鄂尔多斯盆地吴起-高桥地区延长组重排类藿烷分布特征时,发现烃源岩中存在高丰度的重排补身烷系列、重排藿烷系列和重排甾烷系列这一分子标志物组合,但是未见高丰度的

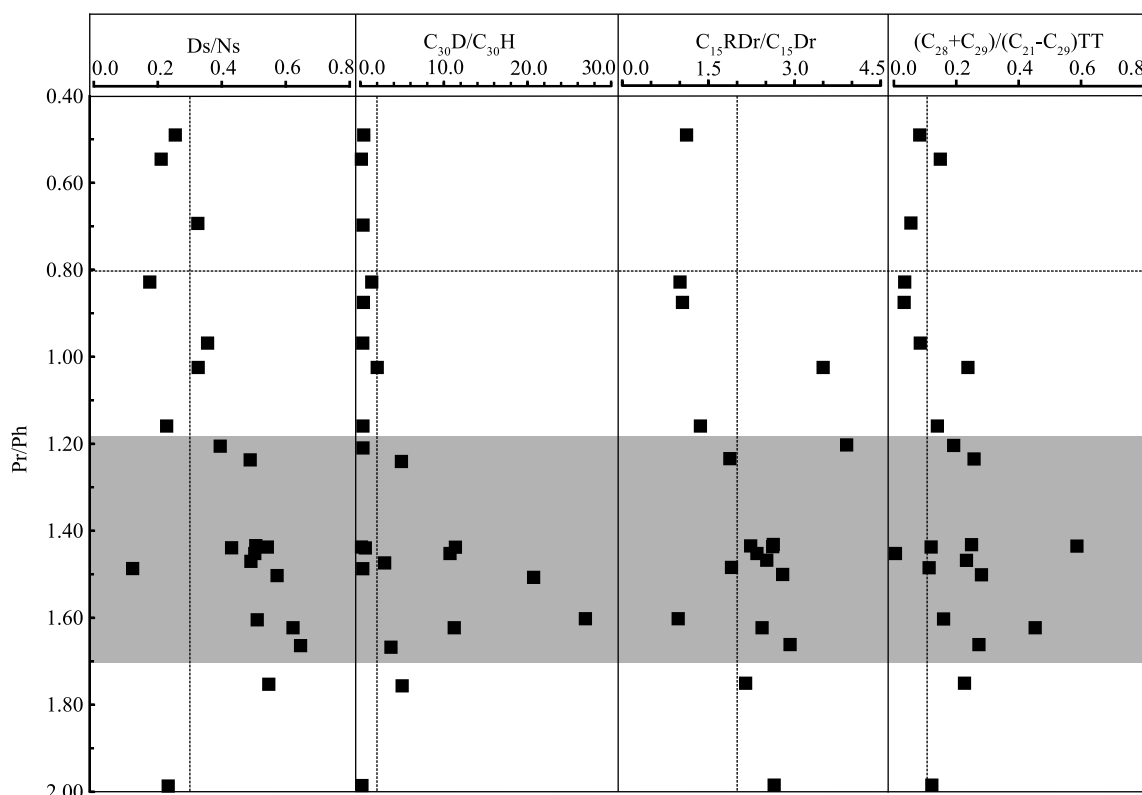


图 8 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段烃源岩各分子标志化合物相对丰度和姥植比关系图解

(横向虚线表示还原-弱还原的分界线,竖向虚线表示相对丰度高低的分界线;Ds/Ns=重排甾烷/规则甾烷;

$C_{30}D/C_{30}H=17-(\alpha)-C_{30}$ 重排藿烷/ C_{30} 正常藿烷; $C_{15}RDr/C_{15}Dr=C_{15}$ 重排补身烷/

C_{15} 补身烷; $C_{28+29}/C_{21-29}TT=C_{28+29}$ 三环萜烷/ C_{21-29} 三环萜烷)

Fig. 8 The relationship between relative abundance of different molecular markers and Pr/Ph of source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

C_{26+} 长链三环萜烷。研究表明,不论是重排补身烷、重排藿烷及重排甾烷,还是 C_{26+} 长链三环萜烷,都存在某些特殊的生源:8 β (H)-补身烷系列可能存在多种前生物,包括菌藻类母质输入和长链三环萜烷、8,14-断藿烷和藿烷系列降解或开环的衍生物等。此外,某些重排补身烷被认为源于被子植物奥利醇的降解或奥利烷的开环^[30];张水昌等^[41]在由红藻堆积而成的下马岭组油页岩中检测出高含量的17-(α)-重排藿烷;重排甾烷由甾醇、甾酮、甾酸等甾族化合物演化而来,重排甾烷的富集可能与某些甾族化合物富集的生物族群有关,如甲藻^[11]; C_{26+} 长链三环萜烷可能来源于某些咸水藻类^[13]。大安寨段沉积时期物源供应充足,生物族群种类多且繁盛^[7],可能存在这些化合物的前驱体的特定生物族群,而这些特定的生物族群尚未可知,或未建立与分子标志物的联系。

大安寨段岩心样品的沉积相主要为浅湖相、半

深湖-深湖相及介壳滩相,岩性为泥页岩夹薄层介壳灰岩及泥质介壳灰岩^[7]。前人研究^[42]发现,介壳灰岩发育层段重排藿烷系列的相对含量更高。此外,Re-Os年代学研究表明,大安寨的沉积时间约为180.3 Ma,此时处于全球性大洋缺氧(OAE)阶段,由于OAE被认为是海洋大气系统全球扰动的结果,因此该地层代表了陆相沉积对OAE的响应^[4]。OAE期间发生的海洋大气系统的全球扰动,诱发了全球温室效应,导致大安寨段沉积时期气候较湿润^[10],有利于大安寨段各种生物族群的发育,并为各种分子标志化合物提供了可能的母质来源。此外,湿润的气候会带来大量的降水,导致大气淡水对盆地周围的母岩淋滤作用加强,先形成对化合物重排等异构化反应有很强催化作用的蒙脱石,后形成高岭石^[43-44]。因此,OAE事件影响下的沉积粘土矿物组成可能是大安寨段分子标志物异常组合形成的主要原因。同时,Zhu等^[22]认为,川中石龙

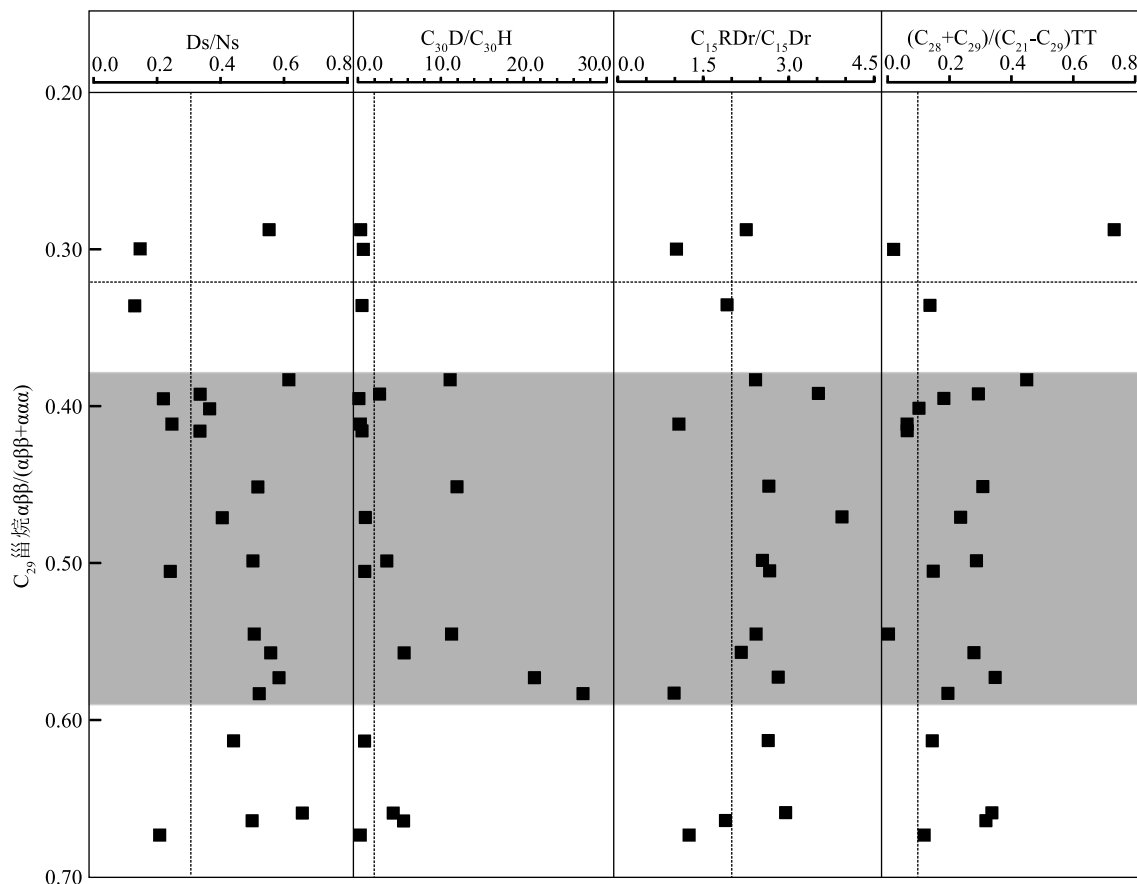


图9 川中地区下侏罗统自流井组大安寨段烃源岩各分子标志化合物相对丰度随着成熟度变化关系图解
(横向虚线表示低熟-成熟的分界线,竖向虚线表示相对丰度高低的分界线)

Fig. 9 The relationship between relative abundance of different molecular markers and maturity of source rocks from the Da'anzhai member, Lower Jurassic Ziliujing Formation in the central Sichuan Basin

Ds/Ns = 重排甾烷/规则甾烷; $C_{30}D/C_{30}H = 17 - (\alpha) - C_{30}$ 重排藿烷/ C_{30} 正常藿烷; $C_{15}RDr/C_{15}Dr = C_{15}$ 重排补身烷/ C_{15} 补身烷; $C_{28} + C_{29} / (C_{21} \sim C_{29}) TT = C_{28} + C_{29}$ 三环萜烷/ $(C_{21} \sim C_{29})$ 三环萜烷

场地区高丰度的重排藿烷系统与川中地区特殊的酸性粘土矿物和特有的生物族群有关。综上,大安寨段分子标志物异常组合可能指示了特定的酸性粘土矿物和钙质沉积催化,以及形成环境中发育的特殊生物族群,值得进一步探究。

4 结 论

(1) 大安寨段烃源岩具有特殊的甾烷、萜烷分布特征,主要表现为极丰富的重排藿烷与丰富的重排甾烷、重排藿烷类和 C_{26+} 三环萜烷同时并存。

(2) 重排类化合物与 C_{26+} 长链三环萜烷系存在某些相同的富集途径,重排藿烷系列的富集途径多于重排补身烷系列、重排甾烷系列及 C_{26+} 长链三环萜烷系列。烃源岩的地质与地球化学特征综合表明,异常的分子标志物的异常组合指示烃源岩中有

机质以湖泊内源有机质(藻类、细菌等)贡献为主,其形成的沉积环境为范围较局限的弱还原环境。高丰度重排类化合物指示,有机质热演化处于成熟阶段。

致谢: GC-MS 分析由油气资源与勘探技术教育部重点实验室朱翠山老师完成,审稿专家对文章悉心评审,提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] Zou C N, Dong D Z, Wang S J, et al. Geological characteristics and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653.
- [2] Wang S Y, Li J Z, Li D H. Geological Control Factors and corresponding EUR of tight reservoir, A case study of Da'anzhai formation, Jurassic of central of the Sichuan Basin, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(S1): 282-282.

- [3] 张宇, 杜焱, 刘耘, 等. 四川盆地侏罗系大安寨段湖相页岩油气基本特征及勘探方向[J]. 中国地质, 2019, 42(2): 1-12.
- [4] Xu W M, Ruhl M, Jenkyns H, et al. Carbon sequestration in an expanded lake system during the Toarcian oceanic anoxic event[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(2): 129-135.
- [5] 蒋裕强, 漆麟, 邓海波, 等. 四川盆地侏罗系油气成藏条件及勘探潜力[J]. 天然气工业, 2010, 30(3): 22-26.
- [6] 杨跃明, 杨家静, 杨光, 等. 四川盆地中部地区侏罗系致密油研究新进展[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(6): 873-882.
- [7] Xu Q L, Liu B, Ma Y S, et al. Controlling factors and dynamical formation models of lacustrine organic matter accumulation for the Jurassic Da'anzhai Member in the central Sichuan Basin, southwestern China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 86: 1391-1405.
- [8] 黄东, 段勇, 杨光, 等. 淡水湖相沉积区源储配置模式对致密油富集的控制作用——以四川盆地侏罗系大安寨段为例[J]. 石油学报, 2018, 39(5): 518-527.
- [9] 黄思钦. 四川盆地陆相烃源岩生物标志化合物特征及应用[D]. 西南石油大学硕士学位论文, 2016.
- [10] 杨若飞. 四川盆地大安寨段黑色岩系沉积环境、成烃特征及对早侏罗世大洋缺氧事件的陆相响应研究[D]. 南京大学博士学位论文, 2019.
- [11] 朱扬明, 张春明, 张敏, 等. 沉积环境的氧化还原性对重排甾烷形成的作用[J]. 沉积学报, 1997, 15(4): 103-108.
- [12] Leeuw J, Cox H C, Graas G V, et al. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(4): 903-909.
- [13] 包建平, 王志峰, 朱翠山, 等. 柴达木盆地东坪地区一类新的原油及其地球化学特征[J]. 沉积学报, 2018, 36(4): 829-841.
- [14] 包建平, 朱翠山, 倪春华. 北部湾盆地不同凹陷原油生物标志物分布与组成特征[J]. 沉积学报, 2007, 25(4): 646-652.
- [15] 汪泽成, 刘和甫, 熊宝贤, 等. 从前陆盆地充填地层分析盆山耦合关系[J]. 地球科学, 2001, 26(1): 33-39.
- [16] 刘树根, 邓宾, 李智武, 等. 盆山结构与油气分布——以四川盆地为例[J]. 岩石学报, 2011, 27(3): 621-635.
- [17] 王学军, 杨志如, 韩冰. 四川盆地叠合演化与油气聚集[J]. 地学前缘, 2015, 22(3): 161-173.
- [18] Zhao W Z, Wang H J, Xu C C, et al. Reservoir-forming mechanism and enrichment conditions of the extensive Xujiahe Formation gas reservoirs, central Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(2): 146-157.
- [19] 杜江民, 张小莉, 张帆, 等. 川中龙岗地区下侏罗统大安寨段沉积相分析及有利储集层预测[J]. 古地理学报, 2015, 17(4): 493-502.
- [20] Yang G, Huang D, Huang P H, et al. Control factors of high and stable production of Jurassic Da'anzhai Member tight oil in central Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(5): 866-875.
- [21] 朱扬明. 塔里木盆地陆相原油的地球化学特征[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 26-30.
- [22] Zhu Y M, Hao F, Zou H Y, et al. Jurassic oils in the central Sichuan basin, southwest China: Unusual biomarker distribution and possible origin[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(11): 1884-1896.
- [23] Moldowan J M, Fago F J, Carlson, et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3333-3353.
- [24] Xiao H, Li M J, Wang W Q, et al. Identification, distribution and geochemical significance of four rearranged hopane series in crude oil[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 138: 103929.
- [25] 董君妍, 陈世加, 邹贤利, 等. 鄂尔多斯盆地吴起—高桥地区延长组重排类藿烷分布特征及成因探讨[J]. 石油实验地质, 2017, 39(6): 834-841.
- [26] Huang W Y, Meinschein W G. Sterols as ecological indicators[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(5): 739-745.
- [27] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥. 热模拟实验中煤岩及显微组分饱和烃甾烷系列化合物有机地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 249-253.
- [28] 徐博, 伊海生, 伍新和. 西藏尼玛盆地沥青显示带的发现及油源对比[J]. 地质通报, 2021, 40(9): 1476-1483.
- [29] 张敏, 李谨, 陈菊林. 热力作用对烃源岩中重排藿烷类化合物形成的作用[J]. 沉积学报, 2018, 36(5): 1033-1039.
- [30] Alexander R, Kagi R I, Noble R, et al. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6(1): 63-72.
- [31] Killops S D, Howell V J. Complex series of pentacyclic triterpanes in a lacustrine sourced oil from Korea Bay Basin[J]. *Chemical Geology*, 1991, 91(1): 65-79.
- [32] 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.
- [33] Shanmugam G. Significance of Coniferous Rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia[J]. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1985, 69(8): 1241-1254.
- [34] 张敏, 黄光辉, 李洪波, 等. 四川盆地上三叠统须家河组气源岩分子地球化学特征——海侵事件的证据[J]. 中国科学(D 辑), 2013, 43(1): 72-80.
- [35] Didyk B M, Simoneit B, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation[J]. *Nature*, 1978, 272(5650): 216-222.
- [36] Wang G L, Chang X C, Wang T G, et al. Pregnanes as molecular indicators for depositional environments of sediments and petroleum source rocks[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 110-120.
- [37] 傅家谟, 盛国英. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究[J]. 第四纪研究, 1992, 12(4): 306-320.
- [38] 张敏. 地质体中高丰度重排藿烷类化合物的成因研究现状与展望[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(9): 1-4.
- [39] 孙丽娜, 张中宁, 吴远东, 等. 生物标志化合物热成熟度参数演化规律及意义——以Ⅲ型烃源岩 HTHP 生排热模拟液态烃产物为例[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(4): 573-580.
- [40] 陈哲龙, 柳广弟, 卫延召, 等. 准噶尔盆地玛湖凹陷二叠系烃源岩三环藿烷分布样式及影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2017, 28(2): 311-322.
- [41] 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), 2007, 37(5): 636-643.
- [42] 张斌, 胡健, 杨家静, 等. 烃源岩对致密油分布的控制作用——以四川盆地大安寨为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(1): 45-54.
- [43] 王行信, 蔡进功, 包于进. 粘土矿物对有机质生烃的催化作用[J]. 海相油气地质, 2006, 11(3): 27-38.
- [44] 孙庆峰, Christophe C, 陈发虎, 等. 气候环境变化研究中影响粘土矿物形成及其丰度因素的讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(2): 291-300.