Geochemical Characteristics of Aromatics in Source Rocks of the Upper Cretaceous Nenjiang Formation in the Well JTD1 from the Western Slope Area in the Songliao Basin

Shaowu Mo¹, Youjun Tang¹, Jian Zhang², Daxiang He¹, Fei Su², Lei Sun²

Received: Mar. 9th, 2020; accepted: Apr. 10th, 2020; published: Jun. 15th, 2020

Abstract

Based on the GC-MS analysis of the aromatics in the extracts from 8 source rock samples of Nenjiang Formation in the western slope area of the Songliao Basin, the results show that the compounds indicating the source of terrestrial higher plants were detected, including 1,2,5-trimethylnaphthalene, kardacene, linene, biphenyl, anthracene and perylene, etc. Characterization of the source of lower organisms chrysene and chemical compounds such as benzene and hopane were detected, showing that hydrocarbon source rocks of the Nenjiang Formation in the study area mainly derived from both terrestrial higher plant and lower organisms. The comprehensive analysis of the three fluorene series and perylene series shows that the source rocks of Nenjiang Formation in the study area are formed in a weakly oxidized lacustrine environment. Aromatics maturity parameters, such as alkylphenanthrene (MPI1), alkylnaphthalene (DNR, TNR, TMNr, TeMNr), triarysterane [C_{28} -20S/(20S + 20R)-TAS], benzohopane distribution, dibenzothiophene series parameters (MDR, Rc₄, Rc₅) and dehydrocopherol vitamin E series parameters (β -mttc/ γ -mttc), indicating that the maturity of the main source rocks from the Nenjiang Formation in the study area is in the low-mature-mature stage.

Keywords

Western Slope Area of the Songliao Basin, Nenjiang Formation, Source Rock, Aromatics Geochemical Characteristics

¹College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan Hubei

²Shenyang Geological Survey Center, China Geological Survey Bureau, Shenyang Liaoning Email: 845073447@qq.com

松辽盆地西部斜坡区JTD1井上白垩统嫩江组烃 源岩芳烃地球化学特征

莫少武¹, 唐友军¹, 张 健², 何大祥¹, 苏 飞², 孙 雷²

1长江大学资源与环境学院,湖北 武汉

2中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳

Email: 845073447@qq.com

收稿日期: 2020年3月9日; 录用日期: 2020年4月10日; 发布日期: 2020年6月15日

摘要

基于松辽盆地西部斜坡区嫩江组8个烃源岩抽提物中芳烃馏分的气相色谱-质谱(GC-MS)分析,结果表明:研究区嫩江组烃源岩中检测到指示陆源高等植物来源的化合物,包括1,2,5-三甲基萘、卡达烯、惹烯、联苯、蒽及花等,以及表征低等生物来源的菌和苯并藿烷等化合物,说明研究区嫩江组烃源岩有机质来源于陆源高等植物和低等生物的双重贡献。三芴系列和花系列的综合分析表明:研究区嫩江组烃源岩形成于弱氧化的湖相环境。芳烃化合物成熟度参数,如烷基菲系列参数(MPI1)、烷基萘系列参数(DNR、TNR、TMNr、TeMNr)、三芳甾烷系列参数[C_{28} -20S/(20S+20R)-TAS]、苯并藿烷分布特征、二苯并噻吩系列参数(MDR、RC₄、RC₅)以及脱羟基维生素E系列参数(β -MTTC/ γ -MTTC),指示研究区嫩江组烃源岩主体处于低成熟-成熟阶段。

关键词

松辽盆地西部斜坡区,嫩江组,烃源岩,芳烃地球化学特征

Copyright © 2020 by author(s), Yangtze University and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

1. 引言

松辽盆地地处中国东北部,盆地长约 750 km,宽约 330~370 km,总面积约 26×10⁴ km²,是发育在大陆壳褶皱基底之上、具断-坳结构的大型中-新生代陆相沉积盆地。松辽盆地西部斜坡区其西侧与大兴安岭东部毗邻,北部和南部分别与松辽盆地的北部倾没区和中央凹陷区毗邻,自白垩纪以来该区在构造上为自西向东的缓坡,是一个中、上白垩统与下第三系地层超覆带[1]。

作为可溶有机质的重要部分,芳烃馏分蕴含生源母质、成熟度、沉积环境等方面的重要信息。目前对于松辽盆地西部斜坡区嫩江组烃源岩芳烃化合物的系统剖析较为薄弱,本文拟通过芳烃馏分气相色谱-质谱实验分析,对松辽盆地西部斜坡区嫩江组烃源岩的芳烃馏分化合物进行系统检测定量分析,从芳烃化合物角度查明研究区嫩江组烃源岩的生源构成、成熟度和沉积环境特征,有助于研究区的油气资源调查。

2. 样品与实验

本文研究的 8 块嫩江组烃源岩样品均来自于松辽盆地西部斜坡区 JTD1 井,岩性以灰色泥岩为主,对应井深为 287.0~357.8 m。取 200~300 g 源岩样品将其粉碎至 100 目,进行索氏抽提 48 h 得到氯仿沥青"A"后,加入正己烷静置 24 h 沉淀并用脱脂棉过滤沥青质,然后采用硅胶 -氧化铝层析柱进行族组成分离,用正己烷冲洗饱和烃,用 2:1 的二氯甲烷和正己烷混合溶液冲洗得到芳烃馏分,最后进行芳烃馏分 GC-MS 分析。

采集样品的生烃潜力基础数据统计如下: 8 件烃源岩总有机碳含量介于 $0.95\%\sim5.72\%$ 之间,平均值为 2.26%; 生烃潜量 (S_1+S_2) 分布范围在 $1.52\sim34.81$ mg/g 之间,平均值为 9.62 mg/g;氯仿沥青 "A"含量为 $0.015\%\sim0.144\%$,平均值为 0.040%;干酪根碳同位素介于 $-28.907‰\sim-26.412‰$ 之间;氢指数介于 $299\sim873$ mg/g 之间,Tmax 为 $428\%\sim440\%$ (图 1)。

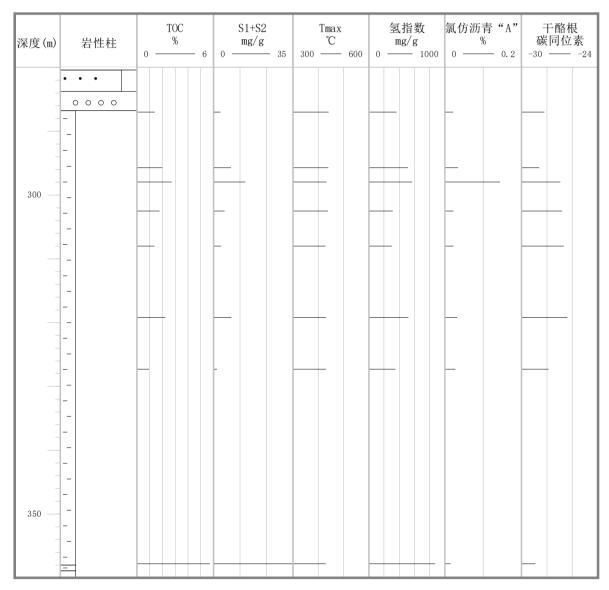


Figure 1. The geochemical characters of source rocks in the study area 图 1. 研究区烃源岩地球化学特征

3. 实验结果与讨论

3.1. 芳烃化合物宏观分布特征

烃源岩中芳烃馏分重建总离子流图的分布特征受到母质类型、沉积环境、热演化程度等因素的影响。本次研究从JTD1 井上白垩统嫩江组烃源岩芳烃馏分中鉴定出 18 个系列、约 175 个化合物。研究区嫩江组上部烃源岩芳烃总离子流图呈现出后峰型的分布特征,以高分子量的四环、五环化合物为主,二环三环化合物含量相对较低;下部烃源岩芳烃总离子流图呈现出双峰型的分布模式,高分子量的四环、五环化合物和二环三环化合物含量相当(图 2)。该分布特征指示研究区嫩江组烃源岩处于低成熟 - 成熟阶段,且随着深度的增加成熟度增加。

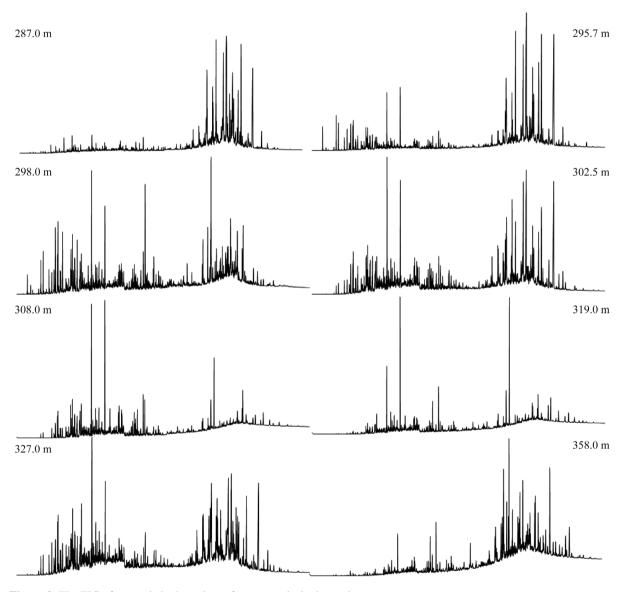


Figure 2. The TIC of aromatic hydrocarbon of source rocks in the study area **图 2.** 研究区烃源岩中芳烃馏分重建总离子流特征

对已定性的 18 个系列的芳烃化合物相对含量进行归一化处理,结果如下(表 1)。

Table 1. Aromatics mass fraction of source rocks in the study area **表 1.** 研究区烃源岩中芳烃化合物质量分数表

深度(m)	287.0	296.0	298.0	302.5	308.0	319.0	327.0	358.0
萘系列(%)	23.89	43.30	40.50	35.19	25.29	12.25	45.73	7.59
菲系列(%)	16.30	20.94	22.75	29.85	31.20	31.36	17.84	22.13
三芳甾烷系列(%)	/	/	1.13	/	1.30	1.42	/	2.95
屈系列(%)	3.75	2.36	0.47	0.88	2.53	4.48	0.57	9.02
二苯并呋喃系列(%)	3.17	5.66	3.69	5.99	6.11	3.40	5.82	2.55
芴系列(%)	1.89	2.23	1.80	3.27	3.75	2.79	2.33	2.28
二苯并噻吩系列(%)	1.93	1.72	2.86	3.20	3.57	2.03	2.31	2.80
联苯系列(%)	2.86	5.68	3.15	4.45	4.12	1.41	7.35	0.42
荧蔥(%)	0.77	1.92	0.84	1.48	2.45	3.90	0.34	5.37
芘(%)	2.65	4.01	5.74	4.42	5.70	8.59	2.43	11.83
菲(%)	0.82	1.26	0.02	0.13	5.93	14.92	/	7.65
蒽(%)	/	0.28	0.07	0.18	0.35	0.75	0.09	0.21
苯并芴(%)	0.54	0.25	0.14	0.17	0.36	0.42	0.04	1.41
苯并蒽(%)	0.05	0.09	0.03	0.01	0.17	0.22	/	0.48
苯并荧蒽(%)	0.27	0.03	0.02	/	0.06	0.09	/	0.24
苯并芘(%)	/	0.20	0.02	/	0.39	0.64	/	1.31
苯并藿烷系列(%)	/	/	/	1.61	0.57	1.96	/	/
脱羟基维生素 E 系列(%)	41.10	10.05	16.75	9.17	6.15	9.35	15.15	21.76

3.2. 萘系列化合物

萘和多甲基取代萘系列是烃源岩和原油芳烃馏分中常见化合物之一。萘含量与陆源有机质的输入有一定的关系,此外甲基取代萘还能反映烃源岩和原油母质来源和成熟度方面的信息[2]。研究区嫩江组烃源岩萘系列含量占芳烃馏分的 7.59%~45.73% (表 1),萘系列呈现出三甲基萘 > 二甲基萘 > 四甲基萘 > 卡达烯 > 乙基萘 > 萘 > 甲基萘 > 五甲基萘的分布模式(图 3)。

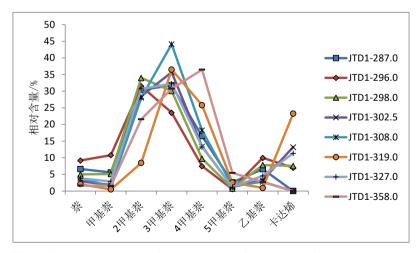


Figure 3. The naphthalene series composition of source rocks in the study area 图 3. 研究区烃源岩萘系列分布特征

据朱扬明等[3]的研究结果显示,海相原油 1,2,5 三甲基萘/1,3,6-三甲基萘比值较低,如塔里木海相原油该参数为 0.15~0.29,而在陆相原油中则较高,均在 0.30 以上,煤成油中达到 0.74~1.48。研究区的嫩江组烃源岩 1,2,5 三甲基萘/1,3,6—三甲基萘比值为 0.51~0.91,平均值为 0.63,指示研究区嫩江组烃源岩生油母质来源于陆源有机质。

多甲基萘成熟度指标是研究烃源岩和原油的有效指标。Radke, M [4] [5]用二甲基萘比值(DNR = (2, 6-DMN + 2, 7-DMN)/1, 5-DMN)与其等效镜质体反射率 Rc_1 = 0.09DNR + 0.49 和三甲基萘比值(TNR = (1, 3, 7-TMN + 2, 3, 6-TMN)/(1, 3, 5-TMN + 1, 3, 6-TMN + 1, 4, 6-TMN))及其等效镜质体反射率 Rc_2 = 0.6TNR + 0.4 来研究有机质成熟度。研究区嫩江组烃源岩 DNR 值为 0.93~4.94,平均值为 3.04,对应的 Rc_1 值为 0.57~0.93,平均值为 0.76; TNR 值为 0.50~0.64,平均值为 0.58,对应的 Rc_2 值为 0.70~0.78,平均值为 0.75。俩者结论大致相当。

陈致林等[6]提出三甲基萘指数(TMNr:2,3,6-三甲基萘/(2,3,6+1.2.5)-三甲基萘)和四甲基萘指数(TeMNr:1,3,6,7-四甲基萘/(1,3,6,7+1,2,5,7)-四甲基萘)可以作为成熟度有效指标,这两比值介于 0.4~0.6 指示成熟。计算结果表明,研究区的嫩江组烃源岩三甲基萘指数为 0.34~0.53,平均值为 0.46;四甲基萘指数为 0.53~0.72,平均值为 0.60,指示烃源岩处于成熟的热演化阶段。

3.3. 菲系列化合物

菲系列化合物主要用菲和甲基菲的相对丰度研究烃源岩和原油的成熟度,个别菲系列化合物具有指示母质来源和沉积环境的作用[7] [8]。研究区嫩江组烃源岩中菲系列化合物含量占芳烃馏分的 16.30%~31.36%,菲系列化合物主要包括菲(P)、惹烯(Re)、甲基菲(MP)、二甲基菲(DMP)和三甲基菲(TMP),它们的相对丰度分布形式为 P > MP > DMP > TMP > Re。所有烃源岩中均检测到一定量的惹烯,作为典型的陆源高等植物的特征分子化石,惹烯可能是由海松酸和松香酸降解形成[9] [10]。研究区烃源岩中惹烯在菲系列化合物的含量为 1.41%~5.53%,平均值为 3.06%,指示了陆源高等植物对研究区烃源岩形成的贡献。

Radke et al. [11]最早提出表征成熟度的甲基菲指数,该参数利用甲基菲和菲的相对丰度来计算,并建立了用甲基菲指数来折算等效的镜质体反射率公式。研究区的嫩江组烃源岩甲基菲指数(MPI)主要介于0.23~0.47,计算的等效镜质体反射率 Rc_3 介于 0.54%~0.68%,指示研究区烃源岩现今热演化处于低成熟阶段。Kvalheim et al. [12]提出更为简单的甲基菲比值 F_1 和 F_2 来对可溶有机质进行成熟度评价,包建平等[13]在前人研究成果的基础之上,指出在有机质低熟阶段 F_1 小于 0.4、 F_2 小于 0.27,有机质成熟阶段 F_1 介于 0.40~0.55、 F_2 介于 0.27~0.35,有机质高熟阶段 F_1 大于 0.55、 F_2 大于 0.35。从图 4 研究区嫩江组烃源岩的 F_1 、 F_2 相关图,可推断出有机质处于成熟阶段。

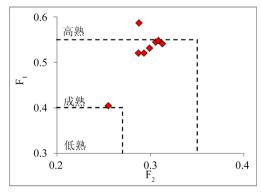
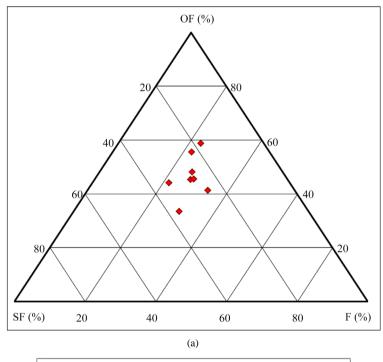


Figure 4. The correlation between F_2 and F_1 of source rocks in the study area **图 4.** 研究区烃源岩 F_2 与 F_1 关系图

3.4. 三芴系列化合物

三芴系列化合物(即芴、硫芴、氧芴)常用于研究沉积有机质形成时的沉积环境。淡水-微咸水湖相环境中的沉积有机质芴相对含量较高,氧芴在沼泽相煤或者煤成油中相对含量较高,在盐湖相或者海相碳酸盐烃源岩中硫芴含量相对较高[14] [15]。李水福[16]等发现介于氧化和还原之间的过渡环境中传统三芴系列相对组成变化不太适用,建议采用 ΣΟF/Σ(F + OF)系列和 ΣSF/Σ(F + SF)系列关系来区分过渡环境的沉积有机质。从图 5(a)可以看出研究区的嫩江组烃源岩氧芴含量较高(34.75%~60.13%),芴(22.87%~34.93%)和硫芴(16.13%~34.13%)含量相当。结合图 5(b)可以看出研究区烃源岩形成于弱氧化的湖沼环境。



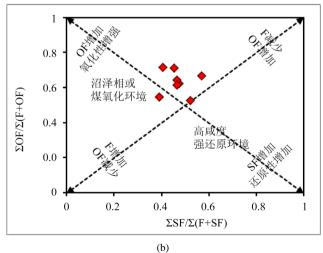


Figure 5. Related parameters of fluorenes (F), dibenzofurans (OF) and dibenzothiophenes (SF) in the study area (a) (b) 图 5. 研究区烃源岩三芴系列相关参数(a) (b)

二苯并噻吩系列化合物对热演化具有高敏感性[17]。罗健等[18]建立了烷基二苯并噻吩参数和 Ro 的关系式如下: $Rc_4=0.14K_1+0.57$,其中 $K_1=4$,6-DMDBT/1,4-DMDBT 和 $Rc_5=0.35K_2+0.46$,其中 $K_2=2$,4-DMDBT/1,4-DMDBT。研究区的烃源岩 MDR 值为 $1.39\sim2.01$,平均值为 1.66; Rc_4 值为 $0.66\sim0.81$,平均值为 0.71; Rc_5 值为 $0.67\sim0.87$,平均值为 0.72,指示烃源岩处于低成熟 – 成熟阶段。

3.5. 其它芳烃化合物

除了以上芳烃化合物外,地质体中也可检测到脱羟基维生素 E,即维生素 E 结构中失去 C-6 位羟基的一类化合物。包建平等[19]认为脱羟基维生素 E 可作为划分未熟 - 低熟有机质热演化程度的指标,且 β -MTTC/ γ -MTTC 与成熟度有良好的正相关关系。陈致林等[6]发现在低熟阶段, β/γ 值小于 1,Ro 值大于 0.6% 时, β/γ 值大于 1,并迅速增大,直至 γ 构型消失(Ro 大于 0.7%)。研究区源岩 β/γ 值为 0.49~0.75,指示源岩处于低成熟阶段。

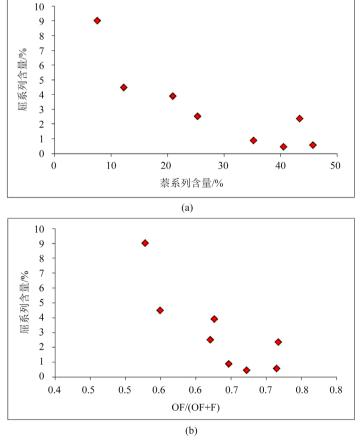


Figure 6. The correlation between the nhrysene series composition and some compound in the study area
图 6. 研究区烃源岩苗系列与部分化合物关系图

一般认为联苯来源于高等植物木质素[20]。研究区烃源岩样品中均检测到联苯系列化合物,介于 0.42%~7.35%, 平均值为 3.70%。总体而言, 联苯类化合物含量较低, 说明低等生物来源对烃源岩有机质具有一定贡献。

样品中三芳甾烷含量较低,仅在 4 件样品(对应深度为 298.0 m、308.0 m、319.0 m、358.0 m)中检测到,其相对含量分别 1.13%、1.30%、1.42%、2.95%。评价成熟度的三芳甾烷参数较多,本研究选用指标 C_{28} -20S/(20S + 20R)-TAS 对研究区烃源岩成熟度进行评价。研究区烃源岩 C_{28} -20S/(20S + 20R)-TAS 分别为 0.69、0.51、0.46、0.61,反映出研究区烃源岩处于低成熟—成熟阶段。

一般来说,煤及煤系地层中蔥的含量较高,湖相含量较低[21]。研究区嫩江组烃源岩蔥含量为 0.07~0.75 (287.0 m 样品中未检测到蔥),平均值为 0.28。蔥/菲平均值为 0.03,指示了烃源岩形成于偏湖相环境。

研究区嫩江组烃源岩还检测出包括荧蒽、芘、苝、苯并蒽、苯并荧蒽、苯并芘等具有特殊生源意义的多环芳烃系列化合物,表明研究区嫩江组烃源岩中陆源有机质具有一定的贡献。此外,花需要在厌氧的环境中形成,研究区嫩江组烃源岩中芘的相对含量为 2.43%~11.83%,平均值为 5.68%。指示烃源岩形成与偏氧化的环境。苯并荧蒽与苯并[e]芘都是 5 个环的稠合芳烃,在有机质热演化过程中苯并[e]芘相比苯并萤蒽有更高的热稳定性,即随着有机质热演化的增加,苯并萤蒽/苯并[e]芘比值下降[6]。研究区嫩江组烃源岩苯并萤蒽/苯并[e]芘值分别为 0.17 (296.0 m)、0.94 (298.0 m)、0.16 (308.0 m)、0.15 (319.0 m)、0.18 (358.0 m),整体上来看研究区嫩江组烃源岩成熟度较低。

4. 结论

- 1) 松辽盆地西部斜坡区嫩江组烃源岩中检测到指示陆源高等植物来源的特征化合物,包括 1,2,5-三甲基萘、卡达烯、惹烯、联苯、蒽及菲等,以及指示低等生物来源的菌和苯并藿烷等特征化合物,指示研究区嫩江组烃源岩有机质来源于陆源高等植物和低等生物的双重贡献。
- 2) 三芴系列和花系列的地球化学特征指示松辽盆地西斜坡区嫩江组烃源岩形成于偏氧化的湖相环境。
- 3) 探讨了多种成熟度参数的分布特征,如烷基萘系列参数和烷基菲系列参数等。不同的成熟度参数 计算的等效镜质体反射率 Rc 有一定差别,其中脱羟基维生素 E 系列表征未熟,甲基菲指数表征低熟, Rc1、二苯并噻吩系列以及三芳甾烷系列表征低熟-成熟,Rc2、Rc3、Rc4以及烷基菲系列表征成熟。

参考文献

- [1] 陈树旺, 张健, 郑月娟, 等. 松辽盆地西部斜坡区上古生界油气地质调查进展与发现[J]. 中国地质调查, 2019, 6(1): 1-9.
- [2] 赵兴齐, 陈践发, 郭望, 等. 开鲁盆地奈曼凹陷奈 1 区块原油及烃源岩芳烃地球化学特征[J]. 地球化学, 2013, 42(3): 262-273.
- [3] 朱扬明, 张洪波, 傅家谟, 等. 塔里木盆地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.
- [4] Radke, M., Welte, D.H. and Willsch, H. (1982) Geochemical Study on a Well in the Western Canada Basin: Relation of the Aromatic Distribution Pattern to Maturity of Organic Matter. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1-10. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90285-X
- [5] Radke, M., Rullkotter, J. and Vriend, S.P. (1994) Distribution of Naphthalenes in Crude Oils form the Java Sea: Source and Maturation Effects. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 58, 3675-3689. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90285-X
- [6] 陈致林, 李素娟, 王忠. 低-中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-197.
- [7] 王传远, 段毅, 杜建国. 鄂尔多斯盆地西峰油田原油芳烃地球化学研究[J]. 地球学报, 2008, 29(5): 613-618.
- [8] 曾凡刚,程克明.华北地区下古生界海相烃源岩芳烃生物标志物地球化学特征:兼论饱和烃、芳烃生源组合特征[J].

- 地质地球化学, 1998, 26(3): 33-39.
- [9] 朱扬明,周洁,顾圣啸,等.西湖凹陷始新统平湖组煤系烃源岩分子地球化学特征[J].石油学报,2012,33(1):32-39.
- [10] 彼得斯 KE, 沃尔特斯 CC, 莫尔多万 JM. 生物标志化合物指南[M]. 第 2 版. 张水昌, 李振西, 译. 北京: 石油工业出版社, 2011: 1-1112.
- [11] Radke, M. and Welte, D.H. (1981) The Methylphenanthrene Index (MPI): A Maturity Parameter Based on Aromatic Hydrocarbons. In: Bjoroy, M., Ed., *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley, Chichester, 504-512.
- [12] Kvalheim, O.M., Christy, A.A., et al. (1987) Maturity Determination of Organic Matter in Coals Using the Methylphenanthrene Distribution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 1883-1888. https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90179-7
- [13] 包建平. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-13.
- [14] Zhang, M. and Philp, P. (2010) Geochemical Characterization of Aromatic Hydrocarbons in Crude Oils from the Tarim, Qaidam and Turpan Basins, NW China. *Petroleum Science*, **7**, 448-457. https://doi.org/10.1007/s12182-010-0097-6
- [15] Chakhmakhchev, A., Suzuki, M. and Takayama, K. (1997) Distribution of Alkylated Dibenzothiophenes in Petroleum as a Tool for Maturity Assessments. *Organic Geochemistry*, 26, 483-489. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00022-3
- [16] 李水福, 何生. 原油芳烃中三芴系列化合物的环境指示作用[J]. 地球化学, 2008, 37(1): 45-50.
- [17] 李景贵. 海相碳酸盐岩二苯并噻吩类化合物成熟度参数研究进展与展望[J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 480-483.
- [18] 罗健, 程克明, 付立新, 等. 烷基二苯并噻吩——烃源岩热演化新指标[J]. 石油学报, 2001, 22(3): 27-31.
- [19] 包建平,朱翠山,马安来. 江汉盆地烃源岩中甲基化烷基色瞒系列的分布及其与成熟度的关系[J]. 中国科学: D 辑, 2008(增刊 2): 31-37.
- [20] 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]. 石油地质实验, 1996, 18(4): 406-412.
- [21] 姜乃煌, 黄第藩, 宋孚庆, 等. 不同沉积环境地层中的芳烃分布特征[J]. 石油学报, 1994, 15(3): 42-50.