

# 珠江口盆地东部原油和抽提物中 苯并藿烷的检出及其地质意义

张俊达 裴存民

(南海地球化学分析研究公司)

**摘要** 本文详细研究了珠江口盆地东部两个低熟原油和珠海组及珠江组两个海相泥岩生油岩的地球化学特征。认为造成这两个原油成熟度低于其他原油的主要原因是由于这两个原油中混入了低成熟生油岩所提供的油源。原油和珠海组及珠江组生油岩抽提物中均检出苯并藿烷系列化合物,证明盆地内的文昌组湖相泥岩和恩平组煤系地层可以为盆地提供油源,而且海相泥岩除做为区域性盖层外,也可以做为盆地的次要油源层。这一新的认识对于白云凹陷有着极其重要的意义。

**关键词** 成熟度 油源 苯并藿烷 珠江口盆地

**第一作者简介** 张俊达 女 50岁 工程师 石油地质

自1983年珠江口盆地开展全面的油气勘探工作以来,具有工业开采价值的一个个油田相继被发现,证明了盆地区域地质、岩—岩、油—岩对比等地球化学研究成果的正确性,业已证明盆地内的主力生油层为陆相文昌组湖相泥岩,其次为陆相的恩平组煤系,储集层则主要为上覆的海相珠海组和珠江组,油气形成和富集具有“陆生海储”之特点。由于珠海组和珠江组地层中海相泥岩的发育,为盆地内油气的保存提供了盖层。盆地内良好的生储盖组合,是油气勘探成功率较高的一个重要先决条件。

随着勘探程度的提高,发现海相的珠海组和珠江组泥岩也富含有机质,有一定的生油能力。但是由于它们的埋深较浅,有机质的成熟程度低,但在一些埋深较大的部位,特别是白云凹陷,它们有可能为盆地内油气的富集提供油源,但未发现这方面的证据。本文在这方面做了一些尝试。

## 样品与实验

为了寻找海相的珠海组和珠江组泥岩已为盆地提供次要油源的证据,选择了采自珠江口盆地东部两口钻井中两个成熟度相对较低的原油样品和珠海组、珠江组泥岩中生油岩各一个样品,做了系列的地球化学分析。

岩样经粉碎抽提出可溶有机质后,抽提物和原油进行了族组分分离,其烷烃和芳烃分别做了色谱及色谱—质谱分析。

色谱分析是在HP5880型气相色谱仪上完成的。色谱条件为:SE-54石英毛细管柱(50m×0.32mm),氢气为载气(4mL/min)。经80℃恒温5分钟后,以3℃/min升到290℃。

色谱—质谱分析是 Finnigan—Mat 公司产的 4515 型 GC/MS/Incos 联用仪上完成的。其色谱条件为: DB—5 毛细管柱 (25m×0.25mm), 程序升温 80—290℃ (80℃ 恒温 5 分钟), 升温速率为 3℃/min。质谱分析的条件为: 发射电流 35μA, 离子源温度 200℃, 电离能为 70eV。

## 结果与讨论

### 1. 生油岩及原油饱和烃的地球化学特征

表 1 给出了两个生油岩样品生烃潜势的研究结果。从中可以看出, 这两个生油岩样品的有机碳含量均达到生油岩的标准, 其抽提物含量及氢指数表明它们均有一定的生烃潜势, 珠海组生油岩的  $T_{max}$  为 436℃,  $R^o$  为 0.48%, 表明该生油岩已接近成熟门限。

表 1 两个生油岩样品生烃潜势和热成熟度

Table 1 Potential and maturity of the source rocks studied

层位	深度 (m)	TOC (%)	干酪根类型	抽提物含量 (ppm)	$S_2$ (mg/g)	氢指数	$T_{max}$ (°C)	$R^o$ (%)
珠江组	2211.5	1.05	Ⅲ	2350	1.18	112	432	0.41
珠海组	2544.5	0.71	Ⅲ	850	0.78	109	436	0.48

表 2 生油岩抽提物和原油饱和烃 GC 和 GC/MS 特征

Table 2 GC and GC/MS features for saturates from both extracts and crude oils

样品类型	深度 (m)	GC				GC/MS		
		CPI	Pr/ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>	20S/20S+20R	Tm/Ts	C <sub>30</sub> 4-甲基甾烷
抽提物	2211.5	2.01	7.81	10.42	1.45	0.15	10.42	—
	2544.5	2.10	10.11	8.27	0.90	0.16	9.29	—
	2274.4	0.98	0.67	1.50	1.80	0.68	0.91	V
原油	2216.3— 2220.3	~1.14	2.77	1.89	0.46	0.66	0.96	V

表 2 总结了生油岩抽提物和原油饱和烃馏分的 GC 和 GC/MS 分析结果。由表中可见, 岩石抽提物和原油的主要差别除了成熟度以外, 原油含有 C<sub>30</sub>4—甲基甾烷而生油岩不含这类化合物。

### 2. 抽提物和原油芳烃馏分的地化特征

芳烃馏分 GC 和 GC/MS 分析结果表明, 原油和抽提物均含有萘系列、菲系列、联苯系列、系列及芳香甾烷系列化合物。特别重要的是在抽提物和原油中均检测出了苯并藿烷系列化合物 (图 1), 且原油中含有 C<sub>32</sub>—C<sub>34</sub> 三个化合物 (图 1a 和 b), 而在抽提物中仅检

出 C<sub>32</sub> 的苯并藿烷 (图 1c 和 d)，其质谱图 (图 2) 证明了它们的确是苯并藿烷，其质谱碎片具有以下特征：

(1) 以典型的藿烷特征碎片 m/z 191 为基峰；

(2) 具有带苯环结构的特征碎片 m/z 211 和 226，同时由于 R 基团的不同，其同系物的特征碎片也随 R 发生变化，即 211+14n 和 226+14n (n=0—3)。

(3) 具有苯环与藿烷上 E 环缩合的特征碎片 m/z 144 和 157，即 144+14n 和 157+14n (n=0—3)。

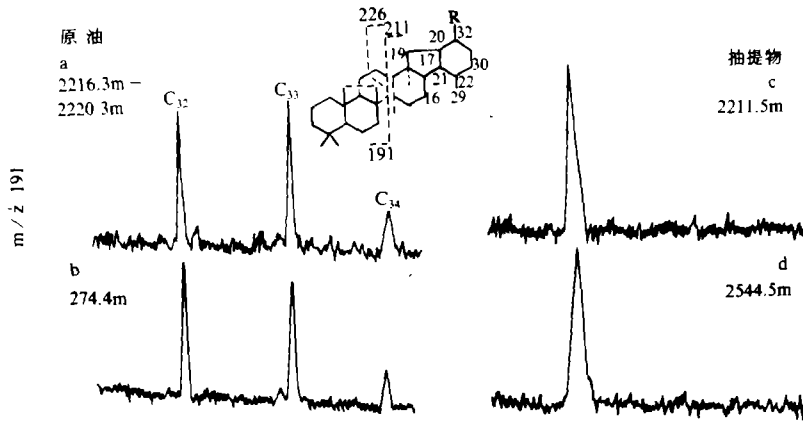


图 1 苯并藿烷系列化合物的质量色谱图

Fig. 1 Fragmentograms of benzohopane series compounds

### 3. 苯并藿烷的检出及其地质意义

苯并藿烷系列化合物是一类以 C<sub>32</sub> 为骨架的六环化合物，Hussler (1984) 证实该系列化合物是早期成岩阶段的产物。它们具有 C<sub>32</sub> 位上 R 基团不同的四个同系物 (R 基团分别为 H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)。活生物体中不存在这类化合物。在早期成岩作用阶段原核生物细胞膜中的 C<sub>35</sub>-四羟基藿烷通过脱水、缩合并芳构化而形成苯并藿烷。在国内此类化合物首先检出于准噶尔盆地东部火南一井侏罗系的黑色泥岩 (R<sup>o</sup> 为 0.55%) 中 (盛国英等, 1985)。傅家谟等 (1991) 在研究未成熟煤时也发现了这类化合物。苯并藿烷是生油岩热成熟度较低的一个指标。

对比表 2 所列的原油成熟度参数，表明原油样是盆地内所钻遇原油中成熟度较低的两个油样，根据 Radke 和 Welte (1983) 提出的依据甲基菲指数计算镜质体反射率 (R<sup>o</sup>) 的公式计算了两个原油的 R<sup>o</sup> 分别为 1.05% (2274.4m) 和 0.79% (2216.3m)，而其他原油的 R<sup>o</sup> 在 1.20% 以上。

另一方面，从油气运移的角度来讲，邹业初<sup>①</sup>等提出了盆地内油气的运移方向是由珠

<sup>①</sup> 邹业初等 1987，珠江口盆地 (东) 油气运移与聚集特点的探讨及有利构造预测，珠江口盆地 (东部) 石油地质科研报告集第二集，下册，p.270—313。

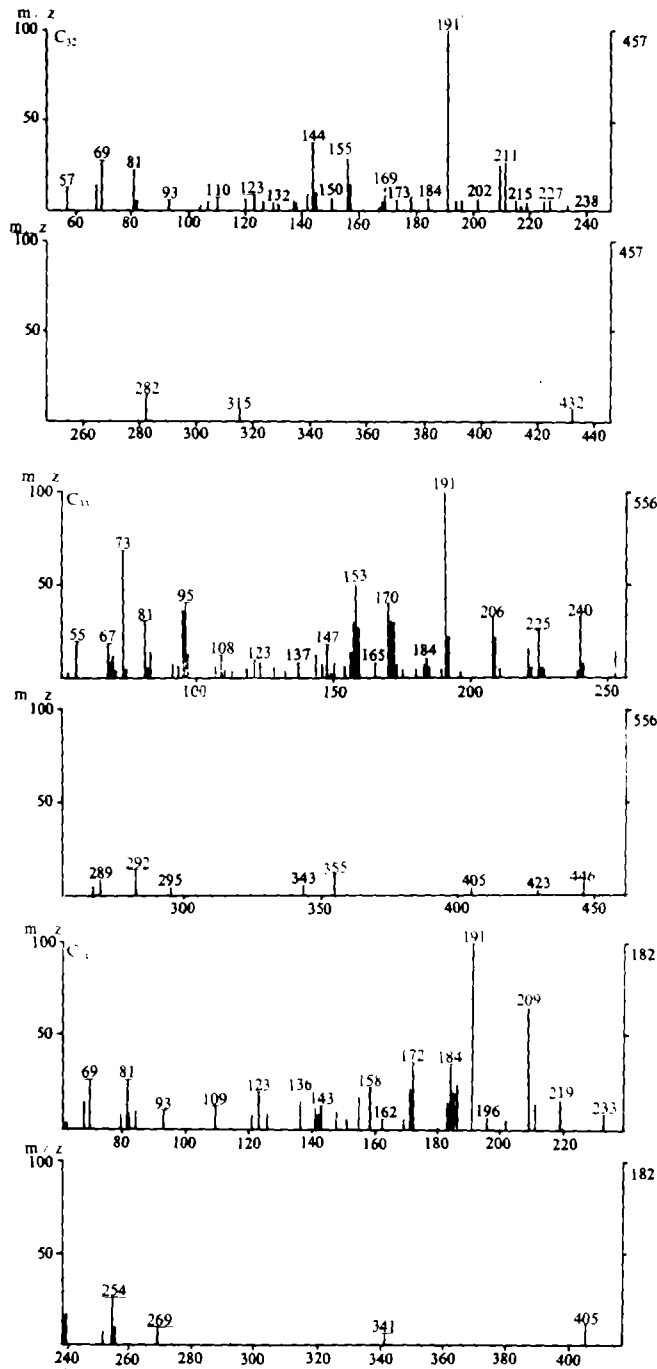


图2 C<sub>32</sub>、C<sub>33</sub>和C<sub>34</sub>苯并藿烷质谱图

Fig. 2 Mass spectra of C<sub>32</sub>, C<sub>33</sub> and C<sub>34</sub> benzohpanes

I 凹陷沿构造脊向东沙隆起运移的 (这已为勘探实践所证实, 在沿构造脊已钻的 15 口油井

中，有 11 口井获工业油流，而在构造脊外所钻 13 口井全部未见工业油流)。这点已为地球化学研究结果所证实<sup>①</sup>，而且本文所研究的两个原油处于该运移方向的最远端。通常认为沿着运移方向，原油的成熟度增加，比重减少。因此，这两个原油的低成熟度和含有苯并藿烷系列化合物只能证明，这两个原油中混入了由较低成熟度生油岩所提供的油源。但是，由于这类油源的混入比例不同，造成了这两个原油的成熟度也有差异，尽管在油气运移过程中，原油可以从成熟度较低的生油岩中“萃取”出石油烃类而使其原有成熟度有所减小，但对于深度为 2216.3—2220m 的原油来讲，这是一个不可忽略的重要现象，因为其镜质体反射率  $R^o$  只有 0.79%，而且 API 值较大，为 23.57，这是萃取所不能解释的，故只有一种可能即有低熟生油岩提供的相当比例的油源混入。那么，其可能的油源是什么呢？

前已述及，在珠海组和珠江组海相泥岩生油岩中也检测出了  $C_{32}$  的苯并藿烷，而文昌组和恩平组生油岩中，未发现这类化合物，证明苯并藿烷只存在于海相泥岩中。尽管原油中检出了  $C_{32}$ — $C_{34}$  苯并藿烷系列化合物，而在海相泥岩生油岩中只检出  $C_{32}$  的苯并藿烷。值得注意的是，苯并藿烷系列化合物是一类热不稳定的化合物，在热力作用下，其高分子的（如  $C_{33}$ — $C_{35}$ ）化合物可以向低分子转化，最终在一定热力作用下消失，因此  $C_{32}$  苯并藿烷化合物在珠海组生油岩中的检出，指示了在该类生油岩处于较低成熟水平（如  $R^o < 0.6\%$ ），因此有理由认为珠海组低熟泥岩生油岩是这类低熟原油的另一个油源。

原油中检出了特征的  $C_{30}$ —4—甲基甾烷，而在珠海组、珠江组泥岩中未检出这类化合物，证明该地层只为盆地提供了部分油源。

## 结 论

通过盆地内两个低熟原油和珠海组、珠江组海相泥岩中苯并藿烷的发现，表明海相泥岩在其有机质丰度高，一定成熟度时也可以为盆地提供油源。这一发现对白云凹陷有极其重要的意义，根据地震剖面推测，凹陷内珠海组地层的埋深已达 3000m 左右。它们应是一个不可忽略的重要油源。

## 参 考 文 献

- (1) 盛国英等，1985，地球化学，1期，75—78页。
- (2) 傅家谟等，1991，煤成烃地球化学，科学出版社。
- (3) Hussler G. et al., 1984, Org. Geochem., V.6, p.39-49.
- (4) Radke M. and Welte D. H., 1983, Advances in Org. Geochem., p.504-512.

---

<sup>①</sup>张明辉等，1987，珠江口盆地东部油源对比及油气运移探索，珠江口盆地（东部）石油地质科研报告集第二集，下册，p.527—548。

## Discovery of Benzohopanes and Its Geological Significance from Crude Oils and Extracts of Eastern Pearl River Mouth Basin

Zhang Junda Pei Cunmin

(Nanhai Geochemical Research Co. Ltd.)

### Abstract

Since conducting thorough oil exploration in the Pearl River Mouth Basin (PRMB) advanced achievement on the study of local geology and geochemistry has been gained. It has been proven that the oil formation and accumulation in the PRMB is characterized by "terrestrial-originated while marine-reservoired". That is, both terrestrially lacustrine Wenchang mudstone and coaly Enping Formation are the main sources of the oil whilst the overlying marine sandstone and mudstone of Zhuhai and Zhujiang formations contribute reservoir beds and caprocks. Such a good combination of source rock, reservoir bed and caprock enables the oil exploration in the PRMB successfully.

However, with upgrading the exploration degree more and more data suggests that the marine mudstone occurred in both Zhuhai and Zhujiang Formations can not only be as the caprock but also be as subsidiary source of the oil when buried at a certain depth because it possesses a certain organic abundance. But there has not yet been any proof for one to confirm that the marine mudstone has ever provided oil for the PRMB.

To find the evidence, geochemical features of two lowmature crude oils and one respective Zhuhai and Zhujiang mudstone were studied in detail. Results showed that both Zhuhai and Zhujiang mudstones were organic-riched, and while buried at the depth below 2500 meters the Zhuhai source rock became marginally mature. Moreover, geochemical analyses for saturated and aromatic fractions indicated that benzohopanes, the biomarker indicator of lower thermal maturity, were ubiquitous in both the crudes and the extracts, whereas  $C_{30}$ -4-methyl steranes were common compounds in the oils but not in the extracts, thus suggesting that the low maturity of the oils should be attributed to the mix up of the oil with lower maturation level, of which the would-be source rock was Zhuhai mudstone owing to the absence of benzohopanes in the terrestrial source rocks. The finding was of great importance because Zhuhai Formation is widespread, especially in Baiyun Depression, in which the formation was buried at the depth around 3000 meters according to seismic section and therefore just entered the OGM, hence was probably an important oil source.