

巢湖地区二叠系栖霞组和三叠系南陵湖组 石灰岩生物标志物特征与生烃潜力

——以平顶山和马家山剖面为例

宋焕新^{1,2}, 文志刚¹, 包建平¹

(1 长江大学地球环境与水资源学院; 2 非常规油气湖北省协同创新中心)

摘要 对安徽巢湖地区平顶山和马家山剖面下二叠统栖霞组和下三叠统南陵湖组进行了地层沉积特征及暗色石灰岩生烃潜力的综合分析,并对这两个层位的样品进行了饱和烃生物标志物特征研究。结果表明,两个层位的石灰岩都属于有效烃源岩,均具有一定的生烃潜力。南陵湖组石灰岩饱和烃以高丰度的长链三环萜烷、重排藿烷、重排甾烷为特征,表明其形成于偏弱氧化的沉积环境。栖霞组沉积期水体能量相对较低,受陆源物质影响明显,栖霞组石灰岩萜烷系列为常规分布模式,但其甾烷成熟度参数明显低于平衡值,认为高的热演化程度是造成栖霞组石灰岩 20S/(20S+20R)- $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉ 甾烷值和 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ -C₂₉ 甾烷值“倒转”的主要原因。

关键词 巢湖地区; 南陵湖组; 栖霞组; 石灰岩; 烃源岩; 生物标志物; 饱和烃; 生烃潜力

中图分类号: TE135⁺.2

文献标识码: A

安徽省中南部在二叠纪—三叠纪属于下扬子准地台,该时期沉积的海相碳酸盐岩地层在巢湖市北郊有两处发育典型、出露齐全的剖面——马家山剖面和平顶山剖面,其中的平顶山剖面是全球下三叠统印度阶—奥伦尼克阶界限层型首选剖面,即地学界俗称的“金钉子”(全球标准层型和点位)所在地。作为国际地层标准剖面,前人对于该区的沉积地层、古生物等方面的研究比较深入,取得了许多研究成果^[1-3],但其他方面的研究涉及较少。本研究在野外剖面详细踏勘的基础上,选取巢湖地区马家山剖面和平顶山剖面进行系统的采样,对下三叠统南陵湖组和下二叠统栖霞组暗色海相碳酸盐岩(石灰岩)样品进行系统的地球化学分析,并在地层特征以及岩石生烃潜力综合分析的基础上,对这两个层位石灰岩的氯仿抽提物中饱和烃生物标志化合物特征进行对比研究,试图揭示其中包含的地质及地球化学信息,以期通过该研究能给相关地层沉积环境及油气勘探研究提供借鉴。

1 地层特征及生烃潜力评价

1.1 剖面地层特征

安徽省中南部地区的震旦系—三叠系为海相沉积,总厚度在14 000 m左右。该区地层沉积受江南断裂的控制,江南断裂以北属下扬子分区,以南属江南分区,巢湖地区属于下扬子地层分区^[4]。本次研究,对平顶山和马家山两处野外剖面进行了详细观测,剖面上南陵湖组和栖霞组的具体沉积特征如下:

南陵湖组(T₁n) 马家山剖面,沉积厚度160 m左右。岩性为灰色—深灰色石灰岩,夹薄层瘤状灰岩。上部地层白云质含量稍高,局部含白云质团块状灰岩,下部泥质含量稍高。生物化石以菊石为主,见少量有孔虫、牙形刺和鱼化石。南陵湖组在沉积早期为开阔海台地相,晚期水体变浅,盐度增加,为局限海台地相。

栖霞组(P₁q) 平顶山剖面,沉积厚度170 m左右。岩性主要为灰色—灰黑色石灰岩、生物碎屑灰岩、燧

收稿日期: 2014-04-18; 改回日期: 2014-06-29

本文受国家科技重大专项课题“中上扬子海相碳酸盐岩成藏条件与有利勘探区带评价研究”(编号 2011ZX05004-001-004)资助

宋焕新: 1980年生,讲师。主要从事油气地球化学及油气成藏方面的研究工作。通讯地址: 430100 湖北省武汉市蔡甸区大学路特1号; E-mail: shx@yangtzeu.edu.cn

石结核灰岩、硅质岩,夹有薄层的灰色—灰黑色页岩、碳质页岩及少量粉砂岩和煤线。生物以底栖的蠕类、珊瑚、腕足类为主,植物化石丰富。研究区以局限海台地碳酸盐岩沉积为主,夹有滨海相、滨海沼泽相碎屑岩沉积。

采样剖面的岩性和古生物资料分析表明:研究区早二叠世栖霞期较早三叠世南陵湖期水体能量低,还原性强;栖霞组部分层段属于海陆过渡相沉积,受陆源物质的影响明显。

1.2 生烃潜力评价

通过野外剖面实测,在平顶山和马家山采石场新鲜剖面上进行了密集采样,其中马家山剖面上采

集南陵湖组石灰岩样品 46 块,在平顶山剖面采集栖霞组石灰岩样品 91 块。对所采样品进行总有机碳(TOC)、岩石热解(T_{\max})、干酪根碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)以及沥青质反射率(R_b)等相关测试(见表 1)。结果表明,南陵湖组和栖霞组石灰岩的 TOC 平均值分别为 0.32% 和 0.39%,考虑到较高的热演化程度,故认为这两个层位的石灰岩整体有机质丰度较高^[5-6]。干酪根碳同位素和类型指数(TI)指标表明,两个层位的有机质类型都主要为 I 型有机质。两个层位样品的 H/C 原子比平均值都相对较低,说明受到较高的热演化程度的影响。岩石热解最高峰温和沥青质反射率值表明,南陵湖组整体处于成熟热演化阶段,栖霞组整体处于高成熟热演化阶段。

表1 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩样品生烃潜力评价参数表

层位	TOC(%)		TI		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		H/C原子比		T_{\max} (℃)		R_b (%)	
	范围 平均	样品数	范围 平均	样品数	范围 平均	样品数	范围 平均	样品数	范围 平均	样品数	范围 平均	样品数
南陵湖组	0.05~2.33 0.32	46	73.0~90.2 80.5	6	-30.5~-29.4 -29.9	5	0.74~1.88 1.08	5	414~485 450	46	0.84~1.50 1.2	5
栖霞组	0.02~3.79 0.39	91	74.9~96.5 85.4	13	-30.4~-27.2 -29.5	12	0.54~0.71 0.61	11	429~580 494	89	1.71	1

注: TOC 为总有机碳含量; TI 为干酪根类型指数; $\delta^{13}\text{C}$ 为干酪根碳同位素; H/C 原子比为干酪根元素分析中 H、C 原子个数比;
 T_{\max} 为烃源岩最高热解峰温; R_b 为沥青质反射率

考虑到研究区三叠系油气苗分布广泛,其中马家山剖面南陵湖组见多处方解石脉晶洞原油和裂隙沥青形式产出的油苗^[4,7],表明该层系石灰岩具有一定的生烃能力^[8-9]。平顶山剖面栖霞组具有更高的残余 TOC 值,考虑到它具有相对更高的热演化程度,故推断其原始有机质丰度可能更高。整体认为:栖霞组和南陵湖组石灰岩都达到了有效烃源岩的标准,具有一定的生烃潜力^[5-6]。

2 饱和烃生物标志物分布特征及环境意义

在烃源岩生烃潜力(表1)分析的基础上,选取在剖面上不同位置、TOC 值较高的石灰岩样品(其中南陵湖组和栖霞组分别有 5 个和 11 个样品,其 TOC 均值为 1.32%)进行了氯仿抽提、组分分离、饱和烃和芳烃色-质谱分析,以研究其生物标志物分布特征及其环境意义。

2.1 正构烷烃与类异戊二烯烷烃

研究区南陵湖组和栖霞组两个层位海相石灰

岩的饱和烃中,正构烷烃整体分布面貌均为前峰型(图 1),碳数分布范围一般为 $\text{nC}_{11}\sim\text{nC}_{31}$,主峰碳为 $\text{nC}_{13}\sim\text{nC}_{19}$,且以 $\text{nC}_{15}\sim\text{nC}_{17}$ 为主(表 2),无明显的奇偶优势; $\text{nC}_{21}/\text{nC}_{22}$ 值在南陵湖组 5 个样品的平均值为 1.86,栖霞组 11 个样品的平均值为 3.15(表 2),显示了以低碳数饱和烃占优势的前峰型分布模式,符合研究区海相有机质的沉积以菌藻类为主要来源的特征^[10]。在南陵湖组石灰岩样品饱和烃总离子流图(图 1a)上,发现在 nC_{25} 以后出现一个由环状甾、萜类等生物标志物组成的不可分辨的“鼓包”,这一现象在下扬子地区下古生界石灰岩中是很常见的,包建平等^[11]认为这种现象可能与当时繁盛的浮游植物中富含环状化合物有关,即与特殊的有机质生源构成有关。

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)是常用的表征古环境的生物标志物。一般认为,强还原、高含盐环境的沉积物,常常具有强烈的植烷优势,Pr/Ph 值一般小于 0.6。见表 2 中:南陵湖组上部的 3 个样品(样号 MJ-78、MJ-67 和 MJ-65)的 Pr/Ph 均值为

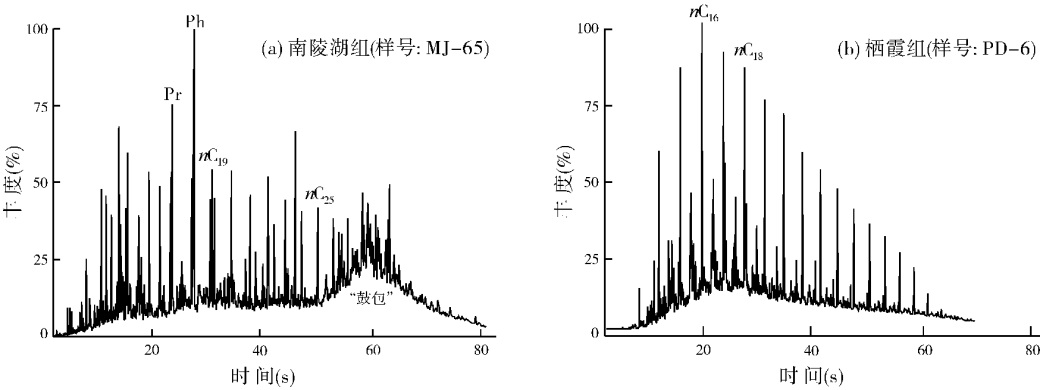


图1 巢湖地区南陵湖组和栖霞组代表性石灰岩样品饱和烃总离子流图

表2 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩正构烷烃与类异戊二烯烷烃参数统计表

层位	样号	TOC(%)	主峰碳数	碳数范围	nC_{21}/nC_{22}^*	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
南陵湖组	MJ-78	0.36	17	12~31	2.50	0.63	0.86	2.09
	MJ-67	0.80	15	12~31	2.13	0.48	0.90	2.21
	MJ-65	0.99	19	12~31	1.14	0.56	2.02	4.1
	MJ-b7	0.78	17	11~30	2.23	1.18	1.42	1.46
	MJ-b5	1.51	19	12~30	1.31	1.39	3.56	3.16
	平均值	0.89	—	—	1.86	0.85	1.75	2.60
栖霞组	PD-48	3.24	16	14~29	1.38	0.85	0.48	0.60
	PD-46	1.00	15	11~31	3.04	1.12	0.44	0.47
	PD-38	0.65	16	13~27	3.20	1.46	0.70	0.65
	PD-28	3.79	17	14~26	2.27	1.03	0.82	0.87
	PD-6	2.16	16	13~29	2.57	1.27	0.51	0.49
	PD-4	1.37	13	11~27	4.11	1.38	0.33	0.31
	PD-b32	1.87	15	12~29	3.90	1.44	0.84	0.85
	PD-b29	0.87	17	13~29	2.89	1.58	0.79	0.76
	PD-b19	0.39	15	13~29	3.16	1.04	0.47	0.87
	PD-b6	0.52	17	12~28	4.08	1.24	0.60	0.62
	PD-b2	0.83	16	13~26	4.09	1.00	0.57	0.73
	平均值	1.52	—	—	3.15	1.22	0.60	0.66

0.56,而下部的2个样品(样号MJ-b7和MJ-b5)的Pr/Ph值分别为1.18和1.39,这一显著变化反映了南陵湖组沉积晚期是一种水循环受阻、盐度偏高的局限台地相中的潮间—潮下、中—低能泻湖环境^[12]。

Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈相关图(图2)表明,研究区南陵湖组和栖霞组石灰岩中均以海相来源有机质为主,同时也很好地体现了栖霞组石灰岩的热演化程度较高。Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈—Pr/Ph相关三角图(图3)同样体现了栖霞组石灰岩较高的成熟度,这3个指标的相似的变化规律在下扬子其他地区的海相地层中也有报道^[11]。

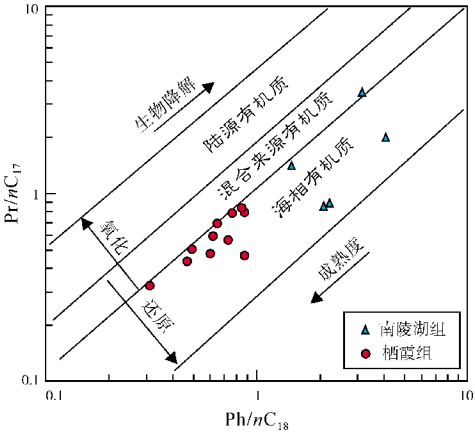


图2 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈相关图

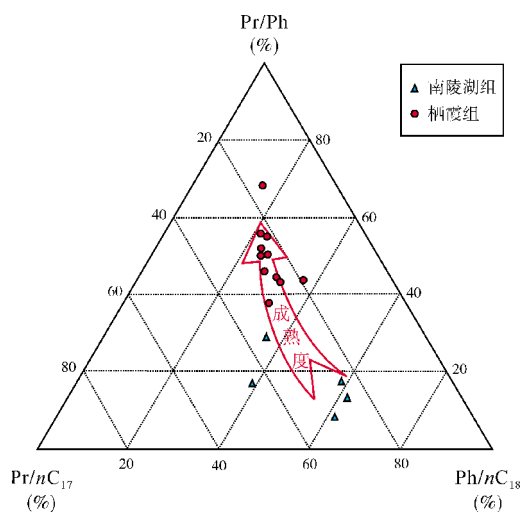


图3 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩
Pr/nC₁₇—Ph/nC₁₈—Pr/Ph相关三角图

2.2 三环萜烷

三环萜烷系列在地质体中非常常见。研究区南陵湖组和栖霞组石灰岩抽提物饱和烃中三环萜烷系列的分布样式不同。南陵湖组石灰岩中以长链三环萜烷系列分布完整(碳数分布范围一般为C₁₉~C₃₅,个别样品甚至到C₃₇)、丰度较高为特征,以C₂₄三环萜烷为主峰(图4a、4b),该分布样式比较少见。而栖霞组石灰岩抽提物中未见高丰度的长链三环萜烷分布,三环萜烷碳数分布范围一般为C₁₉~C₂₉,以C₂₃三环萜烷为主峰,属常见分布模式(图4c、4d)。两个组石灰岩中的四环萜烷均仅见C₂₄四环萜烷。研究区南陵湖组和栖霞组石灰岩抽提物饱和烃中,三环萜烷和四环萜烷分布模式属于海相沉积物中的分布模式^[10]。

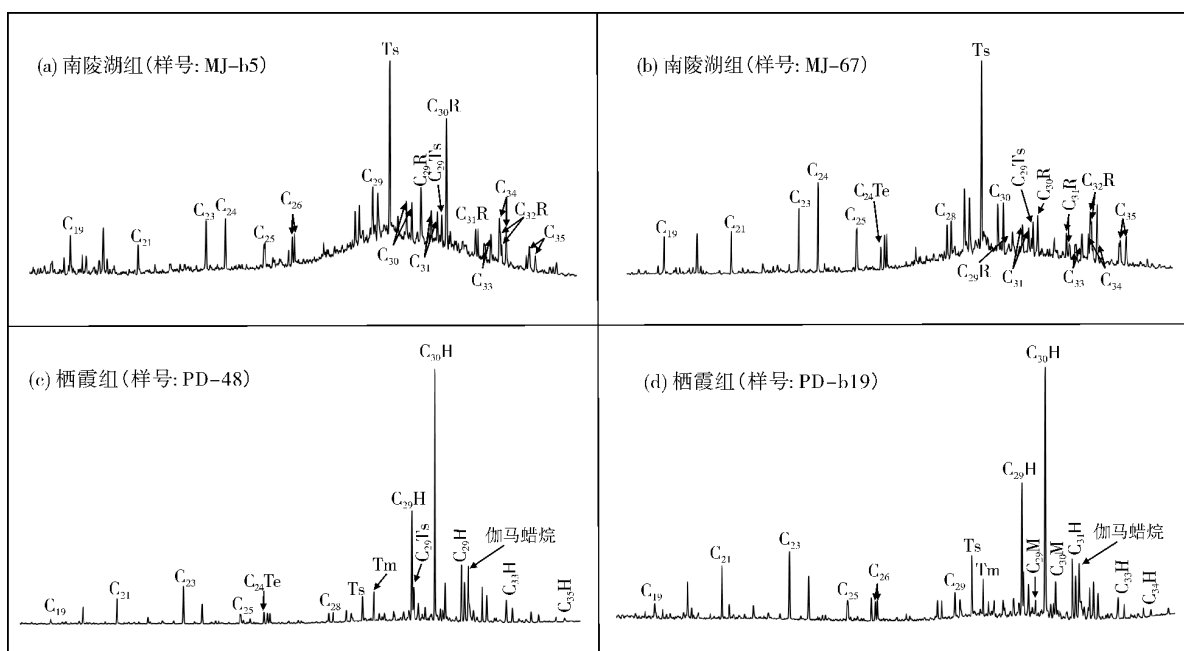


图4 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩饱和烃萜烷系列(m/z 191)分布图
C₁₉~C₃₅为三环萜烷; C₂₄Te为C₂₄四环萜烷; C₂₉R~C₃₂R为17 α (H)重排藿烷; Tm、C₂₉H~C₃₄H为正常藿烷;
C₂₉M~C₃₀M为莫烷; Ts、C₂₆Ts为18 α (H)新藿烷

研究发现,南陵湖组石灰岩中高丰度的长链三环萜烷系列、高丰度的重排藿烷系列与相对较低丰度的C₂₄四环萜烷伴生(图4,图5),这一现象与其形成环境以及有机质来源有关。研究表明,三环萜烷系列,尤其是其中的长链三环萜烷,一般指示了低等生物藻类的贡献^[13]。研究区南陵湖组石灰岩样品高丰度长链三环萜烷系列的存在表明,藻类等微生物可

能是其主要有机质来源。而高丰度的C₂₄四环萜烷一般认为与陆源有机质贡献及碳酸盐岩环境有关^[10]。与南陵湖组石灰岩相比,栖霞组石灰岩中具有较高的C₂₄四环萜烷/C₂₆三环萜烷值以及较低的C₂₄三环/C₂₃三环萜烷值(图6),这表明南陵湖组有机质中低等藻类贡献较大,而栖霞组沉积有机质明显受到陆源有机质的影响。该认识与栖霞组地层中丰富的植物化

石和数层煤线的特征相符,同时也表明栖霞组沉积期研究区频繁处于滨岸沼泽相等海陆过渡相的沉积环境,陆源供给相对充分。

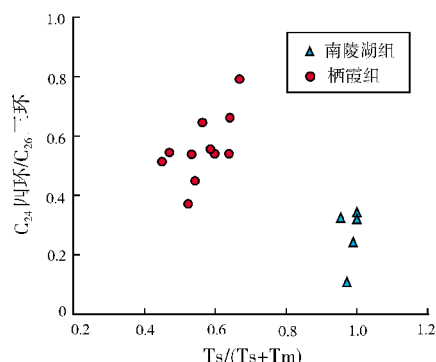


图5 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩 $Ts/(Ts+Tm)$ — C_{24} 四环/ C_{26} 三环相关图

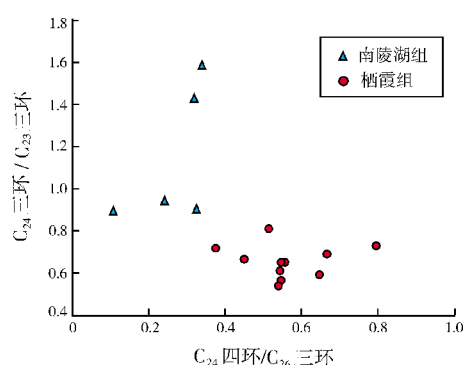


图6 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩 C_{24} 四环/ C_{26} 三环— C_{24} 三环/ C_{23} 三环相关图

2.3 藿烷系列

研究区南陵湖组和栖霞组石灰岩饱和烃中的藿烷系列也存在两种完全不同的分布模式:

南陵湖组石灰岩藿烷系列是以 $18\alpha(H)$ - C_{27} 新藿烷(Ts)为基峰,包括 $18(H)$ - C_{29} 新藿烷(C_{29} Ts)、 $17\alpha(H)$ - $21\beta(H)$ - C_{29} 降藿烷以及 $17\alpha(H)$ - C_{29-32} 重排藿烷的特殊分布模式。正常的藿烷一般仅检测到 C_{29} 降藿烷,且丰度较低,伽马蜡烷丰度极低。这种高丰度重排藿烷并伴随完整的长链三环萜烷系列的分布模式非常少见(图4a、4b)。

栖霞组石灰岩藿烷系列分布模式是以 $17\alpha(H)$ - $21\beta(H)$ - C_{30} 藿烷为基峰,包括成分为 C_{27} 、 C_{30} — C_{35} 藿烷、 C_{30} 莫烷、 C_{29} 重排藿烷和重排莫烷以及Ts、 C_{29} Ts的常规分布模式。同时检测到一定丰度的伽马蜡烷(图4c、4d)。

对于南陵湖组石灰岩样品中这种高丰度重排藿烷的成因,现阶段还不十分清楚。Moldowan等^[14]认为,Ts系列的前身物可能为里白烯和里白醇,而不是 C_{35} 细菌藿烷多醇,即新藿烷和重排藿烷系列的前身物可能不同。朱杨明等^[15]在研究川中龙场油田侏罗系湖相原油时,曾发现有类似的异常高丰度的以 $17\alpha(H)$ 重排藿烷为主峰的分布模式,并认为其与偏氧化性且富含黏土的沉积环境有密切关系。赵孟军等^[16]对塔里木盆地原油的重排藿烷的研究表明, $17\alpha(H)$ 重排藿烷可能与细菌类先母质有关,在氧化—亚氧化沉积环境和酸性介质、黏土矿物催化作用下易于形成。张文正等^[17]对鄂尔多斯盆地延长组烃源岩中 $17\alpha(H)$ 重排藿烷的研究发现,亚氧化的环境、高含量的黏土矿物和有机质的分散状赋存形式更有利于 $17\alpha(H)$ - 15α 甲基- C_{30} 重排藿烷的形成。刘海钰等^[18]在研究松辽盆地梨树断陷下白垩统湖相烃源岩时,也发现了高丰度的 $17\alpha(H)$ 重排藿烷与长链的三环萜烷伴生的现象,认为可能与咸化环境下某些特殊藻类的贡献有关。本文结合研究区南陵湖组沉积环境分析认为:其高丰度重排藿烷与长链三环萜烷的分布模式可能与其偏弱氧化的沉积环境及该环境中咸水条件下某些特殊藻类的贡献有关。

2.4 甾烷系列

甾烷系列化合物主要来源于构成生物细胞壁的甾醇类物质^[10]。南陵湖组和栖霞组石灰岩样品中,甾烷类生物标志物包括 C_{21} ~ C_{22} 甾烷系列、 C_{27} ~ C_{29} 规则甾烷系列和 C_{27} 、 C_{29} 的重排甾烷系列(图7)。就整体而言,南陵湖组样品的重排甾烷含量相对较高,5个样品 C_{27} 重排/ C_{27} 规则甾烷均值为0.81(栖霞组该参数的平均值为0.34)(表3),其中个别样品以 C_{27} 重排甾烷为甾烷系列主峰(图7a)。研究表明,高含量的重排甾烷一般与黏土中酸性物质的催化作用有关,碳酸盐岩中高的重排甾烷含量较少见;也有研究者认为高的Eh值沉积物易形成重排甾烷,但其具体形成机理还不十分清楚^[10]。南陵湖组石灰岩抽提物饱和烃中相对高丰度的重排藿烷系列,以及芳烃组分中相对高丰度的氧芴系列,均表明其沉积环境可能是一种高能量偏氧化性环境,由此推测南陵湖组石灰岩高含量的重排甾烷可能主要与偏氧化性的沉积环境有关。这种环境对于有机质的保存不利,其沉积有机质往往是部分被氧化改造的有机质^[19]。

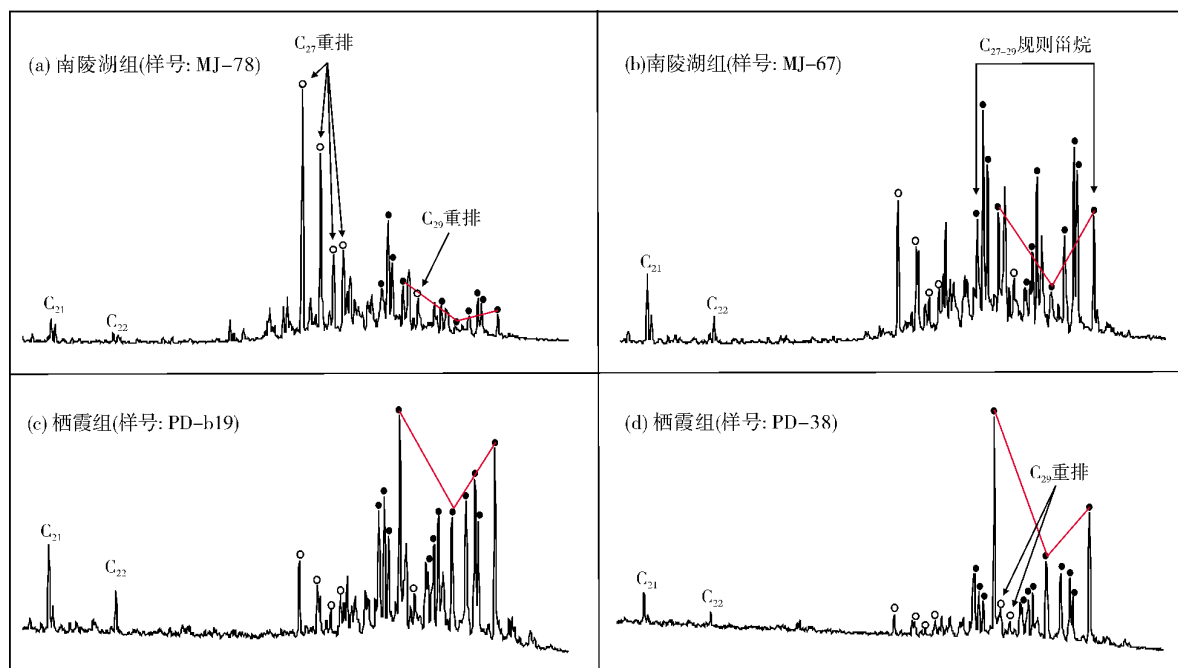
图 7 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩甾烷系列 (m/z 217) 分布图

表 3 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩甾烷、萜烷生物标志物参数统计表

层位	样号	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}
南陵湖组	MJ-78	0.97	3.01	0.55	0.62	1.48	1.77	3.66	0.96	0.32	0.90
	ML-67	2.67	5.57	0.55	0.58	0.36	1.19	2.76	1.00	0.32	1.43
	MJ-65	2.58	5.13	0.54	0.59	0.39	1.23	3.36	1.00	0.34	1.59
	MJ-b7	3.42	1.72	0.58	0.63	1.02	1.18	5.37	0.97	0.11	0.90
	MJ-b5	1.62	1.20	0.59	0.61	0.81	1.30	3.90	0.99	0.24	0.94
	平均值	2.25	3.33	0.56	0.61	0.81	1.33	3.81	0.98	0.27	1.15
栖霞组	PD-48	0.24	0.51	0.49	0.40	0.16	0.64	1.78	0.47	0.54	0.56
	PD-46	0.64	0.58	0.47	0.42	0.33	1.06	6.92	0.59	0.55	0.65
	PD-38	0.50	0.80	0.39	0.33	0.18	1.55	2.63	0.54	0.45	0.66
	PD-28	0.34	0.44	0.46	0.39	0.22	0.68	2.58	0.53	0.54	0.54
	PD-6	0.42	0.51	0.46	0.42	0.30	0.60	3.82	0.45	0.51	0.81
	PD-4	0.51	0.73	0.50	0.48	0.38	0.75	2.23	0.64	0.66	0.69
	PD-b32	0.57	1.06	0.49	0.46	0.91	1.15	2.42	0.67	0.79	0.73
	PD-b29	0.51	0.65	0.46	0.39	0.32	0.98	2.16	0.52	0.37	0.72
	PD-b19	0.47	0.70	0.49	0.41	0.27	1.06	2.51	0.60	0.54	0.65
	PD-b6	0.58	0.79	0.49	0.43	0.31	1.24	2.53	0.56	0.65	0.59
	PD-b2	0.60	0.78	0.47	0.45	0.31	0.96	2.54	0.64	0.54	0.62
	平均值	0.49	0.69	0.47	0.42	0.34	0.97	2.92	0.56	0.56	0.66

注: K_1 为三环萜/藿烷; K_2 为甾烷/藿烷; K_3 为20S/(20S+20R)- $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉甾烷; K_4 为 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)-C₂₉甾烷; K_5 为C₂₇重排/C₂₇规则甾烷; K_6 为20R- $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₇/C₂₉甾烷; K_7 为孕甾烷/升孕甾烷; K_8 为Ts/(Ts+Tm); K_9 为C₂₄四环/C₂₆三环; K_{10} 为C₂₄三环/C₂₃三环

南陵湖组和栖霞组石灰岩样品的C₂₇~C₂₉规则甾烷中,绝大部分以C₂₇甾烷占优势,即整体上以水生藻类等低等生物来源为主。其中南陵湖组石灰岩中均以C₂₇甾烷占优势,其C₂₇/C₂₉20R- $\alpha\alpha\alpha$ -甾烷值均大于1;

而栖霞组石灰岩的部分样品,该值小于1,即C₂₉甾烷占优势(表3),表明陆源有机质对其有明显的影。20R- $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₇—C₂₈—C₂₉甾烷三角图(图8)同样表明,这两个层位石灰岩中的有机质组成存在明显的差别。

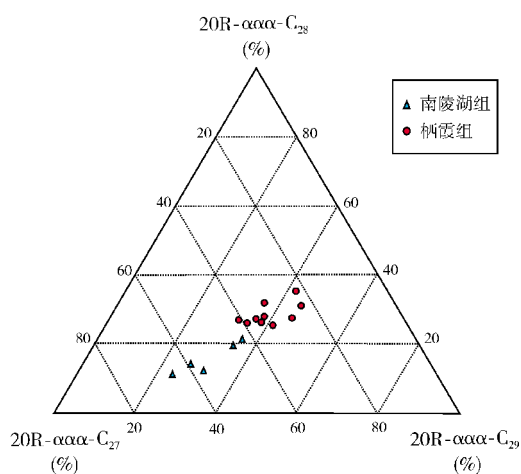


图8 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩
20R-ααα-C₂₇-C₂₈-C₂₉甾烷三角图

3 C₂₉甾烷成熟度参数“倒转”及其成因

20S/(20S+20R)-ααα-C₂₉甾烷和ββ/(ββ+αα)-C₂₉甾烷是应用最广泛的生物标志物成熟度参数。研究区栖霞组高成熟石灰岩20S/(20S+20R)-ααα-C₂₉甾烷和ββ/(ββ+αα)-C₂₉甾烷的平均值(0.47和0.42)明显低于其平衡值(分别为0.52~0.55和0.67~0.71),也低于成熟阶段的南陵湖组石灰岩样品的值(图9,表3),栖霞组石灰岩样品这两个参数存在明显的“倒转”,这是一个值得研究的现象。

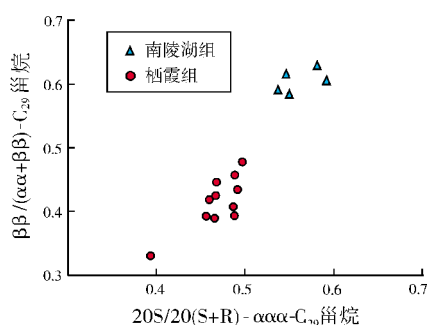


图9 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩甾烷相关图

陈世加等^[20]在研究四川盆地上三叠统香溪群、侏罗系沙溪庙组和大庆油田昌德地区的侏罗系含气砂岩储层沥青时发现,高成熟的储层沥青,其20S/(20S+20R)-ααα-C₂₉甾烷和ββ/(ββ+αα)-C₂₉甾烷的值明显低于平衡值,也低于该地区成熟度较低的源岩和储层沥青的值,存在“倒转”现象。Strachan等^[21]在研究澳大利亚卡那封盆地侏罗系页岩时发现,

20S/(20S+20R)-ααα-C₂₉甾烷值在镜质体反射率(R₀)值小于1.12%时,是随成熟度增加而增加的,但在R₀值大于1.12%时,该值随成熟度增加反而减小。Peters等^[22]通过页岩加水热解实验,也证实了C₂₉甾烷成熟度参数在高成熟、过成熟阶段存在“倒转”的现象。

由上述分析表明,研究区栖霞组石灰岩整体处于高成熟阶段,而南陵湖组石灰岩整体处于成熟阶段。用这两个参数分别与T_{max}参数作相关图(图10),发现它们均存在明显的负相关性,这表明高的热演化程度是造成研究区栖霞组石灰岩样品20S/(20S+20R)-ααα-C₂₉甾烷和ββ/(ββ+αα)-C₂₉甾烷参数“倒转”的主要原因。其成因可能是在高热演化阶段各异构体之间的热稳定性不同,例如高成熟阶段20R构型被优先破坏就可以导致20S/(20S+20R)-参数值的增大。同时,已有研究也发现,碳酸盐和(或)磷酸盐可能在高成熟阶段甾烷分子异构化方面扮演重要角色^[22]。

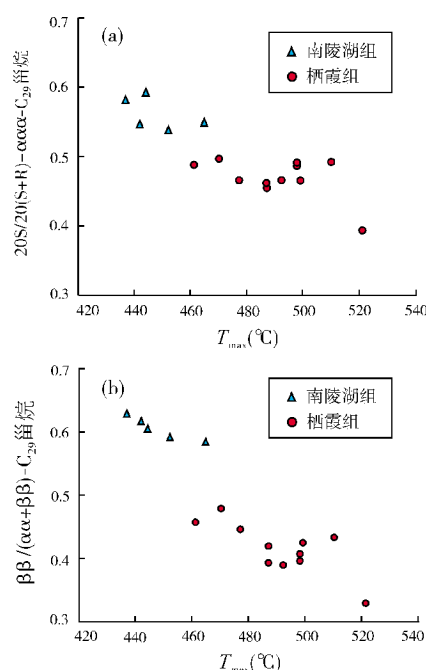


图10 巢湖地区南陵湖组和栖霞组石灰岩甾烷与T_{max}相关图

4 结 论

(1)研究区下二叠统栖霞组沉积期较下三叠统南陵湖组沉积期水体能量低,栖霞组明显受陆源物质的影响。南陵湖组和栖霞组石灰岩TOC平均值分别为0.32%和0.39%;有机质类型都为I型;南陵湖组整体处于成熟热演化阶段,栖霞组整体处于高成熟热演化阶段,两者都有一定的生烃潜力。

(2)南陵湖组石灰岩饱和烃以高丰度的长链三环萜烷和重排藿烷、重排甾烷及极低丰度的正常藿烷系列为特征,三环萜烷和四环萜烷系列烷分布模式比较特殊,而栖霞组石灰岩以 C_{30} 藿烷为常规分布模式,表明南陵湖组可能形成于偏弱氧化的沉积环境,其沉积有机质可能与该环境中某些特殊藻类的贡献有关。

(3)栖霞组高成熟石灰岩的饱和烃 $20S/(20S+20R)-\alpha\alpha\alpha-C_{29}$ 甾烷和 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)-C_{29}$ 甾烷值存在明显的“倒转”现象。这两个指标与 T_{max} 值呈明显的负相关关系,在高成熟阶段这两个参数随成熟度的增加而出现热稳定性的差异,可能是“倒转”发生的主要原因。

参考文献

- [1] 童金南,赵来明,左景勋,等. 安徽巢湖地区下三叠统综合层序[J]. 地球科学 中国地质大学学报, 2005, 30(1): 40-46.
- [2] 童金南, Zakharov Y D, 吴顺宝. 安徽巢湖地区早三叠世菊石序列[J]. 古生物学报, 2004, 43(2): 192-204.
- [3] 殷鸿福, 童金南. 关于中国的海相三叠系建阶及下三叠统分界线[J]. 地球科学 中国地质大学学报, 2002, 27(5): 490-497.
- [4] 安徽省地质局区域地质调查队. 安徽地层志: 二叠系分册[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1983.
- [5] 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的生成[M]. 北京: 石油工业出版社, 2004.
- [6] 陈安定. 海相“有效烃源岩”定义及丰度下限问题讨论[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 23-25.
- [7] 宋焕新, 肖天君, 文志刚, 等. 皖南巢县马家山地区油苗地球化学特征及油源[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(5): 557-561.
- [8] 宋焕新, 文志刚, 唐友军, 等. 南陵—无为地区下二叠统栖霞组烃源岩评价与标定[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(3): 334-337.
- [9] 曾艳涛, 文志刚, 宋焕新. 南陵—无为地区下三叠统海相烃源岩评价与标定[J]. 海相油气地质, 2006, 11(4): 34-38.
- [10] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide[M]. London: Cambridge University Press, 2005.
- [11] 包建平, 王铁冠, 王金渝, 等. 下扬子地区海相中、古生界有机地球化学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996.
- [12] 侯读杰, 冯子辉. 油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.
- [13] Mackenzie A S. Application of biomarkers in petroleum geochemistry[C]//Wehe D. Advances of petroleum geochemistry. London: Academic Press, 1987.
- [14] 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: 3333-3353.
- [15] 朱杨明, 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.
- [16] 赵孟军, 张水昌. $17\alpha(H)$ -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.
- [17] 张文正, 杨华, 侯林慧, 等. 鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩 $17\alpha(H)$ -重排藿烷的分布及其地质意义[J]. 中国科学: D 辑, 2009, 39(10): 1438-1445.
- [18] 刘海钰, 张敏. 梨树断陷下白垩统湖相烃源岩异常高丰度 $17\alpha(H)$ -重排藿烷的成因探讨[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(7): 29-33.
- [19] 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等. 中国海相烃源岩发育控制因素[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 39-48.
- [20] 陈世加, 王廷栋, 黄清德, 等. C_{29} 甾烷成熟度参数指标“倒转”及其地质意义[J]. 天然气地球科学, 1997, 8(1): 28-30.
- [21] Strachan M G, Alexander R, Subroto E A, etc. Constraints upon the use of 24-ethylcholestane diastereomer ratios as indicator of the maturity of petroleum[J]. Org Geochem, 1989, 14(4): 423-432.
- [22] Peters K E, Moldowan J M, Sundararaman P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Montereyphosphatic and siliceous members[J]. Org Geochem, 1990, 15(3): 249-265.

编辑: 赵国宪

Characteristics of Biomarkers and Hydrocarbon Potential in Lower Permian Qixia and Lower Triassic Nanlinghu Limestone: Cases from Pingdingshan and Majiashan Outcrops in Chaohu, Anhui

Song Huanxin, Wen Zhigang, Bao Jianping

Abstract: It is known that the classical and well-outcropping Lower Permian Qixia limestone and Lower Triassic Nanlinghu limestone develop at Pingdingshan and Majiashan outcrops in Chaohu, Anhui province, between which the Pingdingshan outcrop is the first-choice one of the Lower Triassic Induan-Olenekian boundary of GSSP in China. The outcrop samples were adopted from these outcrops for analyzing biomarkers in saturated hydrocarbon. The analysis result indicates that both the dark Qixia and Nanlinghu limestones are of effective source rock with a certain hydrocarbon generation potential. The Nanlinghu limestone is characterized by high abundance of long-chain tricyclic terpane, rearranged hopane and diasterane in saturation hydrocarbon, which implies an environment of weak-prone oxidation during sedimentation. Owing to the influence of low-energy terrigenous sediments, the Qixia limestone is characteristic of terpane series in a normal distribution pattern, while the sterane shows an obviously lower maturity parameter than the balance value of it. It is suggested the reason why the Qixia limestone presents high thermal evolution just is the inversion of $20S/(20S+20R)-\alpha\alpha\alpha-C_{29}$ sterane and $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)-C_{29}$ sterane values.

Key words: Lower Permian; Lower Triassic; Limestone; Source rock; Biomarker; Saturated hydrocarbon; Southern Anhui

Song Huanxin: Lecturer, Doctoral candidate. Add: Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Te-1 Daxue Rd., Wuhan, Hubei, 430100, China