科学通报 2013 年 第 58 卷 第 33 期: 3450 ~ 3457
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

麻江奥陶系古油藏中的硫酸盐热化学还原反应: 来自分子标志物的证据

王广利[①②*], 李宁熙[①②], 高波[③], 李贤庆[④], 师生宝[①②], 王铁冠[①②]

① 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;
② 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;
③ 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083;
④ 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083
* 联系人, E-mail: sydxwgl@aliyun.com

2012-12-10 收稿, 2013-03-25 接受, 2013-09-13 网络版发表
国家油气重大专项(2008ZX05005-001-009HZ)、国家自然科学基金(41172126)、油气资源与探测国家重点实验室项目(PRP2010-01)、中国石油大学(北京)科研基金(LLYJ-2011-05)和中国石油大学(北京)基本科研业务费(KYJJ-2012-01-01)资助

摘要 贵州麻江大型古油藏主要储集层为志留系翁项群砂岩和奥陶系红花园组碳酸盐岩, 并以下寒武统牛蹄塘组($\in_{1n}$)泥岩为主力烃源层. 麻江地区古生界碳酸盐岩固体沥青等效镜质组反射率达 1.08%~1.82%, 具有较高的二苯并噻吩类含量和甲基二苯并噻吩/甲基菲比值(MDBT/MPH=0.71~1.38), 推测古油藏发生过硫酸盐热化学还原反应(TSR). 其中以坡脚寨红花园组 TSR 最为强烈, 不仅金刚烷类和二苯并噻吩类化合物极为丰富, 而且碳同位素明显较重(δ^{13}C=–28.4‰). 初步的分析表明, 高丰度的二苯并噻吩类可能是联苯类化合物与 TSR 过程中形成的还原态硫作用的结果.

关键词
固体沥青
金刚烷
二苯并噻吩类
全二维气相色谱/飞行时间质谱
硫酸盐热化学还原反应
成熟度

我国南方扬子地区海相沉积发育, 油苗和沥青众多, 它们是认识盆地热演化历史和地质历史时期烃类聚集和散失的"窗口". 沥青, 或称为固体沥青, 是油气藏在自身温度压力改变或者受到外部生物和无机作用后发生调整和改造的产物, 它们可以形成于石油从未成熟到过成熟演化的各个阶段[1]. 例如, 硫酸盐还原菌反应(BSR, 0~80℃)[2], 生物降解作用(≤80℃)[3], 热裂解作用(≥170℃)[4], 硫酸盐热化学还原反应(TSR, >100℃)[5~7]以及脱沥青质作用[8,9]等.

贵州东部地区历经多年勘探, 发现麻江大型古油藏和凯里残余油气藏. 本文旨在通过对本区沥青及油苗地球化学特征和成熟度的分析, 研究沥青的成因, 为认识海相油气的保存和破坏过程提供参考和依据.

1 地质背景

研究区位于扬子准地台黔南坳陷的东部, 处于黔中古隆起与雪峰隆起之间的三角部位, 古油藏分布于都匀、麻江、凯里、丹寨一带. 多年来的地质调查和分析研究表明, 下寒武统牛蹄塘组黑色泥岩是其主要的烃源层, 下奥陶统红花园组碳酸盐岩和中下志留统翁项群二、三段滨岸砂岩是本区主要的储层, 红花园组顶部与大湾组及翁项组四段是主要的盖层[10~13]. 古油藏形成和破坏均发生在加里东期[11], 来自流体包裹体的证据认为在印支期仍然存在油气的聚集过程, 直至燕山-喜马拉雅期受到破坏[14]. 除

引用格式: 王广利, 李宁熙, 高波, 等. 麻江奥陶系古油藏中的硫酸盐热化学还原反应: 来自分子标志物的证据. 科学通报, 2013, 58: 3450–3457
英文版见: Wang G L, Li N X, Gao B, et al. Thermochemical sulfate reduction in fossil Ordovician deposits of the Majiang area: Evidence from a molecular-marker investigation. Chin Sci Bull, 2013, 58: 3588–3594, doi: 10.1007/s11434-013-5843-x

此之外, 在二叠系也发现了沥青和油苗, 它们与下二叠统栖霞组烃源岩有关[12].

2 样品与分析方法

本次研究在麻江和凯里地区共采集 10 件沥青样品, 4 件油苗样品. 沥青样品粉碎后进行索氏抽提, 将抽提物和油样一同进行组分分离, 获得饱和烃、芳烃、非烃和沥青质, 测定它们的碳同位素. 饱和烃和芳烃进行气相色谱分析和气相色谱/质谱定量分析(GC/MS), 饱和烃定量内标包括 *n*-$C_{24}D_{50}$, d_4-24-乙基, 5α(H), 14α(H), 17α(H)-胆甾烷(20R)和 d_{16}-氘代金刚烷, 芳烃定量内标为 d_8-二苯并噻吩. 此外, 对沥青样品 DY-B-1 的抽提物分离得到的全烃组分(包括饱和烃和芳烃)进行了全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC/TOFMS)分析.

GC/MS 分析运用 Agilent 6890 气相色谱/5975i 质谱. 饱和烃和芳烃分析均采用 HP5 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为氦气, 流量 1 mL min^{-1}, 进样口温度 300℃, 不分流进样. 饱和烃升温程序: 起始温度 50℃(1 min), 以 20℃ min^{-1} 升至 120℃(1 min), 以 3℃ min^{-1} 升至 310℃(20 min); 芳烃升温程序: 起始温度 80℃(1 min), 以 3℃ min^{-1} 升至 310℃(18 min). 质谱 EI 源, 70 eV, 全扫描/多离子(SCAN/SIM)同时采集.

GC×GC/TOFMS 分析运用 Agilent 7890A 气相色谱/Pegasus 4D 飞行时间质谱. 一维柱采用 HP5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序: 起始温度 80℃(1 min), 以 10℃ min^{-1} 升至 120℃(1 min), 以 2℃ min^{-1} 升至 315℃(20 min); 二维柱采用 BPX50 色谱柱(2 m × 0.1 mm × 0.1 μm), 升温程序: 起始温度 90℃(1 min), 以 10℃ min^{-1} 升至 130℃(1 min), 以 2℃ min^{-1} 升至 325℃(20 min). 载气为氦气, 流量 1.5 mL min^{-1}. 进样口温度 300℃, 分流比 10∶1. 调制器温度较一维柱温高 30℃, 调制周期为 8 s.

3 结果与讨论

3.1 沥青和油苗样品的原生性与来源

本次研究采集的均为地表露头样品, 需要分析它们是否受到来自年轻沉积物烃类的浸染. 有 3 件样品氯仿沥青“A”含量很低, 包括 DY-B-2, LS-B-4 和 MJ-B-4, 氯仿沥青“A”含量仅为 9~84 ppm(1 ppm= 1 μg g^{-1}, 下同), 其余样品的氯仿沥青“A”含量为 103~542 ppm(表 1). 近年来的研究表明, 当油气中的生物标志物随着热演化程度增加发生裂解时, 金刚烷的浓度增大. 金刚烷可由生物先质在 Lewis 酸催化下生成[15], 也可以经其他烃类在高温下经自由基反应形成; 由于其热稳定性高于石油中的大多数化合物, 在镜质组反射率 R_o 达到 4%之前, 金刚烷的浓度是持续增加的[16]. 一般来说, 在低成熟阶段生物标志物的浓度很高而金刚烷浓度较低, 随着热力作用的增强, 生物标志物浓度逐渐降低, 而金刚烷的浓度却在持续增加[17]. 以图 1 为例, 当 C_{29}ααα, 20R 甾烷浓度高而金刚烷浓度低时, 抽提物或油苗具有较低的成熟度(图 1A 区); 当 C_{29}ααα, 20R 甾烷浓度低而金刚烷浓度高时, 抽提物或油苗具有较高的成熟度(图 1B 区). M 区却同时具有较高的 C_{29}ααα, 20R 甾烷浓度和较高的金刚烷浓度, 这与甾烷和金刚烷的热演化规律不符, 意味着不同成熟度的油气发生了混合或者油气受到运移烃的浸染. 样品 LS-B-4 和 MJ-B-4 落在 M 区, 可能受到浸染, 因此后续的研究没有使用这些数据. 其余沥青和油苗样品落在 B 区, C_{29}ααα, 20R 甾烷浓度为 1.1~59 ppm, 金刚烷浓度为 36~282 ppm, 表明它们具有较高的成熟度且未有低成熟烃类的混入或浸染. 然而, 有 2 件来自都匀市坝固镇坡脚寨的固体沥青样品, 十分值得关注. 它们均以碳酸盐岩为储层, 一件是上泥盆统的沥青 DY-B-3, 其生物标志物和金刚烷浓度都很低, 分别为 0.74 和 1.5 ppm;

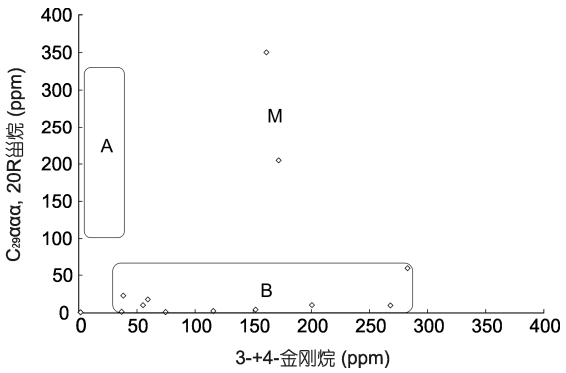

图 1 沥青抽提物和油苗中 C_{29}ααα, 20R 甾烷浓度与 3-+4-甲基双金刚烷浓度关系

样品 DY-B-1 未在图中示出, 其 3-+4-甲基双金刚烷浓度为 4240 ppm, C_{29}ααα, 20R 甾烷浓度为 4.8 ppm; 图中 A 区代表低成熟样品, B 区代表高成熟样品, M 区表示不同成熟度油气混合区域; 菱形方块表示沥青或油苗样品

表 1　样品的基本地质和地球化学特征

样品编号	采样地点	岩性	层位	TOC (%)	BR_o (%)	VR_o (%)	"A" (ppm)	饱和烃[a)]	"A"或油苗[a)]	芳烃[a)]	非烃[a)]	沥青质[a)]	R_c (%)	MDR'	MDBT 含量 (μg g^{-1} 抽提物或油)	MDBT/MPH
H47	虎 47 井	轻质原油	O_1d					−32.4	−32.5	−31.8	−31.6	−32.0	0.72	0.86	0.0079	0.65
PH-1	旁海	含油生物灰岩	$S_{1\text{-}2}w$		0.79	0.89		−32.1	−32.1	−31.8	−32.1	−31.9	0.60	0.69	0.0017	0.50
DY-B-1	坝固镇坡脚寨	含沥青灰岩	O_1h	39.71	2.15	1.82	193	−29.5	−28.4	−27.4	−28.7	−28.6	1.52	0.93	4.32	1.38
DY-B-2[b)]	坝固镇坡脚寨	含沥青砂岩	$S_{1\text{-}2}w$	0.74	1.74	1.54	84	−28.8	−28.9	−28.8	−29.0	−29.1	2.71	0.92	0.066	0.37
DY-B-3	坝固镇坡脚寨	含沥青灰岩	D_3	2.56	1.07	1.08	542		−33.5	−32.8	−32.8	−33.7	1.02	0.96	0.33	0.75
LS-O-1	炉山镇	含油灰岩	O_1h					−31.9	−31.5	−31.1	−31.2	−31.0	1.15	0.91	0.041	0.54
LS-O-2	炉山镇	含油灰岩	P_1					−28.5	−28.1	−28.3	−28.6	−28.6	0.85	0.62	0.74	2.73
LS-B-1	炉山镇	含沥青灰岩	O_1h	0.08	0.87	0.94	103	−31.6	−31.2	−30.9	−30.4	−30.8	1.14	0.91	0.058	0.50
LS-B-2	炉山镇	含沥青灰岩	P_1	1.24	0.78	0.88	214	−28.0	−28.4	−28.6	−28.2	−28.5	0.73	0.66	4.70	3.75
LS-B-3	万潮镇	含沥青砾岩	$S_{1\text{-}2}w$	0.50	0.73	0.85	181	−32.0	−32.0	−31.5	−31.7	−32.1	0.79	0.83	0.14	0.33
LS-B-4[b)]	万潮镇	含沥青砂岩	$S_{1\text{-}2}w$	0.013	0.77	0.88	9	−29.8	−29.3	−28.9	−28.6	−28.7	0.59	0.73	0.062	0.30
MJ-B-1	麻江县城西南	含沥青灰岩	P_2w	0.87	0.88	0.95	123	−27.5	−28.6	−28.4	−28.4	−28.9	1.11	0.96	5.33	3.43
MJ-B-3	麻江县城西南	含沥青灰岩	O_1h	0.61	1.74	1.54	256	−31.1	−31.2	−30.3	−30.6	−30.8	1.66	0.99	0.27	0.71
MJ-B-4[b)]	麻江县下司镇	含沥青云岩	$\in_1q$	0.53	2.51	2.07	9	−28.4	−26.3	−28.1	−25.5	−27.5	2.67	0.92	0.17	0.22

a) 碳同位素值(‰); b) 可能有可溶烃类浸染; BR_o(%), 实测沥青反射率; VR_o(%), 等效镜质组反射率 VR_o=0.688BR_o+0.346; R_c(%), 根据甲基菲指数 MPI1 计算的镜质组反射率, 当菲/甲基菲(PH/MPH)<1 时, R_c=0.6MPI1+0.4; 当 PH/MPH>1 时, R_c=−0.55*MPI1*+3; 其中 MPI1=1.5(3-MPH+2-MPH)/(PH+9-MPH+1-MPH); MDR'=4-/(1-+4-)MDBT; MDBT/MPH=∑甲基二苯并噻吩/∑甲基菲

另一件是下奥陶统的沥青 DY-B-1, 其金刚烷浓度高达 4240 ppm, 比其他样品高出 1~2 个数量级.

从碳同位素分布上看, 除了受到浸染的 2 件沥青样品 MJ-B-4 和 LS-B-4, 其余沥青和油苗样品可以分为 2 类(表 1). 第一类碳同位素值轻, 大多小于–30‰, 以奥陶系、志留系以及泥盆系为储层; 第二类碳同位素值较重, 分布在–28‰附近, 是采自二叠系的沥青和油苗. 依据碳同位素变化与地质时代之间的关系[18], 以及前人在本区所作的大量工作[10~13,19,20], 第一类沥青和油苗源自下寒武统牛蹄塘组优质烃源岩, 而第二类沥青和油苗源自下二叠统烃源岩. 然而, 采自坡脚寨奥陶系红花园组的沥青 DY-B-1, 其碳同位素较重, 反映出其特殊的成因.

在来源于下寒武统烃源岩的油气和沥青中, 并不含奥利烷、四环二萜等来源于各类陆源植物的生物标志物, 这进一步证实了这些沥青和油苗的原生性.

通过对扬子地区海相烃源岩的系统研究[19], 明确了海相烃源岩以泥岩为主, 碳酸盐岩烃源岩只出现在下二叠统栖霞组-茅口组. 麻江地区下寒武统牛蹄塘组高丰度烃源岩发育在剖面下部, 岩性为泥岩, 干酪根类型以Ⅱ型为主, 有机碳(TOC)含量高达 17%~22%; 向上随着含粉砂、含钙量增多, TOC 含量明显降低[19]. 可见, 麻江-凯里地区古生界产出的油苗和沥青源自牛蹄塘组泥岩, 而二叠系产出的沥青则是下二叠统碳酸盐岩烃源岩就近运移的结果. 二苯并噻吩/菲(DBT/PH)和甲基二苯并噻吩/甲基菲(MDBT/MPH)可以很好地区分来源于碳酸盐岩和泥岩的油气[21], 因此可以用来区分来源于牛蹄塘组泥岩和下二叠统碳酸盐岩烃源岩的沥青和油苗. 由于地表样品中菲优先损失而导致 DBT/PH 比值增大[22], 在这里我们使用参数 MDBT/MPH. 可以看到, 产自二叠系的沥青和油苗, 具有极高的二苯并噻吩类化合物, MDBT/ MPH 均大于 2, 为 2.73~3.75; 除了样品 DY-B-1 外, 其余源自下寒武统牛蹄塘组的沥青和油苗的 MDBT/ MPH 均小于 1. 还可以看到, 奥陶系红花园组碳酸盐岩沥青和油苗的 MDBT/MPH 较志留系砂岩要高一些(表 1).

3.2 沥青的成熟度及成因分析

由于有机质从未成熟到过成熟的整个演化过程均可以形成固体沥青, 因此对沥青成熟度的分析有助于认识其成因. 从反射率测试的结果来看(表 1), 凯里地区下古生界沥青的等效镜质组反射率 VR_o 为 0.85%~0.94%, 目前尚处于生油窗内; 而麻江地区下古生界沥青的等效镜质组反射率 VR_o 达到 1.08%~2.07%, 已经接近或处于高-过成熟阶段. 根据甲基菲指数计算的反射率 R_c, 凯里地区下古生界沥青为 0.60%~1.15%, 麻江地区下古生界沥青为 1.02%~2.67%.

二苯并噻吩类化合物常被用作评价有机质的成熟度, 如来自甲基二苯并噻吩类(MDBT)的参数 MDR(MDR=4-/1-MDBT)或 MDR'[MDR'=4-/(1-+4-)MDBT]. 其理论依据是随着热力作用的增强, 不稳定的异构体 1-甲基二苯并噻吩(1-MDBT)逐渐向更为稳定的异构体 4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)转化[23]. 这类参数的变化对于Ⅱ型和Ⅲ型干酪根而言是一致的: 未成熟阶段 MDR<1, MDR'<0.5; 成熟阶段(镜质组反射率 R_m, 0.5%~1.1%)MDR 逐渐增大, 在 R_m 为 1.1%时 MDR 为 9, MDR'为 0.9; 当 R_m 为 1.2%时, MDR 为 19, MDR'为 0.95; 进入高成熟阶段后(1.2%~1.76%), MDR 继续增加, 在 R_m 为 1.76%时 MDR 达到 31, 此时 MDR'为 0.97[24,25]. 也就是说, 在 R_m=1.2%时, MDR'已经基本达到平衡. 或者说, R_m 进入 1.2%后, 1-MDBT 已经有 95%以上的转化率, 1-MDBT 向 4-MDBT 的转化已经进行的较为彻底, MDR'接近其平衡点. 对比来源于固体沥青的等效镜质组反射率 VR_o 与来源于可溶烃的分子成熟度参数 R_c 和 MDR'(表 1), 发现它们所表征的成熟演化阶段基本一致, 说明所测得的数据是可信的.

由于麻江地区奥陶系沥青较高的成熟度, 可以排除 BSR 对沥青形成的贡献; 而且烃类化合物没有遭受生物降解的迹象, 可以排除生物降解的发生. 在较高的温度下, 热裂解作用、硫酸盐热化学还原反应以及气侵造成的脱沥青质作用是本区沥青形成的可能因素, 并且在油气藏的保存和破坏过程中起着重要作用.

3.3 硫酸盐热化学还原反应发生的分子标志物证据

TSR 反应是指油气藏的烃类化合物在高温下被储层中的硫酸盐氧化的过程[26], 产物包括 H_2S、有机含硫化合物(OSCs)或噻吩硫[27~32]. 国内外许多天然气藏或油气藏均被认为是 TSR 的结果[7,33,34]. TSR 需要围岩矿物提供硫酸盐, 通常在海相碳酸盐岩储层中发生, 而且在较高的温度下才能进行, 最近的研究结果认为是 127~140℃[35]. 从表 1 可以看到, 麻江

背斜奥陶系沥青 DY-B-1 和 MJ-B-3 以及泥盆系沥青 DY-B-3 具有异常高的二苯并噻吩类化合物, 其 MDBT 含量为 0.27~4.32 μg g^{-1} 抽提物, MDBT/MPH 比值为 0.71~1.38, 远高于麻江志留系砂岩和凯里地区奥陶系碳酸盐岩产出的沥青和油苗(MDBT 浓度为 0.0017~0.14 μg g^{-1}, MDBT/MPH=0.33~0.65). Waldo 等人[36]研究表明富含噻吩类化合物的高硫原油来源于海相碳酸盐岩烃源岩[36], 或者灰岩、泥质碳酸盐岩或硅质/磷酸盐类烃源岩有关[21]. 这样的分布在盐湖相碳酸盐岩烃源岩中也有发现[37,38]. 虽然有机质丰度高, 生烃潜力巨大, 但下寒武统牛蹄塘组泥岩本身不能生成和提供大量的二苯并噻吩类化合物, 其他来源于牛蹄塘组的油苗和沥青中也未发现如此高丰度的二苯并噻吩类化合物. 由于构造和沉积演化的不同, 麻江地区与凯里地区热演化程度存在明显差异, 前者成熟度高, 而后者成熟度低. 仅是油苗或沥青成熟度的差别, 不会引起 MDBT/MPH 比值产生如此大的变化, 因为这个参数受成熟度的影响很小[39].

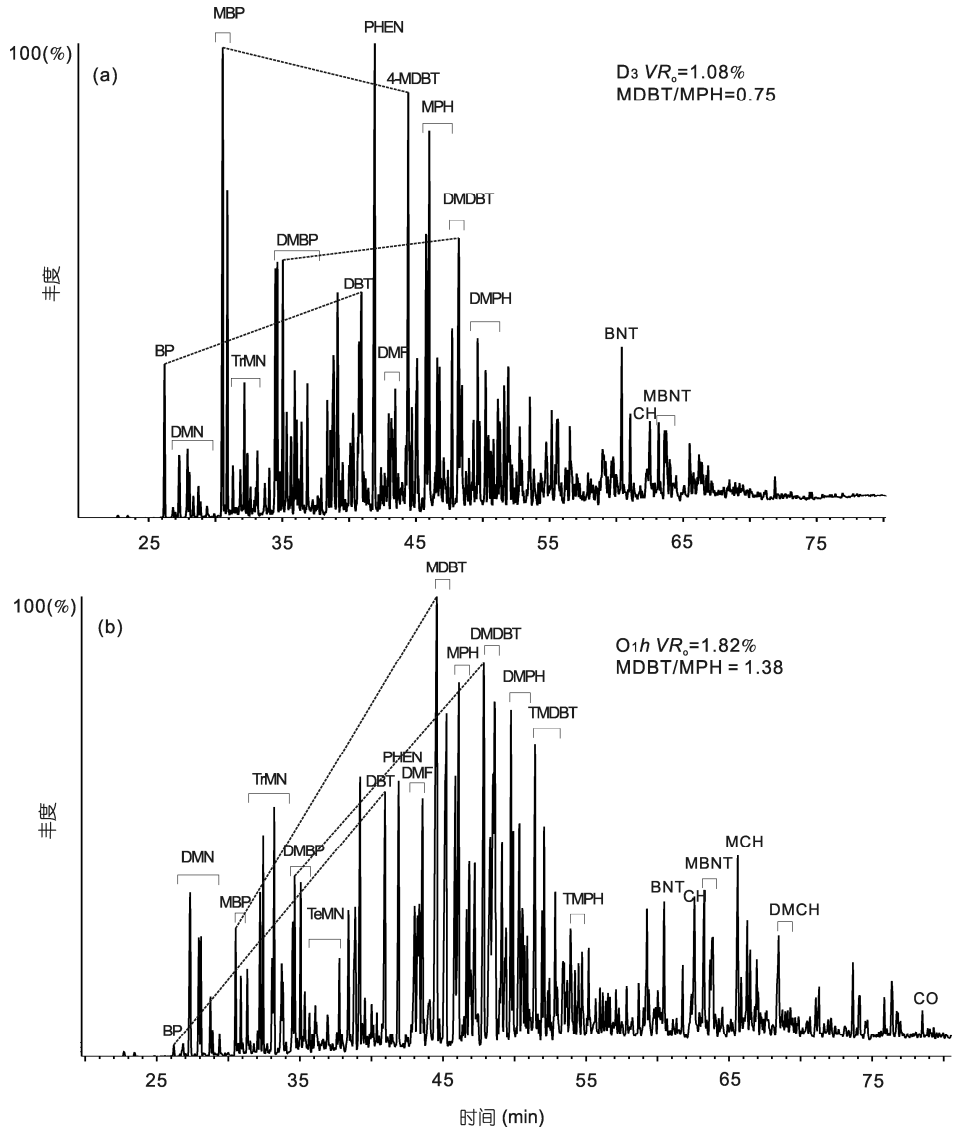

图 2 坡脚寨不同层位固体沥青抽提物中芳烃馏分 GC-MS 总离子流

(a) DY-B-3; (b) DY-B-1; BP, 联苯; MBP, 甲基联苯; DMBP, 二甲基联苯; DMN, 二甲基萘; TrMN, 三甲基萘; TeMN, 四甲基萘; PH, 菲; MPH, 甲基菲; DMPH, 二甲基菲; DBT, 二苯并噻吩; MDBT, 甲基二苯并噻吩; DMDBT, 二甲基二苯并噻吩; TMDBT, 三甲基二苯并噻吩; BNT, 苯并萘并噻吩; MBNT, 甲基苯并萘并噻吩

可见，丰富的二苯并噻吩类化合物与烃源岩及其沉积环境没有太大的关系，其含量变化与古油藏发生的次生蚀变作用有关. 由于热裂解作用只会导致有机含硫化合物降低[35]，而脱沥青质作用也不会使得含硫化合物富集，因此，推测麻江背斜奥陶系固体沥青中如此丰富的二苯并噻吩类化合物应是油气在碳酸盐岩储层中进行 TSR 的结果. 麻江志留系砂岩储层中由于缺少硫酸盐矿物因而不具备 TSR 发生的条件，而凯里地区奥陶系经历的最高古地温为 103℃[40]，古油藏虽处于碳酸盐岩储层却不能激发 TSR.

麻江背斜海相碳酸盐岩沥青虽然发生了 TSR，但由于古油藏温度的差别导致反应强度明显不同. DY-B-3 和 MJ-B-3 样品的等效镜质组反射率 VR_o 分别为 1.08%和 1.54%，其 TSR 相对较弱. MDBT 浓度为 0.27~0.33 μg g^{-1}，MDBT/MPH=0.71~0.75. 其中 DY-B-3 的 C_{29}ααα，20R 甾烷浓度和金刚烷浓度均极低，在 1 ppm 上下，沥青质含量接近 100%. 因此，除了经历过一定程度的 TSR 作用外，油藏还可能发生了气侵作用，从而形成如此纯的沥青. 这正如实验室中加入过量正己烷(或其他溶剂)来沉淀原油中的沥青质一样，虽然获得了较纯的沥青质，但并不改变原油的成分和碳同位素值. 此时沥青质中包含的生物标志物和金刚烷等已经很低.

然而，麻江背斜东翼坡脚寨奥陶系红花园组沥青等效镜质组反射率 VR_o 为 1.82%，经历的最高古温度约在 140~150℃之间[40]，已经达到并超过 TSR 开始的温度，其 TSR 最为强烈. 它具有丰富的金刚烷类化合物，如单金刚烷、双金刚烷、三金刚烷和四金刚烷，大量的二苯并噻吩类化合物(图 2(b))，MDBT 含量高达 4.32 μg g^{-1} 抽提物，且 MDBT/MPH>1(表 1). 除此之外，饱和烃碳同位素明显变重，抽提物碳同位素达−28.4‰，饱和烃碳同位素为−29.5‰，较未遭受

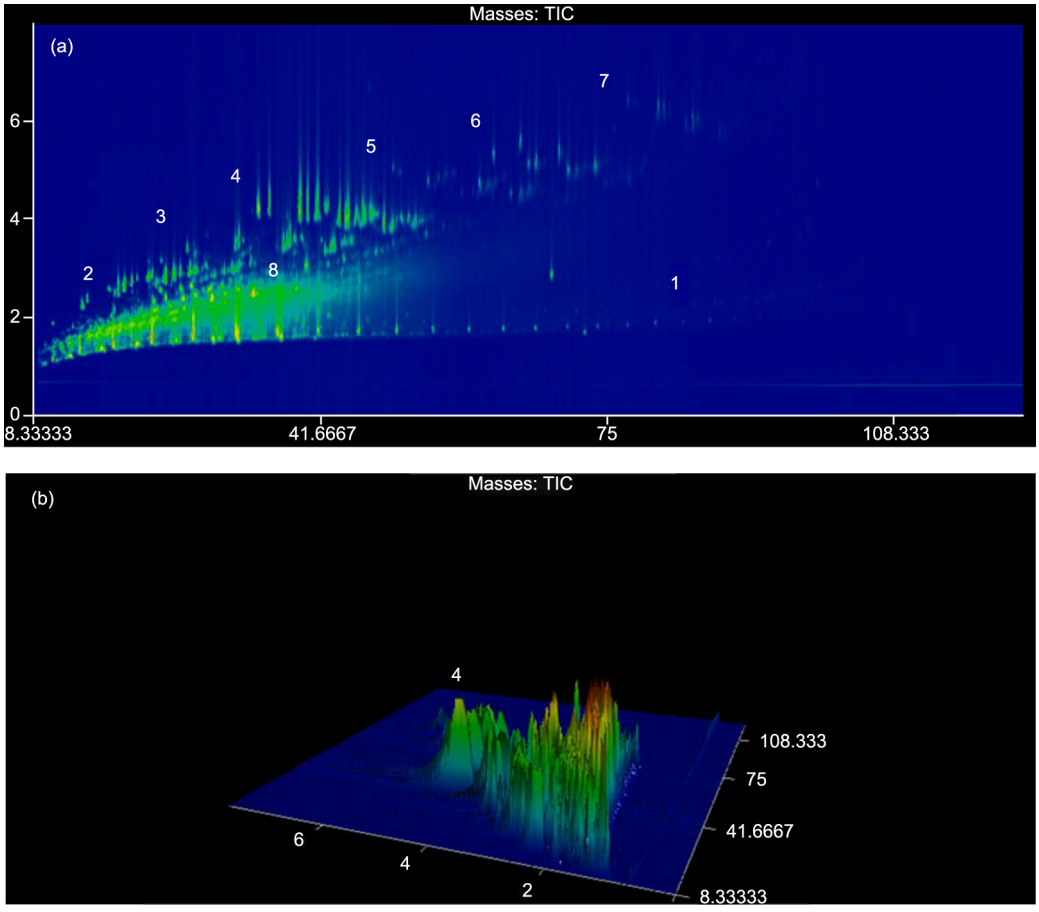

图 3　坡脚寨沥青 DY-B-1 全二维气相色谱/飞行时间质谱图

(a) 二维平面图; (b) 三维立体图; 1, 正构烷烃; 2, 萘系列; 3, 芴系列; 4, 二苯并噻吩和菲系列; 5 和 7 推测均为有机含硫化合物; 6, 苯并萘并噻吩系列; 8, 金刚烷系列

TSR 的样品十分富集 ^{13}C.

有报道用 GC×GC 指纹识别 TSR 是否发生. 在 Alberta 盆地上泥盆统 Nisku 油气藏中, 未经历 TSR 蚀变的原油二维谱图中, 主要包括正构烷烃、烷基环己烷和环戊烷、烷基苯以及少量苯并呋喃和萘等化合物; 而在经历过强烈 TSR 的原油二维谱图中, 占优势的化合物是苯并噻吩、二苯并噻吩等含硫的杂原子化合物[41]. 在 DY-B-1 全烃二维色谱图中, 二苯并噻吩类化合物是重要的化合物, 同时还出现苯并萘并噻吩类化合物以及其他类型的含硫化合物(图 3), 这支持 TSR 的存在.

一个很有意思的现象是, 在坡脚寨上泥盆统未经历明显TSR的沥青样品DY-B-3中发现了丰富的联苯类化合物, 而在下奥陶统红花园组经历强烈 TSR 的样品 DY-B-1 中检测到了高丰度的二苯并噻吩类化合物. 两件样品在联苯(BP)与二苯并噻吩(DBT)之间、甲基联苯(MBP)与甲基二苯并噻吩(MDBT)之间、二甲基联苯(DMBP)与二甲基二苯并噻吩(DMDBT)之间存在着此消彼长的对应关系(图 2(a), (b)). 似乎可以认为, 在 TSR 过程中, 伴随着 BP 向 DBT 转化, MBP 向 MDBT 转化, DMBP 向 DMDBT 转化. 也就是说, 处于还原态的活泼的硫可以与联苯类化合物反应, 转化形成二苯并噻吩类化合物. 这个过程已经在实验室条件下得到完成[42].

4 结论

在麻江坡脚寨地区红花园组碳酸盐岩储层沥青中含有大量的二苯并噻吩类化合物, 它们并非来源于海相碳酸盐岩烃源岩, 也不是 BSR 和生物降解的结果. 该样品的碳同位素较重, 含硫的杂原子化合物(如二苯并噻吩类、苯并萘并噻吩类等)和金刚烷类化合物丰富, 推测是在较高的温度下发生 TSR 的结果. 因此, TSR 存在于麻江奥陶系碳酸盐岩古油藏的保存和破坏过程中.

致谢 感谢中国石油化工股份有限公司金之钧、孙东胜、周棣康等教授和专家在野外调查和研究中给予的支持和帮助.

参考文献

1 Curiale J A. Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. Org Geochem, 1986, 10: 559–580
2 Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights. Sediment Geol, 2001, 140: 143–175
3 Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey: Englewood Cliffs Prentice-Hall, 1993
4 Huc A Y, Nederlof P, Debarre R, et al. Pyrobitumen occurrence and formation in a Cambro-Ordovician sandstone reservoir, Fahud Salt Basin, North Oman. Chem Geol, 2000, 168: 99–112
5 Worden R H, Smalley P C. H_2S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. Chem Geol, 1996, 133: 157–171
6 Cai C, Worden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. Chem Geol, 2003, 202: 39–57
7 Ma Y, Zhang S, Guo T, et al. Petroleum geology of the Puguang sour gas field in the Sichuan Basin, SW China. Mar Petrol Geol, 2008, 25: 357–370
8 Bailey N J L, Evans C R, Milner C W D. Applying petroleum geochemistry to search for oil: Examples from Western Canada basin. AAPG, 1974, 58: 2284–2294
9 Wilhelms A, Larter S R. Origin of tar mats in petroleum reservoirs. Part II: Formation mechanisms for tar mats. Mar Petrol Geol, 1994, 11: 442–456
10 韩世庆, 王守德, 胡惟元. 黔东麻江古油藏的发现及其石油地质意义. 石油与天然气地质, 1982, 3: 316–326
11 韩世庆, 王守德. 黔南东部下古生界石油生成及演变阶段的探讨. 石油试验地质, 1983, 5: 3–7
12 张渠, 腾格尔, 张志荣, 等. 凯里-麻江地区油苗与固体沥青的油源分析. 地质学报, 2007, 81: 1118–1124
13 高林, 刘光祥. 贵州凯里地区下古生界原油油源分析. 石油实验地质, 2008, 30: 186–191
14 向才富, 汤良杰, 李儒峰, 等. 叠合盆地幕式流体活动: 麻江古油藏露头与流体包裹体证据. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38 (增刊Ⅰ): 70–77
15 Wingert W S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. Fuel, 1992, 71: 37–43

16 Wei Z, Moldowan J M, Jarvie D M, et al. The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks. Geology, 2006, 34: 1013–1016
17 Dahl J E, Moldowan J M, Peters K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of oil cracking. Nature, 1999, 399: 54–56
18 Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. Chem Geol, 1977, 20: 121–149
19 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一): 南方四套区域性海相烃源岩的分布. 海相油气地质, 2008, 13: 1–16
20 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二): 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征. 海相油气地质, 2009, 14: 1–15
21 Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 3581–3598
22 Hostettler F D, Kvenvolden K A. Geochemical changes in crude oil spilled from the Exxon Valdez supertanker into Prince William Sound, Alaska. Org Geochem, 1994, 21: 927–936
23 Radke M, Welte D H, Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. In: Leythaeuser D, Rullkötter J, eds. Advances in Organic Geochemistry 1985. London: Pergamon Press, 1986
24 Dzou L I P, Noble R A, Senftle J T. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. Org Geochem, 1995, 23: 681–697
25 魏志彬, 张大江, 张传禄, 等. 甲基二苯并噻吩分布指数(MDBI)作为烃源岩成熟度标尺的探讨. 地球化学, 2001, 30: 242–247
26 Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140℃. AAPG, 1995, 79: 854–863
27 Goldstein T P, Aizenshtat Z. Thermochemical sulfate reduction: A review. J Therm Anal, 1994, 42: 241–290
28 Steinfatt I, Hoffmann G G. A contribution to the thermochemical reduction of SO_4^{2-} in the presence of S^{2-} and organic compounds. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem, 1993, 74: 431–433
29 Wei Z, Walters C C, Moldowan J M, et al. Thiadiamondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction. Org Geochem, 2012, 44: 53–70
30 姜乃煌, 朱光有, 张水昌, 等. 塔里木盆地塔中 83 井原油中检测出 2-硫代金刚烷及其地质意义. 科学通报, 2007, 52: 2871–2875
31 姜乃煌, 朱光有, 张水昌, 等. 原油似甲基二苯并噻吩含量与沉积环境及次生变化的关系. 地学前缘, 2008, 15: 186–194
32 蔡春芳, 李宏涛. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述. 地球科学进展, 2005, 20: 1100–1105
33 Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-study of Big Horn basin Paleozoic oils. AAPG, 1974, 58: 2295–2318
34 Claypool G E, Mancini E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. AAPG, 1989, 73: 904–924
35 Peters K E, Fowler M G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. Org Geochem, 2002, 33: 5–36
36 Waldo G S, Carlson R M, Moldowan J M, et al. Sulfur speciation in heavy petroleums: Information from X-ray absorption near-edge structure. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 801–814
37 王广利, 王铁冠, 张林晔. 济阳坳陷渤南洼陷湖相碳酸盐岩成烃特征. 石油学报, 2007, 28: 62–68
38 Wang G, Wang T, Simoneit B R T, et al. Sulfur rich petroleum derived from lacustrine carbonate source rocks in Bohai Bay Basin, East China. Org Geochem, 2010, 41: 340–354
39 Hughes W B, Holba A G, Dzou I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 3581–3598
40 邓宗怀, 杨春学, 王中. 贵州古生界油气成熟度研究报告. 贵州石油勘探开发指挥部, 1984
41 Li M, Zhang S, Jiang C, et al. Two-dimensional gas chromatograms as fingerprints of sour gas-associated oils. Org Geochem, 2008, 39: 1144–1149
42 Klemm L H, Karchesy J J. Dibenzothiophene from biphenyl and derivatives. J Heterocycl Chem, 1978, 15: 561–563