中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 1 期: 72 ~ 80
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

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

张敏[①②*], 黄光辉[①②], 李洪波[①②], 胡国艺[③], 张水昌[③]

① 长江大学地球环境与水资源学院, 武汉 430100;
② 长江大学教育部油气资源与勘探技术重点实验室, 武汉 430100;
③ 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083
* E-mail: zmjpu@163.com

收稿日期: 2011-12-22; 接受日期: 2012-05-26
国家科技重大专项(编号: 2008ZX05007-001)和国家自然科学基金(批准号: 40973041)资助

摘要 系统剖析了不同层位、不同岩性煤系气源岩饱和烃与芳烃的地球化学特征, 揭示了四川盆地上三叠统须家河组气源岩沉积时曾受到明显海侵事件的作用, 对其源岩的生源输入与沉积环境均有较大的影响. 分子地球化学特征表明: 气源岩中正构烷烃存在明显的双峰态分布特征, 菌、藻类生源化合物丰富, 在全烃色谱图中即可辨别这些化合物的存在, 反映出低等生源输入量较大; Pr/Ph 比值较低, 主要分布范围为 0.33~0.86, 平均仅 0.60, 与沼泽相煤系烃源岩中 Pr/Ph 值常大于 2.0 的特征完全不同, 具有海相或盐湖相烃源岩的分布特点; 气源岩中 β-, γ-胡萝卜烷及其降解系列十分发育, 在全烃色谱图中即可辨认出其存在, 反映出水体的还原性较强; 气源岩中甲基甾烷与甲藻甾烷十分发育、含量丰富, 芳烃馏分中含硫芳烃相对丰度较高, "三芴"系列组成既不同于典型的盐湖相源岩, 也与常规的沼泽相源岩存在明显差异, 表明气源岩曾受到海侵作用的影响.

关键词
气源岩
生物标志化合物
海侵事件
上三叠统
四川盆地

四川盆地上三叠统须家河组是四川盆地最具生烃潜力的煤系源岩之一, 形成于晚三叠世四川盆地由海相克拉通盆地向陆相盆地转变的过渡时期. 长期以来, 人们一直认为四川盆地须家河组除底部须一段为海相沉积(有化石证据)以外, 其他各段皆属陆相沉积, 即须三、五段为湖相, 须二、四、六段属三角洲成因[1~6]. 然而, 近期沉积学的研究发现, 四川盆地须家河组不仅须一段为海相, 须二至须六段也皆为浅海相, 属潮汐作用产物[7]. 事实上, 海侵事件的作用不仅在沉积学上有显著的特征表现, 在烃源岩分子地球化学特征方面也展现出了其独特性[8~12]. Summons 等[13]通过对三叠系至第三系的原油和沉积物的研究, 发现具有海相成因的原油和沉积物中既含有甲藻甾烷, 又具有 4-甲基,24-乙基胆甾烷; 而在白垩系到第三系湖相原油和沉积物中, 仅具有高丰度 4-甲基,24-乙基胆甾烷, 其甲藻甾烷缺失或丰度极

中文引用格式: 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. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 72–80
英文引用格式: Zhang M, Huang G H, Li H B, et al. Molecular geochemical characteristics of gas source rocks from the Upper Triassic Xujiahe Formation indicate transgression events in the Sichuan Basin. Science China: Earth Sciences, 2012, 55: 1260–1268, doi: 10.1007/s11430-012-4408-1

低. 此外, 24-正丙基胆甾烷是另一种被认为来源于海相环境的标志物. Goodwin 等[14]对来源于不同沉积环境的烃源岩研究后, 认为淡水湖相烃源岩仅具有 4-甲基, 24-乙基胆甾烷结构, 而海相烃源岩富甲藻沉积物中既有甲藻甾烷, 又有 4-甲基, 24-乙基胆甾烷. 因而, 甲藻甾烷可作为典型海相沉积环境标志物. Hou 等[10]亦提出在陆相沉积物和原油中检测到相对较高丰度的甲藻甾烷, 可作为海侵作用的标志, 指示海侵作用的发生及其强度.

目前, 研究四川盆地上三叠统须家河组气源岩地球化学特征的文献非常有限, 且研究内容仅局限在气源岩有机质丰度、类型与成熟度等基础地球化学评价方面[15,16], 有关气源岩生物标志化合物的特征及分子地球化学意义的研究迄今尚未见报道. 鉴于此, 本文系统采集了四川盆地上三叠统须家河组须一段至须六段煤、炭质泥岩和泥岩样品, 通过地球化学分析测试技术, 首次从分子地球化学角度, 精细剖析研究区气源岩生物标志化合物组合特征, 揭示四川盆地晚三叠世须家河组沉积时期存在的明显的海侵事件, 并探讨其对源岩的分子地球化学特征产生的影响程度.

1　样品与实验

1.1　样品概况

本研究的 33 个气源岩样品(煤、炭质泥岩和泥岩)分别采自四川盆地川西(大深 1 井、大参井与柘 6 井)和川中(岳 3 井、包浅 001-16 井、广安 101 井)地区须家河组须一段到须六段(图 1).

平面上, 须家河组煤层和暗色泥岩在区域上的分布趋势是大体相同的, 但两者的厚度中心却存在一定差别. 总体上, 煤层的总厚度西厚东薄, 聚煤中心在都江堰以东的区域, 最大厚度接近 30 m; 而煤系泥岩的厚度分布范围明显相对较广, 在 50~850 m 之间. 纵向上, 须一、须三和须五段(T_3x^1, T_3x^3 和 T_3x^5)的煤层和泥岩相对较为发育, 是主要气源岩; 须二、须四和须六段也存在一定丰度的煤层和暗色泥岩, 但总体上厚度明显较薄.

须家河组气源岩有机显微组分数据表明, 研究区煤、炭质泥岩和泥岩的显微组成均以镜质组为主, 含量占有机组成的 80%以上, 惰性组与“壳质组+腐泥组”含量次之, 两者平均含量之和不足 20%, 表现出典型腐殖煤的显微组分组成特点.

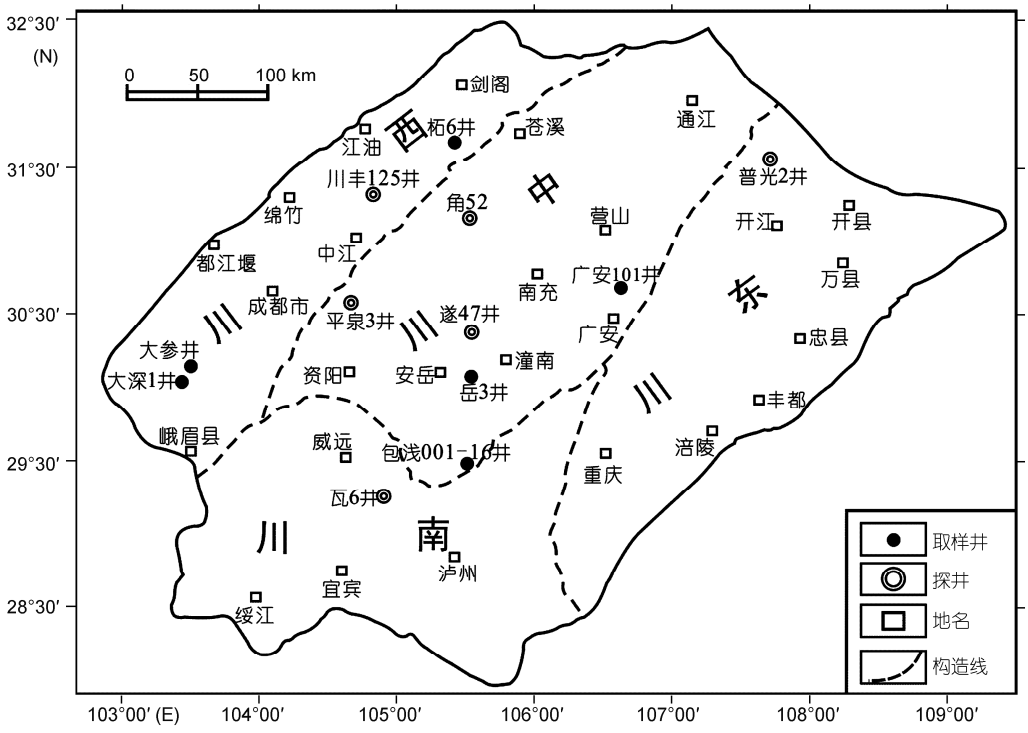


图 1　四川盆地须家河组气源岩取样井位置分布图

1.2 实验方法与分析条件

采用常规的索氏抽提器, 用氯仿进行抽提, 抽提物用石油醚沉淀去除沥青质, 然后经氧化铝-硅胶层析柱分离, 得到饱和烃与芳烃馏分.

饱和烃 GC-MS 分析在 6890N/5975I 色谱质谱仪上进行, 色谱柱为 HP-5MS 石英弹性毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm). 升温程序为 50℃恒温 1 min, 然后以 20℃/min 的升温速率从 50℃升至 100℃, 再以 3℃/min 的升温速率从 100℃升至 315℃, 在 315℃时恒温 16.83 min. 进样器温度为 300℃, 载气为氦气, 流速为 1.0 mL/min, 扫描范围为 50~550 amu.

芳烃 GC-MS 分析在 6890N/5973 色谱质谱仪上进行, 色谱柱为 HP-5MS 石英弹性毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm). 升温程序为 50℃恒温 1 min, 然后以 8℃/min 的升温速率从 50℃升至 150℃, 再以 4℃/min 的升温速率从 150℃升至 310℃, 最后 310℃恒温 23min. 进样器温度为 290℃, 载气为氦气, 流速为 1.0 mL/min, 扫描范围为 50~500 amu.

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃与类异戊二烯烷烃

图 2 展示了以广安 101 井泥岩(T_3x^6)为代表的四川盆地上三叠统须家河组气源岩的饱和烃色谱特征. 由图可见, 其具有显著的特征性, 主要表现为来源于菌、藻类的生物标志化合物丰度极高, 以至于在色谱图中即可清晰辨认出其存在, 比如一般仅发育于海相或盐湖相烃源岩中的 β-, γ-胡萝卜烷系列化合物, 在该色谱图中可见其丰度较高. 此外, 正构烷烃存在明显的双峰态分布, 低碳数正构烷烃丰度亦较高.

Pr/Ph 一直用以表示源岩沉积的氧化-还原性[17], 尽管研究发现了一些影响 Pr/Ph 的因素, 如沉积物中的 α-维生素 E 可能是为姥姣烷的前身物[18], 成熟度也会在一定程度上改变 Pr/Ph 值[19], 但 Pr/Ph 仍可与其他资料结合, 作为沉积环境的有效标志[20]. 一般而言, 来源于海相沉积环境的源岩其 Pr/Ph 值常小于 0.8, 而来源于沼泽相环境的源岩其 Pr/Ph 值常大于 2.0~2.5.

须家河组煤系气源岩的 Pr/Ph 值分布特征如图 3 所示. 33 个样品的分析数据表明, 须家河组不同岩性、不同层位的源岩, 均具有明显较低的 Pr/Ph 值. Pr/Ph 值分布在 0.33~1.44 之间, 主要分布范围为 0.33~0.86, 平均为 0.60, 仅有 2 个样品的 Pr/Ph 值大于 1. 且对其 Pr/Ph 小于 1 的样品而言, 其 (Pr/nC_{17})-(Ph/nC_{18})值均为负数(图 4). 同时, 对这些镜质体反射率普遍在 1.2%以上的气源岩而言, 其 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 值均明显较高(图 4), 这一特征与柴达木盆地石炭系海陆交互相含煤烃源岩一致[21], 暗示四川盆地须家河组煤系气源岩可能受到海水的作用.

2.2 常规甾烷与萜类化合物

以往的研究表明, 由于沉积环境和有机质生源输入特征有异, 煤与泥岩的生物标志物组合面貌存在较大差异. 但是十分有意义的是, 在须家河组气源岩中, 以川西北地区柘 6 井煤和泥岩(T_3x^3)为例(图 5 和 6), 可见该区煤和泥岩的常规甾萜类的组成却较为相似. 例如, 在 *m/z* 191 质量色谱图中, 煤和泥岩均具有较高丰度的三环萜烷和 C_{28}-及 C_{29}-三环萜烷

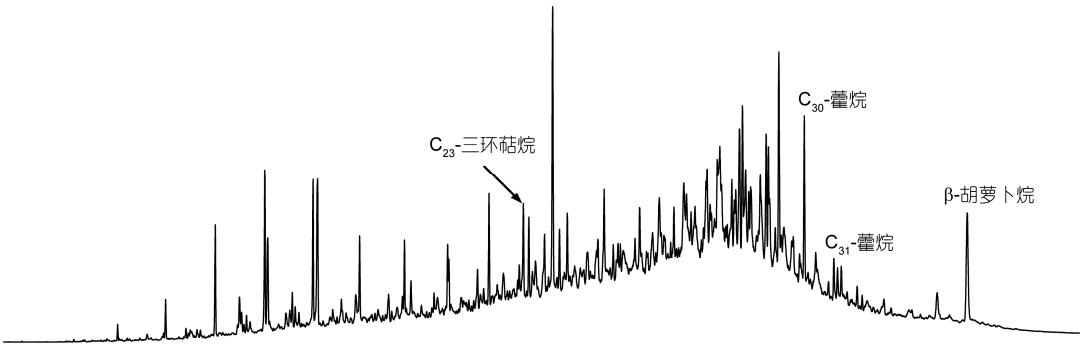


图 2 四川盆地须家河组气源岩饱和烃馏分色谱图

以广安 101 井 T_3x^6 泥岩为例

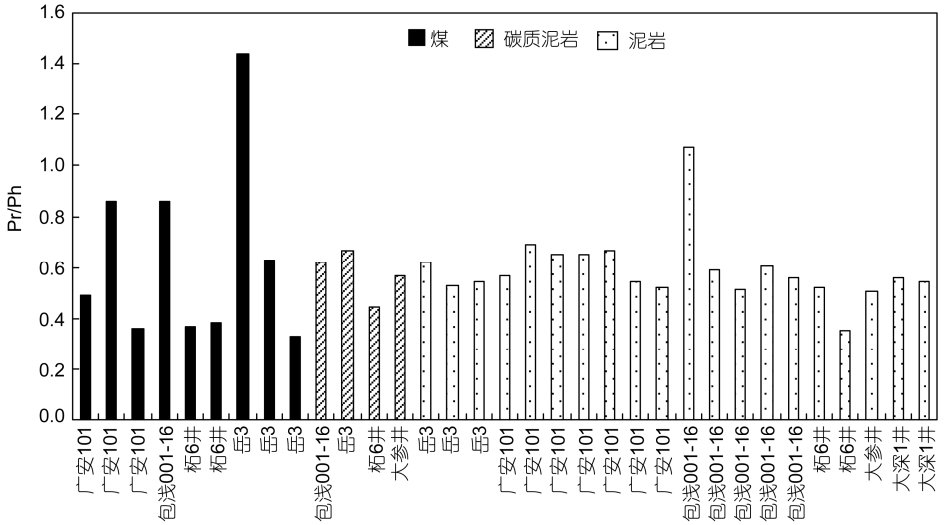


图 3　四川盆地须家河组煤系气源岩 Pr/Ph 分布特征

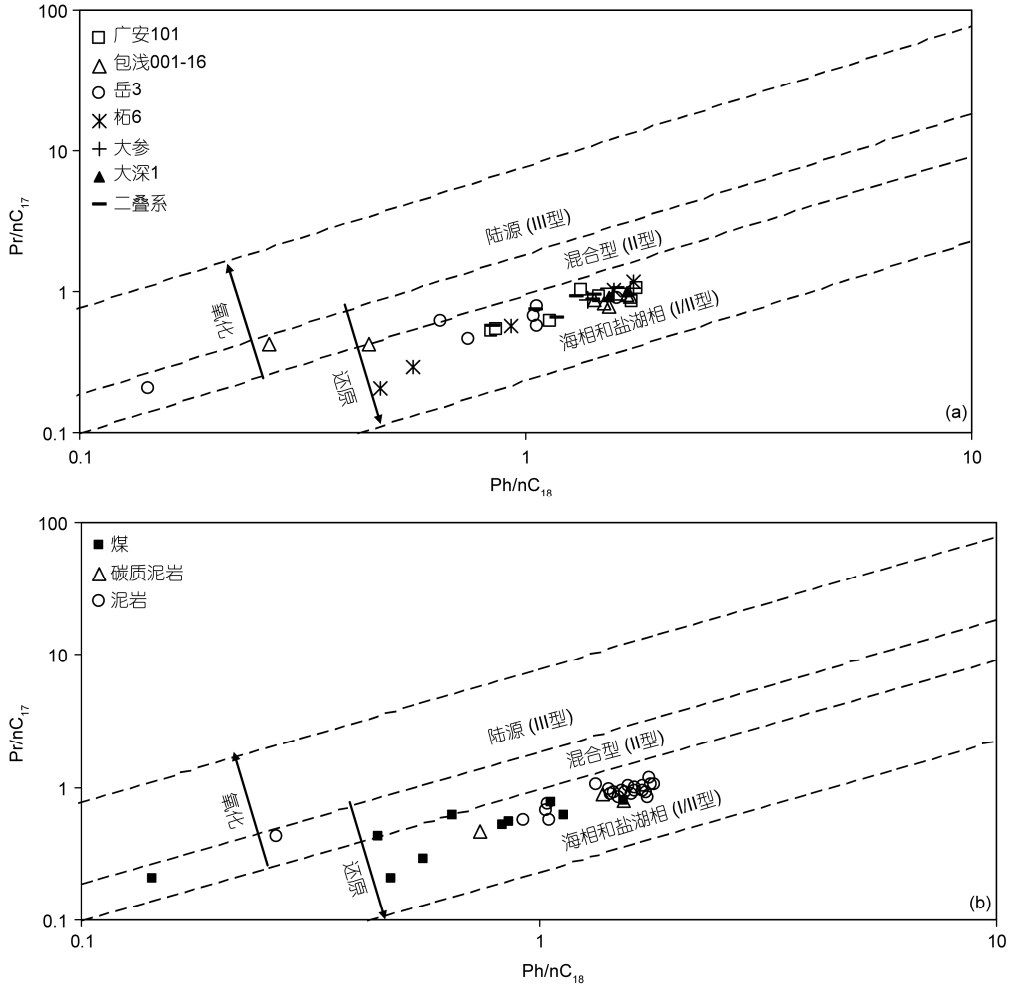


图 4　四川盆地须家河组气源岩 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 分布特征及其与沉积环境的关系图

(a) 按不同井分布图; (b) 按不同岩性分布图

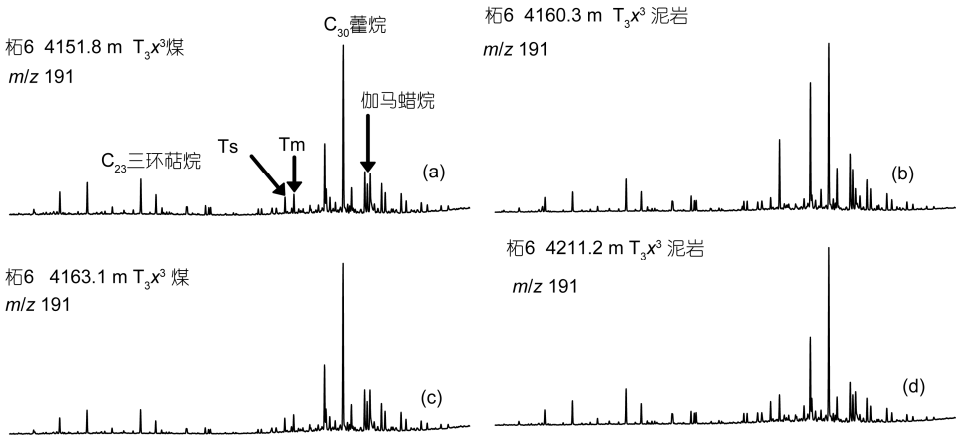


图 5　柘 6 井须三段(T_3x^3)不同岩性气源岩三环萜烷和三萜烷类分布对比图

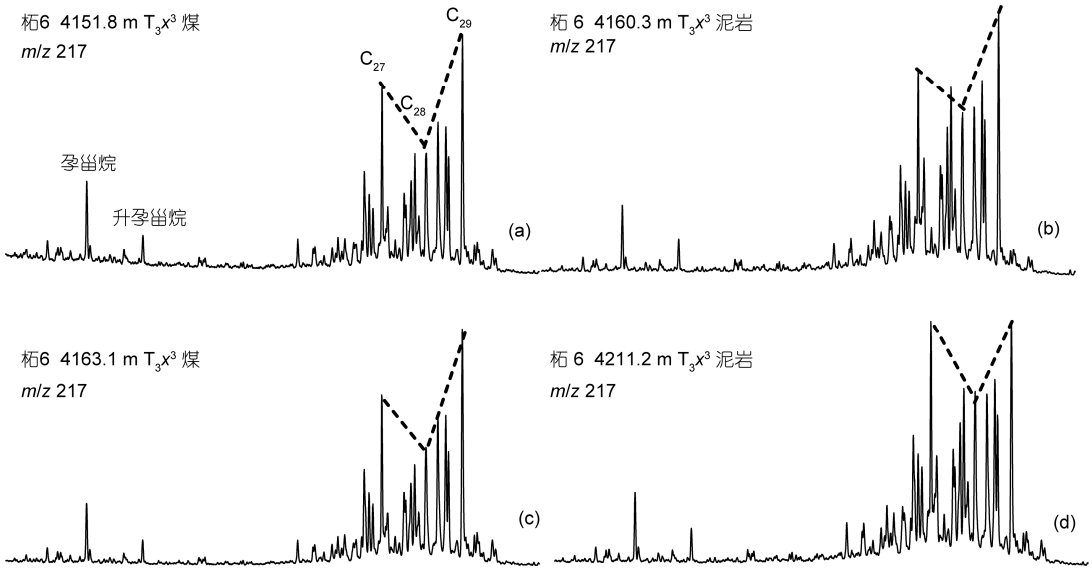


图 6　柘 6 井须三段(T_3x^3)不同岩性气源岩甾烷分布对比图

含量; 莫烷系列均不发育, 伽马蜡烷相对丰度均较高, 与C_{31}-藿烷丰度相当(图 5). 甾烷组成中, 重排甾烷总体不发育, 且 C_{27}-规则甾烷的相对丰度较高, 与传统认为腐殖煤的甾烷组成(重排甾烷发育、以 C_{29}-甾烷为主)大相径庭(图 6).

2.3　其他生物标志化合物

研究区不同层位、不同岩性的气源岩, 饱和烃馏分中均存在丰富的具有特殊生物标志意义的化合物, 如甲基甾烷、不同结构类型的类异戊二烯烷烃和 8,14-断藿烷系列等.

甲基甾烷包括 3β,4α-甲基甾烷, 总体上呈现以 C_{29} 化合物相对占优势的特点, 且均含有一定丰度的甲藻甾烷(图 7). 据研究, 甲基甾烷的 C_{28}-<C_{29}->C_{30}-的分布模式常出现在咸化水体沉积环境中[13], 而有关甲藻甾烷的地质-地球化学意义, 有学者认为其可作为陆相地层曾受到海侵作用的分子地球化学标志物[9].

不同结构类型的类异戊二烯烷烃主要为 C_{21}^{+}化合物, 如 C_{21}~C_{26} 规则和不规则类异戊二烯烷烃、角鲨烷等(图 8). 研究认为, 这种分布模式多与海水作用引起的水体咸化亦或咸水湖泊的水体环境有

关[22,23]. 如柴达木盆地古近系, 苏北盆地金湖凹陷古近系和江汉盆地古近系等, 其烃源岩的 Pr/Ph 均小于 1. 不难看出, 须家河组气源岩中不同结构类型类异戊二烯烷烃的分布特征, 是和其 Pr/Ph 普遍较低的特点相关联的. 此外, 须家河组气源岩中能检测完整的 8,14-断藿烷系列化合物(图 9)和部分脱 A 环的 8,14-断三萜类化合物, 这类化合物主要与厌氧环境下的微生物作用有关.

应当承认, 在大多情况下, 咸化湖泊相烃源岩与海相烃源岩的生物标志物组合常存在一定的相似性. 但对于须家河组而言, 所发现的煤层均为典型的腐殖煤; 而咸水-超咸水湖泊相烃源岩有机质则以水生浮游生物输入为主[24].

2.4　多环芳烃化合物

气源岩芳烃馏分的组成同样具有一定的特殊性, 须家河组煤系气源岩芳烃馏分组成中除具有煤系气源岩的部分特征(如联苯、2-苯基萘等含量较高)外, 还具有明显较高含量的含硫芳香烃类(如二苯并噻吩、苯并萘噻吩等)化合物, 且含氧芳烃类(如氧芴类)丰度极低(图 10).

宋长玉等[25]研究发现, 在半咸水-咸水的富含菌类和藻类生源的气源岩中, 易于生成 9-甲基菲(9-MP), 而在弱还原环境且以高等植物为主要生源的煤中, 1-甲基菲(1-MP)较 9-MP 丰富, 且在任何成熟度条件下, 海相有机质中的 9-MP 含量都很高, 认为该化合物与变形虫中具有甾骨架的四环化合物有关.

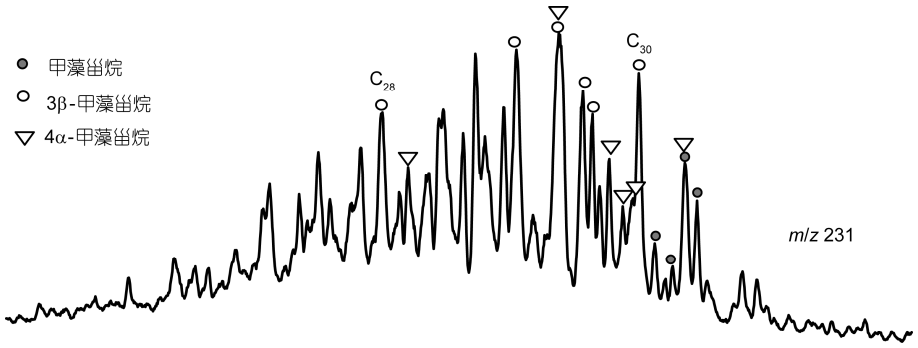


图 7　四川盆地须家河组气源岩甲基甾烷 *m/z* 231 质量色谱图

以广安 101 井 T_3x^6 泥岩为例

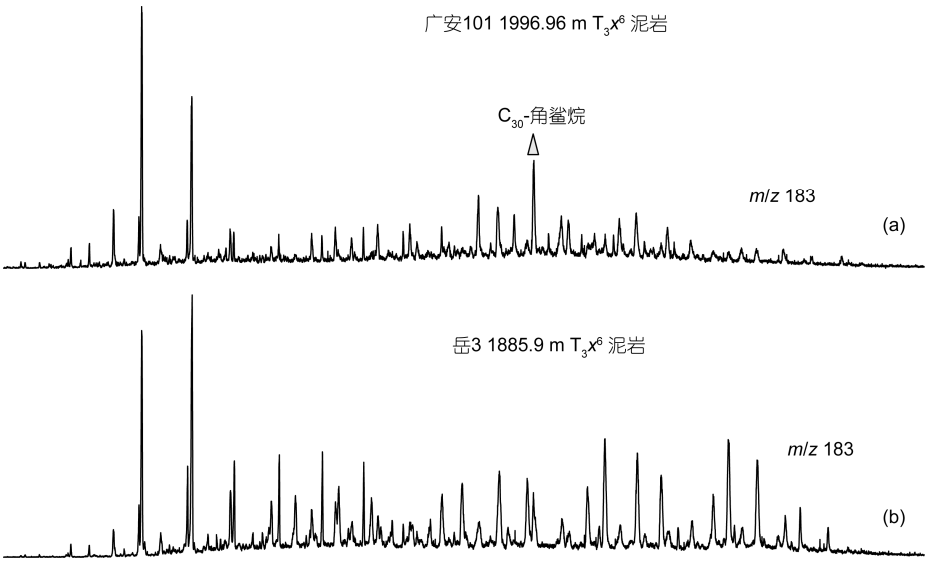


图 8　四川盆地须家河组不同结构类型类异戊二烯烷烃分布图

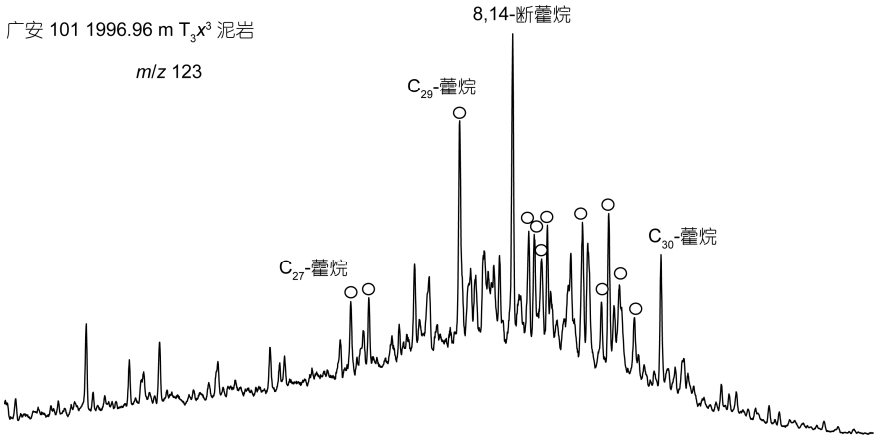


图 9　四川盆地须家河组气源岩 8,14-断藿烷系列及其分布图

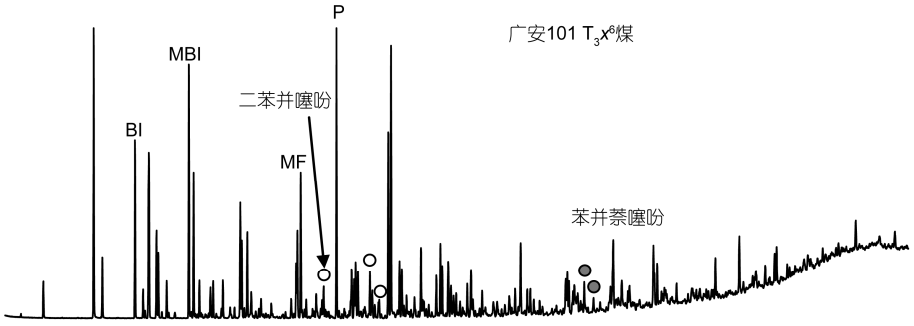


图 10　广安 101 井 1996.54 m T_3x^6 煤芳烃馏分总离子流图

BI-联苯; MBI-甲基联苯; MF-甲基芴; P-菲

须家河组气源岩甲基菲组成均表现为 9-MP 优势, 9-MP/1-MP 明显较高, 分布在 1.02~1.66 之间, 平均为 1.35, 这种特点可能与气源岩 Pr/Ph 较低、低等生源输入物较丰富的特征有关.

研究表明, 来源于不同沉积环境的烃源岩芳烃馏分中的“三芴”系列(即芴、氧芴和硫芴系列化合物)组成具有较好的规律性[26,27]. Pr/Ph 在 0.5 左右的盐湖相烃源岩和 Pr/Ph 在 1~1.5 的海相烃源岩, 其芳烃馏分中的“三芴”系列组成几乎无一例外分布在图 11 中Ⅰ区范围内; 而煤系烃源岩主要分布在Ⅲ区内, 其中腐殖煤则主要分布在“三芴”系列组成中氧芴系列相对含量大于 50%的Ⅲ区的上方. 图 11 展示了须家河组煤系气源岩芳烃的“三芴”系列组成特征, 表现出了明显的特殊性. 其一, 与须家河组煤系气源岩 Pr/Ph 值明显小于 1, Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 具有海相或盐湖相烃源岩的特征相比较, 尽管“三芴”系列组成也表现出还原性较强的特征, 但其点群没有落入海相

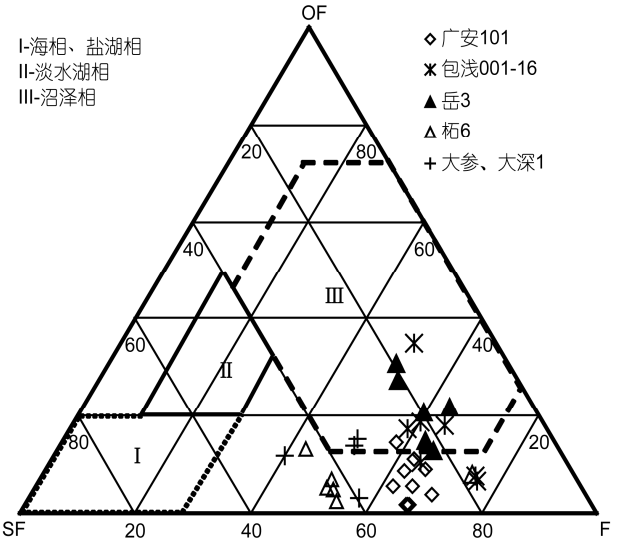


图 11　四川盆地须家河组气源岩芳烃馏分“三芴”系列组成三角图

底图引自文献[28]

或盐湖相分布范围(图 11-Ⅰ区), 与典型煤系的分布区域(图 11-Ⅲ区)存在一定的相似性, 但也有明显的差别. 其二, 在盆地内, 烃源岩芳烃馏分中的“三芴”系列组成有较好的规律性, 总体特征是川中地区的包浅 001-16 井和岳 3 井气源岩的“三芴”系列组成具有煤系气源岩之特点, 但其表征沉积环境还原性的芴系列及硫芴系列丰度却明显偏高; 而川西地区气源岩的氧芴系列显著较低, 芴系列及硫芴系列含量较高, 这与煤系地层的“三芴”系列分布亦存在较大差别. 暗示海侵作用不仅对煤系气源岩饱和烃生物标志化合物的组合特征产生较大了的影响, 而且也引起其芳烃化合物尤其是“三芴”系列化合物相对含量的变化.

3　结论

(1) 系统剖析四川盆地上三叠统须家河组气源岩地球化学特征发现, 研究区煤系气源岩机显微组分组成表现为典型腐殖煤特征, 但其分子地球化学特征与沼泽相煤系气源岩差异迥然, 揭示出四川盆地晚三叠世须家河组沉积时期曾受到明显的海侵事件, 并对其源岩的生源输入与沉积环境均产生了较大的影响.

(2) 气源岩中正构烷烃具有明显的双峰态分布特征, 菌、藻类生源化合物丰富, 在部分全烃色谱图中即可辨别其存在, 反映出低等生源输入量较大的特点. Pr/Ph 较低, 主要分布范围为 0.33~0.86, 平均仅 0.60, 与沼泽相煤系烃源岩中 Pr/Ph 常大于 2 的特征完全不同, 显示出盐湖相或海相烃源岩的分布特点.

(3) 气源岩中 β-, γ-胡萝卜烷及其降解系列十分发育, 在全烃色谱图是即可辨认出其存在, 反映水体的还原性较强; 甲基甾烷与甲藻甾烷十分发育、含量丰富, 指示气源岩受到海侵作用的影响.

(4) 气源岩中芳烃馏分组成中含硫芳烃相对丰度较高, “三芴”系列组成既不同于典型盐湖相源岩, 也与常规的沼泽相源岩存在明显的差异, 暗示海侵作用不仅对煤系气源岩饱和烃生物标志化合物组合特征产生了较大的影响, 而且也引起芳烃化合物尤其是“三芴”系列化合物相对含量的变化.

致谢　感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

1　黄其胜. 川北晚三叠世须家河期古气候及成煤特征. 地质论评, 1995, 41: 92–99
2　张金亮, 王宝清. 四川盆地中西部上三叠统沉积相. 西安石油学院学报(自然科学版), 2000, 15: 2–6
3　林良彪, 陈洪德, 姜平, 等. 川西前陆盆地须家河组沉积相及岩相古地理演化. 成都理工大学学报(自然科学版), 2006, 33: 376–383
4　叶黎明, 陈洪德, 胡晓强, 等. 川西前陆盆地须家河期高分辨率层序格架与古地理演化. 地层学杂志, 2006, 30: 87–94
5　李熙喆, 张满郎, 谢武仁, 等. 川西南地区上三叠统须家河组沉积相特征. 天然气工业, 2008, 28: 54–57
6　朱如凯, 赵霞, 刘柳红, 等. 四川盆地须家河组沉积体系与有利储集层分布. 石油勘探与开发, 2009, 36: 46–55
7　赵霞飞, 吕宗刚, 张闻林, 等. 四川盆地安岳地区须家河组—近海潮汐沉积. 天然气工业, 2008, 28: 14–18
8　侯读杰, 王铁冠. 陆相沉积物和原油中的甲藻甾烷. 科学通报, 1995, 40: 333–335
9　侯读杰, 王铁冠, 张一伟, 等. 中国东部第三系陆相中的甲藻甾烷: 海侵作用的标志物. 地质论评, 1997, 43: 524–528
10　Hou D J, Li M W, Huang Q H. Marine transgressional events in the gigantic freshwater lake Songliao: Paleontological and geochemical evidence. Org Geochem, 2000, 31: 763–768
11　袁文芳, 曾昌民, 陈世悦. 济阳坳陷古近纪咸化层段甲藻甾烷和 C_{31} 甾烷特征. 沉积学报, 2008, 26: 683–687
12　樊馥, 蔡进功, 高福红. 孙吴-嘉荫盆地太平林场组烃源岩海侵特征研究. 沉积学报, 2009, 27: 650–656
13　Summons R E, Volkman J K, Boreham C J, et al. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of Dinoflagellata origin in sediments and petroleum. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 3075–3082
14　Goodwin N S, Mann A L, Patience R L, et al. Structure and significance of C_{30} 4-methyl stranes in lacustrine shales and oils. Org Geochem, 1988, 12: 495–506
15　王玲辉, 沈忠民, 赵虎. 川西坳陷中段须家河组烃源岩地球化学特征. 西部探矿工程, 2007, 11: 66–69
16　杨阳, 王顺玉, 黄羚, 等. 川中-川南过渡带须家河组烃源岩特征. 天然气工业, 2009, 29: 27–30
17　Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation.

Nature, 1978, 272: 216–222
18 Goosens H, de Leeuw J W, Schenck P A, et al. Tocopherols as likely precursors of pristine in ancient sediments and crude oils. Nature, 1984, 312: 440–442
19 Ten Haven H L, de Leeuw J W, Rullkotter J, et al. Restricted utility of the pristine/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. Nature, 1987, 330: 641–643
20 王铁冠. 试论我国某些原油与生油岩中的沉积环境生物标志物. 地球化学, 1990, 3: 256–262
21 孟仟祥, 房嬛, 徐永昌, 等. 柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义. 沉积学报, 2004, 22: 729–736
22 Keel B J, Maxwell J R. The Mulhouse Basin: Evidence from porphyrin distributions for water column anoxia during deposition of marls. Org Geochem, 1993, 20: 1217–1225
23 Grice K, Schouten S, Nissenbaum A, et al. Isotopically heavy carbon in the C_{21} to C_{25} regular isoprenoids in halite-rich depositions from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. Org Geochem, 1998, 28: 349–359
24 秦建中, 等. 中国烃源岩. 北京: 科学出版社, 2005. 368–403
25 宋长玉, 金洪蕊, 刘璇, 等. 烃源岩中甲基菲的分布及对成熟度参数的影响. 石油实验地质, 2007, 29: 183–187
26 黄光辉. 矿物燃料中的芴及其衍生物. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报. 北京: 科学出版社, 1987. 211–220
27 程克明, 王铁冠, 钟宁宁, 等. 烃源岩地球化学. 北京: 科学出版社, 1995. 56–58