

藏北羌塘上侏罗统一白垩统胜利河油页岩 单体烃碳同位素研究

李忠雄,何江林,谢尚克

成都地质矿产研究所,成都,610082

内容提要:上侏罗统一白垩统胜利河油页岩位于北羌塘盆地与中央隆起之间的过渡带上,呈北西西—南东东向展布,长约 30 km。油页岩含有丰富的正烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物、甾类化合物和芳香烃化合物。正构烷烃呈前高后低的单峰型分布, nC_{17} 、 nC_{19} 为主峰碳, $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 比值范围为 0.78~3.43,均值为 1.57,轻烃组分占有绝对优势,OEP 值介于 0.77~1.12 之间,平均值 0.95,接近平衡值 1.00; Pr/Ph 值介于 0.33~1.28 之间,平均值 0.71,绝大多数样品 Pr/Ph 值小于 1.0,显示弱的植烷优势;萜烷丰度顺序为五环三萜烷>三环萜烷;规则甾烷呈不对称的“V”字形分布,表现为 $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ 的分布特征。油页岩正构烷烃碳同位素 $\delta^{13}C$ 值介于 -29.89‰ ~ -23.73‰ 之间(平均 -26.99‰),为略为倾斜的平直型分布,其不同碳数单体烃同位素及生物标志物特征均显示有机质主要来自低等生物菌藻类。类异戊二烯烃姥鲛烷和植烷碳同位素 $\delta^{13}C$ 值分别介于 -30.72‰ ~ -24.57‰ (平均 -28.39‰)和 -29.87‰ ~ -27.24‰ (平均 -28.52‰)之间,两者 $\delta^{13}C$ 值非常相似。与通常情况不同的是,姥鲛烷和植烷碳同位素明显比正构烷烃轻,姥鲛烷平均轻 1.59‰ (范围 0.02‰ ~ 3.66‰),植烷平均轻 1.84‰ (范围 0.37‰ ~ 3.69‰);分析认为水体中沟鞭藻或群体绿藻—丛绿藻 *Botryococcus* 的繁盛可能是导致此碳同位素异常的原因。镜检显示有机质类型为腐殖腐泥型(II₁)和腐泥腐殖型(II₂),镜质体反射率(R_o)值介于 0.37~0.9%之间,均值为 0.55%,有机质处于未成熟—低成熟阶段。热解峰温 T_{max} 值、孢粉颜色、饱和烃生物标志化合物成熟度参数和芳香烃甲基菲成熟度指数也证实有机质处于未成熟—低成熟阶段。

关键词:油页岩;单体烃碳同位素;成熟度;羌塘盆地

1 地质背景

胜利河油页岩位于北羌塘盆地胜利河西岸,坐标为: $N 33^{\circ}43'$, $E 87^{\circ}12'$ (图 1a)。油页岩赋存于上侏罗统一白垩统未名组一段灰色中层状含生物屑泥晶灰岩、泥晶灰岩、泥灰岩地层中(图 1b),底与下伏上侏罗统索瓦组生屑泥晶灰岩接触,顶与上侏罗统一白垩统二段膏灰岩、膏岩接触(Wang Zhengjiang et al., 2007; Fu Xiugen et al., 2007a, b; Wang Jian et al., 2007; Li Zhongxiong et al., 2010)。

油页岩呈北西西—南东东向展布,长约 30 km,宽 0.15~0.25 km,露头分布面积约 6 km²。探槽工程结合地层剖面测得油页岩层系厚度 21.58~72.05 m;油页岩呈薄纸片状,颜色为黑褐色、灰黑色、灰—灰褐色,土状光泽,新鲜者用指甲刻划会出现油脂条痕,明火可点燃,冒白烟并带沥青味。油页

岩有机碳丰度平均值为 9.76%,氯仿沥青“A”含量平均值为 0.7173%,有机质类型为腐殖腐泥型(II₁)和腐泥腐殖型(II₂);含油率范围为 1%~16.3%,平均值为 4.9%,油页岩类型为低灰分、中低含油率、低发热量型油页岩(Zhao Longye et al., 1991; Liu Zhaojun et al., 2009; Li Zhongxiong et al., 2010)。

2 样品分析方法

油页岩样品为采自四组探槽工程中的新鲜样(Li Zhongxiong et al., 2010),自油页岩层底部向上编号;分析测试工作主要在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室完成。

(1)饱和烃、芳烃测定:饱和烃、芳烃生物标志化合物分析在 Finnigan Voyager 型气相色谱联用仪(GC-MS)上进行。色谱柱为 DB5-MS 型毛细管(30 m×0.32 mm×0.25 μm),氦气作载气。升温程序:

注:本文为国家油气专项“青藏高原油气资源战略选区调查与评价”(编号 XQ-2004-06)资助成果。
收稿日期:2014-09-19;改回日期:2015-05-19;责任编辑:周健。
作者简介:李忠雄,男,1964 年生。1987 年获成都理工大学硕士学位,2010 获中国地质大学(武汉)博士学位。现为成都地质矿产研究所教授级高工,主要从事石油地质勘探与青藏高原地质研究。Email:Lzhongxiong @163.com。

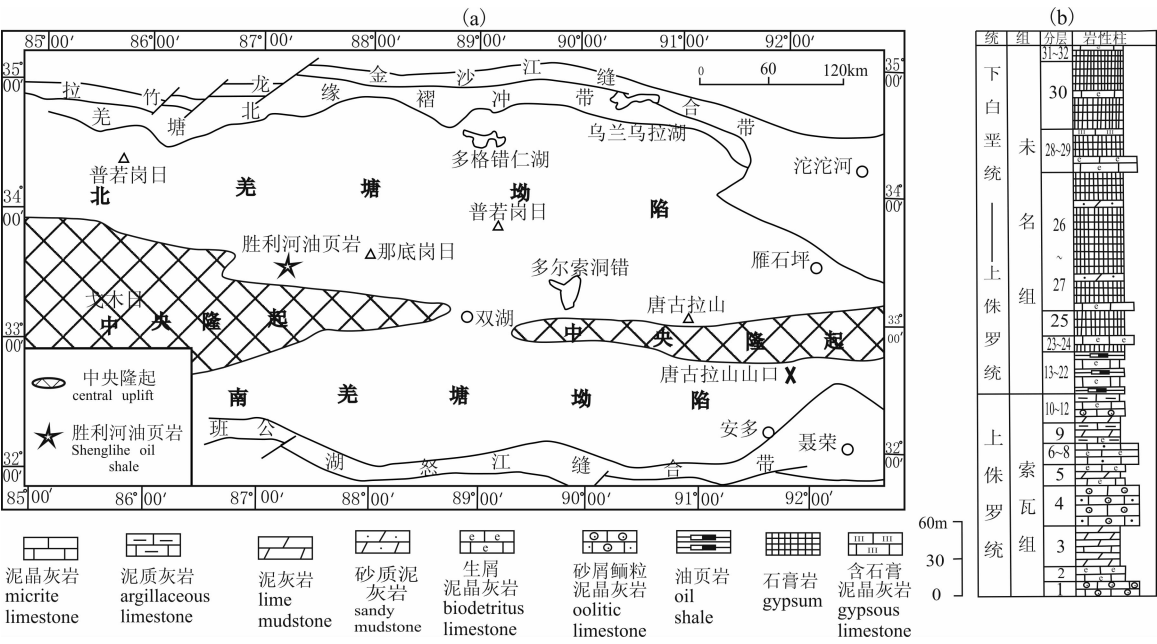


图 1 胜利河油页岩位置(a)及地层柱状图(b)

Fig. 1 Location of Shenglihe oil shale (a) and its stratigraphical column (b)

饱和烃的起始温度 35℃,以 10℃/min 升至 120℃,然后再以 3℃/min 升至 300℃,恒温 30 min。离子源温度为 200℃,色谱质谱接口温度为 250℃。质谱扫描方式为全扫描(Full Scan)和多离子检测(MID)方式。芳烃的起始温度 50℃,以 3℃/min 升至 300℃,恒温 30 min,其他同上。

(2)单体烃碳同位素测定

分离正构烷烃的方法:将饱和烃溶液浓缩至 0.5 mL,加入尿素的甲醇饱和溶液 2 mL,在冰箱中放置 3d,取出过滤,沉淀为尿素络合的正构烷烃部分,用超纯水洗脱,正己烷萃取三遍,收集至小瓶中,加入纯化过的无水硫酸钠脱水,过滤,保存于密封小瓶中,放入冰箱待测单体烃碳、氢同位素。滤液为溶解的异构部分,用正己烷将其萃取出来,收集保存于冰箱中待用。

单体烃化合物的测定在同位素比值质谱 Delta^{+XL}-气相色谱 HP6890 上进行。色谱柱为 DB5-MS 型毛细管柱(50 m×0.32 mm×0.25 μm),氦气作载气。升温程序:起始温度 60℃,保留时间 1 min,以 15℃/min 升至 110℃,保留时间 1 min,以 3℃/min 升至 290℃,恒温 30 min。色谱进样口温度为 290℃,无分流进样。

3 结果

3.1 生物标志化合物分布

(1)饱和烃:油页岩正烷烃以低碳数为主,主峰

位置在 nC_{17} 和 nC_{19} , C_{21}^-/C_{22}^+ 值介于 0.71~3.43 之间(绝大多数大于 1.5),平均值为 1.57,轻烃组分占绝对优势;OEP 值介于 0.77~1.12 之间,平均值 0.95,接近平衡值 1.00,姥鲛烷/植烷比值介于 0.33~1.28,平均值为 0.70,显示弱的植烷优势。

(2)甾类化合物:甾烷类主要是规则甾烷和重排甾烷,在低分子量还检出了少量孕甾烷;样品中规则甾烷分布极为相似,基本上表现为 $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ 的分布形式。

(3)藿烷:在 $m/z191$ 质谱图上(图 2)所有样品都检出了以藿烷结构为格架的三环藿烷、五环三藿烷,包括 27α -三降藿烷(Ts)和 28α -三降藿烷(Tm)。另外,在所有分析的样品中都发现有伽玛蜡烷(gammacerane)存在。

(4)芳香烃:在 $m/z156+170$ 和 $m/z178+192$ 质谱图上(图 3)所有样品均检出了萘系列化合物、菲系列化合物和烷基二苯并噻吩类(DBTs),萘系列化合物包括萘(N)、甲基萘(MN)、二甲基萘(DMN)和三甲基萘(TMN),总体上具有 $TMN > N > DMN > MN$ 的分布规律;菲系列化合物包括菲(P)、甲基菲(MP)和二甲基菲(DMP);一般将烷基二苯并噻吩类(DBTs)归属于含硫芳烃类化合物,主要包含二苯并噻吩(DBT)及其 C_1-C_3 -取代的烷基衍生物(Bjoroy et al., 1990,1993; Wang Tieguan et al., 2005)。

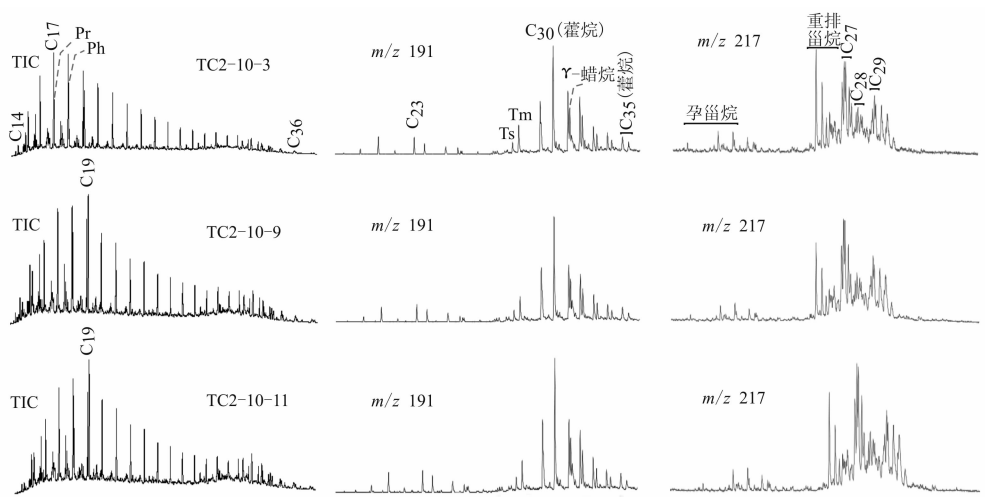


图 2 胜利河油页岩部分样品饱和烃质谱图

Fig. 2 Chromatography and mass spectroscopy spectrum of saturated hydrocarbon in Shenglihe oil shales

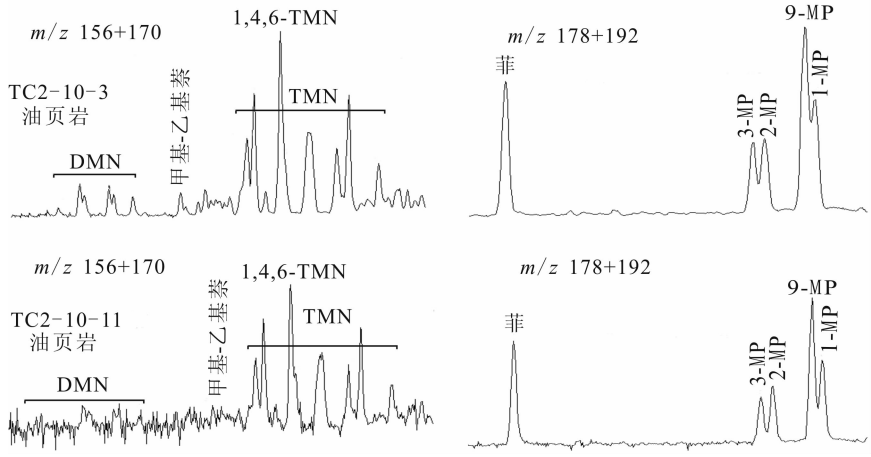


图 3 胜利河油页岩部分样品芳烃质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of aromatics of Shenglihe oil shale

3.2 单体烃碳同位素测定

单体烃碳同位素测量是一项随色谱仪和同位素质谱仪的技术进步而不断发展起来的新技术,该项技术不断完善,并在油-油、油-源、形成环境及判别生物标志物来源等实际应用中获得了很多成果(Hayes et al. ,1987,1990; Freeman et al. , 1990; Zhang Wenzheng et al. , 1992,1993)。

胜利河油页岩单体烃碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果见表 1。油页岩正构烷烃的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -29.89‰ ~ -23.73‰ 之间(平均值 -26.99‰) ,其中, C_{15} - C_{20} 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -28.74‰ ~ -23.73‰ 之间(平均值 -26.16‰) , C_{21} - C_{27} 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -29.89‰ ~ -25.04‰ 之间(平均值 -27.21‰) , C_{28} - C_{34} 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -29.80‰ ~ -25.26‰ 之间(平均值 -27.72‰) ,所有油页岩

样品的 $n\text{C}_{17}\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -27.61‰ ~ -23.73‰ 之间(平均值 -25.69‰) ,类异茂二烯烷烃为姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph),姥鲛烷(Pr) 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -30.72‰ ~ -24.57‰ 之间(平均值 -28.39‰) ,植烷(Ph)碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -29.87‰ ~ -27.24‰ 之间(平均值 -28.52‰) ,二者的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常接近。

4 讨论

4.1 生物标志化合物来源

油页岩干酪根样品透射光-荧光鉴定发现,干酪根有腐泥组、壳质组、镜质组和惰质组四种显微组分,有机质类型为混合型的腐泥-腐殖质型(Ⅱ₁和Ⅱ₂型)(表 2)。

表 1 羌塘盆地胜利河油页岩单体烃同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果(‰,PDB)

Table 1 Individual hydrocarbon carbon isotopic $\delta^{13}\text{C}$ composition of Shenglihe oil shale, Qiangtang basin (‰,PDB)														
序号	样品编号	岩性	层位	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
1	TC1-5-2	油页岩	J ₃ -K ₁		-25.43	-25.2	-25.47	-25.91	-25.58	-25.96	-26.13	-26.3	-26.19	-26.51
2	TC1-5-3				-25.63	-24.99	-26.02	-26.58	-25.83	-26.09	-26.09	-26.06	-26.6	-26.52
3	TC1-5-12				-26.5	-25.51	-26.39	-27.06	-26.43	-26.71	-27.15	-27.87	-26.84	-27.01
4	TC1-7-1			-28.03	-27.95	-27.61	-28.33	-28.21	-28.74	-28.29	-28.24	-28.45	-28.52	-28.24
5	TC1-7-3				-27.37	-26.71	-27.9	-28.07	-28.18	-28.03	-28.34	-28.09	-28.27	-28.04
6	TC1-7-9			-27.13	-27.03	-25.47	-26.7	-27.19	-26.85	-27.31	-27.43	-27.07	-27.15	-27.35
7	TC2-6-1			-27.85	-24.51	-23.73	-24.4	-25.7	-25.03	-26.51	-26.27	-26.03	-27.59	-25.71
8	TC2-6-3			-25.58	-24.94	-24.49	-25.32	-27	-26.32	-25.04	-26.15	-26.6	-27.13	-25.84
9	TC2-6-9			-26.07	-26.67	-26.98	-27.27	-27.34	-27.25	-27.46	-27.65	-27.69	-27.93	-28.23
10	TC2-6-13				-26.22	-27.24	-27.68	-28.36	-28.33	-28.75	-29.58	-28.56	-29.38	-29.06
11	TC2-6-15			-25.58	-25.46	-25.54	-25.66	-25.79	-25.7	-26.1	-26.8	-26.72	-27.46	-27.99
12	TC2-6-17			-27.83	-26.67	-25.96	-26.86	-27.6	-25.96	-26.22	-28.25	-29.89	-27.81	-26.81
13	TC2-10-1				-25.15	-25.31	-25.78	-25.9	-26.21	-27.03	-27.47	-27.88	-27.98	-28.43
14	TC2-10-3			-25.16	-25.09	-25.41	-25.05	-25.58	-25.7	-25.7	-26.17	-26.25	-25.31	-25.48
15	TC2-10-9			-25.59	-26.08	-25.49	-26.43	-26.57	-26.69	-27.14	-27.72	-27.98	-27.55	-27.68
16	TC2-10-1			-26.11	-26.01	-26.53	-26.68	-26.8	-26.97	-27.07	-27.27	-27.41	-27.45	-27.62
17	TC3-1-1			-26	-25.93	-26.21	-26.19	-26.27	-26.13	-26.31	-26.37	-26.53	-26.88	-26.99
18	TC3-1-3			-26.26	-25.4	-26.23	-25.54	-25.58	-25.97	-25.78	-26.2	-26.38	-26.47	-26.32
19	TC3-1-6			-24.79	-25.17	-24.85	-25.25	-25.74	-25.35	-25.8	-26.27	-25.77	-25.94	-26.73
20	TC5-1-1			-24.73	-24.6	-24.45	-24.33	-25.12	-25.29	-25.17	-25.62	-25.46	-25.81	-25.05
21	TC5-1-3			-24.71	-25.05	-25.38	-25.75	-26.51	-27.59	-27.33	-28.61	-27.94	-28.67	-28.3
22	TC5-1-5			-25.46	-25.74	-26.03	-26.3	-26.6	-26.73	-26.82	-26.96	-27.23	-27.56	-28.01
序号	样品编号	岩性	层位	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	Pr	Ph
1	TC1-5-2	油页岩	J ₃ -K ₁	-26.52	-25.92								-27.98	-28.22
2	TC1-5-3			-26.63	-26.66	-26.74	-26.44	-28					-29.44	-28.13
3	TC1-5-12			-27.52	-27.53	-27.22	-26.86	-28.44	-26.96	-26.96	-27.6	-29.8	-29.75	-28.05
4	TC1-7-1			-28.4	-28.23	-27.58	-27.67	-28.14	-28.32	-27.89			-29.23	-29.64
5	TC1-7-3			-28.18	-27.77	-28.02	-27.51	-28.48	-27.57	-26.73	-27.09	-29.02	-30.72	-29.73
6	TC1-7-9			-28.2	-28.06	-27.08	-27.72	-28.15					-29.11	-28.15
7	TC2-6-1			-26.33	-28.44								-29.66	-29.7
8	TC2-6-3			-26.16									-28.19	-28.1
9	TC2-6-9			-28.71	-28.26	-28.92	-28.17	-27.76	-26.95	-28.37	-26.96		-28.28	-27.24
10	TC2-6-13			-28.98	-28.42	-27.13	-28.01	-27.75	-27.17	-29.06	-27.81		-28.21	-27.4
11	TC2-6-15			-28.02	-27.99	-28.26	-28.51	-28.93					-27.39	-27.28
12	TC2-6-17			-27.06									-27.72	-29.58
13	TC2-10-1			-28.44	-28.7	-28.08	-28.3	-28.2	-28.58	-28.83	-28.17		-28.64	-27.93
14	TC2-10-3			-26.48	-27.15	-26.55	-25.26	-27.69	-26.08	-26.46			-27.12	-28.04
15	TC2-10-9			-28.08	-27.83	-27.83							-29.11	-28.64
16	TC2-10-1			-28.29	-26.75	-28.41	-28.2	-28.68	-28.95	-29.38	-29.07	-27.87	-30.24	-29.09
17	TC3-1-1			-27.54	-27.53	-27.09	-27.71	-28.37	-28.32	-28.65	-28.28	-28.49	-28.48	-28.65
18	TC3-1-3			-26.42	-26.49	-27.32	-26.34	-27.04					-27.51	-28.94
19	TC3-1-6			-26.5	-26.58	-25.87							-27.99	-28.43
20	TC5-1-1			-26.27	-25.88	-27.43	-27.62	-25.77					-24.57	-28.23
21	TC5-1-3			-28.98	-29.01	-27.69	-27.91	-28.74	-28.17	-28.31			-27.84	-28.48
22	TC5-1-5			-27.79	-27.86	-27.75	-28.21	-28.25	-29.04	-29.24			-27.42	-29.87

油页岩有机质 $\Sigma\text{C}_{21^-}/\Sigma\text{C}_{22^+}$ 比值范围为 0.78~3.43,均值为 1.57,轻烃组分占有优势,说明有机质与低等水生生物的参与有关(Lin Jinhui et al., 2001)。OEP 值介于 0.77~1.12 之间,平均值 0.95,接近平衡值 1.00。油页岩有机质中长侧链三环萜烷来源于细菌类或藻类等低等水生生物,海相

中形成的岩石含有较高的三环萜烷,三环萜烷/五环三萜烷比值可达 0.1~1.0,一般为 0.35~0.50(Zhang Shuichang,1993)。油页岩有机质中三环萜烷/五环三萜烷比值范围为 0.09~0.8,均值为 0.31,反映了油页岩原始有机母质与菌藻类等低等水生生物输入有关。

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)系列类异茂二烯烷烃主要是光合生物的叶绿素-a、叶绿素-b 的成岩作用产物(Bendoraitis et al. , 1962; Brooks et al. , 1969; Powell et al. , 1973),叶绿素转变成姥鲛烷和植烷的演化过程大致是:早期成岩阶段叶绿素的植基侧链在微生物及温度、压力作用影响下,降解形成植醇,植醇脱水形成植二烯,受到加氢作用形成植烷;植醇又可在还原条件下二氢植醇植烷之后氧化形成植烷酸,植烷酸脱羧形成姥鲛烷(Li Conglin, 1992)。姥鲛烷的另外一个可能的重要来源是维生素 E(Goossens et al. , 1984),而古细菌类则可能是植烷的另一类重要来源(Rissati et al, 1983; Volkman et al, 1986)。油页岩中姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)比值介于 0.33~1.28 之间,平均值为 0.71,绝大多数样品 Pr/Ph 值小于 1.0(只有一件样品比值为 1.28),具有弱的植烷优势(表 2)。传统观点认为,姥鲛烷形成于较氧化环境,植烷形成于较还原环境(Powell et al. ,1973; Seifert et al. , 1981)。在强还原的沉积环境中,常有强烈的植烷优势;在高含盐环境中,嗜盐菌等参加到沉积物有机质中并在成岩过程中被降解,也可释放出大量的植烷(Fan Shanfa et al. , 1991)。上述 Pr/Ph 值特征可能说明油页岩

有机质来自于较强还原环境和咸水环境中的藻类。规则甾烷主要为 C₂₇~C₂₉ ααR 甾烷所组成,C₂₇、C₂₈ 和 C₂₉ 的相对丰度分别为 50.79%,19.58%和 31.56%,据 Volkman (1986)研究,C₂₇、C₂₈ 和 C₂₉ 甾烷可以来自众多藻类,C₂₇ 甾烷还可以来自浮游动物,而 C₂₇>C₂₉>C₂₈ 的分布特征,也代表了低等水生生物,特别是藻类对有机质母质的影响。

伽玛蜡烷是一种 C₃₀ 的三萜烷,通常出现在高盐度的咸水湖相和海相沉积环境中,是水体分层的标志(Sinninghe Damste et al. ,1995),其前身物是四膜虫醇(tetrahymanol),广泛分布于原生动物、光合硫细菌之中。油页岩中 γ-蜡烷普遍存在,但相对含量相差较大,γ-蜡烷/C₃₀H 介于 0.00~11.77 之间,扣除异常高值者 11.77 和未检出者,其平均值为 0.31,比藏北中侏罗统海相油页岩的伽玛蜡烷/C₃₀藿烷值(Lin Jinhui et al. ,2001)(均在 0.2 以下)高,反映了油页岩形成时水体可能具有盐度导致的分层现象。

4.2 生物标志物来源的碳同位素证据

4.2.1 饱和烷烃

胜利河油页岩正构烷烃的碳同位素平均值为-26.99‰(范围-29.89‰~-23.73‰),22 件样

表 2 胜利河油页岩生物标志化合物
Table 2 Biomarker parameters of Shenglihe oil shales

序号	样品编号	名称	R _o (%)	干酪根类型	I	II	III	IV	Pr/Ph	OEP	V
1	TC1-5-2	油页岩	0.52	II ₁	2.04	0.22	0.49	0.34	0.64	0.95	0.22
2	TC1-5-3		0.55	II ₁	3.38	0.41	0.00		0.89	0.92	0.15
3	TC1-5-12		0.59	II ₂	1.24	0.18	0.44	0.27	0.71	0.95	0.17
4	TC1-7-1		0.35	II ₁	0.71	0.23	0.50	0.51	0.57	0.99	0.00
5	TC1-7-3		0.37	II ₂	1.19	0.19	0.47	0.48	0.73	0.97	0.03
6	TC1-7-9		0.39	II ₂	0.87	0.21	0.45	0.41	0.54	0.98	0.12
7	TC2-6-1		0.40	II ₁	1.70	0.20	0.46	0.33	0.70	0.95	0.27
8	TC2-6-3		0.39	II ₂	1.96	0.16	0.43	0.33	0.77	0.77	0.34
9	TC2-6-9		0.46	II ₂	1.81	0.16	0.48	0.36	0.57	0.89	0.32
10	TC2-6-13		0.51	II ₁	2.28	0.20	0.49	0.27	0.71	1.12	0.43
11	TC2-6-15		0.61	II ₂	0.79	0.09	0.57	0.67	0.64	0.94	0.40
12	TC2-6-17		0.65	II ₂	2.17	0.20	0.53	0.28	0.75	1.03	0.49
13	TC2-10-1		0.46	II ₁	0.78	0.18	0.46	0.35	0.33	0.95	0.26
14	TC2-10-3		0.56	II ₁	1.57	0.13	0.51	0.39	0.68	0.93	0.27
15	TC2-10-9		0.54	II ₁	1.51	0.13	0.52	0.39	0.54	0.89	0.27
16	TC2-10-11		0.56	II ₁	1.43	0.14	0.49	0.36	0.95	1.07	0.28
17	TC3-1-1				1.09	0.42	0.62	0.22	0.66	0.96	0.29
18	TC3-1-3				0.89	0.43	0.61	0.48	0.62	0.95	0.35
19	TC3-1-6				0.86	0.51	0.73	0.61	0.37	0.94	0.28
20	TC5-1-1		0.81	II ₁	1.59	0.80	0.00		0.93	0.97	0.14
21	TC5-1-3		0.85	II ₁	3.43	0.75	0.00		1.28	0.85	0.78
22	TC5-1-5		0.90	II ₂	1.30	0.79	0.00		0.92	0.96	11.77

I = C₂₁⁻/C₂₂⁺; II = 三环萜烷/五环三萜烷; III = C₂₉ββ/(αα+ββ); IV = C₂₉20S/(20S+20R); V = G/C₃₀Hγ-蜡烷/C₃₀H。

品单体化合物的碳同位素分布趋势见图 4。从图上可以发现,碳同位素值随碳数的增加有变轻的趋势,原因可能有以下几方面:混合型干酪根(Ⅱ₁和Ⅱ₂)中的腐殖组分和腐泥组分导致的,因为 C₁₅⁺ 液态烃组分碳同位素显示腐泥组分产物富集¹²C,而 C₁₅⁻ 液态烃组分碳同位素主要反映腐殖组分产物富集¹³C(Zhao Mengjun et al., 1994);热压模拟实验证实,从总趋势看,随着热演化程度的增高,轻烃单体的碳同位素逐渐变重(Zhang Wenzheng et al., 1993);显示油页岩有机质母质有可能受到 C₃ 型植物蜡(包括树木、灌木、寒冷季节型水草)的影响(Collister et al., 1994; Kuypers et al., 1999),一般 C₃ 型植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -28‰ (范围 $-25\text{‰} \sim -35\text{‰}$),且碳同位素值也是明显随碳数的增加而变轻。

$n\text{C}_{17}$ 被认为是藻类输入的典型代表(Yu Zhiqiang et al., 2000),胜利河油页岩样品的 $n\text{C}_{17}\delta^{13}\text{C}$ 平均值 -25.69‰ (范围 $-27.61\text{‰} \sim -23.73\text{‰}$),与茂名、江汉和可可西里(Yi Haishen et al., 2002)油页岩 $n\text{C}_{17}\delta^{13}\text{C}$ 值较为相似,显示母质中可能都有藻类输入。胜利河油页岩的 C_{15~20} $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 -26.16‰ (范围 $-28.74\text{‰} \sim -23.73\text{‰}$),接近抚顺油页岩正构烷烃的 C_{15~20} $\delta^{13}\text{C}$ 值(范围 $-28.4\text{‰} \sim -29.5\text{‰}$),说明有机质可能来自藻类(Duan Yi et al., 2002);胜利河油页岩的 C_{21~27} $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 -27.21‰ (范围 $-29.89\text{‰} \sim -25.04\text{‰}$),并未显示出茂名油页岩那样较重的 $\delta^{13}\text{C}$ 含量,而与江汉油页岩样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 数值相近,有机质母质不像是来自高等植物(Yu Zhiqiang et al., 2000);C_{28~34} $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 -27.72‰ (范围 $-29.80\text{‰} \sim -25.26\text{‰}$),在图 4 上反映陆相植物蜡(Fu Xiugen et al., 2007a)输入的 C_{28~34} 碳同位素存在明显的差异,似乎表明样品间长链烷烃的有机质来源存在不同。另外,与围岩(泥灰岩)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(Fu Xiugen et al., 2007a)相比较,胜利河油页岩与其下伏泥灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值及分布型式相近,与其上覆泥灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值及分布型式有较大差异,说明油页岩形成以后水体环境中有机质来源可能发生了显著改变。

4.2.2 姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)是类异茂二烯烷烃,它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较为接近,胜利河油页岩姥鲛烷(Pr)的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -28.39‰ (分布范围 $-30.72\text{‰} \sim -24.57\text{‰}$,除一件样品为 -24.57‰ ,其余数据均较集中),植烷(Ph)碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 -28.52‰ (分布范围 $-29.87\text{‰} \sim -27.24\text{‰}$),比茂名和抚顺油页岩

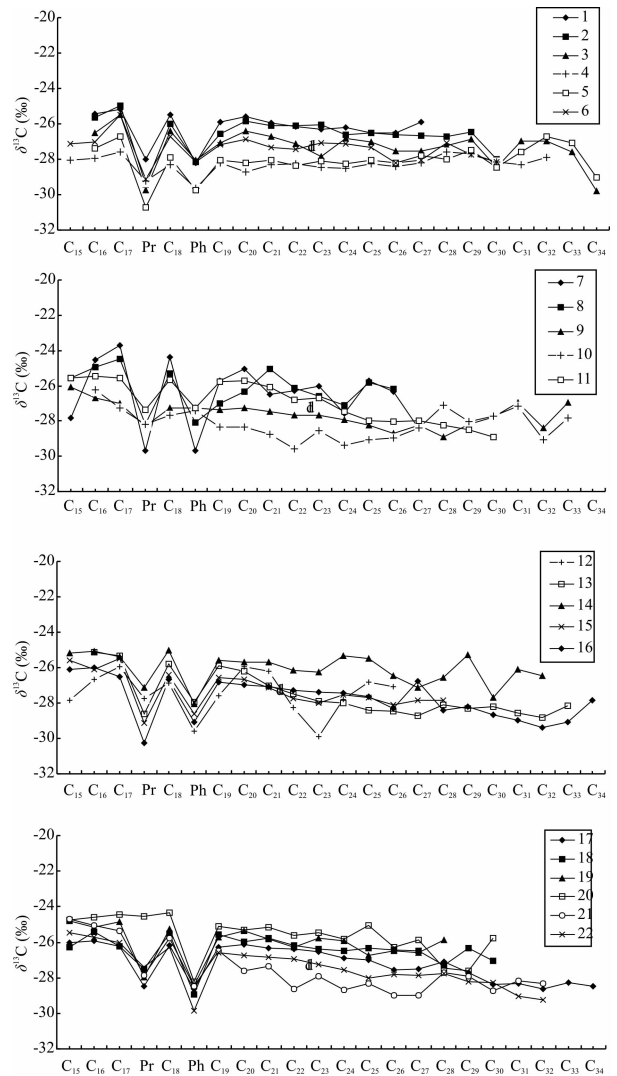


图 4 胜利河油页岩单体烃碳同位素分布特征(样号同表 1)

Fig. 4 Distribution pattern of individual hydrocarbon carbon isotope

岩的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显偏轻(Yu Zhiqiang et al., 2000; Duan Yi et al., 2004)(茂名油页岩值分别为 -22.9‰ 和 -23.4‰ ,抚顺油页岩值分别为 -25.6‰ 和 -26.2‰),而与可可西里油页岩植烷(Ph)碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-29.76‰)相近。绝大部分样品(除 10 号样品不太明显外)的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)碳同位素均比其相邻的 C₁₇、C₁₈ 和 C₁₉ 的碳同位素轻,构成典型的 W 型分布(图 4),与正常油单体烃碳同位素分布曲线相似(Xie Wenyan et al., 2004)。

比较表 1 胜利河油页岩饱和烃(C_{15~34})碳同位素平均值与姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)碳同位素值之间的差异,发现姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)碳同位素明显比饱和烃轻,姥鲛烷(Pr)最大偏轻值为 3.66‰

(偏轻范围 $0.02\text{‰} \sim 3.66\text{‰}$, 平均 1.59‰ , 只有一件样品偏重 0.97‰), 植烷(Ph)最大偏轻值为 3.69‰ (偏轻范围 $0.37\text{‰} \sim 3.69\text{‰}$, 平均 1.84‰ , 只有两件样品偏重, 分别偏重 0.37‰ 和 0.79‰)。

通常认为类异茂二烯烷烃(姥鲛烷和植烷)比正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 碳同位素重, Galimov 在 1973 年就指出过异构烷烃稳定碳同位素要重于正构烷烃碳同位素(Stahl, 1977); Bjoroy et al. (1993) 在北海中央地堑发现类异茂二烯烷烃碳同位素值普遍重于相应的正构烷烃碳同位素; Clayton et al. (1994) 和总结认为通常情况下类异茂二烯烷烃的碳同位素值应该略重于同碳数碳同位素值; Hayes (1993) 研究认为, 无环和环类异茂二烯烷烃与正构烷烃类相比, 重碳同位素可以富集 1.5‰ ; Schouten et al. (1998) 的研究证明, 这种碳同位素富集可以超过 6‰ 。

但如果有与此相反的情况出现, 即植烷的碳同位素组成较线形碳骨架(正构烷烃)化合物偏轻, 则说明其生源可能是不同的, 是有差异的(Schouten et al., 1998), 胜利河油页岩的情况正是如此, 其姥鲛烷和植烷的碳同位素组成明显比正构烷烃轻, 最轻可达 3.69‰ 。是什么原因造成如此反常差异呢? 碳同位素极端偏正的陆生植物脂类大量输入是造成此现象的原因吗? 这是因为陆生植物脂类组成较水生藻类有机质相对缺乏类异茂二烯烷烃(这种情况是普遍存在的)(Wang Chunjiang et al., 2006), 但是, 前述的所有证据并不支持有大量陆生植物脂类输入, 而且, 即使是高等植物占主导地位的有机质也难以形成极端正偏的碳同位素值(Wang Chunjiang et al., 2006), 因此, 陆生植物脂类大量输入的解释是不成立的。难道是盆地水体中菌藻类水生生物的差异导致上述现象的出现? Wang Chunjiang et al. (2006) 的研究认为明显富集 ^{13}C 的沟鞭藻的发育是造成下辽河凹陷 E_3 源岩正构烷烃和干酪根碳同位素明显偏正的主要原因, E_3 源岩正构烷烃中 4-甲基甾烷较为富集, 而 4-甲基甾烷主要来源于沟鞭藻(Boon et al., 1979; Wolff et al., 1986; Summons et al., 1987), 胜利河油页岩中也发现有少量 4-甲基甾烷(Fu Xiugen et al., 2007a); 另一个可能的解释是: ^{13}C 异常与水体中群体绿藻——丛绿藻 *Botryococcus* 的繁盛有关(Yi Haishen et al., 2002)。丛绿藻 *Botryococcus* 的起源至少可追溯到石炭纪阿斯布期(Follow et al., 1998), Boreham et al. (1994) 认为以丛绿藻 *Botryococcus* 为主体的干酪根较为富集 ^{13}C ($-17.87\text{‰} \sim 19.95\text{‰}$), 二叠纪油页岩中就发现由这类绿藻形成的干酪根具有重碳异常

(Boreham et al., 1994); 这种情况目前在中国可可西里和广东茂名、匈牙利、澳大利亚、印度利西亚等地第三纪油页岩中都有报道(Yi Haishen et al., 2002; Lichtfouse Eric et al., 1994)。因此推测, 胜利河油页岩中 ^{13}C 同位素异常有可能是由水体中沟鞭藻或群体绿藻——丛绿藻 *Botryococcus* 的繁盛导致的。

4.3 生物有机质成熟度

有机质成熟度表示沉积物中有机质生烃转化的热演化程度, 通常用有机质中的镜质组反射率来表征。20 件油页岩干酪根镜质组反射率(R_o)值范围介于 $0.37\% \sim 0.9\%$ 之间, 均值为 0.55% (超过 0.70% 的样品有三件), 说明油页岩有机质总体处于未成熟—低成熟阶段。油页岩热解峰温 T_{max} 平均值为 $446\text{ }^\circ\text{C}$, 最大值 $460\text{ }^\circ\text{C}$, 最小值 $433\text{ }^\circ\text{C}$, 也表明油页岩热演化程度处于低成熟阶段; 另外, 孢粉颜色呈黄棕色, 也大体反映出研究区上侏罗统一白垩统有机质处于低成熟阶段(Li Zhongxiong et al., 2010)。

饱和烃生物标志化合物中反映成熟度的一系列参数也大致显示了相似的结果(表 3)。生物标志化合物在成岩作用和有机质演化过程中, 岩石中的甾烷、萜烷分子会发生“异构化反应”, 如甾烷的 $\alpha\alpha\alpha$ 型向 $\alpha\beta$ 型、藿烷的 $\beta\beta$ 型向 $\beta\alpha$ 型和 $\alpha\beta$ 型转换, 侧链上 R 型向 R+S 型的差向异构化等。因此, 不同构型化合物的相对丰度就能作为判断有机质成熟度的参数, 常用的有 $\text{C}_{31} \alpha\beta/22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$ 、甾烷的 $\text{C}_{29} 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 和 $\text{C}_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 等(Mackenzie et al., 1982)。通常认为, 达到生油门限时甾烷 $\text{C}_{29} 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 和 $\text{C}_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 两参数值约为 0.25 , 到生油高峰达到平衡, 前一比值为 $0.52 \sim 0.55$, 后一比值为 0.7 左右(Moldowan et al., 1991)。在胜利河油页岩中, 甾烷 $\text{C}_{29} 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 和 $\text{C}_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 两比值的分布特征较为近似, 说明它们具有一致或相似的热演化程度, 两比值分别介于 $0.22 \sim 0.67$ 和 $0.43 \sim 0.73$ 之间, 平均值分别为 0.39 和 0.51 , 均已高于生油门限值, 但未达到热演化平衡值 $0.52 \sim 0.55$ 和 0.7 , 总体上说明有机质已达低成熟阶段但未到过成熟阶段, 与镜质组反射率 R_o 值反映的结果非常相似。

芳烃馏分是烃源岩和矿物燃料可溶有机质的重要组成部分, 一般占总烃的 $10\% \sim 45\%$ (17 件胜利河油页岩样品芳烃含量介于 $17.07\% \sim 29.37\%$ 之间, 平均值为 22.79%) (Li Zhongxiong et al., 2010), 包含着丰富的地质-地球化学信息(Li Linqian et al., 2005)。目前, 已有很多学者利用芳

表 3 胜利河油页岩有机质成熟度参数
Table 3 Organic matter maturity parameter of Shenglihe oil shale

序号	样品编号	R _o (%)	C ₂₉ ββ/(ββ+αα)	C ₂₉ 20S/(20S+20R)	Ts/Tm	Ts/(Ts+Tm)	C ₃₁ HS/(C ₃₁ HS+C ₃₁ HR)	C ₂₃ TT/C ₃₀ H
1	TC1-5-2	0.52	0.49	0.34	0.90	0.47	1.41	0.16
2	TC1-5-3	0.55	0.00		1.03	0.51	1.32	0.29
3	TC1-5-12	0.59	0.44	0.27	1.05	0.51	1.20	0.16
4	TC1-7-1	0.35	0.50	0.51	0.85	0.46	1.01	0.23
5	TC1-7-3	0.37	0.47	0.48	0.75	0.43	1.55	0.19
6	TC1-7-9	0.39	0.45	0.41	0.97	0.49	2.00	0.19
7	TC2-6-1	0.40	0.46	0.33	0.58	0.37	1.17	0.18
8	TC2-6-3	0.39	0.43	0.33	0.75	0.43	1.12	0.17
9	TC2-6-9	0.46	0.48	0.36	0.66	0.40	1.11	0.14
10	TC2-6-13	0.51	0.49	0.27	0.75	0.43	1.11	0.21
11	TC2-6-15	0.61	0.57	0.67	0.62	0.38	1.22	0.09
12	TC2-6-17	0.65	0.53	0.28	0.77	0.43	1.28	0.20
13	TC2-10-1	0.46	0.46	0.35	0.44	0.30	1.21	0.16
14	TC2-10-3	0.56	0.51	0.39	0.41	0.29	1.11	0.12
15	TC2-10-9	0.54	0.52	0.39	0.39	0.28	1.21	0.12
16	TC2-10-11	0.56	0.49	0.36	0.40	0.29	1.20	0.13
17	TC3-1-1		0.62	0.22	6.79	0.87	1.54	0.41
18	TC3-1-3		0.61	0.48	6.43	0.87	1.28	0.42
19	TC3-1-6		0.73	0.61	3.70	0.79	1.86	0.39
20	TC5-1-1	0.81	0.00		0.07	0.06	0.97	0.16
21	TC5-1-3	0.85	0.00		5.98	0.86	0.92	1.24
22	TC5-1-5	0.90	0.00		13.43	0.93	0.08	15.89

烃化合物进行烃源岩或原油成熟度的研究, Radke (1987)提出利用甲基菲指数(MPI₁、MPI₂)研究原油或源岩的成熟度, Connan et al. (1986)、Radke (1988)定义了“甲基二苯并噻吩比值”,即 MDR=(4-MDBT)/(1-MDBT)作为有效的成熟度参数; Chakhmakchev et al. (1997)还补充定义了两项二甲苯二苯并噻吩成熟度参数:即(2, 4-MDBT)/(1, 4-DMDBT)和(4, 6-MDBT)/(1, 4-DMDBT);研究表明,无论在上述这些参数之间(Luo Jian et al., 2001),还是在其与其他成熟度参数(如 R_o, T_{max}等)之间(Radke, 1988),或者在参数与地层(或油层)埋藏深度之间(Santamaria-Orozco et al., 1988; Bao Jianping et al., 1996; Li Jinggui, 2000),都呈现出良好的正相关性,二苯并噻吩系列化合物(DBTs)成熟度参数适用于石油或烃源岩热演化作用早、中期的低成熟—成熟阶段(Bao Jianping et al., 1996; Li Jinggui, 2000; Luo Jian et al., 2001)。应用 Radke (1987)提出的公式计算了胜利河油页岩芳香烃二苯并噻吩系列化合物(DBTs)成熟度参数(表 4)。

胜利河油页岩的甲基菲指数 MPI₁和 MPI₂值分别介于 0.28~0.52 和 0.21~0.57 之间,平均值分别为 0.395 和 0.465,用 MPI₁计算出成熟度参数 R_o值介于 0.57%~0.71%之间,平均值为 0.64%,与

镜质组反射率(R_o)值(介于 0.37%~0.9%之间,均值为 0.55%)较为接近,说明有机质已达到低成熟阶段。

5 结论

(1)胜利河油页岩含有丰富的正烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物、甾类化合物和芳香烃化合物,其生物标志物特征显示有机质主要来自低等生物菌藻类。

(2)胜利河油页岩正构烷烃碳同位素δ¹³C值介于-29.89‰~-23.73‰之间(平均-26.99‰),其不同碳数单体烃同位素特征显示有机质主要来自低等生物菌藻类。

(3)与通常情况不同的是,油页岩中姥鲛烷和植烷碳同位素均值分别比正构烷烃轻 1.59‰和 1.84‰,当时水体中沟鞭藻或群体绿藻——丛绿藻 Botryococcus 的繁盛可能是导致此碳同位素异常的原因。

(4)镜质组反射率(R_o)值介于 0.37%~0.9%之间,均值为 0.55%,有机质处于未成熟—低成熟阶段。而由热解峰温 T_{max}值、孢粉颜色、饱和烃生物标志化合物成熟度参数和芳香烃甲基菲成熟度指数获得的结果与镜质组反射率(R_o)高度吻合。

表 4 胜利河油页岩芳香烃苯并噻吩系列成熟度参数
Table 4 Dibenzothiophene maturity parameter of aromatics of Shenglihe oil shale

序号	DBT/P	甲基菲/菲				甲基菲 比值	甲基菲指数			R_c	甲基二苯并噻吩 苯并噻吩		甲基二苯并 噻吩比值
		MPR1	MPR2	MPR3	MPR9	MPR	MPI ₁	MPI ₂	MPI ₃		MDR1	MDR4	MDR
1	0.25	2.10	0.99	0.72	3.87	0.47	0.37	0.43	0.29	0.62	0.93	1.74	1.87
2	0.46	1.36	0.78	0.51	2.06	0.57	0.44	0.53	0.38	0.66	0.62	1.29	2.07
3	0.26	0.51	0.37	0.19	0.61	0.73	0.40	0.53	0.50	0.64			
4	0.35	0.44	0.35	0.32	0.77	0.79	0.45	0.47	0.55	0.67	1.36	1.57	1.15
5	0.28	0.43	0.37	0.24	0.64	0.87	0.45	0.54	0.57	0.67	0.98	1.26	1.29
6	0.30	0.89	0.65	0.54	1.64	0.73	0.51	0.55	0.47	0.70	0.53	0.65	1.23
7	0.30	1.02	0.54	0.31	1.38	0.53	0.38	0.48	0.36	0.63	1.66	1.78	1.07
8	0.26	0.67	0.36	0.25	0.85	0.54	0.37	0.43	0.40	0.62	4.22	4.33	1.03
9	0.24	0.76	0.45	0.26	1.14	0.59	0.37	0.46	0.37	0.62	1.54	1.29	0.84
10	0.32	0.84	0.19	0.34	0.92	0.23	0.29	0.21	0.31	0.58	1.32	1.78	1.35
11	0.16	0.24	0.18	0.13	0.41	0.73	0.28	0.32	0.47	0.57	0.75	1.15	1.54
12	0.34	0.56	0.41	0.35	0.66	0.74	0.52	0.56	0.63	0.71	2.99	5.15	1.72
13	0.25	1.48	0.59	0.51	1.40	0.40	0.43	0.46	0.38	0.66	5.29	3.39	0.64
14	0.18	0.99	0.57	0.42	1.12	0.58	0.48	0.55	0.47	0.69	4.62	2.74	0.59
15	0.20	1.31	0.67	0.46	1.26	0.52	0.47	0.57	0.44	0.68	5.44	3.63	0.67
16	0.20	1.00	0.51	0.34	0.87	0.51	0.45	0.53	0.46	0.67	4.33	3.37	0.78
17	0.66	0.92	0.48	0.31	0.98	0.53	0.41	0.50	0.42	0.65	0.97	3.00	3.10
18	0.67	0.70	0.42	0.23	0.78	0.60	0.39	0.50	0.44	0.63	0.54	1.86	3.44
19	0.67	0.90	0.38	0.21	0.94	0.42	0.31	0.40	0.32	0.59	1.23	2.74	2.23
20	0.26	0.83	0.40	0.20	0.86	0.48	0.33	0.45	0.35	0.60	0.57	2.52	4.43
21	2.09	1.42	0.55	0.27	1.75	0.39	0.30	0.40	0.26	0.58	0.18	2.44	13.67
22	26.83	2.79	0.81	0.49	3.09	0.29	0.29	0.36	0.22	0.57	0.77	2.36	3.05

注:MPR1=(1-MP)/P; MPR2=(2-MP)/P; MPR3=(3-MP)/P; MPR9=(9-MP)/P; MPR=(2-MP)/(1-MP); MPI1=1.5(2-MP)+(3-MP)/P+(1-MP)+(9-MP); MPI2=3(2-MP)/P+(1-MP)+(9-MP); MPI3=(2-MP)+(3-MP)/(1-MP)+(9-MP); $R_c=0.60 MPI1+0.40 (R_m<1.35)$; MDR1=(1-MDBT)/DBT; MDR4=(4-MDBT)/DBT; MDR=(4-MDBT)/(1-MDBT)(据 Radke,1987)。

References

Bao Jianping, Wang Tieguan, Chen Fajing. 1996. Alkylated dibenzothiophene composition of source rocks and its geochemical significance. Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition), 20(1): 19~23 (in Chinese with English abstract).

Bendoraitis J G, Brown B L, Hapner L S. 1962. Isoprenoid hydrocarbons in petroleum— isolation of 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane by high temperature gas-liquid chromatography. Anal. Chem., 34: 49~53.

Bjoroy M, Hall P B, Moe R P. 1990. Stable carbon isotope ratio analyses on single components in crude oils by direct GC-isotope analysis. Trends Anal. Chem., 9~10:331~337

Bjoroy M, Hall P B, Moe R P. 1994. Stable carbon isotope variation of *n*-alkanes in Central Graben oils. Org. Geochem. 22:355~381. Advances in Organic Geochemistry 1993

Boon J J, Rijpsra W I C, de Lange F, de Leeuw J M, Yoshioka M, Shimizu Y. 1979. Black Sea sterol: A molecular fossil for dinofragellate blooms. Nature, 277(5692):125~127

Boreham C J, Summons R E, Roksandic Z, et al. 1994. Chemical, molecular and isotopic differentiation of organic facies in the Tertiary lacustrine Duaringa oil shale deposit, Queensland, Australia. Org. Geochem., 21:685~712

Brooks J D, Gould K, Smith J W. 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. Nature, 222: 257~259

Chakhmakhev A, Suzuki M, Takayama K, et al. 1997. Distribution of alkyled dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessment. Organic Geochemistry, 26(7~8): 483~490

Clayton C J, Bjoroy M. 1994. Effect of maturity on 13C/12C ratios of individual compounds in North Sea oils. Org. Geochem., 21:737~750

Collister J W, Rieley G, Stern B, et al. 1994. Compound specific 13C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. Org. Geochem., 21:619~628

Connan J, Bouroullec J, Dessort D, et al. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of Sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular Approach. In: Leythaeuser D, Rullkter J, eds. Advance in Organic Geochemistry 1985. Organic Geochemistry, 10: 29~50

Duan Yi, Wu Baoxiang, Zheng Guodong, Zhang Hui. 2004. Carbon isotopic components of individual and naphthene hydrocarbon in sediments. Science Bulletin. 49(2): 199~202 (in Chinese without English abstract).

Fu Xiugen, Wang Jian, Wang Zhengjiang, Chen Wenxi. 2007a.

- Biomarkers and sedimentary environment of Late Jurassic marine oil shale in Qiangtang basin, northern Xizang and its geological significance. *Geochimica*, 36 (5): 486 ~ 496 (in Chinese with English abstract).
- Fu Xiugen, Wang Jian, Wang Zhengjiang, Chen Wenxi. 2007b. Marine Oil Shale Depositional Environment of Qiangtang Basin in Northern Tibet. *Xinjiang Petroleum Geology*, 28(5): 529 ~ 533(in Chinese with English abstract).
- Fan Shanfa, Zhou Zhongyi, Pan Changchun, et al. 1991. Relation of lower Paleozoic biomarker distribution to sedimentary environment in Tarim Bssin. *Oil & Gas Geology*, 12(2): 169 ~ 176(in Chinese with English abstract).
- Follow S B, Tyson R V. 1998. Organic facies of the Asbian(early Carboniferous) Queensferry Beds, Lower Oil Shale Group, South Queensferry, Scotland, and a brief comparison with other Carboniferous North Atlantic oil shale deposits. *Org. Geochem.*, 29:821~844
- Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, et al. 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origin of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 343:254~256
- Goossens H, de Leeuw J W, Schenck P A, et al. 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312: 440~442
- Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, et al. 1987. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. *Nature*, 329:48~51
- Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, et al. 1990. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.*, 16:1115~1128
- Hayes J M. 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary compounds: Principles and Evidence. *Mar. Geo.*, 113:111~125
- Kuypers M M M, Pancost R D, Sinninghe Damste J S. 1999. A large and abrupt fall in atmospheric CO_2 concentration during Cretaceous times. *Nature*, 399:342~345
- Li Zhongxiong, He Jianglin, Xiong Xingguo, Wu Tao, Bai Peirong. 2010. The Upper Jurassic-Lower Cretaceous Shenglihe Oil Shales and Their Formation in the Qiangtang Basin, Northern Xizang. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40 (2):264~271(in Chinese with English abstract).
- Li Congling. 1992. Pristane/phytane ratio in recent marine sediment (sedimentary layer) and its geochemical significance. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 243: 37~39, 10(4):77~88 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zhaojun, Meng Qingtao, Liu Rong. 2009. Characteristics and genetic types of continental oil shales in China. *Journal of Palaeogeography*, 11(1): 105 ~ 114 (in Chinese with English abstract).
- Lin Jinhui, Yi Haisheng, Li Yong, et al. 2001. Characteristics of biomarkers and its implication of Middle Jurassic oil shale sequence in Shuanghu area, Northern Tibet Plateau. *Acta Sedimentologica Sinica*, 19(2): 287 ~ 292 (in Chinese with English abstract).
- Lichtfouse Eric, Derenne S, Marriotti Andre, et al. 1994. Possible algal origin of long chain odd n -alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. *Org. Geochem.*, 22:1023~1027
- Li Linqiang, Lin Renzi. 2005. Study on maturity of crude oil distributed in west slope of Dongpu depression using aromatic compounds. *Acta Sedimentologica Sinica*, 23(6):361~366 (in Chinese with English abstract).
- Luo Jian, Cheng Keming, Fu Lixin, et al. 2001. Alkylated dibenzothiophene index—A new method to assess thermal maturity of source rocks. *Acta Petrolei Sinica*, 22(3): 27~323 (in Chinese with English abstract).
- Li Jinggui. 2000. Research progress in dibenzothiophene maturity index of marine carbonate and its future. *Acta Sedimentologica Sinica*, 18(3):480~483(in Chinese with English abstract).
- Mackenzie A S, Brassell S C, Eglinton G, et al. 1982. Chemical fossils—the geological fate of steroids. *Science*, (217): 491 ~ 504.
- Moldowan J M, Albrecht P, Philip R P, et al. 1991. The Bio-mark in sediments and petroleum. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, New Jersey, 268~280.
- Powell T G, Mckirdy D M. 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Phys. Sci.*, 243: 37~39
- Radke M. 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: Brooks J, Welte D, eds. *Advances in Petroleum Geochemistry*. London: Academic Press, 141~207
- Radke M. 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224~236
- Rissati JB, Rowland S J, Yon D A, et al. 1983. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids Ⅲ. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. In: Schenck P A, et al., eds. *Advances in Organic Geochemistry*. Oxford: Pergamon, 93~104
- Seifert W K, Moldowan J M. 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 783~794
- Sinninghe Damste J S, Kenig F, Koopmans M P, et al. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:1895 ~ 1900
- Stahl W J. 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology*, 20: 121~149
- Schouten S, Klein Breteler W C M, Blokker P, et al. 1998. Biosynthetic effects on the stable carbon isotopic composition of algal lipids: Implications for deciphering the carbon isotopic biomarker record. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1397 ~ 1406
- Summons R E, Volkman J K, Boreham C J. 1987. Dinosterane and

- other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (11): 3075~3082
- Santamaria-Orozco D, Horsfield B, Di Primio R, et al. 1988. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry*, 28(7~8): 423~439
- Volkman J K, Maxwell J R. 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns R B, ed. *Biological Markers in the Sedimentary Record. Methods in Geochemistry and Geophysics* 24. New York: Elsevier, 1~42
- Volkman J K. 1986. A review sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9: 83~99
- Wang Zhengjiang, Wang Jian, Chen Wenxi, Fu Xiugen. 2007. Discovery of the late Jurassic Shenglihe marine oil shale in the northern Qiangtang basin, Qinghai-Tibet Plateau. *Geological Bulletin of China*, 26(6): 764~768 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jian, Fu Xiugen, Du Andao, Wang Zhengjiang, Chen Wenxi. 2007. Organic Geochemistry and Re-Os Dating of Marine Oil Shale in Shenglihe Area, Northern Tibet, China. *Marine Origin Petroleum Geology*, 12(3): 21~26 (in Chinese with English abstract).
- Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun, Hou Yong, Guo Shuqi. 2005. Alkylated dibenzothiophene: molecular biomarkers showing the oil reserve filling-path. *Science Bulletin*, 50(2): 176~182 (in Chinese without English abstract).
- Wang Chunjiang, Fu Jiamo, Sheng Guoying. 2006. Molecular carbon isotopic geochemistry of buried-hill oils and source rocks of west Liaohe depression. *Geochimica*, 35(1): 68~80 (in Chinese with English abstract).
- Wolff G, Lamb N A, Maxwell J R. 1986. The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbon. I. Diagenesis of 4-methyl sterenes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(3): 335~342
- Xie Wenyan, Jiang Jianqun, Zhang Zhanwen, Qiu Fang. 2004. Petroleum characters and formation mechanism in the Damingtun sag of the Liaohe basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 26(3): 292~297 (in Chinese with English abstract).
- Yu Zhiqiang, Peng Pingan, Sheng Guoying, Fu Jiamo. 2000. Biomarker carbon isotopic components of Tertiary oil shales in Maoming and Jiangnan basin. *Science Bulletin*, 45 (Supplement): 2783~2789 (in Chinese without English abstract).
- Yi Haishen, Lin Jinhui, Wang Chengshan, Peng Pingan. 2002. Biomarkers and carbon isotopic anomaly from the Miocene lacustrine oil shale in Hohxil basin of northern Tibetan Plateau. *Journal of Chengdu University of Technology*, 29(5): 473~480 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Longye, Chen Jiniang, Wang Tianshun. 1991. Industrial original classification of Chinese oil shales. *Coal Geology and Exploration*, 19(5): 2~6 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenzheng, Pei Ge, Guan Deshi. 1992. Primary carbon isotopic research of liquid *n*-alkanes, pristane and phytane. *Petroleum Exploration & Experiment*, 19(5): 32~41 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenzheng, Pei Ge, Guan Deshi, Cheng Kunfang. 1993. Carbon isotopic components of individual and *n*-alkanes hydrocarbon in several basins, China. *Geological Review*, 39(1): 79~85 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shuichang. 1993. The Contribution of Bacteria and Algae Biomarkers in Marine Formation in Marine Formation in South China. Beijing: Petroleum Industry Press, 155~174
- Zhao Mengjun, Huang Difan, Zhang Shuichang. 1994. An on-line carbon isotope study of hydrocarbon in crude oils from Tarim basin. *Petroleum Exploration and Development*, 21(3): 52~57 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 包建平, 王铁冠, 陈发景. 1996. 烃源岩中烷基二苯并噻吩组成及地球化学意义. *石油大学学报(自然科学版)*, 20(1): 19~23.
- 段毅, 吴宝祥, 郑国东, 张辉, 郑朝阳. 2004. 沉积物的单体和环烷烃碳同位素研究. *科学通报*, 49(2): 199~202.
- 付修根, 王剑, 汪正江, 陈文西. 2007. 藏北羌塘盆地晚侏罗世海相油页岩生物标志物特征、沉积环境分析及意义. *地球化学*, 36(5): 486~496.
- 付修根, 王剑, 汪正江, 陈文西. 2007. 藏北羌塘盆地海相油页岩沉积环境. *新疆石油地质*, 28(5): 529~533.
- 范善发, 周中毅, 潘长春, 等. 1991. 塔里木盆地地下古生界生物标志物分布与沉积环境的关系. *石油与天然气地质*, 12(2): 169~176.
- 李忠雄, 何江林, 熊兴国, 吴涛, 白培荣. 2010. 藏北羌塘盆地上侏罗一下白垩统胜利河油页岩特征及其形成过程. *吉林大学学报——地球科学版*, 40(2): 264~272.
- 李从玲. 1990. 近代海洋沉积物(层)中姥鲛烷/植烷比值及其地球化学意义. *海洋地质与第四纪地质*, 10(4): 77~88.
- 刘招君, 孟庆涛, 柳蓉. 2009. 中国陆相油页岩特征及成因类型. *古地理学报*, 11(1): 105~114.
- 林金辉, 尹海生, 李勇, 等. 2001. 藏北高原双湖地区中侏罗统海相油页岩生物标志化合物分布特征及其意义. *沉积学报*, 19(2): 287~292.
- 李林强, 林壬子. 2005. 利用芳烃化合物研究东濮凹陷西斜坡地区原油成熟度. *沉积学报*, 23(6): 361~366.
- 罗健, 程克明, 付立新, 等. 2001. 烷基二苯并噻吩——烃源岩热演化新指标. *石油学报*, 22(3): 27~323.
- 李景贵. 2000. 海相碳酸盐岩二苯并噻吩化合物成熟度参数研究进展与展望. *沉积学报*, 18(3): 480~483.
- 汪正江, 王剑, 陈文西, 付修根. 2007. 青藏高原北羌塘盆地胜利河上侏罗统海相油页岩的发现. *地质通报*, 26(6): 764~768.
- 王剑, 付修根, 杜安道, 汪正江, 陈文西. 2007. 羌塘盆地胜利河海相油页岩地球化学特征及 Re-Os 定年. *海相油气地质*, 12(3): 21~26.
- 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 侯勇, 郭树岐. 2005. 烷基二苯并噻吩类: 示

踪油藏充注途径的分子标志物. 科学通报, 50(2):176~182.

王春江, 傅家谟, 盛国英. 2006. 辽河西部凹陷古潜山原油及其原岩的分子碳同位素地球化学. 地球化学, 35(1):68~80.

谢文彦, 姜建群, 张占文, 邱芳. 2004. 辽河盆地大民屯凹陷油气性质及成因机制研究. 石油试验地质, 26(3): 292~297.

于志强, 彭平安, 盛国英, 傅家谟. 2000. 茂名与江汉第三系油页岩生物标志物碳同位素研究. 科学通报, 45(增刊):2783~2789.

尹海生, 林金辉, 王成善, 彭平安. 2002. 藏北可可西里地区中新世湖相油页岩的生物分子标识及碳同位素异常. 成都理工学院学报, 29(5):473~480.

赵隆业, 陈基娘, 王天顺. 1991. 关于中国油页岩的工业成因分类. 煤田地质与勘探, 19(5):2~6.

张文正, 裴戈, 关德师. 1992. 液态正烷烃系列、姥鲛烷、植烷碳同位素初步研究. 石油勘探与开发, 19(5):32~41.

张文正, 裴戈, 关德师, 程坤芳. 1993. 中国几个盆地原油轻烃单体和正构烷烃系列分子碳同位素研究. 地质论评, 39(1):79~85.

张水昌. 1993. 南海相地层中生物标志物——细菌和藻类生物的贡献. 北京:石油工业出版社, 155~174.

赵孟军, 黄第箐, 张水昌. 1994. 原油单体烃类的碳同位素组成研究. 石油勘探与开发, 21(3):52~57.

Compound-Specific Carbon Isotopic Compositions of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Shenglihe Oil Shales in the Qiangtang Basin, Northern Xizang

LI Zhongxiong, HE Jianglin, XIE Shangke

Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu, 610082

Abstract

The Upper Jurassic—Lower Cretaceous Shenglihe oil shales are located in about 30-kilometer-long NWW-SEE-trending the transitional belt between north Qiangtang basin and central uplift belt. Abundant biomarkers, including *n*-alkanes, isoprenoid, steranes, terpanes and aromatics, have been detected by GC-MS from the oil shales. The *n*-alkanes of marine oil shale samples show a dominance of low carbon molecular components ($\sum C_{21-} / \sum C_{22+}$ ranges from 0.78 to 3.43 with an average of 1.57) with highest peaks of nC_{17} or nC_{19} . OEP values of the *n*-alkanes show no odd-even carbon dominance of 0.77~1.12 (averaging 0.95). Pr/Ph ratios range from 0.33 to 1.28 (averaging 0.71) with most Pr/Ph less than 1.0, showing a weak a weak phytane dominance. The terpanes distribution abundances of oil shale samples are pentacyclic terpanes > tricyclic terpanes > tetracyclic terpanes. The steranes presents an asymmetric V-shaped distribution with C_{27} -steranes > C_{28} -steranes > C_{29} -steranes. All these characteristics indicate organic matters in marine oil shale are of algae and bacterial origin. The carbon isotopic $\delta^{13}C$ compositions of *n*-alkanes range from -29.89‰ to -23.73‰ with an average of -26.99‰ and show an horizontal distribution with slight decline. The $\delta^{13}C$ of pristine and phytane of isoprenoid hydrocarbon range from -30.72‰ to -24.57‰ with an average of -28.39‰ and range from -29.87‰ to -27.24‰ with an average of -28.52‰ respectively. The *n*-alkanes are enriched in $\delta^{13}C$ by 0.02‰~3.66‰ and 0.37‰~3.69‰ related to pristine and phytane respectively. The unconventional abnormally positive $\delta^{13}C$ of *n*-alkanes maybe caused by blooming of dinofragellates or colonial green algae (*Botryococcus*) during that period. Microscopic observation reveals two types of organic matters: type II₁ (humic mud) and type II₂ (sapropelic-humic). Vitrinite reflectances of kerogen range from 0.37% to 0.9% with an average of 0.55%, indicating that organic matter of oil shale underwent a stage of immature to low maturation. Thermolysis peak temperature, spore-pollen colour index, maturity parameter of *n*-alkanes biomarker and alkylphenanthrene parameter of aromatics also confirmed that the organic matter of oil shale was at the stage of immature to low maturation.

Key words: oil shale; compound-specific carbon isotopic compositions; maturity; Qiangtang basin