

湖相生油岩中四吡咯色素的 分布及演化

周光甲 邓穗明 李素娟

(胜利油田地质科学研究所)

陆相沉积物中,目前已找到了三类有机色素:类绿素色素——叶绿素、绿素及叶啉;类叶红素色素——橙色素、叶红素及叶黄素;黄素甙、黄色素及有关的N-杂环物质,还有少量其它的天然有机色素存在于水生生物中^[1]。

类绿素色素都有四吡咯结构,故又称为四吡咯色素。植物化学的研究发现,叶绿素的四吡咯主体结构排列在类囊体脂肪层的表面。亲脂性强的植醇侧键,伸入脂肪层,使叶绿素定向分布。当含有多量叶绿素体的水生生物死亡后,在埋藏过程中,已经脱镁的叶绿素就要经水解脱掉植醇侧键而成脱镁叶绿酸。植醇侧键带有 $C_{16}H_{33}$ 饱和烃类基因,它将参与到由于干酪根热降解而形成的烃类之中。因此,四吡咯色素在有机质成烃过程中可能也是一个烃类提供者。

由于叶绿素是水生生物体进行光合作用的媒介,所以,色素的含量和性质同水体生物所生息的环境、气候、阳光等因素有关,因而叶绿素也是水生生物发育生长的环境标志。

生物在死亡埋藏—沉积生烃—后期变化的过程中,四吡咯色素在数量上和结构

上也有相应的变化。因此,在应用它研究生油物质的同时,可以用它说明不同的沉积环境,指明有机质的成熟度,验证有机质演变的温度史及追溯油气来源。所以,有机色素的研究应成为陆相生油母质研究中的重要课题。

从1978年以来,我们先后开展了对济阳拗陷等湖相生油岩的叶啉及绿素分析,也探讨过某些多环芳烃。本文主要对济阳拗陷渐新世湖相生油岩绿素及叶啉的分布及演化作一系统总结,为进一步研究陆相有机质的特征提供些资料。

一、古湖盆中四吡咯色素的分布

济阳拗陷是个近海块断类型的盆地。它在中生代以后的陷落及早第三纪的块断活动,加剧了拗陷内的沉积作用。渐新世时,形成了凹凸相间,既有统一水域、又有分割物源的东营、惠民、车镇、沾化等几个古湖盆。在这些古湖盆中水生生物各按其适宜的生态环境生长繁殖¹⁾。以东营古湖盆为例,在湖的深水区以藻类居多,浅湖区常见底栖生活的介形类、腹足类

1)王捷、张曼秋等,“济阳拗陷下第三系陆相沉积石油的形成”1980,胜利油田地质科学研究所报告集(5)

等；沼泽地区轮藻居多；湖边四周则有陆源植物的残骸孢子花粉。该湖盆西深东浅。由于远山水系入湖及近岸水流的冲刷，在河流平原及浅湖相区分布着三角洲及冲积扇砂体（图1）。

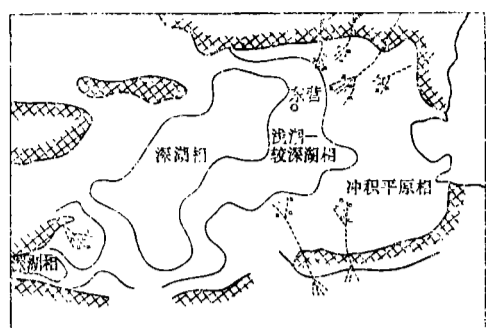


图1 东营凹陷沙河街组三段古地理图 (据王捷)

渐新世早期，古湖盆内的生物堆积所留下的四吡咯色素是相当丰富的（图2）。从图2可见古湖盆中的色素除卟啉和绿素外，还有多环芳烃花。

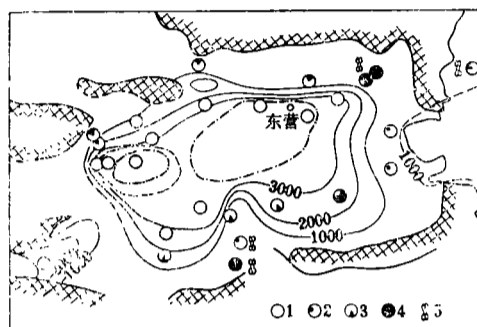


图2 渐新世东营古湖盆内四吡咯色素分布图

- 1.卟啉不含绿素 2.卟啉微含绿素 3.卟啉含绿素之比 4.绿素微含卟啉 5.见到花吸收峰

从图2可见，镍卟啉在湖盆分布较广，其含量变化范围在几十到几千ppb之间，最高可达9000ppb。根据我们的研究¹⁾，劣煤及碳质页岩所代表的沼泽环境中很少

见到卟啉，而浅—深湖相的灰色、深灰色泥岩或油页岩中，卟啉含量较多。湖盆边缘的薄层灰绿色泥岩和杂色砂质泥岩交互层中，卟啉很少。镍卟啉的含量虽然与有机质的丰度及保存条件有关，但在深湖相区随着生油岩埋藏深度增加，地温相应增高，有可能使大量卟啉破坏，形成了古湖盆中卟啉的低值区。

在湖盆边缘，浅湖相区及河流平原相区，因埋藏浅，温度低，除了镍卟啉之外，还残存有绿素。在靠近古老凸起的边缘，绿素含量高于卟啉，并有多环芳烃花。但在超出沙三段生油门限深度2200米时（地温93℃²⁾），绿素已不复存在。由此可见，四吡咯色素的分布与古湖盆沉积相带有一定的关系。为了研究原始有机质中的色素，我们取东营古湖盆沙三段不成熟（小于2000米）的样品进行分析（表1）。

由表1可知，在洪积及冲积平原相中，有绿素及花存在，大部分样品的卟啉含量低。在浅湖、较深湖及深湖中，绿素消失而卟啉平均含量相对高。在洪积及冲积平原区，某些样品具有较高含量有机碳及总色素。S_r、K_{Fe}数值也表明，有机质处于良好的还原环境中³⁾。如王33、通29、滨80等井的资料反映出古沉积环境可能是河床中较深部的地带。而遥9、永55井有花存在，且绿素与卟啉比值大于1，推测有陆源植物有机质存在，可能为沼泽地带。利3、滨80及滨297井的资料反映该区应属洪积及冲积平原相带。因此，可参考图2，对图1进行修正。

表1中样品总色素含量的差异，可能受湖盆中低等水生藻类分布的控制。格林利用叶绿素a计算现代湖泊中藻类的产量，

1)孙崇忠“东营等地区石油卟啉地球化学问题”1979 胜利油田地质科学研究院报告集(2)

2)周光甲《陆相生油岩有机质的性质、成熟及演化》，1980，中国石油地质学。

3)强还原相S_r > 0.4% K_{Fe} 0.5—0.8

东营凹陷ES₃不成熟生油岩分析数据表

表1

相带划分	井号	深度(米)	有机碳			绿素 ppb	卟啉 ppb	绿素/卟啉		总色素 ppb	备注
			%	S ^{II}	K _{Fe}			卟啉	绿素		
洪积及冲积平原相	利 3	1673—1726	1.40	0.65	0.35	76	342	0.22	418		
	3—5—23	2085—2087	1.30	0.65	0.39	171	726	0.24	897		
	永 31	1675—1680	0.70	0.64	0.33	30	18	1.67	48		
	永 55	1700—1850	1.15	0.27	0.27	13.3	0		13.3	有花	
	莱 3	1810—1870	0.91	0.52	0.31	微量	169	微量	169		
	王 33	1815—1817	2.47	1.17	0.53	1553	2237	0.69	3790		
	通 29	1974—1984	4.06	1.49	0.57	382	2973	0.13	3385		
	通 26	1879—1978	0.95	0.62	0.34	51	404	0.13	455		
	通 9	1299—1346	0.90	0.71	0.38	140	13	1.08	153	有花	
	草13—15	1280	2.81			微量	889	微量	889	有花	
	滨 80	1415—1427	1.21	0.55	0.50	145	1630	0.09	1775		
	滨 297	1320—1321	1.04	0.84	0.51	96	380	0.25	476		
浅湖—较深湖—深湖	纯 11	2147—2156	6.04	1.94	0.65	0	9733	0	3733		
	滨 197	1510	1.05	0.99	0.54		2898		2898	异常区	
	湾4西3.9	1512	1.84	1.13	0.53	0	5610	0	5610	”	
	滨 214	1444	2.27	1.52	0.52	0	6107	0	6107	”	
	滨 11	2100—2200	1.50	0.58	0.34	0	1629	0	1629		
	通 23	1832—1870	2.30	0.93	0.27	0	2631	0	2631		

评价湖泊生产力^[1]。我们也可利用总色素估计古湖盆浮游藻类种群密度，并作为生油母质丰度的补充评价指标。例如：惠民凹陷西部的四吡咯色素分布，虽然也有类似东营凹陷的规律（图3）。但总色素一般比东营凹陷低，推测藻类含量也低，故生油能力比之东营凹陷要差。

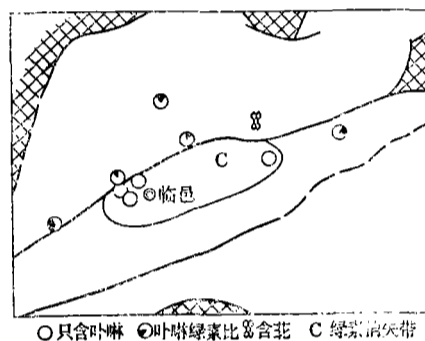


图3 惠民凹陷西部地区四吡咯色素分布图

芘是属于非绿素色素的多环芳烃，它的先驱物来自于海相或陆源并无定论^[2] [3]。从我们所见到的芘在湖盆分布的位置来看(图2)，与陆源植物的关系较大。通9、永55及永31井有芘存在，很可能是由于河流入湖带来了沼泽地生长的陆生植物所致。芘同绿素及卟啉配合研究，也可作为指相指标。

二、成烃过程中绿素类色素的演化

晚期生油说认为：在成岩作用中，干酪根的热降解形成了石油烃类。但是伴随着干酪根的热降解史，生物体中所特有的某些化合物也发生着结构演变。四吡咯色素的结构，在地质历史中，虽然母体结构的骨架基本不变，但其侧键基团的某些变化则反映了有机质成烃过程中所经历的热变史。所以它们完全有可能成为研究烃类成熟度的“分子化石”。

1. 叶绿素演化至卟啉过程中的可见—紫外光谱特征

近年来，我们分析了现代生物(如菠菜、青岛湾的马尾藻)、淤泥(渤海、黄海近岸海底淤泥，开启性好的泻湖淤泥，微山湖淤泥等)、上第三系剖面(青海咸水泉心1井90—680米)、下第三系剖面(山东东营及惠民凹陷)等样品。在可见—紫外光谱图上发现，从现代生物—淤泥—泥质岩¹⁾—泥岩的序列中，绿素特征吸收峰表现出从668—666—652—635nm的“蓝移”，即由长波向短波方向移动(图4)。

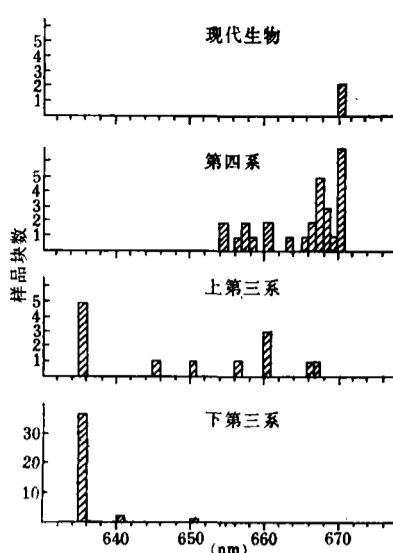


图4 第三系—现代沉积中绿素波长分布图

在东营凹陷的明华镇组(N_m)东营组(E_d)及沙河街组(F_s)的不同层位样品中，同样有这种“蓝移”现象(图5)。

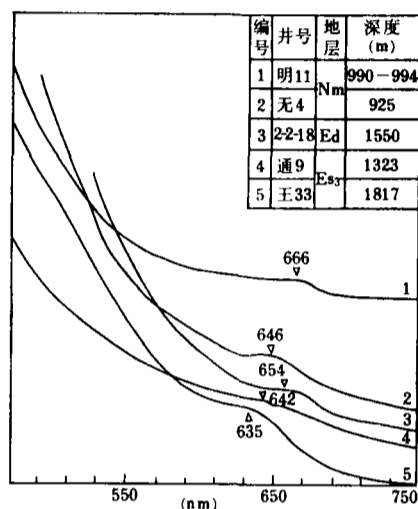


图5 不同层位中绿素波长分布图

1)青海上第三系成岩不好的样品

从图中可见，明华镇组(N_m)及东营组(E_d)样品绿素吸收峰在670—650nm之间，而沙河街组(E_s)的样品，绿素吸收峰一般是在630—640nm范围。这种随地质年代增长(或埋深加大)，波长有移动的现象，反映了四吡咯色素的演化。霍其森研究了绿素演化，指出630—640nm的特征吸收峰是金属绿素^{[4][5]}。我们所见到的“蓝移”也是在630—640nm停止。因此，可以推测，同霍其森所研究的湖相沉积物类似，东营古湖盆沉积物，四吡咯色素的演变是经历了金属绿素阶段。即叶绿素变为脱镁叶绿素，沉积后形成游离绿素，在成岩过程中络合金属，成为金属绿素。在一定的温度及压力下，金属绿素结构中，2—乙烯基，9—酮基发生还原，7、8两位发生脱氢，形成金属卟啉。这可能

就是我们在东营凹陷下第三系所见到的镍卟啉的来历。

金属卟啉在结构上继续演变，在可见—紫外光谱图上，主要表现在两个特征吸收峰(α、β)相对含量的变化。贝克的研究^[6]说明，在中性溶剂中，镁卟啉(ETIO型)α/β大约是3；镍脱氧植红卟啉(DPEP型)比值低，大约是2。东营凹陷沙三段样品虽没有这样明显的规律，但我们已证实：α/β值沿埋深有增大的趋势¹⁾。说明随地温的升高，可能出现了DPEP型镍卟啉向ETIO型的演化。

2. 绿素及镍卟啉的含量变化特征

在色素的地球化学演变经历中，绿素类化合物转变为卟啉，主要是结构变化。在环Ⅳ的位置上7、8两位失去氢，发生了芳构化。芳构化和一定的埋深，即一定的

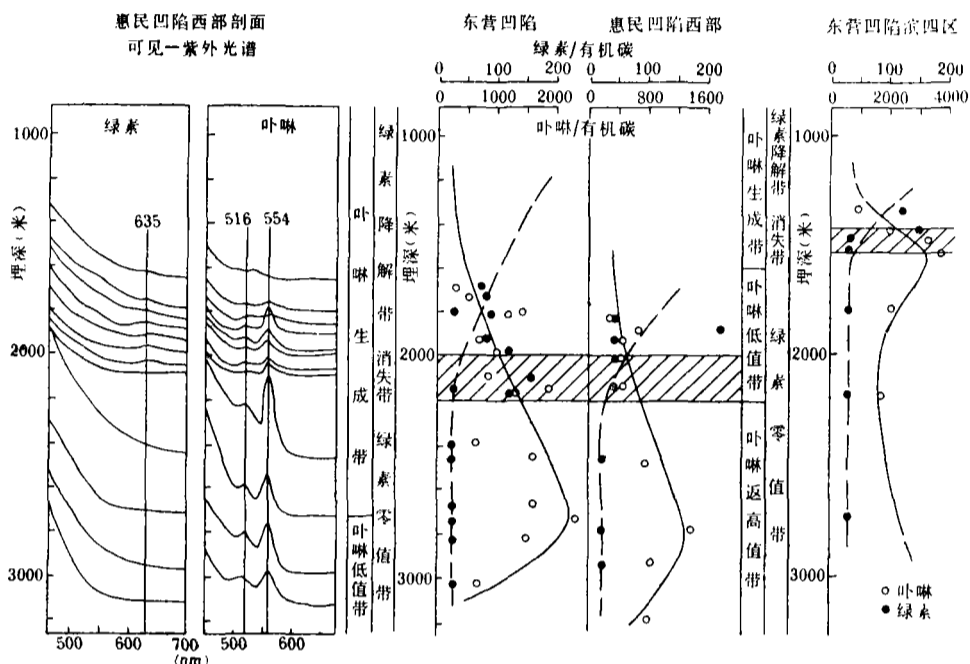


图6 东营、惠民凹陷沙三段生油岩绿素及卟啉随埋深度变化图

1)王捷、张曼秋等“济阳坳陷下第三系陆相沉积石油的形成”1980，胜利油田地质科学研究报告集(5)

地温有关。在东营凹陷、惠民凹陷西部，东营凹陷滨四区沙三段剖面中，单位有机碳中，绿素和卟啉含量同埋深有关(图6)。从图6可看出，在绿素“消失带”以上，绿素的降解和卟啉的生成有密切的关系，即芳构化主要发生在“消失带”以上的深度。“消失带”以下生成的卟啉可能和干酪根热降解生成大量烃类有关，它是干酪根降解，大量生烃的起点。在东营和惠民，埋深在2000米以上的，一般为未成熟生油岩。不难看出，确定绿素消失带的重要意义是为判断生油门限值的上限提供了依据。根据图6，东营凹陷和惠民凹陷西部地区生油门限上限应是2000米至2200米之间。东营凹陷滨四区绿素消失带在1400—1500米，说明该区地温梯度大，以至生油门限上限较浅。还应注意，滨四区的卟啉/有机碳在卟啉低值带下又出现返高值带，这可能是干酪根再次降解，使卟啉含量增加。

前已述及，生油岩中的有机碳是控制四吡咯色素含量的因素。为消除这个影响因素，我们以绿素/卟啉作图(图7)。图7更清楚地显示了在东营和惠民凹陷西部，

当绿素/卟啉比值小于0.1时，已进入绿素消失带。表明在地温梯度为3.6°C/100米情况下，埋深在2000米以下，绿素才逐渐消失。这个变化趋势可用热压模拟试验证实。我们选取青东1井1817—1851米不成熟的样品(其干酪根类型同东营凹陷沙三段中部生油岩相近)进行了热压模拟试验¹⁾。其结果反映在图7中。从图7看出，热压模拟试验样品的绿素/卟啉曲线与自然剖面有同一规律，在230°C加热76小时，绿素/卟啉比值为0.08，进入了绿素消失带。既然消失带在自然剖面中是2000—2200米(大约相当于86°—94°C)，那么，确定绿素消失带反之又为热压模拟试验提供了地温标尺。目前国内外几乎认为镜煤反射率是“绝对的”地温标尺，实际上我们可以发现更多的标尺，相互参照。

3. 镍卟啉结构的变化特征

质谱分析揭示了岩卟啉不是单一的化合物，而是具有不同结构类型的两个或更多结构系列。为了区别于其他人工合成或天然的卟啉化合物，科温(Corwin)把地质来源的卟啉类化合物称为“岩卟啉”^[6]。根据岩卟啉质谱的分子离子峰，可以分为具有310+14n质量系列的初卟啉型(ETIO)的烷基卟啉及具有308+14n质量系列的脱氧植红初卟啉型(DPEP)的烷基卟啉。除这两个较大的同系物以外，在石油沉积物和硬沥青中，还发现了较为少见的玫红卟啉系列(RHODO)质量系列为458+14n和456+14n，一般在古生代的样品中较多遇到^[7]。

文献已报导过，基于释放异构环

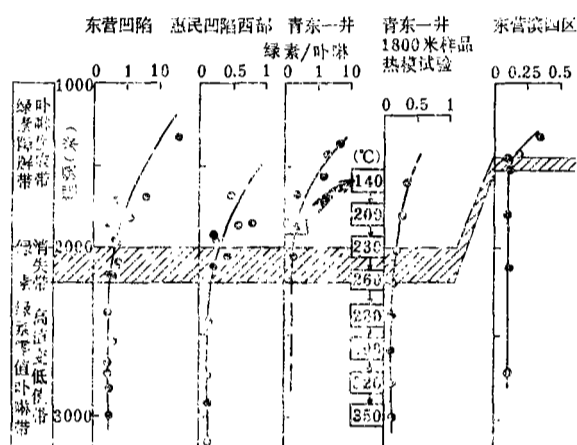


图7 绿素消失带的确定图

1)热压模拟试验数据由王新州、张安英、任学礼提供

张力的假说，沉积物所处的地温及承压引起了DPEP向ETIO系列结构上转变。第德克(Didyk et al.)等的实验证实：地质来源的岩卟啉在210°C加热0-385小时以后，DPEP型结构全部转变为ETIO。贝克认为这是由于在热的条件下，DPEP型卟啉被打开了异构环所致。某些学者还研究了实际的地质剖面¹⁾，认为比较年青地层中的金属卟啉，随埋深增加，DPEP先是失去一些碳原子变成短链的DPEP，再变成ETIO和一些链更短的DPEP，最后全部变成ETIO型的卟啉。这个变化在质谱图上表现出平均分子量降低，质量分布带逐渐变宽，即质谱图形由狭窄不对称逐渐变为接近正态分布。

在我们进行质谱分析的卟啉样品中，明显存在着DPEP及ETIO两种结构(图8)。图中在m/e 400至700的区间进

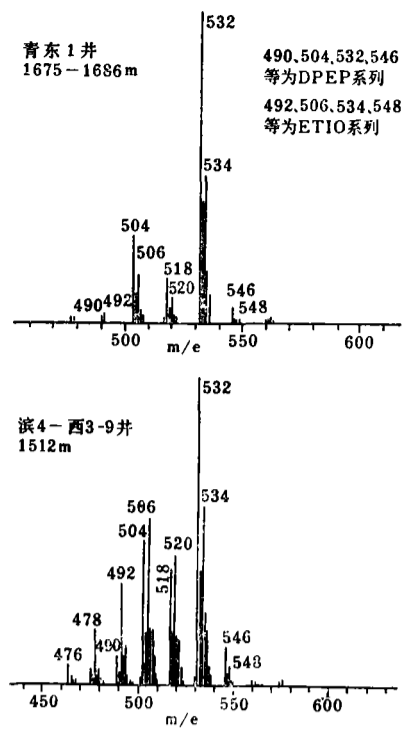


图8 两种结构的卟啉图

自然演化和热压模拟剖面中镍卟啉质谱参数比较表

表 2

东营凹陷沙三段生油岩剖面					青东一井沙三段未成熟生油岩热压模拟				
井号	A	B		C	热压模拟条件	A	B		C
深度	$\frac{\sum DPEP}{\sum ETIO}$	DPEP	ETIO	Imax		$\frac{\sum DPEP}{\sum ETIO}$	DPEP	ETIO	Imax
王33	18.5	521	533	532	原样	12.6	523	526	532
1815-1817					1857-1859				
通29	13.1	524	528	532	140°C	11.7	519	523	532
1974-1984					40小时				
通22	12.5	522	527	532	200°C	5.62	521	532	532
2140-2190					64小时				
					230°C	2.34	512	508	532
					76小时				
通39	1.04	483	501	506	260°C	2.23	476	459	490
2450-2564					88小时				
河80	4.7	504	466	504	280°C	0.66	374	384	394
2960-3100					96小时				

行质量扫描,呈现的质量数和文献值的DPEP及ETIO完全符合。选取东营凹陷沙三段中、上部五块不同埋深样品,从质谱图上和参数计算中都看出了镍卟啉沿埋深增加发生了结构上的演变(图9及表2)。王33、通29、通22三口井埋深在2200米以

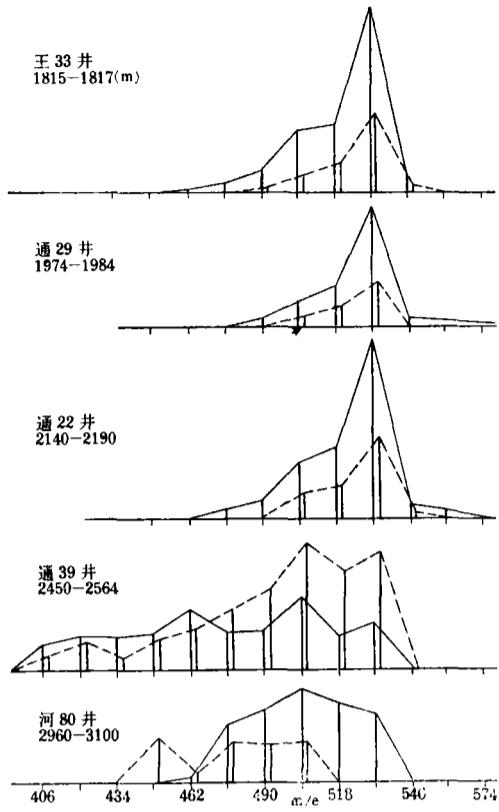


图9 东营凹陷沙三段生油岩剖面镍卟啉结构变化图

上,镍卟啉中以含 $m/e\ 308 + 14n$ DPEP系列卟啉较多, DPEP/ETIO值较高,还可见到 C_{32} 的DPEP峰(m/e 为532)为最强峰,说明在DPEP系列中 C_{32} 的DPEP为主要成分,这可能是在叶绿素降解为卟啉过程中先期出现的产物。因为 C_{32} 的DPEP

的结构和其母体叶绿素最接近,四吡咯结构上的侧链的碳基本上被保留了。但在成熟门限以下的样品,如通39井DPEP/ETIO比值急趋下降,ETIO型卟啉显著增高,说明DPEP型卟啉大量向ETIO型卟啉转化。从表2中可明显看出卟啉平均分子质量数变小,最强分子峰为 C_{30} 的ETIO峰,可以说明 C_{32} 的DPEP型卟啉逐渐失去了侧链变成较低碳数的DPEP,而且环IV也可能发生断裂形成较低碳数的初卟啉,当埋深接近3000米时,如河80井却发现 Σ DPEP/ Σ ETIO及DPEP系列的平均分子质量略有增高,完全有可能来自于酪根的再次裂解。

东营凹陷沙三段生油岩埋深在3000米以下的样品已不易获得,但我们可以从东

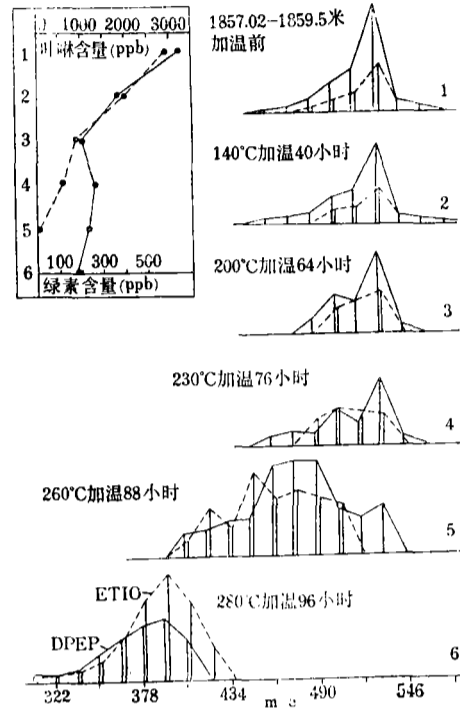


图10 青东1井热模拟样品的DPEP ETIO变化图

1)埃林顿格“有机地球化学进展”来华讲学讲稿

营凹陷地温梯度大的滨四区样品来分析。滨四区西3—9井埋深1512米样品的 $\Sigma\text{DPEP}/\Sigma\text{ETIO}$ 已是1.09, 相当于东营烃类成熟门限2200米以下。埋深在2605—2858米的滨7井可能已接近相当东营埋深3000米以下, 它的卟啉质谱图比较复杂, 仅辨认出在 m/e 546—648范围内存在DPEP及在 m/e 548—576范围内有ETIO。

为了证实自然剖面中卟啉结构的演变, 选择了青东1井热压模拟试验的样品(表2及图10、11)。表2列出了图10的

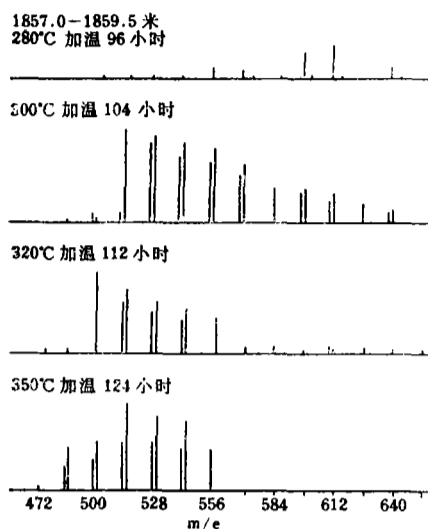


图11 青东1井热模拟样品的RHODO图

DPEP及ETIO型卟啉的质谱参数计算值, 同自然剖面有同样的趋势: 随着温度升高, $\Sigma\text{DPEP}/\Sigma\text{ETIO}$ 降低, 平均分子量也降低。最强分子峰由 C_{32} DPEP降低到 C_{28} DPEP再降到 C_{26} DPEP。所不同的是热模拟样品没有做出 $\Sigma\text{DPEP}/\Sigma\text{ETIO}$ 的返高值。是否热模拟温度在 280°C 以上时对卟啉有破坏性, 尚待探讨。

如果在表2中对比自然剖面的参数,

尚可估计出 200°C 及 230°C 的热模拟样品的埋藏深度, 它相当于埋深在2200米以上的地层中的样品。 230°C 以后的热模拟取样点的地温, 显然代表了进入大量烃类生成的门限温度。图10呈现出原样的卟啉质量数的范围窄、不对称, 加热后各点逐渐变成正态分布, 同自然剖面样品的质谱图有同样趋向。图11说明从 280°C 热模拟取样点以后开始出现玫红卟啉的情况。在 $300-350^\circ\text{C}$ 各点也较明显地向低质量范围变化。玫红型卟啉可以作为高成熟阶段的指标, 经过进一步研究也有可能用它确定门限值下限。

4. 成烃过程中四吡咯色素含量与结构的演化

综合本文分析资料, 根据某些文献, 可以将湖相沉积的叶绿素降解形成卟啉的中间产物、光谱类型、结构及可能经历的反应, 归纳在图12中。图中所示, 除了叶绿素脱镁是生化作用外, 其余的反应均受化学热力学及动力学支配。这些演变包含了有机质向烃类转化的重要信息, 产生了一系列能反映有机质成熟度的“生物标记化合物”。将东营凹陷沙三段生油岩中烃类的成熟演化与四吡咯色素沿相似埋深的各种变化作一比较(图13), 在门限值2200米深度的上下都有明显的区别, 从而可以指出四吡咯色素是研究成烃过程中较为重要的地球化学指标。

三、结 论

(一) 湖相沉积中的低等水生生物体中广泛含有四吡咯色素。它们伴随着有机质的演化成烃而演变, 同时也提供了烃类。因此, 四吡咯色素的研究是陆相生油岩研究中的重要课题。

(二) 生油岩中四吡咯色素的含量及分

布，为划分古湖盆中的相带有参考价值。一般在深湖相区没有绿素，卟啉可能也是低值区。浅湖—深湖相多在绿素消失带，卟啉含量则较高。在湖盆边缘或河流平原相带，绿素分布较广泛，卟啉含量相对较低。在河口或湖滨，陆生植物繁盛地区，有可能高含绿素，并存在有多环芳烃花。

(三) 湖相沉积中四吡咯色素的演变可能是先形成金属绿素，再形成金属卟啉。由于湖相沉积物中富含金属镍，但较钒易螯合，当叶绿素脱镁后，即先形成金属绿素，然后其结构中的2-乙烯基、9-酮基发生还原，7、8两位进行脱氢而形成金属卟啉。这可能就是陆相生油岩四吡咯色素的演变特征。

(四) 四吡咯色素的演变，如绿素/

卟啉比值、镍卟啉的 α/β 、 $\Sigma\text{DPEP}/\Sigma\text{ETIO}$ 值、最强分子峰 I_{max} 、平均分子量 \bar{M} 等指标，都有可能成为评价生油岩成熟度的辅助指标。必须指出，绿素消失带可能接近大量烃类生成门限的上限深度，而 $\Sigma\text{DPEP}/\Sigma\text{ETIO}$ 值的返高，可能在下限附近。致红型卟啉出现可说明该区地温较高，也许对指明深部气藏有重要意义。

(五) 四吡咯色素在结构上的演变为热压模拟试验提供了可以参照的“温度标尺”。目前，国际国内多用镜煤反射率作为“温度标尺”，但我们认为绿素消失带及 $\Sigma\text{DPEP}/\Sigma\text{ETIO}$ 、致红型卟啉的出现等，可作为辅助标尺，可对镜煤反射率的“温度标尺”进行校正。

(收稿日期 1982年3月31日)

参 考 文 献

- [1] F.M.斯温，《陆相有机地球化学》，钱吉盛、胡伯良译，科学出版社，1979年
- [2] Wakeham, S.G., et al., Perylene in sediment from the Namibian shelf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 43, P. 1141—1144, 1979
- [3] Wakeham, S.G. et al, Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 44, P. 415—427, 1980
- [4] Hodgson, G.W., et al, Metal chlorin complexes in recent sediments as initial precursors to petroleum porphyrin pigments, *Nature*, 191, P. 761—767, 1961
- [5] Baker, B.L. and Hodgson, G.W, Rate of formation of the nickel complex of pheophytina, *J. phys. chem.*, 65, 1078, 1961
- [6] Earl W. Barker Susan E. Palmer, “Geochemistry of porphyrins”
- [7] Earl W. Baker, et al. “Mass spectrometry of porphyrin, II. characterization of petroporphyrins”