

催化加氢热解法在南丹大厂古油藏 固体沥青油源研究中的应用

方允鑫^{1,2}, 耿安松^{1*}, 廖玉宏¹, 吴亮亮^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 广西南丹大厂中泥盆统古油藏固体沥青及其潜在烃源岩——同区泥盆系深水槽盆地相优质泥岩均已达到过成熟热演化阶段, 其沥青“A”含量均很低, 并且强烈的热改造作用和后期抬升接近地表后可能发生的生物降解作用, 严重影响了用沥青“A”中常规生物标志物进行油源研究的准确性。目前固体沥青的来源缺乏直接的分子有机地球化学证据。本文运用了催化加氢热解技术释放古油藏固体沥青及同区中泥盆统深水槽盆地相优质泥岩干酪根大分子上共价键键合的生物标志物, 根据催化加氢热解产物中的甾萜类生物标志物的组成特征、正构烷烃的碳同位素值等指标, 并结合石油地质背景资料对该古油藏进行了精细的油源对比研究。结果表明南丹大厂中泥盆统古油藏固体沥青应来源于南丹地区中下泥盆统深水槽盆地相优质泥岩。同时本文的研究也表明, 催化加氢热解法从干酪根(固体沥青)大分子上获取的以共价键键合的生物标志物能够运用到高-过成熟有机质的烃源对比研究中, 生物标志物所包含的反映有机质类型和沉积环境的信息具有良好的原生性, 该方法有望为我国南方古生界众多高演化古油藏的烃源研究提供有力手段。

关键词: 古油藏; 高-过成熟; 催化加氢热解; 油源对比

中图分类号: P593; P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2012)02-0122-09

Application of catalytic hydrolysis in solid bitumen-source correlation of the paleo-oil reservoirs in Nandan area

FANG Yun-xin^{1,2}, GENG An-song^{1*}, LIAO Yu-hong¹ and WU Liang-liang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The Dachang Middle-Devonian solid bitumen and its potential source rock, Devonian mudstone of trough facies in the Nandan area, south China, are all at over-mature stage. Low concentration of extractable organic matter, intense thermal alterations, and sever biodegradation may obscure the oil-source correlations based on routine biomarkers. Thus, direct molecular geochemical evidences are absent in most bitumen-source correlation studies. Catalytic hydrolysis is a new approach that can release biomarkers from highly mature kerogen and solid bitumen. It shows the advantages to maximize the yields of covalently-bound biomarkers from kerogen, to minimize structural rearrangement of biomarker species, and to maintain the biologically-inherited stereochemistry. In the research, the covalently-bound biomarkers and *n*-alkanes released from the Middle-Devonian solid bitumen and two kerogens of the potential Devonian mudstone of trough facies in the Nanpanjiang Depression by catalytic hydrolysis were analyzed for GC-MS and GC-IRMS to clarify the origin of organic matter in the paleo-oil reservoirs. The results indicated that the Devonian mudstone of trough facies probably were the main source for the Dachang Middle-Devonian solid bitumen in Nandan area.

Key words: paleo-oil reservoir; high-over mature; catalytic hydrolysis; oil-source correlation

收稿日期(Received): 2011-06-08; 改回日期(Revised): 2011-10-06; 接受日期(Accepted): 2011-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(40739902); 国家油气重大专项(2011ZX 05008-002)

作者简介: 方允鑫(1984-), 男, 博士, 地球化学专业, 油气地球化学方向。E-mail: fangyunxin0825.student@sina.com

* 通讯作者(Corresponding author): GENG An-song, E-mail: asgeng@gzb.ac.cn, Tel: +86-20-87682870

0 引言

南丹大厂中泥盆统古油藏位于南盘江拗陷东部、广西南丹车河县城南的大厂背斜轴部多金属矿区, 固体沥青主要分布在罐窑组礁灰岩的晶洞、溶洞和裂缝中以及罗富组泥岩的断裂破碎带中(图 1)。关于该中泥盆统古油藏沥青的来源, 前人^[1-6]普遍认为是同区泥盆系深水槽盆地相优质黑色泥岩供烃。南盘江拗陷泥盆系深水槽盆地相优质烃源岩主要分布在隆林到南丹一线, 厚度大, 总有机碳含量高, 具备良好的生烃物质基础; 并且其生油高峰^[7]与中泥盆统生物礁灰岩储层圈闭形成的配置关系较好, 从石油地质的角度上看南丹大厂中泥盆统古油藏的主要烃源岩应该是同区泥盆系深水槽盆地相泥岩¹⁾。

然而以上结论大多仅仅是基于石油地质理论推论得出的, 目前南丹大厂古油藏缺乏直接比较精细的分子有机地球化学证据。刘培初等根据泥盆系

深水槽盆地相泥岩干酪根和中泥盆统储层沥青红外特征的相似性, 认为两者都具有相似的高演化特征, 推测两者间存在亲缘关系²⁾。赵孟军等^[4-5]根据沥青灰岩抽提物的生物标志物特征和总有机碳同位素值对比, 认为南丹大厂中泥盆统古油藏来源与古生界海相泥质烃源岩有关, 泥盆系深水槽盆地相泥岩是其最为可能的母源。由于南丹大厂古油藏在热演化过程中被改造成半石墨化碳沥青($R_o > 3\%$)^[11], 固体沥青和烃源岩均达到过成熟阶段, 沥青和烃源岩可溶组分均极少。古油藏固体沥青的可溶抽提物中的生物标志物受到了强烈的热成熟作用以及可能的生物降解作用的影响, 因此常规分子有机地球化学研究手段在研究这种遭受多种后期作用改造并且现今抬升至地表的固体沥青和高演化烃源岩时存在很大的局限性, 难以进行准确的分子有机地球化学对比。

催化加氢热解技术是近十年来发展起来的有机地球化学研究手段。Love *et al.*^[8]最早报道了这一方法, 该方法采用催化剂与地质样品混合在流动的高压氢气中反应, 能够从贫氢的高演化的地质大分子(干酪根和固体沥青)上提取到一些通过共价键结合到地质大分子结构上的生物标志化合物, 为高-过成熟烃源岩的油源对比提供了有力的手段。前人进行了未成熟到中高演化阶段完整系列干酪根中共价键结合分子与游离态分子的对比研究、不同演化程度固体沥青中共价键结合分子与游离态分子的对比研究、不同演化程度镜煤中共价键结合分子与游离态分子的对比研究以及不同实验条件对所释放生物标志化合物的影响等^[9-15]。这一方法被证实具有高产率、分子结构保存完整、生物标志化合物代表性好的特点。固体沥青和干酪根中共价键结合的生物标志物受到这些有机大分子的保护, 较少受到二次改造作用的影响^[13]。可见, 催化加氢热解法是一种解决高-过成熟固体沥青油源对比问题的可用的手段。然而, 对于催化加氢热解法在高-过成熟沥青、烃源岩油源对比中的运用鲜有报道, 前人往往是将其运用到生油门限到生油死限($R_o < 1.4\%$)这一热成熟度范围。本文将催化加氢热解技术运用到烃源关系较为确定、处于高-过成熟阶段的南丹大厂古油藏固体沥青油源对比的研究中, 通过催化加氢热解释放干酪根(固体沥青)上通过共价键结合的化学态生物标志物来对南丹大厂

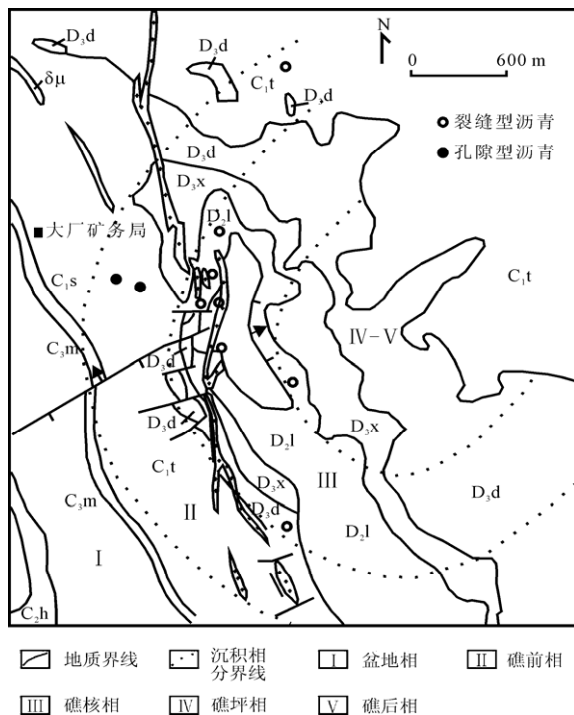


图 1 广西南丹大厂古油藏分布位置图(据文献[1])

Fig.1 Location map of the Devonian paleo-oil reservoirs in Nandan area, south China (from Ma *et al.*^[11])

1) 曹清古, 吕俊祥, 陆永德, 邓模, 丁道桂, 武蔚文, 大南盘江地区油气成藏规律及勘探远景评价研究, 中石化股份有限公司南方勘探开发分公司, 2007。

2) 刘培初, 刘玉胜, 赵芳, 南丹大厂、册亨板街生物礁古油藏调研与油气系统研究, 滇黔桂石油勘探局勘探开发科学院贵州石油地质研究所, 1998。

固体沥青的来源进行深入的研究。

1 南丹大厂古油藏石油地质概况

南盘江拗陷边界南丹-都安断裂带在早泥盆世开始张裂,对南丹-都安深水槽盆的形成、沉积作用起到了明显的控制作用^[16],使得南丹地区早泥盆世埃姆斯期至中泥盆世吉维特期均处于海槽相沉积,直至晚泥盆世弗拉斯期末后才转变为台间陆棚相沉积。该地区下泥盆统益兰组到上泥盆统响水洞组发育大套深水槽盆地相泥页岩系(图2)^[17]。南盘江拗陷中该套深水槽盆地相泥页岩主要发育于广西南丹—贵州望谟一带,厚度约550m,由东往西逐渐变薄。赵孟军等^[6]测定了下泥盆统塘丁组(D₁t)、中泥盆统纳标组(D₂n)和中泥盆统罗富组(D₂l)泥页岩样品的总有机碳(TOC)含量和有机岩石学显微组分,发现该套深水槽盆地相泥页岩的平均TOC含量大于1.3%,腐泥型组分占优势,干酪根类型均为I型。该套泥页岩系被普遍认为是南丹地区最为主要的烃源岩^[1-6]。南盘江拗陷还存在二叠系泥质灰岩烃源层,但二叠系烃源岩主要分布在拗陷西部的秧坝区块和北部的紫云地区¹⁾,与南丹地区中泥盆统生物礁灰岩储层空间上不匹配。

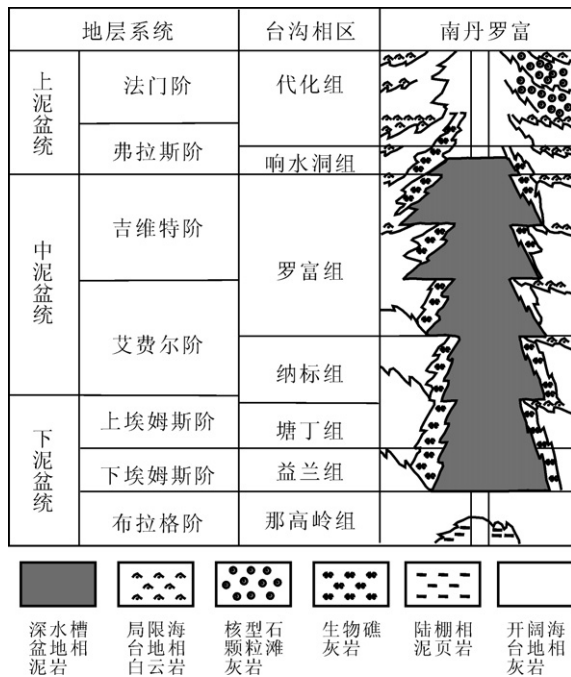


图2 南丹地区地层系统及岩性图(修改自文献[17])

Fig.2 The Devonian stratigraphy of the Nandan area (modified from Mei et al.^[17])

南丹地区中泥盆统生物礁储层广泛发育。中泥盆世是南盘江拗陷的重要成礁期。南丹大厂生物礁发育始于中泥盆世早期,为珊瑚层孔虫礁^[17];晚泥盆世弗拉斯期末发生的生物灭绝事件,导致了南丹地区的层孔虫和珊瑚造礁活动结束。这些中泥盆世早期到晚泥盆世中期形成的生物礁是南丹地区良好的储层。生物礁四周及顶盖均被中泥盆统深水槽盆地相泥岩包绕(图3),即中泥盆统深水槽盆地相泥岩作为中泥盆统古油藏的直接盖层,构成宏观岩性圈闭最理想的搭配。

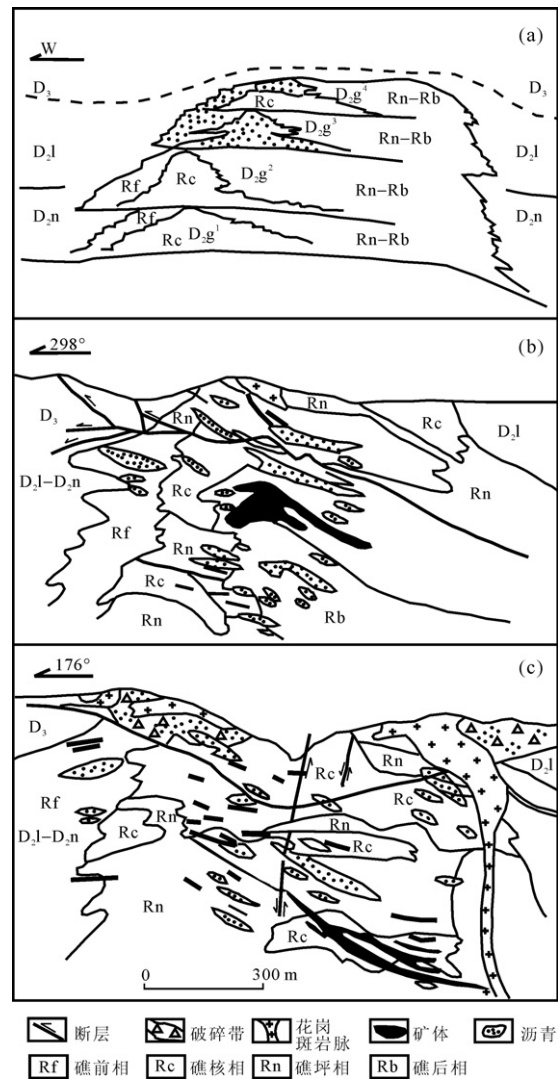


图3 广西南丹大厂地质剖面及古油藏沥青分布(据文献[1])

Fig.3 The geologic cross section of the Nandan paleo-oil reservoir (from Ma et al.^[1])

1) 曹清古, 吕俊祥, 陆永德, 邓模, 丁道桂, 武蔚文, 大南盘江地区油气成藏规律及勘探远景评价研究, 中石化股份有限公司南方勘探开发分公司, 2007。

前人^[1,4-7]对南盘江坳陷古生界地层的热演化史和中泥盆统古油藏的演化史做了一些研究工作,认为中下泥盆统深水槽盆地相泥岩的生油高峰跨度大,下泥盆统泥岩于晚石炭世—早二叠世进入生油高峰,中泥盆统泥岩于晚三叠世达到生油死限^{1),2)}。因此中下泥盆统深水槽盆地相泥岩与中泥盆统生物礁储层及包绕在生物礁储层周围的中泥盆统泥岩盖层的匹配关系非常好,晚二叠世南丹中泥盆统原生生物礁储层发生进油事件^[1]。油藏随后受到印支期南丹-都安控盆断裂作用的影响,南丹大厂背斜早期形成的油藏遭受破坏调整,部分进入南丹大厂背斜轴部及西翼发育的大量裂缝型储集空间;一些学者^[1]推测该古油藏遭受了成矿流体的氧化改造作用转化成稠油藏,最终稠油藏在印支-燕山期的持续沉降热改造作用中成为高演化的炭沥青。从石油地质学的角度来看,南丹大厂中泥盆统裂缝型古油藏的来源应该还是比较明确的,即同区的中下泥盆统深水槽盆地相泥岩,然而这缺乏直接有力的精细的分子地球化学证据。

前人^[5]运用总有机碳同位素值对南丹大厂中泥盆统古油藏固体沥青的来源进行了研究,但南盘江坳陷古生界较广泛发育的两套烃源岩——泥盆系深水槽盆地相泥岩和二叠系泥质灰岩的总有机碳同位素值较为接近,使得总有机碳同位素值对比这一探讨高演化固体沥青来源的有效方法在南盘江坳陷由于区分度较低而难以得出确凿的结论。因此本区古生界古油藏的来源研究需要分子地球化学证据。前人的研究发现泥盆系烃源岩和固体沥青的热演化程度太高,无论是极性溶剂抽提还是非极性溶剂抽提都无法获得足够量的生物标志化合物来满足仪器分析的需要^[5],虽然有一些研究者从固体沥青所在的灰岩的抽提物中获得了一些灰岩结晶过程中包裹的烃类,但这很难作为固体沥青来源的直接证据。该古油藏后期遭受了严重的热降解和生物降解等二次改造作用,这使得常规油源对比方法中的常规生物标志物所反映的生源、沉积环境等的地球化学信息失真,直接抽提物的分子地球化学特征已经不能作为油源对比研究的直接证据。本研究试图通过对研究区高演化有机质的催化加氢热解实验,释放以共

价键键合到干酪根(固体沥青)大分子上的生物标志化合物,并将这些生物标志化合物参数应用到研究区的烃源研究当中,以期为高演化有机质的烃源研究提供可供参考的实例。

2 样品与实验

2.1 样品

本研究的样品主要有南丹大厂地区中泥盆统古油藏固体沥青 1 个(NDDCLC-1)以及南丹地区中泥盆统罗富组泥岩 2 个(NDPC-9、NDTG-1)。烃源岩样品采自南丹罗富清水河露头剖面,其中 NDPC-9 采自中泥盆统罗富组底部, NDTG-1 采自中泥盆统罗富组中段;固体沥青采自南丹拉朝村,为一裂缝型固体沥青。3 个样品的等效 R_o 均大于 3%,已经处于过成熟阶段。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理方法及催化加氢热解实验流程

烃源岩和沥青样品粉碎至 80 目,用混合溶剂(二氯甲烷/甲醇体积比为 93 : 7)在 46 °C 条件下索氏抽提 72 h,收集抽提物并进行定量分析。烃源岩经盐酸和氢氟酸处理,去除掉矿物得到黑色的干酪根,固体沥青样品也经盐酸处理除去碳酸盐以排除碳酸盐矿物对干酪根碳同位素测试的干扰。

催化加氢热解实验的具体步骤参照文献^[15],首先将提取出的干酪根和固体沥青用三元溶剂(苯/丙酮/甲醇体积比为 5 : 5 : 2)抽提 14 d,以完全除去干酪根和沥青中的吸附烃。将催化剂前驱物四水合钼酸铵溶于 20%的甲醇水混合溶剂中,然后逐步挥发掉溶剂,四水合钼酸铵分解生成硫化钼并均匀地加到样品表面,硫化钼作为裂解反应的催化剂。催化加氢热解实验装置如图 4 所示。干酪根(固体沥青)的催化加氢热解是在 15 MPa 氢气压力、4 L/min 流速条件下进行的。分析前对每一个样品均做空白实验(空白实验的升温程序为 20 °C 起温,然后以 50 °C/min 的速率升至 550 °C,并恒温 10 min),确定反应体系无污染后进行低温热解以脱除弱键结合的烃类化合物(升温程序为 20 °C 起温,然后以 250 °C/min 的速率升至 300 °C,恒温 2 min),低温热解完成后清洗收集装置并更换硅胶后进行催化加氢热解反应(升温程序为 20 °C 起温,然后以 300 °C/min 的速率

1) 曹清古, 吕俊祥, 陆永德, 邓 模, 丁道桂, 武蔚文, 大南盘江地区油气成藏规律及勘探远景评价研究, 中石化股份有限公司南方勘探开发分公司, 2007。

2) 刘培初, 刘玉胜, 赵芳, 南丹大厂、册亨板街生物礁古油藏调研与油气系统研究, 滇黔桂石油勘探局勘探开发科学院贵州石油地质研究所, 1998。

升至 250 °C，再以 8 °C/min 的速率升至 520 °C，恒温 5 min，热解产物用置于液氮中的含硅胶冷阱收集。硅胶上吸附的热解产物通过索氏抽提(DCM/MeOH 体积比为 93/7)获取，所得可溶抽提物经沉淀沥青质、柱色谱族组分分离，得到饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。对空白和脱附组分进行 GC 分析，对饱和烃组分进行 GC-MS、GC-IRMS 分析。

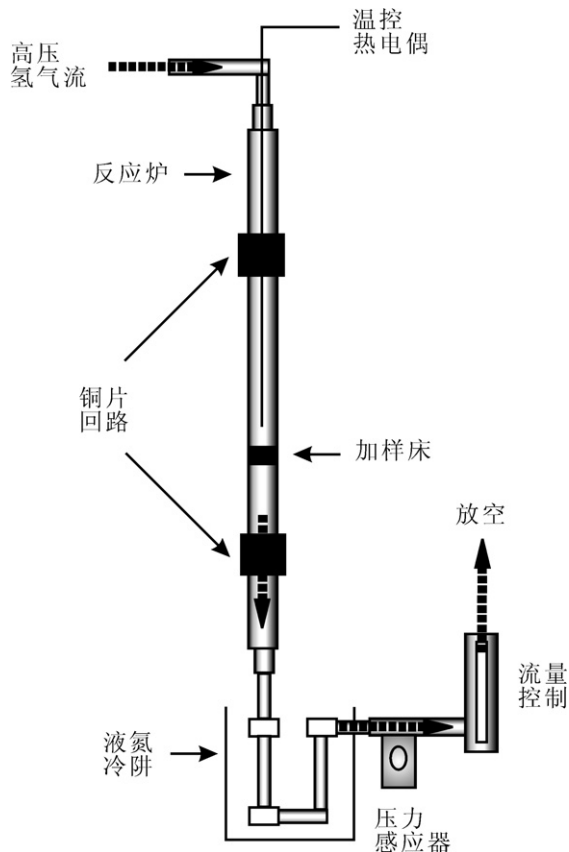


图 4 催化加氢仪器结构示意图(箭头方向为高压氢气流动方向, 据文献[8]修改)

Fig.4 The structure of hydrolysis equipment (modified from Love *et al.*^[8])

2.2.2 GC-MS、GC-IRMS 分析

饱和烃 GC-MS 分析采用的是 Thermo Fisher 公司生产的 Trace GC Ultra 色谱与 DSQ 质谱联用系统；饱和烃分析采用 DB-5 毛细管色谱柱，升温程序为初始温度 70 °C，恒温 2 min，以 4 °C/min 的升温速率升至 295 °C，恒温 30 min。热解产物饱和烃先进行尿素络合提取正构烷烃，正构烷烃单体的碳同位素值采用原英国 GV 公司生产的 Isoprime GC-IRMS 型气相色谱-同位素比值质谱仪进行分析，色谱柱采用 DB-1(60 m×0.32 mm×0.25 μm)，升温程序为初始温度 80 °C，恒温 2 min，以 6 °C/min 的升

温速率升至 160 °C，恒温 0 min，再以 3 °C/min 的升温速率升至 295 °C，恒温 25 min。GC-IRMS 测定的正构烷烃单体碳同位素值误差范围为±0.3‰。

3 结果与讨论

3.1 直接抽提物与催化加氢热解产物产率

南丹大厂过成熟的中泥盆统固体沥青和烃源岩可溶有机物含量极低，甚至低于 GC-MS、GC-IRMS 的检出下限，无法进行正常的仪器分析。催化加氢产物的产率比烃源岩常规抽提物的产率约高一个数量级(表 1)，这个结果与 Love *et al.*^[8]的实验是接近的，催化加氢热解产物较高的产率能够满足 GC-MS、GC-IRMS 的分析需要，也使得运用生物标志物参数和正构烷烃碳同位素组成的烃源对比手段来研究南丹大厂古油藏过成熟固体沥青的油源成为可能。

3.2 催化加氢热解产物中的生物标志物参数

高-过成熟烃源岩抽提物往往会受到严重热改造的影响，有可能在抬升至接近地表后遭受生物降解作用，并且很容易受到地表的现代沉积物中的生物标志化合物的干扰，而催化加氢热解法需在热解之前通过长时间的三元溶剂抽提和较低温度下的脱附反应脱除以弱键结合到干酪根上的生物标志化合物，完全可以排除这些后期干扰；从而能够从干酪根和固体沥青等大分子上释放以 C-C 键键合的生物标志物，获得反映来源、有机质类型和沉积环境等的原生信息^[13]。图 5 中 3 个样品的空白和脱附的 GC 谱图中均未见明显的饱和烃、芳烃化合物，说明这 3 个样品不存在空白污染，吸附烃也已经通过三元溶剂抽提干净。

催化加氢热解产物中，固体沥青 NDDCLC-1 与中泥盆统深水槽盆地相泥岩 NDPC-9 和 NDTG-1 的饱和烃均呈现完整的 C₁₆~C₃₀ 正构烷烃分布(图 5)。在 m/z 191 质量色谱图中(图 6)，固体沥青 NDDCLC-1 与泥岩 NDPC-9 及 NDTG-1 的成熟度指标 Ts/(Ts+Tm)、C₂₉ααα 甾烷及 C₃₁-升藿烷的 S/(S+R) 异构化指数均非常接近于各自的平衡点(表 2)。Lockhart *et al.*^[19]的研究结果也发现 Ⅱ型干酪根催化加氢热解产物 C₃₁αβ 升藿烷的 S、R 构型异构化指数随着烃源岩 T_{max} 的增大而与直接抽提物中该参数值的差别越来越小，最后都接近各自的平衡点。

表1 南丹大厂固体沥青及烃源岩样品基础地球化学参数

Table 1 The basic geochemical parameters and the hydrolysis yield of the samples

样品号	层位	样品性质	TOC (%)	T_{max} ()	抽提物沥青 A (mg/g 烃源岩)	催化加氢热解产率 R (mg/g 烃源岩或沥青)	总碳同位素值(‰)
NDDCLC-1	D ₂ l	固体沥青		521		8.0	-26.1
NDPC-9	D ₂ l	泥岩	3.68	608	0.0146	0.34*	-26.8
NDTG-1	D ₂ l	泥岩	4.59	609	0.0247	0.30*	-27.7

注：催化加氢产率 R (mg/g 烃源岩) 的计算方法：假定烃源岩 TOC 为 TOC_0 ；烃源岩干酪根在制备并经过三元溶剂抽提后，测定干酪根的有机碳含量 TOC_1 ；催化加氢产率 (mg/g 干酪根) 为 R_0 。则 $R = R_0 \times TOC_0 / TOC_1$ 。即先计算出每克 TOC 的催化加氢热解产率，再通过烃源岩的 TOC 含量来计算每克烃源岩的催化加氢热解产率。

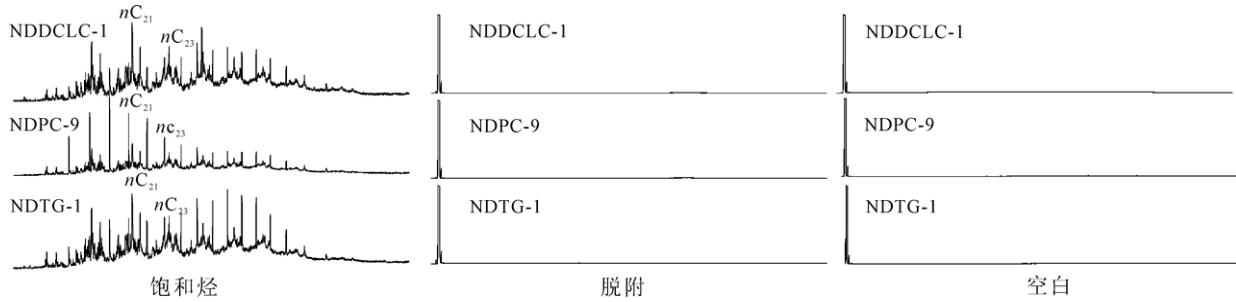


图 5 南丹大厂古油藏固体沥青及烃源岩催化加氢热解空白、脱附 GC 谱图及产物饱和烃 TIC 谱图

Fig.5 The TIC of saturated hydrocarbon in the hydrolysis products and the blank samples

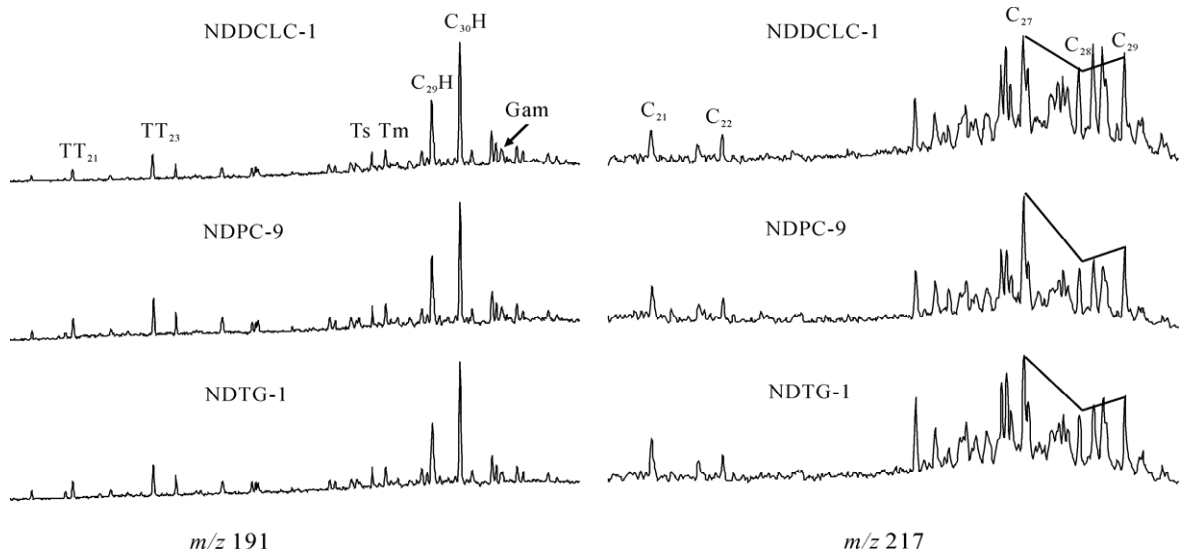


图 6 南丹大厂中泥盆统高-过成熟固体沥青及泥岩催化加氢热解产物 m/z 191、 m/z 217 质量色谱图

Fig.6 The m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms of the hydrolysis products of the solid bitumen and source rocks

泥盆系深水槽盆地相泥岩 NDPC-9 和 NDTG-1 的干酪根催化加氢热解产物中的生物标志物还呈现出如下特征：(1)三环萜烷系列化合物含量较低，以 C_{23} -三环萜烷为主峰；藿烷系列化合物含量高，以 C_{30} -藿烷为主峰；(2)规则甾烷中 C_{27} -规则甾烷有明显的优势， C_{27} ~ C_{29} 规则甾烷分布模式为“V”字型，为典型的海相古生界烃源岩的甾烷分布(图 6)。一些学者^[4,6]对南丹地区中下泥盆统深水槽盆地相泥岩的

包裹体生物标志物进行了分析，其研究结果中的三环萜烷/藿烷和孕甾烷/规则甾烷值显著高于本研究中催化加氢热解产物中的相应值。三环萜烷较之藿烷有更强的抗热降解能力，孕甾烷较之规则甾烷有更强的抗生物降解能力，这就导致了这些烃源岩样品遭受严重热改造作用和接近地表受到生物降解改造后会呈现三环萜烷/藿烷值和孕甾烷/藿烷值升高的现象^[20-22]，而催化加氢热解产物中的生物标志化合

表2 南丹大厂催化加氢热解产物生物标志物参数表
Table 2 The biomarker parameters of the hydropyrolysis products of the bitumen and source rocks

生物标志物参数	NDPC-9	NDTG-1	NDDCLC-1
Ts/(Ts+Tm)	0.53	0.54	0.55
22S/(22S+22R) C ₃₁ -升藿烷	0.59	0.56	0.60
22S/(22S+22R) C ₂₉ -甾烷	0.64	0.64	0.78
ββ/(ββ+αα) C ₂₉ -甾烷	0.39	0.44	0.48
C ₂₇ /C ₂₇ -C ₂₉ -αααR 甾烷	0.42	0.38	0.39
C ₂₈ /C ₂₇ -C ₂₉ -αααR 甾烷	0.23	0.27	0.28
C ₂₉ /C ₂₇ -C ₂₉ -αααR 甾烷	0.36	0.34	0.33
孕甾烷/升孕甾烷	2.19	2.03	1.72
C ₂₃ -三环萜烷/C ₃₀ -藿烷	0.16	0.15	0.18
C ₂₄ -四环萜烷/C ₂₃ -三环萜烷	0.36	0.35	0.37
C ₂₉ -降藿烷/C ₃₀ -藿烷	0.57	0.55	0.57
伽马蜡烷/C ₃₀ -藿烷	0.17	0.17	0.17
伽马蜡烷/C ₃₁ -升藿烷	0.40	0.41	0.39
莫烷/C ₃₀ -藿烷	0.14	0.13	0.13

物能排除这些二次改造作用的干扰,能够保存生源和沉积环境等方面的原生信息。

固体沥青 NDDCLC-1 与中泥盆统泥岩 NDPC-9 和 NDTG-1 的催化加氢热解产物三环萜烷-藿烷分布模式非常接近,均为藿烷占绝对优势,它们的 C₂₃-三环萜烷/C₃₀-藿烷值分布于 0.15~0.18 之间。此外,泥岩和固体沥青的催化加氢热解产物中的 C₂₄-四环萜烷/C₂₃-三环萜烷值和伽马蜡烷/C₃₁-藿烷值均非常接近。三个样品的 C₂₉-降藿烷/C₃₀-藿烷值、伽马蜡烷/C₃₀-藿烷值、伽马蜡烷/C₃₁-升藿烷值和莫烷/C₃₀-藿烷值亦非常接近(表 2)。在催化加氢热解产物和直接抽提产物的 *m/z* 217 质量色谱图中,三个样品的催化加氢热解产物 C₂₇~C₂₉-规则甾烷均呈现出 C₂₇>C₂₉>C₂₈ 的分布特征(图 6)。固体沥青 NDDCLC-1 与罗富组深水槽盆地相泥岩 NDPC-9 和 NDTG-1 的孕甾烷-C₂₇~C₂₉ 规则甾烷分布模式亦非常接近, C₂₁-孕甾烷/C₂₇-αααR 值均分布于 0.40~0.50 之间。通过综合分析南丹大厂固体沥青和中泥盆统罗富组泥岩的 *m/z* 191、*m/z* 217 谱图中的各种生物标志物分布特征和生物标志物参数值,可以得出如下结论:南丹大厂中泥盆统 D₂l 裂缝型古油藏固体沥青和同区 D₂l 泥岩的亲缘关系很近,即该古油藏固体沥青的烃源岩应该是同区中下泥盆统深水槽盆地相泥岩。

3.3 催化加氢热解产物中的正构烷烃的 δ¹³C 值

正构烷烃的稳定碳同位素组成对比是油-油对比、油-源对比的重要手段之一^[23]。催化加氢热解产

物的正构烷烃碳同位素值分布特征还能用于精细区分不同生物来源的有机质^[11]。罗富组深水槽盆地相泥岩(NDPC-9、NDTG-1)和固体沥青 NDDCLC-1 的催化加氢产物中的正构烷烃 δ¹³C 值的分布非常接近,均分布在 -28.0‰ ~ -31.0‰ 范围内(图 7, 表 3),且每个样品的正构烷烃碳同位素值分布趋势均较平缓,显示有机质来源较为单一的特点,这与前人的有机岩石学检测结果是一致的^[6]。根据催化加氢热解产物正构烷烃碳同位素值对比结果并结合前述三个样品催化加氢热解产物中的生物标志物特征,可以认为广西南丹大厂中泥盆统罗富组裂缝型固体沥青 NDDCLC-1 应当是来源于南丹地区中下泥盆统深水槽盆地相泥岩。

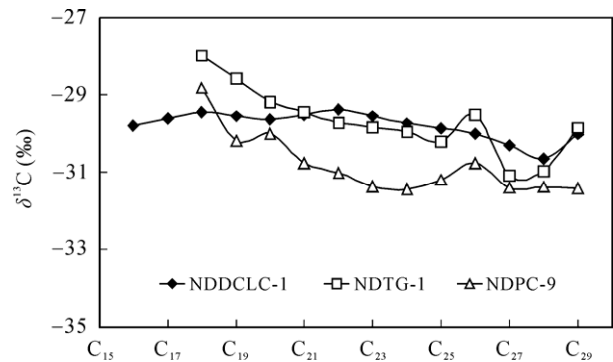


图7 南丹 D₂l 沥青及烃源岩催化加氢产物正构烷烃的 δ¹³C 值

Fig.7 The δ¹³C values of individual *n*-alkanes in the hydropyrolysis products of solid bitumen and source rocks

表3 南丹大厂催化加氢热解产物正构烷烃的 δ¹³C 值(‰)
Table 3 The δ¹³C values of individual *n*-alkanes in the hydropyrolysis products of solid bitumen and source rocks

碳数	NDTG-1	NDPC-9	NDDCLC-1
16			-29.8
17			-29.6
18	-28.0	-28.8	-29.4
19	-28.6	-30.2	-29.5
20	-29.2	-30.0	-29.6
21	-29.4	-30.8	-29.5
22	-29.7	-31.0	-29.4
23	-29.8	-31.4	-29.6
24	-30.0	-31.4	-29.7
25	-30.1	-31.2	-29.9
26	-29.5	-30.8	-30.0
27	-31.1	-31.4	-30.3
28	-31.0	-31.4	-30.7
29	-29.9	-31.4	-30.0

3.4 南丹大厂中泥盆统古油藏油源的综合探讨

南丹大厂中泥盆统古油藏的石油地质背景较为清楚, 潜在烃源岩较单一, 古油藏的油源问题并不十分复杂。该古油藏的生、储、盖、圈闭配置关系较好; 从石油地质背景来看, 该古油藏的主要烃源岩应该是同区中下泥盆统深水槽盆地相泥岩。但是因为烃源岩和固体沥青都处于过成熟阶段, 生物标志物含量极低, 无法满足仪器分析的要求; 除强烈的热成熟作用改造之外, 还很可能受到地表暖湿气候条件下的强烈的生物降解作用的改造, 生物标志物所包含的有机质生源、沉积环境等地球化学信息全部丢失。在催化加氢热解之前, 干酪根(固体沥青)要经过长时间的三元溶剂抽提, 可以有效避免受后期改造影响严重的游离烃、吸附烃的影响。固体沥青和烃源岩干酪根上共价键键合的生物标志物由于有机大分子的保护作用, 受到后期改造作用影响相对较小, 能够保存有机质生源、沉积环境等地球化学信息。因此催化加氢热解法释放的键合生物标志化合物在高演化沥青-源对比中的原生性和可靠性都更高一些。从前面的分析可以看出, 本文中运用催化加氢热解法从干酪根和固体沥青释放出的生物标志物进行的油源对比结果与石油地质的推测结果完全一致, 这也证明了以键合生物标志化合物为基础进行的烃源对比研究是可靠的。

南盘江坳陷古生界层系中存在着众多高演化且后期改造复杂的古油藏, 催化加氢热解法有望为这些古油藏的烃源研究提供有力手段。

4 结 论

(1) 南丹大厂中泥盆统罗富组深水槽盆地相过成熟泥岩和裂缝型固体沥青的直接抽提物几乎为零, 完全失去可溶性, 而固体沥青(干酪根)的催化加氢热解产物的产率比常规抽提产物的产率约高一个数量级, 能够满足仪器分析的要求;

(2) 催化加氢热解产物的生物标志物特征和正构烷烃的碳同位素值的综合分析表明, 广西南丹大厂中泥盆统罗富组裂缝型固体沥青来源于同区中下泥盆统深水槽盆地相优质泥岩, 与通过石油地质资料推测出来的结果相吻合;

(3) 催化加氢热解释放键合分子生物标志物对南丹大厂古油藏的研究结果表明, 对高-过成熟有机

质进行催化加氢热解得到的生物标志物具有良好的可靠性, 与抽提物中的游离态生物标志化合物相比, 能够反映更多的有机质类型和沉积环境的原生信息, 因此该方法能够较好地适用于高-过成熟古油藏及烃源岩的亲缘关系研究。

衷心感谢中国石油化工集团公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所刘文汇教授、腾格尔博士、王杰博士、付小东博士, 浙江大学孙永革教授, 中国石油天然气集团公司勘探开发研究院陈建平教授、米敬奎教授在本文研究工作中给予的指导和帮助。

参考文献(References):

- [1] 马力, 陈焕疆, 甘克文, 徐克定, 许效松, 吴根耀. 中国南方大地构造和海相油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 455-566.
Ma Li, Chen Huan-jiang, Gan Ke-wen, Xu Ke-ding, Xu Xiao-song, Wu Gen-yao. Geotectonics and Petroleum Geology of Marine Sedimentary Rocks in Southern China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 455-566 (in Chinese).
- [2] 杨惠民, 刘炳温, 邓宗淮, 齐敬文, 吴大华. 滇黔桂海相碳酸盐岩地区最佳油气保存单元的评价与选择[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1999: 1-280.
Yang Hui-min, Liu Bing-wen, Deng Zong-huai, Qi Jing-wen, Wu Da-hua. The Evaluation of Optimum Petroleum and Gas Conservation for the Marine Carbonate Strata in Yunnan, Guizhou and Guangxi [M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Publishing House, 1999: 1-280 (in Chinese).
- [3] 徐云俊, 赵宗举, 俞广. 南盘江坳陷油气系统分析[J]. 海相油气地质, 2001, 6(2): 13-20.
Xu Yun-jun, Zhao Zong-ju, Yu Guang. The petroleum system of Nanpanjiang depression [J]. Mar Oil Gas Geol, 2001, 6(2): 13-20 (in Chinese).
- [4] 赵孟军, 张水昌, 赵陵, 刘培初. 南盘江盆地古油藏沥青地球化学特征及成因[J]. 地质学报, 2006, 80(6): 893-901.
Zhao Meng-jun, Zhang Shui-chang, Zhao Ling, Liu Pei-chu. Geochemistry and genesis of bitumen in Paleo-oil reservoir in the Nanpanjiang basin, China [J]. Acta Geol Sinica, 2006, 80(6): 893-901 (in Chinese with English abstract).
- [5] 赵孟军, 张水昌, 赵陵, 刘培初, 达江. 南盘江盆地古油藏沥青、天然气的地球化学特征及成因[J]. 中国科学(D 辑), 2007, 37(2): 167-177.
Zhao Meng-jun, Zhang Sui-chang, Zhao Ling, Liu Pei-chu, Da Jiang. Geochemistry and genesis of bitumen in Paleo-oil reservoir and natural gas in the Nanpanjiang basin, China [J]. Sci China (D), 2007, 37(2): 167-177 (in Chinese).
- [6] 赵孟军, 赵陵, 张水昌, 刘培初. 南盘江盆地主要烃源岩地

- 球化学特征研究[J]. 石油实验地质, 2006, 28(2): 162-167.
- Zhao Meng-jun, Zhao Ling, Zhang Shui-chang, Liu Pei-chu. Geochemical characteristics of main source rocks in the Nanpanjiang basin [J]. *Pet Geol Exp*, 2006, 28(2): 162-167 (in Chinese with English abstract).
- [7] 赵孟军, 赵陵, 张水昌, 刘培初. 南盘江盆地主要烃源岩热演化史及油气生成史[J]. 石油实验地质, 2006, 28(3): 271-275.
- Zhao Meng-jun, Zhao Ling, Zhang Shui-chang, Liu Pei-chu. The thermal evolution history and oil and gas generation history of main source rocks in the Nanpanjiang basin [J]. *Pet Geol Exp*, 2006, 28(3): 271-275 (in Chinese with English abstract).
- [8] Love G D, Snape C E, Carr A D, Houghton R C. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydrolysis [J]. *Org Geochem*, 1995, 23(10): 981-986.
- [9] Maroto-Valer M M, Love G D, Snape C E. Close correspondence between carbon skeletal parameters of kerogens and their hydrolysis oils [J]. *Energ Fuel*, 1997, 11(3): 539-545.
- [10] Love G D, McAulay A, Snape C E, Bishop A N. Effect of process variables in catalytic hydrolysis on the release of covalently bound aliphatic hydrocarbons from sedimentary organic matter [J]. *Energ Fuel*, 1997, 11(3): 522-531.
- [11] Love G D, Snape C E, Fallick A E. Differences in the mode of incorporation and biogenicity of the principle aliphatic constituents of a Type I oil shale [J]. *Org Geochem*, 1998, 28(12): 797-811.
- [12] Love G D, Murray I P, Snape C E. Two-stage hydrolysis: maximizing the yields of covalently-bound biomarkers from sedimentary organic matter [C]. Abstract for 19th International Meeting on Organic Geochemistry, Istanbul, 1999: 135-136.
- [13] Murray I P, Love G D, Snape C E, Bailey N J L. Comparison of covalently-bound aliphatic biomarkers released via hydrolysis with their solvent-extractable counterparts for a suite of Kimmeridge clays [J]. *Org Geochem*, 1998, 29(5-7): 1487-1505.
- [14] Rocha J D, Brown S D, Love G D, Snape C E. Hydrolysis: A versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1997, 40/41: 91-103.
- [15] 孙永革, Meredith W, Snape C E, 柴平霞. 加氢催化裂解技术用于高演化源岩有机质表征研究[J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(2): 276-282.
- Sun Yong-ge, Meredith W, Snape C E, Chai Ping-xia. Study on the application of hydrolysis technique to the description of organic matter in highly mature source rocks [J]. *Oil Gas Geol*, 2008, 29(2): 276-282 (in Chinese with English abstract).
- [16] 任立奎, 邓军, 汪新文. 南盘江坳陷东缘南丹-都安断裂带分析[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2008, 33(2): 1-10.
- Ren Li-kui, Deng Jun, Wang Xin-wen. Analysis of Nandan-Du'an fault along east margin of Nanpanjiang depression [J]. *J Kunming Univ Sci Technol (Sci Technol)*, 2008, 33(2): 1-10 (in Chinese with English abstract).
- [17] 梅冥相, 曾萍, 初汉明, 刘智荣, 李东海, 孟庆芬, 易定红. 滇黔桂盆地及邻区泥盆纪层序地层格架及其古地理背景[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2004, 34(4): 546-554.
- Mei Ming-xiang, Zeng Ping, Chu Han-ming, Liu Zhi-rong, Li Dong-hai, Meng Qing-fen, Yi Ding-hong. Devonian sequence-stratigraphic framework and its paleogeographical background in the Dianqiangui Basin and its adjacent areas [J]. *J Jilin Univ (Earth Sci Ed)*, 2004, 34(4): 546-554 (in Chinese with English abstract).
- [18] 侯明才, 陈洪德, 田景春. 晚古生代右江盆地生物礁储层特征研究[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2005, 32(3): 231-238.
- Hou Ming-cai, Chen Hong-de, Tian Jing-chun. Study on reservoir characteristics of the Late Paleozoic reef in Youjiang basin, China [J]. *J Chengdu Univ Technol (Sci Technol Ed)*, 2005, 32(3): 231-238 (in Chinese with English abstract).
- [19] Lockhart R S, Meredith W, Love G D, Snape C E. Release of bound aliphatic biomarkers via hydrolysis from Type II kerogen at high maturity [J]. *Org Geochem*, 2008, 39(8): 1119-1124.
- [20] Reed W E. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41(2): 237-247.
- [21] Seifert W K, Moldowan J M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(1): 111-126.
- [22] Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock [J]. *AAPG Bulletin*, 1985, 69(8): 1255-1268.
- [23] Bjorøy M, Hall K, Gillyon P, Jumeau J. Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils [J]. *Chem Geol*, 1991, 93(1/2): 13-20.