

柯坪剖面中上奥陶统烃源岩的催化加氢裂解产物 特征及其地质意义

王庆涛^{1,2}, 江林香^{1,2}, 刘奇宝³, 曾建^{1,2}, 卢鸿^{1*},
刘金钟¹, 彭平安¹

(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. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 山东黄金集团 昌邑矿业有限公司, 山东 潍坊 261300)

摘 要: 柯坪地区中上奥陶统萨尔干页岩和印干页岩是塔里木盆地两套重要烃源岩, 前人研究结果表明其游离态生物标志物含量极低, 给精细的油源对比研究带来困难, 因而本文采用催化加氢裂解的方法加以研究。相比常规索式抽提, 少量干酪根的氢解反应可以获取足量准确的生物标志物信息, 这主要跟氢解反应中高温供能、氢气保护、催化剂催化以及干酪根网格对其内部小分子的保护有关。高成熟演化和二叠纪岩浆热液活动的破坏作用, 不是萨尔干页岩和印干页岩中游离态生物标志物含量少的主要原因。柯坪地区中上奥陶统属较特殊的台缘斜坡、半闭塞-闭塞海湾沉积或深水陆棚-盆地沉积, 在此特定沉积环境下发育的凝源类及其他中、低等生物类等母质输入, 是造成游离态生物标志物含量极低的主要原因。

关键词: 中上奥陶统; 烃源岩; 催化加氢裂解; 萨尔干页岩; 印干页岩; 柯坪

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2012)05-0415-10

Catalytic hydrolysis for kerogens of middle and upper Ordovician source rocks in Keping Section, Tarim Basin, Northwestern China

WANG Qing-tao^{1,2}, JIANG Lin-xiang^{1,2}, LIU Qi-bao³, ZENG Jian^{1,2}, LU Hong^{1*},
LIU Jin-zhong¹ and PENG Ping-an¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Changyi Mining Co., Ltd, Shandong Gold Group, Weifang 261300, China

Abstract: Salgan and Yingan Shales in Keping region, the source rocks of middle and upper Ordovician in Tarim Basin, northwestern China, were characterized by very low quantities of free biomarkers in traditional Soxhlet extracts, and general steranes and hopanes cannot be detected even in the SIM mode, which makes it difficult to find out the usual oil and source rock correlation. Thus, catalytic hydrolysis for kerogens of these source rocks was conducted in order to explore more geochemical information. The results illustrated that little kerogen could display enough and complete biomarker information, which is contributed by high energy at high temperature, protection from H₂ and catalysis from MoS₂, as well as protection supplied by kerogen grid structure. High maturity and magmatic hydrothermal influence were not responsible for the low quantities of free biomarkers. The Keping region in the Ordovician period belongs to platform edge slope and restricted-blocking gulf facies or deep water shelf-basin face. This special depositional environment is in favor of the input of acritarchs and other related materials but not in favor of the rest biological inputs. As a result, little free biomarkers could be detected in

收稿日期(Received): 2011-06-09; 改回日期(Revised): 2011-11-08; 接受日期(Accepted): 2012-04-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB214706); 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-33); 国家自然科学基金(40873048, 41173053)

作者简介: 王庆涛(1987-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为油气地球化学。E-mail: wangqingtao@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): LU Hong, E-mail: luhong@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290191

WANG Qing-tao et al.: Catalytic hydrolysis for kerogens from the Tarim Basin

conventional Soxhlet extracts for related acritarchs parent materials.

Key words: Middle and Upper Ordovician; source rocks; catalytic hydrolysis; Salgan Shale; Yingan Shale; Keping region

0 引言

塔里木盆地作为我国典型叠合盆地, 下古生界中上奥陶统海相沉积地层是其重要油气源层^[1-8]。前人认为奥陶系中有黑土凹组、萨尔干组、良里塔格组和印干组等几套主要烃源岩^[1,6,9]。其中, 中上奥陶统的印干组和萨尔干组烃源岩为笔石页岩, 有机质丰度高(0.36%~5.17%), 虽然露头剖面主要发育于塔西柯坪地区, 但是通过探地雷达测量表明这两套页岩在阿瓦提凹陷广泛分布, 北至胜利 1 井南, 东至满西 2 井台地边缘, 南部则止于巴楚断隆, 西南部止于阿恰断裂带, 分布面积达 $2.75 \times 10^4 \text{ km}^2$; 萨尔干页岩沉积厚度 4~50 m, 印干页岩沉积厚度 34~97.7 m^[2-3], 因此这两套烃源岩对塔里木盆地下古生界生烃具有重要的意义。前人对奥陶系烃源岩分子地球化学特征的研究发现, 两套主力烃源岩萨尔干组和印干组烃源岩中生物标志物的绝对含量很低^[9], 难以从生物标志物组成与分布特征上提供其生烃贡献的证据。我们所采柯坪大湾沟剖面样品也具有上述特征, 二氯甲烷抽提物(DCM 抽提物)含量较高(0.00025%~0.00265%), 其中饱和烃含量占 DCM 抽提物的 56.5%~60.9%, 但是生物标志物甾、萜烷含量较低, 即使用选择性离子检测(SIM)也难以获得生物标志物的分布与组成信息, 这给有机质生源确定、古沉积环境判识、精细的油源对比等工作都带来很大的困难, 因而获取萨尔干页岩和印干页岩生物标志物的分布特征具有重要的石油地球化学意义。

理论上, 沉积有机质中生物标志物以三种形式存在: 游离态(free biomarker)、束缚态(physically trapped biomarker)和化学键合态(chemically bound biomarker)。索式抽提是获取游离态生物标志物的主

要手段, 而加氢催化裂解技术由煤蒸馏/裂解实验研究中引入, 通过反应体系中氢气的加入来提高产物产率^[10], 在高压氢气流状态(10~15 MPa)下, 以硫化钼为催化剂进行程序升温裂解实验(最高温度 520 °C), 来获取化学键合态的生物标志物。根据 Snape *et al.*^[11]的报道, 用硫化钼作催化剂处理煤、油页岩、干酪根时可以得到超过 65%的 DCM 可溶物; Love *et al.*^[12]系统比较了二氯甲烷 DCM 萃取、吡啶萃取, 300 °C 低温催化加氢和终温为 520 °C 催化加氢裂解的产物量, 发现氢解产物是 DCM 抽提产物的 3~10 倍; 周建伟等^[13]对川东北渡口沥青和城口双河灰岩做索式抽提和催化加氢裂解两类实验对比, 也得到了类似结论, 而且产物中饱和烃峰型、保留时间和质谱特征与索式抽提峰型基本一致, 表明该方法的有效性和精确性以及氢解释放的生物标志物分子结构的完整性。总之, 国内外多项实验结果^[12,14-17]证明, 催化加氢裂解方法获取的生物标志物具有相对产率高、分子结构保存完整、具有代表性和实验过程中分子热蚀变效应小的优点。

基于上述考虑, 本次工作采用催化加氢裂解方法对萨尔干页岩和印干页岩做进一步研究, 尝试获取其生物标志物的分布信息, 并试图解释其含量极低的原因。

1 样品与实验

样品采自柯坪剖面, 该露头剖面较新鲜, 风化作用影响不大, 层位为中上奥陶统印干页岩和萨尔干页岩。印干组每隔 2 m 采样, 萨尔干组每隔 1 m 采样, 分别在两组烃源岩中各选取了 1 个有机质含量较高的样品(DWG27, 距印干组顶部 24 m; DWG62, 距萨尔干组顶部 10 m)来做氢解实验, 样品的基础有机地球化学参数见下表(表 1)。

表 1 塔里木盆地柯坪大湾沟剖面萨尔干页岩和印干页岩基础地球化学数据

Table 1 Geochemical data of Salgan and Yingan Shales in Dawangou Section in Keping region, the Tarim Basin

样号	层位	时代	TOC (%)	VR ^o (%)	T _{max} (°C)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	PC (mg/g)	RC (mg/g)	I _H (mg/g)	I _O (mg/g)
DWG27	印干组	O ₃	1.49	1.24	445	0.35	0.48	0.14	1.35	81	27
DWG62	萨尔干组	O ₂₋₃	5.17	1.35	452	1.13	2.91	0.64	4.53	124	2

1.1 样品准备

DCM 抽提: 样品粉碎至粒径为 0.175~0.150 mm (80~100 目), 索式抽提 72 h, 充分获取 DCM 抽提物。

干酪根制备: 先后三次分别经过量的 HCl 和 HF 处理, 最后蒸馏水清洗等制备成干酪根。

氢解反应: 干酪根样品 (100~200 mg) 再经 MAB (甲醇: 丙酮: 苯 = 1: 2.5: 2.5) 三元溶剂抽提一周, 以除去吸附、包裹有机质。

1.2 加氢催化实验

将干酪根 (大于 100 mg) 质量 1% 的催化剂 (硫化钼) 共溶于 20% 甲醇-水溶液中, 使催化剂充分、均匀地分散于干酪根中, 备用。为确认已消除外界污染, 增加了空白对照实验 (不加载样品, 其他实验条件不变, 图 1), 加氢催化实验后仍采用硅胶收集, 之后按标准流程分析。清洗装置后, 加载样品入反应炉, 在高压氢气流 (15 MPa) 下以 250 °C/min 升至 300 °C, 收集干酪根中残余的吸附、包裹烃, 更换收集装置后, 以 8 °C/min 升至 520 °C, 恒温 8 min, 实验产物收集采用液氮冷冻-硅胶富集法。

1.3 仪器分析

冷阱捕集产物用氧化铝-硅胶层析柱分离饱和烃、芳烃和非烃组分。饱和烃及芳烃组分的质谱分析由 Thermo Scientific 公司 Trace GC Ultra-DSQ 色谱-质谱联用仪完成。

色谱-质谱条件: HP-5MS 色谱质谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 不分流模式; 始温 80 °C, 保持 1 min, 3 °C/min 升至 300 °C, 恒温 20 min, 载气为氮气, 恒流模式, 1.5 mL/min。质谱为电子轰击源 (EI), 全扫描检测和选择离子检测同时进行, 离子源温度 250 °C, 进样口温度 290 °C, 质量扫描范围 50~550 Da。

粘土矿物 X 衍射分析条件: 德国 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 Cu (单色)。工作电压 40 kV; 工作电流 30 mA; 扫描范围 $2\theta = 3\sim 85^\circ$; 狭缝 1 mm; 扫描速度: 4°/min。

2 结 果

对样品分别采用二氯甲烷 (DCM) 索氏抽提和催化加氢裂解两种方法进行前处理, 并将收集到的产

物分别进行色谱分析, 饱和烃组分总离子流图 (TIC)、甾烷和萜烷的质量色谱图见图 2 和图 3。

索式抽提获取的是以游离态残存在源岩中的部分生物标志物, 而催化加氢裂解则是切断干酪根网格中的化学键, 释放那些牢固的键合于干酪根等大分子骨架上的生物标志物^[12], 因而两种方法获得的数据既存在相似性又存在差异性。

如前所述, 增加空白实验是为确认实验器材无外界污染, 实验结果如图 1a, 满足实验要求。图 1b 表示脱吸附过程中烃类总离子流图, 该部分的烃类主要是干酪根中的吸附、包裹烃, 与下文中源岩抽提物 (图 2a) 和氢解产物 (图 2d) 烃类的总离子流有很大不同。脱吸附烃类 (图 1c 和 1d) 不是本次研究关注的重点, 不做过多讨论。

首先看印干页岩 (TOC=1.49%, 图 2) 众多生物标志物信息分布特征。由图 2a 饱和烃的总离子流图可知, 印干页岩 (DWG27) 中正构烷烃均以 $nC_{13}\sim nC_{33}$ 为主; 其次正构烷烃以低碳数 ($nC_{13}\sim nC_{19}$) 为主峰碳分布, 低碳数烷烃比例占优势, 最高峰为 nC_{15} , 无奇偶优势, 指示这套沉积可能直接来源于藻类; 索式抽提物中发现微弱的姥鲛烷和植烷, Pr/Ph 值约为 2.5, 指示弱氧化环境。DCM 抽提物的甾烷、藿烷部分检不出, 只见一些杂峰 (图 2b、图 2c)。图 2d 与图 2a 对比发现, 氢解产物中, 检测不出姥鲛烷和植烷, 很可能是干酪根网格中缺少这种特定异戊二烯型分子。氢解产物中萜烷部分 (m/z 191) 完整 (图 2e), 可见 $C_{27}\sim C_{35}$ 藿烷等。印干页岩中三环萜烷含量低 ($C_{23}TT/C_{30}H < 0.2$)。烃源岩三环萜烷的分布以 C_{23} 三环萜烷为主峰 ($C_{21}TT/C_{23}TT < 0.1$), 从三环萜烷的主峰特征上推断, 印干页岩属于海相沉积。印干页岩中四环萜烷含量也低, $C_{24}Te/C_{26}TT$ 约为 0.4, 在海相原油分布范围内^[18]。印干组有一定量的伽马蜡烷, $Ga/C_{30}H$ 约为 0.15。氢解反应获取的甾烷部分也相对完整 (图 2f), 其中孕甾烷 (C_{21}) 和升孕甾烷 (C_{22}) 含量高, 重排和规则甾烷完整, C_{27} 、 C_{28} 和 $C_{29}\alpha\alpha(20R)$ 三峰构成“V”字型, 反映了有机质生源构成中低等生物有较大贡献。

其次, 看有机质丰度较高 (TOC=5.17%) 的萨尔干页岩样品, 图 3 左侧 3 个图为索式抽提产物分布图, 右侧 3 个图为氢解产物的饱和烃特征图。由图 3a 可知, 萨尔干页岩 (DWG62) 中正构烷烃均以 $nC_{12}\sim nC_{32}$ 为主; 其次正构烷烃以低碳数 ($nC_{13}\sim nC_{19}$) 为主峰碳分布, 低碳数烷烃比例占优势, 指示这套

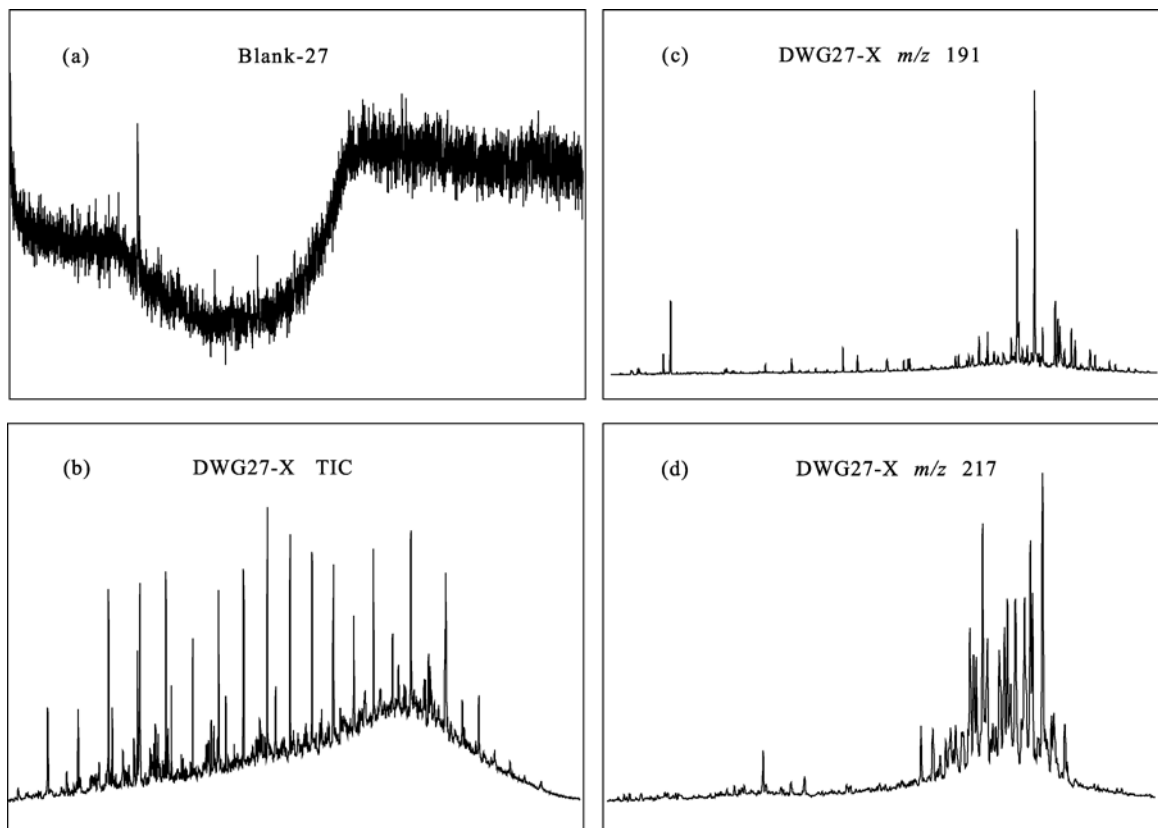


图 1 印干页岩空白实验和脱吸附实验结果

Fig.1 Results of blank and desorption experiments in Yinggan Shale

沉积主要来源于菌藻类, 无奇偶优势。由图 3b 和图 3c 知, 索式抽提的 m/z 191 和 m/z 217 部分(SIM 检测)只是一些杂峰, 噪音很高, 指示甾烷、藿烷绝对含量很低。对比而言, 氢解产物饱和烃总离子流图(图 3d)与索式抽提的结果在峰型和总体变化趋势上相似, 两种方法获取的饱和烃中姥鲛烷和植烷含量都非常低, 几乎检不出, 不同的是氢解产物中检测出了更高碳数的饱和烃 $nC_{32}\sim nC_{36}$, 而且高碳数部分含量相对增高, 这可能与氢解提供了更高能量的反应条件以及氢气带来的还原性保护环境有关。

氢解反应获取了一系列完整的藿烷, 可见 $C_{27}\sim C_{35}$ 藿烷(图 3e)等, 这可能与干酪根网格的保护作用有关, 使得生物标志物信息得以重现^[15]。萨尔干组中三环萜烷含量低($C_{23}TT/C_{30}H < 0.1$)。烃源岩三环萜烷的分布以 C_{23} 三环萜烷为主峰($C_{21}TT/C_{23}TT < 0.2$), 单纯从三环萜烷的主峰分布推断其应属于海相原油^[9]。萨尔干组中四环萜烷含量也低, $C_{24}Te/C_{26}TT$ 约为 0.4, 在海相原油分布范围内^[18]。萨尔干组烃源岩氢解产物中有一定量的伽马蜡烷,

$Ga/C_{30}H$ 约为 0.2, 指示一定的水体分层或盐度沉积环境, 这与王飞宇等^[5]研究萨尔干页岩黄铁矿硫同位素得出的闭塞还原性环境结论一致。与 DCM 抽提物中甾烷部分缺失不同, 氢解反应也获得了完整的甾烷系列(图 3f), 孕甾烷(C_{21})和升孕甾烷(C_{22})含量高, 重排和规则甾烷都有很好体现, C_{27} 、 C_{28} 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha(20R)$ 三峰构成“V”字型, 这一特征则反映了有机质生源构成中低等生物有较大贡献。

另外, 笔者关注了加氢催化裂解产物中反映成熟度的地化指标, 详细参数信息见表 2。对比萨尔干页岩和印干页岩, 相同参数值相近, 成熟度负相关参数(藿烷/甾烷比)和其他 5 个成熟度正相关参数均指示萨尔干页岩的成熟度略高于印干页岩, 这与萨尔干页岩时代早于印干页岩的情况一致。依据不同成熟度阶段对应的生物标志物成熟度参数图^[19], 结合实测生物标志物参数值即可推测出大致的成熟度范围。首先以萨尔干页岩为例推测其成熟度, 其萜烷参数 $Ts/(Ts+Tm)$ 约为 0.52, 单从该指标看, 生油母质还处于生油早期。但是, 有研究发现该指标易受粘土矿

物影响而造成低值^[19]。萨尔干组烃源岩中已发现适量的粘土类矿物(表 3), 推测烃源岩演化可能处于更高阶段; 莫烷/藿烷比值在成熟生油岩中通常小于 0.15, 萨尔干页岩中该参数值为 0.129, 表明其成熟生油岩特征; $C_{29}20S/(R+S)$ 指标随成熟度增大, $C_{29}5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -甾烷的 C_{20} 异构化作用使得 $C_{29}20S/(R+S)$ 从 0 变化到 0.55, 萨尔干页岩中该参数值为 0.44, 指示其

成熟度 R^0 可能在 0.7% 附近; 相比而言, $C_{29}\alpha\beta\beta/ (C_{29}\alpha\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha\alpha)$ 是更有效的成熟度参数, 该比值与源岩有机质输入无关, 未成熟-成熟范围内特征明显, 萨尔干页岩中该参数值为 0.49, 指示其成熟度 R^0 可能在 0.75% 附近。结合以上所有成熟度指标, 氢解产物反映的成熟度 R^0 可能为 0.7%~0.75%。与之类似, 印干页岩 R^0 可能为 0.65%~0.73%。

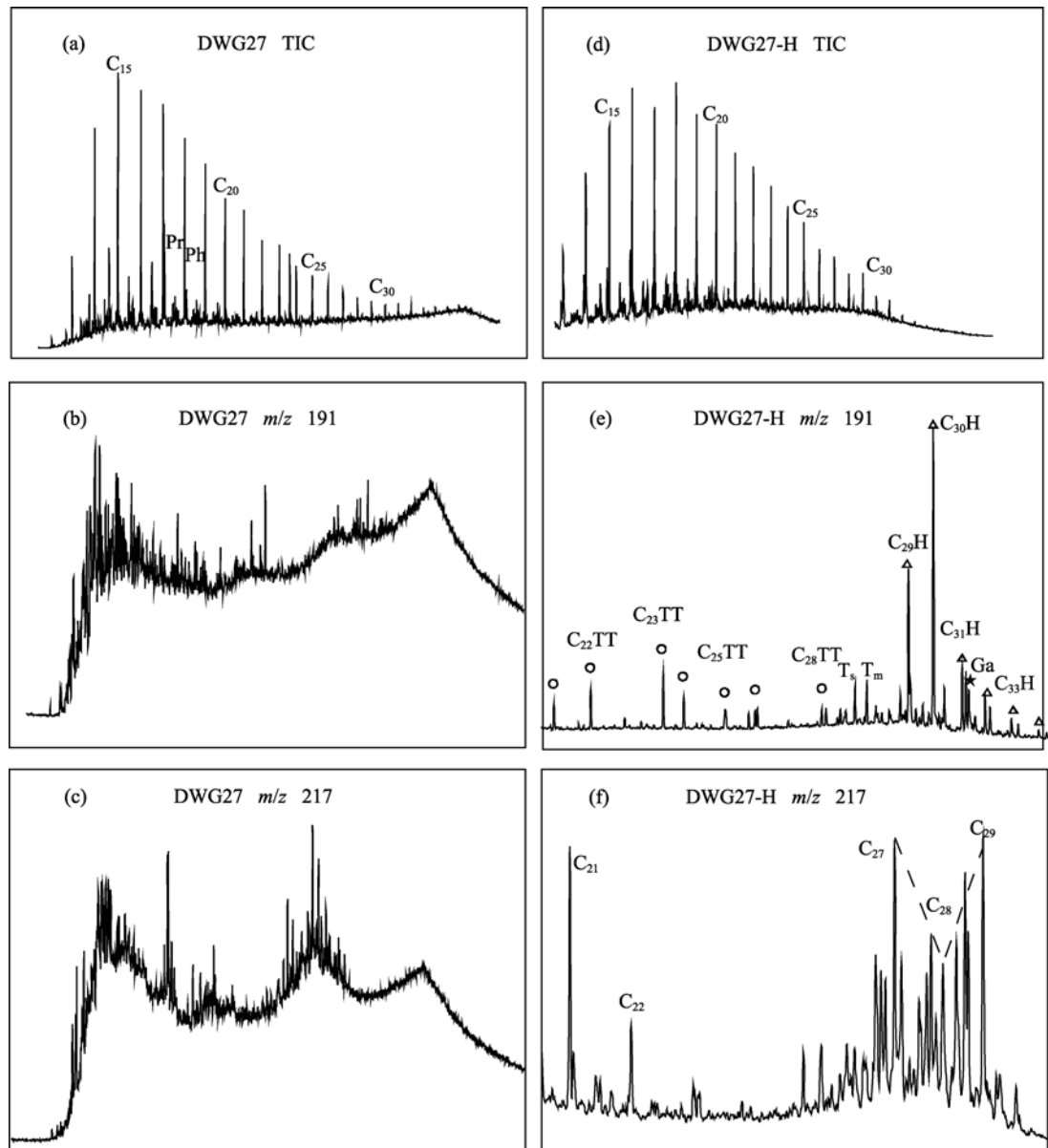


图 2 印干页岩索式抽提物和氢解产物中饱和烃质量色谱图对比

Fig.2 Mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction and hydropyrolysate in Ying'an Shale (a), (b) and (c) respectively for total ion chromatogram, m/z 191 mass chromatograms, m/z 217 mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction respectively; (d), (e) and (f) standing for total ion chromatogram, m/z 191 mass chromatograms, m/z 217 mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from hydropyrolysate respectively; Δ —tricyclic terpanes, \circ —hopane (H), \star —gammacerane (Ga); TT—tricyclic terpanes.

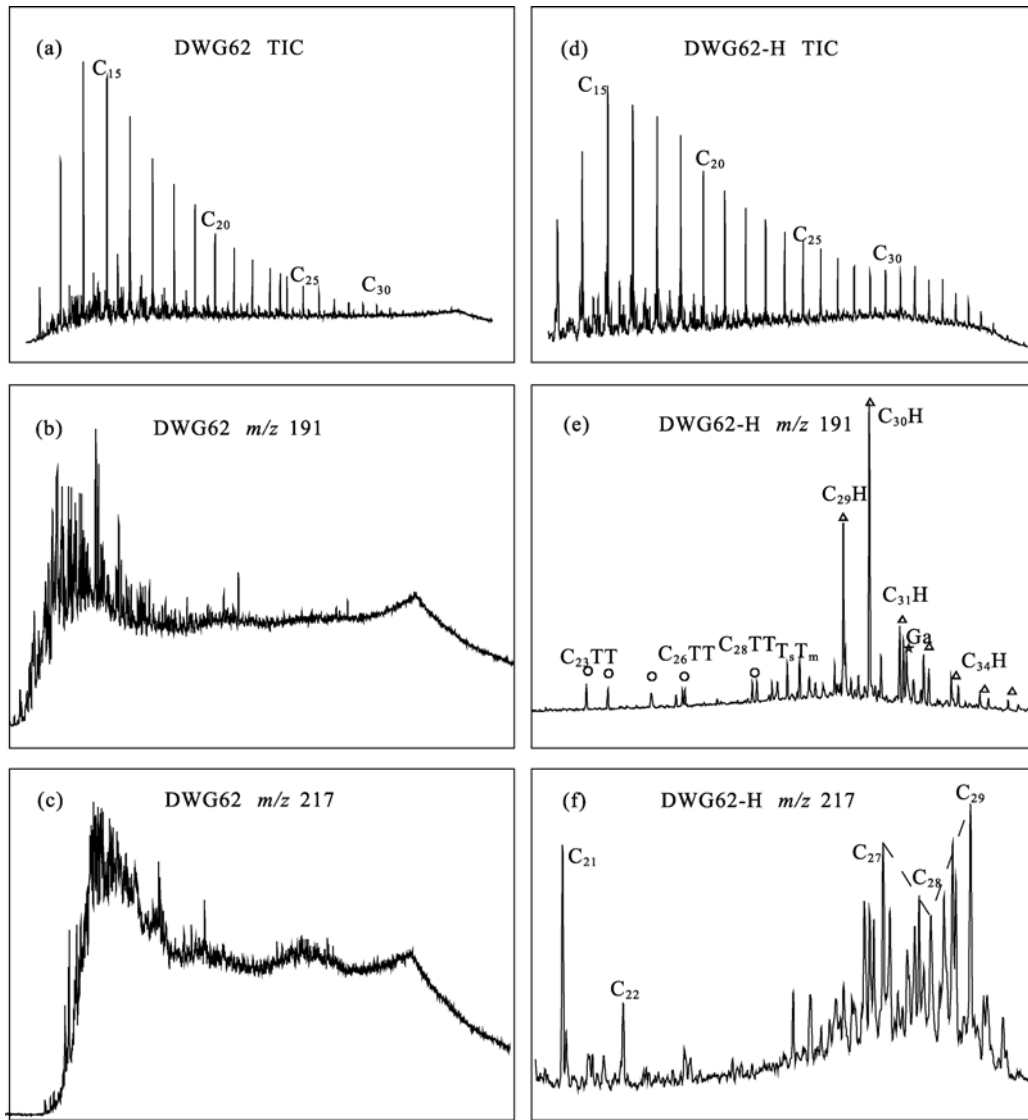


图3 萨尔干页岩索式抽提物和氢解产物中饱和烃质量色谱图对比

Fig.3 Mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction and hydroxypropylsate in Salgan Shale

(a)、(b)和(c)分别为索式抽提饱和烃总离子流图、萜烷色谱图和甾烷色谱图; (d)、(e)和(f)分别为氢解反应产物饱和烃总离子流图、萜烷色谱图和甾烷色谱图; 为三环萜烷, 为藿烷(H), 为伽马蜡烷(Ga); TT为三环萜烷。

(a), (b) and (c) standing for total ion chromatogram, m/z 191 mass chromatograms, m/z 217 mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from DCM extraction respectively; (d), (e) and (f) standing for total ion chromatogram, m/z 191 mass chromatograms, m/z 217 mass chromatograms of aliphatic hydrocarbons from hydroxypropylsate respectively; —tricyclic terpanes; —hopane (H); —gammacerane (Ga); TT—tricyclic terpanes.

表2 萨尔干页岩和印干页岩干酪根催化加氢裂解产物的甾、萜烷成熟度参数分布特征

Table 2 Values of maturity parameters of steroids and terpenoids for the kerogen hydroxypropylsate from Salgan and Yingan Shales, the Tarim Basin

样号	Ts/ (Ts+Tm)	C ₃₁ 22S/ (22R+22S)	moretane/ 17 α (H) hopane	C ₂₇ rearrange/regular	C ₂₉ 20S/ (R+S)	C _{29$\alpha\beta\beta$/ ($\alpha\beta\beta$+$\alpha\alpha\alpha$)}
DWG27	0.4779	0.4886	0.1337	0.8763	0.3995	0.477
DWG62	0.5154	0.5193	0.1286	0.8900	0.4423	0.487

表3 萨尔干页岩和印干页岩 X 射线衍射物相分析结果

Table 3 Results of X-ray diffraction analysis for Salgan and Yingan Shales

样号	石英(%)	长石(%)	伊利石(%)	蒙脱石(%)	绿泥石(%)	方解石(%)	白云石(%)	其他(%)
DWG27	25.4	7.6	14.4	7.3	12.9	27.2	6.2	石膏 5.3
DWG29	25.6	7.9	10.6	6.2	14.2	29.2		
DWG60	29.4	13.2	19.8	9.0	8.5	17.9		黄铁矿 2.3
DWG62	33.2	14.7	12.1	8.6	6.7	18.1	3.9	黄铁矿 2.8

总结来看, 萨尔干页岩和印干页岩氢解产物反映出的成熟度大都指示在 $R^0 = 0.7\%$ 附近, 萨尔干页岩成熟度要高于印干页岩, 但事实上该指标并不能直接反映现阶段源岩成熟度, 因为氢解实测值受人工熟化作用和干酪根网格保护作用^[15,20]共同影响, 前者使所测成熟度比实际的偏高, 后者使所测成熟度比实际的偏低, 所测成熟度指标其实是经这两种作用叠加后的综合反映。研究发现^[12,20], 氢解产物中反映出的成熟度比游离态生物标志物反映出的低, 即干酪根网格保护作用的影响要强于人工熟化作用, 因此, 推测实际萨尔干页岩成熟度要高于 0.75% , 印干页岩的要高于 0.73% , 与本次工作实测镜质体反射率为 $1.1\% \sim 1.4\%$ 的事实相符。另一方面, 回溯化学键合态生物标志物的地质演化过程, 先有干酪根缩聚形成网格^[21], 之后成岩早期生物标志物结合到干酪根大分子上^[22], 紧接着在同一热演化过程中, 干酪根网格的保护作用促使网格内有机质比网格外的经受较弱的热作用^[15], 最终, 网格内键合态的生物标志物(萨尔干页岩 $0.7\% \sim 0.75\%$; 印干页岩 $0.65\% \sim 0.73\%$)比网格外游离态的成熟度要低^[14-15], 因此, 键合态的生物大分子进入干酪根网格应该是在遭受热作用之前, 即在有机质开始大量生烃前 ($R^0 \approx 0.65\%$) 键合态生物标志物就已进入干酪根网格。

3 讨论

3.1 催化加氢裂解可以获取足量生物标志物的原因

氢解实验的三个主要特色是选用催化剂 MoS_2 , 氢气同时作为保护气、反应气和载气, 高温环境 (520°C)。这三个方面在反应过程中起到相互促进, 相互补充的作用: 氢气作为保护气, 对自由基有稳化作用, 阻止自由基之间的反应, 从而促进了自由基和小分子化合物的结合; 催化剂表面吸附大量氢分子, 重金属则促进氢分子裂解成强还原性氢原子, 进入到干酪根内部^[23]; 由于吸附态和弱化学键合态结合的小分子都已经在脱吸附过程(终温 300°C)中除去, 氢解(终温 520°C)提供的强高温条件足以让键合在干酪根上的小分子大量脱落, 促进生物标志物的释放。

另一方面, 干酪根网格的相关研究也取得一定

进展。Peters *et al.*^[20]的研究证实化学键合态 $\text{C}_{31} \sim \text{C}_{35}$ 升藿烷异构化 $22\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ 速率比游离态慢; 对富硫干酪根化学降解研究证实小分子化合物是在成岩作用阶段通过 Friedel-Crafts 烷基化反应以共价键形式结合于大分子上^[22]; Love *et al.*^[12]发现氢解获取的 $\text{C}_{29} \sim \text{C}_{32} 17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ 藿烷比二氯甲烷抽提的量高 $3 \sim 10$ 倍, 而且氢解发现了索式抽提中没获取到的 $\text{C}_{33} \sim \text{C}_{35} 17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ 藿烷; Murray *et al.*^[15]总结干酪根释放的甾烷、藿烷指示的成熟度比抽提沥青的要低。以上无论是氢解获取的生物标志物信息更加全面还是氢解生物标志物信息体现的烃源岩成熟度更低, 都说明干酪根网格对其内小分子的保护作用的确存在, 这也是氢解反应可以获得常规抽提获取不到的生物标志物信息的另一个重要原因。

3.2 索氏抽提物中缺失游离态生物标志物的原因

首先, 笔者赞同高成熟对生物标志物信息存在破坏的观点, 高演化烃源岩常规的生物标志物分布特征往往不明显, 绝对含量也较少^[17,24,25], 但是高成熟并不是萨尔干页岩和印干页岩缺失游离态生物标志物的根本原因。范善发等^[26]认为萨尔干组页岩等效镜质体反射率为 $1.1\% \sim 1.3\%$, 王飞宇等^[5]根据实测的有机组分反射率换算的萨尔干组页岩等效镜质体反射率为 $1.58\% \sim 1.61\%$, 本次工作实测萨尔干页岩和印干页岩等效镜质体反射率为 $1.1\% \sim 1.4\%$, 因此, 柯坪大湾沟剖面中萨尔干页岩和印干页岩的成熟度总体上正处于生烃高峰阶段, 远未达到烃类破坏的高、过成熟演化阶段。而且, 柯坪地区成熟度更高的寒武系烃源岩 ($R^0 > 2.0\%$), 用索式抽提获取的生物标志物含量和信息远比萨尔干组 O_{2-3}S 、印干组 $\text{O}_{3\text{Y}}$ 页岩更加完整^[9]; 盆地内探井获得的奥陶系烃源岩样品一般也能获取足够的生物标志物分布信息, 可见, 高成熟演化并非萨尔干页岩和印干页岩游离态生物标志物缺失的主要原因。

其次, 余星等^[27]报道塔里木盆地柯坪地区出露有大量的二叠纪火山岩, 火山活动不可避免带来火山热液, 因而热液对烃类的破坏作用很可能存在。国外早就有人提出沥青中的可溶组分可能遭受热液循环影响而重新分布^[28-29]; Brocks *et al.*^[30-31]也报道过, 沥青不寻常组成很可能是受岩浆热液或区域低变质的影响。若火山活动早于生烃期, 那么火山活动可能促进烃源岩生烃; 若火山活动晚于生烃期, 后来的火山活动对已生烃将有破坏作用。据前人研

究,塔西地区中上奥陶纪烃源岩生烃时间应早于二叠纪^[4,32],由于萨尔干页岩和印干页岩抽提物中饱和烃(图2a、图3a)碳数完整,峰型正常,因此,无热液破坏的迹象。此外,二叠纪与奥陶纪烃源岩地层相差甚远,仅柯坪地区奥陶纪地层厚度307.3 m^[33],再加上上覆上古生代地层的厚度,火山热液破坏作用的范围覆盖不到奥陶纪烃源岩。因此,大湾沟剖面中二叠系玄武岩带来的火山热液活动不是游离态生物标志物缺失的主要原因。

第三,基于粘土矿物对有机质的吸附作用,前人研究发现沉积物和碳酸盐岩中有机质含量与粘土矿物含量之间存在较明显的正相关关系^[34-36],即粘土矿物含量高时有机质含量相对较高,粘土矿物含量低时有机质含量相对较低。考虑到萨尔干页岩和印干页岩中甾、萜烷的低含量有可能是粘土矿物含量低造成的,笔者还做了氢解样品及其邻近层位样品中粘土矿物的定量分析(表3)。结果表明,萨尔干页岩和印干页岩中粘土矿物含量大致为27.4%~37.3%,粘土矿物含量并不是特别低,因此,粘土含量也不是萨尔干页岩和印干页岩中游离态生物标志物缺失的原因。

最后,我们认为特定沉积环境下沉积的特定生烃母质可能是萨尔干页岩和印干页岩游离态生物标志化合物含量低的主要原因。萨尔干页岩和印干页岩属两套快速海侵沉积,最初,萧德铭等^[32]认为奥陶系烃源岩主要发育于开阔台地、混积外陆棚及混积内陆棚相,张水昌等^[6]认为这两套烃源岩发育于台缘斜坡相和半闭塞-闭塞海湾相,最近高志勇等^[2-3]据两套页岩岩性、化石和黄铁矿发育情况等认为萨尔干页岩和印干页岩发育于深水陆棚-盆地沉积环境。镜下观察发现萨尔干页岩众多样品中都没有藻类体荧光^[5];李军等^[37]对大湾沟剖面古生物化石的研究表明,萨尔干页岩生烃母质中可鉴别的古生物主要是一些疑源类,且疑源类的多样性和丰度低。虽然古生物学对于生烃母质的鉴定只是部分性的,但它对于揭示母质信息仍是最重要最有效的手段之一。这些以疑源类等为代表的特定母质沉积很可能与柯坪地区中上奥陶统的特殊沉积环境有关。另一方面,疑源类母质的生物标志物含量很低,少数研究报道也是采用具有更高分辨率的GC-MS-MS和MRM-GC-MS方法进行研究的^[38]。笔者采用的是常规GC-MS方法,索式抽提物中没有检测到甾、萜烷也就不足为奇。

4 结 论

(1)催化加氢裂解是获取生物标志物信息的有效手段,对游离态生物标志物缺失的样品效果尤为明显。

(2)根据不同成熟度阶段对应的生物标志物成熟度参数图,氢解反应获取的生物标志物成熟度指标指示萨尔干页岩镜质体反射率 $R^0=0.7\%\sim 0.75\%$,印干页岩的 $R^0=0.65\%\sim 0.73\%$;指示键合态的生物标志物应该在干酪根开始大量生烃(0.65%)之前进入干酪根网格中。

(3)氢解反应破坏的是干酪根中较强化学键合态,氢解反应中的氢气、催化剂、高温等各项因素共同促进释放了键合在干酪根网格上的生物标志物。

(4)高成熟演化和岩浆热液的破坏作用不是大湾沟剖面中萨尔干页岩和印干页岩生物标志物缺失的主要原因。

(5)游离态生物标志物含量极低很可能与特定沉积环境沉积的疑源类及其他中低等生物组成的特殊母质有关。

参考文献(References):

- [1] 李椿,王艳丽,杜鸿烈,方德庆.塔里木盆地柯坪地区烃源岩评价[J].新疆石油学院学报,2001,13(1):22-25.
Li Chun, Wang Yan-li, Du Hong-lie, Fang De-qing. Evaluation of source rocks in Keping area, Tarim basin[J]. J Xinjiang Pet Inst, 2001, 13(1): 22-25 (in Chinese with English abstract).
- [2] 高志勇,张水昌,李建军,张宝民,顾乔元,卢玉红.塔里木盆地西部中上奥陶统萨尔干页岩与印干页岩的空间展布与沉积环境[J].古地理学报,2010,12(5):599-608.
Gao Zhi-yong, Zhang Shui-chang, Li Jian-jun, Zhang Bao-min, Gu Qiao-yuan, Lu Yu-hong. Distribution and sedimentary environments of Salgan and Yingan Shales of the Middle-Upper Ordovician in western Tarim Basin[J]. J Palaeogeogr, 2010, 12(5): 599-608 (in Chinese with English abstract).
- [3] 高志勇,张水昌,张兴阳,朱如凯.塔里木盆地寒武-奥陶系海相烃源岩空间展布与层序类型的关系[J].科学通报,2007,52(S1):70-77.
Gao Zhiyong, Zhang Shuichang, Zhang Xingyang, Zhu Rukai. Spatial distribution and sequence stratigraphy type of Cambrian-Ordovician marine source rock in Tarim Basin[J]. Chinese Sci Bull, 2007, 52(S1): 70-77 (in Chinese).
- [4] 梁则亮,刚文哲,叶治续.塔里木盆地台盆区中上奥陶统烃源岩排烃史[J].新疆石油地质,2008,29(1):53-56.

- Liang Ze-liang, Gang Wen-zhe, Ye Zhi-xu. Hydrocarbon expulsion history of Middle-Upper Ordovician source rocks in Tarim Basin[J]. Xinjiang Pet Geol, 2008, 29(1): 53–56 (in Chinese with English abstract).
- [5] 王飞宇, 杜治利, 张宝民, 赵孟军. 柯坪剖面中上奥陶统萨尔干组黑色页岩地球化学特征[J]. 新疆石油地质, 2008, 29(6): 687–689.
Wang Fei-yu, Du Zhi-li, Zhang Bao-min, Zhao Meng-jun. Geochemistry of Salgan black shales of Middle-Upper Ordovician in Keping outcrop, Tarim Basin[J]. Xinjiang Pet Geol, 2008, 29(6): 687–689 (in Chinese with English abstract).
- [6] 张水昌, 张保民, 王飞宇, 梁狄刚, 何忠华, 赵孟军, 边立曾. 塔里木盆地两套海相有效烃源层——有机质性质、发育环境及控制因素[J]. 自然科学进展, 2001, 11(3): 261–268.
Zhang Shui-chang, Zhang Bao-min, Wang Fei-yu, Liang Di-gang, He Zhong-hua, Zhao Meng-jun, Bian Li-zeng. Two excellent marine source rock in Tarim Basin — Properties of organic matter, developing environment and control factors[J]. Progr Nat Sci, 2001, 11(3): 261–268 (in Chinese).
- [7] 纪贤伟, 王再强, 张金刚, 陈岩. 塔东地区古生界源岩评价及成烃史分析[J]. 内蒙古石油化工, 2008, 11: 46–48.
Ji Xian-wei, Wang Zai-qiang, Zhang Jin-gang, Chen Yan. Study on evaluation of Paleozoic source rock and hydrocarbon-generating history in eastern Tarim basin[J]. Inner Mongolia Petrochemical, 2008, 11: 46–48 (in Chinese).
- [8] 郭建军, 陈践发, 王铁冠, 叶治续, 周学慧, 师生宝. 塔里木盆地寒武系烃源岩的研究新进展[J]. 沉积学报, 2008, 26(3): 518–524.
Guo Jian-jun, Chen Jian-fa, Wang Tie-guan, Ye Zhi-xu, Zhou Xue-hui, Shi Sheng-bao. New progress in studying Cambrian source rock of Tarim Basin[J]. Acta Sedimentol Sinica, 2008, 26(3): 518–524 (in Chinese with English abstract).
- [9] 马安来, 金之钧, 张水昌, 王毅. 塔里木盆地寒武—奥陶系烃源岩的分子地球化学特征[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 593–601.
Ma An-lai, Jin Zhi-jun, Zhang Shui-chang, Wang Yi. Molecular geochemical characteristics of Cambrian-Ordovician source rocks in Tarim Basin, NW China[J]. Geochimica, 2006, 35(6): 593–601 (in Chinese with English abstract).
- [10] Snape C E, Lafferty C J, Stephens H P, Dosch R G, Klavetter E. Effect of catalyst precursors on coal reactivity in catalytic hydropyrolysis[J]. Fuel, 1991, 70(3): 393–395.
- [11] Snape C E, Lafferty C J, Eglinton G, Robinson N, Collier R. The potential of hydropyrolysis as a route for coal liquefaction[J]. Int J Energy Res, 1994, 18(2): 233–242.
- [12] 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 hydropyrolysis[J]. Org Geochem, 1995, 23(10): 981–986.
- [13] 周建伟, 李术元, 岳长涛, 钟宁宁. 催化加氢热解反应催化剂前驱物四硫代钼酸铵的表征[J]. 化学试剂, 2006, 28(2): 86–88.
Zhou Jian-wei, Li Shu-yuan, Yue Chang-tao, Zhong Ning-ning. Characterization of a monium tetrathiomolybdate as a precursor catalyst for hydropyrolysis[J]. Chemical Reagents, 2006, 28(2): 86–88 (in Chinese with English abstract).
- [14] Bishop A N, Love G D, McAulay A D, Snape C E, Farrimond P. Release of kerogen-bound hopanoids by hydropyrolysis[J]. Org Geochem, 1998, 29(4): 989–1001.
- [15] Murray I P, Love G D, Snape C E, Bailey N J L. Comparison of covalently-bound aliphatic biomarkers released via hydropyrolysis with their solvent-extractable counterparts for a suite of Kimmeridge clays[J]. Org Geochem, 1998, 29(5-7): 1487–1505.
- [16] Dilcio Rocha J, Luengo C A, Snape C E. The scope for generating bio-oils with relatively low oxygen contents via hydropyrolysis[J]. Org Geochem, 1999, 30(12): 1527–1534.
- [17] 周建伟, 李术元, 钟宁宁. 利用催化加氢热解技术提取沉积有机质中生物标志化合物[J]. 石油学报, 2006, 27(1): 58–63.
Zhou Jian-wei, Li Shu-yuan, Zhong Ning-ning. Release of biomarkers from sedimentary organic matter with catalytic hydropyrolysis technology[J]. Acta Pet Sinica, 2006, 27(1): 58–63 (in Chinese with English abstract).
- [18] Zhang S C, Hanson A D, Moldowan J M, Graham S A, Liang D G, Chang E, Fago F. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim basin, NW China[J]. Org Geochem, 2000, 31(4): 273–286.
- [19] 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 译. 北京: 石油工业出版社, 1995: 159–170.
Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments[M]. Jiang Nai-huang, Zhang Shui-chang, Lin Yong-han, tr. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 159–170 (in Chinese).
- [20] Peters K E, Moldowan J M, Sundaraman P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members[J]. Org Geochem, 1990, 15(3): 249–265.
- [21] 曾国寿, 徐梦虹. 石油地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990: 61–108.
Zeng Guo-shou, Xu Meng-hong. Petroleum Geochemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990: 61–108 (in Chinese).
- [22] Richnow H H, Jenisch A, Michaelis W. Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation[J]. Org Geochem, 1992, 19(4-6): 351–370.
- [23] 周建伟, 李术元, 岳长涛, 钟宁宁. Hppy/Se 提取固体有机质中生物标志化合物的研究[J]. 化学通报, 2006 (5): 337–341.
Zhou Jian-wei, Li Shu-yuan, Yue Chang-tao, Zhong Ning-ning. Study on releasing of biomarkers from the solid sedimentary organic matter[J]. Chemistry, 2006 (5): 337–341 (in Chinese with English abstract).

- [24] 孙永革, Meredith W, Snape C E, 柴萍霞. 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).
- [25] 梁狄刚, 陈建平. 中国南方高、过成熟区海相油源对比问题[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 8-14.
Liang Di-gang, Chen Jian-ping. Oil-source correlations for high and over matured marine source rocks in South China[J]. Pet Explor Develop, 2005, 32(2): 8-14 (in Chinese with English abstract).
- [26] 范善发, 周中毅. 塔里木盆地古地温和油气[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 77p.
Fan Shan-fa, Zhou Zhong-yi. Palaeogeothermal and Petroleum in Tarim Basin[M]. Beijing: Science Press, 1990: 77p (in Chinese).
- [27] 余星, 陈汉林, 杨树锋, 厉子龙, 王清华, 李兆恒. 新疆柯坪二叠纪层状玄武岩的发育特征及其地质意义[J]. 地层学杂志, 2010, 34(2): 127-134.
Yu Xing, Chen Han-lin, Yang Shu-feng, Li Zi-long, Wang Qing-hua, Li Zhao-heng. Geological significance in the Kalpin area, Xinjiang[J]. J Stratigr, 2010, 34(2): 127-134 (in Chinese with English abstract).
- [28] Blumer M. Curtisite, idrialite and pendletonite, polycyclic aromatic hydrocarbon minerals: Their composition and origin[J]. Chem Geol, 1975, 16(4): 245-256.
- [29] Wing M R, Bada J L. Geochromatography on the parent body of the carbonaceous chondrite Ivuna[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55(10): 2937-2942.
- [30] Brocks J J. Molecular fossils in Archean[D]. Sydney: University of Sydney, 2001.
- [31] Brocks J J, Love G D, Snape C E, Logan G A, Summons R E, Buick R. Release of bound aromatic hydrocarbons from late Archean and Mesoproterozoic kerogens via hydrolysis[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(8): 1521-1530.
- [32] 萧德铭, 冯子辉. 塔里木盆地大庆区块烃源岩演化史与油气成藏期研究[J]. 石油实验地质, 1999, 21(1): 28-33.
Xiao De-ming, Feng Zi-hui. Source rock and the pool-forming periods of hydrocarbon in the Daqing block of the Tarim Basin[J]. Pet Geol Exp, 1999, 21(1): 28-33 (in Chinese with English abstract).
- [33] 陈明, 许效松, 万方, 楼雄鹰, 汪正江, 傅恒. 塔里木盆地柯坪地区中下奥陶统碳酸盐岩露头层序地层学研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(1): 110-116.
Chen Ming, Xu Xiao-song, Wan Fang, Lou Xiong-ying, Wang Zheng-jiang, Fu Heng. Study on outcrop sequence stratigraphy of the Lower-Middle Ordovician strata in Keping Tarim Basin[J]. Act Sedimentol Sinica, 2004, 22(1): 110-116 (in Chinese with English abstract).
- [34] 鲍志东, 陈践发, 张水昌, 赵洪文, 张清海, 李燕. 北华北中上元古界烃源岩发育环境及其控制因素[J]. 中国科学(D辑), 2004, 34(S1): 114-119.
Bao Zhidong, Chen Jianfa, Zhang Shuichang, Zhao Hongwen, Zhang Qinghai, Li Yan. Developing environment and control factors for source rocks of Middle-Upper Proterozoic in North China[J]. Sci China (D), 2004, 34(S1): 114-119 (in Chinese).
- [35] 李善营, 于炳松, Dong Hai-liang, 刘英超. 青海湖底沉积物的矿物物相及有机质保存研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(6): 493-498.
Li Shan-ying, Yu Bing-song, Dong Hai-liang, Liu Ying-chao. The mineralogical phase and preservation of organic matter in sediments of the Qinghai Lake[J]. Acta Petrol Mineral, 2006, 25(6): 493-498 (in Chinese with English abstract).
- [36] 樊馥, 叶文青, 蔡进功, 包于进. 烃源岩中粘土对有机质保存的研究进展[J]. 新疆石油地质, 2009, 30(3): 390-392.
Fan Fu, Ye Wen-qing, Cai Jin-gong, Bao Yu-jin. Advances on organic matter preservation by clay in source rock[J]. Xinjiang Pet Geol, 2009, 30(3): 390-392 (in Chinese with English abstract).
- [37] 李军, Wicander R, 燕夔, 朱怀诚, 黄智斌, 唐鹏. 新疆大湾沟晚奥陶世疑源类[J]. 微体古生物学报, 2007, 24(1): 1-14.
Li Jun, Wicander R, Yan Kui, Zhu Huai-cheng, Huang Zhi-bin, Tang Peng. Biostratigraphical and palaeogeographical significance of Late Ordovician acritarchs from Dawangou, Xinjiang[J]. Acta Micropalaeontol Sinica, 2007, 24(1): 1-14 (in Chinese with English abstract).
- [38] Talyzina N M, Moldowan J M, Johannisson A, Fago F J. Affinities of early Cambrian acritarchs studied by using microscopy, fluorescence flow cytometry and biomarkers[J]. Rev Palaeobot Palynol, 2000, 108(1/2): 37-53.