

不同成熟度烃源岩的催化加氢热解与索氏抽提在生物标志物特征上的对比

吴亮亮^{①②}, 廖玉宏^①, 方允鑫^①, 耿安松^{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, 广州 510640;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: asgeng@gzb.ac.cn

2012-04-26 收稿, 2012-06-19 接受

国家科学技术重大专项(2011ZX05008-002, 2011ZX05005-001)资助

摘要 选取四川盆地内处于生油窗范围内的广元长江沟剖面 and 已处于高演化阶段的旺苍鹿渡剖面的大隆组烃源岩作为研究对象, 进行了烃源岩索氏抽提和干酪根催化加氢热解实验, 将两种方法获取的生物标志物特征进行了对比, 以探讨催化加氢热解产物同抽提物中生物标志物特征的异同, 以及热成熟作用对键合态生物标志物的影响程度. 研究表明, 高-过成熟烃源岩以及存在不同岩性夹层的烃源岩干酪根中的键合态生物标志物都很难同其抽提物中的游离态生物标志物进行直接对比, 而采用干酪根催化加氢热解技术可以较大程度上帮助消除热成熟作用(在 $Ro \leq 2.4\%$ 的范围内)的影响以及烃源岩夹层间运移烃的干扰, 所提取的键合态生物标志物能够有效地应用于高-过成熟烃源岩的分子地球化学表征及油源对比研究.

关键词

催化加氢热解
热成熟作用
四川盆地
大隆组

生物标志物是源自生物体的有机化合物, 广泛存在于沉积岩及沉积物中^[1,2]. 生物标志物特别是甾萜类化合物, 具复杂的结构并蕴含成因信息, 在石油天然气地球化学研究中得到了广泛的应用. 烃源岩中的生物标志物特征能有效地传递到石油中并保持基本骨架的稳定^[3], 因此生物标志物能够指示有机质的物质来源和沉积环境, 油源对比工作正是以此为基础.

我国南方广泛发育高-过成熟的海相烃源岩^[4,5]. 对于热演化程度高的烃源岩或固体沥青, 通过索氏抽提获取的可溶有机质通常量太少而难以满足有机地球化学仪器分析的需要^[4,6-8]. 此外低含量的抽提物往往易受运移烃及现代沉积物的污染而可靠性不高; 同时与生源有关的生物标志物特征在高-过成熟阶段趋同, 已很难反映烃源岩的原始有机质输入特征^[4]. 由于高演化烃源岩往往贫氢^[8], 常规生物标志物提取技术如热模拟及干酪根氧化降解针对高演化

烃源岩仍然无法获取足量生物标志物, 给烃源岩评价和油源对比工作造成困难.

催化加氢热解是在高氢压(>10 MPa)并以分散型硫化钨为催化剂的条件下进行的开放体系加氢裂解技术. 前人的研究^[8-15]指出, 催化加氢热解法能高效地从地质大分子(不同类型干酪根或固体沥青)上释放出可溶有机质. Love 等人^[9]认为催化加氢热解技术能最大限度地提高从低熟干酪根上释放共价键键合链烃生物标志物的产率, 同时不影响其立体异构化特征. Murray 等人^[12]认为高压抑制了在裂解过程中黏土矿物对裂解和异构化的催化作用. 其他研究者的工作^[13,16-18]进一步表明催化加氢热解产物中键合态生物标志物较抽提物中游离态生物标志物具有更低的成熟度特征. Liao 等人^[18]运用催化加氢热解技术从人工熟化实验获取的固体沥青(easy Ro: 1.08%~2.86%)中释放出键合态生物标志物, 并证实了键合态生物标志物对热演化作用的敏感度比游离态生物

标志物要低很多. 在国内, 催化加氢热解技术也已被用来释放高-过成熟烃源岩中的键合态生物标志物. 例如孙永革等人^[8]将催化加氢热解技术释放出的键合态生物标志物运用到塔里木盆地烃源岩 (R_o : 1.07%~2.25%) 的古环境研究中. 催化加氢热解技术在高演化烃源岩的分子地化研究方面初步显示了较好的应用前景, 但是将该方法应用于高-过成熟烃源岩的研究前仍需要回答下述两个问题. 一是高-过成熟烃源岩干酪根催化加氢热解释放的键合态生物标志物与索氏抽提获取的游离态生物标志物之间能否直接对比? 二是热成熟作用对于干酪根大分子结构中的键合态生物标志物的改造是否会影响到应用这类生物标志物进行烃源岩地球化学表征及油源对比研究的有效性?

四川盆地二叠系大隆组为一套典型的暗色薄层硅质岩夹泥岩的海槽相沉积^[19-22], 主要分布在广元-旺苍海槽及鄂西-城口海槽^[19-21,23,24]. 四川盆地包括旺苍鹿渡剖面在内的大多数地区的二叠系大隆组烃源岩现今已处于高-过成熟阶段, 可溶抽提物很少. 但是由于龙门山持续的抬升, 位于龙门山北段的广元长江沟剖面大隆组烃源岩现今仍处于生油窗范围内. 同时, 广元地区和旺苍地区的二叠系大隆组烃源

岩同在一个海槽内, 曾经具有相似的沉积环境. 因此本研究选取了低熟的广元地区长江沟剖面和处于高-过成熟阶段的旺苍鹿渡剖面大隆组烃源岩进行索氏抽提和干酪根催化加氢热解实验, 并将烃源岩索氏抽提获取的游离态生物标志物与相应的干酪根催化加氢热解释放的键合态生物标志物的特征进行了对比研究, 深入讨论了两种方法获取的生物标志物特征的异同以及热成熟作用对键合态生物标志物的影响.

1 样品与实验

1.1 研究区的烃源岩

本文选取了具有非常相似的沉积环境的广元 (GY 系列) 和旺苍 (WC 系列) 两个地区剖面露头上岩性组合相同而成熟度不同的大隆组烃源岩进行研究 (图 1). 大隆组属于硅质岩和泥岩互层, 纯硅质岩所占比例不高, 且不同地区大隆组硅质岩含量也不一致^[19,20]. 硅质岩和泥岩的沉积环境存在一定差异, 通常认为, 硅质岩较泥岩的沉积水体更深^[25]. 本文所有样品均沿剖面露头自老到新采样, 采样间距 0.2~0.5 m, 样品的基本信息见表 1. 其中广元地区的大隆

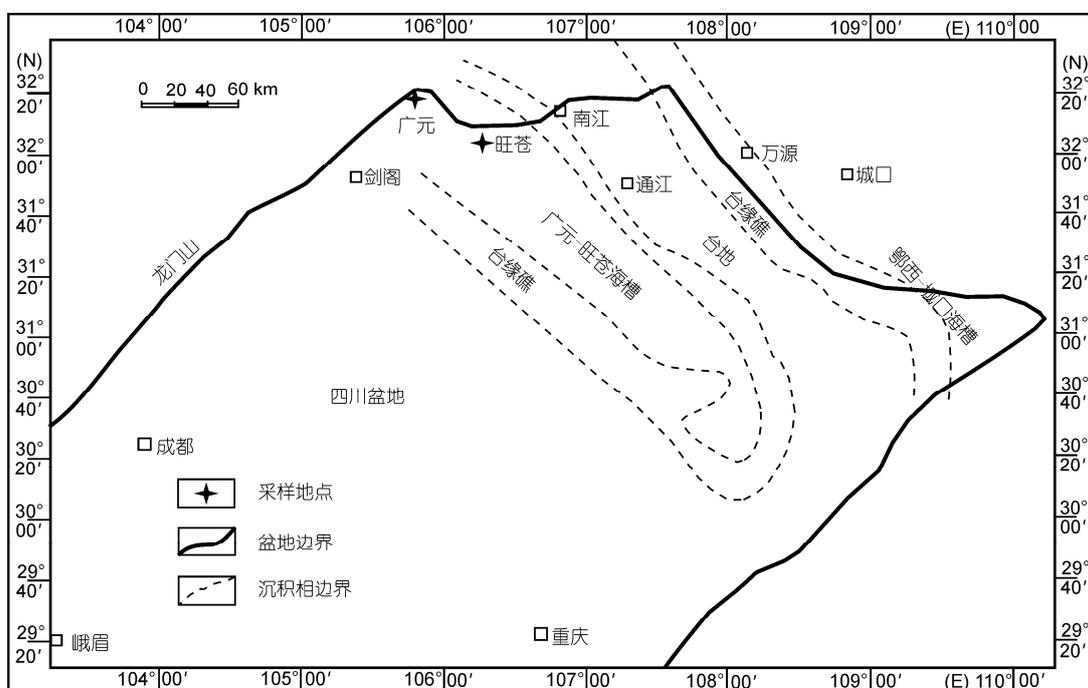


图 1 四川盆地地质简图及采样地点

组烃源岩 T_{max} 值范围在 436~438 , 实测 Ro 在 0.6% 左右; 而旺苍地区大隆组烃源岩的 T_{max} 值范围在 552~603 , 梁狄刚等人¹⁾实测的旺苍二叠系剖面烃源岩的 Ro 在 1.88%~2.39%之间, 已经处于过成熟阶段. 两个地区的大隆组烃源岩干酪根镜检结果显示, 均以腐泥无定形组为主, 广元地区大隆组烃源岩干酪根的显微组分中还偶尔可见少量镜质体, 两个地区的大隆组烃源岩干酪根总碳同位素值基本相同, 都在 -27.1‰~-28.4‰之间, 显示大隆组烃源岩干酪根为典型的 型干酪根.

1.2 干酪根的人工熟化模拟实验及催化加氢热解实验

进行人工熟化模拟实验的干酪根样品为表 1 中的烃源岩 GY-8. 分别将干酪根样品封入玻璃管中在 400, 430 和 460 热解 72 h. 运用 $easy\ Ro\%$ ^[26]可以计算出以上热模拟条件下热解产物固体残渣的等效 Ro 分别为 1.74%, 2.27%和 2.86%, 涵盖了旺苍地区大隆组烃源岩的热演化程度范围.

所有烃源岩样品先粉碎至 80 目, 然后用二氯甲烷和甲醇(DCM: MeOH=93:7, v:v)的混合溶剂在 46 水浴中恒温抽提 72 h, 得到氯仿沥青“A”. 从抽提过的烃源岩中提取干酪根, 并将干酪根用三元溶剂(苯/丙酮/甲醇=5:5:2, v:v:v)抽提 2 周充分去除吸附烃以备催化加氢热解. 广元剖面用于催化加氢的干酪根用量约 0.3 g, 旺苍剖面则由于热演化程度高干酪根用量约 0.8 g. 催化加氢热解实验装置购自诺丁汉大学, 具体结构参见 Love 等人^[9]. 抽提处理过的样品加入 $[(NH_4)_2MoO_4]$, 使得 Mo 的含量达到 5%.

催化加氢热解实验分两步, 这两步实验都是在 15 MPa 的氢压, 4 L/min 的流速下进行的. 第一步将样品置于反应装置中以 250 /min 的升温速率从室温升至 300 , 然后保留 5 min. 这一步的目的是将吸附在干酪根表面的非键合烃类以及弱键键合的化合物完全除去, 以备进一步催化加氢热解^[9], 随后更换装有吸附硅胶的收集管. 第二步是从室温起以 300 /min 的升温速率升至 250 , 然后以 8 /min 的升温速率升至 520 并保留 5 min. 催化加氢热解产物用置于液氮冷阱的硅胶收集并通过索氏抽提(DCM:MeOH=93:7, v:v)获取. 样品反应管及收集管在使用前, 均用二氯甲烷清洗并置于马弗炉中 600 恒温 4 h, 保证热解产物不受污染. 在热解前, 进行一个催化加氢空白实验, 以确保整个流程中不会带入污染物. 催化加氢热解实验的具体步骤依据孙永革等人^[8]和 Liao 等人^[18].

在氯仿沥青“A”、热模拟产物以及催化加氢热解产物中分别加入 50 倍体积的冷正己烷并离心以除去沥青质组分. 氯仿沥青“A”获取的具体步骤依据文献 Zhang 等人^[27]和 Liao 等人^[28]. 随后用硅胶/氧化铝柱(体积比 3:1)进行族组分分离, 分别用正己烷、二氯甲烷/正己烷(体积比 3:1)及二氯甲烷/甲醇(体积比 2:1)洗脱, 得到饱和烃、芳烃及非烃组分, 并对得到的烃类组分进行 GC-MS 分析. 图 2 为催化加氢空白实验产物的饱和烃的 GC-MS 谱图, 从图 2 可以看出饱和烃中并不存在甾萜类化合物.

1.3 仪器分析

饱和烃生物标志物分析所用仪器为 Thermo

表 1 样品基本信息^{a)}

样品号	岩性	$\delta^{13}C(‰)$	$Ro(\%)$	TOC	S1	S2	$T_{max}()$	HI
GY-3	泥岩	-28.4	-	3.54	0.43	7.29	437	206
GY-8	硅质岩	-27.6	0.58	8.75	1.22	30.06	438	343
GY-9	硅质泥岩	-27.1	-	4.58	0.48	12.68	436	300
GY-17	泥岩	-27.8	0.68	3.67	0.61	13.31	438	357
WC-4A	硅质岩	-28.1	-	2.81	0	0.1	603	5
WC-5	泥岩	-27.5	-	4.07	0.04	0.18	601	5
WC-6A	硅质岩	-27.1	-	8.54	0.01	0.15	552	2
WC-6B	泥岩	-27.3	-	7.1	0	0.15	556	2

a) “-”表示未检测

1) 梁狄刚, 陈建平, 赵喆, 等. 南方复杂构造区有效烃源岩评价. 研究报告. 中国石化南方勘探开发分公司内部资料, 2007

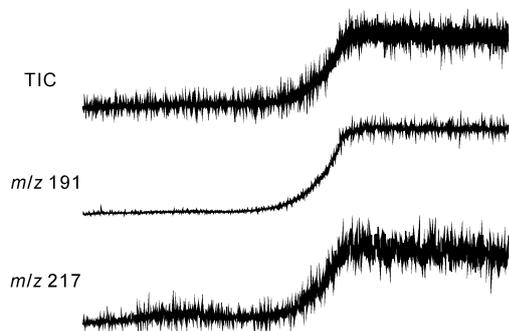


图2 催化加氢热解空白实验的全离子流、 m/z 191 及 m/z 217 质量色谱图

Scientific Trace GC Ultra 气相色谱及与之联用的 Thermo Scientific DSQ II 质量检测器. 色谱柱为 DB-1 型毛细管色谱柱(60 m \times 0.32 mm i.d. \times 0.25 μ m 膜厚). 饱和烃的升温程序为始温 70 保留 2 min, 随后以 4 /min 升到 290 并保留 30 min. 离子源采用电子轰击(EI)模式, 离子源温度为 250 , 轰击电压为 70 eV.

2 结果与讨论

表 2 展示了通过 TOC 归一化后的大隆组烃源岩的抽提物及干酪根催化加氢热解产物的产率、饱和烃含量及饱/芳比. GY 系列样品的索氏抽提产率在 45.4~92.6 mg/g TOC, 而 WC 系列样品由于热演化程度高其索氏抽提产率仅 0.7~1.2 mg/g TOC. 表 2 显示所有样品的催化加氢热解的产率均高于索氏抽提. GY 系列干酪根催化加氢热解产率是索氏抽提产率的 4~9 倍, 而 WC 系列干酪根催化加氢热解产率则为索氏抽提产率的 37~168 倍. GY 系列干酪根催化加氢热解产物的饱和烃百分比为 9.4%~27.9%, 而 WC 系列

为 0.2%~2.7%, 这说明处于高-过成熟阶段的干酪根上脂族结构受严重热降解作用影响而被大量消耗.

2.1 反映生源的生物标志物参数特征

甾烷源自真核生物体内的甾醇^[3,29]. C_{27-29} 甾烷三角图在整个生油窗内很稳定, 可以有效地区分不同源岩及相同源岩不同有机相的原油^[3,30,31], 并被广泛用于研究原油及沥青的亲缘关系^[32,33].

由图 3 可见, GY 和 WC 系列的烃源岩抽提物中 C_{27-29} 规则甾烷的分布存在显著差异. GY 系列的烃源岩基本是 C_{27} 和 C_{29} 规则甾烷均势的“V”字型分布, 与腾格尔等人^[21]的研究结果一致. 但是 WC 系列的烃源岩则为 C_{27} 规则甾烷优势的“L”型分布. 前人的研究^[34]表明热成熟作用会影响 C_{27-29} 规则甾烷的分布, 这是由于 C_{29} 及 C_{28} 规则甾烷的热稳定性比 C_{27} 规则甾烷差. 因此, 本文对一低熟的 GY-8 进行了人工熟化实验, 进而研究热成熟作用对抽提物中游离态的规则甾烷分布的影响. 结果显示, 在热成熟作用的影响下 C_{27-29} 规则甾烷的分布由低熟阶段的“V”字型分布转变为高演化阶段(1.74% \leq easy R_o % \leq 2.86%)的“L”型分布(图 4). 这种变化也可以从图 5 所示的抽提物的 C_{27-29} 规则甾烷三角图中看出, 从 GY 系列到 WC 系列烃源岩的成熟度由成熟到过成熟, 其抽提物中的 C_{27} 规则甾烷相对含量增大, 而 C_{29} 规则甾烷的相对含量相应减小(图 5(b)). 以上分析表明 GY 和 WC 系列的大隆组烃源岩中规则甾烷分布的差异很可能是成熟度不同造成的, 当然也不能完全排除剖面上极低的可溶抽提物受到了后期运移烃及现代沉积物的干扰. 这说明处于高-过成熟阶段的烃源岩索氏抽提物中规则甾烷分布特征会受到热成熟作用的改造, 无法反映其原始的烃源信息.

表 2 索氏抽提及催化加氢热解产率

样品号	抽提物			催化加氢热解产物(520 $^{\circ}$ C)			催化加氢热解产率/ 抽提物产率
	产率(mg/g TOC)	饱和烃(%)	饱/芳比	产率(mg/g TOC)	饱和烃(%)	饱/芳比	
GY-3	92.4	12.9	0.85	374.6	23.9	0.66	4
GY-8	56.0	7.3	0.24	497.7	22.7	0.66	9
GY-9	82.7	11.2	0.28	472.7	27.9	0.96	6
GY-17	45.4	18.3	0.40	205.0	9.4	0.12	5
WC-4A	0.7	14.3	0.25	32.9	2.7	0.05	47
WC-5	1.2	8.3	0.17	44.7	1.3	0.03	37
WC-6A	0.7	14.3	1.00	117.3	0.2	0.01	168
WC-6B	1.0	10.0	0.14	146.4	0.5	0.01	146

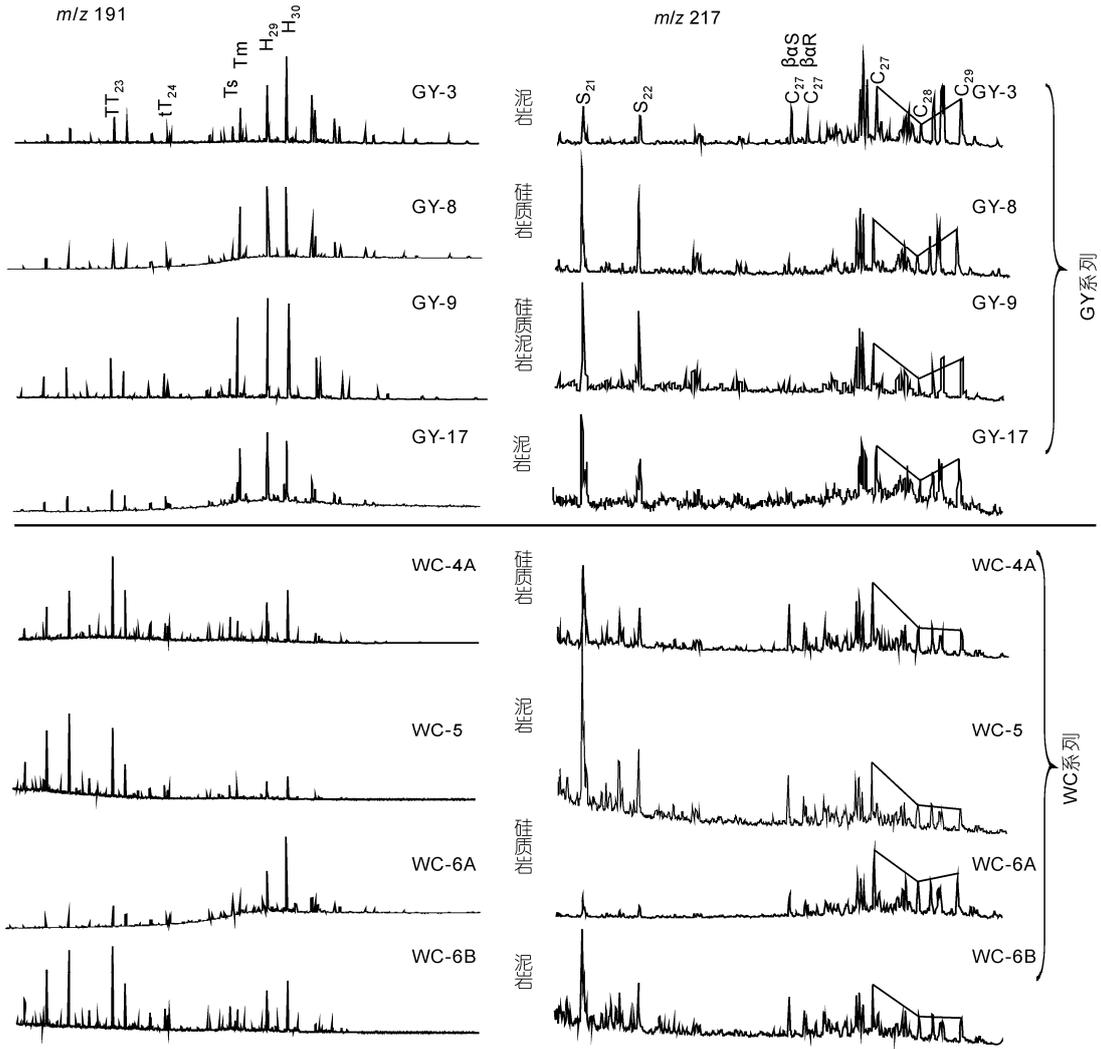


图3 烃源岩抽提物 m/z 191 及 m/z 217 质量色谱图
生物标志物鉴定见表 3

表 3 化合物鉴定表

简写	化合物名称
TT ₂₃	C ₂₃ -三环萜
tT ₂₄	C ₂₄ -四环萜
H ₂₉	C ₂₉ 17 α (H) 21 β (H) 藿烷
H ₃₀	C ₃₀ 17 α (H) 藿烷
Ts	C ₂₇ 17 α -三降藿烷
Tm	C ₂₇ 18 α -三降藿烷
C ₂₇	C ₂₇ $\alpha\alpha$ 20R 甾烷
C ₂₈	C ₂₈ $\alpha\alpha$ 20R 甾烷
C ₂₉	C ₂₉ $\alpha\alpha$ 20R 甾烷
C ₂₇ $\beta\alpha$ S	C ₂₇ $\beta\alpha$ S 重排甾烷
C ₂₇ $\beta\alpha$ R	C ₂₇ $\beta\alpha$ R 重排甾烷
S ₂₁	孕甾烷
S ₂₂	升孕甾烷

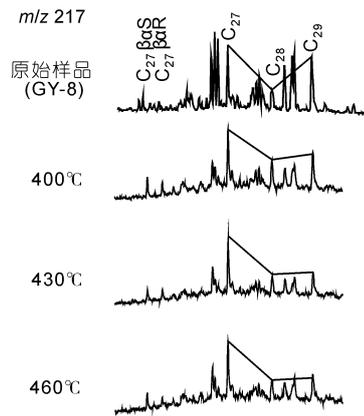


图 4 无水热模拟原始样品及热模拟产物 m/z 217 质量色谱图

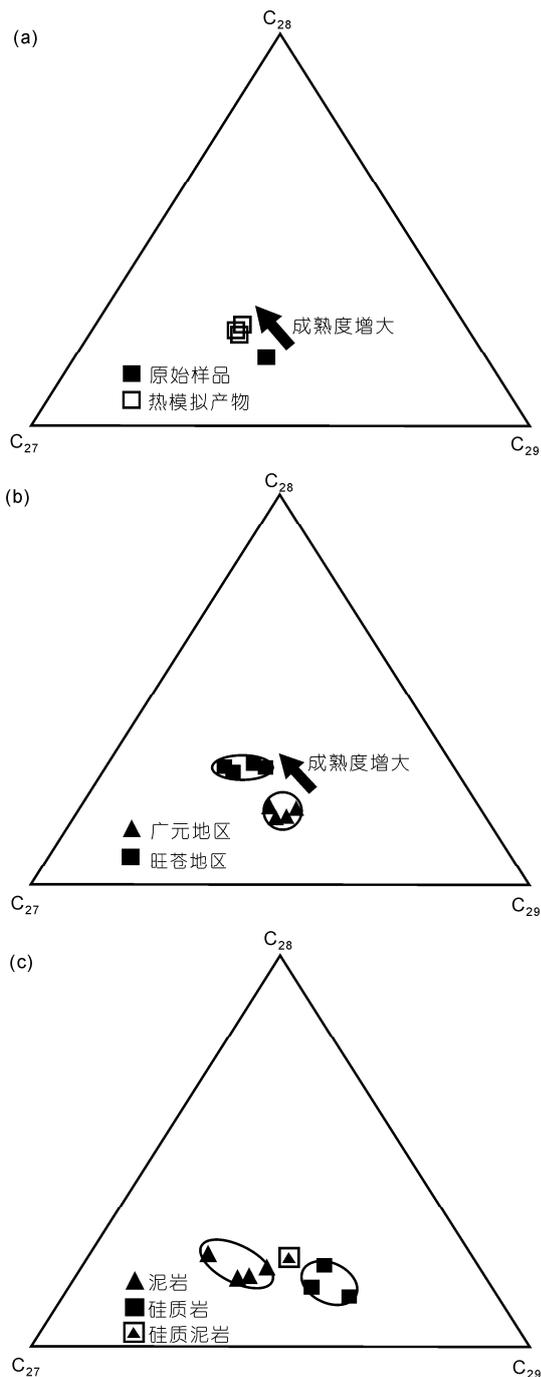


图 5 C₂₇-C₂₈-C₂₉ 规则甾烷分布三角图

(a) 热模拟实验原始样品及其产物; (b) 抽提物; (c) 催化加氢热解产物

大隆组为典型的硅质岩和泥岩互层, 纯硅质岩含量并不高, 且不同地区的大隆组硅质岩和泥岩比例存在差异^[19,20]. GY 和 WC 系列的大隆组硅质岩夹层的干酪根催化加氢热解产物中规则甾烷均呈现明显的 C₂₉ 规则甾烷优势, 而泥岩夹层则为 C₂₇ 规则甾

烷优势(图 6). 大隆组干酪根的催化加氢热解产物在 C₂₇₋₂₉ 甾烷三角图中按岩性可分为明显不同的两组, 而硅质泥岩样品 GY-8 则正好位于它们之间(图 5(c)). 这说明对于研究区的大隆组烃源岩来说, 沉积环境应该是控制干酪根催化加氢热解释放的键合态规则甾烷分布的主要因素. C₂₇₋₂₉ 甾烷三角图(图 5(c))显示, 受干酪根大分子结构的保护^[17,35], WC 系列干酪根催化加氢热解产物中的规则甾烷的分布特征仍然表现出与 GY 系列干酪根催化加氢热解产物一致的特征. 这说明从已达高-过成熟阶段的烃源岩干酪根中释放的键合态规则甾烷仍然保持了其原始的生源信息, 较少受到热成熟作用的改造.

与催化加氢热解释放的键合态规则甾烷分布明显受有机质沉积环境控制不同, GY 系列大隆组烃源岩不论是硅质岩夹层还是泥岩夹层的抽提物中规则甾烷均表现为 C₂₇ 和 C₂₉ 规则甾烷均势的“V”字形分布(C₂₇ ≈ C₂₉ > C₂₈, 见图 3), 这其实是源于泥岩夹层的烃类和与之互层的硅质岩夹层的烃类混合的结果. 广元地区的剖面观测表明, 该区剖面上的大隆组硅质岩夹层已有明显的排烃痕迹, 并且这类运移烃极易通过孔隙和微裂隙进入与之互层的泥岩夹层内. 因此, GY 系列大隆组烃源岩抽提物中的生物标志物表现为硅质岩和泥岩的混合特征. 高演化烃源岩由于其抽提物含量低因而易受运移烃的干扰, 很容易导致抽提物中的生物标志物反映的信息失真. 催化加氢热解释放的键合态生物标志物则基本不存在运移烃的污染, 这是因为在干酪根催化加氢热解之前, 通常要用三元溶剂抽提两周以充分去除吸附烃. 因此催化加氢热解技术可以有效排除运移烃的干扰, 获取的键合态生物标志物信息较游离态生物标志物更加可靠.

孕甾烷(S₂₁)及升孕甾烷(S₂₂)的先体被认为是荷尔蒙、孕烷醇及孕烷酮这一类化合物^[36]. 黄第藩等人^[37]认为孕甾烷及升孕甾烷一部分源自束缚在干酪根中的前体的释放, 另一部分则可能是规则甾烷在热演化过程中因侧链断裂而形成. 黄第藩等人^[37]还指出孕甾烷在低熟阶段(Ro < 0.42%)时相对含量并不高, 在成熟阶段(Ro > 0.42%)才开始大量生成. 两个剖面的大隆组烃源岩的索氏抽提物中都存在有高相对丰度的孕甾烷和升孕甾烷, 这是因为两个剖面的烃源岩干酪根都已经大量生烃^[37]. 而催化加氢热解产物中, 仅广元剖面存在大量的孕甾烷和升孕甾烷, 旺

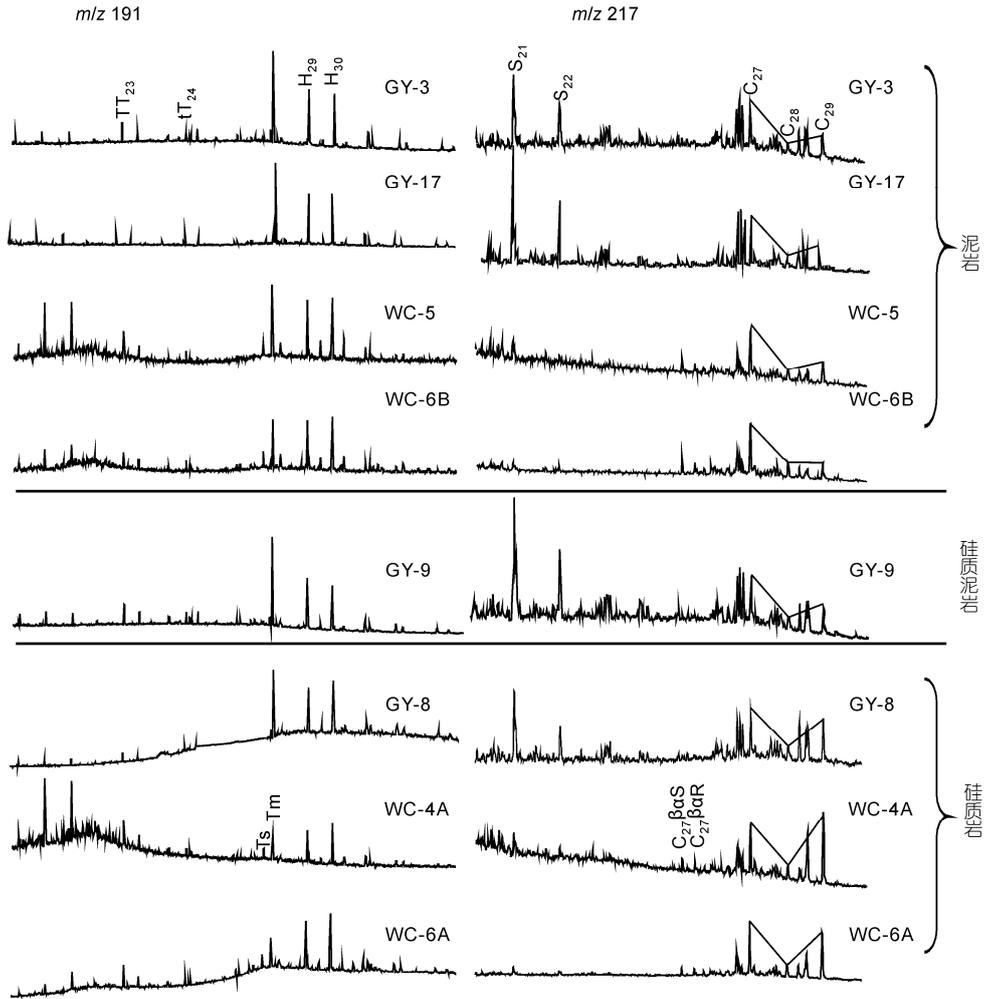


图 6 烃源岩催化加氢产物 m/z 191 及 m/z 217 质量色谱图

苍剖面则只含有微量的孕甾烷和升孕甾烷。这是因为干酪根在热成熟作用影响下不断释放键合的烃类，导致干酪根结合的键合态孕甾烷和升孕甾烷的含量会明显降低。旺苍地区的大隆组烃源岩现今热演化程度很高，其干酪根中键合的孕甾烷和升孕甾烷已基本释放完毕，所以旺苍剖面大隆组烃源岩干酪根催化加氢热解所释放的键合态生物标志物中的孕甾烷和升孕甾烷的相对含量很低。广元地区的大隆组烃源岩现今成熟度不高，仍有大量的孕甾烷和升孕甾烷键合在干酪根大分子结构中，因此催化加氢热解产物中仍含有高丰度的孕甾烷及升孕甾烷。两个地区大隆组烃源岩的索氏抽提物中孕甾烷/升孕甾烷比值(S_{21}/S_{22})变化较大，该值在 1.05~2.46 之间，而催化加氢热解产物中该值则十分稳定，在 1.42~1.78。这说明热成熟作用会大量释放干酪根中键合态的孕

甾烷和升孕甾烷，造成其相对含量的下降，但不会显著改变其相对比值。

C_{23} 三环萜烷(TT_{23})与 C_{24} 三环萜烷(TT_{24})具有较强的抗热降解的能力，因此 $TT_{23}/(TT_{23}+TT_{24})$ 比值在两个地区烃源岩抽提物及干酪根催化加氢热解产物中都比较稳定(图 3, 4 和表 4)。在生油窗内， C_{23} 三环萜烷与 C_{30} 藿烷的比值(TT_{23}/H_{30})常被用作生源参数^[3]。广元大隆组干酪根催化加氢热解产物中的 TT_{23}/H_{30} 值在 0.12~0.27，抽提物中的 TT_{23}/H_{30} 值在 0.11~0.28 之间，两者比较相似。旺苍大隆组干酪根的催化加氢热解产物中 TT_{23}/H_{30} 值在 0.12~0.52 之间，较抽提物(在 0.21~2.18 之间)更低，这与游离态的三环萜比五环萜抗热降解有关^[3]，强烈的热成熟作用会使抽提物中的 TT_{23}/H_{30} 比值升高。 C_{29} 降藿烷与 C_{30} 藿烷比值(H_{29}/H_{30})比值也被广泛用作生源参数^[3]。 H_{29}/H_{30} 比值

表 4 烃源岩索氏抽提物及其干酪根催化加氢热解产物饱和烃甾萜生物标志物参数^{a)}

生物标志物参数	索氏抽提								催化加氢							
	泥岩				硅质泥岩				泥岩				硅质泥岩			
	GY-3	GY-17	WC-5	WC-6B	GY-9	GY-8	WC-4A	WC-6A	GY-3	GY-17	WC-5	WC-6B	GY-9	GY-8	WC-4A	WC-6A
$C_{27}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$	37	43	45	39	40	43	46	36	45	52	51	56	41	34	33	40
$C_{28}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$	19	17	29	31	17	20	30	31	19	16	17	24	21	21	12	14
$C_{29}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$	43	41	26	30	42	38	24	32	36	32	32	21	39	45	55	46
S_{21}/S_{22}	1.05	1.40	2.46	1.89	1.19	1.20	1.85	1.44	1.51	1.78	1.75	1.63	1.45	1.42	1.69	1.70
$C_{27}\beta\alpha R/C_{27}\alpha\alpha R$	0.38	-	0.56	0.57	0.15	0.08	0.44	0.26	-	0.13	0.19	0.22	-	-	0.19	0.12
$C_{29}S-\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	0.56	0.46	0.41	0.40	0.52	0.57	0.40	0.39	0.51	0.48	0.35	0.39	0.48	0.42	0.40	0.34
$C_{29}-20S/(20S+20R)$	0.49	0.43	0.53	0.52	0.44	0.45	0.57	0.51	0.49	0.47	0.28	0.41	0.52	0.50	0.14	0.20
$Ts/(Ts+Tm)$	0.32	0.14	0.51	0.50	0.17	0.17	0.51	0.53	0.06	0.06	0.17	0.26	0.04	0.05	0.27	0.27
$TT_{23}/(TT_{23}+TT_{24})$	0.57	0.60	0.69	0.66	0.60	0.59	0.64	0.63	0.67	0.60	0.66	0.64	0.66	0.64	0.69	0.68
TT_{23}/H_{30}	0.21	0.15	2.18	1.16	0.28	0.11	1.19	0.21	0.25	0.27	0.33	0.21	0.17	0.12	0.52	0.27
H_{29}/H_{30}	0.61	1.08	0.70	0.67	0.91	0.86	0.66	0.50	0.89	0.93	0.89	0.76	0.88	0.73	0.68	0.67
$H_{31}22S/(22S+22R)$	0.61	0.58	0.60	0.60	0.62	0.60	0.60	0.58	0.60	0.58	0.52	0.53	0.58	0.60	0.60	0.56

a) “-”表示无值

在两个剖面烃源岩的抽提物中在 0.50~1.08 之间。在硅质岩干酪根催化加氢热解产物中, H_{29}/H_{30} 比值为 0.67~0.73, 而泥岩干酪根催化加氢热解产物中为 0.76~0.93. 因此该比值在催化加氢热解产物中比抽提物中更稳定. 以上分析表明, 由于干酪根大分子对键合生物标志物的保护^[17,35], 热成熟作用并没有显著改变与生源有关的键合态生物标志物参数的特征.

综上所述, 高演化条件下抽提物中反映有机质来源的生物标志物参数如规则甾烷、 S_{21}/S_{22} , TT_{23}/H_{30} 及 H_{29}/H_{30} 等参数都遭受了强烈的热改造, 然而催化加氢热解产物中的这类生物标志物参数仍然具有良好的稳定性. 这是由于通过催化加氢热解反应释放的干酪根^[9,35]或固体沥青^[18]中以共价键键合的生物标志物受到了大分子网状结构的保护而不容易受热降解^[17,18,35]、生物降解^[38-41]等二次蚀变作用的影响. 同时, 催化加氢热解从干酪根中释放的键合态生物标志物能够排除运移烃的干扰, 可以获取原生的地球化学信息.

2.2 成熟度生物标志物参数特征

重排甾烷/规则甾烷被普遍用于鉴定原油是来自碳酸盐岩还是源于碎屑岩生油岩^[3,42]. 已有研究表明热成熟作用^[43]及严重的生物降解作用^[44,45]均能导致重排甾烷/规则甾烷比值升高. WC 系列大隆组烃源岩抽提物较 GY 系列具有更高的 $C_{27}\beta\alpha R$ 重排甾烷/ $C_{27}\alpha\alpha R$ 规则甾烷比值($C_{27}\beta\alpha R/C_{27}\alpha\alpha R$), 这是由成

熟度的差异造成的. 与抽提物相比, 催化加氢热解产物中的 $C_{27}\beta\alpha R/C_{27}\alpha\alpha R$ 比值更低, 反映了干酪根催化加氢热解所释放的键合态生物标志物具有更低的成熟度.

原油和抽提物中大部分反映成熟度的生物标志物异构化指数的适用范围都在生油窗内甚至更早, 因为这些参数在较高演化阶段都接近或已达平衡值. C_{29} 规则甾烷的异构化指数 $C_{29}-20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 是常用的成熟度参数^[3]. C_{29} 规则甾烷在 C-14, C-17 位上的异构化作用, 使异构化指数 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 逐步从 0 增至 0.7, 在 0.67~0.71 间达到平衡. C_{29} 规则甾烷在 C-20 位上的异构化作用, 使得 $C_{29}-20S/(20S+20R)$ 比值从 0 增至 0.5(平衡值为 0.52~0.55)^[3,31]. WC 系列大隆组烃源岩干酪根催化加氢热解产物中规则甾烷的 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 指数在 0.34~0.40 之间(表 4), 而在抽提物中则在 0.39~0.41, 两者十分接近. 但是 $C_{29}-20S/(20S+20R)$ 指数在干酪根催化加氢热解产物中处于 0.14~0.41 之间, 明显低于抽提物(0.52~0.57). 上述结果同前人的研究结果一致^[12,13,16,17]. Gy 系列大隆组烃源岩干酪根催化加氢热解产物中规则甾烷的 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 比值在 0.42~0.51 之间, 抽提物中则为 0.46~0.57. $C_{29}-20S/(20S+20R)$ 指数在催化加氢热解产物中为 0.47~0.52, 抽提物中则为 0.43~0.49, 即 Gy 系列大隆组烃源岩干酪根催化加氢热解产物中规则甾烷的 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 和 $C_{29}-20S/(20S+20R)$ 异构化指数同抽提物中的相应指

数值都十分相似. 然而本研究中低熟的 GY 系列烃源岩干酪根催化加氢产物所反映的成熟度反而比高熟的 WC 系列烃源岩干酪根更高. Lockhart 等人^[17]在对不同成熟度 Kimmeridge 页岩干酪根 (T_{\max} 值在 407~464 °C) 的催化加氢热解研究中, 同样发现具有较高成熟度的干酪根催化加氢热解释放的键合态生物标志物中 C_{29} 规则甾烷的异构化指数反而明显低于较低成熟度的干酪根催化加氢热解产物中的相应异构化指数. 这说明高演化干酪根催化加氢热解产物中与成熟度相关的键合态生物标志物受热成熟作用影响的机理, 可能与抽提物中对应的生物标志物还存在一定差异. 有待进一步研究来阐述这一差异.

17 α -藿烷的异构化作用早于规则甾烷的 C-20 上的异构化作用^[3], 17 α -藿烷的 22S/(22S+22R) 参数在未成熟到生油窗早期阶段具有极高的专属性, C_{31} 及 C_{32} 藿烷通常被用来计算 22S/(22S+22R) 比值. 表 4 显示, 烃源岩抽提物及干酪根催化加氢热解产物中, C_{31} 藿烷的 22S/(22S+22R) 比值都在 0.6 左右, 均已达平衡值. C_{27} -17 α -三降藿烷(Tm)的稳定性比 C_{27} -18 α -三降藿烷(Ts)要差, 随成熟度增加 Tm 不断向 Ts 转化^[43,46]. Ts/(Ts+Tm) 也是常用的成熟度指标, 但该指标也受岩性的影响, 故常用于评价同一有机相源岩的成熟度^[3,47]. 广元地区烃源岩的抽提物中 Ts/(Ts+Tm) 比值在 0.14~0.32, 未达平衡值, 而旺苍地区该值在 0.50 左右, 处于平衡点. 广元地区烃源岩干酪根催化加氢热解产物中仅检测出痕量的 Ts, 这与前人得出的低熟干酪根催化加氢热解产物中缺乏 Ts 相一致^[10,48]. 旺苍地区的大隆组干酪根催化加氢热解产物中检出 Ts 的存在, 但明显低于抽提物中 Ts/(Ts+Tm) 值. 已有的研究表明, 藿烷的先体细菌藿四醇通过多个杂原子基团与干酪根键合^[12,49-51]. 由于干酪根中键合态生物标志物受到大分子结构保护, 且催化加氢热解系统是有高压氢气保护并吹扫的高度开放的热解系统, 热解烃中 Tm 向 Ts 的转化受到了强有力的抑制.

通常在生油窗阶段, 存在于石油、固体沥青及烃源岩抽提物中的游离态甾烷及藿烷的异构化指数受到生成作用、异构化作用和热降解作用(热成熟作用)的共同影响^[18,52], 其中生成作用导致异构化指数降低^[13,34,53], 而后两种作用导致异构化指数增加^[54-56]. 已有的研究^[54-56]证实热降解作用而非直接的异构化作用是甾烷及藿烷的异构化指数增加的主要原因. 随着烃源岩演化到高-过成熟阶段, 抽提物中的游离

态甾烷及藿烷的异构化指数逐步达平衡值^[4], 催化加氢热解反应释放的干酪根^[9,35]或固体沥青^[18]中共价键合生物标志物则由于受到了大分子网状结构的保护而不太受热成熟作用^[17,18,35]、生物降解作用^[38-41]等二次蚀变作用的影响. 此外催化加氢热解反应体系是在高压氢气吹扫的条件下进行的, 二次裂解和异构化反应受到抑制, 因此干酪根催化加氢热解释放的键合态生物标志物较抽提物中游离态生物标志物所表现的成熟度更低.

3 结论

本文选取四川盆地广元和旺苍具有相似沉积环境但成熟度差异很大的两个二叠系大隆组剖面, 对从烃源岩索氏抽提获取的游离态生物标志物与干酪根催化加氢热解释放出的键合态生物标志物的特征进行了对比研究, 取得了如下认识:

(1) 催化加氢热解法从高-过成熟的 WC 系列大隆组干酪根中 ($R_o \leq 2.4\%$) 获取可溶有机质的产率是索氏抽提产率的 37~168 倍, 该方法释放的键合态生物标志物的量能够满足仪器分析需要; 但以上样品的干酪根催化加氢热解产物的饱和烃含量仅为 0.2%~2.7%, 说明处于高-过成熟阶段的干酪根上键合的脂族结构受严重热降解和缩合作用影响而丰度很低.

(2) 因为受到干酪根大分子结构的保护, 干酪根催化加氢热解获取的键合态生物标志物较抽提物中的游离态生物标志物较少地受热成熟作用的改造(在 $R_o \leq 2.4\%$ 的范围内). 催化加氢热解产物中, 与生源有关的生物标志物特征如规则甾烷分布、 S_{21}/S_{22} 、 TT_{23}/H_{30} 比值以及 H_{29}/H_{30} 比值都非常稳定, 指示成熟度的甾烷异构化指数也较抽提物中更低一些.

(3) 高-过成熟烃源岩抽提物中的游离态生物标志物由于受到热成熟作用的改造, 很难同其干酪根中的键合态生物标志物进行直接对比; 键合态生物标志物较游离态生物标志物较少地受热成熟作用的改造, 采用干酪根催化加氢热解技术可以较大程度上帮助消除热成熟作用(在 $R_o \leq 2.4\%$ 的范围内)对键合态生物标志物的影响. 同时不同岩性互层剖面烃源岩抽提物中的游离态生物标志物也很难同其干酪根中的键合态生物标志物进行直接对比, 这是由于游离态生物标志物易受烃源岩夹层间运移烃的干扰, 而采用催化加氢热解技术从干酪根中释放的键合态生物标志物则不受上述运移烃的干扰. 因此催化加氢热解技术

所提取的键合态生物标志物能够反映原生分子地球化学信息,可以有效地应用于高-过成熟烃源岩的分子地球化学表征及油源对比研究,从而为我国南海相层系高-过成熟有机质的研究提供了新的途径。

致谢 中石化无锡实验地质研究所的刘文汇教授、腾格尔博士和王杰博士在本研究过程中提供了诸多帮助和建议,南京大学的边立曾教授和中国科学院南京古生物研究所的王成源教授在野外采样过程中给予了帮助,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卢家烂教授和陈华山工程师在实验分析上给予了帮助,在读博士生潘银华和袁方在催化加氢解解实验上给予了协助,在此一并表示感谢。

参考文献

- Eglinton G, Scott P M, Belsky T, et al. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, 1964, 145: 263–264
- Eglinton G, Calvin M. Chemical fossils. *Sci Am*, 1967, 261: 32–43
- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2005. 1–699
- 梁狄刚, 陈建平. 中国南方高、过成熟区海相油源对比问题. *石油勘探与开发*, 2005, 32: 8–14
- 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二): 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征. *海相油气地质*, 2009, 14: 1–15
- 赵孟军, 张水昌, 赵陵, 等. 南盘江盆地古油藏沥青地球化学特征及成因. *地质学报*, 2006, 80: 893–902
- 赵孟军, 张水昌, 赵陵, 等. 南盘江盆地古油藏沥青、天然气的地球化学特征及成因. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37: 167–177
- 孙永革, Meredith W, Snape C E 等. 加氢催化裂解技术用于高演化烃源岩有机质表征研究. *石油与天然气地质*, 2008, 29: 276–282
- Love G D, Snape C E, Carr A D, et al. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydroxyprolysis. *Org Geochem*, 1995, 23: 981–986
- Love G D, Snape C E, Carr A D, et al. Changes in molecular biomarker and bulk carbon skeletal parameters of vitrinite concentrates as a function of rank. *Energ Fuel*, 1996, 10: 149–157
- Love G D, McAulay A, Snape C E, et al. Effect of process variables in catalytic hydroxyprolysis on the release of covalently bound aliphatic hydrocarbons from sedimentary organic matter. *Energ Fuel*, 1997, 11: 522–531
- Murray I P, Love G D, Snape C E, et al. Comparison of covalently bound aliphatic biomarkers released via hydroxyprolysis with their solvent-extractable counterparts for a suit of Kimmeridge clays. *Org Geochem*, 1998, 29: 1487–1505
- Bishop A N, Love G D, McAulay A D, et al. Release of kerogen-bound hopanoids by hydroxyprolysis. *Org Geochem*, 1998, 29: 989–1001
- 周建伟, 李术元, 岳长涛, 等. 高演化沉积有机质中共价键结合的生物标志物的提取及分析. *石油学报*, 2006, 22: 83–88
- Zhou J W, Li S Y, Zhong N N. Study on hydroxyprolysis of sedimentary organic matter and geochemical information of hydroxyprolysates. *J Fuel Chem Tech*, 2007, 35: 648–654
- Bowden S R, Farrimond P, Snape C E, et al. Compositional differences in biomarker constituents of the hydrocarbon, resin, asphaltene and kerogen fractions: An example from the Jet Rock (Yorkshire, UK). *Org Geochem*, 2006, 37: 369–383
- Lockhart R S, Meredith W, Love G D, et al. Release of bound aliphatic biomarkers via hydroxyprolysis from Type II kerogen at high maturity. *Org Geochem*, 2008, 39: 1119–1124
- Liao Y H, Fang Y X, Wu L L, et al. The characteristics of the biomarkers and $\delta^{13}\text{C}$ of *n*-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydroxyprolysis. *Org Geochem*, 2012, 46: 56–65
- 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 四川盆地开江-梁平海槽内发现大隆组. *天然气工业*, 2006, 26: 32–36
- 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 四川盆地及邻区上二叠统-下三叠统海槽的深水沉积特征. *石油与天然气地质*, 2006, 27: 702–714
- 腾格尔, 秦建中, 付小东, 等. 川西北地区海相油气成藏物质基础——优质烃源岩. *石油实验地质*, 2008, 30: 478–483
- 李红敬, 解习农, 林正良, 等. 四川盆地广元地区大隆组有机质富集规律. *地质科技情报*, 2009, 28: 98–103
- 马永生, 牟传龙, 谭钦银, 等. 关于开江-梁平海槽的认识. *石油与天然气地质*, 2006, 27: 326–331
- 蔡雄飞, 张志峰, 彭兴芳, 等. 鄂湘黔桂地区大隆组的沉积特征及烃源岩的关系. *地球科学*, 2007, 32: 774–780
- 冯增昭. *沉积岩石学*. 北京: 石油工业出版社, 1994. 1–326
- Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple method of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bull*, 1990, 74: 1559–1570
- Zhang Y D, Jiang A Z, Sun Y G, et al. Stable carbon isotope compositions of isoprenoid chromans in Cenozoic saline lacustrine source rocks from the Western Qaidam Basin, NW China: Source implication. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 1013–1023
- Liao Y H, Geng A S, Huang H P. The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Org Geochem*, 2009, 40: 312–320

- 29 Rohmer M, Poralla K. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annu Rev Microbiol*, 1987, 41: 301–333
- 30 Seifert W K, Moldowan J M, Demaison G J. Source correlation of biodegraded oils. *Org Geochem*, 1984, 6: 633–643
- 31 Seifert W K, Moldowan J M. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns R B, ed. *Methods in Geochemistry and Geophysics*. New York: Elsevier, 1986. 261–290
- 32 Peters K E, Moldowan J M, Driscoll A R, et al. Origin of Beatrice oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks, Inner Moray Firth, UK, *AAPG Bull*, 1989, 73: 454–471
- 33 Peters K E, Snedden J W, Sulaeman A, et al. A new geochemical-stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar slope, Kalimantan, Indonesia. *AAPG Bull*, 2000, 84: 12–44
- 34 Lu S T, Ruth E, Kaplan I R. Pyrolysis of kerogens in the absence and presence of montmorillonite -I. The generation, degradation and isomerization of steranes and triterpanes at 200 and 300°C. *Org Geochem*, 1989, 14: 491–499
- 35 Love G D, Snape C E, Fallick A E. Differences in the mode of incorporation and biogenicity of the principal aliphatic constituents of a Type I oil shale. *Org Geochem*, 1998, 28: 797–811
- 36 de Leeuw J W, Bass M. Early diagenesis of steroids. In: Johns R B, ed. *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Amsterdam: Elsevier, 1986. 102–127
- 37 黄第藩, 张大江, 李晋超. 论 4-甲基甾烷和孕甾烷的成因. *石油勘探与开发*. 1989, 3: 8–15
- 38 Rubinstein I, Spyckerelle C, Strausz O P. Pyrolysis of asphaltenes: A source of geochemical information. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 1–6
- 39 Behar F, Pelet R, Roucace J. Geochemistry of asphaltenes. *Org Geochem*, 1984, 6: 587–595
- 40 Cassani F, Eglinton G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils: 1. Pyrolysis of asphaltenes: A technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils. *Chem Geol*, 1986, 56: 167–183
- 41 Russell R A, Snape C E, Meridith W, et al. The potential of bound biomarker profiles released via catalytic hydrolysis to reconstruct basin charging history for oils. *Org Geochem*, 2004, 35: 1441–1459
- 42 Mello M R, Telnaes N, Gaglianone P C, et al. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Org Geochem*, 1988, 13: 31–45
- 43 Seifert W K, Moldowan J M. Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 77–95
- 44 Seifert W K, Moldowan J M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 111–126
- 45 Goodarzi F, Brooks P W, Embry A F. Regional maturity as determined by organic Petrography and geochemistry of the Schei Point Group (Triassic) in the western Sverdrup Basin, Canadian Arctic Archipelago. *Mar Petrol Geol*, 1989, 6: 290–302
- 46 Kolaczowska E, Slougui N E, Watt D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β - hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Org Geochem*, 1990, 16: 1033–1038
- 47 Moldowan J M, Dunderaraman P, Schoell M. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany. *Org Geochem*, 1986, 10: 915–941
- 48 Meredith W, Snape C E, Carr A D, et al. The occurrence of unusual hopenes in hydrolysis generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. *Org Geochem*, 2008, 39: 1243–1248
- 49 Mycke B, Michaelis W. Molecular fossils from chemical degradation of macromolecular organic matter. *Org Geochem*, 1986, 10: 847–858
- 50 Michaelis W, Richnow H H, Jenisch A, et al. Structural inferences from organic geochemical coal studies. In: Ittekkot V, Kempe S, Michaelis W, et al., eds. *Facets of Modern Biogeochemistry*. Heidelberg: Springer Verlag, 1989. 389–402
- 51 Hofmann I C, Hutchison J, Robson J N, et al. Evidence for sulphide links in a crude oil asphaltene and kerogens from reductive cleavage by lithium in ethylamine. *Org Geochem*, 1992, 19: 371–387
- 52 Pan C C, Peng D H, Zhang M, et al. Distribution and isomerization of C₃₁–C₃₅ homohopanes and C₂₉ steranes in Oligocene saline lacustrine sediments from Qaidam Basin, Northwest China. *Org Geochem*, 2008, 39: 646–657
- 53 Peters K E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org Geochem*, 1991, 17: 47–61
- 54 Larcher A V, Alexander R, Kagi R I. Differences in reactivities of sedimentary hopane diastereomers when heated in the presence of clays. *Org Geochem*, 1988, 13: 665–669
- 55 Dzou L I P, Noble R A, Senftle J T. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Org Geochem*, 1995, 23: 681–697
- 56 Farrimond P, Taylor A, Telnet N. Biomarker maturity parameters: The role of generation and thermal degradation. *Org Geochem*, 1998, 29: 1181–1197