

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

矿物和水对干酪根热解生烃作用的影响——

Ⅲ. 甾、藿烷(烯)的形成与热演化

潘长春¹⁾, 耿安松¹⁾, 钟宁宁²⁾, 刘金钟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, 510640

2) 石油大学资源与信息技术学院, 北京, 102249

内容提要: 金管-高压釜体系下干酪根热模拟实验结果表明, 在不同含水量和不同矿物介质条件下, 甾、藿烷(烯)的热演化特征具有明显差异。在纯干酪根、干酪根+水(TOC:水=1:1.5)和干酪根+高岭石+水(TOC:矿物:水=1:24:7~10)三种情形下, 甾、藿烷(烯)热演化速率高于干酪根+蒙脱石、方解石或白云石+水(TOC:矿物:水=1:24:7~10)三种情形。对于前三种情形, 藿烯类的热稳定性比17 β (H)21 β (H)-藿烷类低, 对于后三种情形两类化合物的稳定性正好相反。 $C_{31}22S/(22R+22S)$ 升藿烷和 $C_{29}20S/(20R+20S)$ 和 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 甾烷比值都先从240℃至280℃降低, 然后从280℃至320℃升高。表明这些化合物以不同的键合方式结合在干酪根上。

关键词: 矿物催化作用; 藿烯; 17 β (H)21 β (H)-藿烷; 17 α (H)21 β (H)-藿烷; 甾烷

前人对甾、藿烷(烯)的来源及其热演化过程已作过非常广泛、深入的研究, 并且研究成果被广泛应用于油气勘探(Ensinger et al., 1977; Seifert, 1978; Mackenzie, 1984)。早期的模拟实验研究也表明, 在无水条件下, 加入蒙脱石会加快甾、藿烷的异构化作用(Tannenbaum et al., 1986; Lu et al., 1989)。本项系列实验研究的前两篇论文分别讨论了在矿物和水的作用下, 干酪根热解过程中气态烃和液态烃产率和组成的变化。在论文Ⅱ将讨论在矿物和水的作用下, 甾、藿烷(烯)形成与热演化特征。

1 实验

对原岩样及60个金管中的样品中的饱和烃, 经色谱分析后, 进一步作色谱-质谱分析。

色谱-质谱分析在Micromass Platform II上进行, 配置HP5890 GC色谱。每一个样品都分析过两次。第一次分析用HP-5色谱柱, 柱长30m, 内径0.32mm, 涂层厚0.25 μ m。载气为氦气。升温程序: 始温60℃, 恒温5min, 以8℃/min升至120℃, 再以2℃/min升至290℃, 持续30min。采用全离子检测(m/z 50 to m/z 600)。

我们发现用全离子检测(full scan)得到的 m/z 217质量色谱图强度低, 因此, 用多离子检测

(multiple-ion detection)的方法再做了一次。色谱柱为DB-5ms柱, 柱长30m, 内径为0.25mm, 涂层厚0.25 μ m。载气为氦气。升温程序: 始温60℃, 恒温5min, 以8℃/min升至120℃, 再以2℃/min升至290℃, 持续30min。

2 实验结果

原岩样抽提物及240~320℃温度段各金管抽提物饱和烃 m/z 191和 m/z 217质量色谱图(多离子检测)见图1~4, 与图中各个峰相对应的化合物见表1。有关分子参数见表2及图5。

2.1 原岩样抽提物甾、藿烷分布

如图1所示, 原岩样中22, 29, 30-三降新藿-13, 18-烯的含量比较高, 相当于17 α (H), 22, 29, 30-三降藿烷(Tm)含量的一半, 而22, 29, 30-三降藿-17, 21-烯的含量则很低。30-降新藿-13, 18-烯的含量也较高, 30-降新藿-13, 18-烯/17 α (H), 21 β (H)-30-降藿烷比值为2.032。

虽然30-降藿-17, 21-烯与17 α (H), 21 β (H)-30-降藿烷共逸出(图1、2), 根据 m/z 396和 m/z 398质量色谱图可以推断, 30-降藿-17, 21-烯相对于30-降新藿-13, 18-烯和17 α (H), 21 β (H)-30-降藿烷的含量是很低的, 可以忽略不计。藿-17, 21-烯和新藿-13,

注: 本文为国家“973”项目(编号G1999043307)资助的成果。

收稿日期: 2005-11-14; 改回日期: 2005-12-15; 责任编辑: 周健。

作者简介: 潘长春, 男, 1963年生。研究员, 主要研究方向: 油气地球化学。通讯地址: 510640, 广州五山, 中国科学院广州地球化学研究所; 电话: 020-85290183; Email: cpan@gig.ac.cn。

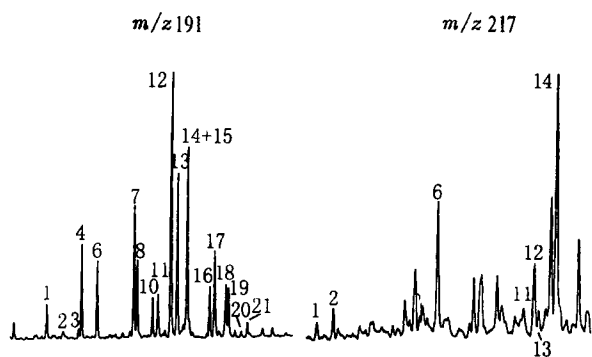
图1 原岩样抽提物 m/z 191和 m/z 217质量色谱图

Fig. 1 m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms of original extract

18-烯含量都比较高,藿-17,21-烯/ $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷和新藿-13,18-烯/ $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷比值分别为0.144和0.595(表2和图1)。

$17\beta(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷/ $17\alpha(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷和 $17\beta(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -藿烷/ $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷比值都比较高,分别为0.860和0.205。但检测不出 $17\beta(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷(图1)。

$\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ 升藿烷比值比较低,仅为0.364,低于平衡值(0.60)(Mackenzie, 1984)。 $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R} + 20\text{S})$ 和 $\text{C}_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha + \alpha\beta)$ 甾烷比值也很低,分别为0.118和0.249(表2和图1)。

2.2 240℃热解产物甾、藿烷分布

在该温度点,六类样品条件下的甾、藿烷分布特征有明显的差异(表2和图2)。加蒙脱石、方解石和白云石三种情形下的22,29,30-三降新藿-13,18-烯,22,29,30-三降藿-17,21-烯和藿-17,21-烯相对于 $17\alpha(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷和 $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷的含量明显比干酪根、干酪根+水和加高岭石三种情形偏高(表2,图2、5a~b)。30-降新藿-13,18-烯相对于 $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷在干酪根加水时最高,而在加高岭石时最低,其他四种情形则介于两者之间(图2)。根据 m/z 396和 m/z 398质量色谱图,在干酪根、干酪根+水和加高岭石三种情形下,30-降藿-17,21-烯相对于 $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷的含量很低,可忽略不计,而在另三种情形,即加蒙脱石、方解石和白云石,则30-降藿-17,21-烯含量比较高,与 $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷含量相近,(30-降新藿-13,18-烯+30-降藿-17,21-烯)/ $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷比值介于1.215~1.588之间(表2)。

表1 m/z 191和 m/z 217质量色谱图(图1~4)中的藿烷和甾烷化合物

Table 1 Terpane and sterane identifications in m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms (Figs. 1~4)

	峰号	化合物
m/z 191	1	22,29,30-三降新藿-13,18-烯
	2	$18\alpha(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷-Ts
	3	22,29,30-三降藿-17,21-烯
	4	$17\alpha(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷-Tm
	5	未知三降藿烯
	6	$17\beta(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷
	7	30-降新藿-13,18-烯
	8	$17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷
	9	30-降藿-17,21-烯
	10	藿-17,21-烯
	11	$17\beta(\text{H}) 21\alpha(\text{H})$ -30-降莫烷
	12	$17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷
	13	新藿-13,18-烯
	14	$17\beta(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷
	15	$17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$ -莫烷
	16	$17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -升藿烷(22S)
	17	$17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -升藿烷(22R)
	18	$17\beta(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -藿烷
	19	$17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$ -升莫烷
	20	$17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -二升藿烷(22S)
	21	$17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -二升藿烷(22R)
m/z 217	1	$\text{C}_{27}13\beta(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -重排胆甾烷(20S)
	2	$\text{C}_{27}13\beta(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -重排胆甾烷(20R)
	3	$\text{C}_{27}5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -胆甾烷(20S)
	4	$\text{C}_{27}5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -胆甾烷(20R)
	5	$\text{C}_{27}5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -胆甾烷(20S)
	6	$\text{C}_{27}5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -胆甾烷(20R)
	7	$\text{C}_{28}24$ -甲基-5 $\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -胆甾烷(20S)
	8	$\text{C}_{28}24$ -甲基-5 $\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -胆甾烷(20R)
	9	$\text{C}_{28}24$ -甲基-5 $\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -胆甾烷(20S)
	10	$\text{C}_{28}24$ -甲基-5 $\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -胆甾烷(20R)
	11	$\text{C}_{29}24$ -乙基-5 $\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -胆甾烷(20S)
	12	$\text{C}_{29}24$ -乙基-5 $\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -胆甾烷(20R)
	13	$\text{C}_{29}24$ -乙基-5 $\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -胆甾烷(20S)
	14	$\text{C}_{29}24$ -乙基-5 $\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -胆甾烷(20R)

在加蒙脱石、方解石和白云石三种情形,还检测到具有一定含量的一未知藿烯,但在原岩样抽提物、干酪根、干酪根+水和加高岭石的热解产物中未检测到这一化合物(图1、2)。

$17\beta(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷, $17\beta(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷和 $17\beta(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -藿烷相对于 $17\alpha(\text{H}), 22, 29, 30$ -三降藿烷, $17\alpha(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷和 $17\alpha(\text{H}) 21\beta(\text{H})$ -藿烷在六种情形下都比较高,但纯干酪根时的含量相对低于其他情形(表2,图2和5c、d)。

$\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ 升藿烷比值介于0.357~0.444之间,并且从加高岭石、纯干酪根、加蒙脱石、

表 2 干酪根热解产物中的生物标志物指标

Table 2 Molecular parameters for original extract and pyrolysates produced at various experimental conditions

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Original	0.290	0.860	2.032	1.503	0	0.144	0.595	0.205	0.734	0.364	0.118	0.249	0.043
240 C	Ker-1	0.035	0.442	0.172	0.132	0.071	0	0.044	0.129	0.372	0.433	0.399	0.415	0.272
	Ker-2	0.066	0.342	0.173	0.176	0.122	0	0.097	0.118	0.444	0.414	0.383	0.403	0.250
	Kw-12	0.136	0.572	0.532	0.311	0.137	0.027	0.058	0.233	0.467	0.357	0.346	0.358	0.233
	Kw-14	0.149	0.553	0.528	0.311	0.136	0.029	0.051	0.237	0.447	0.366	0.348	0.352	0.241
	Kao-1	0.000	0.679	0.114	0.067	0.200	0	0.031	0.145	0.358	0.452	0.375	0.379	0.267
	Kao-2	0.000	0.643	0.102	0.064	0.207	0	0.033	0.131	0.361	0.444	0.378	0.385	0.257
	Mon-1	0.700	0.622	1.518	0.108	0.133	0.332	0.045	0.186	0.376	0.431	0.301	0.331	0.394
	Mon-2	0.741	0.636	1.560	0.099	0.117	0.396	0.050	0.208	0.466	0.373	0.262	0.312	0.357
	Cal-1	0.799	0.578	1.256	0.091	0.145	0.318	0.091	0.234	0.404	0.398	0.286	0.344	0.302
	Cal-2	0.815	0.587	1.215	0.096	0.122	0.300	0.061	0.227	0.373	0.398	0.287	0.329	0.341
	Dol-2	0.827	0.661	1.588	0.091	0.102	0.452	0.049	0.229	0.454	0.400	0.260	0.320	0.294
	Dol-3	0.777	0.622	1.532	0.088	0.124	0.396	0.050	0.235	0.444	0.398	0.245	0.316	0.244
280 C	Ker-3	0	0.165	0	0	0	0	0	0	0.507	0.462	0.357	0.403	0.150
	Ker-5	0	0.122	0	0	0	0	0	0	0.483	0.450	0.348	0.429	0.127
	Kw-15	0	0.125	0	0	0	0	0	0.014	0.527	0.405	0.298	0.399	0.164
	Kw-16	0	0.157	0	0	0	0	0	0.018	0.567	0.398	0.281	0.395	0.195
	Kao-3	0	0.257	0	0	0	0	0	0.021	0.546	0.382	0.289	0.326	0.151
	Kao-4	0	0.250	0	0	0	0	0	0.016	0.553	0.361	0.277	0.318	0.153
	Mon-3	0.187	0.390	0.840	0.090	0	0.259	0.024	0.039	0.589	0.340	0.238	0.281	0.166
	Mon-4	0.159	0.393	0.752	0.087	0	0.188	0.019	0.036	0.616	0.340	0.216	0.279	0.182
	Cal-3	0.237	0.365	1.004	0.174	0	0.346	0.043	0.038	0.611	0.298	0.214	0.258	0.239
	Cal-4	0.221	0.377	0.979	0.149	0	0.204	0.026	0.035	0.591	0.312	0.232	0.277	0.224
	Dol-4	0.226	0.483	0.922	0.170	0.037	0.292	0.038	0.078	0.637	0.285	0.225	0.264	0.221
	Dol-5	0.251	0.477	0.899	0.172	0.041	0.276	0.047	0.138	0.609	0.322	0.208	0.276	0.223
320 C	Ker-6	0	0.105	0	0	0	0	0	0	0.290	0.512	nd	nd	0
	Ker-7	0	0.108	0	0	0	0	0	0	0.334	0.565	nd	nd	0
	Kw-17	0	0.154	0	0	0	0	0	0	0.331	0.616	nd	nd	0
	Kw-18	0	0.205	0	0	0	0	0	0	0.280	0.584	nd	nd	0
	Kao-5	0	0.085	0	0	0	0	0	0	0.417	0.560	0.409	0.420	0.133
	Kao-7	0	0.067	0	0	0	0	0	0	0.420	0.569	0.414	0.444	0.136
	Mon-7	0.071	0.097	0	0.029	0	0.031	0.024	0	0.470	0.540	0.355	0.341	0.112
	Cal-5	0.058	0.110	0	0.030	0	0.022	0.045	0.010	0.509	0.538	0.364	0.334	0.129
	Cal-6	0.044	0.089	0	0.012	0	0.018	0.010	0.009	0.486	0.533	0.342	0.321	0.135
	Dol-6	0.058	0.123	0	0.025	0	0.021	0.232	0.014	0.575	0.501	0.289	0.301	0.112
	Dol-7	0.061	0.142	0	0.010	0	0.027	0.007	0.016	0.603	0.480	0.328	0.308	0.176

注: 1—三降藿烯/三降藿烷=(22,29,30-三降新藿-13,18-烯+22,29,30-三降藿-17,21-烯+未知三降藿烯)/[18 α (H),22,29,30-三降藿烷+17 α (H),22,29,30-三降藿烷+17 β (H),22,29,30-三降藿烷]; 2—17 β (H),22,29,30-三降藿烷/17 α (H),22,29,30-三降藿烷; 3—(30-降新藿-13,18-烯+30-降藿-17,21-烯)/17 α (H),21 β (H)-30-降藿烷(根据 m/z 396 和 m/z 398 质量色谱图确定); 4—30-降新藿-13,18-烯/[17 β (H)21 β (H)-30-降藿烷+30-降藿-17,21-烯]; 5—17 β (H)21 β (H)-30-降藿烷/[17 α (H),21 β (H)-30-降藿烷+30-降新藿-17,21-烯]; 6—藿-17,21-烯/17 α (H),21 β (H)-藿烷; 7—新藿-13,18-烯/17 α (H),21 β (H)-藿烷; 8—17 β (H)21 β (H)-藿烷/17 α (H),21 β (H)-藿烷; 9—17 β (H),21 α (H)-莫烷/17 α (H),21 β (H)-藿烷; 10—C₃₁22S/(22R+22S)升藿烷; 11—C₂₉20S/(20R+20S)甾烷; 12—C₂₉ $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)甾烷; 13— Σ C₂₉甾烷/17 α (H),21 β (H)-藿烷; nd—含量太低,没有计算; Ker—干酪根; Kw—干酪根+水(TOC:水=1:1.5 wt); Kao—干酪根+高岭石+水(TOC:高岭石:水=1:24:7~10 wt); Mon—干酪根+蒙脱石+水(TOC:蒙脱石:水=1:24:7~10 wt); Cal—干酪根+方解石+水(TOC:方解石:水=1:24:7~10 wt); Dol—干酪根+白云石+水(TOC:白云石:水=1:24:7~10 wt)。

白云石、方解石至于酪根+水依次降低(表2和图5e)。C₂₉20S/(20R+20S)和 C₂₉ $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)甾烷分别介于0.245~0.399和0.312~0.415之间,并且从纯干酪根、加高岭石+干酪根+水、加蒙脱石、方解石至白云石依次降低(表2和图5f、g)。

2.3 280℃热解产物甾、藿烷分布

对于干酪根、干酪根+水和加高岭石三种情形,所有 C₂₇、C₂₉和 C₃₀藿烯都已消失。对于加蒙脱石、方解石和白云石三种情形,虽然22,29,30-三降藿-17,21-烯的含量比较低,22,29,30-三降新藿-13,18-烯,

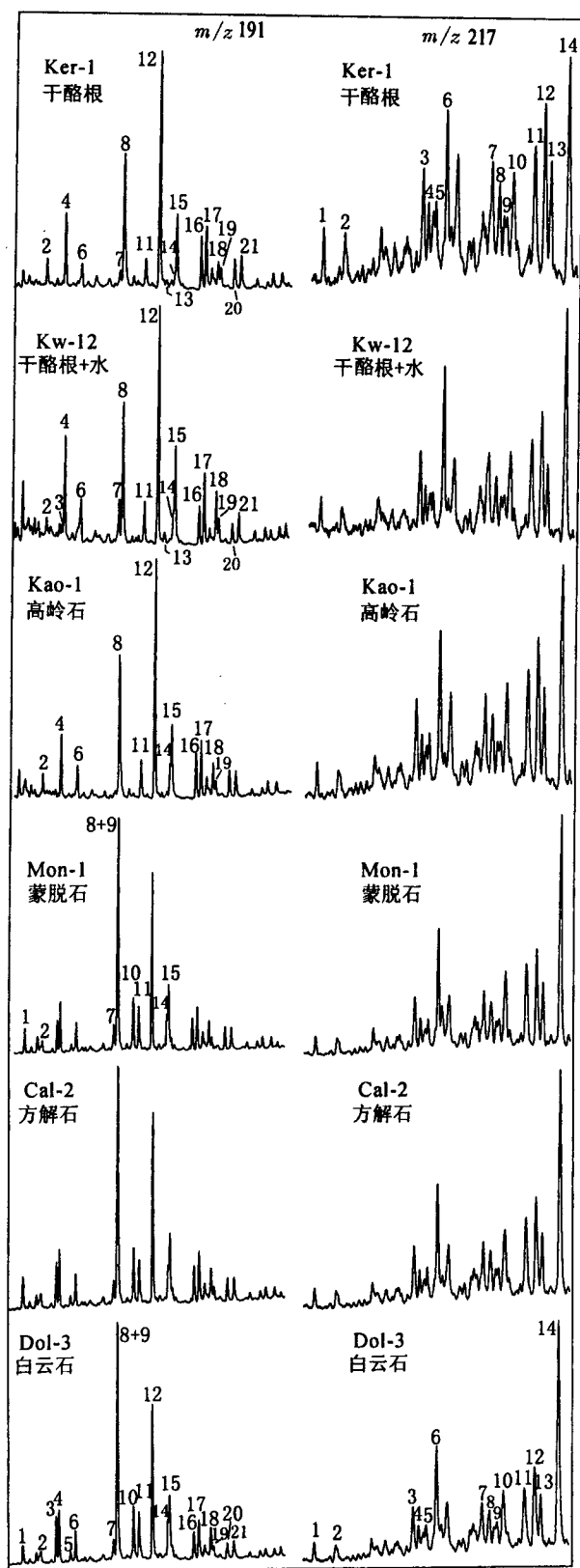
图2 240℃热解产物 m/z 191和 m/z 217质量色谱图

Fig. 2 m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms of pyrolysates produced at temperature 240℃

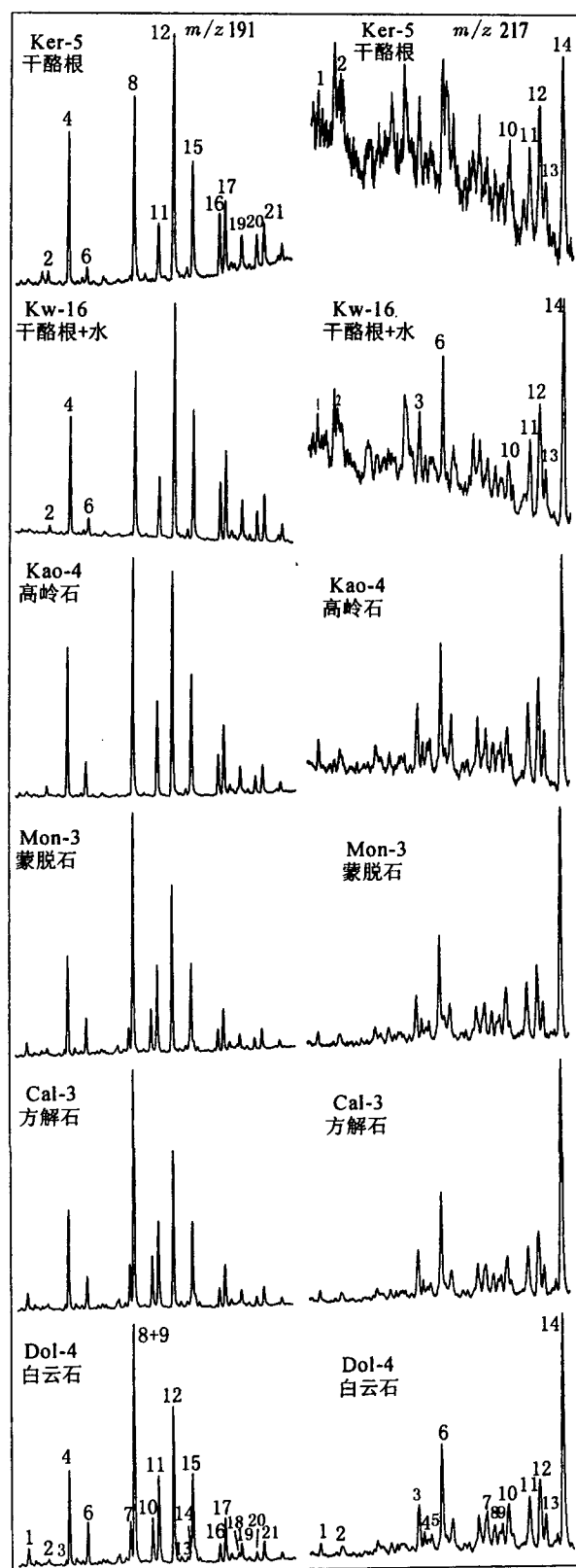
图3 280℃热解产物 m/z 191和 m/z 217质量色谱图

Fig. 3 m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms of pyrolysates produced at temperature 280℃

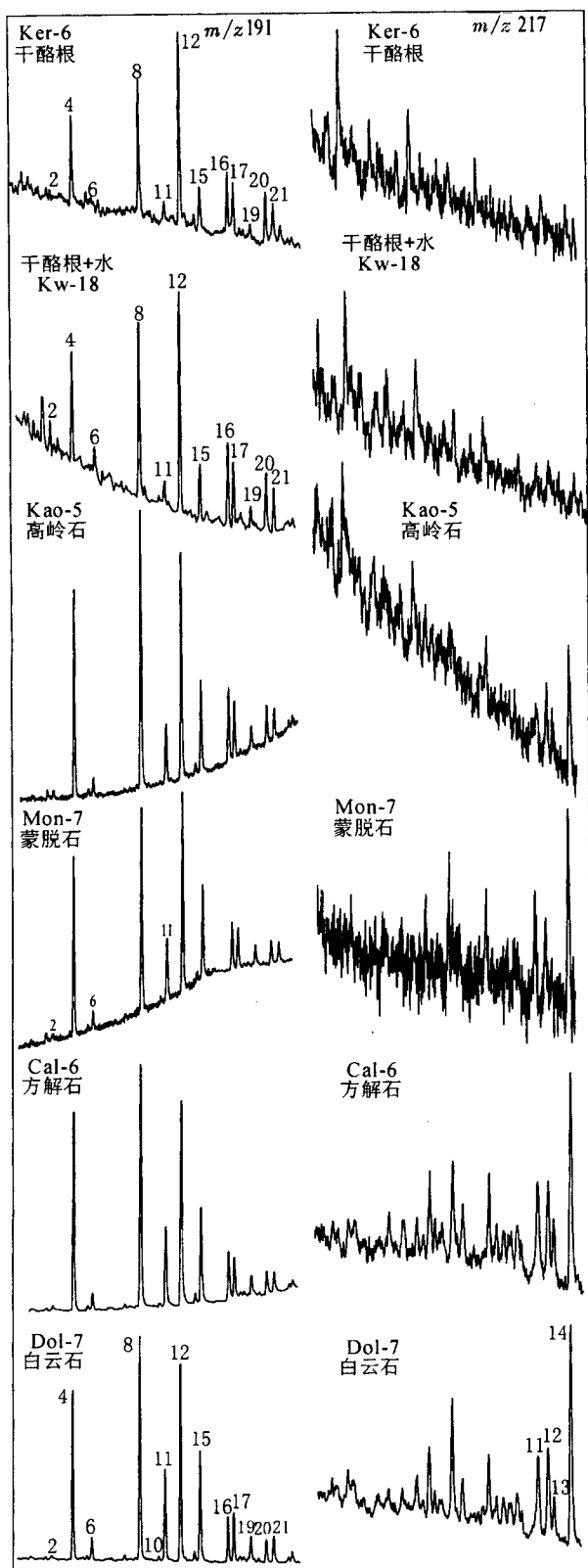


图 4 320 °C 热解产物 m/z 191 和 m/z 217 质量色谱图

Fig. 4 m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms of pyrolysates produced at temperature 320 °C

30-降新藿-13, 18-烯, 30-降藿-17, 21-烯和藿-17, 21-烯的含量仍然比较高(表2, 图3和图5a、b)。

对所有六种情形, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷和 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷含量很低, 几乎低于检测门限。 $17\beta(\text{H})$, 22, 29, 30-三降藿烷相对于 $17\alpha(\text{H})$, 22, 29, 30-三降藿烷的含量仍比较高。干酪根和干酪根+水时, $17\beta(\text{H})$, 22, 29, 30-三降藿烷的含量相对低于其他情形(表2和图3图5c、d)。

$\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ 升藿烷, $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R} + 20\text{S})$ 和 $\text{C}_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta)$ 甾烷比值介于 0.285 ~ 0.462, 0.208 ~ 0.357 和 0.258 ~ 0.429 之间(表2)。都从干酪根、干酪根+水、加高岭石、蒙脱石、方解石至白云石依次降低(表2和图5e~g)。

2.4 320 °C 热解产物甾、藿烷分布

对于干酪根、干酪根+水和加高岭石, 所有 C_{27} , C_{29} 和 C_{30} 藿烯都已消失, 对于加蒙脱石、方解石和白云石, 也只检测到非常微量的 22, 29, 30-三降新藿-13, 18-烯, 30-降新藿-13, 18-烯和藿-17, 21-烯(表2, 图4、5)。对于所有六种情形, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷和 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷也已经消失。 $17\beta(\text{H})$, 22, 29, 30-三降藿烷相对于 $17\alpha(\text{H})$, 22, 29, 30-三降藿烷的含量仍然较高, 并且在干酪根和干酪根+水两种情形, 其含量低于其他四种情形。此外, $17\alpha(\text{H})$, 22, 29, 30-三降藿烷和 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-降藿烷相对于 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷含量, 和 $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -30-降藿烷和 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷的含量也在干酪根和干酪根+水两情形偏低(图4)。

在六种情形下, $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ 升藿烷比值介于 0.480 ~ 0.616 之间, 并且从干酪根+水、加高岭石、纯干酪根、加蒙脱石、方解石至加白云石依次降低(表2图5e)。只在加矿物的四种情形下检测到甾烷(图4)。 $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R} + 20\text{S})$ 和 $\text{C}_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta)$ 甾烷比值介于 0.289 ~ 0.414 和 0.301 ~ 0.444 之间, 并且, 两比值在加高岭石和蒙脱石两情形下高于加方解石和白云石(表2和图5f、g)。

3 藿烯和 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷的稳定性

藿烯和 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷只存在于现代沉积物或热演化程度低的地层中。这些化合物是不稳定的, 在成岩过程中会转化成稳定的藿烷或分解掉(Ensminger et al., 1977; 史继扬等, 1988)。藿-17, 21-烯类会转化成新藿-13, 18-烯类, 因此, 后者比前

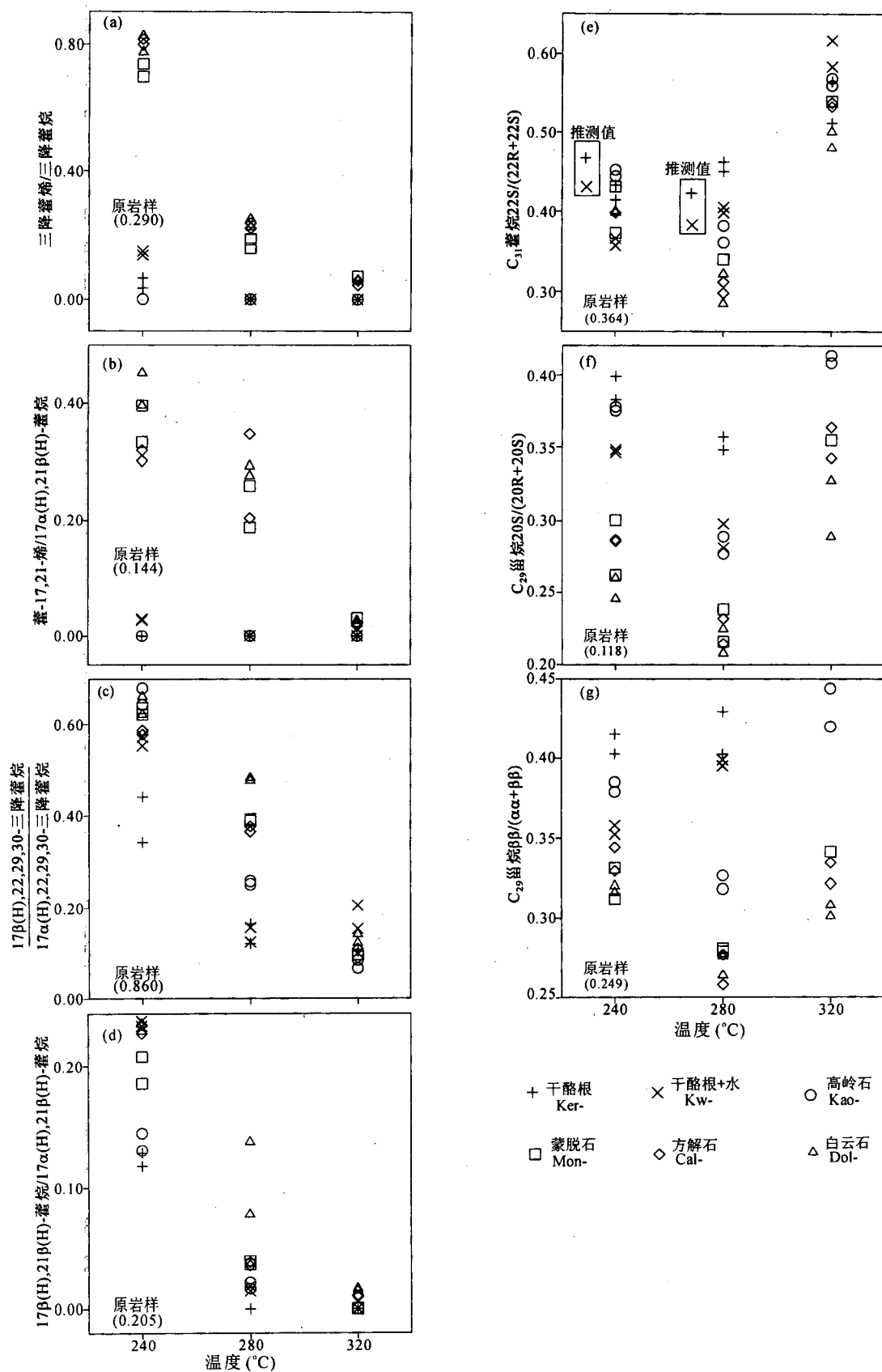


图 5 240~320℃温度段热解产物甾、藿烷(烯)参数与热解温度关系图

Fig. 5 Diagrams of biomarker parameters vs. temperature

者相对稳定(Ensminger et al., 1977)。史继扬等(1988)根据低成熟烃源岩样品的研究认为 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类比藿烯类化合物热稳定性相对高一些。

和加蒙脱石、方解石和白云石样品条件下 240°C 时的热解产物相比,原岩样中的新藿-13,18-烯类的含量相对较高,而藿-17,21-烯类的含量相对较低(图1、2)。可能原因是在原岩样中的藿-17,21-烯,特别是22,29,30-三降藿-17,21-烯和30-降藿-17,21-烯,在成岩过程中已经转化成新藿-13,18-烯类或优先分解掉了。而在加蒙脱石、方解石和白云石 240°C 时的热解产物中,藿-17,21-烯类的含量远高于新藿-13,18-烯类,表明干酪根热解过程中释放出来的主要是藿-17,21-烯类。此外,对于这三类样品条件下,从 240°C 至 280°C ,30-降新藿-13,18-烯的相对含量有所增加,也表明30-降藿-17,21-烯有可能转化成30-降新藿-13,18-烯(图2、3)。根据原岩抽提物和热解产物中藿烯类化合物的分布,可以将藿烯类化合物热稳定性排一个顺序,从低至高:未知三降藿烯,22,29,30-三降藿-17,21-烯,30-降藿-17,21-烯,藿-17,21-烯,22,29,30-三降新藿-13,18-烯,新藿-13,18-烯和30-降新藿-13,18-烯。

在六类不同样品条件下的热解产物中,藿烯类化合物含量差异很大,而 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类的含量则比较相近。在 240°C 时, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类的含量都比较高,而在 280°C 则都消失。这表明,在不同样品条件下的热解产物中,藿烯类和 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类的相对热稳定性是不同的。在干酪根和加高岭石情形下, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类比藿烯类更稳定。而在加蒙脱石、方解石和白云石情形下,则正好相反,藿烯类比 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类更稳定。对于干酪根+水, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类比藿-17,18-烯类更稳定,但和30-降新藿-13,18-烯具有相似的稳定性。这表明藿烯类的热稳定性对反应体系中加入水的量和矿物的pH值比 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类更敏感。

4 $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷和 $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R}+20\text{S})$ 及 $\text{C}_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 甾烷比值的变化趋势

根据我们的实验结果, $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷和 $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R}+20\text{S})$ 及 $\text{C}_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 甾烷比值的变化趋势可以归纳出以下两点(表2和图5f、g):① 在干酪根、干酪根+水和加高岭石三种情

形下,三个比值高于加蒙脱石、方解石和白云石三种情形,除了在 240°C 时干酪根和干酪根+水两情形 $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷比值相对偏低;② 所有六种情形,三个比值都有从 240°C 至 280°C 降低,再从 280°C 至 320°C 升高的趋势,除了干酪根、干酪根+水两情形 $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷和 $\text{C}_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 比值从 240°C 至 280°C 升高。

这三个指标是应用最广泛的指示原油和烃源岩成熟度的分子指标(Mackenzie, 1984)。然而,在我们的实验中,并不随温度上升而增高。Lu等(1989)也发现在 200°C 时这三个比值随受热时间的增加而降低,而在 300°C 随受热时间的增加而增加,并且解释为在 200°C 时生物构型的化合物从干酪根释放的速率高于异构化的速率。已有一些研究表明键合在干酪根上的甾、藿烷异构化速率比沥青A中游离甾、藿烷低(Seifert, 1978; Tannenbaum et al., 1986; Peters et al., 1990)。根据这些研究结果,我们对以上三个异构化指标随温度变化的趋势可以解释为:① 在 240°C ,与干酪根键合比较弱的甾、藿烷在最初的几个小时内便释放出来,而键合比较牢固的甾、藿烷在该温度点很难释放,因此,在加热中后期,极少有甾、藿烷从干酪根释放;② 在 280°C ,除了在加热早期键合弱的甾、藿烷释放出来外,在加热中晚期,键合强的甾、藿烷也以较快的速率从干酪根中释放出来;③ 在 320°C ,所有键合弱和强的甾、藿烷都在加热早期释放出来。其中的关键在于甾、藿烷是以不同的键合方式与干酪根结合,具有不同的活化能。

至于那些例外的情形,可能是与六种情形下热降解速率不同有关。如图5e所示,我们可以预测干酪根和干酪根+水两情形下 $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷比值在 $<240^{\circ}\text{C}$ 时可能要比 240°C 时相对高一点,而在 $<280^{\circ}\text{C}$ 时比 280°C 时相对低一些。

5 结论

藿烯类和 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类相对于 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷类的含量和异构化比值 $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷, $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R}+20\text{S})$ 甾烷和 $\text{C}_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 甾烷都表明干酪根、干酪根+水和加高岭石三种情形下的成熟度低于加蒙脱石、方解石和白云石三种情形。在前三种情形, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷比藿烯类稳定,在后三种情形则相反。另外,在 320°C 时,甾烷的含量以及 $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -30-降莫烷、 $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -莫烷相对于 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-

降藿烷和 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷的比值则表明干酪根和干酪根+水两种情形的成熟度高于其他加矿物的四种情形。 $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ 升藿烷和 $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R}+20\text{S})$ 和 $\text{C}_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 甾烷比值都先从 240°C 至 280°C 降低,然后从 280°C 至 320°C 升高。表明这些化合物以不同的键合方式结合在干酪根上。

参 考 文 献

- 史继扬,汪本善,张丽洁,等. 1988. 成岩作用阶段某些生物标志物的分布特征. 石油与天然气地质, 9(3): 223~229.
- Ensminger A, Albrecht P, Ourisson G, Tissot B. 1977. Evolution of polycyclic hydrocarbons under effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: Campos R, Coni J, ed. Advances in Organic Geochemistry 1975. Enadimsa, Madrid, 45~52.
- Lu S T, Ruth E, Kaplan I R. 1989. 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 . Organic Geochemistry, 14: 491~499.
- Mackenzie A S. 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks J, Welte D. ed. Advance in Petroleum Geochemistry, Volume 1. Academic Press, New York, 115~214.
- Peters K E, Moldowan J M, Sundararaman P. 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous members. Organic Geochemistry, 15: 249~265.
- Seifert W K. 1978. Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 77~95.
- Tannenbaum E, Ruth E, Kaplan I R. 1986. Steranes and triterpanes generated from kerogen pyrolysis in the absence and presence of minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 805~812.

The Effects of Minerals and Water on Hydrocarbon Generation from Kerogen: Ⅲ. Steranes and Triterpane Generation and Maturation

PAN Changchun¹⁾, GENG Ansong¹⁾, ZHONG Ningning²⁾, LIU Jingzhong¹⁾

1) SKLOG, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Wushan, Guangzhou, 510640

2) Faculty of Natural Resource and Information Technology, China University of Petroleum, Beijing, 102249

Abstract

The results of pyrolysis experiments, performed in confined system (gold capsule) demonstrate that maturation behaviors of hopanes (hopenes) and steranes released from kerogen change substantially with the variation of water amount and mineral nature. The maturation rates for hopanes (hopenes) and steranes are significantly higher in the three cases for kerogen alone, kerogen plus a small amount of deionized water (TOC:water, 1:1.5) and kerogen plus kaolinite and a large amount of deionized water (TOC:kaolinite:water, 1:24:7~10, pH 4.99) than in the other three cases for kerogen plus montmorillonite, calcite and dolomite respectively and a large amount of deionized water (TOC:mineral:water 1:24:7~10, pH 8.84~9.88). Hopenes are less stable than $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ hopanes in the former three cases while it is exactly opposite in the latter three cases. All the three ratios of $\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ homohopanes, $\text{C}_{29}20\text{S}/(20\text{R}+20\text{S})$ and $\text{C}_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ steranes generally decrease from 240°C to 280°C , and then, increase from 280°C to 320°C for all six cases. This phenomenon indicates that the biological isomers of these compounds are attached to kerogen via different types of bonds with different activation energy, and therefore, released in different manner at the temperature range $240\sim 320^\circ\text{C}$ with heating time.

Key words: mineral catalysis; hopenes; $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -hopanes; $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -hopanes; steranes