

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

煤系烃源岩不同极性溶剂抽提物生物标志物特征

陈建平^{1,2)}, 邓春萍^{1,2)}, 王汇彤^{1,2)}

1) 中国石油勘探开发研究院, 北京, 100083

2) 中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室, 北京, 100083

内容提要:煤的氯仿抽提物族组成和生物标志物分布特征与煤系原油存在很大差别, 导致含煤沉积盆地中煤系原油的油源确认十分困难。采用正己烷、苯、二氯甲烷、氯仿4种不同极性溶剂对9个煤系烃源岩和3个典型湖相烃源岩的抽提实验表明, 随着溶剂极性的增加, 抽提物的含量逐渐增加, 其中饱和烃所占的比例明显逐渐减少, 正己烷抽提物的组成与煤成油的组成最相似。尽管不同溶剂获得的抽提物的量和组成存在明显差异, 但是其正构烷烃、类异戊二烯烷烃和甾萜类生物标志物分布特征总体上比较相似, 没有显示出某一种溶剂抽提物中某种烃类的明显富集或者减少。正己烷和氯仿抽提物中生物标志物绝对含量(浓度)分析表明, 正己烷抽提物中生物标志物的绝对含量相对较低, 而氯仿抽提物中相对较高, 煤系源岩之间的差异较大, 而湖相泥岩之间差异较小。10个烃源岩样品的正己烷抽提物和氯仿抽提物中18种主要生物标志物相对含量的统计分析显示, 同一标志物之间相对误差小于5%(包括实验分析误差在内)的占84%, 相对误差大于10%的不足5%。这一结果表明抽提溶剂的极性差异可以导致煤的抽提物中饱和烃相对含量与生物标志物绝对含量的变化, 但是在通常使用的抽提溶剂极限范围内, 不会导致抽提物中生物标志物分布特征和相互比值的变化, 从而也不会影响应用生物标志物进行油源对比的结果。使用常规溶剂氯仿抽提煤等高有机质丰度烃源岩所获得的生物标志物可应用于煤系含油气盆地的油源对比。

关键词:煤系; 烃源岩; 溶剂极性; 抽提物; 生物标志物

煤系含油气盆地油气来源问题一直是国内外油气地球化学家和石油地质学家争议的焦点问题之一, 国内外许多著名的煤系含油气盆地的油气来源至今不清楚, 仍然需要进行更深入的地球化学研究(Alexander et al., 1987; Katz, 1994; Scott et al., 1994; 黄第藩等, 1995, 1999; 戴卿林等, 1996; Cheng et al., 1997; George et al., 1998; 程克明等, 1999, 2002a, 2002b; 陈建平等, 1999; Sun et al., 2000; Peters et al., 2000; Chen et al., 2001; Li et al., 2001; Wilkins et al., 2002; 陈建平, 2003; Greene et al., 2004)。大量研究揭示, 煤的氯仿抽提物中饱和烃的含量低, 而非烃和沥青质的含量高, 煤系原油中饱和烃含量高而非烃、沥青质含量低(黄第藩等, 1995; 王昌桂等, 1998; 陈建平等, 2003)。许多学者发现煤的生物标志物分布等特征与发现的煤成油存在很大差异, 很难使人相信这些煤系原油来自煤。一些学者认为, 煤系原油与煤在生物标志物分布特征方面难以对比并不表示煤不能生油, 可能是分析方法

或者是大量重质可溶组分滞留于煤中导致两者对比困难(黄第藩, 2000^①, 2001)。郭绍辉等(2000)和Guo等(2000)使用氯仿和超强极性溶剂CS₂-NMP对煤进行抽提, 发现抽提物的生物标志物的分布特征确实存在很大差异。那么, 煤的氯仿抽提物与煤系原油族组成的差异就能导致生物标志物的差异, 从而导致两者无法对比吗? 在化学成分基本相同的条件下两者是否就能对比了呢? 这是煤系油气源对比中十分关键的基础理论问题, 其结果对煤系原油来源的判识具有重要意义。为此, 本文对正己烷、苯、二氯甲烷和氯仿4种不同极性溶剂抽提物中饱和烃组成及其生物标志物的分布特征进行对比研究, 为煤系油源的生物标志物对比奠定基础。

1 样品和实验方法

实验样品采自准噶尔盆地东部地区钻井岩心, 包括4个煤系泥岩、2个碳质泥岩、3个煤和3个湖相泥岩, 样品的基本地球化学参数以及不同极性溶剂抽

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40373026)资助成果。

① 黄第藩. 2000. “吐哈盆地侏罗纪煤成烃学术研讨会”专家发言。

收稿日期: 2006-03-09; 改回日期: 2006-04-27; 责任编辑: 周健。

作者简介: 陈建平, 男, 1962年生, 教授级高级工程师。长期从事油气地球化学研究。Email: chenjp@petrochina.com.cn。

提实验方法参见邓春萍等(2005)。

饱和烃气相色谱分析使用 HP 5890 气相色谱仪。色谱柱为 HP-1 弹性石英毛细柱, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 涂膜厚 0.25 μ m。载气 N_2 , 柱前压 61.9 kPa。样品通过分流阀接口器导入色谱柱, 气化室温度 320 $^{\circ}C$ 。色谱初始温度为 100 $^{\circ}C$, 以 6 $^{\circ}C/min$ 的升温速率升温到 310 $^{\circ}C$ 并在此温度保持 40 min。检测器温度保持在 320 $^{\circ}C$ 。

饱和烃色谱-质谱分析使用 VG 公司 FISIONS MD800 色谱-质谱仪。色谱柱为 J & W Scientific DB5 弹性石英毛细柱, 长 30 m, 内径 0.25 mm。样品通过分流阀接入色谱, 气化室温度 320 $^{\circ}C$, 载气 He , 柱前压 206.8 kPa。色谱初始温度 70 $^{\circ}C$, 保持 5 min 后以 4 $^{\circ}C/min$ 升温速率升温到 240 $^{\circ}C$, 然后再以 2 $^{\circ}C/min$ 升温速率升温到 300 $^{\circ}C$, 并在此温度保持 30 min。传输杆温度 250 $^{\circ}C$, 离子源温度 200 $^{\circ}C$, 离子化方式为 70 eV 电子轰击, 发射电流 200 μA 。GC-MS 分析一般采用多离子扫描方式, 少数样品同时也采用了全扫描方式, 全扫描质量范围为 m/z 50~600, 扫描周期 2 s。

生物标志物绝对含量的定量标样为 $D_4-\alpha\alpha\alpha-C_{27}20R$ 甾烷。

2 结果讨论

2.1 抽提物含量和组成变化

采用正己烷、苯、二氯甲烷、氯仿 4 种不同极性溶剂抽提实验表明, 溶剂极性对抽提物含量和化学组成确实有非常大的影响(邓春萍等, 2005)。随着溶剂极性的增加, 抽提物的含量逐渐增加, 湖相泥岩氯仿抽提物为正己烷抽提物的 1.2~1.4 倍, 煤系泥岩为 2~5 倍, 煤系碳质泥岩和煤为 5~10 倍。而且, 随着溶剂极性的增加, 抽提物中饱和烃所占的比例明显减少, 芳烃的比例略有减少, 非烃和沥青质的比例明显增加。正己烷抽提物的化学组成与煤系原油最相近, 常规抽提溶剂氯仿抽提物中饱和烃的含量明显偏低而非烃、沥青质含量明显偏高。但是, 抽提物中饱和烃含量定量计算表明, 不同极性溶剂萃取的饱和烃相对于岩石的重量变化很小, 表明正己烷已经能够萃取出烃源岩中绝大部分饱和烃, 极性强的溶剂并

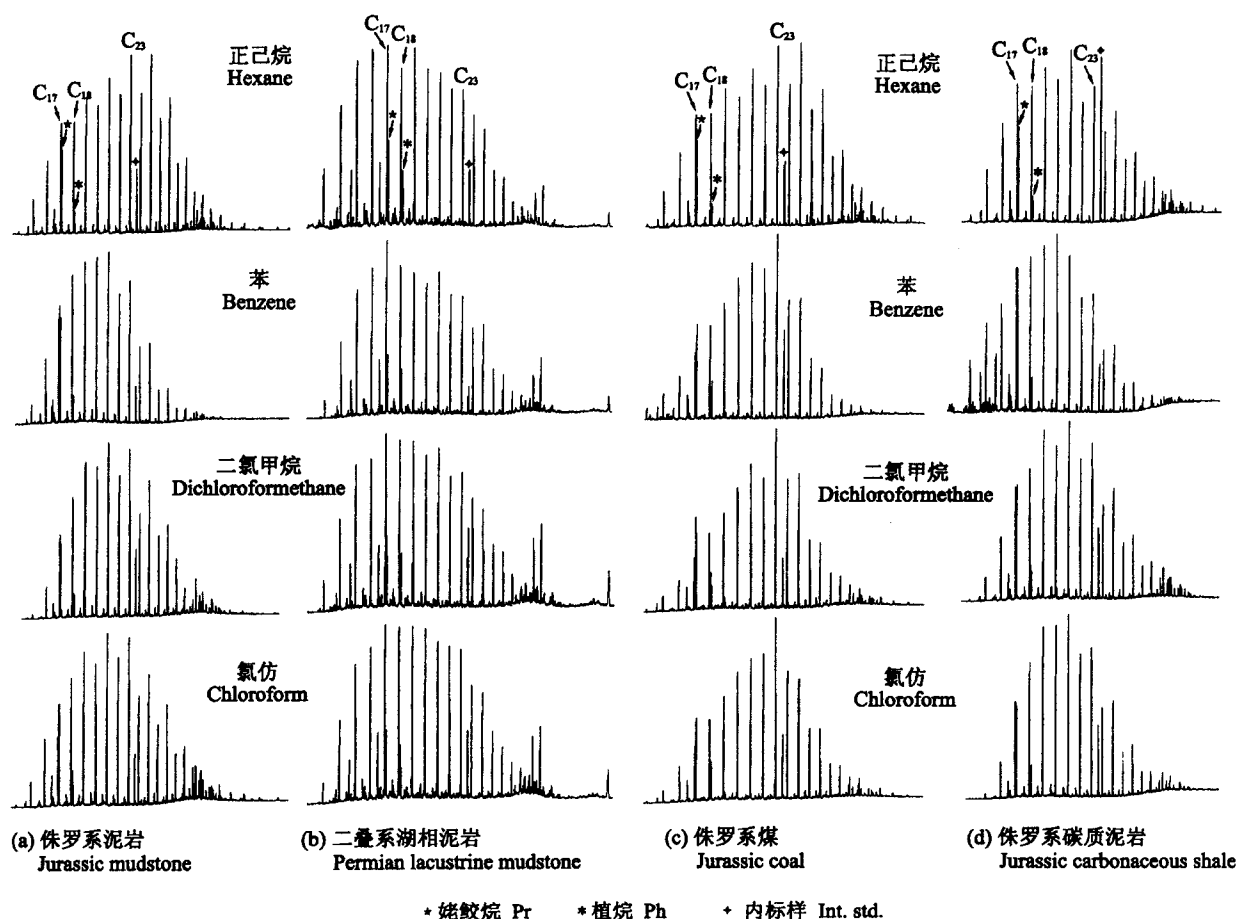


图 1 代表性样品的不同溶剂抽提物饱和烃色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of saturated hydrocarbon in extracts from typical source rocks with different polarity solvents

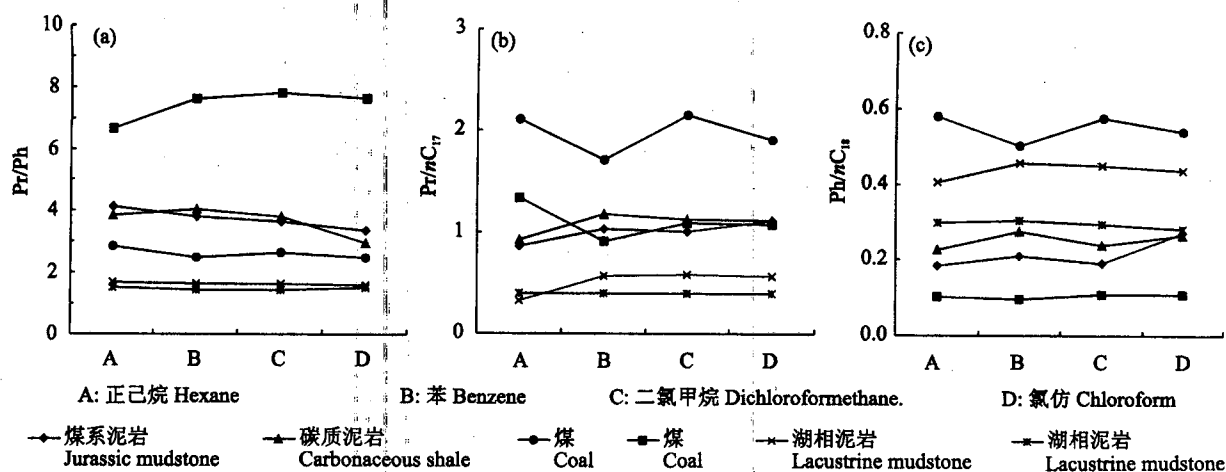


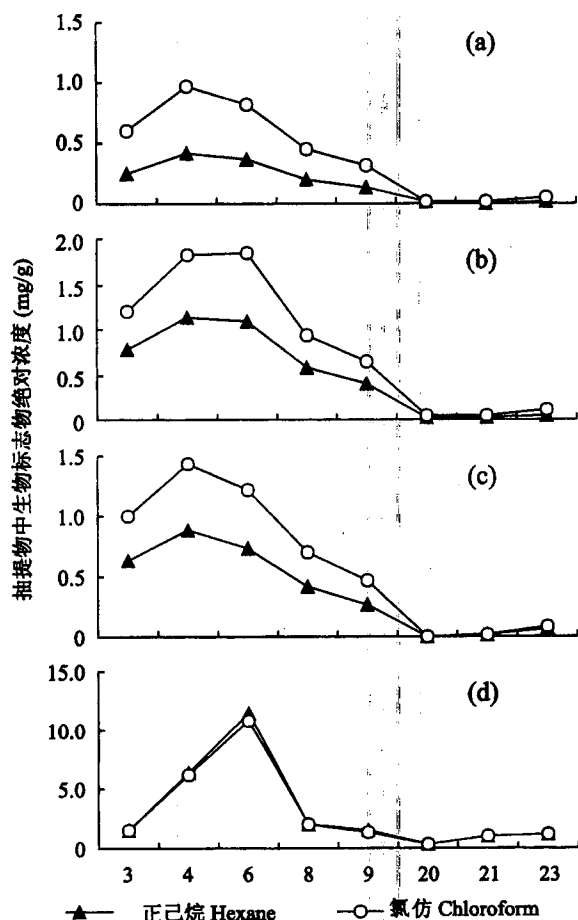
图 2 代表性样品不同极性溶剂抽提物中类异戊二烯相对比值变化比较

Fig. 2 A comparison of isoprenoids ratios among extracts from typical source rocks with different polarity solvents

不能从煤中萃取更多的饱和烃。这可能意味着虽然煤的氯仿抽提物组成与煤系原油化学组成存在很大差异,但可能不影响煤正构烷烃、类异戊二烯烷烃及生物标志物的组成与分布。

2.2 正构烷烃的分布

图1是分别代表煤系泥岩、碳质泥岩、煤和湖相



泥岩4种不同极性溶剂抽提物的饱和烃色谱图。由图可见,无论是侏罗系煤系泥岩、碳质泥岩、煤还是二叠系湖相泥岩,每个样品的4种不同极性溶剂抽提物中饱和烃的分布特征基本类似,相互之间的差异较小。相对而言,正己烷抽提物获得的高碳数正构烷烃的相对含量要比其他溶剂更高一点,这完全符合相似相溶的基本化学原理。此外,可能由于抽提分离过程中样品的挥发程度不同,有些样品低碳数烷烃含量上呈现一些差异,这属于实验误差。

2.3 类异戊二烯烷烃的分布

每个样品的不同溶剂抽提物中类异戊二烯烷烃的分布特征总体上比较相似,没有显示出某一种溶剂抽提物中类异戊二烯烷烃的富集或者减少(图1)。以常用的 Pr/Ph 值为为例(图2),多数样品正己烷抽提物中的 Pr/Ph 值比氯仿抽提物中略高一点,但也有些样品呈现相反的情况,正己烷抽提物中的 Pr/Ph 值比氯仿抽提物中略低一点,其中两个煤样呈现的即是相反的情形。由此可见,抽提溶剂极性的差异不是导致类异戊二烯烷烃分布呈现微小差异的

图 3 代表性样品不同极性溶剂抽提物中生物标志物绝对含量比较

Fig. 3 A comparison of absolute concentration of biomarkers among extracts from typical source rocks with different polarity solvents

(a)—侏罗系泥岩; (b)—侏罗系碳质泥岩; (c)—侏罗系煤; (d)—二叠系湖相泥岩; 横坐标数字代表的化合物名称见图4
(a)—Jurassic mudstone; (b)—Jurassic carbonaceous shale; (c)—Jurassic coal; (d)—Permian lacustrine mudstone; the compounds represented by the numbers beside the axis, see the Fig. 4

因素,可能是实验过程中低碳数烃类的挥发程度不同导致了这些微小的差异。此外,与通常所见的情况一样,不同沉积环境形成的烃源岩之间的类异戊二烯烷烃的分布差异很明显(图2a),湖相泥岩呈现相对低的Pr/Ph值,而煤系烃源岩呈现相对高的Pr/Ph值,然而,即使同样是煤,它们抽提物的Pr/Ph值也可以呈现大的差异。相比较而言,由溶剂极性差异导致的Pr/Ph值的变化与沉积环境不同导致的Pr/Ph值变化相比几乎可以忽略。此外,烃源岩中类异戊二烯烷烃相对于正构烷烃的丰度(Pr/ nC_{17} 和Ph/ nC_{18})与抽提溶剂的极性之间也没有呈现单调的增加或者降低的规律性(图2b、c),比值的随机微小变

化是分析误差造成的,不是抽提溶剂极性差异导致的变化。

2.4 甾萜类生物标志物的组成与分布

郭绍辉等(2000)和Guo等(2000)使用氯仿和超强极性溶剂CS₂-NMP对煤进行抽提并对抽提物中生物标志物的分布进行了比较,发现两种溶剂抽提物中生物标志物的分布特征存在很大差异,表明极性不同的抽提溶剂对烃源岩(尤其是高有机质丰度的煤和碳质泥岩)抽提物中生物标志物分布有很大的影响。但是,采用正己烷、苯、二氯甲烷和氯仿这4种不同极性溶剂抽提不同类型烃源岩显示,抽提物饱和烃中甾烷和萜烷类生物标志物的绝对含量(浓

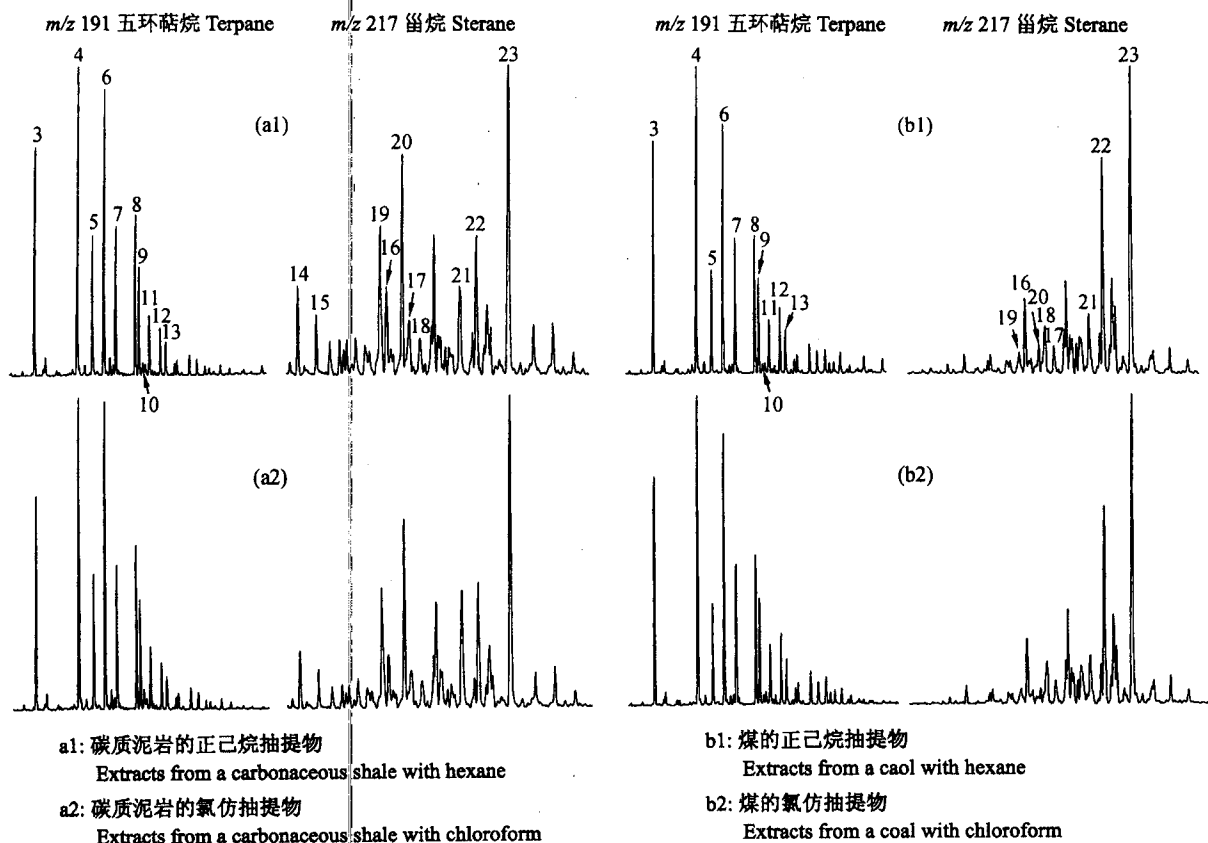


图4 碳质泥岩和煤的不同极性溶剂抽提物萜烷(m/z 191)和甾烷(m/z 217)质量色谱图

Fig. 4 Terpanes (m/z 191) and steranes (m/z 217) mass chromatogram for extracts from a carbonaceous shale and a coal with different polarity solvents

峰号代表的化合物名称: 萜烷 m/z 191: 3—Tm; 4— $\alpha\beta$ -C₂₉藿烷; 5— $\beta\alpha$ -C₂₉莫烷; 6— $\alpha\beta$ -C₃₀藿烷; 7— $\beta\alpha$ -C₃₀莫烷; 8— $\alpha\beta$ -C₃₁藿烷22S; 9— $\alpha\beta$ -C₃₁藿烷22R; 10—伽马蜡烷; 11— $\beta\alpha$ -C₃₁莫烷; 12— $\alpha\beta$ -C₃₂藿烷22S; 13— $\alpha\beta$ -C₃₂藿烷22R。甾烷 m/z 217: 14— $\beta\alpha$ -C₂₇重排甾烷20S; 15— $\beta\alpha$ -C₂₇重排甾烷20R; 16— $\beta\alpha$ -C₂₉重排甾烷20S+ $\alpha\beta$ -C₂₇异胆甾烷20R; 17— $\beta\alpha$ -C₂₉重排甾烷20R; 18— $\alpha\beta$ -C₂₉重排甾烷20S; 19— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₇胆甾烷20S; 20— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₇胆甾烷20R; 21— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₈胆甾烷20R; 22— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉胆甾烷20S; 23— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉胆甾烷20R。
 m/z 191: 3—Tm; 4— $\alpha\beta$ -C₂₉ norhopane; 5— $\beta\alpha$ -C₂₉ normoretane; 6— $\alpha\beta$ -C₃₀ hopane; 7— $\beta\alpha$ -C₃₀ moretane; 8— $\alpha\beta$ -C₃₁ homohopane 22S; 9— $\alpha\beta$ -C₃₁ homohopane 22R; 10—Gammacerane; 11— $\beta\alpha$ -C₃₁ homomoretane; 12— $\alpha\beta$ -C₃₂ bishomohopane 22S; 13— $\alpha\beta$ -C₃₂ bishomohopane 22R。 m/z 217: 14— $\beta\alpha$ -C₂₇ diacholestane 20S; 15— $\beta\alpha$ -C₂₇ diacholestane 20R; 16— $\beta\alpha$ -C₂₉ diastigmastane 20S+ $\alpha\beta$ -C₂₇ cholestane 20R; 17— $\beta\alpha$ -C₂₉ diastigmastane 20R; 18— $\alpha\beta$ -C₂₉ diastigmastane 20S; 19— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₇ chloestane 20S; 20— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₇ chloestane 20R; 21— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₈ ergostane 20R; 22— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉ stigmastane 20S; 23— $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉ stigmastane 20R

度)与溶剂的极性有关,而其组成和分布特征并没有因为抽提溶剂极性的不同而呈现较大的差异。

图3是典型煤系烃源岩和湖相泥岩正己烷和氯仿抽提物中 C_{29} 藿烷、 C_{30} 藿烷和 C_{29} 甾烷等8种主要萜烷和甾烷绝对含量的对比。很明显,在煤系泥岩、碳质泥岩和煤抽提物中,使用正己烷作为溶剂抽提获得的抽提物中这些主要生物标志物的绝对含量低于氯仿抽提物中相应化合物的含量,且生物标志物的浓度越高,差异越明显。然而,湖相泥岩的两种不同极性溶剂获得的抽提物中生物标志物的绝对含量并没有呈现明显的差异。显然,对于一般湖相泥岩而言,正己烷已经可以萃取烃源岩中绝大部分的生物标志物,溶剂极性的差异不会导致抽提物中各类生物标志物之间比值的差异。对于煤系烃源岩而言,溶剂极性越强萃取的生物标志物越多。那么,这种差异能否导致煤系烃源岩中各类生物标志物之间相对比值的变化?

图4分别展示了极性最弱的正己烷和极性最强的氯仿抽提碳质泥岩和煤获得的抽提物中五环萜烷和甾烷类生物标志物的分布。由图可见,对于同一样品而言,尽管两种溶剂抽提物中生物标志物的绝对含量有明显差异,但生物标志物的相对组成和分布特征基本一致,因而也就不能导致不同类型生物标志物之间比值的差异。

图5展示了部分不同类型烃源岩正己烷和氯仿这两种极性溶剂抽提物中主要生物标志物的对比。由这些主要生物标志物如 Tm 、 C_{29} 藿烷和莫烷、 C_{30} 藿烷和莫烷、 C_{31} 藿烷以及 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷等的叠合分布看,两种不同极性溶剂抽提物生物标志物的相对丰度差异很小,有些样品甚至叠合得非常好,差异极小。10个不同类型烃源岩的这两种溶剂抽提物的18个主要生物标志物共180个相对误差值的统计表明,相对误差在1%以下的数据占52%,相对误差在2%以下的数据占67%,相对误差在5%以下的数据占84%,相对误差在10%以上的数据仅5%。尤其重要的是,煤和湖相泥岩一样,两种极性溶剂抽提物中生物标志物的相对丰度差异均非常小。

另一方面,尽管使用的溶剂极性不同,不同类型烃源岩抽提物生物标志物的分布依然可以保持其本色,不同样品之间的差异依然存在(图4、图5):碳质泥岩的萜烷类标志物中 Ts 、 $C_{29}Ts$ 、 C_{30} 重排藿烷的含量均特别低,而 Tm 、 C_{29} 藿烷、 C_{30} 藿烷和 C_{31} 藿烷的含量特别高,甾烷类标志物中以 C_{29} 甾烷为主, C_{27} 甾烷也相对较高;煤的萜烷类标志物分布与碳质泥岩

类似,而甾烷主要以 C_{29} 甾烷为主,其他甾烷的含量很低,与碳质泥岩的甾烷类生物标志物的差异明显;湖相泥岩与煤系源岩之间的差异更明显。

由此可见,在以往通常使用的抽提溶剂极性范围内,溶剂的极性差异基本上没有改变煤抽提物中生物标志物的相对分布特征,也就不会改变生物标志物相互之间的比值,从而也不会影响油源对比的结果。

3 结论

溶剂极性对抽提物含量和化学组成确实有非常大的影响,随着溶剂极性的增加,抽提物的含量逐渐

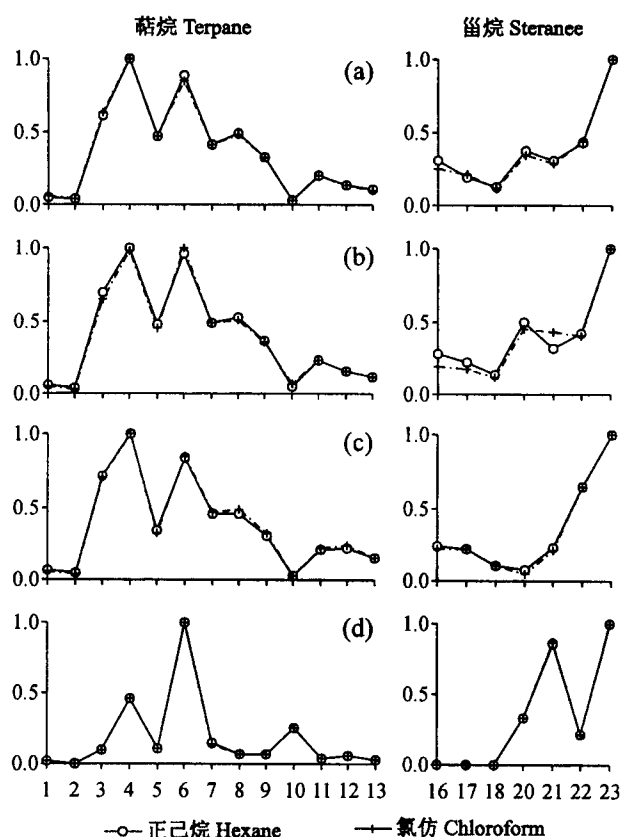


图5 正己烷和氯仿抽提物中主要生物标志物相对丰度对比

Fig. 5 A comparison of relative content of some major biomarkers in terpanes and steranes among extracts from typical source rocks with different polarity solvents

(a)—侏罗系泥岩; (b)—侏罗系碳质泥岩; (c)—侏罗系煤; (d)—二叠系湖相泥岩; 1— C_{24} 四环萜烷; 2— C_{25} 四环萜烷; 其他数字代表的化合物名称见图4

(a)—Jurassic mudstone; (b)—Jurassic carbonaceous shale; (c)—Jurassic coal; (d)—Permian lacustrine mudstone; 1— C_{24} tetracyclic; 2— C_{25} tetracyclic; the compounds represented by the other numbers aside the axis, see the Fig. 4

增加,抽提物中饱和烃所占的比例明显减少,芳烃的比例略为减少,非烃和沥青质的比例明显增加,但是抽提物中饱和烃相对于岩石的重量变化很小。煤的4种溶剂抽提物中正己烷抽提物的化学组成与煤系原油最相近。尽管溶剂的极性差异可以导致煤等高有机质丰度烃源岩抽提物中饱和烃相对含量和生物标志物绝对含量的变化,但是在通常使用的抽提溶剂极性范围内,抽提物中正构烷烃、类异戊二烯烷烃、甾烷和萜烷类生物标志物的组成和分布特征没有明显的变化,因而生物标志物相互之间的比值也就不会发生明显变化,从而也不会影响油源对比的结果。以往使用氯仿作为常规抽提溶剂对煤和碳质泥岩这样高有机质丰度源岩抽提所获得的抽提物中生物标志物分布特征完全可以应用于油源对比。

参 考 文 献

- 陈建平,黄第藩,李晋超,秦勇. 1999. 吐哈盆地侏罗纪煤系油气主力源岩探讨. 地质学报, 73(2): 140~152.
- 陈建平. 2003. 中国西北地区侏罗纪煤成油地球化学. 中国矿业大学博士学位论文, 1~225.
- 程克明, 赵长毅, 苏爱国, 何忠华, 王兆云, Moldowan J M, Greene T J. 1999. 吐哈盆地油源研究新认识. 中国海上油气(地质), 13(2): 109~111.
- 程克明, 熊英, Moldowan J M, Greene T J. 2002a. 吐哈盆地煤成烃研究新进展. 沉积学报, 20(3): 456~461.
- 程克明, 熊英, 曾晓明, Moldowan J M, Greene T J. 2002b. 吐哈盆地煤成烃研究. 石油学报, 23(4): 13~17.
- 戴卿林, 郝石生, 卢双舫, 张爱云. 1996. 煤成油油源对比研究. 地球化学, 25(4): 324~330.
- 邓春萍, 王汇彤, 陈建平, 张大江. 2005. 煤系烃源岩不同极性溶剂抽提物基本地球化学特征. 石油勘探与开发, 32(1): 48~52.
- 郭绍辉, 李术元, 陈志伟, 秦匡宗. 2000. 低熟烃源岩的超强混合溶剂抽提及地球化学意义. 石油大学学报(自然科学版), 24(3): 50~53.
- 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 赵锡赓. 1995. 煤成油的形成与成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1~425.
- 黄第藩, 卢双舫. 1999. 煤成油地球化学研究现状与展望. 地学前缘, 6(增刊): 183~194.
- 黄第藩. 2001. 二十一世纪初我国油气地球化学面临的任务和展望. 沉积学报, 19(1): 1~6.
- 王昌桂, 程克明, 徐永昌, 赵长毅. 1998. 吐哈盆地侏罗系煤成烃地球化学. 北京: 科学出版社, 1~342.
- Alexander R, Noble R A, Kagi R I. 1987. Fossil resin biomarkers and their application in oil to source-rock correlation, Gippsland Basin, Australia. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 27(1): 63~72.
- Chen Jianping, Huang Difan, Li Jinchao, Qin Yong. 1999. Main Source Rocks of Petroleum from Jurassic Coal-bearing Strata in the Turpan - Hami Basin, Northwest China. Acta Geologica Sinica, 73(2): 140~152(in Chinese with English abstract).
- Chen Jianping, Qin Yong, Bryan G Huffer, Wang Darui, Han Dexin, Huang Difan. 2001. Oil source correlation in the Turpan Jurassic coal-bearing Basin, Northwest China. Organic Geochemistry, 32(9): 1103~1126.
- Chen Jianping. 2003. Geochemistry of oils derived from Jurassic coal measures in the Northwest China. Thesis for the award Ph. D., China University of Mining and Technology, 1~225(in Chinese with English abstract).
- Cheng Keming, Zhao Changyi, Su Aiguo, He Zhonghua. 1997. Coal-generated oil in Tuha Basin. Science in China (Series D), 40(4): 439~442.
- Cheng Keming, Zhao Changyi, Su Aiguo, He Zhonghua, Wang Zhaoyun, Moldowan J M, Greene T J. 1999. Novel understanding of the study on the coal-derived oil of Turpan - Hami Basin. China Offshore Oil and Gas (Geology), 13(2): 109~111(in Chinese with English abstract).
- Cheng Keming, Xiong Ying, Moldowan J M, Greene T J. 2002a. New advances in the research of coal-derived hydrocarbon from the Turpan - Hami Basin. Acta Sedimentologica Sinica, 20(3): 456~461(in Chinese with English abstract).
- Cheng Keming, Xiong Ying, Zeng Xiaoming, Moldowan J M, Greene T J. 2002b. Research on coal derived hydrocarbon in Turpan - Hami Basin. Acta Petroleologica Sinica, 23(4): 13~17(in Chinese with English abstract).
- Dai Qinglin, Hao Shisheng, Lu Shuangfang, Zhang Aiyun. 1996. Discussions about the correlation of oils from coal and their sources. Geochimica, 25(4): 324~330(in Chinese with English abstract).
- Deng Chunping, Wang Huitong, Chen Jianping, Zhang Daijiang. 2005. Chemical features of extracts from source rocks in coal measures with different polarity solvents. Petroleum Exploration and Development, 32(1): 48~52(in Chinese with English abstract).
- George S C, Eadington P J, Lisk M, Quezada R A. 1998. Geochemical comparison of oil trapped in fluid inclusions and reservoired, oil in Blackback oilfield, Gippsland Basin, Australia. Petroleum Exploration Society of Australia Journal, 26(1): 64~81.
- Greene T J, Zinniker D, Moldowan J M, Cheng Keming, Su Aiguo. 2004. Controls of oil family distribution and composition in nonmarine petroleum systems: A case study from the Turpan - Hami basin, northwestern China. AAPG Bulletin, 88(4): 447~481.
- Guo Shaohui, Li Shuyuan, Chen Zhiwei, Qin Kuangzong. 2000. Mixed solvent extraction of immature sources and its geochemical significance. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 24(3): 50~53(in Chinese with English abstract).
- Guo Shaohui, Li Shuyuan, Qin Kuangzong. 2000. CS₂/NMP extraction of immature source rock concentrates. Organic Geochemistry, 31(12): 1783~1795.
- Huang Difan, Lu Shuangfang. 1999. Current situation and prospect in geochemistry of oil from coals. Earth Science Frontiers, 6(supp.): 183~194(in Chinese with English abstract).
- Huang Difan, Qin Kuangzong, Wang Tieguan, Zhao Xigu. 1995. Formation and Mechanism of Oil from Coal. Beijing: Petroleum Industry Press, 1~425(in Chinese).
- Huang Difan. 2001. The task and prospect of petroleum geochemistry in china in early 21st century. Acta Sedimentologica Sinica, 19(1): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Katz B J. 1994. An alternative view on Indo-Australian coals as a

- source of petroleum. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 34(1): 256~267.
- Li M, Bao J, Lin R, Stasiuk L D, Yuan M: 2001. Revised models for hydrocarbon generation, migration and accumulation in Jurassic coal measures of the Turpan Basin, NW China. Organic Geochemistry, 32(9): 1127~1151.
- Peters K E, Snedden J W, Sulaeman A, Sarg J E, Enrico R J: 2000. A new geochemical sequence stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar Slope, Kalimantan, Indonesia. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 84(1): 12~44.
- Scott A C, Fleet A J: 1994. Coal and coal bearing strata as oil prone source rocks? Geological Society Special Publication, No. 77, The Geological Society of London, 1~213.
- Sun Yonggè, Sheng Guoying, Peng Pingan, Fu Jiamo: 2000. Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measure: an example from Turpan basin, Northwestern China. Organic Geochemistry, 31(12): 1349~1362.
- Wang Changgui, Cheng Keming, Xu Yongchang, Zhao Changyi: 1998. Geochemistry of Jurassic coal-derived hydrocarbons of Turpan - Hami Basin. Beijing: Science Press, 1~342 (in Chinese).
- Wilkins R W T, George S C: 2002. Coal as a source rock for oil: A review. International Journal of Coal Geology, 50(1~4): 317~361.

Biomarker Characteristics of Extracts from Source Rocks in Coal Measures with Different Polarity Solvents

CHEN Jianping^{1,2}, DENG Chunping^{1,2}, WANG Huitong^{1,2}

1) Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing, 100083

2) Key Laboratory of Petroleum Geochemistry of CNPC, Beijing, 100083

Abstract

There is a great difference in the gross composition and biomarker distribution between chloroform extracts of coal and oil from coal measures, which results in a difficulty in oil-source correlation in a coal-bearing petroliferous basin. An experiment extracting 9 coal-bearing source rocks and 3 lacustrine source rocks with four different polarity solvents, hexane, benzene, dichloroformethane, chloroform, shows that, with the increase of polarity of solvents, the content of extracts increases, and the relative content of saturated hydrocarbon in the extracts decreases. The chemical composition of the hexane extracts is the most similar to that of oils from coal-measure basins in the four kinds of solvent extracts. Although there are great differences in content and chemical composition among the four extracts, the distribution pattern of normal hydrocarbons and isoprenoids have little changes. A comparison indicates that the absolute concentration of biomarkers of sterane and terpane in the hexane extracts is relatively lower than that in the chloroform extracts, and the difference of biomarker concentration between the two extracts of coal-bearing source rocks is greater than that between the two extracts of lacustrine source rocks, but the components and distribution characteristics of biomarkers in the two extracts of a source rock are essentially similar within the polarity range of ordinarily used solvents. Based on the statistics of 18 kinds of biomarker in each extracts from 10 source rocks containing different content of organic matter, the percentage exceeds 84%, whose relative error of a compound between hexane extracts and chloroform extracts (including analytical error) is less than 5%, and the percentage is less than 5%, whose relative error is greater than 10%. This result indicates that polarity of solvents controls the relative content of saturated hydrocarbon and absolute concentration of biomarkers in coal extracts, but cannot change component and distribution pattern of biomarkers in coal extracts. So, the difference in gross composition and content of saturated hydrocarbon between hexane extracts and chloroform extracts does not influence the application of biomarkers to correlating oil and source. The biomarkers in extracts obtained by chloroform as an ordinarily used solvent to extract organic-rich source rocks, such as coal and carbonaceous shale, can be applied to the oil-source correlation in coal-bearing petroliferous basins.

Key words: coal measures; source rock; polarity of solvent; extracts; biomarker

中国东北义县组蜻蜓化石新属种(昆虫纲:蜻蜓目)

张兵兰¹⁾, 任东²⁾, 周昌清¹⁾, 庞虹¹⁾

1) 中山大学有害生物控制与资源利用国家重点实验室, 昆虫学研究所, 广州, 510275

2) 首都师范大学生命科学学院, 北京, 100037

本文描述中国辽宁省北票市晚中生代义县组的化石蜻蜓1新属2新种。新属因与阿拉里佩蜻蜓科(Araripelibellulidae)的模式属非常相似而被归入该科。它与该模式属有以下区别: 径脉(RP)与前中脉(MA)在弓脉(Arc)处分离; 臀圈较宽

短, 内有Y形脉; MA与IR₂不呈锯齿状; 后翅三角室后区出现数条插脉; 翅室更小更密, 尤其在翅端与翅后缘处; 体型更大。本文首次对这个科种类的头部、腹部与部分足的具体特征进行详细描述。

胶东西北部深浅构造耦合成矿效应

杨立强^{1,2)}, 邓军^{1,2)}, 王庆飞²⁾, 周应华²⁾

1) 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京, 100083

2) 中国地质大学岩石圈、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京, 100083

根据区域成矿物理化学与地球化学资料, 利用地球物理多学科资料反演计算的现今岩石圈结构图象, 我们初步恢复了胶东西北部地区金矿成矿期的岩石圈结构形态与物理状态, 探讨了其可能的深浅构造耦合成矿效应。虽然受成矿后构造运动的叠加改造, 但现今地壳仍保留了成矿期古地壳结构的总体面貌。深度域内, 花岗岩与变质杂岩接触带的局部隆起及梯级带由陡变缓部位、居里面平缓梯度带的相对隆起地段、Moho面凹陷区及等深线梯度带与等温线近垂直相交部位有利于金矿床与Au异常的产出。成岩成矿以高温、低压和大热流强度为特征。成矿深度0.8~4.5km, 成矿期花岗质杂岩体顶界面深3km±, 壳内低速层顶界面深19.5km±。低

速层可能是壳内滑脱面, 可能表征了古高温热水或熔融岩浆房残留体的存在, 反映了成岩成矿期间的壳内部分熔融及郯庐断裂带走滑剪切的叠加效应。招掖矿带显示出明显的Moho下凹区, 说明其地壳除遭受NW-SE向碰撞挤压作用之外, 还受郯庐断裂带走滑剪切和地幔岩浆底侵作用的叠加改造。而地幔岩浆底侵可能诱发壳内部分熔融与花岗岩浆上升侵位, 有利于成矿物质由深层向浅层集中成矿。郯庐断裂带走滑剪切、地幔岩浆底侵、壳内部分熔融和高温热流体等深浅构造相互作用, 可能是控制成矿过程及其空间结构的重要因素。

中国岩浆硫化物矿床分类与小岩体成矿作用

汤中立¹⁾, 闫海卿¹⁾, 焦建刚¹⁾, 李小虎²⁾

1) 长安大学, 西安, 710054; 2) 兰州大学, 730000

中国镍(铜、钴)、铂族等许多重要金属矿产都产于岩浆硫化物矿床, 这类矿床是矿床地质工作研究的热点之一。笔者综合构造背景、侵入方式、岩体规模、矿床模式、主成矿元素等因素对中国岩浆硫化物矿床提出了新的分类: ① 古大陆内的小侵入体矿床; ② 与大陆溢流玄武岩有关的侵入体矿床; ③ 造山带内小侵入体矿床; ④ 蛇绿岩型矿床。认为小侵入体(小岩体)岩浆矿床是中国主要的矿床类型, 并在此

基础上, 从小岩体矿床的相关概念、三种地质背景、三种火山岩-岩体-矿床组合形式以及成矿的主要因素等方面详细地阐述了小岩体成矿作用。结合国内外勘查实践指出小岩体岩浆矿床仍具有很大潜力, 是中国应继续重点研究的主要矿床类型。最后本文还讨论了小岩体矿床不仅在基性-超基性岩体中广泛发育, 而且在中酸性岩体中也具有重要的经济价值和研究意义。

华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展

毛景文^{1,2)}, 谢桂青²⁾, 李晓峰²⁾, 张长青¹⁾, 梅燕雄¹⁾

1) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083

2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

华南是我国最主要的钨、锡、铋、铜、银、锑、汞、稀有、重

稀土、金和铅锌多金属成矿省, 本文初步论述了华南地区中

生代大规模成矿作用的基本特点。大规模成矿作用主要发生在170~150Ma, 140~126Ma 和110~80Ma 三个时间段, 其中第一阶段以铜铅锌和钨矿化为主, 第三阶段主要是锡金银铀矿化。尽管140~126Ma 也是一个成矿相对集中时间段, 但

主要表现为第一个阶段的继续, 同时, 也是第一个阶段向第三个阶段的过渡, 以钨锡矿化为主。这几个阶段的大规模成矿与华南、华北地块后碰撞及太平洋板块俯冲引起弧后多阶段岩石圈伸展有关。

海相铁锰结壳的材料学性质及其脱硫意义

陆现彩, 侯庆峰, 刘显东, 杨侃, 王汝成, 凌洪飞, 徐士进

内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 南京大学地球科学系, 210093

本文利用扫描电子显微镜、氮气吸附等温线、X 荧光光谱和 X 射线衍射光谱等方法, 系统研究了采自西北太平洋的板状铁锰结壳的微观结构、表面性质和化学组成等材料学性质。尽管结壳的不同纹层存在明显的差异, 但均有着很高的比表面积(157.93~414.65 m²/g), 含有丰富的粒间孔、生物结构孔和颗粒表面片状孔等成因类型的微孔—介孔结构, 其矿物组成包括水羟锰矿、钼锰矿和少量石英、长石类碎屑

矿物以及重晶石、碳氟磷灰石等成岩矿物, 并且 Ni、Co、Cu、Zn 等多种过渡元素含量高。同时, 本文还设计实验检测了铁锰结壳在脱 H₂S 中的环境性能, 初步讨论了脱硫作用机理。实验表明, 在室温和350℃条件下, 未经任何处理的铁锰结壳的硫容分别为13.1%和18.1%。材料学分析和脱硫实验均表明, 海相铁锰结壳不仅是重要的金属矿产类型, 其特征的纳米结构还有着更为广泛的环境矿物学和材料工程学意义。

30℃条件下氧化亚铁硫杆菌作用后黄铁矿的表面特征

陆建军, 陆现彩, 王汝成, 李娟, 朱长见, 高剑锋

南京大学地球科学系, 成矿作用国家重点实验室, 210093

为了深入研究氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿氧化的影响, 本文设计了二组平行实验: 一组在 H₂SO₄ 溶液中加入黄铁矿; 另一组在加入黄铁矿的 H₂SO₄ 溶液接种氧化亚铁硫杆菌。溶液的 pH 值用浓硫酸调到2.5。利用扫描电子显微镜对新鲜黄铁矿表面及硫酸溶液和含氧化亚铁硫杆菌溶液淋滤过的黄铁矿表面进行了观察。实验结果表明, 新鲜黄铁矿表面比较平滑, 硫酸溶液淋滤的黄铁矿表面也比较平滑, 未见明显的

浸蚀坑, 而在氧化亚铁硫杆菌作用后的黄铁矿表面上, 存在大量各种型式的浸蚀坑。实验36天后, 在细菌淋滤的黄铁矿表面上还发现了新型的浸蚀坑。从表面特征对比可以认为黄铁矿氧化是由氧化亚铁硫杆菌在矿物表面浸蚀引起的, 氧化亚铁硫杆菌吸附到矿物表面导致表面浸蚀, 直接氧化机制在黄铁矿氧化过程中很可能起了重要作用。二组实验溶液中铁离子浓度随时间的变化特征也证实了这个结论。

来自于九年后日本海纳霍德卡溢油污染海岸的 碳氢化合物降解细菌和石蜡

Kazuo TAZAKI¹⁾, Hiroaki WATANABE¹⁾, Siti Khodijah CHAERUN²⁾,

Koichi SHIRAKI¹⁾, Ryuji ASADA¹⁾

1) Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan; 2) Indonesia Agrogeology Development Center, Jenderal Soedirman University, Jl. Dr. Bunjamin 708, Grendeng, Purwokerto 53122, Central Java, Indonesia

近十年来, 石油类碳氢化合物, 尤其是油溢带来的污染引起了广泛的关注。油溢会影响到自然菌落及其受污染菌落点的物理和化学性质。生物降解碳氢化合物是一种主要的除去油类泄漏污染源的方法。1997年1月2日, 一艘名为纳霍德卡(Nakhodka)的俄罗斯油轮在日本海发生重油溢漏污染事故。纳霍德卡号油溢事件导致粘稠的流体污染了海岸, 影响了周围的生态环境。本文详述了碳氢化合物降解细菌(假单

胞菌种)的演变, 确定了九年后来自于纳霍德卡号油溢污染海岸的有机化合物。经过十年的生物修复, 纳霍德卡溢油变硬, XRD 分析结果中与石墨和方解石有关的0.422, 0.377, 0.250 Å 面网间距表明它形成了一种晶体状的固体石蜡壳。油壳的厌氧性一面包含了不计其数的与石盐相关的球状细菌。碳氢化合物降解细菌和油壳中固体石蜡的发现可能对九年来纳霍德卡溢油的生物修复过程起着重要的作用。