

深部铅锌热液流体作用下的原油地球化学特征

许汇源^{1,2}, 刘全有^{1,3}, 朱东亚^{1,2}, 孟庆强^{1,2}, 金之钧^{1,2,3}

(1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 102206; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206;
3. 北京大学能源研究院, 北京 100871)

摘要: 中国南方盆地深部热液流体活跃区分布广泛, 热液流体类型各有不同, 滇西北兰坪地区幔源铅锌热液成矿流体尤为显著, 形成了典型的超大型陆相沉积浅成矿床, 其中古油气藏遗迹明显, 深部铅锌热液流体活动对生烃及油藏热蚀变的影响显著。通过分析热蚀变后铅锌矿中伴生原油及固体沥青中生物标志物、烃类及杂环化合物的地球化学特征, 发现随着深部热液流体作用增强, 生物标志物(如正构烷烃、甾烷、藿烷等)相对含量逐渐降低, 未分离复杂混合物(UCM)相对含量逐渐增加, 弱偶碳数优势明显($CPI \leq 1.0$), 多环芳烃(PAHs)相对含量逐渐降低, 而链状苯基化合物(如联苯)与含S化合物(如噻吩类)相对含量逐渐增加。样品不存在明显的生物降解、蒸发分馏、硫酸盐热化学还原(TSR)及原油裂解等次生作用。兰坪地区铅锌矿中伴生原油和沥青的分子地球化学特征及其特殊的变化规律, 可能是由于沉积有机质或古油藏与富催化剂的幔源铅锌热液流体发生热液催化反应导致的。本研究揭示了深部热液流体作用和分子地球化学特征的耦合关系, 识别并提出了热液流体作用下杂环化合物形成的机制和原油热蚀变的指标。

关键词: 热蚀变; 多环芳烃; 杂环化合物; 铅锌矿; 深部流体; 地球化学; 原油次生改造; 云南兰坪

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Geochemical characteristics of crude oils under alteration of deep Pb-Zn-bearing hydrothermal fluids

XU Huiyuan^{1,2}, LIU Quanyou^{1,3}, ZHU Dongya^{1,2}, MENG Qingqiang^{1,2}, JIN Zhijun^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing 100083, China; 2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. Institute of Energy, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Active deep hydrothermal fluids of different types are widely distributed in many areas of the basins in South China. The Lanping area, northwest Yunnan Province, is one of such places where mantle-sourced Pb-Zn-bearing hydrothermal fluids are quite typical and had led to the formation of ultra-large terrestrial sedimentary epithermal deposits with residual paleo oil and gas reservoirs showing hydrocarbon generation and reservoir alteration obviously denoted by the deep Pb-Zn-bearing hydrothermal fluid activities. By analyzing the geochemical characteristics of biomarkers, hydrocarbons and heterocyclic compounds in crude oils and solid bitumen after hydrothermal alteration in Pb-Zn ore from the area, the study shows that, with increasing hydrothermal alteration, the relative abundance of biomarkers (e. g., *n*-alkanes, steranes, hopanes, etc.) gradually decrease, the relative content of UCM increases, the weak even carbon number predominance gets more obvious ($CPI \leq 1.0$), the relative content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) gradually decreases, and the relative abundance of phenyl derivatives (e. g., biphenyl) and S-containing compounds (e. g., thiophenes) progressively increase. The samples show no signs of influence of secondary effects such as biodegradation, evaporative fractionation, thermochemical sulfate reduction (TSR) and oil cracking. The change of geochemical characteristics of molecular compounds in the associated crude oils and bitumen of Pb-Zn ore samples is possibly due to the hydrothermal catalytic reaction of sedimentary organic matter or paleo-oil reservoirs with catalyst-rich mantle-sourced Pb-Zn-bearing hydrothermal fluids. This study reveals the coupling relationship between

收稿日期: 2022-05-25; 修订日期: 2022-10-12。

第一作者简介: 许汇源(1989—), 男, 博士、副研究员, 油气地球化学。E-mail: xuhuiyuan.syky@sinopec.com。

基金项目: 中国科学院A类战略性先导科技专项(XDA14010404); 国家自然科学基金项目(U20B6001, 42141021, 42102185)。

the deep hydrothermal alteration and the molecular geochemical characteristics, identifies the genetic mechanisms of heterocyclic compounds and proposes indicators for hydrothermal alteration of crude oils.

Key words: hydrothermal alteration, polycyclic aromatic hydrocarbon, heterocyclic compound, Pb-Zn ore, deep fluid, geochemistry, secondary alteration of oils, Lanping area of Yunnan Province

引用格式:许汇源,刘全有,朱东亚,等. 深部铅锌热液流体作用下的原油地球化学特征[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(1): 178-185. DOI: 10. 11743/ogg20230114.

XU Huiyuan, LIU Quanyou, ZHU Dongya, et al. Geochemical characteristics of crude oils under alteration of deep Pb-Zn-bearing hydrothermal fluids[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(1): 178-185. DOI: 10. 11743/ogg20230114.

热液改造烃类这一概念最早报道于瓜伊马斯盆地热液系统的研究,是深部流体能量(如异常高温)与物质(如过渡金属元素)共同作用下一系列复杂催化氧化还原的产物。针对深部流体作用的研究表明,岩石圈中深部流体与生物圈中有机物质相互作用产生的化合物组合称为热液烃类^[1-3]。因此,与常规原油相比,热液烃类的地球化学特征较为特殊^[1],它不仅是岩石圈与生物圈在深部能量转化的记录,也是深部流体影响有机地球化学特征的证据。过去几十年,关于深部流体对原油地球化学特征影响的研究多集中于深海大洋中脊^[4]或陆地热泉等^[5],少见于大陆裂谷沉积盆地系统。陆地深大断裂释放的地幔能量与元素物质到沉积盆地中,与有机物质发生复杂的催化氧化还原反应^[6],有机-无机相互作用对有机化合物官能团产生显著的影响,有机化合物之间相互转化伴随着能量的吸收与释放,最终形成亚稳态平衡^[7-8]。深部流体作用不仅是热作用的强化,更是沉积盆地内外有机-无机相互作用的体现。

20世纪80年代在大洋中脊热液系统中发现丰富的硫化金属沉积物^[4,6],为烃类化合物的生成提供了新的研究角度。从深海喷口^[9]、后弧盆地^[10]到陆相盆地^[11-13],深部流体作用直接或间接影响热液流体类型、水体沉积环境、有机质生物来源等^[1,14-16]。此外,深部流体作用还能影响油气的生、运、聚过程^[1,17-19],进而影响油气及矿物的地球化学特征,形成典型的化学结构,如未分离复杂混合物(UCM)、噻吩类化合物等,该系列化合物随着热液条件的改变表现出规律性变化。通过这些变化特征可以将深部流体作用与其他次生作用区分开,深部流体作用对原油理化性质的改变,可能影响深层油气的成藏过程(生、运、聚),对深层超深层油气勘探具有一定的参考价值。本文选取云南兰坪铅锌热液流体改造后的样品为研究对象,分析不同深部流体作用强度下有机质、原油及沥青中特殊分子结构的变化,揭示深部流体对分子化合物的影响过程,为鉴别深部流体作用下原油次生改造提供地球化学证据。

1 地质概况

中国深部流体活跃区分布广泛,云南省兰坪县金顶地区深大断裂发育,是近现代岩浆火山活跃区,地表温泉丰富,是深部热液流体活动的典型地区^[20]。金顶铅锌矿床位于思茅盆地的北段,其中三叠系灰岩和泥灰岩为海相-海陆过渡相沉积,中-新生界主体是陆相碎屑夹蒸发沉积^[21]。金顶矿区出露于中生界和新生界,新生代推覆构造活动形成多个逆冲推覆构造面,较老地层被推覆到较新地层之上^[22]。兰坪金顶地区幔源铅锌矿床中发育不同产状的轻质原油、重质原油、沥青等成熟有机物质^[22],其中原油和沥青(图1)具有高含量的杂环类非烃化合物,具有典型的热液烃类特征^[23-24],这可能是由于富铅锌金属热液流体氧化改造有机质或“破油藏”造成的,且同时促进了铅锌成矿过程^[22]。

2 样品与实验

2.1 样品

为了研究热液改造有机质的梯度变化特征,从北场矿区南西西-北东东向横切面上大约90 m长距离内新鲜开采的矿石样品中选取了5个典型样品。矿石样品中油与闪锌矿、方铅矿等硫化物矿物伴生,经常会嗅到汽油味。打开样品,能观察到原油从中点向四周扩散(图1),同时嗅到更浓烈的汽油味。选取的泥岩样品(A)无味且基本不含方铅矿和闪锌矿;矿石中的液态油样品(B—D)呈黑色、粘度高、刺鼻味重;固体沥青样品(E)呈黑色玻璃光泽且污手。从样品A到E样品位置逐渐靠近北东方向的逆冲断层,因此推测其受到沿断层上升至矿区的铅锌热液改造程度逐渐增加^[22],样品中方铅矿和闪锌矿的含量逐渐增加,有机硫含量也逐渐增加($TOS=0.61\% \sim 3.45\%$),这可能指示硫的



图1 云南兰坪铅锌热液改造原油(a)及固体沥青(b)样品照片

Fig. 1 Oil (a) and solid bitumen (b) samples altered by Pb-Zn-bearing hydrothermal fluids, Lanping area, Yunnan Province

热液还原程度增加^[25]。根据文献中金顶铅锌矿的生成次序^[25-28], 铅锌热液流体入侵晚于沉积有机质的初次生烃, 整体热液成矿时, 有机质受到改造。

2.2 前处理

选取 15 ~ 50 g 的岩石及固体沥青样品, 使用铬钢环磨破碎机研磨至少 3 min, 使用二氯甲烷(DCM)和甲醇(MeOH)消除污染, 以确保没有有机污染物。使用索氏抽提法[二氯甲烷/甲醇(9:1 v/v, v/v 为体积比)共沸溶剂混合物]对粉末样品进行抽提。使用浓盐酸(HCl)洗涤活化铜条去除抽提物中存在的元素硫。

取 2 mL 的原油或抽提有机质(EOM), 使用二段式的硅胶柱液相色谱法对 EOM 进行族组分分离。用正己烷/二氯甲烷(4:1 v/v)从 EOM 中淋洗并收集总烃(THC)。用正己烷从 THC 中淋洗并收集饱和烃组分, 然后用正己烷/二氯甲烷(1:2 v/v)淋洗并收集芳烃组分。试验过程中, 使用紫外线灯监测以确保没有发生饱和烃和芳烃的混合。

2.3 气相色谱-质谱分析(GC-MS)

饱和烃和芳烃组分的气相色谱-质谱(GC-MS)分析是在安捷伦 Agilent GC(6890N)-MS(5973)上进行检测, 该质谱选择检测器安装 J&W HP-5MS 熔融石英柱(长度 30 m, 内径 0.25 mm, 厚度 0.25 μ m)。进样口温度为 280 $^{\circ}$ C(保持 0.4 min)。1 μ L 样品以无分流模式进样, GC 柱温箱的温度首先以 80 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 之后以 4 $^{\circ}$ C/min 升温至 290 $^{\circ}$ C, 然后保持 40 min。使用氦气(99.999%)作为载气, 恒定流速为 1.0 mL/min。质谱仪的离子源为 EI 模式(70 eV)。MS 数据采用全扫描模式。化合物的相对含量通过峰面积确定(使用质谱图进行化合物定性)。外标样品用以对比保留时间和鉴定化合物。

3 结果与讨论

3.1 热液流体改造分子地化特征

兰坪中-新生代沉积盆地是中国最大的铅锌矿床, 是世界上形成时代最新且唯一的超大型陆相沉积铅锌矿床, 巨量铅锌矿石集中产于金顶穹窿内, 矿石中不同类型有机物质异常丰富^[22,29-30]。有机物质在金属成矿中发挥重要作用, 古油气藏遗迹明显, 这可能是金顶古油气藏在铅锌成矿过程中遭受热液流体改造不同阶段的产物。

正构烷烃的分布特征指示不同的生物来源(例如细菌、藻类、大型水生植物和陆生高等植物)。兰坪铅锌矿伴生原油及沥青中正构烷烃改造特征明显(图2), 色谱图峰型无规律, UCM 鼓包显著^[31], 正构烷烃相对含量从沉积物-原油-沥青逐渐减少, 具有明显的偶碳数优势, 碳优势指数(CPI)低至 0.85。根据类

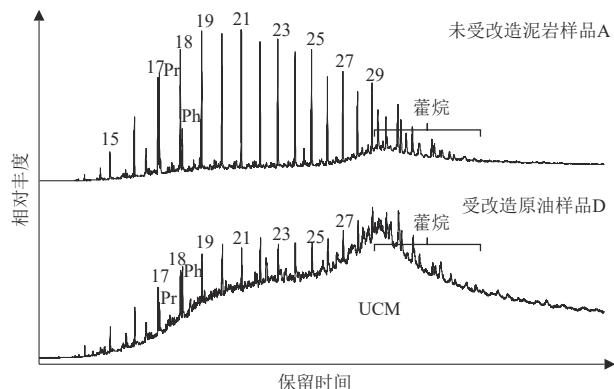


图2 未受改造样品与受热液改造样品饱和烃总离子流图
(据文献[31]修改)

Fig. 2 TIC of saturated hydrocarbons for samples unaltered and altered by hydrothermal fluids (modified after reference [31])
(UCM. 未分离复杂混合物; Pr. 姥鲛烷; Ph. 植烷; 15—29. 正构烷烃碳数。)

异戊二烯(姥鲛烷、植烷)与正构烷烃的比值($Ph/nC_{18}=0.41 \sim 0.62$; $Pr/nC_{17}=0.55 \sim 1.28$)可以得出,样品有机质类型包括Ⅱ型到Ⅲ型,但没有表现出符合成熟度或生物降解的规律性变化,这说明类异戊二烯参数受到一定程度的影响。正构烷烃的分布特征指示原油可能受到较强烈的热蚀变作用。

C_{27-29} 规则甾烷的相对含量可反映真核有机质(藻类、微生物或陆源植物)输入的类型与相对贡献。 C_{27} 规则甾烷多来源于浮游植物/藻类,而 C_{29} 规则甾烷多与陆生植物相关联。其他微藻类(例如褐/绿藻含有24-乙基胆甾烷)对 C_{29} 规则甾烷也有贡献。在 m/z 217质量色谱图上的,规则甾烷相对含量极低或缺失,这可能是热蚀变的结果,其生源指示意义受到干扰,样品在 C_{27-29} 规则甾烷三元图中分布无规律。在 m/z 191质量色谱图上可检测到具有不同相对含量的藿烷(原核细菌来源), $C_{29} \alpha\beta$ 与 $C_{30} \alpha\beta$ 藿烷是色谱图中最显著的化合物。伽马蜡烷指数(伽马蜡烷/ $C_{30} \alpha\beta$ 藿烷)范围为0.2~1.5,类异戊二烯参数(Pr/Ph)范围是0.54~2.50,参数变化剧烈,该剧烈变化不能指示水体氧化还原程度及水体分层的状态,但能反映样品受到热液改造的程度。 T_s 和 T_m 的相对含量变化指示样品的成熟度从样品A到样品E逐渐增加[$T_s/(T_s+T_m)=0.03 \sim 0.65$],这与受到热蚀变作用的强度成正相关。这说明生源与环境相关的分子地球化学参数可能受到大范围的改造。此外,样品中均未检测出25-降藿烷等与生物降解直接相关的化合物这说明样品受到的次生改造作用主要是深部热液流体作用产生的热蚀变而非生物降解。

芳香烃是由各类生物前驱物转化产生的,温度、压力和矿物基质在成岩作用过程中会影响芳香烃的分布特征^[9,32],因此芳香烃可用以反映沉积有机质来源和沉积环境变化的信息。在研究的样品中,总离子流图显示芳香烃化合物相对含量随热液作用轻强度增加而变化(图3),UCM鼓包逐渐增加^[31]。多环芳烃(PAHs)相对含量有增有减。在 m/z 252质量色谱图中,苯并[e]芘(BePy)相对含量随着热液作用的增强逐渐增加,沥青样品E中苯并[e]芘(BePy)的相对含量较高,苯并[b,j,k]荧蒽(BFla)只有痕量。不同类型化合物相对含量逐渐增加(如BePy)或逐渐下降(如三亚苯/蒎Tpn/Chy),这反映出不同化合物之间可能在热液作用下发生改造或转化^[31]。此外,通过检测 m/z 204+228+234质量色谱图发现,热液作用的典型化合物^[33-35]苯基萘、苯并萘并噻吩、三亚苯(含蒎)相对含量的变化是相反的。从样品A到样品E,苯并萘并噻吩相对含量先增加后减少,苯基萘、三亚苯(含蒎Tpn/Chy)相对含量逐渐下降,

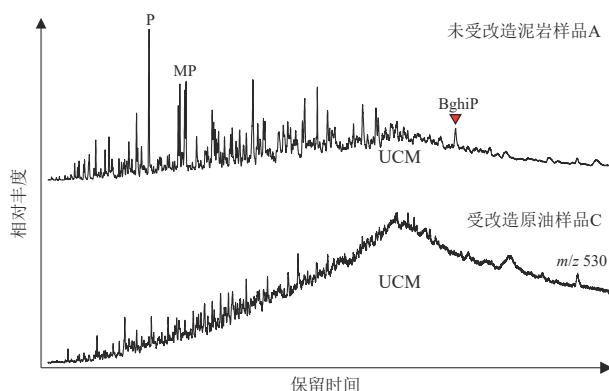


图3 未受改造样品与受热液改造样品芳烃总离子流图

(据文献[31]修改)

Fig. 3 TIC of aromatic hydrocarbons for samples unaltered and altered by hydrothermal fluids (modified after reference [31])

(P. 菲; MP. 甲基菲; BghiP. 苯并[*g,h,i*]花; UCM. 未分离复杂混合物。)

这种变化可能主要受到成熟度或者热液作用强度的影响,不同化合物之间发生相互转化。在 m/z 306+318与 m/z 306+336质量色谱图中,检测出四联苯以及与其相关的杂环呋喃类和噻吩类化合物。呋喃类化合物(m/z 318)是结合1个O原子,再发生一次脱氢环化还原作用(m/z 306+14-2 = 318)。而噻吩类化合物(m/z 336)是结合1个S原子(m/z 306+30 = 336)。质量色谱图表明,两类杂环化合物的相对含量都是逐渐增加,这指示随着热液作用增强,化合物发生相互转化,在铅锌矿物表面催化作用的影响下,杂原子NSO被引入化合物之中。

噻吩类、呋喃类化合物和四联苯的二元相关图显示(图4a,b),随着热液作用的增强,杂环化合物的相对含量逐渐增加,指示四联苯与O或S原子的结合是存在且同时发生的。热液作用促进链状化合物以及杂环化合物的形成。芳香烃组分中这几类化合物在正常原油或沥青中不常检测到。单一热成熟作用只能促进原油或沥青中化合物的聚合与浓缩,多环芳烃化合物的相对含量应只增不减,其烷基同系物应减少,但 Σ 甲基菲/菲($\Sigma MP_s/P$)比值不降反升,这说明兰坪地区热液作用区别于单一的热成熟作用,也解释了杂环化合物的成因。

根据图4c,d所示,未遭受热液改造的样品A中杂环化合物与链状化合物相对含量极低,随着热液改造作用的开始,样品B中的杂环化合物与链状化合物相对含量突然增加,此时,链状化合物的相对含量最高,随着热液作用进一步加强,环境中的杂原子通过表面催化反应形成极性更高的化合物,随着杂环化合物相对含量持续增加,链状化合物的相对含量开始下降,这说明样品中产生链状化合物的母化合物不足(图5)。杂环化合物的增加促进了NSO化合物的沉淀,即固体

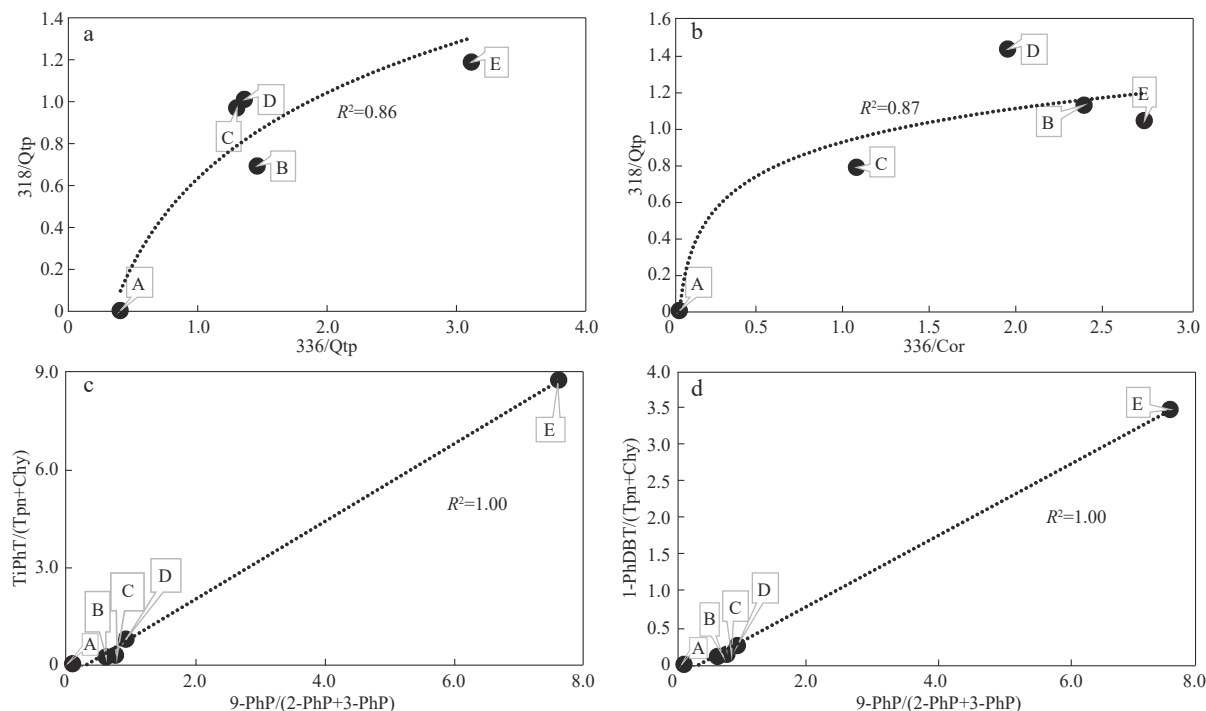


图4 噻吩类、呋喃类化合物和四联苯及晕苯(a,b)及杂环化合物与热液中间产物的二元相关图(c,d)

Fig. 4 Binary correlation diagrams between thiophenes, furans and quaterphenyl and corene (a, b), and that between heterocyclic compounds and hydrothermal intermediates (c, d)

(318. 10 四苯基呋喃(去氢环化); 336. 1S 四苯基噻吩; Qtp. 四联苯; Cor. 晕苯; PhP. 苯基菲; TiPhT. 三苯基[1,12-bcd]噻吩; Tpn. 三苯基; Chy. 蒽; PhDBT. 苯基二苯并噻吩; A—E. 样品编号。)

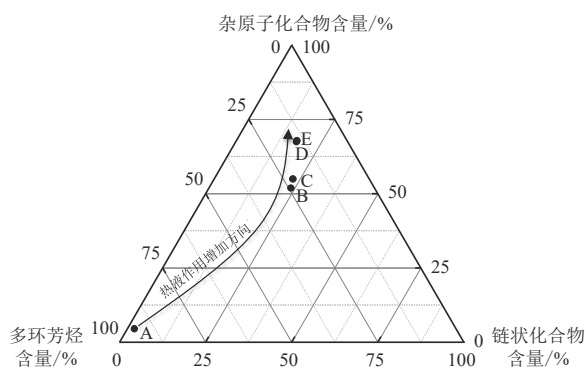


图5 兰坪地区热液作用强度识别图版

Fig. 5 Chart board for recognition of hydrothermal alteration intensity in the Lanping area

(A—E. 样品编号。)

沥青样品E析出^[32]。

在兰坪地区铅锌矿样品中,含 S_1 化合物与含 S_2 化合物之间也具有良好的相关性(图6, $R^2 \leq 0.94$)。苯并萘并噻吩与苯并[1,2-b:3,4-b']双[1]苯并噻吩随着热液作用增强,其相对含量逐渐增加,指示其S原子的引入是同步的,验证了之前提出的含S化合物的形成机制。随着深部地质作用的增强,成熟度参数 $Ts/(Ts+Tm)$ 比值增加(0.03~0.65),总有机硫(还原S)的

含量增加($TOS=0.61\% \sim 3.45\%$)。随着逐渐接近取样区的逆冲断层,杂环化合物与UCM相对含量增加,说明该区有机质或原油遭受了更强的热液活动影响。在无机介质的参与下,不同程度热液作用下各类化合物发生相互转化,原油或有机质中有机化合物处于亚稳态平衡,而非单一的热力学平衡,地层中丰富的铅锌矿物催化元素起到至关重要的作用^[31]。

3.2 含S杂环化合物

金属热液作用下有机化合物的改造机理报道较少,值得注意的是前人的研究均提到了热液作用下多环芳烃的开环作用^[13,33,36-37],即苯环被氧化形成苯基,含S化合物相对含量逐渐增加。然而,含S化合物的形成机制尚未得到很好的解释,成岩早期的富S沉积环境、富S干酪根的形成、成熟度效应以及BSR(细菌硫酸盐还原作用)、TSR(硫酸盐热化学还原作用)作用都是潜在的影响因素^[37-39]。铅锌矿物对有机化合物的表面催化作用尤其是对C—C及C—H键的断裂作用已得到证实^[40]。在热催化条件下,不同有机化合物的相对含量随着热催化条件的变化而变化,不同化合物之间处于亚稳态平衡。热液催化作用下多环芳烃C—C键发生断裂,形成了相对不稳定的链状化合物结构^[33],与杂原子

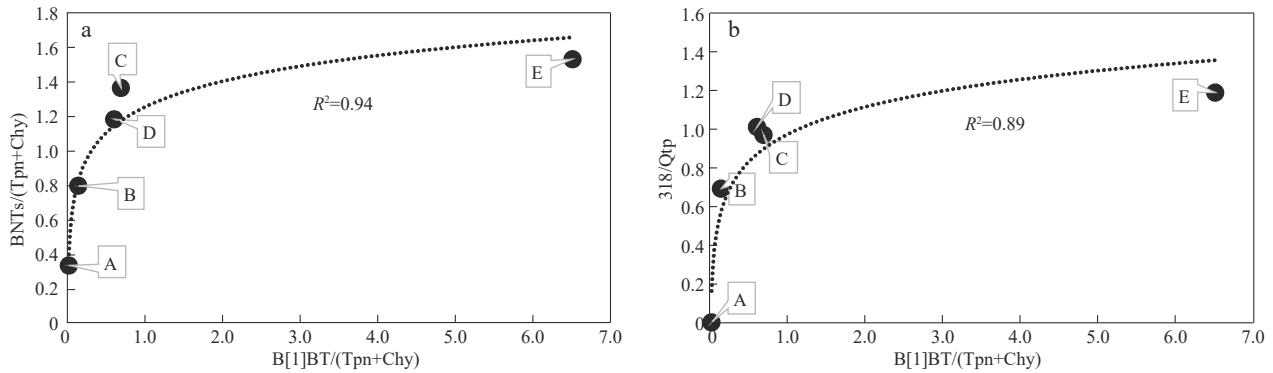


图6 典型含S化合物(a)及其与含O化合物(b)的二元相关图

Fig. 6 Correlation diagrams between sulfocompounds (a) as well as between sulfocompounds and oxy-compounds (b)

(BNT. 苯并萘并噻吩; Tpn. 三亚苯; Chy. 蒎; B[1]BT. 苯并[1,2-b:3,4-b']双[1]苯并噻吩; 318. 10 四苯基呋喃(去氢环化); Qtp. 四联苯; A—E. 样品编号。)

结合生成杂环化合物(NSO),如噻吩、羧酸、醛、醇、酮等。有机-无机相互作用在原理上是物质和能量参与下的复杂氧化还原反应,云南兰坪金顶铅锌矿中有机化合物与闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白铁矿等矿物充分接触,在热和催化剂共同作用下,有机化合物随着热液作用的增强发生复杂的氧化还原反应,亚稳态平衡随着热液条件的改变而改变,对应有机化合物的相对含量也发生改变(图5)。热液有机-无机相互作用促进产生较高含量的中间产物链状化合物,链状化合物与S元素的结合促进了含S固体沥青的析出^[41-42],族组分发生变化^[19],进而可能影响原油在地下的赋存状态。

3.3 热液流体对烃类的影响

墨西哥西部的西塔拉裂谷热液区^[1,4,43-44]、日本九州若神子海底火山喷口^[9]、大西洋中脊北纬36°彩虹热液喷口^[4]等区域中沉积有机质UCM、多环芳烃、杂环化合物及相关硫化矿物如铁、锑、汞、砷等的含量较高。通过深部流体中过渡金属的催化作用可以提高长链及液态烃类裂解的反应速率,有效降低C₂₊烃类组分裂解的半衰期。水的参与提供充足的质子,弥补长链烃类裂解还原时所需大量的氢原子^[45],相同条件下的加氢过程可有效增加UCM、生物标志物、沥青以及石油的产率^[31]。相比之下,兰坪铅锌矿区生于陆相盆地,拥有不同的沉积环境、不同的热液流体类型,却具有相似的地化特征,不同成熟阶段的产物共存,该现象指示烃类遭受过热液改造,改造过程包括去氢氧化(如芳构化),与氢还原(如环化),这种氧化-还原反应的平衡是动态的,生物标志物分布与含量的变化记录了热液改造的过程与强度(表1)。

在母质生烃过程中,较复杂的有机化合物需要更苛刻的条件才能发生分熔。深部流体作用过程所携带的无机催化元素能有效介导并降低各类化学键的活化

表1 受强烈热液改造和未受改造样品的地球化学特征对比

Table 1 Geochemical characteristics of hydrothermally-altered samples vs. non-altered samples

地球化学特征	热液作用	无热液作用
饱和烃、芳烃	增加	不受影响
CPI	≤ 1.0	> 1.0
高分子量生物标志物	下降	不受影响
UCM	增加	不适用
UCM与主峰碳保留时间	一致	不适用
类异戊二烯	变化	不受影响
烷基化程度	不受影响或下降	不适用
多环芳烃	下降	不受影响
含S、O化合物	增加	不受影响
链状化合物	增加	不受影响
热力学平衡	可能不符合	符合

能,延长还原过程的持续时间,促进加氢过程^[46-51],加速有机化合物的转化、改造与重构,干酪根、水、石油、CO₂等物质之间的亚稳态平衡被延迟,从一定程度上扩大“生油窗”口,并促进高氧化程度有机碳生成更多的烃类产物^[43]。因此,深部流体作用下的生、排烃过程对于石油天然气行业具有一定的参考价值。为进一步理解热液流体改造深层原油的过程,应增加热液系统中有机化合物的催化转化过程研究,并加强深层热液有机-无机催化作用机理的研究。

4 结论

选取中国滇西北兰坪地区金顶热液铅锌矿中伴生的原油及沥青为研究对象,通过有机地球化学方法,分析样品中生物标志物、烃类及杂环化合物的分布特征与变化规律,揭示其与热液作用的相互耦合关系。结果显示生物标志物相对含量明显降低,随着热液作用增强,正构烷烃出现偶碳数优势(CPI ≤ 1),多环芳烃(PAHs)相对含量降低,而苯基衍生物与杂环化合物相

对含量增加,分子指标(如 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 和 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$)受到不同程度的影响。根据分子地球化学特征的变化规律,研究识别出铅锌热液流体与有机质作用的过程,提出了相关的鉴别图表。

参 考 文 献

- [1] SIMONEIT B R T. Hydrothermal petroleum[M]//Wilkes H. Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate. Cham: Springer, 2018: 1-35.
- [2] MCCOLLOM T M, SEEWALD J S, GERMAN C R. Investigation of extractable organic compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 156: 122-144.
- [3] HAWKES J A, HANSEN C T, GOLDHAMMER T, et al. Molecular alteration of marine dissolved organic matter under experimental hydrothermal conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 175: 68-85.
- [4] SIMONEIT B R T, LEIN A Y, PERESYPKIN V I, et al. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68 (10): 2275-2294.
- [5] CLIFTON C G, WALTERS C C, SIMONEIT B R T. Hydrothermal petroleum from Yellowstone National Park, Wyoming, U. S. A. [J]. *Applied Geochemistry*, 1990, 5(1/2): 169-191.
- [6] SANDER S G, KOSCHINSKY A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(3): 145-150.
- [7] SEEWALD J S. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions[J]. *Nature*, 1994, 370(6487): 285-287.
- [8] MCCOLLOM T M, SEEWALD J S, SIMONEIT B R T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(3): 455-468.
- [9] YAMANAKA T, ISHIBASHI J, HASHIMOTO J. Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(11): 1117-1132.
- [10] VENKATESAN M I, RUTH E, RAO P S, et al. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(6): 845-861.
- [11] ZÁRATE-DEL VALLE P F, SIMONEIT B R T. Hydrothermal bitumen generated from sedimentary organic matter of rift lakes-Lake Chapala, Citala Rift, western Mexico [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(12): 2343-2350.
- [12] SIMONEIT B R, ABOUL-KASSIM T A, TIERCELIN J J. Hydrothermal petroleum from lacustrine sedimentary organic matter in the East African Rift[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(3): 355-368.
- [13] SUN Yuzhuang, PÜTTMANN W. Oxidation of organic matter in the transition zone of the Zechstein Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(4): 817-829.
- [14] WANG Guangli, CHANG Xiangchun, WANG T G, et al. Pregnanes as molecular indicators for depositional environments of sediments and petroleum source rocks[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 110-120.
- [15] SIMONEIT B R T. Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems[M]//Engel M H, Macko S A. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Boston: Springer, 1993: 397-418.
- [16] MARTIN W, BAROSS J, KELLEY D, et al. Hydrothermal vents and the origin of life[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6 (11): 805-814.
- [17] ZHU Dongya, LIU Quanyou, MENG Qingqiang, et al. Enhanced effects of large-scale CO_2 transportation on oil accumulation in oil-gas-bearing basins—Implications from supercritical CO_2 extraction of source rocks and a typical case study[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 92: 493-504.
- [18] ZHU Dongya, LIU Quanyou, JIN Zhijun, et al. Effects of deep fluids on hydrocarbon generation and accumulation in Chinese petroliferous basins[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2017, 91(1): 301-319.
- [19] LIU Quanyou, ZHU Dongya, JIN Zhijun, et al. Effects of deep CO_2 on petroleum and thermal alteration: The case of the Huangqiao oil and gas field[J]. *Chemical Geology*, 2017, 469: 214-229.
- [20] 朱东亚, 孟庆强, 解启来, 等. 云南腾冲热液发育模式及其对塔里木盆地热液溶蚀改造的启示[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 327-334.
- ZHU Dongya, MENG Qingqiang, XIE Qilai, et al. Development pattern of hydrothermal fluids in Tengchong, Yunnan Province and its implications for hydrothermal dissolution in the Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 327-334.
- [21] 张治波, 朱志军, 王文锋, 等. 滇西北坪盆地中—新生代蒸发岩元素地球化学特征及其形成环境[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2019, 49(2): 356-379.
- ZHANG Zhibo, ZHU Zhijun, WANG Wenfeng, et al. Geochemical characteristics and formation environment of Mesozoic and Cenozoic evaporative rocks in Lanping Basin, western Yunnan[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2019, 49(2): 356-379.
- [22] 薛春纪, 高永宝, Chi Guoxiang, 等. 滇西北兰坪金顶可能的古油气藏及对铅锌大规模成矿的作用[J]. *地球科学与环境学报*, 2009, 31(3): 221-229.
- XUE Chunji, GAO Yongbao, CHI Guoxiang, et al. Possible former oil-gas reservoir in the giant Jinding Pb-Zn deposit, Lanping, NW-Yunnan: The role in the ore accumulation [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2009, 31(3): 221-229.
- [23] WILLIFORD K H, GRICE K, LOGAN G A, et al. The molecular and isotopic effects of hydrothermal alteration of organic matter in the Paleoproterozoic McArthur River Pb/Zn/Ag ore deposit [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 301(1/2): 382-392.
- [24] CHEN Junhong, WALTER M R, LOGAN G A, et al. The Paleoproterozoic McArthur River (HYC) Pb/Zn/Ag deposit of northern Australia: Organic geochemistry and ore genesis [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(3/4): 467-479.
- [25] XUE Chunji, ZENG Rong, LIU Shuwen, et al. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 31(1/4): 337-359.
- [26] DENG Jun, WANG Changming, BAGAS L, et al. Insights into ore genesis of the Jinding Zn-Pb deposit, Yunnan Province, China: Evidence from Zn and in-situ S isotopes[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 90: 943-957.
- [27] TANG Yongyong, BI Xianwu, YIN Runsheng, et al. Concentrations and isotopic variability of mercury in sulfide

- minerals from the Jinding Zn-Pb deposit, southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 90: 958-969.
- [28] WANG Changming, YANG Lifei, BAGAS L, et al. Mineralization processes at the giant Jinding Zn-Pb deposit, Lanping Basin, Sanjiang Tethys Orogen: Evidence from in situ trace element analysis of pyrite and marcasite [J]. *Geological Journal*, 2018, 53(4): 1279-1294.
- [29] 高永宝, 薛春纪, 曾荣. 滇西北兰坪金顶铅锌矿床有机物质地球化学[J]. *地球化学*, 2008, 37(3): 223-232.
- GAO Yongbao, XUE Chunji, ZENG Rong. Geochemistry of organic matters in the Jinding zinc-lead deposit, Lanping Basin, northwest Yunnan Province[J]. *Geochimica*, 2008, 37(3): 223-232.
- [30] 薛春纪, 高永宝, 曾荣, 等. 滇西北兰坪盆地金顶超大型矿床有机岩相学和地球化学[J]. *岩石学报*, 2007, 23(11): 2889-2900.
- XUE Chunji, GAO Yongbao, ZENG Rong, et al. Organic petrography and geochemistry of the giant Jinding deposit, Lanping Basin, northwestern Yunnan, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(11): 2889-2900.
- [31] XU Huiyuan, LIU Quanyou, ZHU Dongya, et al. Hydrothermal catalytic conversion and metastable equilibrium of organic compounds in the Jinding Zn/Pb ore deposit [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 307: 133-150.
- [32] WALTERS C C, QIAN Kuangnan, WU Chunping, et al. Proto-solid bitumen in petroleum altered by thermochemical sulfate reduction[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(9): 999-1006.
- [33] PÜTTMANN W, MERZ C, SPECZIK S. The secondary oxidation of organic material and its influence on Kupferschiefer mineralization of southwest Poland[J]. *Applied Geochemistry*, 1989, 4(2): 151-161.
- [34] MARYNOWSKI L, ROSPONDEK M J, MEYER Zu Reckendorf R, et al. Phenyl dibenzofurans and phenyl dibenzothiophenes in marine sedimentary rocks and hydrothermal petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(7): 701-714.
- [35] GRAFKA O, MARYNOWSKI L, SIMONEIT B R T. Phenyl derivatives of polycyclic aromatic compounds as indicators of hydrothermal activity in the Silurian black siliceous shales of the Bardzkie mountains, Poland [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 139: 142-151.
- [36] PÜTTMANN W, GOßEL W. The Permian Kupferschiefer of southwest Poland: A geochemical trap for migrating, metal-bearing solutions[J]. *Applied Geochemistry*, 1990, 5(1/2): 227-235.
- [37] WALTERS C C, WANG F C, QIAN Kuangnan, et al. Petroleum alteration by thermochemical sulfate reduction—A comprehensive molecular study of aromatic hydrocarbons and polar compounds [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 153: 37-71.
- [38] ZHANG TONGWEI, ELLIS G S, WANG Kangshi, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(6): 897-910.
- [39] WANG GUANGLI, LI NINGXI, GAO Bo, et al. Thermochemical sulfate reduction in fossil Ordovician deposits of the Majiang area: Evidence from a molecular-marker investigation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(28): 3588-3594.
- [40] SHIPP J A, GOULD I R, SHOCK E L, et al. Sphalerite is a geochemical catalyst for carbon-hydrogen bond activation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(32): 11642-11645.
- [41] ASIF M, ALEXANDER R, FAZEELAT T, et al. Geosynthesis of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(8): 895-901.
- [42] ASIF M, ALEXANDER R, FAZEELAT T, et al. Sedimentary processes for the geosynthesis of heterocyclic aromatic hydrocarbons and fluorenes by surface reactions [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(5): 522-530.
- [43] 刘全有, 朱东亚, 孟庆强, 等. 深部流体及有机-无机相互作用下油气形成的基本内涵[J]. *中国科学: 地球科学*, 2019, 49(3): 499-520.
- LIU Quanyou, ZHU Dongya, MENG Qingqiang, et al. The scientific connotation of oil and gas formations under deep fluids and organic-inorganic interaction [J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2019, 49(3): 499-520.
- [44] VENTURA G T, SIMONEIT B R T, NELSON R K, et al. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 45: 48-65.
- [45] 刘佳宜, 刘全有, 朱东亚, 等. 深部流体对有机质生烃演化过程的影响[J]. *天然气地球科学*, 2019, 30(4): 478-492.
- LIU Jiayi, LIU Quanyou, ZHU Dongya, et al. Influences of the deep fluid on organic matter during the hydrocarbon generation and evolution process [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2019, 30(4): 478-492.
- [46] 金之钧, 杨雷, 曾溅辉, 等. 东营凹陷深部流体活动及其生烃效应初探[J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(2): 42-44.
- JIN Zhijun, YANG Lei, ZENG Jianhui, et al. Deep fluid activities and their effects on generation of hydrocarbon in Dongying Depression [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(2): 42-44.
- [47] 阎丽妮, 杨映涛, 蔡李梅, 等. 储层流体特征在天然气运移中的示踪意义探讨[J]. *石油地质与工程*, 2021, 35(2): 35-39.
- YAN Lini, YANG Yingtao, CAI Limei, et al. Tracer significance of reservoir fluid characteristics in natural gas migration [J]. *Petroleum Geology & Engineering*, 2021, 35(2): 35-39.
- [48] 李平平, 王淳, 邹华耀, 等. 团簇同位素在白云岩化流体恢复中的应用与局限性[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(3): 738-746.
- LI Pingping, WANG Chun, ZOU Huayao, et al. Application of clumped isotopes to restoration of dolomitizing fluids and its limitations [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(3): 738-746.
- [49] 袁静, 周涛, 乔俊, 等. 深层砂砾岩中的深部热流体作用及其地质意义——以渤海湾盆地东营凹陷民丰—盐家地区古近系沙河街组四段为例[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(4): 929-942.
- YUAN Jing, ZHOU Tao, QIAO Jun, et al. Deep hydrothermalism of deep coarse-grained siliciclastic rocks and its geological significance: A case study of the 4th member of the Paleogene Shahejie Formation in Minfeng-Yanjia area, Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(4): 929-942.
- [50] 白龙辉, 柳波, 迟亚奥, 等. 二维核磁共振技术表征页岩所含流体特征的应用[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(6): 1389-1400.
- BAI Longhui, LIU Bo, CHI Yaao, et al. 2D NMR studies of fluids in organic-rich shale from the Qingshankou Formation, Songliao Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(6): 1389-1400.
- [51] 徐田武, 张成富, 金爱民, 等. 东濮凹陷北部流体作用与油气运聚[J]. *断块油气田*, 2022, 29(2): 152-156.
- XU Tianwu, ZHANG Chengfu, JIN Aimin, et al. Fluid action and hydrocarbon migration and accumulation in the northern part of Dongpu Sag [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2022, 29(2): 152-156.