

文章编号: 1000-0550(2002)03-0499-06

# 高压对天然沥青结构组成演变的影响<sup>①</sup>

高志农 胡华中

(武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

**摘要** 实验室模拟研究表明, 高压(800~1 000 atm)在适中温度(300~500 ℃)下可加速碳酸盐岩中天然沥青的结构演化, 使其结构排列形式更加紧密规整, 从而导致沥青反射率( $R_b$ )值大幅提高,  $R_b$  值及结构参数(碳原子面网间距  $d_{002}$ 、结晶核大小、芳环层数  $N_c$ 、芳香度  $f_a$  等)明显超出了其所经历的真实热演化程度。然而其化学组成与分布, 特别是生物标志化合物则保持着与真实热力作用相当的演化特征。这种特殊的地球化学性质, 不同于热演化沥青等任何已报道成因类型的沥青, 是所谓“热压演化沥青”所特有的, 因而也是该类沥青的辨别标志。

**关键词** 热压演化沥青 模拟实验 结构组成 高压

**第一作者简介** 高志农 男 1961 年出生 博士 副教授 有机地球化学 天然高分子化学

**中图分类号** P593 TE122.1 **文献标识码** A

## 1 引言

天然沥青在含油气盆地特别是其碳酸盐岩地层中产出普遍, 蕴藏着丰富的地质信息。其反射率( $R_b$ )数值由于直接决定于本身结构的规整程度而与热演化密切相连, 是标定碳酸盐有机质热演化程度的重要参数<sup>[1-4]</sup>, 作为石油与天然气的伴生产物, 天然沥青是寻找油气藏的标志<sup>[1, 2]</sup>; 运移沥青还是油气生成与运移的标志, 并可用之计算油气生成与运移的地质时间<sup>[5]</sup>。无论把  $R_b$  用作演化指标, 还是用之推测油气生成及运移的地质时间, 都是基于有机质成熟度、温度及地质时间三者之间的定量关系来实现的。然而, 越来越多的研究显示,  $R_b$  值不仅受控于温度和时间, 还会受到沥青成因类型的影响<sup>[6]</sup>。目前, 对生油岩中原沥青的成因尚有不同的认识<sup>[7]</sup>。我们也曾在广西十万大山盆地三叠统碳酸盐岩地层中发现了一种特殊的原生-同层非均质结晶沥青, 其结构紧密规整,  $R_b$  值甚高, 但其化学组成(包括生物标志化合物)却呈现出低得多的热演化特征<sup>[8]</sup>, 无法将其划归入任何已报导的沥青成因类型。在排除了不同原油来源、异常热源与构造运动、常规的后期替变等因素后, 推测其为地下高压和适中地温共同作用的结果<sup>[8]</sup>。

尽管尚未见到地层高压对天然沥青形成和演变影响的文献报导, 但煤、泥碳等样品的室内外研究明确揭示, 压力确实也是控制盆地地层中有机质化学动力学行为的一个重要因素<sup>[9-11]</sup>。对自然界实例的观察和分析, 应该是研究压力效应的最好途径, 但其实例很难

寻找与确认, 影响难以识别, 因而有必要开展实验室模拟研究。

## 2 实验与测试

### 2.1 天然沥青样品

模拟样品为广西十万大山盆地下三叠统碳酸盐岩中低成熟的原生-同层热演化均质沥青(其  $R_b$  值及生物标志物等一致反映出低成熟度), 其基本结构组成特征见表 1~3。富含沥青的大块岩样被分成七等份制成直径为 8 mm(与高压釜腔对应), 高 10 mm 的圆柱体作模拟实验用。从表面观察, 各圆柱体样品中沥青大约占体积的 40%。

### 2.2 模拟实验

柱体样品在蒸馏水中浸泡一昼夜后, 按设定的温度、压力(表 1)分别进行常压或加压增温平行模拟实验。常压实验样品在氮气环境下封入 10cm×15mm 的石英管内(管两端拉成毛细管以便其内部保持 1 atm), 然后放入马弗炉中加热, 96 小时后取出自然冷却。高压模拟实验是在活塞圆筒高压釜内进行的。该机械高压釜利用高压泵产生和传输高压液体, 最高可同时达到 1 200 atm、700 ℃。腔内温度由调节外电加热圈电压控制, 并在高压实验前对测试点温度进行描点作曲线校正, 腔内压力由校正的弹簧管压力表直接读出活塞压力后换算而成。因变形和摩擦引起的压力损失及压力引起的温度误差忽视不计。柱体样品放入釜体后加入少许蒸馏水至样品淹没, 然后密封将空气除净, 升温加压至设定的模拟条件。实验采用“逐渐加

① 湖北省自然科学基金(2000J023)和国家九五科技攻关项目(96-111-03-04 和 96-110-02-04-01)共同资助

压法”先加压至所需压力,再加热至所需温度,96小时后停止加热;“淬火”至室温,最后卸压。

### 2.3 样品测试

从各实验岩样中剥离沥青,并用稀盐酸清洗样品,再用蒸馏水洗至中性,晾干作分析测试。

(1) X射线衍射分析:日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪, X 光管铜靶和镍滤波片, CuK $\alpha$  的波长  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ , 检测工作电压 50 kV, X 光管电流 80 mA, 时间常数 2 s, 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ , 衍射角  $2\theta$  由  $3^\circ$  至  $72^\circ$ ;

(2) 热解—气相色谱/质谱联机:美国 CDS 122 瞬间热解器与美国菲里根 4510 型四极气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用。热解温度为  $600^\circ\text{C}$ , 升温速率  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ , 热解持续时间 6 min, 用冷阱收集热解产物再送入毛细管色谱。色谱柱为 SE-54 ( $50 \text{ m} \times 0.24 \text{ mm}$ ), 柱温为  $30 \sim 300^\circ\text{C}$ , 升温速率  $6 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ , 分流比 34:1, N $_2$  载气。质谱扫描范围为  $42 \sim 500$ , 离子源温度  $250^\circ\text{C}$ , 扫描速度 1 秒, 倍增器电压 1 350 V;

(3) 固体  $^{13}\text{C}$ —核磁共振波谱分析:瑞士 Bruker MSL-300 核磁共振仪, 采用交叉极化 (CP) 与魔角自旋 (MAS) 技术测定。碳 13 的工作频率为 75.46 MHz, 取氨基乙酸的羧基  $^{13}\text{C}$  ( $174.04 \text{ ppm}$ ) 为化学位移的外标, 测试样置于 Al $_2$ O $_3$  样品管内, 工作转速 4 kHz, 旋转轴与静磁场之间魔角大小及磁场均匀度是使氨基乙酸标样中羧基的信号峰宽达到最小进行调整的;

(4) 其它测试仪器:美国尼高力 FT-IR 170SX 红外光谱仪 (KBr 压片法), 美国 PE 240B 型元素自动分析仪, 德国莱茨 MPV-3 显微分光光度计, 日本理学 DT-30B 差热分析仪等。

碳原子面网间距 ( $d_{002}$ )、碳网垂向直径 ( $L_c$ )、碳网横向直径 ( $L_a$ )、芳香度 ( $f_a$ ) 及芳环层数 ( $N_c$ ) 等数值均来源于 X 衍射分析结果, 其计算公式及处理过程见参考文献 12。此外, 取一部分经稀盐酸清洗晾干的沥青样品, 用少许分析纯氯仿浸泡一天, 并间断加热 ( $50^\circ\text{C}$

左右) 搅拌, 过滤后提取液经小型硅胶/氧化铝色层柱分离, 率先用正己烷获得的无色饱和烃馏分用于 GC/MS 分析, 仪器及操作条件同上述 (不包括其热解部分)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验结果

模拟实验 (表 1, 图 1、2) 揭示, 不但温度升高能使沥青的结构发生演变, 而且高压亦会引起其演化加深。分别比较 1、2 号样品, 3、4、5 号样品或 6、7 号样品, 在同一模拟温度下由于高压的参与, 沥青的结构参数 ( $d_{002}$ 、 $f_a$ 、 $L_c$ 、 $L_a$ 、 $N_c$  等数值) 变化明显, 结构变得更规整, 芳香结构增多, H/C 原子比及  $700^\circ\text{C}$  时的热失重量 (即其中的烃类裂解和基团的失去等) 逐渐降低, 导致其  $R_b$  值明显增大。从固体  $^{13}\text{C}$ —核磁共振谱图 (图 1) 可看出, 相同温度下高压与常压模拟样品相比, 其芳环碳所占比例增加,  $120 \times 10^{-6}$  左右的吸收谱带明显增大, 链烃碳 ( $20 \times 10^{-6}$  左右) 相对下降, 脂环碳吸收峰 (约  $40 \times 10^{-6}$ ) 逐渐明显。这些特征与仅提高模拟温度所呈现出的变化相一致 (比较原始样和 1、3、6 号样)。红外光谱图 (图 2) 上也明显反映出, 无论是杂原子基团吸收谱带 ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  等) 还是链烃吸收谱峰 ( $2950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2860 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $720 \text{ cm}^{-1}$ ) 随着温度或压力的增加都会相应降低, 而芳烃吸收峰 ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $730 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3050 \text{ cm}^{-1}$ ) 则相应增大。当然也可用相应的峰比值 (如  $I_{1460}/I_{1600}$  等) 反映这一变化。从 3、4、5 号样品的结果来看, 同一温度下压力越高, 其结构和  $R_b$  值变化越大, 据此推测当压力变低时其影响变小, 乃至降低到一定压力时可能看不出其影响作用。

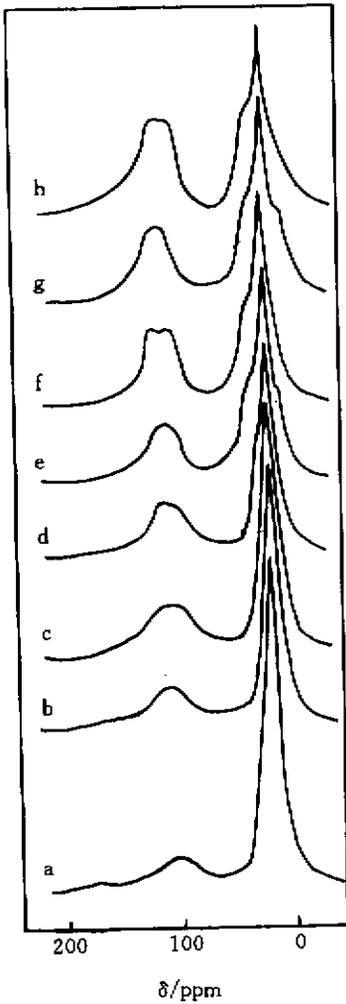
原始样与 1、3、6 号样品之间的相应变化仅为温度的影响结果。而当温度升高, 压力对沥青结构和  $R_b$  值的影响变得愈来愈显著。如在  $300^\circ\text{C}$  下, 1 000 atm

表 1 原始沥青和模拟产物的测试数据

Table 1 The analytical data of original natural bitumen and simulation bitumen products

样号	模拟实验条件	H/C	总失重量	$d_{002}$ /nm	晶核大小		$N_c$	$f_a$ /%	$R_b$ /%
		原子比	/%		$L_c/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$			
0	含沥青灰岩	1.142	27.29	0.358	2.412	3.001	6.74	64.1	1.14
1	$300^\circ\text{C}$ , 1 atm	1.127	21.08	0.357	2.426	3.017	6.80	64.8	1.16
2	$300^\circ\text{C}$ , 1 000 atm	0.999	20.90	0.352	2.459	3.086	6.99	66.2	1.22
3	$400^\circ\text{C}$ , 1 atm	0.911	20.52	0.352	2.461	3.087	6.99	69.7	1.37
4	$400^\circ\text{C}$ , 800 atm	0.894	20.43	0.349	2.492	3.114	7.14	70.3	1.52
5	$400^\circ\text{C}$ , 1 000 atm	0.858	20.34	0.345	2.545	3.181	7.38	72.1	1.68
6	$500^\circ\text{C}$ , 1 atm	0.824	18.91	0.348	2.523	3.138	7.25	72.3	1.61
7	$500^\circ\text{C}$ , 1 000 atm	0.813	18.65	0.340	2.591	3.238	7.62	75.2	1.98

$R_b$  的分析误差大约  $\pm 0.01$  (%)



(a) 原始样品 (b) 1号模拟产物 ;(c) 2号模拟产物 ;  
 (d) 3号模拟产物 ;(e) 4号模拟产物 ;(f) 5号模拟产物 ;  
 (g) 6号模拟产物 ;(h) 7号模拟产物

图 1 沥青样品的固体<sup>13</sup>C-NMR 谱图

Fig. 1 Solid <sup>13</sup>C-NMR spectrum charts of natural and simulation bitumens

与 1 atm 模拟样品的  $R_b$  值只相差 0.06% ,而在 400 °C 下则相差 0.31% ,500 °C 时相差 0.37% 。各结构参数亦有的相同变化 (见表 1) 。由于模拟实验总是靠提高温度来弥补时间的不足 ,因而此结果还同时表明时间越长 ,压力的影响也越大。此外 ,从模拟实验来看 ,压力与温度两者对沥青结构演变的影响是具有一定互补性的 ,但其确切互补关系尚有待进一步研究。

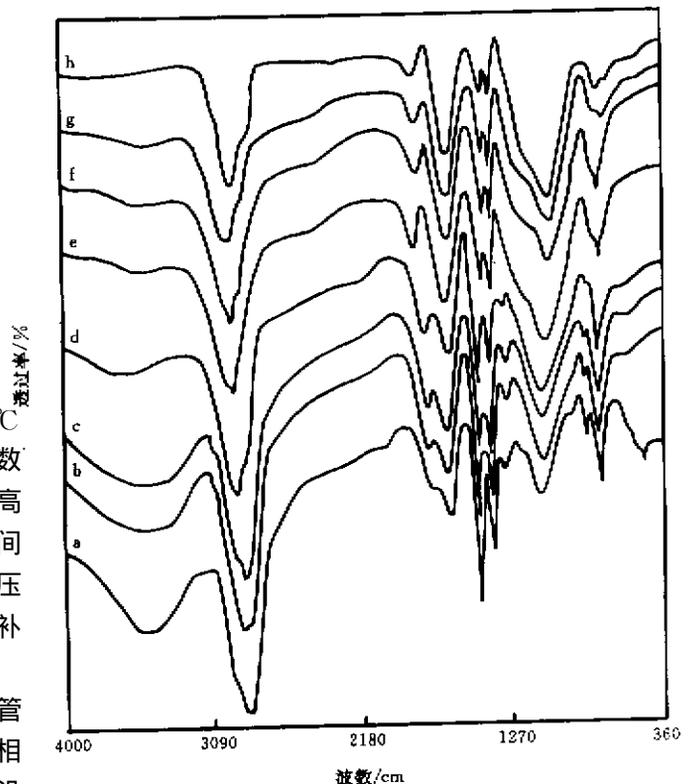
饱和烃 GC/MS 分析结果 (表 2) 进一步表明 尽管压力能够加深沥青的结构演化并提高  $R_b$  值 ,但在相同模拟温度下沥青的生物标志化合物演化参数几乎没有变化 ,而不同温度的模拟样品之间有突变 ,差异明显。表明各分子参数基本上只决定于温度 ,无论压力如何变化 ,它们仍然保持与所经受温度相一致的数值。

同样 ,沥青样品的热解产物 (无论是饱和烃、芳烃或非烃 ,还是环烷烃、多环芳烃和酚类产物) 在同一温度下 ,无论压力怎样变化亦极为相近 ,而不同温度的模拟产物之间却有一定差别 (表 3) 。这些结果均显示出沥青的总体化学组成及其分子立体构型主要受温度控制 ,而与压力关系不大。仔细观察表 1 的结果亦能看到 ,相对  $R_b$  值的较大变化 ,压力的增加并未使沥青的 H/C 原子比和总失重量发生相应的巨大变化。

### 3.2 “热压演化沥青”的形成

上述模拟实验结果与已揭示成因类型的沥青 (如热演化沥青等) 在结构组成特征上是截然不同的 ,但与我们在自然界近期发现的具有“异常特征”的沥青相吻合<sup>[8]</sup>。应该指出的是 ,模拟实验在选用原生 - 同层沥青样品时 ,排除了由于原始油源的差异形成不同沥青光学结构的可能<sup>[13]</sup> ,以及由不同时期的原油形成沥青可能产生的  $R_b$  值差别<sup>[14]</sup> 和沥青成因的影响<sup>[15]</sup>。

关于压力对沉积有机质的影响 ,仍有不少争论<sup>[9]</sup>。现认为压力对有机质演化具抑制作用的占主导地位 ,但人们对于自然界中压力抑制作用的表现形式、发育与保存条件及动力学机制仍不十分清楚。有报导称 ,有机质成熟度在超压地层层系中的延缓作用 ,主要是由于地层的岩石孔隙变小降低了热导性 ,最终



a, b, c, d, e, f, g, h 分别为原始沥青及 1号、2号、3号、4号、5号、6号、7号模拟产物

图 2 沥青样品的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of natural and simulation bitumens

表 2 各样品的饱和烃组分分析结果

Table 2 The analytical results of saturated hydrocarbons in samples

样号	$\Sigma nC_{21前}$	$(nC_{21} + nC_{22})$	CPI	Ts/Tm	$\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷		$C_{27}$ 甾烷
	$/\Sigma nC_{22后}$	$(nC_{28} + nC_{29})$			20S	$(20S + 20R)$	$\alpha\beta\beta/( \alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$
0	1.58	3.01	1.17	0.93		0.45	0.33
1	1.74	3.62	1.14	1.00		0.50	0.39
2	1.77	3.65	1.14	1.01		0.50	0.40
3	1.90	4.21	1.11	1.09		0.53	0.48
4	1.90	4.24	1.10	1.11		0.54	0.50
5	1.90	4.25	1.10	1.12		0.54	0.50
6	1.98	4.60	1.09	1.15		0.56	0.51
7	1.99	4.64	1.07	1.19		0.58	0.54

1) CPI = [ %  $C_{25-33}$  (奇数) + %  $C_{23-31}$  (奇数) ] / 2 [ %  $C_{24-32}$  (偶数) ]

2)  $T_s, T_m$  分别表示 18  $\alpha$  (H)  $C_{27}$  甾烷及 17  $\alpha$  (H)  $C_{27}$  甾烷

表 3 模拟产物及原始样品的热解产物组成

Table 3 Pyrolytic products of simulation samples and original sample

样号	饱和烃	芳烃	非烃	环烷烃	多环芳烃	酚类	轻烃 ( $\leq nC_{10}$ )
	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/重烃 ( $\geq nC_{11}$ )
0	68.1	24.6	7.3	7.2	4.9	2.3	9.78
1	64.8	28.1	7.1	8.5	6.1	2.1	10.88
2	64.4	28.6	7.0	8.6	6.3	2.0	10.91
3	60.5	33.6	5.9	10.4	7.5	2.0	13.53
4	60.2	34.0	5.8	10.5	7.8	1.9	13.60
5	60.0	34.2	5.8	10.6	7.8	1.9	13.63
6	57.7	37.0	5.3	11.4	8.9	1.8	14.90
7	57.1	37.9	5.0	11.8	9.6	1.7	15.13

表中环烷烃、多环芳烃及酚类已分别计入饱和烃、芳烃、非烃百分含量中

导致累积热流的减少造成的,累积热流与镜质体反射率 ( $R_o$ ) 之间才是密切的线性相关关系<sup>[16]</sup>。然而 Sajgo 等发现,压力不仅可以抑制有机质的成熟,而且也能够加速其演化,究竟产生何种影响主要决定于实验条件<sup>[17]</sup>。Costa Neto 采用“Siton 模型”,从理论上分析了上述结果的正确性,并解释了在一定高压范围由于“反应物”之间的距离变近,从而对有机质演化有加速作用<sup>[18]</sup>。

由此可见,压力的最终影响是具有双重性的,其“抑制”与“促进”作用是一个问题的两个方面,究竟何者占主导作用,主要取决于压力与温度的相对高低,不同有机质的应变环境、应变强度等。在裂缝、孔隙发育,连通性甚好的碳酸盐岩地层中,小于 1 000 atm 的高压不太可能使岩石孔隙大幅度降低而严重阻碍热流传导,则对累积热流值的影响较小。另一方面,压力对其中沉积有机质的影响会更直接、有效,使得高压与加温一样促使沥青结构由无序向有序方向转化,增大其基本结构单元,降低沥青晶体结构的网间距。这种现象在煤的相关模拟研究中也有揭示<sup>[19]</sup>。

高压下沥青的演化甚至结晶化,主要对其结构及  $R_b$  值的影响较大,而对其中的化学组分与分布(包括生物标志化合物)影响甚小。后者基本上只受控于温

度,因而仍然保持着与所受温度相当的成熟特征。因此,其可溶组分相对沥青的结构和  $R_b$  值而言,压力越高反而呈现出愈来愈不成熟。这类沥青的缩聚反应也不像热变质沥青那样完全,其链状结构仍有不少(可能是包裹在晶体中),造成其 H/C 原子比、热失重量及热解产烃数量相对  $R_b$  值及结构参数而言都比较高。这种以高压为主要动力在适中地温下演变形成的,具有独特物理、化学性质和结构组成特征的天然沥青暂称为“热压演化沥青”,以便与通常的热演化沥青相区别。

### 3.3 地球化学意义

由于作用动力不同,“热压演化沥青”的  $R_b$  值远高于碳酸盐烃源岩的真实热演化程度,不符合现有的仅建立在热力作用基础上的  $R_b$  与  $R_o$  关系式,其  $R_b$  值现还不能用于评价沉积有机质的成熟度,当然其结构参数也同样失效了。因而在评价有机质演化程度时,必须准确地将之与热演化沥青区分开来。判别这两类天然沥青的有效标准就是上述“热压演化沥青”所特有的看似矛盾的热演化特征,即一方面具有很高的  $R_b$  值和十分紧密的结构,另一方面又拥有较低热演化程度下的化学组成和生物标志化合物立体构型。其定量划分标准仍在研究中。模拟实验结果显示,结合生

物标志化合物演化参数,有可能建立热压演化沥青  $R_b$  与真实热演化程度之间的相互关系。

## 4 结论

模拟实验显示,高压对天然沥青的结构排列形式和  $R_b$  值有较大的影响,而对其化学组成与分子立体构型影响极小。在地层的适中温度共同参与下,高压使沥青结构发生类似热演化作用的演变,乃至形成类结晶质结构,  $R_b$  值大幅度增高,其  $R_b$  值及结构演化参数(如  $d_{002}$ 、 $f_a$ 、 $N_C$  等值)远高于真实热演化程度,而化学组成与生物标志化合物分子立体构型仍然与其经受的真实热演化基本一致。这种表面似乎矛盾的特殊热演化特征,正是所谓“热压演化沥青”所特有的,是其与热演化沥青的区分标志。热压演化沥青的揭示,合理地解释了自然界天然沥青  $R_b$  值的变化,反映了压力对天然沥青结构组成演变的影响。

致谢 中国地质大学(武汉)石油系费琪教授、陆明德教授等及广西石油勘探指挥部给予了大力支持与帮助,在此一并致谢!

### 参考文献(References)

- Jacob H. Disperse solid bitumens as an indicator for migration and maturity in prospecting for oil and gas[J]. Erdol und Kohle, 1985, 38: 364~366
- Jacob H. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen (migrabitumen)[J]. Int J Coal Geol, 1989, 11(1): 65~79
- 丰国秀, 陈盛吉. 岩石中沥青反射率与镜质组反射率之间的关系[J]. 天然气工业, 1988, 8(2): 20~25 [Feng Guoxiu, Chen Shengji. Relation between bitumen reflectance and vitrinite reflectance in rocks[J]. Natural Gas Industry, 1988, 8(2): 20~25]
- 肖贤明, 刘德汉, 傅家漠. 沥青反射率作为烃源岩成熟度指标的意义[J]. 沉积学报, 1991, 9(增刊): 138~146 [Xiao Xianming, Liu Dehan, Fu Jiamo. The significance of bitumen reflectance as a maturity index of hydrocarbon source rock[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1991, 9(Suppl): 138~146]
- 肖贤明, 刘德汉, 傅家漠等. 应用沥青反射率推算油气生成与运移的地质时间[J]. 科学通报, 2000, 45(19): 2123~2127 [Xiao Xianming, Liu Dehan, Fu Jiamo, et al. Dating hydrocarbon generation and migration based on bitumen reflectance[J]. Chin Sci Bull, 2001, 46(7): 611~614]
- 高志农, 陈远荫. 碳酸盐岩中天然沥青演化特征的再认识[J]. 石油实验地质, 1998, 20(4): 405~410 [Gao Zhihong, Chen Yuanyin. New understanding to the evolutionary characteristics of natural bitumen in carbonate rocks[J]. Experimental Petroleum Geology, 1998, 20(4): 405~410]
- 钟宁宁, 秦勇. 碳酸盐岩有机岩石学—显微组分特征、成因、演化及其与油气关系[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 156~168 [Zhong Ningning, Qin Yong. Organic petrology of carbonate rocks-characteristics, genesis and evolution of maceral and their relation to oil and gas[M]. Beijing: Science Press, 1998. 156~168]
- 高志农. 天然沥青的结构组成、成因类型及开采[D]. 武汉: 武汉大学, 1999 [Gao Zhihong. Structure, composition, genetic type and exploitation of natural bitumen [Doctor thesis]. Wuhan: Wuhan University, 1999]
- 陈晓东, 王先彬. 压力对有机质成熟和油气生成的影响[J]. 地球科学进展, 1999, 14(1): 31~36 [Chen Xiaodong, Wang Xianbin. Pressure effect on organic matter maturation and petroleum generation[J]. Advance in Earth Sciences, 1999, 14(1): 31~36]
- 姜峰, 杜建国, 王万春等. 高温高压模拟实验研究 I. 温压条件对有机质成熟作用的影响[J]. 沉积学报, 1998, 16(3): 153~155, 160 [Jiang Feng, Du Jianguo, Wang Wanchun, et al. The study on high-pressure-high-temperature aqueous pyrolysis I. Influence of temperature and pressure on maturation of organic matter[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(3): 153~155, 160]
- 姜峰, 杜建国, 王万春等. 高温高压模拟实验研究 II. 高温高压下烷烃产物的演化特征[J]. 沉积学报, 1998, 16(4): 145~149 [Jiang Feng, Du Jianguo, Wang Wanchun, et al. The study of high-pressure-high-temperature aqueous pyrolysis II. Evolutionary characteristics of alkane generated from organic matter under high temperature and high pressure[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(4): 145~149]
- 张艳芳, 梁文杰, 刘晨光. 对孤岛及单家寺沥青中沥青质  $\chi$ -射线衍射研究[J]. 石油学报(石油加工), 1989, 5(3): 7~14 [Zhang Yanfang, Liang Wenjie, Liu Chenguang. Study of asphaltene in Gudao and Shanjiashi asphalts by XRD[J]. Shiyou Xuebao, Shiyou Jigong, 1989, 5(3): 7~14]
- Stasiuk L D. The origin of pyrobitumens in Upper Devonian Leduc Formation gas reservoirs, Alberta, Canada: an optical and EDS study oil to gas transformation[J]. Marine Petrol Geol, 1997, 14(7~8): 915~929
- Curiale J A. Origin of solid bitumen, with emphasis on biological marker results[J]. Org Geochem, 1986, 10(1~3): 559~580
- Hwang R J, Teerman S C and Carlson R M. Geochemical comparison of reservoir solid bitumen with diverse origins[J]. Org Geochem, 1998, 29(1~3): 505~517
- McTavish R A. The role of overpressure in the retardation of organic matter maturation[J]. J Petrol Geol, 1998, 21(2): 153~186
- Sajgo C S, McEvoy J, Wolff G A, et al. Influence of temperature and pressure on maturation processes. I. Preliminary report[J]. Org Geochem, 1986, 10(1~3): 331~337
- Costa Neto C. The effect of pressure on geochemical maturation: theoretical considerations[J]. Org Geochem, 1991, 17(5): 579~584
- 姜波, 秦勇, 金法礼. 高温高压实验变形煤 XRD 结构演化[J]. 煤炭学报, 1998, 23(2): 188~193 [Jiang Bo, Qin Yong, Jin Fali. XRD analysis of the structural evolution of deformed coal samples tested under high temperature and high confined pressure[J]. J China Coal Soc, 1998, 23(2): 188~193]

## The Influence of High Pressure on the Structural and Compositional Evolution of Natural Bitumen

GAO Zhi-nong HU Hua-zhong

( College of Chemistry and Molecular Sciences , Wuhan University , Wuhan 430072 )

**Abstract** Laboratory simulation has elucidated that high pressure ( 800 ~ 1 000 atm ) at moderate temperatures ( 300 ~ 500 °C ) can accelerate the structural evolution of natural bitumen in carbonate rocks. Under high pressures , the natural bitumen becomes more compact and regular in its structures. So the reflectance values (  $R_b$  ) of bitumen increase obviously , and its  $R_b$  values and structural parameters ( carbon lamellar distance  $d_{002}$  , size of crystal nucleus , layer number of aromatic cycle and aromaticity ) exceed that in the real thermal evolution level evidently. Nevertheless , this kind of bitumen preserves the chemical composition and distribution ( including biomarkers ) formed in true thermal maturity. This unique geochemical nature differs from that of any published bitumen types ( e. g. , thermally matured bitumen , etc. ) , which can be used to distinguish thermo-compressively matured bitumen from other kinds of bitumens.

**Key words** thermo-compressively matured bitumen , simulation experiment , structure and composition , high pressure

( Continued from pags 481 )

## Study on Stable Carbon Isotopic Compositions of *n*-alkanes and Isoprenoids for Crude Oils from Well Lunnan 14 , Tarim Basin

LU Hong CHAI Ping-xia SUN Yong-ge PENG Ping-an

( State Key Laboratory of Organic Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 )

**Abstract** Compound-specific stable carbon isotope analysis of *n*-alkanes and isoprenoids were conducted for crude oils from Well Lunnan 14 , Lunnan oilfield , Tarim Basin , NW China. It can be seen that the crude oils from the Ordovician and Carboniferous productive horizons shared the same organic matter inputs while the Triassic crude oil had different sources of organic matter input. In addition , the carbon isotope composition of isoprenoids is isotopically heavier than that of *n*-alkanes with the same carbon number. It is presumed that the biosynthesis pathway and intramolecular distribution of  $^{13}\text{C}$  might theoretically account for the recognized relationship between *n*-alkanes and isoprenoids in terms of carbon isotope compositions.

**Key words** Well Lunnan 14 *n*-alkanes isoprenoids , compound-specific stable carbon isotope compositions