

生物标志化合物热成熟度参数演化规律及意义 ——以Ⅲ型烃源岩 HTHP 生排烃热模拟液态烃产物为例

孙丽娜^{1,2}, 张中宁¹, 吴远东^{1,2}, 苏 龙¹, 夏燕青¹, 王自翔^{1,2}, 郑有伟^{1,2}

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:为了探究烃源岩不同热演化阶段生物标志化合物成熟度参数的演化规律及其专属指示意义。通过对辽河盆地桃10井Ⅲ型烃源岩进行 HTHP 生排烃热模拟实验, 获取的液态烃产物饱和烃组分进行 GC/MS 分析, 以模拟温度为成熟度标尺, 检测出正构烷烃、类异戊二烯类烷烃、三环二萜烷、藿烷及甾烷系列中对热成熟度演化具有一定指示意义的生物标志化合物, 并计算出参数指标。依据不同生物标志化合物对热作用的敏感程度不同, 利用不同热敏感性的生标化合物比值指示热演化阶段。结果发现, 随着模拟温度的升高, 藿烷会受热作用影响形成三环萜烷, Tm 会转化为 Ts, 20R 型生物型异构体会向 20S 型地质异构体转化, 所以 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷、Ts/Tm 和 C_{31} -藿烷 22S/(22S+22R) 参数对有机质热演化阶段可以起到较好的指示作用。而受热作用的差异性影响, 参数 C_{24} -四环萜烷/ Σ 藿烷、 $C_{30}\beta\alpha$ -莫烷/ $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷和 C_{29} -甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 则在成熟至过成熟阶段具有更强的指示意义。由此可见, 样品不同热演化阶段均有其最佳适用的生标参数组合, 这为正确利用成熟度参数判识该地区烃源岩成熟度演化阶段提供了一定的理论依据。

关键词:热成熟度参数; 热模拟; 液态烃; GC/MS 分析; 生物标志化合物; 烃源岩

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Evolution patterns and their significances of biomarker maturity parameters—a case study on liquid hydrocarbons from type III source rock under HTHP hydrous pyrolysis

Sun Lina^{1,2}, Zhang Zhongning¹, Wu Yuandong^{1,2}, Su Long¹, Xia Yanqing¹, Wang Zixiang^{1,2}, Zheng Youwei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: High temperature and high pressure hydrous pyrolysis experiments were conducted on type III source rocks from Well Tao 10 in Liaohe Basin under various conditions to investigate the role of biomarker maturity parameters at different thermal evolution stages. The expelled oils collected from these experiments were separated into saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, non-hydrocarbons and asphaltene, and the saturated fractions were analyzed by GC/MS. Taking the simulation temperature as the scales of maturity, the biomarkers that are indicative of thermal maturity evolution were detected from n-alkane, isoprenoid alkane, tricyclic terpane, tetracyclic terpane, hopane and sterane, and their parameter index were also calculated. Based on the different sensitivities of different biomarkers to thermal action, the ratio of different biomarkers may reflect different thermal stages. With the simulation temperature increasing, the hopanes may be turned into tricyclic terpanes, Tm may be turned into Ts, and the configurations of isomers will be transformed from 22R to 22S, thus the Σ tricyclic terpane/ Σ hopane, Ts/Tm and C_{31} -hopanes 22S/(22S+22R) may be good indicators of thermal stages. But in the stage of maturity to over-maturity, the C_{24} -tetracyclic terpane/ Σ hopanes, $C_{30}\beta\alpha$ -moretane/ $C_{30}\alpha\beta$ -hopane and C_{29} -sterane $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ are more suitable indicators. Therefore, samples at different thermal evolution stages have their own optimal biomarker assemblages providing a theoretical basis for determining thermal evolution stage of source rocks by using maturity parameters in the study area.

Key words: thermal maturity parameter, pyrolysis, liquid hydrocarbons, GC/MS analysis, biomarker, source rock

收稿日期: 2014-09-26; 修订日期: 2015-06-20。

第一作者简介: 孙丽娜(1989—), 女, 博士生, 石油与天然气地球化学。E-mail: slina1029@163.com。

通讯作者简介: 张中宁(1964—), 男, 副研究员, 油气地球化学。E-mail: ldlab@ns.lzb.ac.cn。

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-23); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目(Y404RC1)。

生物标志化合物是指现代和古代沉积物、原油、天然气中,那些来源于活的生物体,在有机质演化过程中具有一定稳定性,没有或较少发生变化,基本保存了原始生化组分的碳骨架,记载了原始生物母质特殊分子结构信息的有机化合物^[1]。因此,它们具有特殊的“标志作用”,为石油天然气提供丰富的地球化学信息^[2-4]。如今,生物标志化合物可为评价有机质成熟度、判断有机质类型、识别原油是否遭受生物降解及明了油气是否运移等提供重要信息^[5-11]。热模拟实验作为一种评价烃源岩热演化史的方法,可以再现烃源岩生烃演化史。一般而言,不同生油岩中具有不同的生物标志化合物组合,而不同生油岩中^[12-13]的生物标志化合物先质也存在差异,不同热演化阶段又会释放出不同强度的生物标志化合物^[14-17]。那么,对于同一烃源岩样品不同温度条件的生排烃模拟实验而言,不同模拟温度点也应具有不同的生物标志化合物组合及其相应的成熟度参数。但是,生物标志化合物成熟度参数指标却有其相应的适用范围,超过一定热演化阶段,某些参数就会达到平衡值,从而失去指示意义。因此,判识成熟度参数适用范围就显得尤为重要,以免出现误用、滥用、不适用的结果。所以,本文利用辽河盆地东部凹陷桃10井Ⅲ型烃源岩高温高压模拟实验液态烃产物,对其饱和烃组分进行GC/MS分析,在原始原油基本地球化学特征的基础上,探讨随着模拟温度的不断升高,正构烷烃、类异戊二烯类烷烃、三环萜烷、五环萜烷(藿烷)及甾烷系列化合物成熟度参数演化模式。从而确定烃源岩在不同演化阶段适用的生物标志化合物参数组合,达到“因参数适宜不同演化阶段”的目的。为正确利用成熟度参数判识该地区烃源岩热演化阶段提供一定的理论指导。

1 实验样品与方法

研究样品为取自辽河盆地东部凹陷桃10井(3 407.77~3 412.01 m)渐新统沙河街组三段(沙三段)的炭质泥岩,其有机碳含量为32.2%,HI(氢指数)、OI(氧指数)和 $T_{\max}$ 分别为179 mg/g、13 mg/g和437℃。岩石热解参数 S_1 、 S_2 和 S_3 分别为6.28、57.84和4.4 mg/g,样品有机质类型为Ⅲ型。

利用WYMN-3型高温高压模拟仪对原始烃源岩样品(为保持原始孔隙,仅碎至约5~15 mm的块状颗粒)进行了半开放体系下的HTHP(高温高压)加水模拟实验。通过采用不同温阶不同升温速率(2小时由室温升到200℃,以5℃/h的升温速率从200℃升到300℃,再以4℃/h的升温速率从300℃升到目标温度点,最终在目标温度点恒温10 h)6个温度点(350、400、

450、500、520和540℃)的模拟实验,最终获取到液态烃产物(即从实验样品层系内生成、排出,并运移至收集系统的液态烃,定为排出油)。对原始样品抽提物及各个温度点收集到的排出油经柱色层族组成分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。并将饱和烃直接做GC/MS分析。

2 实验结果与讨论

2.1 原始样品生标特征

图1a(饱和烃GC/MS总离子流图)中,样品主要组分为正构烷烃系列化合物,碳数分布范围为 $nC_{12} \sim nC_{35}$,呈后驼峰式展布,主峰碳为 nC_{27} ,有明显的奇碳优势,表明有机质演化程度较低。后驼峰式烷烃主要来自陆源高等植物蜡质, $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 值为0.39也表明高等植物输入较多^[18]。一般来讲,低演化样品中以 nC_{29} 、 nC_{31} 为主峰,而本样品中出现主峰前移的现象,反映出有机质经历过降解过程^[19]。

1) 异构支链烷烃

图1a中有2-位取代基异构烷烃的存在,并从 $C_{16} \sim C_{35}$ 呈连续的正态分布。学者们认为这一系列化合物有多种成因,并推测可为高等植物和(或)细菌蜡^[2],可为细菌类脂物^[2],可为微生物成因^[20],可为岩石内的隐性微生物^[21],也可为 α -烯烃参与催化的重排作用^[22]等。由于本样品具有微弱的偶数碳原子支链烷烃优势,推测其可源于高等植物。又因为总离子流图高碳数区域中检出细菌微生物成因的^[1] $C_{32} \sim C_{34}$ 苯并藿烷系列化合物($M=432$ 、446和460)(图1a)。因此,认为这种异构烷烃为高等植物经苯并藿烷前身物的细菌改造或生源所形成的。

2) 类异戊二烯类烷烃

原样中检出丰富的此系列化合物,有植烷(Ph)、姥鲛烷(Pr)、降姥鲛烷(nor-Pr)、 $iC_{13} \sim iC_{16}$ 等。其中 $Pr/Ph=6.53$,具极其明显的姥鲛烷优势,表明成烃古环境氧化程度较高,水体较浅,可为沼泽、湿地或海陆交互相等^[23]。 $Pr/nC_{17}=3.37$ 表征了有机质遭受过严重降解,而 $Ph/nC_{18}=0.30$ 却表现出样品未受到降解的影响。两比值结果相悖是由于细菌微生物降解作用产生的假象,事实上样品有机质演化程度并不高。

3) 二环倍半萜

从图1b中检出降海松烷、海松烷和贝壳松烷,这些均为高等植物树脂类化合物^[24]。印证了有机质主要为高等植物母源类型输入。同时可见八硫环形式的单质硫,表明样品中高含硫。

4) 三环二萜烷与藿烷系列

图2a中的三环二萜烷类化合物相对丰度很低,伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷=0.041,表明样品为淡水沉积古

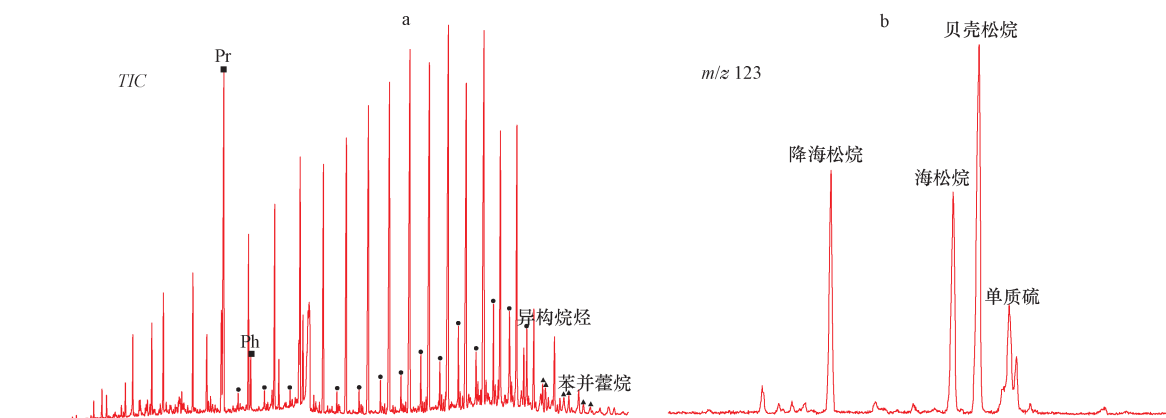
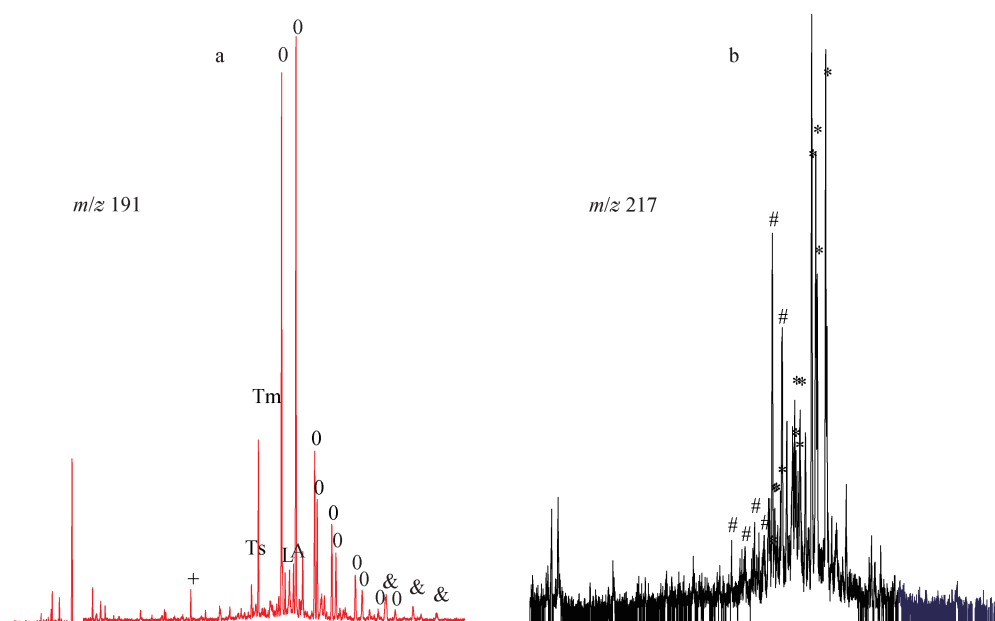


图1 原始样品抽提物饱和烃馏分质量色谱

Fig. 1 Mass chromatogram of saturated fractions of original sample

图2 原始样品抽提物饱和烃基峰 $m/z = 191$ 和 $m/z = 217$ 质量色谱Fig. 2 Mass chromatogram ($m/z 191$ and $m/z 217$) of saturated fractions of original sample

(+ 为 C_{24} - 四环萜烷; 0 为藿烷系列; & 为苯并藿烷; # 为重排甾烷; * 为规则甾烷。)

环境^[25], 与 Pr/Ph 表征的信息相吻合。检出的 C_{24} - 四环萜、 γ - 羽扇烷和奥利烷都与高等植物有密切的母源关系^[26-27]。

5) 甾烷系列

图2b中, C_{27} , C_{28} 和 C_{29} 的重排甾烷以“倒L”型展布, 为淡水沉积环境。规则甾烷中以 C_{29} 相对丰度占优势为特征, 反映了它们的母源主要来自高等植物。其中 C_{29} 甾烷 $20S/(20S + 20R) = 0.40$, 显示了样品为低成熟^[28-29]。

从以上分析可知原始样品具备以下基本特征:

①母质类型主要为高等植物输入; ②样品中高含硫; ③样品有明显的微生物降解; ④样品为低成熟, 并且微生物发育; ⑤发育的微生物为苯并藿烷前身物。

2.2 热模拟过程中生物标志化合物演化特征

随着热模拟温度的升高, 模拟样品热成熟度也随

之增高。根据饱和烃生物标志化合物分布特征来探究成熟度参数的热演化机理、原因及适用范围。

2.2.1 正构烷烃系列

实验样品碳数分布在 nC_{12} — nC_{35} , 主峰碳为 nC_{27} , 呈单驼峰状分布。随热演化程度增高, 碳数分布范围变窄, 主峰碳出现明显的前移, 峰型出现由后驼峰—双峰—前驼峰的转换模式(表1)。450 °C 后, 主峰碳变化不明显, 基本均处于 nC_{15} — nC_{17} 。为了探究 OEP 值在不同模拟温度时的变化规律, 取主峰碳前后 5 个相邻的正构烷烃的质量百分数, 按 $OEP = [(C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}) / (4C_{i+1} + 4C_{i+3})]$ (其中 i 为主峰碳数) 公式计算。表1中, 样品从原样到整个热模拟过程中, OEP 值基本处于 1 左右, 表现出样品已为成熟^[30]。所以, OEP 值在成熟阶段后对热成熟度变化不敏感。因此,

表1 液态热解产物中饱和烃馏分正构烷烃与
类异戊二烯烷烃系列数据

Table 1 Data of n-alkanes and isoprenoid alkenes of
saturated fractions from liquid pyrolysis products

温度/ ℃	碳数 范围	主峰碳数	OEP	$\Sigma C_{21-}/$ ΣC_{22+}	Pr/ Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
原样	C ₁₂ —C ₃₅	C ₂₇	1.14	0.39	6.53	3.37	0.30
350	C ₁₁ —C ₃₁	C ₁₅ 、C ₁₉	1.02	2.10	7.84	2.28	0.30
400	C ₁₁ —C ₃₂	C ₁₆ 、C ₁₉	1.03	1.64	7.88	0.96	0.12
450	C ₁₁ —C ₃₃	C ₁₅	0.99	2.43	9.21	0.63	0.08
500	C ₁₂ —C ₃₂	C ₁₆	1.01	2.20	6.82	0.41	0.07
520	C ₁₁ —C ₃₃	C ₁₇	1.01	3.55	7.05	0.31	0.05
540	C ₁₁ —C ₃₂	C ₁₆	1.01	2.52	10.37	2.74	0.27

在成熟阶段用 OEP 值作为成熟度指标时应有所注意, 需要考虑其他方面的因素进行综合分析。

原始样品 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 比值为 0.39, 显示出明显的高碳数优势^[14] (表1)。350℃ 时增到 2.10, 已有明显的低碳数优势, 表现为长链烷烃的脱甲基作用和碳链断裂^[31]。400~500℃ 温阶, 比值变化不大, 主要为碳链断裂作用。500~520℃ 时, 比值增大为 3.55, 这可能是烃源岩已经进入排烃高峰, 单位时间内高碳数烃碳键断裂速率增大, 烃产物大量排出的结果。此后, $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 比值又较 520℃ 时有所降低, 仅为 2.52, 这种高碳数正构烷烃相对丰度增加的现象, 可能是由于此温度段的热能除了作为吸附烃 (吸附于孔隙内部和表面) 和边缘烃 (已经生成却未及时从烃源岩层排出) 排出的“动力”及其裂解的“活化能”之外, 还要提供烃源岩内部结构中高碳数烃裂解的活化能, 因此, 这部分“新产出”的高碳数正构烷烃促使其相对丰度增高^[32]。依据 Tissot 提出的有机质演化模式, 可推断, 温度继续升高, $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 比值将会继续增大, 表现为生成烃的强烈脱甲基、碳键断裂及环烷烃的开环作用, 并产生大量气态烃, 促使低碳数正构烷烃相对丰度增大^[33]。

2.2.2 类异戊二烯烷烃系列

Powell 和 McKirdy^[34] 认为姥鲛烷和植烷最丰富的来源是光合生物中的叶绿素 a 以及紫硫细菌中细菌叶绿素 a 和 b 植基侧链。沉积物中的还原或缺氧条件有利于植基侧链断裂生成植醇, 最终形成植烷, 而氧化条件则促使植醇优先转化为姥鲛烷。表1中, 原始样品具有明显的 Pr 优势, 随着模拟温度升高, Pr/Ph 值呈先缓慢上升—再突然下降—最后逐渐上升的趋势, 而 Pr/ nC_{17} 与 Ph/ nC_{18} 则是先逐渐下降—后突然上升。350~450℃ 时 Pr/Ph 的增大, 一方面可能是 Pr 前驱物较 Ph 前驱物优先释放的缘故^[35]; 另一方面可为烃源岩干酪根中存在着更多的 Pr 前驱物而导致的结

果^[36]。450~500℃ 温度段, Pr/Ph 突然下降, 可能是由产物中 Ph 浓度增高导致的。可能是由于类异戊二烯烷烃的热稳定性较好, Ph 浓度增高速率要大于热作用下可能出现的 Ph 因脱甲基而转变为 Pr 的速率^[32]。温度达 500℃ 后, Pr/Ph 又呈逐渐上升的趋势, 这可能是 Ph 的强烈裂解、脱甲基形成 Pr, 促使 Pr 浓度增高的结果。而 Pr/ nC_{17} 与 Ph/ nC_{18} 在 350~520℃ 先降低的现象, 表现出随着热解程度的增高, 高碳数烃类裂解强度逐渐加大, C_{17} 和 C_{18} 正构烷烃的生成速率也逐渐增大。520~540℃ 比值的骤然上升, 可能是此温度段液态烃进一步裂解, 生成更多低碳数烃类产物。这与模拟实验排出油产物产率在此阶段突然下降的结果也刚好吻合。上述实验结果反映了 Pr 和 Ph 的热敏感性, 因此, 用 Pr/Ph 讨论环境意义时, 若不考虑成熟度的影响, 必然会出现假象^[37]。

2.2.3 萜烷系列

质量色谱基峰 $m/z = 191$ 图中显示了, 模拟样品可以检测出三环萜烷 (原始样品中缺乏)、少量的四环萜烷及明显的藿烷系列 (五环三萜类化合物)。

1) 三环萜烷

三环萜烷由于含有类异戊二烯侧链, 在地质体中分布比较广泛^[38]。因其在演化过程中具有较高的热稳定性和较强的抗生物降解能力而受到人们的关注。同时, 前人也已将三环与五环萜烷的比值用作成熟度指标^[39]。 Σ 三环萜/ Σ 藿烷比值随温度升高呈递增的趋势 (图3), 由于原始样品中缺乏三环萜烷, 所以这类化合物可为演化过程中逐渐生成的。Philp 等^[1] 认为这类三环萜烷化合物在结构上与藿烷有关, 主要有两种

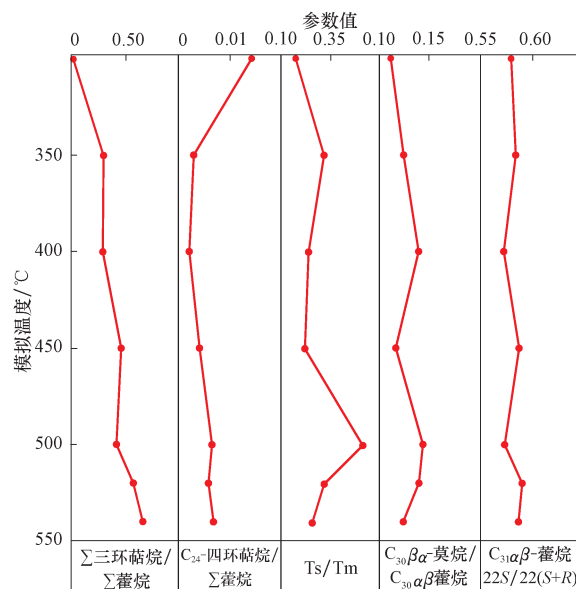


图3 藿烷系列化合物生标参数

Fig. 3 Maturity parameters of hopanes

来源:①五环萜烷前身物的热催化降解作用;②早期成岩阶段藿烷类化合物受微生物作用而开环,进而形成相应的烷烃。由于样品中富集苯并藿烷,原样中缺乏三环萜,推测热作用对三环萜的生成起到了决定性的作用。因此, Σ 三环萜/ Σ 藿烷可作为较好的成熟度参数指标。

2) 四环萜烷

广泛地分布于原油和岩石抽提物中。通常认为它们是藿烷或藿烷前驱物—藿烯中的五元环受热作用或生物降解作用断裂而成的^[40],因此细菌是它们的生源。样品中可检测到 C_{24} -四环萜,有学者认为四环萜比藿烷更能抵御生物降解和热作用,因此, C_{24} -四环萜与藿烷系列化合物的比值可作为成熟度参数。理论上,随着热演化程度的增强,其比值应呈逐渐增大的趋势。但是,图3中 ΣC_{24} -四环萜/ Σ 藿烷比值并不“理想”。从原样至350℃,该比值并未增大,这可能是在低演化阶段, C_{24} -四环萜主要来源为藿烯,同时藿烯作为藿烷的前驱物有一部分也转化为了藿烷,并且藿烷增加比例高于 C_{24} -四环萜,致使比值降低。350℃后, C_{24} -四环萜主要来源于藿烷碳键断裂。所以, ΣC_{24} -四环萜/ Σ 藿烷在成熟至过熟阶段,可以较好的指示成熟度演化。

2.2.4 藿烷系列

五环三萜烷广泛存在于地质体中,其中以藿烷结构为骨架的藿烷类五环三萜烷是一种分布广泛的生物标志物。Ourisson^[41]认为藿烷尤其是大于等于 C_{31} 的藿烷类化合物,源自组成细菌细胞膜的 C_{30} 细菌藿烷醇。地质体中,藿烷在成岩和后生作用阶段,由于热演化和微生物作用,将从不稳定的 $\beta\beta$ 构型(生物构型)向稳定的 $\beta\alpha$ 和 $\alpha\beta$ (以后者为主)构型(地质构型)转化。成熟度更高时 $\beta\alpha$ 也会向 $\alpha\beta$ 型转化。转化方式主要有以下三种^[1]:① $17\beta(H)-22,29,30$ -三降藿烷(生物构型)— $17\alpha(H)-22,29,30$ -三降藿烷(T_m 过渡地质构型)— $18\alpha(H)-22,29,30$ -三降藿烷(T_s 稳定地质构型);② $17\beta(H)21\beta(H)$ -藿烷— $17\beta(H)21\alpha(H)$ -莫烷— $17\alpha(H)21\beta(H)$ -藿烷;③ $22R$ 构型藿烷— $22S$ 构型藿烷。因此, T_s/T_m , $C_{30}\beta\alpha$ -莫烷/ $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷, $C_{31}\alpha\beta$ ($C_{32}\alpha\beta$)-藿烷 $22S/22(S+R)$ 等可作为成熟度参数。

1) T_s/T_m

Kolaczowska^[42]等通过对不同藿烷(包括 T_s 和 T_m)形成的分子机理的计算证实了 T_s 稳定性要高于 T_m 。图3中 T_s/T_m 值随模拟温度升高呈“波浪式”上升趋势。但比值在500℃时达到峰值0.57,此后反而有下降迹象。据前人研究可知 T_s/T_m 对母源有很强

的依赖性,对黏土催化反应、沉积环境的 E_h 和 PH 值等也很敏感,但对于同一源岩的生烃模拟实验而言,并不存在此类因素的影响。那么500℃后 T_s/T_m 比值减小的现象,原因何在呢?通过标样(全氧二十二烷)计算样品不同模拟温度点 T_m 和 T_s 的含量时发现,500℃之前 T_s 含量都异常高,此后迅速下降,而 T_m 的含量恰在500℃时达到高峰,此后也急剧降低。从 T_s 、 T_m 这两种化合物此消彼长的吻合关系中可知, T_m 向 T_s 转化需要一定热能,500℃左右时的热能可以促使 T_m 转化量达到最大值,而500℃后两者含量都呈下降趋势。可见, T_s/T_m 在过成熟阶段的指标意义不明显。

2) $C_{30}\beta\alpha$ -莫烷/ $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷

由于莫烷的稳定性低于藿烷,所以随着成熟度的增加,其含量会很快下降。因此,莫烷/藿烷可以作为成熟度指标。图3中该比值在400℃前与模拟温度有较好的正相关性,此后总体与温度呈负相关关系。所以,400℃前,即未熟-低熟(成熟)阶段,此参数对实验样品热演化程度指示作用不显著。400~540℃阶段,也就是烃源岩进入到成熟-过成熟阶段后, $C_{30}\beta\alpha$ -莫烷/ $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷可以作为判识有机质演化程度的有效参数。

3) $C_{31}\alpha\beta$ -藿烷 $22S/22(S+R)$

$C_{31}-17\alpha$ -藿烷在 C_{22} 位上会发生异构化反应,即生物成因的藿烷前驱物具有 $22R$ 构型,它会逐渐转化为 $22R$ 和 $22S$ 重排立体异构体混合物。总体来看,图3中的升藿烷异构化参数比值随成熟度增加基本不变,均处于0.58~0.60。据Seifert和Modlwan^[43]研究认为,该比值在热演化过程中可从0升至0.6,并在0.57~0.62时达到平衡值。因此, $C_{31}\alpha\beta$ -藿烷 $22S/22(S+R)$ 值在实验过程中已达到平衡值,无法继续指示成熟度。一方面,推测该参数值对实验样品可能适用,但在低熟到成熟甚至是过成熟的样品中不可用;另一方面,推测原始样品中的高比值可能与源岩遭受生物降解有关。因为样品中有苯并藿烷这种微生物的存在,而且在缺失25-降藿烷时,藿烷遭受微生物降解由易到难的顺序为 $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29} > C_{27}$ 和 $22R > 22S$ ^[12],所以 $C_{31}\alpha\beta-22R$ 藿烷优先被微生物降解形成 $C_{31}\alpha\beta-22S$ 藿烷,导致原样该比值偏高^[2,12];再者,从单位样品中 $22S$ 和 $22R$ 藿烷含量随模拟温度升高均有所下降的现象可知,虽然 $22R$ 仍继续向 $22S$ 藿烷转化,但 $22S$ 构型藿烷此时自身可能也受热作用降解了。

2.2.5 甾烷系列

$C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -甾烷 $20R$ 构型是甾烷中生物合成的构型,随成熟度增加,20S地质立体异构体的

比例会随之增加,最终会达到两种结构的平衡状态。而且,20S和20RC₂₉规则甾烷在C-14和C-17位上也会发生异构化作用,使得热稳定性低的 $\alpha\alpha$ 构型向热力学更稳定的 $\beta\beta$ 构型转化,因此,可以利用各对异构体比值获得模拟样品成熟度信息^[1,44]。Mackenzie等^[45],最早提出用C₂₉-甾烷20S/(20S+20R)和C₂₉-甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 这两个参数值来计算成熟度。但它们也存在平衡值,分别为0.52~0.55和0.67~0.71,自此之后,将不再记录成熟度变化的信息^[1]。图4中,C₂₉-甾烷20S/(20S+20R)值随模拟温度升高总体上呈上升趋势,但在400~450℃,达到平衡值,又在500~540℃时,下降到0.51左右。由上述结果推测,一方面,该参数比值约在400~450℃后,达到平衡值,指示意义失效;另一方面,可考虑细菌可能对20R立体异构体的选择性消耗致使该比值增高,而仍可体现成熟度变化。Peters^[2]等认为该比值部分取决于源岩,而且在高成熟度时会下降。540℃时比值下降的现象与该推测相符。而500℃时可能为20R向20S构型转化的“最差时刻”,此刻的活化能不利于20R的转化致使其转化率最低,形成较前、后温度点C₂₉-甾烷20S/(20S+20R)值均低的结果。

C₂₉-甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值演化模式与C₂₉-甾烷20S/(20S+20R)值类似,不同之处在于前者在整个模拟实验过程中未达到平衡值,并在原始样品中比值较高。这种现象表征了该值达到平衡值的速率较C₂₉-甾烷20S/(20S+20R)要慢,所以它在高成熟阶段更适用,从540℃时参数值上升的结果中也得到印证。再者,从C₂₉-重排甾烷20S/(20S+20R)与C₂₉-甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值完全一致的演化趋势上,展示了上述结论的客观性。

3 结论

1) 在未成熟阶段,OEP值作为成熟度参数指标具有一定的专属性。

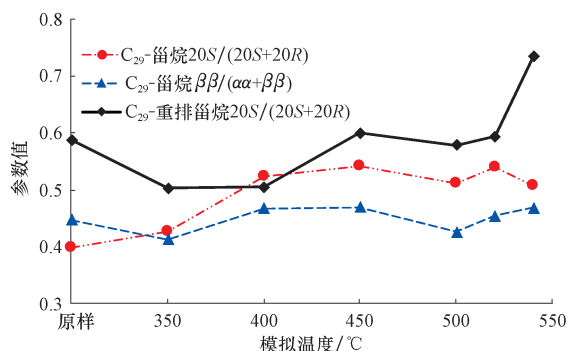


图4 甾族系列化合物生标参数

Fig. 4 Maturity parameters of steranes

2) 在整个热成熟度演化阶段, Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷(适用性较强)、Ts/Tm(在过成熟阶段效果不显著)、C₃₁-藿烷22S/(22S+22R)(存在微生物作用时要综合考虑应用)和C₂₉-甾烷20S/(20S+20R)(存在细菌微生物作用时,要慎重使用)参数指标均可适用;

3) 参数值C₂₄-四环萜烷/ Σ 藿烷、C₃₀ $\beta\alpha$ -莫烷/C₃₀ $\alpha\beta$ -藿烷和C₂₉-甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 在成熟到过成熟阶段指示成熟度变化的意义更强。

由于各个参数都有其受影响的因素,因此,要在综合考虑样品的各项基本信息的基础上应用上述参数作为成熟度指标。

参 考 文 献

- [1] Philp R P. Fossil fuel biomarkers[M]//Methods in geochemistry and geophysics 23. New York: Elsevier, 1985: 1-294.
- [2] Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey: Prentice Hall Englewood Cliffs, 1993: 1-236.
- [3] 程克明, 赵长毅, 苏爱国, 等. 吐哈盆地煤成油气的地质地球化学研究[J]. 勘探家, 1997, 2(2): 5-10.
Cheng Keming, Zhao Changyi, Su Aiguo, et al. Geological and geochemical studies on coal-formed gas in Turpan-Hami Basin[J]. Petroleum Explorationist, 1997, 2(2): 5-10.
- [4] 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 425.
Huang Difan, Qin Kuangzong, Wang Tieguan, et al. Oil from coal: formation and mechanism[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 425.
- [5] Mackenzie A S. Applications of biological markers in petroleum geochemistry[J]. Advances in petroleum geochemistry, 1984, 1(1): 1-210.
- [6] Seifert W K, Moldowan J M, Jones R. SP 8 Application of Biological Marker Chemistry to Petroleum Exploration[C]//The 10th World Petroleum Congress. Bucharest: 1979.
- [7] 国朋飞, 何生, 朱书奎, 等. 泌阳凹陷生物降解油“基线鼓包”成因及化合物组成[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(3): 317-325.
Guo Pengfei, He Sheng, Zhu Shukui, et al. Genesis and composition of 'baseline hump' in biodegraded oil samples from Biyang Depression[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3): 317-325.
- [8] 李政, 李钲源, 徐兴友, 等. 济阳坳陷煤系烃源岩生物标志化合物与同位素对比研究[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(5): 696-701.
Li Zheng, Li Juyuan, Xu Xingyou, et al. Comparative study of biomarkers and carbon isotopes of coal-measure source rock in Jiyang depression[J]. Oil & Gas Geology, 2006, 27(5): 696-701.
- [9] 王培荣, 徐冠军, 张大江, 等. 烃源岩与原油中轻馏分烃的对比——以胜利油田东营、沾化凹陷为例[J]. 石油与天然气地质, 2013, 34(1): 1-10.
Wang Peirong, Xu Guanjuan, Zhang Dajiang, et al. Correlation of light hydrocarbons between source rock and crude oil: an example from Dongying and Zhanhua depressions in Jiyang subbasin, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(1): 1-10.
- [10] 常象春, 王铁冠, 陶小晚, 等. 哈拉哈塘凹陷奥陶系原油芳烃生物

- 标志物特征及油源[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(2): 175 - 182.
- ChangXiangchun, Wang Tieguan, Tao Xiaowan, et al. Aromatic biomarkers and oil source of the Ordovician crude oil in the Halahatang Sag, Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(2): 175 - 182.
- [11] 郭艳琴, 李文厚, 陈全红, 等. 鄂尔多斯盆地安塞 - 富县地区延长组 - 延安组原油地球化学特征及油源对比[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(2): 218 - 224.
- Guo Yanqin, Li Wenhui, Chen Quanhong, et al. Geochemical behaviors of oil and oil-source correlation in Yanchang-Yan'an Formations in Ansai-Fuxian area, Ordos basin[J]. Oil & Gas Geology, 2006, 27(2): 218 - 224.
- [12] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥. 热模拟实验中煤岩及壳质组饱和烃萜类系列化合物地球化学特征[J]. 沉积学报, 2006, 24(6): 917 - 922.
- Liu Quanyou, Liu Wenhui, Meng Qianxiang. Organic geochemistry of terpanes in saturated hydrocarbons from coal and exinite in pyrolysis under closed system[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(6): 917 - 922.
- [13] 王铁冠, 钟宁宁. 树脂体成烃的地球化学研究——兼论我国第三系树脂体成因的未成熟 - 低成熟油气资源[J]. 江汉石油学院学报, 1990, 12(1): 1 - 8.
- Wang Tieguan Zhong Ningning. Geochemical investigation of hydrocarbon generation of resinites-on tertiary resin - originated immature-low mature oil and gas resources in China[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1990, 12(1): 1 - 8.
- [14] 刘全有, 刘文汇, 刘志舟, 等. 热模拟实验中煤岩显微组分烷烃系列化合物地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 234 - 239.
- Liu Quanyou, Liu Wenhui, Liu Zhizhou, et al. Geochemical characteristics of n-alkanes from the pyrolysis of macerals in coals in close system[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2007, 26(3): 234 - 239.
- [15] 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究——II. 生物标志化合物的组成和演化[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1): 13 - 16.
- Duan Yi, Zhou Shixin. Study on thermal simulation of Carboniferous source rocks in Tarim basin; composition and evolution of biomarkers[J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(1): 13 - 16.
- [16] 吉利明, 郑建京, 孟仟祥. 松花粉热降解甾族分子生物标志化合物及其热演化特征[J]. 沉积学报, 2005, 23(1): 175 - 182.
- Ji Liming, Zheng Jianjing, Meng Qianxiang. Characteristics and thermal evolution of the steroid biomarkers from pyrolysis of Pine Pollens[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(1): 175 - 182.
- [17] 郑建京, 温德顺, 孟仟祥, 等. 煤系烃源岩热模拟演化过程的地球化学参数特征——以准噶尔盆地侏罗系煤系烃源岩为例[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(2): 134 - 139.
- Zheng Jianjing, Wen Deshun, Meng Qianxiang, et al. Characteristic of geochemical parameters of coal measures source rock in the thermal simulation experiment[J]. Natural Gas Geosciences, 2003, 14(2): 134 - 139.
- [18] 贾继红, 白益军, 王晓峰, 等. 若尔盖高原湖沼沉积剖面饱和烃组分特征及地球化学意义[J]. 沉积学报, 2012, 30(4): 755 - 760.
- Jia Jihong, Bai Yijun, Wang Xiaofeng, et al. Geochemical significance of the saturated hydrocarbons of limnological sediments from ruergai plateau[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(4): 755 - 760.
- [19] 孟仟祥, 房嫒, 徐永昌, 等. 柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义[J]. 沉积学报, 2005, 22(4): 729 - 736.
- Meng Qianxiang, Fang Xuan, Xu Yongchang, et al. Biomarkers and geochemical significance of Carboniferous source rocks and coals from Qaidam Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 22(4): 729 - 736.
- [20] Tissot B P, Welte D H. Geochemical fossils and their significance in petroleum formation[M] // Petroleum Formation and Occurrence. New York: Springer-Verlag, 1984: 93 - 130.
- [21] Fowler M, Douglas A. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(3): 201 - 213.
- [22] Klomp U. The chemical structure of a pronounced series of iso-alkanes in South Oman crudes[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(4): 807 - 814.
- [23] 杨少勇, 曹剑, 刘云田, 等. 柴达木盆地北缘侏罗系两类不同有机质丰度泥岩的生物标志物特征对比研究[J]. 沉积学报, 2008, 26(4): 688 - 696.
- Yang Shaoyong, Cao Jian, Liu Yuntian, et al. Contrasting biomarker features of two types of Jurassic mudstones with different organic matter contents in the Northern Qaidam Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(4): 688 - 696.
- [24] 房嫒, 孟仟祥, 孙敏卓, 等. 吐哈盆地中下侏罗统源岩和油的生物标志物分布特征——饱和烃馏分[J]. 沉积学报, 2008, 26(5): 891 - 895.
- Fang Xuan, Meng Qianxiang, Sun Minzhuo, et al. Characteristics of biomarkers in saturated hydrocarbon in coal of Carbonaceous mudstone and oils from the lower Jurassic coal measures in the Turpan Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(5): 891 - 895.
- [25] 刘全有, 刘文汇. 利用煤岩可溶有机质生物标志化合物探讨塔里木盆地侏罗系沉积环境[J]. 世界地质, 2007, 26(2): 152 - 157.
- Liu Quanyou, Liu Wenhui. Discussion of Jurassic coal forming environments using fossil biomarkers in soluble organic matters from Tarim Basin[J]. Global Geology, 2007, 26(2): 152 - 157.
- [26] 郑朝阳, 柳益群, 段毅, 等. 塔里木盆地塔河油田石炭系、三叠系原油地球化学特征及成因研究[J]. 高校地质学报, 2011, 17(2): 249 - 259.
- Zheng Chaoyang, Liu Yiqun, Duan Yi, et al. Geochemical characteristics and genesis of crude oils of Carboniferous and Triassic in Tahe Oil field of Tarim Basin[J]. Geological Journal of China Universities, 2011, 17(2): 249 - 259.
- [27] 王铁玲. 奥利烷在沉积物和原油中的分布及其地球化学意义[J]. 石油天然气学报, 2011, 33(7): 13 - 18.
- Wang Tieling. The distribution of oleananes in sediments and oils and their geochemical significance[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011, 33(7): 13 - 18.
- [28] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥. 热模拟实验中煤岩及显微组分饱和烃甾族系列化合物有机地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 249 - 253.
- Liu Quanyou, Liu Wenhui, Meng Qianxiang. Geochemical characteristics from coal and exinite in pyrolysis under closed systems[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 249 - 253.
- [29] 孙涛, 段毅. 煤系有机质生成烃类中甾族系列化合物地球化学特

- 征—以高温封闭体系下热模拟实验为例[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(6): 1082–1087.
- Sun Tao, Duan Yi. Geochemical characteristics of steranes of coal generated hydrocarbons; a case of high temperature and fined simulated experiment[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(6): 1082–1087.
- [30] 毛光周, 刘池洋, 高丽华. 中国未熟—低熟油的基本特征及成因[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2012, 31(6): 76–85.
- Mao Guangzhou, Liu Chiyang, Gao Lihua. Essential characteristics and origin of the immature oil in China[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2012, 31(6): 76–85.
- [31] 刘大永, 彭平安, 于赤灵. 西北侏罗纪低成熟煤中镜质组热解产物特征及地质意义[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(4): 1–5.
- Liu Dayong, Peng Ping'an, Yu Chiling. Molecular characterization of flash pyrolysates of Jurassic vitrinites in Northwest China and its geological implications[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2009, 37(4): 1–5.
- [32] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥. 塔里木盆地煤岩在不同介质条件下热模拟实验中烷烃系列有机地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(3): 313–318.
- Liu Quanyou, Liu Wenhui, Meng Qianxiang. Organic geochemistry of n-alkanes from Tarim coal with different materials in pyrolysis under closed system[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2006, 17(3): 313–318.
- [33] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥, 等. 塔里木盆地侏罗系煤岩热模拟生物标志化合物特征研究[J]. 沉积学报, 2005, 22(4): 724–728.
- Liu Quanyou, Liu Wenhui, Meng Qianxiang, et al. Biomarker characteristics in thermally simulated experiment with Jurassic coal from Tarim Basin, China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(4): 724–728.
- [34] Powell T, Mckirdy D. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia[J]. *Nature*, 1973, 243(124): 37–39.
- [35] Burnham A, Clarkson J, Singleton M, et al. Biological markers from Green River kerogen decomposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(7): 1243–1251.
- [36] Koopmans M P, Rijpstra W I C, Klapwijk M M, et al. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9): 1089–1104.
- [37] 王屿涛. 平地泉组泥岩热模拟实验中的生物标志化合物[J]. 新疆石油地质, 1992, 13(3): 240–250.
- Wang Yutao. Biomarkers from Pingdiquan shale by thermal modelling experiments[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 1992, 13(3): 240–250.
- [38] 王铁冠. 生物标志物地球化学研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990: 1–154.
- Wang Tiegua. Approach to biomarker geochemistry[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1990: 1–154.
- [39] Van Graas G W. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil condensate threshold[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4): 1025–1032.
- [40] 黄燕, 林丽, 杨永军, 等. 湘西北张家界地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系镍钼矿层生物标志物的特征[J]. 地质通报, 2011, 30(1): 126–133.
- Huang Yan, Lin Li, Yang Yongjun, et al. Characteristics of biomarkers of Ni-Mo ore bed of black shale of Early Cambrian Niutitang Formation in the Zhangjiajie area, northwestern Hunan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(1): 126–133.
- [41] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial biochemistry—from molecular fossils to procaryotic membranes[J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 1982, 7(7): 236–239.
- [42] Kolaczowska E, Slougui N-E, Watt D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17α - and 17β -hopane isomers using molecular mechanics calculations[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4): 1033–1038.
- [43] Seifert W K, Moldovan J M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1980, 12: 229–237.
- [44] 崔景伟, 王铁冠, 胡健, 等. 塔里木盆地和田河气田轻质油成熟度判定及其油源意义[J]. 石油与天然气地质, 2013, 34(1): 27–36.
- Cui Jingwei, Wang Tiegua, Hu Jian, et al. Maturity of light oil and its significance in indicating oil source in Hetianhe gas field, Tarim Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2013, 34(1): 27–36.
- [45] Mackenzie A, Patience R, Maxwell J, et al. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1709–1721.

(编辑 张亚雄)