

# 烃源岩热模拟实验中 重排藿烷类化合物变化特征及其意义

陈菊林<sup>1,2</sup> 张敏<sup>1,2</sup>

(1. 长江大学 油气资源与勘查技术教育部重点实验室 武汉 430100; 2. 长江大学 地球环境与水资源学院 武汉 430100)

**摘要:** 为了探索热演化程度对烃源岩中重排藿烷类化合物形成的影响及其地球化学意义,通过对渤海湾盆地 PL-1 井未成熟烃源岩样品进行热模拟实验研究,分析重排藿烷类化合物组成随热模拟实验温度变化特征以及重排藿烷参数与热演化程度的关系。在烃源岩的不同热演化阶段,重排藿烷类化合物变化特征不同。烃源岩热模拟实验 250 °C 时的重排藿烷绝对浓度相对于烃源岩原样中的重排藿烷绝对浓度略有升高; 250 ~ 400 °C 时的重排藿烷绝对浓度均逐渐降低。在热模拟实验中重排藿烷绝对浓度降低比例呈现出高成熟阶段>成熟阶段>低成熟阶段的规律; 在 300 ~ 400 °C 对应的成熟—高成熟阶段,化合物绝对浓度降低幅度呈现出 17 $\alpha$ (H)-藿烷>18 $\alpha$ (H)-新藿烷>17 $\alpha$ (H)-重排藿烷的特征。17 $\alpha$ (H)-重排藿烷参数在低成熟—成熟阶段基本不变,在成熟—高成熟阶段逐渐增大。未成熟—低成熟阶段是重排藿烷类化合物形成的主要阶段,较高的热演化程度对重排藿烷的形成具有一定影响,重排藿烷参数可以作为烃源岩成熟—高成熟阶段有效的成熟度指标。

**关键词:** 热模拟实验; 重排藿烷; 成熟度; 地球化学意义; 烃源岩

中图分类号: TE122.1<sup>+</sup>13

文献标识码: A

## Features and significance of rearranged hopanes in pyrolyzates of hydrocarbon source rocks

Chen Julin<sup>1,2</sup>, Zhang Min<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Exploration Technology for Oil and Gas Research of Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. School of Earth Environment and Water Resources, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China)

**Abstract:** Pyrolysis experiments were conducted on immature hydrocarbon source rocks from the well PL-1 in the Bohai Bay Basin to study the influence of thermal evolution on the formation of rearranged hopanes as well as the relationships among rearranged hopane parameters and thermal evolution. The experimental results showed that rearranged hopanes displayed various characteristics during different thermal evolution stages. The absolute concentration of rearranged hopanes in pyrolysis at 250 °C increased relative to that of the original sample, and it gradually reduced as experimental temperature increased from 250 °C to 400 °C. The higher the degree of thermal evolution was, the greater the proportion of absolute concentration of rearranged hopanes decreased. When the experimental temperature was between 300–400 °C, the reduced proportions of the absolute concentration of compounds showed a pattern of 17 $\alpha$ (H)-hopane > 18 $\alpha$ (H)-neohopane > 17 $\alpha$ (H)-diahopane. In addition, the rearranged hopane parameters (17 $\alpha$ (H)-diahopane/17 $\alpha$ (H)-hopane) were nearly unchanged at the stage of low mature to mature, nevertheless it gradually increased at the stage of mature to highly mature. The immature to low mature stage is the main stage of the formation of rearranged hopanes. Higher thermal evolution has an influence on the formation of rearranged hopanes to some degree. Moreover, rearranged hopane parameters can be used as an effective maturity index in the stage of mature to highly mature.

**Key words:** hydrocarbon source rock; pyrolysis experiment; rearranged hopanes; maturity; geochemical significance

重排藿烷类化合物是指与正常藿烷具有相同的碳环骨架,而甲基侧链碳位有所不同的一类生物

标志化合物,其广泛分布于烃源岩与原油中<sup>[1-3]</sup>。迄今,国内外许多学者对重排藿烷类化合物的形成

收稿日期: 2015-12-01; 修订日期: 2016-07-04。

作者简介: 陈菊林(1990—),男,硕士研究生,油气地球化学专业。E-mail: 18062795268@163.com。

通信作者: 张敏(1962—),男,教授,博士生导师,从事有机地球化学与石油地质学研究与教学。E-mail: zmjpu@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(41272170)资助。

条件和地球化学属性进行了研究探讨<sup>[4-8]</sup>。烃源岩的热演化程度是影响重排藿烷类化合物形成的重要因素之一<sup>[4-5,9]</sup>。一般认为较高的热成熟度有利于形成高丰度的重排藿烷,因此较高的热成熟度也应有利于重排藿烷的形成<sup>[5-6]</sup>。Kolaczowska等<sup>[10-11]</sup>根据分子力学计算藿烷类化合物的生成热,藿烷类化合物的热稳定性顺序依次为 $17\alpha(H)$ -重排藿烷 $>18\alpha(H)$ -新藿烷 $>17\alpha(H)$ -藿烷。重排藿烷参数同时具有沉积-有机相和成熟度双重地球化学属性,在沉积-有机相相近的条件下,重排藿烷参数可用作成熟度指标,其有效应用范围为成熟-高成熟阶段<sup>[11,12-14]</sup>。近年来也有文献报道在较高的热演化程度下,重排藿烷参数发生反转,但原因尚不清楚<sup>[12,15-16]</sup>。

由于重排藿烷具有成熟度和沉积-有机相双重地球化学属性,因此在探讨热演化程度对重排藿烷形成分布的影响时,应以烃源岩沉积-有机相相近为前提。但是在地质体中,地质条件复杂,有机质来源、沉积环境、成岩作用等均可能造成地质体中有机质组成分布的非均质性。借助于热模拟实验可以较好地解决有机质组成分布的非均质性,重现地质体中油气的生成与有机质经历的物理化学演化过程<sup>[17]</sup>。本文通过分析烃源岩热模拟实验中不同温度重排藿烷组成与分布的变化特征以及重排藿烷参数与热演化程度的关系,探索热演化程度对重排藿烷形成分布的影响,以期为研究重排藿烷成因以及重排藿烷参数在地质地球化学中的应用提供更多的理论依据。

## 1 样品与实验

本次热模拟实验选择的样品为渤海湾盆地 PL-1 井古近系 3 265 m 深度烃源岩。沉积环境为浅湖相,镜质组反射率( $R_o$ )为 0.44%,未成熟,总有机碳(TOC)含量为 1.97%,游离烃含量( $S_1$ )为 1.97 mg/g,热解烃含量( $S_2$ )为 11.12 mg/g,生烃潜量( $S_1+S_2$ )为 12.83 mg/g,有机质丰度较高,有机质类型为 II<sub>1</sub>型,生油气潜力较好。氢指数(HI)为 564.47 mg/g,氧指数(OI)为 79.19 mg/g,有效碳含量( $C_p$ )为 1.06%,降解率(D)为 54.06%。

实验方法:根据有机碳含量,准确称取一定的样品,粉碎至 1~10 mm。利用 YDH-2 型常规热模拟仪,分别选择 250、275、300、325、350、400 °C 共 6 个温度点,采取程序升温的形式,恒温 24 h 对烃源岩样品进行模拟加热。收集烃源岩热模拟实验中排出的烃类,为排出油;将收集排出油后的烃源岩

残样先用二氯甲烷清洗称重后,再用氯仿抽提得到沥青“A”,将二者合并后统称残留油。对残留油进行族组分分离,饱和烃色谱/质谱定量分析。

色谱/质谱分析:仪器型号为 HP-GC 6980/5873MSD。色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m×0.125 mm×0.125 μm),以脉冲不分流方式进样,脉冲压力为 15 psi,进样器温度 300 °C,载气为 He,流速为 1 mL/min。升温程序如下:初始温度 50 °C,恒温 2 min 后,以 3 °C/min 的速率升温至 310 °C,并维持恒温 18 min, EI 电离方式,电离能量 70 eV。

## 2 结果和讨论

### 2.1 五环三萜宏观变化特征

本次热模拟实验所选择的 PL-1 井烃源岩样品共检测到 2 类重排藿烷化合物:  $17\alpha(H)$ -重排藿烷和  $18\alpha(H)$ -新藿烷。烃源岩样品中初始的重排藿烷含量较低( $C_{30}dia/C_{30}H < 0.1$ ,  $Ts/Tm < 0.8$ )。由图 1 中烃源岩原样五环三萜质量色谱图可以看出,烃

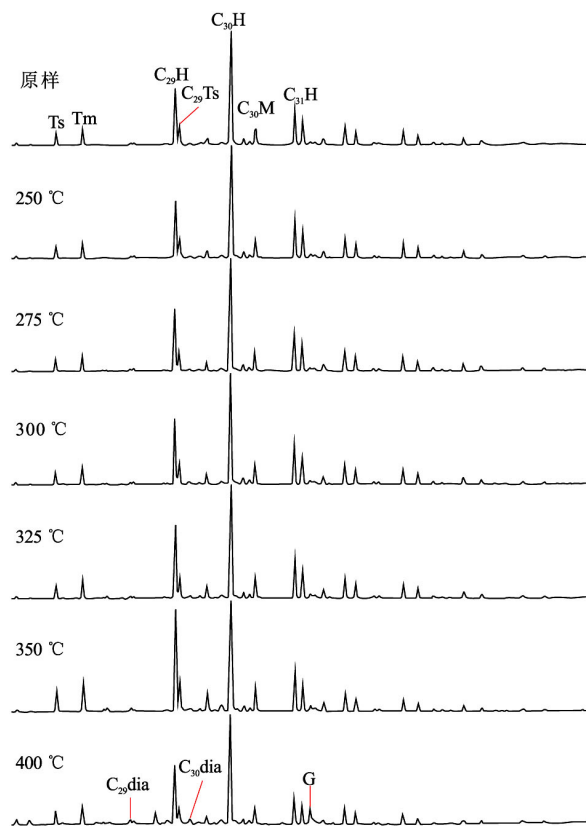


图 1 烃源岩热模拟实验中不同温度点  $m/z$  191 质量色谱图

Ts,  $C_{27}18\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ - $22,29,30$ -三降新藿烷; Tm,  $C_{27}17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ - $22,29,30$ -三降藿烷;  $C_{29}H$ ,  $C_{29}17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ - $30$ -降藿烷;  $C_{29}Ts$ ,  $C_{29}18\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ - $30$ -降新藿烷;  $C_{29}dia$ ,  $C_{29}17\alpha(H)$ -重排藿烷;  $C_{30}dia$ ,  $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷;  $C_{30}H$ ,  $C_{30}17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -藿烷;  $C_{31}H$ ,  $C_{31}17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -升藿烷;  $C_{30}M$ ,  $C_{30}$ 莫烷; G, 伽马蜡烷

Fig. 1 Mass chromatograms ( $m/z$  191) of saturated fractions at different temperatures of pyrolysis of hydrocarbon source rocks

源岩中初始的 18 $\alpha$ (H)-新藿烷含量明显低于同碳数的藿烷,17 $\alpha$ (H)-重排藿烷的含量很低,在  $m/z$  191 质量色谱图上峰型较弱。

随着热模拟实验温度的升高,成熟度增加, $m/z$  191 质量色谱图发生变化(图 1)。在 250 ~ 325  $^{\circ}\text{C}$  之间,这 4 个温阶的谱图变化较弱,但在 350 和 400  $^{\circ}\text{C}$  变化较为明显。在 350  $^{\circ}\text{C}$  时, $T_s$ , $T_m$ , $C_{29}\text{H}$  等低碳数藿烷类化合物相对于  $C_{30}\text{H}$  的含量明显增加;在 400  $^{\circ}\text{C}$  时, $T_s$ , $T_m$ , $C_{29}\text{H}$ , $C_{31}$ - $C_{35}$  升藿烷相对于  $C_{30}\text{H}$  的含量减小,17 $\alpha$ (H)-重排藿烷的含量明显增加,在  $m/z$  191 质量色谱图上峰型明显。另外值得注意的一点是在 400  $^{\circ}\text{C}$  时伽马蜡烷的相对含量明显增加,说明其含量也受热演化程度的影响。

### 2.2 重排藿烷类化合物绝对浓度变化

化合物的绝对浓度是表征烃源岩中各化合物绝对含量的重要指标。图 2 是烃源岩热模拟实验

中 17 $\alpha$ (H)-重排藿烷、18 $\alpha$ (H)-新藿烷和 17 $\alpha$ (H)-藿烷的绝对浓度随热模拟实验温度变化的曲线图,表 1 是烃源岩热模拟实验中不同温度点重排藿烷类化合物的绝对浓度。在烃源岩的不同热演化阶段,重排藿烷绝对浓度变化趋势不同。250  $^{\circ}\text{C}$  时的重排藿烷绝对浓度相对于烃源岩原样中的重排藿烷绝对浓度略有升高,说明在此阶段内有重排藿烷类化合物生成;在 250 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$  时,重排藿烷绝对浓度均逐渐降低,重排藿烷类化合物经热裂解作用形成低分子量烃类。

结合图 2 和表 1 中各个化合物的绝对浓度变化趋势和减少比例,可以大致把本次热模拟实验的温阶变化划分为 3 个阶段:250 ~ 300,300 ~ 350,350 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$ 。在 250 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  阶段内,各化合物绝对浓度减少的比例都小于 25%, $C_{30}\text{H}$  浓度减少了 23.35%, $C_{30}\text{dia}$  浓度减少了 14.77%, $T_s$  浓度减少了 20.38%,

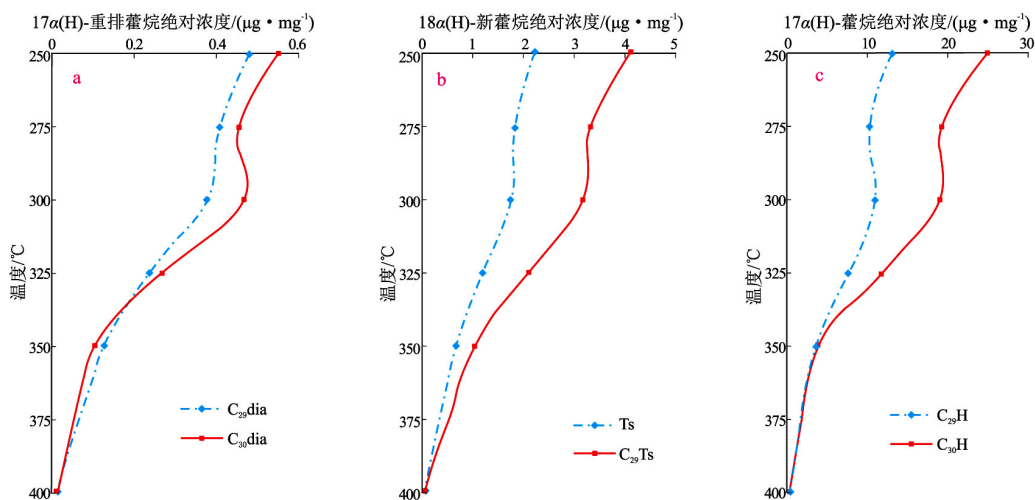


图 2 烃源岩热模拟实验中重排藿烷和 17 $\alpha$ (H)-藿烷绝对浓度随温度变化关系

Fig. 2 Absolute concentration of rearranged hopanes and 17 $\alpha$ (H)-hopanes varies with temperature in hydrocarbon source rock pyrolysis experiments

表 1 烃源岩热模拟实验中重排藿烷和 17 $\alpha$ (H)-藿烷绝对浓度及变化比例

Table 1 Absolute concentration of rearranged hopanes and 17 $\alpha$ (H)-hopanes as well as varying proportions in hydrocarbon source rock pyrolysis experiments

项目	$T_s$	$T_m$	$C_{29}T_s$	$C_{29}\text{dia}$	$C_{30}\text{dia}$	$C_{29}\text{H}$	$C_{30}\text{H}$
绝对浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )							
温度/ $^{\circ}\text{C}$							
原样	1.674	2.232	2.697	0.365	0.402	8.956	16.684
250	2.205	3.080	4.092	0.479	0.549	13.026	24.813
275	1.822	2.443	3.298	0.407	0.450	10.063	19.110
300	1.755	2.563	3.153	0.377	0.468	10.887	19.020
325	1.187	1.897	2.093	0.233	0.271	7.670	11.679
350	0.663	0.942	1.026	0.127	0.105	3.567	3.783
400	0.025	0.032	0.034	0.010	0.014	0.116	0.216
绝对浓度降低比例/%							
温阶/ $^{\circ}\text{C}$							
250 ~ 300	20.38	16.78	22.94	21.37	14.77	16.42	23.35
300 ~ 350	62.22	63.24	67.46	66.26	77.55	67.23	80.11
350 ~ 400	96.21	96.56	96.68	92.47	86.84	96.75	94.29

此阶段烃源岩中生成的烃类开始少量排出,对应烃源岩热演化的低成熟阶段。随着热模拟实验温度的升高,成熟度增加,烃源岩在 300 ~ 350 °C 阶段进入生烃高峰期,大量生成的烃类开始从烃源岩中排出,各化合物的绝对浓度明显减小,减少的比例均大于 60%。C<sub>30</sub>H 减少的比例最大,达到 80.11%,C<sub>30</sub>dia 减少 77.55%,Ts 减少 62.22%,Tm 减少 63.24%,此阶段对应烃源岩热演化的成熟阶段。在 350 ~ 400 °C 阶段,藿烷类化合物的绝对浓度继续降低,到达 400 °C 时,各化合物的绝对浓度均低于 0.3 μg/mg, C<sub>30</sub>dia 绝对浓度减少 86.84%;除 C<sub>30</sub>dia 以外,其他化合物绝对浓度减少的比例都达到 90% 以上,大量生成的烃类已经从烃源岩中排出,烃源岩进入生烃高峰晚期,此阶段对应烃源岩热演化的高成熟阶段。比较不同热演化阶段各化合物绝对浓度减少比例可以发现,在热模拟实验中重排藿烷绝对浓度降低比例呈现出高成熟阶段>成熟阶段>低成熟阶段的特征。

在烃源岩热模拟实验的不同热演化阶段,比较同碳数的重排藿烷与规则藿烷化合物绝对浓度变化,可以发现在 300 ~ 400 °C 对应的成熟—高成熟

阶段,绝对浓度降低比例呈现出 Ts<Tm, C<sub>29</sub> dia<C<sub>29</sub> Ts, C<sub>30</sub> dia<C<sub>30</sub> H 的特征,总体上化合物绝对浓度减少的幅度呈现出 17α(H)-藿烷>18α(H)-新藿烷>17α(H)-重排藿烷的特征。其主要原因是藿烷类化合物的热稳定性顺序依次为 17α(H)-重排藿烷>18α(H)-新藿烷>17α(H)-藿烷,成熟—高成熟阶段 17α(H)-藿烷比 18α(H)-新藿烷和 17α(H)-重排藿烷具有更快的热裂解速率。此外,这一变化趋势也可能与烃源岩的生排烃差异有关。

### 2.3 重排藿烷参数与热演化程度关系

#### 2.3.1 17α(H)-重排藿烷/17α(H)-藿烷

本次热模拟实验检测的 17α(H)-重排藿烷有 C<sub>29</sub>dia 和 C<sub>30</sub>dia 2 个化合物。随着成熟度的增加,17α(H)-重排藿烷相对 17α(H)-藿烷(或者其他藿烷莫烷)的相对丰度增加,17α(H)-重排藿烷/17α(H)-藿烷比值可用作成熟度参数,适用于生油窗后期<sup>[4,12]</sup>。图 3a 中 17α(H)-重排藿烷/17α(H)-藿烷比值(C<sub>30</sub>dia/C<sub>30</sub>H, C<sub>29</sub>dia/C<sub>29</sub>H)随热模拟实验温度变化关系显示:在 250 ~ 325 °C 之间,17α(H)-重排藿烷参数变化较弱,几乎不受热演化程度的影响;在 325 ~ 400 °C 随着热模拟实验温度的升高,成熟度

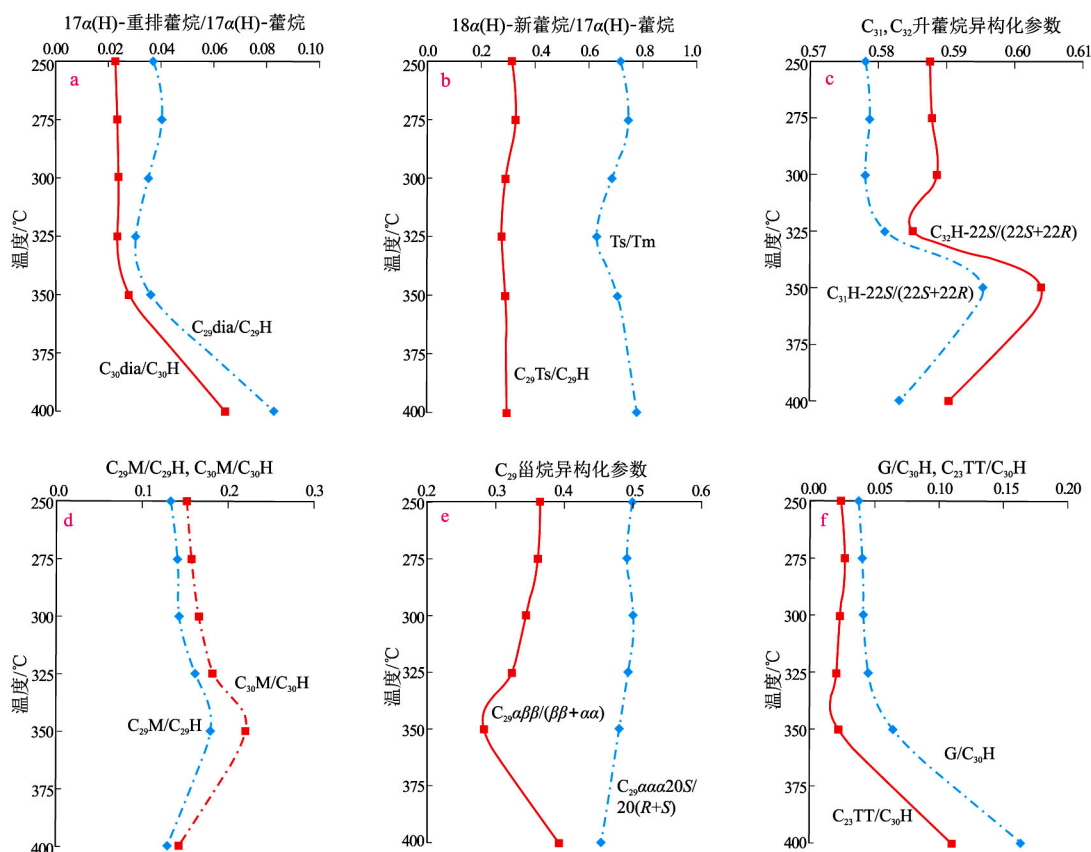


图 3 烃源岩热模拟实验中甾萜烷成熟度参数随温度变化关系

Fig. 3 Maturity parameters of steranes and terpanes varying with temperature of hydrocarbon source rock pyrolysis experiments

表 2 烃源岩热模拟实验中甾萜烷成熟度参数

Table 2 Maturity parameters of steranes and terpanes in hydrocarbon source rock pyrolysis experiments

温度/ ℃	C <sub>29</sub> dia/ C <sub>29</sub> H	C <sub>30</sub> dia/ C <sub>30</sub> H	T <sub>s</sub> / T <sub>m</sub>	C <sub>29</sub> Ts/ C <sub>29</sub> H	C <sub>31</sub> H-22S/ (22S+22R)	C <sub>32</sub> H-22S/ (22S+22R)	C <sub>29</sub> M/ C <sub>29</sub> H	C <sub>30</sub> M/ C <sub>30</sub> H	甾萜 C <sub>29</sub> ααα20S/ 20(R+S)	甾萜 C <sub>29</sub> αββ/ (ββ+αα)	G/ C <sub>30</sub> H	C <sub>23</sub> TT/ C <sub>30</sub> H
250	0.037	0.022	0.716	0.314	0.578	0.588	0.134	0.152	0.498	0.366	0.037	0.024
275	0.040	0.024	0.746	0.328	0.579	0.588	0.141	0.158	0.492	0.361	0.041	0.026
300	0.035	0.025	0.685	0.290	0.578	0.589	0.143	0.166	0.500	0.344	0.041	0.023
325	0.030	0.023	0.626	0.273	0.581	0.585	0.162	0.183	0.493	0.323	0.045	0.020
350	0.036	0.028	0.704	0.288	0.595	0.604	0.178	0.220	0.480	0.284	0.064	0.022
400	0.083	0.064	0.776	0.294	0.583	0.590	0.130	0.143	0.454	0.392	0.163	0.110

增加 C<sub>30</sub> dia/C<sub>30</sub> H 比值从 0.02 增加到 0.06 趋势明显。这主要是由于 17α(H)-重排藿烷与 17α(H)-藿烷热稳定性差异,使得在较高的热演化阶段 17α(H)-藿烷比 17α(H)-重排藿烷具有更快的热裂解速率。17α(H)-重排藿烷参数与其他甾萜烷成熟度参数比较发现(表 2),17α(H)-重排藿烷/17α(H)-藿烷比值与伽马蜡烷指数(G/C<sub>30</sub>H)和 C<sub>23</sub>长链三环萜烷/C<sub>30</sub>藿烷(C<sub>23</sub>TT/C<sub>30</sub>H)随热模拟实验温度变化趋势相似。因此,17α(H)-重排藿烷/17α(H)-藿烷与 G/C<sub>30</sub>和 C<sub>23</sub>TT/C<sub>30</sub>H 具有相似的成熟度指示意义,有效的成熟度指示范围为成熟—高成熟阶段。

2.3.2 18α(H)-新藿烷/17α(H)-藿烷

本次热模拟实验烃源岩样品中检测到的 18α(H)-新藿烷有 T<sub>s</sub> 和 C<sub>29</sub>Ts 2 个化合物。T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>, C<sub>29</sub>Ts/C<sub>29</sub>H 受成熟度的影响明显,在相同母质来源的情况下,随成熟度的增大,其比值增大,可用于低成熟、成熟和高成熟原油和烃源岩成熟度的判识,是成熟度判识较好的指标<sup>[12,18-22]</sup>。18α(H)-新藿烷/17α(H)-藿烷(T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>, C<sub>29</sub>Ts/C<sub>29</sub>H)随热模拟实验温度变化的关系(图 3b)显示:整个热模拟实验过程中 C<sub>29</sub>Ts/C<sub>29</sub>H 的比值变化较小,在 0.3 左右,可能已经达到平衡值;T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> 比值在 250~325℃ 有略微下降的趋势,在 325~400℃ 又逐渐升高,其主要原因是在低成熟—成熟阶段,烃源岩中有机质生烃过程中 T<sub>m</sub> 比 T<sub>s</sub> 具有较快的生烃速率,而随着成熟度的增加,热稳定性较差的 T<sub>m</sub> 逐渐转化成热稳定性较高的 T<sub>s</sub>,且在成熟—高成熟阶段,T<sub>m</sub> 和 T<sub>s</sub> 在较高的热演化条件下均发生热裂解作用,T<sub>m</sub> 比 T<sub>s</sub> 有较快的热裂解速率,所以 T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> 比值先减小后增大。T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> 比值与其他甾萜烷成熟度参数比较发现,T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> βα-藿烷/αβ-藿烷(C<sub>29</sub>M/C<sub>29</sub>H, C<sub>30</sub>M/C<sub>30</sub>H)和甾萜 C<sub>29</sub>αββ/(αα+ββ) 参数随热模拟实验温度变化趋势相似,即它们有相似的成熟度指示意义,有效的成熟度指示范围为成熟—高成熟阶段。

2.4 热演化程度对重排藿烷形成的影响

烃源岩的热演化程度是影响重排藿烷类化合物形成的重要因素之一。本文所选取的烃源岩样品为未成熟—热模拟实验对应的烃源岩演化阶段大致为未成熟—高成熟。结合模拟实验过程中重排藿烷类化合物绝对浓度和相对丰度的变化特征,探讨热演化程度对重排藿烷类化合物形成的影响。

18α(H)-新藿烷和 17α(H)-重排藿烷生成机理上与黏土矿物催化作用有关,因黏土矿物的催化性能从早成岩作用后期(相当于 R<sub>0</sub> = 0.50%)开始,随蒙脱石向伊利石转化及成熟度升高而逐步增加<sup>[4]</sup>。比较烃源岩原样与 250℃ 时重排藿烷类化合物的绝对浓度变化(表 1)结果表明 250℃ 时相对于烃源岩原样中的重排藿烷绝对浓度升高,说明在此阶段内有重排藿烷类化合物形成。因此,本文认为未成熟—低成熟阶段是烃源岩中重排藿烷类前身物形成重排藿烷类化合物的主要阶段。

一般认为较高的成熟度有利于形成高丰度的重排藿烷,因此推断较高的热成熟度也应有利于重排藿烷的形成<sup>[5-6]</sup>。据陈中红等<sup>[16]</sup>、孙丽娜等<sup>[13]</sup>研究显示,在较高的热成熟度条件下,T<sub>m</sub> 可以向 T<sub>s</sub> 转化。在本次烃源岩热模拟实验中,重排藿烷绝对浓度在成熟—高成熟阶段逐渐减少,相同阶段内同碳数化合物绝对浓度减少的比例 17α(H)-重排藿烷<18α(H)-新藿烷<17α(H)-藿烷,成熟—高成熟阶段重排藿烷相对于规则藿烷的含量增加。因此,本文推断引起这一变化的一个原因是在成熟—高成熟阶段 17α(H)-藿烷可能向 17α(H)-重排藿烷转化,T<sub>m</sub> 向 T<sub>s</sub> 转化,即较高的热成熟度有利于藿烷类化合物发生甲基重排作用形成重排藿烷。

在整个热模拟实验过程中,17α(H)-重排藿烷相对丰度在低成熟—成熟阶段变化弱,而在成熟—高成熟阶段逐渐增大;C<sub>29</sub>Ts/C<sub>29</sub>H 变化弱,T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> 在低成熟—成熟阶段减小,在成熟—高成熟逐渐增大。说明较高的热演化程度对重排藿烷相对丰度

具有一定的影响。但在整个实验过程中,  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷相对丰度始终小于 0.1,  $T_s$  含量始终小于  $T_m$ , 属于低丰度重排藿烷, 说明较高的热演化程度并不一定能形成高丰度的重排藿烷。因此, 可以说沉积环境的氧化性和黏土矿物酸性催化条件是重排藿烷类前身物形成及其原始丰度的主控因素。

### 3 结论

(1) 整个烃源岩热模拟实验过程中, 重排藿烷类化合物的绝对浓度总体上呈减小的趋势, 在不同的热演化阶段, 重排藿烷类化合物变化趋势不同。在热模拟实验中重排藿烷绝对浓度降低比例呈现出: 高成熟阶段 > 成熟阶段 > 低成熟阶段。在成熟—高成熟阶段, 同碳数化合物绝对浓度降低比例总体上呈  $17\alpha(\text{H})$ -藿烷 >  $18\alpha(\text{H})$ -藿烷 >  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的特征。

(2) 在烃源岩热模拟实验低成熟—成熟阶段,  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷参数变化较弱,  $T_s/T_m$  值减小; 在成熟—高成熟阶段,  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷参数和  $T_s/T_m$  逐渐增大。因此,  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷参数和  $T_s/T_m$  可以作为成熟—高成熟阶段有效的成熟度指标。

(3) 烃源岩热模拟实验中重排藿烷类化合物的组成变化特征揭示: 未成熟—低成熟阶段是重排藿烷类前身物形成重排藿烷类化合物的主要阶段; 较高的热演化程度对重排藿烷类化合物的形成也具有一定的贡献作用; 沉积环境的氧化性和黏土矿物酸性催化条件是重排藿烷前身物形成及其原始丰度的主控因素。

#### 参考文献:

- [1] Armanios C, Alexander R, Kagi R I. High diahopane and neohopane abundances in a biodegraded crude oil from the Barrow Sub-basin of western Australia [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(5): 641–645.
- [2] Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K, et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3333–3353.
- [3] Farrimond P, Telnæs N. Three series of rearranged hopanes in Tertiary arcian sediments (northern Italy) [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3/4): 165–177.
- [4] 王春江, 傅家谟, 盛国英, 等.  $18\alpha(\text{H})$ -藿烷及  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷类化合物的地球化学属性与应用 [J]. *科学通报*, 2000, 45(13): 1366–1372.  
Wang Chunjiang, Fu Jiamo, Sheng Guoying, et al. Geochemical characteristics and applications of  $18\alpha(\text{H})$ -neohopanes and  $17\alpha(\text{H})$ -diahopanes [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(19): 1742–1748.
- [5] 程熊, 陈小慧, 张敏. 鄂尔多斯盆地东北部上古生界煤系烃源岩  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷类的分布及成因探讨 [J]. *沉积学报*, 2014, 32(4): 790–796.  
Cheng Xiong, Chen Xiaohui, Zhang Min. Origin of  $17\alpha(\text{H})$ -rearranged hopanes in upper-Palaeozoic coal-bearing source rocks in northeast Ordos Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2014, 32(4): 790–796.
- [6] 张文正, 杨华, 侯林慧, 等. 鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的分布及其地质意义 [J]. *中国科学(D辑地球科学)*, 2009, 39(10): 1438–1445.  
Zhang Wenzheng, Yang Hua, Hou Linhui, et al. Distribution and geological significance of  $17\alpha(\text{H})$ -diahopanes from different hydrocarbon source rocks of Yanchang Formation in Ordos Basin [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2009, 52(7): 965–974.
- [7] 张敏. 地质体中高丰度重排藿烷类化合物的成因研究现状与展望 [J]. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 2013, 35(9): 1–4.  
Zhang Min. Research and prospects of genesis of high abundant rearranged hopanes in geological bodies [J]. *Journal of Oil and Gas Technology (J JPI)*, 2013, 35(9): 1–4.
- [8] Smith M, Bend S. Geochemical analysis and familial association of Red River and Winnipeg reservoir oils of the Williston Basin, Canada [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 443–452.
- [9] Liu Haiyu, Zhang Min, Li Xing. Genesis study of high abundant  $17\alpha(\text{H})$ -diahopanes in Lower Cretaceous lacustrine source rocks of the Lishu Fault Depression, Songliao Basin, northeast China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, 33(2): 201–206.
- [10] 黄海平, 卢松年, 袁佩兰. 古代沉积物中新检出的重排藿烷及其在油气勘探上的意义 [J]. *天然气地球科学*, 1994, 5(3): 23–28.  
Huang Haiping, Lu Songnian, Yuan Peilan. Newly detected rearranged hopanes in ancient sediments and its significance on oil and gas exploration [J]. *Natural Gas Geoscience*, 1994, 5(3): 23–28.
- [11] Kolaczowska E, Slougui N E, Watt D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged  $17\alpha$ - and  $17\beta$ -hopane isomers using molecular mechanics calculations [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1033–1038.
- [12] Farrimond P, Taylor A, Telnæs N. Biomarker maturity parameters: The role of generation and thermal degradation [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5/7): 1181–1197.
- [13] 孙丽娜, 张中宁, 吴远东, 等. 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 [J]. *石油与天然气地质*, 2015, 36(4): 573–580.  
Sun Lina, Zhang Zhongning, Wu Yuandong, et al. Evolution patterns and their significances of biomarker maturity parameters: A case study on liquid hydrocarbons from type III source rock under HTHP hydrous pyrolysis [J]. *Oil & Gas Geology*, 2015, 36(4): 573–580.
- [14] Li Meijun, Wang Tieguan, Liu Ju, et al. Biomarker  $17\alpha(\text{H})$ -diahopane: A geochemical tool to study the petroleum system of a Tertiary lacustrine basin, northern South China Sea [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(1): 172–183.
- [15] 段志强, 张敏. 鄂尔多斯盆地不同沉积环境中煤系烃源岩重

排羧烷的组成特征及其意义[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(15): 27-32.

Duan Zhiqiang, Zhang Min. Composition characteristics and significance of rearranged hopanes in coal-bearing source rocks in different sedimentary in north Ordos Basin[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(15): 27-32.

[16] 陈中红, 查明, 金强. 典型断陷湖盆 C<sub>27</sub>三降羧烷参数演化及其控制因素: 以东营凹陷古近系为例[J]. 沉积学报, 2010, 28(3): 635-642.

Chen Zhonghong, Zha Ming, Jin Qiang. The evolution and its control on maturation parameters relative to C<sub>27</sub> trisnorhopane in the representative faulted lake-basin: A case study from Paleogene system in Dongying Sag[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(3): 635-642.

[17] 侯读杰, 冯子辉. 油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 15-16.

Hou Dujie, Feng Zihui. Petroleum geochemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 15-16.

[18] 彼得斯 K E, 沃尔特斯 C C, 莫尔多万 J M. 生物标志化合物指南[M]. 张水昌, 李振西, 译. 北京: 石油工业出版社, 2011: 143-146.

Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide[M]. Zhang Shuichang, Li Zhenxi, trans. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 143-146.

[19] 马中远, 黄苇, 李婧婧, 等. 塔中北坡 SH9 井区柯坪塔格组下段原油地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2013, 35(5): 559-563.

Ma Zhongyuan, Huang Wei, Li Jingjing, et al. Geochemical characteristics of crude oil from lower Kalpintag Formation in SH9 well area, northern slope of middle Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(5): 559-563.

[20] 程斌, 王铁冠, 常象春, 等. 塔北哈 6 井油砂及沥青砂岩抽提物的地球化学特征及对对比[J]. 石油实验地质, 2014, 36(6): 736-743.

Cheng Bin, Wang Tieguan, Chang Xiangchun, et al. Geochemical characteristics and correlation of extracts from Silurian bituminous sandstones and Carboniferous oil sands in well Ha6, northern Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(6): 736-743.

[21] 牛子铖, 柳广弟, 曹喆, 等. 银额盆地查干凹陷油藏特征及油气成藏过程[J]. 石油实验地质, 2016, 38(1): 32-39.

Niu Zicheng, Liu Guangdi, Cao Zhe, et al. Reservoir characteristics and hydrocarbon accumulation in Chagan Sag, Yingen-Ejinaqi Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(1): 32-39.

[22] 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 Tieguan, 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.

(编辑 韩 彧)



(上接第 671 页)

[30] Lewan M D, Roy S. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(1): 31-41.

[31] 徐有生, 侯渭, 郝海飞, 等. 超临界水的特性及其对地球深部物质研究的意义[J]. 地球科学进展, 1995, 10(5): 445-449.

Xu Yousheng, Hou Wei, Zheng Haifei, et al. The particularity of supercritical water and the connotation of study on deep earth's materials[J]. Advance in Earth Sciences, 1995, 10(5): 445-449.

[32] 吕秀阳, 何龙, 郝赞胜, 等. 近临界水中的绿色化工过程[J]. 化工进展, 2003, 22(5): 477-481.

Lv Xiuyang, He Long, Zheng Zansheng, et al. Green chemical

processes in near critical water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(5): 477-481.

[33] 王炫, 段培高, 戴立益. 超(近)临界水在有机化学反应中的应用[J]. 化学通报, 2005, 68(53): 1-6.

Wang Xuan, Duan Peigao, Dai Liyi. Application of supercritical/near-critical water in organic chemical reactions[J]. Chemistry Bulletin, 2005, 68(53): 1-6.

[34] 胡宝群, 吕古贤, 王方正, 等. 水的临界奇异性及其对热液铀成矿作用的意义[J]. 铀矿地质, 2008, 24(3): 129-136.

Hu Baoqun, Lv Guxian, Wang Fangzheng, et al. The critical singularities of water and its significance in the hydrothermal mineralization of uranium[J]. Uranium Geology, 2008, 24(3): 129-136.

(编辑 黄 娟)