

塔斯马尼亚油页岩生烃模拟排出油与滞留油 地球化学对比 II : 分子地球化学特征

吴芬婷^{1,2,3}, 谢小敏^{1,2,3}, 徐耀辉^{1,3}, 林静文^{1,2,3}, 张雷^{1,2,3}, 许锦⁴, 马中良⁴

1. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室, 武汉 430100;

2. 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 武汉 430100;

3. 长江大学 资源与环境学院, 武汉 430100;

4. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126

摘要: 澳大利亚塔斯马尼亚油页岩为一套特殊的富含单种浮游藻类(塔斯马尼亚藻)的烃源岩, 原始油页岩样品等效镜质体反射率为 0.5%, 是进行热模拟的理想样品。为对比分析不同模拟温度下排出油和滞留油的分子地球化学特征, 对该油页岩样品开展生排烃模拟实验。研究结果显示: (1) 原始样品抽提物与滞留油分子标志物指示还原环境, 排出油则显示出还原与氧化的混合来源特征。(2) 生物标志物成熟度参数, C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、 C_{29} 藿烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 和 $Ts/(Ts+Tm)$ 显示滞留油和排出油在 350 °C 时为成熟阶段; 在生烃高峰期 (≤ 350 °C) 滞留油成熟度指标随温度的升高而升高, 而在排出油中相关性较差; 在 350 °C 以后滞留油与排出油成熟度指标与模拟温度均无相关性。(3) 油源对比参数, 滞留油与排出油饱和烃甾烷分布特征 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷分布随温度的升高均表现出从反“L”型逐渐过渡为不对称近“V”型, 再过渡到正“L”型的分布模式; 同一温度下, 滞留油与排出油之间具有较好的可对比性。因此, 同一成熟度阶段, 甾烷分布特征能有效地进行油源对比; 而不同成熟度下, 排出油与滞留油的可对比性差异明显。该研究揭示了生物标志化合物在排出油与滞留油之间的差异性, 以及模拟温度对生物标志化合物指标的影响; 在用分子化合物进行沉积环境、成熟度及油源对比研究时, 需要重视成熟度对分子化合物参数的影响, 尤其是在生油高峰以后, 分子化合物参数指标可能难以有效适用。

关键词: 热模拟实验; 滞留油; 排出油; 分子地球化学特征; 成熟度生标参数; 油源对比; 塔斯马尼亚油页岩; 澳大利亚

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

A comparative study on the geochemical characteristics of expelled and retained oil from hydrocarbon generation simulation of Australian Tasmanian oil shale II : molecular geochemical characteristics

WU Fenting^{1,2,3}, XIE Xiaomin^{1,2,3}, XU Yaohui^{1,2,3}, LIN Jingwen^{1,2,3}, ZHANG Lei^{1,2,3}, XU Jin⁴, MA Zhongliang⁴

1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment, Wuhan, Hubei 430100, China;

2. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Ministry of Education, Wuhan, Hubei 430100, China;

3. School of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China;

4. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China

Abstract: The Australian Tasmanian oil shale is a special set of source rocks in which a single species of planktonic algae (Tasmanite) is significantly enriched and has relatively lower degree of maturity with equivalent vitrinite reflectance of 0.5%. It can be considered as a good material for artificial maturation experiment. In order to compare the molecular geochemical characteristics of expelled oil and retained oil at different simulation temperatures, a hydrocarbon generation and expulsion simulation experiment was carried out. Results show that: (1) The extracts of original rock sample and the retained oil indicate a reducing environment, while a mixed source region of both reduction and oxidation is indicated by the expelled oil. (2) The maturity-related biomarker parameters (e.g C_{29} steranes $20S/(20S+20R)$, C_{29} hopanes $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ and $Ts/(Ts+Tm)$) indicate that the retained and expelled oil are mature at 350 °C of the experiment. These biomarker parameters in retained oil increase with temperature before the simulation temperature lower than 350 °C; however, the correlation is poor for expelled oil. When temperature is higher than

收稿日期: 2021-03-11; 修订日期: 2022-02-09。

作者简介: 吴芬婷 (1997—), 女, 在读硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: wufenting_w@sina.com。

通信作者: 谢小敏 (1984—), 女, 博士, 教授, 从事有机岩石学与地球化学研究。E-mail: xiaominxie2019@sina.com。

基金项目: 中国自然科学基金面上项目 (41972163 和 42173055) 资助。

350 °C, the parameters of retained or expelled oil have irrelevant correlation with the simulated temperature. (3) The distribution of C_{27} , C_{28} and C_{29} steranes in retained and expelled oil shows variations with maturation degree, and changes from reverse “L” type, to slightly asymmetric “V” type, and finally to “L” type at 400 °C. At the same temperature, retained oil and expelled oil are comparable. Therefore, at the same maturity stage, the sterane distribution characteristics is effective for oil source correlation; while at different maturity stages, the comparability of expelled oil and retained oil may vary greatly. It is revealed by this study the differences of molecules between expelled oil and retained oil, as well as the influence of simulated temperature on the parameters. The influence of maturity to the biomarker parameters has to be considered when studies of depositional environment, maturity and oil-source correlation are carried out, especially after the peak of oil generation.

Key words: thermal simulation experiment; retained oil; expelled oil; molecular geochemical characteristics; maturity-related biomarker; oil-source correlation; Tasmanian oil shale; Australia

20 世纪 70 年代 TISSOT 等^[1]和 CONNAN 等^[2]就提出通过快速加热的方式来模拟有机质的热成熟和生烃热演化的时间—温度补偿原理^[1-4], 利用在热演化过程中复杂结构的大分子有机化合物,通过支链断裂以及官能团脱落而形成相对小的分子来进行生烃热模拟实验^[4]。随着对油气地球化学研究的深入,热模拟实验与同位素、生物标志物等地球化学参数结合,及与扫描电镜、气体吸附和高压压汞等实验技术手段结合,已成为烃源岩生排烃过程和泥岩孔隙演化研究的重要技术手段^[5-7],也被广泛应用于模拟有机质热演化、生排烃特征、生烃机理及评价烃源岩的生烃潜力等^[8-11]。陈菊林等^[12]在密封条件下进行热模拟实验以探究不同温度重排藿烷组成变化特征,认为重排藿烷参数(T_s/T_m)可作为生油窗晚期至原油裂解高峰期原油成熟度判识的有效参数。范明等^[8]认为烃源岩热模拟实验干燥系数内插法与同位素和组分成熟度等资料相结合可以进行油气源对比。高栋臣等^[10]对鄂尔多斯盆地山西组页岩气生烃过程进行研究,结果显示升温速率相对低的生烃热模拟实验有利于烃类气体的生成,热解气碳同位素明显受温度的影响,建立了鄂尔多斯盆地山西组页岩气生烃模式。杨娟等^[11]通过下马岭组低熟海相页岩样品的热模拟实验,认为三芴相对含量可以判断有机质沉积环境,但需考虑成熟度对其含量变化的影响。金强等^[5]通过生排烃模拟实验,对陆相泥质烃源岩的排出和滞留液态烃进行分析,发现轻质组分更易被排出, T_s/T_m 在排出液态烃中较高等特征,认为定量分析烃源岩生排烃过程对油源对比有一定意义。前人的研究主要注重不同演化阶段烃类的总体变化,而对不同温度阶段排出油和滞留油的分子地球化学对比研究及演化鲜有涉及。

为了分析同一烃源层系生成的排出油和滞留

油分子地化特征的差异性,本文挑选了采自澳大利亚的塔斯马尼亚油页岩样品(该样品有机质类型组成单一,为塔斯马尼亚藻,有机碳含量高,单一的生物来源能够排除多生物来源对排出油和滞留油分子地球化学特征的影响),对其进行精细的热模拟实验分析,对比不同模拟温度下滞留油和排出油饱和烃分子地化分布特征以及生物标志物参数,探讨不同模拟温度条件下排出油与滞留油分子参数异同及演化过程,以期应用分子地化参数进行石油地质研究提供新的基础性参考数据。

1 样品采集与实验方法

1.1 样品信息

本次研究的油页岩样品 A 采自澳大利亚塔斯马尼亚州霍巴特地区一废弃的油页岩矿坑中的下二叠统 Woody Island 组,油页岩颜色呈现黄色,颗粒较粗;显微镜下显示该岩石中有机质来源为单一塔斯马尼亚藻^[13]。

1.2 实验方法

油页岩样品取新鲜部分碎成小块进行生排烃模拟实验分析。热解生、排烃模拟实验在封闭体系中进行,将岩石样品分成 6 等份分别放入容器中,将容器加热到 300 °C,以 1 °C/min 的升温速率加热至设定的实验温度,恒温 72 h,实验一共设 6 个实验温度点,分别为 300,320,340,350,375,400 °C。对每个样品分别设定不同温压条件进行热解生、排烃模拟实验,期望能在短时间内通过高温高压作用“再现”地质条件下烃源岩的油气生成过程^[8]。模拟实验中,排出容器内的油为排出油,滞留在容器中岩石颗粒内的、通过抽提得到的油为滞留油。

排出油与滞留油先进行族组分分离后,饱和烃分子地化特征通过色谱(GC)和色谱质谱(GC-MS)分析获得。色谱分析在 Agilent 7890A 气相色谱仪

上完成,色谱质谱在配备 5973 质谱仪的 Agilent 6890 气相色谱仪上完成。

2 实验结果

2.1 生烃模拟实验

滞留油和排出油产率、总油产率特征如图 1 所示,可划分为 3 个变化阶段:(1)300~320 °C 时,缓慢生油和生烃阶段;(2)320~340 °C 时,滞留油、总油产率和总烃产率大幅度升高,油页岩样品快速生油和排烃,340 °C 时是生烃高峰,排出油产率也有所升高;(3)340~400 °C 时,产率下降,生油与生烃效率逐渐降低,但烃气质量产率却升高,进入裂解生气阶段^[14]。总体上看,随温度升高,滞留油、总油、总烃产率有相似的变化特征,在 340 °C 时达到极大值后又缓慢降低;而排出油产率则缓慢升高,在 340 °C 时达最大值并基本保持不变。

2.2 饱和烃色谱特征

原始油页岩样品 A 饱和烃碳数分布在 nC_{14} —

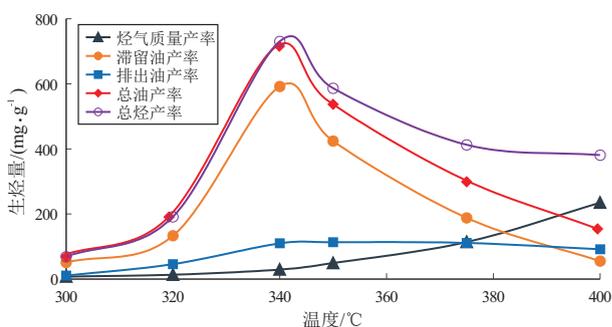


图 1 原始样品 A 生烃热模拟产烃率曲线

Fig.1 Hydrocarbon generation rates of Tasmanite oil shale A in thermal simulation

nC_{29} ,主峰碳为 nC_{16} ,OEP 值小于 1,奇偶优势不十分明显,略有偶碳优势(表 1); $\sum nC_{21-}/\sum nC_{22+}$ 为 1.36,正构烷烃中低碳数正构烷烃比高碳数正构烷烃相对丰度大。

随着热模拟实验中温度的升高,各温度阶段的色谱图也发生变化(图 2)。热模拟实验中滞留油正构烷烃碳数分布在 C_{13} — C_{37} ,排出油中正构烷烃碳数分布在 C_{11} — C_{38} ,根据参数 $\sum nC_{21-}/\sum nC_{22+}$ 值(表 1)认为,热模拟实验中低碳数烷烃占优势,尤其在排出油中更为明显,说明轻烃组分更易于排出烃源岩。热模拟实验温度不超过 350 °C 时滞留油和排出油在色谱图上均呈现单峰型,主峰碳均随着实验温度的增加呈现前移的趋势;而在 400 °C 时出现双峰型,主峰碳发生后移。滞留油 OEP 值在 0.68~1.05 范围内,奇偶优势不十分明显,略有偶碳优势。排出油 OEP 值在 0.85~2.11 范围内,认为排出油奇偶优势较为明显。对比滞留油和排出油 OEP 值时发现,滞留油在热模拟实验温度较低时,OEP 值也较低,为 0.68,在 340 °C 以后 OEP 值在 1.01~1.05 之间,没有大的起伏。而排出油中,300 °C 时 OEP 值为 1.96,但随着热模拟实验温度升高到 350 °C 时,OEP 值降到排出油的最低值 0.85,在 375 °C 时略有升高,为 1.29,但在 400 °C 时,OEP 值又下降到 0.99,波动较大。

2.3 饱和烃色谱质谱特征

滞留油与排出油中 m/z 191 萜烷色谱质谱图中可检测到三环萜烷、伽马蜡烷、藿烷等化合物。通过对比图 3,滞留油与排出油中萜烷系列化合物分布具有普遍的相似性,在 300 °C 时,滞留油与排

表 1 原始样品 A 和热模拟实验样品饱和烃色谱参数

Table 1 Saturated hydrocarbon chromatographic parameters of original sample A and samples after thermal simulation experiment

液体烃	模拟温度/ °C	主峰碳	OEP	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}	Pr/Ph	$\sum nC_{21-}/$ $\sum nC_{22+}$	碳数 分布范围	峰形
原始样品		16	0.88	0.89	1.05	0.99	1.36	C_{14} — C_{29}	双峰型
滞留油	300	24	0.68	0.50	0.71	0.70	1.03	C_{13} — C_{36}	单峰型
	320	24	0.75	0.39	0.59	0.57	0.95	C_{13} — C_{36}	单峰型
	340	19	1.04	0.17	0.17	0.88	1.40	C_{14} — C_{35}	单峰型
	350	19	1.01	0.12	0.09	1.01	1.13	C_{13} — C_{36}	单峰型
	375	18	1.03	0.10	0.06	1.44	2.14	C_{13} — C_{37}	单峰型
	400	19/22	1.05	0.12	0.15	0.59	1.38	C_{15} — C_{36}	双峰型
排出油	300	19	1.96	0.82	0.46	1.87	2.83	C_{14} — C_{36}	单峰型
	320	19	2.11	0.71	0.45	2.14	4.98	C_{12} — C_{36}	单峰型
	340	14	1.04	0.27	0.23	1.43	4.80	C_{12} — C_{35}	单峰型
	350	14	0.85	0.22	0.13	1.87	5.21	C_{12} — C_{37}	单峰型
	375	13	1.29	0.17	0.10	1.88	5.36	C_{11} — C_{37}	单峰型
	400	15/20	0.99	0.40	0.10	4.07	2.06	C_{12} — C_{38}	双峰型

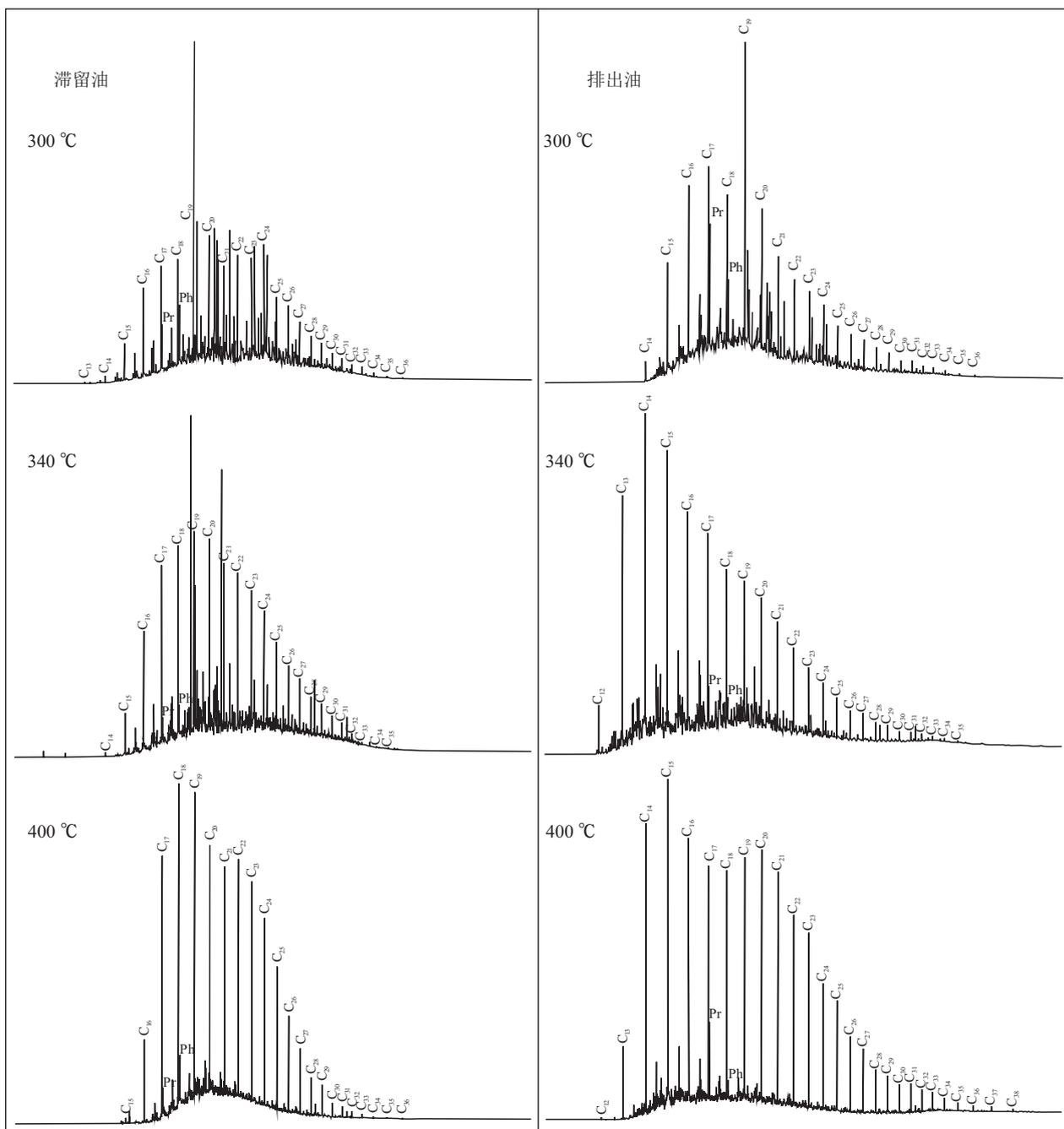


图 2 滞留油与排出油饱和烃气相色谱图

Fig.2 Gas chromatograms of saturated hydrocarbons for expelled and retained oil

出油中均以 C_{28} -三环萜烷含量最高,其次是 C_{30} 藿烷。而随热模拟实验温度的升高,滞留油与排出油 C_{28} 、 C_{29} 、 C_{30} -三环萜烷、伽马蜡烷的含量逐渐降低;而 C_{30} 藿烷则具相反的变化趋势,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,呈现 C_{30} 藿烷含量最高的现象。在 m/z 217 甾烷色谱质谱图中可检测到规则甾烷、重排甾烷等化合物。从图 4 中可以看出, C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷相对含量在 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时降到最低值,随温度升高后又增加。整体上滞留油与排出油各温度点均以 C_{29} 规则甾烷占优势。

3 讨论

3.1 滞留油与排出油环境参数指标对比

色谱参数指标 Pr/Ph 、 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 和 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 是常用来判断烃源岩沉积环境的有机地化指标之一^[15-20]。POWELL 和 MCKIRDY^[21] 指出海相源岩生成的低蜡原油, Pr/Ph 值的范围是 $1\sim 3$; DIDYK 等^[22] 在研究中认为 $\text{Pr}/\text{Ph} < 1$ 反映还原性的沉积环境;王培荣等^[23] 在对塔里木盆地进行研究时提出,塔里木盆地海相原油 $\text{Pr}/\text{Ph} < 1.3$ 。前人^[24] 通

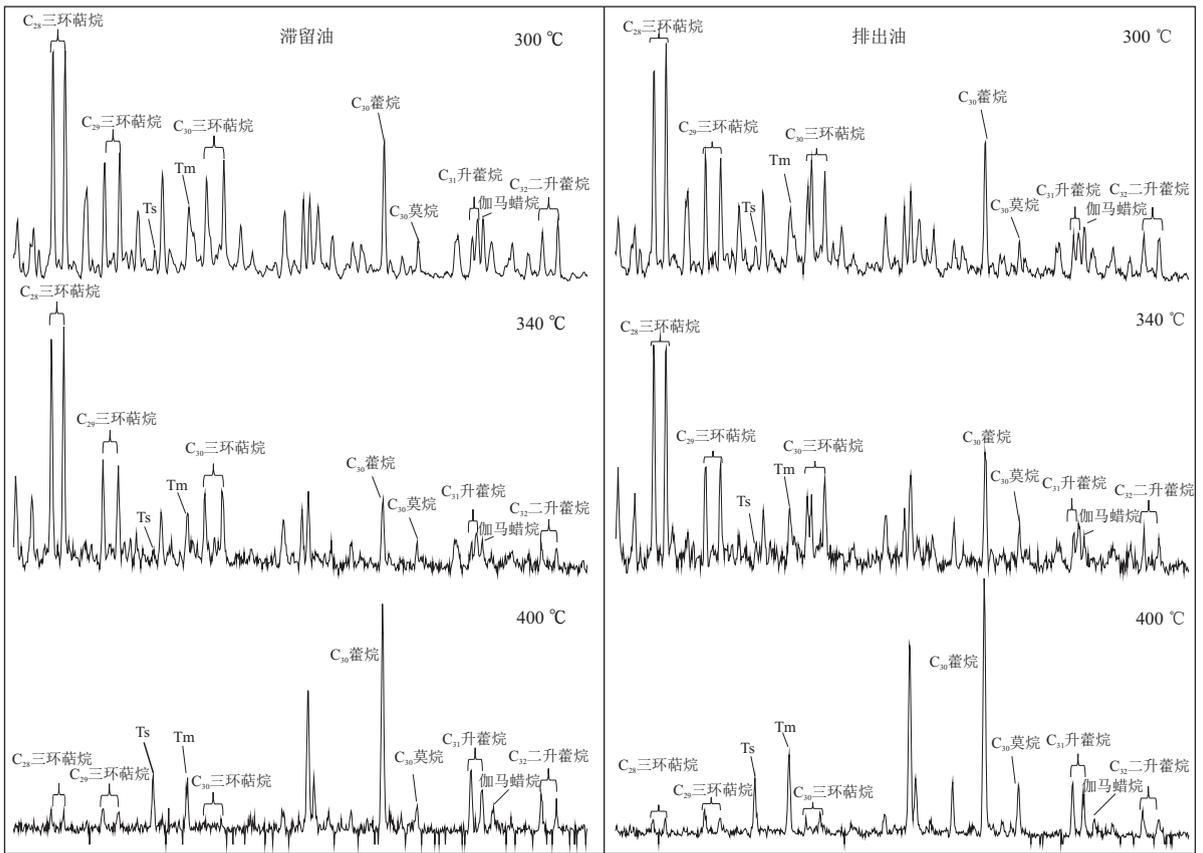


图 3 滞留油与排出油萜烷质谱图

Fig.3 Mass spectra of terpenes for expelled and retained oil

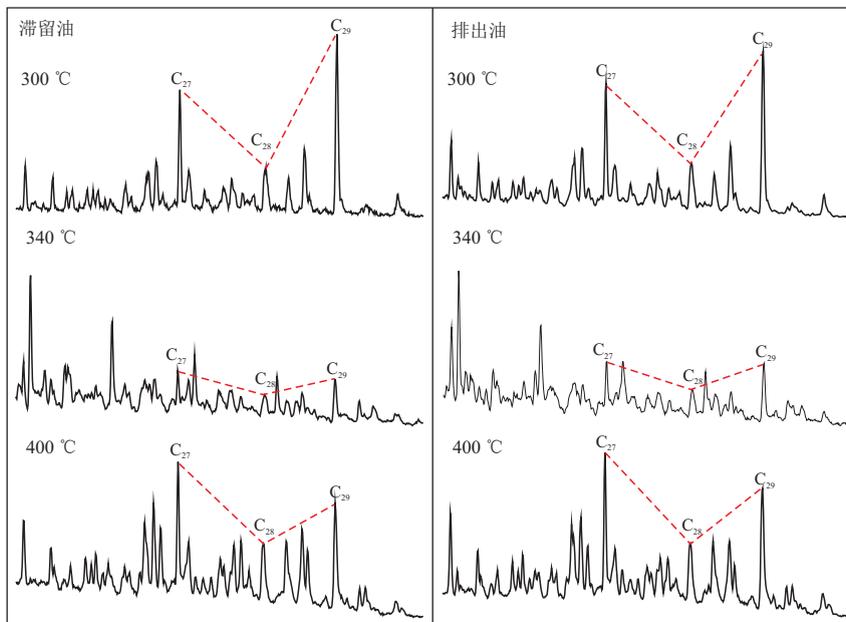


图 4 滞留油与排出油甾烷质谱图

Fig.4 Mass spectra of steranes for expelled and retained oil

过岩石学、沉积学与地球化学分析,明确塔斯马尼亚油页岩形成于一套闭塞的表面冰块覆盖的海相沉积体系。本研究中原始油页岩样品的 Pr/Ph 值为 0.99,正构烷烃碳数分布在 nC_{14} — nC_{29} ,为较弱

的海相还原环境,与前人的结果基本一致。

从各参数随着模拟温度的变化特征来看(图 5),滞留油中 Pr/Ph 在模拟温度区间内并未显示明显的变化;而排出油在 375 °C 之前稳定在 2 左

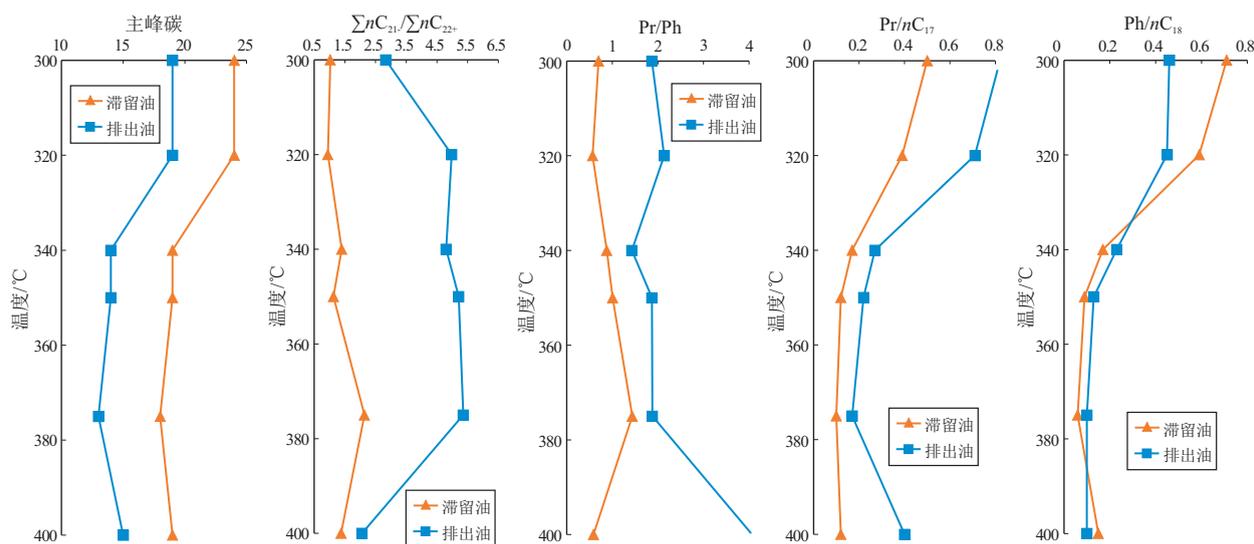


图5 热模拟实验样品滞留油与排出油正构烷烃参数随温度变化规律

Fig.5 Variation of normal paraffin parameters of expelled and retained oil with temperature in thermal simulation experiment

右, 375 °C 之后迅速升高, 该温度点也是大量油裂解生气的起始温度点。滞留油与排出油中 Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 随温度的变化特征, 以模拟实验产烃高峰 340 °C 为界: 生油高峰之前, 参数比值迅速降低; 生油高峰之后, 参数比值处于稳定状态, 只是排出油中 Pr/nC_{17} 在 375 °C 之后有升高趋势。因此, 利用这些参数特征应用于实际地质分析时, 需要考虑成熟度对参数的影响。从本次实验分析来看, 在大量生气阶段, 这些地化参数指标与大量生气阶段前有明显的差异, 应用时需要谨慎分析。

从 Ph/nC_{18} 和 Pr/nC_{17} 图版投点图 (图 6a) 可以看出, 滞留油的点投到了还原的 II_1 区域, 与原始油页岩样品的投点区域一致, 显示还原环境特征; 而排出油的点位于偏氧化的 II_2 区域, 显示还原与氧化环境的混合来源。因此, 在油气系统沉积环境分析中, 对于自生自储在烃源岩样品中的 Pr/Ph 、 Ph/nC_{18} 和 Pr/nC_{17} 参数指标, 是能够准确客观地反映岩石样品的沉积环境特征; 但如果分析样品来自与烃源岩相邻的储层, 其所反映的沉积环境特征与实际的烃源岩形成环境有一定的出入。此外, 如果有外来烃类的加入, 利用该指标判断沉积环境特征则需要谨慎分析^[25-28]。

3.2 滞留油与排出油成熟度指标对比分析

生物标志物参数 $C_{29} 20S/(20S+20R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值常被用来评价岩石中烃类的成熟度指标^[28-32]。一般认为未成熟阶段 $C_{29} 20S/(20S+20R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值小于 0.25, 低熟阶段介于 0.25~0.4, 成熟阶段则大于 0.4。本次实验, 除 350 °C 的温度点以外, 滞留油与排出油都处

于低熟阶段 (图 6b)。实际上, 从模拟结果来看, 该样品 340 °C 时已达到了生油高峰, 后面就出现了原油裂解生气的现象, 导致总油含量在 340 °C 以后由高峰逐渐降低。这个成熟度差异可能与塔斯马尼亚油页岩来源于单一特殊的塔斯马尼亚藻有关。

C_{29} 甾烷中的 $\alpha\alpha 20S$ 、 $\alpha\beta 20R$ 和 $\alpha\beta 20S$ 构型在地质条件下比较稳定, 在有机质热演化过程中 20R 构型会逐渐转化为 20S 构型, C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值和 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值会随成熟度的增加而增大^[33]。滞留油中 $C_{29} 20S/(20S+20R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值具有很好的正相关性 (图 6c-d), 但是 2 个参数指标并不是随着模拟温度的增加而增加, 340 °C 生油高峰之后参数指标就不具规律性。排出油中 $C_{29} 20S/(20S+20R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值随着温度的变化整体不具规律性。因此, 利用地化参数指标分析其成熟度特征时, 不仅要考虑温度对参数指标的影响, 还需要分析烃类赋存的岩石特征。在烃源岩层系内, 生油高峰期之后该参数指标就难以准确反映其成熟度阶段; 在储层层系内, 该参数指标所对应的成熟度阶段还需要仔细分析。

热模拟实验中甾烷系列随着热演化程度加深也发生一定的改变, 图 6e 中滞留油 $Ts/(Ts+Tm)$ 参数从 300 °C 的 0.73 降到 350 °C 的 0.24, 又随实验温度的升高增加到 0.51。排出油中 $Ts/(Ts+Tm)$ 参数较滞留油中低, 整体表现为随实验温度的升高而增大。观察发现, 滞留油在热模拟实验温度为 350 °C 时, C_{30} -莫烷/ C_{30} -藿烷、 $C_{31} 22S/(22S+22R)$ 参数比值均为最大值, 而随实验温度的升高

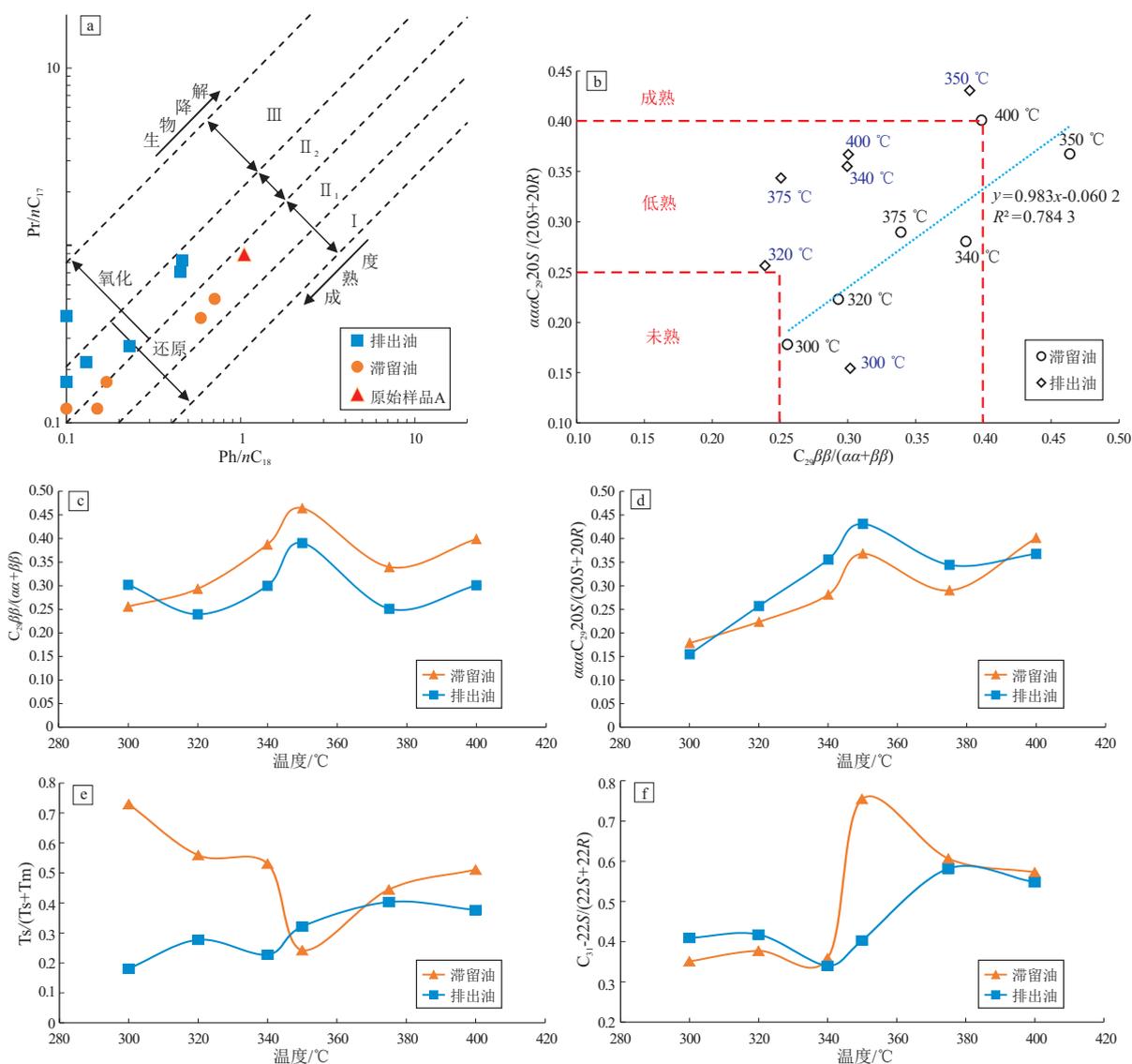


图 6 热模拟实验中滞留油与排出油各参数随温度变化关系

图 6a 的图版引自参考文献[27]; I、II₁ 为海相, II₂ 为混合相, III 为陆相

Fig.6 Relationship between parameters of expelled and retained oil with temperature in thermal simulation experiment

又发生下降。将排出油与滞留油中各温度点参数进行对比,发现除 350 °C 温度点以外,其他温度点变化趋势较为相似。萜烷系列生物标志物中,常利用 Tm 的热稳定性比 Ts 差这一原理,去判断原油的成熟度,在热演化过程中 Tm 会向 Ts 转化,致使 Tm 和 Ts 的相对含量会发生相反的变化,即 Tm 的相对含量会降低,而 Ts 相对含量会增加^[34-35],若 $Ts/(Ts+Tm)$ 值高,则代表成熟度高。图 6e 中滞留油在 300 °C 时 $Ts/(Ts+Tm)$ 值最高,而 350 °C 时该值最低。该参数在 350 °C 前所指示的成熟度变化趋势与地质条件下有机质演化过程差异较大,呈现相反的现象。排出油中 $Ts/(Ts+Tm)$ 值随实验温度的升高呈现增大的现象,与地质条件下的有机质演化过程较为相似。

萜烷系列生物标志物中也可用 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 来判断有机质的成熟度,该值越大则演化程度越高。一般认为,该值小于 0.2 为未熟阶段,大于 0.4 为成熟阶段,0.6 为终点值^[28,36-37]。实验温度在 300 ~ 340 °C 之间时,滞留油和排出油中 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 值较低,分别为 0.35 ~ 0.38 和 0.34 ~ 0.42,为低熟阶段,滞留油和排出油该值较为接近,认为低熟阶段该特征参数受生排烃作用影响较低。在 350 °C 时,滞留油中 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 值为 0.75,已经过了生油门限的平衡值,不能再作为判定依据。排出油在 350 ~ 400 °C 时, $C_{31}22S/(22S+22R)$ 值为 0.4 ~ 0.58,已经达到成熟阶段,并处在生油门限附近(图 6f)。

综上所述,在用滞留油与排出油生物标志物参

数指标来判断成熟度时,与生排烃模拟实验过程中体现的生烃高峰有一定的差异,并且模拟生排烃实验的成熟度参数随温度的变化特征与自然排烃中有机质热演化过程也有差异。因此,在利用生物标志物参数指标判断成熟度时还需要谨慎。

3.3 排出油与滞留油生物标志物参数与油源对比分析

生物标志化合物是油源对比中最为有效的指标,通过对比生物标志物各烃类参数、指纹图谱,可判断油气的来源以及是否同源。通过对比本次热模拟实验中滞留油与排出油的生物标志物,来验证常规样品中油源对比参数的可行性。

甾、萜烷系列化合物的组成特征常用来进行成熟度以及油源对比的研究^[38]。本次滞留油与排出油的甾烷和萜烷系列生物标志物特征以及各温度点参数变化规律相似(图 6a-d),滞留油与排出油根据甾烷 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值进行成熟度分析,滞留油与排出油在 350 °C 前为低熟阶段,在 350 °C 时为成熟阶段;其他生物标志物参数均表现出相似的变化特征。因此,印证了滞留油与排出油具有良好的亲缘关系。

甾烷系列化合物因其稳定的碳骨架而用于反映原始的生烃母质^[39-41]。由图 4 可见,塔斯马尼亚油页岩滞留油与排出油中 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷分布模式相似,均从反“L”型逐渐过渡为热模拟产物中的不对称近“V”型,再过渡到正“L”型,规则甾烷中均以 C_{29} 甾烷占优势为主,表明滞留油与排出油具有相同的生烃母质。其他学者^[28,42-43] 研究认为,同一来源的烃类 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷有相同的峰型。但本次实验中同一来源的烃类却表现出在不同温度点峰型不同的特征,不受原始样品的生源母质控制,表现出与温度相关,而这些温度点对应的滞留油与排出油的成熟度不同,认为峰型的改变与成熟度有一定关系。根据已有资料显示, C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷随热模拟温度的升高,其相对含量会呈现规律性变化^[44]。甾烷系列生物标志物在高一过成熟度阶段趋于一致,失去指示原始生烃母质的意义^[38]。因此,在生油高峰或热模拟高温阶段利用生物标志物进行油源对比时还需谨慎,需考虑成熟度对其的影响。

4 结论

(1) 样品 A 的饱和和烃色谱中 Pr/Ph 值为 0.99, 正构烷烃碳数分布在 nC_{14} — nC_{29} , OEP 值小于 1, 奇偶优势不十分明显,为较弱的还原环境。沉积环境指标参数 Pr/Ph、Ph/ nC_{18} 和 Pr/ nC_{17} 指示滞留油

为还原环境,而排出油则落在还原与氧化的混合来源区域。

(2) 利用成熟度生物标志物参数 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、萜烷 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 来评价有机质成熟度情况,综合认为滞留油和排出油在 350 °C 时处于成熟阶段;滞留油在生烃高峰前(≤ 350 °C)成熟度指标参数随温度的升高而升高,而排出油的成熟度参数指标与模拟温度间相关性较差;滞留油与排出油在 350 °C 以后指标参数与模拟温度间均无相关性。与生烃模拟实验中认为 340 °C 时已达生烃高峰的结果上有差异,因此利用生物标志物参数指标判断成熟度时还需要谨慎。

(3) 在油源对比中,滞留油与排出油中饱和烃气相色谱特征具有相似性,甾烷系列化合物中规则甾烷均以 C_{29} 甾烷优势为主, C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷峰型均从反“L”型到不对称近“V”型,再过渡到正“L”型。结合多参数考虑,认为滞留油与排出油具有良好的亲缘关系,但表现出同一来源、不同峰型的现象是受到成熟度的影响,同一温度下,滞留油与排出油之间具有较好的可对比性。因此,同一成熟度阶段,甾烷分布特征能有效地进行油源对比;而不同成熟度下,滞留油与排出油的可对比性差异可能很大。因此在生油高峰或热模拟高温阶段利用生物标志化合物进行油源对比时,还需考虑成熟度对其的影响。

参考文献:

- [1] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence [M]. Berlin: Springer, 1984.
- [2] CONNAN J. Time-temperature relation in oil genesis: geologic notes [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(12): 2516-2521.
- [3] WAPLES D W. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration: reply [J]. AAPG Bulletin, 1982, 66(8): 1152.
- [4] 赵晗, 马中良, 郑伦举, 等. 有限空间温压共控热模拟油气产物地球化学特征 [J]. 天然气地球科学, 2020, 31(1): 73-83. ZHAO Han, MA Zhongliang, ZHENG Lunju, et al. Geochemical characteristics of hydrocarbon products under thermal simulation of temperature and pressure co-control in finite space [J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(1): 73-83.
- [5] 金强, 张慧君, 程付启, 等. 陆相泥质烃源岩液态烃生成—排出一滞留模拟实验及其地质意义 [J]. 中国石油大学学报 (自然科学版), 2019, 43(5): 44-52. JIN Qiang, ZHANG Huijun, CHENG Fuqi, et al. Stimulations on generation, expulsion and retention of liquid hydrocarbons in source rocks deposited in lacustrine basin and their significance in petroleum geology [J]. Journal of China University of Petroleum

- (Edition of Natural Science), 2019, 43(5): 44-52.
- [6] 马中良, 申宝剑, 潘安阳, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩气成因与碳同位素倒转机制: 来自热模拟实验的认识[J]. 石油实验地质, 2020, 42(3): 428-433.
MA Zhongliang, SHEN Baojian, PAN Anyang, et al. Origin and carbon isotope reversal of shale gas in Wufeng-Longmaxi formations, Sichuan Basin: implication from pyrolysis experiments[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(3): 428-433.
- [7] 肖七林, 刘安, 李楚雄, 等. 高演化页岩纳米孔隙在过熟阶段的形成演化特征及主控因素: 中扬子地区寒武系水井沱组页岩含水热模拟实验[J]. 地球科学, 2020, 45(6): 2160-2171.
XIAO Qilin, LIU An, LI Chuxiong, et al. Formation and evolution of nanopores in highly matured shales at over-mature stage: insights from the hydrous pyrolysis experiments on Cambrian Shuijintuo shale from the Middle Yangtze region[J]. Earth Science, 2020, 45(6): 2160-2171.
- [8] 范明, 黄继文, 陈正辅. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟实验及油气源对比[J]. 石油实验地质, 2009, 31(5): 518-521.
FAN Ming, HUANG Jiwen, CHEN Zhengfu. Thermal simulating experiment of source rock and gas source correlation in the Kuqa Depression of the Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(5): 518-521.
- [9] 孙丽娜, 张明峰, 吴陈君, 等. 油页岩生排烃模拟实验中不同液态烃产物特征[J]. 岩性油气藏, 2017, 29(6): 23-31.
SUN Li'na, ZHANG Mingfeng, WU Chenjun, et al. Features of liquid hydrocarbon in different states in oil shale during hydrous pyrolysis[J]. Lithologic Reservoirs, 2017, 29(6): 23-31.
- [10] 高栋臣, 郭超, 姜呈馥, 等. 鄂尔多斯盆地山西组低成熟度页岩生烃热模拟[J]. 石油实验地质, 2018, 40(3): 454-460.
GAO Dongchen, GUO Chao, JIANG Chengfu, et al. Hydrocarbon generation simulation of low-maturity shale in Shanxi Formation, Ordos Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(3): 454-460.
- [11] 杨娟, 王作栋, 薄海波, 等. 下马岭组油页岩热模拟实验抽提物中三萜系列化合物演化特征[J]. 天然气地球科学, 2019, 30(7): 1063-1071.
YANG Juan, WANG Zuodong, BO Haibo, et al. Evolution characteristics of triterpene compounds in the extracts of oil shale of Xiamaling Formation by thermal simulation test[J]. Natural Gas Geoscience, 2019, 30(7): 1063-1071.
- [12] 陈菊林, 张敏. 原油热模拟实验中重排藿烷类变化特征及其意义[J]. 现代地质, 2016, 30(4): 871-879.
CHEN Julin, ZHANG Min. Rearranged hopanes compositions in pyrolysis experiment of crude oil and geochemical significance[J]. Geoscience, 2016, 30(4): 871-879.
- [13] XIE Xiaomin, WANG Ye, LIN Jingwen, et al. Geochemical characteristics of expelled and residual oil from artificial thermal maturation of an Early Permian Tasmanite shale, Australia[J]. Energies, 2021, 14(21): 7218.
- [14] 林静文, 谢小敏, 文志刚, 等. 塔斯马尼亚油页岩人工模拟排出油与滞留油地球化学对比 I: 族组分及同位素组成[J]. 石油实验地质, 2022, 44(1): 1-11.
LIN Jingwen, XIE Xiaomin, WEN Zhigang, et al. A comparative study on the geochemical characteristics of expelled and retained oil from artificially maturation of Australian Tasmanian oil shale I: fraction and isotopic compositions[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(1): 1-11.
- [15] CONNAN J, CASSOU A M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(1): 1-23.
- [16] 刘飞, 朱钢添, 何生, 等. 渤海湾盆地惠民凹陷临南洼陷沙河街组原油地球化学特征及油源对比[J]. 石油实验地质, 2019, 41(6): 855-864.
LIU Fei, ZHU Gangtian, HE Sheng, et al. Geochemical characteristics of crude oil and oil-source correlation of Shahejie Formation in Linnan Sub-Sag, Huimin Sag, Bohai Bay Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2019, 41(6): 855-864.
- [17] EL DIASTY W S, EL BEIALY S Y, ANWARI T A, et al. Organic geochemistry of the Silurian Tanezzuft Formation and crude oils, NC115 Concession, Murzuq Basin, southwest Libya[J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 86: 367-385.
- [18] BRITO M, RODRIGUES R, BAPTISTA R, et al. Geochemical characterization of oils and their correlation with Jurassic source rocks from the Lusitanian Basin (Portugal) [J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 85: 151-176.
- [19] HAVEN H L T, RULLKÖTTER J, DE LEEUW J W, et al. Pristane/phytane ratio as environmental indicator [J]. Nature, 1988, 333(6174): 604.
- [20] LARGE D J, GIZE A P. Pristane/phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore-Sudetic Monocline, southwest Poland [J]. Ore Geology Reviews, 1996, 11(1/3): 89-103.
- [21] POWELL T G, MCKIRDY D M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia [J]. Nature Physical Science, 1973, 243(124): 37-39.
- [22] DIDYK B M, SIMONEIT B R T, BRASSELL S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation[J]. Nature, 1978, 272(5650): 216-222.
- [23] 王培荣, 朱俊章, 方孝林, 等. 一种新的原油轻烃分类法: 塔里木盆地原油分类及其地化特征[J]. 石油学报, 1998, 19(1): 24-28.
WANG Peirong, ZHU Junzhang, FANG Xiaolin, et al. A new classification of crude oils on light hydrocarbons: the classification and geochemical feature of crude oils from Tarim Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 1998, 19(1): 24-28.
- [24] REVILL A T, VOLKMAN J K, O'LEARY T, et al. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of Tasmanite oil shales from Tasmania, Australia [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(18): 3803-3822.
- [25] 王勇, 陈祥, 林社卿, 等. 准噶尔盆地西缘春光探区原油地球化学特征及油源分析[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2016, 31(1): 37-44.
WANG Yong, CHEN Xiang, LIN Sheqing, et al. Geochemical characteristics and source analysis of crude oil in Chunguang exploration area, the western margin of Junggar Basin [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2016, 31(1): 37-44.

- [26] 吴桐,李永飞,张涛,等.辽西地区北票组烃源岩生物标志化合物特征的差异性[J].地质与资源,2018,27(4):371-376. WU Tong, LI Yongfei, ZHANG Tao, et al. Characteristic differences of biomarker in source rocks from Beipiao Formation in western Liaoning Province [J]. *Geology and Resources*, 2018, 27(4):371-376.
- [27] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide volume 2: biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and earth history [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005:490-502.
- [28] HUANG Difan, LI Jinchao, ZHANG Daijiang. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1/3):521-529.
- [29] 陈建平,黄第藩,霍永录,等.酒东盆地营尔凹陷油气生成和运移聚集[J].石油勘探与开发,1995,22(6):1-7. CHEN Jianping, HUANG Difan, HUO Yonglu, et al. Petroleum generation, migration and accumulation in Yinger Depression, the eastern Jiuquan Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1995, 22(6):1-7.
- [30] 张宝收,李美俊,赵青,等.原油中 C_{26} - C_{28} 三芳甾烷相对含量计算方法及其应用[J].石油实验地质,2016,38(5):692-697. ZHANG Baoshou, LI Meijun, ZHAO Qing, et al. Determining the relative abundance of C_{26} - C_{28} triaromatic steroids in crude oils and its application in petroleum geochemistry [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(5):692-697.
- [31] 田德瑞,吴奎,张如才,等.渤海湾盆地辽西凸起北段锦州20油田原油地球化学特征及油源对比[J].石油实验地质,2018,40(3):410-417. TIAN Derui, WU Kui, ZHANG Rucai, et al. Geochemical features and oil-source correlation of crude oils from JZ20 oil field on the northern margin of Liaoxi Uplift, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2018, 40(3):410-417.
- [32] 张迈,刘成林,田继先,等.柴达木盆地西部地区原油地球化学特征及油源对比[J].天然气地球科学,2020,31(1):61-72. ZHANG Mai, LIU Chenglin, TIAN Jixian, et al. Characteristics of crude oil geochemical characteristics and oil source comparison in the western part of Qaidam Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31(1):61-72.
- [33] 常振恒,陈中红,张玉体,等.渤海湾盆地东濮凹陷原油地球化学特征研究[J].石油实验地质,2007,29(2):178-182. CHANG Zhenheng, CHEN Zhonghong, ZHANG Yuti, et al. An investigation on the geochemical characteristics of crude oil from Wenliu area in the Dongpu Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2007, 29(2):178-182.
- [34] 王章章,李奇缘,廖文春,等.生物标志物在探讨烃源岩及原油成熟度研究中的应用[J].地下水,2016,38(2):213-215. WANG Zhangzhang, LI Qiyuan, LIAO Wenchun, et al. Application of biomarkers in the study of source rock and crude oil maturity [J]. *Ground Water*, 2016, 38(2):213-215.
- [35] 李梦茹,唐友军,刘岩,等.江陵凹陷不同地区原油地球化学特征及油源对比[J].天然气地球科学,2018,29(9):1240-1251. LI Mengru, TANG Youjun, LIU Yan, et al. Geochemical characteristics and oil-source correlation in crude oils from different regions of Jiangling Depression [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018, 29(9):1240-1251.
- [36] RULLKÖTTER J, MARZI R. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(4/6):639-645.
- [37] 倪春华,包建平,梁世友.渤海湾盆地渤中凹陷原油成熟度的多参数综合评价[J].石油实验地质,2009,31(4):399-402. NI Chunhua, BAO Jianping, LIANG Shiyou. Overall evaluation by multi-parameters on maturity of crude oil from the Bozhong Sag, the Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(4):399-402.
- [38] 周勇水,彭君,李红磊,等.成熟度对甾萜类化合物组成特征的影响:以银额盆地查干凹陷为例[J].东北石油大学学报,2020,44(6):103-113. ZHOU Yongshui, PENG Jun, LI Honglei, et al. Effects of maturity on the compositional characteristics of steranes and terpanes: a case study of Chagan Sag in Yin'gen-Eji'naqi Basin [J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2020, 44(6):103-113.
- [39] 卢双舫,张敏.油气地球化学[M].北京:石油工业出版社,2008:171-225. LU Shuangfang, ZHANG Min. *Petroleum geochemistry* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008:171-225.
- [40] 骆垠山,张哨楠,罗小明,等.鄂尔多斯盆地富县地区延长组原油生物标志物特征及油源对比[J].科技导报,2016,34(2):129-134. LUO Yinshan, ZHANG Shaonan, LUO Xiaoming, et al. Biomarker characteristics and oil-source correlation of the Yanchang crude oil in Fuxian area, Ordos Basin [J]. *Science & Technology Review*, 2016, 34(2):129-134.
- [41] 刘玉华,王志刚,宋焕新,等.鄂尔多斯盆地演武高地镇28井区长3油层组原油地球化学特征及其意义[J].天然气地球科学,2008,19(5):718-721. LIU Yuhua, WEN Zhigang, SONG Huanxin, et al. Geochemical characteristics and their significance of crude oils from Chang 3 oil layer group of Zhen 28 well field, Yanwu Highland [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(5):718-721.
- [42] 段毅,彭德华,张晓宝,等.柴达木盆地原油碳同位素组成的主控因素与成因类型[J].沉积学报,2003,21(2):355-359. DUAN Yi, PENG Dehua, ZHANG Xiaobao, et al. Main controlling factors and genetic types of carbon isotopic compositions for crude oils from the Qaidam Basin, China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(2):355-359.
- [43] 卢政环,甘华军,时阳,等.福山凹陷西部地区原油地球化学特征与油源对比[J].地球科学,2016,41(11):1909-1920. LU Zhenghuan, GAN Huajun, SHI Yang, et al. Geochemical characteristics of crude oil and oil-source correlation in the western Fushan Depression [J]. *Earth Science*, 2016, 41(11):1909-1920.
- [44] 孙涛,段毅.煤系有机质生成烃类中甾烷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.