

泥页岩热模拟排出油与滞留油中 17 α (H)-重排藿烷的成熟度指示规律

李姗姗^{1,2}, 白斌³, 严刚^{1,2}, 徐耀辉^{1,2}, 刘岩^{1,2}

1. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室(长江大学资源与环境学院), 武汉 430100;

2. 油气资源与勘探技术教育部重点实验室(长江大学), 武汉 430100;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

摘要:在沉积有机相接近的前提下,重排藿烷的相对丰度与热成熟度密切相关。选用鄂尔多斯盆地低熟(R_o 为0.58%)富有机质(总有机碳含量为3.87%)泥页岩进行生排烃热模拟实验,通过气相色谱-质谱(GC-MS)对排出油和滞留油中17 α (H)-重排藿烷类化合物进行了检测与分析,并结合热模拟残余岩样的实测镜质体随机反射率(R_o)界定了17 α (H)-重排藿烷参数作为成熟度指标的适用范围。结果表明,无论在排出油还是滞留油中,参数 $C_{29}^*/(C_{29}^*+C_{29}H)$ 和 $C_{30}^*/(C_{30}^*+C_{30}H)$ 呈现出类似的三段式变化特征,均随实验温度的升高先降低后升高最后降低,表明两个参数可能是较好的油源对比指标。在325℃之前,即 $R_o < 1.01\%$ 时,参数变化幅度均不明显;但在325~385℃之间,两个参数均随温度的升高呈现显著的上升趋势,表明在有机质成熟中期—高成熟早期阶段($1.01\% < R_o < 1.48\%$)两个参数均可作为有效的成熟度指标。

关键词:热模拟实验;排出油;滞留油;17 α (H)-重排藿烷;热演化

中图分类号: TE122.11

文献标识码: A

Maturity indication of 17 α (H)-diahopane in expelled and retained oils from artificial maturation experiments of mud shale

LI Shanshan^{1,2}, BAI Bin³, YAN Gang^{1,2}, XU Yaohui^{1,2}, LIU Yan^{1,2}

1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment (School of Resources and Environment, Yangtze University), Wuhan, Hubei 430100, China;

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

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Abstract: With the comparable sedimentary organic phase, the relative abundance of rearranged hopanes can be correlated to maturity degree. By the approach of artificial maturation experiments of low-maturity ($R_o = 0.58\%$) and organic-rich (TOC = 3.87%) mud shale collected from the Ordos Basin, 17 α (H)-diahopanes in expelled and retained oils were examined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The thermal evolution characteristics of parameters related to 17 α (H)-diahopane were discussed, and the maturity range of these parameters as maturity indicators was proposed, combined with the random mean vitrinite reflectance (R_o) of matured rock samples of each step of pyrolysis. Results show that the parameters of $C_{29}^*/(C_{29}^*+C_{29}H)$ and $C_{30}^*/(C_{30}^*+C_{30}H)$ have similar three-stage variations. As experimental temperature increased, the values of the two parameters decreased firstly, then increased and finally decreased again, indicating that they may be good indicators for oil-source correlation. Before 325℃, i.e. $R_o < 1.01\%$, both parameters showed insignificant changes. However, they both showed an obvious upward trend with increasing temperature from 325 to 385℃, indicating that they were valid indicators for maturity from the moderate to the early stages of high maturity (i.e. $1.01\% < R_o < 1.48\%$).

Key words: pyrolysis experiment; expelled oil; retained oil; 17 α (H)-diahopane; thermal evolution

收稿日期: 2022-02-17; 修订日期: 2022-07-13。

作者简介: 李姗姗(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为有机地球化学。E-mail: 522197462@qq.com。

通信作者: 白斌(1981—), 男, 博士, 高级工程师, 从事沉积储层地质学研究。E-mail: baibin81@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972122和42072186)资助。

重排藿烷是地质体中一类分布广泛,与正常藿烷有相同的碳骨架、不同的甲基侧链碳位的生物标志物,例如 $C_{30}17\alpha(H)$ -规则藿烷($C_{30}H$)和 $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷(C_{30}^*)结构上的区别在于后者 C-14 上的甲基通过重排转移到 C-15^[1-2]。常说的重排藿烷类主要包括 $18\alpha(H)$ -新藿烷(Ts 系列)、 $17\alpha(H)$ -重排藿烷(* 系列)、早洗脱重排藿烷(E 系列)和 21-甲基-28-降藿烷^[1,3-6]。自从 MOLDOWAN 等^[1,4,7-15]首次检测到 $17\alpha(H)$ -重排藿烷以来,前人对烃源岩和原油中的重排藿烷系列化合物做了大量研究,但重排藿烷在地质体中富集的主控因素一直备受争议,目前还没有统一论。

早在 1983 年, VOLKMAN 等^[16]在以陆源高等植物贡献为主的澳大利亚原油中,检测到较高丰度的 $17\alpha(H)$ -重排藿烷,认为其与高等植物生源紧密相关;随后 PHILP 等^[17]在 1986 年也从煤和陆相原油中检测到较高丰度的该类化合物,进而佐证了这一观点。但是,考虑到它们与规则藿烷有相同的碳骨架,大部分学者普遍认为二者可能有相同的生物来源,均来自细菌前身物。小部分观点认为这类化合物可能直接来源于一些特殊的细菌,如醋酸菌^[18-19],但主流的观点则认为这些化合物是在黏土矿物催化成岩过程中藿烷前身物通过甲基重排形成的^[1,10,20]。LU 等^[21]研究发现除了黏土的酸性催化作用以外,浅湖相的低氧还原环境也是重排藿烷富集的必要条件;YANG 等^[15]在对鄂尔多斯盆地陇东地区原油和岩石抽提物中的重排藿烷研究中得到了相同的结论,还发现黑色泥岩和油页岩 TOC 含量普遍较高,而黏土矿物含量相对较低,催化作用受到削弱,导致重排藿烷的相对含量与 TOC 含量呈负相关关系,且 TOC 含量大于 6.0% 的油页岩中 C_{30}^* 含量普遍很低。张敏等^[22]研究发现不同沉积体系的煤和湖相烃源岩中, $17\alpha(H)$ -重排藿烷的相对丰度均随成熟度的增大先增大后减小,进而认为主控因素是热成熟作用而非沉积环境。但是,JIANG 等^[23]和 XIAO 等^[24]研究发现,在较高温度下干酪根优先生成 $17\alpha(H)$ -重排藿烷或发生催化重排导致其含量升高,但热演化不是控制重排藿烷生成的唯一因素,微咸水的弱氧化环境对它的富集影响更显著。而较新的文献报道中,WANG 等^[25]认为缺氧的湖相和沼泽相是烃源岩和原油中重排藿烷相对丰度较高的主要控制因素,而热成熟作用和陆源有机质的输入是次要控制因素。

虽然目前对热成熟作用与烃源岩或原油中重

排藿烷富集的关系没有统一的认识,但分子动力学研究表明,藿烷系列化合物的热稳定性存在 $17\alpha(H)$ -重排藿烷 $> 18\alpha(H)$ -新藿烷 $> 17\alpha(H)$ -藿烷的顺序^[1,26],因此,在沉积有机相相近、有机质物源输入相同的前提下,重排藿烷相关参数可能是比较好的成熟度指标。王春江等^[27]研究发现在沉积有机相相近的前提条件下,重排藿烷类化合物相对丰度与热成熟作用关系密切,且其有效适用范围在有机质成熟—高成熟阶段;LI 等^[12]构建了重排藿烷相关参数 $C_{30}^*/(C_{30}^* + C_{30}H)$,发现此参数随埋藏深度增加而增大,且与甲基菲和烷基二苯并噻吩成熟度参数呈正相关关系;陈菊林等^[28-29]对烃源岩热模拟滞留油和原油高温裂解过程中重排藿烷的绝对浓度热演化特征进行了研究,但并未对比排出油和滞留油中重排藿烷的热演化特征,且未准确测量每个温度点对应的镜质体随机反射率 R_o 值。

本文选取鄂尔多斯盆地低熟富有机质泥页岩进行热模拟实验,同时对分析排出油和滞留油中 $17\alpha(H)$ -重排藿烷化合物的热演化特征,并结合热模拟残样实测镜质体随机反射率值,更精准地划分 $17\alpha(H)$ -重排藿烷参数作为成熟度参数的适用范围,期望为 $17\alpha(H)$ -重排藿烷类化合物在热成熟度评价应用方面提供一定的理论支撑。

1 样品与实验

1.1 样品

鄂尔多斯盆地位于华北地台西南部,是中国第二大沉积盆地,可划分为 6 个构造单元:伊盟隆起、渭北隆起、西缘逆冲带、天环坳陷、伊陕斜坡和晋西弯曲挠褶带^[30-33]。本次热模拟实验的样品取自鄂尔多斯盆地南缘铜川地区三叠系延长组 2 段,岩性为低熟黑色泥页岩,镜质体反射率(R_o)为 0.58%。有机质丰度较高,TOC 含量为 3.87%,热解 S_1, S_2 分别为 1.61 和 15.78 mg/g,氢指数为 468 mg/g,热解最高峰温(T_{max})为 439 °C,母质类型为 II₁ 型,生烃潜力较好。

1.2 热模拟实验

本次研究热模拟实验在中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所完成,采用设备为 DK-II 型地层孔隙热压生、排烃模拟实验仪。开展泥页岩在有限空间体系内,在不同温度、上覆压力负载和水介质流体压力共同作用下的生、排油模拟研究。

为了使每个温度点的岩样具有更高的可比性,

将选取的低熟富有机质泥页岩碎成 5 mm 左右的小颗粒并尽可能充分混匀后分成 6 等份,其中 1 份用于做总有机碳测定、岩石热解、 R_0 测定等基础分析,其他每份样品均取 60 g 左右压制直径为 35 mm 的柱塞样,用于热模拟生排烃实验。本次实验共设置 5 个温度点,实验具体参数设置见表 1。所有温度点的模拟实验升温速率均设定为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,恒温时间 48 h,具体操作流程详见文献[34-35]。模拟实验过程中用冷阱收集随气体排出的凝析油,一个温度点实验结束后用二氯甲烷洗涤反应釜及管道内壁收集轻质油,二者合并称为本次热模拟实验的排出油,而实验结束后,每个岩样的二氯甲烷抽提产物则为对应温度点的滞留油。为了准确厘定泥页岩经历不同温压后的成熟度,对热模拟原始样品和所有温度点热模拟后的固体残样分别进行全岩镜质体随机反射率测定。测试采用双标法,流程按照行业标准《沉积岩中镜质体反射率测定方法:SY/T 5124—2012》进行,两个标样反射率分别为 0.589% 和 1.717%,每个样品测定点数不少于 30 个,具体结果见表 1,原样实测 R_0 为 0.58%。

1.3 GC-MS 分析

首先向 20 mg 左右热模拟实验收集的油中加入适量正己烷沉淀 24 h 以去除沥青质,余下组分经过氧化铝分离柱吸附,并用正己烷、二氯甲烷+正己烷(体积比 1:2)、二氯甲烷+甲醇(体积比 93:7)依次洗脱出饱和烃、芳烃、非烃组分,随后对饱和烃组分进行 GC-MS 分析。

分析检测所用 GC-MS 联用仪型号为 Agilent-7890 B/5977B MSD。色谱柱为 HP-5MS (30 m \times 250 μm \times 0.25 μm),载气为氦气,进样口温度设置为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,进样方式为脉冲不分流进样,样品流速保持在 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。升温程序为:起始温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 min,然后以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高至 $315\text{ }^\circ\text{C}$,保持 16 min。质谱仪为 Agilent-5977 四极杆质谱仪,四极杆温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。EI 离子源轰击能量为 70 eV ,温度为

$230\text{ }^\circ\text{C}$ 。扫描方法为全扫描(50~550 amu)和选择离子扫描同时进行,主要离子包括 m/z 85, 123, 177, 191, 205, 217, 218, 231, 369, 397, 412, 化合物的相对定量分析采用选择离子扫描信号的 m/z 191 质量色谱图进行,通过手动积分获得相关化合物的峰面积,并计算相关参数。

2 结果与讨论

2.1 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷化合物的热演化特征

根据前人已发表的文献资料^[1,21,24,36-38],结合 m/z 191, 398, 412 质量色谱图与 C_{30}H 、 C_{29}H 、 C_{30}^* 、 C_{29}^* 的基峰、分子离子峰以及特征碎片离子的分布特征,对 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷类化合物进行了准确的鉴定(图 1)。图 2 为不同温度点热模拟排出油和滞留油饱和烃 m/z 191 的质量色谱图,在所有排出油和滞留油中均可以检测出 C_{30}H 、 C_{29}H 、

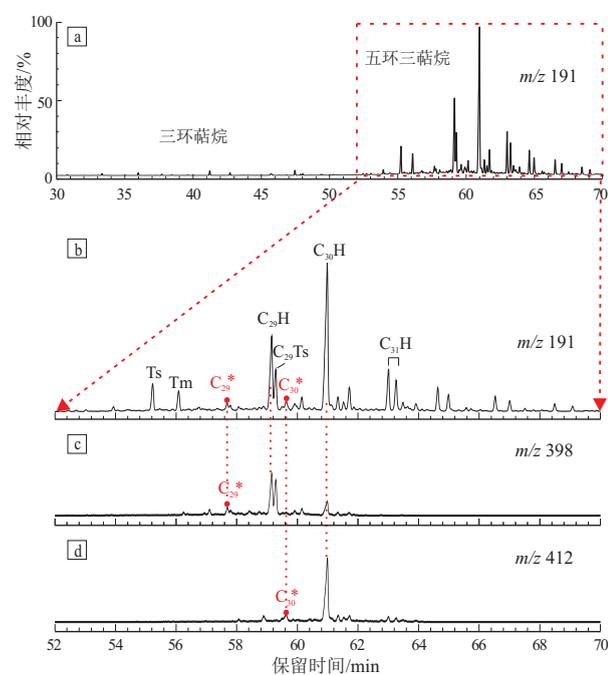


图 1 热模拟原始样品二氯甲烷抽提物中规则藿烷与重排藿烷化合物质量色谱图

Fig.1 Mass chromatograms of regular and rearranged hopane compounds in dichloromethane extracts of original samples

表 1 热模拟实验条件及残余岩样实测镜质体反射率

Table 1 Experimental conditions and vitrinite reflectance values of pyrolysis residual rocks

模拟温度/ $^\circ\text{C}$	地层压力/ MPa	静岩压力/ MPa	样品质量/ g	实测 R_0 /%
280	21.00	50.00	60.15	0.70
325	23.00	55.00	58.30	1.01
355	28.00	67.00	60.31	1.34
385	33.00	79.00	55.13	1.48
445	39.00	94.00	56.35	1.95

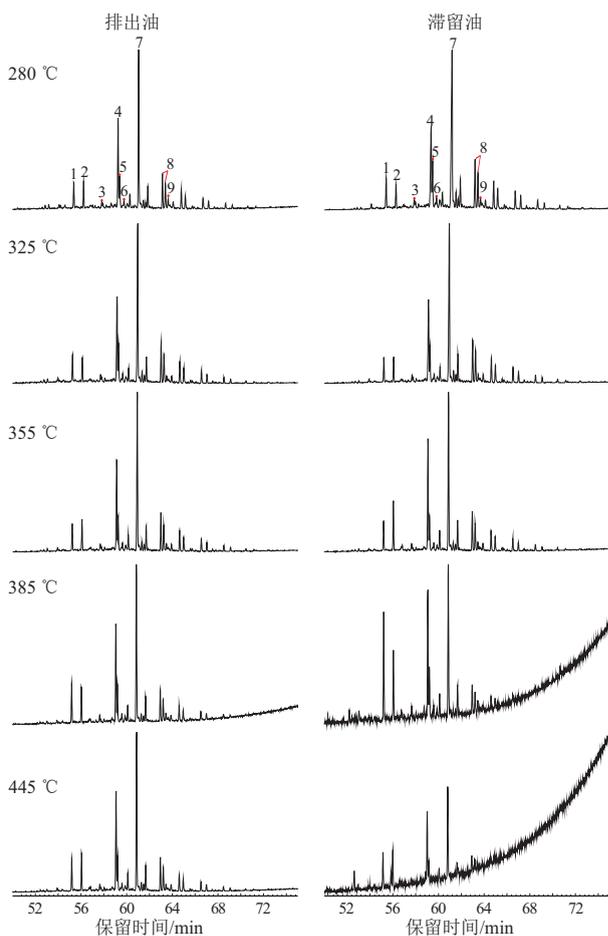


图 2 不同温度点热模拟排出油和滞留油饱和烃 m/z 191 质量色谱图

1. $C_{27}18\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -22, 29, 30-三降新藿烷 (T_s);
2. $C_{27}17\alpha(H)$ -22, 29, 30-三降藿烷 (T_m);
3. $C_{29}17\alpha(H)$ -重排藿烷 (C_{29}^*);
4. $C_{29}17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-降藿烷 ($C_{29}H$);
5. $C_{29}18\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-降新藿烷 ($C_{29}T_s$);
6. $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷 (C_{30}^*);
7. $C_{30}17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -藿烷 ($C_{30}H$);
8. $C_{30}17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -29-升藿烷 ($C_{31}H$);
9. 伽马蜡烷 (G)

Fig.2 m/z 191 mass chromatograms of saturates in expelled and retained oils at different temperatures

C_{30}^* 、 C_{29}^* 四类化合物。从图中可明显看出,规则藿烷 $C_{30}H$ 、 $C_{29}H$ 的峰形特征比较明显,但是 C_{30}^* 、 C_{29}^* 的相对丰度均较低,无法直接从 m/z 191 质量色谱图上直观地获得相关化合物随热模拟温度的变化特征。张文正等^[39]以 $C_{30}^*/C_{30}H$ 比值的分布范围将重排藿烷的丰度划分为 3 个等级: $C_{30}^*/C_{30}H > 1.0$ 时为异常高丰度重排藿烷, $0.2 < C_{30}^*/C_{30}H < 1.0$ 时为高丰度重排藿烷, $C_{30}^*/C_{30}H < 0.2$ 时为低丰度重排藿烷。从表 2 可以看出,无论是热模拟原始样品还是排出油、滞留油中,几乎所有的 $C_{30}^*/C_{30}H < 0.1$,因此,可以说明这些样品中的重排藿烷均属于低丰度重排藿烷的范畴,这可能是由于本次热模拟样品泥页岩的 TOC 含量较高,黏土的催化作用被削弱导致^[15]。

为了更好地讨论热作用对热模拟排出油和滞留油中 $17\alpha(H)$ -重排藿烷化合物分布特征的影响,定义某一温度下 C_{29}^* 、 $C_{29}H$ 、 C_{30}^* 、 $C_{30}H$ 中任意一个化合物的相对丰度为此温度下该化合物峰面积与 4 个化合物峰面积之和的比值,具体的计算结果见表 2。对于规则藿烷而言,无论在排出油还是滞留油中, $C_{30}H$ 的相对丰度都要明显高于 $C_{29}H$ 。排出油中 $C_{30}H$ 的相对丰度介于 57.44%~62.81%, $C_{29}H$ 的相对丰度介于 30.76%~35.50%,而滞留油中 $C_{30}H$ 的相对丰度介于 48.97%~66.64%, $C_{29}H$ 的相对丰度介于 27.67%~40.45%。图 3 是不同温度热模拟排出油与滞留油中 C_{29}^* 、 $C_{29}H$ 、 C_{30}^* 、 $C_{30}H$ 相对丰度变化的柱状图。排出油中两个规则藿烷相对丰度的差异随热模拟温度变化不大(图 3a),但在滞留油中两者相对丰度的差异随热模拟温度的升高先呈现显著的减小趋势,在 385 °C 之后

表 2 不同温度热模拟排出油和滞留油中规则藿烷与重排藿烷相对丰度及相关参数

Table 2 Relative abundances and parameters of regular and rearranged hopane in expelled and retained oils of pyrolysis at different temperatures

温度/ °C	$C_{29}^*/\%$	$C_{30}^*/\%$	$C_{29}H/\%$	$C_{30}H/\%$	$C_{30}^*/C_{30}H$	$C_{29}^*/(C_{29}^*+C_{29}H)$	$C_{30}^*/(C_{30}^*+C_{30}H)$
原样	2.52	3.20	27.07	67.22	0.05	0.09	0.05
排出油	280	2.98	3.38	34.05	59.59	0.06	0.05
	325	3.23	3.20	30.76	62.81	0.05	0.05
	355	2.85	3.86	33.93	59.36	0.07	0.06
	385	3.89	4.16	34.50	57.44	0.07	0.07
	445	3.09	3.40	35.50	58.02	0.06	0.06
滞留油	280	2.37	3.32	27.67	66.64	0.05	0.05
	325	1.80	2.96	30.13	65.12	0.05	0.04
	355	2.37	3.31	38.64	55.69	0.06	0.06
	385	7.25	5.19	38.59	48.97	0.11	0.10
	445	3.84	4.75	40.45	50.95	0.09	0.09

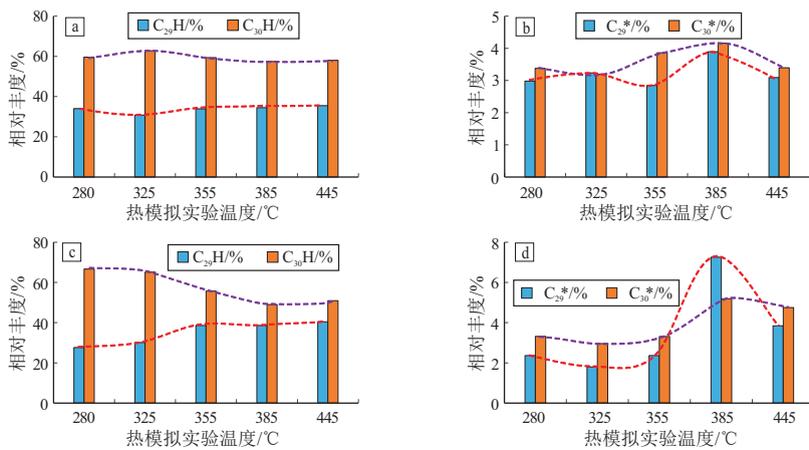


图3 热模拟排出油(a,b)和滞留油(c,d)中 C_{29}^* 、 C_{29}H 、 C_{30}^* 、 C_{30}H 相对丰度的变化特征

Fig.3 Characteristics of relative abundances of C_{29}^* , C_{29}H , C_{30}^* and C_{30}H in expelled (a,b) and retained (c,d) oils for pyrolysis experiments

的高温阶段这种差异则基本保持不变(图3c)。无论是 C_{30}H 还是 C_{29}H 的相对丰度,在排出油和滞留油中随热模拟实验温度升高的变化趋势基本一致, C_{30}H 的相对丰度均呈现先增加后基本不变的分布特征,而 C_{29}H 的相对丰度则随热模拟实验温度升高先逐渐降低后基本不变的趋势。唯一不同的是,在滞留油中 C_{30}H 和 C_{29}H 的相对丰度随温度升高的变化幅度均要比排出油中更显著。

而对于 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷来说,则表现出与规则藿烷明显不同的分布特征(图3b,d)。整体来看,无论在排出油还是滞留油中, C_{30}^* 的相对丰度绝大部分都大于 C_{29}^* ,排出油中325℃时 C_{29}^* 的相对丰度略大于 C_{30}^* ,而滞留油中这个转折点出现在385℃的样品中。且排出油中 C_{29}^* 、 C_{30}^* 的相对丰度变化幅度不大,基本介于2.85%~4.16%,而滞留油中 C_{29}^* 、 C_{30}^* 的相对丰度变化幅度较大,在385℃之前,二者的相对丰度介于1.80%~3.32%,而385℃之后2个 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷类化合物的相对丰度范围在3.84%~7.25%,较低温阶段有了明显的增大。从具体的变化趋势看,排出油和滞留油中 C_{29}^* 、 C_{30}^* 的相对丰度均随热模拟温度的升高表现出先降低后升高最后降低的特征,两个温度的转折点是325和385℃,对应的 R_0 分别是1.01%和1.48%。

2.2 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷参数热演化特征及意义

重排藿烷参数 $\text{C}_{30}^*/(\text{C}_{30}^*+\text{C}_{30}\text{H})$ 同时具有沉积有机相和成熟度双重地球化学属性^[27],在沉积有机相相似条件下,该 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷参数可能是有效的成熟度指标。本研究借助半开放体系热模拟实验方法^[40-41],控制热模拟温度为单一变量,探讨热模拟排出油和滞留油中 $17\alpha(\text{H})$ -重

排藿烷参数 $\text{C}_{29}^*/(\text{C}_{29}^*+\text{C}_{29}\text{H})$ 和 $\text{C}_{30}^*/(\text{C}_{30}^*+\text{C}_{30}\text{H})$ 作为成熟度指标的有效性和适用条件。

图4a和4b分别为热模拟实验排出油和滞留油中两个目标参数随热模拟实验温度的变化特征,并标注了每个温度点热模拟实验残余岩样的实测镜质体反射率和对应的有机质热演化阶段,排出油和滞留油中两个参数具有极为相似的热演化特征。当温度在285~325℃,即 R_0 介于0.70%~1.01%时,参数均随热模拟温度的升高呈现出并不显著的变化特征;当温度在325~385℃,即 R_0 介于1.01%~1.48%时,排出油和滞留油中两个参数均随实验温度的升高明显增大,且滞留油中两个参数的上升幅度明显较排出油中的显著;当温度大于385℃,即 $R_0>1.48\%$ 时,两个参数均呈现下降趋势,其中滞留油中参数 $\text{C}_{29}^*/(\text{C}_{29}^*+\text{C}_{29}\text{H})$ 的下降幅度最明显。两个参数在排出油和滞留油中极为相似的热演化特征,一方面说明两个参数可能是较好的油源对比指标,同时,结合实测 R_0 划定的有机质热演化阶段,表明在 $1.01\%<R_0<1.48\%$,即有机质热演化的成熟中期—高成熟早期阶段,两个参数是有效的成熟度指标,均随着温度的升高呈现明显增大的趋势,这与LI等^[12]从原油样品中总结的规律具有一致性。且这两个参数在此热演化阶段内是较稳定的成熟度指标,不会因为分析对象是烃源岩抽提的氯仿沥青“A”(滞留油)或者原油样品(排出油)的差异而导致成熟度参数热演化特征的不同,这为有机质的成熟度评价提供了一个比较可靠的选择。

值得一提的是,无论排出油还是滞留油中, $\text{C}_{29}^*/(\text{C}_{29}^*+\text{C}_{29}\text{H})$ 与 T_s/T_m , $\text{C}_{30}^*/(\text{C}_{30}^*+\text{C}_{30}\text{H})$ 与 $\text{C}_{29}^*\text{S}/\text{C}_{29}\text{S}$ 均呈较好的正相关关系(图5),表明 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷和重排甾烷及 T_s 在形成过程中

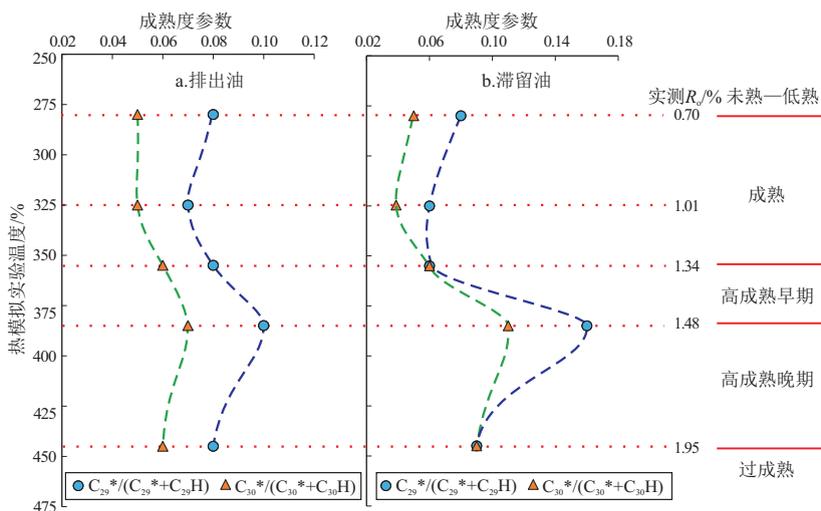
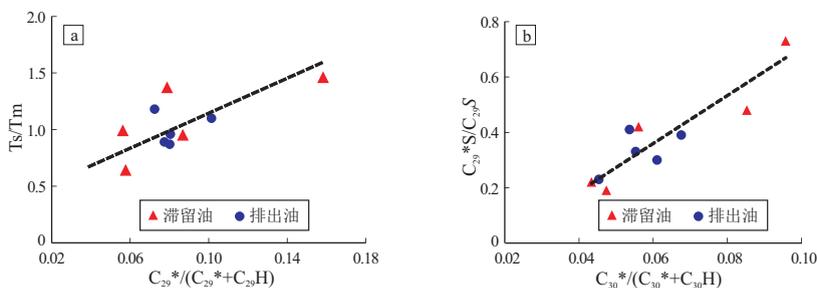


图 4 热模拟排出油和滞留油中重排藿烷成熟度参数随温度的变化特征

Fig.4 Temperature vs. maturity parameters of rearranged hopane in expelled and retained oils for pyrolysis experiments

图 5 $17\alpha(H)$ -重排藿烷参数与重排甾烷及 T_s/T_m 成熟度参数的相互关系Fig.5 Relationship between rearranged hopane and sterane maturity parameters and T_s/T_m

可能都涉及黏土矿物酸性催化甲基重排^[9],且 $C_{30}^*/(C_{30}^*+C_{30}H)$ 随着 $C_{29}^*S/C_{29}S$ 比值的增加而增加,这在一定程度上佐证了成熟度的增加有利于重排藿烷类化合物的形成^[42-43]。

2.3 $17\alpha(H)$ -重排藿烷参数热演化机理

$17\alpha(H)$ -重排藿烷在热作用下的演化特征主要取决于其分子结构的不同。分子热力学研究表明, $17\alpha(H)$ -重排藿烷比 $17\alpha(H)$ -规则藿烷具有更好的热稳定性^[1,22,44],且 $17\alpha(H)$ -规则藿烷 C-14 号位的甲基与紧邻的 C-8 号位甲基存在空间位阻效应,在热作用下会优先生成相对更稳定的 $17\alpha(H)$ -重排藿烷。陈菊林等^[28-29]研究发现,在热作用下,同时存在新化合物的生成和热裂解消耗反应,随着热模拟温度的升高,规则藿烷和重排藿烷的绝对浓度均会减少,但减少的幅度呈现出 $17\alpha(H)$ -规则藿烷 $>$ $17\alpha(H)$ -重排藿烷的特征,且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,进一步说明较高的热演化作用对重排藿烷参数影响较明显。

无论排出油还是滞留油中,在 285~325 °C 温

度范围内,两个参数均随温度的升高表现出不显著的变化特征,这说明在低熟—成熟早期阶段,热作用对规则藿烷与重排藿烷的生成和热裂解作用影响差距并不大。在 325~385 °C 区间内,两个参数比值均随着实验温度的增加而迅速增加,这可能是因为在此温度范围内相对更稳定的 $17\alpha(H)$ -重排藿烷的生成速率大于其热裂解速率,且 $17\alpha(H)$ -规则藿烷的热裂解速率远大于对应的 $17\alpha(H)$ -重排藿烷,或者可溶有机质中的重排藿烷被热脱附导致其相对含量升高。但是,当热模拟温度大于 385 °C 之后,两个参数均明显减小,这种在高成熟中期—过成熟阶段参数的逆向降低与前人的研究结果一致,他们认为在高成熟的干酪根中还存在包裹的各类生物标志物,且在干酪根中期裂解生烃过程中这些化合物可被释放出来,导致 $17\alpha(H)$ -规则藿烷相对增多^[45], $17\alpha(H)$ -重排藿烷相对含量降低。

3 结论

本文挑选鄂尔多斯盆地低熟富有机质泥页岩

进行了半开放体系下的地层热增压生排烃模拟实验,对原样和热模拟的残余岩样进行了镜质体随机反射率测定,在对5个不同温度点下排出油和滞留油中 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的热演化特征研究中发现:

(1) 热模拟实验温度 285, 325, 355, 385, 445 °C 对应的镜质体随机反射率 R_o 依次为 0.70%, 1.01%, 1.34%, 1.48%, 1.95%, 这些结果有助于更精准划分 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷成熟度参数的适用范围。

(2) 两个参数在滞留油和排出油中具有类似的热演化特征,表明两个参数可能是较好的油源对比指标,且结合实测 R_o 准确界定了参数 $C_{29}^*/(C_{29}^* + C_{29}\text{H})$ 和 $C_{30}^*/(C_{30}^* + C_{30}\text{H})$ 作为有效成熟度参数的范围为有机质成熟中期—高成熟早期阶段 ($1.01\% < R_o < 1.48\%$)。

(3) 热模拟实验保证了有机质来源、沉积环境等因素的完全一致性,但排出油和滞留油中 C_{30}^* 与 C_{29}^* 的相对丰度仍随温度的升高呈现出先降低后升高再降低的三段式热演化特征,表明热作用对 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷的富集具有影响。但可检测到的 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷均属于低丰度范畴,因此在使用相关参数作为成熟度指标时建议结合其他生标参数讨论。

致谢:中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所郑伦举研究员在热模拟实验方面提供了帮助,编辑和审稿专家提出了细致入微的宝贵修改意见,在此一并致谢。

参考文献:

[1] 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.

[2] 盛国英, 卢鸿, 廖晶, 等. 地质体中藿烷类新化合物研究进展[J]. *地球化学*, 2019, 48(5): 421-446.

SHENG Guoying, LU Hong, LIAO Jing, et al. Advances on novel hopanoids present in geological bodies[J]. *Geochimica*, 2019, 48(5): 421-446.

[3] SMITH G W. The crystal and molecular structure of 22, 29, 30-trisnorhopane II, $C_{27}H_{46}$ [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1975, B31(2): 522-526.

[4] KILLOPS S D, HOWELL V J. Complex series of pentacyclic triterpanes in a lacustrine sourced oil from Korea Bay Basin[J]. *Chemical Geology*, 1991, 91(1): 65-79.

[5] NYTOFT H P, LUTNÆS B F, JOHANSEN J E. 28-Nor-spergulananes, a novel series of rearranged hopanes [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(7): 772-786.

[6] NYTOFT H P, LUND K, JØRGENSEN T K C, et al. Identification of an early-eluting rearranged hopane series. Synthesis from hop-17(21)-enes and detection of intermediates in sediments [C]//Proceedings of the 23rd International Meeting on Organic Geochemistry. Torquay, 2007: 9-14.

[7] 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.

[8] TELNAES N, ISAKSEN G H, FARRIMOND P. Unusual triterpane distributions in lacustrine oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(6): 785-789.

[9] FARRIMOND P, TELNAES N. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy)[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3/4): 165-177.

[10] 肖中尧, 黄光辉, 卢玉红, 等. 库车坳陷却勒1井原油的重排藿烷系列及油源对比[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(2): 35-37.

XIAO Zhongyao, HUANG Guanghui, LU Yuhong, et al. Rearranged hopanes in oils from the Quele 1 well, Tarim Basin, and the significance for oil correlation [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(2): 35-37.

[11] ZHANG Shuichang, ZHANG Baomin, BIAN Lizeng, et al. The Xiamaling oil shale generated through Rhodophyta over 800 Ma ago [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50(4): 527-535.

[12] 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.

[13] 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*, 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*, 2013, 35(9): 1-4.

[14] JIANG Lian, ZHANG Min. Geochemical characteristics and significances of rearranged hopanes in hydrocarbon source rocks, Songliao Basin, NE China [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 131: 138-149.

[15] YANG Weiwei, LIU Guangdi, FENG Yuan. Geochemical significance of $17\alpha(\text{H})$ -diahopane and its application in oil-source correlation of Yanchang Formation in Longdong area, Ordos Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 71: 238-249.

[16] VOLKMAN J K, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of western Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(12): 2091-2105.

[17] PHILIP R P, GILBERT T D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/3): 73-84.

[18] ROHMER M, OURISSON G. Unsaturated bacteriohopanepolyols from *Acetobacter aceti* ssp. *xylinum* [J]. *Journal of Chemical Research Synopses (Print)*, 1986(10): 356-357.

- [19] TALBOT H M, ROHMER M, FARRIMOND P. Structural characterization of unsaturated bacterial hopanoids by atmospheric pressure chemical ionisation liquid chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21(10): 1613-1622.
- [20] SEIFERT W K, MOLDOWAN J M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(1): 77-95.
- [21] LU Xiaolin, LI Meijun, WANG Xiaojuan, et al. Distribution and geochemical significance of rearranged hopanes in Jurassic source rocks and related oils in the center of the Sichuan Basin, China[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(21): 13588-13600.
- [22] 张敏, 李谨, 陈菊林. 热力作用对烃源岩中重排藿烷类化合物形成的作用[J]. *沉积学报*, 2018, 36(5): 1033-1039.
ZHANG Min, LI Jin, CHEN Julin. Thermal effect on the distribution of rearranged hopanes in hydrocarbon source rocks[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2018, 36(5): 1033-1039.
- [23] JIANG Lian, GEORGE S C, ZHANG Min. The occurrence and distribution of rearranged hopanes in crude oils from the Lishu Depression, Songliao Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 115: 205-219.
- [24] XIAO Hong, LI Meijun, WANG Wenqiang, et al. Identification, distribution and geochemical significance of four rearranged hopane series in crude oil[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 138: 103929.
- [25] WANG Yaoping, ZHAN Xin, GAO Yuan, et al. Geochemical signatures and controlling factors of rearranged hopanes in source rocks and oils from representative basins of China[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(46): 30160-30167.
- [26] KOLACZKOWSKA E, SLOUGUI N E, WATT D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1033-1038.
- [27] 王春江, 傅家谟, 盛国英, 等. 18 α (H)-新藿烷及 17 α (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 α (H)-neohopanes and 17 α (H)-diahopanes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(19): 1742-1748.
- [28] 陈菊林, 张敏. 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[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(5): 672-678.
CHEN Julin, ZHANG Min. Features and significance of rearranged hopanes in pyrolyzates of hydrocarbon source rocks[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(5): 672-678.
- [29] 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.
- [30] 黄振凯, 刘全有, 黎茂稳, 等. 鄂尔多斯盆地长 7 段泥页岩层系排烃效率及其含油性[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(3): 513-521.
HUANG Zhenkai, LIU Quanyou, LI Maowen, et al. Hydrocarbon expulsion efficiency and oil-bearing property of the shale system in Chang 7 Member, Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(3): 513-521.
- [31] 黄彦杰, 耿继坤, 白玉彬, 等. 鄂尔多斯盆地富县地区延长组长 6、长 7 段原油地球化学特征及油源对比[J]. *石油实验地质*, 2020, 42(2): 281-288.
HUANG Yanjie, GENG Jikun, BAI Yubin, et al. Geochemical characteristics and oil-source correlation of crude oils in 6th and 7th members of Yanchang Formation, Fuxian area, Ordos Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(2): 281-288.
- [32] 付锁堂, 姚泾利, 李士祥, 等. 鄂尔多斯盆地中生界延长组陆相页岩油富集特征与资源潜力[J]. *石油实验地质*, 2020, 42(5): 698-710.
FU Suotang, YAO Jingli, LI Shixiang, et al. Enrichment characteristics and resource potential of continental shale oil in Mesozoic Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(5): 698-710.
- [33] 董姜畅, 王爱国, 樊志强, 等. 鄂尔多斯盆地中部延长组长 7 段致密储层成因及控制因素[J]. *断块油气田*, 2021, 28(4): 446-451.
DONG Jiangechang, WANG Aiguo, FAN Zhiqiang, et al. Origin and dominated factors of Chang 7 Member tight reservoirs in Yanchang formation, central Ordos Basin[J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2021, 28(4): 446-451.
- [34] 李志明, 郑伦举, 马中良, 等. 烃源岩有限空间油气生排模拟及其意义[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(5): 447-451.
LI Zhiming, ZHENG Lunju, MA Zhongliang, et al. Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in finite space and its significance[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2011, 33(5): 447-451.
- [35] 马中良, 郑伦举, 李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(5): 955-963.
MA Zhongliang, ZHENG Lunju, LI Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(5): 955-963.
- [36] LI Honglei, JIANG Lian, CHEN Xiaohui, et al. Identification of the four rearranged hopane series in geological bodies and their geochemical significances[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, 34(4): 550-557.
- [37] 肖洪, 王铁冠, 李美俊. 沉积物和原油中重排藿烷的生物来源和成因机制[J/OL]. *地球科学*, 2022; 1-25 [2022-07-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220110.0946.004.html>.
- [38] 何大祥, 唐友军, 郑彬, 等. 生排烃热模拟中页岩生物标志化合物的变化及其地质意义[J]. *断块油气田*, 2020, 27(6): 689-694.
HE Daxiang, TANG Youjun, ZHENG Bin, et al. Changes of shale

- biomarkers in thermal simulation of hydrocarbon generation and expulsion and its geological significance[J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2020, 27(6): 689-694.
- [39] 张文正,杨华,候林慧,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.
- [40] 何川,郑伦举,王强,等.烃源岩生排烃模拟实验技术现状、应用与发展方向[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(5): 862-870.
- HE Chuan, ZHENG Lunju, WANG Qiang, et al. Experimental development and application of source rock thermal simulation for hydrocarbon generation and expulsion[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(5): 862-870.
- [41] 龙祖烈,石创,朱俊章,等.珠江口盆地白云凹陷原油半开放条件下裂解成气模拟实验[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(3): 507-512.
- LONG Zulie, SHI Chuang, ZHU Junzhang, et al. Simulation of crude oil cracking and gas generation with semi-open condition,
- Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(3): 507-512.
- [42] JIANG Lian, ZHANG Min, LI Hongbo, et al. Characteristics of rearranged hopanes of hydrocarbon source rocks in saline sedimentary environment; a case study of the Songliao Basin[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2016, 90(6): 2269-2270.
- [43] 仰云峰,鲍芳,腾格尔,等.四川盆地不同成熟度下志留统龙马溪组页岩有机孔特征[J]. *石油实验地质*, 2020, 42(3): 387-397.
- YANG Yunfeng, BAO Fang, BORJIGIN Tenger, et al. Characteristics of organic matter-hosted pores in Lower Silurian Longmaxi shale with different maturities, Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(3): 387-397.
- [44] 李二庭,向宝力,李际,等.甾烷和藿烷的国产X型分子筛分离制备实验研究[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(4): 713-720.
- LI Erting, XIANG Baoli, LI Ji, et al. Separation of steranes and hopanes by domestic X-type molecular sieves[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(4): 713-720.
- [45] LOCKHART R S, MEREDITH W, LOVE G D, et al. Release of bound aliphatic biomarkers via hydropyrolysis from type II kerogen at high maturity[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(8): 1119-1124.

(编辑 黄娟)

(上接第 886 页)

- [47] 黄建国,李虎杰,李文杰,等.贵州戈塘金矿含矿岩系元素地球化学特征[J]. *中国地质*, 2012, 39(5): 1318-1326.
- HUANG Jianguo, LI Hujie, LI Wenjie, et al. Element geochemistry of ore-bearing rock series in the Getang gold deposit, Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 2012, 39(5): 1318-1326.
- [48] SELBY D, CREASER R A. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium-osmium isotopes[J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1293-1295.
- [49] SELBY D, CREASER R A. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer[J]. *Geology*, 2005, 33(7): 545-548.
- [50] LILLIS P G, SELBY D. Evaluation of the rhenium-osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 118: 312-330.
- [51] 李超,屈文俊,王登红,等.富有机质地质样品Re-Os同位素体系研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 2010, 29(4): 421-430.
- LI Chao, QU Wenjun, WANG Denghong, et al. Advances in the study of the Re-Os isotopic system of organic-rich samples[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2010, 29(4): 421-430.
- [52] RAVIZZA G, TUREKIAN K K. Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochronometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(12): 3257-3262.
- [53] COHEN A S, COE A L, BARTLETT J M, et al. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 167(3/4): 159-173.
- [54] CREASER R A, SANNIGRAHI P, CHACKO T, et al. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks; a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(19): 3441-3452.
- [55] JAFFE L A, PEUCKER-EHRENBRINK B, PETSCH S T. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 198(3/4): 339-353.
- [56] FINLAY A J, SELBY D, OSBORNE M J, et al. Fault-charged mantle-fluid contamination of United Kingdom North Sea oils: insights from Re-Os isotopes[J]. *Geology*, 2010, 38(11): 979-982.
- [57] ROONEY A D, CHEW D M, SELBY D. Re-Os geochronology of the Neoproterozoic-Cambrian Dalradian Supergroup of Scotland and Ireland: implications for Neoproterozoic stratigraphy, glaciations and Re-Os systematics[J]. *Precambrian Research*, 2011, 185(3/4): 202-214.
- [58] SPEIGHT J G. The chemistry and technology of petroleum[M]. New York: M. Dekker, 1980.

(编辑 黄娟)