

咸水湖相烃源岩热演化过程中排出油和滞留油分子地球化学特征及其地质意义

钟鸣宇^{1,2}, 徐建永³, 徐耀辉^{1,2}, 刘岩^{1,2}, 李威³, 畅厚鹏^{1,2}, 王豫昌^{1,2}, 李阳^{1,2*}

1. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室, 长江大学, 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. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028

摘要: 为了探究不同热演化阶段的咸水湖相烃源岩排出油和滞留油生物标志化合物演化规律及其指示意义, 选取渤海湾盆地辽中北洼沙一段咸水湖相烃源岩样品开展多路分段式热压生排烃模拟实验。结果表明, 研究区咸水湖相烃源岩在 R_o 为0.56%时已有少量液态烃生成, 具有早期生油特点。随着热演化程度的升高, 在高成熟阶段轻烃的占比明显增大。成熟度指标中的 Σ 三环萜烷/17 α -藿烷和C₃₀藓烷/C₃₀藿烷在滞留油的成熟至高熟阶段, 可作为判断成熟度的可靠参数, 在排出油中变化较小; 沉积环境与母质来源判别指标中的C₂₆TT/C₂₅TT、C₃₅/(C₃₁-C₃₅)升藿烷、(nC₂₁+nC₂₂)/(nC₂₈+nC₂₉)与C₂₇/C₂₉规则甾烷, 在排出油中相对稳定, 但在滞留油中变化较大。对比发现, 排出油与滞留油的成熟度、沉积环境与母质来源参数的演化规律存在一定差异性, 排出油中指示沉积环境和母质来源的生标参数的可靠性较高, 而滞留油中指示成熟度的参数的可靠性较高。

关键词: 排出油; 滞留油; 分子地球化学特征; 咸水湖相烃源岩; 热模拟实验

中图分类号: P593 文章编号: 1007-2802(2025)01-0134-13 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240124

Molecular geochemical characteristics of expelled and retained oil during thermal evolution of source rocks in the brackish lake phase and their geological significance

ZHONG Ming-yu^{1,2}, XU Jian-yong³, XU Yao-hui^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, LI Wei³, CHANG Hou-peng^{1,2},
WANG Yu-chang^{1,2}, LI Yang^{1,2*}

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

2. Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration Technology, Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan 430100, China;

3. CNOOC Research Institute Co. Ltd., Beijing 100028, China

Abstract: In order to investigate the evolution of biomarker compounds in expelled and retained oils and their indicative significance of hydrocarbon source rocks of brackish lake-phase at different thermal evolution stages, a sample of brackish lake-phase hydrocarbon source rock from a section of the Liao-Zhong Bei-Wa-Sha formation in the Bohai Bay Basin was selected to carry out a simulation experiment for the hydrocarbon generation and drainage in a multiplexed and segmented thermal compression mode. The results show that a small amount of liquid hydrocarbons have been generated in hydrocarbon source rocks of brackish lake-phase when R_o is 0.56%, which is characterized by the early oil production. The proportion of light hydrocarbons in the high maturity stage increases significantly with the increase of thermal evolution. Maturity indexes (e.g. Σ tricyclic terpane/17 α -hopane,

收稿编号: 2024-0131, 2024-07-17 收到, 2024-09-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42272175)

第一作者简介: 钟鸣宇(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 油气地球化学. email: zmingyu7575@163.com

*通信作者简介: 李阳(1990—), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 油气地质与地球化学. email: lyugly@163.com

引用此文:

钟鸣宇, 徐建永, 徐耀辉, 刘岩, 李威, 畅厚鹏, 王豫昌, 李阳. 2025. 咸水湖相烃源岩热演化过程中排出油和滞留油分子地球化学特征及其地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 44(1): 134-146

Zhong M Y, Xu J Y, Xu Y H, Liu Y, Li W, Chang H P, Wang Y C, Li Y. 2025. Molecular geochemical characteristics of expelled and retained oil during thermal evolution of source rocks in the brackish lake phase and their geological significance. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 44(1): 134-146

$C_{30}\text{-moretane}/C_{30}\text{-hopane}$) can be used as reliable parameters to determine the maturity of retained oil from maturity to high maturity, while they vary little for expelled oil, because expelled oil is less affected by maturity. The $C_{26}\text{TT}/C_{25}\text{TT}$, $C_{35}/(C_{31}\text{-}C_{35})$ homohopane, $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ and C_{27}/C_{29} ratios of regular steranes, the indicators of depositional environments and parent material sources, remain stable in expelled oil but are variable in retained oil. By comparing the maturity, depositional environment and parent material source parameters of expelled oil and retained oil, it is found that there is a certain difference in the evolution pattern of the expelled oil and retained oil. The reliability of biomarker parameters indicating depositional environment and parent material source is higher in expelled oils, while the reliability of maturity parameters is higher in retained oils.

Key words: expelled oil; retained oil; molecular geochemical characterization; hydrocarbon source rocks in the brackish lake phase; thermal simulation experiments

0 引言

中国广泛发育新生界咸水湖相沉积,如江汉盆地潜江组、柴达木盆地上干柴沟组、渤海湾盆地东营凹陷沙四段等(张枝焕等,1998),其烃源岩的沉积环境与生油条件较为独特,因而具有未熟-低熟有机质生烃、烃转化率高不同于淡水湖相与海相烃源岩的地球化学特征(何金先等,2011;赵悦等,2018)。随着对油气地球化学研究的深入,前人通过热模拟实验对湖相烃源岩不同演化阶段生物标志化合物的变化进行了大量研究。梁明亮等(2015)通过湖相优质烃源岩生排烃模拟实验,发现伽马蜡烷指数($G/C_{30}H$)在半咸水-咸水环境中随成熟度的升高具有较好的稳定性,可作为指示有机质沉积环境的良好指标;孙丽娜等(2015)通过生排烃模拟实验,认为 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷会随热演化程度的升高而逐渐增大,可作为良好的成熟度指标;魏彩云等(2021)通过烃源岩热模拟实验,认为随着温度的升高,藿烷会裂解生成 T_m 和 C_{24} 四环萜烷而裂解成三环萜烷的概率较低;吴芬婷等(2022)通过对塔斯马尼亚油页岩的生排烃模拟实验,认为依据排出油与滞留油的甾烷分布特征在同一成熟阶段可进行有效的油源对比,而不同成熟阶段的对比性差异则明显。前人的研究主要注重不同演化阶段烃类的总体变化,对不同演化阶段排出油和滞留油的分子地球化学特征对比及演化鲜有涉及。

本文通过多路分段式生排烃模拟实验,对咸水湖相烃源岩在不同演化阶段的排出油与滞留油分子地球化学参数的演化以及差异进行分析。在以往的半开放体系生排烃模拟实验中,当模拟温度和流体压力较高时,排出油产率下降,这是由于排出油在高压釜中未能及时排出,发生裂解成为成熟阶段排油的混合,进而导致产率下降。本文实验收集到的排出油为阶段产油,而非不同阶段的混合物,更能体现特定成熟度阶段排出油的分子地球化学特征。

1 实验样品与方法

1.1 样品信息

本次实验研究样品来自渤海湾盆地辽中北洼沙河街组一段的灰色泥岩岩心,为沉积于咸水还原环境的烃源岩,也是渤海海域的主要烃源岩之一(田德瑞等,2019;钟锴等,2019)。对JZ-1井原始样品的饱和烃色谱-质谱(GC-MS)分析得到JZ-1井样品的伽马蜡烷指数为0.53。伽马蜡烷指数指示水体盐度,但没有统一的标准,参考前人研究成果,本文以伽马蜡烷指数小于0.1指示淡水环境,伽马蜡烷指数高于0.1即可指示弱咸水环境(郭喜浩等,2022),其值越高指示沉积水体盐度越大(张立平等,1999;李素梅等,2008;田德瑞等,2019)。此外,B/Ga值亦可作为示踪水体盐度的指标(魏巍等,2021):B/Ga<3时指示淡水环境,B/Ga在3~6之间指示半咸水环境,B/Ga>6时指示咸水环境。根据上述研究结果,可以确定本样品的沉积环境为咸化水体。样品的相关地球化学参数见表1。

表1 原始样品基础地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of the original sample

TOC/%	$t_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$S_1/(\text{mg/g})$	$S_2/(\text{mg/g})$	$I_H/(\text{mg/g})$	$R_o/\%$	母质类型
3.63	438.7	0.71	27.26	751	0.5	I型

注:TOC为总有机碳; t_{\max} 为最高热解峰温; S_1 为游离烃; S_2 为裂解烃; I_H 为氢指数; R_o 为镜质体反射率。

1.2 实验方法与流程

生排烃这一复杂过程受到许多因素影响(马中良等,2012)。按照烃源岩热解反应体系的封闭程度,可将实验方法分为开放体系、封闭体系和半开放体系三类(米敬奎等,2009)。开放体系热模拟实验操作简单,可在线分析产物且效率较高,但无法考虑压力、流体介质等对生烃过程的影响,实验数据很难直接应用于实际地质条件。封闭热模拟体系利于模拟有机质的

最大生气量,更适合于腐殖型烃源岩的热模拟实验(彭威龙等,2018)。半开放体系可以控制温度、上覆静岩压力(压实程度)、流体压力、反应空间和产物的排出方式,对油气的生成与排出、滞留过程进行联动控制,从而实现油气的生成、排出与滞留一体化,更接近地质条件下的生排烃过程(王治朝等,2009;何川等,2021)。本实验分析采用长江大学自研的多路分段式高温高压生排烃模拟仪器,属于半开放体系,该模拟实验流程如图1所示。

该仪器可以将若干个釜进行并联,在相同的温压环境下开始加热和增压(温度范围为室温到600 °C,压力范围为常压到60 MPa),在加热时各釜上连接阀打开,各釜相通,待温度升到指定温度,保持待取样釜连接阀打开,其他釜体连接阀关闭,通过排烃阀将待取釜体和管线中流体产物取出后,关闭该釜连接阀,同时该釜退出实验体系,打开余下各釜连接阀,等温度升到下一温度点,再重复上述操作,第二个反应釜退出实验体系,依此类推,直至最后一个反应釜完成产物的取出。如此,则在各个温度点获得烃类产物是上一温度点起始,至该温度点结束的这一温度区间内的产物。以控压阀控制阀体的开合,超出设置压力则自动排烃,实现幕式排烃控制。因此,本实验将不设置恒温过程,具体升温过程为:开始加热后30 min升温至300 °C,随后按20 °C/h的速率升温,直至升至实验设置的最高温度点,停止升温。区别于以往的半开放体系从室温到340 °C所产生的油,避免了在320~340 °C的升温过程中前一阶段所产生的油未能及时排出,而发生进一步演化,并形成不同成熟阶段排油的混合。本次实验方

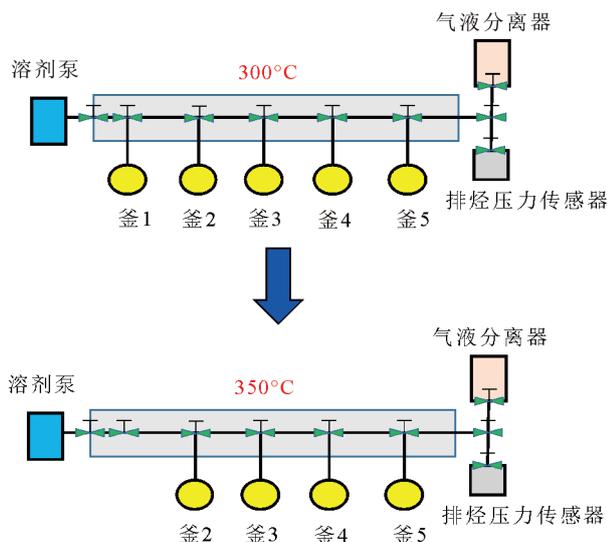


图1 多路分段式生排烃模拟实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of multi-channel segmented hydrocarbon generation and drainage simulation experiment

法更接近地下真实的油气产生与运移。

为防止样品的非均质性对实验结果的影响,在样品制备时将样品粉碎至10~20目并混合均匀(严刚等,2023;黄凌松等;2023),分成9份,1份用于进行总有机碳测定、岩石热解等基础地球化学分析,其余8份用于热模拟实验,每份取约40 g左右样品装入样品室,用约80~100 MPa压力压制成人工岩心柱,并将其装入样品仓封装好后放入反应釜,真空泵抽真空,泵压入去离子水至30 MPa,以30 min压力不明显下降检验系统是否封闭良好。本次实验温、压设置见表2。

表2 实验温压设置表

Table 2 Experimental temperature and pressure settings

温度/°C	320	340	360	380	400	420	440	460
排烃压力/MPa	7	10	13	16	19	22	25	28

每个样品均设置320、340、360、380、400、420、440、460 °C八个温度点,对应的排烃压力分别为7、10、13、16、19、22、25、28 MPa,按照预设温度进行程序升温。随着温度的逐渐升高,反应釜中的样品开始生烃,每到一个温度点,关闭该温度点加热装置,保持待取样釜体连接阀打开,同时关闭其他各釜连接阀,打开收集阀,将该温度点对应釜体与共用管线中的产物排放至气液分离器,气液分离器放置在冰水混合浴中进行气液分离,排水集气法收集定量气体产物。用约50~80 mL的二氯甲烷+甲醇混合溶剂($V:V$ 为93:7)冲洗管线,冲洗物进入气液分离器。收集结束,关闭反应釜连接阀,打开余下各反应釜的连接阀,进行下一温阶的实验。收集气体在10 min内通过包含TCD和FID检测器的气相色谱仪进行气体组分检测。气液分离器中液体经除水、过滤除杂后获得混合溶剂的排出油1,定量取少量混合物进行全烃色谱分析烃类组成,其余排出油经溶剂挥发后进行恒重法定量。釜壁和管线残余油为排出油2,计入排出油中。釜体中残样取出后进行索氏抽提,定量得到残余油量。排出油+残余油为总生油量。剩余温度点则继续升温,在每个温度点依次取气,收取并定量排出油,直至升到最高的温度点。实验结束后,对残样进行TOC和 R_o 测定,得到每个温度点样品的有机质丰度和成熟度数据。将排出油与滞留油进行族组分分离,将分离后将得到的饱和烃组分进行GC-MS分析。质谱仪为Agilent-5977B四极杆质谱仪,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、191、217。

1.3 温度- R_o 标定

前人开展的烃源岩热模拟实验结果表明,镜质体反射率与模拟温度之间有良好的相关性(邓模等,

2021)。本次对JZ-1井烃源岩样品的热模拟实验所得残样镜质体较少,在镜下难以观察并测量,故采用镜质体含量丰富的煤样来进行成熟度标定,实验条件与湖相烃源岩一致并与温度建立对应关系。结果表明模拟温度与煤样实测 R_o 的相关性较好(图2),可有效表征对应的成熟度。模拟实验温度的成熟度标定使湖相烃源岩的生排烃特征与模拟实验温度的关系更具地质意义。

2 实验结果与讨论

2.1 生排烃特征

排出油产率、滞留油产率及总油产率变化趋势表明生排烃特征总体可以分为三个阶段(图3):

(1)生烃早期,温度为320 °C到360 °C(R_o 为0.56%

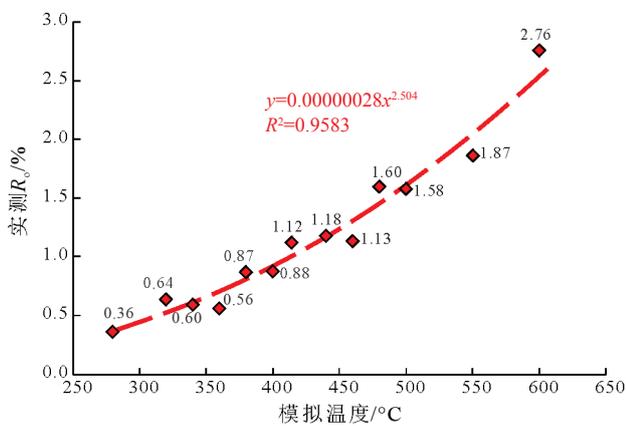
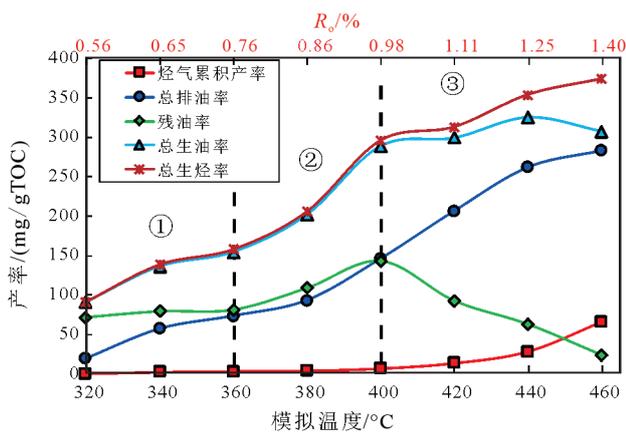


图2 煤样实测 R_o 标定曲线

Fig.2 The calibration curve of temperature versus R_o



R_o 由热模拟实验条件下煤样标定,由于实验温度明显高于地质实际温度,会导致干酪根大分子的芳构化反应速率加快,芳构化程度更高,造成镜质体表面更平,因此反射率值会偏大,故与地质条件下实际 R_o 存在差异(郑伦举等,2009)

图3 JZ-1井样品热模拟产烃率曲线

Fig.3 Hydrocarbon yield curve of JZ-1 sample under the thermal simulation

到0.76%)缓慢排烃阶段,有少量液态烃生成;(2)生烃高峰期,温度为360 °C到400 °C(R_o 为0.76%到0.98%)快速排烃阶段,除烃气产率外,各产率均大幅提高;(3)生烃后期,温度为400 °C到440 °C(R_o 为0.98%到1.25%)高速平稳排烃阶段,排出油产率达到最大,同时烃气产率迅速增加,排烃效率迅速增大,进入裂解生气阶段。总的来说,随着成熟度的不断增大,滞留油产率呈先增后减的趋势,总排油与总生油率则先缓慢上升至稳定。

为了更直观地展示不同模拟温度阶段烃气和排出油的产率变化,制作了阶段产率随成熟度变化示意图(图4)。

与总产烃率曲线图类似,阶段产率也分为三个阶段:当 R_o 为0.76%前缓慢生油,此阶段排油略有上升,多数油残留于烃源岩中产气量很少;当 R_o 为0.76%~0.98%时快速生油,阶段排油快速升高,多数油仍残留于烃源岩中;当 R_o 在0.98%后残留油迅速下降,总排油率与残油率差值显著增大,排烃效率随之增大。干酪根与残留油裂解,产气量迅速上升,在 R_o 为1.25%~1.4%高熟阶段早期时,阶段排出油与滞留油裂解为烃气使得油产率下降,烃气产率上升。

模拟实验的相应的成熟度轻烃色谱图(图5)显示,阶段排油产率较低时其轻烃组分含量较少,在图谱中占比43.93%;当产率上升至高值时轻烃组分明显升高,高成熟阶段轻烃占比增大达到84.58%,因此在排出油定量时,轻烃是不可忽视的。

2.2 成熟度指标演化特征及其可靠性

为了研究OEP[$OEP=(C_i+6C_{i+2}+C_{i+4})/(4C_{i+1}+4C_{i+3})$]在热演化过程中的变化规律,计算了对应温度点的OEP(表3):阶段排出油与滞留油的OEP为0.97~1.24,奇偶优势不明显;对比阶段排出油与滞留油的OEP均随成熟度的增大而逐渐降低;在 R_o 低于

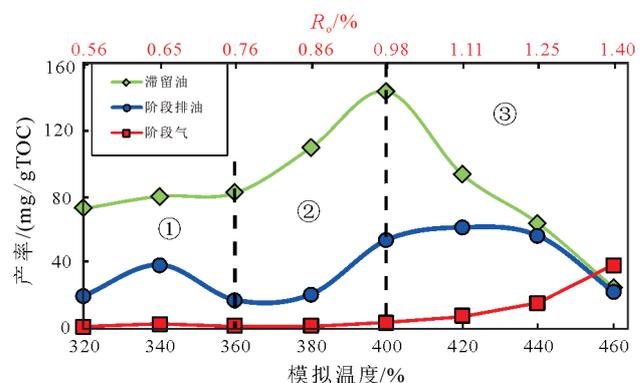


图4 JZ-1样品热模拟阶段油、气产率曲线图

Fig.4 Oil and gas yield curves of JZ-1 sample in thermal simulation stages

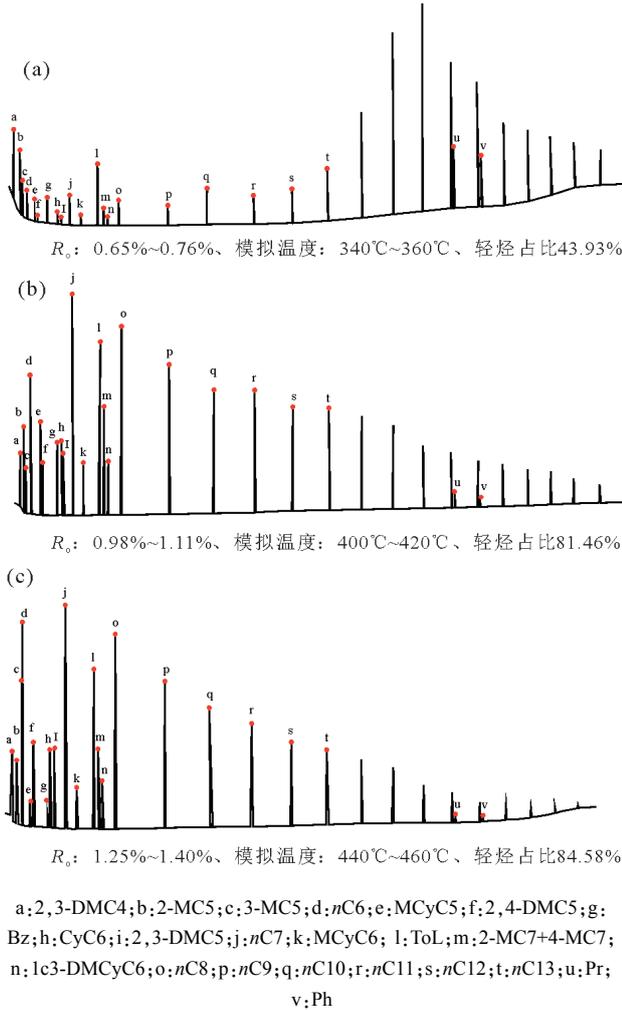


图5 热模拟实验阶段轻烃色谱图

Fig.5 Chromatogram of light hydrocarbons during the thermal simulation experiment

0.76%时, OEP逐渐降低最终稳定在1.0左右。总之, 在成熟阶段后OEP对热成熟度变化不敏感。

藿烷是一种比较常见的五环三萜烷, 作为细菌群落的生物标志化合物, 在地质体中受热演化和微生物作用, 从不稳定的生物构型转化为稳定的地质构型, 因此藿烷系列是一种较好的成熟度参数(孙丽娜等, 2015)。

$\Sigma TT/17\alpha$ -藿烷作为成熟度判断的参数, 其值随着成熟度的升高而增大(Peters et al., 2005)。在阶段排出油与滞留油中, Σ 三环萜烷/ 17α -藿烷参数表现为上升趋势, 但增长速率有较大差异(图6a): 当阶段排出油与滞留油 $R_0 \leq 0.98\%$ 时, 参数保持稳定, 当 $R_0 > 0.98\%$ 时, 阶段排出油平稳上升而滞留油却表现出迅速上升, 说明阶段排出油与滞留油在未熟到低熟阶段 $\Sigma TT/17\alpha$ -藿烷对热成熟度变化不敏感, 在成熟到高熟阶段对热成熟度较为敏感, 因此 $\Sigma TT/17\alpha$ -藿烷在成熟到高熟早期, 可作为判断成熟度有效参数。

三环萜类比藿烷具有较高的热稳定性(刘佳玲,

2022), 因此 $C_{23}TT/(C_{23}TT+C_{30}H)$ 可用来判断成熟度。原样的 $C_{23}TT/(C_{23}TT+C_{30}H)$ 值为0.038, 该参数在阶段排出油与滞留油中均表现为上升趋势(图6b), 但增长速率差异较大: 在阶段排出油中, 该参数随着成熟度的增大而逐渐增大; 在滞留油中该参数对热成熟度较为敏感, 当 $0.98\% < R_0 \leq 1.4\%$ 时, 该参数迅速增大, 而当 R_0 为1.11%时则出现异常峰值。可见在阶段排出油与滞留油中, $C_{23}TT/(C_{23}TT+C_{30}H)$ 可作为成熟度判断的一个可靠参数。

由于Ts的热稳定性好于Tm, 在热演化过程中Tm会向Ts转化(王章章等, 2016; 李梦茹等, 2018), 因此Ts/(Ts+Tm)值可作为判断成熟度的指标。阶段排出油的Ts/(Ts+Tm)值随着成熟度的增大呈缓慢减小, 但整体保持稳定(图6c), 这与蒋文龙等(2022)的实验结果相似。前人研究发现, 过高盐度的环境会抑制Tm向Ts构型转化, Ts/(Ts+Tm)会出现异常(妥进才等, 1994)。本次实验样品为咸水湖相泥岩, 出现Ts/(Ts+Tm)值异常可能为实验前加入的去离子水与岩石样品混合形成较高盐度水参与成岩-热演化阶段, 导致Ts/(Ts+Tm)值没有随成熟度的增大而增大, 具体原因尚需深入研究。滞留油的Ts/(Ts+Tm)参数出现双峰波动式下降: 当 $R_0 \leq 0.76\%$ 时, Ts/(Ts+Tm)值逐渐增大, 这与地下实际演化过程相似; 当 $0.76\% < R_0 \leq 0.98\%$ 时, Ts/(Ts+Tm)值则急剧下降, 这与地下有机质演化刚好相反, 但与吴芬婷等(2022)所得实验结果一致; 当 $0.98\% < R_0 \leq 1.4\%$ 时, Ts/(Ts+Tm)值有小幅上升, 后趋于平稳。可以看出, 在使用Ts/(Ts+Tm)值判断成熟度时, 要根据样品的实际情况并结合多个参数谨慎判断。

有研究表明, $C_{31}\alpha\beta$ -藿烷 $22S/(22S+22R)$ 在热演化过程中可从0升至0.6, 当该值小于0.2为未熟阶段, 大于0.4为成熟阶段, 在0.57~0.62达到平衡值(吴芬婷等, 2022)。在阶段排出油中, $C_{31}\alpha\beta$ -藿烷 $22S/(22S+22R)$ 随成熟度的升高保持稳定, 处于0.52~0.54(图6d)。在滞留油中, 当 $R_0 \leq 1.11\%$ 时该参数由0.5略有上升至0.57, 而当 $R_0 > 1.11\%$ 时该参数则下降为0.47, 但仍为高值。因此, 在阶段排出油与滞留油中, 当 $C_{31}\alpha\beta$ -藿烷 $22S/(22S+22R)$ 在实验过程中达到平衡值附近时, 已无法继续指示成熟度。原始样品中该参数的高比值可能与实验样品有关(孙丽娜等, 2015)。利用该参数判断成熟度时需结合样品的实际情况。

在地下演化过程中, 由于莫烷的稳定性低于藿烷, 所以莫烷会逐渐转化为藿烷(刘佳玲, 2022), 使 C_{30} 莫烷/ C_{30} 藿烷的比值下降, 因此 C_{30} 莫烷/ C_{30} 藿烷比值参数可作为一个有效的成熟度判别指标: 在阶段排出

表3 不同热模拟温度排出油和滞留油中成熟度、母质来源与沉积环境参数

Table 3 Parameters related to maturity, source of organic matter and deposition environment in expelled and retained oils at different thermal simulation temperatures

样品类型	模拟温度/℃	R _o /%	OEP	ΣTT/17α-藿烷	C ₂₃ TT/(C ₂₃ TT+C ₃₀ H)	Ts/(Ts+Tm)	C ₃₁ αβ-藿烷22S/(22S+22R)	C ₃₀ 莫烷/C ₃₀ 藿烷	C ₂₉ 甾烷ββ/(αα+ββ)	C ₂₉ 甾烷20S/(20S+20R)	C ₂₇ 重排甾烷/甾烷
原始样品	—	0.50	1.14	0.13	0.04	0.42	0.54	0.10	0.22	0.22	0.16
排出油	320	0.56	1.13	0.30	0.10	0.41	0.55	0.12	0.27	0.22	0.18
	340	0.65	1.12	0.41	0.13	0.40	0.54	0.12	0.25	0.20	0.19
	360	0.76	1.12	0.40	0.13	0.41	0.54	0.12	0.27	0.20	0.19
	380	0.86	1.01	0.40	0.14	0.35	0.53	0.15	0.25	0.19	0.18
	400	0.98	1.02	0.43	0.14	0.33	0.52	0.13	0.22	0.19	0.17
	420	1.11	1.00	0.47	0.17	0.31	0.52	0.15	0.26	0.21	0.19
	440	1.25	1.01	0.57	0.19	0.33	0.53	0.15	0.26	0.22	0.19
	460	1.40	0.98	0.68	0.19	0.31	0.52	0.17	0.28	0.22	0.21
滞留油	320	0.56	1.20	0.07	0.02	0.37	0.50	0.13	0.18	0.19	0.17
	340	0.65	1.24	0.09	0.04	0.70	0.52	0.11	0.17	0.21	0.18
	360	0.76	1.14	0.14	0.06	0.72	0.53	0.09	0.18	0.25	0.21
	380	0.86	1.11	0.15	0.06	0.23	0.50	0.22	0.22	0.22	0.21
	400	0.98	1.07	0.12	0.05	0.22	0.55	0.27	0.25	0.25	0.22
	420	1.11	0.97	0.47	0.19	0.47	0.57	0.19	0.27	0.30	0.29
	440	1.25	1.00	0.47	0.15	0.32	0.49	0.18	0.38	0.38	0.26
	460	1.40	1.05	1.56	0.22	0.33	0.47	0.15	0.43	0.44	0.18
样品类型	模拟温度/℃	R _o /%	Pr/Ph	ETR	C ₂₆ TT/C ₂₅ TT	G/C ₃₀ H	C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅)升藿烷	C ₃₁ 22R/C ₃₀ H	主峰碳	(nC ₂₁ +nC ₂₂)/(nC ₂₈ +nC ₂₉)	C ₂₇ /C ₂₉ 规则甾烷
原始样品	—	0.50	0.67	0.50	1.48	0.53	0.07	0.15	18	2.11	1.12
排出油	320	0.56	0.69	0.58	1.61	0.37	0.06	0.13	18	2.05	1.35
	340	0.65	0.73	0.63	1.49	0.37	0.05	0.15	16	2.68	1.36
	360	0.76	0.71	0.61	1.51	0.39	0.05	0.15	18	2.25	1.36
	380	0.86	0.77	0.66	1.54	0.38	0.05	0.15	20	2.01	1.40
	400	0.98	1.01	0.64	1.43	0.30	0.05	0.12	21	2.10	1.39
	420	1.11	1.12	0.67	1.45	0.40	0.04	0.16	18	2.16	1.39
	440	1.25	1.14	0.65	1.31	0.33	0.03	0.12	18	3.07	1.38
	460	1.40	1.09	0.66	1.31	0.36	0.03	0.15	18	3.31	1.36
滞留油	320	0.56	0.61	0.52	2.73	0.40	0.32	0.18	27	0.76	0.75
	340	0.65	1.23	0.39	1.47	1.32	0.40	0.25	25	0.88	0.79
	360	0.76	1.01	0.42	1.60	1.19	0.54	0.24	25	0.90	0.78
	380	0.86	1.13	0.62	1.17	0.60	0.53	0.20	23	1.12	1.08
	400	0.98	0.85	0.61	0.81	0.78	0.71	0.22	23	0.97	1.12
	420	1.11	0.98	0.53	0.99	0.72	1.38	0.16	20	1.86	1.44
	440	1.25	1.15	0.64	1.41	0.44	0.56	0.17	17	3.96	1.40
	460	1.40	1.31	0.60	1.14	0.46	0.04	0.21	18	4.46	1.45

注:ΣTT/17α-藿烷为Σ三环藿烷/17α-藿烷;C₂₃TT/(C₂₃TT+C₃₀H)为C₂₃三环藿烷/(C₂₃三环藿烷+C₃₀藿烷);ETR=(C₂₈三环藿烷+C₂₉三环藿烷)/(C₂₈三环藿烷+C₂₉三环藿烷+Ts);G/C₃₀H为伽马蜡烷/C₃₀藿烷;“—”表示无数据。

油中,该参数在整个成熟度区间均呈缓慢上升趋势;滞留油中,当R_o为0.98%前该参数的相关性较差,之后则与成熟度呈负相关(图6e),说明在滞留油低熟到成熟

早期阶段该参数对样品的热演化程度指示不可靠,在成熟后期到高熟阶段可作为判别样品演化程度的有效参数。该参数在阶段排出油与滞留油中存在上升阶段

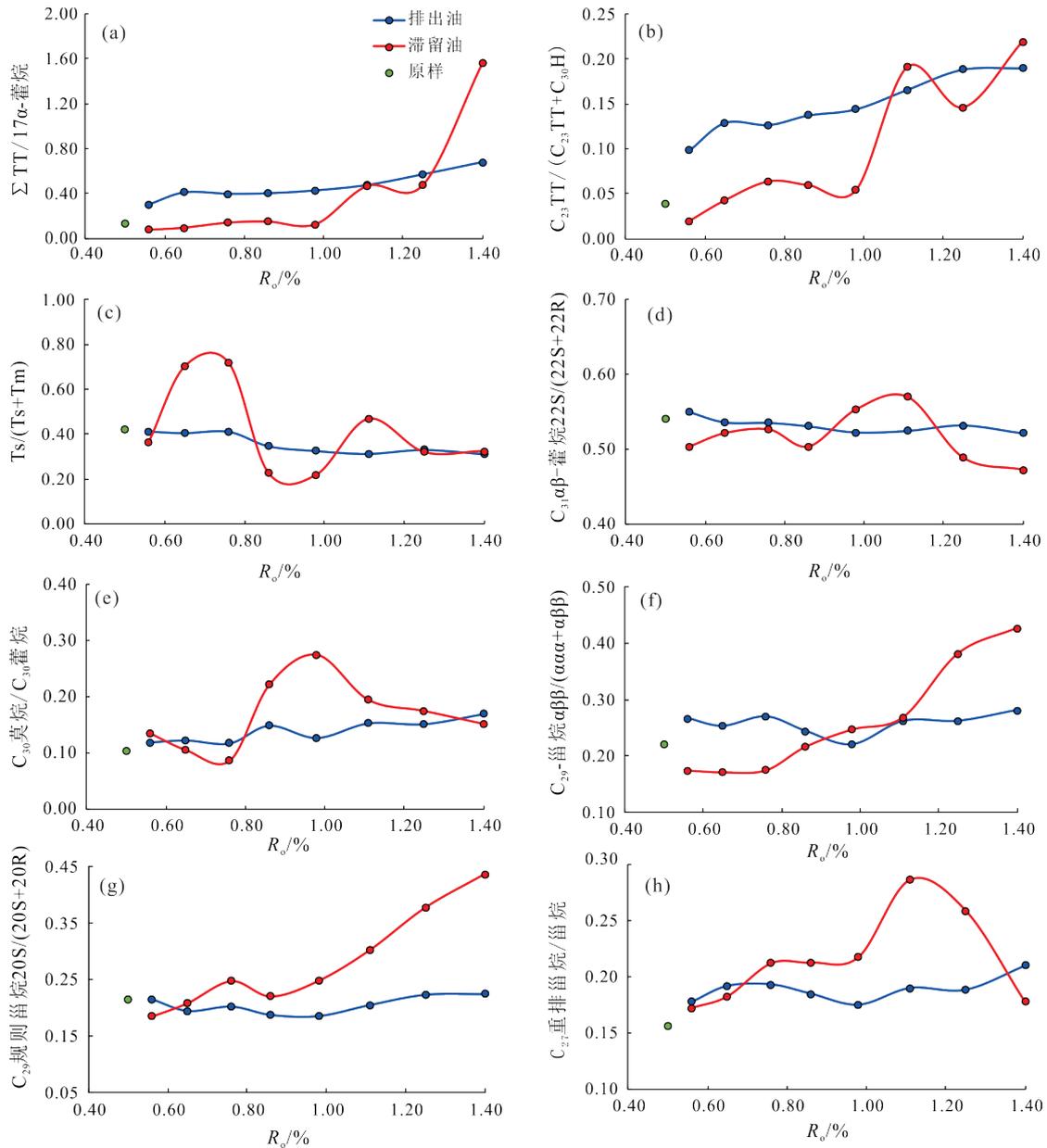


图6 排出油与滞留油成熟度参数变化规律

Fig.6 Changes in the maturity parameters of expelled and retained oils

的原因还有待研究。

甾烷化合物是真核生物的沉积标志,其甲基发生重排或黏土催化可形成重排甾烷,与成熟度和沉积环境有关(朱扬明等,1997;张水昌等,2002)。 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta)$ 值与 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值常被用于烃源岩成熟度评价。随着热演化程度的增加, C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta)$ 值会随之增大(Seifert and Moldovan, 1986):在阶段排出油中该参数变化不大,仅在 $0.76\% < R_o \leq 0.98\%$ 时,出现下降(图6f);在滞留油中,在 $0.76\% < R_o \leq 1.4\%$ 时,该值逐渐增大,到达最大值 0.42,所以通过滞留油 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta)$ 值可以较好地判断成熟度。此外, C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值

也是判断成熟度的重要参数(常振恒等,2007),与 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta)$ 的演化模式相似。在阶段排出油中, C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值变化幅度不大(图6g);在滞留油中, C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值呈波动上升,在 R_o 为 0.86% 出现下降,但整体保持上升并达到高值 0.43。综上所述, C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 与 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta)$ 值作为判断成熟度指标,在阶段排出油中其可靠性较差,而在滞留油中则较为可靠。

重排甾烷是在成岩过程中真核生物中的甾醇受到黏土矿物催化形成的一种化合物(de Leeuw et al., 1989)。在热力作用下规则甾烷的碳骨架重排也能形成重排甾烷,所以 C_{27} 重排甾烷/甾烷值可作为判断成

熟度的参数。在阶段排出油中, C_{27} 重排甾烷/甾烷值随着成熟度的增大整体变化不大(图6h), 可能是在阶段排出油中黏土矿物的催化时间过短, 限制了重排甾烷的形成(易传俊等, 2019)。在滞留油中, $R_o \leq 1.11\%$ 时, 随着成熟度的增大该参数在不断增大, 这与地质条件下的有机质演化较为相似; 在 $R_o > 1.11\%$ 时, C_{27} 重排甾烷/甾烷参数出现相反的变化, 表现为迅速下降, 这与刘佳玲(2022)所得结果一致。综上可见在滞留油中该参数在成熟阶段早期的可靠性较强。

综上所述, 阶段排出油的成熟度指标与热演化程度的相关性较差。可能是由于低温阶段残留在烃源岩中的排出油在更高温阶段排出, 高温阶段收集的是少量低温排出油与高温排出油的混合油, 而少量的低演化程度条件下的排出油却很大程度上决定了更高温点收集的排出油的生标参数值。滞留油的成熟度指标在成熟至高熟阶段可以起到较好的指示作用。 R_o 在 1.11%时残留油迅速下降烃气产率升高, 总排油率与残油率差值显著增大, 排烃效率增大, 与之伴随滞留油

中 $\Sigma TT/17\alpha$ -藿烷、 $C_{23}TT/(C_{23}TT+C_{30}H)$ 、 C_{27} 重排甾烷/甾烷参数出现异常变化, 推测排烃效率的升高以及进入生气阶段影响了部分生标参数。生排烃模拟实验高温短时间的有机质演化与实际地下生排烃有机质演化也有差异, 因此利用生物标志化合物判断成熟度时还需谨慎。

2.3 沉积环境指标演化特征差异性分析

姥植比(Pr/Ph)被广泛用于判断沉积环境的氧化还原环境与水体盐度(Didyk et al., 1978; 许婷等, 2015)。一般认为, 植醇是姥烷和植烷的母质, 在强还原条件下形成 $Pr/Ph < 1$ (金强, 1991)。原样的Pr/Ph值为0.67, 具有植烷优势, 表明其形成于还原的沉积环境。从Pr/Ph参数随成熟度的变化特征来看, 在阶段排出油中表现为先升高后趋于平稳(图7a), $R_o > 0.98\%$ 时Pr/Ph已经无法指示强还原环境, 这与吴芬婷等(2022)研究结论一致。在滞留油中, Pr/Ph参数整体表现为先升再降再升的趋势。阶段排出油中Pr/Ph在低熟阶段对成熟度变化不敏感, 可以很好的指示沉积环境, 在成

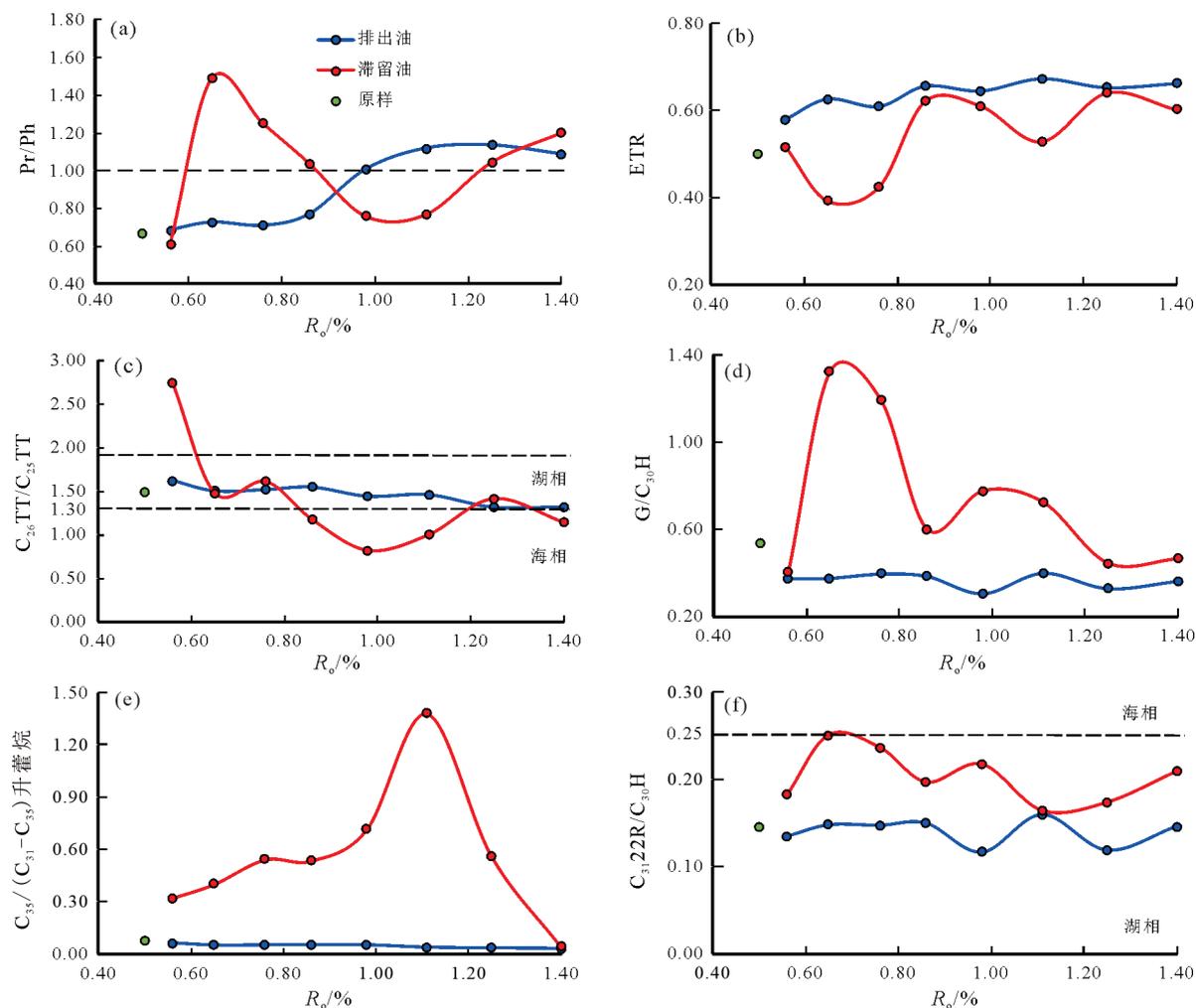


图7 排出油与滞留油沉积环境生标参数随成熟度变化规律

Fig.7 Changes of deposition environmental biomarker parameters of expelled and retained oils with maturity level

熟到高熟阶段对热成熟度较为敏感,与原始沉积环境指示出现差异。在滞留油中Pr/Ph对热成熟度变化较为敏感且与原样差距较大,不能准确指示当前沉积环境。总之,Pr/Ph值作为判断沉积环境指标需考虑成熟度影响并结合多个参数谨慎判断。

长链三环萜烷指数(ETR)在湖相沉积环境中与伽马蜡烷指数相似,可反映湖盆水介质条件(田金强等,2011)。原样的ETR值为0.5,前人研究发现ETR大于0.35指示烃源岩沉积水体的盐度较高(陈聪等,2018),也指示JZ-1井烃源岩为咸水的沉积环境。在阶段排出油中,样品的ETR随成熟度的增加变化不明显(图7b);在滞留油中,样品的ETR与成熟度相关性差。说明在阶段排出油与滞留油中,ETR受成熟度影响不大,其热稳定性良好,是判断烃源岩沉积环境的良好指标。

三环萜烷中的 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 又称为古气候指数,可判断沉积环境,湖相烃源岩有较高的 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 值,为1.3~1.9(Peters et al.,2005)。原样的 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 值为1.47,在模拟实验中阶段排出油的 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 较为稳定(图7c),与实际样品的沉积环境一致;在滞留油中该参数变化较大。由此判断阶段排出油 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 值是判断沉积环境的有效参数,而滞留油中 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 受成熟度的影响较大,用该指标判断沉积环境需要注意成熟度的影响。

伽马蜡烷指数($G/C_{30}H$)通常是判断沉积环境与水体分层的特征标志物,高伽马蜡烷指数表示为盐度高的沉积环境(杨亚南等,2017)。原始样品的伽马蜡烷指数为0.53,在阶段排出油中原样的伽马蜡烷指数略低于原始参数,但整体较平稳(图8),为0.30~0.39

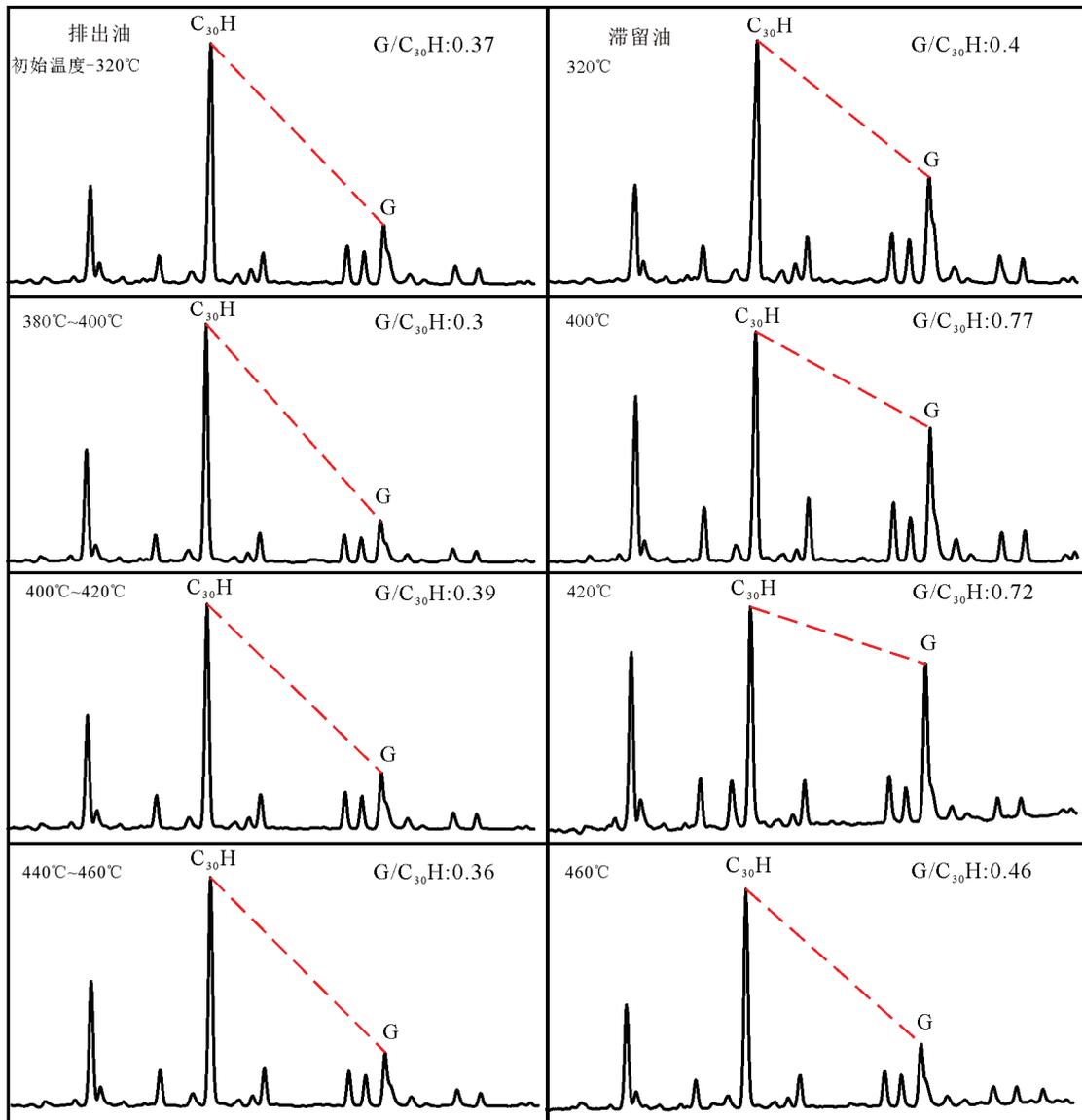


图8 排出油与滞留油伽马蜡烷质量色谱图

Fig.8 Gamma waxane mass chromatogram of expelled and retained oils

(图7d),指示为半咸水-咸水的环境(梁明亮等,2015)。说明在阶段排出油中,伽马蜡烷指数受成熟度影响较小,可作为指示半咸水-咸水的水体环境的可靠指标。而在滞留油中,该参数在 $R_o \leq 0.65\%$ 时,伽马蜡烷指数迅速增长,达到1.32;当 $R_o > 0.65\%$ 时,伽马蜡烷指数虽有波动但整体呈下降趋势,并最终与排出油趋于一致。说明在滞留油中,伽马蜡烷指数受成熟度影响较大,在未熟到成熟阶段该参数不稳定,在高熟阶段较稳定且与原样相差不大。所以在滞留油中使用伽马蜡烷指数判断沉积环境要考虑成熟度对其影响,以免对结果造成误差。

$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ 升藿烷被称为升藿烷指数,常用于沉积环境的判别,高的升藿烷指数被认为是海相沉积环境和咸化湖相沉积环境的标志,也受成熟度影响(陈中红等,2011)。在阶段排出油中该参数较为平稳且值与原样相差不大(图7e),说明在阶段排油中升藿烷指数受成熟度的影响较小,是良好的判断沉积环境指标。在滞留油中,随成熟度的升高该参数变化较大,当 R_o 为1.06%时达到最高值1.38,之后迅速下降并与原始样品相比较大,说明在滞留油中升藿烷指数受成熟度的影响较大,不适合作为判断沉积环境的指标。

$C_{31}22R/C_{30}H$ 值可以用来区分海相湖相烃源岩环境,一般认为湖相烃源岩的 $C_{31}22R/C_{30}H < 0.25$ (Peters et al., 2005)。本次模拟实验JZ-1井原样的 $C_{31}22R/C_{30}H$ 值为0.14,表明该样品属于湖相烃源岩。在阶段排出油中,样品的 $C_{31}22R/C_{30}H$ 值随成熟度的增大变化不大,相对稳定(图7f),而在滞留油中该比值波动较大。说明排出油中成熟度对 $C_{31}22R/C_{30}H$ 值影响不明显,是区分海相湖相环境的良好指标,而对滞留油则需谨慎使用。

综上所述,在阶段排出油与滞留油中ETR与 $C_{31}22R/C_{30}H$ 参数受成熟度影响较小,可有效表征沉积环境。 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 、升藿烷指数与伽马蜡烷指数在阶段排出油生标参数数值整体较稳定,与原始样品差异

不大,而滞留油的生标却发生较大变化,不能再指示当前沉积环境。因此在用排出油与滞留油生物标志化合物判断沉积环境时需考虑排出油与滞留油之间的差异性以及成熟度对其的影响。

2.4 不同演化阶段母质来源指标稳定性分析

一般来说,低等水生生物富含低碳数正构烷烃(nC_{21-}),高等陆源植物则富含高碳数正构烷烃(nC_{22+}),轻重烃比值($nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 可用来指示有机质来源(魏建设等,2020)。本次研究原样的($nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 为2.1,低碳数占主导,有机质来源应以低等水生生物为主。阶段排出油和滞留油($nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 参数随着成熟度的升高而升高(图9a)。对比滞留油与阶段排出油,($nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 在不同演化阶段的变化有较大差异。阶段排出油在 R_o 为0.65%时该参数出现波动后缓慢上升,受成熟度的影响较小,可有效指示烃源岩的母质来源;滞留油在 $R_o > 0.98\%$ 时,该参数迅速上升,表明在滞留油中该参数在成熟到高熟阶段对热成熟度较为敏感,用该参数判断烃源岩母质来源需结合多个参数进行综合分析。

$C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾烷的相对含量可以指示有机质的生源构成(Radke et al., 1982; 马立元等, 2015),一般认为 C_{27} 规则甾烷优势表示沉积环境以低等水生生源为主, C_{29} 规则甾烷优势则以陆源高等植物为主(包建平, 2002)。在阶段排出油中, C_{27}/C_{29} 规则甾烷参数在热演化区间内均保持平稳,该值维持在1.35左右且与原样差异较小(图9b),指示样品烃源岩是以水生生物为主的母质来源。说明在阶段排油中 C_{27}/C_{29} 规则甾烷参数受热演化程度影响较小,可较好地判断物源输入。在滞留油中, C_{27}/C_{29} 规则甾烷参数在 $R_o < 1.11\%$ 时,该参数呈阶梯式上升,受热演化影响较大,在判断物源输入时需注意成熟度的影响,并结合多个参数谨慎判断。

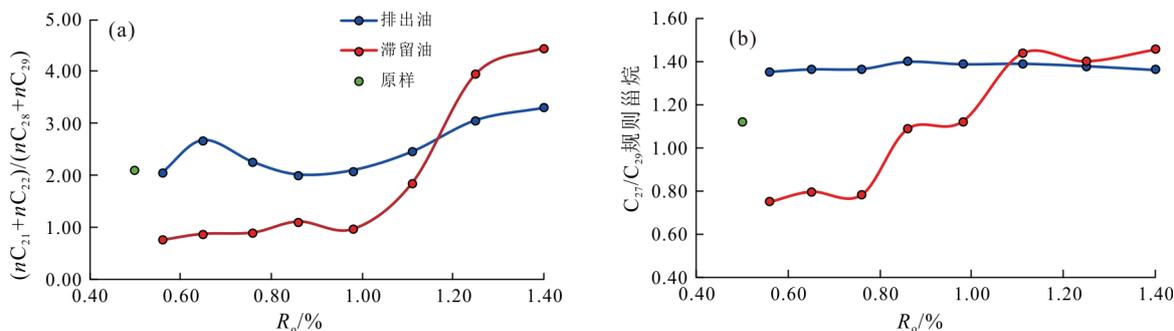


图9 排出油与滞留油母质来源生标参数随成熟度变化规律

Fig.9 Changes of biomarker parameters of source rocks in expelled and retained oils with maturity level

3 结论

(1) 根据JZ-1井咸水湖相泥岩的生烃特征以及生物标志物的特征,在咸水湖相烃源岩在 R_o 为0.56%时,已有少量液态烃生成,具有早期生油的特点。当 R_o 为1.11%时烃气产率增加,排烃效率增大,造成滞留油部分生标参数出现异常峰值。在排出油中随着成熟度的升高,轻烃占比逐渐增大,因此在对排出油定量时,轻烃是不可忽视的。

(2) 成熟度生标参数中的 Σ 三环萜烷/17 α -藿烷、 C_{30} 莫烷/ C_{30} 藿烷在滞留油的成熟至高熟阶段,可作为判断成熟度的可靠参数,而在阶段排出油中则较为稳定,与成熟度的相关性较差。 $C_{26}TT/C_{25}TT$ 、 $C_{35}/(C_{31}+C_{35})$ 升藿烷、 $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 与 C_{27}/C_{29} 规则甾烷,随着成熟度的升高,在阶段排出油中保持稳定,可以较好地判断沉积环境与物源输入,在滞留油中的变化较大,在判断物源输入与沉积环境时需注意成熟度的影响,并结合多个参数谨慎判断。

(3) 通过对比阶段排出油与滞留油生物标志物参数,发现随着热演化程度的升高,阶段排油的多个生标参数受成熟度的影响较小,可有效表征沉积环境和母质来源;而滞留油的生标参数与成熟度的相关性则较好,在表征沉积环境和物源输入时可能出现较大误差。

作者贡献声明: 钟鸣宇, 论文撰写、图件绘制、数据分析; 徐建永, 数据分析、论文审阅; 徐耀辉, 提出研究思路、论文审阅; 刘岩, 实验指导; 李威, 论文审阅; 畅厚鹏和王豫昌, 分析测试; 李阳, 实验指导与数据分析、论文修改。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References):

包建平, 朱翠山, 马安来, 朱俊章, 张俊. 2002. 生物降解原油中生物标志物组成的定量研究. 江汉石油学院学报, 24(2): 22-26, 5 [Bao J P, Zhu C S, Ma A L, Zhu J Z, Zhang J. 2002. Quantitative study of biomarker composition in biodegraded oils. Journal of Jiangnan Petroleum Institute, 24(2): 22-26, 5 (in Chinese with English abstract)]

常振恒, 陈中红, 张玉体, 彭君, 金振华. 2007. 渤海湾盆地东濮凹陷原油地球化学特征研究. 石油实验地质, 29(2): 178-182, 187 [Chang Z H, Chen Z H, Zhang Y T, Peng J, Jin Z H. 2007. An investigation on the geochemical characteristics of crude oil from Wenliu area in the Dongpu sag, Bohai bay basin. Petroleum Geology & Experiment, 29(2): 178-182, 187 (in Chinese with English abstract)]

陈聪, 徐国盛, 吴奎, 徐长贵, 王德英, 罗小平, 余箐, 梁家驹. 2018. 辽东凸起锦州23构造带油气成藏条件及成藏过程. 成都理工大学学报(自然科学版), 45(5): 539-549 [Chen C, Xu G S, Wu K, Xu C G, Wang D Y, Luo X P, Yu Q, Liang J J. 2018. Study of oil and gas accumulation conditions and processes of the Jinzhou 23 structure, Liaodong uplift,

China. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 45(5): 539-549 (in Chinese with English abstract)]

陈中红, 查明, 金强, 任拥军. 2011. 东营凹陷古近系升藿烷生物标志物参数分布及演变规律. 沉积学报, 29(1): 173-183 [Chen Z H, Zha M, Jin Q, Ren Y J. 2011. Distribution and characteristics of the homohopane molecular parameters in Paleogene system of the Dongying Sag. Acta Sedimentologica Sinica, 29(1): 173-183 (in Chinese with English abstract)]

de Leeuw J W, Cox H C, van Graas G, van de Meer F W, Peakman T M, Baas J M A, van de Graaf B. 1989. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(4): 903-909

邓模, 翟常博, 杨振恒, 段新国, 郑伦举, 宋振响. 2021. 低成熟海相黑色页岩生烃特征的热模拟实验. 科学技术与工程, 21(1): 130-137 [Deng M, Zhai C B, Yang Z H, Duan X G, Zheng L J, Song Z X. 2021. Thermal simulation experiment on hydrocarbon generation characteristics of low-mature marine black shale. Science Technology and Engineering, 21(1): 130-137 (in Chinese with English abstract)]

Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, Eglinton G. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. Nature, 272: 216-222

郭喜浩, 徐国盛, 黄晓波, 江涛, 梁浩然, 李长志, 李智超. 2022. 渤海凹陷北部烃源岩地球化学特征与油源对比. 成都理工大学学报(自然科学版), 49(1): 48-60 [Guo X H, Xu G S, Huang X B, Jiang T, Liang H R, Li C Z, Li Z C. 2022. Geochemical characteristics and oil-source correlation of source rocks in northern Bodong Sag, Bohai Bay, China. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 49(1): 48-60 (in Chinese with English abstract)]

何川, 郑伦举, 王强, 马中良, 马健飞. 2021. 烃源岩生排烃模拟实验技术现状、应用与发展方向. 石油实验地质, 43(5): 862-870 [He C, Zheng L J, Wang Q, Ma Z L, Ma J F. 2021. Experimental development and application of source rock thermal simulation for hydrocarbon generation and expulsion. Petroleum Geology & Experiment, 43(5): 862-870 (in Chinese with English abstract)]

何金先, 段毅, 张晓丽, 吴保祥, 徐丽. 2011. 柴西地区上干柴沟组上段咸水湖相烃源岩生烃条件研究. 矿产与地质, 25(3): 242-247 [He J X, Duan Y, Zhang X L, Wu B X, Xu L. 2011. Study on hydrocarbon generation conditions of saline lacustrine source rocks of the upper unit of the upper Ganchaigou formation in western Qaidam Basin. Mineral Resources and Geology, 25(3): 242-247 (in Chinese with English abstract)]

黄凌松, 董若婧, 刘羽汐, 徐耀辉, 严刚, 李阳. 2023. 萘非系列化合物成熟度参数适用性探讨: 基于热压生排烃模拟实验. 矿物岩石地球化学通报, 42(1): 122-134 [Huang L S, Dong R J, Liu Y X, Xu Y H, Yan G, Li Y. 2023. Discussion on the applicability of maturity parameters of naphthalene and phenanthrene series compounds: Insights from the thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 42(1): 122-134 (in Chinese with English abstract)]

蒋文龙, 阿布力米提·依明, 卞保力, 王韬, 任海蛟, 韩杨. 2022. 准噶尔盆地西北缘风城组烃源岩热演化生物标志化合物变化及意义. 新疆石油地质, 43(6): 684-692 [Jiang W L, Ablimit-YIMING, Bian B L, Wang T, Ren H J, Han Y. 2022. Changes and significance of biomarkers in thermal evolution of Fengcheng formation source rocks in northwestern margin of

- Junggar Basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 43(6): 684–692 (in Chinese with English abstract)]
- 金强. 1991. 深水和浅水盐湖相生油岩沉积及其石油地球化学特征. *沉积学报*, 9(2): 114–120 [Jin Q. 1991. Sedimentation and organic geochemistry of source rocks in the deep and shallow-water saline lakes in tertiary, China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 9(2): 114–120 (in Chinese with English abstract)]
- 李梦茹, 唐友军, 刘岩, 胡辉, 贺其川. 2018. 江陵凹陷不同地区原油地球化学特征及油源对比. *天然气地球科学*, 29(9): 1240–1251 [Li M R, Tang Y J, Liu Y, Hu H, He Q C. 2018. Geochemical characteristics and oil-source correlation in crude oils from different regions of Jiangling Depression. *Natural Gas Geoscience*, 29(9): 1240–1251 (in Chinese with English abstract)]
- 李素梅, 姜振学, 董月霞, 王旭东. 2008. 渤海湾盆地南堡凹陷原油成因类型及其分布规律. *现代地质*, 22(5): 817–823 [Li S M, Jiang Z X, Dong Y X, Wang X D. 2008. Genetic type and distribution of the oils in the nanpu depression, Bohai Bay Basin. *Geoscience*, 22(5): 817–823 (in Chinese with English abstract)]
- 梁明亮, 王作栋, 郑建京. 2015. 湖相优质烃源岩模拟生烃过程中甾萜类化合物的特征. *矿物岩石地球化学通报*, 34(5): 968–973 [Liang M L, Wang Z D, Zheng J J. 2015. Geochemical characteristics of steranes and tepanes in lacustrine quality source rocks by thermal simulation experiment. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(5): 968–973 (in Chinese with English abstract)]
- 刘佳玲. 2022. 湖相富 I 型有机质页岩热成熟过程中生物标志化合物演化规律及意义(硕士学位论文). 长沙: 中南大学. [Liu J L. 2022. Evolution law and significance of biomarkers during thermal maturation of lacustrine shale rich in type I organic matter (Dissertation). Central South University, Changsha (in Chinese with English abstract).]
- 马立元, 尹航, 陈纯芳, 尹伟. 2015. 鄂尔多斯盆地红河油田原油地球化学特征及油源分析. *沉积学报*, 33(2): 416–425 [Ma L Y, Yin H, Chen C F, Yin W. 2015. Research of geochemistry characteristics and source of crude oils from the Honghe oilfield in the Ordos Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 33(2): 416–425 (in Chinese with English abstract)]
- 马中良, 郑伦举, 李志明. 2012. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究. *沉积学报*, 30(5): 955–963 [Ma Z L, Zheng L J, Li Z M. 2012. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30(5): 955–963 (in Chinese with English abstract)]
- 米敬奎, 张水昌, 王晓梅. 2009. 不同类型生烃模拟实验方法对比与关键技术. *石油实验地质*, 31(4): 409–414 [Mi J K, Zhang S C, Wang X M. 2009. Comparison of different hydrocarbon generation simulation approaches and key technique. *Petroleum Geology & Experiment*, 31(4): 409–414 (in Chinese with English abstract)]
- 彭威龙, 胡国艺, 刘全有, 贾楠, 房忧琛, 龚德瑜, 于聪, 吕玥, 王鹏威, 冯子齐. 2018. 热模拟实验研究现状及值得关注的几个问题. *天然气地球科学*, 29(9): 1252–1263 [Peng W L, Hu G Y, Liu Q Y, Jia N, Fang C C, Gong D Y, Yu C, Lü Y, Wang P W, Feng Z Q. 2018. Research status on thermal simulation experiment and several issues for concerns. *Natural Gas Geoscience*, 29(9): 1252–1263 (in Chinese with English abstract)]
- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. 2005. *The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press
- Radke M, Welte D H, Willsch H. 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1): 1–10
- Seifert W K, Moldowan J M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Amsterdam: Elsevier, 24: 261–290.
- 孙丽娜, 张中宁, 吴远东, 苏龙, 夏燕青, 王自翔, 郑有伟. 2015. 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. *石油与天然气地质*, 36(4): 573–580 [Sun L N, Zhang Z N, Wu Y D, Su L, Xia Y Q, Wang Z X, Zheng Y W. 2015. Evolution patterns and their significances of biomarker maturity parameters—a case study on liquid hydrocarbons from type III source rock under HTHP hydrous pyrolysis. *Oil & Gas Geology*, 36(4): 573–580 (in Chinese with English abstract)]
- 田德瑞, 牛成民, 王德英, 潘文静, 王晓玲. 2019. 渤海海域辽西凸起锦州A构造原油地球化学特征及油源分析. *海洋地质前沿*, 35(6): 20–30 [Tian D R, Niu C M, Wang D Y, Pan W J, Wang X L. 2019. Geochemical characteristics and origin of crude oil from jz-a structure on the liaoxi uplift, Bohai Sea. *Marine Geology Frontiers*, 35(6): 20–30 (in Chinese with English abstract)]
- 田金强, 邹华耀, 徐长贵, 杨元元. 2011. ETR在严重生物降解油源对比中的应用: 以辽东湾地区JX1–1油田为例. *石油天然气学报*, 33(7): 19–23, 36, 5 [Tian J Q, Zou H Y, Xu C G, Yang Y Y. 2011. Application of ETR in oil-source correlation for severely biodegraded crude oil—By taking JX1–1 oilfield for example. *Journal of Oil and Gas Technology*, 33(7): 19–23, 36, 5 (in Chinese with English abstract)]
- 妥进才, 邵宏舜, 黄杏珍. 1994. 盐湖相生油岩中某些地球化学参数与沉积环境的关系. *沉积学报*, 12(3): 114–119 [Tuo J C, Shao H S, Huang X Z. 1994. The relationship between some geochemistry parameters and environment in saline facies. *Acta Sedimentologica Sinica*, 12(3): 114–119 (in Chinese with English abstract)]
- 王章章, 李奇缘, 廖文春, 党军. 2016. 生物标志物在探讨烃源岩及原油成熟度研究中的应用. *地下水*, 38(2): 213–215 [Wang Z Z, Li Q Y, Liao W C, Dang J. 2016. Application of biomarkers in studying the maturity of source rock and crude oil. *Ground Water*, 38(2): 213–215(in Chinese)]
- 王治朝, 米敬奎, 李贤庆, 颀保亮, 李学专. 2009. 生烃模拟实验方法现状与存在问题. *天然气地球科学*, 20(4): 592–597 [Wang Z C, Mi J K, Li X Q, Xie B L, Li X Z. 2009. Current situation and problems of simulation experiment approach of hydrocarbon generation. *Natural Gas Geoscience*, 20(4): 592–597 (in Chinese with English abstract)]
- 魏彩云, 张斌, 胡国艺, 帅燕华, 陈琰, 张静, 刘玉娥. 2021. 烃源岩热模拟分子标志物演化特征及分子解析. *地球化学*, 50(6): 602–611 [Wei C Y, Zhang B, Hu G Y, Shuai Y H, Chen Y, Zhang J, LIU Y E. 2021. Evolution characteristics and molecular analysis of molecular markers in pyrolysis from source rocks. *Geochimica*, 50(6): 602–611 (in Chinese with English abstract)]
- 魏建设, 姜亭, 王宝文, 张云鹏, 苏琼. 2020. 银额盆地居延海坳陷吉格达凹陷石炭系—二叠系烃源岩生物标志化合物特征及其意义. *西北地质*, 53(3): 273–283 [Wei J S, Jiang T, Wang B W, Zhang Y P, Su Q. 2020. The biomarker characteristics and its significance of the carboniferous-Permian source rocks in jigeda sag of juyanhai depression in yin'er basin.

- Northwestern Geology, 53(3): 273–283 (in Chinese with English abstract)]
- 魏巍, Thomas J. Algeo, 陆永潮, 刘惠民, 张守鹏, 张靖宇, 杜远生. 2021. 古盐度指标与渤海湾盆地古近系海侵事件初探. 沉积学报, 39(3): 571–592 [Wei W, Algeo T, Lu Y C, Liu H M, Zhang S P, Zhang J Y, Du Y S. 2021. Paleosalinity proxies and marine incursions into the Paleogene Bohai Bay Basin Lake system, Northeastern China. Acta Sedimentologica Sinica, 39(3): 571–592 (in Chinese with English abstract)]
- 吴芬婷, 谢小敏, 徐耀辉, 林静文, 张雷, 许锦, 马中良. 2022. 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. 石油实验地质, 44(2): 314–323 [Wu F T, Xie X M, Xu Y H, Lin J W, Zhang L, Xu J, Ma Z L. 2022. 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. Petroleum Geology & Experiment, 44(2): 314–323 (in Chinese with English abstract)]
- 许婷, 侯读杰, 曹冰. 2015. 东海盆地西湖凹陷凝析油和轻质油生源母质剖析. 地球化学, 44(3): 289–300 [Xu T, Hou D J, Cao B. 2015. Study of precursors for condensates and light oils in Xihu Sag of East China Sea Basin. Geochimica, 44(3): 289–300 (in Chinese with English abstract)]
- 严刚, 李姗姗, 徐耀辉, 梁文燕, 徐旺林, 白莹, 刘岩, 赵守钰. 2023. 成熟度与热模拟产物分步萃取对滞留油生物标志物的影响. 天然气地球科学, 34(3): 525–539 [Yan G, Li S S, Xu Y H, Liang W Y, Xu W L, Bai Y, Liu Y, Zhao S Y. 2023. Effects of thermal maturity and sequential extraction of pyrolysis products on biomarkers of retained oil. Natural Gas Geoscience, 34(3): 525–539 (in Chinese with English abstract)]
- 杨亚南, 周世新, 李靖, 李成成, 李源遽, 马瑜, 陈克非. 2017. 鄂尔多斯盆地南缘延长组烃源岩地球化学特征及油源对比. 天然气地球科学, 28(4): 550–565 [Yang Y N, Zhou S X, Li J, Li C C, Li Y J, Ma Y, Chen K F. 2017. Geochemical characteristics of source rocks and oil-source correlation of Yanchang Formation in southern Ordos Basin, China. Natural Gas Geoscience, 28(4): 550–565 (in Chinese with English abstract)]
- 易传俊, 张敏, 滕梨. 2019. 热力作用对塔里木盆地海相原油中甾烷类化合物组成和分布的影响. 现代地质, 33(4): 853–862 [Yi C J, Zhang M, Teng L. 2019. Influence of thermal action on composition and distribution of steranes in marine crude oil, Tarim Basin. Geoscience, 33(4): 853–862 (in Chinese with English abstract)]
- 张立平, 黄第藩, 廖志勤. 1999. 伽马蜡烷——水体分层的地球化学标志. 沉积学报, 17(1): 136–140 [Zhang L P, Huang D F, Liao Z Q. 1999. Gammacerane-geochemical indicator of water column stratification. Acta Sedimentologica Sinica, 17(1): 136–140 (in Chinese with English abstract)]
- 张水昌, 梁狄刚, 黎茂稳, 肖中尧, 何忠华. 2002. 分子化石与塔里木盆地油源对比. 科学通报, 47(S1): 16–23 [Zhang S C, Liang D G, Li M W, Xiao Z Y, He Z H. 2002. Molecular fossils and oil-source rock correlation in Tarim Basin. Chinese Science Bulletin, 47(S1): 16–23. (in Chinese with English abstract)]
- 张枝焕, 杨藩, 李东明, 方朝亮. 1998. 中国新生界咸水湖相烃源岩和原油生物标志物组合特征. 沉积学报, 16(3): 119–131 [Zhang Z H, Yang F, Li D M, Fang C L. 1998. Biomarker assemblage characteristics of source rocks and associated crude oils in saline lake facies of Cenozoic in China. Acta Sedimentologica Sinica, 16(3): 119–131. (in Chinese with English abstract)]
- 赵悦, 蔡进功, 谢奥博, 董哲, 周祺盛, 雷天柱, 杨燕. 2018. 淡水和咸水湖相泥质烃源岩不同赋存态有机质的地球化学特征. 石油实验地质, 40(5): 705–715 [Zhao Y, Cai J G, Xie A B, Dong Z, Zhou Q S, Lei T Z, Yang Y. 2018. Geochemical investigation of organic matter of various occurrences released via sequential treatments of two argillaceous source rock samples from fresh and saline lacustrine environments. Petroleum Geology & Experiment, 40(5): 705–715 (in Chinese with English abstract)]
- 郑伦举, 秦建中, 何生, 李广友, 李志明. 2009. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究. 石油实验地质, 31(3): 296–302, 306 [Zheng L J, Qin J Z, He S, Li G Y, Li Z M. 2009. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion. Petroleum Geology & Experiment, 31(3): 296–302, 306 (in Chinese with English abstract)]
- 钟锴, 朱伟林, 薛永安, 周心怀, 徐长贵, 牛成民. 2019. 渤海海域盆地石油地质条件与大中型油气田分布特征. 石油与天然气地质, 40(1): 92–100 [Zhong K, Zhu W L, Xue Y A, Zhou X H, Xu C G, Niu C M. 2019. Petroleum geologic conditions and distributional features of large- and medium-sized oil and gas fields in Bohai Sea Basin. Oil & Gas Geology, 40(1): 92–100 (in Chinese with English abstract)]
- 朱扬明, 张春明, 张敏, 梅博文, 金迪威, 肖乾华. 1997. 沉积环境的氧化还原性对重排甾烷形成的作用. 沉积学报, 15(4): 104–108 [Zhu Y M, Zhang C M, Zhang M, Mei B W, Jin D W, Xiao Q H. 1997. The Effect of Oxidation-Reduction Nature of Depositional Environments on the Formation of Diasteranes. Acta Sedimentologica Sinica, 15(4): 104–108. (in Chinese with English abstract)]

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 肖保华)