

第 1 章 前言

油源研究有助于确定含油气盆地中石油和天然气与烃源岩之间的成因联系，推断油气运移的方向、距离以及油气的次生变化，圈定有利的生油区带、储集区带，从而更有效地指导油气勘探工作。然而目前油源研究面临着两大难题：一是对于前寒武系有机质，存在有机质处于高热演化阶段很少的地化信息和混染等问题。二是对处于高成熟复杂构造勘探区来说，如何客观采用庞大地化数据库分析原油成因类型（油-油对比），如何更为精确的评价烃源岩并进行精细油源对比成为亟待解决的问题。

本文正是基于解决上述难题的两个重大科研项目展开：1) 由中国石油大学（北京）负责承担的中国石油化工集团公司的中石化华北克拉通前瞻性研究项目《燕山地区冀北坳陷石油地质勘查与研究综合研究》下设专题之五——燕山地区中新元古界热演化生烃与油气成藏史；2) 中国石油辽河油田分公司委托中国石油大学（北京）承担的《辽河探区西部凹陷油气深化勘探理论与实践》项目中的第六课题——《辽河西部凹陷剩余资源潜力与有利勘探领域预测》（图 1.1），分别探讨高成熟勘探区和前寒武系初探阶段的原油和烃源岩地化特征，并各自进行不同尺度的油源对比。

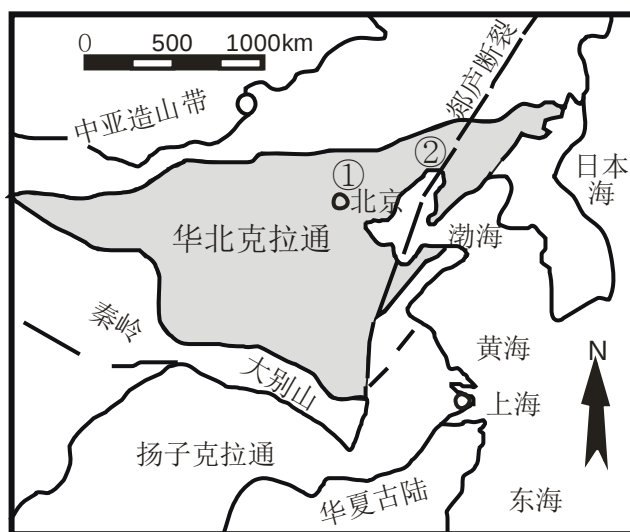


图 1.1 研究区分布图（据 Zhang, 2009^[1]）

①燕山地区；②辽河西部凹陷

Fig. 1.1 Location map of the two study areas.

1.1 油源对比的研究现状与发展趋势

油源对比是在研究基本石油地质特征的基础上,采用有机地球化学的方法,建立原油-原油、原油-烃源岩之间的相互关系。其基本原理是有机质在不同沉积环境埋藏条件下、不同物源条件下烃源岩有机质或有机质在不同的热演化阶段生成的油气地球化学特征存在一定差异,即具有各自的特殊性,而来源于相同或相似的源岩相的原油之间或原油与源岩之间的一些地球化学特性存在着相似性,通过这些差异性与相似性的比较就可以判断油-油、油-岩的关系以及原油的不同的热演化阶段。油源对比一般可分为常规对比法和分子地球化学对比两个方面,前者如物理性质、主成分对比、特殊无机元素、同位素比值等;后者主要为分析原油和源岩抽提物、生物标志物相对含量^[2]。实质上就是运用有机地球化学的基本特征,合理地选择对比参数研究油、气、源岩之间的相互关系。如对比的二者之间同类组分相似,认为它们具有亲缘关系;反之,如差别较大,则认为不具亲缘关系。对比步骤为首先进行原油与原油对比,一般说来,同源的油(气)性质是相似的,不同源差别较大;然后在油-油对比基础上,进行油(气)与母岩间的对比(气-气,气-油-岩)。研究主要对象是①源岩中不溶的干酪根;②可溶的沥青;③石油、天然气。近年来,针对其研究对象发展了许多新方法、新技术。

1.1.1 油源对比的新方法

油源对比对于认识油气藏形成、开拓新的远景区是十分必要的。而生物标志物在油源对比中愈加显示出它不可替代的作用。传统的油气源对比只是利用生物标志化合物进行对比,确定油气藏中的油气是哪套源岩生成的,这种对比方法在勘探的初期以及简单的油气藏研究中起到一定的作用。对于成藏条件复杂的多源多期油气藏,这种方法对成藏研究帮助不大。为了适应油气田勘探的需求,油源对比有了较大的发展,产生了一系列新的分析方法。

(1) 油源对比参数选择的进展

油源对比参数多是基于生物标志化合物定量计算出来的。指标不同,可靠性差别大。

① 轻烃组成

轻烃是石油和天然气的重要组成部分,随着国内外学者对轻烃研究的日益深入,轻烃技术在地球化学分析中的作用越来越显著。Schaefer 等为研究轻烃组成提供了技术平台^[3-4],于 1978 年率先建立了用于分析岩石和原油中 C_2-C_8 轻烃单体成分的毛细管气相色谱技术,随后又阐述了在沉积盆地中轻烃(C_2-C_8)的生成和运移。Hunt 首次揭示了轻烃中正构烷烃的母质来源^[5],Tompson 提出通过庚烷值和异庚烷值研究原油成熟度和母

源类型^[2,6]；特别是 Mango^[7-9]在提出轻烃稳态催化理论和 K_1 、 K_2 等参数后，对轻烃的成因、组成和分布特征进行了系统总结和应用^[10]。Halpern 提出用 8 个轻烃参数作为端元组成的星状图来区分原油遭受的各种次生蚀变作用^[11]。George 分析了轻-中等程度生物降解对原油 C_5 - C_9 烃类的影响^[12]。国内林壬子、王培荣等亦对 C_1 - C_7 进行系统分析^[13,14]。经过国内外学者的研究，使轻烃技术在石油勘探中的应用不断地拓展，并在判断生烃母质类型与环境、推测有机质热演化程度、进行油气来源对比、研究油气运移的方向与相态类型以及判断油气保存条件等方面得到了广泛的应用。其进展主要表现在以下几个方面：

(a) C_5 - C_7 烃类的组成

Leythaeuser 等研究认为源于腐泥型母质的轻烃馏分中富含正构烷烃，源于腐殖型母质的轻烃馏分则富含异构烷烃和芳烃^[15]，而富含环烷烃也是陆源母质的重要特征^[16]。沈平^[17]根据轻质油和凝析油中的正己烷与异构己烷之和（烷烃）、环己烷与甲基环戊烷之和（环烷烃）及苯三者的相对百分含量，绘制 C_6 组分三角图确定了油气生成环境，并指出在湖相生油岩中，烷烃较高，环烷烃与苯含量较低；在盐湖相生油岩形成的轻质油中，烷烃和苯的含量均相对较高，而环烷烃的含量较低；与海相有关的凝析油中，烷烃总和与苯的含量均较低，而环烷烃的含量较高。林壬子^[13]经研究发现，在后期次生作用不强烈的情况下，腐殖型油气中苯和甲苯的含量明显较腐泥型油气高。王培荣等^[14]经分析江汉盆地原油轻烃特征后认为，甲苯含量高可作为判别盐湖相的一个参考指标。

(b) C_7 化合物组成

C_7 轻烃化合物包括 3 类：1) 甲基环己烷 (MCH)，其主要来自高等植物木质素、纤维素和酯类等，热力学性质相对稳定。该化合物是反映陆源母质类型的良好参数，它的大量出现是煤成油轻烃的一个特点。2) 二甲基环戊烷(DMCP)，其主要来自水生生物类的脂化合物，并受成熟度影响。该化合物的大量出现是海相油轻烃的一个特点。3) 正庚烷(nC_7)，其主要来自藻类和细菌，另外因其对成熟作用十分敏感，是良好的成熟度指标。因此可以绘制这 3 个参数相对含量的三角图，区分腐殖型油气和腐泥型油气，王祥等利用该方法成功地进行了典型海相油和典型煤成油的判识^[18]。

胡惕麟等^[19]提出了甲基环己烷指标(MCH-I) 结合反映生源特征的 C_7 轻烃化合物来划分有机质类型，其标准为：

$MCH-I < 35 \pm 2$	I 型
$MCH-I = (35 \pm 2) \sim (50 \pm 2)$	II 型
$MCH-I = (50 \pm 2) \sim (65 \pm 2)$	III ₁ 型
$MCH-I > 65 \pm 2$	III ₂ 型或煤型

王培荣选取中国石油油气地球化学重点实验室 KLPG 原油轻烃数据库 170 个油样进行了分析, 认为烃源岩沉积环境(如盐度不同)可导致 C_7 族组成发生明显的差异, 源自微咸-咸水沉积环境烃源岩的油样具 C_7 烷烃含量高(平均约 60 %), 环烷烃/异构链烷烃(N/I)值低(<2)的特点。源自淡-微咸水沉积环境烃源岩的油样, 具 C_7 环烷烃含量高(平均约 50%), 甲基环己烷含量高(平均约 35%), N/I 值高(>2)的特点。其原因可能与不同沉积环境的盐度与相应的气候条件造成生物群落的差异有关^[20]。

(c) 异庚烷值和庚烷值

Philippi 在研究加利福尼亚盆地的凝析油后发现, 随成熟度增加, 凝析油轻烃的烷基化程度增加^[21]。Thompson 提出用异庚烷值和庚烷值来研究原油与凝析油的成因及其成熟度, 并建立判识标准^[2,6,22](表 1.1)。

表 1.1 原油和凝析油成熟度判识表(Thompson,1983^[6])

Tab. 1.1 Maturity classification table of the crude oils

类型	庚烷值	异庚烷值
正烷基油	18-22	0.8-1.2
成熟油	22-30	1.2-2.0
高成熟油	30-60	2.0-4.0
生物降解油	<18	<0.8

其中 2 个参数计算公式分别为:

$$\text{异庚烷值}(\text{PI}_1) = (2\text{-} + 3\text{-甲基己烷}) / \sum \text{甲基环戊烷的异构体} \quad (1)$$

$$\text{庚烷值}(\text{PI}_2) = \text{正庚烷} \times 100\% / \text{环己烷至甲基环己烷之间的馏出物} \quad (2)$$

随着成熟度的增加, 异庚烷值和庚烷值 2 个参数也相应增加, 这反映出原油和凝析油在热演化过程中轻烃不同结构组成的单体分子在发生着规律性的变化, 即 2 个参数均是考虑轻烃单体中链状烷烃和环烷烃的比值, 在原油和凝析油的热演化过程中, 由于同碳数的链状烷烃的活化能比环烷烃的小, 故链状轻烃生成的速度较环烷烃高。Thompson 曾指出油的成熟度越高, 异庚烷值和庚烷值就越大^[22], 而王廷栋通过对四川盆地中坝构造雷三段凝析油进行分析后认为, Thompson 所提出的异庚烷值和庚烷值作为成熟度的指标忽略了生烃母质类型的因素, 并提出在相同成熟度条件下, 腐泥型母质来源原油的异庚烷值和庚烷值要高于腐殖型母质来源原油的异庚烷值和庚烷值^[23]。

(d) Mango 轻烃参数的特征

Mango (1987) 首次报道了石油中 4 个异庚烷化合物的绝对浓度的比值保持不变, 它们是 2-甲基己烷, 记作 2-MH; 2,3-二甲基戊烷, 记作 2,3-DMP; 3-甲基己烷, 记作 3-MH;

2,4-二甲基戊烷, 记作 2,4-DMP^[7]。随后他提出稳态催化动力学成因模式, 认为 C₇ 系列化合物为催化产物, 即各同分异构体相对 C₇ 总含量随着温度、压力和干酪根类型等因素发生变化, 而相对比值 $K_1 = (2\text{-MH} + 2,3\text{-DMP}) / (3\text{-MH} + 2,4\text{-DMP})$ 、 $K_2 = P_3 / P_2 + N_2$ 基本保持不变, 即同一种源岩在整个生油窗范围所生成的所有原油轻烃应有不变的 K 值, 而不同成因的油气之间的 K 值有所差别。朱扬明^[24]对塔里木盆地中不同类型原油的分析结果表明, 陆相油的 K₂ 值比海相油要高。王浩通过对塔里木盆地典型海相原油和吐哈盆地典型煤成油的分析发现海相油 K₁ 值为 0.97~1.19, 属正常范围。而煤成油 K₁ 值异常的高, 在 1.35~1.66 之间。推断这一现象与烃源岩的沉积条件有关, 其中酸性催化剂作用起着重要的作用^[25-26]。

(e) 原油形成温度及成熟度参数

Mango 报道了原油轻烃 2,3-DMP/2,4-DMP 值与烃源岩经历的最高温度具有相关性, 且不受时间和类型的影响, 因而可作为温度的函数^[8], 具有随原油成熟度增加而减小的变化规律。据此他还提出了原油形成温度(°C)与 2,4-DMP/2,3-DMP 值的关系式:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 140 + 15[\ln(2,4\text{-DMP}/2,3\text{-DMP})]$$

Bement 等用 4 个构造类型盆地的 5 套烃源岩轻烃资料对该比值进行校正, 认为该参数不受盆地类型、生油层年代、岩性和母质类型等因素的影响^[27]。为了勘探上应用的方便, 依据原油生成时的温度可计算原油生成时烃源岩中有机质的镜质体反射率 Ro, 其经验关系为: $Ro = 0.0123T - 0.6764$ ^[28]。

在生烃母质热演化未成熟阶段, 微生物优先降解正构烷烃, 因而造成异构烷烃占优势; 在成熟和高成熟阶段, 热力学作用占主导地位, 使得正构烷烃占优势, 即 iC_4/nC_4 与 iC_5/nC_5 随成熟度增加而逐渐降低^[29]。侯读杰等^[30]通过对茂名油页岩进行热模拟实验后认为, iC_4/nC_4 与 iC_5/nC_5 值在 $Ro < 0.8\%$ 时灵敏度较高; 而当 $Ro > 0.8\%$ 时效果不佳。另外, 当有机质从未成熟到达生烃门限阶段, 湿度 $[(C_{2-4}/C_{1-4}) \times 100\%]$ 逐渐变高; 当有机质从成熟到过成熟的过程中, 湿度系数逐渐降低。因此, 可采用该参数与其 1 参数相结合, 综合分析热演化阶段。

轻烃技术在油气勘探中应用广泛, 首先它可以进行油源对比, 由于不同结构的轻烃单体具有不同的标准生成自由能, 故在同一成熟度阶段, 相同母源输入的油气应具有相似的轻烃指纹。为减少非成因因素对轻烃组分的影响, 一般将化学结构和沸点相近的烃类成分配对, 用每对中组分的浓度比值来对比。当各对组分的比值接近于 1 时, 说明两者有较大的相似性, 可以初步判断为同源^[27]。

其次还可以利用轻烃分析进行原油演化特征的研究, 由于轻烃碳数较低, 容易挥发, 当轻烃在全烃中含量过低时可能与散失作用有关; 并且不同轻烃在水中的溶解度以及抵抗生物降解作用的能力不同, 因此可利用轻烃参数的变化来研究原油的保存条件,

如水洗作用、生物降解和散失作用等。轻烃中易溶于水的成分较多，故水洗作用对轻烃组分影响较大。在相同温度条件下，低碳数的饱和烃溶解度大于高碳数的饱和烃溶解度；同碳数的族组成中芳烃溶解度最大，链烷烃次之，环烷烃最小。徐志明等^[31]在对大港油田高凝固点原油分析中发现，遭受水洗作用的原油轻烃中苯和甲苯含量很低，环烷烃含量相对较高，并发现 7 个轻烃指标均与水洗作用程度有良好的相关性。Schaefer 等曾分析欧洲一个未经预处理的重质原油，识别出典型生物降解油的轻烃组成特征，即轻烃中正构烷烃浓度较低，异构烷烃含量相对较高，重质烃类的影响较少^[4]。林壬子指出，正常石油中异构己烷的浓度从大到小依次为：正己烷>2-甲基戊烷>3-甲基戊烷>2,3-二甲基丁烷>2,2-二甲基丁烷^[32]。由于正构烷烃最易受到细菌的生物降解作用，环烷烃有较强的抗生物降解能力，并且随生物降解程度的增加，单取代向多取代转变，形成一系列异己烷浓度序列。另外，利用轻烃异构比值 iC_4/nC_4 和 iC_5/nC_5 也可以判断生物降解程度^[29]。

② 饱和烃组成

饱和烃组分主要包括正构烷烃、支链烷烃和环烷烃。沉积有机质中的正烷烃是重要的有机化合物之一，主要来源于动、植物体内的类脂化合物，如浮游生物中的脂肪酸、细菌内的类脂物以及陆生植物中的生物蜡、脂肪等。不同来源的正烷烃的组成特征也有较大差异，如来源于浮游生物和藻类脂肪酸的低碳数正烷烃，碳数分布范围小于 C_{20} ；来源于高等植物蜡质的高碳数的正烷烃，碳数分布范围以 C_{25}^+ 为特征^[33]。因此，饱和烃色谱图的前峰所表示的低碳数群主要为低等水生生物化学作用的产物，而后峰高碳数群主要为水生和陆生植物生化作用的产物，双峰群则可能预示着两类生物的混合来源。

饱和烃中正构烷烃的碳数组成和分布特点还能反映有机质沉积环境和热演化程度。淡水环境常以高碳数正烷烃为主，主峰主要是 C_{27} 和 C_{29} ，奇偶优势明显，代表陆源输入特点；半咸水或淡水环境以低碳数为主，个别样品以 C_{17} 为主，代表丰富的藻类输入；而咸水或高盐度水环境正烷烃分布主要在 C_{18} - C_{28} ，常呈现高碳数范围的偶碳优势分布，主峰碳为 C_{22} 、 C_{24} 或 C_{28} ，这种碳数分布可能代表了某种细菌和藻类如丛粒藻的输入^[34]，也可能是由于正烷烃前身物在膏盐环境的强还原条件下演化的结果^[35]。

一般常用正烷烃分布指纹特征（正烷烃碳数为横坐标，以归一化的百分含量为纵坐标绘制的曲线）、主峰碳数（百分含量最高的正烷烃碳数）、轻重比 nC_{21}/nC_{22}^+ 或 $C_{21} + 22/C_{28} + 29$ （低碳数分子与高碳数分子含量的比值）、碳数分布范围和碳优势指数 CPI 值等来确定有机质的生源组合特征和指示沉积环境。Mello 认为主峰碳为 C_{18} 或 C_{20} 的正构烷烃，其先体主要为水生底栖非光合作用合成细菌或远洋浮游动物，反映了高蒸发量、高盐度海相碳酸盐环境^[36]。李守军根据不同沉积环境的现代沉积和沉积岩的气相色谱分析结果，将正烷烃分布特征归纳为与沉积环境和有机质类型关系较为密切的 4 种类型：

后峰型奇碳优势正烷烃一般指示内陆湖泊三角洲平原沼泽相、湖沼相；前峰型奇偶优势正烷烃一般指示海相和较深湖相；双峰型奇偶优势正烷烃一般指示海陆过渡相和内陆湖三角洲相；偶碳优势正烷烃一般指示咸水湖相或盐湖相^[33]。Cranwell 根据正构烷烃的峰群分布特征和碳优势指数 (CPI) 来表征不同来源的有机质贡献：陆源高等植物表皮蜡中含有大量 C_{27} 、 C_{29} 及 C_{31} 正构烷烃化合物，呈明显的奇偶优势，其碳优势指数 (CPI) 值一般大于 5；多数水生藻类与浮游细菌的正构烷烃主峰碳数分布范围为 C_{15} - C_{20} ，多以 C_{17} 正构烷烃为主的单峰型分布，但一些蓝绿藻细菌以 C_{19} 为主，无明显的奇偶优势^[37]。朱扬明通过对柴达木盆地西部第三系不同沉积相带咸水湖相生油岩分析后认为该区正构烷烃系列有三种不同的碳数分布模式：深湖相生油岩在 C_{18} - C_{28} 范围内呈明显的偶碳数优势， CPI_{18-28} 值小于 1.0，且碳数 $>C_{28}$ 范围无碳数优势；滨、浅湖相生油岩在整个碳数范围内呈奇碳数优势；两者过渡相带地层正构烷烃在中碳数范围呈偶碳数优势分布，而高碳数部分 ($>C_{23}$) 为奇碳数优势分布。他还指出本区咸湖相生油岩正构烷烃的分布并非取决于沉积环境的氧化还原性和岩石的碳酸盐含量，而主要与沉积相带中的有机质生源组成有关。偶碳数优势分布的正构烷烃可能来源于咸化湖泊中的某种嗜盐细菌或其它微生物^[38]。

传统的石油有机地球化学认为，随着有机质成熟度的增加，正构烷烃的奇偶优势逐渐消失，成熟烃源岩的奇偶优势值 (OEP) 和碳优势指数值 (CPI) 接近 1.0^[39]。近来认为烃源岩及其所生原油正构烷烃中见到的偶碳优势成因主要有 2 个：其一是由偶碳数正构脂肪酸和正构脂肪醇、植烷酸和植醇还原而来，其二是偶碳数正构脂肪酸和醇类经碳酸盐矿物催化发生 β C-C 键断裂而来^[40]。在强还原条件下，蜡中的正构脂肪酸类、醇类以及植烷酸或植醇的还原作用超过了脱羧基作用，从而造成正构烷烃的偶碳数优势 (OEP <1) 和植烷对姥鲛烷的优势 (Pr/Ph <1)。此外，在超盐度环境中，细菌活动也可产生具 C_{20} - C_{30} 正构烷烃偶碳数优势的富含有机物的沉淀^[41]。同时，偶碳优势正烷烃也指示了地层为咸水湖相或盐湖相沉积环境^[33]。因此正构烷烃的奇偶优势可以成为油源对比的有效辅助参数。

对类异戊二烯烷烃的研究，国内外已有很多报道，尤其 iC_{19} (姥鲛烷, Pr) 和 iC_{20} (植烷, Ph) 烷烃参数被广泛应用。关于姥鲛烷、植烷的成因目前有几种不同的看法：一般认为在氧化环境中，叶绿素植醇侧链开裂，植醇继而氧化、脱羧基，可产生姥鲛烷；而在还原环境中，叶绿素侧链开裂后，植醇被还原而形成植烷。近年来，又发现了植烷和姥鲛烷的一些新来源。Goossens 报道了沉积物中的 α -维生素 E 经热解产生 Δ^1 姥鲛烯，进而转化成姥鲛烷^[42]。Chappe 等提出古细菌中 C_{40} 二植烷基丙醇二醚的选择性降解，可以生成植醇，古盐湖环境下有利于古细菌大量繁殖形成植烷^[43]。王铁冠认为高盐度环境不仅有利于增强还原条件，而且有利于喜盐古细菌的繁衍，从而提高植烷的补充来源^[41]。

然而不论何种成因,该类化合物都离不开沉积环境的控制,因此特别适用于沉积环境的评价^[44-45]。 Pr/Ph 值大于 1,说明原油的生油母质以淡水湖相生物和藻质体为主,也有部分陆源高等植物贡献,同时表明其成因为氧化环境^[46]。王秉海亦认为,姥鲛烷与植烷比值 Pr/Ph 值对于指示水体氧化-还原环境有重要意义: $Pr/Ph>3$,指示氧化环境; $Pr/Ph<3$,指示为还原环境^[47]。李守军根据不同沉积环境下 Pr/Ph 值和 CPI 值的变化总结出:1) $Pr/Ph<0.8$ 、 $CPI<1$,为强还原盐湖相膏盐生油岩系;2) Pr/Ph 为 $0.8\sim 2.8$ 、 $CPI\geq 1$,指示还原环境下淡水-微咸水深湖相富含有机质的黑色泥岩类、油页岩;3) Pr/Ph 为 $2.8\sim 4.0$ 、 $CPI>1$,为弱还原-弱氧化的淡水湖滨相煤层、油页岩、黑色页岩交替相变。Brassell 经研究指出淡水环境 Pr/Ph 值在 1 左右,个别较低,而半咸水或淡水环境中则往往大于 1。最为特征的是膏盐环境沉积物的 Pr/Ph 值异常低,这种异常高的植烷优势和极低的 Pr/Ph 值可能分别代表了甲烷成因菌和喜盐细菌的输入,或高盐度和强还原的沉积环境。在膏盐环境沉积物中往往还含有少量 2, 6, 10, 15, 19-五甲基二十烷 (iC_{25}) 和角鲨烷 (iC_{30}),前者属于含盐环境甲烷菌的输入,后者属于甲烷成因菌和喜酸喜热菌的输入^[48]。

另一方面,随埋藏深度增加和异构烷烃碳数逐渐增加,表现出重碳数峰值大幅度升高,即在沉积环境、生源和母质类型相同条件下, iC_{14} 以前异构烷烃化合物总量与 iC_{14} 以后异构烷烃化合物总量之比(异构烷烃轻重比值)可作为母岩成熟度较佳的指标。低熟油与未成熟生油岩的 iC_{14}/iC_{14}^+ 值都大于 1,而成熟油与成熟生油岩的 iC_{14}/iC_{14}^+ 值小于或接近 1^[49]。

支链烷烃也是原油饱和烃中非常重要的组分,它是由一个线性碳链和侧链(T支链)所组成,在大量的蓝绿藻、现代生物带和古代沉积物及原油中检测出单甲基烷烃(MMA)、二甲基烷烃(DMA)和三甲基烷烃(TMA),其中单甲基烷烃在沉积物中更为普遍。关于该类化合物的来源众说不一,部分认为甲基支链烷烃可能是来源于蓝绿藻^[50-51]或紫色硫酸盐细菌^[52]。Dembitsky 认为短链($C_{16}\sim C_{21}$)的单甲基烷烃和二甲基烷烃是蓝绿藻生物标志物;相反同源的长链系列($>C_{22}$)虽然更倾向于细菌成因,但尚不能完全确定^[53]。近来甲基烷烃类在古代沉积物和原油中亦被鉴定出来,虽然这些化合物的细菌生源尚不能确定,但他推测古老沉积物和原油中的单甲基烷烃来源于相似的、不可抽提的有机质经蓝绿藻改造组合而成,蓝绿藻具有很大的贡献,但也不能排除其它细菌的作用^[54]。总体而言,目前关于原油和沉积物中甲基烷烃的来源主要有以下 4 种解释:1) 直接来源于生物输入^[55];2) 从官能团先质(如羧基酸)经成岩转化而来^[56];3) 异构体的平衡演化和 4) 烷烃的酸性催化作用下由热裂解形成^[57]。

近来对于单甲基支链烷烃取代基的研究亦颇为深入,在北美 Green River 未熟页岩中,2-和 3-甲基烷烃是目前检测出的最主要的单甲基烷烃同系物。Hoffmann 也指出在

Ordovician 沉积物中, 2-和 3-甲基烷烃比其它同系物含量高^[58]。据报道单甲基烷烃及其官能团产生于生物体内, 因此其同系物 2-和 3-甲基烷烃, 这对异构和反异构烷烃被认为是源自生物本身, 很可能是来自厌氧细菌生源的异构和反异构羧酸^[59]。Summons 报道了在中元古界沉积物中碳数 C_{16} 和 C_{17} 亦存在 2-和 3-甲基烷烃优势, 而在碳数 C_{22} - C_{25} 范围中链同系物占优势^[56]。另外大量带有中链的特殊甲基烷烃在植物和动物体中检测出来, 蓝绿藻中也检测到碳数在 C_{16} - C_{21} 范围的中链单甲基烷烃, 特别是 7-和 8-甲基十七烷更为普遍, 此外 Kenig 在真菌和古细菌中也检测到中链甲基酸和醇^[54]。中链单甲基烷烃在原油中的广泛发现表明甲基取代基在碳链上出现的位置几乎是均衡的^[57]。而 Fulco 认为甲基烷烃的分布和取代基不同的位置可以表征某种脂类从原核微生物输入到沉积物, 脂类先质可包含脂肪酸、长链醇或烃类本身^[60]。特殊的 2-和 3-甲基羧酸富存于细菌脂类, 且普遍富集在沉积物和原油中发生去羧基作用的烃类衍生物中。中链支链烷烃主要出现在元古界和下古生界的沉积物。特别的 4-、7-和 8-甲基十七烷出现在一些蓝绿藻中。最近, 从某些海绵及其共生体的特殊异氧细菌中分离出一些新的甲基中-长链羧酸(海绵酸)^[61]。10-甲基十八烷酸被发现在分支杆菌及其相关有机物, 10-甲基十六烷酸在嗜硫酸盐还原菌的磷脂中也有所检测。总之甲基取代脂肪酸的进一步发现和成岩、后生作用碳链裂解可以改变化石分子(支链烷烃)的分布。细菌脂肪酸中的甲基支链和不饱和键显然以其独特的方式控制着细胞膜流动。酯化脂肪酸中中链甲基化和大范围链长的变化可能以退化方式控制细胞膜流动, 在脂类生物合成中首先发展氧化生物层, 然后向需氧去饱和路径演化。因此甲基烷烃的分布反映了生物控制的特征, 而不是甲基化合物运移成岩形成的^[56]。二甲基烷烃或者来源于蓝绿藻的生物合成, 或者来自成岩作用^[59]。

支链为乙基、丙基和丁基结构的化合物也有所报道。Musayev 采用 ^{13}C NMR 的方法在西西伯利亚原油 350℃~540℃的馏分中鉴定出乙基支链和环烷烃部分^[62]; Kurashova 采用同样的方法亦在 Khar'yag 地区原油中鉴定出含乙基的结构碎片^[63]。另有其它研究在西西伯利亚和 Khar'yag 地区原油 350℃~530℃的馏分中鉴定出丙基和丁基结构。然而所有这些研究都无法认定原油中确实包含该分子结构, 但氧化裂解实验表明饱和烃的 Unresolved Complex Mixture (UCM) 峰可能部分是由 T 支链烷烃组成。Warton 在多种来源类型和沉积环境的原油中检测到所有可能的带一个大于单甲基的正烷烃支链的 T 支链烷烃结构同系物出现在 C_{10} - C_{20} 碳数范围内, 而所有的带乙基烷烃支链的分布于 C_{21} - C_{25} 范围。还发现 T 支链烷烃占据饱和烃 C_{19} - C_{20} 碳数范围内烃类的 2.9%~3.8%^[57]。Sugivanma 提出该类烷烃源自聚亚甲基先质的断裂再结合, 而 4-和 6-乙基支链烷烃在羊毛蜡中发现表明该类化合物为生物合成^[64]。T 支链烷烃化合物在原油中的发现可能归因

于某种古老有机质的去官能团作用。在未熟样品中 3-和 5-取代的乙基烷烃的奇碳数优势很可能是某种生物先质的去官能团作用的结果。这种奇碳数优势随着成熟度的增加而消失,很可能是无奇偶优势的乙基烷烃通过某种地质合成作用而形成^[65]。最近 Kenig 发现该类支链烷烃的取代基的位置优先分布在 C-3 和 C-5, 其次为 C-2、C-4 和 C-6, 表明其为生物来源^[66]。

无环异构烷烃主要分布在 C₁₃-C₂₀, 主峰碳仍为 C₁₄, 但具有明显的偶碳数优势 (m/z 113)。烷基环己烷和甲基烷基环己烷非常富集, 它们的主峰碳分别为 C₁₃ 和 C₁₂。这与 Hoffmann^[58]和 Dutkiewicz^[67]的观察一致, 表明烷基环己烷的形态跟随正构烷烃的形态。在 Oman 南部原油中检测出大量碳数 C₂₀-C₂₆ 范围的异构烷烃, 鉴于其年代为晚元古代, 从而推测该类化合物是前寒武纪的标志化合物。同样在 McArthur 盆地距今 1.4Ga 的 Velkerri 以及 ca.1.69Ga 地层的沉积物和原油中, 亦发现碳数 C₁₂-C₂₅ 范围内存在单甲基烷烃的优势^[68]。

应该指出, 正烷烃对细菌和热力作用最敏感, 并在一定程度上受运移影响, 所以一般只对低-中等成熟度, 生物降解不明显的原油(气)有较好的效果^[69]。但烷基支链烷烃通常有很强的抗降解能力, 并且随着支链的增加, 它们的代谢活性减弱。此外, 微生物使用该类化合物的能力取决于它们支链的位置而不是数量^[70]。

③ 芳烃

芳香烃是分子中含有苯环结构的烃类化合物, 按照其结构特点, 大体上可分单环、多环和环烷芳香烃。芳香烃是煤、原油和烃源岩中的主要烃类组分之一, 它可以提供烃源岩沉积环境、有机质来源、油气运移、热成熟度和油源对比等信息。由于芳香烃显示的成熟度参数比饱和烃甾萜烷异构化率有更宽的化学动力学范围, 因而在有机质成熟度评价中显出其特有的优越性。

(a) 萘系列

萘和多甲基取代萘系列普遍存在于沉积有机质和原油中。来自于微生物和陆源植物的倍半萜及三萜类被认为是多甲基萘系列的主要前驱物, 其主要依据是在成熟度较低的沉积有机质和原油中发现了丰富的二甲基萘(DMN), 三甲基萘(TMN), 四甲基萘(TeMN), 五甲基萘(PMN), 甚至 6 个甲基取代的萘系列。由于不同样品之间多甲基萘系列分布的差异受母源、热演化及生物降解等因素的影响, 所以多甲基萘系列可作为指示生源、热演化和生物降解的重要地球化学参数。

在成熟度较低的沉积有机质中, 主要检测出 1,6-二甲基萘、1,2,5-三甲基萘、1,2,7-三甲基萘、1,2,5,6-四甲基萘、1,2,3,5-四甲基萘、1,2,3,5,6-五甲基萘等异构体。但随着成熟度增加, 这些占优势的异构体的相对含量逐渐减少。Radke 和 Alexander 等认为原油

中多甲基萘系列的分布主要与异构化(甲基迁移)和歧化(烷基取代) 反应有关^[71, 72]。Aarssen 和 Bastow 等用亲电取代的甲基化和脱甲基化反应作了解释,并在实验室用铝蒙脱石作催化剂,在加热到 120℃条件下得到了这些多甲基萘系列进一步甲基取代的产物,并得出与地质样品中甲基取代萘系列相同的异构体分布特征,从而认为甲基取代反应同样发生在地质过程中^[73]。此外还发现在甾萜类异构化参数达到平衡终点,不能提供进一步成熟度信息的情况下,多甲基萘系列地球化学参数能指示原油成熟度差别。Alexander 等发现在整个生油窗范围内,多甲基萘系列成熟度参数都呈规律性的变化,甚至到湿气阶段还适用^[72]。

烷基萘化合物分布特征与有机质的类型和沉积环境有关^[71],萘系列化合物中丰富的三甲基萘(trimethylnaphthalene, TMN) 和四甲基萘(tetramethylnaphthalene, TeMN) 化合物可能主要由五环三萜类经降解和重排转变而来^[74]。例如,在塔里木盆地,海相油的 1,3,7-、1,3,6-和 1,4,6-TMN 比陆相油高,而 2,3,6-、1,4,5-及 1,2,6-、1,4,5-TMN 比陆相油低;海相油的 1,3,5,7-、1,3,6,7-及 1,4,6,7-TeMN 萘明显比陆相油高,1,2,5,6-TeMN 在湖相油和煤成油中分别占本系列的 23.8%和 24.4%,而在海相原油中均低于 10%^[75]。有研究显示萘系化合物在氧化环境中,较易遭受破坏;而在半咸水-咸水环境中,较强的还原条件利于萘系化合物的保存,此外由于高盐环境抑制了低等水生生物的生存,致使陆源生物输入相对增多从而造成了陆源产物萘系化合物的增高^[76]。

在上述研究基础上,建立了萘系列参数。其中甲基萘指数(methylnaphthalene ration, RMN = 2-MN/1-MN) 是萘系列常用的成熟度参数^[67,77],它随温度升高而增加^[78]。Norgate 通过 Buller 煤田的煤样分析发现,三甲基萘指数 (trimethylnaphthalene ration, RTN; 其中 $RTN-1 = 2,3,6-TMN / (1,4,6- + 1,3,5-) TMN$) 的分布范围是 0.29~2.25,并且随镜质体反射率的增加而增加^[79]。Radke 等人还提出另外一项三甲基萘参数 RTN-2, 即 $RTN-2 = (1,3,7- + 2,3,6-) TMN / (1,3,5- + 1,3,6- + 1,4,6-) TMN$ ^[77]。此外根据三甲基萘化合物的去甲基作用是随着热演化程度的加深而增强还可计算出一系列参数^[80]。但应注意这些参数还受母质来源、生物降解等因素的影响。例如高丰度的 1,2,5-TMN 与可能来自高等植物的有机质有关; Aarssen 等认为如果沉积物中甲基取代反应较为有利的的话,其它异构体形成就较快,所以各异构体含量之间的比值仍主要反映热稳定性之间的差异^[73]。陈致林^[81]发现新参数 $2,3,6- / (2,3,6- + 1,2,5-) TMN$ 与 $1,3,6,7- / (1,3,6,7- + 1,2,5,6-) TeMN$ 比值图,可以确定低-高熟整个热演化阶段原油和生油岩的成熟度, Alexander 经研究亦认为萘参数并不受运移过程分馏效应的影响,且对成熟度的变化反映灵敏^[72]。然而各种不同多甲基萘异构体抵抗生物降解的能力可能不同, Fisher 认为 TMN 比 TeMN 更易遭受生物降解,在 TMN 的不同异构体之间,抵抗生物降解的能力也有差异^[82]。例如 1,2,5-TMN 比

1,3,7-TMN 更易遭受生物降解, 所以 TMNr ($1,3,7\text{-TMN}/(1,3,7\text{-} + 1,2,5\text{-TMN})$) 比值就会因之而升高。

(b) 菲系列

菲系列化合物主要用于研究烃源岩和原油的成熟度^[83]。菲系列的甲基化、甲基重排及脱甲基化作用主要是受热力学控制。甲基菲中 α 位的 9-和 1-取代基热稳定性不如 β 位的 3-和 2-取代基, 故随成熟度增加而发生甲基重排作用, 且这种变化不受沉积相变的影响。Radke 等基于该原理提出甲基菲指数(methylphenanthrene index, IMP-1; 其中 $\text{IMP-1} = 1.5[(3\text{-} + 2\text{-}) \text{MP}] / (P + 9\text{-MP} + 1\text{-MP})$; $\text{IMP-2} = [3(2\text{-MP})] / (P + 9\text{-MP} + 1\text{-MP})$; $\text{IMP-3} = (3\text{-} + 2\text{-}) \text{MP} / (9\text{-} + 1\text{-}) \text{MP}$, 并在此基础上回归得出的镜质体反射率 R_o 的计算式 ($R_o = 0.6 \cdot \text{IMP-1} + 0.40$), 可较好地反映烃源岩的热演化阶段^[77]。需要指出的是 IMP-1 随热演化程度的增加逐渐增大, 但当热演化程度达到 R_o 值 1.5% 左右时, IMP-1 会逐渐降低^[84], 这可能由于高演化阶段的去甲基化作用替代了低演化阶段的甲基化反应和甲基重排反应。

Ahmad 等曾研究澳大利亚遭受生物降解的煤, 认为生物降解可以改变煤中烃类的组成, 并且指出在甲基菲的四个异构体中, 9-MP 抗微生物降解的能力强于 3-MP、2-MP 和 1-MP^[85]。上述认识与 Rowland 的实验室研究^[86]、Bayona 的生物降解实验结果^[87]及孟仟祥^[88]的研究结果相一致。因此若样品的甲基菲异构体中, 9-MP 丰度远远高于其它三个甲基取代基位置不同的异构体, 即 $9\text{-MP}/\Sigma\text{MP}$ 值为远大于未降解样品(0.46), 表明样品确实经历了较强烈的生物降解作用。菲系化合物可能与低等水生生物的关系更为密切。

(c) 含硫芳香烃

含硫芳香烃主要指二苯并噻吩(DBT)及其烷基取代的衍生物甲基二苯并噻吩类(MDBT)、二甲基二苯并噻吩(DMDBT)和三甲基二苯并噻吩(TMDBT)^[89-90]。含硫芳香烃的富集一般可作为膏盐及海相碳酸盐沉积环境的标志。

原油中芳香硫化合物和烃源岩类型密切相关, 来自碳酸盐岩的原油富含二苯并噻吩和甲基二苯并噻吩, 且后者比前者更丰富, 反映其甲基化同系物发育。硅质和硅质碳酸盐岩来源的原油含有各种类型的苯并噻吩和二苯并噻吩。粘土质岩芳香硫化合物含量低, 特别是甲基化的二苯并噻吩含量更低。苯并噻吩系列与碳酸盐岩-蒸发岩有关, 因此二甲基菲和甲基菲可能与盐度正常的海相环境有关, 这两类参数反映形成环境中的盐度。

三芴系列化合物(芴(F); 氧芴(二苯并呋喃, DBF); 硫芴(二苯并噻吩, DBT))通常用以表征有机质沉积环境, 即在正常还原环境下, 芴系列较为丰富; 在弱氧化和弱还原的环境中氧芴含量可能较高; 而在强还原环境中则以硫芴占优势。张敏也指出海相碳酸盐

岩及相关原油常含有丰富的硫茆系列化合物，他还发现海相油中(2-+3-)DBT/DBT 和 4-MDBT/DBT 值均大于湖相油和煤成油，它们是区分海相和湖相油的有效参数^[91]。包建平等研究了下扬子盆地 N-13 井，在一套古生界泥质岩、泥灰岩和碳酸盐岩的剖面中，认为烷基二苯并噻吩及苯并萘并噻吩相对丰度与其碳酸盐含量有关，在碳酸盐岩和泥灰岩中含量较高^[92]。Hughes 指出二苯并噻吩/菲的比值是一个非常好的岩性指标，即碳酸盐岩该比值>1，而页岩中<1；而且它还可以用来评价还原硫引入到有机质的能力^[93]。姜乃煌发现把菲当作甲基二苯并噻吩含量的参照物的缺点，它受到生物降解、高成熟和火山喷发物的灼热作用，含量都会不同程度降低^[90]。因而他提出采用似甲基二苯并噻吩含量，即把芳烃总离子色谱图(TIC)上所有芳烃峰的峰面积之和作分母，以 m/z 198 质量色谱图上三个甲基二苯并噻吩异构体峰面积之和为分子，从而计算出来的百分数。他还进一步指出似甲基二苯并噻吩含量与 TSR 反应关系最密切，其次是生油岩和储集岩的沉积环境，而生物降解影响较弱。当无硫酸盐热化学还原作用(TSR) 经历时，陆相石油的似甲基二苯并噻吩含量比海相低；当有 TSR 反应发生，无论海相或陆相石油，其似甲基二苯并噻吩含量都急剧地增加；原油的生物降解虽然在一定的幅度上提高似甲基二苯并噻吩含量，但贡献没有前两因素大。

此外，二苯并噻吩系列化合物随热成熟度的增高而有规律的变化，且与镜质体反射率呈良好的线性关系^[94]。随着埋深增加，甲基二苯并噻吩比值 ($MDR = 4-/1-MDBT$) 逐渐增大^[95]。Santamaria 等人发现烷基苯并噻吩通常在低熟阶段富集而烷基二苯并噻吩在高熟阶段富集。特别是 C_3 -苯并噻吩对富硫 II 型干酪根的成熟度更为敏感，其参数 C_3 -苯并噻吩指数与 R_o 有非常好的相关性，此外甲基二苯并噻吩比值也具有较宽的动力学范围，因此可用 C_3 -苯并噻吩指数和甲基二苯并噻吩比值 MDR ($4-/1-MDBT$)来作为运移路径模型的证据，进而探讨油气成藏史；他还基于二甲基二苯并噻吩提出了另外两项成熟度参数： $2,4-/1,4-DMDBT$ 和 $4,6-/1,4-DMDBT$ ^[96]。罗健等通过研究发现烷基二苯并噻吩参数与镜质体反射率存在良好的线性关系，并进一步给出 R_o 与二甲基二苯并噻吩比值的关式 $[R_o (\%) = 0.14K + 0.57, \text{其中 } K = 4,6-/1,4-DMDBT]$ ^[94]。另外由于茆系列化合物随成熟度增加而增加的速度可能快于氧茆和硫茆，致使 $(DBT + DBF)/F$ 值与成熟度呈反相关^[97]。因此，在运用三茆系列判识沉积环境时，要注意排除成熟度的影响因素。

二苯并噻吩分子系由两个苯环间夹一个五元的噻吩环所组成，对称性的分子结构使其分子的环系具有很高的热稳定性与抗生物降解性^[94]。与烷基呋啉类的分馏效应相似，二苯并噻吩类则是借助于噻吩环硫原子上的孤对电子，与周缘介质中正电性的氢原子形成氢键，导致二苯并噻吩类分子被介质吸附而引起运移分馏效应^[89]。1-或 8-烷基二苯并噻吩异构体属于屏蔽型分子，氢键相对不易形成。

随着运移距离增长,屏蔽型或半屏蔽型 (1-MDBT, 1,4-DMDBT) 分子的数量也相对增加,也导致 4-/1-MDBT、2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 值下降^[89]。这些参数在珠江口盆地新近系砂岩孔隙型油藏与塔里木盆地塔河油田奥陶系碳酸盐岩岩溶缝洞网络型油藏两种例证中首次试用,均取得良好效果。

(d) 多环芳烃

多环芳烃中荧蒽、芘、苊、苯并荧蒽和苯并苊、蒽烯等系列化合物是典型的高等植物输入的芳香烃类生物标志化合物^[98],蒽是煤成油特有的标志;芘很可能是源于昆虫、真菌和陆地植物的母质在厌氧沉积环境中形成;维生素 E 主要源于高等植物、藻类和细菌,同时它还与古水体盐度有关,即在咸水-半咸水沉积环境形成的烃源岩中含量较高;在所有陆相原油中都检测到蒽烯,一般认为源于松柏类树脂中松香酸和海松酸,因此可用蒽烯/菲比值来反映母源高等植物的输入情况^[81,99]。屈系列化合物很可能与低等水生生物之间的某种联系^[100]。

另外多环芳烃也可作为成熟度参数。张立平通过因子分析认为苯并芴、苯并荧蒽、苯并苊、屈、三苯并苯等化合物是高温作用的产物;蒽烯是早期成岩作用的特征产物^[101]。五环芳烃中苊/苯并(e)苊和苯并荧蒽/苯并(e)苊比值是表征有机质演化程度的有效指标^[81,102]。苊/苯并(e)苊比值随着深度增加而降低,但仅适用低-中熟阶段范围成熟度的确定。脱羟基维生素 E (MTTCs) 是有机质低演化程度的标志,其 4 种构型化合物的稳定序列为 $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ 。 β 和 γ 这对同碳数的异构体在热演化过程中有规律性。在低熟阶段, β/γ 比值小于 1, R_o 约为 0.6% 时,该比值大于 1,并随成熟度增加比值迅速增大,直至 γ 构型率先消失($R_o > 0.7\%$),可以作为沉积有机质低熟演化阶段的良好成熟度参数。

(e) 杂环芳烃

杂环芳烃中的吡咯类化合物具有多方面的地球化学意义,首先它具有显著的油气运移分馏效应。由于含有氮原子杂环化的吡唑类分子具有较强的极性,故其可以通过氮原子键合的氢原子与地层中的有机质或粘土矿物上的负电性氧原子构成氢键,使得部分吡唑类分子滞留在油气运移路径上或在储集层中,从而在油气运移过程中出现吡唑类的“地层色层分馏效应”^[103-104]。分馏效应的参数主要存在 3 种变化形式:随着运移距离的增加,原油中含氮化合物的绝对浓度逐渐降低,氮官能团“屏蔽型”异构体(C-1 和 C-8 位均被烷基取代)较“半屏蔽型”异构体(C-1 和 C-8 仅有一个烷基取代基)或“暴露”异构体(C-1 和 C-8 均未被烷基取代)更为富集;苯并吡唑中,棒型苯并[a]吡唑相对于次球形苯并[c]吡唑分子运移速度更快,随着运移距离的增加,棒型异构体较为富集^[104]。

其次,地质体中的含氮有机化合物主要是沉积生物体中氨基酸演化的产物,并非从生物体中直接继承而来,因此它们的形成及其组成也与有机质的演化程度及沉积相密切

相关^[105]。朱扬明等在研究不同成因类型原油中的吡咯和烷基吡咯化合物分布差异时，发现海相原油中的含氮化合物含量相对陆相原油（湖相和煤成油）要高^[106]。Clegg 和李素梅等在研究不同类型烃源岩和原油时也发现了相似的规律，即陆相原油（或烃源岩）相对富集烷基苯并吡咯系列^[107-108]。王传远经过分析，进一步指出沉积环境不仅影响吡咯类化合物的丰度，而且影响其相对分布^[105]。氧化性较强的淡水湖相原油中总吡咯类化合物，特别是烷基吡咯的绝对丰度明显高于还原性较强的盐湖相原油。此外该类化合物的相对分布亦有变化，还原性较强的盐湖相原油中吡咯/（吡咯+苯并吡咯）值较高，苯并[a]吡咯/（苯并[a]吡咯+苯并[c]吡咯）较低，而氧化性较强的原油则与之相反。最近 Zhang 通过对二甲基吡咯的研究认为，C-1 和 C-2 位与 C-3 位组合的二甲基吡咯主要出现在沼泽相环境中，而与 C-4(C-5)位的组合以淡水或咸水湖相居多^[109]。

此外，中性含氮化合物运移参数还受热成熟度的影响。Horsfield 和 Clegg 等通过成熟试验和不同埋深下源岩抽提物中吡咯含量和异构体分布研究，表明成熟度对吡咯类化合物的含量和组成变化起重要作用，苯并吡咯比值随成熟度增加而增大^[110]。Li 等对加拿大盆地 Duvernay 烃源岩的研究也证实了这一点，他还发现不同成熟阶段的源岩抽提物中吡咯类化合物的绝对质量分数和组成变化很大^[111]。Clegg 等研究储层中吡咯类分布时，发现吡咯在最大产出时对应镜质体反射率 $Ro=0.53\%$ ，而其余所有吡咯类生物似乎都在 $Ro=0.88\%$ 时出现最大产出^[107]，这似乎意味着含氮化合物的形成与有机质成烃作用相一致。根据热力学平衡原理认为屏蔽异构体化学稳定性高于暴露异构体，因此随着原油成熟度的增加，屏蔽化程度高的异构体相对富集，由此衍生出一系列与成熟度呈正相关的参数，如 1-/4-甲基吡咯、1,8/2,7-二甲基吡咯、苯并[a]吡咯/（苯并[a]吡咯+苯并[c]吡咯）等^[112]。

(f) 三芳甾烷

三芳甾烷 (triaromaticsterane, TAS) 通常被认为是单芳甾烷受热后芳构化的产物，但也不排除有机质的原始输入的影响^[81]。研究表明原油和岩石中的三芳甾烷受一定的热力作用会发生长链同系物向短链同系物的转化^[113]。其中 C_{26} 三芳甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、三芳甾烷/（三芳甾烷+单芳甾烷）、低分子量单芳或三芳甾烷/（低分子量单芳或三芳甾烷+规则单芳或三芳甾烷）等均可被用于成熟度研究^[99]。

三芳甾烷是甾烷芳构化的产物，具有甾烷碳骨架特征，来源于海相疑源类（未确定种属的光合浮游藻类），祖先是作为古生代海洋原始生产力的沟鞭藻^[114]，它不受成熟度的影响，能够区分不同层系烃源岩，并能够反映它们不同的生源特征，可以作为有效的油源对比指标^[115]。淡水环境形成的有机质中 C_{28} 三芳甾烷占有一定的优势，而在咸水、半咸水环境中形成的有机质中 C_{26} 三芳甾烷的丰度较高，三芳甾烷的分布特征和 C_{26} -三芳甾烷($20S$)/ C_{28} -三芳甾烷($20S$) 比值是物源输入或沉积环境的有效标志^[116]。

梁狄刚等认为三芳甾烷的丰度与成熟度无关，同是高、过成熟烃源岩，有的层系富含三芳甾烷，有的不含或贫三芳甾烷；灰岩富含三芳甾烷，而同层的泥岩则不含或贫三芳甾烷。因此，三芳甾烷既能指示不同沉积环境、不同岩性的生源特征，又有不受成熟度影响的“指纹”作用^[115]。

④ 甾类化合物

通常从沉积物和原油中可检测到 C_{21} (孕甾烷)、 C_{22} (升孕甾烷) 和 C_{27} - C_{29} 常规甾烷。孕甾烷和升孕甾烷含量高指示低等水生物对生源的贡献，常用(孕甾烷+升孕甾烷)/ $\alpha\alpha\alpha C_{29}$ (20R) 甾烷参数来表示。常规甾烷 C_{27} 和 C_{28} 甾烷来源于藻类等低等水生生物， C_{29} 甾烷来自陆源高等植物，王培荣认为 C_{29} 甾烷的生源就不一定都是高等植物，有可能存在墨角藻目的分子参与烃源岩的生物构成^[117]。在有机地球化学中常用甾烷的立体构型转化程度来表征样品的成熟度，随着成熟度的增加， C_{29} 20S/(20S+20R) 比值从 0 升到 0.5 左右(0.52~0.55 为平衡状态)，而 C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 达到平衡状态时相对迟缓，从非零值增加到 0.7 (0.67~0.71 为平衡状态)，且与源岩有机质输入无关，故 C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 在高成熟阶段亦为有效参数。妥进才经研究认为甾类化合物的异构化程度不仅受热作用过程的控制，还可以受到矿物质催化作用等因素的影响^[118]。在用不同介质作催化剂的条件下所做的模拟试验表明，方解石对甾烷及各种三萜烷的异构化反应有抑制作用，而粘土矿物，如伊利石、蒙脱石、尤其是蒙脱石则有利于上述异构化作用的进行^[119]。因此在采用异构化参数进行热演化研究时，应注意这方面的影响因素。

潘志清等^[120]在华北晋县凹陷下第三系盐湖相地层中检出以 m/z 218 为基峰的 C_{20} - C_{26} 甾烷系列，Li Maowen 和 Jiang Chunqing^[121]在西加拿大沉积盆地上泥盆统密西西比阶黑色页岩中也检出 C_{21} - C_{26} 正烷基孕甾烷和其三芳同系物。这些研究者认为，该系列化合物并不是常规甾烷在热作用下发生侧链开裂所形成的，而可能是在成岩作用早期，藻类等水生生物输入和生物降解的产物，其分布可能与十分特殊的沉积环境和母源有关。王作栋在新疆三塘湖盆地芦苇沟组黑色页岩中检出了少见的 C_{19} - C_{20} 及 C_{23} - C_{26} 甾烷。未熟沉积有机质在咸化条件下，细菌活动及其对原始有机质的改造，对成烃母质的形成具有一定的贡献，且可能是产生完整系列 C_{19} - C_{29} 甾烷的必要条件。因此，完整的 C_{19} - C_{29} 甾族系列化合物，可作为判识咸化湖相和细菌微生物发育环境中形成的未熟烃源岩的系列特征生物标志物^[122]。低碳数甾烷的成因存有争议，一种观点认为低碳数甾烷由高碳数甾类化合物，在成岩热演化过程中侧链发生断裂而形成，另一则认为源自低碳数的甾醇。王培荣从褐藻门马尾藻属海黍子种(*Sargassum muticum*)抽提物中检出 67 个 Δ^5 - 3β -甾烯醇类化合物，碳数分布范围 C_{19} - C_{23} 和 C_{26} - C_{30} ，绝大部分含有 2 个稀键，且同一化合物

的立体异构体多，最多的可达 6 个。从而意味着低碳数甾烷（包括 C_{19} 甾烷）可能均有各自的生源^[117]。

重排甾烷是甾醇和甾烯在成岩作用阶段形成的，这一过程发生在成岩作用早期，在酸性介质下经催化作用使甾烷骨架上的氢在分子内发生重排反应而形成。重排甾烷一旦形成就比规则甾烷稳定， C_{27} - C_{28} - C_{29} 重排甾烷图最重要的用途是：(1) 严重生物降解的油，即使甾烷发生变化，而重排甾烷保持不变；(2) 一些高成熟原油和凝析油中，甾烷含量很低，而重排甾烷含量则较高；重排甾烷/规则甾烷也可用于确定成熟度^[123]。

甲基甾烷作为生源和环境的标志物，越来越引起人们的注意，其主要分成两大类：1) 4-甲基甾烷，包括 C_{28} - C_{30} 4 α -甲基甾烷和 4- β 甲基甾烷；2) 甲藻甾烷即 C_{30} 甲藻甾烷，包括 4 α , 23, 24-三甲基胆甾烷和 4 β , 23, 24-三甲基胆甾烷。

4-甲基甾烷的含量与沉积的水体盐度有关，在早第三纪盐度最高的狮子沟地区，4-甲基甾烷含量也最高^[124]。Schenck^[125]曾提出这类化合物可能是由高盐环境中某些未知的前身物衍生而来的。也有人认为淡水湖相沉积环境发育的甲藻有利于生成 4-甲基甾烷，若甲藻甾烷数量较少，细菌是 4-甲基甾烷的另一个生源^[126]。最近研究指出其前身物是 4-甲基甾醇，甲藻纲沟鞭藻含有丰富的 4-甲基甾醇，在海陆相地层均有分布。

C_{30} 甲藻甾烷曾经被认为是海相环境的标志物^[123]。目前，在我国咸水-半咸水湖相地层中也检出了丰富的甲藻甾烷，例如陈致林等^[126]在胜利油田下第三系生油岩和原油中发现了甲藻甾烷，并提出了甲藻甾烷不仅是一种海相环境的生物标志物，而且也是湖相咸化、半咸化沉积环境的标志物。吉利明经研究亦发现甲藻甾烷多分布于海相和咸化湖泊环境沉积中，因该环境适于甲藻甾烷的母质沟鞭藻的发育^[127]。

此外还发现 4 β 构型化合物仅出现在不成熟的生油岩中，而 4 α 构型化合物则是原油和成熟生油岩中的主要成分^[128-129]。Wolff 认为以 4-烯骨架为主的甾类沉积物的还原环境促使 4 β -5 α (H)甲基甾烷成岩，它不太可能是沉积物的固有成分。一旦 4 β -5 α (H)甲基甾烷形成（一般存在于相对未熟沉积岩），随着成熟度的增大，不太稳定的 4 β -甲基甾烷相对 4 α -甲基甾烷逐渐减少。4-甲基胆甾烷在低温成岩时受酸性催化作用下易发生甾类化合物去甲基作用^[130]，因此该类化合物亦可作为成熟度演化的指标。

⑤ 萜类化合物

原油中双环烷烃的相对丰度及分布特征也可以作为指相的标志，据此可划分沼泽、淡水微咸水湖相和咸水湖相形成的原油。在环境演变中，其分布特征成有规律性的变化。二环烷烃在湖泊、沼泽环境中丰度最高，从沼泽-湖泊向淡水-微咸水湖泊及咸水湖泊环境演化时，二环烷烃和二环倍半萜烷的相对丰度降低，甾烷和藿烷的相对丰度增高，淡

水、微咸水环境下形成的原油偏向于 C_{15} 方向；而咸水环境形成的原油略向 C_{12} - C_{14} 二环倍半萜烷的方向偏移^[131]。关于二环烷烃的母质来源，有不同的见解一般认为是甾类和三萜类化合物的降解产物或主要是高等植物中萜烷类的热解产物，与五环三萜烷来源有关。也有认为可能来自芒柄花根烷类型的四环萜烷以及陆生植物的三环化合物，或者有更复杂的前驱特别是由高等植物的三萜烯或乳胶、树脂中的 β -香树精热解而成^[131]。环状二萜类酸、烃、醇、酚均系高等植物树脂和支持组织的主要成分，虽然海生生物特别是藻类也可产生环状二萜类，但如果二萜类与倍半萜等生物标志物同时出现，仍可反映高等植物的贡献。 8β (H) 锥满烷（补身烷， C_{15} ）和 8β (H) 升锥满烷（升补身烷， C_{16} ）的前驱物是微生物来源的锥满醇，表明有机质输入中存在微生物的贡献，可能来源于细菌，虽然也有人认为是高熟的结果。Alexander 等分析了原油和沉积物抽提物中的二环倍半萜烷，鉴定出了 4 种化合物，并认为补身烷骨架类型的二环萜烷，是由藿烷类前身在成岩过程中经生物改造作用形成的^[132]。

关于长侧链三环萜烷的成因存在有许多不同的假说，但普遍认为常规三环萜烷的生源母质为细菌或某些藻类。常用三环萜/ 17α (H)-藿烷参数来比较细菌或藻类脂体（三环萜烷）和原核生物（藿烷）对母源的贡献，高含量的三环萜烷指示菌藻类对生源的贡献^[133]。

藿类是地质体中丰度最高的一类生物标志物，据估计沉积物中的藿类含量高达 10^{11} 至 10^{13} 吨数量级^[134]，它们已被广泛地应用来探讨原油成因、评价沉积有机质的成熟度、对比油源等。反映在膏盐相和咸化环境下烃源岩生成的低熟油中常见有异常的升藿烷分布，即在 C_{31} - C_{35} 升藿烷分布中具有明显的 $C_{35}>C_{34}>C_{33}$ 的分布特征。傅家谟等的研究表明，淡水环境升藿烷分布范围较宽，一般在 C_{31} - C_{35} ，偶尔有 C_{36} 化合物，升藿烷指数 (C_{35} (22S+22R)/ C_{32} (22S+22R) 藿烷) 低；淡水或半咸水环境升藿烷分布范围较窄，一般 C_{31} - C_{33} ，升藿烷指数略高。在膏盐相未成熟沉积物中升藿烷指数往往超过 1，有的高达 4.2，并且在膏盐相未成熟的油与生油岩里检测出的藿烯类化合物中也发现具有同样的升藿烯异常分布^[135]。因此他指出异常高的升藿烷指数是膏盐环境所特有的，可能与特定的成岩环境，或与某种特殊细菌或蓝绿藻有关^[136]。藿/甾值高的情况主要出现在半咸水和淡水环境，可能由于这种环境有利于细菌藿烷形成，而不利甾烷的保存，并与高等植物输入为主的陆相淡水环境有关^[137]。金强采用规则甾烷/ 17α (H)-藿烷比值用以反映真核生物（主要是藻类和高等植物）与原核生物（细菌）对生源的贡献，对柴达木盆地西部第三系蒸发岩与生油岩进行研究^[138]。史继扬通过对生物标志物藿烷类单体碳同位素的研究认为同一沉积环境中生长着具有藿类先质的不同微生物，沉积物中的 $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 、 $C_{31}\beta\alpha$ 藿类可能来自甲烷菌合成的先质。 $C_{29}\alpha\beta$ 、 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷可来自化学自养型细

菌合成的先质， $C_{27}\beta$ 、 $C_{31}\alpha\beta R$ 藿烷可来自其它种类微生物合成的先质；此外他还提出 $C_{31}\alpha\beta R$ 藿烷并非由湖相沉积环境中藿细菌产生的藿四醇经氧化成 C_{32} 藿酸后演化而来^[139]。藿烷的同系物提供了大量的关于沉积环境、生源和成熟度方面的信息：

(a) 甲基藿烷

Summons 提出 2α -甲基藿烷来源于蓝绿藻体内的 2β -甲基细菌藿烷多醇，在成岩作用中这种多羟基化合物易于结合到干酪根中，并在随后的热降解生烃过程中释放出 2α -甲基藿烷。 2α -甲基藿烷具有与藿烷类似的异构化反应，但转化速率和热力学平衡点有所变化要稍慢于藿烷。 2α -甲基藿烷的发育主要受古沉积环境的控制，在温暖、低纬度的浅海大陆架、近海泻湖以及其它较为局限的海相环境中富集，而湖盆水体扩大和深度增加环境不利于蓝绿藻生长发育， 2α -甲基藿烷含量很低，因此在蒸发岩和碳酸盐岩中的 2α -甲基藿烷要远高于泥页岩和煤。此外在沉积环境相似的情况下， 2α -甲基藿烷的丰度随着成熟度增加而增大，通常在成熟的沉积有机质中富含 2α -甲基藿烷和 3β -甲基藿烷，而在未熟-低熟有机质中 2β -甲基藿烷相对较为富集^[140]，因此可采用它们作为参数进行成熟度的半定量判识。Brocks 也认为甲基藿烷的出现，主要受控于细菌，其中蓝绿藻是 2α -甲基藿烷重要的先质，而 3β -甲基藿烷的先质为嗜氧型细菌，很可能是甲烷或甲基营养菌^[141]。Eigenbrode 通过对 Hamersley Province 沉积物干酪根、岩性、沉积环境和甲基藿烷指数 (C_{31} 甲基藿烷/ $(C_{31}$ 甲基藿烷+ C_{30} 藿烷))的综合分析，认为可利用 3β -甲基藿烷指数和干酪根碳同位素的关系判识生源，而 2α -甲基藿烷指数和白云岩丰度用以判识环境，从而推测 2α -甲基细菌藿烷多醇的细菌来源于浅水环境，而不是深水页岩，此外数据还表明 2α -甲基藿烷和 3β -甲基藿烷分别来源于蓝绿藻的氧化光合作用和嗜氧型甲烷细菌^[142]。王广利在济阳坳陷古近系湖相沉积岩中检测到了丰富而完整的 C_{28} - C_{36} 2α -甲基藿烷系列，并得出其在不同环境下随碳数的变化情况，即在高硫环境下，表现五升藿烷高于四升藿烷，反映了强还原环境下五升的“翘尾”；在高盐环境下，呈“船式”分布，保持原始生物骨架结构的五升藿烷含量最高，突显其极强的还原环境；在淡水环境中，呈阶梯式下降，显示较弱的还原环境，这与藿烷随碳数的变化规律一致^[143]，基于王广利的统计图，笔者还发现淡水环境下藿烷与 2α -甲基藿烷分布很相似，但在高盐高硫环境下，二者存在些许差异，即三升藿烷之前藿烷含量高，之后 2α -甲基藿烷含量高，也就是说 2α -甲基藿烷随碳数的变化幅度没有藿烷强烈。近来，Doughty 和 Paula 经研究认为 2 -甲基藿烷不能作为氧化光合作用的生物标志化合物，Roshby 认为该化合物可能来源于蓝绿藻或无氧光合作用变形杆菌^[222-224]。

(b) 重排藿烷类

重排藿烷类是指与正常藿烷有相同的碳骨架，而甲基侧链碳位有所不同的一类生物标志物，在烃源岩和原油中存在多种同系物。它包括新藿烷和重排藿烷，即 $18\alpha(\text{H})$ - 17α -甲基-22, 29, 30-三降新藿烷(Ts)、 $18\alpha(\text{H})$ - 17α -甲基-30-降新藿烷(C_{29}Ts)和 $17\alpha(\text{H})$ - 15α -甲基-重排藿烷。最近，在某些湖相烃源岩中还发现碳数为 C_{29} - C_{34} 的新重排藿烷系列 21-甲基-28-降藿烷^[144]。Moldowan 等认为所有的新藿烷和重排藿烷都来源于细菌藿烷前身物，并基于分子机理计算预测了该类化合物的热稳定性为 17α -重排藿烷 $>18\alpha$ -新藿烷 $>17\alpha$ -藿烷^[145]。Peter 在此基础上，发展了新藿烷参数 $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$ 、 $\text{C}_{29}\text{Ts}/(\text{C}_{29}\text{Ts}+\text{C}_{29}\text{藿烷})$ 和重排藿烷参数 $\text{C}_{30}\text{重排藿烷}/(\text{C}_{30}\text{重排藿烷}+\text{C}_{29}\text{降莫烷})$ 。其中新藿烷参数除受沉积环境控制外，还受成熟度的影响，特别适用于对成熟-高熟 ($R_o=0.7\%\sim 1.4\%$) 有机质的评价；而重排藿烷参数一般只作为成熟度的有效参数。其影响机理一方面是由于沉积环境差异，在氧化-弱还原条件下，粘土矿物的酸性催化条件加强；另一方面是受岩性的控制，泥页岩及其原油中新藿烷和重排藿烷相对含量较高，而在腐殖煤、碳酸盐岩及其原油中都相对较低，有分析显示粘土矿物的催化性从早成岩作用后期 ($R_o>0.5\%$) 开始，从而造成新藿烷和重排藿烷相对丰度在未熟-低熟阶段变化弱而在成熟-高成熟阶段显著增加的特征^[123]。王春江通过对辽河西部凹陷原油的研究也认为该类化合物同时具有成熟度和岩性双重地球化学属性，新藿烷参数主要与沉积有机相关关系密切，而重排藿烷参数与成熟度更为密切，故可作为油源对比和原油族群划分的有效参数^[146]。

也有人持不同看法，如赵孟军认为烃源岩抽提物和原油中的 $17\alpha(\text{H})$ 重排藿烷可能与细菌藿类先质有关，但是其含量的高低明显受沉积环境控制，在氧化至亚氧化沉积环境和酸性介质及黏土矿物催化作用下，细菌藿类先质易于发生重排，形成 $17\alpha(\text{H})$ 重排藿烷。通过对塔里木盆地库车坳陷、叶城凹陷和巴楚隆起的烃源岩发育特征和产物特征的研究来看， $17\alpha(\text{H})$ 重排藿烷具有明显的指相意义，即高含量的 $17\alpha(\text{H})$ 重排藿烷一般反映滨浅湖-沼泽相的煤系泥质烃源岩的沉积特征，这种沉积环境最具备形成 $17\alpha(\text{H})$ 重排藿烷的条件^[147]。张文正通过对鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩的地球化学参数的对比分析表明，环境的氧化还原性和岩性等是制约重排藿烷相对丰度的主要因素，有机质类型和成熟度的影响可能是次要的，认为高-异常高的重排藿烷指示淡水-微咸水、浅湖-半深湖相的亚氧化环境^[148]。朱扬明等认为该类化合物的生物先质物可能是细菌藿类物质，其形成机制也与氧化性和富含粘土的沉积环境性质有密切联系，高成熟度条件下有利于它们的相对富集^[149]。

(c) 25-降藿烷系列化合物

目前，普遍认为 25-降藿烷系列是衡量原油遭受深度生物降解作用的可靠标志。Bennett 等发现生物降解原油中的 25-降藿烷含量与未受生物降解作用原油中的藿烷含量

相当,从而认为 25-降藿烷是藿烷生物降解的产物^[158]。陈义贤等于辽河西部凹陷重油中检出完整系列的 25-降藿烷化合物,这种不含正常藿烷而且全部为 25-降藿烷的现象在世界上也是罕见的,显示了极强烈的生物降解作用^[151]。然而对 25-降藿烷形成机理却一直存在着争议,目前可归纳为三方面:1) 细菌的脱甲基作用,即在藿烷 C-10 位上脱去甲基而形成 25-降藿烷^[150,152,153];2) 烃源岩产生相对富集的 25-降藿烷的原油并因其抗生物降解能力强而保存下来;3) 细菌造成原油的严重生物降解并可能产生 25-降藿烷,但与藿烷的降解没有联系^[152-155]。

最近倪春华在研究渤中凹陷第三系原油生物降解程度时,通过油源对比发现,母质源岩中检测不到 25-降藿烷系列化合物,而原油中均检测到不同浓度的这类化合物,由此判断该地区原油中的 25-降藿烷系列化合物是由于次生作用形成的,且主要是生物降解作用,这就排除了该化合物原生性的可能^[156]。Blanc 和 Connan^[157]用统计方法研究了 25-降藿烷的起源与分布,结果显示,发生生物降解的烃源岩,其 C_{29} 25-降藿烷/ C_{29} 藿烷和 C_{29} 25-降藿烷/ C_{30} 藿烷值在 0.2~0.3 之间,认为 C_{26} - C_{29} 25-降藿烷是 C_{27} - C_{30} 藿烷的降解产物。然而 Bennett 通过对中国辽河和加拿大 Athabasca 沥青砂典型生物降解油区的研究显示只有部分藿烷降解转化成了 25-降藿烷,而对于 Athabasca 的样品, C_{30} 17 α 藿烷的降解速率大于 C_{29} 17 α 藿烷,然而 C_{29} 17 α 25-降藿烷和 C_{28} 17 α 25-降藿烷的形成速率却相似,反映藿烷的降解不仅仅只产生 25-降藿烷,另外他还发现即使在同一个油气聚集带,也有很多机制控制藿烷的降解,部分产生 25-降藿,而部分没有^[158],这与包建平等在明显遭受生物降解作用的辽河高升油田高 2-4-052 井原油中却未检测到 25-降藿烷系列相一致^[159]。杜宏宇通过对三塘湖盆地上二叠统烃源岩的研究认为由 25-降藿烷系列所显示的严重生物降解作用应发生在有机质沉积的初期,并且细菌改造原始有机质对烃类物质的形成有一定的贡献^[160]。包建平也认为成岩环境的性质和特定的微生物活动可能是制约一降藿烷系列在地质体中分布的重要因素^[161]。

(d) 伽马蜡烷

在各种环境中检测出伽马蜡烷,普遍被认为来源于原生动物,也是一种喜盐生物。因此,伽马蜡烷的大量产出已成为膏盐环境的特征标志^[135,136]。Peters 和 Moldowan^[123]提出伽玛蜡烷代表了盐湖相环境,其含量随生油岩沉积时水体盐度的增加而增加,有资料表明,伽玛蜡烷来源于四膜虫醇,多见于原生动物、真菌、蕨类及红假单细胞中,在盐湖或咸水环境、以及海相沉积物中较为发育。尚慧芸等^[162]在研究盐湖相生油岩中伽玛蜡烷含量异常高的原因时提出了三种可能:(1) 在盐湖中有一种既抗盐、又有丰富四膜虫醇的原生动物,为生油岩提供了伽玛蜡烷的前驱物质;(2) 鉴于在一些陆生植物中

发现有四膜虫醇的存在，这些四膜虫醇在一定程度上溶于水，溶解四膜虫醇的地表水、地下水以及河水汇集在湖盆中，湖水盐度大有利于这些化合物浓度增加，作为 C_{30} 藿烷主要生源的蓝绿藻和细菌，由于湖水中盐度高，不如盐度较低的湖水中发育繁殖得快，致使伽玛蜡烷的前驱物的含量优势增强；(3) 某些植物中的萜类化合物，如芒柄蜡素，在硫酸、盐酸催化作用下，经过氧化还原作用变成四膜虫醇，也就是伽马蜡烷的前身物。常用伽马蜡烷指数（伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷）来判断沉积环境水介质特性。宋一涛进一步指出在一定范围内形成的低成熟石油具较高的伽马蜡烷指数，随成熟度逐渐增大，其成因类型改变，伽马蜡烷指数逐渐降低^[163]。因此，在利用伽马蜡烷指数对沉积环境划分时，注意其油样或源岩的成熟度是十分必要的。

(e) 胡萝卜烷

丰富的 β -胡萝卜烷通常认为是干旱气候条件下咸化湖相中藻类输入的标志。 β -胡萝卜烷是全饱和的 C_{40} 双环烷烃，来源于缺氧的含盐湖相环境中的藻类有机质^[164]，与伽马蜡烷一样指示咸水-半咸水环境，是湖相环境的特征标志。 β -胡萝卜烷和 γ -胡萝卜烷含量高，指示母源形成环境为湖相还原环境。

(f) 奥利烷

奥利烷的主要母质为 β 香树素，羽扇烷主要源于 2,4-羟基桦木，螺旋三萜烷主要由奥利烷断链转化而成，这些醇化合物可作为陆相生油岩的生物标志化合物。发展的参数有奥利烷指数（ 18α -奥利烷/($17\alpha(H)$ 藿烷+ 18α -奥利烷)），若其值大于 0.2，表明很可能来源于高等陆源输入的烃源岩^[165]。

⑥ 其它化合物

由于金刚烷抗热演化和生物改造能力很强，它常被用在评价轻质油和凝析油的热演化成熟度。金刚烷在很多原油中都有所检测^[166-167]。它是稳定的三环烷烃，时期较其它烃类更为稳定。金刚烷一旦形成，就具有很强的抗热演化和生物降解能力^[168]。不同甲基取代的金刚烷热稳定性有所差异，因此金刚烷异构体比值可作为原油和烃源岩的成熟度参数，特别适用于生烃的高-过成熟阶段^[169]。可以利用金刚烷指数和甲基金刚烷指数来恒定热演化程度。如在双金刚烷中，4-甲基双金刚烷(4-MD)要比 1-甲基双金刚烷(1-MD)和 3-甲基双金刚烷(3-MD)稳定。4-MD/(1-MD + 3-MD + 4-MD)值（即双金刚烷指标）应随石油和烃源岩所热演化的增强而增大。由于认为金刚烷指标一般不受原始有机质类型、沉积环境和运移效应的影响，故认为双金刚烷指标在高、过成熟阶段的原油和烃源岩成熟度的判识中是比较理想的有效指标之一^[170]，但李景贵对陕甘宁盆地中部气田奥陶系过成熟烃源岩分析显示双金刚烷指标在过成熟阶段变化范围窄，与 R_o 不存在明显的线性关系，不足以作为有效的成熟度指标^[171]。因此在利用该参数进行研究时应特别

小心，另外金刚烷虽然抗热演化和降解能力很强，但其丰度很低，因此在实验室处理时很容易流失该类化合物，建议不进行族组分分离，而做全烃分析。

最近还在Alberta北部的古生界碳酸盐岩的沥青中首次鉴定出降苯并藿烷，该区沥青烃类的组成具有从C₃₀-C₃₅藿烷降解的分子证据。生物降解揭示C₃₂-C₃₃苯并藿烷的降低，恰好与C₃₁-C₃₂ 25-降苯并藿烷的出现相一致，从而表明25-降苯并藿烷来源于苯并藿烷的脱甲基作用。在藿烷醇C-10位的脱甲基加大了化合物的多样性，目前包括藿烷、藿烷类酸和苯系藿烷醇类。并且该类化合物一般不会出现低温条件的油藏(<30℃)，可以用该类化合物进行生物降解程度和演化环境的判断^[172]。

(2) 有机包裹体分析方法

油气包裹体主要含有烷烃、芳香族化合物等成分。由于它保存了被捕获流体时期的组成、性质等油气藏形成的信息，因此在研究油气运移成藏期次、确定油气藏各期次烃类流体的成藏贡献等方面都有较大的应用价值^[173]。

① 包裹体物理特征分析

包裹体的物理性质包括丰度、颜色、大小、气液比、盐度、状态、均一温度和类型等。将这些特征与盆地模拟相结合可研究沉积盆地的流体运移、聚集时期。

目前，油气包裹体荧光颜色鉴定通常是油气包裹体鉴定的快速有效的手段，大多数情况下可以区分油气包裹体及无机的盐水包裹体。但油气包裹体由于油气演化程度不同，其捕获的烃类组成都不一样，因此荧光性质也不相同^[174]。油气包裹体的颜色反映其油气成分成熟度，随着成熟度由低到高，油气包裹体类型由重（稠）油包裹体-中质油包裹体-轻质油、凝析油包裹体-湿气包裹体-干气包裹体，其中液烃颜色由（黑）褐色-黄褐色-褐黄色-黄色-浅黄色-无色透明变化，而荧光则由暗褐色-褐色-黄褐色-黄色-黄绿色-蓝绿色-蓝白色-蓝色变化。油气较高成熟阶段的油气包裹体与水溶液包裹体一样无色透明，需借助荧光识别^[175]。

单一有机包裹体的物理特征分析是在冷热台-荧光显微镜-显微光度计系统中进行，可分析流体包裹体期次、相态、组成和均一化温度及固体沥青反射率，以冷冻回温法区分均相和非均相捕获流体包裹体，流体包裹体均一化温度主要测自与烃类包裹体共生的均相捕获盐水包裹体^[175]。一般盐水包裹体个体较小，有机包裹体个体较大。有机包裹体单相（固相或气相）一般为黑色；二相（气相+液相）一般为黑色或无色，而液相多具淡色（淡红、淡黄、淡蓝等）。储层含油流体包裹体丰度作为古含油饱和度标志，可识别古油层，确定油水界面的变迁史；从包裹体均一化温度、相态、成分认识化石流体性质，特别是识别古代热流体的存在和活动时间^[83]。Liu 等将对岩石矿物包裹体特征的

直接观测与数值模拟技术相结合,应用于沉积中流体运移的研究,首次提出了地层的流体历史分析技术^[176]。Summons 通过流体包裹体的研究,确定了油气运移期和储集层成岩作用^[140]。张金亮等利用流体包裹体均一温度分析对民和盆地致密砂岩油藏进行油气充注史和含油气系统研究,认为致密砂岩油藏油气注入时间距今分别为 100Ma 和 14Ma,其中第二期对油气藏形成起重要作用^[177]。

② 包裹体成分分析

根据包裹体在低温和高温下“相”的特征,有许多非破坏性方法可以获得流体包裹体成分的定性、半定量,甚至定量的资料。近年来应用较多的是红外光谱法、冷冻法、激光拉曼光谱法等,通过包裹体烃类成分及其与油气藏中烃类成分对比分析,可以确定油气运移、聚集期次。

激光拉曼光谱法原理是用单色光照射物质时,会产生光的综合散射效应(拉曼效应),拉曼光谱在本质上属于振动或转动光谱^[178]。该方法在理论上可以对 0.7 μm 以上大小的物质进行研究,因而对大于 10 μm 的有机包裹体进行研究不成问题,而且,拉曼光谱适用于分子骨架的测定,这对于弥补红外光谱法的不足。杨惠民依据单个包裹体激光拉曼光谱分析认为,在同一块岩样中,若存在两种以上明显的不同演化程度、不同有机组分的多种类型包裹体,则说明本区具有两次以上的油气运移。有利的油气储集层段应有较多的油气初次运移和二次运移的烃包裹体,尤其应有反映油气最终演化的有机组分标志^[179]。

显微冷冻法可判断烃类包裹体,方法是在冷台上将观察到的包裹体降温到-90 $^{\circ}\text{C}$ 以下,如果测得其临界温度为-82.1 $^{\circ}\text{C}$,则证明为纯 CH_4 包裹体,若其临界温度低于-82.1 $^{\circ}\text{C}$,则表明存在其它高分子烃类,并可根据临界温度,大致地确定出所含其它烃类的比例。其缺点是无法得出其它有机物质信息。此外,流体包裹体还可以进行酸度、氧化还原条件及成岩环境压力的估算,进行油气资源的评价。

近年来,澳大利亚 Commonwealth Scientific and Research Organization (CSIRO) 石油资源部的地球化学家们发展了专门的流体包裹体成分(MCI)分析方法,包括在线和离线分析,前者主要分析气体和轻烃组分,后者主要分析中高分子量烃类。油包裹体成分分析必须在严格的分析检测条件下进行,成功的分析必须有:过程空白实验,有效分离矿物颗粒和胶结物,移去所有地层流体,特别是含有机成分的流体和固体,整个制样过程必须高度洁净。与国外同类研究相比,国内一些实验室的流体包裹体成分分析由于缺乏过程空白实验和条件实验,实际上无法确定所分析的烃类源于流体包裹体,因此难以评价分析结果的可信度。王飞宇等通过系统学习了 MCI 分析方法,目前已在石油大学(北

京)重建了流体包裹体成分 MCI 的离线分析, 钟宁宁等在此基础上发展了该项技术, 以保证分析结果的可靠性。

(3) 多因素相关分析法

在一个多层系生油和多期聚集的复合油气盆地中, 查明主力源岩层段, 确定油气来源, 研究油气运移方向及主要运移通道, 正确估算一个沉积盆地的资源潜力, 预测有利富集地区和提高勘探成效, 油源对比都是极其重要的问题之一。油源对比涉及到三个方面: 岩/岩对比、油/油对比和油/岩对比。目前, 油源多因子对比法主要有三类: 多因子统计分析法、单因子分析法和特殊因子分析法。

石油从有机质的埋藏-熟化-运移-聚集, 经历了漫长的地质历史过程, 在此期间受到地质体中多种因素的影响, 往往造成同时代形成的烃类在某些方面存在一定的差异, 而不同时代形成的烃类又常出现某些共性, 所以有必要选用一定数量的适当的参数进行油源的综合判识。由于各地区情况千差万别, 目前还没有一套通用的油源对比的参数, 各地区只能结合本区实际情况通过认真的分析研究和试用, 选取一套适合本区的参数, 参数选择是否恰当, 决定着多因子油源对比工作的成败。因此在进行油源对比时, 采用多因素相关分析法, 即采用多因子对比方法: 选取与母源性质、沉积环境等有关的各项参数, 计算各样品之间的相关系数, 从而确定其相互之间的亲缘关系, 同时加以单因子和特殊因子对比。

具体做法就是将油、岩样品的分析资料编绘了大量图件 (图 1.2), 通过对这些图件进行反复的研究之后, 选取了一套油源对比参数进行试算, 经过对诸参数的多次试算和取舍, 最后选定了与母源性质、沉积环境、成熟度及微生物作用等有关的各项参数, 再计算各样品之间的相关系数。在计算之前首先需对所有参加计算的样品的上述参数值进行数据预处理, 一般采用的是各参数最大值归一化法, 即以各参数中最大者为 100%, 对诸样品该参数值进行归一化计算, 将全部参算数据均变为 0-1 之间的数, 然后计算各样品间的相关系数。由于选用的参数较多, 故以相关系数大于 80% 认为具有较好的亲缘关系, 相关系数大于 90% 具有很好的亲缘关系, 相关系数大于 95% 时, 属极好的亲缘关系, 这就是多因子统计分析法。单因子分析法就是在多因子分析的基础上, 着重以单个参数为指标, 进一步研究样品之间的相关关系。这种方法较多因子方法精确, 但对比面较窄, 需要两者结合。而特殊因子分析法, 则将对比推向更为精细的程度, 主要是采取能代表本区特参数进行对比。

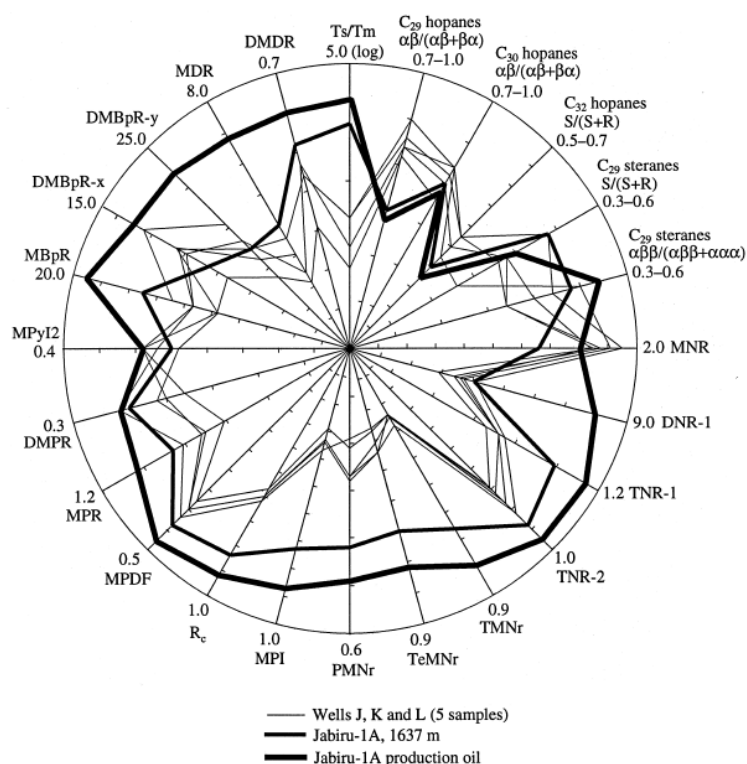


图 1.2 油源对比综合参数雷达图 (据 Geroge, 2001^[200])

Fig. 1.2 Radar diagram of the biomarker ratios

然而对高成熟探区面临着巨大的统计数据量, 人为主观影响因素, 包括善于发现细微差别却不能对其定量分析、分类等, 因此很难实现多因子分析, 这就需要采用更为科学、客观、有效的统计方法, Pirouette 软件正是满足了上述要求, 它主要包括三个模块, 即基本要素分析 (PCA) 和 K-最近步长 (KNN)、PCA 分类模块 (SIMCA*)。首先利用 PCA 模块找到一系列可以反映地化数据最大变化的轴, 进而建立坐标系, 将原始多维数据投到该系列坐标轴, 分离出可以更好反映数据相互关系的轴; 然后基于 KNN 和 SIMCA* 模块建立原油分类模型, 调整和改善模型, 进而预测来源的烃源岩的有机质类型、沉积环境、岩性和年代等, 此外该软件对于混源油亦有很好的预测效果 (图 1.3)。

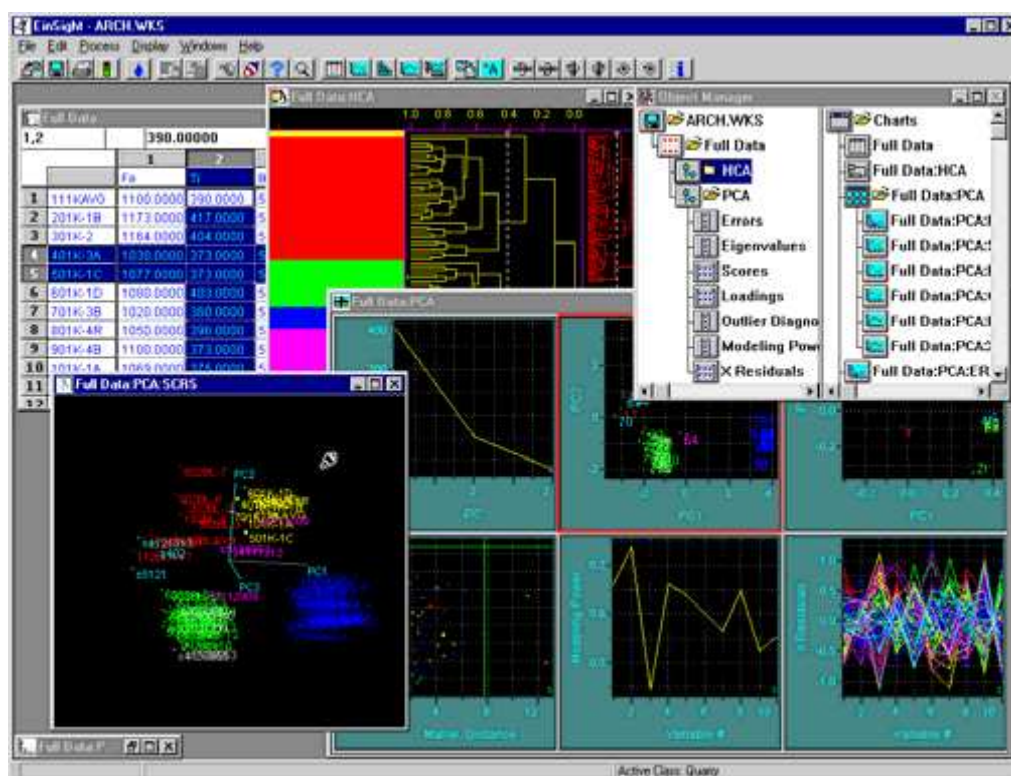


图 1.3 Pirouette 运行环境图

Fig. 1.3 Diagram of the Pirouette environment

此外在油源对比过程中,应考虑到原油与其烃源岩中残留的抽提物的组分的化合物指标存在一定差异,主要是色层效应^[180]。导致这种差异的影响因素很多,如水洗作用、气洗作用、氧化作用、生物降解作用等等都可使油气发生一定的次生变化;另外,吸附作用、层析效应等也具有明显影响。因此,在对比的过程中要结合地质资料,分析成藏过程,解释各个指标发生不同变化的原因,不应该过分强调指标的完全一致性。在任何一个成藏过程中,油气都会或多或少受以上各种作用的影响,油、源之间必然会有差异。

1.1.2 关键技术

(1) 气相色谱色质指纹分析技术

系统进行原油(或源岩抽提物)饱和烃气相色谱分析,从气相色谱图上固定选择一批配对的相关烃类(一般为原油 C_8^+ 馏分中的异构烷烃或环烷烃,一般不用正构烷烃和无环类异戊二烯烃),计算每对化合物的相对组成,采用极坐标方式,绘成气相色谱指纹分布的星状图,可用来区分原油族群,辨别油藏流体的连通性和确定混采油层中单层产能贡献。这项技术在油气勘探中有着广泛的应用,包括油田充注

史的模型和机理的研究、未测试带原油质量的评价。

(2) 流体包裹体显微分析技术

由于通过荧光显微镜观察和显微光谱检测法来分析储层颗粒中包裹体烃和吸附烃的性质受岩性、油气充注速率和沉积环境条件等因素的影响，沉积岩中油气包裹体的形成有很大的不确定性，给研究带来一定难度。近来澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)石油资源研究所建立的定量荧光分析技术 QGF、QGF-E 和 TSF，能快速探测储层颗粒中油包裹体和颗粒表面吸附烃的性质，从而反映储层中油气包裹体丰度及油气特征。其中 QGF 方法是通过测量石英颗粒中烃类物质被紫外激发光激发出的荧光的强度来探测古油层的技术^[176,181]；QGF-E 是 QGF 的拓展，测量吸附于储层石英和长石颗粒表面的 DCM 可溶烃抽提物的紫外激发荧光光谱强度；TSF 方法测量石英中抽提物的 3DEx-Em 荧光光谱，根据光谱特征分析包裹体中油的各种性质，如成熟度、API 特征、烃类特征及含量等^[182]。该技术相对经济且不破坏样品，所需样品量很少。考虑到烃类物质紫外激发的荧光量偏小，QGF、QGF-E 和 TSF 方法选择灵敏度较高的 Varian Cary Eclipse 型紫外分光光度计作为检测仪器。

颗粒荧光定量分析技术因其快速、简便、经济，可以连续采集多口井不同深度的样品进行系统的光谱检测，从而根据样品的整个剖面变化和横向展布规律来识别油水界面、判断现今油层和古油层并分析油气藏性质等。

(3) 催化加氢技术

沉积有机质中生物标志物主要以游离态、束缚态和化学态三种形式存在。束缚态生物标志物由于依赖于介质环境（如矿物组成），其应用受到限制。而通常文献中所报道的是指游离态或化学态生物标志物，游离态化合物可以通过常规有机溶剂提取而获得；而化学态主要指键合于干酪根、胶质、沥青质等大分子网络中的小分子，可以通过热裂解或化学降解方法释放，并应用于油/油和油/岩的对比，以及用以阐明大分子化合物的结构。

对于高演化阶段烃源岩，可以通过干酪根热裂解或化学降解方法断裂通过共价键与其结合的小分子，并应用于油/油、油/源对比，以弥补游离态生物标志物的馈乏。但国外通过大量常规实验研究表明，高演化阶段干酪根贫氢，在贫氢的体系中热裂解或化学降解反应难以高效、完全地进行。针对这一问题，借鉴煤蒸馏/裂解实验技术发展了高演化煤、干酪根、沥青质的催化加氢热解技术。

国内外学者对干酪根加氢催化热解裂解技术进行了深入的研究，通过催化加氢处理可以释放出高演化沉积有机质分子骨架中具有原生性的组分，在油/油对比、油/源对比

油藏有机质沉积环境以及油藏的次生改造等研究方面可以获得较好的应用^[183]。特别是针对高演化沉积有机质和一些后期严重遭受降解的油藏而言，在恢复原始有机地球化学信息方面具有重要的意义。

1.1.3 油源对比的发展趋势

为了适应勘探需求，油源对比无论在方法还是在技术方面都有了长足的发展，主要表现为：

从研究方法来看，由于包裹体成分分析方法（MCI）不能辨别不同期次充注的包裹体成分，也就是说如果样品为多期充注，那么整体压碎所获得的成分将很难代表特定的信息。因此迫切需要对同期充注的群体包裹体或单个包裹体进行分析，目前常采用的方法有拉曼光谱、红外光谱和荧光分析等。最近科学家们采用热爆裂或液氮冷冻的方法打开包裹体，但通常 $10\mu\text{m}/\text{cm}$ 的包裹体含有 0.5pl 或低于 $0.5 \times 10^{-9}\text{g}$ 的烃类^[184]，这很难达到 GC-MS 的检测精度，因此需要打开多个包裹体进行分析，最近 Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) 技术的引入可以有效解决上述问题，它的分析精度可以达到 $m/\Delta m \sim 5000-1000$ ^[185]，此外 Ultrafast Laser Ablation (ULF) 方法虽然精度达不到上述标准，但对于 $>50\mu\text{m}$ 的单个包裹体亦具有重要的利用价值^[186]。

从分析测试技术来看，除了常用的 GC、GC-MS，以及最近应用的具有高分离能力的 GC $\times$ GC 和高分辨力的 GC-MS $\times$ MS 外，还发展了三维 GC $\times$ GC-MS-FID，以及上述提及的 ToF-SIMS 等技术，特别是后项技术避免了因样品不足和抽提分离而带来的误差，这为今后生物标志化合物的检测和获得可靠地化信息提供了支持和保障。

从生物标志化合物的发展来看，稳定化合物金刚烷被广泛应用于高演化成熟阶段，极性组分的卟啉类化合物被用以油气运移的研究， 13α 正烷基三环萜烷可有效区分燕山地区元古界原油，但它们的生源特征还不清楚；25-降藿烷作为降解成因化合物尚存争议；芳烃化合物目前主要是用于成熟度或沉积环境的预测，而生源尚未明确，因此有待进一步研究。

1.2 研究目的及意义

目前油源对比工作主要面临两大难题：一是对前寒武系生物标志化合物的解释问题，中新元古界的古油藏都经历了多期油气生成、运移、成藏过程，并接受了长期生物降解、地层色层效应和溶解等各种次生改造，使原始原油性质发生变化，其中的大部分生物标志化合物已遭破坏，用其解决油源、成藏史等油气勘探开发中关键问题时存在局限性。因此，如何提取有效生物标志物信息并作出合理解释成为油源对比面临的极为重要的科

学难题。二是对高成熟勘探区，特别是在复杂构造背景下，地质资料和地球化学数据相当丰富，如何提取可靠信息进行系统、客观的原油类型划分和烃源岩评价成为精细油源对比的一大难题。

针对上述问题，本论文选取燕山地区中新元古界和辽河西部凹陷两个典型实例进行研究，有望通过该研究，发展一套油源对比方法和技术，有效解决上述科学难题，不仅为油气勘探提供理论依据，为今后油源对比提供借鉴，而且丰富油气成藏理论、资源评价方法 also 具有重要意义。

1.3 主要研究内容及技术手段

油气源对比作为油气地质研究中一项经常使用的技术，用来搞清含油气盆地中油气与烃源岩之间的成因联系。一般认为，烃源岩中干酪根热降解生成的油气只有一部分运移到储层中成藏或在后期演化中逸散，其余部分仍残留在源岩中，故而烃源岩与源于该层系的油气间具有亲缘关系，在化学组成上必然存在一定程度地相似性。本文在系统综述油源研究现状的基础上，分别选取两个典型实例即燕山地区中新元古界油苗和辽河西部凹陷古近系原油进行不同尺度下的原油对比，具体研究内容和技术手段如下：

1. 前寒武系有机地化信息的挖掘及油源对比

对燕山地区中新元古界油源研究，面临的难题为高热演化程度有机质地球化学信息提取，本次主要采用流体包裹体成分分析方法和干酪根催化加氢模拟实验，结合改良的程序抽提和小柱分离以及一些常规地球化学分析测试方法，提取更多可靠的地球化学信息，分析解释地化参数，进行油源对比，并在地质背景下重建油气成藏史。所采用的两大关键技术具体如下：

(1) 流体包裹体成分分析与程序抽提相结合的方法

通过包裹体成分的离线和在线分析（MCI），提取稳定的含油包裹体中生物标志化合物，研究其来源特征和成熟度，并结合程序抽提的方法，浅析原油在漫长地质时期的演化过程。

(2) 催化加氢热解技术提取可溶有机质中生物标志化合物

针对高演化烃源岩中游离态生物标志化合物在源岩中往往含量太低、大多受热成熟作用强烈改造及高演化干酪根贫氢的特点，采用新近发展起来的催化加氢热解技术（Catalytic Hydropyrolysis Technology, HyPy），提取高演化沉积有机质中共价键结合的生物标志物，挖掘其中蕴藏的分子地球化学信息，建立有效的生物标志物指标，进而进行有效油源对比。

2. 高成熟勘探区的油气源精细对比研究

对辽河西部凹陷下第三系原油的油源研究,主要在对烃源岩和油气地球化学特征研究的基础上,运用分子地球化学和有机岩石学紧密结合的方法,对现有各类原油进行精细的油源追踪,识别其源岩在三级层序中的具体位置。

(1) 烃源岩显微组分组成及有机质类型

在综合研究基础上,在各生烃洼陷采集沙四、沙三段烃源岩样品 168 块,进行岩石热解、干酪根元素、干酪根镜质体反射率(R_o)和干酪根显微组分等项分析,确定在不同区域不同层位烃源岩的显微组分组成及比例,划分有机质类型。根据干酪根镜质体反射率的变化,研究烃源岩有机质热演化的特征,确立不同层序不同区域有机质热演化阶段,指出有机质未熟-低熟演化阶段及成熟演化阶段的界限。然后结合干酪根元素分析及岩石热解参数确定研究区的各套烃源岩有机质类型及不同类型有机质的生烃潜力。

(2) 烃源岩可溶有机质化学组成与分布特征

通过烃源岩显微组分组成及有机质类型研究,在所采岩样中选择具有代表性的样品抽提可溶性有机质,测定各样品中可溶性有机质和非可溶性有机质的含量,分析族组份的组成及其分布。利用 GC、GC-MS 对饱和烃馏份进行化学组成分析研究。利用上述所得资料及生物标志化合物,研究烃源岩地球化学特征,评价它们的质量。

(3) 原油地球化学特征

选择典型油藏,分油组采集油样共 131 个,进行色谱及色谱质谱等实验,并选取部分样品进行碳同位素的分析,结合研究区的地化数据库,研究原油样品的宏观物性和微观地球化学组成等特征。

(4) 原油族群划分及精细油源对比

分析原油的族组成特征,确定不同井、不同油层原油的饱和烃、芳烃、非烃及沥青质含量,计算饱/芳比值,以及其它的各种生物标志化合物参数,确定适用于研究区的原油族组分划分方案,并结合原油物性特征及基本地球化学特征,应用 Pirouette 4.0 软件对原油进行成因类型的划分。在上述研究的基础上,选择具有代表性的地化指标,分析三级层序下烃源岩与各类原油的对应关系,从而进行精细油源对比。

1.4 研究流程

本文的研究流程大致是首先收集和整理区域地质地化资料,在此基础上进行采样和一系列分析测试,然后结合地质背景分析解释数据得出结论,具体流程如图 1.4 和图 1.5 所示。

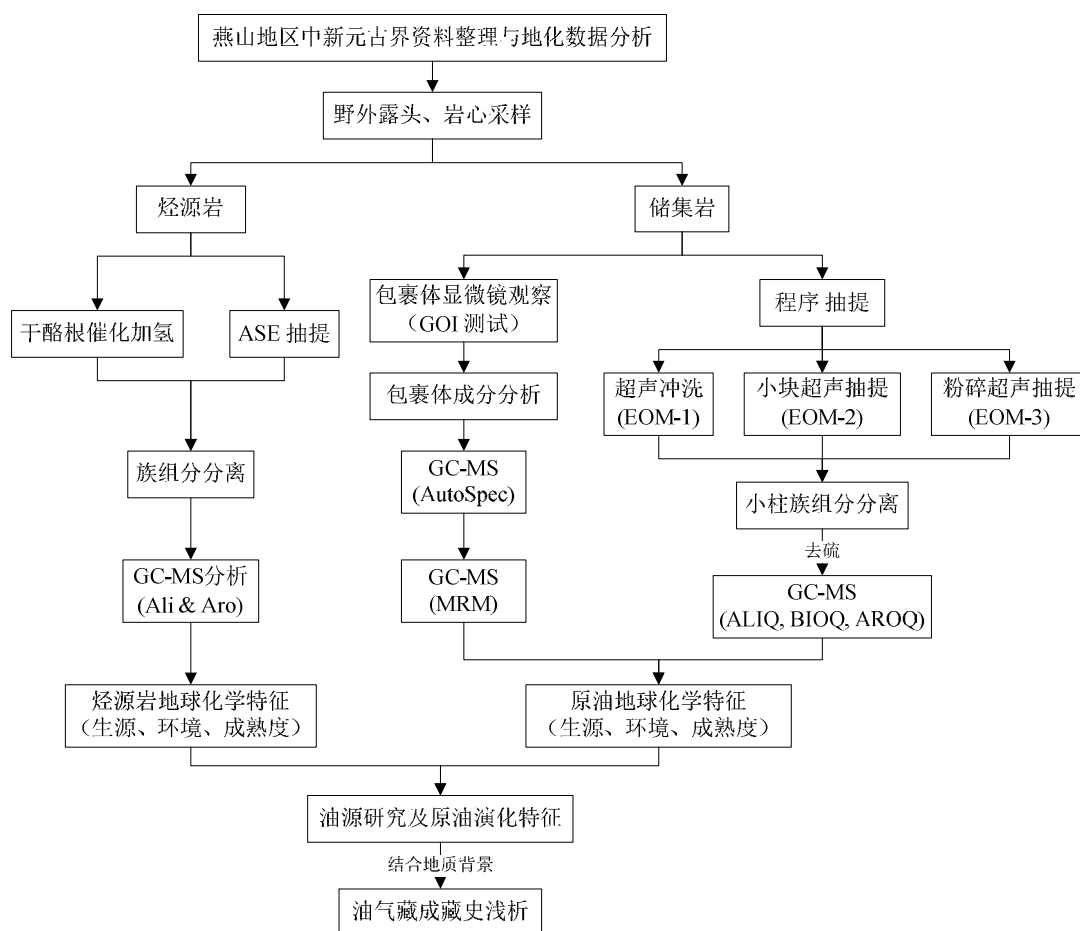


图 1.4 论文研究流程图之一

Fig. 1.4 Analytical flow diagram of the thesis_part one

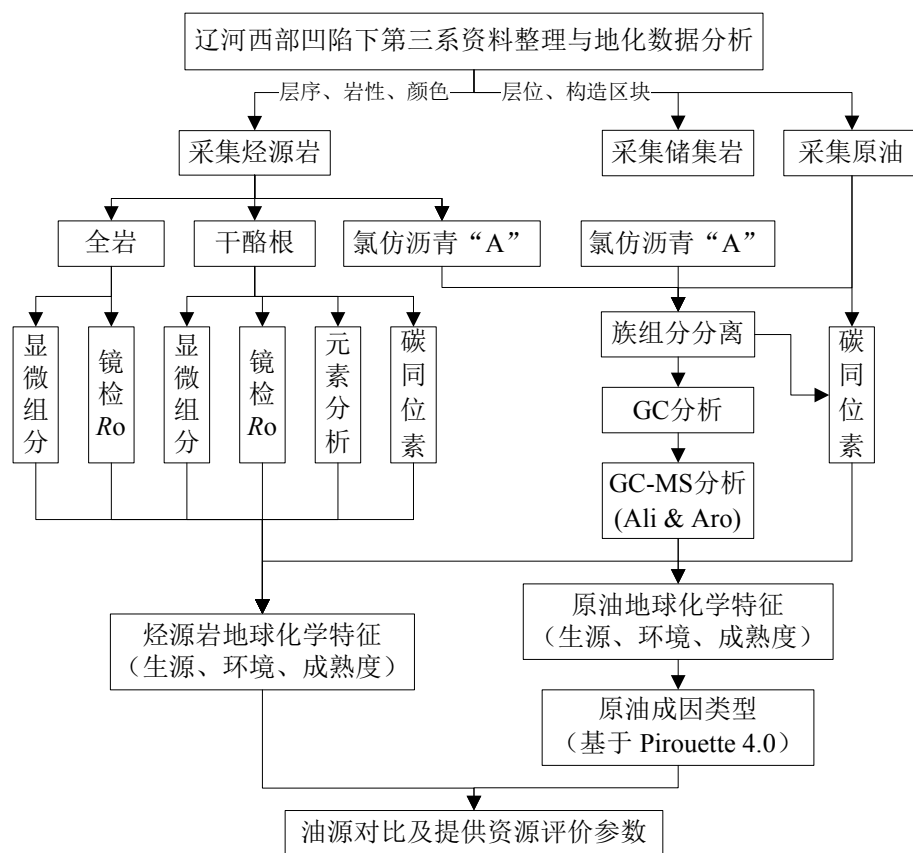


图 1.5 论文研究流程图之二

Fig. 1.5 Analytical flow diagram of the thesis_part two

1.5 论文完成的工作量

在实验工作方面，除了进行一系列常规地球化学的分析测试外，还发展应用了包裹体成分分析、干酪根催化加氢、程序抽提及小柱分离等一系列新的测试技术，具体如表 1.2 所示。

在分析解释本人实验数据的基础上，对辽河西部凹陷高成熟探区还参考挑选前人地化研究数据，进行综合分析，以达到分析精度的要求。

此外在论文写作中参阅大量学术期刊文献、书籍以及研究区科研报告、资料。内容涵盖原油和烃源岩地化特征、烃源岩评价、生物标志化合物的鉴定与解释、包裹体分析、含油气系统、油气成藏史和盆地模拟等。

表 1.2 论文分析测试工作量统计表

Tab. 1.2 Experimental workloads table

样品来源	测试项目	工作量	完成单位	备注
燕山课题	Rock-Eval 和 TOC 分析	179	辽河试验技术研究所	独立完成
燕山、辽河课题	样品有机岩石学分析（包裹体；全岩和干酪根显微组分、镜检）	316	长江大学	他人完成
燕山课题	储集岩（砂岩和灰岩）野外程序抽提	20	Macquarie University 地化实验室	独立完成
燕山课题	烃源岩（泥页岩和白云岩）碎样、ASE 抽提	4	Macquarie University 地化实验室	独立完成
辽河课题	储集岩（砂岩）和烃源岩（泥岩和油页岩）采样、碎样、常规抽提	228	中国石油大学油气资源与探测实验室	协助完成
燕山课题	包裹体成分离线和在线分析	2	澳大利亚 CSIRO	独立完成
燕山课题	干酪根催化加氢	3	中国石油大学油气资源与探测实验室	协助完成
燕山课题	原油和抽提物的去硫、小柱分离	36	Macquarie University 地化实验室	独立完成
辽河课题	原油和抽提物族组分分离	205	中国石油大学油气资源与探测实验室	协助完成
辽河课题	饱和烃气相色谱	204	中国石油大学油气资源与探测实验室	独立完成
辽河课题	饱和烃、芳烃的色谱-质谱	166	中国石油大学油气资源与探测实验室	协助完成
燕山课题	饱和烃、芳烃的色谱-质谱（AutoSpec, MRM）	79	澳大利亚 CSIRO	独立完成
燕山课题	饱和烃、芳烃的色谱-质谱(SCAN, SIM)	268	Macquarie University 地化实验室	独立完成
燕山、辽河课题	同位素分析（干酪根、原油和油砂抽提物）	58	中国石油勘探开发研究院实验所	他人完成

第 2 章 试验装置和测试分析方法的建立

2.1 储层有机包裹体中液态烃分析方法

经过十几年的实践和改进，澳大利亚（CSIRO）的石油化学家们成功的建立了流体包裹体成分的分析方法，并取得了很好的应用效果，吸引了海内外很多研究机构前来学习和分析样品。对于富含油包裹体的样品，MCI 分析可以附加 Compound Specific Isotope (CSI) 分析。包裹体的离线和在线实验方法的大致步骤如下：

- （1）岩心或岩屑样品分离成单个石英颗粒的准备工作。
- （2）压碎干净的石英颗粒以获得含油包裹体的抽提物。
- （3）采用离线方法运行抽提物于 Gas Chromatograph (5890 II)-Mass Spectrometer (VG Autospec) (GC-MS)。
- （4）采用在线方法运行含油包裹体样品于 Microscale Sealed Vessel (MSSV)-1 热脱附单元与 GC-MS 联用仪。

该方法经过十几年的发展，保证了在最小潜在污染（如钻孔泥浆添加剂等）的情况下，最大程度的提取包裹体中油气的信息。对于很小的含油包裹体（通常 $<10\mu\text{m}$ ）MCI 样品分析面临巨大的挑战。因此，MCI 工作需要一个特别干净的环境并要非常小心以避免交叉污染和其它任何来自外部的污染。下面提供的方法就是为了达到这个目的所设计的（图 2.1）。

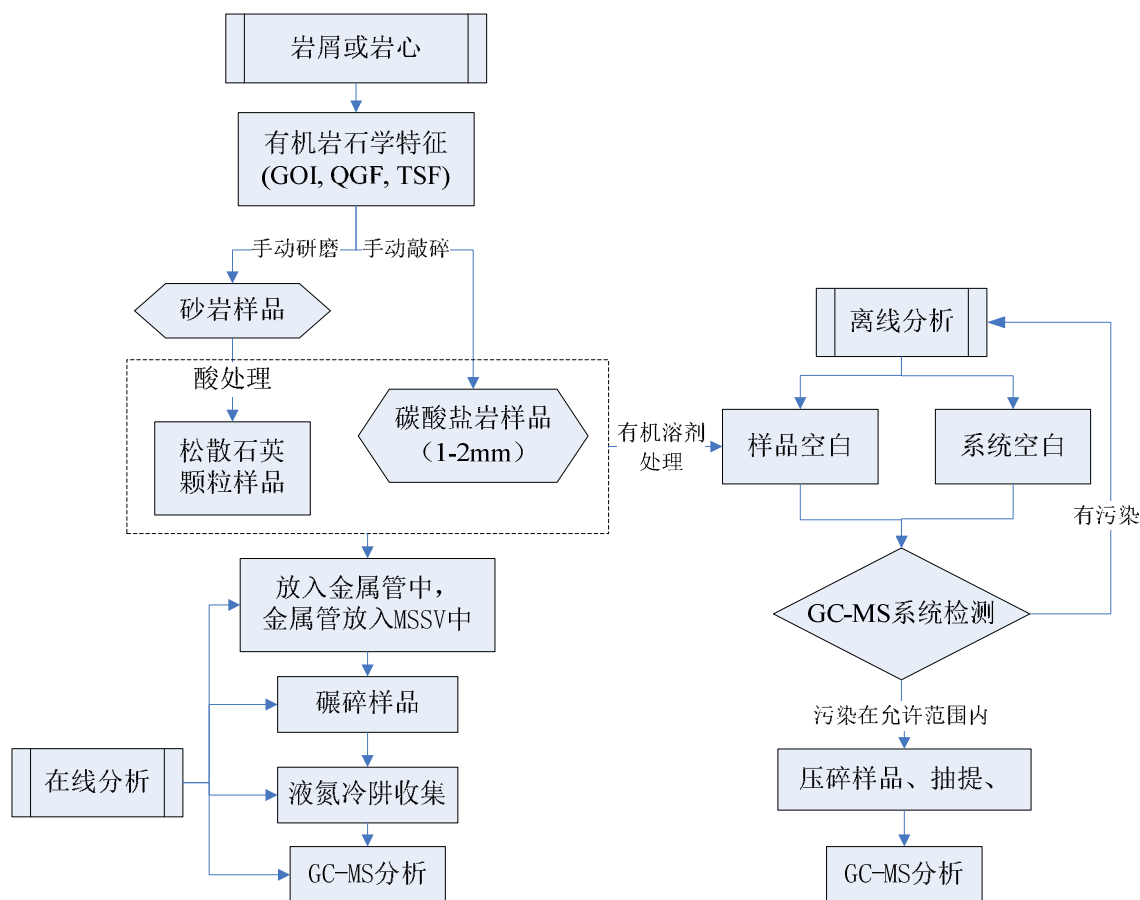


图 2.1 MCI 分析流程图

Fig. 2.1 Experimental flow of the MCI protocol

2.1.1 试验准备及装置

(1) 准备的试剂

①王水：浓盐酸与浓硝酸 3:1 的混合溶液

②铬酸：将 125g Na_2CrO_7 溶解在水中，再加入 2.5L 浓硫酸

③二氯甲烷和甲醇混合液：将 93ml 的二氯甲烷加入到 7ml 的甲醇中

④角鲨烯标样溶液（大约 $\leq 0.90\mu\text{g}/\text{ml}$ ）：用小瓶准确的称量约 900mg 99%的角鲨烯。用二氯甲烷稀释并转移到 100ml 的计量瓶中，然后用大量的二氯甲烷冲洗小瓶几次，洗液全部转移到计量瓶中并加二氯甲烷使该混合液达到 100ml。进行几次这样的稀释直至最后的角鲨烯浓度接近 $0.90\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

另外采用挪威北部标准原油 NSO-1 oil 协助化合物的鉴定。

注意：用于准备样品空白、系统空白和压碎/抽提含油包裹体的二氯甲烷需要 GC-MS 检测以保证其绝对干净。必要时进行两次蒸馏。同时也要检测标样是否有痕量的污染。

(2) 试验装置

烃流体的色谱-质谱分析采用 Finsons MD800 GC-MS 质谱仪，色谱柱为 J & W 的 DB-5 GC-MS 弹性石英毛细管柱，柱长 60m，内径 0.25mm，膜厚 0.25 μ m。升温程序：初温 70 $^{\circ}$ C，保持 5 分钟，然后以每分钟 4 $^{\circ}$ C 的速率升到 240 $^{\circ}$ C，再以每分钟 2 $^{\circ}$ C 的速率升到 325 $^{\circ}$ C。柱前压力：30psi。进样口温度：300 $^{\circ}$ C，无分流进样。载气：高纯氮气。质谱条件：EI70eV, 250 μ A，离子源温度：200 $^{\circ}$ C，倍增电压：350V。扫描方式：多离子检测。离线分析压碎装置和在线分析装置如图 2.2 和图 2.3 所示。

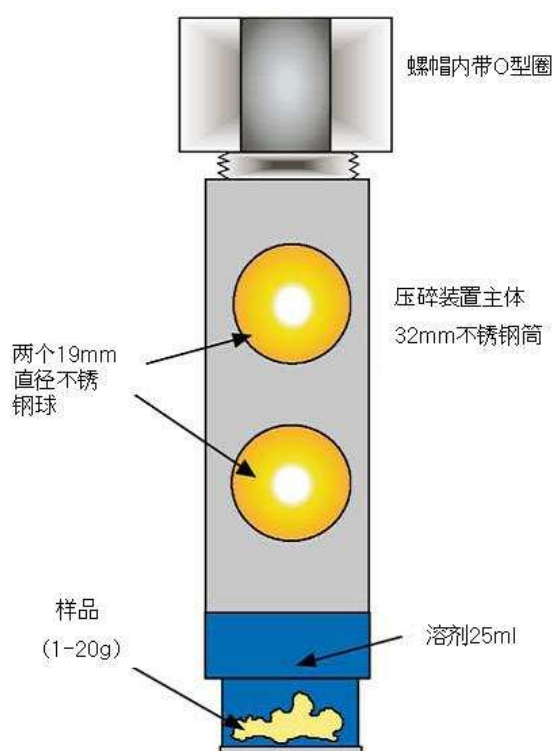


图 2.2 流体包裹体离线分析装置

Fig. 2.2 Diagram of the 55ml stainless steel crushing cylinder used for off-line crushing

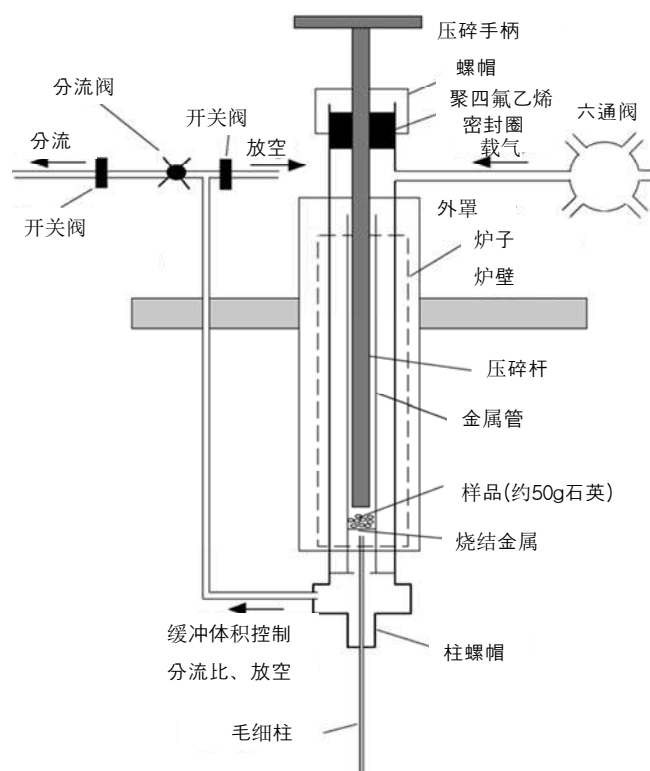


图 2.3 流体包裹体在线分析装置

Fig. 2.3 Diagram of the quantum MSSV-1 Thermal Analysis System used for the online crushing of quartz grains containing oil bearing fluid inclusions directly onto a GC-MS

2.1.2 样品的分析过程

(1) 样品的选择

样品的选择除了基于地质背景和研究目标外，另一个重要的依据就是流体包裹体有机岩石学特征，它是决定包裹体成分分析的关键因素。CSIRO 采用含油包裹体丰度值来进行判断，一般含油包裹体丰度值 $>5\%$ 的样品被认为是适于包裹体成分分析，而且通过含油包裹体丰度值还可以判断古流体柱的存在，只是该方法费用较大且得到的信息比较少。最近 CSIRO 石油资源部推出了 Quantitative Grain Fluorescence (QGF) 和 Total Scanning Fluorescence (TSF) 技术，QGF 和 TSF 方法是快速筛选适合包裹体成分分析样品的方法。这两种方法不仅可以用来判断样品中有机包裹体的丰度，还可以通过荧光光谱的参数推测包裹体中烃类的物理性质、成熟度^[176,178]。中国石油大学油气资源与探测重点实验室也引进了该项技术，并应用于课题研究工作。

(2) 样品的前处理

①称量大约 30g~50g 的样品，若采样量不足可适当减少。

②轻微手动研磨样品，注意不要太用力以免造成包裹体的流失。

③把研磨后的样品转移到烧杯(ca.100ml)中，用大量的二氯甲烷超声清洗样品 3 次并收集二氯甲烷洗液（或许可以用于今后的分析），加入标样（角鲨烯）便于定量分析该抽提物。洗后的样品在室温下晾干。

④将蒸馏水倒入装有样品的烧杯并用玻璃杯搅拌，反复冲洗直到冲掉所有的漂浮物和可见污染物。然后轻轻倒出蒸馏水，再用甲醇冲洗几次去掉样品中多余的水分。最后用二氯甲烷冲洗几次样品，将其用锡箔纸包好置于通风处风干。

⑤将双氧水加入样品以便分解胶结的颗粒并氧化有机质。在这一步骤中，首先将放有样品的烧杯放入较大烧杯中，加入浓缩的双氧水(32% AR grade)至完全没过样品。强烈的放热反应通常发生在倒入双氧水后的 1min~2min 内，期间部分样品将会溅到大烧杯中。重复双氧水处理直到样品不再与双氧水发生反应。在此过程中，每次都要轻轻倒出反应后的双氧水和细微颗粒。

⑥在停止与双氧水的反应后，依次使用蒸馏水、甲醇和二氯甲烷超声冲洗样品，随后将其置于通风处。

⑦用过量的铬酸处理样品 1h，期间确保铬酸不再吸收大气中的多余水分。为此将烧杯放在热的坩埚台上以保证持续散失水分。

⑧用水清洗样品以除掉铬酸。

⑨用王水（盐酸:硝酸=3:1）处理样品至少 1h，用蒸馏水将酸洗去。

⑩干燥样品，使用烘箱或用甲醇/二氯甲烷冲洗以加速干燥。

（3）样品清洗空白实验

经过初步清洗，通过重力分离、磁力浮选、以及重液分离器将石英颗粒从其它矿物中筛分出来。当然含油包裹体也可能包裹着其它矿物中（例如长石）。长石可根据重力分异从石英中分离出来，此外钾长石和钠长石也可以分离。在样品量允许的情况下，可分别分析在长石和石英颗粒中的含油包裹体，或者作为整体宿主矿物分析，这主要取决于地质要求。

①将上述酸洗后的样品加入 30ml 甲醇超声 10min。重复 3 次后倒掉洗液。

②加入 30ml 二氯甲烷：甲醇(93:7)混合溶液，超声 10min。重复 3 次后倒掉洗液。

③加入 30ml 二氯甲烷超声清洗 10min。重复三次后倒掉洗液。

④加入 30ml 二氯甲烷超声清洗 10min。重复三次后，若洗液无色或颜色很浅，收集洗液到 250ml 的圆底烧瓶中；否则继续进行以上步骤，直到基本无色。

⑤加入 1ml 角鲨烯作为标样，再利用旋转蒸发仪蒸发至 2ml。

⑥转移到~2ml 的小玻璃瓶中并利用氮气流吹至~500 μ L。

⑦固定巴斯德吸管，并加入 5cm 硅胶（硅胶柱）。

⑧通过柱子用二氯甲烷过滤洗液样品，然后将洗液样品浓缩至~150 μ L 并转移到 GC 小瓶的内插管内。

⑨通过 GC-MS 检查洗液样品的干净程度。正构烷烃的强度应低于标样峰高的 3%~4%。确保洗液样品中不存在相对较高丰度的化合物。

⑩若洗液样品未达到标准，则要重复有机溶液清洗的过程至污染程度达到可接受的范围内。有些样品非常难于清洗，特别是沥青砂样品。双筒显微镜下手动挑选组分颗粒和重复用铬酸清洗或许有所帮助。达到绝对干净是不可能实现的，该空白目的在于确保所有使用的仪器和试剂都在污染允许的范围内。

对于碳酸盐岩或方解石样品来说，则取 6g 干净的矿脉即可。前处理的步骤比较简单，具体包括：首先将碳酸盐岩或方解石碎成 1mm~2mm 的颗粒，然后采用有机溶剂进行清洗。注意碳酸盐岩或方解石样品的处理不能用强酸和强氧化性的溶剂，只能用有机溶剂超声抽提。

（4）离线分析系统空白实验

进行离线流体包裹体抽提之前，要先在相同条件下做系统空白。这种程序空白目的在于确定来自系统（压碎装置、烧杯、烧瓶以及旋转蒸发仪等）或以前样品残留烃类分布情况。该空白的准备过程完全与下面样品的准备程序相同，只是没有真正加入样品。最后将空白样品进行 GC-MS 分析，确定整个操作过程所用到的容器足够干净后，才可以进行样品压碎和包裹体烃类的收集和分析。

系统空白的干净程度的确定主要是对空白样品的关键化合物进行积分，对比其绝对含量与空白数据库，该库是 CSIRO 研究人员多年积累下来的用作流体包裹体分析的标准空白数据库。

（5）有机包裹体离线实验

①称量 10g~15g 处理好的干净样品并转移到压碎装置中(图 2.2)。(注意留出~200mg 用于 MSSV 在线分析。

②将两个不锈钢球放入压碎装置，并加入 25ml 二氯甲烷。

③拧紧压碎装置，将其固定在由活塞泵改装的垂直振荡器上做垂直震荡 10min，停止 10min，为了让压碎装置和样品冷却下来，然后再震荡 10min。

④将压碎装置中的溶液和样品粉末一并转移到干净的烧杯中，进行超声 5min，然后转移上层混合液到 250ml 的圆底烧瓶中。

⑤用 25ml 二氯甲烷冲洗压碎装置，然后将洗液及冲下的样品粉末一并转移的先前的烧杯中，在超声 5min 后转移到圆底烧瓶中。再重复该过程 2 次，即合并溶液达到 100ml。

⑥加入 1ml 角鲨烯标样到圆底烧瓶中，经旋转蒸发浓缩至 1.5ml。

⑦转移到 4ml 的小玻璃瓶中，并用氮气吹至约 500 μ L。

⑧固定巴斯德吸管，并加入 5cm 硅胶（硅胶柱），再用二氯甲烷冲洗 3 次。

⑨通过柱子用二氯甲烷过滤样品抽提物，并收集到 4ml 的玻璃瓶中。然后将样品浓缩至~150 μ L 并转移到 GC 小瓶的内插管内。

⑩采用离线方法设置进行 GC-MS 分析。

（6）样品评估

通过对比相关系统空白和最终的样品清洗空白来评价含油包裹体数据的可靠性，对每个样品都要逐一鉴定质谱，并与系统空白在同一尺度下进行对比。如果样品清洗空白的贡献不容忽视，则在分析时应考虑到该空白的量的问题。

利用电子表格提供的巴西石油来校正样品峰高响应值。如果 Autospec 显示不同化合物的响应有轻微的变化，则需在运行流体包裹体含油成分和空白样品时也要运行 North Sea Oil (NSO-1) 标准油样，以便化合物的鉴定。

（7）有机包裹体在线压碎实验

在进行在线破碎前，首先要使 MSSV 加热元件达到它的操作温度。在 CSIRO 定热抽提温度为 300 $^{\circ}$ C。然而我们观察到热抽提有时含有热解形成的烷烃。如果这样的话，热抽提的温度就不能太高，但不能低于 275 $^{\circ}$ C。当运行 GC 升温程序时要保证金属管必须在 GC 加热炉中以免烃类污染。用镊子拿金属管且要十分小心以免金属管和样品的交叉污染。最好不时的运行金属管的程序空白以检查可能存在的污染。可以按下面的步骤进行检测只是不进任何样品。

①称量 50mg~60mg 的干净样品并将其置于底部用烧结金属封堵的金属管中（图 2.3）。

②打开 MSSV-2 系统的净化器阀门，再移去先前的金属管，用氮气净化 2~3 次以除去来自 MSSV 系统的任何污染。

③将含有标样的金属管放入 MSSV 中并关闭。然后关闭净化器阀门。

④待到 Autospec 空气流达到正常，运行程序并在阱中加入液氮制冷至-20 $^{\circ}$ C。

⑤然后点击开始碾碎样品 15s。

⑥在 5min 的时候（取决于 GC 的分析条件）用液氮冷阱冷却 10min，然后关闭冷阱。

该方法在分析过程中需注意以下几个方面：

①包裹体内有机质的含量一般都很低，因此进行每类分析时要严格做好空白试验的对比分析，以保障实验精度。对于极性化合物，由于其在岩石上的吸附能力较强，有可能对后续的分析中产生很大影响，因此必要时可以重复一次或者多次样品清洗程序。而对于碳酸盐岩，上述针对碎样岩的清洗过程有所不同，主要是有机溶剂清洗前无需酸处理，必要时可采用真空索氏抽提来代替，也能够取得理想效果。

②进行色质时需要运行平行标样和定量分析。通常采用挪威北部 NSO-1 油样作为标准平行样品，以便后面的化合物鉴定。考虑到包裹体含量一般较低，建议采用内标的方法，也就是在最后收集的样品中加入一定量角鲨烷作为内标物，这样就可以对其中的有机物进行定量分析。角鲨烷加量要适中，不能影响其它化合物的分析，也就是说内标物的进液量不能太大也不能太小，理想用量是可使其它峰都能够最大程度的出现，这里推荐使用量是 $5\mu\text{g}\sim 9\mu\text{g}$ 。

2.2 催化加氢分析方法

通常油源对比是从饱和烃和芳烃中提取生物标志化合物来进行研究，然而对于前寒武系有机质来说，它们具有演化程度高、有机质丰度低、分子有机地球化学信息少等特点，很难从中提取可靠信息进行油源对比。理论上讲，沉积有机质中生物标志化合物主要以两种形式存在：游离态和化学键合态。前者利用有机溶剂（如二氯甲烷）通过索式抽提、超声波抽提、超临界萃取等方法提取，也就是通常所说的烃源岩抽提物；而后者主要指键合于干酪根、胶质、沥青质等大分子网络中的小分子，热演化过程中对热蚀变的影响显示出滞后效应，可以通过热裂解或化学降解方法释放。因此对于高演化沉积有机质，似乎可以通过干酪根热裂解或化学降解方法断裂共价键结合小分子并应用于油/源对比，以弥补游离态生物标志化合物的缺乏。针对这一问题，本文试图利用新发展起来的催化加氢热解技术（HyPy），提取干酪根分子网络中共价键结合生物标志物。为验证这一方法的有效性和所释放生物标志化合物的代表性，本实验对高演化阶段干酪根中共价键结合分子与相应烃源岩抽提物（游离态分子）进行对比研究、考察实验条件对所释放生物标志化合物的影响等，并应用于烃源岩沉积环境判识、有机质生源确定和油/源对比等研究。下面就其实验流程以简要介绍（图 2.4）：

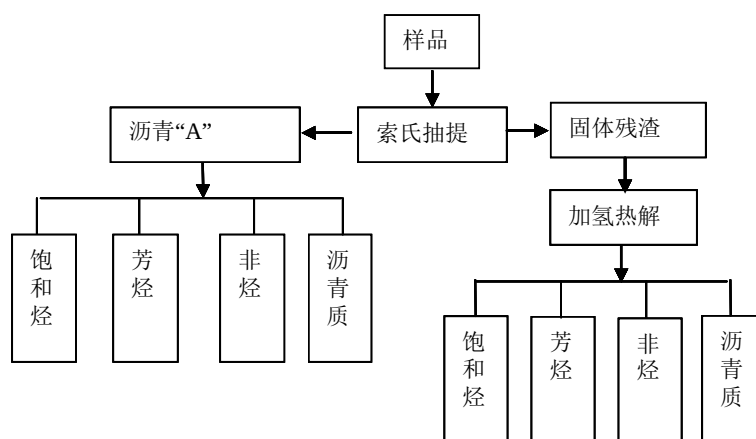


图 2.4 催化加氢热解实验流程图

Fig. 2.4 Procedure flow of the HyPy sample

(1) 样品和有机溶剂抽提

将实验分析样品粉碎至粒径小于 $200\mu\text{m}$ ，用二氯甲烷：甲醇(93:7)混合溶液进行抽提，收集洗液得到烃源岩抽提物，将其浓缩并进行族组分分离，再用 GC-MS 分析法测定生物标志化合物。在抽提后的固体残余物中顺序加入 HCl 和 HF，然后用蒸馏水洗至中性，再用 ZnCl_2 重液浮选，制得干酪根样品烘干备用。

将处理后的干酪根样品与砂粒按 1:2 的质量比例混合，然后填装入管式反应器中并注入液态催化剂前驱物 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_2$ ，该化合物在温度达到 250°C 以上时原位还原分解成活性硫化钼。本实验是在热解开放体系和程序升温下进行，前人已对其有详细阐述。在研究中，催化样品（50mg~300mg 有机抽提物）先在不锈钢微型反应釜（图 2.5）中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度由室温加热到 300°C ，保持 10min；然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 520°C ，保持 20min；保持 7MPa 的氢气压力。以流速为 $5\text{L}/\text{min}$ （常温常压下）的连续氢气流吹固定床反应器以使热解产生的挥发物的停留时间非常短。热解产物用液氮冷阱捕集，并用二氯甲烷溶解回收，将洗液转移到圆底烧瓶（120ml），浓缩并加入活性铜以去除单质硫，这就是干酪根催化加氢热解产物。



图 2.5 催化加氢热解反应装置

Fig. 2.5 The instrument for catalytic hydrothermal reaction (HyPy)

为了减少污染，在运行样品前做个空白，在高氢气压下，以 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温率将仪器加热至 520°C 。所有溶剂在使用前都需蒸馏并且采用 GC 检测盛放它们的容器以确保有机污染在可接受的范围。

(2) 色谱-质谱 (GC-MS) 分析

采用 Varian 3400 GC 联用 Finnigan MAT TSQ70MS 仪器进行化合物的检测与鉴定。色谱分析采用 DBO5MS 弹性石英毛细管柱 ($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)，初始柱温为 100°C 停留 1min；然后色谱炉温以 $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 250°C ，保持 2min；再以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 300°C ，保持 15min。质谱的电子轰击源(EI)，电离电压为 70eV ，离子源温度为 200°C ，接口温度为 260°C 。根据保留时间和质谱图的比较鉴定出峰。

第 3 章 燕山地区中新元古界油源研究

3.1 地质背景

燕山地区是我国中新元古界地层发育最全、保存最好的地区之一，成为中国地质学研究的摇篮。它位于华北陆块的北缘，北与兴蒙造山带相连，南为华北陆块内部和渤海湾（图 3.1），该区的中新元古界属裂陷槽沉积，自东向西划分为辽西拗陷、山海关隆起、冀北拗陷、冀东拗陷、京西拗陷、密怀隆起和宣龙拗陷“五拗两隆”的格局。其中，冀北拗陷以其广泛的油苗分布，被认为是最为有效的成藏区带，也是本论文的研究重点区域，面积约为 8795km²。

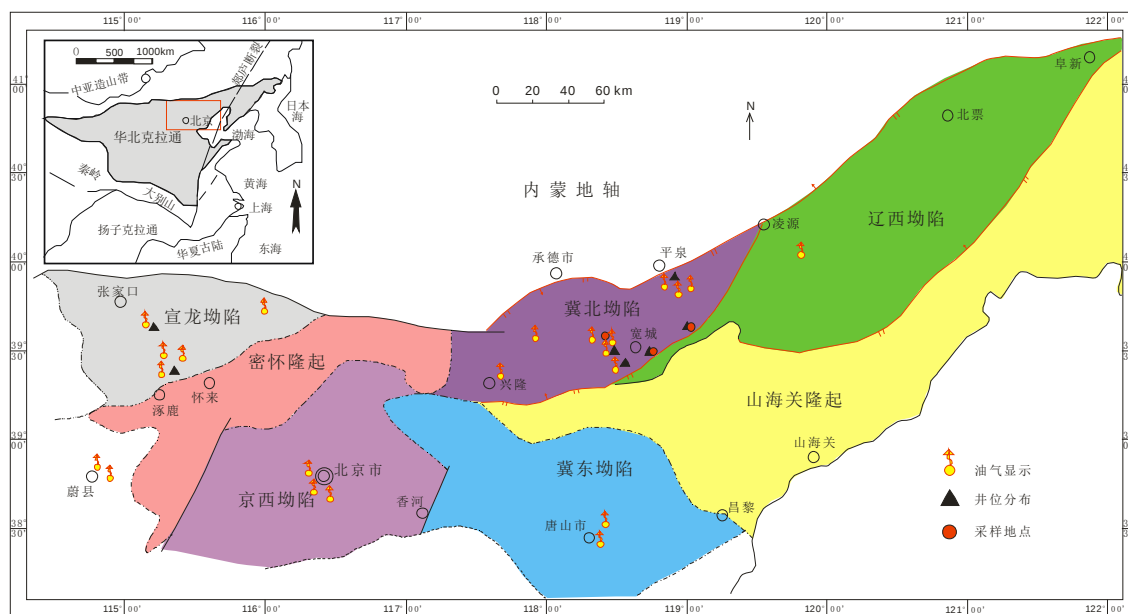


图 3.1 研究区概况综合图(据 Wang, 1991^[187])

Fig. 3.1 Sample location map and geographic distribution of Mesoproterozoic oil seeps

受 1964 年四川盆地新元古界震旦系碳酸盐岩地层中发现威远大气田的鼓舞，自上世纪七十年代在燕山地区冀北拗陷中元古界蓟县系雾迷山组碳酸盐岩缝洞中发现液态油苗以来，先后有华北油田石油勘探开发研究院、华东石油学院、大庆石油学院、江汉石油学院和华北地质矿产研究所等单位在该区多次开展过石油地质调查、勘查和详查等程度不同的研究工作，并分别在 1978 年 6 月、1978 年 8 月和 1989 年秋季施工了双 1 井、化浅 1 井和化 1 井，见油显示但未获工业油流。探井失利曾一度造成冀北拗陷的石

油勘探长期处于停滞状态，然而难以忽视的大量油苗的发现，说明在地质历史时期内曾经发生过油气聚集。纵观已有研究，多集中在野外地质调查和构造填图上，实质性的勘探工作并未大规模展开，尚未真正阐明油气成藏机理及成藏模式，它们直接影响到对该地区油气藏的正确评价和勘探。因此，在前人工作的基础上，选择冀北坳陷作为重点突破区，充分运用当前国内外发展的油源对比理论和实验技术，更加深入地开展燕山地区中元古界油源对比的研究，已是燕山地区中、新元古界油气藏发展的必然趋势。

3.1.1 中新元古界地层及区域构造演化特征

燕山地区中新元古代总体为陆表海环境，沉积了巨厚的中新元古界海相碳酸盐岩夹碎屑岩地层，厚度达 6000m~14000m。按厚度百分比计算，碳酸盐岩为 73.5%；其次是碎屑岩，占 17.6%；粘土质岩石占 7.6%；火山岩及火山碎屑岩为 1.3%，构成多个沉积旋回，据此将中新元古界自上而下分为三个系十二个层组（图 3.2）。

长城系自下而上包括以石英砂岩为主的常州沟组；以粉砂岩为主的串岭沟组；以含铁白云岩、粉砂质泥晶白云岩为主，其次为砂岩及少量粉砂质页岩的团山子组；以白色石英砂岩为主夹白云岩，并含火山岩的大红峪组及以白云岩为主的高于庄组。

蓟县系自下而上包括以红色泥云岩为主的杨庄组；以巨厚的灰-深灰色白云岩为主的雾迷山组；以黑色页岩为主的洪水庄组及以灰-深灰色云岩、灰岩为主，夹薄层黑色页岩的铁岭组。

青白口系自下而上包括以灰黑-深灰色页岩夹多层辉长辉绿岩为主的下马岭组；以海绿石石英砂岩为主、上部夹页岩的骆驼岭组（骆驼岭组原称长龙山组）及灰色-鸭蛋青色灰岩为主的景儿峪组。

燕山地区的中新元古界沉积序列构成了一个由海进-海退的完整旋回，沉积中心在冀北蓟县一带，向南、向西逐渐减薄至消失。燕山裂陷槽消亡之后，华北地台在新元古代青白口纪之后抬升受长期风化剥蚀，地势趋于平坦。早寒武世起全区相继遭受海侵，寒武系超覆于中新元古界不同层位之上。寒武系下部地层称府君山组，为一套以陆表海碳酸盐岩为主的沉积，在全区广泛分布，岩性变化较为稳定。

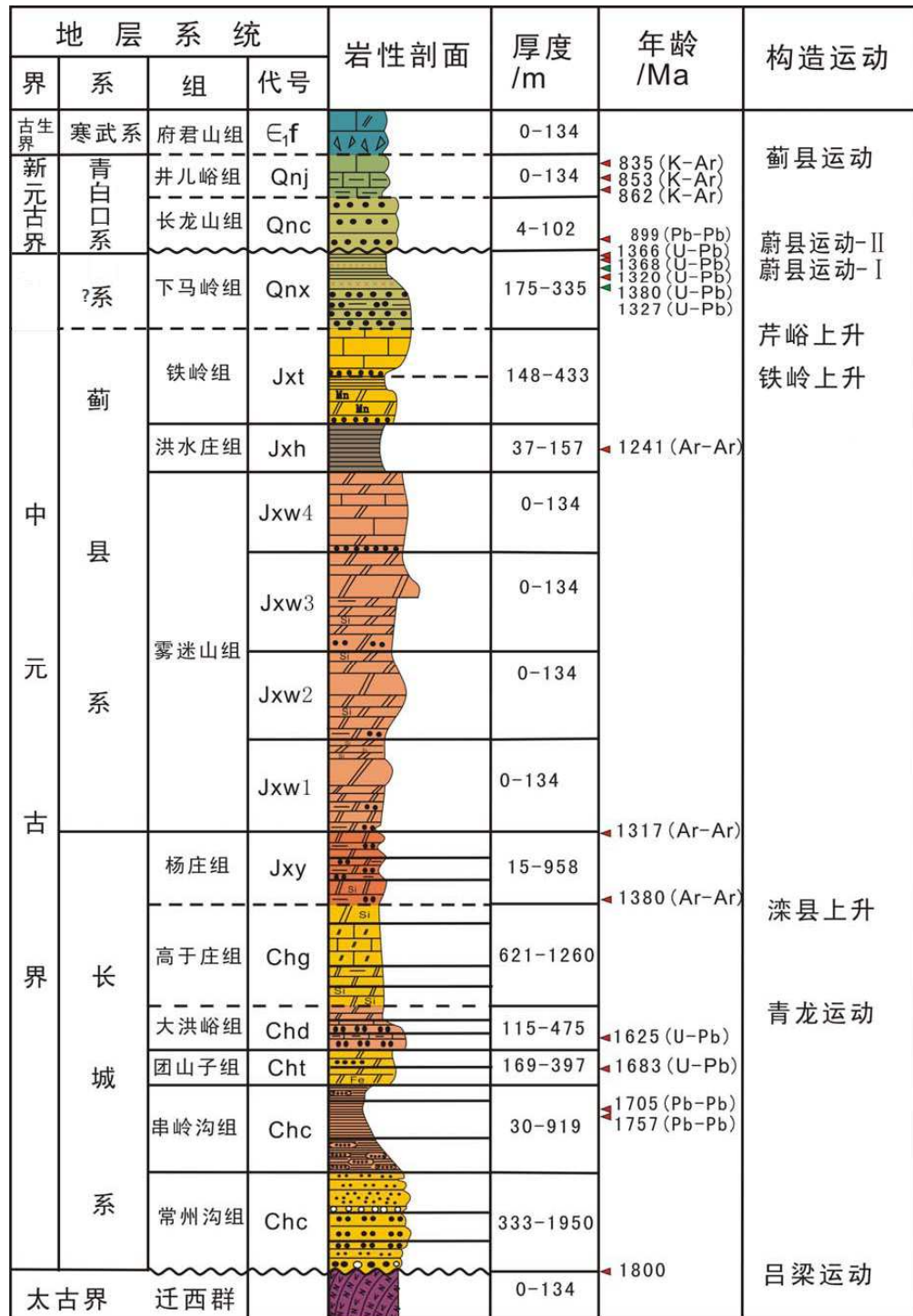
图 3.2 燕山地区蓟县中新元古界地层剖面柱状图 (底图朱士兴等, 2007^[188]; 修改)

Fig. 3.2 Stratigraphy of the Neo-Mesoproterozoic in the Yanshan Region

根据全国地层委员会提供的年代地层柱，长城系年龄值为 1800Ma~1600Ma，蓟县系年龄值为 1600Ma~1000Ma，青白口系年龄值为 1000Ma~850Ma，该地层年代划分所依据的主要是 U-Pb 法的同位素年代学研究结果，与目前国际上相关的古大陆增生、板块拼贴研究以及中新元古界年代地层划分结果的对接有较多的疑点^[189]。值得指出的是，近年华北北部的中新元古界地层年代学研究有了长足进步，依据新的年龄数据和构造环境背景分析，乔秀夫等建议^[190]，长城系年龄划分应为 1800 Ma~1600 Ma，对应于国际地层；蓟县系年龄值为 1600Ma~1400Ma；新建西山系，年龄值为 1400Ma~1200Ma，含下马岭组；1200Ma~1000Ma 是一个待命名的系；新的青白口系年龄值为 1000Ma~800Ma，仅包括骆驼岭组及景儿峪组，基本与 2005 年国际地层划分方案一致，因此在新的年代地层柱中，以国际命名来划分地层层系（图 3.3）。



图 3.3 燕山地区中新元古界生物地层及样品分布柱状图（底图朱士兴等, 2007^[188]；修改）

Fig. 3.3 Sample location map and palaeontology distribution of Mesoproterozoic sequence

1800Ma 前的吕梁运动，可以看作全球第一个超大陆 Columbia 形成的时期。之后燕山地区最古老的沉积地层长城系（固结系）开始沉积，很可能位于 Baltica 板块。芹峪运动为 Columbia 超大陆的裂解时期，在燕山地区形成了铁岭组灰岩顶部巨厚的、醒目的红土型风化壳与铁矿层。蓟县运动为长龙山组与下马岭组之间的间断，它是中新元古代中时间最长的地层缺失，达 300Ma 以上，对应全球第二个超大陆（Rodinia 超大陆）

缺失华北板块。在 Rodinia 超大陆解体初期，蔚县运动使燕山地区接受青白口系（加宽系）的沉积。

燕山地区的构造演化具有明显的阶段性：1）中-晚元古代时，沉积明显受燕山裂陷槽演化的控制。在早元古代末期，华北地区最早固结形成了华北原地台。中元古代早期，在华北原地台内出现大规模近东西向的断裂，即燕山裂陷槽。之后盆地经历了向被动陆缘海再到克拉通盆地的转化。总体而言，该时期没有明显的褶皱作用，但升降活动相当频繁，尤以芹峪运动和蔚县运动对油气圈闭的影响较大。芹峪上升使宽城、平泉和凌源等地区成为可捕获油气的构造高点，其差异升降形成的大裂缝亦为油气运移提供通道。而蔚县运动形成了宽阔平缓的褶皱，隆起区遭受风化剥蚀，造成下马岭组宽缓古隆起受到一定的破坏。2）古生代时，中晚元古代形成的构造格局受到改造，逐渐向一个统一的大型拗陷转变，以克拉通稳定的上升和下降交替为特征，沉积了一套岩性、厚度在横向上稳定的海相和海陆交互的地层。3）中-新生代是燕山褶皱带的形成演化阶段。三叠纪末开始的印支运动改变了中-晚元古代以来的升降运动为主的状况，形成了中新元古界褶皱构造的基本格架。但这次褶皱的幅度不大，地形高差较小，仍以拗陷式沉积为特征。党坝向斜内的化皮背斜和双洞背斜就是在这个时期形成的，露头上的油苗证实其曾是有效圈闭。其后的燕山运动改造作用较强，以断裂、褶皱活动和强烈的岩浆活动为主。其作用效果一方面保持了印支期中新元古界褶皱构造的基本格局，另一方面表现在局部构造线方向的改变、一些大的褶皱多被小的褶皱所取代、以及出现一些新生褶曲。后期的喜马拉雅运动对本区中新元古界的褶皱构造的改造作用较弱。新生界构造层在燕山地区仅有零星分布。

燕山地区中-新元古代总体为陆表海环境，其沉积构造早期以火山喷发为特征，中期为碎屑岩沉积，晚期则以局限海相碳酸盐岩与泥质岩交替发育为特征。长城群为海进初期；蓟县群为海进高潮期，以碳酸盐岩沉积为主。其中雾迷山组沉积时期为滨海、浅海环境，是海侵高潮，形成了巨厚的以白云岩为主的碳酸盐岩沉积。洪水庄组沉积时期海域收缩，广阔的浅海变成了一个狭小闭塞，水底滞留还原的非正常浅海湾环境，沉积了黑色-黑灰绿色页岩及粉砂质页岩。铁岭组沉积时期海侵范围比洪水庄组时期略有扩大，岩石类型以浅灰、灰、深灰色白云岩为主。下马岭组沉积时期与延展纪相当。芹峪运动之后，燕山地区再次下沉，海侵影响不断加强，海底具强还原条件，沉积物在下马岭中后期以黑色、深灰色粉砂质页岩为主。之后燕山地区经历了 3 亿年的沉积间断和剥蚀，在 1325Ma 前时，发生较强烈的岩浆侵入活动，导致下马岭组沉积中普遍夹有略呈穿层产状的多层辉长辉绿岩岩床，其厚度为 87.7m~312.3m，围岩蚀变带宽度 0m~30m

不等,与岩床厚度有关,岩床厚度大则蚀变带宽度大。青白口群沉积时期为海退旋回期,沉积地层向南尖灭。

燕山地区的岩浆活动强烈,具多期活动特点,分布多具方向性,受区域断裂控制。中元古代火山活动主要在大红峪组沉积期和下马岭组沉积末期。对中新元古界油气成藏有明显影响的是下马岭组末期的辉长辉绿岩岩床侵位,该岩浆活动被认为是具有岛-弧体系火山活动的性质,对围岩均有不同程度的角岩化、硅化、退色化等蚀变现象。在冀北坳陷,多处可见辉长辉绿岩岩床覆于下马岭组底部含沥青砂岩上,甚至于沥青砂直接接触。

3.1.2 中新元古界石油地质研究现状

(1) 国外前寒武系石油地质研究

①前寒武系含油性与石油地质勘探前景^[191]

在国外至少在下述 6 个地区已发现有中新元古界-寒武系海相油气田(藏):

a. 西伯利亚地台中元古界里菲系-新元古界文德系已发现 20 个油气田(43 个油气藏)。里菲系原生油藏自 1973 年起开始生产商业石油,已知的油气田(藏)即有库云巴(Kuyumba)油田、博图奥宾(Botuobin)气田、科维克塔(Kovykta)凝析油藏、尤鲁布钦-托霍姆油气田等;其中巨大的科维克塔凝析油藏的帕尔费诺夫(Parfenov)砂岩产层的凝析油气储量估计可达 $2.5 \times 10^{12} \text{m}^3 \sim 3 \times 10^{12} \text{m}^3$,尤鲁布钦-托霍姆背斜油气田的产层为溶孔石灰岩与裂缝白云岩,石油储量达数亿吨级,单井产油达 400t/d,产气 $31 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$;西伯利亚地台涅帕-博图奥比娅(Nepa-Botuobiya)台背斜新元古界文德系碳酸盐岩油区面积达 21600km²,石油资源量为 $15 \times 10^8 \text{t}$ (Kuznetsov, 1997; Drobort 等, 2004);马尔科夫文德系-下寒武统砂岩凝析油岩性气藏的油储量为 $355 \times 10^8 \text{t}$,气储量 $176 \times 10^8 \text{m}^3$,单井产油 291t/d,气 $15 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$;

b. 南安曼前寒武系发现 9 个碳酸盐岩油藏,原油储量约 $3.5 \times 10^8 \text{m}^3$,其中 6 个为弹性驱动油藏,3 个为水动力驱动油藏,产高气油比原油,含 15% CO₂ 和 5% H₂S;

c. 俄罗斯地台伏尔加-乌拉尔盆地卡玛-别尔凹陷西文 1、2 井、索科洛夫 52 井,均从文德系上统砂岩中获得油流,日产油 2.5t~10t;

d. 苏伊士海湾裂谷盆地有 8 个前寒武系基岩油田生产石油;

e. 西非阿尔及利亚西南撒哈拉地区的埃格拉卜(Eglab)地块也发现有前寒武系石灰岩气藏;

f. 澳大利亚中部阿马迪厄斯 (Amadeus) 盆地元古界-寒武系阿鲁姆贝拉组 (Arumbera) 地层发现气田; 麦克阿瑟盆地距今 27 亿年的下元古界欧拉米那组 (Eulamina) 页岩地层, 仍处于较低的热演化状态, 至今仍有活油苗溢出。

这些事实均展示了前寒武系中新元古界古老地层的含油性与石油地质勘探前景。

在国内, 虽然我国四川盆地威远大气田的新元古界震旦系碳酸盐岩产天然气, 但历来对其气源层有不同认识, 且认为其并非震旦系碳酸盐岩原生气藏的观点为多数人接受。迄今为止, 对于燕山地区冀北拗陷中新元古界众多油苗、沥青以及宣龙拗陷青白口系沥青、油苗的原生性, 以及距今 850Ma~900Ma 的世界最古老油页岩的发现, 国内地质-地球化学研究者尚无疑议。虽然冀北拗陷地层沉积巨厚, 中新元古界厚达 8200m, 古生界与中生界地层累计最大厚度约 6000m, 但是中新元古界沉积有机质的热演化程度并不算高, 表现在各个时代的地层中, 液态油苗广泛分布, 其中 83.7% 集中产于中新元古界地层; 中新元古界地层中, 所含的微古植物 (藻类) 孢子化石颜色, 均呈褐黄、黄褐、棕红、黄、浅黄色; 党坝向斜带石炭-二叠系和侏罗系均产长焰煤、气煤, 定碳比一般均小于 60%, 镜质组反射率 R_o 值为 0.7%; 双 1 井井底深度 1792.5m, 关井 20 天后, 实测井温 34℃, 折算地温梯度约为 1.5℃/100m, 低于地壳平均地温梯度一倍, 以上事实反映冀北拗陷具有较低的古、今地温梯度, 尽管地层年代相对较为古老, 中新元古界地层的热演化程度并不算高, 总体上仍然处于“液态窗”的范围之内, 是一个以勘探液态石油为主的地区。已有的研究成果表明: 1) 燕山地区发育中新元古界烃源岩; 2) 烃源岩虽然古老, 且成熟度普遍较高, 但仍在部分地区有成熟度适中的烃源岩存在; 3) 冀北拗陷的油苗和油显示具有原生性, 因而具有寻找原生油气的远景; 4) 从液体油苗或沥青砂的产状和广泛分布可以肯定, 冀北拗陷曾发生过显著的石油生成过程, 凌源龙潭沟、宽城化皮背斜和平泉双洞背斜出露的含沥青砂岩和液体油苗分别为三个较大规模的、被破坏的古油藏的残余物。因此, 在燕山地区勘探与发现中新元古界油气藏, 将开拓一个全新的勘探层系。

中新元古界地层经历过漫长地质时间, 成岩后的多期次构造运动, 使其有机质热演化具有区域分布不均衡、促成热演化地质因素多的特点。重建其有机质热演化历史遇到的问题, 首先是如何建立有效的有机质热演化参数, 这也是几十年来国际油气地球化学界的难题之一; 其二是如何甄别主要构造抬升期和沉降期对有机质热演化的影响。在复杂构造地区, 构造抬升期的古地热异常对有机质热演化可能有重要的影响; 其三是如何甄别不同构造期有机质的热演化程度。有机质热演化具有不可逆性, 构造多次叠加的

结果往往造成后期热演化事件掩盖先前的热演化结果；其四还有如何选择和确定受多期构造活动影响有机质热演化史恢复的方法等问题。

②前寒武系生物标志化合物

Philippi 最早建议前寒武系生物化学分析可以成为早期生命演化的重要线索。随后他第一个在前寒武系岩石中检测出生物成因分子^[21]。在 1960s 陆续报道了关于氨基酸、脂肪酸、卟啉、正构烷烃和环状类异戊烷在前寒武系甚至 ca.3.5Ga 的岩石中被发现^[192]。然而在 1960s 末和 1970s 初，面临着从前寒武系变质岩抽提出的饱和烃的合成问题。Hoering 最先阐述该问题与前寒武系极低的有机质含量有关，他指出大多前寒武系干酪根具石墨化和低烃含量，这表明宿主岩石必经历了一个非常强烈的热演化史，然而这又与可溶有机分子的存在相矛盾^[193]。因此，Hoering 阐述了抽提的烷烃不能自发产生，除非同时发生干酪根热解也产生饱和烃^[194]。Brocks 在前人研究的基础上系统总结了前寒武系重要的生物事件^[141]（图 3.4）。

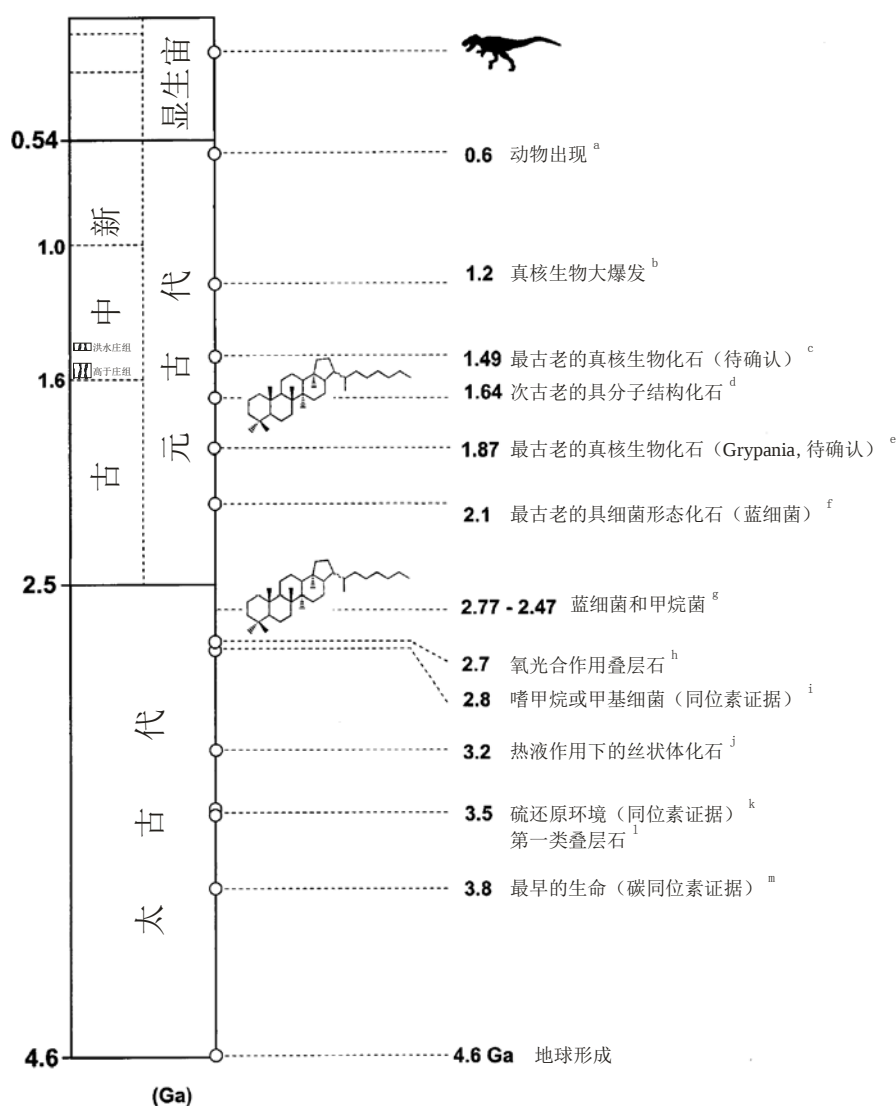


图 3.4 前寒武地质时期重要的生物事件 (Brocks 等, 2003; 稍修改^[135])

Fig. 3.4 Precambrian crucial biological events

(a) Xiao, 等 (1998); (b) Knoll (1992); (c) Javaux, 等 (2001); (d) Jackson, 等 (1986); (e) Han 和 Runnegar (1992), Schneider, 等改进宿主矿物的年龄 (2002); (f) Rocks, 等 (2003); (g) Hofmann (1976); (h) Buick (1992); (i) Hayes (1983); (j) Rasmussen (2000); (k) Shen, 等 (2001); (l) Buick 等 (1981), Walter 等 (1980); (m) Rosing (1999).

此外国内外古-中元古界分子标志化合物的研究也已取得较大进展, 已开展较可靠的分子标志化合物 (表 3.1) 研究, 它包括北澳大利亚麦克阿瑟盆地 (McArthur Basin, 1.69Ga~1.43Ga)、北美中大陆裂谷系老页岩组 (Mid-Continent Rift System, Nonesuch Formation, 1.1Ga) 和中国燕山地区 (1.4Ga 和 1.7Ga)。

表 3.1 前寒武系原油和烃源岩中检出的分子标志化合物^[195]

Tab. 3.1 Precambrian Biomarkers

生源类型		饱和烃、芳烃馏分	研究实例
微生物生源	藻类	1. C ₂₆ -C ₃₀ 甾烷	Summons and Walter, 1990; Wang, 1994; Bazhenova, 1996, 1997; Peng, 1998; Li, 2000; 张水昌, 2001
		2. 24-降胆甾烷	
		3. 4-甲基甾烷	Summons, 1991; Hayes, 1990; Yin Leiming, 2005
		4. 甲藻甾烷	
		5. 三芳甾烷(沟鞭藻)	
微生物生源	菌藻类	1. nC ₁₆₋₃₂ 正烷烃系列	Oro, 1965; Summons, 1990; Peng, 1998
		2. 三环萜烷系列(含松香类)	吴庆余, 1986; Wang, 1991, 1994, 1995; 张立平, 1999
		3. 规则/13 α (n-烷基) 三环萜烷	
	细菌类 (含古细菌)	1. 甲基支链烷烃	Hayes, 1990; Summons, 1990; Wang, 1994; Bazhenova, 1996; Peng, 1998; Li, 2000
		2. C ₁₄ -C ₁₉ 中部甲基支链烷烃	
		3. C ₂₀ 无环类异戊二烯烷烃系列	Summons, 1988b; Li Chao, 2003
		4. 芳基类异戊二烯烷烃系列	
		5. 降松香烷	Summons, 1999; Brocks, 1999; Peng, 1998; Klomp, 1986; Fowler, 1987; Grantham, 1986, 1988; Aref'ev, 1980
多重生源与未知生源	原生动物	6. 2-甲基藿烷;	
		7. 28,30-二降藿烷	
		8. C ₂₇ -C ₃₅ 藿烷	
		9. C ₂₉ -C ₃₅ 新藿烷	
		1. 伽玛蜡烷	Summons, 1988; Peng, 1998
光合作用		1. 五环三萜烷	Bazhenova, 1997
		2. 二环倍半萜	王铁冠, 1990; Wang, 1995
		2. 金刚烷	Winger, 1992; Junhong Chen, Jiamo Fu, 1996; Dahl, 1999; Kliti, 2000
光合作用		1. 卟啉	Hoerina, 1981
		2. 姥姣烷和姥植烷	Oro, 1965

生物标志化合物研究表明古细菌、真细菌和真核生物在中-新元古界继续存在, 代表了这个时期生物标志化合物, 但该时期甾烷的组成与分布趋向复杂。如在瓦尔科特段

的样品中检测到了丰富的 C_{26} 和 C_{27} 甾烷，而 C_{28} 和 C_{29} 甾烷含量却很低；在对苦泉组和婆丹丹卡组的研究中还发现了似乎只出现于某一特定地质历史阶段的 C_{30} 规则甾烷和来自疑源类的 4-甲基甾烷（有些可能是甲藻甾烷 C_{30} ）。这一特征与该时期地层形态化石研究所得出的真核生物演化速度明显加快的结论是相符的。另外王铁冠等人对中国北部东燕山区前寒武系下马岭组的沥青质砂岩的研究，除检测到了规则 13β (H), 14α (H)-三环萜烷系列外，还检测到了一系列 (C_{18} - C_{23}) 新的具有 13α (n-烷基) 侧链的三环萜烷，并在高演化阶段的前寒武系中还检出金刚烷，它具有很强的热稳定性和抗降解能力，除了可以用来评价源岩成熟度及原油的定量裂解程度外，还可以判断原油的降解程度^[41]。Brocks 基于这些分子化石系统总结出前寒武系的生命演化形式（图 3.5）^[141]。

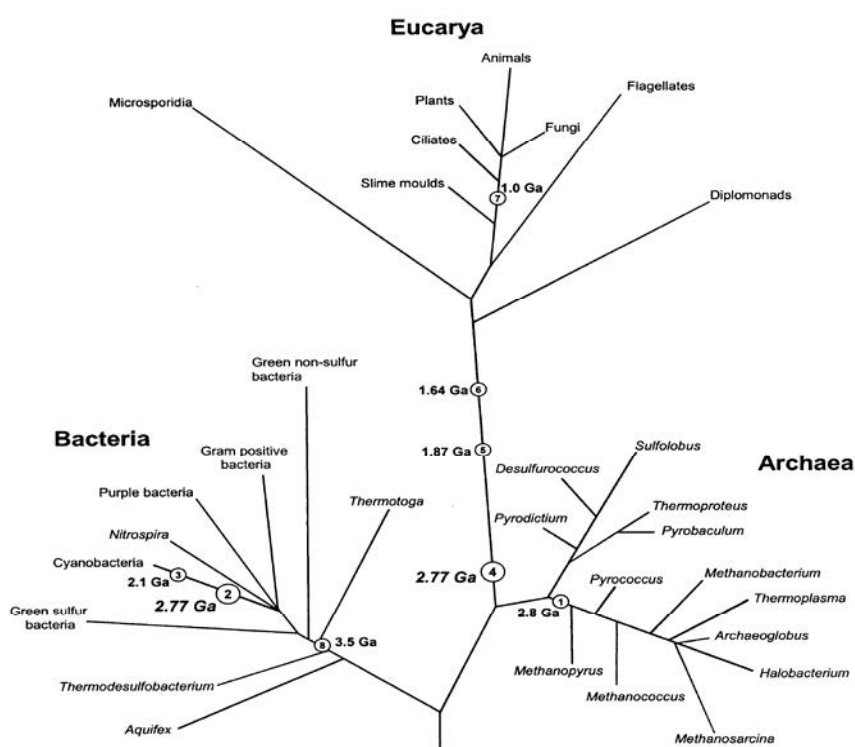


图 3.5 前寒武系生命演化图 (Brocks, 2003)

Fig. 3.5 Precambrian life evolution

(2) 燕山地区中、新元古界石油地质研究

从石油地质角度看，多旋回的沉积历史使这套古老地层自下而上发育了高于庄组-杨庄组、雾迷山组-洪水庄组、洪水庄组-铁岭组-下马岭组三套生储盖组合。下部高于庄组-杨庄组组合：高于庄组内含藻叠层石的白云岩和暗色泥云岩可以作为烃源岩，各种

隐藻白云岩可作为储集层，上覆杨庄组的泥质白云岩可起到盖层的作用。但高于庄组内储层不发育，储层质量不如雾迷山组和铁岭组好，且杨庄组内盖层厚度亦不大，使该组合油气地质意义不大；中部雾迷山组-洪水庄组组合：在蓟县区最为有利，因其洪水庄组泥页岩有较好的封闭性能，雾迷山组具有较好的储集条件，两组地层均为烃源岩，热演化程度已达凝析气阶段，尤其是洪水庄组显示出较高的生烃潜力，因而评价为有利组合；上部洪水庄组-铁岭组-下马岭组组合：以平泉区最好，其雾迷山组顶部有发育较好的溶蚀带，具有有利的储油条件，上覆洪水庄组地层为主要的供油层，又能起盖层作用，生储盖配合非常好。只是考虑到洪水庄组和雾迷山组下部地层油源可能不是很充足，定为较有利组合。从目前燕山地区发现的中新元古界石油显示（刘宝泉发现 93 处；本次新发现 11 处）来看，主要分布在冀北坳陷和宣龙凹陷，冀北坳陷已发现的 104 处油苗点（含沥青）在平面上分布于凌源、平泉、宽城、承德、兴隆五个县，而这些油苗点有 76.8% 分布于党坝凹陷带，而在党坝凹陷带内，油苗又集中分布于化皮背斜和双洞背斜带；在垂向上有 87 处见于中新元古界海相地层（占总数的 83.7%），这些油苗点又集中分布在雾迷山组、铁岭组和下马岭组，其中又以铁岭组最多，其分布与生储盖组合有着较好的一致性。从油苗点的相态来看，下部的雾迷山组和铁岭组为油/沥青，上部下马岭组为沥青/油。

王铁冠根据龙潭沟含沥青砂岩的蚀变特征及与辉绿岩床的接触关系，认为龙潭沟古油藏的成藏时间不应晚于辉绿岩的侵入时间，约为 $763.40 \pm 8.61 \text{Ma}$ ^[196]。郝石生等汇编分析了原三所石油院校的燕山地区的野外石油地质勘查成果，采用 H/C 原子比、Rock-Eval 和 EOM 等参数指标评价冀北、宣龙和辽西三个坳陷的烃源岩热演化程度，划分了主要构造单元的热演化程度，指出冀北坳陷是成熟成油区^[197]。在此基础上，郝石生等运用大地热流值估算结合简单的古成熟生油门限分析的方法，尝试重建中新元古界的油气演化史，提出了燕山地区原生油气藏成藏时间应该在三叠纪-侏罗纪时期的观点^[198]。秦建中等基于华北油田多年的勘探研究积累和对前人研究工作的总结，以沥青反射率、T_{max}、干酪根颜色、H/C 原子比和包裹体均一温度等参数更进一步评价了冀北坳陷中新元古界的有机质成熟度，并首次运用地球化学分析和地质学研究结合的方法恢复了上覆中生界的剥蚀厚度，进而用盆地模拟方法重建了生烃历史，提出冀北坳陷中新元古界具有两次生烃的特点，第一次生烃作用从石炭二叠纪开始，在三叠纪末结束生油；第二次生烃作用发生在侏罗纪末^[199]。

需要指出的是，尽管不同研究者有就烃源岩热演化和油气的原生性取得一些共识，但关于原生油气藏的成藏时限及其经历的后期调整改造作用，却存在几种不同的观点，

仍有待进一步从烃源岩热演化史、生烃史及其与构造演化史的时空匹配关系方面研究确定。迄今为止，对于冀北坳陷中新元古界石油地质规律的认识，早期的地质-地球化学研究成果，主要基于大量油苗、沥青规律性的集中分布，确认铁岭组与雾迷山组碳酸盐岩为两个主要的勘探目的层，缺乏现代化的分析、测试手段，进行生、储、盖组合的深入研究，近期的生油层、储层与原油的研究工作，很大程度上又局限于地表风化样品，分析数据失真，难以取得可靠地球化学依据，因此配合石油地质勘查，适当地部署浅钻取心，仍是深化燕山地区石油地质-地球化学综合研究的亟待解决的问题。

3.2 样品与实验

3.2.1 有机包裹体成分分析

(1) 样品选取与前处理

通过野外地质调查及采样分析发现，平泉地区的下马岭组样品普遍为沥青砂岩，而铁岭组的灰岩多含重质稠油，很难提取有效地球化学信息，但在显微照片中发现存在大量的微小有机包裹体，发蓝白色荧光（图 3.6），比较适于进行群体包裹体的成分分析。

基于上述地质背景和有机岩石学特征，本次选取含油包裹体丰度>85% 的下马岭组沥青砂岩样品 PQ-SD-21 和铁岭组灰岩样品 KC-TS-9 样品进行有机包裹体的成分分析。对于沥青砂样品，首先将其压碎至 2mm，然后依次用大量的双氧水、王水和铬酸进行全面的清洗。之后用蒸馏水洗掉表面残留的酸，待其自然风干后在重磁分离机上运行以除去可能影响 MCI 分析结果的顺磁性矿物（如页岩、粉砂岩等）。然而，运行结果显示该样品不含任何可见的页岩、粉砂岩或含煤物质。但是我们仍可以看到有很多不明的黑色物质附在石英颗粒的表面，推测可能是焦沥青。考虑到石英颗粒仍占总体积的 99.9%，认为可以进行下一步的 MCI 分析。将样品再进行上述酸处理，然后选取 12.8g 样品，尽量避免黑色不明物质。将样品依次用甲醇、二氯甲烷/甲醇（93:7）和二氯甲烷超声清洗各 3 次，每次 10min。然后用 30ml 的二氯甲烷超声 10min，重复 3 次收集该洗液抽提物作为第一次样品空白，再加入约 0.6 μ g 内标角鲨烯，其目的是便于在 GC-MS 上分析样品的干净程度。至于另外一个来自铁岭组的灰岩样品，除了进行酸处理和 FMS 分选外，其它步骤同下马岭组样品。

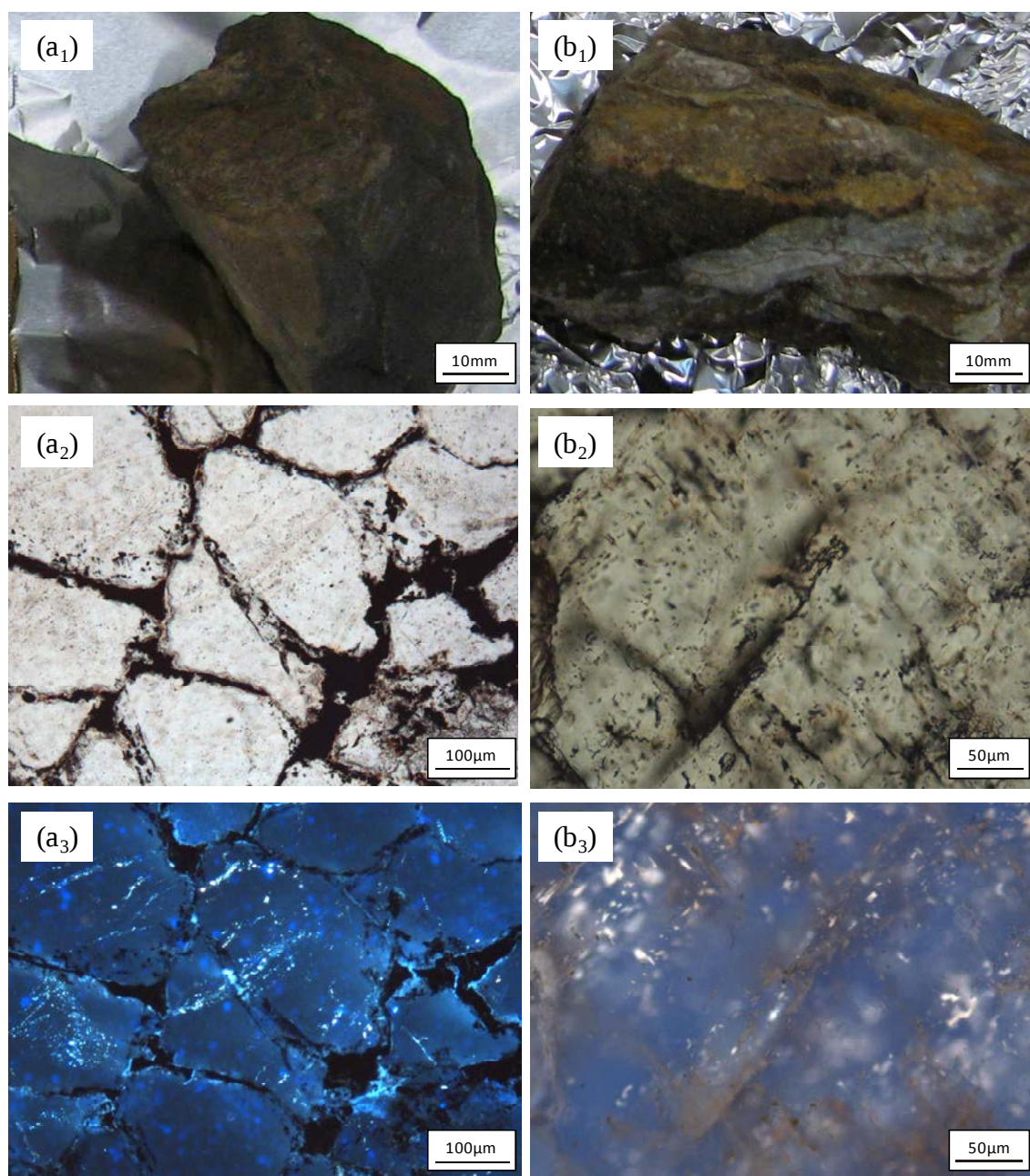


图 3.6 燕山地区含油包裹体轻烃组分特征

(a) 下马岭组；(b) 铁岭组

Fig. 3.6 Characteristics of the fluid inclusion oils in the Yanshan Region

在样品空白的检测中，铁岭组灰岩样品的空白直至第四次的干净程度才可以达到MCI分析的标准，其原因可能是在有机溶液超声清洗的过程中破坏了部分包裹体，从而造成包裹体泄露致使空白样品含有部分烃类；而下马岭组的沥青砂样品第二个空白即达到标准。最终空白的结果见下面结果分析中含油包裹体与空白的比较。

(2) 离线分析

离线分析是用来对高分子量烃类 (C_{12}^+) 的生物标志化合物等的分析^[83,200]。在包裹体的抽提前, 首先采用相同的实验条件下进行对系统空白的检测, 通过几次空白样品的准备最终达到标准, 然后采用完全相同的程序 (包括实验仪器和玻璃器皿) 进行碎样。取干净的样品 (下马岭组沥青砂 13.9g; 铁岭组灰岩 12.8g) 放入不锈钢压碎装置 (55ml 容积) 中, 并将两个不锈钢金属球置于样品上部, 加入 25ml 二氯甲烷, 然后垂直震荡 $2 \times 10\text{min}$ 。注意两次震荡需间歇 10min 以减少释放出来的流体包裹体原油的挥发。将碎样后的矿物连同二氯甲烷一同转移到烧杯中, 并用 25ml 二氯甲烷冲洗压碎装置后再放入烧杯中。将在烧杯中的溶液超声 10min, 静置几分钟后转移该溶液 (包括 FI 抽提物和部分悬浮矿物) 到圆底烧瓶。用干净的二氯甲烷超声冲洗烧杯剩余矿物粉末两次 (25ml), 并转移到圆底烧瓶中。然后 FIs 的原油抽提物 (100ml) 通过旋转蒸发仪和纯净氮气吹至 4ml 小瓶中, 再将样品通过装有玻璃棉和硅胶的小柱以除去悬浮矿物颗粒, 最终收集到 2ml 小瓶中。

包裹体样品总烃类的含量由通过加内标角鲨烯 ($\sim 0.6\mu\text{g}$) 来确定。样品运行于 Hewlett Packard 5890 II 气相色谱连接一 VG AutoSpecQ Ultima (电能 70eV; 电压 250V; 电流 $200\mu\text{A}$; 源 250°C) 从而达到 1000 的分辨率。色谱采用熔融硅柱 ($60\text{m} \times 0.25\text{mm}$) 外覆 DB5MS (改良的 5%, 苯基 95% 甲基硅酮, $0.25\mu\text{m}$ 薄膜), 使用无分流注射技术。对于不同的 GC-MS 分析, 炉温程序采用两种不同方式: 1) 对于大多数烃类来说, 开始以 40°C 保持 2min, 然后以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 310°C , 并保持 30min; 2) 对于高分子量生物标志化合物如藿烷和甾烷来说, 初始 40°C 维持 2min, 然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 200°C , 再以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 310°C , 并保持 30min。鉴于主要芳烃和烷烃生物标志化合物的不同要求而优选单离子 (SIM) 或多离子 (MRM) 检测方法。通常, 离线分析适用大于 C_8 的化合物的检测, 可对 C_{12} - C_{36} 的化合物进行定量分析。

(3) 在线分析

由于离线分析方法适于对高于 C_{12} 烃类, 如生物标志化合物的分析, 而低于 C_{12} 的化合物仅有部分检测。因此, 对于包裹体中 C_5 - C_9 的烃类直接采用在线分析的方法。取少量的干净样品 (下马岭组 $\sim 40\text{mg}$; 铁岭组 $\sim 20\text{mg}$) 放入 Quantum MicroScale Sealed Vessel (MSSV)-2 热分析系统的金属管中, 用金属插塞对样品进行手动压碎, 释放出的化合物直接由氮气流在吹至 GC 分离器前通过低温阱冷却。气相色谱采用 BPX5 柱, 炉温程序从开始碎样的 -20°C (持续 7min) 以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 30°C , 持续 8min 后在以

4°C/min 的升温速率升至 300°C，停留 15min。在 5min 后移去冷阱并基本加热至 300°C。从 FI 释放的化合物通过 GC-MS 进行检测。

3.2.2 干酪根催化加氢

本项研究的样品包括干酪根和固体沥青，其中干酪根样品来自研究区高于庄组、洪水庄组和下马岭组，固体沥青采自雾迷山组、洪水庄组和下马岭组。表 3.2 是催化加氢实验所选样品的地球化学和加氢后的产率信息。

表 3.2 华北燕山地区干酪根催化加氢实验样品概况

Tab. 3.2 HyPy samples detail of the Yanshan Region

序号	样品编号	产地	层位	TOC (%)	干酪根岩性	含硫量 (%)	类镜质体反射率 (%)	生烃产率 (%)
1	KC2-5	宽城	洪水庄组	4.37	黑色页岩	1.6*	1.20	10.7
2	GR-136-1	宽城	高于庄组	4.26	黑色页岩	0.08	1.64	3.2
3	GR-151-1	宽城	高于庄组	1.98	黑灰色条带状灰岩	0.11	1.84	7.0

*参照相邻样品

3.2.3 程序抽提

根据原油的理论分布情况（图 3.7），最先冲洗出来的抽提物，即为样品表层石英颗粒间或碳酸盐岩风化裂隙充填的原油，该部分原油的信息极易受生物降解、水洗等作用的改造，地化信息严重失真；接下来将样品砸成小块后的冲洗物可能为来自石英颗粒间孔隙或碳酸盐岩方解石脉充填的原油；最后碾碎样品的抽提物非常接近于流体包裹体中的原油，可以更为有效的保留地化信息。当然抽提过程中难免出现人为分离的偏差，但其多影响非烃和沥青质的比例，本次主要研究其饱和烃和芳烃的地化特征，因此大可忽略。本次首先用蒸馏水将整个样品（沥青砂或含油灰岩）冲洗 3 次并超声 5min，之后再次用蒸馏水冲洗。待自然风干后，用二氯甲烷/甲醇(9:1)进行超声抽提 3 次，每次 5min，收集洗液为第一次抽提物 (EOM-1)；切割掉样品的表面，并将内部岩石样品切或砸成小块，并依照上述方法超声抽提后收集为第二次抽提物 (EOM-2)，之后将样品碎成粉末，采用 ASE 对样品进行再次抽提，收集为第三次抽提物 (EOM-3、EOM-4)。

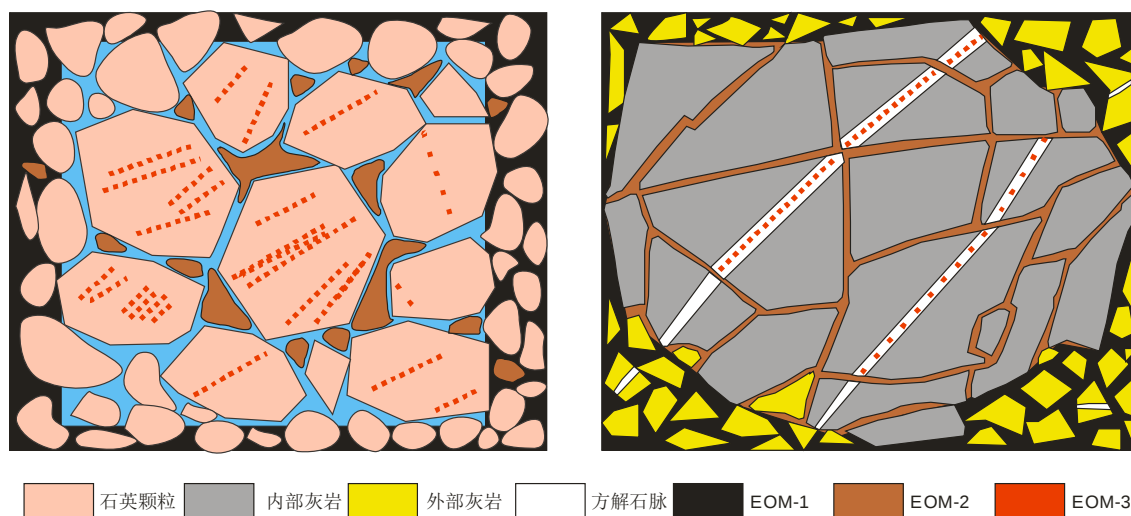


图 3.7 程序抽提模式图

Fig. 3.7 Mode pattern of the sequential extraction

3.2.4 小柱分离

在常规族组分分离方法基础上进行改进，采用 10g~20g 的抽提物进行小柱分离，首先将吸管中依次加入少量抽脂棉和 0.6g 干净的硅胶，然后用 2ml 正戊烷进行冲洗，再依次用 2ml 正戊烷、正戊烷/二氯甲烷 (4:1) 和二氯甲烷/甲醇 (1:1) 分离出饱和烃、芳烃和极性组分。与常规族组分分离相比，这种方法不仅达到了很好的分离效果，更节省了试剂和样品。特别适用于前寒武系抽提物含量较少的样品。

下面就原始样品机抽提过程中产生的样品清单做以总结，详见表 3.3。

表 3.3 燕山地区中新元古界油源研究样品清单

Tab. 3.3 Sample list for the oil-source study in the Yanshan Basin

样品名称	层位	取样位置	类型	样品描述	类别	抽提样品名称
JQ2-16	下马岭组	冀北拗陷宽城地区	岩心	沥青砂	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
KC-HP3-3	下马岭组	冀北拗陷宽城地区	露头	沥青砂	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
LJZ-Qnx-8	下马岭组	冀北拗陷宽城地区	露头	沥青砂	储层	EOM
PQ-SD-21	下马岭组	冀北拗陷平泉地区	露头	沥青砂	储层	EOM-1, EOM-2
LY2-3	下马岭组	辽西拗陷凌源地区	露头	沥青砂	储层	EOM-1, EOM-2
JQ2-22	铁岭组	冀北拗陷宽城地区	岩心	石灰岩中轻质原油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
JQ2-24	铁岭组	冀北拗陷宽城地区	岩心	白云岩裂缝稠油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3, EOM-4
KC-TS-9	铁岭组	冀北拗陷宽城地区	露头	石灰岩缝洞稠油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3

PQ-SD-20	铁岭组	冀北拗陷平泉地区	露头	石灰岩缝洞稠油	储层	EOM-1, EOM-2
JQ2-29	洪水庄组	冀北拗陷宽城地区	岩心	白云岩缝洞轻质原油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3, EOM-4
JQ1-w-3	雾迷山组	冀北拗陷宽城地区	岩心	白云岩缝洞沥青	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
PQ-SD-3	雾迷山组	冀北拗陷平泉地区	露头	白云岩缝洞稠油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
PQ-SD-Jxw-2	雾迷山组	冀北拗陷平泉地区	露头	萤石脉稠油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
PQ-SD-Jxw-4_Flu	雾迷山组	冀北拗陷平泉地区	露头	萤石脉稠油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
PQ-SD-Jxw-4_Dlo	雾迷山组	冀北拗陷平泉地区	露头	白云岩裂缝轻质原油	储层	EOM-1, EOM-2, EOM-3
KC2-1	洪水庄组	冀北拗陷宽城地区	露头	黑色页岩	烃源岩	EOM
KC2-3	洪水庄组	冀北拗陷宽城地区	露头	黑色页岩	烃源岩	EOM
JQ1-H-48	洪水庄组	冀北拗陷宽城地区	露头	黑色页岩	烃源岩	EOM
KC2-5	洪水庄组	冀北拗陷宽城地区	露头	黑色页岩	烃源岩	EOM, CH
JQ3-191	高于庄组	冀北拗陷宽城地区	岩心	白云岩	烃源岩	EOM
GR136-1	高于庄组	冀北拗陷宽城地区	岩心	黑色页岩	烃源岩	EOM, CH
GR151-1	高于庄组	冀北拗陷宽城地区	岩心	石灰岩	烃源岩	EOM, CH

3.3 实验结果分析

3.3.1 原油地球化学特征

(1) 轻烃组分特征

通过 MCI 在线实验, 多数理论上认为可能存在的 C_5 - C_7 烃类同系物和一些 C_8 和 C_9 烃类大多在下马岭组和铁岭组含油包裹体中检测出来^[67] (图 3.8), 基于这些化合物所计算的参数见表 3.2。 C_5 - C_9 正构烷烃是该轻烃范围内的最富集化合物, 甲基支链烷烃、异戊烷、苯、甲苯、二甲苯、邻二甲苯、环烷烃和甲基环烷烃也非常富集, 乙基苯、二甲基正构烷烃和环烷烃等也都有所检测, 其它如三甲基/乙基烃类有部分检测, 而呋喃、3-甲基呋喃和 2-甲基呋喃等含氧化合物通常不存在于样品中。多数 C_6 - C_9 参数反映了富含大量正构烷烃和相对较低含量的支链烷烃、环戊烷和环己烷以及苯系列化合物 (图 3.8)。从 MSSV-1 仪器上利用 SIM 方法分析所获取的完整参数来看, 下马岭组含油包裹体的正构烷烃分布明显呈以 nC_6 和 nC_{10} 为主峰碳的双峰型, 而铁岭组虽总体表现为以 nC_{13} 为主峰碳的单峰型, 但却在 nC_8 和 nC_{12} 处有一轻微的拐点 (图 3.8, 表 3.3)。

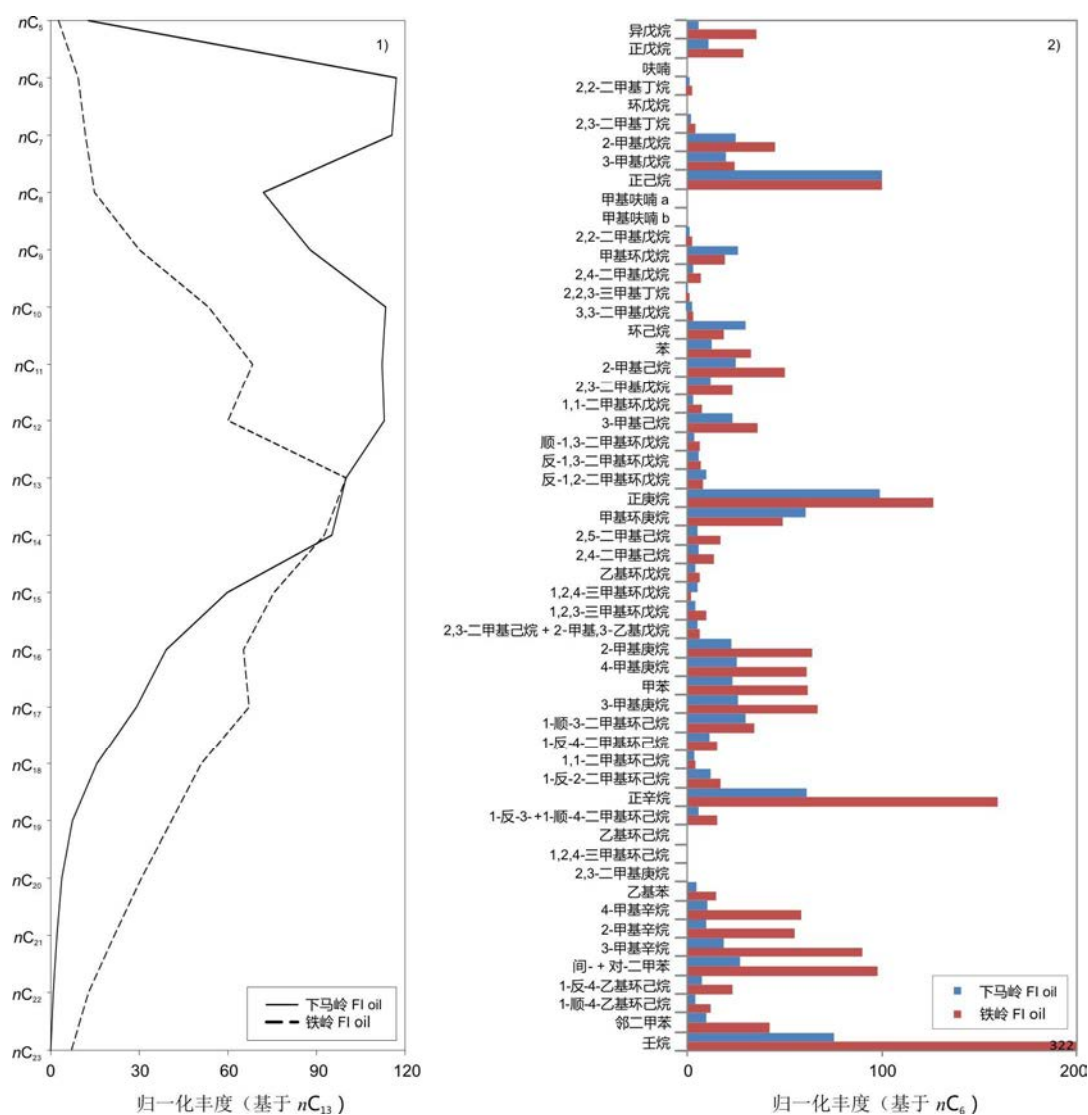


图 3.8 燕山地区含油包裹体轻烃组分特征

Fig. 3.8 Light hydrocarbons distribution of the FI oils in the Yanshan region
(based on on-line analysis)

表 3.4 燕山地区含油包裹体低分子量烃类参数特征表

Tab. 3.4 Low molecular weight parameters for the FI oils, derived from on-line crushing

参数	下马岭组流体 包裹体原油	铁岭组流体 包裹体原油
异戊烷/正戊烷	0.56	1.25
苯/正己烷	0.13	0.33
甲苯/正庚烷	0.24	0.49
(正己烷+正庚烷)/(环己烷+甲基环己烷)	2.19	3.34
庚烷值 (Thompson, 1979) ^[2]	36.24	37.99
异构庚烷值 (Thompson, 1987) ^[22]	2.47	4.13
正庚烷/甲基环己烷	1.63	2.57
环己烷/甲基环戊烷	1.15	0.98
正庚烷/2-甲基己烷	3.98	2.51
正庚烷/甲基环戊烷	3.78	6.63
3-甲基戊烷/苯	1.55	0.74
甲基环己烷/甲苯	2.60	0.80
环己烷/甲苯	2.35	0.57
3-甲基戊烷/正己烷	0.20	0.24
苯/甲苯	0.55	0.53
甲基环戊烷/甲基环己烷	0.43	0.39
甲苯/邻二甲苯	2.32	1.47
间-+对-二甲苯/正辛烷	0.44	0.61
K1: (2-甲基己烷 + 2,3-二甲基戊烷)/(3-甲基己烷 + 2,4-二甲基戊烷)	1.39	1.69
2-/3-甲基己烷	1.06	1.39
2,4-/2,3-二甲基戊烷	0.26	0.31
计算温度 Ctemp (°C) (Bement, 1995 ^[27] ; Mango, 1990 ^[8] , 1997 ^[9])	119.76	122.47
近似似镜质组反射率 (基于 Ctemp*) (%)	0.82	0.85
K2: P3/(P2+N2)	0.28	0.33
N2/P3	0.74	0.59
正庚烷 (占总 C7 总烃百分数, %)	35.86	32.04
三环优势 % (二甲基戊烷+甲基己烷)	37.09	45.45
五环优势 % (二甲基环戊烷+乙基环戊烷)	15.41	13.16
六环优势 % (甲基环己烷+甲苯)	47.49	41.39
(2- + 3-甲基己烷)/(顺 1,3- + 反 1,3- + 反 1,2-二甲基环戊烷)	2.47	4.13
Rc (J) (Schaefer, 1980 ^[3])	1.27	1.52

其中: P2 = 2 + 3-甲基己烷, P3 = 3,3- + 2,3- + 2,4- + 2,2-二甲基戊烷,

N2 = 1,1- + 顺 1,3- + 反 1,3-二甲基环戊烷

包裹体轻烃成分具有如下特点：

① Leythaeuser 认为以正构烷烃占优势的原油一般来源于腐泥型干酪根，而苯和甲苯含量高于环烷烃的原油以及二甲基环戊烷的检测，为海相有机质的特点^[15]，此外林壬子也提出在后期作用不强的情况下，腐泥型有机质生成的原油苯含量低于腐殖型^[13]。本研究包裹体油中富含正构烷烃，苯含量相对较低，下马岭组流体包裹体原油的苯/正己烷比值仅有 0.13，来自铁岭组的流体包裹体原油该比值为 0.33（表 3.2），但苯和甲苯的含量仍高于环烷烃，由此可以推断下马岭组原油和铁岭组原油均来自海相腐泥型有机质，而下马岭组的有机质类型更好些。

② 同一种源岩在整个生油窗所生成的原油轻烃应有不变的 K 值^[7]，王培荣等经分析认为中国典型盐湖相江汉盆地原油轻烃具有 K₁ 值和甲苯含量高的特征^[20]，在本样品中，K₁ 值都很高，超出典型海相原油的范围（0.97~1.19），这可能与中元古界特殊的海相环境，如酸度或金属离子的催化作用有关^[25]。下马岭组流体包裹体原油的 K₁ 值为 1.39，明显低于铁岭组的流体包裹体原油（K₁=1.69）；此外下马岭组流体包裹体原油的甲苯/正庚烷比值为 0.24，亦低于铁岭组流体包裹体原油的 0.49，可以推测铁岭组烃源岩的形成环境偏咸化。

③ 正庚烷多来源于藻类和细菌，对成熟作用十分敏感，因此发展了很多基于正庚烷的成熟度指标，如庚烷值和异庚烷值，均随成熟度的增加而增加，若成熟度相同，腐泥型高于腐殖型母质来源的庚烷值^[6,23]。本研究样品的正庚烷含量都很高（32.04%~35.86%），表明其藻类和细菌的来源。下马岭组流体包裹体原油的庚烷值是 36，铁岭组为 38，它一方面反映了正庚烷的高度富集，指示来源于细菌和藻类有机质；另一方面显示两层位油气均来自腐泥型，而且铁岭组类型稍好些。此外下马岭组的异庚烷值为 2.47，而铁岭组为 4.13 反映了铁岭组的原油成熟度要高些，该特征与反映成熟度的指标异戊烷/正戊烷（0.56/1.25）和正庚烷/甲基环己烷（1.53/2.57）相一致，共同反映了下马岭组原油为成熟原油，而铁岭组为高-过熟油。而其它成熟度指标 2,4-/2,3-二甲基戊烷（0.26/0.31）和计算温度 Ctemp（°C）（120/122）指示两层位原油均为中等成熟阶段的产物，只是铁岭组原油的成熟度稍高些。

(2) 链烷烃和支链烷烃特征

下马岭组和铁岭组含油流体包裹体及其最终系统和样品空白的正构烷烃和支链烷烃如图 3.9 和图 3.10 所示，该图采用角鲨烯作为标样进行每个样品的尺度校正，使其具有可比性。下马岭组包裹体成分的 C₁₂-C₃₂ 正构烷烃的含量是系统空白的 21 倍，是最终样品空白的 6515 倍；而从铁岭组获得的含油包裹体中正构烷烃的含量分别是系统空白和最

终样品空白的 1646 倍和 502 倍。此外，这两个层位包裹体都具有明显、大量的峰出现在正构烷烃之间，特别是在碳数从 C_{10} 到 C_{18} 的每两个烷烃之间，而且存在一轻微的 UCM 拱峰。其中一些峰被认为是甲基烷烃同系物（如图 3.9a）。该类化合物在系统空白和最终样品空白的含量也是非常低，这就意味着离线分析的烃类确实都是来自包裹体成分。因此，对这两个层位的样品分析无需考虑空白的影响作用。

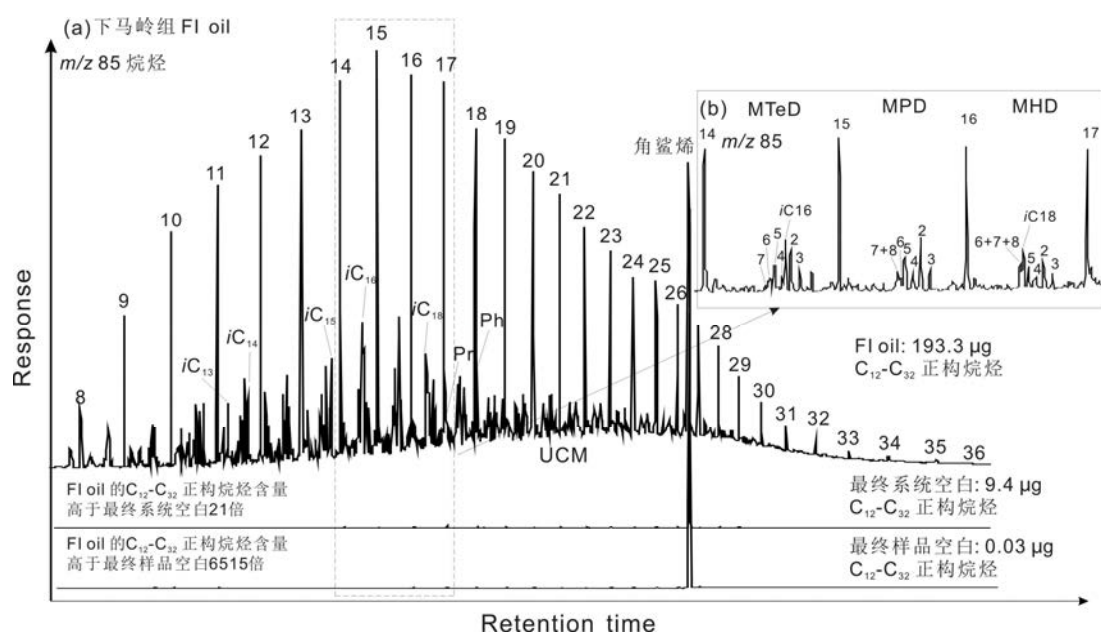


图 3.9 燕山地区下马岭组含油包裹体和及其空白样品的链烷烃组分特征

Fig. 3.9 m/z 85 Mass chromatograms of the Xiamaling Formation FI oil, system blank and outside rinse blank drawn to the same scale

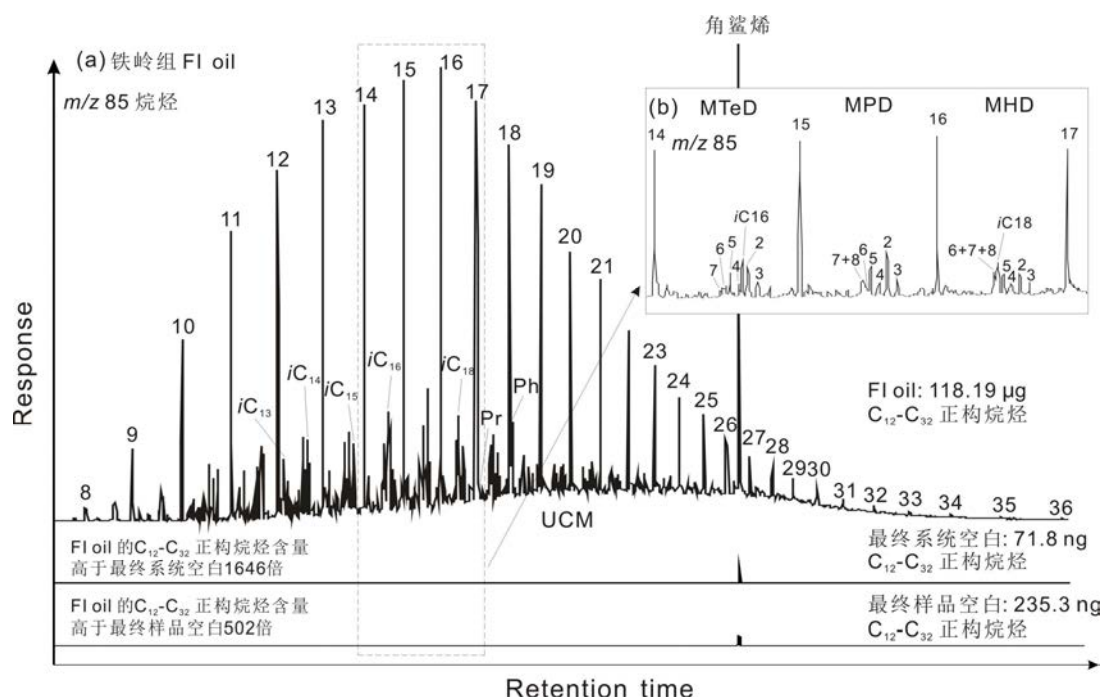


图 3.10 燕山地区铁岭组含油包裹体和及其空白样品的链烷烃组分特征

Fig. 3.10 Mass chromatograms of the Tieling Formation FI oil, system blank and outside rinse blank drawn to the same scale

① 下马岭组包裹体及储层抽提物中饱和烃组分特征

在平泉地区下马岭组有机包裹体成分的饱和烃组分中，正构烷烃的分布范围从 C₈ 到 C₃₆，最大峰出现在 C₁₄，蜡指数 (nC_{21+22}/nC_{28+29}) 均很高，下马岭组为 2.8，植烷明显高于姥鲛烷 ($Pr/Ph < 1$)，但二者又都远远低于相邻的正构烷烃，显示原油来源于海相还原环境的低等浮游生物、藻类及细菌生物^[33]。像大多数前寒武系样品一样，下马岭组的有机包裹体成分总体显示光滑的烷烃包络线且无任何奇偶优势^[68,141]，碳优势指数值 (CPI) 接近 1.0， Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 值都很低 (图 3.12a)，由于酪根类型 II 生成，还表明为成熟原油。此外还发现有轻微的 UCM 拱峰 (图 3.9)，一种解释认为有机包裹体成分在充注前遭受了轻微的生物降解，另一种可能性为 T 支链烷烃的生成。该样品 EOM-1 和 EOM-2 的正构烷烃分布在 C₁₄-C₃₆ 范围内，呈前高双峰型分布，主峰碳为 C₁₇ 和 C₂₃ (图 3.11c)，它一方面反映了 EOM 中轻烃组分的损耗，另一方面反映其具混源的特征。EOMs 的正构烷烃包络线光滑且无明显奇偶优势，CPI 值接近 1.0，具异常高的植烷优势，EOM-1 的植烷甚至高于相邻碳数正构烷烃， Ph/nC_{18} 值高达 1.53 (图 3.12a)。表明抽提物或遭受生物降解，或经历较强的热演化。

在凌源地区,抽提物中饱和烃的分布从 C_{14} 到 C_{35} , 呈前高双峰态分布, 以 C_{17} 和 C_{22} 或 C_{23} 为主峰碳, 总体上正构烷烃的包络线较为光滑, 只是 EOM-1 在后峰出现轻微的奇碳优势, CPI_{28-30} 为 1.12。该样品的抽提物中亦具有很高的植烷优势, 与相邻碳数正构烷烃含量相当 (图 3.11d)。如果说 EOM-2 可较为贴切的代表原油充注时的真实面貌, 即双重生源的成熟油, 那么 EOM-1 很可能是混入了以高等植物为来源的较低成熟度原油。

在宽城地区,抽提物饱和烃的分布范围是 C_{14} - C_{36} , EOM-1 和或 EOM-2 显示前峰型, 主峰碳为 C_{14} , 而 EOM-3 和 EOM-2 呈前高双峰型分布, 主峰碳分布在 C_{14} 和 C_{30} , 正构烷烃的包络线光滑, 具植烷优势, 但其值都明显低于相邻碳数的正构烷烃 (图 3.11a, b)。据此推测该区原油可能有两次充注, 首先充注双峰型成熟原油, 随后为前峰型成熟原油。

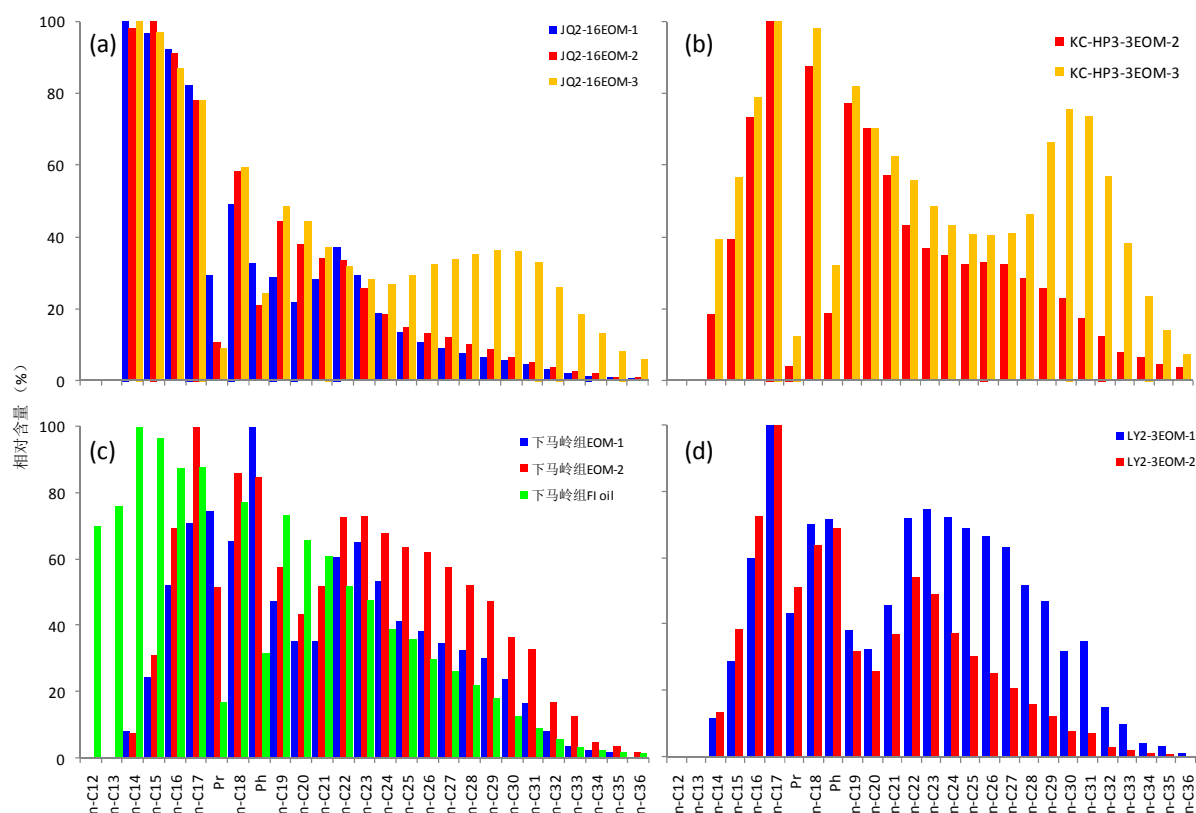


图 3.11 燕山地区下马岭组含油包裹体和及其抽提物链烷烃组分特征

其中(a)和(b)为宽城;(c)平泉;(d)凌源地区样品

Fig. 3.11 Linear alkanes distribution of the Xiamaling Formation FI oil and EOMs

总之，从正构烷烃和异构烷烃来看，下马岭组的原油普遍来自还原环境的 II 型干酪根，还可以推测平泉和宽城地区的原油成熟度略高于凌源地区，或凌源的原油生物降解更为强烈。

另外还在样品中普遍检测有支链烷烃，平泉地区下马岭组有机包裹体组分的单甲基支链烷烃主要分布在 C_{11} - C_{25} ，以 C_{16} 为主峰，不存在奇偶优势，该样品的二次抽提物 EOM-2 的分布与之相似，而一次抽提物 EOM-1 为后峰型，主峰碳为 C_{19} ；宽城地区的 JQ2-16EOM-1 和 EOM-2 为前峰型，主峰碳 C_{15} ，JQ2-16EOM-3 和 KC-HP3-3EOM-2 为过渡类型，主峰碳为 C_{18} ，而 KC-HP3-3EOM-3 为后峰型，主峰碳为 C_{19} ；凌源地区样品为后峰型，主峰碳分布在 C_{18} - C_{19} （附图 B.1）。该分布基本与正构烷烃的特征一致，只是主峰碳数稍有偏移，即不论低碳数主峰还是高碳数主峰都有向中间偏移的趋势。由此初步判断平泉地区的油气包裹体充注的是前峰型原油，而砂岩颗粒孔隙充填的为混源油或改造油；凌源地区的原油可能首先充注为双峰型成熟油，后期混入后峰型低熟油；宽城地区的原油具有混源的特征，即很可能首先充注双峰型原油，后期充注前峰型原油。

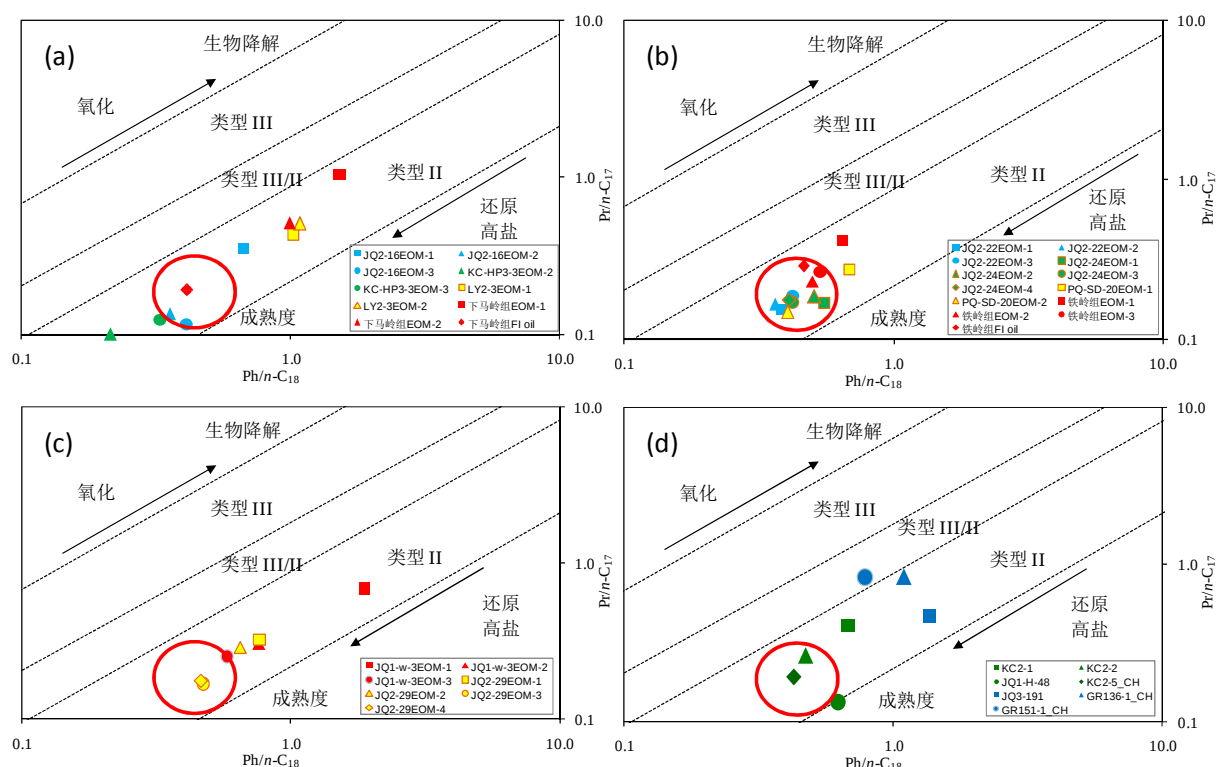


图 3.12 燕山地区含油包裹体、储集岩程序抽提物和烃源岩抽提物 $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 相关图
其中储层: (a) 下马岭组; (b) 铁岭组; (c) 雾迷山组和洪水庄组, 烃源层: (d) 洪水庄组和高于庄组

Fig. 3.12 Cross plot of $Pr/n-C_{17}$ vs. $Ph/n-C_{18}$ of the FI oils and EOMs

在平泉下马岭组含油包裹体中, 在 C_{11} - C_{20} 范围内, 3-和 2-甲基烷烃普遍高于 4-和 5-甲基烷烃, 仅在 C_{17} 处不占优势, 这与该样品的 EOM-2 和宽城 EOM-1 基本一致, 只是在 C_{11} - C_{12} 范围支链烷烃含量较低; 而平泉下马岭组 EOM-1 的支链烷烃却截然不同, 具有明显的异构烷烃优势, 特别是 i - C_{20} (Ph) 和 i - C_{19} (Pr), i - C_{18} 次之, 而单甲基支链烷烃含量都很低, 这与凌源的 EOMs 和宽城的 EOM-2 具有较为一致的分布特征 (图 3.13a)。这反映了平泉包裹体样品与宽城样品裂隙原油为同期充注, 而凌源的原油可能并不如上述那么简单, 很可能是首先充注为双峰型原油, 随后充注前峰型原油, 从而造成前高双峰型的分布 (EOM-2), 在后期的演化过程中, 又混入后峰型低熟油而表现为 LY2-3EOM-1 的特征。此外发现所有样品都具有 7-和 8-甲基十七烷优势, 反映了蓝绿藻的输入^[54], 而且所有样品还具有 6-甲基十六烷优势, 平泉包裹体样品和宽城样品的 6-甲基十三烷也比较高, 但目前对于该类化合物生源尚未明确。

从支链烷烃参数的分布特征来看 (附图 B.1, B.2), 首先单甲基烷烃之和与相同碳数的正规烷烃比值的分布特征主要有两种形式, 即一种是以平泉地区流体包裹体原油和 EOMs 为代表, 从 C_{13} 到 C_{16} 逐渐增加, 而从 C_{18} 到 C_{20} 又逐渐降低, 且在 C_{17} 位置有一个明显的低值; 另一种是以宽城和凌源地区 EOMs 为代表, 从 C_{13} 到 C_{16} 逐渐增加, 在 C_{17} 有一突增, 随后又锐减至原来水平, 并随碳数增加逐渐减小 (附图 B.1 a₁, b₁)。2/5-甲基烷烃比值分布可能有三种类型, 一类是以 C_{17} 为峰底的分布, 主要出现在平泉流体包裹体原油及其 EOMs 中, 一类是以 C_{16} 为峰底, 主要出现在宽城原油中, 凌源原油的 EOM-2 具相似特征, 而该区的 EOM-1 分布较为复杂, 不同于上述任何一种, 归为第三类 (附图 B.2 a₁)。另外 3/4-甲基烷烃比值也显示了凌源下马岭组 EOM-1 的别具一格的分布态势 (附图 B.2 b₁), 共同反映其具有不同的来源, 这也验证了前文凌源下马岭组原油后期可能混入较新地层后峰型低熟油的推断。

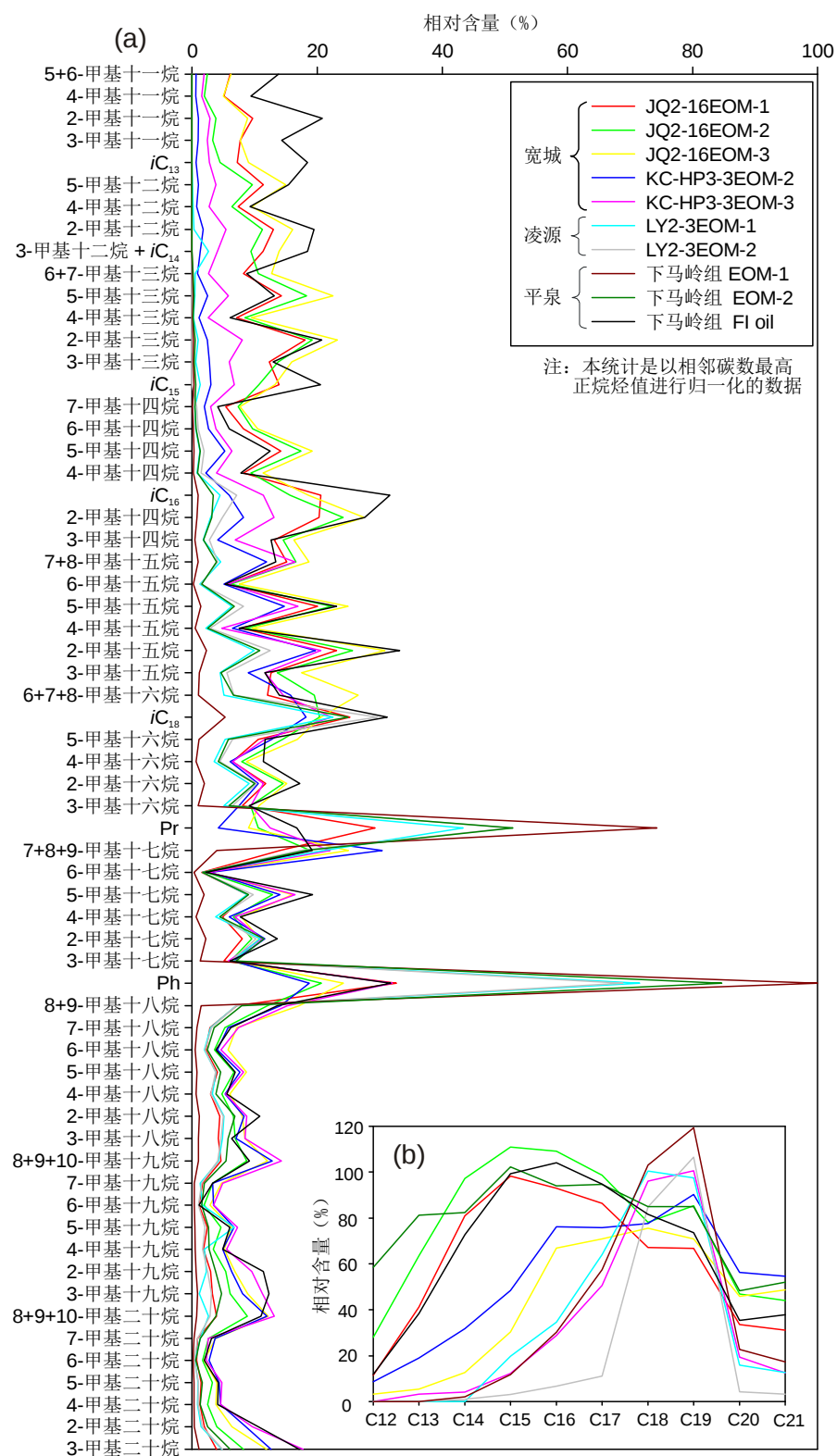


图 3.13 燕山地区下马岭组含油包裹体及抽提物支链链烷烃组分特征

Fig. 3.13 Branched alkanes distribution of the Xiamaling FI oil and EOMs

② 铁岭组包裹体及储层抽提物中饱和烃组分特征

在宽城地区铁岭组有机包裹体成分的饱和烃组分中, 正构烷烃的分布范围从 C_8 到 C_{36} , 最大峰出现在 C_{14} , 蜡指数 ($n-C_{21+22}/n-C_{28+29}$) 高达 5.9, 植烷明显高于姥鲛烷, 但二者又都远远低于相邻的正构烷烃, 这与平泉下马岭组包裹体的样品相一致, 显示原油来源于海相还原环境的低等浮游生物、藻类及细菌生物^[33]。像大多数前寒武系样品一样, 铁岭组的有机包裹体成分亦显示光滑的烷烃包络线且无任何奇偶优势^[68,141], 碳优势指数值 (CPI) 接近 1.0, $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值都很低 (图 3.14, 图 3.12b), 表明为成熟原油。该样品 EOMs 的正构烷烃分布在 C_{14} - C_{36} 范围内, 呈以 C_{19} 或 C_{20} 为主峰碳的单峰型分布 (图 3.14d), 很可能是由于抽提物轻烃组分的损耗。EOM-2 和 EOM-3 的正构烷烃包络线多为光滑且无明显奇偶优势, CPI 值接近 1.0, $Pr/Ph < 1$, $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值都很低, 表明为还原成熟原油, 但 EOM-1 有些不同, 在高碳数部分存在轻微的奇碳数优势, 且 $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值也比较高, 反映其可能遭受生物降解。该地区其它样品的抽提物与包裹体烃类的分布特征非常相似, 只是主峰碳轻微偏移为 C_{17} (图 3.14b,c)。

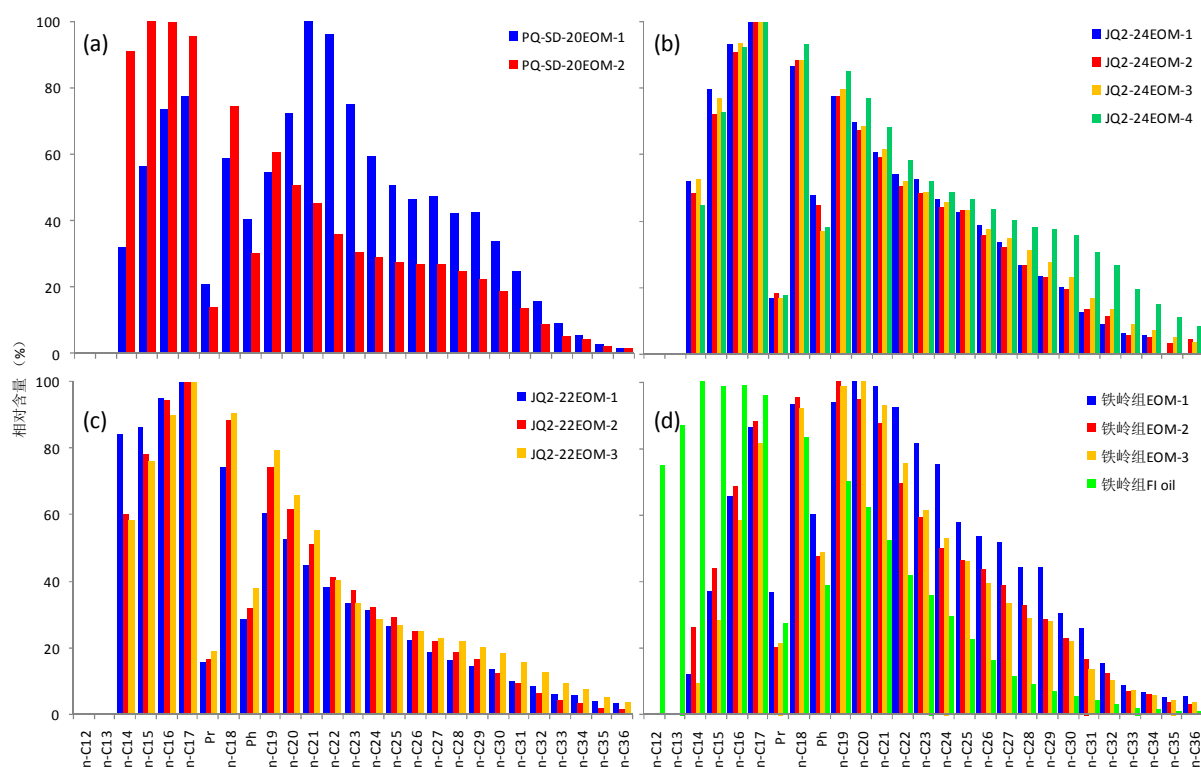


图 3.14 燕山地区铁岭组含油包裹体和及其抽提物链烷烃组分特征

其中 (a) 为平泉; (b)、(c) 和 (d) 宽城地区样品

Fig. 3.14 Linear alkanes distribution of the Tieling Formation FI oil and EOMs

在平泉地区，铁岭组抽提物 EOM-2 中饱和烃的分布从 C_{14} 到 C_{36} ，呈前峰型分布，以 C_{17} 为主峰碳，在 C_{27} 有一轻微的拱起， $Pr/Ph < 1$ ， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值较低，反映为还原环境下的成熟油，与宽城铁岭组相似。而 EOM-1 的饱和烃分布呈后高双峰型，主峰碳分别为 C_{17} 和 C_{21} ，总体上正构烷烃的包络线较为光滑，但在高碳数部分有轻微的奇碳数优势， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值较高（图 3.14a，图 3.12b），表现为混入部分低熟后峰型原油的特征。

由此可以初步判断宽城地区铁岭组原油为同一起来源，来自还原环境的 II 型干酪根产生的前峰型原油，后期部分原油混有后峰低熟油或有降解改造。

支链烷烃在铁岭组的样品中也有所检测，其单甲基支链烷烃之和随碳数的分布如图 3.15b 所示，可以明显分为两类，一类以宽城包裹体原油和储层岩心样品的抽提物、以及平泉露头样品的 EOM-2 为代表，主峰为 C_{17} 或 C_{19} ；另一类以宽城露头样品抽提物和平泉 EOM-1 为代表，表现为以 C_{19} 为主峰的分布形式。该分布基本与正构烷烃所反映的信息一致，即铁岭组原油为同一起来源，露头样品中的原油经历了再改造。

在铁岭组，虽然部分样品（宽城露头样品抽提物和平泉露头样品的 EOM-1）在低碳数部分有些许差异，但总体上各样品的单甲基支链烷烃的分布趋势一致，即在 C_{11} - C_{20} 范围内，3-和 2-甲基烷烃普遍高于 4-和 5-甲基烷烃，仅在 C_{17} 处不占优势（图 3.15a），这与平泉下马岭组包裹体及其 EOM-2 和宽城岩心样品 EOM-1 基本一致，共同反映它们为相同来源；而且还发现，单甲基支链烷烃在低碳数存在差异的样品，在异构烷烃的分布上亦存在明显的不同，从 $i-C_{13}$ 到 $i-C_{16}$ 明显较低，而 $i-C_{20}$ (Ph)和 $i-C_{19}$ (Pr)较高（图 3.15a），再次反映原油可能遭受了生物降解或热演化的改造。此外发现所有样品都具有 7-和 8-甲基十七烷优势，反映了蓝绿藻的输入^[54]，而且宽城的露头样品 EOMs 在 $C-19$ 具有明显的 2-, 3-甲基十九烷优势，推测可能是未-低熟油的混入，10-甲基链烷烃在 $C-20$ 位置亦具明显的优势，可能为分支杆菌的作用。

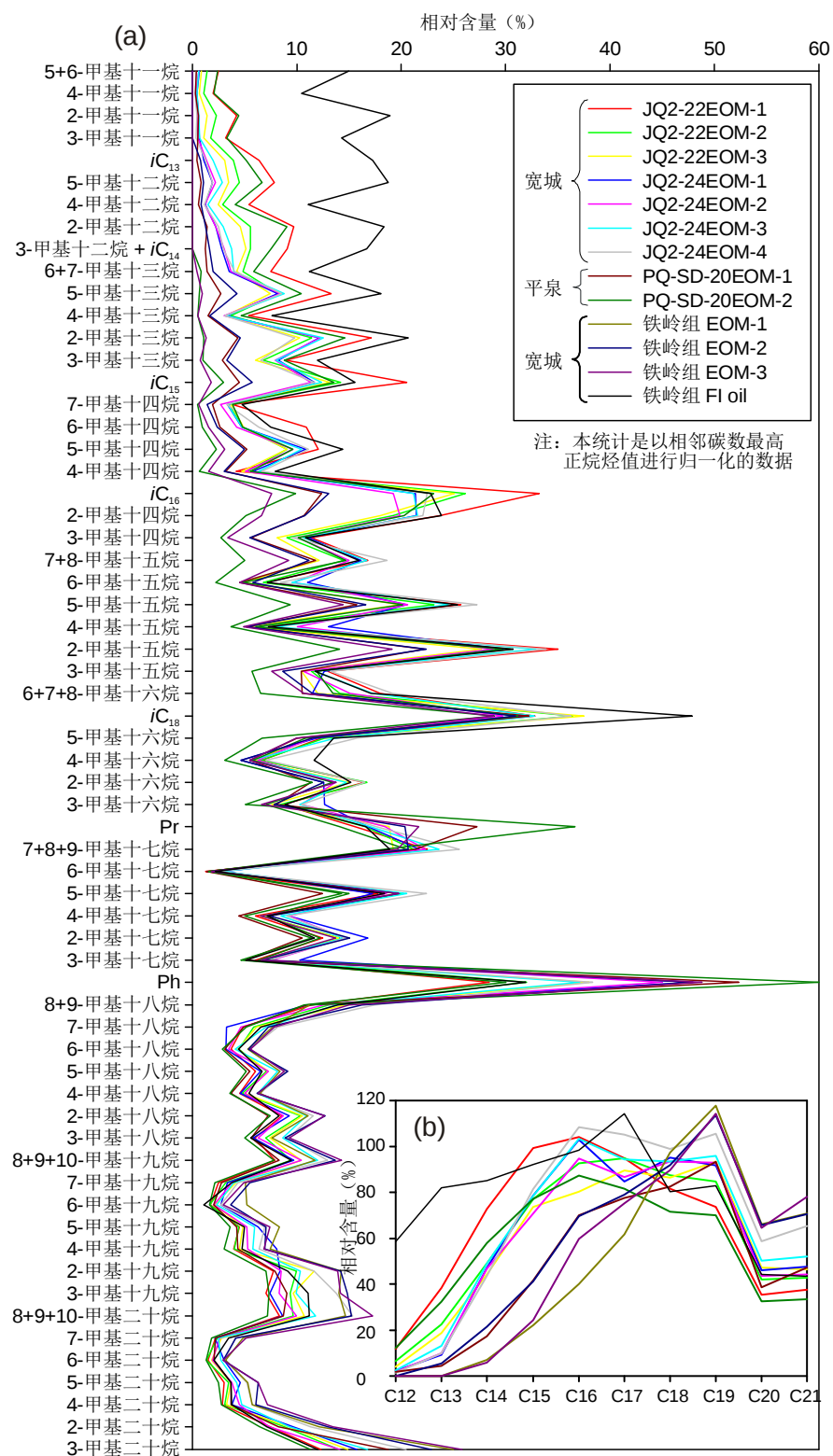


图 3.15 燕山地区铁岭组含油包裹体及抽提物支链链烷烃组分特征

Fig. 3.15 Branched alkanes distribution of the Tieling FI oil and EOMs

从支链烷烃参数的分布特征来看（附图 B.1, B.2），首先单甲基烷烃之和与相同碳数的正构烷烃比值的分布特征主要有两种形式，即一种是以宽城包裹体样品及其 EOMs 为代表，从 C_{13} 到 C_{16} 逐渐增加，而从 C_{18} 到 C_{20} 又逐渐降低，且在 C_{17} 位置有一个明显的低值，这与平泉下马岭组包裹体及其 EOMs 相似；另一种是以宽城岩心样品的 EOMs 和平泉露头样品的 EOMs 为代表，从 C_{13} 到 C_{16} 逐渐增加，在 C_{17} 有一突增，随后又锐减至原来水平，并随碳数增加逐渐减小，此外还发现，从 EOM-1 到 EOM-3 或 EOM-4， C_{17} 位置的丰度逐渐增加，这可能反映了铁岭组原油改造只是影响其丰度的变化，而对分布形态影响很小。所有样品 2/5-甲基烷烃比值分布都是以 C_{17} 为峰底、 C_{14} 和 C_{20} 为峰顶，只是铁岭组流体包裹体原油及其 EOMs 中 C_{16} 丰度也比较高，总体反映为相同来源，另外 3/4-甲基烷烃比值也显示了该特点，但发现有些轻微的不同，即 EOM-1 在 C_{14} 较其它 EOMs 更为富集。

③ 洪水庄组和雾迷山组储层抽提物中饱和烃组分特征

在宽城地区洪水庄组沥青 EOM-3 和 EOM-4 的饱和烃组分相似（图 3.16a），正构烷烃的分布范围从 C_{14} 到 C_{36} ，最大峰出现在 C_{16} 或 C_{17} ，蜡指数 ($n-C_{21+22}/n-C_{28+29}$) 达 2.5 左右，植烷明显高于姥鲛烷，但二者又都远远低于相邻的正构烷烃， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值都很低，烷烃包络线光滑且无任何奇偶优势，这与平泉下马岭组和铁岭组流体包裹体原油基本一致，虽然有轻微的低碳数化合物的散失造成主峰碳向后偏移，总体显示原油来源于海相还原环境的前峰型成熟原油。该样品 EOM-1 和 EOM-2 的正构烷烃分布有所不同， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值较高（图 3.12），其中 EOM-1 主要为前峰型，以 C_{18} 为主峰碳，具有很强的植烷优势，推测可能遭受生物降解；而 EOM-2 呈后高双峰型，主峰碳为 C_{18} 和 C_{30} ，烷烃包络线非常光滑且无任何奇偶优势，反映其可能具有双峰型成熟原油输入。

在宽城雾迷山组，EOMs 的饱和烃具有三种分布形式（图 3.16b），首次抽提物 EOM-1 正构烷烃呈前峰型分布，以 C_{18} 为主峰碳，具有极强的植烷优势， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值也很高，反映可能遭受生物降解；二次抽提物 EOM-2 的正构烷烃呈前高双峰型，主峰碳为 C_{17} 和 C_{28} ，具有较强的植烷优势， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值较 EOM-1 小很多（图 3.12），反映其可能为双峰型和前峰型成熟原油的混合，之后可能有轻微的降解；三次抽提物 EOM-3 呈光滑的后高双峰型分布，以 C_{17} 和 C_{30} 为主峰碳，具有植烷优势， $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 较更低，反映为双峰型还原环境成熟油。

由此可以初步判断宽城地区洪水庄组包裹体充注的可能为前峰型成熟原油，而裂隙中混有前峰型和双峰型原油，且后期轻微遭受生物降解；雾迷山组的包裹体充注的则为双峰型原油，储层孔隙充填为混源油，且遭受生物降解的改造。

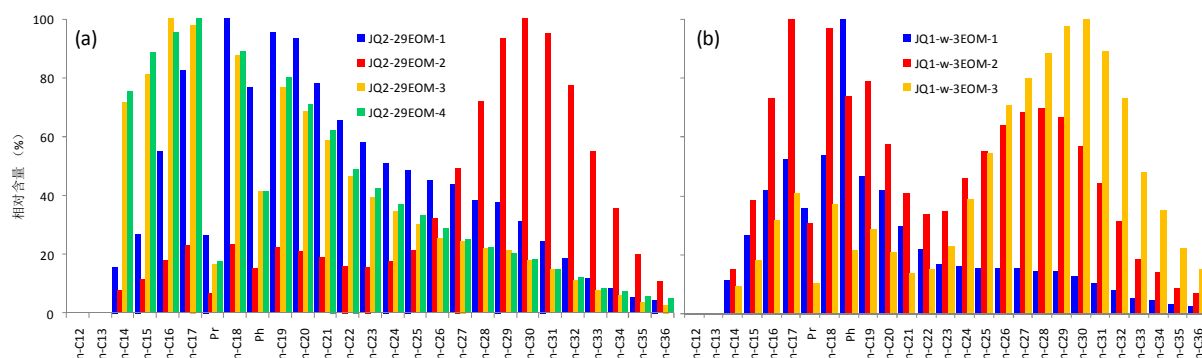


图 3.16 燕山地区储层抽提物链烷烃组分特征

其中(a)洪水庄组; (b)雾迷山组的样品

Fig. 3.16 Linear alkanes distribution of the Hongshuizhuang and Wumishan Formation

FI oil and EOMs

支链烷烃在洪水庄组沥青样品中也有所检测，其单甲基支链烷烃的分布形态非常相似，只是 EOM-1 和 EOM-2 的植烷 (iC_{19}) 和姥鲛烷 (iC_{20}) 较高，而在低碳数部分的丰度稍低，再次反映原油可能遭受了生物降解或热演化的改造。另外总体上 3-和 2-甲基烷烃普遍高于 4-和 5-甲基烷烃，仅在 C_{17} 处不占优势，而在此碳位上，7-和 8-甲基烷烃等中链支链却占据优势，10-甲基链烷烃在 $C-19$ 和 $C-20$ 位置亦具明显的优势。雾迷山组的 EOMs 亦具有相同的规律，只是不存在明显的 10-甲基烷烃优势。这种支链烷烃分布的一致性与各样品在正构烷烃的差异分布相矛盾，似乎意味着支链烷烃可能具有相同来源，或体现中元古界原油的共性。

从洪水庄和雾迷山组支链烷烃参数的分布特征来看（附图 B.1, B.2），首先单甲基烷烃之和与相同碳数的正规烷烃比值的分布特征一致，即从 C_{13} 到 C_{16} 逐渐增加，在 C_{17} 有一突增，随后又锐减至原来水平，并随碳数增加逐渐减小。所有样品 2/5-甲基烷烃比值分布都是以 C_{17} 为峰底、 C_{20} 为峰顶，只是雾迷山组 EOMs 中 C_{13} 和 C_{15} 丰度也比较高，另外 3/4-甲基烷烃比值也显示了该特点，总体表现为相同来源。

(3) 芳烃组成特征

下马岭组和铁岭组流体包裹体原油芳烃的含量远远高于系统空白和样品最终空白（附图 B.3-B.7）。因此，芳烃的分布认为可以如实地代表流体包裹体原油信息。 C_2 - C_4

甲基苯、萘和甲基萘（1~5 个甲基侧链）均在包裹体样品中检测出来，且具有一致的分布特征；联苯、二苯并噻吩（硫茚）、二苯并呋喃（氧茚）、甲基联苯、甲基二苯基甲烷、乙基联苯和二甲基联苯都在样品中有所检测，仍然具有相似分布；菲、甲基菲和二甲基菲亦在样品中检测出来，它们的分布非常相似，只是下马岭组较铁岭组的流体包裹体原油更富集 1,7-二甲基菲；烷基二苯并噻吩亦检测出来，不同的是铁岭组流体包裹体原油比下马岭组含有更多的 4,6-二苯并噻吩；呋喃和茚及其一甲基侧链的同系物在流体包裹体原油中的分布也大致一致，除了在下马岭样品中（ m/z 180）检测有一未知峰。流体包裹体原油的联苯和含硫化合物的含量远远低于菲和萘。流体包裹体原油中几乎所有芳烃化合物的量都随着甲基化的增强而增加，而下马岭组流体包裹体原油中的萘和二苯并噻吩却呈现相反的趋势。

① 下马岭组

图 3.17a 列出了下马岭组包裹体和抽提物中主要芳烃化合物的分布特征，总体表现为三种分布形式：1) 平泉 PQ-SD-21 流体包裹体原油是以萘系列化合物（ $\sum C_0-C_5$ 烷基化萘=46%）占优势，其次为菲系列化合物（ $\sum C_0-C_2$ 烷基化菲=23%）和 C_3-C_4 甲基苯（16%）；2) 以平泉 PQ-SD-21 EOM-1 和 EOM-2、宽城 JQ2-16 的 EOM-2 和 EOM-3 为代表，表现为菲系列化合物（ $\sum C_0-C_2$ 烷基化菲 $\approx$ 60%）占绝对优势，其它化合物都很低（ $\sum C_0-C_5$ 烷基化萘 $\approx$ 30%， C_3-C_4 烷基化萘 $\approx$ 0.3%）；3) 其余样品的特征介于前两者之间，呈菲系列和萘系列化合物双高的分布，反映了该类原油可能遭受不同程度的降解。

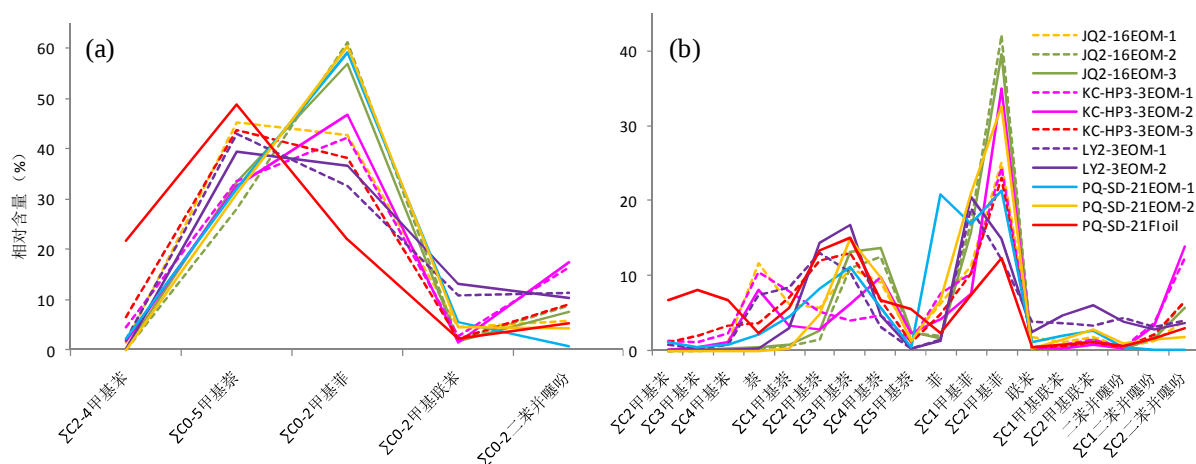


图 3.17 燕山地区下马岭组含油包裹体及其抽提物芳烃系列化合物特征
(以所列芳烃化合物的百分含量进行统计)

Fig. 3.17 Partial aromatic compounds distribution of the Xiamaling Formation FI oil and EOMs

具体来说,平泉 PQ-SD-21 流体包裹体原油、KC-HP3-3EOM-3 具有一致的分布特征,都是以 ΣC_3 甲基萘 (ΣC_2 甲基萘)和 ΣC_2 甲基菲占优势;另外一种是以 ΣC_2 甲基萘 (ΣC_3 甲基萘)和 ΣC_1 甲基菲占优势,分布在凌源地区;还有一种是以宽城 JQ2-16 的 EOM-2 和 EOM-3,表现为 ΣC_2 甲基菲占绝对优势,其次为 ΣC_4 甲基萘 (ΣC_3 甲基萘)。此外还发现除了平泉沥青砂样品外,多数样品的 EOM-1 (少数 EOM-2) 具有轻微的萘的翘起,推测可能为后期的萘改造或混染 (图 3.17b)。

烷基萘的分布一般受来源、热演化和生物降解的控制。三甲基萘比值 (TMNr)、四甲基萘比值 (TeMNr) 和五甲基萘比值 (PMNr) (图 3.18) 是基于随着热演化程度的增强,稳定同系物相对亚稳定同系物有所增加,分析认为是由 1,2-甲基在萘碳骨架上的转移。在理论上,如果这三个比值呈很好的线性关系,所有样品应该落在三角图的单一点群 (成熟中心)。而本区的样品恰恰符合理论推测,表明这三个比值主要受热成熟度的影响^[201]。

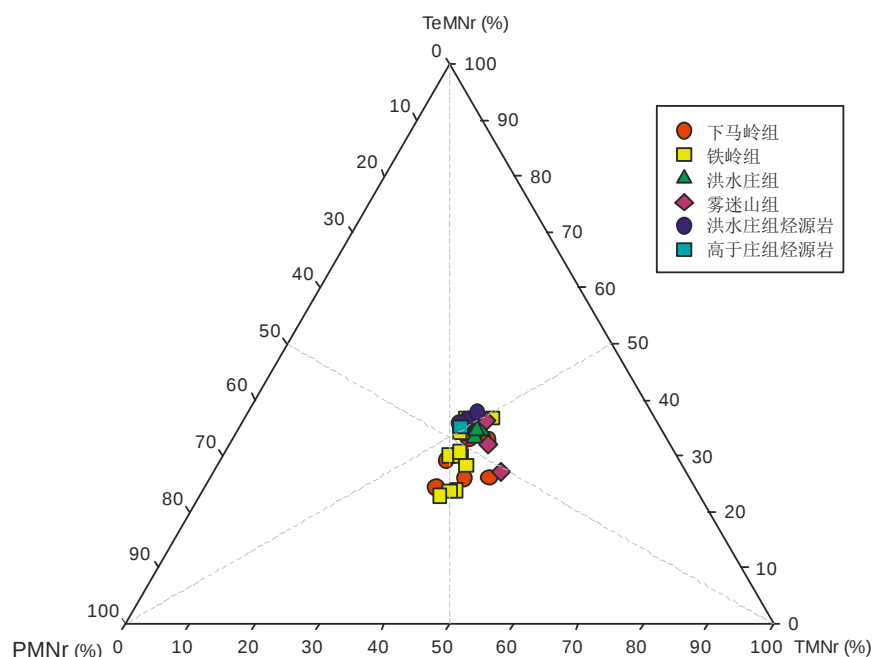


图 3.18 燕山地区流体包裹体原油和 EOMs 的三甲基萘、四甲基萘和五甲基萘比值三角图

(底图据 Sivan, 2008^[201])

Fig. 3.18 Ternary diagram shows the linear relations between TMNr, TeMNr and PMNr of the Yanshan Region FI oils and EOMs

不仅如此,芳烃中很多化合物都主要受热演化程度控制,而且较生物标志化合物具有更宽的预测范围,即适用于从早到晚生油窗范围内生成原油的成熟变化。如图 3.19 列出了下马岭组样品芳烃中热演化敏感的一系列参数的相关图,可以看出基于甲基菲比

联苯和二苯并噻吩的含量在各样品芳烃组分中均较低（图 3.17a）：凌源地区的 ΣC_0-C_2 烷基化联苯约 12%，其余样品均分布在 2%~4%； ΣC_0-C_2 烷基化二苯并噻吩在宽城 KC-HP3-3EOM-1 和 EOM-2 比较高（约占 17%），其次为凌源地区（11%），其余样品含量较低，特别是平泉地区，多低于 2%。二苯并噻吩/菲比值（DBT/P）（图 3.20）多数都很低，表明原油可能多来源于低有机硫的烃源岩，Hughes 经研究认为 DBT/P 主要受控于沉积环境^[93]，反映在沉积环境下还原硫与有机质相互作用的能力，而姥鲛烷/植烷（Pr/Ph）正是反映氧化还原条件，因此两者结合可能推断与有机质的反应，也就是说，若大量富集活性硫，则沉积物必定是厌氧的，这是还原硫细菌的特性，而且必有大量的 SO_4^{2-} 离子的富集（如海水中），而活性铁的浓度必然很低，这样大量的硫化物除了与活性铁反应外，其余活性硫才可进入到有机质。参照 Hughes 的模板（图 3.20a），认为该区下马岭组多数原油来源于海相页岩，而凌源的原油可能更倾向于来源于海相碳酸盐岩。此外图 3.20b 中，样品多分布在 I 区，亦反映了海相原油的特点，少部分样品的 EOM-1 和 EOM-2 分布在中心的 II 区，分析可能遭受生物降解或水洗改造^[202]，使得菲流失快于二苯并噻吩而显示较高的 DBT/P 比值^[221]，此外水洗造成样品的 C_0-C_1 -甲基萘流失，而 C_4 和 C_2 甲基萘或更高分子量的芳烃化合物分布却不受影响，从而初步认为这与西澳 Barrow 盆地原油相似，都遭受了水洗的改造^[203]。

此外在少数样品中（图 3.21）检测出了较完整的三芳甾烷，它通常被认为是单芳甾烷深度受热后的芳构化产物^[204]，因此主要受控于成熟度，由图 3.21 可以看出，宽城 JQ2-16EOM-1 和平泉 PQ-SD-21EOM-2 具有很高的三芳甾烷和单芳甾烷，而凌源 LY2-3EOM-1、EOM-2 和 KC-HP3-3EOM-1 却很低，但就三芳甾烷/(三芳甾烷+单芳甾烷)的比值来看，凌源地区略高，这与前面分析基本一致，然而该比值并不能显示两套烃源岩的成熟度的差异，推测该类化合物可能是混染造成的，因为多数中元古界的样品不含该类化合物。

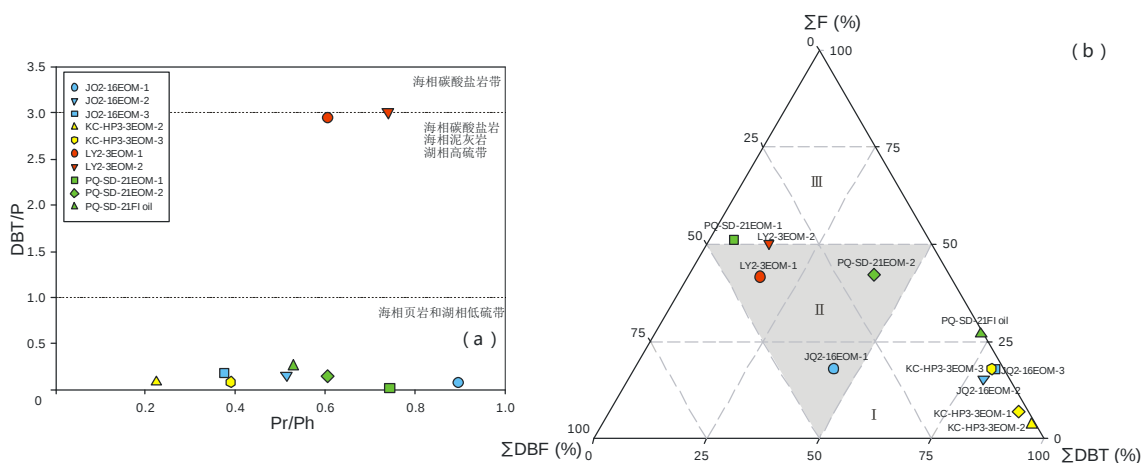


图 3.20 (a) 燕山地区下马岭组流体包裹体原油及抽提物二苯并噻吩/菲 (DBT/P) 和姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph) 比值相关图 (据 Hughes, 1995) ; (b) 芴、二苯并呋喃和二苯并噻吩类化合物三角图

Fig. 3.20 (a) Cross-plot of the dibenzothiophene/phenanthrene and pristane/phytane ratios; and (b) Aromatic compounds ternary plot for the Xiamaling Formation FI oil and EOMs

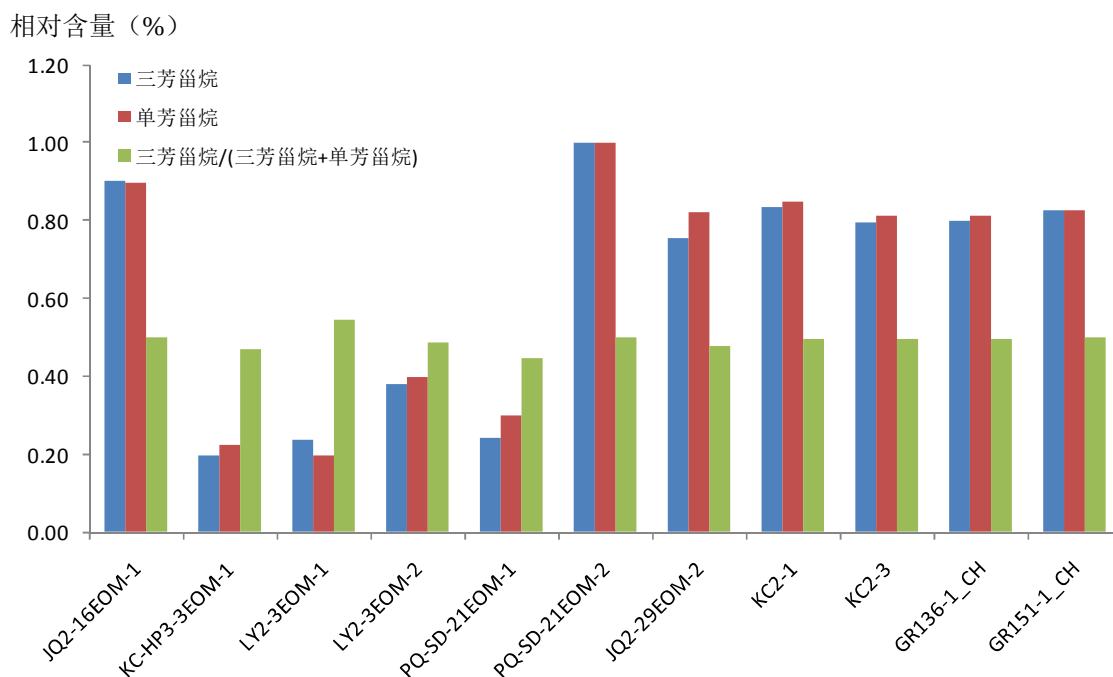


图 3.21 燕山地区单芳甾烷和三芳甾烷分布图

其中 1) 从 JQ2-16EOM-1 到 PQ-SD-21EOM-2 为下马岭组样品; 2) JQ2-29EOM-2 为洪水庄; 3) KC2-1 和 KC2-3 为洪水庄组烃源岩样品

Fig. 3.21 Distribution of aromatic steroids in the Yanshan Region

② 铁岭组

图 3.22a 列出了铁岭组包裹体和抽提物中主要芳烃化合物的分布特征，以宽城 KC-TS-9 流体包裹体原油为代表的多数样品是以萘系列化合物 ($\sum C_0-C_5$ 烷基化萘 = 47%~65%) 占绝对优势，菲系列 ($\sum C_0-C_2$ 烷基化菲 = 21%~32%) 和 C_3-C_4 甲基苯 ($\approx 7\%$) 化合物都较低；少数样品，如 PQ-SD-20EOM-2、JQ2-22EOM-1 和 EOM-2 是以菲系列化合物 ($\sum C_0-C_2$ 烷基化菲 = 56%~69%) 占绝对优势，而其它化合物都很低 ($\sum C_0-C_5$ 烷基化萘 $\approx 18\%$ ~31%， C_3-C_4 烷基化萘 = 0.7%)；其余样品的特征介于前两者之间，呈菲系列和萘系列化合物双高的分布。该分布形式反映了铁岭组的原油多来自低分子量烃类。

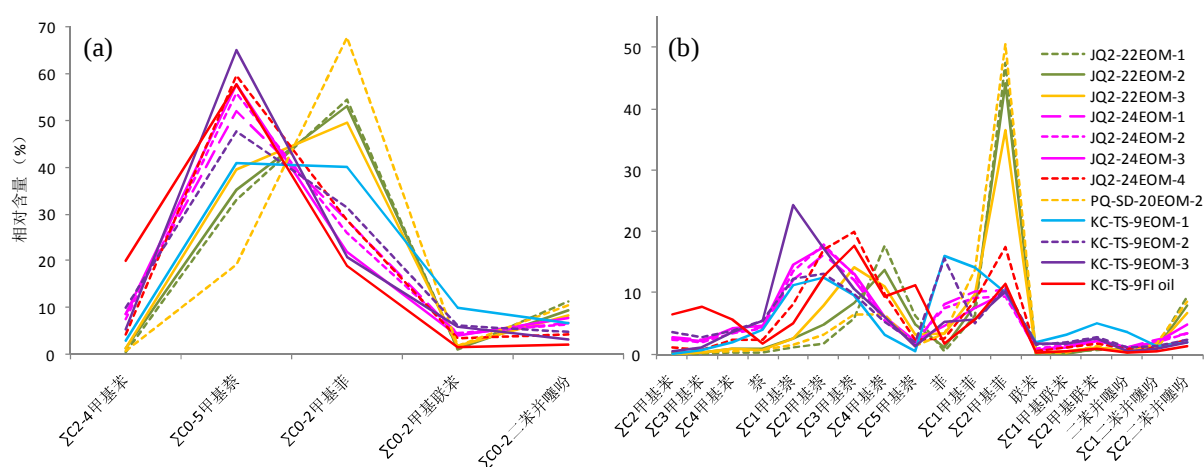


图 3.22 燕山地区铁岭组含油包裹体及其抽提物芳烃系列化合物特征
(以所列芳烃化合物的百分含量进行统计)

Fig. 3.22 Partial aromatic compounds distribution of the Tieling Formation FI oil and EOMs

从芳烃化合物的具体分布来看，宽城流体包裹体原油、JQ2-24 的 EOM-4、JQ2-22 的 EOM-3 和平泉 EOM-2、具有一致的分布特征，都是以 $\sum C_3$ 甲基萘和 $\sum C_2$ 甲基菲占优势，只是包裹体中的烃类和 JQ2-24 的 EOM-4 在低碳数部分含量更高；第二种是主要以 $\sum C_2$ 甲基萘占优势，分布在宽城 JQ2-24 的 EOM-1、EOM-2 和 EOM-3，以及宽城包裹体样品的 EOM-2 和 EOM-3；还有一种是以宽城 JQ2-22 的 EOM-1 和 EOM-2，表现为 $\sum C_2$ 甲基菲占绝对优势，其次为 $\sum C_4$ 甲基萘（图 3.22b）。

铁岭组芳烃热演化参数的分布特征如图 3.23 所示，可以看出基于甲基菲比值(MPR)计算镜质体反射率 (VRc %) 分布范围是 0.85%~1.0%，较下马岭组原油具有更窄的成熟度区间，反映原油多是在中等成熟阶段生成的。此外还发现原油的成熟度随碳数增加并不是一成不变，在低碳数部分（图 3.23a, b），样品呈线性分布，多数样品的首次或二次抽提物分布在高成熟度区，而最终抽提物或流体包裹体原油分布在中等成熟区；而

的原油虽然位于海相碳酸盐岩带，但分析认为可能是由于混染造成的。此外图 3.24 中，样品多分布在 I 区，亦反映了海相原油的特点，只有宽城露头样品 KC-TS-9EOM-1、EOM-2 和 EOM-3 分布在中心的 II 区，这与样品的 C_0 - C_1 -甲基萘缺失，而 C_4 和 C_2 甲基萘或更高分子量的芳烃化合物分布却正常的特征相一致，共同反映了可能遭受水洗改造。另外在铁岭组的样品中均未检测到三芳甾烷。

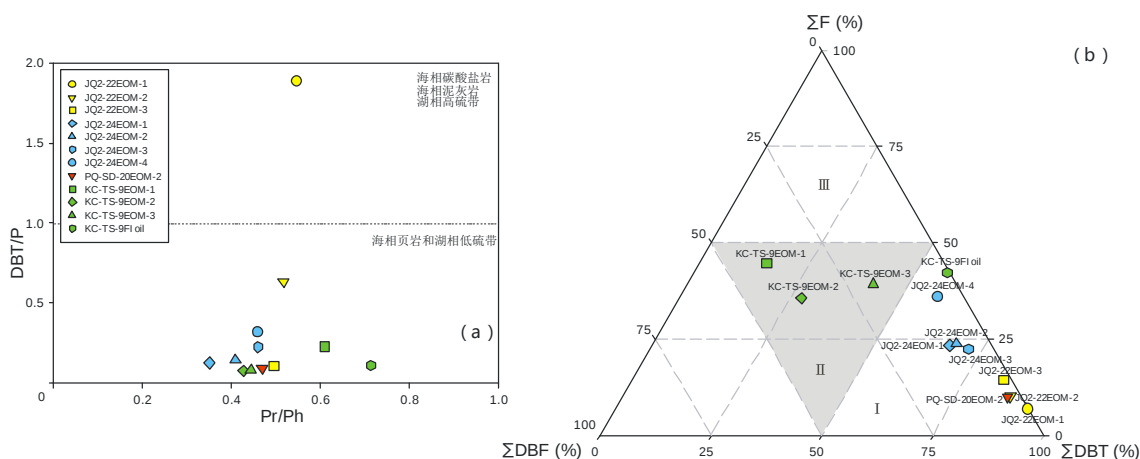


图 3.24 (a) 燕山地区铁岭组含油包裹体及抽提物二苯并噻吩/菲 (DBT/P) 和姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph) 比值相关图 (据 Hughes, 1995) ; (b) 茚、二苯并呋喃和二苯并噻吩类化合物三角图

Fig. 3.24 (a) Cross-plot of the dibenzothiophene/phenanthrene and pristane/phytane ratios; and (b) Aromatic compounds ternary plot for the Tieling Formation FI oil and EOMs

③ 洪水庄组和雾迷山组

图 3.25a 列出了宽城洪水庄组和雾迷山组包裹体和抽提物中主要芳烃化合物的分布特征，以宽城洪水庄组 JQ2-29 的 EOM-3 和 EOM-4 为代表的样品是以萘系列化合物 (ΣC_0 - C_5 烷基化萘=50%~62%) 占绝对优势，其次为菲系列 (ΣC_0 - C_2 烷基化菲=31%~40%)，而其它化合物都很低 (C_3 - C_4 甲基苯 $\approx$ 1%)；而以雾迷山组 JQ1-w-3EOM-2 和洪水庄组 JQ2-29EOM-1 为代表的样品是以菲系列化合物 (ΣC_0 - C_2 烷基化菲=56%~60%) 占绝对优势，而 ΣC_0 - C_5 烷基化萘含量很低，约占 22%~29%， C_3 - C_4 烷基化萘仅在 JQ2-29EOM-1 (2%)；其余样品的特征介于前两者之间，呈菲系列和萘系列化合物双高的分布。该分布形式反映了该层系的原油可能有两种来源。

如图 3.25b 列出了洪水庄组和雾迷山组抽提物中主要芳烃化合物的分布特征：宽城洪水庄组 JQ2-29 的 EOM-3、EOM-4 和雾迷山组 JQ1-w-3 的 EOM-3 具有一致的分布特征，都是以 ΣC_3 甲基萘和 ΣC_2 甲基菲占优势，只是 JQ2-29 的 EOM-4 在低碳数部分含量更高；第二种是主要以 ΣC_2 甲基菲占优势，分布在雾迷山组的 EOM-1 和 EOM-2；还有

一种以洪水庄组的 EOM-1 和 EOM-2 为代表，主峰出现在 ΣC_2 和 ΣC_3 甲基萘、以及菲，其次为 ΣC_1 和 ΣC_2 甲基菲，总体含量很低。

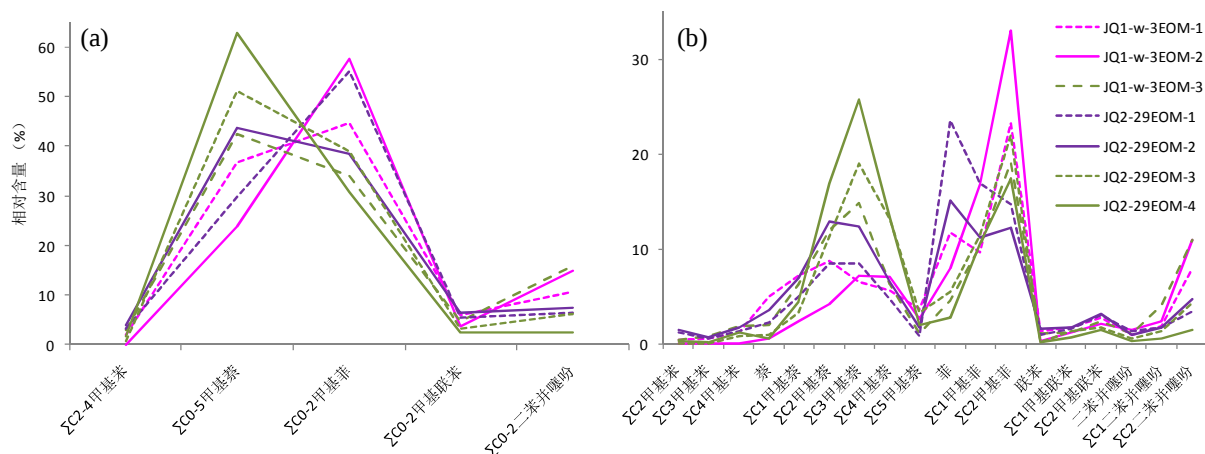


图 3.25 燕山地区洪水庄组沥青和雾迷山组储集岩抽提物芳烃系列化合物特征
(以所列芳烃化合物的百分含量进行统计)

**Fig. 3.25 Partial aromatic compounds distribution of
the Hongshuizhuang and Wumishan Formation EOMs**

洪水庄组和雾迷山组芳烃热演化参数的分布特征如图 3.26 所示，可以看出基于甲基菲比值 (MPR) 计算镜质体反射率 (VRc %) 分布范围是 0.83%~1.1%，具有较窄的成熟度区间，反映原油多是在中等成熟阶段生成的。此外还发现原油的成熟度随碳数增加并不是一成不变，多数样品呈线性分布 (图 3.26b, c, d, f)，总体反映雾迷山组原油的成熟度稍高于洪水庄组，而且还发现多数样品的首次或二次抽提物的成熟度要高于最终抽提物，反映原油在生成后可能经历了热演化；而少数样品呈群落分布 (图 3.26e)，显示中等成熟度的特征，反映了洪水庄组和雾迷山组原油产自中等成熟阶段，后期可能经历了热演化改造。

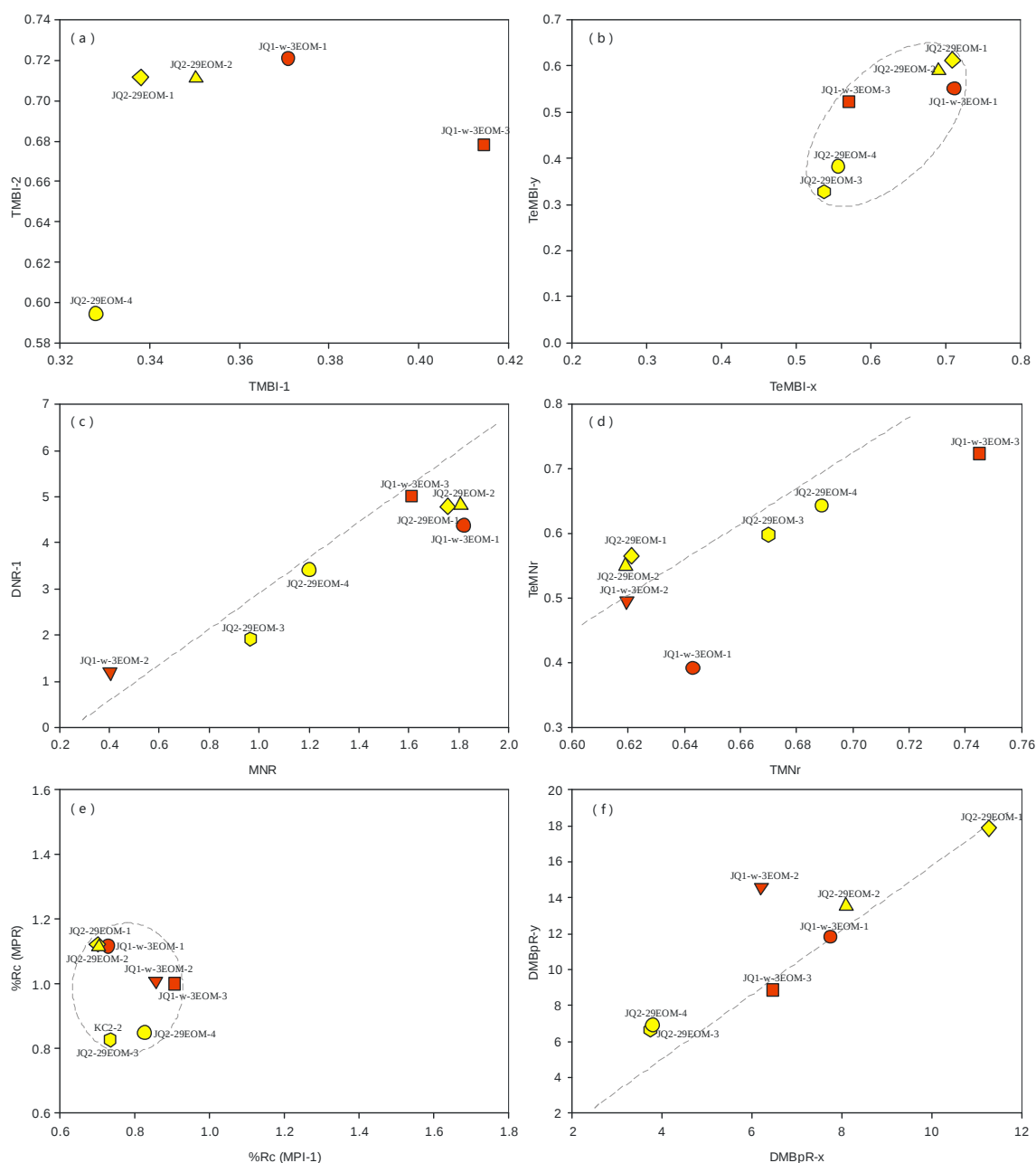


图 3.26 燕山地区洪水庄组沥青和雾迷山组储集岩抽提物芳烃系列化合物特征

(以所列芳烃化合物的百分含量进行统计)

Fig. 3.26 Relationships between aromatic ratios of the Hongshuizhuang and Wumishan Formation EOMs

联苯和二苯并噻吩的含量在洪水庄组和雾迷山组各样品芳烃组分中均较低(图 3.20a): $\sum C_0-C_2$ 烷基化联苯多分布在 2.4%~6.6%; $\sum C_0-C_2$ 烷基化二苯并噻吩在宽城 JQ2-29EOM-4 样品最低, 约为 2.4%; 而在 JQ1-w-3EOM-2 样品最高, 为 15%, 而其它

样品介于二者之间。由 Hughes 模板^[93]可以看出（图 3.27a），该区洪水庄组和雾迷山组原油主要来源于海相页岩，从中还可以看出最终抽提物的 DBT/P 比值高于一次或二次抽提物，反映样品表层的 DBT 可能有流失，此外图 3.27b 亦验证了这一特点，即一次或二次抽提物分布在与水洗有关的 II 区，反映样品本身特征的最终抽提物分布在 I 区，反映为海相原油。另外三芳甾烷仅在 JQ2-29EOM-2 有所检测（图 3.21），从而认为洪水庄组沥青可能有不同来源。

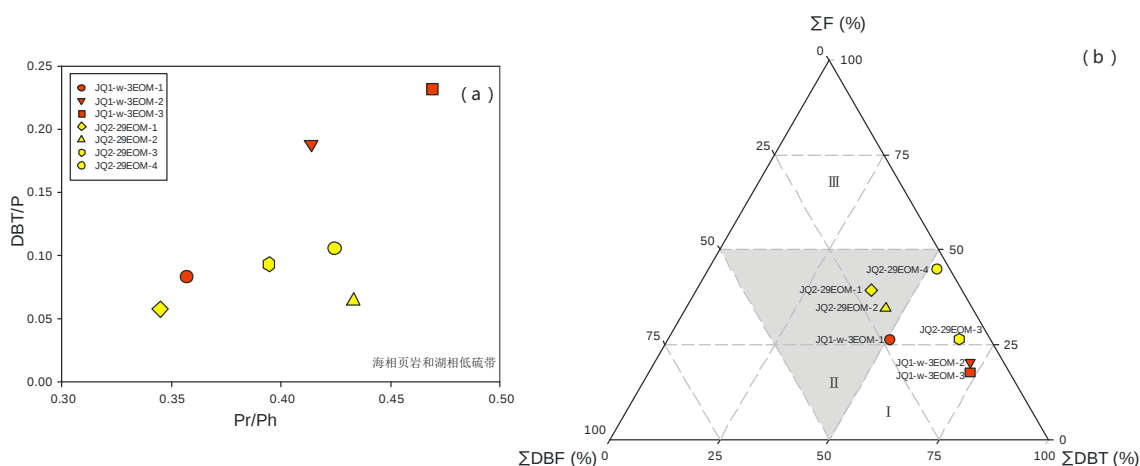


图 3.27 (a) 燕山地区洪水庄组沥青和雾迷山组储集岩抽提物二苯并噻吩/菲 (DBT/P) 和姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph) 比值相关图; (b) 苈、二苯并呋喃和二苯并噻吩类化合物三角图

Fig. 3.27 (a) Cross-plot of the dibenzothiophene/phenanthrene and pristane/phytane ratios; (b) Aromatic compounds ternary plot for the Hongshuizhuang and Wumishan Formation EOMs

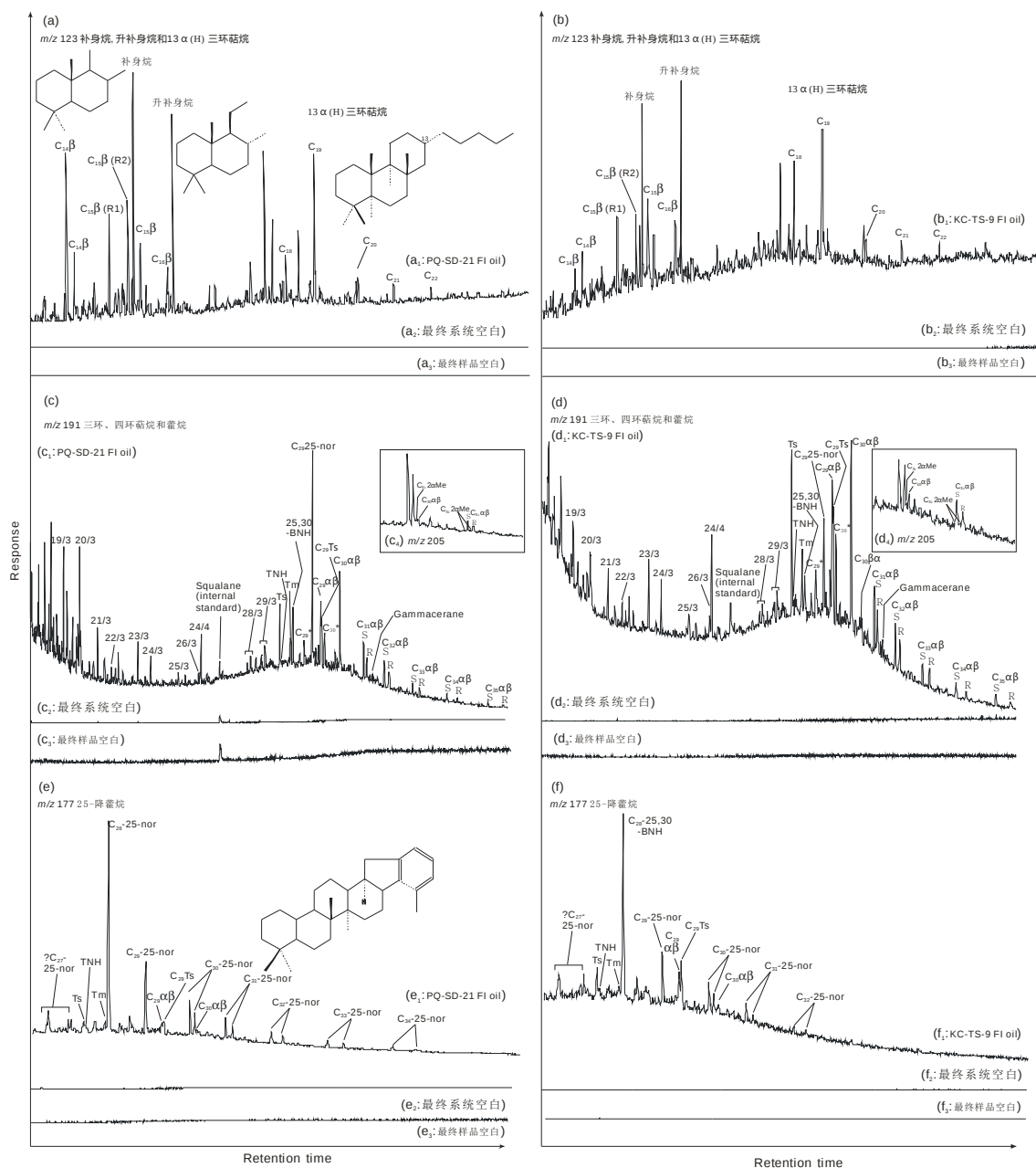
总体而言，燕山地区芳烃化合物反映下马岭组的原油和洪水庄组沥青多有两种来源，为中-高等成熟度；铁岭组和雾迷山组的原油多显示为一种生源，且为中等成熟阶段的产物。

(4) 萜烷特征

燕山地区中元古界原油中双环萜烷类化合物相当丰富，双环倍半萜补身烷和升补身烷，连同其重排 C_{14} 、 C_{15} 和 C_{16} 同系物，以及一系列 13α 烷基侧链三环萜烷 (C_{18} - C_{22}) 都在下马岭组和铁岭组的流体包裹体原油中检测出来（图 3.23a, b），且这些化合物在系统空白和样品空白的含量远远低于流体包裹体原油样品，从而表明流体包裹体原油中获取地化信息的可靠性。在铁岭组的流体包裹体原油中升补身烷稍高于补身烷，但它们都高于 C_{14} 到 C_{16} 同系物；这与下马岭组的流体包裹体原油有所不同，在下马岭组样品中，补身烷高于升补身烷，而且 $C_{14}\beta$ 具有很高的响应，虽然它只是略低于升补身烷。据此推断下马岭组和铁岭组原油都来自有微生物贡献的烃源岩，而下马岭组原油的烃源

岩沉积环境偏咸化，且成熟度稍低于铁岭组。还有一种推断就是下马岭组和铁岭组均来自同一套烃源岩，而铁岭组低碳数部分 C_{14} 和补身烷有所流失，这与谱图显示的拱峰一致，反映其遭受改造的结果。

图 3.28 显示了三环萜烷、四环萜烷和藿烷的在流体包裹体原油中的分布远高于系统



空白和样品空白，这亦为有机包裹体成分的有效分析提供了保障。两个流体包裹体原油样品的三环萜烷都是以 C_{23} 占优势，其次为 C_{21} 和 C_{24} 同系物，而下马岭的 C_{19} 和 C_{20} 同系物具有很高的丰度，然而鉴于数据质量差，认为这种分布有待探讨。此外，两个样品都具有高丰度的 C_{24} 四环萜烷，一般认为与藿烷 17, 21 碳位链开裂有关，与藿烷的分布相似。

下马岭组流体包裹体原油藿烷的分布以 C_{29} 25-降藿烷占优势，其次为 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷、 C_{27} 藿烷同系物 Ts 和 Tm 等；而铁岭组流体包裹体原油是以 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷占优势，其次为 Ts、 $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷和 C_{29} Ts，而且这些化合物都远高于 C_{29} 25-降藿烷、Tm 和其它同系物的藿烷。 C_{28} - C_{32} 25-降藿烷也在样品的 m/z 177 谱图中有所分布（图 3.28e, f），特别是在下马岭组的样品中，同系物延伸到 C_{34} 。该系列化合物以 C_{28} 25, 30-双降藿烷占优势，且远高于 $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷（下马岭组流体包裹体原油约 10 倍，铁岭组 4 倍）。表明下马岭组原油和铁岭组原油可能均来源于自养型细菌合成的先质，而生成下马岭组原油的有机质很可能在沉积初期遭受的细菌改造更为强烈，而新藿烷 Ts 和 C_{29} Ts 可能反映母岩为氧化-弱还原环境的泥页岩或为生油窗内生成的原油，亦或粘土矿物的催化所致。另外在两个流体包裹体原油中均存在一异常的基线拱峰，这与上面推断遭受细菌改造一致。在样品的 m/z 205 质谱图（图 3.28c₂, d₂）检测出含量相对较低的 C_{31} 和 C_{32} 2 α -甲基藿烷，但没能检测到 3 β -甲基藿烷，推断原油可能来源于厌氧菌，而不是蓝绿藻和嗜氧型甲烷菌，从而反映原油更多来源于泥页岩而不是浅水碳酸盐岩。

本次还采用 MRM 方法对一些低分子量藿烷化合物进行检测，具有更为清晰的分布（图 3.29），藿烷的参数（图 3.30）主要基于该实验结果。根据 m/z 398 $\rightarrow$ 191 MRM 谱图（图 3.29），在下马岭组样品中， C_{29} 25-降藿烷是 $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷的 2 倍，而在铁岭组仅占 75%。同样 C_{28} - C_{32} 25-降藿烷和正构烷烃的 UCM 拱峰亦表明部分流体包裹体原油在充注前遭受了严重的细菌改造，而下马岭组的改造程度较铁岭组更为严重^[150,172]，这与上述的结论一致。

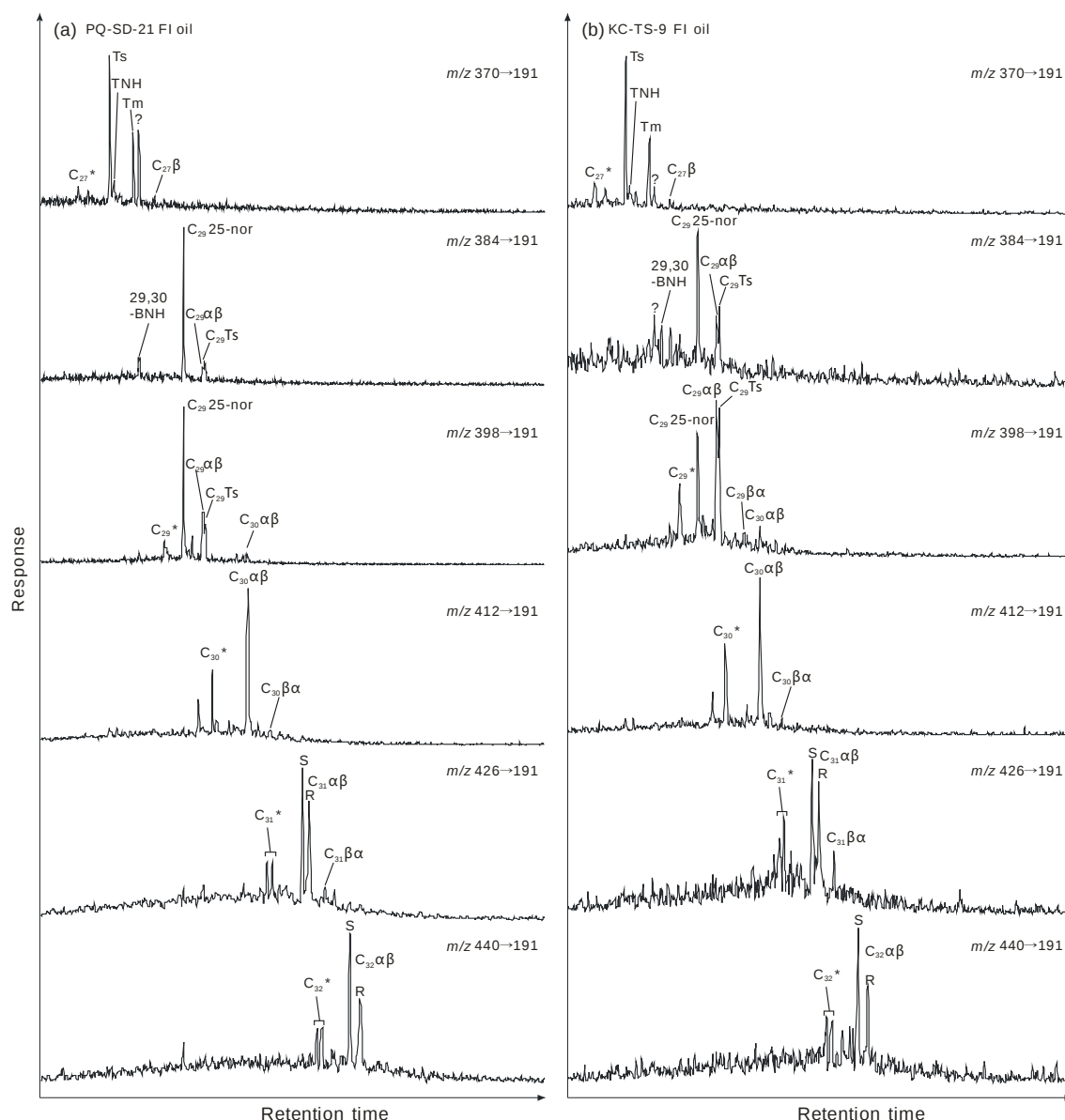


图 3.29 燕山地区下马岭组含油包裹体萜烷系列化合物 (MRM)

Fig. 3.29 Terpanes distribution of the Xiamaling Formation FI oil (based on MRM)

在上述对萜类化合物系统分析的基础上, 结合程序抽提物提取出如下反映原油生源、环境、成熟度和细菌改造的 8 个参数 (图 3.30), 可以看出, 在沉积环境方面, 升藿烷指数较低 (0.45), 伽马蜡烷指数虽然在宽城下马岭组和雾迷山组部分样品稍高 (0.3 左右), 但总体低于 0.16, 反映当时水体盐度并不高。

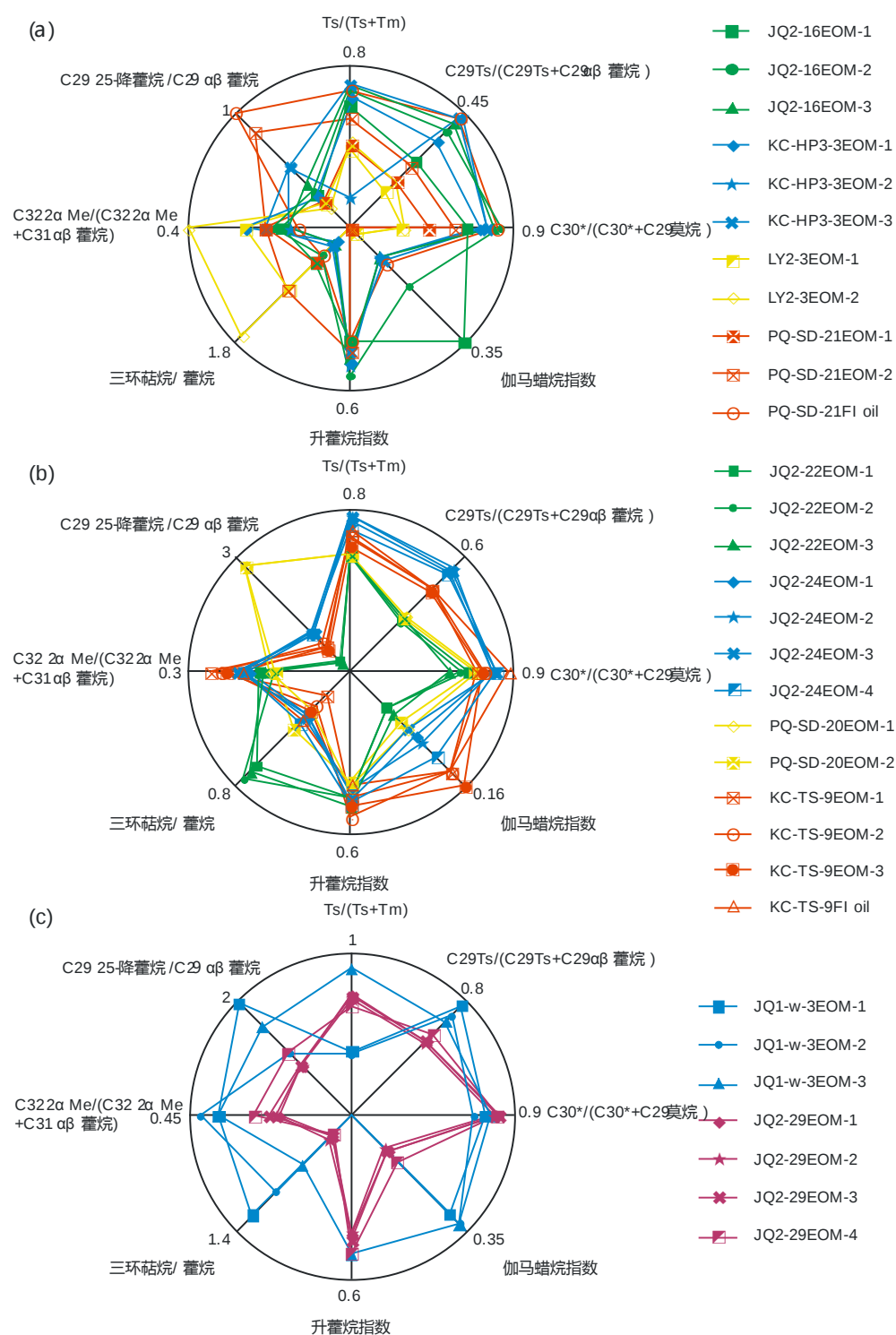


图 3.30 燕山地区含油包裹体及程序抽提物生标参数雷达图

(a) 下马岭组；(b) 铁岭组；(c) 洪水庄组和雾迷山组

Fig. 3.30 Spider diagrams showing the variation in biomarker parameters

for the FI oils and EOMs of the Yanshan Region

(a)Xiamaling;(b)Tieling;(c)Hongshuizhuang and Wumishan Formation

在生源方面，宽城和平泉地区的下马岭组、铁岭组和洪水庄组样品都具有较低的 $C_{32} 2\alpha$ -甲基藿烷/($C_{32} 2\alpha$ -甲基藿烷+ $C_{31}\alpha\beta$ 藿烷) 比值，分布在 0.13~0.27 范围内，平均为 0.2，而该比值在凌源下马岭组和宽城雾迷山组却相对比较高，在 0.4 左右；三环萜烷/藿烷的分布亦呈现这两种截然不同的分布形式，即在宽城和平泉地区的下马岭组、铁岭组和洪水庄组分布在 0.17~0.54，平均 0.3；而在凌源下马岭组和宽城雾迷山组该比值明显较大，分布在 0.9~1.7（平均为 1.2），另外还发现该比值在宽城雾迷山组最终抽提物 EOM-3、铁岭组上部样品（JQ2-22）和平泉的 EOM-2 介于上述两种分布之间，平均为 0.7。据此可以推断燕山地区的原油主要有两种生源，一种是来源于蓝绿藻或等微生物，另一种来源于细菌。

在成熟度方面，由重排藿烷类提取的参数 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}\alpha\beta$ 藿烷)和重排藿烷参数 $C_{30}^*/(C_{30}^*+C_{29}$ 藿烷)呈明显的正相关关系，很好的反映了成熟度的差异：1) 下马岭组流体包裹体原油和 EOMs 中，平泉流体包裹体原油和宽城 EOMs 是在生油高峰产生的（重排藿烷参数=0.7~0.8），而平泉的 EOMs 和凌源重排藿烷参数为 0.3~0.5，反映可能来源于成熟度稍低的烃源岩或混入较低成熟度的原油。2) 在铁岭组样品基本不会受抽提物阶段的不同而改变，宽城地区铁岭组下部的原油（重排藿烷参数=0.8）比上部的原油（重排藿烷参数=0.6）成熟度稍高，露头样品介于二者之间（0.7），平泉的样品与铁岭组上部样品一样，具有相对较低的成熟度。3) 雾迷山组原油（重排藿烷参数=0.7）的成熟度稍低于洪水庄组的抽提物（重排藿烷参数=0.8）。总之，各储层的抽提物总体反映来源于成熟烃源岩（重排藿烷参数=0.6~0.8），而平泉和凌源地区下马岭组的抽提物可能混有成熟度低的原油（重排藿烷参数=0.3~0.5）。

此外发现一个非常有趣的现象就是 25-降藿烷指数总体上与反映成熟度的参数呈正相关关系，这是否意味着原油的改造是热演化的结果有待进一步探讨。

(5) 甾烷特征

在没有任何来自系统和最终样品空白污染的条件下，样品的甾烷和重排甾烷都低于可检测的范围，MRM 谱图也支持这一结论（附图 B.8）。然而，出现的一些峰，虽然由标样鉴定不是甾烷和重排甾烷，但它们的分布却很相似，并且样品都具有异常 UCM 拱峰。值得注意的是由未知化合物组成的拱峰在色谱图中的出峰位置非常相似，反映了下马岭组和铁岭组流体包裹体原油可能来源于同一套烃源岩。

甾烷在大多数 EOMs 中亦低于可检测范围, 仅出现在如下几个样品中 (图 3.31) 检测到 C_{21} - C_{22} 孕甾烷系列、 C_{27} - C_{29} 规则甾烷和重排甾烷系列, 且这些样品多为一次或二次抽提物, 可能为混入结果: 平泉下马岭组 EOM-2 以 C_{28} 重排甾烷占优势, 甾/藿烷比值适中, C_{28} 重排甾烷异构化参数为 0.3, 表明为藻类生源的中等成熟度原油; 平泉下马岭组 EOM-1 以重排甾烷呈斜线型分布, 甾/藿烷比值很高, C_{28} 重排甾烷异构化参数约为 0.4, 推断为混源油; 其它样品都是以 C_{29} 重排甾烷占优势, 具较高 C_{28} 重排甾烷异构化程度, 解释为细菌成因成熟油。

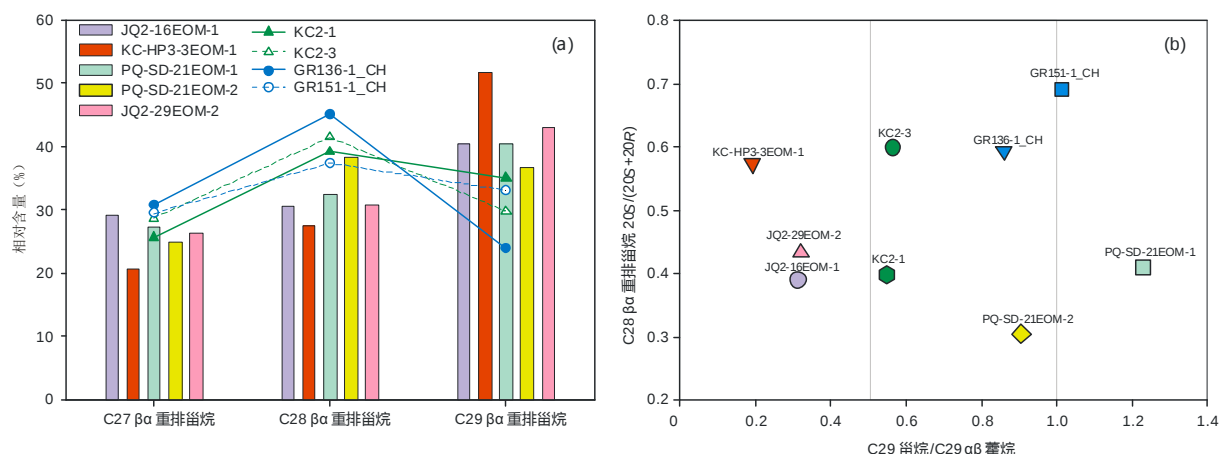


图 3.31 (a) 燕山地区抽提物重排甾烷分布图; (b) 重排甾烷异构参数和 C_{29} 甾烷/藿烷相关图

Fig. 3.31 (a) Rearranged steranes distribution; and (b) Cross plot between C_{28} 20S/(20S+20R) and C_{29} sterane/hopane for the EOMs of the Yanshan Region

3.3.2 烃源岩地球化学特征

(1) 链烷烃和支链烷烃特征

通过对洪水庄组烃源岩抽提物与其干酪根催化加氢的实验结果的比较分析 (图 3.32 a, b), 可以看出确实可以通过干酪根催化加氢的方法得到可靠的烃源岩生成烃类的的地化信息; 而深部高于庄组的加氢结果更多反映了不同 (图 3.32 c, d), 主要表现在主峰碳的偏移和峰型的变化。

在燕山烃源岩抽提物和催化加氢样品的饱和烃组分中 (图 3.33), 洪水庄组正构烷烃的分布范围从 C_{12} 到 C_{36} , 最大峰出现在 C_{14} 或 C_{16} , 加氢样品出现在 C_{17} ; 而高于庄组样品呈双峰态分布, 主峰碳为 C_{16} 和 C_{29} , 而加氢的样品以 C_{16} 单峰型分布为主, 仅在 C_{22} 处有轻微拱起。另外洪水庄组蜡指数 ($n-C_{21+22}/n-C_{28+29}$) 均很高 (>1.7), 加氢样品更高达 21.6; 该指数在高于庄组较低, 仅为 0.4, 虽然加氢样品稍高, 为 2.9~3.7; 此外洪水庄组植烷明显高于姥鲛烷 ($Pr/Ph=0.3\sim0.7$), 但二者又都远远低于相邻的正构烷烃, 表现为

海相还原环境；高于庄组具有异常高的植烷优势，甚至高于相邻碳数，从而显示为较低的 Pr/Ph (0.4)，而加氢样品的植烷与相邻碳数相当， Pr/Ph 均大于 1.3，分析认为加氢样品更接近真实信息，反映为海相偏氧化环境。和上述流体包裹体原油和储层抽提物样品一样，两层位烃源岩总体显示光滑的烷烃包络线且无任何奇偶优势，碳优势指数值 (CPI_{22-32}) 接近 1.0，所不同的是该指数在洪水庄组烃源岩中多小于 1，而在高于庄组中多大于 1，此外洪水庄组的 $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 值都很低 (0.2~0.6)，而高于庄组却很高 (0.8~1.3) (图 3.12)，反映烃源岩干酪根类型为 II 型，另外还可反映洪水庄组的热演化程度稍高或高于庄组烃源岩沉积环境的还原性更强。

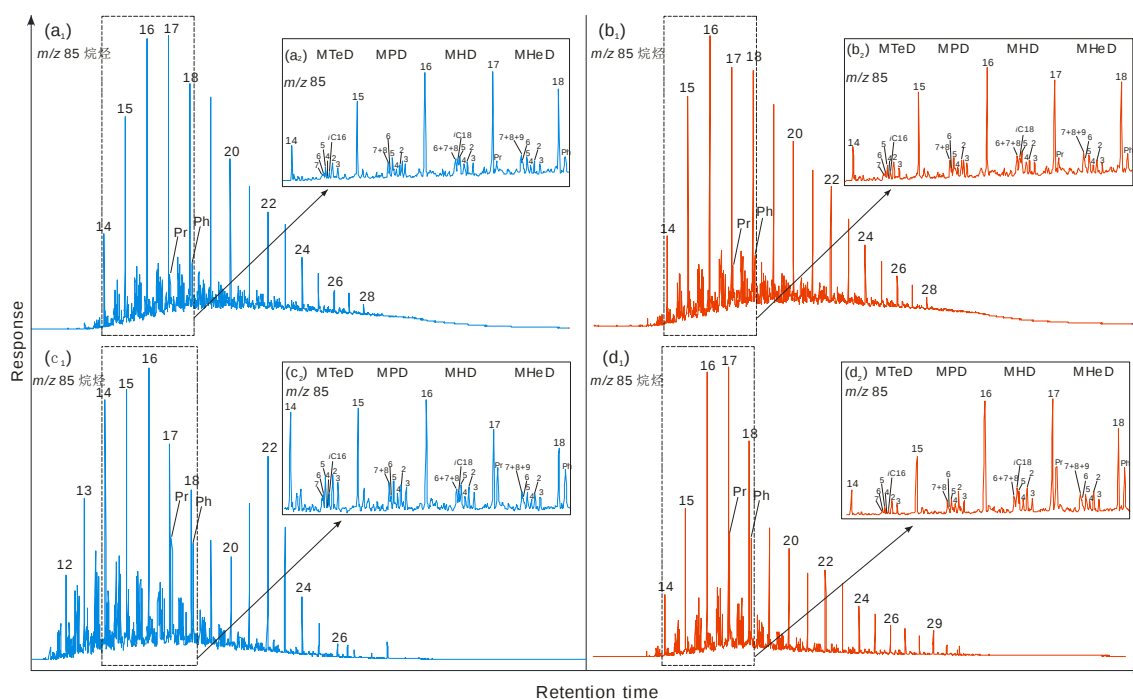


图 3.32 燕山地区烃源岩抽提物链烷烃组分特征

其中 (a), (b) 分别为洪水庄组常规处理和催化加氢处理；

(c), (d) 分别为高于庄组常规处理和催化加氢处理

Fig. 3.32 *n*-alkane distribution of the source rock EOMs from the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation

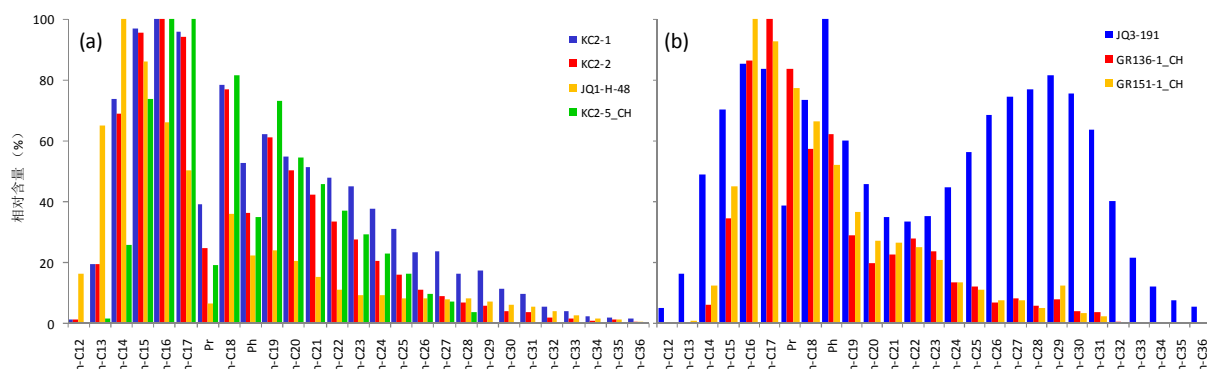


图 3.33 燕山地区烃源岩抽提物链烷烃组分特征

其中(a)洪水庄组; (b) 高于庄组的样品

Fig. 3.33 Linear alkanes distribution of the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation EOMs

流体包裹体原油此外还在样品中普遍检测有支链烷烃（附图 B.1a₄），单甲基支链烷烃主要分布在 C₁₃-C₂₅ 的，其中洪水庄组以 C₁₆ 为主峰，C₁₉ 有一低幅度拱起，加氢样品以 C₁₇ 和 C₁₉ 占优势；高于庄组则表现为后高双峰型，以 C₁₉ 为主峰，其次为 C₁₆，加氢样品表现为以 C₁₈ 为主峰碳的单峰型，不存在明显奇偶优势。由此判断催化加氢样品的支链烷烃具有趋同的特征，这可能是由于催化活性和收集方法的限制所致，因此在对进一步分析时建议采用常规处理数据。然而总体上与正构烷烃的特征一致，只是主峰碳数稍有偏移。由此初步判断两层位烃源岩干酪根虽然都为 II 型，但洪水庄组烃源岩主要生成前峰型原油，而高于庄组生成双峰型原油，且前者的成熟度稍高于后者。

从支链烷烃参数的分布特征来看（附图 B.1b₄, B.2），首先单甲基烷烃之和与相同碳数的正烷烃比值的分布特征主要有两种形式，即一种是以洪水庄组烃源岩代表，从 C₁₃ 到 C₁₆ 逐渐增加，而从 C₁₈ 到 C₂₀ 又逐渐降低，且在 C₁₇ 位置有一个明显的低值；另一种是以高于庄组为代表，从 C₁₃ 到 C₁₆ 逐渐增加，在 C₁₇ 有一突增，随后又锐减至原来水平，并随碳数增加逐渐减小。2/5-甲基烷烃比值分布亦有两种类型，洪水庄组主要是以 C₁₇ 为峰底，而高于庄组则以 C₁₆ 为峰底。另外 3/4-甲基烷烃比值也显示了洪水庄组和高于庄组两套烃源岩具有不同的特征，洪水庄组在 C₁₄ 和 C₁₇ 位置较高于庄组低，而在高碳位（C₁₉-C₂₀）较高于庄组高。此外还发现洪水庄组催化加氢样品的支链烷烃特征与高于庄组更为相似。

(2) 芳烃特征

烃源岩芳烃化合物总体表现为三种分布形式：1) 洪水庄组是以萘系列（ $\sum C_0-C_4$ 烷基化萘 $\approx 40\%$ ）和菲系列化合物（ $\sum C_0-C_2$ 烷基化菲 $\approx 55\%$ ）占优势，其次为 C₂-C₄ 甲基

苯(0.2%)；2) 高于庄组表现为菲系列化合物(ΣC_0-C_2 烷基化菲 $\approx 84\%$)占绝对优势, 其它化合物都很低(ΣC_0-C_4 烷基化萘 $\approx 13\%$, C_2-C_4 烷基化萘 $\approx 0.01\%$)；另外还发现洪水庄组加氢样品与高于庄组更为相似(图 3.34a)。具体来说, 洪水庄组多以 ΣC_3 甲基萘($\approx 20\%$)和 ΣC_2 甲基菲($\approx 31\%$)占优势；而高于庄组主要以 ΣC_2 甲基菲($\approx 34\%$)和 ΣC_1 甲基菲($\approx 31\%$)占优势, 在 ΣC_3 甲基萘有一轻微的拱起($\approx 7\%$)。此外还发现洪水庄组催化加氢样品的分布与高于庄组更为相似(图 3.34b)。

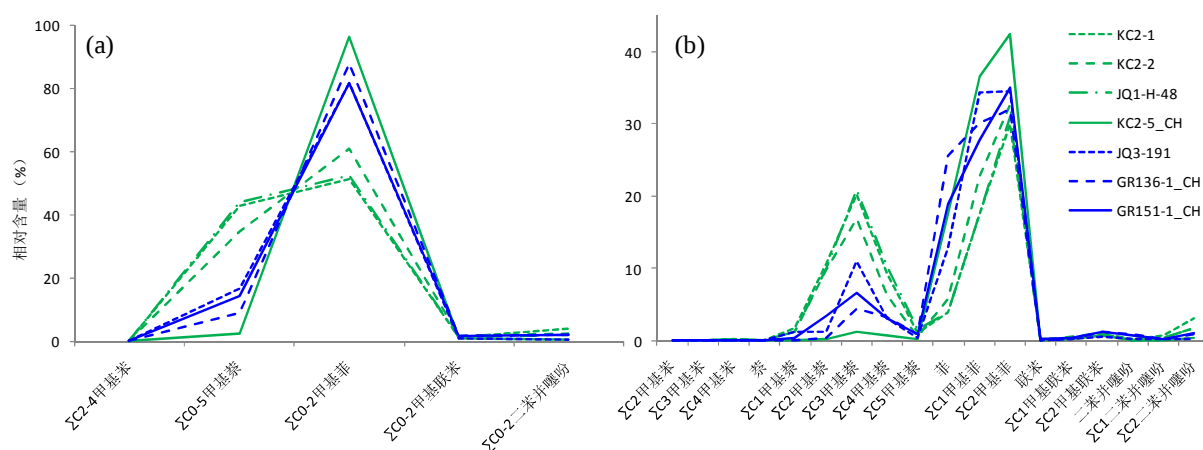


图 3.34 燕山地区洪水庄组和高于庄组烃源岩抽提物芳烃系列化合物特征
(以所列芳烃化合物的百分含量进行统计)

Fig. 3.34 Partial aromatic compounds distribution of
the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation EOMs

不仅如此, 芳烃中很多化合物都主要受热演化程度控制, 而且较生物标志化合物具有更宽的预测范围, 即适用于从早到晚生油窗范围内生成原油的成熟变化。如图 3.35 列出了烃源岩样品芳烃中对热演化敏感的一系列参数的相关图, 可以看出基于甲基菲比值(MPR)和甲基菲指数(MPI-1)计算的等效镜质体反射率(VRc %)两层位烃源岩具有不同的成熟度, 洪水庄组的分布范围是 0.8%~0.9%, 反映处于成熟烃源岩, 高于庄组为 1.2%~1.6%, 表现为高成熟烃源岩。基于甲基联苯计算的参数亦反映了上述特征。

联苯和二苯并噻吩的含量在各样品芳烃组分中均较低(图 3.34a): 洪水庄组烃源岩 ΣC_0-C_2 烷基化联苯约 1.5%, 高于庄组约 1.3%; ΣC_0-C_2 烷基化二苯并噻吩在洪水庄组约为 2.8%, 高于庄组约 1.5%。二苯并噻吩/菲比值(DBT/P)(图 3.36a)多数都很低, 多低于 0.05; 参照姥鲛烷/植烷(Pr/Ph)比值特征, 表明洪水庄组烃源岩多在低硫还原环境下形成的, 而高于庄组为低硫弱还原环境。此外图 3.36b 中, 洪水庄组样品多分布在 I 区, 亦反映了海相原油的特点, 而高于庄组样品多分布在 III 区, 反映为淡水环境。

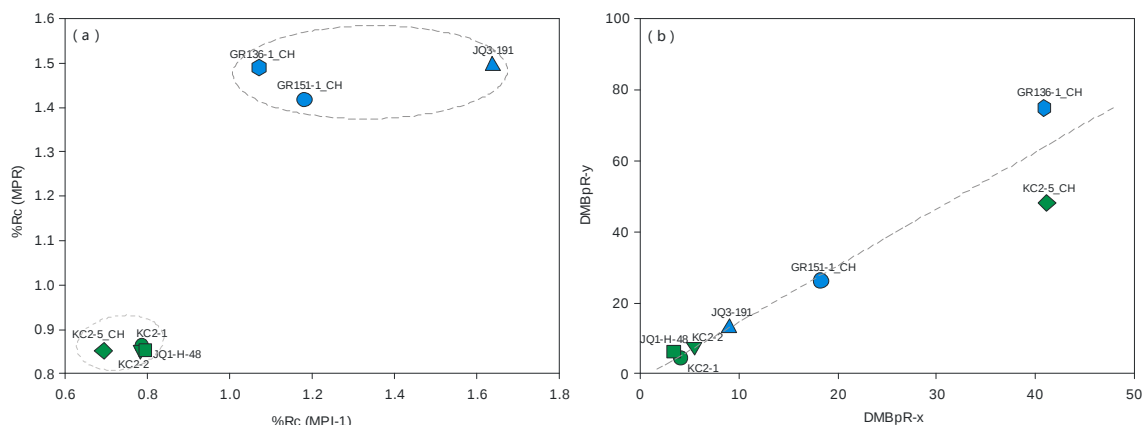


图 3.35 燕山地区洪水庄组和高于庄组烃源岩抽提物芳烃系列化合物特征
(以所列芳烃化合物的百分含量进行统计)

Fig. 3.35 Relationships between aromatic ratios of the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation EOMs

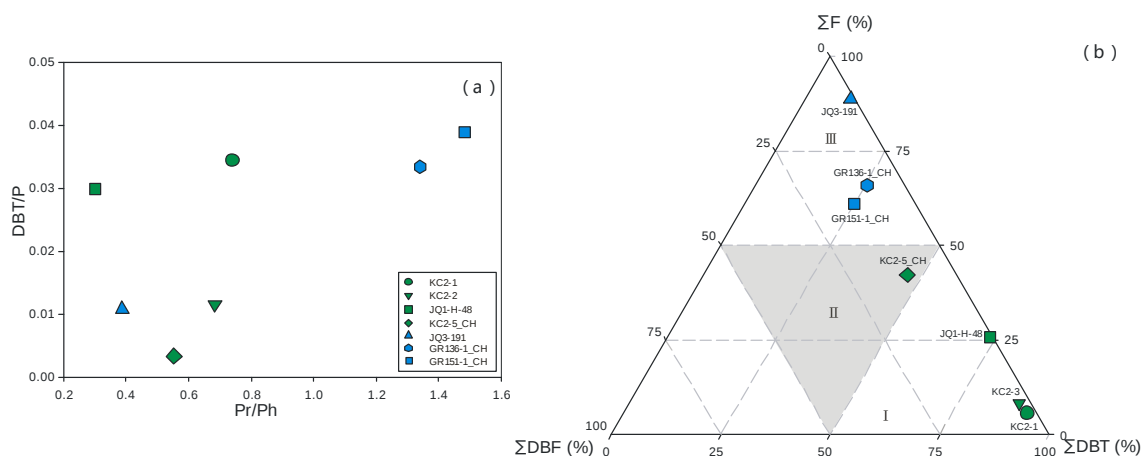


图 3.36 (a) 燕山地区下马岭组流体包裹体原油及抽提物二苯并噻吩/菲 (DBT/P) 和姥鲛烷/植烷 (PR/PH) 比值相关图 (据 Hughes, 1995); (b) 芴、二苯并呋喃和二苯并噻吩类化合物三角图

Fig. 3.36 (a) Cross-plot of the DBT/P and Pr/Ph ratios; (b) Aromatic compounds ternary plot for the Xiamaling Formation EOMs

此外在洪水庄组的露头样品和高于庄组的催化加氢样品中 (图 3.21) 检出了较完整的三芳甾烷, 它通常被认为是单芳甾烷深度受热后的芳构化产物^[204], 因此主要受控于成熟度, 由图 3.21 可以看出, 三芳甾烷和单芳甾烷在样品的分布完全一致, 从而也就造成三芳甾烷/(三芳甾烷+单芳甾烷) 的值恒定不变 (~0.5), 鉴于洪水庄组岩心样品和催

化加氢样品并不含此类化合物，因此推测该类化合物属高于庄组烃源岩特有标志化合物，洪水庄组露头样品是由混染所致。

(3) 萜烷特征

燕山地区中元古界原油中双环萜烷类化合物相当丰富，双环倍半萜补身烷和升补身烷，连同其重排 C_{15} 和 C_{16} 同系物，都在烃源岩抽提物和催化加氢样品中检测出来（图 3.37）。特别的还在洪水庄组检测到 C_{14} 和 13α 烷基侧链三环萜烷系列化合物（ C_{18} - C_{22} ）。洪水庄组样品中升补身烷均高于补身烷，且它们都高于 C_{14} 到 C_{16} 同系物；高于庄组的样品的升补身烷远高于补身烷，而且重排 $C_{15}\beta R_2$ 含量很高，甚至超过补身烷，基本没有检测到 C_{14} 同系物，据此推断洪水庄组和高于庄组烃源岩有机质均有微生物贡献，而洪水庄组烃源岩沉积环境偏咸化，高于庄组为淡水环境下形成。

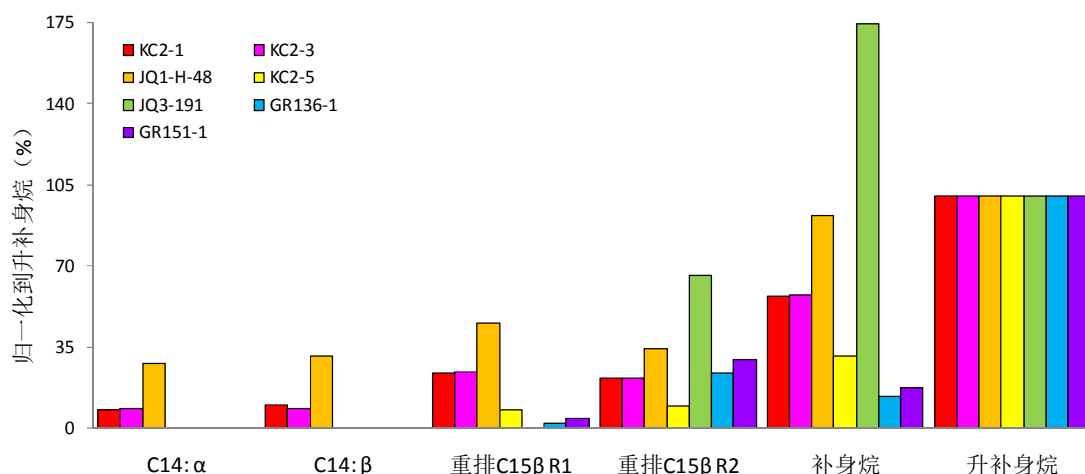


图 3.37 燕山地区洪水庄组和高于庄组烃源岩抽提物二环倍半萜化合物的分布

Fig. 3.37 Distribution of bicyclic sesquiterpanes for

the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation source rock EOMs

图 3.38 显示了三环萜烷、四环萜烷和藿烷在烃源岩加氢前后的对比情况，可以看出洪水庄组烃源岩的催化加氢结果与常规抽提物的谱图分布非常相似，且 UCM 峰有所减弱、化合物的分离效果更好，从而反映该方法的可行性；而对于高演化的高于庄组烃源岩，则可以获得更多的地球化学信息，从而为由于高演化造成地化信息缺失烃源岩的有效分析提供了保障。两层位烃源岩样品的三环萜烷都是以 C_{23} 占优势，其次为 C_{21} 和 C_{24} 同系物，而洪水庄组的 C_{19} 和 C_{20} 同系物具有很高的丰度，且 C_{24} 四环萜烷也远高于高于庄组。

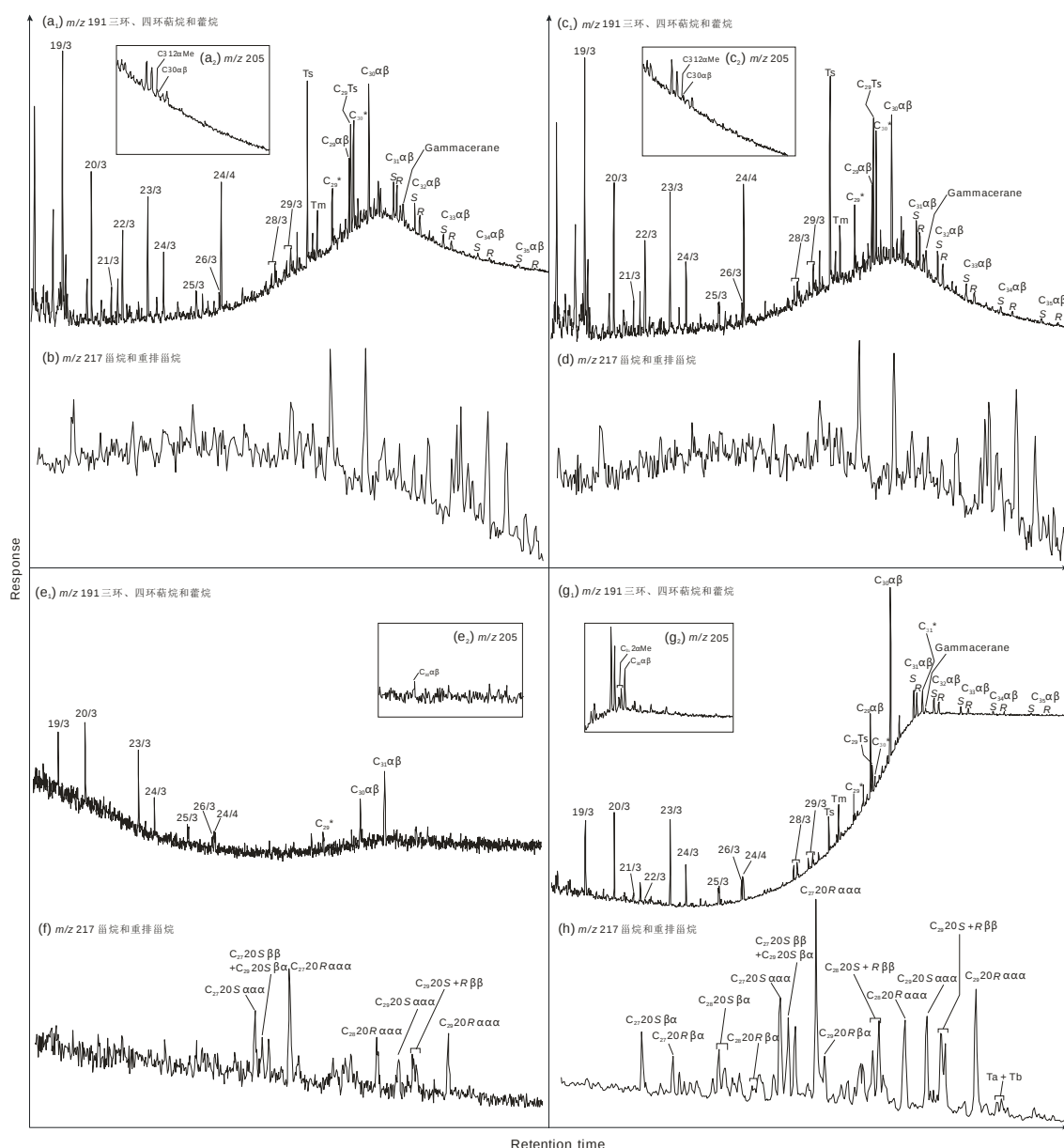


图 3.38 燕山地区烃源岩抽提物链烷烃组分特征

其中 (a), (b) 和 (c), (d) 分别为洪水庄组常规处理和催化加氢处理;

(e), (f) 和 (g), (h) 分别为高于庄组常规处理和催化加氢处理

Fig. 3.38 Terpanes and steranes distribution of the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation source rock EOMs

洪水庄组藿烷的分布以 C_{27} 藿烷同系物 Ts 占优势, 其次为 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷、 C_{29} Ts 和 C_{30} 重排藿烷等, $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷、 C_{29} 重排藿烷、Tm 和伽马蜡烷含量也很高; 而高于庄组是以 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷占优势, 其次为 $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷、 C_{29} Ts、Ts 和 Tm, 而且这些化合物都远高于伽马蜡烷、 C_{29} 和 C_{30} 重排藿烷。在样品的 m/z 205 质谱图 (图 3.38c₂, d₂) 检测出的 C_{31} 2α -

甲基藿烷在高于庄组有很高的分布，而在洪水庄组含量很低，但均未检测到 3 β -甲基藿烷，由此推断洪水庄组有机质可能来源于厌氧菌，而高于庄组可能多来源于蓝绿藻或无氧光合作用变形杆菌。

在上述对藿类化合物系统分析的基础上，提取出如下反映原油生源、环境和成熟度的 8 个参数（图 3.39），可以看出，在沉积环境方面，伽马蜡烷指数仅在洪水庄组和高于庄组催化加氢样品稍高外（洪水庄组 ≈ 0.4 ；高于庄组 ≈ 0.2 ），其它样品中含量均较低（0.1）甚至低于可检测范围，反映洪水庄组的水体稍咸些，但当时水体盐度总体并不高。

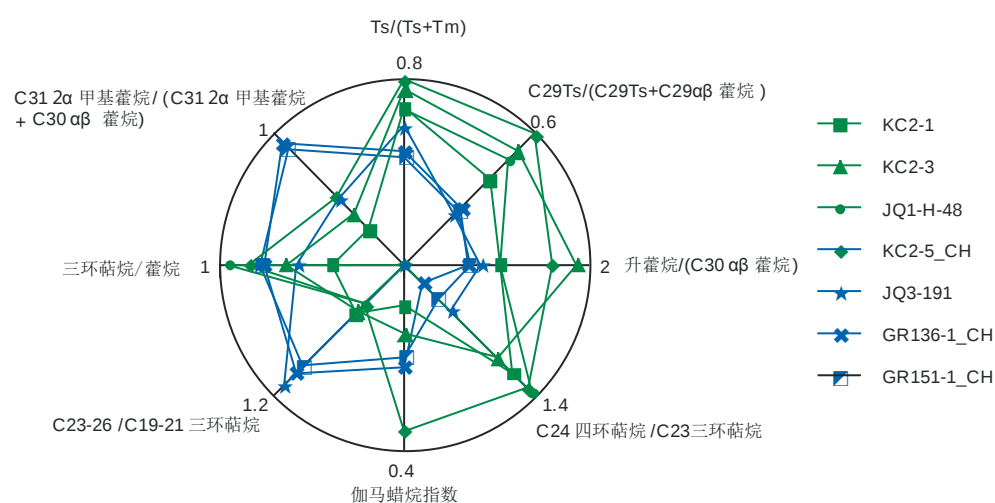


图 3.39 燕山地区洪水庄组和高于庄组烃源岩抽提物生标参数雷达图

Fig. 3.39 Spider diagrams showing the variation in biomarker parameters for the Hongshuizhuang and Gaoyuzhuang Formation source rock EOMs

在生源方面，洪水庄组样品都具有较低的 C_{32} 2 α -甲基藿烷/(C_{32} 2 α -甲基藿烷+ $C_{31}\alpha\beta$ 藿烷) 比值，分布在 0.3~0.5 范围内，平均为 0.4，而该比值在高于庄组却相对比较高，在 0.7 左右； C_{23-26}/C_{19-21} 三环藿烷的分布亦呈现这两种截然不同的分布形式，即洪水庄组分布在 0.36~0.45，平均 0.4；而在高于庄组该比值明显较大，分布在 0.93~1.10（平均为 1）。此外，这两套烃源岩的 C_{24} 四环藿烷/ C_{23} 三环藿烷的比值亦存在明显的差异，洪水庄组较大（1.00~1.37），而高于庄组很低（0.2~0.5）。该特征验证了上述对洪水庄组烃源岩有机质来源于古细菌，而高于庄组多来源于蓝绿藻或无氧光合作用变形杆菌的推断。

在成熟度方面，常规的藿烷异构参数基本达到平衡而失去成熟度评价的意义，因此本次主要由藿烷类提取的参数 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{29} Ts/(C_{29} Ts+C_{29} \alpha\beta$ 藿烷)和升藿烷/($C_{30} \alpha\beta$

藿烷), 经分析其呈明显的正相关关系, 可很好的反映了成熟度的变化。洪水庄组样品的 $Ts/(Ts+Tm)$ 较高, 分布在 0.67~0.80, 而高于庄组分布在 0.47~0.60; 洪水庄组的 $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}\alpha\beta\text{藿烷})$ 比值也高, 为 0.39~0.60, 而高于庄组为 0.23~0.26; 洪水庄组的升藿烷/ $(C_{30}\alpha\beta\text{藿烷})$ 值也很高, 为 1.04~1.87, 高于庄组则较低, 为 0.69~0.83。此外洪水庄组的 $C_{29}*/C_{29}\alpha\beta\text{藿烷}$ 和 $C_{30}*/C_{30}\alpha\beta\text{藿烷}$ 也都大于高于庄组, 由此基于藿烷成熟度参数, 可以初步判断基于洪水庄组的烃源岩的成熟度要高于高于庄组。

(4) 甾烷特征

甾烷在洪水庄组可靠的岩心和催化加氢样品中均未有检测, 或低于可检测范围, 在 m/z 217 中, 虽然出现分布相似的一系列峰, 但由标样鉴定均不是甾烷和重排甾烷, 并且样品都具有异常 UCM 拱峰。而洪水庄组的露头样品和高于庄组的催化加氢样品却检测到完整的 C_{21} - C_{22} 孕甾烷系列、 C_{27} - C_{29} 规则甾烷和重排甾烷系列 (图 3.31), 样品都以 C_{28} 重排甾烷占优势 (附表 A.1), 甾/藿烷比值适中, 为 0.5~1.0, C_{28} 重排甾烷异构化参数约为 0.6, 显示为相同来源, 相同成熟度, 从而推断洪水庄组露头样品的甾烷来自混入的高于庄组原油, 甾类化合物是高于庄组特有化合物, 为蓝绿藻等微生物成因。

(5) 特征化合物的定量分析

通过对燕山地区特征化合物的定量分析 (附表 A.1), 可以看出洪水庄组烃源岩抽提物和催化加氢样品的支链烷烃和甾萜类化合物都远多于高于庄组, 而芳烃的含量高于庄组稍高些。在洪水庄组检测到完整的 13α 三环藿烷系列化合物, 而且其含量很高, $C_{19}13\alpha$ 三环藿烷在抽提物中约 100ng/g, 而在催化样品中更是高达 420ng/g, 然而该类化合物在高于庄组却没有检测; 在高于庄组检测到少量的孕甾烷 (3.4ng/g)、规则甾烷和重排甾烷 (42ng/g), 而洪水庄组却未检测到该类化合物; 虽然洪水庄组的甾萜类化合物含量普遍高于高于庄组, 但 $C_{31}2\alpha$ -甲基藿烷和 $C_{31}3\beta$ 甲基藿烷在高于庄组的含量 (0.8~1.7; 0.3~0.7) 明显大于洪水庄组 ($tr.$ ~0.4; $tr.$ ~0.1); 而三环藿烷和四环藿烷在洪水庄组的含量远大于高于庄组, 从而推断高于庄组有机质主要来源于蓝绿藻或无氧光合作用变形杆菌, 洪水庄组主要为古细菌的贡献。 Ts 、 $C_{29}Ts$ 新藿烷和重排藿烷一般被用来指示沉积环境, 但基于地质背景和课题对显微组分的研究显示, 高于庄组的热演化程度高于洪水庄组, 因此该类化合物在洪水庄组的富集可能是由于粘土矿物的催化造成, 虽然不能作为热演化的参数, 但鉴于其反应该套烃源岩的特征, 仍可用以进行油源对比的研究。伽马蜡烷虽在洪水庄组具少量分布, 但在高于庄组无检测或为痕量分布, 此外洪水庄组的二苯并噻吩含量高于高于庄组, 而二苯并呋喃低于高于庄组, 这与洪水庄组页岩的含硫量高于高于庄组白云岩、以及洪水庄组烃源岩显微照片多黄铁矿相一致, 共

同反映洪水庄组的沉积环境偏还原深水环境，而高于庄组可能为淡水偏氧化环境，这也就支持了上述对有机质生源的推断，即高于庄组淡水偏氧化环境易于蓝绿藻的光合作用和嗜氧甲烷菌的发育，而洪水庄组的深水还原环境适于厌氧菌的发育，同时也易于在粘土矿物的催化下形成更多的新藿烷和重排藿烷，与前面推断一致。

3.4 讨论

3.4.1 原油的生物标志化合物及演化特征

生物标志物组合是有机质生源构成、环境和成熟度的反映，从而进行原油演化特征的研究。

在生源构成方面，下马岭组和铁岭组的有机包裹体的苯/正己烷比值很低（0.1~0.3），正庚烷很高（36~38），正构烷烃呈单峰型分布，主峰碳为 C_{14} ，蜡指数高（3~6），结合 $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 模板共同显示原油来源于海相低等浮游生物、藻类及细菌生物等腐泥型有机质^[6,15,23,33]；高含量的单甲基烷烃总体存在短链取代基（2-, 3-甲基烷烃）占优势，2-/5-甲基烷烃值普遍大于 1，仅在 C_{17} 存在中链取代优势；而 3-/4-甲基烷烃值虽多数大于 1，但除了 C_{17} 外，还在 C_{16} 、 C_{21} 、 C_{22} 和 C_{24} 存在中链取代优势，这种分布很可能是来自厌氧细菌生源的羧基酸^[140]；补身烷和升补身烷含量都很高，据此推断原油可能来自有微生物贡献的烃源岩^[132]；高含量的 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷和 $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷表明原油可能均来源于自养型细菌合成的先质^[139]，在样品中还检测出含量相对较低的 C_{31} 和 C_{32} 2 α -甲基藿烷，但没能检测到 3 β -甲基藿烷，推断原油可能来源于厌氧菌，而不是嗜氧型甲烷菌和蓝绿藻或无氧光合作用变形杆菌^[141, 222, 223, 224]，从而反映原油更多来源于泥页岩而不是浅水碳酸盐岩^[142]。

在沉积环境方面，包裹体原油轻烃具有 K_1 值高的特征，超出典型海相原油的范围（0.97~1.19），这可能与中元古界特殊的海相环境，如酸度或金属离子的催化作用有关^[25]。而甲苯含量低，甲苯/正庚烷比值为 0.24~0.49，可以推测其烃源岩的盐度不高^[14]； Pr/Ph 很低，为 0.2~0.7 伽马蜡烷指数稍高（0~0.3），反映烃源岩为封闭还原环境；二苯并噻吩/菲比值（DBT/P）主要受控于沉积环境^[93]，在本区该比值很低，但由三芴的分布可以看出原油更靠近硫芴（二苯并噻吩）的方向，这与所测得的样品含硫量较高相一致，从而一方面表明二苯并噻吩/菲比值低是由于高含量的菲化合物所致，另一方面原油可能多来源于海相含硫的烃源岩，进而分析当时环境为还原性； C_{14} 高于 C_{15} 双环倍半萜的分布形式，亦反映当时为水体稍咸的还原环境^[131]；高含量的新藿烷 Ts 和 $C_{29}Ts$ 和重排藿烷可能反映母岩为还原环境的含粘土矿物泥页岩^[146]。

在成熟度方面, 常规的 C_{27} 、 C_{29} 异构化参数等已失去对成熟-高、过熟热演化程度预测的意义, 而萜类化合物 C_{30} $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ 藿烷和一些基于菲系列化合物的芳烃参数却具有更宽的成熟度预测范围, 由图 3.40 可以看出, 原油的成熟度多分布在 0.8~1.2 范围, 为烃源岩在生油窗生成的原油。

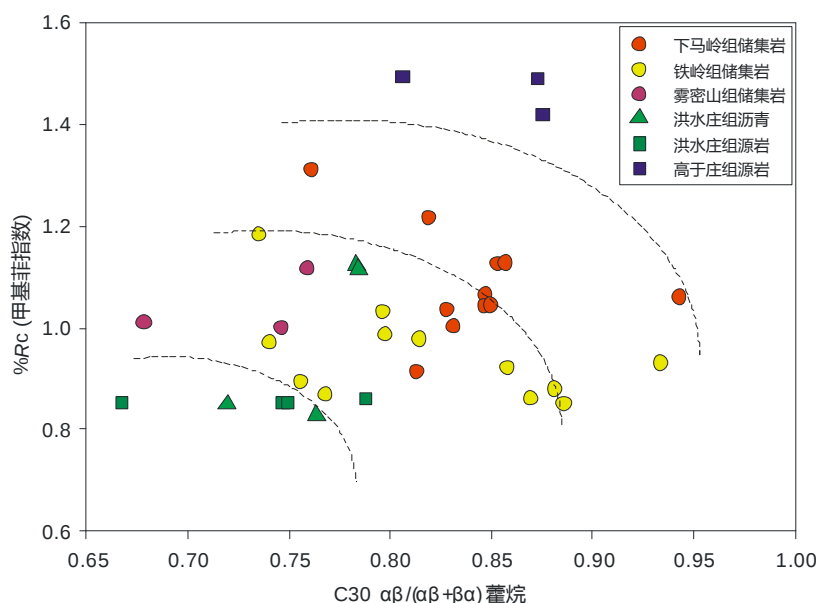


图 3.40 燕山地区含油包裹体、储集岩和烃源岩抽提物的 %Rc 和 C_{30} $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ 相关图

Fig. 3.40 Cross plot of Rc(%) and C_{30} $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ ratio for the Yanshan Region

此外, 下马岭组包裹体样品中 C_{29} 25-降藿烷含量非常高, 在藿烷中占据优势; 而且在铁岭组样品中也有所检测。在 m/z 177 谱图中还分布有完整的 C_{28} - C_{32} 25-降藿烷系列化合物, 特别是在下马岭组的样品中, 同系物延伸到 C_{34} , 其中 C_{28} 25, 30-双降藿烷远高于 $C_{29}\alpha\beta$ 藿烷 (下马岭组流体包裹体原油约 10 倍, 铁岭组 4 倍)。结合饱和烃出现的 UCM 峰, 推测马岭组和铁岭组原油在被包裹体捕获前遭受了严重的生物降解, 或者该原油的有机质在沉积初期就遭受细菌改造成油, 这也就证实了上述对原油来源于细菌类先质而非蓝绿藻的推断, 因为蓝绿藻不参与生物降解作用, 而细菌和真菌等微生物可能对生物降解的影响更大^[205]。

对于储集岩抽提物来说, 多数样品与包裹体有机地化特征一致, 少数一次或二次抽提物显示有不同的特征, 首先正构烷烃呈双峰型分布, 主峰碳为 C_{16} 和 C_{30} , 链烷烃部分具有 7-和 8-甲基十七烷优势, C_{28}/C_{29} 甾烷参数平均为 0.88, 远远超过门限值 0.55, 推断为浅水环境下蓝绿藻的输入^[54,206]。其次二苯并噻吩/菲比值稍高, 新藿烷 Ts 和 C_{29} Ts 和重排藿烷含量较低, 反映可能来源于海相碳酸盐岩^[93]。此外还检出了较完整的三芳甾烷, 它通常被认为是单芳甾烷深度受热后的芳构化产物, 反映其来源于高熟烃源岩。另

外在图 3.40 可以看出,在靠近辉绿岩侵入体的下马岭组原油的热演化程度明显高于铁岭组,结合该层位发现有广泛沥青砂分布,认为是由于后期的辉绿岩的侵入,使得原油发生高温热蚀变作用而形成固体沥青。也就是说,冀北坳陷下马岭组底部砂岩固体沥青主要是高温热蚀变作用的产物。在研究中,极少数露头样品还混染了较新地层的高等植物生源的降解原油。

3.4.2 烃源岩地化特征及油源对比

燕山地区洪水庄组烃源岩的正构烷烃显示为以 C_{14} 为主峰碳的前峰型, $Pr/n-C_{17}$ 和 $Ph/n-C_{18}$ 比值都很低,补身烷、升补身烷和藿烷含量都很高,表明为海相腐泥型有机质生源,可能为海相低等生物及细菌等^[6,15,23,33],三环萜烷和 13α 正烷基三环萜烷系列化合物的富集表明洪水庄组可能发育特殊微生物组合。在沉积环境方面,由三萜分布可以看出洪水庄组烃源岩抽提物和加氢样品更靠近硫萜(二苯并噻吩)的方向,这与所测得的样品含硫量较高相一致,另外 Pr/Ph 很低,且有伽马蜡烷的检测,由此推断当时为还原含硫环境,硫化物除了与活性铁反应外,其余活性硫还进入到有机质,表现为高硫萜的特征,这也与显微照片发现大量黄铁矿相一致。另外洪水庄组的新藿烷和重排藿烷浓度很高,显示粘土矿物催化作用加剧了对细菌藿烷类先质的改造,这也与该套烃源岩的藿烷含量相对三环萜类化合物较低的特征相对应。在成熟度方面,由生物标志化合物和芳烃参数反映的洪水庄组烃源岩的热演化程度为 0.8~1.0,处于成熟阶段。

高于庄组烃源岩烷烃呈双峰型的特殊分布形式,李景贵经分析认为是中元古界高演化程度的结果^[207],汪本善等通过排烃模拟实验,认为烃源岩的类型好、丰度高、处于生油高峰期时有机碳和沥青损失相对较大,受地层色层效应的影响也较强。相应地,滞留下来的大分子杂化物的相对比例也较大^[208-209],本文赞同该解释,认为这种双峰型的分布为中元古界高于庄组高成熟的典型特征。

高于庄组新藿烷和重排藿烷浓度极低,甾烷浓度一般高于藿烷, C_{28}/C_{29} 甾烷参数为 0.86~0.89,此外虽然高于庄组由于高演化阶段而使生物标志化合物的浓度普遍偏低,但却有明显 $C_{31} 2\alpha$ -甲基藿烷的出峰,而且还检测到少量的 3β -甲基藿烷,推断烃源岩有机质可能来源于蓝绿藻或无氧光合作用变形杆菌^[222, 223, 224]。在沉积环境方面,高于庄组的硫萜含量很低, Pr/Ph 约为 1.4,伽马蜡烷含量很低甚至无检测,新藿烷和重排藿烷浓度很低,反映了海相浅水碳酸盐岩的特征。萜烷类成熟度指标和芳烃的成熟度参数共同反映了高于庄组烃源岩处于高-过成熟生油阶段。样品还检出有较完整的三芳甾烷系列亦反映高于庄组为高熟烃源岩,这与显微组分测定计算的成熟度相一致。另外高于庄组

烃源岩的这些特征与澳大利亚 McArthur 盆地 Bessie Creek 砂岩有机包裹体成分及其固体沥青和上覆 Velkerri 组烃源岩抽提物相似，共同反映了典型元古届原油和沉积物的地化特征^[67,68]。

通过上述研究可以看出，储层中包裹体的和大部分储集岩抽提物来自洪水庄组烃源岩，而少部分一次或二次抽提物来源于高于庄组烃源岩，虽然极少数部分样品还混染了来源于高等植物的原油。

3.4.3 油藏演化史探讨

通过对燕山地区原油、烃源岩的地化特征，以及油源对比的研究，结合地质背景及成岩演化，认为燕山地区的中新元古界经历了两次重要的油气充注事件（图 3.41）：首先在 ca.1327Ma 前，高于庄组烃源岩达到生烃门限，生成的成熟原油充注到下马岭组、铁岭组和雾迷山组形成古油藏，其中下马岭组砂岩油藏由于辉长辉绿岩的侵入而发生热蚀变，热演化程度加深，进而形成固体沥青或沥青砂，并在洪水庄组形成沥青脉。然后自印支期起，洪水庄组烃源岩开始生烃，到燕山期达到生油高峰，在当时构造活动的动力下改造第一期古油藏，并发生油气第二期大规模充注，随后调整改造的出露于地表的古油藏原油发生稠化、降解等次生改造，形成中元古界露头的油苗（沥青）显示。鉴于当时油气充注的规模巨大，有望在该区发现保存较好或经调整改造而形成的含油气圈闭。

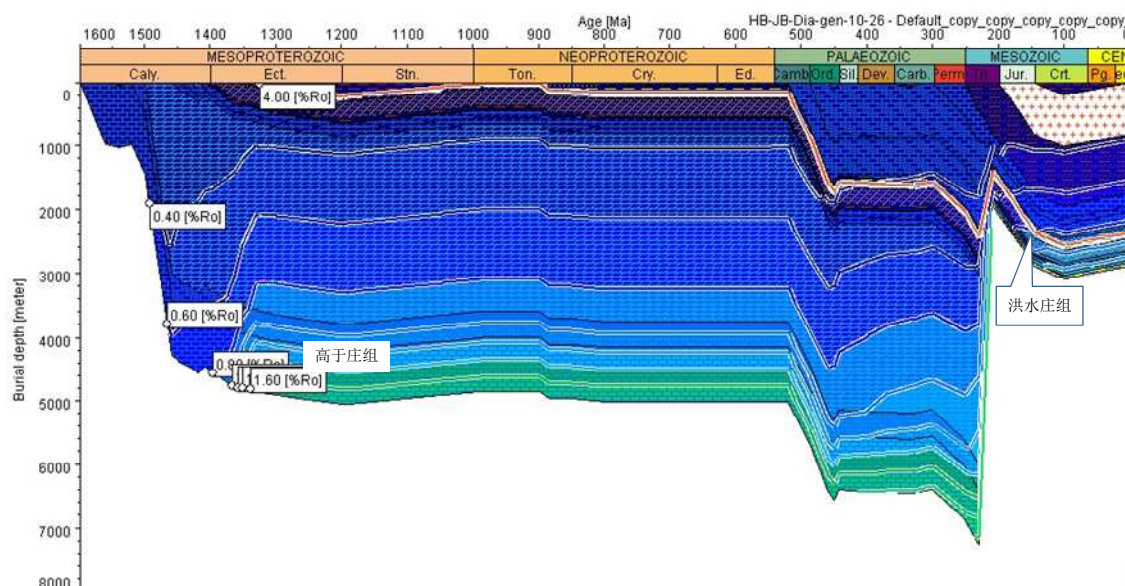


图 3.41 燕山地区地层热演化史

Fig. 3.41 Thermal evolution history of the Yanshan Region stratigraphy

3.5 小结

通过对中元古界储集岩和烃源岩抽提物、包裹体成分分析和干酪根催化加氢实验方法有效的解决了中新元古界面临的一系列难题,如沉积有机质高演化程度、低有机质丰度和有机地化信息,以及一些污染和覆盖的问题。

从方法上来看,储层有机包裹体成分分析可以如实反映油气充注时地化信息,而发展的连续抽提的方法则可用于追溯原油充注后的演化历史,最后的抽提物可能更为接近包裹体的成分,但却不能替代,如一些最终抽提物(EOM-3 或 EOM-4)即反映了捕获的包裹体为前峰型原油,又带有双峰型原油混入的特征,从而表现为前高双峰型。因此在使用连续抽提方法时仍需进行部分样品的 MCI 校正。但该方法以其低成本的优势可以广泛用以辅助识别原油的演化信息。另外干酪根催化加氢亦为中新元古界烃源岩地化信息恢复的有效方法,特别是对高演化阶段的高于庄组烃源岩,恢复了生物标志化合物的信息,进而研究烃源岩有机质的生源、沉积环境,从而进行油源对比。认为中元古界下马岭组、铁岭组和雾迷山组的烃类包裹体和大部分原油来自洪水庄组泥页岩,主要是深水还原环境下经厌氧细菌改造的有机质;少部分原油来自高于庄组白云岩,为海相浅水环境下以蓝绿藻为主要生源的有机质,此外原油多是在生油窗范围生成,少数成熟度稍高可能是由于辉绿岩侵入时热烘烤所致。在此基础上重建油气成藏史,指出高于庄组烃源岩在 $ca.1327Ma$ 前进入生油窗,发生一次充注,但鉴于有机质类型稍差和有机碳丰度不高,本次充注规模不是很大;在洪水庄组自印支期即开始生烃,到燕山期达到生烃高峰,此时在强烈的构造运动作用下发生对第一次充注古油藏的调整改造以及第二次大规模油气充注,形成现今油气分布形式,考虑到洪水庄组巨大的生烃潜力以及强烈的构造活动,认为除了出露的遭受破坏的古油藏外,有望发现地下保存良好的油气圈闭。

在对前寒武系原油及烃源岩地化研究中,正构烷烃及其支链烷烃的分布特征不容忽视,但应注意其反映信息的可靠性,合理进行解释。另外催化加氢方法在低碳数烃类的收集和高碳数烃类的催化活性方面有待改进。关于高等植物混染问题有待在今后的研究中增补一些中-古生界的样品以期进行系统完整的对比。