

文章编号: 1000-0550(2014)01-0182-07

成熟度对陆相烃源岩可溶有机质 Pr/Ph 比值的影响^①

程鹏^{1,2} 肖贤明¹ 田辉¹ 周秦^{1,2} 陈吉^{1,2} 潘磊^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 Pr/Ph 比值一直作为重要的生物标志物参数,其不仅与生源、沉积环境条件有关,而且在一定程度上还受成熟度影响。本论文对取自南海珠江口盆地西部不同有机相的陆相烃源岩样品进行了生排烃热模拟实验,获取了不同温度点的可溶有机质(油),结合对不同成熟度地质烃源岩样品抽提物的分析,较系统的研究了油/抽提物的 Pr/Ph 比值随着成熟度的变化规律。研究表明,在 R_o 为 0.6% ~ 1.8% 阶段,中深湖相 II 型和浅湖相—河沼相 III 型烃源岩生成油的 Pr/Ph 比值随着成熟度的增高而降低,并且 III 型烃源岩降低的幅度明显大于 II 型烃源岩,而到高成熟度阶段,两类烃源岩的 Pr/Ph 比值相近。应用 Pr/Ph 比值进行油—油对比、油—源对比、判识古沉积环境等,需要充分考虑成熟度对该比值的影响,尤其是对于含有陆相 III 型烃源岩的沉积盆地,应结合其它地球化学参数综合对比分析。

关键词 成熟度 Pr/Ph 比值 生排烃 有机相

第一作者简介 程鹏 男 1985 年出生 博士 有机地球化学 E-mail: chengp@gig.ac.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

0 引言

姥鲛烷和植烷因其在原油和烃源岩抽提物中性质稳定,含量高,容易检测等特征,成为常用的生物标志化合物,Pr/Ph 比值在有机地球化学研究中得到了广泛的应用。Pr/Ph 比值由 Brooks *et al.* [1] 首先提出来,可以用作古环境指标。Didyk *et al.* [2] 进一步指出,Pr/Ph < 1 反映还原性的沉积环境,而 Pr/Ph > 1 则反映氧化性的沉积环境。Peters *et al.* [3] 指出,高 Pr/Ph 比值 (> 3) 指示氧化条件下陆源有机质的输入,低 Pr/Ph 比值 (< 0.8) 通常反映缺氧超盐度环境 [4]。梅博文 [5] 等认为,对于中国陆相盆地,湖相烃源岩生成的原油 Pr/Ph 比值在 1 ~ 3 之间;湖沼相原油的 Pr/Ph > 3,在煤系地层中的 Pr/Ph 比值则更高。此外,Pr/Ph 比值也是油—油对比、油—源对比中常用的生物标志化合物参数 [6,7] [2],也广泛应用于古盐度的研究 [4,8~10]。

虽然 Pr/Ph 比值得到了广泛的应用,然而影响 Pr/Ph 比值的因素很多,除了姥鲛烷和植烷成因复杂、具有广泛的来源和前驱物外,成熟度的影响使得该参数判识古环境氧化还原专属性不高 [2,3,8,11],而且制约着该参数在油—油对比、油—源对比中应用的有效性 [6,12]。大量研究表明,随着成熟度的升高,不

同有机相烃源岩生成的原油/抽提物的 Pr/Ph 比值会发生不同的变化趋势,而且变化的程度不同 [12~21]。

本文在前人研究的基础上,对中深湖相烃源岩 (II 型) 和浅湖相—河沼相烃源岩 (III 型) 进行了系统的生排烃热模拟实验,结合对地质样品的分析,重点研究不同有机相烃源岩生成油的 Pr/Ph 比值随着成熟度的变化规律与主控因素,探讨成熟度对 Pr/Ph 比值应用于判识古沉积环境和油—油对比、油—源对比的影响。

1 样品和实验方法

1.1 样品特征

生排烃热模拟实验样品取自南海珠江口盆地西部 WC19-4-3 井始新统文昌组中深湖相烃源岩 (II 型) 和 WC8-2-1 井早渐新统恩平组浅湖相—河沼相烃源岩 (III 型)。这两个样品具有较高的 TOC 含量和较低的成熟度,满足模拟实验的要求,其特征见表 1。此外,选取了 WC19-4M-1 井典型文昌组中深湖相烃源岩和 WC19-4-2 等井典型恩平组浅湖相—河沼相烃源岩代表实际地质样品作对比研究,其特征见表 2。文昌组与恩平组烃源岩有不同的沉积有机相特征 [22~26]。文昌组是在湖泊发育鼎盛时期的沉积地层,以灰黑色泥岩夹薄层砂岩和粉砂岩为主,泥岩质

①“南海西部海域已证实的富生烃凹陷再评价及新领域勘探方向”(编号:2011ZX05023-001-007)课题、国家自然科学基金(批准号:41072095)与中国科学院广州地球化学研究所“涂光炽”人才基金(编号:GIGRC-10-02)联合资助

②王培荣,周光甲.生物标志化合物——石油地质家培训讲义.江汉石油学院分析测试中心,1994

收稿日期:2012-09-18;收修改稿日期:2013-01-19

表 1 模拟实验样品地质地球化学特征

Table 1 Geological and geochemical characteristics of samples used for thermally simulated experiment

井号	深度 /m	层位	沉积相	干酪根类型	Ro	Rock-Eval 数据		
						TOC	T _{max} /°C	HI
WC19-1-3	1 823 ~ 1 832	WC	深湖相	II	0.45 *	2.7	434	444 *
WC8-2-1	2 623 ~ 2 626	EP	浅湖相—河沼相	III	0.59 *	5.1	448	245 *

* 数据引自 xiao *et al.*, 2009.

表 2 地质烃源岩样品地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of source rocks samples

井位	深度 /m	层位	Rock-Eval 数据			生物标志化合物参数		干酪根类型
			TOC/%	T _{max} /°C	HI/(mg/g TOC)	Pr/Ph	Ts/Tm	
WC19-1-M-1	2 402 ~ 2 404		0.26	432	143	10.50	0.10	
WC19-1-M-1	2 590 ~ 2 594		0.47	359	192	9.62	0.05	
WC19-1-M-1	2 626 ~ 2 630		0.47	360	198	6.44	0.27	
WC19-1-N-1	2 402 ~ 2 408	EP	4.05	422	194	3.90	0.51	III
WC19-1-N-1	2 562 ~ 2 566		4.34	434	243	8.99	0.20	
WC19-1-2	2 550 ~ 2 559		0.79	431	184	6.90	0.24	
WC19-1-2	2 511 ~ 2 529		0.80	429	189	7.23	0.32	
WC19-1-M-1	3 240 ~ 3 246		2.66	445	476	2.12	0.88	
WC19-1-M-1	3 256 ~ 3 258		2.66	442	422	2.10	0.89	
WC19-1-M-1	3 264 ~ 3 266		1.5	442	347	2.09	1.00	
WC19-1-M-1	3 304 ~ 3 310	WC	2.79	443	462	1.99	1.23	II
WC19-1-M-1	3 334 ~ 3 342		3.62	442	452	1.89	1.29	
WC19-1-M-1	3 368 ~ 3 376		2.96	443	431	1.91	2.04	
WC19-1-M-1	3 392 ~ 3 394		3.76	445	478	1.75	1.98	

纯且厚度大,有机质丰富,以菌藻类为主,有机碳含量介于 1.5% ~ 4.0% 之间,氢指数在 400 ~ 500 mg/gTOC 之间,主要为 II 型烃源岩;恩平组是在湖泊萎缩过程中沉积的地层,发育了大面积的河流、河沼相沉积,部分地区为滨浅湖相,暗色泥岩中主要为陆源植物碎屑,有机碳含量在 0.5% ~ 4.5% 之间,氢指数在 200 mg/gTOC 左右,主要为 III 型烃源岩。

1.2 实验方法

生排烃实验采用自主研发的高温高压装置^[27](图 1),设计为半开放体系,可模拟实际地质条件下烃源岩的生排烃过程^[28, 29]。烃源岩样品粉碎至 80 目,经索氏抽提后,将样品低温烘干后压入到圆形模具中,样品下面垫一层约 0.5 cm 厚的石英砂层,目的是防止样品在高压下被排挤出来,而生成流体可通过砂层和下面的小孔排出。实验在无水条件下进行,恒定的压力 80 MPa,设定 6 个不同的模拟温度点(表 3),从室温快速升温到所设温度,恒温 24 h。收集每个温度点排出的油,进行族组分分离。将获取的饱和烃组分进行色谱分析。

色谱条件:运用 Thermo Finigan-Trace 色谱仪,配备有 30 m × 0.25 mm i. d. (0.25 μm 膜厚度) HP-5MS

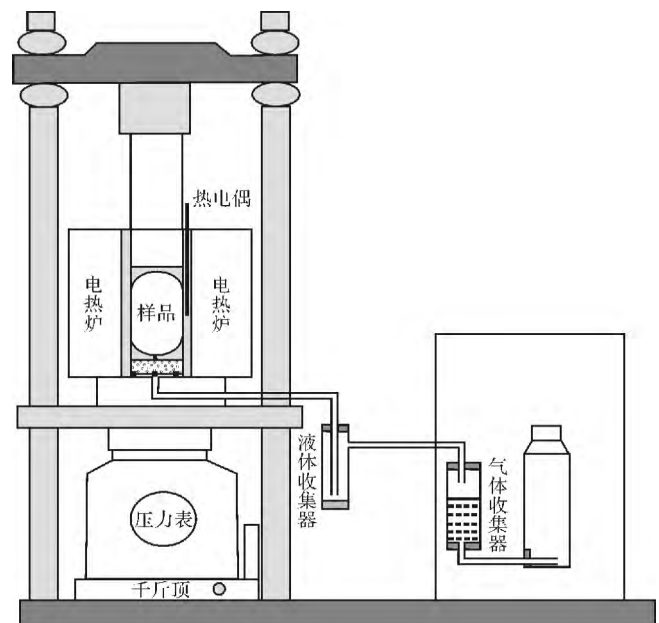


图 1 生排烃实验装置示意图

Fig. 1 Diagram showing hydrocarbon generation and expulsion experiment

硅质层析柱。升温程序:起始温度 80°C,恒温 2 分钟,以 4°C 每分钟升温到 210°C,再以 3°C 每分钟升温到

295℃, 恒温 20 分钟; 用氮气做载气, 1.5 mL/min 恒流模式, 在进样口 300℃ 下, 采用不分流模式进样。

本研究模拟成熟度 (EasyRo) 所运用的软件是 IES GmbH (现在是 Schlumberger) 研发的 PetroMods 1D/3D 软件。珠江口盆地西部地层框架资料由中海油南海西部研究院提供, 该盆地第三纪平均地热流体为 61 ~ 65 mW/m²[1]。

表 3 热模拟样品实验温度点及所对应的 EasyRo 和 Pr/Ph 比值

生排烃温度	EasyRo/%	Pr/Ph	
		WC8-2-1 (EP)	WC19-1-3 (WC)
300℃	0.64	7.48	2.11
330℃	0.79	4.18	1.94
360℃	1.02	3.42	1.80
380℃	1.24	2.80	1.65
400℃	1.49	1.54	1.59
420℃	1.79	1.26	1.55

2 结果和讨论

2.1 热模拟样品 Pr/Ph 比值与成熟度的关系

生排烃热模拟样品相关实验结果见表 3、图 2 和图 3。随着成熟的增高, WC19-1-3 井文昌组中深湖相烃源岩 (II 型) 热解生成油的 Pr/Ph 比值逐渐降低, 从 300℃ (EasyRo = 0.64%) 的 2.11, 降低 420℃ (EasyRo = 1.79%) 的 1.55, 整体变化幅度较小。相比之下, WC8-2-1 井恩平组浅湖相—河沼相烃源岩样品 (III 型) 热解生成油的 Pr/Ph 比值随着成熟的增高而快速降低, 从 300℃ 到 420℃, 生成油的 Pr/Ph 比值从 7.48 降低到 1.26, 变化幅度很大, 高成熟阶段生成油明显低于低成熟度阶段生成油的 Pr/Ph 比值。

2.2 地质样品 Pr/Ph 比值与成熟度的关系

为了验证热模拟实验的结果在实际地质样品中应用的有效性, 对 WC19-1M-1 井文昌组中深湖相烃源岩和 WC19-1-2 等井恩平组典型浅湖相—河沼相烃源岩作了对比研究, 两套地质样品与热模拟样品沉积有机相相对应, 分析结果见表 2。由于这些样品镜质组颗粒细小, 其反射率测定存在较大误差, 难准确反映烃源岩成熟度。本研究应用生物标志化合物参数 Ts/Tm 反映烃源岩的成熟度。Ts/Tm 主要取决于油源和成熟度^[30~32], 但在判识相同有机相烃源岩生成的原油/抽提物时是可靠的成熟度指标^[3], 适用范围较广, 可以应用于未熟到过成熟阶段原油/抽提物的成熟度

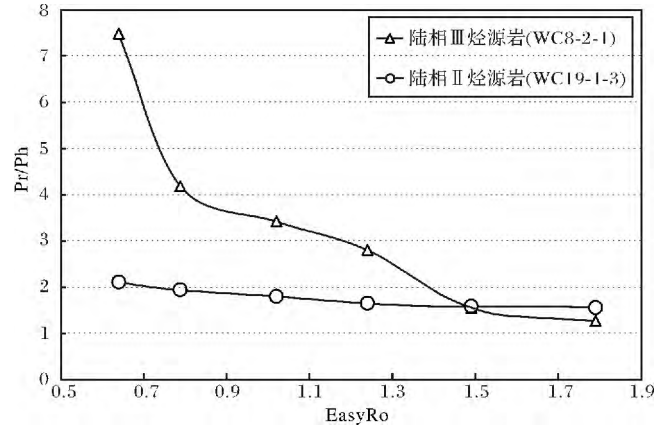


图 2 恩平组烃源岩和文昌组烃源岩热模拟样品的 Pr/Ph 比值与 Easy Ro 的关系

Fig. 2 The relationship between Pr/Ph ratio and Easy Ro value for the oils generated from the Enping and the Wenchang source rocks

评价, Ts/Tm 比值随着成熟度的增高而增大。

分析结果 (表 2、图 3 和图 4) 表明, 随着成熟度的增高, 文昌组和恩平组烃源岩样品抽提物的 Pr/Ph 比值均会逐渐降低。恩平组烃源岩样品随着成熟度增高, Pr/Ph 比值变化范围明显要大于文昌组样品, 从 Ts/Tm = 0.10 的 10.5 变化到 Ts/Tm = 0.51 的 3.9。虽然本研究缺乏更高成熟度的恩平组烃源岩样品, 但在较低成熟阶段 Pr/Ph 比值随着成熟度的增高而显著降低的特征与热模拟实验样品结果相符。文昌组烃源岩样品随着成熟度的增高 Pr/Ph 比值也逐渐变低 (图 4), Pr/Ph 比值从 Ts/Tm = 0.88 时的 2.12 降低到 Ts/Tm = 1.98 时的 1.75, 降低幅度较小, 这主要与所研究烃源岩样品成熟度较高、样品之间成熟度差别小 (埋藏深度范围 3 240 ~ 3 390 m) 有关。但整体变化特征与文昌组热模拟样品相对应。

2.3 成熟度对不同有机相烃源岩中 Pr/Ph 比值影响的主控因素分析

根据文献资料, 随着成熟度的增高, 不同有机相烃源岩生成油/抽提物的 Pr/Ph 比值会有不同的变化趋势与变化的程度。在低成熟阶段, 不同类型烃源岩中的 Pr/Ph 比值基本上都是随着成熟度的增高而增加, 如: 海相 I 型^[12,13], 陆相 I 型^[19], 陆相 II 型^[17,18], 陆相 III 型^[19]。但是, 进入生油窗之后 (Ro > 0.6%) 不同类型烃源岩的 Pr/Ph 比值会随着成熟度的进一步增高体现出不同的变化趋势, 如海相 I 型烃源岩 Pr/Ph 比值会持续增加^[12], 而陆相 I 型烃源岩的 Pr/Ph 比值则会降低^[18]。本研究结果表明, 对于陆相

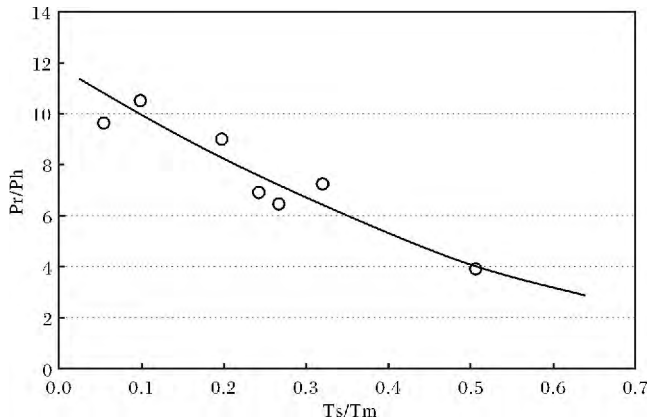


图 3 恩平组地质样品的 Pr/Ph 比值与 T_s/T_m 的关系
Fig. 3 Cross plot of Pr/Ph ratio vs. T_s/T_m for extracts from the Enping source rocks, showing the tendency of the Pr/Ph ratio following maturity

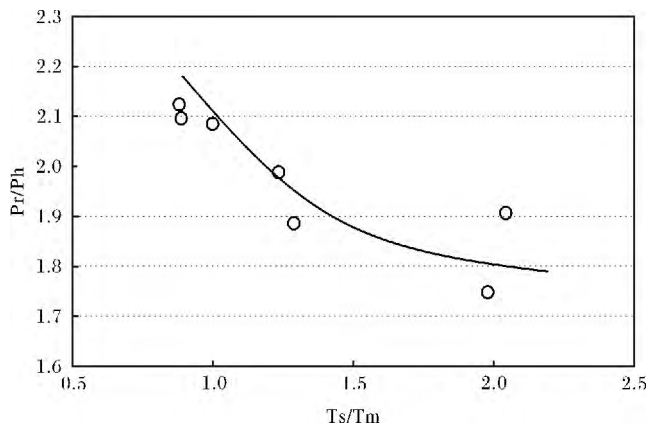


图 4 文昌组地质样品的 Pr/Ph 比值与 T_s/T_m 比值的
Fig. 4 Cross plot of Pr/Ph ratio vs. T_s/T_m for extracts from the Wenchang source rocks, showing the tendency of the Pr/Ph ratio following maturity

II 型烃源岩和陆相 III 型烃源岩生成的原油/抽提物, Pr/Ph 比值一般都是随着成熟度的增高而逐渐降低, 并且陆相 III 型烃源岩生成的原油降低程度大, 这与前人的研究结果基本一致^[14, 16]。此外, 煤的抽提物 Pr/Ph 比值在 R_o 大于 0.7% ~ 1.0%^[1, 11, 20] 之后也随着成熟度的增高逐渐降低。Pr/Ph 比值在低成熟阶段增大、在成熟阶段减小、然后逐渐趋于稳定的特征可能在中国中生代陆相烃源岩中具有普遍的意义^①。

对于 Pr/Ph 比值随成熟度变化的原因, 存在不同解释。如: Burnham 等^[6] 认为主要是因为姥鲛烷和植烷生成和排出的时间不一样, 使得 Pr/Ph 比值随着成

熟度的增高而降低。Tang *et al.*^[12] 认为随着成熟度的增高植烷比姥鲛烷优先裂解, 是造成 Pr/Ph 比值随着成熟而增大的主要原因。Koopmans *et al.*^[18] 认为随着成熟度的增高呈现出 Pr/Ph 比值增加的主控因素是烃源岩中存在更多的姥鲛烷前驱物。王培荣^② 等认为干酪根裂解和植醇裂解成植烷的时间不同是造成 Pr/Ph 比值随成熟度变化的主要原因。

本研究热模拟实验与地质样品的分析结果表明, 恩平组与文昌组烃源岩进入生油窗之后 ($R_o > 0.6\%$), 所生成原油/抽提物的 Pr/Ph 比值随成熟度的进一步升高而降低, 这种变化模式可以根据姥鲛烷和植烷生成和降解的相对速率来解释。姥鲛烷和植烷是通过干酪根中高分子量化合物裂解形成^[18], 虽然干酪根热解成姥鲛烷和植烷的机理尚不明确, 但是姥鲛烷和植烷具有相同的骨架结构, 应该具有相似的断键机理^[12]。由于植烷和姥鲛烷是具有相同结构的同系物, 受热作用时低分子量的姥鲛烷相对于高分子量的植烷具有稍高的稳定性, 所以在相同的热力作用下, 植烷比姥鲛烷更容易裂解, Tang^[12] 的热解模拟实验结果也证实植烷的裂解速率要大于姥鲛烷。因此, 造成 Pr/Ph 比值随着成熟度降低的原因只可能是在干酪根热成熟过程中, 植烷的生成速率明显大于姥鲛烷的生成速率。有研究表明, 植烷的生成可能一直持续到高成熟阶段和过成熟度阶段^[12, 33]。

虽然姥鲛烷和植烷的物质来源尚不十分明确^[12], 但是姥鲛烷和植烷绝非简单的可归咎于叶绿素植醇侧链的氧化作用或者是还原作用^[3], 可能有多种来源。实验室的动力学模拟实验也表明姥鲛烷可能具有多个前驱物^[12]。文昌组中深湖相烃源岩 (II 型) 与恩平组浅湖相—河沼相烃源岩 (III 型) 有机相特征显著不同, 相对于文昌组烃源岩, 恩平组烃源岩中含有更多陆源有机质的贡献。陆源有机质与水生有机质含有不同的姥鲛烷、植烷前驱物, 而姥鲛烷和植烷同位素上的差异可以反应它们具有不同的物源^[34]。相对于浅湖相—河沼相烃源岩, 中深湖相烃源岩中可能含有更多的姥鲛烷前驱物, 比如水生生物中浮游生物可以通过生物化学作用产生姥鲛烷使其相对富集, 而跟陆源的输入没有关系^[11, 34~36]。不同类型的烃源岩具有不同的物质来源, 其控制着姥鲛烷和植烷前驱物的相对含量, 应当是导致原油和烃源岩抽提物中 Pr/Ph 比值的不同、以及热演化过程中变化

①王培荣, 周光甲. 生物标志化合物——石油地质家培训讲义. 江汉石油学院分析测试中心, 1994

规律不同的内在原因。根据本研究结果,可以初步认为,来源于陆源有机质的烃源岩中相对于来源于水生有机质的烃源岩中可能更加富集植烷的前驱物。

2.4 Pr/Ph 比值应用有效性的探讨

Pr/Ph 比值是有机地球化学研究中常用的指标,主要受控于物源和成熟度的影响,虽然诸多学者对该指标应用的有效性提出质疑^[3,8,11],但是对于中国陆相盆地,Pr/Ph 比值仍然是有效的宏观古环境指标^[9]。在具体应用该指标判识沉积有机质氧化还原条件、进行油源分析时,应当综合考虑成熟度的影响。根据本研究结果,对于珠江口盆地西部恩平组浅湖相—河沼相烃源岩(Ⅲ型)和文昌组中深湖相烃源岩(Ⅱ型),虽然在主生油窗范围内它们生成的原油/抽提物 Pr/Ph 比值依然具有显著的差异(图2),但在生油后期阶段($EasyRo = 1.24\%$ 之后),来源于恩平组烃源岩的原油/抽提物的 Pr/Ph 比值已经降低到1~2之间,与文昌组烃源岩来源的原油/抽提物非常相近(图2),此时运用 Pr/Ph 比值不能有效的区分这两套烃源岩生成的原油/抽提物。因此,对于成熟度较高的陆相盆地,应用原油/抽提物的 Pr/Ph 比值判识古沉积环境或者进行油—油对比、油—源对比时,还需要结合其他的生物标志化合物参数进行综合对比分析^[3]。

3 结论

(1) 生排烃热模拟实验和地层样品分析结果表明,珠江口盆地西部文昌组中深湖相烃源岩(Ⅱ型)和恩平组浅湖相—河沼相烃源岩(Ⅲ型)进入生油窗之后($Ro > 0.6\%$)到高成熟阶段,所生成的原油/抽提物中的 Pr/Ph 比值随着成熟度的增高均逐渐降低,并且恩平组样品降低的幅度大,而文昌组样品受成熟度的影响相对较小。

(2) 结合文献资料,本研究认为烃源岩干酪根裂解生成植烷的速率明显大于生成姥鲛烷的速率,是导致其所生成的原油/抽提物的 Pr/Ph 比值随成熟度增高而降低的主要原因;不同类型烃源岩中姥鲛烷和植烷的前驱物数量可能是控制其 Pr/Ph 比值大小的内在因素。

(3) 在高成熟度阶段,陆相Ⅲ型烃源岩所生成的原油/抽提物的 Pr/Ph 比值与陆相Ⅱ型烃源岩相近,对于成熟度较高的陆相盆地,应用原油/抽提物的 Pr/Ph 比值判识古沉积环境、进行油—油对比、油—源对比时,需结合有机相特征,应用其他的生物标志

化合物参数进行综合对比分析。

参考文献(References)

- Brooks J D, Gould K, Smith J W. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum [J]. *Nature*, 1969, 222: 257-259
- Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation [J]. *Nature*, 1978, 272: 216-222
- 彼得斯 K E, 沃尔特斯 C C, 莫尔多万 J M. 生物标志化合物指南 [M]. 2版. 剑桥: 剑桥大学出版社, 2005//张水昌, 李振西, 等译 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 23-27 [Peters K E, Walters C C, Moldovan J M. The biomarker guide [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005//Translated by Zhang Shuichang, Li Zhenxi, et al. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 23-27]
- Fu J M, Sheng G Y, Xu J Y, et al. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 769-779
- 梅博文, 刘希江. 我国原油中异戊间二烯烷烃的分布及其与地质环境的关系 [J]. *石油与天然气地质*, 1980, 1(2): 99-110 [Mei Bowen, Liu Xijiang. The distribution of isoprenoid alkanes in China's crude oil and its relation with the geologic environment [J]. *Oil and Gas Geology*, 1980, 1(2): 99-110]
- Burnham A K, Clarkson J E, Singleton M F, et al. Biological markers from Green River kerogen decomposition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1243-1251
- Sofer Z. Stable carbon isotope compositions of crude oil, application to source depositional environments and petroleum alteration [J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68(1): 31-49
- Ten Haven H L, de Leeuw J W, Rullkötter A, et al. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator [J]. *Nature*, 1987, 330: 641-643
- 王铁冠. 试论我国某些原油与生油岩中的沉积环境生物标志物 [J]. *地球化学*, 1990(3): 256-262 [Wang Tieguan. A contribution to some sedimentary environmental biomarkers in crude oils and source rocks in China [J]. *Geochimica*, 1990(3): 256-262]
- Schwark L, Vliex M, Schaeffer P. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II) [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(8): 1921-1952
- Rontani J F, Nassiry M, Michotey V, et al. Formation of pristane from α -tocopherol under simulated anoxic sedimentary conditions: A combination of biotic and abiotic degradative processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 252-263
- Tang Y C, Stauffer M. Formation of pristene, pristane and phytane: kinetic study by laboratory pyrolysis of Monterey source rock [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 30(5): 1089-1104
- Tissot B, Califet-Debyser Y, Deroo G, et al. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian Shales, Paris Basin, France [J]. *AAPG Bulletin*, 1971, 55(12): 2177-2193
- 陈树海. 沉积岩中姥鲛烷、植烷比值在过成熟阶段的变化特征 [C]//第一届有机地球化学学术会议论文集. 贵阳 [出版者不

- 详], 1982: 144-146 [Chen Shuhai. The changes of the pristine/phytane ratio for the sedimentary rock in the over-maturity stage [C] //The abstract of the 1st national meeting on the organic geochemistry. Guiyang [s. n.], 1982: 144-146
- 15 刘宝泉. 类异戊二烯烷烃的演化特征及植醇生成类异戊二烯烃的又一新模式 [C] //有机地球化学论文集. 北京: 科学出版社, 1986: 90-100 [Liu Baoquan. The evolution characteristics of isoprenoid alkenes and a new mode for the formation of isoprenoid alkenes by the phytol [C] // The memoir of the 3rd national meeting on the organic geochemistry. Beijing: Science Press, 1986: 90-100]
- 16 刘宝泉, 贾蓉芬. 中上元古界生油岩中正、异构烷烃热演化的特征及热模拟实验 [J]. 地球化学, 1990, 9(3): 242-248 [Liu Baoquan, Jia Rongfen. Thermal evolution features of nor- and iso-alknes in the Middle-Upper Proterozoic source rocks, a thermal simulation experiment [J]. Geochimica, 1990, 9(3): 242-248]
- 17 王屿涛. 平地泉组泥岩热模拟实验中的生物标志化合物 [J]. 新疆石油地质, 1992, 13(3): 240-249 [Wang Yutao. The biomarkers in mudstones of the Pingdiqian Formation in the simulation experiment [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 1992, 13(3): 240-249]
- 18 Koopmans M P, Rijpstra W C, Klapwijk M M. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 1089-1104
- 19 Wei Z B, Moldowan J M, Zhang S C, et al. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: Geochemical models from hydrous pyrolysis [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38: 227-249
- 20 Connan J. Biological markers in crude oils. In: Petroleum Geology in China (J. F. Mason, ed), Penn Well, Tulsa, OK, 1981: 48-70
- 21 Radke M, Rainer G S, Leythaeuser D. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 1787-1800
- 22 Zhu W L, Li M, Wu P. Petroleum system of Zhu III subbasin, Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. AAPG Bulletin, 1999, 83: 990-1003
- 23 龚再升, 李思田, 等. 南海北部大陆边缘盆地分析与油气聚集 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 327-364 [Gong Zaisheng, Li Sitian, et al. Continental Margin Basin Analysis and Hydrocarbon Accumulation of the Northern South China Sea [M]. Beijing: Science Press, 1997: 327-364]
- 24 龚再升, 李思田, 等. 南海北部大陆边缘盆地油气成藏动力学研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 257-265 [Gong Zaisheng, Li Sitian, et al. Dynamic Research of Oil and Gas Accumulation in Northern Marginal Basins of South China Sea [M]. Beijing: Science Press, 2004: 257-265]
- 25 Huang B J, Xiao X M, Zhang M Q. Geochemistry, grouping and origins of crude oils in the Western Pearl River Mouth Basin, offshore South China Sea [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 993-1008
- 26 Xiao X M, Li N H, Gan H J, et al. Tracing of deeply-buried source rock: A case study of the WC9-2 petroleum pool in the Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26: 1365-1378
- 27 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 43 [Fu Jiamo, Liu Dehan, Sheng Guoying. Coal-formed Hydrocarbon Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1990: 43]
- 28 熊永强, 耿安松, 盛国英, 等. 生排过程中正构烷烃单体碳同位素组成的变化特征及其研究意义 [J]. 沉积学报, 2001, 19(3): 469-473 [Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Sheng Guoying, et al. Characteristics of carbon isotopic composition of N-alkanes during hydrocarbon generation and expulsion and its significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(3): 469-473]
- 29 Liao Y H, Geng A S, Xiong Y Q, et al. The influence of hydrocarbon expulsion on carbon isotopic compositions of individual n-alkanes in pyrolysates of selected terrestrial kerogens [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35: 1479-1488
- 30 Moldowan J M, Sundararaman P, Schoell M. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 915-926
- 31 Kolaczowska E, Slougui N E, Watt D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations [J]. Organic Geochemistry, 1990, 18: 851-860
- 32 Fowler M G, Brooks P W. Organic geochemistry as an aid in the interpretation of the history of oil migration into different reservoirs at the Hibernia K-18 and Ben Nevis I-45 wells, Jeanne d'Arc Basin, offshore eastern Canada [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16: 461-475
- 33 陈传平, 梅博文, 贾发敬. 正、异构烷烃在加水热解实验中的演化特征 [J]. 新疆石油地质, 1994, 15(2): 142-146 [Chen Chuanping, Mei Bowen, Jia Fajing. Characteristics of normal and isomeric alkane evolution during hydro-pyrolysis experiment [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 1994, 15(2): 142-146]
- 34 王春江, 刘义梅, 刘虹秀, 等. 煤山二叠—三叠界线地层姥鲛烷相对富集及其碳同位素负偏的地球化学意义 [J]. 科学通报, 2005, 50(21): 2380-2391 [Wang Chunjiang, Liu Yimei, Liu Hongxiu, et al. The significance of the geochemistry for the relative enrichment of the pristine and negative isotope in the boundary of the Permian and Triassic [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(21): 2380-2391]
- 35 Blumer M, Mullin M M, Thomas D W. Pristane in zooplankton [J]. Science, 1963, 140: 974
- 36 Blumer M, Thomas D W. Hydrocarbon in digestive tract and liver of a basking shark [J]. Science, 1965, 156: 390-391

Effects of Maturity on the Pr/Ph Ratio of the Soluble Organic Matters in the Terrestrial Source Rocks

CHENG Peng^{1 2} XIAO Xian-ming¹ TIAN Hui¹ ZHOU Qin^{1 2}
CHEN Ji^{1 2} PAN Lei^{1 2}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The Pr/Ph ratio has been used widely as a significant biomarker. Except for the sources and palaeosedimentary environments, the Pr/Ph ratio is also affected by the maturity. In this paper, the terrestrial source rocks of different organic phases, taken from the western Pearl River Mouth Basin, were thermally simulated by the hydrocarbon generation-expulsion experiments and the soluble organic matters were obtained, then the tendency of the Pr/Ph ratio following the maturity was relatively systematically researched in the generated oils/extracts and the samples from strata. The results showed that, from $R_o = 0.6\%$ to $R_o = 1.8\%$, the Pr/Ph ratios in both the medium-deep (terrestrial kerogen of type II) and the shallow lacustrine (terrestrial kerogen of type III) source rocks were decreasing with the increase of maturity and the latter decreased more obviously than the former; However, the Pr/Ph ratios in the two source rocks were almost similar in high maturity phases. This research indicated that the effects of maturity on the Pr/Ph ratio should be considered in identifying palaeosedimentary environments and the correlations of oil-oil and oil-source rocks and it was necessary to combine with other geochemical parameters for the applications of the Pr/Ph ratio to the basins containing terrestrial III source rocks.

Key words: maturity; the Pr/Ph ratio; hydrocarbon generation-expulsion; organic phase