珠江口盆地原油中C₁₅新倍半萜烷及其母源

包建平*, 陈希文, 朱翠山

长江大学地球化学系油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 武汉 430100

* E-mail: bjp405@163.com

收稿日期: 2015-12-23; 接受日期: 2016-04-21; 网络版发表日期: 2016-08-25

国家自然科学基金项目(批准号: 41272169)和国家油气重大专项(编号: 2008ZX05025-03)资助

摘要 珠江口盆地珠一和珠二坳陷所产原油饱和烃馏分中, 检测到两个新的C₁₅倍半萜烷, 文献资料将其鉴定为2,2,4a,7,8-五甲基-反-萘烷和2,2,4a,7,8-五甲基-顺-萘烷, 相当于18 α (H)和18 β (H)-奥利烷中的D/E环构成的二环倍半萜烷。珠二坳陷那些高姥植比和富含陆源三萜类奥利烷、双杜松烷的凝析油中, 这类新倍半萜烷相对丰富; 而在珠一坳陷那些富含4-甲基甾烷、贫陆源三萜类和低姥植比的湖相原油中其含量明显偏低, 表明新C₁₅倍半萜烷在成因和来源上与陆源有机质有关, 它们在研究区具有指示原油母源的作用。不同结构的倍半萜烷母源不同, 它们在珠江口盆地原油中与指示沉积环境氧化还原性的指标Pr/Ph比呈现完全不同的相关性: Pr/Ph比与指示陆源有机质输入的新倍半萜烷和杜松烷的含量正相关, 而与指示细菌输入的补身烷和重排补身烷的含量负相关, 可能反映新倍半萜烷的形成需要偏氧化的地球化学条件。扩展至烃源岩中发现, 恩平组碳质泥岩和泥岩中新倍半萜烷含量迥异, 高姥植比(>7.0)的碳质泥岩中其丰度远高于低姥植比(约为2.17)的泥岩, 但后者与同样低姥植比(约为2.29)的文昌组腐泥型湖相泥岩中含量相当, 因此陆源有机质可能只是新倍半萜烷形成的充分条件, 而偏氧化的沉积-成岩环境可能才是此类新标志物形成的必要条件。

关键词 新倍半萜烷, 补身烷, 杜松烷, 奥利烷, 双杜松烷, 原油, 珠江口盆地

1 引言

二环倍半萜烷在烃源岩和原油中的分布十分普遍, 由于能够提供涉及有机质来源和成熟度方面的信息而日益得到关注(Bendoraitis, 1973; Philp等, 1981; Richardson和Miller, 1982; Alexander等, 1984; Simoneit等, 1986; 汪立群等, 2005)。如桉叶油烷和杜松烷能指示陆源有机质的输入(Alexander等, 1984; van Aarssen等, 1992), 而C₁₄₋₁₆补身烷系列则能指示细菌等微生物的贡

献(Alexander等, 1984; Noble等, 1986; 1987)。Weston等(1989)发现重排补身烷与补身烷比值能指示沥青的成熟度, 汪立群等(2005)认为8 α (H)-与8 β (H)-升补身烷的比值是一个在镜质体反射率R_o介于0.42~0.55%的低演化阶段特别敏感的成熟度参数, 这与8 α (H)-升补身烷的热稳定性低于8 β (H)-升补身烷有关(Noble等, 1987)。Nytoft等(2009)利用核磁共振光谱技术在尼日尔三角洲所产原油中鉴定出了两个新C₁₅倍半萜烷的异构体, 它们分别是2,2,4a,7,8-五甲基-反-萘烷和2,2,4a,7,8-五

中文引用格式: 包建平, 陈希文, 朱翠山. 2016. 珠江口盆地原油中C₁₅新倍半萜烷及其母源. 中国科学: 地球科学, 46: 1241–1251, doi: [10.1360/N072015-00453](https://doi.org/10.1360/N072015-00453)
英文引用格式: Bao J P, Chen X W, Zhu C S. 2016. Novel C₁₅ sesquiterpanes and their origin in different crude oils from the Pearl River Mouth Basin of China. Science China Earth Sciences, 59: 1622–1632, doi: [10.1007/s11430-015-5453-2](https://doi.org/10.1007/s11430-015-5453-2)

甲基-顺-萘烷, 它们可能源于带官能团的奥利烷前身物的降解或奥利烷的开环. 在分子结构上, 新C₁₅倍半萜烷与补身烷系列是相似的, 但生物来源的不同意味着它们具有完全不同的地球化学意义.

本文报道了珠江口盆地珠一和珠二坳陷所产湖相原油、煤系凝析油和相关烃源岩中存在两个新的C₁₅倍半萜的异构体, 并发现这些原油中不同类型倍半萜的分布和组成特征与原油的成因和来源密切相关, 暗示着它们具有各自的形成条件和特定的地球化学意义, 可以为确定原油的成因和来源提供有用信息.

2 地质背景

珠江口盆地位于南中国海的北部大陆架上, 由珠一、珠二、珠三和潮汕四个坳陷构成, 目前油气主要产自前三个坳陷(图1). 珠一坳陷以产油为主, 以其中发育的始新统文昌组湖相烃源岩为油源, 以富含4-甲基甾烷、甲基藿烷和相对较低的姥植比(Pr/Ph)为特征(郭伯举等, 2000; 何家雄等, 2008; Zhang等, 2003; 傅宁等, 2001; 朱伟林等, 2008; 包建平等, 2012). 该坳陷目

前水体较浅, 一般小于200m. 珠二坳陷主要以产天然气和伴生凝析油为主, 烃类主要源于其中发育的始新统-渐新统恩平组的含煤地层, 它们具有高的姥植比和丰富的陆源三萜烷类生物标志物如双杜松烷和奥利烷(崔洁等, 2009; 傅宁等, 2007; 代一丁和庞雄, 1999; 庞雄等, 2009; 米立军等, 2006, 2008). 这一坳陷水体较深, 其深度普遍介于200~2000m之间.

3 样品与实验分析

本文所分析原油和烃源岩样品分别取自珠一坳陷和珠二坳陷, 珠一坳陷的原油来自西江凹陷、惠州凹陷、番禺4洼和陆丰低凸起, 它们具有相对偏低的姥植比(Pr/Ph<3.0, 表1), 属于湖相原油, 主要源于文昌组湖相烃源岩(Zhang等, 2003; 傅宁等, 2001; 包建平等, 2012); 珠二坳陷的原油来自番禺低凸起的南部、流花和荔湾等构造, 这些原油具有明显偏高的姥植比(Pr/Ph>4.5), 展示出煤成油的特征, 主要源于恩平组煤系烃源岩(傅宁等, 2007; 米立军等, 2006). 它们的C₂₉甾烷20S/20S+20R比值介于0.42~0.55之间, 显示成熟

图1 珠江口盆地构造单元与油样所在油田的位置(黑色区域)

表 1 原油样品链烷烃参数与成因

井号	深度(m)	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	Pr/Ph	原油类型	构造	坳陷
LH19-5-A	2725~2748	1.87	0.29	7.18	煤成油	流花19-5	珠二
LH19-5-B	2467~2480	1.58	0.27	6.99	煤成油	流花19-5	珠二
LH19-5-C	2467~2480.4	1.58	0.27	6.94	煤成油	流花19-5	珠二
LH19-5-D	2511.5	1.78	0.39	4.24	煤成油	流花19-5	珠二
PY30-1-A	2743~2758	1.33	0.30	5.61	煤成油	番禺30-1	珠二
PY30-1-B	2711~2726	1.35	0.27	6.50	煤成油	番禺30-1	珠二
PY34-1-A	3612~3632	1.17	0.29	4.18	煤成油	番禺34-1	珠二
PY34-1-B	3650~3660	0.85	0.21	4.68	煤成油	番禺34-1	珠二
PY34-1-C	3355~3373	0.82	0.21	4.37	煤成油	番禺34-1	珠二
PY35-1-A	3550	0.80	0.19	4.55	煤成油	番禺35-1	珠二
PY35-1-B	3040.9~3550.4	1.06	0.24	4.65	煤成油	番禺35-1	珠二
PY35-1-C	DST1-2	1.12	0.23	4.56	煤成油	番禺35-1	珠二
PY35-1-D	DST1-3	1.15	0.38	4.07	煤成油	番禺35-1	珠二
PY35-2-A	DST1-3	1.02	0.36	4.45	煤成油	番禺35-2	珠二
LW3-1-A	3070	0.77	0.24	4.67	煤成油	荔湾3-1	珠二
LW3-1-B	3111~3131	1.06	0.34	4.67	煤成油	荔湾3-1	珠二
LW3-1-C	3127.5~3152.7	0.81	0.24	4.52	煤成油	荔湾3-1	珠二
LW3-1-D	3151~3176	0.82	0.24	4.70	煤成油	荔湾3-1	珠二
LH29-1-A	2470~2490.5	0.91	0.19	6.00	煤成油	流花29-1	珠二
LH29-1-B	2735.2	1.19	0.30	4.46	煤成油	流花29-1	珠二
LH34-2-A	2976~2998	0.78	0.17	5.27	煤成油	流花34-2	珠二
LH34-2-B	3037.5	0.64	0.17	4.90	煤成油	流花34-2	珠二
LH16-2-A	2177	1.09	0.24	5.17	煤成油	流花16-2	珠二
PY10-2-A	1510~1515	0.67	0.70	1.03	湖相油	番禺4洼	珠一
PY4-2-A	1900~1914	2.15	0.99	2.44	湖相油	番禺4洼	珠一
PY5-1-A	2136.5~2143.5	1.12	0.53	2.33	湖相油	番禺4洼	珠一
PY11-6-A	DST	0.82	0.37	2.65	湖相油	番禺4洼	珠一
PY10-4-A	2040	0.74	0.33	2.43	湖相油	番禺4洼	珠一
HZ21-1-A	2874~2885	0.39	0.15	2.80	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ21-1-B	2957~2980	0.38	0.15	2.74	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ25-4-A	2228.5~2230	0.32	0.13	2.74	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ26-3-A	3603~3634	0.41	0.21	2.14	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ33-2-A	2194~2200	0.88	0.41	2.96	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ18-1-A	DST2	0.86	0.34	2.87	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ27-1-A	2405~2420	0.32	0.19	1.84	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ26-3-A	3603~3634	0.41	0.20	2.43	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ26-1-A	2307~2312	0.44	0.19	2.72	湖相油	惠州凹陷	珠一
HZ32-3-A	DST	0.41	0.16	2.93	湖相油	惠州凹陷	珠一
XJ30-2-A	1700	0.75	0.36	2.73	湖相油	西江凹陷	珠一
XJ30-2-A	2688~2693	0.58	0.29	2.94	湖相油	西江凹陷	珠一
XJ23-1-A	1753.5~1760	0.53	0.23	2.60	湖相油	西江凹陷	珠一
LF13-2-A	2489~2494	0.49	0.25	2.25	湖相油	陆丰低凸起	珠一
LF13-1-A	2505~2525	0.59	0.31	2.14	湖相油	陆丰低凸起	珠一
LF13-1-B	2508~2518	0.64	0.33	2.17	湖相油	陆丰低凸起	珠一
LF15-1-A	1854~1862	0.62	0.28	2.45	湖相油	陆丰低凸起	珠一
LF22-1-A	1615~1640	0.59	0.26	2.55	湖相油	陆丰低凸起	珠一

原油的特征.

惠州凹陷典型始新统文昌组湖相和渐新统恩平组煤系烃源岩样品用以对比研究, 其有机质类型分别偏属腐泥型(氢指数HI>500mg g⁻¹)和腐殖型(HI<200mg g⁻¹), 表明它们在生烃潜力和所生烃性质上是存在差异的.

烃源岩样碎至100目后, 用二氯甲烷作溶剂索氏抽提72h, 获得沥青A. 然后用正己烷沉淀沥青A和原油中的沥青质, 此后采用柱层把脱沥青质原油和沥青A分离成饱和烃(正己烷作冲洗剂)、芳烃(甲苯作冲洗剂)和非烃(v/v 1:1三氯甲烷/乙醇作冲洗剂), 并对饱和烃馏分进行色谱-质谱分析.

全油色谱分析. 仪器为HP6890N气相色谱仪, 色谱柱为PONA柱(50m×0.20mm×0.3μm), 配备火焰光度计(FID). 升温程序: 35℃恒温10min, 后以4℃ min⁻¹升至300℃, 然后恒温15min. 进样口和FID检测器温度均为300℃, 载气为纯度为99.99%的氮气, 流速为1.0mL min⁻¹.

饱和烃色谱-质谱分析条件. 仪器为惠普公司GC6890/5973MSD色谱质谱仪, 色谱柱为HP-5ms石英弹性毛细柱(60m×0.25mm×0.25μm). 升温程序: 50℃恒温1min, 从50℃至315℃的升温速率为2.5℃ min⁻¹, 315℃恒温10min. 进样室温度300℃, 载气为氦气, 流速为1.04mL min⁻¹, 扫描范围为50~550amu. 检测方式为全扫描. 电离能量为70eV, 离子源温度230℃.

4 结果与讨论

4.1 C₁₅倍半萜烷的鉴定

珠二坳陷凝析油饱和烃馏分中可检测出的C₁₅倍半萜烷, 包括两个分离度较差但丰度较高的新化合物(图2, 峰A和峰B, 其中峰B以峰A肩峰的形式出现)、两个重排补身烷(峰C和峰D)、杜松烷(峰G)、8β(H)-补身烷(峰E)及C₁₆ 8β(H)-升补身烷(峰F). 由于峰A、B、C和D四个化合物的基峰都是m/z 193, 因而它们在m/z

图2 珠二坳陷PY34-2-1井原油饱和烃馏分中m/z 123、m/z 193、m/z 165和m/z 208质量色谱图

A=2,2,4a,7,8-五甲基-反-萜烷; B=2,2,4a,7,8-五甲基-顺-萜烷; C=1,2,2,5,5-五甲基-反-萜烷(4,4,8,8,9-重排补身烷); D=1,1,2,5,5-五甲基-反-萜烷(4,4,8,9,9-重排补身烷); E=8β(H)-补身烷; F=C₁₆ 8β(H)-升补身烷; G=杜松烷

193质量色谱图上显得尤为清晰.

通过与文献资料(Nytoft等, 2009)的对比, 发现化合物A和B的保留时间和质谱图与尼日尔三角洲原油中的两个C₁₅新倍半萜烷十分相似, 且它们与地质样品中普遍存在的两个C₁₅重排补身烷的质谱特征十分相近而无法区分. 因此只能从新倍半萜烷的保留时间较两个重排补身烷的保留时间短, 出峰位置明显在前加以区分. Nytoft等(2009)通过对所研究原油中丰度较高的C₁₅倍半萜烷的提纯, 借助核磁共振技术确认峰A和峰B分别为2,2,4a,7,8-五甲基-反-萜烷、2,2,4a,7,8-五甲基-顺-萜烷, 且与18 α (H)和18 β (H)-奥利烷结构有关, 相当于半个奥利烷中的D/E环.

峰C和峰D分别为1,2,2,5,5-五甲基-反-萜烷(即4,4,8,8,9-重排补身烷)和1,1,2,5,5-五甲基-反-萜烷(即4,4,8,9,9-重排补身烷). 珠二坳陷凝析油饱和烃馏分中检测到的新倍半萜烷的保留时间和质谱特征(图2和图3)与文献报道(Nytoft等, 2009)的现象和结果几乎完全一致, 而且也发现那些明显富含奥利烷的凝析油中C₁₅新倍半萜烷的丰度较高, 而奥利烷丰度偏低的湖相原油中这类标志物的含量很低. 由此可以判断它们与奥利烷可能具有相近的生物来源. 由于峰A、B、C和

D的基峰均为 m/z 193, 故在计算与此相关的参数时均在该质量色谱图上确定其峰面积.

此外, 紧接着峰C后出现了另一个化合物G, 这在 m/z 165质量色谱图上显得尤为清晰. 其质谱特征表现为: 基峰为 m/z 109, 分子峰为 m/z 208, 因与峰C的保留时间十分接近, 故在 m/z 208质量色谱图上以峰C肩峰的形式出现, 这证明它是一个C₁₅倍半萜烷. 该化合物特征离子为 m/z 165, 且丰度较高, 表明其分子结构中有一个异丙基(M⁺-43), 经与文献资料对比(van Aarssen等, 1990, 1992; Curial等, 1994), 可以确认其为杜松烷, 是一个指示陆源有机质输入的可靠标志.

4.2 倍半萜烷的成因及应用

珠一坳陷和珠二坳陷发育的主力烃源岩层位和沉积环境存在差异, 前者主要发育始新统文昌组湖相烃源岩, 后者主要是渐新统恩平组煤系烃源岩, 由此导致不同沉积坳陷所产原油也继承了各自源岩的地球化学特征, 这在其链烷烃组成特征上得到了充分的体现(图4).

不同坳陷所产的不同类型原油在各类生物标志物

图3 化合物A、B、C和D的质谱图

峰号与图2中一致

图4 珠一坳陷和珠二坳陷所产原油中Pr/nC₁₇与Ph/nC₁₈间的关系

图5 LW3-1-3井凝析油(a)和PY10-2-1井湖相油(b)中倍半萜烷(m/z 193)、三萜烷(m/z 191)和甾烷(m/z 217)分布特征

图中峰A、B、C和D与图2中一致; Ol=奥利烷; C₃₀H=C₃₀藿烷; diaC₂₇和diaC₂₉=C₂₇和C₂₉重排甾烷; C₂₉ST=C₂₉规则甾烷; C₃₀MST=C₃₀ 4-甲基甾烷; W和T为双杜松烷

的分布特征上也存在显著差异。如图5所示,湖相原油中富含源于藻类的C₃₀ 4-甲基甾烷,而明显贫陆源三萜类标志物如奥利烷和双杜松烷(Robison等, 1998; 傅宁等, 2001; Zhang等, 2003);但煤系凝析油中恰好与此相反,表现为明显富含陆源三萜类,几乎缺乏4-甲基甾烷,而丰富陆源三萜类的存在恰好证明了陆源有机质在此类原油生成的过程中起了重要作用(van Aarssen等, 1990, 1992; Moldowan等, 1994; Rullkötter等, 1994; Murray等, 1997)。

与此特征相对应的是在相应类型原油中其C₁₅倍半萜烷的构成也完全不同:湖相原油中两个重排补身烷(C和D)占绝对优势,而倍半萜烷A和B的丰度含量

很低;在煤系凝析油中倍半萜烷A和B的丰度与重排补身烷(C和D)相当,由此反映出不同类型原油中倍半萜烷A和B的含量确实受控于原始生烃母质中陆源有机质贡献的大小,这也佐证了这类化合物在成因上与陆源三萜类生物标志物相关的认识。

在所分析的不同成因类型原油中,倍半萜烷(A+B)的相对含量与陆源生物标志物如杜松烷、奥利烷和双杜松烷相对组成之间存在明显的对应关系,而且通过相关参数很容易把两类原油区分开,可见这类生物标志物在研究区油源对比中具有很高的实用价值(图6)。

值得指出的是在珠一坳陷的湖相原油中,无论是与达玛树脂相关的标志物如杜松烷和双杜松烷还是指

图6 珠一和珠二坳陷原油中新倍半萜烷(A+B)/重排补身烷(C+D)与杜松烷/重排补身烷(C+D)(a)、奥利烷/C₃₀藿烷(b)和双杜松烷(W+T)/C₃₀藿烷(c)间的关系

示被子植物输入的奥利烷其含量均很低, 与此伴随的是这类原油中倍半萜烷A+B的丰度也很低, 结果导致此类原油在图中集中分布在左下角极小的区域内, 这一现象可能暗示这类原油的烃源岩沉积时有机质的生源

构成相对稳定, 这是它们具有相对稳定的指示陆源有机质输入的生物标志物组成的重要原因. 但在珠二坳陷凝析油中, 各种不同陆源标志物的含量差异较大, 如它们的杜松烷(G)/重排补身烷(C+D)、奥利烷/C₃₀藿烷

和双杜松烷(W+T)/C₃₀藿烷的比值分别介于0.2~0.6、0.5~2.5和0.5~3.0之间, 而倍半萜烷(A+B)/重排补身烷(C+D)的比值则介于0.4~1.0之间, 这一变化幅度显然远高于珠一坳陷的湖相原油, 这可能与煤系烃源岩在岩性、形成环境的氧化还原性及陆源有机质显微组分组成的复杂多变关系密切。

煤系烃源岩在岩性上有煤、碳质泥岩和泥岩之分, 不同岩性烃源岩在形成环境的性质及有机质生源构成上都存在差异。如煤岩较泥岩沉积时水体更浅, 而较深水体不但可以为泥岩提供更多的水生生物来源的有机质, 同时相对还原的条件也有利于有机质保存, 这会影响其分子地球化学特征; 较浅的水体深度必然导致水生生物贡献的减少和沉积-成岩环境的偏氧化性, 此时早期喜氧微生物的强烈活动会消耗沉积有机质, 这显然不利于有机质的保存, 这些特征会在各类具有不同地球化学意义的生物标志物的分布与组成特征上得到体现。与湖相烃源岩相比, 煤系烃源岩形成的环境特征决定了其纵横向的分布是不稳定的, 不同岩性烃源岩所生的原油不可避免地会在圈闭中发生混合, 这一混合过程无疑又会导致原油地球化

学特征发生变化, 这类原油中生物标志物组成特征变化大这一现象可能就与此有关。但它们与典型湖相原油间的差异是本质的, 因而容易区分。当然, 可以预料当典型湖相原油与煤成油发生混合时, 在它们之间必然会出现过渡类型的混源油, 所以在研究时应具体问题具体分析。

4.3 讨论

姥植比(Pr/Ph)可以反映烃源岩沉积时环境的氧化还原性, 浅水的沼泽成煤环境具有高Pr/Ph比, 而深水湖相环境则以相对偏低的Pr/Ph比为特征, 显然湖相原油较煤成油无疑应该具有低的Pr/Ph比。在指示不同来源倍半萜烷的相对含量与Pr/Ph比的关系中, 清楚地展示出指示陆源有机质输入的新倍半萜烷(A+B)和杜松烷与Pr/Ph比间呈现正相关性, 而指示细菌贡献的重排补身烷(C+D)和补身烷(E)与Pr/Ph比间则呈现负相关关系(图7)。这一现象揭示出不同类型原油中倍半萜烷的分布与组成存在差异不是偶然的, 而是与相应烃源岩中沉积有机质的生源构成和形成时的地球化学条件密切相关。典型的湖相原油无疑来源于湖相烃源岩,

图7 珠一和珠二坳陷原油中倍半萜烷A+B (a)、重排补身烷C+D (b)、杜松烷G (c)和8β(H)-补身烷E (d)的相对含量与Pr/Ph比值间的关系

偏还原的沉积环境应与低Pr/Ph比伴随, 贫陆源有机质又会导致与此相关的生物标志物的含量偏低; 对于来源于煤系烃源岩的煤成油而言, 高Pr/Ph比是由这类烃源岩形成于偏氧化的沉积环境决定的, 而丰度较高的指示陆源有机质贡献的标志物的存在与这类烃源岩中原始有机质的来源是分不开的. 可见, 它们之间是存在内在联系的, 而原油中不同成因 C_{15} 倍半萜烷与Pr/Ph比之间不同的相关关系, 表明它们的形成需要物质基础和相应地球化学条件的密切配合, 两者缺一不可.

值得注意的是, 在所研究的煤成油中奥利烷/ C_{30} 藿烷与 C_{15} 新倍半萜烷/重排补身烷比值间不但没有出现正相关关系, 甚至呈现出某种负相关性, 某些明显富含新倍半萜烷的原油中其奥利烷/ C_{30} 藿烷的比值并不高(图6b), 显然这与文献报道(Nytoft等, 2009)的正相关关系并不吻合. 由此可见, 新倍半萜烷与奥利烷间在成因上是存在联系的, 但这一联系可能并非像正相关性这一现象那么简单, 这从珠一坳陷恩平组不同性质烃源岩中相关生物标志物的分布与组成上得到体现.

热演化程度相近(C_{29} 20S+20R比值介于0.45~0.47之间)、但有机质来源和形成环境不同的烃源岩中,

C_{15} 倍半萜烷分布与组成特征的差异客观地反映出了这类生物标志物的形成所需的地球化学条件. 对取自PY5-8-1井文昌组湖相烃源岩而言, 其有机碳含量(TOC)和氢指数(HI)分别为4.02%和554mg g⁻¹, 表明其有机质类型为腐泥型, 具有高生烃潜力. 其生物标志物分布特征表现为富含4-甲基甾烷, 陆源三萜类含量较低, 未检测出达玛树脂贡献的双杜松烷(图8c), 奥利烷/ C_{30} 藿烷比值仅为0.12, 表明此类湖相烃源岩形成于深水的沉积环境, 还原性较强, 陆源有机质的影响较小, 它们对生烃的贡献很低. 值得注意的是, 在这类烃源岩的 C_{15} 倍半萜烷中, C_{15} 重排补身烷优势明显, 而 C_{15} 新倍半萜烷丰度很低, 它们在 C_{15} 倍半萜烷(峰A-E+G)中的含量分别为73.66%和6.52%, 这与其相对贫陆源三萜类的特征一致, 从而佐证了 C_{15} 新倍半萜烷在成因上与陆源有机质相关的认识, 这也是利用该类新生物标志物可区分研究区原油成因和来源的原因所在.

更值得关注的是取自HZ23-2-1和HZ19-1-1A井恩平组碳质泥岩和暗色泥岩在生物标志物分布与组成所展现出来的特点. 尽管这两个烃源岩的有机碳含量存在较大差异, 但其氢指数十分接近, 分别为188和

图8 珠一坳陷恩平组碳质泥岩(a)、泥岩(b)和文昌组湖相泥岩(c)中倍半萜烷(m/z 193)、三萜烷(m/z 191)和甾烷系列(m/z 217)分布特征

图中各峰的标注同图5

199mg g⁻¹, 表明其有机质类型均为腐殖型, 那么陆源有机质应该是其主要原始生烃母质, 这在它们均明显富含各类陆源三萜烷如奥利烷和双杜松烷上得到了印证(图8a、b)。但在甾烷分布特征上, 碳质泥岩以富指示陆源有机质贡献的C₂₉甾烷, 而贫与低等生物藻类有关的C₂₇甾烷为特征; 但在暗色泥岩中指示不同生物来源的C₂₇和C₂₉甾烷的丰度是相当的。这一现象表明暗色泥岩与碳质泥岩的原始生烃母质不尽相同, 这与两类烃源岩可能形成于不同的沉积有机相带有关。链烷烃系列的分析结果表明碳质泥岩的Pr/Ph比高达7.39, 而暗色泥岩这一比值仅为2.19, 反映前者形成于水体较浅、陆源有机质供应充分的偏氧化沉积环境, 而后者则沉积于水体相对较深、有一定水生藻类供应的偏还原的沉积环境, 这与其岩性和甾烷的分布与组成特征是吻合的。

然而, 它们的C₁₅倍半萜烷的分布与组成特征存在本质差异。如恩平组碳质泥岩中C₁₅新倍半萜烷十分丰富, 在m/z 193质量色谱图上明显高于C₁₅重排补身烷, C₁₅新倍半萜烷和C₁₅重排补身烷在C₁₅倍半萜烷(峰A-E+G)中含量分别为48.45%和36.56%; 而在恩平组暗色泥岩中则以C₁₅重排补身烷的优势为特点, C₁₅新倍半萜烷的含量明显偏低, 此时C₁₅新倍半萜烷和C₁₅重排补身烷在C₁₅倍半萜烷中含量分别为88.55%和5.97%。可以预料, 即使是同为陆源有机质占优势的恩平组烃源岩, 它们各自所生的原油在C₁₅倍半萜烷构成上也是存在显著差异的。这一现象揭示出烃源岩中的陆源有机质可能只是新倍半萜烷形成的充分条件, 但不是必要条件。结合恩平组不同性质烃源岩在Pr/Ph比上存在的显著差异, 在富含陆源有机质的前提下, 如果没有满足偏氧化的沉积-成岩条件, 那么新倍半萜烷仍是难以大量形成的, 这在有机质类型同为腐殖型、但Pr/Ph比差异悬殊的恩平组碳质泥岩和暗色泥岩中新倍半萜烷含量存在巨大差异得到了印证。换言之, 只有那些不但富含陆源有机质, 同时又沉积于偏氧化的环境条件下形成的烃源岩才能满足新倍半萜烷生成所需的地球化学条件, 此时才会出现这类特殊生物标志物相对丰富的现象。由此可见, 并不是恩平组的所有烃源岩均能生成丰富的C₁₅新倍半萜烷, 依据这两类烃源岩在Pr/Ph比和C₁₅新倍半萜烷相对丰度之间的对应关系, 推测形成于偏氧化环境、且具有高Pr/Ph比

的含煤烃源岩可能有利于这类新生物标志物的形成, 珠二坳陷那些相对富含C₁₅新倍半萜烷的原油大多具有高Pr/Ph比(>4.0)这一现象暗示这类原油可能主要来源于恩平组的含煤烃源岩。

5 结论

珠江口盆地珠一坳陷的湖相原油与珠二坳陷的煤系凝析油中均可检测到两个C₁₅新倍半萜烷, 但它们的相对丰度存在本质差异, 后者远高于前者。依据此类新倍半萜烷与其他相关标志物间的相互关系能很好地区分两坳陷所产原油的成因和来源, 表明在油源研究中它们具有很高实用价值。研究结果表明, 原油中不同成因C₁₅倍半萜烷的相对组成与姥植比之间呈现完全不同的相关性, 新倍半萜烷和杜松烷正相关于姥植比, 而补身烷和重排补身烷负相关于姥植比, 暗示新倍半萜烷与补身烷, 尤其是重排补身烷的形成需要不同的地球化学条件。对有机质类型同为腐殖型的恩平组碳质泥岩和暗色泥岩而言, 具有高姥植比的碳质泥岩中新倍半萜烷的含量远高于低姥植比的暗色泥岩, 而后者与同样具有低姥植比的文昌组腐泥型湖相泥岩相当, 由此表明烃源岩中仅有陆源有机质是不够的, 可能还需要偏氧化的沉积-成岩条件, 此时才有可能形成丰富的新倍半萜烷, 珠二坳陷原油高姥植比与丰富C₁₅新倍半萜烷之间的一致性表明这些原油主要源于恩平组的含煤烃源岩。

致谢 评审专家富有建设性的修改意见对本文的完善和提升具有重要作用, 对此深表感谢。

参考文献

- 包建平, 朱俊章, 朱翠山, 施洋, 詹兆文, 周霞, 张文艳. 2012. 惠州凹陷文昌组烃源岩及相关原油中的2-甲基萜烷系列. 地球化学, 41: 70-77
- 崔洁, 何家雄, 周永章, 崔莎莎. 2009. 珠江口盆地白云凹陷天然气成因及油气资源潜力分析. 天然气地球科学, 20: 25-130
- 代一丁, 庞雄. 1999. 珠江口盆地珠二坳陷石油地质特征. 中国海上油气(地质), 13: 69-180
- 傅宁, 李友川, 汪建蓉. 2001. 惠州凹陷西部油源研究. 中国海上油气(地质), 15: 322-328
- 傅宁, 米立军, 张功成. 2007. 珠江口盆地烃源岩及北部油气成因. 石油学报, 27: 32-38

- 郭伯举, 谢家声, 向凤典. 2000. 珠一坳陷油气系统研究. 中国海上油气(地质), 14: 1–8
- 何家雄, 陈胜红, 刘士林, 刘海林. 2008. 南中国海北部边缘油气资源潜力与有利勘探方向. 新疆石油地质, 29: 457–461
- 米立军, 张功成, 傅宁, 贺清, 马立武. 2006. 珠江口盆地白云凹陷北坡-番禺低隆起油气来源及成藏分析. 中国海上油气(地质), 18: 162–168
- 米立军, 张功成, 沈怀磊, 刘震, 郭瑞, 钟锴, 田继先. 2008. 珠江口盆地深水区白云凹陷始新统-下渐新统沉积特征. 石油学报, 29: 29–34
- 庞雄, 何敏, 朱俊章, 朱明, 代一丁, 李劲松, 连世勇. 2009. 珠二坳陷湖相烃源岩形成条件分析. 中国海上油气(地质), 21: 86–90
- 汪立群, 包建平, 马达德, 党玉琪, 朱翠山, 朱俊章, 陈琰. 2005. 倍半萜类分布和组成与低熟烃源岩有机质热演化研究. 地球化学, 34: 173–179
- 朱伟林, 张功成, 高乐. 2008. 南中国海北部大陆架边缘盆地油气地质特征与勘探目标. 石油学报, 29: 1–9
- Alexander R, Kagi R, Noble R. 1983. Identification of the bicyclic sesquiterpanes, drimanes and eudesmane in petroleum. *J Chem Soc Chem Commun*, 5: 226–228
- Alexander R, Kagi R L, Noble R, Volkman J K. 1984. Identification of some bicyclic alkanes in Petroleum. *Org Geochem*, 6: 63–70
- Bendoraitis J G. 1974. Hydrocarbon of biogenic origin in petroleum-aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes. In: Tissot B, Biener F, eds. *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: Editions Technip. 209–224
- Curial J A, Kyi P, Collins I D, Din A, Nyein K, Nyunt M, Sturat C J. 1994. The central Myanmar (Burma Basin) oil family—Composition and implication for source. *Org Geochem*, 22: 237–255
- Moldowan J M, Dahl J, Huiziinga B J, Fago J J, Hickey L J, Peakman T M, Taylor D W. 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265: 768–771
- Murray A P, Sosrowidjojo I B, Alexander R, Kagi R I, Norgate C M, Summons R E. 1997. Oleananes in oils and sediments: Evidence of marine influence during early diagenesis? *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 1261–1276
- Noble R A. 1986. A geochemical study of bicyclic alkanes and diterpenoid hydrocarbons in crude oils, sediments and coals. Doctoral Dissertation. Perth: University of Western Australia
- Noble R A, Alexander R, Kagi R I. 1987. Configuration of isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Org Geochem*, 11: 151–156
- Nytoft H P, Samuel O J, Kildahl-Andersen G, Johansen J E, Jones M. 2009. Novel C₁₅ sesquiterpanes in Niger Delta oils: Structural identification and potential application as new markers of angiosperm input in light oils. *Org Geochem*, 40: 595–603
- Philp R P, Gilbert T D, Friedrich J. 1981. Bicyclic sesquiterpanoids and diterpanoids in Australian crude oils. *Geochim Cosmochim Acta*, 45: 1173–1180
- Richardson J S and Miller D E. 1982. Identification of dicyclic and tricyclic hydrocarbons in the saturate fraction of a crude oil by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal Chem*, 54: 765–768
- Robison C R, Elrod L W, Bissada K K. 1998. Petroleum generation, migration and entrapment in the Zhu 1 Depression, Pearl River Mouth Basin, South China Sea. *Inter J Coal Geol*, 37: 55–178
- Rullkötter J, Peakman T M, Haven H L. 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and their implications for petroleum geochemistry. *Org Geochem*, 21: 215–233
- Simoneit B R T, Grimalt J G, Wang T G, Cox R E, Hatcher P G, Nissenbaum A. 1986. Cyclic terpanoids of contemporary resinous plant detritus and fossil woods, ambers and coals. *Org Geochem*, 10: 877–889
- van Aarssen B G K, Cox H C, Hoogendoorn P, de Leeuw J W. 1990. A cadinene biopolymer present in fossil and extant dammer resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 3021–3031
- van Aarssen B G K, Hessels J K C, Abbink O A, de Leeuw J W. 1992. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from Southeast Asia. *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 1231–1246
- Weston R J, Philp R P, Sheppard C M, Woolhouse A D. 1989. Sesquiterpanes, diterpanes and other higher terpanes in oils from the Taranaki Basin of New Zealand. *Org Geochem*, 14: 405–421
- Zhang S C, Liang D G, Gong Z S, Wu K Q, Li M W, Song F Q, Song Z G, Zhang D J, Wang P R. 2003. Geochemistry of petroleum systems in the eastern Pearl River Mouth Basin: Evidence for mixing oils. *Org Geochem*, 34: 971–991