

珠江口盆地白云凹陷原油中 典型生物标志化合物组合及其地球化学意义

冉子超¹, 李美俊^{1,2}, 李友川³, 时 阳⁴, 王 宁⁵, 杨永才³, 卢晓林¹, 肖 洪¹

1. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 地球科学学院, 北京 102249;

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

3. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100027;

4. 中国石油 南方石油勘探开发有限责任公司 勘探开发研究中心, 海口 570216;

5. 中海油能源发展股份有限公司 工程技术分公司 中海油实验中心(深圳), 广东 惠州 516000

摘要: 珠江口盆地白云凹陷原油中富含新 C₁₅ 倍半萜烷、特殊构型的三环萜烷和四环萜烷(X、Y、Z 和 X1、Y1、Z1) 及双杜松烷等指示陆源高等植物有机质输入的典型生物标志化合物以及常见的指示被子植物有机质输入的生物标志化合物奥利烷。基于白云凹陷 13 件原油样品饱和烃色谱质谱分析结果, 对原油中典型生物标志化合物的组成及其地球化学意义进行了探讨。研究表明, 降 A-奥利烷(Y1) 和 C₂₇ 四环萜烷(Z1) 可能具有相同的生物来源; 而根据相关化合物分子结构及各区域丰度相关性分析, 判断出新 C₁₅ 倍半萜烷、降 A-奥利烷和 C₂₇ 四环萜烷及双杜松烷可能具有不同的生源或演化过程。另外, 不同区域原油的生物标志化合物组成差异明显。这些生物标志化合物是研究区原油族群划分的良好指标。经分析, 双杜松烷与新 C₁₅ 倍半萜烷的分布受到沉积环境的影响较大, 可能更富集于偏氧化的沉积环境; 降 A-奥利烷、C₂₇ 四环萜烷和奥利烷的分布主要受到生源的影响, 而受沉积环境影响较小。白云东北、东区原油降 A-奥利烷、C₂₇ 四环萜烷和奥利烷相对丰度明显偏高, 这在一定程度上反映了位于白云东部的东沙隆起和云荔低隆起可能是研究区陆源有机质的重要来源地。

关键词: 生物标志化合物; 新 C₁₅ 倍半萜烷; 三环萜烷; 四环萜烷; 双杜松烷; 原油; 白云凹陷; 珠江口盆地

中图分类号: TE122.114

文献标识码: A

Biomarker compositions and geochemical significance of crude oils of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

RAN Zichao¹, LI Meijun^{1,2}, LI Youchuan³, SHI Yang⁴,

WANG Ning⁵, YANG Yongcai³, LU Xiaolin¹, XIAO Hong¹

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, College
of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

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

3. CNOOC Research Institute Company Limited, Beijing 100027, China;

4. Exploration and Development Research Center of PetroChina South Petroleum Exploration
and Development Co., Ltd., Haikou, Hainan 570216, China;

5. CNOOC Experimental Center of Engineering Technology Branch of CNOOC Energy
Development Co., Ltd. (Shenzhen), Huizhou, Guangdong 516000, China

Abstract: Crude oils from the Baiyun Sag of Pearl River Mouth Basin have high abundance of diagnostic biomarkers including novel C₁₅ sesquiterpene, special configured tricyclic sesquiterpenes and tetracyclic sesquiterpenes (X, Y, Z and X1, Y1, Z1), and bicadinanes, which indicate the contributions from terrestrial higher plants to the organic matters. These oils are also rich in oleanane, which is a diagnostic biomarker for angiosperm organic matter. Based on the analysis of 13 crude oils from the Baiyun Sag, the compositions and geochemical significance of typical biomarkers

收稿日期: 2021-07-29; 修订日期: 2022-10-18。

作者简介: 冉子超(1997—), 男, 博士研究生, 从事油气地球化学研究。E-mail: ranzichao@126.com。

通信作者: 李美俊(1972—), 男, 博士, 教授, 从事油气地球化学研究。E-mail: meijunli@cup.edu.cn。

基金项目: 中海石油(中国)有限公司北京研究中心与中国石油大学(北京)的合作项目“白云凹陷有效烃源岩灶研究”(CCL2020RCPS0039ESN)资助。

were revealed. Results indicate that C_{24} -des-oleanane (Y1) and C_{27} tetracyclic (Z1) may share a similar biological origin. Novel C_{15} sesquiterpene, C_{24} -des-oleanane and C_{27} tetracyclic, and bicadinanes may be derived from different higher plants according to the molecular structure and abundance correlation analysis of the related compounds. In addition, the biomarker compositions of crude oils from different regions are significantly varied, which will benefit the oil group classification in the Baiyun Sag. The distribution of novel C_{15} sesquiterpene and bicadinanes was influenced by sedimentary environment, and may be more enriched in oxidized environment. The distribution patterns of C_{24} -des-oleanane, C_{27} tetracyclic and oleanane are principally affected by biogenic input, but are less influenced by sedimentary environment fluctuation. The relatively high abundance of C_{24} -des-oleanane, C_{27} tetracyclic and oleanane in the crude oil in the northeastern and eastern Baiyun area reflects that the Dongsha Uplift and the Yunli Low Uplift may be an important source of terrigenous organic matter in this area.

Key words: biomarker; novel C_{15} sesquiterpene; tricyclic sesquiterpenes; tetracyclic sesquiterpenes; bicadinanes; crude oil; Baiyun Sag; Pearl River Mouth Basin.

生物标志化合物(下文简称生标)是源于先前活体生物的分子化石,存在于沉积物、岩石及原油之中。其复杂和相对稳定的化学结构蕴含着丰富的地球化学信息,可以反映沉积有机质的生源构成、沉积有机质热演化程度,并被广泛应用于原油族群划分、油源对比、油气成因判识以及相关研究领域。本文研究区为珠江口盆地白云凹陷,截至目前,前人对该区生标的检测及其地球化学意义的研究做了大量工作。FU 等^[1]1993 年首次报道了珠江口盆地原油具有高奥利烷、高 C_{30} 4-甲基甾烷、低伽马蜡烷及高甾/藿比的生标特征。朱扬明等学者在珠江口盆地原油中检测到了丰富的指示陆源母质输入的生标——新 C_{15} 倍半萜烷,指出了新 C_{15} 倍半萜烷在该区域可能富集于偏氧化沉积环境的分布特点^[2-4];同时报道了在该地区原油中检出特殊构型的三环萜烷及四环萜烷,并认为其可能代表了该地区特殊的高等植物陆源母质贡献^[2,4]。卢晓林等^[5]对白云凹陷原油中的双杜松烷分布特征进行了系统研究,认为偏氧化及高陆源输入的环境有利于双杜松烷的富集。张水昌等学者对珠江口盆地的原油和烃源岩进行了常规生标分析,指出了该区域原油主要来源于文昌组和恩平组的三角洲煤系及湖相烃源岩^[6-10]。FU 等^[11]对白云凹陷各构造区域原油样品的生标特征进行总结,并采用聚类分析法将其分为北坡、东区及西南 3 个族群。前人对该区原油中的生标进行了较多的研究,但大多是针对单个或某一类生标分布特征及相关原因的讨论,缺乏对各生标之间关系及特定地区典型生标组合地球化学意义的研究。

本文基于白云凹陷不同构造单元中 13 件原油样品的生标分析,旨在对其中典型生标组合(新 C_{15} 倍半萜烷、特殊构型的三环萜烷和四环萜烷及

双杜松烷)进行系统检测和鉴定,分析各典型生标组合的分布和组成特征,探讨其地质—地球化学意义,为进一步确定该区原油成因及来源、指明油气勘探方向提供依据。

1 地质背景

珠江口盆地位于广东大陆以南、南海北部海域的广阔大陆架和陆坡区上,其面积约为 $17.5 \times 10^4 \text{ km}^2$,具有“三隆三拗”的地质构造特征,是南海北部最大的被动大陆边缘盆地^[12]。白云凹陷位于珠江口盆地珠 II 拗陷内,面积大于 $2 \times 10^4 \text{ km}^2$,总体呈 NEE 向展布。

白云凹陷是一个巨型新生代凹陷,发育有完整的新生代地层,沉积厚度达 12 km,地层自下而上分别为文昌组、恩平组、珠海组、珠江组、韩江组、粤海组及万山组(图 1)。其中,珠海组、珠江组是主要的储集层,文昌组、恩平组与珠海组是三套主要的烃源岩层。白云凹陷历经了神狐运动、珠琼运动、南海运动及东沙运动等多期构造运动,呈现出先断后拗、上断下拗的双层盆地结构^[13]。文昌组沉积时期,盆地处于湖盆发育期,且全球处于气候变暖期,为发育半—浅湖相泥岩提供了条件。恩平组沉积于断陷湖盆萎缩期,湖盆处于拉张断陷晚期,宽浅湖盆使得该时期主要发育滨—浅海相泥岩,同时也是煤系烃源岩发育的主要时期。强烈海侵与海退事件发生于珠海组沉积时期,该时期发育三角洲泥岩与滨—浅海相泥岩^[14]。

2 样品和实验

本次研究采集了白云凹陷珠江组 13 件油样(采样井见图 1),其密度总体介于 $0.76 \sim 0.84 \text{ g/cm}^3$,含蜡量 $1.94\% \sim 6.09\%$,含硫量 $0.004\% \sim 0.09\%$,凝固

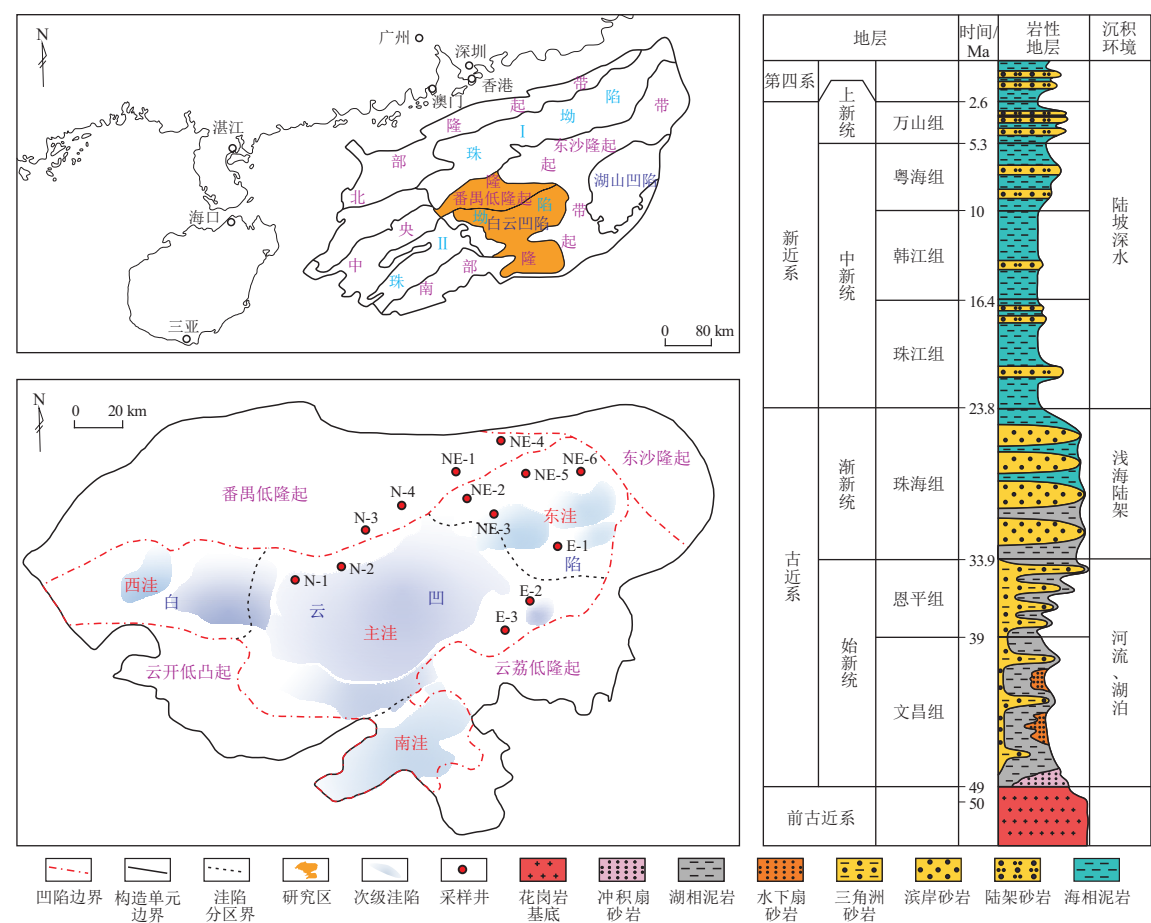


图1 珠江口盆地白云凹陷构造单元划分及地层分布

Fig.1 Tectonic units and stratigraphic column of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

点介于 $-30\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$,为具有低蜡、低含硫量、低凝固点(“三低”特征)的凝析油或轻质油。实验方法如下:原油用石油醚沉淀过滤去除沥青质后,将剩余溶液倒入硅胶/氧化铝(3:2)的固相层析柱上,依次洗脱出饱和烃、芳香烃及非烃组分。饱和烃组分GC-MS分析在Agilent 6890GC/5975iMS色谱质谱联用仪上进行;色谱柱采用HP-5MS弹性石英毛细柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。升温程序:进样口温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,传输线温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;初温 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持25 min。质谱仪离子源采用电子轰击方式,电离电压为70 eV,发射电流300 μA ,扫描范围为 $m/z\ 50\sim 570$ 。

3 结果与讨论

3.1 原油中典型生标的鉴定与分布特征

3.1.1 新 C_{15} 倍半萜烷

NYTOFT等^[15]最初在尼日尔三角洲原油样品的 $m/z\ 193$ 和 $m/z\ 123$ 质量色谱图中检出了新 C_{15} 倍半萜烷,并利用核磁共振光谱技术对2个化合物

的结构进行了分析,确认其分别为2,2,4a,7,8-五甲基-反-萜烷和2,2,4a,7,8-五甲基-顺-萜烷,命名为新 C_{15} 倍半萜烷A和B。白云凹陷原油样品中检测到了丰富的新 C_{15} 倍半萜烷A和B,二者的出峰存在明显的共逸现象(图2a-b),推测这是由于二者分子结构相似而导致的。质谱图显示,A以 $m/z\ 193$ 为基峰,分子离子峰为 $\text{M}^+\ 208$,并具有较高丰度的特征离子碎片 $m/z\ 123$ 、 $m/z\ 137$ 、 $m/z\ 151$ (图2c);B具有相同的基峰和分子离子峰,不同的是质谱图上二者 $m/z\ 55$ 和 $m/z\ 69$ 离子碎片相对丰度的差异(图2d)。

新 C_{15} 倍半萜烷的分子结构与奥利烷的D、E环相似,被认为可能源于奥利烷先质物 β -香树精、桦木醇等的裂解,指示陆源高等植物有机质输入贡献^[15]。包建平等^[16]曾报道了珠江口盆地原油中新 C_{15} 倍半萜烷丰度存在煤系油远高于湖相油的差异。本次研究中,新 C_{15} 倍半萜烷指数[新 C_{15} 倍半萜烷(A+B)/重排补身烷(C+D)]值北坡(0.65~1.06)和东北区(0.48~1.11)较高,而东区(0.36~0.53)较低(表1),呈现出明显的区域性变化,这一特征

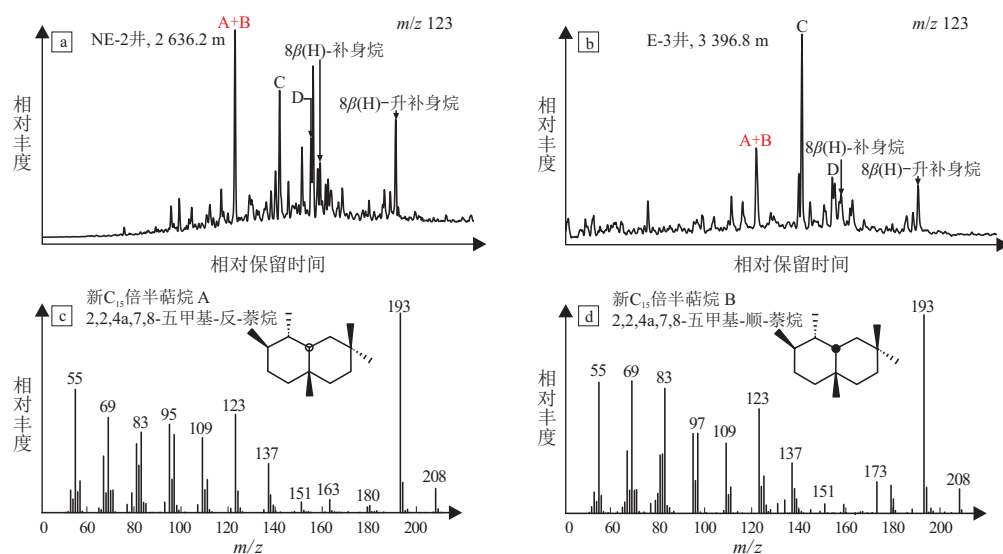


图 2 珠江口盆地白云凹陷原油中倍半萜烷分布特征(m/z 123) (a、b) 及新 C_{15} 倍半萜烷 A (c)、B (d) 质谱图

A+B 为新 C_{15} 倍半萜烷 A+新 C_{15} 倍半萜烷 B; C 为重排补身烷 C; D 为重排补身烷 D

Fig.2 Distributions of C_{15} sesquiterpanes (m/z 123) (a, b) and mass spectra with structure chart of novel C_{15} sesquiterpanes A (c) and B (d) in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

表 1 珠江口盆地白云凹陷各区原油生物标志化合物地化指标参数

Table 1 Biomarker parameters of oil from wells in Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

地化指标	北坡				东北区						东区		
	N-1	N-2	N-3	N-4	NE-1	NE-2	NE-3	NE-4	NE-5	NE-6	E-1	E-2	E-3
Pr/Ph	4.77	7.10	5.58	6.40	6.27	5.49	6.15	4.32	4.58	4.68	4.24	3.32	3.54
Pr/ nC_{17}	1.08	1.41	1.51	1.67	1.10	1.09	1.12	1.36	1.08	1.08	0.78	0.61	0.63
Ph/ nC_{18}	0.23	0.25	0.29	0.27	0.21	0.23	0.21	0.34	0.27	0.26	0.21	0.19	0.20
OL/ $C_{30}H$	0.43	0.98	0.41	0.38	0.99	0.91	0.91	0.98	0.94	0.74	1.09	1.17	0.85
(A+B)/(C+D)	0.74	0.94	0.65	1.06	0.90	1.04	1.11	0.64	0.69	0.48	0.53	0.36	0.50
(W+T)/ $C_{30}H$	5.01	5.80	6.17	8.61	5.72	5.92	6.79	2.63	2.78	2.60	4.05	2.69	2.14
Y1/(Y1+ $C_{24}TT$)	0.80	0.90	0.84	0.77	0.93	0.94	0.91	0.82	0.88	0.86	0.88	0.90	0.87
Z1/(Z1+ $C_{24}TT$)	0.49	0.73	0.44	0.36	0.69	0.78	0.69	0.62	0.74	0.70	0.62	0.74	0.71
$C_{19+20}TT/\%$	58.60	67.20	65.61	64.24	67.52	65.41	60.23	69.87	62.20	58.74	62.26	54.59	75.12
$C_{21}TT/\%$	25.77	20.04	23.00	21.08	18.09	19.48	20.41	18.73	20.56	20.80	20.84	21.84	12.29
$C_{23}TT/\%$	15.64	12.76	11.39	14.68	14.39	15.11	19.36	11.40	17.23	20.46	16.91	23.57	12.59

注: Pr 为姥鲛烷; Ph 为植烷; nC_{17} 为正构十七烷; nC_{18} 为正构十八烷; OL 为奥利烷; $C_{30}H$ 为 C_{30} 藿烷; A 为新 C_{15} 倍半萜烷 A; B 为新 C_{15} 倍半萜烷 B; C 为重排补身烷 C; D 为重排补身烷 D; Y1 为降 A-奥利烷; Z1 为 C_{27} 四环萜烷; TT 表示三环萜烷。

可能表明不同构造单元的原油成因存在差异。

3.1.2 特殊构型的三环萜烷及四环萜烷

特殊构型的三环萜烷和四环萜烷在样品中也被大量检出。其中, 针对样品中所检测到的高丰度降 A-奥利烷(Y1)和 C_{27} 四环萜烷(Z1) (图 3a-b), 据质谱图分析结果^[4,17], 降 A-奥利烷(Y1)的质谱图基峰为 m/z 191, 分子离子峰为 M^+ 330, 具有较高丰度的特征离子碎片 m/z 177、 m/z 206、 m/z 315 (图 3g); C_{27} 四环萜烷(Z1)的质谱图基峰为 m/z 191, 分子离子峰为 M^+ 372, 具有较高丰度的特征离子碎片 m/z 177、 m/z 329、 m/z 357 (图 3h)。同时, 经质谱图对比鉴定^[4], 部分样品的 m/z 191 质

量色谱图中还检出了 C_{21} 三环萜烷(X) (图 3c)、 C_{25} 三环萜烷(Y) (图 3d)、降 A-乌散烷(Z) (图 3e) 和降 A-羽扇烷(X1) (图 3f), 但由于这些化合物的相对丰度较低, 且在部分样品中的含量低于检测下限, 因此在本次研究中对其不做进一步讨论。

SAMUEL 等^[17] 在尼日尔三角洲原油中首次检测到了特殊构型三环萜烷及四环萜烷, 将其命名为 X、Y、Z 及 X1、Y1、Z1, 并据其分子结构推测该系列化合物是由被子植物中 A 环遭受降解的奥利烷先质物演化而来; XIAO 等^[4] 对中国一些近海盆地古近系原油中特殊的三、四环萜烷及其衍生物的相关分布进行了研究, 注意到降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四

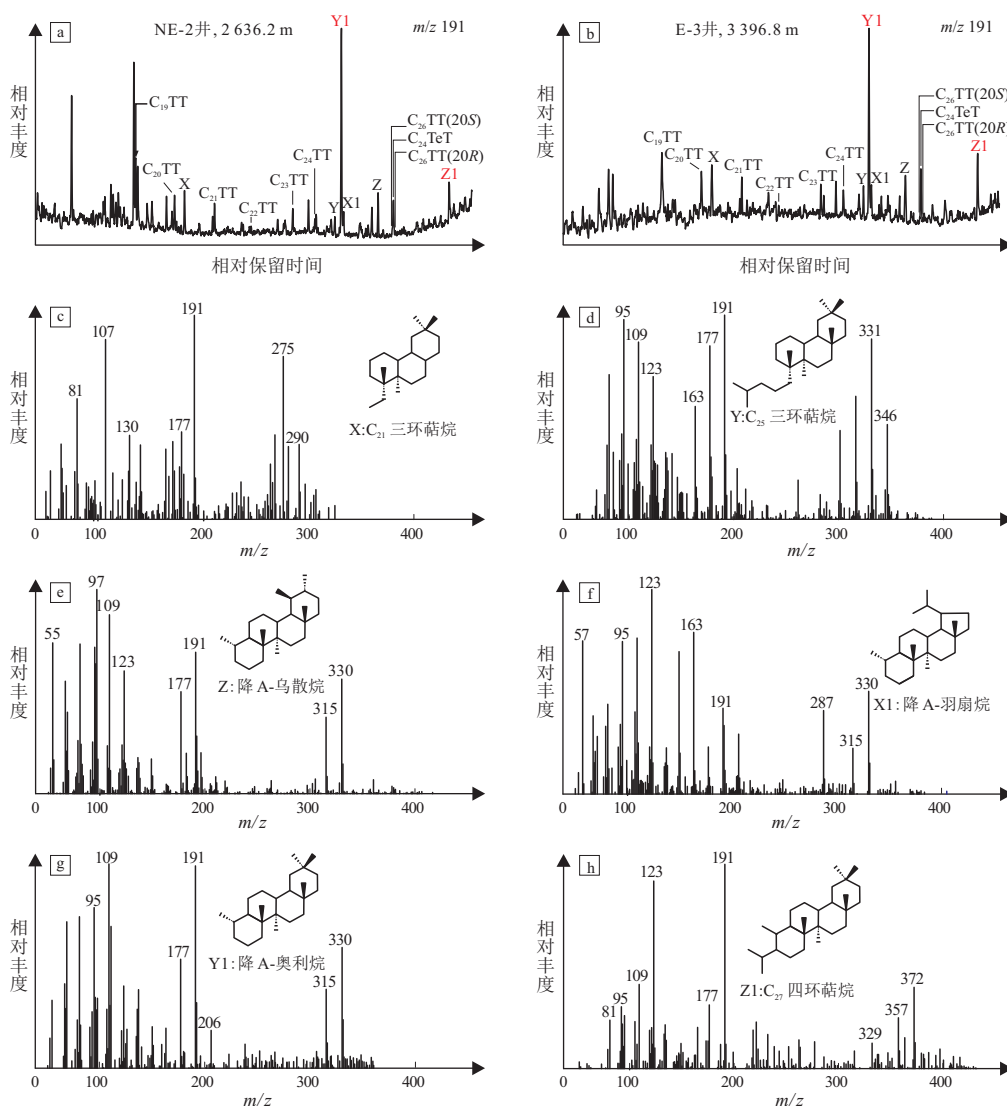


图3 珠江口盆地白云凹陷原油中三环及四环萜烷分布特征(m/z 191)和 X(c)、Y(d)、Z(e)、X1(f)、Y1(g)、Z1(h)化合物质谱图

C_{26} TT(20S)和 C_{26} TT(20R)为2个构型的 C_{26} 三环萜烷; C_{24} TeT为 C_{24} 四环萜烷

Fig.3 Distributions of tricyclic, tetracyclic terpanes (m/z 191) (a,b) and mass spectra with structure chart of X (c), Y (d), Z (e), X1 (f), Y1 (g), and Z1 (h) compounds in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

环萜烷(Z1)与奥利烷的丰度呈现出了较好的正相关性,提出了其可以指示陆源被子植物有机质输入的观点。研究区样品中降A-奥利烷指数 $[Y1/(Y1+C_{24}TT)]$ 呈现出了东北区(0.82~0.94)、东区(0.87~0.90)高,北坡(0.77~0.90)略低的特征; C_{27} 四环萜烷指数 $[Z1/(Z1+C_{24}TT)]$ 分布特征为东北区(0.62~0.78)、东区(0.62~0.74)高,北坡(0.36~0.73)低(表1)。各区原油样品降A-奥利烷(Y1)和 C_{27} 四环萜烷(Z1)指数的差异,也表明了该类有机质输入贡献比例的区域性差异,可能对沉积时期白云凹陷的陆源高等植物有机质输入方向具有指示意义。

3.1.3 双杜松烷

双杜松烷W和T在1983年被GRANTHAM等^[18]首次发现于远东原油样品中,W和T被分别鉴

定为顺—顺—反—双杜松烷和反—反—反—双杜松烷^[19-20]。研究区原油中也检出了较高丰度的双杜松烷(图4a-b),其中,W质谱以 m/z 397为基峰, M^+ 412为分子离子峰,并具有较高丰度的 m/z 163、 m/z 191、 m/z 313特征离子碎片(图4c);T的质谱同样以 M^+ 412为分子离子峰,不同的是,T以 m/z 412为基峰,且其离子碎片 m/z 397的丰度远低于W(图4d),这与前人的鉴定结果一致^[18-20]。

双杜松烷主要来源于高等植物树脂化合物,具有较强的抗生物降解能力,用于指示被子植物达玛树脂的有机质输入贡献^[20-23]。卢晓林等^[5]对白云凹陷原油样品的分析研究中指出双杜松烷与奥利烷的分布特征存在差异,该现象可能指示烃源岩沉积时期北坡和东区发育有不同种类的陆源植物。

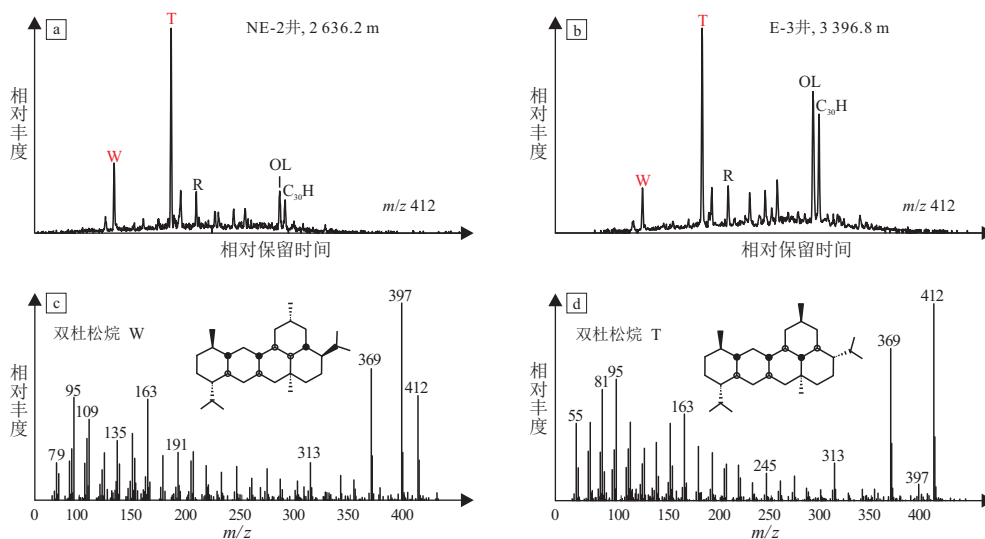


图4 珠江口盆地白云凹陷双杜松烷分布特征(m/z 412)及双杜松烷 W(c)、T(d)质谱图

R 为双杜松烷 W 和 T 的异构体; OL 为奥利烷; $C_{30}H$ 为 C_{30} 藿烷

Fig.4 Distributions of bicadinanes (m/z 412) (a,b) and mass spectra with structure chart of bicadinanes W (c) and T (d) in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

研究区原油样品(W+T)/ $C_{30}H$ 表现出了北坡(5.01~8.61)、东北区(2.60~6.79)高,东区(2.14~4.05)低的特征(表1)。双杜松烷在各构造单元内的丰度差异指示了不同区域被子植物有机质输入的差异。结合各典型生标的分布特征进行综合分析,可对白云凹陷烃源岩沉积时期不同种类生源有机质的输入模式有更加全面的认识。

3.2 原油中典型生标组合的地球化学意义

3.2.1 生物来源与沉积环境

白云凹陷原油中检测到了新 C_{15} 倍半萜烷、降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)和双杜松烷等典型的生物标志化合物,它们的分布受原油热演化程度的影响总体不大,主要受沉积环境和母质来源的影响^[2,5,16]。姥植比(Pr/Ph)在沉积环境研究

中应用广泛,通常高姥植比(>3.0)反映氧化条件下的陆相有机质输入;低姥植比(<0.8)反映典型的缺氧条件,一般是高盐或碳酸盐岩沉积环境^[24]。研究区原油姥植比介于3.32~7.10,指示原油母质形成于偏氧化的沉积环境(表1)。Ph/ nC_{18} -Pr/ nC_{17} 图版(图5a)显示,白云凹陷原油母质总体形成于泥炭和煤的沉积环境,并且似乎北坡原油相对于东北和东区原油具有更高的陆源母质输入。三环萜烷也是沉积环境分析的常用生标,肖洪等^[25]建立了划分不同沉积相带的三环萜烷三角形图版,对不同相带烃源岩及相关原油进行了很好地区分,该三角图在油油对比、油源分析中应用广泛^[26-27]。研究区原油均具有 C_{19+20} TT 优势,指示相关烃源岩形成于沼泽环境(图5b),具有很高的陆源母质输入,

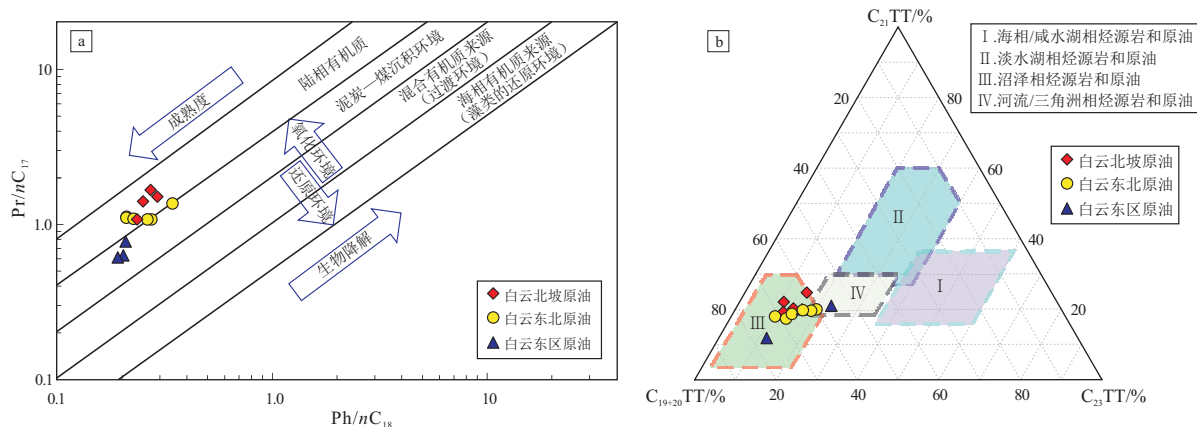


图5 珠江口盆地白云凹陷原油 Ph/nC_{18} 与 Pr/nC_{17} 相关图(a)及三环萜烷相对含量三角关系图(b)

Fig.5 Plot of Ph/nC_{18} - Pr/nC_{17} (a) and relative content of tricyclic terpenes (b) in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

这一特征与图 5a 相吻合。

奥利烷作为一种典型指示沉积物陆源母质贡献的生标在尼日尔三角洲第三系原油中被首次发现^[28-29],其已被证实是来源于桦木醇、蒲公英烯及被子植物生成的五环三萜类化合物。研究区原油样品中检出了较高丰度的奥利烷,其指数呈现出东区、东北区高,北坡低的分布特征(表 1)。新 C_{15} 倍半萜烷及降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)的结构均与奥利烷具有一定的相关性,推测它们可能与奥利烷具有相同的先质。本文通过考察这些典型生标与奥利烷指数、姥植比的相关关系,对这类生标组合生源和沉积环境的意义进行了初步探讨。同时,白云凹陷原油的奥利烷指数与姥植比并未表现出明显的相关性(图 6),说明奥利烷的分布似乎受沉积环境影响不大,因此将二者作为分析研究区典型生标受控因素指标是具有一定理论意义的。

NYTOFT 等^[15]通过尼日尔、印度、加拿大等多个地区的原油研究发现,新 C_{15} 倍半萜烷仅存在于富含奥利烷的原油中;然而,朱扬明等^[2]发现珠江

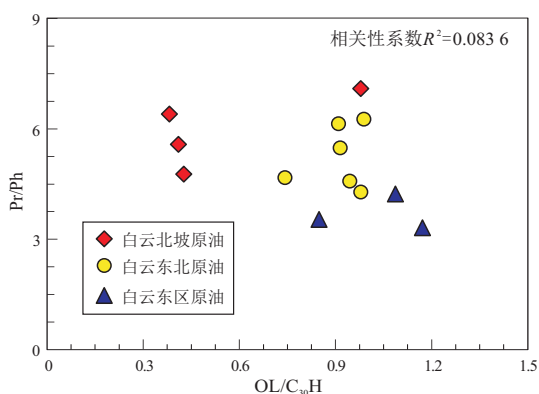
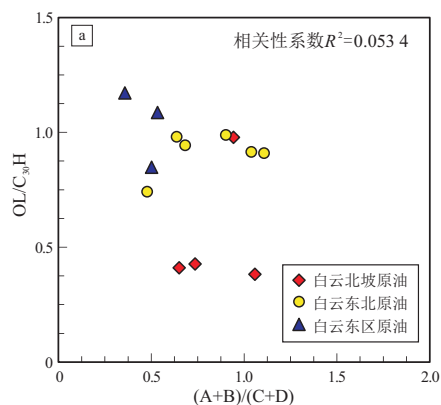


图 6 珠江口盆地白云凹陷奥利烷与姥植比相关图

Fig.6 Oleanane vs. Pr/Ph in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin



口盆地多个凹陷原油中二者的相对丰度并不具有明显的相关关系。本次研究也注意到白云凹陷各区域原油中新 C_{15} 倍半萜烷与奥利烷的丰度未呈现出正相关(图 7a)。白云凹陷烃源岩形成时期环境演化复杂,经历了“先陆后海”的演化过程^[9],可能正是由于复杂的沉积环境变化,导致了原油中新 C_{15} 倍半萜烷的丰度没有单纯随奥利烷的丰度增加而增加。另外,值得注意的是 $(A+B)/(C+D)$ 指数与 Pr/Ph 具有良好的正相关关系(图 7b),这也在一定程度上说明了新 C_{15} 倍半萜烷的形成受沉积环境影响较大,且偏氧化的沉积环境似乎更有利于其富集。

降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)与奥利烷的相对丰度呈现出较好的正相关性(图 8a-b),表明其分布可能主要受到被子植物生源输入的影响。与新 C_{15} 倍半萜烷不同,虽然三者均被认为具有奥利烷结构,但研究区降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)的分布并未富集于偏氧化的环境(图 8c),鉴于区域性因素,推测可能是由于分子结构差异使得二者的富集受到沉积环境波动的影响较小。同时,降 A-奥利烷(Y1)与 C_{27} 四环萜烷(Z1)的分布呈现出了较好的正相关性(图 8d),二者可能具有相同的生物来源^[4,17]。

双杜松烷被认为主要来源于被子植物的树脂化合物^[20-23]。白云凹陷原油 $(W+T)/C_{30}H$ 与 $OL/C_{30}H$ 并没有呈现出明显的相关关系(图 9a),这说明虽然奥利烷和双杜松烷都来源于高等植物,但它们所源自的高等植物种类可能存在差异。值得指出的是, $(W+T)/C_{30}H$ 能很好地区分各区域原油,是族群划分的良好指标(图 10);双杜松烷指数与姥植比呈现出较好的正相关性(图 9b),表明偏氧

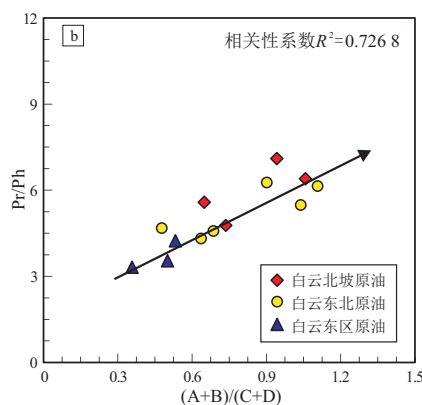


图 7 珠江口盆地白云凹陷原油中新 C_{15} 倍半萜烷与奥利烷(a)、新 C_{15} 倍半萜烷与姥植比(b)相关图

Fig.7 Novel C_{15} sesquiterpanes $(A+B)/(C+D)$ vs. $OL/C_{30}H$ (a), novel C_{15} sesquiterpanes $(A+B)/(C+D)$ vs. Pr/Ph in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

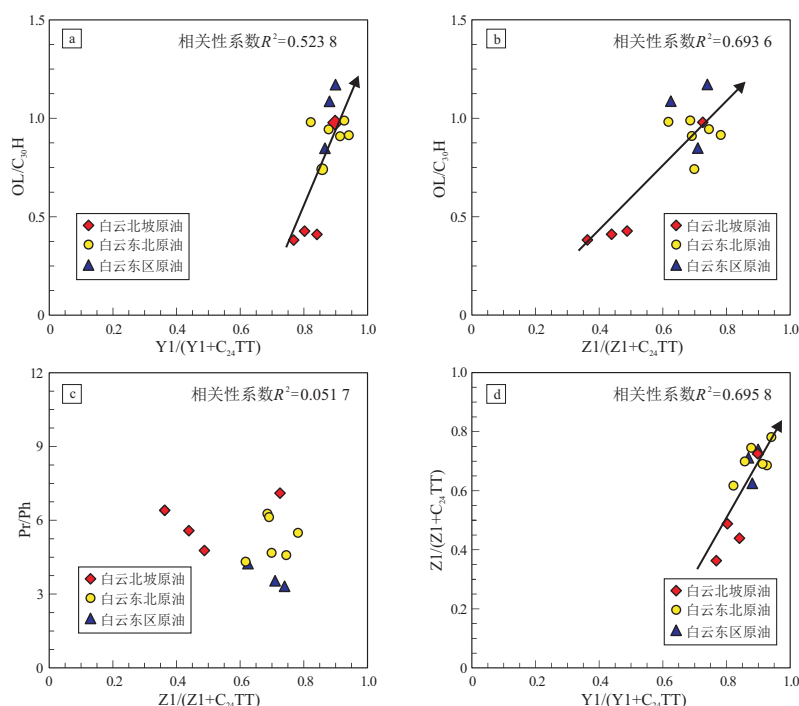


图8 珠江口盆地白云凹陷原油中降A-奥利烷(Y1)与奥利烷(a)、C₂₇四环萜烷(Z1)与奥利烷(b)、降A-奥利烷(Y1)与C₂₇四环萜烷(Z1)(c)、C₂₇四环萜烷(Z1)与姥植比(d)相关图
Fig.8 C₂₄-des-oleanane (Y1) vs. oleanane (a), C₂₇ tetracyclic (Z1) vs. oleanane (b), C₂₄-des-oleanane (Y1) vs. C₂₇ tetracyclic (Z1) (c) and C₂₇ tetracyclic (Z1) vs. Pr/Ph (d) in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

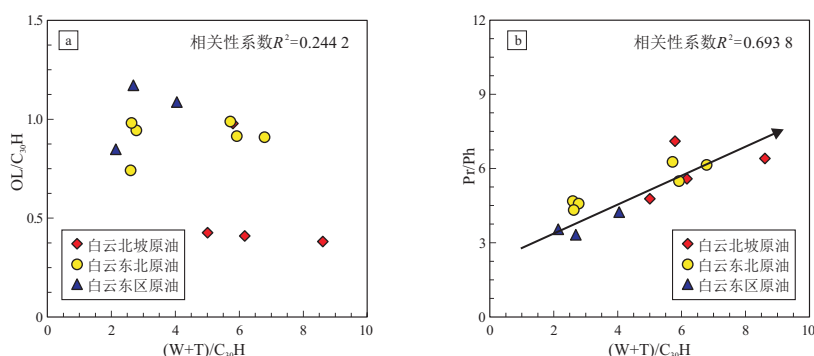


图9 珠江口盆地白云凹陷原油中双杜松烷与奥利烷(a)、双杜松烷与姥植比(b)相关图
Fig.9 Biscadinanes vs. oleanane (a), and biscadinanes vs. Pr/Ph (b) in crude oil from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

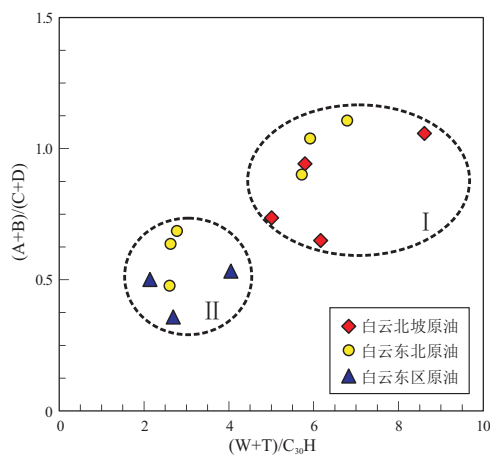


图10 珠江口盆地白云凹陷原油族群划分
Fig.10 Division of oils' families from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

化的沉积环境可能对双杜松烷的富集具有一定的促进作用。

3.2.2 原油族群划分及有机质输入

不同构造区域烃源岩层的有机质在沉积时期所受到的沉积环境及生源输入影响均有所差异,对各自区域油气成藏的贡献也各有不同。依据各类生标分布受生源和沉积环境控制所导致的相互关系,可依照分布互异分类的原则对原油进行族群划分。上述研究表明,新C₁₅倍半萜烷与双杜松烷是白云凹陷原油中检测到的两种指示不同种类陆源高等植物输入的生物标志化合物,其分布除了受到生源的影响之外,也受到了一定的氧化还原性影响。根据不同原油的新C₁₅倍半萜烷和双杜松烷分

布组合差异,可以将白云凹陷3个区域的原油分成2个族群(图10,图11),这一结果与图6和图9a相一致。族群I为白云北坡原油和东北区的西部原油(图11),具有低新 C_{15} 倍半萜烷、低双杜松烷及略高的降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)分布特征;族群II为白云东北区的东部原油及东区原油,具有高新 C_{15} 倍半萜烷、高双杜松烷及略低的降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)分布特征。2个族群原油的分子地化特征差异,可能反映出这两类油具有不同的来源。据前人^[10,30]研究表明,I类原油主要来自白云凹陷北坡恩平组煤系三角洲泥岩,II类原油主要来自于主洼东部及东洼的恩平组烃源岩。

原油及相关烃源岩中生标丰度差异受生源输入、保存环境等因素影响^[24]。JIANG等^[31]基于双杜松烷及奥利烷的分布,确定了白云凹陷不同区域生标丰度差异对有机质生源供给方向具有一定的指向性作用。如上所述,白云凹陷原油中降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)及奥利烷的丰度主要受生源输入的影响,受沉积环境的波动影响不大,而新 C_{15} 倍半萜烷和双杜松烷的丰度受沉积环境的影响显著。因此,原油中降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)及奥利烷的相对丰度在一定程度上可

以反映研究区有机质输入的方向。如图11,东北及东区原油中降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)及奥利烷的丰度明显高于北坡,说明烃源岩沉积时期白云凹陷奥利烷类先质物的生源有机质输入方向是自东向西进行输入的。据侯元立等^[32]的研究,白云凹陷的物源主要来自北部番禺低隆起、东沙隆起及神狐构造高部位,据此,结合生标丰度分布,判断降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)及奥利烷相关先质物的生源有机质可能主要是由东沙隆起和云荔低隆起自东向西输入白云凹陷的。

4 结论

(1)珠江口盆地白云凹陷原油中检出了丰富的新 C_{15} 倍半萜烷、特殊构型的三环萜烷和四环萜烷(X、Y、Z和X1、Y1、Z1)、双杜松烷等指示陆源高等植物有机质输入的典型生物标志化合物,以及常见的指示被子植物有机质输入的生物标志化合物——奥利烷。降A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1)在各区域的丰度具有较好的正相关性,指示二者可能具有相同的生物来源;而根据相关化合物分子结构及各区域丰度相关性分析,判断出新 C_{15} 倍半萜烷、降A-奥利烷(Y1)和 C_{27} 四环萜烷(Z1)及双杜松烷可能具有不同的演化过程或生源。

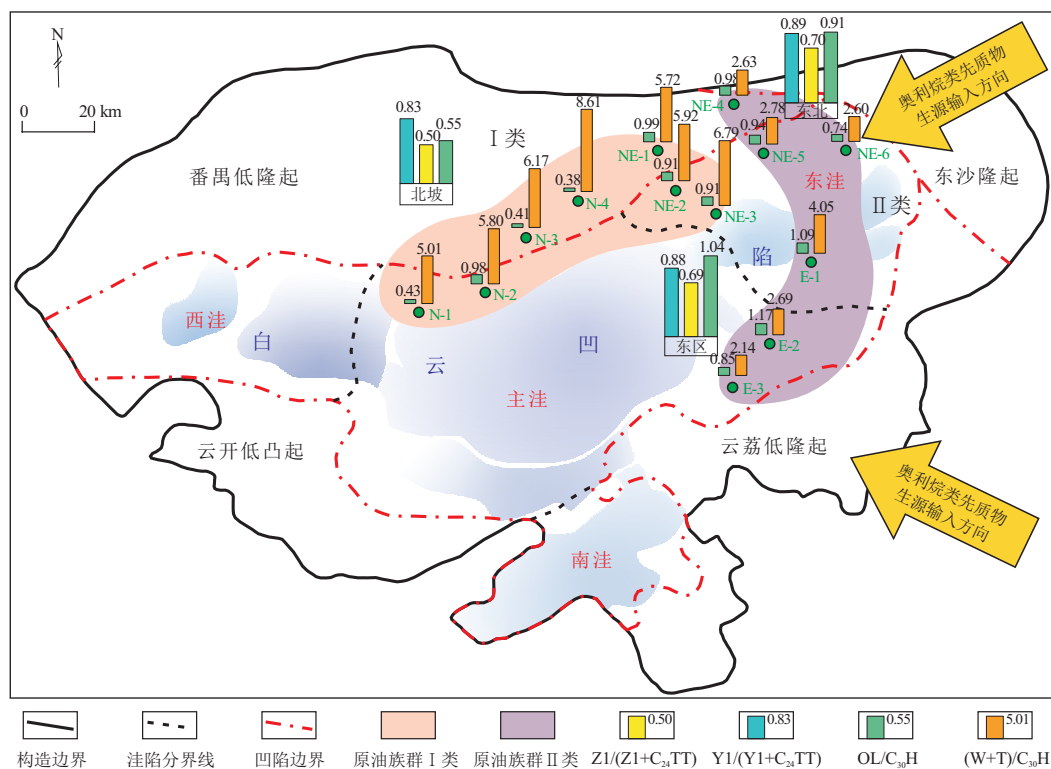


图11 珠江口盆地白云凹陷原油族群划分及奥利烷类相关先质物的输入方向

Fig.11 Division of crude oil population and biogenic input direction of oleanane precursors from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin

(2) 白云凹陷原油中新 C_{15} 倍半萜烷、双杜松烷相对丰度呈现出北坡、东北区高, 东区低的分布特征, 二者的分布则受到沉积环境波动的影响较大, 偏氧化的沉积环境可能有利于这两种生物标志化合物的富集; 降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1) 及奥利烷的相对丰度则呈现出东北区、东区高, 北坡低的分布特征, 三者的分布主要受其生源有机质的输入影响。

(3) 基于典型生物标志化合物的分布, 白云凹陷原油可以划分为两类: I 类原油具有高新 C_{15} 倍半萜烷、高双杜松烷及略低降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1) 的分布特征, 主要分布在白云凹陷北坡及东北区西部; II 类原油具有低新 C_{15} 倍半萜烷、低双杜松烷及略高降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1) 的分布特征, 主要分布于白云凹陷东北区东部及东区。

(4) 白云凹陷原油中降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1) 及奥利烷的丰度主要受生源输入的影响, 而受沉积环境波动影响不大, 据此结合降 A-奥利烷(Y1)、 C_{27} 四环萜烷(Z1) 及奥利烷的区域相对丰度变化可知, 奥利烷类先质物生源有机质可能主要是由东沙隆起和云荔低隆起向白云凹陷自东向西输入的。

参考文献:

- [1] FU Jiamo, PEI Cunmin, SHENG Guoying, et al. A geochemical investigation of crude oils from Eastern Pearl River Mouth Basin, South China Sea[J]. Journal of Southeast Asian Earth Sciences, 1993, 8(1/4): 469-486.
- [2] 朱扬明, 谢建明, 孙林婷, 等. 珠江口盆地原油中新二环、四环萜烷的检出及其地球化学意义[J]. 地球化学, 2015, 44(4): 313-322.
ZHU Yangming, XIE Jianming, SUN Linting, et al. Identification and geochemical significances of novel bicyclic and tetracyclic terpanes in crude oils from the Pearl River Mouth Basin[J]. Geochimica, 2015, 44(4): 313-322.
- [3] 包建平, 朱翠山, 陈希文, 等. 珠江口盆地珠一坳陷原油和烃源岩中 C_{24} 四环萜烷及其成因[J]. 地球化学, 2018, 47(2): 122-133.
BAO Jianping, ZHU Cuishan, CHEN Xiwen, et al. C_{24} tetracyclic terpanes and their origin in crude oils and source rocks from the Zhu 1 Depression, Pearl River Mouth Basin[J]. Geochimica, 2018, 47(2): 122-133.
- [4] XIAO Hong, WANG Tiegua, LI Meijun, et al. Occurrence and distribution of unusual tri- and tetracyclic terpanes and their geochemical significance in some Paleogene oils from China[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(7): 7393-7403.
- [5] 卢晓林, 石宁, 李美俊, 等. 珠江口盆地白云凹陷原油双杜松烷分布特征及地球化学意义[J]. 石油实验地质, 2019, 41(4): 560-568.
- LU Xiaolin, SHI Ning, LI Meijun, et al. Distribution patterns and geochemical implication of bicadinanes in crude oils from Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2019, 41(4): 560-568.
- [6] 张水昌, 龚再升, 梁狄刚, 等. 珠江口盆地东部油气系统地球化学 I: 油组划分、油源对比及混源油确定[J]. 沉积学报, 2004, 22(S1): 15-26.
ZHANG Shuichang, GONG Zaisheng, LIANG Digang, et al. Geochemistry of petroleum systems in the eastern pearl river mouth Basin-I: oil family classification, oil-source correlation and mixed oil analysis[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(S1): 15-26.
- [7] 米立军, 张功成, 傅宁, 等. 珠江口盆地白云凹陷北坡一番禺低隆起油气来源及成藏分析[J]. 中国海上油气, 2006, 18(3): 161-168.
MI Lijun, ZHANG Gongcheng, FU Ning, et al. An analysis of hydrocarbon source and accumulation in Panyu low-uplift and north slope of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J]. China Offshore Oil and Gas, 2006, 18(3): 161-168.
- [8] 傅宁, 米立军, 张功成. 珠江口盆地白云凹陷烃源岩及北部油气成因[J]. 石油学报, 2007, 28(3): 32-38.
FU Ning, MI Lijun, ZHANG Gongcheng. Source rocks and origin of oil and gas in the northern Baiyun Depression of Pearl River Mouth Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(3): 32-38.
- [9] 李友川, 张功成, 傅宁. 珠江口盆地油气分带性及其控制因素[J]. 中国海上油气, 2014, 26(4): 8-14.
LI Youchuan, ZHANG Gongcheng, FU Ning. Hydrocarbon zonation and its control factors in Pearl River Mouth Basin[J]. China Offshore Oil and Gas, 2014, 26(4): 8-14.
- [10] 龙祖烈, 陈聪, 马宁, 等. 珠江口盆地深水白云凹陷油气成因来源与成藏特征[J]. 中国海上油气, 2020, 32(4): 36-45.
LONG Zulie, CHEN Cong, MA Ning, et al. Geneses and accumulation characteristics of hydrocarbons in Baiyun Sag, deep water area of Pearl River Mouth Basin[J]. China Offshore Oil and Gas, 2020, 32(4): 36-45.
- [11] FU Jian, ZHANG Zhongtao, CHEN Cong, et al. Geochemistry and origins of petroleum in the Neogene reservoirs of the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 107: 127-141.
- [12] 何敏, 黄玉平, 朱俊章, 等. 珠江口盆地东部油气资源动态评价[J]. 中国海上油气, 2017, 29(5): 1-11.
HE Min, HUANG Yuping, ZHU Junzhang, et al. Dynamic evaluation of oil and gas resources in eastern Pearl River Mouth Basin[J]. China Offshore Oil and Gas, 2017, 29(5): 1-11.
- [13] 何家雄, 陈胜红, 马文宏, 等. 南海东北部珠江口盆地成生演化与油气运聚成藏规律[J]. 中国地质, 2012, 39(1): 106-118.
HE Jiaxiong, CHEN Shenghong, MA Wenhong, et al. The evolution, migration and accumulation regularity of oil and gas in Zhujiangkou Basin, northeastern South China Sea[J]. Geology in China, 2012, 39(1): 106-118.
- [14] 朱明, 张向涛, 黄玉平, 等. 珠江口盆地烃源岩特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2019, 40(S1): 53-68.

- ZHU Ming, ZHANG Xiangtao, HUANG Yuping, et al. Source rock characteristics and resource potential in Pearl River Mouth Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2019, 40(S1): 53–68.
- [15] NYTOFT H P, SAMUEL O J, KILDAHL-ANDERSEN G, et al. Novel C₁₅ sesquiterpanes in Niger Delta oils: structural identification and potential application as new markers of angiosperm input in light oils[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(5): 595–603.
- [16] 包建平, 陈希文, 朱翠山. 珠江口盆地原油中 C₁₅ 新倍半萜烷及其母源[J]. *中国科学(地球科学)*, 2016, 46(9): 1241–1251.
- BAO Jianping, CHEN Xiwen, ZHU Cuishan. Novel C₁₅ sesquiterpanes and their origin in different crude oils from the Pearl River Mouth Basin of China[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2016, 46(9): 1241–1251.
- [17] SAMUEL O J, KILDAHL-ANDERSEN G, NYTOFT H P, et al. Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: structural identification, origin and application to petroleum correlation[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(12): 1326–1337.
- [18] GRANTHAM P J, POSTHUMA J, BAAK A. Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils[M]//BJØRØY M. *Advances in organic geochemistry 1981*. New York: Wiley, 1983: 675–683.
- [19] COX H C, DE LEEUW J W, SCHENCK P A, et al. Bicadinane, a C₃₀ pentacyclic isoprenoid hydrocarbon found in crude oil[J]. *Nature*, 1986, 319(6051): 316–318.
- [20] VAN AARSEN B G K, KRUK C, HESSELS J K C, et al. *Cis-trans*-bicadinane, a novel member of an uncommon triterpane family isolated from crude oils[J]. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(32): 4645–4648.
- [21] VAN AARSEN B G K, DE LEEUW J W, COLLINSON M, et al. Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(1): 223–229.
- [22] MURRAY A P, PADLEY D, MCKIRDY D M, et al. Oceanic transport of fossil dammar resin: the chemistry of coastal resinates from South Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(14): 3049–3059.
- [23] RANGEL A, MOLDOWAN J M, NINO C, et al. Umir Formation: organic geochemical and stratigraphic assessment as cosource for Middle Magdalena Basin oil, Colombia[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(12): 2069–2087.
- [24] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [25] 肖洪, 李美俊, 杨哲, 等. 不同环境烃源岩和原油中 C₁₉—C₂₃ 三环萜烷的分布特征及地球化学意义[J]. *地球化学*, 2019, 48(2): 161–170.
- XIAO Hong, LI Meijun, YANG Zhe, et al. Distribution patterns and geochemical implications of C₁₉–C₂₃ tricyclic terpanes in source rocks and crude oils occurring in various depositional environments[J]. *Geochimica*, 2019, 48(2): 161–170.
- [26] ZHANG Yujiao, LU Hong, WANG Yaoping, et al. Organic geochemical characteristics of Eocene crude oils from Zhanhua Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. *Acta Geochimica*, 2020, 39(5): 655–667.
- [27] 孙鹏, 唐友军, 张坤. 辽西金羊盆地北票组一类新的油砂地球化学特征及意义[J]. *地质与资源*, 2020, 29(4): 335–341.
- SUN Peng, TANG Youjun, ZHANG Kun. A new type of oil sands in the Beipiao Formation of Jinyang Basin, western Liaoning province: geochemical characteristics and geological implication[J]. *Geology and Resources*, 2020, 29(4): 335–341.
- [28] WHITEHEAD E V. The structure of petroleum pentacyclanes[M]//TISSOT B, BIENNER F. *Advances in organic geochemistry 1973*. Paris: Editions Technip, 1974: 225–243.
- [29] TISSOT B, BIENNER F. *Advances in organic geochemistry 1973*[M]. Paris: Editions Technip, 1974.
- [30] 朱俊章, 施和生, 庞雄, 等. 白云深水区东部油气成因来源与成藏特征[J]. *中国石油勘探*, 2012, 17(4): 20–28.
- ZHU Junzhang, SHI Hesheng, PANG Xiong, et al. Origins and accumulation characteristics of hydrocarbons in eastern Baiyun deepwater area[J]. *China Petroleum Exploration*, 2012, 17(4): 20–28.
- [31] JIANG Wenmin, LI Yun, YANG Chao, et al. Organic geochemistry of source rocks in the Baiyun Sag of the Pearl River Mouth Basin, South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 124: 104836.
- [32] 侯元立, 邵磊, 乔培军, 等. 珠江口盆地白云凹陷始新世—中新世沉积物物源研究[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2020, 40(2): 19–28.
- HOU Yuanli, SHAO Lei, QIAO Peijun, et al. Provenance of the Eocene–Miocene sediments in the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2020, 40(2): 19–28.

(编辑 徐文明)