

文章编号: 1000-0550(2017)04-0834-09

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2017.04.017

# 四环聚异戊二烯类化合物: 中国东部断陷湖盆新分子化石

杨永才, 李友川, 孙玉梅, 吴克强, 刘丽芳

中海油研究总院, 北京 100028

**摘要** 渤海湾盆地海域断陷湖盆歧口凹陷古近系烃源岩及原油样品中, 检测出丰富的四环聚异戊二烯类化合物。四环聚异戊二烯类化合物(C<sub>30</sub>TPP)具有两个异构体, 能有效地区分渤海湾盆地海域歧口凹陷沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩和沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩形成的混源原油, 是湖相原油的油源对比研究中的新分子化石。四环聚异戊二烯类化合物与水体盐度之间有密切关系, 沉积环境水体盐度越高, 其丰度越高。随热演化程度增大, 原油的四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度逐渐降低。四环聚异戊二烯类化合物(TPP)具有湖相有机质输入的很强专属性, 可用于判识湖相原油研究, 在研究湖相沉积环境有机质的油源对比、沉积环境及热演化规律中具有重要地质—地球化学意义。

**关键词** 四环聚异戊二烯类化合物(TPP); 生物标志物; 油源对比; 湖相; 沙河街组; 断陷湖盆

**第一作者简介** 杨永才, 男, 1978年出生, 博士, 高级工程师, 石油地球化学, E-mail: yangyc2003@126.com

**中图分类号** P618.13 **文献标识码** A

三环至七环单芳聚异戊二烯类化合物(图1a~d)首先由 Schaeffer *et al.*<sup>[1]</sup> 检测出; 在西加拿大盆地地下白垩统烃源岩及其相关的原油亦被检测到<sup>[2]</sup>。对应的同系列多环含硫聚异戊二烯类化合物在全新世湖相沉积物和中新生界沉积盆地发现<sup>[3]</sup>。

四环聚异戊二烯类化合物(Tetracyclic Polyprenoid, TPP)包括21R和21S两个异构体(图1e), 首先在东南亚湖相原油检测出, 当时该化合物尚未被命名<sup>[4]</sup>。在南大西洋两岸被动大陆边缘盆地亦检测到该化合物。相对于C<sub>27</sub>重排甾烷丰度而言, 四环聚异戊二烯类化合物在气相色谱/质谱(GC/MS)具有更显著的丰度优势, 其比值(C<sub>27</sub>重排甾烷/四环聚异戊二烯类化合物)作为南大西洋盐下湖相油气系统的典型生物标志物<sup>[5-6]</sup>。

在六个含油气盆地大量原油样品的分析化验结果的基础上, Holba *et al.*<sup>[7-8]</sup> 系统地研究了四环聚异戊二烯类化合物, 并将该化合物两个异构体分别命名为18α(H), 21R-C<sub>30</sub>四环聚异戊二烯类化合物(18α(H), 21R-C<sub>30</sub>TPP)和18α(H), 21S-C<sub>30</sub>四环聚异戊二烯类化合物(18α(H), 21S-C<sub>30</sub>TPP)(表1)。

一般而言, 淡水/咸水湖相烃源岩及其生成原油具有较低的甾烷丰度和较高的藿烷/甾烷比值<sup>[9-10]</sup>。相对于甾烷丰度而言, 四环聚异戊二烯类化合物通常

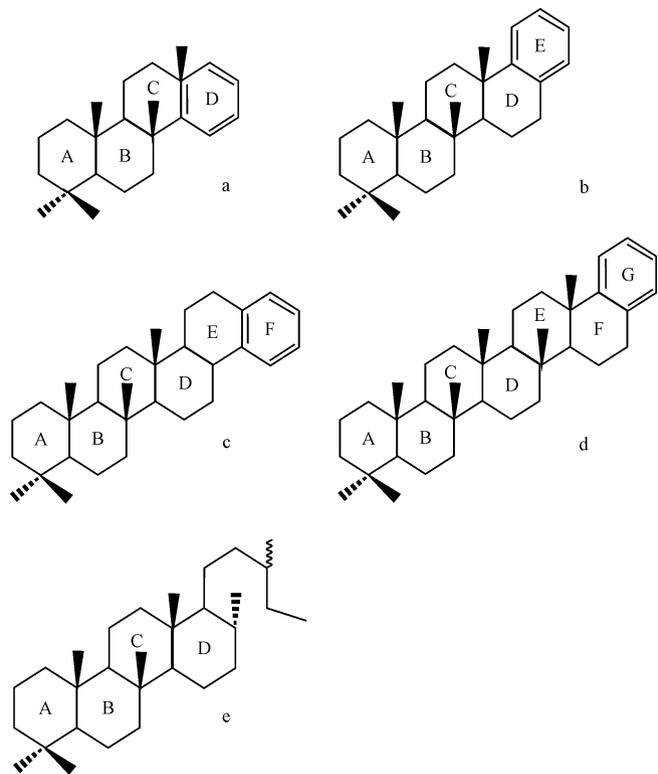


图1 三环至七环单芳聚异戊二烯类化合物及四环聚异戊二烯类化合物(TPP)分子结构<sup>[1,8]</sup>

Fig.1 The molecular structure for the C<sub>30</sub> Tetracyclic polyprenoids (TPP)

收稿日期: 2016-03-31; 收修改稿日期: 2016-07-27

基金项目: 国家科技重大专项项目(2016ZX05024-002); 中国海洋石油有限公司勘探综合研究项目(2012-KT-11, 2013-KT-09-05) [Foundation: National Science and Technology Major Project, No. 2016ZX05024-002; Exploration Project of China National Offshore Oil Corporation, No. 2012-KT-11, 2013-KT-09-05]

表1 四环聚异戊二烯类化合物(TPP)鉴定表

Table 1 Identification of the C<sub>30</sub> Tetracyclic polyprenoids (TPP)

峰号	分子式	分子量	化合物名称	化合物简称
A	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>	414	18 $\alpha$ (H), 21R-C <sub>30</sub> 四环聚异戊二烯类化合物	C <sub>30</sub> TPP 18 $\alpha$ (H), 21R
B	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>	414	18 $\alpha$ (H), 21S-C <sub>30</sub> 四环聚异戊二烯类化合物	C <sub>30</sub> TPP 18 $\alpha$ (H), 21S

具有更高的丰度。由于27-降胆甾烷在非海相烃源岩及其生成的原油的丰度较低,而在海相烃源岩及其生成的原油的丰度则普遍较高。因此,用四环聚异戊二烯类化合物与27-降胆甾烷来构建参数,可以用于定量评价非海相/海相有机质的生源输入特征。因此,Holba *et al.*<sup>[7-8]</sup>提出四环聚异戊二烯类化合物(TPP)比值计算方法,即:

$$\text{TPP 比值} = (2 \times 18\alpha(\text{H}), 21\text{R-C}_{30}\text{TPP}) / [(2 \times 18\alpha(\text{H}), 21\text{S-C}_{30}\text{TPP}) + (\sum 27\text{-降胆甾烷})]$$

Holba *et al.*<sup>[7-8]</sup>运用四环聚异戊二烯类化合物比值和C<sub>30</sub>重排胆甾烷建立了区分湖相、海相和三角洲相三类烃源岩及其生成原油的图版,在判识湖相/海相原油的油源研究上获得了很好的效果。因此,四环聚异戊二烯类化合物对湖相烃源岩沉积有机质输入具有很强的专属性<sup>[7-8,10]</sup>。

四环聚异戊二烯类化合物(TPP)在渤海湾盆地歧口凹陷湖相烃源岩和原油中亦获得检出和发现,本文尝试运用气相色谱/质谱(GC/MS)和气相色谱/质谱/质谱(GC/MS/MS),对其沉积环境、热演化程度及油源对比等地质—地球化学意义给予探讨和报道。

## 1 样品与实验方法

### 1.1 样品及其地质背景

所选41个原油样品分别采集于渤海湾盆地歧口凹陷中国海油探区10口探井和31个开发井;泥岩样品采自8口探井27个岩芯、岩屑样品,层位涵盖了沙三段(E<sub>s3</sub>)、沙一段(E<sub>s1</sub>)和东三段(E<sub>d3</sub>)泥岩。

渤海湾盆地歧口凹陷位于渤海海域西部,横跨中国海油探区与中国石油大港探区,主要发育古近系沙三段(E<sub>s3</sub>)、沙一段(E<sub>s1</sub>)和东三段(E<sub>d3</sub>)三套湖相烃源岩<sup>[10-14]</sup>。

歧口凹陷烃源岩的发育与渤海湾盆地陆地区域既有相同点,均发育沙三段(E<sub>s3</sub>)、沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩;亦存在差异<sup>[11]</sup>,前者目前尚未揭示沙四段湖相烃源岩,后者则不发育东三段湖相烃源岩<sup>[15-17]</sup>。

### 1.2 实验方法

吸附剂中性氧化铝的粒径为0.149~0.074 mm(100~200目),粗孔硅胶的粒径为0.177~0.149 mm

(80~100目),使用前均抽提至无荧光。氧化铝、硅胶的活化温度分别为400℃和180℃,活化时间分别为4 h和6 h。

岩石用二氯甲烷抽提24 h,干燥称重。准确称取20 mg左右的岩石抽提物或原油,用30 cm<sup>3</sup>(1 cm<sup>3</sup>=1 mL)正己烷溶解,静置过夜,沉淀出沥青质。滤液用旋转蒸发器蒸至2~3 cm<sup>3</sup>,分别称取2 g氧化铝、3 g硅胶,以上部硅胶、下部氧化铝(3:2,重量比)方式装入分离柱中,该柱色谱分离方法对于饱和烃与芳烃吸附性最优<sup>[18]</sup>。滤液放入分离柱中,分别以正己烷、二氯甲烷:正己烷(2:1,体积比)、三氯甲烷:乙醇(1:1,体积比)为淋洗剂,分离出饱和烃、芳烃、非烃。用称量法进行族组成定量。试剂使用前均蒸馏纯化。

对岩石抽提物或原油的饱和烃做色谱/质谱(GC/MS)和色谱/质谱/质谱(GC/MS/MS)。在Agilent7890-5975C气相色谱质谱联用仪上进行色谱/质谱(GC/MS)。气相色谱分析条件:60 m×0.25 mm×0.25 μm HP-5MS弹性石英毛细管柱,初温50℃,恒温1 min,以20℃/min升至120℃,以4℃/min升到250℃,再以3℃/min升到310℃,恒温30 min;载气用氦气,纯度为99.999%,流速为1 cm<sup>3</sup>/min。质谱分析条件:采用EI源,电子轰击能量70 eV;做选择性离子检测,质量数50~500 amu。

在Bruker SCION TQ 451气相色谱双质谱联用仪上进行色谱/质谱/质谱(GC/MS/MS)。气相色谱分析条件:30 m×0.25 mm×0.25 μm HP-5MS弹性石英毛细管柱,初温80℃,恒温1 min,以5℃/min升至220℃,再以3℃/min升到300℃,恒温20 min;载气用氦气,纯度为99.999%,流速为1 cm<sup>3</sup>/min。质谱分析条件:采用EI源,电子轰击能量70 eV;采用母离子—子离子模式,Q1与Q3质量范围均0.7 amu,碰撞气(氦气)压力为0.60 mTorr,碰撞电压为12 eV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四环聚异戊二烯类化合物(TPP)鉴定特征

歧口凹陷原油和烃源岩均检测出丰富的四环聚异戊二烯类化合物(TPP)(图2,3),该化合物由两个C<sub>30</sub>四环聚异戊二烯类化合物异构体构成,分子式为

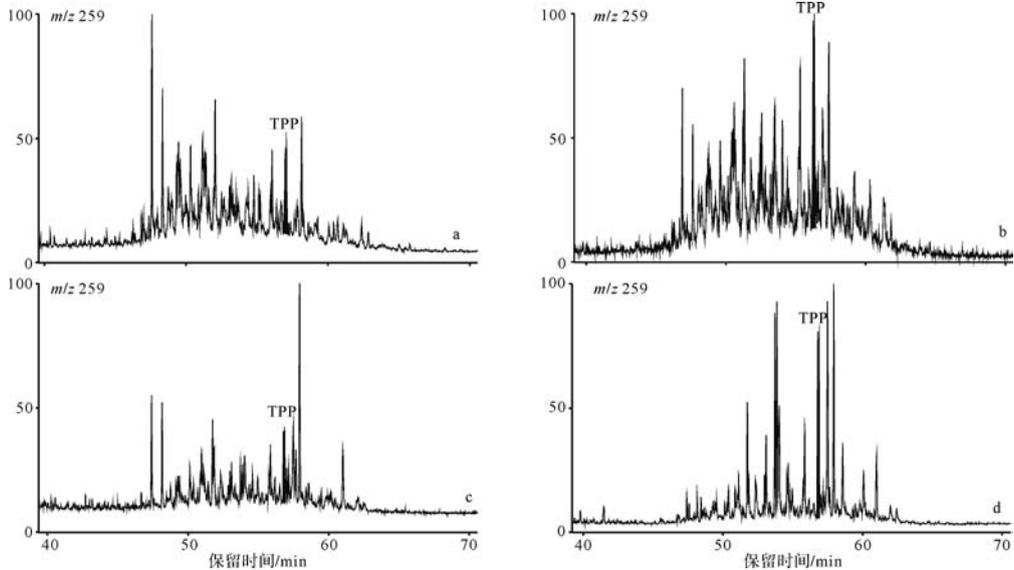


图2 歧口凹陷原油及烃源岩中四环聚异戊二烯类化合物(TPP)气相色谱/质谱选择性离子图

a. QK18-1井,  $E_{s3}$ , 砂岩储层原油; b. QK18-P2井,  $E_{s2}$  砂岩储层原油; c. QK18-9井,  $E_{s3}$ , 烃源岩, 2 848 m; d. QK17-3S井,  $E_{s1}$ , 烃源岩, 2 155 m。

Fig.2 GC/MS mass chromatograms of the  $C_{30}$  tetracyclic polyprenoids (TPP) of the crude oils and the hydrocarbon source rocks in Qikou sag

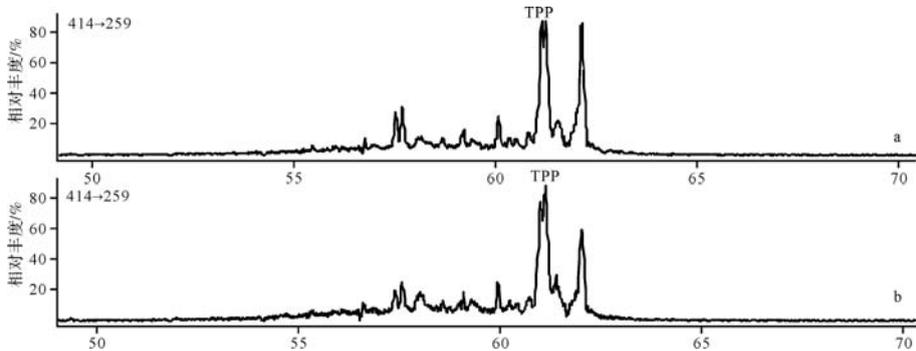


图3 歧口凹陷 QK18-P2 井沙二段原油四环聚异戊二烯类化合物(TPP)气相色谱/质谱/质谱选择性离子图

Fig.3 GC/MS/MS mass chromatograms of the  $C_{30}$  tetracyclic polyprenoids (TPP) of the crude oils in Sha-2 Member in the Well QK18-P2 in Qikou sag

$C_{30}H_{54}$ , 分子量为 414(表 1), 其分子结构见图 1。各峰详细鉴定结果见表 1。D 环开裂, 由 [A+B+C] 环碎片离子形成基峰  $m/z$  259; C 环断裂形成碎片离子峰  $m/z$  191; B 环断裂则形成另一个特征性碎片离子峰  $m/z$  123(图 4)。

歧口凹陷烃源岩四环聚异戊二烯类化合物(TPP)的丰度存在显著的差异(图 2c, d), 其中, 沙三段( $E_{s3}$ )烃源岩四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度较低(图 2c); 沙一段( $E_{s1}$ )烃源岩四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度较高(图 2d)。

## 2.2 油源对比

在前人研究的基础上, 王培荣等<sup>[11]</sup>和李友川

等<sup>[12]</sup>提出了伽马蜡烷/ $C_{31}$ 升藿烷(S+R)、4-甲基甾烷/ $C_{29}$ 规则甾烷、三芳甾烷/三芳甲基甾烷、 $C_{19}/C_{23}$ 三环萜烷和  $C_{24}$ 四环萜烷/ $C_{26}$ 三环萜烷等生物标志物地球化学参数组合, 有效地区分了渤海海域的古近系沙三段( $E_{s3}$ )、沙一段( $E_{s1}$ )和东三段( $E_{d3}$ )等三套主要烃源岩。

研究表明, 渤海湾盆地的沙三段( $E_{s3}$ )、沙一段( $E_{s1}$ )和东三段( $E_{d3}$ )各具不同的生标组合特征。沙一段( $E_{s1}$ )烃源岩伽马蜡烷丰度较高; 东三段( $E_{d3}$ )和沙三段( $E_{s3}$ )烃源岩伽马蜡烷丰度较低, 但东三段( $E_{d3}$ )烃源岩  $C_{24}$ 四环萜烷/ $C_{26}$ 三环萜烷比值较高, 稳定碳同位素值偏轻, 沙三段( $E_{s3}$ )烃源岩 4-甲基甾烷

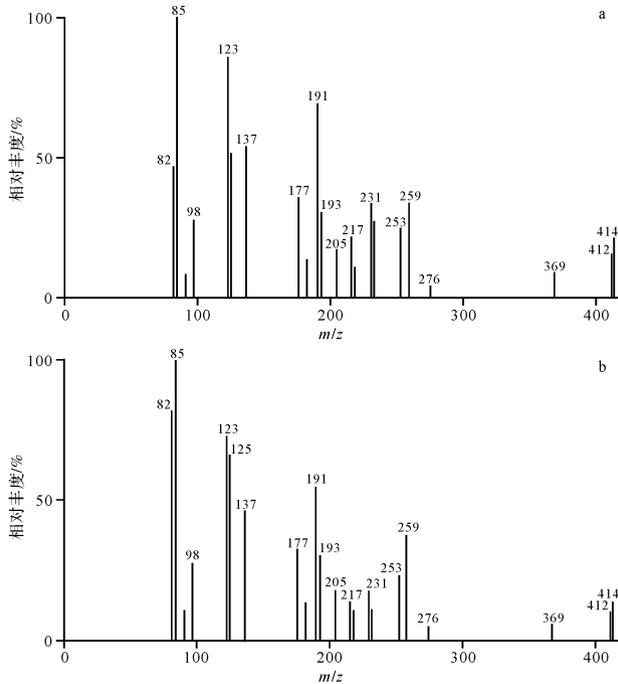


图4 歧口凹陷 QK18-P2 井沙二段原油四环聚异戊二烯类化合物(TPP)质谱图  
a.峰A;b.峰B

Fig.4 Mass spectra of the C<sub>30</sub> tetracyclic polyprenoids (TPP) of the crude oils in Sha-2 Member in the Well QK18-P2 in Qikou sag

丰度较高,碳同位素值偏重<sup>[11-12]</sup>。

东三段(E<sub>d3</sub>)烃源岩及其典型油样的碳同位素组成偏轻,即δ<sup>13</sup>C一般小于-29‰(PDB,下同);而沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩及其典型油样的碳同位素组成一般偏重,即δ<sup>13</sup>C一般大于-29‰<sup>[11]</sup>。歧口凹陷原油δ<sup>13</sup>C介于-25.5~-28.9‰,歧口凹陷原油碳同位素值明显重于东三段(E<sub>d3</sub>)烃源岩及其原油碳同位素值,表明歧口凹陷原油与东三段(E<sub>d3</sub>)烃源岩的亲缘关系较差。

歧口凹陷原油含有较高丰度的C<sub>23</sub>三环萜烷和C<sub>26</sub>三环萜烷,其C<sub>19</sub>/C<sub>23</sub>三环萜烷比值介于0.14~0.37,C<sub>24</sub>四环萜烷/C<sub>26</sub>三环萜烷比值介于0.25~0.88,这两个比值均较低(图5),因此,歧口凹陷原油亦主要来源于沙河街组烃源岩。

通过4-甲基甾烷/∑C<sub>29</sub>规则甾烷比值和伽马蜡烷指数(G/C<sub>30</sub>藿烷)对比分析,可将歧口凹陷原油划分为三类(图6):

第一类为沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩生成的原油:4-甲基甾烷/∑C<sub>29</sub>规则甾烷比值介于0.76~0.86,G/C<sub>30</sub>藿烷比值介于0.09~0.11,主要分布于QK18-1井E<sub>s3</sub>、

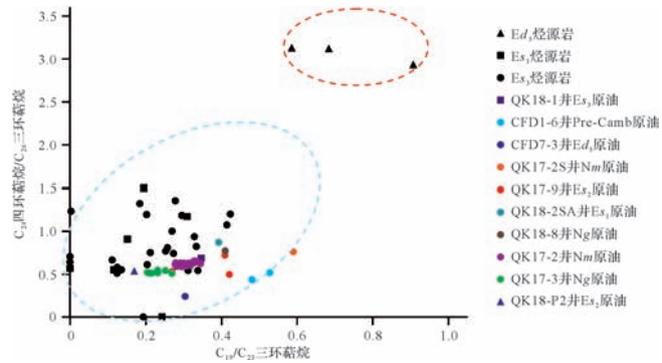


图5 歧口凹陷原油及烃源岩的C<sub>19</sub>/C<sub>23</sub>三环萜烷与C<sub>24</sub>四环萜烷/C<sub>26</sub>三环萜烷相关图

Fig.5 Plot of the C<sub>19</sub>/C<sub>23</sub>tricyclic terpane versus C<sub>24</sub> tetracyclic terpane/C<sub>26</sub> tricyclic terpanes of the crude oils and the source rocks in Qikou sag

QK18-2井E<sub>s3</sub>等储层。

第二类是沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成的原油:4-甲基甾烷/∑C<sub>29</sub>规则甾烷比值为0.15,G/C<sub>30</sub>藿烷比值为0.24,主要分布于QK18-2井E<sub>s1</sub>等储层。

第三类是沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩和沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩形成的混源油,其4-甲基甾烷/∑C<sub>29</sub>规则甾烷比值介于0.45~1.13,G/C<sub>30</sub>藿烷比值介于0.15~0.50,主要分布于CFD1-6井前寒武系(Pre-Camb)、CFD7-3井古近系东三段(E<sub>d3</sub>)、QK17-2S井新近系明化镇组(Nm)、QK17-9井古近系沙二段(E<sub>s2</sub>)、QK18-2SA井古近系沙一段(E<sub>s1</sub>)、QK18-P2井古近系沙二段(E<sub>s2</sub>)、QK18-8井新近系馆陶组(Ng)、QK17-2井新近系明化镇组(Nm)、QK17-3井新近系馆陶组(Ng)、QK18-P2井古近系沙二段(E<sub>s2</sub>)等储层。

其中,4-甲基甾烷/C<sub>29</sub>规则甾烷是可以鉴别沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩和沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩的油源重要指标;但渤海海域沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩的4-甲基甾烷丰度存在显著的差异变化特征,尤其是在歧口凹陷沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩的4-甲基甾烷丰度则较低,尚需进一步完善渤海海域混源原油的油源的鉴别研究。

根据TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷与G/C<sub>30</sub>藿烷的变化特征,亦可将歧口凹陷原油划分为三个油族(图7):

(1)沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩生成原油,其TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷主要介于0.52~0.64,G/C<sub>30</sub>藿烷比值介于0.09~0.11,主要分布于QK18-1井E<sub>s3</sub>等储层。

(2)沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成原油,其TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷主要介于1.07~1.76,G/C<sub>30</sub>藿烷比值介于0.24~0.45,主要分布于QK18-P2井E<sub>s2</sub>等储层。

(3) 沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩和沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩形成的混源油,其 TPP/ $C_{27}$ 重排甾烷主要介于 0.77~0.98, G/ $C_{30}$  藿烷比值介于 0.15~0.40, 主要分布于 CFD1-6 井 Pre-Camb、CFD7-3 井  $E_{d3}$ 、QK17-2S 井 Nm、QK17-9 井  $E_{s2}$ 、QK18-2SA 井  $E_{s1}$ 、QK18-8 井 Ng、QK17-2 井 Nm、QK17-3 井 Ng、QK18-P2 井  $E_{s2}$  等储层。

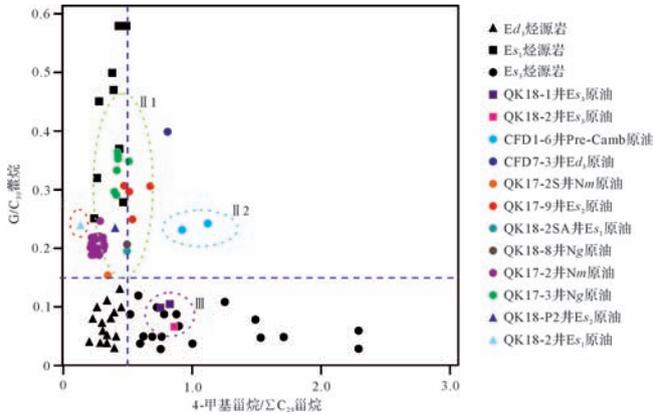


图6 歧口凹陷原油及烃源岩的4-甲基甾烷/ $\Sigma C_{29}$ 甾烷与伽马蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷相关图

I. 沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩生成的原油; II 1. 沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩为主, 沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩为辅的混源油; II 2. 沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩为主, 沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩为辅的混源油; III. 沙一段( $E_{s3}$ ) 烃源岩生成的原油。

Fig.6 Plot of the 4-methylsteranes/ $\Sigma C_{29}$  steranes versus gammacerane/ $C_{30}$  hopanes of the crude oils and the source rocks in Qikou sag

TPP/ $C_{27}$ 重排甾烷划分三类油族结果及其分布特征与4-甲基甾烷等其他生物标志物划分结果基本相一致。二者在沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩形成的端元原油划分结果存在一些差异, QK18-P2 井  $E_{s2}$  储层原油在 TPP/ $C_{27}$ 重排甾烷图版划分结果属于沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩生成的原油,而在4-甲基甾烷/ $\Sigma C_{29}$ 规则甾烷图版则属于沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩和沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩形成的混源原油。造成这种差异原因可能为沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩形成环境存在较大的变化或沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩样品及其生成的原油样品均较少,且不具有代表性。

四环聚异戊二烯类化合物(TPP)能够有效地区分渤海海域歧口凹陷沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩以及沙三段烃源岩和沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩生成混源原油,是中国东部断陷湖相盆地湖相混源原油的油源对比的新指标,但在甄别沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩形成原油方面尚

需进一步证实。

### 2.3 沉积环境

初步研究表明,湖相沉积环境的烃源岩和原油具有较高的四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度,而海相和三角洲相环境形成的烃源岩和原油四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度则较低<sup>[5-7]</sup>。

湖相沉积环境烃源岩和原油四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度亦存在一些变化<sup>[6,8]</sup>,研究表明四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度除了受藻类生源输入之外,其丰度的变化与沉积环境密切相关。这反映湖相沉积环境四环聚异戊二烯类化合物(TPP)组成与分布可能受控于水体的古沉积环境。

沙三段( $E_{s3}$ ) 沉积时期,地壳拉张加剧,凹陷迅速沉降,各凹陷连通性较好。由于沉降速率较大,湖盆水体较深,在温暖潮湿的热带气候条件下,有利于形成稳定的水体分层;同时,这一时期湖泊类型为微咸水湖,营养物质丰富,水生低等生物极其繁盛,湖相藻类十分发育,富含渤海藻和副渤海藻(属沟鞭藻类)<sup>[19-20]</sup>。歧口凹陷沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩呈环带状分布,从湖盆中心向四周依次为半深湖—深湖相、滨浅湖相。伽马蜡烷是一个指示沉积环境盐度的可靠生物标志物<sup>[9-10]</sup>。沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩及其生成的原油伽马蜡烷指数(G/ $C_{30}$ 藿烷)普遍较低,主要介于0.04~0.20,反映其沉积环境水体盐度较低,其四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度则较低(图2c、图7);沙三段( $E_{s3}$ ) 烃源岩的姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)较高,主要介于0.83~2.08(图8),指示其处于弱氧化—弱还原沉积环境;表明在弱氧化—弱还原的淡水—微咸水沉积环境之中,四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度较低。

沙二段( $E_{s2}$ ) 为湖盆收缩期沉积,湖水普遍较浅,以粗碎屑岩沉积为主,储层发育,烃源岩不发育。沙一段( $E_{s1}$ ) 沉积早期部分地继承了沙二段( $E_{s2}$ ) 的沉积特征,随着湖盆发生第二次湖侵,湖水迅速向隆起区扩展,水域面积扩大,歧口凹陷广泛发育浅湖—半深湖相,局部形成浅水碳酸盐台地,形成了由深灰色泥岩、黄褐色、灰褐色油页岩、钙质页岩、泥灰岩、白云质灰岩和生物碎屑灰岩等组成的“特殊岩性段”。沙一段( $E_{s1}$ ) 沉积时期,古气候属北亚热带型温湿气候,水生生物发育,普遍出现薄球藻、棒球藻等藻类,反映水浅、稳定和水流循环不畅的半咸水—咸水沉积环境。

沙一段( $E_{s1}$ ) 烃源岩生成的原油伽马蜡烷/ $C_{30}$ 藿

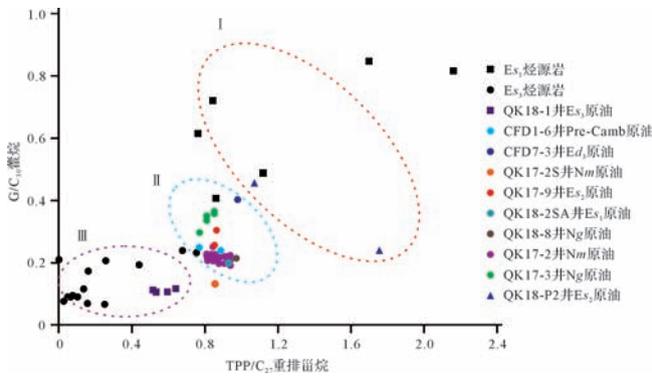


图7 歧口凹陷原油及烃源岩的 TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷与伽马蜡烷/C<sub>30</sub>藿烷相关图

I. 沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成的原油; II. 沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩和沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成的混源油; III. 沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成的原油。

Fig.7 Plot of the TPP/ $\Sigma$ C<sub>27</sub> diacholestanes versus the gammacerane/C<sub>30</sub> hopane of the crude oils and the source rocks in Qikou sag

烷比值主要介于 0.41~0.85,反映其沉积环境水体盐度较高,沙一段(E<sub>s1</sub>)沉积环境古水体盐度高于沙三段(E<sub>s3</sub>),其四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度较高(图2d、图7),表明在水体盐度较高的沉积环境中,更易富集四环聚异戊二烯类化合物;沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成的原油的 Pr/Ph 较低,主要介于 0.29~0.65(图8),反映其处于缺氧强还原沉积环境,其四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度则高,反映在缺氧强还原沉积环境中,更易富集四环聚异戊二烯类化合物。

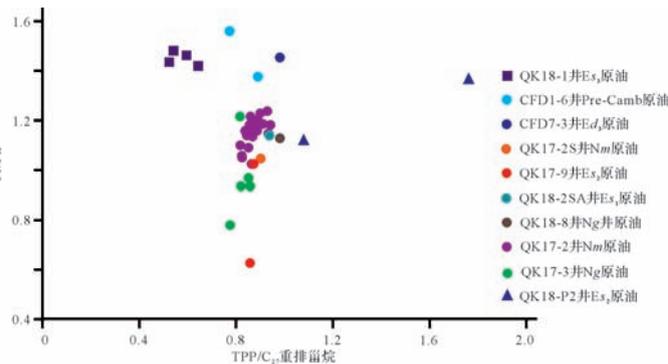


图8 歧口凹陷原油及烃源岩的 TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷与 Pr/Ph 相关图

Fig.8 Plot of the TPP/ $\Sigma$ C<sub>27</sub> diacholestanes versus Pr/Ph of the crude oils and the source rocks in Qikou sag

渤海海域歧口凹陷古近系为湖相沉积环境,沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩、沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩生成的原油 C<sub>24</sub>四环萜烷/C<sub>26</sub>三环萜烷比值较低,均小于 1.0(图9),

反映其形成环境属于典型的湖相沉积环境。沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩与沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩的形成环境的水体盐度和氧化—还原性存在差异。沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩伽马蜡烷指数普遍较高,Pr/Ph 比值较低,为半咸水—咸水强还原湖相沉积环境,其四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度则较高(图6)。这就是造成沙一段(E<sub>s1</sub>)烃源岩的四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度高于沙三段(E<sub>s3</sub>)烃源岩的佐证。表明四环聚异戊二烯类化合物(TPP)的前驱物可能更适合于在咸化沉积环境生长。这种特点对于研究湖相沉积环境之中不同水体介质条件烃源岩的形成机理及成烃特征具有重要地质意义。

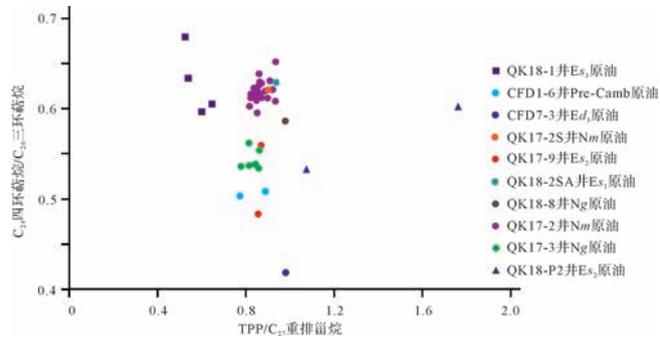


图9 歧口凹陷原油及烃源岩的 TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷与 C<sub>24</sub>四环萜烷/C<sub>26</sub>三环萜烷相关图

Fig.9 Plot of the TPP/ $\Sigma$ C<sub>27</sub> diacholestanes versus C<sub>24</sub> Tetracyclic terpane/C<sub>26</sub> Tricyclic Terpanes of the crude oils and the source rocks in Qikou sag

### 2.4 热演化规律

热成熟度参数 C<sub>29</sub>甾烷 ββ/(αα+ββ)能有效地描述烃源岩或原油的热成熟度,其热平衡点为 0.67~0.71,对应于镜质体反射率 R<sub>0</sub>约为 0.8%~0.9%<sup>[9,21]</sup>。随着 C<sub>29</sub>甾烷 ββ/(αα+ββ)增大,歧口凹陷原油的四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度逐渐降低(图10)。

同样,歧口凹陷原油的四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度亦随着热成熟度参数 Ts/(Ts+Tm)增大而逐渐降低(图11)。表明随着其热演化程度增大,导致四环聚异戊二烯类化合物(TPP)丰度逐渐降低。

从图7至图11来看,除了 QK18-P2 井 E<sub>s3</sub>储层一个原油样品离散外,TPP/C<sub>27</sub>重排甾烷与 G/C<sub>30</sub>藿烷呈正相关性,而与 C<sub>24</sub>四环萜烷/C<sub>26</sub>三环萜烷、Ts/(Ts+Tm)、C<sub>29</sub>甾烷 ββ/(αα+ββ)呈负相关性,表明该参数可指示与水体盐度、样品成熟度的差异,而可用

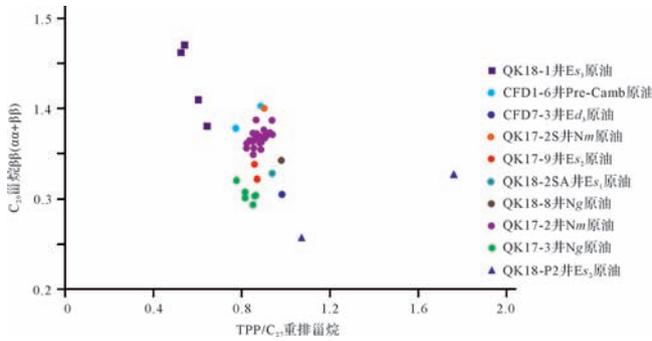


图10 歧口凹陷原油及烃源岩的 TPP/ $\Sigma C_{27}$ 重排甾烷  
与  $C_{29}$ 甾烷  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  相关图

Fig.10 Plot of the TPP/ $\Sigma C_{27}$  diacholestanes versus  $C_{29}$  steranes  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  of the crude oils in Qikou sag

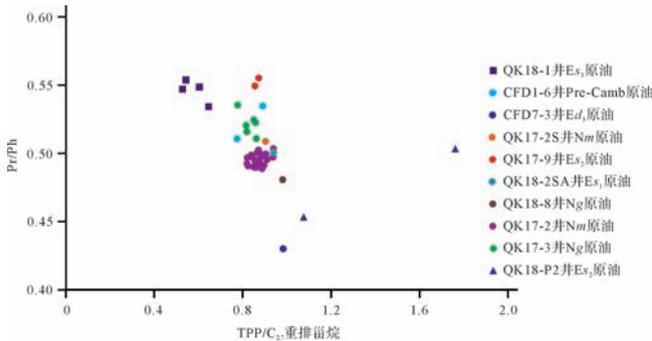


图11 歧口凹陷原油的 TPP/ $\Sigma C_{27}$ 重排甾烷  
与  $Ts/(Ts+Tm)$  相关图

Fig.11 Plot of the TPP/ $\Sigma C_{27}$  diacholestanes versus  $Ts/(Ts+Tm)$  of the crude oils in Qikou sag

于区分沙一段 ( $E_{s1}$ ) 与沙三段 ( $E_{s3}$ ) 湖相烃源岩及其生成原油的地球化学特征。而与 Pr/Ph 相关性很弱,也可能是因为 Pr/Ph 同时也受成熟度的影响,导致相关性差,对于指示氧化还原性的认识可信度要低一些,尚需结合其他的指标进一步研究。

QK18-P2 井沙二段 ( $E_{s2}$ ) 储层原油为开发井原油样品,存在多个油层混采的情况,该离散原油样品不能代表单油层的真实地质特征。

### 3 结论

四环聚异戊二烯类化合物 (TPP) 包括 21R 和 21S 两个异构体,具有湖相有机质输入的很强专属性。在中国东部渤海湾盆地歧口凹陷湖相沉积环境的烃源岩和原油之中发现并检测、鉴定丰富的四环聚异戊二烯类化合物。

四环聚异戊二烯类化合物 (TPP) 能够有效区分

渤海海域歧口凹陷沙三段 ( $E_{s3}$ ) 烃源岩以及沙三段 ( $E_{s3}$ ) 烃源岩和沙一段 ( $E_{s1}$ ) 烃源岩生成混源原油,是中国东部断陷湖相盆地湖相混源原油的油源对比的新分子化石。

渤海海域歧口凹陷古近系为湖相沉积环境,沙三段烃源岩 ( $E_{s3}$ )、沙一段烃源岩 ( $E_{s1}$ ) 形成环境均属于典型的湖相沉积环境。沙三段 ( $E_{s3}$ ) 烃源岩与沙一段 ( $E_{s1}$ ) 烃源岩的形成环境的水体盐度和氧化—还原性存在差异。沙一段烃源岩 ( $E_{s1}$ ) 伽马蜡烷指数普遍较高,Pr/Ph 比值较低,为半咸水—咸水强还原湖相沉积环境,其四环聚异戊二烯类化合物 (TPP) 丰度则较高。这表明四环聚异戊二烯类化合物的前驱物可能更适合于在咸化沉积环境生长。

随着热成熟度参数  $C_{29}$  甾烷  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  增大,歧口凹陷原油的四环聚异戊二烯类化合物 (TPP) 丰度逐渐降低,表明热成熟度增大将导致四环聚异戊二烯类化合物 (TPP) 丰度逐渐降低。

四环聚异戊二烯类化合物对于湖相烃源岩及生成原油的油源对比、沉积环境及热演化规律研究均具有重要地质—地球化学意义。

致谢 样品采集过程中,得到了中国海洋石油 (中国) 有限公司天津分公司勘探部、开发生产部、渤海石油研究院和岩芯库的大力协助;中国石油大学 (北京) 史权、朱雷、何俊辉以及长江大学陈奇等专家在样品实验分析方面提供了众多支持和慷慨帮助;审稿专家对初稿进行了悉心评审,提出诸多宝贵建议。在此,一并深表谢忱。

### 参考文献 (References)

- [1] Schaeffer P, Poinot J, Hauke V, et al. Novel optically active hydrocarbons in sediments: evidence for an extensive biological cyclization of higher regular polyprenols[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1994, 33(11): 1166-1169.
- [2] Li Maowen, Riediger C L, Fowler M G, et al. Unusual polycyclic alkanes in Lower Cretaceous ostracode sediments and related oils of the Western Canada Sedimentary Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3/4): 199-209.
- [3] Poinot J, Schneckeburger P, Adam P, et al. Novel polycyclic sulfides derived from regular polyprenoids in sediments: characterization, distribution, and geochemical significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(5): 805-814.
- [4] Schiefelbein C F, Zumbege J E, Brown S W. Petroleum systems in the far east[C]//*Proceedings of An International Conference on Petroleum Systems of SE Asia and Australasia*. Jakarta, Indonesia: Indonesian Petroleum Association, 1997: 101-113.

- [5] Schiefelbein C F, Zumberge J E, Cameron N R, et al. Petroleum systems in the South Atlantic margins[M]//Cameron N R, Bate R H, Clure V S. The Oil and Gas Habitats of the South Atlantic. Geological Society, London, Special Publications, 1999, 153: 169-179.
- [6] Schiefelbein C F, Zumberge J E, Cameron N C, et al. Geochemical comparison of crude oil along the South Atlantic margins[M]//Mello M R, Katz B J. Petroleum Systems of South Atlantic Margins. Tulsa, OK: AAPG, 2000, 73: 15-26.
- [7] Holba A G, Tegelaar E, Ellis L, et al. Tetracyclic polyprenoids: indicators of freshwater (lacustrine) algal input[J]. *Geology*, 2000, 28(3): 251-254.
- [8] Holba A G, Dzou L I, Wood G D, et al. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(3): 441-469.
- [9] Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall Inc., 1993.
- [10] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Volume 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 751-963.
- [11] 王培荣,张大江,宋孚庆,等. 区分渤中坳陷三套烃源岩的地球化学参数组合[J]. *中国海上油气*, 2004, 16(3): 157-160. [Wang Peirong, Zhang Dajiang, Song Fuqing, et al. The comprehensive geochemical parameters for distinguishing three sets of source rock in Bozhong depression[J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2004, 16(3): 157-160.]
- [12] 李友川,黄正吉,张功成. 渤中坳陷东下段烃源岩评价及油源研究[J]. *石油学报*, 2001, 22(2): 44-48. [Li Youchuan, Huang Zhengji, Zhang Gongcheng. Evaluation of the lower Dongying source and oil source research in Bozhong depression[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2001, 22(2): 44-48.]
- [13] 黄正吉,李友川. 渤海湾盆地渤中坳陷东营组烃源岩的烃源前景[J]. *中国海上油气(地质)*, 2002, 16(2): 118-124. [Huang Zhengji, Li Youchuan. Hydrocarbon source potential of Dongying Formation in Bozhong depression, Bohai Bay Basin[J]. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 2002, 16(2): 118-124.]
- [14] 于学敏,何咏梅,姜文亚,等. 黄骅坳陷歧口凹陷古近系烃源岩主要生烃特点[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(6): 1001-1008. [Yu Xuemin, He Yongmei, Jiang Wenya, et al. Hydrocarbon generation of Paleogene source rocks in Qikou sag[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(6): 1001-1008.]
- [15] 张林晔,孔祥星,张春荣,等. 济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义[J]. *地球化学*, 2003, 32(1): 35-42. [Zhang Linye, Kong Xiangxing, Zhang Chunrong, et al. High-quality oil-prone source rocks in Jiyang depression[J]. *Geochimica*, 2003, 32(1): 35-42.]
- [16] 朱光有,金强,张水昌,等. 烃源岩非均质性的控制因素研究——以东营凹陷为例[J]. *矿物岩石*, 2003, 23(4): 95-100. [Zhu Guangyou, Jin Qiang, Zhang Shuichang, et al. Forming mechanisms and heterogeneity of source rock——A case study in Dongying depression[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2003, 23(4): 95-100.]
- [17] 王春江,傅家谟,盛国英. 辽河西部凹陷古潜山原油及其源岩的分子碳同位素地球化学[J]. *地球化学*, 2006, 35(1): 68-80. [Wang Chunjiang, Fu Jiamo, Sheng Guoying. Molecular carbon isotopic geochemistry of buried-hill oils and source rocks of the west Liaohe depression, China[J]. *Geochimica*, 2006, 35(1): 68-80.]
- [18] 朱雷,王月辉,杨永才,等. 不同填充方法色谱柱分离原油及沥青砂岩抽提物的饱和烃地球化学特征[J]. *地球科学与环境学报*, 2008, 30(4): 389-395. [Zhu Lei, Wang Yuehui, Yang Yongcai, et al. Geochemical Characteristics of the saturate hydrocarbon of crude oils and bituminous sandstone extracts separated by chromatographic columns with different packed methods[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2008, 30(4): 389-395.]
- [19] 李友川,邓运华,张功成. 中国近海海域烃源岩和油气的分带性[J]. *中国海上油气*, 2012, 24(1): 6-12. [Li Youchuan, Deng Yunhua, Zhang Gongcheng. Zoned distribution of source rocks and hydrocarbon offshore China[J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2012, 24(1): 6-12.]
- [20] 李友川. 中国近海湖相优质烃源岩形成的主要控制因素[J]. *中国海上油气*, 2015, 27(3): 1-9. [Li Youchuan. Main controlling factors for the development of high quality lacustrine hydrocarbon source rocks in offshore China[J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2015, 27(3): 1-9.]
- [21] Justwan H, Dahl B, Isaksen G H. Geochemical characterisation and genetic origin of oils and condensates in the South Viking Graben, Norway[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2006, 23(2): 213-239.

# Tetracyclic Polyprenoids: A New Biomarker in the Rifted Lacustrine Basin in East China

YANG YongCai, LI YouChuan, SUN YuMei, WU KeQiang, LIU LiFang

China National Offshore Oil Corporation Research Institute, Beijing 100028, China

**Abstract:** The tetracyclic polyprenoid compounds are the powerful tools for recognition of the fresh/brackish water algal input into lacustrine depositional setting of hydrocarbon source rocks. The tetracyclic polyprenoid compounds (TPP) are observed in the samples derived from the Paleogene source rocks and crude oils in Qikou Sag in offshore Bohai Bay Basin in East China rifted lacustrine basins. Two isomers of the tetracyclic polyprenoids are detected based on the retention time of gas chromatography (GC), mass spectrum characteristics and compared with other literatures. Tetracyclic polyprenoid compounds are present in relatively high concentrations in oils and associated source rocks deposited under increased saline conditions and may be useful in the recognizing changes in water salinity. The tetracyclic polyprenoids are new geochemical markers of the oil-source rock correlations in Qikou sag in offshore Bohai Bay Basin in East China rifted lacustrine basins and sorting effectively out the crude oil from the hydrocarbon resource rocks of the 3<sup>rd</sup> Member( $E_{s3}$ ) and 1<sup>st</sup> Member( $E_{s1}$ ) of the Eocene Shahejie Formation. The tetracyclic polyprenoids are significantly useful to assessing the algal input, depositional environment and the correlations between the oils and source rocks.

**Key words:** tetracyclic polyprenoids; biomarkers; oil-source rock correlations; lacustrine; Shahejie Formation; rifted lacustrine basins