沉积学报
ACTA SEDIMENTOLOGICA SINICA
ISSN 1000-0550
CN 62-1038/P

煤系烃源岩中四种类型高丰度重排藿烷组成特征及成因探讨——以鄂尔多斯盆地上古生界为例

张文俊, 林舒敏, 柯行, 张敏

文章编号:1000-0550(2025)02-0683-18

煤系烃源岩中四种类型高丰度重排藿烷组成特征及成因探讨
——以鄂尔多斯盆地上古生界为例

张文俊[1,2],林舒敏[1],柯行[1],张敏[1]
1.油气地球化学与环境湖北省重点实验室(长江大学资源与环境学院),武汉 430100
2.中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300459

摘 要 【目的】探讨煤系烃源岩中四种类型高—异常高丰度重排藿烷的分布模式、组成特征及主控因素。【方法】利用色谱—质谱(GC-MS)分析技术,对鄂尔多斯盆地上古生界29个煤系烃源岩饱和烃和芳烃进行了详细剖析。【结果】检测到四种类型的重排藿烷,它们是17α(H)-重排藿烷系列(C_{30}^{*})、18α(H)-新藿烷系列(Ts和C_{29}Ts)、早洗脱重排藿烷系列(C_{30}E)和28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列(29Nsp)。研究表明同一类型重排藿烷类化合物之间表现出良好的相关性;不同类型重排藿烷类化合物之间相关性有所不同,表现为C_{30}^{*}/C_{30}藿烷(C_{30}H)、C_{30}E/C_{30}H、29Nsp/C_{29}H这三者之间的相关性较好,C_{29}Ts/C_{29}H与上述三者的相关性均较差,说明不同类型重排藿烷类化合物形成机理可能有所差别。随着有机质热演化程度的增加,C_{30}^{*}、C_{30}E和29Nsp重排藿烷类化合物相对丰度呈现出近似正态分布,在生油高峰阶段(R_o为0.80%~0.90%),高—异常高重排藿烷类化合物相对丰度达到峰值。除此之外,具有高—异常高丰度藿烷样品的(C_{28}+C_{29})三环萜烷(TT)/C_{30}H和规则甾烷/C_{30-35}H的比值与重排藿烷跟同碳数藿烷的比值(C_{30}^{*}/C_{30}H、C_{30}E/C_{30}H、29Nsp/C_{29}H)均具有明显的正相关性,揭示高—异常高重排藿烷类化合物的生源母质主要为低等水生生物和菌藻类化合物。【结论】通过同一类型重排藿烷类化合物具有相同演化路径与形成机制,推测煤系烃源岩中具有高—异常高丰度的17α(H)-重排藿烷、早洗脱重排藿烷、28,30-二降-21-甲基重排藿烷形成于Pr/Ph介于1.00~2.00,伽马蜡烷指数介于0.10~0.13的沉积环境,且生物前身物主要为细菌藿烷类化合物;而高—异常高丰度18α(H)-新藿烷的形成主要受控于有机质的生源母质,其生源母质可能为里白烯或C_{29}藿烷类化合物。

关键词 重排藿烷;主控因素;沉积环境;煤系烃源岩;鄂尔多斯盆地

第一作者简介 张文俊,男,1988年出生,博士研究生,矿产普查与勘探,E-mail: 329452627@qq.com
通信作者 张敏,男,教授,博士生导师,油气地球化学,E-mail: zmjpu@163.com

中图分类号 P618.13 **文献标志码** A
DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2024.028
CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2024.028

0 引言

重排藿烷类化合物是一类与正常藿烷类化合物结构相似,但在甲基侧链碳原子位置有所不同的生物标志化合物,其同系物在地质体中广泛存在。根据色谱—质谱分析技术在烃源岩和原油中分离并鉴定出四种类型的重排藿烷(17α(H)-重排藿烷、18α(H)-新藿烷、28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列和早洗脱重排藿烷),这些化合物碳数范围在C_{27}~C_{35}之间,它的C_{30}以上每个碳数有两个峰,可能有一对异构体,C_{27}及C_{28}同系物丰度很低或没有[1-4]。有关重排藿烷前身物的认识目前仍存分歧,主要表现为三种观点:(1)17α(H)-重排藿烷最可能来自细菌,因为它们与正常藿烷一样有高碳数的同系物[5];(2)重排藿烷类化合物不是在弱氧化条件下的酸性催化形成过程,而是在适度咸化的弱碱性湖泊环境下黏土矿物的催化作用中形成[6];(3)特殊的宏观藻如红藻可能是重排藿烷的生源[7]。自从重排藿烷类化合物在沉积环境、成岩条件、成熟度等方面的广泛应用后,具有异常丰度重排藿烷的烃源岩与原油逐渐受到有机

收稿日期:2023-10-19;**修回日期**:2024-03-11;**录用日期**:2024-04-02;**网络出版日期**:2024-04-02
基金项目:国家自然科学基金项目(42072165,41272170)[**Foundation**: National Natural Science Foundation of China, No. 42072165, 41272170]

地球化学研究者们的关注。由于这类化合物抗生物降解能力强，高丰度重排藿烷类化合物尤其是17α(H)-重排藿烷率先在较严重生物降解的原油和油砂中被发现[8-11]；此后在正常的海相烃源岩和原油、湖相烃源岩和原油以及煤系烃源岩和原油中均检测出高丰度的17α(H)-重排藿烷和18α(H)-新藿烷，揭示在地质体中广泛分布高丰度的重排藿烷类化合物[12-13]。有关四种类型高—异常高丰度重排藿烷的烃源岩和原油等方面的研究成果国内外已有报道，如在美国Montana中部下白垩统储层正常原油中，发现高含量的17α(H)-重排藿烷，其碳数分布从C_{30}到C_{34}，其中C_{30}^{*}的含量明显高于C_{30}藿烷，另外该原油$C_{29}Ts$含量也相对丰富，油源对比结果显示该类原油来源于坳陷区上侏罗统湖相泥岩抑或煤系烃源岩[14]；前人对塔里木盆地陆相烃源岩与原油研究发现，陆相原油以及塔西南坳陷二叠系普司格组湖相泥岩和库车坳陷侏罗系恰克马克组湖相泥岩中存在丰富的重排藿烷类化合物[6,15-16]。但关于这类化合物的形成机制及地球化学属性仍有待进一步探讨。

鄂尔多斯盆地目前是我国最主要的含油气盆地，发育多套烃源岩层系。已有的研究表明，盆地上三叠统延长组湖相烃源岩普遍分布17α(H)-重排藿烷，但是延长组不同层位烃源岩之间的17α(H)-重排藿烷相对丰度存在显著的差异，总体而言长7泥岩的17α(H)-重排藿烷相对含量较长8—长9泥岩低[17]。鄂尔多斯盆地近几年的研究发现，上古生界煤系烃源岩中存在高丰度的17α(H)-重排藿烷[18-19]，煤系烃源岩中对于重排藿烷的研究集中在探讨17α(H)-重排藿烷和早洗脱重排藿烷，17α(H)-重排藿烷和18α(H)-新藿烷分布规律[13,18]，也有部分文章针对17α(H)-重排藿烷、18α(H)-新藿烷和早洗脱重排藿烷相互关系及形成机理进行研究[2,20]。系统地研究煤系烃源岩中不同类型重排藿烷的分布特征和相互关系，不仅有助于揭示重排藿烷类化合物来源与成因机理，而且为油气勘探提供有益的地球化学证据。本文选取鄂尔多斯盆地不同地区、不同时代、不同岩性煤系烃源岩样品，通过对研究区地质剖面和井下烃源岩样品采集、分析和观察，剖析了该区烃源岩地球化学特征。利用GC-MS技术，精细刻画了煤系烃源岩中四种类型重排藿烷的分布模式、组成特征及其相关关系；在此基础上，重点探讨了影响研究区煤系烃源岩中具有高—异常高丰度重排藿烷类化合物形成的主控因素。

1 地质背景、样品与实验

1.1 地质背景

鄂尔多斯盆地东达吕梁山、太行山，西至贺兰山、六盘山，南抵秦岭，北起阴山、大青山，总面积37万平方公里，是我国内陆第二大含油气盆地[21]。该盆地位于华北克拉通西部，是一个稳定沉降坳陷迁移、扭动明显的位于古老结晶基底之上的多旋回克拉通矩形盆地。鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩主要为上二叠统石千峰组、中二叠统石盒子组、下二叠统山西组、下二叠统太原组和上石炭统本溪组。

研究表明晚古生代以来盆地的沉积环境随海浸和海退事件的影响发生了较大的改变；同时在同一沉积时期，不同构造单元的沉积环境特征也存在较大差异。本溪组(羊虎沟组和靖远组)在沉积阶段以小型潮坪、潟湖、潮控三角洲等为特征。潟湖沉积是本溪组最主要的沉积类型，分布面积广泛，主要发育在中央古隆起两侧；太原组沉积时期环境类型较为复杂，煤层主要为潮坪相泥炭坪、潮控三角洲、潟湖泥炭坪及堡后泥炭坪成煤环境；山西组是大规模海退背景下的陆相聚煤环境，潮坪泥炭坪、潮控三角洲泥炭坪及潟湖泥炭坪等主要成煤环境的地位逐渐被岸后泥炭沼泽和三角洲平原泥炭沼泽所取代。随着南北差异升降的加剧海水向南退出，研究区东西向沉积趋于一致，由北向南形成冲积扇—辫状河—曲流河—三角洲平原—三角洲前缘—滨浅湖沉积组合[22]。

1.2 样品与实验

对鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩(煤、碳质泥岩和泥岩)进行系统地取样，其中19个地表露头样品分别取自乌达剖面(8个)、平凉剖面(1个)、保德剖面(4个)、柳林剖面(2个)、韩城剖面(1个)和澄城剖面(3个)；10个岩心样品分别取自双1井(2个)、榆20井(3个)和苏27井(5个)。

涉及的地层有下二叠统山西组、太原组，上石炭统本溪组。分别从横向(剖面或地区)和纵向(地层)来分析鄂尔多斯盆地上古生界煤系地层样品重排藿烷类化合物相对丰度的情况。具体的样品采集情况见图1、样品的基础地球化学特征见表1，样品实验的GC-MS分析条件见文献[23]。

研究所涉及的煤岩TOC介于33.05%~65.26%，显微组分以镜质组为主，少量惰质组，微量壳质组和

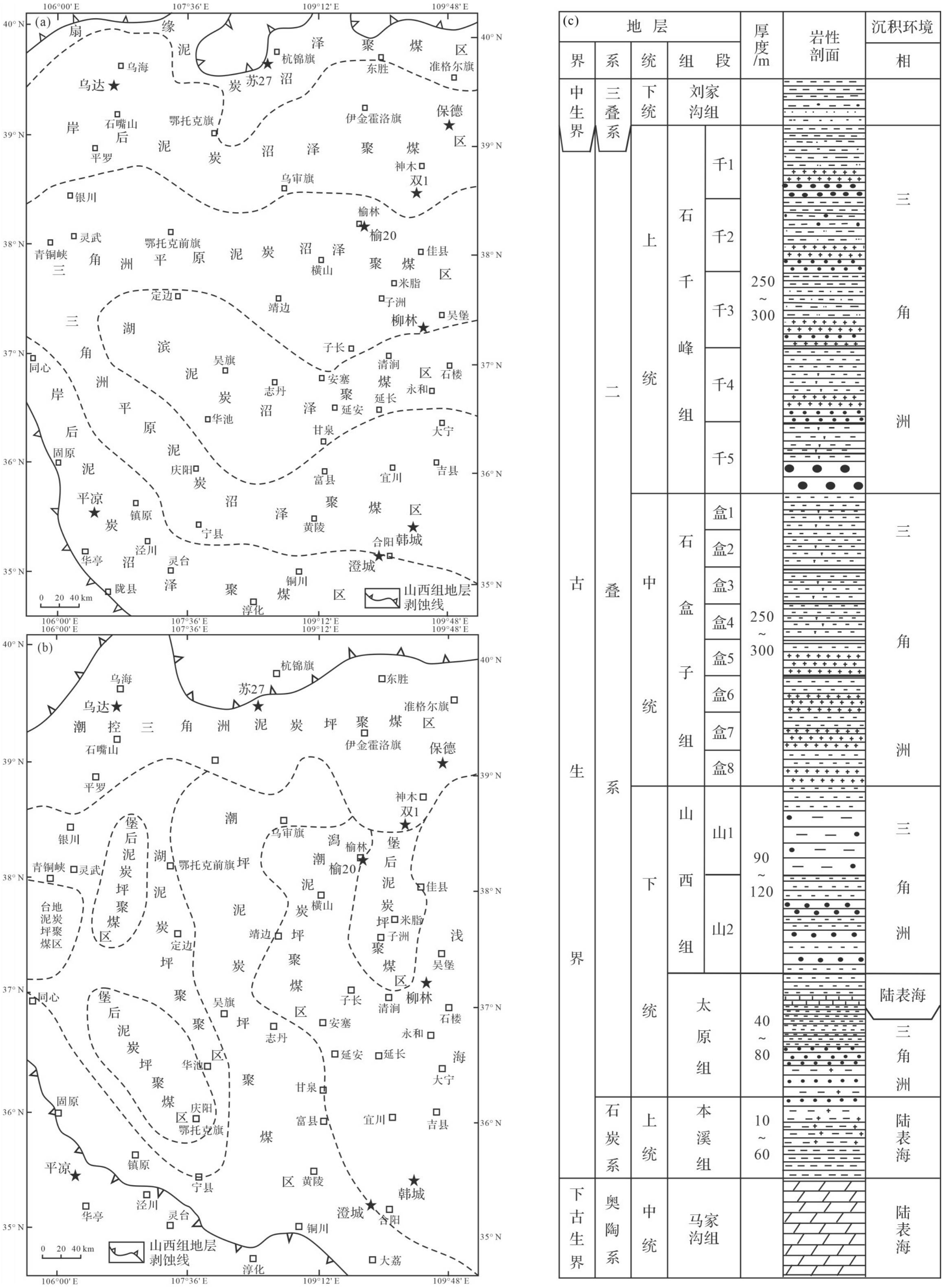

图1　鄂尔多斯盆地下二叠统聚煤环境及取样井分布图与研究区综合柱状图(据文献[22]修改)

(a)鄂尔多斯盆地下二叠统山西组聚煤环境及取样井分布图;(b)鄂尔多斯盆地下二叠统太原组聚煤环境及取样井分布图;(c)研究区综合柱状图

Fig.1　Distribution map of the coal accumulation environment and sampling wells in the Lower Permian of the Ordos Basin and comprehensive histogram of the study area (modified from reference [22])

(a) coal-accumulating environment and sampling well distribution map of the Lower Permian Shanxi Formation in the Ordos Basin; (b) coal-accumulating environment and sampling well distribution map of the Lower Permian Taiyuan Formation in the Ordos Basin; and (c) comprehensive histogram of the study area

表1 鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩样品基础地球化学特征

Table 1 Introduction of source rock samples and basic geochemical parameters of the Upper Paleozoic coal measures in the Ordos Basin

井号	深度/m	层位	岩性	a	b	c	d	e	f
WD-1	地表露头	P_1s	泥岩	1.82	0.20	9.00	−75.00(Ⅲ)	—	0.51
WD-3	地表露头	P_1s	煤	51.95	25.77	67.00	−76.44(Ⅲ)	0.66	0.52
WD-11	地表露头	P_1t	泥岩	4.15	0.33	8.00	−75.74(Ⅲ)	—	0.56
WD-14	地表露头	C_2y	泥岩	1.44	0.10	5.00	−68.14(Ⅲ)	0.87	0.60
WD-17	地表露头	C_2y	煤	65.26	0.13	10.00	−78.78(Ⅲ)	0.94	0.80
WD-23	地表露头	C_2j	泥岩	3.11	0.27	8.00	−70.18(Ⅲ)	—	0.78
WD-40	地表露头	C_2j	煤	39.94	0.65	1.00	—	—	0.69
PL-2	地表露头	P_1s	泥岩	1.69	2.20	107.00	−46.18(Ⅲ)	—	0.44
BD-2	地表露头	P_1s	煤	43.88	105.72	200.00	−73.70(Ⅲ)	0.68	0.46
BD-3	地表露头	P_1s	泥岩	5.38	3.51	51.00	−79.52(Ⅲ)	—	0.47
BD-13	地表露头	P_1t	煤	38.48	24.14	45.00	−75.00(Ⅲ)	0.66	0.55
BD-16	地表露头	P_1t	碳质泥岩	10.89	17.45	105.00	−74.30(Ⅲ)	—	0.47
LL-9	地表露头	P_1t	碳质泥岩	10.00	0.68	4.00	−72.62(Ⅲ)	1.23	0.60
HC-1	地表露头	P_1t	碳质泥岩	17.39	0.81	3.00	−75.19(Ⅲ)	1.33	0.74
CC-2	地表露头	P_1s	碳质泥岩	6.91	2.52	27.00	−76.64(Ⅲ)	1.58	0.84
CC-6	地表露头	P_1t	煤	49.96	27.55	44.00	−76.05(Ⅲ)	1.59	0.84
CC-10	地表露头	C_2b	煤	33.18	1.16	2.00	−75.00(Ⅲ)	1.63	0.64
双1	2 619.35~2 619.47	P_1s	泥岩	1.14	0.47	31.00	−79.17(Ⅲ)	1.03	0.74
双1	2 697.68~2 697.77	P_1s	煤	33.05	69.45	36.00	−75.44(Ⅲ)	1.15	0.82
榆20	2 696.11~2 701.95	P_2sh	泥岩	2.20	1.10	24.00	−69.64(Ⅲ)	1.16	0.77
榆20	2 744.40~2 749.41	P_1s	碳质泥岩	23.54	53.13	49.00	−73.39(Ⅲ)	1.20	0.79
LL-2	地表露头	P_1s	煤	54.54	89.13	110.00	−76.53(Ⅲ)	1.13	0.66
榆20	2 733.60~2 734.84	P_1s	煤	62.22	7.87	40.00	−57.14(Ⅲ)	1.12	0.80
苏27	3 155.03~3 155.97	P_1s	泥岩	2.51	2.05	48.00	−79.17(Ⅲ)	0.82	0.57
苏27	3 157.37~3 158.08	P_1s	煤	44.09	136.52	309.00	−67.41(Ⅲ)	—	0.54
苏27	3 223.19~3 223.45	C_2b	煤	58.43	141.79	328.00	−78.71(Ⅲ)	0.88	0.57
WD-9	地表露头	P_1t	煤	63.03	63.03	152.00	−76.62(Ⅲ)	0.87	0.62
苏27	3 184.46~3 185.06	P_1s	煤	63.14	209.63	252.00	−72.88(Ⅲ)	0.86	—
苏27	3 185.06~3 185.38	P_1s	碳质泥岩	6.85	17.30	200.00	−73.85(Ⅲ)	—	0.58

注：a. TOC/%；b. S_1+S_2(mg/g)；c. HI/(mg/g)；d. TI值及干酪根类型；e. R_o/%；f. F1；其中TI=(腐泥组含量*100+壳质组含量*100−镜质组含量*75-惰质组含量*100)；HI=S_2/TOC*100；F1=(3−MP+2−MP)/(1−MP+9−MP+3−MP+2−MP)。

腐泥组；TI指数介于−78.78~−57.14；以Ⅲ型干酪根为主，符合腐殖煤的特征；R_o介于0.66%~1.63%，T_{max}介于432 ℃~537 ℃(表1)，表明有机质热演化处于低熟—高成熟阶段。碳质泥岩TOC介于6.85%~23.54%，显微组分富含镜质组，少量惰质组、腐泥组和壳质组；TI指数介于−76.64~−72.62，以Ⅲ型干酪根为主；R_o介于1.20%~1.58%，T_{max}介于434 ℃~562 ℃(表1)，表明有机质热演化处于成熟—高成熟阶段。泥岩TOC介于1.14%~5.38%，显微组分富含镜质组和惰质组，几乎不含壳质组和腐泥组；TI指数介于−79.52~−46.18，以Ⅲ型干酪根为主；R_o介于0.82%~1.16%，T_{max}介于437 ℃~565 ℃(表1)，表明有机质热演化处于低熟—成熟阶段。

2 结果与讨论

2.1 重排藿烷类化合物的鉴定与分布

2.1.1 四种类型重排藿烷的鉴定

根据化合物出峰顺序和保留时间对鄂尔多斯盆地煤系烃源岩进行GC-MS分析，系统鉴定和识别出C_{30}^*、Ts与C_{29}Ts、C_{30}E和29Nsp四种类型重排藿烷(图2)。四种类型重排藿烷化合物出峰顺序分别为：早洗脱重排藿烷系列>17α(H)-重排藿烷系列>18α(H)-新藿烷系列>28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列(29Nsp)[24]。

C_{30}^*、C_{30}E分子离子峰和基峰基本相同(图3a,b)，分别是m/z 412和m/z 191，两者最大的区别是前者有

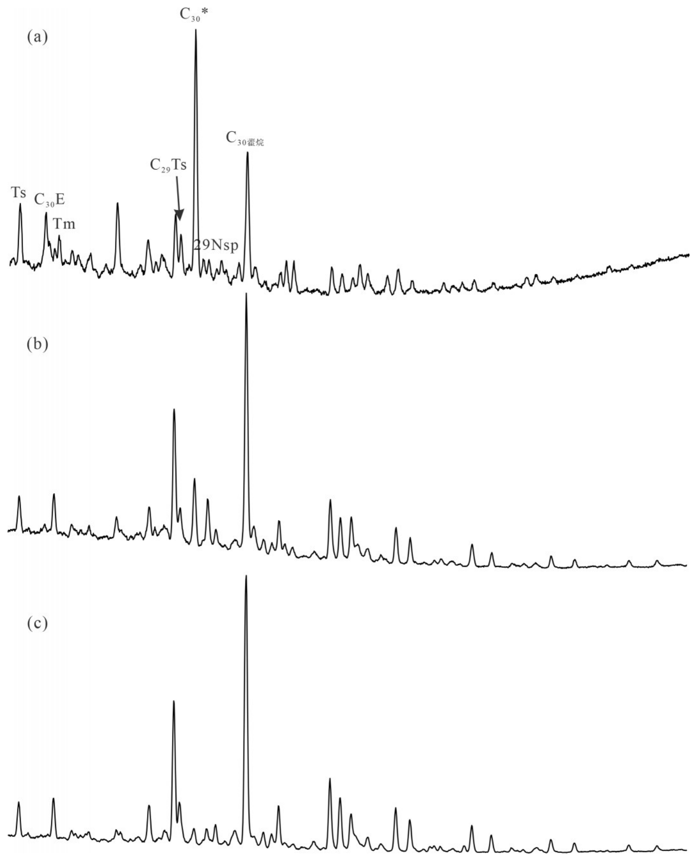

图2　鄂尔多斯盆地上古生界典型煤系烃源岩样品 *m/z* 191 质量色谱图

(a)异常高丰度重排藿烷类煤系烃源岩,WD-9,C_3t,煤,$C_{30}^*/C_{30}H>1$;(b)高丰度重排藿烷类煤系烃源岩,榆20,2 733.6~2 734.84 m,P_1s,煤,$0.2<C_{30}^*/C_{30}H<1$;(c)低丰度重排藿烷类煤系烃源岩,CC-6,P_1t,煤,$C_{30}^*/C_{30}H<0.2$

Fig.2　Mass chromatogram of the Upper Palaeozoic coal measure source rocks in the Ordos Basin (*m/z* 191)

(a) Abnormally high abundance rearranged hopane coal measure source rocks, WD-9, C_3t, coal, $C_{30}^*/C_{30}H>1$; (b) High abundance rearranged hopane coal measure source rocks, Yu 20, 2 733.6~2 734.84 m, P_1s, 煤, $0.2<C_{30}^*/C_{30}H<1$; (c) Low abundance rearranged hopane coal measure source rocks, CC-6, P_1t, coal, $C_{30}^*/C_{30}H<0.2$

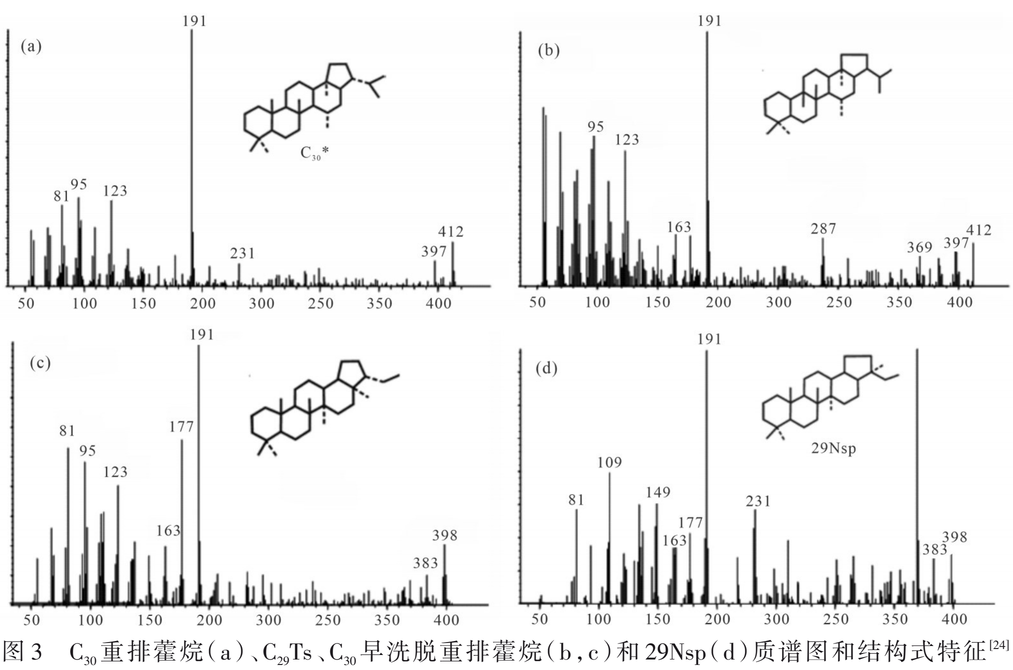

图3　C_{30}重排藿烷(a)、C_{29}Ts、C_{30}早洗脱重排藿烷(b,c)和29Nsp(d)质谱图和结构式特征[24]

Fig.3　Mass spectrogram and structures of C_{30} diahopane(a), C_{29}Ts, C_{30}early-eluting rearranged hopane(b, c), and 29Nsp(d)[24]

一定强度的 m/z 231，而后者 m/z 287碎片相对较强。与之相对应的是，图3c，d表示 $C_{29}Ts$、29Nsp分子离子峰和基峰也相同，分别是 m/z 398和 m/z 191，前者 m/z 177离子碎片相对较强，而后者 m/z 369碎片异常丰富，两者存在明显的差别。

2.1.2 四种类型重排藿烷化合物的内组成

张文正等[4]通过对鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩中17α(H)-重排藿烷分布特征及其地质意义的研究，利用 $C_{30}^{*}/C_{30}H$ 比值将重排藿烷的丰度分为三个等级（类型）：异常高丰度重排藿烷（$C_{30}^{*}/C_{30}H>1$）、高丰度重排藿烷（$C_{30}^{*}/C_{30}H=0.2\sim1.0$）和低丰度重排藿烷（$C_{30}^{*}/C_{30}H<0.2$）。根据饱和烃GC-MS分析结果，本次研究所用的煤系烃源岩样品中有异常高丰度重排藿烷3个样品、高丰度重排藿烷5个样品、其余样品重排藿烷丰度相对较低（表2）。

C_{30}^{*}、$C_{29}Ts$、$C_{30}E$ 和29Nsp四种类型重排藿烷与之同碳数藿烷的比值表现出相似的变化趋势，即异常高丰度重排藿烷样品中 $C_{30}^{*}/C_{30}H$、$C_{29}Ts/C_{29}H$、$C_{30}E/C_{30}H$ 和 $29Nsp/C_{29}H$ 比值最高，次之为高丰度重排藿烷样品，而低丰度重排藿烷样品中这些比值最低。也就是说，利用 $C_{30}^{*}/C_{30}H$ 比值为标准划分烃源岩重排藿烷丰度的等级，与 $C_{29}Ts/C_{29}H$、$C_{30}E/C_{30}H$ 和 $29Nsp/C_{29}H$ 比值反映出不同丰度重排藿烷烃源岩样品中具有良好的协同性。此外，四种类型不同丰度重排藿烷的变化幅度也不尽相同。具有高—异常高丰度藿烷样品的 $C_{30}^{*}/C_{30}H$、$C_{30}E/C_{30}H$ 和 $29Nsp/C_{29}H$ 这3个参

表2 鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩中四种类型重排藿烷相关参数

Table 2 Parameters of rearranged hopanes from the Upper Palaeozoic coal measure source rocks in the Ordos Basin

井号	井深/m	a	b	c	d	e	f	等级
WD-1	地表露头	0.14	0.09	0.21	0.34	0.01	0.04	低丰度重排藿烷
WD-3	地表露头	0.13	0.06	0.06	0.08	0.01	0.03	
WD-11	地表露头	0.16	0.16	0.42	1.08	0.03	0.07	
WD-14	地表露头	0.07	0.09	0.36	0.86	0.01	0.04	
WD-17	地表露头	0.08	0.10	0.38	0.87	0.01	0.06	
WD-23	地表露头	0.08	0.11	0.39	0.93	0.01	0.03	
WD-40	地表露头	0.08	0.10	0.39	0.96	0.01	0.05	
PL-2	地表露头	0.10	0.03	0.02	0.04	0.01	0.02	
BD-2	地表露头	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	
BD-3	地表露头	0.06	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	
BD-13	地表露头	0.06	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	
BD-16	地表露头	0.06	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	
LL-9	地表露头	0.08	0.10	0.37	1.02	0.02	0.01	
HC-1	地表露头	0.08	0.09	0.39	0.96	0.01	0.02	
CC-2	地表露头	0.07	0.10	0.35	0.76	0.01	0.30	
CC-6	地表露头	0.06	0.09	0.37	0.82	0.01	0.11	
CC-10	地表露头	0.08	0.10	0.38	0.97	0.01	0.05	
双1	2 619.35~2 619.47	0.18	0.14	0.40	1.16	0.06	0.09	
双1	2 697.68~2 697.77	0.14	0.12	0.35	1.07	0.02	0.15	
榆20	2 696.11~2 701.95	0.09	0.11	0.33	0.99	0.01	0.06	
榆20	2 744.40~2 749.41	0.19	0.11	0.33	0.95	0.06	0.09	
LL-2	地表露头	0.66	0.37	0.28	1.29	0.18	—	高
榆20	2 733.60~2 734.84	0.26	0.16	0.35	1.00	0.04	0.34	
苏27	3 155.03~3 155.97	0.72	0.36	0.47	0.87	0.18	0.18	
苏27	3 157.37~3 158.08	0.82	0.49	0.28	0.68	0.29	0.48	
苏27	3 223.19~3 223.45	0.97	0.75	0.48	1.38	0.27	0.14	
WD-9	地表露头	1.66	1.32	0.70	3.83	0.56	0.38	异常高
苏27	3 184.46~3 185.06	1.56	0.91	0.44	1.38	0.53	0.69	
苏27	3 185.06~3 185.38	1.10	0.72	0.44	1.30	0.27	0.17	

注：a. $C_{30}^{*}/C_{30}H$；b. $C_{29}^{*}/C_{29}H$；c. $C_{29}Ts/C_{29}H$；d. Ts/Tm；e. $C_{30}E/C_{30}H$；f. $29Nsp/C_{29}H$。

数的平均值分别是低丰度重排藿烷样品的7~14倍、8~25倍和5~7倍，说明具有高—异常高丰度重排藿烷样品与低丰度重排藿烷样品相比，17α(H)-重排藿烷系列、早洗脱重排藿烷系列和28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列三种类型重排藿烷化合物的含量差异悬殊；相反 $C_{29}Ts/C_{29}H$ 平均值在异常高丰度、高丰度和低丰度重排藿烷样品中相差不大，分别为0.27、0.37和0.53（表3）。

具有高—异常高丰度藿烷样品中17α(H)-重排藿烷系列化合物占主导，相对百分含量大于50%，18α(H)-新藿烷系列化合物次之，相对含量在20%左右，而早洗脱重排藿烷（$C_{30}E$）和28,30-二降-21-甲基重排藿烷（29Nsp）的相对含量分别在10%左右；相反在低丰度重排藿烷样品中18α(H)-新藿烷系列化合物占主导，相对含量大于50%，17α(H)-重排藿烷系列化合物次之，相对百分含量在30%左右，而早洗脱重排藿烷（$C_{30}E$）和28,30-二降-21-甲基重排藿烷（29Nsp）的相对含量分别在4%、5%左右。由此可以看出，C_{30}^*、$C_{30}E$ 和29Nsp三种类型重排藿烷与Ts和 $C_{29}Ts$ 在一些地球化学属性上存在差异性。

为了进一步探讨煤系烃源岩中四种类型重排藿烷内组成的相关关系，笔者分析对比同一类型重排藿烷类化合物之间与不同类型重排藿烷类化合物之间内在联系。同一类型重排藿烷类化合物 $C_{30}^*/C_{30}H$ 和 $C_{29}^*/C_{29}H$、$C_{29}Ts/C_{29}H$ 和Ts/Tm之间具有明显的正相关性（相关系数分别为0.96、0.86），说明同一类型重排藿烷类化合物具有相同演化路径与形成机制（图4）。然而，不同类型重排藿烷类化合物如 $C_{30}^*/C_{30}H$、$C_{30}E/C_{30}H$、$29Nsp/C_{29}H$ 这三者之间具有正相关性，$C_{29}Ts/C_{29}H$ 与上述三者的正相关性不明显（图5），这暗示不同类型重排藿烷类化合物形成机理可能有所差别。煤系烃源岩样品中重排藿烷类化合物之间的

表3　煤系烃源岩中不同丰度重排藿烷类化合物内组成特征

Table 3　Internal composition characteristics of rearranged hopane compounds with different abundances in coal measure source rocks

等级	重排藿烷类化合物相对比值				重排藿烷类化合物相对百分含量/%			
	$C_{30}^*/C_{30}H$	$C_{29}Ts/C_{29}H$	$C_{30}E/C_{30}H$	$29Nsp/C_{29}H$	C_{29+30}^*	$C_{29}Ts+Ts$	$C_{30}E$	29Nsp
低	$\frac{0.05\sim0.19}{0.10}$	$\frac{0.02\sim0.42}{0.27}$	$\frac{0.01\sim0.05}{0.02}$	$\frac{0.01\sim0.15}{0.06}$	$\frac{8.43\sim72.18}{36.04}$	$\frac{23.74\sim91.57}{54.91}$	$\frac{0\sim14.87}{3.88}$	$\frac{0\sim26.24}{5.17}$
高	$\frac{0.26\sim0.97}{0.69}$	$\frac{0.16\sim0.75}{0.37}$	$\frac{0.05\sim0.26}{0.16}$	$\frac{0.18\sim0.48}{0.29}$	$\frac{39.38\sim58.68}{51.89}$	$\frac{16.77\sim35.67}{27.52}$	$\frac{3.31\sim12.65}{9.81}$	$\frac{3.20\sim19.33}{10.78}$
异常高	$\frac{1.10\sim1.66}{1.44}$	$\frac{0.72\sim1.32}{0.53}$	$\frac{0.30\sim0.64}{0.52}$	$\frac{0.17\sim0.69}{0.41}$	$\frac{55.70\sim60.45}{58.19}$	$\frac{16.94\sim23.87}{20.40}$	$\frac{11.24\sim16.89}{14.76}$	$\frac{4.28\sim11.21}{6.65}$

注：C_{29+30}^* 相对百分含量=C_{29+30}^* 含量/∑（$C_{29+30}^*+C_{29}Ts+Ts+C_{30}E+29Nsp$）含量，其他百分含量类推。

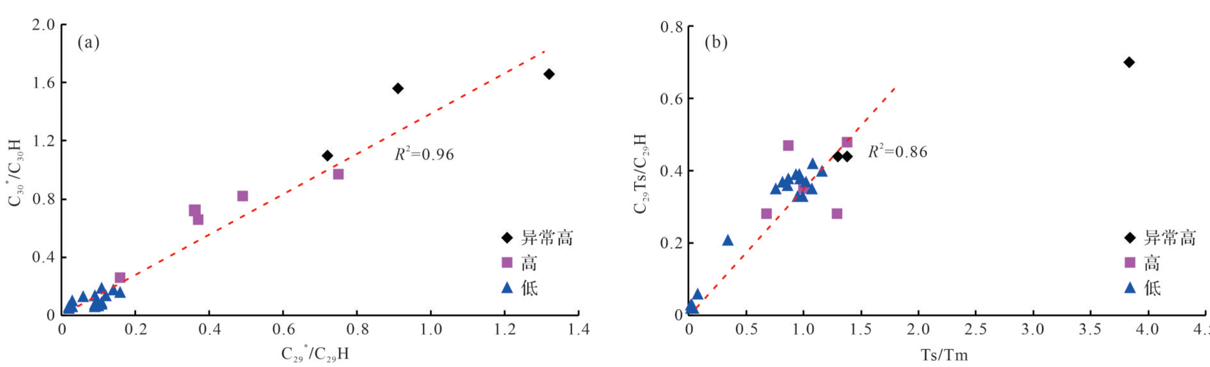

图4　煤系烃源岩同一类型不同丰度重排藿烷类化合物相互关系图

(a) $C_{30}^*/C_{30}H$ vs. $C_{29}^*/C_{29}H$；(b) $C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. Ts/Tm

Fig.4　Relationship of rearranged hopane compounds with different abundances in the same types of coal measure source rocks

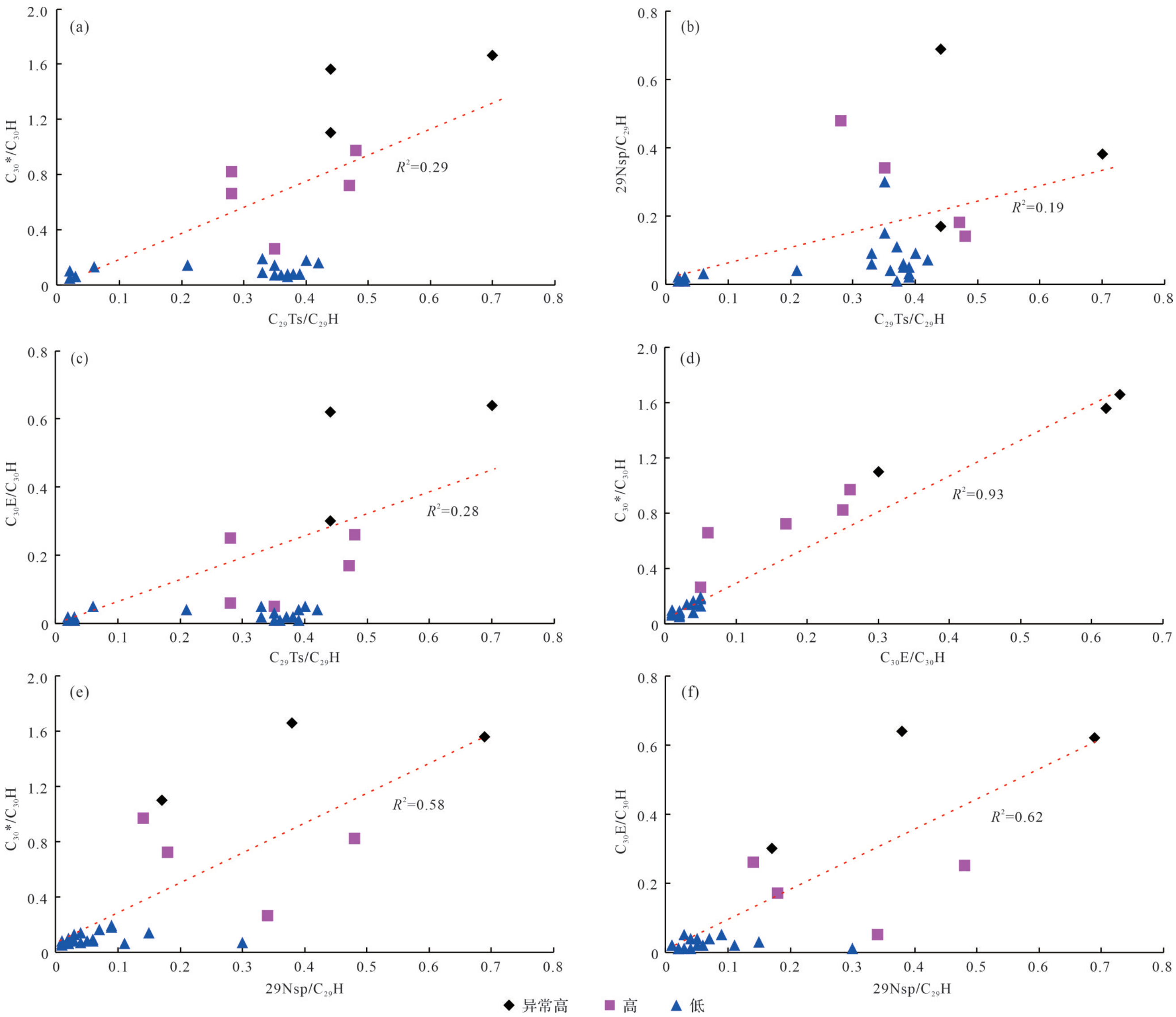

图5 煤系烃源岩不同类型不同丰度重排藿烷类化合物相互关系图

(a)C_{30}^*/C_{30}H vs. C_{29}Ts/C_{29}H;(b)29Nsp/C_{29}H vs. C_{29}Ts/C_{29}H;(c)C_{30}E/C_{30}H vs. C_{29}Ts/C_{29}H;(d)C_{30}^*/C_{30}H vs. C_{30}E/C_{30}H;(e)C_{30}^*/C_{30}H vs. 29Nsp/C_{29}H;(f)C_{30}E/C_{30}H vs. 29Nsp/C_{29}H

Fig.5 Relationship of rearranged hopane compounds with different abundances in different types of coal measure source rocks

相互关系表明具有相似碳骨架结构的重排藿烷类化合物之间相关性相对较好,而具有不同碳骨架的重排藿烷类化合物之间相关性与前者相比有略微差异。

2.2 高丰度重排藿烷类化合物形成的主控因素

2.2.1 18α(H)-新藿烷系列

在地质体中第一个被检出的重排藿烷化合物18α(H)-17α-甲基-22,29,30-三降新藿烷(Ts-Terpane stable)是在C-17位上有一个重排甲基的化合物[25]。之后,该系列中的另一个重要的化合物18α(H)-17α-甲基-30-降新藿烷(C_{29}Ts)也被检测出。已有研究表明,从缺少C_{29}以上高碳数化合物的情况来看,这个系列的前身物可能为里白烯和里白醇或C_{29}藿烷类化合物,而不是C_{35}细菌藿烷多醇[20]。它们的形成可能涉及阳碳离子机制,在此过程中也需要活性黏土矿物的催化[5],即新藿烷与重排藿烷的前身物属性可能存在差异。

尽管烃源岩成熟度跨度较大(R_o=0.66%~1.59%),但除几个低成熟度样品C_{29}Ts含量偏低之外,其他样品的相对丰度不受有机质热演化程度的影响(图6a,d)。也就是说,烃源岩的成熟度不是新藿烷相对丰度变化的主控因素。无独有偶,烃源岩沉积环境的

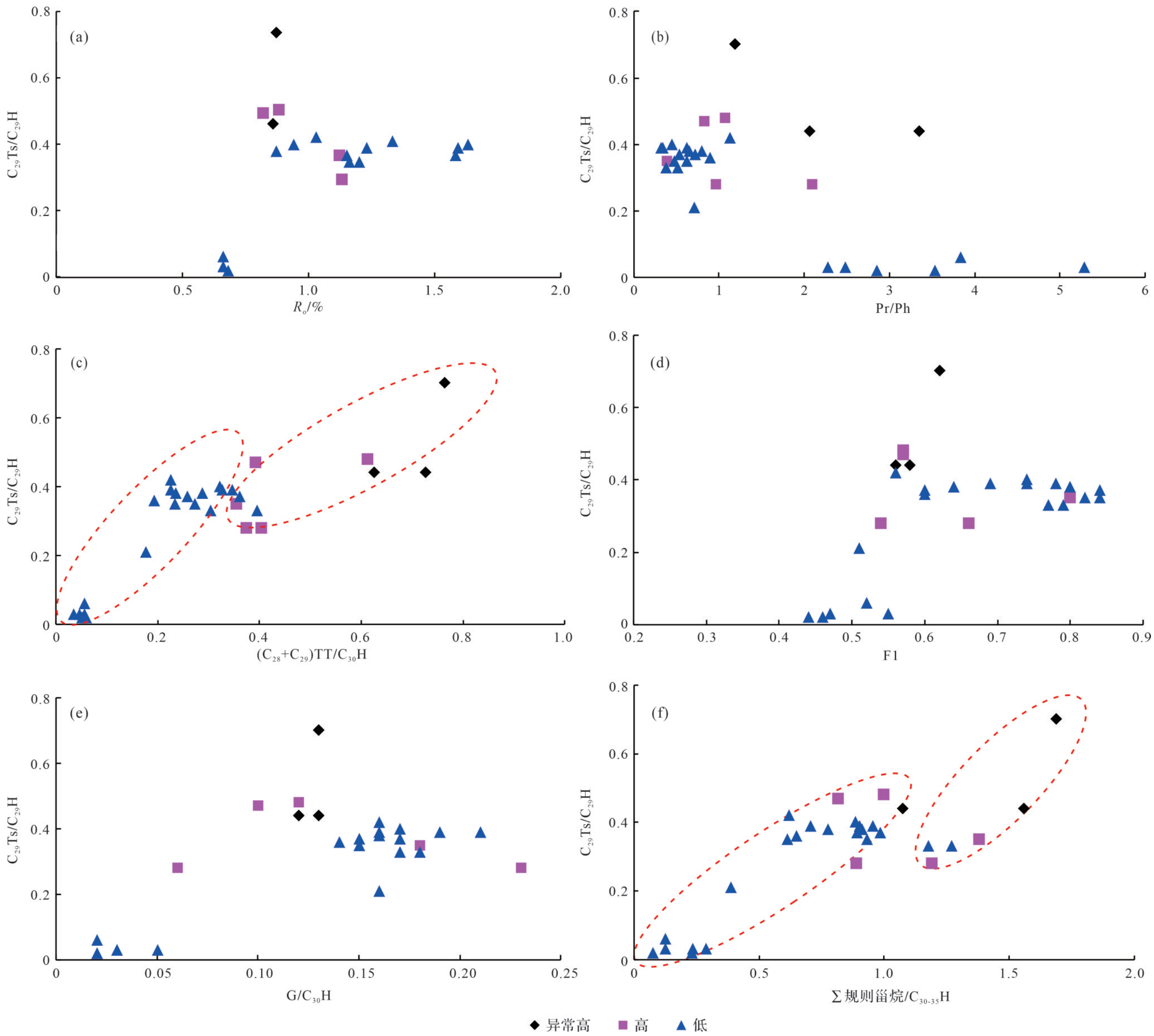

图6　不同丰度$C_{29}Ts/C_{29}H$比值与成熟度、沉积环境、生烃母质相关参数关系图

(a)$C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. R_o(%);(b)$C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. Pr/Ph;(c)$C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. $(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H$;(d)$C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. F1;(e)$C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. $G/C_{30}H$;(f)$C_{29}Ts/C_{29}H$ vs. ∑规则甾烷/$C_{30-35}H$

Fig.6　Relationship between the ratio of $C_{29}Ts$ / C_{29} hopanes with different abundances and parameters related to their maturity, sedimentary environment, and hydrocarbon-generating parent material

氧化还原性(Pr/Ph,图6b)和沉积时水体咸度($G/C_{30}H$,图6e)对$C_{29}Ts$相对含量影响亦不明显,说明水体的氧化还原性和水体盐度对新藿烷的相对丰度影响程度有限。与此相反,与生源母质有关的参数如$(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H$、∑规则甾烷/$C_{30-35}H$比值和$C_{29}Ts/C_{29}H$比值有很好的正相关关系(图6c,f),低丰度重排藿烷样品中,$(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H$的比值主体小于0.30,而具有高—异常高丰度藿烷样品的该比值均大于0.30,最高可达0.54(表4)。∑规则甾烷/$C_{30-35}H$比值也表现出同样的变化趋势,低丰度样品该比值小于0.80,而具有高—异常高丰度藿烷样品的该比值大于0.80(表4)。这一现象揭示了高—异常高丰度新藿烷形成的主控因素应该与生源母质有关,其生源可能为里白烯或C_{29}藿烷类化合物,也进一步佐证了前人的研究成果[5,20]。

2.2.2　17α(H)-重排藿烷系列、早洗脱重排藿烷系列、28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列

1) 成熟度

已有的文献表明烃源岩和原油中C_{30}^{*}、Ts和$C_{29}Ts$、$C_{30}E$的相对丰度在成熟—高成熟阶段与热成

表4 鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩沉积环境及母质生源相关参数表

Table 4 Upper Paleozoic coal measure source rock sedimentary environment and parent material source related parameters in the Ordos Basin

井号	井深/m	沉积相	a	b	c	d	e	f	等级
WD-1	地表露头	岸后泥炭沼泽	0.16	0.71	0.13	0.78	0.10	0.30	低丰度重排藿烷
WD-3	地表露头	岸后泥炭沼泽	0.02	3.84	0.04	0.76	0.03	0.10	
WD-11	地表露头	潮控三角洲泥炭坪	0.16	1.13	0.27	0.19	0.15	0.50	
WD-14	地表露头	潟湖泥炭坪	0.14	0.90	0.19	0.14	0.13	0.52	
WD-17	地表露头	潟湖泥炭坪	0.16	0.80	0.36	0.29	0.16	0.62	
WD-23	地表露头	潮坪泥炭坪	0.19	0.63	0.73	0.05	0.15	0.56	
WD-40	地表露头	潮坪泥炭坪	0.21	0.34	0.61	0.14	0.21	0.70	
PL-2	地表露头	岸后泥炭沼泽	0.02	3.54	0.48	0.74	0.02	0.05	
BD-2	地表露头	岸后泥炭沼泽	0.02	2.86	0.21	0.77	0.02	0.17	
BD-3	地表露头	岸后泥炭沼泽	0.05	2.49	0.14	0.68	0.03	0.22	
BD-13	地表露头	潮控三角洲泥炭坪	0.03	5.29	0.23	0.65	0.02	0.09	
BD-16	地表露头	潮控三角洲泥炭坪	0.03	2.28	0.32	0.67	0.01	0.15	
LL-9	地表露头	潟湖泥炭坪	0.17	0.54	0.91	0.12	0.23	0.69	
HC-1	地表露头	潟湖泥炭坪	0.16	0.32	0.75	0.70	0.23	0.76	
CC-2	地表露头	岸后泥炭沼泽	0.15	0.63	0.81	0.17	0.15	0.79	
CC-6	地表露头	潮坪泥炭坪	0.15	0.72	0.75	0.23	0.17	0.49	
CC-10	地表露头	潮坪泥炭坪	0.16	0.65	0.61	0.38	0.19	0.72	
双1	2 619.35~2 619.47	岸后泥炭沼泽	0.17	0.45	0.21	0.06	0.21	0.69	
双1	2 697.68~2 697.77	岸后泥炭沼泽	0.15	0.48	0.37	0.13	0.18	0.74	
榆20	2 696.11~2 701.95	三角洲平原泥炭沼泽	0.17	0.52	0.24	0.07	0.20	0.93	
榆20	2 744.40~2 749.41	三角洲平原泥炭沼泽	0.18	0.38	0.44	0.16	0.25	0.98	
LL-2	地表露头	三角洲平原泥炭沼泽	0.23	0.97	0.59	0.33	0.27	0.96	高
榆20	2 733.60~2 734.84	三角洲平原泥炭沼泽	0.18	0.39	0.38	0.18	0.24	1.10	
苏27	3 155.03~3 155.97	扇缘泥炭沼泽	0.10	0.83	0.27	0.40	0.24	0.64	
苏27	3 157.37~3 158.08	扇缘泥炭沼泽	0.06	2.10	0.25	0.52	0.24	0.74	
苏27	3 223.19~3 223.45	扇缘泥炭沼泽	0.12	1.07	0.19	0.61	0.39	0.80	
WD-9	地表露头	潮控三角洲泥炭坪	0.13	1.19	0.45	0.45	0.54	1.45	异常高
苏27	3 184.46~3 185.06	扇缘泥炭沼泽	0.13	2.07	0.31	0.60	0.45	1.25	
苏27	3 185.06~3 185.38	扇缘泥炭沼泽	0.12	3.35	0.37	0.51	0.36	0.82	

注：a. $G/C_{30}H$；b. Pr/Ph；c. $\sum SF/\sum(SF+F)$；d. $\sum OF/\sum(OF+F)$；e. $(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H$；f. $\sum$规则甾烷$/C_{30\text{-}35}H$。

熟作用有一定相关性,即随着成熟度的增加重排藿烷的相对丰度也增加,因而重排藿烷类化合物不同比值可作为良好的成熟度指标[5,26]。然而,笔者通过对鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩重排藿烷类化合物研究揭示出四种类型重排藿烷相对丰度的富集规律与文献报道不尽相同。具体而言,低丰度重排藿烷类化合物在低成熟—高成熟阶段均有分布,显然它们的相对丰度不受有机质热演化程度的影响;但在生油高峰阶段(R_o=0.80%~0.90%),C_{30}^*、C_{30}E和29Nsp三种类型重排藿烷的相对丰度均达到峰值(图7)。

三种类型重排藿烷的相对比值并未随有机质热演化程度的增加而增大,反而呈现“两端低,中间高”的正态分布,说明有机质成熟度不是影响重排藿烷化合物相对丰度的主要因素(图7)。具体而言,低丰度重排藿烷的C_{30}^*/C_{30}H比值介于0.05~0.19、C_{30}E/C_{30}H比值介于0.01~0.05、29Nsp/C_{29}H比值介于0.02~0.04,平均值为0.03。而具有高—异常高丰度藿烷样品的C_{30}^*/C_{30}H比值介于0.26~1.66、C_{30}E/C_{30}H比值介于0.05~0.64、29Nsp/C_{29}H比值介于0.14~0.69,平均值为0.35(表2)。其中具有高—异常高丰度藿烷样品的R_o值分布范围较窄,介于0.82%~1.13%,低丰度重排藿烷的分布较宽,从低成熟度到高成熟度范围均有分布(R_o介于0.66%~1.59%,表1)。具有高—异常高丰度重排藿烷样品的R_o在0.80%~0.90%范围达到峰值,而成熟度对低丰度重排藿烷影响较小(图7a~c),推测造成重排藿烷系列相对丰度差异性的原因与黏土矿物对有机质催化作用的程度有关[20,26],且不同丰度的三种类型重排藿烷比值随热演化程度的增加呈现相似的正态分布。

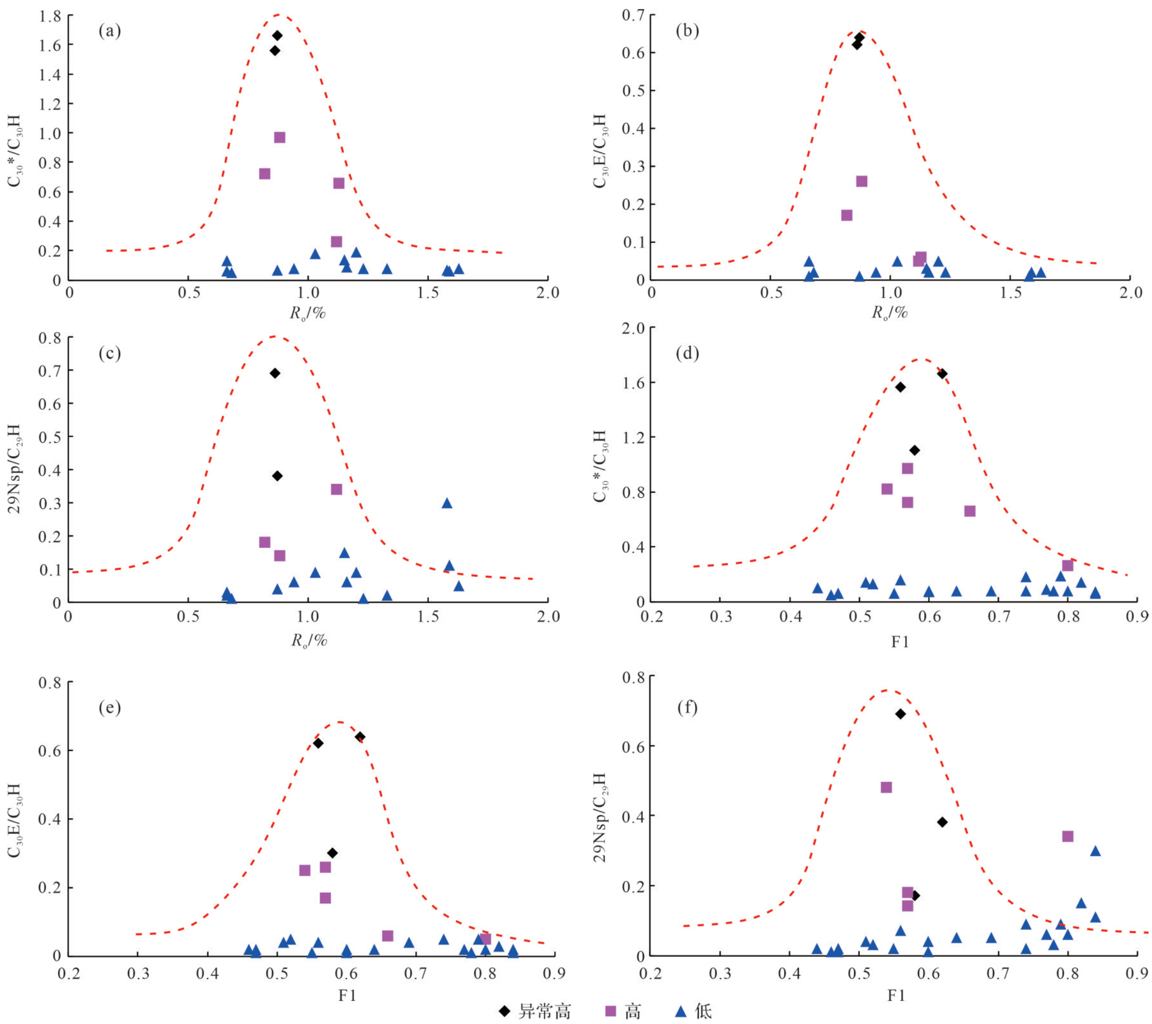

图7　煤系烃源岩中C_{30}^*、C_{30}E、29Nsp与R_o(%)和F1关系图

(a)C_{30}^*/C_{30}H vs. R_o(%);(b)C_{30}E/C_{30}H vs. R_o(%)=;(c)29Nsp/C_{29}H vs. R_o(%);(d)C_{30}^*/C_{30}H vs. F1;(e)C_{30}E/C_{30}H vs. F1;(f)29Nsp/C_{29}H vs. F1

Fig.7　Correlogram of rearranged hopanes with R_o(%) and F1 in coal measure source rocks

甲基菲比值(F1)是应用广泛的芳烃成熟度指标[18,27]。研究区低丰度重排藿烷类化合物甲基菲比值F1介于0.44~0.84;具有高—异常高丰度藿烷样品的甲基菲比值F1介于0.54~0.66(表1)。且重排藿烷参数与甲基菲比值F1相关图与镜质体反射率R_o%相关图类似,均表现出正态分布的特点(图7d~f)。由此可见,成熟度对重排藿烷相对丰度的影响较小。且有机质生油高峰阶段(R_o介于0.80%~0.90%)有利于高—异常高重排藿烷化合物的形成。

2) 沉积环境

重排藿烷类化合物的相对丰度受沉积环境的氧化还原性强弱的影响,且类异戊二烯烷烃中姥鲛烷和植烷的比值(Pr/Ph)和伽马蜡烷指数($G/C_{30}H$)常用来表示烃源岩沉积时的氧化还原性和咸度[26,28]。故此选择重排藿烷参数($C_{30}^*/C_{30}H$比值、$C_{30}E/C_{30}H$比值、$29Nsp/C_{29}H$比值)分别与Pr/Ph比值、$G/C_{30}H$比值的相关关系来研究三种类型重排藿烷与古沉积环境之间的相关性。研究区煤系烃源岩重排藿烷类化合物Pr/Ph比值跨度较大,比值介于0.34~5.29,暗示沉积环境氧化还原性存在明显的差异,具体表现在具有高—异常高丰度藿烷样品的Pr/Ph比值主体大于1.0,平均值为1.96;低丰度重排藿烷Pr/Ph比值较为分散,Pr/Ph比值介于0.34~5.29,平均值为1.40。研究区煤系烃源岩Pr/Ph比值的变化导致重排藿烷的相对丰度存在较明显的分区性。具体而言,具有高—异常高丰度藿烷样品的参数与Pr/Ph比值主体介于1.00~2.00时存在较为明显的正相关性,而随着沉积环境的氧化程度逐渐增强,低丰度重排藿烷的相对含量几乎不产生变化,说明沉积环境的氧化还原性对低丰度重排藿烷的影响较小,但Pr/Ph比值总体介于1.00~2.00时其沉积环境有利于高—异常高丰度重排藿烷的形成(图8a~c、表4)。

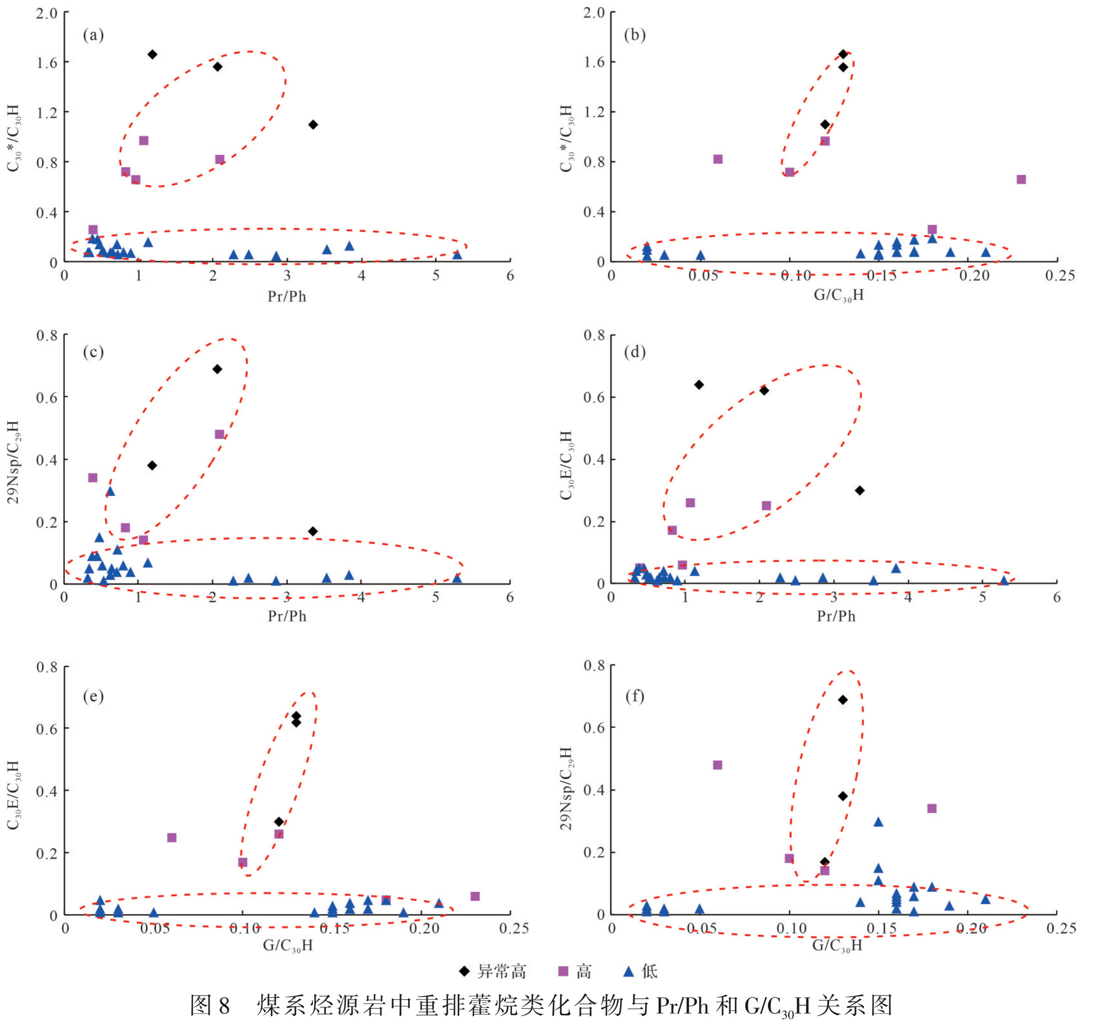

图8 煤系烃源岩中重排藿烷类化合物与Pr/Ph和$G/C_{30}H$关系图

(a)$C_{30}^*/C_{30}H$ vs. Pr/Ph;(b)$C_{30}E/C_{30}H$ vs. Pr/Ph;(c)$29Nsp/C_{29}H$ vs. Pr/Ph;(d)$C_{30}^*/C_{30}H$ vs. $G/C_{30}H$;(e)$C_{30}E/C_{30}H$ vs. $G/C_{30}H$;(f)$29Nsp/C_{29}H$ vs. $G/C_{30}H$

Fig.8 Correlogram of rearranged hopanes with Pr/Ph and G/C_{30} hopane in coal measure source rocks

目前,国内外较为普遍的认识是将伽马蜡烷作为反映咸水沉积环境的标志。高含量的伽马蜡烷通常与高盐沉积环境有关,因此其丰度可以指示沉积环境的盐度[29-30],伽马蜡烷指数越高,反映古盐度也越高[31]。研究区煤系烃源岩沉积时水体整体处于淡水—微咸水,不同丰度重排藿烷的样品,伽马蜡烷指数差别较小(表4)。低丰度重排藿烷样品中G/C_{30}H分布在淡水和微咸水两个区域,差异性非常明显(图8d~f),比值介于0.02~0.21,平均值为0.12。具有高—异常高丰度藿烷样品的伽马蜡烷指数分布范围较窄,G/C_{30}H比值主体介于0.10~0.18,平均值为0.13,整体处于微咸水沉积环境,揭示古沉积水体环境适当的咸化有利于C_{30}^{*}、C_{30}E、29Nsp的形成。此外,根据沉积学的研究还发现发育于扇缘泥炭沼泽相的烃源岩样品中重排藿烷类化合物相对丰度普遍高于其他沉积相的重排藿烷类化合物相对丰度[19]。

李水福等[32]通过对不同沉积环境的原油芳烃中硫芴、氧芴和芴系列化合物的相对比值研究,绘制了一些新图版来刻画原油母质形成的原始环境。高—异常高丰度重排藿烷的样品主要集中分布在沼泽相或煤氧化环境区域;而低丰度重排藿烷的样品既可以分布在硫芴含量较丰富的高盐度强还原环境,也可以分布在氧芴含量明显较高的偏氧化环境(图9)。换而言之,从芳烃组分三芴系列化合物的相对含量而言,具有高—异常高丰度藿烷样品的形成受沉积环境的氧化还原性影响较大,具体而言,高—异常高丰度重排藿烷易在∑OF/∑(OF+F)比值介于0.40~0.60,∑SF/∑(SF+F)比值介于0.20~0.40时富集。

3) 有机质来源

一般认为,母质来源是通过影响重排藿烷类前身物的相对丰度,从而影响重排藿烷的原始相对丰度的。重排藿烷类化合物的母质来源是一个具有争议性的问题,Philip *et al.*[33]、朱扬明等[20]认为其是一种陆源生物标志物;张水昌等[7]则认为重排类化合物可能与红藻等生物有关。罗雨婷等[30]认为在偏咸水的沉积环境下,低等水生藻类或某种特定的细菌(如嗜盐菌)是高碳数C_{28}TT-C_{29}TT三环萜烷前身物的主要

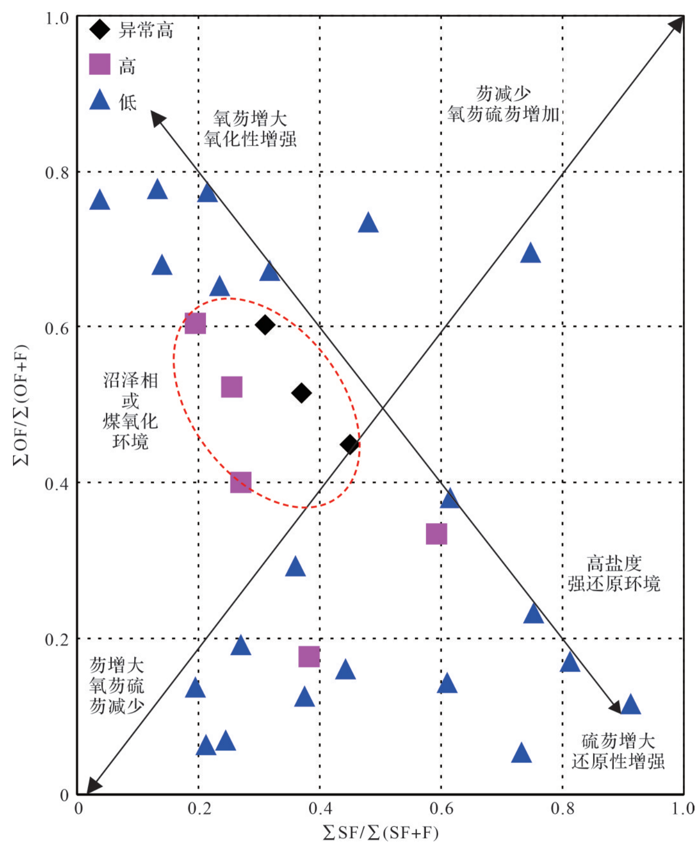

图9　鄂尔多斯盆地煤系烃源岩中∑SF/∑(SF+F)与∑OF/∑(OF+F)关系图(据文献[32]修改)

Fig.9　Relationship between ∑SF/∑(SF+F) and ∑OF/∑(OF+F) of coal measure source rocks in the Ordos Basin (modified from reference [32])

输入来源。研究区煤系烃源岩高—异常高丰度重排藿烷样品同样也含有较高含量的高碳数三环萜烷(C_{28}TT-C_{29}TT)。17α(H)-重排藿烷系列、早洗脱重排藿烷系列、28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列高—异常高重排藿烷参数与(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H比值存在明显的正相关性(图10a~c)。具有高—异常高丰度藿烷样品的(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H比值均大于0.3,介于0.35~0.76;低丰度重排藿烷的(C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H比值主体介于0.03~0.32(表4)。表明具有高—异常高丰度藿烷样品的低等生物菌藻类输入多于低丰度重排藿烷,也暗示重排藿烷化合物可能与三环萜烷有相似的生源。

规则甾烷/C_{30-35}H通常被用来区分原核细菌(C_{30-35}H)和真核生物(规则甾烷)对有机质的贡献[28,34]。三种类型具有高—异常高丰度藿烷样品与规则甾烷/C_{30-35}H比值存在良好的正相关性(图10d~f)。具有高—异常高丰度藿烷样品的规则甾烷/C_{30-35}H比值介于0.82~1.69,平均值为1.20(表4);低丰度重排藿烷的规则甾烷/C_{30-35}H比值主体介于0.08~0.99,平均值为0.60(表4)。具有高—异常高丰度藿烷样品的规则甾烷/C_{30-35}H比值主体高于低丰度重排藿烷,且一般情况下高含量的甾烷或高的规则甾烷/C_{30-35}H比值似乎主要来源于浮游或底栖藻类生物[35],也印证藻类是影响重排藿烷相对丰度的因素之一。

煤系地层或以高等植物输入为主的陆相沉积物常表现为C_{19}TT-C_{20}TT的低碳数三环萜烷优势,高碳数三环萜烷(C_{28}TT、C_{29}TT)含量较少之特征[36-37]。在本次研究中具有高—异常高丰度重排藿烷的腐殖煤样品含有丰富的高碳数三环萜烷,这一现象显然与

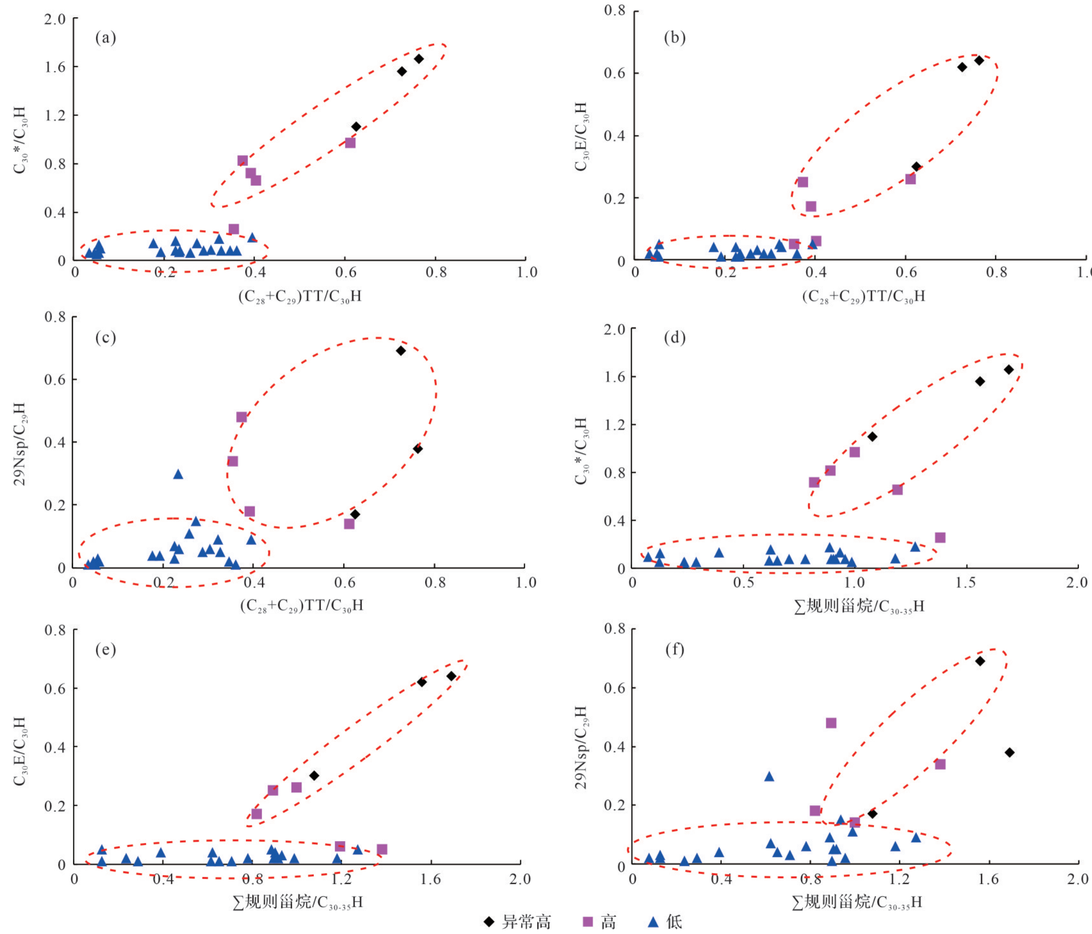

图10 煤系烃源岩中重排藿烷类化合物与(C_{28}+C_{29})三环萜烷/C_{30}H和∑规则甾烷/∑C_{30-35}H关系图

(a)C_{30}^*/C_{30}H vs. (C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H;(b)C_{30}E/C_{30}H vs. (C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H;(c)29Nsp/C_{29}H vs. (C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H;(d)C_{30}^*/C_{30}H vs.∑规则甾烷/C_{30-35}H;(e)C_{30}E/C_{30}H vs. ∑规则甾烷/C_{30-35}H;(f)29Nsp/C_{29}H vs. ∑规则甾烷/C_{30-35}H

Fig.10 Correlogram of rearranged hopanes with (C_{28}+C_{29})triterpane/C_{30}hopane and ∑regular sterane/∑C_{30-35} hopane in coal measure source rocks

(a) C_{30}^*/C_{30}H vs. (C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H; (b) C_{30}E/C_{30}H vs. (C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H; (c) 29Nsp/C_{29}H vs. (C_{28}+C_{29})TT/C_{30}H; (d) C_{30}^*/C_{30}H vs. ∑Regular sterane/C_{30-35}H; (e) C_{30}E/C_{30}H vs.∑Regular sterane/C_{30-35}H; (f) 29Nsp/C_{29}H vs. ∑Regular sterane/C_{30-35}H

已有的文献相悖。林舒敏等[38]认为鄂尔多斯盆地上古生界腐殖煤样品在成烃过程中曾遭受海水作用,使得沉积环境由偏氧化型过渡为还原型,微生物对高等植物进行改造使得成烃母质表现出以低等水生生物为主的特征,与原始母质高等植物存在差异。该结论较好地解释了研究区腐殖煤样品中具有高—异常高丰度藿烷样品与高碳数三环萜烷比值呈正相关关系。

同一类型重排藿烷类化合物具有相同演化路径与形成机制,表明它们在先质物和成因上有密不可分的联系(图4),通过该系列化合物与正常藿烷相似即均有高碳数同系物,且在C_{31}~C_{35}藿烷各碳数同有一对异构体,推测早洗脱重排藿烷系列、28,30-二降-21-甲基重排藿烷系列可能与17α(H)-重排藿烷系列的先质物类似,即细菌藿烷前身物[5,39]。

3　结论

(1)鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩中广泛发育四种类型的重排藿烷(C_{30}^*、Ts和C_{29}Ts、C_{30}E、29Nsp),既有高—异常高丰度的重排藿烷类化合物(C_{30}^*、C_{30}E、29Nsp),也有低丰度的重排藿烷类化合物(Ts和C_{29}Ts)。

(2)具有相似碳骨架结构的重排藿烷类化合物间相关性相对较好,说明同一类型重排藿烷类化合物具有相同演化路径与形成机制。然而,不同类型重排藿烷类化合物如C_{30}^*/C_{30}H、C_{30}E/C_{30}H、29Nsp/C_{29}H三者之间具有正相关性,C_{29}Ts/C_{29}H与上述三者的正相关性不明显,这暗示不同类型重排藿烷类化合物形成机理可能有所差别。

(3)高—异常高丰度的C_{30}^*、C_{30}E、29Nsp主要受控于沉积环境,姥植比介于1.00~2.00,伽马蜡烷指数介于0.10~0.13,主要分布于扇缘泥炭沼泽相。此外,低等水生生物以及有机质在生油高峰阶段更有利于这三类高—异常高丰度重排藿烷类化合物的形成。

(4)地质体中18α(H)-新藿烷化合物(Ts和C_{29}Ts)形成的主控因素与其他重排藿烷类化合物不同,受沉积环境、成熟度等因素影响较小,而高—异常高丰度新藿烷的形成主要受控于有机质的生源母质,且推测其生源母质可能为里白烯或C_{29}藿烷类化合物。

致谢　审稿专家和编辑在文章的内容、结构、讨论等方面做出了耐心地修改与补充,并提出了建设性的意见,在此一并表示感谢!

参考文献(References)

[1]　张敏. 地质体中高丰度重排藿烷类化合物的成因研究现状与展望[J]. 石油天然气学报,2013,35(9):1-4.[Zhang Min. Research and prospects of genesis of high abundant rearranged hopanes in geological bodies[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(9): 1-4.]

[2]　程熊,陈小慧,张敏. 鄂尔多斯盆地东北部上古生界煤系烃源岩17α(H)-重排藿烷类的分布及成因探讨[J]. 沉积学报,2014,32(4):790-796.[Cheng Xiong, Chen Xiaohui, Zhang Min. Origin of 17α (H)-rearranged hopanes in Upper-Palaeozoic coal-bearing source rocks in northeast Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2014, 32(4): 790-796.]

[3]　Li H B, Zhang M, Chen X H. Molecular geochemical characteristics of source rock in faulted lacustrine basin: A case study of the Lishu Fault Depression in southern Songliao Basin, China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2013, 32(4): 413-419.

[4]　张文正,杨华,候林慧,等. 鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩17α(H)-重排藿烷的分布及其地质意义[J]. 中国科学:地球科学,2009,39(10):1438-1445.[Zhang Wenzheng, Yang Hua, Hou Linhui, et al. Distribution and geological significance of 17α(H)-diahopanes from different hydrocarbon source rocks of Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. Science China: Earth Science, 2009, 39(10): 1438-1445.]

[5]　Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K, et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(11): 3333-3353.

[6]　肖中尧,黄光辉,卢玉红,等. 库车坳陷却勒1井原油的重排藿烷系列及油源对比[J]. 石油勘探与开发,2004,31(2):35-37.[Xiao Zhongyao, Huang Guanghui, Lu Yuhong, et al. Rearranged hopanes in oils from the Quele 1 well, Tarim Basin, and the significance for oil correlation[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 35-37.]

[7]　张水昌,张宝民,边立曾,等. 8亿多年前由红藻堆积而成的下马岭组油页岩[J]. 中国科学:地球科学,2007,37(5):636-643.[Zhang Shuichang, Zhang Baomin, Bian Lizeng, et al. The Lower Maling oil shale, formed by the accumulation of red algae more than 800 million years ago[J]. Science China: Earth Science, 2007, 37(5): 636-643.]

[8]　Armanios C, Alexander R, Kagi R I. High diahopane and neohopane abundances in a biodegraded crude oil from the barrow sub-basin of western Australia[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(5): 641-645.

[9]　Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide[M]. Englewood: Prentice-Hall, 1993.

[10]　陈小慧,张敏,祁灵. 利用芳烃参数探讨塔里木盆地库车坳陷原油中高丰度重排藿烷类的成因[J]. 科学技术与工程,2017,17(3):196-202.[Chen Xiaohui, Zhang Min, Qi Ling. Using aromatic parameters to study the origin of high abundance of rearranged hopanes in crude oils in Kuche Depression, Tarim Basin

[J]. Science Technology and Engineering,2017,17(3):196-202.]

［11］ Smith M, Bend S. Geochemical analysis and familial association of Red River and Winnipeg reservoired oils of the Williston Basin, Canada[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 443-452.

［12］ 王铁冠，侯读杰. 板桥凹陷泥岩与原油中藿烷类的分布型式[J]. 科学通报，1994，39（1）：61-64.［Wang Tieguan, Hou Dujie. Distributional patterns of hopenoid hydrocarbons in mudstones and crude oils, Banqiao Sag[J]. Chinese Science Bulletin, 1994, 39(1): 61-64.]

［13］ 王春江，傅家谟，盛国英，等. 18α（H）-新藿烷及17α（H）-重排藿烷类化合物的地球化学属性与应用[J]. 科学通报，2000，45（13）：1366-1372.［Wang Chunjiang, Fu Jiamo, Sheng Guoying, et al. Geochemical properties and applications of 18α (H) -neohopanes and 17α (H) -diahopanes[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(13): 1366-1372.]

［14］ Obermajer M, Osadetz K G, Fowler M G, et al. Delineating compositional variabilities among crude oils from central Montana, USA, using light hydrocarbon and biomarker characteristics [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1343-1359.

［15］ 赵孟军，张水昌. 17α（H）-重排藿烷在塔里木盆地中的指相意义[J]. 石油勘探与开发，2001，28（1）：36-38.［Zhao Mengjun, Zhang Shuichang. The special sedimentary facies indicated by 17*α*(H) -diahopanes in Tarim Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(1): 36-38.]

［16］ 肖中尧，唐友军，侯读杰，等. 柯克亚凝析油气藏的油源研究[J]. 沉积学报，2002，20（4）：716-720.［Xiao Zhongyao, Tang Youjun, Hou Dujie, et al. Study on oil source of Kekeya condensate oil-gas pool[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(4): 716-720.]

［17］ 邹贤利，陈世加，路俊刚，等. 鄂尔多斯盆地延长组烃源岩17α（H）-重排藿烷的组成及分布研究[J]. 地球化学，2017，46（3）：252-261.［Zou Xianli, Chen Shijia, Lu Jungang, et al. Composition and distribution of 17α(H)-diahopane in the Yanchang Formation source rocks, Ordos Basin[J]. Geochimica, 2017, 46(3): 252-261.]

［18］ 李红磊，张敏，姜连，等. 利用芳烃参数研究煤系烃源岩中重排藿烷成因[J]. 沉积学报，2016，34（1）：191-199.［Li Honglei, Zhang Min, Jiang Lian, et al. Application of aromatics on genesis of rearranged hopanes in coal-bearing source rocks[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2016, 34(1): 191-199.]

［19］ 段志强，张敏. 鄂尔多斯盆地不同沉积环境中煤系烃源岩重排藿烷的组成特征及其意义[J]. 科学技术与工程，2015，15（15）：27-32，43.［Duan Zhiqiang, Zhang Min. Composition characteristics and significance of rearranged hopanes in coal-bearing source rocks in different sedimentary in north Ordos Basin[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(15): 27-32, 43.]

［20］ 朱扬明，钟荣春，蔡勋育，等. 川中侏罗系原油重排藿烷类化合物的组成及成因探讨[J]. 地球化学，2007，36（3）：253-260.［Zhu Yangming, Zhong Rongchun, Cai Xunyu, et al. Composition and origin approach of rearranged hopanes in Jurassic oils of central Sichuan Basin[J]. Geochimica, 2007, 36(3): 253-260.]

［21］ 赵振宇，郭彦如，王艳，等. 鄂尔多斯盆地构造演化及古地理特征研究进展[J]. 特种油气藏，2012，19（5）：15-20.［Zhao Zhenyu, Guo Yanru, Wang Yan, et al. Study progress in tectonic evolution and paleogeography of Ordos Basin[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2012, 19(5): 15-20.]

［22］ 陈全红，李文厚，郭艳琴，等. 鄂尔多斯盆地早二叠世聚煤环境与成煤模式分析[J]. 沉积学报，2009，27（1）：70-76.［Chen Quanhong, Li Wenhou, Guo Yanqin, et al. The analysis of coal accumulating environment and coal forming models in Early Permian, Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27 (1): 70-76.]

［23］ 袁情. 柴达木盆地咸水湖相烃源岩和原油中甾烷类化合物特征研究[D]. 荆州：长江大学，2019.［Yuan Qing. Study on steranes in hydrocarbon source rocks and crude oils of saltwater lacustrine faces in the Qaidam Basin[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2019.]

［24］ Li H L, Jiang L, Chen X H, et al. Identification of the four rearranged hopane series in geological bodies and their geochemical significances[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2015, 34(4): 550-557.

［25］ Whitehead E V. The structure of petroleum pentacyclanes[M]// Tissot B, Bienner F. Advances in organic geochemistry 1973. Paris: Editions Technip, 1974: 225-243.

［26］ 黄海平，卢松年，袁佩兰. 古代沉积物中新检出的重排藿烷及其在油气勘探上的意义[J]. 天然气地球科学，1994，5（3）：23-28.［Huang Haiping, Lu Songnian, Yuan Peilan. Novel rearranged hopanes in ancient sediments and its significance in petroleum exploration [J]. Natural Gas Geoscience, 1994, 5(3): 23-28.]

［27］ Kvalheim O M, Christy A A, Telnæs N, et al. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(7): 1883-1888.

［28］ K. E彼得斯，J. M. 莫尔多万. 生物标记化合物指南—古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 姜乃煌，译. 北京：石油工业出版社，1995.［Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. Jiang Naihuang, trans. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995.]

［29］ McCaffrey M A, Dahl J E, Sundararaman P, et al. Source rock quality determination from oil biomarkers II：A case study using Tertiary-reservoired Beaufort Sea oils[J]. AAPG Bulletin, 1994, 78(10): 1527-1540.

［30］ 罗雨婷，张敏. 松辽盆地梨树断陷原油高碳数三环萜烷分布特征及主控因素[J]. 沉积学报，2023，41（2）：569-583.［Luo Yuting, Zhang Min. Distribution and main controlling factors of high carbon tricyclic terpanes in crude oils in the Lishu Fault Depression, Songliao Basin, China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2023, 41(2): 569-583.]

[31] 王志勇，孟仟祥，王作栋，等．吐哈盆地台北凹陷侏罗系煤系源岩地球化学分类及意义[J]. 沉积学报，2010，28(6)：1238-1243. [Wang Zhiyong, Meng Qianxiang, Wang Zuodong, et al. Geochemical classification and significance of Jurassic coal-bearing source rocks in Taibei Depression, Turpan-Hami Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(6): 1238-1243.]

[32] 李水福，何生．原油芳烃中三芴系列化合物的环境指示作用[J]. 地球化学，2008，37(1)：45-50. [Li Shuifu, He Sheng. Geochemical characteristics of dibenzothiophene, dibenzofuran and fluorene and their homologues and their environmental indication [J]. Geochimica, 2008, 37(1): 45-50.]

[33] Philip R P, Gilbert T D. Biomarker distribution in oils predominantly derived from terrigenous source material[M]//Leythaeuser D, Rullkotter J. Advances in organic chemistry 1985. Oxford: Pergamon Press, 1986: 73-84.

[34] Erbacher J, Huber B T, Norris R D, et al. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period[J]. Nature, 2001, 409(6818): 325-327.

[35] 侯读杰，冯子辉．油气地球化学[M]. 北京：石油工业出版社，2011. [Hou Dujie, Feng Zihui. Petroleum geochemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011.]

[36] Tao S Z, Wang C Y, Du J G, et al. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 67: 460-467.

[37] 肖洪，李美俊，王铁冠，等．中元古界沉积物中典型分子标志化合物及其地质意义：以宣隆坳陷下马岭组黑色页岩为例[J]. 沉积学报，2022，40(2)：547-556. [Xiao Hong, Li Meijun, Wang Tieguan, et al. Typical molecular marker assemblage of the Mesoproterozoic sediments: A case study of the Xiamaling Formation black shales in the Xuanlong Depression[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(2): 547-556.]

[38] 林舒敏，张敏，李洪波．鄂尔多斯盆地上古生界煤系烃源岩三环萜烷成因探讨[J]. 沉积学报，2024，42(4)：1433-1446. [Lin Shumin, Zhang Min, Li Hongbo. Origin of tricyclic terpane in the Upper Paleozoic coal-measure source rocks in the Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2024, 42(4): 1433-1446.]

[39] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

Composition Characteristics and Genesis of Four Types of High-Abundance Rearranged Hopanes in Coal Measure Source Rocks: A case study of Upper Paleozoic strata in the Ordos Basin

ZHANG WenJun[1,2], LIN ShuMin[1], KE Xing[1], ZHANG Min[1]

1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment (School of Resources and Environment, Yangtze University), Wuhan 430100, China

2. Tianjin Branch of CNOOC Ltd, Tianjin 300459, China

Abstract: [**Objective**] We explored the distribution pattern, composition characteristics, and main controlling factors of four types of high-abnormally high abundant rearranged hopanes in coal measure source rocks in the Ordos Basin. [**Methods**] The saturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbons of 29 coal measure source rocks in the Upper Paleozoic of the Ordos Basin were analyzed in detail using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). [**Results**] Based on the peak order and retention time of the compounds, GC-MS analysis of the coal measure source rocks in Ordos Basin was conducted. Four types of rearranged hopanes with different abundances were systematically identified: 17α (H) -rearranged hopane series (C_{30}^*), 18α(H) -neohopane series (Ts and C_{29}Ts), early-eluting rearranged hopane series (C_{30}E), and 28,30-dinor-21-methyl rearranged hopane series (29Nsp). The peak order of the four types of rearranged hopane compounds is: early-eluting rearranged hopane series > 17α (H) -rearranged hopane series > 18α (H) -neohopane series > 28,30-dinor-21-methyl rearranged hopane series (29Nsp). The study of the internal composition of these four types of rearranged hopane compounds in the coal measure source rocks in the study area shows good correlation between the same types of rearranged hopane compounds; that is, there is a good correlation between C_{30}^*/C_{30} hopane and C_{29}^*/C_{29} hopane, C_{29}Ts/C_{29} hopane and Ts/Tm. The correlation between different types of rearranged hopanes is different. The correlation between C_{30}^*/C_{30} hopane, C_{30}E/C_{30} hopane and 29Nsp/C_{29} hopane is good, but the correlation between $C_{29}Ts/C_{29}$ hopane and the other three is poor, indicating that the formation mechanism of different types of rearranged hopanes may differ. In addition, the relative abundance of 17α (H) -diahopane series, early elution diahopane series, and 28, 30-dinor-21-methyldiahopane series (29Nsp) in the coal measure source rock samples is significantly affected by water redox and salinity conditions. With the increase of thermal evolution degree of organic matter, the relative abundance of these rearranged hopane compounds shows an approximate normal distribution. In the peak stage of oil generation (R_o is between 0.80% and 0.90%), the relative abundance of high-abnormally high abundant rearranged hopanes compounds reaches the peak, but maturity has little effect on low abundance rearranged hopanes. Furthermore, the ratios of (C_{28}+C_{29}) tricyclic terpane (TT)/C_{30} hopane and regular sterane/$C_{30\text{-}35}$ hopane in samples with high-abnormally high abundance and the ratios of rearranged hopanes to hopanes with the same carbon number (C_{30}^{*}/C_{30} hopane, $C_{30}E/C_{30}$ hopane, 29Nsp/C_{29} hopane) have clear positive correlations, revealing that the biogenic materials of high-abnormally high abundant rearranged hopanes compounds are primarily lower aquatic organisms and bacteria and algae compounds. [**Conclusions**] Based on the same evolution path and formation mechanism of the same types of rearranged hopanes, there are 17α (H) -rearranged hopanes with high-abnormally high abundance, early elution rearranged hopanes, and 28, 30-dinor-21-methyl rearranged hopanes in the coal measure source rocks, which formed in the sedimentary environment with Pr/Ph values between 1.00 and 2.00 and a gammacerane index between 0.10 and 0.13, and the biological precursors are mainly bacterial hopanes. The formation of high-abnormally high abundance 18α (H) -neohopanes is mainly controlled by the biogenic parent material of organic matter, which may be limonene or C_{29} hopane compounds.

Key words: rearranged hopane; main controlling factors; sedimentary environment; coal measure source rock; Ordos Basin