

高演化地质样品中三芳甾类标志物及其地球化学意义

包建平¹,倪春华²,朱翠山¹,蒋兴超¹,申旭¹

1. 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

2. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214126

摘要 借助色谱质谱仪,对黔南坳陷和黔北坳陷凯里残余油藏凯棠剖面液态石油、岩孔古油藏中的热裂解焦沥青和研究区发育的震旦系陡山沱组、下寒武统牛蹄塘组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组四套高演化烃源岩的饱和烃和芳烃馏分进行了分析研究。尽管已有研究认为凯里残余油藏和岩孔古油藏的油源岩均是下寒武统牛蹄塘组,但它们具有完全不同的三芳甾类分布与组成。如凯里残余油藏凯棠剖面的液态原油中C₂₈三芳甾烷优势明显,其含量相当于C₂₆+C₂₇三芳甾烷之和的一倍,且三芳甲藻甾烷在甲基三芳甾烷中的含量极低,它与其他甲基三芳甾烷的比值介于0.02~0.05;而在岩孔古油藏的焦沥青中,C₂₆₋₂₈三芳甾烷的相对含量呈现C₂₇>C₂₈>C₂₆的趋势,三芳甲藻甾烷丰富,它与其他甲基三芳甾烷的比值约为0.50,即比前者高一个数量级,这与研究区四套高演化烃源岩中三芳甾类标志物的分布与组成十分相似。值得注意的是与常规甾、萜烷生物标志物一样,三芳甾类标志物的分布与组成在四套高演化烃源岩中也出现了明显的趋同现象,从而失去了其在油源研究中的实用价值。因此,在利用常规甾、萜烷和三芳甾类标志物开展油源研究时,应尽可能在成熟度相近的地质样品之间进行,且样品的成熟度应限制在生油窗范围内。

关键词 三芳甾类;三芳甲藻甾烷;原油;焦沥青;烃源岩;黔北坳陷;黔南坳陷

第一作者简介 包建平,男,1962年出生,博士,教授,油气地球化学,E-mail: 101064@yangtzeu.edu.cn

中图分类号 P618.13 **文献标志码** A

0 引言

三芳甾类标志物主要包括以 m/z 231 为基峰的三芳甾烷系列和以 m/z 245 为基峰的甲基三芳甾烷系列和三芳甲藻甾烷,它们是生物体内具有甾类骨架的前身物如甾烯(烷)醇、酮在成岩和热演化过程中发生脱官能团形成甾烯,然后脱氢经单芳甾类发生进一步芳构化作用后的产物^[1-2],其分布与组成特征所提供的地球化学信息在成熟度^[3-5]、有机质来源^[6-7]和油源研究^[8-11]中广为关注。此外,三芳甾类标志物还是一类抗生物降解能力极强的化合物^[12],其分布与组成特征在 25-降藿烷系列普遍存在的严重生物降解原油中保存完好^[13],且只有在生物降解级别超过 9 级时才开始遭受实质性破坏^[3],可见三芳甾类标志物在生物降解原油的地球化学研究中仍具有很好的实用价值。

三芳甾类标志物,尤其是三芳甲藻甾烷的分布

与组成在塔里木盆地海相原油的油源研究中被广泛使用,并认为寒武系一下奥陶统烃源岩与相关原油中明显富含三芳甲藻甾烷,而中一上奥陶统烃源岩和相关原油中此类标志物含量明显偏低^[14-20]。塔里木盆地的石油地质背景表明寒武系一下奥陶统烃源岩目前已处于高一过成熟阶段($R_o > 2.0\%$),而中一上奥陶统烃源岩仍处于生油窗范围内($R_o < 1.3\%$),两者的热演化程度存在本质区别^[4]。但值得注意的是塔里木盆地海相原油基于三芳甾类标志物分布与组成得到的认识并没有考虑成熟度差异对此类标志物的影响,即如果地质样品中此类标志物的分布与组成基本不受成熟度的影响,那么据此得到的认识可能是成立的。但如果它们受成熟度的影响,那么由此得到的认识显然值得商榷。

为了探寻地质样品中三芳甾类标志物的分布与组成是否受热演化作用的影响,本文选择黔中隆起

附近具有相同来源的凯里残余油藏中的液态原油^[21-24]和岩孔古油藏中固体焦沥青^[25-26]为研究对象,结合黔北和黔南拗陷下古生界—震旦系高演化海相烃源岩的分析结果,通过对其中所含三芳甾类标志物的分布与组成的对比研究,探讨热演化作用对此类标志物的可能影响,进而明确它们在高演化地区油源研究中的实用性与需要注意的问题。

1 地质背景与样品特征

黔南和黔北地区的下古生界—震旦系发育有多套海相优质烃源岩层,如下志留统龙马溪组、上奥陶统五峰组、下寒武统牛蹄塘组和震旦系陡山沱组,它们均处于高一过成熟阶段^[27-32],目前主要是页岩气的勘探目标^[27]。研究区众多古油藏的存在,如麻江、凯里和岩孔等古油藏,是这些优质海相烃源岩在地质历史时期曾发生过大规模油气生成与聚集成藏的直接证据^[21-26,33-35]。微量元素、硫碳同位素和生物标志物组成特征综合研究结果表明黔南地区凯里残余油藏中的原油与黔北地区金沙岩孔古油藏中固体焦沥青具有相同的来源,主要来源于相应地区发育的下寒武统牛蹄塘组烃源岩^[24,31,36]。

本文选择黔南地区凯里残余油藏凯棠剖面珊瑚礁储层中的液态石油和黔北地区岩孔古油藏白云岩储层晶洞中的固体焦沥青为解剖对象,结合黔北拗陷六井剖面上震旦系陡山沱组(Z_2ds)、B1井下寒武统牛蹄塘组(ϵ_1n)、上奥陶统五峰组(O_3w)和下志留统龙马溪组(S_1l)及黔南拗陷羊跳寨剖面上下寒武统牛蹄塘组(ϵ_1n)高演化烃源岩(图1)的分析结果,通过对比液态石油、焦沥青和高一过成熟烃源岩中三芳甾类标志物的分布与组成,探讨热演化作用对此类标志物的影响,在此基础上明确其高演化地区油源对比中的实用价值。

凯里残余油藏凯棠剖面的储层为下奥陶统红花园组珊瑚礁灰岩(图2a),其中饱含液态石油,全油碳同位素 $\delta^{13}C$ 实测值约为31.82‰,它可以作为成熟石油的代表。但这些石油均遭受了严重生物降解作用的改造,生物降解程度达到了6~7级(按十级标准),常用的甾、萜烷生物标志物的分布与组成发生了明显变异,因而失去了其实用价值,但仍能检测到丰度较高的25-降藿烷系列。按照现有认识表明这些液态石油所遭受的生物降解作用程度还没有影响到三芳甾类标志物的分布与组成,因而它们还具有原生

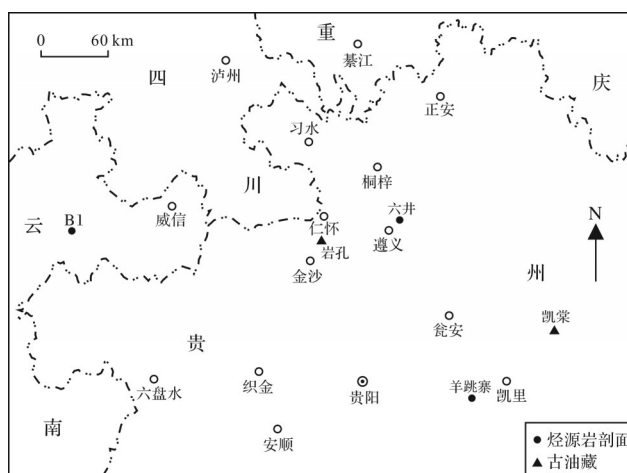


图1 古油藏和烃源岩样品取样位置

Fig.1 Sampling positions of paleoreservoirs and source rocks in the study area

性,可以作为成熟原油中此类标志物的代表^[3]。

位于黔北地区的金沙岩孔古油藏的储层为震旦系灯影组白云岩,其发育的晶洞中充填有大小不一的固体焦沥青(图2b),且可以在野外露头剖面上直接获取这些纯沥青样品,固体沥青 $\delta^{13}C$ 实测值约为-32.25‰。因为这些焦沥青是古油藏中液态石油经历强烈热裂解作用后的残渣,实测沥青反射率 R_b 值约为5.81%,其三芳甾类标志物的分布面貌和组成特征可以作为热演化作用对其产生影响的典型代表。

无论是黔北拗陷还是黔南拗陷,其中所发育的震旦系一下古生界海相烃源岩均经历了高演化作用的改造,其实测类镜质体反射率值基本都大于2.5%,表明它们目前均处于高一过成熟阶段。基础地球化学分析数据表明这些烃源岩中仍具有较高的残余有机碳含量,但这些残存的有机质已没有再生烃的能力,异常偏低的热解烃含量 S_2 、产烃潜量PG、氢指数HI和降解率D均与此有关(表1),这与其高演化的特征是吻合的。但不可否认的是这些优质烃源岩在地质历史时期应该具有高的生烃能力,研究区广泛分布、规模巨大的古油藏中的液态石油和固体沥青都是它们已经发生大规模生排烃作用并已运移聚集成藏的直接证据。

2 实验分析

(1) 抽提与分离古油藏储层沥青样品用二氯甲烷冷泡(24 h)以获取其中所含的可溶有机质。凯里残余油藏凯棠剖面储层沥青冷泡后颜色为黑色,证

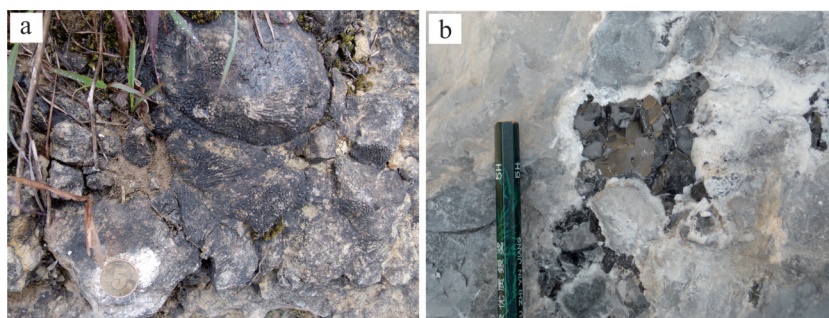


图2 凯里残余油藏凯棠剖面露头特征(a)和金沙岩孔古油藏中固体焦沥青产状(b)
Fig.2 (a) Outcrop of Kaitang section in Kaili paleoreservoir; (b) pyrobitumen in Yankong paleoreservoir

表1 烃源岩样品基础地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of source rocks from different geological sections

井号/剖面	样品编号	层位	岩性	TOC/%	S_1 /(mg/g)	S_2 /(mg/g)	PG/(mg/g)	HI/(mg/g)	D/%
B1	B1-S27	S_1l	灰黑色泥岩	1.36	0.01	0.02	0.03	1	0.18
B1	B1-S39	S_1l	灰黑色泥岩	1.14	0.01	0.02	0.03	2	0.22
B1	B1-S44	S_1l	灰黑色泥岩	0.96	0.01	0.02	0.03	2	0.26
B1	B1-S46	S_1l	灰黑色泥岩	1.81	0.01	0.02	0.03	1	0.14
B1	B1-S48	S_1l	灰黑色泥岩	2.24	0.01	0.02	0.03	1	0.11
B1	B1-S49	S_1l	灰黑色泥岩	2.25	0.01	0.03	0.04	1	0.15
B1	B1-S53	S_1l	灰黑色泥岩	3.05	0.02	0.03	0.05	1	0.14
B1	B1-S55	S_1l	灰黑色泥岩	2.85	0.01	0.01	0.02	1	0.06
B1	B1-S56	S_1l	灰黑色泥岩	2.68	0.02	0.04	0.06	1	0.19
B1	B1-S58	S_1l	灰黑色泥岩	4.03	0.02	0.02	0.04	1	0.08
B1	B1-S16	O_3w	灰黑色泥岩	1.92	0.01	0.02	0.03	1	0.13
B1	B1-S17	O_3w	灰黑色泥岩	1.60	0.02	0.03	0.05	2	0.26
B1	B1-S19	O_3w	灰黑色泥岩	0.89	0.01	0.02	0.03	2	0.28
B1	B1-S2	ϵ_1n	灰黑色泥岩	1.09	0.01	0.03	0.04	3	0.30
B1	B1-S6	ϵ_1n	灰黑色泥岩	1.39	0.01	0.02	0.03	1	0.18
B1	B1-S9	ϵ_1n	灰黑色泥岩	1.36	0.01	0.01	0.02	1	0.12
B1	B1-S12	ϵ_1n	灰黑色泥岩	1.92	0.02	0.02	0.04	1	0.17
B1	B1-S13	ϵ_1n	灰黑色泥岩	2.21	0.01	0.01	0.02	1	0.08
六井	LJ-S1	Z_2ds	灰黑色泥岩	1.70	0.01	0.01	0.02	1	0.10
六井	LJ-S2	Z_2ds	灰黑色泥岩	2.11	0.01	0.02	0.03	1	0.12
六井	LJ-S3	Z_2ds	灰黑色泥岩	4.20	0.01	0.01	0.02	1	0.04
六井	LJ-S4	Z_2ds	灰黑色泥岩	3.08	0.01	0.02	0.03	1	0.08
六井	LJ-S5	Z_2ds	灰黑色泥岩	1.96	0.01	0.01	0.02	1	0.08
羊跳寨	YTZ-S1	ϵ_1n	黑色泥岩	3.70	0.01	0.05	0.06	1	0.13
羊跳寨	YTZ-S2	ϵ_1n	黑色泥岩	9.32	0.02	0.11	0.13	1	0.12
羊跳寨	YTZ-S3	ϵ_1n	黑色泥岩	8.84	0.01	0.15	0.16	2	0.15
羊跳寨	YTZ-S4	ϵ_1n	黑色泥岩	9.53	0.01	0.10	0.11	1	0.10

明该礁灰岩中饱含液态石油;而岩孔古油藏固体焦沥青冷泡后基本无色,表明经历强烈热裂解的焦沥青中可溶有机质的含量极低。烃源岩样品清洗晾干后碎至100目,然后进行索氏抽提72 h,以获取其中的可溶有机质(岩石样品用量约为400~500 g)。

用正己烷沉淀储层沥青冷泡物和沥青A中的沥青质,然后采用硅胶/氧化铝柱色层法把脱沥青质后的可溶有机质分离成饱和烃,芳香烃和非烃。然后对饱和烃和芳烃馏分进行色谱—质谱分析。

(2) 饱和烃色谱—质谱分析条件 仪器为Agilent 6890/5975台式质谱仪,色谱柱为HP-5ms石英弹性毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。升温程序:50 °C恒温1 min,从50 °C至100 °C的升温速率为20 °C/min,100 °C至315 °C的升温速率为3 °C/min,315 °C恒温16 min。进样口温度300 °C,载气为氦气,流速为1.00 mL/min,扫描范围为50~550 amu。检测方式为全扫描+多离子检测(MID):电离能量为70 eV,离子源温度230 °C。

(3) 芳烃色谱—质谱分析条件 仪器为Agilent 6890/5975台式质谱仪,色谱柱为HP-5ms石英弹性毛细柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。升温程序:50 °C恒温1 min,从50 °C至100 °C的升温速率为20 °C/min,100 °C至310 °C的升温速率为3 °C/min,310 °C恒温21 min。进样口温度290 °C,载气为氦气,流速为1.00 mL/min,扫描范围为50~550 amu。检测方式为全扫描+多离子检测(MID):电离能量为70 eV,离子源温度230 °C。

3 古油藏储层沥青中生物标志物的分布与组成

3.1 常规甾、萜烷生物标志物的分布与组成

饱和烃馏份分析结果表明,凯里残余油藏凯棠剖面珊瑚礁灰岩储层中所含液态石油中已基本检测不到链烷烃化合物,而呈现出一个明显的不可分辨(UMC)鼓包(图3)。在总离子流图上,除内标化合物外,观察到的化合物主要为脱甲基(17-降)三环萜烷系列和25-降藿烷系列,以及一些开环甾烷和开环藿烷系列化合物,表明这些液态石油均遭受了严重生物降解作用的改造,常规的生物标志物大多遭到降解破坏。而在岩孔古油藏固体沥青饱和烃馏份中,链烷烃系列(包括正构烷烃系列和植烷系列)不但分布完整而且十分丰富,且正构烷烃系列呈现明显的双峰态分布,这与研究区高演化海相烃源岩中正构烷烃系列的分布特征十分相似^[37],这也似乎是高演化地质样品的共有特征。由此可见,两个古油藏由于经历了不同的后期蚀变作用,结果导致其储层沥青具有完全不同的烃类组成。显然,依据其现有的饱和烃馏份总离子流图是无法判断它们之间是否存在内在联系的。

在反映甾、萜烷分布特征的 m/z 191和 m/z 217质量色谱图上,两者也呈现出完全不同的分布面貌(图4)。在凯里残余油藏凯棠剖面上的严重生物降解石油中,三环萜烷系列优势明显,尤其是 C_{28} 以上的长链三环萜烷化合物,且因这些长链三环萜烷的干扰,

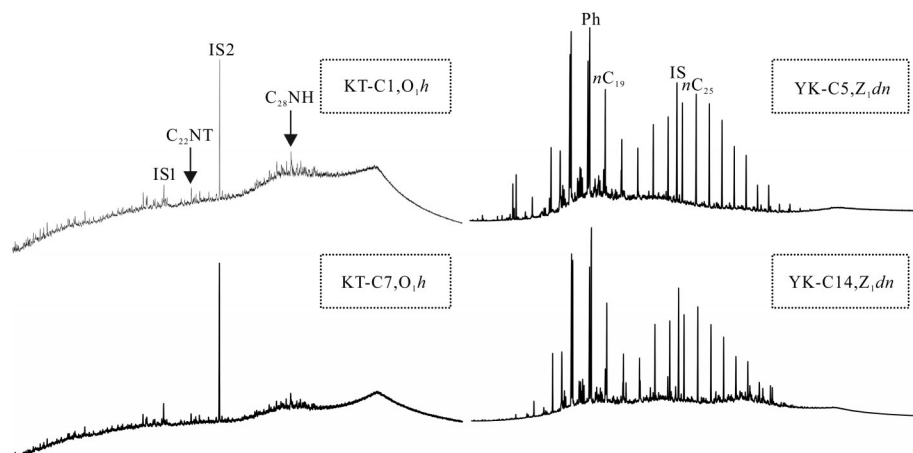


图3 凯里残余油藏凯棠剖面和岩孔古油中储层沥青饱和烃馏份GC-MS总离子流图

IS2为内标化合物雄甾烷;IS为内标化合物 C_{24} 甾化正构烷烃; C_{22} ,NT为 C_{22} 17-降三环萜烷; C_{28} ,NH为 C_{28} 25,30-二降藿烷

Fig.3 Total ion current of GC-MS of saturate fractions in bitumen from Kaitang section of the Kaili and Yankong paleoreservoirs

IS2 = anderstane; IS = $nC_{24}D_{30}$; C_{22} ,NT = C_{22} 17-nortricyclic terpane; C_{28} ,NH = C_{28} 25,30-bisnorhopane

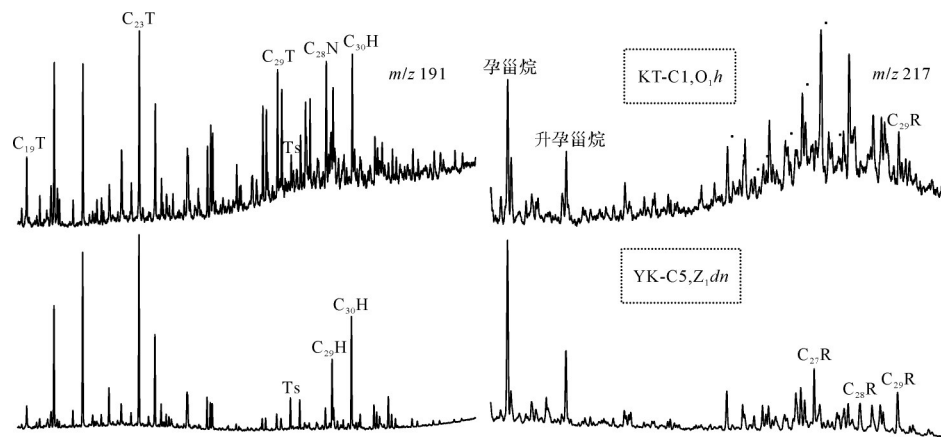


图4 凯里残余油藏凯棠剖面和岩孔古油藏中储层沥青中甾(m/z 217)和萜烷系列(m/z 191)分布特征

$C_{19}T$, $C_{23}T$ 和 $C_{29}T$ 为三环萜烷; Ts , $C_{29}H$ 和 $C_{30}H$ 为藿烷类化合物, $C_{28}NH$ 为 C_{28} 25,30-二降藿烷;带“.”者为重排甾烷

Fig.4 Distributions of steranes (m/z 217) and terpanes (m/z 191) in saturate fractions of bitumen from the Kaitang section of the Kaili paleoreservoir and from the Yankong paleoreservoir

$C_{19}T$, $C_{23}T$ 和 $C_{29}T$ are tricyclic terpanes; Ts = 22,29,30-trisnorhopane; $C_{29}H$, and $C_{30}H$ = norhopane and hopane; $C_{28}NH$ = C_{28} 25,30-bisnorhopane; “.” = diasteranes

藿烷系列已变得难以辨认,同时还可以检测到丰度较高的 C_{28} 25,30-二降藿烷;在甾烷系列中孕甾烷、升孕甾烷和重排甾烷十分丰富,而规则甾烷的丰度明显偏低,且仅能分辨出其中的 C_{29} 规则甾烷的四个异构体, C_{27} 和 C_{28} 规则甾烷已完全无法分辨,这一系列特征均与它们遭受了严重生物降解作用的改造是分不开的。可见,此时其甾、萜烷生物标志物分布与组成提供的地球化学信息也已失去了实用价值。鉴于在其中仍能检测出常规甾、萜烷类标志物和25-降藿烷系列,这一现象表明其遭受的生物降解改造的程度还不足以完全破坏这些标志物。那么依据现有的生物降解级别的评判标准,判断其降解级别相当于6~7级,此时其中的三芳甾类标志物应该还没有受到影响,因为它们要在降解级别达到9级以上时才会遭受实质性破坏^[3]。

对比可以发现,岩孔古油藏的固体焦沥青中其甾、萜烷系列则呈现完全不同的分布面貌。尽管三环萜烷系列也占据明显优势,但其中的 C_{28} 以上长链三环萜烷化合物的丰度明显偏低, C_{27-35} 藿烷系列清晰可辨,但 C_{31-35} 升藿烷系列的丰度较低;甾烷系列中孕甾烷和升孕甾烷丰度明显偏高,但 C_{27-29} 规则甾烷的丰度明显大于重排甾烷,且 C_{27} , C_{28} 和 C_{29} 规则甾烷的相对丰度构成不对称的“V”型。由此可见,生物降解作用与热裂解作用对原油中甾、萜烷分布面貌的影响是完全不同的,这与两者作用的机理不同密切相关,因为前者是细菌对原油中不同化学组成的选择性消耗,残留下来的是那些抗生物降解能力强的

化合物,如三环萜烷和重排甾烷系列及孕甾烷和升孕甾烷,而后者是高温对不同化学组成进行选择性的改造,结果是那些热稳定性高的化合物得以幸存下来,如分子量低、且烷基侧链相对偏短三环萜烷系列、孕甾烷和升孕甾烷等。

在相关甾、萜烷组成上,那些抗生物降解能力强的生物标志物如 C_{28} 以上长链三环萜烷和重排甾烷在凯里残余油藏凯棠剖面上的严重生物降解原油中丰度高,结果导致 $C_{19-26}T/C_{28-30}T$ 和 $diaC_{29}/reC_{29}$ 比值明显高于岩孔古油藏中那些遭受强烈热裂解的固体焦沥青(表2)。 C_{29} 甾烷异构体中因20R异构体被细菌降解的速率快于20S异构体,结果导致凯里残余油藏凯棠剖面上的严重生物降解原油中 C_{29} 甾烷20S/20S+20R比值明显高于岩孔古油藏中的焦沥青,并可能出现失真的现象。显然,由于经历了明显不同的后期次生蚀变作用的改造,结果使得两个具有相同油源的古油藏中的储层沥青在甾、萜烷分布与组成上完全不具可比性,由此表明生物标志物在实际使用过程中会受到诸多因素限制,这是需要关注的。

3.2 三芳甾类标志物的分布与组成

尽管凯里残余油藏凯棠剖面上礁灰岩中的原油遭受了严重生物降解作用的改造,根据生物标志物的检测结果判断其遭受的生物降解改造的程度相当于6~7级(10级标准),这是因为部分常规的甾、萜烷类标志物仍得到了保存,如 C_{29} 规则甾烷、 C_{30} 藿烷等。由于三芳甾类标志物具有强抗生物降解能力,只有当生物降解级别达到9级以上时才开始受到实质影

表2 凯里残余油藏凯棠剖面中原油和岩孔古油藏焦沥青中甾、萜烷参数

Table 2 Parameters of steranes and terpanes in crude oils from the Kaitang section of Kaili paleoreservoir and pyrobitumen from the Yankong paleoreservoir

古油藏	样品编号	层位	$C_{19-26}T/C_{28-30}T$	C_{21-22}/C_{27-29}	$diaC_{29}/reC_{29}$	C_{29} 甾烷 20S/20S+20R	C_{29} 甾烷 $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$
凯里—凯棠	KT-C1	O_1h	0.50	0.14	1.14	0.57	0.58
	KT-C3	O_1h	0.44	0.17	1.28	0.58	0.54
	KT-C4	O_1h	0.46	0.15	1.19	0.58	0.54
	KT-C5	O_1h	0.45	0.15	1.14	0.59	0.53
	KT-C7	O_1h	0.45	0.15	1.35	0.59	0.57
岩孔	YK-C5	Z_1dn	0.07	0.34	0.42	0.50	0.42
	YK-C6	Z_1dn	0.10	0.45	0.54	0.54	0.45
	YK-C8	Z_1dn	0.06	0.36	0.30	0.48	0.40

注: $C_{19-26}T/C_{28-30}T=C_{19-26}$ 三环萜烷/ C_{28-30} 三环萜烷; C_{21-22}/C_{27-29} =孕甾烷+升孕甾烷/ C_{27-29} 规则甾烷; $diaC_{29}/reC_{29}=C_{29}$ 重排甾烷/规则甾烷。

响^[3]。换言之,对于凯里残余油藏凯棠剖面上遭受严重生物降解作用改造的原油而言,尽管常规甾、萜烷标志物及相关参数已不能客观地反映其原始面貌,但其三芳甾类标志物的分布与组成因还没有受到生物降解改造作用的影响而具有实用价值。

分析结果表明,凯里残余油藏凯棠剖面原油中 C_{28} 三芳甾烷(20S+20R)是 C_{26-28} 三芳甾烷系列(m/z 231)中的优势成员, C_{26} 和 C_{27} 三芳甾烷的含量相对偏低(图5),这一特征与塔里木盆地海相成熟原油中 C_{26-28} 三芳甾烷的分布面貌十分相似^[14-19],尤其是寒武系烃源岩所生成的成熟端元油^[20],这可能与早古生代形成的烃源岩中原始有机质的生源构成有关。在甲基三芳甾烷系列中(m/z 245),三芳甲藻甾烷含量低是其重要特点,而2-甲基、3-甲基和4-甲基三芳甾烷则占有明显优势,这也与塔里木盆地寒武系烃源岩所生成成熟端元油中的特征具有可比性^[20]。据此可以判断三芳甾类标志物的分布面貌所呈现出来的特征可能代表了这类原油生成时其源岩原始生源所具有的特点。

但是在岩孔古油藏固体焦沥青的 C_{26-28} 三芳甾烷系列中, C_{26} 和 C_{27} 三芳甾烷具有一定优势,但三个碳数三芳甾烷的相对丰度差异不大(图5),这明显不同于凯里残余油藏中的液态原油。在甲基三芳甾烷质量色谱图上,岩孔古油藏的固体焦沥青中明显富含三芳甲藻甾烷,其丰度明显高于相邻的其他甲基三芳甾烷化合物(图5),这与凯里残余油藏凯棠剖面上的液态原油形成了鲜明对照。

计算结果表明,凯里残余油藏凯棠剖面的原油中 C_{26} 三芳甾烷含量最低,其次是 C_{27} 三芳甾烷,而 C_{28}

三芳甾烷的含量相当于 C_{26} 与 C_{27} 三芳甾烷之和(表3);但在岩孔古油藏的固体焦沥青中, C_{26} 和 C_{27} 三芳甾烷的含量明显升高,而 C_{28} 三芳甾烷的含量则大幅下降,其含量仅相当于 $C_{26}+C_{27}$ 三芳甾烷含量的50%。此外,凯里残余油藏凯棠剖面的原油中三芳甲藻甾烷的含量很低,三芳甲藻甾烷/其他甲基三芳甾烷的比值介于0.02~0.05,而在岩孔古油藏的固体沥青中这一比值约为0.50(表3),较前者高一个数量级。换言之,仅从三芳甾类的分布与组成的角度判断这两个古油藏的油源似乎是不同的。

现有的从不同角度如生物标志物分布与组成、硫、碳同位素和微量元素等开展的油源研究结果表明,这两个古油藏的油源均为下寒武统牛蹄塘组烃源岩^[21-25,36],在正常情况下其三芳甾类的分布与组成应该是可比的。那么,是什么原因导致它们的三芳甾类标志物的分布与组成出现了如此大的差异呢?这可能与它们经历了不同的热演化作用密切相关。这是因为凯里残余油藏中的石油目前仍为液态石油,且后期遭受的严重生物降解作用的改造不会使其成熟度发生明显变化,即这些液态石油的成熟度与其从烃源岩排出时是可比的。但岩孔古油藏中固体焦沥青的实测反射率已大于5.0%,它们是液态石油遭受强烈热裂解作用改造后的产物,显然从原来的液态成熟石油到现在的过成熟焦沥青其成熟度已发生了质的变化。换言之,热演化程度的大幅升高应该是液态石油和固体焦沥青中三芳甾类的分布与组成发生显著变化的主要原因,这在塔里木盆地寒武系烃源岩生成的成熟原油如TZ11井原油等和塔东2井经历过高温热液改造的高成熟原油具有明显

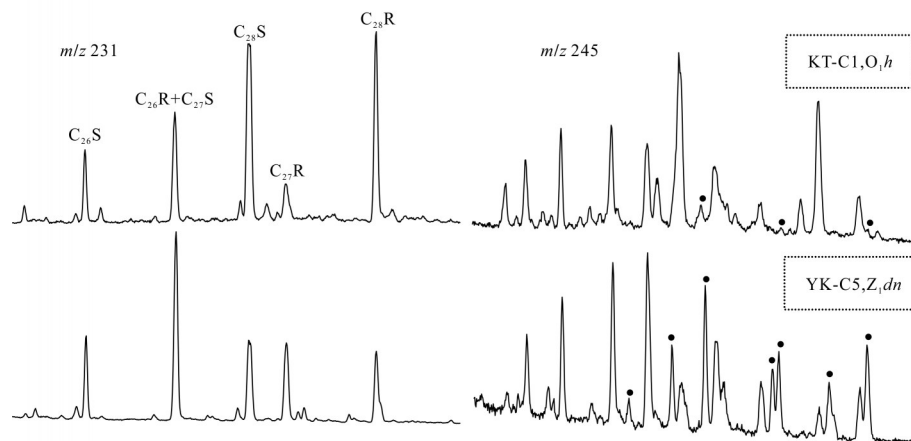


图5 凯里残余油藏凯棠剖面和岩孔古油藏中储层沥青中 C_{26-28} 三芳烷系列 (m/z 231) 和 C_{27-29} 甲基三芳甾烷系列及甲藻三芳甾烷 (m/z 245) 分布特征

带“.”者为三芳甲藻甾烷,其它峰分别为 C_{27-29} 2-甲基、3-甲基和4-甲基三芳甾烷 (m/z 245)

Fig.5 Distributions of C_{26-28} triaromatic steranes (m/z 231) and C_{27-29} methyl triaromatic steroids and triaromatic dinosteranes (m/z 245) in crude oil from the Kaitang section of the Kaili paleoreservoir and solid bitumen from the Yankong paleoreservoir

“.” = triaromatic dinosteranes; other peaks refer to C_{27-29} 2-methyl, 3-methyl and 4-methyl triaromatic steranes (m/z 245)

表3 凯里残余油藏凯棠剖面原油和岩孔古油藏焦沥青中三芳甾类标志物组成特征

Table 3 Parameters of triaromatic steroids in crude oils from the Kaitang section of the Kaili paleoreservoir and pyrobitumen from the Yankong paleoreservoir

古油藏	样品编号	层位	C_{26-28} 三芳甾烷/%			三芳甲藻甾烷/其他甲基三芳甾烷
			C_{26}	C_{27}	C_{28}	
凯里—凯棠	KT-1	O_1h	14.60	21.55	63.85	0.05
	KT-3	O_1h	14.73	21.19	64.08	0.05
	KT-4	O_1h	16.71	18.93	64.36	0.02
	KT-5	O_1h	15.04	21.22	63.74	0.04
	KT-7	O_1h	14.64	22.77	62.59	0.04
岩孔	YK-C5	Z_1dn	25.88	36.99	37.13	0.52
	YK-C6	Z_1dn	28.17	43.70	28.13	0.51
	YK-C8	Z_1dn	23.02	43.45	33.53	0.49

不同的三芳甾类标志物分布与组成这一现象中得到了证实^[20]。

此外,已有研究表明黔北坳陷小草坝古油藏和岩孔古油藏同样都经历了热裂解作用的改造,但前者的源岩为煤系烃源岩(其固体沥青 $\delta^{13}C$ 值大于 -26‰),而后者为下寒武统海相烃源岩(其固体沥青 $\delta^{13}C$ 值小于 -32‰),但它们的三芳甾类标志物的分布特征十分相似^[34]。这一系列实例均表明高演化不但可以使地质样品中常规甾、萜烷的分布与组成出现趋同现象^[38-39],同时也可以使其中的三芳甾类标志物的分布与组成出现趋同现象,结果使其在油源研究中失去实用价值。

4 不同层位烃源岩中生物标志物的分布与组成

4.1 常规甾、萜烷生物标志物的分布与组成

已有研究者注意到不同性质的烃源岩,无论是腐殖煤还是海相烃源岩,在高演化阶段其常规甾、萜烷生物标志物的分布与组成会出现明显趋同的现象,从而失去了其原有的地球化学意义而不宜用作油源对比指标^[38-39]。研究区发育有震旦系陡山沱组、下寒武统牛蹄塘组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组四套主要烃源岩,尽管它们目前均处于高一过成熟阶段,但丰富的残余有机碳含量表明它们均

属于好—优质烃源岩(表1),大量古油藏的存在是它们在地质历史时期已发生大规模生排烃并聚集成藏的可靠证据。然而,这些古油藏的油源问题一直困扰着勘探家们,常规甾、萜烷等生物标志物的分布与组成仍是目前大多数研究者用来进行油源对比的重要手段。那么,由此得到的认识可信吗?

就研究区四套主要烃源岩层中常规甾、萜烷生物标志物的分布特征而言,它们均十分相似,黔南坳陷和黔北坳陷的同层位烃源岩之间也是如此(图6)。如在 m/z 191 质量色谱图上, C_{23} 三环萜烷($C_{23}T$)的丰度明显高于 C_{30} 藿烷($C_{30}H$)、 C_{28-30} 长链三环萜烷丰度较低, C_{29} 新藿烷($C_{29}Ts$)和伽马蜡烷(G)的丰度较低;在 m/z 217 质量色谱图上,孕甾烷的丰度明显高于 C_{27-29} 规则甾烷系列,而 C_{27-29} 规则甾烷中 C_{27} 甾烷存在一定优势,且重排甾烷的含量低于规则甾烷等。换言之,依据现有的常规甾、萜烷生物标志物的分布与组成特征会得出这四套烃源岩所生烃具有相似的特

征,此时据此根本无法开展油源对比,或者会认为它们均是可能的油源层。

与岩孔古油藏固体焦沥青中甾、萜烷系列的分布特征对比可以发现,它与研究区四套烃源岩之间存在很好的对应关系,因而据此可以认为其中任何一套烃源岩都可能是这一古油藏中固体沥青的油源岩并不显得突兀,甚至可以说基本合理,这从它们的常用甾、萜烷生物标志物参数之间的关系上得到了充分体现(图7)。但从石油地质的角度判断这一认识又不尽合理,因为大多数情况下一个油藏的主力烃源层可能只有一个,即使是存在混源的情况下也是如此。究其原因是因为无论是焦沥青还是高演化烃源岩,它们都经历了强烈热演化作用的改造,即高成熟度是其共有特征,而且是这一因素抹杀或掩盖了其原有的地球化学特征,这才是原因所在。

换言之,一个或一套烃源岩的甾、萜烷等生物标志物的分布与组成不是一成不变的,而是随着成熟

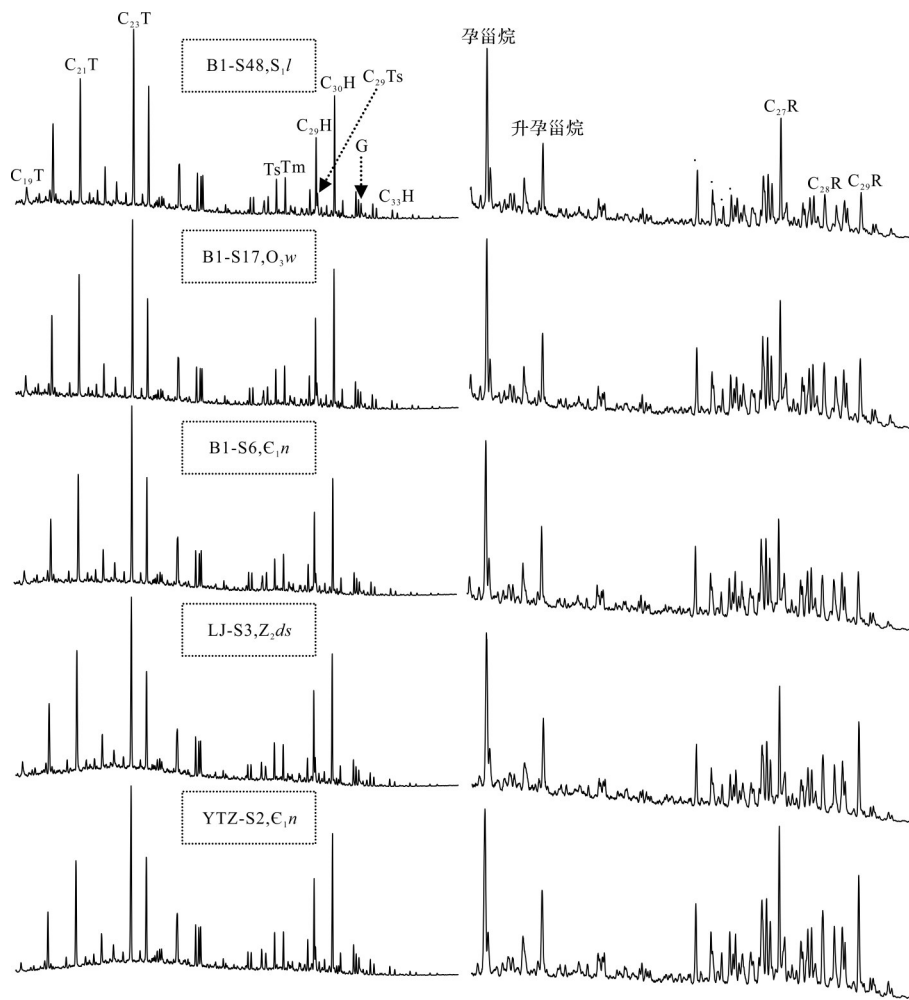


图6 研究区四套主要烃源岩层中常规甾、萜烷系列的分布特征

Fig.6 Distributions of common steranes and terpanes in four sets of highly mature source rocks in the study areas

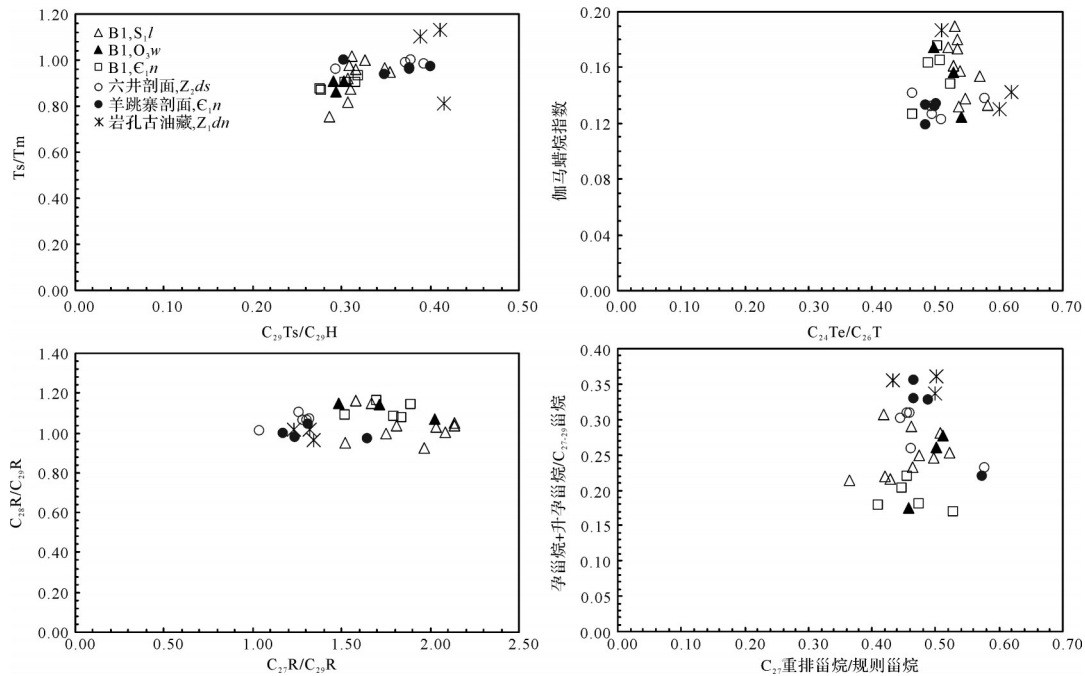


图7 研究区四套烃源岩与岩孔古油藏固体沥青中常用甾、萜烷指标关系

Fig.7 Plots of parameters of common steranes and terpanes in four sets of source rocks and pyrobitumen from the Yankong paleoreservoir in the study area

度的升高而发生相应变化,且存在一个从量变到质变的飞跃。即从低演化阶段到生油窗范围是一个量变的过程,而热演化程度超过液态窗后即会发生质变,甚至由腐殖型沼泽相烃源岩中甾、萜烷生物标志物分布模式可以变成腐泥型海相模式,这已得到了热模拟实验结果的证实。因此,利用甾、萜烷生物标志物的分布与组成特征进行油源对比时是有前提的,即它们基本只适用液态窗所对应的热演化阶段,超过这一范围或成熟度就不再适用了。

4.2 三芳甾类标志物的分布与组成

梁狄刚等在注意到高演化烃源岩中常规甾、萜烷等生物标志物的分布与组成会出现趋同现象并不再适合作为油源对比指标的同时,认为三芳甾烷不受成熟度的影响,在高、过成熟烃源岩中,能够区分不同层系烃源岩,能够反映它们不同的生源特征,可以作为有效的油源对比指标^[38]。那么,三芳甾类标志物是否具有如此特性,可以作为高演化地区油源对比的有效指标,即此类生物标志物的分布与组成是否真的不受成熟度的影响? 实际分析结果表明答案似乎是否定的。

如前所述,凯里残余油藏中液态石油中三芳甾类标志物的分布与组成完全不同于岩孔古油藏中的

焦沥青,而前者与塔里木盆地中等成熟的中、上奥陶统烃源岩($R_0 < 1.3\%$)和海相成熟原油中三芳甾类标志物的分布与组成是完全可比的,其共同特征是 C_{26-28} 三芳甾烷中 C_{28} 三芳甾烷优势明显,而甲基三芳甾烷中三芳甲藻甾烷的含量很低;而岩孔古油藏焦沥青中三芳甾类标志物的分布与组成与塔里木盆地过成熟的下奥陶统一寒武系烃源岩中同类生物标志物也是可比的,主要表现为 C_{26-28} 三芳甾烷中各碳数的相对组成较为接近,且甲基三芳甾烷中明显富含三芳甲藻甾烷^[14-20]。由于塔里木盆地早古生代的石油地质背景与本文的研究区是相似的,在相关中等成熟的地质样品如原油和烃源岩中出现相近的三芳甾类标志物分布与组成并不意外,也符合地质规律。但不同成熟度地质样品中出现截然不同的三芳甾类分布与组成这一现象清楚地表明三芳甾类不是一类不受成熟度影响的生物标志物,因此在高演化地区的油源研究中必须考虑这一因素对结果的影响。

在研究区的四套高演化烃源岩中,其 C_{26-28} 三芳甾烷和甲基三芳甾烷及三芳甲藻甾烷与其常规甾、萜烷一样,也呈现出十分相似的面貌,如 C_{26-28} 三芳甾烷系列(m/z 231)中 C_{27} 含量相对较高,其次是 C_{28} 三芳甾烷,而 C_{26} 的含量较低;甲基三芳甾烷系列

(m/z 245)中明显富含三芳甲藻甾烷(图8、表4),这一特征与塔里木盆地高演化的下奥陶统一寒武系烃源岩中三芳甾类标志物的分布特征是相似的,但与处于成熟阶段的中—上奥陶统烃源岩中同类标志物的分布特征存在本质区别^[14-19]。

由此可见,地质样品中的三芳甾类标志物分布与组成也像常规甾、萜烷类生物标志物一样,在高演化阶段也会呈现趋同现象,显然此时它们也就不具备区分或鉴别不同层位烃源岩所生烃的功能,因而在高演化地区的油源研究中也就不具有实用价值。

如果把这四套高演化烃源岩中三芳甾类标志物的分布特征与前述两个古油藏的液态原油和固体焦沥青中同类标志物的分布面貌进行对比则可以发现,它们与凯里残余油藏凯棠剖面上成熟液态石油中三

由此可见,在液态石油与固体焦沥青或者它们与烃源岩的热演化程度存在本质区别的情况下,三

芳甾类标志物的分布面貌完全不同,但与岩孔古油藏固体焦沥青中三芳甾类标志物的分布面貌十分相似,这在其组成特征的关系图上得到了证实,即凯里残余油藏凯棠剖面的成熟液态石油与高演化的烃源岩具有完全不同的三芳甾类组成,因而它们在图中分布在完全不同的区域;而岩孔古油藏中的固体焦沥青与四套高演化烃源岩具有相近的三芳甾类组成,结果它们聚集在同一区域(图9)。如果依据上述分布特征进行油源对比,那么就可以得出凯里残余油藏中的原油与研究区发育的四套优质烃源岩均没有成因上的联系;而对于岩孔古油藏中的固体沥青而言,这四套优质烃源岩均是其油源层岩,这与由常规甾、萜烷分布与组成得出认识是一样的,但这一认识与实际地质情况是完全不符的。

芳甾类标志物的分布与组成也不宜用作油源对比的指标。因为成熟度的显著差异不但会改变原本可能

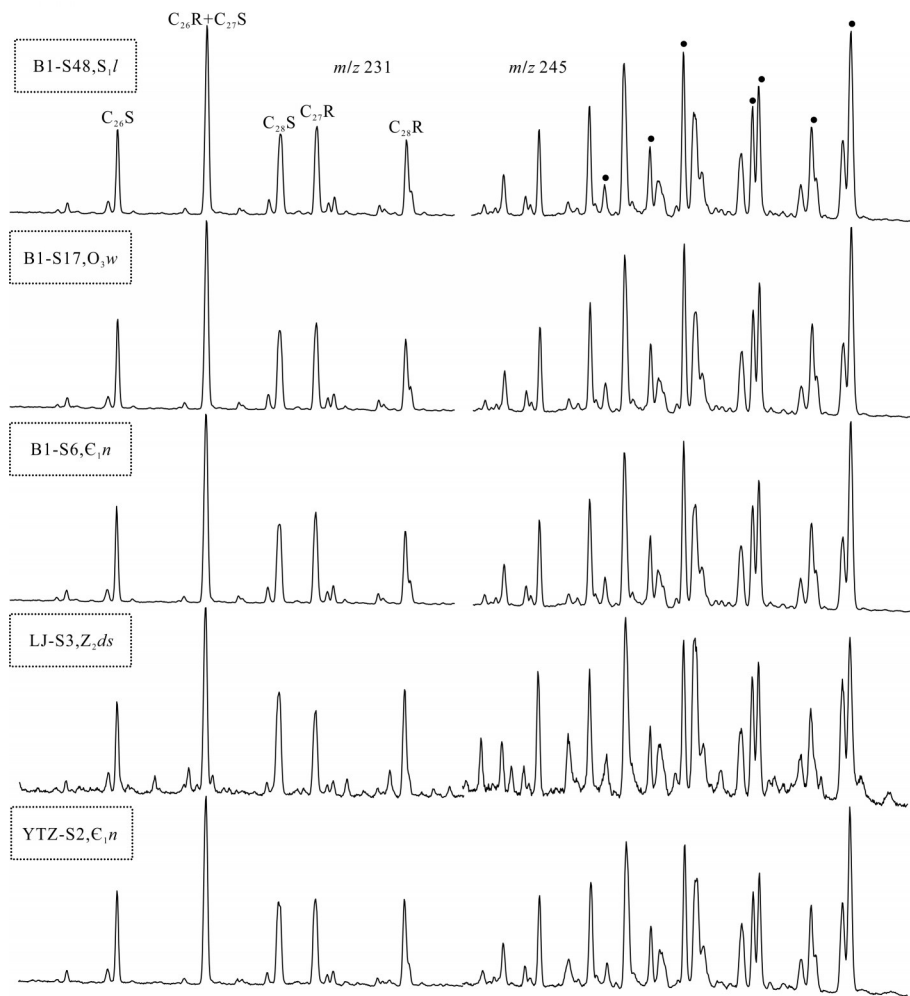


图8 研究区四套高演化烃源岩中三芳甾类标志物的分布特征(峰的标注同图5)

Fig.8 Distributions of triaromatic steroids in four sets of highly mature source rocks in the study area

表4 研究区四套高演化烃源岩中三芳甾类标志物的组成特征

Table 4 Compositions of triaromatic steroids in four sets of highly mature source rocks in the study area

构造单元	井位或剖面	样品编号	层位	三芳甲甾甾烷/其他甲基三芳甾烷	C ₂₆₋₂₈ 三芳甾烷/%		
					C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈
黔 北 坳 陷	宝1	B1-S27	S ₁ l	0.83	23.39	42.87	33.74
		B1-S39	S ₁ l	0.81	23.85	42.80	34.12
		B1-S44	S ₁ l	0.83	23.04	43.35	34.35
		B1-S46	S ₁ l	0.86	23.74	43.34	33.67
		B1-S48	S ₁ l	0.84	22.69	44.49	33.04
		B1-S49	S ₁ l	0.83	23.43	43.49	33.53
		B1-S53	S ₁ l	0.83	24.42	41.82	33.56
		B1-S55	S ₁ l	0.84	22.11	44.60	33.19
		B1-S56	S ₁ l	0.80	23.98	42.77	33.77
		B1-S58	S ₁ l	0.85	24.42	41.15	34.16
		B1-S16	O ₃ w	0.81	24.67	41.88	34.35
		B1-S17	O ₃ w	0.84	24.78	43.05	32.41
		B1-S19	O ₃ w	0.81	26.47	40.83	33.08
	B1-S2	ε ₁ n	0.83	24.12	43.70	32.81	
	B1-S6	ε ₁ n	0.85	26.61	41.01	32.58	
	B1-S9	ε ₁ n	0.85	23.15	43.95	32.76	
	B1-S12	ε ₁ n	0.79	24.98	41.88	33.45	
	B1-S13	ε ₁ n	0.80	25.98	40.39	33.67	
	黔 南 坳 陷	六井	LJ-S1	Z ₂ ds	0.64	19.68	44.95
LJ-S2			Z ₂ ds	0.60	20.11	44.84	40.21
LJ-S3			Z ₂ ds	0.63	22.66	43.31	39.59
LJ-S4			Z ₂ ds	0.62	20.01	45.51	39.40
LJ-S5			Z ₂ ds	0.59	21.17	43.80	41.56
黔 南 坳 陷	羊跳寨	YTZ-S1	ε ₁ n	0.70	23.64	41.45	34.91
		YTZ-S2	ε ₁ n	0.70	24.80	40.47	35.34
		YTZ-S3	ε ₁ n	0.67	24.32	40.35	37.48
		YTZ-S4	ε ₁ n	0.68	24.89	40.06	35.76

相似的三芳甾类的分布面貌与组成特征,同时也可能使三芳甾类的分布面貌与组成特征原本不同的样品出现明显的趋同现象,结果导致这类生物标志物失去了实用价值。因此,在开展油源研究时,要尽可能地选择处于相近演化阶段的研究对象,这是因为无论是常规的甾、萜烷等生物标志物还是三芳甾类标志物,其分布与组成在高演化阶段均会出现趋同现象而失去实用性。

5 结论

尽管凯里残余油藏凯棠剖面上的液态原油与岩孔古油藏中遭受强烈热裂解改造的焦沥青具有相同

的油源,但它们的三芳甾类标志物具有完全不同的分布与组成,这一现象表明三芳甾类标志物也像常规甾、萜烷一样,其分布与组成也受成熟度的影响。而研究区发育的震旦系陡山沱组、下寒武统牛蹄塘组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组四套高演化烃源岩中三芳甾类标志物分布与组成特征的相似性,说明高演化作用已使地质样品中三芳甾类标志物的分布与组成出现了趋同现象,岩孔古油藏热裂解焦沥青与这四套烃源岩具有相似的三芳甾类标志物分布与组成,而凯里残余油藏凯棠剖面上的液态原油则具有完全不同的三芳甾类标志物分布与组成就是一个最好的例证。因此,油源研究所用的地质

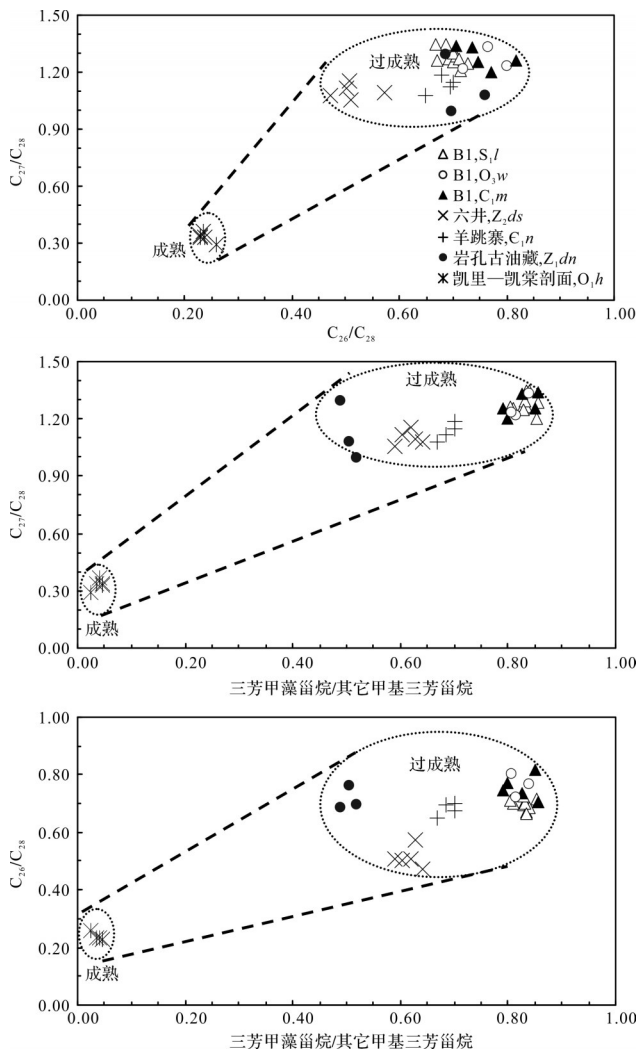


图9 研究区两个古油藏中原油或固体沥青与四套高演化烃源岩中三芳甾类组成关系

Fig.9 Plots of compositions of C_{26-28} triaromatic steroids and methyl triaromatic steroids in crude oil or pyrobitumen from the two paleoreservoirs and four sets of highly mature source rocks in the study area

样品应该尽可能处于相近的演化阶段,这样才能保证结论的客观可信。

参考文献 (References)

[1] McKenzie D, Mackenzie A S, Maxwell J R, et al. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in stretched sedimentary basins [J]. Nature, 1983, 301(5900): 504-506.
 [2] Mackenzie A S, Brassell S C, Eglinton G, et al. Chemical fossils: the geological fate of steroids [J]. Science, 1982, 217(4559): 491-504.
 [3] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 475-705.

[4] Mackenzie A S, Lewis C A, Maxwell J R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-IV. Laboratory thermal alteration studies [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(12): 2369-2376.
 [5] Mackenzie A S, Lamb N A, Maxwell J R. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments [J]. Nature, 1982, 295(5846): 223-226.
 [6] Wang G L, Wang T G, Simoneit B R T, et al. The distribution of molecular fossils derived from dinoflagellates in Paleogene lacustrine sediments (Bohai Bay Basin, China) [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(11): 1512-1521.
 [7] Ando T, Sawada K, Okano K, et al. Marine primary producer community during the mid-Cretaceous oceanic anoxic events (OAEs) 1a, 1b and 1d in the Vocontian Basin (SE France) evaluated from triaromatic steroids in sediments [J]. Organic Geochemistry, 2017, 106: 13-24.
 [8] Picha F J, Peters K E. Biomarker oil-to-source rock correlation in the Western Carpathians and their foreland, Czech Republic [J]. Petroleum Geoscience, 1998, 4(4): 289-302.
 [9] Moldowan J M, Dahl J, Jacobson S R, et al. Chemostratigraphic Reconstruction of biofacies: Molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors [J]. Geology, 1996, 24(2): 159-162.
 [10] Moldowan J M, Jacobson S R, Dahl J, et al. Molecular fossils demonstrate Precambrian origin of dinoflagellates [M]//Zhuravlev A, Riding R. The ecology of the Cambrian radiation. New York: Columbia University, 2001: 474-493.
 [11] Barbanti S M, Moldowan J M, Watt D S, et al. New triaromatic steroids distinguish Paleozoic from Mesozoic oil [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(4): 409-424.
 [12] Lin L H, Michael G E, Kovachev G, et al. Biodegradation of tar-sand bitumens from the Ardmore and Anadarko Basins, Carter County, Oklahoma [J]. Organic Geochemistry, 1989, 14(5): 511-523.
 [13] Li N X, Huang H P, Jiang W L, et al. Biodegradation of 25-norhopanes in a Liaohe Basin (NE China) oil reservoir [J]. Organic Geochemistry, 2015, 78: 33-43.
 [14] 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的生成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 220-235. [Zhang Shui-chang, Liang Digang, Zhang Baomin, et al. Marine petroleum formation in Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 220-235.]
 [15] Li M J, Wang T G, Lillis P G, et al. The significance of 24-norcholestanes, triaromatic steroids and dinosteroids in oils and Cambrian-Ordovician source rocks from the cratonic region of the Tarim Basin, NW China [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(8): 1643-1654.
 [16] Zhang S C, Huang H P. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(8):

- 1204-1214.
- [17] Li S M, Pang X Q, Jin Z J, et al. Petroleum source in the Tazhong Uplift, Tarim Basin: New insights from geochemical and fluid inclusion data[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(6): 531-553.
- [18] Li S M, Amrani A, Pang X Q, et al. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 1-22.
- [19] 杨福林, 云露, 王铁冠, 等. 塔里木盆地寒武系源岩地化特征及与典型海相原油对比[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(5): 851-861. [Yang Fulin, Yun Lu, Wang Tieguan, et al. Geochemical characteristics of the Cambrian source rocks in the Tarim Basin and oil-source correlation with typical marine crude oil[J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(5): 851-861.]
- [20] 包建平, 朱翠山, 王志峰. 塔里木盆地寒武系一下奥陶统烃源岩的端元油[J]. *石油勘探与开发*, 2018, 45(6): 1103-1114. [Bao Jianping, Zhu Cuishan, Wang Zhifeng. Typical end-member oil derived from Lower Ordovician-Cambrian source rocks in the Tarim Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(6): 1103-1114.]
- [21] 王强, 张渠, 腾格尔, 等. 黔东南地区寒武系固体沥青的油源分析[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(6): 613-615, 621. [Wang Qiang, Zhang Qu, Tenger, et al. Oil-source analysis of Cambrian solid bitumen in the southeastern Guizhou province[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(6): 613-615, 621.]
- [22] 张渠, 腾格尔, 张志荣, 等. 凯里—麻江地区油苗与固体沥青的油源分析[J]. *地质学报*, 2007, 81(8): 1118-1124. [Zhang Qu, Tenger, Zhang Zhirong, et al. Oil source of oil seepage and solid bitumen in the Kaili-Majiang area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 81(8): 1118-1124.]
- [23] 彭金宁, 刘光祥, 罗开平, 等. 凯里地区油源对比及油气成藏史分析[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2011, 33(3): 61-66. [Peng Jinning, Liu Guangxiang, Luo Kaiping, et al. Analysis of oil and source rock correlation and pooling history in Kaili area[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2011, 33(3): 61-66.]
- [24] 贺训云, 蔡春芳, 姚根顺, 等. 黔南坳陷油苗来源: 碳、硫同位素及生物标志物证据[J]. *岩石学报*, 2013, 29(3): 1059-1072. [He Xunyun, Cai Chunfang, Yao Genshun, et al. Origins of oil seepages in the southern Guizhou Depression, SW China: Evidence from carbon isotopes, Sulfur isotopes and biomarkers[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(3): 1059-1072.]
- [25] 杨平, 谢渊, 汪正江, 等. 金沙岩孔灯影组古油藏沥青有机地球化学特征及油源分析[J]. *地球化学*, 2012, 41(5): 452-465. [Yang Ping, Xie Yuan, Wang Zhengjiang, et al. Geochemical characteristics and oil source correlation of Dengying Formation paleo-reservoir in Jinsha[J]. *Geochimica*, 2012, 41(5): 452-465.]
- [26] 陶树, 汤达祯, 李风, 等. 黔中隆起北缘金沙岩孔古油藏特征及成藏期次厘定[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(4): 576-581. [Tao Shu, Tang Dazhen, Li Feng, et al. Paleo-oil reservoir characteristics and hydrocarbon accumulation period redefinition of Jinsha Yankong in north margin of the central Guizhou uplift[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(4): 576-581.]
- [27] 梁兴, 叶熙, 张介辉, 等. 滇黔北下古生界海相页岩气藏赋存条件评价[J]. *海相油气地质*, 2011, 16(4): 11-21. [Liang Xing, Ye Xi, Zhang Jiehui, et al. Evaluation of preservation conditions of Lower Paleozoic marine shale gas reservoirs in the northern part of Dianqianbei Depression[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2011, 16(4): 11-21.]
- [28] 王津义, 涂伟, 曾华盛, 等. 黔西北地区天然气成藏地质特征[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(5): 445-449, 455. [Wang Jinyi, Tu Wei, Zeng Huasheng, et al. Geologic characteristics of natural gas accumulations in the northwest of Guizhou[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2008, 30(5): 445-449, 455.]
- [29] 腾格尔, 秦建中, 郑伦举. 黔东南地区震旦系一二叠系海相优质烃源层的时空分布[J]. *海相油气地质*, 2008, 13(2): 37-44. [Tenger, Qin Jianzhong, Zheng Lunju. Spatiotemporal distribution of sinian-permian excellent marine source rocks in southeastern Guizhou province[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2): 37-44.]
- [30] 李双建, 肖开华, 沃玉进, 等. 南方海相上奥陶统一下志留统优质烃源岩发育的控制因素[J]. *沉积学报*, 2008, 26(5): 872-880. [Li Shuangjian, Xiao Kaihua, Wo Yujin, et al. Developmental controlling factors of Upper Ordovician-Lower Silurian high quality source rocks in marine sequence, South China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(5): 872-880.]
- [31] 贺训云, 姚根顺, 蔡春芳, 等. 黔南坳陷下寒武统烃源岩地球化学特征及成因[J]. *沉积学报*, 2012, 30(4): 761-769. [He Xunyun, Yao Genshun, Cai Chunfang, et al. Geochemical characteristics and origins of the Lower Cambrian source rocks from the southern Guizhou Depression, SW China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(4): 761-769.]
- [32] 腾格尔, 秦建中, 郑伦举. 黔南坳陷海相优质烃源岩的生烃潜力及时空分布[J]. *地质学报*, 2008, 82(3): 366-372. [Tenger, Qin Jianzhong, Zheng Lunju. Hydrocarbon potential on excellent hydrocarbon source rock in southern Guizhou Depression and its spacial-temporal distribution[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(3): 366-372.]
- [33] 杨平, 汪正江, 贺永忠, 等. 贵州仁怀县震旦系灯影组古油藏成藏条件及油气地质意义[J]. *地质通报*, 2012, 31(11): 1894-1901. [Yang Ping, Wang Zhengjiang, He Yongzhong, et al. The discovery and petroleum geological significance of Dengying Formation paleo-reservoirs in Renhuai, Guizhou[J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(11): 1894-1901.]
- [34] 包建平, 斯春松, 蒋兴超, 等. 黔北坳陷小草坝古油藏储层沥青来源与成因研究[J]. *地球化学*, 2016, 45(3): 315-328. [Bao Jianping, Si Chunsong, Jiang Xingchao, et al. Study on origin and source of solid bitumen from the Xiaocaoba paleo-reservoir

- in the northern Guizhou Depression[J]. *Geochimica*, 2016, 45 (3): 315-328.]
- [35] 韩世庆,王守德,胡惟元. 黔东南江古油藏的发现及其地质意义[J]. 石油与天然气地质, 1982, 3(4): 316-326. [Han Shiqing, Wang Shoude, Hu Weiyuan. The discovery of a paleo-pool in Majiang and its geological significance[J]. *Oil & Gas Geology*, 1982, 3(4): 316-326.]
- [36] Shi C H, Cao J, Bao J P, et al. Source characterization of highly mature pyrobitumens using trace and rare earth element geochemistry: Sinian-Paleozoic paleo-oil reservoirs in South China [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 83-84: 77-93.
- [37] 包建平,斯春松,蒋兴超,等. 黔北坳陷过成熟烃源岩和固体沥青中正构烷烃系列的双峰态分布[J]. 沉积学报, 2016, 34 (1): 181-190. [Bao Jianping, Si Chunsong, Jiang Xingchao, et al. The bimodal distributions of n-alkanes in the post-mature marine source rocks and solid bitumen from the northern Guizhou Depression [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 43 (1): 181-190.]
- [38] 梁狄刚,陈建平. 中国南方高、过成熟区海相油源对比问题[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 8-14. [Liang Digang, Chen Jianping. Oil-source correlations for high and over matured marine source rocks in South China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(2): 8-14.]
- [39] 朱扬明,顾圣嘯,李颖,等. 四川盆地龙潭组高热演化烃源岩有机质生源及沉积环境探讨[J]. 地球化学, 2012, 41(1): 35-44. [Zhu Yangming, Gu Shengxiao, Li Ying, et al. Biological organic source and depositional environment of over-mature source rocks of Longtan Formation in Sichuan Basin [J]. *Geochimica*, 2012, 41(1): 35-44.]

Triaromatic Steroids and Their Geochemical Significance in Highly Mature Geological Samples in the North Guizhou Depression

BAO JianPing¹, NI ChunHua², ZHU CuiShan¹, JIANG XingChao¹, SHEN Xu¹

1. Geochemistry Department/Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil & Gas Resource, Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan 430100, China

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China

Abstract: The saturate and aromatic fractions in crude oils from the Kaitang section of the Kaili paleoreservoir and pyrobitumen from the Yankong paleoreservoir and extracts from four sets of highly mature source rocks (Z_2ds , ϵ_{1n} , O_{3w} and S_{1l}) in the North Guizhou and South Guizhou Depressions were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Previous results had indicated that crude oil and pyrobitumen from the Kaili and Yankong paleoreservoirs were derived from the ϵ_{1n} source rocks in the study area, but this study has shown that the distribution and composition of triaromatic steroids in the two paleoreservoirs (C_{26-28} triaromatic steranes, C_{27-29} methyl triaromatic steranes and triaromatic dinosteranes) are completely different. For example, in crude oils from the Kaitang section of the Kaili paleoreservoir, the predominant component of the C_{26-28} triaromatic steranes is C_{28} , with a relative content about twice that of $C_{26} + C_{27}$; but, the triaromatic dinosterane content is very low, with a ratio of triaromatic dinosteranes to other methyl triaromatic steranes of only about 0.02-0.05. However, in pyrobitumen from the Yankong paleoreservoir, the relative abundance of C_{26-28} triaromatic steranes is $C_{27} > C_{28} > C_{26}$, and triaromatic dinosteranes are relatively abundant, with a ratio of them to the other methyl triaromatic steranes of about 0.50, which is one order of magnitude greater than in the Kaitang section of the Kaili paleoreservoir. Moreover, in four sets of highly mature source rocks in the study area, the triaromatic steroids were very similar and consistent with those in pyrobitumen from the Yankong paleoreservoir. It is notable that the distributions and compositions of triaromatic steroids in highly mature geological samples become comparable and similar (e.g., common steranes and terpanes), and lose their geochemical significance and practical value for oil-source correlation. Therefore, an oil-source correlation study should be carried out between geological samples of similar maturity within oil windows when various biomarkers like steranes, terpanes and triaromatic steroids are used.

Key words: triaromatic steroids; triaromatic dinosteranes; crude oils; pyrobitumen; source rocks; North Guizhou Depression; South Guizhou Depression