

# 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界 烃源岩生物标志物特征

林红梅<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油大学(华东) 地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石化 胜利油田分公司 勘探开发研究院, 山东 东营 257015)

**摘要:** 利用 GC-MS 技术对渤海湾盆地车镇凹陷下古生界碳酸盐岩的生物标志物进行研究, 探讨了烃源岩沉积环境、有机质来源及热演化程度, 对比了其与其古近系烃源岩的差异。研究表明: 下古生界碳酸盐岩正构烷烃主峰碳数低、奇偶优势不明显, 类异构烷烃呈弱植烷优势或姥鲛烷-植烷均势; 萜烷类化合物以藿烷为主、三环萜烷含量较低、四环萜烷相对较多, 升藿烷系列分布正常,  $\gamma$ -蜡烷含量较低;  $C_{27}$ 、 $C_{28}$  和  $C_{29}$  规则甾烷呈不对称的“V”型分布, 重排甾烷含量低,  $4\alpha$ -甲基甾烷含量较高; 芳烃中菲和三萜系列占优势, 缺少联苯等高等植物输入的生物标志物, 萘系列丰富及 1, 2, 5-三甲基萘、1, 2, 5, 6-四甲基萘丰度低, 三萜中硫萜丰度高、氧萜低, 芳香甾烷以三芳甾烷为主, 缺失单芳甾烷。上述特征指示, 下古生界烃源岩形成于还原性浅海环境, 源于菌藻类和浮游类低等生物, 演化阶段处于高一过成熟阶段。对比优选出了可以区分下古生界与古近系烃源岩的 4 个饱和烃和 5 个芳烃生标参数, 为该区下古生界油藏的油源判别提供了依据。

**关键词:** 生物标志物; 碳酸盐岩; 下古生界; 车镇凹陷, 渤海湾盆地

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

## Biomarker characteristics of Lower Paleozoic source rocks in Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

Lin Hongmei<sup>1,2</sup>

(1. College of Geoscience and Technology, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China;

2. Institute of Geological Science, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying, Shandong 257015, China)

**Abstract:** The biomarkers of the Lower Paleozoic carbonate rocks in the Chenzhen Sag of Bohai Bay Basin were studied using GS-MS. Their sedimentary environment, organic matter origin and thermal evolution degree were discussed, and compared them with the Eogene source rocks. The normal alkanes showed a single-peak distribution, with the main peak carbon varying between  $n$ - $C_{16}$  and  $n$ - $C_{18}$ . Odd/even carbon number preference was not obvious, and Pr/Ph ratio ranged from 0.37 to 1.2, showing a weak phytane dominance or a balance between pristane and phytane. Hopane was the main terpane compound, with low tricyclic terpanes, high tetracyclic terpane, normal homohopane and low gammacerane contents. The  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  regular steranes showed an asymmetrical “V” type distribution, with low rearranged sterane and high 4-methyl rearranged sterane contents. Phenanthrene and tris-fluorene series were the main aromatic compounds, lack of biphenyl and other higher plant imported biomarkers. The naphthalene series was abundant while 1,2,5-trimethylnaphthalene and 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene had a low abundance. Dibenzothiophenes were rich and dibenzofurans were poor. Aromatic steranes were mainly triaryl steranes, and mono-aromatic steranes were absent. These biomarkers indicated that the Lower Paleozoic source rocks were deposited in a reductive shallow sea environment, mainly originated from fungus, algae and lower aquatic plankton, and were highly mature and over-mature. Four saturated hydrocarbon biomarkers and five aromatic hydrocarbon biomarkers were chosen to distinguish source rocks in the Lower Paleozoic and the Eogene, which provided evidence for oil and source correlation.

**Key words:** biomarker; carbonate source rock; Lower Paleozoic; Chezhen Sag; Bohai Bay Basin

车镇凹陷位于渤海湾盆地济阳坳陷的西部, 自 2000 年以来, 下古生界碳酸盐岩油气勘探不断取得

重大突破, 探明石油地质储量 4 000 多万吨<sup>[1-2]</sup>。长期以来, 该区古近系沙三下亚段( $E_s^{3x}$ )、沙四上亚

段( $E_s^{4s}$ )及沙一段( $E_s^1$ )湖相泥岩被认为是主要烃源岩<sup>[3-4]</sup>,而将下古生界碳酸盐岩视为非烃源岩<sup>[5]</sup>。但是,在古近系烃源岩之下,缺少源—储连通条件的下古生界发现了车古20、车古52等古潜山油藏<sup>[6]</sup>。寻找区分下古生界与古近系烃源岩的地化指标,是落实下古生界潜山油气来源的关键。本文在下古生界烃源岩特征分析的基础上,选取了10块奥陶系和寒武系碳酸盐岩岩心样品,利用GC-MS测试技术对饱和烃生物标志物进行研究,探讨了下古生界碳酸盐岩的有机地球化学特征和鉴别标志,并结合前人关于古近系烃源岩的测试数据,提出了判识不同层段烃源岩的生标组合参数,以期为下古生界潜山油气藏的油源判识和成藏机制研究提供依据。

## 1 下古生界烃源岩基本特征

车镇凹陷下古生界碳酸盐岩为一套台地型陆表海沉积,可作为烃源岩的岩石类型主要包括深灰色碳酸盐岩和灰黑色灰质泥岩,前者可分为灰岩和白云岩。在下古生界油气勘探过程中,根据胜利油田等的测试数据,寒武系和奥陶系碳酸盐岩有机质丰度均较低。寒武系灰质泥岩和白云岩有机碳(TOC)含量为0.08%~0.2%,平均值分别为0.14%和0.09%;生烃潜量( $S_1+S_2$ )为0.01~1.05 mg/g,均值分别为0.023 mg/g和0.59 mg/g;氯仿沥青“A”含量为0.002%~0.141%,平均值为0.003%和0.0089%。奥陶系灰岩和泥质灰岩烃源岩TOC含量一般为0.06%~0.22%,个别泥灰岩样品达2.11%,均值分别为0.11%和0.15%; $S_1+S_2$ 为0.01~1.05 mg/g,均值为0.24 mg/g和0.027 mg/g;氯仿沥青“A”含量为0.003%~0.053%,平均值为0.017%和0.019%。

寒武系和奥陶系烃源岩干酪根组分相同,主要

由无定形腐泥体组成(相对含量大于95%),含少量的海相镜质体和次生沥青体,反映生烃母质为低等浮游生物占优势的海相有机质特征,属于I型干酪根。奥陶系烃源岩沥青质反射率( $R_b$ )为0.93%~1.72%,寒武系碳酸盐岩 $R_b$ 在1.27%~1.96%之间,反映有机质处于成熟—高成熟阶段。前人通过原始有机碳的恢复<sup>[7]</sup>,认为现今有机质丰度低主要与经历的高热演化程度有关,下古生界烃源岩具备了一定的原始生烃潜力。

## 2 样品和实验

在对研究区5口下古生界系统取心井岩心观察的基础上,选取10块奥陶系和寒武系样品进行抽提物GC-MS测试。测试样品岩性包括深灰色灰岩、灰(黑)色泥灰岩和灰(黑)色灰质泥岩。样品经粉碎、抽提、族组分分离后,在GC6890N/MSD5973N联用仪上进行饱和烃和芳烃馏分生标化合物鉴定,检测依据为GB/T1806-2001。色谱测试条件:GC气化室温度250℃,色谱柱选用SE54(30 m×0.25 mm)弹性石英毛细管柱,固定相涂膜厚度0.25 μm,载气为氦气,起始温度80℃,以4℃/min的速率升温至290℃,之后保持恒温30 min。质谱条件:MSD离子源为EI源,离子源温度为230℃,电离电压为70 eV。样品生物标志化合物的鉴定,依据美国NIST05谱库的色谱和质谱保留指数。

实验在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气地化测试中心完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 正构烷烃和类异构烷烃特征

根据饱和烃气相色谱测试结果(表1),奥陶系

表1 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩抽提物饱和烃气相色谱数据

Table 1 GC of saturated hydrocarbons extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

样号	深度/m	层位	主峰碳	OEP	CPI	$nC_{21+22}/nC_{28+29}$	$\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$	Pr/Ph	Pr/ $nC_{17}$	Ph/ $nC_{18}$
CG201-1	3 274.1	0	C <sub>25</sub>	1.26		1.74	0.60	1.08	0.64	0.49
CG201-2	3 278.5	0	C <sub>25</sub>	1.13		2.11	0.52	1.12	0.59	0.36
CG201-3	3 287.9	0	C <sub>18</sub>	0.99	0.97	2.83	3.52	1.10	0.47	0.38
CG201-4	3 486.6	0	C <sub>25</sub>	1.17		1.18	0.34	0.78	0.40	0.33
CG202-1	3 702.5	0	C <sub>25</sub>	1.15		1.07	0.37	0.37	0.71	0.70
CG202-2	4 047.5	0	C <sub>17</sub>	1.11	1.20	3.86	2.39	1.81	0.17	0.14
DG675	3 352.7	0	C <sub>16</sub>	0.93	0.99	12.20	30.48	0.63	0.40	0.63
CG19	1 795.8	€	C <sub>18</sub>	1.02	1.10	24.65	29.53	0.97	0.51	0.43
CG202-3	4 562.2	€	C <sub>25</sub>	1.16		1.14	0.28	0.44	0.66	0.69
CG202-4	4 562.5	€	C <sub>18</sub>	0.93	1.04	2.29	3.99	1.14	0.37	0.31

和寒武系烃源岩正构烷烃特征相似,主要为低碳数的单峰形态,主峰碳数在  $nC_{25}$  之前,多数在  $nC_{16}$  -  $nC_{18}$  之间;  $(nC_{21} + nC_{22}) / (nC_{28} + nC_{29})$  一般大于 1, 部分样品大于 10, 反映有机母质输入以菌藻类等低等水生生物为主。OEP 值在 0.93 ~ 1.26 之间, CPI 值为 0.97 ~ 1.2, 除了少数样品外, 基本无明显的奇碳或偶碳优势, 与典型碳酸盐岩或蒸发盐环境正构烷烃偶碳数优势特征有差异<sup>[8]</sup>。

从类异戊二烯烃生标参数来看(表 1), 除了个别奥陶系样品 Pr/Ph 值较高, 多数样品 Pr/Ph 值都介于 0.37 ~ 1.2 之间, 一般小于 1 或略大于 1, 呈现出植烷优势或姥鲛烷—植烷均势; Pr/ $nC_{17}$  比值为 0.17 ~ 0.71, Ph/ $nC_{18}$  比值为 0.14 ~ 0.70, 反映弱还原

浅海环境, 与渤海湾盆地黄骅拗陷及塔里木盆地下古生界碳酸盐岩相似<sup>[9]</sup>。

### 3.2 萜烷类化合物特征

根据测试结果, 萜烷类化合物主要包括三环萜、四环萜、藿烷类和非藿烷五环三萜化合物, 以藿烷系列化合物最丰富, 非藿烷五环三萜化合物主要是伽马蜡烷(图 1, 表 2)。三环萜烷含量较低,  $\Sigma$ 三环萜/ $\Sigma$ 藿烷为 0.08 ~ 0.36。四环萜烷含量相对较高, 除了少数样品的  $C_{24}$  四环萜/ $C_{26}$  三环萜小于 1, 其余样品该值为 1.01 ~ 5.33。有研究者认为丰富的  $C_{24}$  四环萜是碳酸盐岩或蒸发岩沉积环境的标志<sup>[10]</sup>; 也有学者认为四环萜烷可能来自藿烷先质, 具有陆源有机质指示意义<sup>[11]</sup>。

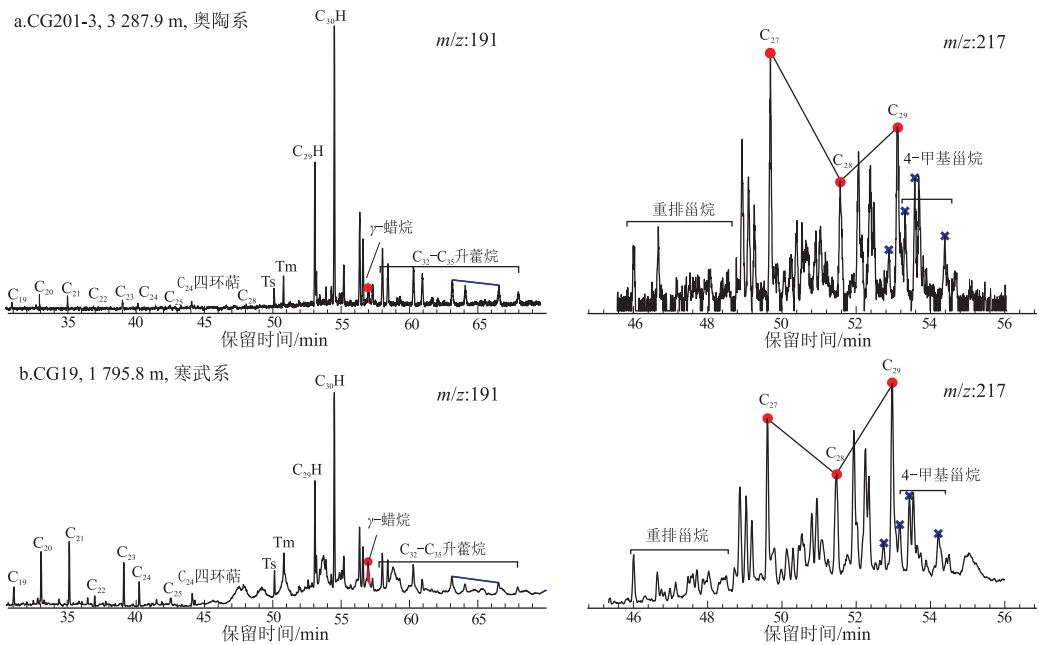


图 1 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩饱和烃抽提物萜烷类化合物质谱图

Fig.1 MS of terpanes and steranes of saturated hydrocarbon extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

表 2 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩饱和烃抽提物中萜类化合物生标数据

Table 2 Terpenoid biomarkers of saturated hydrocarbon extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

样号	深度/m	层位	$C_{24}$ 四萜/ $C_{26}$ 三萜	$\Sigma$ 三环萜/ $\Sigma$ 藿烷	$C_{29}$ 藿烷/ $C_{30}$ 藿烷	$\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷	$C_{35}$ 升藿烷/ $C_{34}$ 升藿烷	$C_{31}$ 藿烷-22S/ (S+R)
CG201-1	3 274.1	O	0.73	0.10	0.56	0.14	0.57	0.61
CG201-2	3 278.5	O	1.42	0.23	0.65	0.12	0.43	0.58
CG201-3	3 287.9	O	0.71	0.08	0.52	0.07	0.75	0.58
CG201-4	3 486.6	O	4.23	0.12	0.64	0.06	0.66	0.60
CG202-1	3 702.5	O	2.67	0.18	0.60	0.13	0.62	0.60
CG202-2	4 047.5	O	0.32	0.12	0.52	0.04	0.60	0.54
DG675	3 352.7	O	1.59	0.14	0.45	0.11	1.40	0.59
CG19	1 795.8	€	1.13	0.36	0.54	0.13	0.74	0.60
CG202-3	4 562.2	€	0.44	0.08	0.59	0.08	0.69	0.60
CG202-4	4 562.5	€	0.37	0.13	0.57	0.03	0.66	0.58

本次样品  $C_{29}/C_{30}$  藿烷和  $C_{35}/C_{34}$  升藿烷比值较低(表2),  $C_{29}/C_{30}$  藿烷比值为 0.45~0.67,  $C_{35}/C_{34}$  升藿烷比值除了大古 675 井奥陶系样品为 1.4 之外, 多数在 0.4~0.75 之间;  $\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$  藿烷多数在 0.05~0.2。藿烷中藿烷类主要来源于原核生物或细菌, 能够指示烃源岩的形成环境<sup>[12]</sup>, 一般陆相煤系源岩具有极低的  $C_{35}/C_{34}$  升藿烷比值, 海相碳酸盐岩具有明显的  $C_{35}$  藿烷优势和高  $C_{29}/C_{30}$  藿烷比值(大于 1)。本次碳酸盐岩生物标志物特征与典型海相有明显的不同, 可能是受高热演化成熟度的影响。伽马蜡烷常被当做水体盐度和沉积环境的标志化合物, 但越来越多的实例表明, 强还原、超盐度环境不总是具有高含量的伽马蜡烷<sup>[13]</sup>, 伽马蜡烷实质上是沉积水体分层的标志<sup>[14]</sup>。研究区伽马蜡烷发育特征表明, 下古生界碳酸盐岩沉积水体营养丰富, 但是分层不明显。

### 3.3 甾烷类化合物特征

研究区下古生界烃源岩中的甾烷类化合物以  $C_{27}$ - $C_{29}$  规则甾烷为主, 其次是重排甾烷, 同时样品中检测出较多的  $4\alpha$ -甲基甾烷(图 1, 表 3)。规则甾烷含量变化大,  $\alpha\alpha\alpha 20R$ - $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  规则甾烷呈不对称的“V”字型,  $C_{27}$  或  $C_{29}$  甾烷占优势,  $\alpha\alpha\alpha 20R$ - $C_{27}/C_{29}$  甾烷比值为 0.61~1.73。  $C_{27}$  甾烷优势反映了菌藻类和浮游动物生源特征, 高丰度的  $C_{29}$  甾烷主要源自蓝绿藻等浮游植物。重排甾烷含量较低,  $C_{27}$  重排/ $C_{27}$  规则甾烷为 0.11~0.36,  $C_{27}$  重排/ $C_{27-29}$  规则甾烷为 0.04~0.2。重排甾烷的含量受沉积环境和成熟度影响, 研究区下古生界碳酸盐岩形成于偏还原性、贫黏土的海相沉积环境, 较低的重排甾烷含量反映沉积环境对其形成的制约作用。

样品中含较多的  $4\alpha$ -甲基甾烷,  $4\alpha$ -甲基甾烷/ $C_{29}$  规则甾烷一般为 0.32~0.48。通常认为沟鞭

藻是  $4\alpha$ -甲基甾烷尤其是甲藻甾烷的先质<sup>[15-16]</sup>, 但  $4\alpha$ -甲基、 $24$ -乙基胆甾烷也可以由其他浮游藻类或细菌提供<sup>[17]</sup>。前人曾将高含量的  $4\alpha$ -甲基甾烷作为湖相淡水甲藻类生源的标志<sup>[18-20]</sup>, 但是研究区下古生界至今未发现沟鞭藻类及其亲缘化石。所以, 仅靠现有的地质和地球化学证据, 难以判断下古生界烃源岩中高含量  $4\alpha$ -甲基甾烷的生源和成因。根据上文对沉积环境和有机母质来源的讨论, 推测下古生界源岩中  $4\alpha$ -甲基甾烷可能源于浮游藻类或细菌。

下古生界烃源岩规则甾烷异构化参数  $C_{29}\beta\beta$  甾烷/ $(\alpha\alpha+\beta\beta)$  仅为 0.25~0.54,  $C_{29}$  甾烷  $20S/(20S+20R)$  为 0.18~0.49(表 3), 与视镜质体反射率  $R_c$  指示的高成熟特征不符, 说明高一过成熟阶段  $C_{29}20S/(20S+20R)$  和  $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ , 难以反映烃源岩成熟度特征。

### 3.4 芳烃化合物特征

芳烃化合物被广泛用于油源对比和运移示踪<sup>[21]</sup>, 在高一过成熟烃源岩和石油的热演化程度判识方面尤为有效<sup>[22]</sup>。本次样品检测到的芳烃化合物主要包括萘、菲、联苯、三芴、蒽、三芳甾烷、脱羟基维生素等(图 2), 菲和三芴系列化合物是优势组分, 部分样品中三芳甾烷丰度也较高; 少见或未见联苯、葱烯等代表高等植物输入的生物标志化合物, 这与水生生物生源特征相吻合。样品中低含量的脱羟基维生素 E 指示了咸水沉积环境和较高的热演化程度。

样品中萘系列化合物包括萘(N)、甲基萘(MN)、乙基萘、二甲基萘(DMN)、三甲基萘(TMN)和四甲基萘(TeMN), 缺少指示高等植物来源的卡达烯(图 2)。1, 2, 5-三甲基萘和 1, 2, 5, 6-四甲基萘相对含量低(表 4), 指示了海相环境低等藻类

表 3 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩饱和烃抽提物甾烷类化合物生标数据

Table 3 Steroid biomarkers of saturated hydrocarbon extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

样号	深度/m	$C_{29}$ 规则 / $C_{29}$ 规则	$C_{27}$ 重排 / $C_{27}$ 规则	$C_{27}$ 重排 / $C_{27-29}$ 规则	$4\alpha$ -甲基甾烷 / $C_{29}$ 规则	$C_{29}\beta\beta / (\alpha\alpha+\beta\beta)$	$C_{29}20S / (20S+20R)$	$\alpha\alpha(20R)C_{27} : C_{28} : C_{29}$
CG201-1	3 274.1	1.03	0.25	0.08	0.32	0.46	0.38	38 : 26 : 36
CG201-2	3 278.5	1.38	0.30	0.15	0.36	0.36	0.35	46 : 20 : 33
CG201-3	3 287.9	1.52	0.29	0.12	0.47	0.43	0.47	47 : 23 : 31
CG201-4	3 486.6	1.73	0.36	0.20	0.35	0.35	0.39	51 : 20 : 29
CG202-1	3 702.5	1.57	0.25	0.09	0.40	0.44	0.40	46 : 25 : 29
CG202-2	4 047.5	0.74	0.11	0.04	0.32	0.34	0.33	32 : 26 : 43
DG675	3 352.7	0.61	0.23	0.06	0.48	0.44	0.48	29 : 24 : 47
CG19	1 795.8	0.89	0.26	0.09	0.33	0.40	0.42	37 : 22 : 41
CG202-3	4 562.2	1.44	0.30	0.12	0.43	0.44	0.39	45 : 23 : 31
CG202-4	4 562.5	1.45	0.32	0.14	0.42	0.46	0.49	47 : 21 : 32

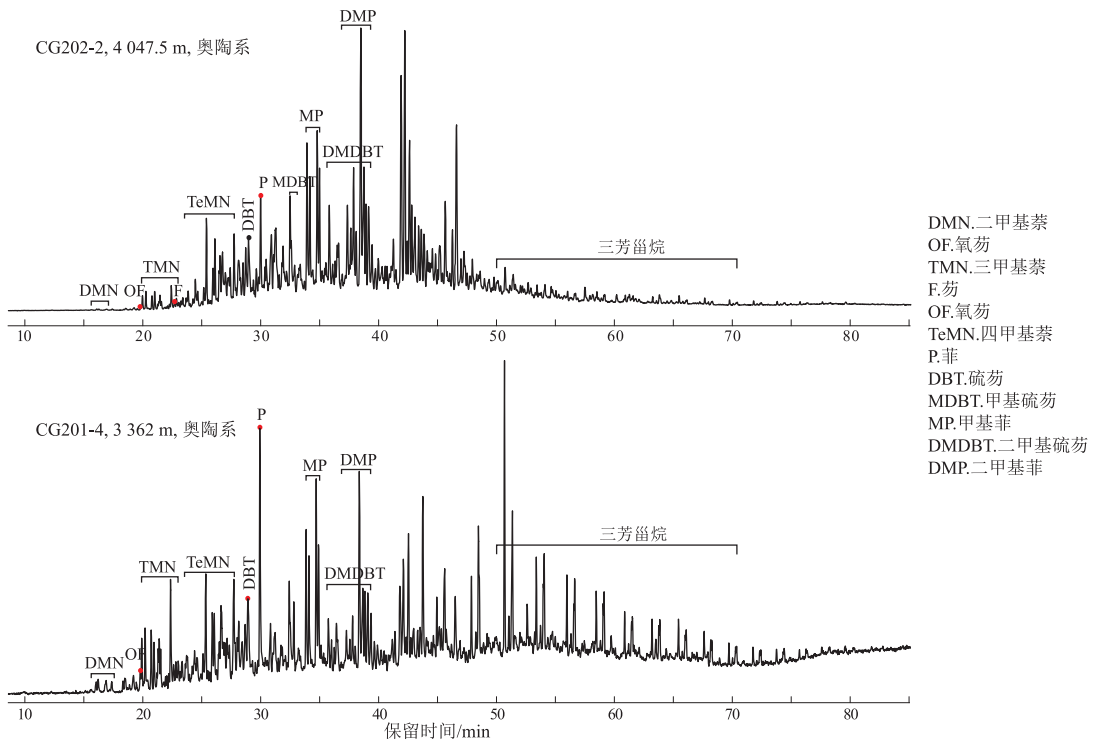


图 2 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩芳烃馏分总离子谱图

Fig.2 TIC of aromatic hydrocarbon extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

和细菌生源的有机质特征。甲基萘异构体比值常用来判别烃源岩和原油成熟度,常用的有  $MNR$ 、 $TNR_1$ 、 $TNR_2$ 、 $TeMNR$  等。样品  $MNR$  为 0.96~1.28,  $TNR_1$  为 0.92~1.27,  $TNR_2$  为 0.72~0.95、 $TeMNR$  为 0.47~0.89 (表 4), 反映烃源岩具有较高成熟度。但是,根据  $TNR_2$  与  $R_{cb}$  (等效镜质体反射率) 的换算关系<sup>[23]</sup>,  $R_{cb}$  仅 0.83%~0.97%, 显著低于烃源岩的实测沥青质反射率  $R_b$ , 反映甲基萘成熟度参数对于下古生界烃源岩的热演化程度指示效果较差。这可能与过高热演化导致萘系列化合物发生聚合反应而成其他种类的稠环芳烃有关<sup>[24]</sup>。

样品中检测到完整的菲系列化合物 (图 2), 包括菲 (P)、甲基菲 (MP)、二甲基菲 (DMP)、三甲基

菲 (TMP)、四甲基菲 (TeMP) 和乙基菲。甲基菲指数计算表明 (表 4),  $MPI_1$  值为 0.47~0.91,  $MPI_2$  为 0.52~0.98,  $MPI_3$  为 0.62~0.89, 利用 Radke 等建立的等效镜质体反射率换算公式<sup>[25]</sup>, 计算  $R_c$  为 1.75%~2.02%, 这与实测沥青质反射率  $R_b$  值范围相当, 证明甲基菲指数 ( $MPI$ ) 能够作为表征研究区烃源岩成熟度的生标参数。

样品中三芴系列硫芴 (DBT) 占明显优势 (表 4),  $DBT/(DBT+F+OF)$  为 71%~100%, 而氧芴 (OF) 和芴 (F) 含量均低, 指示了高硫的强还原性沉积环境。DBT/P 也能反映源岩沉积环境<sup>[26]</sup>, 样品中 DBT/P 在 0.13~0.26 之间, 表现为典型海相碳酸盐岩特征 (表 4)。

表 4 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩芳烃化合物生标数据

Table 4 Biomarkers of aromatic hydrocarbon extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

样号	a	b	芴系列含量/%			DBT/P	MNR	TNR <sub>1</sub>	TNR <sub>2</sub>	TeMNR	MPI <sub>1</sub>	MPI <sub>2</sub>	MPI <sub>3</sub>	c	镜质体反射率/%			d
			DBT	OF	F										R <sub>cb</sub>	R <sub>d</sub>	R <sub>c</sub>	
CG20	0.12	0.15	1	0	0	0.16	0.96	0.92	0.72	0.47	0.47	0.52	0.62	0.51	0.83	0.64	2.02	0.79
CG201-3	0.13	0.15	87	6	7	0.13	1.03	1.03	0.73	0.47	0.48	0.56	0.58	0.60	0.84	0.65	2.01	0.74
CG201-4	0.09	0.13	71	13	16	0.18	0.72	0.73	0.64	0.62	0.55	0.58	0.73	1.08	0.78	0.72	1.97	0.59
CG202-2	0.06	0.04	84	5	1	0.26	1.28	1.27	0.95	0.89	0.91	0.98	0.89	0.60	0.97	0.65	1.75	0.51

注: a 为 1,2,5-TMN/TMN; b 为 1,2,5,6-TeMN/TeMN; c 为 4,6-/1,4-DMBDT; d 为  $C_{26}-20S/C_{28}-20S$  三芳甾烷;  $MNR=2-MN/1-MN$ ;  $TNR_1=2,3,6-(1,4,6-+1,3,5-)$ TMN;  $TNR_2=(1,3,7-TMN+2,3,6-TMN)/(1,3,5-TMN+1,3,6-TMN+1,4,6-TMN)$ ;  $R_{cb}=0.4+0.6 \times TNR_2$ ;  $TeMNR=1,3,6,7-TeMN/(1,3,6,7-TeMN+1,2,5,6-TeMN)$ ;  $MPI_1=1.5 \times (3-MP+2-MP)/(P+1-MP+9-MP)$ ;  $MPI_2=3 \times 2-MP/(1-MP+9-MP)$ ;  $MPI_3=(3-MP+2-MP)/(1-MP+9-MP)$ ;  $R_c=0.6MPI_1+2.3$  (成熟度在  $R_o>1.35\%$  时适用);  $R_d=0.35(4-MDBT/1-MDBT)+0.46$

三芳甾烷系列通常被认为是单芳甾烷受热后的芳构化产物,同时也与有机质的原始母质输入有关<sup>[12]</sup>。样品芳烃馏分中均检测到三芳甾烷,但几乎不含单芳甾烷,应是演化程度较高的原因。另外,  $C_{26}$ 三芳甾烷  $20S/C_{28}$ 三芳甾烷  $20S$  为  $0.51 \sim 0.79$ , 指示了咸水沉积环境, 可以作为研究区下古生界沉积环境的标志。

### 3.5 下古生界与古近系烃源岩生标特征对比

为了区分下古生界与古近系烃源岩, 将本次分析结果与前人古近系烃源岩 GC-MS 测试饱和烃数据进行了对比。前人对古近系  $E_s^1$ 、 $E_s^{3x}$  和  $E_s^{4s}$  烃源岩研究表明<sup>[3,7]</sup>,  $E_s^1$  源岩形成于强还原的高盐度咸水环境, 低等水生生物输入占绝对优势, 有机质成熟度低; 生物标志物表现为强植烷优势、 $\gamma$ -蜡烷含量异常高、重排甾烷含量极低、甲藻甾烷含量较高、 $4\alpha$ -甲基甾烷含量低, 正构烷烃具有显著的奇偶优势,  $C_{31}$  藿烷和规则甾烷异构化程度差。  $E_s^{3x}$  烃源岩形成于弱还原—弱氧化的淡水环境, 低等水生生物为主, 混合少量高等植物, 属于成熟烃源岩; 生标特征表现为姥鲛烷优势、 $\gamma$ -蜡烷含量低、重排甾烷含量高、几乎不含甲藻甾烷、 $4\alpha$ -甲基甾烷含量很高, 正构烷烃奇偶优势不明显,  $C_{31}$  藿烷和规则甾

烷异构化程度较高。  $E_s^{4s}$  烃源岩形成于弱还原性的咸水—半咸水沉积环境, 表现为低等水生生物为主、高等植物贡献明显的混合型母质特征, 属于成熟烃源岩; 生物标记物特征为植烷优势或姥鲛烷/植烷均势、 $\gamma$ -蜡烷含量较高、重排甾烷含量低、甲藻甾烷含量较高、 $4\alpha$ -甲基甾烷含量低, 正构烷烃奇偶优势不明显,  $C_{31}$  藿烷和规则甾烷异构化程度与沙三下亚段烃源岩相当(图 3)。

与古近系各层段的湖相烃源岩相比, 下古生界碳酸盐岩形成于弱还原性浅海环境, 以菌藻类和浮游类低等生物为母质来源, 高一过成熟。生物标志物为植烷优势或姥鲛烷—植烷均势、 $\gamma$ -蜡烷含量较低、重排甾烷含量低、 $4\alpha$ -甲基甾烷含量较高等特征。通过多种生物标志物参数对比, 优选了  $Pr/Ph$ 、 $\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$  藿烷、 $C_{27}$  重排/ $C_{27}$  规则甾烷、 $4\alpha$ -甲基甾烷/ $C_{29}$  规则甾烷等 4 个饱和烃参数组合, 来区分下古生界和古近系烃源岩(图 4)。从图 4 可以看出,  $Pr/Ph$  可将下古生界与  $E_s^1$ 、 $E_s^{3x}$  烃源岩相区分, 下古生界烃源岩  $Pr/Ph$  一般为  $0.37 \sim 1.2$ , 明显高于  $E_s^1$  烃源岩 ( $0.1 \sim 0.3$ ), 低于  $E_s^{3x}$  烃源岩 ( $>1.5$ ), 而与  $E_s^{4s}$  烃源岩  $Pr/Ph$  ( $0.4 \sim 1.1$ ) 区分不明显。  $\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$  藿烷可以区分下古生界与  $E_s^{4s}$ 、 $E_s^1$  烃

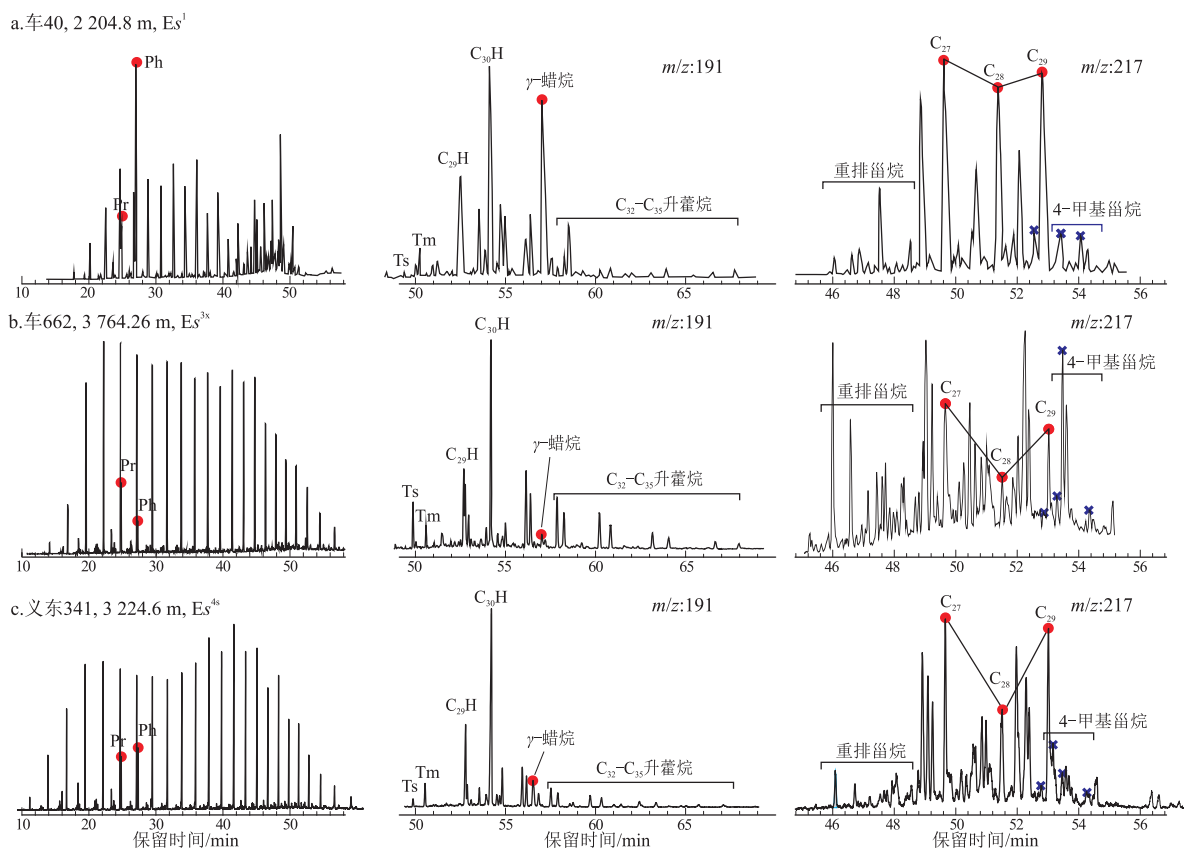


图 3 渤海湾盆地车镇凹陷古近系烃源岩饱和烃色谱—质谱图

Fig.3 GC-MS of saturated hydrocarbon extracted from the Lower Paleozoic source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

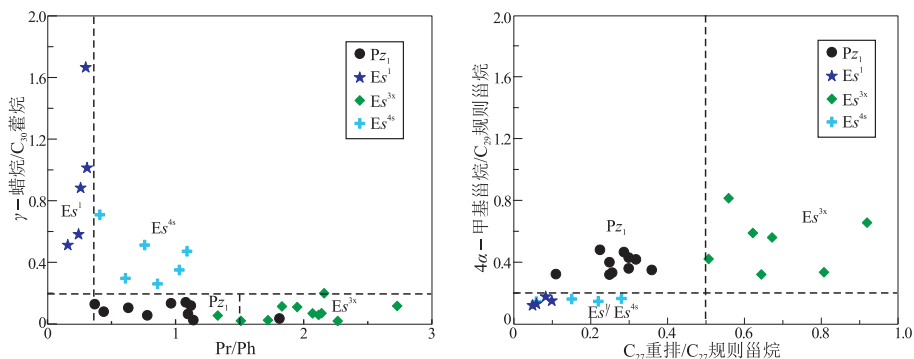


图 4 渤海湾盆地车镇凹陷古生界烃源岩与古近系烃源岩生标参数对比

Fig.4 Biomarker comparison of Paleozoic and Paleogene source rocks in the Chezhen Sag, Bohai Bay Basin

源岩,下古生界  $\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷一般为 0.05~0.2, 低于  $Es^{4s}$  (0.3~0.7) 及  $Es^1$  (0.5~1.7) 烃源岩, 但该参数值与  $Es^{3x}$  烃源岩区分性较差。 $Es^{3x}$  烃源岩  $C_{27}$ 重排/ $C_{27}$ 规则甾烷比值一般为 0.5~1.0, 高于下古生界 (0.11~0.36)、 $Es^1$  (<0.1) 和  $Es^{4s}$  (0.06~0.28) 烃源岩, 是  $Es^{3x}$  烃源岩区别于其他层段的典型特点。 $4\alpha$ -甲基甾烷/ $C_{29}$ 规则甾烷可区分古生界与  $Es^{4s}$ 、 $Es^1$  烃源岩, 下古生界  $4\alpha$ -甲基甾烷/ $C_{29}$ 规则甾烷为 0.32~0.48, 高于  $Es^1$  (0.12~0.18) 和  $Es^{4s}$  烃源岩 (0.15~0.17)。

除此之外, 下古生界烃源岩还存在多个标志性的芳烃类生标参数, 表现为低 1,2,5-TMN/ $\Sigma$ TMN 比值 (0.06~0.13)、低 1,2,5,6-TeMN/ $\Sigma$ TeMN 比值 (0.04~0.15)、高 DBT/(DBT+F+OF) 比值 (0.7~1)、较低 DBT/P 比值 (0.13~0.26) 和高 MPI ( $MPI_1$  为 0.47~0.91) 等特征, 特别是 MPI 能够很好地反映下古生界烃源岩的高热演化程度, 弥补了饱和烃甾萜类成熟度参数的不足。根据这 5 个芳烃类化合物和 4 个饱和烃化合物生标参数, 能有效地判识研究区下古生界油藏的油气来源。

## 4 结论

(1) 车镇凹陷下古生界碳酸盐岩烃源岩正构烷烃主要为低碳数单峰形态, 奇偶优势不明显, 支链烷烃呈弱植烷优势或姥鲛烷—植烷均势; 甾萜烷类生物标志化合物具有  $\gamma$ -蜡烷含量较低、升藿烷系列分布正常、 $C_{27}$ - $C_{29}$ 规则甾烷呈不对称“V”字型、重排甾烷含量低、 $4\alpha$ -甲基甾烷含量较高等特征。

(2) 芳烃类化合物以菲和三芴系列占优势, 缺少联苯、卡达烯、惹烯等典型高等植物输入的生物标志物; 萘系列 1,2,5-三甲基萘和 1,2,5,6-四甲基萘相对丰度低; 三芴化合物中富含硫芴, 氧芴丰度低; 芳香甾烷以三芳甾烷为主, 缺失单芳甾烷。

(3) Pr/Ph、 $\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷、 $C_{27}$ 重排/ $C_{27}$ 规则甾烷、 $4\alpha$ -甲基甾烷/ $C_{29}$ 规则甾烷等参数能够较好地区分下古生界与古近系烃源岩, 芳烃化合物参数 1,2,5-TMN/ $\Sigma$ TMN、1,2,5,6-TeMN/ $\Sigma$ TeMN、DBT/(DBT+F+OF)、DBT/P 和 MPI 能够有效指示下古生界海相碳酸盐岩烃源岩的生源、沉积环境和成熟特征。

(4) 下古生界烃源岩形成于还原性浅海环境, 以菌藻类和浮游类低等生物为母源; 受高一过成熟影响, 饱和烃甾萜烷类成熟度生标参数失效, 芳烃甲基菲比值是有效成熟度指标。

## 参考文献:

[1] 林红梅. 渤海湾盆地车镇凹陷南坡碳酸盐岩分布主控因素[J]. 石油实验地质, 2016, 38(6): 779-786.  
Lin Hongmei. Main controlling factors for carbonate rock distribution on the southern slope of Chezhen Sag, Bohai Bay Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2016, 38(6): 779-786.

[2] 王琳, 张善文, 刘雅利, 等. 车镇凹陷北带沙三段下亚段有利储层形成机制与分布规律[J]. 油气地质与采收率, 2016, 23(6): 34-40.  
Wang Lin, Zhang Shanwen, Liu Yali, et al. Formation mechanism and distribution laws of favorable reservoir in lower  $Es^3$  in the north zone of Chezhen Sag[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(6): 34-40.

[3] 张林晔, 孔祥星, 张春荣, 等. 济阳拗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.

[4] 孔祥星, 张林晔, 徐思焯. 济阳拗陷车西洼陷油-源对比及运移规律探讨[J]. 石油实验地质, 2005, 27(2): 188-193.  
Kong Xiangxing, Zhang Linye, Xu Sihuang. Oil-source correlation and migration regularities in the Chexi Sag, the Jiyang Depression[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2005, 27(2): 188-193.

[5] 薛海涛, 卢双舫, 张学军, 等. 济阳拗陷下古生界碳酸盐岩烃源岩评价[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 609-614.

- Xue Haitao, Lu Shuangfang, Zhang Xuejun, et al. Evaluation of Lower Paleozoic carbonate source rocks in Jiyang Depression [J]. *Geochimica*, 2006, 35(6): 609-614.
- [6] 王永诗. 箕状断陷湖盆滑脱潜山油气成藏模式: 以富台油田为例 [J]. *油气地质与采收率*, 2004, 11(4): 13-16.  
Wang Yongshi. Detachment buried-hill oil-gas reservoir-forming pattern in half-graben fault depression lake basin: Taking Futai oilfield as example [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2004, 11(4): 13-16.
- [7] 李钜源. 济阳坳陷下古生界碳酸盐岩生烃动力学研究 [D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2006.  
Li Juyuan. Research on the kinetics of hydrocarbon generation of the Lower Palaeozoic carbonate rocks in the Jiyang Depression [D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 2006.
- [8] 曾凡刚, 程克明. 华北地区下古生界海相烃源岩饱和烃生物标志物地球化学特征 [J]. *地质地球化学*, 1998, 26(3): 25-32.  
Zeng Fangang, Cheng Keming. Geochemical characteristics of saturated hydrocarbon biomarkers from Lower Palaeozoic marine carbonate rocks in North China [J]. *Geology - Geochemistry*, 1998, 26(3): 25-32.
- [9] 李永新, 耿安松, 刘金萍, 等. 渤海湾盆地黄骅坳陷下古生界碳酸盐岩有机地球化学特征 [J]. *石油实验地质*, 2008, 30(1): 75-81.  
Li Yongxin, Geng Ansong, Liu Jinping, et al. Organic geochemical characteristics of the Lower Palaeozoic Carbonate rocks in the Huanghua Depression, the Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2008, 30(1): 75-81.
- [10] Connan J, Bouroulec J, Dessort D, et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/3): 29-50.
- [11] 包建平, 朱翠山, 倪春华. 北部湾盆地不同凹陷原油生物标志物分布与组成特征 [J]. *沉积学报*, 2007, 25(4): 646-652.  
Bao Jianping, Zhu Cuishan, Ni Chunhua. Distribution and composition of biomarkers in crude oils from different sags of Beibuwan Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(4): 646-652.
- [12] Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1993: 1-363.
- [13] 马安来, 张水昌, 张大江, 等. 轮南、塔河油田稠油油源对比 [J]. *石油与天然气地质*, 2000, 25(1): 31-38.  
Ma Anlai, Zhang Shuichang, Zhang Dajiang, et al. Oil and source correlation in Lunnan and Tahe heavy oil fields [J]. *Oil & Gas Geology*, 2000, 25(1): 31-38.
- [14] Damsté J S S, Kenig F, Koopmans M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9): 1895-1900.
- [15] Robinson N, Eglinton G, Brassell S C, et al. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 $\alpha$ -methylsteroids and 5 $\alpha$ (H)-stanols [J]. *Nature*, 1984, 308(5958): 439-442.
- [16] Summons R E, Thomas J, Maxwel J R, et al. Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosterane in sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(6): 2437-2444.
- [17] Goodwin N. E. Mann A. L. Patience R. L. Structure and significance of C<sub>30</sub> 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(5): 495-506.
- [18] Brassell S C, Eglinton G, Mo Fujia. Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(4/6): 927-941.
- [19] 王广利, 王铁冠, 陈致林, 等. 济阳坳陷古近纪沟壑分子化石的分布与控制因素 [J]. *沉积学报*, 2008, 26(1): 100-104.  
Wang Guangli, Wang Tieguan, Chen Zhilin, et al. Distribution and controlling factors of molecular fossils derived from Dinoflagellates in the Paleogene lacustrine Jiyang super-depression [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(1): 100-104.
- [20] 陈致林, 李素娟, Alexander R. 甲藻甾烷: 一种生源和沉积环境的生物标志物 [J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21(3): 60-64.  
Chen Zhilin, Li Sujuan, Alexander R. Dinosterane as a biomarker of biogenic origin and sedimentary environment [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21(3): 60-64.
- [21] 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物 [J]. *科学通报*, 2005, 50(2): 176-182.  
Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun, et al. Alkyldibenzothiophenes: Molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(22): 2399-2404.
- [22] Alexander R, Kagi R I, Rowland S J, et al. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(2): 385-395.
- [23] Radke M, Rullkötter J, Vriend S P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(17): 3675-3689.
- [24] 曾凡刚, 程克明. 华北地区下古生界海相烃源岩芳烃生物标志物地球化学特征: 兼论饱和烃、芳烃生源组合特征 [J]. *地质地球化学*, 1998, 26(3): 33-39.  
Zeng Fangang, Cheng Keming. Characteristics of aromatic hydrocarbon biomarkers from Lower Palaeozoic marine carbonate rocks in North China [J]. *Geology - Geochemistry*, 1998, 26(3): 33-39.
- [25] Radke M, Welte D H, Willsch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(1): 1-10.
- [26] Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources [C] // Palacas J B. *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*. Tulsa, Oklahoma: AAPG, 1984: 181-196.