

黔北坳陷高演化烃源岩中 正构烷烃单体烃碳同位素组成

包建平¹, 倪春华², 朱翠山¹, 詹兆文³, 蒋兴超¹, 申旭¹

(1. 长江大学 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 地球化学系, 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;

3. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:借助于色谱-质谱和单体烃碳同位素分析技术,对黔北坳陷高演化海相烃源岩和黔南坳陷虎47井原油中各类生物标志物和正构烷烃的单体烃碳同位素组成进行了系统分析。不同层位烃源岩中常用的甾、藓烷的分布与组成呈现明显趋同现象,因而失去了其原有的地球化学意义和实用性。虎47井原油中三环藓烷系列和孕甾烷系列丰富,但C₂₇₋₃₅藓烷系列和C₂₇₋₂₉甾烷系列的丰度极低,显示生油窗晚期的产物特征。绝大多数烃源岩中nC₁₆₋₂₈正构烷烃系列呈现以nC₂₀或nC₂₁为低谷的前、后2个峰群的分布模式,但其单体烃碳同位素组成则十分接近,它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-28‰~-31‰之间,呈负偏态变化,即随碳数增加其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变小,且这一特征不受正构烷烃系列分布特征的影响,表明高演化烃源岩中特殊的正构烷烃系列分布模式是客观地球化学现象。虎47井原油中正构烷烃的单体烃碳同位素组成也呈负偏态变化,但其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高演化烃源岩中的轻约3‰,这可能与有机质热演化过程中的碳同位素分馏效应有关。因此,在利用正构烷烃的单体烃碳同位素组成开展油源对比时,所用样品的成熟度应该匹配。

关键词:正构烷烃系列;双峰态分布;单体烃碳同位素;烃源岩;原油;黔北坳陷;黔南坳陷

中图分类号:TE122.113

文献标识码:A

Carbon isotope compositions of individual alkanes in highly mature source rocks from Northern Guizhou Depression

BAO Jianping¹, NI Chunhua², ZHU Cuishan¹, ZHAN Zhaowen³, JIANG Xingchao¹, SHEN Xu¹

(1. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil & Gas Resource of Ministry of Education, Geochemistry Department, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: Straight chain alkanes and various biomarkers such as steranes and terpanes and compound-specific carbon isotope compositions of individual *n*-alkanes in the saturate fractions of extracts from highly mature source rocks and crude oil from the Hu 47 well in the Northern and Southern Guizhou depressions were analyzed using GC-MS and GC-CSIRMS. The distribution and composition of regular steranes and terpanes in those source rocks are very similar and have lost their original geochemical significance. However, crude oil from the well Hu 47 contains abundant low molecular biomarkers such as tricyclic terpanes and pregnanes while C₂₇₋₃₅ hopanes and C₂₇₋₂₉ steranes are depleted, suggesting that it is a condensate with high maturity. There are bimodal distributions for *n*-alkanes with a minimum at *n*-C₂₀ or *n*-C₂₁ in most source rocks. Normally, this phenomenon should not appear in highly mature source rocks. However, for both bimodal and unimodal distributions of *n*-alkanes in those source rocks, the carbon isotope compositions of individual *n*-alkanes are similar. The $\delta^{13}\text{C}$ values are between -28‰ and -31‰ and decrease with increasing *n*-alkane carbon number, suggesting that bimodal or unimodal *n*-alkanes have a similar source in highly mature source rocks. There is an obvious negative tendency in carbon isotope compositions of individual compounds with increasing carbon number of individual *n*-alkanes in light oil

收稿日期: 2019-07-02; 修订日期: 2019-10-16。

作者简介: 包建平 (1962—), 男, 博士, 教授, 从事石油地质与油气地球化学科研与教学工作。E-mail: 101064@yangtzeu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金 (41772119, 41272169) 资助。

from the well Hu 47, but their $\delta^{13}\text{C}$ values are lighter by about 3‰ compared with those in highly mature source rocks. This could be related to the fractionation of carbon isotope during the thermal evolution of organic matter. Therefore, when carbon isotope compositions of individual *n*-alkanes are used in oil-source correlation, it is important to avoid a large maturity difference between the crude oils and source rocks.

Key words: normal alkanes; bimodal distribution; compound-specific carbon isotope; source rock; crude oil; Northern Guizhou Depression; Southern Guizhou Depression

正构烷烃系列是烃源岩可溶有机质和原油中的优势组分,因而也是一类引起关注较早和研究程度较深的生物标志物^[1-11]。在低演化地质样品中的正构烷烃系列大多呈现明显的奇碳或偶碳优势,且常呈现双峰态分布,反映沉积有机质中低等生物和高等植物双重输入的特征^[10-11]。但是,在热演化过程中,随着成熟度的升高,碳-碳键会发生断裂,高碳数正构烷烃会变成低碳数正构烷烃,结果导致双峰态分布变成单峰态分布,且奇碳或偶碳优势逐渐减弱乃至消失^[12]。理论上讲,高成熟地质样品中的正构烷烃系列应该呈现前单峰型分布模式,即不应该出现前、后2个峰群的双峰态分布特征。但是,实际研究过程中发现,在高演化地质样品中的正构烷烃系列普遍呈现前、后2个峰群的双峰态分布,且2个峰群中的正构烷烃均没有出现碳数优势现象^[13-22],显然这与现有的认识是相悖的。目前对导致这一现象的原因所知甚少。

地质样品的可溶沥青中正构烷烃系列较为丰富,且通过简单的尿素络合即可从饱和烃馏分中把它们分离出来^[23]。原油和烃源岩中正构烷烃系列的单体烃碳同位素组成已被广为研究,并在油源研究中得到了广泛应用^[24-34],这是因为正构烷烃化合物的碳同位素组成可以为生物来源^[35]、古气候和古

环境特征^[33,36]的研究提供丰富的地球化学信息。

本文借助于单体烃碳同位素质谱仪,研究了黔北坳陷不同层位高演化烃源岩中正构烷烃的单体烃碳同位素组成,并结合黔南坳陷虎47井中奥陶统大湾组(O_2d)所产原油中正构烷烃的碳同位素组成特征,探讨了高演化烃源岩中双峰态分布的正构烷烃单体烃碳同位素组成及其可能原因。

1 地质背景、样品分布与实验分析

1.1 地质背景、样品分布及其特征

黔北坳陷位于云南、四川和贵州三省的交会处,区内发育有震旦系陡山沱组(Z_1ds)、下寒武统牛蹄塘组或筇竹寺组(ϵ_1n 或 ϵ_1q)、上奥陶统五峰组(O_3w)和下志留统龙马溪组(S_1l)4套优质烃源岩,丰富的残余有机碳含量是一个最好例证^[2,37];而金沙岩孔古油藏的存在表明,这些优质烃源岩在地质历史时期已发生过明显的油气生成与聚集成藏过程^[20],只是由于后期遭受了热裂解的改造被破坏了。本文所研究的烃源岩样品取自5个露头地质剖面(羊跳寨剖面位于黔南坳陷)和一个钻井剖面,一个原油样品取自黔南坳陷凯里地区虎庄背斜虎47井(图1)。表1为相关烃源岩样品基本信息和基础地球化学数据。显然,烃源岩样品中较高

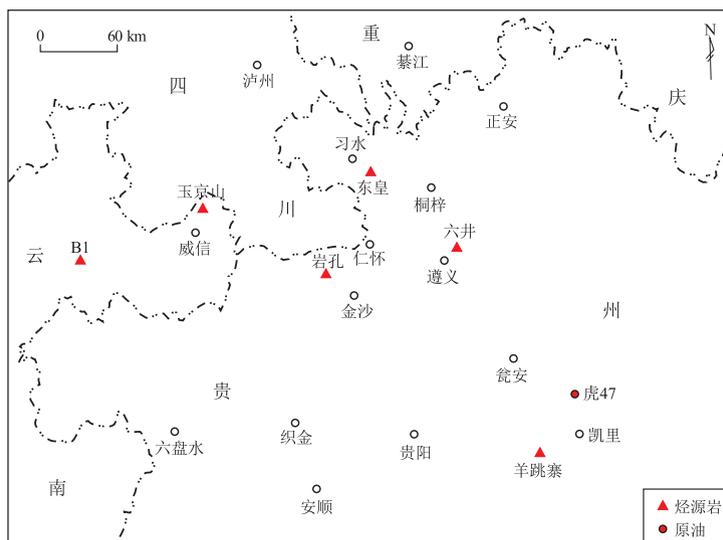


图1 本文所研究的烃源岩和原油样品的取样位置

Fig.1 Sampling location of source rocks and crude oil in the study area

表 1 黔北坳陷和黔南坳陷烃源岩样品的基础地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of source rocks in Northern and Southern Guizhou depressions

剖面或井号	样品编号	层位	岩性	$w(\text{TOC})/\%$	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$PG/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$I_H/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$D/\%$	沥青“A”/ $\%$
B1	B1-S24	S_1l	灰黑色泥岩	0.46	0.01	0.02	0.03	4	0.54	0.004 0
	B1-S33	S_1l	灰黑色泥岩	0.53	0.01	0.02	0.03	4	0.47	0.004 2
	B1-S37	S_1l	灰黑色泥岩	0.56	0.01	0.02	0.03	4	0.44	0.003 2
	B1-S52	S_1l	灰黑色泥岩	2.71	0.01	0.02	0.03	1	0.09	0.002 8
	B1-S15	O_3w	灰黑色泥岩	2.30	0.01	0.02	0.03	1	0.11	0.002 4
	B1-S18	O_3w	灰黑色泥岩	3.20	0.01	0.02	0.03	1	0.08	0.006 0
	B1-S7	ϵ_1q	灰黑色泥岩	0.53	0.01	0.01	0.02	2	0.31	0.006 6
东皇	DH-S3	S_1l	灰黑色泥岩	0.44	0.01	0.02	0.03	5	0.57	0.003 4
六井	LJ-S1	Z_2ds	灰黑色泥岩	1.70	0.01	0.01	0.02	1	0.10	0.002 9
	LJ-S2	Z_2ds	灰黑色泥岩	2.11	0.01	0.02	0.03	1	0.12	0.004 9
	LJ-S3	Z_2ds	灰黑色泥岩	4.20	0.01	0.01	0.02	1	0.04	0.002 7
	LJ-S4	Z_2ds	灰黑色泥岩	3.08	0.01	0.02	0.03	1	0.08	0.002 3
岩孔	YK-S1	ϵ_1n	黑色泥岩	6.83	0.01	0.02	0.03	1	0.04	0.002 3
	YK-S2	ϵ_1n	黑色泥岩	5.93	0.01	0.08	0.09	1	0.13	0.002 9
羊跳寨	YTZ-S3	ϵ_1n	黑色泥岩	8.84	0.01	0.15	0.16	2	0.15	0.002 6
	YJS-S1	S_1l	灰黑色泥岩	4.15	0.01	0.12	0.13	3	0.26	0.003 0
玉京山	YJS-S2	S_1l	灰黑色泥岩	2.18	0.01	0.03	0.04	1	0.15	0.002 7
	YJS-S3	S_1l	灰黑色泥岩	1.01	0.01	0.03	0.04	3	0.33	0.004 2

注:PG=生烃潜量;D=降解率。

的残余有机碳含量(TOC)和异常低的氢指数(I_H)、热解烃含量(S_2)、产烃潜量(PG)及沥青“A”含量,与其经历的高演化特征是吻合的。

1.2 实验分析

1.2.1 抽提与分离

烃源岩样品清洗晾干后碎至 100 目,然后用二氯甲烷进行索氏抽提 72 h,以获取其中的可溶有机质。因高演化烃源岩中可溶有机质含量极低,为了保证后续分析测试能有一定量的可溶有机质,同一重复抽提 2~3 次,岩石样品用量约为 400~500 g。

用正己烷沉淀沥青“A”和原油中的沥青质,然后采用硅胶/氧化铝柱层法把脱沥青质有机质分离成饱和烃、芳香烃和非烃。饱和烃馏分进行 GC—MS 分析后,再对剩下的饱和烃馏分进行尿素络合,去除其中所含的支链和环烷烃,以降低其他化合物对正构烷烃单体烃碳同位素分析结果的影响。

1.2.2 饱和烃色谱质谱分析

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。

1.2.3 正构烷烃单体烃碳同位素分析

仪器为英国 GV 公司的 Isoprime 色谱(HP6890)一同位素质谱仪,色谱柱为 HP-5MS 石英弹性毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。不分流进样,进样室温度 290 °C,载气为氦气,流速 1.0 mL/min。升温程序:60 °C 恒温 2 min,后以 15 °C/min 升至 120 °C,再以 4 °C/min 升至 300 °C,并恒温 15 min。使用正构烷烃化合物的混合标样(nC_{12} 、 nC_{14} 、 nC_{16} 、 nC_{18} 、 nC_{20} 、 nC_{22} 、 nC_{25} 、 nC_{28} 、 nC_{30} 、 nC_{32} 和 nC_{35} ,由美国 Indiana 大学提供)。样品测试:每个样品至少测 2 次,要求 2 次同一化合物的碳同位素值偏差小于 ±0.5‰,否则增加测试标样和样品次数直至符合要求。每个化合物碳同位素值取 2 次测量结果的平均值。

2 生物标志物分布与组成

2.1 烃源岩中生物标志物分布与组成

尽管研究区不同层位海相烃源岩中的有机质目前已处于高、过成熟阶段,但已有研究结果显示,绝大多数烃源岩样品的沥青“A”和经热裂解改造的古油藏焦沥青中可溶有机质的正构烷烃系列大多呈前、后 2 个峰群的双峰态分布,只有少数样品不具这一特征^[22]。在正构烷烃系列呈双峰态分布的不同烃源岩样品中,前峰群的主峰碳为 nC_{16} 或 nC_{17} ,这取决于低分子量化合物的损失程度;而后

峰群的主峰碳基本一致,为 nC_{25} ,前、后2个峰群的低谷出现在 nC_{20} 或 nC_{21} ;此外,前、后2个峰群的丰度相当,且组成前、后2个峰群的正构烷烃没有出现明显的偶碳或奇碳优势(图2)。在所分析的烃源岩中,只有 B1-S7、B1-S15 和 B1-S18 三个样品中的正构烷烃系列呈现前单峰型分布。

值得注意的是这一现象不仅出现在本文所研究的地质样品中,而且在地质背景类似的其他地区也普遍存在^[13-21],由此表明这不是一个偶然的地球化学现象,可能有其内在的控制因素。尽管按照现有的认知,似乎无法解释为什么在高演化地质样品中普遍存在正构烷烃系列的双峰态分布。因为这一现象一般出现在低演化的地质样品中^[10-12],而高演化阶段的碳-碳键断裂会使后峰群中的高碳数化合物转变成分子量较小的化合物,结果会导致双峰态分布现象的消失^[7,12]。

那么,高演化地质样品中正构烷烃系列出现的双峰态分布这一现象是否存在外来有机质污染的可能,本文试图通过对其单体烃碳同位素组成的分析研究来澄清这一疑虑。一般而言,取自露头剖面的地质样品比较容易遭受外来物的污染,此时最常见的污染物可能与地表植被来源的正构烷烃化合物有关,但与这部分有机质有关的正构烷烃其高碳数成员(nC_{27-33})存在特别明显的奇碳优势^[35,38],这是比较容易鉴别的。

但就本文所研究的烃源岩样品中的正构烷烃系列分布特征而言,其高碳数部分正构烷烃的奇碳优势并不明显,只是在少数样品中可以观察到 nC_{29} 或 nC_{31} 的相对丰度略高于相邻的正构烷烃,即具有微弱的奇碳优势,其 CPI 值在 1.17~1.30 之间。但这一奇碳优势与陆生植物和地表沉积物中正构烷烃的奇碳优势相比可以忽略。这是因为现代植物

树叶蜡的 CPI 为 2.3~54.3,且大多介于 5.0~15 之间^[35],而地表沉积物中正构烷烃系列的 CPI 为 1.5~13.9,大多介于 5~14 之间^[38]。据此可以判断,在所研究的某些高演化烃源岩中,可能受到了地表现代沉积有机质的污染,但其影响程度也是十分微弱的。因此在对比研究时,我们只考虑 nC_{29} 以前的正构烷烃,而 nC_{29} 及以上的正构烷烃其碳同位素组成数据仅作参考。

此外,在这些高、过成熟海相烃源岩的饱和烃馏分中,均检测到了较为丰富且分布面貌十分相似的甾、萜烷生物标志物,主要表现为分子量较低的 C_{19-26} 三环萜烷系列及孕甾烷与孕甾烷十分丰富,而分子量相对较高的 C_{27-35} 藿烷系列和 C_{27-29} 甾烷系列的丰度相对偏低(图3)。定量结果表明在这些烃源岩中常用的甾、萜烷生物标志物参数也十分接近,且具有较高浓度的三环萜烷系列、藿烷系列和甾烷系列(表2),这也与其所处的热演化阶段不匹配,从而显示出高演化烃源岩中生物标志物的分布与组成特征存在明显特殊性。显然,仅凭不同层位烃源岩中甾、萜烷生物标志物的分布与组成特征是很难把它们彼此所生的烃区分开。换言之,研究区高演化烃源岩中常用的甾、萜烷生物标志物分布与组成特征的相似性,使得它们失去了其原有的地球化学意义和在油源研究中的实用价值,即此时它们不能再用作油源对比的指标。

实际上,前人的研究也发现了这一现象,并指出高演化阶段,无论是腐殖煤还是海相烃源岩,其甾、萜烷生物标志物的分布面貌会出现明显的趋同现象,从而失去其原有的地球化学意义^[39-40]。此时,依据它们进行油源对比所得到的认识,其主观意愿可能远超客观事实。如金沙岩孔古油藏是研究区一个遭受强烈热裂解改造的古油藏,目前仅存

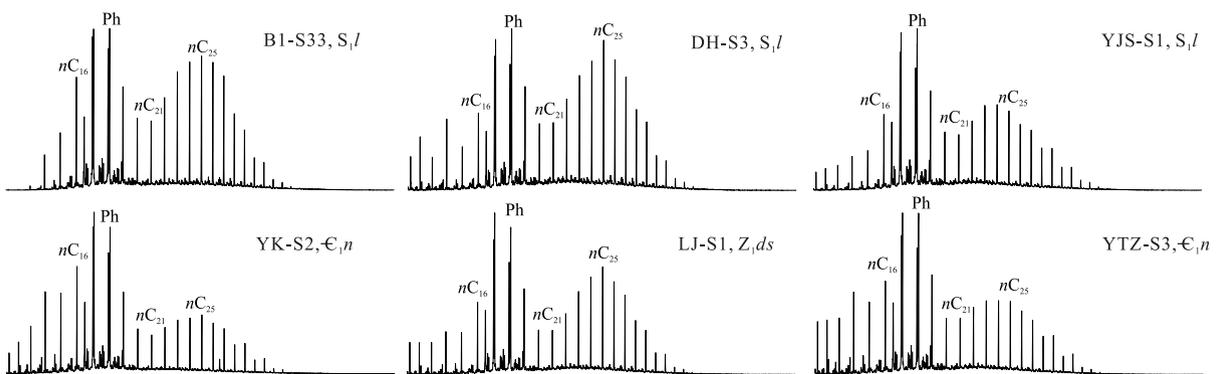


图2 黔北和黔南坳陷不同剖面烃源岩样品中链烷烃系列分布特征(m/z 57)

Fig.2 Distributions of straight chain alkanes in source rocks from different geological sections in Northern and Southern Guizhou depressions (m/z 57)

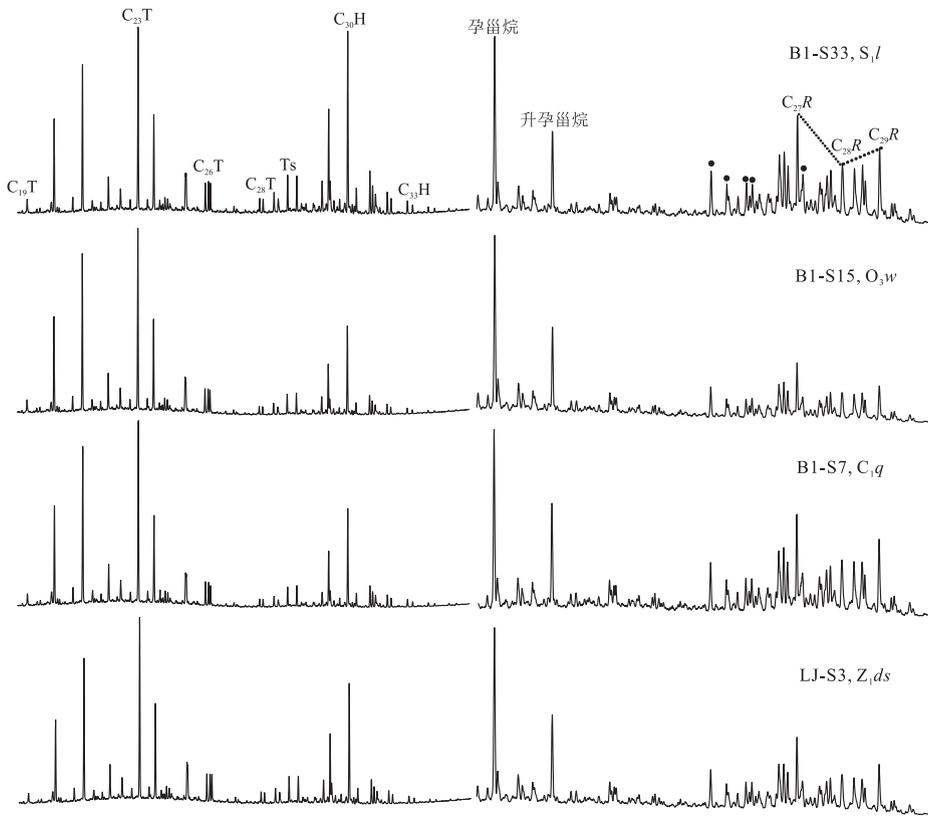


图 3 黔北坳陷和黔南坳陷不同层位烃源岩中甾、萜烷系列分布特征
T 和 H 分别代表三环萜烷和藿烷

Fig.3 Distribution of steranes and terpanes in different source rocks from Northern and Southern Guizhou depressions

表 2 黔北坳陷和黔南坳陷不同层位烃源岩和虎 47 井原油中常用甾、萜烷参数

Table 2 Common parameters related to steranes and terpanes in different source rocks and a crude oil from well Hu 47 in Northern and Southern Guizhou depressions

剖面或井号	样品编号	层位	C ₂₃ T/ C ₃₀ H	C ₂₄ Te/ C ₂₆ T	C ₁₉₋₂₆ T/ C ₂₈₋₃₁ T	Ts/ Tm	C ₂₉ Ts/ C ₂₉ H	diaC ₂₇ / diaC ₂₉	diaC ₂₉ / reC ₂₉	C ₂₉ 甾烷 20S/ (20S+20R)	C ₂₉ 甾烷 ββ/ (αα+ββ)	三环萜烷/ (μg · mg ⁻¹)	藿烷系列/ (μg · mg ⁻¹)	甾烷系列/ (μg · mg ⁻¹)
B1	B1-S24	S ₁ l	0.67	0.50	8.94	1.01	0.38	1.37	0.30	0.51	0.43	3.454	3.945	3.142
	B1-S33		0.96	0.49	10.65	1.00	0.37	1.71	0.29	0.53	0.41	4.640	3.904	3.440
	B1-S37		1.35	0.52	13.64	0.98	0.39	1.37	0.40	0.51	0.42	5.473	3.306	3.281
	B1-S52	O ₃ w	1.20	0.53	15.00	0.96	0.37	1.38	0.31	0.55	0.42	5.744	3.465	3.484
	B1-S15		1.87	0.53	18.14	0.94	0.37	1.84	0.29	0.50	0.42	5.901	2.646	2.939
	B1-S18		2.01	0.51	18.09	0.96	0.36	1.54	0.40	0.51	0.43	3.030	1.244	1.443
	B1-S7		ε ₁ q	1.84	0.56	19.92	0.91	0.34	1.61	0.28	0.50	0.41	2.960	1.418
东皇	DH-S3	S ₁ l	1.26	0.47	12.05	0.96	0.39	1.34	0.40	0.52	0.42	4.651	3.087	3.177
	LJ-S1	Z ₂ ds	1.32	0.46	12.76	0.97	0.38	1.32	0.42	0.51	0.42	6.554	4.110	4.188
LJ-S2	1.28		0.49	13.45	1.00	0.38	1.63	0.32	0.50	0.43	3.393	2.180	2.065μ	
LJ-S3	1.49		0.50	13.96	0.99	0.37	1.82	0.30	0.51	0.42	6.737	3.855	4.048	
LJ-S4	1.37		0.51	14.83	0.98	0.39	1.33	0.40	0.51	0.43	7.043	4.208	4.284	
岩孔	YK-S1	ε ₁ n	1.54	0.49	14.2	0.96	0.36	1.29	0.39	0.51	0.43	9.306	5.185	5.274
	YK-S2		1.58	0.53	16.05	0.97	0.36	1.46	0.39	0.50	0.41	5.186	2.753	2.693
羊跳寨	YTZ-S3	ε ₁ n	1.67	0.48	14.31	0.96	0.38	1.43	0.39	0.51	0.42	6.708	3.401	3.807
	YJS-S1	S ₁ l	1.50	0.49	14.55	0.95	0.38	1.55	0.36	0.45	0.40	7.325	4.093	3.990
	YJS-S2		1.68	0.48	15.75	0.96	0.37	1.46	0.36	0.50	0.43	5.265	2.705	2.871
YJS-S3	1.53		0.48	11.18	0.98	0.36	1.34	0.39	0.49	0.42	4.125	2.288	1.789	
虎 47	H47-oil	O ₂ d	10.94	0.11	2.09	2.91	/	0.53	0.85	0.59	0.56	0.042	0.092	0.013

注: T=三环萜烷; H=藿烷; Te=四环萜烷; Ts=18 α(H)-三降藿烷; Tm=17 α(H)-三降藿烷; dia=重排甾烷; re=规则甾烷。

焦沥青,但这些焦沥青的可溶有机质中甾、萜烷生物标志物的分布特征与上述 4 套烃源岩中甾、萜烷系列的分布特征十分相似^[20],此时如果仅依据甾、

萜烷生物标志物分布特征的相似性判断,那么研究区任何一套烃源岩都有可能是这一古油藏中原油的油源岩,但这一结论显然不符合实际情况。

以往的研究发现,黔北坳陷金沙岩孔和小草坝2个古油藏中固体沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值截然不同,前者小于 -32‰ ,而后者大于 -26‰ ,表明2个古油藏具有不同的成因和来源,但这些固体沥青中甾、萜烷生物标志物的分布特征十分相似,可见此时由固体沥青的碳同位素组成和生物标志物组成提供的地球化学信息会得出截然不同的结果^[41]。由此可见,在高演化地区利用甾、萜烷生物标志物的分布与组成特征开展油源研究时需十分谨慎。

2.2 原油中生物标志物分布与组成

黔北坳陷过高的热演化程度,使得该区发育的不同层位烃源岩中的有机质,其甾、萜烷生物标志物的分布与组成出现了明显的趋同现象,同时古油藏中原油遭受热裂解改造后残留下来的焦沥青中的生物标志物也出现了类似现象^[41],因而目前在研究区已难以找到一个成熟度适中的地质样品,来了解这些古老烃源岩在液态窗范围内所具有的基本地球化学特征。但黔南坳陷凯里地区虎庄背斜虎47井中奥陶统大湾组储层中有轻质油产出,尽管以往的研究认为该原油主要源于黔南坳陷发育的下寒武统牛蹄塘组烃源岩^[42-43],但这一结论的说服力不强。这是因为该地区这一层位烃源岩中的有机质目前也处于高、过成熟阶段,此时通过生物标志物指纹特征的对比来确立油岩间的关系似乎可信度不高,但它至少可以作为该地区某一层位海相烃源岩中有机质在液态窗内所生原油的代表。

虎47井原油饱和烃馏分分析结果表明,该原油

中的正构烷烃系列完整,且呈前单峰型分布,高碳数成员的含量较低(图4),与其轻质油的特征吻合。鉴于该原油中正构烷烃的相对丰度明显高于相邻的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph),其Pr/ $n\text{C}_{17}$ 和Ph/ $n\text{C}_{18}$ 比值分别为0.53和0.42,表明该原油没有遭受生物降解作用的改造;实测 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -31.81‰ ,Pr/Ph值为1.34,与塔里木盆地海相原油具有较好的可比性,表明该原油来源于海相烃源岩。

在萜烷分布特征上,三环萜烷系列极其丰富,尤其存在高含量的 C_{28+} 长链三环萜烷化合物,而藿烷系列含量很低(图4)。在 m/z 191质量色谱图上,根据保留位置和保留时间仅能检测到 $\text{C}_{30}17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷一个化合物,其 $\text{C}_{23}\text{T}/\text{C}_{30}\text{H}$ 比值高达10.94,这明显不同于研究区发育的高演化烃源岩(表2),同时说明该原油的成熟度应该高于一般的成熟原油。在 m/z 217质量色谱图上,因低的信噪比致使甾烷系列的检测效果欠佳,这与该原油中甾烷系列的含量低有关(图4)。就其甾烷系列的组成特征而言,重排甾烷较为丰富, C_{29} 重排甾烷与规则甾烷($\text{diaC}_{29}/\text{reC}_{29}$)的比值约为0.85,暗示其烃源岩可能为泥质岩类,但高演化程度可能对此也有影响; C_{27} 重排甾烷与 C_{29} 重排甾烷($\text{diaC}_{27}/\text{diaC}_{29}$)的比值约为0.53(表2),显示出 C_{29} 甾烷的含量明显高于 C_{27} 甾烷,这是以蓝绿藻为原始沉积有机质的震旦系一下寒武统烃源岩及相关原油常有的特征^[44]。

由于该轻质油中常用的2个成熟度参数 C_{29} 甾

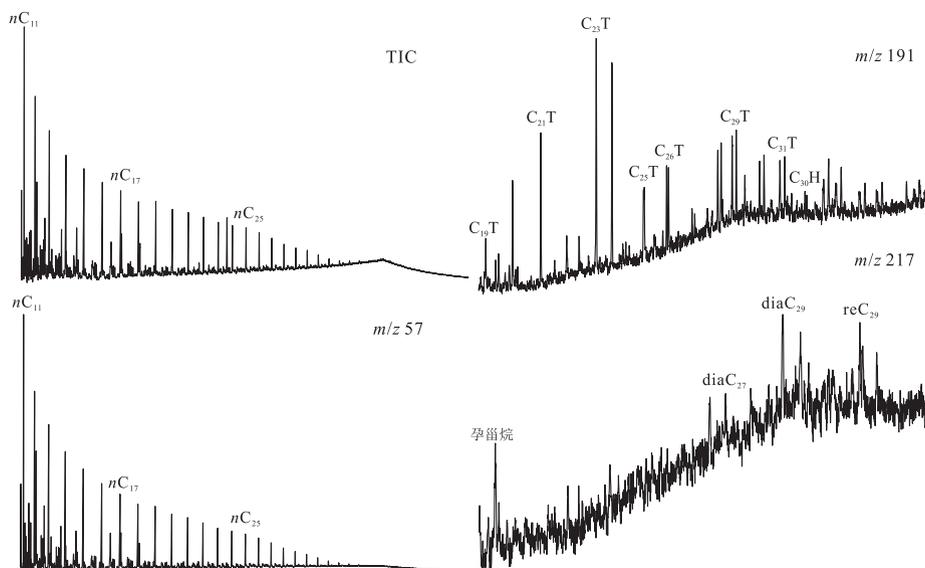


图4 黔南坳陷凯里地区虎47井原油中链烷烃系列(TIC和 m/z 57)、三环萜烷和三萜烷系列(m/z 191)和甾烷系列(m/z 217)分布特征

Fig.4 Distributions of straight chain alkanes (TIC and m/z 57), tricyclic terpanes and triterpanes (m/z 191) and steranes (m/z 217) in a crude oil from well Hu 47, Kaili area, Southern Guizhou Depression

烷 20S/(20S+20R) 和 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 比值分别为 0.59 和 0.56 (表 2), 已达到平衡终点, 显然此时它们已无法衡量该原油的成熟度。但该轻质油中可检测到热稳定性较高的烷基单金刚烷系列和烷基双金刚烷系列, 其甲基单金刚烷指数 MAI 和甲基双金刚烷指数 MDI 分别为 72.82% 和 44.23%。根据这 2 个比值与镜质体反射率值间的对应关系^[45], 判断该轻质油生成时对应的 R_o 值约为 1.30%, 应该属于生油窗晚期凝析油气阶段的产物。这与该原油中甾、藿烷生物标志物浓度普遍偏低, 而三环萜烷和孕甾烷等低分子量化合物明显富集的特征相吻合 (表 2)。

如果把虎 47 井轻质油中这一生物标志物的分布及组成特征与前述不同层位高演化烃源岩进行对比 (图 3), 则可以发现它们之间几乎没有什么相似性或可比性, 显然据此也不可能得出它们之间存在相关性的结论。但从石油地质的角度判断, 该原油应该与其中的某一套烃源岩存在亲缘关系, 导致它们之间无法直接进行油源对比的原因是高演化作用抹杀了不同层位烃源岩在甾、萜烷生物标志物分布与组成上的固有差异, 即高演化烃源岩中的甾、萜烷的分布与组成已失去了实用价值。

3 正构烷烃单体烃碳同位素组成

总体而言, 研究区不同层位烃源岩中正构烷烃

系列的单体烃碳同位素组成较为相似, 无论是双峰态分布特别显著的烃源岩 (如取自六井剖面上的震旦系陡山沱组烃源岩), 还是基本不具双峰态分布的烃源岩 (如 B1 井上奥陶统五峰组烃源岩), 不同烃源岩样品中 nC_{16-28} 各化合物的单体烃碳同位素组成曲线十分相似, 其 $\delta^{13}C$ 值介于 $-28‰ \sim -31‰$ 之间 (图 5), 且各化合物的 $\delta^{13}C$ 值呈现随碳数增加由重变轻 (负偏) 的趋势。由此表明, 研究区高演化烃源岩中正构烷烃系列的分布特征并没有影响其单体烃碳同位素组成。

对比发现构成前峰群的各化合物或呈前单峰型分布的正构烷烃系列中分子量相对较低的化合物 (nC_{16-20}) 的 $\delta^{13}C$ 值相对偏重, 一般介于 $-29.07‰ \sim -29.97‰$ 之间, 平均值约为 $-29.59‰$; 而构成后峰群的各化合物或呈前单峰型分布的正构烷烃系列中分子量相对较高的化合物 (nC_{21-28}) 的 $\delta^{13}C$ 值则相对偏轻, 一般介于 $-30.02‰ \sim -31.09‰$ 之间, 平均值约为 $-30.59‰$, 即前者 $\delta^{13}C$ 值略高于后者约 $1‰$ 。即无论是单峰型还是双峰型分布的烃源岩, 其正构烷烃的单体烃碳同位素组成是相近的, 由此表明高演化烃源岩中正构烷烃系列的碳同位素组成与其分布特征无关。

虎 47 井原油中的正构烷烃系列呈前单峰型分布, 但其单体烃碳同位素组成总体上也呈现出随碳数增加由重变轻 (负偏) 的趋势 (图 5)。但其 nC_{16-28}

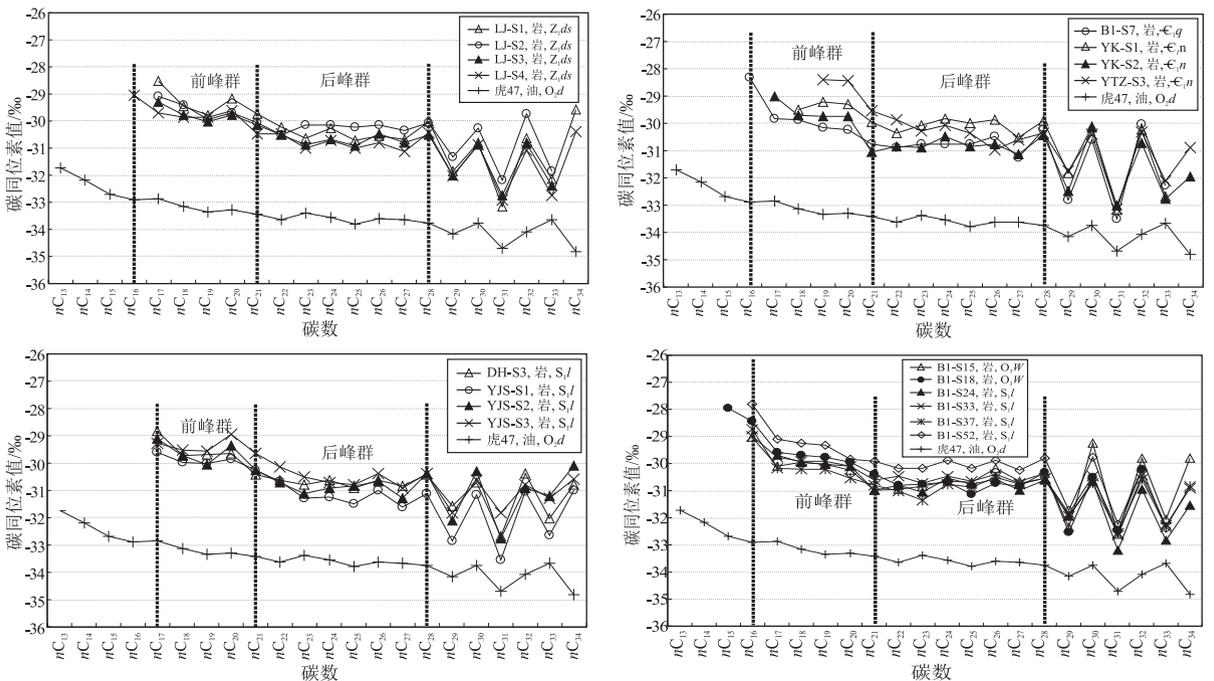


图 5 黔北和黔南坳陷不同层位烃源岩和虎 47 井原油中正构烷烃单体烃碳同位素组成对比

Fig.5 Comparison of individual normal alkane carbon isotopes in source rocks and crude oil from well Hu 47 in Northern and Southern Guizhou depression

间各化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较为稳定,基本介于 -33‰ ~ -34‰ 之间,变化幅度很小,这与塔里木盆地海相原油中正构烷烃的单体烃碳同位素组成具有较好的可比性^[26],显示海相原油的特点。但与研究区高演化烃源岩中正构烷烃化合物的碳同位素组成比较时发现,原油中正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较烃源岩中的轻约 3‰ ~ 4‰ ,而研究区烃源岩的实测类镜质体或沥青反射率介于 2.0% ~ 5.5% 之间^[22],明显高于虎47井轻质油生成时的成熟度。以往的研究表明随成熟度升高,单体烃碳同位素组成会变重,典型的变化幅度介于 2‰ ~ 3‰ 之间^[46]。据此判断研究区高演化烃源岩与轻质油中正构烷烃单体烃碳同位素组成上的差异,可能是有机质在热演化过程中产生的碳同位素分馏效应引起的。

但值得注意的是所分析的所有烃源岩样品中,其 $n\text{C}_{29}$ 及以上各化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化幅度较大,如偶碳数正构烷烃($n\text{C}_{30}$ 、 $n\text{C}_{32}$ 和 $n\text{C}_{34}$)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -30‰ ,而奇碳数正构烷烃($n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 和 $n\text{C}_{33}$)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -33‰ ,即前者较后者重约 3‰ ,结果导致不同碳数正构烷烃的碳同位素组成曲线呈起伏显著的锯齿状模式。这一现象与黔北坳陷金沙岩孔古油藏震旦系灯影组某些储层沥青和纯沥青中相应碳数正构烷烃的碳同位素特征十分相似^[20],由此表明这一现象在研究区具有一定的普遍性。

草本植物叶蜡中正构烷烃系列具有强奇碳优势,其 CPI 值高达7.2,其 $n\text{C}_{26-33}$ 正构烷烃系列中各化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈奇碳数高于偶碳数的现象,因而呈现出与研究区高演化烃源岩相反的锯齿状分布模式^[35]。此外,辽西下白垩统义县组三段下部湖相沉积地层抽提物中正构烷烃系列也存在明显的奇碳优势,其 CPI 值介于4.4~5.4之间,表明陆源有机质的供应充分,其 $n\text{C}_{26-33}$ 正构烷烃中各化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也呈现奇碳数高于偶碳数的现象^[33]。换言之,高演化烃源岩中高碳数正构烷烃碳同位素组成及其变化趋势似乎与陆源有机质的输入没有内在联系。

在意大利 Apennines 北部中新世蒸发盐环境沉积的泥灰岩抽提物中, $n\text{C}_{23-33}$ 系列中偶碳数正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显重于奇碳数正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,这与该生态系统中 CO_2 作为碳源受到限制有关^[36],它不同于一般以 CO_2 作碳源的生态环境。新西兰东部陆架海相沉积物的抽提物中其正构烷烃系列既有奇碳优势($n\text{C}_{23-33}$)也有偶碳优势

($n\text{C}_{16-36}$),但两类分布模式中正构烷烃系列的碳同位素组成均呈现偶碳正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显大于奇碳正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的现象^[47],此时其高碳数正构烷烃的碳同位素组成及其变化与高演化烃源岩中的特征具有较好的可比性,但作者并没有给出导致这一现象的原因。

由此可见,依据现有的研究结果还很难解释研究区高演化烃源岩中 $n\text{C}_{29+}$ 高碳数正构烷烃中偶碳数化合物的碳同位素组成明显重于奇碳数化合物的碳同位素组成的原因,但这一现象应该也是一种客观存在,只是目前还不清楚造成这一现象的原因,这也是后续工作值得关注的。

4 正构烷烃系列碳同位素组成偏重的原因

涉及高演化烃源岩抽提物中正构烷烃单体烃碳同位素组成的文献相对较少,因而可供借鉴的研究成果不多。塔里木盆地奥陶统一寒武系烃源岩与本文研究区相应层位烃源岩的地质背景类似,目前也处于高演化阶段,其 $n\text{C}_{14-30}$ 间单体烃化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多介于 -28‰ ~ -32‰ 之间,而不同构造上大多数原油中正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则介于 -31‰ ~ -35‰ 之间^[26,28],即过成熟的下奥陶统一寒武系烃源岩中正构烷烃的碳同位素组成较原油重 2‰ ~ 3‰ 左右,这与本文的分析结果基本一致。这一现象说明,高演化阶段碳同位素的分馏效应可能是导致成熟度相对偏低的原油,其正构烷烃的碳同位素组成较成熟度明显偏高的烃源岩抽提物中正构烷烃化合物碳同位素组成偏轻的主要原因。

但值得注意的是,塔里木盆地 TD2 井和 ZS1C 井寒武系储层及 TZ62 井志留系储层所产原油中,正构烷烃系列的碳同位素组成明显偏重,其 $n\text{C}_{13-28}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -28‰ ~ 31‰ 之间^[28,48],与研究区下奥陶统一寒武系烃源岩中正构烷烃系列的碳同位素组成^[26] 具有较好的可比性。而另一个有趣的现象是,塔里木盆地寒武系烃源岩中干酪根的碳同位素较其沥青“ A ”的碳同位素组成明显偏轻,前者大多介于 -32‰ ~ -34‰ 之间,而后者则介于 -27‰ ~ -30‰ 之间^[48],显示高演化烃源岩中可溶有机质与干酪根的碳同位素组成存在一定差异。金沙岩孔古油藏中纯固体沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -33.22‰ ,而其可溶沥青中 $n\text{C}_{19-27}$ 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -29‰ ~ -30‰ 之间,两者相差 3‰ ~ 4‰ ^[20],即固体沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显轻于其可溶有机质中正构烷烃的

$\delta^{13}\text{C}$ 值。那么,如何解释这一地球化学现象呢?

LIAO 等^[49]对一个取自四川龙门山构造露头剖面上源于寒武系烃源岩的软固体沥青进行了热模拟实验(温度范围 350~460 °C,等效 R_0 值约为 1.08%~2.86%),然后对其热模拟实验产物及抽提后不同温度点的固体沥青粉末进行加氢热解,并对热模拟实验产物和加氢热解产物中正构烷烃系列的碳同位素组成进行分析对比,结果表明不同温度点热模拟实验产物中 $n\text{C}_{21-28}$ 的碳同位素组成较为稳定,介于 -28‰~-32‰之间,而相应的加氢热解产物中其 $n\text{C}_{16-26}$ 的碳同位素组成呈现随正构烷烃碳数增加由重变轻(负偏)的现象,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -28‰~-29‰降至 -31‰~-32‰,变化幅度约为 3‰,这与本文的高演化烃源岩中正构烷烃化合物的碳同位素组成和变化趋势具有较好的可比性。因为固体沥青加氢热解的产物代表了沥青大分子结构中键合的正构基团,这与从高演化烃源岩的干酪根大分子结构上裂解下来的正构烷烃在成因和机理上是可比的。

因链烷烃结构中 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 较 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键的键能弱,故在有机质热演化过程中前者较后者优先断裂,形成碳同位素组成偏轻的油气。而那些残留在干酪根大分子结构上的正烷基侧链则会相对富集重碳同位素,而且会随着演化程度的升高而更加明显。这就不难理解为什么那些经历过热裂解改造的原油(TD2 井)和高演化的寒武系烃源岩抽提物中正构烷烃系列具有明显偏重的碳同位素组成了。研究区不同层位高演化烃源岩中正构烷烃系列具有相似的单体烃碳同位素组成,与其甾、萜烷生物标志物分布与组成特征的趋同现象较为相似。这一现象可能暗示着高演化阶段烃源岩中正构烷烃系列的单体烃碳同位素组成也会出现趋同现象,而原因可能与此时干酪根大分子结构中残留下来的正构基团相对富集重碳同位素有关。热模拟实验的固体沥青其加氢热解产物中 $n\text{C}_{16-26}$ 正构烷烃系列偏重的碳同位素组成及其变化特点^[49],与研究区高演化烃源岩中正构烷烃系列的碳同位素组成的相似性相互印证了上述观点。由此提示我们,在利用正构烷烃单体烃碳同位素组成开展油源对比时,可能需要注意油与岩在成熟度上的匹配问题,即应尽可能地避免原油与过成熟的烃源岩直接进行油源对比。

5 结论

(1) 黔北坳陷不同层位高演化烃源岩抽提物

饱和烃馏分中常用的甾、萜烷生物标志物的分布与组成呈现明显的趋同现象,此时它们所提供的信息已失去了其原有的地球化学意义和实用价值。

(2) 研究区大多数烃源岩样品中的正构烷烃系列呈现前、后 2 个峰群的双峰态分布模式,这与其高演化特征似乎是相悖的。但值得注意的是无论是在正构烷烃系列呈双峰态还是单峰态分布的烃源岩中,其单体烃碳同位素组成均十分相似,各化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -28‰~-31‰之间,且呈现明显的负偏态变化。可见高演化烃源岩中正构烷烃系列的分布模式是一种客观的地球化学现象。

(3) 虎 47 井轻质油中正构烷烃的单体烃碳同位素组成也呈现明显的负偏态变化,但其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较研究区高演化烃源岩中正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值轻约 3‰,这缘于有机质热演化过程中碳同位素的分馏效应。因此,在利用正构烷烃的单体烃碳同位素组成进行油源对比时,应避免油与岩之间存在悬殊的成熟度差异。

参考文献:

- [1] EGLINTON G, HAMILTON R J. Leaf epicuticular waxes [J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322-1335.
- [2] JACOBSON S R, HATCH J R, TEERMAN S C, et al. Middle Ordovician organic matter assemblages and their effect on Ordovician-derived oils: geologic note [J]. *AAPG Bulletin*, 1988, 72(9): 1090-1100.
- [3] GELPI E, SCHNEIDER H, MANN H, et al. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9(3): 603-612.
- [4] BRAY E E, EVANS E D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 22(1): 2-15.
- [5] SCALAN E S, SMITH J E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 34(5): 611-620.
- [6] COOPER J E, BRAY E E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, 27(11): 1113-1127.
- [7] HENDERSON W, EGLINTON G, SIMMONDS P, et al. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum [J]. *Nature*, 1968, 219(5158): 1012-1016.
- [8] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6): 213-250.
- [9] FU Jiamo, SHENG Guoying, XU Jiayou, et al. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 769-779.
- [10] 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 等. 柴达木盆地咸湖相生油岩正构烷

- 烃分布特征及其成因[J].地球化学,2003,32(2):117-123.
- HU Yangming, SU Aiguo, LIANG Digang, et al. Distribution characterization and origin of *n*-alkanes in saline lacustrine source rocks of Qaidam Basin[J]. *Geochimica*, 2003, 32(2): 117-123.
- [11] 宋宁, 王铁冠, 李美俊. 江苏金湖凹陷古近系奇碳优势和偶碳优势共存的正构烷烃[J]. 沉积学报, 2007, 25(2): 307-313.
- SONG Ning, WANG Tieguan, LI Meijun. An *n*-alkane coexisting even and odd carbon number predominance of Paleogene in Jinhu Sag[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(2): 307-313.
- [12] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration [M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [13] 包建平, 王铁冠, 王金渝, 等. 下扬子地区海相中、古生界有机地球化学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996: 20-46.
- BAO Jianping, WANG Tieguan, WANG Jinyu, et al. Organic geochemistry of Paleozoic and Mesozoic marine source rocks in the Lower Yangtze area[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1996: 20-46.
- [14] 孙敏卓, 龙国徽, 孟仟祥, 等. 塔里木盆地海相碳酸盐岩沥青“A”的地球化学特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 623-630.
- SUN Minzhuo, LONG Guohui, MENG Qianqiang, et al. Geochemical characteristics of bitumen “A” in marine carbonate rock from the Tarim Basin [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(5): 623-630.
- [15] 吴陈君, 张明峰, 刘艳, 等. 四川盆地古生界泥页岩的地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 794-799.
- WU Chenjun, ZHANG Mingfeng, LIU Yan, et al. Geochemical characteristics of Paleozoic shale in Sichuan Basin and their gas content features [J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 794-799.
- [16] 杨平, 汪正江, 谢渊, 等. 黔北下寒武统牛蹄塘组烃源岩的生物标志物特征和沉积环境[J]. 地质通报, 2012, 31(11): 1910-1921.
- YANG Ping, WANG Zhengjiang, XIE Yuan, et al. The biomarker characteristics and sedimentary environment of Lower Cambrian Niutitang Formation source rock in northern Guizhou [J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(11): 1910-1921.
- [17] 林丽, 周玉华, 付修根, 等. 贵州瓮安地区早寒武世含磷岩系有机地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2010, 30(1): 93-98.
- LIN Li, ZHOU Yuhua, FU Xiugen, et al. Organic geochemistry of rock series bearing phosphor in Early Cambrian in Weng'an, Guizhou Province [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2010, 30(1): 93-98.
- [18] 王琛, 林丽, 李德亮, 等. 黔西纳雍地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系生物标志物的特征[J]. 地质通报, 2011, 30(1): 106-111.
- WANG Chen, LIN Li, LI Deliang, et al. Characteristics of biomarkers of the black rock series of Lower Cambrian Niutitang Formation in the Nayong area, western Guizhou, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(1): 106-111.
- [19] 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南海相生烃成藏研究的若干新进展(二): 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J]. 海相油气地质, 2009, 14(1): 1-15.
- LIANG Digang, GUO Tonglou, CHEN Jianping, et al. Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, Southern China (part 2): geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(1): 1-15.
- [20] 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.
- [21] GEORGE S C. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(5): 705-723.
- [22] 包建平, 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, 34(1): 181-190.
- [23] SUN Yongge, CHEN Zhenyan, XU Shiping, et al. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual *n*-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(2): 225-238.
- [24] HAYES J M, FREEMAN K H, POPP B N, et al. Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1115-1128.
- [25] BJORØY M, HALL P B, MOE R P. Variation in the isotopic composition of single components in the C₄-C₂₀ fraction of oils and condensates [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/7): 761-776.
- [26] YU Shuang, PAN Changchun, WANG Jinji, et al. Correlation of crude oils and oil components from reservoirs and source rocks using carbon isotopic compositions of individual *n*-alkanes in the Tazhong and Tabei Uplift of the Tarim Basin, China [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 52: 67-80.
- [27] SUN Yongge, SHENG Guoying, PENG Ping'an, et al. Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan Basin, North-western China [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(12): 1349-1362.
- [28] JIA Wanglu, WANG Qiuling, PENG Ping'an, et al. Isotopic compositions and biomarkers in crude oils from the Tarim Basin: oil maturity and oil mixing [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 57: 95-106.
- [29] 黄攀, 任江玲, 李二庭, 等. 准噶尔盆地玛湖凹陷烃源岩和原油生物标志物与碳同位素组成及其意义[J]. 地球化学, 2016, 45(3): 303-314.
- HUANG Pan, REN Jiangling, LI Erting, et al. Biomarker and carbon isotopic compositions of source rock extracts and crude oils from Mahu Sag, Junggar Basin [J]. *Geochimica*, 2016, 45(3): 303-314.

- [30] 米敬奎,张水昌,陈建平,等.哈得逊与轮南地区原油碳同位素特征及影响因素[J].沉积学报,2008,26(6):1071-1076.
MI Jingkui, ZHANG Shuichang, CHEN Jianping, et al. Carbon isotope characteristics and the influencing factors of the oils from Lunnan and Hadexun oil fields [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(6): 1071-1076.
- [31] 朱扬明,李颖,郝芳,等.四川盆地海、陆相烃源岩有机质稳定碳同位素组成变化及其地球化学意义[J].沉积学报,2017,35(6):1254-1264.
ZHU Yangming, LI Ying, HAO Fang, et al. Compositional variations and geochemical significances of stable carbon isotope for organic matters from marine and terrestrial source rocks in Sichuan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2017, 35(6): 1254-1264.
- [32] 李忠雄,何江林,谢尚克.藏北羌塘上侏罗统一白垩统胜利河油页岩单体烃碳同位素研究[J].地质学报,2017,91(2):453-464.
LI Zhongxiong, HE Jianglin, XIE Shangke. Compound-specific carbon isotopic compositions of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Shenglihe oil shales in the Qiangtang Basin, northern Xizang [J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(2): 453-464.
- [33] 李艳,宋之光,曹新星,等.辽西下白垩统义县组单体烃碳同位素组成变化的物源及环境意义[J].地球化学,2015,44(6):571-580.
LI Yan, SONG Zhiguang, CAO Xinxing, et al. The effect of source on carbon isotopic composition of individual hydrocarbons in Lower Cretaceous Yixian Formation of western Liaoning and its environmental significance [J]. Geochimica, 2015, 44(6): 571-580.
- [34] 李素梅,郭栋.东营凹陷原油单体烃碳同位素特征及其在油源识别中的应用[J].现代地质,2010,24(2):252-258.
LI Sumei, GUO Dong. Characteristics and application of compound specific isotope in oil-source identification for oils in Dongying Depression, Bohai Bay Basin [J]. Geoscience, 2010, 24(2): 252-258.
- [35] BI Xinhui, SHENG Guoying, LIU Xiaohong, et al. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(10): 1405-1417.
- [36] SCHOUTEN S, HARTGERS W A, LÓPEZ J F, et al. A molecular isotopic study of ^{13}C -enriched organic matter in evaporitic deposits: recognition of CO_2 -limited ecosystems [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(2): 277-286.
- [37] 包建平,张润合,蒋兴超,等.黔北坳陷过成熟海相烃源岩中的25-降藜烷系列[J].地球化学,2015,44(4):360-369.
BAO Jianping, ZHANG Runhe, JIANG Xingchao, et al. 25-norhopanes in the post-mature marine source rocks in the North Guizhou Depression [J]. Geochimica, 2015, 44(4): 360-369.
- [38] ZHAO Bingyan, ZHANG Yiming, HUANG Xianyu, et al. Comparison of *n*-alkane molecular, carbon and hydrogen isotope compositions of different types of plants in the Dajiuhe Peatland, Central China [J]. Organic Geochemistry, 2018, 124: 1-11.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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, TENGGER, 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.
- [43] 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.
- [44] 黄第藩,王兰生.川西北矿山梁地区沥青脉地球化学特征及其意义[J].石油学报,2008,29(1):23-28.
HUANG Difan, WANG Lansheng. Geochemical characteristics of bituminous dike in Kuangshanliang area of the northwestern Sichuan Basin and its significance [J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 29(1): 23-28.
- [45] CHEN Junhong, FU Jiamo, SHENG Guoying, et al. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils [J]. Organic Geochemistry, 1996, 25(3/4): 179-190.
- [46] CLAYTON C J, BJORØY M. Effect of maturity on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual compounds in North Sea oils [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(6/7): 737-750.
- [47] KENNICUTT II M C, BROOKS J M. Unusual normal alkane distributions in offshore New Zealand sediments [J]. Organic Geochemistry, 1990, 15(2): 193-197.
- [48] LI Sumei, AMRANI A, PANG Xiongqi, et al. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin [J]. Organic Geochemistry, 2015, 78: 1-22.
- [49] LIAO Yuhong, FANG Yunxin, WU Liangliang, et al. The characteristics of the biomarkers and $\delta^{13}\text{C}$ of *n*-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydrolysis [J]. Organic Geochemistry, 2012, 46: 56-65.