

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.2-3.026

松辽盆地西南部钱家店铀矿床富矿砂岩中烃类地球化学特征

赵龙¹, 陈浩¹, 蔡春芳², 金若时³, 魏佳林³

ZHAO Long¹, CHEN Hao¹, CAI Chunfang², JIN Ruoshi³, WEI Jialin³

1. 绵阳师范学院资源环境工程学院, 四川 绵阳 621000;

2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

3. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170

1. College of Resources and Environmental Engineering, Mianyang Teachers' College, Mianyang 621000, Sichuan, China;

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

3. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China

摘要:松辽盆地西南部钱家店铀矿床的形成与油气充注和微生物还原作用有关,但该铀矿床中油气的来源及其烃源岩类型、沉积环境、成熟度、潜在的充注多期次性等问题并没有深入研究。对该矿床富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃进行离线破碎法抽提,通过色谱-质谱分析探讨烃类的地球化学特征。结果显示,吸附烃和包裹体烃具有相似的组成,均显示淡蓝色的荧光特征;含矿层中至少有2期石油充注混合,早期充注的石油发生了严重的生物降解作用, C_{15+} 范围内存在很多未分离的复杂混合物(UCM),含 $C_{26} \sim C_{30}$ 17α , 21β 25-降藿烷系列化合物;晚期充注的石油未发生或发生了轻微的生物降解,生物标志化合物指示其来源于下白垩统九佛堂组烃源岩,该烃源岩形成于半深湖—深湖局部水体分层的还原环境,有机质类型为腐殖-腐泥型,热演化程度已经达到成熟。作为研究油气和微生物参与砂岩型铀矿成矿作用系统性研究的一部分,对完善该研究体系具有重要意义,也可为油铀兼探、煤铀兼探等多矿种综合勘查提供帮助。

关键词:砂岩型铀矿;吸附烃;烃类包裹体;生物标志化合物;钱家店铀矿;油铀兼探;矿产勘查工程

中图分类号: P619.14; P618.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2022)02/03-0498-11

Zhao L, Chen H, Cai C F, Jin R S, Wei J L. Geochemical characteristics of hydrocarbons in ore-rich sandstones in the Qianjiadian uranium deposit, southwestern Songliao Basin. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(2/3): 498-508

Abstract: The formation of the Qianjiadian uranium deposit in the southwest of Songliao Basin is related to hydrocarbon charging and microbial reduction. However, the origin of oil and gas in the uranium deposit and the types of source rocks, sedimentary environment, maturity and potential multi-stage charging have not been thoroughly studied. The geochemical characteristics of hydrocarbons from adsorbed organic matter and inclusions in ore-rich sandstones were analyzed by means of off-line crushing extracting method and gas chromatography-mass spectrometry. The result shows that two types of hydrocarbons have light blue fluorescence emission color, suggesting similar compositions, and at least two stages of petroleum charge the uranium reservoir. The earlier charged petroleum was heavily biodegraded, showing large unresolved complex mixture (UCM) humps and a suite of $C_{26} \sim C_{30}$ 17α , 21β 25-norhopanes. The later charged petroleum was not or just slightly biodegraded, and biomarkers indicate that it was derived from the Lower Cretaceous Jiufotang Formation which was mature humic-sapropelic source rock deposited in a reduced and stratified semi-deep/deep lacustrine. As

收稿日期:2020-12-05;修订日期:2021-02-01

资助项目:绵阳师范学院科研启动项目《松辽盆地西南部砂岩型铀矿床中微生物和油气参与铀成矿作用研究》(编号:QD2019A06)、科技部重点研发项目深地资源勘查专项《北方砂岩型铀能源矿产基地深部探测技术示范》(编号:2018YFC0604200)和国际地球科学计划项目《砂岩型铀矿表生流体成矿作用》(编号:IGCP657)

作者简介:赵龙(1990-),男,博士,讲师,从事砂岩型铀矿地质研究。E-mail:zljcx512361@126.com

part of the systematic work of studying biogenic and petroleum-related uranium mineralization in sandstone-hosted uranium deposit, this result is of great significance to improve the research system, and is also helpful to multi-mineral comprehensive exploration such as oil-uranium co-exploration and coal-uranium co-exploration.

Key words: sandstone-hosted uranium deposit; adsorbed hydrocarbons; hydrocarbon inclusions; biomarker; Qianjiadian uranium deposit; oil-uranium co-exploration; mineral exploration engineering

松辽盆地西南部钱家店地区上白垩统姚家组的砂岩型铀矿已发现二十多年,是中国继伊犁盆地之后第二个投入工业化开发的可地浸砂岩型铀矿床^[1]。钱家店铀矿床是微生物和油气参与砂岩型铀矿成矿作用研究的最早案例^[2-5]之一,近年有研究进一步结合铀矿物形态学及其 P 元素含量,以及与其共生矿物的同位素特征和相关有机地球化学特征,论述了该铀矿床的形成与油气充注和微生物还原作用有关^[6-7],其中富矿砂岩中原生油气包裹体的微生物降解现象是重要的间接论据^[8]。然而,该铀矿床中充注油气的来源及其烃源岩类型、沉积环境、成熟度、潜在的充注多期次性等问题并没有深入研究。因此,本次研究对钱家店铀矿床富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃进行离线破碎法抽提,通过气相色谱-质谱(GC-MS)分析,基于各项有机地球化学参数,探讨其有机质来源、沉积环境、成熟度、微生物降解及多期次充注特征,对完善油气和微生物参与砂岩型铀矿成矿作用的系统性研究具有重要意义,也可为油铀兼探、煤铀兼探等多矿种综合勘查提供帮助。

1 地质背景

钱家店铀矿区位于松辽盆地西南部开鲁拗陷钱家店凹陷的东北部(图 1-A、B),基底岩石主要由前寒武纪和古生代变质岩系^[13-15]、古生代和中生代花岗岩系^[16-17]、古生代沉积地层^[10,18]及晚侏罗世中性和长英质火山岩系^[15,19]构成。这些基底岩石是盆地中砂岩型铀矿的潜在铀源^[12,20]。铀矿区的沉积盖层由白垩系和第四系组成。根据形成的构造背景,白垩系分为下部断陷层位和上部拗陷层位。下部断陷层位由下白垩统九佛堂组、沙海组和阜新组组成,为河流相砂岩及湖泊、沼泽相灰色泥岩夹煤层建造,含有丰富的还原性物质。上部拗陷层位包括泉头组、青山口组、姚家组和嫩江组,是盆地弱伸展构造背景下的沉积产物,分布范围较广,沉积相带发育齐全,具有形成地浸砂岩型铀矿的地层岩

性条件,其中姚家组辫状河相砂体发育,是有利的铀成矿层位。由于晚白垩世嫩江期后研究区经历了较长时间的缓慢抬升与掀斜运动,上白垩统四方台组、明水组,以及古近系和新近系的沉积普遍缺失。

钱家店铀矿床赋矿层位为上白垩统姚家组,在钱Ⅲ和钱Ⅳ区块埋深 300~450 m。铀矿体主要位于姚家组下段上部 and 上段下部的灰色砂体中,厚度 3~9 m,平均品位为 0.026%,最高品位达 1.7%。矿体在剖面上总体呈似层状、透镜状,在平面上受辫状河道洼地的限制,呈圆饼状和不规则状(图 1-C)。含矿主岩为灰色、灰白色岩屑长石细砂岩,普遍富含炭屑、黄铁矿。铀矿区西北部发育 2 条贯穿盖层的断裂,将深部的油气藏和上覆姚家组等地层连通。罗毅等^[21]测得姚家组含矿砂体中 CH₄ 含量平均为 422.67 μL/kg,Zhao 等^[6]在富矿砂岩中发现吸附于骨架颗粒上和被原生包裹体封存的油气烃类,认为在晚白垩世嫩江期末开始的构造反转活动下,深部油气藏中的油气沿断裂进入姚家组,为砂岩层中铀的还原和铀成矿提供了还原剂^[21-22]。

2 样品和实验方法

本次研究的富矿砂岩采自钱Ⅳ区块的 3 个钻孔(图 1-C),U 含量为 $189 \times 10^{-6} \sim 3139.86 \times 10^{-6}$ 。富矿砂岩中可见石油运移的迹象,荧光显微镜下可观察到吸附在砂岩骨架颗粒上的石油烃类(图 2-A)和以油气包裹体形式存在于方解石胶结物中的烃类(图 2-B)。这 2 种烃类均显示淡蓝色的荧光特征,表明其可能具有相同的组成^[23]。油气包裹体较小,最大直径主要为 2~6 μm。这些油气包裹体的存在表明,在方解石胶结物形成阶段,含矿砂岩储层中有过石油的运移充注^[23]。同时,Zhao 等^[6]发现沥青铀矿与这些方解石胶结物基本同期形成,推断油气的充注可能参与了铀成矿作用^[6]。

本次研究对样品中的吸附烃和包裹体烃进行抽提,而后进行 GC-MS 分析,以研究其各项地球化

part of the systematic work of studying biogenic and petroleum-related uranium mineralization in sandstone-hosted uranium deposit, this result is of great significance to improve the research system, and is also helpful to multi-mineral comprehensive exploration such as oil-uranium co-exploration and coal-uranium co-exploration.

Key words: sandstone-hosted uranium deposit; adsorbed hydrocarbons; hydrocarbon inclusions; biomarker; Qianjiadian uranium deposit; oil-uranium co-exploration; mineral exploration engineering

松辽盆地西南部钱家店地区上白垩统姚家组的砂岩型铀矿已发现二十多年,是中国继伊犁盆地之后第二个投入工业化开发的可地浸砂岩型铀矿床^[1]。钱家店铀矿床是微生物和油气参与砂岩型铀矿成矿作用研究的最早案例^[2-5]之一,近年有研究进一步结合铀矿物形态学及其 P 元素含量,以及与其共生矿物的同位素特征和相关有机地球化学特征,论述了该铀矿床的形成与油气充注和微生物还原作用有关^[6-7],其中富矿砂岩中原生油气包裹体的微生物降解现象是重要的间接论据^[8]。然而,该铀矿床中充注油气的来源及其烃源岩类型、沉积环境、成熟度、潜在的充注多期次性等问题并没有深入研究。因此,本次研究对钱家店铀矿床富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃进行离线破碎法抽提,通过气相色谱-质谱(GC-MS)分析,基于各项有机地球化学参数,探讨其有机质来源、沉积环境、成熟度、微生物降解及多期次充注特征,对完善油气和微生物参与砂岩型铀矿成矿作用的系统性研究具有重要意义,也可为油铀兼探、煤铀兼探等多矿种综合勘查提供帮助。

1 地质背景

钱家店铀矿区位于松辽盆地西南部开鲁拗陷钱家店凹陷的东北部(图 1-A、B),基底岩石主要由前寒武纪和古生代变质岩系^[13-15]、古生代和中生代花岗岩系^[16-17]、古生代沉积地层^[10,18]及晚侏罗世中性和长英质火山岩系^[15,19]构成。这些基底岩石是盆地中砂岩型铀矿的潜在铀源^[12,20]。铀矿区的沉积盖层由白垩系和第四系组成。根据形成的构造背景,白垩系分为下部断陷层位和上部拗陷层位。下部断陷层位由下白垩统九佛堂组、沙海组和阜新组组成,为河流相砂岩及湖泊、沼泽相灰色泥岩夹煤层建造,含有丰富的还原性物质。上部拗陷层位包括泉头组、青山口组、姚家组和嫩江组,是盆地弱伸展构造背景下的沉积产物,分布范围较广,沉积相带发育齐全,具有形成地浸砂岩型铀矿的地层岩

性条件,其中姚家组辫状河相砂体发育,是有利的铀成矿层位。由于晚白垩世嫩江期后研究区经历了较长时间的缓慢抬升与掀斜运动,上白垩统四方台组、明水组,以及古近系和新近系的沉积普遍缺失。

钱家店铀矿床赋矿层位为上白垩统姚家组,在钱Ⅲ和钱Ⅳ区块埋深 300~450 m。铀矿体主要位于姚家组下段上部 and 上段下部的灰色砂体中,厚度 3~9 m,平均品位为 0.026%,最高品位达 1.7%。矿体在剖面上总体呈似层状、透镜状,在平面上受辫状河道洼地的限制,呈圆饼状和不规则状(图 1-C)。含矿主岩为灰色、灰白色岩屑长石细砂岩,普遍富含炭屑、黄铁矿。铀矿区西北部发育 2 条贯穿盖层的断裂,将深部的油气藏和上覆姚家组等地层连通。罗毅等^[21]测得姚家组含矿砂体中 CH₄ 含量平均为 422.67 μL/kg,Zhao 等^[6]在富矿砂岩中发现吸附于骨架颗粒上和被原生包裹体封存的油气烃类,认为在晚白垩世嫩江期末开始的构造反转活动下,深部油气藏中的油气沿断裂进入姚家组,为砂岩层中铀的还原和铀成矿提供了还原剂^[21-22]。

2 样品和实验方法

本次研究的富矿砂岩采自钱Ⅳ区块的 3 个钻孔(图 1-C),U 含量为 $189 \times 10^{-6} \sim 3139.86 \times 10^{-6}$ 。富矿砂岩中可见石油运移的迹象,荧光显微镜下可观察到吸附在砂岩骨架颗粒上的石油烃类(图 2-A)和以油气包裹体形式存在于方解石胶结物中的烃类(图 2-B)。这 2 种烃类均显示淡蓝色的荧光特征,表明其可能具有相同的组成^[23]。油气包裹体较小,最大直径主要为 2~6 μm。这些油气包裹体的存在表明,在方解石胶结物形成阶段,含矿砂岩储层中有过石油的运移充注^[23]。同时,Zhao 等^[6]发现沥青铀矿与这些方解石胶结物基本同期形成,推断油气的充注可能参与了铀成矿作用^[6]。

本次研究对样品中的吸附烃和包裹体烃进行抽提,而后进行 GC-MS 分析,以研究其各项地球化

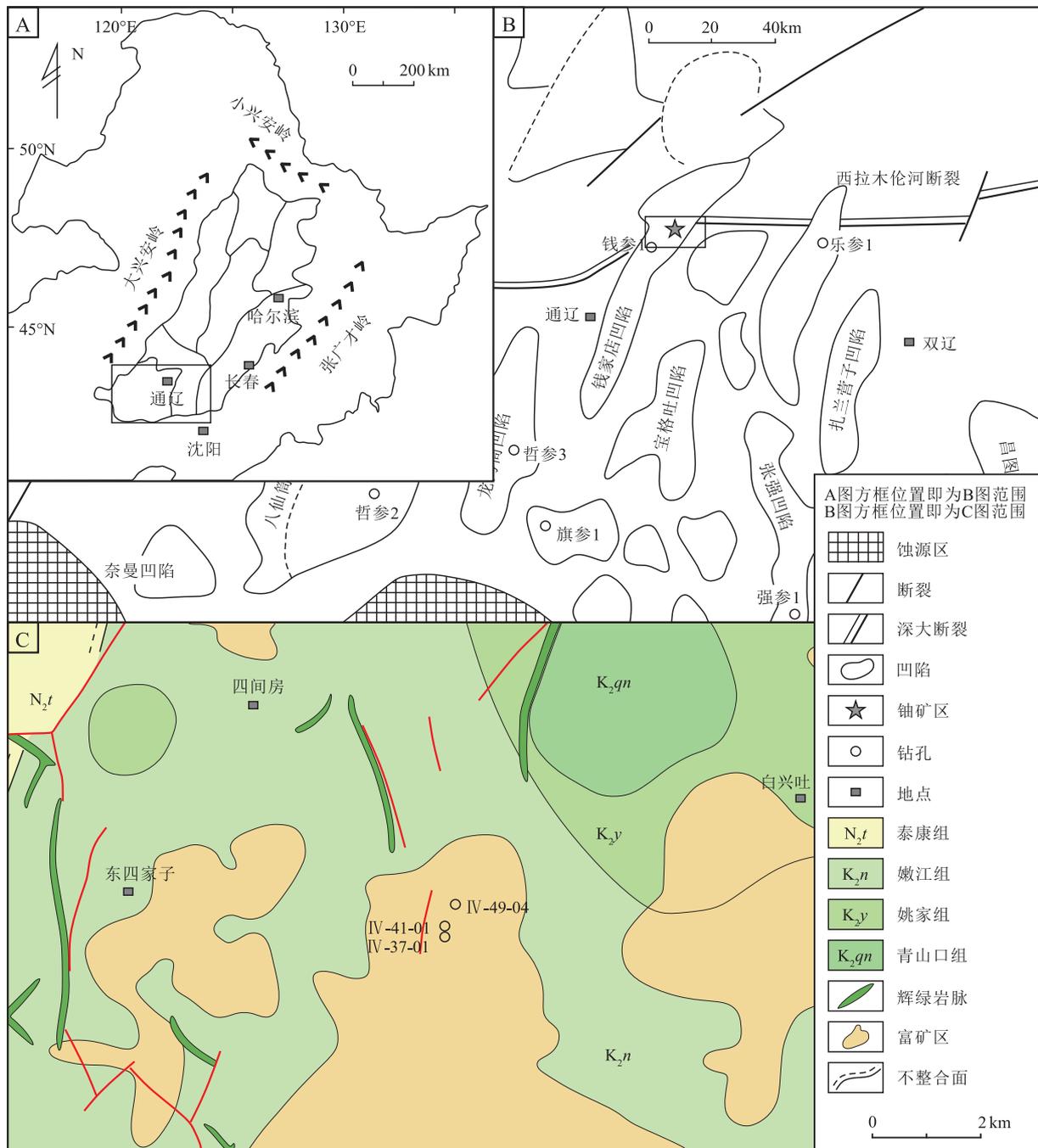


图1 研究区地理位置和区域构造(A、B)及铀矿区前第四系地质和采样钻孔位置(C)简图^[6,9-12]

Fig. 1 Sketch maps showing the location and regional structure of the study area (A, B), pre-Quaternary geological map of the mineralized zones and the location of drill holes (C)

学指标(表1),探讨其有机质来源、沉积环境、成熟度和潜在的生物降解特征。

砂岩中吸附烃和包裹体烃的抽提在中国科学院地质与地球物理研究所完成,采用的是离线破碎法^[2,24-27]。首先,把约50g样品轻轻敲碎至40~60

目,再用去离子水离心洗净样品。然后,用二氯甲烷和甲醇的混合液(93:7)对样品进行索氏抽提72h,得到砂岩中颗粒表面吸附的可溶有机质。待样品自然风干后,将样品置于玛瑙研钵中,浸没在二氯甲烷中细细研磨,再次用二氯甲烷和甲醇的混合

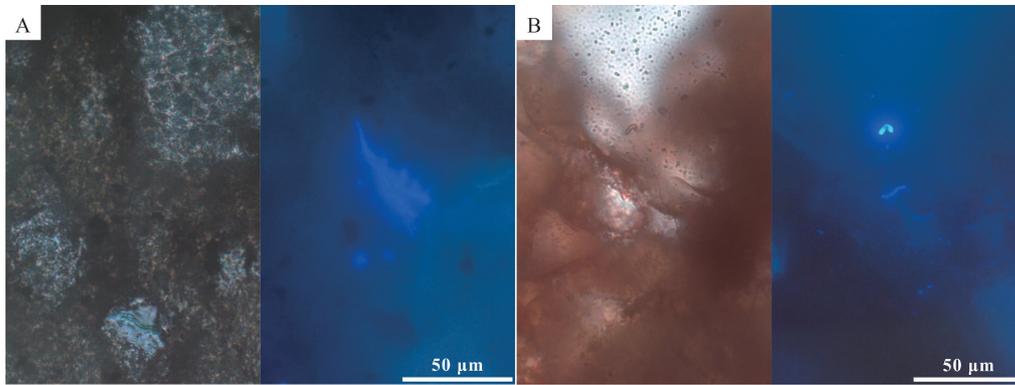


图 2 吸附烃(A,样品 490412)和包裹体烃(B,样品 370109)单偏光和荧光显微照片

Fig. 2 Photomicrographs in plane-polarized light and fluorescence showing oil adsorbed onto lithic fragments (A, sample 490412) and oil trapped within calcite cement as petroleum inclusions (B, sample 370109)

表 1 钱家店铀矿床姚家组富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的生物标志化合物参数

Table 1 Biomarker parameters of hydrocarbons extracted from adsorbed organic matter and inclusions in ore-rich sandstones from the Yaojia Formation in the Qianjiadian uranium deposit

样品	370104- ad	370104- in	370109- ad	370109- in	370110- ad	370110- in	410102- ad	410102- in	490412- ad	490412- in
C_{max}	C_{18}/C_{25}	C_{16}/C_{23}	C_{18}/C_{25}	C_{16}/C_{22}	C_{18}/C_{25}	C_{18}/C_{23}	C_{16}/C_{23}	C_{18}/C_{23}	C_{18}/C_{24}	C_{16}/C_{22}
$C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R$ 甾烷%	44.95	39.93	40.47	38.76	37.71	40.47	39.35	42.32	39.82	43.1
$C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ 甾烷%	21.51	24.03	22.56	23.62	24.28	23.41	23.76	23.24	22.31	22.12
$C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R$ 甾烷%	33.54	36.04	36.96	37.62	38.01	36.12	36.88	34.44	37.87	34.78
规则甾烷/ 17α 藿烷	0.39	0.34	0.37	0.34	0.39	0.36	0.41	0.35	0.38	0.40
C_{26}/C_{25} 三环萜烷	2.00	2.55	2.69	2.45	2.71	2.60	2.41	2.83	2.26	2.68
$C_{31}R/C_{30}$ 藿烷	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.24	0.22	0.19
$C_{35} 22S/C_{34} 22S$ 藿烷	0.56	0.58	0.55	0.58	0.54	0.52	0.55	0.55	0.60	0.48
C_{29}/C_{30} 藿烷	0.54	0.46	0.47	0.46	0.46	0.47	0.48	0.50	0.48	0.51
伽马蜡烷/(伽马蜡烷+ C_{30} 藿烷)	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.17	0.16	0.17	0.15	0.16
$C_{30}^*/C_{29} Ts$	0.45	0.36	0.39	0.36	0.33	0.40	0.36	0.43	0.39	0.45
Pr/Ph	0.71	0.82	0.84	0.76	0.71	0.68	0.51	0.66	0.71	0.84
Pr/ nC_{17}	0.52	0.60	0.58	0.65	0.50	0.87	0.62	0.53	0.55	0.76
Ph/ nC_{18}	0.54	0.51	0.51	0.72	0.49	0.89	0.68	0.55	0.50	0.98
$C_{31}\alpha\beta$ 藿烷 $22S/(22S+22R)$	0.59	0.59	0.60	0.59	0.59	0.59	0.59	0.58	0.60	0.59
Ts/Tm	1.47	1.01	1.05	0.89	1.10	1.15	1.05	1.15	1.05	1.21
$C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$	0.34	0.37	0.36	0.38	0.34	0.36	0.36	0.35	0.35	0.35
C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	0.39	0.38	0.38	0.39	0.36	0.39	0.38	0.38	0.38	0.39
C_{30} 莫烷/藿烷	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14
CPI	1.32	1.31	1.47	1.14	1.27	1.29	1.59	1.44	1.23	1.48
MPI-1	0.26	0.30	0.23	0.19	0.25	0.28	0.23	0.31	0.33	0.21
$R_c/\%$	0.56	0.58	0.54	0.51	0.55	0.57	0.54	0.59	0.60	0.53

注: ad 表示吸附烃; in 表示包裹体烃

液(93:7)对样品进行索氏抽提72 h,使包裹体中释放出的烃类全部溶于有机抽提液。

抽提得到的吸附烃和包裹体烃的GC-MS分析在中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室的Agilent 7890-5975C气相色谱-质谱联用仪上进行。载气为纯度99.999%的氦气,载气流速为1.0 mL/min,进样口和传输线的温度均为300℃。色谱柱为HP-5MS弹性石英毛细柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),色谱柱升温程序为:50℃恒温1 min,然后以20℃/min的速率升至120℃,继而以4℃/min的速率升至250℃,再以3℃/min升至310℃,保持恒温30 min。质谱电子束能量为70 eV,灯丝电流为100 μA,倍增器电压为1200 V。

3 烃类有机质来源及其沉积环境

据富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的GC-MS结果,可从正构烷烃的峰值特征、 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷相对含量、规则甾烷/17α藿烷、 C_{26}/C_{25} 三环萜烷、 $C_{31}R/C_{30}$ 藿烷、 $C_{35}22S/C_{34}22S$ 藿烷、 C_{29}/C_{30} 藿

烷、伽马蜡烷/(伽马蜡烷+ C_{30} 藿烷)、 C_{30}^*/C_{29} Ts、Pr/Ph等参数分析烃类有机质来源及其沉积环境特征。

富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的GC-MS结果显示,正构烷烃呈双峰分布特征,主峰碳分别为 C_{16}/C_{18} 和 $C_{22} \sim C_{25}$ (图3),表明其来源于成熟度较低的腐泥-腐殖型(或腐殖-腐泥型)有机质^[28],或是相同有机质不同期次的原油,以及不同有机质来源原油的混合^[29-30]。

吸附烃和包裹体烃的规则甾烷均表现为 $C_{27} > C_{28}$ 且 $C_{28} < C_{29}$ 的“V”字形分布特征(图4),其中 C_{27} 甾烷介于34.5%~41.51%之间, C_{28} 甾烷介于23.88%~26.84%之间, C_{29} 甾烷介于34.62%~39.39%之间, C_{27} 甾烷与 C_{29} 甾烷的含量相当,二者均高于 C_{28} 甾烷,说明烃源岩的有机质有藻类和高等植物两种来源,有机质为腐殖-腐泥型^[31]。将样品烃类的 $\alpha\alpha\alpha$ -20R甾烷与前人对邻近的昌图凹陷的烃源岩和油砂的测试结果^[32]进行比较,发现富矿砂岩中有机质与阜新组和沙海组烃源岩有机质差别较大,而

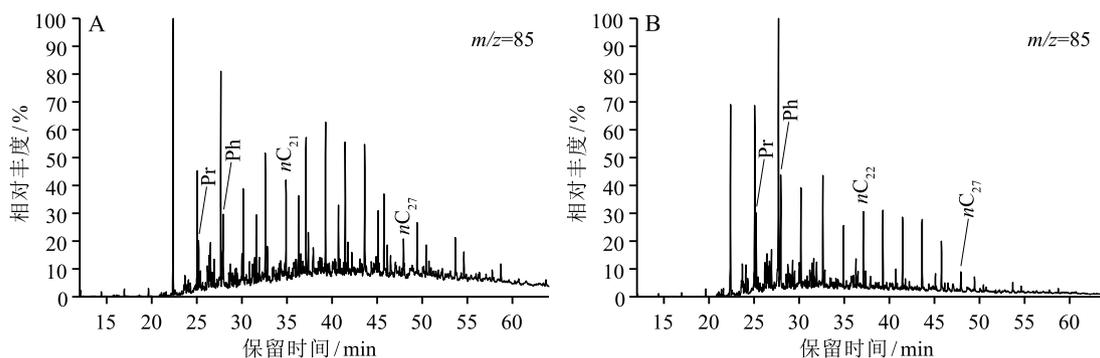


图3 吸附烃(A)和包裹体烃(B) $m/z=85$ 质量色谱图(样品410102)

Fig. 3 Mass chromatogram of hydrocarbons ($m/z=85$) from adsorbed(A) and inclusion-trapped(B) petroleum (sample 410102)

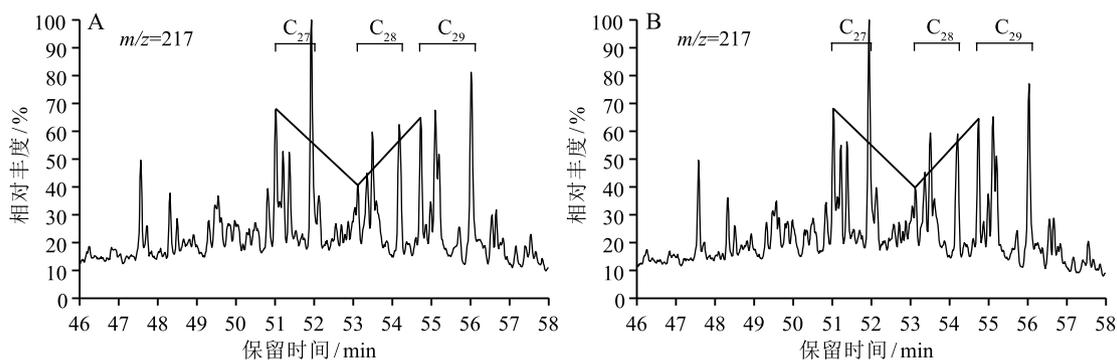


图4 吸附烃(A)和包裹体烃(B)甾烷 $m/z=217$ 质量色谱图(样品370110)

Fig. 4 Mass chromatogram of hydrocarbons ($m/z=217$) from adsorbed(A) and inclusion-trapped(B) petroleum (sample 370110)

与来自九佛堂组的原油相近(图 5)。

规则甾烷/17 α 藿烷反映真核生物(主要是藻类和高等植物)与原核生物(主要是细菌)对烃源岩的贡献,其中规则甾烷由 $C_{27} \sim C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha$ (20S+20R) 和 $\alpha\beta\beta$ (20S+20R) 甾烷构成,17 α 藿烷由包括 $C_{31} \sim C_{33}$ 22R 和 22S 差向异构体在内的 $C_{29} \sim C_{33}$ 假同系物构成^[33]。然而,成熟度的增加会对规则甾烷和 17 α 藿烷的相对含量产生影响^[34],而且甾类和藿类化合物在生物体中的含量变化很大,因而规则甾烷/17 α 藿烷比值对沉积有机质中真核生物和原核生物贡献的评价只是定性的。通常,海相烃源岩中的有机质主要来源于底栖藻类和浮游生物,有机质中甾烷含量高,甾烷/藿烷比值通常大于 1^[33],而陆相烃源岩或经过微生物改造的沉积有机质中甾烷含量及甾烷/藿烷比值都较低^[35]。Moldowan 等^[33]对 40 个来自不同烃源岩的原油样品研究发现,与海相原油相比,非海相原油的规则甾烷/17 α 藿烷比值通常较低(接近零)。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的规则甾烷/17 α 藿烷比值在 0.34~0.41 之间(表 1),表明有机质为陆地来源。

C_{26}/C_{25} 三环萜烷比值和 $C_{31}R/C_{30}$ 藿烷可作为区分海相原油和湖相原油的指标。全球 500 多个原油样品统计数据显示,来源于海相碳酸盐岩、泥灰

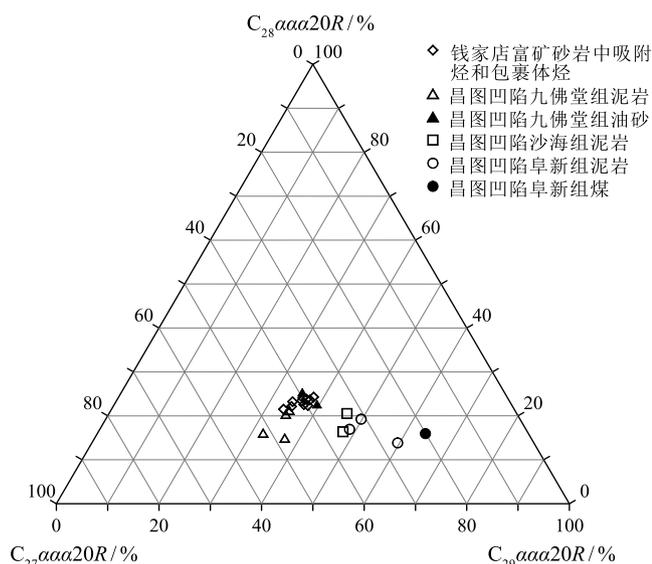


图 5 钱家店富矿砂岩中烃类与昌图凹陷烃源岩和油砂有机质 $C_{27} \sim C_{28} \sim C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha 20R$ 甾烷分布图(昌图凹陷数据参考文献[32])

Fig. 5 Ternary diagram of $C_{27} \sim C_{28} \sim C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha 20R$ steranes in hydrocarbons extracted from ore-rich sandstones in the Qianjiadian uranium deposit and source rocks in the Changtu Sag

岩和页岩原油的 $C_{31}R/C_{30}$ 藿烷比值普遍大于 0.25, C_{26}/C_{25} 三环萜烷比值普遍小于 1.2;湖相烃源岩生成的原油 $C_{31}R/C_{30}$ 藿烷比值普遍小于 0.25, C_{26}/C_{25} 三环萜烷比值普遍大于 1.2^[36]。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 C_{26}/C_{25} 三环萜烷比值在 2.0~2.83 之间, $C_{31}R/C_{30}$ 藿烷比值在 0.19~0.24 之间(表 1),具有典型湖相有机质的特征。

藿烷类尤其是 C_{31} 及以上的升藿烷源自组成细菌细胞膜的细菌藿四醇^[37-38]。原油中不同藿烷的比值可有效反映烃源岩的沉积相特征,其中以 C_{29}/C_{30} 和 C_{35}/C_{34} 藿烷比值的应用最普遍。 C_{35}/C_{34} 藿烷比值为了避免干扰采用 22S 异构体,而非 22S 和 22R 之和。陆相沉积环境普遍富氧,海相沉积环境则相对缺氧,从而造成来源于陆相环境煤和树脂的原油的 $C_{35} 22S/C_{34} 22S$ 和 C_{29}/C_{30} 藿烷比值通常都小于 0.6,而来源于海相碳酸盐岩和页岩的原油的 $C_{35} 22S/C_{34} 22S$ 藿烷比值大于 0.8, C_{29}/C_{30} 藿烷比值大于 0.6。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 $C_{35} 22S/C_{34} 22S$ 藿烷比值在 0.48~0.60 之间, C_{29}/C_{30} 藿烷比值在 0.46~0.54 之间(表 1),反映典型的湖相有机质特征。

伽马蜡烷广泛分布在海相碳酸盐岩和非海相沉积物中,是分层水体环境的标志物^[39-41]。水体的高盐度通常是水体分层的主要原因,但在某些因季节或温度引起水体分层的淡水-微咸水环境中伽马蜡烷含量也较高^[40]。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃中存在一定量的伽马蜡烷,伽马蜡烷/(伽马蜡烷+ C_{30} 藿烷)比值在 0.15~0.17 之间(表 1),暗示烃源岩沉积于半深湖-深湖局部水体分层的还原环境。

Peters 等^[36]认为,17 α 重排藿烷(C_{30}^*)来源于氧化-半氧化条件下含粘土沉积物中的细菌,这与典型的高等陆生原油中最富含 C_{30}^* 的现象不谋而合^[42-43]。 $C_{30}^*/C_{29}Ts$ 参数的应用虽然尚未完整地建立起来,但沉积环境的氧化还原条件在很大程度上影响着 C_{30}^* 和 $C_{29}Ts$ 的相对含量,来源于缺氧环境烃源岩中的原油通常具有较低的 $C_{30}^*/C_{29}Ts$ 值,而来源于氧化-半氧化环境的页岩的原油 $C_{30}^*/C_{29}Ts$ 值较高。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 $C_{30}^*/C_{29}Ts$ 值在 0.33~0.45 之间(表 1),表明其烃源岩沉积于缺氧环境。

姥鲨烷和植烷的相对含量(Pt/Ph)对烃源岩形

成时的氧化还原条件有一定的指示作用,但其同时还受到母质输入和成熟度的影响。姥鲛烷和植烷主要来源于叶绿素中的植基侧链,包括光合生物中的叶绿素 a 和紫硫细菌中的细菌叶绿素 a 和 b^[44-45]。缺氧条件下沉积物中的植基侧链容易断裂形成植醇,植醇进一步被还原形成二氢植醇,最终转变为植烷。在氧化条件下,植基侧链形成的植醇会被氧化成植酸,植酸通过脱羧基作用形成姥鲛烯,最后被还原成姥鲛烷。Didyk 等^[46]认为,姥鲛烷和植烷的相对含量可以反映烃源岩形成时的氧化还原条件,来源于缺氧环境中烃源岩的原油 Pr/Ph 值小于 1,而来源于氧化环境中烃源岩的原油 Pr/Ph 值大于 1。然而,生油窗内的烃源岩的 Pr/Ph 值大多集中在 0.8~3.0 之间,该比值大小与沉积环境氧化还原条件的相关性很差,只有结合其他地球化学依据才能对烃源岩沉积时的氧化还原条件作出合理判断^[36]。即便如此,对于生油窗内的烃源岩,Pr/Ph 值小于 0.8 反映缺氧的高盐度或碳酸盐岩环境,Pr/Ph 值大于 3.0 反映氧化的陆相沉积环境。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 Pr/Ph 值在 0.51~0.84 之间(表 1),反映烃源岩形成于缺氧的沉积环境。

以上分析表明,吸附烃和包裹体烃的地球化学特征相似,均来源于还原性的淡水湖泊环境中的腐殖-腐泥型有机质,这与九佛堂组烃源岩的有机质特征一致,而与沙海组及阜新组的有机质类型多以腐泥-腐殖型、腐殖型为主有较大差异^[47-48]。因此,钱家店地区富矿砂岩中充注的油气最可能来自九佛堂组。

4 烃类的成熟度

据富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 GC-MS 结果,还可以根据 $C_{31} \alpha\beta$ 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 、 Ts/Tm 、 $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 、 C_{30} 莫烷/藿烷、 CPI 、 $MPI-1$ 等参数分析烃类的成熟度。

升藿烷异构化参数 $22S/(22S+22R)$ 对于评估未成熟到生油早期阶段的成熟度具有很高的专属性。生物成因的藿烷前驱物具有 22R 的构型,随着热演化作用的进行,逐渐转化为地质构型的 22S 藿烷,二者共存,直至达到平衡。通常,用 C_{31} 或 C_{32} 升藿烷的分析结果计算 $22S/(22S+22R)$ 值,在热演化

过程中该比值可从 0 升至 0.6 (0.57~0.62 为平衡值)^[49]。 $22S/(22S+22R)$ 值在 0.5~0.54 范围的样品刚进入生油阶段,在 0.57~0.62 时则表明样品已经达到或超过生油的主要时期。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 $C_{31} \alpha\beta$ 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 值在 0.58~0.6 之间(表 1),表明烃源岩热演化已进入生油窗。

$Ts/(Ts+Tm)$ 或 Ts/Tm 是基于 C_{27} 藿烷相对稳定性的成熟度参数,适用于未成熟—过成熟的范围,但对母源有很强的依赖性,是同一油源的原油成熟度评价的可靠指标。 Ts 代指 $C_{27} 18\alpha(H)-22, 29, 30$ -三降新藿烷, Tm 代指 $C_{27} 17\alpha(H)-22, 29, 30$ -三降藿烷。在后生作用阶段, Ts 的稳定性比 Tm 强^[34]。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 Ts/Tm 值在 0.89~1.47 之间(表 1),表明烃源岩已经成熟。

$C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 对烃源岩未成熟到成熟范围的表征也具有高专属性。甾烷 C-20 上的 R 构型只存在于生物的甾类先体物中,在埋藏热演化过程中,C-20 上发生的异构化作用,甾烷 R 构型逐渐转化为 S 构型,直至达到平衡。随成熟度的增加, $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值从 0 升至约 0.5 (0.52~0.55 为平衡值)^[36]。国内学者用该参数进行有机质热演化阶段划分时,认为小于 0.2 为未成熟,0.2~0.3 为低熟,大于 0.3 为成熟^[31]。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值在 0.34~0.38 之间(表 1),虽然低于国际通用的平衡值 0.52~0.55,但已达到国内学者常用的有机质成熟范围。

C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 同样对烃源岩未成熟至成熟范围的表征具有高专属性。 C_{29} 规则甾烷 20S 和 20R 随着热演化的进行,C-14 和 C-17 位上的 H 原子发生异构化作用, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值逐渐从近于 0 增加到 0.67~0.71 而平衡^[36]。 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 不受母质类型的影响,而且比 $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 达到平衡的速率慢,因而也适用于高成熟度的表征。对于中国陆相沉积物,该比值小于 0.15 为未成熟,0.15~0.3 为低熟,大于 0.3 为成熟^[31]。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值在 0.36~0.39 之间(表 1),虽然低于国际通用的平衡值 0.67~0.71,但已达到国内学者常用的有机质成熟范围。

C_{30} 莫烷/藿烷对表征烃源岩未成熟至早期生油阶段的成熟度具有高度专属性。 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -藿烷比 $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -莫烷的稳定性强, 随着成熟度的增加, C_{29} 和 C_{30} 莫烷的含量与对应的藿烷相比是降低的。未成熟沥青中 $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -莫烷与其对应的 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -藿烷的比值约为 0.8, 而成熟烃源岩中该比值小于 0.15, 在原油中该比值还可低至 0.05^[49-50]。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 C_{30} 莫烷/藿烷值在 0.14~0.15 之间(表 1), 表明有机质已经达到成熟阶段。

石油的成熟度还可以用正构烷烃的奇碳数与偶碳数的相对含量作初步评价, 其中碳优势指数 (CPI) 的计算公式如下:

$$CPI = [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})] / 2$$

CPI 值明显大于 1 和小于 1 分别叫作奇碳数优势和偶碳数优势, 这两种情况均反映低成熟度特征。CPI 值等于 1 时表明但并不充分证明原油是成熟的。CPI 值小于 1 的情况并不常见, 通常只有在来源于碳酸盐岩或高盐度环境的低熟石油或沥青中才能见到。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的 CPI 指数在 1.14~1.59 之间(表 1), 反映有机质已经近于成熟。

菲系列化合物在母源为高等植物为主的有机质中含量较高, 其分子骨架中 β 位比 α 位上取代的甲基稳定性高。甲基菲指数专用于成熟度表征, 但必须对每个含油气系统进行校正, 其中一个常见参数 MPI-1 的计算公式如下:

$$MPI-1 = 1.5 \times (2-MP + 3-MP) / (MP + 1-MP + 9-MP)$$

甲基菲指数与镜质体反射率之间有换算

关系^[51]:

$$R_c = 0.60MPI-1 + 0.4 \quad (0.65\% \leq R_m < 1.35\%)$$

$$R_c = -0.60MPI-1 + 2.3 \quad (1.35\% \leq R_m < 2.00\%)$$

其中, R_m 为平均镜质体反射率。钱家店地区富矿砂岩中吸附烃和包裹体烃的甲基菲指数 MPI-1 在 0.19~0.33 之间, 换算得到的镜质体反射率 R_c 在 0.51%~0.6% 之间, 再次表明其中充注的石油是成熟的。

综合以上各项成熟度指标, 钱家店地区富矿砂岩中充注的石油来自热演化成熟的烃源岩, 与九佛堂组烃源岩的特征一致^[48]。

5 烃类的生物降解

油气的生物降解在油气储层中是常见的^[52-55]。近年, 在砂岩型铀矿的研究中也发现了含铀的砂岩中存在生物降解的油气迹象^[2-3, 6]。

微生物降解烃类化合物的顺序总体是, 随降解程度的增加, 直链的正构烷烃会首先被降解掉, 继而依次是含支链的饱和烃(如类异戊二烯化合物)、环状的饱和烃和芳香烃^[56]。Peters 等^[57] 将原油的微生物降解程度划分为十级。未发生生物降解的石油, 其正构烷烃的组成是完整的, 正构烷烃的含量比相邻类异戊二烯烃的含量高, 由含支链和环状化合物组成的未分离复杂混合物(UCM)极少。发生中度微生物降解的石油中, 正构烷烃含量大大降低, UCM 变得更大。发生严重生物降解时, 正构烷烃基本降解殆尽, UCM 变得非常大。钱家店地区富矿砂岩中的吸附烃和包裹体烃中在 C_{15+} 的范围内存在很大的 UCM(图 6), 表明其发生了明显的微生物降解作用。其中, 吸附烃的 UCM 显著大于包裹

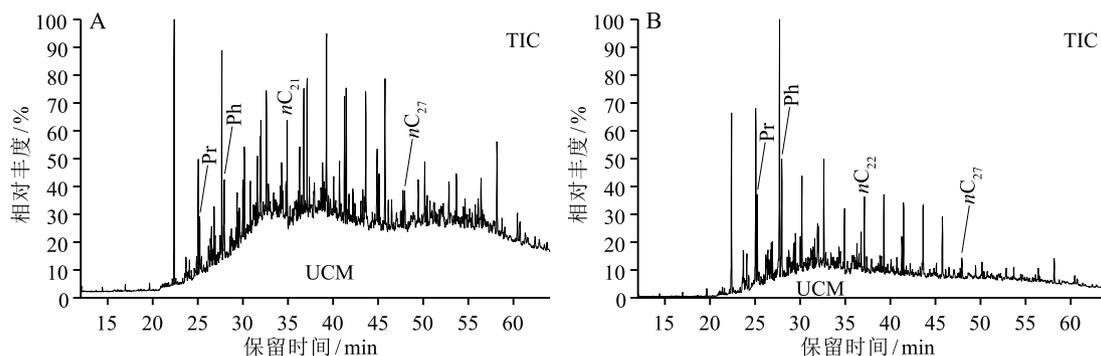


图 6 吸附烃(A)和包裹体烃(B)的总离子流色谱图(样品 410102)

Fig. 6 Total ion chromatogram of hydrocarbons from adsorbed(A) and inclusion-trapped(B) petroleum

体烃的 UCM, 说明吸附烃经历的生物降解过程更持续和严重, 这是由于吸附烃处于暴露环境而包裹体烃处于封闭环境。

此外, 石油中出现一系列 25-降藿烷也是其发生严重生物降解作用的证据。未发生生物降解的石油中可能存在少量来自烃源岩的 25-降藿烷, 它们具有很强的抗生物降解能力, 能在发生生物降解的过程中逐渐富集^[58-60]。然而, 未发生生物降解的石油中 25-降藿烷的分布十分有限, 通常只含有一种或几种, 而在发生严重生物降解的石油中, 藿烷 C₁₀ 位的甲基脱落^[56-57, 61-64] 会形成一系列较完整的 25-降藿烷化合物^[65]。钱家店地区富矿砂岩中的吸附油和包裹体油存在丰富的 C₂₆~C₃₀ 17 α , 21 β 25-降藿烷(图 7), 表明砂岩中的石油经历过严重的生物降解作用, 降解等级达到第六级或第七级^[57]。

特别说明, 根据 Peters 等^[57] 对石油生物降解等级的划分方案, 当石油被生物降解产生 25-降藿烷系列化合物时, 石油中的正构烷烃、类异戊二烯烃和甾烷已经全被降解而消失。然而, 从前文分析可知, 含矿砂岩的吸附烃和包裹体烃中仍然有正构烷烃、类异戊二烯烃和甾烷存在。这种现象是不同期

次的油气充注, 导致早期发生严重生物降解的石油与晚期未发生或轻微发生生物降解的石油产生混合。早期发生严重生物降解的石油由于正构烷烃、类异戊二烯烃和甾烷烃类被完全破坏, 无法通过生物标志化合物参数判断其来源和成熟度情况。因此, 本次研究检测到的正构烷烃、类异戊二烯烃和甾烷烃类都来自晚期的石油。

6 结论

(1) 钱家店铀矿床富矿砂岩骨架颗粒上吸附有石油烃, 方解石胶结物中含有油气包裹体, 这 2 种烃类具有相似的组成, 均显示淡蓝色的荧光特征。方解石胶结物中油气包裹体的最大直径主要为 2~6 μm , 它是在方解石胶结砂岩时期油气充注砂岩储层而形成的。

(2) 含矿层中至少有 2 期石油充注混合。早期充注的石油发生了严重的生物降解作用, C₁₅₊ 范围内存在很多的未分离复杂混合物 (UCM), 含有 C₂₆~C₃₀ 17 α , 21 β 25-降藿烷系列化合物, 无法通过生物标志化合物判断其来源和成熟度情况。晚期充注的石油未发生或发生了轻微的生物降解, 生物

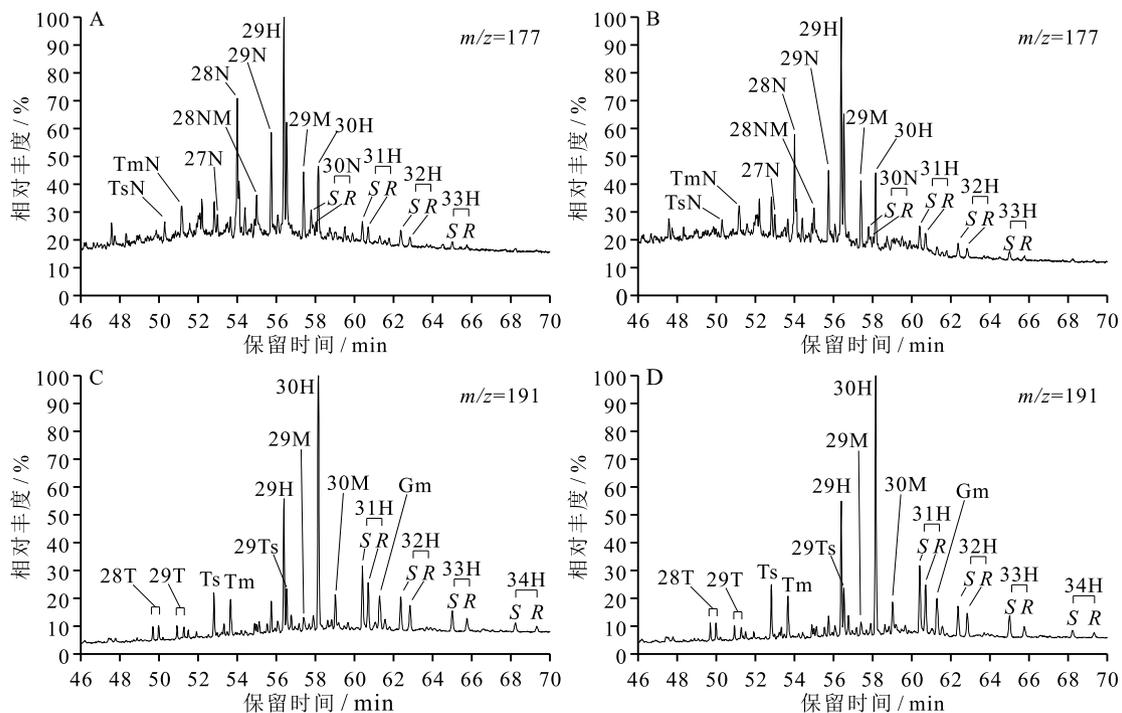


图 7 吸附烃(A、C)、包裹体烃(B、D) $m/z=191$ 和 177 质量色谱图(样品 410102)

Fig. 7 Mass chromatogram of hydrocarbons ($m/z=191$ and 177) from adsorbed(A, C) and inclusion-trapped(B, D) petroleum (sample 410102)

标志化合物指示其来源于九佛堂组烃源岩,该烃源岩形成于半深湖-深湖局部水体分层的还原环境,有机质类型为腐殖-腐泥型,热演化程度已经达到成熟。

(3) 鉴于沉积盆地中油气的运移和逸散对砂岩型铀矿的还原成矿具有积极意义,建议在多矿种综合勘查中,重视对沉积盆地中已查明的煤层或油气烃源岩层上覆砂岩层潜在铀矿的勘探,重视对已查明的砂岩型铀矿含矿层的下伏潜在煤层或油气藏(烃源岩)的勘探。

致谢:野外工作得到中国地质调查局天津地质调查中心李建国高级工程师、辽河油田新能源开发公司里宏亮高级工程师等领导的帮助,室内实验分析得到中国科学院地质与地球物理研究所汪天凯博士、中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室张未来博士的指导,审稿专家对论文的修改提出了许多宝贵意见,在此致以诚挚的谢意。

参考文献

- [1] 荣辉,焦养泉,吴立群,等.松辽盆地南部钱家店铀矿床后生蚀变作用及其对铀成矿的约束[J].地球科学,2016,41(1): 153-166.
- [2] Cai C, Li H, Qin M, et al. Biogenic and petroleum-related ore-forming processes in Dongsheng uranium deposit, NW China[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 32(1/2): 262-274.
- [3] Cai C, Dong H, Li H, et al. Mineralogical and geochemical evidence for coupled bacterial uranium mineralization and hydrocarbon oxidation in the Shashagetai deposit, NW China[J]. Chemical Geology, 2007, 236(1/2): 167-179.
- [4] 李宏涛,蔡春芳,罗晓容,等.鄂尔多斯北部直罗组中烃类包裹体地球化学特征及来源分析[J].沉积学报,2007,25(3): 467-473.
- [5] 李宏涛,吴世祥,蔡春芳,等.油气相关砂岩型铀矿的形成过程:以钱家店铀矿床为例[J].地球化学,2008,37(6): 523-532.
- [6] Zhao L, Cai C, Jin R, et al. Mineralogical and geochemical evidence for biogenic and petroleum-related uranium mineralization in the Qianjiadian deposit, NE China[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 101: 273-292.
- [7] 赵龙.松辽盆地钱家店砂岩型铀矿床中微生物和油气参与铀成矿作用研究[D].中国科学院大学博士学位论文,2018
- [8] 赵龙,董廷旭,蔡春芳,等.砂岩型铀矿的微生物成矿作用研究述评[J].地质学报,2020,94(12): 3523-3543.
- [9] 蔡煜琦,李胜祥.钱家店铀矿床含矿地层——姚家组沉积环境分析[J].铀矿地质,2008,24(2): 66-72.
- [10] Li S Q, Chen F K, Siebel W, et al. Late Mesozoic tectonic evolution of the Songliao basin, NE China: Evidence from detrital zircon ages and Sr-Nd isotopes [J]. Gondwana Research, 2012, 22(3/4): 943-955.
- [11] Deng C L, He H Y, Pan Y X, et al. Chronology of the terrestrial Upper Cretaceous in the Songliao Basin, northeast Asia [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2013, 385: 44-54.
- [12] Bonnetti C, Liu X D, Yan Z B, et al. Coupled uranium mineralisation and bacterial sulphate reduction for the genesis of the Baxingtuo sandstone-hosted U deposit, SW Songliao Basin, NE China [J]. Ore Geology Reviews, 2017, 82: 108-129.
- [13] Pei F P, Xu W L, Yang D B, et al. Zircon U-Pb geochronology of basement metamorphic rocks in the Songliao Basin [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(7): 942-948.
- [14] Wang F, Zhou X H, Zhang L C, et al. Late Mesozoic volcanism in the Great Xing'an Range (NE China): timing and implications for the dynamic setting of NE Asia [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 251(1/2): 179-198.
- [15] Wu F Y, Sun D Y, Li H M, et al. The nature of basement beneath the Songliao Basin in NE China: geochemical and isotopic constraints [J]. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy, 2001, 26(9/10): 793-803.
- [16] Zhang J H, Gao S, Ge W C, et al. Geochronology of the Mesozoic volcanic rocks in the Great Xing'an Range, northeastern China: Implications for subduction-induced delamination [J]. Chemical Geology, 2010, 276(3/4): 144-165.
- [17] Wu F Y, Sun D Y, Ge W C, et al. Geochronology of the Phanerozoic granitoids in northeastern China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 41(1): 1-30.
- [18] Zhou J B, Wilde S A, Zhang X Z, et al. Detrital zircons from phanerozoic rocks of the Songliao Block, NE China: Evidence and tectonic implications [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2012, 47: 21-34.
- [19] Wang P J, Liu W Z, Wang S X, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K/Ar dating on the volcanic rocks in the Songliao basin, NE China: constraints on stratigraphy and basin dynamics [J]. International Journal of Earth Sciences, 2002, 91(2): 331-340.
- [20] Bonnetti C, Cuney M, Bourlange S, et al. Primary uranium sources for sedimentary-hosted uranium deposits in NE China: insight from basement igneous rocks of the Erliao Basin [J]. Mineralium Deposita, 2017, 52(3): 297-315.
- [21] 罗毅,马汉峰,夏毓亮,等.松辽盆地钱家店铀矿床成矿作用特征及成矿模式[J].铀矿地质,2007,23(4): 193-200.
- [22] 郑纪伟.开鲁盆地钱家店铀矿床成矿地质条件及勘探潜力分析[J].铀矿地质,2010,26(4): 193-200.
- [23] Munz I A. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications [J]. Lithos, 2001, 55(1): 195-212.
- [24] Karlsen D A, Nedkvitne T, Larter S R, et al. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: Application to elucidation of petroleum reservoir filling history [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(15): 3641-3659.
- [25] George S C, Krieger F W, Eadington P J, et al. Geochemical comparison of oil-bearing fluid inclusions and produced oil from the Toro sandstone, Papua New Guinea [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(3/4): 155-173.
- [26] George S C, Lisk M, Eadington P J, et al. Geochemistry of a Palaeo-oil Column: Octavius 2, Vulcan Sub-basin [C] // Purcell P G, Purcell R P. Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium, Perth, WA, The Sedimentary Basins of Western Australia, 1998, 2: 195-210.
- [27] George S C, Ahmed M, Liu K, et al. The analysis of oil trapped during

- secondary migration[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(11): 1489-1511.
- [28] 张振芳, 冯庆来, 方念乔, 等. 滇西南昌宁-孟连带三叠纪牡音河组硅质岩地球化学特征及沉积环境[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(5): 449-455.
- [29] 陈文学, 李永林, 张辉, 等. 焉耆盆地侏罗系包裹体与油气运聚期次的关系[J]. *石油与天然气地质*, 2002, 23(3): 241-243.
- [30] 李宏涛, 吴世祥, 蔡春芳, 等. 开鲁盆地钱家店凹陷姚家组砂岩中烃类地球化学特征及来源探讨[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(4): 375-381.
- [31] 侯读杰, 冯子辉. *油气地球化学* [M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.
- [32] 梁文华, 昌参. 2井九佛堂组原油的地球化学特征及油源对比[J]. *新疆石油学院学报*, 2003, 15(4): 22-25.
- [33] Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1985, 69: 1255-1268.
- [34] Seifert W K, Moldowan J M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 77-95.
- [35] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [36] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [37] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1979, 51: 709-29.
- [38] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. The microbial origin of fossil fuels[J]. *Scientific American*, 1984, 251: 44-51.
- [39] Sinnighe Damsté J 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: 1895-900.
- [40] 张立平, 黄第藩, 廖志勤. 伽马蜡烷-水体分层的地球化学标志[J]. *沉积学报*, 1999, 17(1): 136-140.
- [41] Cai C, Zhang C, Cai L, et al. Origins of palaeozoic oils in the Tarim Basin: evidence from sulfur isotopes and biomarkers [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3): 197-210.
- [42] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 2091-106.
- [43] Philp R P, Gilbert T D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10: 73-84.
- [44] Brooks J D, Gould K, Smith J W. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum[J]. *Nature*, 1969, 222: 257-259.
- [45] Powell T G, McKirdy D M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia[J]. *Nature*, 1973, 243: 37-39.
- [46] Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation [J]. *Nature*, 1978, 272: 216-222.
- [47] 罗天明, 肖乾华. 辽河外围陆架堡坳陷生油岩有机质丰度及类型研究[J]. *地质找矿论丛*, 1998, 13(3): 67-78.
- [48] 张玉明. 茫汉断陷烃源岩特征及生烃潜力分析[J]. *天然气工业*, 2006, 26(10): 30-32.
- [49] Seifert W K, Moldowan J M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1980, 12: 229-237.
- [50] Mackenzie A S, Patience R L, Maxwell J R, et al. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1709-1721.
- [51] Radke M, Welte D H. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons [C]// Bjorøy M, Albrecht C, Cornford C, et al. *Advances in Organic Geochemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 1983: 504-512.
- [52] McKenna E J, Kallio R E. The biology of hydrocarbons [J]. *Annual Reviews in Microbiology*, 1965, 19(1): 183-208.
- [53] Milner C W D, Rogers M A, Evans C R. Petroleum transformations in reservoirs[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1977, 7(2): 101-153.
- [54] Rueter P, Rabus R, Wilkest H, et al. Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new types of sulphate-reducing bacteria[J]. *Nature*, 1994, 372(6505): 455-458.
- [55] Zengler K, Richnow H H, Rosselló-Mora R, et al. Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms[J]. *Nature*, 1999, 401(6750): 266-269.
- [56] Wenger L M, Davis C L, Isaksen G H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2002, 5(5): 375-383.
- [57] Peters K E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(1): 47-61.
- [58] Noble R, Alexander R, Kagi R I. The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales[J]. *Organic Geochemistry*, 1985, 8(2): 171-176.
- [59] Blanc P H, Connan J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(6): 813-828.
- [60] Chosson P, Connan J, Dessort D, et al. In vitro biodegradation of steranes and terpanes: a clue to understanding geological situations[C]// Moldowan J M, Albrecht P, Philp R P. *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. New Jersey: Prentice Hall, 1992: 320-349.
- [61] Seifert W K, Moldowan J M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(1): 111-126.
- [62] Rullkötter J, Wendisch D. Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(9): 1545-1553.
- [63] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(4): 785-794.
- [64] Seifert W K, Moldowan J M, Demaison G J. Source correlation of biodegraded oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 633-643.
- [65] Moldowan J M, McCaffrey M A. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9): 1891-1894.