

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.255>



# 沉积物和原油中重排藿烷的生物来源和成因机制

肖洪, 王铁冠, 李美俊\*

中国石油大学油气资源与工程全国重点实验室, 地球科学学院, 北京 102249

**摘要:** 重排藿烷逐渐在各类沉积物和原油中被检测, 但其生物来源与形成转化机制等尚不清楚. 在中元古界下马岭页岩和侏罗系湖相原油系统地鉴定了四类重排藿烷. 基于各类重排藿烷相对丰度的变化关系和形成转化路径, 明确了研究区各类重排藿烷的相对丰度和生成速率主要受控于生源构成或甲基重排反应过程. 其中, 早洗脱重排藿烷和 21-甲基-28-降藿烷的形成过程比  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷系列更为复杂, 使得二者在沉积物和原油中分布相对局限.  $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷不仅可源自细菌藿多醇, 还可源自里白醇和里白烯, 故其在地质样品中分布更为广泛. 重要的是, 虽然富含重排藿烷的烃源岩和原油屡见报道, 但它们可能并非源自无处不在的细菌, 而更可能仅存在于局限环境下的少数细菌种属.

**关键词:** 重排藿烷; 生物来源; 形成机制; 甲基重排反应; 细菌; 地球化学; 油气地质.

中图分类号: P593

文章编号: 1000-2383(2023)11-4190-12

收稿日期: 2021-07-08

## Discussion on Biological Origin and Formation Mechanism of Rearranged Hopanes in Sediments and Crude Oils

Xiao Hong, Wang Tieguan, Li Meijun\*

State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

**Abstract:** Rearranged hopanes have gradually been reported in sediments deposited in various sedimentary environments and related crude oils, but their biological origins and formation mechanisms are still controversial. In this paper it systematically identified four types of rearranged hopanes in the Mesoproterozoic Xiamaling black shales and Jurassic lacustrine crude oils. Based on the relationship between the relative abundance of rearranged hopanes and their biosynthetic reaction schemes, it is proposed that their relative abundance and generation rate are mainly controlled by the biological origins and times of methyl rearrangement reaction. The formation process of early eluting rearranged hopane and 28-nor-spergulananes is more complicated than that of  $17\alpha(\text{H})$ -diahopane, which makes their distribution in sediments and crude oil more limited. In addition,  $18\alpha(\text{H})$ -neohopane can not only be derived from the bacteriohopanetetrol of prokaryotic organisms, but also from diplopterol and/or diploptene, so it is widely distributed in geological samples. Importantly, although sediments and crude oils rich in rearranged hopanes are frequently reported, they may not originate from ubiquitous prokaryotic bacteria, but may only exist in a small number of bacterial communities living in a specific environment.

**Key words:** rearranged hopane; biological origin; formation mechanism; methyl rearrangement reaction; bacteria; geochemistry; petroleum geology.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(No.42202134); 国家自然科学基金面上项目(No.42173054).

作者简介: 肖洪(1990-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为分子有机地球化学. E-mail: xiaohong@cup.edu.cn

\* 通讯作者: 李美俊, ORCID: 0000-0002-0182-9414. E-mail: meijunli@cup.edu.cn

引用格式: 肖洪, 王铁冠, 李美俊, 2023. 沉积物和原油中重排藿烷的生物来源和成因机制. 地球科学, 48(11): 4190-4201.

**Citation:** Xiao Hong, Wang Tieguan, Li Meijun, 2023. Discussion on Biological Origin and Formation Mechanism of Rearranged Hopanes in Sediments and Crude Oils. *Earth Science*, 48(11): 4190-4201.

## 0 引言

生物标志化合物在古海洋生物群落演化和古环境变迁等领域发挥着越来越重要的作用(周树青等, 2007; 王霄鹏和袁训来, 2019; 李猛等, 2021). 在沉积物和原油地质样品中, 除了广泛分布的规则藿烷(即  $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -藿烷)外, 在国内外多个沉积盆地不同年代的地质样品中也逐渐报道了多类重排藿烷系列化合物.  $\text{C}_{27}18\alpha(\text{H})$ -新藿烷(Ts)是首个被检测的重排藿烷, 其分子结构特征为在 C-17 位上有一个源自 C-18 位的重排甲基, 并采用 X 射线单晶衍射仪测定了其晶体结构(Whitehead, 1973; Smith, 1975). Moldowan *et al.* (1991) 进一步采用核磁共振技术(NMR)和色谱-质谱-质谱分析技术(CG-MS/MS), 在阿拉斯加州普拉德霍湾原油中检测到一个新的  $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷同系物, 即  $\text{C}_{29}18\alpha(\text{H})$ -新藿烷( $\text{C}_{29}\text{Ts}$ ), 并且还首次检测了一类新的重排藿烷( $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷, D), 碳数范围为  $\text{C}_{29}$ - $\text{C}_{34}$ (Moldowan *et al.*, 1991). 此外, 在美国 Unita 盆地和乍得 Doseo 盆地等湖相原油中再次发现了一类新的重排藿烷, 由于该类重排藿烷在  $m/z$  191 质量色谱图中的出峰位置和出峰时间比相同碳数的规则藿烷早两个碳数, 被称为早洗脱重排藿烷(E)(Telnaes *et al.*, 1992). Farrimond and Telnaes (1996) 在意大利北部多个侏罗系剖面的页岩和泥灰岩中, 同时检测了三个完整系列的重排藿烷, 包括有  $\text{C}_{27}$  和  $\text{C}_{29}$ - $\text{C}_{35}17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷、 $\text{C}_{27}$  和  $\text{C}_{29}$ - $\text{C}_{30}18\alpha(\text{H})$ -新藿烷以及  $\text{C}_{27}$  和  $\text{C}_{29}$ - $\text{C}_{35}$  早洗脱重排藿烷(Farrimond and Telnaes, 1996). 之后, Huang *et al.* (2003) 在中国珠江口盆地原油中检测了另一种结构未知的  $\text{C}_{29}$  五环三萜(化合物 X), 并分析了该化合物的基峰离子和特征离子碎片组成特征(Huang *et al.*, 2003). 基于核磁共振波谱分析, 明确了  $\text{C}_{29}\text{X}$  为  $\text{C}_{29}$  21-甲基-28-降藿烷( $\text{C}_{29}\text{Nsp}$ ), 碳数范围至少为  $\text{C}_{29}$ - $\text{C}_{34}$ (Nytoft *et al.*, 2006).

此外, 前人对多系列重排藿烷的分布特征、影响因素以及成因与来源等进行了研究与探讨. 传统的观点认为, 重排藿烷的分子结构特征以及单体碳同位素值与规则藿烷相近, 判断二者具有相同的生物来源(Moldowan *et al.*, 1991), 源自异养细菌或蓝细菌等原核生物细胞膜中的细菌藿多醇(Ourisson *et al.*, 1984; Rohmer *et al.*, 1984). 并且, 还提出重排藿烷是由其不饱和前身物在弱氧化条件下,

受酸性粘土矿物催化发生甲基重排反应而形成(Moldowan *et al.*, 1991; Zhu *et al.*, 2007; Jiang and Zhang, 2015). 虽然细菌生源已被大多数学者接受, 但仍存在争议, 尚未形成统一的认识. 早在 1986 年, Philp and Gilbert (1986) 在以陆源高等植物贡献为主的澳大利亚原油中, 检测到较高丰度的  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷, 表明其与高等植物生源紧密相关(邹贤利等, 2017), 或源自细菌对高等植物的改造(Killops and Howell, 1991; 王铁冠和候读杰, 1994). 在华北克拉通宣隆坳陷中元古界下马岭组( $\sim 1.4$  Ga)黑色油页岩和柴达木盆地侏罗系烃源岩中均检测出高丰度的重排藿烷类化合物, 很可能源自底栖宏观红藻的贡献(张水昌等, 2007; 曹剑等, 2009). 除生源外, 前人对重排藿烷的热力学性质也进行了分析, 明确了重排藿烷比规则藿烷具有更高热稳定性(Kolaczowska *et al.*, 1990; Xiao *et al.*, 2019b), 并提出在高-过成熟阶段, 重排藿烷与规则藿烷比值可作为潜在的成熟度判识指标(Li *et al.*, 2009; 李威等, 2021).

近些年, 重排藿烷系列化合物的研究受到了国内外学者越来越多的关注(Sinninghe Damsté *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2021). 然而, 若重排藿烷与规则藿烷均属于细菌生源, 那么在沉积物和原油中重排藿烷理应无处不在. 而实际上, 在诸多沉积盆地的地质样品中均未检测到明显分布的重排藿烷, 导致重排藿烷缺失的原因有待进一步研究. 另外, 不同系列重排藿烷在地质样品中的相对丰度是存在差异性的, 而导致这种差异性的原因目前尚无解释. 本研究采集了非洲 Muglad 盆地白垩系湖相原油和华北克拉通下马岭组黑色页岩样品, 进行了生物标志化合物的色谱-质谱(GC-MS)和色谱-质谱-质谱(GC-MS-MS)分析. 拟依据样品地质背景和多类重排藿烷的分布规律, 初步探讨重排藿烷的生源与成因机制.

## 1 地质背景与研究样品

本研究所分析的样品取自两个地区, 分别为非洲 Muglad 盆地侏罗系湖相原油样品, 为同一族群原油, 源自下白垩统 Abu Gabra 组烃源岩(Xiao *et al.*, 2019a), 以及华北克拉通宣隆坳陷下花园剖面下马岭组三段黑色页岩.

Muglad 盆地为一个中-新生代被动裂谷盆地, 位于中非剪切带(CASZ)的南侧, 面积约为  $1.2 \times$

$10^5 \text{ km}^2$ , 可划分为 Fula、Sufyan、Kaikang、Nugara、Bamboo 和 Unity 凹陷(窦立荣等, 2006). 盆地主力烃源岩分布在下白垩统 Abu Gabra 组, 为一套半深湖-深湖的湖相泥页岩, 有机质丰度高, 类型好(I-II<sub>1</sub>), 仍处于低熟-成熟热演化阶段(童晓光等, 2004; Xiao *et al.*, 2019a). Abu Gabra 组及其上覆 Bentiu 组砂岩为研究区主要的储集层, 已发现的油气多聚集在与断裂相关的构造圈闭(童晓光等, 2004). Fula 凹陷是一个富油气凹陷, 围绕南部沉降中心, 已发现油田呈环带状分布, 累计探明地质储量超过  $2.5 \times 10^8 \text{ t}$ (刘淑文等, 2017).

燕辽裂陷带位于华北克拉通北部, 是华北克拉通上的活动构造单元, 可划分为“五坳-两隆”七个次级构造单元, 其中“两隆”为密怀隆起和山海关隆起, 而“五坳”包括南部的京西坳陷和冀东坳陷、西部的宣龙坳陷以及北东部的冀北坳陷和辽西坳陷(王铁冠等, 2016; Lü and Liu, 2022). 燕辽裂陷带广泛发育中-新元古界地层, 是我国最古老的碳酸盐岩夹碎屑岩沉积岩系, 以著名的天津蓟县剖面为代表. 宣龙坳陷下花园等地区是下马岭组沉积期( $\sim 1.4 \text{ Ga}$ )的沉积中心, 因此在该地区下马岭组地层发育全, 厚度大, 为一套局限海湾沉积的碎屑岩(孙枢和王铁冠, 2016). 自下而上可划分为四段, 下三段地层以黑色页岩、油页岩为主, 具有可燃性, 有机碳含量可到 20% 以上, 且仍处于生油早期热演化阶段(张水昌等, 2007), 为前寒武生物标志化合物的研究提供了良好的地质样品.

## 2 实验方法

### 2.1 可溶有机质抽提和族组分分离

将采集的黑色页岩样品放入大烧杯中, 用蒸馏水清洗多次, 然后放于锡箔纸上, 转置烘箱烘干水分. 将烘干后的样品(约 150 g)粉碎至粒径小于 80 目, 使用约 400 mL 二氯甲烷进行索氏抽提 48 h 而获得沥青“A”. 称量 20~50 mg 抽提物和原油于 50 mL 具塞三角瓶中, 加入 20~30 mL 石油醚溶解, 静置 12 h 沉淀沥青质, 采用漏斗过滤沉淀的沥青质, 并收集滤液. 将滤液经旋转蒸发浓缩至 3~5 mL, 然后采用硅铝层析柱对浓缩后的滤液进行组分分离, 依次用石油醚、二氯甲烷+石油醚(2:1)、二氯甲烷+甲醇(93:7), 先后收集到饱和烃、芳烃及非烃馏分.

### 2.2 饱和烃色谱-质谱分析(GC-MS)

采用气相色谱-质谱连用仪器型号为 Agi-

lent 6980 GC-5975i MS. 色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细柱( $30 \text{ m} \times 0.125 \text{ mm} \times 0.125 \mu\text{m}$ ), 进样温度为  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 载气为 99.999% He, 流速为  $1 \text{ mL/min}$ , 升温程序如下: 初始温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温 1 min 后, 以  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 再以  $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并维持恒温 25 min, EI 电离方式, 电离能量为 70 eV.

### 2.3 饱和烃色谱-质谱-质谱分析(GC-MS-MS)

仪器设备为 Thermo Fisher TSQ8000 Evo (Quattro II 型色谱-质谱-质谱), 质谱系统为四极杆分析器, 色谱柱为 HP-5MS( $60 \text{ m} \times 0.125 \text{ mm} \times 0.125 \mu\text{m}$ ), 载气为 99.999% He, 进样口温度为  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 柱子初始温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 1 min, 再以  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$  速度从  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  升到  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 以  $4 \text{ }^\circ\text{C/min}$  升至  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 再以  $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$  升至  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ , 最后再  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 30 min. 载气流速为  $1 \text{ mL/min}$ , 质谱 EI 源电离能量为 70 eV, 碰撞室气体为氩气, 采用母离子 $\rightarrow$ 子离子方式检测.

## 3 结果与讨论

### 3.1 重排藿烷的检测

在本次研究的 Muglad 盆地侏罗系湖相原油和华北克拉通宣隆坳陷下马岭组黑色页岩中, 除了常见的  $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷系列外( $\text{T}_s$  和  $\text{C}_{29}\text{T}_s$ ), 还检测到另外三类重排藿烷系列化合物, 分别为  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷系列(D)、早洗脱重排藿烷系列(E)以及丰度较低的 21-甲基-28-降藿烷( $\text{N}_{\text{sp}}$ ). 以 Muglad 盆地 FEN-16 井原油质量色谱图  $m/z$  191 为例, 早洗脱重排藿烷系列的出峰时间和位置比规则藿烷提前两个碳位置, 因此被称为早洗脱重排藿烷(early-eluting rearranged hopanes)(Farrimond and Telnæs, 1996), 例如  $\text{C}_{30}$  早洗脱重排藿烷( $\text{C}_{30}\text{E}$ )出峰在  $\text{C}_{27}18\alpha(\text{H})$ -新藿烷( $\text{T}_s$ )与  $\text{C}_{27}17\alpha(\text{H})$ -规则藿烷( $\text{T}_m$ )之间.  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷(D)的出峰时间也往往略早于同碳数的规则藿烷, 例如  $\text{C}_{29}17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷( $\text{C}_{29}\text{D}$ )和  $\text{C}_{30}17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷( $\text{C}_{30}\text{D}$ )的出峰位置分别早于  $\text{C}_{29}17\alpha(\text{H})$ -规则藿烷( $\text{C}_{29}\text{H}$ )和  $\text{C}_{30}17\alpha(\text{H})$ -规则藿烷( $\text{C}_{30}\text{H}$ ). 而  $\text{C}_{29}18\alpha(\text{H})$ -新藿烷( $\text{C}_{29}\text{T}_s$ )的出峰位置位于  $\text{C}_{29}\text{H}$  与  $\text{C}_{30}\text{D}$  之间, 往往紧挨  $\text{C}_{29}\text{H}$  溢出,  $\text{C}_{30}17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷( $\text{C}_{30}\text{D}$ )出峰于  $\text{C}_{29}\text{H}$  之后. 而  $\text{C}_{29}21$ -甲基-28-降藿烷( $\text{C}_{29}\text{N}_{\text{sp}}$ )往往表现出较低丰度(Nytoft *et al.*, 2006), 分布在  $\text{C}_{29}\text{D}$  与  $\text{C}_{30}\text{H}$  之间(图 1).

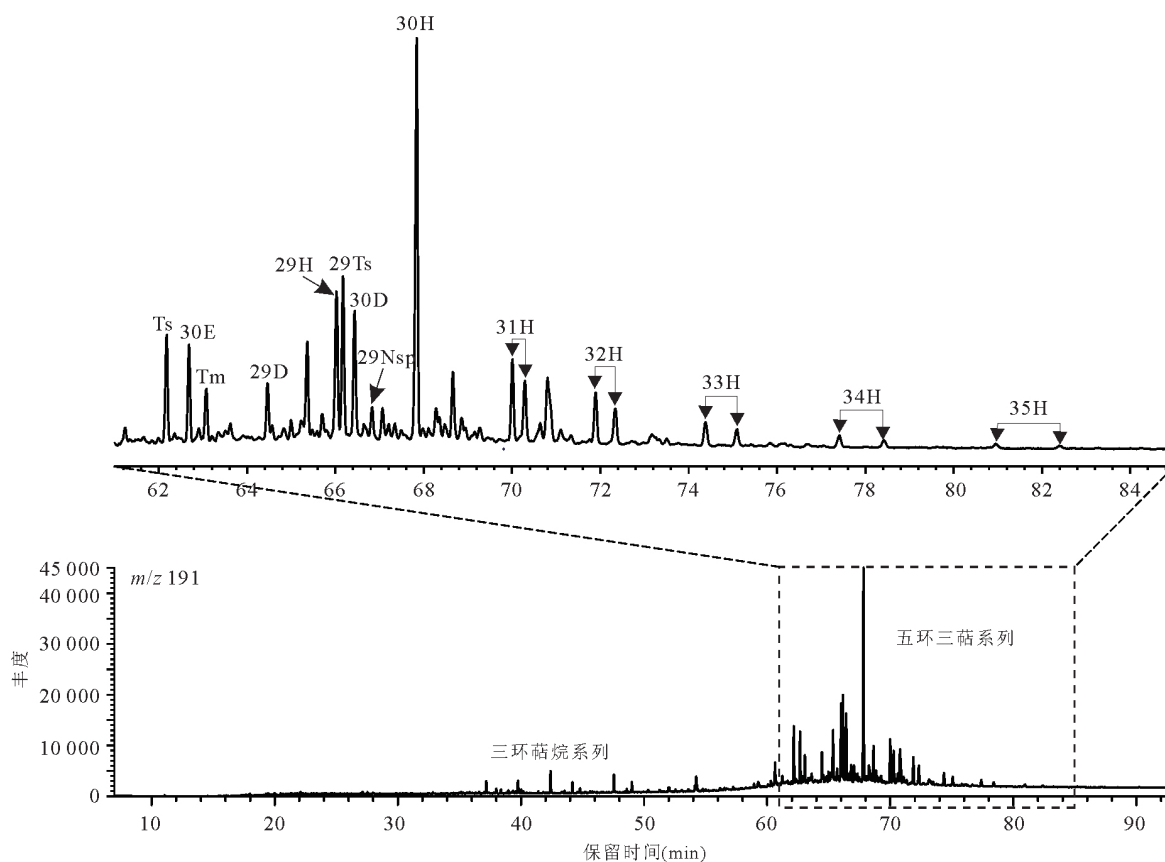
图 1 Muglad 盆地 FEN-16 井原油中五环三萜类化合物分布 ( $m/z$  191)

Fig. 1 Distribution of pentacyclic triterpenoids in FEN-16 well oil from the Muglad basin

Ts=18 $\alpha$ (H)-新藿烷系列; D=17 $\alpha$ (H)-重排藿烷系列; E=早洗脱重排藿烷系列; Nsp=21-甲基-28-降藿烷; H=17 $\alpha$ (H)-规则藿烷系列

### 3.2 重排藿烷的鉴定

在前人研究成果的基础上,进一步对比了代表性重排藿烷的分子离子峰、基峰离子以及其他特征离子碎片等结构特征(图 2)。其中, C<sub>30</sub>17 $\alpha$ (H)-重排藿烷(C<sub>30</sub>D)(图 3b)和 C<sub>30</sub>早洗脱重排藿烷(C<sub>30</sub>E)(图 3c)与 C<sub>30</sub>17 $\alpha$ (H)-规则藿烷(C<sub>30</sub>H)(图 3a)具有相似的化合物结构特征,也表现出相似的离子碎片组成,分子离子峰均为 M+412,基峰离子均为  $m/z$  191,还有共同的  $m/z$  397、 $m/z$  205、 $m/z$  177 特征离子碎片(图 2a, 2c)。C<sub>30</sub>D 与 C<sub>30</sub>H 的离子碎片特征极为相近,二者差异仅表现为 C<sub>30</sub>D 具有相对较高丰度的  $m/z$  231 离子碎片(图 2a, 2b)。不同的是, C<sub>30</sub>E 具有独特的  $m/z$  287 特征离子碎片,其是由于 B 环断裂所形成的碎片(图 3c),在其他重排藿烷系列化合物中未见分布(Farrimond and Telnæs, 1996; Li *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2019a)。另外, C<sub>29</sub>18 $\alpha$ (H)-新藿烷(C<sub>29</sub>Ts)和 C<sub>29</sub>21-甲基-28-降藿烷(C<sub>29</sub>Nsp)两个重排藿烷也具有相同的分子离子峰 M+396,基峰离子均为  $m/z$  191。但 C<sub>29</sub>Nsp 中

$m/z$  369 特征离子碎片的丰度远远高于  $m/z$  383 和  $m/z$  398 等其他特征离子碎片(图 2e, 图 3d, 3e)(Nytoft *et al.*, 2006),而 C<sub>29</sub>Ts 则表现出明显的  $m/z$  177 特征离子碎片优势(图 2d)(Xiao *et al.*, 2019a)。

### 3.3 重排藿烷的组成

早在 1996 年, Farrimond and Telnæs(1996)在意大利北部的侏罗系页岩中,检测并报告了 17 $\alpha$ (H)-重排藿烷、18 $\alpha$ (H)-新藿烷和早洗脱重排藿烷系列。为了进一步分析沉积物和原油中多类重排藿烷的分布和组成特征,本文对各系列藿烷进行了双质谱检测分析。以华北克拉通宣隆坳陷下花园地区下马岭组黑色页岩为例(图 4),在样品中检测到了分布完整的四个系列重排藿烷,包括 C<sub>27</sub>Ts 和 C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub>Ts、C<sub>27</sub>D 和 C<sub>29</sub>-C<sub>35</sub>D、C<sub>27</sub>E 和 C<sub>29</sub>-C<sub>35</sub>E 和 C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub>Nsp 等(图 4)。从图 4 可以看出,规则藿烷系列化合物随碳数的增加, C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 升藿烷为 2 个异构体成对分布(22S 和 22R),且随升藿烷碳数增大,两个异构体之间的出峰时间差越来越大。除规则藿烷外, C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>17 $\alpha$ (H)-重排藿烷和 C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>早洗脱重排藿烷也表现出 22S 和



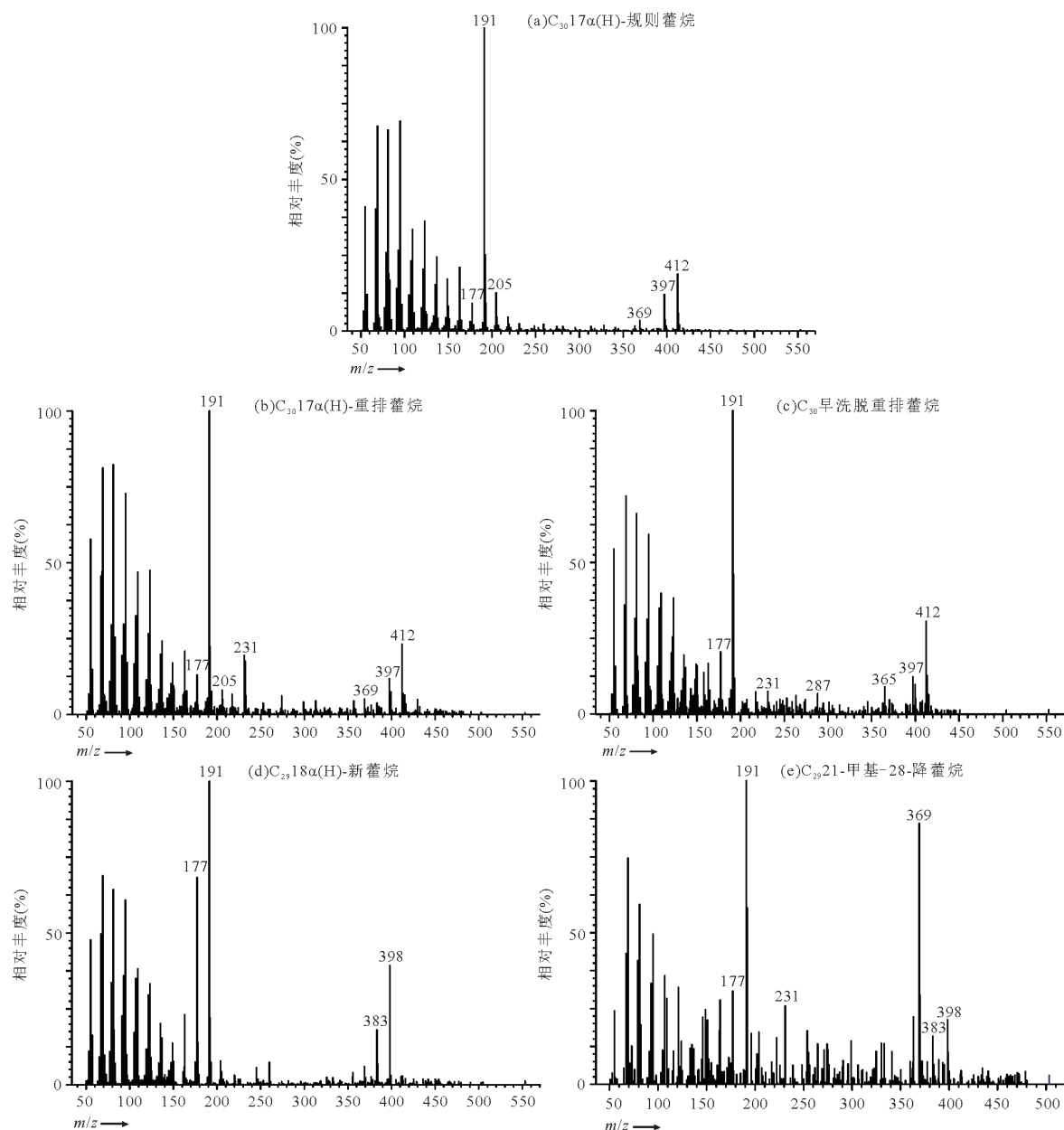


图2 Muglad盆地FEN-16井原油中 $C_{30}17\alpha(H)$ -规则藿烷(a)、 $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷(b)、 $C_{30}$ 早洗脱重排藿烷(c)、 $C_{29}18\alpha(H)$ -新藿烷(d)和 $C_{29}21$ -甲基-28-降藿烷(e)的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of  $C_{30}17\alpha(H)$ -regular hopane (a),  $C_{30}17\alpha(H)$ -diahopane (b),  $C_{30}$  early eluting rearranged hopane (c),  $C_{29}18\alpha(H)$ -neohopane (d), and  $C_{29}21$ -methyl-28-nor-spergulane series (e) in FEN-16 well oil from the Muglad basin

22R成对出峰.不同的是,虽然随碳数增大,两个异构体之间的出峰时间也越来越大,但异构体之间的出峰时间差明显小于规则藿烷,尤其是早洗脱重排藿烷系列(图4).

### 3.4 重排藿烷的形成转化路径

基于前人的研究成果和化学反应机理,本次研究进一步提出了四类重排藿烷的生物合成和成岩反应的形成转化路径(图5).我们知道,藿烷系列化合物被认为是细菌藿多

醇的分子化石,主要源自细菌细胞膜,并广泛分布在不同沉积环境的沉积物和原油中(Ourisson *et al.*, 1984; Rohmer *et al.*, 1984).

如图5中可知,化合物(1)藿烷前身物主要由一个C-30五环骨架和一个多官能团侧链组成,官能团取代基包括由羟基或氨基,例如细菌藿多醇含有4个羟基.细菌藿多醇在生物作用或埋藏过程早期,经异构化作用会生成化合物(2)藿-17(21),21(29)-烯,并且会进一步转化为化合物(3)藿-16,21-烯和

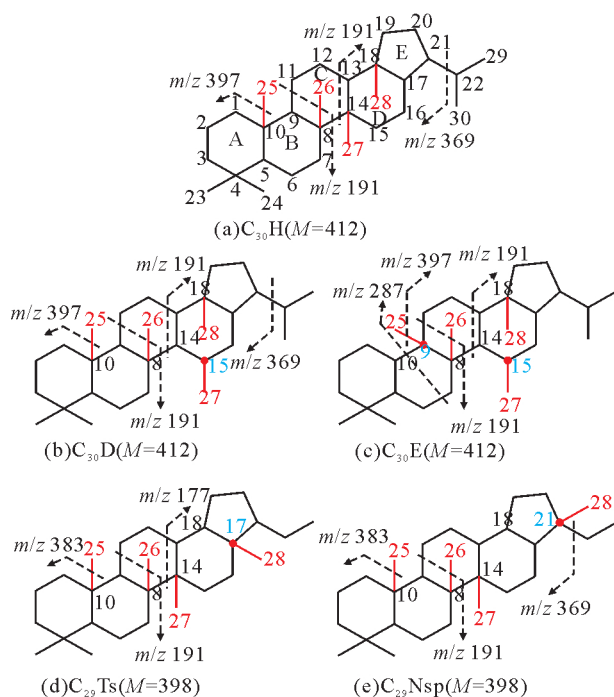


图 3  $C_{30}17\alpha(H)$ -规则藿烷(a)、 $C_{30}17\alpha(H)$ -重排藿烷(b)、 $C_{30}$ 早洗脱重排藿烷(c)、 $C_{29}18\alpha(H)$ -新藿烷(d)和  $C_{29}21$ -甲基-28-降藿烷(e)的结构示意

Fig. 3 Molecular structures of  $C_{30}17\alpha(H)$ -regular hopane (a),  $C_{30}17\alpha(H)$ -diahopane (b),  $C_{30}$  early eluting rearranged hopane (c),  $C_{29}18\alpha(H)$ -neohopane (d), and  $C_{29}21$ -methyl-28-nor-spergulane (e)

化合物(4)藿-15,17(21)-烯(Ourisson *et al.*, 1984).一方面,不饱和的化合物(3)和化合物(4)藿烯可通过加氢还原反应,直接转化为对应的饱和烃类,即化合物(5) $17\alpha(H)$ -规则藿烷.另一方面,不饱和的化合物(3)和化合物(4)藿烯经催化重排反应可生成化合物(6)重排藿-13-烯,使得C-14位的甲基迁移C-15位,并经加氢还原反应转化为对应的饱和烃类,即化合物(7) $17\alpha(H)$ -重排藿烷(Moldowan *et al.*, 1991).此外,化合物(6)重排藿-13-烯很可能进一步发生催化重排反应,使得C-10位的甲基迁移C-9位,形成化合物(8)重排藿-5(10)-烯,并经加氢还原反应转化为对应的饱和烃类,即化合物(9)早洗脱重排藿烷(Nytoft *et al.*, 2006, 2007).由此可知,化合物(7) $17\alpha(H)$ -重排藿烷和化合物(9)早洗脱重排藿烷具有相同的生源来源和成因机制(Farrimond and Telnæs, 1996).

此外,Nytoft *et al.*(2006)还鉴定了另外一类重排藿烷,即化合物(12)21-甲基-28降藿烷,实验分析表明其可以由化合物(7) $17\alpha(H)$ -重排藿烷的前身

物经相似的反应路径制备.然而,由图5可知,化合物(12)21-甲基-28降藿烷的形成也需要发生两次的催化重排反应.第一步由不饱和的化合物(3)和化合物(4)藿烯发生第一次催化重排反应,使得C-18位的甲基迁移C-17位,形成化合物(10)重排藿-13(10),21-烯;第二步是由化合物(10)发生第二次催化重排反应,使得C-17位的甲基迁移C-21位,形成化合物(11)重排藿-12,17-烯,最后通过加氢还原反应转化为对应的饱和烃类,即化合物(12)21-甲基-28降藿烷(Xiao *et al.*, 2019a).因此,作者认为化合物(12)21-甲基-28降藿烷在生源和成因机制上应该与化合物(9)早洗脱重排藿烷更为相似.

而化合物(18) $18\alpha(H)$ -新藿烷的生源相对多样.如图5所示,其可以与其他三类重排藿烷一样,细菌藿多醇经过异构化反应、甲基重排反应(一次)以及加氢还原反应等而形成.Farrimond and Telnæs(1996)提出了 $18\alpha(H)$ -新藿烷可能还具有其他的生物来源,使得其在沉积物和原油中的分布与其他重排藿烷明显不一致(Jiang *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2019a).由于其碳数通常低于 $C_{30}$ (Ts和 $C_{29}$ Ts),则可能与 $C_{30}$ 前驱物相关.例如,同样广泛分布在细菌中的化合物(13)里白醇和化合物(14)里白烯(Rohmer *et al.*, 1984; Rohmer, 1993),经异构化反应、甲基重排反应以及加氢还原反应等,也可以形成化合物(18) $18\alpha(H)$ -新藿烷.

### 3.5 重排藿烷的相对丰度关系

前人探讨了同系列和不同系列重排藿烷之间的相对丰度变化关系,且重排藿烷相关参数之间均表现出一定的正相关关系,但关于各参数之间的分布特征和差异尚未形成系统的认识.由图6a为相同系列重排藿烷(D)的相对丰度参数之间的关系,两个参数 $C_{30}D/C_{30}H$ 与 $C_{29}D/C_{29}H$ 呈现出良好的正相关,相关系数 $R^2=0.93$ ,且相关拟合线的斜率接近1.0,截距小于0.1(0.004),表明二者的生物来源和生成转化速率一致.

图6b~6c为不同系列重排藿烷之间的相对丰度变化关系.其中图6b~6c分别表明 $C_{30}E/C_{30}H$ 与 $C_{30}D/C_{30}H$ 、 $C_{29}Nsp/C_{29}H$ 与 $C_{29}D/C_{29}H$ 之间为良好的正相关关系,相关系数 $R^2$ 均大于0.90,截距小于0.1(0.04和0.0008),表明三者具有相似的生物来源;但相关拟合线的斜率明显小于1.0(0.68和0.54),即 $C_{30}E/C_{30}H$ 和 $C_{29}Nsp/C_{29}H$ 比值的的增长速率明显小于 $C_{30}D/C_{30}H$ 和 $C_{29}D/C_{29}H$ 比值,表明早洗

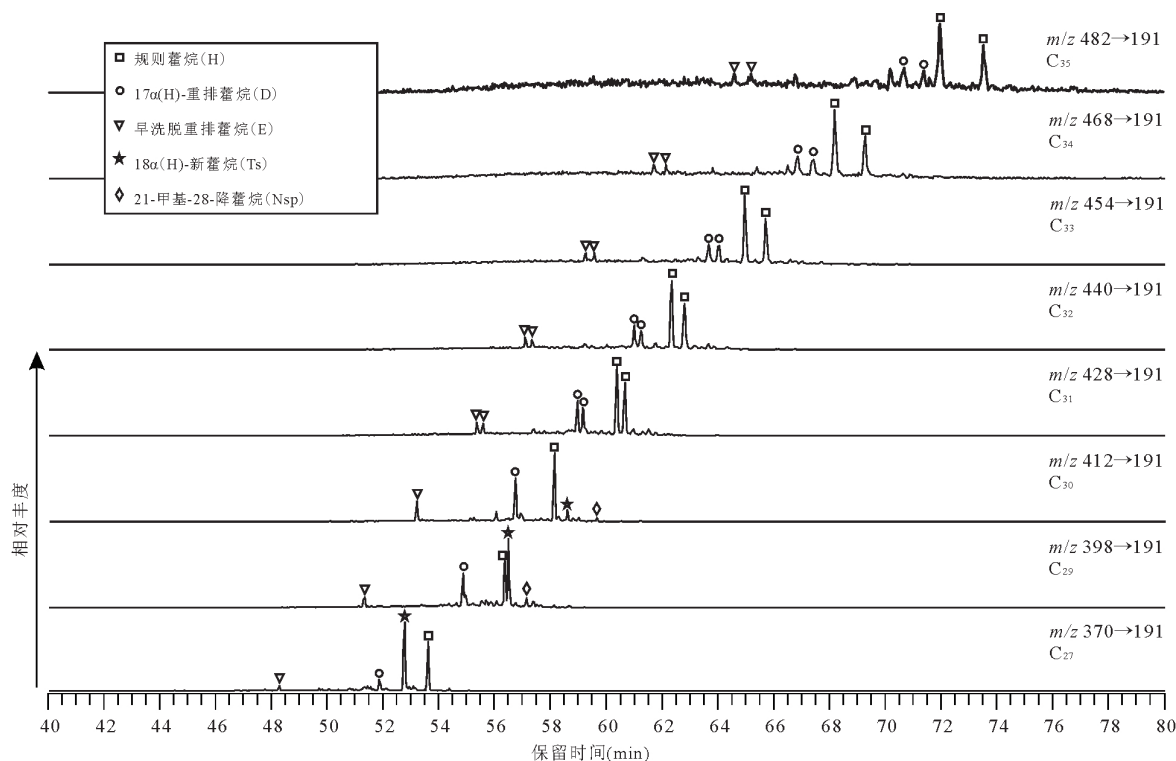


图 4 宣隆坳陷下花园地区下马岭组烃源岩中重排藿烷系列化合物组成特征

Fig. 4 Distribution of rearranged hopane series of Xiamaling Formation source rock from the Xiahuanyuan area in the Xuanlong depression

脱重排藿烷和 21-甲基-28-降藿烷系列的形成过程比  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷系列更为复杂. 基于重排藿烷的形成转化路径可知(图 5), 早洗脱重排藿烷、21-甲基-28-降藿烷以及  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷具有相同的前身物. 其中  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷是由前身物经过一次催化重排反应, 使得一个甲基从 C-14 位迁移到 C-15 位所形成(图 5). 早洗脱重排藿烷经历了两个甲基的催化重排反应过程, 第一步同样为一个甲基从 C-14 位迁移到 C-15 位, 第二步为一个甲基从 C-10 位迁移到 C-9 位(图 5). 而 21-甲基-28-降藿烷则经历了一个甲基的两步催化重排反应过程, 第一步为一个甲基从 C-18 位迁移到 C-17 位, 第二步从 C-17 位迁移到 C-21 位(图 5). 由此可知, 早洗脱重排藿烷和 21-甲基-28-降藿烷的形成转化过程确实比  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷更为复杂和困难. 很可能正是因为这种复杂的形成转化过程, 使得二者在沉积物和原油中分布相对局限.

值得注意的是,  $C_{29}\text{Ts}/C_{29}\text{H}$  与  $C_{29}\text{D}/C_{29}\text{H}$  比值之间虽然呈现良好的正相关关系, 且相关系数  $R^2=0.90$ (图 6d), 表明二者具有相似的生物来源. 但其截距明显达到 0.41, 且相关拟合线的斜率明显达到 1.45(图 6d), 可知  $C_{29}\text{Ts}/C_{29}\text{H}$  比值的

增长速率明显大于  $C_{29}\text{D}/C_{29}\text{H}$  比值, 表明  $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷的形成速率比  $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷系列更快. 由图 6 可知, 虽然  $18\alpha(\text{H})$ -新藿烷也仅经历了一个甲基的一次催化重排反应, 从 C-18 位迁移到 C-17 位所形成, 但不难看出其除了共有的前身物细菌藿多醇外, 其还可以来源于里白醇和里白烯(Rohmer *et al.*, 1984). 很可能正是因为其具有多生物来源, 使得其形成转化速率相对更快, 且在沉积物和原油中分布更为普遍.

综上所述, 本次分析的样品中同一系列的重排藿烷表现出严格的一致性, 包括其相对丰度和生成速率, 因为其具有相似的生物来源且经历了相同的沉积、成岩演化过程. 而本次分析的样品中不同系列重排藿烷之间也表现出正相关性, 但其相对丰度和生成速率存在一定的差异, 主要受控于生物来源的差异和/或甲基重排反应的次数.

### 3.6 潜在的生物来源

关于重排藿烷的成因和来源, 至今尚无统一的、明确的认识. 近些年, 随着国内外学者对重排藿烷的不断研究, 在元古宇至新生代的多数沉积地层或原油中均检测到重排藿烷(Philp and Gilbert, 1986; Summons *et al.*, 1988; 王铁冠和侯读杰, 1994; Li *et al.*, 2015; 邹贤利等, 2017; Jiang *et*

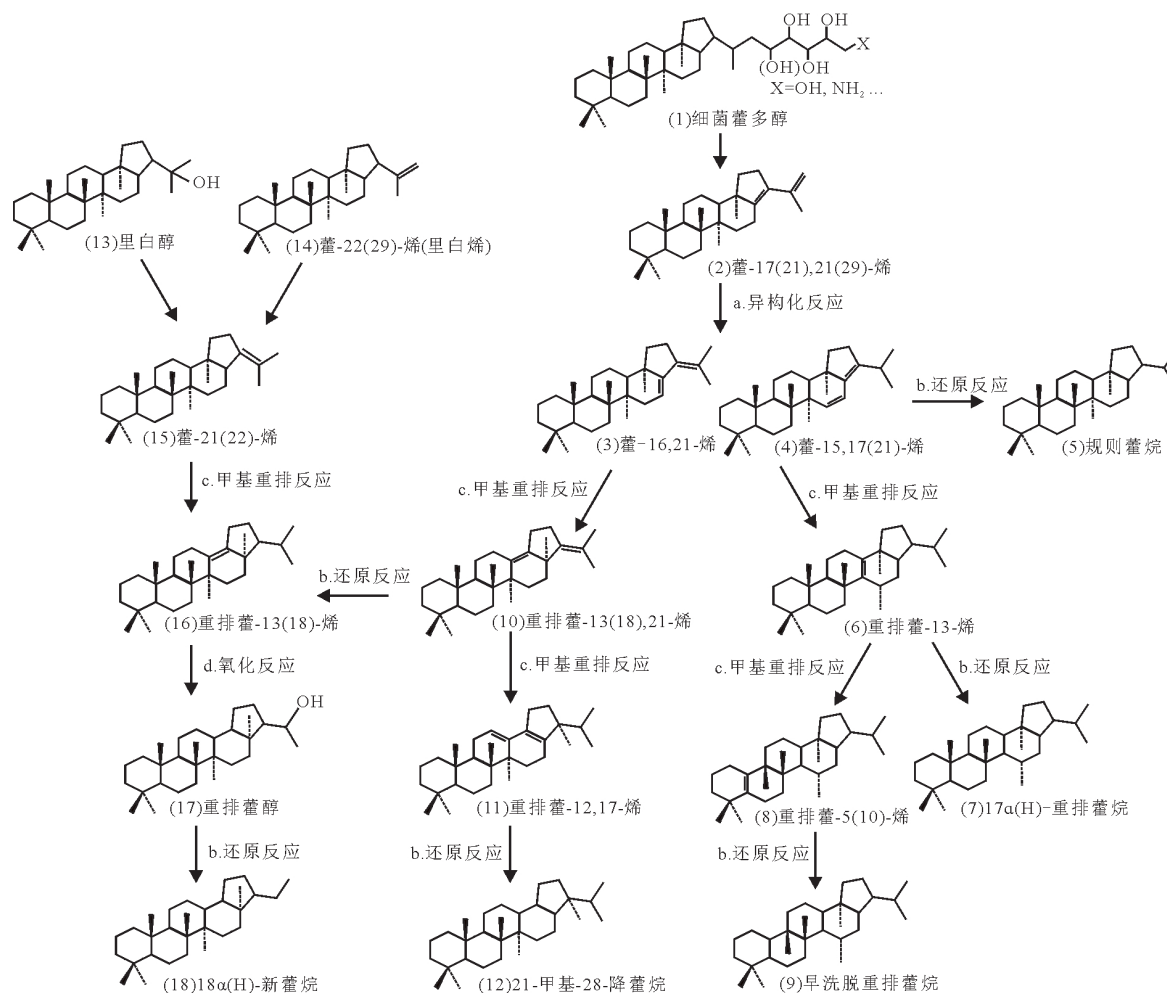


图 5 四类重排藿烷潜在的合成反应路径

Fig. 5 Proposed biosynthetic reaction schemes for the formation of four rearranged hopanes

*al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2019a, 2021). 此外, 重排藿烷与规则藿烷具有相近的结构和碳同位素值, 表明二者具有相近的前驱物 (Moldowan *et al.*, 1991). 基于重排藿烷的广泛存在性、分子结构特征和碳同位素组成等性质, 表明这几类重排藿烷与规则藿烷具有共同的先质物, 都源于细菌藿类物质 (Rohmer *et al.*, 1984; Ourisson *et al.*, 1984; Moldowan *et al.*, 1991).

毋庸置疑, 藿烷系列化合物几乎存在于任何含油气盆地、任何地质年代、任何类型沉积环境的沉积物和原油. 但重排藿烷系列化合物却并非如此, 其在诸多含油气盆地的沉积物或原油中仍存在缺失现象, 且在沉积于相近沉积环境下的沉积物中, 重排藿烷的丰度也相差悬殊. 例如, 在华北克拉通中元古界下马岭组和洪水庄组沉积物中均富含重排藿烷系列化合物, 而在中元古界高于庄组沉积物中却表现为明显的低丰度或缺失 (Xiao *et al.*,

2021). 此外, 前人在不同沉积环境(海相和陆相)、不同岩性(泥页岩和碳酸盐岩)以及不同成熟度(低熟和高熟)的沉积物及其相关原油中都曾报道丰富的重排藿烷 (Kolaczowska *et al.*, 1990; 肖中尧等, 2004; 张水昌等, 2007; Luo *et al.*, 2015; 邹贤利等, 2017; Jiang *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2019a, 2021), 表明重排藿烷的富集并不局限于热作用或成岩反应机制, 而更可能是受生物来源的控制.

早在 1992 年, Telnaes *et al.* (1992) 就在富含粘土矿物的沉积物中观察到重排藿烷差异性分布, 并指出该现象是受不同盐度或成岩条件下生源构成(细菌类型)的差异所造成, 该观点完全不同于早期提出的粘土矿物催化位点是重排藿烷形成的关键 (Moldowan *et al.*, 1991). 最近, Xiao *et al.* (2021) 对华北克拉通中元古界沉积物中重排藿烷的进行了深入探讨, 指出重排藿烷并非像规则藿烷一样可源自无处不在的细菌种属, 其可能仅存在于局限环境



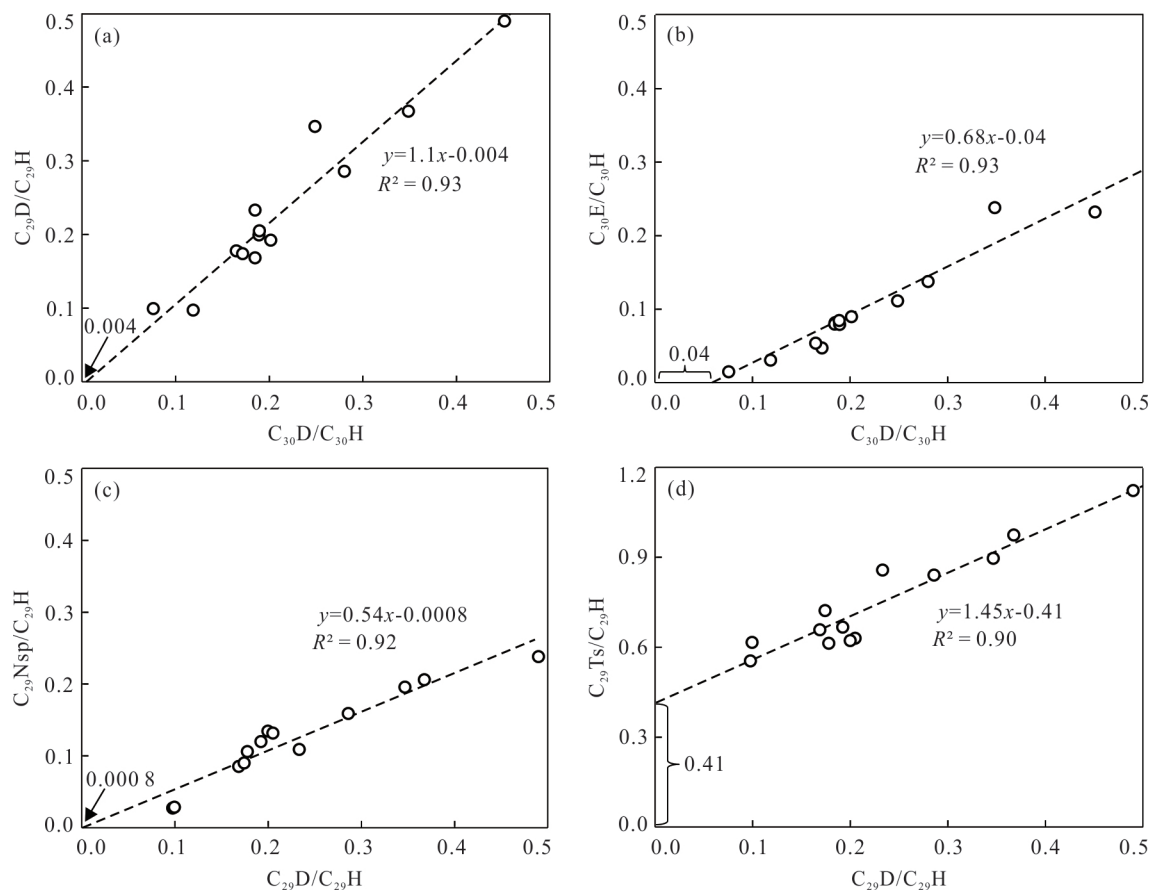


图 6 Muglad 盆地原油中不同重排藿烷参数的关系

Fig. 6 Correlation of different rearranged hopane ratios in the Muglad crude oils

下的少数细菌种属中,例如可以产生 $\Delta^6$ 、 $\Delta^{11}$ 或 $\Delta^{6,11}$ 等不饱和藿醇的细菌(Talbot *et al.*, 2007).不同的土壤、水体等环境往往具有不同的微生物群落结构(赵美玲等,2020).作者认为当多系列重排藿烷在沉积物或原油中富集时,表明有机质沉积于某种特殊的局限环境,且含不饱和藿醇的细菌大量发育.

## 4 结论

(1)在非洲Muglad盆地侏罗系湖相原油和北克拉通宣隆坳陷下花园剖面下马岭组黑色页岩中检测到完整的四个系列重排藿烷,包括 $18\alpha(H)$ -新藿烷系列( $C_{27}Ts$ 和 $C_{29}-C_{30}Ts$ )、 $17\alpha(H)$ -重排藿烷系列( $C_{27}D$ 和 $C_{29}-C_{35}D$ )、早洗脱重排藿烷系列( $C_{27}E$ 和 $C_{29}-C_{35}E$ )以及21-甲基-28-降藿烷( $C_{29}-C_{30}Nsp$ ).

(2)基于重排藿烷的形成转化路径和相对丰度参数的对比分析,同系列重排藿烷的相对丰度和生成速率具有一致性,具有相似的生物来源且经历了相同的沉积、成岩演化过程.且本次分析的样品中不同系列重排藿烷参数虽然也呈正相

关性,但其相对丰度和生成速率存在明显差异,主要受控于生源构成或甲基重排反应的次数.

(3)基于地质体中高丰度重排藿烷的局限分布提出重排藿烷(D、E、Nsp和部分Ts系列)并非源自无处不在的细菌种属,而可能仅存在于局限环境下的少数细菌种属中.

致谢:感谢中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室师生宝、朱雷、张剑锋老师对实验分析和数据处理过程的指导和帮助.特别感谢编辑和三位审稿专家对论文提出的宝贵修改意见!

## References

- Cao, J., Bian, L. Z., Hu, K., et al., 2009. Benthic Macro Red Alga: A New Possible Bio-Precursor of Jurassic Mudstone Source Rocks in the Northern Qaidam Basin, Northwestern China. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 52(5): 647–654 (in Chinese).
- Dou, L.R., Pan, X.H., Tian, Z.J., et al., 2006. Hydrocarbon Formation and Distribution of Rift Basins in Sudan—A Comparative Analysis of Them with Rift Basins in

- East China. *Petroleum Exploration and Development*, 33(3): 255–261 (in Chinese with English abstract).
- Farrimond, P., Telnæs, N., 1996. Three Series of Rearranged Hopanes in Toarcian Sediments (Northern Italy). *Organic Geochemistry*, 25(3/4): 165–177. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00127-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00127-1)
- Huang, B. J., Xiao, X. M., Zhang, M. Q., 2003. Geochemistry, Grouping and Origins of Crude Oils in the Western Pearl River Mouth Basin, Offshore South China Sea. *Organic Geochemistry*, 34(7): 993–1008. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(03\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(03)00035-4)
- Jiang, L., George, S. C., Zhang, M., 2018. The Occurrence and Distribution of Rearranged Hopanes in Crude Oils from the Lishu Depression, Songliao Basin, China. *Organic Geochemistry*, 115: 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.11.007>
- Jiang, L., Zhang, M., 2015. Geochemical Characteristics and Significances of Rearranged Hopanes in Hydrocarbon Source Rocks, Songliao Basin, NE China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 131: 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.04.035>
- Killops, S. D., Howell, V. J., 1991. Complex Series of Pentacyclic Triterpanes in a Lacustrine Sourced Oil from Korea Bay Basin. *Chemical Geology*, 91(1): 65–79. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90016-K](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90016-K)
- Kolaczowska, E., Slougui, N. E., Watt, D. S., et al., 1990. Thermodynamic Stability of Various Alkylated, Dealkylated and Rearranged  $17\alpha$ - and  $17\beta$ -Hopane Isomers Using Molecular Mechanics Calculations. *Organic Geochemistry*, 16(4/5/6): 1033–1038. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90140-U](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90140-U)
- Li, H. L., Jiang, L., Chen, X. H., et al., 2015. Identification of the Four Rearranged Hopane Series in Geological Bodies and Their Geochemical Significances. *Chinese Journal of Geochemistry*, 34(4): 550–557. <https://doi.org/10.1007/s11631-015-0065-3>
- Li, M., Wang, Z. F., Yao, Z. L., 2021. Microfossils and Paleoenvironmental Significance of Late Paleoproterozoic Ruyang Group in South Margin of North China Craton: Evidence from Microstructure and Biomarker. *Earth Science*, 46(11): 4072–4083 (in Chinese with English abstract).
- Li, M. J., Wang, T. G., Liu, J., et al., 2009. Biomarker  $17\alpha$  (H)-Diahopane: A Geochemical Tool to Study the Petroleum System of a Tertiary Lacustrine Basin, Northern South China Sea. *Applied Geochemistry*, 24(1): 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.016>
- Li, W., Dou, L. R., Wen, Z. G., et al., 2021. Rehopane: A Molecular Marker for Tracing Reservoir Charging Pathways. *Earth Science*, 46(7): 2507–2514 (in Chinese with English abstract).
- Liu, S. W., Li, Z., Pan, X. H., et al., 2017. Play Evaluation on Lithologic Reservoirs in Hydrocarbon-Rich Sags in Sudan: A Case Study on Fula Sag, Muglad Basin. *China Petroleum Exploration*, 22(2): 90–98 (in Chinese with English abstract).
- Luo, G. M., Hallmann, C., Xie, S. C., et al., 2015. Comparative Microbial Diversity and Redox Environments of Black Shale and Stromatolite Facies in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151: 150–167. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.022>
- Lü, Y. W., Liu, S. A., 2022. Cu and Zn Isotopic Evidence for the Magnitude of Organic Burial in the Mesoproterozoic Ocean. *Journal of Earth Science*, 33(1): 92–99.
- Moldowan, J. M., Fago, F. J., Carlson, R. M. K., et al., 1991. Rearranged Hopanes in Sediments and Petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3333–3353. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90492-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90492-N)
- Nytoft, H. P., Lund, K., Kennet, T., et al., 2007. Identification of an Early-Eluting Rearranged Hopane Series. Synthesis from Hop-17(21)-enes and Detection of Intermediates in Sediments. *Abstracts of Reports—International Congress on Organic Geochemistry*, 23: 1017–1018.
- Nytoft, H. P., Lutnæs, B. F., Johansen, J. E., 2006. 28-Nor-Spergulanes, a Novel Series of Rearranged Hopanes. *Organic Geochemistry*, 37(7): 772–786. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.03.005>
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1984. The Microbial Origin of Fossil Fuels. *Scientific American*, 251(2): 44–51. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0884-44>
- Philp, R. P., Gilbert, T. D., 1986. Biomarker Distributions in Australian Oils Predominantly Derived from Terrigenous Source Material. *Organic Geochemistry*, 10(1/2/3): 73–84. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90010-0)
- Rohmer, M., 1993. The Biosynthesis of Triterpenoids of the Hopane Series in the Eubacteria: A Mine of New Enzymatic Reactions. *Pure and Applied Chemistry*, 65(6): 1293–1298. <https://doi.org/10.1351/pac199365061293>
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of Hopanoid Triterpenes in Prokaryotes. *Microbiology*, 130(5): 1137–1150. <https://doi.org/10.1099/00221287-130-5-1137>
- Sinninghe Damsté, J. S., Schouten, S., Volkman, J. K.,

2014.  $C_{27}$ - $C_{30}$  Neohop-13(18)-Enes and Their Saturated and Aromatic Derivatives in Sediments: Indicators for Diagenesis and Water Column Stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133: 402–421. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.008>
- Smith, G. W., 1975. The Crystal and Molecular Structure of 22, 29, 30-Trisnorhopane II,  $C_{27}H_{46}$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(2): 522–526. <https://doi.org/10.1107/s0567740875003159>
- Summons, R. E., Powell, T. G., Boreham, C. J., 1988. Petroleum Geology and Geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of Extractable Hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(7): 1747–1763. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90001-4)
- Sun, S., Wang, T.G., 2016. Meso-Neoproterozoic Geology and Oil and Gas Resources in Eastern China. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Talbot, H. M., Rohmer, M., Farrimond, P., 2007. Structural Characterisation of Unsaturated Bacterial Hopanoids by Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Liquid Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 21(10): 1613–1622. <https://doi.org/10.1002/rcm.2997>
- Telnaes, N., Isaksen, G. H., Farrimond, P., 1992. Unusual Triterpane Distributions in Lacustrine Oils. *Organic Geochemistry*, 18(6): 785–789. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90047-2)
- Tong, X.G., Dou, L.R., Tian, Z.J., et al., 2004. Geological Mode and Hydrocarbon Accumulation Mode in Muglad Passive Rift Basin of Sudan. *Acta Petrolei Sinica*, 25(1): 19–24 (in Chinese with English abstract).
- Wang, T.G., Hou, D.J., 1994. Distributional Patterns of Hopanoid Hydrocarbons in Mudstone and Crude Oil, Banqiao Sag. *Chinese Science Bulletin*, 39(4): 307–311 (in Chinese).
- Wang, T.G., Zhong, N. N., Wang, C. J., et al., 2016. Source Beds and Oil Entrapment-Alteration Histories of Fossil-Oil-Reservoirs in the Xiamaling Formation Basal Sandstone, Jibeí Depression. *Petroleum Science Bulletin*, 1(1): 24–37 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X.P., Yuan, X.L., 2019. A Molecular Window to the Primeval World. *Chinese Science Bulletin*, 64(22): 2279–2284 (in Chinese).
- Whitehead, E., 1973. The Structure of Petroleum Pentacyclanes. In: Tissot, B., Biennier, F., eds., *Advances in Organic Geochemistry*. Editions Technip, Paris, 225–243.
- Xiao, H., Li, M. J., Liu, J. G., et al., 2019a. Oil-Oil and Oil-Source Rock Correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: New Insights from Molecular Markers Analyses. *Marine and Petroleum Geology*, 103: 351–365. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.03.004>
- Xiao, H., Li, M. J., Wang, W. Q., et al., 2019b. Identification, Distribution and Geochemical Significance of Four Rearranged Hopane Series in Crude Oil. *Organic Geochemistry*, 138: 103929. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.103929>
- Xiao, H., Li, M. J., Wang, T. G., et al., 2021. Four Series of Rearranged Hopanes in the Mesoproterozoic Sediments. *Chemical Geology*, 573: 120210. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120210>
- Xiao, Z.Y., Huang, G.H., Lu, Y.H., et al., 2004. Rearranged Hopanes in Oils from the Quele 1 Well, Tarim Basin, and the Significance for Oil Correlation. *Petroleum Exploration and Development*, 31(2): 35–37 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. C., Zhang, B.M., Bian, L.Z., et al., 2007. Oil Shale of Xiamaling Formation Accumulated by Red Algae More Than 800 Million Years Ago. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 37(5): 636–643 (in Chinese).
- Zhao, M.L., Zhang, Y.M., Zhang, Z.Q., et al., 2020. Comparison of Microbial Community in Topsoil among Different Habitats in Dajiuhe, Hubei Province: Evidence from Phospholipid Fatty Acids. *Earth Science*, 45(6): 1877–1886 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S. Q., Huang, H. P., Lin, C. S., et al., 2007. Biomarker, Earlier Life and the Concurrent Environment. *Geological Review*, 53(3): 389–396 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Y. M., Hao, F., Zou, H. Y., et al., 2007. Jurassic Oils in the Central Sichuan Basin, Southwest China: Unusual Biomarker Distribution and Possible Origin. *Organic Geochemistry*, 38(11): 1884–1896. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.06.016>
- Zou, X.L., Chen, S.J., Lu, J.G., et al., 2017. Composition and Distribution of 17 $\alpha$ (H)-Diahopane in the Yanchang Formation Source Rocks, Ordos Basin. *Geochimica*, 46(3): 252–261 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 曹剑, 边立曾, 胡凯, 等, 2009. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩中发现底栖宏观红藻类生烃母质. *中国科学(D辑: 地*

- 球科学), 39(4): 474—480.
- 窦立荣, 潘校华, 田作基, 等, 2006. 苏丹裂谷盆地油气藏的形成与分布: 兼与中国东部裂谷盆地对比分析. 石油勘探与开发, 33(3): 255—261.
- 李猛, 王钊飞, 姚志亮, 2021. 华北克拉通南缘古元古代晚期汝阳群微体化石及其古环境意义: 来自微细构造和生物标志化合物的证据. 地球科学, 46(11): 4072—4083.
- 李威, 窦立荣, 文志刚, 等, 2021. 重排藿烷: 示踪油藏充注途径的分子标志物. 地球科学, 46(7): 2507—2514.
- 刘淑文, 李志, 潘校华, 等, 2017. 苏丹富油气凹陷岩性油气藏区带评价探讨: 以 Muglad 盆地 Fula 凹陷为例. 中国石油勘探, 22(2): 90—98.
- 孙枢, 王铁冠, 2016. 中国东部中-新元古界地质学与油气资源. 北京: 科学出版社.
- 童晓光, 窦立荣, 田作基, 等, 2004. 苏丹穆格莱特盆地的地质模式和成藏模式. 石油学报, 25(1): 19—24.
- 王铁冠, 候读杰, 1994. 板桥凹陷泥岩与原油中藿烷类的分布型式. 科学通报, 39(1): 61—64.
- 王铁冠, 钟宁宁, 王春江, 等, 2016. 冀北坳陷下马岭组底砂岩古油藏成藏演变历史与烃源剖析. 石油科学通报, 1(1): 24—37.
- 王霄鹏, 袁训来, 2019. 远古世界的分子窗口. 科学通报, 64(22): 2279—2284.
- 肖中尧, 黄光辉, 卢玉红, 等, 2004. 库车坳陷却勒 1 井原油的重排藿烷系列及油源对比. 石油勘探与开发, 31(2): 35—37.
- 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等, 2007. 8 亿多年前由红藻堆积而成的下马岭组油页岩. 中国科学(D 辑: 地球科学), 37(5): 636—643.
- 赵美玲, 张一鸣, 张志麒, 等, 2020. 神农架大九湖不同生境表土磷脂脂肪酸揭示的微生物群落结构差异. 地球科学, 45(6): 1877—1886.
- 周树青, 黄海平, 林畅松, 等, 2007. 生物标志化合物、早期生命和古环境. 地质论评, 53(3): 389—396.
- 邹贤利, 陈世加, 路俊刚, 等, 2017. 鄂尔多斯盆地延长组烃源岩  $17\alpha(H)$ -重排藿烷的组成及分布研究. 地球化学, 46(3): 252—261.