

林家善, 谢渊, 刘建清, 等. 黔中隆起东部龙里—凯里地区油苗有机地球化学特征及其成因分析[J]. 中国地质, 2015, 42(2): 504–514.
Lin Jiashan, Xie Yuan, Liu Jianqing, et al. Organic geochemistry of Longli–Kaili oil seepages on the east margin of the Central Guizhou Uplift[J].
Geology in China, 2015, 42(2): 504–514(in Chinese with English abstract).

黔中隆起东部龙里—凯里地区油苗 有机地球化学特征及其成因分析

林家善¹ 谢 渊¹ 刘建清¹ 赵 瞻¹ 冯伟明¹ 朱东君²

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2. 中石化华东分公司非常规勘探指挥部, 山西 临汾 042100)

摘要:黔中隆起东部发现有大量的中—古生界油苗。应用色谱、色谱—质谱及同位素等测试技术,系统地研究了油苗的地球化学特征及油源。结果表明,受黔中多期次构造抬升活动的影响油苗的热演化程度均处于成熟阶段;大冶组(T_1d)原油的生物标志物、族组分及单体烃碳同位素组成与古生界油苗存在明显差异,其烃源岩为研究区西南部的 T_1d 油页岩;茅口组(P_2m)原油为单源供烃,与栖霞组(P_1q)烃源岩具亲缘关系;红花园组(O_1h)原油具混源特征,主要来源于下寒武统牛蹄唐组,同时受翁项群组(S_2w)泥质岩段的影响。其中, S_2w 泥质岩段具晚期生烃的特征,预示着研究区下古生界存在一套特殊的含油气组合,这对评价该地区的油气前景具积极意义。

关键词:黔中隆起;油苗;有机地球化学;碳同位素;油源对比

中图分类号:P618.13;P593 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2015)02-0504-11

Organic geochemistry of Longli–Kaili oil seepages on the east margin of the Central Guizhou Uplift

LIN Jia-shan¹, XIE Yuan¹, LIU Jian-qing¹, ZHAO Zhan¹, FENG Wei-ming¹, ZHU Dong-jun²

(1. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China; 2. Unconventional Exploration Headquarters,
East China Company, SINOPEC, Linfen 042100, Shanxi, China)

Abstract: Massive Paleozoic–Mesozoic oil–seepages occur in the east Guizhou uplift. In this paper, crude oil samples were analyzed by GC, GC–MS and IRMS, with a discussion on their organic geochemistry and the oil–source correlation. The results show that all of the crude oils are maturate and influenced by multi–uplift tectonic activities. The crude oils from Lower Triassic Daye Formation originated from oil shale in this formation and are different from Paleozoic oil–seepages in biomarkers, family composition and free carbon isotopic composition. The crude oils from Middle Permian Maokou Formation is genetically related to Lower Permian Qixia Formation, the crude oils from Lower Ordovician Honghuayuan Formation originated from shale section of Middle Silurian Wengxiangqun Formation and Lower Cambrian Niutitang Formation, and the shale member of Middle Silurian

收稿日期:2014-06-24;改回日期:2014-11-06

项目资助:中国地质调查局地质调查项目(1212011120967和1212011220744)联合资助。

作者简介:林家善,1982年生,男,硕士,工程师,主要从事油气地质研究工作;E-mail: sumlin_2015@sina.cn。

Wengxiangqun Formation is the product of late hydrocarbon generation, suggesting the probable existence of a set of special oil-bearing compositions. These data are of positive significance for petroleum prospecting in this area.

Key words: Central Guizhou Uplift; seepage; organic geochemistry; carbon isotope; oil-source correlation

About the first author: LIN Jia-shan, male, born in 1982, master, engineer, mainly engages in the geological study of oil and gas; E-mail: sumlin_2015@sina.cn.

黔中隆起及周缘地区具有丰富的油气显示,自20世纪70年代以来仅在“下组合”就相续发现了瓮安古油藏、麻江古油藏、凯里残余油藏等,表明研究区在地史上经历了大规模的油气成藏过程,根据韩世庆等人的估算仅麻江古油藏的残余沥青储量就达 $3.8 \times 10^8 \text{ t}^{[1]}$,展现了良好的勘探前景,是目前南方海相油气勘探的热点地区。近年来,随着勘探工作的深入开展,在上古生界及中生界中也相续发现了大量的液态油苗。这些油苗对于分析有效烃源岩的性质及油气的成因具有重要意义。以往对黔中隆起的石油地质研究主要涉及“下组合”层系的烃源岩评价、成藏规律以及油气保存条件方面^[2-4];近年来针对下古生界油苗及沥青的油源识别方面取得了不少新的认识,但仍存在争议^[5-11]。争议的焦点主要有以下2方面:(1)是单元供烃还是多元供烃?(2)上古生界二叠系烃源岩是否参与供烃?此外,前人的研究认为南方的原油及烃源岩处于热演化的高-过成熟阶段,针对下古生界目标层系的油气勘探应以找气为主^[3,12,13]。那么在中国南方的局部地区是否存在相对较低热演化区域呢?如果存在,将对南方油气勘探工作的开展产生较大影响。本次研究较为系统地黔中龙里至凯里地区的油苗显示点进行样品采集,研究了原油的母质类型、形成环境,探讨其成熟度,并进行了油源分析对比。

1 地质背景

黔中隆起是上扬子板块的一个东西向早古生代隆起带,展布于贵州中西部赫章、大方、织金、修文、开阳一带,南北为黔南坳陷和滇黔北部坳陷所夹,西南与滇东隆起之间被岷都—紫云断裂所走滑错断,东北接武陵坳陷(图1)。黔中隆起形成与发展主要经历了早古生代郁南运动、都匀运动、广西运动、紫云运动及晚古生代东吴运动^[14]。其中发生于晚奥陶世五峰期至早志留世龙马溪期的都匀运动活动最为强烈,造成黔中古陆继续向北扩大,古

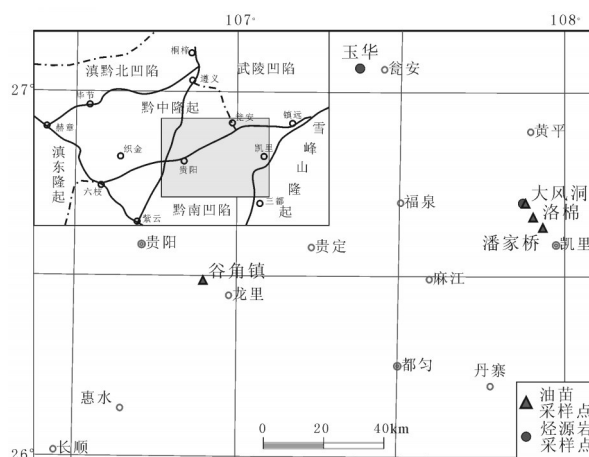


图1 黔中隆起构造单元图及采样位置图

Fig.1 Tectonic unit map of Central Guizhou Uplift, showing sampling sites

陆北界达毕节—松林—湄潭—江口一线,该线以南缺失五峰期至早志留世龙马溪期沉积^[15]。后经燕山期和喜马拉雅期的造山运动,全区发生强烈的褶皱、构造隆升和剥蚀作用,使早期形成的油气藏遭到严重破坏,在地表形成大量的油气苗显示,局部保存较好的地区形成残余油气藏,如虎庄残余油气藏。

1 样品采集与实验分析

本次研究分别在黔中隆起东部的龙里谷角镇、凯里大风洞、凯里洛司、凯里洛棉等地对下奥陶统至下三叠统的油苗进行了系统的采集,为了进行油源对比,笔者采集了区内下二叠统栖霞组(P_2q)、下寒武统牛蹄塘组(ϵ_1n)的烃源岩样品(图1)。原油产于灰岩储集层的溶蚀孔洞及裂缝中,其中产于下三叠统大冶组(T_1d)、中二叠统茅口组(P_2m)与中志留统翁项群(S_2w)的原油多呈黄色、黄绿色,而下奥陶统红花园组(O_1h)的原油为棕褐色(图2)。

对原油及烃源岩进行了族组分及色谱、质谱分析,测定了干酪根、原油及其族组分碳同位素组成,并对部分样品的饱和烃单体碳同位素组成进行了

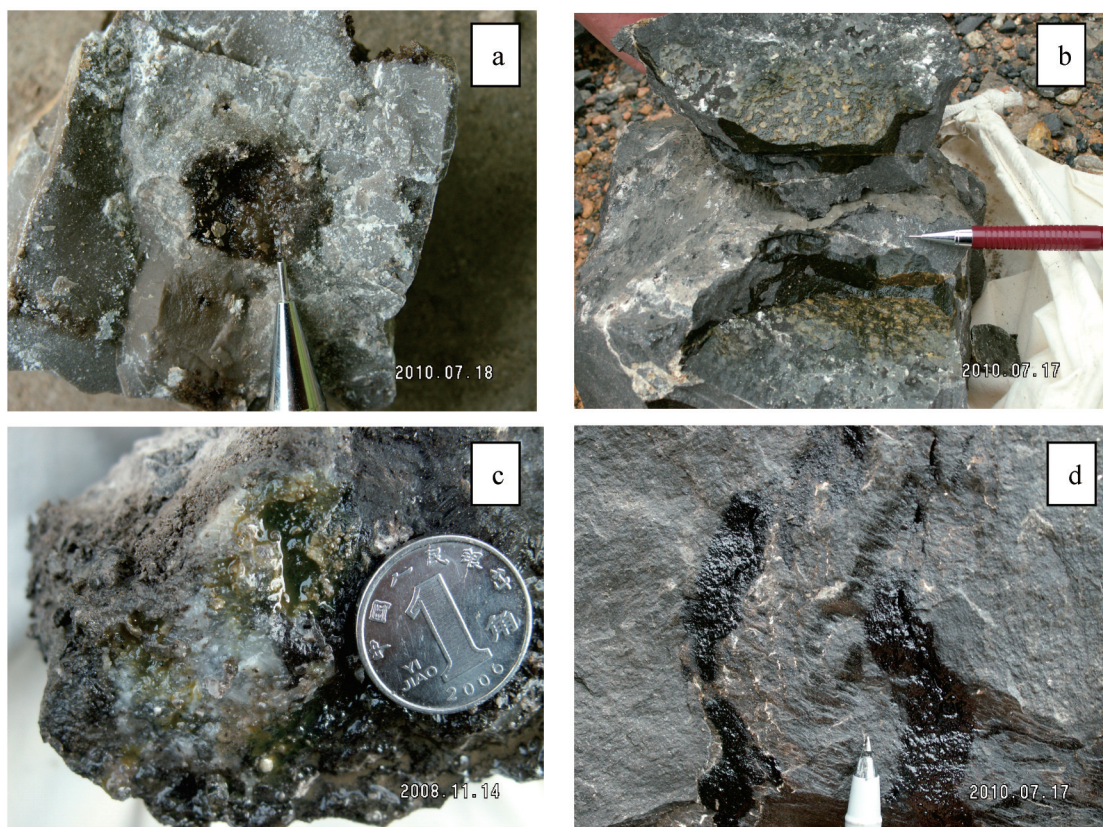


图2 各油苗显示点照片

A—为T_{1d}油苗;b—为P_{2m}油苗;c—为S_{2w}油苗;d—为O_{1h}油苗

Fig.2 Photographs of oil seepages

a—Oil seepage of T_{1d}; b—Oil seepage of P_{2m}; c—Oil seepage of S_{2w}; d—Oil seepage of O_{1h}

测定。样品的抽提、生物标志化合物及稳定碳同位素组成的测定均由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完成。首先采用索氏抽提法提取可溶有机化合物,固体部分用于提取干酪根。将抽提物用硅胶氧化铝层析柱分离族组分,然后在Agilent 5975MSD上进行气相色谱联用仪(GC-MS)分析生物标志化合物。在饱和烃溶液中加入尿素甲醇饱和溶液沉淀出尿素络合的正构烷烃部分,后用正己烷萃取出单体正构烷烃化合物,在同位素质谱 IsoPrime、气相色谱 HP Agilent 6890N上测定其稳定碳同位素组成。

2 油苗有机地球化学特征

凯里及其周边地区T_{1d}、P_{2m}、S_{2w}和O_{1h}地层中原油的部分有机地球化学特征如表1~2所示。

2.1 原油族组分

一般认为,原油族组成中饱和烃含量、非烃含量的高低与原油成熟度密切相关。原油成熟度越高,饱和烃含量越高,非烃含量越低;相反,则饱和烃的含量越低,非烃的含量越高。此外,生物降解作用也可以使原油中饱和烃的含量降低而非烃和沥青质的含量增高^[6]。如表2、图3所示,T_{1d}油苗的饱和烃含量达60%以上,饱和烃/芳烃比值在4~11,饱和烃馏分占绝对优势。P_{2m}油苗的饱和烃含量低于30%,饱和烃/芳烃比值为0.55~0.82。O_{1h}油苗的饱和烃含量差异较大在24.52%~65.70%,饱和烃/芳烃比值为0.49~3.81(虎47井数据引自参考文献[5])。可见,T_{1d}油苗的饱和烃含量明显高于P_{2m}及O_{1h}油苗,而其非烃+沥青质组分却介于P_{2m}与O_{1h}油苗之间。通常情况下相近地区地层时代越新

表1 原油及源岩部分有机地球化学数据
Table 1 Geochemical data of crude oil and source rock

样号	地点	层位	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
LL-Y1	龙里谷角镇	T _{1d}	-30.66	432	nC ₁₇	0.87	1.004	0.93	0.07	0.49	0.56	0.58
LL-Y2		T _{1d}	-31.11	431	nC ₁₈	0.91	1.053	1.02	0.16	0.44	0.54	0.56
LL-Y3		T _{1d}	-32.48	433	nC ₁₇	0.97	1.006	0.94	-	-	0.44	0.52
KD-Y1	凯里大风洞	P _{2m}	-29.02	426	nC ₁₆	1.24	0.985	0.72	0.06	0.53	0.43	0.66
KD-Y2		P _{2m}	-28.92	419	nC ₁₆	1.90	0.981	0.76	0.07	0.49	0.24	0.63
LP-Y1	洛司潘家桥	S _{2w}	-	447	nC ₁₆	3.06	1.015	0.95	-	-	-	-
LP-Y2		S _{2w}	-	440	nC ₁₅	3.07	1.023	0.98	-	-	-	-
LP-Y3		S _{2w}	-	447	nC ₁₅	2.94	1.006	0.92	-	-	-	-
KL-Y1	凯里洛棉	O _{1h}	-31.34	452	-	-	-	-	-	-	-	-
KL-Y2		O _{1h}	-30.67	449	nC ₁₆	2.21	1.041	0.88	-	-	0.48	0.67
虎47井 ^[6]		O _{1h}	-31.36	-	nC ₁₇			1.12	<0.1	-	-	-
KD-SY1*	凯里大风洞	P _{1q}	-28.67	-	nC ₁₅	4.91	1.007	0.79	-	-	-	-

注:A—原油/有机碳同位素($\delta^{13}C$),PDB, ‰ ;B—岩石热解峰温(T_{max}), $^{\circ}C$;C—主峰碳值;D— $\sum nC_{21-}/\sum nC_{21-}$;E—奇偶碳优势指数(OEP);F—姥姢烷/植烷(Pr/Ph);G—伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ (γGa);H—Ts/(Ts+Tm)(Ts—三降新藿烷;Tm—三降藿烷);I— C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha-20S/(20S+20R)$;J— C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$;带“*”的为烃源岩,其余均为原油样品。

表2 原油族组分

Table 2 Group components parameters of crude oils

样号	地点	层位	饱和烃/%	芳香烃/%	非烃+沥青质/%	饱和烃/芳烃
LL-Y1	龙里谷角镇	T _{1d}	64.12	13.91	21.97	4.61
LL-Y2		T _{1d}	62.58	15.36	22.06	4.07
LL-Y3		T _{1d}	65.4	6	28.6	10.90
KD-Y1	凯里大风洞	P _{2m}	26.5	32.49	41.01	0.82
KD-Y2		P _{2m}	20.8	37.81	41.39	0.55
KL-Y1	凯里洛棉	O _{1h}	24.52	50.47	25.01	0.49
KL-Y2		O _{1h}	56.53	14.94	28.53	3.78
虎47井 ^[6]		O _{1h}	65.70	17.24	17.06	3.81

其原油成熟度越低,而研究区饱和烃组成反应出来的成熟度差异恰恰相反。另外,从原油饱和烃色谱分析可知(图3),饱和烃分布完整且基线十分平稳,表明原油未受生物降解作用的影响。由此可见,成熟度及生物降解作用并不能解释该地区原油族组分组成的差异。通过对比O_{1h}原油样品的组分可以发现,虎47井原油与KL-Y2的族组成相仿,而与KL-Y1截然不同,表明地表原油轻质烃类的散失可以在一定程度上影响原油的族组分。因此,笔者认

为造成上述不同地层间原油的族组成差异主要是样品轻质组分的散失所致。

值得注意的是,S_{2w}原油为黄绿色、O_{1h}原油为棕褐色,且均具有较好的流动性(图2-c,d),上述性状表明原油的热演化程度并不是太高。岩石热解峰温(T_{max})介于419~452 $^{\circ}C$ (表1)表明样品为成熟早期至成熟晚期,相关甾烷参数(后文叙述)也有力地支持了这一认识。这与前人的认识存在较大差异,以往的研究成果均认为南方下古生界的热演化

程度处于高成熟或过成熟阶段^[5,17],本次研究在野外O_{1h}原油的再次发现对于重新认识该地区的热演化程度具有重要的意义。对比目前已开发的下古生界油气藏(如鄂尔多斯奥陶系马家沟组气藏^[18]),不难发现研究区的构造升降活动较为频繁,同时也具有抬升幅度大、时间跨度长的特点。究其原因研究区的构造位置较为特殊:夹持于黔中隆起与雪峰古陆之间(图1),长期的多期次的构造抬升作用使生烃岩系的埋深并不是很大(图4,以麻江地区为例)。

首先发生的都匀运动造成了中上奥陶统及志留系龙马溪组层的缺失。在志留系翁项群沉积之后发生了广西运动使研究区遭受广泛暴露剥蚀,例如该区缺失了在中国南方广泛分布而巨厚的志留系韩家店组地层。之后相续发生东吴运动、印支运动,以及后来的燕山运动。这些构造运动的发生导

致了下古生界一些生烃岩系及含油层系的埋深较浅,反应出其热演化程度相对较低且具有晚期生烃甚至多次生烃的特点,也就是说在印支期至燕山期达到生烃高峰或者发生再生烃作用。杨平^[11]及向才富^[19]等通过对相关流体包裹体的分析也认为麻江地区具印支期成藏的特征。由此可见,在南方地区热演化相对较低的“特殊”地区是存在的,而这些地区往往分布于具有多期次构造抬升活动的隆起区周边。

2.2 类异戊二烯烷烃分布特征

在规则类异戊二烯烷烃异构系列中,姥鲛烷和植烷比值是识别氧化-还原环境的有效参数。当具植烷优势时($Pr/Ph < 1$),为还原环境;姥鲛烷优势($Pr/Ph > 1$),为氧化环境; Pr/Ph 值接近1被认为出现于氧化与还原条件交替变化时期^[20-22]。可见, T_{1d} 、 S_{2w} 及

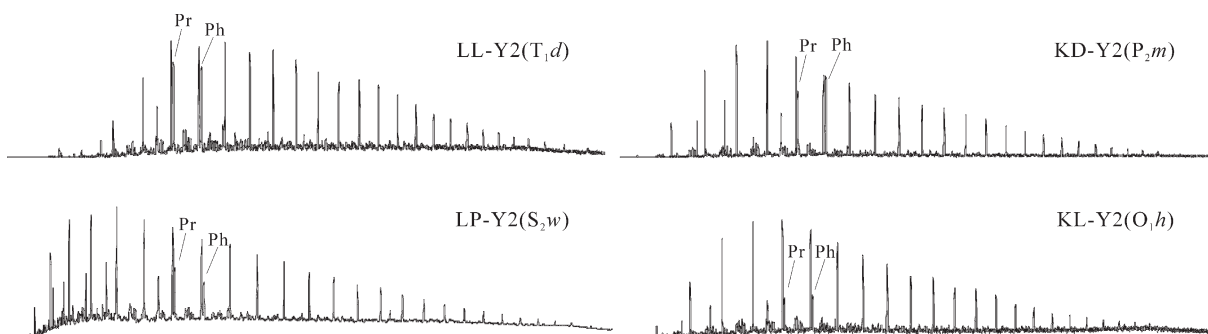


图3 原油样品饱和烃色谱图

Fig.3 Saturated hydrocarbon chromatogram of the crude oil samples

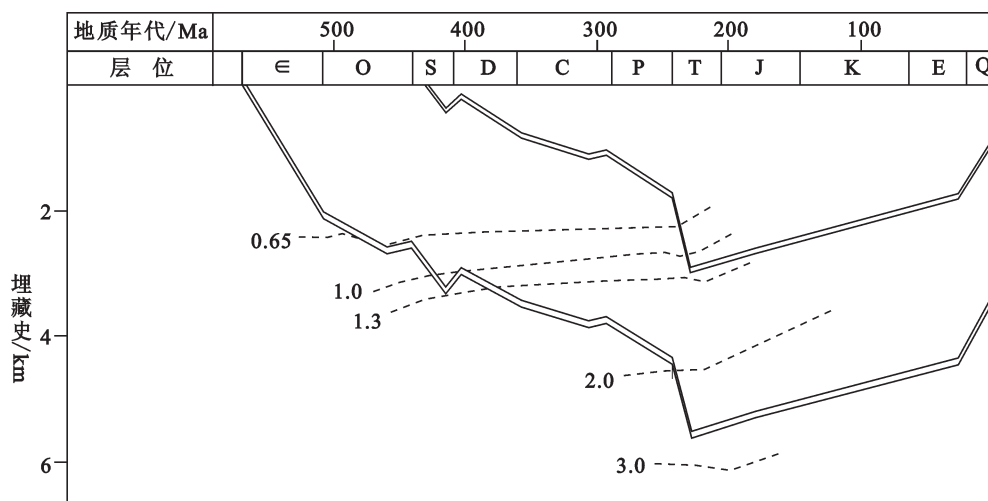


图4 麻江地区下古生界烃源岩埋藏史图(据参考文献[19]修改)

Fig.4 Burial history of lower Palaeozoic source rocks in Majiang area, southeast Guizhou (modified after reference [19])

O_1h 原油姥植比略小于1,形成于弱氧化弱还原环境;而 P_2m 原油具较明显的植烷优势($Pr/Ph < 0.8$),其水体环境的还原性略强,为弱还原环境。

原油中 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 值,通常用来研究母质类型、形成环境和成熟度^[23-25]。由图5可以看出, S_2w 和 O_1h 原油的 Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 与 Pr/Ph 比值相当,聚类明显可能为同源,而与 T_1d 油苗及 P_2m 油苗存在很大差异。表明 T_1d 油苗, P_2m 油苗与 S_2w 和 O_1h 油苗在母质类型来源、形成环境和成熟度上均不同。

2.3 萘烷和甾烷系列

五环三萜烷中的 $Ts/(Tm+Ts)$ 比值(Ts 为三降新藿烷, Tm 为三降藿烷)通常作为成熟度参数,但也受沉积环境的影响^[26];而伽马蜡烷含量则是高盐度的可靠指标,常用伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值来表示^[27]。 T_1d 原油中 $Ts/(Tm+Ts)$ 比值为0.44~0.49(表1),与南羌塘成熟原油的 $Ts/(Ts+Tm)$ 值(为0.49~0.53)^[28]差别不大,同时考虑研究区海相沉积环境及其有机质保存的矿物环境与南羌塘原油存在一定的差异,应为成熟原油。伽马蜡烷含量普遍较低,伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值介于0.07~0.16,低于柴达木西部盐湖成因原油的伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值(0.27~1.00),高于鄂尔多斯西峰油田淡水成因的原油的伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值为0.04~0.06^[23],表明原油形成于微咸水体环境。 P_2m 原油 $Ts/(Tm+Ts)$ 比值略高于0.5,为成熟原油。伽马蜡烷含量十分有限,伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值很低,小于0.07,反映出原油形成正常盐度水体环境。

规则甾烷中的及 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 比值是常用的有机质演化程度指示参数^[21, 29, 30]。 T_1d 、 P_2q 与 O_1h 原油的 $C_{29}\alpha\alpha\alpha-20S/(20S+20R)$ 值分别为0.44~0.56、0.24~0.43、0.48(表1),该参数的变化范围大也不能合理地反应热演化程度的相对高低,可见该参数在研究区的应用并不理想。而上述三种原油的 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 值分别为0.52~0.58、0.65~0.63、0.67(表1),有规律地呈现出地层由新到老其热演化程度逐渐升高的序列,与地质背景相符。与平衡值相比($C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 的平衡值为0.67~0.71^[30]),表明 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷系列异构化程度已具一定规模,均反映为成熟原油特点。考虑到研究区的地质背景,其中 T_1d 原油的 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 值略低于平衡值,为成熟度原油,与前述认识一致。 P_2q 与 O_1h 原油的比值与平衡值相仿,均为成熟原油,相对而言 O_1h 原油具有较高的成熟度。规则甾烷同时也是用来判断中、新生界烃源岩及原油母质输入的重要指标,一般认为 C_{27} 甾烷主要是海相水生生物来源,包括藻类和一些浮游动植物,而 C_{29} 甾烷主要是来源于陆源高等植物^[21, 31]。 T_1d 原油的 C_{27} 与 C_{29} 甾烷比值小于1,具 C_{29} 甾烷优势,表明其有机质来源中陆源高等植物占据一定比例。

此外,规则甾烷原始构型化合物(20R)的分布三角图是有效的油源对比方法之一^[32]。在规则甾烷 $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ 三角图上(图6), S_2w 原油与 O_1h 原油聚类明显可能为同源, P_2m 原油与 P_1q 分布相似应具亲缘关系,而 T_1d 原油则相对独立说明其可能来自其

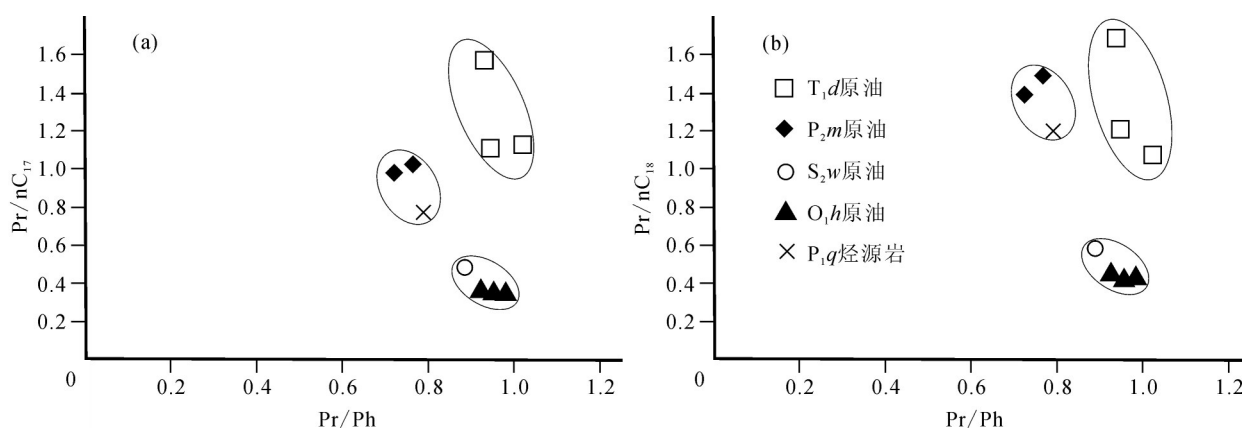


图5 原油中 Pr/nC_{17} 与 Pr/Ph (a)和 Ph/nC_{18} 与 Pr/Ph (b)值相关图

Fig.5 Correlagrams of Pr/nC_{17} versus Pr/Ph (a) and Ph/nC_{18} versus Pr/Ph (b) ratios of the crude oil and bitumen samples

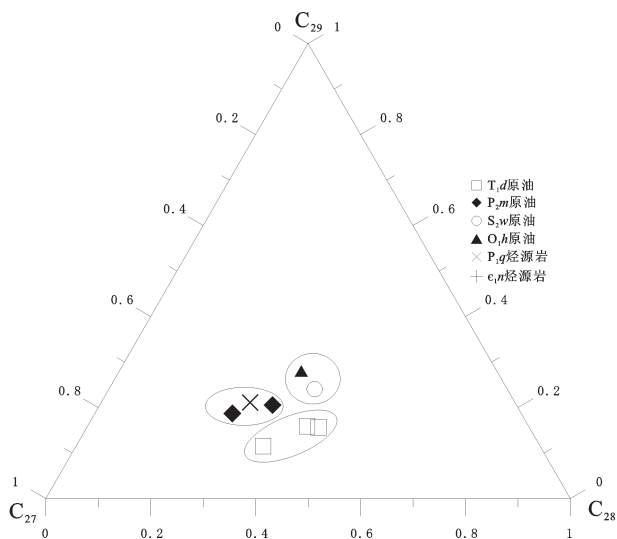


图6 原油与源岩甾烷组成三角图

Fig.6 Ternary diagram showing regular sterane distribution of crude oils and source rocks

他烃源岩层系。

2.4 稳定碳同位素组成

原油的碳同位素值主要取决于油源岩的沉积环境和生烃母质的类型。研究区原油的碳同位素组成均反映了腐泥型有机质的特点(表1),但它们之间仍存在一定的差异,根据有机质来源的不同可以将原油分成3组:第一组, T_1d 原油稳定碳同位素组成($\delta^{13}C_{原油}$)为 $-30.66\text{‰} \sim -32.48\text{‰}$,平均为 -31.42‰ ,其成油母质应为 I_1 型有机质(I_2 型干酪根的碳同位素组成为 $-27.5\text{‰} \sim -28.2\text{‰}$; I_1 型干酪根的碳同位素组成为 $-28.2\text{‰} \sim -31\text{‰}$ ^[33,34]),其原油的正构烷烃均呈低碳数、单峰态分布(以LL-Y3为例)其主峰碳为 nC_{17} , OEP略大于1,但轻重比 $\sum nC_{21-} / \sum nC_{21+} < 1$,以高碳数同系物占优势,反映出生源构成以浮游植物、浮游动物和微生物(细菌)为主,并含有一定量陆源高等植物,与前述认识一致;第二组 P_2m 原油稳定碳同位素组成重于 T_1d 原油,为 $-29.02\text{‰} \sim -28.92\text{‰}$,源于 I_1 型干酪根,其成油母质以水生有机质为主; O_1h 油苗原油稳定碳同位素组成比 P_2m 原油偏轻 2‰ 以上,意味着其成油母质类型最好,应是富含类脂物质的水生藻类。表现在正构烷烃参数上 O_1h 油苗(以KL-Y2为例)的主峰碳为 nC_{16} , $\sum nC_{21-} / \sum nC_{21+}$ 为2.21, OEP略大于1,为低碳数的奇数碳优势。如图

8所示,正构烷烃单体碳同位素也将原油清晰的分为3大类。

3 油苗的油源分析

根据上述研究资料,可以将研究区的原油划分为3种成因类型,表明源自不同的烃源岩。

T_1d 原油的饱和烃特征参数及原油碳同位素组成表明其源自生水的浮游动物、藻类,并含有较多的陆源有机质成分。生物标志化合物指示了其源岩形成于微咸水体(伽马蜡烷指数为 $0.07 \sim 0.16$)和弱氧化弱还原环境(Pr/Ph 略小于1)的特点,属于成熟原油。 T_1d 原油的全油($\delta^{13}C_{原油}$)、芳烃($\delta^{13}C_{芳烃}$)的稳定碳同位素组成与 O_1h 的同位素组成类似(图7),这可能是由于它们的有机母质类型相似造成的。原油的正构烷烃单体碳同位素组成主要受其形成的沉积环境和母质类型的影响,被广泛应用于油源分析研究中。在单体碳同位素组成上(表3,图8), T_1d 原油分布相似明显为同源,应为单元供烃;而与其它原油的差异很大,其稳定碳同位素组成较 P_2m 原油偏轻 4‰ 以上,较 O_1h 及 S_2w 原油偏重 2‰ 左右。 T_1d 原油的分布特征与下古生界烃源岩同样存在明显的差异。此外, T_1d 原油的规则甾烷 $C_{27} \sim C_{28} \sim C_{29}$ 组成分布也相对独立(图6)。由此可见, T_1d 原油并非来自古生界烃源岩。区域地质资料显示在龙里以南的长顺—惠水一带 T_1d 地层发育有台盆相烃源岩层段(油页岩段)^①,其干酪根有机碳同位素为 -28.40‰ 。前人的研究成果表明,受同位素分馏作用的影响从干酪根到原油的碳同位素通常会偏轻 $0.5 \sim 3\text{‰}$,甚至更大^[21]。 T_1d 原油的碳同位素平均为 -32.42‰ ,较 T_1d 烃源岩偏轻约 4‰ ,具可比性应源于 T_1d 油页岩段。

P_2m 原油的饱和烃特征参数及原油碳同位素组成指示了藻类、浮游动物和微生物(细菌)的母质来源。生物标志化合物指示了源岩形成于正常盐度水体环境(伽马蜡烷指数 < 0.1),还原环境($Pr/Ph < 1$)的特点,为成熟原油。与 P_1q 烃源岩的有机地球化学特征(表1)具有可比性,且在 Pr/nC_{17} 与 Pr/Ph 和 Ph/nC_{18} 与 Pr/Ph 关系图上(图5)以及规则甾烷组成三角图上(图6)均聚类明显。进一步通过稳定碳同位素组成对比,发现具有以下特征:(1) P_2m 原油的全

①1:20万贵阳幅区域地质调查报告,贵州108地质队第四分队,1976。

表3 研究区油苗及烃源岩正构烷烃单体碳同位素组成 ($\delta^{13}C/\text{‰}$, PDB)

Table 3 The free carbon isotopes in n-alkane of crude oil and source rock ($\delta^{13}C/\text{‰}$, PDB)

单体碳	LL-Y1 原油	LL-Y2 原油	KD-Y1 原油	KD-Y2 原油	LP-Y1 原油	LP-Y2 原油	LP-Y3 原油	KL-Y2 原油	KD-SY1 源岩	WY-SY1 源岩	WY-SY2 源岩
nC ₁₂					-32.55	-32.9	-32.69				
nC ₁₃					-32.68	-33.16	-33.05				
nC ₁₄					-33.07	-33.4	-33.22				
nC ₁₅					-33.46	-33.35	-33.38			-29.1	
nC ₁₆					-33.53	-33.56	-33.48			-28.61	-28.48
nC ₁₇		-31.85			-33.97	-33.55	-33.52			-28.69	-29.69
nC ₁₈	-31.59	-31.65	-26.9	-26.51	-34.04	-33.74	-33.59	-32.22		-28.6	-28.89
nC ₁₉	-31.6	-31.87	-26.86	-26.63	-33.95	-33.55	-33.43	-33.14	-26.18	-29.61	-29.88
nC ₂₀	-31.75	-31.58	-26.54	-26.41	-33.8	-33.62	-33.42	-33.15	-25.8	-30.07	-30.42
nC ₂₁	-31.55	-31.51	-26.67	-26.13	-33.83	-33.51	-33.33	-33.4	-25.79	-30.78	-30.64
nC ₂₂	-31.34	-31.44	-26.14	-26.21	-33.82	-33.5	-33.43	-33.22	-25.91	-30.48	-30.41
nC ₂₃	-31.33	-31.17	-26.33	-26	-33.89	-33.4	-33.25	-33.33	-26.28	-30.23	-28.1
nC ₂₄	-31.19	-31.02	-26.28	-26.07	-34	-33.45	-33.1	-32.86	-25.72	-30.45	-30.68
nC ₂₅	-31.13	-31.11	-26.23	-26.89	-34.42	-33.62	-33.36	-33.13	-26.17	-31.38	-30.1
nC ₂₆	-31.14	-31.64	-26.09	-26.38	-34.05	-33.31	-33.57	-32.96	-25.92	-30.65	
nC ₂₇	-31.17	-31.8	-26	-26.6	-34.3	-32.75	-33.5	-33.36	-26.04	-31.88	
nC ₂₈	-31.59	-31.5	-26.44	-26.86	-34.22	-34.33	-33.85	-33.35	-26.24		
nC ₂₉	-31.22	-31.93	-26.19	-26.8	-34.31	-33.96	-33.83	-33.18	-26.74		
nC ₃₀	-31.91	-31.37	-29.58	-26.98	-34.1	-34.44	-34.21	-33.21			
nC ₃₁	-31.04			-26.54	-33.94	-36.74					

注:WY-SY1、WY-SY2为牛蹄塘组烃源岩(ϵ_1n)样品,采自瓮安玉华地区。

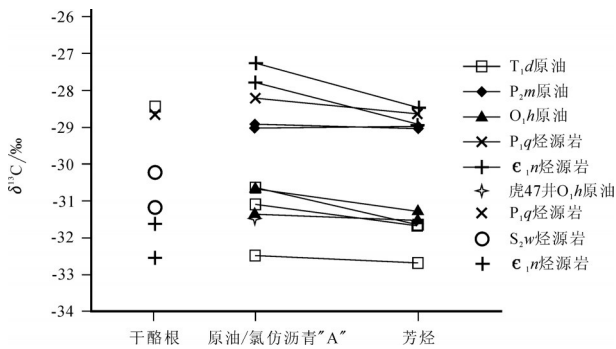


图7 凯里及周边地区原油与源岩碳同位素类型曲线对比图
Fig.7 Comparison of carbon isotopic composition between crude oil and source rock

油、芳烃的稳定碳同位素组成较与P_{1q}烃源岩偏轻0.5‰左右(图7);(2)P_{2m}原油与P_{1q}烃源岩的单体碳同位素组成都介于-26‰~-27‰,同具有明显偏

重的特点,曲线形态相似均呈“一”字分布(表2,图8),P_{2m}原油较P_{1q}烃源岩各正构烷烃单体碳同位素偏轻0~0.8‰,具可比性。可见,P_{2m}原油与P_{1q}烃源岩具有良好的亲缘关系,与张渠等^[5]认识一致。

S_{2w}与O_{1h}油苗的有机地球化学特征相似,同源干低等水生生物。同时在单体碳稳定同位素组成上(图8)都具明显偏轻的特点,且分布形态一致,但O_{1h}略具较重的同位素组成。表明S_{2w}和O_{1h}油苗可能源于相同的烃源岩体系,但仍存在一定的差异。笔者认为在黔中隆起及其周缘地区下古生界主要发育两套烃源岩,即:区域性的下寒武统牛蹄塘组烃源岩;地区性的中志留统潮坪相泥页岩(主要岩性)。其中,中志留统潮坪相泥页岩(S_{2w})是由韩世庆等^[1]首先提出的,其有机碳含量在0.2%~0.4%。业已证明S_{2w}油苗来源于同层的泥质岩类^[6]。为进一步研究,笔者将原油与邻区下寒武统

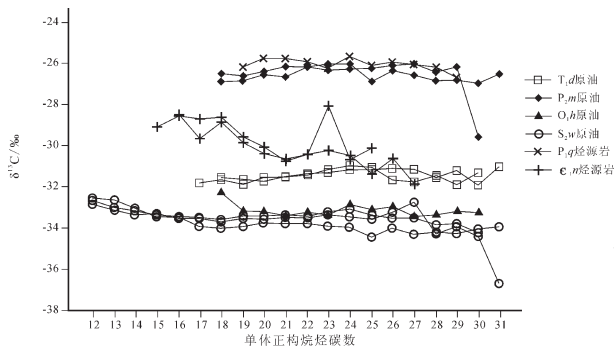


图8 原油与烃源岩正构烷烃单体碳同位素组曲线对比图
Fig.8 Comparison of the free carbon isotopic composition in n-alkane of bitumen and source rock

牛蹄塘组(ϵ_{1n})及志留系翁项群(S_{2w})烃源岩的稳定碳同位素组成进行了对比,发现具有以下特征(图7): (1) ϵ_{1n} 烃源岩的干酪根碳同位素组成($\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$)比原油轻1‰左右,这与碳同位素分馏作用相反,热模拟实验表明烃源岩干酪根通常富集 ^{13}C ,从而导致干酪根碳同位素组成偏重;(2) O_{1h} 原油的同位素组成较 S_{2w} 干酪根偏轻0.5‰左右;(3) ϵ_{1n} 烃源岩抽提物氯仿沥青“A”及芳烃比原油的稳定碳同位素偏重3‰左右,这表明它们差异较大。通常情况下,如果原油源于该烃源岩那么抽提物与原油及其组分间碳同位素组成不应差别太大。然而,正构烷烃单体碳同位素组成却提供了不同的源岩信息。如表2、图8所示, O_{1h} 油苗的正构烷烃单体碳同位素组成明显轻于 ϵ_{1n} 烃源岩,而略重于 S_{2w} 原油。与 ϵ_{1n} 烃源岩相比其单体碳同位素偏轻1.5‰~3.5‰,符合碳同位素分馏作用的特征,显示 O_{1h} 原油与 ϵ_{1n} 烃源岩具亲缘关系。由此可见, O_{1h} 原油具混合来源的特征,既来源于 S_{2w} 泥岩又同时受 ϵ_{1n} 烃源岩的影响,这与凯里南部丹寨地区的 O_{1h} 沥青源于寒武系烃源岩不同。 S_{2w} 泥页岩具有明显的晚期供烃的特点,同时受多期次构造升降活动的影响其热演化程度也相对较低。笔者认为这也是为什么在凯里地区存在大量油苗显示的原因之一。如果后续研究工作进一步证实 S_{2w} 曾参与大量供烃,那么将对该区的油气勘探工作产生较大影响。

根据上述认识,可以将研究区划分为3套生储盖组合(图9),即下古生界组合以牛蹄塘组和翁项群泥岩段为烃源岩,桐梓组、红花园组及翁项群砂岩段为储层,大湾组及翁项群泥岩段为盖层;上古生界组合

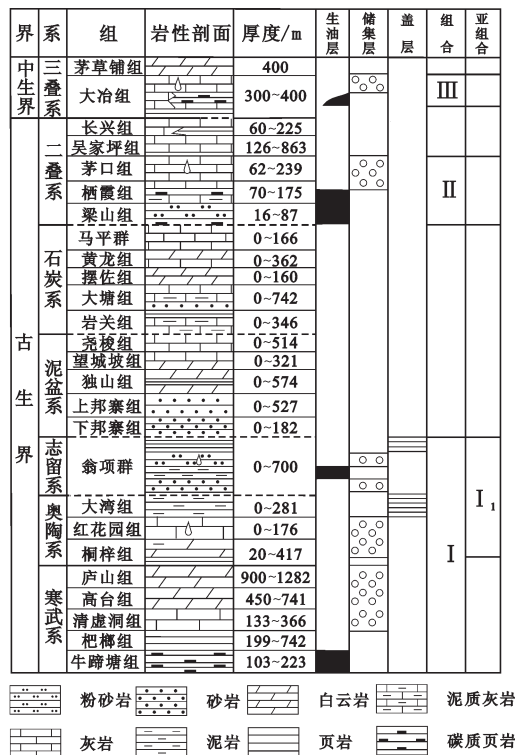


图9 研究区生储盖组合图

Fig.9 The source-reservoir-cap rock assemblage map of the study area

由栖霞组(烃源岩)和茅口组(储集层)组成;中生界则为大冶组自生自储。其中,根据生烃期的不同可以将翁项群泥岩(烃源岩)与翁项群砂岩及红花园组划分为一亚组合,具晚期生烃的特点(图4)。

4 结论

(1) T_{1d} 原油的主峰碳为 nC_{17} 或者 nC_{18} ,轻重比 $\Sigma nC_{21-}/\Sigma nC_{21+}<1$,OEP略大于1,显示高碳数奇数碳优势, $\delta^{13}C_{\text{原油}}$ 为-27.83‰~-28.95‰, C_{27}/C_{29} 甾烷<1,表明原油来自水生的浮游动物、藻类和陆生高等植物的混合有机质。伽马蜡烷指数为0.07~0.16,Pr/Ph略小于1,反映出原油形成于微咸水体弱还原环境。 T_{1d} 原油中Ts/(Tm+Ts)比值为0.44~0.49, $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 比值为0.52~0.58,反映出成熟度原油的特点。

(2) P_{2m} 原油的有机地球化学特征显示其主要来源于藻类和菌藻类。伽马蜡烷指数<0.1,Pr/Ph<1,反映出正常盐度水体还原环境特点。Ts/(Tm+Ts)比值0.49~0.53,为成熟原油。 P_{2m} 原油与 P_{1q} 烃源岩

的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{原油}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{萘仿}}$ 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}}$ 和正构烷烃单体碳同位素分布曲线类型一致,二者具亲缘关系。

(3) O_1h 原油的主峰碳为 $n\text{C}_{15}$ 或 $n\text{C}_{16}$, $\sum n\text{C}_{21-}/\sum n\text{C}_{21+}$ 均大于1, OEP略大于1,显示低碳数的奇数碳优势, $\delta^{13}\text{C}_{\text{原油}} < -30.67\%$,反映水生藻类的母质特点。稳定碳同位素对比表明 O_1h 油苗具混源特征,源于 S_2w 烃源岩同时又在很大程度上受 ϵ_{1n} 烃源岩的影响。而 S_2w 烃源岩具晚期生烃、成熟度相对较低的特点。如果后续研究工作进一步证实 S_2w 曾参与大量供烃,那么将对该区的油气勘探工作产生较大影响。

参考文献(References):

- [1] 韩世庆,王守德,胡惟元. 黔东麻江古油藏的发现及其意义[J]. 石油与天然气地质, 1982, 3(4): 316-327.
Han Shiqing, Wang Shoude, Hu Weiyuan. The discovery of apaleoool in Majiang and its geological significance[J]. Oil & Gas Geology, 1984, 3(4): 315-326(in Chinese with English abstract).
- [2] 田海芹,郭彤楼,胡东风,等. 黔中隆起及其周缘地区海相下组合与油气勘探前景[J]. 古地学报, 2006, 22 (3): 195-202.
Tian Haiqin, Guo Tonglou, Hu Dongfeng. et al. Marine lower assemblage and exploration prospect of Central Guizhou Uplift and its adjacent areas[J]. Journal of Palaeogeography, 2006, 22 (3): 195-202 (in Chinese with English abstract).
- [3] 赵宗举,朱球,徐云俊. 中国南方中生界—中生界油气藏成藏规律及勘探方向[J]. 地质学报, 2004, 78 (5): 710-720.
Zhao Zongju, Zhu Yan, Xu Yunjun. Formation rules and prediction of exploration targets of Paleozoic-Mesozoic Oil-Gas Reservoirs in Southern China[J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78 (5): 710-720 (in Chinese with English abstract).
- [4] 郭彤楼,楼章华,马永生. 南方海相油气保存条件评价和勘探决策中应注意的几个问题[J]. 石油实验地质, 2003, 25(1): 3-9.
Guo Tonglou, Lou Zhanghua, Ma Yongsheng. Several problems on oil and gas preservation and their commercial prospecting in marine sequences of south China[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2003, 25(1): 3-9(in Chinese with English abstract).
- [5] 张渠,腾格尔,张志荣,等. 凯里—麻江地区油苗与固体沥青的油源分析[J]. 地质学报, 2007, 81(8): 1118-1124.
Zhang Qu, Tenger, Zhang Zhirong, et al. Oil Source of Oil Seepage and Solid Bitumen in the Kaili-Majiang Area[J]. Acta Geologica Sinica, 2007, 81(8): 1118-1124(in Chinese with English abstract).
- [6] 林家善,谢渊,刘建清,等. 再论“麻江古油藏”烃源岩[J]. 地质科技情报, 2011, 30(6): 105-109.
Lin Jiashan, Xie Yuan, Liu Jianqing, et al. Restudy the source-rock of Majiang Paleo-reservoir[J]. Geological Science and Technology Information, 2011, 30(6): 105-109(in Chinese with English abstract).
- [7] 王津义,高林,姚俊祥,等. 遵义后坝奥陶系红花园组油苗岩石轻烃特征分析[J]. 石油实验地质, 2006, 28(6): 581-585.
Wang Jinyi, Gao Lin, Yao Junxiang, et al. Characteristics of light hydrocarbon oil seeping rocks in the Honghuayuan Formation of Ordovician, Houba, Zunyi[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2006, 28(6): 581-585(in Chinese with English abstract).
- [8] 彭金宇,刘光祥,罗开平,等. 凯里地区油源对比及油气成藏史分析[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2011, 33(3): 61-66(in Chinese with English abstract).
Peng Jinning, Liu Guangxiang, Luo Kaiping, et al. Analysis of oil and source rock correlation and pooling history in Kaili Area[J]. Journal of Southwest Petroleum University, 2011, 33(3): 61-66(in Chinese with English abstract).
- [9] 高林,罗开平,等. 贵州凯里地区下古生界原油油源分析[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 186-191.
Gao Lin, Liu Guangxiang. Analysis on oil source of Lower Palaeozoic crude oil from Kaili Area in Guizhou Province[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2008, 30(2): 186-191(in Chinese with English abstract).
- [10] 黄玲,李洋,李国军,等. 黔东南凯里地区奥陶系原油及灰岩缝洞油苗地球化学特征与成因[J]. 海相油气地质, 2013, 18(1): 19-25.
Huang Ling, Li Yang, Li Guojun, et al. Geochemical characteristics and origin of Ordovician well crude oil and oil seepages from limestone fractures and Vugs in Kaili Area, Southeastern Guizhou[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2013, 18(1): 19-25(in Chinese with English abstract).
- [11] 杨平,汪正江,印峰,等. 麻江古油藏油源识别与油气运聚分析: 来自油气地球化学的证据[J]. 中国地质, 2014, 41(3): 982-994.
Yang Ping, Wang Zhengjiang, Yin Feng, et al. Identification of oil resource and analysis of hydrocarbon migration and accumulation of Majiang paleo-reservoir: Evidence from oil-gas geochemistry[J]. Geology in China, 2014, 41(3): 982-994(in Chinese with English abstract).
- [12] 王根海. 中国南方海相地层油气勘探现状及建议[J]. 石油学报, 2000, 21(5): 1-6.
Wang Genhai. Petroleum Exploration in the marine strata in Southern China—exploration situation and proposal[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, 21(5): 1-6(in Chinese with English abstract).
- [13] 戴少武,贺自爱,王津义. 中国南方中、古生界油气勘探的思路[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(3): 195-202.
Dai Shaowu, He Zi'ai, Wang Jinyi. Thinking of Meso-Paleozoic hydrocarbon exploration in South China[J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(3): 195-202(in Chinese with English abstract).
- [14] 邓新,杨坤光,刘彦良,等. 黔中隆起性质及其构造演化[J]. 地学前缘, 2010, 13(7): 79-89.
Deng Xin, Yang Kunguang, Liu Yanliang, et al. Characteristics and tectonic evolution of Qianzhong Uplift[J]. Earth Science Frontier, 2010, 17(3): 79-89(in Chinese with English abstract).
- [15] 万方,许效松. 川滇黔桂地区志留纪构造-岩相古地理[J]. 古地学报, 2003, 5(2): 180-186.
Wan Fang, Xu Xiaosong. Tectonic-lithofacies palaeogeography of

- the Silurian in Sichuan–Yunnan–Guizhou–Guangxi Region[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2003, 5(2): 180–186(in Chinese with English abstract).
- [16] 秦建中, 王东良, 刘宝泉, 等. 海拉尔盆地新区烃源岩评价及凹陷优选[R]. 黑龙江大庆: 大庆油田有限责任公司, 2002, 303–304.
Qin Jianzhong, Wang Dongliang, Liu Baoquan, et al. Evaluation on the Hydrocarbon Source Rock in New Areas and Sag Optimization of Hailar Basin[R]. Daqing: Daqing Oilfield Company Ltd, 2002:303–304(in Chinese).
- [17] 韩世庆, 武智平. 江南隆起西侧沥青脉的产状成因及其地质意义[J]. *石油实验地质*, 1981, 3(2): 85–93.
Han Shiqing, Wu Zhiping. Origin of asphalt veins and its geological significance in the Western Jiangnan Uplift[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 1981, 3(2):86–93(in Chinese).
- [18] 黄第藩, 熊传武, 杨俊杰, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田气源判别与天然气成因类型[J]. *天然气工业*, 1996, 16(6): 1–5
Huang Difan, Xiong Chuanwu, Yang Junjie, et al. Gas source discrimination and natural gas genetic types of central gas field in Ordos Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 1996, 16(6): 1–5(in Chinese with English abstract).
- [19] 向才富, 汤良杰, 李儒峰, 等. 叠合盆地幕式流体活动: 麻江古油藏露头与流体包裹体证据[J]. *中国科学(D辑)*, 2008, 38(I): 70–77.
Xiang Caifu, Tang Liangjie, Li Rufeng, et al. Episodic fluid movements in superimposed basin: Combined evidence from outcrop and fluid inclusions of the Majiang ancient oil reservoir, Guizhou Province [J]. *Science in China(Series D)*, 2008, 51(supp. II):78–87(in Chinese)
- [20] 曾胜强, 王剑, 付修根, 等. 北羌塘盆地长蛇山油页岩剖面烃源岩生烃潜力及沉积环境[J]. *中国地质*, 2013, 40(6): 1861–1871.
Zeng Shengqiang, Wang Jian, Fu Xiugen, et al. Hydrocarbon generation potential and sedimentary environment for the source rocks along the Changshe Mountain oil shale section in North Qiangtang Basin[J]. *Geology in China*, 2013, 40(6): 1861–1871 (in Chinese with English abstract).
- [21] Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments* [M]. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993: 106–140.
- [22] 腾格尔, 刘文汇, 徐永昌. 缺氧环境及地球化学判别标志的探讨——以鄂尔多斯盆地为例[J]. *沉积学报*, 2004, 22(2): 365–372
Tonger, Liu Wenhui, Xu Yongchang. The discussion on anoxic environments and its geochemical identifying indices[J]. *Acta Sedimentologica Sinia*, 2004, 22(2): 365–372(in Chinese with English abstract).
- [23] 段毅, 吴保祥, 张辉, 等. 鄂尔多斯盆地西峰油田原油地球化学特征及其成因[J]. *地质学报*, 2006, 80(2): 301–310.
Duan Yi, Wu Baoxiang, Zhang Hui, et al. Geochemistry and genesis of crude oils of the Xifeng Oilfield in the Ordos Basin[J]. *Acta Geologica Sinia*, 2006, 80(2): 301–310(in Chinese with English abstract).
- [24] Peters K E, Fraser T H, Amris W, et al. Geochemistry of crude oil from Eastern Indonesia [J]. *AAPG Bulletin*, 1999, 83(11):192–1942.
- [25] Hanson A D, Zhang S C, Moldowan J M, et al. Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China [J]. *AAPG Bulletin*, 2000, 84(6): 1109–1128.
- [26] Mello M R, Telneas N, Gaglianone P C, et al. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins[J]. *OrganicGeochemistry*, 1988, 13: 31–45.
- [27] Philp R P, Fan P, Lewis C A, et al. Geochemical characteristics of oils from Qaidam, Shanganning and Jiangnan Basins, China[J]. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 1991, 5(3): 351–358
- [28] 付修根, 廖忠礼, 王剑, 等. 藏北南羌塘盆地扎仁地区油苗地球化学特征及意义[J]. *沉积学报*, 2008, 26(4): 697–7045.
Fu Xiugen, Liao Zhongli, Wang Jian, et al. Geochemistry and significance of oil seepages in the Zaring Area of the Southern Qiangtang Depression, Northern Tibet[J]. *Acta Sedimentologica Sinia*, 2008, 26(4): 697–7045 (in Chinese with English abstract).
- [29] 马安来, 张水昌, 张大江, 等. 东营凹陷草桥油田生物降解原油沥青质钒离子催化氧化研究: 生标分布及地质意义[J]. *石油实验地质*, 2005, 27(3): 288–292.
Ma Anlai, Zhang Shuichang, Zhang Dajiang, et al. Ruthenium–catalyzed oxidation of an asphaltene of a biograded oil from Caoqiao Oilfield, Dongying Deprssion, Bohaiwan Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2005, 27(3): 288–292 (in Chinese with English abstract).
- [30] Seifert W K, Moldowan J M. Use of biological markers in petroleum exploration[C]//Johns R B, (ed.). *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1986, 24: 261–290.
- [31] 曾国寿, 徐梦虹. *石油地球化学*[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990: 1–287.
Zeng Guoshou, Xu Menghong. *Petroleum Geochemistry*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990: 1–287.
- [32] 侯林慧, 彭平安, 于赤灵, 等. 鄂尔多斯盆地姬塬–西峰地区原油地球化学特征及油源分析[J]. *地球化学*, 2007, 36(5): 497–506
Hou Linhui, Peng Ping'an, Yu Chilin, et al. Geochemical characteristics and oil–source analysis of crude oils in Jiyuan–Xifeng Oilfield, Ordos Basin[J]. *Geochimica*, 2007, 36(5): 497–506(in Chinese with English abstract).
- [33] 陈义才, 沈忠民, 罗小平. *石油与天然气有机地球化*[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 201–224
Chen Yicai, Shen Zhongmin, Luo Xiaoping. *Petroleum & Gas Organic Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2007: 201–224 (in Chinese).
- [34] 黄第藩, 李晋超, 张大江. 干酪根的类型及其分类参数的有效性、局限性和相关性[J]. *沉积学报*, 1984, 2(3): 18–33.
Huang Difan, Li Jinchao, Zhang Dajiang. Kerogen types and study on effectiveness, limitation and interrelation of their identification parameters[J]. *Acta Sedimentologica Sinia*, 1984, 2(3): 18–33 (in Chinese with English abstract).