

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

黄羚¹, 李洋², 李国军¹, 徐政语¹, 熊绍云¹, 李昌¹

(1 中国石油勘探开发研究院杭州地质研究院; 2 中国石油大学(北京))

摘要 对黔东南凯里地区虎47井中奥陶统大湾组轻质原油及其附近露头的中下奥陶统大湾组和红花园组灰岩晶洞和裂缝中的残余油苗进行了色谱、色-质谱及碳同位素测试分析, 根据其分子地球化学特征和有机质成熟度, 进行了油源对比。结果表明: 原油及油苗的干酪根均来自于藻类植物, 形成于还原环境; 甲基菲指数揭示原油呈成熟油特征, 而油苗则呈高成熟油特征。经碳同位素对比(特别是单体烃同位素对比)认为, 原油及油苗均是来源于本区下寒武统牛蹄塘组泥质烃源岩, 但形成期次有所不同, 为同源不同期的产物。

关键词 黔东南地区; 奥陶系; 油苗; 有机质成熟度; 地球化学特征; 油源对比

中图分类号: TE112.113 **文献标识码**: A

在贵州东南部的石油地质野外调查中发现, 除凯里市虎庄地区虎47井有轻质原油产出外, 临近的凯棠乡下奥陶统生物灰岩中发育的大量缝洞中储积的残余液体油苗也极为丰富。敲开灰岩新鲜面后发现, 在孔洞中或沿裂隙见有油浸后的润湿面, 且岩石表面有很强的汽油味。凯里地区下奥陶统主要发育沉积能量较高、具窄盐度生物组合的台地边缘浅滩, 沉积了一套灰色生物碎屑灰岩。由于下奥陶统灰岩的有机碳含量低, 不可能成为有效的碳酸盐岩烃源岩, 本区的有效烃源岩主要是下寒武统牛蹄塘组泥质岩, 而志留系烃源岩在本区不发育^[1-3]。

前人从古油藏、烃源岩时空分布等角度对本区的油气成藏规律有过讨论^[1-2]。本文利用沉积学、有机地球化学综合分析的方法, 对本区原油及油苗的同位素特征及其他地球化学特征进行了研究, 重点探讨了前人鲜有提及的在高成熟度条件下进行有效油源对比和油源关系判识的方法。

1 研究区概况

凯里油苗出露点位于黔南拗陷黄平浅凹东南部的凯里市翁项地区白水河及凯棠乡一带(图1), 邻近

的虎47井有原油产出。该区出露地层以奥陶系—志留系为主。本区毗邻著名的麻江古油藏区。烃源岩主要为下寒武统牛蹄塘组(C_n)黑色泥岩, 腾格尔等^[1]认为本区的志留系中并不发育烃源岩。油气储集层主要为下奥陶统红花园组(O_{1h})及中—下志留统翁项群(S₁₋₂W³)。本区自加里东晚期即呈现明显隆起性质, 燕山期开始形成褶皱, 燕山—喜马拉雅期构造活动加剧, 褶皱、冲断、推覆作用相继发生, 整个凹陷地层持续抬升并遭受长期剥蚀。

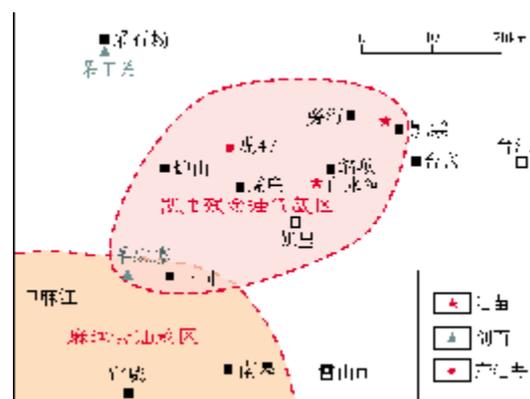


图1 凯里地区油苗与样点分布位置图

收稿日期: 2012-05-24; 改回日期: 2012-09-03

基金项目: 本文受全国油气资源战略选区调查与评价项目“黔南桂中海相地层油气资源前景评价”(编号 XQ-2007-01)资助

黄羚: 1978年生, 硕士, 工程师。2008年西南石油大学硕士毕业。主要从事油气地球化学和石油地质综合研究。通讯地址: 310023 杭州市西湖区西溪路920号; 电话: (0571)85221097

2 烃源岩发育层位及地球化学特征

凯里地区存在以下寒武统牛蹄塘组黑色碳质泥页岩为主、志留系深灰色砂质泥页岩为辅的两套烃源岩。本次研究实测两个野外露头剖面,一为麻江县羊跳寨剖面,另一为瓮安县朵丁关剖面(图1),在剖面及其他踏勘地点的取样共计烃源岩样205块(样品分属寒武系和志留系),油苗样8块(产出层位为奥陶系大湾组及红花园组),原油样1个(产出层位为奥陶系大湾组)。由于烃源岩样品过多,本文只选取具代表性以及能完整反映实际情况的样品参与作图。

本区志留系烃源岩取样1个,经测试,其残余有机碳(TOC)为0.26%,折算成镜质组反射率(R_o)为1.65%。

通过对麻江羊跳寨剖面牛蹄塘组泥质烃源岩的实地观测,并经过系统取样和分析,建立了本区典型的下寒武统牛蹄塘组有机地球化学基干剖面一条(图2),它主要反映本区主力烃源岩的岩性、厚度以及有机质的纵向分布特征。由图2可见,本区泥质烃源岩实测 T_{max} 均大于480℃, R_o 均大于1.8%,已经进入高一过成熟演化阶段,这导致了本区氯仿沥青“A”与生烃潜量(P)明显与TOC不匹配(例如:羊跳寨烃源岩1号样品的氯仿沥青“A”仅为0.0038%,P仅为0.19 mg/g,但是TOC却高达6.77%)。参照张水昌等人的烃源岩评价标准^[4],本区采用TOC作为烃源岩评价参数。图2表明,牛蹄塘组的TOC $\geq 0.6\%$,主要为一套70m左右厚度的黑色泥页岩,其TOC最大值接近8.0%,是一套区域性的优质烃源岩。

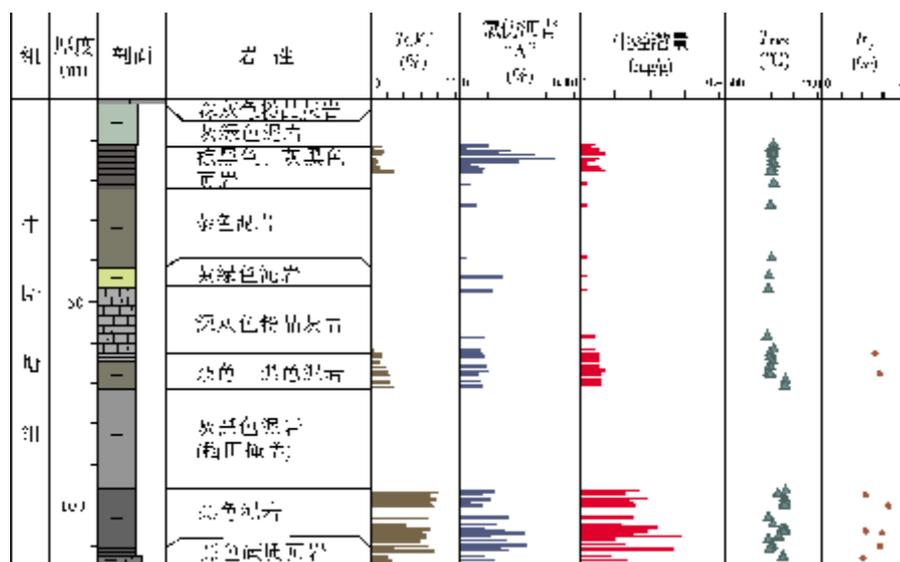


图2 凯里地区麻江羊跳寨下寒武统牛蹄塘组有机地球化学综合柱状图

3 原油及油苗地球化学特征

3.1 饱和烃色谱特征

虎47井原油、白水河油苗及凯棠油苗饱和烃色谱图呈单峰型(图3),表明有机物质源输入单一。

本区油苗表现出轻质原油的特征(图3,表1):即正构烷烃类组分的碳数分布范围宽(nC_{11} — nC_{40}),轻质组分含量较多,原油主峰碳以 C_{13} 为主,而油苗主峰碳以 C_{15} 或 C_{17} 为主,排除了该区存在凝析油的猜测。但是自虎庄地区向凯棠—白水河地区方向,存在

主峰碳数自低碳位向高碳位迁移的特点,若三地的原油为同源,则意味着成熟阶段各有不同的特征。正构烷烃的碳优势指数(CPI)值多大于1.0,其中分子量奇碳优势,其他指标如 nC_{21}/nC_{22+} 大于1.0和 $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 大于1.0,均表明其生物源主要来自藻类。姥/植烷值(Pr/Ph)较低,表明原油及油苗来源于缺氧的还原环境^[5-8]。

3.2 原油及油苗族组成特征

原油族组成常被用于反映烃源岩的沉积环境、干酪根类型、成熟度、运移效应以及成藏后的次生变

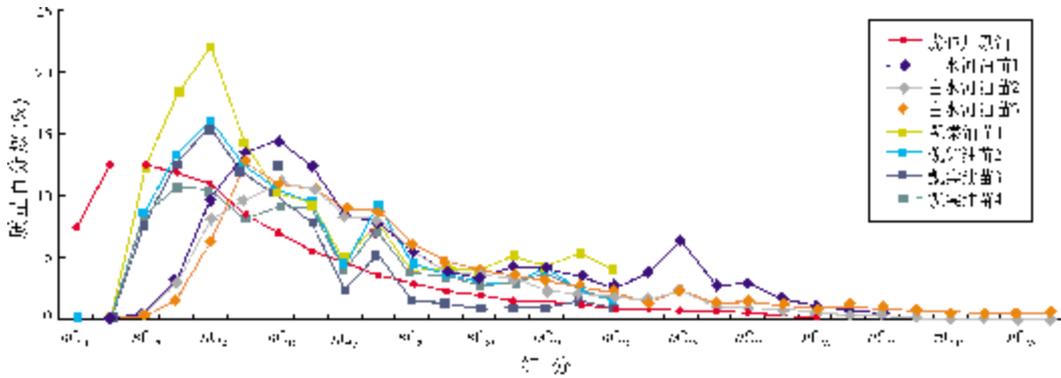


图3 凯里地区油苗全油色谱分布图

表1 凯里地区原油及油苗主要地球化学数据分析

样点	样品号	层位	主峰碳	$\frac{nC_{21}}{nC_{21+}}$	$\frac{nC_{21}+nC_{22}}{nC_{28}+nC_{29}}$	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	CPI	OEP
虎庄	虎47井原油	大湾组 (O ₂ d)	C ₁₃	6.89	3.26	1.46	0.38	0.33	1.06	0.96
白水河	灰岩油苗1	红花园组 (O ₁ h)	C ₁₇	3.01	2.31	1.16	0.75	0.76	1.15	1.02
	灰岩油苗2	红花园组 (O ₁ h)	C ₁₆	1.41	0.84	0.95	0.66	0.72	1.20	0.80
	灰岩油苗3	红花园组 (O ₁ h)	C ₁₇	2.02	2.89	1.01	0.59	0.59	1.20	1.02
凯棠	碳质泥岩油苗1	大湾组 (O ₂ d)	C ₁₄	2.72	—	0.97	1.01	1.06	0.82	1.04
	碳质泥岩油苗2	大湾组 (O ₂ d)	C ₁₅	5.02	—	1.17	1.03	0.96	1.38	1.10
	碳质泥岩油苗3	大湾组 (O ₂ d)	C ₁₅	5.20	—	1.28	1.04	0.90	1.61	1.15

化等信息,因此具有非常丰富的内涵。在油气地球化学中,常将原油的族组成分为饱和烃、芳香烃、非烃(胶质)和沥青质。在干酪根性质相近的前提下,演化程度(成熟度)相对偏低的原油具有较低饱和烃含量(低熟油介于30%~40%)和较高极性组分“非烃+沥青质”含量(低熟油介于40%~60%)的特点^[5]。

由图4可知,研究区原油及油苗普遍具有相对较高的饱和烃含量,集中分布于54%~79%之间,平均值为62.7%;芳香烃含量较低,介于10.46%~19.25%之间;“非烃+沥青质”含量高低不一,介于7.37%~27.71%之间,其中原油的含量低,油苗的含量高,如凯棠地区油苗的“非烃+沥青质”含量(21.05%~27.71%)相对较高,估计这与油苗受热蚀变作用的影响有关。总体来看,凯里地区原油及油苗具有成熟度较高的特点,但不同地区原油及油苗明显的分区特征估计还与各自处于不同的成熟阶段有关。

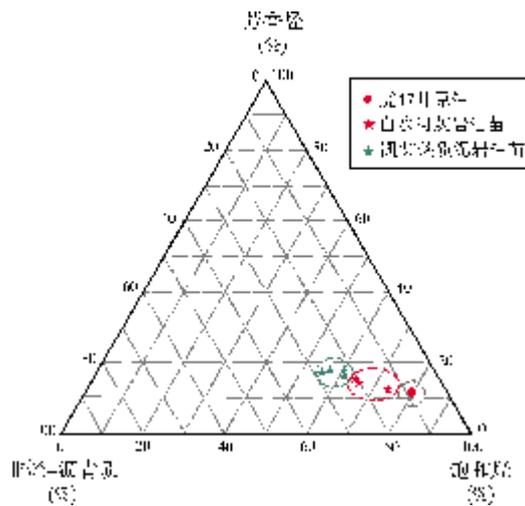


图4 凯里地区原油及油苗族组成三角图

3.3 成熟度特征

原油或烃源岩进入成熟阶段后,反映成熟度指

标的甾萜类异构化参数已达到平衡终点,不能反映原油或烃源岩成熟度的差异^[9],而芳香烃馏分是一类稳定性较高的化合物,Radke等人^[10]根据菲(P)的甲基(M)同系物在有机质埋藏成熟过程中丰度发生的变化而提出了甲基菲指数(MPI)这一参数用以描述成熟度。它包括MPI₁与MPI₂两个指数,其表达式如下^[5]:

$$MPI_1 = 1.5 \times (2\text{-甲基菲} + 3\text{-甲基菲}) / (\text{菲} + 1\text{-甲基菲} + 9\text{-甲基菲}) \quad (1)$$

$$MPI_2 = 3 \times (2\text{-甲基菲}) / (\text{菲} + 1\text{-甲基菲} + 9\text{-甲基菲}) \quad (2)$$

在热演化过程中,首先发生甲基化作用,进而甲基自 α 位向 β 位迁移,演化程度越高, β 位甲基就越多。当有机物从低成熟向高成熟演化时,甲基菲指数(MPI₁和MPI₂)逐渐增大,但在向过成熟演化时($1.35 \leq R_o < 2.0$),MPI发生倒转变小。在未成熟样品中,1-甲基菲和9-甲基菲占优势,随着温度的增高,有机质的成熟,2-甲基菲和3-甲基菲丰度增加,这可能与高温更有助于动力学比较稳定的2-甲基菲和3-甲基菲的重排有关。

研究区油苗及原油在甲基菲指数MPI₁—MPI₂关系图上近乎为线性增加,不同区域上的油苗与原油值各不同,聚成一类(图5),这说明热演化程度有差异。

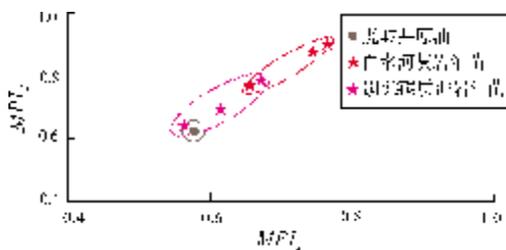


图5 凯里地区原油及油苗的甲基菲指数MPI₁—MPI₂关系图

Kvalheim等^[11]曾系统研究过R_o介于0.53%~1.35%之间的煤样,发现其成熟度与甲基菲异构体的分布存在相关性,而与菲的相对丰度无关,从而提出了单纯利用4个甲基菲(1-甲基菲,2-甲基菲,3-甲基菲,9-甲基菲)相对丰度来计算成熟度的参数——甲基菲比值F₁和F₂。F₁和F₂的表达式如下:

$$F_1 = (2\text{-甲基菲} + 3\text{-甲基菲}) / (1\text{-甲基菲} + 2\text{-甲基菲} + 3\text{-甲基菲} + 9\text{-甲基菲}) \quad (3)$$

$$F_2 = 2\text{-甲基菲} / (1\text{-甲基菲} + 2\text{-甲基菲} + 3\text{-甲基菲} + 9\text{-甲基菲}) \quad (4)$$

包建平等^[12]研究了一个由海相碳酸盐岩、泥灰岩、碎屑岩和煤岩等构成的自然演化剖面,R_o介于

0.6%~1.35%之间,相当于烃源岩的液态烃生成阶段。他们发现F₁和F₂的值随埋深增加而升高,而且这一增长趋势是线性的,因此,F₁和F₂能较好地成熟原油与高成熟原油区分开来,并利用该参数确定了原油成熟度分区的图版。笔者将虎47井原油及凯棠油苗和白水河油苗的F₁和F₂值标注在该图版上(图6),结果虎47井原油落在成熟油区,凯棠油苗及白水河油苗落在高成熟油区,且白水河油苗的成熟度普遍高于凯棠油苗。这些现象说明,虎47井原油是烃源岩生烃高峰期的产物,而凯棠油苗和白水河油苗则是烃源岩在成熟晚期生成的产物。

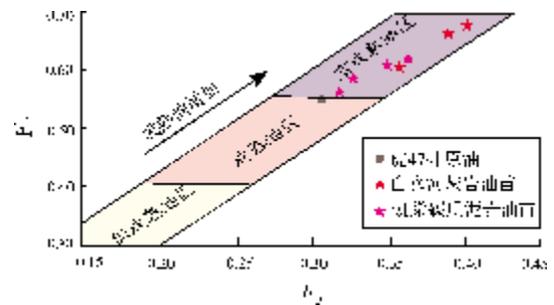


图6 凯里地区原油及油苗甲基菲比值F₁—F₂关系图

4 原油及油苗成因分析

凯里地区两套烃源岩的成熟度都很高(R_o>1.6),达到了高一过成熟阶段。热成熟作用已经使各套烃源岩失去了原有的生物标志物特征,使其组分和分布趋同,加之严重的地表风化作用,烃源岩和油苗的分子地球化学信息受到改造,大部分的油源对比分子地球化学指标和常规的甾萜类生物标志物分布特征已经不再适用于油源对比。但是不同系列化合物间的相对含量还是有细微差别的,下面采用多项地球化学指标综合比对的方法对本区油源问题进行分析。

4.1 规则甾烷组成

规则甾烷组成是生物标志物研究中的一重要指标,它与有机质物源、沉积环境和成熟度有密切的关系。从图7可知:凯里不同地区不同层位(寒武系牛蹄塘组和志留系翁项组)烃源岩的C₂₈规则甾烷,其相对含量趋于一致,无法进行区分;原油中未检测出完整系列的规则甾烷(缺失的原因值得重视),因此它与油苗也无法进行规则甾烷对比。虎47井原油在GC-MS分析中仅检测至C₂₆三萜烷即止,未检出任

何甯烷系列化合物,而白水河与凯棠地区油苗均检出甯烷与甯烷系列化合物,但都缺失 C_{28} 规则甯烷(图7中画“x”处)。这说明演化阶段不同,可导致原油与油苗在生物标志物检测中区别很大(与本文3.3节“成熟度特征”相对应),其次,估计本区油苗受热蚀变作用影响而导致了 C_{28} 规则甯烷受到损失,故无法检出。

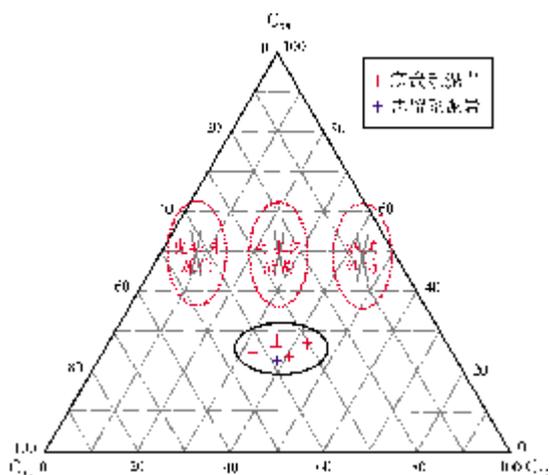


图7 凯里地区烃源岩规则甯烷相对含量三角图
图中椭圆内画“x”,表示未检出完整系列的规则甯烷

4.2 碳同位素特征

稳定同位素组成是一个相对可靠的油源对比指标,它受热演化程度的影响相对较小^[13]。凯里地区烃源岩族组成的 $\delta^{13}C$ 分布在 $-33.3‰$ ~ $-28.2‰$,原油及

油苗族组成的 $\delta^{13}C$ 分布在 $-32.2‰$ ~ $-30.6‰$,两者差别较大。从图8可以看出,凯里地区烃源岩族组分的 $\delta^{13}C$ 值都已经发生倒转,不能进行油源对比。倒转现象的发生与本区处于高一过成熟阶段息息相关。虽然油-源对比失效,但是从油-油对比仍然可以发现:虎47井原油曲线与凯棠油苗曲线特征极其相似,相关性好,表明两者是有亲缘关系的;白水河油苗虽然与它们有些差别,但是其首尾的可溶有机质部分——烷烃和氯仿沥青“A”的 $\delta^{13}C$ 值却吻合得很好,因此,这三者也应该有亲缘关系。但是由于成熟阶段的不同,导致白水河油苗重组分——芳烃、非烃和沥青质的碳同位素值更重。

原油和烃源岩的单体烃同位素主要反映母源岩的生源与沉积环境,而受成熟度、生物降解和油气运移等次生因素的影响相对较小^[14-16]。国外Hayes等人^[17]成功应用了单体烃同位素进行油-油、油-源岩对比来确定生油层。国内程克明等^[18]、张文正等^[19]、戴金星等^[20]、赵孟军等^[21]也在单体烃同位素方面做了大量研究,并建立了我国主要含油气盆地油气源对比的单体烃碳同位素指标和方法,它们反映了在复杂油气系统中单体烃同位素在油气源对比中的重要意义。在凯里地区所取的一块志留系烃源岩样无法进行单体烃碳同位素测定,为更直观清晰分辨出油-源关系,可利用原油-源岩对比、油苗-源岩对比和原油-油苗对比,以确定各自的亲缘关系(图9)。

从图9a可以看出,烃源岩抽提物正构烷烃在

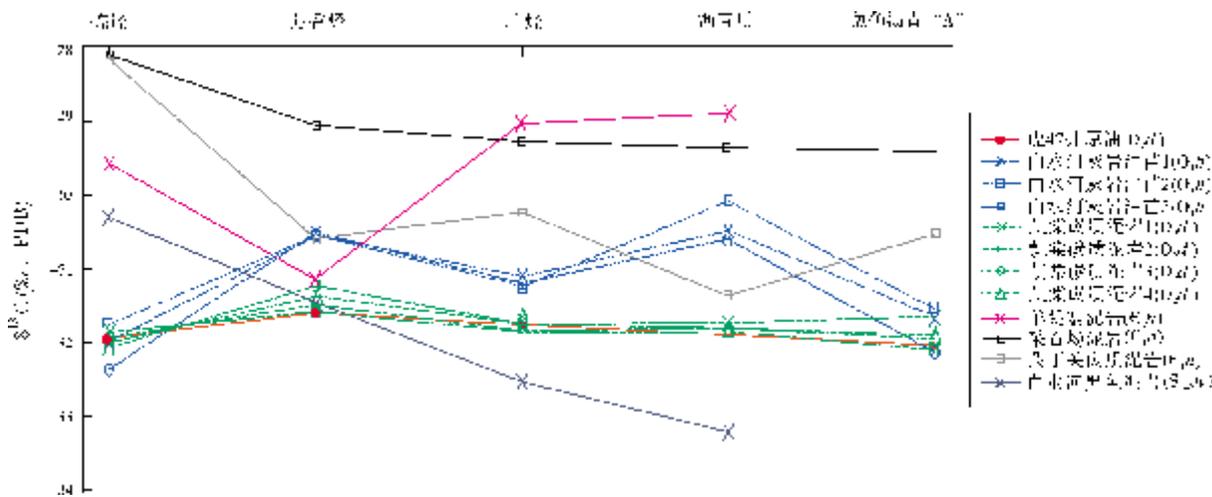


图8 凯里地区原油、油苗及烃源岩族组成碳同位素对比图
Cn 牛蹄塘组; O_{1h} 红花园组; O_{2d} 大湾组; S₁₋₂ 翁项群

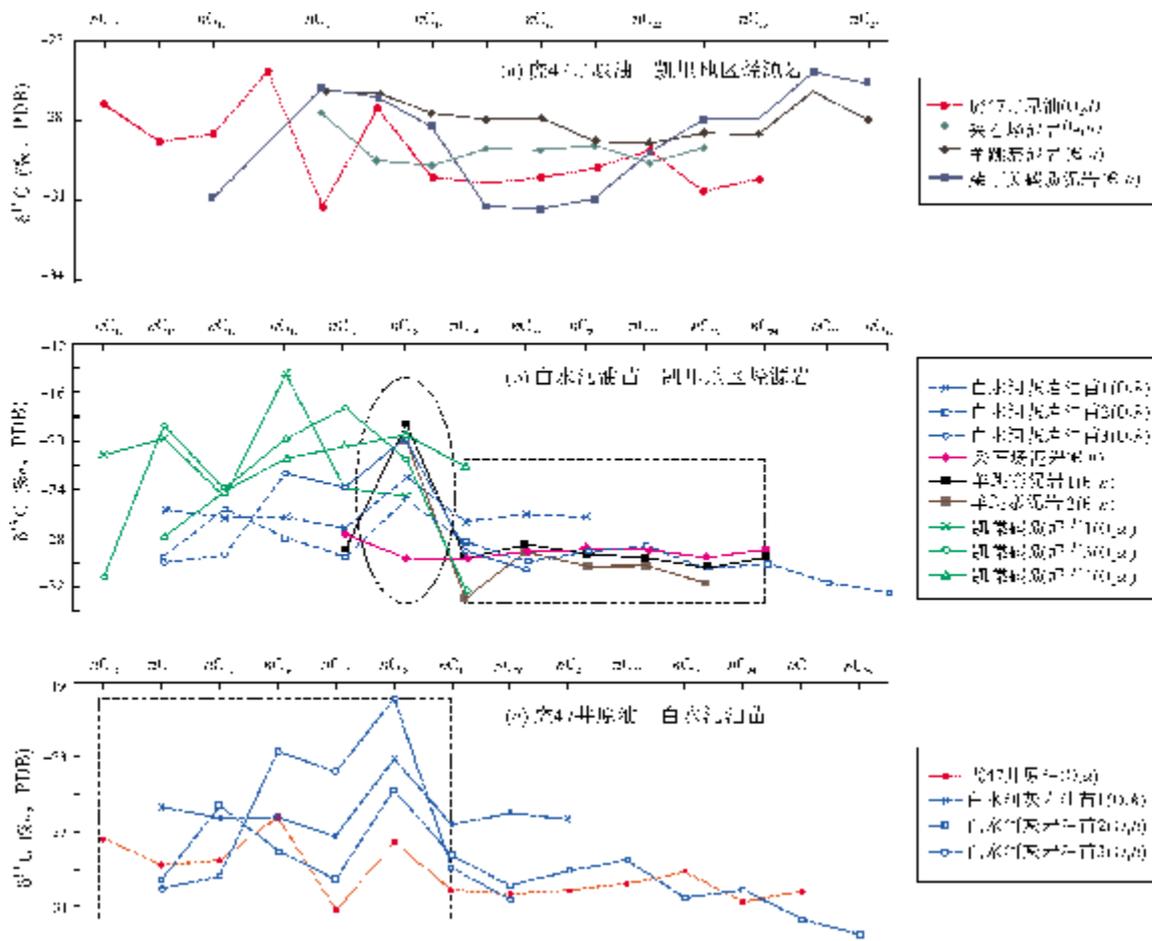


图9 凯里地区烃源岩—虎47井原油—白水河油苗的正烷烃碳同位素对比图

C_n 牛蹄塘组; O_{2h} 红花组; O_{2d} 大湾组

nC₁₇位以前几乎不能测出对应的碳同位素值,nC₁₇位以后各正烷烃同位素值构成曲线较为平直,吻合度相当好,源岩和原油各自碳数对应同位素值相差几乎都在2‰以内,这表明虎47井原油应该来源于下寒武统牛蹄塘组泥质烃源岩。

从图9b可以看出,本区烃源岩在nC₁₇位以前同样不能测出对应烷烃碳同位素值,凯棠油苗在nC₁₈位以前各自对应的正烷烃碳同位素值变化强烈,与白水河油苗无可对比性,但在nC₁₈位以后急剧变轻,自nC₁₉位以后形成较为平直的“拖尾”,这与白水河油苗及烃源岩变化几乎一致,且白水河油苗与下寒武统牛蹄塘组烃源岩在nC₁₇—nC₁₈—nC₁₉位上均有相似的倒“V”构型及在nC₁₈位上均出现各自碳同位素的最重值。这些特点表明:烃源岩受热演化程度影响,轻质组分因丢失或量少而导致无法检出,从而与油苗

出现差异;保存下来的重值组分较好地保留了生源信息,从而显示出与油苗的一致性。这说明牛蹄塘组烃源岩与白水河油苗及凯棠油苗具有亲缘关系。

图9c表明,虎47井原油曲线与白水河油苗曲线形态相似,nC₁₉位以前均有相似的起伏形态,nC₁₉位以后形成平直的“拖尾”,两者具有亲缘关系,应是同源油。

5 结论

(1)凯里地区原油及油苗生源主要为藻类和菌藻类,它们是在有利的还原环境下形成的,均具有轻质原油的特征。

(2)本区原油及油苗成熟度较高,其中虎47井原油是源岩生烃高峰期产物,而凯棠油苗和白水河油苗属于源岩成熟晚期的产物。

(3)在地层年代老、有机质高一过成熟的地区,甾萜烷化合物等生物标志参数趋于一致,这些参数已经不再适用于油源对比。同位素对比特别是单体烃同位素对比的结果表明,虎47井原油及本区野外露头油苗应该是来源于下寒武统牛蹄塘组烃源岩。

参考文献

- [1] 腾格尔,秦建中,郑伦举. 黔东南地区震旦系—二叠系海相优质烃源层的时空分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 37-44.
- [2] 蔡勋育,韦宝东,赵培荣. 南方海相烃源岩特征分析[J]. 天然气工业, 2005, 25(3): 19-22.
- [3] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一): 南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 1-16.
- [4] 张水昌,梁狄刚,张大江. 关于古生界烃源岩有机质丰度的评价标准[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(2): 8-12.
- [5] 戴洪鸣,王顺玉,等. 油气勘探地球化学[M]. 北京:石油工业出版社, 2000.
- [6] 王铁冠,张枝焕. 油藏地球化学的理论与实践[J]. 科学通报, 1997, 42(19): 2017-2025.
- [7] Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. England: Prentice Hall Inc Press, 1993: 109-126, 159.
- [8] Tissot B P, Welt D H. Petroleum formation and occurrence[M]. New York: Springer Verlag Press, 1984: 669.
- [9] 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.
- [10] Radke M, Welte D H, Willisch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter[J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(1): 1-10.
- [11] Kvalheim O M, Christy A A, Teln N, et al. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution[J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(7): 1883-1888.
- [12] 包建平,朱翠山,黄光辉,等. 甲基菲比值与有机质成熟演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-13.
- [13] 王大锐. 油气稳定同位素地球化学[M]. 北京:石油工业出版社, 2000: 146-210.
- [14] Andrew P M, Roger E S, Christopher J B, et al. Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils: Relationship to source rock depositional setting[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 22(3/5): 521-542.
- [15] Stevenson B S, Eichorst S A, Wertz J W, et al. New strategies for cultivation and detection of previously uncultured microbes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(8): 4748-4755.
- [16] Manefeld M, Whiteley A S, Osde N, et al. Technical considerations for RNA-based stable isotope probing: An approach to associating microbial diversity with microbial community function[J]. *Rapid Commun Mass Spectrometry*, 2002, 16(23): 2179-2183.
- [17] Hayes J M, Takigiku R, Ocampo R, et al. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel Shale[J]. *Nature*, 1987, 329: 48.
- [18] 程克明,王铁冠,钟宁宁,等. 烃源岩地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1995.
- [19] 张文正,关德师. 液态烃分子系列碳同位素地球化学[M]. 北京:石油工业出版社, 1997.
- [20] 戴金星,李鹏举. 中国主要含油气盆地天然气的 C₅₋₈ 轻烃单体系列碳同位素研究[J]. 科学通报, 1994, 39(22): 2071-2073.
- [21] 赵孟军,黄第藩. 不同沉积环境生成的原油单体烃碳同位素分布特征[J]. 石油实验地质, 1995, 17(2): 171-179.
- [22] 刘金萍,耿安松,熊永强,等. 正构烷烃单体碳、氢同位素在油源对比中的应用[J]. 新疆石油地质, 2007, 28(1): 104-107.

编辑:赵国宪

Geochemical Characteristics and Origin of Ordovician Well Crude Oil and Oil Seepages from Limestone Fractures and Vugs in Kaili Area, Southeastern Guizhou

Huang Ling, Li Yang, Li Guojun, Xu Zhengyu, Xiong Shaoyun, Li Chang

Abstract: It is found that beside the light crude oil from lower Ordovician Dawan rock in Well Hu-47 in Kaili area (southeastern Guizhou), abundant residual seepage oils are present in middle Ordovician Dawan and lower Ordovician Honghuayan limestone fractures and vugs at some oil seepage sites in this area. The oil samples from the Well Hu-47 and these oil seepages are analyzed by GC, GC-MS and GC-IRMS. The molecule geochemical characteristics and organic matter maturity indicate that the kerogen in both crude oil and seepage oils came from algae that formed in reducing environment. Methylphenanthrene indices (MPI) reveal that the crude oil is mature and the seepage oils are higher mature. There is the lower Cambrian Niutitang argillaceous source rock in this area. According to the correlation of the oil-source rock through carbon isotope testing to individual hydrocarbon, it is confirmed that both of the crude oil and the seepage oils derived from the identical Niutitang source rock but they formed in different phases.

Key words: Ordovician; Crude oil; Oil seepage; Maturity of organic matter; Geochemical characteristics; Oil-source correlation; Southeastern Guizhou

Huang Ling: male, Master, Geology Engineer. Add: PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, 920 Xixi Rd., Hangzhou, 310023, China