

文章编号:1000-0550(2004)增刊-0015-12

珠江口盆地东部油气系统地球化学— I : 油组划分、油源对比及混源油确定

张水昌^{1,2} 龚再升³ 梁狄刚^{1,2} 吴克强⁴ 汪建蓉⁵ 宋孚庆^{1,2}
王培荣^{1,2} 王汇彤^{1,2} 何忠华^{1,2}

1(中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

2(中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室 北京 100083)

3(中国海洋石油总公司 北京 100027)

4(中国海洋石油研究中心勘探研究院 河北高碑店 074010)

5(中国海洋石油东部公司研究院 广州 510240)

摘要 对珠江口盆地东部原油和烃源岩抽提物进行了详细的生物标志化合物检测,结果发现存在两类不同特征的原油,第一类原油含有丰富的 C₃₀-4-甲基甾烷,而 C₁₉-三环萜烷、双杜松烷(主要是 T 构型)等代表陆生高等植物生源的分子化合物浓度低,与典型湖相沉积的文昌组烃源岩有良好的可比性;另一类原油具有高丰度的双杜松烷和 C₁₉-三环萜烷以及较高的 Pr/Ph 值等,代表着偏氧化环境下以高等植物生源为主的恩平组湖沼相烃源岩的贡献,但这类原油中同时也不同程度地含有只是在文昌组岩石中才有的 C₃₀-4-甲基甾烷,因而认为这类油是两套烃源岩的混源产物,恩平组原油的混合比例最高可达 80% 以上,主要分布在惠州凹陷及其南边的西惠地凸起上。原油配比实验表明,即使在文昌组生成的原油中加入 50%~80% 的恩平组原油,混合油仍表现出文昌组生源的特征。因此,4-甲基甾烷的存在不能作为判识珠江口盆地东部油源主要是文昌组的唯一证据。文昌组烃源岩对珠江口盆地商业性油藏的贡献是普遍的,但恩平组烃源岩对惠州凹陷周边凸起上的油田/油藏的显著贡献不容忽视。正是由于恩平组生成的原油的再次注入,使得早期发生生物降解了的油藏再次充满,使油质变轻。

关键词 珠江口盆地东 文昌组 恩平组 混源油 4-甲基甾烷 双杜松烷

第一作者简介 张水昌 男 1961 年出生 教授级高级工程师 油气地球化学研究

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

在许多情况下,一个油藏中的油可能不是单一来源,常常是两个或更多个生源。在这种情况下,原油的分类和油源分析常有很多不确定性。在文献报道中已有一些关于混源油的研究成果,如:在我国东部断陷盆地⁽¹⁻⁷⁾、东南亚地区⁽⁸⁾以及中国西部复合盆地⁽⁵⁾等,可能存在成熟原油在运移路径上或者在油藏中与未成熟的沥青相混合的情况。甚至在北美 Williston 盆地,混合作用也被认为可能是导致原油系统划分出现矛盾的原因⁽⁹⁻¹¹⁾。在裂谷盆地,混源油也可能是相当普遍的烃类形式^(1,2)。

Peters 等根据碳同位素组成的差异,计算了英国 Inner Moray Firth 中侏罗统和泥盆系两套烃源岩对原油的贡献比例⁽¹²⁾。Bissada 曾展示了生物标志化合物指纹运用于一个东南亚的滨海裂谷盆地两个不同

族群的油(一个是淡水湖相生源,另一个是高咸水湖相生源)和它们的混合油组的判识,并通过人工配比计算给出每个烃源灶的相对贡献⁽¹³⁾。Horstad 和 Larter 展示了 Troll 油田大多数原油是生物降解和非生物降解原油的混合⁽¹⁴⁾。由于 C₁₅₊饱和烃和芳烃组分中的生物标志化合物的浓度出现很大的变化,传统定性图示方法在原油混源研究中一般并不适用^(1-3,6,7,9-11)。将氢、碳同位素分析结合起来用于确定混源油在巴西 Potiguar 盆地的研究中见到实效⁽¹⁵⁾;原油中的单体氢同位素最近也被用于这类研究⁽¹⁶⁾。最近,陈建平等运用原油碳同位素组成、生物标志化合物定量技术,对准噶尔盆地东部彩南油田 3 套烃源岩的混合比例进行了计算⁽¹⁷⁾。

本文研究珠江口盆地东部源自古近系两套烃源岩所生成的原油的特征及其混源的判识。珠江口盆地位于南中国海北部,面积约 175 000 km²。其东部地区也

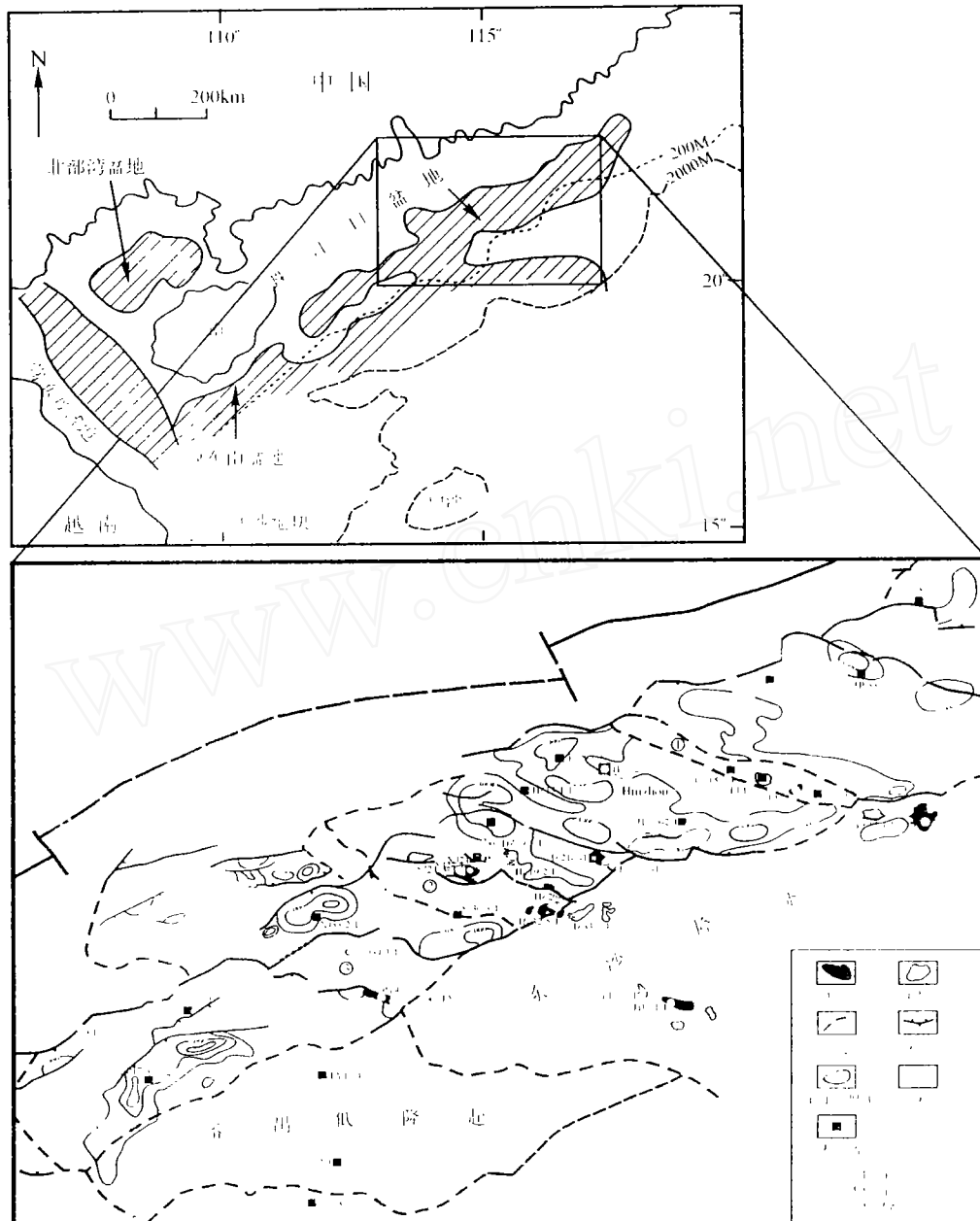


图 1 珠江口盆地东部构造分区及油气田分布,含采样位置

Fig. 1 Structural units and oilfield distribution of the eastern Pearl River Mouth Basin, together with sampling locations

称作“珠一坳陷”,如图 1 所示。珠江口盆地东部目前已有多个油田投入开发。1990 年前后对其油源进行了系统研究,认为珠一坳陷的原油主要来自文昌组湖相泥岩,原油中普遍含有的 4-甲基甾烷是其主要证据;但在惠州凹陷普遍存在文昌组生油层和恩平组煤系烃源岩生成的混源油,恩平组混入的主要证据是原油的 Pr/Ph 比值高,含有奥利烷和 X-五环三萜烷化合物^{①(18)}。随着 PY4 高产油田的发现,地球化学资料证实该原油来源于邻近油田的文昌组生油深洼陷,这促使勘探家们相信,富含 4-甲基甾烷的文昌组湖相泥岩是珠江口盆地最重要的烃源岩。4-甲基甾烷化合物成

为油源确定中的最关键的一个参数。

然而,笔者的研究表明,恩平组烃源岩在珠江口盆地东部的贡献不容忽视,尤其是在惠州凹陷及其邻近低凸起上的油藏中都不同程度地混入了恩平组烃源岩生成的原油。虽然大多数原油中都含有 4-甲基甾烷,但它并不能作为否定恩平组油源贡献的证据,恩平组原油占优势的混源油中,即使有少量的文昌组原油混入,同样会含有丰富的 4-甲基甾烷。

① 张明辉. 珠江口盆地东部油源对比和油气运移探讨. CNOOC 内部报告. 1988

2 样品及分析方法

365 个文昌组、恩平组和珠海组泥岩和炭质泥岩岩心/岩屑样品被用于 TOC 和 Rock-eval 扫描分析, 从中选出 63 个高有机质丰度 (TOC > 1.0%) 的泥岩样品分离后做 GC 和 GCMS 分析; 原油样品共 47 个, 几乎涵盖所有的油田和含油气构造。

岩石样品在 Soxhlet 抽提器上用氯仿溶剂抽提 72 h, 原油和岩石抽提物先用正己烷沉淀出沥青质, 然后用 Al₂O₃ 和硅胶层析柱分别用正己烷、二氯甲烷: 正己烷 (2:1)、三氯甲烷: 乙醇 (1:1) 冲洗出饱和烃、芳烃和非烃。

全油 GC 在 Varian3700GC 仪上完成。色谱柱用长 30 m、内径 0.25 mm、内涂 0.22 μm 的 OV-1 弹性石英毛细柱。N₂ 做载气, 柱前压 9 psi (62 kPa), 样品通过一个分流阀接口器导入色谱柱, 气化室温度 320℃; 色谱柱起始温度为 40℃, 恒温 4 min, 然后以 8℃/min 的升温速率升至 310℃, 并在此温度保持 40 min。检测器温度保持在 320℃。

饱和烃 GCMS 分析使用 VG 公司 Fisons MD800 GCMS 分析仪。GC8000 气相色谱仪 (Carlo-Erba), 柱体为 30 m × 0.25 mm (ID) 内涂 0.25 μm J&W Scientific DB% 液膜。样品通过分流阀接口器导入色谱柱, 柱前压 20 psi (138 kPa), He 作载气, 分流比 30:1; 程序升温: 70℃ 时恒温 5 min, 然后以 2℃/min 的升温速率升至 320℃, 并在此温度保持 25 min。进样口温度 300℃, 接口温度 300℃。质谱条件: EI 源温度 200℃, 电离能量 70 eV, MID 扫描, 扫描速率: 1 cycle/2 min (14 个离子), 光电倍增管检测器。

3 结果与讨论

3.1 两套烃源岩的地球化学特征

珠江口盆地自北向南由北部隆起断阶带、北部拗陷带、中央隆起带和南部拗陷带组成 (图 1)。以晚渐新世“南海运动”所形成的区域不整合面为界, 在纵向上构成了下断上拗的双层结构和先陆后海的沉积组合。下层结构由分隔的断陷沉积组成, 沉积了古新统一下渐新统的陆相地层, 自下而上由神狐组冲积相杂色砂泥岩夹凝灰岩、文昌组湖相灰黑色泥岩夹砂岩 (厚度 1 000~2 000 m) 和恩平组湖泊-沼泽相灰黑色泥岩与砂岩互层夹煤层 (厚度 1 100~1 600 m) 组成^[19], 其中文昌组和恩平组是本区主要的烃源岩发育段; 上结构层由统一的海相拗陷沉积组成, 代表了从晚渐新世开始的南中国海的广泛海侵。其底部为大规模的三角洲相和滨岸相沉积、上覆海相砂页岩沉积, 在局部基底

高地上则发育了生物礁滩^[19], 形成了一套完整的生储盖组合 (图 2)。

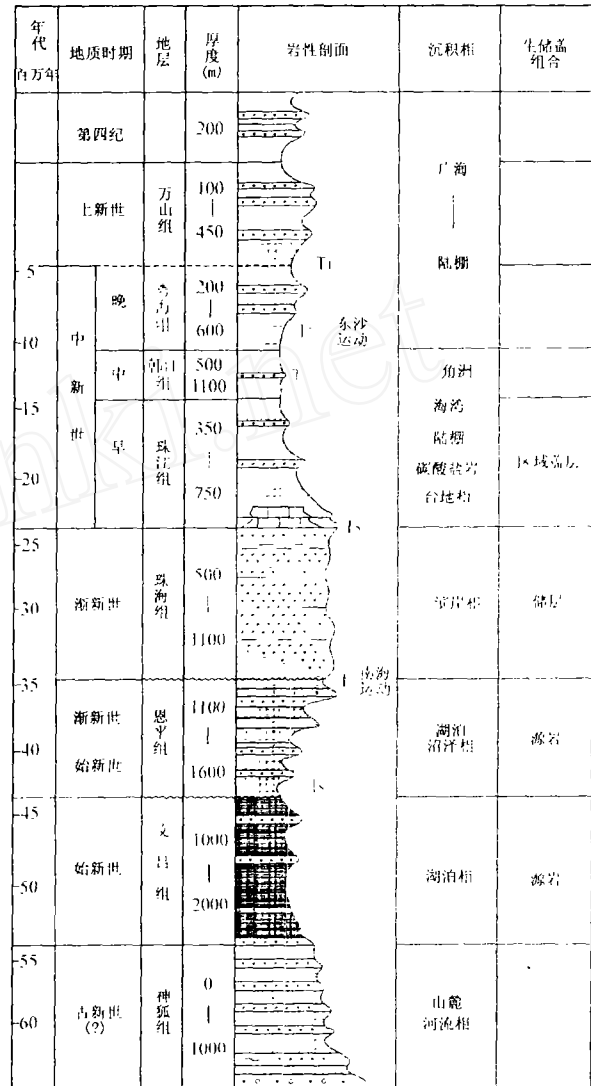


图 2 珠江口盆地综合柱状图 (据陈斯忠等 1991, 修改)

Fig. 2 Generalized stratigraphic column of the Pearl River Mouth Basin (Modified from Chen *et al.*, 1991)

文昌组烃源岩分布范围广, 但仅仅在陆丰 13 洼、惠州凹陷和恩平凹陷的钻井打到了这套烃源层, 并且以 LF13 洼 LF13-2-1 井的样品最具代表性, 有机质丰度最高 (图 3a), TOC 平均为 2.23%, S₁ + S₂ 为 8.65 mg/g, 沥青“A”高达 0.214 9%, 总烃含量高达 0.105 1%, HI 平均可达 329 mg/g · TOC, 最高达 600 mg/g · TOC, 表现出以腐泥/腐殖型混合母质或 I₁ 型母质为主的特征 (据黄第藩和李晋超 1982 年划分方案^[20]); 惠州凹陷和恩平凹陷由于井深限制, 探井并没有打到好的烃源岩, 样品有机质丰度低, 类型变得稍差, 甚至不如恩平组, 因此样品不具代表性。

恩平组好烃源岩主要分布在惠州凹陷和陆丰 13 洼。在惠州凹陷, 125 个样品的 TOC 平均值达 1.78%,

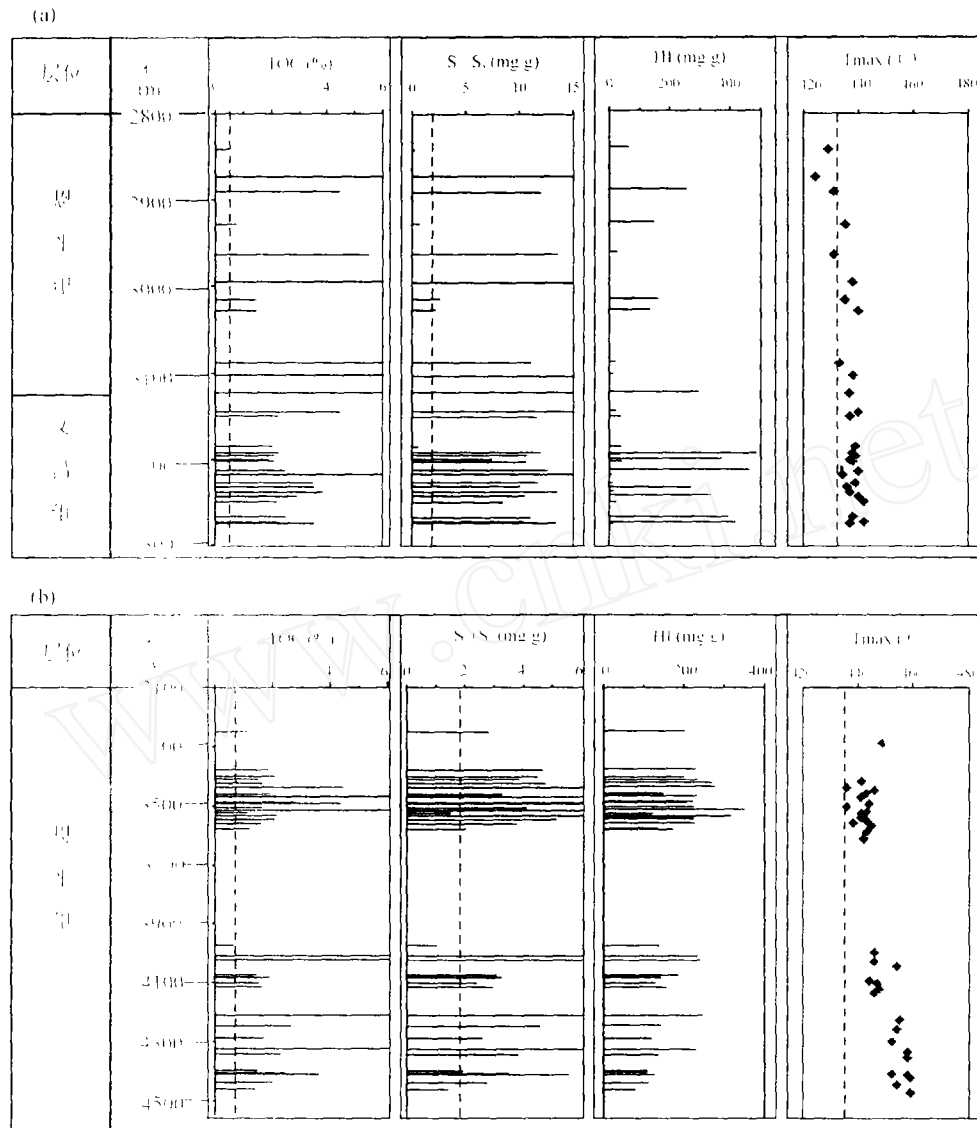


图3 源岩 Rock-*eval* 热解数据, (a) LF13-2-1 井, (b) HZ08-1-1 井; 井位置见图1

Fig. 3 Rock-Eval pyrolysis data of potential source rocks collected from the wells LF13-2-1 (a) and HZ08-1-1 (b)

See Fig. 1 for well locations

$S_1 + S_2$ 达 3.2 mg/g, 沥青“A”高达 0.155 9%, 总烃含量达 0.068 6% (图 3b), 但母质类型比文昌组相对略差一些, 总体上以 II₂ 型母质为主, 少部分样品为 II₁ 和 III 型 (据黄第藩和李晋超 1982 年划分方案^[20])。

两套烃源岩具有明显不同的生物标志物分布 (图 4), 代表着生源环境和母质构成的差异。简单地说, 文昌组以富含 4-甲基甾烷为主要特征, 高等植物输入的标志不明显 (如 C₁₉ 三环萜烷、C₂₄ 四环萜烷和双杜松烷均不丰富); 水体相对还原 (如 Pr/Ph 值低, 一般小于 2)。恩平组以含较高浓度的双杜松烷、低含量 4-甲基甾烷为主要特征, C₁₉ 三环萜烷、C₂₄ 四环萜烷和高 Pr/Ph 比等高等植物输入或沼泽化环境标志明显。如 HZ9-2-1 恩平组泥岩 (3 681~3 690 m) C₁₉/C₂₃ 三环萜烷值高达 57, 即 C₁₉ 成分占绝对优势, 这种分布是相

当罕见的。在许多尤其是恩平组的样品中, C₂₄ 三环萜烷之后, 常有丰富的未知峰分布, 推测是四环萜烷同系物或四环二萜类, 这进一步证实高等植物在恩平组烃源岩的母质构成中占有较大优势。

3.2 原油分类

3.2.1 原油物性

珠一坳陷原油性质差异较大, 物性变化范围大, 如原油密度最小为 0.787 4 g/m³, 最大值为 0.958 7 g/m³, 粘度 (50°C) 从 2.8 mPa·s 至 411.06 mPa·s, 凝固点范围从 -17°C 到 -44°C, 沥青质+胶质含量由 2.01% 至 26.93%。普遍具有高蜡、低硫 (<0.5%) 和低钒镍比 (小于 0.094~0.267) 的陆相原油的特征。

根据原油的密度和沥青质含量, 可将原油大致分

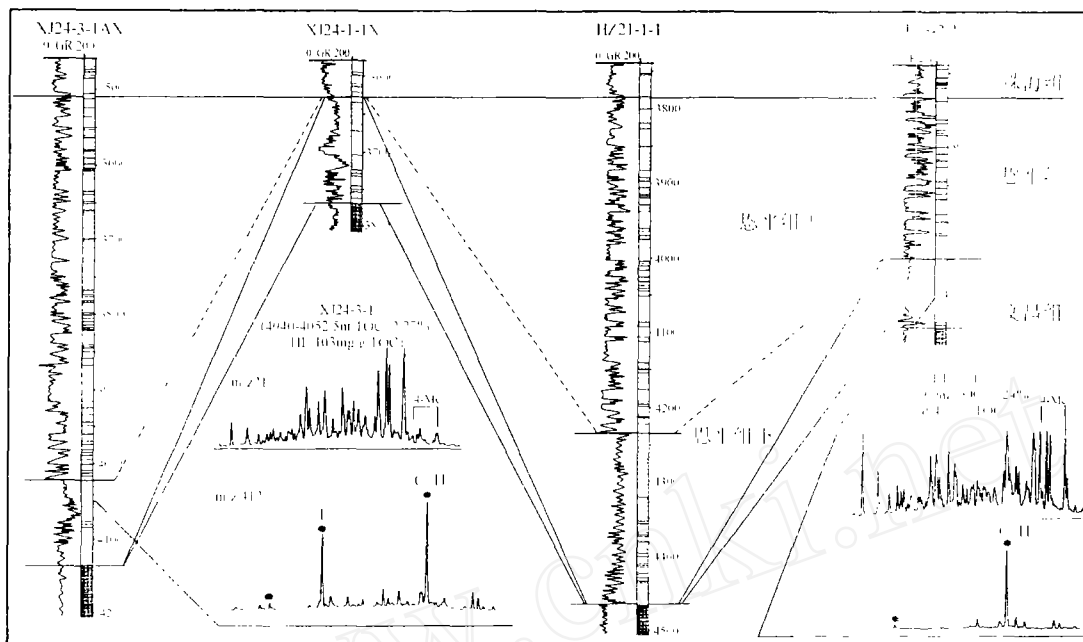


图 4 珠江口盆地东部不同井区文昌组和恩平组源岩层对比及两套源岩中的甾、萜烷分布

Fig. 4 Correlation of potential source intervals in different localities of the eastern Pearl River Mouth Basin and characteristic sterane and terpane distributions for source rocks in the Wenchang and Enping formations

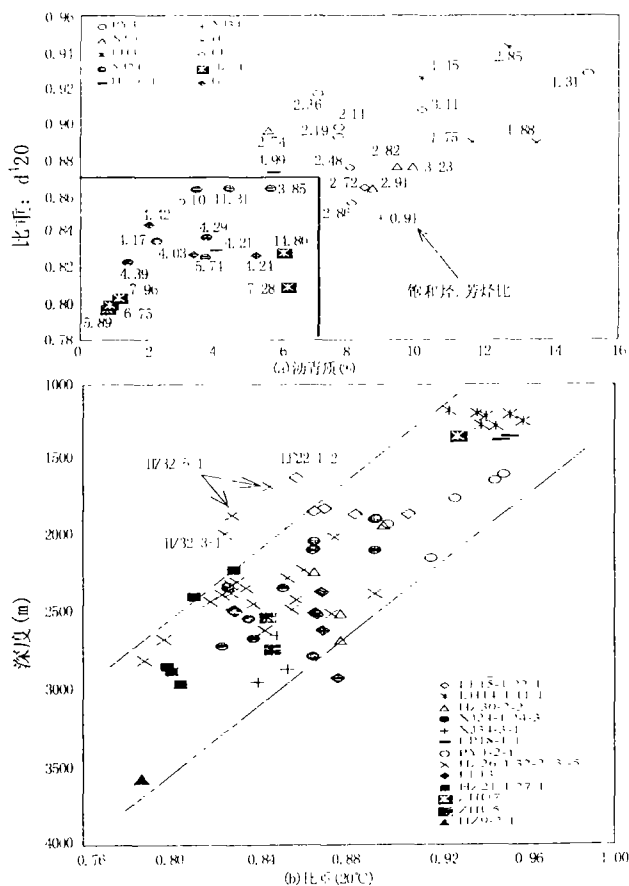


图 5 珠江口盆地东部原油比重与沥青质含量关系(图中数字为饱和烃/芳烃值)(a)及原油比重随油藏深度的变化(b)
Fig. 5 (a) Relationship between physical property and gross chemical compositions for oils produced from the eastern Pearl River Mouth Basin; (b) Decrease in specific gravity of oil with increasing reservoir depth

为两个族群(图 5a):(1)族群 I,密度大于 0.88,沥青质含量大于 7%的原油,包括惠州凹陷东边东沙隆起上的流花油田、南边的恩西低凸起上的番禺 4 油田和恩平凹陷的 EP18 构造,这些原油埋藏小于 2 000 m(图 5b),密度普遍较大,相当一部分为重油,部分为生物降解油。如流花油田、PY4 油田和恩平凹陷的 EP18 构造,流花 11-1 油田的原油密度平均为 0.937 2 g/m³,番禺 4 油田的变化较大,从 0.89 g/m³至 0.95 g/m³,平均 0.922 0 g/m³;EP18 构造的原油密度为 0.951 1 g/m³;除此之外,西惠低凸起上的 XJ30-2 油田和惠州凹陷北缘惠陆低凸起上的 LF13-1 油田原油的密度也较大,平均值分别为 0.878 1 g/m³和 0.870 9 g/m³。(2)族群 II,密度小于 0.88,沥青质含量小于 7%的原油,油藏埋深一般较大(大于 2 000 m)(图 5a 和 b),分布在惠州凹陷及其南缘西惠低凸起上(HZ21-1 油田、HZ26-1 油田、HZ32-2 和 HZ32-3 以及 XJ24-3 油田)。

3.2.2 原油中的生物标志化合物分布

为了确定上述根据原油物性所做的油组划分究竟是与生源、成熟度还是与生物降解作用相关,我们对原油中的生物标志化合物分布进行了研究,这些化合物包括:二环补身烷、双杜松烷、三环萜烷、奥利烷、藿烷、规则甾烷和 4-甲基甾烷。

补身烷系列化合物被认为是原核生物成因的^[21,22],它们在珠江口盆地的原油中相当丰富,但在两类原油中的分布有明显的差异。如图 6a 所示, I 类

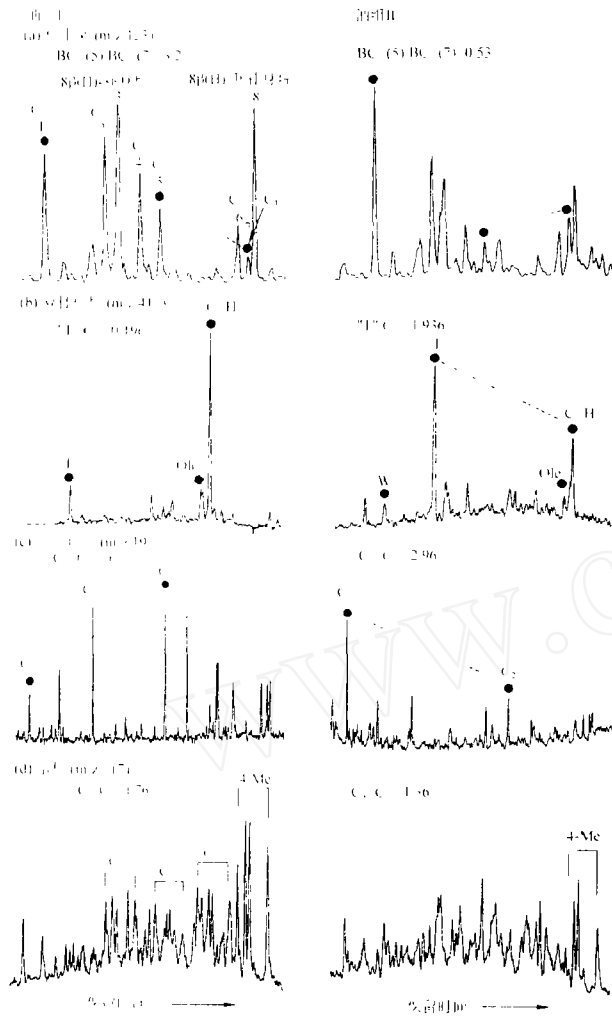


图 6 珠江口盆地东部两组端元油的生物标志化合物分布
Fig. 6 Biomarker distributions for the two end-member oils in the eastern Pearl River Mouth Basin

Left: HZ33-1-1 (1 990 ~ 2 025 m, DST8, 260 m³oil/d);
Right: HZ21-1-1 (2 874 ~ 2 885 m, DST6A, 724. 9 m³ oil/d and 52 477 m³gas/d). Peak numbers of sesquiterpane (m/z 123) refer to Peters and Moldowan (1993, Figure 3. 21)

油中化合物相对更丰富,尤其是 1-5 号峰和 8 号峰浓度高,而 6 和 7 号峰浓度低,5 号峰(7 号峰; II 类油只有 1 号峰浓度高,5 号峰(7 号峰)。由 C₁₅(5)/C₁₆(7)与 C₁₆(7)/C₁₆(升补身烷,8)比值所构成的坐标图可将两类油明显的区分开来(图 7a),显然, I 类油具有高的 C₁₅(5)/C₁₆(7)值, II 类油具有高的 C₁₆(7)/升补身烷(8)值。

双杜松烷是一种非常特征的高等植物树脂输入的标志。van Aarssen and de Leeuw 在东南亚原油和沉积物中发现了杜松烷、双杜松烷和三杜松烷,他们认为这些聚杜松烷是被子植物的达玛树脂经过生物聚合形成的^[23,24]。张泉兴和张启明在莺-琼盆地中新统梅山

组海相泥岩和崖 13-1 气田的凝析油中检测到高含量的多系列杜松烷化合物^[25],并据此认为被子植物龙脑香科达玛树脂的富集提高了烃源岩的生烃潜力。

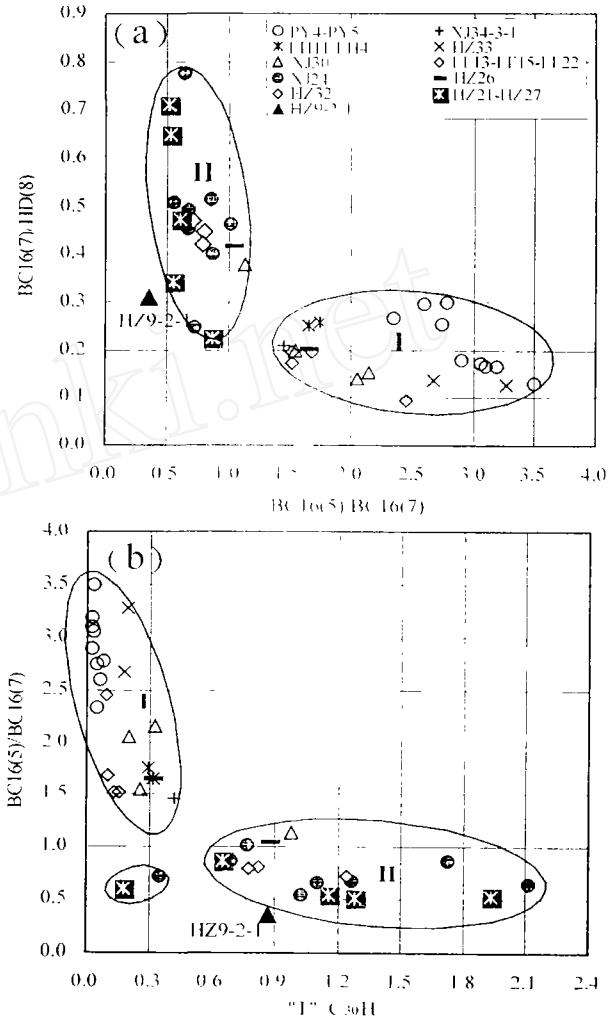


图 7 运用特征化合物组成的参数对珠江口盆地东部原油的分类

Fig. 7 Classification of crude oils produced from the eastern Pearl River Mouth Basin using selected molecular parameters

在珠江口盆地原油中也检测到了这类化合物,只是其含量并不如莺-琼盆地凝析油中的丰富,但在两类原油中,这类化合物的相对分布仍有差异, I 类油中 T 构型双杜松烷浓度总是很低,或者仅仅达到检测极限,而在 II 类原油中,双杜松烷化合物的浓度显著增加,并且其它构型(如 W)的化合物也能辨认出来,在 m/z 412 质量色谱图上,有些样品的双杜松烷浓度甚至高于 C₃₀藿烷的浓度(图 6b),这是 II 类油有别于 I 类油的特征标志。双杜松烷(T)/C₃₀藿烷比值(m/z412)与 C₁₆(7)/C₁₆(升补身烷,8)比值(图 7b)可将两类油明显地区分开来。三环萜烷是原油中最普遍存在的一类化合物,来源于原生动物的细胞膜^[26]。C₂₃同系物一般来说是三环萜烷中占优势的成分^[27,28],但有证据表明

一些 $C_{19} \sim C_{20}$ 三环萜烷来源于高等植物^[29]。在珠江口盆地的原油中,突出的特征是 $C_{19} \sim C_{21}$ 与 $>C_{23}$ 三环萜烷的相对浓度在两类油中具有显著的差异(如图 6c 所示)。I 类油中,三环萜烷丰富, C_{23} 成分几乎总是主峰, $C_{23} > C_{19}$; II 类油中,三环萜烷总体强度不高,但低碳数成分相对丰富,尤其是 C_{15} 在一些样品中为主峰, $C_{19} > C_{23}$; 在个别样品中, C_{19} 成分占绝对优势(如 HZ9-2-1 原油)。

奥利烷被认为是白垩纪以来被子(有花)植物的特征标志物,其分布广泛^[29~31]。珠江口盆地的原油中,奥利烷在两类原油中都以一定的浓度存在(图 6b),当奥利烷比值与其它参数共用时,仍可将两类油区分开来。

4 α -甲基甾烷可能主要源于活沟鞭藻生物体^[32]或定鞭金藻微藻^[33]中的 4 α -甲基甾醇。迄今为止,在湖相沉积物中检测到的唯一的 C_{30} 4 α -甲基甾烷是 4 α -甲基-24-乙基甾烷^[34]。在珠江口盆地原油中发现的 4 α -甲基甾烷也属于 24-乙基构型,这种构型的化合物常常以

很高的浓度存在于我国第三系某些烃源岩和原油中。珠江口盆地也不例外,如前述的 LF13-2-1 井文昌组岩石抽提物中就具有明显的 4-甲基甾烷分布, C_{30} 4-甲基甾烷/ C_{29} 甾烷比值可达 1.28。珠一坳陷的原油中几乎全都含有这类化合物,很难区分 I 和 II 类油。只是 I 类油中的 4-甲基甾烷峰形似乎更清晰一些,而 II 类油中的浓度显然要低一些,以致于 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷几乎难以识别,受 4-甲基甾烷的影响, $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷的分布变得更为复杂(图 6d)。唯一的例外是新近发现的 HZ9-2-1 油藏,其原油中几乎检测不出 4-甲基甾烷。

从上所述,根据物性划分的油组显然得到了分子化合物的支持。根据我们所掌握的知识,这些化合物明显不受热成熟度或生物降解作用的影响。因此,在这项研究中,原油成分的变化最有可能是与生源有关。

3.3 油—岩对比

如图 8 和图 9 所示,两个族群的端元油分别与文昌组和恩平组的烃源岩对比很好。然而,在生物标志

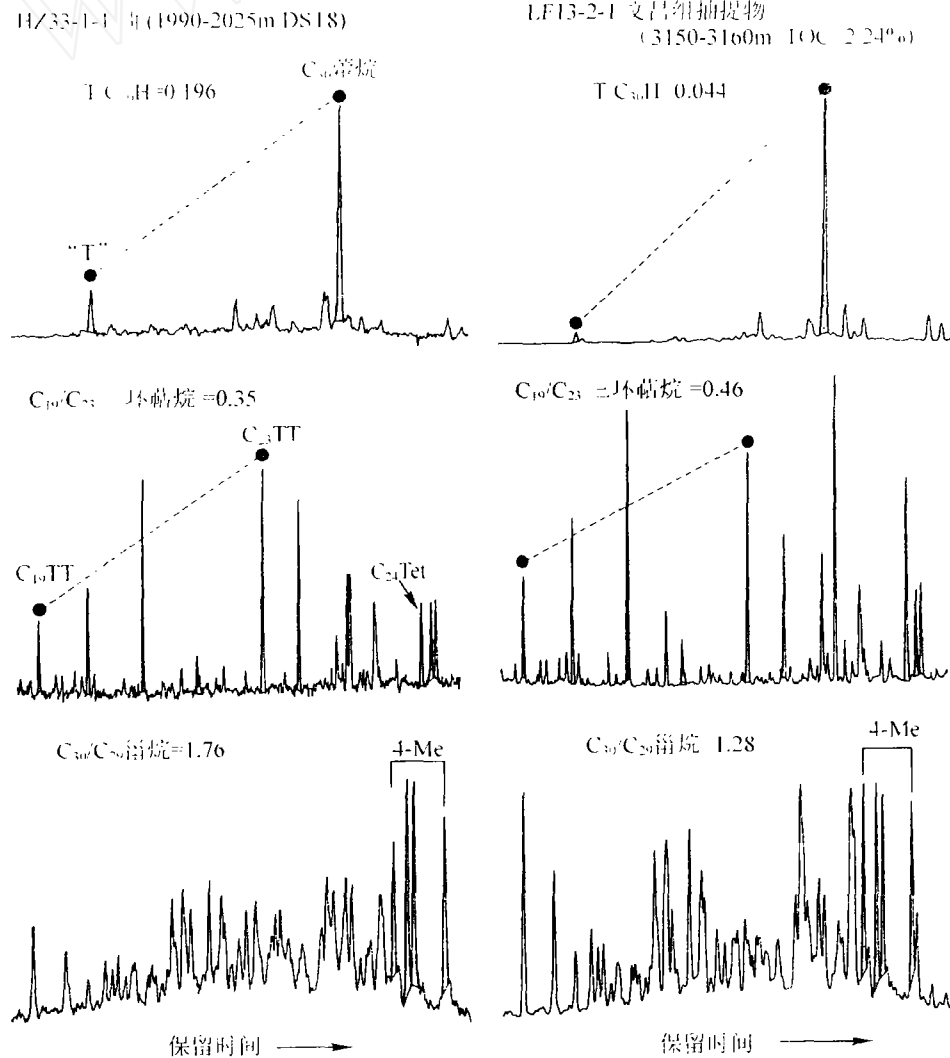


图 8 文昌组源岩与典型原油(HZ33-1-1)的生物标志化合物对比

Fig. 8 Correlation of end-member oil with potential source rock in the Wenchang Formation using biomarker distributions

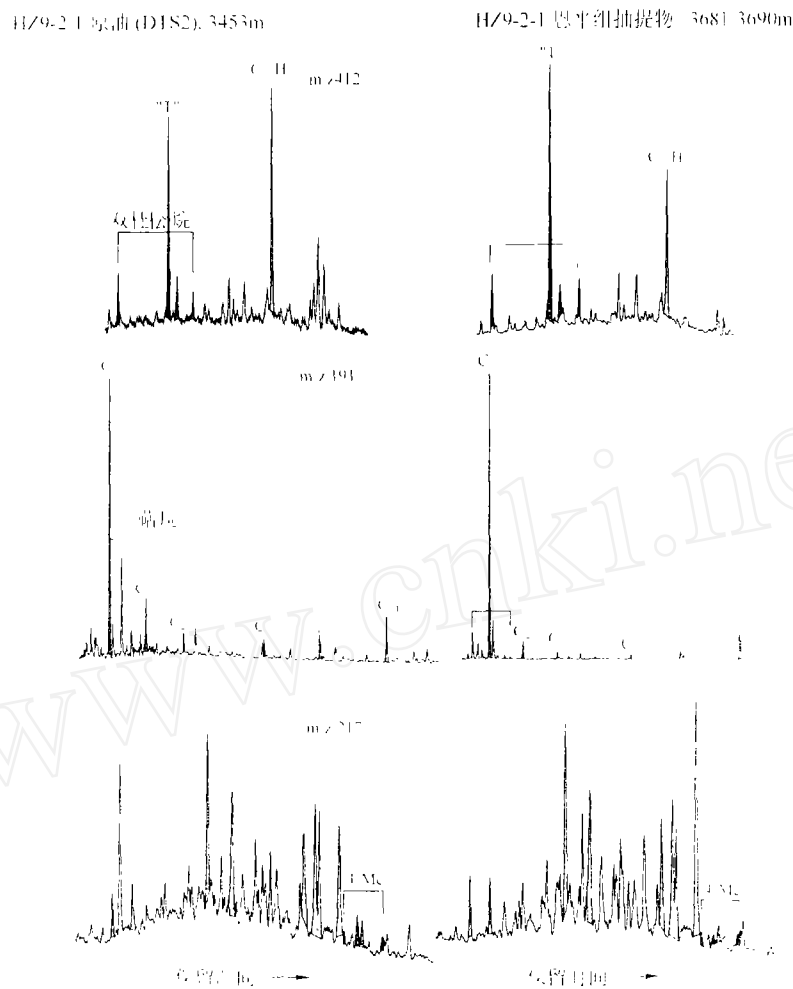


图9 恩平组源岩与典型原油(HZ9-2-1)的生物标志化合物对比

Fig.9 Correlation of end-member oil with potential source rock in the Enping Formation using biomarker distributions

物比值构成的坐标图中,如果将所有的样品放在一起进行对比,这种油岩之间的亲缘关系就变得比较复杂(图10和图11)。从图10可以看出,Ⅰ类油与绝大多数的文昌组烃源岩聚集在 C_{19}/C_{23} 三环萜烷值(1.0、双杜松烷(T)/ C_{30} 藿烷值(0.5)这一很小的区间内,而大多数的Ⅱ类油与已知的两套烃源岩的对比关系就显得不太确定,样品点之间比较分散。这些原油中相对高的 C_{30} 4-甲基甾烷/ C_{29} 甾烷比值(图11)可能意味着文昌组烃源岩的贡献,CNOOC也曾提出过类似的想法(吴克强,内部交流)。然而,这些油中还同时具有代表恩平组烃源岩特征的相对高的双杜松烷(T)/ C_{30} 藿烷值,这显然又不支持上述解释。

我们将这种明显的矛盾归因于石油流体的混合作用,因此,每一个族群Ⅱ原油可能都不同程度混合了恩平组和文昌组生源的原油。为证实这种假设,我们在实验室进行了混合实验。选择HZ33-1-1(DST8)和HZ9-2-1(DST2)原油分别作为来源于湖相的文昌组和湖沼相的恩平组烃源岩的端元样品,以不同比例进行混合。混合产物的饱和烃组分做GC/MS分析(图12、表1),

随着恩平组原油比例的增加,导致双杜松烷(T)/ C_{30} 藿烷值和 C_{19}/C_{23} 三环萜烷比值增大,4-甲基甾烷相对丰度降低。然而,这些变化直到恩平组原油的比例增大到80%以上时才变得明显(图12和图13)。与湖相文昌组生成的原油相比,由于煤系恩平组烃源岩生成的原油含有更低浓度的高分子量的生物标志物(如藿烷和甾烷),因此,人工配比实验的结果说明,大量恩平组生源的原油的混入并没有导致这些生物标志物参数的显著改变,直到贡献比例增加到80%以上时,图13中的曲线斜率才变陡,参数变化才显得明显。也就是说,即使在由文昌组生成的原油(高4-甲基甾烷含量)中加入一半以上的恩平组的原油(低4-甲基甾烷含量),混合油仍表现出文昌组烃源岩的特征。因此,过去仅仅根据4-甲基甾烷高就认为原油主要是来源于文昌组烃源岩的结论,显然并不可靠。文昌组原油对珠江口盆地东部油藏的贡献可能被大大地高估了。相对高含量的4-甲基甾烷的存在是确定研究区文昌组原油贡献的必要的分子证据,但并不是排除其它源岩层贡献的充分证据。

表 1 不同混合比例的原产箱生物标志化合物参数的变化^{a,b}

Table 1 Bimarker parameters for the two end-member oils and their binary mixtur

B/A	B占混合油的 体积比/%	萜烷					甾烷				
		Ts/Tm	"T"/C ₃₀ H	C ₁₀ /TC ₂₃	TT/H	C _{19~22} /C _{23~26}	C ₂₄ Tet/C ₂₆ TT	C ₃₁ /C ₃₀	C ₃₀ /C ₂₉	C ₂₇ /C ₂₉	C ₂₉ dia./reg.
0:1	0	1.14	0.17	0.35	0.09	0.76	0.51	0.37	0.38	0.73	0.29
1:1	50	0.93	0.36	1.19	0.14	1.11	0.39	3.71	1.95	0.75	0.32
3:1	75	0.80	0.34	3.70	0.13	1.96	0.52	0.32	1.72	0.70	0.30
5:1	83	0.74	0.38	4.25	0.13	2.32	0.54	0.30	1.54	0.68	0.38
1:0	100	0.27	0.87	17.79	0.26	7.33	1.10	0.12	0.22	0.70	0.39

a. 端元油 A:文昌组生源的原油,以 HZ33-1-1 井珠江组 2 194~2 200 m 储层原油为代表;端元油 B:恩平组生源的原油,以 HZ9-1-1 井恩平组 3 681~3 690 m 储层原油为代表;b. "T"/C₃₀H:双杜松烷 "T"/C₃₀ 藿烷比值 (m/z412);C₁₉/C₂₃:C₁₉/C₂₃ 三环藜烷比值;TT/H:总三环藜烷/总藜烷比值;C_{19~22}/C_{23~26}:C_{23~26} 三环藜烷比值;C₂₄Tet/C₂₆TT:C₂₄ 四环藜烷/C₂₆ 三环藜烷比值;C₃₁/C₃₀:C₃₁/C₃₀ 藜烷比值;C₂₅Ts/C₂₉藜烷比值;C₃₀/C₂₉:C₃₀4-甲基/C₂₉甾烷比值;C₂₇/C₂₉:C₂₇/C₂₉甾烷比值;C₂₉dia./reg.:C₂₉重排/规则甾烷比值。

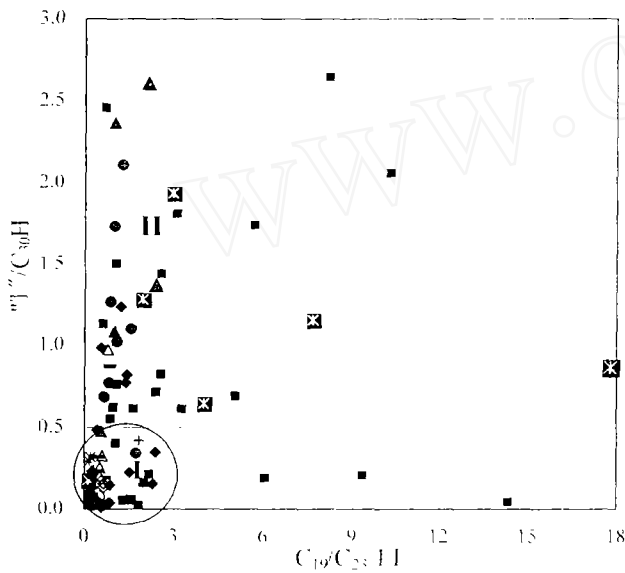


图 10 珠江口盆地东部原油和岩石抽提物中 C₁₉/C₂₃ 三环藜烷值与双杜松烷 (T)/C₃₀ 藿烷值关系图,指示油岩对比
Fig. 10 Cross plot of C₁₉/C₂₃ tricyclic terpane versus bicadinane "T"/C₃₀ hopane ratios for oils and rock extracts from the eastern Pearl River Mouth Basin, showing oil-rock correlation

为了获得更真实的石油资源评价,评价两套烃源岩对每一个油藏的贡献比例具有重要意义。然而这项工作难度很大,因为所选的端元油可能并不真正代表源自两套烃源岩的原油。烃源岩成熟度和烃源岩相细微的差别都可能导致评价结果的一些不确定性,图 10 和图 11 显示的烃源岩数据点相当分散的事实可能就说明了这种差别。假设所选的端元样品代表了整套烃源岩的总体特征,那么,将族群 I 原油的成分数据与混合产物进行对比,可以估算出不同油藏中文昌组和恩平组生成的原油的大致混合比例。总体说来,在惠州凹陷及其南缘凸起上的油藏中,恩平组原油的混入相当普遍,不过,不同井区、不同油层中根据不同的参数估算出的混合比例是变化的,恩平组原油混入最多的油

田是 HZ21-1-1、HZ27-1-1 和 HZ19-2-1 井区,根据 C₃₀/C₂₉ 甾烷值和 C₁₉/C₂₃ 三环藜烷值的分布,其混入比例高达 80% 以上;XJ24-3-1 和 XJ24 1 1 井区以及 HZ26-1-1 和 HZ32-5-1 井区是变化的;XJ30-2 井区恩平组原油混入最少,可能只有 10% 左右的贡献。应该指出的是,这种一般的混合趋势可以容易估算,而精确的混合比例计算就比较困难。

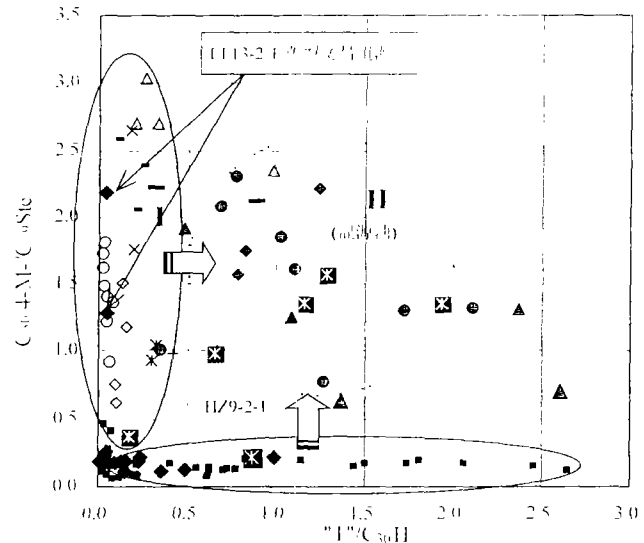


图 11 珠江口盆地东部原油和岩石抽提物中 C₃₀4-甲基甾烷/C₂₉ 甾烷值与双杜松烷 (T)/C₃₀ 藿烷值关系图,指示油岩对比和混源油的存在
Fig. 11 Cross plot of C₃₀ 4-methyl-/C₂₉ sterane versus bicadinane "T"/C₃₀ hopane ratios for oils and rock extracts from the eastern Pearl River Mouth Basin, showing oil-rock correlation and occurrence of mixed oils

4 结论

这项研究展示了珠江口盆地东部珠一坳陷两个族群的原油,它们源自始新统文昌组湖相泥岩和始新统

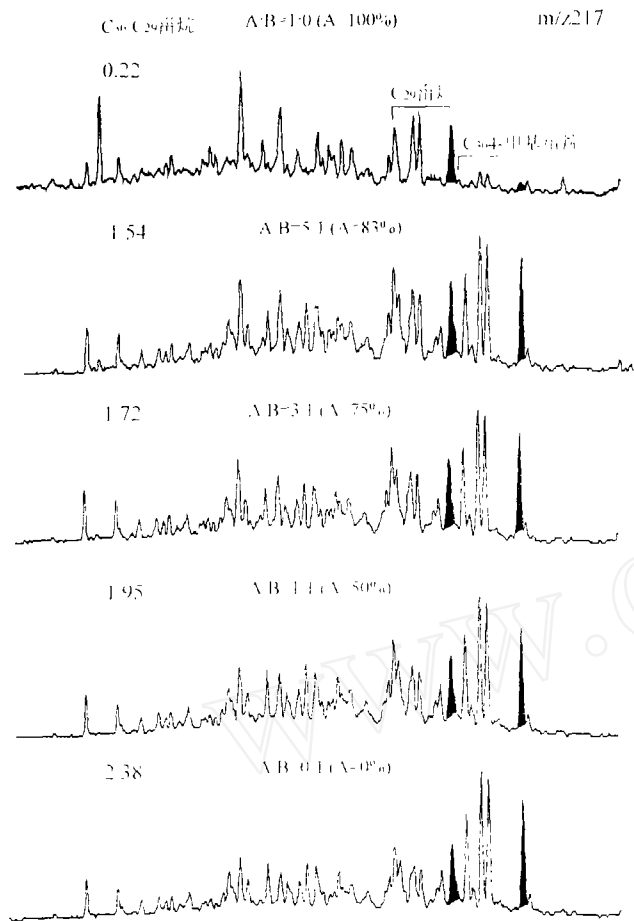


图 12 HZ9-2-1 原油(A 样,代表恩平组生源)与 HZ33-1-1 原油(B 样,代表文昌组生源)不同比例混合后的产物中 4-甲基甾烷丰度的变化

Fig. 12 Change of abundance of C₃₀ 4-methylsterane with the mixing proportion

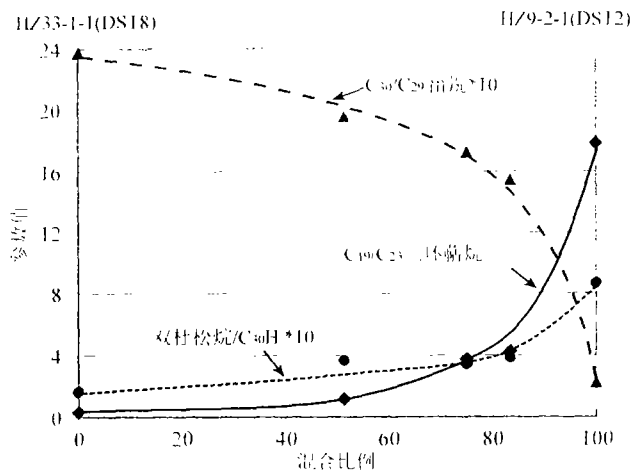


图 13 混源实验产物中生物标志化合物参数值随混合比例的变化图,显示当恩平组原油的贡献比例增加至 80% 以上时混源油成份的显著变化

Fig. 13 Change of biomarker parameter values with the mixing proportion, showing dramatic variety of mixed oils when the percentage of the Enping oil increased to above 80%

一渐新统恩平组湖沼相含煤泥岩。文昌组烃源岩对珠一坳陷商业性油藏的贡献是普遍的。其主要证据是除 HZ9-2-1 原油外,在其余所有分析过的原油样品中都含有 C₃₀ 4-甲基甾烷,它是典型的文昌组烃源岩所特有的生物分子标志。因此,文昌组烃源岩是珠一坳陷一套十分重要的烃源岩。但是,由于其所生的 I 类油在东沙隆起和番禺 4 油田、番禺 5 油藏都经历了明显的生物降解作用,说明这类烃源岩生成的原油聚集成藏的时期较早,有一定程度的破坏。

恩平组烃源岩对珠一坳陷尤其是对惠州凹陷周边凸起上的油田/油藏有显著的贡献。其主要证据是在这些油藏中具有高丰度的双柱松烷和 C₁₅ 三环萜烷以及较高的 Pr/Ph 值等,这些证据代表着偏氧化环境下以高等植物生源为主的烃源岩的贡献。HZ9 2-1 油流的发现,进一步证实了恩平组烃源岩是珠一坳陷一套不可忽视的重要的烃源层。正是由于恩平组生成的原油的再次注入,使得惠州凹陷周边凸起上的可能已经发生了降解的油藏再次充满,并使油质变轻,成为该坳陷最富油的地区。

实验室混合实验表明,由于源于恩平组烃源岩的轻质油通常比文昌组生源的油含有更低丰度的 C₁₅⁺ 生物标志物,因此,在应用常规的生物标志物指纹法来确定该区的油源时,恩平组烃源岩对已发现的油藏的贡献可能被低估。

致谢 感谢 CNOOC 给予该项目的资助并同意发表该项研究成果。项目执行过程中,中海石油深圳分公司陈长民副总经理、广州南海东部研究院杨少坤总地质师、陈锡康高级工程师、施和生项目长及高碑店研究院的黄正吉高级工程师、李友川高级工程师和付宁高级工程师等在情况介绍、资料收集、样品采集、数据解释和结果讨论中给予了大力帮助和多方配合;加拿大联邦地质调查局的 M. Li 博士对论文进行了认真审阅并给予修改。在此一并致以深深的谢意!

参考文献(References)

- 1 Li M, Larter S R, Mei B, *et al.* Maturity assessment of immature oils produced from the Shahejie Formation of the Liaohe Basin, NE China. In: Grimalt J O, Dorronsoro C. eds. Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment. 1995
- 2 Li M, Larter S R, Lin R, *et al.* Resolution of immature oil paradoxes in the block-faulting basins: a successful exploration case in eastern China. In: European Association of Organic Geochemists(eds). Abstracts of the 19th International Meeting on Organic Geochemistry. TUBITAK Mamara Research Center, Istanbul, 1999. 123~124
- 3 Li S, Pang X, Li M, *et al.* Petroleum systems in the Bohai Bay

- Basin; Part 1. Distribution and organic geochemistry of petroleum source rocks in the Niuzhuang South Slope. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(3): 389~412
- 4 王文军,宋宁,姜乃煌,等. 未熟油与成熟油的混源实验、混源理论图版及其应用. *石油勘探与开发*, 1999, 26(4): 34~37
 - 5 黎茂稳. 油气二次运移研究的基本思路和几个应用实例. *石油勘探与开发*, 2000, 27(4): 11~19
 - 6 Pang X, Li M, Li S, *et al.* Origin of crude oils in the Jinhu Depression of North Jiangsu-South Yellow Sea Basin, eastern China. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(4): 553~574
 - 7 Pang X, Li M, Li S, *et al.* Petroleum systems in the Bohai Bay Basin; Part 2. Geochemical evidence for significant contribution of mature source rocks to immature oils in the Bamianhe field. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(7): 931~950
 - 8 Curiale J A. Non-source rock origins for certain compound types in crude oil. In: Landais P, ed. Abstracts of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry. European Association of Organic Geochemists. Nancy, 2001. 158~159
 - 9 Jiang C, Li M, Osadetz K G, *et al.* Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 2: molecular markers diagnostic of Bakken and Lodgepole source rocks. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 1037~1054
 - 10 Jiang C, Li M. Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 3: Geochemical evidence for significant contribution of Bakken-derived oils in Madison Group reservoirs. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 761~787
 - 11 Jiang C, Li M. Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 4: Diphenylmethanes and benzylcyclohexanes as indicators for oils derived from the Madison petroleum system. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 855~860
 - 12 Peters K E, Moldowan J M, Driscoll A R, *et al.* Origin of Beatrice oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks, Inner Moray Firth, United Kingdom. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1989, 73: 454~471
 - 13 Bissada A. Geochemistry offers new E & P tools. *The American Oil & Gas Reporter*, 1996, 10: 83~88
 - 14 Horstad I, Larter S R. Petroleum migration, alteration, and remigration within Troll Field, Norwegian. 1997
 - 15 Santos Neto E V, Hayes J M. Use of hydrogen and carbon stable isotopes characterizing oils from the Potiguar Basin (Onshore), northeastern Brazil. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 1999, 83: 496~518
 - 16 Li M, Huang Y, Obermajer M, *et al.* Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 1387~1399
 - 17 Chen J, Deng C, Liang D, *et al.* Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oil field, Junggar Basin, Northwest China. Part II: artificial mixing experiments on typical crude oils and quantitative oil-source correlation. *Organic Chemistry*, 2003, 34(7): 911~930
 - 18 陈斯忠,张明辉,张俊达. 珠江口盆地东部油气生成与勘探. *石油与天然气地质*, 1991, 12(2): 95~106
 - 19 赵柳生,李传宇,梁安耀,等. 珠江口盆地. 翟光明等. *中国石油地质志·卷十六(下)*. 北京:石油工业出版社,1992. 77~340
 - 20 黄第藩,李晋超. 中国陆相盆地干酪根类型划分的 X 图解. *地球化学*, 1982, 11(1): 21~30
 - 21 Alexander R, Kagi R I, Volkman J K, *et al.* The geochemistry of some biodegraded Australian oils. *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 1983, 23(1): 53~63
 - 22 Volkman J K. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: Fleet A J, Kelts K, Talbot M R, eds. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Special Publication No. 40. Geological Society, London, 1988. 103~122
 - 23 van Aarssen B G K, de Leeuw J W. On the identification and occurrence of oligomerized sesquiterpenoid compounds in oils and sediments of southeast Asia. Abstracts of the 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September, 1989. 18~22
 - 24 van Aarssen B G K, Cox H C, Hoogendoorn P, *et al.* A cadinene biopolymer present in fossil and extant Dammar resins as source for cadinanes and dicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 3021~3031
 - 25 张泉兴,张启明. 莺—琼盆地梅山组海相烃源岩的树脂化合物. *中国海洋石油西部公司勘探开发科学研究院. 莺歌海盆地石油地质论文集*. 北京:地震出版社,1993. 18~26
 - 26 Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to prokaryotic membranes. *Trends in Biochemical Science*, 1982, 7: 236~239
 - 27 Connan J, Restle A, Albrecht P. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1980, 12: 1~17
 - 28 Aquino Neto F R, Trendel J M, Restle A, *et al.* Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: Bjorøy M, *et al.* eds. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. J Wiley and Sons, New York, 1983. 659~676
 - 29 Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993
 - 30 Moldowan J M, Dahl J, Huizinga B J, *et al.* The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 1994, 265: 768~771
 - 31 Ekweozor C M, Okogun J I, Ekong D E U, *et al.* Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). *Chemical Geology*, 1979, 27: 29~37
 - 32 Wolff G A, Lamb N A, Maxwell J R. The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons I. 4-methyl steranes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 335~342
 - 33 Volkman J K, Kearney P, Jeffrey S W. A new source of 4-methyl sterols and 5 α (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 489~497
 - 34 Fu J, Pei C, Sheng G, *et al.* A geochemical investigation of crude

Geochemistry of Petroleum Systems in the Eastern Pearl River Mouth Basin-I: Oil Family Classification, Oil-source Correlation and Mixed Oil Analysis

ZHANG Shui-chang^{1,2} GONG Zai-sheng³ LIANG Di-gang^{1,2} WU Ke qiang⁴
WANG Jian-rong⁵ SONG Fu-qing^{1,2} WANG Pei-rong¹
WANG Hui-tong^{1,2} HE Zhong-hua^{1,2}

1(Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC Beijing 100083)

2(PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083)

3(China National Offshore Petroleum Corporation, Beijing 100027)

4(Exploration Institute of CNOOC Research Center, Gaobeidian, Hebei 074010)

5(East Institute of CNOOC Research Center, Guangzhou 510240)

Abstract Detailed analyses of crude oils and source rock extracts indicate the presence of two effective petroleum source rocks in the eastern Pearl River Mouth Basin of the South China Sea region. Oils derived from the lacustrine source rocks in the Eocene Wenchang Formation are characterized by abundant C₃₀ 4-methyl steranes with relatively little C₁₉ tricyclic terpane and bicadinanes. In contrast, oils from an Eocene-Oligocene Enping Formation source typically contain significant amounts of C₁₉ tricyclic terpane and bicadinanes, with relatively little 4-methylsteranes and high pristane/phytane ratios. However, the chemical compositions of a large number of oils do not conform to those of the unknown source rocks, consistent with the mixing of the two sources. Mixed oils occur mainly in the Huizhou Sag and along its south margin, and the highest proportion of the Enping Formation source in the mixed oils is estimated to be around 80%. Laboratory mixing experiments using selected end-member oils indicate that, even with 50 to 80% contribution from the Enping Formation source, the mixture still display sterane biomarker signatures diagnostic of the Wenchang Formation source. Therefore, the presence of abundant 4-methyl steranes is a necessary but not sufficient indicator for the Wenchang Formation source in the eastern Pearl River Mouth Basin. Although our results support the Wenchang Formation as a major source to the known oil discoveries in the study area, the contribution of the Enping Formation source to traps in the Huizhou Sag and surrounding area cannot be ignored. There is clear evidence for the recharge of Enping Formation derived oils into the early-biodegraded oil reservoirs to form light oil accumulations.

Key words Pearl River Mouth Basin, Wenchang Formation, Enping Formation, mixed oils, 4-methylsteranes, bicadinane