

南黄海盆地崂山隆起 CSDP-2 井中—古生界海相地层吸附烃类气体成因类型与源区特征

李双林^{1,2}, 赵青芳^{1,2}, 董贺平^{1,2}, 王建强^{1,2}

LI Shuanglin^{1,2}, ZHAO Qingfang^{1,2}, DONG Heping^{1,2}, WANG Jianqiang^{1,2}

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

2. 青岛海洋科学与技术国家实验室/海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266071

1. Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, Shandong, China;

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, Shandong, China

摘要:通过对南黄海盆地崂山隆起 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体分子及碳、氢同位素组成分析,探讨了吸附烃类气体成因类型和源区特征。崂山隆起不同时期地层的吸附烃类气体含量具有明显差异,主要富集层位依次是坟头组、孤峰组、船山组、栖霞组和黄龙组。吸附烃类气体富集受地层岩性、有机质含量、烃类气体运移等多种因素控制。孤峰组主要显示烃源岩特征,而坟头组、船山组、栖霞组和黄龙组主要显示储层特征。各时期地层吸附烃类气体主要为热成因类型,其中孤峰组、坟头组和栖霞组由于受同型不同源气或同源不同时期气的混合而部分偏离热成因区。吸附烃类气体的源区有机质类型属于Ⅱ型干酪根(海相源岩),其中,有些层位有Ⅲ型干酪根(陆相源岩)的混入。吸附烃类气体热成熟度 R_o 在 0.6%~1.6% 之间,处于成熟到过成熟范围。研究成果为南黄海盆地崂山隆起区中—古生界海相油气勘探提供了地球化学依据。

关键词:南黄海盆地; CSDP-2 井; 吸附烃类气体; 成因类型; 热成熟度

中图分类号: P618.130.2⁺7; P5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2021)02/03-0209-10

Li S L, Zhao Q F, Dong H P, Wang J Q. Genetic types and source characteristics of hydrocarbon gases adsorbed by Mesozoic-Paleozoic marine strata in well CSDP-2, Laoshan uplift, South Yellow Sea Basin. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40 (2/3): 209-218

Abstract: Based on the analysis of molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of adsorbed hydrocarbon gases within different period's strata in well CSDP-2 of Laoshan uplift in the South Yellow Sea Basin, the genetic types and source characteristics of adsorbed hydrocarbon gases were discussed. Different period's strata exhibit different contents of adsorbed hydrocarbon gas and the main enrichment horizons are the Fentou Formation, Gufeng Formation, Chuanshan Formation, Qixia Formation and Huanglong Formation in turn. Adsorbed hydrocarbon gas enriched in strata is controlled by many factors, including lithology, organic contents and hydrocarbon gas migration etc. Gufeng Formation mainly shows source rock characteristics, while Fentou Formation, Chuanshan Formation, Qixia Formation and Huanglong Formation mainly show reservoir characteristics. The hydrocarbon gases adsorbed in the strata of each period are mainly thermogenic types, among which the Gufeng Formation, Fentou Formation and Qixia Formation are partially deviated from the thermogenic areas due to the mixing of the same type with different source gases or the same gas in different periods. The source organic matter type of adsorbed hydrocarbon gases belongs to type II kerogen (marine source rock), in which some horizons have type III kerogen (terrestrial source rock) mixed. The thermal maturity (R_o) of adsorbed hydrocarbon gas is between 0.6% and 1.6%, which

收稿日期: 2020-04-29; 修订日期: 2020-11-16

资助项目: 国家自然科学基金项目《南黄海崂山隆起中南部海底渗漏烃类源区示踪与运移路径重建》(批准号: 41776075)、国家海洋地质专项(编号: DD20160147、DD20160152、DD20190818)、山东省基金项目《南黄海盆地崂山隆起海底烃类渗漏成因及其三维模型构建》(编号: ZR2019BD067)

作者简介: 李双林(1962-), 男, 博士, 研究员, 从事海洋油气地球化学研究。E-mail: lishuanglin5335@hotmail.com

通信作者: 赵青芳(1980-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事海洋油气地球化学研究。E-mail: zqingfang@mail.cgs.gov.cn

is in the range of maturity to over-maturity. The results provide geochemical basis for the exploration of Mesozoic-Paleozoic oil and gas in Laoshan uplift, South Yellow Sea Basin.

Key words: South Yellow Sea Basin; well CSDP-2; adsorbed hydrocarbon gas; genetic types; thermal maturity

南黄海盆地是下扬子的主体,而崂山隆起区是盆地内海相中—古生界的主要沉积区,同时也可能是海相中—古生界油气的主要富集区,发育多套海相油气生、储、盖组合,油气潜力巨大,具有形成大规模油气田的物质基础^[1-5]。长期以来,由于缺少钻井资料,对崂山隆起海相中—古生界油气成藏的认识多限于依据地球物理资料的间接推断,缺少实物样品和相关地球化学研究的支持。CSDP-2 井是南黄海崂山隆起区(面积近 $3.0 \times 10^4 \text{ km}^2$)的首钻和最深钻,取心平均收获率达 97.7%,在海相地层中首次钻遇油气显示^[6],并在石炭系灰岩、二叠系砂泥岩和下三叠统青龙组碳酸盐岩中发现多层油气显示,首次证实了南黄海盆地存在巨厚的中生代—古生代海相沉积层,并揭示了多套烃源岩层的存在^[7-9]。本文以南黄海盆地崂山隆起 CSDP-2 井钻遇的中—古生界海相地层为研究对象,通过对钻孔中不同时期地层岩心样品采集和吸附烃类气体及其碳、氢同位素组成的分析测试,分析不同时代地层吸附烃类气体分子和同位素组成特征,探讨吸附烃类气体的成因类型和源区特征,为南黄海盆地崂山隆起区中—古生界油气勘探提供地球化学依据。

1 地质背景

南黄海盆地由 3 个二级构造单元组成,由北向南分别是烟台坳陷、崂山隆起和青岛坳陷,构成了“两坳一隆”的构造格局^[10](图 1)。CSDP-2 井位于南黄海盆地崂山隆起中西部,井位坐标为:东经 $121^\circ 15' 41''$ 、北纬 $34^\circ 33' 18.09''$ (图 1),为全取心钻井,总进尺深度达 2843.18 m(海底起算),其中钻遇的中—古生界海相地层厚度范围为 602.2~2843.18 m,由上至下依次为中生界三叠系青龙组,上古生界二叠系大隆组、龙潭组、孤峰组和栖霞组,上古生界石炭系船山组、黄龙组、和州组和高骊山组,上古生界泥盆系五通组,下古生界志留系茅山组、坟头组和高家边组。

据现有 CSDP-2 钻孔岩性资料综合分析^[8-9],该钻井揭示中—古生界海相地层及其岩性描述如下(图 2)。下三叠统青龙组(T_1q):岩性以灰色、深

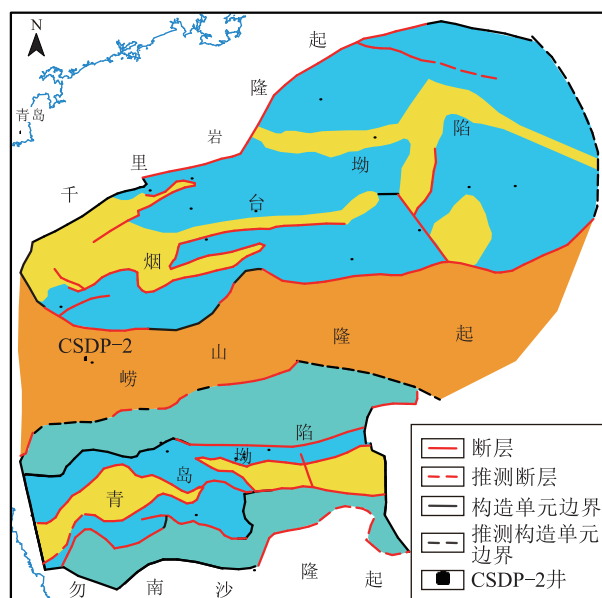


图 1 南黄海盆地构造单元及 CSDP-2 井位置图(据参考文献[1]修改)

Fig. 1 Tectonic units of South Yellow Sea and location of well CSDP-2

灰色泥晶灰岩、含泥泥晶灰岩与灰质泥岩互层为主,底界埋深 860 m。上二叠统大隆组(P_2d):岩性主要由灰色泥岩、浅灰色细砂岩、灰色含灰泥岩、含灰砂岩组成,底界埋深 915 m。上二叠统龙潭组(P_2l):岩性主要为大段灰色、深灰色泥岩与灰色、灰白色中—细砂岩、粉砂岩、泥质粉砂岩的互层沉积,泥岩、砂岩厚度均较大,底界埋深 1643 m。下二叠统孤峰组(P_1g):岩性主要为硅质岩、泥岩和灰质泥岩,厚度仅 13 m,底界埋深 1652 m。下二叠统栖霞组(P_1q):岩性主要为生屑泥晶灰岩、生屑灰岩及泥岩、粉—细砂岩、泥晶灰岩、微晶白云岩,底界埋深 1724 m。上石炭统船山组(C_3ch):岩性以灰色—深灰色含生物碎屑灰岩、生屑泥晶灰岩互层沉积为主,厚度较大,底界埋深 1819 m。中石炭统黄龙组(C_2h):岩性以紫红色、肉红色泥质杂基或砂质杂基支撑的鲕粒灰岩、含灰砂岩、石英砂岩交互沉积为主,底界埋深 1913 m。下石炭统和州组(C_1h):岩性以灰质泥岩至灰质砂岩为主,底界埋深 1981 m。下石炭统高骊山组(C_1g):岩性以灰色泥岩、粉砂

岩、细砂岩、紫红色粉砂质泥岩、灰绿色含沥青质泥岩互层沉积为主,底界埋深 2024 m。下泥盆统五通组(D_1w):岩性以灰色—深灰色石英砂岩、粉砂岩、中细砂岩为主,底界埋深 2200 m。上志留统茅山组(S_3m):岩性以紫色—灰绿色粉砂质泥岩和泥质粉砂岩互层为主,局部夹细砂层,底界埋深 2280 m。中志留统坟头组(S_2f):岩性以灰色—灰绿色泥质粉砂岩为主,局部夹泥层和细砂层,底界埋深 2320 m。下志留统高家边组(S_{1g}):岩性以灰色—暗灰色泥质粉砂岩和粉砂质泥岩为主,向下颜色变深,粒度变细,钻孔钻遇最大深度为 2843 m。

2 样品采集与分析测试

CSDP-2 井岩心样品采集的原则是按照地层由新到老的顺序依次取样,每个样品的采集既考虑地层时代,又兼顾岩性差异,对于岩性变化频繁的层段加密取样,而对于岩性变化不大的层段适当加大取样间距,以保证样品的代表性。按照这一原则共采集样品 100 个,其中青龙组 9 个、大隆组 1 个、龙潭组 39 个、孤峰组 1 个、栖霞组 3 个、船山组 4 个、黄龙组 4 个、和州组 3 个、高骊山组 2 个、五通组 7 个、茅山组 4 个、坟头组 2 个、高家边组 20 个(图 2)。吸附烃类气体是吸附在岩石内颗粒表面和碳酸盐包裹体内的烃类气体组分,对吸附烃类气体及其碳、氢同位素特征进行研究,能够反映不同时期地层烃类气体浓度、成因类型、源区特征,结合地层岩性特征,有助于判别不同时期地层的烃源岩和储层属性。吸附烃类气体指标的分析测试由具有国家级计量认证资质的中国石化石油勘探开发研究院勘查地球化学实验室(合肥)承担。分析测试采用酸解烃法,所用仪器为美国安捷伦公司 Agilent 7890A 气相色谱仪,测定指标主要为 $C_1 \sim C_5$ 烃类气体组分,包括酸解甲烷、酸解乙烷、酸解丙烷、酸解正丁烷、酸解异丁烷、酸解异戊烷和酸解正戊烷。分析测试流程为:称取粒径为 0.419 mm 的试样 50 g 置于磨口烧瓶中,接到脱气系统上。磨口烧瓶置于 40℃ 的水浴锅中,缓慢滴加盐酸溶液,同时摇动烧瓶,至不再产生气泡时,停止加盐酸,平衡 20 min。用玻璃注射器抽取脱出气体,记录脱出气体的体积。用微量注射器准确抽取适量气体,迅速注入气相色谱仪,启动程序,采集数据,自动进行定性和定量计算。方法检出限为 $\geq 0.05 \mu\text{L/kg}$,进行了标样

校验和大于 5% 密码检查,报出率为 100%。

吸附烃类气体碳、氢同位素分析由中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所中心实验室承担。吸附烃类气体由酸解烃法获取,样品由勘查地球化学实验室(合肥)提供。具体测试指标包括有酸解甲烷碳同位素、酸解乙烷碳同位素、酸解丙烷碳同位素和酸解甲烷氢同位素。使用的仪器为美国 Thermo Finnigan 公司生产的同位素质谱仪 Mat253。测试过程是将气相色谱仪分离的烃类气体,转化成二氧化碳和水后进入稳定同位素质谱仪进行酸解甲烷、酸解乙烷和酸解丙烷碳同位素和酸解甲烷氢同位素测定。方法检出限为 $\geq 0.2 \times 10^{-9}$,进行了标样校验,其中酸解甲烷、酸解乙烷和酸解丙烷碳同位素测试的报出率为 100%,酸解甲烷氢同位素测试的报出率为 70.37%。

3 研究结果

3.1 吸附烃类气体含量及分子组成

南黄海崂山隆起 CSDP-2 井 100 个岩心样品检测到的吸附烃类气体分子组成包括吸附甲烷、吸附乙烷、吸附丙烷、吸附正丁烷、吸附异丁烷、吸附正戊烷和吸附异戊烷,以及少量烯烃。整个钻孔岩心吸附烃类气体指标含量变化特征如下:吸附甲烷含量变化范围为 21.95~13601.70 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 2106.29 $\mu\text{L/kg}$,吸附乙烷含量变化范围为 2.14~3279.87 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 237.79 $\mu\text{L/kg}$,吸附丙烷含量变化范围为 0.48~1072.52 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 75.77 $\mu\text{L/kg}$,吸附正丁烷含量变化范围为 0.20~446.88 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 26.19 $\mu\text{L/kg}$,吸附异丁烷含量变化范围为 0.13~367.10 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 19.28 $\mu\text{L/kg}$,吸附正戊烷含量变化范围为 0.02~283.96 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 14.78 $\mu\text{L/kg}$,吸附异戊烷含量变化范围为 0.01~253.73 $\mu\text{L/kg}$,平均值为 13.91 $\mu\text{L/kg}$ 。钻孔岩心样品中吸附烃类气体各指标含量变化范围均较大,反映了不同时期地层吸附烃类气体含量的明显差异。钻孔岩心中代表烃类气体分子组成特征的湿度比也具有明显变化,最小值为 1%,最大值为 39%,平均值为 11%,表明钻孔岩心中吸附烃类气体分子组成也存在明显差异。

CSDP-2 井中不同时期地层岩心吸附烃类气体指标含量及其分子组成变化具有明显差异(表 1)。这种差异不仅受岩性的影响,也与烃类气体成因类

型和分子活动性有关。根据烃类气体成因类型和活动性质,将烃类气体指标分为 2 类:一类为吸附甲烷,另一类为吸附重烃气体,包括吸附乙烷、吸附丙烷、吸附异丁烷、吸附正丁烷、吸附异戊烷和吸附正戊烷,常用 C_{2+} (乙烷及以上烃类气体含量之和) 表示。前者可以是热成因,也可以是生物成因,同时分

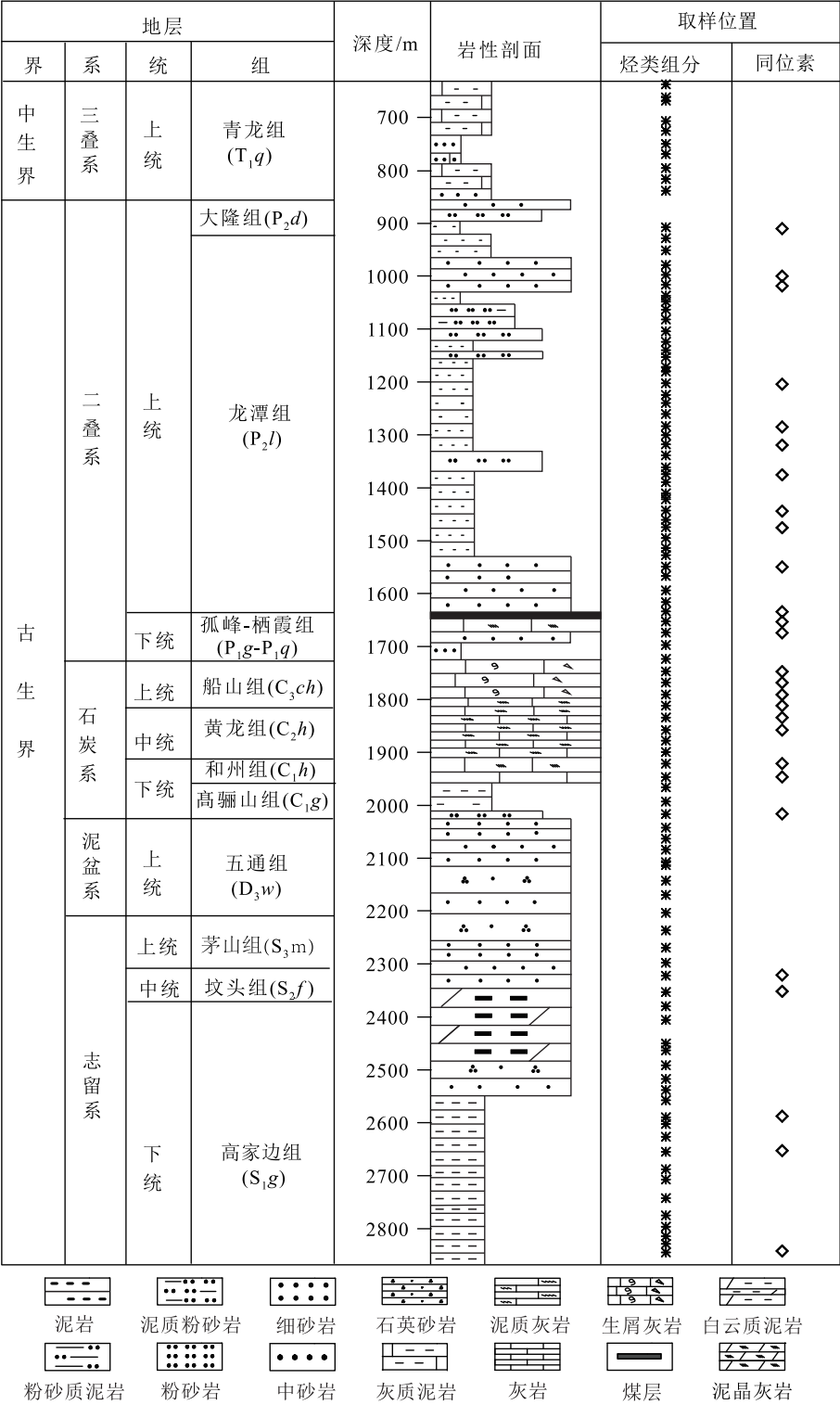


图 2 CSDP-2 井地层岩性柱状图及采样位置图(据参考文献[8]修改)

Fig. 2 Stratigraphic column and sampling locations in well CSDP-2

表 1 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体含量和平均值
Table 1 Contents and means of adsorbed hydrocarbon gas of different period's strata in well CSDP-2

地层	吸附甲烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附乙烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附丙烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附异丁烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附正丁烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附异戊烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附正戊烷 /($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	湿度比 /%
青龙组	506.56~1503.62/ 1063.74	18.64~56.07/ 37.86	4.86~12.89 /8.92	0.79~4.58/ 2.10	1.48~3.37/ 2.44	0.47~1.82/ 1.01	0.47~1.39 /0.97	3~6/ 5
大隆组	21.95~4883.00/ 1371.00	2.14~636.50/ 139.06	0.48~108.90/ 25.39	0.13~19.39/ 5.15	0.20~14.61/ 4.08	0.01~5.95/ 1.60	0.07~2.10 /0.91	5~14/ 10
龙潭组	127.67~6528.00/ 2341.41	8.56~884.40/ 151.31	0.95~185.60/ 35.69	0.17~23.35/ 6.19	0.20~41.41/ 8.29	0.13~14.05/ 3.33	0.02~13.66 /2.66	1~15/ 7
孤峰组	7573.65	3279.87	1005.71	126.85	230.01	62.34	70.45	39
栖霞组	352.37~4635.07/ 2580.44	43.62~2101.92/ 892.20	4.86~388.19/ 172.09	1.26~33.20/ 17.77	1.94~44.27/ 23.74	0.61~16.40/ 9.34	0.70~17.89/ 8.62	10~36/ 21
船山组	6318.49~13601.70 /8920.04	404.51~848.40 /648.76	78.79~205.52/ 146.00	16.16~47.66 /32.52	26.03~74.86 /50.41	10.88~32.07 /20.40	12.04~43.47 /27.17	7~15/ 11
黄龙组	457.38~7367.87 /3842.09	12.85~1053.13 /464.79	4.06~273.66/ 141.91	1.01~70.29 /34.58	1.46~116.94 /55.69	1.25~60.47 /27.11	2.60~91.32 /39.69	5~20/ 12
和州组	286.43~5411.05 /3144.01	8.48~346.68 /204.34	3.77~181.55/ 105.75	3.69~53.93 /31.41	1.60~87.64 /51.41	0.66~52.27 /28.22	2.65~74.72 /41.82	7~16/11
高骊山组	739.42~3090.81 /1915.11	16.94~104.84/ 60.89	5.32~36.05/ 20.69	1.91~8.75/ 5.33	2.15~14.02/ 8.08	0.73~14.33/ 7.53	3.54~7.98/ 5.76	4~6/5
五通组	80.57~1789.00/ 630.68	6.54~84.43/ 36.90	3.49~29.73/ 13.73	0.49~4.76/ 2.19	1.56~10.99/ 4.98	0.46~10.11/ 3.17	0.47~5.32/ 2.33	8~23/ 14
茅山组	277.62~673.83/ 464.59	29.29~108.84/ 60.14	10.62~56.61 28.61	2.14~11.63/ 5.76	3.36~23.29/ 11.08	1.44~9.15/ 4.86	1.81~12.43/ 5.97	12~25/ 18
坟头组	6276.34~7330.82/ 6803.58	1072.63~2238.36/ 1655.50	662.06~1072.52/ 867.29	308.83~367.10/ 337.97	334.81~446.88/ 390.85	217.80~253.73/ 235.77	221.33~283.96/ 252.65	32~38/ 35
高家边组	307.02~3526.59/ 947.45	20.64~275.73/ 66.52	7.51~69.47/ 23.64	0.86~11.08/ 4.11	1.60~29.66/ 8.50	0.46~86.50/ 10.61	0.61~14.07/ 4.13	5~25/ 12

子半径小,活动性强;后者以热成因为主,分子半径较甲烷大,活动性较弱。

3.2 吸附烃类气体碳、氢同位素组成

(1) 吸附烃类气体碳同位素组成

在南黄海崂山隆起 CSDP-2 井各时期地层中获取了 27 个样品的吸附甲烷、乙烷和丙烷碳同位素组成数据(表 2)。大隆组岩心 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-37.6‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为-34.0‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为-30.9‰。龙潭组岩心的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值范围为-38.8‰~-45.8‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值范围为-30.3‰~-41.9‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值范围为-26.9‰~-38.2‰。栖霞组岩心的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-36.4‰, $\delta^{13}\text{C}_2$

值为-37.6‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为-34.8‰。船山组岩心 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值范围为-37.4‰~-38.4‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值范围为-27.3‰~-33.1‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值范围为-27.4‰~-31.1‰。黄龙组岩心 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值范围为-39.5‰~-40.7‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值范围为-31.1‰~-31.6‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值范围为-28.5‰~-31.1‰。和州组岩心 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值范围为-38.7‰~-42.7‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值范围为-33.1‰~-33.6‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值范围为-33.0‰~-31.1‰。高骊山组岩心的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-38.6‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为-30.0‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为-27.6‰。坟头组岩心的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-40.0‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为

-33.5‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为 -32.7‰。高家边组岩心 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值范围为 -35.0‰~-42.4‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值范围为 -29.5‰~-37.7‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值范围为 -27.7‰~-35.6‰。

(2) 吸附甲烷氢同位素组成

在南黄海崂山隆起 CSDP-2 井各时代地层岩心中获取了 19 个吸附甲烷氢同位素组成数据, 其中, 龙潭组岩心的 δDC_1 值范围在 -132‰~-166‰ 之间, 孤峰组岩心的 δDC_1 值为 -167‰, 栖霞组岩心的 δDC_1 值为 -154‰, 船山组岩心 δDC_1 值范围在 -129‰~-149‰ 之间, 黄龙组岩心的 δDC_1 值为 -139‰, 和州组岩心的 δDC_1 值为 -91‰, 坟头组岩心 δDC_1 值为 -125‰, 高家边组岩心 δDC_1 值为 -122‰(表 2)。不同时代地层, 甚至相同时代地层的甲烷氢同位素组成均具有一定的差异。龙潭组上部岩心 δDC_1 值变化范围为 -132‰~-151‰, 而下部岩心 δDC_1 值变化范围为 -161‰~-166‰, 下部岩心的 δDC_1 值与孤峰组 δDC_1 值(-167‰) 更接近。

4 讨 论

4.1 吸附烃类气体主要富集层位

CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体含量和组成特征存在明显差异, 而且同一地层中吸附甲烷和吸附重烃气体的表现也不同(表 1)。为了确定吸附烃类气体的主要富集层位, 选取吸附甲烷(C_1)、吸附重烃气体(C_{2+}) 和吸附烃类气体总量(C_{1-5}) 3 个指标, 以各时期地层中的含量平均值与全部样品含量平均值的比值(衬度) 为判别参数, 以衬度值高于 2 为富集层位标准。按照标准给出 CSDP-2 井吸附烃类气体主要富集层位依次是孤峰组、坟头组、船山组、栖霞组和黄龙组(图 3)。

吸附烃类气体富集受地层岩性、有机质含量、外来运移烃的输入等多种因素控制, 因此, 不同时期地层吸附烃类气体富集代表的地质含义不同。孤峰组岩性主要为硅质岩、泥岩和灰质泥岩, 吸附烃类气体含量普遍高, 湿度比最大值为 39%, 显示明显富集, 与自身有机质含量高有关。坟头组岩性主要为灰色-灰绿色泥质粉砂岩, 局部夹泥层和细砂层, 自身有机质含量不高, 吸附烃类气体含量高, 湿度比最大值为 38%, 显示明显富集, 主要是吸附外来运移烃类气体所致。船山组岩性主要为生物碎屑灰岩和生屑泥晶灰岩, 有机质含量不高, 湿度比

表 2 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体
碳同位素及甲烷氢同位素组成

Table 2 Carbon and hydrogen isotopic composition
of adsorbed hydrocarbon gases of different period's
strata in well CSDP-2

样号	深度/m	层位	‰			
			$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	δDC_1
DP11	907.4	大隆组	-37.6	-34.0	-30.9	
DP15	997.3	龙潭组	-39.7	-30.5	-26.9	-151
DP16	1015.9	龙潭组	-42.9	-30.3	-27.8	-133
DP27	1201.95	龙潭组	-45.6	-36.9	-34.4	-135
DP31	1282.9	龙潭组	-42.4	-33.5	-30.5	-140
DP33	1317.28	龙潭组	-41.2	-38.7	-37.2	-132
DP36	1373.58	龙潭组	-42.6	-38.3	-34.8	-133
DP40	1442.28	龙潭组	-39.6	-34.4	-31.6	-140
DP42	1473.7	龙潭组	-38.8	-34.8	-29.1	-166
DP46	1547.99	龙潭组	-41.5	-31.9	-27.4	
DP50	1632.8	龙潭组	-41.9	-41.9	-38.2	-161
DP51	1651.78	孤峰组	-45.8	-37.1	-33.0	-167
DP52	1672.8	栖霞组	-36.4	-37.6	-34.8	-154
DP55	1746.08	船山组	-38.4	-27.3	-27.4	-149
DP56	1767.08	船山组	-37.4	-33.1	-31.1	-129
DP57	1789.78	船山组	-37.5	-31.7	-28.7	-140
DP58	1810.68	船山组	-38.4	-30.3	-28.3	-130
DP59	1833.18	黄龙组	-40.7	-31.0	-31.1	
DP60	1856.88	黄龙组	-39.5	-31.6	-28.5	-139
DP63	1920.28	和州组	-42.7	-33.1	-33.1	
DP64	1945.58	和州组	-38.7	-33.6	-33.0	-91
DP67	2015.48	高骊山组	-38.6	-30.0	-27.6	
DP78	2320.68	坟头组	-40.0	-33.5	-32.7	-125
DP79	2351.5	高家边组	-38.8	-32.1	-29.8	-122
DP87	2587.98	高家边组	-35.0	-29.5	-27.7	
DP90	2653.18	高家边组	-42.4	-34.9	-30.3	
DP100	2843.18	高家边组	-40.0	-37.7	-35.6	

最大值为 15%, 中等富集, 吸附烃类气体主要是外来运移气体被碳酸盐地层吸附所致, 并且以吸附甲烷含量高为特征。栖霞组和黄龙组主要为碳酸盐地层, 有机质含量中等, 湿度比最大值分别为 36%

和 20%, 吸附烃类气体也是外来运移气体被碳酸盐地层吸附所致, 以吸附重烃气体富集为主。总体看, CSDP-2 井吸附烃类气体富集有 2 种情况, 一种以坟头组、船山组、黄龙组和栖霞组为代表, 岩性、有机碳等有机地球化学指标显示其不具有烃源岩特征^[7-9], 吸附烃类气体主要是吸附外来运移烃类气体, 显示储层特征; 另一种以孤峰组为代表, 吸附烃类气体富集属于烃源岩生烃后的自生自储, 显示烃源岩特征, 与岩性和有机地球化学指标给出的结果一致^[7-9]。

4.2 吸附烃类气体成因类型

在天然系统中, 有机成因的烃类气体可进一步划分为生物成因类型和热成因类型^[11-13]。生物成因类型的烃类气体主要由甲烷组成, 具有非常低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 范围为 $-90\text{‰} \sim -70\text{‰}$, 而热成因类型烃类气体的形成是有机质(干酪根、油或气)在热作用下

(温度大于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 成熟的结果, 通常是湿气, 即富集重烃气体组分(C_{2+}), 以甲烷高 $\delta^{13}\text{C}$ 值为特征, 一般在 $-50\text{‰} \sim -30\text{‰}$ 之间。

在 Bernard 等^[11] 的 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 关系图上, CSDP-2 井各时期地层岩心的吸附烃类气体均落入热成因范围(图 4-a), $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化范围不大, 但 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 值显示出一定的差异, 其中孤峰组、坟头组和栖霞组比值较低, 表明其重烃气体组分含量较高。

在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 δDC_1 关系图上^[12], CSDP-2 井各时期地层岩心的吸附烃类气体也多数落入热成因范围, 少数靠近混合区(图 4-b)。

在 $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}-\delta^{13}\text{C}_1$ 关系图上^[13], CSDP-2 井各时期地层岩心的吸附烃类气体也多数落入热成因范围(图 5), 但在吸附烃类气体富集层位孤峰组、栖霞组、坟头组样品由于 $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ 值偏低, 重烃气体组

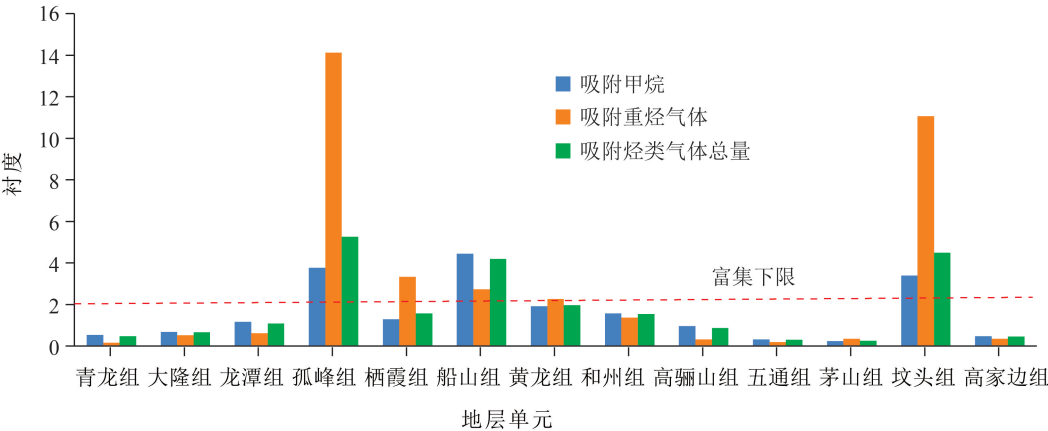


图 3 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体衬度变化图

Fig. 3 Contrasts of adsorbed hydrocarbon gases from the strata of different periods in well CSDP-2

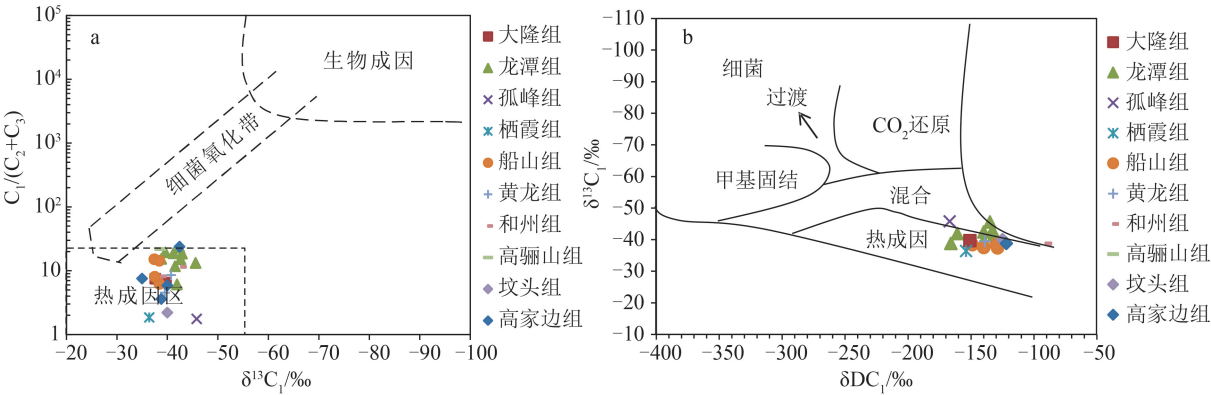


图 4 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体成因类型判别图

Fig. 4 Discriminant diagrams of adsorbed hydrocarbon gases from the strata of different periods in well CSDP-2

a—Bernard 图解 (据参考文献[11]修改); b— $\delta\text{DC}_1-\delta^{13}\text{C}_1$ 关系图 (据参考文献[12]修改)

分含量偏高,这些层位的投点偏离了热成因区范围,可能与吸附烃类气体富集过程导致的同型不同源气或同源不同时期气的混合有关^[14]。

4.3 吸附烃类气体源区特征

源区特征,包括源岩类型和成熟度影响着产生烃类气体的同位素组成。根据成熟度和甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 含量的关系, $\delta^{13}\text{C}$ 能作为定性的成熟度参数^[15-20]。尽管微生物氧化、混合等作用过程有限制,但是,通过比较甲烷与乙烷和丙烷的稳定碳同位素组成,可以确定热成因气体源岩类型和成熟度的估计值^[21-23]。

Schoell^[17] 利用特定成因物质(陆源和海洋源)混合方法进行了烃类气体的源区特征研究。在 Schoell 的甲烷与乙烷碳同位关系图(图 6)中,CSDP-2 井不同时期地层样品的投点主要落入海洋或腐泥质有机质的非伴生气 TT.(m) 区,少量落入伴生气 T 区和混合气 M 区。其中,大隆组 2 个样品均落入 TT.(m) 区,龙潭组 9 个样品中有 4 个落入 TT.(m) 区,2 个落入 T 区,3 个落入 M 区,孤峰组 1 个样品

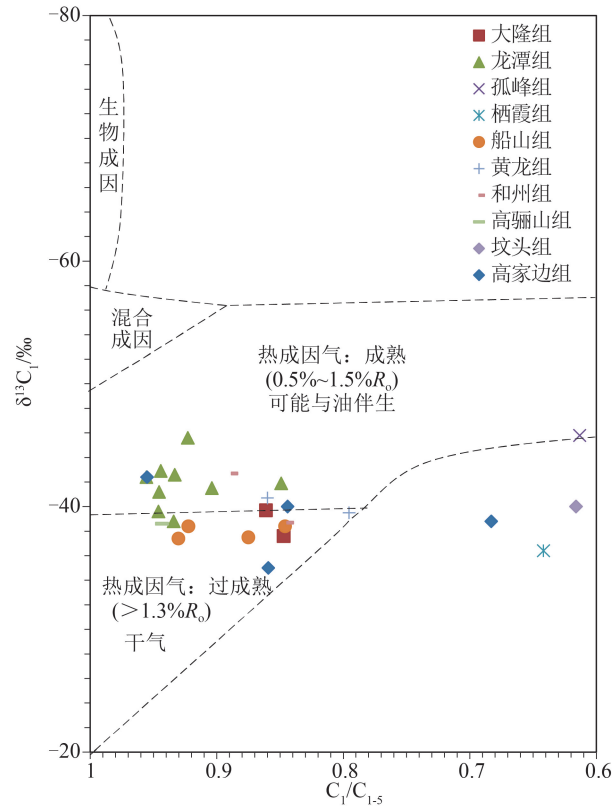


图 5 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体 $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}-\delta^{13}\text{C}_1$ 关系图(据参考文献[3]修改)

Fig. 5 $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}-\delta^{13}\text{C}_1$ diagram of adsorbed hydrocarbon gases from the strata of different periods in well CSDP-2

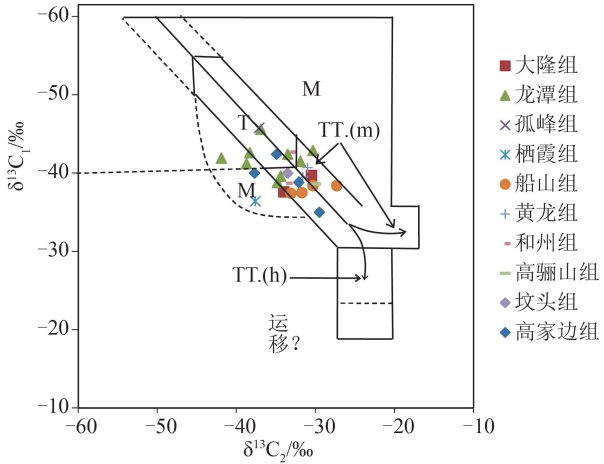


图 6 CSDP-2 井不同时期地层岩心吸附烃类气体 $\delta^{13}\text{C}_1-\delta^{13}\text{C}_2$ 相关图(据参考文献[17]修改)

Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}_1-\delta^{13}\text{C}_2$ diagram of adsorbed hydrocarbon gases from the strata of different periods in well CSDP-2

TT.(m)—腐泥型有机质来源的非伴生气;M—混合来源气;
TT.(h)—腐殖型有机质来源的非伴生气;T—伴生气

落入 T 区,栖霞组 1 个样品落入 M 区,船山组 4 个样品均落入 TT.(m) 区,黄龙组 2 个样品均落入 TT.(m) 区,另 1 个落入 T 区,高骊山组 1 个样品落入 TT.(m) 区,坟头组 1 个样品落入 TT.(m) 区,高家边组 4 个样品中 2 个落入 TT.(m) 区,1 个落入 T 区,1 个落入 M 区。说明一下,TT.(m) 是热成因气体形成的次级阶段,这个阶段紧跟成油的主要阶段,导致干气和甲烷含量更高的深干气的生成。

Berner 等^[22] 根据 II 型干酪根(海相源岩)和 III 型干酪根(陆相源岩)乙烷和丙烷碳同位素组成,以及甲烷与乙烷碳同位素组成建立了同位素组成与热成熟模式。该模式预测,海洋或陆地有机质产生的热成因气体的同位素组成取决于它们各自源区干酪根的同位素组成和成熟度。纯的热成因气投点落在海洋或陆地有机质各自线上,而偏离这些线的点可归因于不同成熟度气体或来自不同干酪根气体的混合,或者两者同时存在^[23]。

南黄海崂山隆起 CSDP-2 井不同时期地层吸附乙烷和丙烷碳同位素组成,以及吸附甲烷和乙烷碳同位素组成(图 7),反映了各时期地层吸附烃类气体源区特征和热成熟度。

大隆组 2 个样品吸附烃类气体的源区有机质类

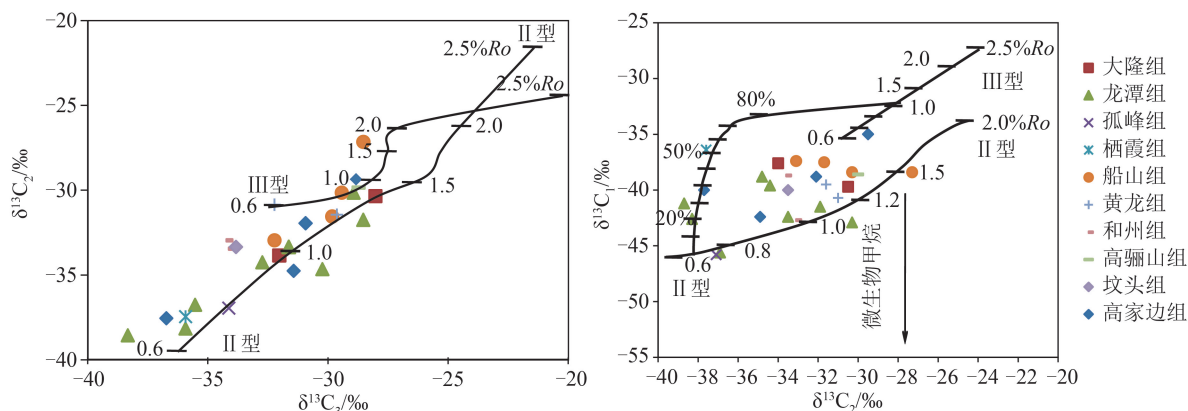


图 7 CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体 $\delta^{13}C_3$ - $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_1$ 相关图 (据参考文献[22] 修改)

Fig. 7 $\delta^{13}C_3$ - $\delta^{13}C_2$ and $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_1$ diagrams of adsorbed hydrocarbon gases from the strata of different periods in well CSDP-2

型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 在 0.9%~1.4% 之间,属于成熟-过成熟范围;龙潭组 8 个样品吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 在 0.6%~1.2% 之间,属于成熟范围,主要集中在 0.6%、0.9% 和 1.2% 三个值附近,其中成熟度低的样品可能有来自 III 型干酪根(陆相源岩)烃类气体的混入;孤峰组 1 个样品吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 在 0.7% 左右,属于成熟范围;栖霞组 1 个样品吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 在 0.6% 左右,属于成熟范围,但明显有来自 III 型干酪根(陆相源岩)烃类气体的混入;船山组 4 个样品中吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 在 0.9%~1.6% 之间,属于成熟到过成熟范围;黄龙组 2 个样品的吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 为 0.9%~1.2%,属于成熟范围;和州组 2 个样品的吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 均约为 0.9%,属于成熟范围;高骊山组 1 个样品吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 约为 1.4%,属于高成熟范围;坟头组 1 个样品吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 约为 0.9%,属于成熟范围;高

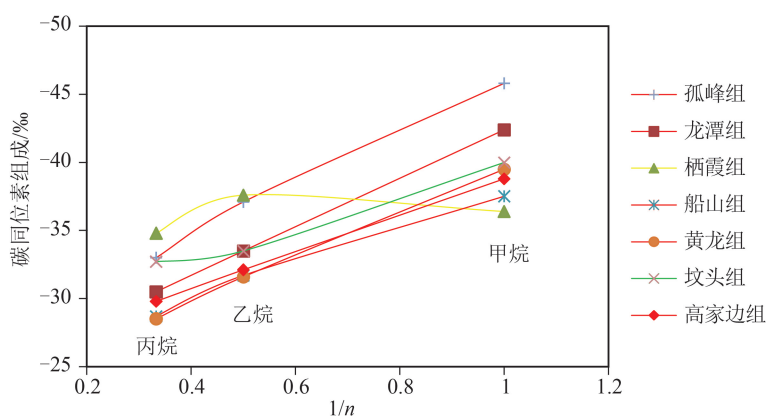


图 8 CSDP-2 井不同时期吸附烃类气体碳同位素组成与 $1/n$ 关系图 (据参考文献[25] 修改)

Fig. 8 Carbon isotopic composition and $1/n$ diagram of adsorbed hydrocarbon gases from the strata of different periods in well CSDP-2

家边组 4 个样品吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),热成熟度 R_o 为 0.7%~1.3%,属于成熟范围,但其中 1 个热成熟度 0.7% 的样品可能有来自 III 型干酪根(陆相源岩)烃类气体的混入。

有机成因的烃类气体中,同源同期形成的甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 随烷烃分子中的碳数增加而增加,即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ 。如果烃类气体在单一的外生热解营力作用下生成,则 $\delta^{13}C_n$ 与 $1/n$ (n 为烃类气体的碳数)之间存在线性关系,但如果不是线性关系,可能是由于不同来源烃类气体混合^[25]。在 CSDP-2 井主要富集层位(孤峰组、船山组、栖霞组和黄龙组)和含量较高层位(龙潭组和高家边组)吸附烃类气体甲烷、乙烷和丙烷碳同位素组成与 $1/n$

的关系图(图 8)中,多数层位的吸附烃类气体属于单一来源,包括孤峰组、龙潭组、船山组、黄龙组和高家边组,少数层位的吸附烃类气体可能属于混合来源,包括栖霞组和坟头组,其中栖霞组吸附烃类气体属于 2 种不同成熟度的热成因气体混合,而坟头组烃类气体中可能有少量生物成因气的混入。

5 结 论

(1) CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体含量具有明显差异,主要富集层位依次为坟头组、孤峰组、船山组、栖霞组和黄龙组,其中孤峰组主要显示烃源岩特征,而坟头组、船山组、栖霞组和黄龙组主要显示储层特征。

(2) CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体主要为热成因类型,其中孤峰组、坟头组和栖霞组的吸附烃类气体由于受同型不同源气或同源不同时期气混合的影响,部分偏离了热成因区范围。

(3) CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体属于海洋或腐泥质有机质的非伴生气 TT.(m) 区,少量属于伴生气 T 区和混合气 M 区。吸附烃类气体的源区有机质类型属于 II 型干酪根(海相源岩),其中,有些层位有 III 型干酪根(陆相源岩)的混入。

(4) CSDP-2 井不同时期地层吸附烃类气体热成熟度 R_o 在 0.6%~1.6% 之间,处于成熟到过成熟范围,其中孤峰组、栖霞组、和州组和坟头组处于成熟范围,大隆组、龙潭组、高骊山组、黄龙组和高家边组处于成熟—过成熟范围。

致谢:感谢项目组人员的付出和大陆架科学钻探项目组提供样品支持,同时感谢审稿专家提出的宝贵意见。

参考文献

- [1] 陈建文,雷宝华,梁杰,等.南黄海盆地油气资源调查新进展[J].海洋地质与第四纪地质,2018,38(3): 1-23.
- [2] 张海启,陈建文,李刚,等.地震调查在南黄海崂山隆起的发现及其石油地质意义[J].海洋地质与第四纪地质,2009,29(3): 107-113.
- [3] 王丰,李慧君,张银国.南黄海崂山隆起地层属性及油气地质[J].海洋地质与第四纪地质,2010,30(2): 95-102.
- [4] 陈建文,龚建明,李刚,等.南黄海盆地海相中—古生界油气资源潜力巨大[J].海洋地质前沿,2016,32(1): 1-7.
- [5] 陈建文.南黄海水相中生界—古生界具有形成大型油气田的物质基础[J].中国地质调查成果快讯,2016,2(12): 6-10.
- [6] 郭兴伟,朱晓青,宋世杰.大陆架科学钻 CSDP-2 井在南黄海水相地层中首次钻遇油气显示[J].海洋地质与第四纪地质,2015,35(5): 124.
- [7] 蔡来星,肖国林,郭兴伟等.南黄海盆地科学钻探 CSDP-2 井上古生界—中生界烃源岩评价及海相油气勘探前景[J].石油学报,2018,39(6): 660-673.
- [8] 蔡来星,王蛟,郭兴伟,等.南黄海中部隆起中—古生界沉积相及烃源岩特征:以 CSDP-2 井为例[J].吉林大学学报(地球科学版),2017,47(4): 1030-1046.
- [9] 张晓华,张训华,吴志强,等.南黄海中部隆起中—古生代地层发育新认识——基于大陆架科学钻探 CSDP-02 井钻探成果[J].地球物理学报,2018,61(6): 2369-2379.
- [10] 陈建文,施剑,刘俊,等.南黄海水相中—古生界地震地质条件[J].海洋地质前沿,2016,32(10): 1-9.
- [11] Bernard B B, Brooks J M, Sackett W M. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments[J]. Journal of Geophysical Research, 1978, 83: 4053-4061.
- [12] Whiticar M J. Correlation of natural gases with their sources[C]// Magoon L B, Dow W G. The Petroleum System—From Source To Trap, AAPG Memoir, 1994, 60: 261-283.
- [13] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. Springer, Berlin, 1984: 207-224.
- [14] 夏新宇,李春圆,赵林.天然气混源作用对同位素判源的影响[J].石油勘探与开发,1998,25(3): 89-90.
- [15] Stahl W J, Carey B D J. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, West Texas[J]. Chemical Geology, 1975, 16: 257-267.
- [16] Schoell M. Genetic characterization of natural gases. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1983, 67(12): 2225-2238.
- [17] Schoell M. Isotope studies in petroleum research[C]// Brooks J M, Welte D H. Advances in Petroleum Geochemistry, Vol. 1. Academic Press, London, 1984: 215-245.
- [18] James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components[J]. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 1983, 67(7): 1176-1191.
- [19] 戴金星.天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J].天然气地球科学,1993,4(23): 1-40.
- [20] Berner U, Faber E. Maturity related mixing model for methane, ethane and propane, based on carbon isotopes[J]. Adv. Org. Geochem., 1988, 13: 67-72.
- [21] Berner U, Faber E. Light hydrocarbons in sediments of the Nankai Accretionary Prism (LEG 131, SITE 808) [C]// Hill I A, Taira A, Firth J V et al. Ocean Drilling Program: Scientific Results, 1993, 131: 185-195.
- [22] Whiticar M J, Faber E. Methane oxidation in sediment and water column environments - isotope evidence. Advances in Organic Chemistry 1985 (12th EAOG meeting) [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 759-768.
- [23] Berner U, Faber E. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis[J]. Org. Geochem, 1996, 24: 947-955.
- [24] Hakan H Y M, Nam V Y V, Bernhard C, et al. Molecular and isotopic composition of gas occurrences in the Thrace basin (Turkey): origin of the gases and characteristics of possible source rocks[J]. Chemical Geology, 2005, 214: 179-191.
- [25] Chung H M, Gormly J R, Squires R M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution[J]. Chemical Geology, 1988, 71: 97-103.