

# 贵州剑河地区中寒武统石冷水组油苗地球化学特征及来源研究

袁方<sup>1,2</sup>, 廖玉宏<sup>1</sup>, 方允鑫<sup>3</sup>, 耿安松<sup>1\*</sup>

(1. 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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075)

**摘要:** 与麻江-凯里古油藏相邻的剑河地区中寒武统石冷水组油苗发育, 这些油苗遭受了严重的生物降解作用。前人均认为这些油苗来源于下寒武统泥质烃源岩, 但剑河地区还发育处于高-过成熟阶段的上震旦统陡山沱组泥质烃源岩。为了减少热成熟作用和生物降解作用对油源对比的干扰, 本文采取催化加氢热解技术释放上震旦统-下寒武统泥质烃源岩干酪根中的键合态生物标志物, 与麻江-凯里地区下寒武统烃源岩干酪根中的键合态生物标志物进行了对比研究。在综合分析各样品的生物标志物及其碳同位素组成特征的基础上, 结合剑河地区的石油地质背景, 对石冷水组油苗的烃源进行了研究。研究结果表明, 剑河地区上震旦统陡山沱组泥岩的沉积环境与麻江-凯里地区下寒武统烃源岩相似, 但与剑河地区下寒武统九门冲组泥质烃源岩存在明显差异, 上震旦统陡山沱组泥质烃源岩的沉积母质类型也更为复杂。石冷水组油苗与凯里地区奥陶系和志留系油苗相似, 均为生物降解油与未生物降解油的混合物, 且来源于上震旦统-下寒武统泥质烃源岩; 剑河地区上震旦统-下寒武统泥质烃源岩可能存在二次生烃, 所生成的烃类两次充注于中寒武统石冷水组地层中, 前期供烃遭受了严重的生物降解作用, 后期的供烃则较少受到生物降解作用的影响。

**关键词:** 油苗; 生物标志物; 碳同位素组成; 催化加氢热解; 油源对比

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)05-0493-12

## Geochemical characteristics and oil-source correlation of the Middle-Cambrian oil seepages in Jianhe County, Guizhou Province

YUAN Fang<sup>1,2</sup>, LIAO Yu-hong<sup>1</sup>, FANG Yun-xin<sup>3</sup> and GENG An-song<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China

**Abstract:** Jianhe County is located in the eastern part of Southern Guizhou Depression, near the Majiang-Kaili paleo-reservoir. There are abundant oil seepages storing in the Middle-Cambrian Shilengshui Formation (Є2s) sandstone in Jianhe County. Some previous work held the point that those oil seepages were sourced from the Lower-Cambrian source rocks by routine biomarkers. However, there also exist the Upper-Sinian source rocks which are currently over-mature, and those oil seepages had suffered heavy biodegradation. In order to minimize the influences of biodegradation and thermal maturation, our research has applied the catalytic hydrolysis for releasing covalently bound biomarkers from the kerogen of the Upper-Sinian to Lower-Cambrian source rocks in Jianhe County and then compared them with source rocks and oil seepages in the Kaili-Majiang area. The biomarkers and *n*-alkanes released from oil samples and source rocks via the extraction and catalytic hydrolysis have been analyzed by GC-MS and GC-C-IRMS. Based on the experimental data and the petroleum geological settings, the oil-source correlations for those oil seepages were made in this study. It indicates that there existed some differences

收稿日期(Received): 2015-02-04; 改回日期(Revised): 2015-04-10; 接受日期(Accepted): 2015-04-10

基金项目: 十二五油气专项(2011ZX05008-002); 有机地球化学国家重点实验室 135 项目(Y234021001)

作者简介: 袁方(1988-), 男, 博士研究生, 研究方向为有机地球化学。E-mail: yuanfang7237@126.com

\* 通讯作者(Corresponding author): GENG An-song, E-mail: asgeng@gzb.ac.cn; Tel: +86-20-87682870

in the depositional environment and sedimentary parent material types among the Lower-Cambrian source rocks, the Upper-Sinian source rock in the Jianhe County and the Lower-Cambrian source rock in the Kaili-Majiang County. The  $C_{25}$  oil seepage was the mixture of severe biodegraded oil and non-biodegraded oil, which originated from the Upper-Sinian to Lower-Cambrian source rocks. And the Upper-Sinian to Lower-Cambrian source rocks could have secondary hydrocarbon generation, which resulted in the phenomenon that the  $C_{25}$  sandstone was charged at least twice. The first charge could suffer heavy biodegradation, while the other charge could suffer less biodegradation.

**Key words:** oil seepage; biomarker; carbon isotopic composition; catalytic hydropyrolysis; oil-source correlation

## 0 引言

剑河地区位于贵州省东部,以铜仁-三都断裂与麻江-凯里地区相邻。该区域附近出露众多油苗(图1),对这些油苗的研究可以加深对该区域烃源岩演化特征的认识。前人对麻江-凯里古油藏做了大量的研究,均认为该区域寒武系-志留系油苗主要来源于下寒武统牛蹄塘组泥质烃源岩<sup>[1-5]</sup>,但是对剑河地区中寒武统石冷水组油苗未做深入研究。由于麻江-凯里地区与剑河地区在加里东期的构造演化特征相似,其烃源岩的沉积环境亦相似,因此前人研究剑河地区油苗的来源时,常与麻江-凯里地区的油苗进行对比。付孝悦等<sup>[6]</sup>分析了剑河革东地区寒武系油苗的分子地球化学特征,并与其他来源于下寒武统烃源岩的油苗进行了对比,认为剑河革东地区寒武系油苗主要来源于下寒武统烃源岩;贺训云等<sup>[7]</sup>分析了剑河革东地区中寒武统油苗碳、硫同位素及分子地球化学特征,并与凯里地区油苗进行了对比,亦认为剑河革东地区中寒武统油苗来源于下寒武统烃源岩。可见,前人对于下寒武统烃源岩对该区域油苗有贡献并无争议,但是前人均未对剑河地区中寒武统石冷水组油苗的生物降解特征做过详细研究,也未考虑上震旦统陡山沱组泥岩是否对油苗有贡献。上震旦统陡山沱组岩性主要为盆地相-台缘斜坡相的灰黑色泥页岩,夹砂质泥岩,沉积厚度不大,10 m至30 m不等,在剑河地区其TOC值平均为3.74%,可作为局部烃源岩<sup>[8-11]</sup>,剑河地区上震旦统-下寒武统烃源岩已达到高-过成熟阶段,沥青“A”的生物标志物参数可能受到热成熟作用的影响而失真。

已有的研究表明,催化加氢热解技术所得到的产物不仅产率较高,而且所释放的键合态生物标志物得到干酪根有机大分子的保护,受热成熟作用的影响较小,能够保存一些有关有机质来源的地球化学信息<sup>[12-16]</sup>。本文对剑河、麻江-凯里地区的上震旦

统-下寒武统泥质烃源岩进行了催化加氢热解实验,比较了两套烃源岩的键合态生物标志物与正构烷烃单体的碳同位素组成特征;同时还对剑河地区中寒武统石冷水组油苗的分子地球化学特征进行了研究,并与麻江凯里地区源自下寒武统的油苗进行对比,确定其所遭受的生物降解程度,并利用油苗中抗生物降解的生物标志物参数和碳同位素组成特征,结合该区域烃源岩的生烃演化史,对中寒武统石冷水组油苗进行了烃源对比研究。

## 1 样品和实验

### 1.1 样品基本情况

中寒武统石冷水组油苗(Oil-1)采于剑河五河剖面中寒武统石冷水组( $C_{25}$ )的钙质砂岩中,油味浓烈,呈棕黑色,沥青质含量较高。下奥陶统大湾组油苗(KT-1)与中下志留统翁项群油苗(KT-2)分别采自凯里地区凯棠村的下奥陶统大湾组( $O_1d$ )的泥灰岩和中下志留统翁项群一段( $S_{1-2}wx^1$ )的假整合面邻近的珊瑚礁中,两个油苗的沥青质含量均较高。Fang *et al.*<sup>[17]</sup>对油苗KT-1,KT-2的研究表明其来源于下寒武统牛蹄塘组泥岩。

从剑河地区五河剖面采集到的下寒武统烃源岩九门冲组( $C_{1j}$ )黑色泥岩JHWH-1的TOC值为2.84%, $T_{max}$ 值达488 °C,样品已达高成熟阶段;上震旦统陡山沱组( $Z_2ds$ )灰黑色粉砂质泥岩(JHWH-2, JHWH-2)的TOC值为3.29%、3.17%, $T_{max}$ 值高达573 °C、578 °C, $R^o$ 在2.5%左右<sup>[11]</sup>,表明样品已达过成熟阶段。来自麻江-凯里地区羊跳寨剖面的下寒武统牛蹄塘组( $C_{1n}$ )黑色泥岩样品(YT-1和SW-8)的TOC值为6.81%、6.44%, $T_{max}$ 值分别为609 °C、608 °C,其中SW-8实测的 $R^o$ 达2.58%<sup>[16]</sup>,可见两者均达到过成熟阶段。可见与黔南坳陷相比,剑河地区下寒武统九门冲组泥岩(JHWH-1)的成熟度要低一些。样品基本情况见表1所示。

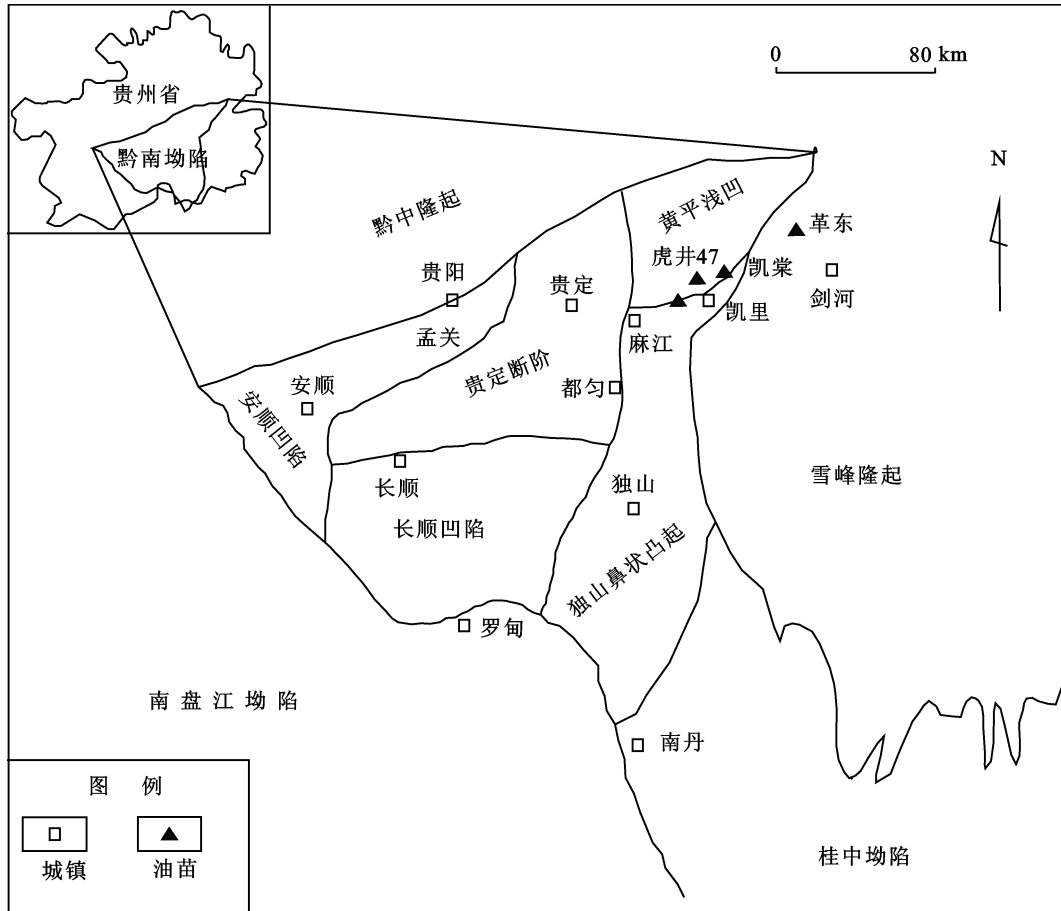


图 1 黔东南主要油苗的位置(据文献[1])

Fig.1 Map showing locations of oil seepages (modified from He *et al.*[1])

表 1 样品的基本地球化学特征  
Table 1 Basic geochemical parameters of samples

样号	采样地点	地层	岩性	$\delta^{13}C(\text{‰})$	TOC (%)	$I_H$	$T_{max} (\text{°C})$
Oil-1	剑河	$E_2s$	油苗	-31.5	-	-	-
*KT-1	凯里	$O_1d$	油苗	-32.2			
*KT-2	凯里	$S_{1-2}wx^1$	油苗	-32.3			
JHWH-1	剑河	$C_{1j}$	泥岩	-31.5	2.84	8	488
JHWH-2	剑河	$Z_2ds$	粉砂质泥岩	-31.2	3.29	2	573
JHWH-3	剑河	$Z_2ds$	粉砂质泥岩	-31.3	3.17	2	578
*YT-1	凯里	$E_1n$	泥岩	-34.6	6.81	2	609
*SW-8	麻江	$E_1n$	泥岩	-32.5	6.44	2	608

注: 样号前标“\*”样品同 Fang *et al.*[16-17]

### 1.2 实验方法

将烃源岩的干酪根样品连续抽提(苯:丙酮:甲醇=5:5:2)一周后,进行催化加氢热解实验。加入 $[(NH_4)_2MoO_2S_2]$ 催化剂前驱物于干酪根样品中,使Mo的质量含量达1%;置入反应管中;在氢压15 MPa、氢气流量4 L/min条件下采用程序升温,从室

温以300 °C/min升到300 °C,除去弱共价键的键合烃;随后更换收集装置,从室温以300 °C/min升到250 °C,然后以8 °C/min升到520 °C,保留5 min,用液氮冷阱收集催化加氢热解产物。

对烃源岩样品抽提物、催化加氢热解产物及油苗进行柱色谱族组分分离,得到饱和烃和芳烃组分,并通过尿素络合的方法获取正构烷烃单体组分。饱

和烃和芳烃的 GC-MS 分析采用的是 Trace GC Ultra 色谱仪, 配备 Finnigan 公司的 DSQ 型质谱仪, 采用 HP-1(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)弹性毛细管色谱柱。饱和烃分析的升温程序为初始温度 60 °C, 恒温 2 min, 以 4 °C/min 的升温速率升至 295 °C, 恒温 30 min; 芳烃分析的升温程序为初始温度 60 °C, 恒温 2 min, 以 4 °C/min 的升温速率升至 290 °C, 恒温 25 min。

干酪根和油苗的碳同位素值测定采用的是美国 Thermo 公司生产的气相色谱-同位素比值质谱仪 (Delta XL Plus EA-IRMS), 误差低于 0.2‰。正构烷烃的单体烃碳同位素测定采用的是英国 GV 公司生产的 Isoprime GC-C-IRMS 型的气相色谱-同位素比值质谱, 色谱柱采用 DB-1(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 升温程序为初始温度 80 °C, 恒温 2 min, 以 4 °C/min 的

升温速率升至 295 °C, 恒温 25 min, 误差低于 0.3‰。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 烃源岩样品的地球化学特征

样品干酪根的催化加氢热解产物呈现相似的特征, 支链烷烃含量较高(图 2), 规则甾烷和藿烷的相对含量较高, 孕甾烷、升孕甾烷与三环萜烷的相对含量较低(图 3); 而直接抽提物则刚好相反, 规则甾烷和藿烷的相对含量较低, 孕甾烷、升孕甾烷与三环萜烷的相对含量较高(图 3)。由于孕甾烷与升孕甾烷的热稳定性高于规则甾烷, 三环萜烷的热稳定性高于藿烷, 因此随着热成熟度的增加, 孕甾烷、升孕甾烷和三环萜烷的相对含量也逐渐增大<sup>[18-19]</sup>, 且样

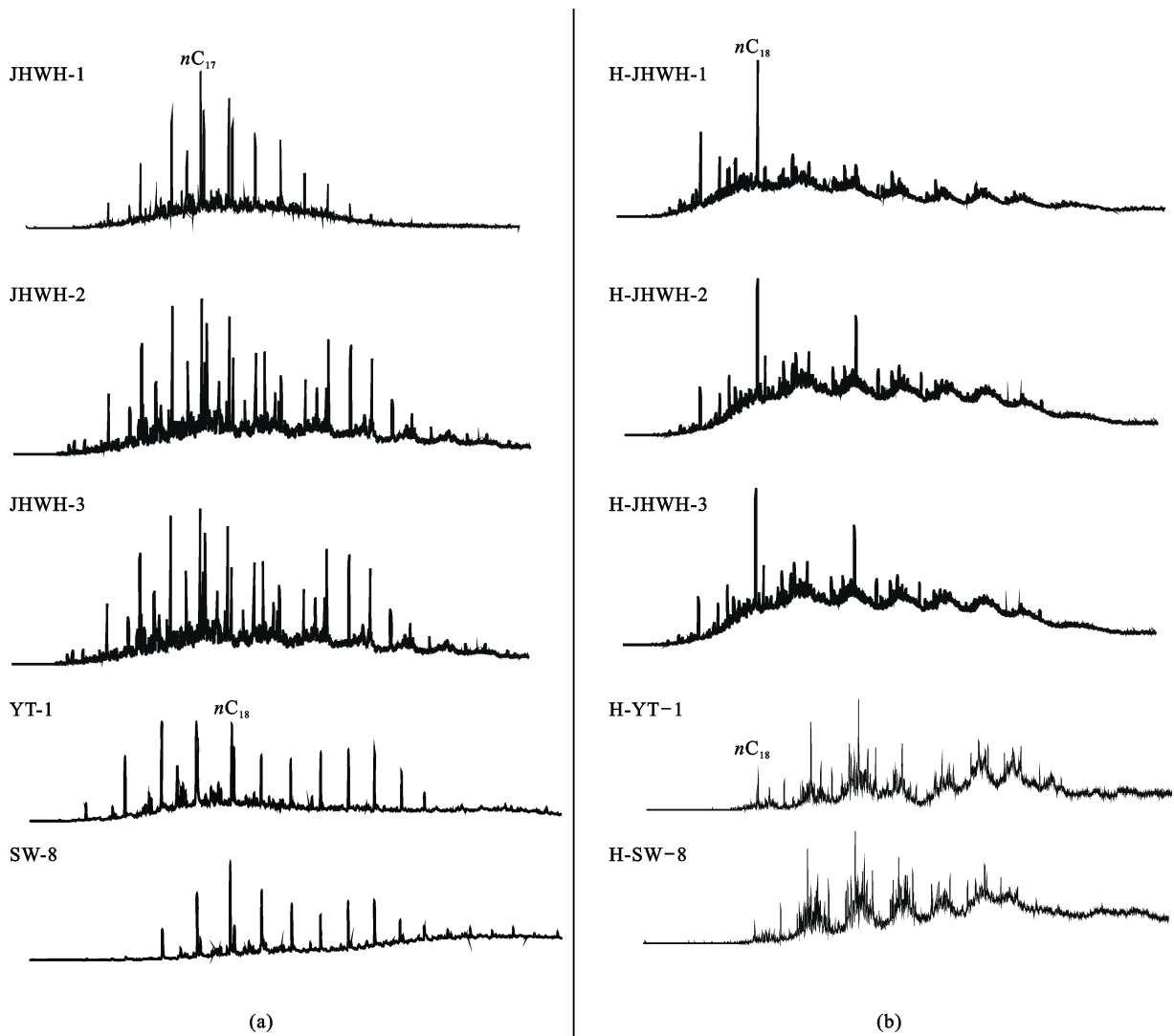


图 2 样品直接抽提物(a)与催化加氢热解产物(b)饱和烃 TIC 谱图

Fig.2 TIC of the saturated hydrocarbons of EOM (a) and hydrolysis (b) products of samples

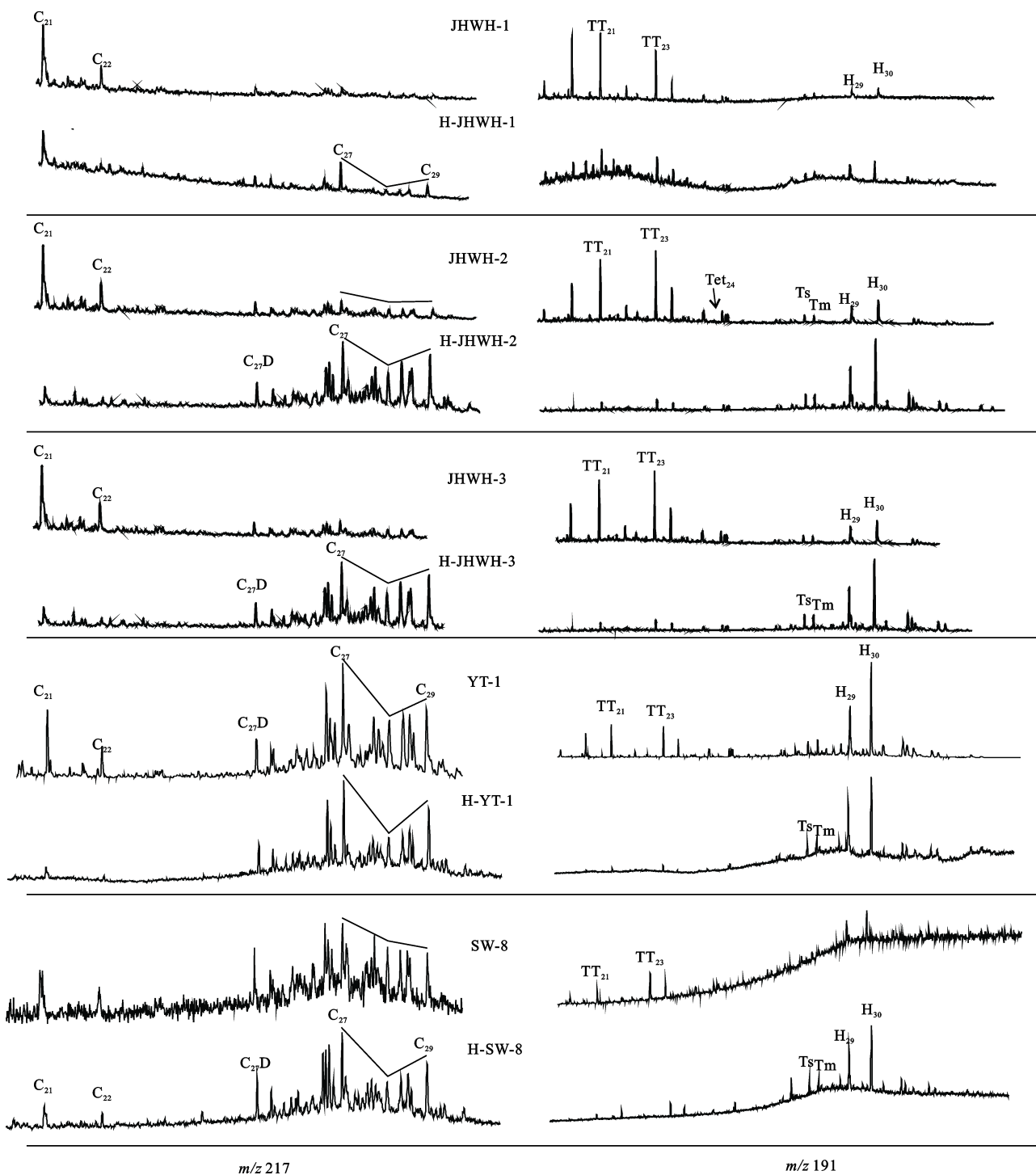


图 3 样品饱和烃  $m/z$  217、 $m/z$  191 谱图

Fig.3  $m/z$  217 and  $m/z$  191 mass chromatograms of saturated hydrocarbons of samples

$C_{21}$ - $C_{21}$  孕甾烷;  $C_{22}$ - $C_{22}$  升孕甾烷;  $C_{27}D$ - $C_{27}D\beta\alpha S$  甾烷;  $C_{27}$ - $C_{27}\alpha\alpha R$  甾烷;  $C_{29}$ - $C_{29}\alpha\alpha R$  甾烷;  $TT_{21}$ - $C_{21}$  三环萜烷;  $TT_{23}$ - $C_{23}$  三环萜烷;  $Tet_{24}$ - $C_{24}$  四环萜烷;  $Ts$ - $18\alpha(H)C_{27}$  三降藿烷;  $Tm$ - $17\alpha(H)C_{27}$  三降藿烷;  $H_{29}$ - $C_{29}\alpha\beta$  藿烷;  $H_{30}$ - $C_{30}\alpha\beta$  藿烷

品干酪根的催化加氢热解产物的热成熟度参数比值 [如  $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{29}$  甾烷  $\beta/(\alpha\alpha+\beta)$  等]均要低于直接抽提物(表 2)。说明催化加氢热解产物的热演化程度较低, 有明显的热演化滞后效应, 能更好地反映有机质的原生母质信息。

剑河地区  $Z_2ds$  粉砂质泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-JHWH-2, H-JHWH-3)和麻江-凯里地区  $C_{1n}$  泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-YT-1, H-SW-8)的  $C_{27}$ - $C_{29}$  规则甾烷均显示为  $C_{27}\alpha\alpha R$   $C_{29}\alpha\alpha R > C_{28}\alpha\alpha R$  特征,  $C_{27}D\beta\alpha S$  甾烷/ $C_{27}\alpha\alpha R$  甾烷

表2 样品生物标志物参数  
Table 2 The biomarker parameters of the samples

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Oil-1	0.71	5.50					2.06	0.87	0.29	0.19	0.52		0.50	0.51	0.54
*KT-1	0.69		2.13		1.46		1.88					0.4	0.61	0.51	0.56
*KT-2	1.10		1.33		1.3		1.9					0.42	0.50	0.5	0.67
JHWH-1	1.17	7.35	3.96	0.47	0.78		2.75	0.65	0.42	0.27	0.31	0.53	0.60	0.48	0.44
JHWH-2	0.86	6.06	2.22	0.34	0.66	0.10	1.82	0.62	0.38	0.34	0.28	0.48	0.61	0.43	0.52
JHWH-3	0.81	6.10	2.05	0.34	0.61	0.12	1.89	0.67	0.40	0.36	0.31	0.50	0.60	0.45	0.54
H-JHWH-1	1.04	5.02	1.22	0.19	0.67	0.19	2.77	0.34	0.55	0.17	0.28	0.44	0.56	0.34	
H-JHWH-2	0.71	2.25	0.12	0.06	0.52	0.09	1.94	0.50	0.37	0.26	0.37	0.46	0.60	0.38	0.50
H-JHWH-3	0.67	2.15	0.14	0.06	0.54	0.11	1.91	0.52	0.37	0.26	0.37	0.47	0.59	0.40	0.49
*H-YT-1	0.68		0.06		0.61	0.16	1.89	0.57	0.38	0.27	0.36	0.51	0.60	0.41	0.32
*H-SW-8	0.60	1.30	0.14	0.11	0.59	0.14	1.78	0.54	0.38	0.27	0.36	0.55	0.59	0.41	0.32

注: 1-TT<sub>21</sub>/TT<sub>23</sub>; 2-TT<sub>23</sub>/Tet<sub>24</sub>; 3-TT<sub>23</sub>/H<sub>30</sub>; 4-Tet<sub>24</sub>/H<sub>30</sub>; 5-H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub>; 6-Gam/H<sub>30</sub>; 7-C<sub>21</sub>/C<sub>22</sub>; 8-C<sub>27</sub>DβaS 甾烷/C<sub>27</sub>αaR 甾烷; 9-C<sub>27</sub>αaR 甾烷/(C<sub>27</sub>αaR+C<sub>28</sub>αaR+C<sub>29</sub>αaR 甾烷); 10-C<sub>28</sub>αaR 甾烷/(C<sub>27</sub>αaR+C<sub>28</sub>αaR+C<sub>29</sub>αaR 甾烷); 11-C<sub>29</sub>αaR 甾烷/(C<sub>27</sub>αaR+C<sub>28</sub>αaR+C<sub>29</sub>αaR 甾烷); 12-Ts/(Ts+Tm); 13-22S/(22S+22R)H<sub>31</sub>; 14-ββ/(αα+ββ)C<sub>29</sub> 甾烷; 15-20S/(20S+20R)C<sub>29</sub> 甾烷

值也都在 0.50~0.57 之间(图 3, 表 2)。而剑河地区下寒武统 C<sub>1j</sub> 泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-JHWH-1)的甾烷分布特征则与其他样品有所不同, C<sub>27</sub>αaR 甾烷/(C<sub>27</sub>αaR+C<sub>28</sub>αaR+C<sub>29</sub>αaR 甾烷)值为 0.55, 而 C<sub>27</sub>DβaS 甾烷/C<sub>27</sub>αaR 甾烷值只有 0.34, 这可能与 C<sub>1j</sub> 泥岩具有较低的成熟度有关。随着成熟度的增加, 重排甾烷相对含量会增加, 且 C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 规则甾烷的分布特征趋于稳定, 较高的 C<sub>27</sub>αaR 甾烷/(C<sub>27</sub>αaR+C<sub>28</sub>αaR+C<sub>29</sub>αaR 甾烷)值会变低<sup>[20-21]</sup>, 但也可能是 C<sub>1j</sub> 泥岩的生烃母质差异造成的。

以上烃源岩干酪根催化加氢热解产物的甾烷分布特征显示(图 3, 表 2), 剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩的催化加氢热解产物(H-JHWH-2, H-JHWH-3)和麻江-凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩的催化加氢热解产物(H-YT-1, H-SW-8)的 H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> 值均在 0.52~0.61 范围内, TT<sub>23</sub>/H<sub>30</sub> 值在 0.06~0.14 范围内, Tet<sub>24</sub>/H<sub>30</sub> 值在 0.06~0.11 范围内, 均十分接近, 表明剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩的沉积环境与麻江-凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩的沉积环境较为相似。然而, 剑河地区 C<sub>1j</sub> 泥岩的催化加氢热解产物(H-JHWH-1)的 H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> 值为 0.67, TT<sub>23</sub>/H<sub>30</sub> 值为 1.22, Tet<sub>24</sub>/H<sub>30</sub> 值为 0.19, Gam/H<sub>30</sub> 值为 0.19, 均大于剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩和麻江-凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩, 这可能与剑河地区靠近雪峰古陆, 下寒武统九门冲组的沉积水体较浅有关。资料<sup>[22-24]</sup>显示, 剑河地区九门冲组还发育浅水陆棚相的碳酸盐岩, 而剑河地区上震旦统陡山沱组与麻江-凯里地区下寒武统牛蹄塘组的沉积水体较深, 主要发育盆地相-台缘斜坡相的灰黑色泥页岩<sup>[9,24-26]</sup>。

剑河地区 C<sub>1j</sub> 泥岩(JHWH-1)、Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩(JHWH-2, JHWH-3)与凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩(YT-1)抽提物中的正构烷烃的 δ<sup>13</sup>C 值均在 -28.5‰~-33.9‰之间, 但 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩(JHWH-2, JHWH-3)抽提物中的正构烷烃 δ<sup>13</sup>C 值呈现锯齿状的分布特征(图 4a)。以上烃源岩干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的 δ<sup>13</sup>C 值均在 -29.1‰~-30.5‰之间, 但只有 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-JHWH-2, H-JHWH-3)呈现出锯齿状的分布特征, 偶碳数正构烷烃的 δ<sup>13</sup>C 值重于奇碳数正构烷烃的 δ<sup>13</sup>C 值(图 4b)。一般认为<sup>[27]</sup>, 这种正构烷烃 δ<sup>13</sup>C 值的锯齿状分布特征显示偶碳数和奇碳数正构烷烃有着不同的母质来源。这说明剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 泥岩的沉积母质类型较为多样, 而其他样品的沉积母质则更单一一些。剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩的干酪根 δ<sup>13</sup>C 值较为接近, 分别为 -31.5‰和-31.2‰; 而麻江-凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩的干酪根 δ<sup>13</sup>C 值较轻, 分别为 -34.6‰和-32.5‰(表 1), 这也可能与两者具有不同的有机母质类型有关。研究显示<sup>[11,26]</sup>, 剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 泥岩的沉积母质以浮游生物、海洋性自养菌和海生藻类为主, 而麻江-凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩的沉积母质则只以浮游生物、海洋性自养菌为主。

由此可见, 剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩与麻江-凯里 C<sub>1n</sub> 泥岩干酪根的催化加氢热解产物的甾烷分布特征较为相似, 但其正构烷烃碳同位素分布特征不尽相同, 也与剑河地区 C<sub>1j</sub> 泥岩存在差异, 表明剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 粉砂质泥岩的沉积环境与麻江-凯里地区 C<sub>1n</sub> 泥岩相似, 但不同于剑河地区 C<sub>1j</sub> 泥岩, 且剑河地区 Z<sub>2</sub>ds 的沉积有机母质类型较为多样。

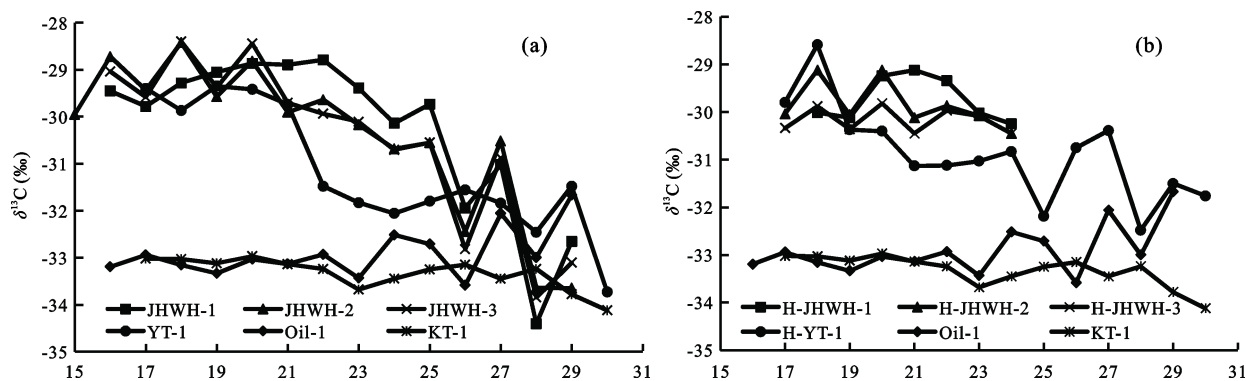


图 4 样品抽提物(a)、催化加氢热解产物(b)与油苗的正构烷烃  $\delta^{13}C$  值  
 Fig.4 The  $\delta^{13}C$  values of individual *n*-alkanes in the oils, EOM (a) and hydropyrolysates (b)

### 2.2 油苗样品的地球化学特征

剑河地区  $E_{2s}$  油苗(Oil-1)的饱和烃和芳烃的 TIC 谱图(图 5)均显示出巨大的“UCM 峰”,表明油苗遭受了生物降解作用<sup>[19,28]</sup>。油苗 Oil-1 的  $C_{27}$ - $C_{29}$  规则甾烷分布以  $C_{29}$  规则甾烷占绝对优势(图 6),  $C_{27}$ 、 $C_{28}$  规则甾烷含量较低,并且  $C_{29}\beta\alpha R$  重排甾烷优势明显;三环萜烷系列化合物占绝对优势,未检测到  $H_{29}$ 、 $H_{30}$  藿烷,这可能是由于生物降解作用不仅使得  $C_{27}$ 、 $C_{28}$  规则甾烷的含量有所消耗,也消耗了藿烷系列化合物,较抗生物降解作用的三环萜烷系列化合物得以保存,说明中寒武统石冷水组油苗可能遭受了重度生物降解作用<sup>[19,29]</sup>。油苗 Oil-1 的饱和烃  $m/z$  85 谱图显示有正构烷烃和支链烷烃的分布,这与油苗遭受严重生物降解的特征不符,其实这是严重降解原油与未降解原油混合造成的<sup>[30]</sup>。付孝悦等<sup>[6]</sup>也

曾发现中寒武统石冷水组油苗饱和烃的“UCM 峰”鼓包上有正构烷烃的出现,但认为油苗只遭受了轻微的生物降解作用,并未考虑到油苗可能为严重生物降解原油与未生物降解油的混合物。油苗 Oil-1 与凯里残余油藏油苗比较类似,凯里油苗(KT-1, KT-2)的饱和烃和芳烃 TIC 谱图显示出“UCM 峰”,其  $C_{27}$ 、 $C_{28}$  规则甾烷消耗殆尽,但饱和烃  $m/z$  85 谱图显示有正构烷烃分布(图 5, 图 6), Fang *et al.*<sup>[17]</sup>也认为这是严重生物降解原油与未生物降解油混合造成的,凯里油苗第一期充注的原油的生物降解程度可能达到了 PM 9 级。

孕甾烷、升孕甾烷、三环萜烷和三芳甾烷具有强烈抗生物降解特性<sup>[19]</sup>,可用于生物降解油的烃源对比研究。剑河地区  $E_{2s}$  油苗(Oil-1)的  $TT_{21}/TT_{23}$  值为 0.71,凯里油苗(KT-1)的  $TT_{21}/TT_{23}$  值为 0.69,两者接近(表 2);剑河地区  $E_{2s}$  油苗的孕甾烷/升孕甾

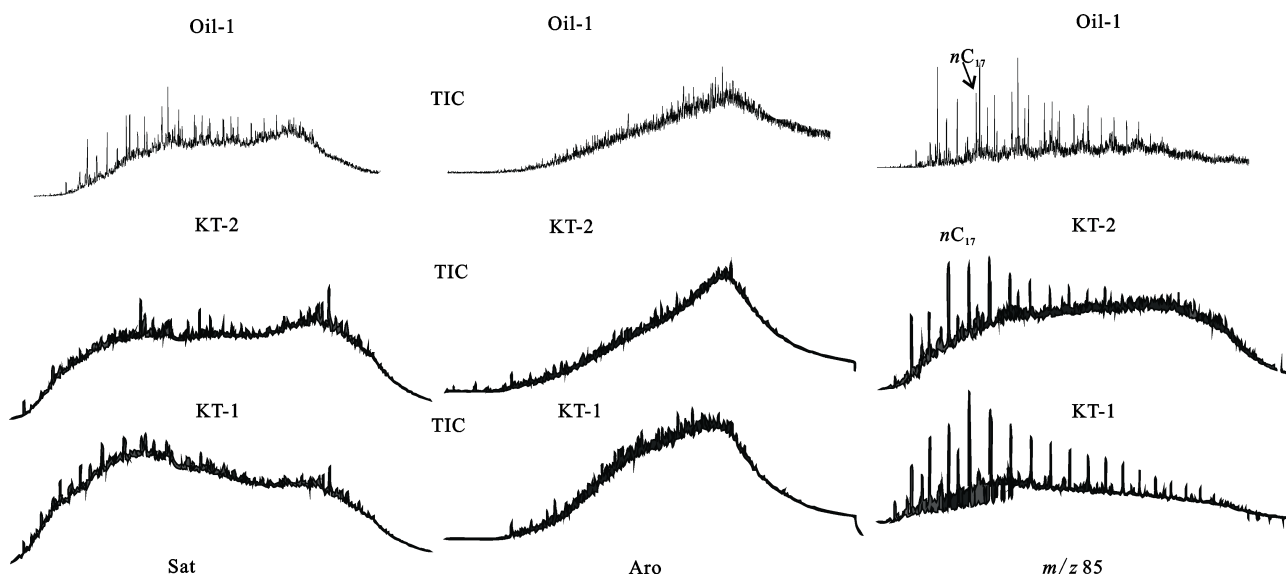


图 5 油苗样品的饱和烃 TIC 质量色谱图特征(左)、芳烃 TIC 质量色谱图特征(中)、 $m/z$  85 质量色谱图特征(右)  
 Fig.5 TIC of saturated (left) and aromatic hydrocarbon (middle) and  $m/z$  85 (right) mass chromatograms of the oil seepages



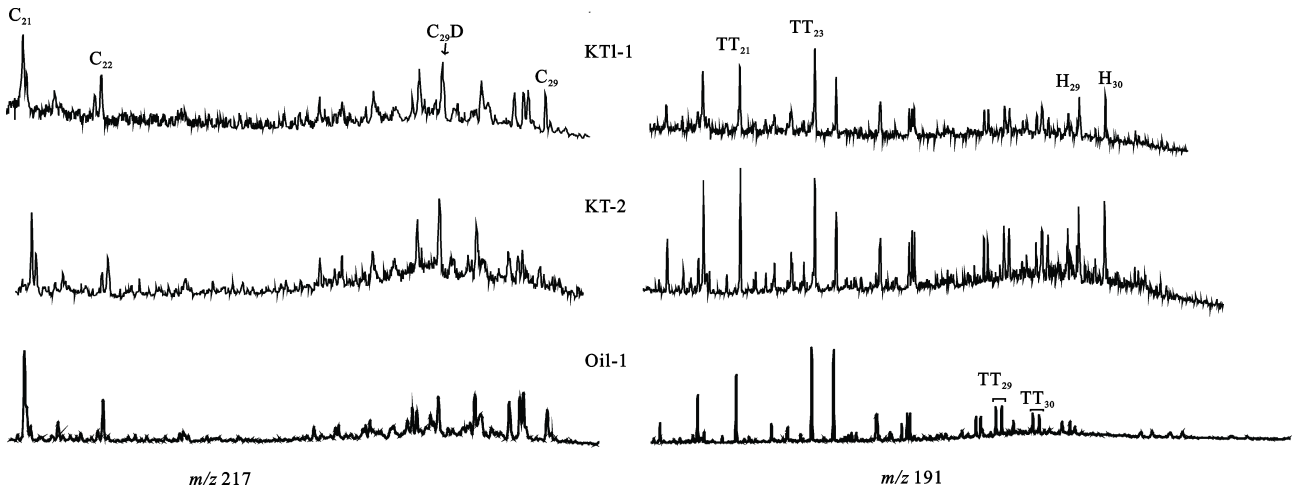


图6 油苗样品饱和烃  $m/z$  217(左)、 $m/z$  191(右)质量色谱图

Fig.6 The  $m/z$  217 (left) and  $m/z$  191 (right) mass chromatograms of the oil seepages

$C_{21}$ – $C_{21}$  孕甾烷;  $C_{22}$ – $C_{22}$  升孕甾烷;  $C_{29D}$ – $C_{29}\beta\alpha R$  重排甾烷;  $C_{29}$ – $C_{29}\alpha\alpha R$  甾烷;  $TT_{21}$ – $C_{21}$  三环萜烷;  $TT_{23}$ – $C_{23}$  三环萜烷;  $H_{29}$ – $C_{29}\alpha\beta$  藿烷;  $H_{30}$ – $C_{30}\alpha\beta$  藿烷

烷比值为 2.06, 凯里油苗(KT-1、KT-2)的孕甾烷/升孕甾烷值为 1.88、1.9, 三者较为接近(表 2); 由图 7a 可见, 剑河地区  $E_{2S}$  油苗的高碳数三芳甾烷分布特征以 TA28S 为主峰, 也与凯里油苗相似。

原油的碳同位素值受到生物降解作用的影响较小, 正构烷烃稳定碳同位素组成对比是油-油对比重要手段之一, 可用于生物降解油的烃源研究<sup>[31-32]</sup>。剑河地区  $E_{2S}$  油苗(Oil-1)的  $\delta^{13}C$  为  $-31.5\%$ , 凯里油苗(KT-1, KT-2)的  $\delta^{13}C$  分别为  $-32.2\%$ 和  $-32.3\%$ , 稍轻于剑河地区  $E_{2S}$  油苗(表 1)。剑河地区  $E_{2S}$  油苗与正构烷烃  $\delta^{13}C$  值基本在  $-32.1\%$  ~  $-33.6\%$ 之间, 凯里油苗(KT-1)的正构烷烃  $\delta^{13}C$  值在  $-32.5\%$  ~  $-33.5\%$ 之间, 两者较为接近(图 7b)。由此可见, 剑河地区  $E_{2S}$  油苗与凯里地区油苗相比, 三者的生物降解特征、生物标志物参数特征以及碳同位素特征均十分相似。

## 2.3 剑河地区中寒武统石冷水组油苗的油源对比

### 2.3.1 生物标志物参数对比

剑河地区  $E_{1j}$  泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-JHWH-1)中孕甾烷/升孕甾烷值为 2.77, 其他烃源岩干酪根样品的催化加氢热解产物中孕甾烷/升孕甾烷值在 1.78~1.94 范围内, 剑河地区  $E_{2S}$  油苗(Oil-1)的孕甾烷/升孕甾烷值为 2.06(表 2), 与剑河地区  $Z_{2ds}$  粉砂质泥岩干酪根的催化加氢热解产物最为接近。说明剑河地区  $E_{2S}$  油苗可能与  $Z_{2ds}$  粉砂质泥岩亲缘关系较近。

剑河地区  $E_{2S}$  油苗(Oil-1)的  $TT_{21}/TT_{23}$  值为 0.71(表 2); 剑河地区  $E_{1j}$  泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-JHWH-1)的  $TT_{21}/TT_{23}$  值为 1.04,  $Z_{2ds}$  粉砂质泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-JHWH-2,

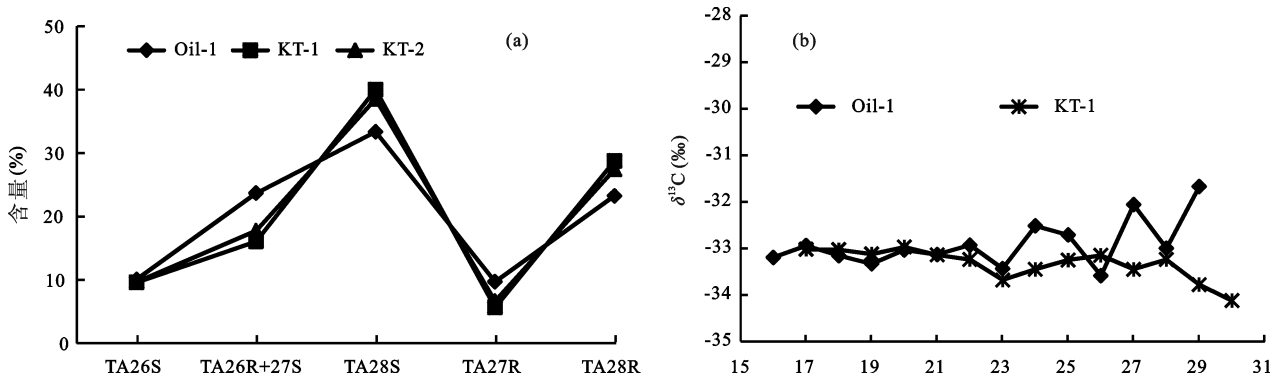


图7 油苗样品的三芳甾烷分布特征(a)和正构烷烃  $\delta^{13}C$  值(b)

Fig.7 The distributions of long chain triaromatic steroids (a) and The  $\delta^{13}C$  values of individual  $n$ -alkanes (b) in the oil samples

TA26S– $C_{26}S$  三芳甾烷; TA26R+27S– $C_{26}R$  三芳甾烷+ $C_{27}S$  三芳甾烷; TA28S– $C_{28}S$  三芳甾烷; TA27R– $C_{27}R$  三芳甾烷; TA28R– $C_{28}R$  三芳甾烷



H-JHWH-3)的  $TT_{21}/TT_{23}$  值为 0.71 和 0.67(表 2), 与油苗一致。 $Z_2ds$  粉砂质泥岩干酪根的催化加氢热解产物的  $TT_{23}/Tet_{24}$  值则为 2.25 和 2.15(表 2), 与油苗差异较大, 而  $C_{1j}$  泥岩的催化加氢热解产物的  $TT_{23}/Tet_{24}$  值为 5.02(表 2), 与油苗最为接近。表明剑河地区  $C_{1j}$  泥岩和  $Z_2ds$  粉砂质泥岩可能均对  $C_{2s}$  油苗有贡献。

### 2.3.2 正构烷烃单体碳同位素组成特征对比

剑河地区  $C_{2s}$  油苗(Oil-1)的  $\delta^{13}C$  为  $-31.52\%$ , 与剑河地区  $Z_2ds$  粉砂质泥岩、 $C_{1j}$  泥岩(JHWH-2, JHWH-3, JHWH-1)干酪根  $\delta^{13}C$  值相近(表 1); 剑河地区  $C_{2s}$  油苗的正构烷烃  $\delta^{13}C$  基本在  $-32.1\% \sim -33.6\%$  之间(图 4), 剑河地区  $C_{1j}$  泥岩(JHWH-1)与  $Z_2ds$  粉砂质泥岩(JHWH-2, JHWH-3)抽提物中的正构烷烃的  $\delta^{13}C$  值均在  $-28.5\% \sim -33.9\%$  之间, 碳数高于 26 组分的正构烷烃  $\delta^{13}C$  分布特征与  $C_{2s}$  油苗相似(图 4a); 剑河地区  $C_{1j}$  泥岩干酪根的催化加氢热解产物的正构烷烃  $\delta^{13}C$  在  $-29.1\% \sim -30.5\%$  之间, 与剑河地区  $C_{2s}$  油苗相差  $2\% \sim 3\%$  左右, 两者的正构烷烃  $\delta^{13}C$  (碳数低于 23 的组分)均未呈现锯齿状分布特征(图 4b); 与  $C_{2s}$  油苗相似的凯里地区油苗(KT-1)的正构烷烃  $\delta^{13}C$  与  $C_{1n}$  泥岩干酪根的催化加氢热解产物(H-YT-1)的正构烷烃碳同位素值也相差  $2\% \sim 3\%$  左右(图 4b)。这种差异很可能是由于烃源岩的热成熟度较高, 造成了较强的正构烷烃稳定碳同位素分馏<sup>[33-34]</sup>。表明剑河地区  $C_{2s}$  油苗可能主要来源于下寒武统烃源岩。

综上所述, 剑河地区  $C_{2s}$  油苗的孕甾烷/升孕甾烷值、 $TT_{21}/TT_{23}$  值与  $Z_2ds$  粉砂质泥岩催化加氢热解产物相近, 而  $TT_{23}/Tet_{24}$  值与  $C_{1j}$  泥岩催化加氢热解产物相近, 其总碳同位素特征接近于剑河地区  $Z_2ds$  粉砂质泥岩与  $C_{1j}$  泥岩, 其正构烷烃碳同位素分布特征接近于剑河地区  $C_{1j}$  泥岩, 表明剑河地区  $C_{2s}$  油苗来源于上震旦统-下寒武统泥质烃源岩。这显示剑河地区上震旦统-下寒武统泥质烃源岩可能发生过二次生烃, 并对中寒武统石冷水组地层两期充注, 前期烃类遭受了严重的生物降解作用, 后期烃类则较少受到生物降解作用的影响, 造成  $C_{2s}$  油苗的呈现同源混合的特征。

## 3 剑河地区残余油藏演化探讨

麻江-凯里地区与剑河地区在震旦纪-晚奥陶世为构造稳定期; 晚奥陶世-志留纪的加里东运动使得

该区域发生了强烈的造山运动, 造成区域抬升; 虽然在泥盆系-二叠系的海西期为构造稳定期, 但沉积主要在铜仁-三都断裂西侧的麻江-凯里地区, 而东侧的剑河地区为古隆起, 未接受沉积; 印支期时, 雪峰构造带发生基底拆离, 麻江-凯里、剑河地区均被迅速深埋; 随后的燕山-喜马拉雅运动则使该区域抬升剥蚀, 构造变形更为强烈。可见两区域的总体构造演化特征相似<sup>[35-36]</sup>, 主要区别只在于志留系末期的抬升高度和海西期的沉降深度。因此可以借鉴前人对麻江-凯里地区下寒武统烃源岩生烃演化特征的研究, 用以分析剑河地区的烃源岩演化特征。

前人采用岩石声发射法对麻江古油藏的最大古应力进行了恢复<sup>[37]</sup>; 分析了麻江古油藏固体沥青包裹体与流体包裹体<sup>[38-39]</sup>; 也分析了麻江古油藏沥青的 Re-Os 同位素组成<sup>[40]</sup>; 对麻江古油藏储层流体包裹体进行了测温与自生伊利石钾氩法定年<sup>[41]</sup>, 其结果均表明麻江古油藏主要成藏期为印支期, 主要破坏期为燕山晚期, 并指示出下寒武统烃源岩在加里东期开始生烃, 海西-印支期又再次生烃, 并可能形成多期原油充注的现象。这也指示出剑河地区上震旦统-下寒武统泥质烃源岩可能多次生烃。

从烃源岩的生烃演化特征分析(图 8), 剑河地区上震旦统-下寒武统泥质烃源岩(可能主要为  $Z_2ds$  泥岩)在志留系末期开始生烃( $R^0$  已达  $0.65\%$ ), 并向中寒武统石冷水组储集层运移, 随后加里东末期构造运动促使地层抬升, 聚集的烃类开始遭受生物降解作用; 石炭纪-二叠纪为构造稳定期, 该区域缓慢沉降, 而随后的印支运动, 使得雪峰构造带基底拆离, 其前锋带于燕山期末推进到剑河一带, 使剑河地区上震旦统-下寒武统泥质烃源岩被逆掩, 深埋至 4 km 以下, 此时可能主要为  $C_{1j}$  泥岩生烃, 这也与  $C_{1j}$  泥岩成熟度( $T_{max}$   $488\text{ }^\circ\text{C}$ )较低的特征相符, 所生成的烃类迅速通过构造裂隙再次进入到上覆中寒武统石冷水组地层中, 造成中寒武统石冷水组油苗呈现出两期充注的特征, 前期充注的原油遭受了严重的生物降解作用, 而后期充注的烃类较少受到生物降解作用的影响。冯常茂等<sup>[42]</sup>对剑河五河地区上震旦统灯影组和下寒武统九门冲组方解石的原生流体包裹体进行了分析, 也认为该区域成藏时间可分为两期。由此可见, 油源对比结果与上震旦统-下寒武统泥质烃源岩发生过二次生烃以及对石冷水组的二次充注是吻合的。

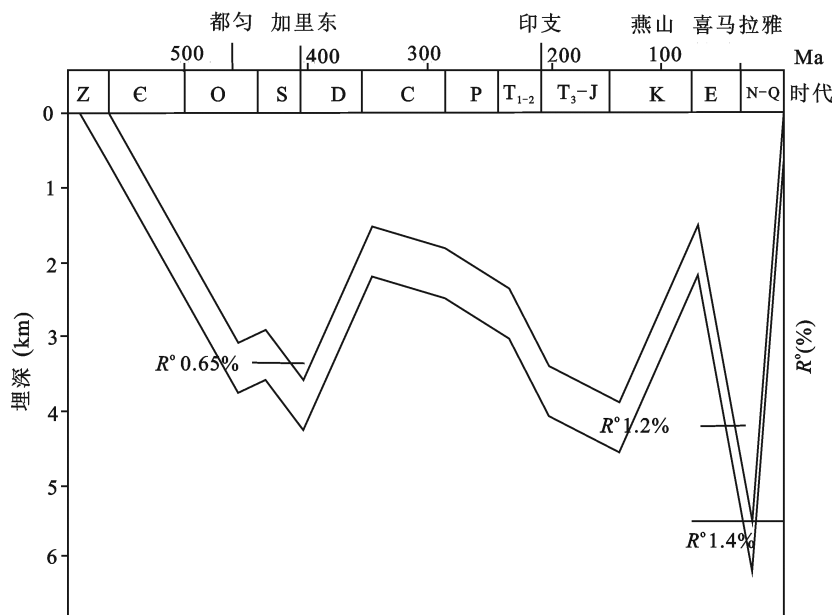


图 8 剑河地区上震旦统-下寒武统烃源岩生烃演化史(据文献[2])

Fig.8 History of hydrocarbon generation of Upper-Sinian to Lower Cambrian source rocks in Jianhe County (modified from Ma *et al.*<sup>[2]</sup>)

## 4 结 论

(1) 剑河地区上震旦统陡山沱组粉砂质泥岩的沉积环境与麻江-凯里下寒武统牛蹄塘组泥岩较为相似,但与剑河地区下寒武统九门冲组泥岩的沉积环境存在一定的差别,与后者相比,上震旦统陡山沱组粉砂质泥岩的沉积有机母质类型更为多样。

(2) 剑河地区中寒武统石冷水组油苗与凯里地区奥陶系和志留系油苗相似,为严重生物降解原油与未生物降解油的混合物,来源于上震旦统-下寒武统泥质烃源岩。

(3) 剑河地区上震旦统-下寒武统泥质烃源岩可能存在二次生烃,所生成的烃类两次充注于中寒武统石冷水组地层中,第一期供烃遭受了严重的生物降解作用,第二期的供烃则较少受到生物降解作用的影响。

中国科学院广州地球化学研究所吴亮亮博士在催化加氢热解实验中提供了帮助;中国科学院广州地球化学研究所陈华山和田彦宽工程师在 GC-MS 和 GC-C-IRMS 分析中提供了帮助,笔者衷心感谢!本工作得到了“十二五”油气专项课题(2011ZX05008-002)和有机地球化学国家重点实验室 135 项目的资助(GIGCAS 135 project Y234021001)。

## 参考文献(References):

- [1] 贺训云,姚根顺,蔡春芳,沈安江,吴敬武,黄玲,陈子焯. 黔南坳陷油苗芳烃地球化学特征及意义[J]. 地球化学, 2012, 41(5): 442-451.  
He Xun-yun, Yao Gen-shun, Cai Chun-fang, Shen An-jiang, Wu Jing-wu, Huang Ling, Chen Zi-liao. Aromatic hydrocarbons distribution in oil seepages from the southern Guizhou Depression, SW China: Geochemical characteristics and geological implications[J]. Geochimica, 2012, 41(5): 442-451 (in Chinese with English abstract).
- [2] 马力,陈焕疆,甘克文,徐克定,许效松,吴根耀. 中国南方大地构造和海相油气地质[M]. 北京:地质出版社,2004: 513-534.  
Ma Li, Chen Huan-jiang, Gan Ke-wen, Xu Ke-ding, Xu Xiao-song, Wu Gen-yao. Geotectonic and Petroleum Geology of Marine Sedimentary Rocks in Southern China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 513-534 (in Chinese).
- [3] 张渠,腾格尔,张志荣,秦建中. 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 Zhi-rong, Qin Jian-zhong. Oil source of oil seepage and solid bitumen in Kaili-Majiang area[J]. Acta Geol Sinica, 2007, 81(8): 1118-1124 (in Chinese with English abstract).
- [4] 彭金宁,刘光祥,罗开平,吕俊祥. 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.  
Peng Jin-ning, Liu Guang-xiang, Luo Kai-ping, Lü Jun-xiang. Analysis of oil and source rock correlation and pooling history in Kaili area[J]. J Southwest Pet Univ (Sci Technol), 2011, 33(3): 61-66 (in Chinese with English abstract).
- [5] 黄玲,李洋,李国军,徐征语,熊绍云,李昌. 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 Guo-jun, Xu Zheng-yu, Xiong Shao-yun, Li Chang. Geochemical characteristics and origin of Ordovician well crude oil and oil seepages from limestone fractures and vugs in Kaili area, southeastern Guizhou[J]. Mar Origin Pet Geol, 2013, 18(1): 19–25 (in Chinese with English abstract).
- [6] 付孝悦, 梁狄刚, 陈建平, 赵喆, 边立曾, 张水昌, 钟宁宁, 谢增业, 徐志斌. 南方复杂构造区有效烃源岩评价[R]. 中国石油化工股份有限公司勘探南方分公司, 2007: 496–531.
- Fu Xiao-yue, Liang Di-gang, Chen Jian-ping, Zhao Zhe, Bian Li-zeng, Zhang Shun-chang, Zhong Ning-ning, Xie Zeng-ye, Xu Zhi-bing. The effective hydrocarbon source rocks evaluation in complex tectonic area, South China[R]. Sinopec Exploration Southern Company, 2007: 496–531 (in Chinese).
- [7] 贺训云, 蔡春芳, 姚根顺, 熊湘华, 沈安江, 向雷, 吴敬武. 黔南坳陷油苗来源: 碳、硫同位素及生物标志物证据[J]. 岩石学报, 2013, 29(3): 1059–1072.
- He Xun-yun, Cai Chun-fang, Yao Gen-shun, Xiong Xiang-hua, Shen An-jiang, Xiang Lei, Wu Jing-wu. Origins of oil seepages in the southern Guizhou Depression, SW China: Evidence from carbon isotopes, sulfur isotopes and biomarkers[J]. Acta Petrol Sinica, 2013, 29(3): 1059–1072 (in Chinese with English abstract).
- [8] 胡南方. 贵州震旦系陡山沱组生油岩特征[J]. 贵州地质, 1997, 14(3): 244–252.
- Hu Nan-fang. Features of oil-source rocks of Sinian Doushantuo Formation, Guizhou[J]. Guizhou Geol, 1997, 14(3): 244–252 (in Chinese with English abstract).
- [9] 梅冥相, 周鹏, 张海, 陈永红, 聂瑞贞. 上扬子区震旦系层序地层格架及其形成的古地理背景[J]. 古地理学报, 2006, 8(2): 219–231.
- Mei Ming-xiang, Zhou Peng, Zhang Hai, Chen Yong-hong, Nie Rui-zhen. Sequence stratigraphic framework and its palaeogeographical background for the Sinian of Upper Yangtze Region[J]. J Palaeogeogr, 2006, 8(2): 219–231 (in Chinese with English abstract).
- [10] 蒲勇, 封晓霞, 赵泽恒, 周建平. 黔中隆起及周缘下组合烃源岩特征及综合评价[J]. 天然气勘探与开发, 2010, 33(4): 8–15.
- Pu Yong, Feng Xiao-xia, Zhao Ze-heng, Zhou Jian-ping. Characteristics and comprehensive evaluation of source rock in Central Guizhou Uplift and adjoining lower assemble[J]. Nat Gas Explor Develop, 2010, 33(4): 8–15 (in Chinese with English abstract).
- [11] 杨平, 谢渊, 李旭兵, 柏道远, 刘早学, 陈厚国. 雪峰山西侧震旦系陡山沱组烃源岩生烃潜力及油气地质意义[J]. 中国地质, 2012, 39(5): 1299–1310.
- Yang Ping, Xie Yuan, Li Xu-bing, Bai Dao-yuan, Liu Zao-xue, Chen Hou-guo. Hydrocarbon-generating potential of the source rocks of the Sinian Doushantuo Formation on the western side of the Xuefeng Mountain[J]. Geol China, 2012, 39(5): 1299–1310 (in Chinese with English abstract).
- [12] Love G D, Snape C E, Fallick A E. Differences in the mode of incorporation and biogenicity of the principle aliphatic constituents of a Type I oil shale[J]. Org Geochem, 1998, 28(12): 797–811.
- [13] Liao Yu-hong, Fang Yun-xing, Wu Liang-liang, Geng An-song, Hsu S C. The characteristics of the biomarkers and  $\delta^{13}\text{C}$  of *n*-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydrolysis[J]. Org Geochem, 2012, 46(4): 56–65.
- [14] 方允鑫, 耿安松, 廖玉宏, 吴亮亮. 催化加氢热解法在南丹大厂古油藏固体沥青油源对比中应用[J]. 地球化学, 2012, 41(2): 122–130.
- Fang Yun-xin, Geng An-song, Liao Yu-hong, Wu Liang-liang. Application of catalytic hydrolysis in solid bitumen-source correlation of the paleo-oil reservoirs in Nandan area[J]. Geochimica, 2012, 41(2): 122–130 (in Chinese with English abstract).
- [15] Wu Liang-liang, Liao Yu-hong, Fang Yun-xin, Geng An-song. The comparison of biomarkers released by hydrolysis and by Soxhlet extraction from source rocks of different maturities[J]. Chinese Sci Bull, 2013, 58(3): 373–383.
- [16] Fang Yun-xin, Liao Yu-hong, Wu Liang-liang, Geng An-song. The origin of solid bitumen in the Honghuayuan Formatin ( $\text{O}_1\text{h}$ ) of the Majiang paleo-reservoir-Evidence from catalytic hydrolysis[J]. Org Geochem, 2014, 68(12): 107–117.
- [17] Fang Y X, Liao Y H, Wu L L, Geng A S. Oil-source correlation for the paleo-reservoir in the Majiang area and remnant reservoir in the Kaili area, South China[J]. J Asian Sci, 2011, 41(2): 147–158.
- [18] Huang Di-fan, Zhang Da-jiang, Li Jin-chao. The origin of 4-methyl steranes and pregnanes from Tertiary strata in the Qaidam Basin, China[J]. Org Geochem, 1994, 22(2): 343–348.
- [19] Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1993: 182–363.
- [20] 孙涛, 段毅. 煤系有机质生成烃类中甾烷系列化合物地球化学特征——以高温封闭体系下热模拟实验为例[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(6): 1082–1087.
- Sun Tao, Duan Yi. Geochemical characteristics of steranes of coal generated hydrocarbons: A case of high temperature and fined simulated experiment[J]. Nat Gas Geosci, 2011, 22(6): 1082–1087 (in Chinese with English abstract).
- [21] 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究——生物标志化合物的组成和演化[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1): 13–16.
- Duan Yi, Zhou Shi-xin. Study on thermal simulation of carboniferous source rocks in Tarim Basin: . Composition and evolution of biomarkers[J]. Oil Gas Geol, 2001, 22(1): 13–16 (in Chinese with English abstract).
- [22] Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. Am Assoc Pet Geol Bull, 1985, 69(8): 1255–1268.
- [23] Clark J P, Philp R P. Geochemical characterization of

- evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta[J]. *Can Pet Geol Bull*, 1989, 37(4): 401–416.
- [24] 梅冥相, 张丛, 张海, 孟晓庆, 陈永红. 上扬子区下寒武统的层序地层格架及其形成的古地理背景[J]. *现代地质*, 2006, 20(2): 195–208.
- Mei Ming-xiang, Zhang Cong, Zhang Hai, Meng Xiao-qing, Chen Yong-hong. Sequence stratigraphic frameworks and their forming backgrounds of paleogeography for the Lower Cambrian of the Upper-Yangtze region[J]. *Geoscience*, 2006, 20(2): 195–208 (in Chinese with English abstract).
- [25] 腾格尔, 秦建中, 郑伦举. 黔南坳陷海相优质烃源岩的生烃潜力及时空分布[J]. *地质学报*, 2008, 82(3): 366–372.
- Tenger, Qin Jian-zhong, Zheng Lun-ju. Hydrocarbon potential on excellent hydrocarbon source rock in southern Guizhou depression and its special-temporal distribution[J]. *Acta Geol Sinica*, 2008, 82(3): 366–372 (in Chinese with English abstract).
- [26] 刘家洪, 杨平, 谢渊, 杜秋定, 张娣. 雪峰山西侧地区下寒武统牛蹄塘组烃源岩特征与油气地质意义[J]. *地质通报*, 2012, 31(11): 1886–1893.
- Liu Jia-hong, Yang Ping, Xie Yuan, Du Qiu-ding, Zhang Di. Characteristics and hydrocarbon significance of the source rocks of Lower Cambrian Niutitang Formation on the western side of the Xuefeng Mountain[J]. *Geol Bull China*, 2012, 31(11): 1886–1893 (in Chinese with English abstract).
- [27] Dawson D, Grice K, Wang S X, Alexander R, Radke J. Stable hydrogen isotopic composition of hydrocarbons in torbanites (Late Carboniferous to Late Permian) deposited under various climatic conditions[J]. *Org Geochem*, 2004, 35(2): 189–197.
- [28] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, Rowland S J, Sheppard P N. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crudes oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia[J]. *Org Geochem*, 1984, 6(62): 619–632.
- [29] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker Guide : Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*[M]. Second Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 698–699.
- [30] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, Noble R A, Woodhouse G W. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47(12): 2091–2106.
- [31] Kvenvolden K A, Hostettler F D, Carlson P R, Rapp J B, Threlkeld C N, Warden A. Ubiquitous tar balls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sound, Alaska[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(10): 2684–2694.
- [32] Sun Y G, Chen Z Y, Xu S P, Cai P X. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual *n*-alkanes accompanying biodegradation: Evidence from a group of progressively biodegraded oils[J]. *Org Geochem*, 2005, 36(2): 225–238.
- [33] Bjørøy M, Hall K, Gillyon P, Jumeau J. Carbon isotope variation in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils[J]. *Chem Geol*, 1991, 93(1/2): 13–20.
- [34] Galimov E M. Isotope organic geochemistry[J]. *Org Geochem*, 2006, 37(10): 1200–1262.
- [35] 戴传固, 杨大欢. 黔东南地区构造特征[J]. *贵州地质*, 2001, 18(1): 2–6.
- Dai Chuan-gu, Yang Da-huan. Structural characteristic of southeast Guizhou area[J]. *Guizhou Geol*, 2001, 18(1): 2–6 (in Chinese with English abstract).
- [36] 张江江. 黔南坳陷构造演化研究[D]. 东营: 中国石油大学, 2012.
- Zhang Jiang-jiang. The research of tectonic evolution in Southern Guizhou Depression[D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 2012 (in Chinese).
- [37] 崔敏, 汤良杰, 王鹏昊, 郭彤楼, 路兴斌. 雪峰隆起西南缘古应力特征及其石油地质意义[J]. *地质力学学报*, 2009, 15(3): 289–295.
- Cui Min, Tang Liang-jie, Wang Peng-hao, Guo Tong-lou, Lu Xing-bin. Characteristics of the paleo-stress in the southwestern margin of Xuefeng uplift and its significance for petroleum geology[J]. *J Geomech*, 2009, 15(3): 289–295 (in Chinese with English abstract).
- [38] 刘劲松, 马昌前, 王世明, 陈玲, 李民. 麻江古油藏原生水晶中固体沥青包裹体的发现及地质意义[J]. *地质科技情报*, 2009, 28(6): 40–50.
- Liu Jin-song, Ma Chang-qian, Wang Shi-ming, Chen Ling, Li Min. Mineralizing system texture and exploration idea of the Laochang polymetallic deposits in Lancang, Yunnan[J]. *Geol Sci Technol Inf*, 2009, 28(6): 40–50 (in Chinese with English abstract).
- [39] 向才富, 汤良杰, 李儒峰, 庞雄奇. 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(1): 70–77.
- Xiang Caifu, Tang Liangjie, Li Rufeng, Pang Xiongqi. Episodic fluid movements in superimposed basin: Combined evidence from outcrop and fluid inclusions of the Majiang ancient oil reservoir, Guizhou Province[J]. *Sci China (D)*, 2008, 38(1): 70–77 (in Chinese).
- [40] 陈玲. 华南麻江海相古油藏沥青 Re-Os 同位素特征及其对油藏形成和破坏时代的约束[D]. 武汉: 中国地质大学, 2010.
- Chen Lin. Rhenium-osmium isotopic features of bitumen from the Majiang marine paleo-oil reservoir in South China: Constraints for timing of hydrocarbon accumulation and reservoir destruction[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2010 (in Chinese with English abstract).
- [41] 高波, 沃玉进, 周雁, 彭勇民, 刘全有, 李双建. 贵州麻江古油藏成藏期次[J]. *石油与天然气*, 2012, 33(3): 417–423.
- Gao Bo, Wo Yu-jin, Zhou Yan, Peng Yong-min, Liu Quan-you, Li Shuang-jian. Hydrocarbon accumulation phases of Majiang paleo-oil reservoir in Guizhou[J]. *Oil Gas Geol*, 2012, 33(3): 417–423 (in Chinese with English abstract).
- [42] 冯常茂, 牛新生, 吴冲龙. 黔中隆起及周缘地区下组合含油气流体包裹体研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(2): 121–126.
- Feng Chang-mao, Niu Xin-sheng, Wu Chong-long. A study of hydrocarbon fluid inclusions in Qianzhong uplift and its adjacent areas[J]. *Acta Petrol Mineral*, 2008, 27(2): 121–126 (in Chinese with English abstract).