

文章编号: 1001-6112(2001)04-0433-05

塔里木盆地群 5 井和曲 1 井原油的油源研究

——脂肪酸及烷基环己烷系列化合物提供的新证据

段毅, 周世新, 孟自芳

(中国科学院 兰州地质研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 塔里木盆地群 5 井和曲 1 井原油中的脂肪酸主要来自母源, 其组成特征反映了母质主要为菌藻类。群 5 井和曲 1 井原油含有丰富的烷基环己烷系列化合物。脂肪酸和烷基环己烷系列分布特征, 在群 5 井和曲 1 井原油中差别显著, 反映了它们具有不同的油源。结合原油的碳同位素、长链三环萜烷、藿烷和甾烷组成特征, 认为塔里木盆地群 5 井原油可能来自寒武-奥陶系海相碳酸盐岩生油岩, 而曲 1 井原油可能来自石炭系海相泥岩生油岩。

关键词: 脂肪酸; 长链烷基环己烷; 原油; 油源; 塔里木盆地

中图分类号: 122.1

文献标识码: A

塔里木盆地群 5 井和曲 1 井原油均产于曲苦恰克构造带的下石炭统巴楚组。人们应用地球化学方法并结合油藏地质, 对它们的油源问题已经进行了一些研究, 但是这些研究仍存在争议。原油中脂肪酸被认为是一类有用的生物标志化合物, 已经用于研究原油的成熟度、生物降解和石油运移过程^[2]。原油中环烷烃比正构烃稳定, 受热力和运移影响相对小, 其分布和组成特征对追索原油的油源和进行油与油对比都是有用的。本文对群 5 井和曲 1 井原油中脂肪酸和长链烷基环己烷进行了分析, 根据它们的分布和组成特征, 进行了油-油对比, 并结合原油的碳同位素、长链三环萜烷、藿烷和甾烷组成特征, 探讨了原油的油源问题, 为进一步认识群 5 井和曲 1 井原油的油源提供了新证据。

1 样品及实验方法

研究油样采自群 5 井和曲 1 井, 深度分别为 4 874~4 884m 和 4 745~4 731m。

油样先用柱色层分离成饱和烃、芳烃和非烃 3

个组分。然后饱和烃用 5 Å 分子筛络合分离成正构烷烃和异构、环烷烃 2 个组分; 非烃用 KOH-甲醇溶液皂化后, 用二氯甲烷萃取中性组分, 剩余溶液用 HCl 酸化后, 再用二氯甲烷萃取酸性组分。酸性组分用 BF₃-甲醇溶液酯化, 并与异构和环烷烃组分一起进行 GC、GC-MS 分析。GC-MS 分析条件为: MS 为 PH5989A, 离子源温度 250 °C, 电离能量 70eV; GC 为 PH5890 色谱柱是 SE-4 毛细管柱(30 × 0.25mm), 载气为 He, 起始温度 80 °C, 以 4 °C/min 升至 300 °C, 然后恒温 30min。化合物根据色谱保留时间、质谱图解释和标准图谱对比确定。

2 讨论

2.1 脂肪酸

塔西南群 5 井和曲 1 井原油中检出的脂肪酸见图 1。正构脂肪酸碳数分布在 C₁₀-C₂₆ 之间, 呈单峰分布特征, 主峰碳数群 5 井原油为 C₁₆, 曲 1 井原油则为 C₁₅。除了植烷酸外, 缺少其他异构脂肪酸和不饱和脂肪酸。

收稿日期: 2000-08-18; 修订日期: 2001-03-23.

基金项目: 中国科学院知识创新工程(KZCX2-1); “九五”国家重点科技攻关项目(96-111-01-04-02); 国家自然科学基金(400072040).

作者简介: 段毅(1956-), 男(汉族), 甘肃庆阳人, 博士、研究员, 主要从事有机地球化学研究工作。

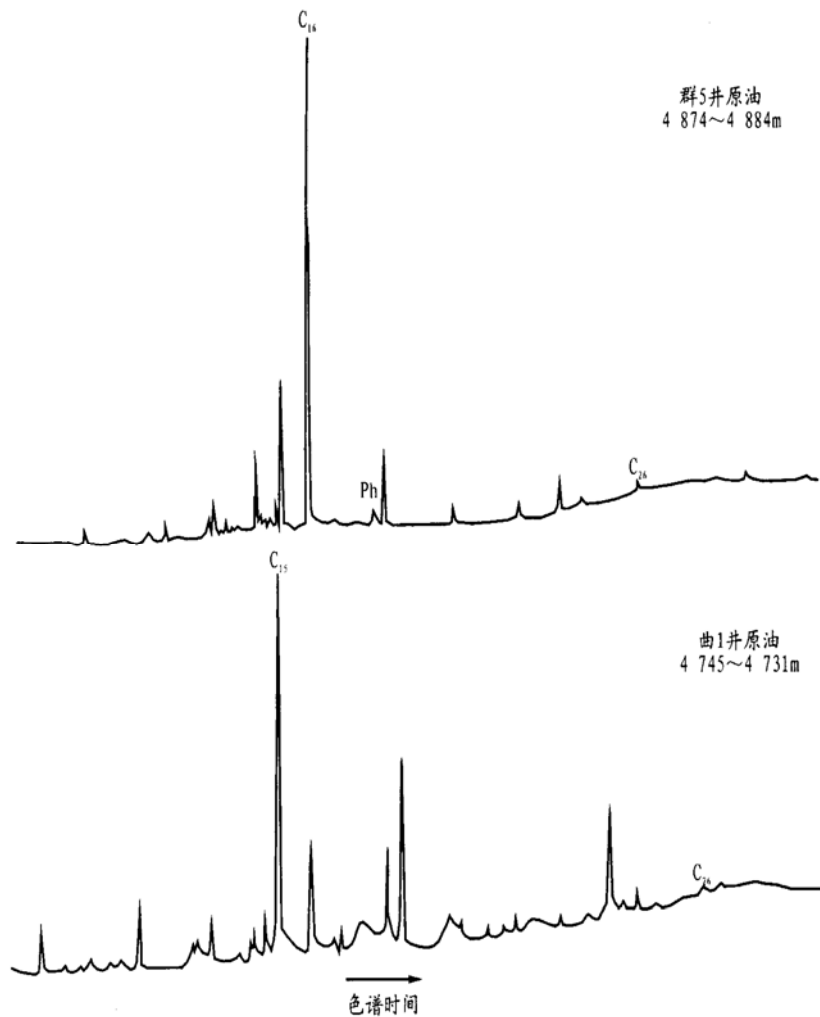


图 1 群 5 井和曲 1 井原油中脂肪酸分布(Ph-植烷酸)

Fig. 1 Distribution of fatty acids in crude oils from well Qurr-5 and well Qurr-1

原油中脂肪酸具有多种来源途径。首先,原油中脂肪酸与原油具有同源性,均可以来自源岩。研究表明,在石油形成过程中,脂肪酸生成量的最大值在生油高峰以前,次最大值与生油高峰同步。先期形成的脂肪酸主要来自生物成因的游离脂肪酸,后期形成的脂肪酸主要起源于脂肪酸的分解、干酪根的降解和被大分子保护的脂肪酸的释放^[3]。从这种意义上讲,在原油成熟度不太高的情况下,其中脂肪酸的组成反映了母质来源。现代生物和沉积物中脂肪酸研究表明,低碳数脂肪酸一般来自浮游生物和细菌有机质^[4,5],而高碳数脂肪酸一般来自陆源高等植物有机质,不饱和脂肪酸和异构脂肪酸主要来自细菌^[6,7]。这种认识也被单体脂肪酸碳同位素研究所证实^[8]。原油中脂肪酸的来源也与此类似,Jaff•等^[2]研究了不同沉积环境中形成的原油中脂肪酸,结果表明,海相原油低碳数脂肪酸占绝对优势,陆相原油含有相对多的高碳数脂肪酸,海陆相混

源原油中脂肪酸分布介于上述两者之间。塔里木盆地西南地区群 5 井和曲 1 井原油中脂肪酸,以低碳数占绝对优势,其母质应以菌藻类为主。其次,原油中脂肪酸可以来自其运移过程中对岩石中的溶解,但是这种来源的脂肪酸同时受地质色层效应的影响,使原油具有较高的高碳数脂肪酸。从群 5 井和曲 1 井原油中脂肪酸的分布特征来看,可以排除这种成因脂肪酸有意义的贡献。另外,原油中脂肪酸可以来自原油生物降解过程中的细菌脂类。可是群 5 井和曲 1 井原油为非生物降解原油,同时其中未检出不饱和脂肪酸和异构脂肪酸,这些脂肪酸均来自细菌^[9]。因此,也排除了群 5 井和曲 1 井原油中脂肪酸的后期细菌成因。如上所述,不同碳数脂肪酸具有不同的生物源,因此可以选择一些脂肪酸比值作为参数,进行油与油对比。由表 1 可见, C_{15}/C_{16} 、 C_{16}/C_{18} 和 $C_{15}/(C_{16}+C_{18})$ 比值,在群 5 井和曲 1 井原油中相差较大,说明它们具有不同的油源。

表1 原油中脂肪酸分析参数

Table 1 Analytical parameters of fatty acids in crude oils

样品	碳数范围	主峰碳	C ₁₅ /C ₁₆	C ₁₅ /C ₁₈	C ₁₆ /C ₁₈	C ₁₅ /(C ₁₆ +C ₁₈)
群5井	C ₁₀ -C ₂₆	C ₁₆	0.29	2.35	8.06	0.26
曲1井	C ₁₀ -C ₂₆	C ₁₅	3.85	2.00	0.52	1.32

表2 原油中长链烷基环己烷分析参数

Table 2 Analytical parameters of long chain alkyl cyclohexanes in crude oils

样品	烷基环己烷					烷基-对甲基-环己烷				
	碳数范围	主峰碳数	峰形	C ₂₀ ⁻ /C ₂₀ ⁺	奇碳数/偶碳数	碳数范围	主峰碳数	峰形	C ₂₀ ⁻ /C ₂₀ ⁺	奇碳数/偶碳数
群5井	C ₁₂ -C ₂₉	C ₁₃	单峰形	3.68	1.03	C ₁₂ -C ₂₇	C ₁₃	单峰形	3.89	1.17
曲1井	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₄ 、C ₁₉	双峰形	1.45	1.01	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₅ 、C ₁₉	双峰形	1.67	1.15
塔中402井	C ₁₂ -C ₂₉	C ₁₃ 、C ₁₉	双峰形	1.61	1.25	C ₁₂ -C ₂₇	C ₁₅ 、C ₂₁	双峰形	1.59	1.19

2.2 长链烷基环己烷系列化合物

对群5井和曲1井原油进行5 Å分子筛络合,完全除去正构烷烃,剩下的异构和环烷烃馏分中,含有丰富的长链烷基环己烷、长链烷基-对甲基-环己烷和长链烷基-间甲基-环己烷(图2、3)。群5井原油中烷基环己烷、烷基-对甲基-环己烷和烷基-间甲基-环己烷均呈单峰形分布,烷基环己烷和烷基-对甲基-环己烷碳数分别在C₁₂-C₂₉和C₁₂-C₂₇之间,主峰碳数均为C₁₃,C₂₀⁻/C₂₀⁺比值分别为3.68和3.89,奇碳数/偶碳数化合物比值分别为1.03和1.17(表2)。可是,曲1井原油中这些化合物的分布特征与群5井原油具显著差别。曲1井原油中这些化合物均是双峰型分布,烷基环己烷和烷基-对甲基-环己烷碳数分别为C₁₂-C₃₂和C₁₂-C₃₁,主峰碳数分别为C₁₄、C₁₉和C₁₅、C₁₉,C₂₀⁻/C₂₀⁺比值分别为1.45和1.67,奇碳数/偶碳数化合物比值分别为1.01和1.15。烷基环己烷、烷基-对甲基-环己烷和烷基-间甲基-环己烷在群5井和曲1井原油中这种分布差异,也表明群5井和曲1井原油具有不同的来源,这与它们的脂肪酸研究结果相均合。

2.3 群5井和曲1井原油的油源

上述群5井和曲1井原油中脂肪酸和长链烷基环己烷系列化合物的研究结果表明,群5井和曲1井原油具有不同的来源。原油的碳同位素组成是认识其来源的有效方法。已研究表明,群5井和曲1井原油的碳同位素组成差别显著,前者具有轻的碳同位素组成,δ¹³C值为-34.4‰,后者具有较重的碳同位素组成,δ¹³C值为-31.6‰,并与研究地区寒武-奥陶系和石炭系生油岩δ¹³C值相比较^①,可以认为群5井原油来自塔西南地区寒武-奥陶系海相生油岩,而曲1井原油来自石炭系海相生油岩。进一步证据是:(1)群5井原油的长链三环萜烷相对含量高于曲1井原油,Σ三环萜烷/Σ藿烷比值在群5井和曲1井原油中分别为2.82和0.52(表3)。越来越多的研究表明,长链三环萜烷含量与沉积环境的盐度有一定的正相关性,一般高盐度的咸水环境下形成的生油岩具有较丰富的长链三环萜烷,例如江汉盆地、柴达木盆地和泌阳凹陷咸水环境下形成的生油岩含丰富的长链三环萜烷^[10],从这种意义上讲,群5井原油可能来自寒武-奥陶系碳酸盐岩生油岩;(2)群5井原油含有丰富的C₂₇甾烷(占56.1%),而曲1井原油具有丰富的C₂₉甾烷(占

① 黄第藩,梁狄刚.塔里木盆地油气生成与演化.“八五”科研报告,1995.

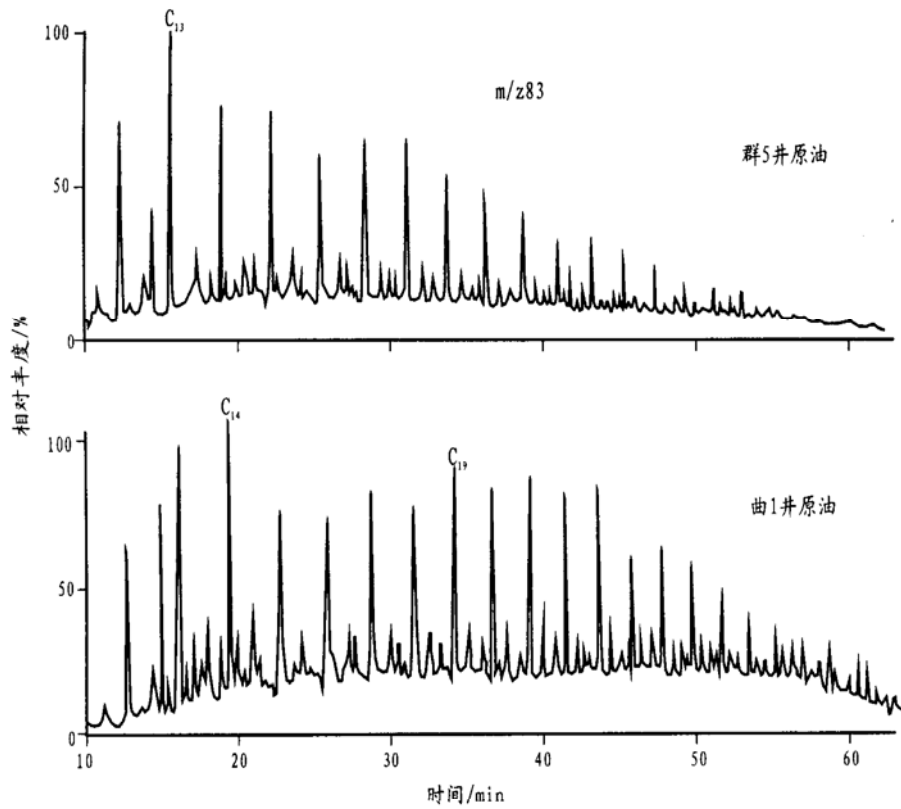


图 2 群 5 井和曲 1 井原油中长链烷基环己烷分布

Fig. 2 Distribution of long-chain alkyl cyclohexanes in crude oils from well Qur-5 and well Qur-1

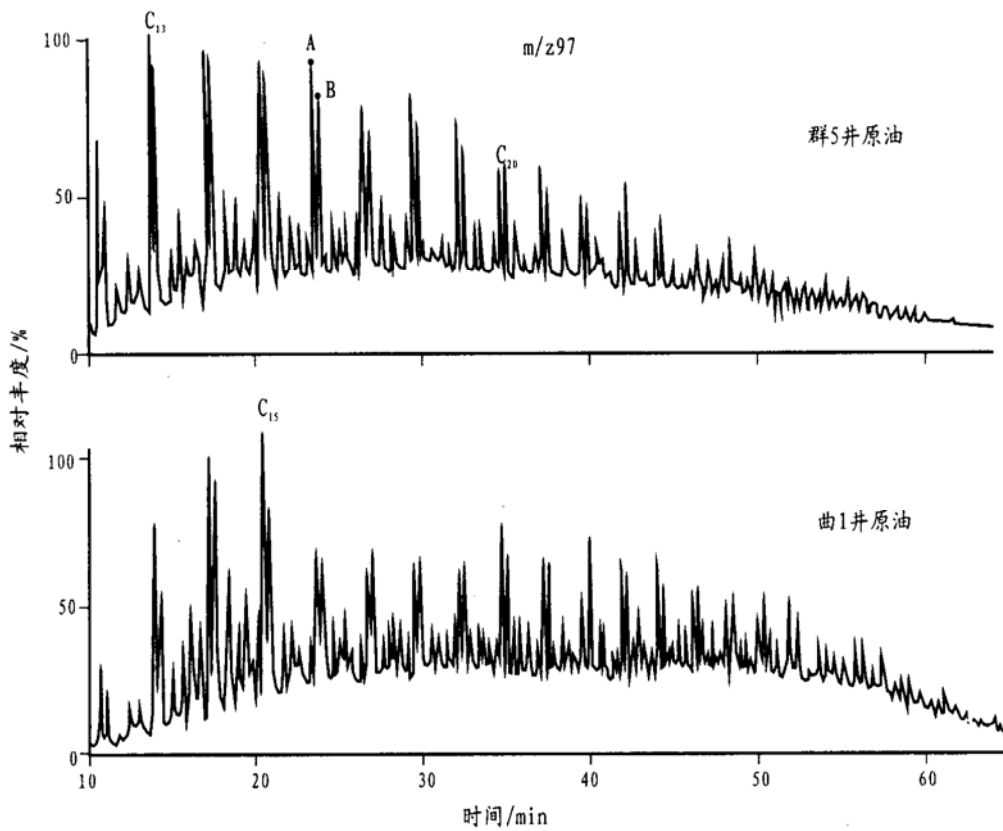


图 3 群 5 井和曲 1 井原油中长链烷基甲基环己烷分布

A. 烷基对甲基环己烷系列; B. 烷基间甲基环己烷系列

Fig. 3 Distribution of long-chain alkyl methyl cyclohexanes in crude oils from well Qur-5 and well Qur-1

59.6%)。C₂₇甾烷主要来自浮游动物, C₂₉甾烷主要来自浮游植物和高等植物^[11], 这表明曲1井原油来自石炭系生油岩; (3) 群5井和曲1井原油中长链三环萜烷均呈现为 C₂₃ > C₂₁, C₂₁/C₂₃ 比值在群5井和曲1井原油中分别为 0.54 和 0.75(表3)。已研究发现, 石炭系生油岩及其生成的原油 C₂₁/C₂₃ 比值一般大于 1, 而寒武-奥陶系生油岩及其生成的原油该比值通常小于 1^[12]。这就进一步说明了群5井原油来自寒武-奥陶系生油岩。笔者^①曾对石炭系泥岩和碳酸盐岩生油岩中生物标志化合物组成和演化进行了热模拟实验, 结果表明, 只有泥岩生油岩在生油高峰以前生成的液态烃中 C₂₁/C₂₃ 比值小于 1。塔西南地区石炭系生油岩处于低成熟阶段, 因此曲1井原油中长链三环萜烷 C₂₁/C₂₃ 比值小于 1, 这就意味着曲1井原油可能来自石炭系泥岩生油岩。

2 结论

塔里木盆地群5井和曲1井原油含有丰富的脂肪酸和长链烷基环己烷系列化合物。脂肪酸碳数分布在 C₁₀-C₂₆ 之间, 呈单峰型分布, 主峰碳数群5井原油为 C₁₆, 曲1井油为 C₁₅。研究表明, 这些脂肪酸主要来自母源, 其分布特征反映了母质主要为菌藻类。长链烷基环己烷碳数分布在 C₁₂-C₃₂ 之间, 在群5井原油中单峰型分布, 主峰碳数为 C₁₃; 在曲1井原油中呈双峰型分布, 主峰碳数为 C₁₄、C₁₅ 和 C₁₉。群5井和曲1井原油中脂肪酸、长链烷基环己烷分布特征的显著差异, 反映了它们具有不同的油源。结合原油的碳同位素、长链三环萜烷、藿烷和甾烷组成特征, 认为群5井原油可能来自寒武-奥陶系海相碳酸盐岩生油岩, 而曲1井原油可能来自石炭系海相泥岩生油岩。

参考文献:

- [1] 刘洛夫, 王伟华, 徐新德, 等. 塔里木盆地群5井原油芳烃地球化学研究[J]. 沉积化学报, 1996, 14(2): 47-55.
- [2] Jaff R, Gallardo M T. Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela[J]. Org Geochem, 1993, 20(7): 973-984.
- [3] Jaff R, Cardinali P R. Generation and maturation of carboxylic acids in ancient sediments of the Maracaibo Basin, Venezuela[J]. Org Geochem, 1990, 16: 211-218.
- [4] Heras X, Grimalt J O, Albaiges J, et al. Origin and diagenesis of the organic matter in Miocene freshwater lacustrine phosphates (Cerdanya Basin, Eastern Pyrenees)[J]. Org Geochem, 1989, 14: 667-677.
- [5] 段毅, 罗斌杰, 钱古盛, 等. 南沙海洋沉积物中脂肪酸组成和分布特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1996, 16(2): 23-31.
- [6] Matsuda H, Koyama T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments- I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1977, 41: 771-783.
- [7] 段毅, 崔明中, 罗斌杰, 等. 我国海洋沉降颗粒物质的有机地球化学研究——I. 有机质通量及烃类化合物和脂肪酸分布特征[J]. 中国科学(D辑), 1997, (5): 442-446.
- [8] Duan Yi, Wen Qibin, Zheng Guodong, et al. Isotopic composition and probable origins of individual fatty acids in modern sediments from Ruoergai Marsh and Nansha Sea, China[J]. Organic Geochemistry, 1997, (7/8): 583-589.
- [9] Mackenzie A S, Wolff G A, Maxwell J R. Fatty acids in some biodegraded petroleum. Possible origin and significance[A]. Bioray, et al. Advances in Organic Geochemistry, 1981[C]. Wiley, Chichester, 1983. 637-649.
- [10] 妥进才, 曾凡刚, 黄杏珍. 泌阳凹陷湖相碳酸盐岩中的三环萜烷及其热演化[J]. 地球化学, 1999, 28(1): 34-41.
- [11] Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter[J]. Org Geochem, 1986, (9): 83-99.
- [12] 段毅, 惠荣耀, 丁安娜, 等. 塔里木盆地原油的成因研究[J]. 甘肃地质学报, 1997, 6(1): 67-73.

(下转第456页)

① 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验地球化学研究——㊟生物标志化合物和演化特征. 石油与天然气地质, (待刊).

A NEW TECHNIQUE FOR MEASURING ARGON ISOTOPE IN NATURAL GAS

SUN Ming-liang

(*State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China*)

Abstract: The Ar concentration in natural gases ranges from $n \times 10^{-4} \sim n \times 10^{-5}$, while that in the air is 9.3×10^{-3} , which is in 2 to 3 orders of magnitude higher than that of the former. Reducing and preventing natural gas Ar being contaminated by atmospheric Ar during sampling in the field and detecting in laboratories is a key technique for the accurate measurement of Ar isotope. Presently there are no perfect above-mentioned techniques at home and abroad. We tried and improved the measurement method several tens of times, and finally we set up a new technique which can prevent natural gas Ar being contaminated by atmospheric Ar and obtained the surprising and convincing analytic results of natural gas Ar isotope. The technique includes sampling using high pressure steel vases, injecting samples under the conditions of high vacuum and low seepage rate, reducing background values of the instrument and preventing the fluctuation of the environment of laboratory.

Key words: new technique of measurement; Ar isotope; natural gas

(continued from page 437)

STUDY ON THE OIL SOURCE OF CRUDE OILS FROM WELL QUN-5 AND WELL QU-1 IN THE TARIM BASIN – NEW EVIDENCES FROM FATTY ACIDS AND ALKYL CYCLOHEXANES SERIES COMPOUNDS

DUAN Yi, ZHOU Shi-xin, MENG Zi-fang

(*State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology,
Academy of Science, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Oils from well Qur-5 and well Qur-1 in the Tarim Basin contain abundant fatty acids and a series of long-chain alkyl cyclohexanes. The compositions of fatty acids are in the range of C_{10} - C_{26} , and exhibit a model distribution with maximum at C_{16} for oil from well Qur-5 and at C_{15} for oil from well Qur-1. Studied data show that these fatty acids come mainly from their source rocks and are derived from algae and bacteria. The compositions of long-chain alkyl cyclohexanes are in the range of C_{12} - C_{32} . They contain a model distribution with maximum at C_{13} for oil from well Qur-5 and bimodel distributions with maxima at C_{14} , C_{15} or C_{19} . Significant differences in the distributions of fatty acids and long-chain alkyl cyclohexanes in oils from well Qur-5 and well Qur-1 indicate that these oils have different oil sources. Together with the features of compositions of carbon isotopes, long-chain tricyclic terpanes, hopanes and steranes, it is suggested that oil from well Qur-5 originate from Cambrian-Ordovician marine carbonate source rock and oil from well Qur-1 originate from Carboniferous marine mudstone source rock.

Key words: fatty acid; long-chain alkyl cyclohexane; crude oil; the Tarim Basin