

文章编号:1001 - 6112(2006)03 - 0281 - 05

塔里木盆地原油碳硫同位素 特征及油源对比

郑冰^{1,2}, 高仁祥²

(1. 成都理工大学, 成都 610059; 2. 中国石油化工股份有限公司
石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要:以碳、硫同位素在石油生成演化过程中的分馏作用为基础,对塔里木盆地原油、油源对比进行了探讨。原油的 ^{13}C 继承了生物母质的 ^{13}C 值,海相原油的 ^{13}C 小于 -32‰或大于 -24‰,陆相原油的 ^{13}C 为 -32‰~-24‰。原油中有机硫来源于源岩中的硫酸盐,温度高于成熟原油(80~120℃)的 ^{34}S 与油源岩中硫酸盐的 ^{34}S 接近,但原油 ^{34}S 似要比相应的硫酸盐 ^{34}S 轻 3‰~4‰。根据碳、硫同位素特征和原油其它物理化学特性可以将塔里木盆地原油分为 4 种。第 1 种为寒武—奥陶纪原油,其 ^{34}S 为 21‰~26‰, ^{13}C 小于 -32‰,为典型的海相原油,并可细分为寒武纪原油(^{34}S 在 24‰~26‰)和奥陶纪原油(^{34}S 为 21‰~22‰)。第 2 种为石炭—二叠纪原油,其 ^{34}S 为 5‰~7‰, ^{13}C 小于 -32‰,亦为海相原油,如沙 3 井原油,但母质类型较差。第 3 种为三叠—侏罗纪原油, ^{34}S 在 10‰~14‰, ^{13}C 在 -26‰左右,为典型的陆相原油。第 4 种则是前 3 种原油的混合相原油, ^{34}S 介于海相原油与陆相原油之间, C—O 和 C—P 两种海相原油混合,其物理化学性质仍为海相原油特征,而 C—O 与 T—J 原油混合则具有混合相原油的性质,没有发现 C—P 原油与 T—J 原油的混合油。

关键词:碳同位素;硫同位素;原油;油源;塔里木盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

塔里木盆地经过 40 余年的勘探研究,取得了一系列成果,对油气源岩成熟演化、储盖条件、油气变化及资源评价等有了不同程度的认识,但对原油的划分和对比还存在较多的争议。本文试图根据原油的碳、硫同位素特征进行塔里木盆地不同地区、不同层段原油的对比,并追溯它们的油源岩。

1 塔里木盆地石油地质简况

塔里木盆地是一个古生界克拉通盆地与中生界前陆盆地组成的叠合复合型盆地^[1,2]。塔里木古生界克拉通盆地构造演化主要经历了 3 个阶段:震旦纪—奥陶纪克拉通边缘坳拉槽阶段;志留纪—泥盆纪克拉通周缘前陆盆地阶段;石炭纪—二叠纪克拉通边缘坳陷与克拉通内裂谷盆地阶段^[2]。中生代构造演化以褶皱断裂十分复杂的前陆逆冲带为特征^[3]。

塔里木盆地烃源岩至少有 3 套:寒武—奥陶系为一套海相腐泥型碳酸盐岩和泥质岩,厚度 1 000~2 000 m,是盆地内主要的海相生油岩系;石炭—二叠系为一套海相和海陆过渡相腐泥型—混合型偏腐殖型生油岩,以石炭系为主;三叠—侏罗系为一套湖泊—沼泽相生油岩^[4~6]。

2 原油中碳、硫同位素研究概况

目前国内外对原油中碳同位素研究较多,原油及其族组分碳同位素在油气勘探中应用较早也较为广泛。硫同位素组成也曾是我国有机地球化学研究开展得较早的领域之一,但后来却被忽略了,主要原因是对原油中硫的来源和同位素组成变化等一系列问题研究了解不够。只有对这些问题深入研究后,原油的碳、硫同位素才能准确有效地应用于油气勘探领域,尤其是在油源和原油对比方面更具有独特的作用。

油源岩中的硫主要来自海水和其他水体中的硫酸盐,油源岩硫酸盐的 ^{34}S 是均一的^[7]。原油中的硫主要来自有机质还原源岩中的硫酸盐,因此同一时代的成熟原油其硫同位素基本上是均一的^[8],当温度高于 80~120℃时,产生与油源岩硫酸盐硫同位素相似的还原硫^[9]。塔里木盆地原油 ^{34}S 比同时代硫酸盐 ^{34}S 轻 3‰~4‰。有机硫在未熟原油中以非噻吩硫化物如硫醇、硫化物、二硫化物等形式存在,但在成熟原油中主要是噻吩硫的化合物。硫在噻吩环中较为稳定。所以硫同位素在油源和原油对比中有标记作用。

收稿日期:2006-02-09;修订日期:2006-04-24。

作者简介:郑冰(1961—),男(汉族),浙江建德人,高级工程师,主要从事石油地质研究工作。

不同学者对世界各地不同时代的沉积硫酸盐(结核状和层状燧石)的稳定同位素进行研究发现,硫同位素值主要取决于地质时代。根据古代蒸发岩的最小 ^{34}S 作图,发现硫酸盐的 ^{34}S 值随地质时代变化,而且有一定的周期性,其原因有多种解释,这里不作介绍。前寒武纪 ^{34}S 为 20‰,寒武纪 ^{34}S 急剧增加到 30‰,从寒武纪到志留纪硫酸盐 ^{34}S 逐渐减少到 25‰,晚泥盆世至二叠纪 ^{34}S 继续下降,到二叠纪达到 10‰,这是最低值,二叠纪以后又慢慢增加。这种变化对于用硫同位素划分、对比原油特别重要,对确定它们的生油母岩的地质时代也是一个较为可靠的依据。

海相沉积有机质所特有的 ^{13}C 为 -23‰~-20‰,内陆湖泊沉积有机质 ^{13}C 在 -28‰~-26‰^[10]。从活的有机质中继承得到的烃,保持了母质的 ^{13}C 值,而从干酪根降解而来的烃其 ^{13}C 还与成熟演化有一定关系。在热解作用期间,干酪根碳同位素没有发生重要变化,陆相原油的 ^{13}C 为 -32‰~-24‰,海相原油的 ^{13}C 为大于 -24‰或小于 -32‰。将族组分和干酪根的 ^{13}C 作图,基本上为一直线,称之为同位素类型曲线^[11]。与该油相关的干酪根碳同位素在曲线延长线上,最大不超过 0.5‰。生物降解过程中, ^{13}C 轻的饱和烃最先被细菌吃掉,转变成 ^{13}C 重的沥青质,但芳烃的 ^{13}C 保持不变,使同位素类型曲线倒转。由于 ^{13}C 轻的饱和烃的损失,使原油 ^{13}C 有变重之势。随着成熟度增加,原油各族组分之间的 ^{13}C 差别缩小,使直线变陡^[12]。Harris^[13]的研究表明,石油族间 ^{13}C 差异 1‰~2‰即可分辨出石油生成期间不同热成熟水平。Brian^[14]利用碳同位素类型曲线和硫同位素类型曲线对科威特原油进行了对比。

3 本研究采用的实验方法

原油中硫同位素分析是将 2~10 g 原油加等量无水 Na_2CO_3 和双倍的 MnO_2 ,在电炉上加热焙

烧、搅拌氧化,挥发后放入 850 马弗炉中灼烧,使原油中的硫氧化成 Na_2SO_4 ;再用 100 mL 蒸馏水洗涤数次,弃去残渣,加入 5% BaCl_2 即生成 BaSO_4 沉淀;用砂芯漏斗抽滤、蒸馏水洗涤沉淀数次,将沉淀移至 25 mL 小烧杯中蒸干,并在 105 烘 1~2 h;烘干的 BaSO_4 在真空系统中加热至 1400~1600 分解,通过 850 铜炉,使 SO_3 转化成 SO_2 ,将 SO_2 用液氮冷冻收集在样品管中供质谱分析用。方法测量精度 $\pm 0.2\%$ 。

原油和族组分碳同位素分析是将原油和族组分在真空系统中在氧气流中 850 燃烧,再经 850 (CuO + Pt)炉进一步催化氧化,经过 400 银丝炉纯化,除去卤素、 SO_2 和氮氧化物,将 CO_2 收集在样品管中用 MAT-251 气体同位素质谱仪测定。方法精度 $\pm 0.1\%$ 。

4 结果和讨论

实验结果列于表 1 和表 2。从中可以看出,塔里木盆地各类原油的 ^{34}S 和 ^{13}C 均有着显著的差别,各自有特征值,可作为原油分类、对比的基础。

根据有代表性原油各族组分碳同位素值绘制出同位素类型曲线(图 1),从中可以看出,塔里木盆地原油明显可划分为 4 种类型,与用 ^{34}S 同位素划分完全一致。沙参 2 井(O)为第 1 种奥陶纪原油,曲 1 井(C)为第 2 种石炭—二叠纪原油,依 122 井(J)、依 420 井(J)、康村油苗为第 3 种三叠—侏罗纪原油。这 3 种原油同位素类型曲线的斜率相仿,表明它们的成熟度相似,且均未受生物降解作用的影响。沙 10 井为第 4 种混合原油,介于曲线(一)和(三)之间,靠近沙参 2 井(一),表明它以奥陶纪原油为主混入少量三叠—侏罗纪原油。

以 ^{13}C 、 ^{34}S 作为原油分类对比主要依据,再结合原油部分物理、化学参数和海、陆相条件将塔里木盆地原油进行分类(表 2),同一类原油可以存在于不同时代的储层中。

表 1 塔东北地区原油族组分碳同位素分布

Table 1 Distribution of carbon isotope of the petroleum family composition in the east and north of Tarim Basin

族组分	沙雅隆起		库车坳陷		巴楚隆起		沙雅隆起	
	沙参 2	依 122	依 420	康村油苗	曲 1 井	沙 10 井	沙 5 井	‰
饱和烃	-32.83	-27.07	-27.80	-27.32	-35.75	-31.86	-32.23	
油	-32.77	-26.49	-26.43	-25.18	-34.57			
芳烃	-31.52	-26.02	-27.00	-24.12	-33.91	-31.62	-31.82	
非烃	-30.15	-24.94	-27.15	-26.07	-33.48	-29.78	-30.70	
沥青质	-31.05				-34.83	-27.86	-28.45	

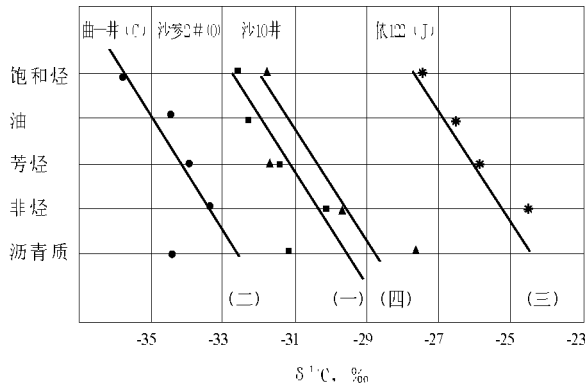


图 1 塔里木盆地原油同位素类型曲线

Fig. 1 Curves of isotopic types of the crude oils in the Tarim Basin

第 1 种寒武—奥陶纪原油的 ^{34}S 在 $21\text{‰} \sim 26\text{‰}$, ^{13}C 小于 -32‰ , 典型海相原油特征非常清

楚, 以沙参 2、沙 4 等井原油为代表, 为环烷型原油, 含蜡量低 ($0.68\% \sim 3.14\%$), 凝固点低 ($-10 \sim -26$), 富钒贫镍, 甲基环己烷 (MCH) 指数小于 35% , 姥鲛烷、植烷均势, 富含三环萜烷, 具较高的 C_{27} 胆甾烷和 C_{28} 麦角甾烷, 芳烃特征为富硫芴, 贫氧芴, $\text{N}_1/\text{N}_2 < 9, \text{N}_2 > 5$, 环/芳比为 $7.15 \sim 5.03$ 。原油的这些物理、化学性质, 在类 [饱和烃/(非烃 + 沥青质) > 8] 和部分类 [饱和烃/(非烃 + 沥青质) > 3] 原油中保存较好, 这种原油较少受到后期的水洗氧化影响。

根据该地质时代硫酸盐的 ^{34}S 特征还可进一步将第 1 种原油细分为寒武纪原油和奥陶纪原油。寒武纪原油的 ^{34}S 在 $24\text{‰} \sim 26\text{‰}$, 如沙 18 (C)、沙 22 (T) 和沙 29 (T) 井原油; 奥陶纪原油的 ^{34}S 为 $21\text{‰} \sim 22\text{‰}$, 如沙 4 (Z) 和沙参 2 (O) 及沙 5 (K) 井

表 2 塔里木盆地原油的分类和对比

Table 2 Classification and correlation of the crude oils in the Tarim Basin

原油种类	类型 ¹⁾	井号	储层时代	$^{34}\text{S}, \text{‰}$	$^{13}\text{C}, \text{‰}$	成因类型	原油特征	原油物理性质	原油化学性质 ²⁾
第 1 种原油 C—O	海相 (C)	沙 18	C	26.00	-31.5	海相 (O)	环烷型原油, 以轻质油凝析油为主。含蜡量低, 凝固点低, 富钒贫镍, 轻烃组分具高正构烷, 低芳烃与环烷烃, 环/芳比 $5.03 \sim 7.15$	密度 0.8 g/cm^3 左右, 粘度小于 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 凝固点 $-10 \sim -26$, 含蜡 $0.68\% \sim 3.14\%$, 含硫 $0.05\% \sim 0.45\%$	甲基环己烷 (MCH) 指数 $< 35\%$, 姥鲛烷植烷均势, 富含三环萜烷, 含较高的 C_{27} 胆甾烷和 C_{28} 麦角甾烷, 芳烃特征为富硫芴, 贫氧芴, $\text{N}_1/\text{N}_2 < 9, \text{N}_2 > 5$
		沙 22	T	24.17	-33.05				
		沙 29	T	24.17	-33.41				
	海相 (O)	沙 5	K	22.80	-30.25				
		沙 4	Z	21.19	-32.17				
第 2 种原油 C—P	海相	曲 1	C	7.21	-34.57	原油物性与 C—O 原油相似, 但环芳比 $2.00 \sim 3.43$	密度 $0.78 \sim 0.83 \text{ g/cm}^3$, 粘度 $40 \sim 4.29 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 含蜡 0.73% , 含硫 0.05% , 凝固点 -27		
		沙 31	C	6.71	-33.03				
		杨叶油苗	J	5.33	-29.89				
第 3 种原油 T—J	陆相	沙 3	E	10.70	-26.57	石蜡型原油, 高粘度, 高凝固点, 高含蜡, 富钒贫镍, 轻烃组分具高含量芳烃与环烷烃, 低正构烷烃, 环/芳比 $0.84 \sim 0.91$	密度 0.957 g/cm^3 , 粘度 $2 \sim 36 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 凝固点 $-3 \sim -30$, 含硫 $0.3\% \sim 0.5\%$, 含蜡 $3\% \sim 12\%$	甲基环己烷 (MCH) 指数 $> 65\%$, 姥鲛烷明显占优势, 三环萜烷微量, 有丰富的 C_{29} 各甾烷, 富硫芴, 贫氧芴, 为腐植型油质, $\text{N}_1/\text{N}_2 > 14, \text{N}_2$ 含量低	
		沙 14	O	14.03					
		中 40	T	14.09					
第 4 种混合原油	混合相	沙 7	T	15.33		C—O 原油和 C—P 原油的混合油, 仍具海相原油特性			
		沙 13	O	15.80					
	混合相	沙 9	O	15.97	-31.08	C—O 原油为主混入部分侏罗纪原油, 介于海陆相原油之间的混合特性		N_1/N_2 为 $9 \sim 14$	
		轮南 1	T	19.81	-32.63				
		沙 7	C	17.17	-32.68				

1) 原油类型, 的划分标准为饱和烃/(非烃 + 沥青质) $> 8, 3, 2$ 和 < 1.3 。

2) N_1 为萘类 + 芴及二苯并呋喃 + 芴类 + 菲类, N_2 为苯并噻吩 + 萘苯并噻。

原油。在原油准确划分的基础上,可以根据其他特征来研究其运移和储集。

第 2 种石炭—二叠纪原油,其 ^{34}S 为 5.33‰~7.21‰,也具有海相原油特征,以曲 1(C)、沙 31(C)井原油为代表, ^{13}C 均小于 -32‰(表 1)。杨叶油苗(J)虽也基本具海相特征,但有海陆交互的痕迹,母质类型较差, ^{13}C 大于 -32‰,环/芳比为 2.00~3.43,其原因可能是它来自于石炭纪生油岩。此类原油其它特征与寒武—奥陶纪原油相似。

第 1 种原油和第 2 种原油根据原油物理、化学性质较难区别,但 ^{34}S 和 ^{13}C 类型曲线却有较大的差异,因此 ^{34}S 和 ^{13}C 是油源示踪和原油对比的极好标志,这在塔里木盆地尤为显著。

第 3 种三叠—侏罗纪原油,其 ^{34}S 在 10‰~14‰,以沙 3(E)原油为代表,原油碳同位素与侏罗系生油岩有明显的亲缘关系,也得到证实。沙 14(O)、沙 3(E)和中 40(T)等井原油的 ^{13}C 在 -26‰左右,为典型的陆相原油,粘度高(2~36 mPa·s),含蜡高(3%~12%),凝固点高(-3~30℃),富镍贫钒,轻烃组分具有高含量芳烃和环烷烃,低正构烷烃,环/芳比为 0.96~0.84, $\text{N}_1/\text{N}_2 > 14$, N_2 含量较低,甲基环己烷(MCH)指数高(>65%),为陆相煤系地层,属重质油—凝析油。

第 4 种原油为混合原油,可以是 2 种或 2 种以上海相原油或陆相与海相原油混合,其原油性质或为海相或为海陆相兼而有之。如沙 7(T)、沙 7(C)、沙 13(O)、沙 9(O)、轮南 1(T)等井原油, ^{34}S 在 15‰~19‰,这是原油混合所致。沙 13(O)为 C—O 原油与 C—P 原油混合所致,钒/镍比仍大于 1,仍具海相原油的特征;沙 9(O)、轮南 1(T)等井原油则是以 C—O 原油为主,混入了少量 T—原油,具海陆相混合原油特征, N_1/N_2 在 9~14 之间。从 ^{34}S 判断尚未发现有 C—P 与 T—原油相混的例子。

上述原油与油源的分类对比可从原油、油源的生物标记化合物 5-规则甾烷的对比中得到进一步证实,如沙 3(E)为侏罗纪原油,曲 1(C)为石炭纪原油,杨叶油苗也以石炭纪原油为主,沙 9(O)、轮南 1(T)为奥陶纪原油混入少量侏罗纪原油等。

5 结语

在研究碳、硫同位素的地球化学意义和地质应

用时,了解它们的分馏机理是十分必要的。充分了解它在地质作用过程中的变化,并且结合其他参数,尤其是基础地质,才能用好这些数据。

硫同位素在本地区不同时代的原油中有非常典型的值,结合碳同位素和原油的物理、化学性质,在油源示踪和原油对比中可起到独特的作用,也能很好地确定混合原油。

参考文献:

- 1 金之钧,王清晨. 中国典型叠合盆地与油气藏研究新进展——以塔里木盆地为例[J]. 中国科学 D 辑(地球科学),2004,34(增刊 D):1~12
- 2 贾承造. 21 世纪初中国石油地质理论问题与陆上油气勘探战略[M]. 北京:石油工业出版社,2005. 1~411
- 3 康玉柱. 塔里木前陆盆地构造特征及油气分布[J]. 石油实验地质,2005,27(1):25~27
- 4 黄第藩,赵孟军,张永昌. 塔里木盆地油气资源及勘探方向[J]. 新疆石油地质,1999,20(3):189~192,268,269
- 5 康玉柱. 塔里木盆地古潜山油气田[J]. 石油实验地质,2003,25(5):458~463
- 6 李铁军,罗晓容. 塔里木盆地喀什凹陷侏罗系含油气系统研究[J]. 石油实验地质,2005,27(1):39~43
- 7 Thode M G, Monster J, Danford H B. Sulfur isotope abundances in petroleum and associated materials[J]. AAPG, 1958, 42(3):381~383
- 8 Thode H G, Monster J. Sulfur isotope abundances and genetic relations to oil accumulations in Middle East Basin[J]. AAPG, 1970,54(4):595~606
- 9 Dinur D, Spiro B, Aizenshtat. The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks[J]. Chemical Geology,1980,31(1-2):37~51
- 10 Sackett W M. Carbon isotope composition of natural methane occurrences[J]. AAPG, 1968,52(5):853~857
- 11 Stahl W J. Source rock-crude oil correlation by isotopes type-curves[J]. Geochim Cosmochim Acta,1978,42(10):1573~1577
- 12 Schoell M. Recent advances in petroleum isotope geochemistry[A]. In: Schenck P. Advances in organic geochemistry 1983[C]. 645~663
- 13 Harris S A. Classification of Duvernay sourced oil from central and southern Alberta using compound specific isotope correlation (CSIC) [J]. Bull Can Per Geology, 2003, 51 (2): 99~125
- 14 Brian W Robinson, Alfred V, Hirner, et al. Stable carbon and sulfur isotope distributions of crude oil and source rock constituents from Burgan and Raudhatain oil field(Kuwait)[J]. Chemical Geology(isotope geoscience section),1991,86:295~306

CHARACTERISTICS OF CARBON AND SULFUR ISOTOPES IN CRUDE OIL AND OIL-SOURCE CORRELATION IN THE TARIM BASIN

Zheng Bing^{1,2}, Gao Renxiang²

(1. Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract :Based on the fractionation of carbon and sulfur isotopes in the process of petroleum generation and evolution, the crude oils and their sources in the Tarim Basin have been discussed. The ^{13}C of crude oil inherited the one of its biologic matrix. The ^{13}C value of marine crude oil is less than -32‰ or more than -24‰ , and the ^{13}C value of continental crude oil is from -32‰ to -24‰ . The organic sulfur in crude oil originates from the sulfate in source rock. But the ^{34}S value of mature crude oil with temperature being higher than $80-120^\circ\text{C}$ is $3\text{‰}-4\text{‰}$ lighter than the ^{34}S value of the sulfate in source rock. The crude oils in the Tarim Basin can be classified into four types according to the characteristics of carbon and sulfur isotopes as well as other physical and chemical properties of crude oil. The first is $21\text{‰}-26\text{‰}$ and ^{13}C value is less than -32‰ . It is typical marine crude oil. The second is Permo-Carboniferous crude oil whose ^{34}S value is $5\text{‰}-7\text{‰}$ and ^{13}C value is less than -32‰ . It is also marine crude oil, but the biologic matrix is poor. The third is Triassic-Jurassic crude oil whose ^{34}S value is $10\text{‰}-14\text{‰}$ and ^{13}C value is about -26‰ . It is typical continental crude oil. The fourth is mixed oil of the above three types of crude oil. Its ^{34}S value is between that of marine and continental oil. The mixed oil composed of Cambrian-Ordovician and Permo-Carboniferous crude oil has characteristics of marine oil, and the mixed oil composed of Cambrian-Ordovician and Triassic-Jurassic crude oil has characteristics of mixed oil facies. The mixed oil composed of Permo-Carboniferous and Triassic-Jurassic crude oil has not yet been discovered.

Key words :carbon isotope; sulfur isotope; crude oil; oil source; the Tarim Basin

(continued from page 263)

cates that, nappe structures in the Fujian Province were generated during the Indosinian epoch, propagated mainly during the early Yanshan epoch and decreased in the late Yanshan epoch. The nappe movement is from northwest to southeast. The formation of nappe is related to the tectonic movement of circum-Pacific continental active belt.

Key words :thrust; exotic rock system; native rock system; nappe structure; the Fujian Province