

塔北隆起北缘原油轻烃单体烃碳同位素特征

李洪波^{1,2,3}

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249; 2. 长江大学地球环境与水资源学院,武汉 430100; 3. 长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室,武汉 430100)

摘要:对塔北隆起北缘原油进行了轻烃单体烃碳同位素组成分析,刻画了原油的轻烃组成特征。所有轻烃化合物中,环戊烷系列化合物碳同位素在不同原油之间差异最小,对原油成因的鉴别意义小于其他化合物。优选的其他化合物碳同位素在不同成因原油中呈现出显著规律,轮台油气田煤成油轻烃单体烃碳同位素较重,主要位于 $-21‰$ ~ $-19‰$ 之间;大涝坝油气田湖相油次之,位于 $-25‰$ ~ $-21‰$ 之间;雅克拉油气田海相油最轻,位于 $-31.5‰$ ~ $-28‰$ 之间。典型寒武系—下奥陶统来源的YN2井原油分布特征独特。上述分布特征揭示轻烃单体烃碳同位素组成可作为可靠的原油成因判别指标,尤其对于凝析油与轻质油更为有效。

关键词:单体烃碳同位素;轻烃;原油;地球化学;塔北隆起;塔里木盆地

中图分类号:TE133

文献标识码:A

Compound specific carbon isotope composition of light hydrocarbons in crude oils from the north of the Northern Tarim Uplift

Li Hongbo^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. School of Earth Environment and Water Resources, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 3. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China)

Abstract: Compound specific carbon isotope compositions of different fractions and different original crude oils were analyzed to investigate light hydrocarbon characteristics of crude oils in the north of the Northern Tarim Uplift. Compound specific carbon isotope divergences of cyclopentane compounds in different crude oils were the least, which indicated that cyclopentanes had poor diagnosis in light hydrocarbons. A significant law can be found by compound specific carbon isotope compositions of optimized light hydrocarbons. Compound specific carbon isotope of light hydrocarbons in coal-formed oils from the Luntai Oilfield was the highest, ranging from $-21‰$ to $-19‰$. Lacustrine oils from the Dalaoba Oilfield took the second place, ranging from $-25‰$ to $-21‰$. Marine oils in the Yakela Oilfield were the lowest, ranging from $-31.5‰$ to $-28‰$. Compound specific carbon isotope composition of light hydrocarbons in crude oils which derived from Cambrian–Lower Ordovician in well YN2 was unique. It is suggested that compound specific carbon isotope composition of light hydrocarbons can be a diagnosis index for group crude oil, especially for gas-condensate and light oils.

Key words: compound specific carbon isotope; light hydrocarbon; crude oil; geochemistry; Northern Tarim Uplift; Tarim Basin

轻烃是原油中的重要组成部分,通常在原油中,轻烃一般占有30%(质量分数),而具有中等分子量的生物标志化合物含量却仅占1%^[1]。因此,一定程度上轻烃组分可蕴含原油中“生标”所不具有的信息量,尤其是在凝析油和轻质油中。虽然原油轻烃的成因一直存在争议,但是轻烃组成与单体烃碳同位素一直以来得到了广泛的应用^[2-12]。在

凝析油与轻质油中生物标志物运用受限的情况下,不少学者成功应用轻烃组成划分了原油成因类型,进行了油—油对比^[2-5]。随着色谱—同位素比值质谱(GC-IR-MS)在线分析测试技术在20世纪90年代开始投入使用,以及轻烃精细分离效果的进步,原油轻烃的应用研究逐渐从分子化合物组成向单体烃碳同位素组成研究转变。轻烃单体烃碳

同位素不仅在原油成因特征研究,而且在次生作用,如生物降解作用^[13]和 TSR 作用^[14]的判识上都得到了一定程度的应用。

塔里木盆地为我国西北部典型的复杂叠合盆地,其蕴含了丰富的湖相油、煤成油和海相油。以往针对塔里木盆地原油成因类型研究中,轻烃的单体烃碳同位素组成鲜有报道。另外,塔北隆起北缘广泛分布的凝析油与轻质油为轻烃单体烃碳同位素组成研究提供了良好的地质条件。

1 地质背景与样品分布

塔北隆起是塔里木盆地较早实现油气突破的

地区之一,处于古生代台盆区与中—新生代前陆盆地的叠置复合部位,其北缘为海、陆相双重油气来源有利指示区^[15]。在塔北隆起北缘已发现一大批海、陆相的油气田,原油具有多种来源(海相油、湖相油和煤成油)^[16-19],多种类型(凝析油、轻质油、正常原油、重油和超重油)以及多层位(Z 、 ϵ 、 O 、 J_1 、 K_{1y} 、 K_{1b} 、 K_{1bs} 和 E_3s)含油气的特征^[20]。

本研究主要选取了塔北隆起北缘 20 件油样,分别来自研究区大涝坝、雅克拉和轮台油气田(图 1,表 1),以及库车 QL1 井、塔河油田东部 T904 井与塔东 YN2 井。根据前人研究来看^[16-19],样品覆盖了塔里木盆地典型的海相油、湖相油与煤成油分布区。

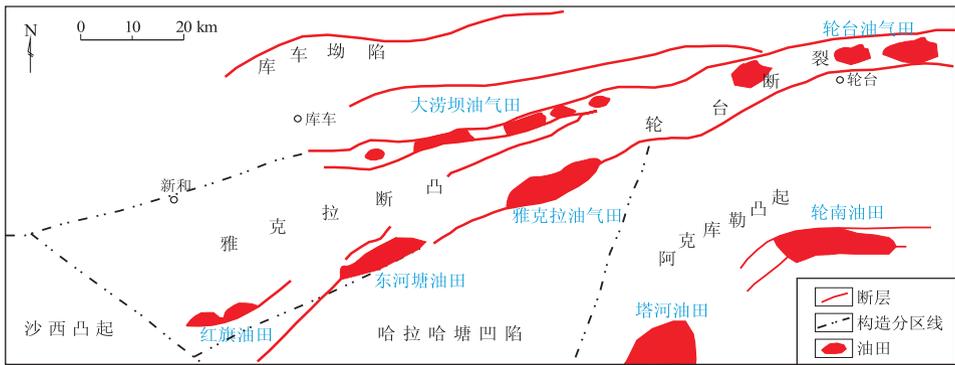


图 1 塔北隆起北缘构造分区与油气田分布

Fig.1 Distribution of oilfields and structures in the north of Northern Tarim Uplift

表 1 塔里木盆地原油轻烃部分单体烃碳同位素组成

Table 1 Compound specific carbon isotope composition of light hydrocarbons in crude oils from Tarim Basin

地区/油田	井号	深度/m	层位	单体烃碳同位素值 $\delta C_{PDB}/\%$						
				2MC ₅	3MC ₅	CYC ₆	3MC ₆	nC ₇	MCYC ₆	TOL
大涝坝	DLK1	5 143.00 ~ 5 151.00	K _{1bs}	-23.27	-22.64	-21.95	-23.68	-24.60	-20.51	-22.31
	DLK5	4 995.50 ~ 5 003.00	E _{3s}	-22.58	-22.38	-21.24	-23.34	-23.41	-20.82	-21.29
	S49	4 878.00 ~ 4 964.00	E _{3s}	-18.77	-19.44	-19.44	-21.85	-21.71	-18.87	-20.98
	YH102	5 425.00 ~ 5 429.00	E	-21.15	-22.25	-23.18	-23.25	-21.49	-23.93	
轮台	S3-1	5 026.00 ~ 5 042.00	K _{1b}	-22.33	-22.80	-22.04	-23.30	-21.83	-21.32	-23.52
	YL2	5 039.50 ~ 5 041.50	K _{1bs}	-21.04	-20.20	-20.52	-20.91	-19.66	-19.09	-21.59
库车	QL1	5 775.00 ~ 5 777.00	K	-30.19	-29.30	-23.58	-23.09	-24.51	-20.70	-21.38
	YK9X	5 375.00 ~ 5 390.00	K _{1y}	-26.21	-25.23	-27.82	-28.22	-29.10	-28.58	-28.61
	YK5H	5 428.62 ~ 5 959.55	K _{1y}	-28.18	-28.01	-28.87	-28.30	-28.91	-28.88	-28.45
	YK6H	5 491.06 ~ 5 982.00	K _{1y}	-28.87	-28.32	-28.80	-28.55	-29.27	-29.00	-28.33
	YK10	5 290.50 ~ 5 327.00	K _{1y}	-27.68	-28.37	-28.89	-28.77	-29.46	-29.17	-28.51
	S8	5 324.00 ~ 5 328.00	K _{1y}	-29.52	-27.54	-28.75	-28.08	-28.62	-28.73	-25.37
	S4	5 358.50 ~ 5 380.00	J ₁	-27.53	-29.86	-29.74	-29.92	-30.76	-29.83	-29.36
	S15	5 350.00 ~ 5 379.00	O	-29.28	-26.68	-28.54	-29.28	-30.72	-29.51	-29.78
	YK12	5 361.20 ~ 5 376.50	O ₁	-30.32	-29.76	-29.94	-30.16	-31.15	-29.80	-30.11
	YK7	5 367.50 ~ 5 388.16	ϵ	-31.75	-30.37	-30.83	-30.48	-31.83	-30.05	-30.97
	YK13	5 412.50 ~ 5 417.50	ϵ	-28.22	-28.34	-29.17	-28.53	-28.51	-27.88	-25.73
	YK11	5 426.85 ~ 5 431.00	Z	-30.21	-29.68	-30.28	-30.06	-31.19	-29.94	-30.12
	塔河东部	T904	5 900.00 ~ 5 939.49	O _{1y}	-27.15	-27.85	-29.22	-28.08	-30.18	-28.85
塔东	YN2	3 618.00 ~ 3 627.00	J	-26.74	-26.47	-21.09	-26.18	-24.05	-21.56	-30.80

注:2MC₅ 为 2-甲基戊烷;3MC₅ 为 3-甲基戊烷;CYC₆ 为环己烷;3MC₆ 为 3-甲基己烷;nC₇ 为正庚烷;MCYC₆ 为甲基环己烷;TOL 为甲苯。

2 实验方法与条件

原油轻烃单体烃稳定碳同位素分析仪器为 Agilent 6890N 色谱与 Finnngen-MAT252 质谱仪。色谱柱为 HP-PONA, 50 m×0.20 mm×0.5 μm; 升温程序为 25 °C, 保持 20 min, 以 1 °C/min 升至 60 °C, 保持 5 min, 然后以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 2 min; 氧化炉接口温度 350 °C, 炉温 850 °C, 全油进样, 汽化室为 220 °C; 分析精度控制在 0.2‰ 以内, 溶解分离样品的试剂为 CCl₄, 置于 800 °C 条件下燃烧, 然后在 250 °C 条件下还原后, 用 -289 °C 的液氮冷却; 测定的稳定碳同位素组成误差范围为 ±0.1‰; δ¹³C 值输出标准为 PDB。

3 结果与讨论

3.1 不同类别轻烃单体烃碳同位素组成

不同族轻烃单体烃碳同位素组成在不同成因原油之间常表现出不同的变化趋势^[6-7]。提取研究区 C₅-C₇ 轻烃单体烃碳同位素分析中分离度较好、数据准确的化合物碳同位素值绘制了图 2。图 2a 展示其正烷烃 δ¹³C 值的变化, 组成显示出高低二阶分布, 其中大涝坝、轮台和库车原油 nC₅-nC₈ 轻烃碳同位素组成相对较重, δ¹³C 值基本上位于 -25.0‰ 以上, 要高于雅克拉、塔河九区 T904 井和塔东 YN2 井, 后者碳同位素较轻, nC₅-nC₈ 的 δ¹³C 值多在 -28.0‰ 以下。

图 2b 展示的是原油轻烃支链烷烃碳同位素变化趋势, 组成特征与正烷烃类似。大涝坝、轮台和库车 QL1 井原油支链烷烃 δ¹³C 值明显高于雅克拉、塔河九区 T904 井和塔东 YN2 井原油。支链烷烃在不同原油之间的差异显著, 不同原油显示出明显不同的 δ¹³C 值, 这与 Whiticar 等和 Harris 等在西加拿大盆地原油研究认识一致^[6-7], 轻烃支链烷烃碳同位素组成要较其他化合物具有更强对比能力。

本研究中, 环戊烷系列碳同位素组成在不同原油之间差异最小(图 2c), 其并没有支链烷烃、环己烷系列和正烷烃差异显著。该系列中仅 11DMCYC₅ 碳同位素组成变化明显, 变化规律与图 2b 相似。

图 2d 为六元环化合物和芳烃化合物以及 nC₇ 的碳同位素变化图。环己烷、甲基环己烷与甲苯碳同位素组成不同原油之间规律明显, 雅克拉与塔河九区 T904 井较大涝坝、轮台和 QL1 井原油碳同位素偏轻, δ¹³C 值明显偏低。

通过上述剖析可以发现, 除了甲基和二甲基环戊烷系列化合物碳同位素在不同原油之间不具显

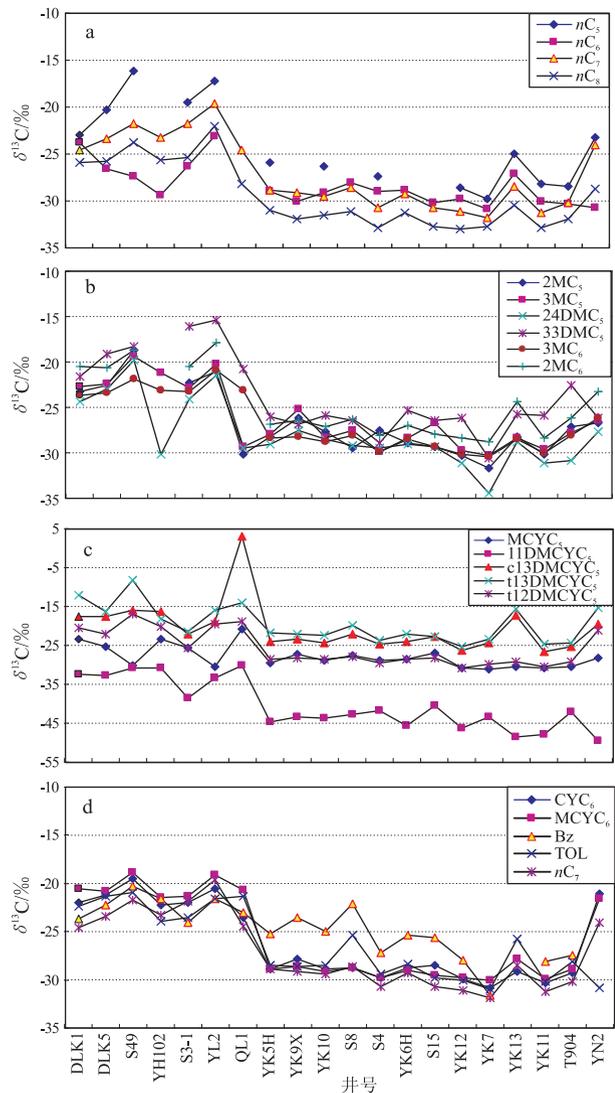


图2 塔里木盆地原油轻烃单体烃碳同位素值分布
Fig.2 Distribution of compound specific carbon isotope in light hydrocarbons of oil samples from Tarim Basin

著差异外, 正烷烃、支链烷烃、环己烷和芳烃化合物碳同位素组成在不同地区原油之间差异明显, 呈两种截然不同的分布模式。

3.2 不同成因原油轻烃单体烃碳同位素组成

在详细剖析了各类化合物碳同位素特征之后, 作者选取了7个特征化合物来进一步剖析不同成因原油之间的差异。塔北隆起北缘原油成因类型前人已有研究^[16-18], 研究区北侧东部主要分布煤成油, 中西部主要分布湖相油, 即大涝坝原油基本以湖相油为主, 轮台原油主要为煤成油。图3特征化合物的碳同位素组成展示出大涝坝、库车和轮台原油整体表现出偏重的轻烃单体烃碳同位素组成特征, 其中, 靠近研究区北侧东部的S49井与轮台YL2井轻烃单体烃碳同位素组成最重, 基本位于 -21‰ ~ -19‰ 之间(表1); 大涝坝DLK1、DLK5与

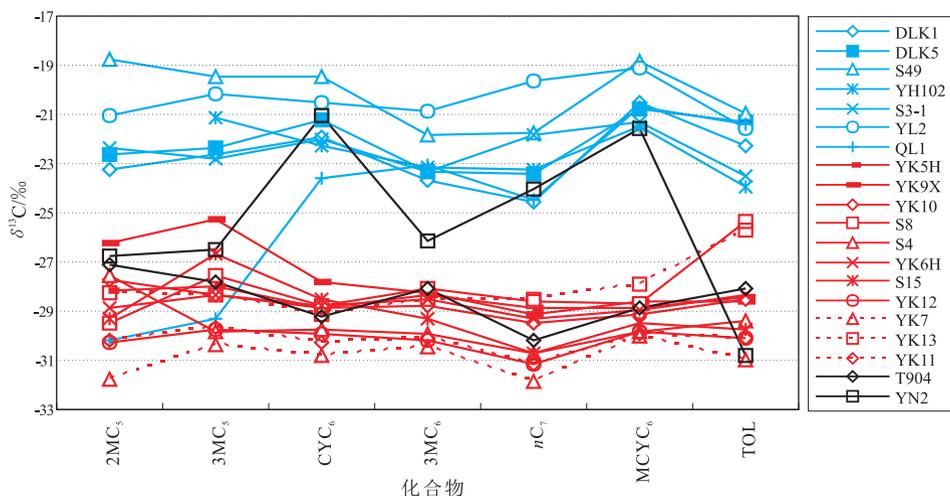


图3 塔里木盆地优选轻烃单体烃碳同位素组成变化

Fig. 3 Variation diagram of compound specific carbon isotope in light hydrocarbons from Tarim Basin

YH102 井原油轻烃单体烃碳同位素组成具有良好的—致性,较 S49 与 YL2 井碳同位素值稍低,主要位于 $-25‰ \sim -21‰$ 之间(表 1)。已有研究表明^[21],重排藿烷异常发育的 QL1 井湖相油轻烃单体烃碳同位素组成分布迥然,与上述其他原油差异显著。

图 3 中单体烃碳同位素明显偏轻的主要是雅克拉与塔河九区 T904 井原油,虽整体组成变化趋势较为一致,但是各原油之间还是存在一定的差异。分子组成已经表明,雅克拉原油为海相油^[18]。图 4 显示了雅克拉油气田上述轻烃化合物的碳同位素变化特征,可以发现,位于浅层 K_1y 的原油(YK9X 井、YK5H 井、YK6H 井、YK10 井和 S8 井原油)单体烃碳同位素组成较重,多位于 $-29.5‰ \sim -28‰$ 之间(表 1),深层 $J_1、O、\epsilon$ 和 Z 的原油(S15 井、YK12 井、YK7 井、S4 井和 YK11 原油)单体烃碳同位素组成较轻,主要位于 $-31.5‰ \sim -29.5‰$ 之间(表 1)。为了探讨雅克拉油气田原油上述差异的原因,我们选取了最具代表性的 MCYC₆ 碳同位素组成绘制了图 5,可以看出碳同位素值同成熟度参数 $T_s/(T_s+T_m)$ 具有较好的相关性。同时,如果存在蒸发分馏过程,那么浅层 K_1y 较深层 $J_1、O、\epsilon$ 和 Z 油藏应该具有更轻的轻烃单体烃碳同位素,显然,在图 4 的碳同位素变化中并不存在这种特征。因此,推测雅克拉油气田原油之间的轻烃单体烃碳同位素差异可能主要受到成熟度的控制。

塔东地区典型寒武系—下奥陶统来源的 YN2 井原油^[22]轻烃单体烃碳同位素组成特征迥异,与雅克拉油气田原油差异较大(图 3)。综合来看,大涝坝、轮台和库车原油轻烃单体烃碳同位素明显高

于雅克拉、塔河九区 T904 井和塔东 YN2 井原油。结合前人的研究成果^[16-18],可以基本判断前者应为典型陆相原油轻烃单体烃碳同位素分布特征,其中,位于研究区北侧东部的 S49 井和 YL2 井原油轻烃单体烃碳同位素要较其他原油富集 ¹³C,可能

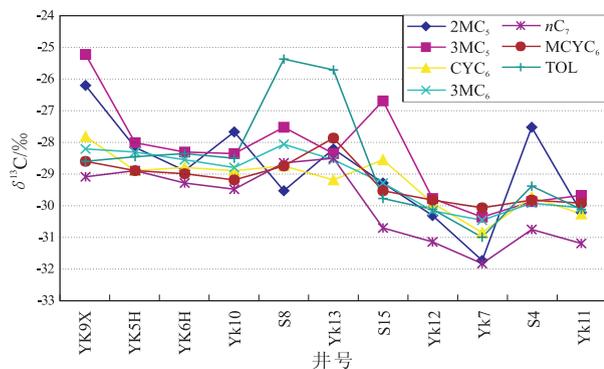


图4 雅克拉油气田原油轻烃单体烃碳同位素组成变化

Fig. 4 Variation diagram of compound specific carbon isotope in light hydrocarbons from Yakela Oilfield

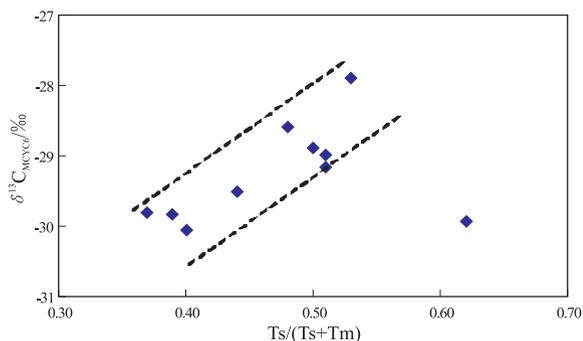


图5 雅克拉油气田原油 MCYC₆ 碳同位素值与 $T_s/(T_s+T_m)$ 相关图

Fig. 5 Correlation diagram of $\delta^{13}C$ MCYC₆ and $T_s/(T_s+T_m)$ of crude oils from Yakela Oilfield

表征了煤成油的典型特征; 雅克拉、塔河九区 T904 井和塔东 YN2 井原油, 除 YN2 井部分化合物碳同位素值明显偏高外, 所有原油轻烃单体烃碳同位素组成均偏轻, 应该为典型海相油特征。值得注意的是, 前人研究为寒武系来源的 T904 井原油^[23]的轻烃单体烃碳同位素基本落入了雅克拉油气田原油分布区域, 与典型寒武系—下奥陶统油源的 YN2 井差异迥然。

4 结论

1) 原油轻烃中正烷烃、支链烷烃、环己烷与芳烃化合物相对于环戊烷化合物具有更好的原油成因区分效果, 可较好地区分塔北隆起北缘不同地区原油。

2) 原油轻烃单体烃碳同位素组成可以较好的区分塔北隆起北缘不同成因类型原油, 煤成油轻烃单体烃碳同位素组成整体较重, 位于 $-21‰ \sim -19‰$ 之间; 湖相油次之, 位于 $-25‰ \sim -21‰$ 之间; 海相油最轻, 位于 $-31.5‰ \sim -28‰$ 之间。典型寒武系—下奥陶统来源的 YN2 井原油与雅克拉原油轻烃单体烃碳同位素组成的显著差异可能说明后者非寒武系—下奥陶统来源油。

参考文献:

[1] Mango F D. The light hydrocarbons in petroleum; a critical review[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7-8): 417-440.

[2] Obermajer M, Osadetz K G, Fowler M G, et al. Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies; an example from Williston Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(10): 959-976.

[3] Canipa-Morales N K, Galan-Vidal C A, Guzman-Vega M A, et al. Effect of evaporation on C₇ light hydrocarbon parameters[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(6): 813-826.

[4] Akinlua A, Ajayi T R, Adeleke B B. Niger Delta oil geochemistry: Insight from light hydrocarbons[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 50(3/4): 308-314.

[5] Zhang Chunming, Li Sitian, Zhao Honging, et al. Applications of Mango light hydrocarbon parameters to petroleum from Tarim basin, NW China[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(3): 545-551.

[6] Whiticar M J, Snowdon L R. Geochemical characterization of selected Western Canada oils by C₅-C₈ Compound Specific Isotope Correlation (CSIC) [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9):

1127-1161.

[7] Harris S A, Whiticar M J, Fowler M G. Classification of Duvernay sourced oils from central and southern Alberta using Compound Specific Isotope Correlation (CSIC) [J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2003, 51(2): 99-125.

[8] 张居和, 霍秋立, 冯子辉. 源岩脱附气和热模拟排出气轻烃对比实验研究[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(4): 424-427.

[9] 秦勇, 吴艳艳, 刘金钟, 等. 钼催化作用下的煤成烷烃气碳同位素演化[J]. *地球科学与环境学报*, 2012, 34(3): 1-6.

[10] 宋振响, 周世新, 穆亚蓬, 等. 正构烷烃分布模式判断柴西主力烃源岩[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(2): 182-187.

[11] 马宁, 侯读杰, 施和生. 惠州凹陷原油成因研究[J]. *断块油气田*, 2012, 19(5): 545-549.

[12] 张俊, 赵红静, 张敏. 松辽盆地梨树断陷天然气地球化学特征及成因探讨[J]. *石油实验地质*, 2012, 34(4): 417-421.

[13] Masterson W D, Dzou L I P, Holba A G. Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk and Prudhoe Bay field areas, North Slope, Alaska[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(3): 411-441.

[14] Rooney M A. Carbon isotope ratios of light hydrocarbons as indicators of thermochemical sulfate reduction [C]//Grimalt J O, Dorronsoro C, eds. *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History: Selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry*, EAOG, Donostia-SanSebastian, 1995: 523-525.

[15] 梁狄刚, 顾乔元, 皮学军. 塔里木盆地塔北隆起凝析气藏的分布规律[J]. *天然气工业*, 1998, 18(3): 5-9.

[16] Hanson A D, Zhang S C, Moldowan J M, et al. Molecular Organic Geochemistry of the Tarim Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2000, 84(8): 1109-1128.

[17] 包建平, 朱翠山, 张秋茶, 等. 库车坳陷前缘隆起带上原油地球化学特征[J]. *石油天然气学报*, 2007, 29(4): 40-44.

[18] 高波, 刘文汇, 张殿伟, 等. 雅克拉凝析气田油气地球化学特征[J]. *海相油气地质*, 2008, 13(3): 49-54.

[19] 辛艳朋, 邱楠生, 秦建中, 等. 塔里木盆地奥陶系烃源岩二次生烃研究[J]. *地球科学与环境学报*, 2011, 33(3): 261-267.

[20] 康玉柱. 中国古生代海相油气田发现的回顾与启示[J]. *石油与天然气地质*, 2007, 28(5): 570-575.

[21] 肖中尧, 黄光辉, 卢玉红, 等. 库车坳陷却勒1井原油的重排藿烷系列及油源对比[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(2): 35-37.

[22] 张水昌, 赵文智, 王飞宇, 等. 塔里木盆地东部地区古生界原油裂解气成藏历史分析: 以英南2气藏为例[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(5): 441-451.

[23] 王铁冠, 王春江, 李美俊, 等. 塔河—塔中—塔西南地区成藏地球化学与油源对比研究[R]. 北京: 中国石油大学(北京), 2005.

(编辑 徐文明)