

引用本文:孙永革,孔丽姝,路清华,等.塔里木盆地古城墟隆起顺南 1 井古油藏热裂解过程的分子碳同位素地球化学记录[J].石油实验地质,2023,45(5):904-911.DOI:10.11781/sysydz202305904.

SUN Yongge, KONG Lishu, LU Qinghua et al. Molecular carbon isotopic geochemistry records of thermal cracking in the palaeo-reservoir of well Shunnan 1 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2023, 45 (5): 904 - 911. DOI: 10.11781/sysydz202305904.

塔里木盆地古城墟隆起顺南 1 井古油藏 热裂解过程的分子碳同位素地球化学记录

孙永革^{1,2}, 孔丽姝², 路清华¹, 顾 忆¹

1. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 浙江大学 地球科学学院 有机地球化学研究组, 杭州 310027

摘要:塔里木盆地古城墟隆起顺南 1 井高成熟度轻质原油被认为是典型的热裂解残余油。研究揭示顺南 1 井原油中高丰度的苯系物和丰富的稠环芳烃, 是其在地质历史上经历强烈热裂解的次生产物之一; 苯系物应为热裂解、环化、芳构化过程的中间产物, 而稠环芳烃可能指示了缩聚过程。烃类分子裂解—缩聚过程诱发的碳同位素分馏, 不仅使顺南 1 井原油正构烷烃分子碳同位素较下古生界含油气系统中正常原油的重 8‰~10‰, 而且烷基萘系物分子碳同位素也比下古生界含油气系统中的正常原油重 6‰~8‰。研究结果进一步实证了与裂解成因相关的芳烃分子及其稳定碳同位素组成是判识深层—超深层油藏是否经历热蚀变的有效手段, 其对于准确评估深层—超深层油气相态与资源格局具有重要意义。

关键词:分子碳同位素; 油气地球化学; 热裂解; 古油藏; 古城墟隆起; 塔里木盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

DOI: 10.11781/sysydz202305904

Molecular carbon isotopic geochemistry records of thermal cracking in the palaeo-reservoir of well Shunnan 1 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

SUN Yongge^{1,2}, KONG Lishu², LU Qinghua¹, GU Yi¹

1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. Organic Geochemistry Unit, School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract: The highly mature light oil from well Shunnan 1 in the Guchengxu Uplift, Tarim Basin is considered to be a typical residual oil by thermal cracking. The study reveals that the abundant monoaromatic hydrocarbons and polynuclear aromatics in the crude oil of well Shunnan 1 are the by-products of severe in-reservoir oil-cracking during the geological history. The monoaromatic hydrocarbons are the intermediate products of thermal cracking, cyclization and aromatization, while the polynuclear aromatics are indicative of polycondensation reaction. The strong carbon isotopic fractionation induced by hydrocarbon molecule cracking and polycondensation makes the molecule carbon isotope of *n*-alkanes and the molecule carbon isotope of alkyl naphthalenes in the crude oil of well Shunnan 1 respectively 8‰–10‰ and 6‰–8‰ heavier compared to those from unaltered crude oils in Lower Paleozoic oil-bearing system. The results further proved that the aromatic molecules related to oil cracking and their stable carbon isotopic compositions could be a potentially powerful tool to identify whether thermal alteration occurred in deep and ultra-deep oil reservoirs, and further helps to effectively evaluate the oil and gas phase and resource pattern in the deep and ultra-deep reservoirs.

Key words: molecular carbon isotope; petroleum geochemistry; thermal cracking; palaeo-reservoir; Guchengxu Uplift; Tarim Basin

收稿日期 (Received): 2023-07-24; 修订日期 (Revised): 2023-09-14; 出版日期 (Published): 2023-09-28.

作者简介: 孙永革 (1969—), 男, 博士, 教授, 本刊编委, 从事有机地球化学研究。E-mail: ygsun@zju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金 (42030803) 资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

1 地质背景与研究现状

塔里木盆地古城墟隆起位于卡塔克隆起塔中I号断裂下盘北部斜坡区(图1),是在加里东中期构造运动中形成,并在海西—印支运动中加强改造的继承性古隆起,现今的构造形态是一个向西倾没的大型鼻隆。区内发育多组NNE、NEE向近直立的走滑断裂,向下断穿基底,可沟通深部油气源^[1-2]。区内奥陶系地层发育齐全,自下而上包括下统蓬莱坝组(O_{1p})、中一下统鹰山组(O_{1-2y})、中统一间房组(O_{2yf})、上统恰尔巴克组(O_{3q})与却尔却克组(O_{3qq})。其中在一间房组顶部灰岩段与鹰山组内幕灰质白云岩段,发育两套裂缝—溶蚀孔洞型有利储集体,储集空间主要为溶蚀孔洞、白云岩晶间(溶)孔及裂缝^[3]。古城墟隆起已有钻井揭示,奥陶系气藏主要为正常压力、高温的干气气藏^[4]。

由于古城墟隆起早期以发现干气气藏为主,蕴藏的地球化学信息较少,对其形成机制有较多争议。云露和曹自成^[2]根据天然气 $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_2/C_3)$ 比值特征,并结合甲烷气体包裹体为主、少见含沥青气相包裹体和沥青包裹体的现象,提出以干酪根裂解成因气为主。然而,随着顺南1井在奥陶系一间房组—鹰山组顶部酸压测试中首次在古城墟隆起发现少量低硫、低蜡轻质原油^[3],并在6 400~6 960 m层段发现大量高反射率焦沥青和含沥青油气包裹体,沥青反射率 R_b 介于2.0%~3.14%之间(换算等效镜质体反射率 R_{eqm} 为1.78%~2.34%),明确指示该原油经历过严重的热裂解作用^[5]。原油中高丰度多聚金刚烷、乙基桥键金刚烷,以及多聚硫代金刚烷的检出,则从分子地球化学角度进一步确认了古油藏不但经历了热裂解过

程,而且可能同时伴随着热硫酸盐还原反应(TSR)的发生^[6-7]。尽管黄越义等^[4]近期揭示顺南1井原油正构烷烃摩尔浓度与碳数成非常好的线性关系,质疑其是否遭受显著热裂解作用。但众多地质地球化学证据均指证,顺南1井原油为典型的经受热裂解的残余油,是开展原油热裂解产物研究的天然对象。

理论上,一旦油藏经受热力学作用改造,油藏中相态不断发生变化,遵循从凝析油—天然气—焦沥青—石墨碳的演变路径。纵观整个演化过程,其趋势是向低自由能的稳态演变^[8]。根据这一理论,如果一种原油经历过热裂解,从分子层面必定是一个断键裂解、环化、芳构化、至最终缩聚的化学反应^[9]。因此,封闭体系内热作用下的裂解—缩聚反应,不仅引起残余油分子组成的巨大改变,同时诱发分子碳、氢同位素的强烈分馏。前人^[10-16]通过封闭体系热压模拟实验,并结合数学模拟,证实了原油热裂解过程中上述分子和碳、氢同位素组成的演化特征,但实际受热裂解改造残余油藏的验证案例至今仍十分有限,尤其是在芳烃组分的剖析上。

本文通过已知受热裂解改造的残余油(顺南1井原油)和同一盆地内同源的未受热裂解改造原油的对比研究,旨在考察其中指示热蚀变的分子与碳同位素地球化学记录,特别是前人较少研究的、涉及热裂解过程中芳构化反应的分子及其碳同位素地球化学记录。研究成果对于塔里木深层油气勘探中原油热稳定性评价具有现实意义。

2 样品与实验

原油样品采自塔里木盆地古城墟隆起顺南1井奥陶系一间房组—鹰山组上段原油,埋深6 528~

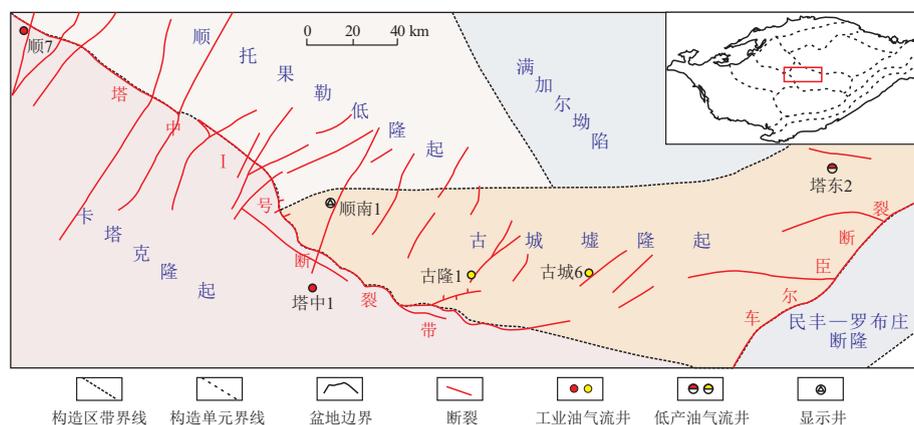


图1 塔里木盆地古城墟隆起顺南1井所处构造地理位置
据沙旭光等^[3]修改。

Fig.1 Structural location of well Shunnan 1 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

6 690 m。此外,还选择了塔里木盆地台盆区北部英买 2 井 5 940~5 943 m 奥陶系内幕油藏原油和邻近塔中地区中深 1C 井 6 861~6 944 m 下寒武统肖尔布拉克组原油进行对比研究。前者作为未受次生蚀变(包括热蚀变)原油的代表^[17-18],后者则代表受强烈热硫酸盐还原反应(TSR)改造的原油^[19]。

2.1 原油组分分离

原油族组成分分离采用柱层析色谱法,中性氧化铝和硅胶作为固定相,分别用石油醚(30~60℃)、苯和甲醇依次洗脱得到饱和烃、芳香烃、非烃组分;饱和烃组分经过尿素络合分离成正构烷烃和异构/环烷烃^[20];芳烃组分采用二步柱色谱法进一步分离获得烷基萘组分^[21]。

2.2 全油气相色谱分析

使用安捷伦 5977A 气相色谱仪对全油组分进行测定。分析采用 DB-1MS(60 m×0.32 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管色谱柱,进样口温度为 290℃,检测器温度为 300℃;氮气作为载气,流速为 1.0 mL/min;分流进样,分流比为 10:1;升温程序为初始温度 30℃,恒温 15 min,然后以 3℃/min 的速率至 310℃,恒温 30 min。

2.3 饱和烃及芳香烃气相色谱—质谱分析

使用安捷伦 7890B-5977A 气相色谱—质谱仪,DB-1MS(60 m×0.32 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管色谱质谱柱。色谱端进样口温度 290℃,辅助加热器温度为 280℃;质谱端离子源为电子轰击源(EI,70 eV),离子源温度为 230℃,四极杆温度为 180℃。高纯氦气作为载气,流速为 1 mL/min;不分流进样。饱和烃的升温程序为初始温度 80℃,恒温 2 min,先以 3℃/min 的速率升至 220℃,再以 2℃/min 的速率升至 300℃,恒温 30 min。芳香烃采用 DB-5MS(60 m×0.32 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管色谱质谱柱,升温程序为初始温度 60℃,恒温 2 min,以 3℃/min 的速率升至 300℃,恒温 30 min。全扫和选择性离子扫描同时进行。

2.4 正构烷烃和烷基萘组分气相色谱同位素比值质谱分析

分子碳同位素测定仪器为赛默飞气相色谱—同位素比值质谱联用仪(MAT-253),气相色谱分离通过 DB-1 毛细管柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm)进行。进样口温度为 290℃,高纯氦气作为载气,流速为 1.2 mL/min,不分流进样。正构烷烃升温程序为初始温度 80℃,恒温 2 min,以 3℃/min 的速率升至 300℃,恒温 30 min。烷基萘组分的升温程序为 70℃始温,恒温 5 min,先以 3℃/min 升温至

220℃,再以 2℃/min 升温至 310℃,保留 20 min。样品测试至少重复 2 次,采用 VPDB 标准。仪器稳定性采用美国印第安纳大学研制的已知碳同位素组成的一组正构烷烃(nC_{16} — nC_{30})标样进行监控,每 24 h 对仪器标定 2~3 次。

3 结果与讨论

3.1 顺南 1 井原油总体特征

顺南 1 井原油密度为 0.796 6 g/cm³,运动黏度为 1.15 mm²/s,硫含量为 0.14%,含蜡量为 0.38%,凝固点小于 -34℃,为典型的低硫、低蜡轻质原油。全油碳同位素为 -26.7‰,是目前测得的塔里木盆地碳同位素最重的海相原油^[6]。原油全烃色谱(nC_{6+})揭示,其烃类分子组成具有以下 3 个显著特征(图 2):(1)轻烃中富集环烷烃和芳香烃,特别是苯系物具有较高含量,但又明显低于中深 1 井下寒武统肖尔布拉克组原油;(2) nC_{20+} 正构烷烃相对含量很低;(3)低类异戊二烯烃类化合物,原油 Pr/Ph 值为 1.37。低的 Pr/ nC_{17} (0.10)和 Ph/ nC_{18} (0.12)比值可能反映了原油高成熟度特征。

虽然原油全烃色谱中揭示高分子量烃类化合物含量相对较低,但经络合去除正构烷烃组分后,在气相色谱分析中仍能检出完整的甾萜烷生物标志化合物。萜类化合物的分布表现为富含长侧链三环萜烷、 C_{29} 藿烷相对 C_{30} 藿烷优势、相对高伽马蜡烷含量等特征,伽马蜡烷指数 GI(伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷)达到 0.11(图 3a);规则甾烷 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 呈“V”字型分布,富含重排甾烷(图 3b)。显然,热裂解作用并没有完全破坏顺南 1 井原油中的生物标志化合物,并且其组合特征与塔里木盆地下古生界含油气系统原油依旧具有可比性^[17-18]。这与前人^[3,22-25]的研究结果是一致的,被认为是寒武系烃源层生油贡献的特征。

3.2 苯系物和稠环芳烃

原油中苯系物即通常所指的轻芳烃中单芳化合物,包括苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等。由于海相原油主要来源于菌藻类生烃母质,因此,苯系物的相对富集有二种机制:一是有机质(包括干酪根和原油)受到强烈的热蚀变作用^[8];二是受到强烈的 TSR 改造^[26]。当然,对于苯系物的富集,还可以出现在气侵蒸发分馏所形成的残留油藏原油中^[27]。顺南 1 井所在的古城墟隆起断裂体系发育,至今的勘探发现主要是天然气,顺南 1 井是唯一的原油发现。因此,发生气侵蒸发分馏的物质基础比较缺乏。同时,顺南 1 井原油正构烷烃含量半对数分布

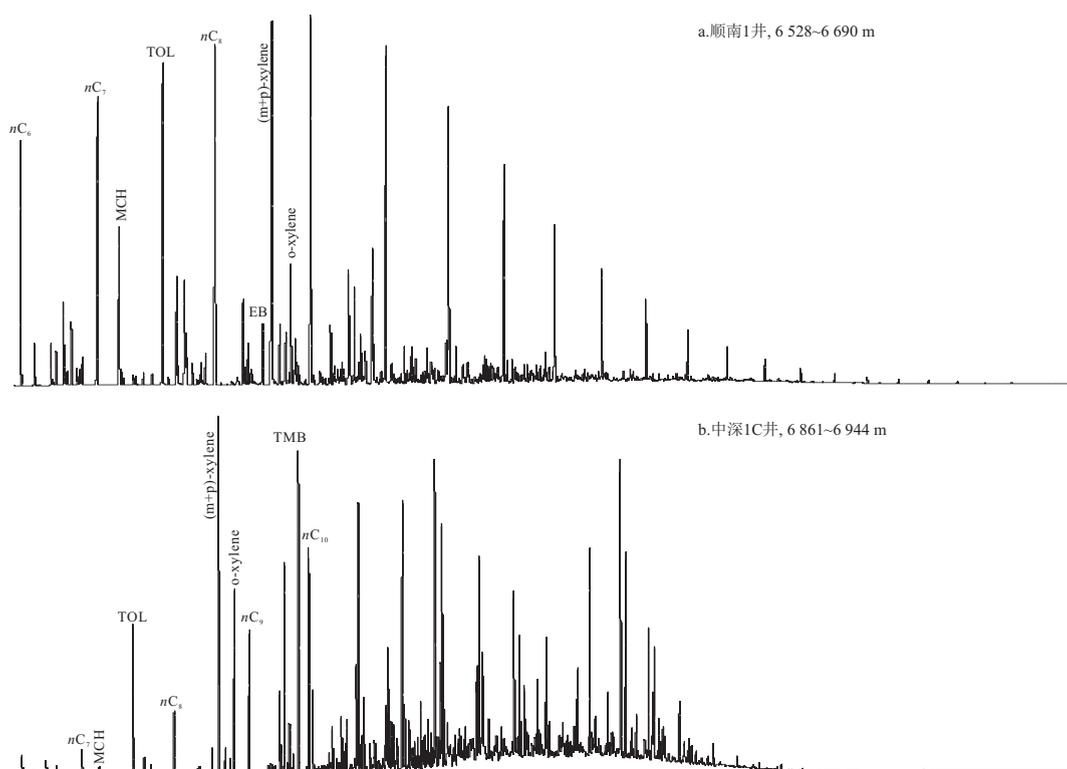


图 2 塔里木盆地顺南 1 井(a)和中深 1C 井(b)原油全烃色谱特征
MCH 为甲基环己烷;EB 为乙基苯。

Fig.2 Total hydrocarbon chromatography characteristics of the crude oil of well Shunnan 1 (a) and well Zhongshen 1C (b) in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

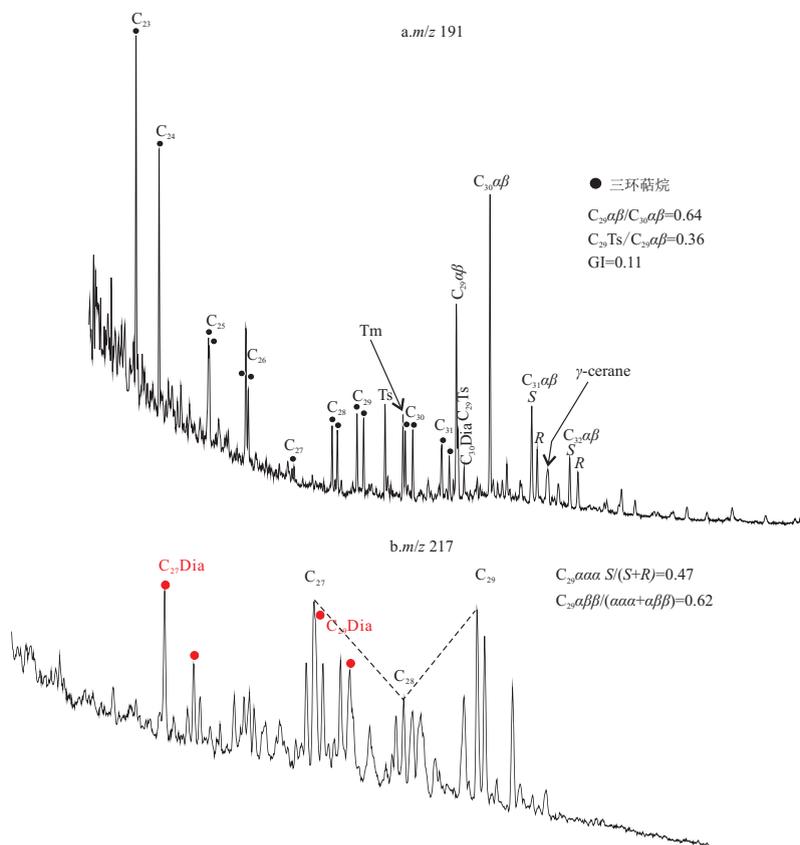


图 3 塔里木盆地古城墟隆起顺南 1 井原油中甾烷 (a) 和萜类化合物 (b) 的分布特征
Fig.3 Distribution characteristics of the sterane (a) and terpenoids (b) in the crude oil of well Shunnan 1 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

成非常好的线性关系,也从侧面反映其未受显著气侵蒸发分馏作用影响^[4]。

TSR 作用能导致苯系物的大量生成^[26]。中深 1C 井下寒武统肖尔布拉克组原油中高含量的苯系物已经被证实为强烈的 TSR 作用所致,并以高含 H₂S 气体和高含量噻吩类化合物为特征,原油中硫代单金刚烷、硫代双金刚烷和硫代三金刚烷含量分别为 4 358、1 866、591 μg/g^[28]。与此相比,顺南 1 井低聚硫代金刚烷、硫代单金刚烷、硫代双金刚烷、硫代三金刚烷系列含量分别为 79.88、21.27、31.49、27.12 μg/g^[6],显著低于中深 1C 井肖尔布拉克组原油中相应化合物的含量水平,但稍高于 CAI 等^[19]提出塔中地区奥陶系油藏未受 TSR 作用原油中上述化合物的含量水平(28.0、20.0、6.0、2.0 μg/g)。基于上述结果,马安来等^[6]提出顺南 1 井原油经历了中等的 TSR 作用。然而,顺南 1 井 H₂S 气体的产出主要在酸化压裂施工求产阶段,天然气中 H₂S 气体体积在半个月之内由最初的 2 296.29 mg/m³ 逐渐下降至 51.24 mg/m³。因此,从 H₂S 含量判断,原油裂解过程 TSR 反应的发生非常弱。如果伴随 TSR 反应,那么 H₂S 气体与烃类是伴生关系。同时,顺南 1 井地下油气相态并不是气顶气,属凝析油气^[4],因此,到达地表不可能骤减。推测 H₂S 在初期求产试采阶段的产出很可能与酸化压裂有关,因为顺南 1 井奥陶系 6 528.24~6 690 m 储层温度达到 162.3 °C,压力达到 75.4 MPa,具备酸化压裂背景下发生 TSR 反应的条件。另一方面,顺南 1 井原油中硫代单金刚烷、硫代双金刚烷、硫代三金刚烷含量在一个浓度水平上的分布,似乎也不支持

TSR 反应的产物降序生成过程。因此,顺南 1 井原油中相对丰富的苯系物更可能是有机质高演化阶段的产物,而非 TSR 作用。

前已述及,顺南 1 井原油虽然经历了热裂解改造,但其生物标志化合物组合在整体上依旧具有生源环境指示意义。因此,对于高丰度苯系物的形成究竟是干酪根高温热降解形成,还是古油藏原油裂解所致,仍需要进一步确认。理论上,干酪根高温热降解中苯系物的富集得益于干酪根大分子网络中键的断裂,而原油热裂解导致的苯系物富集涉及裂解—缩聚连续过程,是裂解—缩聚反应中环化、芳构化过程的中间产物。因此,原油裂解过程中除了富集苯系物外,同时生成稠环芳烃。典型的如塔里木盆地塔东 2 井原油,检出有高丰度稠环芳烃,该原油的高密度被认为与缩聚反应引起的稠化过程有关^[22]。详细的气相色谱—质谱分析揭示,顺南 1 井原油芳烃组分中确实检出丰富的稠环芳烃,以屈、茛、苯并类化合物等为主(图 4),与之对应的是储层中大量焦沥青的出现^[5]。虽然本研究没有获得顺南 1 井储集层的岩样,但在同一区块古城 4 井奥陶系储层灰岩中采用普通光学显微镜即可观察到焦沥青,沥青为黑色、黑褐色,呈分散点状分布或指状分布,或沿岩内的微裂缝分布或环溶蚀孔洞边缘分布(图 5)。因此,苯系物—稠环芳烃—焦沥青在顺南 1 井油藏中的同时检出,明确指示了其在地质历史上经历过强烈原位热裂解。考虑到寒武系烃源岩菌藻类生烃母质特征,顺南 1 井原油中丰富的苯系物,主要为热裂解—缩聚反应中环化、芳构化过程的中间产物。

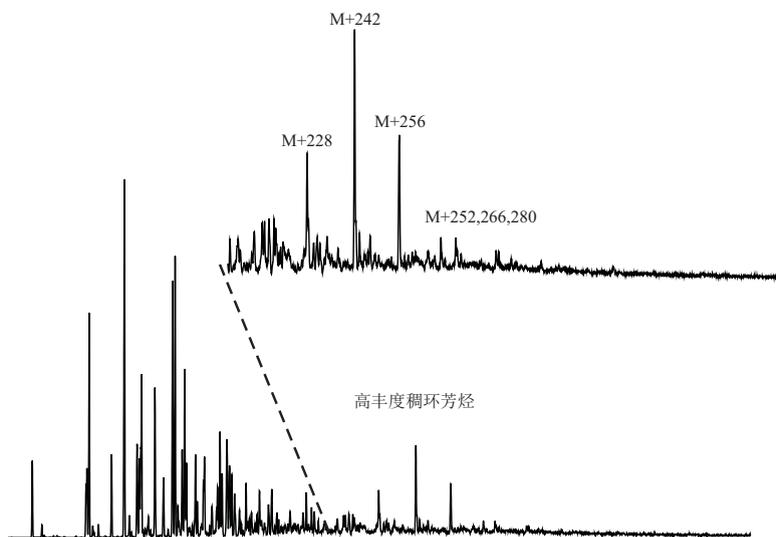


图 4 塔里木盆地古城墟隆起顺南 1 井原油中稠环芳烃的分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of the polynuclear aromatics in the crude oil of well Shunnan 1 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

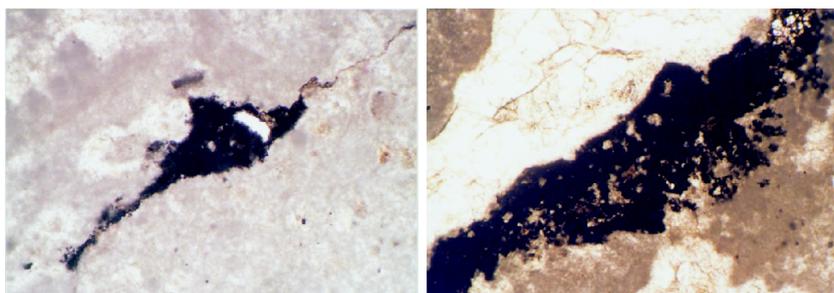


图 5 塔里木盆地古城墟隆起顺南 4 井 5 597.1 m 井段灰岩中沿微裂缝分布的黑褐色干沥青
左图视域放大 100 倍,右图视域放大 50 倍。

Fig.5 Dark brown dry bitumen distributed along the microfractures in the limestone
in 5 597.1 m section of well Shunnan 4 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

3.3 碳同位素地球化学记录

顺南 1 井原油全油碳同位素为 -26.7‰ , 是迄今为止塔里木盆地海相原油中最重的一例, 被认为是古油藏原油热裂解作用叠加 TSR 反应所致^[6]。确实, 无论是热裂解, 还是 TSR 反应, 根据化学反应动力学原理, $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键将优先断裂, 残留组分普遍地表现为 ^{13}C 富集特征。据此类推, 顺南 1 井原油正构烷烃分子碳同位素与未裂解原油相比应该显著富集 ^{13}C 。如图 6a 所示, 与英买 2 井奥陶系内幕油藏原油相比, 顺南 1 井原油正构烷烃分子碳同位素在低分子量部分偏重 $8\text{‰}\sim 10\text{‰}$, 高分子量部分偏重 $3\text{‰}\sim 4\text{‰}$ 。研究已经揭示, 正常干酪根热降解成烃演化过程产生的正构烷烃碳同位素分馏一般在 $2\text{‰}\sim 3\text{‰}$ 左右, 至凝析油阶段 ^{13}C 最大可达 4‰ ^[29]。同时, 顺南 1 井和英买 2 井原油均被认为来自寒武系烃源岩^[3,22-23,25]。因此, 如此大的正构烷烃分子碳同位素分馏, 显然非干酪根不同热演化阶段成烃所致, 更多的是与分子热裂解有关^[16]。

另一方面, 顺南 1 井原油中正构烷烃分子碳同位素随碳链的增长, 碳同位素表现为相对富 ^{12}C , 出现类似于陆相原油正构烷烃碳同位素分布模式^[30], 这种现象可能与裂解过程和分子链长有关。按能量从高至低原则, 高分子化合物优先裂解, 由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能低于 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键, 生成的小分子化合物倾向于富 ^{13}C , 分子量越小, ^{13}C 富集程度越高。高分子量化合物由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键的丢失, 残留化合物同样表现出富 ^{13}C 特征。另一方面, 分子碳链的裂解反应往往是根据键能大小在特定碳位, 即同位素质谱仪测得的通常是基于分子碳链长的平均值, 在同等裂解程度下, 分子链越长, 整体分子碳同位素受影响越小。因此, 与高分子量化合物相比, ^{13}C 富集程度在低分子量部分体现得更为显著。受强烈 TSR 改造的中深 1C 井下寒武统肖尔布拉克组原油^[28], 正构烷烃分子碳同位素组成与分布模式也有相似特征 (图 6a)。TSR 改造作为原油热裂解的一个特例,

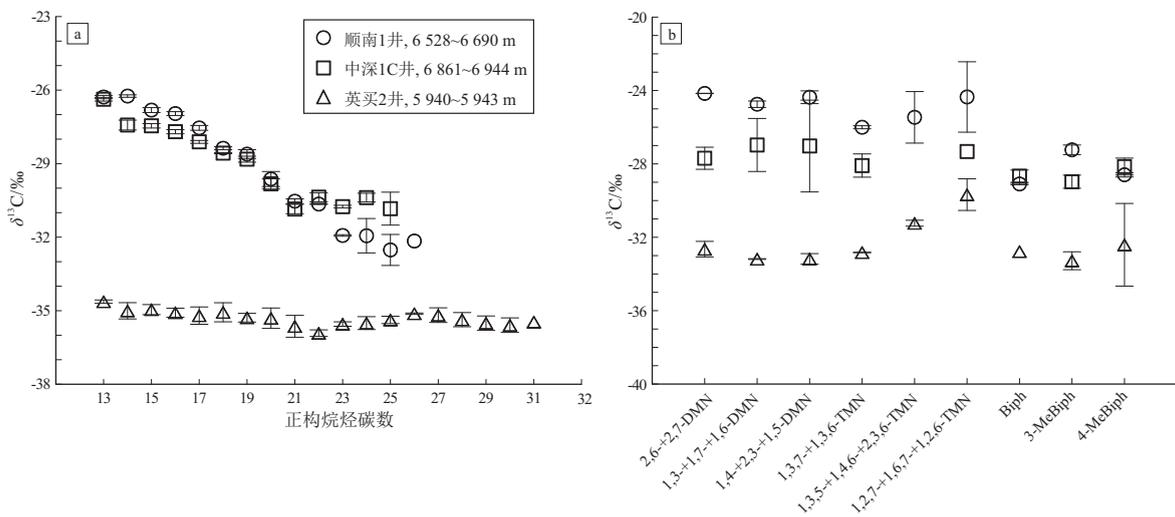


图 6 塔里木盆地古城墟隆起顺南 1 井原油正构烷烃 (a) 和烷基萘—联苯系列化合物 (b) 分子碳同位素组成特征

Fig.6 Molecule carbon isotope composition characteristics of the *n*-alkanes (a) and alkyl naphthalene-biphenyl series compound (b) in the crude oil of well Shunnan 1 in Guchengxu Uplift, Tarim Basin

在本质上也是一个向零自由能演化的过程。

原油裂解过程中,伴随着链烷烃的裂解,环化、芳构化、以及缩聚反应同步进行,并且同样将引起显著碳同位素分馏,直接导致残留油中芳香烃化合物以富 ^{13}C 为特征。由于高缩合度的稠环芳烃在未受热蚀变原油中含量十分低,苯系物又容易挥发引起碳同位素分馏^[31],因此为了便于对比,本研究主要测定了介于苯系物和高缩合度稠环芳烃之间的萘系物和联苯系列化合物分子碳同位素组成。由图 6b 可见,顺南 1 井原油烷基萘和联苯系列化合物分子碳同位素组成,显著重于英买 2 井奥陶系内幕油藏原油中相应化合物。与正构烷烃相比,干酪根热降解生烃生成的芳烃分子碳同位素组成,在生油窗范围内较少受热成熟作用影响,烷基萘分子碳同位素值仅产生 0.8‰~1.4‰的分馏,烷基菲分子碳同位素产生 0.8‰~1.9‰的分馏,基本在分析误差范围之内($\pm 0.5\%$)^[32]。因此,对于同源原油,芳烃分子碳同位素 4‰~8‰的差异,足以说明顺南 1 井原油热裂解过程中强烈的芳构化反应。虽然中深 1C 井下寒武统肖尔布拉克组原油经历了强烈的 TSR 改造,但其烷基萘和联苯系列化合物分子碳同位素组成,相较于顺南 1 井原油中这些化合物要偏轻 2‰~4‰,这可能与二者的反应路径差异有关。单纯的原油热裂解主要涉及键的断裂、环化、芳构化等裂解—缩聚反应,而 TSR 过程虽然也是对烃类的破坏反应,但首先是一个氧化还原反应^[26],理论上,引起的碳同位素分馏效应要小于单纯的裂解—缩聚反应。

4 结语

塔里木盆地深层—超深层油气勘探不断取得突破,顺北—富满地区已实现埋深 8 000 m 左右油气藏的商业开发。特别是富满地区黑油油藏的发现,以及近期旗探 1 井中等成熟度寒武系烃源岩的揭示^[25],进一步增强了深层—超深层油气勘探的信心。顺南 1 井原油中高丰度苯系物和稠环芳烃化合物的检出,以及富 ^{13}C 正构烷烃和芳香烃化合物,均是古城墟隆起古油藏经受热裂解的分子同位素地球化学记录。由于在盆地尺度范围确定是否为原生油气藏,对深层—超深层油气勘探具有重要的现实指导意义,因此,如何利用原油热裂解过程中的分子及其碳同位素地球化学记录,将极大地提高深层—超深层油气相态预测和资源格局评估的准确性。除了传统的金刚烷类化合物之外,利用芳烃类化合物的组成、演化及其碳同位素特征,来表

征原油的热稳定性将具有巨大的应用前景。

致谢:感谢二位审稿专家的意见,极大地提高了文章的质量。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

孙永革和顾忆负责研究方案设计;路清华和顾忆负责样品采集、基础资料收集和勘探进展调研;孔丽姝完成实验工作;孙永革负责论文撰写及图件清绘。所有作者参与结果讨论与论文的修改,并同意最终稿件提交。

SUN Yongge and GU Yi were responsible for designing the research plan. LU Qinghua and GU Yi were responsible for sample collection, basic data collection, and exploration progress research. KONG Lishu completed the experimental work. SUN Yongge was responsible for writing the paper and drawing the diagrams. All the authors have participated in the discussion of the results and the revision of the paper, and consented for submission.

参考文献:

- [1] 马庆佑,沙旭光,李玉兰,等.塔中顺托果勒区块走滑断裂特征及控油作用[J].石油实验地质,2012,34(2):120-124.
MA Qingyou, SHA Xuguang, LI Yulan, et al. Characteristics of strike-slip fault and its controlling on oil in Shuntuoguole region, middle Tarim Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2012, 34(2): 120-124.
- [2] 云露,曹自成.塔里木盆地顺南地区奥陶系油气富集与勘探潜力[J].石油与天然气地质,2014,35(6):788-797.
YUN Lu, CAO Zicheng. Hydrocarbon enrichment pattern and exploration potential of the Ordovician in Shunnan area, Tarim Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(6): 788-797.
- [3] 沙旭光,马庆佑,吕海涛,等.塔里木盆地古城墟隆起奥陶系油气成藏特征及主控因素[J].海相油气地质,2014,19(2):15-22.
SHA Xuguang, MA Qingyou, LÜ Haitao, et al. Hydrocarbon accumulation and main controlling factors of Ordovician reservoir in Guchengxu Uplift, Tarim Basin [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2014, 19(2): 15-22.
- [4] 黄越义,廖玉宏,陈承声,等.塔里木盆地顺南 1 井和顺南 4 井油气相态演化的数值模拟与预测[J].石油与天然气地质,2023,44(1):138-149.
HUANG Yueyi, LIAO Yuhong, CHEN Chengsheng, et al. Numerical simulation and prediction of hydrocarbon phase evolution of wells Shunnan 1 and 4, Tarim Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(1): 138-149.
- [5] 庄新兵,顾忆,邵志兵,等.塔里木盆地地温场对油气成藏过程的控制作用:以古城墟隆起为例[J].石油学报,2017,38(5):502-511.
ZHUANG Xinbing, GU Yi, SHAO Zhibing, et al. Control effect of geothermal field on hydrocarbon accumulation process in Tarim Basin: a case study of Guchengxu Uplift [J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(5): 502-511.
- [6] 马安来,金之钧,朱翠山.塔里木盆地顺南 1 井原油硫代金

- 刚烷系列的检出及意义[J].石油学报,2018,39(1):42-53.
MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan. Detection and research significance of thiadiamondoids from crude oil in well Shunnan 1, Tarim Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(1): 42-53.
- [7] 马安来,林会喜,云露,等.塔里木盆地顺托果勒地区奥陶系原油中乙基桥键金刚烷系列的检出及意义[J].石油学报,2022,43(6):788-803.
MA Anlai, LIN Huixi, YUN Lu, et al. Detection of ethanodiamondoids in the Ordovician crude oil from Shuntuoguole area in Tarim Basin and its significance[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(6): 788-803.
- [8] HUNT J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. 2nd ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1996: 743.
- [9] CONNAN J, LE TRAN K, VAN DER WEIDE B. Alteration of petroleum in reservoirs[C]//Proceedings of 9th World Petroleum Congress. Tokyo: Applied Science Publications, 1975: 171-178.
- [10] BRAUN R L, BURNHAM A K. Thermal cracking of hydrocarbons; report No. UCID-21507[R]. Lawrence Livermore National Laboratory, 1988: 20.
- [11] PRINZHOFER A A, HUC A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. Chemical Geology, 1995, 126(3/4): 281-290.
- [12] MCNEIL R I, BEMENT W O. Thermal stability of hydrocarbons; laboratory criteria and field examples[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(1): 60-67.
- [13] DAHL J E, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking[J]. Nature, 1999, 399(6731): 54-57.
- [14] WAPLES D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation; constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(6): 553-575.
- [15] XIE Liujuan, SUN Yongge, UGUNA C N, et al. Thermal cracking of oil under water pressure up to 900 bar at high thermal maturities. 1. Gas compositions and carbon isotopes[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 2617-2627.
- [16] XIE Liujuan, SUN Yongge, UGUNA C N, et al. Thermal cracking of oil under water pressure up to 900 Bar at high thermal maturities; 2. Insight from light hydrocarbon generation and carbon isotope fractionation[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(10): 9546-9558.
- [17] ZHANG S C, HANSON A D, MOLDOWAN J M, et al. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim Basin, NW China[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(4): 273-286.
- [18] HANSON A D, ZHANG S C, MOLDOWAN J M, et al. Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China[J]. AAPG Bulletin, 2000, 84(8): 1109-1128.
- [19] CAI Chunfang, AMRANI A, WORDEN R H, et al. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 182: 88-108.
- [20] SUN Yongge, CHEN Zhenyan, XU Shiping, et al. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual *n*-alkanes accompanying biodegradation; evidence from a group of progressively biodegraded oils[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(2): 225-238.
- [21] JIANG Aizhu, ZHOU Peiyu, SUN Yongge, et al. Rapid column chromatography separation of alkyl naphthalenes from aromatic components in sedimentary organic matter for compound specific stable isotope analysis[J]. Organic Geochemistry, 2013, 60: 1-8.
- [22] SUN Yongge, XU Shiping, LU Hong, et al. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei Uplift, Tarim Basin, NW China; implications from aryl isoprenoids in crude oils[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(4): 629-634.
- [23] CAI Chunfang, LI Kaikai, MA Anlai, et al. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks; evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(7): 755-768.
- [24] ZHU Guangyou, CHEN Feiran, WANG Meng, et al. Discovery of the Lower Cambrian high-quality source rocks and deep oil and gas exploration potential in the Tarim Basin, China[J]. AAPG Bulletin, 2018, 102(10): 2123-2151.
- [25] 张科,苏劲,陈永权,等.塔里木盆地寒武系—奥陶系烃源岩油源特征与超深层油气来源[J].地质学报,2023,97(6): 2026-2041.
ZHANG Ke, SU Jin, CHEN Yongquan, et al. The biogeochemical features of the Cambrian-Ordovician source rocks and origin of ultra-deep hydrocarbons in the Tarim Basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(6): 2026-2041.
- [26] WORDEN R H, SMALLEY P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs; Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. Chemical Geology, 1996, 133(1/4): 157-171.
- [27] THOMPSON K F M. Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensates[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 573-590.
- [28] CAI Chunfang, XIAO Qilin, FANG Chenchen, et al. The effect of thermochemical sulfate reduction on formation and isomerization of thiadiamondoids and diamondoids in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China[J]. Organic Geochemistry, 2016, 101: 49-62.
- [29] CLAYTON C J, BJØRØY M. Effect of maturity on ¹³C/¹²C ratios of individual compounds in North Sea oils[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(6/7): 737-750.
- [30] SUN Yongge, SHENG Guoying, PENG Ping'an, et al. Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures; an example from Turpan Basin, North-western China[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(12): 1349-1362.
- [31] XIAO Qilin, SUN Yongge, ZHANG Yongdong, et al. Stable carbon isotope fractionation of individual light hydrocarbons in the C₆-C₈ range in crude oil as induced by natural evaporation; experimental results and geological implications[J]. Organic Geochemistry, 2012, 50: 44-56.
- [32] 蒋爱珠,谢柳娟,张永东,等.烷基萘分子稳定碳同位素组成演变的热模拟实验及其意义[J].地球化学,2013,42(6): 509-522.
JIANG Aizhu, XIE Liujuan, ZHANG Yongdong, et al. Stable carbon isotopic dynamics of alkylated naphthalenes accompanying thermal maturation; implications for oil/oil, oil/source correlation[J]. Geochimica, 2013, 42(6): 509-522.