

烃源岩残留沥青中正构烷烃分子的碳同位素研究

张文正 答川莉

(大庆石油勘探局勘探开发研究院,甘肃 庆阳 745101)

提要 对不同类型烃源岩残留沥青中 nC_{15} 正构烷烃分子碳同位素特征的研究表明,古生界海相碳酸盐生油岩和中生界淡水湖相泥质生油岩的 nC_{15} 正构烷烃分子呈富 ^{12}C 的碳同位素组成特征;沼泽相腐殖煤的正构烷烃分子呈富 ^{13}C 的特征.煤系暗色泥岩的正构烷烃分子碳同位素组成介于两者之间.沉积环境和有机母质性质是制约烃源岩正构烷烃分子碳同位素特征的主要因素. nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素特征不仅是一个良好的油岩对比和原油成因认识指标,而且还可用于煤成油的进一步划分对比.

关键词 烃源岩 正构烷烃分子 碳同位素 油岩对比

分类号 P 618.130.1

第一作者简介 张文正 男 37岁 高级工程师 有机地球化学

烃源岩残留沥青中 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素数据是一项新的地球化学资料.对不同类型烃源岩的 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素研究,有助于人们认识该项新资料的地质地球化学意义,并逐步应用于有机地球化学研究之中.

1 不同类型烃源岩残留烃中正构烷烃分子系列碳同位素特征

1.1 寒武—奥陶系海相碳酸盐岩

采集于陕甘宁盆地和渤海湾盆地黄骅坳陷下古生界海相碳酸盐岩样品,经三氯甲烷抽提和沥青

表 1 下古生界海相碳酸盐岩 nC_{15} 正构烷烃分子碳同位素数据

Table 1 Carbon isotope data of nC_{15} N-alkane elements in marine carbonate rock of Lower Palaeozoic

地区	井号	井深(m)	层位	岩性	nC_{15}	nC_{16}	nC_{17}	nC_{18}	nC_{19}	nC_{20}	nC_{21}	nC_{22}	nC_{23}	nC_{24}	nC_{25}	nC_{26}
陕甘宁盆地	宁探 1	3422.17-3422.30	O_{1m}	白云岩	-32.16	-32.68	-31.69	-32.16	-32.41	-32.27	-33.50	-33.54	-32.77	-33.20	-32.16	
	宁探 1	3736.14-3736.36	O_{1m}	白云岩	-32.93	-34.10	-33.10	-32.08	-33.39	-32.23	-32.19	-32.50	-32.88	-32.78		
	淳探 1	1833.90-1834.08	O_2l	白云岩	-32.30	-32.96	-31.81	-31.92	-32.17	-32.16	-32.34	-32.19	-32.53	-32.21		
	淳探 1	2713.67-2713.86	O_1f	白云岩	-34.01	-34.29	-33.43	-33.12	-33.86	-32.94	-33.34	-33.38	-32.43	-32.72	-31.78	
	宜探 1	2406.29-2406.49	O_1f	白云岩	-32.71	-34.43	-32.79	-32.53	-32.33	-32.06	-31.20	-32.49	-32.61	-32.20		
	宜探 1	3003.70-3033.76	ϵ_3	白云岩	-31.96	-32.68	-32.47	-32.68	-34.27	-32.38	-32.52	-32.76	-33.11			
	陕参 1	3438.60-3438.70	O_{1m}	灰岩				-32.48	-32.60	-32.51	-31.61	-31.84	-32.24	-31.66	-31.68	-32.17
	林 2	3187.28	O_{1m}	灰岩				-32.67	-31.83	-32.37	-33.48	-32.28	-33.24	-31.58	-32.38	-31.91
	林 2	3211.11	O_{1m}	泥岩				-33.16	-32.74	-32.51	-33.22	-34.45	-33.20	-34.40	-33.43	-32.30
	林 2	3215.65	O_{1m}	灰岩				-34.08	-31.99	-33.77	-34.24	-32.70	-33.09	-31.51	-32.40	-32.18
黄骅坳陷	埕古 1	1167.15	O_1f	灰岩	-30.26	-31.73	-32.76	-32.75	-32.34	-34.19	-32.58	-33.73	-35.45			
	扣 19	2374.66	O_{1m}	灰岩	-33.61	-30.77	-34.24	-33.87	-33.54	-3.79	-33.59	-31.15		-35.45		
	盐古 1	1209.72	O_1f	灰岩	-31.11	-32.49	-32.49	-33.82	-33.01	-31.94	-31.92	-31.92	-32.76			
	孔 72	2915.68	O_{1m}	灰岩	-31.33	-32.05	-34.07	-33.73	-32.34	-33.82	-34.45	-35.28	-34.99			

“A”的柱色层分离得到饱和烃样品,进行 GC/C/MS 在线碳同位素分析^[1],获得正构烷烃分子系列的碳同位素组成资料(表 1)

分析结果显示,陕甘宁盆地寒武系和奥陶系海相碳酸盐岩和黄骞拗陷奥陶系海相碳酸盐岩残留烃中正构烷烃分子系列均富¹²C, $\delta^{13}\text{C}$ 值的主要分布区间为 $-32\text{‰} \sim -34\text{‰}$ 。这一分布范围与塔里木盆地古生界海相原油和四川盆地三叠系雷口坡组海相原油中的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子系列碳同位素组成相一致^[2]。可见,富¹²C的碳同位素组成特征是早古生代低等海生生物及其衍生物——油气所具有的共同特征。

值得提出的是,陕甘宁盆地下古生界海相碳酸盐岩虽然已处于高一过成熟演化阶段,但岩样残留烃中的正构烷烃分子系列仍呈富¹²C的特征,而且与成熟度相对较低的黄骞拗陷下古生界海相碳酸盐岩相似。这说明热演化作用对 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子系列碳同位素组成的影响微弱。

1.2 石炭—二叠系海陆交互煤系烃源岩

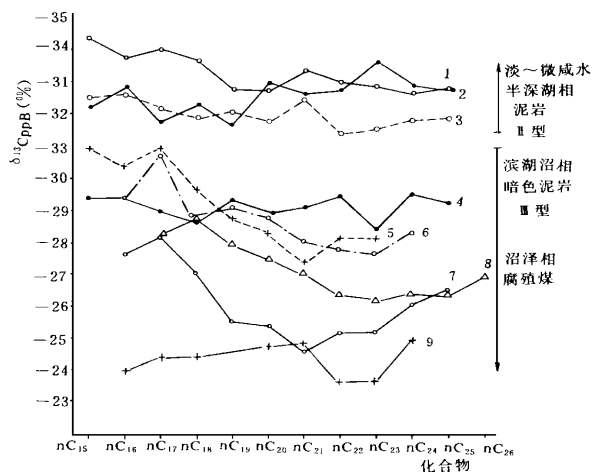
陕甘宁盆地晚古生代沉积了海陆交互相的本溪组(C_{2b})太原组(C_{3t})含煤层系和河流沼泽相的山西组(P_{1s})含煤层系,它们是陕甘宁盆地古生界的重要气源岩。该套气源岩主要由煤层、暗色泥岩和灰岩三种岩性组成。地化研究表明^[3],不同岩性之间的有机母质类型存在着一定的差异,其中煤和暗色泥岩的有机母质类型以腐殖型为主,部分泥岩样品(主要为 C_{2b}~ C_{3t}暗色泥岩)的有机母质类型属混合型。灰岩中虽含有丰富的植物化石,但母质类型属混合型。

石炭—二叠系煤、暗色泥岩和灰岩的正构烷烃分子系列碳同位素分馏模式图(图 1a, 1b)可以看出,腐殖煤的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子的碳同位素组成最重, $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 $-24\text{‰} \sim -28\text{‰}$ 之间。灰岩的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子碳同位素较轻, $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 $-31\text{‰} \sim -34\text{‰}$ 之间,与寒武—奥陶系海相碳酸盐岩相近。暗色泥岩的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子系列碳同位素与灰岩相近或略偏重,而与腐殖煤有较大的差异。这一现象预示着利用 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子系列碳同位素资料可以进一步鉴别煤成油的母岩是腐殖煤还是煤系暗色泥岩。

1.3 上三叠统湖相生油岩

在晚三叠世陆相湖盆发育的鼎盛时期沉积了半深湖—深湖相的暗色泥岩(T_{3y}长 8~ T_{3y}长 6),其

有机母质类型以混合型为主,沉积水体属淡水—微咸水。该套湖相生油岩是陕甘宁盆地中生界迄今所证实的唯一重要的油源岩^①。



1, 2, 3. T_{3y}长 8~ 长 6湖相生油岩 4, 5, 6. T_{3y4}~ J_{1y}煤系暗色泥岩 7, 8, 9. T_{3y4}~ J_{1y}腐殖煤

图 1-a 不同类型烃源岩 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子碳同位素分布模式图

Fig. 1-a Carbon isotope distribution of $n\text{C}_{15}$ N-alkane elements in different types of source rock

从图 1a可以看出,该套湖相生油岩的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子富¹²C, $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 $-32\text{‰} \sim -34\text{‰}$ 之间,反映了淡水—微咸水湖相混合型生油岩的碳同位素特征,并且与盆地内 T_{3y}~ J_{1y}原油十分吻合。

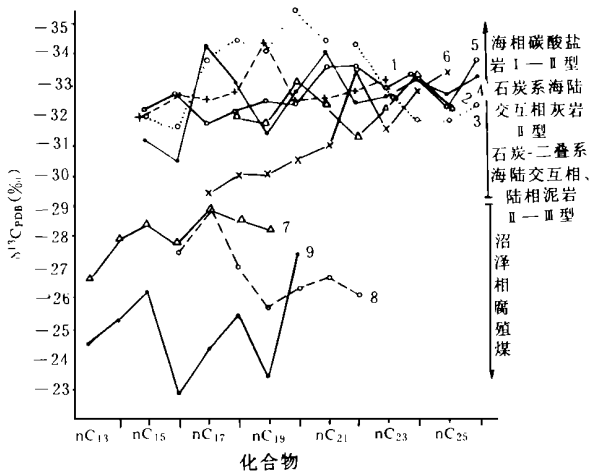
1.4 中生界河、湖沼相含煤岩系

层段包括延长统上部(T_{3y}长 3~ T_{3y}长 1)和下侏罗统延安组含煤层系,有机母质类型为腐殖型,热演化程度也较低(R_o为 0.4%~ 0.7%)。

该套含煤岩系中煤、暗色泥岩(一般 C_{org}> 2.0%)、灰色泥岩(往往含粉砂,一般 C_{org}< 1.0%)的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子系列碳同位素分析结果显示,煤岩的 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃具最重的碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 $-24\text{‰} \sim -28\text{‰}$ 之间,与 G~ P煤岩相近,反映了以高等植物为先质的腐殖煤成烃产物的碳同位素特征。暗色泥岩 $n\text{C}_{15}$ 正构烷烃分子的 $\delta^{13}\text{C}$

① 张文正,李剑峰,徐正球. 1995, 12陕甘宁盆地中生界油源再认识,长庆石油勘探局勘探开发研究院

值主要分布在 -27‰ ~ -31‰ 之间,与煤相比,暗色泥岩 nC_{15} 正构烷烃分子的碳同位素组成要相对轻一些。灰色泥岩 nC_{15} 正构烷烃分子的碳同位素组成则更为偏轻, $\delta^{13}C$ 值主要分布在 -30‰ ~ -32‰ 之间,与 T_{3y} 长 8 ~ T_{3y} 长 6 湖相生油岩有相些相似。灰色泥岩的 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素特征显然与其偏氧化的浅水(滨浅湖、河流相、三角洲平原相等)沉积环境和以镜质体、惰质体为主要显微组分的母质特征(富 ^{13}C)相矛盾,判断其受到了 T_{3y} 长 8 ~ T_{3y} 长 6 生油岩运移烃的浸染,而不反映其本身所具有的特征。



1, 2. 下古生界碳酸盐岩 3, 4. 石炭系灰岩 5, 6. 石炭-二叠系暗色泥岩 7, 8, 9. 石炭-二叠系腐殖煤

图 1. b 不同类型烃源岩 nC_{15} 正构烷烃分子碳同位素分布模式图

Fig. 1-b Carbon isotope distribution of nC_{15} N-alkane elements in different types of source rock

2 烃源岩残留正构烷烃分子系列碳同位素的地质地球化学意义

2.1 制约烃源岩残留正构烷烃分子系列碳同位素特征的主要因素

通常,烃源岩有机母质性质与沉积环境之间存在着有机的联系。以水生生物为主要生源的海相碳酸盐岩和陆相半深湖—深湖相暗色泥岩的有机母质性质均较好,母质类型以 I—II 型居多,属强还原—还原的沉积环境(呈植烷优势或姥植均势)。反之,湖沼、河沼相沉积地层中的有机质往往是以高等植物为主要来源的腐殖型,属浅水弱氧化沉积环境(以姥

烷优势为主)将不同类型烃源岩的正构烷烃分子系列碳同位素资料绘制成图 1a, 1b, 它可以清楚地反映出烃源岩母质类型、沉积环境与残留烃中正构烷烃分子系列碳同位素特征之间的关系。属于半深湖—深湖相沉积的偏腐泥型生油岩位于图的最上方,具富 ^{12}C 的碳同位素特征;沼泽相沉积的腐殖煤位于图的最下方,具富 ^{13}C 的碳同位素特征;滨浅湖相、河流相、三角洲平原相等沉积的煤系腐殖型暗色泥岩的 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素介于腐殖煤与湖相生油岩之间。类似地,陕甘宁盆地古生界烃源岩中,寒武—奥陶系海相碳酸盐岩(有机母质类型为 I—II 型)、石炭系海相灰岩(有机母质类型为 II 型)和石炭—二叠系海陆交互暗色泥岩(有机母质类型以 III 型为主,少量 II 型)位于图的最上方,具富 ^{12}C 的碳同位素特征;滨岸沼泽和河流沼泽相的腐殖煤位于图的最下方,具富 ^{13}C 的碳同位素特征。

由此可见,陕甘宁盆地中,古生界烃源岩残留烃中 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素特征主要受有机母质性质和沉积环境所制约,成熟度的影响是次要的。正因如此, nC_{15} 正构烷烃分子碳同位素是一个良好的油—岩对比和原油成因判识指标。

2.2 利用 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素进行油—油、油—岩对比

这里仅以陕甘宁盆地为例,来说明 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素作为油—油、油—岩对比指标的有效性。图 2 可以清楚看出,镇 8 井 T_{3y} 长 8 原油与吴 250-2 井 J_y 延 9 原油具有相似的 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素特征,而且与盆地内 T_{3y} 长 8 ~ T_{3y} 长 6 湖相生油岩具有良好的可比性,与吴 250-2 井 J_y 延 9 暗色泥岩存在着明显差别。说明镇 8 井 T_{3y} 长 8 原油和吴 250-2 井 J_y 延 9 原油属典型的湖相油型油,源岩为 T_{3y} 长 8 ~ T_{3y} 长 6 湖相生油岩。同理,盆地西缘任 13 井二叠纪凝析油与石炭—二叠纪煤岩具良好的亲缘关系,而与同层段中灰岩和暗色泥岩的可比性差,可见腐殖煤是其主要源岩。

2.3 关于煤成油的进一步细分对比

煤系地层中的腐殖煤和含煤地层分散有机质在成煤过程或热成熟过程中形成的液态碳氢化合物通常称为煤成油。地球化学工作者在研究和建立煤成油判识指标的同时,面临着如何进一步识别煤成油的母岩是腐殖煤还是含煤地层分散有机质的问题。由于它们的母质类型均属腐殖型,因而要解决上

述问题是有相当难度的。

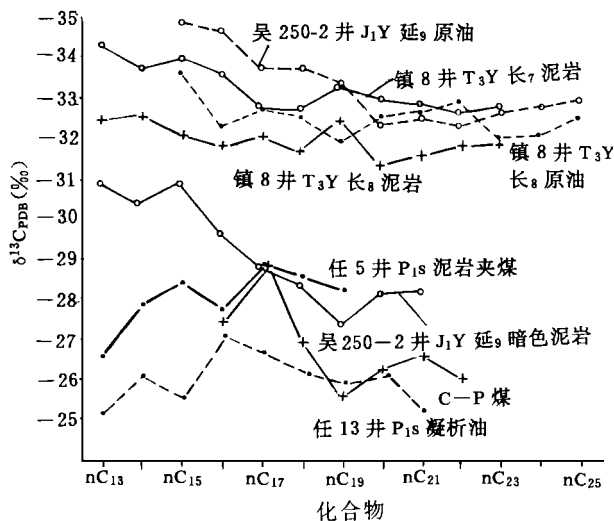


图 2 利用 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素进行油—油、油—岩对比实例

Fig. 2 Example of oil source—source rock correlation with carbon isotope of nC_{15} n -alkane elements series

在前面的讨论中已经提到, 腐殖煤与煤系暗色泥岩在残留烃中的 nC_{15} 正构烷烃分子碳同位素特征上存在着差异, 即腐殖煤的 nC_{15} 正构烷烃分子碳同位素往往比暗色泥岩重。这种差异可能是两者之间有机显微组成上的差别引起的。由于暗色泥岩中含有相对较高的富氢组分, 而这些富氢显微组分的成烃作用使得 nC_{15} 正构烷烃分子的碳同位素组成变轻。这样, 可以说腐殖煤与煤系暗色泥岩之间 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素特征的差异是一种普遍现象。因此, 利用 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素可以对煤成油作进一步的细分对比。对陕甘宁盆地古生界凝析油的 GC/C/MS 分析结果显示, 盆地内大部分 G-P 和 O₁m 凝析油的 nC_{15} 正构烷烃分子的 $\delta^{13}C$ 值分布在 -24‰ ~ -28‰ 之间, 它们的母岩可能主

要是腐殖煤。另外, 麒参 1 井 P_{1x} 凝析油, 图东 1 井 P_{1s} 凝析油等的正构烷烃分子碳同位素组成相对偏轻, $\delta^{13}C$ 值主要分布 -29‰ ~ -32‰ 之间, 它们与煤系暗色泥岩和灰岩有着更为密切的亲缘关系。

3 主要认识

(1) 烃源岩残留沥青中正构烷烃分子系列的碳同位素组成特征主要受有机母质性质和沉积环境所控制, 成熟度的影响是次要的。属于腐泥—泥混合型母质的古生界海相碳酸盐生油岩和湖相泥质生油岩的 nC_{15} 正构烷烃分子富含 ^{12}C , $\delta^{13}C$ 值大都分布在 -32‰ ~ -34‰ 之间。腐殖煤的 nC_{15} 正构烷烃分子富含 ^{13}C , 其 $\delta^{13}C$ 值大都分布于 -24‰ ~ -28‰ 之间。煤系暗色泥岩介于两者之间。

(2) 通常, 腐殖煤与煤系中暗色泥岩之间的 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素组成存在着差异, 后者相对富 ^{12}C 。造成这种差异的主要原因是两者之间有机显微组成上和沉积环境存在着一定的差异。因此, 有可能利用 nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素资料对煤成油作进一步的细分对比。研究表明, 陕甘宁盆地石炭—二叠系腐殖煤是该套煤系地层中最重要的油(气)源岩。

(3) nC_{15} 正构烷烃分子系列碳同位素是一项良好的油—岩对比和原油成因判识指标。

参 考 文 献

- [1] 张文正, 裴戈, 关德师. 液态正构烷烃系列、姥鲛烷、植烷碳同位素初步研究. 石油勘探与开发, 1992, 19(3): 32~41.
- [2] 张文正, 管川莉, 李先奇等. 塔里木盆地凝析油单体烃碳同位素特征与成因分析. 沉积学报, 1995, 13(4): 109~115.
- [3] 杨俊杰, 裴锡古. 中国天然气地质学, 鄂尔多斯盆地. 北京: 石油工业出版社, 1996, 107~112.

(Abstract Continued on page 225)

Effect Analysis of Geochemical Prospecting in the Erlian Basin

*Lin Yuxiang*¹ *Hao Shisheng*¹ *Zhu Yuheng*² and *Ping Xuecong*²

¹(University of Petroleum, Beijing 100083) ²(Huabei Petroleum Administration Bureau, Renqiu 062552)

Abstract

Large area of the Erlian Basin has been investigated with the method of surface geochemical prospecting for searching oil and gas. In this article, these data obtained were re-processed carefully and re-analysed under the combination with other geological data. Thus the models of surface geochemical abnormalities were summarized, and all methods used in the Erlian Basin were evaluated. Also effect analysis of geochemical prospecting in the Erlian Basin was made.

Key Words Erlian Basin surface geochemical prospecting of petroleum model of surface geochemical abnormality method evaluation effect analysis

(Continued from page 215)

Carbon Isotope Research on N-Alkane Elements of Asphaltic Residues in Hydrocarbon Source Rock

Zhang Wenzheng *Zan Chuanli*

(Exploration & Development Research Institute of Changqing P. E. B., Gansu Changqing 745101)

Abstract

Carbon isotope research on the characteristics of nC₅ N-alkane elements in different types of asphaltic residues from hydrocarbon source rock reveals a rich ¹²C property of carbon isotopic composition for nC₅ N-alkane elements in marine carbonate source rock of Palaeozoic and lacustrine-facies argillaceous source rock of Mesozoic as well as a rich ¹³C property for N-alkane elements in paludal facies saprodite. Between these two is the carbon isotopic composition of N-alkane elements for coal-measured dark mudstone. The carbon isotope property of N-alkane elements in hydrocarbon source rock depends mostly on the sedimentary environment and the nature of organic matter. It is a better index, not only for crude oil-source rock correlation and oil origin identification, but also for further classification of oil from coal.

Key Words source rock N-Alkane carbon isotope oil source correlation