

文章编号: 1000-0550(2002)03-0477-05

# 轮南14井原油正构烷烃和类异戊二烯 单体碳同位素研究<sup>①</sup>

卢 鸿 柴平霞 孙永革 彭平安

(中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

**摘 要** 通过对轮南14井正构烷烃和类异戊二烯的单体碳同位素分析,证实该井奥陶系和石炭系油藏具有相同或相似的油源,而三叠系油藏与奥陶系、石炭系油藏具有较大的碳同位素差异,反映其油源不同。在奥陶系、石炭系和三叠系油藏中,均呈现出类异戊二烯碳同位素值略重于同碳数正构烷烃的特征,结合前人研究成果,从生物合成途径及分子内碳同位素的分布角度出发得到合理的解释。

**关键词** 轮南14井 正构烷烃 类异戊二烯 单体碳同位素

**第一作者简介** 卢鸿 男 1971年出生 博士后 石油、有机地球化学

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 1 引言

位于塔里木盆地轮南油田桑塔木断垒带东端的轮南14井,在三叠系T<sub>III</sub>油组、石炭系地层和奥陶系地层均获工业性油气流,而且垂向剖面上含蜡量等物性参数也呈现出系统的变化,因此“八五”和“九五”期间许多学者将轮南14井作为典型油藏剖面,研究垂向运移过程中原油组分的变化情况,但是在三叠系油藏的油源上存在一定分歧<sup>[1,2]</sup>。

二十世纪八十年代未开发出来的色谱—氧化炉—质谱(GC—C—MS)技术<sup>[3,4]</sup>,使稳定碳同位素的研究进入分子级水平,为油源区分等提供了良好的新技术。笔者尝试使用这项新技术,以期对塔里木盆地的复杂油源研究等提供帮助。

## 2 样品与分析

### 2.1 样品与分离

轮南14井所采原油样品层位分布及物性参数见表1。所有原油样品用石油醚沉淀过夜脱沥青质后,用氧化铝/硅胶柱层析进行族组分分离,分别用石油醚、苯和乙醇冲脱饱和烃、芳烃和非烃组分。由于塔里木盆地海相原油姥鲛烷和植烷含量较低,为此对饱和烃馏分采用尿素络合方法<sup>[5]</sup>将正构烷烃和支链烷烃分离开来,分别进行GC—C—MS分析。

### 2.2 仪器与分析质量保证

所用仪器为Finnigan公司生产的GC—Delta

plus<sup>XL</sup>新型同位素质谱仪。实验条件如下:HP—5石英毛细柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);升温程序是60℃恒温5分钟,以3℃/min的速率升温到290℃,恒温30分钟,载气用He,气化室温度300℃。分流比为5:1,碳同位素比值经PDB标准换算。

单体碳同位素分析中化合物间良好的分离、基线及仪器状态的稳定是数据质量的保证。为此,本文除在上述分离制备过程中采用了尿素—络合方法将正构烷烃和支链烷烃分离以外,尚在每天采用随仪器配送的挪威混合标样进行仪器状态标定。该标样由正构烷烃 $nC_{12}$ 、 $nC_{14}$ 、 $nC_{16}$ 、 $nC_{17}$ 、 $nC_{18}$ 、 $nC_{20}$ 、 $nC_{22}$ 、 $nC_{24}$ 、 $nC_{26}$ 、 $nC_{30}$ 、 $nC_{32}$ 和姥鲛烷、植烷人工合成标样配置而成,标样参考值及分析过程中的检测结果见表2。从中可见,大多数单体的标准偏差小于0.5,仅姥鲛烷受分离等影响标准偏差值略大表明仪器状态稳定,测试结果可信。

## 3 结果

### 3.1 正构烷烃单体碳同位素值分布

络合后的正构烷烃分析三次取平均值,结果见图1。由于奥陶系和石炭系原油样品中低碳数( $<C_{12}$ )和高碳数( $>C_{26}$ )正构烷烃难以在0.5 mV的强度范围内获得积分值,因此仅给出 $C_{12} \sim C_{26}$ 范围内的正构烷烃单体碳同位素值。从中可见,轮南14井所有原油正构烷烃的碳同位素值随碳数增加的曲线变化略显平缓,变化范围较窄(-31.6‰~ -34.4‰),说明母源输

① 国家基础研究“973”项目(编号G1999043308)和中国科学院创新知识工程项目资助。

表 1 轮南 14 井原油样品层位分布及物性参数( \* 为未获得数据)

Table 1 Physical property of crude oil samples in productive horizons from Well Lunnan 14

油组	井段 /m	比重 /20℃	粘度/50℃	含蜡量 /%	含硫量 /%	含水 /%	凝固点 /℃	初馏点 /℃	胶质沥青质/%
T <sub>III</sub>	4 609.75~4 625.0	0.837 9	4.18	4.48	0.30	1.7	8.5	102	8.09
C	5 043~5 052	*	*	*	*	*	*	*	*
C <sub>I</sub>	5 117~5 124	0.857 2	10.76	9.46	0.29	0.8	26.5		5.76
C <sub>II</sub>	5 256 ~ 5 266	0.855 3	9.68	10.97	0.10	6.8	30	127	7.56
O	5 274.15~5 363.0	0.843 9	7.19	11.60	0.093	n. d.	30.5	113.5	1.34

表 2 混合标样在分析过程中的碳同位素值(‰)变化

Table 2 Variations of the stable carbon isotope compositions for daily mixed standard

化合物	nC <sub>12</sub>	nC <sub>14</sub>	nC <sub>16</sub>	nC <sub>17</sub>	Pr	nC <sub>18</sub>	Ph	nC <sub>20</sub>	nC <sub>22</sub>	nC <sub>24</sub>	nC <sub>26</sub>	nC <sub>30</sub>	nC <sub>32</sub>
参考值	-28.6	-28.29	-34.29	-22.32	-26.25	-32.3	-29.29	-27.78	-33.44	-26.33	-29.53	-32.18	-26.79
Nw/2/23	-28.37	-27.88	-33.96	-21.37	-26.27	-32.30	-29.83	-27.70	-33.63	-26.27	-29.48	-32.49	-27.04
Nw/2/24	-28.04	-27.84	-34.05	-22.17	-26.15	-33.25	-29.11	-28.72	-34.75	-26.98	-30.56	-32.79	-26.98
Nw/2/25	-28.41	-27.93	-34.09	-22.04	-26.09	-32.62	-29.16	-27.67	-33.87	-26.27	-29.68	-32.55	-27.23
Nw/2/28	-28.82	-28.26	-34.14	-21.86	-26.36	-32.44	-29.65	-27.98	-34.01	-26.49	-30.01	-32.34	-27.22
Nw/3/1	-28.34	-28.79	-34.52	-22.12	-26.43	-32.71	-29.61	-27.99	-34.21	-27.05	-30.68	-32.39	-27.41
Nw/3/2	-28.11	-27.98	-33.75	-21.65	-27.83	-32.44	-29.96	-27.62	-34.25	-27.17	-30.35	-32.25	-27.87
标准偏差	0.28	0.36	0.25	0.31	0.65	0.34	0.35	0.41	0.38	0.41	0.48	0.19	0.32

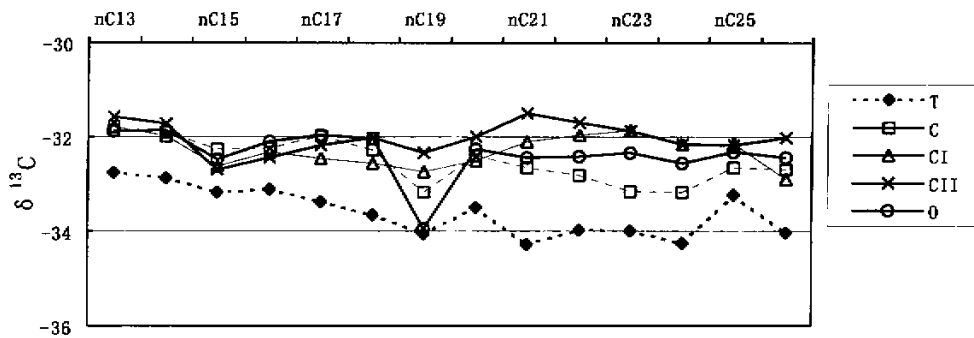


图 1 轮南 14 井原油正构烷烃单体碳同位素分布

Fig. 1 Distributions of the stable carbon isotope compositions for *n*-alkanes of crude oils from Well Lunnan 14

入较单一;其中,奥陶系和石炭系原油较重(-31.49‰~-33.96‰),三叠系 T<sub>III</sub> 油组原油的正构烷烃碳同位素值略轻(-32.75‰~-34.27‰),较同井奥陶系和石炭系原油而言,单体碳同位素平均值明显偏轻 1.5‰左右。

3.2 类异戊二烯烃单体碳同位素值变化

络合后的异构烷烃分析两次取平均值,结果见图 2。轮南 14 井所有原油异构烷烃的碳同位素值分布在 -26‰~-32.5‰ 范围内,数值变化较大。对此,Marvin Bjoroy 指出,类异戊二烯烃比正构烷烃的单体

碳同位素值变化较大,是因为类异戊二烯烃的碳同位素组成更多地依赖于沉积环境和源岩有机质类型<sup>[6]</sup>。

从层位分布上看,三叠系(T<sub>III</sub>)原油的异构烷烃单体碳同位素值仍然比奥陶系、石炭系原油平均偏轻约 1‰左右。

4 讨论

整体上讲,轮南 14 井中奥陶系和石炭系原油的正构烷烃单体碳同位素 δ<sup>13</sup>C 值为 -32‰~-33‰;类异戊二烯烃的单体碳同位素 δ<sup>13</sup>C 值为 -29‰~-31‰;

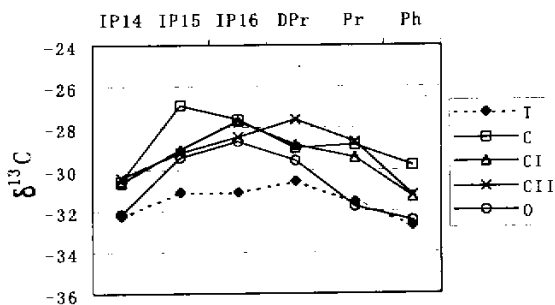


图 2 轮南 14 井原油类异戊二烯单体碳同位素分布 (DPr 为降姥烷)

Fig. 2 Distributions of the stable carbon isotope compositions for isoprenoids of crude oils from Well Lunnan 14 (DPr = Norpristane)

三叠系原油的正构烷烃单体碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-33\text{‰} \sim -34\text{‰}$ ; 类异戊二烯碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-30.5\text{‰} \sim -32.5\text{‰}$ 。

一般而言, 化合物单体碳同位素组成取决于先驱生物所利用的碳源及其生物合成、同化过程中的碳同位素分馏效应, 同一来源的正构烷烃或异构烷烃应该具有相同或相似的单体碳同位素组成, 而不同来源的正构烷烃或异构烷烃则在单体碳同位素组成上存在一定差异。因此, 上述数据不仅指示奥陶系、石炭系原油和三叠系原油在成烃母质上的差异, 而且揭示了正构烷烃和异构烷烃在成因上的差异, 亦即 (1) 奥陶系和石炭系油藏具有共同的油源, 且与三叠系油藏原油具有不同的母质来源; (2) 异构烷烃的碳同位素值略重于同碳数正构烷烃值, 本文中异构烷烃比正构烷烃的  $\delta^{13}\text{C}$  值平均偏重约  $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$  左右。此外, 数据尚显示三叠系原油明显比奥陶系和石炭系原油具有较轻的稳定碳同位素组成。

对于后者, 与现有理论尚有矛盾之处, 因为许多学者对地史中石油稳定碳同位素的研究业已表明: 随着地质年龄的减小, 稳定碳同位素逐渐趋于富集  $^{13}\text{C}$ <sup>[7,8]</sup>。虽然, 在热力学断键机制影响下,  $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$  键优先断裂, 导致在干酪根成熟生油演化过程中, 从干酪根生成的石油、凝析油碳同位素会变重, 较高成熟度的凝析油单体碳同位素值可以比原油重  $3\text{‰}$  左右<sup>[9,10]</sup>, 在一定程度上可以解释奥陶系和石炭系原油较重的现象。但是, 对于奥陶系和三叠纪之间如此大的时间跨度, 作者不敢苟同并将另文分述, 本文仅就前两个结论进行讨论。

#### 4.1 奥陶系、石炭系和三叠系原油的油源对比

从倍半萜类补身烷系列化合物来看 (图 3), 石炭系和奥陶系储层中的原油之  $\text{C}_{14}$ 、 $\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{16}$  倍半萜烷均呈等量分布, 而上部三叠系储层中的原油则呈反“V”字型分布; 从萜烷分布来看, 三叠系储层中原油具有相对较高的  $\text{C}_{29}$  藿烷, 而奥陶系和石炭系储层中的原油具有较高的  $\text{C}_{29}$  新藿烷; 甾烷分布中,  $\text{C}_{27}$  甾烷 20S 和 20R 两个异构体分布略显不同, 可能是由于成熟演化不同造成的。上述生物标志物指纹分布上的差异, 与前述正构烷烃、类异戊二烯单体碳同位素组成分布上的差异相配合, 可以说明三叠系油藏具有独特的烃类来源。

#### 4.2 正构烷烃和类异戊二烯碳同位素值的关系探讨

Galimov 早在 1973 年就曾经指出异构烷烃稳定碳同位素值要重于正构烷烃碳同位素值 (据 Stahl, 1977)。Bjoroy 等在北海中央地堑 (Central Graben) 也发现类异戊二烯碳同位素值普遍重于相应正构烷烃值, 仅在北海维金地堑 (Viking Graben) 的原油中类异戊二烯碳同位素值大致相当或略轻于同碳数正构烷烃值<sup>[6]</sup>。Clayton and Bjoroy 总结认为, 通常类异戊二烯的碳同位素值应该略重于同碳数正构烷烃值<sup>[10]</sup>。Pancost 等在北海中央地堑 (Central Graben) 的富类异戊二烯原油和油页岩中也存在类异戊二烯碳同位素值重于正构烷烃的现象<sup>[11]</sup>。Hayes 发现, 正构脂类一般比无环和环状类异戊二烯脂类大约轻  $1.5\text{‰}$ <sup>[12]</sup>, Collister 等发现同一陆生植物中植醇和正构烷烃之间的碳同位素组成差值也是  $1.5\text{‰}$ <sup>[13]</sup>。

从脂类化合物生物合成来说, 正构脂类化合物都是  $\text{C}_2$  基质形成的<sup>[12]</sup>, 所以正构的脂肪酸、醇、醛、酮和烷烃等都具有相似的生物合成路线, 因此具有相似的碳同位素组成<sup>[13]</sup>。但是, 无环和环状类异戊二烯脂类化合物 (如链状类异戊二烯、藿类和甾类等) 都是  $\text{C}_5$  基质形成的, 并与形成正构脂类化合物的  $\text{C}_2$  基质构成了碳分支而引起同位素分馏 (图 4), 导致来自同一生物的正构脂类化合物与无环和环状类异戊二烯化合物之间具有不同的碳同位素组成<sup>[14]</sup>。已有研究表明, 形成  $\text{C}_5$  和  $\text{C}_2$  基质的乙酰辅酶 A 中羧基碳 ( $\text{C}_c$ ) 比烷基碳 ( $\text{C}_m$ ) 富集  $^{12}\text{C}$ <sup>[15]</sup>, 而正构脂类化合物中  $\text{C}_m/\text{C}_c$  为 1:1, 无环和环状类异戊二烯化合物中  $\text{C}_m/\text{C}_c$  为 3:2。所以, 结合前人研究成果, 并从  $^{13}\text{C}$  在分子内部的分布理论上可以确认, 由于在成岩作用期间生物合成过程中存在的碳同位素分馏作用上的差异, 导致正构烷烃和类异戊二烯之间存在碳同位素上的差异, 而且前者富集轻碳同位素。

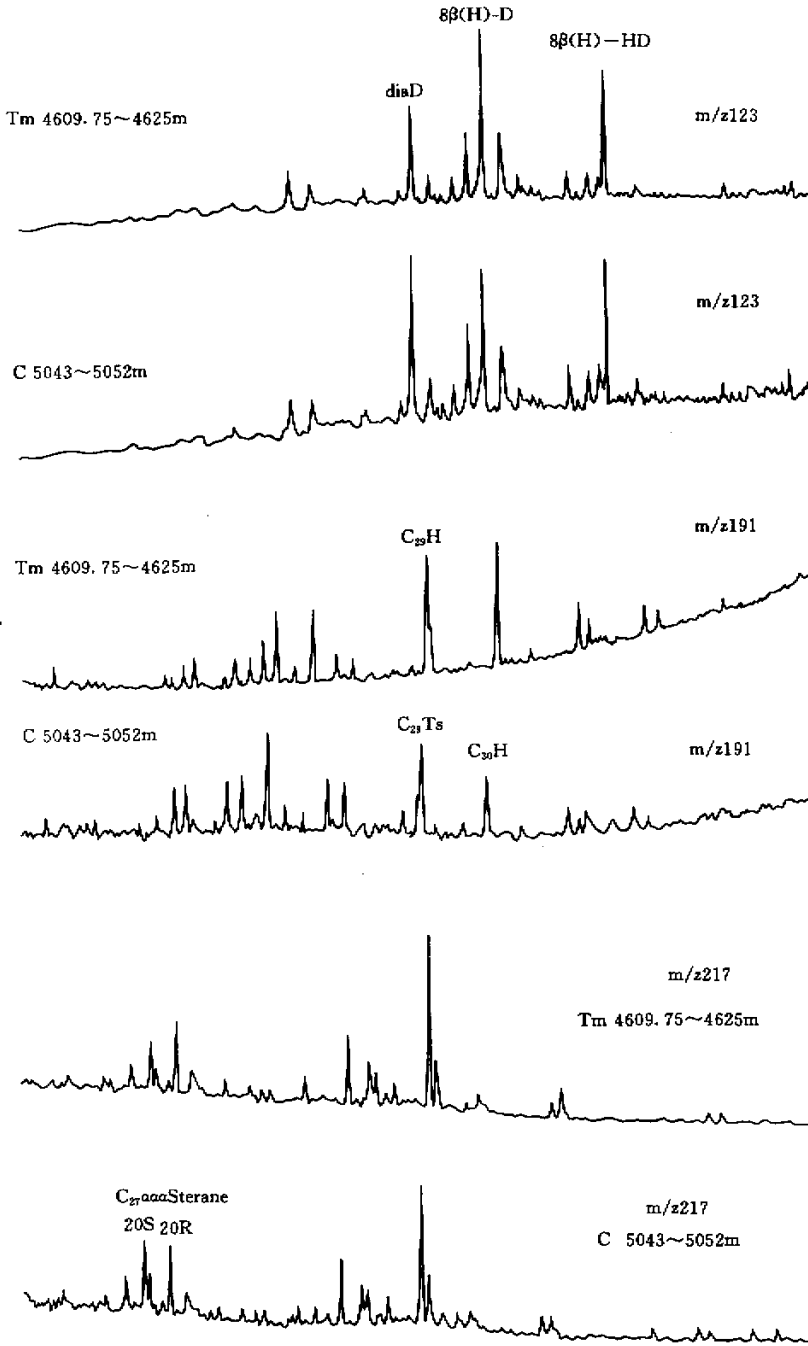


图3 轮南14井原油生物标志化合物指纹分布对比

Fig. 3 Correlation of biomarker fingerprint in crude oils from Well Lunnan14

## 5 结论

通过对正构烷烃和类异戊二烯烃等单体烃碳同位素的分析表明：

(1) 轮南14井中奥陶系和石炭系油藏具有相同的

母源,它们与三叠系油藏具有迥异的母质来源；

(2) 结合前人发现与认识说明,正构烷烃和类异戊二烯烃在生物合成过程中存在碳同位素分馏作用,导致前者富集轻碳同位素；

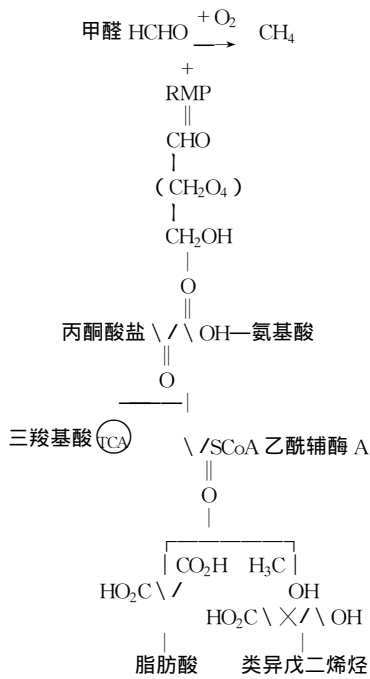


图 4 生物脂类化合物的合成途径  
(根据 Hayes 等,1993 ;Fang 等,1993)

Fig.4 The biosynthesis pathways for biolipids  
(After Hayes *et al* ;Fang *et al.* ,1993)

(3)根据单体碳同位素分析,发现轮南油田奥陶纪来源的原油富集<sup>13</sup>C,而三叠纪原油呈亏损<sup>13</sup>C的迹象,该发现对轮南油田油气地球化学研究具有重要的意义。

致谢 感谢刘金钟老师、李超博士在碳同位素分析过程有益的探讨与帮助!

参考文献(References)

- 1 黄第藩,赵孟军,张水昌.塔里木盆地满加尔油气系统下古生界油源油中蜡质烃来源的成因分析[J].沉积学报,1997,15(2):6~13 [Difan Huang, Mengjun Zhao, Shuichang Zhang. Genetic analysis of the origin of the Lower Paleozoic waxy hydrocarbon from the Manjiar oil-gas system, Tarim Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 6~13]
- 2 梁狄刚,张水昌,王飞宇等.塔里木盆地生油岩与油源研究[R].国家“九五”重点科技攻关项目《塔里木盆地石油天然气勘探》成果报告.

- 1998 Digang Liang, Shuichang Zhang, Feiyu Wang, *et al.*. Source rock and hydrocarbon sources in Tarim Basin[R]. Research report for State Project of oil-gas exploration in Tarim Basin. 1998]
- 3 Sano M, Yotsui Y, Abe H, Sasaki S. A new technique for the detection of metabolites labeled by the isotope <sup>13</sup>C using mass fragmentography[J]. Biomed Mass Spectrom, 1976. 3(1):126~140
- 4 Matthews D E, Hayes J M. Isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1978, 50: 1 465~1 473
- 5 中科院沉积地球化学研究室编著[M].有机地球化学,北京:科学出版社,1982[Sedimentary and Geochemical group in Chinese Academy of Sciences. Organic Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1982. 1 465~1 473]
- 6 Bjoroy M, Hall P B, Moe R P. Stable carbon isotope variation of n-alkanes in Central Graben oil[J]. Organic Geochemistry, 1994b, 22: 355~381. Advances in Organic Geochemistry 1993
- 7 Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration[J]. Chemical Geology, 1977, 20: 121~149
- 8 Chung H M, Rooney M A, Toon M B, Claypool G E. Carbon isotope composition of marine crude oils[J]. AAPG, 1992, 76: 1 000~1 007
- 9 Bjoroy M, Hall P B, Hustad E, Williams J A. Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19: 89~105. Advances in Organic Geochemistry 1991
- 10 Clayton C J, Bjoroy M. Effect of maturity on <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of individual compounds in North Sea oil[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21: 737~750
- 11 Pancost R D, Nils Telnas J S. Sinninghe Damste, Carbon isotopic composition of an isoprenoids-rich oil and its potential source rock[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 87~103
- 12 Hayes J M. Factors controlling <sup>13</sup>C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence[J]. Marine Geology, 1993b, 113: 111~125
- 13 Collister J W, Rieley G, Stern B, Eglinton G, Fry B. Compound-specific delta <sup>13</sup>C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21: 619~627
- 14 Fang J, abrajano T A, Cpmet P A, *et al.* Gulf of Mexico hydrocarbon seep communities XI: Carbon isotopic fractionation during fatty acid biosynthesis of seep organisms and its implication for chemosynthetic processes[J]. Chemical Geology, 1993, 109: 271~279
- 15 Monson K D, Hayes J M. Carbon isotopic fractionation in the biosynthesis of bacterial fatty acids: Analysis of unsaturated fatty acids as a means of the intramolecular distribution of carbon isotopes[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1982, 46: 139~149

## The Influence of High Pressure on the Structural and Compositional Evolution of Natural Bitumen

GAO Zhi-nong HU Hua-zhong

( College of Chemistry and Molecular Sciences , Wuhan University , Wuhan 430072 )

**Abstract** Laboratory simulation has elucidated that high pressure ( 800 ~ 1 000 atm ) at moderate temperatures ( 300 ~ 500 °C ) can accelerate the structural evolution of natural bitumen in carbonate rocks. Under high pressures , the natural bitumen becomes more compact and regular in its structures. So the reflectance values (  $R_b$  ) of bitumen increase obviously , and its  $R_b$  values and structural parameters ( carbon lamellar distance  $d_{002}$  , size of crystal nucleus , layer number of aromatic cycle and aromaticity ) exceed that in the real thermal evolution level evidently. Nevertheless , this kind of bitumen preserves the chemical composition and distribution ( including biomarkers ) formed in true thermal maturity. This unique geochemical nature differs from that of any published bitumen types ( e. g. , thermally matured bitumen , etc. ) , which can be used to distinguish thermo-compressively matured bitumen from other kinds of bitumens.

**Key words** thermo-compressively matured bitumen , simulation experiment , structure and composition , high pressure

( Continued from pags 481 )

## Study on Stable Carbon Isotopic Compositions of *n*-alkanes and Isoprenoids for Crude Oils from Well Lunnan 14 , Tarim Basin

LU Hong CHAI Ping-xia SUN Yong-ge PENG Ping-an

( State Key Laboratory of Organic Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 )

**Abstract** Compound-specific stable carbon isotope analysis of *n*-alkanes and isoprenoids were conducted for crude oils from Well Lunnan 14 , Lunnan oilfield , Tarim Basin , NW China. It can be seen that the crude oils from the Ordovician and Carboniferous productive horizons shared the same organic matter inputs while the Triassic crude oil had different sources of organic matter input. In addition , the carbon isotope composition of isoprenoids is isotopically heavier than that of *n*-alkanes with the same carbon number. It is presumed that the biosynthesis pathway and intramolecular distribution of  $^{13}\text{C}$  might theoretically account for the recognized relationship between *n*-alkanes and isoprenoids in terms of carbon isotope compositions.

**Key words** Well Lunnan 14 *n*-alkanes isoprenoids , compound-specific stable carbon isotope compositions