

文章编号: 1000-0550(2012)05-0983-08

柴达木盆地北缘原油中单体正构烷烃的碳、氢同位素组成研究^①

张明峰¹ 妥进才¹ 吴陈君¹ 张小军² 郭力军³

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所 中国科学院油气资源研究重点实验室 兰州 730000;

2. 中国石油勘探开发研究院西北分院 兰州 730020; 3. 中国石油青海油田分公司勘探开发研究院 甘肃敦煌 736202)

摘要 以柴达木盆地北缘不同构造带代表性原油作为研究对象,采用GC-TC-IRMS技术对原油中正构烷烃单体碳、氢同位素进行测定。利用样品正构烷烃单体碳、氢同位素组成特征及分布模式,进行原油成因类型划分和对比分析。研究表明,正构烷烃可溶有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布在 $-36\text{‰} \sim -25\text{‰}$, δD 分布在 $-180\text{‰} \sim -110\text{‰}$ 。对比发现,不同构造带原油中正构烷烃单体碳、氢同位素组成特征上存在着比较明显的差别。以 -30‰ ($\delta^{13}\text{C}$)和 -140‰ (δD)作为分界,结合同位素曲线的分布型式,可以划分为不同的分布模式,判识生烃母质和沉积环境。

关键词 单体正构烷烃 碳同位素 氢同位素 生物标记化合物 柴达木盆地北缘

第一作者简介 张明峰 男 1979年出生 助理研究员 博士 地球化学 E-mail: zhangmingfeng_9@hotmail.com

通信作者 妥进才 E-mail: jctuo@lzb.ac.cn

中图分类号 P593 文献标识码 A

0 引言

有机化合物的单体碳同位素连续流测定技术是上世纪90年代初发展起来的分析方法,自Hayes^[1]在1987年首先报道了原油单体烃类气相色谱—同位素质谱组成分析方法,随后该技术不断完善^[2,3],可以使碳同位素组成的多种影响因素通过不同来源和成因的单体化合物同位素组分分解开来仔细研究,进行直接的成因解释^[4]。近年来该技术广泛应用于石油地球化学研究领域,人们认识到原油的正构烷烃单体碳同位素组成受其形成的沉积环境和母质类型影响,而且还受生物种类及其类脂合成途径的控制^[5],受成熟度、生物降解、油气运移等次生作用的影响较小^[6]。除碳外,氢是有机质组成中另一个重要的元素,且具有较大的同位素分馏效应。有机质的氢同位素组成不仅与生物种类有关,而且受环境水的 δD 控制,即与古气候、古环境存在必然的联系,因此有机质中(如纤维素等)不可交换氢的 δD 是古气候、古环境重建的一个重要指标。与单体化合物的碳同位素组成类似,单体化合物的氢同位素组成也可以提供比较丰富的有机地球化学信息,具有重要的理论和实际意

义。这正是用原油单体正构烷碳、氢同位素研究原油成因的优势所在。

柴北缘位于柴达木盆地西北部,西起鄂博梁一号、东至德令哈,北界为祁连山、阿尔金山所限,南以黄泥滩、陵间和鄂博梁II、III号断裂为界,面积约40000 km²。20世纪50年代就开始进行油气勘探,目前柴北缘已发现6个油(气)田:冷湖三号、四号、五号、鱼卡、南八仙和马北(图1)。前人的地球化学研究已确认柴北缘油源主要为侏罗系烃源岩,并认为下侏罗统烃源岩的生烃潜力高于中侏罗统烃源岩^[7]。但是近年来在南八仙—马北地区取得的重大突破都是在中、下侏罗统复合含油气系统,油源对比研究也表明油气聚集有来自中侏罗统烃源岩的贡献^[8-10]。以往对柴达木盆地北缘原油的来源和成因主要通过原油的生物标记化合物和全油碳同位素组成来研究,而系统全面地对于单体正构烷烃碳、氢同位素研究报道较少。本次研究主要利用单体烃碳、氢同位素的组成和分布特征,系统深入地探讨柴北缘各构造带原油的成因,并为其作为原油对比工具提供科学依据。

1 样品及实验

样品均采自柴达木盆地北缘各油田(包括冷湖

^①国家自然科学基金项目(批准号:41103022);中科院重要方向项目(编号:KZCX2-EW-104);中科院“西部之光”人才培养西部博士项目联合资助。

收稿日期:2012-01-20;收修稿日期:2012-04-21

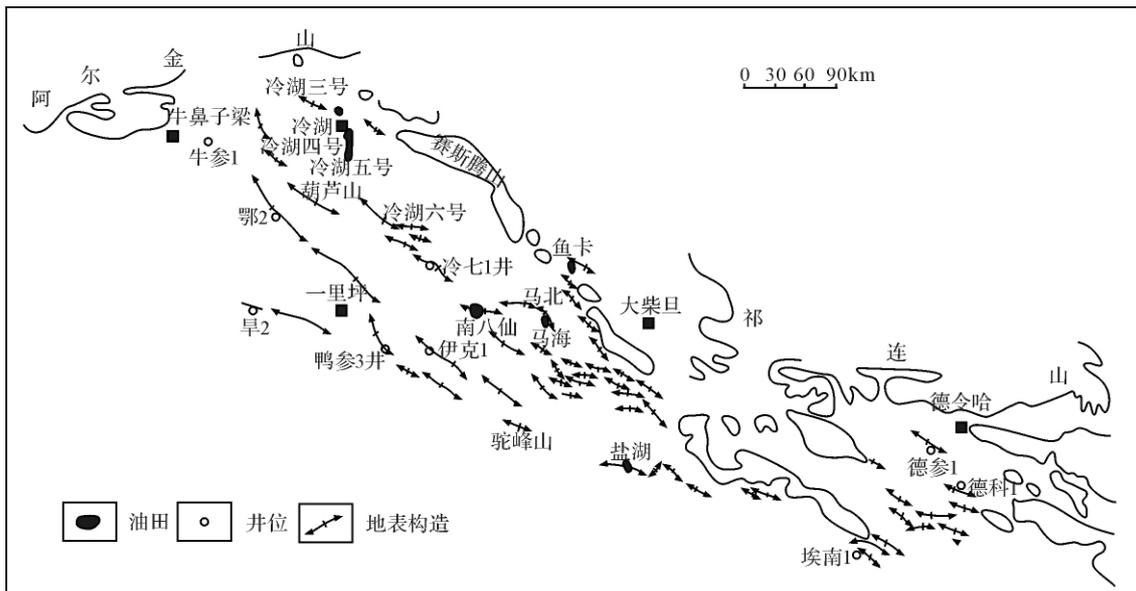


图1 柴达木盆地北缘地理位置示意图

Fig. 1 The location of the northern part of Qaidam Basin

三、四、五号构造,南八仙、马北和鱼卡油田)。现场采集了代表性原油样品24个,原油经石油醚过夜、沉淀,得到脱沥青质组分,然后用氧化铝/硅胶柱进行柱色层族组分分离,饱和烃和芳烃馏分分别用正己烷和苯冲洗,非烃馏分用乙醇冲洗。

选取饱和烃馏分用美国安捷伦科技公司制造的6890—5973N色谱—质谱联用仪(GC—MS)进行分析鉴定。色谱条件:气相色谱6890N;载气采用高纯氦;载气流速为1.2 ml/min;弹性石英毛细柱为美国J&WHP—5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温采用起始温度80℃,以3℃/min升温至280℃,然后再恒温30分钟。质谱条件:5973N四极矩质谱仪;离子源温度230℃;离子源电离能70 eV;谱库为美国NIST02L。

饱和烃馏分采用气相色谱—高温热转变—同位素比值质谱仪(GC—TC—IRMS)进行单体正构烷烃碳和氢同位素测定。气相色谱仪为Finnigan公司的Trace GC,同位素比值仪为Delta plus XP,它们之间的高温热转变装置由GC—C III接口连接。氢同位素测定是单个化合物经气相色谱分离后,单个化合物依次进入热解炉装置,并在1440℃下定量分解转化为H₂。然后氢气进入同位素比值质谱仪进行氢同位素组成的测定。色谱柱为SE—54型(50 m × 0.32 mm i. d × 0.25 μm,中国科学院兰州化学物理研究所生产)型熔融石英毛细管柱,载气为高纯He,色谱的升温程序

为:初始温度80℃恒温5分钟,3℃/min升温至300℃,恒温30分钟。质谱通过调谐使H₃因子稳定在5~10左右;大约每6个样品测定一次H₃因子,以观察仪器的稳定性和数据的可靠性。实验中大约4次样品分析测定1次已知同位素组成的氢同位素标准(使用经典离线燃烧法测定C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₃、C₂₈和C₃₂共6个烷烃化合物),以保证氢同位素数据的重现性和准确性。在每次样品分析中,通过引入已知同位素组成的参考氢气来计算未知样品中单个化合物的氢同位素组成。碳同位素测定是单个化合物经气相色谱分离后依次进入氧化炉,并在840℃下定量氧化装化成CO₂,然后CO₂进入同位素比值质谱仪进行碳同位素的测定,并且用已知碳同位素CO₂作为标准。碳同位素分析的其它条件与氢同位素分析相同。每个样品测定1~3次,所有的δ¹³C_{n-alkanes}和δD_{n-alkanes}值分别相对于VPDB和V-SMOW标准,在测定化合物具有良好的色谱分离和适合的强度下,大多数实测正构烷烃碳和氢同位素分析标准偏差分别小于0.5‰和5‰。

2 结果与讨论

2.1 原油基本地球化学特征

柴北缘不同构造带的原油Pr/Ph比值差别较为明显,冷湖构造带原油Pr/Ph比值在2.0~2.5之间,马北部分样品和鱼卡原油Pr/Ph比值在1.5附近,而

南八仙原油都 $Pr/Ph > 3$ 。几乎所有柴北缘原油的 Pr/Ph 比值都大于 1.5, 尤其南八仙原油都超过了 3.0 以上(图 2), 反映了其烃源岩的形成环境主要为弱氧化—氧化、偏酸性条件的形成环境。甾烷的碳数组成是衡量原油成因类型的重要依据, 一般以低等生物藻类为原始生烃母质生成的原油常富含 C_{27} 规则甾烷或 C_{27} 重排甾烷, 而在以陆源有机质为原始生烃母质生成的煤成油中常富含 C_{29} 规则甾烷或 C_{29} 重排甾烷。柴北缘原油普遍具有 C_{29} 甾烷对 C_{27} 甾烷的优势, 冷湖构造带原油甾烷的 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值都在 0.6 以下, 马北和鱼卡原油表现出 C_{27} 甾烷优势, 南八仙构造带上的原油的甾烷 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值具有明显的分区特征, 一类和冷湖构造带原油相似, 比值小于 0.4; 还有一类表现出和马北原油甾烷 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值相近, 其值在 0.8 附近。用来衡量沉积水体盐度高低的伽马蜡烷指数 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷值在鱼卡原油中大于 1.5, 冷湖构造带原油伽马蜡烷含量很低, 其比值都在 0.15 以下, 马北原油的 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷值分布在 0.23 ~ 0.62 之间, 南八仙原油则具有和冷湖构造带与马北原油相似的两种类型特征。从原油甾烷 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值与萜烷 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷比值关系图(图 3)上可以看出, 冷湖 3 号、冷湖 4 号和冷湖 5 号油田原油的甾烷 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值和萜烷 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷值都比较小, 反映出上述地区的原油主要来源与富含腐殖型母质的烃源岩。相对而言, 南八仙地区原油的甾烷 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值和萜烷 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷比值变化范围比

较大。说明南八仙地区的原油来源比较复杂, 既有腐殖型母质含量较高的烃源岩, 又有腐泥型母质含量较高的烃源岩。柴北缘不同构造带原油成熟度特征表现为, 鱼卡原油处于低熟—成熟阶段, 其它地区原油都达到成熟演化阶段(图 4)。

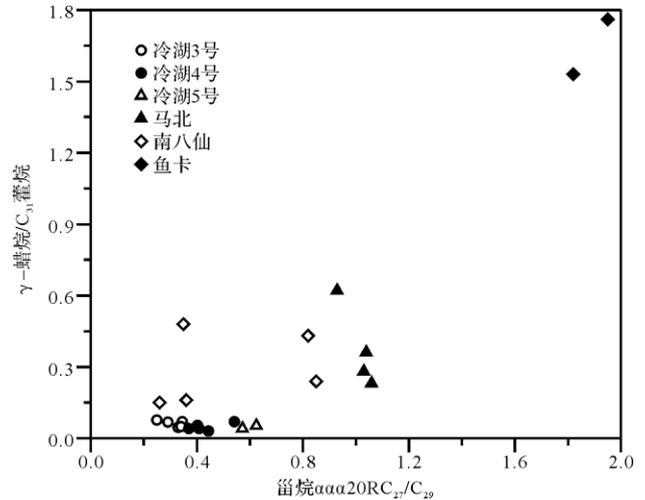


图 3 柴北缘原油甾烷 $C_{27}R/C_{29}R$ 比值和 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷相关图

Fig. 3 Cross plot of gammacerane/ C_{31} hopane vs. C_{27} sterane 20R/ C_{29} sterane 20R in the crude oil samples

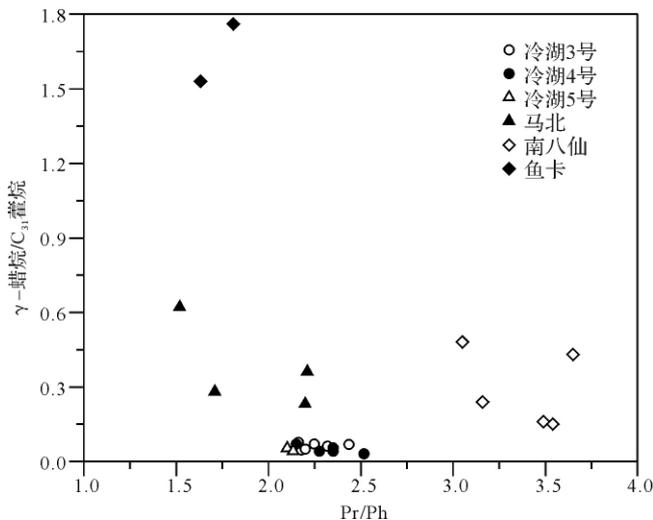


图 2 柴北缘原油 Pr/Ph 和 γ -蜡烷/ C_{31} 藿烷相关图

Fig. 2 Cross plot of gammacerane/ C_{31} hopane vs. Pr/Ph in the crude oil samples

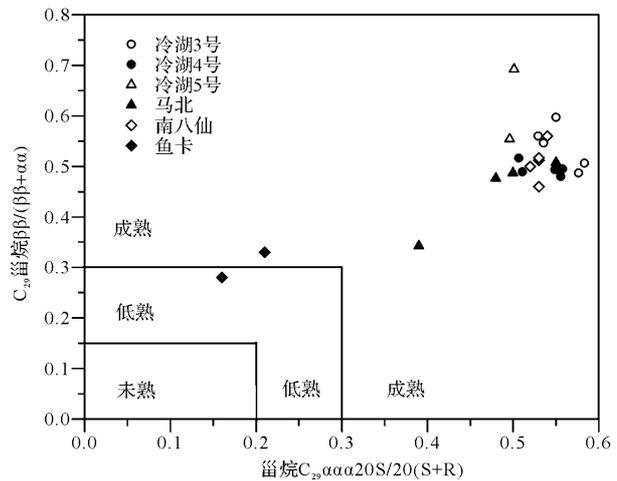


图 4 C_{29} 甾烷 $20S/20(S+R)$ 和 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 比值相关图

Fig. 4 Cross plot of C_{29} sterane $\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ vs. $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ ratios of the crude oil samples

2.2 原油单体烃碳同位素组成特征

沉积环境是控制正构烷烃单体碳同位素分布曲线形态的主要因素, 如海相环境的碳同位素分布曲线

呈现水平或正倾斜,而负倾斜的分布曲线是河流—三角洲和淡水过渡环境的特征^[11~13]。母质来源的不同,如水生生物与陆生生物形成的正构烷烃碳同位素有一定差异^[14],后者更富重碳,可能和它们在进行光合作用时利用的碳源为水中的 HCO_3^- ,而陆地植物光合作用的碳源为大气中的 CO_2 。随着有机质类型变差,相关原油碳同位素值有变重趋势^[15]。单体正构烷烃碳同位素分布型式是研究其成因的一个重要方面,这是因为脂类生物合成途径应受生态环境或者生物种类的影响,从而影响不同碳数正构烷烃的碳同位素组成。高等植物树叶中正构烷烃的碳同位素组成特征表现为随着碳链增长而变轻^[16]。

柴北缘地区不同构造带上的原油在正构烷烃单体化合物的碳同位素组成曲线特征上也存在着比较

明显的差别(图5)。冷湖5号原油正构烷烃单体碳同位素组成表现为随着碳链增长而变轻,主频分布在 $-28.6\text{‰} \sim -31.5\text{‰}$,这和吐哈盆地中、下侏罗统煤及煤系泥岩的正构烷烃碳同位素组成相似,呈现明显的负倾斜,大体分布在 $-30\text{‰} \sim -25\text{‰}$ ^[17],反映原油主要来源于偏腐殖型母质的下侏罗统煤系烃源岩。冷湖3号构造带上的原油的正构烷烃单体碳同位素组成上具有明显偏轻的特点,其碳同位素值普遍轻于 -32‰ ,曲线的分布形态表现为随着碳数的增加,正构烷烃化合物的碳同位素呈现缓慢变轻的曲线特征,其中7705井和7504井原油的正构烷烃化合物在高碳数区($> \text{C}_{27}$)的碳同位素变轻的更为明显,总体上冷湖3号构造带上的原油腐泥型母质含量要高于冷湖五号原油,反映原油来自于淡水湖相腐泥型有机

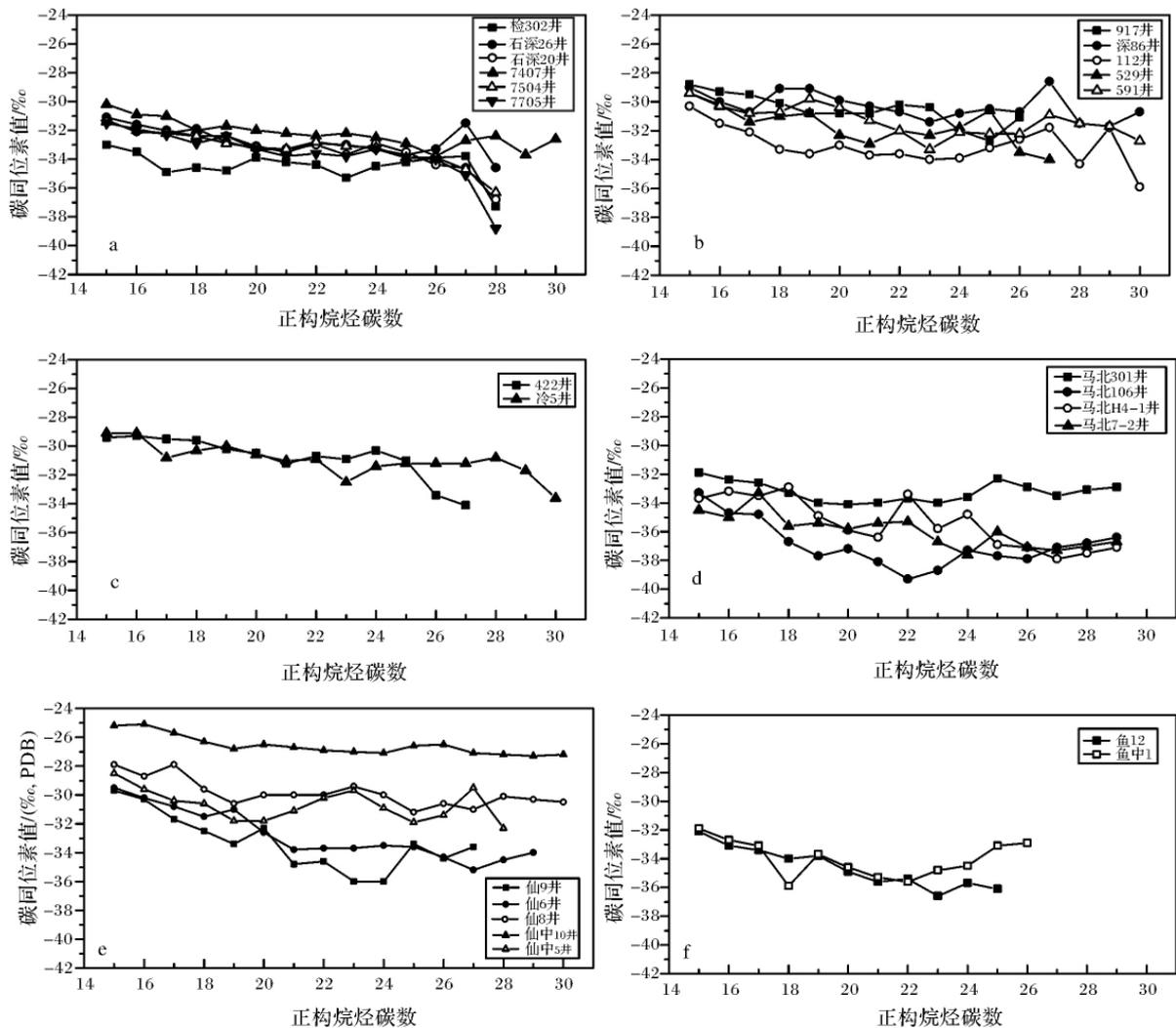


图5 柴达木盆地北缘不同构造带原油单体烃碳同位素分布

(a: 冷湖3号; b: 冷湖4号; c: 冷湖5号; d: 马北; e: 南八仙; f: 鱼卡)

Fig. 5 Distribution of the stable carbon isotope compositions for *n*-alkanes of crude oils from the northern Qaidam Basin

质。冷湖4号构造带的原油的正构烷烃单体碳同位素组成上表现出两种特征:一类和冷湖5号原油类型类似,如深86井和917井原油其碳同位素组成分布在 $-31.7‰ \sim -28.6‰$,还有一类和冷湖3号原油类型类似,原油其碳同位素组成主频分布在 $-33.7‰ \sim -29.1‰$,说明来自于淡水湖相混合型有机质,总体来看,冷湖构造带上的原油虽然整体上都来源于富含腐殖型母质的有机质,但在取值范围和分布形式明显不同,说明它们的成因差别较大。

与冷湖构造带上的原油相比,马北和鱼卡原油的正构烷烃化合物则具有柴北缘地区最轻的碳同位素组成,其正构烷烃的碳同位素组成一般都轻于 $-32‰$ 。并且其分布型式并无随着碳数增加同位素偏轻的趋势,显然原油来源于较深湖相烃源岩,成油母质中富含水生生物的腐泥型有机质。这类原油一般与下侏罗统煤岩和煤系碳质泥岩关系不大,应来自中侏罗统湖相烃源岩。

在整个柴北缘地区,南八仙构造带上的原油正构烷烃化合物具有最重的碳同位素组成,如仙中10井的碳同位素组成都重于 $-27‰$,原油也更加接近与煤成油的特征,表明其源岩沉积于滨、浅湖相带,生源中陆源高等植物占有重要比例,和下侏罗统煤系地层有机质有关。再者,生标特征反映出这类原油的成熟度较高,也可能导致碳同位素变重^[18]。相比而言,南八仙构造带上的如仙6井和仙9井原油单体烃碳同位素轻于 $-30‰$,并且曲线形态和马北、鱼卡原油相似,意味着富含水生生物有机质的贡献。

2.3 原油单体烃氢同位素组成特征

与碳同位素组成相比,有机质的氢同位素具有两个明显的特点:一是氢的两个稳定同位素之间相对质量差别大,导致氢同位素的分馏较大^[19];二是大量研究表明有机质的氢同位素组成除了与生物种类以及合成途径有关外,还受环境水 δD 的控制^[20]。有机质氢同位素组成所蕴涵的信息具有特定的意义,如对古环境的示踪有其独到之处^[21]。陆相来源的正构烷烃氢同位素组成大体分布在 $-250‰ \sim -140‰$ ^[22],海相原油中正构烷烃氢同位素组成的分布范围在 $-160‰ \sim -50‰$ ^[23],明显较陆相来源的富D。在烃类的热成熟演化过程中,实例研究表明成熟度变化可导致原油正构烷烃单体烃氢同位素发生40%左右的增加,并且热成熟度的增高常造成正构烷烃氢同位素曲线斜率的增加^[24]。

柴北缘不同构造带的原油在其正构烷烃氢同位

素组成特征上也具有非常明显的差别,如图6所示,从冷湖3号到冷湖4号再到冷湖5号构造,原油中正构烷烃的氢同位素类型曲线基本一致,但氢同位素组成出现了规律性的变化,其中冷湖3号原油的正构烷烃氢同位素组成最轻,主体上变化在 $-160‰ \sim -120‰$,冷湖5号原油的正构烷烃氢同位素组成最重,主体上变化在 $-135‰ \sim -115‰$,冷湖4号原油的氢同位素组成介于冷湖3号和冷湖5号原油之间。这种差别说明,冷湖3号、4号和5号的原油在母质来源及其后所经历的热演化或者沉积、成岩水体的等方面还是存在一定差别。至少表明,这3个构造带上的原油在来源上是有所不同的。侏罗系湖-沼相沉积是柴北缘地区主力烃源岩层,冷湖构造带原油间的差异主要因沉积有机相不同带来的在有机质生源构成上的差异,同位素组偏轻的原油可能来源于藻类有机质供应相对丰富的深湖环境形成的烃源岩,而同位素组成偏重的原油则可能来源于高等植物有机质供应的浅湖相沉积,也可能暗示了不同沉积环境条件下形成的具有不同有机相特征的烃源岩生成原油混合而成,从而导致了不同构造单元上分布的原油在同位素特征方面出现了一些差异。

马北以及鱼卡原油在其正构烷烃氢同位素主体上都变化在 $-180‰ \sim -110‰$ 之间。与冷湖构造带原油的正构烷烃氢同位素组成曲线明显不同的是,马北和鱼卡原油的正构烷烃氢同位素类型曲线都具有明显的“头轻脚重”的现象,即随着正构烷烃碳数的增加其氢同位素具有明显富D的变化规律。但是鱼卡原油处于低熟—成熟阶段,其高碳数氢同位素值轻于马北原油。这种随着正构烷烃碳数变化,其氢同位素组成也出现有规律变化的现象可能恰好说明该类原油的母质来源中具有不同性质有机质的混合现象。一般情况下,藻类等低等水生生物往往能提供比较多的低分子量的正构烷烃,而高等植物则更倾向于提供更多的高分子量的正构烷烃。原油中不同碳数正构烷烃氢同位素组成的明显变化可能恰好说明其母质来源中具有低等水生生物的重要贡献,原油主要来源于富含腐泥型和混合型母质的中侏罗统湖相泥质烃源岩。地质条件上,马北构造其北部为马海尕秀凹陷,西为赛什腾凹陷,东为尕丘凹陷,是一个三面被生油凹陷环绕的有利油气聚集区,这些沉积凹陷发育的主要是中侏罗统,从而证实了马北构造上的原油来源于中侏罗统湖相烃源岩的推测。

值得注意的是,南八仙构造带上的原油,同时具

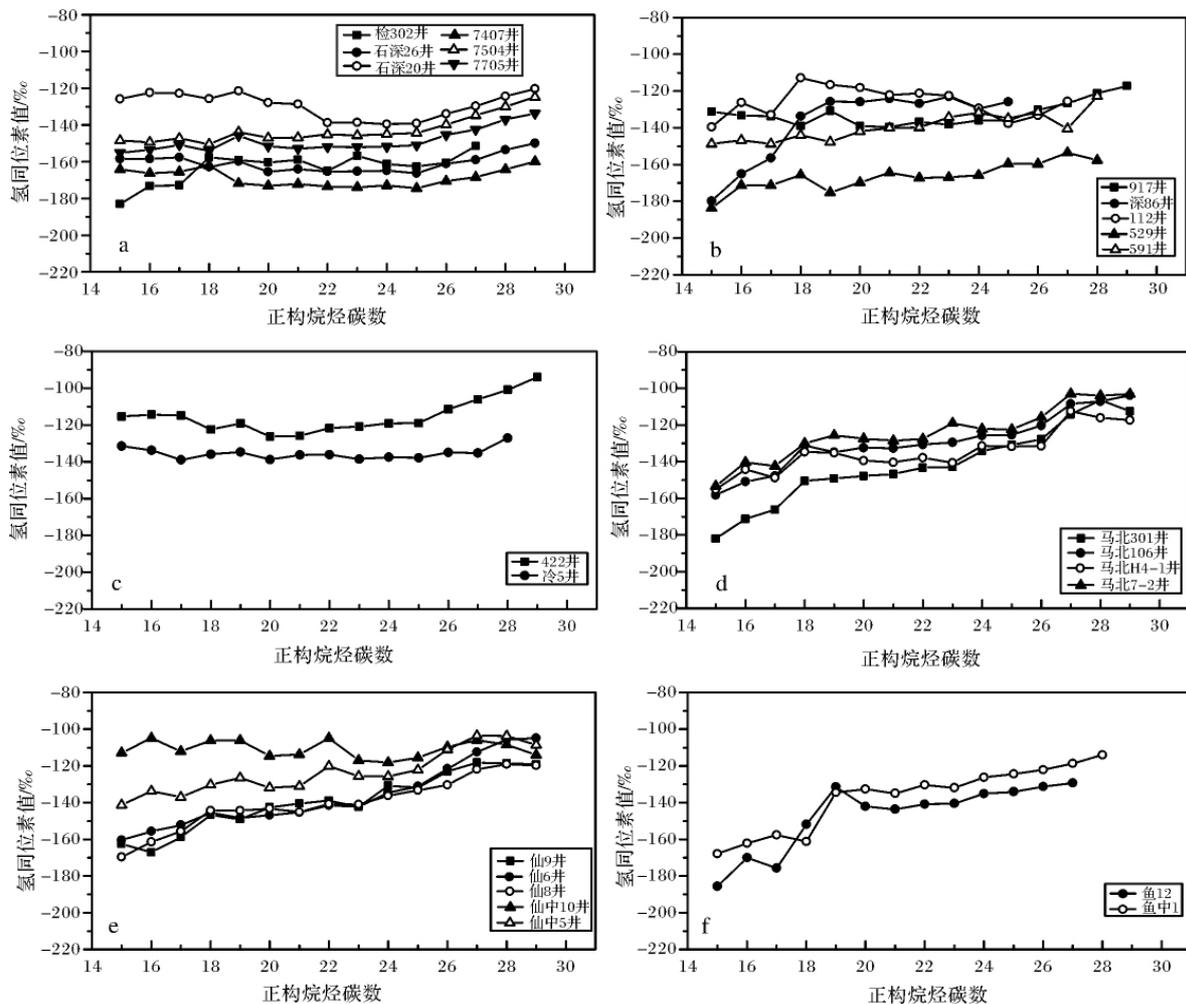


图6 柴达木盆地北缘不同构造带原油单体烃氢同位素组成

(a: 冷湖3号; b: 冷湖4号; c: 冷湖5号; d: 马北; e: 南八仙; f: 鱼卡)

Fig. 6 Distribution of the stable hydrogen isotope compositions for *n*-alkanes of crude oils from the northern Qaidam Basin

备了冷湖构造带和马北、鱼卡等构造带原油的正构烷烃氢同位素组成特征。南八仙构造带上多数原油与冷湖5号构造带原油的正构烷烃氢同位素组成特征非常类似,与下侏罗统煤系地层有机质有关,说明这些原油属煤成油。此外,还有部分原油的正构烷烃氢同位素组成特征与马北、鱼卡的原油非常类似,即氢同位素组成明显偏轻,具有明显的头轻脚重的曲线特征,应来源于富含藻类和水生生物等有利于生油的优势生烃母质。这类原油生物标志物特征也表现出较高的 C_{27} 甾烷/ C_{29} 甾烷比值(C_{27} 甾烷/ C_{29} 甾烷 >0.7),但姥植比又不降低的原油($Pr/Ph > 3$),推测有湖相原油向煤系原油混入可能。

3 结论

应用GC-MS和GC-TC-IRMS同位素分析技

术,对柴达木盆地北缘地区原油的正构烷烃单体碳氢同位素进行分析。研究表明,不同构造带原油中正构烷烃单体碳、氢同位素组成特征及分布模式,存在着比较明显的差别。碳氢同位素组成可以划分为2种分布模式并代表2种不同的沉积环境。鱼卡油田和马北油田原油碳同位素曲线则呈现出U型分布型式,并且正构烷烃单体碳同位素轻于 -32‰ ,氢同位素轻于 -140‰ ,随着正构烷烃碳数的增加其氢同位素具有明显偏重的变化规律,原油主要来源于富含腐泥型和混合型母质的中侏罗统湖相泥质烃源岩。而冷湖构造带原油碳同位素曲线主体都是随碳数增加同位素值变重的趋势,碳同位素重于 -32‰ ,氢同位素主体重于 -140‰ ,曲线为近水平状,反映原油主要来源于偏腐殖型母质的下侏罗统煤系烃源岩。值得注意的是冷湖3号油田原油表现出和马北、鱼卡原

油相似的同位素特征,可能来源于藻类有机质供应相对丰富的深湖环境形成的烃源岩。南八仙构造带原油正构烷烃同位素组成和分布表现出具有与冷湖构造带和马北鱼卡原油相似的两种特征,反映原油为煤成油和湖相原油向煤系原油混入。由此可见,在进行母源判识和沉积环境恢复时,碳、氢同位素结合不失为有效的方法,两者可以提供比单个同位素更丰富、更准确的信息。

参考文献(References)

- Hayes J M, Takigiku R, Ocampo R, *et al.* Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene messel shale [J]. *Nature*, 1987, 329: 48-51
- Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, *et al.* Compound specific isotopic analysis: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 1115-1128
- Bjorøy M, Hall K, Jumeay J. Stable carbon isotope ratio analysis on single components in crude oils by direct GC-isotope analysis [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1990, 9(10): 331-336
- Murray A P, Summons R E, Boreham C J, *et al.* Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for oils: relationship to source-depositional setting [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 22: 521-542
- Boreham C J, Summons R E, Roksandic Z, *et al.* Chemical, molecular and isotopic differentiation of organic facies in the Tertiary lacustrine Duaringa oil shale deposit, Queensland, Australia [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 685-712
- Clayton C J. Effect of maturity on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual compounds in North Sea oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(67): 737-750
- 张敏,尹成明,陈琰. 柴达木盆地北缘含油气系统与油气勘探方向[J]. *沉积学报*, 2005, 2(1): 143-149 [Zhang Min, Yin Chengming, Chen Yan. Strategy of hydrocarbon exploration in the petroleum system of the northern Qaidam Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 2(1): 143-149]
- 汪立群,徐凤银,庞雄奇,等. 马海一大红沟凸起油气勘探成果与柴达木盆地北缘的勘探方向[J]. *石油学报*, 2005, 20(3): 21-32 [Wang Liqun, Xu Fengyin, Pang Xiongqi, *et al.* Potential exploration targets of the northern margin of Qaidam Basin suggested from the breakthrough of Mahai-Dahonggou Uplift [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, 20(3): 21-32]
- 党玉琪,马达德,汪立群,等. 认识在升华,勘探无止境,从柴北缘勘探历程看南八仙—马北油气田的发现[J]. *青海石油*, 2006, 24(1): 6-9 [Dang Yuqi, Ma Dade, Wang Liqun, *et al.* With the sublimation of understanding and exploration, founding of Nanbaxian and Mabei Oil field suggested from the Exploration history of north margin of Qaidam Basin [J]. *Qinghai Oil*, 2006, 24(1): 6-9]
- 彭立才,彭小群,汪立群. 柴达木盆地北缘马北地区油源对比[J]. *新疆石油地质*, 2006, 27(5): 526-529 [Peng Licai, Peng Xiaohu, Wang Liqun. Oil and source rock correlation in Mabei Area in the northern margin of Qaidam Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2006, 27(5): 526-529]
- Bjorøy M, Hall K, Gillyon P, *et al.* Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils [J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(1/2): 13-20
- Chung H M, Claypool G E, Roonery M A, *et al.* Source characteristics of marine oils as indicated by carbon isotopic ratios of volatile hydrocarbons [J]. *AAPG Bulletin*, 1994, 78(3): 396-408
- Wilhelms A, Larter S R, Hall K. A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysate alkanes [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/7): 751-759
- 卢鸿,柴平霞,孙永革,等. 轮南14井原油正构烷烃和类异戊二烯单体碳同位素研究[J]. *沉积学报*, 2002, 20(3): 477-504 [Lu Hong, Chai Pingxia, Sun Yongge, *et al.* Study on stable carbon isotopic compositions of *n*-alkanes and isoprenoids for crude oils from Well Lunnan 14, Tarim Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(3): 477-504]
- Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration [J]. *Chemical Geology*, 1977, 20: 121-1491
- Collister J W, Rieley G R, Stern B, *et al.* Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 619-627
- 熊永强,耿安松,潘长春,等. 陆相有机质中单体烃的氢同位素组成特征[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(1): 60-63 [Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Pan Changchun, *et al.* Hydrogen isotopic compositions of individual *n*-alkanes in terrestrial source rocks [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(1): 60-63]
- 赵孟军,黄第藩,张水昌. 原油单体烃类的碳同位素组成研究[J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21: 52-59 [Zhao Mengjun, Huang Difan, Zhang Shuichang. An on-line carbon isotope study of hydrocarbon monomers in crude oils from Tarim Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21: 52-59]
- 王万春. 天然气、原油、干酪根的氢同位素地球化学特征[J]. *沉积学报*, 1996, 14(增刊): 131-135 [Wang Wanchun. Geochemical characteristics of hydrogen isotopic compositions of natural gas, oil and kerogen [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1996, 14(suppl): 131-135]
- Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A, *et al.* Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1193-1200
- 王晓锋,刘文汇,刘全有,等. 有机体及其沉积演化产物的氢同位素地球化学研究进展[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(3): 311-316 [Wang Xiaofeng, Liu Wenhui, Liu Quanyou, *et al.* Advance in research on hydrogen isotopic geochemistry of organism and its depositional evolution products [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(3): 311-316]
- Sun Y G, Sheng G Y, Peng P A, *et al.* Compound specific isotope analysis as a tool for characterizing coal-sourced oils and interbedded shale sourced oils in coal measures: An example for Turpan Basin, Northwestern China [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 1349-

- 1362
- 23 Li M, Huang Y, Obermajer M, *et al.* Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: case studies from the Western Canada Sedimentary Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 1387-1399
- 24 卢鸿, 李超, 肖中尧, 等. 轮南油田代表性原油正构烷烃单体氢同位素组成、分布与母源信息 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2004, 34(12): 1145-1150 [Lu Hong, Li Chao, Xiao Zhongxiao, *et al.* Hydrogen isotopic composition, distribution, and source material information of individual *n*-alkanes for crude oil of Lunan Oil Field [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2004, 34(12): 1145-1150]

Carbon and Hydrogen Isotopic Composition of Individual *n*-Alkanes for Crude Oil from North Margin of Qaidam Basin

ZHANG Ming-feng¹ TUO Jin-cai¹ WU Chen-jun¹

ZHANG Xiao-jun² GUO Li-jun³

(1. Institute of Geology and Geophysics, Key Laboratory

of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

2. Northwest Institute of Petroleum Geology, PetroChina Lanzhou 730000;

3. Research Institute of Exploration and Development, Qinghai Oilfield Company, PetroChina, Dunhuang, Gansu 736202)

Abstract: Using GC/C/MS on-line carbon isotope analysis technique, we obtained the carbon and hydrogen isotopic composition of individual *n*-alkanes for crude oil from different tectonic belts of the north margin of Qaidam Basin. The carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes for crude oil samples can be used to analyze genetic type of crude oil and oil-source correlation. The analytical results indicate that the $\delta^{13}\text{C}$ and δD values of *n*-alkanes in soluble organic matter ranging between $-36\text{‰} \sim -25\text{‰}$ and $-180\text{‰} \sim -110\text{‰}$, respectively. Through comparing, it is found that there exist significant differences between the carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes for crude oil from different tectonic belts. By the combination of $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ (-30‰), $\delta\text{D}_{n\text{-alkanes}}$ (-140‰), and distribution pattern isotopic curve, the carbon and hydrogen isotopic composition can be divided into different distribution patterns. Using these patterns can discriminate hydrocarbon generation material and sedimentary environment.

Key words: *n*-alkanes; carbon isotopes; hydrogen isotopes; biological markers; north margin of Qaidam Basin