

新西兰原油生物标记化合物的一般特征

罗斌杰 李新宇 杨醒华

(中国科学院兰州地质研究所)

J. Collen J.H. Johnston

(新西兰维多利亚大学)

提要 新西兰原油形成于白垩—第三纪以至第四纪。形成环境为陆相沼泽和滨—浅海沼泽。姥植比及碳同位素、生物标志化合物特征反映了高等植物对生油母质的重要贡献。经受生物降解的油苗有海松烷存在。新10原油是受火山热力作用由火山灰夹层中湖相有机质在短期内(更新世)形成的。

主题词 烃类分布 海松烷 综合判识图 特罗拉盆地 瓦塔铺油苗

第一作者简介 罗斌杰 男 55 研究员 有机地球化学

新西兰位于澳大利亚印度板块与大洋板块的连接处,火山、地震、新构造上升活动强烈。在上新世时期,由断裂错断分离作用形成了南岛和北岛。新西兰油气分布主要在三个区:西部盆地油气省、南部盆地油气省和东岸褶皱带。主要油气资源发现于西部油气省。

新西兰白垩系及第三系的陆相原油有其特殊的地球化学特征。并发现有第四纪形成或的原油。研究新西兰原油对油气成因理论有重要的意义。

一 样品产出的地质条件

除10号油样采于罗托尔纳(Rotorna)附近的瓦塔铺(Waiotapu)地热区外,其余样品均采自西部油气省,采样位置见图1。

新西兰西缘从构造上可分为特罗拉盆地和瓦刚屋盆地(Taranaki and Wanganui Basin)。特罗拉盆地由西缘台地和特罗拉盆地坳组成。早白垩世到古新世,特罗拉盆地接受统一的沉积。始新世—渐新世时,盆地开始断裂下降,发育了较厚的沉积层。中新世以来,地坳区沉积加快,使特罗拉盆地坳与西部台地成为两个构造单元。卡帕尼油田位于地坳中的断褶构造上,马尾油田位于西部台地与特罗拉盆地坳的交接部位,生产井的油样主要来自这两个油田。

样品进行了全烃色谱分析、饱和烃及芳烃气相色谱分析、原油同位素及微量元素分析。

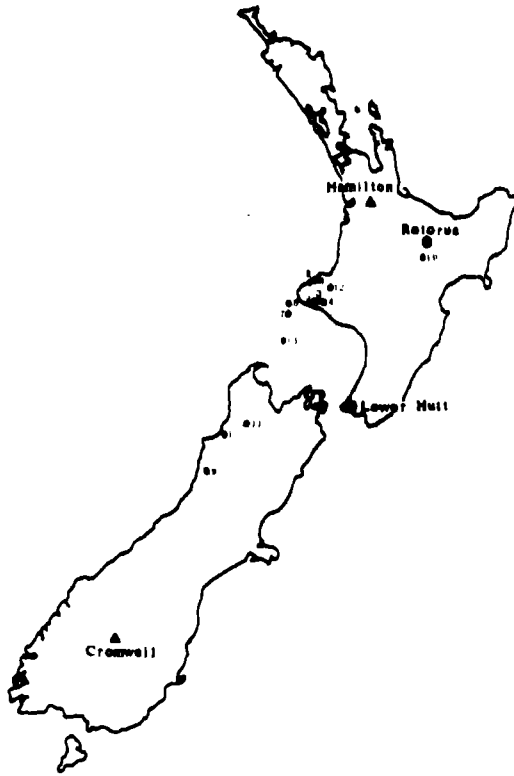


图1 采样位置图
Fig.1 The sampling
locations of crude oil
in New Zealand

表1 新西兰原油烃类分布特征表

Table 1 The character of Hydrocarbon in Crude Oil from New Zealand

类型	样号	正构烷烃 碳数范围	主峰	Pr	Pn	Pr	异构烷烃	备注
				nC ₁₇	nC ₁₉	Ph		
I	8	C ₁₃ —C ₃₇	C ₁₉ C ₂₉ 双峰	1.43	0.29	4.50	姥鲛烷主峰	出藜明显 轻烃明显 出藜明显
	6	C ₁₃ —C ₃₃	C ₁₆	1.20	0.24	5.30	系列完整	
	13	C ₁₁ —C ₃₄	C ₂₁	0.86	0.15	5.55		
	11	C ₇ —C ₃₃	C ₁₇	0.96	0.26	4.81		
II	15	大量的正烷烃	C ₁₄	3.36	0.94	5.49	重要组份	
	1	一定量正烷烃		8.56	1.06	6.83	主要组份	
	9	不明显				6.60	海松烷主峰 明显	
III	10		C ₁₆	1.20	2.90	0.70		

二 烃类分布特征

原油全烃色谱分析结果可分为三种类型: I类包括 6、8、11 与 13 号样, 烃类主要由正构烷烃组成(图 2, 表 1), 从北往南, 由双峰群变为单峰群, 主峰碳由高碳数变为低碳数, 反映了母质和成熟度上存在的某些差异。从 Pr/Ph 为 4.5—5.5 来看, 均为陆相与滨海沼泽环境形成的原油。总的趋势是由北至南原油更为成熟, 但 8 号、13 号样低碳数烃类部分不多, 而 6 号与 1 号样中则存在明显的低碳数烃类, 也反映了母质和环境的不同。

II类包括 9 号、1 号与 15 号样(图 3, 表 1)这类样品的烃类分布反映了原油均遭受过次生降解作用的影响。1 号与 15 号是油苗, 9 号样产自煤矿坑中, 深 100—200 米, 受到了水洗及微生物改造。1 号与 9 号样的色谱图上在 nC_{19} 与 nC_{20} 之间有一个明显的峰, 特别是 9 号样品中该峰十分突出, 构成了主峰(图 3No.9)。该峰经质谱鉴定为海松烷(图 4)。在 RIC 及 $m/z123$ 质量色谱图上为 1122 峰, 分子离子为 276, 特征峰有 $m/z123$ (基峰)、163、191、247、281 等。

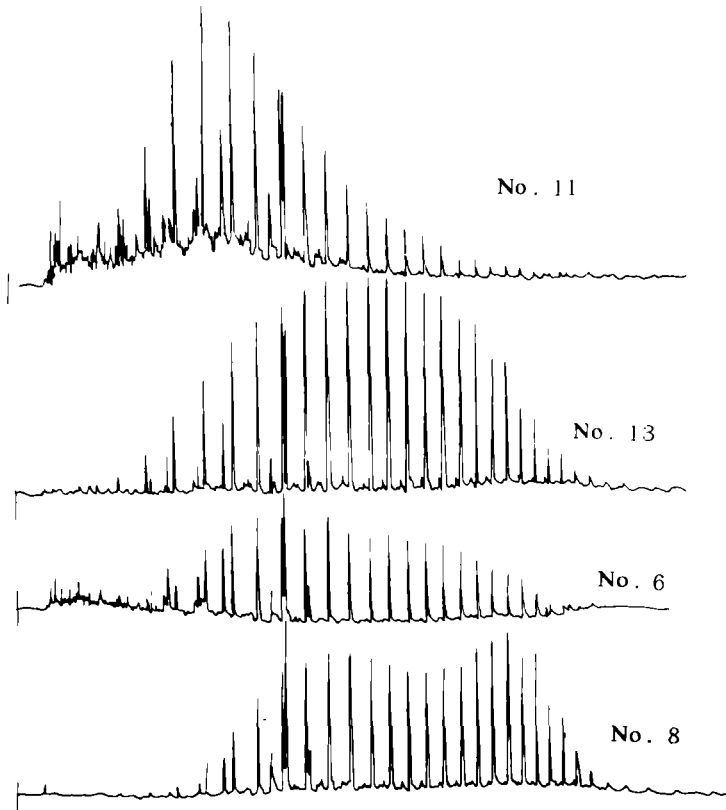


图 2 I类原油全烃色谱图

Fig.2 The total hydrocarbon chromatograph of type I oil

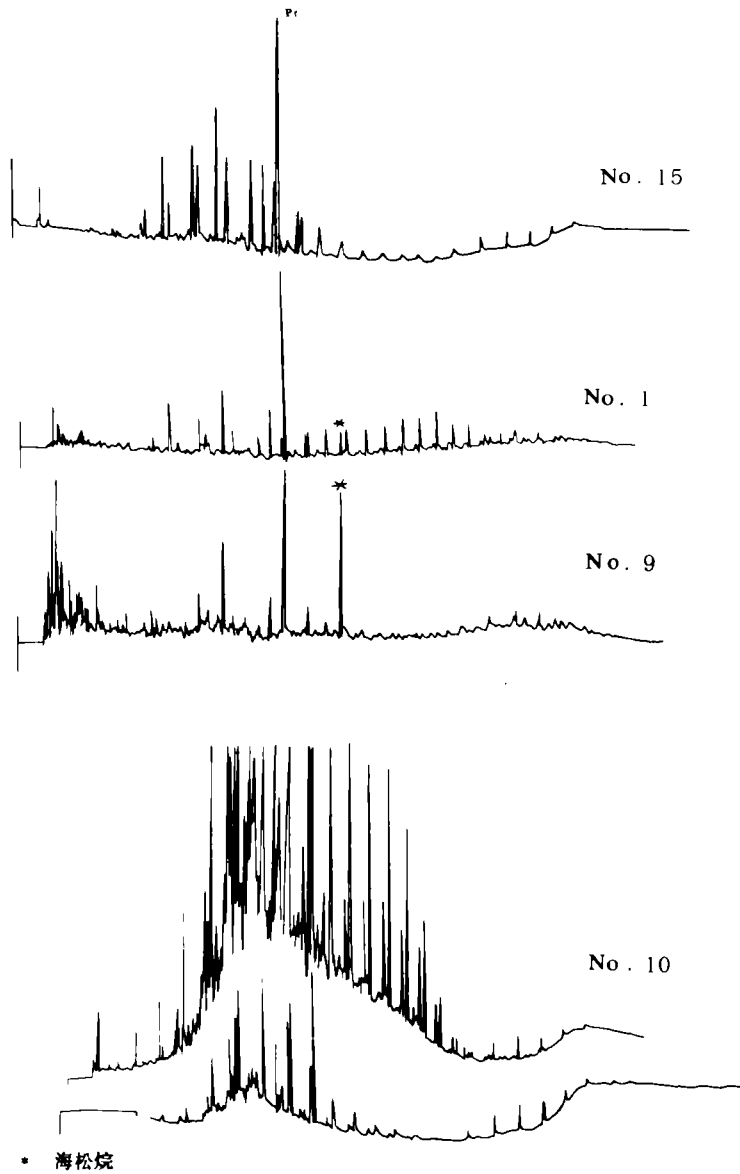


图3 II类、III类原油全烃色谱图

Fig.3 The total hydrocarbon chromatograph of type II, Type III oil

III类原油只有一个样品,即10号样(图3),该原油与I、II类原油明显不同,异构烷烃含量高,同时也有突出的正构烷烃峰群分布。形态上似乎与13号样有某些相似处,但它的烷烃分布特征与前面二类原油之间的差别有3点:第一,主峰碳为 nC_{16} ,具偶碳优势;第二是植烷优势, Pr/nC_{17} 为1.20, Ph/nC_{18} 为2.90, $Pr/Ph=0.70$,反映了原油母质沉积环境为湖相还原条件,水质有一定程度的咸化;第三 nC_{26} 以前有一完整的异戊烯系列,在 $nC_{26}-nC_{33}$ 各峰之间均有一个色谱峰群,构成另一系列双峰群。

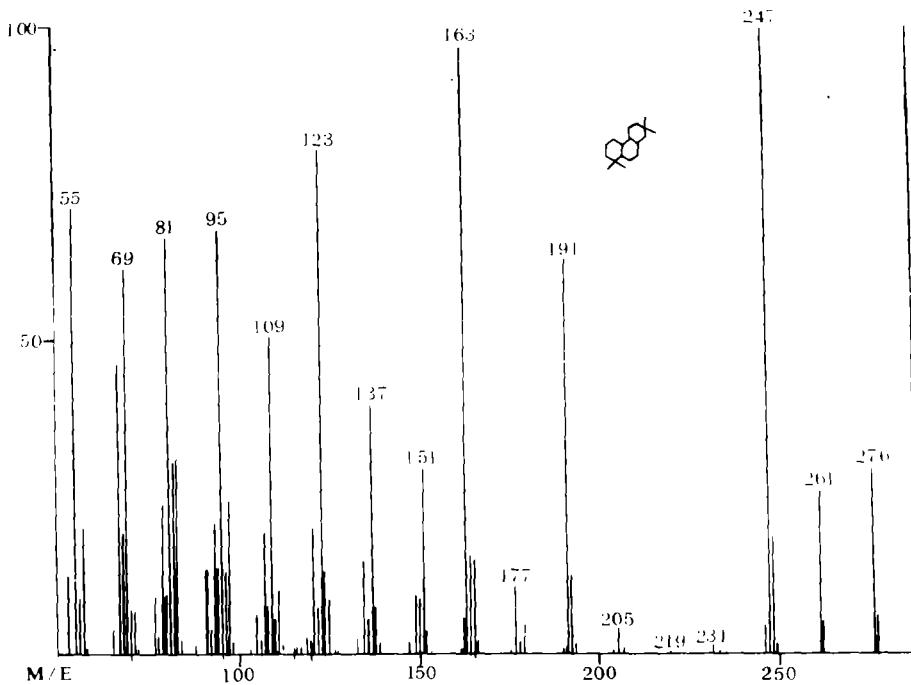


图 4 海松烷质谱图

Fig.4 Mass spectrum of pinarane

该原油产出于火山口附近,形成于第四纪更新世,很可能是夹在火山灰中的湖相沉积物中所含有机质经火山热力烘烤快速成油的。原油含硫量高达 7.8% (其中除去元素硫的有机硫占 5.6%),芳烃馏份(42.2%)和极性化合物(33.0%)的高含量,反映了该原油成熟度很低。这是发现于第四系的特殊成因原油。

三 甾萜烷分布

对上述三类原油分别选取典型样品(9、13、10)采用 GC-MS 研究其甾萜烷系列分布特征。

萜烷的 m/z_{191} 质量色谱图(图 5)中计算的参数列于表 3,从 m/z_{191} 质量色谱图上看,新西兰原油中萜烷以藿烷系列 $C_{27}-C_{35}$ 为主,其中以 C_{30} 藿烷为最高峰, C_{29} 与 C_{31} 次之, C_{33} 至 C_{35} 升藿烷不明显,反映了母质中以高等植物输入为主的陆相生油环境。

在新 10 和新 13 样品中, C_{20} 处均有较高丰度的三环萜烷出现,新 9 中则以海松烷占优势,而其它碳数的三环萜则不明显,这说明母质中陆相植物树脂占一定比例。

三个样品中均有少量 γ -蜡烷、 γ -羽扇烷、奥利烷的出现(表 2),其中新 10 样中 γ -蜡烷含量相对较高,这与该样 Pr/Ph 得出的结果相一致:即其成油环境为还原条件,微咸化水介质。

从藿烷系列成熟度参数值看, T_m/T_s 为 2.54~4.16, $C_{30\alpha\beta}/C_{30\beta\alpha}$ 为 5.00~5.67, $C_{32}22S/22R$ 为 0.77~1.37 都是低成熟原油,而以 10 号样成熟度最低。9 号及 13 号样的各项成熟度参数基本相近,但 9 号样比 13 号样更为成熟一些。

甾萜烷的分布特征及参数见图 6 及表 2。不同碳数甾萜烷系列的分布可作为判识环境的极好指

标,新9号油样中 $C_{27}+C_{28}$ 甾烷为 26.9%, C_{29} 甾烷高达 73.1%, 反映了母质中有大量的高等植物存在。10号油样中 C_{29} 占 47.3%, C_{28} 为 26%, C_{27} 则占 26.7%。说明了母质中有藻类、浮游生物及植物混合型输入的湖相沉积特征。新10和新13原油甾烷分布特征与我国酒西和陕甘宁盆地原油相似(图7)。

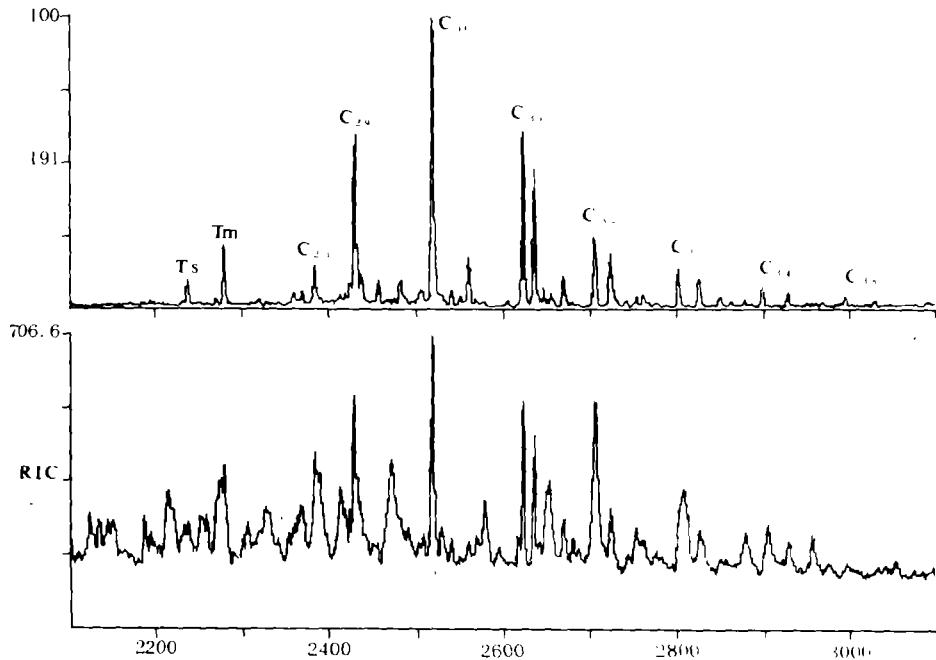


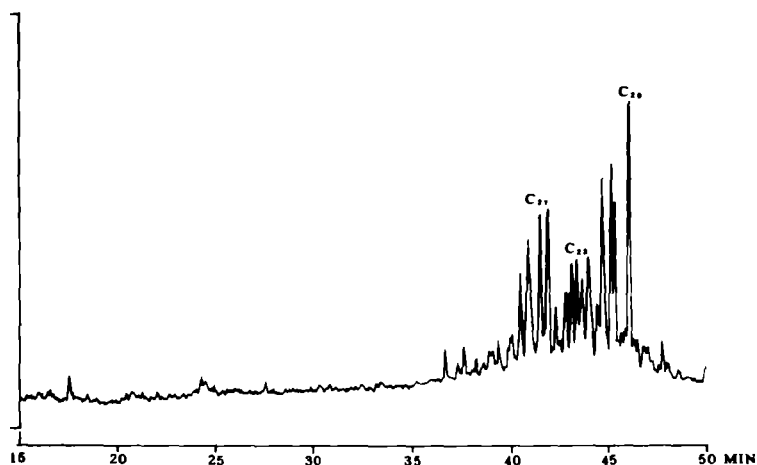
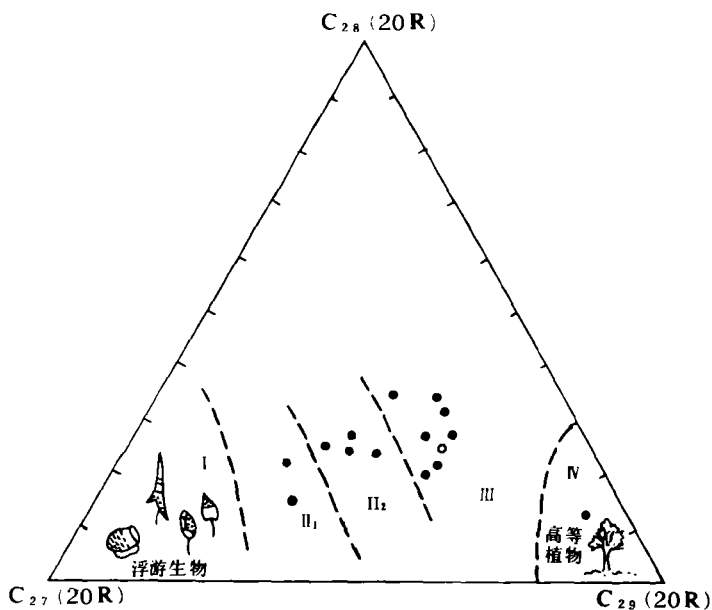
图5 m/z191质量色谱图
Fig.5 m/z191 mass chromatograph

表2 新西兰原油甾烷参数表

Table 2 Parameters of steranes, terpanes in New-Zealand

	Tm / Ts	$C_{30\alpha\beta} / C_{30\beta\gamma}$	$C_{29\alpha\beta} / C_{30\alpha\beta}$	C_{32} / C_{22R}	$C_{32}^+ / \sum C_{30}^-$	螺旋三萜烷	奥利烷	γ -蜡烷
						$C_{30\alpha\beta}$	$C_{30\alpha\beta}$	$C_{30\alpha\beta}$
XIN9	2.54	0.59	5.67	1.37	0.42	0.0926	0.4513	0.057
XIN10	4.17	0.64	5.17	0.78	0.33	0.0968	0.0742	0.113
XIN13	2.29	0.45	5.00	1.14	0.44	0.0968	0.0714	0.065

	C_{27}	C_{28}	Σ 重排	C_{29} 重排	$C_{29\alpha\alpha}20S$	$C_{29\beta\beta}$	C_{29}	C_{28}	C_{27}
	$C_{29\alpha\alpha}20R$	$C_{29\alpha\alpha}20R$	Σ 规则	Σ 重排	$20S+20R$	ΣC_{29}		100%	
XIN9	0.18	0.18	1.30	62.9%	0.36	0.51	73.08	13.45	13.45
XIN10	0.56	0.55	0.88		0.35	0.30	47.33	25.95	26.72
XIN13	0.57	0.38	0.85	44.6%	0.42	0.44	51.18	19.68	29.13

图6 新西兰原油 m/z 217 质量色谱图Fig.6 m/z 217 mass chromatograph of New Zealand oil图7 甾烷 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} (20R) 三角组成图Fig.7 The triangle diagram of C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} (20R) steranes composition

新西兰原油中 $C_{29}20R / 20S+20R$ 为 0.35~0.42, $C_{29}\beta\beta / (\alpha\alpha+\beta\beta)$ 为 0.30—0.51, 表明其成熟度较低, 新 10 号原油同样表现了更低的成熟度。

值得注意的是, 新西兰原油成熟度虽低, 但含有较高的重排甾烷。重排/规则甾烷为 0.85—1.29, 类似的现象在中国青海湖现代沉积有机质中也有发现。在酸性或碱性介质、有粘土矿物存在

的情况下,生物甾醇发生重排反应形成重排甾醇,进而还原成重排甾烷。因此,甾族类的重排作用可以在沼泽和咸化湖等沉积环境中,在有催化剂(粘土矿物)存在的条件下,发生于早期成岩作用阶段。另外,重排甾烷的碳数分布特征与规则甾烷具有相同的趋势。

四 新西兰原油碳同位素特征

新西兰原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -29.9 — 26.41% 。

根据中国和澳大利亚陆相原油中碳同位素与环境的研究,可以 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -26.5% 为界, $\delta^{13}\text{C} < -27\%$ 为淡水至微咸水湖泊; $\delta^{13}\text{C} > -26\%$ 可为海相、咸化湖相及河流沼泽相。新西兰原油中 10 号样 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -29.09% ,属于淡水—微咸水湖相,其余样品均分布于 $\delta^{13}\text{C} = -26.41\%$ — -28.2% 范围。

笔者(1986)曾提出以原油碳同位素为横坐标,Pr/Ph 对数值为纵坐标作图,可综合判识原油形成环境,并成功地将中外一些原油形成环境分成了五个类型: I、淡水—微咸水湖相, II、咸水湖相, III、河流—沼泽相, IV、泥炭沼泽、滨海湖相, V、海相。

将新西兰原油的烷烃及碳同位素分析资料投在该综合判识图上,除 10 号样外,全落在 VI 区,即泥炭沼泽、滨海湖沼相。新 10 落在 I 区附近,即淡水—微咸水湖相。

五 讨 论

1、新西兰原油 15 个样品,代表了三种来源:第一类是采自生产井或非生产井的原油及凝析油,为湖沼和滨海湖沼相形成的原油;第二类是煤坑道油样及油苗,明显地遭受了生物降解或其它次生变化;第三类只有 10 号 1 个样品,地质研究表明原油是直接来自更新世沉积层的有机质,它既没有经过远距离的运移,也没有经受生物降解作用;油源岩是在微咸化的缺氧湖相条件下沉积的,从油气形成理论而言,由更新世的油源岩形成石油似乎太年轻,也太浅,还未达到成熟阶段,但油源岩位于地热区内,火山活动带来的热力补偿了时间和深度因素,所以有原油生成。

2、原油的生物标记化合物分析表明,它们都是成熟度很低的原油。10 号样的烃类分布与某些近代沉积中的有机质及未成熟生油岩 II、III 型干酪根热解烃的分布相似,具有特征的双峰群。热解烃类的结果表明,这些峰除少量杂环化合物外,主要是正构烷烃与烯烃、异戊二烯类烷烃及烯烃、烷基环状化合物。因此,对 Waiotapu 油苗的研究在石油成因理论上具有重要的意义。

3、海松烷一般来源于高特植物树脂中的海松酸,但新西兰原油中受生物降解的源油中海松烷达到很高丰度,可能海松烷的形成与生物降解富集作用有关。

收稿日期 1987年9月14日

参考文献

- (1)罗斌杰等,1987,沉积学报,5卷1期,10—15页
- (2)R.P. Suggate, ed., 1978, The Geology of New Zealand E.C. Keating Government Printer, Wellington,
- (3)Zofla C zochanska, et al., 1986, Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.50, P. 507—515

GENERAL BIOMARKER CHARACTERISTICS OF CRUDE OILS FROM NEW ZEALAND

Luo Binjie Li Xinyu Yang Xinghua

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

John Collen J.H. Johnston

(Victoria University of Wellington, New Zealand)

Abstract

The terrestrial oils of the Cretaceous and Tertiary from New Zealand have the special geochemical characteristics, and the Quaternary oil is of unique significance in the study of oil generation. Fifteen samples were collected from the Western Basin Province and Waiotapu high geothermal area in New Zealand, and the samples can be divided into three types: crude oils and condensates from producing oilfields; crude oils from non-commercial wells or coal exploration holes; and oil seepages.

By the analysis of GC, carbon isotopes, GC-MS of saturates, it showed that the fifteen oils were formed in three types of conditions: 1. Oils formed in terrestrial marsh and shore-swamp environments, with great amount of plant input; the oils had the C_{29} sterane predominance, the high pristane to phytane ratio and relatively light carbon isotopic composition. 2. Oils apparently biodegraded or water bleached, although the n-alkanes were destroyed, iso alkane are obvious and primarane is high; the characters of type 1 still remain. 3. Oils formed from the lacustrine sediments interlayered by volcanic ashes, with high thermal gradient and the anaerobic conditions, sulphur abundant medium. The oils are characterized by C_{27+28} sterane predominance, evennumbered carbon predominance and the groups of double peaks. The content of Gammarane is relatively high and the composition of carbon isotope is light.

The maturity of New Zealand oils is not high, especially the oil from the Quaternary high thermal area is low mature.