

塔里木盆地原油中二苯并噻吩的分布及主力油源岩类型判识^①

吴治君

(中国科学院广州地球化学研究所国家有机地球化学重点实验室, 广州 510640)

罗斌杰 王有孝 王春江 孟仟祥 李玉兰

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 在塔北隆起大部分地区和塔中隆起发现的工业油气流具有与海相下古生界(奥陶系)油源岩相同的地球化学特征,且含有十分丰富的二苯并噻吩类有机硫化物。本文详细研究了世界各地若干典型海相碳酸盐岩和泥页岩来源油中二苯并噻吩(DBTs)的分布。发现新参数二苯并噻吩脱甲基指数(DDI)和甲基重排指数(DMI)受成熟度影响小,能有效地区分油源岩岩性。根据DBTs的相对含量和DDI及DMI指标判识,表明塔里木盆地地下古生界原油主要来自碳酸盐岩,奥陶系广海陆棚台地相暗色泥晶灰岩是主力油源岩。这一认识将有助于确认主力油源区的分布,具有较大的勘探意义。

关键词 下古生界海相原油 二苯并噻吩(DBTs) DDI和DMI指数 碳酸盐岩主力油源岩
第一作者简介 吴治君 男 29岁 博士 地球化学

1 引言

塔里木盆地油气勘探中一个急待解决的课题就是下古生界主力油源岩的岩石类型及其分布。在塔北和塔中地区发育了巨厚的奥陶系海相沉积,生油层包括广海陆棚台地相灰岩,陆棚边缘和半深海槽盆相黑色泥页岩,以及半封闭台地相泥灰岩。蓝绿藻类是这些生油岩的主要生源输入,细菌和低等水生物提供了部分生源。沉积环境均为还原到强还原环境。在这种情况下,下古生界岩石抽提物中烷烃参数和生物标志物分布均呈现相似的分布,Pr/Ph均小于1.2,含丰富的C₁₉-C₂₇三环萜烷,并以C₂₃三环萜烷为主峰,Σ三环萜烷>或=Σ五环萜烷,均有C₃₁升藿烷,C₂₇甾烷%>或=C₂₉甾烷%。海相原油中也绝大多呈现类似的分布。因此,生物标志物手段在解决原油来自何种类型生油岩上存在困难。

碳酸盐岩沉积环境中,由于缺少粘土矿物成岩作用释放的Fe²⁺,Cu²⁺等过渡金属离子与有机官能团竞争还原态硫(S²⁻等),导致碳酸盐岩较泥页岩有相对较高的有机硫含量。未成熟和低成熟原油中,不同结构类脂化合物与还原态硫的结合,形成结构复杂多样的噻吩类化合物(盛国英,傅家谟等,1986;Sinninghe *et al.*,1990)。碳酸盐岩来源油通常比泥页岩来源

① 本文系国家“八五”85-101-1-10-07重点科技攻关项目部分研究成果

油的 S% 含量高 (>0.5%), 且二苯并噻吩和苯并噻吩有机硫化物在两大类来源油中的分布也有所差异。深入研究塔里木盆地原油中有机硫化物的分布和含量, 将能够揭示下古生界海相原油的源岩类型。

2 样品及实验

原油 (含沥青和油砂) 样品分布在塔北隆起各油田和塔中隆起及西南凹陷奥陶系

表 1 塔里木盆地原油中二苯并噻吩参数和 Pr/Ph 的分布

Table 1. Dibenzothiophene parameters and Pr/Ph values of oils from Tarim Basin

井号	层位	S%	$\frac{\Sigma\text{DBT}(\text{SF})}{\Sigma\text{P}}$	Pr/Ph	$\frac{4\text{-MDBT}}{1\text{-MDBT}}$	$\frac{4\text{-MDBT}}{\text{DBT}}$	$\frac{\Sigma\text{MDBT}}{\Sigma(\text{D}+\text{T})\text{MDBT}}$	DDI	DMI
LN5	J	0.67	0.67	1.76	9.20	1.75	0.59	1.71	2.09
LN8	O	0.18	0.91	1.16	7.67	1.98	0.59	1.61	2.07
LN19	O	0.41	0.86	1.06	5.69	1.56	0.54	1.62	1.94
LN26	T		1.00	1.05	6.50	2.35	0.53	1.28	1.91
LN14	T	0.30		1.15	6.00	2.73		1.54	2.07
LN10	O	<0.1		1.07	9.82	6.35	0.38	1.35	2.15
LN1	T	1.69		0.85	4.75	262	0.53	0.97	1.67
JF122	Cl		0.92	1.29	9.87	2.25	0.63	2.05	2.04
Sh18	C	0.25	0.72	1.33	11.5	2.33	0.42	1.57	2.16
Sh14	O	0.30	0.85	1.06	9.20	2.24	0.55	1.45	2.03
LN57	T	0.35	1.17	1.08	6.57	2.00	0.60	1.47	1.91
JF132	T		0.91	1.05	6.43	1.82	0.56	1.50	1.95
LN46	O	0.17	0.83	1.12	6.78	2.21	0.52	1.24	1.82
SC2	O	0.43	0.81	1.11	9.2	1.50	0.7	1.69	1.98
Sh4	Z ₂	0.35	0.74	1.11	11.5	1.50	0.59	1.79	2.06
DH11	Cd	0.35	0.35	1.20	5.18	0.37	1.04	2.08	1.70
HA1	S			1.32	2.52	1.11	0.82	1.40	1.48
TZ1	C-O	0.05		1.09	12.25	1.81	0.73	1.37	1.82
TZ402	C ₁			1.09	6.44	1.90	0.62	1.23	1.70
TZ402	C ₁			1.11	6.74	1.98	0.65	1.20	1.70
YM2	O	0.92		1.00	4.1	1.87	0.20	1.19	1.84
YM7	E	0.12		2.09	5.25	0.17		2.86	2.33
YM9	K	0.11		1.67	4.50	0.12		2.92	2.46
Y36	J	0.05	0.11	4.29	15.5	1.37	0.95	1.89	2.30
K1	N	0.05	0.13	2.00	2.65	0.48	0.50	2.36	1.93

至第三系储层中。代表了目前塔里木盆地工业油气流的全部成因类型。其含硫量和二苯并噻吩参数列于表 1。

二苯并噻吩的检测是通过色谱-质谱仪(GC-MS)和色谱-原子发射光谱(GC-AED)仪进行的。GC-MS 条件:HP-5988 GC-MS,毛细柱(50×0.32mm id),He 载气,EI 离子源,70eV,芳香烃程序升温:80℃→4℃/min→300℃→20 min→300℃。GC-AED 条件:HP GC-AED,DB5 毛细柱(30m×0.32mm id),氮载气,光谱检测器,程序升温(全油):80℃→2.5℃/min→300℃→20 min→300℃。

3 噻吩类分布和演化与油源岩类型识别

二苯并噻吩(Dibenzothiophene homologues DBTs)属于噻吩族(Thiophenic compounds)化合物大类,是稳定的有机硫化物。碳酸盐岩来源油中,有机硫含量通常较高,且噻吩族化合物种类丰富。Hughs(1984)曾对典型碳酸盐岩来源油与粘土岩来源油中噻吩化合物做了检测。发现,对于低成熟到成熟的原油来说,碳酸盐岩来源油的特征是:苯并噻吩和二苯并噻吩均丰富,二苯并噻吩中各个甲基取代系列含量接近,甲基二苯并噻吩(MDBTs)呈“V”型分

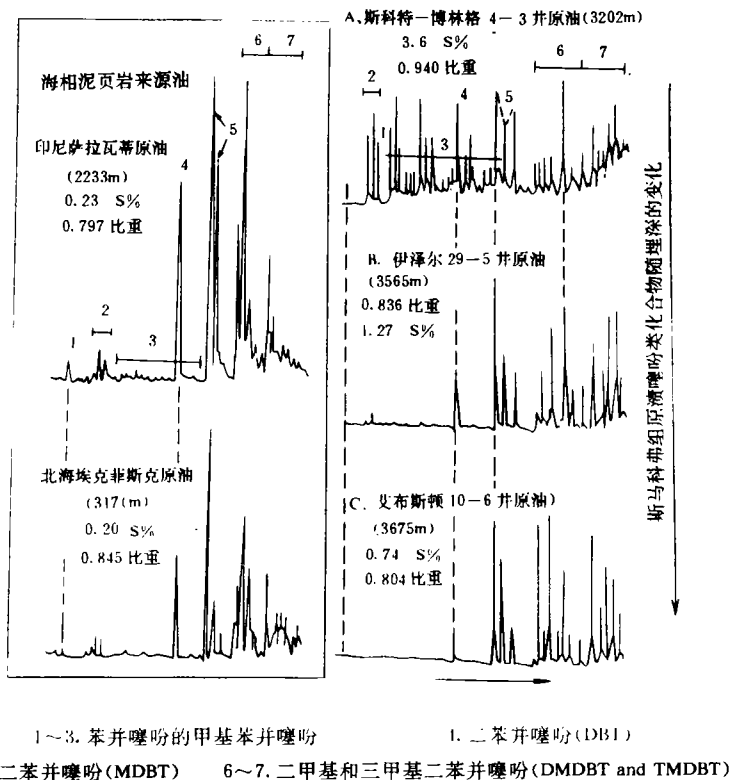


图 1 热成熟度对碳酸盐岩来源油中 DBT 类分布的影响(据 Hughs, 1984)。

Figure 1 Influence of maturity on the distribution of DBT homologues in carbonate sourced oils.

(After Hughs, 1984)

布,即 $4\text{-MDBT} > (2+3)\text{-MDBT} < 1\text{-MDBT}$ 。粘土生油岩来源油一般为苯并噻吩含量少,甚致消失,主要以二苯并噻吩为主。二苯并噻吩中,甲基二苯并噻吩(MDBT)含量高于二甲基(DMDBT)和三甲基(TMDBT)二苯并噻吩,MDBT 三个异构体呈下降斜坡型分布, $4\text{-MDBT} > (2+3)\text{-MDBT} > 1\text{-MDBT}$ 。

然而,热成熟度的增加可以改造碳酸盐岩来源油中噻吩族化合物的分布及含量。由图 1 可见,美国 Alabama 州上侏罗统斯马科弗(Smackover)组碳酸盐岩来源油中,随埋深的增加,S%降低,苯并噻吩减少至消失。BDTs 中单甲基 BDTs 的分布由“V”字型演化为下降梯型分布, 4-MDBT 含量相对升高, $4\text{-MDBT} > (2+3)\text{-MDBT} > 1\text{-MDBT}$ 。斯马科弗组 3675m 深的轻质油中 DBTs 类分布与图 1 中典型海相泥页岩来源油中的分布并无明显差异。也就是说,在成熟到高成熟阶段,DBT 类化合物分布的肉眼观察对比在区分油源岩类型上依然有困难。

深入研究沉积有机硫随成熟度的演化是解决高成熟原油源岩类型识别的关键。由图 1 可见,随埋深加大,热成熟度增加导致总 S% 的降低,噻吩及苯并噻吩减少至消失,主要为二苯并噻吩类得以保存。BDTs 中,单甲基取代 BDTs 含量比二甲基和三甲基取代 BDTs 含量有所增加。同时 4-MDBTs 相对 1-MDBT 含量也增加,上述表明,具有对称环状结构的二苯并噻吩类(BDTs)相对最为稳定。且 BDTs 中还存在着脱甲基和甲基重排的现象。图 2 概括了沉积有机硫化物的形成及其热成熟演化。由于 S—C 共价键和 C—C 共价键键长的差异,同生沉积阶段形成的种类繁多的有机硫化物是很不稳定的。随成熟度增加,一方面发生开环去硫作用,另一方面,噻吩的烷基侧链发生环化和芳构化,向苯环共轭电子云稳定体系转化,形成

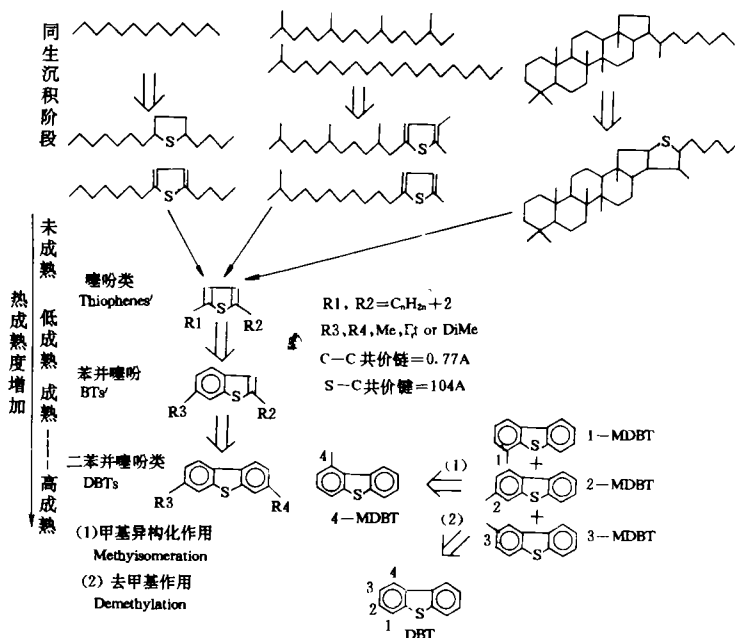


图 2 沉积有机硫化物的形成及热成熟演化示意图

Figure 2 Diagram showing the origin and thermal evolution of organo-sulphur compounds

苯并噻吩,进而向更稳定的对称环状二苯并噻吩转化。所以成熟原油中主要为二苯并噻吩(DBTs)有机硫化物。

由图2可见,甲基二苯并噻吩(MDBT)四个异构体中,1位甲基靠近噻吩环硫原子,受较大半径S原子的空间斥力影响,1位甲基不稳定;2位和3位甲基处于分子结构中的凸起位置,也较不稳定。4位甲基位于分子结构中六元环和五元环之间相对凹下的位置,较稳定。热演化过程中,不稳定的1-MDBT和(2+3)-MDBT易发生去甲基作用生成DBT;同时,发生甲基重排向4-MDBT转化;4位甲基二苯并噻吩较稳定。前人曾用4/1-MDBT来描述成熟度,但发现这一比值受母质和环境的影响更大(应光国,范璞等,1992)。

为了能更科学合理地描述上述两种作用,我们提出二苯并噻吩去甲基指数(Dibenzothiophene Demethylation Index, DDI)和二苯并噻吩甲基重排指数(Dibenzothiophene Methylisomeration Index, DMI)参数截然区分开。

典型碳酸盐岩来源油包括美国Florida州下白垩统Sunniland组低成熟原油,美国Alabama州上侏罗统Smackover组的成熟原油,中东白垩系碳酸盐岩中的成熟原油,中国四川中坝嘉陵江和雷口坡组高成熟凝析油。典型泥页岩来源油包括美国、加拿大,英国北海,中国琼东南等地D₂至N的泥页岩来源油,从成熟到高成熟阶段都有样品。

在图3中,这两大类原油的投影点分布在一个约45°角延伸的线性区域中,表明DBTs的去甲基作用和异构化作用是近同步变化的。碳酸盐岩来源油样品匀分布在左下区,定为B区,DDI和DMI值均小于1.9和1.5;泥页岩来源油样品均分布右上区,定为A区,DDI和DMI均大于2.1和1.6;中间区域为C区。上图表明,尽管成熟度高低各不相同,泥页岩来源油中的DBTs去甲基作用甲基重排作用均明显高于碳酸盐岩来源油中的值。图3中两类原油分布于世界各地各个时代产层中,具有不同的母质来源,分布在整個生油窗范围内,二次运移距离有长有短,具有良好的代表性。可见DDI和DMI参数的确是区分两大类来源油的专属性指标,A,B,C三个区域的原油可以代表各自的油源岩类型。

DDI和DMI参数在两大类来源油中的差异,反映出碳酸盐岩和粘土岩介质对DBT类化

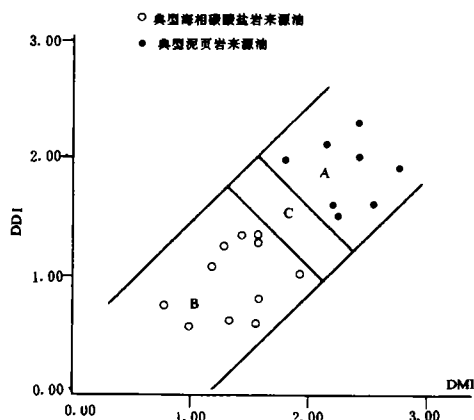


图3 典型海相碳酸盐岩来源油和典型海相泥页岩来源油中DDI和DMI参数的分布。

DDI和DMI数值据Hughs(1984),吴志勇(1989)①,马柯阳(1984)②的图谱计算所得。

Figure 3 DDI and DMI values of typical marine carbonate-sourced oils and siliciclastic sourced oils.

① 吴志勇,1989,天然气运移地质层效应及运移指标初探。中国科学院兰州地质研究所硕士学位论文。

② 马柯阳等,1994,塔里木盆地海相油气形成地球化学。85-101-1-01-05课题阶段总结报告。

合物演化的影响。粘土岩成岩过程中,蒙脱石转化为伊利石的 Lewis 酸催化作用,对芳香环中的甲基脱落和重排有较强催化作用;而碳酸盐岩中缺乏这种酸性催化条件,自由基反应居多,需要的活化能高。因此,泥页岩来源油中, DBT 类的脱甲基作用和甲基重排作用可以无条件地高于碳酸盐岩来源油的值。据模拟实验研究,泥页岩的酸性催化活度是碳酸盐岩的 100 倍以上(Goldstein, 1983)。所以,不难理解在图 3 中,整个生油窗范围内泥页岩来源油的 DDI 和 DMI 值都高于碳酸盐岩来源油中的值。有关二苯并噻吩类演化与源岩岩石类型及成熟度的研究正在进行当中。

4 塔里木盆地原油的主力油源岩类型判识

4.1 塔里木盆地原油中二苯并噻吩类的相对含量

由图 4 可见,除依奇克里克侏罗系煤成油外(Y36, J),柯克亚(K₁, N)和英买力地区湖相原油(YM7, E; YM9, E)外,塔北和塔中地区的海相原油中二苯并噻吩的相对含量是较高的。 $\Sigma\text{DBTs}/\Sigma\text{P}$ 值均大于 0.5, 大多介于 0.6~1.2 之间,塔中原油(TZ4)中则高达 3.20。说明这些海相原油中有很高的原始有机硫含量。表 1 中,许多塔里木海相原油有机硫含量并不高,大多低于 0.5%。这种表面上的矛盾皆起因于塔里木盆地海相原油具有较高的成熟度,不稳定的噻吩和较不稳定的苯并噻吩被破坏殆尽。总体上看 $\Sigma\text{DBTs}/\Sigma\text{P}$ 较高和 Pr/Ph 较低(大多小于 1.2)的特征,反映出碳酸盐岩油源岩为主的特征。

4.2 塔里木盆地原油中 DDI 和 DMI 参数分布与主力油源岩类型识别

图 5 是塔里木盆地原油 DDI 和 DMI 参数分布图。A, B, C 三个区的划分同图 3。典型奥陶系碳酸盐岩自生自储原油(YM2, O; LN46, O)落在 B 区;中生界湖相泥页岩来源油和煤成油(YM7, E; K51, N; Y36, J)落在 A 区。说明据图 3 得出的经验判识模板是符合地质实际的。

图 5 中,塔北塔中地区具海相特征原油在 A, B, C 区均有分布。B 区碳酸盐岩中,哈 1 井在 6000m 下志留系中钻遇达 200 余米厚的沥青砂岩,属于被海西运动破坏了的古油藏。相同层位沥青砂岩在塔北塔中地区井下经常钻遇。柯坪隆起奥陶系晶洞中发育极丰富的油苗。塔中 402 井 C I 和 C II 油组探明储量极为丰富,是目前塔里木盆地最大的发现。TZ1, LN26 和 YM2 等均是高产油气井。以上说明,碳酸盐岩是塔里木盆地地下古生界主力源岩。

过渡型 C 区的原油样点分布在塔北东段轮南围斜的奥陶系,石炭系和三叠系产层中。根据生物标志物和正烷烃单体 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布特征,这些原油与下古生界油源岩关系更为密

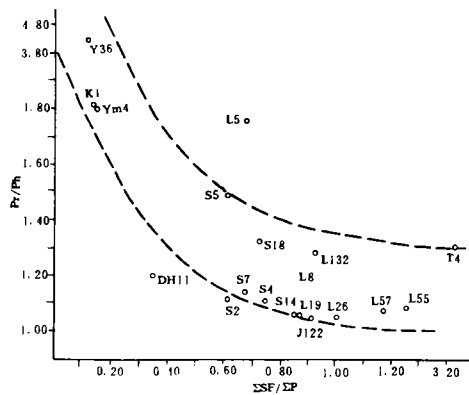


图 4 塔里木盆地原油中 $\Sigma\text{SF}(\Sigma\text{DBTs})/\Sigma\text{P}$ (Phenanthrene)与 Pr/Ph 的分布
Figure 4 Plot of $\Sigma\text{DBTs}/\Sigma\text{P}$ versus Pr/Ph of oils from Tarim Basin

切(盛国英等^①, 1994; 黄第藩等^②, 1993; 张水昌等^③, 1992;)。表明这些原油主要来自碳酸盐岩油源岩, 并受到泥页岩来源油的混染。

A区原油中, 除典型煤成油和湖相原油外, 也有部分海相原油。其中, 大部分是解放渠-吉拉克油田石炭系和三叠系储层中的原油。其源岩应是石炭系海相暗色泥岩和三叠系湖相泥岩。草4(C₄)井是石炭系暗色泥岩中的油砂夹层, 自生自储特征十分典型。草湖次拗陷中, 发育类型较好的石炭系和志留系海相暗色泥岩。石炭系泥岩厚达160m, C_{org}平均为0.47%, R_o=0.7~0.9%; 志留系暗色泥岩厚达600m, C_{org}平均为0.11%。这些泥岩完全可以提供一定量的工业油气流。塔里木乡至草湖一带, 三叠系湖相泥岩类型较好, R_o值介于0.6~0.9%之间, 也可以提供部分油源。轮南5(T)原油Pr/Ph值偏高, 为1.82, 反映出相对氧化的沉积环境。雅克拉构造古生界原油中发现大量中生界孢粉(江德昕等^④ 1993)。可能与库车拗陷方向三叠系海侵咸化湖相泥岩来源油有关。

奥陶纪时期, 塔里木盆地东部(塔中1井以东)发育了一个近东西向的深海槽盆——库满拗拉槽, 发育了厚层黑色页岩。盆地中部形成了一个向西凸出的马蹄型广海陆棚台地。盆地西部约东经81°以西是浅水闭塞相区(贾承造, 姚慧君等, 1991)。A区和C区原油储量不大, 且大都位于哈1井以东。这一带靠近当时北部板块活动边缘, 粘土物源供给较多, 沉积了钙质泥岩和碳酸盐岩层序, 提供了C区的部分油源。往南的塔中和北部拗陷南侧, 在马蹄型广海陆棚台地范围内, 相对远离盆地南北两侧的板块活动边缘, 粘土物质供应少, 发育了深水广海碳酸盐岩台地相富有机质的灰黑、深灰色藻层纹灰岩(在塔中1井4218~4878m段断续钻遇)。这种环境下沉积的灰岩, 有机质保存条件好, 烃转化率高, 提供了塔北哈1井以西和塔中地区储量巨大的前海西期油气聚集及丰富的塔中现今油气藏。

5 结 语

(1) 塔里木盆地下古生界来源油中, 由于共同的藻类母源和较高的成熟度, 生物标志

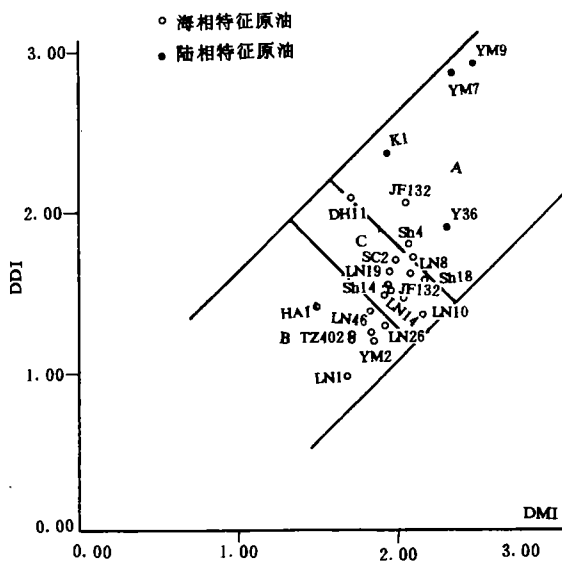


图5 塔里木盆地原油中DDI和DMI指数分布图

Fig. 5 DDI and DMI values of crude oils from Tarim Basin

① 盛国英等, 1994, 塔里木盆地古生界油源岩及主力生油岩的叛识。

② 黄第藩等, 1993, 塔里木盆地烃源岩的地球化学研究。

③ 张水昌等, 1993, 塔里木盆地油源地球化学及油藏形成期研究。

④ 江德昕等, 1993, 塔里木盆地油源地于化学及油藏形成期研究。

物及含硫量等手段在确认原油主要来自碳酸盐岩或泥页岩这一问题上出现困难,需要寻找新的手段。

(2) 通过详细对世界各地典型海相碳酸盐岩和泥页岩来源油中二苯并噻吩类分布的研究,揭示出二苯并噻吩去甲基和甲基重排作用在两大类来源油中存在明显差异。DDI 和 DMI 指数在低成熟到高成熟范围内能将二者很好区分开。粘土成岩过程中的 Lewis 酸性催化作用是导致泥页岩来源油中 DDI 和 DMI 值高于碳酸盐岩来源油中该值的主要原因。

(3) 应用 DDI 和 DMI 指数,判识出塔里木盆地主力油源岩来自下古生界碳酸盐岩(深水陆棚相暗色泥晶灰岩),这一结论与地质实际是吻合的。

(4) 做为新指标,DDI 和 DMI 指数在实际应用中已取得较好的效果,值得进一步深入研究,并加以完善,推广。

致谢:塔里木“101”项目办在采样上给予了大力支持,兰州大学化学系和气体地球化学国家重点实验室完成了 GC-MS 和 GC-AED 分析,在此一并致谢。

收稿日期:1994年5月5日

参 考 文 献

- [1] Goldstein T. P., 1983, Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum, AAPG Bulletin, Vol. 67, No. 1, P. 152~159.
- [2] Hughs W. B., 1984, Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks (Edited by Palacas I. G.), AAPG Stud. Geol. 18. 181~196. Am Assoc. Pet. Geol., Tulsa, OK.
- [3] Sinninghe jaap S. Damste and Jan W. De Leeuw, 1990, Analysis, structure and geochemical significance of organically bound sulphur in geosphere: State of the art and future research. In Advances of Organic Geochemistry. Vol. 16, No. 5, 4~6, P 1077~1101, Pergamon Press.
- [4] 贾承造,姚慧君等,1991,塔里木盆地板块构造演化和主要构造单元地质特征,塔里木盆地油气勘探论文集,童晓光,梁狄刚主编,乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,207~225。
- [5] 盛国英,傅家谟, S. C. Brassel, G. Eglinton 和 江继纲, 1986, 膏盐盆地高硫原油中的长链烷基噻吩类化合物,地球化学, (2): 138~146。
- [6] 应光国,范璞, 1992, 美国南佛罗里达盆地 Sunniland 组原油和油源岩中芳烃的有机地球化学研究,沉积学报, 10 (2): 126~134。

Distribution of Dibenzothiophenes in Crude Oils from Tarim Basin and Identification of Major Source Rock Types

¹Wu Zhijun ²Luo Binjie ²Wang Youxiao ²Wang Chunjiang ²Meng Qianxiang
and ²Li Yulan

¹(State Key Laboratory of Organic Geochemistry Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640)
(Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou 730000)

Abstract

Commercial oils drilled in most parts of the North Tarim Uplift and Central Tarim Uplift have been characterized and confirmed as oils derived from marine Lower Paleozoic source rocks. The marine oils might have, however, originated from black shale beds or carbonate sequences of the same age. That brings difficulties in oil-source correlation by biomarker approaches. In this paper, dibenzothiophene distributions of typical marine carbonate-sourced oils and siliciclastic sourced oils with different maturity have been studied in detail. It is revealed that the dibenzothiophene demethylation index(DDI) and dibenzothiophene methyl-isomeration index(DMI) could distinguish two types of oils effectively and suffer from little influence of maturity. According to the relative amounts of DBTs and DDI vs DMI values of Tarim oils, the major source rocks in Tarim Basin are identified as the dark and black laminated micrite and marlite deposited in the Ordovician continental shelf zone.